

天然資源を利用した環境調和型金属分離材の開発

坂本大輔^{*1} 田島 尚^{*2} 鈴木義男^{**} 田中幹也^{***}

Development of Environmentally Conscious Metal Adsorbents Using Natural Resources

SAKAMOTO Daisuke^{*1}, TAJIMA Takashi^{*2}, SUZUKI Yoshio^{**}, TANAKA Mikiya^{***}

抄録

基材に天然資源である多孔質セルロースを用い、液体キレート剤を含浸・架橋させた環境調和型の金属分離材を開発した。調製方法として、架橋剤の希釈及び液体キレート剤の減圧含浸を行うと、吸着速度の向上に有効であることが分かった。Pb()、Zn()共存下で吸着実験を行った結果、Pb()を優先的に吸着し、pH5以上の領域でPb()をほぼ完全に吸着できることが分かった。また、分解性を評価したところ、市販樹脂よりも燃焼しやすい素材であることが確認できた。

キーワード：天然資源，セルロース，キレート，金属分離

1 はじめに

わが国では、平成元年度以降毎年約 5,000 万 t/年の一般廃棄物が排出されており¹⁾、その廃棄物処理方法として、約 75%を焼却処理している。このうち、約 110 万 tが飛灰になるといわれているが、この飛灰中には重金属類、特に鉛、亜鉛等が高濃度に含有されていることが報告²⁾されている。これに伴い、ゴミ焼却場から発生する排水中にもこれら重金属が含まれており、その有効な処理技術が求められている。

そこで、本研究では、基材として多孔質セルロースを使用し、液体キレート剤を含浸・架橋させた金属分離材の調製方法について検討を行った。さらに、その金属分離性能について評価した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 金属分離材の調製

2.1.1 試薬

金属分離材の調製には、液体キレート剤としてジチオカルバミン酸系のキレート基を持つ TP(テトラエチレンペンタミンジチオカルバミン酸ナトリウム、オリエンタル技研工業製)を使用した。セルロースへの架橋には、EGD(エチレングリコールジグリシジルエーテル、和光純薬工業製)を架橋剤として使用した³⁻⁴⁾。なお、調製に当たり、まず試薬の希釈液に対する溶解性を確認した。その方法として、試薬と希釈液を等量混合し、軽く攪拌した後静置し、溶解状態を目視にて確認した。

2.1.2 調製

金属分離材の基材として、市販の多孔質セルロース(ピスコパール、粒径約 2mm、レンゴー製)を使用した。所定濃度に希釈した TP を多孔質セルロースに室温で含浸させ、所定濃度に希釈した EGD を添加した。軽く攪拌した後、60 で 12

*¹ 環境技術部

*² 環境技術部(現 中央環境管理事務所)

** オリエンタル技研工業株式会社

*** 独立行政法人産業技術総合研究所

時間静置して架橋し、固体化した。試料を多量の超純水で洗浄して未架橋の液体キレート剤を除去した後、60℃で乾燥し、金属分離材を調製した。

なお、調製前後の重量変化から次式にて架橋率を算出した。

$$\text{架橋率}(\%) = (\text{調製後重量} - \text{基材重量}) / \text{基材重量} \times 100$$

2.2 元素分析

調製した試料について、キレート基導入量を測定するため、全自動元素分析装置(CHNS/O分析、PerkinElmer製、2400II)にて元素分析を行った。なお、キレート基導入量の目安として、試料中に含まれる硫黄割合(S)を炭素割合(C)で除したS/Cを硫黄量として解析を行った。

2.3 金属吸着実験

分離材 0.2g と 1mM に調製した Pb(II) 水溶液 10ml を共栓付きの 50ml 三角フラスコに加え、25℃の恒温振とう器で 140rpm にて 24 時間振とうした。その後、希釈し、常法により ICP 発光分析装置(日立製作所製、P-4010)で水溶液中に残存する Pb(II) 濃度を測定した。

なお、比較として、市販のキレート樹脂(Q10R、粒径約 0.5mm、松浦製)を使用した。

3 結果及び考察

3.1 調製結果

3.1.1 試薬の溶解性

使用した試薬の希釈液に対する溶解性を検討した結果を表1に示す。TP は、水、エタノールに溶解、EGD はさらにアセトン、ジオキサンにも溶解した。金属分離材の調製に際し、まず TP を基材に含浸させた後に EGD を添加するため、EGD の希釈剤による TP の希釈を防ぐ必要がある。このため、TP の希釈剤には水を選定し、EGD の希釈剤には、TP には不溶であるジオキサンを選定した。

表1 試薬の溶解性

	水	エタノール	アセトン	ジオキサン	ヘキサン	ドデカン
TP				x	x	x
EGD					x	x

○：溶解、△：やや溶解、x：不溶

3.1.2 調製結果

(1) 架橋剤希釈の影響

前報³⁾で報告した金属分離材では、TP、EGD ともに原液を使用した。この分離材は、架橋は良好だが、吸着速度に問題があった。そこで、TP、EGD を希釈して調製し、架橋構造をやや緩やかにすることで吸着速度の向上を試みた。調製結果を表2に示す。

EGD 濃度が 10% の D2 を除き、EGD 濃度が低いと架橋率も低く、キレート基が導入されていないと思われる。一方、EGD 濃度が 30% 以上の高濃度領域では、架橋は強固に行われるが、キレート基がつぶれてしまうため Pb(II) の吸着率が低下すると思われる。したがって、EGD の希釈率は 10% が適当であることが分かった。

表2 架橋剤希釈による調製結果

サンプル名	TP (%)	EGD (%)	架橋率 (%)	Pb(II)吸着率 (%)
D1	10	5	52	71.1
D2	○	10	117	90.1
D3	○	30	56	76.8
D4	○	50	68	68.2
D5	○	100	101	67.7

(2) 減圧含浸の影響

基材として使用してきた多孔質セルロースは、内部の空隙に空気が多く含まれており、TP 含浸時に試薬が内部まで浸透しにくい問題があった。そこで、試薬含浸時に減圧し、基材内部を脱気して調製する方法について検討を行った。なお、脱気は、基材に TP を含浸させた状態で、減圧ポンプで 0.01MPa 以下まで 10 分間減圧させることで行った。調製結果を表3に示す。

まず、減圧の有無が異なる VA4 と AF4 を比較すると、減圧することにより架橋率、Pb(II) 吸着率、硫黄量ともに上昇し、減圧含浸の効果が確認された。

また、減圧含浸を行い、TP 濃度が異なる VA2 と VA4 を比較すると、TP 濃度が 10 倍異なっても、架橋率、Pb(II) 吸着率、硫黄量ともに大き

な違いは見られなかった。

Pb()をほぼ完全に吸着できることが分かった。

表3 減圧含浸による調製結果

サンプル名	減圧	TP (%)	EGD (%)	架橋率 (%)	Pb(II)吸着率 (%)	硫黄量 S/C
VA2	あり	10	10	153	97.1	0.12
VA4	あり	100	10	123	94.9	0.14
AF4	なし	100	10	78	85.3	0.10
BP-TP (昨年度試作品)	なし	100	100	218	98.6	0.21
Q10R	-	-	-	-	99.0	0.24

3.2 金属イオン吸着実験

3.2.1 Pb()吸着率の経時変化

表3に示した試料について、Pb()吸着率の経時変化を測定した結果を図1に示す。

架橋剤を希釈した AF4 及びさらに調製時に減圧して浸透させた VA4 は、昨年度の試作品 BP-TP と比較して、吸着速度が大きく向上した。特に VA4 は市販品には劣るものの、最も吸着速度が良好であった。したがって、調製に際し EGD 濃度の希釈及び減圧含浸を行うことにより、吸着速度を向上できることが分かった。

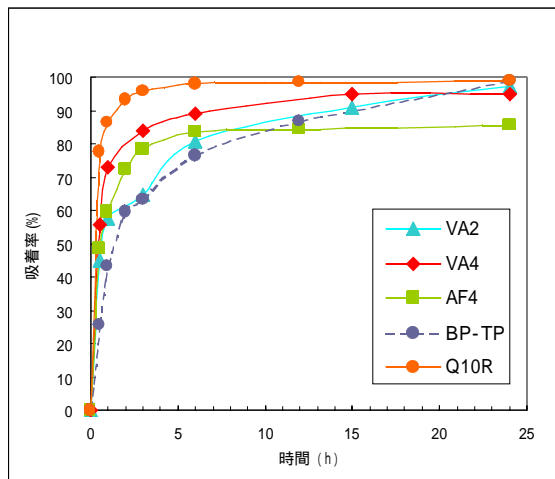
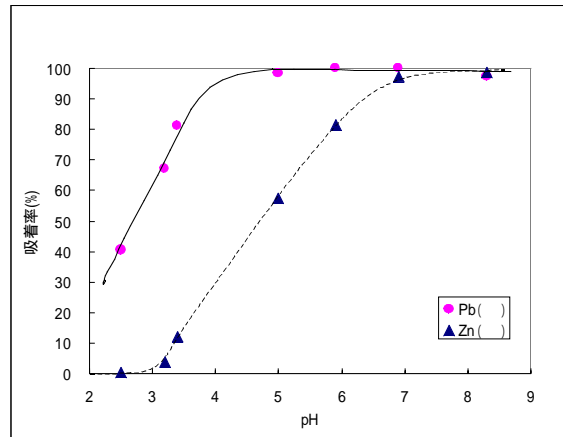


図1 Pb()吸着率の経時変化

3.2.2 Pb(), Zn()吸着率のpH依存性

吸着速度が最も良好であった VA4 について、Pb(), Zn()吸着率の pH 依存性を測定した結果を図2に示す。VA4 は Zn()共存下においても Pb()を優先的に吸着し、pH5 以上の領域で



初濃度 Pb(), Zn() 0.1mM

図2 Pb(), Zn()吸着率のpH依存性

3.3 分解性試験

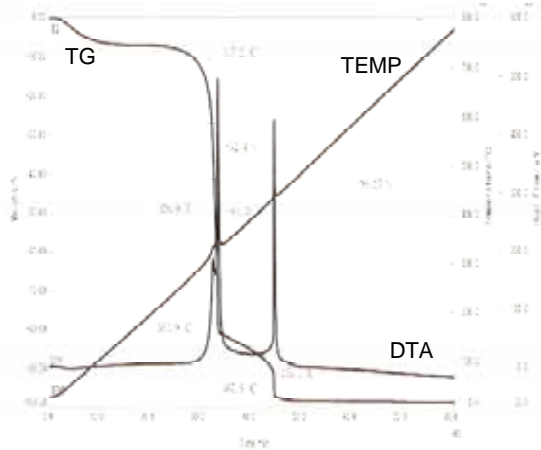
金属分離材の分解性を評価するため、差動型示差熱天秤(リガク製、TG-8120)にて熱分析試験を行った。セルロース基材のみの BP、調製した金属分離材の VA4、市販樹脂の Q10R の3種について測定した結果を図3に示す。

まず、BP では、315 から熱重量(TG)が減少し、示差熱(DTA)に発熱反応が生じはじめていることから、燃焼反応が起きていることが分かる。その後、364 まで急激に熱重量が減少し、この時点で約 81%の減少率となっている。その後、反応は468 で終了する。このセルロースの質量減少は、CO₂、H₂O、CO などの気体熱分解物の生成及びタールとなる熱分解物の生成によって生ずるとされる⁵⁾。

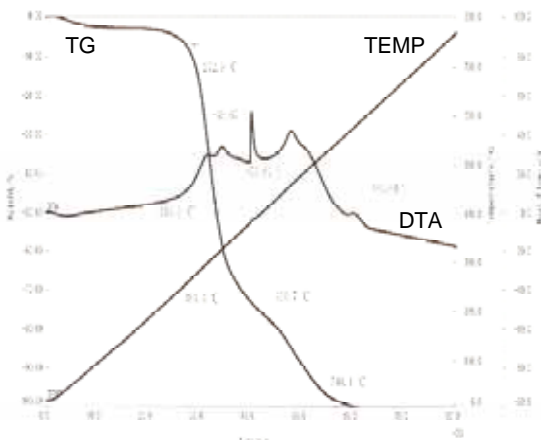
つぎに VA4 では、273 から熱重量の減少が始まり、544 で反応が終了している。BP では364

付近でセルロース基材の燃焼が確認できたが、この温度で VA4 は 71 %の減少率である。一方、Q10R では、364 付近での減少率は 50%に過ぎず、より高温まで燃焼させないと分解しない。

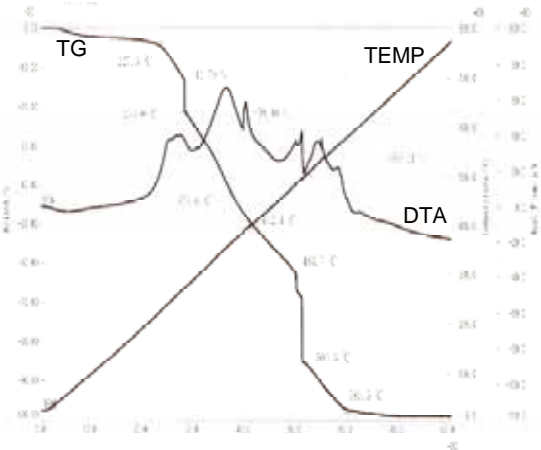
したがって VA4 は、Q10R よりも低い温度で基材の熱重量減少が起こり、樹脂よりも燃焼しやすい素材であることが確認できた。



BP



VA4



Q10R

BP：セルロース基材、VA4：調製した金属分離材、
Q10R：市販樹脂、初期試料量：約5mg、雰囲気：
空気（流速500ml/min）

図3 熱重量曲線

4 まとめ

(1) 調製方法

調製に際し、架橋剤の希釈及び液体キレート剤の減圧含浸により吸着速度が向上した。

(2) Pb()、Zn()吸着特性

Pb()、Zn()共存下での吸着実験の結果、Pb()を優先的に吸着し、pH5以上の領域でPb()をほぼ完全に吸着できることが分かった。

(3) 熱分解試験

金属分離材の分解性を評価するため、熱分析試験を行った結果、本分離材は、市販樹脂よりも低い温度で基材の熱重量減少が起こり、燃焼しやすい素材であることが確認できた。

謝 辞

本研究を進めるに当たり客員研究員として御指導いただきました東洋大学の石井茂 助教授に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 環境白書 平成16年版, <http://www.env.go.jp/policy/hakusyo/h16/html/index.html>
- 2) 鈴木義男他：飛灰対策, エヌ・ティー・エス, (1998)44
- 3) 坂本大輔, 鈴木義男, 矢嶋龍彦：天然資源を利用した環境調和型金属分離材の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 2(2004)16
- 4) 廣戸三佐雄他：セルロースのエチレンジグリコールジグリシジルエーテル架橋処理によるセルラーゼに対する安定化, J. Appl. Glycosci., 49,3(2002)313
- 5) セルロース学会：セルロースの事典, 朝倉書店, (2000)188