



宮崎大学学術情報リポジトリ

University of Miyazaki Academic Repository

水環境保全システム構築のための天然資源の利用：
ヒ素・ホウ素の除去・回収剤の開発

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-02-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 馬場, 由成 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/1136



Title	水環境保全システム構築のための天然資源の利用 : ヒ素・ホウ素の除去・回収剤の開発
Author(s)	馬場, 由成; 貝掛, 勝也
Citation	森と人と文化 : 研究成果報告書: 180-182
URL	http://hdl.handle.net/10458/1136
Date of Issue	2000
Right	
Description	

水環境保全システム構築のための天然資源の利用
～ヒ素・ホウ素の除去・回収剤の開発～
馬場由成・貝掛勝也（工学部）



1. はじめに

ホウ素、ヒ素などの半金属元素は、右図に示すように周期表で金属と半金属の中間に位置する元素であり、それ自身で半導体の性質を示す等の特異的な性質を有するために、エレクトロニクス、航空・宇宙等のハイテク産業の新素材開発における不可欠な元素群として注目されている。一方、半金属元素のある種の化合物は、ごく微量で生物に対して毒性を示すものも知られている。そのため、水環境においては厳しい排出規制がなされている。ヒ素については、私たちの住む宮崎県でも県北の土呂久地区におけるヒ素汚染が大きな社会問題となり、いわゆる公害問題としてクローズアップされた。また、ホウ素については宮崎県産の天然ガス付随水に高濃度のホウ素が含まれており、これを回収することによって資源としての有効利用が期待される。こ

5 B 10.81	6 C 12.011	nonmetallic element	
	14 Si 28.0855	15 P 30.97376	
	32 Ge 72.59	33 As 74.9216	34 Se 78.96
	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60
metallic element		83 Bi 209.0	84 Po 210

Position of semimetallic elements
in a periodic table.

のような半金属元素の安定供給確保と資源リサイクル、さらには環境汚染防止の観点から、これらの分離・回収技術とそれに用いる高選択性分離剤の開発は不可欠である。

現在、各種の分離・回収技術が利用されているが、地球環境保全の観点から考えると水に溶解しない固体の高分子あるいは無機材料を素材とした固体吸着剤を用いる吸着技術が、将来期待される分離・回収技術であると思われる。これらのことを考慮して、本研究では新規吸着剤の開発を行い、その基礎的な吸着特性を調べ、それを応用した水環境保全システムを構築することを目的とした。しかしながら、これらの有害金属を除去しようとする目的で作られる吸着樹脂も化学合成高分子のようなものを用いると、近年環境ホルモンにいわゆる2次的な環境汚染を引き起こす可能性がある。このような問題を解決するために、水環境に優しく、さらに有害金属を除去できるように天然資源を用い2次汚染の心配のない未来型の樹脂の開発を試みた。

吸着剤の母体として、その大半が生ゴミとして処理されているカニやエビの殻から得られるキチン・キトサン、近年地球環境保全の見地から、開発の遅れた海洋生物資源に大きな関

心がもたれており、その中でも、生産性の高い大型藻類の細胞膜や細胞間物質を構成し、含有量が乾燥藻体の30～50%を占めるアルギン酸、さらにはバイオマス廃棄物として処理されている柑橘類の皮に含まれるペクチン酸を用いた。これらを原料として、酸やアルカリに安定な吸着剤の合成を行い、鉛、水銀、カドミウムおよびヒ素などの環境汚染重金属イオンの吸着挙動について検討した。

2. 実験

2.1 キレート樹脂の合成

図1に示すように、アルギン酸 (CCAC)、キトサン誘導体 (PTCC) およびペクチン酸をエピクロロヒドリンを用い、アルカリ溶液中で架橋することにより、酸・アルカリに安定な吸着剤を合成した。さらに、比較のためにアミノホスホン酸基を有する市販の樹脂で LEWATIT OC1060を用いた。

2.2 水溶液からの金属イオンの吸着

実験はバッチ法により行った。水相はイオン強度を一定に保つために 1 Mの硝酸アンモニウム水溶液を用い、鉛、水銀、カドミウムなどの環境汚染重金属イオンが初濃度を1mMとなるように調整した。3価および5価のヒ素は初濃度がそれぞれ1ppmとなるように調整した。次に試料を15mlずつ採取し、試料びんに入れ、硝酸およびアンモニア水により pH調整した後、樹脂を0.05g添加し、30℃恒温槽中で24時間振とうした。金属イオンの初濃度および平衡濃度は原子吸光光度計、平衡pHはpHメーターにより求めた。

3. 結果と考察

図2に、CCACおよびペクチン酸樹脂による硝酸アンモニウム溶液からの金属イオ

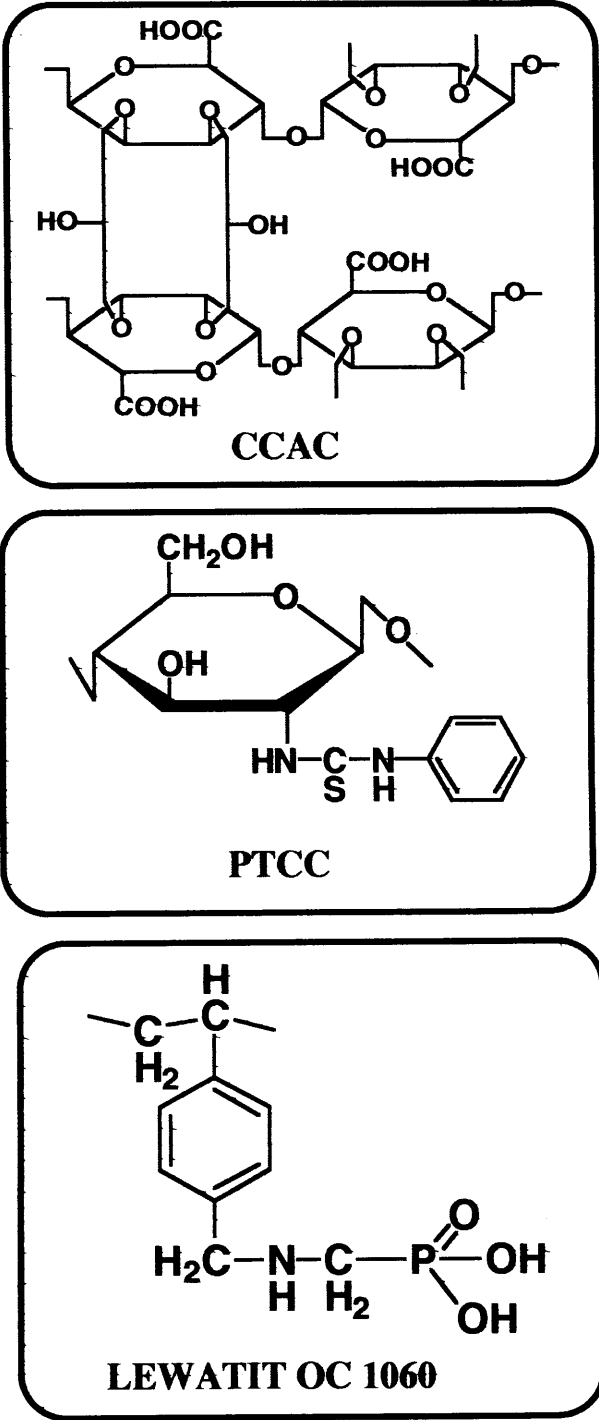


図1 吸着剤の化学構造

ンの分配比に及ぼす平衡pHの影響を示した。この図より明らかなように、水銀(Ⅱ)以外の金属は酸性側で、平衡pHの増加に伴い分配比が増加している。このことは、重金属イオンが水素イオンとの競争吸着していること、水銀(Ⅱ)の吸着には水素イオンは関与していないことを示唆している。CCACの構造から判断すると、水銀(Ⅱ)の吸着にはカルボキシル基の酸素原子が関係していると考えられる。また、この樹脂は2から4の低pH領域において全ての金属イオンを吸着しており、これらの樹脂は、市販の弱酸性型のイオン交換樹脂と比較するとpH2ほど低pH領域で金属イオンを吸着している。これらの樹脂により最もよく吸着され

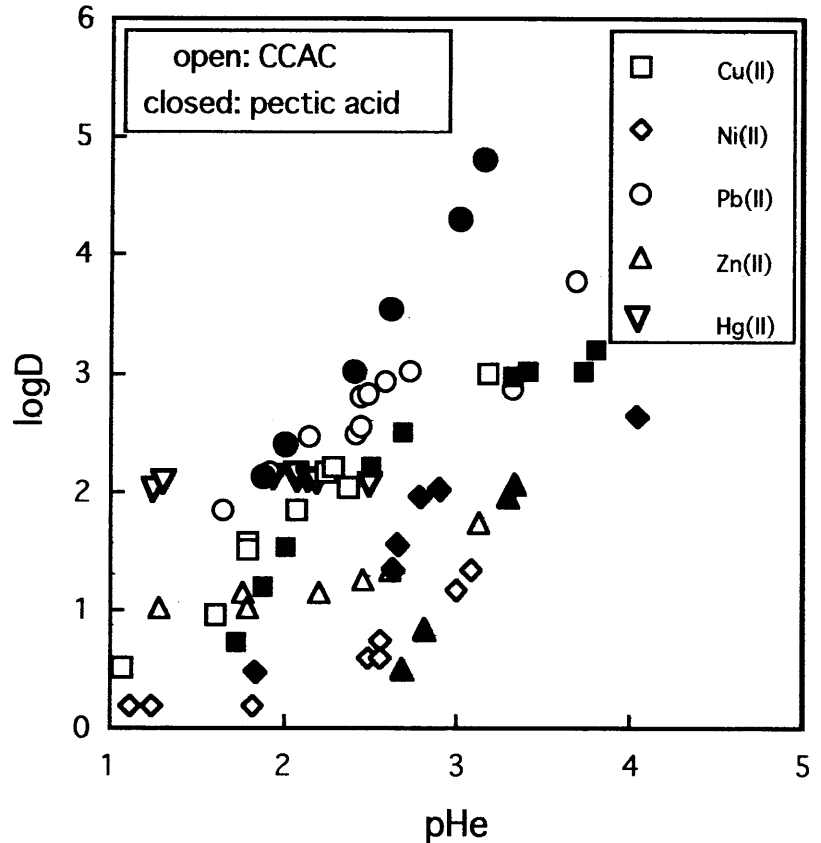


図2 アルギン酸樹脂及びペクチン酸樹脂による金属イオンの吸着

ているのは、人体に非常に有害でゴミ処理場や水道管からの溶出が問題となっている鉛であった。中性付近ではほぼ100%吸着されており、水道管から溶出した鉛(Ⅱ)の実用的な除去・回収剤として期待される。

3 価のヒ素について、各樹脂による3 価のヒ素の吸着率に及ぼす平衡pHの影響について調べた。この結果より、CCAC、ペクチン酸樹脂およびキトサンをベースとしたPTCCはヒ素をほとんど吸着しなかった。PTCCは化学構造からわかるように、ヒ素に親和性を示すチオール基をもつ構造を形成するのでヒ素の吸着が期待されたが、ヒ素(Ⅲ)に対しては親和性を示さなかった。さらに、LEWATIT 1060によるヒ素の吸着もみられなかった。そこで鉄を吸着させたアルギン酸樹脂 (Fe-CACC) およびLEWATIT (Fe-LEWATIT) を合成し、これらの鉄錯体によるヒ素(Ⅲ)およびヒ素(V)を吸着を検討した。Fe-CCACは、高pH領域でヒ素(Ⅲ)を80%吸着し、低pH領域で5 価のヒ素ともに75%ほど吸着した。これは、CACCに吸着した鉄(Ⅲ)の配位子がヒ酸および亜ヒ酸イオンと配位子交換を行ったためだと考えられる。従って、ヒ素の回収・除去については従来型の吸着剤を用いる方法では非常に困難であり、鉄や銅を吸着させた吸着剤を用いる方法が非常に効果的であることが明らかとなった。実用的には、中性付近で吸着能力を発現する吸着剤の開発が望まれる。