

## 論文

## 重金属廃液の浄化: ポリアクリル酸ナトリウムによる銅イオン除去技術

Purification of Waste Water Containing Heavy Metal: Technological Application of Sodium Polyacrylate to Remove  $\text{Cu}^{2+}$  Ions

増田 彩花<sup>1)</sup>  
Sayaka Masuda

石崎 広晃<sup>1)</sup>  
Hiroaki Ishizaki

木下 遼介<sup>1)</sup>  
Ryosuke Kinoshita

西田 哲明<sup>2)</sup>  
Tetsuaki Nishida

岡 伸人<sup>3)</sup>  
Nobuto Oka

## ■Abstract

Sodium polyacrylate (SPA) has been successfully applied to effectively remove  $\text{Cu}^{2+}$  ions from the waste water. Terminal group ( $-\text{COO}^-$ ) in the SPA showed high  $\text{Cu}^{2+}$ -removal capability for the waste-water purification. In case of 40 mL of 0.4 M  $\text{Cu}^{2+}$  solution, the removal was complete in 3 h when 2-6 g of SPA was applied for. All the experimental results showed that one gram of SPA could successfully remove 140-330 mg of  $\text{Cu}^{2+}$  ions, depending on the total amount of SPA and the pH of waste water. It proved that SPA be a powerful “environmental material”.

**Key Words;** environmental, materials, science, polymer, purification gel of waste water, heavy metal ions

## 【背景・目的】

化学系の工場からは有害重金属を含む大量の廃液が排出される。人体への有害性の観点から、廃液中に含まれる重金属は水酸化ナトリウムなどのアルカリ溶液を使って水酸化鉄(III)と共に水酸化物の形で沈殿(共沈)させた後、珪藻土などに吸着させて除去される(水酸化物共沈法)。この手法では水酸化ナトリウムや塩化鉄(III)など大量の化学試薬と、大量の珪藻土などの吸着材を使用するので、結果的に廃棄物の総量が増え、しかもコスト高になる。またこれらの沈殿物は水酸化物の形で大量の水を含み、ケイ素や酸素、鉄などの「重い元素」を含むため、輸送コストが高くなる。管理型処分場への沈殿物の搬入は有償であり、処理コストと送料コストを総合すると効率的とはいえない。これらの問題を解決するために、西田らは廃液・排水を効率的に処理する新技術として、主として水素と炭素の軽元素から成る「高分子ゲルを用いた有害重金属イオンの吸着・回収技術」を開発してきた<sup>[1-12]</sup>。

代表的な重金属である銅(Cu)は大量かつ長期間吸収することにより肝臓障害などの症状を引き起こすことが知られている<sup>[13]</sup>。そのため大量のCuが環境汚染することのないよう適切に除去するための技術が必要になる。本研究では水中の $\text{Cu}^{2+}$ イオンを効率的に除去し、環境浄化する新しい技術を開発することを目的に実験を行った。廃液中の有害な重金属を除去する技術として、前述の沈殿分離法や

高分子ゲルを使った分離法などが提案されている。特に高分子ゲルを使った分離法は、取扱いが簡便で安全であり、かつ吸着剤・錯形成剤として使用する高分子ゲルの再利用が可能であるという利点を有する。

そこで本研究では排水から $\text{Cu}^{2+}$ を高効率に除去する新たな材料として、超吸水性樹脂として知られるポリアクリル酸ナトリウム( $\text{C}_3\text{H}_3\text{NaO}_2$ )<sub>n</sub>(以下SPAと略す)に注目して吸着実験に着手した。Fig. 1にSPAの構造式を示す。これまで西田らはSPAなどに含まれるカルボキシル基( $-\text{COO}^-$ )基が $\text{Cu}^{2+}$ などの陽イオンに配位し錯形成するという特徴を利用して、有害水溶液から重金属イオンを除去できることを報告している<sup>[1-3, 7-12]</sup>。従来報告されてきたアクリル酸ナトリウム-アクリルアミド系共重合ゲル(SA/AA)<sup>[1-3, 7-12]</sup>に比べると、SPAでは $-\text{COO}^-$ 基の存在比率(割合)が高いため、高い $\text{Cu}^{2+}$ 除去効率が期待される。また本研究では水溶液のpHが変化することにより、吸着効率が変動する点についても検討した。

## 【実験方法】

様々な濃度の塩酸( $10^{-1}$ ~ $10^{-3}$  M HCl水溶液)に $\text{CuCl}_2$ を溶かし、0.4 M  $\text{Cu}^{2+}$ 水溶液を調製した。得られた $\text{Cu}^{2+}$ 水溶液を40 mL容器に入れ、これにSPAを2~6 g加えて室温にて1~24時間静置した。これをろ過してSPAと溶液を分離した。SPAによる水溶液からの $\text{Cu}^{2+}$ イオンの除去量

1) 近畿大学産業理工学部生物環境化学科 4年

2) 近畿大学産業理工学部生物環境化学科 元教授

3) 近畿大学産業理工学部生物環境化学科 准教授 nobuto.oka@fuk.kindai.ac.jp

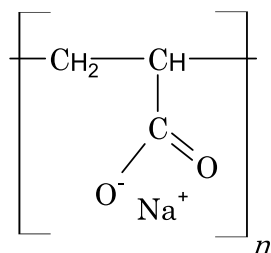


Figure 1. SPAの分子構造式

は、SPA 投入前後の溶液中のCu濃度の差を原子吸光法により決定することにより評価した。SPAはケニス株式会社、CuCl<sub>2</sub>および塩酸は和光純薬工業株式会社の特級試薬を使用した。溶液中の全Cu濃度は、偏光ゼーマン原子吸光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズZ-2000）により決定した。検量線の作成にはCu標準液（1000 mg/L、和光純薬工業株式会社）を用いた。

### 【結果・考察】

10<sup>-1</sup> M (pH 1)、10<sup>-2</sup> M (pH 2) および10<sup>-3</sup> M (pH 3) の塩酸を用いた0.4 M Cu<sup>2+</sup>水溶液を作製した。塩酸濃度が10<sup>-3</sup> Mの場合には銅の水酸化物コロイドが確認されたが、塩酸濃度が10<sup>-1</sup> Mおよび10<sup>-2</sup> Mの0.4 M Cu<sup>2+</sup>水溶液ではコロイドが観察されなかった。そこで、重金属水溶液（廃液）から銅（Cu<sup>2+</sup>）を簡便な手法で除去する技術開発を目的として、塩酸濃度が10<sup>-1</sup> Mおよび10<sup>-2</sup> MのCu<sup>2+</sup>水溶液について実験を進めた。

Fig. 2にはH<sup>+</sup>濃度を10<sup>-1</sup> M (pH 1) および10<sup>-2</sup> M (pH 2) の0.4 M Cu<sup>2+</sup>水溶液へSPAを投入し24時間静置した後のCu<sup>2+</sup>除去量を示す。SPA投入量が増えるにつれてCu<sup>2+</sup>の除去量も増えている。これはSPA投入量が増えるにつれてカルボキシル基（-COO<sup>-</sup>）のサイト数が増え、結果として多くのCu<sup>2+</sup>イオンが錯形成し、水溶液から分離されたことを示す。2価の陽イオンであるCu<sup>2+</sup>は二つのカルボキシル基（-COO<sup>-</sup>）と錯形成し、強固な結合を形成していると考えられる。SPA投入量が6 gの場合は、40 mlの0.4 M Cu<sup>2+</sup>溶液中の90 %以上の銅イオンがSPAへ吸着されている。

Fig. 3およびFig. 4には、0.4 M Cu<sup>2+</sup>水溶液（H<sup>+</sup>濃度は10<sup>-1</sup> Mおよび10<sup>-2</sup> M）へSPAを投入し、1～24時間経過後のCu<sup>2+</sup>除去量を示した。いずれの経過時間においても、SPA投入量が増えるにつれてCu<sup>2+</sup>除去量は増えている。これはSPAに含まれるカルボキシル基（-COO<sup>-</sup>）が増え、結果として多量のCu<sup>2+</sup>が化学吸着したためと考えられる。またCu<sup>2+</sup>除去量は3時間でほぼ最大となり、SPA量が少ない（2 gまたは4 g）場合は除去量が減少することがわかった。以上の結果から、SPAへのCu<sup>2+</sup>吸着は3時間未満で

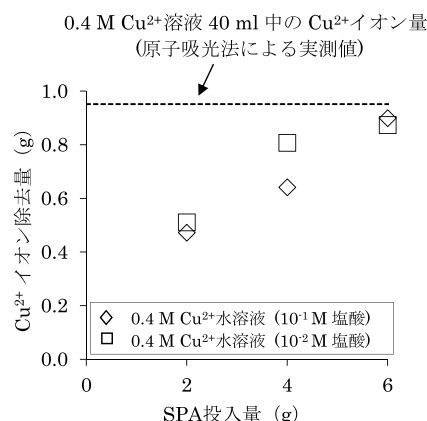


Figure 2. 10<sup>-1</sup> Mもしくは10<sup>-2</sup> M塩酸を用いた0.4 M Cu<sup>2+</sup> 溶液からのCu<sup>2+</sup>除去量（SPA投入後24時間静置）

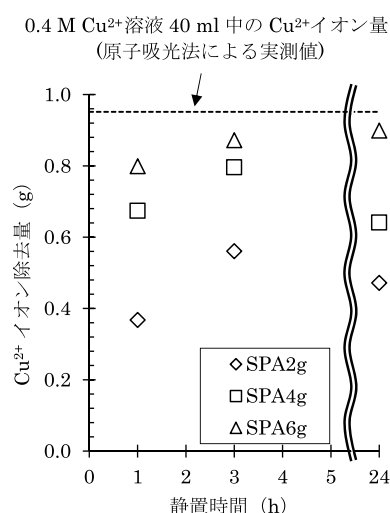


Figure 3. 塩酸濃度10<sup>-1</sup> Mの0.4 M Cu<sup>2+</sup>水溶液からのCu<sup>2+</sup>イオン除去量の時間変化

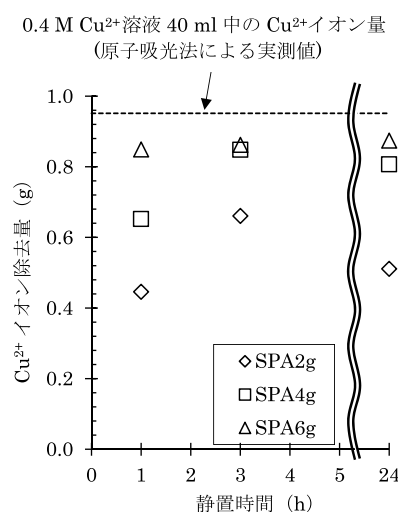


Figure 4. 塩酸濃度10<sup>-2</sup> Mの0.4 M Cu<sup>2+</sup>水溶液からのCu<sup>2+</sup>イオン除去量の時間変化

飽和し、完結すると結論される。

Figs. 2,4からSPA 1 gあたりのCu<sup>2+</sup>イオンの吸着量が140-330 mgであることが分かる。アクリル酸ナトリウム(SA)とアクリルアミド(AA)から成る共重合ゲル(SA/AA)を用いた重金属イオンの吸着<sup>[1-3, 7-12]</sup>に比べると、今回のSPAを用いた吸着量はおよそ10~20倍大きな値となっている。SAとSPAの吸着ではいずれもカルボキシル基(-COO<sup>-</sup>)が錯形成を担っているが、本研究で用いたSPAでは、ゲルの骨格成分(AA)を含まないため、単位重量あたりの吸着量が多いと考えられる。

Fig. 5およびFig. 6には、0.4 M Cu<sup>2+</sup>水溶液(10<sup>-1</sup> Mまたは10<sup>-2</sup> M塩酸溶液)へSPAを投入し、1~4時間経過後のpHの値を示した。これらの図からSPAを投入して1時間ほどで急激にpHが増加していることがわかる。Fig. 5とFig. 6からSPAの投入量が多いほどpHの値が高くなることから、SPAのカルボキシル基(-COO<sup>-</sup>)に溶液中のH<sup>+</sup>イオンが吸着したと考えられる。Figs. 2,4からSPA投入1~24時間後の結果を比較すると、H<sup>+</sup>濃度が低い10<sup>-2</sup> Mの場合にCu<sup>2+</sup>の吸着量が多い傾向がみられる。また吸着時間(静置時間)が長くなると-COO<sup>-</sup>基に結合したCu<sup>2+</sup>の一部が解離して吸着率が低下している。水溶液中のSPAは[(-COO<sup>-</sup>) + Na<sup>+</sup>]となり、下記の通りカルボキシル基(-COO<sup>-</sup>)はイオン選択性のより高いCu<sup>2+</sup>やH<sup>+</sup>と結合すると考えられる。

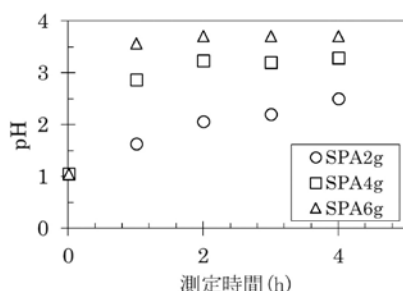


Figure 5. 塩酸濃度10<sup>-1</sup> Mの0.4 M Cu<sup>2+</sup>水溶液にSPAを投入した後のpHの時間変化

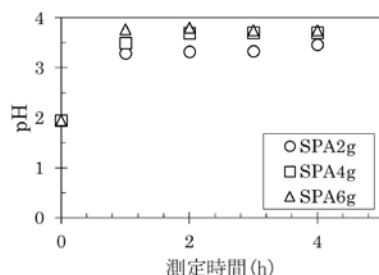
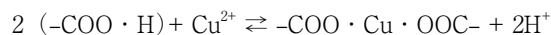


Figure 6. 塩酸濃度10<sup>-2</sup> Mの0.4 M Cu<sup>2+</sup>水溶液にSPAを投入した後のpHの時間変化



において、H<sup>+</sup>濃度が低い場合には上記平衡は右に傾く。その結果、Cu<sup>2+</sup>イオンは-COO<sup>-</sup>基と効率よく錯形成し、SPAに吸着される。一方、H<sup>+</sup>濃度が高い場合には平衡は左に傾く。この場合は、吸着されていたCu<sup>2+</sup>イオンの一部が解離し、溶液中に再放出される。以上の実験から、-COO<sup>-</sup>基へのCu<sup>2+</sup>吸着挙動は水溶液中のH<sup>+</sup>濃度(pH)に影響されることが分る。さらに前述のように、廃液のpHが3以上になると銅の水酸化コロイドや沈殿が生じるので、溶液中のCu<sup>2+</sup>イオン量が減少し、-COO<sup>-</sup>基による吸着量が低下する。よって、-COO<sup>-</sup>基による重金属イオンの吸着ではpHを適切な範囲に設定することが重要と考えられる。

### 【まとめ】

本研究ではCu<sup>2+</sup>水溶液よりCu<sup>2+</sup>イオンを除去し水を浄化する材料としてSPAを用いた。その結果、以下のことが明らかになった。

1. SPA中の-COO<sup>-</sup>基がCu<sup>2+</sup>イオンに配位し、錯形成することで、水溶液中のCu<sup>2+</sup>イオン量を効率よく回収することができる。
2. SPA 1 gあたりのCu<sup>2+</sup>イオンの吸着量は140~330 mgであった。これらの値は、関連するSA/AAゲルを用いた吸着量の約10~20倍となる。
3. SPAは3時間未満という比較的短時間にCu<sup>2+</sup>イオンを除去することができるため、Cu<sup>2+</sup>イオンなどの重金属除去のために優れた材料である。
4. -COO<sup>-</sup>基による重金属の吸着回収では、溶液のpH調整が重要である。

### 【参考文献】

- [1] 西田哲明, 平田悦康, 原一広, 高分子ゲルを用いた水質浄化と先進的理科教育, かやのもり, **20**, 6-9 (2014).
- [2] K. Hara, S. Yoshioka, A. Nishida, M. Yoshigai and T. Nishida, A Possibility of Hydrogels as Environment Purifying Materials, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **33** (2), 369-372 (2008).
- [3] A. Nishida, N. Kawamura, T. Nishida, S. Yoshioka and K. Hara, Selective Adsorption of Heavy Metal Cations and Anions from their Aqueous Solution Mixture with Hydrogels, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **33** (2), 459-461 (2008).
- [4] K. Hara, S. Yoshioka, A. Nishida, M. Yoshigai and T. Nishida, Side-chain Structural Effect of a Harmful Heavy-Metal-Anion Adsorbing Gel, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **33** (2), 463-466 (2008).
- [5] K. Hara, S. Yoshioka, A. Nishida, M. Yoshigai and

- T. Nishida, Harmful Heavy-metal Anion Adsorption Property of Acrylamide-Dimethylaminoethyl acrylate-Methyl chloride Gel, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **33** (2), 455-458 (2008).
- [6] K. Hara, N. Kawamura, K. Nagamatsu, D. Hisajima, M. Yoshigai, S. Yoshioka and T. Nishida, Heavy-Metal-Anion Adsorption and Desorption Properties of *N,N'*-Dimethylamino-ethylacrylamide-Acrylamide Gels, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **34** (3), 497-500 (2009).
- [7] K. Hara, S. Yoshioka and T. Nishida, A Possibility of Heavy-Metal Recycling by utilizing Hydrogels, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **35** (3), 449-454 (2010).
- [8] 原一広, 西田哲明, 高分子ゲルを用いた有害重金属除去技術－実用化を目指した新たな材料研究－, 環境浄化技術, **6** (12), 28-32 (2007).
- [9] 原一広, 西田哲明, 高分子ゲルによる重金属の高効率回収, 未来材料, **8** (10), 18-24 (2008).
- [10] 原一広, 西田哲明, ハイドロゲルによる重金属リサイクルの新たな試み, 化学装置 (工業調査会), **52** (4), 72-76 (2010).
- [11] 原一広, 西田哲明, 重金属吸着ゲルによる廃液からの資源回収, 「工業排水・廃材からの資源回収技術 (シーエムシー出版)」, pp. 79-88 (2010).
- [12] 西田哲明, 原一広, 高分子ゲルを用いた重金属の回収と再資源化, 「リサイクル・廃棄物事典, 5 編 近未来技術の開発と可能性」 (産業調査会), pp. 476-477 (2012).
- [13] 製品安全データシート; <http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/0850.html> (2017年 9 月25日アクセス)