

論文

高分子ゲルによる重金属廃液の高速浄化およびその環境教育への展開

High-speed purification of heavy metal-containing waste liquid using polymer gel and its development to the environmental education

福地 彩夏¹⁾
Ayaka Fukuchi久保 萌花²⁾
Moeka Kubo中原 日向¹⁾
Hyuga Nakahara森元 悠真¹⁾
Yuma Morimoto中村 理紗¹⁾
Risa NakamuraI Gede Agus Krisna
Warmayana³⁾
I Gede Agus Krisna Warmayana西田 哲明⁴⁾
Tetsuaki Nishida岡 伸人⁵⁾
Nobuto Oka

■Abstract

Adsorption and removal of Ni and Zn in wastewater have been developed by using the hydrogel composed of poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid), abbreviated as PAMPS. Sulfo groups ($-\text{SO}_3^-$) in the PAMPS hydrogel coordinate to Ni and Zn ions to remove them from the waste water. It proved that the PAMPS hydrogel could be a highly potential candidate for the removal and recovery of Ni and Zn ions. These experimental results were successfully utilized for the “demonstration and lecture for university students” who are studying environmental science.

Key Words: hydrogel, water purification, heavy metal-containing waste liquid

1. 背景・目的

我が国における水質汚濁は明治以後の工業化および都市化の進行に伴い拡大が続けたが、水質汚濁防止法^[1]の成立により全国一律の排水基準が定められ、産業公害に起因する水質汚濁は大きく改善された。さらに地方自治体の一部は全国一律の基準よりも厳しい排水基準を定め、環境問題の解決を目指している。

本研究ではめっき廃液中の重金属に注目した。自動車やエレクトロニクスなど多様な産業において、めっき技術は材料に様々な機能（電気伝導性、磁気特性、耐熱性、耐食性、装飾性など）を付与する重要な役割を担う。しかしこの技術では有害な重金属イオン類（例：亜鉛・ニッケル・銅など）を多用する。例えばNi含有材料が選ばれるのは、他の材料に比べて耐食性が高く、耐久性に優れ、高温や低温での強度が高く、特殊な磁気電気特性を幅広く備えているからである^[2]。Znは鋼鉄の腐食防止、合金、ゴム製品の必須成分、医薬品などで広く使用されている^[3]。そのためNiやZnの使用量は年々増加しており、今後は土壌や表層水、大気中に含まれるNi濃度、Zn濃度も徐々に高くなると考えられる。一方で人体に対する有害性^[34]が報告されており、自然環境への排出が厳格に管理されている。現在の排出基準はNi: 0.3 mg/L（例えば神奈川県甲水域^[5]）、

Zn: 2 mg/L（全国^[6]）と非常に低い値が定められている。

重金属処理で最も一般的に用いられるアルカリ沈殿法^[7]では排水にアルカリ剤を添加して、金属成分を水酸化物として析出させて除去する。しかし大量のアルカリ薬注量に応じて大量の汚泥が発生するというデメリットがある。さらに適切なpHに調整しないと排水中に低濃度の重金属イオンが残留してしまう恐れがある。そこで本研究では重金属としてNiやZnに注目し、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（PAMPS）ハイドロゲル^[8]を用いて、排出基準[Ni: 0.3 mg/L（例：神奈川県甲水域）、Zn: 2 mg/L（全国）]未滿までNiやZnを除去する技術を開発した。本研究では福岡県内の某めっき工場より提供されためっき廃液（一次処理水）を基に、実験を行った。まず、原子吸光分析法によりNi・Zn濃度（Ni: 8.8 mg/L、Zn: 80 mg/L）を決定した。その上で、同程度のNiおよびZn濃度の水溶液（NiCl₂水溶液とZnCl₂水溶液）を作製して疑似めっき廃液として使用した。

これらの実験結果を基にして開発した浄化法を用いて、環境教育の一環として近畿大学産業理工学部の学生への実演と講演を行い、彼らの関心度や理解度などについて共起ネットワーク分析を行った。

1) 近畿大学大学院産業理工学研究科 博士前期課程

2) 近畿大学産業理工学部生物環境化学科 2022年3月卒業

3) 近畿大学大学院産業理工学研究科 博士後期課程

4) 環境材料研究所 所長（近畿大学元教授）

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

2. 実験方法

2.1. 水質浄化実験について

純水 12.5 mL に 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 5 g、*N,N*-メチレンビスアクリルアミド 0.5 g、過硫酸アンモニウム 0.02 g を加え混合し、60 °C の乾燥機中で3時間静置して、PAMPSハイドロゲルを得た。カラム型フロー浄化法 (Fig. 1) ではカラムに0.5 g のPAMPSハイドロゲルを入れ、そのカラムに疑似めっき廃液 (Ni もしくはZn水溶液) を300~580 mL/h (50 mLを10~5分で浄化する速度) で供給した。NiやZnはPAMPSハイドロゲルに吸着され、水溶液は浄化される。比較としてバッチ式浄化法についても検討した。疑似メッキ廃液を50 mL入れた容器にPAMPSハイドロゲルを0.5 g投入し、10時間静置した。なおNiやZnの残留濃度は原子吸光分析法により測定した。



Fig.1. カラム型フロー式浄化システム

但し視認性をあげるため汚染水を着色している。実際は無色透明である。

2.2. 環境教育について

近畿大学産業理工学部生物環境化学科の大学3年生 (64名) への実演・講演会を2022年7月に実施した。実演および講演後、視聴した大学生へ「環境材料の一つとして水質浄化ゲルについて考えたこと・感じたことなど自由な意見をお聞かせください」と問いかけ、自由記述形式で回答を得た。これらの回答はKH Coder version 3.03^[9] を用いて、形態素解析によりバラバラの語句とし、それらの語句の組み合わせが出現する頻度 (共起頻度) を基に共起ネットワーク分析を行った。

3. 結果・考察

3.1. 水質浄化実験について

疑似Niめっき廃液および疑似Znめっき廃液 (50 mL) に対して、カラム型フロー浄化システムを用い浄化した後のNiおよびZn濃度を、それぞれFig. 2およびFig. 3に示す。実験ではカラム中のPAMPSハイドロゲルへ、様々な速度で疑似廃液を滴下した。その結果、浄化速度420 mL/h (疑似Niめっき廃液)、435 mL/h (疑似Znめっき

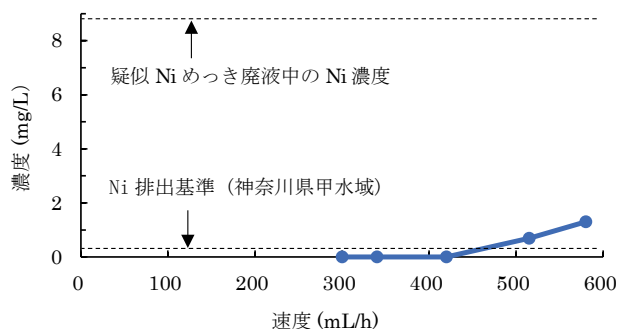


Fig. 2. カラム型フロー浄化システムによる浄化後のNi濃度

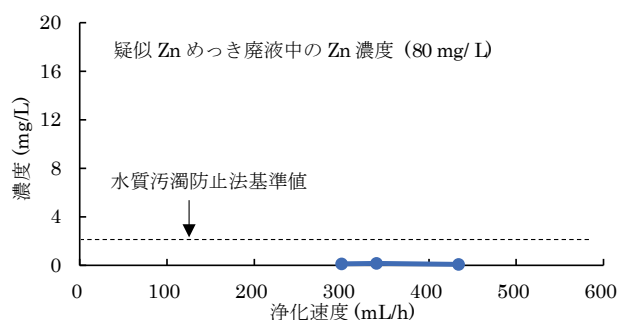


Fig. 3. カラム型フロー浄化システムによる浄化後のZn濃度

廃液) まで浄化速度を上げても、排出基準未達までNiおよびZn濃度を抑制することに成功した。一方、バッチ式浄化法では10時間浄化しても、疑似Niめっき廃液では残りのNi濃度は0.37 mg/L、疑似Znめっき廃液では残りのZn濃度は6.8 mg/Lであり、排出基準未達に抑制することができなかったため、フロー式が優れていることが分る。PAMPSハイドロゲルを用いたフロー浄化システムは極めて高速かつ高効率な浄化技術を提供することがわかった。この理由として、バッチ式浄化法ではPAMPSハイドロゲルに含有されるスルホ基 ($-\text{SO}_3^-$) と Ni^{2+} および Zn^{2+} の接触は自然対流により起こるため、その頻度は低い。一方でカラム型フロー浄化システムでは、ポンプにより強制的にPAMPSハイドロゲルへめっき廃液を供給するため、スルホ基 ($-\text{SO}_3^-$) と Ni^{2+} および Zn^{2+} との接触頻度は著しく増加し、結果として廃液から Ni^{2+} および Zn^{2+} を高効率かつ短時間に除去できたと考えられる。

3.2. 環境教育について

以上の結果を踏まえて、開発した水質浄化法を用いた環境教育を実施した。それらの実演および講演を受講した近畿大学3年生から得た自由記述形式の回答 (有効回答数64件) を共起ネットワーク分析した結果をFig. 4に示す。なお語句の最小出現数を3 とし (対象単語数 49語)、Fig. 4では出現数が多いほど大きな円で示した。描画する共起関



Fig. 4. 環境教育後の大学生からのコメント (共起頻度によるネットワーク表記)

係はJaccard係数0.2以上として、濃い線は強い共起関係を意味する。

このアンケートからは近年のSDGsに関連しての水質問題への関心だけでなく、自分の生活を想定したアイデアや社会への普及に関する関心など多様な回答が得られた。今回得られた研究成果から、本技術が優れた環境教育の教材として、大学生の興味や見識を広げるうえで大いに有効であることが実証された。

4. 結論

めっき廃液から重金属を除去するために、PAMPSハイドロゲルを用いた水質浄化法を開発した。本研究では重金属としてNiおよびZnを対象とした。この開発により以下のことが明らかになった。

1. PAMPSハイドロゲル中のスルホ基 $-SO_3^-$ が Ni^{2+} イオンや Zn^{2+} イオンと錯形成することで、めっき廃液中のこれらの金属イオンを効率よく回収することができる。
2. PAMPSハイドロゲルを用いたフロー式浄化法は短時間でNiやZnを効率よく除去することができるため、重

金属除去のために優れた材料として期待される。

3. 本研究成果はSDGsの目標6（安全な水とトイレを世界中に）に寄与する。
4. これらの技術はSDGsと関連した環境教育教材としても大学生や若者達の視野や関心、興味を広げる優れた教育効果を有する。

【参考文献】

- [1] 水質汚濁防止法、<https://elaws.e-gov.go.jp/document?lawid=345AC0000000138>（アクセス:2023年5月8日）。
- [2] ニッケルの用途、ニッケル協会 東京事務局<http://www.nickel-japan.com/nickel/used.html>（アクセス日:2023年4月20日）。
- [3] Subcommittee on Zinc、環境汚染物質の生体への影響 17 亜鉛、東京化学同人、pp. 287-288・pp. 290-297（1986）。
- [4] Panel on Nickel、環境汚染物質の生体への影響3 ニッケル、東京化学同人、pp. 161-163（1977）。
- [5] 排水に関する規制基準、神奈川県環境農政局環境部大気水質課 <http://www.pref.kanagawa.jp/docs/pf7/suisitu/haisuikizyunn.html>（アクセス日:2023年4月27日）。
- [6] 環境基準、環境省<https://www.env.go.jp/water/>

impure/haisui.html (アクセス日:2023年4月27日).

- [7] 稲本順一、めっきにおける排水処理、表面技術、**57**、889-894 (2006).
- [8] 増田彩花、杉本亮弥、西田哲明、岡伸人、*RADIOISOTOPES*, **68**, 331-337 (2019).
- [9] 樋口耕一、社会調査のための計量テキスト分析、ナカニシヤ出版 (2014).

【謝辞】

本研究の一部は、近畿大学“オール近大”新型コロナウイルス感染症対策支援プロジェクトの交付を受けて行われた研究成果である。