

学位論文題名

ADSORPTIVE SEPARATION OF HEAVY METALS FROM AQUEOUS ENVIRONMENT BY INORGANIC AND ORGANIC ADSORBENTS

(無機系および有機系吸着剤による水相からの重金属の吸着分離に関する研究)

学位論文内容の要旨

水中に希薄に溶存する金属イオンの分離操作は、水圏環境の保全および資源の有効利用の観点から極めて重要である。水中に溶存する金属イオンの分離方法として、特に希薄水溶液に対しては、操作が簡単であることや熱エネルギーなどを使用しない点で、吸着は最適な分離操作であり、これまでも海水からのウランやリチウムの採取および産業廃水からの有害重金属の除去などに関連した分野で活発に研究が行われてきている。優秀な吸着剤の開発および最適操作条件の決定において、吸着剤への金属イオン吸着メカニズムの解明は不可欠な課題である。

【第1部】含水酸化チタンへの2価金属イオンの吸着

無機系吸着剤への2価金属イオンの吸着に関して、「金属イオンの加水分解反応」、「吸着剤表面の加水分解反応」および「吸着サイトへの金属イオンの吸着反応」の3種の平衡反応が系内で同時に起こっているとの仮定から、一般的な吸着等温式を導いた。また、式中の2つのパラメタが吸着剤の吸着容量および目的金属イオンに対する選択性に関する有用な情報を与えることを示した。海水ウラン採取用吸着剤として無機系吸着剤では最も優秀であるとされている含水酸化チタンを吸着剤とした酸性水溶液中におけるウラン、鉛、カドミウムおよび亜鉛の吸着実験および炭酸共存下におけるアルカリ性水溶液中でのウラン吸着実験を行い、提案した理論吸着等温式がすべての場合において成立

することを確認した。このことから、含水チタン酸へのウラン吸着種は炭酸存在下においても $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ではなく UO_2^{2+} であることが明らかとなった。吸着等温式から得られた2つのパラメタから、本研究に用いた含水チタン酸はすべての金属イオンに対して 7.15×10^{-4} mol/gの有効吸着容量を有し、その選択性は $\text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{UO}_2^{2+}$ の順であることを示した。また、有効吸着容量と酸-塩基滴定から決定した含水チタン酸の全酸性基数(2.4×10^{-3} mol/g)の比較から、2価金属イオンとの結合に関与する酸性基が約30%であることを明らかにした。

無機系吸着剤は通常樹脂等をバインダーとし、乾燥することにより成形されるが、この際、吸着剤粒子内の細孔分布が大きく変化し吸着剤の性能(特に吸着容量および速度)に影響を与えることが予測できる。従来の研究のほとんどは十分に乾燥した吸着剤を取り扱ったものであり、乾燥による影響は明らかにされていない。そこで、本研究では乾燥条件(含水率)の異なる7種類の含水チタン酸を調製し、それらに対してウラン吸着に関する平衡および速度実験を行った。前述の理論吸着等温式は含水率にかかわらず、すべての平衡データについて成立した。理論吸着等温式から得られたパラメタから、ウランに対する有効吸着容量は含水率の低下とともに顕著に減少するが、吸着定数はほとんど影響を受けないことを定量的に明らかにした。また酸-塩基滴定から決定した含水チタン酸の全酸性基数と有効吸着容量の差から、ウランが拡散できない(すなわち吸着できない)“ミクロポア”に存在する酸性基数を決定した。含水チタン酸へのウラン吸着は2段階の速度過程を示し、その傾向は含水率の低い吸着剤ほど顕著であった。この速度過程を解析するために、吸着剤には拡散抵抗の小さい“マクロポア”および拡散抵抗の大きい“メソポア”に存在する2種類の有効吸着サイトが存在するとの仮定に基づいた新しい速度モデルを提案した。この速度モデル中の2つのパラメタから、マクロポアおよびメソポアに存在する有効吸着サイト数およびメソポアへのウラン吸着速度定数に関する有用な情報が得られた。速度モデルによる速度データの解析から、乾燥にともなう吸着剤粒子内の細孔構造の変化(マクロポア→メソポア→ミクロポア)およびメソポアへのウラン吸着速度の低下を定量的に示した。これらの結果をもと

に、含水チタン酸の細孔構造が含水率約150%付近において大きく変化することをはじめて明らかにした。

【第2部】フミン酸の重金属捕集用吸着剤への応用

フミン酸は水中に溶存する重金属イオンに対して強い錯体形成能力を有するが、水溶性であるため、フミン酸の吸着剤への応用を目的とした研究は非常に少ない。本研究では酵素および微生物の固定化に広く利用されているアルギン酸カルシウムゲルによるフミン酸の固定化を試みた。フミン酸の分子量分布は非常に広く、フミン酸の低分子量成分をアルギン酸カルシウムゲルにより完全に固定することは不可能であった。本研究ではフミン酸を同重量の粉末状活性炭とともにアルギン酸カルシウムゲル内に包括することにより、ほぼ完全にフミン酸を固定することが可能であることを見出し、新しい球状(HAゲル)および膜状(HA-M)の吸着剤を開発した。

新しく開発した吸着剤の金属イオン吸着能力を定量的に比較評価するために、酸性条件下におけるフミン酸またはアルギン酸と2価金属イオンの錯体形成反応は未解離のカルボキシル基と2価金属イオンのイオン交換反応によるもの仮定に基づいた錯体形成モデルを提案した。フミン酸およびアルギン酸の鉛イオン錯体形成実験を酸性条件下(pH<4.5)において行い、提案したモデルがいずれの場合にも成立することを確認した。錯体形成モデルからフミン酸およびアルギン酸それぞれについて2つのパラメタ、錯体形成容量および錯体形成定数が得られ、これらのパラメタを用いることにより、HAゲルおよびHA-Mへの鉛平衡吸着量が推算できることを示した。HAゲルおよびHA-Mへの鉛イオン吸着に関する平衡および速度実験を酸性条件下で行った。平衡データと推算値の比較から、フミン酸の鉛イオンに対する錯体形成定数および錯体形成容量はいずれの場合にも固定化の影響をほとんど受けないこと、またHA-Mは実際に使用する状態、すなわち湿量基準でHAゲルの約2倍の鉛吸着容量($5.1 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$)を有することを示した。これらの吸着剤の鉛吸着速度を定量的に比較するために、速度データを1次系モデルで近似した。得られた速度定数から、HA-Mが直径2.3mmのHAゲルと比較しても3倍以上の吸着速度を有していることを示し、HA-Mが吸着容量だけでなく吸着速度の点において

することを確認した。このことから、含水チタン酸へのウラン吸着種は炭酸存在下においても $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ ではなく UO_2^{2+} であることが明らかとなった。吸着等温式から得られた2つのパラメタから、本研究に用いた含水チタン酸はすべての金属イオンに対して 7.15×10^{-4} mol/gの有効吸着容量を有し、その選択性は $Zn^{2+} < Cd^{2+} < Pb^{2+} < UO_2^{2+}$ の順であることを示した。また、有効吸着容量と酸-塩基滴定から決定した含水チタン酸の全酸性基数(2.4×10^{-3} mol/g)の比較から、2価金属イオンとの結合に関与する酸性基が約30%であることを明らかにした。

無機系吸着剤は通常樹脂等をバインダーとし、乾燥することにより成形されるが、この際、吸着剤粒子内の細孔分布が大きく変化し吸着剤の性能(特に吸着容量および速度)に影響を与えることが予測できる。従来の研究のほとんどは十分に乾燥した吸着剤を取り扱ったものであり、乾燥による影響は明らかにされていない。そこで、本研究では乾燥条件(含水率)の異なる7種類の含水チタン酸を調製し、それらに対してウラン吸着に関する平衡および速度実験を行った。前述の理論吸着等温式は含水率にかかわらず、すべての平衡データについて成立した。理論吸着等温式から得られたパラメタから、ウランに対する有効吸着容量は含水率の低下とともに顕著に減少するが、吸着定数はほとんど影響を受けないことを定量的に明らかにした。また酸-塩基滴定から決定した含水チタン酸の全酸性基数と有効吸着容量の差から、ウランが拡散できない(すなわち吸着できない)“マイクロポア”に存在する酸性基数を決定した。含水チタン酸へのウラン吸着は2段階の速度過程を示し、その傾向は含水率の低い吸着剤ほど顕著であった。この速度過程を解析するために、吸着剤には拡散抵抗の小さい“マクロポア”および拡散抵抗の大きい“メソポア”に存在する2種類の有効吸着サイトが存在するとの仮定に基づいた新しい速度モデルを提案した。この速度モデル中の2つのパラメタから、マクロポアおよびメソポアに存在する有効吸着サイト数およびメソポアへのウラン吸着速度定数に関する有用な情報が得られた。速度モデルによる速度データの解析から、乾燥にともなう吸着剤粒子内の細孔構造の変化(マクロポア→メソポア→マイクロポア)およびメソポアへのウラン吸着速度の低下を定量的に示した。これらの結果をもと

に、含水チタン酸の細孔構造が含水率約150%付近において大きく変化することを始めて明らかにした。

【第2部】フミン酸の重金属捕集用吸着剤への応用

フミン酸は水中に溶存する重金属イオンに対して強い錯体形成能力を有するが、水溶性であるため、フミン酸の吸着剤への応用を目的とした研究は非常に少ない。本研究では酵素および微生物の固定化に広く利用されているアルギン酸カルシウムゲルによるフミン酸の固定化を試みた。フミン酸の分子量分布は非常に広く、フミン酸の低分子量成分をアルギン酸カルシウムゲルにより完全に固定することは不可能であった。本研究ではフミン酸を同重量の粉末状活性炭とともにアルギン酸カルシウムゲル内に包括することにより、ほぼ完全にフミン酸を固定することが可能であることを見出し、新しい球状(HAゲル)および膜状(HA-M)の吸着剤を開発した。

新しく開発した吸着剤の金属イオン吸着能力を定量的に比較評価するために、酸性条件下におけるフミン酸またはアルギン酸と2価金属イオンの錯体形成反応は未解離のカルボキシル基と2価金属イオンのイオン交換反応によるもの仮定に基づいた錯体形成モデルを提案した。フミン酸およびアルギン酸の鉛イオン錯体形成実験を酸性条件下(pH<4.5)において行い、提案したモデルがいずれの場合にも成立することを確認した。錯体形成モデルからフミン酸およびアルギン酸それぞれについて2つのパラメタ、錯体形成容量および錯体形成定数が得られ、これらのパラメタを用いることにより、HAゲルおよびHA-Mへの鉛平衡吸着量が推算できることを示した。HAゲルおよびHA-Mへの鉛イオン吸着に関する平衡および速度実験を酸性条件下で行った。平衡データと推算値の比較から、フミン酸の鉛イオンに対する錯体形成定数および錯体形成容量はいずれの場合にも固定化の影響をほとんど受けないこと、またHA-Mは実際に使用する状態、すなわち湿量基準でHAゲルの約2倍の鉛吸着容量(5.1×10^{-4} mol/g)を有することを示した。これらの吸着剤の鉛吸着速度を定量的に比較するために、速度データを1次系モデルで近似した。得られた速度定数から、HA-Mが直径2.3mmのHAゲルと比較しても3倍以上の吸着速度を有していることを示し、HA-Mが吸着容量だけでなく吸着速度の点において

も優れた吸着剤であることを明らかにした。

さらに、本研究ではフミン酸カルシウム塩を加熱処理することにより沸騰水中およびpH11においても事実上不溶な不溶化フミン酸(IHA)を調製した。フミン酸の金属イオン錯体形成能力に与える不溶化の影響を詳細に検討するために、フミン酸の酸性基の解離反応と解離した酸性基と金属イオンの錯体形成反応に基づく一般的な錯体形成モデルを提案した。フミン酸およびIHAについて2価金属イオン(鉛およびカドミウム)との錯体形成実験をpH3~6.5の範囲で行い、提案した錯体形成モデルが成立することを確認した。モデルによる解析から、フミン酸には強酸性および弱酸性の2種類の酸性基が存在することを明らかにし、各酸性基についての酸性基数、酸解離定数、錯体形成容量および錯体形成定数など4つの有用なパラメタを決定した。これらのパラメタに基づき、本研究に用いたフミン酸には 3.4×10^{-3} mol/gもの酸性基が存在し、そのほとんどが錯体形成に利用可能であること、また不溶化によるフミン酸の酸性基の損失は約20%程度であり、その酸解離定数および錯体形成定数はほとんど影響を受けないことなど、フミン酸が吸着剤材料として非常に有望であることを示した。

学位論文審査の要旨

主査	教授	鈴木	翼
副査	教授	角皆	静男
副査	助教授	樫木	勇
副査	助教授	酒井	信

学位論文題名

ADSORPTIVE SEPARATION OF HEAVY METALS FROM AQUEOUS ENVIRONMENT BY INORGANIC AND ORGANIC ADSORBENTS

(無機系および有機系吸着剤による水相からの重金属の吸着分離に関する研究)

水中に溶存している重金属イオンを効率的に分離除去する操作の確立は、水圏環境の汚染防止および海水からの有用金属資源の採取に関連する工学にとって非常に重要な課題である。この要求に対して、従来多数の研究が行われているが、吸着操作は特に希薄水溶液の処理においてランニング・コストの点で最も有力な方法と考えられている。また、吸着理論については、Langmuir 以来、比較的単純な気相吸着に関しては活発に研究が行われてきたが、液相吸着に関しては、個別にメカニズムを議論する研究が多く、吸着機構を統一的・普遍的に理解しようとする研究は非常に少ないのが現状である。

本研究は、水中に溶存する重金属イオンを吸着剤によって除去あるいは採取する操作に関して、理論と実験の両面から総合的に研究したものである。本論文で得られた重要な成果を要約すると以下の通りである。

(1) 代表的な無機系吸着剤である含水チタン酸をモデル吸着剤とし、これに対するウラニル、鉛、カドミウム、亜鉛の各金属イオンの平衡吸着量に関して理論的考察を行い、表面吸着サイトである水酸基と液相にあるプロトンおよび各種の溶存金属錯体との競争反応が吸着機構であることを各種の溶液条件で行った吸着実験によって確認し、理論的な吸着等温線を導出している。

(2)その結果、吸着剤の性能を決定しているのは、対象とするイオンに対する有効吸着サイト数、吸着サイトと目的金属イオンとの反応の平衡定数、吸着サイトの酸解離定数、の3つのパラメタであることを明解に示している。

(3)上述の理論によって初めて可能になった、目的イオンに対する有効吸着サイト数の測定法を、異なった含水率のチタン酸に適用した結果、および吸着過程の速度論的考察から、無機系吸着剤を調製する際の乾燥過程が吸着剤の細孔構造を変化させ、結果的に吸着剤の吸着性能に重要な影響を与えていることを明らかにしている。

(4)フミン酸（植物の腐植成分）は多数の酸性基（すなわち吸着サイト）を有していながら、その水溶性のためにこれまでは吸着剤として利用できなかった点に着目し、フミン酸を粉末活性炭とともにアルギン酸カルシウムゲル内に包括することにより、ほぼ完全に固定化する新しい方法によって、フミン酸本来の吸着能力を損なうことなく、吸着剤として利用できることを示し、実際に球状および膜状の2種類の新吸着剤を開発している。さらにこの吸着剤の能力を定量的に評価するために、酸性条件下でのフミン酸またはアルギン酸と2価金属イオンの錯体形成モデルを提案し、このモデルの2つのパラメタ、すなわち錯体形成の容量と強さに関する定数、を実験によって決定し、これらを用いてモデルから任意の溶液条件における平衡吸着量が推算可能であることを示している。

(5)最後にこれまでの本研究の成果に立脚し、フミン酸カルシウム塩を加熱処理することによって、沸騰水中や強アルカリ溶液中のような過酷な条件においても事実上不溶な不溶化フミン酸（IHA）を調製し、その錯体形成能力に与える不溶化の影響をモデルにより検討した結果、フミン酸には強酸性および弱酸性の2種類の酸性基が存在し、そのほとんどが錯体形成に利用可能であること、および不溶化による酸性基の損失は約20%程度であり、酸解離定数や錯体形成定数はほとんど不溶化の影響を受けないことから、IHAは重金属を対象とした吸着剤の材料として非常に有望であるとの知見を得ている。

以上を要するに、本論文は無機および有機系吸着剤に対する重金属イオンの吸着現象に新しい概念を導入することによって一般的な吸着モデルを提示し、これに基づいて実用的で優れた吸着剤の具備すべき条件を明確に示し、実際に

調製できることを示したものである。本研究の成果は、水産環境工学、水処理工学の分野のみならず、固液界面に対する吸着の物理化学に対し寄与するところが大きい。よって著者は水産学博士の学位を授与される資格あるものと認める。