

EDTAで化学修飾した多孔質磁性粒子を用いる 排水中の重金属回収に関する基礎的研究

村上 和雄*, 成田 素子*, 野村 明**, Kauffmann Jean-Michel***
(平成 17 年 10 月 6 日受理)

Study of Heavy Metal Recovery in Industrial Drainage Using Nanoporous Sillica Based Magnetic Particles Chemically Modified with EDTA

MURAKAMI, Kazuo NARITA, Motoko
NOMURA, Akira and KAUFFMANN Jean-Michel
(Received on October 6, 2005)

キーワード：重金属の除去，ナノサイズ多孔質磁性シリカ粒子，EDTA，化学修飾，カドミウム，銅，亜鉛

Key words: Recovery of heavy metal, Nanoporous silica based magnetic particles, EDTA, Chemical modification, Cadmium, Copper, Zinc

1. はじめに

かつて、日本で起きた公害問題のうち、足尾銅山の鉍毒事件、富山県神通川のイタイイタイ病、熊本県水俣や新潟県阿賀野川の水俣病はいずれも重金属が原因であった。1970年代、排水中の重金属を規制する法律（水質汚濁防止法）が制定され、特定事業所から公共水域に排出される排水が規制された。重金属を排出する企業の排出基準遵守の努力や研究者たちの成果で重金属による環境汚染は著しく改善された。最近では、ダイオキシン、環境ホルモン、地球温暖化などの問題がクローズアップされ、重金属排水による環境問題はないように思われている。

しかし、新たな問題が起きている。重金属排水は、pHを高くしてアルカリ性とし、水酸化カルシウムを加えて水酸化物として沈殿させる方法（水酸化物沈殿法）が一般的に行われている。この処理法によると、排水中の重金属を規制値以下に減らすことができるが、大量のスラッジが発生しこの処分をどうするかが大きな課題になっている。さらに、メッキ技術・金属加工技術が高度になり、また新材料の出現で、これまでの水酸化物沈殿

法では十分でなく、大量の薬剤で処理しないと規制値以下に出来なくなっている。そのためスラッジがさらに大量に排出される可能性がある。重金属をうまく回収できれば、資源に乏しく、輸入に頼る我が国にとって経済的なメリットが非常に大きい。現在のところ、回収はむずかしい。

野村¹⁾は、非常に粒径の小さい（数から十 μm オーダー）シリカビーズを硝酸鉄溶液に含浸後、電気炉中で焼成して磁性粒子を調製、さらに、このシリカビーズ表面にEDTAを化学修飾することに成功している。

そこで、著者らはEDTA修飾多孔質磁性粒子を排水中にまき、重金属を一定時間攪拌してEDTAと反応させてキレートを生じさせ、強力な磁石で磁性粒子を回収、その後、化学的に重金属を回収すれば、大量の試薬を使うことなく、しかもスラッジも生じることのない極めて有効な方法である。

本研究では、メッキ液中の重金属の回収という観点から、EDTA化学修飾多孔質磁性粒子を調製、主に銅、亜鉛、カドミウムと化学修飾されたEDTAとの反応性を検討した。

2. 実 験

2.1 試薬・材料

(1) シリカビーズ（粒径5, 10 μm , 細孔径100, 300, 500, 1000Å）：富士シリシア化学(株)製

* 環境情報学科環境分析研究室

** (独)産業技術総合研究所

***ブラッセル自由大学薬学研究所

- (2) アミノプロピルトリエトキシシラン：和光純薬製
- (3) EDTA二水和物：和光純薬製
- (4) クエン酸一水和物：和光純薬製
- (5) 硝酸鉄九水和物（II）：和光純薬製
- (6) トルエン：和光純薬製
- (7) ピリジン：和光純薬製
- (8) 炭酸水素ナトリウム：和光純薬製
- (9) 重金属標準溶液（Cu, Zn, Cd, =1000ppm）：和光純薬製

その他、使用した試薬はすべて特級である。

2.2 使用装置

原子吸光光度計：島津製原子吸光装置AA-625-11型

セラミック電気管状炉：アサヒ理化製作所

2.3 多孔性磁性粒子の調製とEDTAの化学修飾法

①多孔性磁性粒子の調製

高速液体クロマトグラフ用担体であるシリカビーズ1.5gを0.75Mクエン酸エタノール溶液9ml中含浸させる。30分間超音波をかけ、10分間遠心分離し、シリカビーズを60℃で一夜乾燥する。次に、1M硝酸鉄（II）エタノール溶液9ml中含浸させ、クエン酸の時と同じ処理を行う。一夜乾燥後、シリカビーズを磁器性ボートに移し、電気炉に窒素を送りながら400℃1時間加熱処理を行うことで、 γ -酸化鉄担持多孔質磁性粒子が調製できる。

②EDTAの化学修飾

①で調製した γ -酸化鉄担持多孔質磁性粒子0.5gに10%アミノプロピルトリエトキシシラン-トルエン溶液20mlを加え、攪拌しながら還流下で2時間加熱し、シリカビーズ表面にアミノプロピル基を導入した。次にEDTA1mmolとピリジン30mlを加え、再び還流下、2時間加

熱する。次に、0.5M炭酸水素ナトリウム水溶液50mlで処理するとアミノプロピル基とEDTAの一方が結合したEDTA化学修飾多孔質磁性粒子が調製できる。

図1は多孔質磁性粒子の調製とEDTAの化学修飾法を示す。

③カドミウム、銅、亜鉛とEDTA修飾多孔質磁性粒子との反応性試験

pHの異なる濃度50ppmのカドミウム、銅、亜鉛の溶液を調製、各溶液25mlに50mgのEDTA修飾多孔質磁性粒子を加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら、攪拌時間ごとに溶液に残留するカドミウム、銅、亜鉛の濃度を原子吸光分析した。

3. 結果及び考察

3.1 カドミウム、銅、亜鉛とEDTA修飾多孔質磁性粒子との反応性

図2はカドミウムの粒径5 μ m-細孔径300Å EDTA修飾多孔質磁性粒子への反応性と攪拌時間の関係を示したものである。pH2では十分な反応性が得られなかった

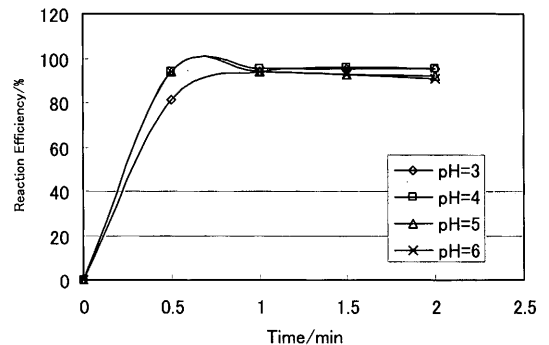


図2 磁性粒子のCdへの反応性と攪拌時間の関係

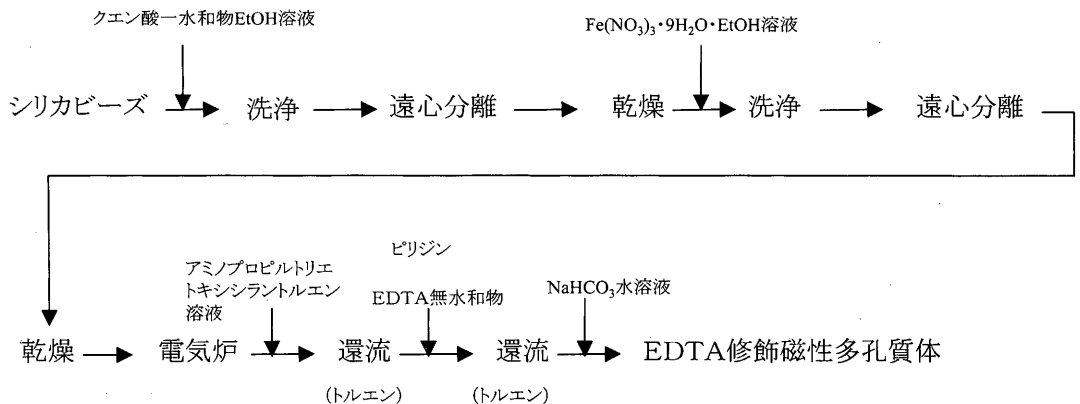


図1 EDTA修飾多孔質磁性粒子の製法

が、pH 4 以上では攪拌時間30分で95%以上の反応性がみられた。攪拌時間が1時間を超えると反応率が若干低下した。これは一度EDTAと反応したカドミウムが、攪拌時間と共に結合が切れたものと考えられる。

図3は、銅の粒径 $5\mu\text{m}$ - 細孔径 300\AA EDTA化学修飾多孔質磁性粒子への反応性と攪拌時間の関係を示したものである。カドミウムと同様pH 2では十分な反応性が見られないが、pH 4 以上では95%以上の反応率が得られている。

図4は、亜鉛のEDTA化学修飾多孔質磁性粒子（粒径 $5\mu\text{m}$ - 細孔径 300\AA ）への反応性と攪拌時間の関係を示したものである。EDTAへの反応性は、カドミウム、銅

と同じような傾向が見られる。

カドミウム、銅、亜鉛の3物質ともpH 2では、十分な反応性が得られなかった。これは、pH 2付近では、キレート結合せず溶液中にイオンの形で存在するためと考えられる。

以上の結果から、3物質に関しては、回収時のpHは4～7、攪拌時間はあまり長時間にする必要はなく、30分から1時間でよいことがわかった。

3.2 EDTA化学修飾多孔質磁性粒子の細孔径と反応性の関係

図5は、EDTA化学修飾多孔質磁性粒子表面の細孔径が100, 300, 500, 1000\AA のときのpH 2から7の溶液中

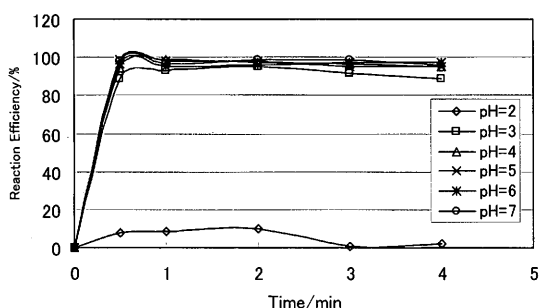


図3 磁性粒子のCuへの反応率と攪拌時間の関係(300\AA - 5)

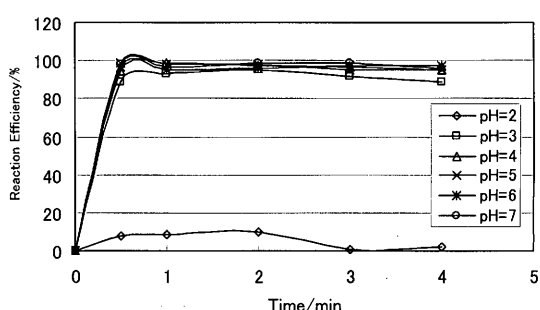


図4 磁性粒子のZnへの反応率と攪拌時間の関係(300\AA - 5)

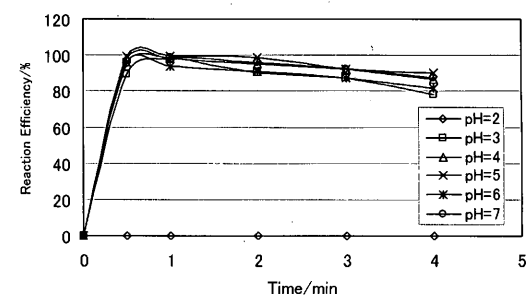
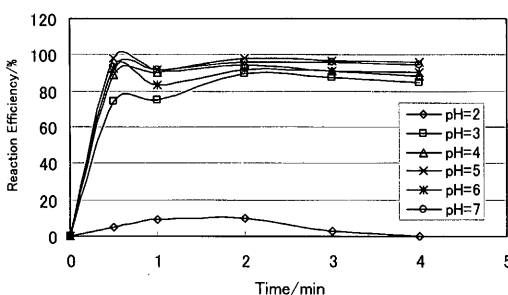
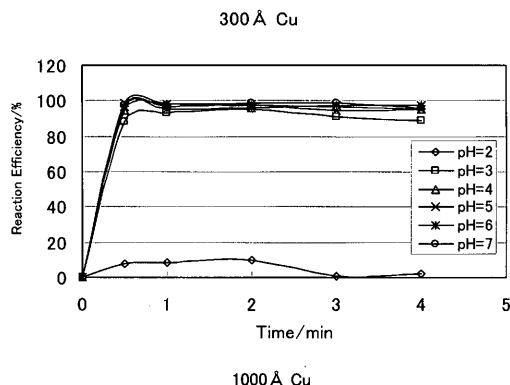
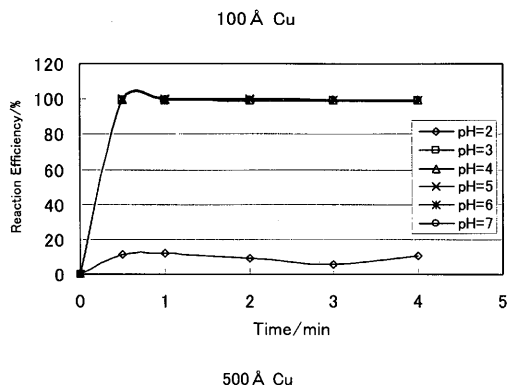


図5 細孔径の異なるときのCuとEDTAの反応時間と反応率の関係

の銅の反応率と攪拌時間の関係を示したものである。どの細孔径でもpH 4 以上で90%を超える反応率を示しているが、細孔径により反応率に差が見られる。

100 Åでは、どのpHでも攪拌時間に関係なく反応率がほとんど100%であるのに対し、他の細孔径では、攪拌時間と共に、反応率が低下している。これは一度、銅とEDTAがキレート結合したが、攪拌されることにより結合が切れてしまったと考えられる。一方、100 Åでは、多孔質磁性粒子とEDTAの修飾率が高く、銅イオンとキ

レート結合が強固であると考えられる。

図6は、攪拌時間30分のときの、細孔径の違いによる反応率を示している。pH 3 以上、攪拌時間30分なら、どの細孔径でも100%近い反応率を示し、短時間に回収するなら細孔径に関係ないことがわかる。

図7は、EDTA修飾多孔質磁性粒子の細孔径を100, 300, 500, 1000 ÅのときのpH 2 から7の溶液中の亜鉛の反応率と攪拌時間の関係を示したものである。亜鉛の場合も、銅と同じような傾向を示している。

5. 終わりに

上記の結果から、カドミウム、銅、亜鉛に関しては、これら重金属を含む排水のpHを4 から7に調製し、EDTA修飾多孔質磁性粒子を排水中に播いて、30分程度攪拌し、強力な磁石で回収すれば3つの金属は回収できる可能性があることを示せた。さらに、回収した多孔質磁性粒子を、強酸に浸漬すれば、キレート結合が切れ、金属のみが溶液の形で回収できるので非常に都合が良い。今後さらに他の金属への反応性を調べ、実際の重金属を含んだ排水に適用、強力な磁石により磁性粒子の回収を試みる予定である。本法が実用化されれば、現在、問題

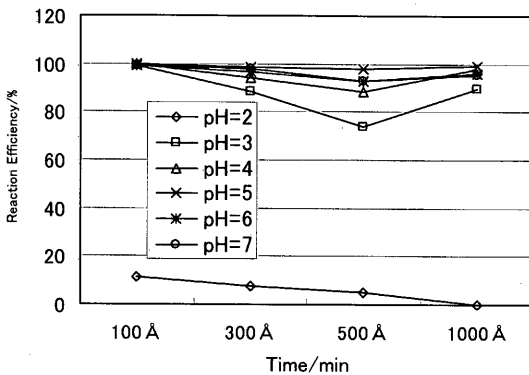
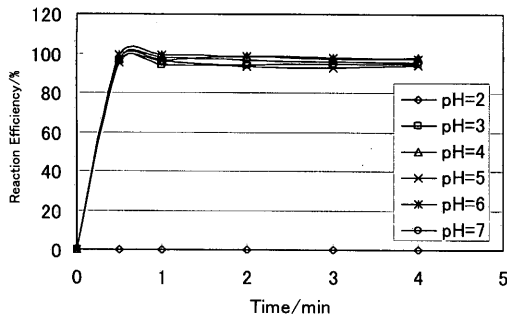
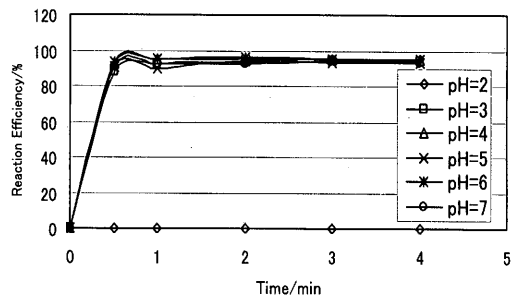


図6 攪拌時間30分の時の細孔径とCuへの反応率の関係
100 Å Zn



500 Å Zn



1000 Å Zn

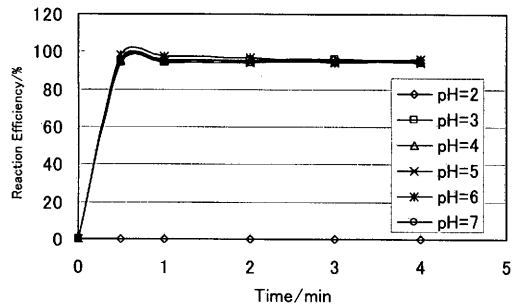
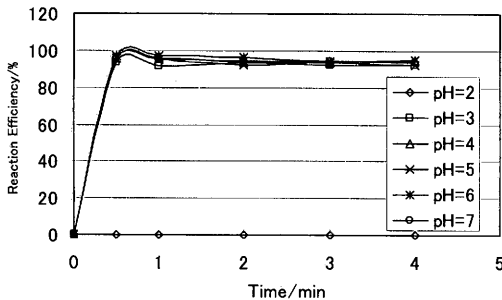


図7 細孔径の異なるときのZnとEDTAの反応時間と反応率の関係

となっているスラッジの発生を少なく、そして重金属を容易に回収でき、他の目的への利用が可能となる。

要 旨

排水中の重金属を回収する目的で、シリカビーズを原料にEDTA修飾多孔質磁性粒子を調製した。排水中にこの磁性粒子を混合させると、シリカ表面に修飾されたEDTAと重金属を反応する。そして、それら磁性粒子を強力な磁石で引きつければ容易に回収できる。本研究では、種々のpHにおけるカドミウム、銅、亜鉛のEDTAとの反応性と反応時間、そしてシリカビーズ表面の細孔

径と重金属との反応性を検討した。3つの金属ともpH 3～7の溶液中で30分程度反応させれば、100%近く回収できることがわかった。

本研究に協力いただいた環境情報学科 環境分析研究室卒業研究生 稲葉彩子、木村奈津子、北野陽子、田代雅子、辰市悠子、花田和子の諸君に感謝します。

文 献

- 1) Akira Nomura, Jean-Michel Kauffmann, Anal. Chem., 76, 5498 (2004)

Abstract

EDTA functionalized porous silica based magnetic microparticles were prepared as raw material for the purpose of recovering heavy metals in industrial drainage. The particles were dropped in a drainage, thoroughly mixed and allowed to react during 30 min with heavy metal cations via complexation by EDTA pending groups on the surface of the silica beads. After completion of the reaction, the magnetic particles were collected out of the drainage sample with a powerful magnet. Three studied heavy metals were readily recovered by subsequent chemical treatment.

The reactivity between immobilized EDTA and cadmium, copper and zinc in various pH condition (between pH 4 and 7) and the dependence of pore size of silica beads on the recovery of three metals were examined. Efficiency of the reaction of metals and EDTA was close to 100%.