



Title	アルギン酸固定化フミン酸膜への鉛イオン吸着に関する研究
Author(s)	関, 秀司; SEKI, Hideshi; 鈴木, 翼 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 42(2), 46-57
Issue Date	1991-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24076
Type	departmental bulletin paper
File Information	42(2)_P46-57.pdf



アルギン酸固定化フミン酸膜への鉛イオン吸着に関する研究

関 秀司*・鈴木 翼*・丸山 英男*

Adsorption of Lead Ions on Immobilized Humic acid Membrane

Hideshi SEKI*, Akira SUZUKI*
and Hideo MARUYAMA*

Abstract

A study of lead recovery from dilute solution was conducted. Humic acid was immobilized by a calcium alginate gel membrane that contained activated carbon powder (HA-gel membrane). Static adsorption data were compared with the organo-metallic complexation model proposed in a preceding paper. Results indicated that the complexation constants and the complexation capacities of lead-humic acid and lead-alginic acid systems were not influenced by immobilization. On a wet weight basis, HA-gel membrane had twice as much lead adsorption capacity as the HA-gel particle. Results of the kinetic adsorption experiment showed that the rate of lead adsorption by the HA-gel membrane was much faster than that of the HA-gel particle. HA-gel membrane was rapidly regenerated by washing with 0.1 mol · dm⁻³ nitric acid.

緒 論

腐植物質であるフミン酸が重金属イオンに対して強い錯体形成能力を持つことは広く知られているが、その重金属捕集用吸着剤への応用を目的とした研究は非常に少ない (Heitkamp and Wagener, 1982; Ho and Miller, 1985)。

著者らは、先にフミン酸を粉末状活性炭とともに球状のアルギン酸カルシウムゲル内に固定化した新しい吸着剤 (HA ゲル) を調製し (関ら, 1988), これを用いて硝酸鉛の酸性希薄水溶液からの鉛吸着実験を行った結果, この固定化方法はフミン酸の吸着容量およびその平衡関係に全く影響を与えないことを報告している (Seki et al., 1990)。しかし, 球状 HA ゲルの場合, 吸着平衡に達するまでに非常に長時間を要するという欠点を持っていた。また, 球状 HA ゲルのフミン酸含有率は乾量基準では約 50% と高い値であるが, 実際の使用状態のゲルは多量の水を含むため, 湿量基準で 15% のフミン酸含有率が限界であった (Seki et al., 1990)。

本研究では, これらの問題点を解決するために, 使用状態におけるフミン酸含有率が高く, 比表面積の大きな膜状の HA ゲルを開発し, その重金属捕集用吸着剤としての性能を鉛イオンを吸着質として吸着速度および容量の面から検討した。さらに, 吸着実験に使用した膜状 HA ゲルからの鉛脱着実験を行い, その再生条件についても検討した。

* 北海道大学水産学部化学工学講座
(Laboratory of Chemical Engineering, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

実験方法

試薬

フミン酸ナトリウム塩；Aldrich社から市販されているフミン酸ナトリウム塩をそのまま用いた。アルギン酸ナトリウム；和光純薬から市販されているアルギン酸ナトリウムをそのまま用いた。活性炭微粒子；和光純薬から市販されている活性炭素（粉末）をフルイで100 Mesh以下に分級したものをを用いた。塩化カルシウム水溶液，硝酸鉛水溶液；これらはいずれも和光純薬から市販されている特級試薬をそのまま蒸留水に溶かして用いた。

吸着剤；所定濃度のフミン酸水溶液に所定量のアルギン酸ナトリウムおよび活性炭微粒子(ACP)を加えて調製した混合液をガラス板上に注射筒を用いて滴下し，60°C乾燥中で約1時間乾燥した。その後，これを $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 塩化カルシウム水溶液に1時間浸漬することによって，内部まで完全にゲル化させた。このようにして得た膜状HAは直径約5 mm，厚さ約0.3 mmの薄い円盤状であった。

実験操作

鉛吸着実験； $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硝酸鉛酸性水溶液 1 dm^3 に所定量のHAゲルを加え，30°C恒温水槽内でマグネチックスターラーを用いて攪拌した。所定時間毎に液相から採取した試料(10 cm^3)中の鉛濃度を原子吸光度計(Hitachi A-1800)で定量し，吸着前後の液相の鉛濃度変化からHAゲルへの鉛吸着量を決定した。また，吸着が平衡に達した後の液相のpHもpHメーター(Orion Research 501)によって併せて測定した。系のpHは硝酸の添加によって調節した。

鉛脱着実験；脱着液には硝酸を用いた。所定濃度の硝酸水溶液 0.3 dm^3 に，予め鉛を吸着させた膜状HAゲルを加え，30°C恒温水槽内でマグネチックスターラーを用いて攪拌した。所定時間毎に液相から採取した試料(10 cm^3)中の鉛濃度を定量し，膜状HAゲルからの鉛脱着量を決定した。

結果と考察

膜状HAゲルのフミン酸固定化能力に与える諸因子の影響

アルギン酸濃度の影響

アルギン酸カルシウムゲルのみ(活性炭無添加)によるフミン酸の固定化能力を調べるためにフミン酸溶出実験を行った結果，図1を得た。2%フミン酸水溶液にアルギン酸を0.5~3.0%になるように添加した混合液から調製した6種類の膜状HAゲルについて実験を行った。フミン酸溶出実験は前報(関ら，1988)に示した方法に従って行った。膜状HAゲルの場合，フミン酸・アルギン酸混合液を一度乾燥してからゲル化するため，球状HAゲルに比べてアルギン酸カルシウムゲルの網目構造が密になり，ACP無添加でも高い固定化効果が期待される。しかし，図1に示した結果は，アルギン酸カルシウムゲルのみによっては，膜状HAゲルの場合においてもフミン酸固定化率は85%程度であり，球状HAゲルの場合の約75~80%と大差なく，アルギン酸濃度を上げてそれ以上の効果が得られないことを示している。

ACP濃度の影響

前節に示したように，フミン酸をアルギン酸カルシウムゲルのみによって固定化した場合，15%程度の溶出は避けることができない。そこで，膜状HAゲルのフミン酸固定化能力に及ぼすACP添加の効果について検討した。図2中のH:Aは，膜状HAゲル調製に用いた混合液中のフミン酸とアルギン酸の重量%濃度を，またR(-)は混合液中のACPのフミン酸に対する濃度比を表し

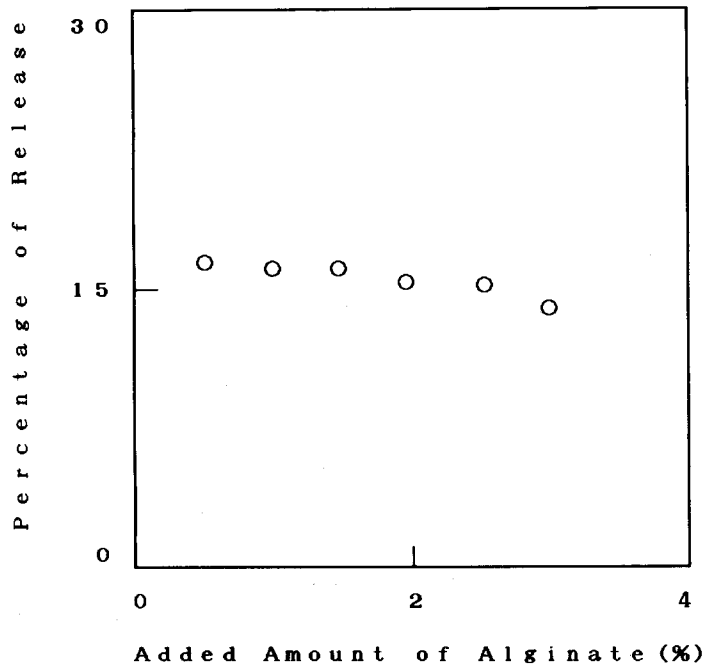


Fig. 1. Effect of sodium alginate concentration on the percentage of humic acid released from calcium alginate gel membranes prepared from mixture solutions containing 2.0% of humic acid and 0.5-3.0% of sodium alginate (in the absence of ACP) in distilled water at 30°C.

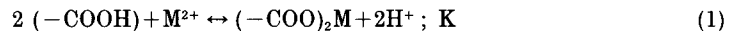
ている。

R の増加と共にフミン酸の溶出は急激に抑制され、 $R=1$ 付近においてフミン酸溶出率が事実上無視し得る約 3% まで低下していることから、フミン酸とほぼ同重量の ACP 添加で十分な固定化が可能であることが明らかとなった。さらに ACP 添加量を増やし、 $R>1$ の膜状 HA ゲルについてもフミン酸溶出実験を試みたが、物理的強度が非常に低く、マグネチックスターラーによる攪拌で簡単に破壊された。

鉛吸着容量に与える固定化の影響

有機-金属錯体形成モデル

HA ゲルの構成成分であるフミン酸およびアルギン酸は共に重金属イオンに対して強い錯体形成能力を持つ。これらのポリマーと重金属イオンとの結合は主にカルボキシル基を介して起こり、その錯体形成反応は (1) 式で表すことができる (Seki et al., 1990)。



(1) 式の $(-\text{COOH})$ はフミン酸またはアルギン酸に存在し金属イオンとの錯体形成に関与するカルボキシル基を、また M^{2+} は 2 価の重金属イオンを表している。

酸性条件下において、(1) 式の反応の平衡定数 K は (2) 式のように表すことができる。

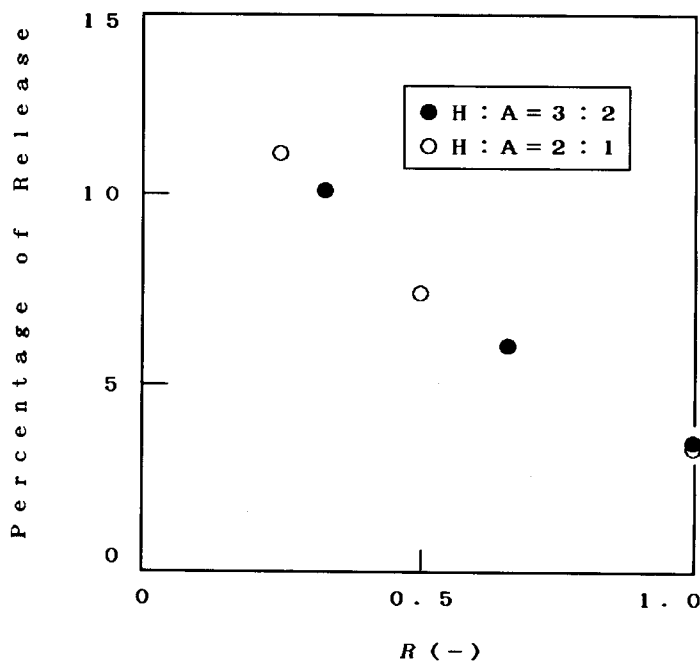


Fig. 2. Effect of ACP concentration on the percentage of humic acid released from HA-gel membranes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ solution at 30°C . R represents the weight ratio of ACP to humic acid initially contained in the HA-gel membranes. H and A represent the weight percentages of humic acid and sodium alginate in mixture suspensions from which the HA-gel membranes are prepared.

$$K = \frac{\theta_M C_H^2}{\theta_H C_M} = \frac{\theta_M C_H^2}{(1 - \theta_M) C_M} \quad (2)$$

(2) 式中の θ_H および θ_M は、それぞれ金属イオンとの錯体形成に關与するカルボキシル基のうち水素イオンおよび金属イオンと結合したカルボキシル基の割合を、また C_H および C_M は、それぞれ液相の水素イオンおよび金属イオンの平衡濃度を表している。ここで、フミン酸またはアルギン酸のカルボキシル基と結合 (吸着) した金属イオン量を $X(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$ 、また金属イオンとの錯体形成に關与するカルボキシル基の総数を $N(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$ とすると、(2) 式は次のように書ける。

$$K = \frac{(2X/N) C_H^2}{(1 - 2X/N) C_M} \quad (3)$$

前報において著者らが決定した、固定化していない溶存状態のフミン酸およびアルギン酸につ

Table 1. Lead complexation constants, K and number of complexing carboxy groups. N for alginic acid and humic acid.

	Alginic acid	Humic acid
K ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	5.34×10^{-2}	1.53×10^{-3}
N ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	3.27×10^{-3}	1.84×10^{-3}

いての鉛錯体形成反応の平衡定数 K および金属イオンとの錯体形成に関するカルボキシル基数 N の値を表 1 に示す (Seki et al., 1990)。

膜状 HA ゲルへの鉛平衡吸着量の推算

フミン酸およびアルギン酸の鉛イオンに対する錯体形成容量および錯体形成定数が固定化の影響を全く受けないと仮定した場合、膜状 HA ゲル乾燥重量当たりの鉛平衡吸着量 $X(\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$ を次式から推算することができる。

$$X = P_A \cdot X_A + P_H \cdot X_H \quad (4)$$

ここで、 P_A および $P_H(-)$ は、それぞれ膜状 HA ゲル中のアルギン酸成分およびアルギン酸成分の重量分率を表し、 X_A および $X_H(\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$ は、それぞれアルギン酸およびフミン酸成分の単位重量当たりの鉛平衡吸着量を表している。 X_A および X_H は、(3) 式を変形し、表 1 に示した K および N の値を代入することにより (5), (6) 式のように表すことができる。

$$X_A = (N_A/4K_A) [(2K + C) - \{C(4K_A + C)\}^{1/2}] \\ = (0.015) [(0.107 + C) - \{C(0.214 + C)\}^{1/2}] \quad (5)$$

$$X_H = (N_H/4K_H) [(2K + C) - \{C(4K_H + C)\}^{1/2}] \\ = (0.301) [(3.03 \times 10^{-6} C) - \{C(6.12 \times 10^{-3} + C)\}^{1/2}] \quad (6)$$

ただし、(5), (6) 式において $C \equiv C_H^2/C_M$ であり、添字 A および H は、それぞれアルギン酸およびフミン酸成分を示す。従って、(4)~(6) 式に吸着平衡時の鉛イオン濃度、水素イオン濃度および

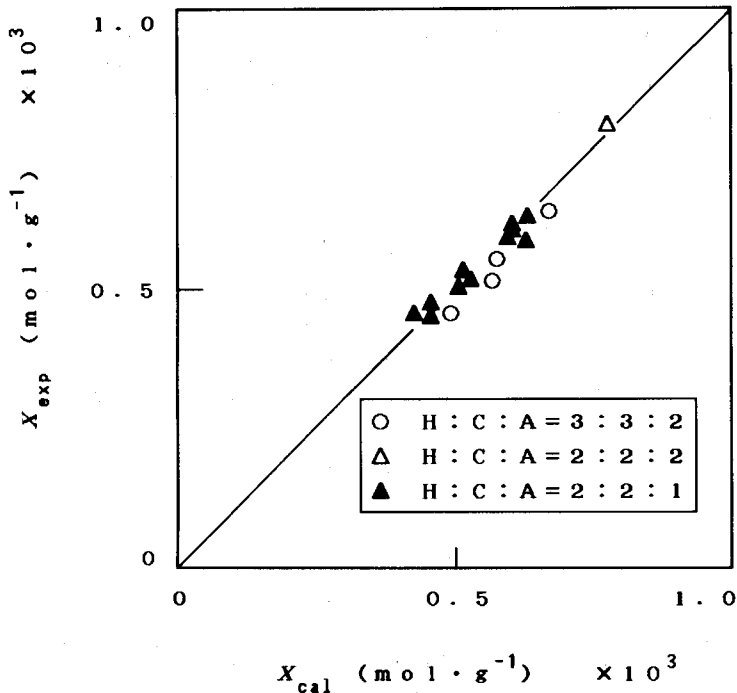


Fig. 3. Comparison between the experimental amounts of lead adsorbed on several kinds of HA-gel membranes and calculated from Eqs. (4)-(6). H, C, and A represent the weight percentages of humic acid, ACP, and sodium alginate in the mixture suspensions, respectively.

膜状 HA ゲル中のアルギン酸およびフミン酸の重量分率を代入することにより、固定化の影響を全く受けない場合の、膜状 HA ゲルへの鉛平衡吸着量を推算することができる。

推算値と実験値の比較

膜状 HA ゲルの鉛吸着容量に与える固定化の影響を明らかにするために、フミン酸、ACP およびアルギン酸含有量の異なる 3 種類の膜状 HA ゲルを用いた鉛吸着実験を行った。液相の鉛初期濃度と平衡濃度の差から決定した膜状 HA ゲル乾燥重量当たりの鉛平衡吸着量 X ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) と、これらの実験条件について (4)~(6) 式から算出した推算値 X_{cal} ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) の関係を図 3 に示す。図中の H:C:A は膜状 HA ゲル調製に用いた混合液のフミン酸、ACP およびアルギン酸の重量 % 濃度を表している。例えば、H:C:A=2:2:1 の場合は乾量基準でフミン酸 40%、活性炭 40%、アルギン酸 20% を含む膜状 HA ゲルであることを示す。図 3 に見られるように、実験値 X_{exp} と推算値 X_{cal} の間には傾き 1 の非常に良い相関関係が成立しており、本研究の固定化方法がフミン酸およびアルギン酸の鉛錯体形成容量およびその平衡関係に全く影響を与えていないことを示している。

鉛吸着速度に与える固定化の影響

アルギン酸濃度の影響

アルギン酸はフミン酸固定化剤であると同時に重金属イオン捕集剤としての機能も有している。従って、膜状 HA ゲル中のアルギン酸含有量を増やすことにより、その物理的強度と重金属

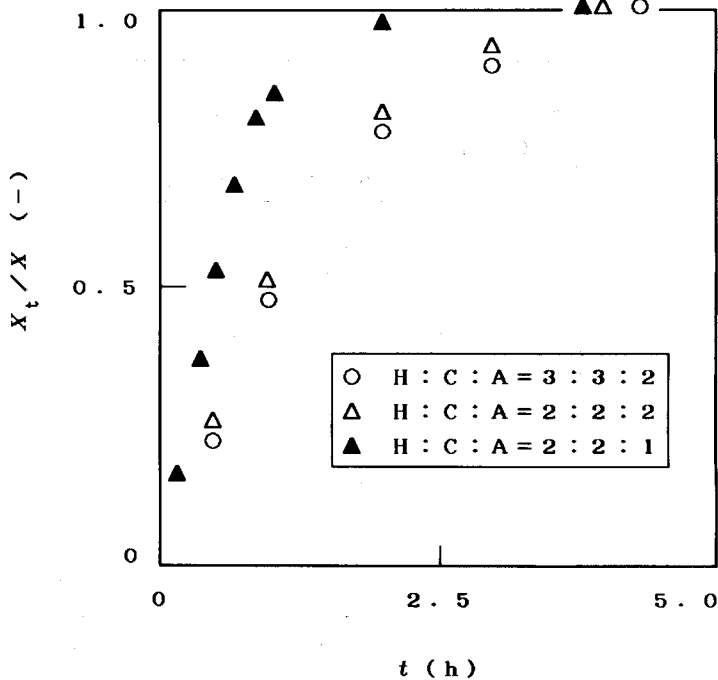


Fig. 4. Time dependence of lead adsorption on HA-gel membranes at 30°C. Initial concentration of lead ions, volume of solution, and equilibrium pH are $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 1.0 dm^3 , and pH 3.8, respectively.

吸着容量は同時に向上させることができるが、その反面、アルギン酸カルシウムゲルの網目構造が高密度化し、鉛イオン拡散抵抗が大きくなり吸着速度に悪影響を与える恐れがある。

アルギン酸含有量の異なる3種類の膜状HAゲルについて行った鉛吸着速度実験の結果を図4に示す。図中の $X_t(\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$ および $X(\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$ は、それぞれ時間 $t(\text{h})$ における膜状HAゲル乾燥重量当りの鉛吸着量および平衡吸着量を表している。H:C:A=2:2:2および3:3:2(乾量基準アルギン酸含有率33%および25%)の場合、吸着平衡に達するまでに約4時間を要しているが、乾量基準アルギン酸含有率20%のH:C:A=2:2:1の場合、半分の約2時間で吸着平衡に達しており、膜状HAゲル中のアルギン酸濃度が鉛吸着速度に大きく影響を与えていることが明らかである。

さらに、これらの膜状HAゲルの鉛吸着速度を定量的に比較するために、図4に示した鉛吸着過程を(7)式に示すような一次系で近似し、それらの時定数 $T(\text{h})$ の決定を試みた。

$$X_t/X = 1 - e^{-t/T} \quad (7)$$

(7)式の両辺の対数をとると、次式が得られる。

$$\ln(1 - X_t/X) = -(1/T)t \quad (8)$$

図4に示したデータの(8)式によるプロットを図5に示す。いずれのプロットも非常に良い直線性を示しており、その傾きからこれらの膜状HAゲルについての時定数はH:C:A=2:2:1については0.53(h)、またH:C:A=2:2:2および3:3:2については、その2倍以上の1.20(h)であった。さらに鉛吸着速度の速い膜状HAゲルを得るために、H:C:A=2:2:1よりアルギン酸

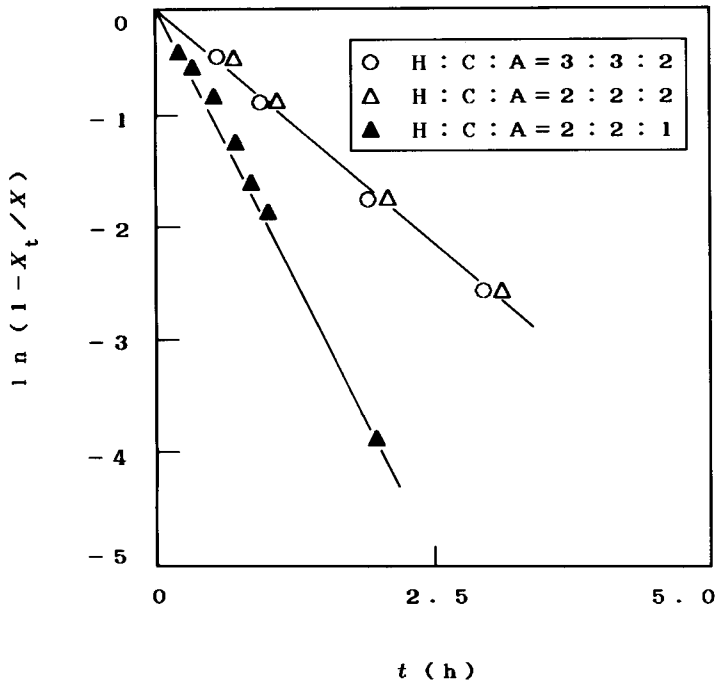


Fig. 5. Fitting of the data of Fig. 4 to Eq. (8).

含有率の低い膜状 HA ゲルの調製を試みたが、物理的強度が著しく低下し、実用には適さなかった。以上の結果から、吸着容量の点では H:C:A=2:2:2 に若干劣るが、吸着速度が 2 倍以上速いことを考慮し、H:C:A=2:2:1 が吸着剤として最適であると判断した。

球状 HA ゲルとの比較

吸着速度

前節において最適であると判断した膜状 HA ゲル (H:C:A=2:2:1) と比較するために、同じ混合液 (フミン酸 2%, ACP 2%, アルギン酸 1%) から球状 HA ゲルを調製し鉛吸着速度実験を行った。直径 2.33, 3.03 および 3.62 mm の 3 種類の球状 HA ゲルについて行った実験の結果を図 6 に示す。球状 HA ゲルの場合、直径が小さくなるにつれて吸着速度は若干速くなるが、実験開始後 4 時間を経過しても吸着平衡には達していない。球状 HA ゲルについても (8) 式のプロットを行った結果が図 7 である。膜状 HA ゲルと同様にいずれのプロットも非常に良い直線性を示しており、吸着過程が一次系に従っていることがわかる。その傾きから決定した時定数は直径 2.33, 3.03 および 3.62 mm の球状 HA ゲルについて、それぞれ 1.64, 2.46 および 3.31(h) であった。比較のために、膜状 HA ゲル (H:C:A=2:2:1) についての結果 (▲) も併せて示した。図 7 は、HA ゲルを膜状に成形したことにより、その鉛吸着速度が格段に向上したことを示している。すなわち、膜状 HA ゲル (H:C:A=2:2:1) は、球状 HA ゲルの中で最も吸着速度の速いゲル (直径 2.33 mm) に比較しても、その約 3 倍もの吸着速度を持っていることになる。

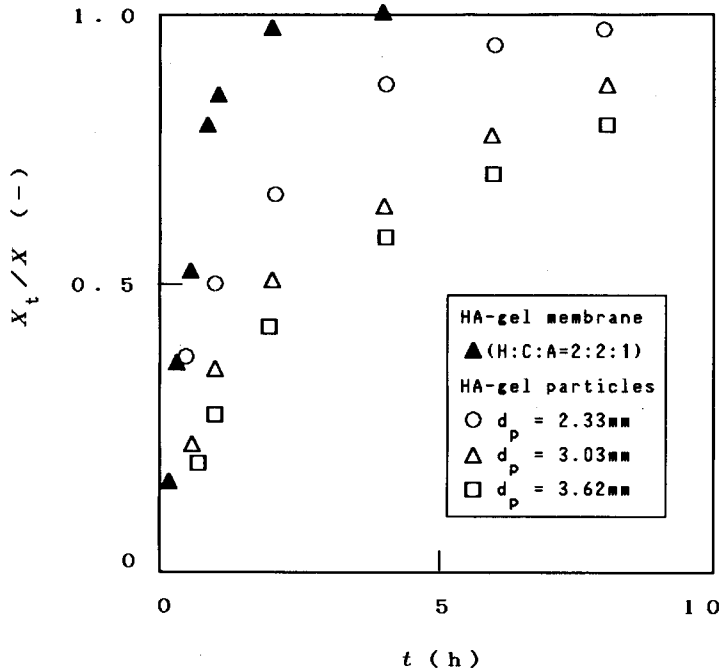


Fig. 6. Time dependence of lead adsorption on HA-gel particles and HA-gel membrane at 30°C. Initial concentration of lead ions, volume of solution and equilibrium pH are 2.0×10^{-4} mol · dm⁻³, 1.0 dm³, and pH 3.8, respectively.

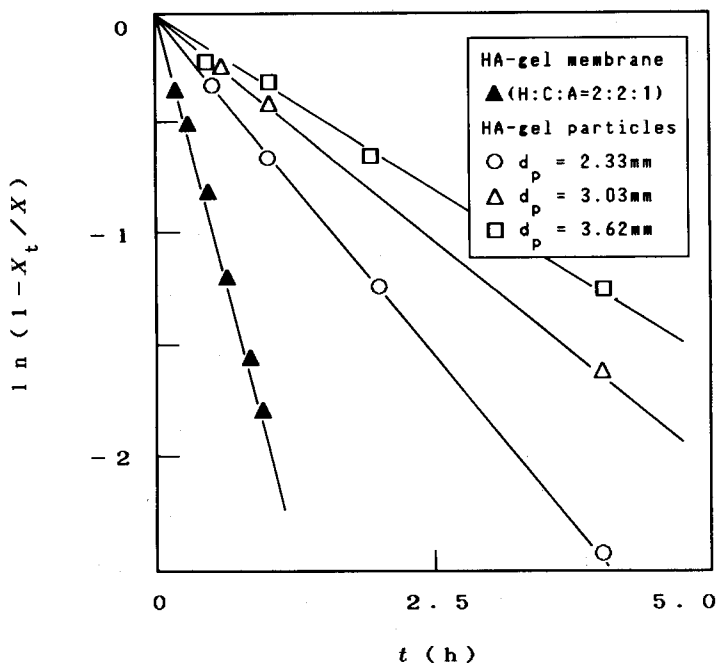


Fig. 7. Fitting of the data of Fig. 6 to Eq. (8).

吸着容量

膜状 HA ゲル (H:C:A=2:2:1) のフミン酸およびアルギン酸含有率は、乾量基準でそれぞれ 40 および 20% である。これらフミン酸およびアルギン酸には、表 1 に示したように鉛イオンとの錯体形成に關与するカルボキシル基が、それぞれ 3.27×10^{-3} および 1.84×10^{-3} ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) 存在する。また、図 1 に示したように、フミン酸およびアルギン酸の鉛錯体形成容量は本研究で行った固定化の影響を全く受けない。これらのことから、計算により膜状 HA ゲル乾燥重量当りの鉛イオンに対する吸着サイト数を 1.39×10^{-3} ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) と得ることができる。一方、球状 HA ゲルについては、フミン酸含有率の最も高い H:C:A=15:15:1 でも、その乾燥量当りの吸着サイト数は 0.995×10^{-3} ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) であり、膜状 HA ゲルの約 72% である。また、これらの HA ゲルの吸着サイト数を実際に使用する状態、すなわち湿量基準に換算した場合の膜状および球状 HA ゲルの吸着サイト数は、それぞれ 0.922×10^{-3} および 0.508×10^{-3} ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) である。

換言すれば、膜状 HA ゲルは球状 HA ゲルに比較し、乾量基準で約 1.4 倍、実際に使用する状態では約 2 倍の吸着容量を持っており、吸着速度と容量の両面において優れた吸着剤であることは明らかである。

脱着操作

鉛脱着速度実験

膜状 HA ゲル (H:C:A=2:2:1) からの鉛脱着速度実験の結果を図 8 に示す。予め鉛イオンを飽和吸着量の約 60% 吸着させた膜状 HA ゲルについて、0.05, 0.10 および $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硝酸水溶液の 3 種を脱着液として実験を行った。図 8 の D(-) は、予め吸着された鉛イオンに対する脱着された鉛イオンのモル比を表している。この図は、膜状 HA ゲルからの鉛脱着反応は非常に

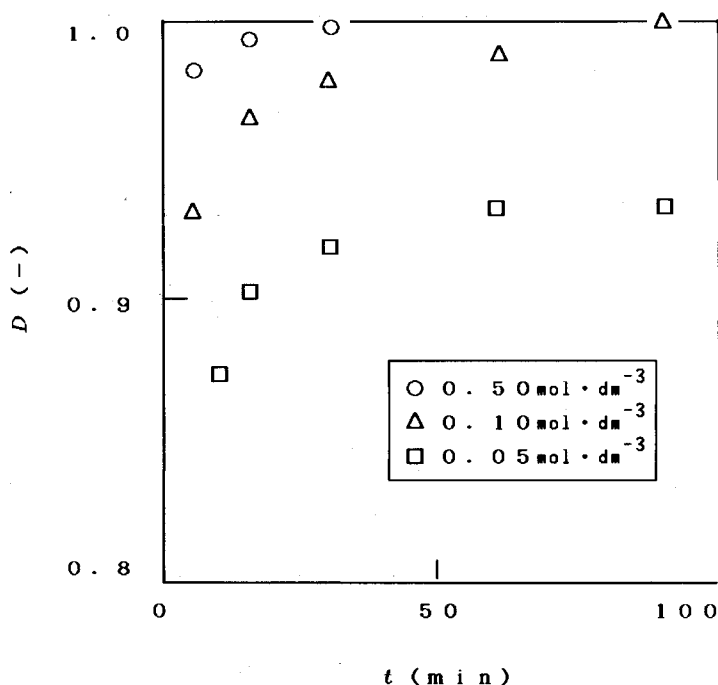


Fig. 8. Time dependence of lead desorption from HA-gel membrane prepared from the mixture suspension containing 2% of humic acid, 2% of ACP, and 1% sodium alginate. The desorption experiments were carried out in 0.05, 0.10, and 0.50 mol · dm⁻³ HNO₃ solutions at 30°C.

速く、いずれの脱着を用いた場合においても、約10分で90%以上の脱着が完了することを示している。また、0.10および0.50 mol·dm⁻³硝酸水溶液を用いた場合には脱着率約94%で脱着反応が終了している。これは、鉛イオンとのイオン交換によって、液相の水素イオン濃度がほぼ完全な脱着に必要な濃度以下に低下したことによる。また、この脱着実験に用いた膜状HAゲルを蒸留水で洗浄した後、再び鉛吸着実験に用いたところ、その吸着能力にはほとんど変化は認められなかった。

脱着操作線

(4)~(6)式から作成した鉛イオンについての脱着操作線を図9に示す。この図は、膜状HAゲルの全鉛吸着サイトのうち、脱着平衡時に鉛イオンによって占められているサイトの割合 $\theta(-)$ と脱着液中の鉛イオン濃度 C_0 (mol·dm⁻³)およびpHの関係を表したものであり、これより簡便に脱着操作条件を決定することができる。例えば、鉛吸着実験に使用した膜状HAゲルを $\theta=0.05$ 以下の状態にまで再生し、なおかつ鉛イオン濃度0.1 mol·dm⁻³の脱着液を回収したい場合、この図より、脱着液のpHをpH=1.3以下に保てばこの条件が満たされることがわかる。

従って、膜状HAゲルに吸着した鉛イオンは特に高濃度の脱着液が要求されない限り、0.1 mol·dm⁻³程度の硝酸で容易に脱着が可能であり、その脱着速度も十分に速いことが明らかとなった。

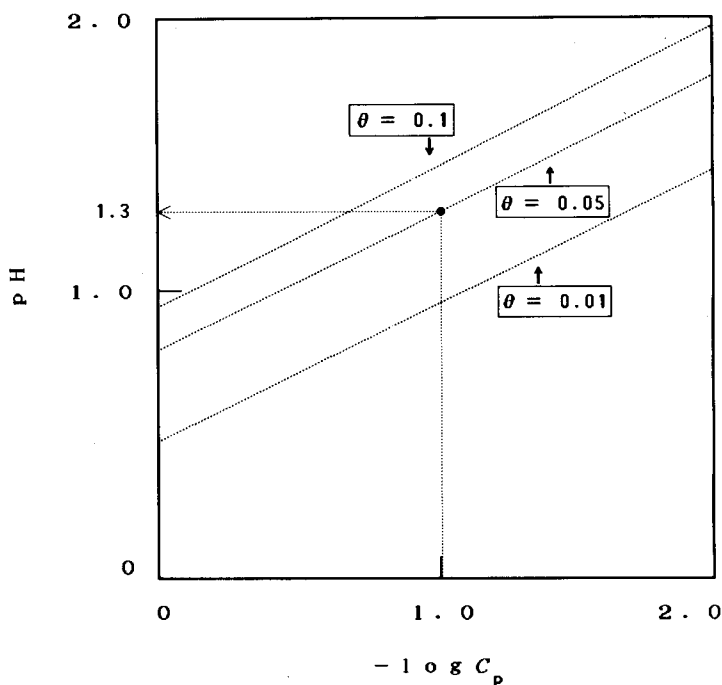


Fig. 9. Operating line of lead desorption calculated from Eq. (4)-(6).

結 論

HAゲルの重金属イオン吸着能力をさらに向上させるために、膜状HAゲルの開発を試みた。また、膜状HAゲルの重金属捕集用吸着剤としての性能を評価するために、鉛イオンを吸着質として吸着速度、吸着容量および脱着速度など多方面から検討を行い、以下のことが明らかとなった。

① 最適な膜状HAゲルは、フミン酸濃度2重量%、アルギン酸濃度1重量%およびACP濃度2重量%の混合液を60°Cで乾燥し、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 塩化カルシウム水溶液中に1時間浸漬することにより得られた。

② 本研究のフミン酸固定方法は、フミン酸およびアルギン酸の鉛錯体形成容量および平衡関係に全く影響を与えなかった。

③ 新しく開発した膜状HAゲルは乾量基準で $1.39 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$ 、また湿量基準で $0.922 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ の鉛吸着座席を有しており、鉛吸着容量は湿量基準で球状HAゲルの約2倍に増加した。

④ 膜状HAゲルの鉛吸着速度を時定数で評価したところ、鉛吸着速度は同じ混合液から調製した球状HAゲル(直径2.33 mm)の約3倍であった。

⑤ 膜状HAゲルに吸着した鉛イオンは $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 程度の硝酸により容易に脱着可能であった。また、脱着後の膜状HAゲルを鉛吸着実験に用いたところその吸着性能にはほとんど変化が認められなかった。

文 献

- Heitkamp, D. and Wagener, K. (1982). New aspects of uranium recovery from seawater. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **21**, 781-784.
- Ho, C.H. and Miller, N.H. (1985). Effect of humic acid on uranium uptake by hematite particles. *J. Colloid Interface Sci.*, **106**(2), 281-288.
- 関 秀司・鈴木 翼・樫木 勇 (1988). アルギン酸ゲルによるフミン酸の固定化に関する研究 (ゲル内への活性炭微粒子添加の効果). 北大水産彙報. **39**(4), 304-311.
- Seki, H., Suzuki, A. and Kashiki, I (1990). Adsorption of lead on immobilized humic acid. *J. Colloid Interface Sci.*, **134**(1), 59-65.