

金属を捕捉するキレート樹脂の研究(2)

齋藤 満里子*

Studies on Chelating Resin Collecting Metals (2)

Mariko Saito

緒 言

資源、エネルギー問題および環境問題に関連して、水溶液中に低濃度で溶存している有用なあるいは有害な重金属を回収、除去する要請がある。前者の例として、海水中に 3 ppb の濃度で溶存しているウランの採取や金属鉱山廃水からの ppm 濃度レベルの金属回収、後者の例として、地熱水からのヒ素の除去や工場廃水からの水銀の除去などがあげられる。

こうした水溶液に低濃度で溶存する重金属を回収あるいは除去する方法には、溶媒抽出法、共沈法、浮選法、吸着法などが検討されているが、なかでも固体吸着材を用いる吸着法が最も実用性が高いと考えられる¹⁾。キレート樹脂はキレート形成基をもち、対象とする重金属に対して高い選択性をもたせるように合成できる吸着材である。

現在使用されているキレート樹脂としてはイミノ酢酸基、ジチオカルバメート基、アミドキシム基、ホスホン酸基などをもつキレート樹脂があげられる。

キレート樹脂の評価法として1)吸着容量、2)吸着速度、3)耐酸性、耐アルカリ性の項目がある。ここで、キレート樹脂の溶液中での吸着容量は、樹脂のもつ官能基量だけから決まるので

はなく、溶液組成、特に溶液の pH に大きく依存している。pH に依存する理由は主に吸着する重金属の溶存形態の変化であると考えられる。

前報²⁾において、ウランに対して選択性の高いアミドキシム型キレート樹脂の合成とその基礎物性について報告を行なった。本報告では、キレート樹脂の吸着容量と pH との関係について考察するために、溶液中の重金属の溶存形態をパソコンを使って推定した。重金属の例として、ウラン (UO_2^{2+} , ウラニルイオン) をとりあげた。

1. 溶存形態の計算法

1.1 物質収支式

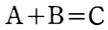
本研究で計算の対象とする溶液の組成を表 1 に示した。なお、pH の調整は、塩酸、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウムを用いて行なった。表 1 に示した溶液中における化学種の分布を計算するための各成分の物質収支式を表 2 に示した。表中で [] は濃度、[]_T は全濃度を表す。各成分の全濃度は、その遊離イオン、および錯体の濃度の和として表される。例えば、ウラニルイオンは、塩素イオン、水酸化物イオンあるいは炭酸イオンとそれぞれ錯体を形成するので、ウラニル成分の全濃度は遊離の

* 本学講師 化学

ウラニルイオン濃度とこれらの錯体の濃度の和として表される。

1.2 量論的平衡定数

ウラニルを含む溶液中における化学種の分布は、表2の物質収支式を解いて推定されるが、それには各錯体の量論的平衡定数のデータが必要である。ここで、量論的平衡定数 K^* は



という錯体形成反応で、それぞれの濃度を $[A]$,

$[B]$, $[C]$ とすると

$$K^*=[C]/\{[A]\cdot[B]\}$$

で定義される。

濃度の代わりに、上式の右辺の各項を活量で表した場合には、熱力学的平衡定数 K とよばれ、

$$K=(C)/\{(A)\cdot(B)\}$$

K と K^* との関係は、

$$(A)=\gamma_A[A]$$

などの活量係数を使った関係から、

$$K^*=K\cdot\{\gamma_A\gamma_B/\gamma_C\}$$

となる。

ウラニル錯体については、Langmuir のまとめた、 K のデータを使った³⁾。さらに Helgeson の提出した活量係数の推算式⁴⁾により、イオン強度の補正を行なって、活量係数を求めて K^* に変換した。ウラニル錯体の他の錯体については、Johnson と Pytkowicz⁵⁾、および Sipos らの K^* の実測値⁶⁾ を用いた。

表1 溶液の組成

Table 1 Composition of solution

NaCl	0.72 mol/l
UO ₂ (NO ₃) ₂	6.3×10 ⁻⁵ mol/l
pH	1-9

表2 物質収支式

Table 2 Mass balance equations for defining distribution of ions

$$[Na]_T=[Na^+]+[NaCl^0]+[NaHCO_3^0]+[NaCO_3^-]$$

$$[H]_T=[H^+]+[HCl^0]$$

$$[UO_2]_T=[UO_2^{2+}]+[UO_2Cl^+]+[UO_2CO_3^0]+[UO_2(CO_3)_2^{2-}]+[UO_2(CO_3)_3^{4-}]+[UO_2OH^+]+2[(UO_2)_2(OH)_2^{2+}]$$

$$[Cl]_T=[Cl^-]+[NaCl^0]+[HCl^0]+[UO_2Cl^+]$$

$$[HCO_3]_T=[HCO_3^-]+[NaHCO_3^0]$$

$$[CO_3]_T=[CO_3^{2-}]+[NaCO_3^-]+[UO_2CO_3^0]+2[UO_2(CO_3)_2^{2-}]+3[UO_2(CO_3)_3^{4-}]$$

$$[NO_3]_T=[NO_3^-]$$

$$[OH]_T=[OH^-]+[UO_2OH^+]+2[(UO_2)_2(OH)_2^{2+}]$$

1.3 数値計算法

物質収支の右辺の第二項以降、すなわち錯体の濃度のところに量論的平衡定数を使うことによって、錯体濃度はすべて、その錯体を構成する遊離イオンの積で表すことができる。すると、物質収支式は、遊離イオン濃度を未知数とする連立方程式になる。ただし、この場合遊離イオンは8種であり、また、三炭酸ウラニルイオン $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ の濃度が三次になるので、結局物質収支式は非線形の8元連立方程式になる。この連立方程式の解法は、Kester らの計算法に従った⁷⁾。

2. 結果と考察

2.1 計算条件

図1に溶存形態を推定するためのプログラム

を示した。BASIC 言語を使って作成した。計算のパラメータとなるのは溶液の pH (プログラム1080~1090行) である。計算条件としては、連立方程式の解の収束条件であり、ここでは 10^{-3} (プログラム1470~1500行) で判定は十分であった。

2.2 溶存形態

溶存形態の推定の計算結果を図2に示した。pH < 7 では、ウラニルイオン種は20%が UO_2Cl^+ 、残りの80%が UO_2^{2+} であると推定された。また、pH > 9 ではすべて $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ であった。7 < pH < 9 の範囲では、炭酸イオン、水酸化物イオンとさまざまな錯体比で錯体を形成して、溶存形態が複雑であることがわかった。

表3 量論的平衡定数

Table 3 Stoichiometric equilibrium constants

$$[\text{NaCl}^0] = 0.347 [\text{Na}^+][\text{Cl}^-]$$

$$[\text{NaHCO}_3^0] = 0.332 [\text{Na}^+][\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{NaCO}_3^-] = 5.04 [\text{Na}^+][\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{HCl}^0] = 0.185 [\text{H}^+][\text{Cl}^-]$$

$$[\text{UO}_2\text{Cl}^+] = 0.426 [\text{UO}_2^{2+}][\text{Cl}^-]$$

$$[\text{UO}_2\text{CO}_3^0] = 3.13 \times 10^8 [\text{UO}_2^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}] = 1.58 \times 10^{15} [\text{UO}_2^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]^2$$

$$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}] = 8.74 \times 10^{20} [\text{UO}_2^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]^3$$

$$[\text{UO}_2\text{OH}^+] = 3.57 \times 10^7 [\text{UO}_2^{2+}][\text{OH}^-]$$

$$[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}] = 1.25 \times 10^{21} [\text{UO}_2^{2+}]^2[\text{OH}^-]^2$$

図1 溶存形態推定プログラム

```

1000 '----- FILE NAME,PH-URAN -----
1010 '----- MAIN PROGRAM -----
1020 DEFINT I-N:DEFDBL A-H,O-Z
1030 'DEFDBL ABSOLUTELY NECESSARY
1040 DIM Q(8,7)
1050 DIM S(36),RMA(8),RMI(8),V(8),SQ(8),T(8)
1060 DIM PERU(7),PERC(5)
1070 GOSUB *DATAIN
1080 PH=0
1090 PH=PH+1
1100 GOSUB *TOTAL
1110 FOR I=1 TO 8
1120     RMA(I)=T(I):RMI(I)=0
1130 NEXT I
1140 JC=0
1150 JC=JC+1
1160 '----- CATION -----
1170 FOR I=4 TO 8
1180     V(I)=RMA(I)
1190 NEXT I
1200 GOSUB *CATION
1210 FOR I=1 TO 3
1220     RMI(I)=V(I)
1230 NEXT I
1240 FOR I=4 TO 8
1250     V(I)=RMI(I)
1260 NEXT I
1270 GOSUB *CATION
1280 FOR I=1 TO 3
1290     RMA(I)=V(I)
1300 NEXT I
1310 '----- ANION -----
1320 FOR I=1 TO 3
1330     V(I)=RMA(I)
1340 NEXT I
1350 GOSUB *ANION
1360 FOR I=4 TO 8
1370     RMI(I)=V(I)
1380 NEXT I
1390 FOR I=1 TO 3
1400     V(I)=RMI(I)
1410 NEXT I
1420 GOSUB *ANION
1430 FOR I=4 TO 8
1440     RMA(I)=V(I)
1450 NEXT I
1460 '-----
1470 FOR I=1 TO 8
1480     DIFC=ABS(1-RMI(I)/RMA(I))
1490     IF DIFC>.001 THEN 1150
1500 NEXT I
1510 GOSUB *OUTPUT
1520 IF PH<11 THEN GOTO 1090
1530 END
1540 '----- DATAIN -----
1550 *DATAIN
1560 DATA 0.347,0.332,5.04
1570 DATA 0.185
1580 DATA 0.426,3.1308,1.58015,8.74020,3.5707,1.25021
1590 FOR I=11 TO 13
1600     READ S(I)

```

```

1610 NEXT I
1620 READ S(21)
1630 FOR I=31 TO 36
1640     READ S(1)
1650 NEXT I
1660 FOR I=1 TO 8
1670     Q(I,1)=1
1680 NEXT I
1690 RETURN
1700 '----- TOTAL -----
1710 *TOTAL
1720 AH=10^(-PH)
1730 T(2)=AH/.7I
1740 T(8)=.0000000000000632#/T(2)
1750 CO2T=.00001
1760 T(5)=.000001128#*CO2T/AH
1770 T(6)=.000000000711#*T(5)/AH
1780 T(1)=.72:T(4)=T(1)
1790 T(3)=15/238*.001:T(7)=T(3)*2
1800 RETURN
1810 '----- CATION -----
1820 *CATION
1830 FOR I=1 TO 3
1840     SQ(I)=0
1850 NEXT I
1860 Q(1,2)=S(11)*V(4):Q(1,3)=S(12)*V(5):Q(1,4)=S(13)*V(6)
1870 FOR I=1 TO 4
1880     SQ(I)=SQ(I)+Q(1,I)
1890 NEXT I
1900 V(1)=T(1)/SQ(1)
1910 Q(2,2)=S(21)*V(4)
1920 SQ(2)=Q(2,1)+Q(2,2)
1930 V(2)=T(2)/SQ(2)
1940 Q(3,2)=S(31)*V(4):Q(3,3)=S(32)*V(6)
1950 Q(3,4)=S(33)*V(6)^2:Q(3,5)=S(34)*V(6)^3
1960 Q(3,6)=S(35)*V(8):Q(3,7)=S(36)*V(8)^2
1970 FOR I=1 TO 6
1980     SQ(3)=SQ(3)+Q(3,I)
1990 NEXT I
2000 A2=2*Q(3,7):A1=SQ(3):A0=-T(3)
2010 X=T(3)
2020 FX=A2*X^2+A1*X+A0:DX=2*A2*X+A1
2030 XN=X-FX/DX
2040 EP=ABS(1-X/XN)
2050 IF EP<.001 THEN 2070
2060 X=XN:GOTO 2020
2070 V(3)=XN
2080 RETURN
2090 '----- ANION -----
2100 *ANION
2110 FOR I=4 TO 8
2120     SQ(I)=0
2130 NEXT I
2140 Q(4,2)=S(11)*V(1):Q(4,3)=S(21)*V(2):Q(4,4)=S(31)*V(3)
2150 FOR I=1 TO 4
2160     SQ(4)=SQ(4)+Q(4,I)
2170 NEXT I
2180 V(4)=T(4)/SQ(4)
2190 Q(5,2)=S(12)*V(1)
2200 SQ(5)=Q(5,1)+Q(5,2)
2210 V(5)=T(5)/SQ(5)

```

```

2220 Q(6,2)=S(13)*V(1):Q(6,3)=S(32)*V(3):Q(6,4)=S(33)*V(3):Q(6,5)=S(34)*V(3)
2230 FOR I=1 TO 3
2240     SQ(6)=SQ(6)+Q(6,I)
2250 NEXT I
2260 A3=3*Q(6,5):A2=2*Q(6,4):A1=SQ(6):A0=-T(6)
2270 X=T(6)
2280 FX=A3*X^3+A2*X^2+A1*X+A0:DX=3*A3*X^2+2*A2*X+A1
2290 XN=X-FX/DX
2300 EP=ABS(1-X/XN)
2310 IF EP<.001 THEN 2330
2320 X=XN:GOTO 2280
2330 V(6)=XN
2340 V(7)=T(7)
2350 Q(8,2)=S(35)*V(3):Q(8,3)=S(36)*V(3)^2
2360 SQ(8)=Q(8,1)+Q(8,2)
2370 A2=2*Q(8,3):A1=SQ(8):A0=-T(8)
2380 X=T(8)
2390 FX=A2*X^2+A1*X+A0:DX=2*A2*X+A1
2400 XN=X-FX/DX
2410 EP=ABS(1-X/XN)
2420 IF EP<.001 THEN 2440
2430 X=XN:GOTO 2390
2440 V(8)=XN
2450 RETURN
2460 '----- OUTPUT -----
2470 *OUTPUT
2480 FOR I=1 TO 6
2490     PERU(I)=Q(3,I)*V(3)/T(3)*100
2500 NEXT I
2510 PERU(7)=2*Q(3,7)*V(3)^2/T(3)*100
2520 PERUT=0
2530 FOR I=1 TO 7
2540     PERUT=PERUT+PERU(I)
2550 NEXT I
2560 FOR I=1 TO 3
2570     PERC(I)=Q(6,I)*V(6)/T(6)*100
2580 NEXT I
2590 PERC(4)=2*Q(6,4)*V(6)^2/T(6)*100
2600 PERC(5)=3*Q(6,5)*V(6)^3/T(6)*100
2610 PERCT=0
2620 FOR I=1 TO 5
2630     PERCT=PERCT+PERC(I)
2640 NEXT I
2650 LPRINT USING "##.##  ###";PH,JC
2660 LPRINT USING "#.###^^^  #.##^^^";T(5).T(6):LPRINT
2670 FOR I=1 TO 7
2680     LPRINT USING "##  ###.##";I,PERU(I)
2690 NEXT I
2700 LPRINT USING "  ###.##";PERUT:LPRINT
2710 FOR I=1 TO 5
2720     LPRINT USING "##  ###.##";I,PERC(I)
2730 NEXT I
2740 LPRINT USING "  ###.##";PERCT:LPRINT:LPRINT
2750 RETURN

```

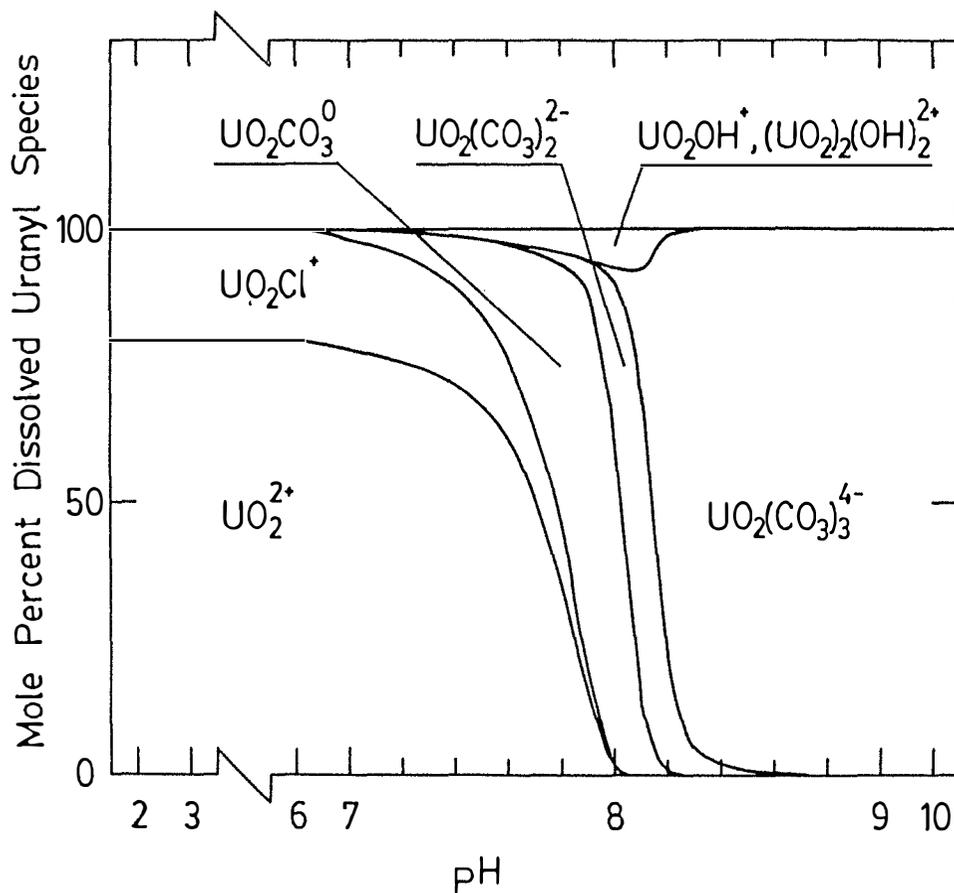


図2 ウラニルイオン種の溶存形態

参考文献

- 1) 江川博明：日本の科学と技術，23, No. 217, 68, 1982
- 2) 斎藤満里子：文化女子大学研究紀要第17集，141, 1986
- 3) Langmuir, D.: Geochimica. Cosmochim. Acta, 42, 547, 1978
- 4) Helgeson, H. C.: Am. J. Sci., 267, 729, 1969
- 5) Johnson, K. S. and R. M. Pytkowicz: *ibid.*, 278, 1428, 1978
- 6) Sipos, L et al.: Mar. Chem., 9, 37, 1980
- 7) Kester D. R. et al.: Limnol. Oceanogr., 12, 176, 1967