

論文

重金属回収用高分子の作製とその性能評価

白子定治* 宮崎則幸* 谷口昌平*

Synthesis of the polymer to adsorb heavy heavy metals and its evaluation

Sadaharu SHIRAKO, Noriyuki MIYAZAKI, Shohei TANIGUCHI

Abstract Imino-di-acetate group was introduced onto a polyethylene film by radiation grafting method. The film grafted the chelate group to adsorb heavy metals was immersed into the extracts of two kinds of vitrification dusts and its adsorption-desorption properties was investigated .

The film adsorbed not only zinc and lead, the major heavy metals in the extracts, but minor elements such as molybdenum, silver, etc.. It may be possible to recover rare element resources from vitrification dusts.

Keywords Vitrification dust Extract, Radiation grafting, Heavy metals, Adsorption, Desorption

1. はじめに

豊島の産業廃棄物投棄場土壌などの処理に採用されたことから判るように、高温溶融処理は、安全な廃棄物処理に大きく貢献している。また、自治体によっては、一般廃棄物焼却灰の全量溶融処理を打ち出す等、廃棄物の溶融処理量は、今後とも増大することが見込まれる。溶融時に出滓するスラグは、コンクリート骨材等に有効利用され、最終処分場の延命化に貢献している。平成 14 年に、コンクリート骨材及び道路用として標準情報化 (TR A0016, TR A0017) された溶融スラグは、さらに日本工業規格化の作業が着々と進展しており、新たな資源としての地位が確立されようとしている。

他方、高温溶融時に溶融スラグと共に発生する溶融飛灰は多種にわたる有用資源を多く含んでおり、再資源化の余地は大きい。

溶融飛灰は、溶融炉や溶融原料の違いにより、含有成分に大きなばらつきがある^{1,2)}。とはいえ、鉛や亜鉛など含有率の極めて高い重金属類の回収は既に試みられており、乾式法などによる直接回収技術の進展が見られる。

本研究はキレート基をグラフト重合したポリマーを作製・利用し、溶融飛灰から比較的含有率は小さいが、時の要請に沿ったモリブデンや銀などのレアな有用資源の回収可能性をも検討し、限りある天然資源の循環・有効利用を目指す。

2. 実験

2.1 グラフトポリマーの作製¹⁾

厚さ 0.1mm の無添加ポリエチレンフィルムを、メタノールで洗浄・乾燥した後、0.1mmHg 以下の減圧容器中に入れ、吸収線量

約 60kGy の⁶⁰Co- γ 線を照射 (吸収線量率約 2kGy/hr で 30 時間照射) した。その後、すぐにこのフィルムを減圧下約 -70°C の 10% (v/v) メタクリル酸グリシジル (GMA) メタノール溶液中に導入し、40°C に昇温し、約 8 時間保持し、グラフト部を導入し、後純水で洗浄・乾燥した。これを、80°C の 0.425M イミノ二酢酸ナトリウム 水/ジメチルスルホキシド=1/1 溶液中に約 10 時間浸漬し、キレート基を付加後 0.5M 硫酸溶液に浸し、未反応エポキシ基を加水分解し、十分水洗・乾燥してポリマーフィルムを作製した。このように作製したフィルムを、6cm×5cm の大きさに切断し、以下の特性調査実験を行った(このようにしてキレート基を付加したポリマーフィルムを、以下単に「ポリマーフィルム」という)。

2.2 グラフトポリマーの重金属吸着特性調査

アーク式及びプラズマ式溶融炉で一般廃棄物焼却灰溶融時に発生する飛灰をバグフィルタで捕集した溶融飛灰をそれぞれ溶融飛灰 D、溶融飛灰 A とする。これら溶融飛灰 D 及び溶融飛灰 A それぞれを 3w/v% で約 500ml の純水と混合し、振とう回数 200 回/分、振幅 4cm で 1 時間振とう後、約 15 分間静置し、孔径 0.45 μ m メンブランフィルター濾液を純水で 5 倍希釈し、溶出液 D 及び溶出液 A とした。

2.1 で作製したポリマーフィルムを、5cm×6cm (表面積は両面あわせ 60cm²) に切断し、1 枚のフィルムとした。500ml コニカルビーカー 4 個にそれぞれ溶出液 D を 150ml 及び、ポリマーフィルム 0 枚、1 枚、3 枚、7 枚づつ入れ、振とう回数 100 回/分、振幅 4cm で 1 時間振とうした。振とう終了後溶液中よりポリマーフィルムをピンセットで取りだし、十分な量の純水で洗浄・乾燥(風乾)し、脱着用ポリマーフィルム試料とした。また、ポリマーフィルムを取り出した後の溶液を、浸漬したポリマーフィルムの数に

*放射線応用技術グループ

応じて、それぞれD0p, D1p, D3p, D7pとした。Dは溶出液の種類を、続く3p等は、ポリマーフィルム3枚等を示す。溶出液Aについても同様の操作を行い、A0p, A1p, A3p, A7pを作成した。これらD0p~D7p及びA0p~A7p中の重金属をICP-MSを用い定量した。

ポリマーフィルムの導入による溶出液環境の変化に伴う重金属類の沈殿などを考慮し、これらの溶液それぞれ100mlを分取し、濃硝酸1mlを加え、加熱して100mlにメスアップし、重金属測定用とした。

2.3 ポリマーフィルムからの脱着

2.2で溶出液に浸したポリマーフィルムのうち、最も吸着量が多いと考えられる液中に1枚だけポリエチレンフィルムを入れて作製した吸着済みポリエチレンフィルムを、0.1N硝酸溶液20ml中に入れて激しく振った後ポリエチレンフィルムを取り出し、残液を100mlメスフラスコに採取・メスアップした。この溶液中の重金属濃度をICP-MSを用い定量し、脱着特性検討データとした。

3. 結果及び考察

3.1 グラフトポリマーの作製

本研究では、⁶⁰Co-γ線照射後にグラフト試薬(GMA、Glycidyl Methacrylate)を作用させた。このため、作製したグラフト重合ポリマーのグラフト部は幹ポリマー上に整然と結合している反面、結合率は比較的少ないと考えられる。グラフト部のGMA結合の確認は、赤外線吸収スペクトルのカルボニル部の吸収(図1 GMAグラフトポリエチレン中カルボニル基の赤外吸収スペクトル)によった。

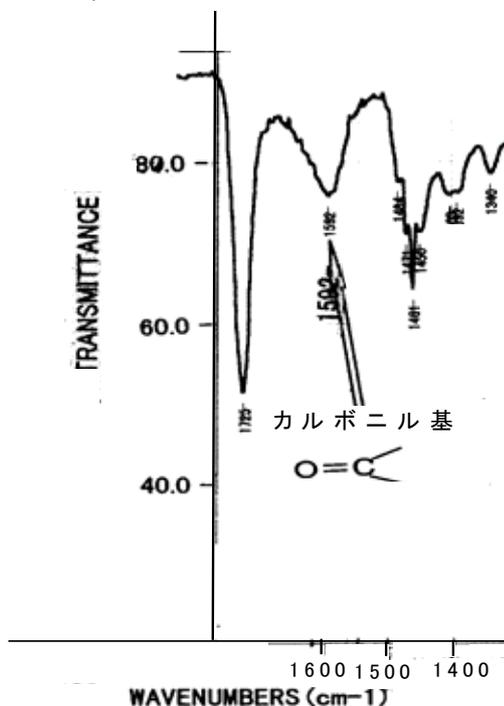


図1 GMAグラフトポリエチレン中カルボニル基の赤外吸収スペクトル

本研究では、グラフトポリマーによる溶融飛灰溶出液からの元素の吸・脱着の基礎特性の検討を目指したため、単純な無添加ポリエチレンフィルムを用いた。このためメンブランやホロファイバーを幹ポリマー材として用いた場合に比べ表面積はずっと少なく、キレート基の数も少ないと考えられる。

3.2 グラフトポリマーの重金属吸着特性

溶出液D, A中にポリマーフィルムを浸漬後の溶液中重金属濃度とフィルムの表面積を表1, 2に示す。また、溶出液Dについて、これらの関係を図2に示す。溶融飛灰により元素含有率及び溶出液中の元素濃度は大きく異なる^{1),2)}。表中の元素種が、溶出液Dと溶出液Aで異なるのは、溶融飛灰により溶出する重金属の種類と濃度が異なったためと考えられる。

両溶出液ともポリマーフィルム表面積の増加に伴い、急激な重金属濃度の低下が認められる。これは、ポリマーフィルムへの重金属の吸着が、ポリマー上のキレート基と重金属の結合により生じた化学吸着であることを示している。ポリマーフィルムを入れなかった溶出液中で比較的高い濃度を示していた亜鉛、ホウ素、マグネシウム、カドミウム等は、ポリマーフィルムの浸漬により、顕著な濃度減少が観察されたことから、これらの元素はキレート基付加ポリマーにより、溶融飛灰溶出液から効果的に除去可能と考えられる。

また、重金属元素種による濃度減少傾向の違いは、重金属種による付加キレート基適合性によると考えられる。本ポリマーフィルムの場合、非常に多くの重金属類の濃度低下が認められている。このため、本ポリマーフィルム上のキレート基は、これら多くの重金属種と結合可能と考えられる。

ポリマーフィルムの捕獲することが出来る元素量を知るため、ポリマーフィルムを浸漬しない溶出液中の元素濃度と、浸漬した溶出液中濃度の差から吸着量を算出し、図3にポリマーフィルム表面積に対する変化を示す。表面積が100cm²以下と小さい間は比較的大きな吸着を示したが、表面積が更に増加しても吸着量の伸びはかばかしくない。既に述べたように(表1, 表2参照)、溶出液中に表面積60cm²のポリマーフィルム1片を浸漬するだけで、溶出液中の多くの重金属等に大幅な濃度低下が見られ、その後浸漬したポリマーフィルムは、より希薄な溶液から元素を吸着することになるので、吸着量は大きく減少する。このため表面積の増加に伴う吸着量の伸び悩みが生じる。見方を変えれば、本ポリマーフィルムは強固に重金属などを吸着することができるとも考えられる。

3.3 ポリマーからの重金属類の脱着

2.3の実験結果について、表3にポリマーフィルムを浸漬していない溶出液中濃度と共に脱着液中の重金属濃度を示す。

2種類の溶出液浸漬フィルムから脱着された溶液中からは、いずれも、多種類の重金属類が検出された。これらの重金属は、本ポリマーにより回収可能であることが示唆される。これらの中には、銀などの貴金属も含まれており、今後実用化に向けた有効利用可能性が考えられる。

表1 ポリマーフィルム表面積と被浸漬溶出液D 重金属濃度

表面積 (cm ²)	(μg/L)								
	B	V	Mn	Co	As	Cd	¹²³ Sb	Th	U
0	22.21	0.20	0.25	0.19	0.20	0.27	0.24	0.18	0.15
60	11.11	0.09	0.14	0.09	0.09	0.17	0.17	0.16	0.06
181	3.92	0.04	0.13	0.06	0.03	0.13	0.09	0.05	0.03
420	1.14	0.00	0.09	0.03	0.00	0.11	0.05	0.02	0.02

表2 ポリマーフィルム表面積と被浸漬溶出液A 重金属濃度

表面積 (cm ²)	(μg/L)						
	Zn	Mg	Cd	B	²⁰⁸ Pb	Cu	¹⁰⁷ Ag
0	22145	429.8	167.5	319.8	182.9	26.0	0.045
60	65.1	0.5	0.5	<0.000	1.2	<0.000	0.0001
181	52.3	0.2	0.5	<0.000	1.1	<0.000	<0.000
420	57.8	0.2	0.41	<0.000	1.1	<0.000	<0.000

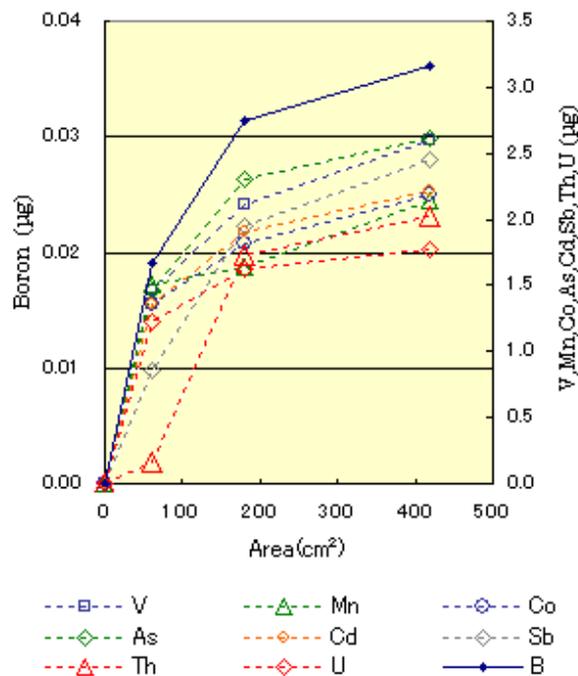


図3 溶出液D浸漬ポリマーフィルム表面積と脱着重金属

表3の脱着液は、5cm×6cm という小さなポリマーフィルム1枚から脱着された重金属類などの濃度である。このフィルムは表裏あわせ60cm²の表面積を持つに過ぎないことを考えると、少し工夫する事により、表面は格段に広くすることが出来るので、本報告中の数値より多量の元素の吸・脱着が可能になり、実用化に結びつけられると考える。

また、ヨウ素のように物理的な吸・脱着ではあまり注目されなかった元素の存在も興味あるところである。その他、モリブデン、トリウム、ウラン等の脱着も、利用方法次第では有用と考えられる。溶融飛灰による差は大きいですが、アンチモンも要請があれば回収可能と考えられる

4. おわりに

これまで溶融飛灰中の含有率が高い鉛については、スーパーリガンド担持体を用いた、選択的回収研究が行われており、選択性の高い回収が確認されている⁴⁾。

溶融飛灰は、比較的高濃度で重金属類を含有している反面、発生地域に大きく依存する原料の廃棄物組成や溶融温度や雰囲気異なる溶融炉の種類で重金属種と含有率に大きな変動が生じる^{1),2)}。選択性が高いということは、反面では対象となる元素以外の元素を見逃しがちになり易い側面も持っている。

必要性が大きな化学物質は、時と共に変化している。例えば、鉛は蓄電池の回収が制度化されていることから、将来も価格の上昇は

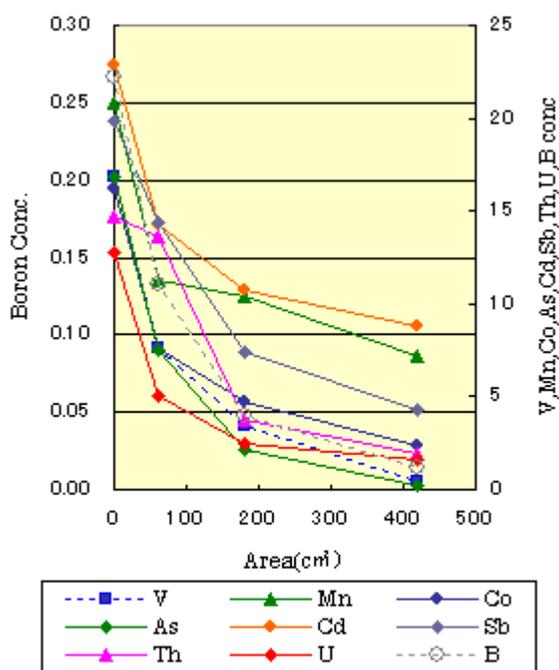


図2 ポリマーフィルム表面積と被浸漬液D中重金属濃度

表3 吸・脱着溶液中重金属濃度 $\mu\text{g/L}$

Element	AOp溶出液	A脱着液	DOP溶出液	D脱着液
Cu	0.052	0.005	0.0000	0.0029
Mo	0.001	0.011	0.0024	0.0027
¹⁰⁷ Ag	0.045	0.002	0.0000	0.0000
¹⁰⁸ Ag	0.044	0.002	0.0000	0.0001
¹²¹ Sb	0.001	0.003	0.0004	0.0002
¹²³ Sb	0.001	0.003	0.0005	0.0001
²⁰⁶ Pb	0.993	0.015	<0.000	0.0045
²⁰⁸ Pb	2.058	0.015	<0.000	0.0044
Th	0.000	0.002	0.0004	0.0000
U	<0.000	0.002	0.0003	0.0000
I	6.406	1.029	<0.000	1.4590
Ba	0.017	0.003	0.0004	0.0001

見込めない⁵⁾。これに対し、現在はレアであっても、多種類の元素についてそれぞれの元素の特徴を生かした効果的な利用方法が進展している。今後ともこの傾向は強くなることが予想される。このため、亜鉛や鉛など含有率の高い重金属類の回収と共に、稀少でも回収価値の高い元素の必要性に応じた柔軟な回収が求められる。

本研究のグラフトポリマーは、多くの元素の吸脱着が可能である。

この特性を生かし、本グラフトポリマーを用い、時代の要請に適合した、回収価値の高い元素をターゲットとし、地域や溶融炉毎に特徴的な元素の回収を実用化していくことが有意義と考える。ごく限られた範囲の本研究からは、ターゲットになりうる元素として、モリブデン、銀、トリウムが挙げられる。

回収能率の向上には、グラフト試薬と幹ポリマーを一緒にして放射線を照射し、密にキレート基を添加させることも考えられる。さらに幹ポリマーの質や形を変え(たとえば繊維状にする)表面積を飛躍的に増加させ、キレート基の導入を桁違いに多くすることも考えられる。

最後に、赤外線吸収スペクトルの測定と解釈その他で有益な援助をいただいた篠田勉副参事研究員と、小山秀美主任研究員を初めとする資源環境科学グループの研究員諸氏の惜しみない協力のもとに本研究が推進されたことを申し添え、感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 白子定治, 宮崎則幸, 谷口昌平: 都市清掃, 57, No.259, 250-254(2004).
- 2) 白子定治, 宮崎則幸, 谷口昌平: 清掃技法, No4, 104-108(2004).
- 3) H.Yamagishi, K.Saito, S.Furusaki, T.Sugo, I.Ishigaki : Ind.Eng.Chem.Res.,30,2234(1991).
- 4) 岩崎修三, 三嶋弘次, 片岡静夫: 第19回 全国都市清掃研究発表会講演論文集, 82-84(1998).
- 5) Ester van der Voet: International Symposium on Sustainable Material Cycles, November 5th, 2002, pp31-38.

(原稿受付 平成17年8月15日)