

ヒドロゲルの特性を利用した有害物質の吸着に関する研究

名古屋市工業研究所 材料技術部 表面技術研究室

松村 大植

1. テーマ設定の背景

金属元素と非金属元素の境界に位置するホウ素、ヒ素、セレンなどの元素は、その両方の性質を示すことが知られており半金属元素と呼ばれている。半金属元素は、めっきや半導体材料等での産業利用が活発になっており、最近工場排水中の半金属濃度が高くなる傾向にある。半金属元素の中でも人体に有害なホウ素、ヒ素、セレンは排水基準が設けられており、排水中の半金属を効率よく除去するための技術開発が望まれている。特に、ホウ素は排水中から除去しにくい元素として知られ、水質汚濁防止法において 10 mg/L という排水基準があるが、技術的な困難さから業種により規制に暫定排水基準が置かれているのが現状である。そこで、水を吸収した親水性の架橋高分子であるヒドロゲルを吸着材として用いることで、ホウ素をはじめとした半金属を選択的かつ高効率に吸着する吸着材の新素材の開発を行った。

2. 素形材分野との関連性

本研究は、素形材の一つである有機材料の中でも液体と固体の中間の性質を有するヒドロゲルの機能化とその応用を目指している。本研究で用いるヒドロゲルは半金属を吸着可能なため、表面処理や半導体製造に関連する産業排水の浄化に貢献する素材として利用可能である。

3. 研究開発の成果

ホウ素を処理する方法として一般的に用いられる方法の1つに吸着法があるが、この手法で使用する吸着材の吸着量は決して大きくない。この理由として、ホウ素に配位する分子構造が極めて限られていること、それらの吸着能力が高くないこと、が挙げられる。そこで、ホウ素に配位する

ことが知られているポリオールを側鎖として三次元的、かつ高密度に配置したヒドロゲルを分子設計し、ホウ素吸着材として用いることとした。キレート樹脂をはじめとする既存の吸着材では、母材表面にのみポリオールなどの分子ユニットが二次元的に存在している (図1 (a))。一方、本研究のヒドロゲルでは、外部に加えその内部にもホウ素溶液が通水し、見かけ上固体だがヒドロゲル内部の網目構造と水の接触面積が非常に大きい (図1 (b))。そのため、ターゲットとなるホウ素が水溶液中で官能基と出会う頻度が高くなることで高い吸着量を発現することが可能となる。

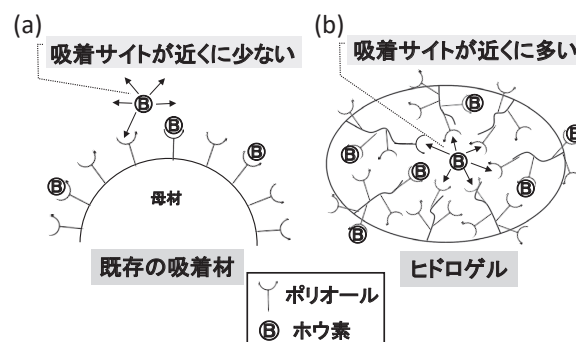


図1 各吸着材におけるホウ素吸着の模式図

ホウ素吸着可能なヒドロゲルは、母材としてポリエチレンイミン、側鎖のホウ素吸着官能基としてグルコノラクトン、架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテルを反応させることで合成した。このヒドロゲルを 100 mg/L のホウ素溶液に吸着させたところ、最大で 13.6 mg/g-drygel のホウ素吸着量を示し、これは既存のホウ素吸着キレート樹脂の約 1.5 倍の吸着量となった。吸着速度は 15 分で 10 mg/g-drygel を超え、3 時間で吸着平衡に達した。また、pH 依存性については pH 4-8 において良好な吸着能を示すことを確認した。

また、排水基準以下にすることが重要な排水処理において、低濃度領域でも吸着効率が下がらないことが非常に重要となる。図2に開発したヒドロゲルとホウ素吸着能がある市販品相当のヒドロゲルとの吸着等温線を示す。開発したヒドロゲルはラングミュア型を示し、例えばホウ素の排水基準である10mg/L溶液中では市販品相当のヒドロゲルの30倍の吸着量を示す。このように本ヒドロゲルは低濃度域においても十分な吸着量を発揮することが可能であり、さらにはホウ素以外のヒ素、セレン等の半金属有害元素についても効率良く吸着することを明らかにしている。

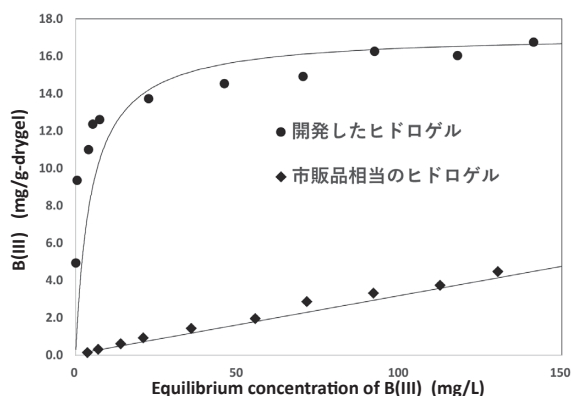


図2 ヒドロゲルによるホウ素の吸着等温線

このヒドロゲルが実排水で利用可能かを検証するために、ニッケルめっき液のモデル排水で吸着実験を行った。ニッケル濃度131.9 mg/L、ホウ素濃度106.6 mg/Lのモデル排水を調整し、この溶液にヒドロゲルを投入した。その結果、ホウ素吸着量は12.0 mg/g-drygelとなり、吸着速度はホウ素のみの場合と変化がなく良好な吸着性を示した。

4. 訴求点

本研究で合成したホウ素吸着材であるヒドロゲルは固体として取り扱うことが可能であり、凝集剤などの他の添加剤を必要としない。このため、初期費用を抑えることが可能であり、必要な時に必要な量を投入するという簡易なオンデマンド処理システムが構築できる。ホウ素処理の具体的な適用先として、水質汚濁防止法の排水規準値に猶

予期間が置かれているめっき業、ほうろう鉄器業等が挙げられる。これら業種の多くは小規模工場を有する中小企業であるため、現在市販されているキレート樹脂を用いた排水処理設備を新規導入し、その設置場所を確保し継続的な維持費を払い続けることが難しい。さらに、少量多品種の製品が要求される日本の工場では、一時的に排水中のホウ素濃度が増加する状況が多々見受けられる。一時的にホウ素濃度が急増した排水に対しては、大型設備を導入することなく吸着材を投入するだけという簡易な排水処理が適している。

また、ヒドロゲルはターゲットとする元素に適した分子設計をすることにより、半金属だけでなくその他の元素の吸着も可能となるため、多様な有害元素を含有する排水の浄化やレアメタルやレアアースなどの有価元素の分離・回収にも応用が可能である。このため、今後ニーズの高まるリサイクル分野をはじめとする様々な素形材分野への応用が期待される。

参考文献

- 1) 松村大植, 中野万敬, 化学工学論文集, 49 (3), pp.62-67 (2023)
- 2) 松村大植, 中野万敬, 特許第 7352055 号 (2023)