一般論文

ジチオール基を有するキレート樹脂への
高温水中の希薄な溶存砒素の吸着平衡片岡 健*¹, 武藤 明德*¹, 西機 忠昭*¹, 江川 博明*²

*1 大阪府立大学工学部化学工学科

〒593 堺市学園町1-1

*2 熊本工業大学一般教育

〒860 熊本市池田4丁目22-1

(1994年7月26日受理)

要 旨

廃地熱水中の希薄な溶存砒素の分離・除去を目的に、ジチオール基を有するキレート樹脂 (RES樹脂) が開発された。本研究は、その可能性を検討するため、RES樹脂への砒素の吸着平衡を測定し、分離特性を調べた。

平衡関係は通常のバッチ法により測定し、吸着平衡に及ぼす温度、砒素溶液の濃度、溶液の pH 及び共存成分の影響を調べた。この結果、砒素の平衡等温線は、Langmuir 式で表現できることを示すとともに、吸着容量は室温より高温において若干増加し、平衡定数は温度が高まるほど減少する傾向が見られ、368K においても高い値を示した。等温線に及ぼす砒素の濃度の影響は殆ど見られなかった。吸着容量は溶液の pH が 10 以下で一定値を保持したが、10 以上では著しく低下した。この理由は砒素の溶存形態に及ぼす pH の影響に依ると思われる。また、pH > 10 のアルカリ溶液が溶離剤として有効であることも示唆した。

廃地熱水中の高濃度の共存成分として、NaCl 及びシリカを選び、平衡関係に及ぼす影響を調べた。吸着平衡は、これらの影響を受けず、RES 樹脂が廃地熱水の溶存砒素を選択的に分離・除去できることを示した。

1 緒言

地熱発電は、火力発電に比べ大気へ排出する CO₂ の量が格段に小さいため、地球環境の保全の観点から注目されている。地熱発電の熱源として用いられる地熱水には、2-3ppm の毒性の強い砒素が含まれていることが多い。このため、熱源として利用した後の廃地熱水 (363~373K) は殆ど利用されることなく、地中深く戻されている。この高温廃水中の砒素を効率的に分離・除去できるならば、廃地熱水の再利用が可能となり、有効な

利用範囲が広がるものと思われる。

砒素は猛毒物質であり、その分離方法としては、共沈法¹⁻⁴⁾、あるいは活性アルミナ⁵⁾、活性炭⁶⁾ 及びイオン交換樹脂⁷⁾ による吸着法が研究されてきた。これらの多くは、石油、石炭工業からの廃水あるいは飲料用の自然水からの砒素の分離を目的としたもので、室温における分離操作を対象としている。廃地熱水のように高温条件に対しては、これまで研究、開発されてきた分離方法は殆ど適用できないと考えられ、新しい分離剤の開発

が望まれている。

これに対し、ジチオールが水銀、カドミウムをはじめとする重金属類又は貴金属類と親和性が高いことに注目し、これをキレート基とした新しい数種の樹脂が開発された⁸⁻¹⁰⁾。これらの内、Fig.1に示す化学構造の樹脂は、高温水中の砒素の分離に対し、優れた分離能力があることが明らかにされた¹¹⁾。

本研究は、廃地熱水中の希薄な溶存砒素の工学的な分離・除去を目的に、ジチオール基を有する樹脂 (RES 樹脂) と高温水中の希薄な砒素の吸着平衡関係を測定し、その分離特性に及ぼす温度、砒素濃度、溶液の pH、共存成分の影響を調べた。

なお、砒素は水溶液中で主に3価あるいは5価の形態をとるが、ここでは基礎研究として3価の砒素 (As (III)) を対象にして実験を行った。

2 理論

2.1 水溶液中の砒素の溶存状態

As (III) がメタ亜砒酸として水中に溶解している場合、下記の酸解離平衡が成り立つことが報告されている^{12, 13)}。

K_A , K_B はそれぞれの反応の平衡定数である。さらに、水の解離平衡 (式 (3))

(K_W は水の解離定数)

Fig.1 Molecular structure of the resin.

を考慮すると、水中の各砒素濃度の全砒素濃度に対する比 f ($f = C_i / \sum C_i$ ($i = \text{HAsO}_2, \text{AsO}_2^-, \text{AsO}^+$), C : 液相濃度) は、式 (1) ~ (3) の平衡関係より、式 (4) ~ (6) で表される。

$$f_{\text{HAsO}_2} = 1 / \alpha \quad (4)$$

$$f_{\text{AsO}_2^-} = 10^{(\text{pH} - 9.23)} / \alpha \quad (5)$$

$$f_{\text{AsO}^+} = 10^{(-\text{pH})} / \alpha \quad (6)$$

ただし、 $\alpha = 1 + 10^{(\text{pH} - 9.23)} + 10^{(-\text{pH})}$ である。これらの式より f は溶液の pH だけの関数であり、砒素濃度の影響を受けないことが判る。

上式より算出した水溶液の pH と砒素の溶存割合の関係を Fig.2 に示す。図より、 HAsO_2 は pH1 ~ 8 において主溶存成分であるが、pH > 9 で急激に溶存割合が減少し、pH > 11 の溶液においては、 AsO_2^- が主な溶存種である。また AsO^+ は、pH > 0 の溶液においては殆ど溶存しないことも明かである。

2.2 砒素の溶存平衡

RES 樹脂は¹⁴⁾、分子状の砒素とジチオール基と5員環を形成しやすいことに着目して合成された樹脂であり、吸着反応は次式で表され则认为られる。

式 (8) により、砒素の樹脂への吸着が起こると仮定すると、 HAsO_2 はジチオール基に1対1の関係で吸着するので、等温平衡式として Langmuir 式 (式 (9)) が適用可能であると考えられる。

$$q_{As} = \frac{K q_{As}^{\infty} C_{HAsO_2}}{1 + K C_{HAsO_2}} \quad (9)$$

ここで、 q は樹脂相平衡濃度、 q_{As}^{∞} は砒素の吸着容量、 K は平衡定数である。式(9)を変形すると、式(10)を得る。

$$\frac{1}{q_{As}} = \frac{1}{K q_{As}^{\infty}} \frac{1}{C_{HAsO_2}} + \frac{1}{q_{As}^{\infty}} \quad (10)$$

平衡実験結果を、縦軸に $(1/q_{As})$ 、横軸に $(1/C_{HAsO_2})$ をプロットし、直線関係を得るならば、その切片と傾きより q_{As}^{∞} と K を求めることができる。

3 実験

RES樹脂は既報¹¹⁾の方法で合成したものを用いた。砒素溶液は亜砒酸ナトリウム ($NaAsO_2$) の特級品(和光純薬製)を蒸留水に溶解し調製した。溶液のpHは、HClまたはNaOHにより調節した。その他、試薬類は全て市販特級品を用いた。

Fig.2 Concentration profiles of As(III) in water.

Table 1 Experimental conditions

initial concentration [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]	
$c_0 = 0.040, 0.133, 0.267$	
temperature [K]	
303, 323, 343, 353, 363, 368	
pH	
1, 4, 6, 8, 10, 12	
coexisting solute	
NaCl [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$] 10, 50, 100	
silica [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$] 3.57, 8.93	

平衡関係はすべてバッチ法により測定した。すなわち、共栓付三角フラスコにおいて既知濃度の砒素溶液と既知量のRES樹脂を、所定温度の恒温槽中で攪拌しながら10日間接触させて平衡とした。実験条件をまとめてTable 1に示す。

砒素の平衡溶液濃度はモリブデン酸アンモニウムを反応試薬として用いる比色法¹⁵⁾により求めた。特に測定溶液が酸性 ($\text{pH} < 4$) あるいはアルカリ性の場合 ($\text{pH} > 10$) は、予め溶液をHClもしくはNaOH水溶液で中和し、上記方法で砒素濃度を決定した。

4 結果と考察

4.1 q_{As}^{∞} と K の決定

溶液のpHを6とした平衡実験を式(10)に基づき、式左辺を縦軸に、右辺の $1/C_{HAsO_2}$ を横軸にプロットすると、Fig.3に示すように、303K及び368Kについて、いずれにも良好な直線関係が得られた。このことより、RES樹脂への砒素の吸着平衡が、式(9)で表現されることが判明した。Fig.3で得た直線より算出した q_{As}^{∞} と K の値も図中に示した。

4.2 平衡関係に及ぼす温度の影響

各温度について同様に q_{As}^{∞} と K を求め、これらに及ぼす温度の影響をFig.4に示す。

Fig.3 Equilibrium experimental data based on Eq.(10).

Fig.4 Effect of temperature on the values of q_{As}^{∞} and K .

樹脂は368Kにおいても安定で、吸着容量は室温より高温の場合の方が幾分大きくなった。平衡定数は、温度が高まるとともに低下する傾向が見られるが、高温においても比較的大きな値を保持し、効果的な分離が可能であると推測される。

4.3 平衡関係に及ぼす砒素濃度の影響

高温 (353~368K) における平衡関係に及ぼす砒素濃度の影響を Fig.5 に示す。図中の実線及びプロットは、各濃度に対して得た理論平衡曲線並びに測定値をそれぞれ示す。特に、363K 及び368K については、砒素の初濃度を変えて平衡関係を測定したが、ほとんどその影響を受けず、図中の理論線で相関できることが判明した。

4.4 吸着容量に及ぼす溶液の pH の影響

温度を368K、砒素の初濃度を $0.267 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ とした場合の、吸着容量に及ぼす溶液の pH の影響を Fig.6 に示す。液の pH が10以下の場合、 q_{As}^{∞} はほぼ一定値を保持したが、11以上になると急激に減少した。この原因は、分子状砒素の存在割合が、Fig.2に示したように $\text{pH} > 10$ において低下するため、式 (8) の吸着反応が起こりにくくなり、吸着量が減少したものと考えられる。

廃地熱水の pH は概ね1~10であると言われてい

Fig.5 Effects of temperature and initial concentration of As(III) on the isotherm.

Fig.6 Effect of pH of the solution on the value of q_{As}^{∞} .

る¹⁶⁾ ので、RES 樹脂は適用可能であると思われる。また、RES 樹脂に吸着した砒素の脱着に $\text{pH} > 12$ のアルカリ性溶液が、有効であることも示唆している。

4.5 吸着平衡に及ぼす共存成分の影響

地熱水中に含まれる砒素に対する比較的高濃度の共存成分は、主に NaCl 及びシリカである。これ

Fig.7 Effects of coexisting solutes on the adsorption isotherm at 368K. a)NaCl, b)Silica.

らの吸着等温線に及ぼす影響について調べた。**Fig.7**に共存成分a)NaCl, b)シリカの濃度を変化させた平衡実験の測定結果を示した。図中の実線は溶液に共存成分が含まれない場合について先に得た理論平衡曲線である。図に示すように, a), b)におけるプロットは, 図中の実線とほぼ一致した。このことは, 吸着平衡関係がこれらの共存成分の影響を殆ど受けないことを, また, RES樹脂が高選択的に砒素を吸着することを示唆している。

5 結言

ジチオール基を含むキレート樹脂 (RES 樹脂) に対する砒素の吸着平衡について調べ, 次のことを明らかにした。

- 1) 吸着平衡関係は Langmuir 式で良く相関できた。
- 2) 吸着平衡は, 高温において分離剤として好ましい特性を示した。
- 3) 平衡関係に砒素の濃度に及ぼす影響は見られなかった。
- 4) 水溶液の pH の吸着容量に及ぼす影響を調べると, $\text{pH} > 10$ において著しく吸着容量が減少した。このことは分子状砒素の溶存割合を考慮すると説明できた。同時に, 樹脂に吸着した砒素の脱着条件としてアルカリ溶液が好ましいことを示唆した。
- 5) 溶液の共存成分の代表例として NaCl 及びシリカの平衡関係に及ぼす影響を調べたが, その影響は殆ど認められず, RES 樹脂が廃地熱水から高選択的に砒素を分離できる可能性を示した。

参考文献

- 1) J. H. Gullledge, J. T. O'Connors, J. AWWA., 548 (1973).
- 2) W. Chow, Pollut. Eng. **19**, 54 (1987).
- 3) M. D. Brewster, Water Environ. Technol. **54**(1992).
- 4) F. F. Peng, P. Di, Ind. Eng. Chem. Res. **33**, 922 (1994).
- 5) S. K. Gupta, Y. K. Chen, J. WPCF., 493 (1978).
- 6) C. P. Huang, P. L. K. Fu, J. WPCF., **56**, 233 (1984).
- 7) Y. S. Shen, J. AWWA., 543 (1973).
- 8) 前田弘憲, 江川博明, 日本化学会誌, 578 (1983).
- 9) H. Maeda, H. Egawa, Anal. Chim. Acta., **162**, 339 (1984).
- 10) 江川博明, 城昭典, 落合克紀, 日本化学会誌, 359 (1994).
- 11) H. Egawa, T. Nonaka, H. Maeda, Sep. Sci. and Technol. **20**, 653 (1985).
- 12) 石西伸, 岡部史郎, 菊池武昭, “砒素—化学・代謝・毒性”, 恒星社厚生閣, p132 (1985).
- 13) 化学大辞典編集委員会編, “化学大辞典”第1巻, 共立出版, p217 (1960).
- 14) 石西伸, 岡部史郎, 菊池武昭, “砒素—化学・代謝・毒性”, 恒星社厚生閣, p8-13 (1985).
- 15) 日本分析化学会北海道支部編, “水の分析”(第3版), 化学同人, p294 (1986).
- 16) 松葉谷治, “熱水の地球化学” 裳華房, p78, 100 (1991).

Adsorption Equilibrium of As (III) in Hot Water into a Chelete Resin with Dithiol Group

Takeshi. KATAOKA^{*1}, Akinori. MUTO^{*1}, Tadaaki. NISHIKI^{*1} and Hiroaki. EGAWA^{*2}

^{*1} University of Osaka Prefecture, College of Engineering

1-1, Gakuen-cho, Sakai, 593, Japan

^{*2} Kumamoto Institute of Technology, General Education

1-22-4 Ikeda, Kumamoto, 860 Japan

(Accepted July 26, 1994)

Summary

The chelate resin functionalized resin with dithiol group (RES resin) has been developed for the removal of dilute As (III) from the waste geothermal water. The present investigation aims to clarify the adsorption equilibrium of As (III) onto the RES resin to discuss the feasibility of this resin to apply to the geothermal water.

The adsorption equilibrium was determined by an usual batchwise method. Effects of temperature, initial concentration of As (III), pH of the solution and coexisting solutes on the equilibrium were examined. The Langmuir equation could reasonably express the adsorption data. The adsorption capacity and the equilibrium constant suggested that the RES resin was suitable for the separation of As(III) from the hot water (368K). The effect of As (III) concentration on the isotherm was not observed. The adsorption capacity of the RES resin approximately gave a constant value at pH lower than 10, while it decreased remarkably at pH higher than 10. This result suggests that the alkaline solution (pH >10) is effectively employed as an eluent. Neither NaCl nor silica which are most commonly found as a coexisting solute in the geothermal waste water did not interfere seriously with the adsorption of As (III). Therefore, the RES resin is promise for the selective adsorption of As (III) from the hot waste water.