ホウマツ処理におけるアルキルポリアミン銅 (II) 錯体の挙動について

鈴木 敏重・木村 哲雄・小泉美智子・和 泉 学

工業技術院東北工業技術試験所 (仙台市原町苦竹)

The Behaviors of Alkylpolyamine-Cu (II) Complexes on the Foam Treatment

Toshishige SUZUKI, Tetsuo KIMURA, Michiko KOIZUMI and Gaku IZUMI
National Industrial Research Institute, Tohoku (Nigatake, Harano-machi, Sendai-shi, Japan)

N-Alkyldiethylenetriamines react with Cu^{2+} in dilute aqueous solution to form complexes which show good forming ability.

The molar ratio of alkylpolyamine to Cu^{2+} in each complex was determined to be almost 1:1 by means of visible absorption spectroscopy.

These chelate compounds showed slight pH dependence on the absorbance of absorption spectra and also on the results of foam treatments.

The most suitable conditions, i.e., pH of the solution and the amounts of the agents to be added on the foam treatment, were found to be closely related to the results of absorption spectra.

1 緒 言

著者らはさきに大量の産業排水中に含有される微量の有害重金属類を簡単な操作で除去、回収する新しい方法を提出した¹⁾。この方法の特徴は (1) 使用する処理剤が重金属類と結合して、いずれも水溶性で大きな起ホウ力を示す反応物を生成すること (改質処理) (2) 反応物に生じた大きな起ホウ力により、反応物をホウマツとして除去、回収すること (ホウマツ処理) である。この方法において、使用する処理剤の一種であるアルキルポリアミン類が希薄水溶液中、重金属類と反応して起ホウ力を示すことを見いだした。アルキルポリアミン類と重金属塩との反応に関しては、竹下らがキレート化合物を得ているが²⁾、希薄水溶液中での挙動に関する報告が見当たらないので、本報ではアルキルポリアミン類の希薄水溶液中での銅イオン捕捉形態を検討し、ホウマツ処理の際の pH と処理剤添加量とに関して新しい知見を得たのでその結果を報告する。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 N-ヘキサデシルジエチレントリアミン アセテート (C_{16}DT と略称) の合成
1-ブロムヘキサデカンとジエチレントリアミンを文

献³⁾に准じて反応を行わせ、目的とする N-アルキルジエチレントリアミンを得た。なお反応はガスクロマトグラフィーにより追跡し、1-ブロムヘキサデカンのピークが消失した点を終末点とした。得られた生成物は常法に従って酢酸塩として単離し、以後の実験に使用した。

収率 72.6%, mp 110~112°C 元素分析値

計算値 C 64.4%, H 11.9%, N 9.4%

測定値 C 65.1%, H 12.3%, N 8.9%

2.1.2 N-(β-ヒドロキシヘキサデシル) ジエチレントリアミン (β-OHC₁₆DT と略称) の合成

ジエチレントリアミン 6 mol をかくはん下ゆるやかに還流するまで加熱し、これに α-オレフィンオキシド 1 mol を少量ずつ滴下し、滴下終了後さらに 2 hr 還流を続けた。反応後過剰のジエチレントリアミンを減圧下留去し、クロロホルムを加え、残ったジエチレントリアミンを水洗により除いた。クロロホルム層を無水炭酸カリウムで乾燥後クロロホルムを留去した。残ったカッ色油状物質をエタノールに溶解し、これに氷酢酸 3 mol を加え、室温で放置した。一部結晶が析出したが、加温して溶解し、無水エーテルを加え、析出した結晶をろ取した。エタノールとエーテルの混合溶媒より再結晶し、酢酸塩として単離した。収率 73.5% mp 91~92°C 元素分析値

計算値 C 62.2%, H 11.5%, N 9.06%

測定値 C 62.8%, H 11.9%, N 8.80%

2・2 溶存状態における生成キレートの pH 変化

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$) 水溶液に対し, C_{16}DT または $\beta\text{-OHC}_{16}\text{DT}$ ($2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$) 水溶液を mol 比が 1:1 になるように混合し, pH 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 に調整し, それぞれ可視吸収スペクトルを測定した。

2・3 ホウマツ処理試験

パッチ式ホウマツ処理試験には文献⁴⁾を参考にして Fig.-1 のような装置を用いた。 Cu^{2+} 10 ppm の水溶液にアルキルポリアミンを等モル加え, 種々の pH においてホウマツ処理を行った。ホウマツ処理は底部に G-2 mesh のガラスろ過器をとりつけた内径 26.9 mm 長さ 450 mm のガラス円筒を使用し, 窒素ガスを 300 ml/min の流量で 10 min 通じて行った。残留液中の Cu^{2+} を原子吸光分析により定量して除去率を求めた。

Fig.-1 Apparatus for foam treatment.

2・4 測定機器

分光光度計 Beckmann DB-G 型分光光度計

原子吸光度計 島津 AA-600

pH メーター 東亜 HM-5 A

3 結果と考察

C_{16}DT および $\beta\text{-OHC}_{16}\text{DT}$ の酢酸塩は水に可溶である。これらの水溶液を Cu^{2+} の水溶液に加えると, 特定 pH 領域においていずれも特有の青色を呈する。Fig.-2 にそれらの可視吸収スペクトルを示す。これはアルキルポリアミンが Cu^{2+} に配位してキレート型錯体を形成し, Cu^{2+} の d 軌道間の電子遷移に基づく, いわゆる配位子場吸収⁵⁾を示しているためである。分光光度計を用いた連続変化法⁶⁾によると, Cu^{2+} とアルキルポリアミンの混合比が錯体の組成を示す割合になった時に錯体の生成量は最大になる。Fig.-3 および Fig.-4 に示したように C_{16}DT , $\beta\text{-OHC}_{16}\text{DT}$ のいずれも Cu^{2+} との mol 比がほぼ 1:1 の点で吸光度が最大を示している。この結果からアルキルポリアミン類は無置換ジエチレントリアミンの Cu(II) 錯体⁷⁾と同様に 1:1 のキレート型錯

Fig.-2 Method of continuous variations 1.

Fig.-3 Method of continuous variations 2.

Fig.-4 Absorption spectra of Cu^{2+} -complexes in aqueous solution

体として Cu^{2+} に配位結合しているものと思われる。 C_{16}DT または $\beta\text{-OHC}_{16}\text{DT}$ と Cu^{2+} との錯体の水溶液は pH によって可視部の吸光度がわずかながら変化する。しかしながら比較的幅広い pH 領域において、錯体は安定に溶存し、数時間以上放置しても変化がみられない。pH による吸光度の変化の様子を **Fig.-5**, **Fig.-6** に示した。**Fig.-5** から明らかなように $\text{C}_{16}\text{DT-Cu}^{2+}$ 系の吸光度は中性付近で最も大きく、酸性側、アルカリ性側ではいくぶん小さくなっている。**Fig.-6** では $\beta\text{-OHC}_{16}\text{DT-Cu}^{2+}$ 系の吸光度は pH の増大にともなって増大している。また $\text{C}_{16}\text{DT-Cu}^{2+}$ 系, $\beta\text{-OHC}_{16}\text{DT-Cu}^{2+}$ 系のいずれも pH 3.5 以下では特有の青色の呈色がみられず、これらのアルキルポリアミンと Cu^{2+} との化学結合が行われていないものと考えられる。この吸光度の pH 依存性は、生成したアルキルポリアミン Cu^{2+} 錯体の安定性が pH によりいくぶん異なることを示している。したがってホウマツ処理の際には最も大きな吸光

Fig.-5 Effect of pH on the absorption spectra.

Fig.-6 Effect of pH on the absorption spectra.

Fig.-7 Effect of pH on the foam treatment.

Fig.-8 Effect of molar ratio on the foam treatment.

度を与える pH 領域を選ぶほうが望ましいと思われる。ホウマツ処理においては起ホウ性に及ぼす他因子の影響を考慮すべきであるので、実際に pH を種々変化させてホウマツ処理試験を行った。その結果を **Fig.-7** に示した。縦軸に残留銅濃度、横軸には pH を目盛っている。 Cu^{2+} 10 ppm に対して C_{16}DT , $\beta\text{-OHC}_{16}\text{DT}$ をそれぞれ等モル加えて所定の pH に調整し、ホウマツ処理を行った。 C_{16}DT の場合中性付近で最も除去率が良く、酸性、アルカリ性においては悪くなっている。 $\beta\text{-OHC}_{16}\text{DT}$ ではアルカリ性側に進むに従い除去率が高くなっている。吸光度の pH 変化 (錯体の安定性) を直接ホウマツ処理の除去率に結びつけることは危険であるが、実験結果は両者間にかなりの相関関係の存在を示している。**Fig.-8** はホウマツ処理に際し、 Cu^{2+} に対するアルキルポリアミンの添加量の影響を調べたものである。縦軸には残留銅濃度、横軸には Cu^{2+} に対するアルキルポリアミンの添加モル比を目盛っている。最適 pH として C_{16}DT の場合には pH 7.0, $\beta\text{-OHC}_{16}\text{DT}$ では pH 10.0 を選んでホウマツ処理を行った。図から明らかなように Cu^{2+} 対アルキルポリアミンの mol 比が 1:1 以上では

除去率に対する大幅な影響が見られない。連続変化法によって、溶存状態においては Cu^{2+} 対アルキルポリアミンが 1:1 の組成であることがわかっている。したがってホウマツ処理における処理剤添加量は溶存状態における Cu^{2+} と処理剤との錯体組成を目安にすればよいことがわかった。それとともにホウマツ処理に際しての処理剤の Cu^{2+} 捕捉はキレート型錯体の形態をとっていることが明らかとなった。

(昭和 48 年 10 月 9 日受理)

文 献

1) 和泉, 木村, 佐藤, 後藤, 森, 庄子, 小泉, 氏家, 及川,

- 佐々, 鈴木, 日化, **1973**, 1247; 和泉, 分析化学, **22**, 133 (1973)
 2) 三宅, 竹下, 油化学, **20**, 587 (1971)
 3) F. Linsker, R.L. Evans., *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1581 (1945)
 4) C.A. Brummer, R. Lemlich., *Ind. Eng. Chem., Fundamental*, **2**, 297 (1963)
 5) B.N. Figgis, 山田訳 “配位子場理論” p. 4, p. 20(1969) 南江堂
 6) S.E. Turner, R.C. Anderson., *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 912 (1949); “実験化学講座続” **7**, p. 196 (1966), 丸善, 東京
 7) F.G. Mann, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 461