

## 4. CCA 処理木材からの重金属除去に使用した希硫酸の処理法の検討

### 4.1 研究目的

北海道立林産試験場では、CCA 処理木材のリサイクル手法として濃硫酸による糖化法を検討し、CCA 成分が硫酸・糖液に溶出することを明らかにしている<sup>1)</sup>。CCA 成分は予め除去するのが望ましいと考えられることから、希硫酸による前処理除去についても検討しており<sup>2)</sup>、この希硫酸処理液から、重金属を分離して硫酸を回収再利用する手法の確立も今後の課題の一つとなっている。

これまでに硫酸回収法として、ランニングコストの低い拡散透析法を検討したところ、ひ素の分離が悪く<sup>3)</sup>、硫酸とひ素の分離法を探ることが新たな課題となっていた。

そこで、硫酸とヒ酸の酸解離定数の違いに着目し、強電解質イオン種と弱電解質イオン種の分離に適用されるイオン排除クロマトグラフィーの適用可能性について検討を行った。また、ひ素を特異的に補足する高選択性分子認識ゲルの適用可能性についても検討を行なった。

### 4.2 研究方法

#### 4.2.1 イオン排除クロマトグラフィー

カラムは、クロマトグラフ管（内径 10mm×長さ 300mm）に充填剤として種々の陽イオン交換体を湿式充填したものを使用した。

拡散透析処理後の希硫酸処理液として、20% (2.33mol/l) 又は 0.25mol/l の硫酸に、ひ素を 20mg/l 溶解させた溶液を調整して実験に供した（以後、模擬拡散透析処理液と記す）。

イオン排除クロマトグラフィーは、模擬拡散透析処理液に対し、各種濃度の希硫酸を溶離液に用いて室温で行った。通液は、自然滴下、又はチューブポンプによる吸引にて行い、イオン排除クロマトグラフィー処理サンプルは、フラクションコレクター等で分取し、硫酸イオン濃度をイオンクロマトグラフ法、ひ素濃度を水素化物発生原子吸光度法により定量してクロマトグラムを描いた。

実験は、表 4-1 に示す複数の条件にて行った。

表 4-1 イオン排除クロマトグラフィー実験条件

実験番号	充填剤	粒子径	イオン交換容量 (meq/g)	イオン交換容量 (meq/ml)	充填量	模擬拡散 透析液負荷量 (ml)	模擬拡散 透析処理液中硫酸 濃度 (mol/l)	溶離液 (希硫酸)濃度 (mol/l)	流量 (ml/min)
1	InertSep SCX (GL Sciences)	平均 49 $\mu\text{m}$	0.5	—	3 (g)	1.0	2.33	0.005	0.13
2	InertSep SCX (GL Sciences)	平均 49 $\mu\text{m}$	0.5	—	8 (g)	1.0	2.33	0.005	0.13
3	InertSep SCX (GL Sciences)	平均 49 $\mu\text{m}$	0.5	—	5 (g)	1.0	2.33	0.5	0.16
4	InertSep SCX (GL Sciences)	平均 49 $\mu\text{m}$	0.5	—	9 (g)	1.0	2.33	0.5	0.15
5	InertSep SCX (GL Sciences)	平均 49 $\mu\text{m}$	0.5	—	8 (g)	1.0	2.33	0.005	0.9
6	InertSep SCX (GL Sciences)	平均 49 $\mu\text{m}$	0.5	—	8 (g)	1.0	2.33	0.025	1.0
7	InertSep SCX (GL Sciences)	平均 49 $\mu\text{m}$	0.5	—	8 (g)	1.0	2.33	0.1	1.0
8	InertSep PRS (GL Sciences)	平均 41 $\mu\text{m}$	1.2	0.70	8 (g)	1.0	2.33	0.005	0.8
9	InertSep PRS (GL Sciences)	平均 41 $\mu\text{m}$	1.2	0.70	8 (g)	1.0	2.33	0.025	0.8
10	InertSep PRS (GL Sciences)	平均 41 $\mu\text{m}$	1.2	0.70	8 (g)	1.0	2.33	0.1	0.8
11	InertSep PRS (GL Sciences)	平均 41 $\mu\text{m}$	1.2	0.70	8 (g)	0.2	2.33	0.025	0.4

12	InertSep PRS (GL Sciences)	平均 41 $\mu\text{m}$	1.2	0.70	8 (g)	0.2	0.25	0.025	0.4
13	DOWEX 50W×8-100 (SIGMA-ALDRICH)	50~ 100mesh (297~ 149 $\mu\text{m}$ )	4.8	1.7	実験 8~ 12 と同 じ充填高 (17.5cm) まで充填	0.2	0.25	0.025	0.4
14	DOWEX 50W×8-100 (SIGMA-ALDRICH)	50~ 100mesh (297~ 149 $\mu\text{m}$ )	4.8	1.7	同上	0.2	2.33	0.025	0.4
15	DOWEX 50W×2-100 (SIGMA-ALDRICH)	50~ 100mesh (297~ 149 $\mu\text{m}$ )	4.8	0.6	同上	0.2	0.25	0.025	0.4
16	DOWEX 50W×2-100 (SIGMA-ALDRICH)	50~ 100mesh (297~ 149 $\mu\text{m}$ )	4.8	0.6	同上	0.2	2.33	0.025	0.4

試薬は以下のものを使用した。

硫酸（和光純薬製試薬特級）

ひ酸水素二ナトリウム七水和物（和光純薬製和光一級）

各種濃度の硫酸：（和光純薬製容量分析用）

#### 4.2.2 高選択性分子認識ゲルを用いた砒素の捕集

実験は、クロマトグラフ管（内径 10mm×長さ 300mm）に高選択性分子認識ゲル（IBC 社製 MetaSEP AnaLig® As-01PA）を湿式充填したカラムに、模擬拡散透析処理液（2.33mol/l 硫酸に、ひ素を 20mg/l 溶解させた溶液）を 1ml 負荷後、洗浄液（希硫酸）

を 9ml、約 0.2ml/min の流量で通液させて処理液を 10ml 回収することにより行った。

処理液サンプルに対し、ひ素濃度を水素化物発生原子吸光光度法により分析した。  
実験は、表 4-2 に示す複数の洗浄液（希硫酸）濃度条件にて行った。

表 4-2 高選択性分子認識ゲルを用いたひ素の捕集実験条件

実験 番号	ゲル量 (g)	洗浄液（希硫酸）濃度	平均流量 (ml/min)
1	1	0.005 (mol/l)	0.185
2	1	0.1(mol/l)	0.224
3	1	0.5(mol/l)	0.205
4	1	1(mol/l)	0.208
5	1	20% (2.33(mol/l))	0.208

試薬は以下のものを使用した。

硫酸（和光純薬製試薬特級）

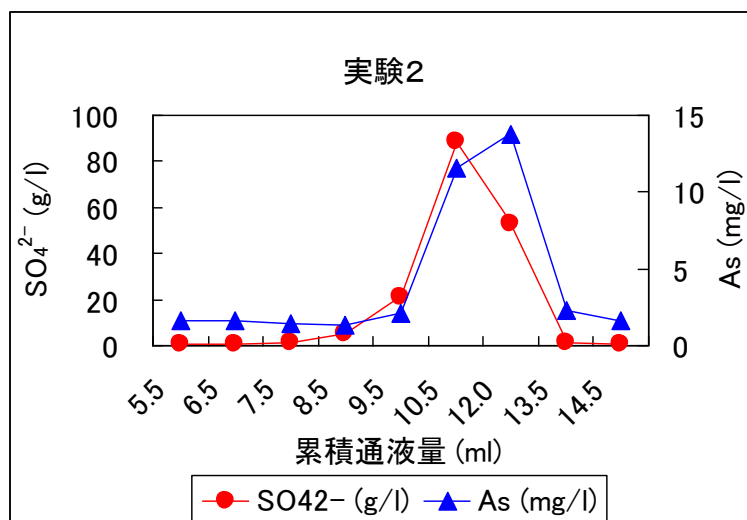
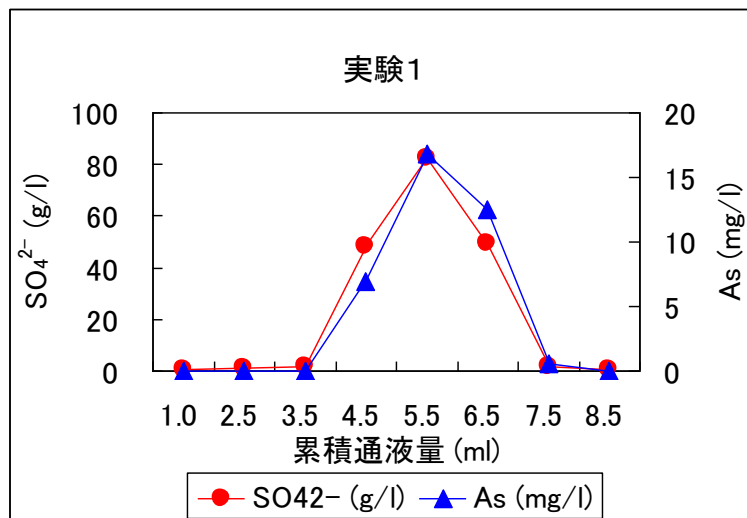
ひ酸水素二ナトリウム七水和物（和光純薬製和光一級）

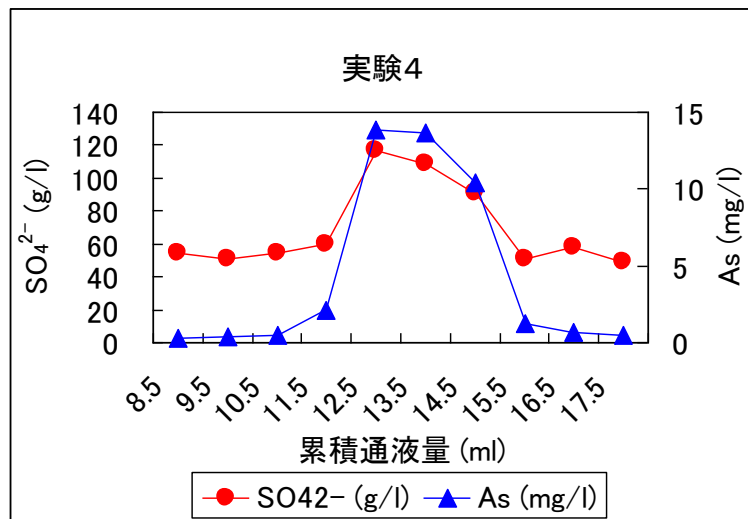
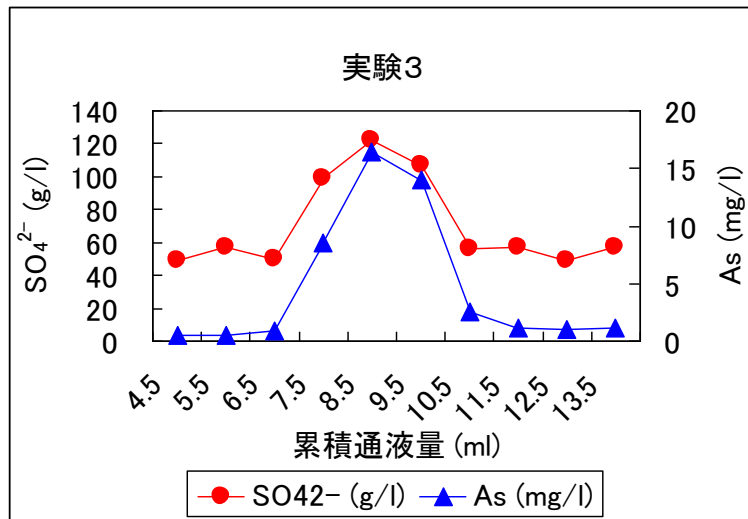
各種濃度の硫酸：（和光純薬製容量分析用）

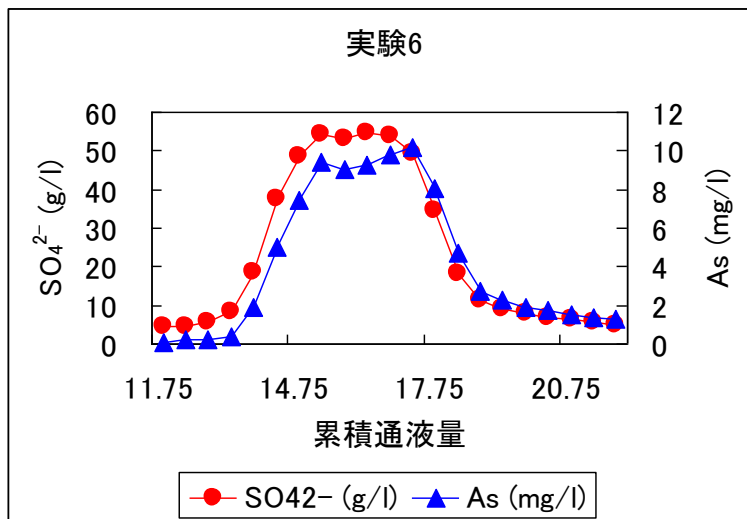
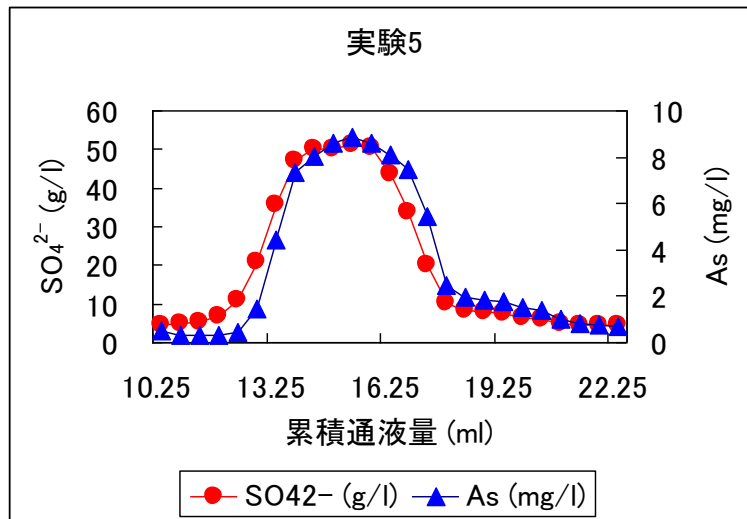
## 4.3 研究結果

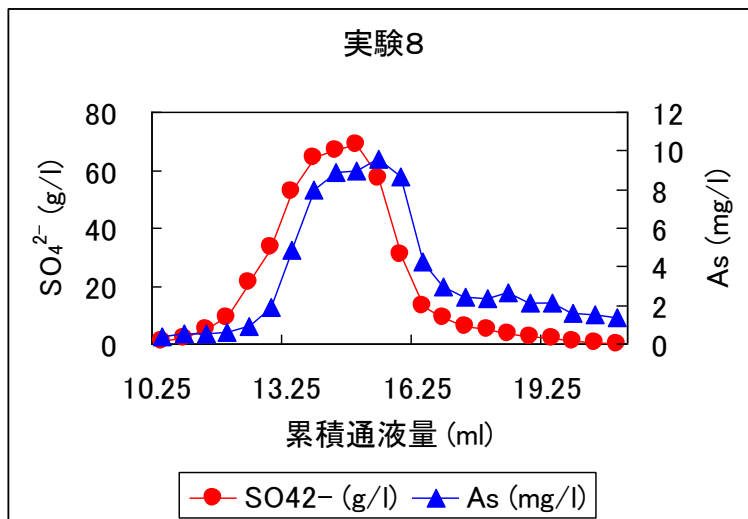
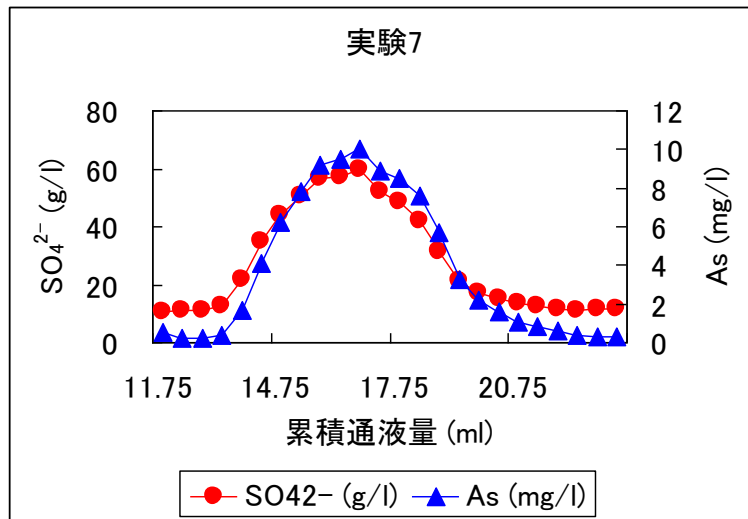
### 4.3.1 イオン排除クロマトグラフィー

図 4-1 に、イオン排除クロマトグラフィー処理サンプル中の硫酸イオン、ひ素濃度の変化（クロマトグラム）を示した。各成分濃度に対する横軸プロット（累積通液量）は、イオン排除クロマトグラフィー処理サンプルの分取量ごとの中間点を取った。

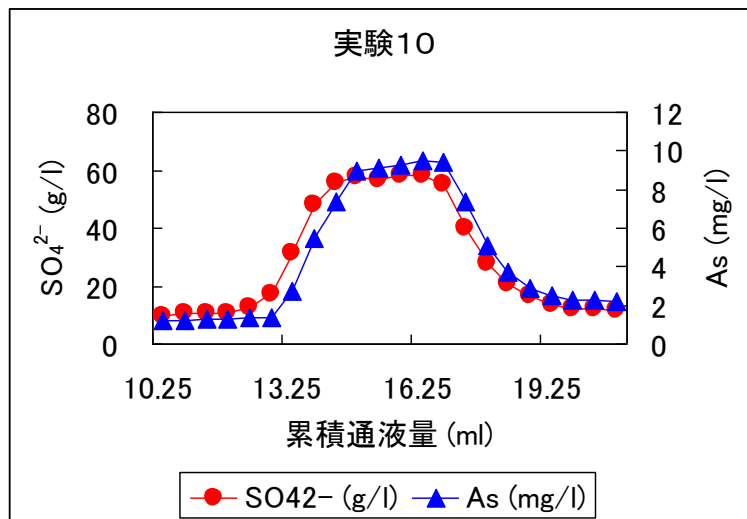
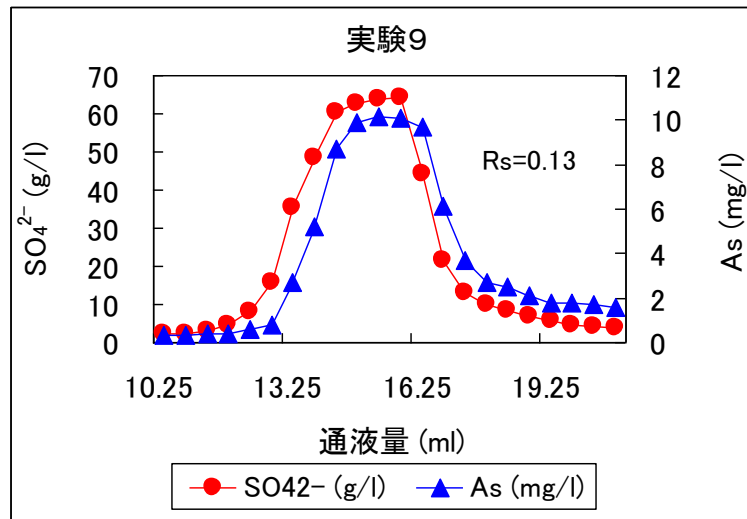


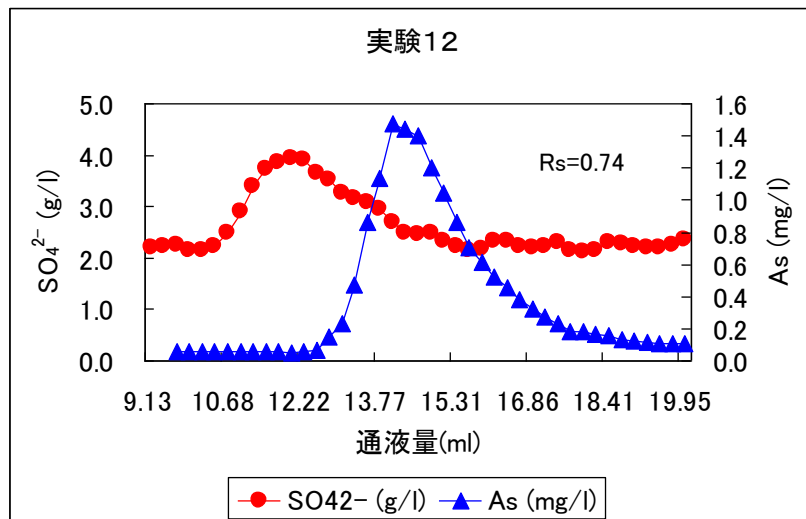
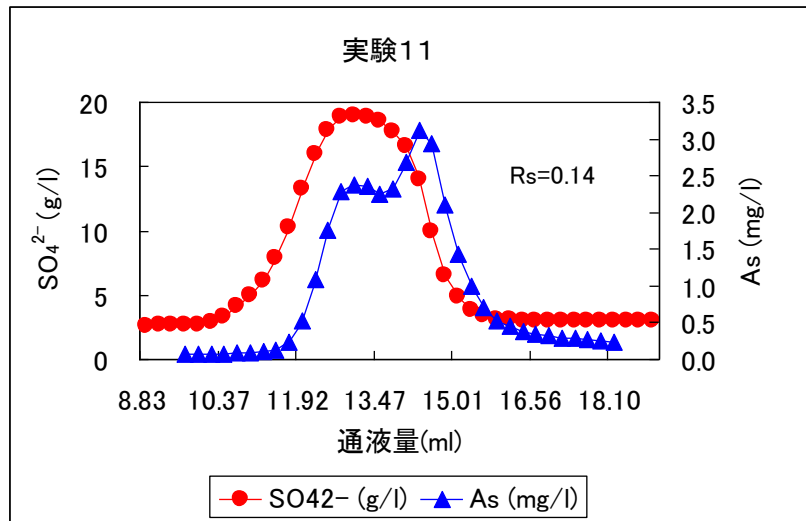


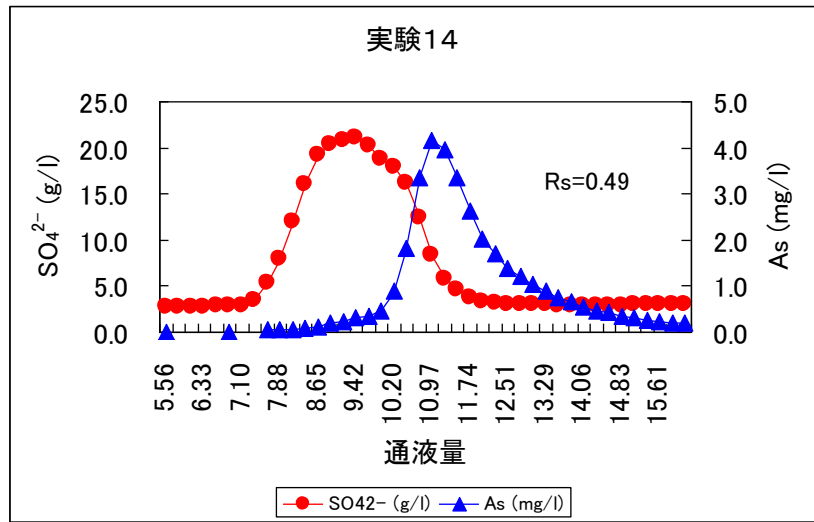
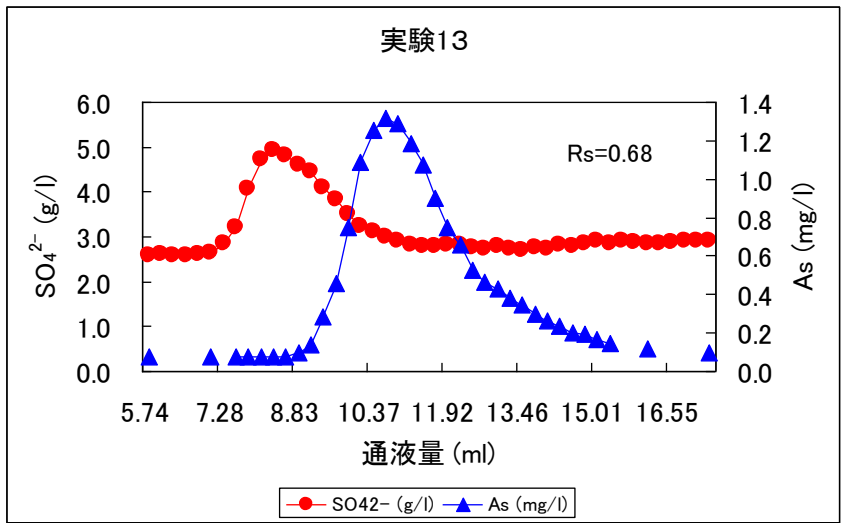












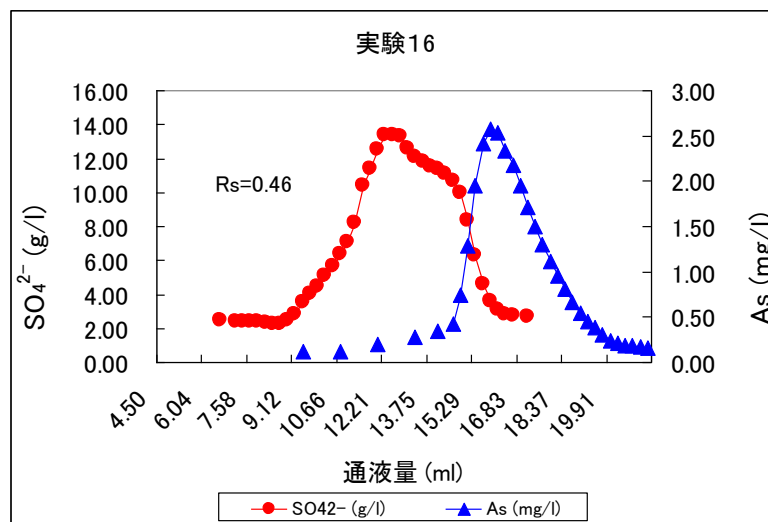
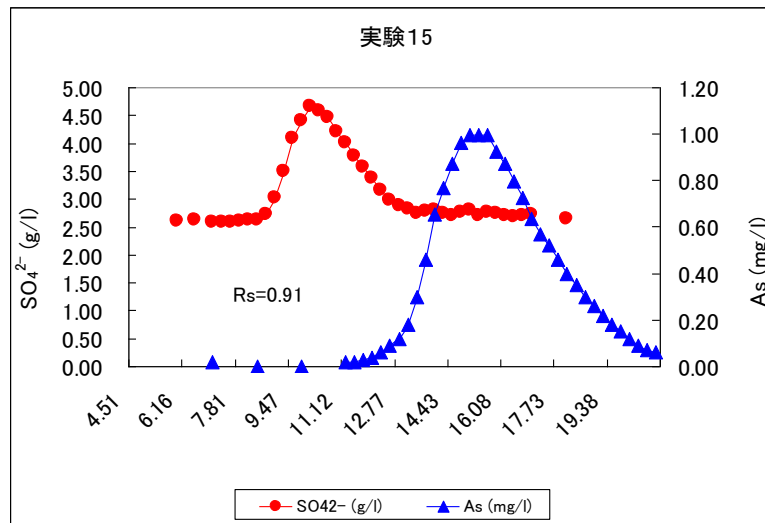


図 4-1 イオン排除クロマトグラフィー処理サンプル中の硫酸イオン、ひ素濃度の変化 (クロマトグラム)

陽イオン交換体を用いたイオン排除クロマトグラフィーによる強酸と弱酸の分離においては、弱酸が遅れて溶出する。すなわち本実験では硫酸イオンより、ひ素が遅れて溶出することが期待された。

様々な条件による実験 1 から 10 までの結果においては、硫酸よりひ素の方が遅れて溶出していることは認められたが、いずれも分離は極めて僅かであった。

次に、カラムクロマトグラフィーにおいては、一般にサンプル負荷量が少なく、流速が

遅い方が分離度の向上が期待されることから、実験 9 に対して実験 11 を行ったところ、得られた分離度( $R_s$ )はそれぞれ 0.13、0.14 であり、分離度の向上はほとんど得られなかった。

続いて実験 11 に対し、模擬拡散透析処理液中硫酸濃度を 2.33mol/l から 0.25mol/l に下げた実験 12 を行うと、 $R_s$  は 0.14 から 0.74 へ大幅に向上していた。イオン排除クロマトグラフィーの原理は、ドナン膜平衡に基づく分配に基づいており、溶液中の硫酸濃度が高すぎるとドナン電位が下がって分離効果が低下すると考えられることから、実験 1 から 11 までの模擬拡散透析処理液では、硫酸濃度(2.33mol/l)が高過ぎて分離がわずかになったと考えられる。

次に実験 12 と同条件で、陽イオン交換体をイオン交換容量の大きい DOWEX 50W×8-100(SIGMA-ALDRICH)に変更した実験 13 では、ほぼ実験 12 と同様の  $R_s$  が得られた。また、この陽イオン交換体を用いて、これまで良好な分離が得られなかった模擬拡散透析処理液硫酸濃度(2.33mol/l)による実験 14 を行った結果、 $R_s=0.49$  と比較的良好的な分離が得られた。原理的にイオン交換容量が大きいほどドナン電位を得やすいと考えられることから、実験 14 では高い硫酸濃度 2.33mol/l でも、硫酸とひ素の比較的良好的な分離が得られたものと考えられる。

同様に、重量あたりのイオン交換容量は DOWEX 50W×8-100(SIGMA-ALDRICH)と等量であるが、樹脂の架橋度が低いために容積あたりのイオン交換容量が小さい DOWEX 50W×2-100(SIGMA-ALDRICH)を用いると、模擬拡散透析処理液硫酸濃度が 0.25mol/l (実験 15) の時は  $R_s=0.91$ 、2.33mol/l (実験 16) の時は  $R_s=0.48$  と、DOWEX 50W×8-100(SIGMA-ALDRICH)よりも良好か同等の分離が得られた。この結果は、陽イオン交換樹脂の容積あたりのイオン交換容量が単に大きいほど良好的な分離が得られるというわけではなく、陽イオン交換樹脂の架橋度、すなわち溶質分子が入り込める樹脂の空隙の大きさも分離効果に大きく関わっていることを示唆するものである。

### 4.3.2 高選択性分子認識ゲルを用いた砒素の捕集

得られたひ素除去率を表 4-3 に示す。

表 4-3 各実験条件におけるひ素除去率

実験番号	ひ素除去率 (%)
1	98.3
2	97.9
3	60.0
4	15.3
5	3.9

洗浄液(希硫酸)濃度が 0.005mol/l、0.1 mol/l と低い場合には、それぞれ 98.3%、97.9% という高いひ素除去率が得られたが、洗浄液(希硫酸)濃度が 0.5 mol/l、1 mol/l、20% (2.33mol/l) と高くなるにつれ、それぞれ 60.0%、15.3%、3.9%とひ素除去率が低下した。本ゲル製造元 IBC 社のデータシートには、高濃度の硫酸イオン (>1mol/l) がひ素抽出能を妨害する可能性が記されており、その影響と見られる。このことは、想定する拡散透析処理液の硫酸濃度 2.33mol/l を大幅に希釈する必要性を示し、回収硫酸濃度が大幅に低下してしまうことから、本法の適用は不適であると考えられた。

## 4.5 結論

硫酸とひ素の分離法に関して、高選択性分子認識ゲル（IBC 社製 MetaSEP AnaLig® As-01PA）を用いた砒素の捕集については、想定する拡散透析処理液の硫酸濃度（2.33mol/l）が高過ぎ、大幅な希釈をする必要性があり、回収硫酸濃度が大幅に低下してしまうことから、適用は不可と考えられた。

一方、陽イオン交換体を用いたイオン排除クロマトグラフィーであれば、イオン交換容量の大きな陽イオン交換樹脂を用いることにより、想定する拡散透析処理液硫酸濃度（2.33mol/l）でも硫酸とひ素を良好に分離できることを示すことができた。ただし容積あたりのイオン交換容量が単に大きいほど良好な分離が得られるというわけではなく、陽イオン交換樹脂の架橋度、すなわち溶質分子が樹脂の空隙中に入り込める余地も分離効果に大きく関わっていることが示唆されており、硫酸とひ素の場合ほどの程度の架橋度が適切であるかといった細かな検討は残された課題である。

## 参考文献

- 1) 山崎亨史、檜山亮、折橋健、関一人：第 2 回バイオマス科学会議発表論文集 (2007) 102-103.
- 2) 山崎亨史、檜山亮、阿賀裕英、小島康夫：第 16 回日本エネルギー学会大会講演要旨集 (2007) 372-373.
- 3) 阿賀裕英、山崎亨史、檜山亮、小島康夫：第 42 回日本水環境学会年会講演集 (2008) 594