

## 2021年度 研究活動報告書

## 水溶液中のアルカリ金属イオンの回収

岐阜県立岐阜高等学校 自然科学部化学班 熊谷柚芭 杉尾一誠 辻敬暢 長井咲千  
橋本一輝 橋本大輝 松永紗良 武藤有飛

## 1. はじめに

高吸水性高分子(Super Absorbent Polymer : SAP)はデンプンやポリビニルアルコールを主鎖とし、これにポリアクリル酸ナトリウム (Fig.1) を側鎖としてつないだものである。水の吸収力が非常に強く、多量の水を保持できることから、紙おむつや土壤保水材などに用いられている。ところが電解質水溶液に入れると純水と比べて吸水量が著しく低下し、また電解質を変えると吸水量に差が生じることが知られている<sup>[1]</sup>。先行研究より、吸収の際、水を吸って電離したポリアクリル酸ナトリウムの  $\text{Na}^+$  と水溶液中の陽イオンが一部交換されることによって膨らみ方に差が生じること、また陰イオンは吸水量に影響を与えないことがわかっている。また、本研究は 2019 年度からの継続研究であり、本報告書の実験 I は報告済みの内容です。

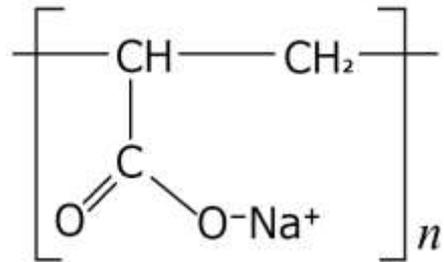


Fig.1 ポリアクリル酸ナトリウム

## 2. 実験 I SAP を用いた陽イオンの吸収

## 2-1. 目的

水溶液中の陽イオンの種類によって SAP の吸水量が異なるのであれば、それを逆に利用し、SAP を使って溶液中の陽イオンの種類別の吸収量を測定し、回収につなげることができるのではないかと考えた。これを利用すると大掛かりな装置を用いずに陽イオンの回収を可能にし、廃液の処理に要するコストの削減につながり水質環境の保全に貢献できると考える。我々は SAP を用いて簡易的に水溶液中の陽イオンを回収する方法を確立することを目的とした。

## 2-2. 吸収量測定の方法

SAP の吸収量を測定するために以下の方法を用いた (Fig.2)。

SAP (ポリアクリル酸ナトリウム・ケニス株式会社「超吸水性樹脂」・粒径 150~750  $\mu\text{m}$ ) の粉末をティーバッグに入れ、目的とする溶液に浸す。一定時間経過後、膨潤した SAP をティーバッグと一緒に取り出し、2 分間吊るして未吸収の水滴を落とした後、初めの 1 分間は 10 秒、その後は 30 秒間隔で計 5 分間質量を測定する。グラフを外挿し (多項式近似・2

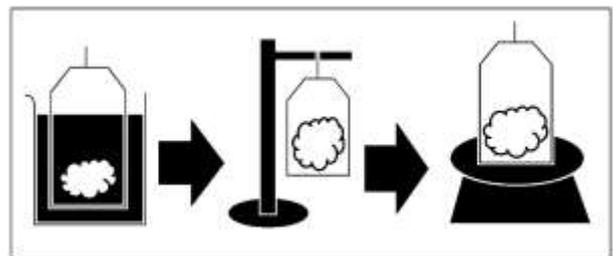


Fig.2 質量測定の手順

次)、切片を質量値とすることで、ティーバッグを溶液から取り出し吊るしておいた2分間の水の蒸発量が補正できる(Fig.3)。以後の実験ではこの方法を用いて質量を測定した。

### 2-3. 高級水性高分子の吸水時間について

SAPは水溶液に浸すと徐々に膨潤していくが、一定の時間がたつと膨潤が止まる。限界量膨潤するのに必要な時間を把握することを目的としてこの実験を行った。これは、溶液中の陽イオンの同定を簡易的に行うためにも重要な実験である。実験では、0.100 mol/L NaCl 水溶液に SAP1.00 g を浸し、浸す時間を変化させた時の質量の変化を測定した。結果は Fig.4 の通りである。約30分でSAPの吸収量は最大となり、それ以降は吸収量の変化は見られなかった。したがって、SAPが0.100 mol/Lの強電解質水溶液から十分吸水するには30分以上あればよく、今後の実験では1時間以上浸してから吸収量を測定することにした。また、この短い吸収時間によって未知溶液中のイオンの種類と量の測定を短時間で簡易的に行う方法として実用化することが可能であるといえる。

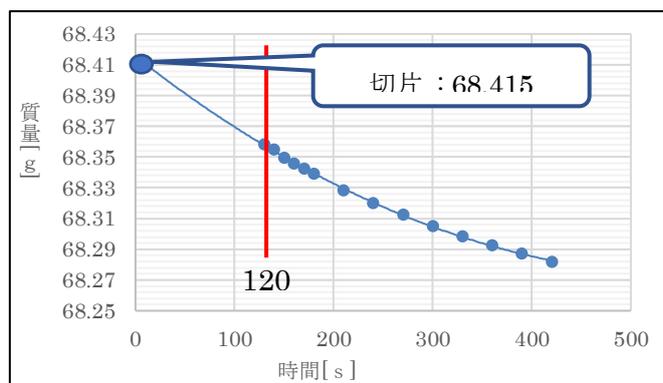


Fig.3 0.100 mol/L NaCl 水溶液におけるティーバッグの質量変化

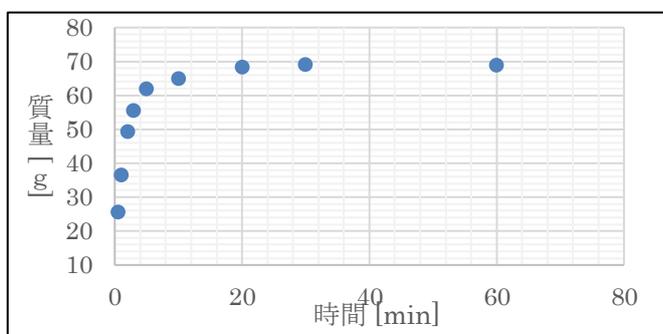


Fig.4 溶液に浸す時間による質量の変化

### 2-4 陽イオンの種類と吸収量の相関について

SAPの吸収の過程では陽イオンの入れ替えがあることが分かっている。そこで、各金属塩化物の水溶液にSAPを浸し、吸収後の質量にどれほどの差が生じるのかを調べた。9種類の電解質水溶液300 mLにSAPを1.00 gずつ浸し、吸収後の質量を測定した (Fig.5)。

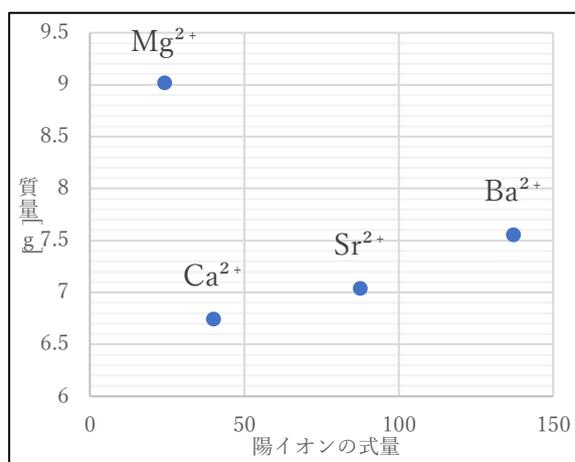
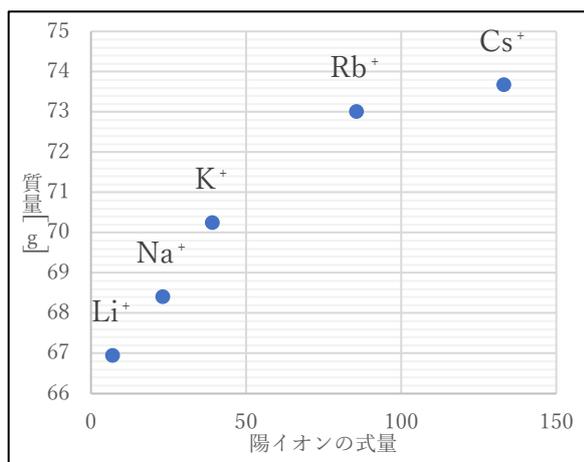


Fig.5 アルカリ金属イオンの電解質水溶液(左)及び2価陽イオンの電解質水溶液(右)における吸収量

アルカリ金属イオンの電解質水溶液と 2 価陽イオンの電解質水溶液とで吸収後の質量に大きな差が出たのは、SAP 中の  $\text{Na}^+$  と溶液中の陽イオンが粒子数比で、アルカリ金属イオンでは 1:1、2 価陽イオンでは 2:1 で交換され、その結果 SAP 内の陽イオンの物質量が 2 価陽イオンはアルカリ金属イオンより少なくなり、溶液のイオン濃度と SAP 内のイオン濃度との差から生じる浸透圧が相対的に小さくなったためだと考えられる (Fig.6)。また、どの溶液も同濃度 (0.100 mol/L) であるので、2 価陽イオンの電解質水溶液はアルカリ金属イオンの電解質水溶液と比べ 2 倍の  $\text{Cl}^-$  が存在し、それらの  $\text{Cl}^-$  は SAP 内に入らないため、さらに浸透圧が小さくなることも吸収量が小さくなることの要因の一つと考えられる。

1 価・2 価陽イオンの式量の増加とともに質量が増加した。上記で述べた通り、溶液中の陽イオンと SAP 中の  $\text{Na}^+$  の交換が起こるため、陽イオンの式量と  $\text{Na}^+$  の式量 (22.99) との差が大きいほど質量は大きくなる。しかし、陽イオンと交換される  $\text{Na}^+$  の物質量は各電解質水溶液によって差があり、さらに、溶液中のすべての陽イオンが交換され SAP 内に入ったとしても式量の差だけでは Fig.5 ほどの差は見られない。その理由については現在のところ考察につながるような結果は得られていない。

また、 $\text{Mg}^{2+}$  以外の 2 価陽イオンの水酸化物である  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$  はすべて強塩基で溶解度積は大きいものに対して、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の溶解度積は  $K_{sp}=1.1 \times 10^{-11}(\text{mol/L})^2$  と小さい<sup>[2]</sup>。よって  $\text{Mg}^{2+}$  の一部は  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  になり、溶液中のイオンの総量は小さくなる。その結果他の 2 価陽イオンの電解質水溶液より浸透圧が相対的に大きくなり、吸収後の質量が最も大きくなったと考えられる。

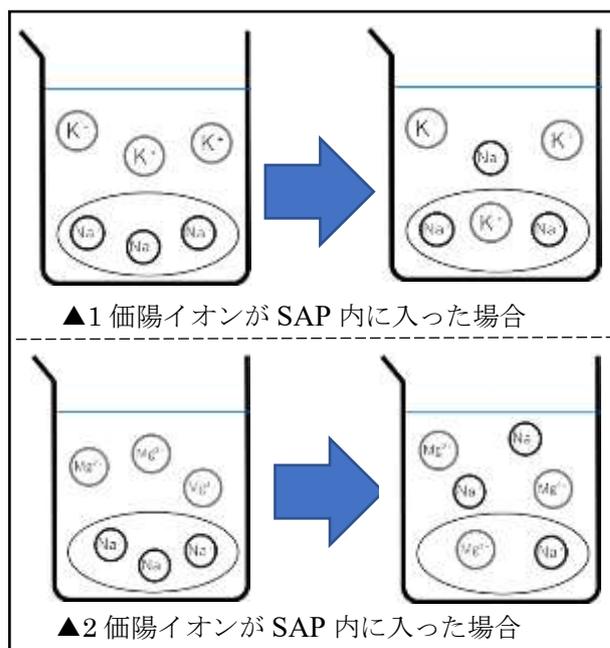


Fig.6 1 価陽イオンと 2 価陽イオンの電解質水溶液中の陽イオンの出入りの違い

### 3. 実験Ⅱ アルカリ金属の回収

#### 3-1. 目的

SAP の溶液吸収においては SAP 内外で陽イオンの交換が起こっていることが、実験 I より判明した。実験を繰り返す中、1 度 SAP 内部に入った陽イオンは容易には放出されていないようであったので、SAP を使った陽イオンの回収が可能であると予想し、実験を行った。今回の実験で目標とするのは Cs をはじめとする、水溶液中からの回収が困難であるアルカリ金属イオンの回収方法の確立である。この方法が確立されれば、原子力発電所の汚染水に含まれる Cs の回収など、廃液の処理に大きく貢献すると考えられる。

#### 3-2. 測定方法

アルカリ金属イオンを含む水溶液に SAP を浸して膨潤させ、アルカリ金属を保持したまま SAP 内から水のみを出すことで、アルカリ金属を効率的に回収できると考えた。そこで以下の方法で実験を行い、効率的なアルカリ金属の回収を試みた。

まず、5種類のアルカリ金属の塩化物 (LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl) の 0.100 mol/L 水溶液を調製し、その5種類の溶液 200 mL に SAP 1.00 g を浸して1日かけて十分にその水溶液を吸収させた。その後、取り出した SAP からアルカリ金属水溶液に浸けて吸収させた水を出すため、SAP の吸収量を著しく低下させる2価の金属塩化物 (MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>) の同濃度の水溶液 200 mL に浸して1日かけて SAP を十分に収縮させた。SAP をアルカリ金属塩化物の水溶液から取り出したときの質量を膨潤質量、その後2価の金属塩化物水溶液に浸してから取り出したときの質量を収縮質量、収縮質量から2価の陽イオンのみを含む溶液を吸収したときの吸収量(Fig.5)を引いた値を回収質量とする。

### 3-3. 測定結果

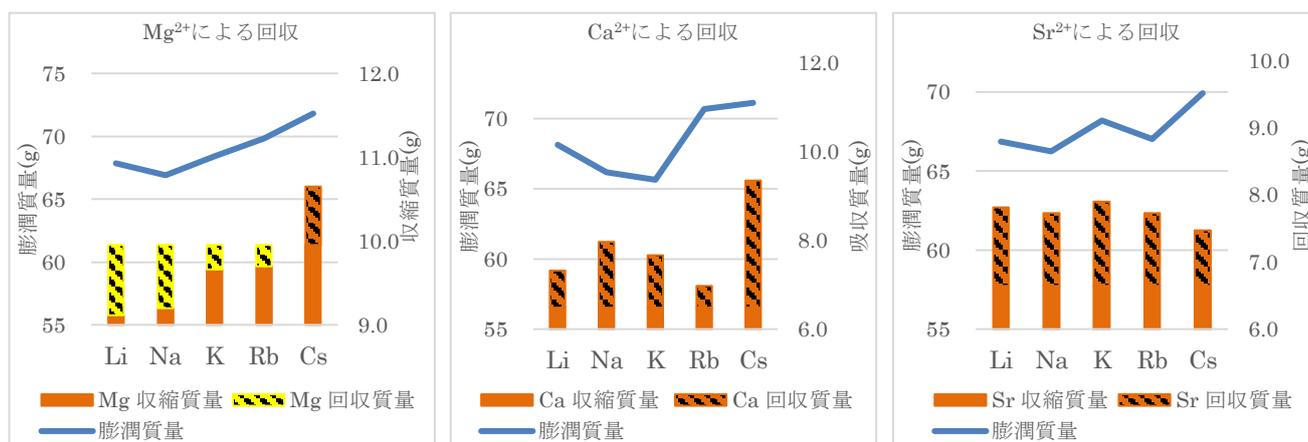


Fig.7 2価溶液ごとの膨潤質量と回収質量

実験の結果を Fig.7 に示す。これより、膨潤質量に対して収縮質量は小さくなっており、アルカリ金属イオンを吸収した SAP から水が出たことが分かる。しかし、収縮質量の測定に用いた2価の陽イオンの種類によって回収質量にはばらつきがある。グラフ中の黒の斜線部は回収質量を示しており、Mg<sup>2+</sup>の黄色部は回収質量が負になったことを示している。少なくとも、Mg<sup>2+</sup>以外は回収質量が正の値になっているため、アルカリ金属イオンを保持したまま水を排出したということを示している。また、回収質量を、回収したアルカリ金属イオンの質量だと仮定し、物質質量に換算したものを Fig.8 に示す。アルカリ金

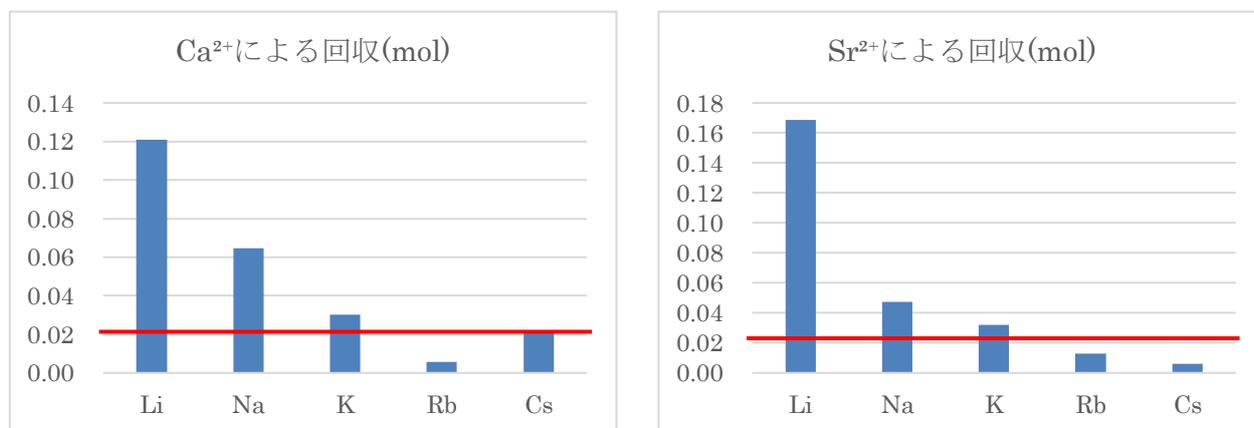


Fig.8 Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>によって回収されたアルカリ金属イオンの物質質量

属が 0.0200 mol 含まれている溶液に浸したため、回収した物質質量が 0.0200 mol に近づくほど効率よくアルカリ金属が回収できていると考える。しかし、BaCl<sub>2</sub>溶液に浸けた場合は、浸けたアルカリ金属溶液の

種類に関わらず白い沈殿が生じ(Fig.9)、回収質量は負の値を示した。この沈殿の正体の解明には至っていないが、この方法では、アルカリ金属の回収を証明できないので、今回の考察からは除外することにした。



Fig.9 ビーカー内の白色沈殿

### 3-4. 考察

SAP からの排水に適した 2 価の陽イオンについて考察する。 $Mg^{2+}$ は収縮質量が大きいため、効率的なアルカリ金属イオンの回収には適さないといえる。 $CaCl_2$ 、 $SrCl_2$ の回収質量は正の値をとっているが、 $CaCl_2$ の方が回収した物質質量が 0.0200 mol に近い値をとっていることから、より多くのアルカリ金属イオンを回収できていると考察でき、最もアルカリ金属イオンの回収に適しているのは  $CaCl_2$ であるといえる。

次に、回収されるアルカリ金属イオンについて考察する。 $Ca^{2+}$ や  $Sr^{2+}$ で収縮させたとき、回収した物質質量が 0.0200 を上回ってしまい、十分に排水できないことが想像される。 $Rb^+$ については回収した物質質量が小さく、 $Rb^+$ が再び SAP の外に出てしまったか、或いは水が過剰に排水されてしまったことが想像される。

このようにアルカリ金属を吸収させた後、2 価の陽イオンで収縮させることを考えたが、陽イオン同士の相互作用により、吸収量に統一した傾向が見られなかった。しかし、このことはアルカリ金属が SAP 内に残っていなければ起きない現象であり、アルカリ金属の回収はできていると考えられる。

## 4. 今後の展望

アルカリ金属の回収においては、吸収した質量からアルカリ金属イオンが回収可能であるかを検討したが、アルカリ金属イオンが SAP 内部に完全に保持されているかどうかはまだ確かではない。今後の実験では、吸収後の残った溶液にアルカリ金属がどれだけ残されているのかを測定したり、効率の良い回収方法に加えて回収の確実性についても検討できるようなデータを揃えていきたい。

今回の実験においては、2 価の陽イオンの水溶液の濃度は 0.100 mol/L に統一した。溶液のイオン濃度により SAP の吸収量は変化すると考えられるので、アルカリ金属イオンの回収のために濃度の異なる溶液を使い、さらにデータを収集したい。加えて、アルカリ金属イオンの回収時、 $BaCl_2$ 溶液に SAP を浸すと白色沈殿が生じた。この白色沈殿の正体についてもまだ判明していないので、それを解明することが今後の課題である。

## 5. 参考・引用文献

[1] 野村幸司 2002 東亜合成研究年報 TREND2002 第 5 号

高吸水性樹脂「アロンザップ」の高機能化 P28s

[2] 卜部吉庸 (2015) 『化学の新研究』三省堂 P.241

## 6. 「環境安全とリスク」に関する意見と感想

一昨年、昨年に引き続き、SAPに関する研究を行いました。今後の更なる発展を期待できる、有用な結果を得られたと感じています。コロナウイルス感染症の感染拡大による休校などの影響で、思うように研究を進められないこともありました。自宅でも通信機器を用いて部員とコミュニケーションを取りあい研究の計画を立てるなど、少しでも研究を進めるための工夫ができたことはよかった点だと思います。

昨年までの研究で、SAPの吸収量は水溶液中の陽イオンに影響を受けていることがわかっており、それを応用した水溶液中の陽イオンの回収を試みました。アルカリ金属イオンをSAPに吸収させた後、2価の陽イオン水溶液にSAPを浸すという簡単な操作で、アルカリ金属イオンを回収できる可能性を見出したことは大きな成果だと考えます。この方法が確立されれば、アルカリ金属を含む廃液の処理で、アルカリ金属を効率よく低コストで回収できます。このことは原子力発電所の汚染水に含まれるCs<sup>+</sup>の回収にも役立つと考えます。

今後はアルカリ金属イオンがSAP中に保持されていることを証明する方法について検討していきたいと思っています。