

異種金属元素を添加した γ -オキシ水酸化鉄による 重金属イオン吸着

環境材料科学研究室 谷村 公
指導教官 佐藤 一則

はじめに

各種廃棄物の安定化処理やリサイクル過程において問題となっている有害な溶出重金属イオンへの対策として、今後、回収・再利用が必要となる。吸着処理は一般的に反応時間が短く、微量元素の回収に適している。吸着剤に重金属イオン選択吸着性を付与できれば、金属の分離、回収に非常に有益である。

本研究では、一般に重金属イオンに対して高い吸着力を持つことが知られている γ -オキシ水酸化鉄 (γ -FeOOH, goethite) に着目した。Goethite は図1のように、Fe原子に6つのO/OHが結合した八面体を基に、稜共有で連なった層をO-H-Oの水素結合で結んだ構造をしている。その化学的安定性のために耐候性鋼の表面保護さび層¹⁾として知られている。

Goethite の重金属イオン吸着に関する研究は数多い。溶液中重金属の吸着脱離量に対する溶液のpH依存性については、溶液pHに応じた化学種の存在形態の影響が大である^{2,3)}。重金属イオン吸着における温度依存性については、goethite への Pb^{II} 、 Cu^{II} 、 Zn^{II} 吸着量は高温で多くなることが報告されている⁴⁾。また、Cu、Pb、Cd 各イオンの共存溶液を用いた競合吸着実験では、金属種による吸着量序列は $Cu > Pb > Cd$ の順序となり、これは各吸着質が持つ電気陰性度の影響によるものと考えられている⁵⁾。Goethite 表面へ吸着した重金属イオンの存在形態として Surface Complexation Model が提唱されており、重金属は goethite を形成する Fe、O/OH の八面体構造の頂点、1辺、または2辺を共有して錯体を形成しているという報告がある⁶⁾。

一方で goethite に Fe 以外の金属を添加した試料粒子を用いた研究も多い。これまで Al、Co、Zn、Ni、Cu、Ti、Cr、Y などの金属の添加が報告されており、goethite 生成および性質に及ぼす異種金属添加の影響は大きい。しかし、これまでに異種金属添加 goethite を用いた吸着特性について報告した例はほとんど見当た

ない。Goethite 結晶格子を形成する Fe^{III} の一部を異種金属元素に置換した場合、この置換金属イオンの種類および置換濃度に応じた価電子状態変化および格子空間サイズ変化により、重金属イオンに対する吸着特性の変化が期待できる。また、添加金属元素が goethite 結晶格子内の Fe^{III} サイト以外に存在する場合も、重金属イオン吸着に対する影響が期待できる。さらに、金属元素添加によって析出した異種生成相と goethite との複合体形成によって、新たな重金属イオン吸着特性を生じる可能性がある。

本研究室では、重金属イオン吸着が可能であるとともに、溶液 pH 変化に対して化学的に安定な goethite 粒子を利用して、特定の有害重金属イオンに対する優れた吸着能発現と循環型重金属回収技術の確立を目指している。本研究では、異種金属元素の添加による結晶格子中 Fe^{III} の部分置換、含有元素の溶出、および複合体形成が、Pb イオン選択的吸着に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

本研究では、goethite を構成する Fe^{III} とは酸化数の異なる 2 価が安定な添加元素に着目し、遷移金属の Co^{II} 、 Cu^{II} 、 Zn^{II} 、および Ni^{II} 、アルカリ土類金属の Sr^{II} をそれぞれ添加元素として選択した。添加金属元素と Fe^{III} との価電子状態およびイオン半径などの差異によって変化する goethite 粒子の結晶形態と、Pb、Zn、Cu イオンに対する吸着選択性との関連を検討した。

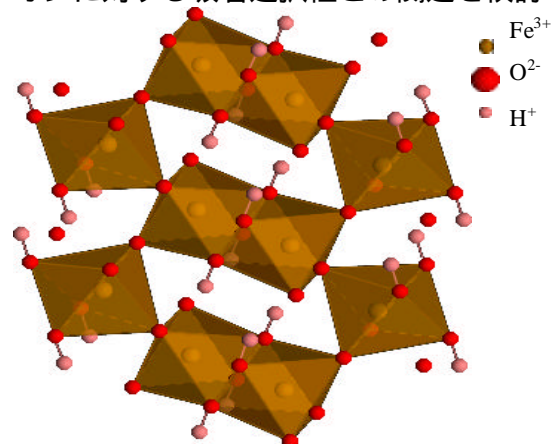


図1 Goethite の結晶構造

実験方法

異種金属添加 goethite 試料は、3 価の鉄を含む $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ と添加金属元素の硝酸塩の各混合溶液に KOH を加えた析出沈殿法により合成した⁷。さらに、goethite 相と共存する試料中の副生成相に対して、硫酸洗浄処理による除去効果を検討した。これらの合成粒子に対して、X線回折法(XRD)による生成相同定・格子定数精密化、表面積測定、湿式分析法による異種金属含有量の測定を行った。

吸着実験は密閉容器中で行い、上澄み溶液中に残留した重金属イオン濃度を原子吸光分析法を用いて測定し、各試料粒子の吸着特性を評価した。実験条件を以下に示す。

溶液量:	10 mL
吸着剤の量:	50.0 mg (20.0 mg)
固液比:	5.0 g/L (2.0 g/L)
吸着質:	Pb、Cu、Zn 各イオン
初期濃度:	各 500 μM (1000 μM)
溶液 pH:	6、5、4
pH 緩衝剤:	酢酸緩衝溶液 (なし)
振とう温度:	30
振とう時間:	3 h
(括弧は Sr 添加試料による吸着実験)	

結果と考察

(1) Sr 添加 goethite による吸着

XRD による生成相同定の結果、Sr 添加量 0~10 mol% 試料の回折パターンはいずれも goethite の JCPDS カード⁸⁾と一致した。そのうち、添加量 10 mol% 試料では、回折ピーク強度が著しく低下し、非晶質相の生成割合が高まっていると考えられる。格子定数精密化の結果、結晶軸長 a および c はほとんど変化がなかったが、結晶軸長 b は Sr 添加量に従い微増した。これは添加した Sr が試料表面ではなく試料内部に存在していることを示唆している。また、表面積測定の結果、Sr 添加量増加に応じて表面積が増加した。

図 2 に Sr 添加 goethite を用いた Pb、Cu イオン共存溶液における吸着実験の結果を示す。Sr 添加量増大に従い Pb、Cu イオン吸着量が増加しており、Pb イオンの吸着量は Cu イオン吸着量を上回った。また、Pb、Cu イオンいずれの

吸着量もそれぞれ単成分系での吸着量よりも減少していた。これは、Pb、Cu イオンが共存溶液中で競合吸着していることを示している。本実験結果は、Pb、Cu イオンが互いに共通の場所を“吸着サイト”として利用し、Pb が優先的に吸着することを示している。また、Pb、Cu イオン吸着における Sr 溶出は、Sr 添加量が 3 mol% までほぼ含有量に相当する量が溶出し、3 mol% 以上では含有量に比べて溶出する量が少なくなる傾向を示した。

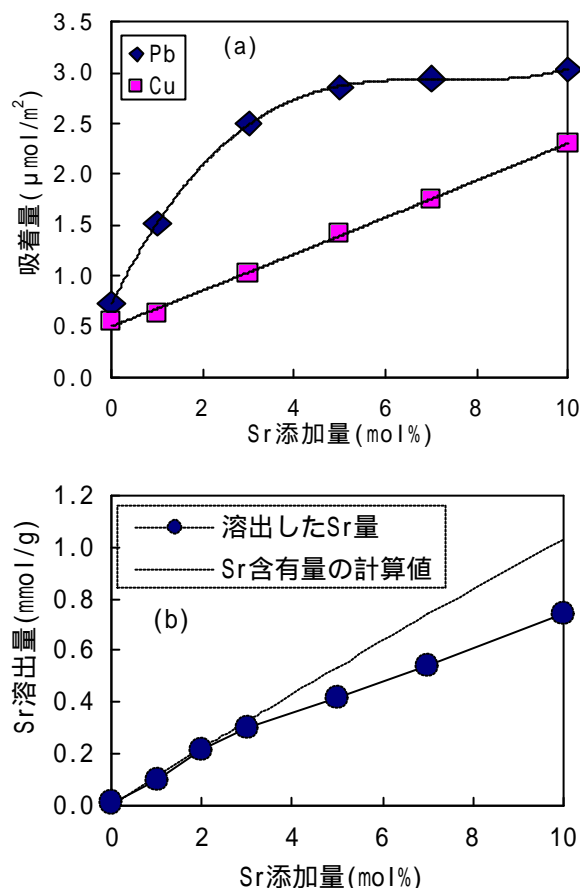


図 2 Sr 添加 goethite を用いた Pb、Cu イオン吸着 (Pb、Cu 共存、pH 5)

(a) Pb、Cu イオン吸着量、(b) Sr 溶出量

つぎに、pH3 溶液中で行った Sr 溶出実験の結果を図 3 に示す。固液比 2.0 g/L の試料 A では、Sr 添加量 3 mol% 以上では溶出量がほぼ一定となっており、溶出限界が存在した。図 2 の吸着実験における Sr 溶出量と比較すると、溶液中に Pb、Cu イオンが存在した方が、Sr 溶出が容易であった。固液比 0.5 g/L の試料 B では、Sr 添加量増加に従い Sr 溶出量が増加した。試料に対して酸性溶液量が多いと Sr が溶出しやすくなっている。

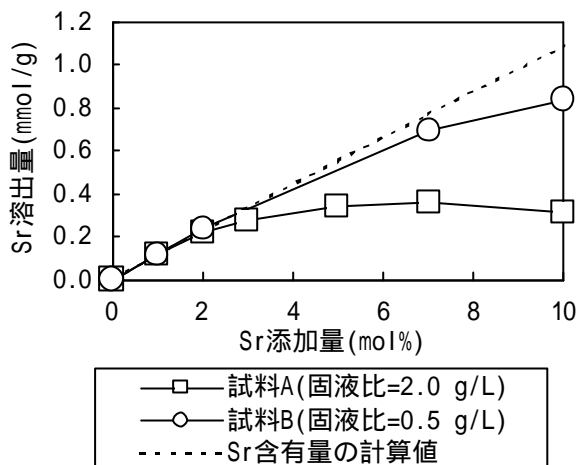


図3 Sr 添加 goethite の Sr 溶出実験結果 (溶液 pH 3 (HNO₃, NaOH))

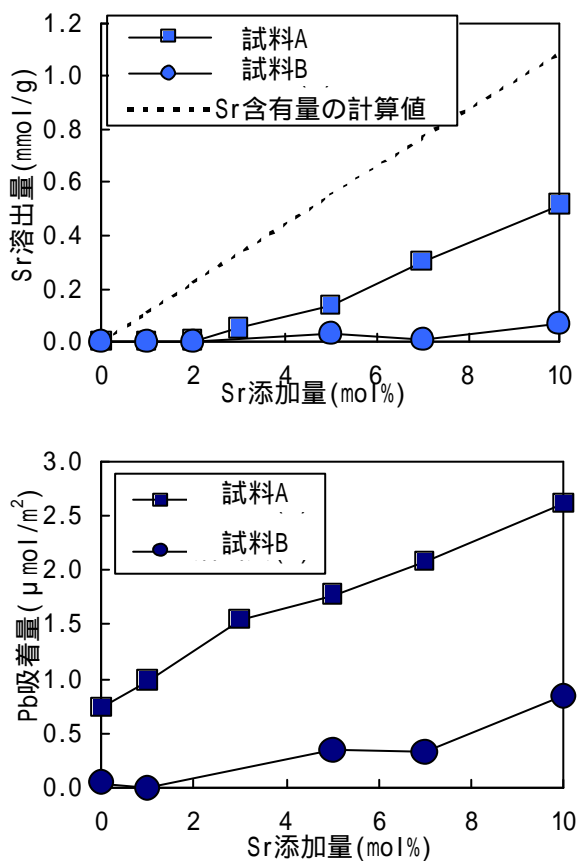


図4 Sr を溶出させた Sr 添加 goethite の Pb イオン吸着 (Pb 単成分、pH 5)
(a)Sr 溶出量、(b)Pb 吸着量

Sr 溶出試料 A、B を用い Pb イオン単成分系における吸着実験を行った。試料 A の Sr 溶出量は Sr 添加量 3 mol% 以上で増加した。それに対し、試料 B では、溶出実験時においてほぼ全量の Sr が溶出したため、吸着実験のときには Sr がほとんど溶出しなかった。

Pb イオン吸着量は、試料 A、B いずれも Sr 添加量が増加するに従って増加した。しかし、試料 B の吸着量は試料 A の吸着量と比べると極端に少なかった。したがって、Pb イオン吸着量増加は Sr 溶出の影響と考えられる。以上の実験結果は、Pb イオンと goethite 格子内 Sr イオンとの交換反応により、Pb イオン吸着が促進されたことを示している。これは、Pb イオン優先吸着は Sr²⁺ と Pb²⁺ とのイオン半径の近似性によるものと考察した。

(2)Co,Cu,Zn,Ni 添加 goethite による吸着

XRD による生成相同定の結果、15 mol% Co 添加 goethite において goethite 以外にフェライト相の析出を確認した。フェライトの除去を行うため、Co、Cu、Zn、Ni 添加 goethite いずれの試料に対しても 3 M 硫酸を用いて洗浄処理を行ったのち、再び XRD により測定した結果を図 5 に示す。Co、Zn、Ni 添加 goethite 試料では goethite の回折ピークのみが認められた。しかし、Cu 添加試料では hematite(Fe₂O₃)の回折ピークが検出された。Cu^{II} は Fe^{III} と酸化数が異なり Fe^{III} 格子には置換が困難と予想できる。Goethite 結晶よりも安定な構造の hematite 結晶化が促進されたと考えられる。

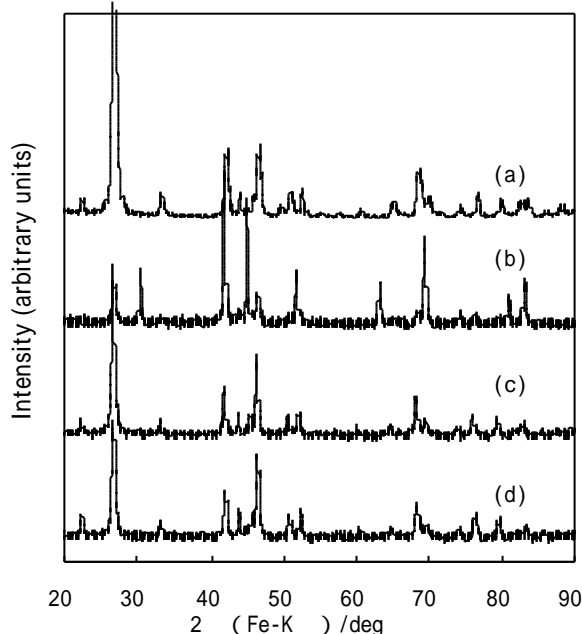


図5 硫酸洗浄処理した Co,Cu,Zn,Ni 添加 goethite の XRD パターン
(a)Co 添加量 15 mol% (b)Cu 添加量 8 mol% (c)Zn 添加量 8 mol% (d)Ni 添加量 10 mol%

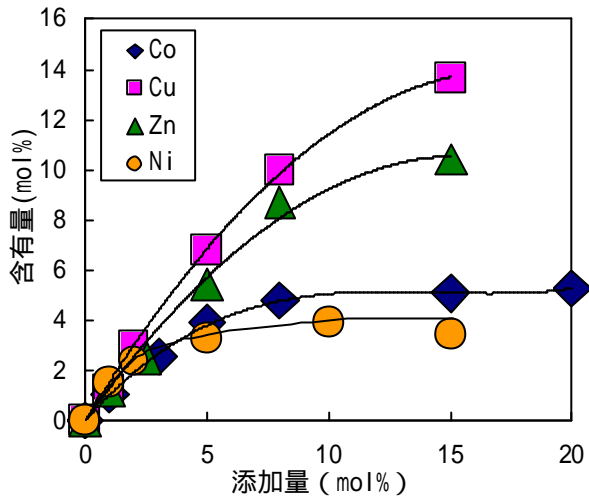


図6 異種金属元素の添加量と含有量

異種金属元素添加量と硫酸処理後の含有量との関係を図6に示す。Co、Ni添加 goethite の含有量は一定値へ収束した。これは、goethite 中の Co、Ni 含有量に限界があることを示し、それを越えて添加した Co、Ni は硫酸に溶解性の不純物相として析出したと考えられる。Cu 添加 goethite では、添加量増加に従いCu 含有量が増した。XRD 測定の結果から hematite として濃縮されたと考えられる。

格子定数精密化の結果を図7に示す。Co 添加試料の格子定数 a、b、c はいずれも含有量増加に従って小さくなった。Zn、Ni 添加試料の格子定数はいずれも含有量増加に従って増大した。また、Cu の格子定数は含有量に対し顕著な変化は現れなかった。

格子定数変化とイオン半径から置換元素の価数を予測した。以下に各イオン半径を示す。

Fe^{3+} : 79 pm	
Co^{2+} : 79 pm	Co^{3+} : 69 pm
Cu^{2+} : 87 pm	Zn^{2+} : 88 pm
Ni^{2+} : 83 pm	Ni^{3+} : 74 pm

Co 添加試料では格子定数が減少しており Fe^{3+} よりもイオン半径の小さい Co^{3+} が Fe^{III} 置換したと予測できる。同様に Zn、Ni 添加 goethite では、それぞれ+2 価のイオンが置換したと考えられる。

つぎに硫酸洗浄処理を行った異種金属元素添加 goethite を用いてPb、Cu、Znイオン吸着実験を行った結果を図8に示す。Co 添加試料のPb、Cu、Znイオン吸着量はCo含有量に対していずれも顕著な変化を示さなかった。Cu 添加 goethite 試料では、Cu 添加試料では、Cu イオン吸着量が

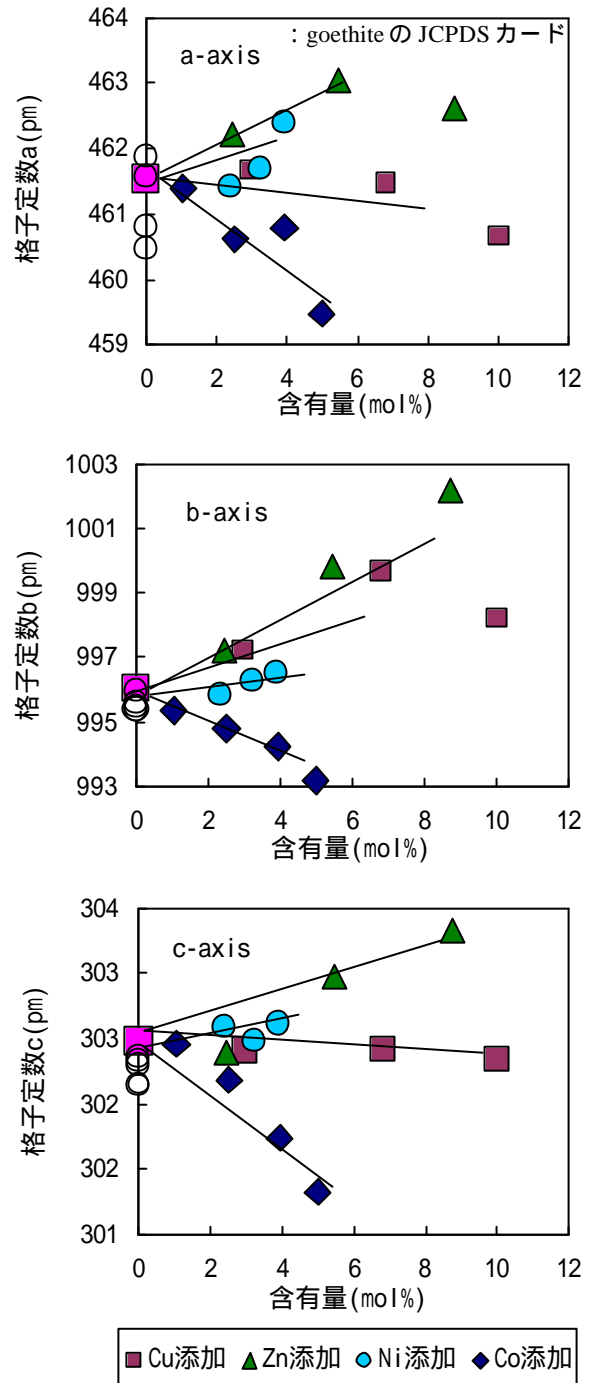


図7 Co,Cu,Zn,Ni 添加 goethite の格子定数変化

減少し、Pbイオン吸着量が増加した。これはPb に対する選択的吸着を示す。XRD による測定結果からCu 添加試料に hematite が含有することが分かっているので、重金属イオン吸着に及ぼす hematite 相の影響を調べるため、市販の hematite 粉体を用いて同じ条件で吸着実験を行った。その結果、hematite の重金属イオンに対する吸着順位は $Pb < Cu < Zn$ となった。したがって、Cu 添加試料におけるPb イオン選択的吸着は hematite

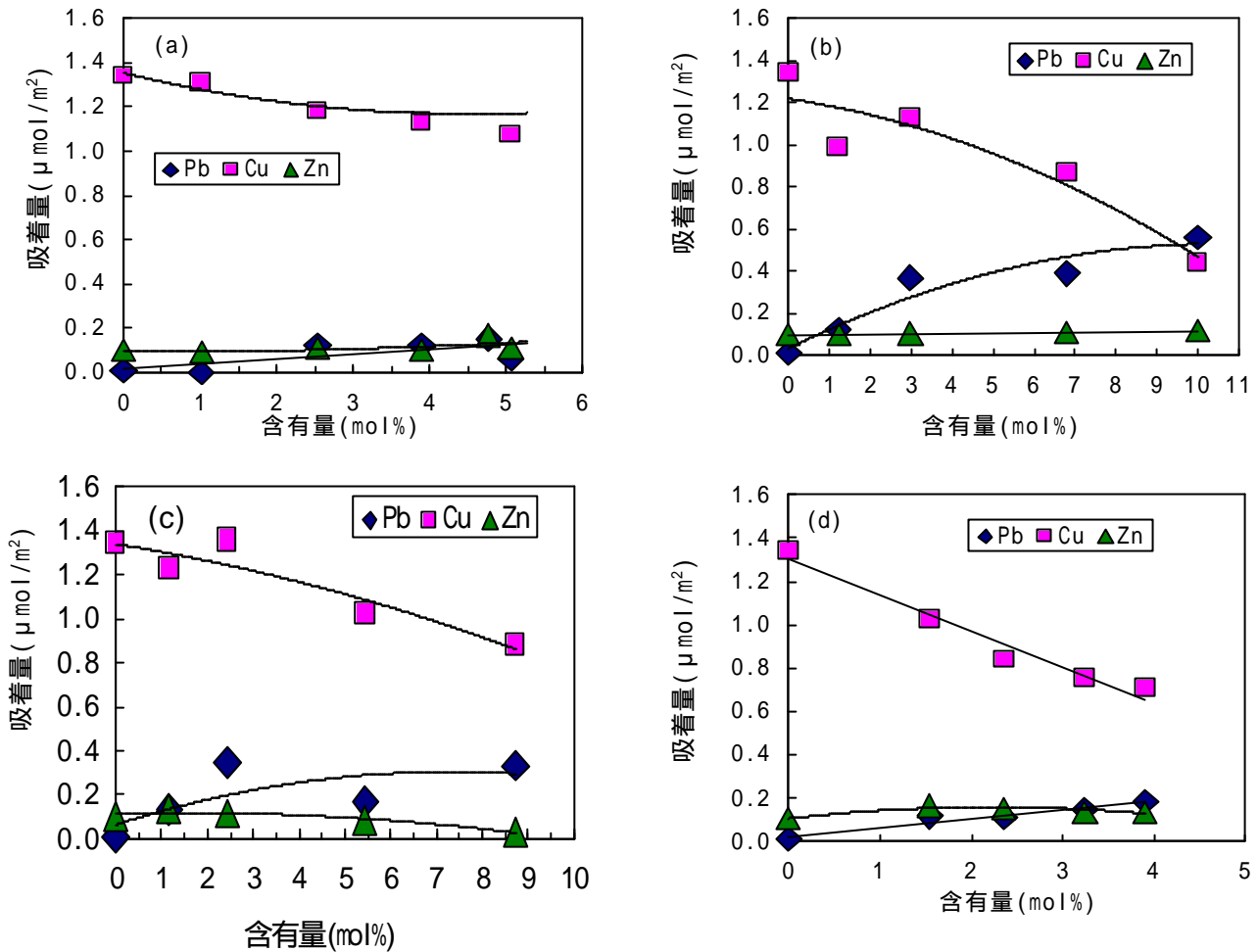


図8 異種金属元素添加 goethite を用いた Pb,Cu,Zn イオン吸着 (Pb、Cu、Zn 共存、pH 5)

(a)Co 添加 (b)Cu 添加 (c)Zn 添加 (d)Ni 添加 goethite

相による影響と推測できる。

Zn、Ni 添加試料も Cu 添加試料と同様に Pb イオンに対する選択的吸着を示していた。しかし、これらの試料では goethite の回折ピークしか認められなかった。そこで、格子定数変化および価電子状態変化の影響を考察した。Zn、Ni 添加 goethite の格子定数はいずれも増加しており、吸着表面における空間的な広がりを生み出すと考えられる。したがって、イオン半径の大きい Pb イオンにとって吸着空間が広がることで周囲の配位 O^{2-} の干渉が減少し、これまで利用できなかった吸着サイトを利用できるようになったと考えられる。Cu イオン吸着量の減少については、Pb、Cu イオン競合吸着サイトにおける Pb 吸着の優先性が増したために相対的に Cu イオンに対する吸着優位性が減少したと考えられる。また、 Zn^{II} 、 Ni^{II} が Fe^{III} 格子に置換したことによる表面電荷状態の変化が考

えられる。表面近傍で 2 価の元素が置換すると、酸素欠陥や Fe-O 結合消失により粒子表面がマイナスに帯電していると考えられる。Goethite 表面における重金属イオン吸着の溶液 pH 依存性は、吸着イオン種によって図 9 の曲線のように様々である。粒子表面がマイナスに帯電すると、この曲線が酸性側に移動し、pH 5 では特に Pb イオン吸着量が増加すると考えられる。

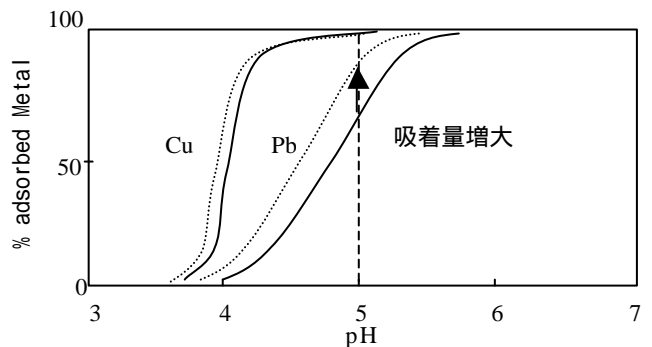


図9 Pb,Cu イオン吸着の pH 依存性⁵⁾

まとめ

本研究では異種金属元素添加 goethite を用いた Pb イオンの選択的吸着を目的とした。添加金属元素と Fe^{III} との価電子状態およびイオン半径などの差異によって変化する goethite 粒子の結晶形態と、Pb、Cu、Zn イオンに対する選択吸着効果との関連性を検討した。その結果、水溶液中における混合重金属(Pb,Cu,Zn)イオンに対する Pb イオン選択的吸着を支配する因子として goethite 結晶格子のサイズ効果、表面電子状態、およびイオン交換反応性の役割を明らかにした。以下に、本研究で得た結果をまとめる。

1. Sr 添加 goethite は Pb、Cu イオンそれぞれに対し高い吸着性を示した。この吸着挙動は goethite 中に存在する Sr イオンと溶液中の Pb、Cu イオンとの交換反応に基づくと考えられる。
2. Sr 添加 goethite は Pb イオンに対し選択的吸着を示した。Sr²⁺と Pb²⁺のイオン半径がほぼ等しいことから、吸着サイト占有サイズの影響が大きいと考察した。
3. Cu 添加 goethite は Pb イオンに対し選択的吸着を示した。これは Cu 添加によって析出した hematite 相の影響が大きいと考えられる。
4. Zn、Ni 添加 goethite は Pb イオンに対し選択的吸着を示した。格子定数増大による吸着空間の広がり、または、2 価元素置換による表面電荷状態の変化による影響と考えられる。

謝辞

本研究を進めるにあたり多くの方々にお世話になりました。ここに感謝を込めてお礼申し上げます。とくに、佐藤一則先生、楠山貴広さんには研究の進め方、問題分析の仕方、装置の使い方、論文の書き方など、研究のあらゆる面においてご指南いただきました。心から感謝申し上げます。また、ともに励まし合った畔田重宏くん、佐藤賀基くん、お世話になった分析計測センターの皆さん、本当にどうもありがとうございました。

参考文献

- ¹ 三澤俊平、ふえらむ、6、No.5 (2001) 25-31
- ² Hasham Abdel-Samad: *Applied Surface Science*, **136**(1998)46-54.
- ³ Darren P. Rodda, Bruce B. Johnson, and John D: Wells, *J. Colloid and Interface Science*, **161**(1993)57-62.
- ⁴ Darren P. Rodda, Bruce B. Johnson, and John D: Wells, *J. Colloid and Interface Science*, **184**(1996)365-377.
- ⁵ Chris A. Christophi and Lisa Axe: *J. Environmental Engineering*, **126**, No.1 (2000) 66-74.
- ⁶ Peter Venema, Tjisse Hiemstra, and Willem H. van Riemsdijk: *J. Colloid and Interface Science*, **183**(1996)515-527.
- ⁷ U.Schwertmann, R.M.Cornell: "Iron Oxides in the Laboratory", VCH Publishers, (1991), New York
- ⁸ JCPDS カード#29-0713