

-オキシ水酸化鉄粒子を用いた重金属イオンの優先吸着

環境材料科学研究室

03583781 中村 明基

指導教員 佐藤 一則

緒言

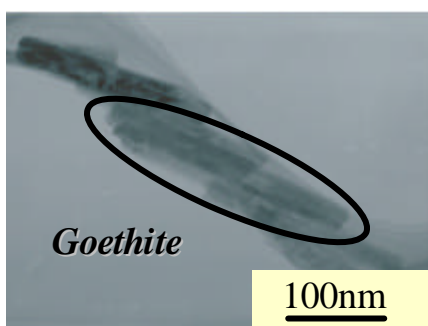
水質中に溶存する有害重金属イオンを回収することは、廃水処理において不可欠である。本研究室では重金属イオンに対して、高い吸着能を持つ無機イオン交換体である -オキシ水酸化鉄 (γ -FeOOH : Goethite (以下 Goethite とする)) に着目した。

Goethite を用いた吸着に関する研究は、液相、気相どちらの場合でも行われてきたが、本研究では埋立処分場の浸出水や工場廃水などに含まれる重金属イオンを対象にしているため液相吸着とし、重金属汚染水には各重金属試薬から調整した重金属イオン水溶液を用いた。

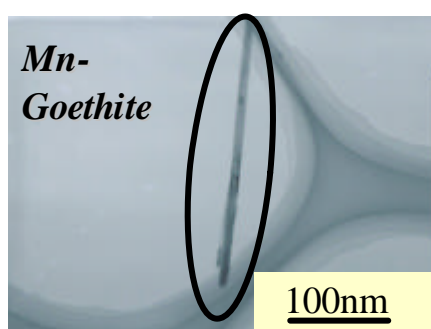
本研究室において、Goethite 粒子に対する Mn^{2+} の 10 mol% 添加により、 $Pb(II)$ イオンに対する高い優先的吸着能の付与について既に報告されている。また、 Mn^{2+} の添加により Goethite 結晶子の幅が減少し、長さが増大していることも TEM (透過型電子顕微鏡) 観察結果から定性的に確認できた (Fig.1) ことから、結晶形態の異なる純 Goethite を用いて重金属イオンに対する吸着能の差異を検討した。これまで出発原料、温度、pH、熟成・酸化時間などの作

製条件を変えることで Goethite の結晶形態を制御できることは既に報告されている。しかし、結晶形態の異なるいくつかの純 Goethite 間での吸着特性の違いや、粒子異方性が重金属イオン優先吸着特性に及ぼす影響はこれまで報告されていない。そこで Goethite 粒子における X 線回折ピーク強度比 (I_{110} / I_{111}) の異なる Goethite を用いて重金属イオンの優先吸着に及ぼす Goethite 結晶子の形態変化および異方性の影響について以下に示すように検討した。

Goethite への添加金属イオンとして Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ga^{3+} および Cr^{3+} を選択し、それぞれ 10 mol%、20 mol% 添加した。添加金属元素と Fe^{3+} 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、 $Pb(II)$ 、 $Cu(II)$ 、 $Zn(II)$ イオンに対する優先吸着効果との関連性を検討した。また、異なる作製条件から得られた Goethite 結晶面における {110} 面と {111} 面との X 線回折ピーク強度比の異なる 3 種の純 Goethite を用いて重金属イオン ($Pb(II)$ 、 $Cu(II)$ 、 $Zn(II)$) 吸着に対する結晶面の異方性と優先吸着効果の関連性を検討した。



(a) Goethite ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)



(b) Mn(10mol%)-Goethite ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)

Fig.1 GoethiteとMn-Goethiteの結晶子

実験方法

Goethite 試料の合成方法は、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ および、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と KOH を Ar ガスでパージしながら混合し、恒温槽中にて熟成させ FeOOH 粒子の析出合成を行う方法と、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と NaHCO_3 を混合し空気酸化して析出合成を行う方法の2種類を用いた。共存するフェライト相は硫酸洗浄処理により除去した。また、それらの試料へそれぞれ Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ga^{3+} および Cr^{3+} を 10 mol%、20 mol% 添加して作製した M-Goethite (M=Mn, Ni, Ga, Cr) も同時に作製した。作製試料に対して、X線回折法による生成相同定、格子定数の精密化、表面積測定及び透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。吸着実験方法は 0.5mM の

$\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 三種共存標準溶液を用い、pH4,5,6 条件下でバッチ平衡法で行った。

結果

Goethite に対する異種金属イオンの添加効果として Mn^{2+} の 10 mol% 以上の添加が、 $\text{Pb}(\text{II})$ イオンに対して高い優先的吸着能をもたらすことを見いだした。さらに、 Mn^{2+} の添加により Goethite 粒子の幅に対する長さの比が増加することを透過電子顕微鏡 (TEM) 観察結果により確認した。一方、 Ni^{2+} 、 Ga^{3+} および Cr^{3+} を添加金属イオンとして選択し、出発原料溶液中にそれぞれ 10 mol%、20 mol% 添加し作製した Goethite 粒子では顕著な吸着特性の向上は見られなかった。

純粋な Goethite における粒子異方性が重金属イオンの吸着能に与える影響を、 $\text{Pb}(\text{II})$ イオン、 $\text{Cu}(\text{II})$ イオン、および $\text{Zn}(\text{II})$ イオンに対して検討を行なった。出発原料、温度、pH、および熟成・酸化時間の作製条件を選択し、粒子形態の異なる Goethite を作製した。これらの Goethite 粒子の特徴を、X線回折ピーク強度比 (I_{110}/I_{111}) および TEM 観察により明らかにした上で、上記の重金属イオンの吸着に及ぼす Goethite 粒子の異方性の影響を検討した。その結果、Goethite 結晶粒子における $\{110\}$ 面に対する $\{111\}$ 面の存在比が、純粋な Goethite 粒子表面における吸着序列の決定に影響をおよぼすことを明らかにした。また、 $\text{Pb}(\text{II})$ イオンは、Goethite 結晶粒子における $\{110\}$ 面以外の結晶表面にも吸着するが、 $\text{Cu}(\text{II})$ イオンは優先的に $\{110\}$ 面に吸着することを明らかにした。

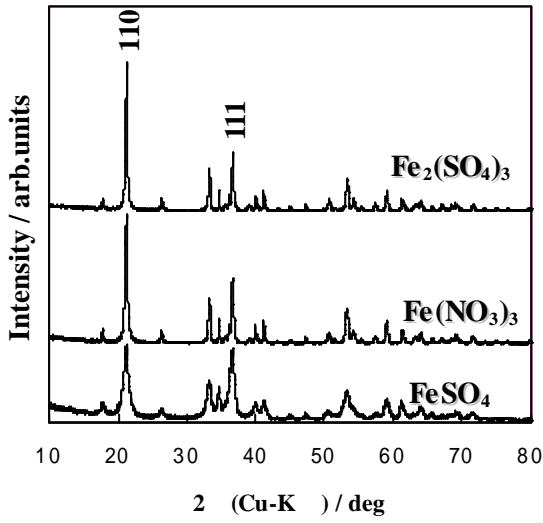


Fig.2 XRD パターン

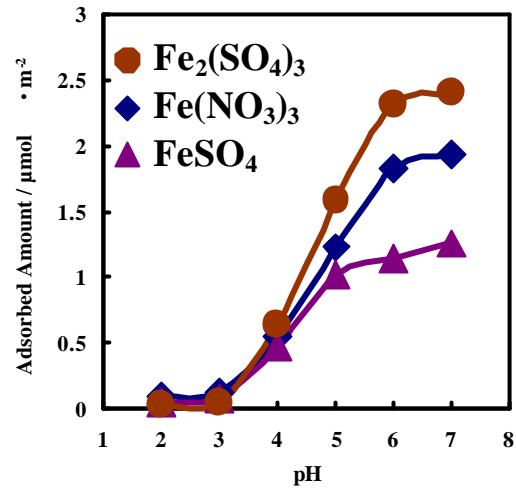


Fig.5 Cu 単成分における吸着特性

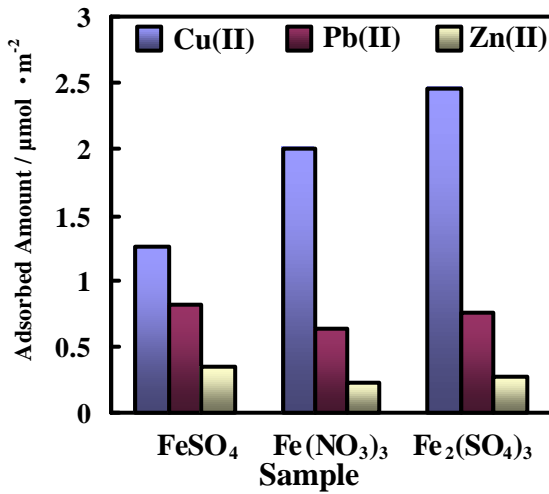


Fig.3 3成分における吸着特性

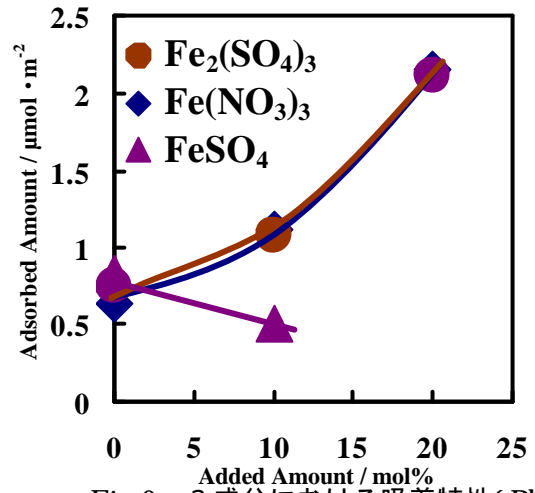


Fig.6 3成分における吸着特性(Pb)
(Mn - Goethite)

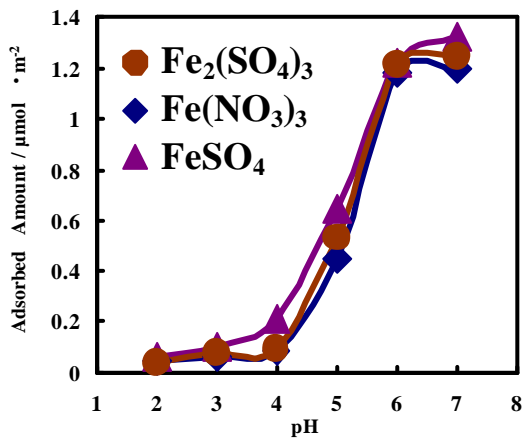


Fig.4 Pb 単成分における吸着特性

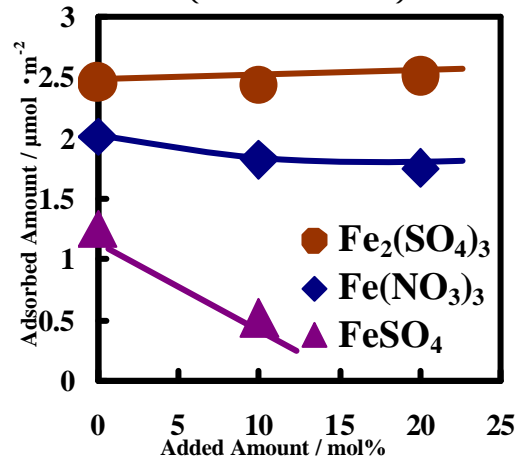


Fig.7 3成分における吸着特性(Cu)
(Mn - Goethite)

考察・結論

以上の結果より以下のように考察した。

- 1) 出発原料, 熟成・酸化時間, pH などの異なる作製条件によって、粒子形態の異なる Goethite を作製した。これより出発原料, 熟成・酸化時間, pH などの異なる作製条件によって作製される Goethite の粒子形態に差異が現れることを示した。
- 2) 出発原料を $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeSO_4 とした、それぞれ異なる粒子形態を持つ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Goethite, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Goethite, FeSO_4 -Goethite を作製した。これらの Goethite 粒子間において、Cu(II)イオンの吸着に対しては顕著な差異が現れたが、Pb(II)イオンおよび Zn(II)イオンの吸着に対しては差異が現れないことを示した。これより Goethite 結晶粒子における {110}面に対する {111}面の存在比が、純粋な Goethite 粒子表面における吸着序列の決定に影響をおよぼすと考察した。
- 3) Cu(II)イオンの優先吸着は {110}結晶配向した Goethite 粒子表面において顕著であるが、Pb(II)イオンの吸着に対してはこの結晶配向性が影響を与えないことを示した。これより、Pb(II)イオンは、Goethite 結晶粒子における {110}面以外の結晶

表面にも非優先的に吸着することが可能であるが、Cu(II)イオンは優先的に {110}面に吸着されると考察した。

- 4) 異なる出発原料および Mn^{2+} 添加により X線回折ピーク強度比 (I_{110} / I_{111})の異なる Mn-Goethite を作製した。しかし FeSO_4 -Mn-Goethite における、Mn (20 mol%)-Goethite の硫酸洗浄処理後の収率はほぼ 0% となり、作製することができなかった。 FeSO_4 -Mn(10 mol%)-Goethite においては、Cu(II)イオンと Pb(II)イオンの吸着量は共に減少傾向を示した。これより、Mn-Goethite 結晶粒子としての完全性が非常に低く、吸着能低下をもたらしたと考察した。
- 5) Mn^{3+} の置換固溶によって生ずる、Goethite 格子ひずみと表面電位変化がもたらす Pb(II)イオン吸着量の増加は、X線回折ピーク強度比 I_{110} / I_{111} の減少の影響を受けないことから、Pb(II)イオン優先吸着において Goethite 粒子形状の変化はほとんど影響しないと考察した。

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。本当にありがとうございました。