

# 鉄およびマンガン水酸化物粒子における鉛イオンの優先吸着

環境材料科学研究室

04580490 井関 竜也

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優先的に回収する技術が近年、望まれている。本研究では $\alpha$ -FeOOH (オキシ水酸化鉄) 粒子における $\text{Fe}^{3+}$ イオンを $\text{Mn}^{3+}$ イオン (価数は+3と推定) で置換固溶した。本研究室では、 $\alpha$ - $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{OOH}$  ( $x \leq 0.1$ )粒子が、水質中の $\text{Pb(II)}$ イオンに対して優先的な吸着能をもたらすことを見いだした。しかしながら、 $\text{Mn}^{3+}$ イオンを10 mol%以上固溶するMn置換型オキシ水酸化鉄粒子については、最適合成条件を特定できなかった。

本研究では10 mol%以上のMnを含有するGoethite粒子における $\text{Pb(II)}$ イオンへの優先吸着効果を明らかにすることを目的とした。さらに、Goethite粒子と共存する副生成物のマンガン酸化物粒子が、 $\text{Pb(II)}$ イオンへの優先吸着に与える影響を明らかにすることを目的とした。

## <実験方法>

Mn-goethite 試料作製では、イオン交換水を含んだ $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と0から30 mol%の $\text{Mn(NO}_3)_2$ を含む混合溶液に対して、Arガスでパージしながら0.1 mol/l KOH溶液を加え中間生成物を析出させた。恒温槽で48時間、333 Kで熟成した析出粒子を吸引る過後、乾燥を行った。次に3 mol/l 硫酸で洗浄処理を2回行い、フェライト

( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ )、Iron Manganese Oxide ( $\text{Fe}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$ ) などの副生成物を除去した。

作製した試料について、原子吸光光度計によるMn含有量測定、X線回折測定による生成物の同定、格子定数精密化、BET法による表面積測定、及び作製試料の粒子形態観察を行った。作製した試料を用いて0.5 mmol/lの $\text{Cu(II)}$ 、 $\text{Zn(II)}$ 、 $\text{Pb(II)}$ が共存する溶液(pH 2~7)を用いて吸着実験を行なった。原子吸光光度計を用いて、吸着後の上澄み溶液中の $\text{Pb(II)}$ 、 $\text{Cu(II)}$ 、 $\text{Zn(II)}$ 残存濃度を測定し、各々の吸着量を求めた。またそれぞれ単成分条件溶液についても同様の実験を行った。

## <実験結果>

Fig. 1は作製試料Mn-goethite (XはMn添加量を $\text{Fe(III)}$ イオンに対するモル比を示す)

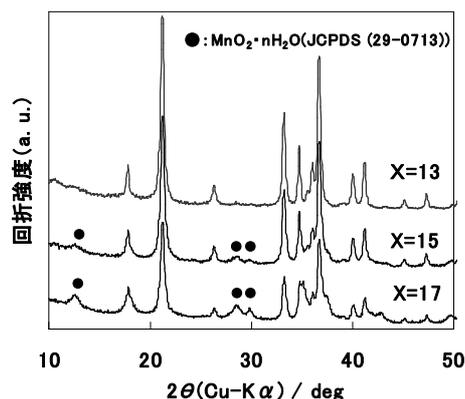


Fig.1 作製試料のX線回折パターン

を2回硫酸洗浄処理した時のX線回折パターンである。この結果より、Mn含有量が約15 mol%以上においてオキシ水酸化鉄相以外に $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 相の存在を確認した。

Fig. 2は硫酸洗浄処理を1回行った作製試料の比表面積を Mn 含有量に対して比較した結果を示す。作製試料の表面積は Mn 含有量が 15 mol%に至るまで、ほぼ同じ値であったが、15 mol%以上において増加傾向を示した。

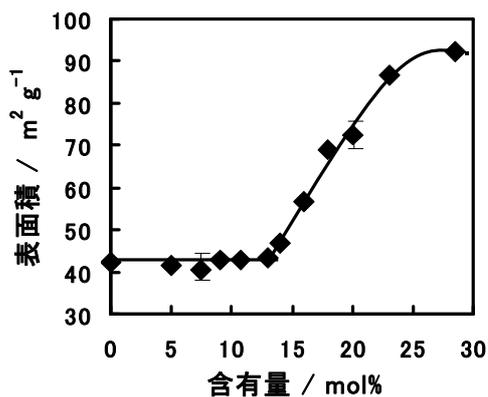


Fig. 2 Mn-goethiteの表面積

Fig.3 に Mn 25 mol%含有試料の透過電子顕微鏡像を示す。針状結晶の他に、Mn と O が存在する微細凝集粒子を確認した。

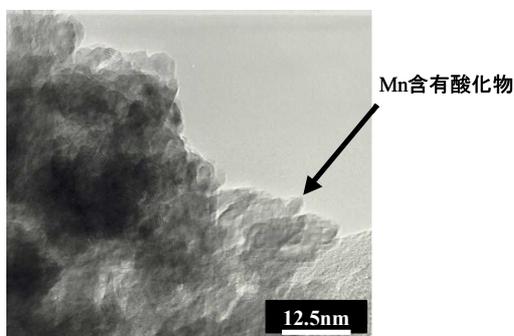


Fig. 3 Mn 25mol%含有試料の透過電子像

Fig. 4 に Pb(II)、Cu(II)、および Zn(II)の各金属イオンに対する吸着量におよぼす Mn 含有量の影響を示す。Pb(II) イオンの吸着量は Mn 含有量が約 15 mol%までは徐々に増加した。Mn 含有量が約 15 mol%以上になると Pb(II) イオン吸着量が著しく増大した。Cu(II) イオンの吸着量は約 15 mol%までの Mn 含有量増加にともない若干の減少傾向

を示した。Zn(II) イオンの吸着量は Mn 含有濃度においてもほとんど変化しなかった。

Fig. 5 に溶液 pH 値に対する Pb(II)イオンの吸着量変化を示す。pH 値の増加にともない、Pb(II) イオンの吸着量が増加した。Mn 含有量が異なる 3 種類の試料 (0、8.7、25.4

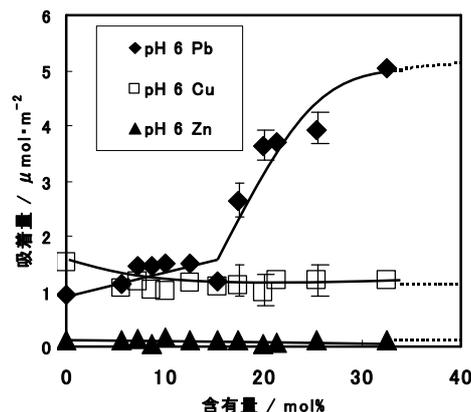


Fig. 4 pH 6におけるMn含有量に対する吸着変化(3成分混合系)

mol%) を比較すると、Mn 含有量の増加に伴い Pb(II) イオンの吸着量が増加している。Mn 含有量が 0 mol%の試料、すなわち goethite ( $\alpha$ -FeOOH)では、溶液 pH 値が約 4 以下において Pb(II)イオン吸着量がほぼ一定であった。溶液 pH 値が約 4 以上では Pb(II)イオン吸着量が増加し、約 7 以上の pH 値において一定の吸着量に到達する傾向を示した。これに対して、Mn 含有量が 8.7 mol%の試料では溶液 pH 値が約 2 以上において Pb(II)イオン吸着量が増加し始め、約 7 以上の pH 値においては  $\alpha$ -FeOOH と同じくほぼ一定の吸着量に到達した。一方、Mn 含有量が 25.4 mol%の試料では溶液 pH 値が約 2 以上において、Pb(II)イオン吸着量は単調な増加傾向を示した。

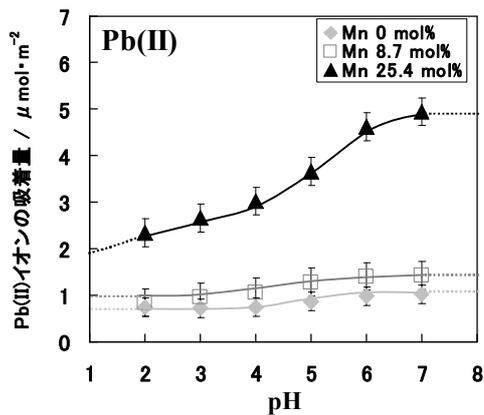


Fig. 5 各pHでのPb(II)イオンの吸着量(単成分)

Fig. 6 に溶液 pH 値に対する Cu(II)イオンの吸着量変化を示す。pH 値の増加にともない、Pb(II) イオンの吸着量が増加した。Mn 含有量が異なる 3 種類の試料 (0, 8.7, 25.4 mol%) を比較すると、pH 値が約 5 付近以下では Cu(II)イオン吸着量は Mn 含有量に依存しなかった。約 5 以上の pH 値においては、Mn 含有量の増加にともない Cu(II)イオン吸着量がわずかに増加した。

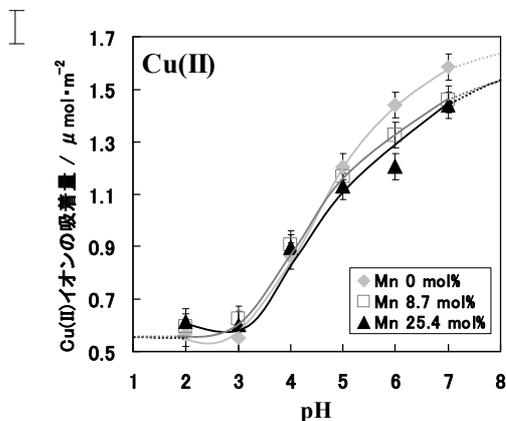


Fig. 6 各pHでのCu(II)イオンの吸着量(単成分)

Fig. 7 に溶液 pH 値に対する Zn(II)イオンの吸着量変化を示す。pH 値および試料中の Mn 含有量に依存せず、ほぼ一定の吸着値を示した。

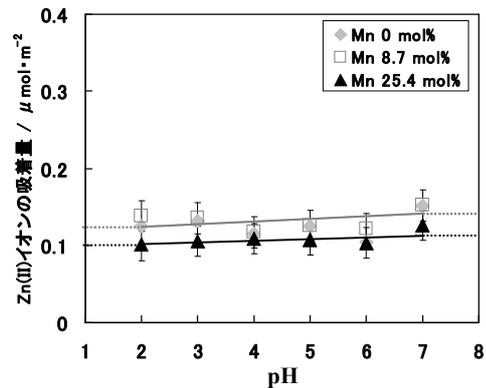


Fig. 7 各pHでのZn(II)イオンの吸着量(単成分)

### <考察>

Goethite 粒子は溶液 pH の変化に対して安定なため硫酸洗浄処理により不純物を溶解し、Mn 含有 Goethite 粒子を得ることができた。Fig.1 の X 線回折測定、Fig.2 の表面積の結果、Mn 含有量が 15 mol%以上でマンガン水酸化物 ( $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 相の生成をもたらし、表面積も著しく増大したと考えられる。Fig. 3 に示したように Mn 含有微粒子 ( $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) は微粒子として凝集している。

Mn 含有量が約 15 mol%以下では固溶した  $\text{Mn}^{3+}$ による  $\text{O}^{2-}$ の電子密度増加が可能であり、Mn 固溶量増加による表面電子密度増加が新しい吸着サイト生成に寄与することが考えられる。

Mn 含有量が約 15 mol%以上では  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  粒子が Pb(II)イオンの吸着に影響を及ぼす。Cu(II)イオン吸着に関しては、Goethite 中の Mn イオン固溶と  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  粒子の存在は影響を与えなかった。また、Zn(II)イオンは Cu(II)イオンや Pb(II)イオンに比べて Goethite に対する優先吸着順位が低いため影響がなかったものと考えられる。

Fig. 9 は  $\alpha\text{-MnO}_2$  の pH 2-7 における Cu(II)イオンと Pb(II)イオンに対する除去率を示す。

Fig. 10 は Mn 含有 25 mol%試料 (Mn-goethite と  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  が共存状態) における除去率を示している。これらの結果に対しては、PZC (Point of Zero Charge) が影響をおよぼしていると考えられる。PZC は粒子表面の電荷が 0 の状態を示し、PZC よりも酸性側になるとマイナスイオンを吸着する。また PZC がアルカリ性側になるとプラスイオンを吸着する。 $\alpha\text{-MnO}_2$  の PZC は 2 である。また 10 mol%含有 Mn-goethite の PZC は約 7 付近である。 $\alpha\text{-MnO}_2$  は PZC が 2 であるため、低い溶液 pH から Pb(II)イオンの吸着が可能であった。しかし、Mn 含有 25 mol%試料 (Mn-goethite と  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  が共存状態) では溶液 pH がアルカリ性になると、Pb(II)イオンに対する吸着量が増加し、Cu(II)イオンに対する吸着量はほとんど増加しなかった。これは Mn-goethite (PZC=7) と  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (PZC=2) が共存状態になることで PZC の値が 4~5 に変化し、Pb(II)に対する高い吸着能を維持したまま、Cu(II)イオンに対する吸着量を減少させたためと考えられる。

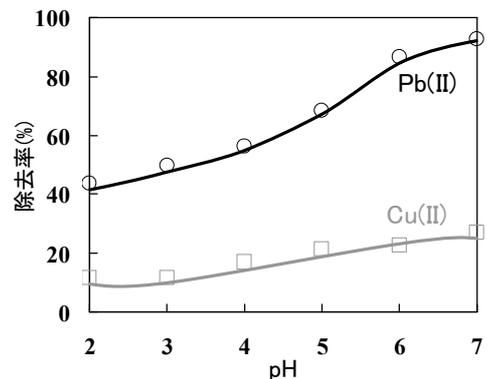


Fig. 10 Mn25 mol%含有試料の金属イオン除去率

#### <結論>

Mn 含有量が 15 mol%以上において、マンガン水酸化物 ( $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 微粒子が Mn-goethite 粒子と共存することを示した。Mn 固溶濃度が約 15 mol%以下においては、Pb(II)イオンに対する優先吸着サイト形成により、Pb(II)イオンの吸着量が増加することを示した。Mn-goethite 粒子と  $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  微粒子の共存状態が、Pb(II)イオンに対する優先吸着能をもたらすことを明らかにした。

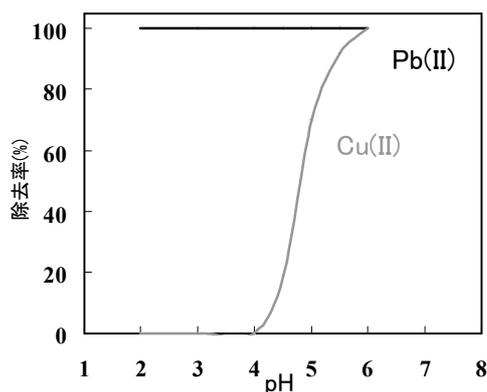


Fig. 9  $\alpha\text{-MnO}_2$ の金属イオン除去率