

α オキシ水酸化鉄の重金属優先吸着に及ぼす格子歪の影響

環境材料科学研究室 池本孝之 指導教員 佐藤 一則

【緒言】

本研究室ではこれまでに Al、Mn、Co、Cu、Ni などを置換固溶した α -FeOOH(以下:Goethite)およびスピネル構造を持つプロトン置換型マンガン酸化物(λ -MnO₂)による重金属の吸着メカニズムに関しての検討を行ってきており、Mn を置換固溶させた Goethite および λ -MnO₂ において Pb(II)イオンに対する優先吸着能を見いだした。Goethite への異種金属の置換固溶効果は金属の種類によって異なるが、異種添加金属が Goethite の吸着特性に変化をもたらすメカニズムの解明は十分になされていない。そこで本研究では、これまで検討されてきた異種金属置換固溶 Goethite の中でもイオン半径および電気陰性度が Fe に近く、置換固溶による格子定数変化が等方的である Co に主に着目し、Goethite への異種金属置換固溶における Pb(II)イオンの優先吸着を支配するメカニズムについて検討することを目的とした。

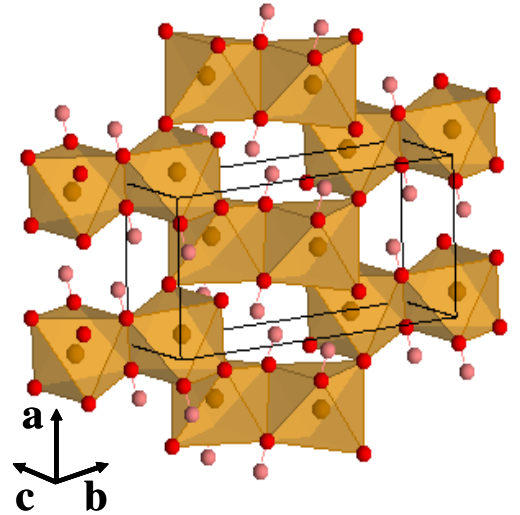


図 1 Goethite の結晶構造

● :Fe³⁺ ● :O²⁻ ● :H⁺

【実験方法】

Fe(NO₃)₃ および Co(NO₃)₂ に KOH を添加し、48 h、333 K で熟成させることで Fe_{1-x}Co_xOOH を得た。更に Fe₃O₄、 γ -FeOOH 等の副生成物相を除去するため 3 M-H₂SO₄ による洗浄を行った。

Cu(II)、Pb(II)、および Zn(II) の各金属イオン混合溶液(初期濃度 0.5 mM) に対して各試料 50 mg、303 K、pH 6 の条件で 3 時間の攪拌による吸着処理を行った。一方、Pb(II)イオン単成分における吸着 pH 依存性を上記と同様の条件にて測定した。以上の実験結果をについて異種金属添加による重金属イオン吸着能への影響を、電位および格子定数変化、Goethite の赤外光吸収特性より考察した。

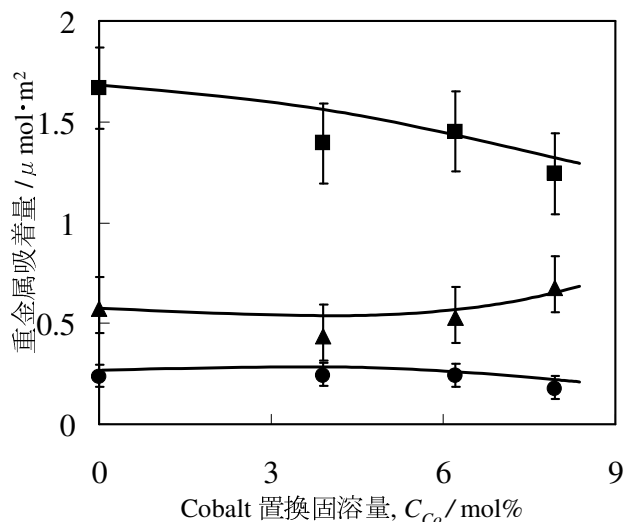


図 2 Co 置換固容量に対する重金属吸着量変化

■ :Cu(II) ▲ :Pb(II) ● :Zn(II) pH6, 0.5 mM

Pb(II), Cu(II), Zn(II) 三種イオン混合系

【結果および考察】

図2 に各Co置換固溶Goethiteにおける重金属吸着特性変化を示す。Co置換固溶量が増加するにつれCu(II)イオン吸着に対するPb(II)イオンの優先吸着性がわずかに高まることを確認した。

図 3 および図 4 に Goethite および Co置換固溶モル比 $x=0.062$ 試料の Pb(II)吸着量およびZ電位に対するpH依存性をそれぞれ示す。両試料共にほぼ同様の傾向を示し、Goethite 格子におけるコバルトイオンの置換固溶は粒子表面電位および等電点にほとんど影響を及ぼさなかった。

また、Cu(II)イオンとPb(II)イオンとの飽和吸着量差の確認のため、吸着等温線を作成した。その結果を図 5 に示す。この結果、明確な差は確認されなかったが、Coを置換固溶したGoethiteにおいて、Pb(II)およびCu(II)イオンの飽和吸着量の増加傾向が見られた。これらの挙動を示す要因としてCo置換固溶における格子変化が顕著でないことが挙げられる。

即ち、ゼータ電位変化もGoethiteとほぼ同様であり、Co置換固溶の格子定数変化も等方的であった。このことより、Coを置換固溶したGoethiteにおいては純粋なGoethiteと比較して顕著な吸着挙動の変化に至らなかったと考えられる。異種金属置換固溶Goethiteに

対してCuを置換固溶した場合の吸着実験結果を図 6 に示す。この結果により、純粋なGoethiteおよびCoを置換固溶させたGoethiteと比較してPb(II)に対する吸着量の増加が確認された。また、Cuを10 mol%添加したGoethiteにおいては、他のGoethiteとは異なる挙動を示した。

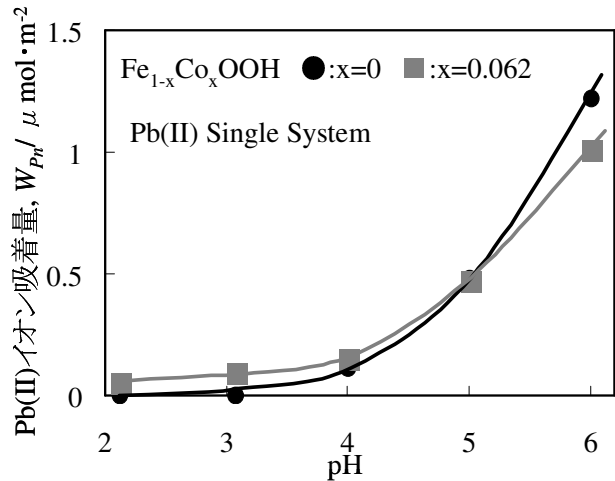


図 3 Pb(II)に対する pH 依存測定結果

Fe_{1-x}Co_xOOH, ●:x=0 ■:x=0.075
Pb(II)イオン単成分系

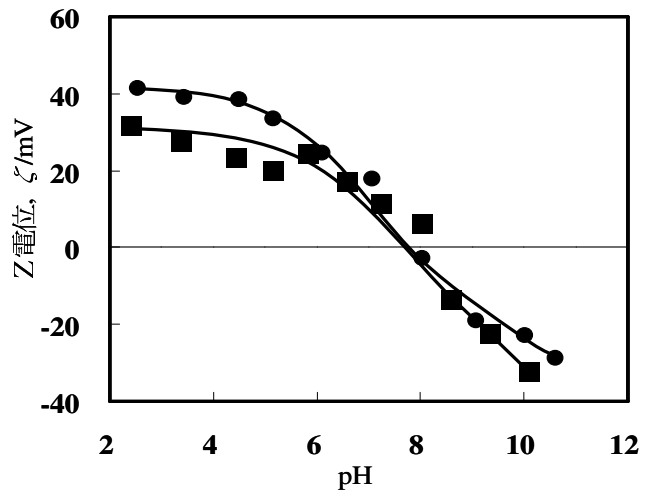


図 4 Goethiteのゼータ電位変化

Cu(II)Ion, Fe_{1-x}Co_xOOH, ●:x=0 ■:x=0.075

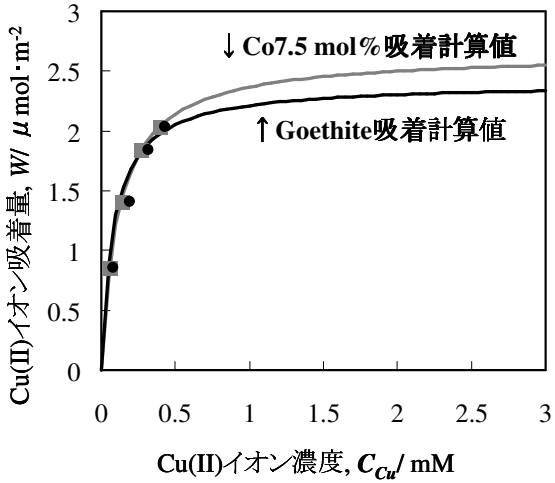


図 5-1 Cu(II)イオンに関する吸着等温線
Cu(II)Ion, Fe_{1-x}Co_xOOH, ●:x=0 ■:x=0.075

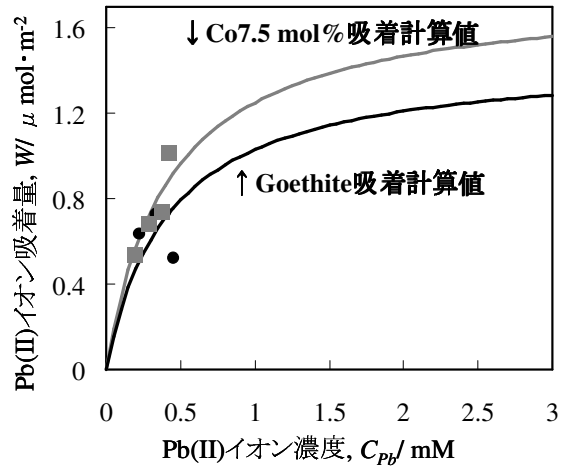


図 5-2 Pb(II)に対する吸着等温線
Cu(II)Ion, Fe_{1-x}Co_xOOH, ●:x=0 ■:x=0.075

この原因として、Cuを10 mol%添加したGoethiteにおいては、硫酸洗浄後の収量が5%を下回り、二次電子像の観察結果およびBET法による比表面積測定結果もGoethiteとは著しく異った。また、図 7 よりCuを5 mol%添加したGoethiteのX線回折ピークにHematiteのピークが確認されたことより、Cuを10mol%置換固溶したGoethiteではHematiteもしくは非晶質のFeおよびCu酸化物の吸着挙動が影響を及ぼしたのではないかと考えられる。Cu 5 mol%添加Goethiteの吸着の挙動においては、Coを置換固溶したGoethiteと比較して、若干Pb(II)に対する吸着量の増加が確認された。この増加は、Cu添加によるHematite相の発生によるGoethite相の格子歪の発生による重金属優先吸着能の変化の可能性がある。

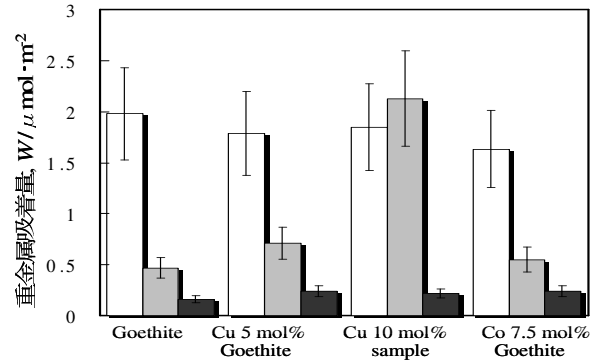


図 6 Cu を添加した Goethite の重金属吸着結果
□:Cu(II) ■:Pb(II) ■:Zn(II) pH6, 0.5 mM
Pb(II), Cu(II), Zn(II) 三種イオン混合系

40 kV, 30 mA, ステップ幅: 0.02 deg, 積算時間: 2 s

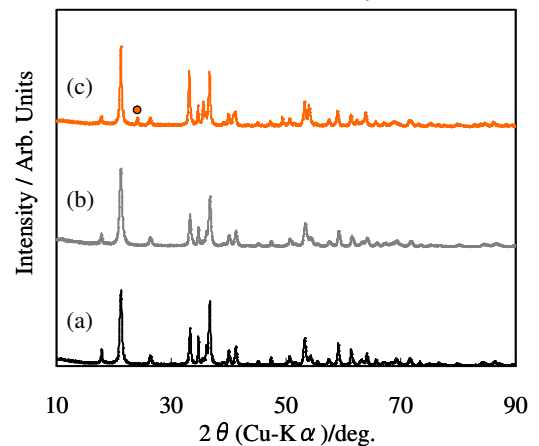


図 7 各 Goethite の X 線回折ピーク
(a):Goethite
(b):Co 6.2 mol%含有 Goethite
(c):Cu 5 mol%添加 Goethite
●:Iron-Oxide(JCPDS:39-0238)

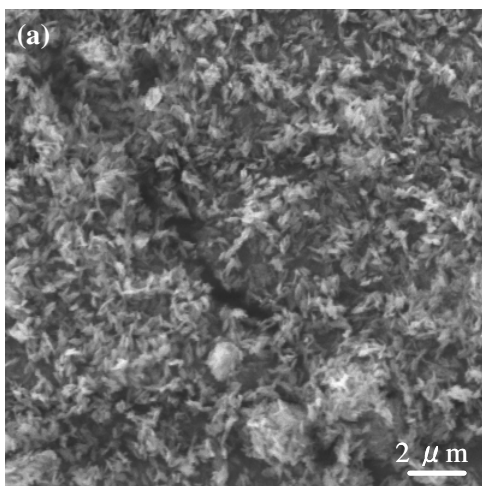


図 8-a Goethite二次電子像

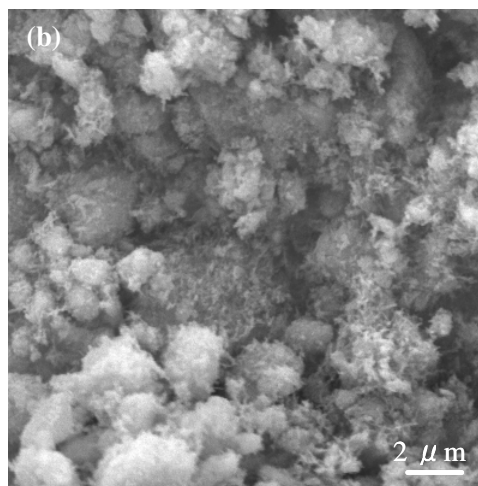


図 8-b Co 6.2 mol%含有Goethite二次電子像

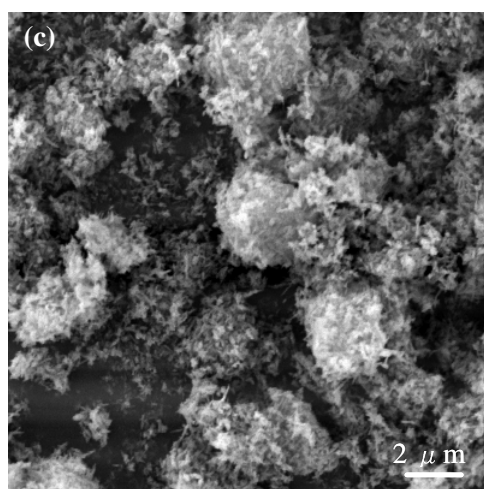


図 8-c Cu 5 mol% 添加Goethite二次電子像

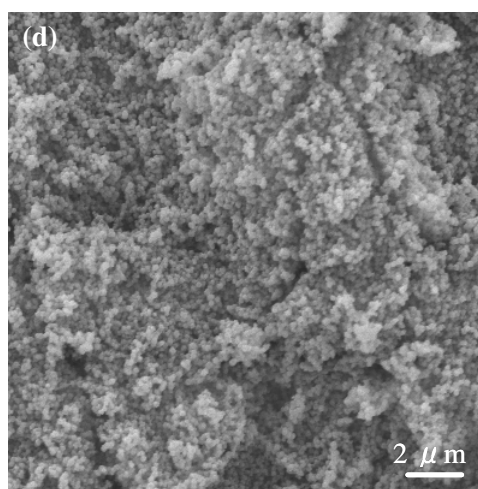


図 8-d Cu 10 mol% 添加Goethite二次電子像

【結論】

Goethite 格子に対して異種金属元素を置換固溶した場合、Mn 置換は固溶濃度に比例して異方的な格子定数変化をもたらすが、Co 置換およびCu 置換ではほぼ 等方的な格子定数変化であった。鉛イオンの優先吸着性は Mn 置換 Goethite 粒子 において最も顕著であったが、Co 置換 Goethite 粒子 および Cu 置換 Goethite 粒子 では鉛イオンの優先吸着性は低かった。一方、試料粒子表面の等電点をゼータ 電位測定によって比較したところ、Mn 置換 Goethite 粒子とCo 置換 Goethite 粒子 では、有意な差が認められなかった。Goethite 粒子生成における前駆物質である Ferrihydrite 粒子の生成過程における Cu イオンの存在は、Cu 置換 Goethite 粒子成長と競合し Hematite 粒子が同時 生成するため、Goethite-Hematite 二相混在が粒子内のマイクロ領域で起こっていると考えられる。Hematite 粒子単独状態では鉛イオンに対する優先吸着性を示さなかったことから、マイクロ領域での Goethite-Hematite 二相混在により生じた Goethite 粒子表面の格子歪みが、鉛イオンに対する優先吸着性を高めた可能性がある。以上の結果から、異種金属元素の置換固溶あるいは第二相粒子の共存で生じた Goethite 粒子表面の格子歪みが、鉛イオン吸着に対する優先吸着サイト形成に寄与するものと考察した。