

マンガン酸化物粒子表面における水質中重金属イオンの優先吸着

環境材料科学研究室 川中三希子
指導教員 佐藤一則

【緒言】

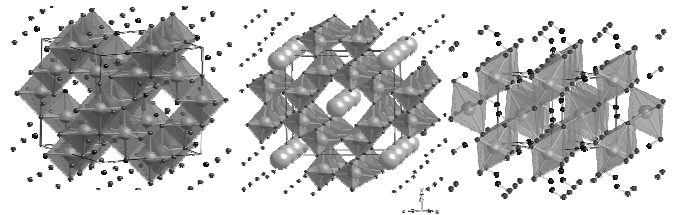
近年、環境汚染の問題から水質中重金属イオンの回収技術は重要な課題となっている。重金属イオンの回収法として凝集沈殿法やフェライト法が挙げられ、中でも吸着法は低濃度の排液処理に有効な処理法である。また吸着法は重金属の選択回収が可能であり、資源回収の観点からも有用な方法とされている。吸着法に用いられる金属酸化物系吸着剤には goethite (α -FeOOH) や含水鉄酸化物 (HFO)、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$)、マンガン酸化物などが知られており、特にマンガン酸化物は鉛に対する吸着能が高く、溶液 pH に対する依存性が低いことが報告されている¹⁾。しかし、重金属吸着に対するマンガン酸化物の結晶構造の影響、および多成分系における優先吸着性については明らかとされていない。

本研究では、結晶構造の異なる複数のマンガン酸化物 λ - MnO_2 、 α - MnO_2 、 γ - MnOOH 、(図 1) に着目し、重金属イオンの吸着挙動から結晶構造的要因について検討することを目的とした。また吸着重金属イオンの脱離特性とこれらのマンガン酸化物の化学的安定性の関係を検討した。

【実験方法】

濃度を調製したエタノール水溶液 45 cm^3 と過マンガン酸カリウム 1.0 g を混合し、耐圧容器に入れて 413 K にて 12 h 反応させ γ - MnOOH を合成した²⁾。また、333 K に加熱した過マンガン酸カリウム溶液 80 cm^3 に硫酸マンガンと酢酸の混合溶液 100 cm^3 をゆっくり滴下して α - MnO_2 を合成した³⁾。さらに LiMn_2O_4 の酸洗浄によるイオン交換法を用いて λ - MnO_2 を合成した⁴⁾。

初期濃度 0.5 mM の Pb(II)、Cu(II)、Zn(II) 共存溶液に、作製した試料を添加し、303 K、3 h の条件で吸着実験を行った。吸着実験後に溶液中の残存金属イオン濃度を ICP 発光分光分析装置によって測定した。



(a) λ - MnO_2 (b) α - MnO_2 (c) γ - MnOOH

図 1 結晶構造図

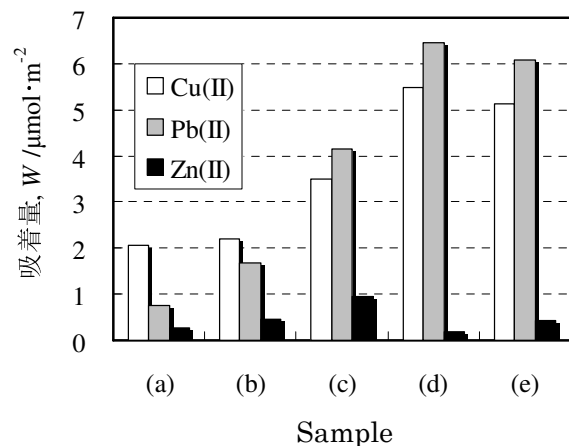


図 2 各吸着剤による重金属イオン吸着量
(a) α -FeOOH, (b) α -($\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$)OOH,
(c) λ - MnO_2 , (d) α - MnO_2 , (e) γ - MnOOH
(0.5 mM Cu, Pb, Zn 溶液, pH6)

【実験結果および考察】

マンガン酸化物の各重金属イオン吸着量を水酸化鉄系吸着剤として知られている goethite と比較した結果を図 2 に示す。結果より、マンガン酸化物が goethite に比べて高い重金属イオン吸着能を有していることがわかる。さらに goethite の重金属イオンに対する吸着順序は $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn}$ であるが、マンガン酸化物は $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn}$ と Pb(II) イオンの吸着優先性が高く、結晶構造が異なっても吸着順序が一致していることを示している。

重金属イオンの吸着サイトについて検討するため、吸着実験の結果からLangmuir式を適用し、吸着等温線を作成した。 $\alpha\text{-MnO}_2$ に対するCu(II)、Pb(II)イオンの吸着等温線を図3に、算出した飽和吸着量 W_s と吸着平衡定数 Kc を表1に示す。図3より、 $\alpha\text{-MnO}_2$ ではCu(II)イオンよりPb(II)イオンの吸着量サイトが多く存在することが示された。

$\alpha\text{-MnO}_2(\text{K}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16})$ の結晶構造はホランダイト構造と呼ばれ、中央に大きな空間を有している。この空間に存在するカリウム(K^+)と置換してPb(II)イオンが吸着すると考え、重金属イオン吸着時の K^+ 溶出量を測定した。実験結果より、吸着した重金属イオンの総量と溶出した K^+ の量が大きく異なっていた。先に水洗い処理を行った試料の K^+ 溶出量と比較すると、水洗いの際に溶出した K^+ 量と重金属吸着時の K^+ 溶出量がほぼ一致し、重金属吸着量もほぼ同じ値を示していた。したがって K^+ との置換によるPb(II)イオン吸着はほとんど起こらないと考えられる。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 結晶の表面には結晶構造の欠損部分が多く存在する。この表面上の空間構造においてPb(II)イオンがマンガンの電子供与により吸着すると考察した。

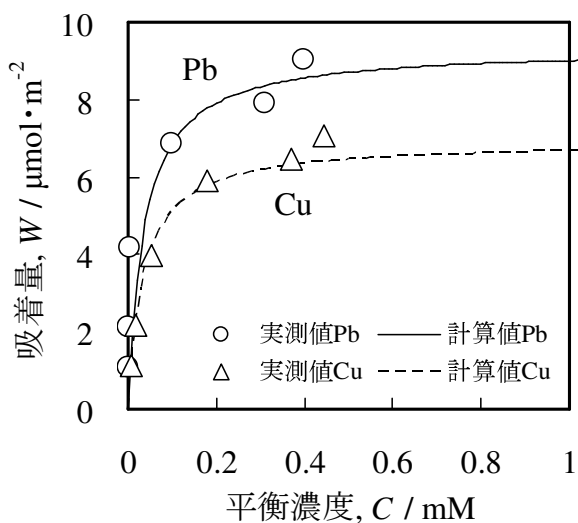


図3 $\alpha\text{-MnO}_2$ のPb(II)、Cu(II)イオン吸着等温線

表1 $\alpha\text{-MnO}_2$ の吸着等温線における飽和吸着量と吸着平衡定数

	飽和吸着量, W_s / $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	吸着平衡定数, Kc
Cu(II)	6.9	28.5
Pb(II)	9.3	27.7

重金属イオン吸着後のマンガ酸化物の化学的安定性を評価するため、1 N 硝酸、1 N 水酸化ナトリウムおよび蒸留水の種々水溶液による溶出実験を行った。実験結果から、1 N 硝酸による溶出実験ではCu(II)、Pb(II)イオンとともにMn(II)イオンが溶出しており、マンガ酸化物の溶解に伴って重金属イオンが溶出した。また1 N 水酸化ナトリウムはマンガ酸化物が溶解することなくPb(II)イオンが多く溶出した。蒸留水にはCu(II)イオンのみがわずかに溶出し、吸着後のCu(II)イオンは不安定な化合物で存在していると考えられる。

【結論】

- 1) マンガン酸化物による重金属イオンの優先吸着順序は $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn}$ と、3種の異なる結晶構造で同様の吸着序列傾向を示した。
- 2) $\alpha\text{-MnO}_2$ においてCu(II)よりPb(II)の吸着サイトが多いことを示した。Pb(II)の吸着は結晶構造中の K^+ と重金属イオンとのイオン交換によるものではなく、結晶表面の空間構造によってPb(II)を優先的に吸着するサイトを持つと考察した。
- 3) 重金属イオン吸着後の溶出実験結果から、酸・アルカリによって重金属イオンが溶出することを明らかにした。

【参考文献】

- 1) T. U. Aualiitia, W. F. Pickering, *Water, Air, and Soil Pollution*, **35** (1987) 171-185.
- 2) W. Zhang et al., *J. Crystal Growth*, **263** (2004) 394-399.
- 3) R. M. McKenzie, *Mineral. Mag.*, **38** (1971) 493-502.
- 4) J. C. Hunter, *J. Solid State Chem.*, **39** (1981) 142-147.