

固体酸化物による水中溶存イオンの除去に関する基礎的研究

Removal of dissolving ion with solid oxide in water

代表研究者	山口大学理学部助教授 Assoc. Prof., Dept. of Chem., Yamaguchi Univ. Yoshiaki SASAKI	佐々木 義明
	宇部短期大学教授 Prof., Ube Junior College Kenjiro HAYASHI	林 謙次郎
協同研究者	山口大学理学部講師 Assist. Prof., Dept. of Chem., Yamaguchi Univ. Shoji TAGASHIRA	田 頭 昭 二
	山口大学理学部助手 Res. Assoc., Dept. of Chem., Yamaguchi Univ. Yoshiko MURAKAMI	村 上 良 子
	山口大学排水処理センター助手 Res. Assoc., Center for Waste Water Treatment, Yamaguchi Univ. Isamu FUJIWARA	藤 原 勇

Separation and purification of compound with precipitation have been largely depended upon the nucleation, growth, coprecipitation and surface properties. There are many data relating to separate heavy metals from solution with solid oxide in the chemical, industrial and environmental fields. However, the large quantities of data in the literature are counterbalanced by conflicting observations and conclusions since most information of them has been qualitatively in nature and mainly relates to solubility and precipitate morphology. In order to shed light on mechanism of precipitation and adsorption, semi-empirical method was adopted in multi-component systems. As a step to clarify the surface adsorption of metal ions first and/or second order adsorption were analyzed on the various surface which consist of ion-exchange resin, glass, silicate and polar crystal of silver halide as a function of pH, ionic strength, temperature and concentration of metal ions. A quantity of adsorption of metal ions on these surface obeyed Freundlich type equation and depended on surface charge. For the system of hydrous iron(III) and aluminum(III) oxides we proposed a new model: 1) adsorption of cation on solid oxide surface is responsible for the formation of ion pair with OH⁻ anion, 2) adsorption of all ions follows Freundlich's adsorption isotherm, 3) ions having same charge adsorb competitively from solution. The parameters of isothermal adsorption in the next equation were determined for divalent metal ions such as Cd²⁺, Cu²⁺ and Mn²⁺.

$$(M)_{ad} = k_2 (B_1 \cdot OH)^{m_2} [M]^m \prod_j [C_j]^{-p_j}$$

B₁-OH: hydrous metal oxide, M: adsorbing metal, C: other cations. Noncrystal precipitation was obtained by pH programmed precipitation (dpH/dt=const.) which was confirmed by X-ray analysis. The adsorption of Cu²⁺ on this precipitate was endothermic reaction with 30-40 kJ mol⁻¹. This result indicates that precipitate prepared by the programmed method is pure as compared with that by the urea method at high temperature.

研究目的

先人たちは水をわれわれの生存に適するものにする知恵を備え、また、そのための努力をしてきた。飲料水を井戸水や伏流水に求めたり、各種の脱塩法開発への不断の努力がなされてきたのもその一例といえよう。

本研究は従来から上水浄化や産業廃水処理に広く利用されてきている「固体酸化物による水中溶存イオンの除去」の方法を取り上げ、それら除去機構を解明し、それに基づいての水浄化の知恵を深め、技術の改良・発展の礎を確立するばかりでなく、「分離」の技術発展にも寄与しようとするものである。

研究経過

多価金属の難溶性水酸化物といわれているものの溶解度積は数多く報告されているがそれと平衡にある固体、特に新生沈殿についての組成・構造についての明確な情報はない。そのため、 Fe^{3+} や Al^{3+} がアルカリ添加によって沈殿を生じる際に共存する各種イオンを共沈するが、その機構を固溶体や混晶の生成あるいは吸着のいずれによるものかを判然とさせることはできない。

これらの難溶性水酸化物といわれるもの（以下水和金属酸化物という）はオール化(olation)さらにはオキソ化(oxolation)によって重合体を形成し、無電荷となりあるいは水酸化物イオンその他の陰イオンによる凝集作用によって沈殿して行くことが分かってきた。

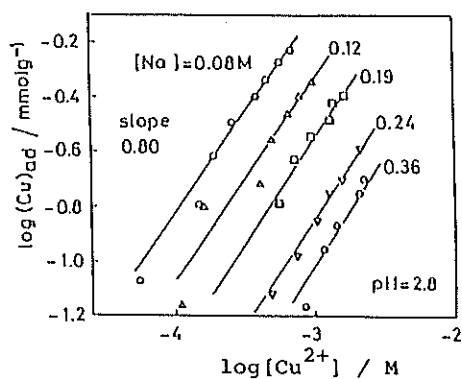


Fig. 1. Adsorption of Cu^{2+} on cation exchanger.

申請者らはこの視点に立って、水和金属酸化物による共存イオン除去の機構解明を試みた。水和金属酸化物の新生沈殿の構造や界面の状態は不明な点が多いので、まず固体界面が安定し、明確な情報を提供するイオン交換樹脂に対するイオンの分布係数と当該イオンの溶液中の平衡濃度との関係を条件を変えて定量的に求めた。

次に、イオン交換樹脂とはやや趣を異にする有極結晶として難溶性銀塩を選び、その結晶に対する界面電位決定イオンとしての Ag^+ の一次吸着に関する定量的取扱いと、過剰のハロゲン化物イオン共存での陽イオン特に鉛イオンの二次吸着を各種条件下で検討し、その定量的関係を求めた。

さらに、自然界において水質浄化に大きな役割を果たしている土壌やケイ酸塩懸濁質の主成分たるケイ酸やガラス粉末への陽イオンの吸着現象を検討した。

これらの知見を総合して、難溶性水和金属酸化物沈殿による共存陽イオン除去に関する統轄的視点に立つ半経験的關係式を導き出した。

研究成果

1. 陽イオン交換樹脂への2価陽イオンの吸着
Na型陽イオン交換樹脂(Dowex 50×4)への Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} (初濃度: $4 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-3}$ M) の交換吸着量を溶液中の pH や Na^+ 濃度を変化させて調べた。2価陽イオンの濃度のみ変化させた場合の交換吸着量と濃度との間にはフロイントリヒ式がよく適合した (Fig. 1)。

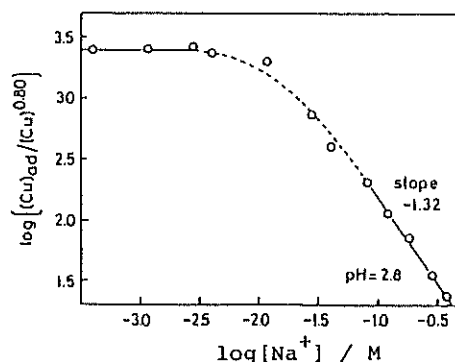


Fig. 2. Adsorption of Cu^{2+} on cation exchanger.

また、2価陽イオンの全量を一定に保ち、溶液中のNa⁺またはH⁺の濃度を变化させた場合にはそれぞれFig. 2 または Fig. 3 のようになる。これらの結果はまとめて次式で表示できる。

$$(M)_{ad}/[M]^l = K \{(1+k_1[Na^+]^m) \times (1+k_2[H^+]^n)\}^{-1} \quad (A)$$

ここに (M)_{ad} は 2 価陽イオンの交換吸着量 (mmol g⁻¹), [] は各イオンの平衡濃度であり、他は実験条件により定まる定数 (Table 1) である。2 価陽イオンの濃度が大きなる領域まで考慮する場合には (A) 式の [M]^l は ([M]^l / {1+k₀[M]^l}) に置き換える必要がある。

陽イオン交換樹脂に対する Cd²⁺, Mn²⁺ および Cu²⁺ の選択係数は Ca²⁺ と Mg²⁺ の間の似た値をとるとされているので Table 1 で似た K 値が得られたのは予測されたところである。

2. ハロゲン化銀への吸着

2.1 界面電位決定イオンの吸着

界面電位決定イオンの吸着に関しては $X/m = k \ln(C_i/C_i^0)$ の関係式が導かれている。ここに、X: 吸着量, m: 沈殿重量, C_i: 溶液中の濃度, C_i⁰: X = 0 を与えるときの濃度である。

AgI に対する Ag⁺ の吸着についてこの関係式

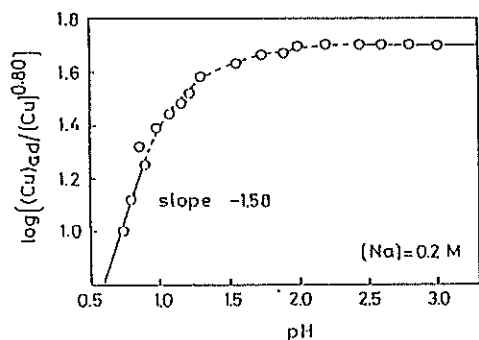


Fig. 3. Adsorption of Cu²⁺ on cation exchanger.

の成立を確かめた Kolthoff らの結果 [*J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1528 (1936)] を用いて X=0 付近以外の領域について調べたところフロイントリッヒ式が適用できることを知った。

そこで Kolthoff らと似た手法で AgCl への Ag⁺ の吸着を電位差自動滴定装置を用いて検討した。また、市販特級 AgI を暗所乳鉢を用いてすり潰した微粉末の一定量を濃度既知の銀塩溶液に加えて Ag⁺ 吸着量を求めた。以上、ハロゲン化銀への Ag⁺ の吸着はいずれもフロイントリッヒ式によく従うことがわかった (Fig. 4)。

2.2 ハロゲン化銀への二次吸着

ハロゲン化物イオン過剰の溶液中では銀塩沈殿の界面は負に荷電し、そのため陽イオンの二次吸着が起こることはよく知られている。

ハロゲン化銀をハロゲン化物イオンあるいは銀イオンと難溶塩を形成する陰イオンを含む溶液に添加すると、その沈殿は溶液中に存在する鉛イオンを二次的に吸着することを Fajans ら [*Z. Phys. Chem., Abt. A*, 158, 97 (1931)] は詳細に検討している。このデータを用いて次のような解析結果を得た。

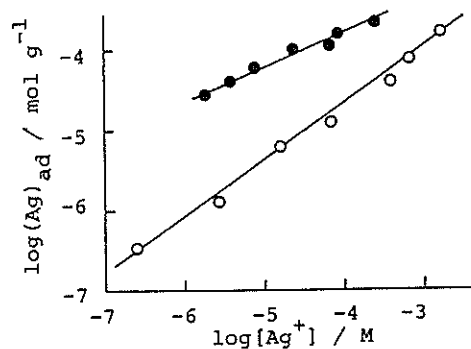


Fig. 4. Adsorption of Ag⁺ on AgCl (●) and AgI (○).

Table 1. Parameters in Eq. (A)

M	l	m	n	log K	log k ₁	log k ₂
Cu	0.80	1.32	1.58	3.40	2.63	1.54
Mn	0.80	1.39	1.72	3.07	2.36	1.37
Cd	0.76	1.24	1.55	3.13	2.25	1.78

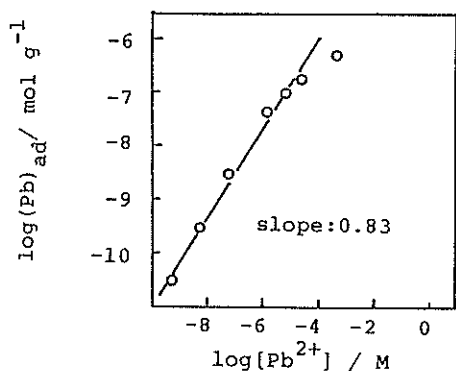


Fig. 5. Adsorption of Pb^{2+} (ThB) on AgBr.

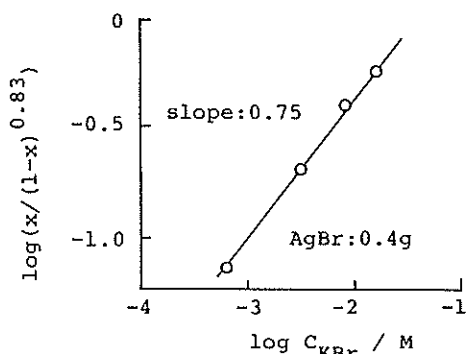


Fig. 6. Effect of C_{KBr} on the adsorption ratio of Pb^{2+} (ThB).

(1) 一定濃度の KBr 共存下の硝酸酸性中で AgBr に対する Pb^{2+} の吸着は広い濃度範囲でフロイントリッヒ式によく従う (Fig. 5)。

(2) 鉛イオンの全量を一定に保ち、KBr の濃度のみを変化させた場合、あるいは硝酸濃度のみを変化させた場合、さらには鉛イオンに似た性質を持つ Tl^{+} の添加量のみを変化させた場合の吸着率 x の変化を調べ (Figs. 6~8)、ハロゲン化銀沈殿への二次吸着に関する半経験式として次式を得た。

$$x/(1-x)^l = K \prod_i [X_i]^{a_i} \prod_j [M_j]^{-b_j} \quad (B)$$

ここに x : Pb^{2+} (ThB) の吸着率, X_i : 界面電位決定陰イオン, M_j : x に影響を与える化学種 j の陽イオン, l : Pb^{2+} に関するフロイントリッヒの対数関係図における直線の勾配, 他は定数である。

他のハロゲン化銀に対しても (B) 式が成り立つことを確かめた。

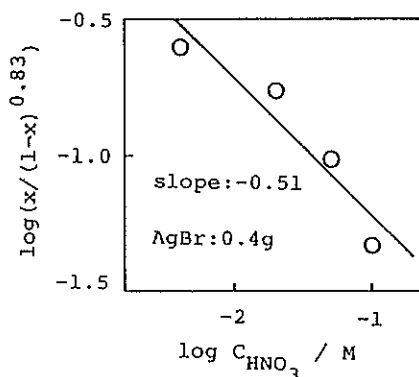


Fig. 7. Effect of C_{HNO_3} on the adsorption ratio of Pb^{2+} (ThB).

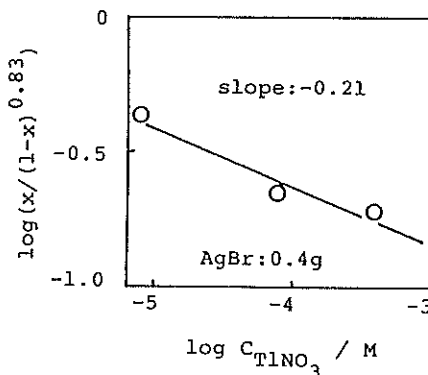


Fig. 8. Effect of C_{TlNO_3} on the adsorption ratio of Pb^{2+} (ThB).

3. シリカゲルへの 2 価陽イオンの吸着

シリカゲルへの陽イオンの吸着はすでに多くの報告がある。しかし、申請者らは前述と同様の観点に立ち、得られた測定値をどれだけ矛盾なく説明できるかを検討した。用いたシリカゲルは市販クロマトグラフ用 (80~100 メッシュ) のものである。 Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} について得られた結果を Fig. 9 に示す。ラングミュア式との比較をしてみたがフロイントリッヒ式より勝れた適応性は認められなかった。また、 H^{+} 濃度や Na^{+} 濃度の吸着率に及ぼす影響は陽イオン交換樹脂を吸着媒とした場合と同様の現象を示した。

4. ガラスへの 2 価陽イオンの吸着

Pyrex ガラスを粉碎し、120~200 メッシュにして用いた。 Cd^{2+} の吸着等温線を調べたところ

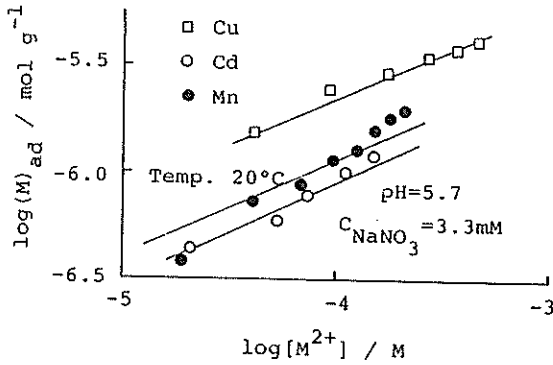


Fig. 9. Adsorption isotherms on SiO₂.

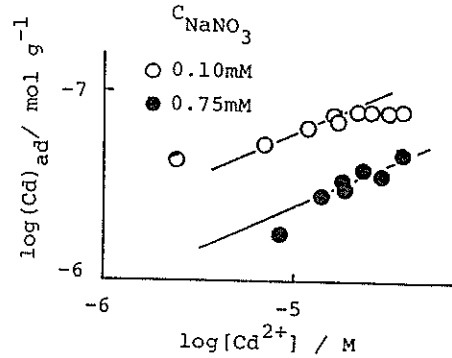


Fig. 10. Adsorption of Cd²⁺ on glass powder.

Fig. 10 に示すようにフロイントリッヒ型であり、また、酸濃度あるいは硝酸ナトリウム濃度の影響はシリカゲルの場合と同様な結果を与えた。

5. 鉄およびアルミニウムの水和金属酸化物沈殿へのイオンの吸着

鉄やアルミニウム酸化物に対する吸着現象について多くの報告が既になされており、これら固体表面の電位を決定するイオンは H⁺ または OH⁻ であり、界面における -OH₂⁺ 及び -OH 基の解離とそれらに対する対イオンの形成 [Yates *et al.*: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **70**, 1807 (1974)] または界面錯体形成 [Davis *et al.*: *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 480 (1978)] によって固相に捕捉されるとして拡散層の電位を考慮して吸着現象を理解しようとした試みなどがある。

しかし、鉄やアルミニウムの水和金属酸化物の新生沈殿は判然とした構造を示さず、したがって固-液界面の実相を知るのはむずかしい。

1 から 4 において界面の性質を著しく異にすると思われる吸着媒に対して、(A) 式または (B) 式で与えられる経験式を用いて一次または二次の吸着現象を見てきた。

いま、鉄などの水和金属酸化物はオール化反応の進行による重合体の形成と正に荷電しているそれら一次粒子が OH⁻ その他の凝結剤の作用により、あるいはオール化の進行に伴う一次粒子の荷電の減少に伴って沈殿してくるものと考え、界面の鉄などの金属イオンに配位しているルイス塩基は OH⁻ と交換し得ることになり、H⁺ や

OH⁻ が界面電位決定イオンとなる事実を容易に受容できる。そこで次のようなモデルを考える。

1) 陽イオンの吸着は界面の OH⁻ の対イオン形成に基づく。

2) 吸着はすべてフロイントリッヒ式に従う。

3) 同種荷電イオン間には競争吸着が存在する。

上記の仮定に基づいて次のように式を誘導する。吸着媒の水酸化物イオンの量を B₁・OH とすれば

$$B_1 \cdot OH = k_1 [OH^-]^{m_1} \prod_i [A_i]^{-n_i} S \quad (1)$$

ここに []: 溶液中の濃度, A_i: OH⁻ の吸着量に影響を与える程度に存在している陰イオン, S: 吸着に関与する吸着媒の表面積である。

吸着陽イオン M の吸着量を (M)_{ad} とすると

$$(M)_{ad} = k_2 (B_1 \cdot OH)^{m_2} [M]^{m_2} \prod_j [C_j]^{-p_j} \\ = k_1^{m_2} k_2 [OH^-]^{m_1 m_2} [M]^{m_2} S^{m_2} \prod_i A_i^{-m_2 n_i} \prod_j [C_j]^{-p_j}$$

ゆえに、

$$\log \{ (M)_{ad} / [M]^{m_2} \} = K + \alpha pH + m_2 \log S \\ - m_2 \sum_i n_i \log [A_i] - \sum_j p_j [C_j] \quad (2)$$

ここに $\alpha = m_1 m_2$ である。

5.1 水和金属酸化物の沈殿法

対象としている金属イオンのオール化反応は温度の影響を著しく受ける。そこで室温で再現性のある測定値の得やすい沈殿法を検討し、藤永らの開発したプログラム沈殿法 (分化 21, 22 年会) を援用し、鉄などの酸性溶液に dpH/dt = 一定の滴定モードでアルカリ性溶液を加えて沈殿を生成させた。本法は共存イオン共沈殿量に関して再現性

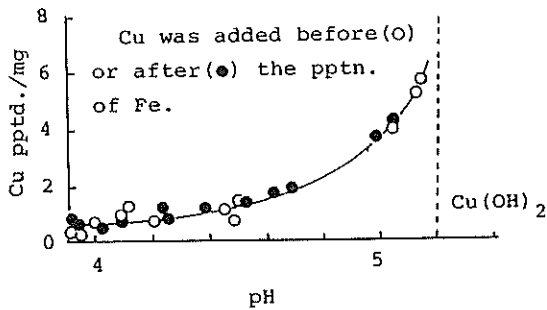


Fig. 11. Coprecipitation of Cu^{2+} with hydrous iron(III) oxide.

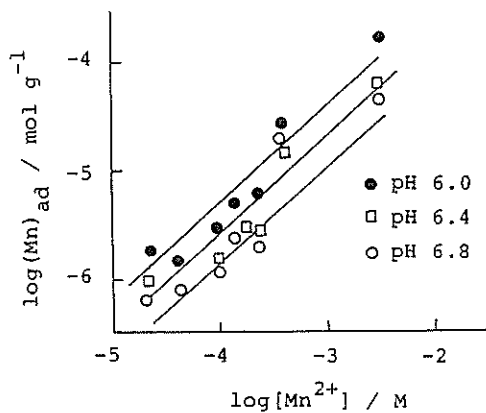


Fig. 12. Coprecipitation of Mn^{2+} with hydrous aluminum(III) oxide.

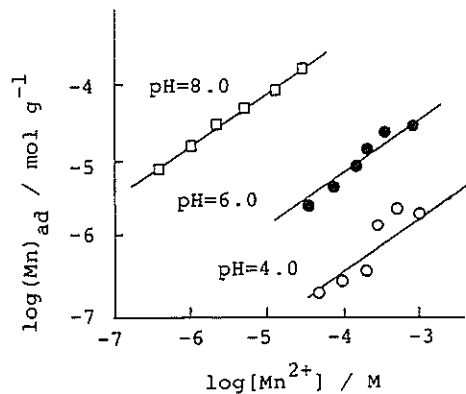


Fig. 13. Coprecipitation of Mn^{2+} with hydrous iron(III) oxide.

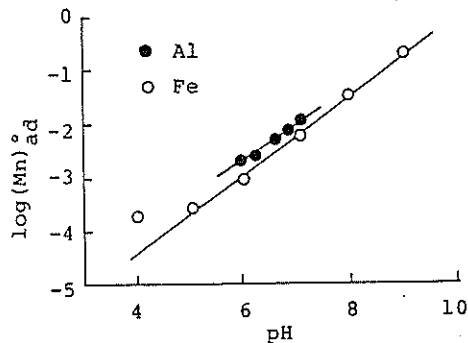


Fig. 14. Plots of $\log(\text{Mn})_{\text{ad}}^0$ vs. pH for the iron and aluminum oxides.

のある結果を与えたが、X線回折図によれば沈殿は非晶質であった。

鉄沈殿に対する Cu^{2+} と Cd^{2+} の共沈量を、これらイオン共存で鉄を沈殿させたときと沈殿生成後これらイオンを添加したときについて比較したところ差が認められなかった (Fig. 11)。それゆえ、この沈殿法による 2 価イオンの共沈は沈殿表面への吸着に起因すると言える。

5.2 吸着等温線

アルミニウム沈殿または鉄沈殿への Cd^{2+} や Mn^{2+} の共沈について検討した。いずれの場合も溶液の最終 pH や液温は一定に保ち、2 価陽イオンの全量のみ変化させた。結果 (Fig. 12 および Fig. 13) はいずれの場合もフロイントリッヒ型の吸着等温線を与えた。吸着等温線の勾配に与える pH の影響は大きくない。

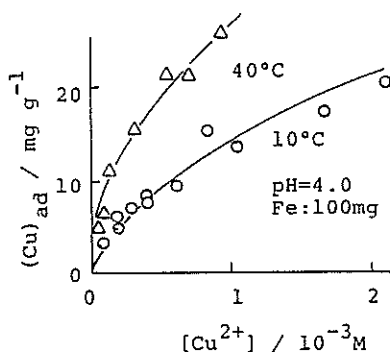


Fig. 15. Adsorption of Cu^{2+} on hydrous iron(III) oxide.

各種 pH における吸着等温線より、直線の縦軸上の切片 $\log(\text{M})_{\text{ad}}^0$ を求めるとき、(2) 式が成立すれば $\log(\text{M})_{\text{ad}}^0 \sim \text{pH}$ の間には直線関係が成立し、

Table 2. Amount of Cu^{2+} coprecipitated

Method	Cu^{2+} coprecipitated (mg/112 mg Fe^{3+})					
	Final pH 3.8			Final pH 4.0		
Urea method	1.12 ^a	1.12 ^b		1.3 ^a	1.28 ^b	
This method	0.65	0.68	0.72	0.90	0.96	1.00

^aCited from "Precipitation from Homogeneous Solution" (1959).

^bOur data.

その勾配より α 値が求められることとなる。上述の図より求めたこの関係はいずれも直線関係を与えた。一例を Fig. 14 に示す。

5.3 吸着熱

クラベイロン・クラウジウスの式より鉄沈殿への Cu^{2+} の吸着熱を求めた。沈殿の温度熟成を考慮して 10°C および 40°C で実験を行い (Fig. 15), 吸着量に応じて 30~40 kJ mol^{-1} の吸着熱 (吸熱) を得た。同様な手法で陽イオン交換体 (R-Na 型) への Mn^{2+} の交換吸着熱を求めたところ 15 kJ mol^{-1} の吸熱を示した。

鉄沈殿への Cu^{2+} の吸着が吸熱的であるということは沈殿への吸着量が液温の上昇に伴って増加する可能性を示している。そこで、熱水中に浸して鉄を沈殿させる尿素法と室温でのプログラム沈殿法を比較してみた。対象として鉄への Cu^{2+} 共沈を選んだ。結果を Table 2 に示す。

Table 2 において、尿素法の結果は高温で沈殿させた後室温に冷却した上で共沈量を求めているため、温度の影響を正確に示しているわけではないが、室温でのプログラム沈殿法の方が共沈量に低値を与える条件があることは注目してよい。

今後の課題と発展

固-液界面の性質に著しい差があると思われる多くの対象について、溶存イオンの固体界面への吸着に及ぼす因子として当該イオンの濃度, pH, 共存塩の種類とその濃度, 液温などを選んで検討を加えた。それらの実験結果を踏まえて一つの実験式 (2) を導き出した。この実験式は上記の各種対象における一次吸着あるいは二次吸着の現象によく適合するばかりでなく、Gordon らの編集した "Precipitation from Homogeneous Solution" (1959) に掲載されている広範なデータ (陰

イオンの吸着, 沈殿量の共沈量に及ぼす影響, 共存塩濃度の影響など) に対しても極めてよく適合した。

得られた知見は自然界における水中イオンの挙動や上水浄化技術の向上を検討する上でも有益な示唆を与えるだろう。特にプログラム沈殿法は自然環境に似た環境における情報を与える点で勝れているばかりでなく、新生水と金属酸化物沈殿への 2 価陽イオンの吸着が吸熱的であることを知るとき、「分離」における極めて有用な方法であることが分かる。

(2) 式の導出にあたっては目的イオンの吸着量に影響を与える範囲において検討を加えてきたが、さらに影響を与えない領域を含めたより広範囲にわたる適応性のある式を導き出すことは残された仕事である。

また、分析化学において極めて有用な方法であるとされてきた尿素などを用いる均一溶液からの沈殿法と、酸-塩基反応, 酸化-還元反応を適用して室温で沈殿させることのできるプログラム沈殿法との比較・検討を通じて「沈殿分離化学」を再構築することは実験室におけるばかりでなく産業界においても益するところ大となろう。

口頭発表

- 1) 林 謙次郎, 佐々木義明, 田頭昭二, 村上良子, 藤原 勇, 原田麻子: イオン交換体による共存イオンの吸着: 日化中国四国支部大会講演予稿集, p. 76 (1987).
- 2) 林 謙次郎, 佐々木義明, 田頭昭二, 村上良子, 藤原 勇, 平田洋子, 中須賀実: 固体酸化物への共存イオンの吸着: 日本分析化学会第 37 年会講演要旨集, p. 945 (1988).
- 3) 林 謙次郎, 佐々木義明, 田頭昭二, 村上良子, 藤原 勇, 平野恵理, 山本いづみ: 水和鉄 (III) 酸化物沈殿への陽イオンの共沈およびその機構: 日

- 本分析化学会第37年会要旨集, p. 952 (1988).
- 4) 林 謙次郎, 佐々木義明, 田頭昭二, 村上良子,
藤原 勇: 陽イオン交換体に対する陽イオンの吸着熱について: 日化中国四国支部大会講演予稿集, p. 46 (1988).
- 5) 藤原 勇, 佐々木義明, 田頭昭二, 村上良子, 林謙次郎, 山本博之: 水和酸化物沈殿への重金属イオンの共沈: 日化中国四国支部大会講演予稿集, p. 189 (1989).