

金属イオンの分離に関する研究

日大生産工 ○南澤 宏明

1 はじめに

環境汚染の元凶となる有害物質の分離および除去には吸着、イオン交換、凝集、膜分離、起泡分離、微生物処理などの多くの物理的、化学的、生物的手法が用いられている。化学的処理における代表的な分離材として、イオン交換樹脂、キレート樹脂、シリカゲル、活性炭、凝集剤、種々の膜、マイクロバブルなどが挙げられる。その一方で、資源の乏しい日本のような国では未利用資源や廃棄物の有効利用法の開発は非常に重要な意味を持つ。

天然に存在する無機系未利用資源としては天然ゼオライトや粘土などが挙げられ、日本の広い地域に産する貴重な資源である。これらはイオン交換能や触媒活性などの優れた機能を有するため、そのままの状態でも自然環境の保全機能を担っているが、石油資源に頼らないという視点からも生物系廃棄物と同様に新たな未利用資源として、日本各地で地域活性化のために有効利用法の開発が模索されている。それらは安価であることも魅力であり、産地のみならず大手の企業が参画して研究開発を行い、商品化して大いなる付加価値を見出しているものも少なくない。その他、日本では廃ガラスや廃スラグ、廃コンクリートなどの産業廃棄物も多く、その処理に苦慮しているのが現状である。天然ゼオライトなどの未利用資源と同様にこれら産業廃棄物に十分な付加価値を与えることができれば資源として非常に有効である。最近ではこれらの再生利用（リサイクルセラミックスなど）の研究もさかんに行われるようになってきた。

本講演では未利用資源としての天然ゼオライトや粘土、種々の産業廃棄物、さらには、これらに化学修飾を施して新たな機能を発現させた新規な無機系材料を用いた環境浄化について重金属類の分離を中心に紹介する。

2 天然資源による重金属類の除去

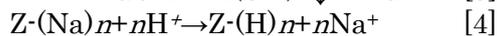
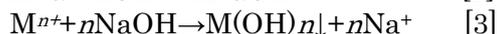
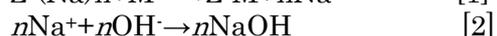
日本各地で産する天然ゼオライトや粘土はケイ酸塩の一部がAlに置換されたアルミノ

ケイ酸塩でイオン交換能などの優れた機能を有する無機材料であり、これらを用いたリン酸イオンやアンモニア性窒素、色素、重金属イオンなどの吸着除去に関する報告が数多くある。モンモリロナイトなどの粘土鉱物が層状構造を有するのに対し、クリノプチロライトやアナルサイムなどの天然ゼオライトは三次元網目構造を有する多孔体であり、イオン交換能の他に“分子ふるい”や“触媒活性”などの多彩な機能を有する。天然ゼオライトは日本のみならず世界中で産する天然無機資源であり、とりわけ、日本のような資源の乏しい国にとっては非常に貴重な未利用資源である。実際の天然ゼオライトは産地により鉱物学的諸性質が異なり、しかも粘土化合物などが混在した状態で産する。日本ではモルデナイトやクリノプチロライトが主要鉱物であり、これらに含まれるNa(I), K(I), Ca(II), Mg(II)などが重金属イオンの交換サイトとして作用する。板谷ゼオライトはZn(II)の吸着が良好であるが、一般に金属イオンの吸着順位は天然ゼオライトの種類によらずPb(II) > Cr(III) > Cu(II) > Cd(II) > Zn(II) > Ni(II)で示され、水和イオン半径の小さいものほど優先的に吸着される傾向がある。また、NH₄⁺やCN⁻などが共存する際はNH₄⁺は金属イオンよりも優先的に吸着し、CN⁻は金属イオンと錯体を生成して安定に水相中に存在するため、いずれの場合も金属イオン吸着能は低下する傾向がある。このように、日本各地に産する天然ゼオライトや粘土を用いた重金属イオンなどの有害物質の吸着に関する研究は広く行われているが、それ以外の各地域で産出する火山灰土、さんご砂、底質などの無機資源を用いた報告もあり、これらの有効利用についての検討も盛んに行われている。特にガラス質を多く含んだ火山灰土をシラスといい、その組成は斜長石、石英、輝石が3割で、他の7割は非晶質のガラス質からなる。埋蔵量は日本全国で2億トンといわれている。シラスは吸着時のpHが高くなるとシラス中の酸化

Study on the concentration of metal ions

Hiroaki MINAMISAWA

物のH⁺が解離するために負電荷が増加して金属イオン吸着能が増加する。前述したように天然ゼオライトなどの天然に存在する無機資源は多くの成分を含んでいるため、均一な吸着能の発現は難しい。そこで、金属イオン吸着能の均一化と向上のために種々の化学処理が行われている。最も一般的なのがNaOHなどによるアルカリ処理である。天然ゼオライトはその表面が未変質の火山ガラスなどで覆われて吸着サイトの一部が作用できないことが多く、これらは希薄なNaOH水溶液である程度除去されるため、NaOH処理によりこれらの金属イオン吸着能は向上するが、さらに、加熱処理を加えることで、クリノプチロライトを主成分とする天然ゼオライトはP型ゼオライトやソーダライトに構造変化して吸着能はより向上する。筆者も福島県西会津町産天然ゼオライトのNaOH加熱処理を行い、ヒドキシソーダライトに改質することで、未処理天然ゼオライトの約5.5倍のPb(II)の吸着量を発現させることができた。このようなNaOHなどの化学処理による金属イオン吸着能の向上は、天然ゼオライトが有する細孔の確保と天然ゼオライトの交換性陽イオンであるNa(I)の増加および吸着時のpH上昇に伴う水酸化物沈殿の生成によるものである ([1]~[3]式)。なお、低pH域では金属イオンよりH⁺が天然ゼオライトに吸着しやすいために [4]式の反応がおこり、金属イオン吸着能は低下する (ここで、Z:ゼオライト, Mⁿ⁺:金属イオンとする)。



一方、HCl処理では天然ゼオライトに含まれる粘土化合物などの溶出による比表面積の増大が認められ窒素ガスなどの吸着量は向上するが、交換性陽イオンであるNa(I)が溶出するために金属イオン吸着能は低下する。

なお、天然ゼオライトに吸着した金属イオンは塩酸により溶出回収できる。また、金属イオンを溶出した天然ゼオライトは前述のようにアルカリ加熱処理することで再利用が可能になる。

3 廃棄物を用いた重金属類の除去

産業活動や市民生活など我々の生活から排出されるごみは多種多様である。その処分は焼却処理を行うのが一般的であるが、その際に排出されるゴミ焼却灰はれんがなどとして再利用されている他はそのほとんどが埋め立て処分されている。一方、熱循環(サーマルリサイクル)の視点から、燃料としてのゴミも注目を浴びており、ゴミの固形燃料化(RDF

化)が行われている。固形ゴミ燃料(RDF)の焼却時に排出されるRDF焼却灰は過酸化水素水を含む水酸化カリウム水溶液中で80℃、10気圧の飽和蒸気圧で10時間水熱合成することで、トバモライト様の結晶性ケイ酸カルシウム水和物と低結晶性ケイ酸カルシウム水和物からなる多孔体が生成される(なお、その生成過程でRDF焼却灰中のダイオキシシンや重金属などの有害成分は分解または固定化されるために環境への流出は抑制される)。得られた多孔体は固相内に有するCa(II)とのイオン交換により水中のCo(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Cd(II), Pb(II)の吸着除去について有効であった。その他、RDF焼却灰に二酸化ケイ素と酸化アルミニウムを添加後、水酸化ナトリウム水溶液中で80℃、20時間常圧下で水熱合成させて、Cu(II), Mn(II), Ni(II)の吸着能に優れたソーダライト様ゼオライトを合成した報告もある。火力発電所などの炉から生じる飛散灰(フライアッシュ:FA)も色素や重金属の分離濃縮材として用いられている。また、FAを前述のRDF焼却灰と同様にアルカリ水熱処理を施して生成するフィリブサイト(Na₃Al₃Si₅O₁₆·6H₂O)と天然に産する含水ケイ酸塩粘土化合物であるセピオライト(Mg₈Si₁₂O₃₀(OH)₄·12H₂O)を複合化させてNH₄⁺吸着能に優れた吸着体を製造した報告もある。

4 分析化学への応用

実際に環境試料中の微量成分を分析する際は分析機器による測定の前に他の成分からの分析対象物質の分離や種々の予備濃縮操作を行うのが一般的である。金属イオンの分析には原子吸光分析やICP発光分析が有効であり、固相抽出法などの予備濃縮操作を併用することで装置では直接測定できないような極微量成分の定量が可能になる。固相抽出法における固相としてイオン交換樹脂やキレート樹脂、種々の膜などが用いられているが、最近では安価でしかも環境負荷を与えないという視点からエトリンサイトや合成ゼオライトなどの無機化合物を固相に用いる定量法の報告も増えている。演者も合成ゼオライトを予備濃縮剤に使用した後に原子吸光分析することで環境試料中のppbレベルの極微量Ga(II)およびCd(II)の定量を可能にした。天然無機資源を使用したものではキレート試薬を担持した天然ゼオライトを用いたZn(II)の定量法、ビール酵母やパン酵母を担持させたセピオライトを用いてCr(III), Cu(II)などを定量法などがある。その他、電気化学分析による金属イオンの定量に化学修飾した天然ゼオライトや粘土を用いた報告もある。

今後、これら無機化合物や天然無機系資源を予備濃縮操作に用いる高感度な分析法の開発が期待される。

