

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510088

研究課題名(和文) インターカレーションを利用したハイブリッドセラミックスへの重金属イオン固定化

研究課題名(英文) Fixation of heavy metal ions into ceramics by intercalation

研究代表者

三木 貴博 (MIKI, TAKAHIRO)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30312606

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、スメクタイトなどの粘土鉱物を用いてクロムの固定化実験を行った。サボナイトはクロムイオンを吸着しないことが確認されたが、モンモリロナイトを用いた場合、pHが2の条件において、クロム濃度を1ppmから環境基準値の0.05ppm以下まで低減できることを確認した。また、Crを含有したモンモリロナイトを空気雰囲気下1573Kで加熱すると、Cr溶出をごくわずかに抑えることができた。スメクタイトなどの粘土鉱物は、大量の金属イオンをインターカレートし固定化することができることが確認できた。

研究成果の概要(英文)：Experiments to immobilize chromium using the clay minerals such as smectite was conducted. Saponite didn't adsorb chromium ions. However, when using montmorillonite, under the condition pH is 2, chromium was decreased from 1ppm to below the environmental standard value of 0.05ppm. Further, when heated in an air atmosphere 1573K a montmorillonite containing Cr, it was possible to fixate Cr. It was confirmed that it is possible to immobilize intercalated metal ions into clay minerals.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学

キーワード：インターカレーション 重金属 固定化

### 1. 研究開始当初の背景

6 価クロムは人体に影響を与える有害物質であるため、環境基本法等の法規制により環境基準値が定められている。

現在日本国内において、最終廃棄物の量は年間 4800 万トンにも及び、大きな社会問題となっている。日本国内における処分場は内陸部や山間部に設けられていることが多く、浸出水の漏洩による飲料水源の汚染を招きかねない。廃水中重金属の処理にはキレート剤などの重金属捕集剤を大量に用いているが、重金属自体は無害化されておらず、捕集された重金属はこれ以上処理を行うことなく最終処分となるため、完全に安全とは言えない。

工業排水等に含まれる重金属イオンの現行の除去方法は、全て溶解度の原理に基づいているものであり、低濃度の重金属イオンを除去するには非常に困難となることが問題となっている。従来行われている重金属の処理方法として、以下に 3 つの例を挙げ、またその問題点を示す。

アルカリ凝集法はアルカリを添加し、重金属を水酸化物として回収する方法である。この場合の問題点は鉛のような両性金属が高 pH 域で再溶解してしまうことなどが挙げられる。また先に述べたように溶解度の原理を用いているため、低濃度域での重金属除去効率が悪いという欠点を持つ。また六価の Cr は除去できない。

硫化反応法は硫黄イオンを添加し、不溶性の重金属硫化物を作る方法である。問題点は多硫化物の生成により再溶解が起こること、臭気対策が必要であること、またアルカリ凝集法と同様に低濃度領域での重金属イオン濃度低減に限界があり、六価の Cr は除去できない。

キレート法は高分子有機化合物を添加し、重金属とキレート結合をさせ捕集する方法である。この問題点はメーカーによって各重金属に対する選択性や適用 pH が異なることである。またキレート剤自体に有害性がある上、等量関係を大きく上回る量のキレート剤の添加が必要となる点である。

### 2. 研究の目的

粘土鉱物は、粘土を構成する物質の一つで珪酸塩鉱物である。金属イオン（アルミニウム、ナトリウム、カルシウム等）と珪酸が連結してきたシートが層状に形成されている。珪素やアルミニウムを中心とする四面体から構成される四面体シートとアルミニウムやマグネシウムを中心とする構成される八面体から八面体シートがあり、八面体シートはさらに 2 八面体シートと 3 八面体シートに分類される。このシートの間隙に水や金属イオン、場合によっては有機物までを容易に取り込むことができる。四面体シートと八面体シートが周期的に積み重なった構造になっており、その層の種類としては 1:1 層と 2:1

層の 2 種類がある。多くの 2:1 層の鉱物では、 $Si^{4+}$  から  $Al^{3+}$  の内部の陽イオン置換によって負の電荷を示し、スメクタイトやバーミキュライトなどは、層間に陽イオンを取り込むことができる。スメクタイトなどの粘土鉱物は、高い陽イオン交換容量(CEC)を有し、大量の金属イオンを吸収・固定化することができる。本研究では、クロムイオンを粘土鉱物層にインターカレートし固定化することを試みた。

### 3. 研究の方法

試験は図 1 に示す、振動装置と水温調節装置を用い、293K で調査した。試料保持容器としてテフロン製容器を用い、溶液を 500ml と粘土鉱物を所定量入れ、振動速度 80rpm で振動させた。溶液は、クロムの標準溶液 (1000mg/l) をイオン交換水で所定の濃度に希釈したものをを用いた。溶液中の陽イオン濃度を ICP(高周波誘導結合プラズマ発光分析)法により定量した。また、pH メーターを用いて pH を測定した。

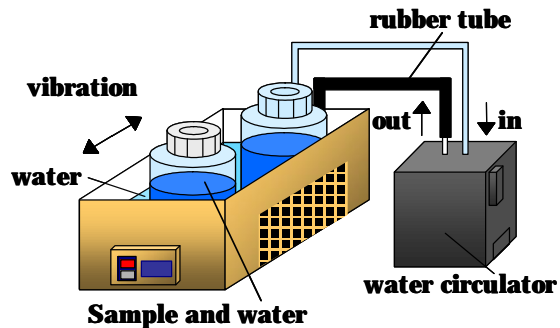


図 1 実験装置の概略図

### 4. 研究成果

溶液の初期 6 価クロム濃度を 1mg/l とし 1g のモンモリロナイトを添加した際の結果を図 2 に示す。

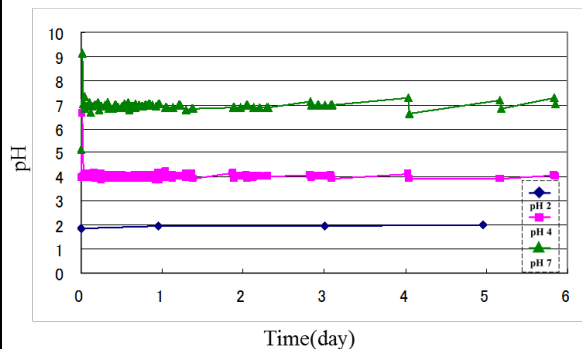


図 2 実験中 pH の経時変化

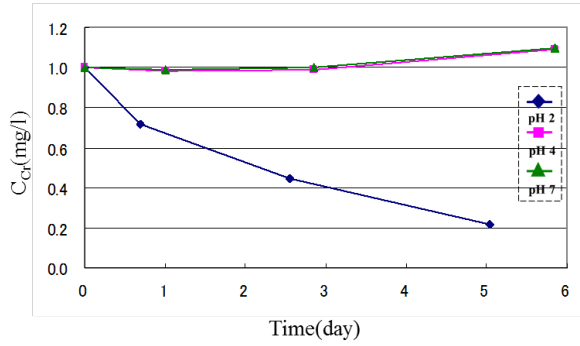


図3 モンモリロナイトへのCr インターカレーションに及ぼす pH の影響

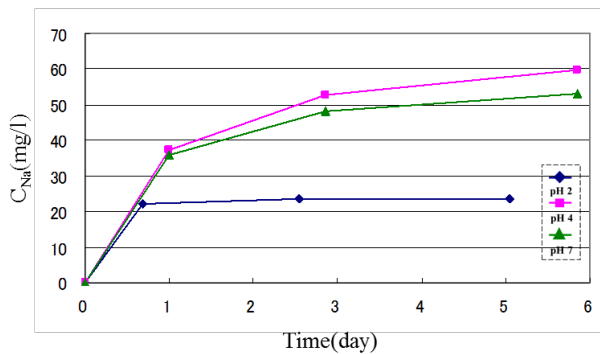


図4 溶液中 Na 濃度に及ぼす pH の影響

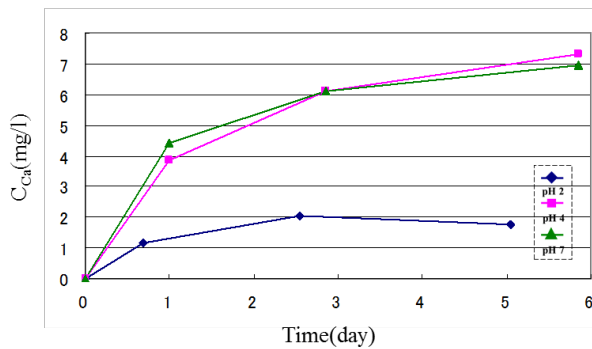


図5 溶液中 Ca 濃度に及ぼす pH の影響

pH4、7ではクロム濃度は変化せず、pHが2の時、溶液中のクロム濃度は減少した。モンモリロナイトへのクロムイオンのインターカレーションに、溶液 pH が大きく影響することがわかった。

次に、溶液の初期 6 価クロム濃度を 1mg/l とし、溶液 pH を 2 に制御し、モンモリロナイトおよびサポナイトを添加した実験を行った。その結果を図 6 に示す。

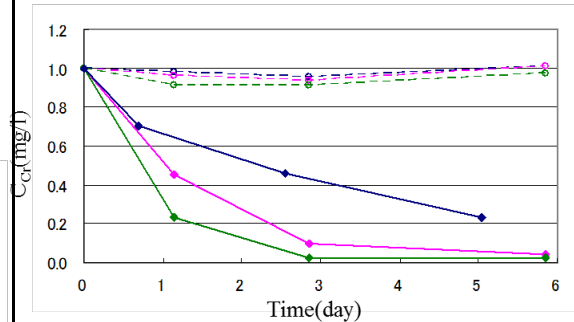
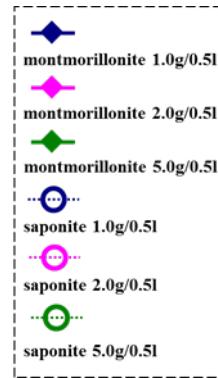


図6 モンモリロナイト、サポナイトへのCr インターカレーションに及ぼす鉱物相添加量の影響(pH=2)

モンモリロナイトを添加した場合、溶液中の 6 価クロム濃度は減少し、モンモリロナイトの添加量の増加とともにその傾向は顕著となった。一方、サポナイトを添加した場合、クロム濃度の減少は見られなかった。モンモリロナイトへの 6 価クロムのインターカレーションが認められたため、モンモリロナイトを加熱し、吸収したクロムを安定・無害化する試験を行った。

Cr 含有結晶相が安定な  $FeO \cdot Cr_2O_3$  となることを目的に、モンモリロナイトに 6 価クロムの他  $Fe^{2+}$  イオンをインターカレートした試料も用意した。あわせて 3 つのサンプルを用意した。

(a) Fe イオンと Cr イオンを含有した所定量のモンモリロナイトを圧粉成型した後、MgO 坩堝を用いて 1573K、Ar 雰囲気中で 6 時間保持し、空気雰囲気中で徐冷した。(Sample Fe-Cr (Ar))

(b) Fe イオンと Cr イオンを含有した所定量モンモリロナイトを圧粉成型した後、MgO 坩堝を用いて 1573K、空気雰囲気中で 6 時間保持し、空気雰囲気中で徐冷した。(Sample Fe-Cr (air))

(c) Cr イオンを含有した所定量のモンモリロナイトを圧粉成型した後、MgO 坩堝を用いて 1573K、空気雰囲気中で 6 時間保持し、空気雰囲気中で徐冷した。(Sample Cr50 (air))

各サンプルからの pH=2、4、7 での Cr 溶出

結果を図 7 に示す。1273K に加熱したサンプルからの溶出は確認されたが、1573K に加熱した各サンプルからの Cr 溶出は著しく低いことが分かった。よって、インターカレートした Cr は加熱処理によって安定無害化できることを確認した。

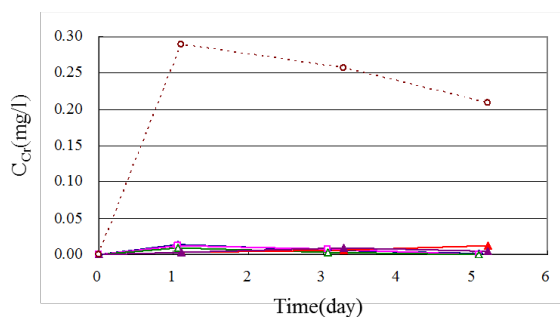
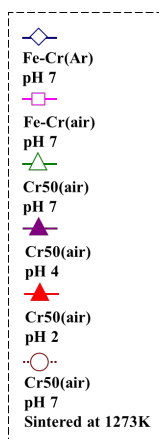


図 7 モンモリロナイトにインターカレートされた Cr の安定無害化に及ぼす加熱温度の影響

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 0 件)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

三木 貴博 (MIKI, TAKAHIRO)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30312606