

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20710055  
 研究課題名（和文） 光触媒・インターカレーション作用を適用した汚染水中重金属の固定化技術の開発  
 研究課題名（英文） Stabilization of heavy metal species in contaminated water by photocatalysis and intercalation  
 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

## 研究成果の概要（和文）：

本研究では、モンモリロナイトを用いた 3 価 Cr の固定化試験を行ったところ、粘土鉱物から Na と Ca が溶出し、溶液の pH が上昇した。そのため、Cr の固定化が阻害される結果となった。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた 3 価 Cr の固定化試験を行ったところ、一定の効果が見られた。酸性条件では、Cr を迅速に吸収することが確認できた。Cr を吸収させた後に、熱処理を行い焼結させると、Cr は完全に固定化された。酸化チタンは光触媒作用により、有機物を分解・無害化すると同時に、汚染水中の重金属イオンを還元して無害化するポテンシャルも有し、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）：

In the present study, Na and Ca eluted from the clay mineral, and the pH of the solution increased when fixation of trivalent Cr by montmorillonite was done. Some effect was found when using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. At acidic condition, effective fixation of Cr was confirmed. Cr was completely made fixed by heat treatment and sintering after Cr was absorbed. It was able to be confirmed that titania have potential to reduce the heavy metal ion in polluted water.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学 環境技術・環境材料

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、最終廃棄物量が年間 4800 万トンにも達しており、大きな社会問題となっている。平野部が少ないわが国では、処分場の大半が内陸や山間部に立地しており、浸出水の漏洩による飲料水源の汚染を招きかねない。また、廃水中重金属処理には、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最終処分されるため完全に安全とはいえない。

また、メッキは金属などの材料の表面に、金属の薄膜を被覆した表面処理法であり、鉄に亜鉛をメッキしたものがトタンであり、鉄にスズをメッキしたものがブリキである。鉄にクロムをメッキすることによって、硬度や耐磨耗性を向上させることができる。メッキに用いるサージェント液のクロム酸濃度は、250g/l とかなり高い。電気亜鉛メッキ鋼板のクロメート処理にも、クロム酸は使用されている。クロメート処理とは、クロム酸又は重クロム酸を主成分とする溶液中に品物を浸せきして、防せい皮膜を生成させる方法であり、亜鉛メッキの白錆抑制、耐食性の向上のために行われる。

## 2. 研究の目的

このような背景から、わが国でも、3 価クロムメッキ設備が次々と導入されている。中性、アルカリ性領域において、空気雰囲気中では 6 価クロムが安定であるため、3 価クロムメッキ廃水を確実に処理する必要がある。現在、重金属イオンを含む廃水処理にはキレート法が用いられている。しかしながら、高価なキレート剤を大量に使用する必要があることから、安全でコストメリットのある、新たな 3 価クロム廃水処理技術の開発が必要である。

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、 $\text{Si}^{4+}$  から  $\text{Al}^{3+}$  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、3 価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、3 価クロムの標準溶液 (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。

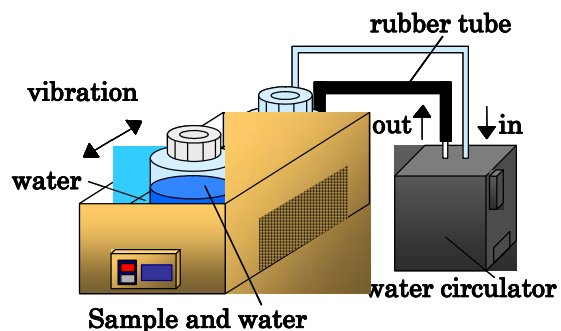


図 1 実験装置の概略図

#### 4. 研究成果

溶液の初期3価クロム濃度が0.5mg/lの場合の結果を図2-5に示す。実験開始直後から溶液pHは上昇し、モンモリロナイト量が多いほど高いpHが得られた。溶液中のCr濃度は若干減少し、NaとCa濃度が大きく上昇した。更に、Crを含まない溶液を用いた実験の結果、pH並びにNaとCa濃度が大きく上昇した。モンモリロナイトからNaとCaが溶出し、またpHの上昇が起こっている結果が得られた。用いるモンモリロナイト量をこれまでの1/10以下の0.1gと固定し、溶液の初期Cr濃度を変化させた結果、pHの上昇は緩和されたものの、溶液中のCr濃度の減少は確認できなかった。

中性・アルカリ性領域では、モンモリロナイトのCr(VI)固定能力は低く、本研究の溶液はCrの3価であり価数が異なるものの、本実験結果から考えると、同様に中性・アルカリ性領域ではCrの3価は固定できないと推定される。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のCr(VI)固定化能力が高いことが知られているため、本研究でもFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて3価クロムの固定を試みた。3価クロムの濃度は減少しており、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はCr(VI)だけでなくCr(III)も固定できることを確認した。実験中のpHは5.4以下であり、モンモリロナイトを用いた実験に比べて常にpHは低かった。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた3価Crの固定化試験を行ったところ、一定の効果が見られた。

また、モンモリロナイトを用いた実験で酸性条件では、3価クロムの濃度を迅速に吸収することが確認できた。さらに、Crを吸収させた後に、熱処理を行い焼結させると、Crは完全に固定化された。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確認できた。

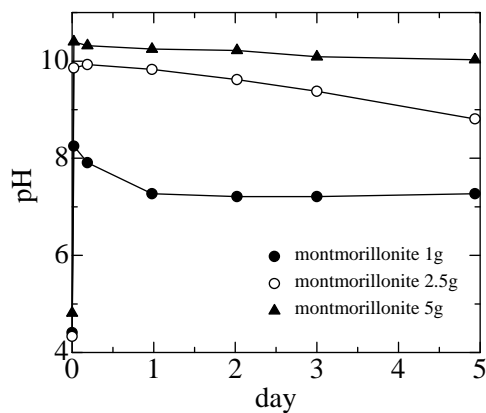


図2 溶液pHの経時変化(Cr:0.5mg/l)

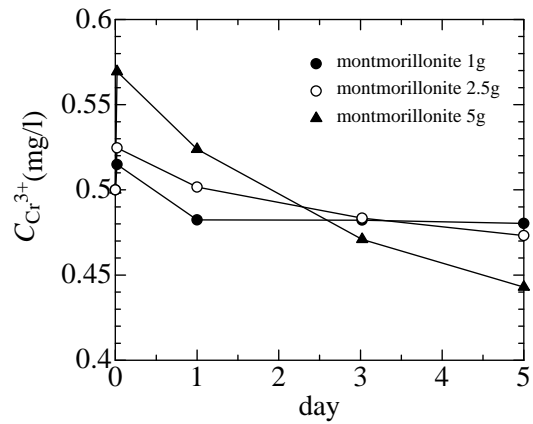


図3 溶液Cr濃度の経時変化(Cr:0.5mg/l)

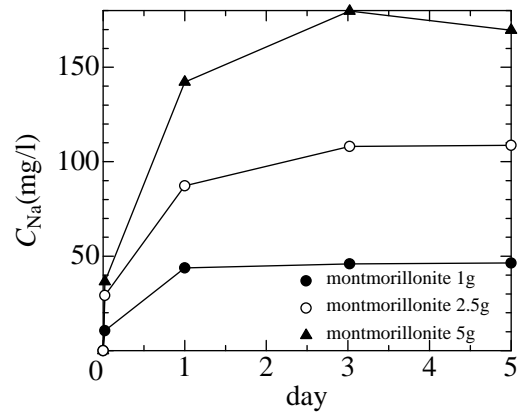


図4 溶液Na濃度の経時変化(Cr:0.5mg/l)

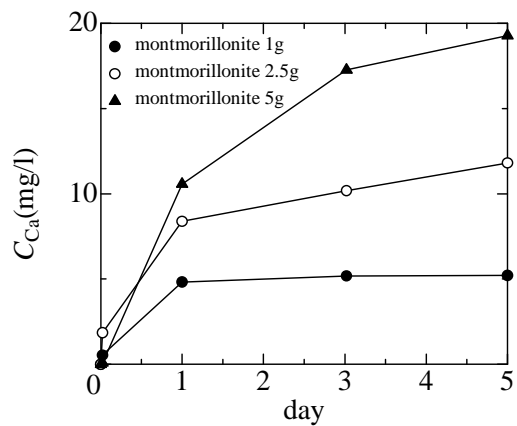


図5 溶液Ca濃度の経時変化(Cr:0.5mg/l)

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)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

なし

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

(2) 研究分担者 なし

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者 なし

( )

研究者番号：