

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23651061

研究課題名(和文) 捕捉・還元・酸中和機能を有する層状複合酸化物による排水中 Cr・Se・As 処理技術

研究課題名(英文) Treatment technology of Cr, Se, and As in wastewater by layered double oxide containing capability for uptake, reduction, and acid neutralization

研究代表者

亀田 知人 (Kameda, Tomohito)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60333895

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000 円、(間接経費) 870,000 円

研究成果の概要(和文)：本研究では、共沈法により、Fe<sup>2+</sup>をドーブしたMg-Al系層状複水酸化物(Mg-Al-Fe LDH)を合成することができた。水溶液中のCr(VI)、As(V)、Se(VI)の除去において、Mg-Al-Fe LDHはMg-Al LDHよりも、優れた吸着特性を有していた。Cr(VI)の吸着等温線はLangmuir式に一致し、擬二次反応速度式に従った。

捕捉・還元機能を有するLDHを合成し、重金属オキソアニオンの除去を行う上で重要な多くの知見を得ることができた。さらなる研究により、効率的に重金属オキソアニオンを除去する方法の一つとして応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：Mg-Al layered double hydroxide (Mg-Al LDH) doped with Fe<sup>2+</sup> was prepared by dropwise addition of a mixed solution of MgCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, and AlCl<sub>3</sub> to NaOH solution at a constant pH. The Fe<sup>2+</sup>-doped LDH was found to be able to remove Cr(VI) from an aqueous solution through the anion exchange of CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> with the intercalated Cl<sup>-</sup>, the production of Cr(OH)<sub>3</sub>, and the adsorption of CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> on the surface of the produced FeO(OH). Similarly, the Fe<sup>2+</sup>-doped LDH could take up As(V) and Se(VI) from an aqueous solution. The excellent performance of this LDH for the removal is caused by both the anion exchange properties of Mg-Al LDH and the reducing activity of the Fe<sup>2+</sup> doped into the Mg-Al LDH. This process can be considered to occur through Langmuir-type adsorption, and to obey pseudo-second order kinetics.

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：層状複水酸化物 クロム セレン ヒ素 吸着 還元 鉄イオン ドーブ

### 1. 研究開始当初の背景

Cr、Se、As のオキソアニオンが排水中に含まれている場合、その処理は非常に難しい。これは、排水中に数種の異なる酸化状態を持つオキソアニオンが存在することに起因している。現在の Cr の処理法は、Cr(Ⅵ)排水に還元剤を添加し Cr(Ⅲ)にした後、アルカリを添加して Cr(OH)<sub>3</sub> として不溶化するため、処理工程が複雑である。Se は、排水中では一般的に、亜セレン酸イオン (SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、Se(Ⅳ)) あるいはセレン酸イオン (SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Se(Ⅵ)) の形で存在する。Se(Ⅳ) は、水酸化第二鉄共沈法 (排水に Fe(Ⅱ)塩を投入し pH を上昇させる。水酸化第二鉄の沈殿と共に Se(Ⅳ) を吸着処理する) により、比較的容易に排水から除去できるが、Se(Ⅵ) は水溶液中で安定であるため排水からの除去が困難である。そのため、水酸化第二鉄共沈法を用いる場合は、Se(Ⅵ) を Se(Ⅳ) に還元する処理工程が必要となる。As は、亜ヒ酸イオン (AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>、As(Ⅲ)) あるいはヒ酸イオン (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、As(Ⅴ)) として存在する。水酸化第二鉄共沈法による As の水溶液からの除去については、As(Ⅲ) が As(Ⅴ) よりも除去しやすいことが明らかにされており、As(Ⅲ) への酸化工程が必要となる。

以上のように、重金属オキソアニオンの処理は非常に難しく、新しい処理方法を確立する必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、斬新なアイデアにより、捕捉・還元・酸中和機能を有する層状複水酸化物 (LDH) を開発する。そして、開発した物質を利用した新しい重金属排水の処理方法の開発にチャレンジする。Cr(Ⅵ)排水処理では、Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 及び CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の捕捉、Cr<sup>3+</sup> への還元、Cr(OH)<sub>3</sub> の沈殿を同時に効率的に行う。Se 排水処理では、SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 及び SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の捕捉、還元反応による Se の沈殿を同時に効率的に行う。同様に As 排水処理では、AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup> 及び AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> の捕捉、還元反応による As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の沈殿を同時に効率的に行う。

具体的には、還元能力を有する Fe<sup>2+</sup> をドーブした Mg-Al-Fe LDH の合成を共沈法により行う。そして、Mg-Al-Fe LDH による Cr、Se、As のオキソアニオンの処理を検討し、その反応を平衡論及び速度論的に解析する。

### 3. 研究の方法

#### (1) Mg-Al-Fe LDH の合成

Fe<sup>2+</sup> のドーブ量を変化させて、Mg:Al:Fe = 4:1:0 (Mg-Al LDH), 3:1:1 (311 LDH), 1:1:3 (113 LDH), 0:1:4 (Fe-Al LDH) のモル比で、4 種類の LDH を共沈法で合成した。得られた生成物は XRD により同定し、金属イオンは ICP-AES により分析した。紫外可視分光光度計 (UV-vis) により生成物中の Fe の酸化状態を分析した。

#### (2) Cr(VI) の除去

1mM の Cr(VI) 水溶液 500mL に、Al(LDH)/Cr(VI)=1~5 で LDH を添加し、30°C で 2h 振とうした。ICP-AES により溶液濃度を分析した。反応後の LDH について、XPS により Fe<sup>2+</sup> 及び Cr(VI) の還元の進行を検討した。

#### (3) Cr(VI) の除去に関する平衡論及び速度論的解析

【平衡論】30mL のねじ口三角フラスコに、Cr(VI) 水溶液を 20 mL 入れ、311 LDH を 0.2 g 投入し、三角フラスコ内の溶液の温度が 30 となるように設定した振とう機に設置し、150 rpm で 24h 振とうした。振とう後の懸濁液は速やかに 0.45 μm メンブランフィルターでろ過し、ろ液を 50 mL に定容した後、ICP-AES により Cr(VI) 量を分析した。

【速度論】四口フラスコに 1.0 mmol/L の Cr(VI) 水溶液 500 mL を入れ、窒素流通下において、10、30 および 60 分と変化させ、300 rpm で攪拌しながら、311 LDH を Al/Cr モル比が 1.0 となるように添加した。所定の時間毎 (2、4、6、8、10、20、30 min) に 10 ml のサンプリングを行い、0.45 μm メンブランフィルターでろ過し、ろ液をイオン交換水で 50 ml に定容したものを ICP-AES により分析し、Cr(VI) 除去率を算出した。

#### (4) Se(VI) 及び As(V) の除去

1mM の Se(VI) 溶液及び As(V) 溶液 500mL を調製し、Al(LDH)/Se(VI) 又は Al(LDH)/As(V) で量論比 1~3 で 311 LDH 及び Mg-Al LDH を添加した。

### 4. 研究成果

#### (1) Mg-Al-Fe LDH の合成

Fig.1 に生成物の X 線回折図を示す。全ての生成物が LDH 構造を有していることが確認できた。

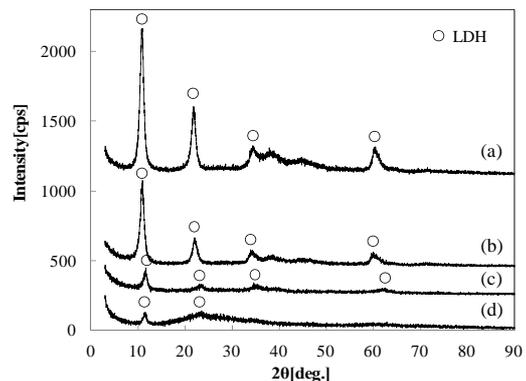


Fig.1 生成物の X 線回折図

(a) Mg-Al LDH, (b) 311 LDH, (c) 113 LDH, (d) Fe-Al LDH

合成した 4 種類 (Mg-Al-LDH、311-LDH、113-LDH、Fe-Al-LDH) の LDH における Fe<sup>2+</sup> と Fe<sup>3+</sup> の酸化状態、M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> 比、および層間隔を表す d<sub>003</sub> 値を Table 1 に示す。Fe<sup>3+</sup> は合成の過程で Fe<sup>2+</sup> の一部が酸化したものである。Fe 量の

増加に伴う d 値の減少から、LDH のホスト層に Fe<sup>2+</sup>がドーピングされたことが確認できる。Fe<sup>3+</sup>は XRD において LDH 特有のピーク以外確認されないため、非晶質の多孔質吸着剤として知られる FeO(OH)として存在していると考えられる。LDH 構造は M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup>が 2~4 の時に安定であることから、113-LDH および Fe-Al-LDH は LDH と FeO(OH) の混合物であると考えられる。Fig. 1(c)(d)におけるピーク強度の低下はアモルファスの FeO(OH)の生成によるものである。

Table 1 各 LDH における Fe<sup>2+</sup>と Fe<sup>3+</sup>の存在割合、M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup>、および d 値

	モル比			d 値 [Å]
	Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>3+</sup> /Fe	M <sup>2+</sup> /M <sup>3+</sup>	
Mg-Al-LDH	-	-	4.08	8.14
311-LDH	0.67	0.33	2.69	8.13
113-LDH	0.38	0.62	0.67	7.57
Fe-Al-LDH	0.56	0.44	0.71	7.60

### (2)Cr(VI)の除去

Fig. 2 に各 LDH による Cr(VI)の除去を示す。各 Al/Cr(VI)モル比で 311 LDH が最も高い除去率を示した。113 LDH 及び Fe-Al LDH では除去率が低下したが、これは複生成物である FeO(OH)の存在に起因するものである。Table 2 に反応後 LDH の化学組成を示す。全ての LDH で Cr(VI)の Cr(III)への還元反応が進行した。また、Fe<sup>2+</sup>をドーピングした LDH において Fe<sup>2+</sup>が Fe<sup>3+</sup>に酸化した。Mg-Al LDH で Cr(III)の生成を確認したが、これは水溶液中の H<sub>2</sub>O との酸化還元反応によるものと考えた。311 LDH による効率的な Cr(VI)除去は、アニオン交換反応によって Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>を吸着し、LDH 中の Fe<sup>2+</sup>が Fe<sup>3+</sup>に酸化され、同時に Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>が還元され Cr(OH)<sub>3</sub>として沈殿したためと考えた。

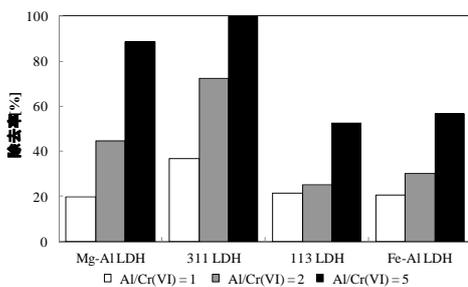


Fig. 2 各 LDH による Cr(VI)の除去

Table 2 反応後 LDH の化学組成

	モル比			
	Fe(II)/Fe	Fe(III)/Fe	Cr(III)/Cr	Cr(VI)/Cr
Mg-Al-LDH	-	-	0.55	0.45
311-LDH	0	1	0.77	0.23
113-LDH	0	1	0.68	0.32
Fe-Al-LDH	0.064	0.936	0.94	0.06

### (3)Cr(VI)の除去に関する平衡論及び速度論的解析

【平衡論】Fig. 3 に、311LDH による Cr(VI)除去に対する吸着等温線を示す。得られた吸

着等温線は非常に低濃度の領域でもほぼ吸着されていることから、H 型等温線(High affinity)に分類される。これは、吸着質の Cr(VI)の 311 LDH への親和性が高いことを表している。

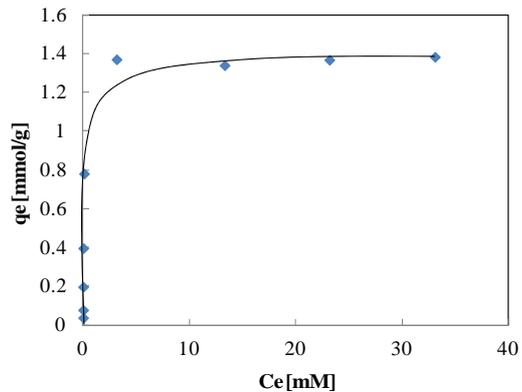


Fig. 3 Cr(VI)除去における吸着等温線 (Cr(VI) : 0.1~20 mM、311-LDH : 0.2 g、時間 : 24hr、温度 : 30 )

311 LDH による Cr(VI)除去がどのような吸着モデルに適用されるのか調査するために、LDH のアニオン交換反応による吸着において広く適用される Langmuir 式(吸着質が 1 つの吸着サイト当たり 1 つ入ると仮定して導かれた単分子層吸着時の吸着等温式)を用いてフィッティングを行った。Langmuir 式は(1)式で表される。

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

ここで、 $q_e$ は平衡吸着量、 $C_e$ は平衡濃度、 $q_m$ は最大吸着量、 $K_L$ は吸着平衡定数である。(1)式の変形により(2)式が得られる。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (2)$$

この(2)式を用いて、Fig. 3 の結果をフィッティングした結果を Fig. 4 に示す。

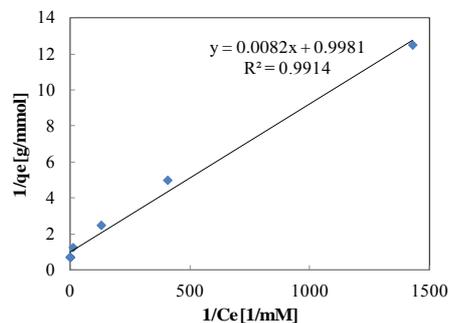


Fig. 4 Cr(VI)除去における  $C_e/q_e$  vs  $C_e$  プロット (Cr(VI) : 0.1~20 mM、311 LDH : 0.2 g、時間 : 24hr、温度 : 30 )

$C_e/q_e$ と  $C_e$ との間には比較的良好な相関関係が成り立ち、直線の  $R^2$ 値は 0.99 となった。これより、311 LDH による Cr(VI)の吸着が単

分子層吸着であることがわかった。また、直線の切片と傾きから求めた最大吸着量  $q_m$ 、吸着平衡定数  $K_L$  はそれぞれ 1.37 mmol/g、15.3L/mg となった。

【速度論】311 LDH と Cr(VI) の反応が吸着剤と溶質の両方に依存し、反応が静電相互作用の影響を強く受けることを仮定した擬二次反応速度式を式(3)に示す。

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

ここで、 $k$  は見掛けの反応速度定数 [ $\text{min}^{-1}$ ]、 $q_e$ 、 $q_t$  [mmol/g] はそれぞれ平衡時の吸着量及び時間  $t$  [min] での吸着量である。また、速度定数  $k$  は(4)式に示すアレニウスの式で表される。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

ここで、 $A$  は頻度因子、 $E_a$  は活性化エネルギーを表す。(4)式の両辺の対数をとると、(5)式となる。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

以下、(3)式、(4)式、および(5)式を用いて Cr(VI) 除去の反応速度解析を行った。

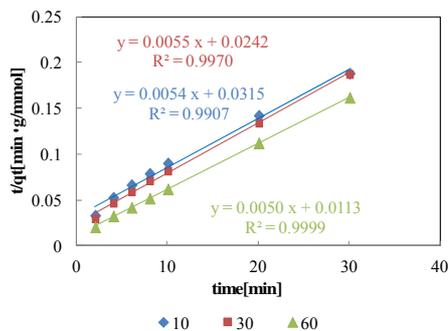


Fig.5 Cr(VI)除去における  $t/q_t$  vs  $t$  プロット

Fig.5 に、Cr(VI) 除去における  $t/q_t$  vs  $t$  プロットを示す。Cr(VI) 除去は擬二次反応速度式に従った。Cr(VI) 除去の見掛けの反応速度定数は、10、30、60 においてそれぞれ  $0.91 \times 10^{-3}$ 、 $1.2 \times 10^{-3}$ 、 $2.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  となり、温度の増加に伴って反応速度が増加することがわかった。

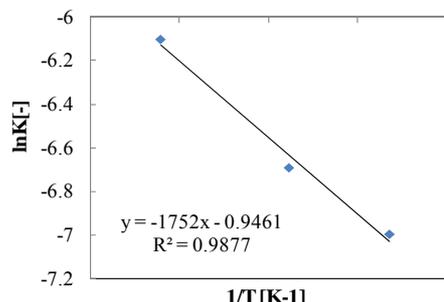


Fig.6 擬二次速度式に対するアレニウスプロット

求めた速度定数を用いて、アレニウスプロットを行った結果 (Fig.6) 良好な直線関係が得られた。Cr(VI) 除去の活性化エネルギーを求めると 14.5 kJ/mol となり、物質移動律速として妥当な値 (40 kJ/mol 以下) となった。従って、311 LDH と Cr(VI) の反応は Cr(VI) が LDH 層間に物質移動する過程が律速段階であるということがわかった。

#### (4) Se(VI) 及び As(V) の除去

Fig.7 に各 LDH による Se(VI) の除去を示す。各 Al/Se(VI) モル比で 311 LDH が Mg-Al LDH よりも高い除去率を示した。さらに Se(VI) の Se(IV) への還元反応の進行を確認できた。311 LDH による効率的な Se(VI) 除去は、アニオン交換反応により  $\text{SeO}_4^{2-}$  を吸着し、同時に  $\text{SeO}_4^{2-}$  が  $\text{SeO}_3^{2-}$  へ還元され、 $\text{SeO}_3^{2-}$  を吸着するためである。 $\text{SeO}_3^{2-}$  は  $\text{SeO}_4^{2-}$  よりもイオン半径が小さく電荷密度が大きいため、優先的にインターカレートされたと考えた。

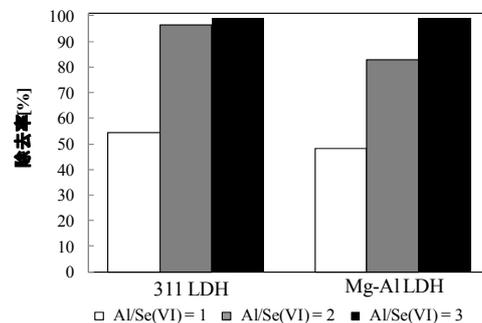


Fig.7 各 LDH による Se(VI) の除去

Fig.8 に各 LDH による As(V) の除去を示す。As(V) では各 Al/As(V) モル比で 311 LDH が Mg-Al LDH よりも高い除去率を示した。As(V) の還元反応は確認できなかったが、これは 311 LDH 中の  $\text{Fe}^{2+}$  との間に十分な電位差がなかったためと考えた。311 LDH による As(V) 除去はアニオン交換反応により  $\text{AsO}_4^{3-}$  を吸着したためである。水溶液中の  $\text{H}_2\text{O}$  と LDH 中の  $\text{Fe}^{2+}$  が反応して  $\text{Fe}^{3+}$  に酸化され、LDH の正電荷が増加する。 $\text{AsO}_4^{3-}$  は正電荷の増加に伴い除去率が増加した。

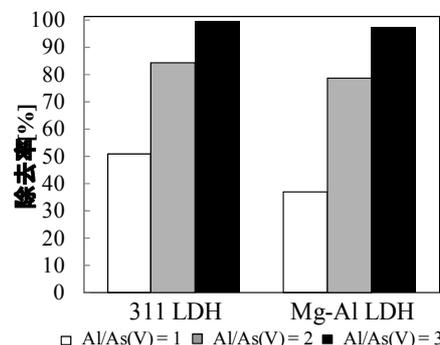


Fig.8 各 LDH による As(V) の除去

#### 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1件)

1) "Preparation of Mg-Al layered double hydroxide doped with  $Fe^{2+}$  and its application to Cr(VI) removal", Tomohito Kameda, Eisuke Kondo, Toshiaki Yoshioka, Separation and Purification Technology, **122**, 12-16 (2014). 査読有

〔学会発表〕(計5件)

1) "Removal of heavy metal oxyanions by ferrous iron-doped Mg-Al layered double hydroxides", Eisuke Kondo, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, 2<sup>nd</sup> International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2013 (ISIEM2013), Rennes, France [2013.10.28]

2) "Removal of Heavy Metals in Solution by  $Fe^{2+}$  Doped Mg-Al Layered Double Hydroxides", Eisuke Kondo, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, International Symposium of Chemical-Environmental-Biomedical Technology 2013, Iwanuma, Japan [2013.9.9]

3) "Removal of chromium and selenium by  $Fe^{2+}$  doped Mg-Al layered double hydroxides", Eisuke Kondo, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, 17th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC17), Sendai, Japan [2013.5.14]

4) "  $Fe^{2+}$  をドーブした Mg-Al 系層状複水酸化物による As および Se の除去 ", 近藤瑛佑, 亀田知人, 吉岡敏明, 無機マテリアル学会第125回学術講演会, 名古屋 [2012.11.1]

5) "  $Fe^{2+}$  をドーブしたマグネシウム-アルミニウム系層状複水酸化物による Cr(VI) の除去 ", 近藤瑛佑, 亀田知人, 吉岡敏明, 平成24年度化学系学協会東北大会, 秋田 [2012.9.16]

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

亀田 知人 (KAMEDA TOMOHITO)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 60333895

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: