

多孔質トバモライト結晶を用いた重金属除去に関する研究

Experimental Study on the Removal of Heavy Metal Ions
by Ion Exchange Process Used Tobermoeite Crystal Media

市場靖悦* • 大根義男**
Seiitsu ICHIBA • Yoshio OHNE

ABSTRACT: It has been verified that a fabricated porous tobermolite crystalline media can be used effectively to remove cyanogen or heavy metal ions such as lead, cadmium and mercury by the experimental studies.

A waste water included cyanogen, cadmium and lead ions have been used in this applicational works, and the result proved that fluid velocity through the porous media was not related to the removal speed of the ions, which also suggests that the diffusion of the ions in the porous media or bulk of the porous bodies can be controlled by the ion exchange mechanism.

1. はじめに

鉱山排水、採石場あるいは管理型廃棄物処理場からの排水は、低濃度の重金属が含まれており、このため排水に対しては厳しい基準が設けられている。

この低濃度重金属イオンは、技術的にはイオン交換樹脂によって除去できるが、この方法は設備等における経済的な問題があり、一般には採用し難い。このため通常、カルシウム塩による沈澱方法が数多く採用されているが、この方法では、目的とする重金属ばかりではなく他の不純物まで沈澱させ、結果として残留物すなわち沈澱塩の発生量が多くなり、この方法も適当ではない。

これに対して、遠山¹⁾はケイ酸塩が安価でそのイオン交換性による除去が有効であることを指摘し、特にその中でトバモライト系の重金属イオン捕集性

が優れてると報告している。トバモライト結晶は、 SiO_4 の四面体の単鎖にCa-O シートをはさむ層状構造を形成するもので天然に存在する。

人工的には、加圧条件で結晶を成長させるが、この時Alを用いて発生する水素ガスによって、マクロ的な気泡を持つ多孔体にすることができる。

トバモライト結晶の人工多孔体(以下多孔体と表現する)は、その機械的強度、組成の安定性及び多孔性から、前記排水処理に非常に有効的であると思われるが、その物理化学的性質を知るための基礎研究及び応用研究等の報告が少ない^{2), 3)}。

基礎研究としては、イオン交換物質の移動及び拡散の熱力学的過程と関連した多孔体の結晶学的メカニズムの究明が必要とされる。

応用研究は、物理化学的速度論を現象的に確認する分野が基本となり、これに基づいて、実際の現場で使用するための種々の工学的研究が進められている。しかし、本研究はこの種の基本研究及び応用のための基本データを得ることが目的ではなく、実用

* 愛知工業大学 総合技術研究所(豊田市)

** 愛知工業大学 土木工学科(豊田市)

の可能性を明らかにすることを目的としたものである。そのため、本研究では実験による効果確認が主体であり、したがって実験内容も特定の変数要因に限定した。具体的には、

- ・定濃度イオンを含む流体と多孔体の接触条件
- ・重金属イオン交換の優先性
- ・イオン濃度と交換量との関係

などを明らかにしたものである。

これから得られる情報は、実用のための設備設計上の資料として有効性を示すものと思われる。

2. 実験

実験に用いた多孔体は、表-1の物理化学的性質を持つので、供試イオン溶液などを同表のように調整した。イオン溶液は、各実験の目的に応じ、同じ方法で調整して使用した。実験方法は、その目的によって異なり以下の通りである。

2.1 多孔体試料及び試薬

用いた多孔体の化学組成及び物理的性質を表-1及び表-2に示した。

各種イオン溶液及びその調整方法は表-3の通りである。

2.2 実験方法

2.2.1 イオン交換速度実験

現場応用には、イオン交換物質を含む排水は強制運動によって多孔体と接触する。この場合イオン交換物質が多孔体によって取り除かれる速度「イオン交換速度」と表現するのは、物理化学的な構造解析に基づくものではなく、排水の強制処理における設計上の意味である(これに関しては次節で論議する)。

装置の概要を図-1に示したが実験方法はガラス製のコラムに多孔体を一定量詰め、供試イオン溶液を下方から上方へ流動させた。この方法は実験範囲を流体加圧による高速通過を行なわない時に有効な接触条件が得られるからである。

供試イオン溶液を1%用意して、定量ポンプでコラムの下方に注入する。この時の多孔体の使用量は100gである。

コラムの断面積は20cm²であり100gの多孔体を詰めた時、多孔体層の高さは10cmとなる。

供試イオン及び流速条件については、次節の結果

表-1 多孔体の化学組成(H₂Oは結晶体)

物質	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	H ₂ O	その他
wt. %	50.0	25.0	2.5	2.0	1.5	15.0	4.0

表-2 多孔体の物理的性質

物 性	
比重 (g/cm ³)	2.5
比表面積	30.0 m ² /g
圧縮強度	45 kg/cm ²
見かけ比重	0.5 (平均)

表-3 イオン溶解の調整方法(イビデンエンジニアリング株式会社の好意による)

供試イオン

イオン	調整方法
Cd (+2)	HNO ₃ に溶解 →NaOHにてPH調整
Pb (+2)	Pb標準液(関東化学 Pb, HNO ₃) →NaOHにてPH調整
Hg (+2)	Hg標準液(関東化学 Hg (NO ₃) ₂ · HNO ₃) →HClにて調整
CN (-1)	KCNをH ₂ Oに溶解 →NaOH, HClにてPH調整
Cr (+6)	K ₂ Cr ₂ O ₇ をH ₂ Oに溶解 →HCl, NaOHにてPH調整

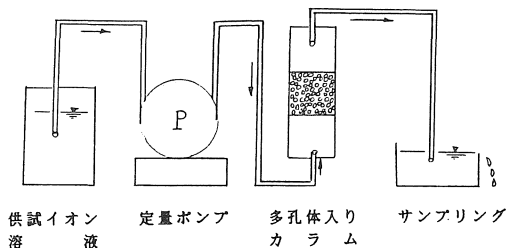


図-1 イオン交換速度およびイオン交換量と濃度の関係を調べる実験装置

に基づいて表-6にまとめた。

表-5 濃度とイオン交換量実験の試料

2.2.2 イオン吸着性の優先性実験

いわゆる静置法による実験で、三角フラスコに200cc供試イオン溶液を用意し、この中に1gの多孔体を投入し、10時間放置した。その後多孔体を取り除き、溶液に残留する各イオンを定量分析した。供試イオン溶液は表-4の通りである。

イオン名	初期濃度 (mg/ℓ)
Cd (+2)	10
	50
	100
	300
CN (-1)	10
	50
	100
	300

表-4 静置法によるイオン交換性実験の供試溶液

イオン名	初期濃度 (mg/ℓ)
Pb (+2)	1.0
Cd (+2)	1.0
Hg (+2)	0.9
Cr (+6)	1.0

3. 結果

以上の実験によって得られた結果は以下の通りである。

3.1 イオン交換速度

実験結果を表-6に示した。これによって明らかにイオン交換程度は流速には無関係である。このことは実務において、イオン交換を行なおうとする量(処理量)に応じた流速及び設備の規模を決定すればよいことを意味する。

2.2.3 濃度と交換容量実験

実験装置は図-1と同じである。この実験は、イオン交換物質を含む溶液の流速(v) 交換効果を明かにするもので、 $v=(1.2\sim 1.8) \cdot 10^{-2}$ m/hの範囲で行った。また、多孔体を10g(接触層1cm)としこれにそれぞれのイオン溶液1ℓを4回通過させた。これは多孔体に十分な接触条件を与えるためである。尚、この実験に用いたイオン及びその溶液濃度を表-5に示す。

3.2 イオン交換の優先性

表-7に、吸着されずに残ったイオン残存率を示した。優先性は、 $Pb > Cd > Hg > Cr$ の結果でイオン価が+6のCrの交換性が最も悪く、同じ+2価イオンに関する優先順位の根拠は現在のところ明らかではない。

表-6 イオン交換体溶液と多孔体溶液を強制接触させたイオン

注) (a)(b)(c)はCdの初期イオン濃度が1.1mg/ℓである

イオン名	初期イオン濃度およびPH (mg/ℓ)		流量 (m/h) と残留 (mg/ℓ)							
	濃度	P H	流速 1.8×10^{-2}	流速 7.2×10^{-2}	流速 1.3×10^{-1}	流速 1.6×10^{-1}	流速 2.0×10^{-1}	流速 4.0×10^{-1}	流速 8.0×10^{-1}	流速 1.2
Cd (+2)	1.0	7.0	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02(a)	0.06(b)	0.03(c)
Pb (+2)	1.0	7.0	0.04	0.06	0.02	0.04	0.04			
Hg (+2)	0.9	4.0	0.17	0.17	0.11	0.18	0.19			
CN (+2)	0.9	9.0	0.42	0.48	0.44	0.35	0.69			

(注) : (a),(b),(c)はCdの初期イオン濃度が1.1mg/ℓである。

表一 7 静置法によるイオン交換性

イオン名	残存濃度 (mg/l%)	残存率 (%)
P b (+2)	0.02以下	0
C r (+6)	0.25	25
C d (+2)	0.02	2.0
H g (+2)	0.083	9.2

3.3 イオン濃度と吸着との関係

表一 8 に実験結果を示した。イオン吸着の濃度依存性は、表一 8 の結果から明らかである。表には、残存率を示したが、図一 2 に、イオン交換量と関係を図示した。このイオン交換量と濃度をそれぞれ対数目盛にした場合、良い直線性を示す。

表一 8 Cd及びCNイオン吸着の濃度依存性

イオン名	試料濃度 (mg/l%) () 内は PH	残留濃度 (mg/l%)	残存率 (%)
Cd (+2)	10 (6)	1.3	13
	50 (6)	8.6	17
	100 (6)	29.0	29
	300 (6)	130.0	43
Cd (-1)	10 (7)	1.5	15
	50 (7)	5.3	10
	100 (7)	13.0	13
	300 (7)	16.0	53

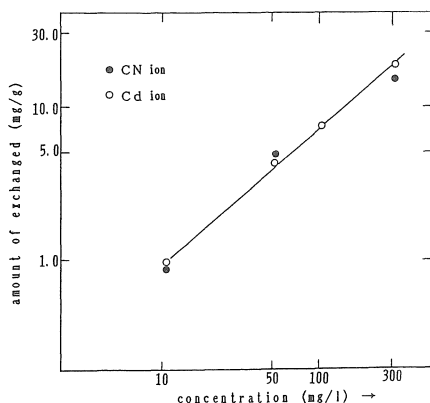


Fig-2 ion exchange depends on concentration

4. 考 察

以上の実験結果を基にイオン交換の反応速度、優先交換あるいは濃度とイオン小いかん量等について考察すると以下の通りである。

4.1 イオン交換の反応速度

イオン交換の律速段階は、交換体イオンの溶液中における拡散及び多孔体への拡散となる⁵⁾。

室温における溶液中の拡散は、イオン交換浄置法実験を行ってみると定性的に理解できる。この実験結果を図一 3 に示した。同図から、溶液中における拡散には、かなりの時間がかかることがわかる。

一方、表一 6 に示すように、多孔体との接触のため流速を与えると、イオン交換速度はその流体の早さに影響を受けない。従って強制接触の条件では、交換体イオンの多孔体中における拡散に律速されると考えて良い。

ここでは多孔体中における拡散過程と表現したが、実際は気孔、層間すき間、を通る transportation (輸送)、粒界における migration (移動)、結晶格子間の diffusion (拡散) などそれぞれ異なった熱力学的条件が論じられるだろうが、この種の研究結果は、報告されていない。ただ、粒界を除く非マトリックスにおける transportation 運動を単なる吸着として片付ける場合があるが、律速段階は、ゼオライトと同様に、体内拡散であると思われる。

本研究の目的は、低濃度イオンを含む排水処理への応用であるのでその点から見ると、実験結果は、

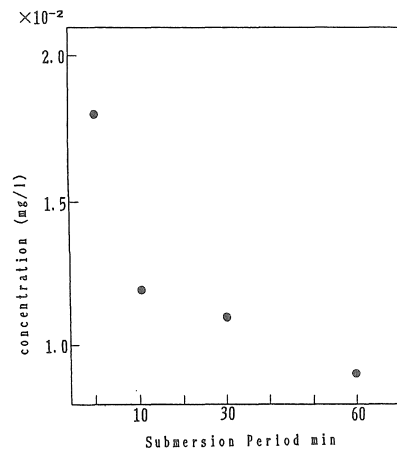


Fig-3 Cd ion exchange and period of minutes, 200g of porous body into 1000ml solution

強制接触によって流速に関係なく、水溶液中のイオンが多孔体へ拡散されていることを示す。また、流速(m/h)と多孔体の体積比(sv)から見ると、Cdに対して最大sv=27までの結果で、イオン交換樹脂の使用条件に匹敵する⁶⁾。

4.2 優先交換

遠山は、静置法による実験から、Pbイオンに対して15分、Cd及びCr(+3)に対しては30分浸漬して100%交換が達成されたとして、Pbが優先されることを示したが、優先要因は明らかにされていない。

ゼオライトにおける優先条件は、交換体のイオン価及びその大きさが重要とされている⁵⁾。

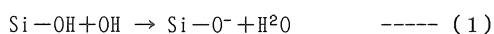
一方、本実験結果によると、 $Pb \geq Cd > Hg > Cr$ の順で、Pbがイオン交換されやすい点は、遠山の結果と一致している。しかし、この順位には、イオン価又はイオン半径では説明がつかない。例えばイオン交換が多孔体内のCaイオンと交換するとした場合Caの1価イオン半径が 0.9\AA に対してPbは 0.8\AA 、Cdが 1.1\AA 、Hgが 1.25\AA 、Crが 0.5\AA でCdがPbよりCaに最も類似している⁷⁾ことからイオンの大きさは直接関係していないと思われる。

4.3 濃度とイオン交換量

ゼオライトにおけるイオン交換機構は、3次元構造のSiO₂のSiがAlなどで同形置換されることによって生じる負荷電が主因で、この場合、イオン交換容量は、イオン溶液のPH及びその濃度に無関係である⁵⁾。

自然に存在するトバモライト結晶の中にも、SiがAlと同型置換されている場合を報告しているが²⁾、後で述べるように本研究に用いた多孔体では認められなかった。

PH及び濃度の影響を受ける例として、負荷電の発生が、鉱物の結晶格子の端のSiを取って、次式のようにな水酸基によるとする報告がある⁸⁾。即ち、



この場合、イオン交換量は、

$$\text{Log CEC} = a\text{PH} + b \text{Log C} + c \quad \text{----- (2)}$$

と整理されることが実験的に認められている⁸⁾。

多孔体に対するイオン交換量と濃度との関係を整理すると図-2に示すように(2)式に従っている。

ただし本研究では、(2)式のPHの影響について調べていないが、特に低PH値(PH 2~3)の排水処理に

おいてはCaの溶出が指摘されている¹⁾。

しかし、(2)式は、あくまで負電荷に基ずくもので、本実験のCN(-1)の交換性については今後の研究が期待される。

遠山は、種々のケイ酸カルシウムに対して、吸着剤として見直し、静置法によって、吸着剤を比較して、トバモライトゲル1gがCd(+2)を約40mq吸着するとした遠山の見方と違って、多孔体交換の吸着をイオン交換体として考えた場合、その交換容量を測定する方法として、ゼオライトのそれに従うかどうかの議論は必要だが、(2)式で示すPH及び濃度の依存性を構造的に究明してから、その方法を検討すべきである。

ただ、実験結果からいえることは、1gの多孔体がCd(+2)及びCN(-1)を170mg以上交換していることは確かである。

5. 結 論

本研究によって得られた結論を要約し、列記すると以下の通りである。すなわち、低濃度の重金属イオンを含む排水処理において、

- 1) 多孔体の利用は有効であり、低濃度の重金属類はイオン交換によって除去できる。
- 2) イオン交換量は、イオン排水の濃度に比例する。
- 3) 排水処理法の一つとして、多孔体との固液強制接触方法を取った場合、イオン交換による除去率は、流速に影響を受けない。

【参考文献】

- 1) 遠山一郎: PPM, No. 7, 1976.
- 2) 光田 武: ファインセラミックの活用 (上) 大河出版, 1986.
- 3) 光田 武: Gypsum and Lime, No. 229, 1990.
- 4) U.S. Environmental Protection Agency Process Design Manual for Carbon Adsorption, 1973.
- 5) Kato, C.: ゼオライトのイオン交換と吸着特性, 化学と工業
- 6) 井出哲夫: 水処理工学, 技報堂出版
- 7) B. E. Douglas and D. H. McDaniel: 無機化学 (新村陽一, 日高人才訳)
- 8) 和田光史, 吉田稔, 岡島秀夫, 鉄塚昭三: 土壌の吸着現象, 博友社, 1988.

(受理 平成7年3月20日)