



## 有害元素除去に用いる Fe Mn 系新規マテリアルの物性把握

所千晴, 淵田茂司, 小山恵史  
早稲田大学 理工学術院

キーワード：バーネス鉱, 亜鉛除去, 水銀除去, 共沈法

### 1. 背景と研究目的

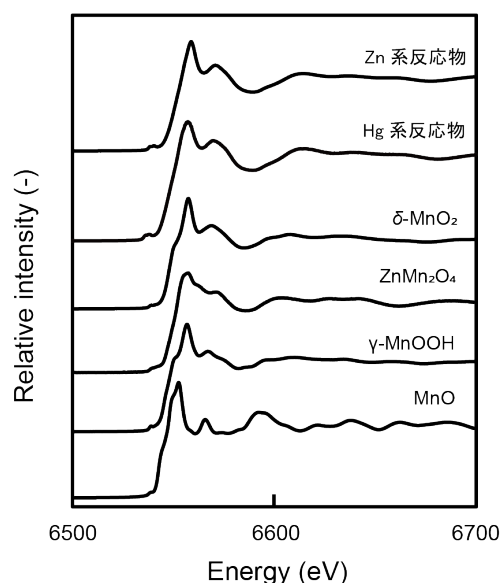
廃水中に含まれる重金属元素を除去する目的で、鉄やアルミニウムの水酸化物( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ )との共沈法が用いられる場合がある[1]。一般的に共沈法では吸着法よりも高い飽和収着量を示し、収着等温線も吸着法では Langmuir 型であるのに対し共沈法では BET 型を示す[1]。よって、共沈法では収着量が増加する表面沈殿生成等、元素の三次元的な取り込みに関与する反応が生じていると考えられる。本研究では中性 pH 領域での廃水中の水銀(Hg)および亜鉛(Zn)除去を目的として、マンガン酸化物の一種であるバーネス鉱( $\delta\text{-MnO}_2$ )による共沈効果について調査した。その際、得られた Hg-および Zn-  $\delta\text{-MnO}_2$  を XANES 分析に供し、表面沈殿生成の有無について調べた。

### 2. 実験内容

まず、塩化水銀(II)( $\text{HgCl}_2$ )、硝酸亜鉛(II)六水和物( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸マンガン(II)六水和物( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を超純水に溶解させ Hg 溶液、Zn 溶液、Mn 溶液をそれぞれ作成した。Hg 溶液および Zn の初期濃度をそれぞれ 100  $\mu\text{g/L}$ 、10  $\text{mg/L}$  に設定し、Hg 系ではモル比 0.05、Zn 系ではモル比 0.25 となるように Mn 溶液と混合した。Hg 反応系では、溶液中の  $\text{Hg}^{2+}$  が試験中に気化することを防ぐために、Cl 濃度を 0.05 M に調整した。溶液を混合した後、 $\text{NaClO}$  で pH を 6 に調整し、1 時間攪拌することで  $\text{Hg}^{2+}$  および  $\text{Zn}^{2+}$  共存下で  $\delta\text{-MnO}_2$  を合成した。反応後の懸濁液は 0.1 $\mu\text{m}$  メンブレンフィルターでろ過回収し、残渣を凍結乾燥機で乾燥させ XANES(BL5S1, Mn K-edge)分析に供した。

### 3. 結果および考察

Zn 溶液中で  $\delta\text{-MnO}_2$  を合成することにより、溶液中の Zn はほぼ全て除去された。生成物を BL5S1 で分析し線形結合フィッティング(LCF)により生成した Mn 化合物の特徴を調べたところ、大部分は  $\delta\text{-MnO}_2$  であったが、一部は Mn と Zn の混合鉱物である hetaerolite( $\text{ZnMn}_2\text{O}_3$ )が生成していることが分かった。一方、Hg 溶液中で  $\delta\text{-MnO}_2$  を合成した場合でも、Hg は殆ど除去されなかった。生成物の分析結果、ほぼ全ての Mn は  $\delta\text{-MnO}_2$  であり、Hg を含む二次鉱物の生成は認められなかった。 $\delta\text{-MnO}_2$  による金属元素の主な除去機構は triple-corner-sharing (TCS)および double-corner-sharing(DCS)サイトへの表面錯体形成であると考えられているが、共沈系では Zn の場合は共沈殿生成もまた重要な反応であることが分かった。一方、Hg の場合はいずれの反応も生じておらず除去能は非常に小さいと見積もられた。



### 4. 参考文献

[1] Tokoro et al.: Mechanism investigation and surface complexation modeling of zinc sorption on aluminum hydroxide in adsorption/coprecipitation processes. *Chemical Engineering Journal*, 279, 86–92 (2015).