

## <記事>汚染防御研究分野 (1997.1-1997.12)(研究活動報告)

著者	梅津 良昭, 岡田 茂, 西村 忠久, 渡辺 俊六, 楊 燦守, 宮本 和俊, 秦 良介, 中山 匡仁, 細田 真吾, 三品 豊, 三留 圭子, 水野 哲雄, 高橋 芳明, 戸田 厚衛
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	53
号	1/2
ページ	106-107
発行年	1998-03-27
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/34212">http://hdl.handle.net/10097/34212</a>

## 研究活動報告

## 汚染防御研究分野 (1997.1~1997.12)

教 授：梅津良昭

助 手：岡田 茂 (海外派遣中), 西村忠久, 渡辺俊六 (4~11月)

研究留学生：O. J. P. Perales, 楊 燦 守

大学院生：J. P. Ibanez, 宮本和俊, 秦 良介, 中山匡仁, 細田真吾  
三品 豊

学部学生：三留圭子, 水野哲雄, 高橋芳明, 戸田厚衛

水溶液を含む素材精製プロセスおよび水溶液からの微量有害元素の分離除去を実現する基礎反応を探求し、反応に影響を及ぼす因子を明らかにして、目的反応を制御する手段、操作の最適条件を求める。水の溶媒としての特性を効果的に利用する事を考え、水溶液における酸化（還元）・析出反応の制御、電解による酸化・還元電位の制御、錯イオン生成反応およびタンパク質の官能基の利用などを通して、金属素材製造プロセスにおける不純物除去、プロセス排水の浄化、二次資源処理における元素分離を実現することを検討している。高純度素材の製造とともに環境汚染の防止のための技術開発に関する基礎データを求めている。

## 1. 水溶液中の酸化・還元反応の制御による微量有害元素の分離回収

### 1.1 水溶液からの微量セレンの除去

セレンが有害元素に新たに指定され、排水基準に $0.1\text{mg/L}$ 以下という規制が追加され、現在は新しい水準での排水処理技術開発のため、猶予期間中である。特に、製錬工程排水からのセレンの除去プロセスの改善、操作の安定化は緊急課題として大きな努力が払われている。

セレンは水溶液中のイオン種が、セレンの酸化状態、共存するイオン種、溶液の酸化ポテンシャル、pHなどによって複雑な変化を示し、その挙動については不明な点が多く残されており、除去操作における再現性を乱す原因の一つであると考えられる。

Se-Ba-H<sub>2</sub>O, Se-Ca-H<sub>2</sub>O, Se-Fe(III)-H<sub>2</sub>O 系の平衡固相を決定、セレンの難溶性塩としての晶析挙動を明らかにし、pH、温度、共存カチオンの存在等に伴うセレンの除去限界の変化を調べた。水溶液からの除去が困難である Se(VI) イオンの挙動に注目し、析出した含セレン化合物の同定およびその鉱物学的な特徴に基づいて、水酸化鉄による共沈による Se(IV) の分離、バリウムイオンの添加による BaSeO<sub>4</sub> としての Se(VI) の除去、Fe(II) による Se(VI) の還元除去における Se(VI) の挙動を追跡した。Se(VI) を $0.1\text{mg/L}$ 以下まで除去するために、これらのステップを組み合わせたプロセスを検討した。

水溶液中に低濃度で残留する Se(VI) イオン種の除去手段として、ポリアミン型弱塩基性樹脂を用いたキレート反応に基づく方法を検討している。Se(VI) の除去に対して pH、温度、Se(VI) 濃度、カラムへの通液速度などが及ぼす影響を明確にした。とくに、溶液中に共存する SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> および Cl<sup>-</sup> などが Se(VI) の除去に及ぼす影響を調べた。

### 1.2 酸化・析出反応による水溶液中からのひ素の除去

オゾンや過マンガン酸塩のように非常に強い酸化剤から、過酸化水素、空気（酸素）などの穏やかな酸化剤を用いた、広い範囲で異なるレベルの酸化ポテンシャルにおいてひ素を対象として、進行する化学反応および酸化・析出反応に影響を及ぼす因子を明らかにしている。

As(III) あるいは S(IV) のように単味溶液では酸素による酸化が起こりにくいイオン種も、例えば Fe(II)-Fe(III) イオンのような異なる酸化・還元系を組み合わせると、共存する酸化・還元系が相互に影響し合い、誘引されて酸化が進行することを見出した。鉄イオンの共存によって S(IV) の酸化が著しく加速され、この条件下で As(III) も低い pH において

も酸素によって酸化され、鉄と共に沈殿除去出来ることを示した。

### 1.3 常温におけるスピネル生成反応による水溶液からの金属イオンの除去

Fe(II)の硫酸塩溶液のpHを急速にアルカリ性にし、同時に適度な速度で空気(酸素)を吹き込んで酸化を進めると、green rustの析出を経由して、沈降性のよい黒色沈殿が生成する。アルカリの急速添加によるpHの調整と空気の吹き込みを同時に行うことによって、常温においてもスピネル構造を持つマグネタイトの沈殿が生成することを示した。さらに、この溶液にCu、Cdなどの金属イオンを共存させると、これらの金属イオンがスピネル結晶に取り込まれて除去されることを明らかにした。この常温におけるフェライト生成反応を利用した排水処理プロセスの構成の可能性を示した。

## 2. 硝酸銀溶液中のオゾン酸化反応

硝酸銀溶液中にオゾンを吹き込み、銀の酸化・析出反応を追跡した。これまでも、オゾンの強い酸化力によって、特性が制御された含水酸化物を酸性溶液から析出させることが出来ることをマンガン、ニッケル、コバルトおよびバナジウムについて明らかにしてきた。Ag(I)イオンについても、pHによって析出する化合物、結晶のタイプ、粒子の形状特性が異なることが観察された。また、高いpH範囲では加水分解で生じたAg<sub>2</sub>Oの粒子のAgOへの迅速な酸化も進行することが認められた。

Ag(I)イオンのオゾン酸化・析出反応の速さに影響を及ぼす因子を明らかにした。

酸性溶液、中性めっき洗浄廃液の再生浄化処理にみられるような、錯イオンの稀薄溶液からの分離回収が困難な銀について、オゾンの使用によって錯イオン形成剤を酸化分解し、同時に銀イオンの酸化・析出反応を起こさせて金属成分を回収する方法の検討を試み、プロセス排水の酸化処理による再生、浄化、循環使用の技術開発の基礎データを整理している。

## 3. バイオマテリアルによる水溶液からの金属イオンの除去

タンパク質分子はその構造の中に金属イオンと反応する可能性がある官能基を有しており、分子の配列に生ずる間隙とともに水溶液中の金属イオンを分子またはその生体組織の構造の中に取り込む可能性がある。この特性の利用を考えるための基礎事項として、タンパク質を固定する手段として、アルギン酸がCa<sup>2+</sup>あるいはBa<sup>2+</sup>とegg box structureを形成、固相になる性質を利用する事の可能性を調べた。アルギン酸カルシウムによる金属イオンの吸収を調べ、金属イオンに対する官能基の活性を残したまま固相を形成していることを確認した。水溶性タンパク質や粉状にした固体タンパク質を固定あるいは含浸させ、水溶液中の微量金属イオンを吸収させる方法が可能であることを示した。

## 4. 二次資源処理のための湿式プロセス

プロセスから排出される有価成分含有量が低く、多種化合物が混合している低質なプロセス排出物を処理して、二次資源として金属成分の抽出処理が可能になるまでに仕上げる、いわゆる前処理技術を構成する可能性がある水溶液、非水溶液中の反応、反応制御の条件を探索している。