

## 鉄粉を用いた重金属分離回収技術の開発

## Development of a heavy metal separation and recovery technology using zero-valent iron particles

岸本 直之<sup>a</sup>, 榎崎 洋平<sup>a</sup>, 竹本 邦子<sup>b</sup>, 木原 裕<sup>b</sup>, 中西 康次<sup>c</sup>  
Naoyuki Kishimoto<sup>a</sup>, Youhei Narazaki<sup>a</sup>, Kuniko Takemoto<sup>b</sup>, Hiroshi Kihara<sup>b</sup>, Koji Nakanishi<sup>c</sup>

<sup>a</sup>龍谷大学理工学部, <sup>b</sup>関西医科大学 <sup>c</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Faculty of Science & Technology, Ryukoku University, <sup>b</sup>Kansai Medical University, <sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

亜鉛はイオン化傾向が大きく、水系からの分離除去が困難な元素であるが、鉄粉は亜鉛イオンを吸着分離する能力を有していることが知られている。鉄粉を用いた重金属分離において、亜鉛吸着鉄粉上の亜鉛の化学形態を調べるため、Zn の L 吸収端の XANES 分光分析を行った。その結果、亜鉛は鉄粉表面に存在し、2 価の電荷を有するイオン結合状態や酸素原子と結合した状態をとっていることが示唆された。

It is well-known that complete removal of zinc ion from water stream is difficult because of its high ionization tendency. However, iron powder can separate zinc from water stream by chemical adsorption. X-ray absorption near edge structure (XANES) spectrometry at zinc L<sub>3</sub>-edge was applied to analysis of chemical form of zinc adsorbed on iron powders used for zinc separation. As the result, zinc was confirmed to exist on the surface of iron powders and its chemical form was inferred to be a mixture of ionic compounds and oxygen-bound compounds.

**Keywords:** adsorption, iron powder, Zn-XANES

**背景と研究目的:** 亜鉛は鉄やアルミニウム等に次いで使用量が多い金属であり、主としてメッキや亜鉛ダイカスト、真鍮として利用されている[1]。亜鉛化合物の人体への毒性は低いとされているが、一部の水生生物への影響が認められている。そのため、2003年に水生生物の保全に関する水質環境基準が新たに設けられ、亜鉛のみに基準値が設定された。これを受けて、一定の条件を満たす工場や事業所の亜鉛排水基準が 5 mg/L に設定された。さらに、2006年には、排水基準が 2 mg/L に強化されている。

排水中からの亜鉛の除去技術には水酸化物凝集沈殿法がよく知られており、実際の排水処理でも多用されている[2]。しかし、亜鉛は両性金属であり、水酸化物沈殿を形成する pH 領域が非常に狭いこともあって、しばしば凝集不良を起こし、処理水中に排水基準を超過する濃度で流出することがある[2]。

このような水酸化物凝集沈殿処理水中に含まれる低濃度の亜鉛を除去する技術として、鉄粉カラムを用いた亜鉛除去が考えられており、有効に機能することが報告されている[3]。

しかし、鉄よりもイオン化傾向が大きい亜鉛がなぜ鉄粉により除去されるのか、除去された亜鉛が鉄粉表面でどのような形態で存在しているのかという点について、必ずしも明確になっていない。そこで、XAFS 分析によって鉄粉に吸着した亜鉛の化学形態を解析した。

**実験:** 亜鉛吸着鉄粉は以下の手順で作成した。

(1)アトマイズ鉄粉(和光純薬) 15 gを内径10 mmのガラスカラムに充填した。

(2)1 mM硫酸亜鉛溶液(ナカライテスク特級)を鉄粉充填ガラスカラムに50 mL/minの流量で70分間循環した。

(3)純水500 mLを通水し、鉄粉充填層に残った余剰の硫酸亜鉛溶液を除去した。

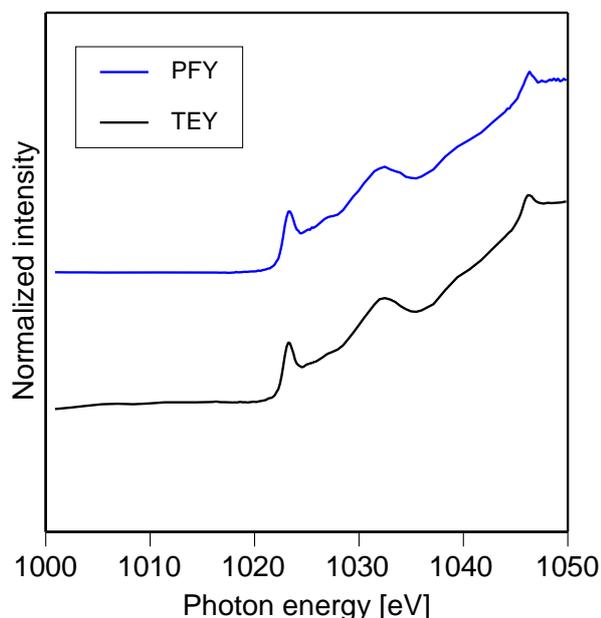
(4)得られた鉄粉をろ過して分離し、チューブに移し替え、窒素ガスパージを行いつつ密栓した。

ステップ(4)で得られたチューブは、12時間以内に立命館大学SRセンターに持ち込み、分析用試料とした。

Zn L<sub>3</sub>吸収端XANES測定は立命館大学SRセ

ンターBL-10 軟X線XAFSビームラインで行った。測定は高真空中で行い、亜鉛吸着鉄粉および標準物質として硫酸亜鉛7水和物(ナカライテスク特級), 亜鉛鉄酸化物 ( $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Zn}$ , アルドリッチ), 酸化亜鉛, 塩化亜鉛について測定を行った。測定モードは試料電流を用いた全電子収量(TEY)、およびシリコンドリフト検出器を用いた蛍光収量 (PFY) にて行われた。

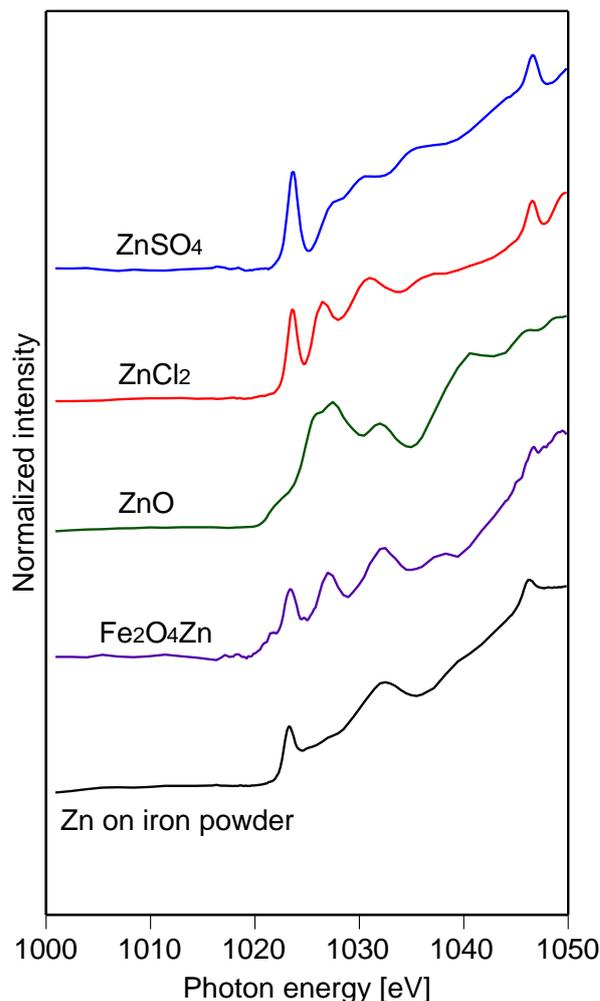
**結果、および、考察：** Fig. 1 に亜鉛吸着鉄粉のZn  $L_3$  吸収端XANESのTEYスペクトルおよびPFYスペクトルを示す。通常TEYスペクトルは表面近傍、PFYスペクトルはバルク由来のシグナルを反映したものとなるが、亜鉛吸着鉄粉は亜鉛が鉄粉表面に吸着していることが考えられるため、いずれもほぼ同じスペクトルを示したと考えられる。



**Fig. 1.** Observed Zn  $L_3$ -edge XANES spectra of zinc adsorbed on iron powder at PFY and TEY modes

Fig. 2 に亜鉛吸着鉄粉および硫酸亜鉛, 塩化亜鉛, 酸化亜鉛, 亜鉛鉄酸化物の Zn の  $L$  吸収端の TEY スペクトルを示す。亜鉛吸着鉄粉では 1023.4eV, 1032.5eV, 1046.3eV 付近に明瞭なピークが確認された。1023.4eV のピークは硫酸亜鉛, 塩化亜鉛および亜鉛鉄酸化物にも見られた。また, 1046.3eV のピークは硫酸亜鉛および塩化亜鉛のピークと一致し, 酸化亜鉛や亜鉛鉄酸化物には見られなかった。1023.4eV および 1046.3eV のピークはフッ化亜鉛やリン酸亜鉛でも報告されている[4]。これらの亜鉛化合物はすべてイオン結合性の強

い化合物であり, 亜鉛吸着鉄粉にはイオン結合性の亜鉛が存在していることが示唆される。



**Fig. 2.** Observed Zn  $L_3$ -edge XANES spectra at TEY mode

一方, 1032.5eV のピークは硫酸亜鉛や塩化亜鉛には見られず, 酸化亜鉛および亜鉛鉄酸化物のピークと一致した。このことは何らかの酸素結合態の亜鉛の存在を示唆している。しかしながら, 酸化亜鉛や亜鉛鉄酸化物には 1027eV 付近にピークが認められるが, 亜鉛吸着鉄粉にはそのようなピークは観測されなかった。よって, 亜鉛吸着鉄粉の亜鉛化合物形態は, 酸化亜鉛や亜鉛鉄酸化物そのものではないと考えられた。薬液を用いた亜鉛吸着鉄粉からの亜鉛の脱着実験における亜鉛の挙動から, 亜鉛は 0 価の状態ではなく, 2 価のイオン形態で存在すること, および, 酸化物の存在が示唆されており[3], XAFS 分析結果は脱着実験の結果とも合致するものであった。

## 文献

- [1] 西山孝, 資源と素材 **121** (2006) 474
- [2] 稲本順一, 表面技術 **57** (2006) 889
- [3] N. Kishimoto, S. Iwano and Y. Narazaki, Water Air Soil Pollut **221** (2011) 183
- [4] R. Mourhatch and P. B. Aswath, Tribology International **44** (2011) 187

論文・学会等発表 (予定)

未定