三水酸化硝酸二銅に対するセレンイオンの吸着性

内 田 篤 志*・古屋仲 秀 樹**
柴 山 敦***・藤 田 豊 久****

Adsorption of the Selenium Ion to Copper Nitrate Hydroxide

Atsushi UCHIDA¹, Atsushi SHIBAYAMA¹
Hideki KOYANAKA² and Toyohisa FUJITA^{1,3}

¹ Akita University, Faculty of Eng. and Resource Sci.

² Nippon Bunri University, Department of Industrial Chemistry

³ The University of Tokyo, Department of Geosystem Engineering

Removal of heavy metal ions from the waste effluent is considered very important to maintain the environment free of any pollutants. We have already developed a Pb-based compound that could effectively removed Selenium, Molybdenum and Antimony from the artificial wastewater.

For avoiding the lead contamination, an eco-friendly adsorbent adsorbent was developed.

In this investigation, the feasibility of copper nitrate hydroxide for the removal of Selenium was studied. The adsorptive characteristics of the Se ion by copper nitrate hydroxide are concluded as following:

(1) The copper nitrate hydroxide has the ability to adsorb Se(VI) ions from an artificial wastewater containing Se ions. The maximum Se(VI) ion adsorption capacity of copper nitrate hydroxide was found to be $0.22 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ under the following experimental conditions: solution pH 6.5, Equilibrium concentration of Se(VI) ion of $45.6 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, and agitation time, 2 hours.

(2) Based on XRD and SEM analysis of the Se-ion adsorbed copper nitrate hydroxide, the presence of $\text{Cu}_4\text{SeO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was identified. Furthermore, it was found that elements such as Se, Fe and Cu were uniformly distributed on the surface of copper nitrate hydroxide.

The effect of variables on the removal of selenium by copper nitrate hydroxide from the effect for the waste water treatment are also present.

Key words: Selenium, Copper Nitrate Hydroxide, Adsorption, Waste Water Treatment, X-ray Photoelectron Spectra

キーワード：セレン，三水酸化硝酸二銅，吸着，廃水処理，XPS

1. 緒 言

- * 非会員 秋田大学鉱山研究科地球工学専攻 博士
後期課程
** 非会員 工博 日本文理大学工学部 建設都市工
学科
*** 正会員 工博 秋田大学助教授 工学資源学部環
境物質工学科
**** 正会員 工博 秋田大学教授 工学資源学部，
東京大学教授 大学院工学系研究科地球システム
工学専攻
平成 14 年 7 月 15 日受理

セレンは平成 6 年の水質汚濁防止法施行令の改正により，セレンおよびセレン化合物が有害物質として追加された。セレンの排水基準値は $0.1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ であり数多くのセレン除去技術の開発¹⁻⁴⁾ がなされた。廃水処理方法としては 4 価セレンを水酸化第二鉄との共沈現象を利用し除去した方法⁵⁾，鉄粉による還元法^{6,7)}，キレート樹脂，陰イオン交換樹脂，活性アルミナを用いた吸着法⁸⁾ などがあり，筆者らも鉛化合物を用いた吸着法の研究⁹⁾

を行った。鉛化合物を用いた吸着法では、pH3 から pH9 の広範囲でセレンイオンを吸着し、セレンを吸着した吸着剤からセレンの脱着が可能であることから、工業的に利用可能な技術として考えられてきた。

しかし、鉛化合物の主成分が鉛であるために、セレンイオンは除去できるものの、鉛の溶出が見られ、最終的には鉛イオンの除去するプロセスが必要³⁾ になる問題が残されていた。このような背景もあり、セレン含有廃水に対する機能的な廃水処理法を確立する上で、環境に安全な吸着剤が強く望まれた。

そこで本稿では新規に合成した三水酸化硝酸二銅を主とする化合物（以下、吸着剤）を用いて廃水中の6価セレンイオンを除去する研究を試みた。人工の6価セレンイオン廃水は、試薬のセレン酸ナトリウムを純水で希釈して所定濃度に調整したものを使用した。人工廃水を利用した実験から、6価セレンイオンに対する吸着剤の吸着特性としてpH依存性、および6価セレンイオンの濃度依存性、吸着したセレンの脱着および再利用性の調査やSEM、EDS、XPSおよびXRDを用いた吸着剤表面の観察分析を行った。さらに、合成した吸着剤を6価セレンイオン実廃水に適用した結果についても報告する。

2. 吸着剤

吸着剤の作成方法は以下の通りである。硝酸銅（Ⅱ）三水和物（ナカライテスク社製） $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ と硝酸鉄（Ⅲ）九水和物（ナカライテスク社製） $2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ をそれぞれ溶解した。攪拌開始から0.5時間経過後、水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを約7にする。さらに0.5時間攪拌を続ける。この操作によって得られた沈殿物をろ過し、ケーキを定温乾燥器中で333 K、70時間乾燥処理する。乾燥により固化化した沈殿物をメノウ乳鉢で粉砕し、吸着剤として本実験に使用した。

X線回折結果をFig. 1に示す。回折パターンより吸着剤には NaNO_3 と $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ が確認された。

3. 実験方法

3.1 セレン廃水

人工6価セレンイオン廃水はセレン酸ナトリウム（ナカライテスク社製）を、人工4価セレンイオン廃水には酸化セレン（ナカライテスク社製）を純水で所定濃度に希釈して使用した。また、実廃水としては、小坂製錬所から譲り受けたものを使用した。実廃水中のセレンイオン濃度は4価セレンイオン $55\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、6価セレンイオン $15\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ でありpHは6.5であった。

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of adsorbent.

3.2 吸着実験

セレン廃水をビーカーに採り、吸着剤を所定量添加し、テフロン製の攪拌羽根を用いて攪拌した。攪拌回数は1,000rpmで周速度 $2.6\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ である。所定時間ごとにガラス製注射器を使用して同廃水を 0.01 dm^3 採取した。これをガラス繊維濾紙（ADVANTEC製GF-75）を装着した減圧濾過用フィルタフォルダ（ADVANTEC製KG-13A）に注いで濾過し、時間経過ごとの廃水サンプルを得た。セレン廃水のpHは水酸化ナトリウムおよび塩酸の添加により所定のpHに維持した。時間経過ごとに採取したサンプル中のセレンイオン濃度は誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析装置（セイコーインスツルメンツ㈱製SPS3000）を用いて定量分析し、吸着剤へのセレン吸着量を調べた。

3.3 吸着剤の表面分析

セレンイオン吸着実験後の吸着剤に対して、日本電子㈱製の走査型電子顕微鏡（SEM, JEOL, JSM-5900LV）による表面観察、日本電子㈱製のエネルギー分散型分光分析（EDS）装置（JEOL JED-2200）による面分析、（島津製作所製のX線光電子分光法（XPS, ESCA-3200）による表面分析を行った。また、相同定は日本電子㈱製の粉末X線回折（XRD）装置（JEOL JDX-3530）を用い、 $\text{CuK}\alpha$ 線で測定した。

4. 実験結果と考察

4.1 6価セレンイオンに対する吸着のpH依存性

吸着剤を添加した人工6価セレンイオン廃水 $30\text{ mg}\cdot$

Fig. 2 Effect of pH on selenium ion adsorption and copper dissolution.

Experimental condition:

Copper nitrate hydroxide $1,000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

○ Selenium, □ Copper

Adsorption time 2 hours.

dm^{-3} の pH を変化させて攪拌後、セレンイオンの吸着量および吸着剤から溶出した銅濃度を調べた。

6 価セレンに関する酸解離は式 1 のようになり、その酸解離定数は $K=8.9 \times 10^{-3}$ である¹⁰⁾。

本実験では吸着剤を $1,000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の濃度で投入し、人工 6 価セレンイオン廃水に対し吸着量が充分平衡に達すると考えられる 2 時間懸濁させた。2 時間経過後の吸着剤単位質量あたりの 6 価セレン吸着量と pH の関係を Fig. 2 に示す。pH 2 ではセレンイオンが最も吸着し、その単位吸着量は $0.029 \text{ kg} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。OH⁻ イオンが増

Fig. 3 Effect of pH on selenium ion adsorption. Experimental condition:

Adsorbent $1,000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

○ Lead compound, □ Copper nitrate hydroxide

Fig. 4 Adsorption isotherm of Se(VI) ion using copper nitrate hydroxide. Experimental condition: 298 K, pH 6.5

加するごとに吸着剤質量あたりのセレンイオン吸着量が減少した。これは OH⁻ イオンが増加することで吸着剤表面の $\text{Cu}(\text{OH})^+$ に OH⁻ が結合し、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ になったためと推察できる。著者らは、「1. 緒言」でも述べたように鉛化合物を用いたセレンイオンの吸着実験を行った結果、これまでに各種吸着特性を明らかにしてきた⁸⁾。ここでは Fig. 3 に鉛化合物と今回用いた吸着剤との pH 依存性の比較を示す。

pH に対する鉛化合物への吸着量 (○印) は鉛イオンが水酸化物になる pH 8 付近で吸着量が増加している。しかし、OH⁻ イオンが増加し、pH 9 になると吸着量が減少した。三水酸化硝酸二銅を吸着剤に用いた場合 (□印)、pH 5 以上で pH の増大とともにセレンイオンの吸着量は鉛化合物よりも減少した。吸着の pH 依存性は吸着剤の主成分である水酸化物の溶解度積との関係があり、 Cu^{2+} が OH⁻ と結合して水酸化物になりうる pH 5 以下でセレンイオンの吸着量が増加した。

4.2 6 価セレンイオン吸着の濃度依存性

セレン濃度の変化に対する吸着剤へのセレン吸着量の変化を調べた。6 価セレンイオン廃水の pH は実廃水を考慮して、実験は pH 6.5、廃水温度 298 K の人工 6 価セレンイオン廃水を用いて行った。吸着量の算出には、充分吸着平衡に達すると考えられる時間として 2 時間後の吸着量を用いた。結果を吸着等温線として Fig. 4 に示す。セレンイオン平衡濃度の上昇にしたがって吸着量が増加している様子がわかり、平衡濃度 $45.5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ では吸着剤単位質量あたりのセレンイオン吸着量は $0.022 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ であった。ここで、吸着量増加の傾向は、Table 1 に示すように実験によって得られた実測値と (2) 式のラングミュア型の式による計算値との差がわずかであり、よく近似された。式中の Y_m はセレンの最大吸着量、 C

Table 1 Selenium adsorption from the adsorbent.

Equilibrium concentration C	Observed value Y_0	Langmuir's adsorption isotherm $K'=147.14, Y_m=0.0198$	
		Calculated value Y	$\Delta=Y-Y_0$
6.7	0.016	0.016	0.000
16.0	0.019	0.020	0.001
34.2	0.022	0.022	0.000
45.6	0.022	0.022	0.000

(a) Before Se(VI) ion adsorption

(b) After Se(VI) ion adsorption

Fig. 5 SEM photographs of copper compounds before Se(VI) ion and after Se(VI) ion adsorption.

は平衡濃度, K' は平衡定数である。

$$C/Y=C/Y_m+1/K'Y_m \tag{2}$$

4.3 6価セレンイオンを吸着した吸着剤の表面観察と表面分析

吸着剤について, XRD 分析, SEM による表面観察, EDS による表面分析, および XPS を用いた表面分析を

Fig. 6 X-ray photoelectron spectra of Se3d_{5/2} levels obtained from surface of adsorbent.

行った。

6価セレンイオン吸着前と吸着後のSEM写真をFig. 5に示す。Fig. 5 (a) からセレンイオン吸着前の吸着剤は不規則な粒子が表面に凝集していることがわかる。一方, 6価セレンイオン吸着後の吸着剤表面 Fig. 5 (b) では, セレン吸着前に観察された吸着剤表面の不規則な粒子は確認されず, 比較的明瞭な結晶形が観察された。なお, セレン吸着後の吸着剤をEDSにより表面分析した結果, Fe, Cu, Se 等が検出され, 各元素は結晶表面に均一に存在していることが確認された。

次に, XPS を用いてセレン吸着後の吸着表面を分析した結果を Fig. 6 に示す。XPS の測定における X 線源には MgKα 線を用いた。X 線光電子スペクトルにおける束縛エネルギー値の補正は, 吸着剤表面における汚染炭素から推測される C1s 電子束縛エネルギー値, 285 eV¹¹⁾ を基準にして行った。

Fig. 6 には Na₂SeO₄ からの Se (VI) と SeO₂ からの Se (IV)¹²⁾, Se¹³⁾ の束縛エネルギー値も合わせて示す。Se は Se (VI) と Se (IV) で吸着剤表面に存在していることが確認できた。6価セレンイオン水溶液中のセレンイオンが吸着剤に吸着後, セレンの一部が吸着剤表面で Se (IV) として還元されたと考えられる。この還元反応の理由の一因として, 一部非晶質な吸着剤の水酸基が酸化され, 水と酸素となる際に6価セレンイオンが4価セレン

Fig. 7 X-ray diffraction pattern of adsorbent after Se(VI) adsorption.

に還元されたと推定することができる。

次に XPS の結果を元に X 線回折分析を行った。結晶同定を行う際の X 線出力は 40 kV, 40 mA, スキャンは連続モードでスキャンスピードを 1°/min で測定した。結果を Fig. 7 に示す。6 価セレンイオン吸着後の吸着剤表面は $\text{Cu}_4\text{SeO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であることが推定された。反応は吸着剤中 ($\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$) の NO_3^- と SeO_4^{2-} のイオン交換が生ずると考えられ (3) 式で示される。

4.4 吸着剤の 6 価セレンイオン吸着・脱着性

本吸着剤は Fig. 2 で示したように酸性側で吸着量が増加し、アルカリ側では吸着量が減少することが確認された。また、吸着作用のメカニズムとしては式 (3) のように吸着前後でイオン交換が行われていると推察される。ここでは吸着と脱着を実験的に確認するために、同一溶液の pH を 2 時間 (7200s) 繰り返して変化させ、pH 3 付近で吸着、pH 13 付近で脱着を連続的に試みた。その結果を Fig. 8 に示す。実験は人工 6 価セレンイオン廃水 $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ に吸着剤 $1,000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 添加し、pH 調整を塩酸と水酸化ナトリウムで行った。

まず、pH 3 でセレンイオンを吸着した後、pH 13 でセレンイオンを脱着し、再度 pH を 3 に戻すと脱着したセレンイオンを再び吸着していることがわかる。今回、吸着脱着試験を行った 2 時間 (7200s) でその状態が繰り返され、再現性があることも確認された。ただし、吸着・脱着作用を繰り返すことによって吸着量は約 1% ずつ減少した。

4.5 4 価セレンイオンに対する吸着の pH 依存性

Se (IV) は水溶液中での反応式と、そのときの酸解離

Fig. 8 Selenium concentration change to time.

定数を (4), (5) 式に示す¹⁰⁾。

本実験では人工 4 価セレンイオン廃水 $30 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の pH を塩酸と水酸化ナトリウムで変化させ、さらに吸着剤を $1,000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の濃度で懸濁させて 2 h 攪拌後、セレンの吸着量を求めた。その結果を人工 6 価セレン廃水吸着の pH 依存性結果と合わせて Fig. 9 に示す。4 価セレンイオンの吸着 (□印) は水酸化第二鉄の共沈法に代表されるように吸着除去は容易であり、三水酸化硝酸二銅に対する吸着性も良好であった。pH 7 以上で 4 価セ

Fig. 9 Effect of pH on Se(VI) and Se(IV) ion adsorptions.

Experimental condition: 298 K

Adsorbent $1,000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

Initial concentration of Se ion $30 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

□ Se(IV), ○ Se(VI)

Fig. 10 Effect of time on selenium ion concentration using copper nitrate hydroxide adsorbent in industrial waste water.

Experimental condition: 298 K, pH 6.5

○ adsorbent 10,000 mg·dm⁻³, □ 25,000 mg·dm⁻³, ◇ 50,000 mg·dm⁻³

ンの吸着量は急激に低下した。これは OH⁻ の増加で SeO₃²⁻ の吸着サイトが OH⁻ に奪われたためだと考えられる。

4.6 実際のセレンイオン含有廃水の処理

実際的小坂製錬所から譲り受けた現場廃水の処理を試みた。この廃水 0.2 dm³ に吸着剤を 1,000 mg·dm⁻³, 2,500 mg·dm⁻³, 5,000 mg·dm⁻³ 投入して攪拌した。廃水中のセレン吸着濃度と時間の関係を Fig. 10 に示す。Fig. 10 から吸着剤の添加量を 2,500 mg·dm⁻³, 5,000 mg·dm⁻³ と増加させても残存セレン濃度は一定であり、実廃水に対してセレンの排水基準値 0.1 mg·dm⁻³ まで濃度を下げることが今回の条件では達成できなかった。このようなセレンイオンを含有する実廃水に対しては、以前著者等が発表した研究論文において、鉛化合物吸着剤を 0.02 kg·dm⁻³ 廃水中に投入することにより、2 時間後のセレンイオン濃度を排水基準値以下の 0.05 mg·dm⁻³ に減少できることを報告している⁸⁾。したがって今後は、三水酸化硝酸二銅を主とする本吸着剤においてセレン実廃水への吸着除去特性を高めていく必要があり、その条件解明や鉛化合物吸着剤との相互比較などを行っていくことが必要だと考えられる。

5. 結 言

三水酸化硝酸二銅吸着剤に対するセレンイオンの吸着特性を調査した。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 6価セレンイオンのみを含む人工廃水に吸着剤を1000 mg·dm⁻³ を添加したところ、セレンイオン濃度は pH2 で初期濃度 30 mg·dm⁻³ から 0.7 mg·dm⁻³ まで

低下した。

- (2) XRD, SEM による表面観察、定性分析および面分析を行った結果、6 価セレンイオン吸着後の吸着剤表面には X 線的に Cu₄SeO₄(OH)₆·H₂O が存在し NO₃⁻ と SeO₄²⁻ のイオン交換で吸着することが示唆された。
- (3) pH の変化により、6 価セレンイオンの吸着・脱着の繰り返しが可能であった。
- (4) 4価セレンイオンのみを含む人工廃水に吸着剤 1000 mg·dm⁻³ を添加したところ、pH7 までの酸性領域でセレンイオンを良好に吸着できた。
- (5) 実際のセレンイオン廃水への吸着特性は今回開発した三水酸化硝酸二銅吸着剤よりも鉛化合物吸着剤の方が優れていることが確認された。

謝 辞

実際のセレン含有廃水を頂いた小坂製錬(株)に感謝の意を表する。

引 用 文 献

- 1) 川端輝満, 今井哲男, 浅井一宏: 鉱山, vol. 50, No. 9, pp. 6-12 (1997)
- 2) 秦 良介, 西村忠久, 梅津良昭: 硫酸と工業, vol. 50, No. 11, p. 155-163 (1997)
- 3) Twidwell, L.G: GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY REWAS'99, vol. 2, p. 1645-1656 (1999)
- 4) 小山和也: 資源処理技術, vol. 44, No. 2, p. 17-21 (1997)
- 5) 石橋雅義, 藤永太郎, 桑本 融, 村井重夫: 日本化学会, vol. 88, p. 76-80 (1976)
- 6) 小山和也, 小林幹男: 資源素材学会平成 10 年度秋季大会要旨集, p. 111 (1998)
- 7) 小山和也, 小林幹男, 梶山 徹: 資源素材学会平成 11 年度秋季大会要旨集, p. 105 (1999)
- 8) 内田篤志・柴山 敦・宮崎敏夫・原 基・大久保聡・藤田豊久: 資源と素材, vol. 116, No. 11, p. 923-928 (2000)
- 9) 内田篤志・古屋伸秀樹・大久保聡・藤田豊久: 資源と素材, vol. 118, No. 2, p. 81-85 (2002)
- 10) Wendell, M.L: Oxidation Potentials, p. 83
- 11) Lindberg, B.J., Harmrin, K., Johansson, G., Geluis, U., Fahlman, A.C., Nordling and Siegbahn: Physica Scripta, Vol. 2, p. 70 (1970)
- 12) Bahl, M.K, Watson, R.L and Irgolic, K.J, J.: Chem. Phys, Vol. 72, p. 4069 (1980)
- 13) Wagner, C.D, Gale, L.H and Raymond, R.H, Anal. Chem, vol. 51, p. 466 (1979)