論文 オゾン酸化・析出反応によって生成した二酸化マンガ ンによる希薄溶液からのカドミウムイオンの除去*

梅 津 良 昭¹ 西 村 忠 久²
R. C. BUSTOS³ 徳 田 昌 則⁴

Removal of Cadmium Ion from Dilute Sulfate Solutions with Manganese Dioxide Produced by Ozone Oxidation-Precipitation Reaction (OMD)

by Yoshiaki UMETSU¹, Tadahisa NISHIMURA¹,
R.C. BUSTOS² and Masanori TOKUDA³

1. Institute for Advanced Materials Processing (IAMP), Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan
2. Research Student, Tohoku University, Sendai, Japan
3. Center for Northeast Asian Study, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980-8576, Japan

Removal of cadmium and zinc ions from diluted solutions of their sulfate solutions with manganese dioxide, produced by ozone oxidation-precipitation reaction (OMD) under different conditions, has been investigated paying particular attention to correlation between the ion-uptake and the water content of OMD.

Uptake of Cd^{2+} which is demonstrated to be an ion exchange reaction increases with an increase in the water content of OMD. The adsorbed water, which is liberated at lower temperature up to 200 °C, as well as the structural water of MnO_2 takes part in the ion exchange reaction. One of the most outstanding features of OMD over both electrolytic MnO_2 and chemically precipitated one is that OMD has a higher water content and shows fairly stronger ion exchanger nature than the other types of MnO_2 .

For removal of Cd^{2+} with a reduced amount of Cd-contaminated MnO_2 residues, a two-stage treatment is considered to be effective. The first stage is addition of OMD in a small excess with respect to Cd^{2+} to uptake this ion at high efficiency and the second stage is addition of a small amount of OMD to make a high OMD / Cd^{2+} mole ratio to capture the remaining Cd^{2+} down to an adequately low concentration.

Zinc ion was observed to be removed from its dilute solution by OMD addition in a similar manner to cadmium ion.

KEY WORDS : Ozone Oxidation, Manganese Dioxide, Ion Exchange Reaction, Cadmium Ion, Water Content, Uptake

1. 結 言

酸性硫酸マンガ溶液中のオゾン酸化・析出反応に関する著者の一連の実験の中で、オゾン酸化によって生成する二酸化マンガ (以下 OMD と記述する) では、酸化・析出時の反応条件によってその性質が大きく変わることが観察された。粒子形状 (西村・梅津, 1991a), 結晶系 (西村・梅津, 1992) あるいは定電流放電挙動 (西村・梅津・佐々木, 1992) などと同様に、加熱によって放出される水分の総量として決定した OMD の含水量もオゾン酸化時の溶液の酸濃度および温度に伴って大きく変化する性質の一つである。硫酸濃度が高い MnSO_4 溶液から低い温度で析出させた OMD では含水量が高く、これに対して、酸濃度が低い溶液から 40 °C 以上の高い温度において生成した OMD については、X 線回折では同じ $\gamma\text{-MnO}_2$ のピークを示す結晶でも含水量が低いという傾向が見られた (西村・釜谷・梅津, 1992)。

含水金属酸化物の中には、無機イオン交換体として水溶液から金属イオンを取り込むものが知られており、二酸化マンガもその一つであり、カチオン交換体としての挙動が報告されている (阿部・伊藤, 1965; Vesely and Pekareh, 1972; 阿部, 1974)。

本研究では、オゾン酸化・析出の反応条件を変えて調製した含水量が異なる OMD による希薄水溶液からの Cd^{2+} および Zn^{2+} の除去について調べた。 Cd^{2+} あるいは Zn^{2+} を含む希薄硫酸塩溶液に OMD 粒子を懸濁・保持した後、試料粒子の Cd あるいは Zn 含有量および溶液中に残留する金属イオンの濃度を決定した。これらの結果に基づいて、OMD の含水量と水溶液からのカドミウムあるいは亜鉛イオンの取り込み量、すなわちイオン交換反応の進行との関連を明らかにした。

2. 実 験 方 法

OMD 試料の調製には既報 (西村・梅津, 1991b) に詳述した装置を用いた。本実験では、硫酸濃度および反応温度を変えて硫酸酸性 MnSO_4 溶液からオゾンによって OMD を析出させ、蒸留水による洗浄、風乾の後デシケーター中に保存した OMD を試料として使用した。また、硫酸濃度 1.0 mol / l (以下簡単のため M と表記する), Mn 濃度 0.1 M の溶液から 25 °C で生成した OMD を本実験に対する基準試料として用いた。含水酸化物の特性の中には、

* 2000 年 6 月 30 日受付 9 月 6 日受理

1. 正会員 工博 東北大学教授 素材工学研究所

2. 正会員 工博 東北大学助手 素材工学研究所

3. 東北大学研究生

4. 正会員 工博 東北大学教授 東北アジア研究センター

[著者連絡先] FAX 022-217-5211 (東北大・素材研)

キーワード: オゾン酸化, 二酸化マンガ, イオン交換反応, カドミウムイオン, 含水量, 取り込み

長期にわたる保存の間に、いわゆる風化に伴う変化が現れる可能性があるために、試料の保存条件を一定にした。

所要量の Cd^{2+} あるいは Zn^{2+} を含む希薄硫酸塩溶液 1.0 l を、四つ口フラスコに入れ、恒温水槽中で 25°C に保った。所要量（本実験では 0.10 g OMD / l を基準装入量とした）の OMD を投入し、攪拌により粒子を懸濁保持した。OMD 装入後は、pH スタットを用いて 0.05 M KOH 溶液を添加し、OMD への金属イオンの取り込みの進行に伴って放出される H^+ を消費して pH を一定に保った。

所要時間ごとに OMD 懸濁液の適量採取し、懸濁粒子を濾別した後、溶液中に残留している金属イオンの濃度を決定した。濾別した粒子を蒸留水で洗浄、真空デシケータ中に保持した後、化学分析に供した。懸濁粒子および溶液中の Cd, Zn, Mn および K は原子吸光法によって定量した。溶液の Cd^{2+} および Zn^{2+} 濃度が 0.05 mg / l 以下の場合、MIBK を用いて濃縮し原子吸光法により定量した。

懸濁後の試料粒子は、蒸留水を用いて繰り返し洗浄しても、その Cd あるいは Zn 含有量は変化せず、OMD にいったん取り込まれた金属イオンは蒸留水による洗浄では再溶出ししないことを確認した。

3. 実験結果および考察

3・1 OMD への Cd^{2+} の取り込み

CdSO_4 溶液に OMD を懸濁させると、時間の経過に伴って溶液の Cd^{2+} 濃度が低下し、これと同時に pH が低下した。すなわち、 Cd^{2+} が OMD 粒子に取り込まれ、同時に H^+ が溶液中に放出され

Fig. 1 Cumulative volume of 0.05 M KOH added (a) and uptake of Cd and K in MnO_2 (b); $[\text{Cd}]_0 = 1.15 \times 10^{-3} \text{ M}$; pH = 5.0; MnO_2 (produced at 1.0 M H_2SO_4 at 25°C by ozonation) = 0.10 g / l; 25°C .

Fig. 2 SEM image (a) and X-ray image (b), (c) of MnO_2 after uptake; $[\text{Cd}]_0 = 1.15 \times 10^{-3} \text{ M}$; pH = 5.0; MnO_2 (produced at 1.0 M H_2SO_4 at 25°C by ozonation) = 0.10 g / l; 25°C ; 1 hr.

た。本実験では、OMD を懸濁させている間は、金属イオンの取り込みに伴って放出される H^+ を KOH 溶液を滴加して消費し、pH を一定に保った。したがって、KOH 溶液の添加量、すなわち消費された KOH の量から H^+ 放出型反応の進行を連続的に追跡することができる。

Fig.1(a) に OMD の懸濁開始後に加えた KOH 溶液の量、(b) に粒子中に取り込まれた Cd^{2+} の量（懸濁後の OMD 試料の Cd 含有量を mass % で示す）の懸濁時間に伴う変化を pH 5.0 の溶液について示す。図中、実線は Cd^{2+} を含む溶液、破線は Cd^{2+} を含まない溶液へ OMD を懸濁させた場合の結果である。

Cd^{2+} を含まない溶液では、OMD 投入直後に極少量の KOH の消費が見られるが、15 分以降は KOH 溶液の添加は進まず、 H^+ の放出が停止したことを示している。ここでは、KOH の消費が非常に少なく、OMD 試料から pH5.0 の水溶液へ放出される H^+ は極微量であった。これに対して、 Cd^{2+} の 0.001 M (122 mg / l) 溶液では、OMD の投入後最初の 5 分間で KOH 溶液の添加量が大きく増加、約 15 分経過した頃に緩やかな上昇に変わり、懸濁保持時間が 60 分以上では KOH 溶液の添加量の増加は非常に小さくなった。また、懸濁粒子の Cd 含有量は、最初の 15 分間の溶液との接触で約 11 % に達し、それ以降は非常に緩やかに上昇、60 分を超えてさらに懸濁時間を長くしても試料粒子の Cd 含有量は、一定に留まった。この Cd 含有量の時間に伴う変化は、同図 (a) に示す KOH 溶液の添加量の変化と非常によい対応を見せており、OMD 試料への Cd^{2+} の取り込みと H^+ の放出が同時に起きていることを示している。

この実験では、pH を一定に保つために反応の進行に伴って KOH を添加している。したがって、溶液中に蓄積した K^+ が試料粒子に取り込まれる可能性も考えられるので、懸濁試料粒子に含まれている Cd と同時に K も定量した。 Cd^{2+} を含む溶液に懸濁させた OMD 試料では、溶液との接触が長時間にわたっても、粒子中の K 含有量は非常に低い値に留まり、上昇することはなかった。これに対して、 Cd^{2+} を含まない K_2SO_4 溶液に試料を懸濁させた場合には、懸濁粒子の K 含有量が 1.6 % 程度となり、わずかではあるが K^+ が取り込まれた。このように、 K^+ が Cd^{2+} と共存する溶液では、KOH の添加量が多くなるにもかかわらず粒子への K^+ の取り込みは進行しなかった。

Fig.2 は pH 5.0 において Cd^{2+} を含む溶液中に 60 分間懸濁した試料粒子の走査電顕 (SEM) 像と試料粒子表面の Mn および Cd の分布を示す X 線像である。硫酸濃度 1.0M の MnSO_4 溶液から 25°C において析出させた OMD は、平滑な表面を持つ球状の粒子である（西村・梅津, 1991a）。 Cd^{2+} を含む溶液に懸濁させた後に十分に洗浄した粒子では、粒子表面全体にわたって Mn とともに Cd が均一に分布しており、Cd が OMD に捕捉されていることが示されている。

Fig. 3 Effect of initial concentration of Cd on uptake of Cd and K in MnO_2 ; pH = 5.0; MnO_2 (produced at 1.0 M H_2SO_4 at 25°C by ozonation) = 0.10 g / l; 25°C ; 1 hr.

Cd^{2+} の初期濃度 ($[\text{Cd}]_0$) が異なる溶液に 60 分間懸濁させた OMD 粒子の Cd^{2+} および K の含有量を Fig.3 に比較する。 $[\text{Cd}]_0$ を 0.5×10^{-3} から 2.3×10^{-3} M までの範囲で変化させても、懸濁粒子の Cd 含有量は顕著な変化を示さず、12 % 程度に留まった。この粒子に取り込まれた Cd の量はそれぞれ溶液中の Cd^{2+} 初期溶存量の 18 および 4.8 % に相当する。このように、残留する Cd^{2+} 濃度が高い溶液中でも、OMD に取り込まれる Cd^{2+} の量はほとんど増加せず、60 分間の懸濁で Cd^{2+} を取り込んだ粒子の Cd / MnO_2 モル比は、いずれの溶液においても約 0.1 となっている。また、初期濃度が 0.5×10^{-3} および 2.3×10^{-3} M における測定に見られるように、懸濁後の粒子の Cd 含有量は非常に再現性がよく、OMD への Cd^{2+} の取り込みはほぼ飽和に達していると推定される。この結果と Fig.1 に示す試料-溶液の接触時間に伴う粒子の Cd 含有量の変化から、OMD 粒子への Cd^{2+} の取り込みおよび H^+ の放出は速やかに進み、短時間のうちに Cd に対してほぼ飽和に近い状態に達すると考えられる。この Cd^{2+} 初期濃度を変えて行った各測定においても、溶液中に Cd^{2+} が存在する場合には、OMD への K の取り込みはほとんど起こらなかった。

3・2 OMD の含水量と Cd^{2+} の取り込み

以上のように、OMD 粒子による Cd^{2+} の取り込みの進行に伴う H^+ の放出は含水二酸化マンガンのイオン交換反応が進行していることを示している。ここで、OMD の含水量と Cd^{2+} の取り込み量との関連に注目してデータを整理した。硫酸濃度が 1.0 M の MnSO_4 溶液から 10 ~ 80 °C の異なる温度で析出させた OMD について、含水量、懸濁中に粒子に取り込まれる Cd, K の量およびこの反応に伴って放出される H^+ の量を Fig.4 に比較した。既報 (西村・釜谷・梅津, 1992) で詳述した Karl-Fischer 法によって決定した各 OMD 試料の含水量を OMD 0.10 g 中に含まれる H_2O のモル数 ($\times 10^{-4}$) で表し、Fig.4(a) に示す。ここでは、OMD に含有されている水分を、100 ~ 200 °C の低い温度範囲の加熱で試料から放出される水分と、200 °C 以上 700 °C までの加熱で放出される水分の総量に分けて考えた。200 °C 以上の温度で放出される水分の量は、OMD の生成温度によらずほぼ一定の値をとった。これに対して、200 °C 以下で放出される水分は、10 および 25 °C と低い温度で生成した OMD 試料では多く、40 °C 以上で析出した OMD では

高温で放出される水分と同程度になる。Fig.4(b) に見られるように、OMD 試料への Cd^{2+} の取り込み量および放出された H^+ の量は、低温で析出した OMD 試料では多く、40 °C 以上で生成した試料の約 3 倍となった。いずれの試料についても、OMD に取り込まれた Cd^{2+} に対する KOH の消費量から求めた放出された H^+ のモル数の比は 1 : 2 であり、 Cd^{2+} イオン 1 個の取り込みに対して 2 個の H^+ が放出されるという量論関係が見られた。さらに、OMD 試料への Cd^{2+} の取り込みおよびこれに伴って放出される H^+ の量と OMD の生成温度との関係が、(a) に示す 200 °C 以下の温度で放出される水分の量と非常に類似した傾向を示していることは興味深い。すなわち、含水量が高い OMD 試料では、 Cd^{2+} の取り込み量が多く、これに対して、高い温度で生成した含水量が少ない試料では Cd^{2+} の取り込み量が少ない。以上のように、溶液からの Cd^{2+} の取り込みは Cd^{2+} と粒子中の H^+ イオンの交換反応によるものであり、OMD 粒子に含まれる水分のうち、200 °C までに放出される結合の緩やかな水成分もイオン交換反応に関与することを示唆している。この一連の実験において、pH 調整用 KOH 溶液からの K^+ の結晶への取り込みは、いずれの試料でも検出されなかった。

オゾン酸化時の反応温度とともに溶液の硫酸濃度が OMD の含水量を大きく左右するもう一つの因子であると考えられる。25 °C において異なる酸濃度の溶液から析出した OMD について、その含水量、pH 5.0 における溶液からの Cd^{2+} および K の取り込み量およびこれに伴う H^+ 放出量を Fig.5 に比較する。Fig.5(a) に見られるように、200 °C 以下の温度で結晶から放出される水分の量は、生成時の酸濃度が高い OMD ほど多かった。これに対して、200 ~ 700 °C で放出される水分の総量は生成時の酸濃度によらず、いずれの試料でも 1.2×10^{-3} mol / 0.10 g OMD とほぼ一定の値を示した。この値は、酸濃度が 1.0 M の溶液から異なる反応温度で析出した試料について求めた 200 °C 以上で放出される水分の総量とほぼ等しい。これらのことから、高温で放出される水分、いわゆる構造水は OMD の生成条件によらず、 MnO_2 成分に対して一定の割合で存在すると考えられる。同図 (b) に示す Cd^{2+} を含む溶液に 60 分間懸濁した後の粒子の Cd 含有量は、OMD 生成時の酸濃度が高い試料ほど高く、低温で放出される水を含めた含水量に見られる傾向とよい対応を示している。ここに示す試料についても、OMD 試料に取り込まれた Cd^{2+} と放出された H^+ の量の間にはいずれも

Fig. 4 Variation of $M_{\text{H}_2\text{O}}$ in MnO_2 produced at 1.0 M H_2SO_4 (a) and uptake of Cd and K in MnO_2 (b) with ozonation temperature; $M_{\text{H}_2\text{O}}$, water content determined by Karl-Fischer method; $[\text{Cd}]_0 = 1.15 \times 10^{-3}$ M; pH = 5.0; $\text{MnO}_2 = 0.10$ g / l; 25 °C; 1 hr.

Fig. 5 Variation of $M_{\text{H}_2\text{O}}$ in MnO_2 produced at 25 °C (a) and uptake of Cd and K in MnO_2 (b) with acid concentration on ozonation; $[\text{Cd}]_0 = 1.15 \times 10^{-3}$ M; pH = 5.0; $\text{MnO}_2 = 0.10$ g / l; 25 °C; 1 hr.

Fig. 6 Plot of Cd uptake versus M_{H_2O} .

1 : 2 の比が保たれており、前述のように、OMD 粒子への Cd^{2+} の取り込みは、結晶中の水分が大きな役割を果たしているイオン交換反応によると考えられる。また、懸濁粒子の K 含有量はいずれの試料についても非常に低い値に留まっている。

本研究で異なるオゾン酸化の条件の下で析出させた OMD について、200 °C までは放出される水分の量、 M_{H_2O} と OMD に取り込まれた Cd^{2+} の量の関係を Fig.6 に示す。低温で放出される水分の量が多い試料ほど Cd^{2+} の取り込み量が多くなる傾向が明らかにみられる。生成条件が異なり、X 線回折ピークや放電試験の特性が異なっている OMD に対しても、 Cd^{2+} の取り込みは結晶に含まれる水分、特に低温で放出される水分による部分が大きいことが示されている。

3・3 Cd^{2+} の取り込みと pH

60 分間懸濁後の試料の Cd 含有量と溶液 pH の関係を Fig.7 に示す。懸濁試料の Cd 含有量は、pH4 以下では低く、pH に伴う変化も小さいが、pH4 から 5 にかけて大きく上昇し、さらに高い pH では pH の上昇に伴う Cd 含有量の増加の割合も大きくなる。同図には、OMD と同じく 0.10 g/l で $CdSO_4$ 溶液に懸濁させた電解二酸化マンガン (EMD) 試料の Cd 含有量を併記した。EMD についても Cd 溶液の pH の上昇に伴って懸濁粒子への Cd^{2+} の取り込みが増加するが、その値は OMD に比較して 1 / 10 程度に留まっており、pH の上昇に伴う増加の割合も小さい。EMD の含水量は 5 % 程度であり、高酸濃度、低温で生成した OMD に比較して低い。この点からも、 Cd^{2+} の取り込みに対して結晶中の水分が大きく寄与していることが示される。

γ - MnO_2 の結晶構造について、 γ - MnO_2 は pyrolusite の微結晶が統計的に分散・混在している rammsdellite のマトリックスからなるインターグロース構造を持っており、 Mn^{4+} 格子に欠陥を含むことが示されている (Ruetschi, 1984, 1988 ; Ruetschi and Giovanoli, 1988)。一方、F. Fillaux ら (Fillaux ら, 1991, 1992, 1993a, 1993b) は、結晶中に含まれるプロトンの状態を強く反映する非弾性中性

Fig. 7 Effect of pH on uptake of Cd in MnO_2 produced by ozonation (OMD) and by electrolysis (EMD); pH = 5.0; MnO_2 = 0.10 g/l; 25 °C; 1 hr.

子散乱スペクトル (INS) を、いろいろな温度で熱処理した γ - MnO_2 (EMD および化学沈殿二酸化マンガン (CMD)) について測定した。その結果から、 γ - MnO_2 結晶中のプロトンには、結晶内を自由に運動できる自由プロトンと結晶構造内に局在しているプロトンがあることを示した。局在するプロトンについては、 Mn^{4+} が欠落しているサイトにそれぞれ 4 個のプロトンが集まって電気的中性を補償しており、構造水の多くの部分が OH を形成しているこのタイプのプロトンによることおよび少量のプロトンが酸素原子との共有結合によって強く拘束されていることが示されている。また、低温で放出されるいわゆる表面吸着水も表面 OH 基を形成していると考えられている (Gabano, 1965)。

このように γ - MnO_2 の結晶構造の解析および電池活性物質としての放電特性にかかわるとされるプロトンの存在形態に関する解析で得られた知見と本研究における結果を考え合わせると、結晶に含まれている OH がイオン交換反応に加わり、これによって溶液から Cd^{2+} を結晶内に取り込むと考えられ、OMD への Cd^{2+} の取り込みと結晶の含水量の間に見られる関係から、結晶内の構造水および吸着水がイオン交換反応に関与し、特に低温で放出される水分の関与が大きいと推定される。

3・4 製法が異なる MnO_2 への Cd^{2+} の取り込み

次に、OMD 粒子を懸濁させて水溶液から Cd^{2+} を低濃度まで除去するための条件について検討する。

調製法が異なる 3 種類の MnO_2 試料、すなわち、OMD, EMD および CMD をそれぞれ $CdSO_4$ 溶液に懸濁させ、溶液中の残留 Cd 濃度と懸濁中に溶出した Mn の濃度を調べた結果を Fig.8 に示す。ここでは、いずれの pH においても Cd^{2+} の初期濃度を 1.0×10^{-3} M とし、 MnO_2 / $[Cd]_0$ モル比が 50 となるように MnO_2 試料を添加して 60 分間懸濁させた。各試料に対して、残留 Cd 濃度を実線、溶出 Mn 濃度を一点鎖線で示す。図中右上方の実線は、熱力学的に計算された $Cd(OH)_2$ の沈殿生成による Cd の除去限界を示す。いずれの MnO_2 試料を懸濁させた溶液においても、残留 Cd^{2+} 濃度が熱力学的に期待される $Cd(OH)_2$ の溶解度よりも大幅に低くなり、 MnO_2 粒子による Cd^{2+} の取り込みが進行して Cd^{2+} が溶液から除去されていることが明らかである。OMD を懸濁させた溶液では、pH の上昇に伴って残留 Cd 濃度が急激に低下し、pH 5 では約 0.01 mg/l となり、pH 6 ~ 8 では本実験における検出限界である 0.003 mg/l よりも低い水準まで Cd^{2+} の除去が進行した。一方、EMD,

Fig. 8 Effect of pH on elimination of Cd from solution with different sorts of MnO_2 and dissolution of Mn from MnO_2 ; $[Cd]_0 = 1.0 \times 10^{-3}$ M; MnO_2 / Cd mole ratio = 50; 25 °C; 1 hr; OMD, MnO_2 produced at 1.0 M H_2SO_4 at 25 °C by ozonation; CMD, chemically synthesized MnO_2 (IC No.5); EMD, electrolytic MnO_2 (IC No.20).

CMD では pH 4 付近から Cd^{2+} 濃度が低下するが、OMD を懸濁させた場合よりも残留 Cd^{2+} の濃度が非常に高く、 Cd^{2+} の除去効果が小さい。また、懸濁中の MnO_2 からの Mn の溶出は低 pH 域で多く、pH の上昇に伴って減少した。OMD を懸濁させた場合には、溶出 Mn の濃度が EMD あるいは CMD を懸濁させた場合の 1/10 程度と非常に低い値に留まった。OMD は他の 2 種類の MnO_2 に比べ、溶液中の Cd^{2+} とのイオン交換反応においては非常に活性であるにもかかわらず、懸濁中の粒子からの Mn の溶出は少ないという特徴を有する。ここで比較している OMD、EMD および CMD はいずれも γ - MnO_2 を主要成分としている。含水量が高い MnO_2 である OMD を懸濁させた場合に、残留 Cd^{2+} 濃度が他の MnO_2 試料を懸濁させた場合よりも低いところまで到達する。これは、OMD の粒子が微細で比表面積が大きいという粒子形状による効果だけではなく、OMD 自身が結晶内に含む、結合が緩い水分が関与するイオン交換反応における活性度が高いという効果が現れていると推定される。

Cd^{2+} の初期濃度を $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ として、 MnO_2 試料を $\text{MnO}_2 / [\text{Cd}]_0$ モル比 ($[\text{Cd}]_0$ は Cd^{2+} の初期濃度) を 10, 20, 50 および 100 となるように添加し、60 分間懸濁させた後の各 pH における残留 Cd 濃度を Fig.9 に示す。Fig.4 では十分に高い濃度で Cd^{2+} が存在する溶液に OMD を懸濁させた結果を示すが、ここでは、溶液中の Cd^{2+} の取り込みに対して過剰の OMD を懸濁させた場合の残留 Cd^{2+} の到達濃度を示している。 $[\text{MnO}_2] / [\text{Cd}]_0$ モル比が高くなるに従って、残留 Cd 濃度の低下が低い pH から検出され、各 pH で 60 分間の懸濁で到達する残留 Cd^{2+} 濃度が低くなった。ここに見られるように、OMD の懸濁によって排水中のカドミウムおよびその化合物に対する規制値である 0.1 mg Cd/l 以下の濃度まで Cd^{2+} を除去することができる。また、 $[\text{MnO}_2] / [\text{Cd}]_0$ モル比が 50 および 100 においては、pH がそれぞれ 6.0 および 5.0 以上の溶液で残留 Cd^{2+} 濃度が本実験における検出限界以下まで低下した。図示は省略するが、EMD を懸濁した場合についても残留 Cd^{2+} 濃度と pH の間に、OMD の懸濁と同様な傾向が見られた。しかし、EMD を $[\text{MnO}_2] / [\text{Cd}]_0$ モル比 100 で加えた場合と OMD をモル比 10 で添加、懸濁させた場合がほぼ同程度の残留 Cd 濃度となり、OMD が EMD よりも Cd^{2+} の除去に強い効果を示すことが観察された。

3・5 OMD による Cd^{2+} の除去操作

OMD 懸濁後の残留 Cd^{2+} 濃度と Cd^{2+} の初期濃度 $[\text{Cd}]_0$ の関係を pH 5.0 の溶液に対して Fig.10 に示す。 Cd^{2+} に対する懸濁 OMD のモル比が大きいほど残留 Cd^{2+} の濃度が低く、一方、いずれのモル

Fig. 9 Effect of pH at different mole ratios of MnO_2 / Cd on elimination of Cd with MnO_2 produced at $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ at 25°C by ozonation; $[\text{Cd}]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; 25°C ; 1 hr.

Fig. 10 Effect of initial concentrations of Cd at different mole ratios of MnO_2 / Cd on elimination of Cd with MnO_2 produced at $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ at 25°C by ozonation; pH = 5.0; 25°C ; 1 hr.

比においても、 Cd^{2+} の初期濃度が低い溶液ほど懸濁後の到達濃度が低くなる傾向が見られる。また、 Cd^{2+} 濃度が 0.1 mg/l 以下と非常に低い濃度水準においても OMD による Cd^{2+} の取り込みが進行することが観察された。 Cd^{2+} の初期濃度が 500 mg/l の溶液では、 Cd^{2+} に対してモル比 30 程度の OMD の添加で 0.1 mg/l 以下の Cd^{2+} 残留濃度に到達する。また、同じ Cd^{2+} 初期濃度の溶液に、最初はモル比 10 で OMD を懸濁させて Cd^{2+} を 40 mg/l まで除き、次いで溶液中に残留している Cd^{2+} に対してモル比 20 程度で OMD を添加し、排水規制値の 0.1 mg/l 以下まで Cd の除去を進めることが可能である。このように、OMD を懸濁させた溶液中の残留金属イオン濃度を見ると、濃度が高い処理対象液に対しては、二段の処理を行うことが合理的であると考えられる。すなわち、第一段の処理では Cd^{2+} の濃度が高い溶液に小過剰の OMD を懸濁させて効率よくイオン交換反応を進めて残留濃度を下げ、次の過程では、低い Cd^{2+} 濃度の溶液に少量の OMD を添加することで高い $[\text{MnO}_2] / [\text{Cd}^{2+}]$ モル比として、十分に低い濃度まで Cd^{2+} を除去することができる。この二段除去法では、固液分離の操作が入るが、 Cd^{2+} に対して大過剰の OMD を添加して一段で除去するよりも、対象金属を含む反応生成物が少量になることが期待される。すなわち、操作を二段にすることにより、 Cd^{2+} で汚染された生成物の総量を少なく抑え、残渣の Cd 含有量を高くすることができる。

3・6 OMD による Zn^{2+} の除去

周期律表上で Cd と同じ族に属し、同じく 2 価イオンであるが原子量およびイオン半径が Cd^{2+} よりも小さい Zn^{2+} をとりあげ、OMD 懸濁後の残留 Zn^{2+} 濃度と溶液の pH の関係を Fig.11 に示し、併記した Cd^{2+} のデータと比較した。

Zn^{2+} に対して $[\text{MnO}_2] / [\text{Zn}]_0$ モル比が 50 および 100 と OMD を Zn^{2+} に対して大過剰に添加した溶液では、pH の上昇とともに残留 Zn^{2+} の濃度が低い pH から低下し始め、それぞれ pH 4.5 および 3.0 において 0.1 mg/l となり、pH 6 付近でそれぞれ 0.07 および 0.003 mg/l と極めて低い濃度に到達した。このように Zn^{2+} に対して十分過剰な OMD を添加した場合は、 Zn^{2+} を十分に低い濃度まで除去することができ、pH に伴う残留濃度の変化に Cd^{2+} とほぼ同様な傾向が見られる。 $[\text{MnO}_2] / [\text{Zn}]_0$ モル比が 10 と Zn^{2+} に対する OMD の添加量が少ない場合には、pH 6 付近までは残留 Zn 濃度が 1 mg/l 以上と高い値に留まるが、pH が 7 まで上昇すると 0.05 mg/l 程度に低下した。この OMD 添加の条件では、 Zn^{2+} については、pH 5.0 および 6.0 において溶液 1 l 当たり、それぞれ

Fig. 11 Comparison between elimination of Cd and Zn with MnO_2 produced at $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ at 25°C by ozonation; $[\text{M(II)}]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; 25°C ; 1 hr.

$0.94 \times 10^{-3} \text{ mol}$ および $0.97 \times 10^{-3} \text{ mol}$ が OMD の添加によって除去され、一方、除去された Cd^{2+} の量はそれぞれ $0.64 \times 10^{-3} \text{ mol}$ および $0.82 \times 10^{-3} \text{ mol}$ であり、 Zn^{2+} が Cd^{2+} よりも除去される量が多い。いずれの場合にも、 Cd^{2+} に対すると同様に、OMD と Zn^{2+} の間に H^+ 放出型のイオン交換反応を起こすことが確認された。 MnO_2 は異なる結晶構造を有する多様な型が知られており、本実験で観察された OMD のイオン交換反応の十分な理解には、さらに実験を重ねる必要がある。

4. 結 言

オゾン酸化・析出反応によって調製した含水量が異なる γ -二酸化マンガンをを用いて希薄溶液からの Cd^{2+} および Zn^{2+} の除去を行

い、二酸化マンガンの含水量と除去反応の進行の関連について検討した。結果を要約すると以下のようになる。

1. 溶液中の Cd^{2+} および Zn^{2+} はイオン交換反応によって OMD に取り込まれる。
2. OMD の含水量と Cd の取り込み量の間に密接な関連があり、含水量が高い OMD ほど Cd の取り込み量が多い。
3. 低温で放出されるいわゆる吸着水も構造水とともにイオン交換反応に関与する。吸着水の含有量の変化と Cd^{2+} の取り込み量の変化の間により対応が見られる。
4. OMD は電解および化学沈殿で製造された二酸化マンガンの含水量が高く、強いイオン交換特性を示す。
5. Cd^{2+} 濃度が高い溶液に対しては、最初に小過剰の OMD を添加して高い効率で Cd^{2+} を除去し、残留した Cd^{2+} に対して大過剰の OMD を加える 2 段の操作を行い、汚染残渣の量を少なくして 0.1 mg/l 以下の濃度まで Cd^{2+} を除去できる。

引 用 文 献

- 阿部光雄・伊藤卓爾 (1965): 日本化学雑誌, Vol. 86, p. 55-62
 阿部光雄 (1974): 分析化学, Vol. 23, p. 1254-1285
 Fillaux, F., Ouboumour, H., Tompkinson, J. and Yu, L.T. (1991): Chem. Phys., Vol. 149, p. 459-469
 Fillaux, F., Ouboumour, H., Cachet, C., Tompkinson, J. and Yu, L.T. (1992): Chem. Phys., Vol. 169, p. 311-319
 Fillaux, F., Cachet, C., Ouboumour, H., Tompkinson, J., Levy-Clement, C. and Yu, L.T. (1993): J. Electrochem. Soc., Vol. 140, p. 585-591
 Fillaux, F., Ouboumour, H., Cachet, C., Tompkinson, J., Levy-Clement, C. and Yu, L.T. (1993): J. Electrochem. Soc., Vol. 140, p. 592-598
 Gabano, J.P., Etienne, P. and Laurent, J.F. (1965): Electrochim. Acta, Vol. 10, p. 947-956
 西村忠久・梅津良昭 (1991 a): 資源と素材, Vol. 107, p. 805-810
 西村忠久・梅津良昭 (1991 b): 資源と素材, Vol. 107, p. 556-561
 西村忠久・梅津良昭 (1992): 資源と素材, Vol. 108, p. 373-377
 西村忠久・釜谷 隆・梅津良昭 (1992): 資源と素材, Vol. 108, p. 473-477
 西村忠久・梅津良昭・佐々木正元 (1992): 資源と素材, Vol. 108, p. 891-895
 Ruetschi, P. (1984): J. Electrochem. Soc., Vol. 131, p. 2737-2744
 Ruetschi, P. (1988): J. Electrochem. Soc., Vol. 131, p. 2657-2662
 Ruetschi, P. and Giovanoli, R. (1988): J. Electrochem. Soc., Vol. 131, p. 2663-2669
 Vesely, V. and Pekareh, V. (1972): Talanta, Vol. 19, p. 219-229