

酸化マグネシウムによる重金属イオンの不溶化機構の解明

小嶋 芳行・大島 史也・松山 祐介*・守屋 政彦**

(日本大学理工学部物質応用化学科, *太平洋セメント株式会社中央研究所, **太平洋セメント株式会社)

Clarification of Insolubilization Mechanism of Heavy Metal Ion Using Magnesium Oxide

Yoshiyuki KOJIMA, Fuminari OSHIMA, Yuusuke MATSUYAMA* and Masahiko MORIYA**

(Department of Materials and Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Nihon University, 8, Kanda-Surugadai 1-Chome, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308; *Soil Treatment Team, Research & Development Center, Taiheiyo Cement Ltd.Co., 4-2, Osaku 2-Chome, Sakura-Shi, Chiba 285-8655; **Soil Solution Group, Mineral Resources Business Department, Taiheiyo Cement Ltd.Co., 3-5, Odaiba 2-Chome, Minato-ku, Tokyo 135-8578)

Cement-based material and calcium oxide are not only economical and excellent for immobilizing heavy metals contaminated in the soil, but they also harden and develop strength by hydration. However, they are difficult for the material to immobilize lead in high alkali atmosphere due to its amphoteric property. In recent years, there's been an increase in research for the magnesium-based material. The pH of magnesium-based material is lower than that of cement-based material and it also hardens and develops strength by hydration. Therefore, it was reported that magnesium-based material was effective for immobilizing heavy metals.

However, the mechanism for immobilizing heavy metals using magnesium-based material is infrequently-reported. After having carefully studied the mechanism, we fitted the expected pattern of (1) precipitating as very insoluble hydroxide, (2) precipitating as magnesium compound, (3) adsorbing onto the surface of hydrate.

(Received Jun. 22, 2011)

(Accepted Jul. 20, 2011)

Key words: Magnesium-based material, Heavy material, Immobilizing, Insolubilization mechanism

1 はじめに

平成 15 年(2003)の土壤汚染対策法施行を契機に、汚染土壌の処理に関する様々な技術や材料が開発されてきた。また、平成 22 年(2010)4 月には調査契機の拡大や汚染拡散防止などを目的に改正法が施行され、今後自治体における土壤汚染の管理ならびに場外搬出に対する監視の強化が予想される。汚染土壌の処理方法としては、おもに掘削による汚染そのものの除去と原位置での対策があり、さらに原位置対策を大別すると汚染物質の分解・除去などの無害化と封じ込め措置による汚染物質の移動制限に分けられる。後者のうち不溶化措置はその一つとして挙げられ、これまでセメント系材料や生石灰などが使用されていた。しかし、これらは強アルカリ性を示すことから、鉛など

の両性金属イオンがヒドロオキシ金属イオン錯体 $[M(OH)_z]^{2-2}$ を形成し、再溶解しやすくなることが指摘されている^{1)~3)}。これに対して、近年はマグネシウム系不溶化材^{4)~6)}による対策事例⁷⁾が多く報告されている。

マグネシア系材料は主成分として酸化マグネシウムを含み、セメント系材料に比べて低アルカリであること、固化強度の発現による物質移動を抑制する、などの特徴を有することから、おもに第二種特定有害物質(重金属類)の不溶化に有効な手法であると報告されている^{4)~7)}。しかし、酸化マグネシウムやその水和物による不溶化機構について、鉛およびカドミウムイオンなどの陽イオン、フッ素、ホウ素およびヒ素イオンなどの陰イオンに対して報告例はあるが^{8)~15)}、体系的に整理された報告例はない。

本研究では、酸化マグネシウムによる重金属類の不溶化機構を解明することを目的とした。なお、酸化マグネシウムによる不溶化機構については、(1)難溶性の水酸化物塩として沈殿、(2)難溶性塩類として沈殿、(3)表面吸着に大別することができる。陽イオンおよび陰イオンの重金属類の除去がこれらのうちにどれにあてはまるのかを検討した。

2 試料および実験方法

2.1 試料

酸化マグネシウムは、試薬水酸化マグネシウム(比表面積 $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)を加熱したものを用いた。陽イオンとしては鉛、カドミウム、水銀、クロム(三価)を対象とし、塩化鉛(II) (PbCl_2)、硝酸鉛(II) ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸カドミウム(II) ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$)、塩化水銀(II) (HgCl_2)および塩化クロム(III) (CrCl_3)を用いた。また、陰イオンとしてはフッ素、ホウ素、ヒ素(三価、五価)、セレン(四価、六価)、クロム(六価)を対象とし、フッ化ナトリウム(NaF)、四ホウ酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、ヒ酸水素二ナトリウム(V) (Na_2HAsO_4)、亜ヒ酸ナトリウム(III) (Na_3AsO_3)、セレン酸ナトリウム(VI) (Na_2SeO_4)、亜セレン酸(IV) (H_2SeO_3)およびクロム酸カリウム(VI) (K_2CrO_4)を用いた。これらの試薬は関東化学製特級である。これらを各イオンの濃度が $1000 \sim 5000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の水溶液となるように調整した。

2.2 実験方法

粒径 $180 \mu\text{m}$ に分級した試薬水酸化マグネシウムを 500°C で1時間焼成して比表面積 $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 程度の酸化マグネシウムを作製し、実験に用いた。なお、一部の実験については、比較のために試薬水酸化マグネシウムをそのまま用いた。約 $1000 \sim 5000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ に濃度を調製した陽イオンまたは陰イオン水溶液 100 cm^3 に酸化マグネシウム(または水酸化マグネシウム)を 1 g 添加した。この懸濁液を $0 \sim 24$ 時間かくはんし、懸濁液の pH および電気伝導度を測定した。所定時間後懸濁液をろ過し、生成物およびろ液を得た。また、生成物の付着水中に含まれる重金属イオンを除去するために、ろ過後の生成物に純水 100 cm^3 を加え、1分間かくはんした。かくはん後再びろ過し、生成物(洗浄後)およびろ液を得た。なお、生成物はろ過後に 105°C で24時間乾燥し、一部についてはさらに 1000°C で1時間加熱した。得られた生成物のキャラクターゼーションを粉末 X 線回折(リガク社製 X-RAY DIFFRACTOMETER)および赤外分光光度計(島津製作所社製 FLIR-8400S)を用いて行い、ろ液の重金属イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析(セイコー電子社製 SPS-1200A)およびイオンクロマトグ

ラフィー(東亜 DKK 社製 ICA-2000)を用いて測定した。

3 結果および考察

3.1 酸化マグネシウムによる重金属陽イオンの不溶化

試薬水酸化マグネシウムを 500°C で1時間加熱して得られた酸化マグネシウムの比表面積は $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 程度であった。このため、この酸化マグネシウムは重金属イオンと速やかに反応すると考えられる。酸化マグネシウムの重金属陽イオンに対する除去能力を確認するだけであれば容易であるが、その理由を考えるためには生成物の同定なども行う必要がある。このため、使用する水溶液の濃度は $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上とし、生成物の絶対量を増やすこととした。この場合、各陽イオンの量が異なるのは、純水中に一定量の化合物量を添加したためである。陽イオンの不溶化機構としては、酸化マグネシウム水和時の pH 上昇による難溶性水酸化物塩の生成が考えられる。

各重金属イオンの濃度を $2500 \sim 5000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ に調整した水溶液に酸化マグネシウムを添加した際の pH 変化を図 1 に示す。硝酸鉛、塩化鉛および塩化水銀水溶液の初期 pH は $3.7 \sim 4.4$ 程度であった。これらの水溶液に酸化マグネシウムを添加すると、懸濁液の pH は $1 \sim 2$ 分間程度で 10 程度まで上昇した。また、硝酸カドミウム水溶液を用いた場合では、6分間後に懸濁液の pH は 10 程度となった。一方、塩化クロム水溶液の初期 pH は 2.3 を示した。この水溶液中に酸化マグネシウムを添加すると、すみやかに懸濁液

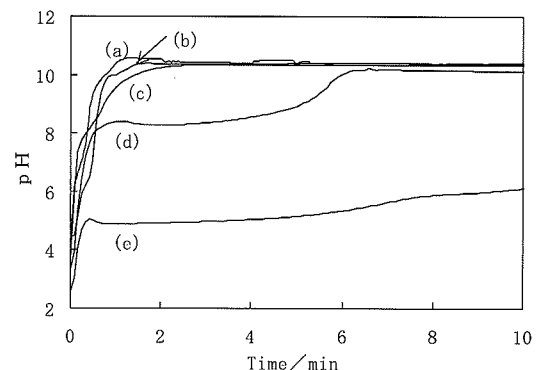


Fig. 1 Relation between pH change and reaction time of the solution including heavy metal ion.

Amount of MgO : 1 mass%, (a): $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, (b): PbCl_2 , (c): HgCl_2 , (d): $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, (e): CrCl_3

Concentration of heavy metal ion/ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, (a): 2410, (b): 2576, (c): 5017, (d): 2545, (e): 2513

の pH は 4.7 程度まで上昇し、その後時間の経過に伴ってわずかながら懸濁液の pH は上昇したが、10 分間経過しても pH は 6 程度に留まった。

懸濁液の pH と各重金属イオンの除去率の関係を図 2 に示す。塩化鉛、硝酸鉛および塩化水銀水溶液は、pH の上昇に伴って重金属イオンの除去率が高くなった。酸化マグネシウムを添加した場合、pH の最大値は 10.4 であるため、高アルカリ資材であるセメント系材料や生石灰に比べて鉛イオンなどの再溶解量は小さいと考えられる。これに対して、他の重金属イオンと比較して除去率が低かった塩化クロム水溶液の pH と除去率の関係をみると、他の結果と比較して pH が低い。クロム(III)イオンが水酸化物を生成する pH 範囲は $5 < Cr^{3+} < 11 \sim 12$ といわれている^{1),16)}。今回の実験に用いた塩化クロム水溶液は他と比べて初期 pH が低く、酸化マグネシウムの添加後十分に pH が上昇しなかったことが、クロム(III)イオンの除去率の低下を招いたと考えられる。したがって、酸化マグネシウムで重金属陽イオンを不溶化する際は、対象によって適正な pH とすることが重要であると考えられる。

図 3 に各重金属イオンを含む水溶液に酸化マグネシウムを添加した際の電気伝導度変化を示す。いずれの水溶液も酸化マグネシウム添加後 1 分間経過すると、電気伝導度は一定となった。ただし、塩化クロム水溶液の電気伝導度は他水準に比べて非常に高くなった。電気伝導度が高い理由としては、塩化クロム水溶液に酸化マグネシウムを添加しても沈殿生成が起らなかったことから、水溶液中にイオンが多く存在して

いるためと考えられる。

硝酸カドミウム水溶液中に酸化マグネシウムを添加した時のカドミウムイオンの除去率と経過時間の関係を図 4 に示す(カッコ内の数字は除去されたカドミウムイオン濃度である)。カドミウムイオンの除去率は酸化マグネシウムの添加直後より上昇し、1 分間後には 80% に達した。そして、5 分間後には除去率が 100% となった。また、カドミウムイオンの除去率の上昇にともなって、溶出するマグネシウムイオン量も増大していることが確かめられた。この除去率と時間の関係は図 1 の懸濁液の pH と時間の関係と類似している。

ろ過して回収した生成物の X 線回折を測定するこ

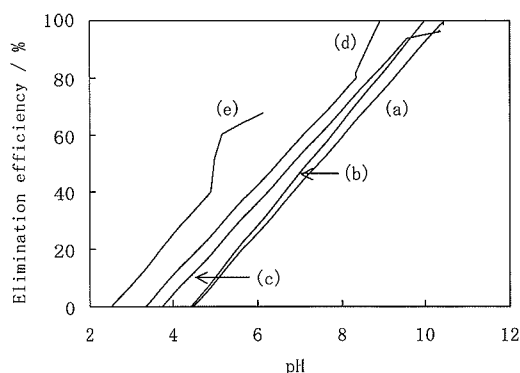


Fig. 2 Relation between pH change and elimination efficiency of the solution including heavy metal ion.

Amount of MgO: 1 mass%, (a): $Pb(NO_3)_2$, (b): $PbCl_2$, (c): $HgCl_2$, (d): $Cd(NO_3)_2$, (e): $CrCl_3$
 Concentration of heavy metal ion/ $mg \cdot dm^{-3}$, (a): 2410, (b): 2576, (c): 5017, (d): 2545, (e): 2513

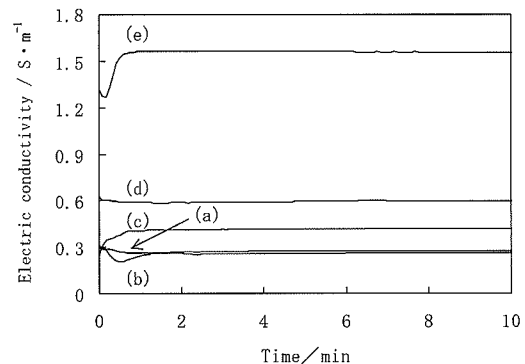


Fig. 3 Relation between electric conductivity change and reaction time of the solution including heavy metal ion.

Amount of MgO: 1 mass%, (a): $Pb(NO_3)_2$, (b): $PbCl_2$, (c): $HgCl_2$, (d): $Cd(NO_3)_2$, (e): $CrCl_3$
 Concentration of heavy metal ion/ $mg \cdot dm^{-3}$, (a): 2410, (b): 2576, (c): 5017, (d): 2545, (e): 2513

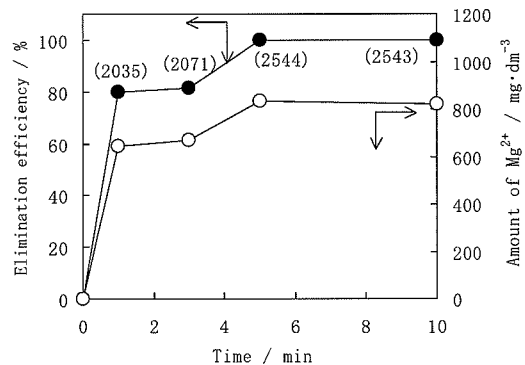


Fig. 4 Relation between elimination efficiency of Cd ion and reaction time.

Amount of MgO: 1 mass%, Cd concentration: $2545 mg \cdot dm^{-3}$
 (): Elimination quantity of Cd ion/ $mg \cdot dm^{-3}$

とで、重金属イオンが水酸化物などとして生成することが確かめられる。一例として、硝酸カドミウム水溶液に酸化マグネシウムを添加した時の生成物の粉末X線回折結果を図5に示す。反応初期1分間後において生成物のほとんどは結晶性水酸化カドミウムであった。また、 $2\theta = 42^\circ$ 付近に酸化マグネシウムに起因するブロードな回折ピークが観察された。時間が経過しても生成物のX線回折に変化はみられなかったことから、カドミウムイオンは水酸化カドミウムとして不溶化されていることが確かめられた。

各重金属イオンを含む水溶液に酸化マグネシウムを添加してから10分間経過後に得られた生成物の粉末X線回折結果を図6に示す。塩化クロム水溶液に酸

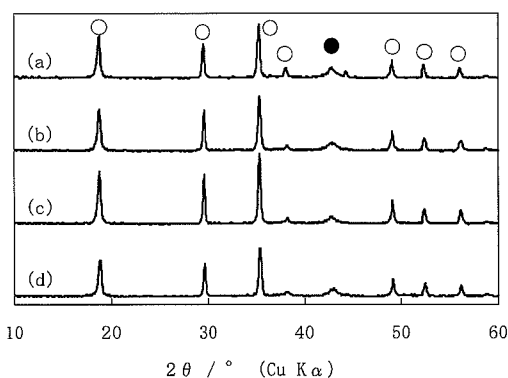


Fig. 5 X-Ray diffraction patterns of reaction product. Amount of MgO: 1 mass%, Cd concentration: $2545 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ Reaction time/min, (a): 1, (b): 3, (c): 5, (d): 10
○: $\text{Cd}(\text{OH})_2$, ●: MgO

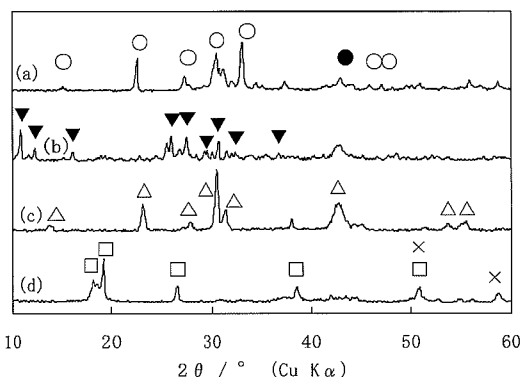


Fig. 6 X-Ray diffraction patterns of reaction product. Amount of MgO: 1 mass%, (a): HgCl_2 , (b): $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, (c): PbCl_2 , (d): CrCl_3
Concentration of heavy metal ion/ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, (a): 5017, (b): 2410, (c): 2576, (d): 2513
○: $\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ●: MgO, ▼: Unknown peak, △: $3\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, □: $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ×: $\text{Mg}(\text{OH})_2$

化マグネシウムを添加した場合、水酸化クロムの生成が確認された。塩化鉛水溶液に酸化マグネシウムを添加した場合には、 $3\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が生成していた。鉛のイオン化傾向は H^+ より大きいため、水酸化鉛の生成が予想されたが、酸化物を含む安定性の高い複塩を形成したと考えられる。なお、硝酸鉛水溶液の場合、回折ピークはみられたが同定することができなかった。しかし、塩化鉛と同じように、生成物は PbO を含む複塩であると推察される。塩化水銀水溶液の場合は、水銀のイオン化傾向が H よりも小さいため、 HgO などの酸化物としての生成が予想されたが、 $\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO}$ が生成していた。表1に重金属陽イオンの不溶化機構と不溶化性能について整理したものを示す。酸化マグネシウムを添加することで、重金属陽イオンはおもに水酸化物あるいは酸化物として不溶化され、その除去率はクロム(III)を除いて95%以上と高いことが確かめられた。

3・2 酸化マグネシウムによる重金属陰イオンの不溶化

重金属陽イオンの不溶化機構は比較的明確で、水酸化物あるいは酸化物の生成によるものであった。これに対して、フッ素イオン、ホウ素イオンなどについては不溶化事例が報告されているが¹⁵⁾、不溶化機構まで解析している事例は少ない。そこで、陽イオンと同じように高比表面積の酸化マグネシウムを重金属陰イオン水溶液中に添加し、その生成物を調べることにより、各重金属イオンの不溶化機構の解明を行った。なお、前項同様に反応過程の pH および電気伝導度測定を行ったが、これらの変化は除去率と相関するため、ここでは直接除去率を示すこととした。

図7に各重金属陰イオンを含む水溶液に酸化マグネシウムを添加した時の除去率変化を示す。セレン(IV)、ヒ素(V)およびヒ素(III)イオンの除去率は酸化マグネシウムの添加後速やかに上昇し、3分間以内で100%となった。これに対して、フッ素イオンでは70%、ホウ素イオンでは40%、セレン(VI)イオンでは30%程度で平衡となった。さらに、クロム(VI)イオンの場合には、時間の経過に伴って緩やかに除去率は

Table 1 Cationic insolubilization mechanism (10 min).

Element	Reagent	Elimination efficiency /%	Insolubilization mechanism
Pb	PbCl_2	99.9	Oxide generation
Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	99.9	Hydrate generation
Hg	HgCl_2	96.4	Oxide generation
Cd	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	99.9	Hydroxide generation
Cr(III)	CrCl_3	68.0	Hydroxide generation

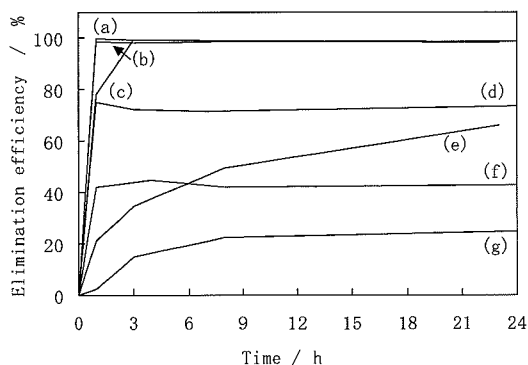


Fig. 7 Relation between elimination efficiency and reaction time of the solution including heavy metal ion.

Amount of MgO : 1 mass%, (a) : H_2SeO_3 , (b) : Na_3AsO_3 , (c) : Na_2HAsO_4 , (d) : NaF, (e) : K_2CrO_4 , (f) : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, (g) : Na_2SeO_4
 Concentration of heavy metal ion/ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, (a) : 1035, (b) : 934, (c) : 949, (d) : 945, (e) : 846, (f) : 938, (g) : 874

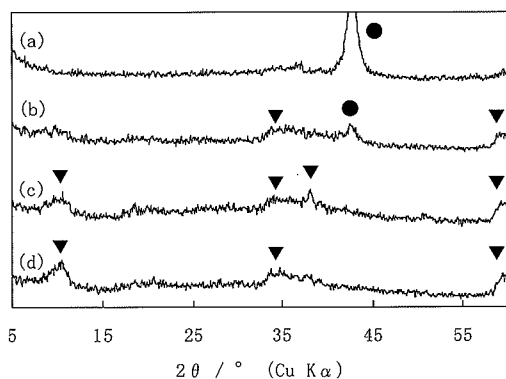


Fig. 8 X-Ray diffraction patterns of reaction product. Amount of MgO : 1 mass%, As(V) concentration : $3349 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$

Reaction time/h, (a) : 1, (b) : 3, (c) : 7, (d) : 24
 ● : MgO, ▼ : Unknown peak

上昇し、24 時間後に 70% 程度となった。このことから、酸化マグネシウムによる重金属陰イオンの除去率は、陽イオンの除去率変化と異なり、陰イオンの種類によって除去率が大きく異なることが確認された。

つぎに、生成物のキャラクタリゼーションを粉末 X 線回折および赤外吸収スペクトルを用いて行った。一例として、ヒ素(V)イオン水溶液中に酸化マグネシウムを添加した際の生成物の粉末 X 線回折結果を Fig. 8 に示す。反応開始 1 時間後では、添加した酸化マグネシウムの回折ピークのみ観察された。3 時間後には酸化マグネシウムの回折ピークは著しく低下し、

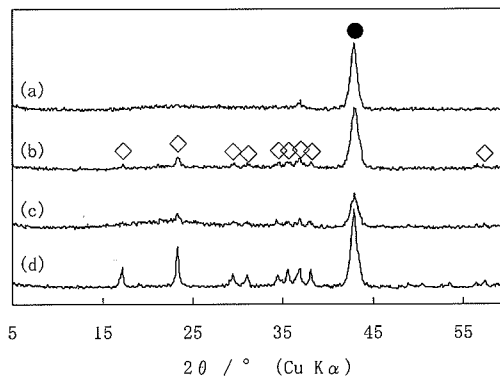


Fig. 9 X-Ray diffraction patterns of the calcined reaction product.

Amount of MgO : 1 mass%, Calcination temperature : 1000°C , Calcination time : 60 min, As (V) concentration : $3349 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$
 Reaction time/h, (a) : 1, (b) : 3, (c) : 7, (d) : 24
 ● : MgO, ◇ : $\text{Mg}_{8.5}\text{As}_3\text{O}_{16}$

$2\theta = 10, 35$ および 60° 付近に未知ピークが観察された。時間の経過に伴い、酸化マグネシウムの回折ピークは消失し、 $2\theta = 10$ および 60° の回折ピークの結晶性はわずかながら向上した。しかし、回折ピークから物質の同定まで至らなかったため、これらの生成物を 1000°C で加熱した。このときの粉末 X 線回折結果を Fig. 9 に示す。反応初期の 1 時間後では低結晶性の水酸化マグネシウムが脱水して得られた酸化マグネシウムの回折ピークだけが確認された。これに対して、未知物質が生成した 3 時間後以降では $2\theta = 17$ および 23° などに新たに $\text{Mg}_{8.5}\text{As}_3\text{O}_{16}$ に起因する回折ピークが観察された。このことから、生成した未知物質はヒ酸マグネシウムの水和物であったと推定された。

ヒ素(III)イオン水溶液に酸化マグネシウムを添加して得られた生成物とその加熱物の粉末 X 線回折結果を Fig. 10 に示す。24 時間後の生成物には水酸化マグネシウムに起因する回折ピークのほか、 $2\theta = 12$ および 34° 付近にわずかに回折ピークが出現した。上記同様にこの生成物を 1000°C で加熱すると、酸化マグネシウムの回折ピークが確認された。これ以外には $2\theta = 20\sim 40^\circ$ にかけてブロードな回折ピークが観察され、未知物質が確認された。また、この加熱生成物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、 840 cm^{-1} 付近にヒ素(III)イオンに起因する吸収が観察された。したがって、酸化マグネシウムとヒ素(III)イオンの一部の反応において、非晶質の難溶性塩類を生成していると推定された。

重金属陽イオン水溶液に酸化マグネシウムを添加すると水酸化物塩や酸化物塩が生成していた。一方、重

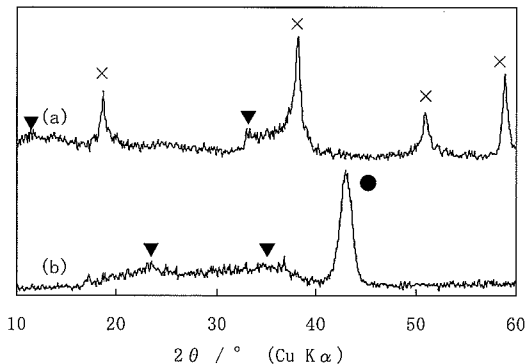


Fig. 10 X-Ray diffraction patterns of the reaction product before and after calcination. Amount of MgO : 1 mass%, Calcination temperature : 1000 °C, Calcination time : 60 min, As(III) concentration : 3000 mg·dm⁻³, Reaction time : 24h (a) : Before calcination, (b) : After calcination ● : MgO, × : Mg(OH)₂, ▼ : Unknown peak

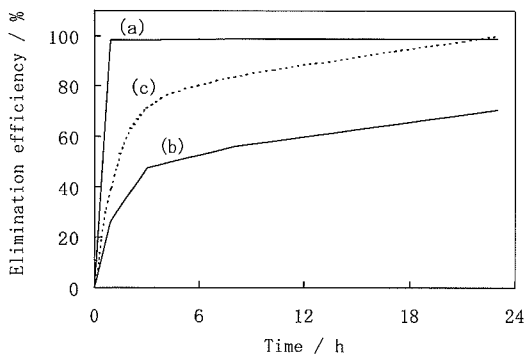


Fig. 11 Relation between elimination efficiency and reaction time of the solution including As(III) ion. As(III) concentration : 934 mg·dm⁻³, BET specific surface area of MgO : 250 m²·g⁻¹, BET specific surface area of Mg(OH)₂ : 80 m²·g⁻¹, (a) : MgO, (b) : Mg(OH)₂, (c) : calculated Mg(OH)₂ Amount of MgO or Mg(OH)₂/mass%, (a) : 1, (b) : 1, (c) : 1.4

金属陰イオン水溶液と酸化マグネシウムの反応では、一部マグネシウムイオンとの反応が推定されたが、水酸化マグネシウムの生成も確認されている。したがって、生成した水酸化マグネシウムに重金属陰イオンが吸着していることも予想される。そこで、亜硫酸ナトリウムを用いて水酸化マグネシウム表面への吸着について検討を行った結果を図11に示す。比表面積 40 m²·g⁻¹の水酸化マグネシウムをヒ素(III)イオン水溶

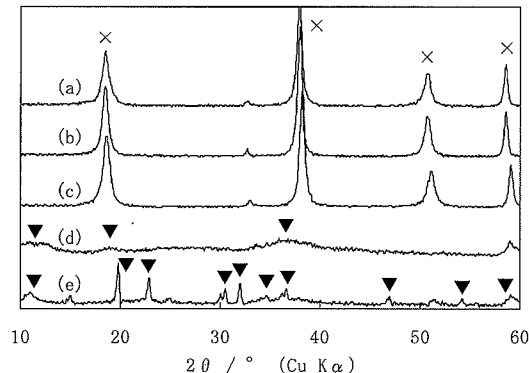


Fig. 12 X-Ray diffraction patterns of reaction product. Amount of MgO : 1 mass%, Reaction time : 24h, (a) : K₂CrO₄, (b) : Na₂SeO₄, (c) : KF, (d) : Na₂B₄O₇; (e) : H₂SeO₃ Concentration of heavy metal ion/mg·dm⁻³, (a) : 3016, (b) : 3000, (c) : 3215, (d) : 2000, (e) : 3000 × : Mg(OH)₂, ▼ : Unknown peak

液中に添加すると、実線(b)のように時間の経過に伴って除去率は増大し、3時間後で除去率50%程度となった。さらに、24時間後においては70%程度となった。ただし、酸化マグネシウムが水酸化マグネシウムに水和した場合、重量は1.4倍となる。これを考慮すると破線(c)のようになる。粉末X線回折結果により、ヒ素(III)イオン水溶液に水酸化マグネシウムを添加しても、水酸化マグネシウム以外の回折ピークは確認されなかったことから、ヒ素(III)イオンは水酸化マグネシウム表面に吸着していると考えられる。しかし、酸化マグネシウムによるヒ素(III)イオンの除去率(a)と(c)を比較すると、とくに反応初期で大きな解離がある。したがって、酸化マグネシウムによるヒ素(III)の不溶化機構は、水和により生成した水酸化マグネシウムへの吸着に加えて、難溶性塩類の生成によるものと考えるのが妥当である。

その他重金属イオン水溶液に酸化マグネシウムを添加して得られた24時間後の生成物の粉末X線回折結果を図12に示す。セレン(IV)とホウ素には水酸化マグネシウムの回折ピークが確認されず、未知ピークのみが確認された。したがって、これらは酸化マグネシウムと難溶性塩類を生成して不溶化しているものと考えられる。また、フッ素、セレン(VI)およびクロム(VI)イオン水溶液に酸化マグネシウムを添加した際の生成物には水酸化マグネシウム以外のピークは確認されなかった。ただし、フッ素における水酸化マグネシウムのピークはセレン(VI)やクロム(VI)と比較してピーク位置が2θ=0.5~1.0°ずれていることが確認できた。これらの生成物を1000°Cで加熱した際の粉末X線回

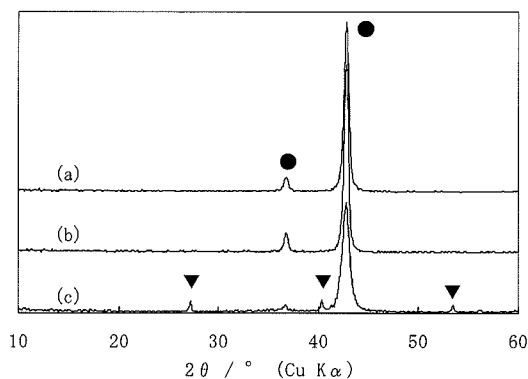


Fig. 13 X-Ray diffraction patterns of the calcined reaction product.

Amount of MgO: 1 mass%, Calcination temperature: 1000 °C, Calcinations time: 60 min, Reaction time: 24 h

(a): K_2CrO_4 , (b): Na_2SeO_4 , (c): KF, Concentration of heavy metal ion/ $mg \cdot dm^{-3}$, (a): 3016, (b): 3000, (c): 3215

●: MgO, ▼: Unknown peak

Table 2 Anionic insolubilization mechanism (24 h).

Element	Reagent	Elimination efficiency / %	Insolubilization mechanism
As(III)	Na_3AsO_3	98.2	Adsorption
As(V)	Na_2HAsO_4	98.8	Insoluble salts generation
F	KF	71.1	Adsorption
Se(IV)	H_2SeO_3	97.2	Insoluble salts generation
Se(VI)	Na_2SeO_4	25.7	Adsorption
B	$Na_2B_4O_7$	43.0	Insoluble salts generation
Cr(VI)	K_2CrO_4	66.1	Adsorption

折結果を図13に示す。フッ素においてのみ酸化マグネシウム以外のピークが $2\theta=27.2, 40.4$ および 53.5° で確認できた。したがって、酸化マグネシウムによるフッ素イオンの不溶化機構は、水和により生成した水酸化マグネシウムへの吸着に加えて、難溶性塩類の生成によるものと考えられる。一方、セレン(VI)イオンやクロム(VI)の不溶化機構は、水酸化マグネシウム以外のピークが確認されなかったことから、水和により生成した水酸化マグネシウムへの吸着と考えられる。

表2に重金属陰イオンの不溶化機構と不溶化性能について整理したものを示す。ヒ素イオンはいずれも100%近い除去率を示した。しかし、不溶化機構は価数によって異なり、ヒ素(V)イオンの不溶化機構はおもに難溶性塩類の生成と考えられた。これに対して、

ヒ素(III)イオンのおもな不溶化機構は酸化マグネシウムの水和により生成した水酸化マグネシウムへの吸着であると考えられた。ただし、すべてのヒ素(III)イオンが水酸化マグネシウムに吸着するわけではなく、難溶性塩類の生成による不溶化も示唆された。セレン(IV)イオンでは難溶性塩類の生成によりおもに不溶化され、水酸化マグネシウムへの吸着による不溶化も一部考えられた。これに対して、セレン(VI)イオンでは難溶性塩類の生成がみられないことから、不溶化機構は水酸化マグネシウムへの吸着によるものと推察される。フッ素イオンのおもな不溶化機構は水酸化マグネシウムへの吸着であると考えられるが、一部は難溶性塩類を生成しているものと考えられた。クロム(VI)イオンの不溶化はおもに水酸化マグネシウムへの吸着によるものと考えられる。ホウ素イオンのおもな不溶化機構は難溶性塩類の生成によるものと考えられた。

以上の結果より、重金属陰イオンは元素のみならず、価数によって不溶化機構が異なることが確認され、これまで必ずしも明確でなかった重金属陰イオンに対する酸化マグネシウムの不溶化機構を明らかにすることができた。

4 おわりに

酸化マグネシウムが第二種特定有害物質(重金属類)の不溶化に寄与することはよく知られているが、このメカニズムに関する研究は少ない。本研究では、酸化マグネシウムを各重金属イオン水溶液に浸漬させることにより不溶化機構を解明することを目的とした。

重金属陽イオンの場合、これらの水溶液に高比表面積の酸化マグネシウムを添加すると、すみやかに懸濁液のpHが上昇し、これにより水酸化物あるいは酸化物が生成した。すなわち、重金属陽イオンは水酸化物塩もしくは酸化物塩の生成により不溶化することが確かめられた。重金属陰イオンの不溶化機構は、難溶性塩類の生成あるいは吸着の2種に大別された。また、同じイオンであってもセレン(IV)やヒ素(V)イオンなどは主に難溶性塩類の生成による不溶化であり、セレン(VI)やヒ素(III)イオンなどでは水和により生成する水酸化マグネシウムへの吸着による不溶化であることが確かめられた。

文 献

- 1) 公害防止の技術と法規編集委員会編, “新公害防止の技術と法規 2006”, 産業環境管理協会 (2006) p. 389-391.
- 2) G. H. Bolt, “土壌の化学”, 学会出版センター (1980) p. 126-129.
- 3) 内川 浩, セラミックス, 12, 103-117

- (1977).
- 4) 松山祐介, 守屋政彦, 檜垣 徹, “第 43 回地盤工学研究発表会要旨集”, (2008) p. 2086-2087.
 - 5) 松山祐介, 守屋政彦, 檜垣 徹, 鶴田昌宏, 太平洋セメント研究報告, **153**, 57-63 (2007).
 - 6) 重野久美子, “第 8 回環境地盤工学シンポジウム”, (2009) p. 173-178.
 - 7) 守屋政彦, 奥村征弘, 小向雄人, 堀 常男, 坂本泰教, “第 15 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会”, (2009) p. 105-108.
 - 8) J. L. Cortina, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1971-1977 (2003).
 - 9) T. S. Roetting, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 6438-6443 (2006).
 - 10) V. Aravind, *Indian J. Chem. Technol.*, **13**, 476-483 (2006).
 - 11) M. Konstantinou, *Int. J Environ. Technol. Manag.*, **6**, 466-479 (2006).
 - 12) M. A. Garcia, J. M. Chienos, A. I. Fernandez, L. Miralles, M. Segarra, F. Espiell, *Chemosphere*, **56**, 481-491 (2004).
 - 13) J. E. Schiller, D. N. Tallman, S. E. Khalafalla, *Environ. Prog.*, No. 3, 136-141 (1984).
 - 14) A. Navarro, D. Muntaner, J. Chimenos, A. Fernandez, *Ground Water Monit. Remediation*, **26**, No. 4, 142-152 (2006).
 - 15) 石川 純, “資源・素材学会春季大会講演集”, (2005) p. 121-122.
 - 16) 河原正泰, 豊福秀徳, *J. MMIJ*, **123**, 45-49 (2007).