

水質環境の鉄イオン回収と機能性材料の創製

名古屋工業大学 大学院工学研究科 教授 前田 浩孝

1. 緒言

鉄は非常に多くの用途で使用されており、将来的には現有埋蔵量を超えることが見込まれている。そのため、廃棄物や環境中に存在する鉄の回収・再資源化が求められており、様々なアプローチが検討されている。廃棄物であるスラグやスクラップからの鉄の再資源化は広く進められている。一方、水質環境に着目すると、溶存性鉄は排水基準や飲料水質基準により制約されており、試薬による沈殿や凝集剤の使用により除去される。これらの手法では、再資源化にあたりプロセスの複雑化が懸念される。溶存性鉄の回収・再資源化を見据えた技術開発は、持続可能な社会の構築に貢献できるものと思われる。本研究では、溶存性鉄として鉄イオンに着目し、これまでとは異なる新しい鉄イオン回収技術と、回収物を用いた機能性材料を創製することを目的とする。

フミン質は動植物の腐食過程で生成するものであり、天然に広く存在しており、土壌や水質環境に存在する金属イオンとの作用などが環境科学分野で広く研究されている [1]。論文調査において、鉄(III)イオンがフミン酸 (フミン質の1つ) 中のカルボキシ基と結合を形成することが報告されている[2]。このことから、フミン酸の鉄イオン回収材料としての可能性を検証することとした。

鉄イオンを含む溶液に水熱反応を施すと、水酸化鉄、オキシ水酸化鉄を経て、酸化鉄が生成することが報告されている[3]。また、水熱反応場のイオン濃度等の制御によって、酸化鉄の形状を制御できることが知られている[4]。これらのことから、回収する鉄イオンを機能性材料として再資源化する方法として、水熱反応を採用し、回収材料として使用するフミン酸が材料作製に及ぼす影響を検証した。

2. 実験方法

水質環境中の鉄イオンとして 3 価を対象とし、塩化鉄(III)六水和物を用い、所定の濃度 (10~50 ppm)、pH=3 となるよう希釈した塩酸を用いて、鉄イオン含有溶液を作製した。フミン酸溶液は、文献[5]を参考に市販のフミン酸試薬から、以下の手順で作製した。1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液によりフミン酸を溶解させ、メンブレンフィルター (0.45 μm) を用いて濾過した。その後、1 mol/L 塩酸を用いて pH 2 以下に調整した。遠心分離によりフミン酸を沈殿させ、真空中に室温で静置することでフミン酸粉末を得た。これを 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を用いて再度溶解させ、0.1 mol/L 塩酸により pH 3 に調整し、10~100 ppm のフミン酸溶液を得た。遠沈管を用いて、作製した溶液を所定の割合で混合し、48 時間静置することで、鉄イオンの回収を試みた。本実験で用いた試薬はいずれも富士フイルム和光純薬株式会社製である。

静置後、遠沈管に遠心分離を行い、上澄み液を誘導結合プラズマ発光分光分析により鉄イオン濃度を測定し、鉄イオン回収量を算出した。フミン酸によって回収した鉄イオンを含む固体を pH3 に調整した蒸留水に分散させ、温度 180℃、反応時間 24 時間として水熱反応を施し、固液分離により試料を得た。作製した試料の結晶相を X 線回折法 (XRD)、結合状態をフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) とラマン分光法、比表面積を窒素ガス吸着法、欠陥構造を電子スピン共鳴法 (ESR) により評価した。

3. 実験結果

図 1 にフミン酸溶液 (30 ppm) と鉄イオン含有溶液 (20 ppm) の混合による回収試験時の遠沈管の画像を示す。混合直後は鉄イオンとフミン酸溶液による着色がみられ、2 時間経過すると、浮遊物の生成がみられた。48 時間後には浮遊物が自発的に凝集・沈殿し、溶液は無色透明となった。紫外可視分光分析では、この溶液は可視光域において吸収は見られなかった。鉄イオン溶液、フミン酸溶液ともに着色することから、沈殿物は鉄イオンとフミン酸から構成されるものと推測される。フミン酸溶液、鉄イオン含有溶液の濃度比にかかわらず、いずれの場合においても、自発的な凝集・沈殿挙動が観察されたが、用いる溶液濃度によって溶液に着色が見られる場合があり、鉄イオン回収条件の最適化が必要となる。

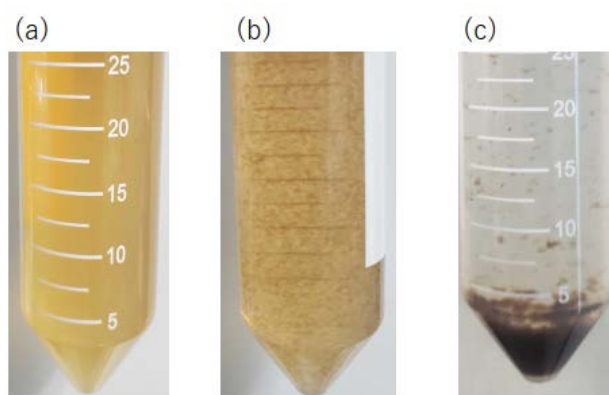


図 1 鉄イオン回収試験の様子 (a) 混合直後、(b) 混合 2 時間、(c) 混合 48 時間

異なる濃度のフミン酸溶液/鉄イオン含有溶液を用いた鉄イオン回収試験結果について図 2 に示す。鉄イオン濃度が 10 ppm の場合、フミン酸溶液濃度が 10、20 ppm で鉄イオン回収量はほぼ 100%であり、フミン酸濃度が 30 ppm 以上になると、鉄イオン回収量はフミン酸濃度上昇にともない減少する傾向にあった。鉄イオン濃度が 20 ppm では、フミン酸濃度の増加により鉄イオン回収量は増加し、20~50 ppm の範囲で最大値を示し、さらにフミン酸濃度が増加すると鉄イオン回収量は 80%程度まで減少した。鉄イオン濃度が 30、50 ppm は類似の傾向を示し、フミン酸濃度の増加とともに、鉄イオン回収量が増加

した。これらの結果から、溶液中の鉄イオン濃度に依存するものの、適切なフミン酸濃度の溶液を添加することで、溶液中の鉄イオンはフミン酸と沈殿物を形成することで、固体として回収できることを見出した。

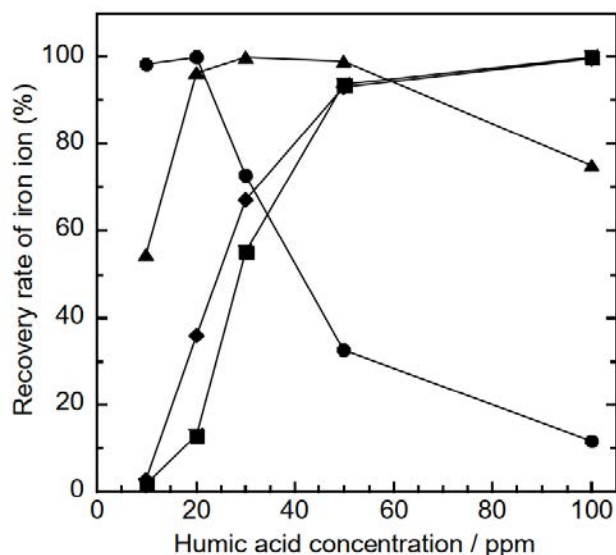


図2 フミン酸を用いた鉄イオン回収試験結果
鉄イオン濃度 (●) 10 ppm、(▲) 20 ppm、(◆) 30 ppm、(■) 50 ppm

鉄イオンとフミン酸からなる沈殿物について、これらの結合状態を FT-IR を用いて分析した結果を図3に示す。比較として、フミン酸の FT-IR スペクトルを示す。両スペクトルともに、フミン酸に含まれる官能基であるカルボキシ基に由来する吸収バンドが観察された。沈殿物のスペクトルでは、 1600 cm^{-1} 付近の COO^- に帰属される吸収バンドがフミン酸のものと比較し、低波数側へのシフトとともに、 1700 cm^{-1} 付近の COOH に帰属される吸収バンドよりも相対的に増大した。カルボキシ基と金属イオンが相互作用することで、吸収バンドに変化が見られることが知られている[6]。これらのことから、鉄イオンとフミン酸の混合によって、 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{C}$ 結合のような相互作用が引き起こされ、鉄イオンがフミン酸分子を架橋することで、フミン酸とともに鉄イオンが沈殿するものと推測される。

フミン酸溶液と鉄イオン溶液の混合によって得られた沈殿物の水熱反応による再資源化を試みた。ここでは、フミン酸溶液 30 ppm と鉄イオン含有水溶液 20 ppm を混合し 48 時間静置後の沈殿物を用いた結果について述べる。鉄イオン回収に用いるフミン酸の影響を検討するため、鉄イオンのみを含む水溶液に同じ条件で水熱反応を施した試料を比較材料とする。

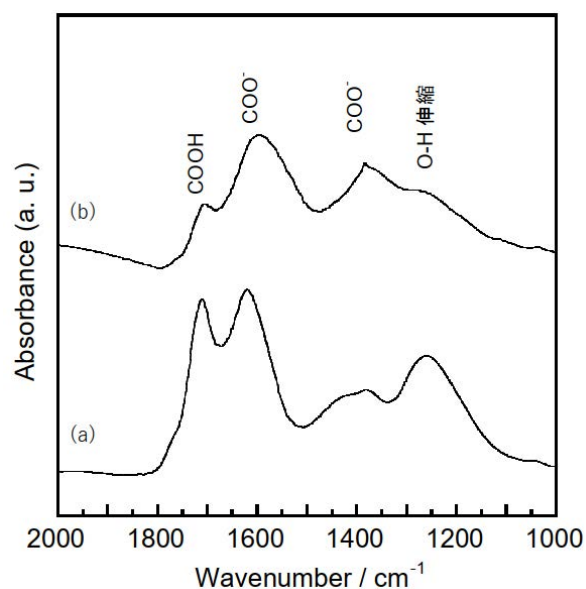


図3 (a)フミン酸と(b)沈殿物の FT-IR スペクトル

沈殿物の作製条件: フミン酸溶液 30 ppm、鉄イオン含有溶液 20 ppm、48 時間静置

水熱反応を行った沈殿物の XRD パターンにおいて、 α -FeOOH と α -Fe₂O₃ に帰属されるピークが見られた (図 4(a))。一方、鉄イオンのみを含む溶液の水熱反応で得られた固体では、 α -Fe₂O₃ に帰属されるピークのみが見られた (図 4(b))。これらのことから、水熱環境下における鉄イオンの結晶化挙動において、フミン酸が存在することで、 α -Fe₂O₃ の生

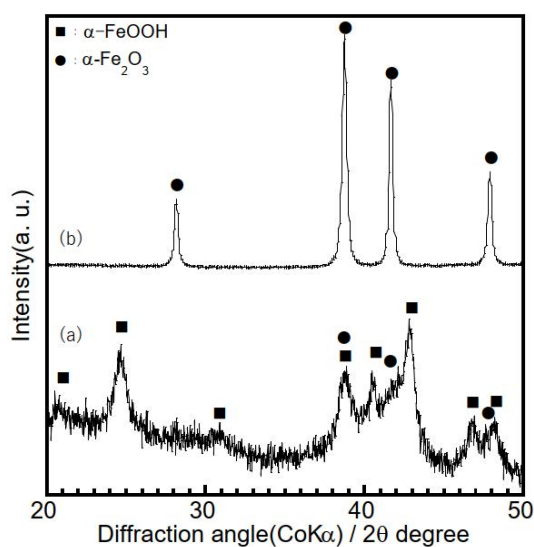


図4 (a)水熱反応後の沈殿物、(b)鉄イオンのみを含む溶液の水熱反応で得られた固体の XRD パターン (bは強度を 1/10 倍とした)

成を抑制しつつ、 α -FeOOH を合成できることが明らかとなった。また、フミン酸が存在することで、XRD パターンにおけるピークの半値幅が増加することから、生成物の結晶性を低下させる作用を持つことが推測される。

鉄イオン回収材料として用いるフミン酸は、水熱反応によって、酸化グラフェンに変換できる可能性が示唆されている[7]。沈殿物中のフミン酸の水熱反応による変化をラマン分光測定から検討した（図 5）。比較として、フミン酸のみのラマンスペクトルを示す。既報[8]より、 1600 cm^{-1} 付近と 1400 cm^{-1} 付近のピークはそれぞれ G バンド、D バンドに由来するものと思われる。沈殿物の水熱反応後のラマンスペクトルは、フミン酸と類似のスペクトルを示したこと、および、G バンドのピーク強度が小さく、D バンドがブロードであることから、本実験条件においては、グラファイト様構造への変化は見られず、水熱環境下においてフミン酸構造は大きく変化しないものと推測される。以上のことから、水質中の鉄イオンを、 α -FeOOH/ α -Fe₂O₃ として再資源化することができ、フミン酸との複合材料として展開できることを明らかにした。

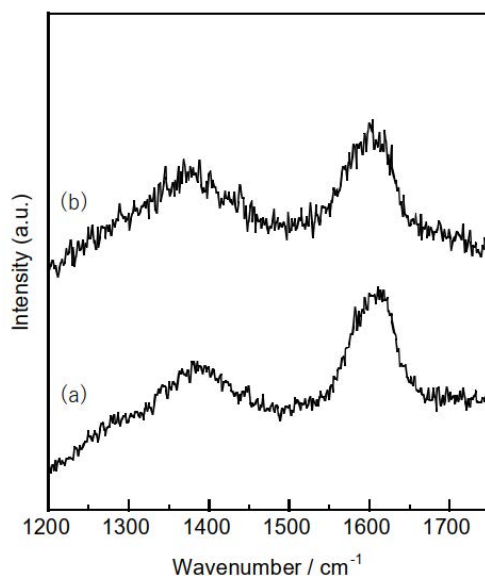


図 5 (a)フミン酸と(b)水熱反応後の沈殿物のラマンスペクトル

結晶構造の歪みや欠陥の存在によって、結晶性の低下が引き起こされる。ここでは、XRD パターンで見られた複合材料における結晶性の低下について、ESR 測定により検討した（図 6）。複合材料と同じ水熱条件下で反応させたフミン酸粉末と、鉄イオンのみを含む水溶液の水熱反応により得られた α -Fe₂O₃ を比較材料とした。複合材料では g 値=2.04 のブロードなシグナルが観察された。一方、 α -Fe₂O₃ の ESR スペクトルではシグナルは見られず、水熱反応後のフミン酸では強度が小さく、シャープなシグナルが見られた。 α -FeOOH、

α - Fe_2O_3 では構造欠陥に由来するシグナルが異なる位置に見られることから[9,10]、複合材料のシグナルは α - FeOOH に由来するものと推測され、 α - FeOOH の生成過程において、フミン酸の存在が構造欠陥の形成を誘導したと考えられる。 γ - Fe_2O_3 において、酸素欠陥の存在が、吸着特性の向上に作用することが報告されている[11]。得られた複合材料中の構造欠陥を活用することで、機能性材料としての展開が期待できる。

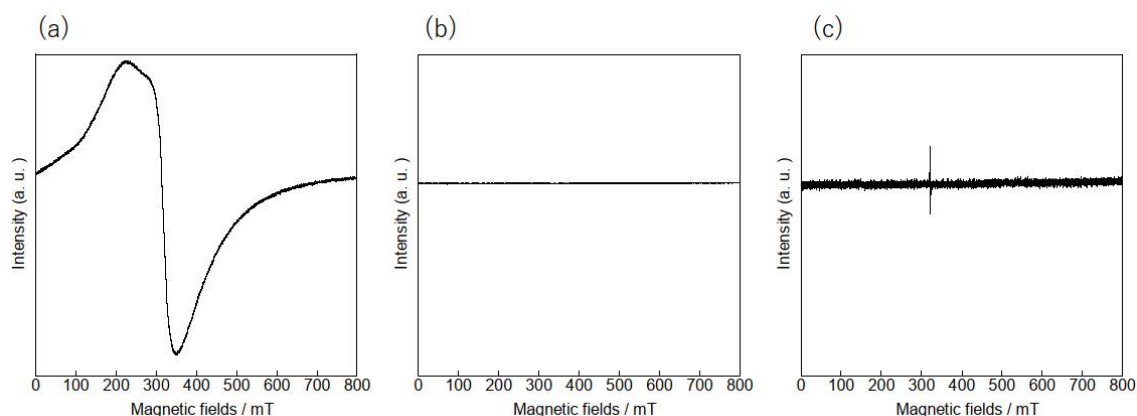


図 6 (a) α - FeOOH/α - Fe_2O_3 /フミン酸複合材料、(b) α - Fe_2O_3 、
(c)水熱反応後のフミン酸の ESR スペクトル

沈殿物から得られる複合材料の応用展開を検討するため、窒素ガス吸着等温線の測定を行った(図 7)。上述した水熱反応させたフミン酸粉末と、 α - Fe_2O_3 を比較材料とした。複合材料ではⅡ型(IUPAC による分類)の吸着挙動となり、多分子層吸着が生じているものと思われる。一方、水熱反応を施したフミン酸や α - Fe_2O_3 は、Ⅲ型の吸着挙動となり、ミクロ・メソ細孔がない表面状態と想定される。BET 法により得られた比表面積は、複合材料は約 $130 \text{ m}^2/\text{g}$ 、水熱反応を施したフミン酸は約 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 α - Fe_2O_3 は約 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ となった。複合化による比表面積の向上は、機能性材料としてのメリットとなる。水熱反応から得られた α - Fe_2O_3 は、界面活性剤等による形状制御を行わない場合、多面体形状となることが一般的である[12]。一方、 α - FeOOH の形状は針状となることが知られている[13]。これらのことから、フミン酸の存在により α - FeOOH が多く生成することで、粒子形態が変化し、比表面積の向上を引き起こしたものと考えられる。

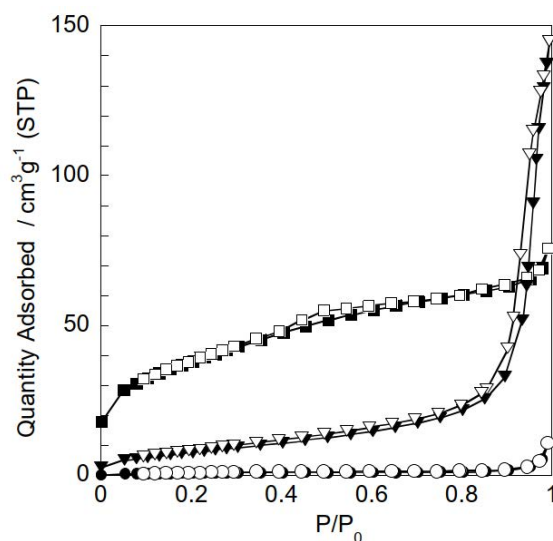


図7 (四角) α -FeOOH/ α -Fe₂O₃/フミン酸複合材料、(三角) α -Fe₂O₃、(丸)水熱反応後のフミン酸の窒素ガス吸着等温線 (黒塗：吸着側、白抜き：脱着側)

4. まとめ

フミン酸を含む溶液を、鉄イオン含有溶液に混合・静置する簡明な方法により、固体として水質環境中の鉄イオンを回収する新しい技術確立した。共存アニオンの影響を調べるため、鉄イオン源として、硝酸鉄(III)九水和物を用いた場合でも、同様の鉄イオン回収特性を示しており、水質環境に依存しない回収技術として展開できる。

得られた回収物に水熱反応を行うことで、構造欠陥を持つ α -FeOOH、 α -Fe₂O₃ とフミン酸からなる複合材料を作製できる。回収する鉄イオンの再資源化を目指す材料合成法として、水熱反応を用いることが重要となる。回収物の水熱反応条件により、得られる材料中の複合割合等をチューニングできることを見出しつつあり、機能性材料として応用するための条件探索を進めている。

α -Fe₂O₃ や α -FeOOH は銅イオン吸着特性を持つことが報告されている[14]。詳細な検討は今後の課題であるが、本研究で作製した複合材料は、既報と同等以上の銅イオン吸着特性を持つことから、水質浄化材料を応用例の1つとして想定している。すなわち、本研究成果は未利用資源である水質環境中の鉄イオンを、環境材料として再利用できる循環システムを構築し、材料科学からサーキュラーエコノミーに貢献できるものである。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の研究助成を受けて実施したことをここに記し、深甚なる謝意を表します。

参考文献

- [1] 例えば, X. Ou, S. Chen, X. Quan, H. Zhao, Photochemical activity and characterization of the complex of humic acids with iron (III), *Journal of Geochemical Exploration*, 2009, 102, 49–55.
- [2] S. A. Boyd, L. E. Sommers, D. W. Nelson, Copper (II) and iron (III) complexation by the carboxylate group of humic acid, *Soil Science Society of America Journal*, 1981, 45, 1241–1242.
- [3] M. Lin, L. Tng, T. Lim, M. Choo, J. Zhang, H. R. Tan, S. Bai, Hydrothermal synthesis of octadecahedral hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles: An epitaxial growth from goethite (α -FeOOH), *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118, 10903–10910.
- [4] L. Diamandescu, D. Mihaila - Tarabasanu, N. Popescu - Pogrión, A. Totovina, I. Bibicu, Hydrothermal synthesis and characterization of some polycrystalline α -iron oxides, *Ceramics International*, 1999, 25, 682–692.
- [5] T. Moriguchi, K. Yano, M. Tahara, K. Yaguchi, Metal-modified silica adsorbents for removal of humic substances in water, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 283, 300–310.
- [6] R. Konradi, J. R  he, Interaction of Poly(methacrylic acid) brushes with metal ions: An infrared investigation, *Macromolecules*, 2004, 37, 6954–6961.
- [7] G. Huang, W. Kang, Q. Geng, B. Xing, Q. Liu, J. Jia, C. Zhang, One-step green hydrothermal synthesis of few-layer graphene oxide from humic acid, *Nanomaterials*, 2018, 8, 215.
- [8] S. A. Baskakov, A. S. Lobach, S. G. Vasil’ev, N. N. Dremova, V. M. Martynenko, A. A. Arbuzov, Yu. V. Baskakova, A. A. Volodin, V. I. Volkov, V. A. Kazakov, Yu. M. Shul’ga, High-temperature carbonization of humic acids and a composite of humic acids with graphene oxide, *High Energy Chemistry*, 2016, 50, 43–50.
- [9] D. F. Valezi, J. P. T. Ba  , D. A. M. Zaia, A. C. S. Costa, A. Urbano, L. F. S. Tupan, A. Paesano Jr., M. T. Piccinato, E. Di Mauro, Enhanced magnetic component in synthetic goethite (α -FeOOH) and its relation with morphological and structural characteristics, *Physica Status Solidi B*, 2019, 256, 1800578.
- [10] X. Lu, Y. Zeng, M. Yu, T. Zhai, C. Liang, S. Xie, M. -S. Balogun, Y. Tong, Oxygen-deficient hematite nanorods as high-performance and novel negative electrodes for flexible asymmetric supercapacitors, *Advanced Materials*, 2014, 26, 3148–3155.
- [11] Guan Huang, Enyun He, Zhongde Wang, Huiling Fan, Ju Shangguan, Eric Croiset, Zhongwei Chen, Synthesis and characterization of γ -Fe₂O₃ for H₂S removal at low temperature, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54, 8469–8478.

- [12] 例えば, M. Khalil, J. Yu, N. Liu, R. L. Lee, Hydrothermal synthesis, characterization, and growth mechanism of hematite nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 2014,16, 2362.
- [13] 例えば, B. Tang, G. Wang, L. Zhuo, J. Ge, L. Cui, Facile route to α -FeOOH and α -Fe₂O₃ nanorods and magnetic property of α -Fe₂O₃ nanorods, *Inorganic Chemistry*, 2006, 45, 5196–5200.
- [14] Y. -H. Chen, F. -A. Li, Kinetic study on removal of copper (II) using goethite and hematite nano-photocatalysts, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 347, 277–281.