

複合酸化物の液相吸着特性

金子 正 治

静岡大学工学部 〒432 浜松市城北 3-5-1

(1988年10月3日 受理)

Adsorption Characteristics of Mixed-Oxide in Aqueous Solutions

Shoji KANEKO

The Faculty of Engineering, Shizuoka University
Johoku, Hamamatsu 432

(Received October 3, 1988)

Adsorption processes seem to be effective for the recovery of rare metals in the effluent from mines, the removal of water pollutants, the collection of useful resources in sea water, the separation and purification of bioproducts etc., especially at low concentrations. In the practical processes, however, excellent adsorbents from both functional and economical standpoints are essential. The liquid-phase adsorption with silica-containing mixed-oxides in amorphous state is reviewed.

1. はじめに

白色顔料やセラミック電子材料として広く用いられる酸化チタン (TiO_2) を湿式法によって製造するとき、中間物質として得られる非晶質含水酸化チタン (チタニアゲル) は、当初、多孔性であり、表面活性が高いにもかかわらず、加熱・脱水に伴って比表面積を著しく減少させ、その特性を失う¹⁾。しかし、熱的に安定なシリカゲルと組み合わせで調製したシリカ-チタニア複合酸化物ゲルは高温まで大きな比表面積を保持し、チタニアに起因する表面特性を有効に発揮できることを、著者らは見いだした^{2,3)}。これを機会に排水中の重金属の除去や希少金属の回収、海水中の微量有用資源 (ウラン、リチウム) の捕集、バイオ生産物の分離・精製等液相から低濃度物質を分離するための無機吸着剤の開発に取り組んできた。ここでは、これまで余り取り上げられなかったことのない、このようなシリカを含む複合酸化物の液相吸着特性を紹介する。

2. 酸化物の複合化

非晶質金属酸化物は、その表面が水和してできた水酸基の活性に基づき、触媒や吸着剤として広く利用されて

いる。また、2種類のこれら酸化物を原子オーダーで混合 (複合化) することによって、例えばシリカ-アルミナにおける固体酸性のように、単独では認め難い顕著な性質を示すことがあり、その発現機構もいろいろ提案されている^{4,5)}。特に、田部の原子価と配位数の関係に基づく機構は取り上げられた複合酸化物の 90% 以上に該当した。この他にも比表面積、細孔構造、あるいは触媒活性などにしばしば興味ある変化をもたらすことが知られている。

3. 液相吸着

“液相吸着”とは液相中の物質の濃度が固相との界面において液相内部のそれよりも高くなって平衡に達する現象であるが、これにより、(1)希薄物質の検出、(2)微量有用物質の分離・精製・回収、(3)有害物質の除去、(4)固体の表面改質等が可能になり、この技術は工業の諸分野ばかりでなく、上水の浄化や廃水の高度処理といった社会生活に直接関連したところにも応用されている。

この吸着は溶液中の物質 (主としてイオン) と固体表面との間でイオン交換、静電結合、配位結合 (錯形成)、van der Waals 結合、あるいは水素結合などに基づいて起きると考えられる。一般に、吸着の活性化エネルギーの大きさから、前三者を化学吸着、後の二者を物理吸着と区別することができる。化学吸着は化学反応の一種であるので、比較的高温で顕著になるが、それに加えて吸着剤と被吸着物質との組合せが重要になり、両者の相性が選択性に直接関係する。一方、物理吸着はより低温で起き、吸着剤と被吸着物質との組合せを原則として選ばない。通常の吸着反応においては、これらの機構が同時に2つ以上組み合わされて出現するので、液相における吸着挙動はきわめて複雑になる。結局、主要な吸着のパラメータとして、吸着剤のサイドでは表面の物理構造と化学的性質の2つを、被吸着物質に関しては溶存状態を、それぞれ挙げることができる。

4. 吸着剤の開発指針

液相吸着がいずれの機構によって進行しようとも、無機化合物の吸着能 (吸着容量、吸着速度、選択性) 向上には、より大きな表面積、最適細孔径の増加、固体表面への適当イオン種の積極的導入等がつねに望まれ、このための効果的な手法・着眼点としてつぎの3つが考えられる。

- ① 成分と組成 (含出発物質)
- ② 調製法 (沈殿析出、熟成、乾燥、熱処理)
- ③ 表面改質 (酸・塩基処理、特定イオン・有機官能

Table 1 Effect of the complexing of silica and titania gels on the surface properties.

Gel ^{a)}	Uptake of ion ^{b)} mequiv. g ⁻¹			Acid amount mmol g ⁻¹ pKa ≤ +4.0	Specific surface area m ² g ⁻¹
	Li	Na	K		
Silica	0.36	0.39	0.51	0	432
Silica-titania	0.81	0.84	1.06	1.73	264
Titania	0.97	0.74	0.61	1.19	228

a) As-prepared.

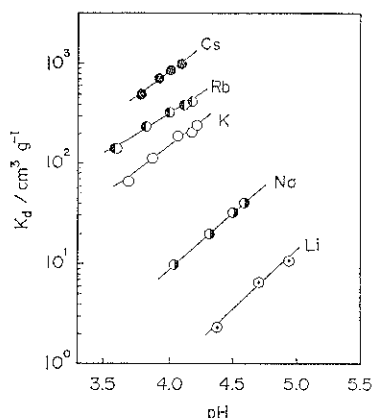
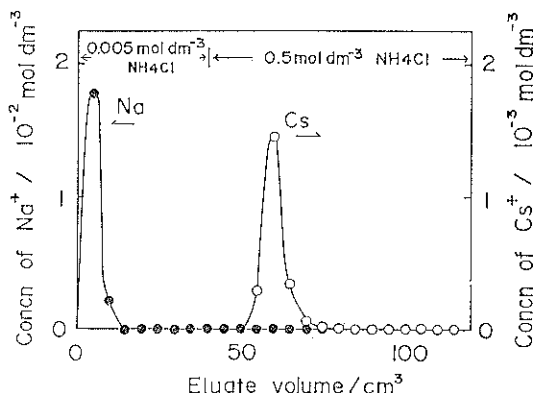
b) Hydroxide soln of 0.01 moldm⁻³.

基の導入)

以下、これまでに進めてきた著者らの研究の成果をいくつか紹介する。

5. イオン交換特性

溶液中と固体表面上のイオン数の変化に対応が付く、いわゆるイオン交換反応は主要な吸着機構の一つでもあり、顕著な交換能を示す物質はとりもなおさず優れた吸着剤といえる。単一のシリカやチタニアのゲルと比べて、複合化したシリカ-チタニアゲルのアルカリ金属イオンに対する交換容量は増加し (Table 1)⁶⁾、分配係数と溶液の平衡 pH の関係は、反応における化学量論性が満たされていることを示すものであった (Fig. 1)⁷⁾。このとき、出発物質や沈殿剤に由来するナトリウムイオン、アンモニウムイオン、プロトンなどがゲル表面上の交換サイトとして作用した。また、カラム段階溶離法によってセシウムイオンを 10 倍量のナトリウムイオンから分離することがほぼ完全に行われた (Fig. 2)⁷⁾。これとは別に、表面を NH₄⁺ 型にしたシリカ-チタニア

**Fig. 1** Distribution coefficients of alkali metal ions on H⁺-form silica-titania gel. Solution: alkali metal chloride of 1×10⁻² moldm⁻³, suppressor: HCl.**Fig. 2** Separation of cesium from sodium with H⁺-form silica-titania gel of mole ratio 3:1 heat-treated at 200°C. Column: 102mm×7mmφ, amount of gel: 2g, flow rate: 0.12 cm³min⁻¹, loadings of Na⁺ and Cs⁺: 100 μmol and 10 μmol, respectively.

ゲルはセシウムイオンをストロンチウムイオンから分離できず、両者はほとんど同時に溶離したが、バリウムイオンとはほぼ完璧に分離させることができた⁸⁾。したがって、これらのイオン (原子) の半減期を考えると、このゲルの放射性廃液の群分離と減容への利用に期待が持たれる。

6. 重金属イオンの吸着

低い pH 領域における低濃度の 6 価クロムに対するシリカ-チタニアゲルの吸着能は、あらかじめ 1 M 水酸化ナトリウム溶液中で処理すると 50% 程度向上した²⁾ (Fig. 3)。この現象は、主としてシリカの溶出に伴う表面積の増加と細孔特性の変化によって吸着種である CrO₄Cl⁻ との親和力を、ゲルが増大させたためであった (Fig. 4)。吸着後の 6 価クロムは水酸化ナトリウムを溶離液にしたとき、約 90% の溶離が可能であり、同時にゲルの吸着能は再生した。これに対して、水酸化バリウムを用いて前処理するとゲルの吸着能は著しく向上した

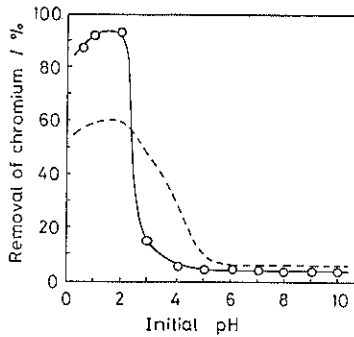


Fig. 3 Effect of initial pH on the adsorption of Cr (VI) on silica-titania gel. Volume of soln: 25 cm³, concn of Cr (VI): 10 mg dm⁻³, amount of gel 150: mg, shaking time: 24 hr, temp.: 20°C, -----: as-prepared, —: Na-pretreated silica-titania gel.

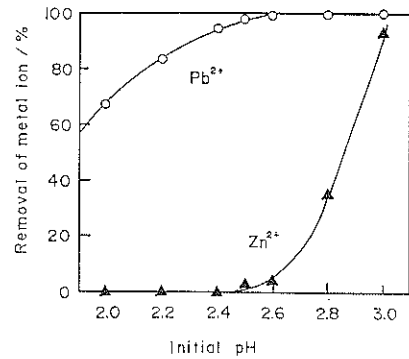


Fig. 6 Effect of pH on the removal of Pb (II) and Zn (II) with silica-titania gel. Volume of plating bath of Pb (II) of 10 mg dm⁻³; 50 cm³, amount of gel: 100 mg, temp.: 25°C, shaking time: 24 hr.

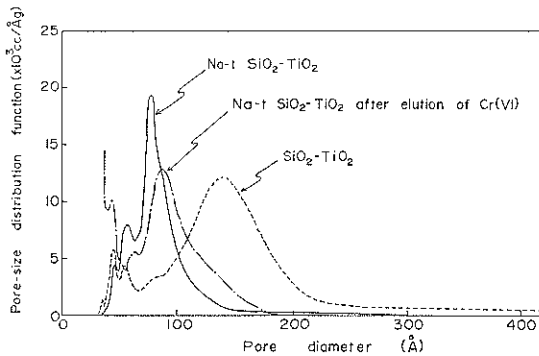


Fig. 4 Pore-size distributions of silica-titania gels. Na-t: pretreatment with sodium hydroxide soln.

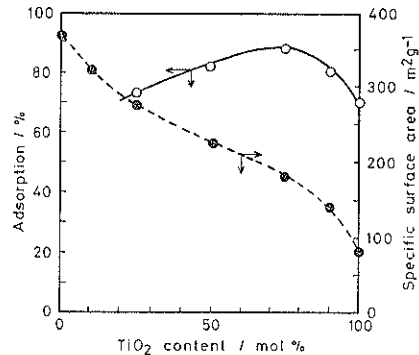


Fig. 7 Adsorption percentage of uranium in sea water and specific surface area as a function of the composition of silica-titania gel. Volume of sea water: 10 dm³, amount of gel: 100 mg, temp.: 20°C, shaking time: 5 d.

が、これは表面に導入されたバリウムイオンとの間で BaCrO_4 が生成することに起因した⁹⁾。Freundlich 型吸着等温式 (Fig. 5) から求めたこのゲルの 6 価クロムに対する飽和吸着量は平衡濃度 1 mg dm⁻³ のとき、17 mg g⁻¹ と大きな値に達した。

鉛、銅、ニッケル、亜鉛、カドミウムなどのイオンに対しても、シリカ-チタニアゲルは金属水酸化物の沈殿が生成する pH 以下の酸性領域でそれぞれ吸着能を発揮した。特に、pH 2-3 における鉛と亜鉛に対する吸着

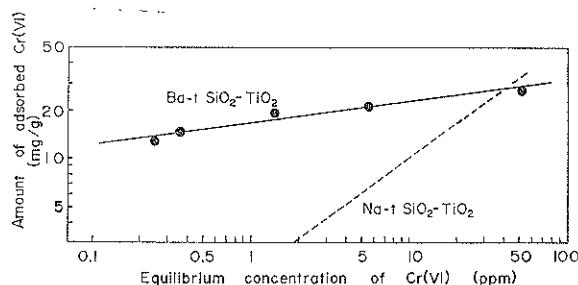
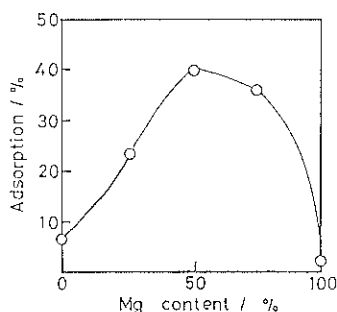


Fig. 5 Adsorption isotherms of Cr (VI) on alkali pretreated silica-titania gels. Ba-t: pretreatment with barium hydroxide soln.

Table 2 Adsorption abilities of various inorganic adsorbents for lithium in sea water.

Adsorbent	Adsorption* / %
SiO ₂	2
Al ₂ O ₃	7
MgO	2
SnO ₂	23
TiO ₂	8
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	2
SiO ₂ -MgO	1
SiO ₂ -SnO ₂	1
Al ₂ O ₃ -MgO	40
SiO ₂ -TiO ₂	4
Al ₂ O ₃ -TiO ₂	1
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	30

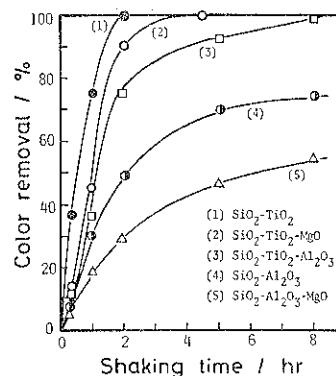
* Adsorption time 24 hr.

**Fig. 8** Effect of the composition of alumina-magnesia gel on the adsorption of lithium in sea water. Volume of sea water: 100 cm³, amount of gel: 200 mg, temp.: 20°C, shaking time: 24 hr.

能の差は両者の分離の可能性を示唆し (Fig. 6), これを利用して電極から溶出した鉛を鉄-亜鉛合金電気めっき浴中から効果的に除去することが可能であった^{10,11)}。

7. 海水ウランの捕集

チタニアゲルが海水ウランに対して吸着能を持つことは既に 1960 年代から知られていたが, Fig. 7 に示すように, シリカを微粒チタニアの分散剤として効果的に用いて比表面積を大きくすることができたシリカ-チタニアゲルには一段と優れた吸着能が認められた¹²⁾。このとき, 最適組成と表面改質の効果についても明らかにされた¹³⁾。海水リチウムについても同様な試みを行ったが, この場合にはシリカを含まないアルミナ-マグネシアゲルが最も有効であり (Table 2)¹⁴⁾, モル比が 1:1 の組成のとき最高の吸着率を示した (Fig. 8)¹⁵⁾。そして, 最適条件下での吸着量は 100 μg g⁻¹ となり, 表面の弱

**Fig. 9** Adsorption of C.I. Basic Blue 3 on various silica-containing mixed-oxide gels. Volume of dye soln of 100 mgdm⁻³: 50 cm³, amount of gel: 200 mg, temp.: 20°C, shaking time: 24 hr.

い酸点と 20-30 Å の細孔がこの吸着に関与することを明らかにした。さらに, これまでのところ海水の濃度 (170 mgdm⁻³) と比較し, 約 7 倍に濃縮して回収することができている。

8. 有機化合物の吸着

染色工場排水は典型的な着色水ゆえに, 美観上あるいは再利用の面で問題が多い。そこで, この排水の主たる着色物質である染料を吸着法で高度処理することを目的とした研究を行い, つぎの 3 種の組み合わせ, すなわち (1) C.I. Acid Blue 40 にはシリカ-チタニア-マグネシアゲル, (2) C.I. Basic Blue 3 にはシリカ-チタニアゲル (Fig. 9), 及び, (3) C.I. Reactive Red 5 にはアルカリ前処理したシリカ-チタニアゲルがそれぞれ最もよい結果を与えることを知った¹⁶⁾。これらのゲルの熱安定性は高く, 染料吸着後のゲルを 600°C 付近まで加熱すると染料は熱分解され, ゲルの吸着能は完全に回復した。また, ここでアミノ基を持つ塩基性染料がシリカ-チタニアゲルによく吸着されることから, さらに水溶性アルキルアミンの吸着挙動を調べたが, このゲルやシリカ-チタニア-マグネシアゲルが, 悪臭成分として規制されるトリメチルアミンをよく吸着することを見いだした¹⁷⁾。この場合, ゲルの成分と組成ばかりでなく, 表面のイオンや電場が関係する化学的性質と, 表面積に加えて細孔径, 細孔容積といった (表面) 物理構造の 2 つもまた大いに関与することを明らかにした¹⁸⁾。同様な現象は酸性アミノ酸, L-グルタミン酸と塩基性アミノ酸, L-リジンの液相吸着においても確認されたが, 中性アミノ酸, グリシンは吸着されにくく, その機構は物理吸着が支配的と推測された¹⁹⁾。

9. おわりに

吸着法は溶液中の低濃度物質の分離・生成・濃縮・回収に適し、これには性能と経済性の両面に優れた吸着剤の開発が必須の基本的条件になる。酸化物を主体とする無機系吸着剤は概して熱的、化学的に定安定であり、選択性にも優れるので、産業と生活の多くの場面で役立ち、注目されている。最近も輸血用血液中のエイズウイルスの除去に関して、シリカ—アルミナ等に効果のあることが報道されたばかりである²⁰⁾。そこで、活性炭や有機系吸着剤（イオン交換樹脂）と比べて、一般に、見劣りするといわれている吸着速度や吸着容量の点で改善が図られるなら、これら無機系吸着剤はなお一層広範な利用が期待されよう。そのために本拙文がいくらかでも寄与できれば本望である。

文 献

- 1) 井本文夫, 金子正治: 工業化学雑誌 **74**, 591 (1971).
- 2) 金子正治, 塚本恵三, 井本文夫: 日本化学会誌 **1978**, 1298.
- 3) T. Shikada, K. Fujimoto, T. Kunugi, H. Tominaga, S. Kaneko and Y. Kubo: Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. **20**, 91 (1981).
- 4) K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, T. Sumiyoshi and K. Tanabe: Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 2985 (1973).
- 5) 清山哲郎: “金属酸化物とその触媒作用” (講談社, 1987) p. 220.
- 6) S. Kaneko and K. Tsukamoto: Chem. Lett. **1983**, 1425.
- 7) S. Kaneko and K. Tsukamoto: Chem. Lett. **1984**, 505.
- 8) 塚本和吉: 静岡大学修士論文 (1984).
- 9) 金子正治, 塚本恵三, 井本文夫: 日本化学会誌, **1979**, 1250.
- 10) 金子正治, 大川伸治, 堀 宇司, 板花 正, 井上学: 金属表面技術 **39**, 458 (1988).
- 11) 金子正治, 大川伸治, 堀 宇司, 板花 正, 井上学: 金属表面技術 **39**, 532 (1988).
- 12) S. Kaneko, S. Okuda, M. Nakamura and Y. Kubo: Chem. Lett. **1980**, 1621.
- 13) 奥田俊吾: 静岡大学修士論文 (1981).
- 14) S. Kaneko and W. Takahashi: Colloids Surfaces (under contribution).
- 15) S. Kaneko and W. Takahashi: Chem. Lett. **1988**, 1743.
- 16) S. Kaneko: Sept. Sci. Technol. **17**, 1499, (1982).
- 17) 金子正治, 石沢 真, 日本化学会誌 **1985**, 802.
- 18) 石沢 真: 静岡大学修士論文 (1985).
- 19) S. Kaneko, M. Mikawa and S. Yamagiwa: Abstracts of the Int'l. Symp. on Adsorption (1988) p. 8.
- 20) 中日新聞, 昭和 63 年 9 月 6 日.