

## 論文

## 水溶液中における酸化マグネシウムの変質挙動

矢部太章\*・福士圭介\*\*・伊藤弘志\*\*\*・窪田宗弘\*\*\*・榎谷優輔\*\*\*

\*金沢大学自然科学研究科地球環境学専攻

〒920-1192 石川県金沢市角間町

\*\*金沢大学環日本海域環境研究センター

〒920-1192 石川県金沢市角間町

\*\*\*クニミネ工業株式会社

〒101-0032 東京都千代田区岩本町一丁目10番5号

## Alteration behavior of magnesium oxide in aqueous solutions

Takaaki YABE\*・Keisuke FUKUSHI\*\*・Hiroshi ITO\*\*\*

Munehiro KUBOTA\*\*\*・Yusuke MASUTANI\*\*\*

\*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University  
Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192\*\*Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University  
Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192

\*\*\*Kunimine Industries Company

1-10-5 Iwamoto-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0032

## Abstract

Magnesium oxide with high specific surface area (HS-MgO) has been widely used for the sorbent material for hazardous anions from contaminated solutions. Because the magnesium oxide is unstable under ambient conditions, alteration behavior of HS-MgO was investigated by batch alteration experiments as a function of time in electrolyte solutions under ambient and nitrogen atmospheres. The mineralogy of reacted solid was characterized by means of X-ray diffraction, scanning electron microscope and measurements of specific surface area. The solution chemistry of reacted solutions was examined by pH meter and high pressure liquid chromatography for measurement of dissolved Mg concentration. Periclase in HS-MgO almost completely transforms to brucite within 8 hours. The specific surface area decreases from  $110\text{m}^2/\text{g}$  of unaltered HS-MgO to  $60\text{m}^2/\text{g}$  by the alteration. The alteration process is characterized by dissolution of periclase and precipitation of brucite from solution. The rate limiting step of the transformation process is the dissolution of periclase. This study indicates that the alteration process must influence on the uptake of hazardous anion by HS-MgO.

Keywords: Periclase, Brucite, Alteration, Specific surface area

## 1. はじめに

水酸化マグネシウムや炭酸マグネシウムを高温で焼成することにより高い比表面積を持つ酸化マグネシウム(以後 HS-MgO)が生成する<sup>1)</sup>。HS-MgOは有害陰イオンをよく取り込むために、パルプ排水の処理、リン化合物含有廃水の処理陰イオン性界面活性剤含有廃水の処理、シリカ含有廃水の処理、ヒ素などの陰イオン性重金属含有廃水の処理などに使用されている<sup>1)</sup>。また近年人

体への毒性が解明され、環境中での移動性の理解や除去方法の確立が望まれているホウ素に対しても HS-MgOは有効な除去材料として働くことが報告されている<sup>2)</sup>。HS-MgOは陰イオン除去材料として用いられているが、その除去メカニズムはこれまでに明らかになっていない。HS-MgOの主成分であるペリクレーズは地表環境では不安定であり、水溶液中において時間とともにブルーサイトやハイドロマグネサイトへと変質することが知られる<sup>3)</sup>。水溶液中における酸化マグネシウムの水酸

化マグネシウムへの相転移挙動や機構はよく検討されており、水酸化マグネシウムは酸化マグネシウム表面においてエピタキシャルに成長することで生成することが報告されている<sup>4,5)</sup>。

HS-MgOの主成分であるペリクレスの変質により、比表面積などの表面特性や水溶液中における安定性は大きく変化することが予想される。したがって、HS-MgOによる陰イオンの取り込みメカニズムを明らかにする上で、その変質挙動を評価することが必須であると考えられる。酸化マグネシウムの水酸化マグネシウムへの変質を取り扱った先行研究は単結晶や薄膜を対象に鉱物学的変化に着目したものがほとんどであり、吸着過程に影響を及ぼす固体の表面特性の変化や変質に伴う固体の溶出特性を検討した例は少ない。本研究は、時間の関数としたHS-MgOの水溶液中における変質実験を行い、固液両相のキャラクタリゼーションからHS-MgOの変質挙動を明らかにすることを目的とした。

## 2. 試料および実験方法

### 2-1. HS-MgO 試料

HS-MgO 試料としてクニミネ工業株式会社より提供された粉末状酸化マグネシウム(商品名 M511<sup>1)</sup>)を用いた。粉末 X 線回折(XRD)から、試料はペリクレスを

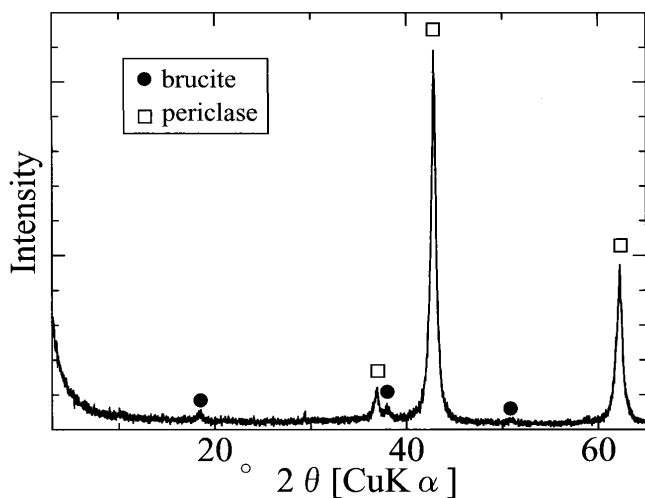


Fig. 1 XRD patterns of HS-MgO

主成分とし、極微量のブルーサイトが含まれていることが確認された (Fig. 1). 比表面積は BET 法 (Quantachrome 製 Quantasorb Model QS-11) から  $111\text{m}^2/\text{g}$  と見積もられた。Fig.2a に試料の走査型電子顕微鏡 (SEM; JEOL JSM-5200LV) 像を示す。試料は高倍率においても不定形を示し、微細粒子の集合体であることを示している。

### 2-2. 変質実験

大気中の二酸化炭素が HS-MgO の変質に与える影響を考慮するために、大気雰囲気下と窒素雰囲気下で水溶液中における変質実験を行った。反応溶液として脱イオン水に  $0.01\text{mol/L}$  の NaCl を溶解させた溶液を用意した。両雰囲気ともに固液比が  $2\text{g/L}$  になるように HS-MgO を反応溶液に投入した。窒素雰囲気下での実験では試料投入の 1 時間程度前から反応溶液に高純度窒素ガスを  $0.5 \sim 1.0\text{L/min}$  の流量でバブリングした。固体を含む反応容器内の水溶液は、マグネティックスターラーによって攪拌された。窒素雰囲気下の実験では 0.5h, 1h, 2h, 4h, 8h, 16h, 32h, 48h 後、大気雰囲気下では 0.5h, 1h, 2h, 4h, 8h, 32h, 72h 後に pH を計測し、各懸濁液に対して固液分離を行った。pH 測定には高 pH を測定するのに適した pH 電極 (東亜ディーケーケー製 ELP-039) を用いた。得られた反応溶液に対し微量の濃硝酸を添加し、適切に希釈した後高速液体クロマトグラフィー (HPLC: TOSOH8020) により Mg イオン濃度を測定した。固液分離後フィルター上に残った固体に対し、塩を除去するために十分な量の脱イオン水で洗浄を行った。固相は凍結乾燥機 (EYELA FDU-1200) により凍結乾燥したのち、粉末 X 線回折 (以下 XRD)、比表面積測定、走査型電子顕微鏡 (以下 SEM) による分析を行った。

XRD 測定装置には RIGAKU 製 Rint-1200 を用い、測定条件は X 線  $\text{CuK}\alpha$ 、検出器 シンチレーションカウンター、カウンターモノクロメーター使用、管電圧  $40\text{kV}$ 、管電流  $30\text{mA}$ 、スキャンスピード  $1^\circ/\text{min}$ 、スキャンステップ  $0.02^\circ$ 、走査範囲  $3 \sim 65^\circ$ 、発散スリット  $1^\circ$ 、受光スリット  $0.3\text{mm}$ 、散乱スリット  $1^\circ$  とし、ガラス製ホルダーに粉末試料をつめて測定を行った。比表面積測定は BET 法

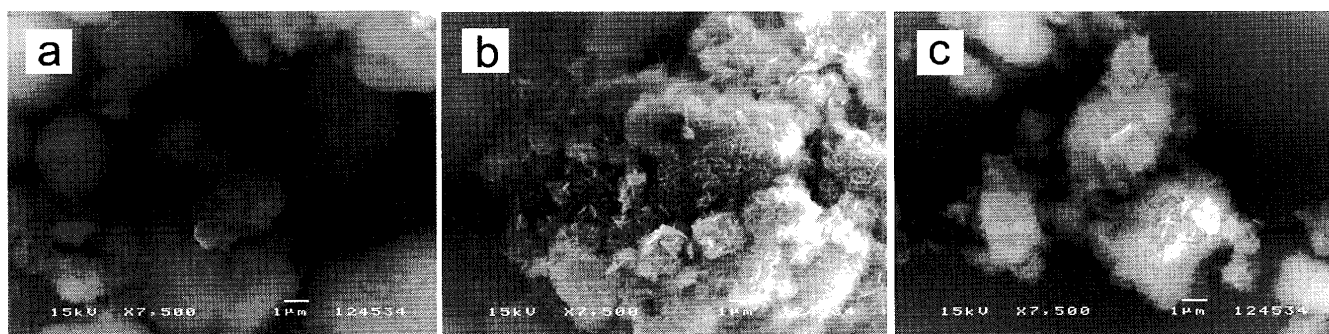


Fig. 2 SEM images of unreacted HS-MgO (a) and reacted samples (b and c). (b) 8 hour reacted sample in ambient atmosphere (c) 8 hour reacted sample in nitrogen atmosphere.

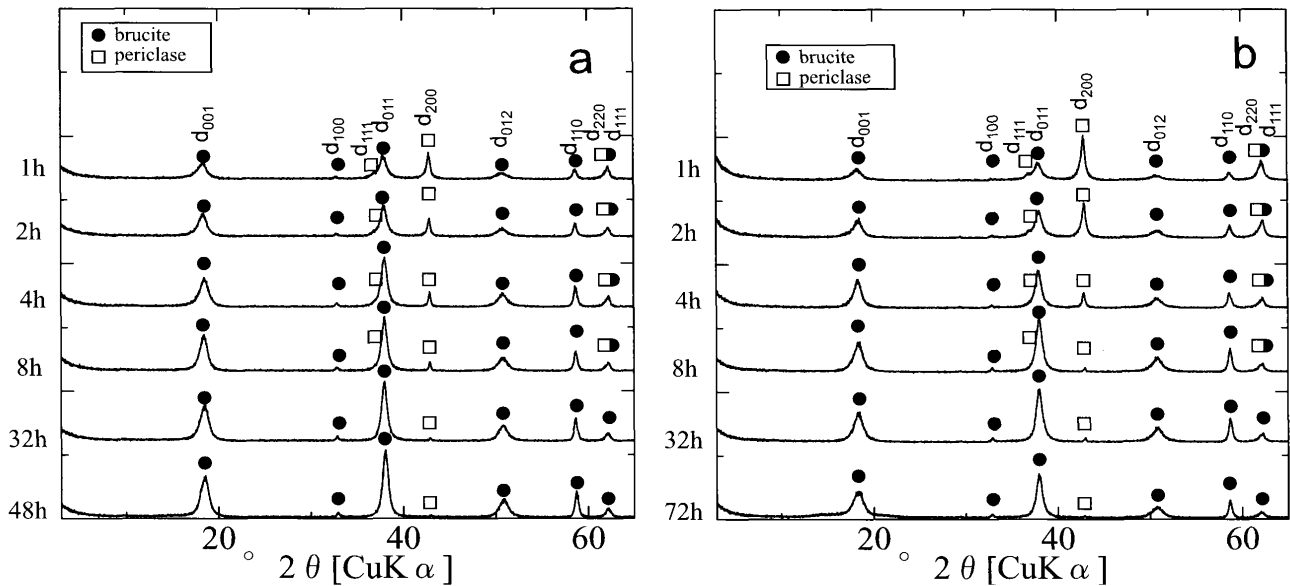


Fig. 3 XRD patterns of HS-MgO as function of reaction time. (a) nitrogen atmosphere, (b) ambient atmosphere.

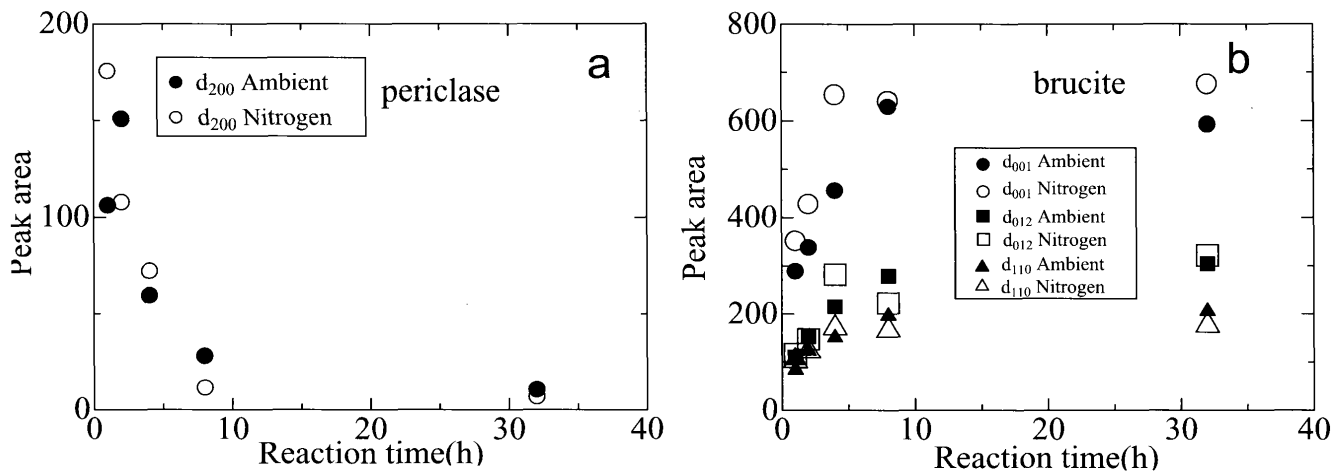


Fig. 4 Changes of peaks areas of periclase (a) and brucite (b) as function of time.

で行った。一般的に比表面積を測定する前に表面吸着水を除去する目的で試料を加熱するが、本検討では加熱による変質を避けるため、凍結乾燥後デシケーター内で保存していた試料を測定に供した。なお同じ試料の3回測定することにより得られた標準偏差は $0.7\text{m}^2/\text{g}$ であった。SEM観察にはJEOL製のJSM-5200LVを使用し、窒素雰囲気下および大気雰囲気下での反応時間2h, 4h, 8h, 32hの試料表面を加速電圧15kVの条件で観察した。各試料はカーボン製の試料台にカーボンテープによって接着し、SANYU ELECTRON製のSC-701CTを用いて炭素蒸着を行った。

### 3. 結果と考察

#### 3-1. 粉末X線回折分析

HS-MgOの変質実験から得られた試料のXRDパターンをFig. 3に示す。大気雰囲気下と窒素雰囲気下のどち

らも攪拌時間が増加するにつれてペリクレスのピーク強度が減少し、ブルーサイトのピーク強度が増加した。生成したブルーサイトのピークは水熱処理によって合成されたブルーサイト<sup>6)</sup>と比較すると著しくブロードであり、低い結晶性を示唆している。合成ブルーサイトの半値幅と本実験で得られたブルーサイトの半値幅には最低でも3倍の違いがみられた。本検討の実験時間範囲においてどちらの雰囲気の実験でもブルーサイト以外の変質鉱物は認められなかった。

Fig. 4に攪拌時間の関数としたXRDより得られたペリクレスの $d_{200}$ およびブルーサイトの $d_{001}$ ,  $d_{110}$ および $d_{012}$ に対応するピーク面積の変化を示す。ペリクレスの $d_{011}$ とブルーサイトの $d_{111}$ , およびペリクレスの $d_{220}$ とブルーサイトの $d_{111}$ に対応するピークは近接しているため、いずれも検討から除外した。またブルーサイトの $d_{100}$ はピーク強度が低く定量的な取り扱いが難しいため検討から除外した。両雰囲気ともに反応時間8時間

まではペリクレスのピーク面積は減少し (Fig. 4a), ブルーサイトのピーク面積は増加する (Fig. 4b). 時間に伴うペリクレス  $d_{200}$  のピーク面積変化とブルーサイト  $d_{012}$  と  $d_{110}$  は両雰囲気ではほぼ同様であるが, ブルーサイト  $d_{001}$  のピーク面積は窒素雰囲気のほうが大気雰囲気よりもやや高い値を示した. 反応8時間でペリクレスのピークはほぼ消失し, ブルーサイトのピーク面積はほぼ一定値をとることから, 本実験条件では反応後8時間でほぼ変質反応が終了することが示唆される.

### 3-2. SEM による形態観察

窒素雰囲気, 大気雰囲気 で得られた攪拌時間8時間試料のSEM像をそれぞれ Fig. 2b と 2c に示す. どちらの雰囲気でも得られた試料にも幅1 $\mu\text{m}$ 程度, 厚み0.1 $\mu\text{m}$ の六角板状の結晶から構成される凝集体が確認された. 他の攪拌時間の試料でも形態は8時間で得られたものと明瞭な違いは認められなかった. XRDではブルーサイト以外の変質鉱物は認められていないため, 反応試料に認められる板状結晶は自形のブルーサイトと同定される. ブルーサイトは自形で産しているため, その生成はペリクレスの溶解と引き続くブルーサイトの溶液からの沈殿により行われるものと推定される. またブルーサイト結晶から構成される凝集体の巨視的な形態やサイズは未変質試料とはほぼ同様であるため, ブルーサイト結晶はHS-MgOの凝集体上で生成したものと推測される. このことはペリクレスの溶解が生じると, 溶出したMgは溶液に拡散することなくブルーサイトとして析出することを示唆するものと考えられる.

### 3-3. 比表面積測定

試料の比表面積測定結果を Fig. 5 に示す. 窒素雰囲気・大気雰囲気とも比表面積の変化挙動に明瞭な差異はなく, 反応時間0時間において110 $\text{m}^2/\text{g}$ 程度の比表面積は攪拌時間が進むにつれて減少し, 攪拌時間が4時間で60 $\text{m}^2/\text{g}$ 程度を示した. 攪拌時間4時間以降は比表面積の大きな変化は認められなかった.

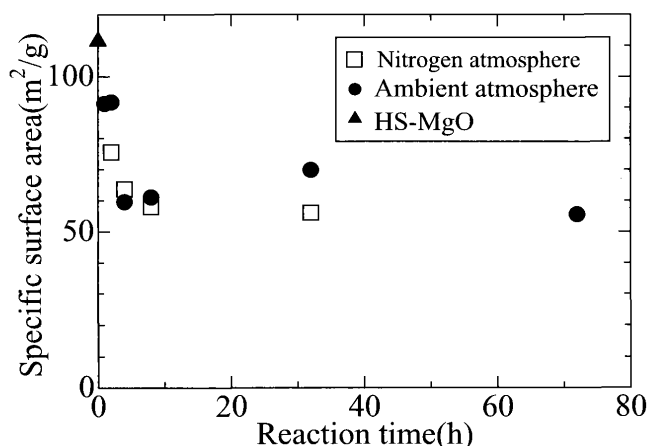


Fig. 5 Changes of specific surface areas of HS-MgO as function of reaction time.

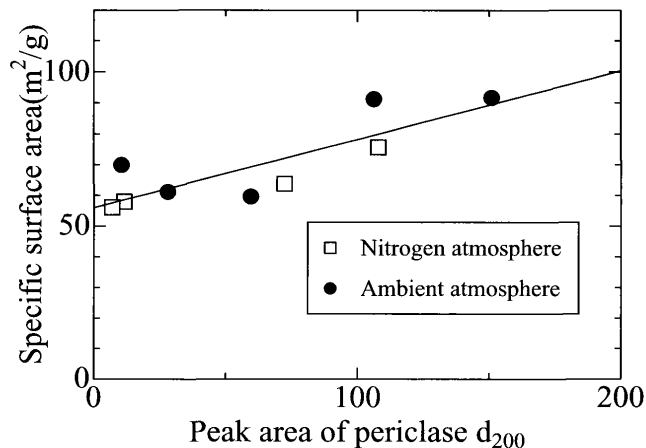


Fig. 6 Relationship between the peak area of periclase  $d_{200}$  and the specific surface area.

Fig. 6にXRDより得られたペリクレス (200) のピーク面積と試料の比表面積の関係を示す. ピーク面積と比表面積は比例関係にあることが認められ, その関係は次式に与えられる:

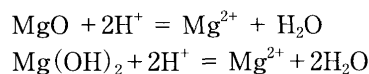
$$y = 0.22x + 56$$

ここで  $x$  はペリクレス  $d_{200}$  のピーク面積,  $y$  は試料の比表面積を示す. ペリクレスのピーク面積はペリクレスの残存量に関係づけられる. ペリクレス残存量と比表面積の間に認められる線形関係は, 反応時間に伴うペリクレスの減少が比表面積の原因となっていることを示す. 一方, 関係式の切片に示唆されるペリクレスを含まない条件における比表面積でも60 $\text{m}^2/\text{g}$ 程度の比較的大きい値を示した.

### 3-4. 反応溶液組成

HS-MgO投入後の溶液中の溶液組成の推移を Fig. 7 に示す. 時間に伴う pH 変化は窒素雰囲気では大気雰囲気よりもやや高い値を示すものの, その挙動はほぼ同一であることが確認できる (Fig. 7a). pH は反応時間8時間までに急激に減少し, 8時間以降減少傾向は緩やかになった. Mg イオン濃度は攪拌時間が8時間程度までは減少し, 8時間以降は時間に伴い増加した (Fig. 7b). 8時間以降の Mg 溶出量は大気雰囲気のほうが窒素雰囲気よりも高かった.

ペリクレスおよびブルーサイトの溶解反応式は以下のように記述できる:



水の活量を1と仮定すると, 固体の溶解反応のイオン活量積(IAP)は双方の鉱物とも次式で示される:

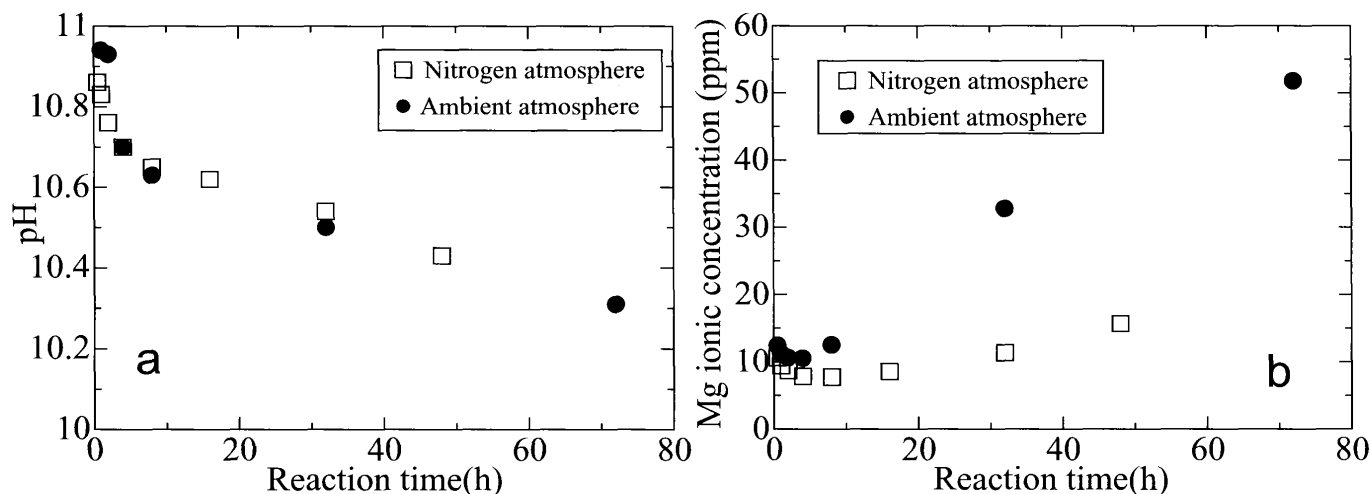


Fig. 7 Changes of pH (a) and Mg concentration (b) of reacted solution as function of reaction time.

$$IAP = \frac{a_{Mg^{2+}}}{a_{H^+}^2}$$

ここで、 $a$  は溶液中におけるそれぞれのイオンの活量である。各反応時間で得られた溶液中の Mg イオン濃度と pH を入力値として地球化学コード Visual MINTEQ (Gustafsson, 未出版, <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/> よりダウンロード可能) によって IAP を計算した結果を Fig. 8 に示す。図中の実線および破線はそれぞれペリクレーズおよびブルーサイト溶解反応の平衡定数を示す。大気雰囲気下、窒素雰囲気下とも、 $\log IAP$  は約 8 時間まで減少してブルーサイトの平衡に近づき、それ以降一定値を示す。8 時間以降では両雰囲気の IAP ともブルーサイトの平衡よりもやや高い値を示し、大気雰囲気は窒素雰囲気よりもやや高い値を示した。

攪拌 8 時間までに認められる溶液組成の変化は、ペリクレーズの溶解とブルーサイトの生成を反映しているものと考えられる。反応時間に伴う IAP の減少は、ペリ

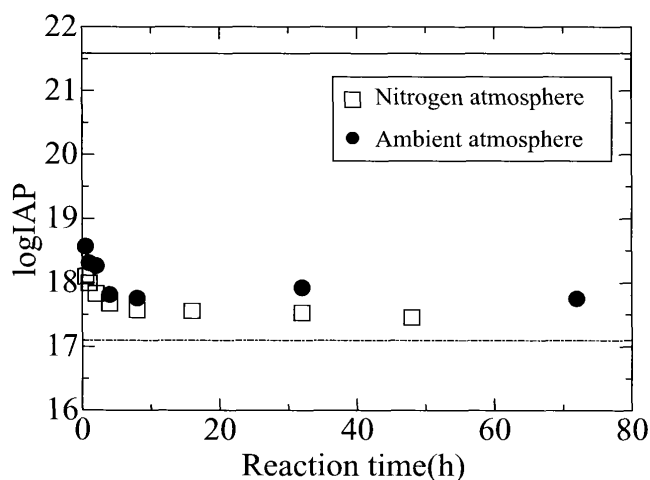


Fig. 8 Changes of IAP of brucite or periclase as function of reaction time. The straight and dotted lines indicate the solubility product of periclase and brucite, respectively.

クレーズの溶解とブルーサイトの生成からなる一連の変質反応の律速がペリクレーズの溶解過程であることを示唆しており、SEM 観察から推定されたペリクレーズの変質機構と調和的である。

反応 8 時間以降において IAP は一定値を示すが、いずれもブルーサイトの平衡よりも高い値を示している。Visual-MINTEQ の熱力学的データベースには Almaier et al.<sup>7)</sup> により測定されたブルーサイトの平衡定数が収録されている。Almaier et al. により測定されたブルーサイトは XRD パターンにおいてシャープなピークを呈しており、本検討で得られたブルーサイトよりも高い結晶性を有することが推測される。同一鉱物であっても、低結晶性の鉱物は高結晶性の鉱物よりも溶解度が高いため<sup>8)</sup>、本検討で得られたブルーサイトの IAP は報告されるブルーサイトの溶解度よりも高い値を示すことが推測される。また、大気雰囲気下で得られたブルーサイトの IAP は窒素雰囲気よりも高い値を示しているのは、大気雰囲気下で得られたブルーサイトは、窒素雰囲気下で得られたものよりも結晶性が低いと解釈できる。XRD 結果では大気雰囲気下で得られたブルーサイト  $d_{001}$  のピーク面積は窒素雰囲気下で得られたものよりも低い値を示しているのは双方の結晶性の違いを反映しているかもしれない。

反応時間 8 時間以降において IAP が一定値をとり、水溶液は生成したブルーサイトとの平衡を示しているが、8 時間以降でも pH の減少と Mg 濃度の増加が認められた。特に大気雰囲気下で Mg 濃度の増加量が大きかった。この現象は、大気中の  $CO_2$  の系への吸収によって引き起こされていると考えられる。HS-MgO の添加により水溶液は強いアルカリ性を示す。大気に開いた系において、アルカリ性溶液への  $CO_2$  の溶解度は高い<sup>9)</sup>。  $CO_2$  の溶液中への付加は pH の減少をもたらす。pH の減少は Mg の溶出を促進する。大気雰囲気下の方が窒素雰囲気下よりも  $CO_2$  分圧が高いため、Mg の溶出量は窒素雰囲気下よりも高まると解釈できる。

#### 4. まとめ

XRD 分析より, HS-MgO は水溶液中では速やかにブルーサイトへの変質を開始し, 8 時間程度でほぼブルーサイトに置き換わることが明らかとなった. SEM 観察より変質過程はペリクレーズの溶解とブルーサイトの生成に特徴づけられ, 溶液組成の変化から変質過程の律速段階はペリクレーズの溶解であることが示唆された. また未反応の HS-MgO で  $110\text{m}^2/\text{g}$  程度の比表面積は変質により  $60\text{m}^2/\text{g}$  程度まで減少することが認められた. 本実験で反応 8 時間以降に得られたブルーサイトの IAP は, Visual Minteq に与えられる平衡定数よりも高い値を示し, この原因は本実験で生成したブルーサイトの低い結晶度に関係づけられることが示唆された. 大気雰囲気と窒素雰囲気における HS-MgO の変質挙動の違いはほとんど認められなかったが, 大気雰囲気における実験で得られた IAP は窒素雰囲気得られたものよりも高かった. このことは変質により生成したブルーサイトは大気雰囲気よりも窒素雰囲気のほうが結晶性が高いことを示唆している.

鉱物による溶質の溶液からの除去には吸着と共沈があげられるが<sup>10)</sup>, HS-MgO に対しては双方のプロセスが影響を与えうる. HS-MgO は極めて高い比表面積を有し, 変質後も比較的高い値を維持する. 吸着は鉱物表面へのイオンの集積と定義されるので, 高い比表面積を持つ鉱物は通常高い吸着能力を有することが期待される. 一方, ペリクレーズの溶解と引き続くブルーサイトの生成過程において, ブルーサイトに共沈することにより溶

質が溶液から除去されることもありうる. HS-MgO の陰イオン除去物質として利用するにあたり, 本検討で示した変質現象を考慮することが最適な使用方法の模索にとっても必要である.

#### 引用文献

- 1) クニミネ工業 M511カタログ
- 2) de la Fuente García-Soto, M.M., Muñoz Camacho, E. (2006) Separation and Purification Technology, **48**, 36-44.
- 3) Xiong, Y., Lord, A.S. (2008) Applied Geochemistry, **23**, 1634-1659.
- 4) Giovanoli, R., Feitknecht, W., Fahrner, W. (1968) Journal of Microscopy., **7**, 177-194.
- 5) Jug, K., Heidberg, B., Bredow, T. (2007) Journal of Physical Chemistry C, **111**, 13103-13108.
- 6) 森本和也・佐藤努・米田哲朗 (2009) 粘土科学 **48**, 9-17
- 7) Almaier, M., Metz, V., Neck, V., Muller, R., Fanghanel, T. (2003) Geochim. Cosmochim. Acta, **58**, 1999-2010
- 8) Stumm, W (1992) Chemistry of the Solid-Water Interface. pp.428. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- 9) Stumm, W., Morgan, J. J. (1996) Aquatic Chemistry (3rd ed.). pp.1022. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- 10) 福士圭介 (2008) 粘土科学 **47**, 93-103.