

# 鉄系吸着剤によるヒ素の除去に関する研究

稲野 浩行, 堀川 弘善, 板橋 孝至, 富田 恵一, 平野 繁樹

## Arsenic Removal by Iron Adsorbent

Hiroyuki INANO, Hiroyoshi HORIKAWA, Koji ITABASHI  
Keiichi TOMITA, Shigeki HIRANO

キーワード：ヒ素, 除去材, 鉄粉, オキシ水酸化鉄

### 1. はじめに

休廃止鉱山からの廃水, 温泉水, 土壌などには人体に有害な重金属が含まれている場合があり, その対策が求められている。特に北海道では, 温泉水に水質汚濁防止法の排水基準である0.1 mg/Lを超える1 mg/L程度の高濃度のヒ素Asが含まれる地区があり<sup>1)</sup> 効率的で安価な廃水処理が課題となっている。また土壌に高濃度のAsが含まれる地域がある<sup>2)</sup> ため, 自然由来の重金属類も対象となった平成22年4月の土壌汚染対策法の改正<sup>3)</sup>により土木工事では対応が求められることとなった。世界的にはバングラデシュ, 中国, インドなどで1億人以上が飲料水基準の0.01mg/Lを超える地下水を飲用しており深刻な健康被害が問題となっている。

Asは水中ではⅢ価とⅤ価の酸化物イオンとして存在し, 前者は亜ヒ酸イオン $\text{AsO}_2^-$ 等, 後者はヒ酸イオン $\text{AsO}_4^{3-}$ 等である。Ⅲ価の方がⅤ価よりも毒性が強く, 有機ヒ素よりも無機ヒ素の方が毒性が強い。Asを長期間摂取すると体内に蓄積し皮膚がんなどの症状が発症する健康リスクがある。

水中からのAsの除去技術については, 鉄(Ⅲ)塩, アルミニウム塩, 硫化物による沈殿法(凝集分離法), 活性アルミナ, 活性炭, 希土類の含水酸化物などによる吸着法, 逆浸透法, 吸着コロイド浮上法などがある<sup>4)</sup>。また, 近年は低結晶性鉄鉱物であるシュベルトマナイトの硫酸イオンとヒ酸イオンを置換し構造内にヒ素を保持して安定化することによりヒ素汚染水を浄化する手法が開発された<sup>5)</sup>。トンネル工事などにおける土壌中のAsなど重金属の対策としては, 遮水シートによる封じ込め工法と吸着層工法がある。吸着層工法では, 含有される重金属の種類によって適切な吸着材を含んだ層を施工しその上に汚染土壌を載せる。

水中, 土壌中のAsの除去, 固定化に使われる吸着材のひ

とつとして鉄粉がある。鉄粉を使う利点としては, 水中のAsを吸着させた後, 磁力で回収することができるため取り扱いが容易なことである。Asは水酸化鉄等と難溶性のヒ酸鉄塩, 亜ヒ酸鉄塩などを形成することが知られており鉄粉による吸着も似たようなメカニズムかと推論されるが詳しいことはわかっていない。

本研究では, 水中からのAs除去材として鉄粉を使う場合の基礎的な検討を行った。まず物性の異なる3種類の鉄粉を用いてAs除去試験を行い, 物性と除去性能についての関係を検討した。そのうち一番効率の高かった鉄粉について, 腐食処理, 加熱処理を行い, 処理方法とAs除去性能について検討した。なお, 道内で処理しなければならない温泉排水中のAs濃度は高くても1 mg/L程度であるが, 本研究ではAs除去材開発の基礎的知見を得るため100mg/Lの高濃度溶液で除去試験を行った。

### 2. 実験

#### 2.1 使用した鉄粉とその評価

As除去性能の比較のため, 物性の異なる3種類の鉄粉を用いた。粒度分布は粒度分析計(日機装製マイクロトラックHRA 9320-X100)を用いて測定した。鉄粉の形状は走査型電子顕微鏡(日本電子製JSM-6610LA)を用いて観察した。電子顕微鏡での観察条件は, 加速電圧15kVである。結晶相の同定はX線回折装置(リガク製Ultima-IV)を用い, Cu管球, 印可電圧40kV, 電流30mAの条件で行った。

#### 2.2 As除去試験

Ⅲ価のAsを含む試薬の $\text{NaAsO}_2$ を蒸留水に溶解しAs100 mg/L水溶液を調整した。水溶液の初期pHは9.6であった。容量250mlのポリエチレン製の瓶に $\text{NaAsO}_2$ 水溶液100mlと, 除去材として各鉄粉を1.0g入れ, 密栓して室温で1時間振とうした。その後, 1 $\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いて

事業名：経常研究(平成23~24年度)

課題名：鉄系吸着材による重金属除去に関する研究

吸引濾過し固液分離を行った。濾液にHNO<sub>3</sub>を加え酸性にして10倍に希釈した溶液のAs濃度をICP発光分光分析装置（島津製作所製ICPS-8100）にて分析した。除去材を入れずに同様の操作を行ったものと比較し、As除去率を求めた。

### 2.3 鉄粉表面処理試験

上記2.2項でAs除去率が一番高かった鉄粉に対して、腐食処理と加熱酸化処理を行った。腐食処理は、鉄粉に水道水を添加して静置する手法と、5 w/w% CaCl<sub>2</sub>水溶液を浸透させ、その後水蒸気加熱することで腐食処理を促進する方法の2種類を行い比較した。加熱酸化処理は、鉄粉をアルミナのつぼに入れ電気炉で加熱し400、800℃になったときに電気炉から取り出し室温まで放冷して行った。結晶相の同定は前述(2.1項)と同様の方法で行った。加熱時における吸発熱と重量変化測定(TG/DTA)は、示差熱重量同時分析装置(セイコーインスツルメンツ製TG/DTA6300)を用いて行った。アルミナ製試料容器に20mgの試料を充填し、対象には同量のα-アルミナ粉末を用いた。空気を200ml/minで流しながら、10℃/minで昇温し、1000℃まで測定した。

### 2.4 処理鉄粉によるAs除去試験

2.3項で各種処理を行った処理鉄粉1.0gを用いて2.2項と同様の試験を行った。

### 2.5 As除去試験後鉄粉のTG試験

未処理および腐食処理した鉄粉と除去試験後鉄粉の含水量を調べるために熱重量測定を行った。標準物質として比較のため試薬の水酸化鉄(Ⅲ)(キシダ化学製)の測定も行った。測定は2.3項における重量変化測定と同様の方法で350℃まで行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 使用した鉄粉とその評価

鉄粉の粒度分布測定の結果を表1と図1に示す。A、Bは

50%径が50μm付近であるのに対しCは150μm付近であり、CはA、Bに比べ粒径が大きかった。この装置の測定範囲は704μmまでであるがCにはそれ以上の粒径の粒子が含まれていた。また、Bは10μm以下の微粒子が多く累積で11.65%存在するが、A、Cでは1%以下である。粒子を球と仮定した場合の比表面積は、B>A>Cであり、Bの比表面積はCの5倍以上である。

使用した鉄粉の走査型電子顕微鏡写真を図2に示す。Aはほとんどが100μm弱の粒子である。Bは表面に凹凸が多く入り組んだ形状であり、微細な粒子とそれが凝集したような大きな粒子で構成されている。Cは不定形で荒く一部には小さな球状粒子が見られる。これらの鉄粉は粒度だけでなく表面形状も大きく異なっていた。

表1 使用した鉄粉の粒径と表面積

鉄粉	A	B	C
体積平均径(μm)	59.16	59.65	180.2
50%径(μm)	57.4	45.21	157.8
比表面積(m <sup>2</sup> /cc)	0.14263	0.3776	0.07194

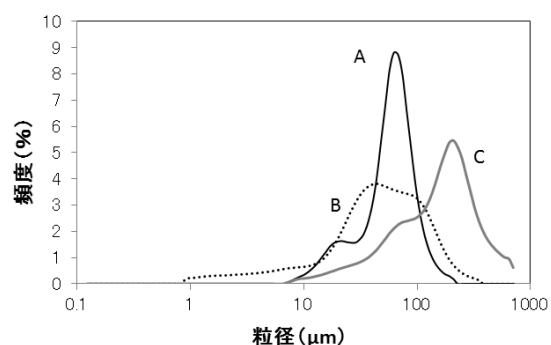


図1 使用した鉄粉の粒度分布

### 3.2 As除去試験

図3のように振とう試験を実施した。振とう試験後の溶液は、AとCは薄い灰色で、Bは黒色であった。Bには10μm以

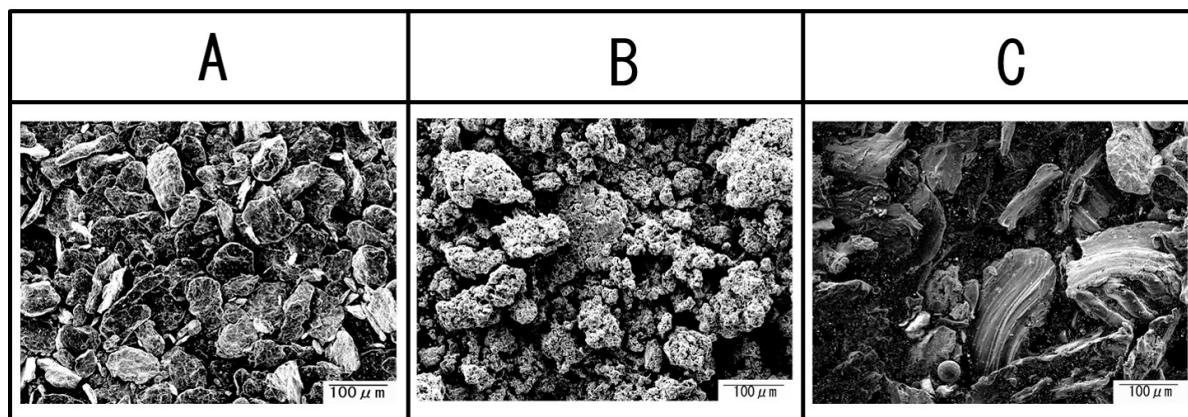


図2 使用した鉄粉の走査型電子顕微鏡写真

下の微粒子が含まれておりそれが沈殿しなかったためと思われる。1 μmのメンブレンフィルターで濾過後は、AとBは無色透明であったが、Cはごく薄い黄色に着色していた。濾液中のAs濃度をICPで測定し、以下の式でAs除去率  $R_{As}$  を計算した。

$$R_{As} = \frac{C_N - C_F}{C_N} \times 100$$

ここで、 $C_N$  は鉄粉を入れずに振とう試験を行った時の濾液中As濃度、 $C_F$  は鉄粉を入れて振とう試験を行った時の濾液中As濃度である。

その結果のグラフを図4に示す。その結果、As除去率が一番高かったのは、粒度が大きく比表面積が小さい鉄粉Cで38.2%であった。単純に物理的に吸着するのであれば鉄粉での除去率は表面積に比例するはずであるが、鉄粉Cの2倍の比表面積を持つ鉄粉AではAs除去率は鉄粉Cの1/3程度であり、鉄粉Cの5倍の比表面積を持つ鉄粉BではAs除去率は鉄粉Cの60%程度であった。以上により、鉄粉によるAs除去性能は鉄粉の種類によって大きく異なることが判明した。しかも除去性能は鉄粉の比表面積や粒度という物理的な性質に依存しないことから、鉄粉の化学状態に依存することが示唆された。



図3 振とう試験

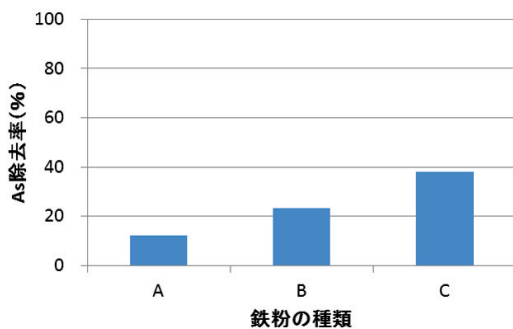


図4 As100mg/L水溶液での振とう試験における鉄粉の種類とAs除去率

### 3.3 鉄粉表面処理試験

鉄粉の種類を変えた振とう試験によってAs除去性能が鉄粉の化学的性質に依存することが示唆されたため、鉄粉の化学的性質を変化させることによりAs除去性能の向上が期待できる。鉄化合物として水酸化鉄<sup>6)</sup>、酸化鉄によるAs吸着の事例があるため、上記As除去試験によりAs除去率の一番高かった鉄粉Cについて腐食処理、加熱処理によって表面に水酸化鉄、酸化鉄を形成し、As除去試験に用いることとした。

水酸化鉄は、いわゆる鉄の赤さびのことである。鉄粉Cを腐食させ水酸化鉄を得るために水道水を添加し室温で静置した。肉眼で観察したところ褐色に変化するまでに時間がかかり変色も少なかったため、腐食をより促進させるために5 w/w%のCaCl<sub>2</sub>水溶液を添加し、さらに高温水蒸気加熱を行った。30分の加熱で鉄粉Cは褐色に変色した。

加熱処理については、処理に先立ちTG/DTA測定を行った。TG/DTAの測定結果を図5に示す。350°C付近から発熱とともに質量増加が始まる。発熱は550, 600, 700°C付近にピークを持つ。質量は800°Cまではほぼ直線的に増加を続け、最終的に35%の増加となる。この時の質量比はFe:O=100:35でありモル比では3:4に近い。加熱処理は鉄粉Cをアルミナるつぼに充填し電気炉で加熱した。400°Cで取り出したものは鉄粉の金属光沢が失われ濃灰色になっており、鉄粉同士は軽く焼結していた。800°Cで取り出した試料は、試料上部が赤褐色になり、内部は濃灰色であった。焼結は、より進行し鉄粉同士が固着していた。加熱した鉄粉のX線回折パターンを図6に示す。未加熱では主にFeのピークが同定され、それに加えわずかに自然酸化と思われるFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のピークが同定された。400°C加熱の試料ではFeに加えFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピークが同定された。800°C加熱ではFeのピークは消失しFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が同定された。鉄粉Cには不純物としてSiが含まれていたため、800°CではSiO<sub>2</sub>のピークが同定された。

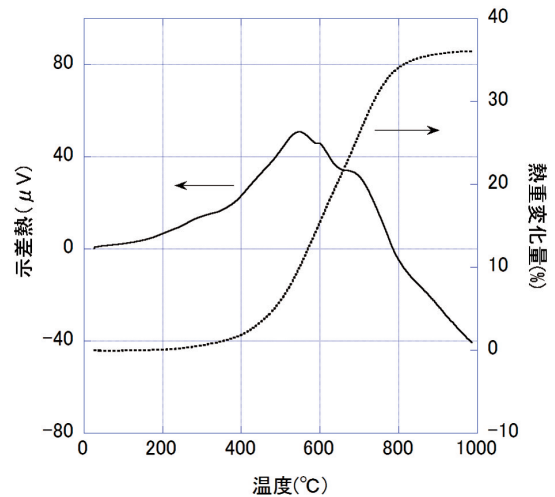


図5 鉄粉CのTG/DTA結果

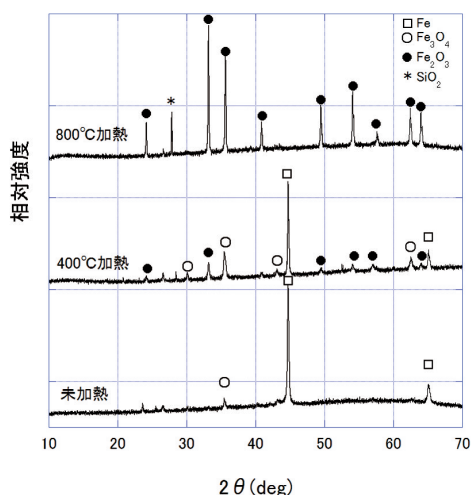


図6 未加熱および400および800°C加熱した鉄粉CのXRDパターン

### 3.4 処理鉄粉によるAs除去試験

除去率の一番高かったCについて、腐食処理、加熱酸化処理を行ったものを除去材とした時のAs除去率を求め、未処理の場合と比較した結果を図7に示す。水道水による腐食処理鉄粉ではAs除去率が53.1%となり、未処理鉄粉Cに比べ向上した。さらにCaCl<sub>2</sub>による腐食処理鉄粉では98.7%にまで除去率が向上した。100ppm水溶液100mlには10mgのAsが含まれているので、腐食した鉄粉1gによって、約10mgのAsが除去されたことになる。

しかし加熱酸化処理を行ったものは、逆に除去率が低下した。400°C加熱の鉄粉では17.1%，800°C加熱鉄粉ではさらに3.3%まで低下した。

これにより、鉄粉そのものよりも、腐食処理によりAs除去率が向上し、特にCaCl<sub>2</sub>による腐食処理を行うことで、As除去率が向上するということがわかった。しかし、加熱処理ではAs除去率が低下し、特に加熱温度が高くなるほど除去率が低下するということがわかった。

### 3.5 鉄粉のTG試験

腐食試験では鉄粉表面に赤さびであるオキシ水酸化鉄が生成していると予想しTGによる重量変化を測定した。オキシ水酸化鉄は加熱により脱水反応が起こり重量が減少する。図8に示した試薬のオキシ水酸化鉄FeO(OH)の測定結果では、室温から100°Cまでに1%弱の重量減少があり、200°Cを超えてから320°Cにかけて大きく重量が減少し、320°Cでは全体の10.4%の重量減少となった。これはFeO(OH)からH<sub>2</sub>Oが脱離し酸化鉄に変化したからである。本研究で使用した鉄粉のAs除去試験前後における熱重量測定結果を図9に示す。未処理の鉄粉Cではほとんど重量減少はみられなかったが、As除去試験を行った後は350°Cまでに0.4%の重量減少があった。CaCl<sub>2</sub>による腐食処理を行った鉄粉の350°Cまでの重量

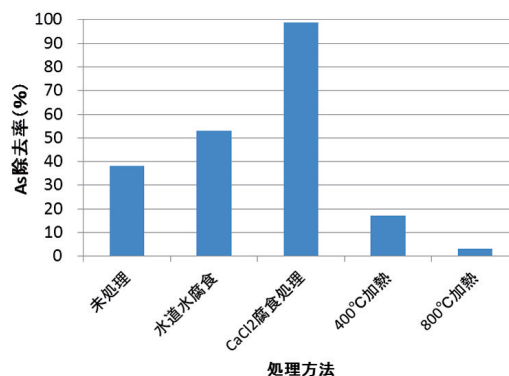


図7 腐食処理、加熱酸化処理を行った鉄粉CのAs除去試験結果

減少は、除去試験前は1.2%であり、試験後は1.8%に増加した。鉄粉CよりもAs除去率の低かった鉄粉Bは180°Cまで0.1%の重量減少があったが、それ以上の温度では重量増加に転じた。

オキシ水酸化鉄は生成後の処理方法によって脱水挙動が異なることが報告されている。沈殿生成後そのままの懸濁液を25°Cの恒温槽で28日間保持し熟成処理した後に濾別して得られたオキシ水酸化鉄の場合、図8と同様に250~300°Cでほぼ直線的な大きな重量減少を示し、熟成処理を行わなかった場合、50°Cから350°Cの範囲に連続的な重量減少を示す<sup>7)</sup>。これらのことから、鉄粉Cはオキシ水酸化鉄を含まず、As除去試験後の鉄粉Cはオキシ水酸化鉄を含んだ状態であると考えられる。CaCl<sub>2</sub>で腐食処理し赤錆びを生じさせた鉄粉Cは、除去試験前からオキシ水酸化鉄を含んだ状態であり、除去試験で水と接触することにより含水量が増加した。除去試験の結果と合わせると、As除去率の高いCaCl<sub>2</sub>腐食処理鉄粉Cは、含水率が未処理の鉄粉Cよりも高く、試験後はさらに含水率が高くなる。鉄粉同士の比較では、As除去試験後において、As除去率の高い鉄粉Cは、鉄粉Bよりも含水率が高かった。これらから、鉄粉やその処理物は含水率が高いほどAs除去性能が高い傾向があることがわかった。これは亜ヒ酸イオンに対し反応性の高いオキシ水酸化鉄が鉄粉表面に多く存在するためと考えられる。また、As除去率が高い鉄粉は除去試験後の含水率が高いということがわかった。これは振とう試験中にさらに腐食が起こり含水率が増加したためと思われる。

以上により、表面に水酸化物が生成しやすい鉄粉、すなわち腐食しやすい鉄粉ほどAs除去性能が高いということが示唆された。

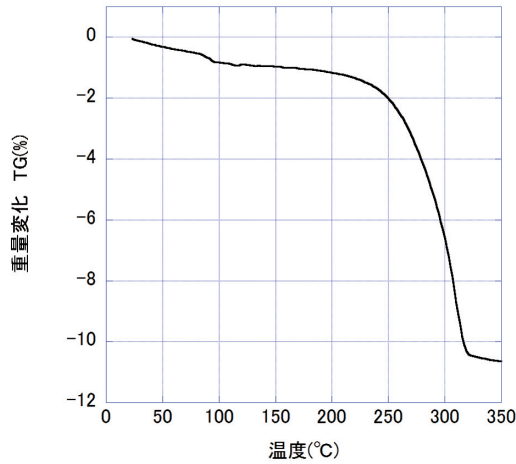


図8 FeO(OH)試薬の熱重量変化

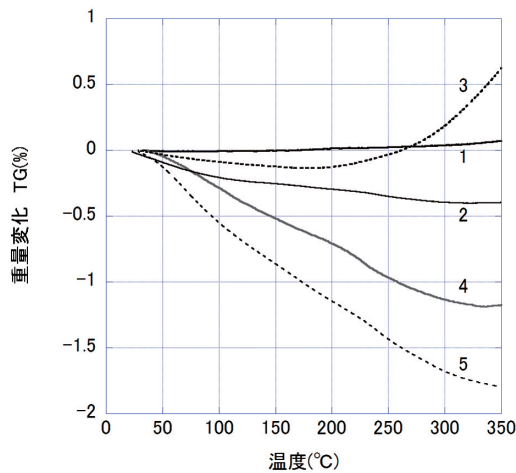


図9 鉄粉の熱重量変化 1. 未処理の鉄粉C 2. As除去試験後の鉄粉C 3. As除去試験後の鉄粉B 4. CaCl<sub>2</sub>腐食処理鉄粉C 5. As除去試験後のCaCl<sub>2</sub>腐食処理鉄粉C

#### 4. まとめ

鉄粉を除去材として、水中からの人体に有害なAsの除去に関して100mg/LのAs水溶液での除去試験を行った。粒度、表面形状の異なる3種類の鉄粉でAs除去率を比較し、さらに除去率の高いものについては腐食処理、加熱酸化処理を行い、鉄粉の性質とAs除去性能について検討した。これによって以下の知見を得た。

- 鉄粉により水中のAsは除去することが可能であり、その除去性能は、鉄粉の比表面積に依存しない。
- 鉄粉に対しCaCl<sub>2</sub>による腐食処理を施すとAsの除去率は向上する。
- 鉄粉の加熱による酸化物の生成はAs除去効率を低下させる。
- As除去性能の高い鉄粉は含水率が高くオキシ水酸化鉄を多く含む。

#### 謝辞

本研究で使用したX線回折装置は財団法人JKAの機械振興補助事業により整備されました。記して感謝いたします。

#### 引用文献

- 北海道地下資源調査所：北海道の地熱・温泉 調査研究報告書第4号(B) 西南北海道北部, 198PP., (1977)
- 独立行政法人産業技術総合研究所地球化学図：<https://gbank.gsj.jp/geochemmap/Hokkaido/gazou/hokkaidoAs-s.jpg>
- 土壤汚染対策法について、環境省ホームページ<http://www.env.go.jp/water/dojo/law/kaisei2009.html>
- 徳永修三：水中からのヒ素の除去技術，水環境学会誌，Vol. 20 No. 7, pp. 452-454, (1997)
- 佐藤努・福士圭介・池田穂高：安定性に優れたヒ素吸着物質及びそれを用いた汚染水等の浄化方法，特開2005-871
- 柴山敦・内田篤志・藤田豊久・橋本晃一：水酸化鉄化合物を用いた廃水中に含まれるヒ素の吸着除去，環境資源工学，Vol. 51, pp. 181-188, (2004)
- 古市隆三郎：含水酸化鉄<鉄さび>の熱分析，材料と環境，Vol. 42, pp. 322-330, (1993)