

鉄系資材による砒素及びセレンの除去技術

富田 恵一, 若杉 郷臣, 明本 靖広, 稲野 浩行

Removal of Arsenic and Selenium with Iron-Based Materials

Keiichi TOMITA, Motoomi WAKASUGI, Yasuhiro AKEMOTO, Hiroyuki INANO

キーワード：砒素, セレン, 酸化水酸化鉄, 汚染土壌, パッシブトリートメント

1. はじめに

自然由来の汚染土壌に関する取り扱いを含む土壌汚染対策法の改正(平成22年)された。これに伴い、土壌溶出量基準が定められている項目のうち、自然由来汚染の可能性がある項目として、カドミウム、クロム(VI)、水銀、セレン(以下Se)、鉛、砒素(以下As)、ふっ素、ほう素が該当することになり、これらの汚染物質に関する経済性の高い汚染土壌対策技術が望まれている。一方、北海道内においては、多くの種類の有害元素に対して高リスクな鉱化変質帯の地質以外にも、湖沼堆積物、氾濫原堆積物、炭質物層(As)、海域堆積物(As及びSe)など多種の自然由来土壌からの溶出リスクが知られている¹⁾。

汚染土壌の処理法のなかで、パッシブトリートメントは、自然界で得られる地形勾配、微生物代謝、光合成、化学反応などを処理のエネルギー源として利用し、低頻度の保守管理だけで設計寿命の間十分に機能するような、土壌汚染をその場で回避・抑制ないし処理する工学的手法である²⁾。そのため、運用時のエネルギー消費が少なく、汚染土壌の移動がないので掘削、運搬などに伴う経済的及び環境負荷が発生しない手法として注目されており、具体的には、人工湿地や嫌気性石灰石水路などによる処理のほか、図1に示す汚染土壌の地下水脈に透水性かつ反応性の資材を使用した透過反応壁(Permeable Reactive Barrier, 以下PRB)²⁻⁴⁾を設置し、有害物質を系外に出さないようにするシステムが検討されている。PRBは汚染土壌に含まれる有害物質を直接除去する方法ではないため、全ての有害物質を除去するまでは長時間を要するが、施工後、設計寿命までの間はメンテナンスフリーに近く、北海道のような積雪地において厳冬期の保守の容易さなど大きな利点がある。

筆者らは、有害物質として六価クロムを対象に鉄粉を用い

る還元処理に関して、反応速度などについての基礎的な検討⁵⁾を行ってきた。

本研究では、As及びSeを処理対象とし、環境基準や土壌汚染対策法での濃度規制値0.01mg/Lの10~1000倍程度の汚染の拡散防止を考慮した処理資材の基礎検討を行った。また、PRBによるパッシブトリートメントを想定して、透水性を確保するために担体への担持物を試作し、有害元素の除去に関する基礎的な反応特性を調べた。

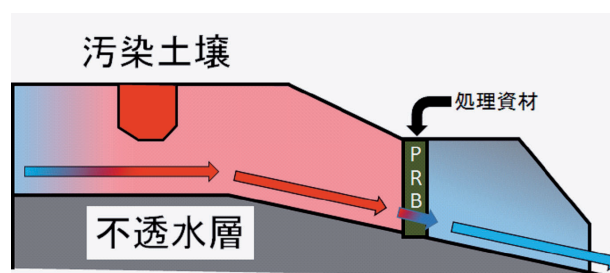


図1 透過型反応壁 (PRB) の概念

2. 実験

2.1 装置及び試薬

2.1.1 装置

試薬による除去試験にはシェーカー (YAMATO製SA-31型, 振とう幅40mm) を、振とう速度を200rpmで使用した。担持物による除去試験にはミキサー (EYELA製高速振とう機キュートミキサーCM-1000型, 振とう幅3mm, 回転数400rpm) を使用した。カラム試験で送液にはペリスタルティックポンプ (レーニン製DYNAMAX PR-1型) を、外径1.30mm 内径0.85mmのタイゴンR3607製チューブをセットして予め回転数と流量の関係を確認して使用した。カラムは柴田科学製カラムHLC-15S型, カラム長150mmを使用した。

2.1.2 試薬

除去試験に用いる有害元素として、As(III)は原子吸光分析用標準液(キシダ化学As:1000mg/L, 原料:三酸化二砒素, 微塩酸酸性), As(V)は砒素水素二ナトリウム七水和

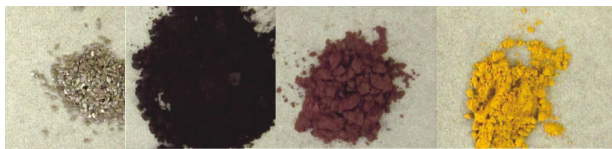
事業名：経常研究

課題名：有害元素類汚染土壌の化学形態分析および無害化資材に関する研究

物(和光純薬製, 特級), Se (IV) は原子吸光分析用標準液(キシダ化学Se: 1000mg/L, 原料: 亜セレン酸), Se (VI) はセレン酸(関東化学製)を用い, ICP 発光分光分析装置(島津製作所製ICPS-8100特型, 以下ICP-AES)により精確に定量して適宜希釈して使用した。また, pH緩衝液として炭酸水素ナトリウム(関東化学製, 特級)を使用した。

除去の検討には, 比較的安価な資材と考えられる鉄系の化合物として, 鉄粉(キシダ化学製C, S定量用, 0.2~0.9mm), 四三酸化鉄(関東化学製, 一級), 酸化第二鉄(関東化学製, 特級), 酸化水酸化鉄は水酸化鉄(III)(キシダ化学製, 「approx. FeO(OH)」と記載されている)の各試薬を用いた。図2に各種試薬資材を示す。

また, 酸化水酸化鉄を担持させる担体としては5号硅砂を使用した。各種化学処理及び湿式分析には硝酸(関東化学製, 電子工業用ELグレード)と塩酸(関東化学製, 原子吸光分析用)を用い, 純水は超純水製造装置(ELGA-オルガノ製PURELAB ultra Analytic)で精製した超純水を使用した。



鉄(Fe) 四三酸化鉄(Fe₃O₄) 酸化第二鉄(Fe₂O₃) 酸化水酸化鉄(FeO(OH))
図2 鉄系化合物試薬

2.2 各種分析方法

溶液中の全元素濃度測定には濃度領域に応じてICP-AESまたはICP質量分析装置(agilent製7700x型, 以下ICP-MS)を使用した。ただし, 測定液に懸濁物質が含まれている場合は, 必要に応じて孔径0.2μmメンブランフィルターでろ過した。また, 除去資材の表面観察は走査型電子顕微鏡(日本電子製JSM-6610LA)及びエネルギー分散型特性X線分析装置(JED-2300/DrySD検出器)を用いた。

2.3 除去資材の検討

As及びSeの除去資材として各種鉄化合物(試薬)の除去能力について検討した。AsまたはSe溶液と各種還元資材を混合し, 振とうするバッチ式除去試験を行った。図3に試験のフローを示す。反応前の有害物質濃度に対する反応前後の有害物質濃度減少分を除去率として算出した。

2.4 酸化水酸化鉄担持物によるAs除去の検討

酸化水酸化鉄は, PRB等で使用するには粒度が小さく透水性が低いため, 透水性の確保を目的として, 5号硅砂に酸化水酸化鉄を担持させた資材を試作(図4)し, As溶液と混合し振とうするバッチ式除去試験を行った。図5に試験のフローを示す。この資材では粒子同士の摩擦による破損を防ぐため, 溶液が緩やかに動く程度の撹拌とした。なお, 炭酸水

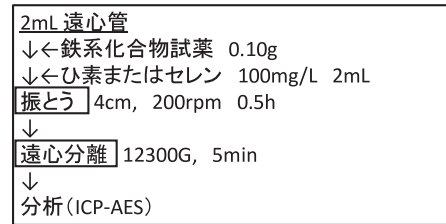


図3 鉄系化合物(試薬)によるAs, Se除去試験フロー

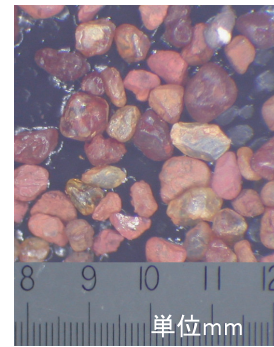


図4 試作した酸化水酸化鉄担持処理資材(担持量 10.8mg/g-wet)

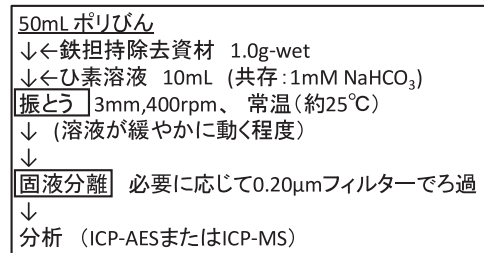


図5 酸化水酸化鉄担持物によるAs除去試験フロー

素ナトリウムはpHを中性付近にするために1mM濃度になるように添加した。

2.4.1 酸化水酸化鉄担持物によるAs除去時間の影響の検討

試作資材がAsを除去するのに必要な時間について調べるため, 振とう時間を0.25~21hに変化させて除去試験を行った。試作資材の酸化水酸化鉄担持量は10.8mg/g-wetとした。溶液のAsはIII価で初期濃度は10mg/Lとした。

2.4.2 酸化水酸化鉄担持物によるAs価数及び濃度の影響

処理するAsの価数(III, V)及び濃度(0.1~10mg/L)を変化させて2.4.1項と同様の試験を行った。試作資材は前項と同じものを用い, 処理時間は4hとした。

2.4.3 酸化水酸化鉄担持量の影響

単位硅砂質量に対して担持酸化水酸化鉄量を0~16mg/g-wetまで変化させた担持処理資材を試作し, 溶液のAs(III)の初期濃度10mg/Lで2.4.1項と同様の試験を行った。処理時間は5hとした。

2.5 酸化水酸化鉄担持物によるSe除去の検討

Se(IV)を用いて2.4.1項と同様の試験を行った。試作資材の酸化水酸化鉄担持量は12.0mg/g-wetとした。溶液のSe(IV)初期濃度は10mg/L、液量は10mLとした。また、Se(VI)については、酸化水酸化鉄担持量10.8mg/g-wetの試作資材を1.0gのみの場合と、同試作資材1.0gに鉄粉1.0gを加えた場合の除去試験を行った。鉄粉は塩酸(約6M)で表面を洗浄し純水で十分塩酸を洗い流したものを使用した。

2.6 酸化水酸化鉄担持物による透水性の検討

硅砂の透水層で挟まれた酸化水酸化鉄担持処理資材層を設けた図6に示した実際の土壤を模したカラムに、純水を約1年間通液し、透水性の確認を行った。

カラムへの充填は端部に石英ウールを充填し、十分水洗した5号硅砂をカラムの下部まで純水を用いて流し込み表面を平にならしたところに担持酸化水酸化鉄量0~6.1mg/g-wetの酸化水酸化鉄担持処理資材10gと純水洗浄した硅砂10gを混合して純水で流し込み、カラム上端まで同様に5号硅砂を満たした。ペリスタルティックポンプのチューブとはPTFE製のチューブで接続した。カラムは内径15mmで酸化水酸化鉄担持処理資材層の厚さは実測72mmであった。硅砂(石英)の真比重2.65⁹⁾より空隙の体積を計算し、さらに空隙1mLあたりの長さや流速から処理層中の線速度を算出した。



図6 酸化水酸化鉄担持物充填カラム

3. 結果と考察

3.1 除去資材の検討

図7に除去資材に対するAs(III)及びSe(IV)除去率を示す。全ての資材においてAs(III)、Se(IV)とも溶液中の濃度が減少した。しかし、除去率には差が見られAsに対してSeは除去率が低い傾向にあった。また、鉄粉による除去率は20%未満と低く、四三酸化鉄及び酸化第二鉄では30~70%、酸化水酸化鉄ではほぼ100%であった。したがって、酸化水酸化鉄は、鉄粉などより除去率が高く、環境基準の1000倍濃度(100mg/L)のAsまたはSeをほぼ完全に除去できると

か、比較的安価であることから、処理資材として有望であると考えられる。

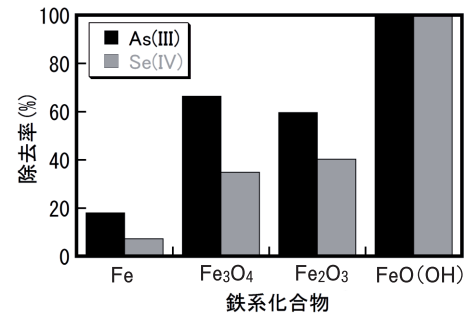


図7 鉄系化合物によるAs(III)、Se(IV)除去試験結果

3.2 酸化水酸化鉄担持物によるAs除去の検討

3.2.1 酸化水酸化鉄担持物によるAs除去時間の影響の検討

図8に振とう処理によるAs(III)の時間ごとの濃度変化を示す。これより、As濃度は2hで大きく低下し、その後、緩やかに低下していくと考えられることから、以降の検討では振とう時間を4hまたは5hとした。しかし、21h後でもAs(III)は完全に除去されなかった。このとき除去されたAsの量から計算すると担持物1g-wet(酸化水酸化鉄10.8mg)では0.08mgのAs(III)を除去でき、これは酸化水酸化鉄に対して0.74%の量である。

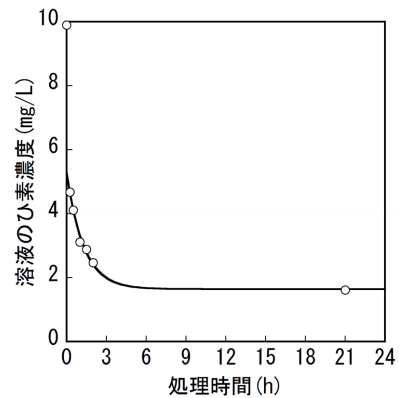


図8 担持物によるAs(III)除去に対する処理時間の影響 (担持量: 10.8mg/g-wet)

3.2.2 酸化水酸化鉄担持物によるAs価数及び濃度の影響

図9にAsの価数及び初期濃度を変えて除去試験を行った結果を示す。全体的にIII価よりV価の方が除去率が高く、特に初期濃度1mg/L以下ではほぼ完全に除去できていることがわかった。

As化合物と鉄化合物の溶液からの水酸化鉄共沈では、V価の方が共沈しやすいとされており⁷⁾、As(V)のほうが鉄化合物に対しての親和性が高く、除去率も高かったと推察される。

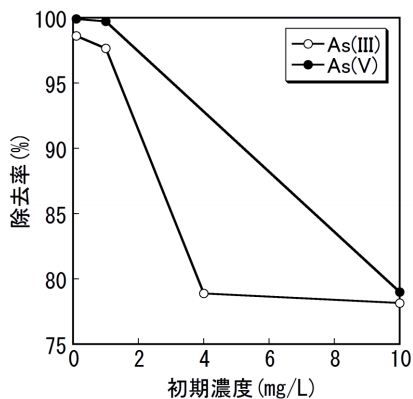


図9 担持物による As 除去に対する As の価数及び濃度の影響 (処理時間: 4h)

3.2.3 酸化水酸化鉄担持量の影響

図10に、酸化水酸化鉄担持量を変化させて As (III) を除去した結果を示す。これから、担体である珪砂のみでは全く As (III) が除去されておらず、担持量の増加につれて、

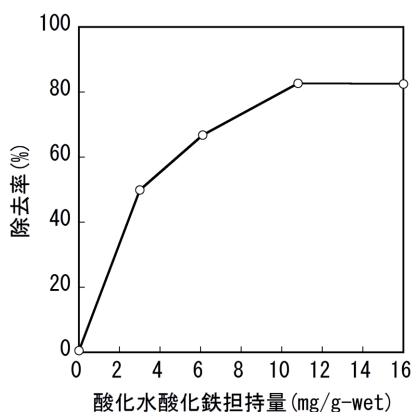


図10 担持物による As 除去に対する酸化水酸化鉄担持量の影響 (初期濃度: 10mg/L, 処理時間: 5 h)

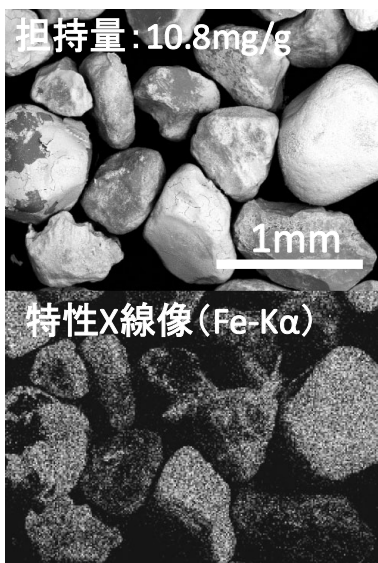


図11 担持物の走査型電子顕微鏡写真 (反射電子立体像) 及び鉄の特性 X 線像

10mg/g-wetまで、Asの除去率も増加することがわかった。ただしそれ以上では、除去率が増加しないことから、酸化水酸化鉄層の厚さなどが影響している可能性が示唆されるが詳細は不明である。

また、図11に示す10.8mg/g-wet担持物の走査型電子顕微鏡写真 (反射電子立体像) 及び鉄の特性X線像から、鉄が検出されない部分があり、すでに一部が剥離していることが観察された。これより、最大でも10mg/g-wet程度の担持が望ましいことがわかった。

3.3 酸化水酸化鉄担持物によるSe除去の検討

図12に振とう処理による Se (IV) の時間ごとの濃度変化を示す。これより、Se濃度は As (III) 同様 2h で大きく低下し、その後緩やかに低下している。しかし、24h 後でも Se (IV) は完全に除去されず、残存する Se濃度は As (III) と比較しても高く、量に換算すると酸化水酸化鉄12.0mg に対しての Se (IV) 除去量は 0.032mg となり、これは酸化水酸化鉄に対して0.27%の量で、酸化水酸化鉄に対して除去可能な As (III) の率 (0.74%) と比較して半分以下である。

次に、図13に Se (IV), Se (VI), Se (VI) (ただし、処理資材として酸化水酸化鉄担持物に鉄粉を添加) に対する Se の除去率を示す。Se (IV) の除去率は20%程度と低く、Se

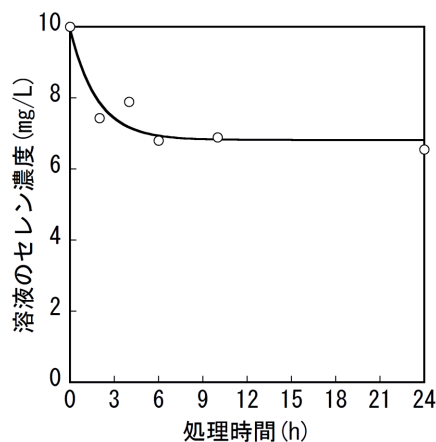


図12 担持物による Se (IV) 除去に対する処理時間の影響 (担持量: 12.0mg/g-wet)

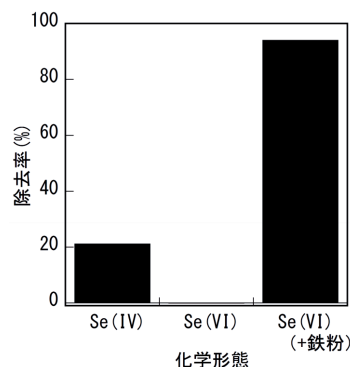


図13 担持物による Se 除去に対する価数及び鉄添加の影響

(VI) はほとんど除去されない。しかし、鉄粉を併用すると Se (VI) は94%除去された。これは、Se (VI) が鉄粉により還元され Se (IV) になり、さらに酸化水酸化鉄担持物だけでなく追加した鉄粉の表面でも Se が除去されているためと考えられる。ただし、実際の PRB 等で使用する場合、鉄粉は錆びて粒子同士が固着し透水性が著しく低下する可能性があるため、さらなる検討が必要であると考えられる。

3.4 酸化水酸化鉄担持物による透水性の検討

透水性を確認するため酸化水酸化鉄担持物及び珪砂を充填したカラムに純水を 1 mL/h の流量で長期間通水した。線速度は空隙率等からの計算から 1.39 cm/h である。この流速で約 12 ヶ月連続通水したところ目詰まりや送圧上昇による問題は認められなかった。その後カラムを分解し、充填されていた担持物を確認したところ、全く目詰まりや粒子同士の固着等は認められなかった。これより、本資材は長期間安定して透水性を維持できることがわかった。ただし、この資材は担持体表面に酸化水酸化鉄層が覆う構造であり、寒冷地での使用時には凍害等による剥離等の懸念があり、劣化度合いなどさらなる検討が必要であると考えられる。

4. まとめ

- (1) As, Se 汚染土壌処理を念頭に安価な素材である鉄系化合物試薬資材について検討した結果、鉄粉、四三酸化鉄、酸化第二鉄、酸化水酸化鉄により As (III), Se (IV) の除去が可能で、酸化水酸化鉄が最も除去性能が高いことがわかった。
- (2) PRB 等での使用を念頭に透水性を有する資材が必要であることから、酸化水酸化鉄を珪砂の表面に担持させた資材を試作し、各種 As 及び Se 除去試験を行ったところ、As (III 及び V), Se (IV) については除去可能で、設計に必要な酸化水酸化鉄単位量に対する各元素についての除去量も明らかになった。さらに、酸化水酸化鉄に対しての除去量は As (III) > Se (IV) であること、及び濃度平衡に達するまでには 4 h 程度の時間が必要であることがわかった。また、Se (VI) については本資材単独では除去されないが、鉄粉を混合して使用することで除去可能となった。
- (3) PRB を念頭に、本資材と珪砂を混合して実際の土壌を模したカラムを試作し、長期間の通水性試験を行ったところ、線速度 1.39 cm/h において、少なくとも約 12 ヶ月間は目詰まりや粒子の固着がなく使用できることがわかった。

謝辞

本研究で使用した純水・超純水製造システム、ICP 発光分光分析装置、ICP 質量分析装置は、競輪の補助を受けて整備

されました。記して感謝いたします。

引用文献

- 1) 垣原康之・野呂田晋・高橋良 他：北海道における自然由来有害物質の分布状況，地質研究所調査研究報告第 41 号，(2014)
- 2) 納篤：JOGMEC の新たな鉱害防止への取り組み－鉱害環境情報交換会資料－平成 19 年 12 月 4 日，(2007)
- 3) United States Environmental Protection Agency: Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation, EPA/600/R-98/125, p.1-7, (1998)
- 4) David W. Blowes・Carol J. Ptacek・Shawn G. Benner, et. al.: Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers, Journal of Contaminant Hydrology, 45, p.123-137, (2000)
- 5) 富田恵一・若杉郷臣：土壌中の六価クロム還元処理の基礎検討，北海道立総合研究機構工業試験場報告，No.316, p.163-166, (2017)
- 6) 地学団体研究会・地学事典編集委員会編：増補改訂地学事典, p.573, (1981)
- 7) 並木博編：詳解工業排水試験方法 [JIS K 0102:2013] 改訂 5 版, p.507, (2014)