

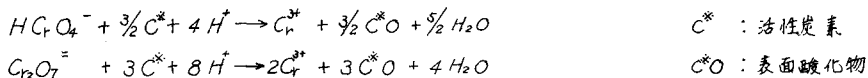
1. 緒論

活性炭素を用いた有機物質の吸着除去処理法は、その高い信頼性と確実性から水質保全を目的とする有効な手法の一つとしてよく知られ、かつ応用されつつある。活性炭素の優れた面とは明らかにそのものの吸着能であり、吸着剤としての性質が溶解性物質はもとより、脱色脱臭、病原菌、金属等々の除去についていかに作用するか、そしてその作用をいかに効果的かつ経済的に応用するか、ということが多くの研究者の手によって研究されてきた。

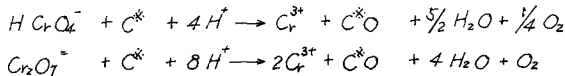
本試験研究の目的は、吸着剤として知られている活性炭素のもう一つの面、つまり水処理の分野における炭素の還元剤としての性能を検討することである。換言すれば、本研究はクロム酸の還元処理に関して活性炭素がいかなる機能を示すかということについて試験したものである。

クロム酸は強酸性下の環境で還元される。その *Std. Red. Potential* E が、 $E = E_0 + 23RT/6F \cdot \log (Cr_2O_7^{2-}/[Cr^{3+}])^2$ または $E = E_0 + 23RT/3F \cdot \log (H_2CrO_4/[H^+]/[Cr^{3+}])$ に示されるように、還元効果は水素イオンの濃度に大きく影響される。活性炭素による金属または金属イオンの吸着除去については、反応溶液の pH が吸着効果と密接な関係があるという事実が指摘されている。活性炭素や石炭などのような炭素質を主成分とする材料がクロム酸イオンに対して吸着または特異的な還元能を保有していることも明らかにされているが、反応機構は必ずしも明確ではない。

活性炭素とクロム酸イオンとの間に生ずる可能性の高い反応に関して、活性炭素が還元剤として作用する酸化還元型の反応を生じ、この反応によって活性炭素の表面に表面酸化物が生成されると仮定すると、つぎの反応式が仮定式として導かれる。

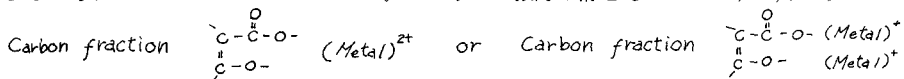


または、可能性のある仮定反応式としてつぎのものが考えられる。



これらの仮定式は、クロム酸イオン—活性炭素の反応が酸を触媒とする反応であることを意味していて、反応溶液の pH が反応の進行の度合いに大きく関与していることが分かる。この仮定式を基に、水素イオンの活動度係数を1とみなして六価のクロムイオン 100 mg/l を還元する場合の溶液の初期の pH レベルを求めると約2.1となる。また、反応が進行するにつれ、溶液の水素イオンが消費され中和される方向に向かうであろうことも予測される。

可能性のあるクロムの除去機構は三つの非溶解性の形態が考えられる。一つは、活性炭素が六価のクロムを直接に吸着することである。つぎは、反応の進行によって六価のクロムが三価のものに還元され、 pH の移動によって水酸化物を形成し沈殿することである。たとえば、六価のクロム 100 mg/l がすべて還元され、溶液中に三価のクロムイオンとして残留し、かつクロムイオンのシステムが平衡に達している場合、理論上ではクロムの水酸化物は $pH \approx 5.3$ にて沈殿し始め、アルカリ剤の添加による $pH \approx 8.8$ でクロムの溶解度は最少となる。もう一つは、活性炭素の表面酸化物、換言すれば、酸素を含む官能基とクロムイオンとの間に起り得ると考えられるキレーションによって固定除去されることであって、その一般的な構造はつぎのように考えられる。



2. 試験方法

本試験に供した活性炭素はソルミコール活性炭 No. 9F1、銘柄 HC-20 で、 $mesh^{\#} 48 \sim 100$ のものをフルイ分けし、このものを十分に蒸留水で洗浄し、乾燥せしめたものを用いた。

試験はすべてバッチ式で行った。重クロム酸カリウムを用いて六価のクロムを 100 mg/l 含む溶液を調整し、このものの適当量を共栓三角フラスコにとり、適当濃度の塩酸溶液を滴下混入して所定の pH レベルまで pH を低下せしめ、しかるのち $0.05 \sim 0.20 \text{ wt. \%}$ の活性炭素を投入し、シェーカーで撹拌した。以後、適当時間経過毎にシェーカーを停止して活性炭素を沈殿せしめ、その上澄液の一部について残留するクロムの濃度を測定した。六価のクロムの濃度測定はジフェニルカルバジドを用いた分光光度法で、また全クロムは原子吸光法で行った。

3. 試験結果

本試験結果の一部について要約してつぎに述べる。

図-1 はクロム酸-活性炭素の反応によって認められた pH の経時変化を示したもので、溶液の pH を酸性側に調整した場合には、反応開始後約 30 分以内に顕著な pH の変動が見られ、以後は徐々に終末に達しつつある傾向が示されている。また、pH を 2.0 以下のレベル以下の場合には、わずかな上昇傾向が見られるが試験期間を通して pH とほぼ同一の pH を示した。図-2 は適当時間後の溶液中の全クロムと六価のクロムの残留濃度の関係を表している。この関係から、1) Cr(VI) の減少は経時的に進行し、とくに $\text{pH} < 3.5$ の場合に効果が大である。2) $\text{pH} \approx 2.5$ の場合に経時的に最大の吸着除去効果が認められる。3) $\text{pH} < 2.5$ の場合、経時的に Cr^{6+} の残留濃度が増加し、従って T-Cr のそれも増加する。良好なる吸着効果は認められない。4) $\text{pH} = 2.5 \sim 3.5$ の場合、検出される Cr^{6+} の濃度は比較的低い。これらのことから、クロム酸の還元を目的とした試験を行うため、pH を 2.0 に調整し、六価のクロムの経時変化を求めこれを図-3 に図示した。この図の一連の曲線は、いずれの投入量の場合にても反応の大部分が約 30 ~ 60 分で終了することを示している。この結果をもとに、六価のクロムの減少に関する動力学的反応速度を求めてみると図-4 に与えられる結果が得られた。この場合、反応が酸を触媒とするもので、水素イオンの濃度が実質的に変化せず、またクロム酸イオンの減少がクロム酸イオンについて 1 次の反応次数で表わされると仮定した。この内容から、いずれの投入量の場合にても反応開始後のある時間内では同一の反応速度が認められ、活性炭素の表面積が pH と同様反応に関与する大きな要素であることが分かる。また、反応速度係数を利用して、pH を 2.0 に維持する場合、投入量に対応した Cr(VI) の残留濃度が予測できることになる。

最後に、本試験の分析に協力された日大理工土木学生荒木和義、林栄司両君に感謝の意を表します。

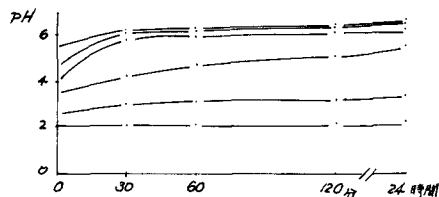


図-1 pH 変化 (活性炭素投入量 0.2%)

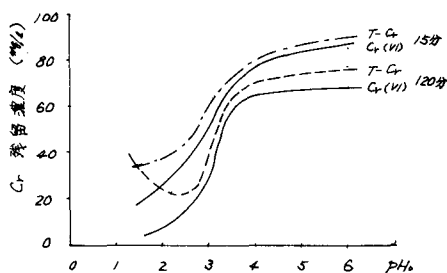


図-2 pH とクロムの経時変化 (投入量 0.2%)

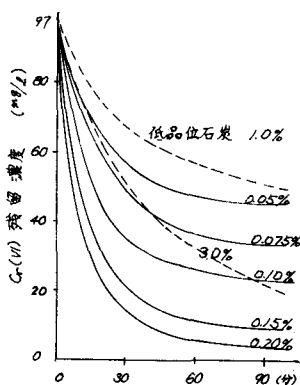


図-3 活性炭素投入量とクロム酸の経時変化 ($\text{pH} = 2.0$)

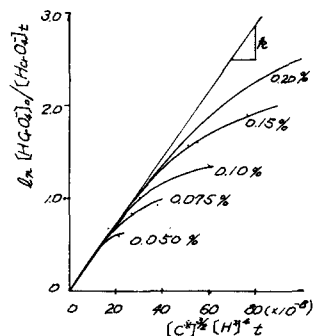


図-4 $\text{pH} = 2.0$ におけるクロム酸の減少速度