

水酸化鉄(Ⅲ)－酸化ビスマス混合焼成剤のアンチモン吸着特性に関する基礎研究

大同工業大学大学院 学生員 ○森 俊介
大同工業大学 正 員 堀内将人

1. はじめに

アンチモンは慢性毒性が強く、水質環境基準では要監視項目として $20 \mu\text{g/L}$ 以下という指針値が設定されている。自動車用品などの難燃助剤としての利用が多く、国内需要量は年間約 14,000t である。廃水中アンチモンの浄化方法としては、塩化第二鉄による共沈法が一般的であるが、除去率は高くなく、より有効な除去率の開発が望まれている。

発表者らは、古屋伸等⁽¹⁾が提案しているヒ素の吸着除去剤の作成方法を参考に、同族のアンチモンの吸着除去剤として、水酸化鉄と酸化ビスマスを混合焼成した吸着剤を調製し、その有効性について検討している。本報では、種々の溶液中の無機性ならびに有機性アンチモンを吸着除去する実験を実施した結果について報告する。

2. 試料の調製および実験方法

2-1 溶液の調製

超純水、河川水（ろ過処理を施したもの（ろ過○と略記）・未ろ過のもの（ろ過×と略記））、および土壌溶液を溶媒として、所定の三酸化アンチモン、もしくは酒石酸アンチモンカリウムを添加し、 $2\text{mg/L} \sim 30\text{mg/L}$ のアンチモン溶液を調製した。河川水には、ポリエステルを中心に高分子化学技術を利用した製品を生産している、愛知県内の工場排水口付近の河川水を用いた。土壌溶液には、同社敷地境界の土壌を精製水抽出した上澄み液を用いた。

2-2 吸着剤の調製

水酸化鉄-酸化ビスマス混合焼成剤の調製方法を以下に示す。

水酸化鉄と酸化ビスマスを表-1に示す重量比で、瑠璃乳鉢中でよく混合させ、電気炉を用いて 400°C で4時間半焼成した後、除冷する。得られた水酸化鉄-酸化ビスマスの粉体を濃度 0.5mol/L の希硝酸中でマグネチックスターラーを使って1時間撹拌したのち、ろ取（ADVANTEC 5A ろ紙を使用）し、さらに精製水を通水して硝酸を洗浄する。その際、洗浄水が $\text{pH}3 \sim 4$ になるまで通水する。得られた粉体を恒温器で 60°C 、48時間乾燥させる。以上の一連の操作によって吸着剤を得た。

2-3 実験方法

アンチモン溶液 20mL と吸着剤 1g を 50mL ポリビン内で接触させ、 25°C の恒温振とう器（アズワン社製、TR-2A）により 200rpm で振とうした。上澄み液 1mL を10分後・30分後・1時間後に採取し孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過後、溶液中のアンチモン濃度を ICP 質量分析器（Agilent7500ce）により測定した。同時に溶液中の pH と ORP も測定した。同一条件の実験は各々2回ずつ実施した。

3. 結果および考察

3-1 配合比・溶質・溶媒を変化させた場合のアンチモン除去効果の比較

図-1、図-2は三酸化アンチモン（無機アンチモン）、または酒石酸アンチモンカリウム（有機アンチモン）を添加したときの溶液中アンチモン濃度と水酸化鉄（Ⅲ）－酸化ビスマス配合比との関係を示している。無機アンチモン溶液では配合比 $1:1$ 、有機アンチモン溶液では配合比 $1:0.5 \sim 1:0.8$ 程度で60分後の溶液中アンチモン

表-1 検討した水酸化鉄と酸化ビスマスの配合比

水酸化鉄：酸化ビスマス	
1	0
1	0.1
1	0.2
1	0.5
1	0.8
1	1
1	1.2
1	1.5

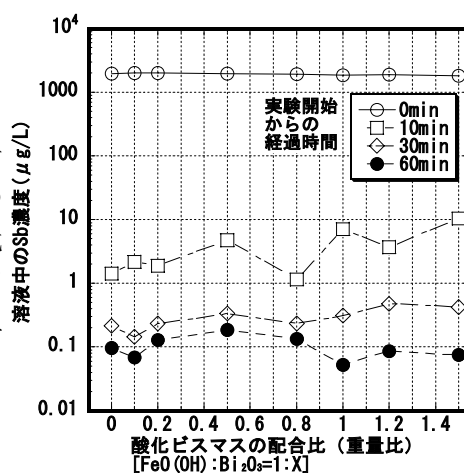


図-1 吸着実験の結果
溶媒：超純水
溶質：三酸化アンチモン

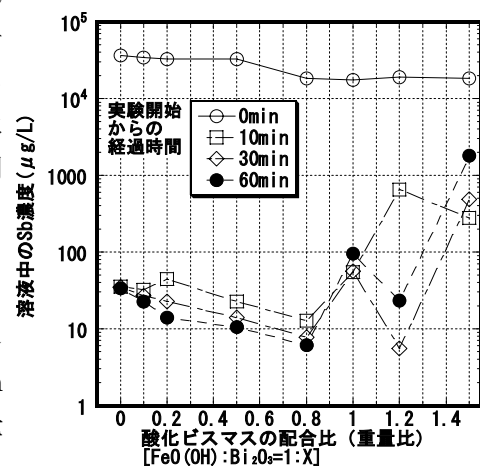


図-2 吸着実験の結果
溶媒：超純水
溶質：酒石酸アンチモンカリウム

濃度が極小値を示していることが分かる。図-1と図-2から適切と判断した配合比の吸着剤を用いて行なった吸着実験の結果を図-3、図-4に示す。

河川水(ろ過×)の無機アンチモン溶液と有機アンチモン溶液では同程度の除去率を示した。河川水(ろ過○)の有機アンチモン溶液が実験期間を通じて最も高い除去率を示した。超純水の場合、実験開始10分後は無機アンチモン溶液の方が除去率は低いが、実験開始60分後には逆に高くなっている。土壌溶液では一貫して無機アンチモン溶液の方が高い除去率を示した。このことから、無機アンチモン溶液ではアンチモン以外の不純物を含まない超純水で除去効果が最も高く、不純物を含む溶液でも高い除去効果があることが分かる。有機アンチモン溶液については、河川水程度の多少の不純物を含む溶液であれば、高い除去効果を示すことが分かった。

吸着実験時には溶液中アンチモン濃度と同時に、pHとORPの計測を行っていた。実験開始10分後に溶液中アンチモン濃度が低下したとき、pHは大きく下がり、ORPは上昇している。実験開始30分後には溶液中アンチモン濃度が平衡値に達するとともに、pHとORPも平衡値に達していた。このことから、実験開始30分後までに吸着剤によるアンチモンの吸着反応がほぼ平衡に達していると推定される。

3-2 液固比を変化させた場合のアンチモン除去効果の比較

図-5はそれぞれ、配合比1:1の吸着剤を使用し、液固比を変えて無機・有機アンチモン溶液(溶媒は超純水)を添加して吸着実験を実施した時の溶液中アンチモン濃度の時間変化を示している。液固比500:1までは60分後の溶液中アンチモン濃度が指針値以下まで低下した。液固比20:1と液固比100:1の場合の溶液中アンチモンは、無機・有機アンチモンを添加した溶液でともに高い濃度低下を示した。液固比10000:1の場合には、実験開始10分後の大きな濃度低下は見られず、その後60分経過まで濃度低下が緩やかに進むが除去率は約36%にとどまった。

4. おわりに

液固比20:1の吸着実験では、水酸化鉄(Ⅲ)－酸化ビスマス混合焼成剤の配合比として、三酸化アンチモン(無機アンチモン)溶液では配合比1:1、酒石酸アンチモンカリウム(有機アンチモン)溶液では配合比1:0.5が最も効果的であった。また、実験開始30分後までにアンチモンの吸着反応がほぼ終了していることが分かった。液固比を変化させた場合、液固比500:1でも有効なアンチモン除去効果が得られることが分かった。

本研究では水酸化鉄(Ⅲ)－酸化ビスマス混合焼成剤によるアンチモンの吸着機構を明らかにするまでには至らなかった。今後、検討を行う予定である。

参考文献

- (1) 古屋伸秀樹、笠井利浩；マンガノ酸化物を用いた水溶液中ヒ素の吸着除去、日本文理大学紀要 第28巻 第2号、および特願2002-86995、特開2003-160338

謝辞 本研究の分析に協力して頂いた大同工業大学工学部4年生の藤田広海氏に感謝の意を表します。

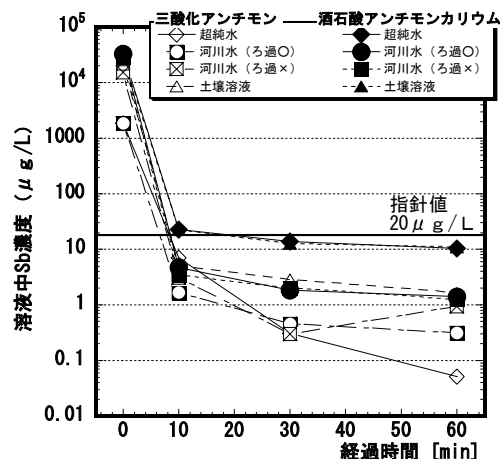


図-3 溶液中アンチモン濃度の時間変化
三酸化アンチモン：配合比1:1
酒石酸アンチモンカリウム：配合比1:0.5

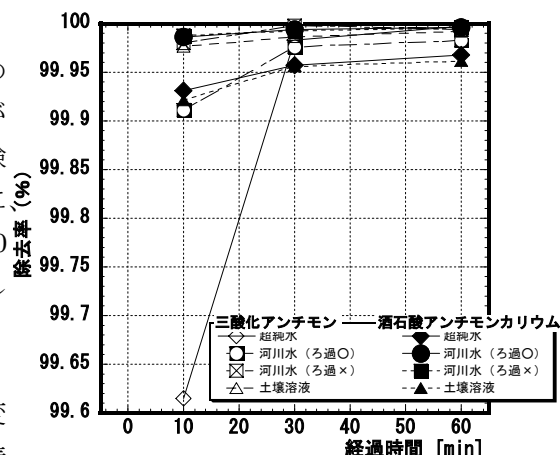


図-4 アンチモン除去率の時間変化
三酸化アンチモン：配合比1:1
酒石酸アンチモンカリウム：配合比1:0.5

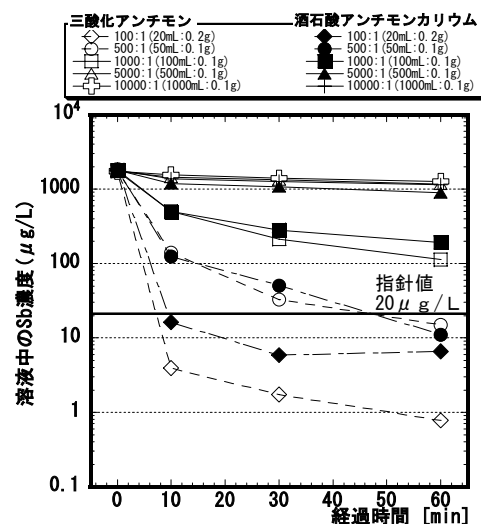


図-5 溶液中アンチモン濃度の時間変化
液固比を変化させた場合
(配合比1:1) 溶媒：超純水