炭素鉄複合材による水域混入自然由来ヒ素の除去特性

大分工業高等専門学校　正会員　○帆秋利洋・佐藤拓郎
日鉄ケミカル&マテリアル(株)　　山田勝弘・宮永俊明

１．はじめに

2018 年春に鹿児島県霧島連山硫黄山が噴火し，火山灰が広範囲に渡り降り注いだ現象は記憶に新しい．その火山灰に含まれたヒ素が大量に硫黄山周辺に噴出し，河川等の水系をつうじて近隣田畑を汚染した．その為，農作物の栽培に影響を及ぼし [1]、周辺水田は未だに閉鎖している事から早期の対策が必要となっている．また，山間トンネル等の建設工事で発生する泥水に混入したヒ素等，自然由来の重金属汚染 [2]も社会問題となっている．一方，産業界では 3R の一環として，製造プロセスで発生する産業副産物の有効利用法が求められている [3]．日鉄ケミカル&マテリアル株式会社は，製鉄プロセスから排出されるダスト、スケール、スラッジなどに由来する鉄くず，ならびに高炉用のコークス、ピッチなどに由来する炭素を原材料とした炭素鉄複合材を開発した．そこで，本研究では,この炭素鉄複合材を用いて，水域に汚染されたヒ素の吸着除去材料としての性能特性について検討した．

２．実験材料及び方法

使用した炭素鉄複合材（図-1）は，炭素と鉄のみで構成されており，局部電池効果により海水などの電界水中では継続的，安定的に鉄イオンを発生する．鉄が消費されると最終的には，炭素のみが残存する．炭素鉄複合材の製造方法は，原料とバインダーを混ぜて，還元雰囲気で酸化鉄がメタルになる温度条件で焼くだけの簡単に製造できる特徴を有す．その構造は，鉄粉と炭素粉が直接接触し内部はポーラス構造で，プロトタイプの物性は，鉄含有量が 35%，見掛け密度が 1.5～1.6，かさ比重が 1.0～1.1，開気孔率が 40～45%である．

実験はまず，炭素鉄複合材の水中における Fe の溶出特性について検証した．試験水は，中性水としてイオン交換水のみと，酸性水としてイオン交換水に硝酸を加えて酸性(pH1.02)にしたもの 2 種類について検討した．各試験水を 300mL 容ガラス製ビーカーに各 250ml 投入し，炭素鉄複合材を 6.0g 添加した後，ジャーテスター(アズワン(株)　RSH-1DN)に設置し 40rpm で連続攪拌した．分析のための採水は，0hr，1hr，3hr，5hr，24hr 後に各 10ml ずつ採取し，pH (HORIBA ポータブル型 pH メーターD-75) 測定後に 0.45μm フィルター (Sartorius Minisart Syringe Filter)で濾過した．採取した試験水は，鉄の濃度分析のため 100 倍希釈を行い，分析直前に硝酸を 0.1ml 添加して ICP-AES（島津製作所　ICPS-8100）にて分析した．

次に，火山灰による重金属汚染の原因となっているヒ素に着目して，その吸着除去特性について実験した．ヒ素を対象とした模擬汚染水は，ICP 分析用元素標準液(和光純薬製試薬)を用いて 10ppm に調整した．なお，模擬汚染水の pH は 2.04 の強酸性であった．炭素複合材は，模擬汚染水に対しての添加率(w/v%)を 0.5%，1%，2.5%，5%，10%，15%の 6 条件に設定した．実験は，模擬汚染水を 500mL 容ガラス製ビーカーに 250ml 投入し，それぞれ添加率の異なる炭素鉄複合材を投入した．その後，ジャーテスター (宮本理研 JMD-6E) に設置し 50rpm で連続攪拌した．分析のための採水は，0hr，1hr，3hr，5hr，7hr，24hr 後に各 10ml ずつ 20mL ディスポシリンジ (テルモ製) にて採取し，pH 測定後に 0.45μm フィルターで濾過した．採取した試験水は 100 倍希釈を行い分析直前に硝酸を 0.1ml 添加した．ヒ素の定量分析は，ICP-AES にて水溶液中のヒ素の濃度の変化をもとに除去率を求めた．

図-1 炭素鉄複合材

キーワード　炭素鉄複合材，ヒ素，重金属，吸着除去，
連絡先　〒870-0152　大分市牧 1666 番池　（独法）大分高専　都市・環境工学科　ＴＥＬ097-552-6945

© Japan Society of Civil Engineers

３．実験結果及び考察

水中における pH の挙動と鉄の溶解特性については，酸性水と中性水の各条件において時間の経過と共に鉄濃度と pH が上昇した．これは，複合材に含まれる鉄粉が水中に含まれる酸素と反応して酸化鉄を生成し，その際に水酸イオンが生成するため pH が上昇したと考えられる．鉄の溶出挙動を比較すると，酸性条件では中性条件のおよそ 100～200 倍も高い濃度の鉄が溶出した．以上の結果，炭素鉄複合材は，電子の授受により局部電池効果で鉄を継続的に水中へ溶出させる事が分かった．

炭素鉄複合材の添加率による pH の変化とヒ素濃度の変化についての結果を示す(図-2)．pH は，前述と同様に時間の経過と共に上昇し，炭素鉄複合材の添加率が多いほど顕著であった．ヒ素濃度の時系列変化を見ると，炭素鉄複合材の添加率が多いほどヒ素の除去速度が速まっていることが分かる．また，炭素鉄複合材の添加率 15%の条件が最も速く濃度が減少し，pH も最も速く上昇した．本結果より，炭素鉄複合材の添加率が多いほどヒ素の除去効果が高い事が分かった．本現象は，炭素鉄複合材から 2 価鉄が溶出し，その鉄イオンとヒ素イオンが結合して沈着除去されると考えられた [4]．すなわち，水中でのヒ素の除去メカニズムは，以下の反応に従い 2 価鉄の継続的溶出反応が進むことで可能になると推測された．

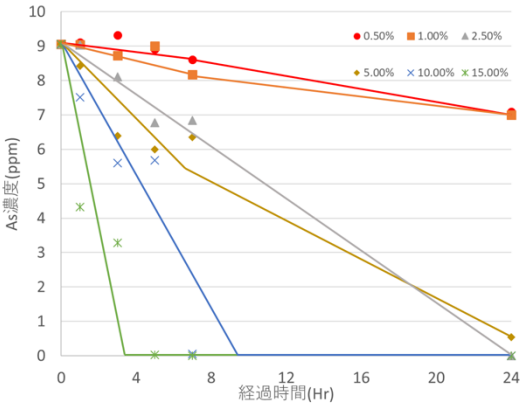

図-2　ヒ素濃度の時系列変化

$$Fe^{2+} + AsO_4^{3-} + O_2 \rightarrow FeAsO_4 \downarrow \text{（難溶解性）}$$

$$Fe(OH)_3\downarrow \text{への} AsO_4^{3-}\text{吸着}$$

なお，ヒ素の除去率と pH の関係について，ヒ素の除去率は pH の上昇に伴って向上し，pH が 4.3 以上で除去率が概ね 100%であった(図-3)．本結果より，炭素鉄複合材によるヒ素の除去効率は，pH と深く関連している [5] と考えられた．

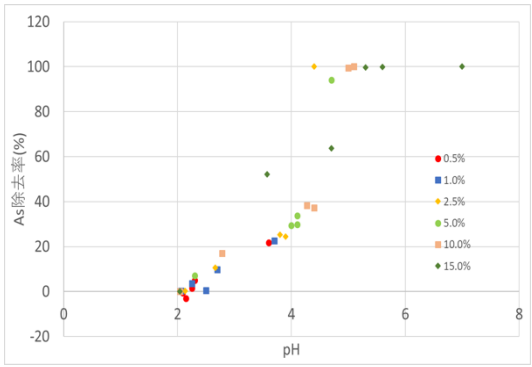

図-3 ヒ素の除去率とpHの関係

４．おわりに

本研究では，炭素鉄複合材の水中での鉄の溶出挙動とpHの変化やその添加率とヒ素の除去速度との関係，ヒ素除去率とpHの関係等，有効なデータが得られた．今後の課題としては，炭素鉄複合材による実際の汚染水に適用するための基本設計条件を明らかにし,実証試験へと展開する事である．

天然資源である鉄鉱石(酸化鉄)は，還元・溶解されて鉄分を取り出す際に数%の炭素(C)を含んでいる．炭素の含有量が多いと鉄は硬くなり，同時にもろい性質を持つ．反対に，炭素が少ないと柔らかい鉄になる．従って，炭素の量を調整することで，粘りのある強靭な材質を作ることができる．この特性を活かすことで，重金属処理に適した吸着特性と物性を有した材料の開発が要求される．

参考文献

1) 坂元隼雄，桜島火山灰中の重金属元素（銅，亜鉛，カドミウムおよび鉛）濃度, pp237, Nature of Kagoshima, 2014
2) 丸茂克美, 自然由来の重金属 に起因する土壌汚染問題への地球科学的アプローチ, pp878, 地学雑誌, 2007
3) 環境省，循環型社会形成推進基本法の趣旨，https://www.env.go.jp/recycle/circul/kihonho/shushi.html
4) 所千晴，水酸化第二鉄による希薄ヒ素共沈除去汚泥の As および Fe の EXAFS,pp1,九州シンクロトロン光研究センター県有ビームライン利用報告書, 2014
5) 柳々瀬健次郎，吉永鉄大郎，河野賢太郎，水酸化鉄(Ⅲ)共沈法による地熱水中のヒ素の除去，pp112-113, 分析化学 技術報告, 1983

© Japan Society of Civil Engineers