

鉄（VI）酸カリウムと浄水汚泥を併用した亜ヒ酸の酸化と不溶化に関する研究

岩手大学理工学部 学生会員 ○小笠原慶乃

岩手大学理工学部 非会員 笹本誠 正会員 石川奈緒 伊藤歩

1. はじめに

水および土壌環境中のAsは主に亜ヒ酸およびヒ酸とそれらの塩など（以下、亜ヒ酸類とヒ酸類とする）の形態で存在しており、還元状態では亜ヒ酸類の存在量が多いと考えられる。土壌中の亜ヒ酸類は地下水と接触した場合、ヒ酸類に比べて土壌に共存するFeやAlの酸化物に吸着されにくく、溶出しやすいと考えられる。

先行研究¹⁾では、酸化力と凝集効果を有する K_2FeO_4 を用いて水や土壌試料中の亜ヒ酸を酸化して不溶化できることを示した。しかしながら、不溶化した土壌が還元状態に曝されるとAsが再溶出する可能性や K_2FeO_4 のコスト的な問題も考えられる。一方、浄水汚泥は凝集剤として利用されたAlを含むことから、浄水汚泥をAsの不溶化剤として利用できる可能性がある。

以上より、本研究では K_2FeO_4 でAs(III)を酸化した後、Alを含む浄水汚泥を用いてAs(V)を不溶化する手法を考案し、その基礎的知見を得るために浄水汚泥を用いた水試料中の亜ヒ酸とヒ酸の不溶化実験を行った。

2. 実験方法

2.1 $Al_2(SO_4)_3$ による亜ヒ酸およびヒ酸の不溶化実験

As濃度が500 $\mu\text{g/L}$ の亜ヒ酸溶液(As_2O_3 を使用)とヒ酸溶液($Na_2HASO_4 \cdot 7H_2O$ を使用)をそれぞれ500 mL作成した。本研究では K_2FeO_4 を用いて水試料中の亜ヒ酸がヒ酸に酸化されたと仮定してヒ酸溶液を準備した。Al濃度が1 g/L, 5 g/L, 10 g/Lの溶液をそれぞれ作成した。 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液を亜ヒ酸溶液とヒ酸溶液に添加し、pHを7に調整し、2時間攪拌しながら経時的に試料を採取した。孔径0.22 μm のメンブレンフィルターで試料を濾過した後、そのろ液についてICP質量分析装置(ICP-MS, Thermo, iCAP Qc)を用いてAs濃度を測定した。

2.2 浄水汚泥を用いた水試料中のAsの不溶化実験

(1) 浄水汚泥の成分

本研究で用いた浄水汚泥は、盛岡市内の沢田浄水場（急速濾過方式、凝集剤としてポリ塩化アルミニウムを使用）と新庄浄水場（急速濾過および活性炭処理方式、ポリ塩化アルミニウムと粒状活性炭を使用）から採取した。下水試験方法上巻 - 1997年版²⁾を参照し、汚泥

の乾燥重量および強熱減量を測定してTSおよびVSを算出した。Al量に関しては、酸による加熱処理を行った後、誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-OES, Shimadzu, ICPE-9000)を用いて測定した。

(2) 希塩酸による浄水汚泥からのAl溶出量の把握

浄水汚泥を乾燥重量で6 gになるように、遠沈管(80 mL)に投入し、pHをそれぞれ2, 3, 4に調整した希塩酸を固液比が1:10となるように添加して汚泥懸濁液とした。その後、25°C、120 rpmで振とうした。最初の3時間までは30分毎にpH調整を行い、その後は、3時間後、6時間後(2回)に調整し、さらに6時間振とうさせ、合計24時間振とうを行った。その後は、10,000 rpmで20分間遠心分離を行い、上澄み液を濾過し、酸で加熱処理してからICP-OESでAl濃度を分析した。

(3) 浄水汚泥を用いた亜ヒ酸およびヒ酸の不溶化実験

2.1と同様に、亜ヒ酸溶液とヒ酸溶液をそれぞれ作成した。不溶化剤として、塩酸で処理した汚泥懸濁液と無処理の汚泥懸濁液(超純水との混合物)を添加した。汚泥添加量は、亜ヒ酸溶液に対しては固形物濃度で1 g/L, 2 g/L, 5 g/Lとし、ヒ酸溶液に対しては0.02 g/L, 0.1 g/L, 0.2 g/Lとした。汚泥懸濁液添加後にpHを7に調整し、2時間攪拌した。経時的に試料を採取し、pHを測定した。孔径0.22 μm のメンブレンフィルターを用いて濾過をした後、そのろ液についてICP-MSを用いてAs濃度を測定した。汚泥懸濁液は酸による加熱処理を行った後、Al量をICP-OESを用いて測定した。

3. 実験結果

図1に異なるAl添加濃度に対する水試料中の溶解性As濃度の経時変化を形態別に示す。

As(III)ではAl濃度を100 mg/Lまで増加させても、濃度はほとんど減少しなかった。一方でAs(V)は0.5 mg-Al/L程度でも、約100 $\mu\text{g/L}$ まで濃度が低下し、1 mg-Al/L以上ではほとんどが共沈し環境基準値である10 $\mu\text{g/L}$ 以下の濃度となった。

表1に浄水汚泥の含水率、強熱減量、強熱残留物量、Al量の割合を示す。含水率以外の項目については汚泥の乾燥重量に占める割合である。

キーワード : 土壌汚染、亜ヒ酸、不溶化、鉄(VI)酸カリウム、浄水汚泥

連絡先 : 岩手大学 岩手県盛岡市上田4-3-5、TEL: 019-621-644

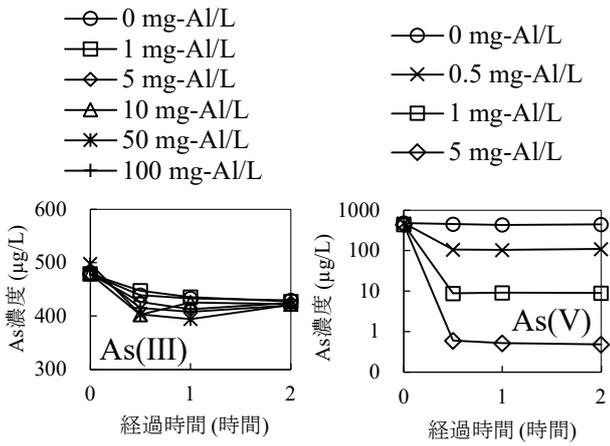


図1 Al₂(SO₄)₃添加での水溶液中のAs濃度の変化

表1 浄水汚泥の含水率、強熱減量、強熱残留物量、Al量の割合

	含水率 (%)	強熱減量 (%)	強熱残留物量 (%)	Al量 (%)
沢田浄水場	61.8	31.1	55.6	13.4
新庄浄水場	72.2	38.1	45.9	16.0

表2 浄水汚泥からのAl溶出量及び溶出率

	全量 (mg/g-dry)	pH	溶出量 (mg/g-dry)	溶出率 (%)
沢田	134	2	66.9	50.0
		3	43.7	32.7
		4	23.1	17.3
		無調整	0.0092	0.010
新庄	160	2	110	68.7
		3	62.4	38.9
		4	26.7	16.7

表2に浄水汚泥からのAlの溶出量および溶出率を示す。溶出率は、全量に対する溶出量の割合である。pHが低いほどAlの溶出率は大きくなった。新庄浄水場の汚泥におけるpH2での溶出量が最も多く、溶出率は約70%であった。ただし新庄浄水場の汚泥には活性炭の流出物が含まれている可能性があることから以下では沢田浄水場の汚泥を用いた実験結果を示す。図2に浄水汚泥を用いた場合での水試料中の亜ヒ酸・ヒ酸の不溶化実験における溶解性As濃度の変化を形態別に示す。As(III)では、As濃度は大きく低下しなかったが、希塩酸で処理した浄水汚泥のほうがAs濃度の低下が大きかった。As(V)では、Alがほとんど溶出していないpH無調整の汚泥を添加した場合でも、As濃度は環境基準値を満たすことが確認できた。

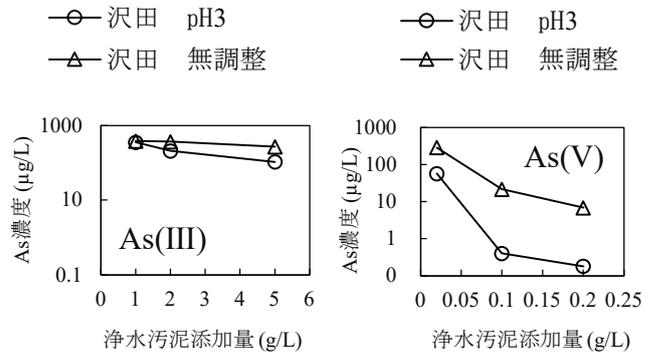


図2 浄水汚泥を用いた場合での水試料中の亜ヒ酸・ヒ酸の不溶化実験における溶解性As濃度の変化

図3にAl₂(SO₄)₃または浄水汚泥を用いた場合でのAsの不溶化効果の比較を示す。希塩酸で処理していない浄水汚泥では溶解性Alが低濃度であってもAs(V)の濃度低下がみられることから、この低下は水酸化アルミニウムによる共沈効果ではなく、浄水汚泥を構成する成分の吸着効果であると考えられる。一方、同じ汚泥添加量であっても希塩酸で処理した浄水汚泥では溶解性Asがより低い濃度まで低下し、塩酸処理の効果がみられた。しかしながら、Al濃度が1mg/Lの条件ではAl₂(SO₄)₃を用いた場合に比べてAs濃度が高くなった。この点については更に検討する必要がある。

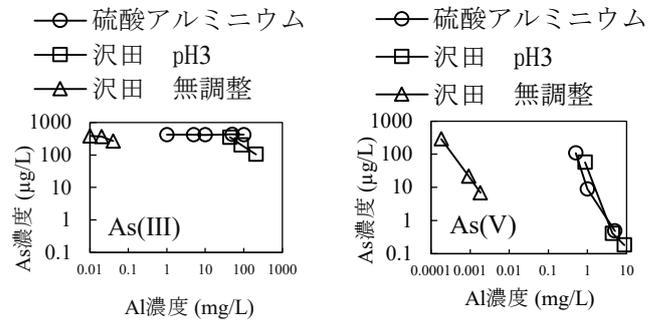


図3 不溶化効果の比較

4. まとめ

浄水汚泥によるAsの不溶化はAl₂(SO₄)₃による不溶化に相当する効果があることが分かった。K₂FeO₄で亜ヒ酸をヒ酸に酸化した後、そのヒ酸を浄水汚泥で不溶化できる可能性が示された。

参考文献

- 1) 川村有海, 石川奈緒, 笹本誠, 伊藤歩: 鉄(VI)酸カリウムによる亜ヒ酸の酸化と不溶化に関する研究, 土木学会論文集 G, Vol.75, No.7, pp.III_107-III_115, 2019.12.
- 2) 公益社団法人日本下水道協会: 下水試験方法-1997年版-, 公益社団法人日本下水道協会, 1997.

謝辞: 本研究の一部は(公財)岩谷直治記念財団の補助を受けて実施した。ここに謝意を表す。