

(整理番号：93) 鉄系吸着材の砒素吸着試験

宮西賢一¹・口舩愛¹
¹株式会社アステック

1. はじめに

砒素は、半導体産業などで工業的に重要な化学物質である反面、ヒト健康リスクの高い物質である。毒物劇物取締法で毒物に、水質・廃棄物等の関係法令でも有害物に指定されている。砒素の化学形態の中でAs₂O₃、AsO₄³⁻等の無機砒素は有機砒素に比べ極めて毒性が高い。法令で定められている砒素に対する水道水基準は0.01mg/l以下、水質汚濁防止法の排水基準では0.1mg/l以下である。砒素による土壌、水質汚染はアジア諸国における深刻な社会問題になっており、国際的に砒素に関する水質ガイドライン値は厳しい傾向にある。水質基準を満たす安全な水の確保、二次汚染を防止するための吸着材や発生スラッジの処理技術、吸着材に起因する飲料水中への薬品残留等の問題を完全に解決する技術が急務の課題である。

NPO 法人アジア砒素ネットワークの資料によると、アジアの砒素汚染地は日本、中国、台湾、フィリピン、タイ、インド、バングラディッシュ、ベトナム、ミャンマー、ネパール、パキスタンの広域にわたる。特に、バングラディッシュでは数百人に及ぶ人たちが高濃度(0.05～数 mg/l)に汚染された地下水を飲用しているとの報告もある。汚染源は、鉱山操業、砒素含有石炭燃焼、地熱発電所、遺棄化学兵器、砒素汚染井戸・地下水などであり、自然現象による汚染と生活・生産活動に起因する汚染がある。特に、アジア各国における土壌・地下水調査が進むにつれて地層・土壌中砒素の溶出による水資源汚染は深刻さが明らかにされてきており、効果的かつ経済的な浄化技術の開発に期待が寄せられている。水質基準を満たす安全な水の確保、二次汚染を防止するための吸着材や発生スラッジの処理技術、吸着材に起因する飲料水中への薬品残留等の問題を完全に解決する技術が急務の課題である。本報告では、鉄系砒素吸着材の性能評価について報告する。

2. 吸着材の物性

鉄酸化物を被覆させた砂をろ材として、砒素の除去が効果的に行われたという報告がある。しかしながら、これを製造するのに砂表面で鉄酸化物の焼成が必要であり、複雑でコストがかかる。よって、大規模には発展していない。

今回使用した吸着材は多孔質材料を母材として鉄およびアルミニウム酸化物を被覆させたものである。製造方法も焼成などの複雑な工程がなく、非常に容易である。この吸着材の特性をTable.1に示す。



Fig.1 Adsorbent of Arsenic

Table1.Characteristic of Adsorbent

| | | | |
|--------|-------------------------------|-----------|------|
| 飽和透水係数 | 6.6 × 10 ⁻² cm/sec | | |
| 高比重 | 0.759 | | |
| 見掛比重 | 1.508 | | |
| 真比重 | 2.077 | | |
| 比表面積 | 960m ² /g | | |
| 空隙率 | 0.50 | | |
| 粒径 | 0.46 ~ 2.2mm | | |
| | | 粒度(mm) | 測定値 |
| | | 2.2 以上 | 0.0 |
| | | 1.71-2.2 | 0.1 |
| | | 1.17-1.71 | 32.8 |
| | | 0.78-1.17 | 47.4 |
| | | 0.46-0.78 | 18.5 |
| | | 0.46 未満 | 1.2 |

Adsorption examination of arsenic by adsorbent to be made from iron.

Kenichi Miyanishi¹ and Ai Kuchibune¹ (ASTEC CO.,LTD.)

連絡先：〒670-0026 兵庫県姫路市岩端町 1 0 7 - 4 2F 株式会社アステック 宮西賢一

TEL 079-298-6666 FAX 079-298-6161 Email:miyanishi@astec-geo.co.jp

3. 試験方法及び結果

3-1. 砒素除去におよぼす pH の影響

模擬水 (As(III)・As(V)それぞれ 20mg-As/L) を硫酸および水酸化ナトリウムを用いて pH2~12 に調整し回分式吸着試験を行った。結果を Fig.2 に示す。

Fig.2 よりおよそ pH4~9 の範囲では As(III)、As(V)ともに砒素吸着能力が認められるが、強アルカリ性になると砒素の吸着量が低下する。吸着材の表面は以下の反応式のように pH が酸性の場合にはプラスに帯電し、アルカリ性の場合にはマイナスに帯電しているため、砒素吸着は pH に依存することになる。また、強酸性になると As(V)の吸着能力が認められず、鉄及びアルミニウムイオンの溶出が起こる。よって、砒素除去の適正 pH は中性付近といえる。

水酸化鉄コロイドから砒素が溶出するメカニズムとしては、高い pH の水と接触することによって鉄コロイドの荷電状態が変化し、砒素が脱着する。このことから、この吸着材が飽和に達した後アルカリ性の水により砒素を脱着させ再利用が可能だと考えられる。

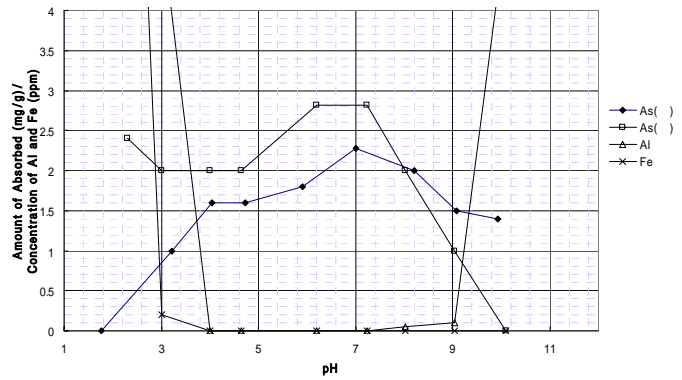
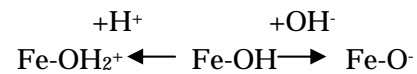


Fig.2 Amount of As Absorbed depend on Form of As and pH



3-2. 砒素除去におよぼす濃度の影響

吸着材の砒素吸着能力を評価するために回分式平衡吸着試験を行った。模擬水 (As(III)・As(V)それぞれ 20mg-As/L) を pH7 に調整し、吸着材の量を変化させ試験を行った。結果は、Fig.3 に示す。また、実測値が Freundlich の吸着等温線に従うと仮定した場合の近似式を併記した。

$$\text{As(III)}: q = 1.588 \times C^{0.439}$$

$$\text{As(V)}: q = 1.34 \times C^{0.51}$$

q: 平衡吸着量(mg/g)

C: 平衡濃度(mg/l)

上式より As(III)、As(V)の除去に対しての差はほとんどなく、広い濃度範囲で高い吸着能力が期待できる。

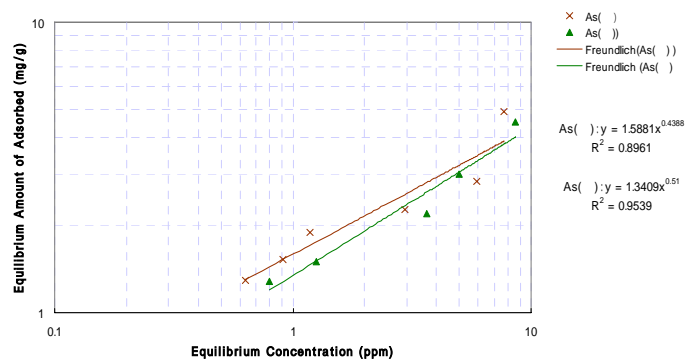


Fig.3 Equilibrium Adsorbed Isotherm

3-3. 砒素除去におよぼす共存イオンの影響

吸着材への吸着性を有する共存物質は、砒素吸着に影響を与える可能性がある。

As(III)20mg-As/L溶液に、他の陰イオン(PO_4^{3-} 、 F^- 、 $\text{B}(\text{OH})_3^-$ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 NO_3^-) 1種を 100mg/l となるように添加し、回分式吸着試験を行った。

Fig.4 より今回使用した吸着材の陰イオンの吸着性の序列は $\text{As} > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ である。最も影響の高かった PO_4^{3-} についても、砒素と比べて 5 倍量もの濃度であったにも関わらず、吸着能力が 30%程度しか低下しなかったことから低濃度の共存物質に対してはほとんど影響を受けないといえる。

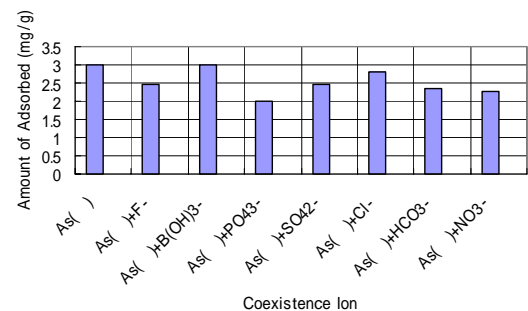


Fig.4 Influence of Coexistence Ion

3 - 4 . 連続通水実験

カラムに特殊吸着材を充填し、マイクロチューブポンプを用いて、As()5mg/L に調整した模擬水をカラムに下向流方向で連続通水した。カラム出口で砒素濃度の経時変化を測定し、砒素吸着能力の確認を行った。

実験条件

原水濃度 : 5.00mg/l
 原水 pH : 6.78
 吸着材体積:159.20cm³
 吸着材重量:93.0g
 SV : 5h⁻¹(796ml/h)

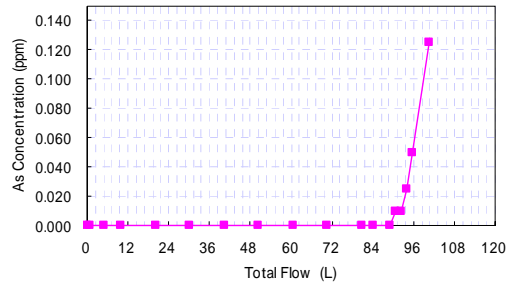


Fig.5 Breakthrough Curve

Fig.5 より水道水基準を破過点とすると、破過するまでの砒素理論吸着量は 5.13mg/gである。処理水濃度も 0.001(検出限界)以下まで処理可能であり飲料水として安全に利用できる。仮に処理対象水砒素濃度が 0.5mg/l で処理量 1m³/h(SV: 1h⁻¹)であれば吸着材が破過するまでに約7ヶ月かかることを意味する。

3 - 5 . 実排水を用いた実験

T町の水路から砒素含有水をサンプリングしカラム実験を行った。原水性状を Table.2 に示す。

Table.2 Characteristic of raw water

| | Concentration(Official analysis) |
|-------------------------------|----------------------------------|
| pH | 7.1 |
| As | 0.036mg/l |
| PO ₄ ³⁻ | 0.03mg/l |
| Fe | 0.08mg/l |

カラム試験には、直径 16mm、長さ 300mmのアクリル製カラムを使用し、33mlの吸着剤を充填した。カラムにマイクロチューブポンプをセットし、36 μg/lの砒素を含有する水を SV=10.1h⁻¹で通水した。カラム出口で砒素濃度の経時変化を測定し、吸着材の砒素吸着能力の確認を行った。

Table.4 Condition of Experiment

| | |
|----------------------------|---------------------|
| Internal diameter of culum | 16mm |
| Length of filling up | 165mm |
| Volume | 33ml (17.1g) |
| Amount of flowing | 336ml/h |
| | 5.6ml/min |
| S V | 10.1h ⁻¹ |



Fig.6 Setting of Experiment

連続通水実験した結果を Table.5 及び Fig.7 に示す。

Table.5 Result of Experiment

| Total flow (L) | As Concentration (mg/l) | pH |
|-------------------|----------------------------|-----|
| | Official analysis | |
| 1 | under0.005 | 5.8 |
| 8 | under0.005 | 5.8 |
| 10 | under0.005 | 6.0 |
| 16 | under0.005 | 6.4 |
| 20 | under0.005 | 6.5 |
| 24 | under0.005 | 6.6 |
| 30 | under0.005 | 6.8 |
| 36 | under0.005 | 6.9 |
| 40 | under0.005 | 6.9 |
| 44 | under0.005 | 6.9 |

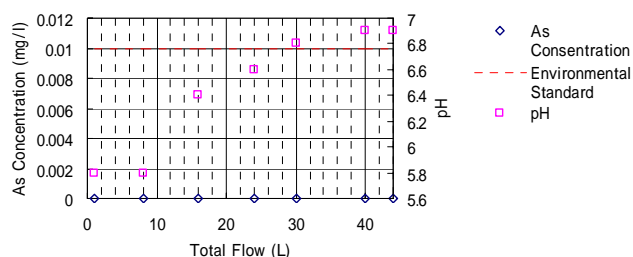


Fig.7 Result of Experiment

実験結果より砒素は環境基準以下まで処理できた。吸着材の飽和の兆候も見られなかった。また、原水濃度が 0.036mg/l と低濃度であったため、かなり低濃度の砒素汚染水にも対応できることが分かった。

4. まとめ

砒素汚染水を 0.001mg/l (検出限界) 以下まで浄化可能な鉄系吸着材を使用し、ろ過処理法への適応性を確認するために砒素吸着能の評価を行った。その結果、凝集処理や活性アルミナによる処理では、3 価の砒素を 5 価にするための酸化剤の添加や、pH を処理に適した範囲にするために pH 調整が必要であるが、今回使用した砒素吸着材にはこれらの処理が不要であった。また共存物質の影響もほとんど受けず砒素に対する選択性が非常に高いことがわかった。使用適正 pH は中性付近で、この吸着材の単位あたりの砒素吸着量はおよそ 5mg/g 程度である。また、3 価に砒素についても 5 価と同様の吸着能力を示した。

実排水を用いた実験では破過点を確認することができなかったが、かなり低濃度の砒素汚染にも対応できることがわかった。

今後の課題としては、実排水を長期間連続通水し砒素吸着量を確認すること、またこの吸着材の 3 価及び 5 価の砒素ともに吸着する特異的な性質のメカニズムの解明などが挙げられる。それによって、吸着材の性能向上や適用範囲の拡大につながると思われる。

文献

- 小川正俊・加藤勝・奥山貞一・斉藤隆彦、2001、資源環境対策、37(14)、27-36
 公害防止の技術と法規編集委員会、1995、五訂・公害防止の技術と法規(水質編)(社)産業環境管理協会
 竹内雍、1999、最新吸着技術便覧-プロセス・材料・設計-、(株)NTS
 堀田宣之、2004、アジアの砒素汚染、アジア砒素ネットワーク