

硝酸鉄溶液で処理した活性炭による水中のヒ素除去

○萩原竣太（日大生産工・(院)）・朝本紘充（日大生産工・教基），
古川茂樹（日大生産工・環境），南澤宏明（日大生産工・教基）

1. まえがき

地下水中のヒ素(As)汚染は国際的公衆衛生課題であり、飲料水に対する世界保健機関(WHO)の指針値は0.01 mg/Lである¹⁾。東南アジア、とりわけミャンマーの一部地域では自然由来の地下水汚染が報告され、家庭用井戸水の基準超過が継続的に指摘されている²⁾。このような集中浄水設備や配水網が脆弱な地域では、分散型で低コスト・低保守の除去技術が求められる。

本研究では、Asの除去法として装置が簡便で間欠運転に強く、運転管理の負担が相対的に小さい吸着法を選択した。その吸着体として、廃棄物系バイオマス由来の活性炭(AC)を用いたが、主要形態の亜ヒ酸 As(III) (H_3AsO_3)に対する親和性が低いためにAsの除去率はそれほど高くなかった。一方、鉄(Fe)系酸化物・水酸化物は表面($\equiv Fe-OH$)がAs(III)/(V)の内殻配位を形成しやすく、選択的な化学吸着サイトを提供できることが多数報告されている³⁾。そこで、比表面積と細孔拡散を担う炭素多孔体(活性炭)に、反応性の高いFeを担持した複合吸着材(Fe担持活性炭：Fe-AC)を合成し、As除去の適用可能性を検討した。

2. 実験方法

2.1 活性炭の調製方法

原料にはヤシ殻(インド産)を用いた。ヤシ殻は粉碎後、金属ふるいで200 μm 通過分を採取した。得られた粉末を電気炉内にて窒素雰囲気下で600°Cにて5分炭化した。

(1) CO₂賦活活性炭(AC-CO₂)の調製

炭化物を電気炉内において二酸化炭素雰囲気下で、800°Cにて20分焼成した。

(2) 鉄担持活性炭(Fe-AC)の調製

炭化物5.0gを準備し、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (富士フィルム和光純薬)を用いて0.1, 0.5, 1.0mol/Lの硝酸鉄(III)水溶液を各100mL調整した。各溶液に炭化物を投入し、超音波装置内で2時間含浸した。含浸後、ろ過により、

固相と水相を分離し、固相(試料)は100°Cで24時間乾燥した。その後、電気炉内にて窒素雰囲気下で800°Cにて20分焼成した。以後、初期硝酸鉄濃度0.1, 0.5, 1.0mol/Lから得た試料をそれぞれFe-AC-0.1, Fe-AC-0.5, Fe-AC-1.0とした。

2.2 活性炭の物性評価について

本研究で作製した鉄担持活性炭(Fe-AC-0.1/0.5/1.0)およびAC-CO₂について、形態・結晶相・多孔性を把握するために走査型電子顕微鏡観察(SEM), 粉末X線回折(XRD), 粒度分布測定およびBET比表面積測定を実施した。SEMでは外観的な細孔構造を確認し, XRDでは炭素基材に加えて担持鉄相の有無を同定した。粒度分布では活性炭のサイズを測定した。多孔性評価では、BET比表面積を指標として、AC-CO₂と各Fe-ACの構造的差異を比較した。

2.3 初期pHの影響について

HClまたはNaOHを用いて、pH2.0~10.0に調整した1mg/LのAs溶液30mLに吸着体を0.05g投与し、24時間振とうし、吸着体にAsを吸着させた。吸着後、固相と水相を分離し、水相中のAs濃度は黒鉛化炉原子吸光分析により吸光度を測定して求めた。

2.4 吸着等温式について

As溶液30mLの初期濃度を0.2mg/Lから7.0mg/Lの範囲で変化させ、吸着体0.05gを加えた後、24時間振とうし、吸着体にAsを吸着させた。吸着後、シリソジフィルターを用いて溶液をろ過し、ろ液中のAs濃度を黒鉛化炉原子吸光分析により吸光度を測定して求めた。

上記の実験結果をLangmuir吸着等温式を用いてAs平衡濃度と最大吸着量、Langmuir定数を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 活性炭の物性評価

粒度分布から各試料の平均粒径はおよそ $30\text{ }\mu\text{m}$ であることがわかった。 BET法により各吸着体の比表面積を測定したところ、 AC-CO₂は $454\text{ m}^2/\text{g}$ 、 Fe-ACはFe-AC-1.0= $302\text{ m}^2/\text{g}$ 、 Fe-AC-0.5= $306\text{ m}^2/\text{g}$ 、 Fe-AC-0.1= $288\text{ m}^2/\text{g}$ であった。 Fe担持に伴い比表面積はAC-CO₂から概ね $150\text{--}170\text{ m}^2/\text{g}$ 低下しており、 細孔の部分的な閉塞が示唆される。

XRDの結果を図1に示す。 すべての試料において、 $2\theta\approx24\text{--}26^\circ$ 付近に炭素由来のピークが観察された。 また、 Fe担持試料では $20\text{--}44^\circ$ 、 52° 、 57° 近傍に明瞭な回折ピークが現れ、 担持量の増加 ($0.1\rightarrow0.5\rightarrow1.0\text{ mol/L}$) に伴いピーク強度が系統的に増加した。 これらのピークは鉄含有相の結晶化に由来するもので Fe₀、 Fe₃O₄、 α -Fe₂O₃に帰属し得ることが知られている。

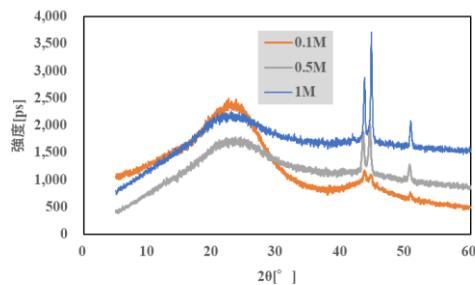


図1 XRD測定

3.2 初期pHの影響

Fe-AC-0.1/0.5/1.0の初期 pH に対する As(III)吸着量の変化は担持量に依存して吸着量は系統的に増加し、 Fe-AC-1.0ではpH 4–6で最大 $1.2\text{--}1.3\text{ mg/g}$ を示した。 Fe-AC-0.5は同領域で $0.3\text{--}0.5\text{ mg/g}$ 、 Fe-AC-0.1は $0.1\text{--}0.2\text{ mg/g}$ の範囲に収まった。 一方、 アルカリ側ではいずれの試料も吸着量が低下し、 pH 10ではほとんど吸着は認められなかった。

3.3 吸着等温式

2.4の実験により得られた結果をLangmuir式を用いて検討した。 図4にFe-AC-0.1、 Fe-AC-0.5、 Fe-AC-1.0の実験結果を、 図5にAC-CO₂の実験結果をそれぞれ示した。 CO₂賦活活性炭における吸着等温線は、 初期濃度の上昇に伴い吸着量が増加し、 最大で約 0.051 mg/g に達した。 これは典型的な单層吸着挙動を示しており、 Langmuir型の傾向が確認され

た。 吸着量が小さい理由として、 表面に官能基や鉄酸化物等の特異的吸着部位が存在しないことが挙げられる。

鉄含侵活性炭では、 含侵濃度の上昇に伴い吸着量が大きく増加した。 特に 1.0 M Fe含侵試料では最大 1.78 mg/g に達し、 CO₂賦活活性炭の35倍以上の吸着量を示した。

濃度依存的には、 いずれの試料も Langmuir型の傾向を示したが、 1.0 M Feでは高濃度域においても吸着量が飽和しなかった。 本研究で得られたAs(III)の高い除去は担持された鉄酸化物表面の($\equiv\text{Fe-OH}$)における内殻配位に起因すると考えられる。

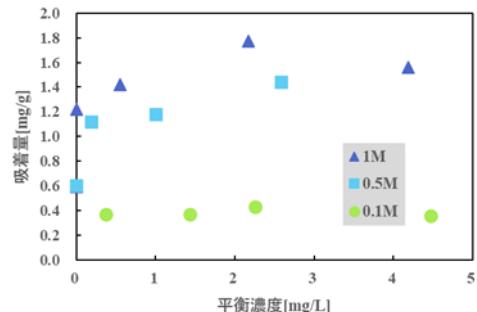


図2 Langmuir吸着等温式 (Fe-AC)

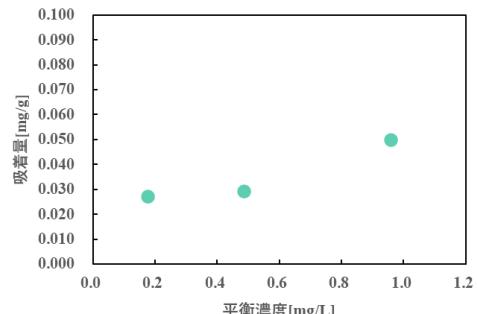


図3 Langmuir吸着等温式 (AC-CO₂)

参考文献

1. World Health Organization. "Arsenic." WHO Fact Sheets, 7 Dec. 2022,
2. Hao, L., et al. "A Critical Review on Arsenic Removal from Water Using Iron-Based Adsorbents." RSC Advances, vol. 8, 2018, pp. 39545–39560.