

カルシウムアルミノフェライトの水和によるヒ素の除去 Removal of arsenic by hydration of calcium aluminoferrite

○羽野航平¹, 遠山岳史², 平野壮哉³, 三五弘之³, 西宮伸幸²

*Kohei Hano¹, Takeshi Toyama², Masaya Hirano³, Hiroyuki Sango³, Nobuyuki Nishimiya²

Calcium aluminoferrite ($6\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$) can efficiently remove arsenic. $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ was prepared by mixing reagent grade CaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, and Fe_2O_3 in a molar ratio of 6:4:1. Cement compounds, such as $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$, produced monosulfate hydrate (AFm phase) upon hydration. Removal of arsenic by $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ hydration is known to take place through adsorption of arsenic by the AFm layers. However, energy dispersive X-ray spectrometry (EDX) analysis in the present study revealed, that AFm changed to hydrogarnet upon hydration and that some precipitated Fe compound on its surface absorbed arsenic.

1. 目的

産業の発展により必要とされる水の量は年々増加傾向にあり、その確保が大きな問題となっている。しかし、ヒ素は地殻中に広く分布しており、このため地下水中にヒ素が含まれている例が報告されている。ヒ素は人体にとって有毒な元素であるため、ヒ素を含む水資源を我々は飲料用はもとより農業用水としても利用することができない。このような地下水資源を有効利用するためにはヒ素の除去が必要であり、現在、ヒ素除去方法として難溶性のヒ酸鉄化合物として沈殿させる共沈法、活性アルミナや鉄粉を用いた吸着法などが実用化されている。しかし、共沈法では pH 調整が必要であること、さらに、攪拌・沈殿・脱水など各工程の管理が複雑であること、一方、吸着法では吸着剤を定期的に交換する必要があるため高コストであり、廃棄物が大量に発生してしまうなどの問題がある。このため、演者らは低コストで効率的なヒ素除去が可能だと考えられるカルシウムアルミノフェライト ($6\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$) とアルミン酸三カルシウム ($3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, C_3A) のセメント化合物に注目した。カルシウムアルミネートなどのセメント化合物は水和によりモノサルフェート水和物 (AFm 相) を生成し、その層間にクロム酸イオンなどの有害イオンを取り込んで固定化することができることが報告されている¹⁾。また、活性アルミナなどとは異なりセメント化合物の水和生成物は自形を有するため、ろ過性に優れるなどのメリットがある。一方、鉄はヒ素の除去剤として使われているように、ヒ素と鉄の反応性は高いため、鉄を構造中に含む $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ はヒ素除去剤として優れた性質を示すのではないかと考えられる。そこで、本研究では $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ の水和によるヒ素除去特性について C_3A との比較検討を行った。

2. 方法

$\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ の合成は、 CaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 の特級試薬を用いてモル比 6:4:1 となるよう秤量、混合したものを、 1300°C で 6 時間焼成し、粉碎処理を行った後、さらに焼成、粉碎を 3 回繰り返して行った。また、アルミネート ($3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, C_3A) も同様の手順で合成した。 $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ によるヒ素の除去は、濃度 0~100ppm の III 価の亜ヒ酸または V 価のヒ酸水溶液に、 $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ を懸濁液濃度 1.1 mass% となるように添加して行い、空気中の CO_2 により CaCO_3 が生成しないよう密閉容器内で 0~24 時間、0~100rpm で攪拌することにより行った。その後、懸濁液は G5 ガラスフィルターを用いてろ過することにより液相と固相に分離させた。また、比較として C_3A を用いて同様の手順によりヒ素の除去を行った。得られた固相のキャラクタリゼーションは、X 線回折 ((株)リガク社製 Multi Flex 2kw)、走査型電子顕微鏡観察 ((株)日立ハイテクノロジーズ社製卓上電子顕微鏡 TM-3000) により行い、エネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析 (Bruker(株)社製, Quantax70) により固相中の成分を分析した。液相試料については、塩酸酸性とした後、イオンクロマトグラフィー ((株)TOA-DKK 社製 ICA-2000) にてヒ素の定量分析を行った。

3. 結果

C_3A および $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ を用いてヒ素を除去した後の水溶液中の残留ヒ素濃度を測定した結果を Fig.1 に示す。液相中のヒ素は、 C_3A を用いた場合には亜ヒ酸 (III)、ヒ酸 (V) にかかわらず、いずれの濃度においても 0.2ppm 程度まで除去することができ、100 ppm の高濃度水溶液を用いた場合でもヒ素の価数にかかわらず効率良く除去することができた。

1 : 日大理工・院・応化, 2 : 日大理工・教員・応化, 3 : 日大理工・教員・一般

さらに、 C_6A_2F を用いた場合にも C_3A 同様にヒ素の価数にかかわらず除去することが可能であり、その濃度は 0.1 ppm 以下まで除去することができた。このことより、 C_3A および C_6A_2F はクロム酸同様に亜ヒ酸 (III) およびヒ酸 (V) を除去することが可能であり、さらに鉄を含む C_6A_2F は効率よくヒ素を除去できることが確認できた。一方、亜ヒ酸 (III) およびヒ酸 (V) 溶液中での C_3A および C_6A_2F の水和後の生成物の X 線回折図形を Fig.2 に示す。 C_3A および C_6A_2F とともに亜ヒ酸 (III)、ヒ酸 (V) とヒ素の形態にかかわらず、1 時間後にはいずれの濃度においても AFm 相が一部生成しているが、そのほとんどが水合アミン (3CaO·Al₂O₃·6H₂O) であることが認められた。このため、セメント化合物によるヒ素の除去の際には、従来まで中心的に関与していると考えられていた AFm 相に加えて、水合アミンが重要な役割を果たしているものと推察された。そこで、X 線回折図形により確認された水合アミンの格子定数を測定したところ、いずれの条件においても格子定数は変化しておらず、亜ヒ酸 (III) あるいはヒ酸 (V) を格子内に取り込んでいないことが確認された。つぎに、一例として濃度 75 ppm の亜ヒ酸 (III) 溶液を処理した後の C_6A_2F から生成した水和物の各元素 (Ca, Al, Fe, As) の EDX マッピングを Fig.3 に示す。水和生成物は均一ではなく、鉄の含有率の高い相 (a 相) と鉄の含有率が低くカルシウムとアルミニウムを主成分とする相 (b 相) が確認できた。a 相および b 相の Ca/Al 原子比は、各々 4.0/2.1 および 4.0/1.9 であり、わずかに a 相が富 Al 組成を示した。ただし、ヒ素の含有率は大きく異なり、a 相は b 相の 70 倍の値を示した。以上のことから、 C_6A_2F を水和させると水合アミンが生成され、その表面に析出する鉄化合物がヒ素の除去に効果的に影響を与えていることが確認された。

4. まとめ

C_6A_2F を用いることにより、溶液中の亜ヒ酸 (III)、ヒ酸 (V) と価数に関わらず排水基準以下の 0.1 ppm にまで除去することが明らかとなった。また、 C_6A_2F の水和によるヒ素の除去は、一般的なカルシウムアルミネート系化合物の除去メカニズムである AFm の層間への取り込みだけではなく、 C_6A_2F の水和の際に水合アミンの表面に析出する鉄を含む化合物が関与していることが示唆された。 C_3A および C_6A_2F 水和物ともに、ろ過は容易であり、新たなヒ素除去剤としての可能性が期待できる。

5. 参考文献

- 1) 大宅淳一ほか：六価クロムの AFm 層への固定化と溶出挙動, セメント・コンクリート論文集, 64, pp.35-41 (2011).

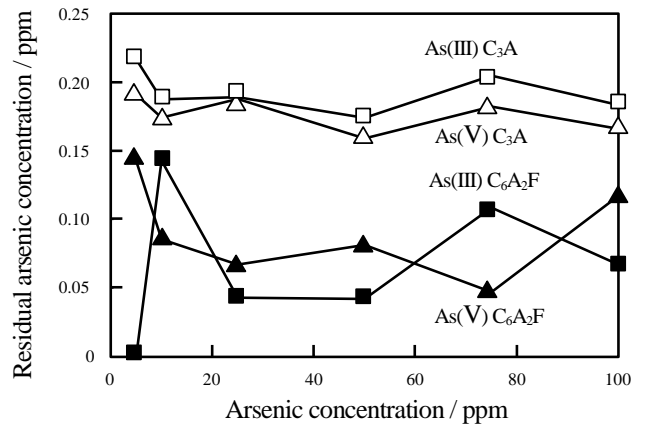


Fig. 1 Residual arsenic concentrations after arsenic removal by using C_3A and C_6A_2F .

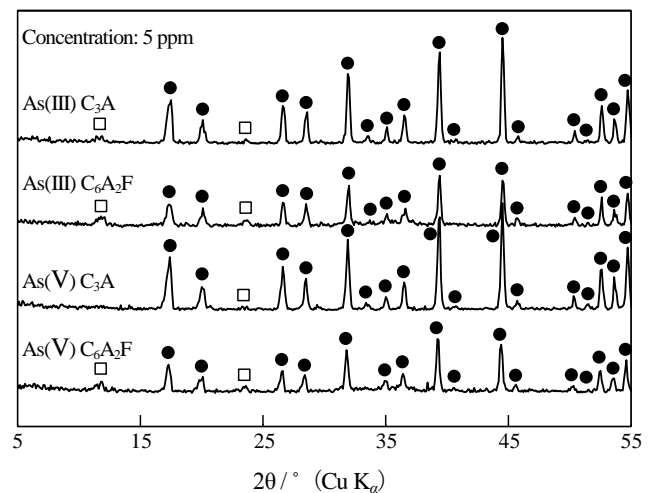


Fig. 2 XRD patterns of products after C_3A and C_6A_2F hydration.

□: AFm, ●: Hydrogamet

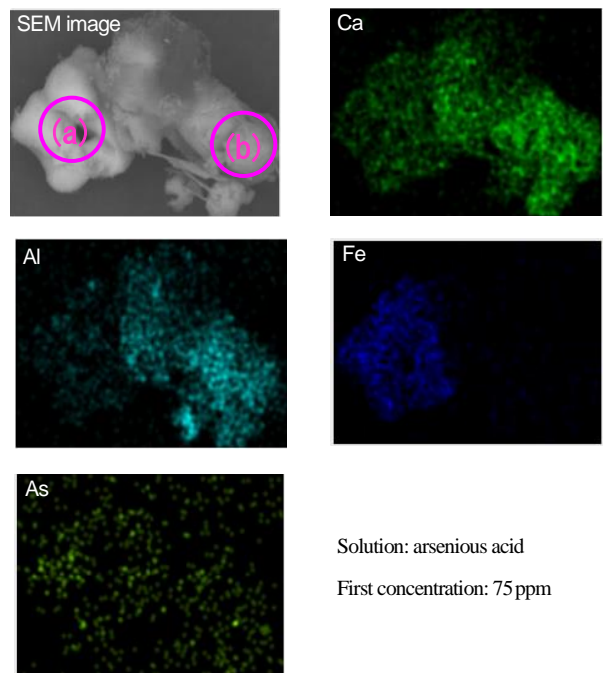


Fig. 3 EDX mapping patterns of each element (Ca, Al, Fe, As) after C_6A_2F hydration.

Solution: arsenious acid
First concentration: 75 ppm