

## N-5

## カルシウムアルミノフェライトによる水溶液中からのヒ素除去特性 Arsenic remove characteristic of calcium aluminoferrite from aqueous solution

○羽野航平<sup>1</sup>, 平野壮哉<sup>2</sup>, 遠山岳史<sup>3</sup>, 三五弘之<sup>2</sup>, 西宮伸幸<sup>3</sup>\*Kohei Hano<sup>1</sup>, Masaya Hirano<sup>2</sup>, Takeshi Toyama<sup>3</sup>, Hiroyuki Sango<sup>3</sup>, Nobuyuki Nishimiya<sup>3</sup>

It was found that  $C_6A_2F$  ( $6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ) effectively removed both As(III) and As(V) from arsenic aqueous solutions. The resulting products had slight AFm (monosulfate hydrate) phase and a large amount of HG ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ ). The iron phase was existed on the surface of the HG particles, and it had positive charge. As a result, it was suggested that mechanism of arsenic removal from solution was not only the immobilization of arsenic into the crystal lattice of AFm phase, but also the adsorption of the iron phase on HG.

### 1. 目的

産業の発展, 人口の増加により必要とされる水の量は年々増加傾向にあり, 水の需要はこのままでは 2025 年には 1.5 倍に増加すると予想され, 水資源の確保が今, 大きな問題となっている. この問題を解決するために, 下水や排水の再利用, さらにこれまで水質基準を満たさない汚染された地下水などの利用が積極的に行われている. 一方, ヒ素は我々にとって有害な元素であるが, 地殻中には比較的多く存在する元素であり, 土壌中にはヒ素化合物として, または鉄を含む鉱物の表面に付着して存在し, これにより地下水中がヒ素で汚染されている例が報告されている. このため, これを水資源として利用するためにはヒ素の除去が必要である. 現在, このヒ素の除去方法として, 塩鉄やアルミニウム塩による凝集・沈殿法, あるいは, イオン交換樹脂などを用いた吸着法が用いられている. しかし, これらの方法はいずれも高コストであること, pH 調整などの前処理が必要な場合があること, かつ, 攪拌や沈殿, 脱水など各工程の管理が複雑で手間がかかることが問題として挙げられる. さらに, V 価のヒ酸は容易に除去できるのに対し, III 価の亜ヒ酸の除去は非常に困難である. 一方, 近年ではセメント化合物による各種有害元素の除去についての研究が数多く行われている. たとえば, カルシウムアルミネートなどのセメント化合物の水和を利用すると, III 価, VI 価にかかわらずクロム酸を除去することが可能であり, そのメカニズムは水和の際に生成するモノサルフェート水和物 (AFm 相) の層間に閉じ込めて除去すると報告されている<sup>1)</sup>. そこで, 演者らは低コストで効率的にヒ素の除去が可能であるセメント化合物 (カルシウムアルミノフェライト ( $6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 : C_6A_2F$ ), アルミン酸三カルシウム ( $3CaO \cdot Al_2O_3 : C_3A$ )) の水和を利用した除去方法に注目した. セメントクリンカー中には鉄を含むカルシウムアルミノフェライトが存在するが, アルミナとフェライトを任意の組成で完全置換固溶でき, とくにフェライトがリッチになると水和が遅く, アルミナがリッチになると水和が促進される. このため, 短時間でヒ素を効率的に除去するためには, 鉄を含有し反応性の高い  $C_6A_2F$  が有効ではないかと考えられる. そこで, 本研究では水溶液中からのヒ素の除去を目的とした  $C_6A_2F$  のヒ素除去特性について検討を行った.

### 2. 方法

$C_6A_2F$  を濃度 0~100 ppm の III 価の亜ヒ酸または V 価のヒ酸水溶液中に,  $C_6A_2F$  を懸濁液濃度 1.1 mass% となるように添加して行い, 空気中の二酸化炭素により炭酸カルシウムが生成しないよう密閉容器内で 0~1 時間, 攪拌することにより行った. その後, 懸濁液は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した. 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. なお, 得られた固相のキャラクタリゼーションは, X 線回折, エネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析および表面電位 (ゼータ電位) 測定により行い, 液相試料については, 原子吸光度計により除去後のヒ素の定量分析を行った.

### 3. 結果

はじめに,  $C_3A$  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. 亜ヒ酸 (III) においては排水基準値である 0.1 ppm を満たすことができなかった. 一方, ヒ酸 (V) は 60 分後には飲料水基準値の 0.01

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

ppm 以下まで除去することができた。つぎに、 $C_6A_2F$  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.2 に示す。液相中のヒ素は亜ヒ酸 (III)、ヒ酸 (V) にかかわらず、いずれの濃度においても 60 分後には飲料水基準値の 0.01 ppm 程度まで除去することが可能であった。さらに、ヒ酸 (V) に関しては攪拌開始から 15 分で飲料水基準値以下の 0.01 ppm まで除去が可能であった。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  $C_6A_2F$  は効率良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 線回折測定を行ったところ、 $C_3A$  および  $C_6A_2F$  とともに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たが、そのほとんどがハイδροガーネット ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O : HG$ ) 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 の層間への取り込みに加えて、HG が重要な役割を果たしているものと推察された。そこで、HG へのヒ素の吸着について検討を行うため、水和生成物のゼータ電位測定結果を Fig.3 に示す。 $C_3A$  由来の HG 粒子のゼータ電位は 25~35 mV の範囲であるが、 $C_6A_2F$  由来の HG では 25~35 mV の粒子のほかに 45 mV 程度の表面電位を持つ粒子が存在していた。したがって、 $C_6A_2F$  由来の HG は  $C_3A$  由来のものよりも高い表面電位を持っており、この高い表面電位によりヒ酸 (V)、亜ヒ酸 (III) イオンを効率良く吸着しているのではないかと考えられる。つぎに、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 マッピングを行った。その結果、水和生成物中には鉄の含有率の高い相と、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が存在しており、均一ではないことが確認でき、鉄の含有率が高い相の方が低い相よりヒ素の含有量は高かった。以上のことから、 $C_6A_2F$  を水和させると HG 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、溶液中のヒ素の形態 (亜ヒ酸 (III)、ヒ酸 (V)) に関わらず飲料水基準以下の 0.01 ppm にまで除去でき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なく、 $C_6A_2F$  の水和により生じる HG の表面に析出した鉄を含む化合物が関与していることが示唆された。

#### 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).

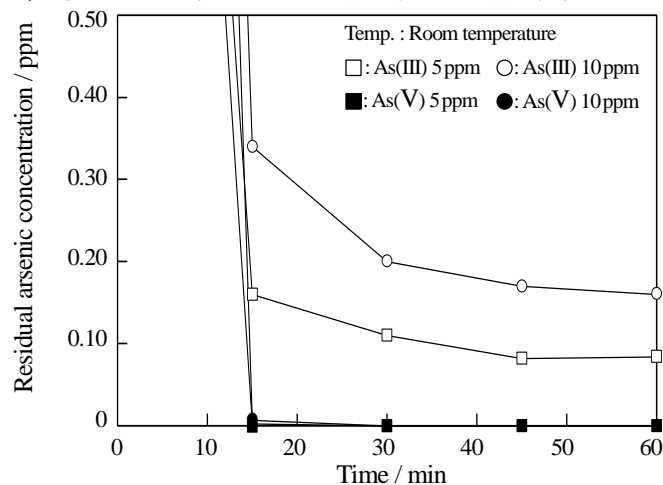


Fig. 1 Removal of arsenic by  $3CaO \cdot Al_2O_3 (C_3A)$ .

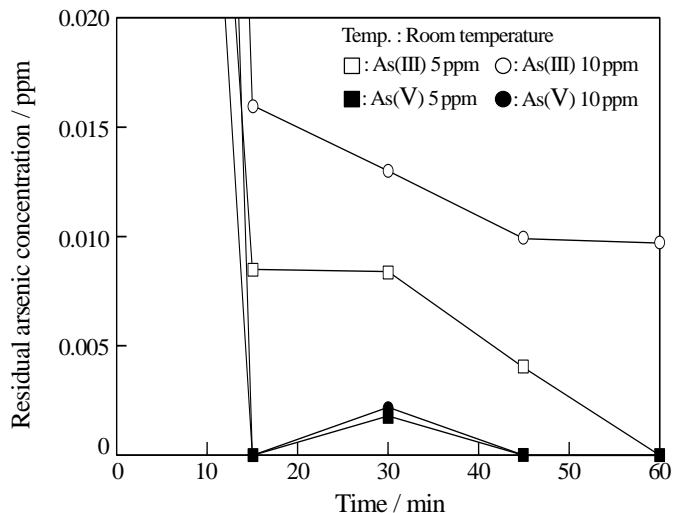


Fig. 2 Removal of arsenic by  $6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 (C_6A_2F)$ .

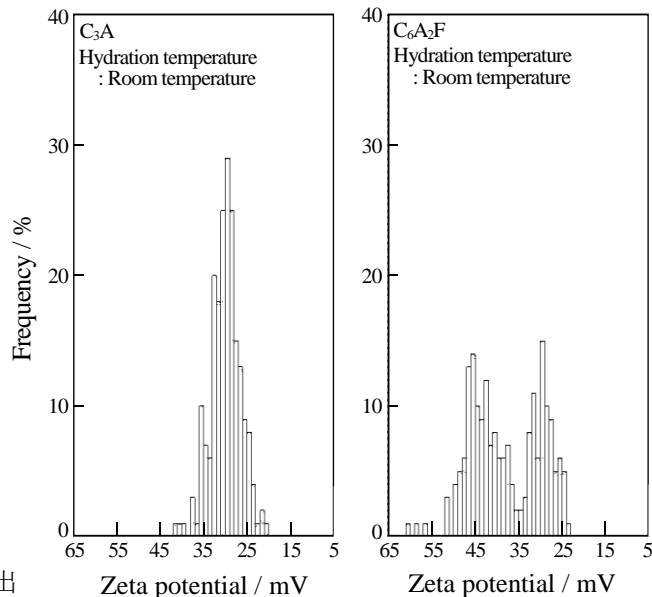


Fig. 3 Zeta potential of hydration products (HG).