

(技術資料)

## ひ素土壤汚染および汚染水浄化用鉄粉「エコメル<sup>®</sup>」の開発

Development of ECOMEL<sup>®</sup> Iron Powder for Remediation of Arsenic-contaminated Soil and Water



藤浦貴保\*  
Takayasu FUJUIRA



古田智之\*\*  
Satoshi FURUTA



原口健太郎\*\*  
Kentaro HARAGUCHI



矢古宇靖子\*\*\*  
Yasuko YAKOU

A newly formulated water-atomized iron powder, ECOMEL, has been developed for remediation of soil and water contaminated with inorganic arsenic (As) compounds. Batch-wise and continuous breakthrough tests have revealed that ECOMEL has excellent adsorption properties for arsenate in aqueous solution. X-ray diffraction (XRD) measurement proved that adsorbed As were immobilized as ferrous arsenate on the surface of ECOMEL. Moreover, ECOMEL also showed high adsorption efficiencies for other heavy metals such as selenium (Se) and lead (Pb). ECOMEL was successfully granulated, and the granules exhibited high hardness and low filter pressure drop while satisfying adsorption capacity for As.

まえがき = 近年、地質起源や産業活動に由来した重金属などの有害物質による土壤・水質汚染が顕在化し、これらの汚染に対する環境保全が重要な社会的課題となっている<sup>1)</sup>。自然由来の重金属による土壤や地下水の汚染は、土壤汚染対策法の規制対象外であるものの、指定基準を超過している場合には、人間や周辺環境へのリスクを低減するため、その拡散を防ぐ処置が講じられる事例が増加している。

なかでも、代表的な汚染物質であるひ素は、国内の天然土壤に多く分布していることから<sup>2), 3)</sup>、都市再開発やトンネル工事などで発生した掘削土に高濃度で含まれる例が多発しており、簡便にひ素を不溶化処理あるいは除去する方法が望まれている。また海外においては、インドやバングラデシュなどの開発途上国を中心とする各国でひ素汚染地下水の飲用による地域住民の健康被害が深刻な問題となっており、社会資本整備による恒久的な浄化対策が必要となっている<sup>4), 5)</sup>。

土壤中のひ素を除去する手段には、土壤をキルンなどで高温に加熱してひ素を揮発させる方法などがあるが、処理コストが高く、幅広く普及するに至っていない。一方、汚染水からのひ素除去には、凝集剤を用いてひ素を沈殿分離する共沈法が利用されているが、処理に伴う汚泥の発生量が多い、ひ素を環境基準値以下まで処理することが困難、広い設置面積が必要であるなどの問題がある。昨今では、重金属類を選択的に吸着する吸着剤を用い、土壤から水へ溶出するひ素を捕捉して安定固定化し拡散を防ぐ方法、汚染水をろ過しひ素を吸着除去する方法などが実用されつつあるものの、多くの吸着剤は高価であることから、より廉価で高性能の材料が待望されている。

当社は、ひ素吸着反応を促進する成分を合金化した鉄粉、商品名「エコメル」を開発した。本商品は、土壤や水中のVOC（揮発性有機化合物）を分解・無害化する鉄粉に続く第二弾の環境浄化用鉄粉商品である<sup>6)</sup>。

エコメルは、水中の無機態ひ素に対する優れた化学吸着・固定化作用を有し、水アトマイズ製法により安定した品質での大量供給が可能な鉄基吸着剤としての「ナンバーワン製品」である。本報では、エコメルの概要と基本性能を紹介するとともに、とくに浄水処理用吸着剤への適用を想定して試作・評価したエコメル粒状化品の諸特性を報告する。

### 1. エコメルの概要と吸着性能

#### 1.1 汚染土壤・汚染水中のひ素形態と浄化原理

地質起源のひ素は、土壤環境中でほとんどが無機態であるひ酸塩 ( $As_4^{3-}$ ) と亜ひ酸塩 ( $As_2^{3-}$ ) として存在する。土壤のおかれた化学的条件により両形態の存在比率は変動するものの、主にひ酸塩として存在する傾向があることが知られている<sup>7)~10)</sup>。人間や周辺環境への直接的な影響は、これらのひ素が地下水などの水相に溶出して拡散することで生じるため、その根本的な防止策は、汚染土壤の封じ込めや掘削撤去、あるいは土壤自体からひ素を除去することである。しかし、これらの処置には一般的にきわめて高額を要することから、土壤汚染対策法の適用外であるようなケースにおいては、汚染土壤中にひ素の固定化剤を混合する「不溶化処理法」が普及しつつある。同法は、土壤から水相に溶出するひ素を速やかに吸着あるいは反応によって固定化剤に捕捉し、安定的に不溶性の化合物形態とする手法であり、簡便かつ低コストのひ素拡散抑制方法として実用性が高い。

\*技術開発本部 機械研究所 \*\*鉄鋼部門 鉄粉本部 鉄粉工場 \*\*\*神鋼リサーチ部

エコメルは、水相におけるひ酸イオンの化学吸着・反応固定化を促進する成分を最適範囲に調整した、有害成分を含まない合金鉄粉であり、不溶化処理法におけるひ素固定化剤として使用できる。また、ひ素に汚染された地下水や工場排水からのひ素除去剤としての利用も可能である。

### 1.2 エコメルの製造方法および性状

当社の鉄粉製品は水アトマイズ法により製造される。図1に、水アトマイズ法のプロセス概略図を示す。溶鋼を原料とする本法は、成分の自由度が大きく、アトマイズ圧力などの諸条件を制御することにより得られる粉末の形状や粒度分布を調整することが可能な、大量生産に適した鉄粉製造法である<sup>11)</sup>。エコメルの走査電子顕微鏡(SEM)による観察写真を図2に示す。同品は不定形状を有しており、平均粒径は約70 $\mu\text{m}$ である。

### 1.3 ひ素吸着性能の評価

上述の土壤中におけるひ素存在形態およびエコメルのひ素捕捉原理にかんがみ、本節以下のひ素吸着性能評価は、ひ酸イオンを含む模擬水溶液を吸着液として、バッチ吸着実験による平衡吸着量測定あるいは連続通水試験による吸着寿命測定にて行った。また、ひ素を飽和吸着したエコメルの表面分析を行い、吸着生成物を同定して吸着・固定化のメカニズムを考察した。

#### 1.3.1 実験方法

##### 1) ひ素平衡吸着量の測定

ひ素水溶液とエコメルを混合し、一定時間の振とうに

よる吸着操作を行って水溶液中の残存ひ素を定量するバッチ吸着実験を実施した<sup>12)</sup>。

ひ酸二水素カリウム( $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ )をイオン交換水に溶解し、ひ素濃度が1mg/L、10mg/Lおよび100mg/Lの水溶液を調製した。内容積500mlのバイアルびんに溶液を各250mlおよびエコメルを各2.5g入れて密封した後、25の恒温水槽に浸漬して72時間振とうした。振とう後、エコメルをメンブランフィルタでろ別し、ろ液中のひ素濃度をICP(Inductively Coupled Plasma)発光分光分析法にて定量してひ素吸着量を算定し、吸着等温線を求めた。なお、この実験には比較材として通常の粉末冶金用アトマイズ鉄粉1種も使用した。

##### 2) ひ素吸着持続性の評価

鉄粉を充填したカラムに一定流量でひ素水溶液を通水し、流出液中のひ素濃度を定期的に測定する連続通水実験を実施した。本実験の模式図を図3に示す。けい砂に対し、エコメルを体積比が4% (重量比で約10wt%)となるよう均一混合し、内径18mm、高さ150mmのカラムに充填した。このカラムに、ひ素濃度を1.0mg/L、pHを4に調整した $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ 水溶液を空塔速度(SV)= $2\text{h}^{-1}$ (エコメル容積に対しては $\text{SV} = 50\text{h}^{-1}$ 相当)となるよう通液し、経過日数ごとにカラムからの流出液のひ素濃度をICP発光分光分析法により測定した。なお、この試験にも比較材として粉末冶金用鉄粉1種を使用した。

##### 3) ひ素の吸着状態の分析

鉄粉による重金属の吸着、安定化形態は、各種のX線

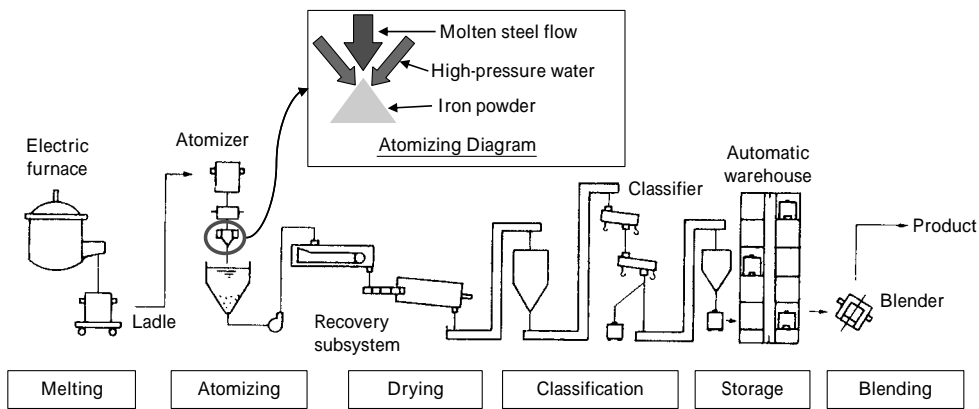


図1 水アトマイズ法による鉄粉の製造工程  
Fig. 1 Manufacturing process of iron powder by water atomization method

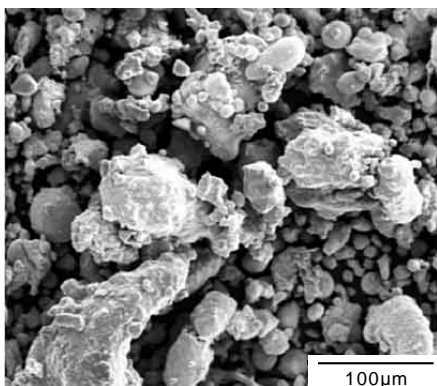


図2 エコメルのSEM観察写真  
Fig. 2 SEM image of ECOMEL

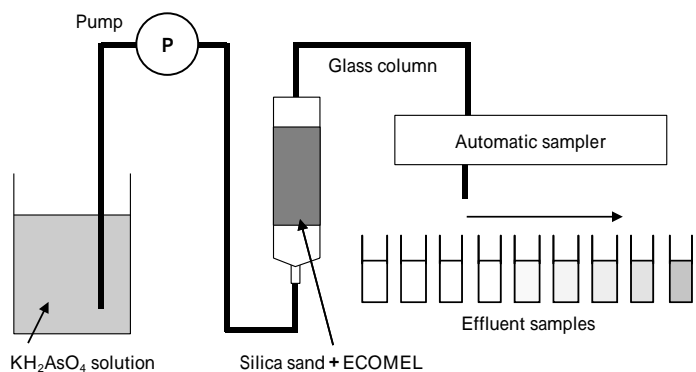


図3 連続通水ひ素吸着試験の模式図  
Fig. 3 Schematic flow of adsorption breakthrough test

分析手法により研究されている<sup>13),14)</sup>。本報では、X線回折(X-ray Diffraction, 以下XRDという)により、ひ素吸着状態の分析を試みた。

ひ素濃度を100mg/Lとした $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ 水溶液を調製し、内容積500mlのバイアルびんに同溶液を各250mlおよびエコメルを各2.5g入れて密封した後、25℃の恒温水槽に浸漬して72時間振とうした。振とう後、エコメルをメンブランフィルタでろ別して乾燥し、XRD測定に供した。なお、振とう後の吸着液のpHは8.1であった。XRD測定は、CuK $\alpha$ 線(出力45kV 200mA, グラファイトモノクロメータ使用)を用い、走査速度2°/分、 $2\theta = 10 \sim 100$ °の走査範囲にて行った。

### 1.3.2 結果および考察

バッチ吸着実験より得られたエコメルおよび比較材である粉末冶金用鉄粉のひ素吸着等温線を図4に示す。水溶液中のひ素濃度を排水基準値(0.1mg/L)または環境基準値(0.01mg-As/L)まで浄化するような領域の条件においては、エコメルは通常の粉末冶金用鉄粉の10倍以上

上となる高いひ素吸着能を示した。

図5には、連続通水試験におけるカラム流出液のひ素濃度の推移を示す。比較材である粉末冶金用鉄粉では、流出液中のひ素濃度は20日未滿で環境基準値である0.01mg-As/Lを上回ったが、エコメルでは約100日間環境基準値を下回るひ素濃度で推移し、長期にわたって高いひ素除去性能を保持することが確認された。

ひ素を飽和吸着したエコメルのXRDスペクトルを図6に示す。ひ素を吸着したエコメルのスペクトルには、未使用品のスペクトルには存在しないひ酸鉄結晶( $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )のピークが見られ、ひ素は鉄との反応によってこれらの化合物を形成して鉄粉表面に固定化されていることが示唆された。図7に、エコメルによるひ素吸着メカニズムの推定図を示す。水中におけるエコメルのひ素除去能は、従来の鉄粉に対するひ素吸着に関する知見と同様、鉄粉表面近傍にて鉄イオン $\text{Fe}^{2+}$ とひ酸イオン $\text{AsO}_4^{3-}$ との反応が進行し、ひ酸鉄の結晶が生成する化学吸着によるものと考えられ

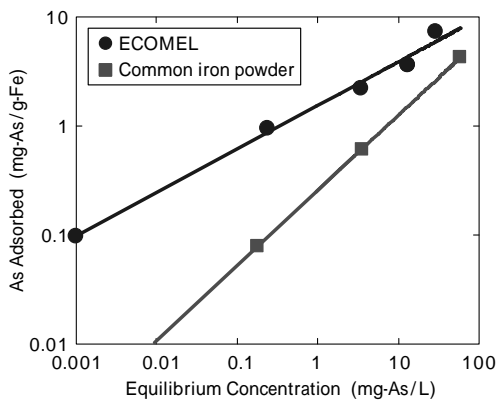


図4 エコメルのひ素吸着等温線  
Fig. 4 Adsorption isotherm of As onto ECOMEL

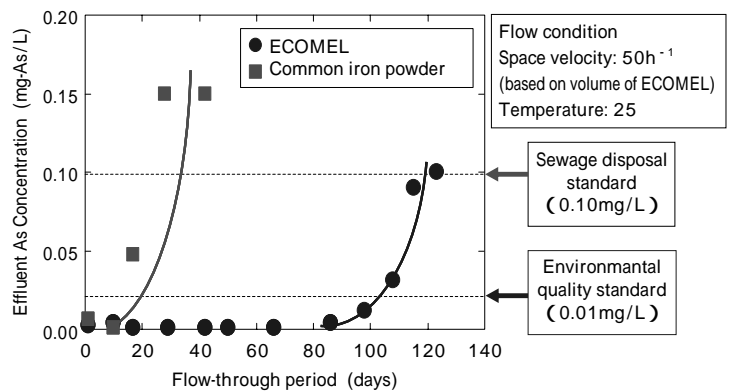


図5 連続通水吸着試験における流出液のひ素濃度推移  
Fig. 5 Effluent As concentration in adsorption breakthrough test

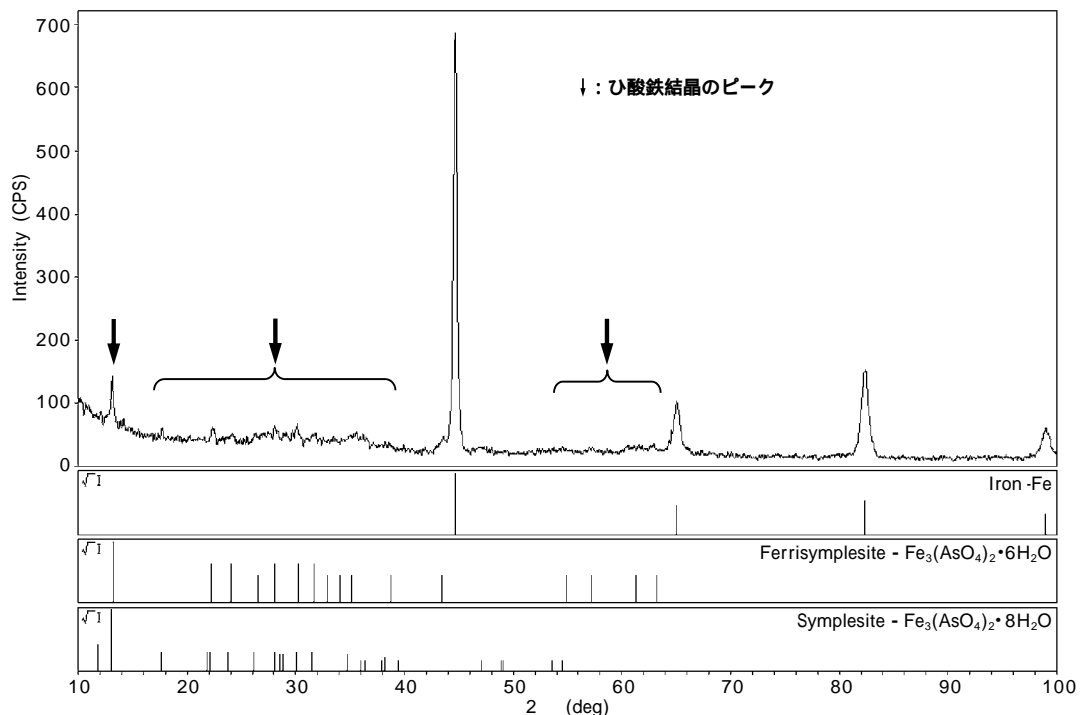


図6 ひ素を飽和吸着したエコメルのXRDスペクトル  
Fig. 6 XRD spectrum of As-saturated ECOMEL

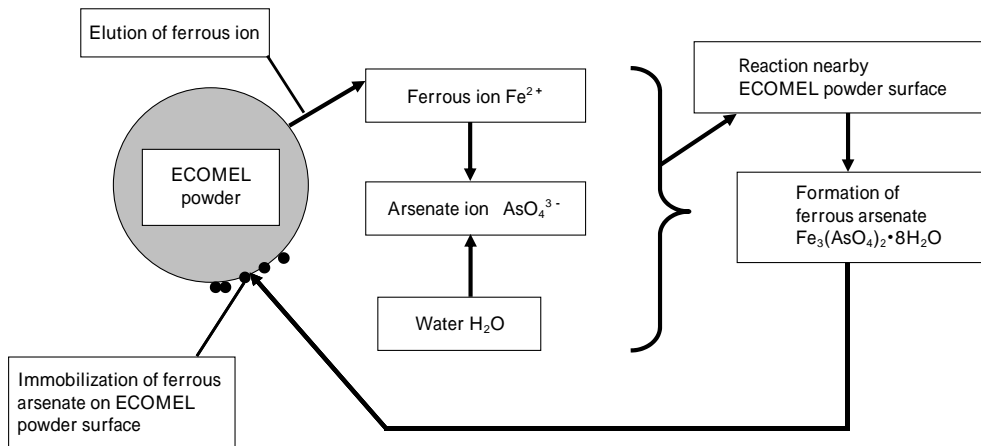


図7 エコメルによるひ素吸着・固定化メカニズムの推定図  
Fig. 7 Presumptive mechanism of adsorption and immobilization of As on ECOMEL

る<sup>13),14)</sup>。さらに、エコメルでは、添加した吸着促進成分の局部電池作用により鉄イオンが持続的に溶出してひ素との反応性が維持されるため、通常の粉末冶金用鉄粉に比較して持続性に優れた高いひ素吸着性能を発揮するものと推測される。

なお、本報における評価は、ひ酸イオン以外の物質を含まない模擬吸着液を使用して中性 pH 域にて行ったものであり、実際の土壌溶出液やひ素汚染地下水における吸着においては、液性による性能変動や他の共存イオンによるひ素吸着阻害を想定し、十分な予備評価の上で適用することが必要と考えられる。

#### 1.4 ひ素以外の重金属類の吸着性能の評価

エコメルは、水相においてひ素以外の各種有害重金属イオンに対しても一定の吸着性能を有する。本報では、セレン (Se, 価), クロム (Cr, 価), カドミウム (Cd, 価) および鉛 (Pb, 価) を対象にバッチ吸着試験による平衡吸着量測定を行った。なお、これらの重金属は、天然鉱物に由来する土壌・地下水汚染や、事業場における土壌への漏出汚染などにより国内の指定基準超過事例の多くの件数を占めている。また、工場排水でこれらの成分を含まれる事例も多く、浄化や分離除去対策の必要性が高まっている物質である。

##### 1.4.1 実験方法

###### 1) 対象重金属源

ひ素吸着性能評価と同様に、各重金属を含む化合物の水溶液を用いたバッチ吸着実験により平衡吸着量を評価した。使用した化合物、調整した溶液中の対象重金属元素濃度 (C) および吸着液の初期 pH を以下に示す。

セレン ( 価): Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, C = 1.0mg/L, pH = 7.1

クロム ( 価): K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, C = 10mg/L, pH = 6.3

カドミウム: CdCl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O, C = 10mg/L, pH = 5.9

鉛: PbO, C = 10mg/L, pH = 5.5

###### 2) 各重金属の平衡吸着量の測定

内容積 500ml のバイアルびんに各重金属の溶液を各 250ml およびエコメルを各 2.5g 入れて密封した後、25 の恒温水槽に浸漬して 72 時間振とうした。振とう後、エコメルをメンブランフィルタでろ別し、ろ液中の重金属濃度を定量して吸着除去率を算定し、吸着量を求めた。

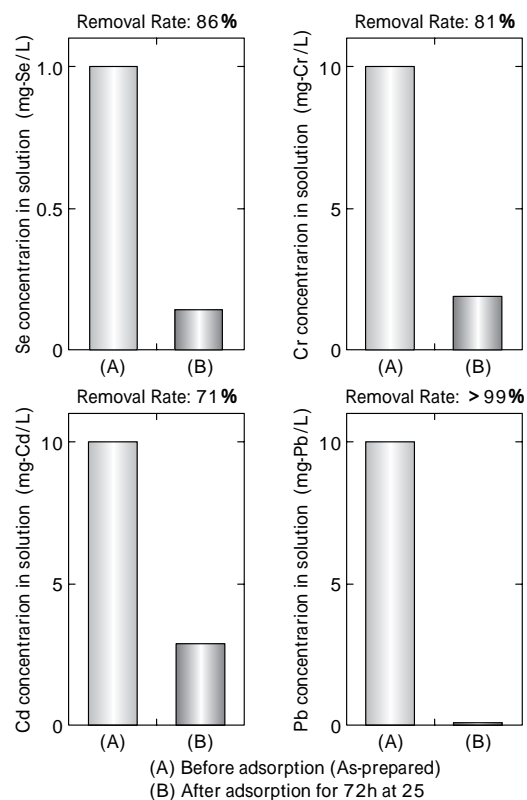


図8 各種の重金属に対するエコメルの吸着性能

Fig. 8 Adsorption performance of ECOMEL for various heavy metals

定量は、セレン、クロムおよび鉛についてはイオンクロマトグラフ法、カドミウムについては ICP 質量分析法により行った。

##### 1.4.2 結果および考察

バッチ吸着試験における各重金属イオンの初期濃度および吸着操作後の平衡濃度を図 8 に示す。同図には、両濃度から算定されたエコメルによる各重金属の吸着除去率を併記した。エコメルは、これらの重金属イオンに対しても良好な吸着特性を示し、71% から 99% 以上という高い吸着率での除去が可能であることがわかった。より詳細な性能評価が必要ではあるものの、エコメルは、これらの重金属で汚染された土壌の不溶化処理用固定化剤や、汚染地下水からの重金属除去にも適用可能であることが示唆される。

## 2. エコメル粒状化品の試作およびひ素吸着性能

地下水や産業排水の浄化用途に対するエコメルの使用形態の一つとして、吸着剤として塔槽類に充填し、これに汚染水を通過させる方式が想定される。しかしながら、エコメルを粉末のまま用いると充填層の通水抵抗が高く、実用は困難である。そこで、取扱いや通水の点でこの使用形態に好適と考えられる粒状化品の製作を試み、そのひ素吸着性能の評価に加え、粒状化品の耐久性の指標である硬さならびに充填状態における通水抵抗の測定を行った。

### 2.1 粒状化品の製作

樹脂バインダなどの固結剤を用いずに塊状化し、これを粉碎した後ふるいにて分級する方法にて、下記2種類の粒度範囲のエコメル粒状化品を得た。粒状化品の外観写真を図9に示す。

粒状化品 A : 0.50 ~ 1.40mm

粒状化品 B : 0.15 ~ 2.00mm

### 2.2 粒状化品の特性評価

#### 2.2.1 実験方法

##### 1) 吸着性能の評価

1.3.1 項の1)に示した方法と同一のバッチ吸着試験にてエコメル粒状化品 A, B のひ素吸着量を測定し、吸着等温線を求めた。

##### 2) 硬さ測定

JIS K1474「活性炭試験方法」の硬さ測定方法によってエコメル粒状化品 A の硬さを測定した。この方法は、鋼球とともに試験皿中で30分間振とうした試料を一定目開きのふるいにかかけ、元の試料重量に対するふるい上の残分重量の比率(%)を硬さとして定義するもので、衝撃・摩擦に対する耐破砕性を評価する手法である。なお、この測定には、比較材として市販の粒状活性炭(粒度範囲0.50~1.70mm)1種を使用した。

##### 3) 通水抵抗の測定

エコメル粒状化品を充填した管路の通水抵抗を測定した。使用した測定装置の模式図を図10に示す。下端部にガラスフィルタを設置した内径25mm、長さ1,100mm

のガラス管に粒状化品を層高1,000mmとなるよう充填し、下向流にて管内線速度(LV; Linear Velocity)9~48m/hで通水し、粒状化品の充填層で発生する差圧を測定した。なお、この測定には、比較材として粒状化していないエコメルおよび2)に記載した粒状活性炭を使用した。

### 2.2.2 結果および考察

エコメル粒状化品 A, B のひ素吸着等温線を、粒状化していないエコメルのひ素吸着等温線と合せて図11に示す。粒状化品は、粒状化していない鉄粉に比較して低い液相濃度域で若干平衡吸着量が低いものの、良好なひ素吸着性能を有することがわかる。今回試作したエコメル粒状化品は、鉄粉表面を被覆して吸着特性を低下させるような樹脂バインダなどを含んでおらず、図9に示すように多孔質様であることから、溶液中のひ素イオンとの接触効率が良好であり、粒状化していない鉄粉とほぼ同等の吸着性能を示したものと考えられる。

図12に、エコメル粒状化品 A および比較材である市販の粒状活性炭の硬さ測定結果を示す。粒状化品は、市販活性炭とほぼ同等の硬さを示した。エコメル粒状化品は、吸着塔に充填して通水や逆洗を繰返す用途においても、粒子同士の摩擦に伴う摩擦や粉化が少なく、長期使

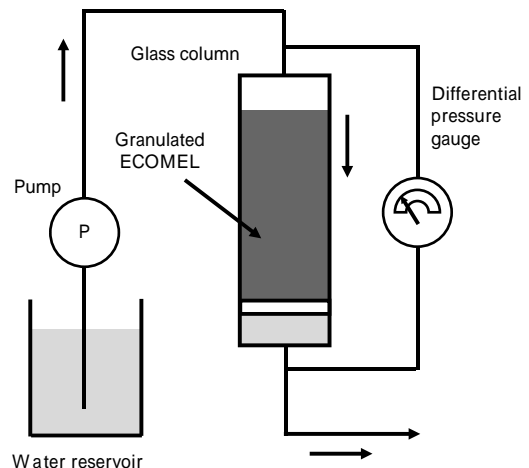


図10 通水抵抗測定装置の模式図

Fig.10 Apparatus for measurement of filter pressure drop

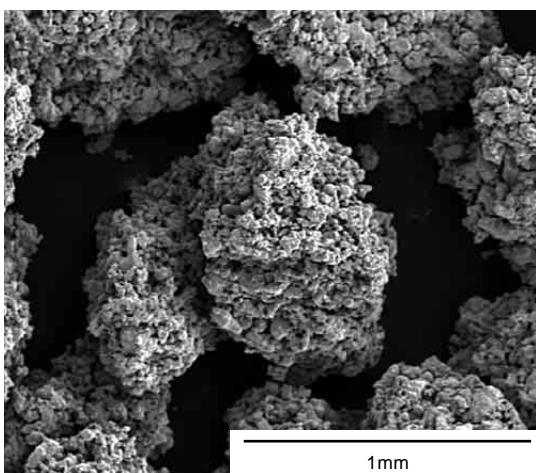


図9 エコメル粒状化品 A の SEM 観察写真

Fig. 9 SEM image of type A granulated ECOMEL

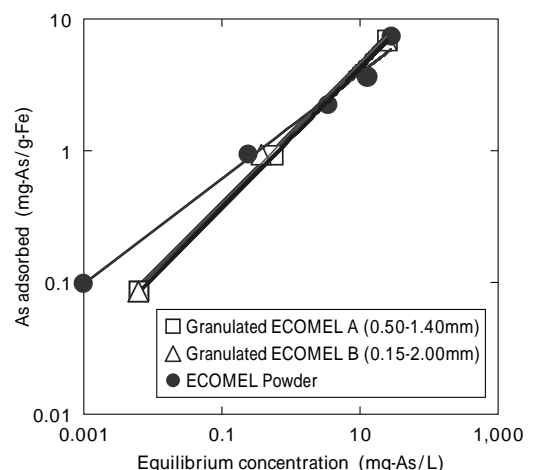


図11 エコメル粒状化品のひ素吸着等温線

Fig.11 Adsorption isotherm of As onto granulated ECOMEL

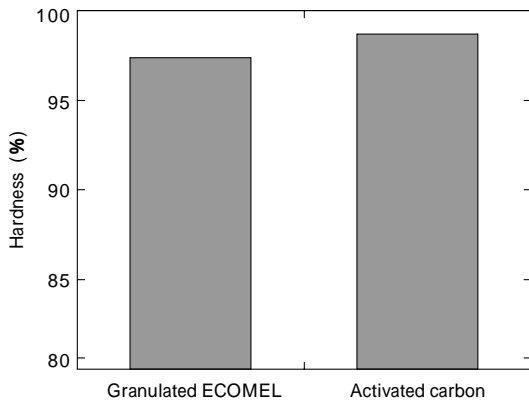


図12 エコメル粒状化品の硬さ

Fig.12 Hardness of granulated ECOMEL compared with common activated carbon granule

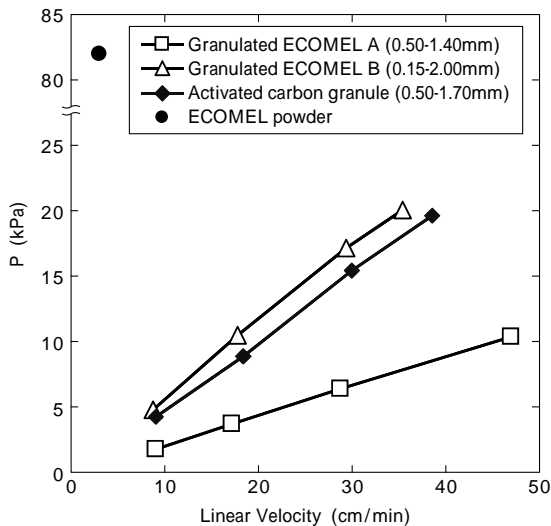


図13 エコメル粒状化品の通水抵抗

Fig.13 Filter pressure drop of granulated ECOMEL under flow of water

用に耐え得るものと期待される。

図13に、エコメル粒状化品A、Bの通水抵抗測定結果を示す。粒状化していないエコメルが大きな通水抵抗を示すのに対し、粒状化品Aは、ほぼ同じ粒度範囲である活性炭より低い通水抵抗を示した。一方、粒状化品BはAに比べてより小径の粒子を含んでいる。このため、通水抵抗は粒状化品Aに比較して高いものの、吸着塔方式による浄水プロセスにおいては、ごく汎用的なポンプ動力で問題なく使用できる領域であると考えられる。

むすび= 土壌から溶出するひ素の吸着固定化やひ素汚染水の浄化に適した鉄粉エコメルを開発した。エコメルの特徴は以下のようにまとめられる。

- 1) 高いひ素吸着性能を有し、水相中のひ素イオンを高度に除去することが可能である。
- 2) 吸着されたひ素は、鉄粉表面において鉄との化合物を形成し安定して固定化される。
- 3) セレン、クロム、カドニウム、鉛など、ひ素以外の重金属に対しても高い吸着・固定化特性を有する。
- 4) アトマイズ法による大量生産が可能であり、有害物質を含まない。

さらに本報では、吸着塔充填方式による浄水用途への適用を想定してエコメル粒状化品の試作と評価を行った結果、同品が良好なひ素吸着特性を維持し、かつ同用途における耐久性として必要な硬さや低い通水抵抗を有することを確認した。

今後も環境浄化対策の重要性は一層高まるものと予想される。当社では、エコメルの性能向上や、実用に適した仕様・形態の製品創出を主眼に開発をさらに進める予定である。

#### 参考文献

- 1) 環境省 水・大気環境局：平成17年度 土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果(2007) pp.31-34.
- 2) 産業技術総合研究所地質調査総合センター：日本の地球化学図, <http://riodb02.ibase.aist.go.jp/geochemmap/index.htm>, (2009年1月参照).
- 3) 駒井 武：地学雑誌, vol.116, No.6 (2007) pp.853-863.
- 4) 安藤正典：保健医療科学, vol.49, No.3 (2000) pp.266-274.
- 5) 廣中博見：ぶんせき, vol.2006, No.7 (2006) pp.356-357.
- 6) 松原正明：神戸製鋼技報, Vol.57, No.3 (2007), p.71.
- 7) 山村茂樹ほか：生物工学会誌, Vol.86, No.12 (2008) pp.611-613.
- 8) H. SUN et al. : J. Hazard Mater., Vol.129, No.1-3 (2006) pp.297-303.
- 9) S. GARCIA-MANYES et al. : Talanta, Vol.58, No.1(2002) pp.96-109.
- 10) B. CANCES et al. : Environ. Sci. Technol., Vol.39, No.24(2005) pp.9398-9405.
- 11) 河合健治ほか：神戸製鋼技報, Vol.50, No.3 (2000) pp.36-40.
- 12) 藤浦貴保ほか：分離技術会年会 2008 技術・研究発表講演要旨集, (2008) p.43.
- 13) 根岸昌範ほか：地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究会講演集, Vol.12th (2006) p.S5-2.
- 14) S. BANG et al. : Water Res., Vol.39, No.5 (2005.) pp.763-770.