

カルシウムアルミノジネートの水和反応を利用した  
有害オキシアニオンの捕集機構に関する研究

平成 28 年 11 月

平 野 壮 哉

# 目 次

## 第1章 緒 論

1.1 緒論	3
参考文献	8

## 第2章 カルシウムアルミノジンケートの水和反応にともなう

### 六価クロムの捕集機構

2.1 緒言	13
2.2 実験	15
2.2.1 試料および試薬	15
2.2.2 実験方法	16
2.3 結果および考察	16
2.3.1 液相中クロムの濃度変化	16
2.3.2 $C_3A_2Z$ および $C_{14}A_5Z_6$ の六価クロム捕集量	20
2.3.3 Cr (VI) を含む水和物の化学量論的解析	22
2.3.4 $C_3A_2Z$ および $C_{14}A_5Z_6$ の水和反応に及ぼす $Ca(OH)_2$ の添加 効果	23
2.3.5 Cr (VI) の捕集における $Ca(OH)_2$ 添加量の影響	26
2.3.6 $C_3A_2Z$ および $C_{14}A_5Z_6$ の六価クロム捕集量における $Ca(OH)_2$ の添加効果	28
2.3.7 クロムを含む水和物の同定	31
2.4 結論	33
参考文献	35

## 第3章 カルシウムアルミノジンケートの水和反応にともなう

### ヒ素の捕集機構

3.1 緒言	39
3.2 実験	41

3.2.1	試料および試薬	41
3.2.2	実験方法	41
3.3	結果および考察	42
3.3.1	液相中ヒ素の濃度変化	42
3.3.2	C <sub>14</sub> A <sub>5</sub> Z <sub>6</sub> のヒ素捕集量	44
3.3.3	捕集されたヒ素の化学量論的解析	45
3.3.4	ヒ素処理後の固相の形態	46
3.3.5	吸着等温線	48
3.3.6	C <sub>14</sub> A <sub>5</sub> Z <sub>6</sub> の水和反応に及ぼすCa(OH) <sub>2</sub> の添加効果	51
3.3.7	カルシウムアルミノジネケートによるヒ素捕集におけるクロム酸イオンの影響	60
3.4	結論	68
	参考文献	70

#### 第4章 カルシウムアルミノジネケートの水和反応にともなう セレンの捕集機構

4.1	緒言	73
4.2	実験	75
4.2.1	試料および試薬	75
4.2.2	実験方法	75
4.3	結果および考察	75
4.3.1	液相中セレンの濃度変化	75
4.3.2	セレン処理後の固相の形態	77
4.3.3	C <sub>14</sub> A <sub>5</sub> Z <sub>6</sub> のセレン捕集量における化学量論的解析	79
4.3.4	C <sub>14</sub> A <sub>5</sub> Z <sub>6</sub> の水和反応に及ぼすCa(OH) <sub>2</sub> の添加効果	80
4.3.5	Se(IV)およびSe(VI)の捕集量におけるCa(OH) <sub>2</sub> の添加効果	83
4.3.6	セレンを含む水和物の同定	84
4.3.7	カルシウムアルミノジネケートによるセレン捕集におけるクロム酸イオンの影響	86

4.3.8 セレン処理後の固相の形態	90
4.4 結論	91
参考文献	93
<b>5 総括</b>	
5.1 総括	97
研究業績一覧	100
謝辞	113

# 第 1 章

## 緒 論



# 1 緒論

## 1.1 緒論

現在、化学物質による環境汚染に関する関心が高まるなか、豊洲地区への移転問題の例を挙げるまでもなく、様々な有害物質による土壌汚染事例について主要メディアが相次いで報じている。土壌汚染対策法にて定める特定有害物質は、第1種から第3種に分類されており合計25物質が指定されている（Table 1 - 1）。

Table 1 - 1 土壌汚染対策法における特定有害物質と指定基準

特定有害物質	指 定 基 準		
	土壌含有量基準 ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	土壌溶出量基準 ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	
第1種特定有害物質 (揮発性有機化合物)	四塩化炭素	—	$\leq 0.002$
	1, 2-ジクロロエタン	—	$\leq 0.004$
	1, 1-ジクロロエチレン	—	$\leq 0.02$
	シス- 1, 2-ジクロロエチレン	—	$\leq 0.04$
	1, 3-ジクロロプロペン	—	$\leq 0.002$
	ジクロロメタン	—	$\leq 0.02$
	テトラクロロエチレン	—	$\leq 0.01$
	1, 1, 1-トリクロロエタン	—	$\leq 1$
	1, 1, 2-トリクロロエタン	—	$\leq 0.006$
	トリクロロエチレン	—	$\leq 0.03$
	ベンゼン	—	$\leq 0.01$
第2種特定有害物質 (重金属等)	カドミウムおよびその化合物	$\leq 150$	$\leq 0.01$
	六価クロム化合物	$\leq 250$	$\leq 0.05$
	シアン化合物	$\leq 50$ (遊離シアンとして)	検出されないこと
	水銀およびその化合物 (うちアルキル水銀)	$\leq 15$ ( $\leq 15$ )	$\leq 0.0005$ (検出されないこと)
	セレンおよびその化合物	$\leq 150$	$\leq 0.01$
	鉛およびその化合物	$\leq 150$	$\leq 0.01$
	ヒ素およびその化合物	$\leq 150$	$\leq 0.01$
	フッ素およびその化合物	$\leq 4,000$	$\leq 0.8$
ホウ素およびその化合物	$\leq 4,000$	$\leq 1$	
第3種特定有害物質 (農薬等)	シマジン	—	$\leq 0.003$
	チウラム	—	$\leq 0.006$
	チオベンカルブ	—	$\leq 0.02$
	PCB	—	検出されないこと
	有機りん化合物	—	検出されないこと

環境省の「平成 26 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」によると、有害物質による土壌環境基準を超過した事例数が年々増加している（Table 1 - 2）<sup>1),2)</sup>。この土壌汚染が顕在化し増加している背景として、有害物質を取り扱っていた事業所や工場跡地等だけではなく、土地取引において自主的に土壌汚染調査を実施することにより判明することが挙げられる。

Table 1 - 2 土壤環境基準等超過事例数の推移<sup>1)</sup>

	超過事例		揮発性有機化合物 (第一種) 超過		重金属等 (第二種) 超過		農薬等 (第三種) 超過		複合汚染	
平成5年度以前	32		-		32		-		-	
平成 6	25		8		13		-		4	
7	37		16		19		-		2	
8	50		18		28		-		4	
9	48		13		29		-		6	
10	130		76		47		-		7	
11	130		67		51		-		12	
12	151		55		72		1		23	
13	210		42		124		2		42	
14	274	(0)	56	(0)	177	(0)	2	(0)	39	(0)
15	366	(21)	56	(4)	257	(15)	2	(0)	51	(2)
16	456	(43)	78	(12)	298	(28)	1	(0)	79	(3)
17	673	(48)	125	(18)	451	(29)	6	(0)	91	(1)
18	696	(77)	127	(24)	490	(46)	1	(0)	78	(7)
19	728	(81)	110	(15)	542	(61)	1	(0)	75	(5)
20	700	(71)	104	(13)	521	(55)	2	(0)	73	(3)
21	575	(94)	89	(20)	423	(71)	3	(0)	60	(3)
22	798	(275)	-	(13)	-	(207)	-	(0)	-	(13)
23	943	(468)	-	(34)	-	(344)	-	(0)	-	(66)
24	906	(487)	-	(34)	-	(371)	-	(0)	-	(59)
25	867	(479)	-	(43)	-	(393)	-	(0)	-	(44)
累計	8,795	(2,144)	-	(230)	-	(1,620)	-	(0)	-	(206)

注)

- ・超過事例は、土壤汚染対策法の指定基準又は土壤環境基準を超過した事例の数。
- ・( )内の数字は、法に基づき調査を行い基準超過が判明した事例の件数(内数)。
- ・平成22年度以降、法に基づかない調査による基準超過事例のVOC、重金属等、農薬等、複合汚染の項目で調査していない。

これら有害物質のうち、六価クロムやヒ素およびセレンなどの重金属等による土壤・水質汚染事例が多く、周辺住民への健康に影響を及ぼすことから大きな社会問題となっている<sup>2)</sup>。

重金属等により汚染された土壤の措置として、短期間で確実に汚染が除去可能であることから大半が掘削除去されている。さらに、この現場から撤去された汚染土壤の処理先として、平成26年度環境省統計<sup>2)</sup>では47%が浄化等処理施設にて洗浄処理・熱処理により浄化され、34%が分別等処理施設にて異物の除去や含水率調整が行われたのちにセメント原料として利用される。なお、セメント原料として汚染土壤を使用する場合は、含まれる汚染物質によりセメントの性質に影響を及ぼす可能性があるため、その使用量が制限されている。また、セメント製造施設を利用するものが10%、残りの9%が埋立て処分されているが最終処分場の残存容量は17,181万m<sup>3</sup>、残余年数は14.7年(平成26年4月1日現在)<sup>3)</sup>とのことより、汚

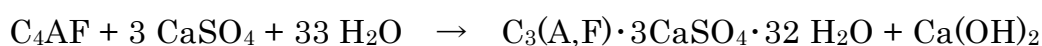
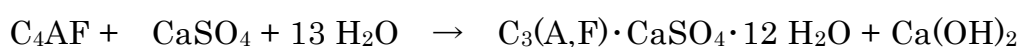
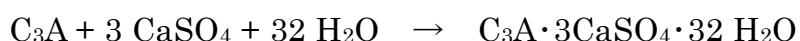
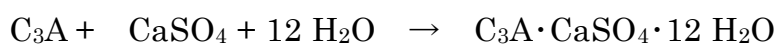


染された土壌を有効利用するためにも、重金属等のより安価な処理方法の開発が望まれている。例えば、汚染土壌を水洗いした後の洗浄水からの汚染物質の捕集や、直接汚染物質を不溶化する処理などが挙げられる。

有害物質の六価クロムやヒ素およびセレンは、水質中において主にオキシアニオンとして存在しており、異なる数種類の酸化数を持ち、その毒性は化学形態により異なる性質をもつ。一般的に有害オキシアニオンは、金属カチオンなどに比べ除去処理が困難であり、水質中から捕集する従来法として吸着法や凝集沈殿法など数多くの方法が検討されているが、クロム、ヒ素およびセレンは処理性の低い化学種を含むため、酸化・還元処理などの前処理が必要であることや、それらにともなう大量に発生する汚泥の処理問題が生じている<sup>4)・11)</sup>。

このような状況から、セメント化合物の水和反応を利用して土壌や水質中の有害物質を捕集し、固相中に固定化する方法（以下捕集処理）が検討されている。特にセメントクリンカーの構成化合物であるカルシウムアルミネート（ $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、以下  $\text{C}_3\text{A}$ ）やカルシウムアルミノフェライト（ $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、以下  $\text{C}_4\text{AF}$ ）が水和反応により層状のモノサルフェート水和物（ $\text{AFm}$  相）を生成し、その層間にクロム酸イオンなどのオキシアニオンを取り込み捕集することが報告されている<sup>12)・15)</sup>。従来、 $\text{C}_3\text{A}$  や  $\text{C}_4\text{AF}$  は水和反応によりセメントに加えられたセッコウと反応し、オキシアニオンである硫酸イオンを取り込み、 $\text{AFm}$  相を生成することが知られている。この硫酸イオンの代わりに他のオキシアニオンを取り込み捕集処理する方法である。

$\text{C}_3\text{A}$  および  $\text{C}_4\text{AF}$  がセメント中のセッコウと反応して、水和物中にオキシアニオンである硫酸イオンを取り込む反応式を以下に示す。



$C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$  : monosulfate (AFm 相)

$C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32 H_2O$  : ettringite (AFt 相)

$C_3A$  および  $C_4AF$  は  $CaSO_4$  が共存した場合、 $CaSO_4$  量により AFm 相または AFt 相が生成する。ポルトランドセメントの水和反応では水和初期に AFt 相が生成し、そのあとに未水和の  $C_3A$  あるいは  $C_4AF$  と AFt 相が反応し、AFm 相が生成する。このポルトランドセメントの水和初期に生成する AFt 相はコラム構造をとり<sup>17)</sup>、硫酸イオンがオキシアニオンと置換することが報告されている<sup>18)</sup>。一方、AFm 相は  $[Ca_2Al(OH)_6]_2(SO_4) \cdot 6H_2O$  と示すことができ、カルシウムイオンの一部がアルミニウムイオンに置換した複水酸化物からなる正に帯電した層と、アニオンと層間水から構成される負に帯電した層の積層構造をもつ化合物で<sup>19)</sup>、結晶全体として電気的に中性を保っており、この層間のアニオンがオキシアニオンとイオン交換する (Fig.1 - 1)。

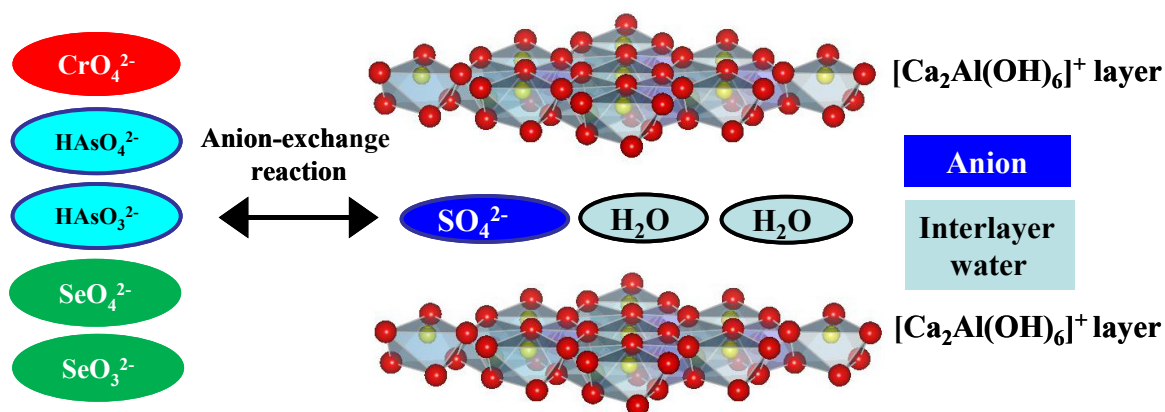


Figure 1 - 1 AFm phase with layered double hydroxide structure. <sup>16)</sup>

一方、セメント製造において最終処分場の延命および地球資源の有効活用の観点から、セメント原料として都市ゴミ焼却灰や下水汚泥などの廃棄物が利用されている。2015年度ではセメント 1t あたり 475 kg の廃棄物が使用されており<sup>20)</sup>、今後もセメント製造において、それら廃棄物の処理量増大が望まれている。しかしながら、廃棄物中にはセメントの品質や安全性に悪影響を及ぼす塩素や有害重金属などが含まれる場合が多い。したがって、これら廃棄物の利用にともないこれまでセメ

ント原料に含まれていなかった成分や、含まれていたが含有量が微量であった成分が比較的多量に混入することが考えられるため、それら成分の化学的挙動を把握しておく必要がある。なかでも都市ゴミ焼却灰は、セメントの凝結遅延剤として作用する亜鉛化合物を比較的多量に含んでいることから、これら廃棄物のセメント原料への利用量増大にともない、セメントクリンカーの水和挙動が大きく変化することが予想される。三五は、廃棄物利用量増大によるセメントクリンカー中の亜鉛含有量増加を想定して、普通ポルトランドセメントクリンカー組成原料に酸化亜鉛を加えて焼成した結果、 $C_3A$  および  $C_4AF$  との間でカルシウムアルミノジネート ( $3CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot ZnO$ , 以下  $C_3A_2Z$ 、 $14CaO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 6ZnO$ , 以下  $C_{14}A_5Z_6$ ) が生成し、間隙質の化合物組成が変化することを報告している<sup>21)</sup>。

この  $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  は、水和反応により先に示した  $C_3A$  および  $C_4AF$  と同様の  $AFm$  相を生成することから、同じ反応によってオキシアニオンを捕集することが可能であると予想される。さらに、後述するように  $C_3A$  および  $C_4AF$  の合成温度は  $1200 \sim 1300$  °C で、 $C_3A$  および  $C_4AF$  と比較して  $50 \sim 150$  °C も低く、消費エネルギーを格段に低く抑え合成できる特徴をもつ<sup>14), 15)</sup>。

本論文では、都市ゴミ焼却灰などの廃棄物の有効利用にともない含有量の増加が予想される亜鉛成分によりセメントクリンカー中に生成するカルシウムアルミノジネートに着目し、その水和反応によるオキシアニオンの捕集機構について解明することを目的とした。対象とするオキシアニオンは、前述した土壤汚染対策法の第2種特定有害物質に定められている六価クロム、ヒ素およびセレンとした。

## 参考文献

- 1) 環境省, “土壤汚染環境基準等超過事例数の推移”,  
<http://www.env.go.jp/doc/toukei/contents/> [accessed Oct 27, 2016]
- 2) 環境省, “平成 26 年度土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例等に関する調査結果”,  
<http://www.env.go.jp/water/report/h28-01/index.html> [accessed Oct 28, 2016]
- 3) 環境省, “廃棄物処理施設の設置 産業廃棄物処理業の許可等に関する状況(平成 25 年度実績)について”, <http://www.env.go.jp/press/102366-print.html> [accessed Oct 26, 2016]
- 4) I. J. Buerge and S. J. Hug, *Environ. Sci. Technol*, 32 pp.2092-2099 (1998)
- 5) L. Rafati, A. H. Mahvi, A. R. Asgari, S. S. Hosseini, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 7 (1) pp.147-156 (2010)
- 6) P. K. Ghosh, *J. Hazard.Mater.*, 171 pp.116-122 (2009)
- 7) S. Sorlini, F. Gialdini, *Water Res.*, 44 pp.5653-5659 (2010)
- 8) M. Dey, K. Williams, R. Coulton, *J. Geochem., Explor.*, 100, No.2-3 pp.160-162 (2009)
- 9) M. J. Kim, J. Nriagu, *Sci. Total Environ.*, 247 pp.71-79 (2000)
- 10) 小山和也, 資源処理技術, 44, No.2, pp.69-73 (1997)
- 11) Andrew P. Murphy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27(1) pp.187-191 (1988)
- 12) H. He, H. Suito, *ISIJ International*, 42, No.2, pp.139-145 (2002)
- 13) S. Takahashi, M. Daimon, E. Sakai, Proc. 11th Intern. Cong. Chem Cem., pp.2166-2173 (2003)
- 14) 盛岡実, 中村圭介, 七沢章, 坂井悦郎, 大門正機, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, 10 pp.355-362 (2003)
- 15) 盛岡実, 中村圭介, 三五弘之, 田中智, 町長治, 青山芳夫, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, 12 pp.3-11 (2005)

- 16) K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, 44 pp.1272-1276 (2011)  
(結晶構造表示ソフトウェア(VESTA)を利用)
- 17) A. Moore, H. F. W. Taylor, *Nature*, 218 pp.1048-1049 (1968)
- 18) I. Baur, C. A. Johnson, *Cem. Conc. Res.*, 33 pp.1741-1748 (2003)
- 19) S. J. Ahmed, H. F. Taylor, *Nature*, 215 pp.622-623 (1967)
- 20) セメント協会, “セメントハンドブック” 2015 年度版 (2016)
- 21) 三五弘之, セメント・コンクリート論文集, No.59, pp.30-37 (2005)



## 第 2 章

カルシウムアルミノジンケートの水和反応に  
ともなう六価クロムの捕集機構





## 2 カルシウムアルミノジシケートの水和反応にともなう六価クロムの捕集機構

### 2. 1 緒言

近年、事業所移転後の工場跡地等を利用した再開発にともない、東京都の豊洲地区への築地市場移転問題をはじめ、揮発性有機化合物や重金属等の有害物質による土壤汚染が顕在化し、その浄化対策に関心が高まっている。環境省の「平成 26 年度土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例等に関する調査結果<sup>1)</sup>」によると、有害物質のうち、鉛、フッ素、ヒ素、六価クロムおよびセレンなどの重金属等による汚染事例が最も多く、汚染規模も広大であることから大きな社会問題となっている。

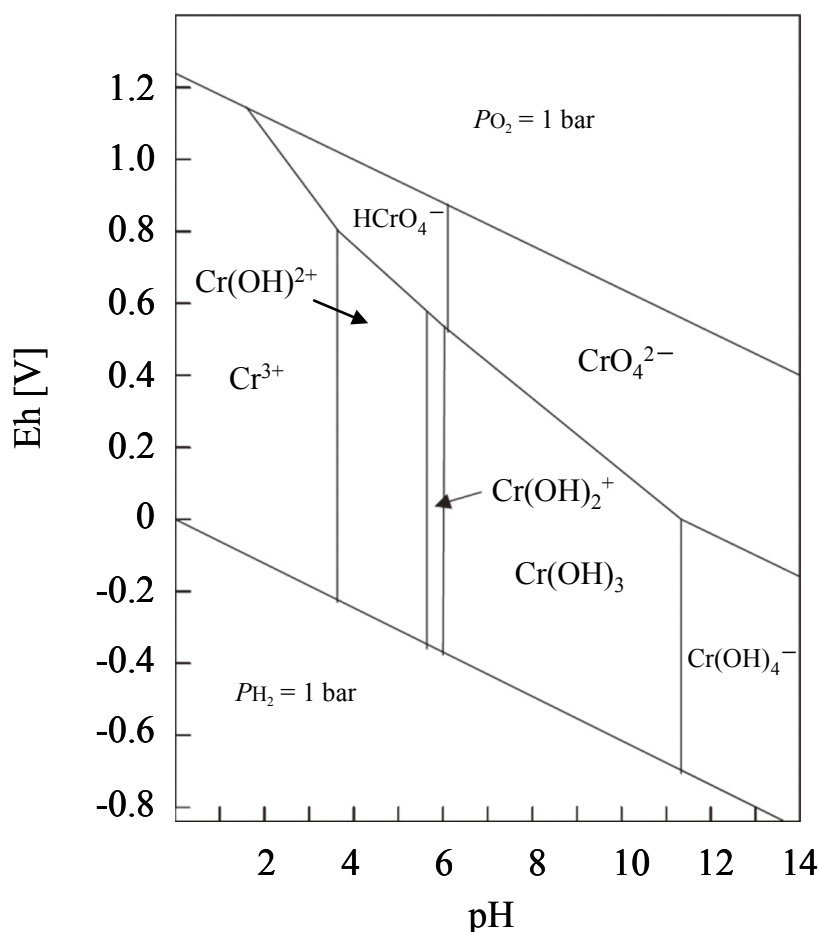


Figure 2 - 1 Eh-pH plot for chromium<sup>2)</sup>

これら重金属のうち、クロムは環境中に広く分布しており、主に三価（以下 Cr (III)）および六価（以下 Cr (VI)）の形態で存在している (Fig.2 - 1)<sup>2)</sup>。水質中において

pH 6 以下では Cr (III) が、pH 7 以上では Cr (VI) が安定であることが知られている<sup>3),4)</sup>。Cr (III) は微量ではあるが生体必須元素であるのに対し、Cr (VI) は体内に取り込まれると発ガン性を呈するなど、人体に悪影響を及ぼすことが知られており、生体に対する作用は化学種によって異なる性質をもつ<sup>5),6)</sup>。有毒な Cr (VI) 化合物は、皮なめしや顔料、クロムめっきなどの製造施設の排水や廃棄物に含まれる。人為的原因で土壌へ放出された Cr (VI) は、オキシアニオンである  $\text{CrO}_4^{2-}$  の形態をとり、土壌における吸着容量が金属カチオンに比べ小さいため深層土壌へ浸透し、地下水などへ汚染が拡大していく危険性がある<sup>7)</sup>。したがって、世界保健機構 (以下 WHO) は飲料水中のクロム濃度を  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  以下と定めており<sup>8)</sup>、日本国内では人の健康の保護に関する環境基準を  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  以下、水質汚濁防止法により排出基準を  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  以下と厳しく規制・管理されている。

水質中に含まれる Cr (VI) を除去する従来法としては、Cr (VI) を Cr (III) へ還元処理した後、アルカリ剤を加え  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  として沈殿分離する方法が用いられている<sup>9)</sup>。Cr (VI) はオキシアニオンとして安定して存在しており、水酸化物として沈殿除去することが不可能なため、前処理として Cr (III) へ還元する必要がある。また、還元剤やアルカリ剤の添加量調整の煩雑さや、大量に発生する水酸化物塩のスラッジからのクロムの回収、或いはその処分に莫大な費用が掛かる等の問題が生じている。以上の従来法に替わる処理法としては、イオン交換樹脂を利用した除去・回収法<sup>10)</sup>、活性炭を利用した吸着除去法<sup>11)</sup>等があるが、いずれも処理コストが高く、大規模な処理施設が必要となることから、安価で簡便な処理方法の開発が望まれている。

このような状況から、近年、セメント化合物の水和反応を利用して、土壌や水質中の有害物質を固相中に捕集処理する方法が検討されている。ポルトランドセメントの構成化合物であるカルシウムアルミネートやカルシウムアルミノフェライトが水和反応により層状のモノサルフェート水和物 (AFm 相) を生成し、その層間に  $\text{CrO}_4^{2-}$  などのオキシアニオンを取り込み捕集することが報告されている<sup>12), 13)</sup>。また、合成した水和物の AFm 相に対して  $\text{CrO}_4^{2-}$  を捕集する研究も行われ、その捕集挙動について報告されている<sup>14), 15)</sup>。

セメント原料の多様化によって混入してくる酸化亜鉛により、セメントクリンカ

一中において生成するカルシウムアルミノジンケート ( $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$ ) は、前述したカルシウムアルミネート系化合物と類似した化合物であるため、その水和反応にともなって  $CrO_4^{2-}$  を捕集する効果が期待される。また、このような効果を有する場合には、代替原料により製造されたセメントの新たな性質や機能を導き出すこととなり、廃棄物の有効資源化を推進して、環境浄化機能を有する材料としての利用も有望視される。そこで、カルシウムアルミノジンケートの水和反応における Cr (VI) の捕集機構について明らかにすることを目的に、 $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  の Cr (VI) の捕集挙動について比較検討した。

## 2. 2 実験

### 2. 2. 1 試料および試薬

実験に用いた 2 種のカルシウムアルミノジンケート ( $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$ ) は常法により合成した<sup>16)</sup>。焼成物試料の合成方法を Fig.2 - 2 に示す。

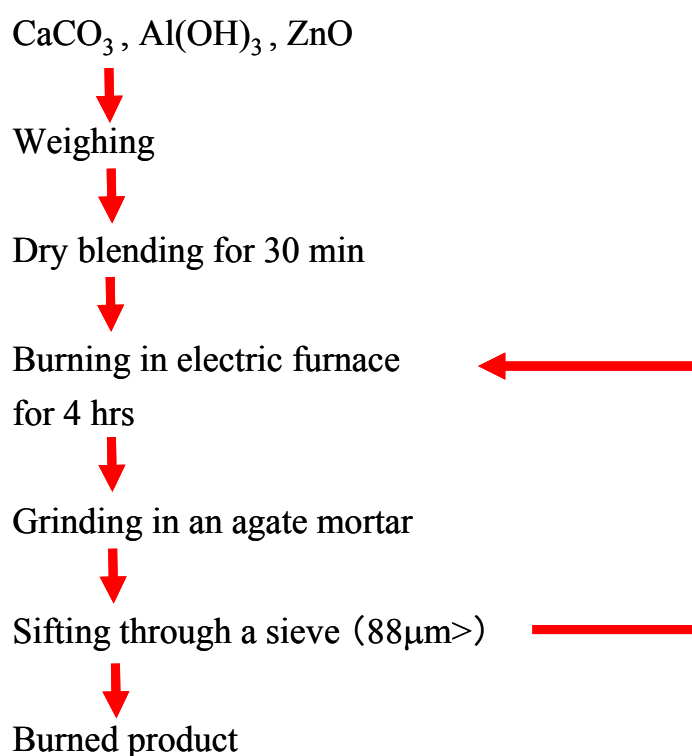


Figure 2 - 2 Synthesis of calcium alumino-zincate.

試薬の炭酸カルシウム ( $CaCO_3$ )、水酸化アルミニウム ( $Al(OH)_3$ ) および酸化亜鉛 ( $ZnO$ ) を出発原料として用い、各々の化学量論比となるよう秤量し、乾式混合

を 30 分間行った。これら原料混合物を白金製るつぼに入れて電気炉中で 4 時間焼成し、その焼成物を 30 分間粉碎・混合してさらに焼成を行った。 $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  の焼成温度は三五による報告より、 $1300^{\circ}C$  および  $1200^{\circ}C$  とした<sup>16)</sup>。これらの焼成および粉碎・混合の操作は、形態粉末 X 線回折法 (XRD、RAD-IIA、リガク) により、それぞれ目的化合物の単一相になるまで繰り返し行った。所定時間焼成した試料はデシケーター中で冷却した後に、石川式らいかい機にて 30 分間粉碎した。なお、 $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  の比表面積は、流動式比表面積自動測定装置 (Flow Sorb II 2300、Micromeritics) を用い、窒素吸着 1 点式 BET 法により測定した結果、それぞれ  $0.50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  および  $0.71 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  であった。

Cr (VI) 溶液は市販の原子吸光分析用標準液 ( $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $K_2Cr_2O_7$  in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $HNO_3$ 、和光純薬) を純水で適宜希釈して用いた。これらのクロム溶液は、あらかじめ KOH (特級、和光純薬) を用いて pH を約 7 に調整して使用した。

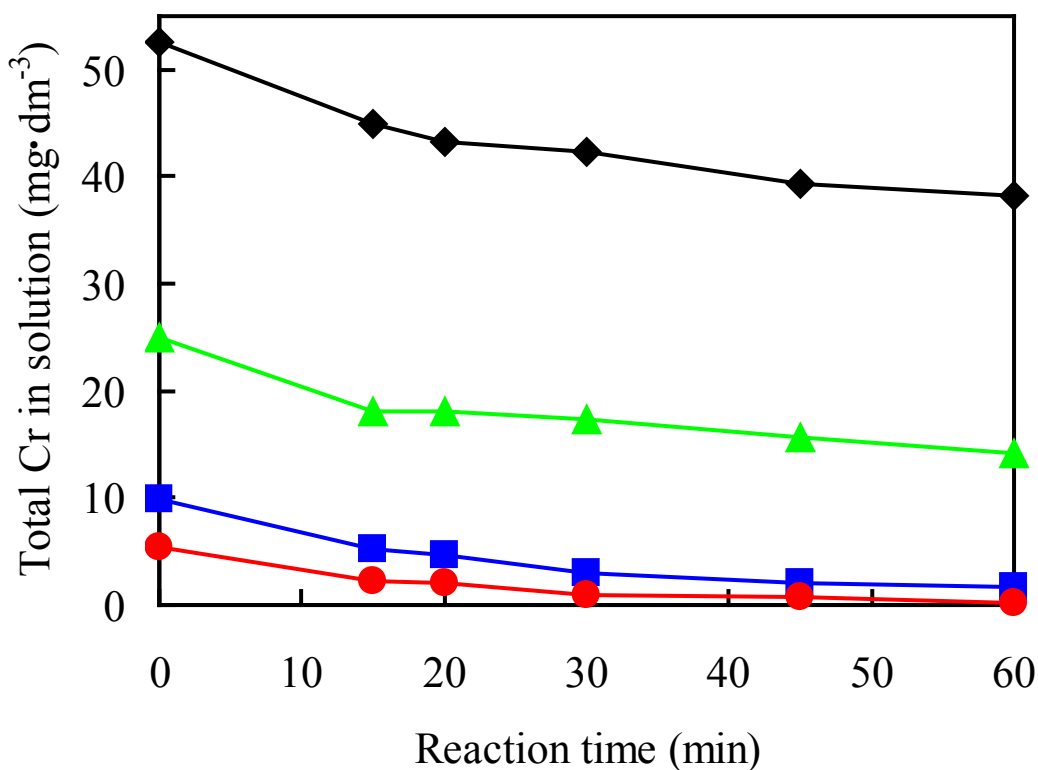
## 2. 2. 2 実験方法

ガラス製スクリー管密閉容器に入れた 20 mg の  $C_3A_2Z$  あるいは  $C_{14}A_5Z_6$  に、ほぼ中性に調整した各濃度の Cr (VI) 溶液  $10 \text{ cm}^3$  を加え、マグネチックスターラーを用いて室温下で攪拌した。所定時間経過後、メンブランフィルター (セルロースアセテート、孔径  $0.45 \mu\text{m}$ 、Millipore) を用いて固液分離した。この液相に conc.  $HNO_3$  (特級、関東化学) を加えて酸性とすることにより水和反応を停止した後、黒鉛炉原子吸光法 (GF-AAS、Z-8270、日立) により全クロムを定量し、クロムの捕集挙動について検討した。なお、本実験で測定したクロムの検出限界は  $0.45 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、定量下限は  $1.5 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$  であった。分離した固相 (水和物) は、形態粉末 X 線回折法 (XRD、RAD-IIA、リガク) により生成相を同定し、さらに走査型電子顕微鏡 (SEM、S-3000H、日立) による形態観察を行った。

## 2. 3 結果および考察

### 2. 3. 1 液相中クロムの濃度変化

$C_3A_2Z$  に各濃度の Cr (VI) 溶液を加えた時の、液相中の全クロム濃度の経時変化を Fig.2 - 3 に示す。 $C_3A_2Z$  に  $5 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  の Cr (VI) 溶液を加えた結果、液相中のクロム濃度は反応時間とともに減少し、60 分経過後においてクロム濃度の減少はそれぞれ  $5 \sim 14 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  ほどであった。初濃度  $5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  の場合では、60 分経



● : 5 mg·dm<sup>-3</sup>, ■ : 10 mg·dm<sup>-3</sup>, ▲ : 25 mg·dm<sup>-3</sup>, ◆ : 50 mg·dm<sup>-3</sup>

Figure 2 - 3 Change in residual concentration of chromium in solution by addition of C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z within 60 minutes.

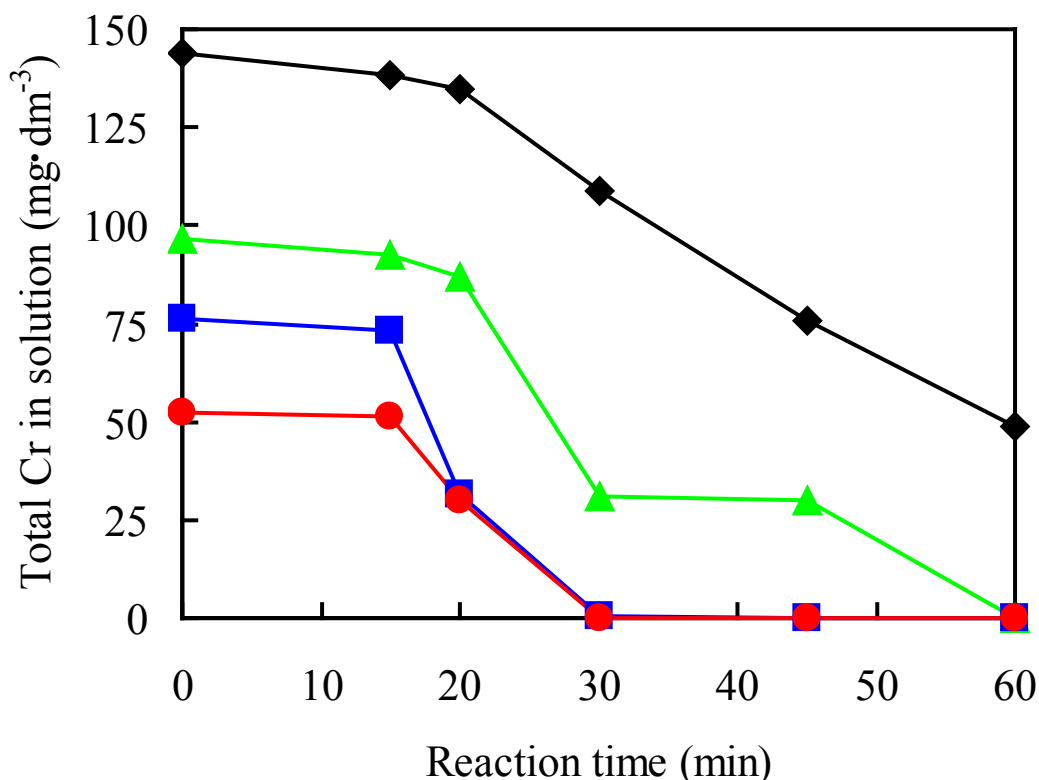
Residual concentration of Cr (mg·dm <sup>-3</sup> )						
	Initial conc.	15 min.	20 min.	30 min.	45 min.	60 min.
● : 5	5.5	2.2	2.1	0.86	0.72	0.12
■ : 10	9.8	5.3	4.7	3.0	2.1	1.6
▲ : 25	24.9	18.1	18.1	17.3	15.7	14.1
◆ : 50	52.5	44.9	43.3	42.4	39.3	38.3

Environmental quality standard value : 0.05 mg·dm<sup>-3</sup>, Effluent standard value : 0.5 mg·dm<sup>-3</sup>

過後に排水基準値である 0.5 mg·dm<sup>-3</sup>を下回る 0.12 mg·dm<sup>-3</sup>まで液相中のクロム濃度は減少した。

C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>に各濃度の Cr (VI) 溶液を加えた時の、液相中の全クロム濃度の経時変化を Fig.2 - 4 に示す。C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>に 50~150 mg·dm<sup>-3</sup>の Cr (VI) 溶液を加えた結果、液相中のクロム濃度は 20 分~30 分経過後に大きく減少した。特に初濃度 150 mg·dm<sup>-3</sup>の場合においても減少量は大きく、50 mg·dm<sup>-3</sup>さらに 75 mg·dm<sup>-3</sup>の場合

では 60 分経過後に環境基準値である  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  を下回った。このことより、 $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  は  $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$  に比べて液相中のクロム濃度の減少速度と減少量は大きいことが認められ、Cr (VI) の捕集速度は大きく、環境基準値以下まで液相中の Cr (VI) を捕集する挙動を示した。



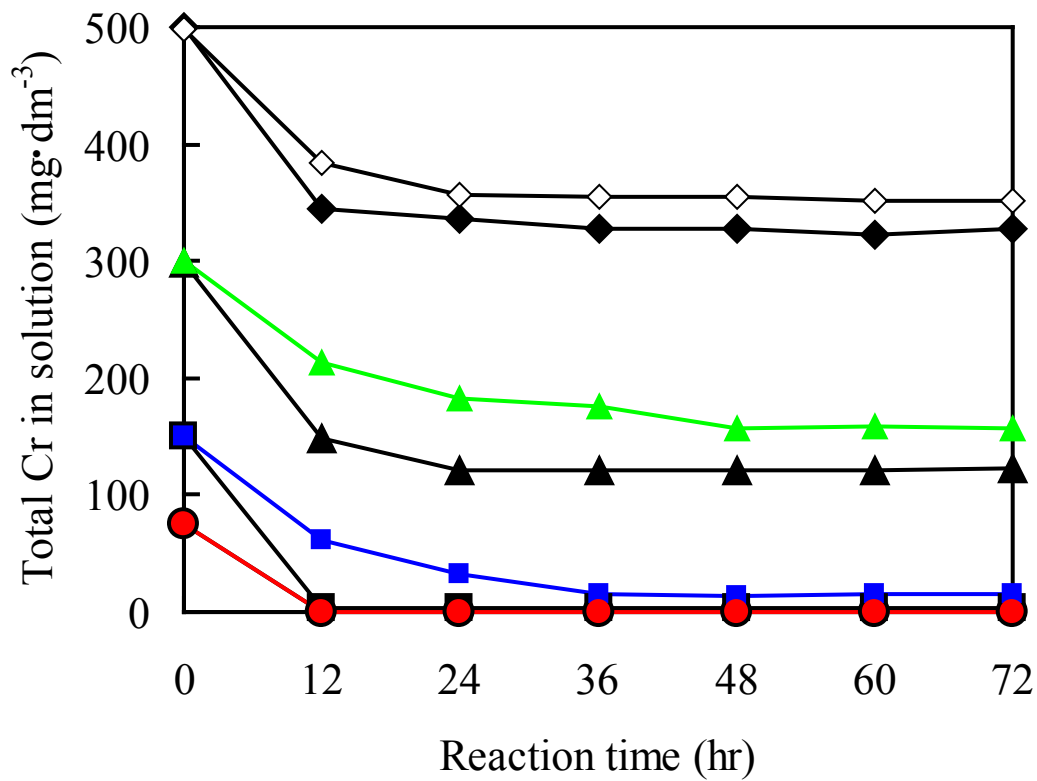
● :  $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , ■ :  $75 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , ▲ :  $100 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , ◆ :  $150 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$

Figure 2 - 4 Change in residual concentration of chromium in solution by addition of  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  within 60 minutes.

	Residual concentration of Cr ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ )					
	Initial conc.	15 min.	20 min.	30 min.	45 min.	60 min.
● : 50	52.5	51.6	30.2	0.053	0.026	0.022
■ : 75	76.4	73.3	31.4	0.49	0.073	0.039
▲ : 100	96.5	92.5	86.8	31.2	30.2	0.24
◆ : 150	143.8	138.1	134.6	108.6	75.8	48.8

Environmental quality standard value :  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , Effluent standard value :  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$

次に  $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$  および  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  の水和反応時間を 72 時間まで延長した場合の結果を Fig.2 - 5 に示す。 $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$  あるいは  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  に  $75\sim 500 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の Cr (VI) 溶液を加えた結果、液相中のクロム濃度はそれぞれ着実に減少し、48 時間経過以降にほぼ



$C_3A_2Z$  ● : 75  $mg \cdot dm^{-3}$ , ■ : 150  $mg \cdot dm^{-3}$ , ▲ : 300  $mg \cdot dm^{-3}$ ,  
 ◇ : 500  $mg \cdot dm^{-3}$   
 $C_{14}A_5Z_6$  ● : 75  $mg \cdot dm^{-3}$ , ■ : 150  $mg \cdot dm^{-3}$ , ▲ : 300  $mg \cdot dm^{-3}$ ,  
 ◆ : 500  $mg \cdot dm^{-3}$

Figure 2 - 5 Change in residual concentration of chromium in solution by addition of calcium aluminio-zincates within 72 hours.

Residual concentration of Cr ( $mg \cdot dm^{-3}$ )

$C_3A_2Z$	Initial conc.	12 hr.	24 hr.	36 hr.	48 hr.	60 hr.	72 hr.
● : 75	74.3	0.34	0.32	0.33	0.33	0.33	0.32
■ : 150	150.1	61.4	32.0	14.6	13.9	14.6	14.6
▲ : 300	300.1	212.7	182.0	175.9	157.2	158.2	157.4
◇ : 500	498.5	384.5	356.0	354.7	355.6	351.3	350.8
$C_{14}A_5Z_6$	Initial conc.	12 hr.	24 hr.	36 hr.	48 hr.	60 hr.	72 hr.
● : 75	75.9	0.030	0.031	0.030	0.030	0.031	0.031
■ : 150	149.6	3.0	3.1	3.2	3.1	3.2	3.1
▲ : 300	298.1	148.7	120.9	121.8	120.6	122.0	122.5
◆ : 500	499.2	344.1	336.5	327.7	327.1	321.7	328.0

一定の平衡濃度に達した。 $C_{14}A_5Z_6$ は $C_3A_2Z$ に比べて液相中のクロム濃度は大きく

減少し、60分経過後と同様の結果が認められた。一方、 $C_3A_2Z$  は  $C_{14}A_5Z_6$  に比べて、60分間におけるクロム濃度の減少量は小さかったが、反応時間を延長することにより、高濃度の場合においても  $C_{14}A_5Z_6$  と同様に捕集可能なことが認められた。

本実験において、 $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  に pH 約 7 に調整した Cr (VI) 溶液を加え、液相中の Cr (VI) 濃度が減少した時の pH を測定したところ、pH は両者ともに約 12 まで上昇した。これは、所定量の  $C_3A$  を pH 約 7 に調整した Cr (VI) 溶液に加えた場合、 $C_3A$  の水和反応により液相中の pH は約 12 に達し、Cr (VI) は生成した AFm 相に捕集され、溶液中の全クロム濃度が減少すると盛岡らによって報告されている挙動に類似している<sup>12)</sup>。したがって、 $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  においても  $C_3A$  の場合と同様に水和反応が進行し、液相中の Cr (VI) は生成した水和物中に捕集されていると予想される。

### 2. 3. 2 $C_3A_2Z$ および $C_{14}A_5Z_6$ の六価クロム捕集量

$C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  による Cr (VI) の最大捕集量を検討するために、Cr (VI) 溶液の初濃度を  $75\sim 500\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  と変化させ、水和反応実験を行った。 $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  の 1g あたりのクロム捕集量を Fig.2 - 6 および Fig.2 - 7 に示す。なお、1g あたりのクロム捕集量は、初濃度と各時間における液相中のクロム濃度との差から式 (2-1) により算出した。

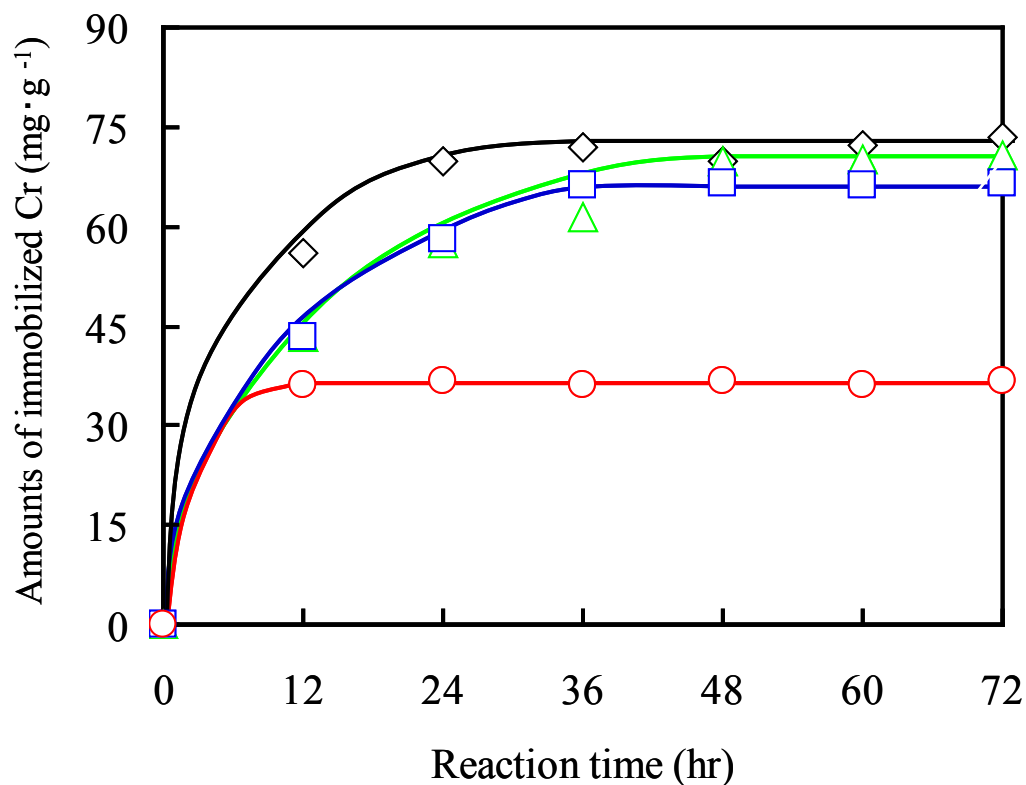
$$q = V(C_0 - C_t) \cdot M^{-1} \quad (2 - 1)$$

ここで、 $q$  :  $C_3A_2Z$  あるいは  $C_{14}A_5Z_6$  1 g あたりのクロム捕集量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )、 $V$  : 試料水体積 ( $\text{dm}^3$ )、 $C_0$  : クロム初濃度 ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ )、 $C_t$  : 所定時間経過後のクロム濃度 ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ )、 $M$  :  $C_3A_2Z$  あるいは  $C_{14}A_5Z_6$  の質量 (g) である。

$C_3A_2Z$  の場合、クロム捕集量が平衡に達する反応時間は、Cr (VI) 溶液の初濃度により決まり、また、初濃度が高くなるに従い捕集量も大きくなる傾向が認められた。初濃度  $300\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  以上において、反応時間 48 時間経過以降それぞれ最大捕集量に達し、一定となった。

$C_{14}A_5Z_6$  の場合では  $C_3A_2Z$  の場合と同様に、初濃度が高くなるに従い捕集量も大きくなる傾向が認められ、初濃度  $300\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  以上においてそれぞれ捕集量が最大

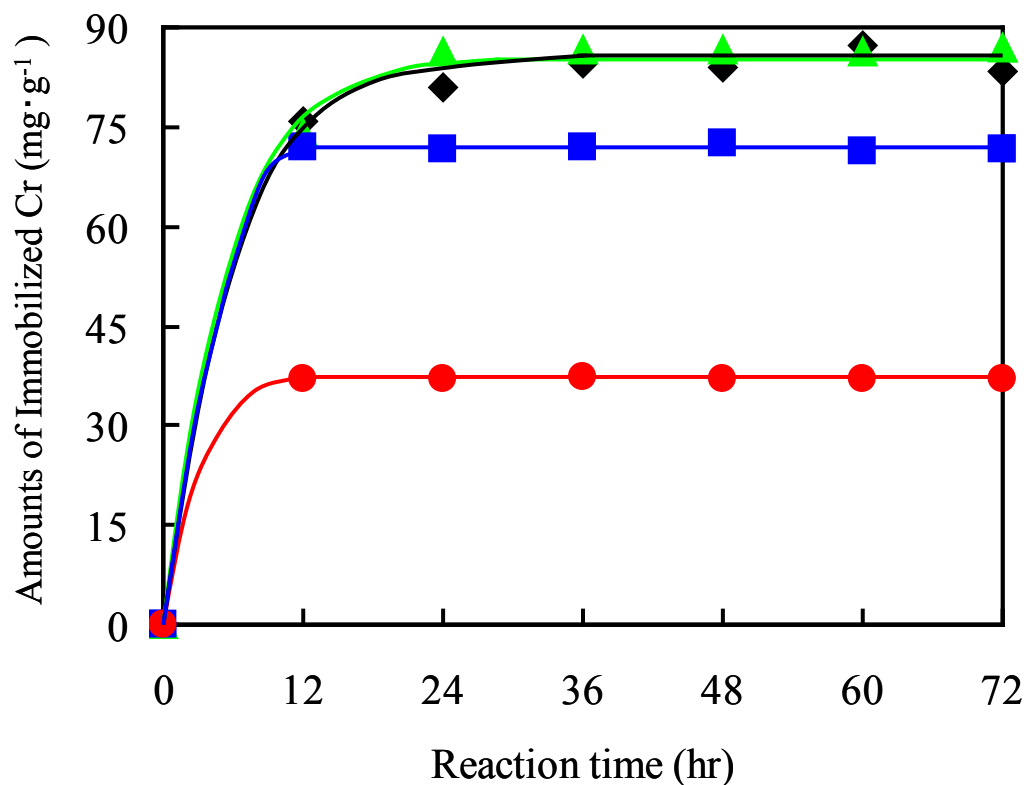




Initial concentration of Cr ○ : 75 mg·dm<sup>-3</sup>, □ : 150 mg·dm<sup>-3</sup>,  
 △ : 300 mg·dm<sup>-3</sup>, ◇ : 500 mg·dm<sup>-3</sup>

Figure 2 - 6 Amounts of immobilized chromium per a gram of C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z.

となった。また、C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z の場合に比べて早期に捕集量が一定になることが確認されたが、これは C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> の水和速度が C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z よりも大きいことによるものと考えられる。次に Cr (VI) 溶液の初濃度と各カルシウムアルミノジネートの水和反応におけるクロム捕集量の関係を Table 2 - 1 に示す。なお、カルシウムアルミノジネート 1g あたりのクロム捕集量は、それぞれの Cr (VI) 溶液の初濃度と反応時間 72 時間経過後の液相中のクロム濃度の差から式 (2-1) により算出した。C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z および C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> 1g あたりの最大クロム捕集量は、それぞれ 75 mg および 89 mg であった。



Initial concentration of Cr ● : 75 mg·dm<sup>-3</sup>, ■ : 150 mg·dm<sup>-3</sup>,  
▲ : 300 mg·dm<sup>-3</sup>, ◆ : 500 mg·dm<sup>-3</sup>

Figure 2 - 7 Amounts of immobilized chromium per a gram of C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>.

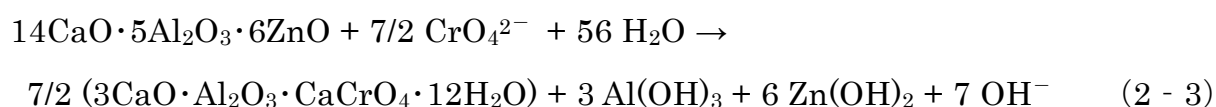
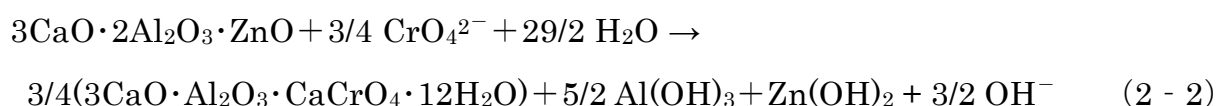
Table 2 - 1 Amounts of immobilized chromium by the hydration of various calcium almino-zincates.

Initial conc. of Cr (mg·dm <sup>-3</sup> )	Immobilized Cr (mg·g <sup>-1</sup> )	
	C <sub>3</sub> A <sub>2</sub> Z	C <sub>14</sub> A <sub>5</sub> Z <sub>6</sub>
150	68	73
300	72	89
500	75	87

### 2. 3. 3 Cr (VI) を含む水和物の化学量論的解析

C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z および C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> に pH 約 7 に調整した Cr (VI) 溶液を加え、C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z および C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> による液相中の Cr (VI) 捕集挙動を検討した結果、液相中の pH はそれぞれ約 12 まで上昇し、Cr (VI) 濃度も減少した。これら C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z および C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> の挙

動は、盛岡らによる液相中の Cr (VI) が C<sub>3</sub>A の水和反応により生成した AFm 相に捕集され、液相中の全クロム濃度が減少する水和挙動と同様の結果となった<sup>12)</sup>。したがって、C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z および C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>においても C<sub>3</sub>A の場合と同様に水和反応が進行し、液相中の Cr (VI) を生成した水和物中に捕集すると予想された。そこで C<sub>3</sub>A の水和反応式を基に、各カルシウムアルミノジネケートが液相中の Cr (VI) を水和反応により AFm 相に捕集すると想定した水和反応式を式(2 - 2)および式(2 - 3)に示す。

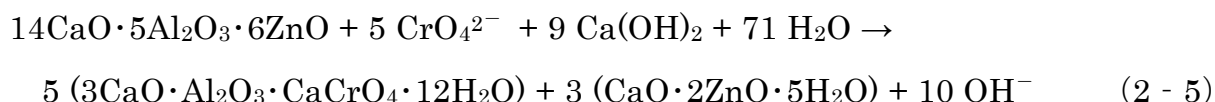
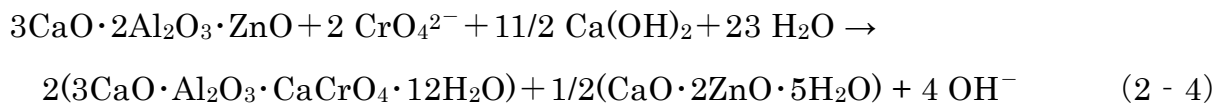


上記反応式より、C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z および C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> 1g あたりの AFm 相への捕集量を推定すると、それぞれ約 86 mg および約 102 mg となる。前項の実験による C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z および C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> 1g あたりの捕集量 75 mg および 89 mg を理論値と比較した場合、それぞれ約 87 %の収率を得られた。このことより、カルシウムアルミノジネケートの場合でも C<sub>3</sub>A と同様に水和反応が進行し、液相中の Cr (VI) は生成した水和物中に捕集されることが推定できた。

#### 2. 3. 4 C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z および C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> の水和反応に及ぼす Ca(OH)<sub>2</sub> の添加効果

C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z および C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> の水和反応にともない、Cr (VI) が AFm 相に捕集されると仮定した反応式(2 - 2)式および(2 - 3)式において、AFm 相が生成後においても液相中にはアルミニウム成分が残存しているものと考えられる。この残存するアルミニウム成分をさらに AFm 相の生成に活用できた場合、AFm 相の生成量が増加することにより、Cr (VI) 捕集量も増加することが予想される。したがって、Cr (VI) を C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z および C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> の水和物へ捕集する過程で、カルシウム成分を補充することにより、水和物の生成量を増大させ、Cr (VI) 捕集量も増加させることが可能であると考えられる。そこで、水和物の生成を促進させることと、実試料として排水等への適用を考慮し、中和剤としての利用を目的として Ca(OH)<sub>2</sub> の添加効果につい

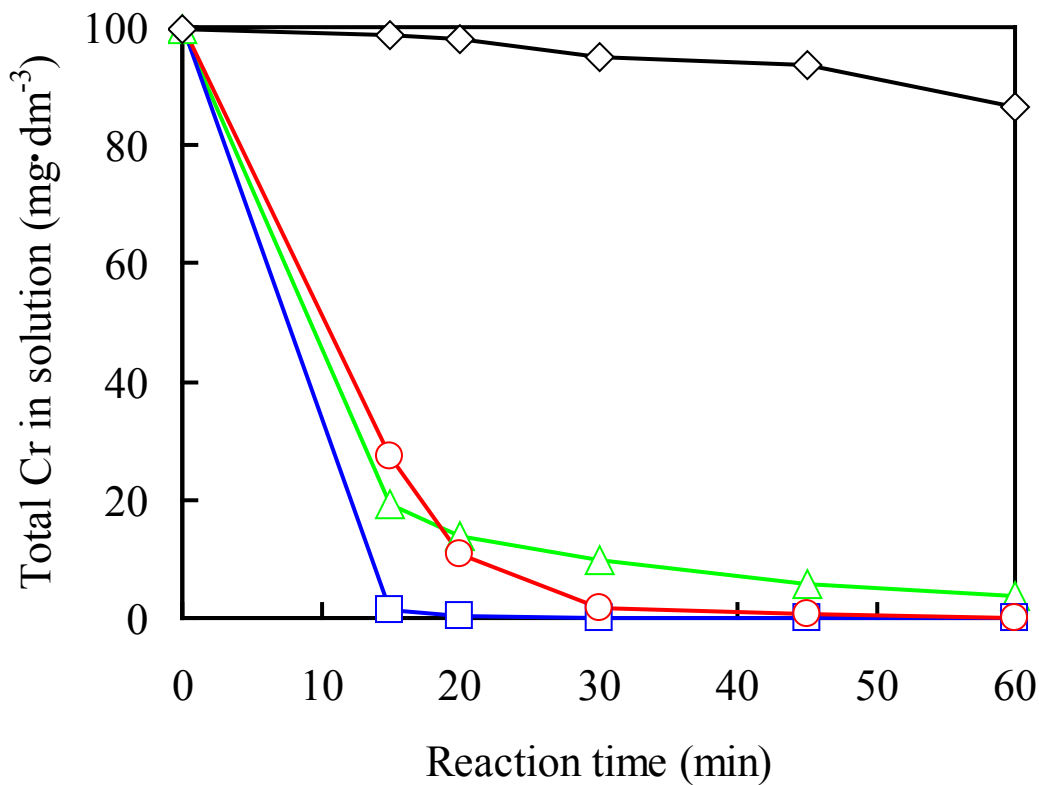
て検討した。



各カルシウムアルミノジンケートが液相中の Cr (VI) を水和反応により AFm 相に捕集すると仮定し、Ca(OH)<sub>2</sub> を添加した場合の C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z および C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> の水和反応式を式(2 - 4)および式(2 - 5)に示す。カルシウム成分を添加することにより、生成するクロム酸イオンを含む水和物の収率は、式(2 - 2)および式(2 - 3)と比較した場合、C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z および C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> のそれはそれぞれ約 2.7 倍および約 1.4 倍増加すると考えられる。

Ca(OH)<sub>2</sub> を添加する実験方法を次に記す。ガラス製スクリー管密閉容器に入れた 20 mg の C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z あるいは C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> に、Ca(OH)<sub>2</sub> を 5~20 mg 添加し、ほぼ中性に調整した各濃度の Cr (VI) 溶液 10 cm<sup>3</sup> を加え、マグネチックスターラーを用いて室温下で攪拌した。所定時間経過後の液相中のクロム濃度の定量方法は 2. 2. 2 項の実験方法と同様である。

C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z および C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> の各々に所定量の Ca(OH)<sub>2</sub> を添加し、100 mg·dm<sup>-3</sup> の Cr (VI) 溶液を加えた時の、液相中の全クロム濃度の経時変化を Fig.2 - 8 および Fig.2 - 9 に示す。C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z に Ca(OH)<sub>2</sub> を添加した結果 (Fig.2 - 8)、添加しなかった場合に比べて液相中のクロム濃度は短時間で減少することが認められた。Ca(OH)<sub>2</sub> を添加しなかった場合では、液相中のクロム濃度は 60 分経過後においても初期濃度の 10 %ほどの減少であったのに対して、それを添加した場合には反応開始して 15 分後に大幅に減少した。特に 20 mg の C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z に対して Ca(OH)<sub>2</sub> を 10 mg 添加した場合には、減少速度が大きく 45 分経過後にて環境基準値である 0.05 mg·dm<sup>-3</sup> を下回る結果となった。Ca(OH)<sub>2</sub> の添加効果は Ca(OH)<sub>2</sub> の添加量に依存するが、20 mg 添加した場合には 5-10 mg 添加した場合に比べて残存するクロム濃度が高く、Cr



Additive amounts of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  to 20 mg of  $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$

○ : 5 mg, □ : 10 mg, △ : 20 mg, ◇ : no added

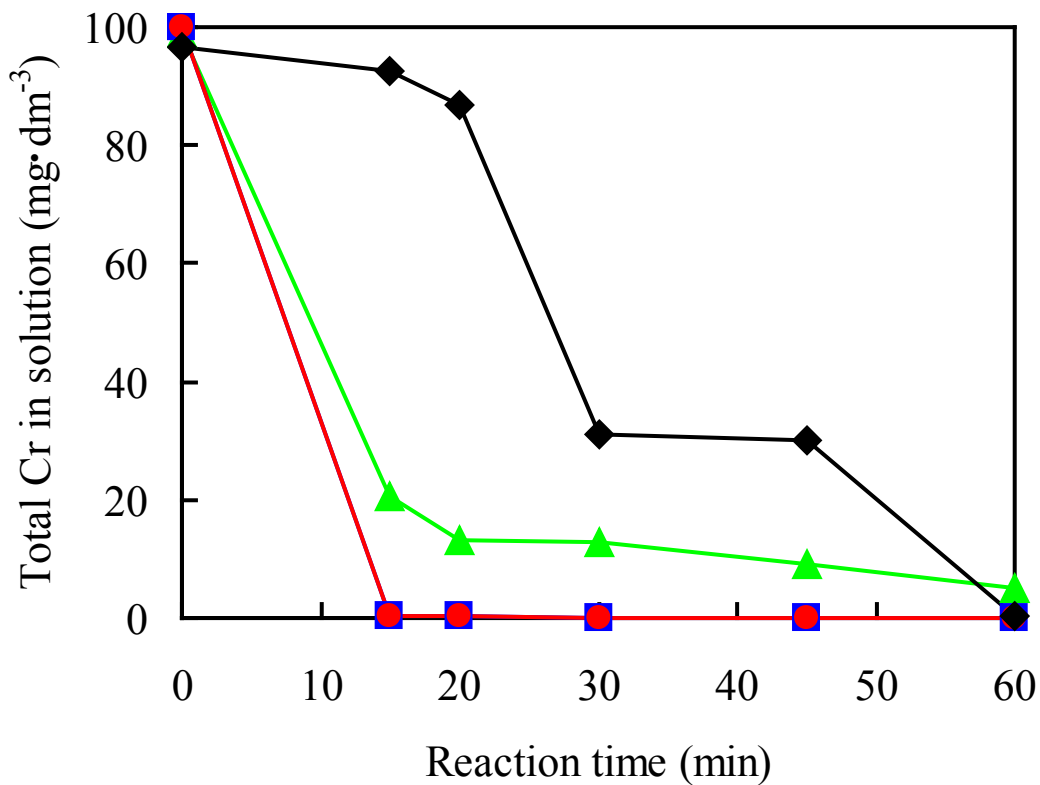
Figure 2 - 8 Effect of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  addition to  $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$  on residual concentration of chromium in solution.

added $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (mg)	Residual concentration of Cr ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ )					
	Initial conc.	15 min.	20 min.	30 min.	45 min.	60 min.
○ : 5	100.3	27.4	10.7	1.84	0.66	0.16
□ : 10	100.3	1.25	0.22	0.12	0.046	0.041
△ : 20	99.8	19.3	13.9	9.9	5.6	3.6
◇ : no added	99.6	98.5	97.9	95	93.7	86.5

Environmental quality standard value :  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , Effluent standard value :  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$

(VI) の捕集を遅延する傾向が確認された。

次に  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加した結果 (Fig.2 - 9)、 $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$  と同様に、添加しなかった場合に比べて液相中のクロム濃度は短時間で減少することが認められた。また 20 mg の  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  に対して  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を 20 mg 添加した場合には、5~10 mg 添加した場合に比べて残存するクロム濃度が高く、Cr (VI) の捕集を遅延する傾向が確認された。このように  $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$  あるいは  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加した場合、



Additive amounts of Ca(OH)<sub>2</sub> to 20 mg of C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>

● : 5 mg, ■ : 10 mg, ▲ : 20 mg, ◆ : no added

Figure 2 - 9 Effect of Ca(OH)<sub>2</sub> addition to C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> on residual concentration of chromium in solution within 60 minutes.

Residual concentration of Cr (mg·dm <sup>-3</sup> )						
added Ca(OH) <sub>2</sub> (mg)	Initial conc.	15 min.	20 min.	30 min.	45 min.	60 min.
● : 5	99.9	0.43	0.33	0.11	0.081	0.069
■ : 10	99.9	0.36	0.22	0.10	0.071	0.061
▲ : 20	98.9	20.5	13.3	12.9	9.13	5.19
◆ : no added	96.5	92.5	86.8	31.2	30.2	0.24

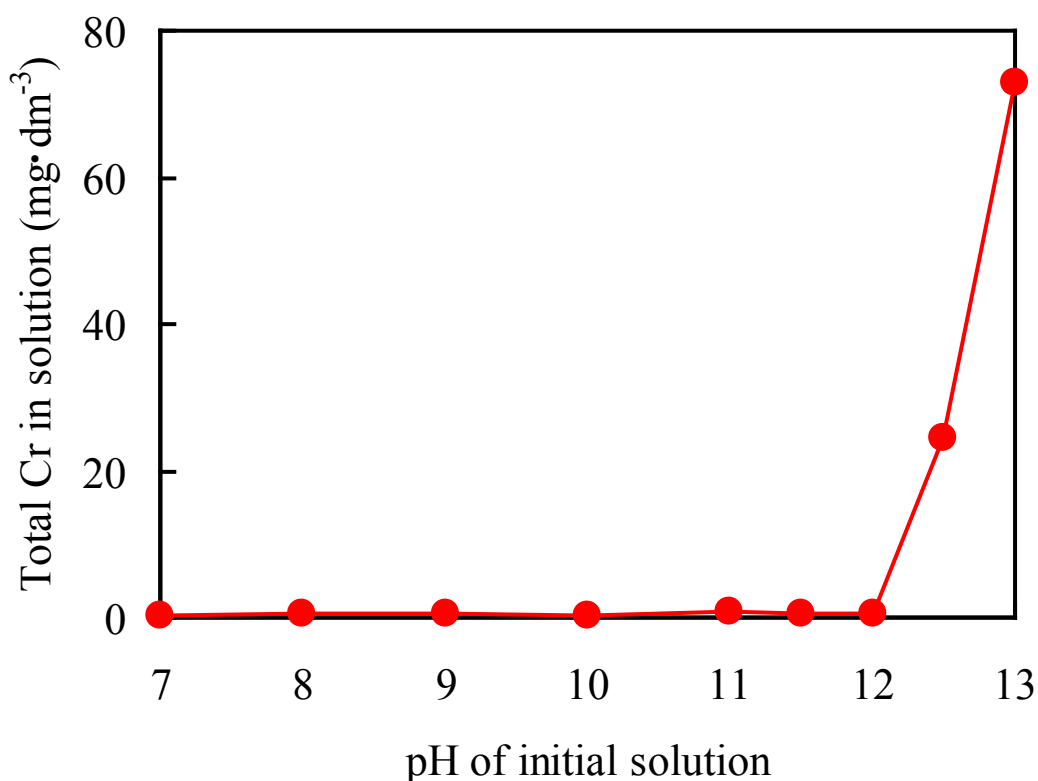
Environmental quality standard value : 0.05 mg·dm<sup>-3</sup>, Effluent standard value : 0.5 mg·dm<sup>-3</sup>

液相中のクロム濃度は短時間で減少することより、C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z および C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> による Cr (VI) の捕集が促進される挙動が確認された。

### 2. 3. 5 Cr (VI) の捕集における Ca(OH)<sub>2</sub> 添加量の影響

前項において Ca(OH)<sub>2</sub> を添加した結果、添加量により液相中のクロム濃度の低下速度に違いが認められた。この挙動に関して、各添加量での水和反応初期における

溶液の pH を比較したところ、Ca(OH)<sub>2</sub> を添加しない場合では pH 12 以下であるのに対し、Ca(OH)<sub>2</sub> を 5～10 mg 添加した場合にはそれぞれ約 pH 12.1 および pH 12.2、20 mg 添加した場合には Ca(OH)<sub>2</sub> の飽和溶液 (Ca(OH)<sub>2</sub> の溶解度: 0.170 g / 100 mL, 25°C) <sup>17)</sup> と同じ約 pH 12.5 であった。そのため水和反応初期において高アルカリ領域の場合に、Cr (VI) の捕集挙動に対し影響するのではないかと推測し、水和反応前の溶液を KOH により pH 変化させて同様の水和反応実験を検討した。



100 mg·dm<sup>-3</sup> of Cr(VI) soln., Adjustment of pH : KOH soln.,  
Reaction time : 60 min.

Figure 2 - 10 Influence of pH on removal of chromium.

Residual concentration of Cr after 60 minutes

pH	7	8	9	10	11	11.5	12	12.5	13
Cr (mg·dm <sup>-3</sup> )	0.24	0.48	0.49	0.29	0.74	0.50	0.52	24.4	72.9

20 mg の C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> に、KOH により各 pH に調整した 100 mg·dm<sup>-3</sup> の Cr (VI) 溶液 10 cm<sup>3</sup> を加え、60 分経過後の液相中のクロム濃度を Fig.2 - 10 に示す。

水和反応前の Cr (VI) 溶液の pH が 12.5 以上の場合では、pH 12 以下に比べ残

存するクロム濃度が高い値を示した。この高 pH 領域でのクロムの捕集に対する影響については、カルシウムアルミノジシケート表面から各イオンの溶出が阻害されることによる水和反応の遅延が影響していると考えられる。

### 2. 3. 6 $C_3A_2Z$ および $C_{14}A_5Z_6$ の六価クロム捕集量における $Ca(OH)_2$ の添加効果

式(2 - 4)および式(2 - 5)に示したカルシウム成分の補充による  $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  の水和物生成量増大を利用した Cr (VI) 捕集量の増加を検証することを目的として、六価クロム捕集量における  $Ca(OH)_2$  の添加効果について検討した。

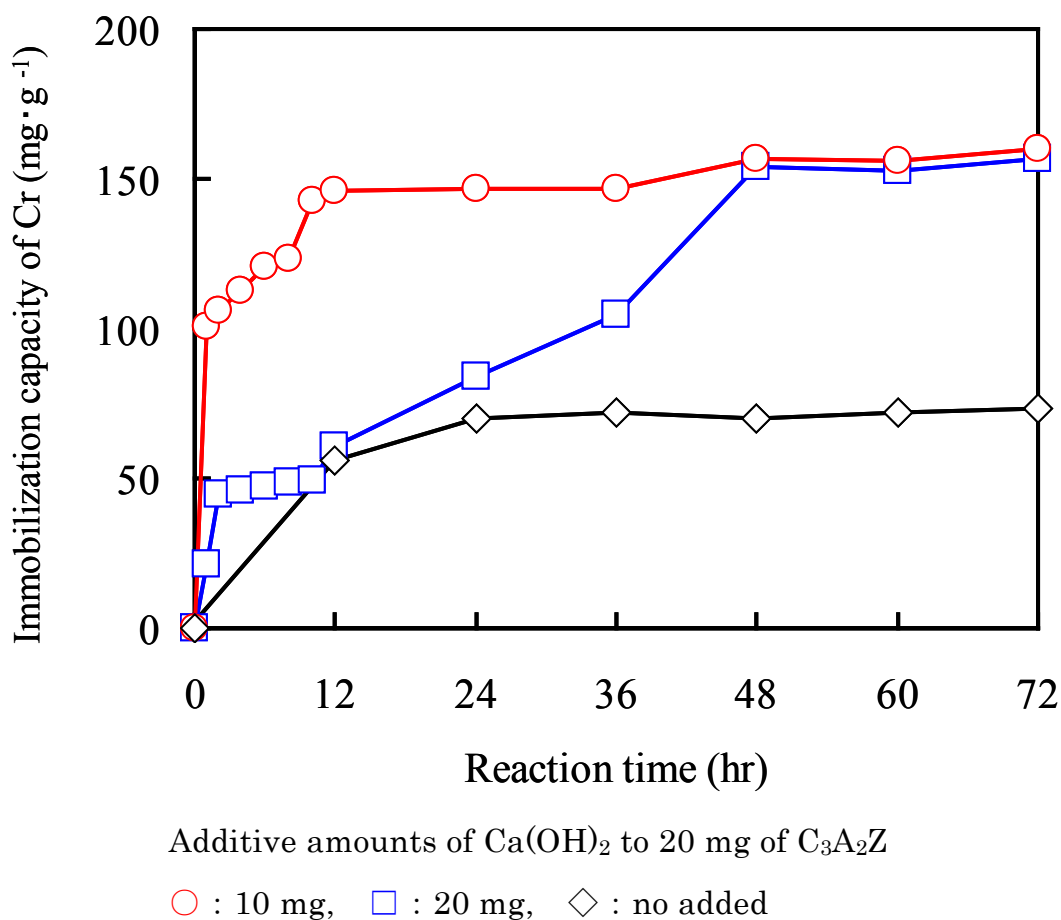
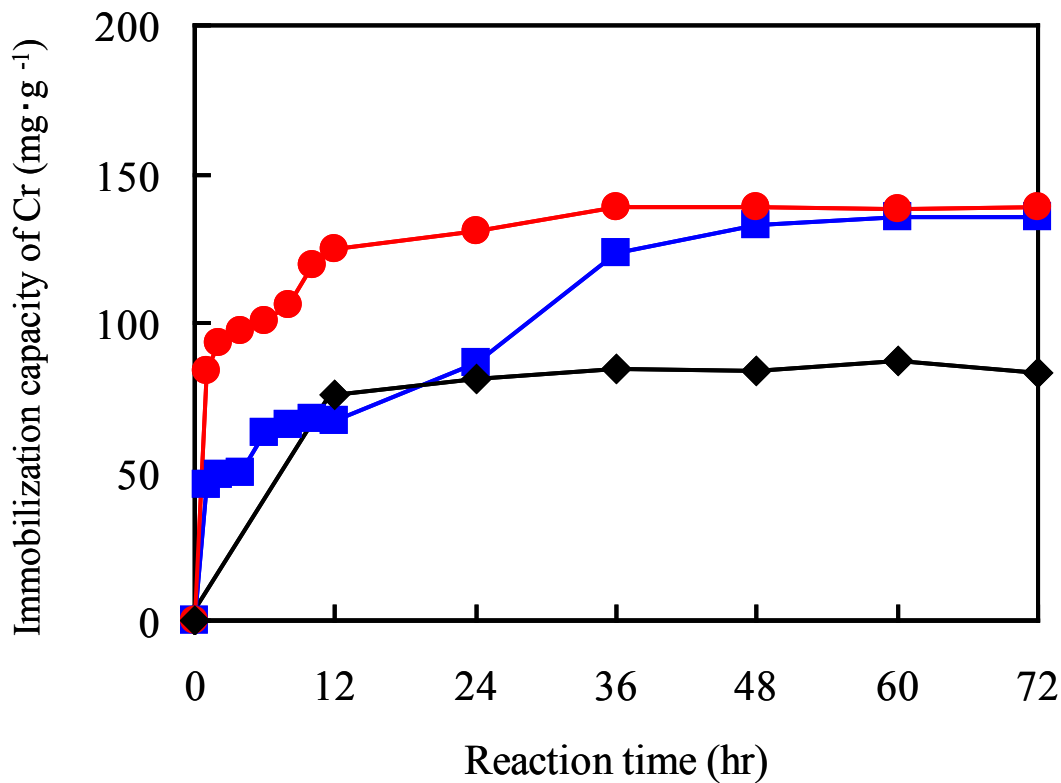


Figure 2 - 11 Immobilization capacity of chromium per a gram of  $C_3A_2Z$  with  $Ca(OH)_2$ .

20 mg の  $C_3A_2Z$  あるいは  $C_{14}A_5Z_6$  に対して 10~20 mg の  $Ca(OH)_2$  を添加し、 $500 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の Cr (VI) 溶液を加えた時の各時間における  $C_3A_2Z$  あるいは  $C_{14}A_5Z_6$  1 g あたりのクロム捕集量の経時変化を Fig.2 - 11 および Fig.2 - 12 に示す。なお、





Additive amounts of Ca(OH)<sub>2</sub> to 20 mg of C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>

● : 10 mg, ■ : 20 mg, ◆ : no added

Figure 2 - 12 Immobilization capacity of chromium per a gram of C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> with Ca(OH)<sub>2</sub>.

C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z および C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> 1g あたりのクロム捕集量の算出方法は、2. 3. 2 項にて示した方法と同様である。

C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z の 1 g あたりのクロム捕集量は、Ca(OH)<sub>2</sub> を添加しない場合、反応時間 24 時間以降で平衡に達し、Ca(OH)<sub>2</sub> を添加した場合は、反応時間 48 時間以降に平衡に達した。20 mg の C<sub>3</sub>A<sub>2</sub>Z に対して Ca(OH)<sub>2</sub> を 20 mg 添加した場合は、反応時間 24 時間後に最大捕集量の 50 % に達したのに対し、Ca(OH)<sub>2</sub> を 10 mg 添加した場合は反応時間 2 時間後に達しており、短時間に Cr (VI) が捕集されていることが確認された。さらに最大捕集量は Ca(OH)<sub>2</sub> を添加しない場合に比べ約 2 倍となり、大幅に捕集量が増加することが認められた。また、Ca(OH)<sub>2</sub> を 20 mg 添加した場合においても最大捕集量は、反応時間 48 時間以上で Ca(OH)<sub>2</sub> を 10 mg 添加した場合

と差はなく一定となった。

$C_{14}A_5Z_6$  の 1 g あたりのクロム捕集量は、 $C_3A_2Z$  の場合と同様に  $Ca(OH)_2$  を添加しない場合に比べ、大幅に増加した。また、20 mg の  $C_{14}A_5Z_6$  に対して  $Ca(OH)_2$  を 20 mg 添加した場合においても最大捕集量は、反応時間 60 時間以上で  $Ca(OH)_2$  を 10 mg 添加した場合と差はなく一定となった。そこで、各カルシウムアルミノジエンケート 1 g あたりの捕集量は、反応時間 72 時間後の値を採用した。

$Ca(OH)_2$  の添加量と各カルシウムアルミノジエンケートにおける 1 g あたりのクロム捕集量の関係をまとめた結果を Table 2 - 2 に示す。なお、 $Ca(OH)_2$  を添加した場合の各 Cr (VI) 想定捕集量は、式(2 - 4)および式(2 - 5)より算出した。

Table 2 - 2 Amounts of immobilized chromium by the hydration of various calcium almino-zincates with and without calcium hydroxide.

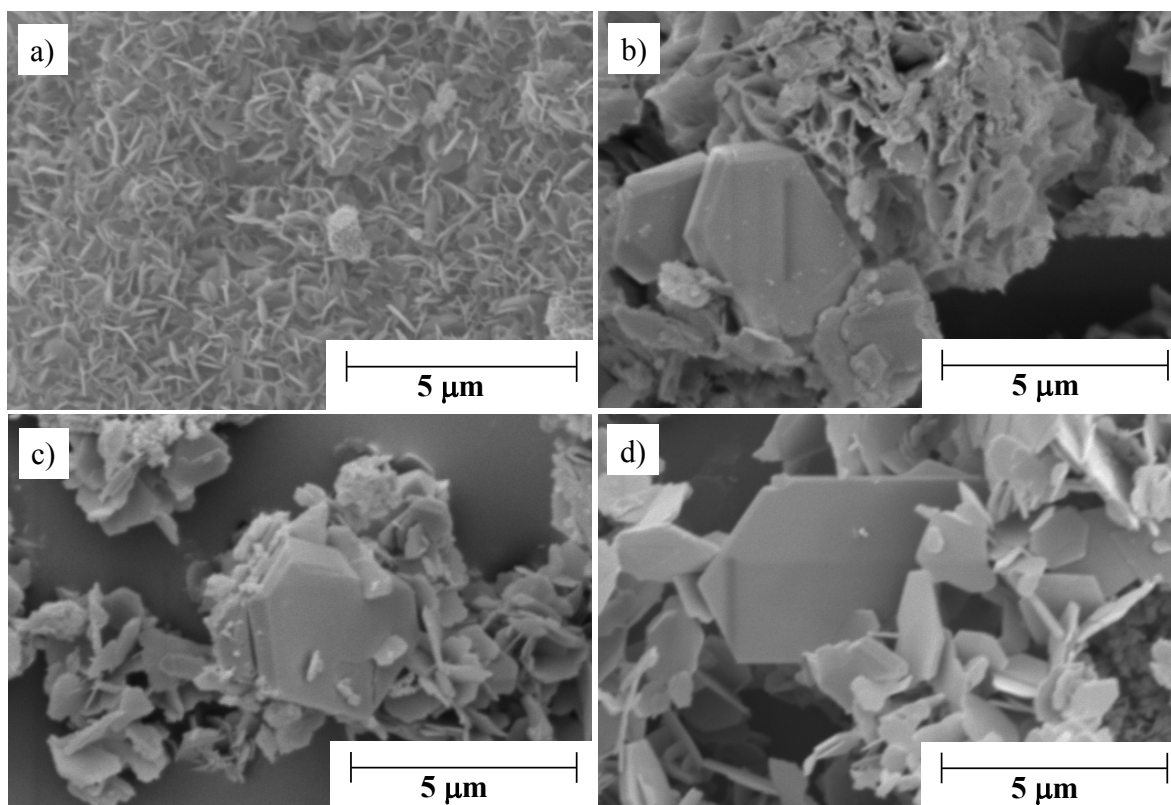
	$Ca(OH)_2$ (mg)	Experimental ( $mg \cdot g^{-1}$ ) : a	Theoretical ( $mg \cdot g^{-1}$ ) : b	$a \cdot b^{-1}$ (%)
$C_3A_2Z$ 20 mg	0	75	86	87
	10	160	172	93
	20	157	229	69
$C_{14}A_5Z_6$ 20 mg	0	89	102	87
	10	139	146	95
	20	136	146	93

$C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  1 g あたりのクロム捕集量は、 $Ca(OH)_2$  を添加することにより増加することが認められた。 $Ca(OH)_2$  を添加しない場合では、 $C_3A_2Z$  よりも  $C_{14}A_5Z_6$  の方がクロム捕集量は大きい値を示したが、 $Ca(OH)_2$  を添加した場合に、 $C_3A_2Z$  では約 2.1 倍、 $C_{14}A_5Z_6$  では約 1.6 倍の捕集量の増加が認められ、 $C_3A_2Z$  の方が  $Ca(OH)_2$  の添加効果が大きい結果が得られた。 $Ca(OH)_2$  を添加した場合に想定したクロム捕集量と比較した結果、 $C_3A_2Z$  での  $Ca(OH)_2$  を 20 mg 添加した場合を除いて、それぞれ反応式から予想した捕集量に対して 87~95 %の値を示した。これらの結果と、 $Ca(OH)_2$  を添加することによって Cr (VI) の捕集量が増大するとした理論値との相関が認められた。

したがって、 $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  が液相中の Cr (VI) を水和反応により AFm

相に捕集することが示唆された。また、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を過剰量添加した場合においても、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加効果が抑制されない結果が得られたことより、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 除去剤としての応用が期待できる。

### 2. 3. 7 クロムを含む水和物の同定

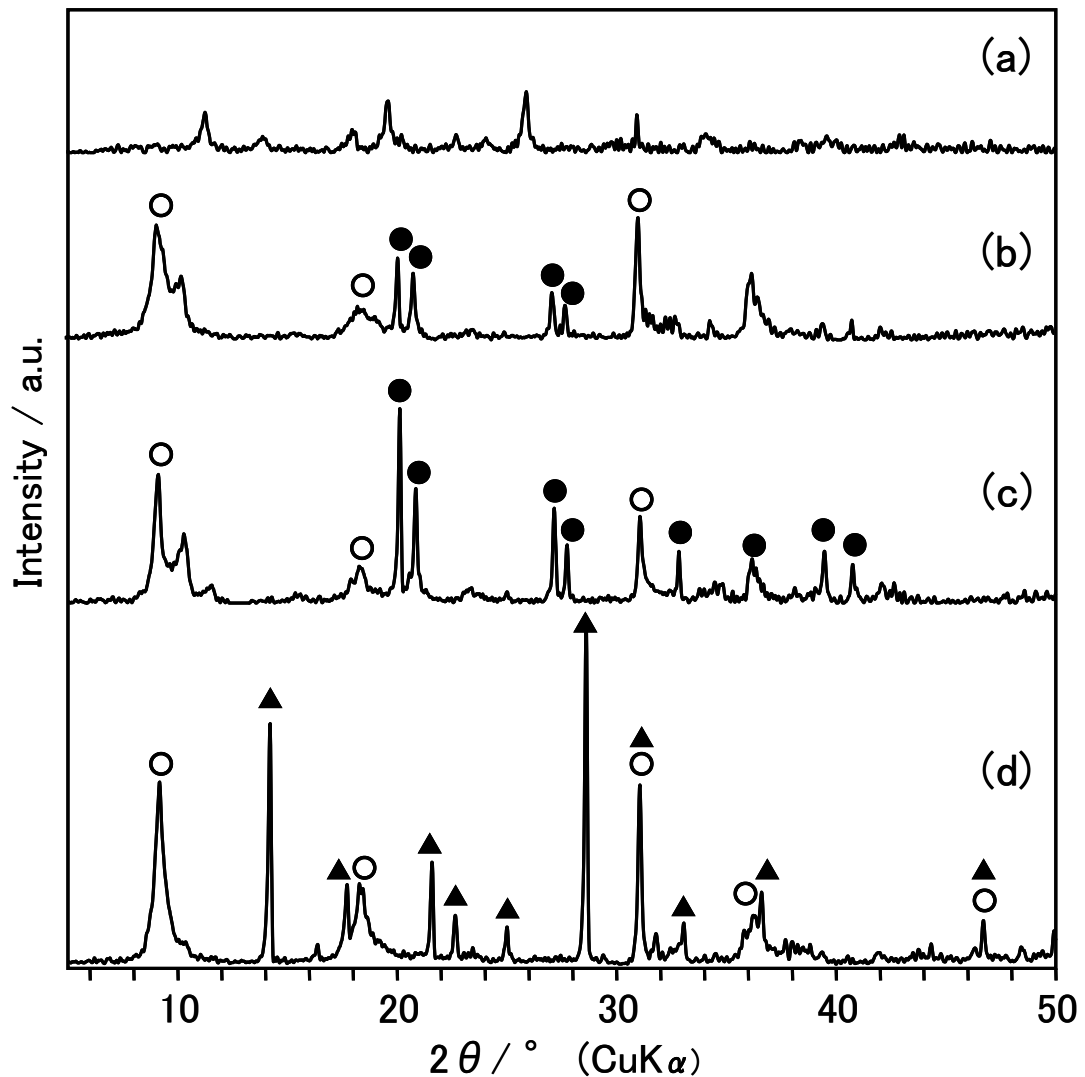


a) added  $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$  ; b) added  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  ; c) added 20 mg of  $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$  with 10 mg of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ; d) added 20 mg of  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  with 10 mg of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Figure 2 - 13 SEM images of hydrate soaked in  $500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Cr}(\text{VI})$  solutions after 72 hours.

$\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$  および  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  1 g あたりのクロム捕集量は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した場合とともに想定した捕集量と概ね一致した。したがって液相中の  $\text{Cr}(\text{VI})$  は、 $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$  および  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  の水和反応により水和物中に捕集されていると考えられることから、クロムを含む水和物の同定を目的に、クロム捕集処理後の固相について SEM 観察および XRD 分析を行った。1 g の  $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$  あるいは  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  に  $500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  の  $\text{Cr}$

(VI) 溶液 500 mL を加え、72 時間経過後の固相を SEM にて観察した結果を Fig.2 - 13 に示す。同じく液相中の Cr (VI) を捕集処理した固相の XRD 図を Fig.2 - 14 に示す。同時に、20 mg の  $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  に対して  $Ca(OH)_2$  を 10mg 添加した場合について検討した。



500 mg·dm<sup>-3</sup> of Cr(VI) soln., Reaction time : 72 hrs.,

(a) added 20 mg of  $C_3A_2Z$ , (b) added 20 mg of  $C_3A_2Z$  with 10 mg of  $Ca(OH)_2$ ,

(c) added 20 mg of  $C_{14}A_5Z_6$ , (d) added 20 mg of  $C_{14}A_5Z_6$  with 10 mg of

$Ca(OH)_2$ , ○ :  $C_3A \cdot CaCrO_4 \cdot 12H_2O$  (AFm phase), ● :  $Zn(OH)_2$ , ▲ :  $CaO \cdot 2ZnO \cdot 5H_2O$

Figure 2 - 14 XRD patterns of hydrate formed by calcium almino-zincates with and without calcium hydroxide.

SEM 画像より、液相中の Cr (VI) を捕集処理した  $C_3A_2Z$  の固相では、板状でカードハウス構造の水和物が確認された。また、20 mg の  $C_3A_2Z$  に対して  $Ca(OH)_2$  を 10 mg 添加した場合には AFm 相特有の六角板状の水和物が確認された。一方、液相中の Cr (VI) を捕集処理した  $C_{14}A_5Z_6$  の固相では、 $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応により生成した AFm 相特有の六角板状の水和物が確認された。

回折図からは、 $C_3A_2Z$  に Cr (VI) 溶液を加えた場合、ピーク強度が弱いため水和物の同定は困難であった。しかしながら、 $C_3A_2Z$  に  $Ca(OH)_2$  を 10 mg 添加した場合には、AFm 相の  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCrO_4 \cdot 12H_2O$  (ICDD PDF カード, No.41 - 478) が確認された。

一方、 $C_{14}A_5Z_6$  に Cr (VI) 溶液を加えた場合には、AFm 相の  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCrO_4 \cdot 12H_2O$  (ICDD PDF カード, No.41 - 478) が確認された。さらに、 $C_{14}A_5Z_6$  に  $Ca(OH)_2$  を 10 mg 添加した場合には、上記 AFm 相のピーク強度が増大した。したがって、 $Ca(OH)_2$  を添加したことによって、水和反応により生成した AFm 相の生成量が増加したことが示された。

## 2. 4 結論

本章では、 $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応にともなう六価クロムの捕集挙動について検討した結果、以下の知見を得た。

1. 液相中の Cr (VI) は、 $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応により水和物中に捕集される。捕集速度は  $C_3A_2Z$  よりも  $C_{14}A_5Z_6$  の方が大きい。
2. Cr (VI) は、AFm 相である  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCrO_4 \cdot 12H_2O$  に捕集される。
3.  $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  1g あたりのクロム捕集量は、それぞれ約 75 mg および約 89 mg である。
4.  $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  に  $Ca(OH)_2$  を添加した場合、 $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応が促進され AFm 相の生成速度が増すため Cr (VI) の捕集速度が増加する。
5.  $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  に  $Ca(OH)_2$  を添加した場合、AFm 相の生成量が増加することによりクロム捕集量も増加する。このとき、 $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  1g あたりのクロム捕集量は、それぞれ約 160 mg および約 139 mg と増加し、 $Ca(OH)_2$

の添加は Cr (VI) の捕集に有効である。

以上のように、 $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  の Cr (VI) 捕集速度と捕集量を比較した結果、両者ともに  $C_{14}A_5Z_6$  の方が優れているため、以降、 $C_{14}A_5Z_6$  を用いて実験を行った。

## 参考文献

- 1) 環境省, “平成 26 年度土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例等に関する調査結果”, <http://www.env.go.jp/water/report/h28-01/03.pdf> [accessed Oct 11, 2016]
- 2) 中西準子, 小野恭子, “六価クロム”, 丸善株式会社, p.36 (2008)
- 3) 海老原祐介, 清水得夫, 神野憲一, 上原伸夫, 分析化学, 56, No.9 pp.737-743 (2007)
- 4) J. Kotas, Z. Stasicka, *Environ. Pollut.*, 107 pp.263-283 (2000)
- 5) 和田攻, 柳沢裕之, 北川泰久, 化学と生物, 23, No.8 pp.526-534 (1985)
- 6) S. C. GAD, *Sci. Total. Environ*, 86 pp.149-157 (1989)
- 7) 大橋優子, 亀屋隆志, 小林剛, 水環境学会誌, 31, No.9 pp.533-539 (2008)
- 8) World Health Organization, *Guidelines for Drinking Water Quality vol. 1: Recommendation*, Geneva (1993)
- 9) I. J. Buerge and S. J. Hug, *Environ. Sci. Technol*, 32 pp.2092-2099 (1998)
- 10) L. Rafati, A. H. Mahvi, A. R. Asgari, S. S. Hosseini, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 7 (1) pp.147-156 (2010)
- 11) P. K. Ghosh, *J. Hazard.Mater.*, 171 pp.116-122 (2009)
- 12) 盛岡実, 中村圭介, 七沢章, 坂井悦郎, 大門正機, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, 10 pp.355-362 (2003)
- 13) 盛岡実, 中村圭介, 三五弘之, 田中智, 町長治, 青山芳夫, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, 12 pp.3-11 (2005)
- 14) S. Takahashi, M. Daimon, E. Sakai, Proc. 11th Intern. Cong. Chem Cem., pp.2166-2173 (2003)
- 15) 大宅淳一, 山本賢司, 三五弘之, 坂井悦郎, セメント・コンクリート論文集, 64, No.1, pp.35-41 (2010)
- 16) 三五弘之, セメント・コンクリート論文集, No.59, pp.30-37 (2005)
- 17) “化学便覧” 基礎編 改訂 5 版, 丸善株式会社, (2004)





## 第 3 章

カルシウムアルミノジネートの水和反応に  
ともなうヒ素の捕集機構



### 3 カルシウムアルミノジネケートの水和反応にともなうヒ素の捕集機構

#### 3.1 緒言

地殻中に広く分布しているヒ素による地下水汚染がインド・バングラデシュ・中国などのアジア地域を中心に問題となり、井戸水を飲料水として利用している住民の健康に多大な影響を及ぼしている<sup>1-3)</sup>。ヒ素は発がん性を有しており、長期摂取による皮膚への色素沈着等のヒ素中毒を引き起こす有害物質である。そのため、WHOは飲料水のヒ素濃度を  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  以下と定めており<sup>4)</sup>、日本国内では環境基準を同じく  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  以下、水質汚濁防止法により排出基準を  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  以下と規制している。また、環境省の「平成 26 年度地下水測定結果<sup>5)</sup>」によると、前述諸国に比べ低濃度ではあるが、日本国内においても環境基準値を超えるヒ素濃度の地下水や井戸水が報告されている。

ヒ素は鉄や銅の硫化鉱物に含まれており、それら金属の精錬工程で回収・生産される。また用途としては、従来より木材防腐剤や農薬などに利用されていたが、人体への有毒性により使用されなくなった<sup>6)</sup>。近年では半導体であるヒ化ガリウム (GaAs) に使用され、太陽電池や発光ダイオード等に利用されている。このようにヒ素は、産業活動において鉱山や精錬工場、半導体製造施設の排水に含まれていることが多い。

水質中のヒ素は、三価ヒ素 (以下 As (III)) または五価ヒ素 (以下 As (V)) の形態で存在している<sup>7)</sup>。Fig.3 - 1 に示すように As (III) は酸性から中性領域で無電荷分子の亜ヒ酸 ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) として存在し、アルカリ領域において  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ 、 $\text{HAsO}_3^{2-}$  および  $\text{AsO}_3^{3-}$  のオキシアニオンとして存在する。一方、As (V) のヒ酸 ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) は pH 4 以下の酸性領域で存在し、pH の増大に伴い  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ 、 $\text{HAsO}_4^{2-}$  および  $\text{AsO}_4^{3-}$  のオキシアニオンの形態で存在している。これらヒ素の人体への影響は化学形態により異なり、As (III) の方が As (V) よりも約 60~80 倍毒性が強いことが報告されている<sup>8)</sup>。

排水中のヒ素除去の従来法は、塩化鉄やアルミニウム塩による凝集沈殿法<sup>9-11)</sup>が利用されているが、より有毒な As (III) は無電荷分子の  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  として存在するため、As (V) に比べて除去されにくい。そのため、前処理として次亜塩素酸、過マンガン酸カリウム、過酸化水素やオゾン等の酸化剤を用いて As (V) に酸化する必

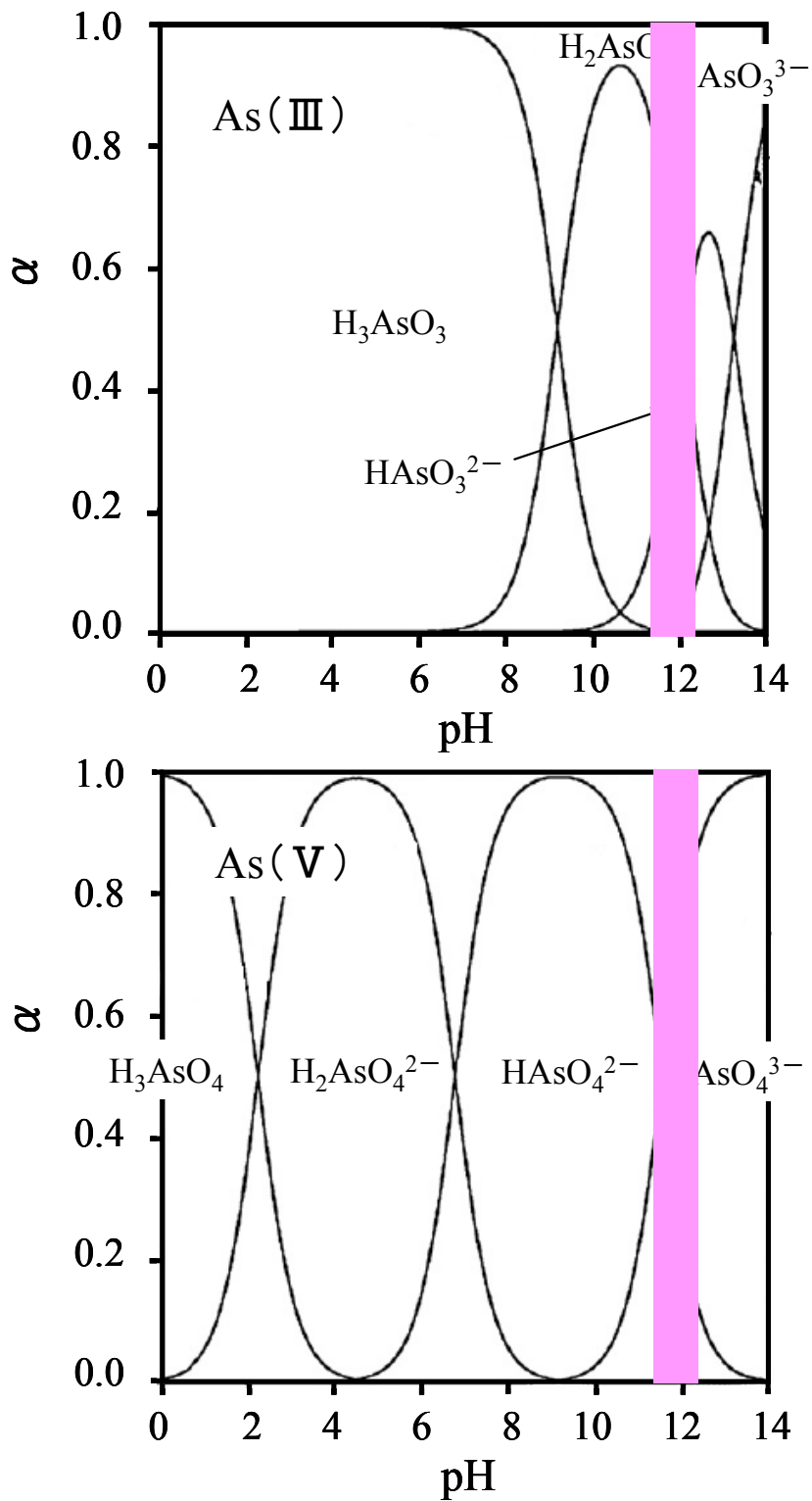


Figure 3 - 1 Distribution of arsenite and arsenate as a function of pH.

要があり、工程の管理が複雑になる。さらに、これらの方法では多量の酸化剤や凝集剤が必要となり、除去後に大量のスラッジが発生するなどの実用面での問題があ

る。したがって、いずれの価数のヒ素に対しても効果的な除去を可能とし、かつ発生するスラッジ量を低減できる除去法の開発が必要とされる。

第 2 章において、カルシウムアルミノジンケートが水和反応により AFm 相を生成し、その層間にオキシアニオンである Cr (VI) を捕集することを明らかにした。さらにカルシウムアルミノジンケートに  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加し共存させることにより、前者の水和反応が促進され AFm 相の生成速度が増し、Cr (VI) の捕集量が増加することを明らかにした。As (V) は液相中で Cr (VI) と同様にオキシアニオンの形態で存在することより、Cr (VI) 同様に捕集されることが期待される。一方、As (III) は中性領域では無電荷分子の  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  として存在するため、カルシウムアルミノジンケートの水和反応初期における捕集は困難であることが予想される。しかしながら、カルシウムアルミノジンケートの水和反応が進行するとともに液相中の pH はアルカリ側へ上昇することから、 $\text{H}_3\text{AsO}_3$  は As (V) と同じくオキシアニオンの形態となることにより、捕集されるものと考えられる。そこで、カルシウムアルミノジンケートの水和反応におけるヒ素の捕集機構について明らかにすることを目的に、As (III) および As (V) の捕集挙動について検討した。

## 3. 2 実験

### 3. 2. 1 試料および試薬

実験に用いた  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  は、前章と同じ合成物を使用した。また、As (III) 溶液は市販の原子吸光分析用標準液 ( $1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$  and NaOH in water pH 5.0 with HCl、和光純薬) を用い、As (V) 溶液は  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (特級、ナカライテスク) を純水で  $1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  に定容したものを各々適宜希釈して用いた。これらのヒ素溶液は、あらかじめ KOH (特級、和光純薬) を用いて pH を約 7 に調整して使用した。

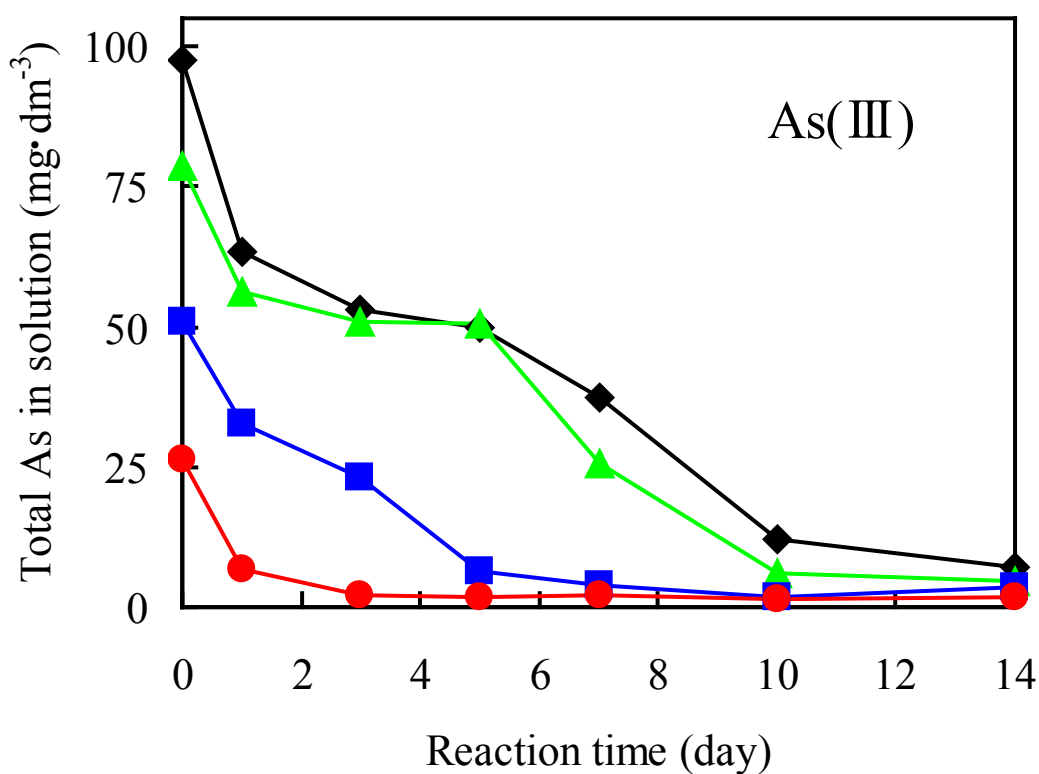
### 3. 2. 2 実験方法

ガラス製スクリー管密閉容器に入れた 20 mg の  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  に、ほぼ中性に調整した各濃度の As (III) あるいは As (V) 溶液  $10 \text{ cm}^3$  を加え、マグネチックスターラーを用いて室温下で攪拌した。所定時間経過後、メンブランフィルター (セルロースアセテート、孔径  $0.45 \mu\text{m}$ 、Millipore) を用いて固液分離した。この液相に conc.  $\text{HNO}_3$  (特級、関東化学) を加えて酸性とすることにより水和反応を停止した後、

黒鉛炉原子吸光法（GF-AAS、Z-8270、日立）により全ヒ素を定量し、ヒ素の捕集挙動について検討した。なお、本実験で測定したヒ素の検出限界は、As（Ⅲ）およびAs（Ⅴ）ともに  $1.3 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、定量下限は、As（Ⅲ）およびAs（Ⅴ）ともに  $4.4 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ であった。分離した固相（水和物）は、形態粉末X線回折法（XRD、Ultima IV、リガク）により生成相を同定し、さらに走査型電子顕微鏡（SEM、S-3000H、日立）による形態観察を行った。

### 3. 3 結果および考察

#### 3. 3. 1 液相中ヒ素の濃度変化

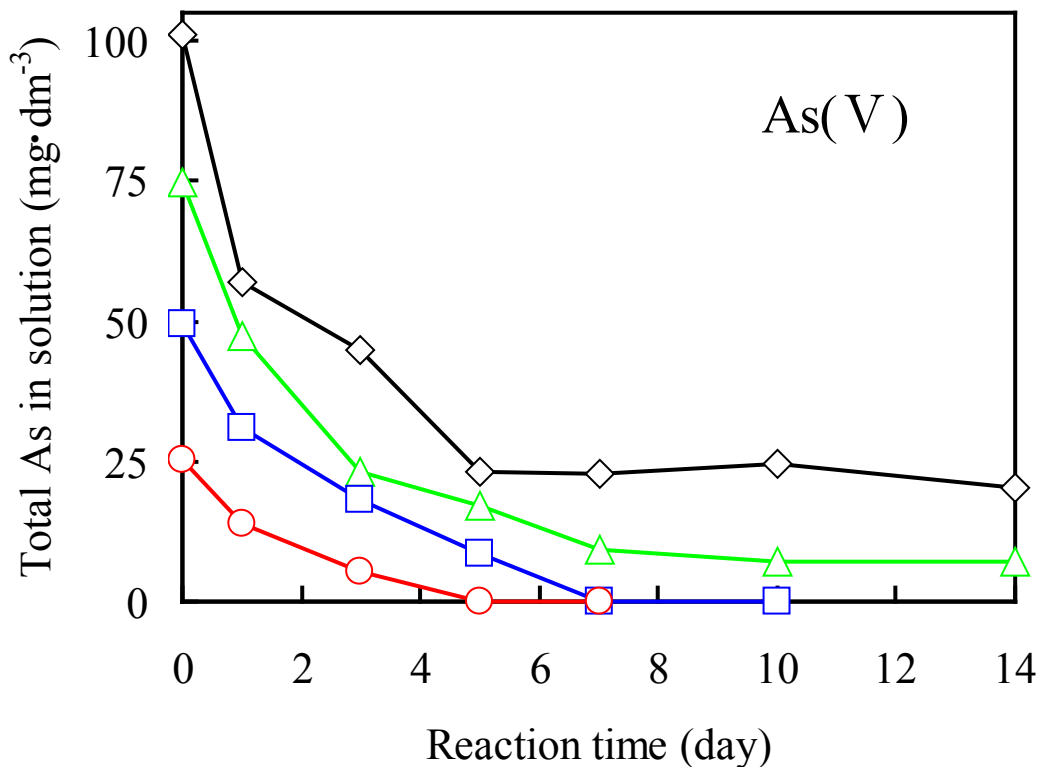


● :  $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , ■ :  $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , ▲ :  $75 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , ◆ :  $100 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$

Figure 3 - 2 Change in residual concentration of arsenic in solution.

		Residual concentration of As ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ )						
As(Ⅲ)	Initial conc.	1 day	3 days	5 days	7 days	10 days	14 days	
● : 25	26.2	6.9	2.1	1.7	2.1	1.6	1.9	
■ : 50	50.9	32.9	23.1	6.3	3.8	1.8	3.7	
▲ : 75	78.5	56.1	51.0	50.5	25.8	6.2	4.6	
◆ : 100	97.6	63.3	53.0	50.0	37.2	12.2	7.2	

C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>に 25~100 mg·dm<sup>-3</sup>の As (Ⅲ) 溶液を加えた時の、液相中の全ヒ素濃度の経時変化を Fig.3 - 2 に示す。液相中のヒ素濃度は 14 日経過するまで徐々に減少することが認められた。100 mg·dm<sup>-3</sup>の As (Ⅲ) 溶液を加えたとき、14 日経過後においてヒ素濃度は 7.2 mg·dm<sup>-3</sup>となり大きく減少した。25 および 50 mg·dm<sup>-3</sup>の As (Ⅲ) 溶液を加えた場合は、各々 3 日および 7 日後に一定の平衡濃度に達したが、飲料水水質基準値である 0.01 mg·dm<sup>-3</sup>は下回らなかった。



○ : 25 mg·dm<sup>-3</sup>, □ : 50 mg·dm<sup>-3</sup>, △ : 75 mg·dm<sup>-3</sup>, ◇ : 100 mg·dm<sup>-3</sup>

Figure 3 - 3 Change in residual concentration of arsenic in solution.

Residual concentration of As (mg·dm <sup>-3</sup> )							
As(V)	Initial conc.	1 day	3 days	5 days	7 days	10 days	14 days
○ : 25	25.4	13.9	5.3	Not quantified	Not detected	—	—
□ : 50	49.4	30.8	18.2	8.5	0.0085	Not detected	—
△ : 75	74.7	47.5	23.2	17.2	9.1	7.2	7.0
◇ : 100	101.2	57.0	44.9	23.2	22.8	24.7	20.4

Environmental quality standard value : 0.01 mg·dm<sup>-3</sup>, Effluent standard value : 0.1 mg·dm<sup>-3</sup>

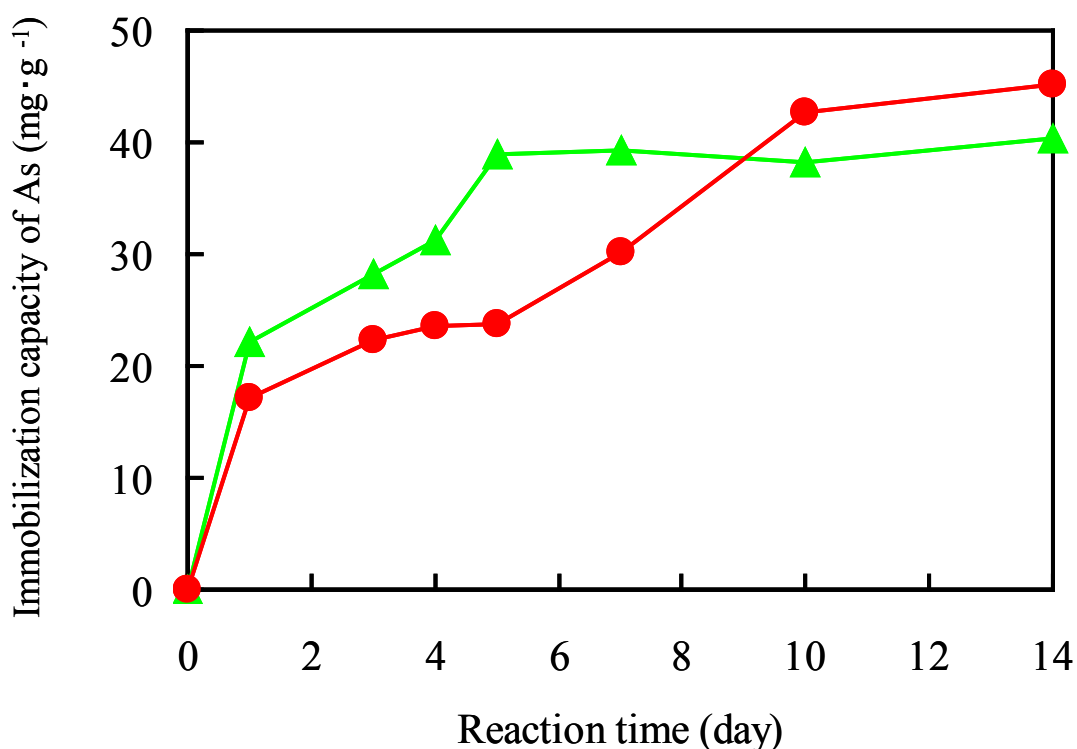
C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>に 25~100 mg·dm<sup>-3</sup>の As (V) 溶液を加えた時の、液相中の全ヒ素濃

度の経時変化を Fig.3 - 3 に示す。As (V) においても As (III) 同様、液相中のヒ素濃度は徐々に減少することが認められた。しかしながら、初濃度 75 および 100  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の場合には、14 日経過後においてヒ素濃度はそれぞれ 7.0 および 20.4  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  となり、As (III) の場合に比べ高い値となった。一方、25  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の場合は 5 日経過後、50  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の場合には 7 日経過後に環境基準値である 0.01  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  を下回るまで減少し、As (III) の場合とは異なる結果となった。

前章の Cr (VI) の場合では約 60 分で 100  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の液相濃度が 0.24  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  まで低下したのに対し (Fig.2 - 4)、ヒ素の場合では数日間を有する結果となり、ヒ素の捕集速度は Cr (VI) に比べ非常に小さいことが明らかになった。

### 3. 3. 2 $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ のヒ素捕集量

100  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の As (III) あるいは As (V) 溶液を用いて  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  1g あたりのヒ素捕集量を検討した結果を Fig.3 - 4 に示す。なお、1g あたりのヒ素捕集量は、初濃度と各時間における液相中のヒ素濃度との差から式 (3 - 1) により算出した。



Initial soln. : ● : 100  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  As(III), ▲ : 100  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  As(V)

Figure 3 - 4 Immobilization capacity of arsenic per a gram of  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ .



$$q = V(C_0 - C_t) \cdot M^{-1} \quad (3 - 1)$$

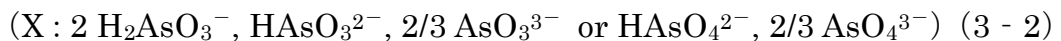
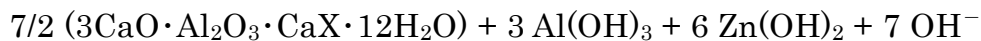
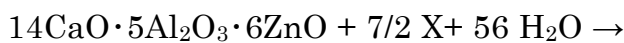
ここで、 $q$  :  $C_{14}A_5Z_6$  1 g あたりのヒ素捕集量 ( $mg \cdot g^{-1}$ )、 $V$  : 試料水体積 ( $dm^3$ )、 $C_0$  : ヒ素初濃度 ( $mg \cdot dm^{-3}$ )、 $C_t$  : 所定時間経過後のヒ素濃度 ( $mg \cdot dm^{-3}$ )、 $M$  :  $C_{14}A_5Z_6$  の質量 (g) である。

As (V) の場合では、As (III) の場合に比べ早期にヒ素捕集量が平衡に達したが、 $C_{14}A_5Z_6$  1g あたりのヒ素捕集量は、As (III) および As (V) がそれぞれ 45.2 mg および 40.4 mg となり、As (III) の場合の方が大きい値を示した。

### 3. 3. 3 捕集されたヒ素の化学量論的解析

$C_{14}A_5Z_6$  に Cr (VI) 溶液を加えた場合では、 $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応が進行するとともに液相中の pH が約 12 まで上昇し、生成した AFm 相に Cr (VI) が捕集され液相中の全クロム濃度が減少することが確認された。一方、 $C_{14}A_5Z_6$  に  $100 mg \cdot dm^{-3}$  の As (III) あるいは As (V) 溶液を加えた場合では、14 日経過後においても液相中の pH が約 11~11.5 までの上昇に留まったが、溶液中の全ヒ素濃度の減少は確認された。

ここで Cr (VI) の場合と同様に、 $C_{14}A_5Z_6$  が水和反応により液相中の As (III) および As (V) を AFm 相に捕集すると想定した水和反応式を式(3 - 2)に示す。なお、As (III) および As (V) が水和物に捕集される時の形態は、 $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応における pH 領域から 3. 1 項の Fig.3 - 1 に示すように、As (III) は  $H_2AsO_3^-$ 、 $HAsO_3^{2-}$  および  $AsO_3^{3-}$ 、As (V) は  $HAsO_4^{2-}$  および  $AsO_4^{3-}$  であると考えられる。



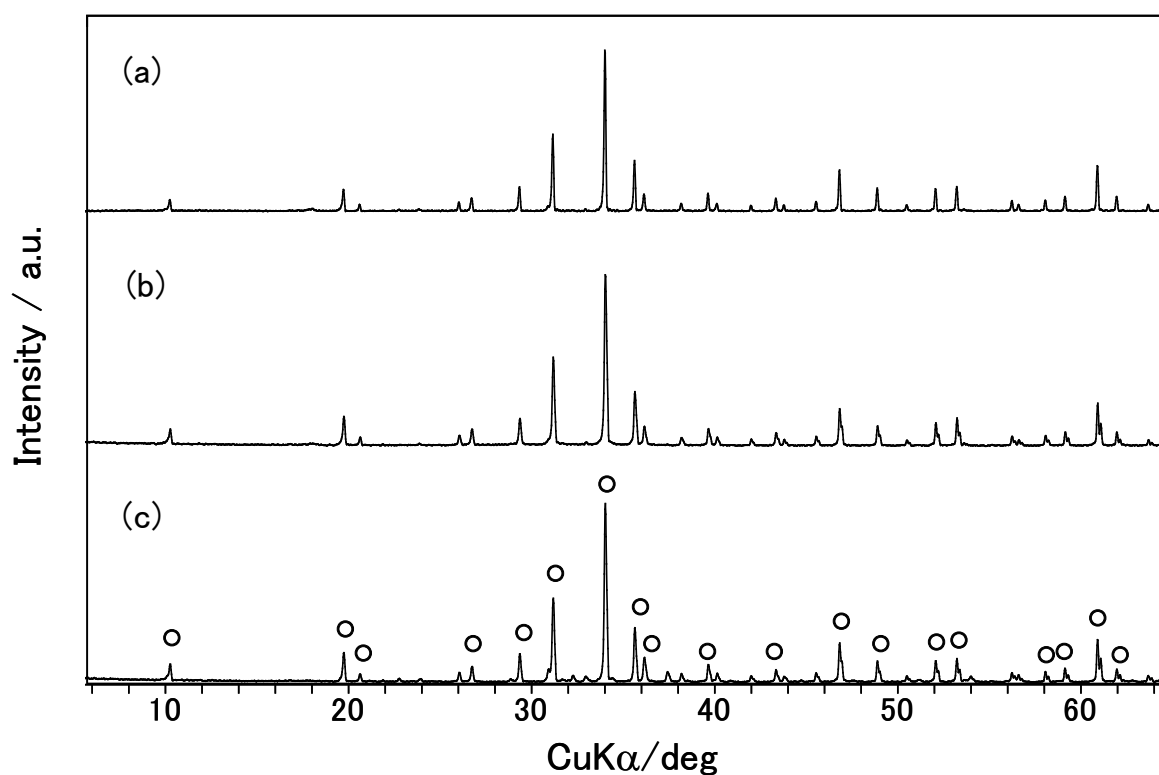
上記反応式より、As (III) および As (V) の各形態における  $C_{14}A_5Z_6$  1g あたりの AFm 相への捕集量を推定し、まとめた結果を Table 3 - 1 に示す。このうち、Fig.3 - 1 に示すヒ素の状態図より  $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応領域の約 pH 11.5 における各イオン形態の比率から、 $C_{14}A_5Z_6$  1g あたりのヒ素捕集量を算出すると、As (III) および As (V) それぞれ約 259 mg および約 123 mg となる。前項の実験による  $C_{14}A_5Z_6$  1g

あたりの As (III) および As (V) の捕集量 (各々 45.2 mg および 40.4 mg) と比較した場合、それぞれ約 17~33 % の捕集率となり、理論値とは大きく異なる結果となった。

Table 3 - 1 Amounts of immobilized arsenic by the hydration of  $C_{14}A_5Z_6$ .

		Theoretical ( $mg \cdot g^{-1}$ )
As(III)	$H_2AsO_3^-$	294
	$HAsO_3^{2-}$	147
	$AsO_3^{3-}$	98
As(V)	$HAsO_4^{2-}$	147
	$AsO_4^{3-}$	98

### 3. 3. 4 ヒ素処理後の固相の形態

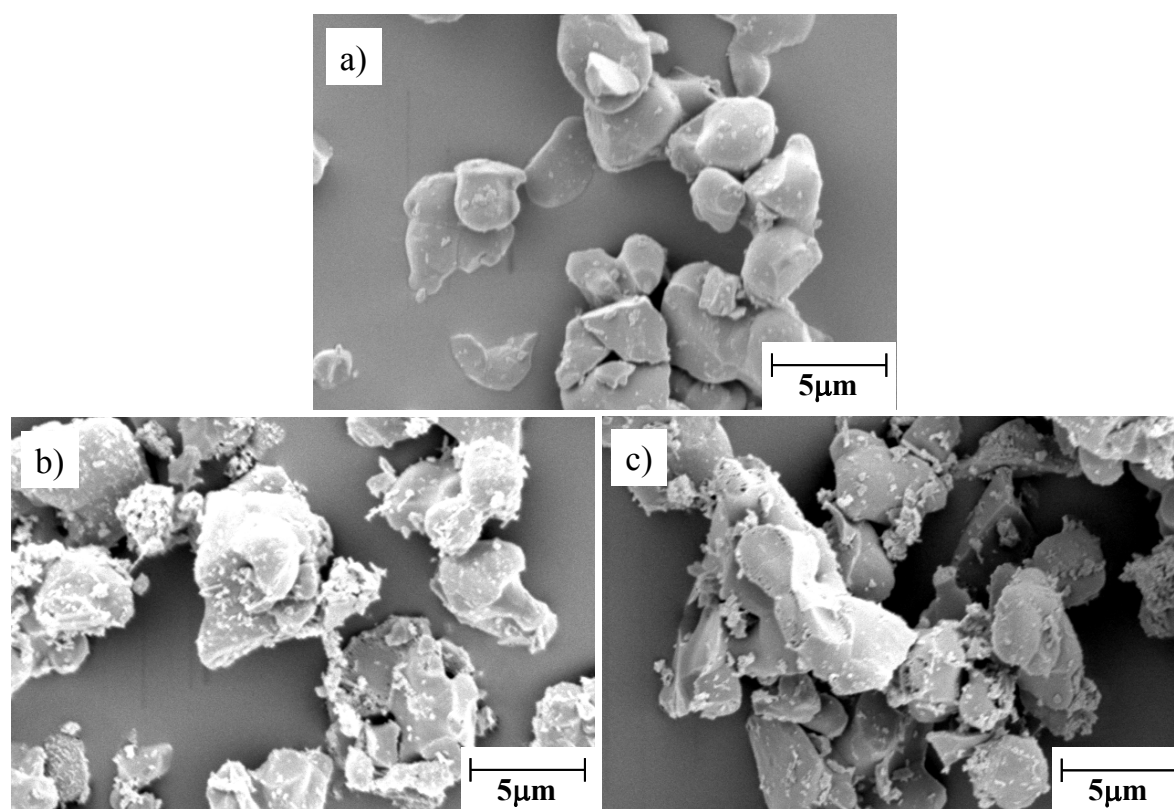


(a)  $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  As(III), (b)  $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  As(V)  
(c)  $C_{14}A_5Z_6$  of before hydration, ○ :  $C_{14}A_5Z_6$

Figure 3 - 5 XRD patterns of solid phase of  $C_{14}A_5Z_6$  distributed in As(III) and As(V) solution for 10 days.

前項に示すヒ素捕集量を検討した結果、 $C_{14}A_5Z_6$  によるヒ素の捕集量は六価クロムの場合とは異なり、その水和反応にともなう AFm 相の生成とは異なる反応機構が予想された。

そこで  $C_{14}A_5Z_6$  におけるヒ素の捕集機構を検討するために、ヒ素捕集処理後の固相について XRD 分析および SEM 観察を行った。1 g の  $C_{14}A_5Z_6$  に  $100 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の As (III) あるいは As (V) 溶液 500 mL を加え、10 日間経過後の固相の XRD 測定結果を Fig.3 - 5 に示す。As (III) および As (V) 溶液にて捕集処理後の固相はともに、水和前の  $C_{14}A_5Z_6$  のパターンのみ認められ、水和物のピークは認められなかった。



a) Before hydration ; b)  $100 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  As(III) soln., after 10 days ;  
c)  $100 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  As(V) soln., after 10 days

Figure 3 - 6 SEM images of  $C_{14}A_5Z_6$  soaked in various arsenic solutions.

次に、同じヒ素捕集処理後の固相を SEM にて観察した結果を Fig.3 - 6 に示す。As (III) あるいは As (V) 溶液を加えた場合、ともに水和反応前の  $C_{14}A_5Z_6$  との

形状変化は認められなかったが、表面に粒状の物質が確認された。これは水和反応により生成した AFm 相特有の六角板状の水和物が観察された Cr (VI)の場合とは異なる結果であった。このことより、 $C_{14}A_5Z_6$ の水和反応は As (III) および As (V) により著しく遅延されているが、生成物量が極少量の状態においても、液相中のヒ素が捕集除去されていると考えられる。したがって、液相中のヒ素濃度の減少は  $C_{14}A_5Z_6$ の水和反応における AFm 相による捕集だけではなく、 $C_{14}A_5Z_6$ の未水和物表面への吸着も作用していることが示唆された。

### 3. 3. 5 吸着等温線

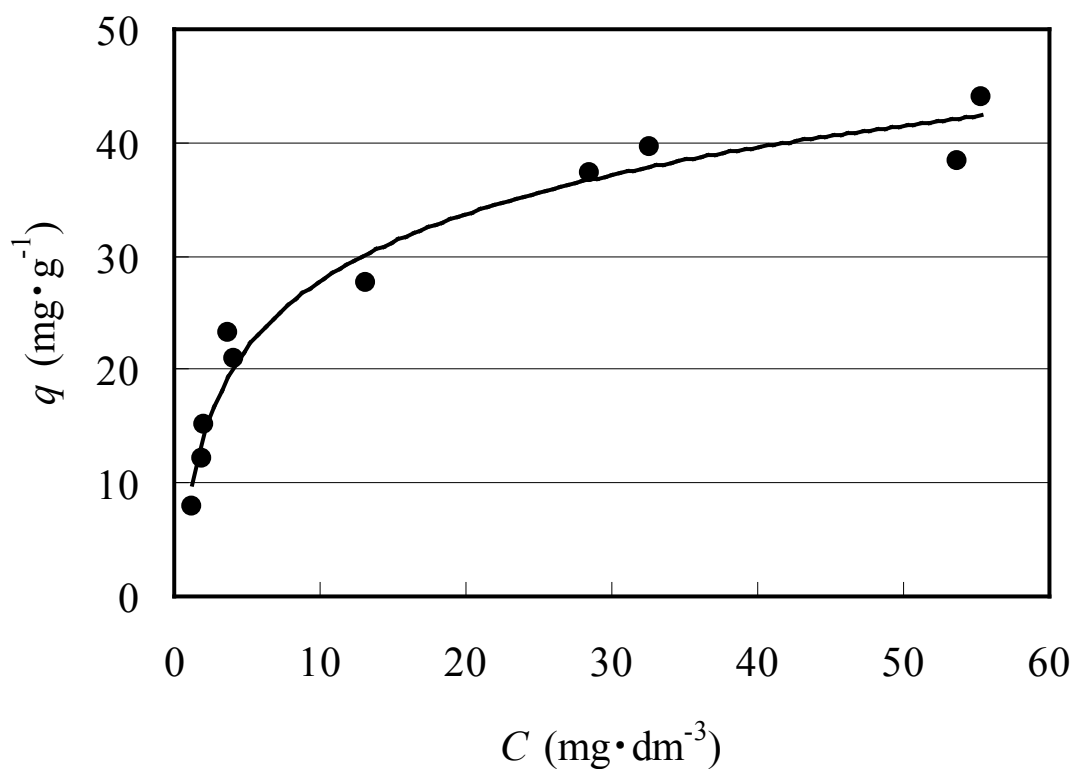


Figure 3 - 7 Adsorption isotherm plots for As(III) solution.

前項より、ヒ素は  $C_{14}A_5Z_6$ の水和反応を遅延する効果をもち、Cr (VI)の水和反応に伴う AFm 相への捕集とは異なり、 $C_{14}A_5Z_6$ の未水和物表面への吸着が予想された。そこで、 $C_{14}A_5Z_6$ における As (III) および As (V) の平衡濃度と捕集量との関係から吸着等温線を作成した結果を Fig.3 - 7 および Fig.3 - 8 に示す。実験方法は、 $C_{14}A_5Z_6$ の添加量と As (III) および As (V) の初濃度を変えた条件で実施した。

5、10、20 mg の  $C_{14}A_5Z_6$  に、ほぼ中性に調整した 25、50、75、100  $mg \cdot dm^{-3}$  の As (III) あるいは As (V) 溶液 10  $cm^3$  を加え、マグネチックスターラーを用いて室温下で平衡濃度到達時まで攪拌した。液相中のヒ素濃度の定量方法は 3. 2. 2 の実験方法と同様である。ここで、 $q$ : 吸着剤 1 g あたりの吸着物質の量 ( $mg \cdot g^{-1}$ )、 $C$ : 吸着平衡時の溶液中の吸着物質の濃度 ( $mg \cdot dm^{-3}$ ) である。

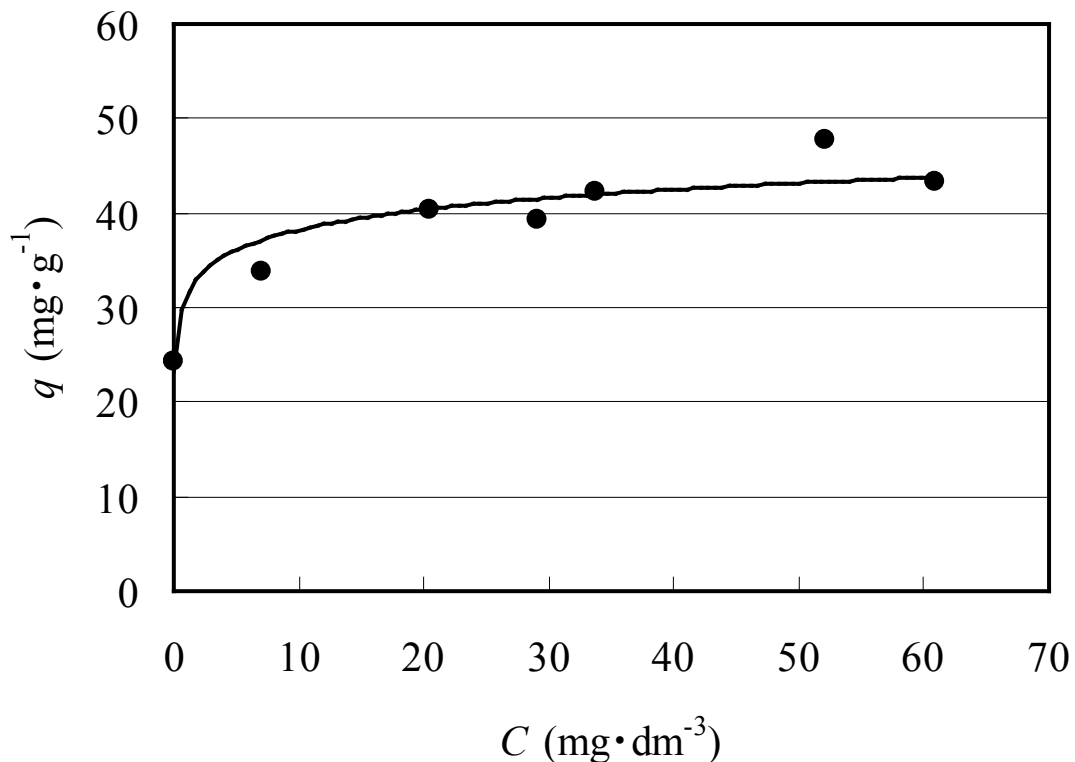


Figure 3 - 8 Adsorption isotherm plots for As(V) solution.

As (III) の場合では、平衡濃度の増大にともない捕集量は急激に増加し、平衡濃度 30  $mg \cdot dm^{-3}$  以降において捕集量の増加は緩やかとなる結果が得られた。As (V) の場合でも As (III) の場合と同様に、平衡濃度の増大にともない捕集量は急激に増加し、平衡濃度 20  $mg \cdot dm^{-3}$  以降において捕集量の増加は緩やかとなる結果が得られた。これら吸着等温線の結果は、As (III) および As (V) とともに  $C_{14}A_5Z_6$  の吸着可能サイトが十分に存在する吸着初期では良好に吸着されるが、次第に吸着サイトが被覆されるにつれて吸着され難くなることを示している<sup>12)</sup>。

Fig.3 - 7 および Fig.3 - 8 の吸着平衡実験の結果を Langmuir 式を用いて検討した。Langmuir の吸着等温式は次のように表される。

$$1/q = 1/b + 1/(bKC)$$

ここで、 $q$ : 吸着剤 1 g あたりの吸着物質の量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )、 $b$ : 吸着剤 1 g あたりの最大吸着量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )、 $K$ : 吸着平衡定数 ( $\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}$ )、 $C$ : 吸着平衡時の溶液中の吸着物質の濃度 ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) である。

液相中の平衡濃度とヒ素捕集量との関係を Langmuir 式に適用した結果、As (III) および As (V) とともに良好な直線関係が得られた (Fig.3 - 9 および Fig.3 - 10)。

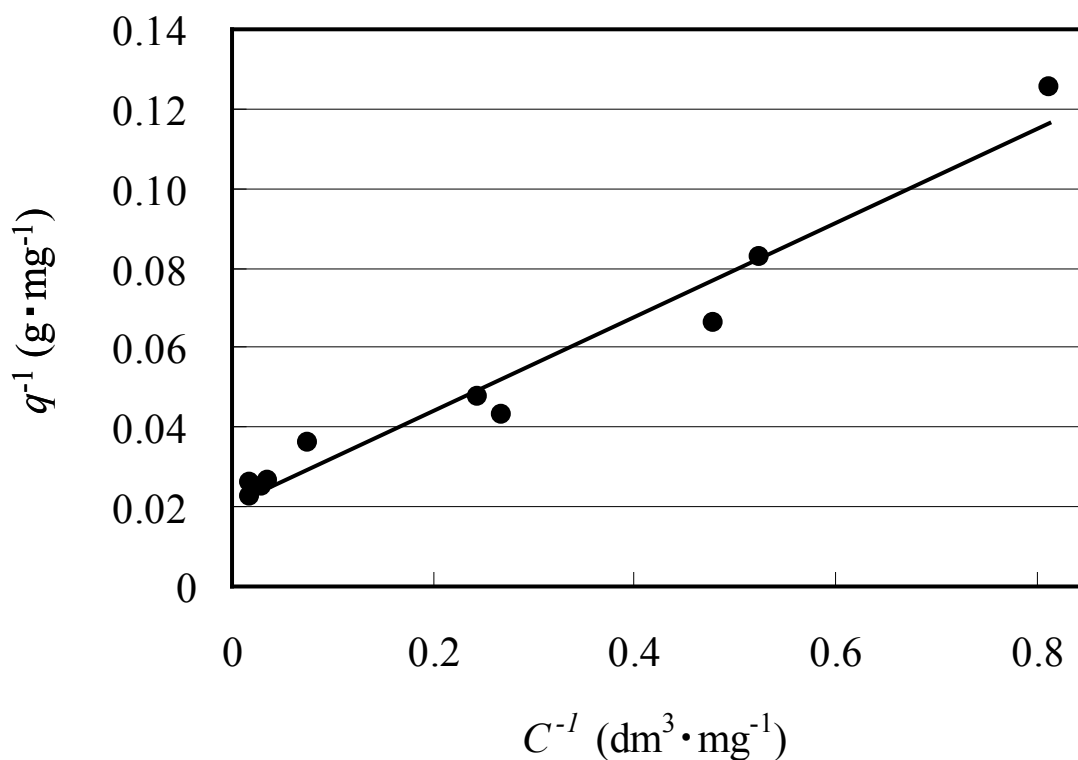


Figure 3 - 9 Langmuir plot for As(III) adsorption.

$$\text{As (III)} : 1/q = 0.0206 + 0.118 / C \quad (R^2 = 0.965)$$

Fig.3 - 9 のグラフから得られた As (III) の最大吸着量  $b$  と平衡定数  $K$  は、それぞれ  $48.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  および  $0.175 \text{ dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}$  であった。

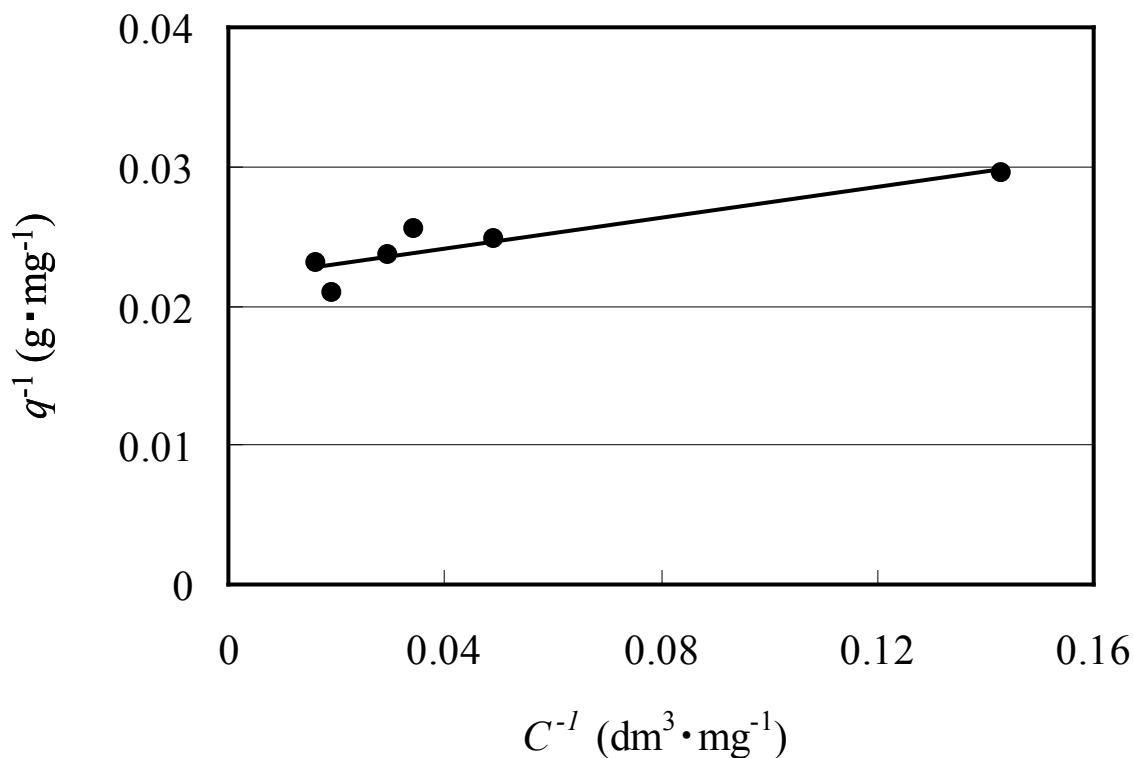


Figure 3 - 10 Langmuir plot for As(V) adsorption.

$$\text{As (V)} : 1/q = 0.0219 + 0.055/C \quad (R^2 = 0.824)$$

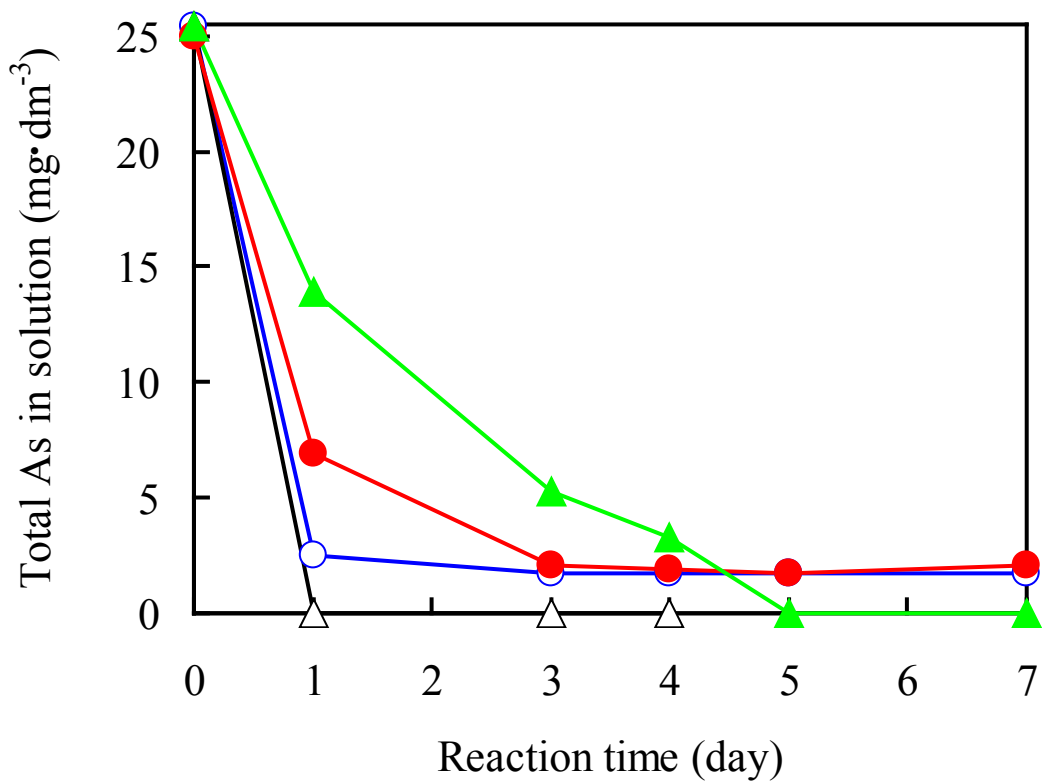
Fig.3 - 10 のグラフから得られた As (V) の最大吸着量  $b$  と平衡定数  $K$  は、それぞれ  $45.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  および  $0.398 \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$  であった。

以上の結果より、 $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  による As (III) および As (V) の捕集機構は、液相中の As (III) および As (V) により  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  の水和反応は著しく遅延し、生成物量が極少量の状態においても、液相中のヒ素が捕集除去されていることから、水和開始前の段階では、 $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  の未水和物表面に吸着して捕集されたと考えられる。

### 3. 3. 6 $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ の水和反応に及ぼす $\text{Ca(OH)}_2$ の添加効果

2 章において  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  に  $\text{Ca(OH)}_2$  を添加した場合、 $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  の水和反応が促進され AFm 相の生成速度と生成量が増加し、Cr (VI) の捕集速度と捕集量を増大させる効果が認められた。ヒ素溶液における  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  の水和反応は、Cr (VI) の場合に比べて遅延する傾向が確認されたが、 $\text{Ca(OH)}_2$  を添加することにより  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  の水和反応が促進されることが期待される。そこで、ヒ素を含む液相中における  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  の水和反応に及ぼす  $\text{Ca(OH)}_2$  の影響について検討した。

Ca(OH)<sub>2</sub>を添加する実験方法は、次のとおりである。20 mg の C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> に対して、Ca(OH)<sub>2</sub>を 10～30 mg 添加し、ほぼ中性に調整した各濃度の As (Ⅲ) あるいは As (Ⅴ) 溶液 10 cm<sup>3</sup> を加え、マグネチックスターラーを用いて室温下で攪拌した。所定時間経過後の液相中のヒ素濃度の定量方法は 3. 2. 2 項の実験方法と同様である。



Additive amounts of Ca(OH)<sub>2</sub> to 20 mg of C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>  
 As(Ⅲ) soln. ● : no added, ○ : 20 mg,  
 As(Ⅴ) soln. ▲ : no added, △ : 20 mg

Figure 3 - 11 Effect of Ca(OH)<sub>2</sub> addition to C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> on removal rates of arsenic in solution.

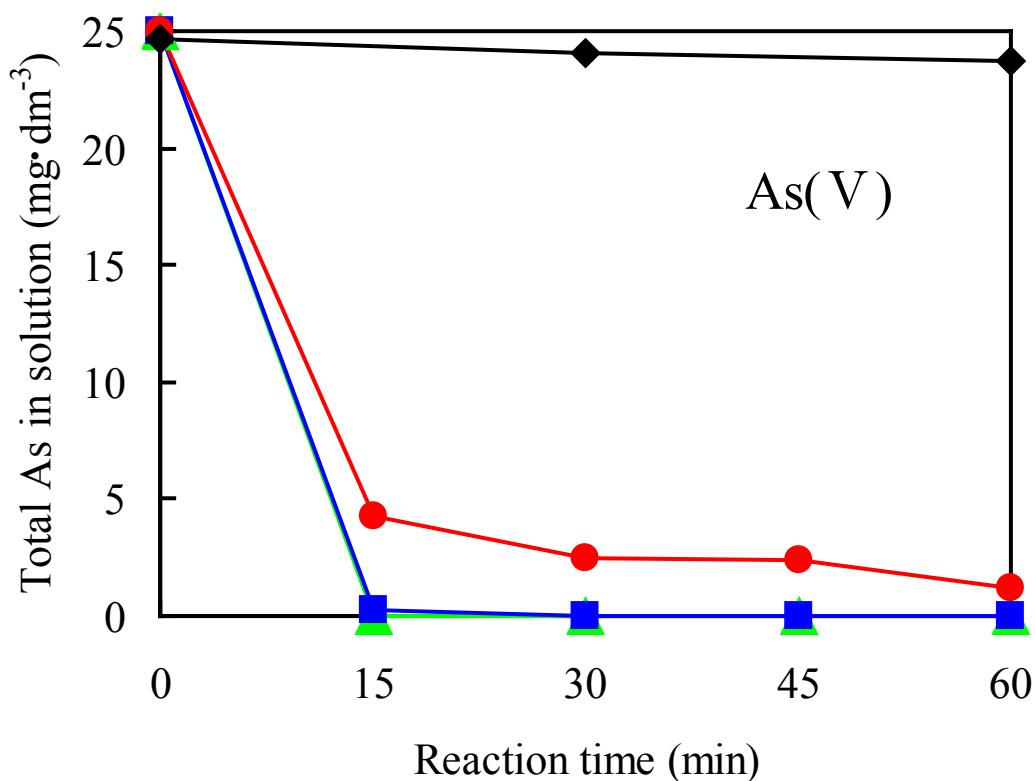
added Ca(OH) <sub>2</sub> (mg)	Residual concentration of As (mg·dm <sup>-3</sup> )					
	Initial conc.	1 day	3 days	4 days	5 days	7 days
As(Ⅲ) ● : no added	26.2	7.0	2.1	1.9	1.7	2.1
As(Ⅲ) ○ : 20	25.4	2.5	1.7	1.7	1.7	1.7
As(Ⅴ) ▲ : no added	25.4	13.9	5.3	3.3	Not quantified	Not detected
As(Ⅴ) △ : 20	25.4	Not detected	Not detected	Not detected	—	—

Environmental quality standard value : 0.01 mg·dm<sup>-3</sup>, Effluent standard value : 0.1 mg·dm<sup>-3</sup>



20 mg の  $C_{14}A_5Z_6$  に同量の  $Ca(OH)_2$  を添加し、 $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の As (III) あるいは As (V) 溶液を加えた時の、液相中の全ヒ素濃度の経時変化を Fig.3 - 11 に示す。

$C_{14}A_5Z_6$  にこれと同量の  $Ca(OH)_2$  を添加した場合、添加しなかった場合に比べ、液相中の As (III) および As (V) 濃度はともに短時間で減少することが認められた。



Additive amounts of  $Ca(OH)_2$  to 20 mg of  $C_{14}A_5Z_6$

● : 5 mg, ■ : 10 mg, ▲ : 20 mg, ◆ : no added

Figure 3 - 12 Effect of  $Ca(OH)_2$  addition to  $C_{14}A_5Z_6$  on residual concentration of arsenic in solution within 60 minutes.

added $Ca(OH)_2$ (mg)	Residual concentration of As ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ )				
	Initial conc. of As(V)	15 min.	30 min.	45 min.	60 min.
◆ : no added	24.7	—	24.1	—	23.7
● : 5	25.0	4.3	2.5	2.4	1.2
■ : 10	25.0	0.22	0.0084	0.0083	0.0068
▲ : 20	25.0	0.0077	0.0066	0.0045	Not quantified

Environmental quality standard value :  $0.01 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , Effluent standard value :  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$

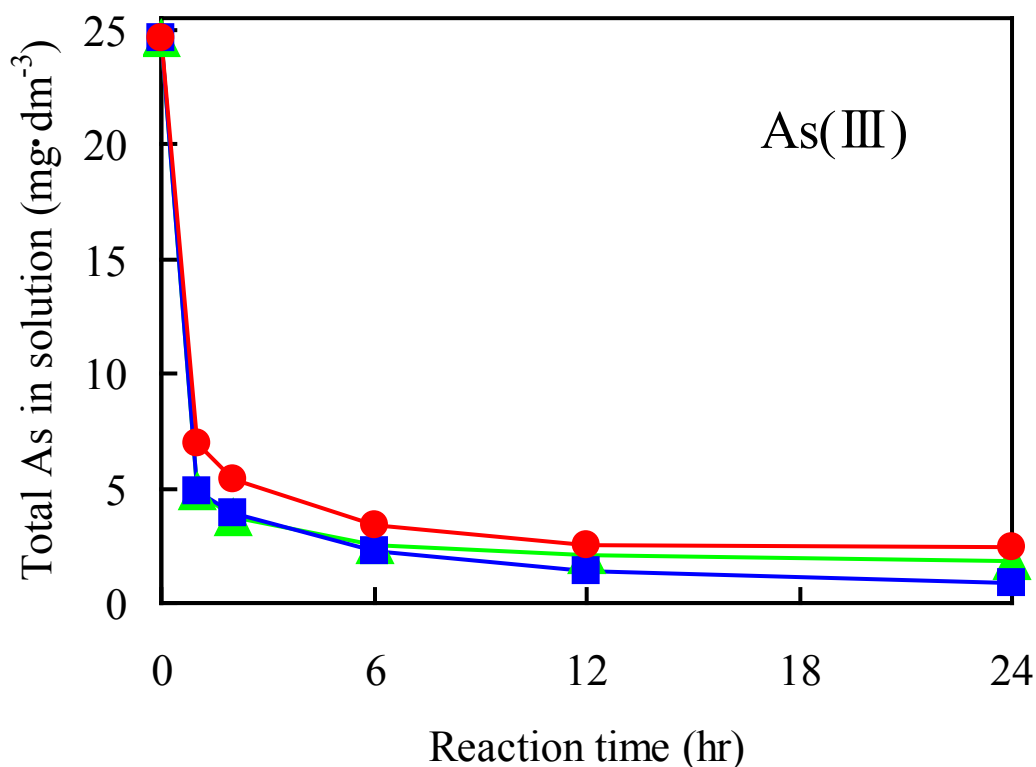
As (Ⅲ) 溶液では  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加した場合、液相中のヒ素濃度は 1 日経過後に大きく減少するが、添加しなかった場合と同様に 7 日経過後においても環境基準値である  $0.01\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  までは減少しなかった。一方、As (Ⅴ) 溶液での  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加した場合、液相中のヒ素濃度は 1 日経過後に環境基準値を下回り、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の添加が液相からのヒ素除去に有効であることが明らかとなるとともに、Cr (Ⅵ) の場合と同様に  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  の水和反応を促進する効果を有することが推測された。

そこで、液相中のヒ素濃度の減少速度を詳細に検討するために、As (Ⅴ) 溶液を用いて  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の添加量を変化させ、60 分間での短時間におけるヒ素濃度の経時変化を検討した。20 mg の  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  に対して 5~20 mg の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加し、 $25\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の As (Ⅴ) 溶液を加えた時の、液相中の全ヒ素濃度の経時変化を Fig.3 - 12 に示す。

液相中のヒ素濃度は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の添加量の増加とともに短時間で大きく減少する傾向を示した。20 mg の  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  に対して  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を 10 mg 添加した場合、液相中のヒ素濃度は 30 分経過後に環境基準値を下回るまで減少し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を 20 mg 添加した場合には 15 分経過後に同値を下回った。したがって、 $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加することにより、液相中のヒ素濃度が環境基準値以下まで減少する時間が 5 日間から 15 分間まで短縮され、 $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  への  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の添加はヒ素の捕集に非常に有効であることが認められた。

次に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の添加による  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  のヒ素捕集を促進する効果について詳細に検討した。 $25\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の As (Ⅲ) あるいは As (Ⅴ) 溶液に 10~30 mg の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  のみを加えた時の、液相中の全ヒ素濃度の経時変化を Fig.3 - 13 および Fig.3 - 14 に示す。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  に  $25\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の As (Ⅲ) 溶液を加えた結果、液相中のヒ素濃度は 60 分経過後までに大きく減少し、24 時間経過後には数  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  程度の濃度を示した。これは主に  $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$  の生成によるものと考えられる<sup>13)</sup>。一方、As (Ⅴ) 溶液の場合でも、液相中のヒ素濃度は As (Ⅲ) 溶液の場合と同様に 60 分経過後までに大きく減少し、24 時間経過後には数  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  程度の濃度を示した。この場合は主に  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  の生成によるものと考えられる<sup>13)</sup>。As (Ⅴ) 溶液において、さらに反応時間を 5 日間まで延長した結果を Fig.3 - 15 に示す。



Additive amounts of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

● : 10 mg, ■ : 20 mg, ▲ : 30 mg

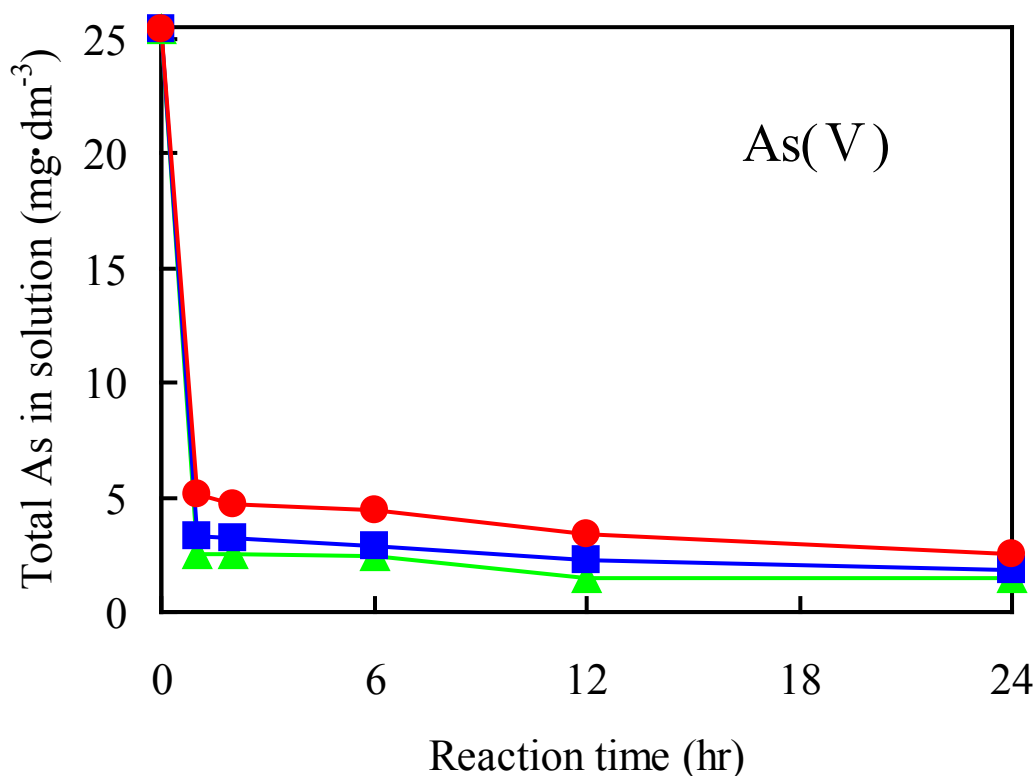
Figure 3 - 13 Change in residual concentration of arsenic in solution added  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (mg)	Residual concentration of As ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ )					
	Initial conc. of As(III)	1 hr.	2 hr.	6 hr.	12 hr.	24 hr.
● : 10	24.6	7.0	5.4	3.4	2.5	2.4
■ : 20	24.6	4.9	3.9	2.3	1.4	0.91
▲ : 30	24.6	4.9	3.7	2.5	2.1	1.8

5日経過後の液相中のヒ素濃度は、24時間経過後の濃度から大きな変化は認められず、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 単独では環境基準値を下回るまでは減少しないことが確認された。

次に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ により液相中のヒ素濃度は $5\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ 程度まで減少すると仮定し、 $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ に $5\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ のAs(V)溶液を加えた場合の液相中の全ヒ素濃度の経時変化をFig.3-16に示す。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ により液相中のヒ素濃度が $5\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ 程度まで減少したとしても、



Additive amounts of Ca(OH)<sub>2</sub>

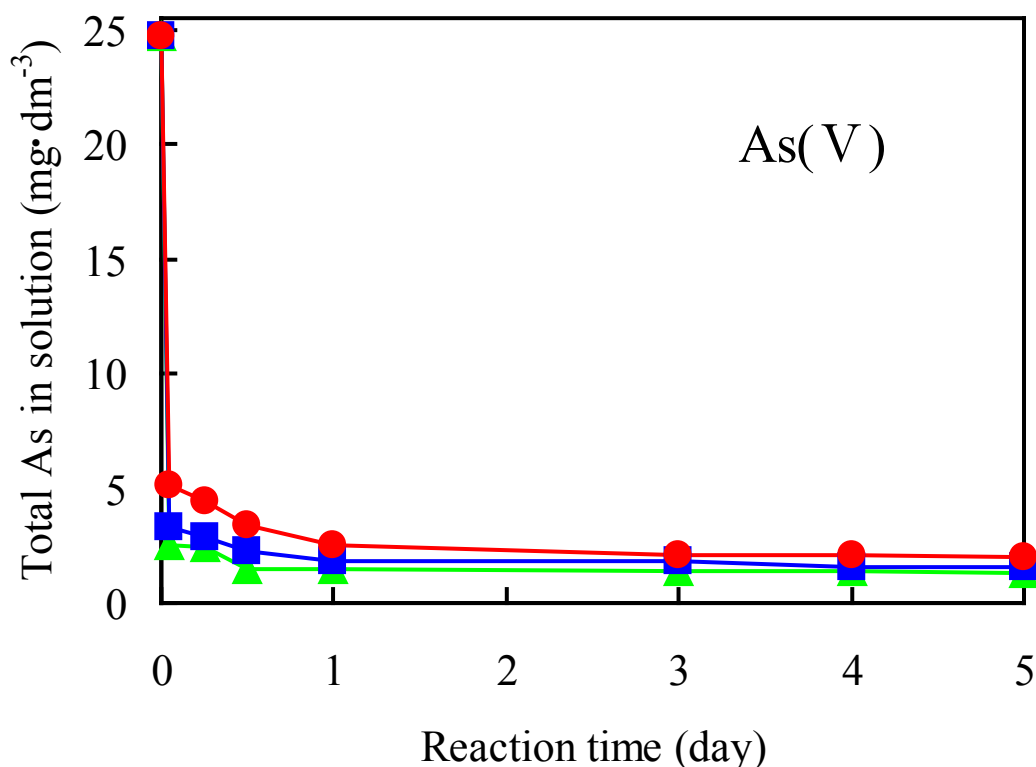
● : 10 mg, ■ : 20 mg, ▲ : 30 mg

Figure 3 - 14 Change in residual concentration of arsenic in solution added Ca(OH)<sub>2</sub>.

Ca(OH) <sub>2</sub> (mg)	Residual concentration of As (mg·dm <sup>-3</sup> )					
	Initial conc. of As(V)	1 hr.	2 hr.	6 hr.	12 hr.	24 hr.
● : 10	25.4	5.1	4.7	4.4	3.4	2.5
■ : 20	25.4	3.3	3.2	2.9	2.3	1.8
▲ : 30	25.4	2.5	2.5	2.4	1.5	1.5

C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> だけでは 60 分以内に環境基準値を下回るまで減少しなかった。

しかしながら、20 mg の C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> に 10 mg の Ca(OH)<sub>2</sub> を共存させた場合では、25 mg·dm<sup>-3</sup> の As (V) 溶液において短時間に基準値を下回るまでヒ素濃度は減少した。すなわち、ヒ素濃度は Ca(OH)<sub>2</sub> 単独の場合や C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> 単独の場合でも 60 分以内では基準値以下には減少せず、C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> に Ca(OH)<sub>2</sub> が共存した場合のみ短時間で基準値を下回るまで減少する結果となった。



Additive amounts of Ca(OH)<sub>2</sub>

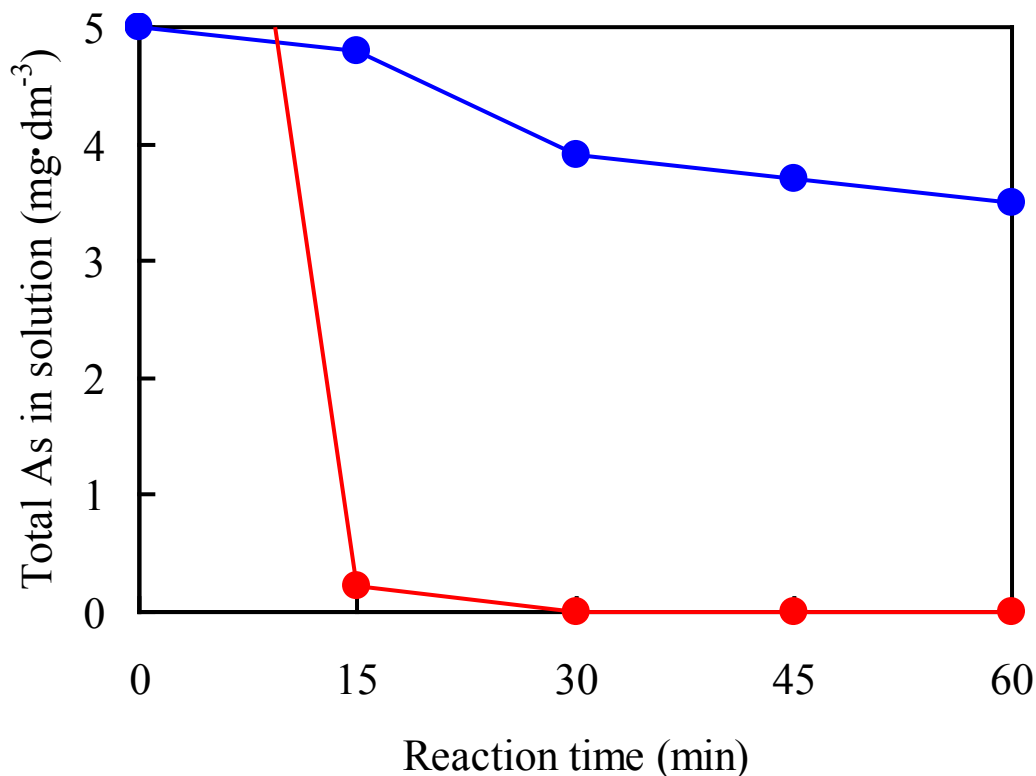
● : 10 mg, ■ : 20 mg, ▲ : 30 mg

Figure 3 - 15 Change in residual concentration of arsenic in solution added Ca(OH)<sub>2</sub>.

Ca(OH) <sub>2</sub> (mg)	Residual concentration of As (mg·dm <sup>-3</sup> )							
	Initial conc. of As(V)	1 hr.	6 hr.	12 hr.	1 day	3 days	4 days	5 days
● : 10	24.7	5.1	4.4	3.4	2.5	2.1	2.1	2.0
■ : 20	24.7	3.3	2.9	2.3	1.8	1.8	1.6	1.6
▲ : 30	24.7	2.5	2.4	1.5	1.5	1.4	1.4	1.3

次に、25 mg·dm<sup>-3</sup>のAs(V)溶液にC<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>あるいはCa(OH)<sub>2</sub>を加え、60分経過した時のヒ素捕集処理後の固相を、SEMにて観察した結果をFig.3-17に示す。

C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>のみで処理した場合には、反応前の形態と大きな変化は認められず、主に未水和物が確認されたことから、3.3.4項と同様にヒ素によるC<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>の水和反応に対する遅延効果が認められた。Ca(OH)<sub>2</sub>のみで処理した場合には、ヒ素濃度が低いためヒ酸カルシウムの粒子は判別できず、加えたCa(OH)<sub>2</sub>とほぼ同じ形態を示していた。



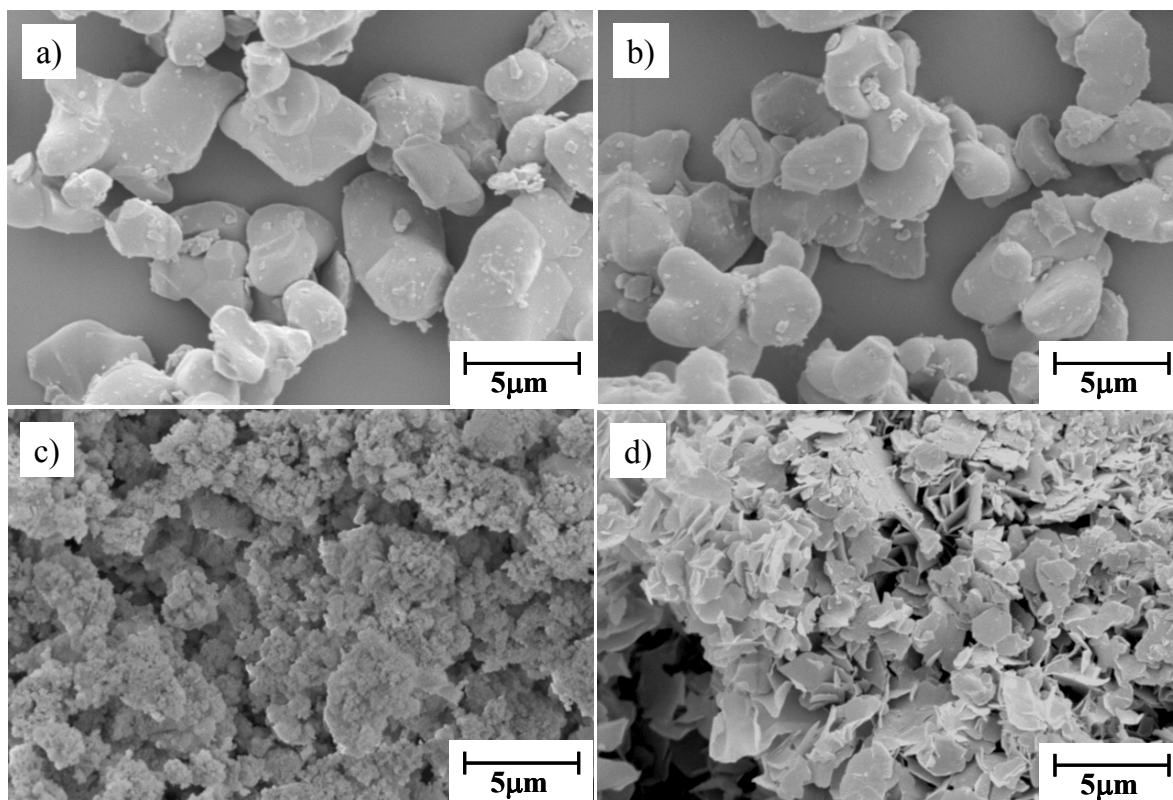
- : 5 mg·dm<sup>-3</sup> As(V) soln. added 20 mg of C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>,
- : 25 mg·dm<sup>-3</sup> As(V) soln. added 20 mg of C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> with 10 mg of Ca(OH)<sub>2</sub>

Figure 3 - 16 Effect of Ca(OH)<sub>2</sub> addition to C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> on removal rates of arsenic in solution.

added Ca(OH) <sub>2</sub> (mg)	Initial conc. of As(V)	Residual concentration of As (mg·dm <sup>-3</sup> )			
		15 min.	30 min.	45 min.	60 min.
● : no added	5.0	4.8	3.9	3.7	3.5
● : 10	25.0	0.22	0.0084	0.0083	0.0068

Environmental quality standard value : 0.01 mg·dm<sup>-3</sup>, Effluent standard value : 0.1 mg·dm<sup>-3</sup>

一方、C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>に Ca(OH)<sub>2</sub>を添加した場合にはこれらとは異なり、C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>の水和反応により生成したと考えられる AFm 相特有の六角板状の水和物が確認された。したがって、C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>に Ca(OH)<sub>2</sub>を共存させることにより、C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>の水和反応が進行し、生成した AFm 相にヒ素が捕集されることにより液相中のヒ素濃度が大きく減少したものと考えられる。



a) Before hydration of  $C_{14}A_5Z_6$  ; b) added  $C_{14}A_5Z_6$  ;  
 c) added  $Ca(OH)_2$  ; d) added  $Ca(OH)_2$  with  $C_{14}A_5Z_6$

Figure 3 - 17 SEM images of solid phase soaked in  $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  As(V) solutions after 60 minutes.

次に、 $Ca^{2+}$  による  $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応の促進効果を Fig.3 - 18 に示すイメージにて検討した。 $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  の As (V) 溶液  $50 \text{ cm}^3$  に  $Ca(OH)_2$  を  $C_{14}A_5Z_6$  と同量を添加するとして  $100 \text{ mg}$  加え、マグネチックスターラーを用いて室温下で 60 分間攪拌し、メンブランフィルター（セルロースアセテート、孔径  $0.45 \mu\text{m}$ 、Millipore）を用いて固液分離した。この液相  $10 \text{ cm}^3$  に  $20 \text{ mg}$  の  $C_{14}A_5Z_6$  を加えて 60 分間攪拌した後、固液分離し液相中の全ヒ素を GF-AAS にて定量した。

液相中のヒ素濃度は、 $Ca(OH)_2$  を加えてから 60 分経過時点で  $2.4 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  まで減少し、その後  $C_{14}A_5Z_6$  にて処理した後は、環境基準値を下回るまで減少した。以上の結果から  $Ca(OH)_2$  の添加効果は次のように考えられた。

- 1)  $Ca(OH)_2$  を加えることにより As (III) では  $Ca(AsO_2)_2$  が、As (V) では  $Ca_3(AsO_4)_2$  が生成することにより液相中のヒ素濃度が減少し、ヒ素による  $C_{14}A_5Z_6$  に対す

る水和反応の遅延効果が低減する。

- 2)  $\text{Ca}^{2+}$ の供給により液相中の  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度が早期に上昇して  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ の水和反応が促進され、ヒ素が捕集される AFm 相の生成速度が増す。さらに生成量が増すため、液相中のヒ素濃度が短時間で大きく減少する。

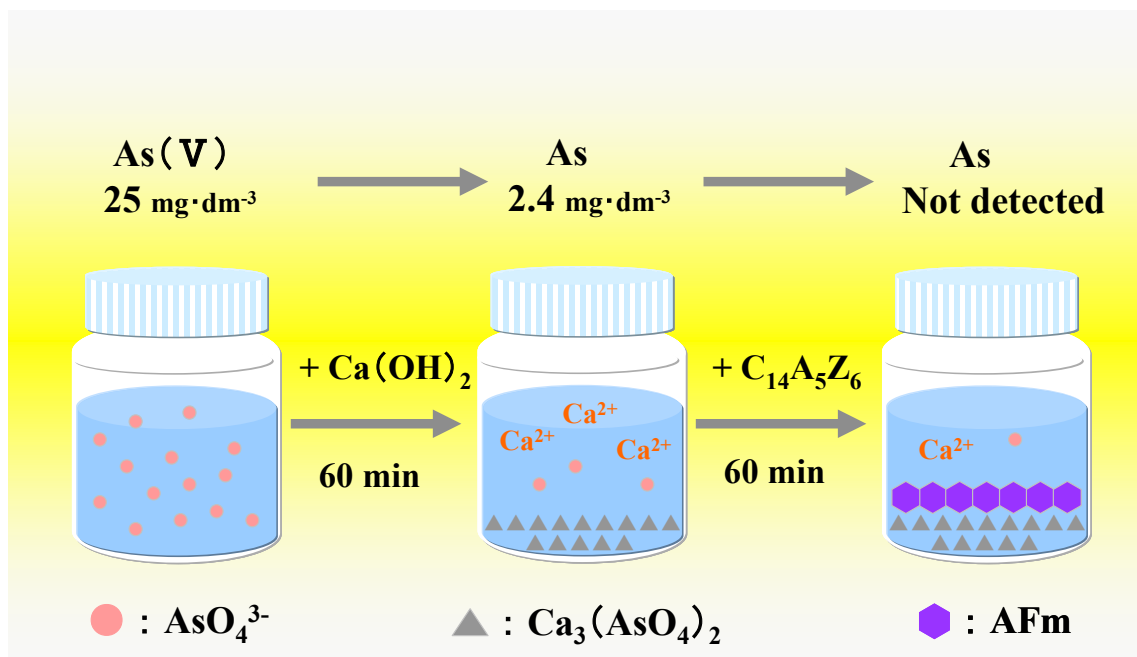


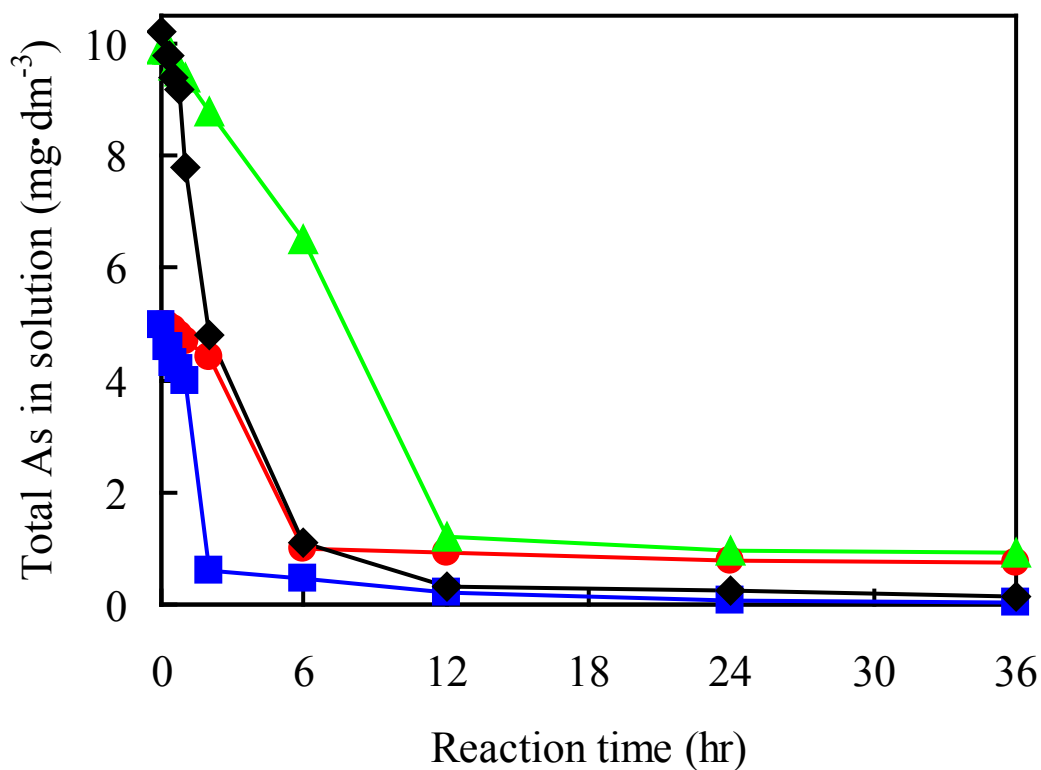
Figure 3 - 18 Image of removal process of arsenic in aqueous solution.

### 3. 3. 7 カルシウムアルミノジンケートによるヒ素捕集におけるクロム酸イオンの影響

$\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ は液相中の  $\text{Cr}$  (VI) を水和反応により生成した AFm 相に捕集する挙動を示した。一方、 $\text{As}$  (III) および  $\text{As}$  (V) については  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ の水和反応を遅延させる挙動が確認され、 $\text{Cr}$  (VI) と  $\text{As}$  (III) および  $\text{As}$  (V) の場合では、それぞれ異なる  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ の水和挙動が認められた。このことより  $\text{Cr}$  (VI) と  $\text{As}$  (III) あるいは  $\text{As}$  (V) が共存した場合には、各々の捕集挙動はそれぞれ影響を大きく受けるものと考えられる。特に、 $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ による  $\text{Cr}$  (VI) の捕集挙動はヒ素の影響を受けるものと予想される。そこで  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ による液相中からのヒ素の捕集において、 $\text{Cr}$  (VI) が共存した場合の影響について検討するとともに、 $\text{As}$  (III) および  $\text{As}$  (V) が共存した場合の  $\text{Cr}$  (VI) の捕集に及ぼす影響について検討した。



As (III) あるいは As (V) と Cr (VI) の混合溶液での実験方法は、ガラス製スクリー管密閉容器に入れた 20 mg の  $C_{14}A_5Z_6$  に、ほぼ中性に調整した各濃度の As (III) あるいは As (V) を含む Cr (VI) 混合溶液 10  $cm^3$  を加え、マグネチックスターラーを用いて室温下で攪拌した。所定時間経過後の液相中のヒ素およびクロム濃度の定量方法は 3. 2. 2 項の実験方法と同様である。



● : 5  $mg \cdot dm^{-3}$  As(III),    ■ : 5  $mg \cdot dm^{-3}$  As(III) with 75  $mg \cdot dm^{-3}$  Cr(VI),  
 ▲ : 10  $mg \cdot dm^{-3}$  As(III),    ◆ : 10  $mg \cdot dm^{-3}$  As(III) with 75  $mg \cdot dm^{-3}$  Cr(VI)

Figure 3 - 19 Influence of Cr(VI) on removal rates of As(III) from aqueous sample.

		Residual concentration of As ( $mg \cdot dm^{-3}$ )							
5 $mg \cdot dm^{-3}$ As(III)		Initial conc. of As(III)	30 min.	1 hr.	2 hr.	6 hr.	12 hr.	24 hr.	36 hr.
●	: without Cr(VI)	5.0	4.9	4.7	4.4	1	0.91	0.79	0.73
■	: with 75 $mg \cdot dm^{-3}$ Cr(VI)	5.0	4.3	4.0	0.61	0.45	0.20	0.063	0.048
10 $mg \cdot dm^{-3}$ As(III)		Initial conc. of As(III)	30 min.	1 hr.	2 hr.	6 hr.	12 hr.	24 hr.	36 hr.
▲	: without Cr(VI)	9.9	9.6	9.4	8.8	6.5	1.2	0.97	0.93
◆	: with 75 $mg \cdot dm^{-3}$ Cr(VI)	10.2	9.4	7.8	4.8	1.1	0.32	0.24	0.15

5~10 mg·dm<sup>-3</sup>のAs (III) あるいはAs (V) に、75 mg·dm<sup>-3</sup>のCr (VI) が共存した混合溶液を C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> に加えた時の、液相中の全ヒ素濃度の経時変化を Fig.3 - 19 および Fig.3 - 20 に示す。

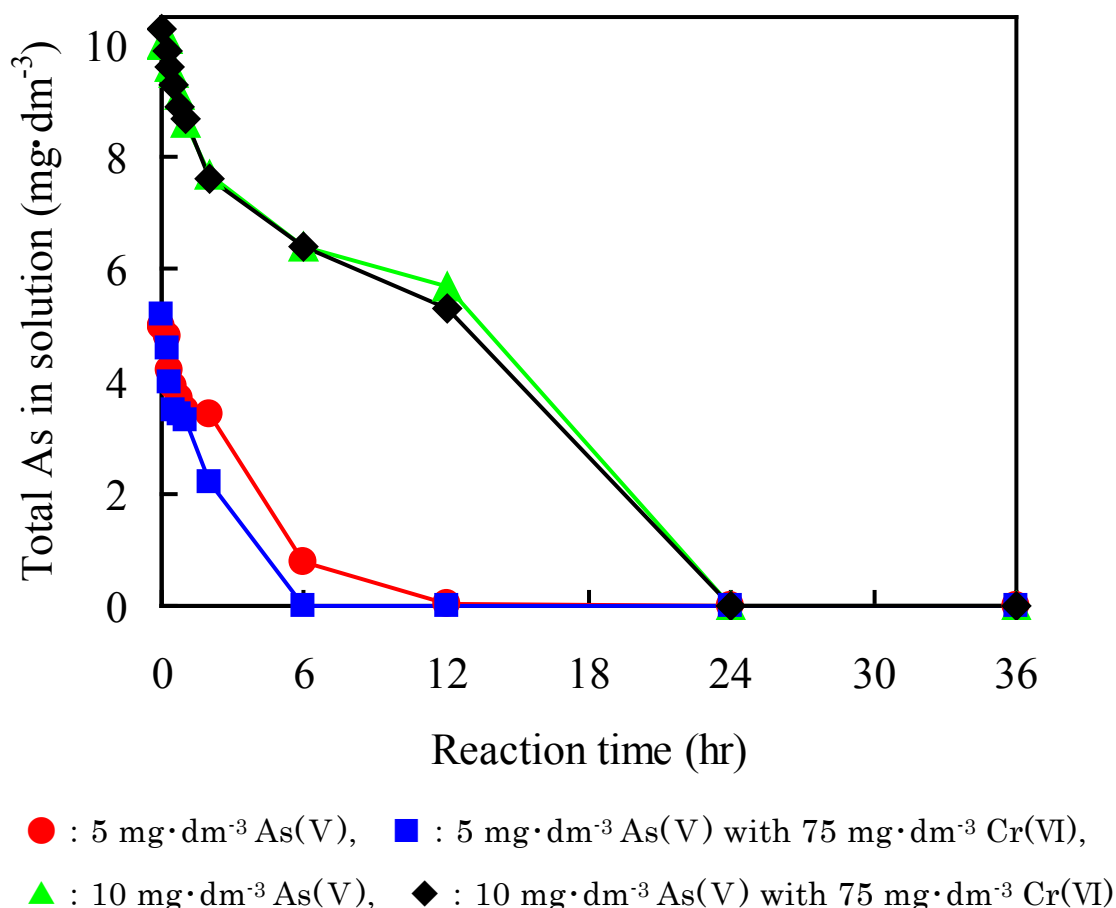


Figure 3 - 20 Influence of Cr(VI) on removal rates of As(V) from aqueous sample.

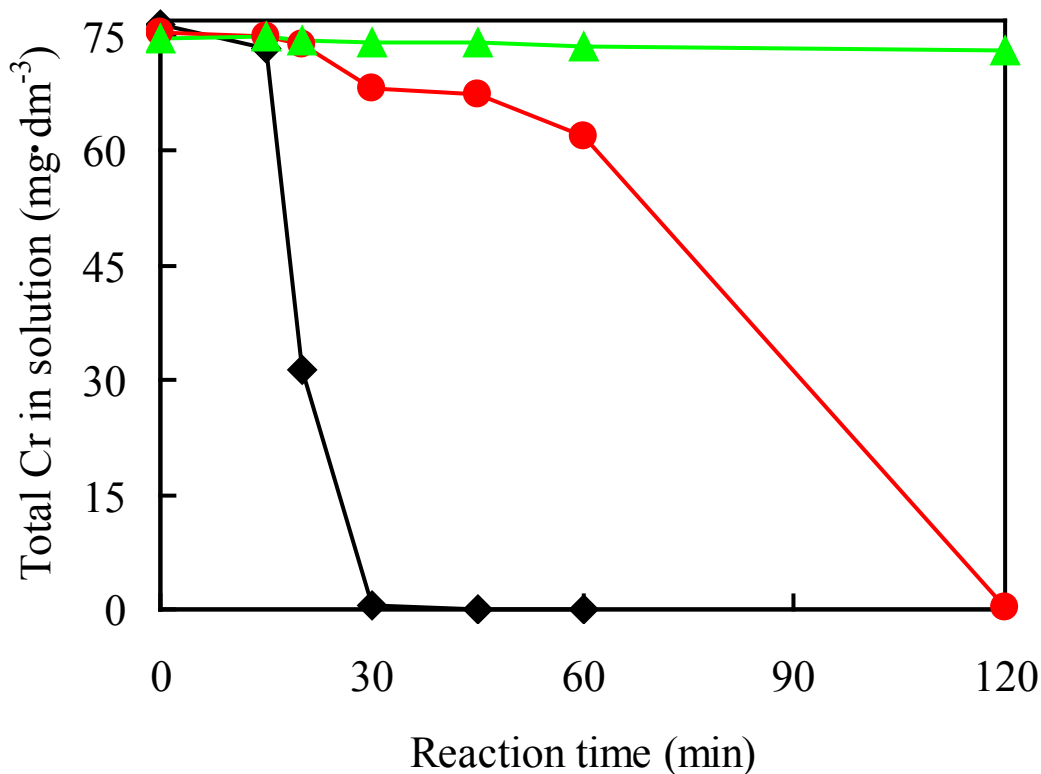
		Residual concentration of As (mg·dm <sup>-3</sup> )							
5 mg·dm <sup>-3</sup> As(V)		Initial conc. of As(V)	30 min.	1 hr.	2 hr.	6 hr.	12 hr.	24 hr.	36 hr.
●	: without Cr(VI)	5.0	3.9	3.5	3.4	0.78	0.037	N.D.	N.D.
■	: with 75 mg·dm <sup>-3</sup> Cr(VI)	5.2	3.5	3.3	2.2	0.0073	N.D.	N.D.	N.D.
10 mg·dm <sup>-3</sup> As(V)		Initial conc. of As(V)	30 min.	1 hr.	2 hr.	6 hr.	12 hr.	24 hr.	36 hr.
▲	: without Cr(VI)	10.0	9.5	8.6	7.7	6.4	5.7	0.0073	N.D.
◆	: with 75 mg·dm <sup>-3</sup> Cr(VI)	10.3	9.3	8.7	7.6	6.4	5.3	0.0048	N.D.

N.D. : Not detected

75 mg·dm<sup>-3</sup>のCr (VI) 共存下のAs (III) 溶液では、液相中のヒ素濃度は反応時間 12 時間以内で大きく減少した。Cr (VI) が共存した場合、5 mg·dm<sup>-3</sup>のAs (III)

では 2 時間経過後に、 $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  では 6 時間経過後に液相中のヒ素濃度は大きく減少しており、共存しない場合に比べ液相中のヒ素濃度の減少する速度はいずれも大きくなることが認められた。

一方、 $75 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の Cr (VI) 共存下の As (V) 溶液でも、液相中のヒ素濃度は 24 時間以内に減少した。ただし、 $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の As (V) では Cr (VI) が共存しない場合と比べ、共存した場合は液相中のヒ素濃度の減少する速度に変化は認めら



◆ :  $75 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  Cr(VI), ● :  $75 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  Cr(VI) with  $5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  As(III),  
▲ :  $75 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  Cr(VI) with  $5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  As(V)

Figure 3 - 21 Influence of As(III) or As(V) on removal rates of Cr(VI) from aqueous sample.

75 mg·dm <sup>-3</sup> Cr(VI)	Residual concentration of Cr (mg·dm <sup>-3</sup> )						
	Initial conc. of Cr(VI)	15 min.	20 min.	30 min.	45 min.	60 min.	120 min.
◆ : without As	76.4	73.3	31.4	0.49	0.073	0.039	—
● : with 5 mg·dm <sup>-3</sup> As(III)	75.4	74.9	73.8	68.2	67.3	61.9	0.28
▲ : with 5 mg·dm <sup>-3</sup> As(V)	74.6	75.0	74.3	74.0	74.0	73.7	73.1

れなかった。また、 $5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の As (V) では、Cr (VI) が共存した場合に液相中のヒ素濃度の減少する速度がやや大きくなることが認められた。

したがって、As (III) および As (V) が単独の場合に比べて Cr (VI) が共存した場合では、程度に差は認められるがヒ素の捕集速度はいずれも大きくなることが明らかとなった。これは、Cr (VI) が共存した場合は共存しない場合に比べ、早期にクロムを含む AFm 相が生成し、液相中のヒ素はその生成した AFm 相に捕集されることにより、ヒ素単独の場合に比べてヒ素濃度の減少速度は大きくなるものと推測される。

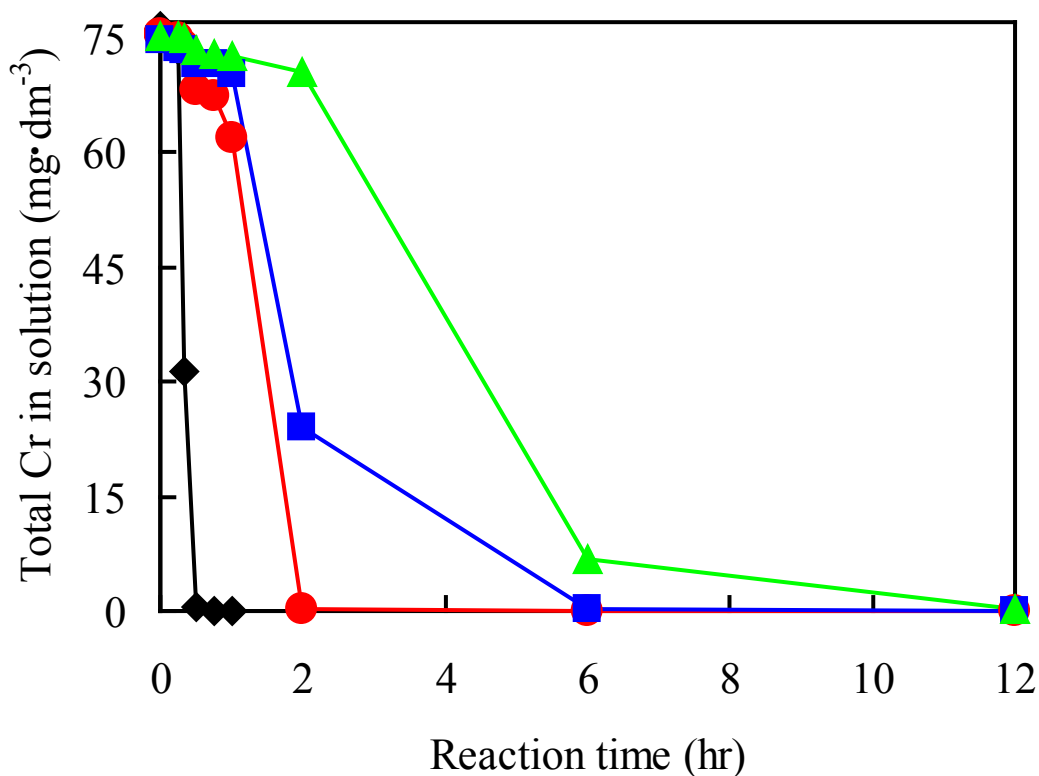
次に、As (III) あるいは As (V) 共存下での  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  による Cr (VI) の捕集挙動について検討した。 $75 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の Cr (VI) に  $5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の As (III) あるいは As (V) を共存させた場合での、液相中の全クロム濃度の経時変化を Fig.3 - 21 に示す。As (III) あるいは As (V) が共存しない場合では、液相中のクロム濃度は 30 分経過後までに大きく減少しているのに対し、As (III) が共存した場合は、液相中のクロム濃度の減少速度は 60 分経過後まで小さかったが、それ以降に大きく減少した。一方、As (V) 共存下でのクロム濃度は 120 分経過後においてもほとんど減少せず変化は認められなかった。

次に、Cr (VI) 溶液に共存する As (III) あるいは As (V) の濃度の影響について検討した結果を Fig.3 - 22 および Fig.3 - 23 に示す。

As (III) 共存下での液相中のクロム濃度の減少速度は、共存するヒ素濃度が高くなるにつれて小さくなった。As (III) が共存しない 30 分経過後の液相中のクロム濃度まで減少するのに、 $5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の As (III) 共存下では 2 時間、また  $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の As (III) 共存下では 12 時間を要する結果となった。

As (V) 共存下の場合も As (III) 共存下の場合と同様に、液相中のクロム濃度の減少速度は共存するヒ素濃度が高くなるにつれて小さくなった。特に  $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の As (V) 共存下では、72 時間経過後においても液相中のクロム濃度は依然高い値を示し、12 時間経過後までにクロム濃度が大きく減少する As (III) 共存下の場合に比べて影響を強く受ける結果となった。

したがって、Cr (VI) が単独の場合に比べて As (III) および As (V) が共存した場合には、液相中のクロム濃度の減少する速度は小さくなることが認められ、さ



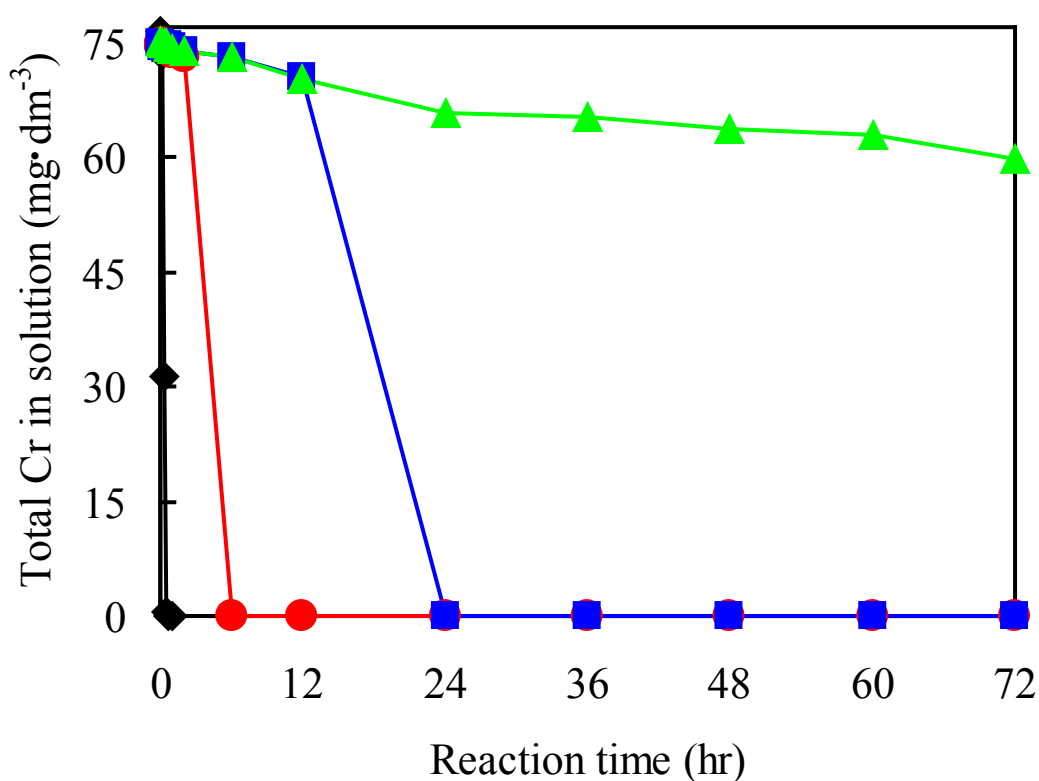
- ◆ : 75 mg·dm<sup>-3</sup> Cr(VI), ● : 75 mg·dm<sup>-3</sup> Cr(VI) with 5 mg·dm<sup>-3</sup> As(III),
- : 75 mg·dm<sup>-3</sup> Cr(VI) with 10 mg·dm<sup>-3</sup> As(III),
- ▲ : 75 mg·dm<sup>-3</sup> Cr(VI) with 25 mg·dm<sup>-3</sup> As(III)

Figure 3 - 22 Influence of As(III) concentration on removal rates of Cr(VI) from aqueous sample.

75 mg·dm <sup>-3</sup> Cr(VI)	Residual concentration of Cr (mg·dm <sup>-3</sup> )								
	Initial conc. of Cr(VI)	15 min.	20 min.	30 min.	45 min.	1 hr.	2 hr.	6 hr.	12 hr.
◆ : without As	76.4	73.3	31.4	0.49	0.073	0.039	—	—	—
● : with 5 mg·dm <sup>-3</sup> As(III)	75.4	74.9	73.8	68.2	67.3	61.9	0.28	0.11	0.099
■ : with 10 mg·dm <sup>-3</sup> As(III)	74.7	73.7	73.4	71.5	71.4	70.2	24.1	0.20	0.11
▲ : with 25 mg·dm <sup>-3</sup> As(III)	75.2	75.1	74.9	73.3	72.7	72.6	70.5	6.9	0.32

らに、As (III) 共存下より As (V) 共存下の場合にその影響が大きいことが明らかになった。これらのことより、ヒ素共存下の C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> による Cr (VI) の捕集挙動は、C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> の水和反応がヒ素により遅延し、水和物の生成速度が低下することにより液相中のクロム濃度の減少する速度が小さくなったと考えられる。

そこで、25 mg·dm<sup>-3</sup> の As (III) あるいは As (V) と 75 mg·dm<sup>-3</sup> の Cr (VI)



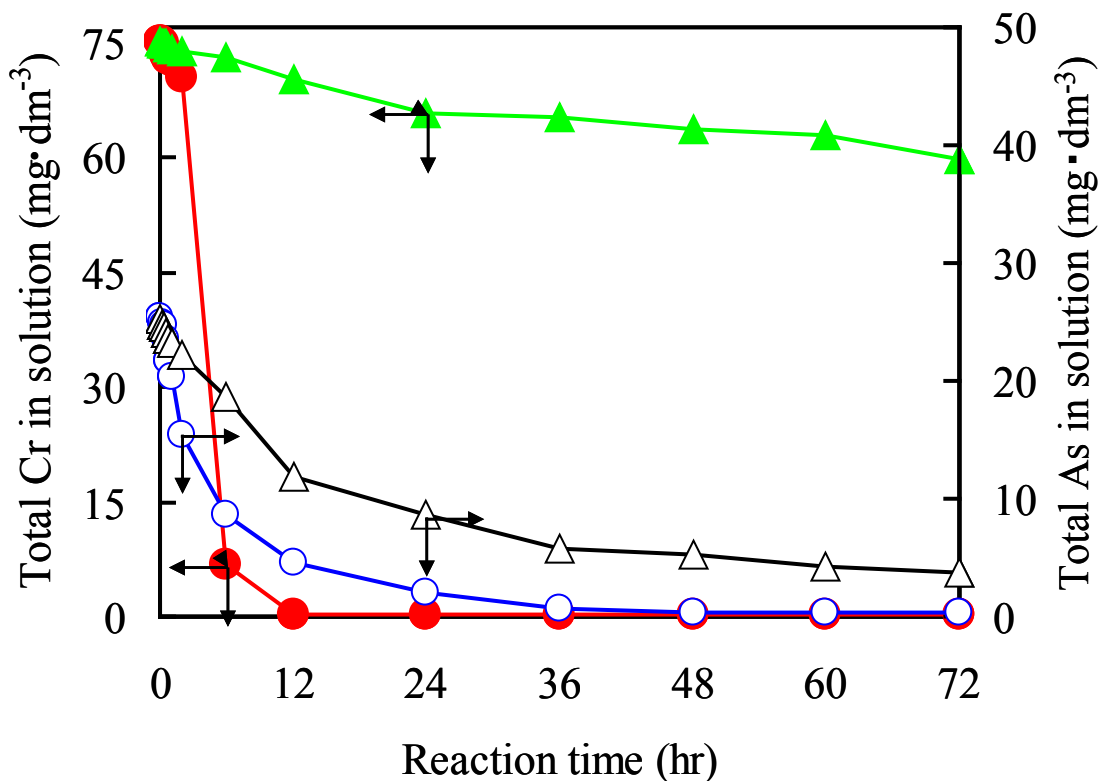
- ◆ : 75 mg·dm<sup>-3</sup> Cr(VI), ● : 75 mg·dm<sup>-3</sup> Cr(VI) with 5 mg·dm<sup>-3</sup> As(V),
- : 75 mg·dm<sup>-3</sup> Cr(VI) with 10 mg·dm<sup>-3</sup> As(V),
- ▲ : 75 mg·dm<sup>-3</sup> Cr(VI) with 25 mg·dm<sup>-3</sup> As(V)

Figure 3 - 23 Influence of As(V) concentration on removal rates of Cr(VI) from aqueous sample.

75 mg·dm <sup>-3</sup> Cr(VI)	Residual concentration of Cr (mg·dm <sup>-3</sup> )								
	Initial conc. of Cr(VI)	30 min.	1 hr.	2 hr.	6 hr.	12 hr.	24 hr.	48 hr.	72 hr.
◆ : without As	76.4	0.49	0.039	—	—	—	—	—	—
● : with 5 mg·dm <sup>-3</sup> As(V)	74.6	74.0	73.7	73.1	0.089	0.077	0.053	0.052	0.052
■ : with 10 mg·dm <sup>-3</sup> As(V)	75.0	74.2	74.4	73.9	73.2	70.4	0.099	0.099	0.099
▲ : with 25 mg·dm <sup>-3</sup> As(V)	75.2	74.9	74.0	73.8	73.0	70.3	65.8	63.8	59.8

の混合溶液を C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> にて処理した 72 時間経過後の試料について、液相中のクロムとヒ素濃度の経時変化、および固相の SEM 画像をそれぞれ Fig.3 - 24 および Fig.3 - 25 に示す。

As (III) 共存下では、72 時間経過後までに液相中のクロムとヒ素濃度はともに大きく減少している。また、固相の SEM 像からは水和反応により生成した AFm 相



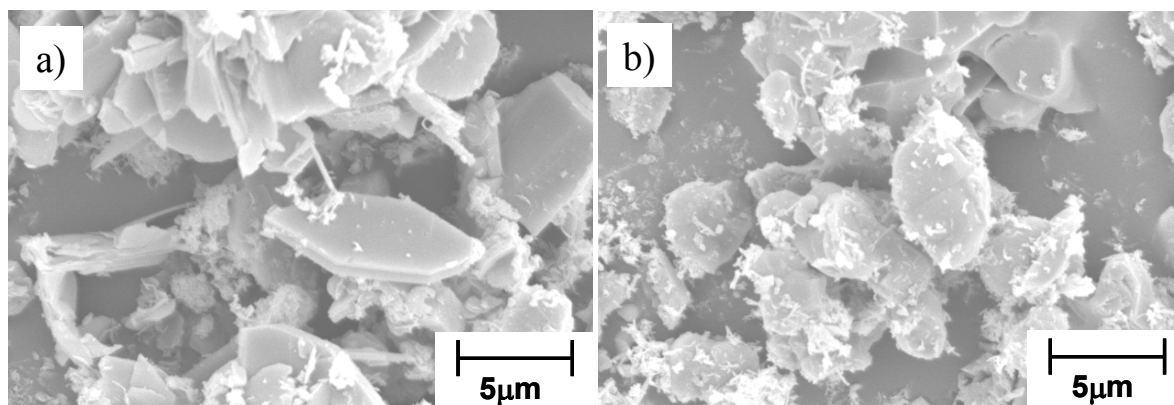
- : conc. of As in 25 mg·dm<sup>-3</sup> As(III) with 75 mg·dm<sup>-3</sup> Cr(VI) soln.
- △ : conc. of As in 25 mg·dm<sup>-3</sup> As(V) with 75 mg·dm<sup>-3</sup> Cr(VI) soln.
- : conc. of Cr in 75 mg·dm<sup>-3</sup> Cr(VI) with 25 mg·dm<sup>-3</sup> As(III) soln.
- ▲ : conc. of Cr in 75 mg·dm<sup>-3</sup> Cr(VI) with 25 mg·dm<sup>-3</sup> As(V) soln.

Figure 3 - 24 Removal rates of chromium and arsenic from their mixed solution.

	Residual concentration of As and Cr (mg·dm <sup>-3</sup> )									
	Initial conc.	30 min.	1 hr.	2 hr.	6 hr.	12 hr.	24 hr.	48 hr.	72 hr.	
○ conc. of As in As(III) with 75 mg·dm <sup>-3</sup> Cr(VI)	25.5	23.6	20.4	15.4	8.6	4.5	2.0	0.38	0.28	
△ conc. of As in As(V) with 75 mg·dm <sup>-3</sup> Cr(VI)	25.2	24.1	23.3	22.2	18.7	11.9	8.6	5.3	3.8	
● conc. of Cr in Cr(VI) with 25 mg·dm <sup>-3</sup> As(III)	75.2	73.3	72.6	70.5	6.9	0.32	0.29	0.25	0.25	
▲ conc. of Cr in Cr(VI) with 25 mg·dm <sup>-3</sup> As(V)	75.2	74.9	74.0	73.8	73.0	70.3	65.8	63.8	59.8	

特有の六角板状の水和物が確認された。これにより、液相中のクロムおよびヒ素濃度の減少は AFm 相への捕集であることが確認された。一方 As (V) 共存下では、72 時間経過後において水和反応前の C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> の形状と大きな変化は認められず、未水和物の存在が確認された。これは、As (V) が As (III) よりも C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> の水和反応への遅延効果が大きいため、水和物生成の遅延にともない液相中のクロム濃度

の低減速度が小さくなる結果を支持している。



a)  $75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Cr(VI)}$  with  $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ As(III)}$  soln.

b)  $75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Cr(VI)}$  with  $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ As(V)}$  soln.

Figure 3 - 25 SEM images of  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  hydrated in mixed solution of chromate and arsenic after 72 hours.

### 3. 4 結論

本章では、 $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ の水和反応にともなうヒ素の捕集挙動について検討した結果、以下の知見を得た。

1. 液相中のAs(III)およびAs(V)は、 $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ の水和反応を遅延させる効果を有する。なお、その遅延効果はAs(III)よりもAs(V)の方が大きい。
2. 液相中のAs(III)およびAs(V)は、 $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ の水和が開始する前と開始後では異なる機構により捕集される。すなわち、 $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ の水和が開始する前に液相中のAs(III)およびAs(V)は、 $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ の未水和物表面へ吸着する。未水和物表面への吸着はLangmuir式に該当し、As(III)およびAs(V)の最大吸着量はそれぞれ $48.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ および $45.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ である。
3.  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ の水和反応が開始することにより液相中のAs(III)およびAs(V)は、AFm相に捕集される。
4.  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ に $\text{Ca(OH)}_2$ を添加した場合、ヒ素による水和反応への遅延効果が低減され、水和反応が促進してAFm相の生成速度と生成量が増す。これによりAs(III)およびAs(V)の捕集速度が増加し、捕集量も増える。



5. As (Ⅲ) および As (Ⅴ) に Cr (Ⅵ) が共存した場合、共存しない場合に比べて  $C_{14}A_5Z_6$  によるヒ素の捕集速度は増加し、クロムの捕集速度は減少する。

## 参考文献

- 1) P. L. Smedley, D. G. Kinniburgh, *Applied Geochemistry*, 17 pp.517-568 (2002)
- 2) T. Roychowdhury, *Int. J. Hyg. Envir. Health*, 213, No.6 pp.414-428 (2010)
- 3) D. Chakraborti, M. M. Rahman, B. Das, M. Murrill, S. Dey, S. C. Mukherjee, R. K. Dhar, B. K. Biswas, U. K. Chowdhury, S. Roy, S. Sorif, M. Selim, M. Rahman, Q. Quamruzzaman, *Water Res.*, 44 pp.5789-5802 (2010)
- 4) World Health Organization, *Guidelines for Drinking Water Quality*, 2nd edition, Geneva (1993)
- 5) 環境省 水・大気環境局, “平成 26 年度地下水質測定結果” (2015), [http://www.env.go.jp/water/report/h27-02/h27-01\\_full.pdf](http://www.env.go.jp/water/report/h27-02/h27-01_full.pdf) [accessed Oct 11, 2016]
- 6) 島田允堯, 応用地質技術年報, 29 pp.31-59 (2009)
- 7) Y. Salameh, N. Al-Lagtah, M. N. M. Ahmad, S. J. Allen, G. M. Walker, *Chem. Eng. J.*, 160 pp.440-446 (2010)
- 8) I. Villaescusa, J. C. Bollinger, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 7 pp.307-323 (2008)
- 9) S. Sorlini, F. Gialdini, *Water Res.*, 44 pp.5653-5659 (2010)
- 10) M. Dey, K. Williams, R. Coulton, *J. Geochem., Explor.*, 100, No.2-3 pp.160-162 (2009)
- 11) M. J. Kim, J. Nriagu, *Sci. Total Environ.*, 247 pp.71-79 (2000)
- 12) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, “吸着の科学 第 2 版”, 丸善株式会社 (2008)
- 13) 西村忠久, 戸沢一光, 日本鉱業会誌, 100, No.1161 pp.1085-1091 (1984)

## 第 4 章

カルシウムアルミノジネートの水和反応に  
ともなうセレンの捕集機構



## 4 カルシウムアルミノジシケートの水和反応にともなうセレンの捕集機構

### 4.1 緒言

セレンは生態必須元素である一方、過剰摂取により皮膚炎や脱毛等の人体に有害な影響を及ぼすため<sup>1)</sup>、WHO は飲料水中のセレン濃度を  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  以下と定めている<sup>2)</sup>。日本では人の健康の保護に関する環境基準として  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  以下、水質汚濁防止法による排出基準として  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  以下と定められている。また、土壌汚染対策法では第二種特定有害物質に指定され、土壌溶出量基準は環境基準と同じ  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  以下と規定されている。

水質中のセレンは、四価セレン（以下 Se (IV)）または六価セレン（以下 Se (VI)）の形態で存在している。Se (IV) は亜セレン酸 ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ) およびその 2 段階の解離により  $\text{HSeO}_3^-$  および  $\text{SeO}_3^{2-}$  のオキシアニオンとして広範囲の pH 領域で存在し、Se (VI) は  $\text{HSeO}_4^-$  および  $\text{SeO}_4^{2-}$  のオキシアニオンの形態で存在している (Fig.4-1)<sup>3,4)</sup>。これらセレンの毒性は化学形態により異なり、Se (IV) の方が Se (VI) よりも強いことが報告されている<sup>5)</sup>。

セレンは主に硫化鉱物、単体硫黄に含まれており、それら鉱物の精錬時に副産物中に濃縮される。また、石炭にも微量に含まれており、石炭火力発電所等では脱硫過程において濃縮される。2011 年 3 月 11 日に発生した東日本大震災以降、国内の原子力発電所が稼働を停止したため、そのエネルギー供給の代替として石炭火力発電の割合が増加している<sup>6)</sup>。それに伴い、石炭火力発電所から発生するセレン含有の石炭灰や排煙脱硫排水からのセレン除去方法の開発が求められている。

排水中のセレン除去の従来法としては、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  による凝集沈殿法が利用されている<sup>7)</sup>。この処理方法は Se (IV) には有効であるが、Se (VI) の除去では多量の凝集剤を使用しなければ排水基準値を満たすことができない。そのため Se (VI) を処理するには、鉄粉や  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  により前処理として Se (IV) や金属セレン Se(0) に還元する必要がある、工程の管理が複雑になる<sup>8)</sup>。さらに、これらの方法では多量の還元剤や凝集剤が必要となり、除去後に大量のスラッジが発生するなどの実用面での問題がある。したがって、いずれの価数のセレンに対しても効果的な除去を可能とし、かつ発生するスラッジ量を低減できる除去法が開発が求められている。

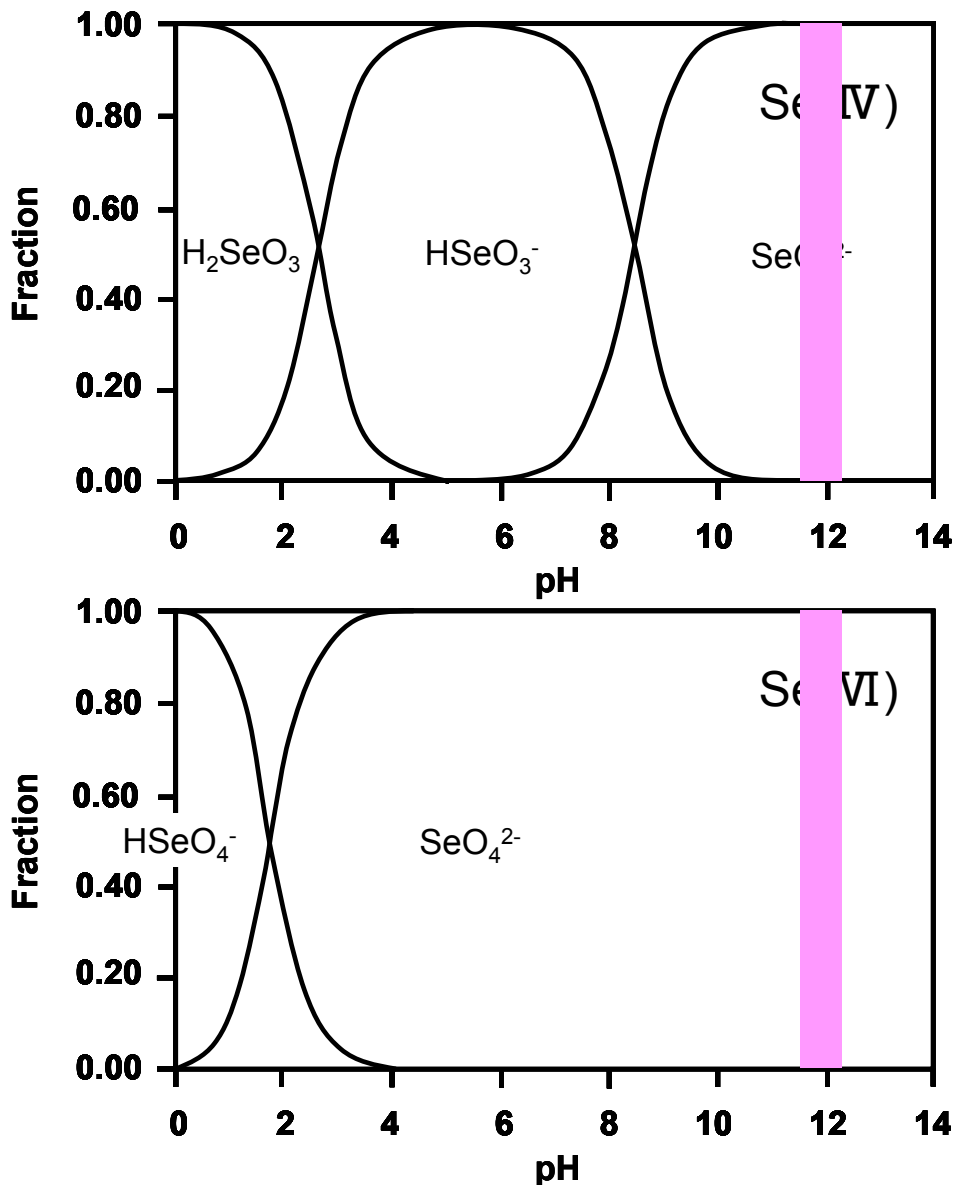


Figure 4 - 1 Speciation of selenium as a function of pH <sup>4)</sup>.

第 2 章において、カルシウムアルミノジネートが水和反応により AFm 相を生成し、その層間に六価クロムを取り込み捕集することを明らかにした。これは、同じセメント化合物であるカルシウムアルミネートの水和反応により生成した AFm 相に捕集される挙動と同じ捕集機構であった <sup>9)</sup>。I. Baur や大宅らは、六価クロムと同じ正四面体の配位構造をとりオキシアニオンの形態をとる  $SeO_4^{2-}$  は、AFm 相に捕集されると報告している <sup>10,11)</sup>。このことより、セレンについてもカルシウムアルミノジネートの水和反応により六価クロムと同様な捕集挙動を示すことが予想される。

そこで、カルシウムアルミノジネケートの水和反応におけるセレンの捕集機構について明らかにすることを目的に、Se (IV) および Se (VI) の捕集挙動について検討した。

## 4. 2 実験

### 4. 2. 1 試料および試薬

実験に用いた  $C_{14}A_5Z_6$  は、2 章と同じく合成したものを使用した。また、Se (IV) 溶液は市販の原子吸光分析用標準液 ( $1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、 $H_2SeO_3$  in  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $HNO_3$ 、関東化学) を用い、Se (VI) 溶液は  $Na_2SeO_4$  (特級、添川理化学) を純水で  $1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  に定容したものを各々適宜希釈して用いた。これらの溶液は、あらかじめ KOH (特級、和光純薬) を用いて pH を約 7 に調整して使用した。

### 4. 2. 2 実験方法

ガラス製スクリー管密閉容器に入れた  $20 \text{ mg}$  の  $C_{14}A_5Z_6$  に、ほぼ中性に調整した各濃度の Se (IV) あるいは Se (VI) 溶液  $10 \text{ cm}^3$  を加え、マグネチックスターラーを用いて室温下で攪拌した。所定時間経過後、メンブランフィルター (セルロースアセテート、孔径  $0.45 \mu\text{m}$ 、Millipore) を用いて固液分離した。この液相に conc.  $HNO_3$  (特級、関東化学) を加えて酸性とすることにより水和反応を停止した後、黒鉛炉原子吸光法 (GF-AAS、Z-8270、日立) により全セレンを定量し、セレンの捕集挙動について検討した。なお、本実験で測定したセレンの検出限界は、Se (IV) および Se (VI) がそれぞれ  $0.86 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  および  $0.84 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、定量下限は、Se (IV) および Se (VI) がそれぞれ  $2.9 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  および  $2.8 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  であった。分離した固相 (水和物) は、形態粉末 X 線回折法 (XRD、Ultima IV、リガク) により生成相を同定し、さらに走査型電子顕微鏡 (SEM、S-3000H、日立) による形態観察を行った。

## 4. 3 結果および考察

### 4. 3. 1 液相中セレンの濃度変化

$C_{14}A_5Z_6$  に  $2\sim 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の Se (IV) 溶液を加えた時の、液相中の全セレン濃度の経時変化を Fig.4 - 2 に示す。液相中のセレン濃度は、反応時間とともに減少し、45 分経過後までに大きく減少することが認められた。初濃度  $2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の場合は、60 分経過後に排水基準値である  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  を下回る  $0.083 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  まで液

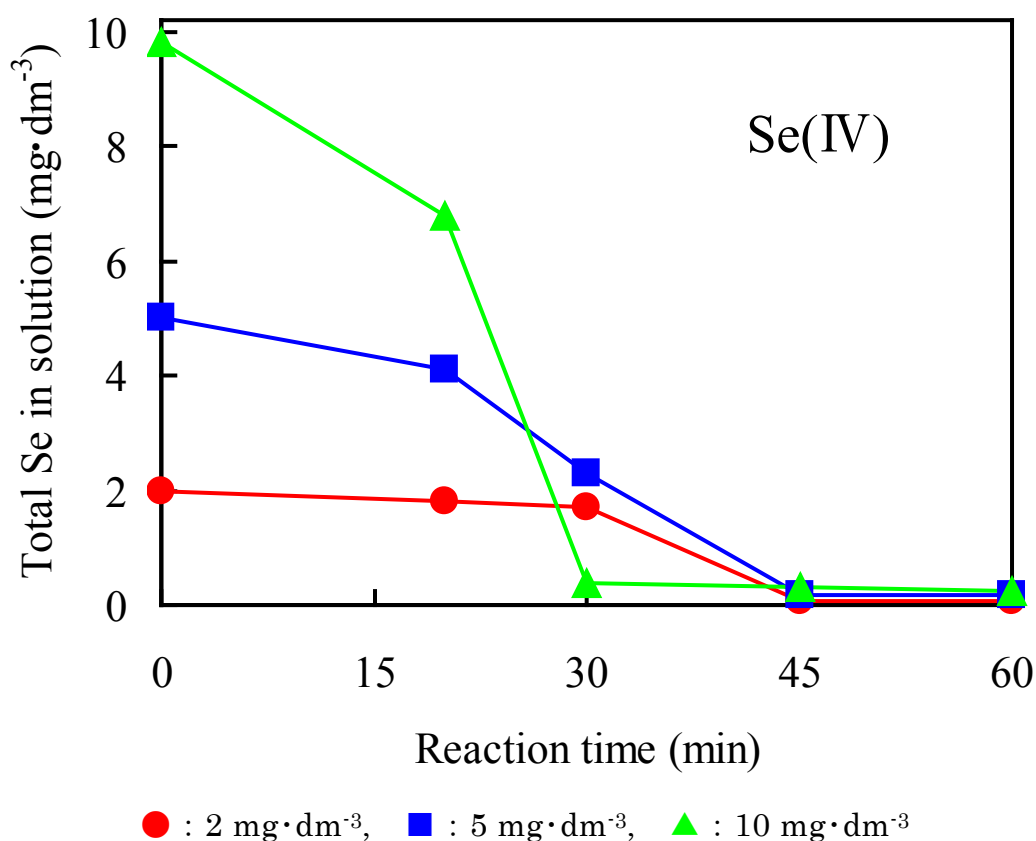


Figure 4 - 2 Change in residual concentration of selenium in solution.

Residual concentration of Se (mg·dm <sup>-3</sup> )					
Se(IV)	Initial conc.	20 min.	30 min.	45 min.	60 min.
● : 2	2.0	1.8	1.7	0.084	0.083
■ : 5	5.0	4.1	2.3	0.18	0.16
▲ : 10	9.8	6.8	0.39	0.30	0.26

Environmental quality standard value : 0.01 mg·dm<sup>-3</sup>, Effluent standard value : 0.1 mg·dm<sup>-3</sup>

相中のセレン濃度は減少したが、環境基準値である 0.01 mg·dm<sup>-3</sup> は下回らなかった。

C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>に 2~10 mg·dm<sup>-3</sup>の Se (VI) 溶液を加えた時の、液相中の全セレン濃度の経時変化を Fig.4 - 3 に示す。液相中のセレン濃度は、Se (IV) 溶液の場合と同様に反応時間とともに減少し、45 分経過後までに大きく減少することが認められた。初濃度 2 mg·dm<sup>-3</sup>では 45 分経過後に、5 mg·dm<sup>-3</sup>では 60 分経過後にそれぞれ環境基準値である 0.01 mg·dm<sup>-3</sup>を下回り、10 mg·dm<sup>-3</sup>では排水基準値である 0.1 mg·dm<sup>-3</sup>まで減少する結果となり、Se (IV) 溶液の場合との違いが認められた。これら



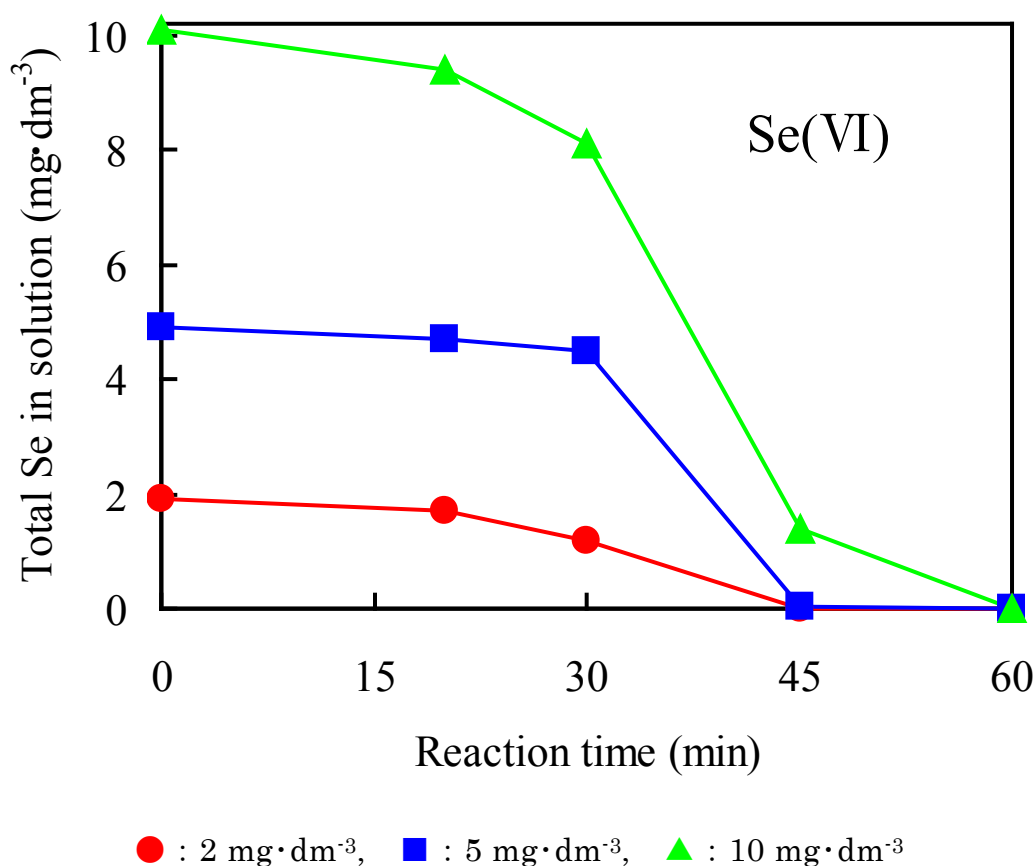


Figure 4 - 3 Change in residual concentration of selenium in solution.

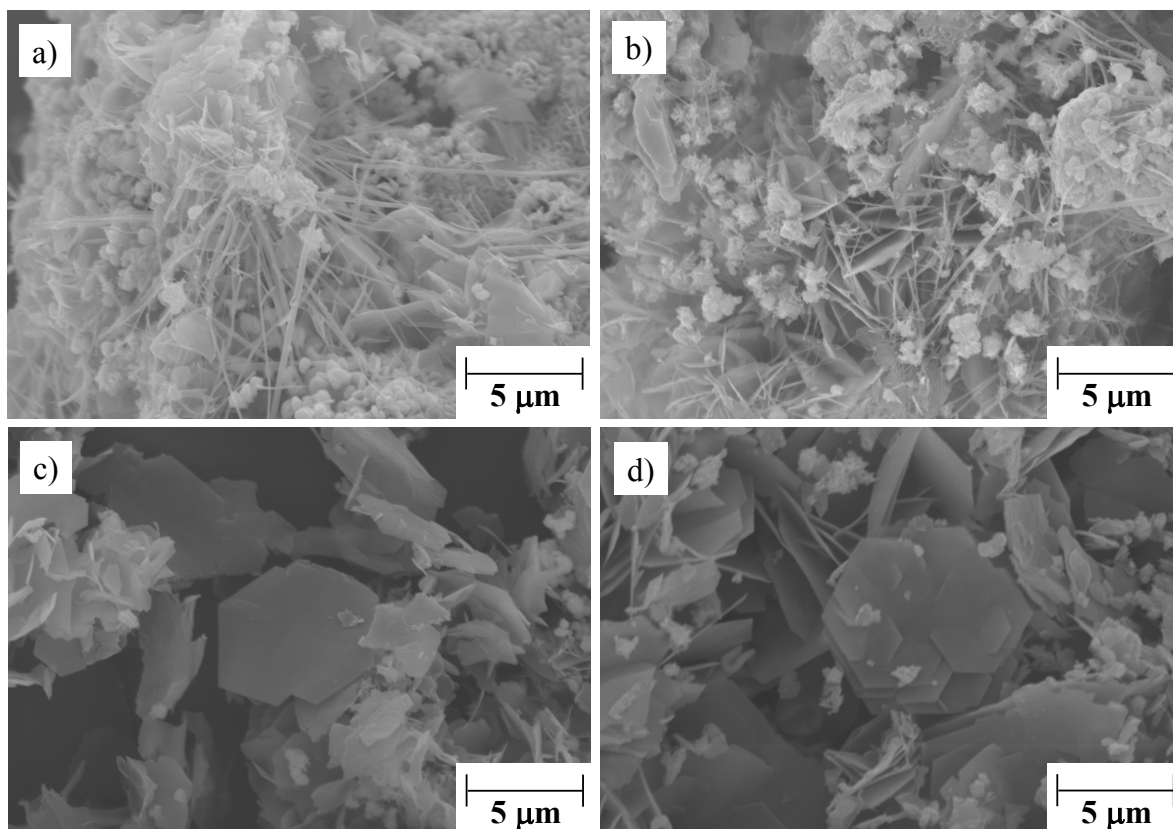
Residual concentration of Se (mg·dm <sup>-3</sup> )					
Se(VI)	Initial conc.	20 min.	30 min.	45 min.	60 min.
● : 2	1.9	1.7	1.2	0.0057	0.0030
■ : 5	4.9	4.7	4.5	0.052	0.0093
▲ : 10	10.1	9.4	8.1	1.4	0.015

Environmental quality standard value : 0.01 mg·dm<sup>-3</sup>, Effluent standard value : 0.1 mg·dm<sup>-3</sup>

の結果より捕集速度に違いは認められたが、C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>はSe (IV) および Se (VI) の双方に対して捕集能力を有していることが明らかとなり、従来からのセレン除去法におけるSe (VI) をSe (IV) へ還元する前処理を必要としないため、実用性の高いセレン捕集剤としての利用が期待できた。

#### 4. 3. 2 セレン処理後の固相の形態

約 pH 7 に調整した Se (IV) および Se (VI) 溶液を C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> に加え、液相中のセレン濃度が大きく減少した時の pH を測定した結果、Cr (VI) 溶液の場合と同じく約 12 を示した。このことより、Se (IV) および Se (VI) 溶液においても C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>



(a) Se(IV) soln., after 30 min. ; (b) Se(VI) soln., after 30 min. ;  
(c) Se(IV) soln., after 60 min. ; (d) Se(VI) soln., after 60 min.

Figure 4 - 4 SEM images of  $C_{14}A_5Z_6$  soaked in  $5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  Se(IV) and Se(VI) solutions.

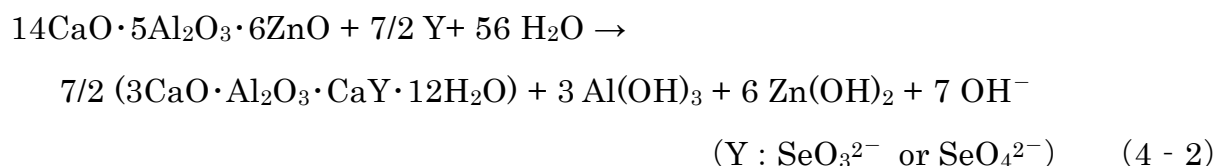
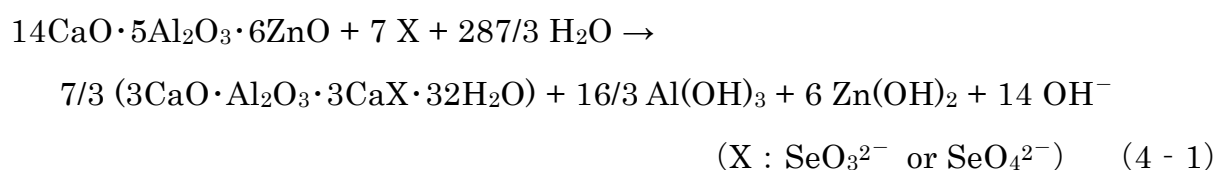
の水和反応が進行しているものと考えられる。そこで  $C_{14}A_5Z_6$  におけるセレンの捕集機構を検討するために、セレン捕集処理後の固相について SEM 観察を行った。 $C_{14}A_5Z_6$  に  $5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  の Se (IV) および Se (VI) 溶液を加え、セレン捕集処理した 30 分および 60 分経過後の固相を SEM にて観察した結果を Fig.4 - 4 に示す。

Se (IV) を捕集処理した 30 分経過後の固相は、AFt 相 ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) と予想される針状結晶と AFm 相特有の六角板状の水和物が確認された。60 分経過後の固相では、30 分経過後に確認された針状結晶は認められず、六角板状結晶のみが確認された。一方、Se (VI) を捕集処理した 30 分経過後の固相は、Se (IV) の場合と同じく AFt 相 ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSeO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ , ICDD PDF カード, No.42 - 224) と予想される針状結晶と AFm 相特有の六角板状の水和物が確認され、60

分経過後の固相では六角板状結晶のみが確認された。これらの結果から、Se (IV) および Se (VI) は  $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応初期に生成した AFt 相と AFm 相の両者に捕集され、その後 AFt 相が消失し AFm 相のみとなり、最終的に AFm 相へ捕集されたと予想される。

#### 4. 3. 3 $C_{14}A_5Z_6$ のセレン捕集量における化学量論的解析

$C_{14}A_5Z_6$  の水和反応により、液相中の Se (IV) および Se (VI) は生成した水和物中に捕集されると予想された。ここで  $C_{14}A_5Z_6$  が水和反応により液相中の Se (IV) および Se (VI) を AFt 相および AFm 相に捕集すると想定した水和反応式を式 (4 - 1) および式 (4 - 2) に示す。なお、Se (IV) および Se (VI) が水和物に捕集される時の形態は、 $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応における pH 領域から 4. 1 項の Fig.4 - 1 に示すように  $SeO_3^{2-}$  および  $SeO_4^{2-}$  であると考えられる。ただし、式 (4 - 1) における AFt 相の結晶水は X が  $SeO_4^{2-}$  の場合は 32 (ICDD PDF カード, No.42 - 224) であるが、X が  $SeO_3^{2-}$  の AFt 相は報告されていない。



上記反応式より、 $C_{14}A_5Z_6$  1g あたりの AFt 相および AFm 相への捕集量を推定すると、AFt 相では Se (IV) および Se (VI) とともに約 310 mg、AFm 相では Se (IV) および Se (VI) とともに約 155 mg となる。

Se (IV) あるいは Se (VI) 溶液を用いて  $C_{14}A_5Z_6$  1g あたりのセレン捕集量について検討した。なお、1g あたりのセレン捕集量は、初濃度  $500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  の各セレン溶液を用い、72 時間経過後の液相中のセレン濃度との差から式 (4 - 3) により算出した。

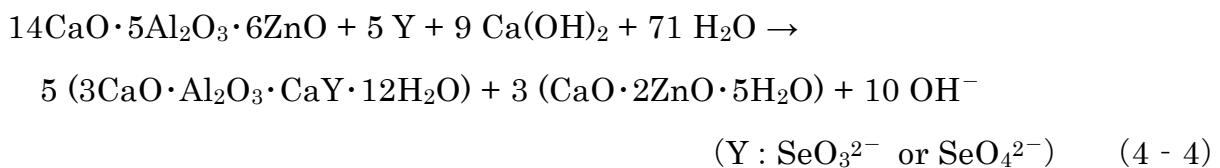
$$q = V(C_0 - C_t) \cdot M^{-1} \quad (4 - 3)$$

ここで、 $q$ :  $C_{14}A_5Z_6$  1 g あたりのセレン捕集量 ( $mg \cdot g^{-1}$ )、 $V$ : 試料水体積 ( $dm^3$ )、 $C_0$ : セレン初濃度 ( $mg \cdot dm^{-3}$ )、 $C_t$ : 72 時間経過後のセレン濃度 ( $mg \cdot dm^{-3}$ )、 $M$ :  $C_{14}A_5Z_6$  の質量 (g) である。

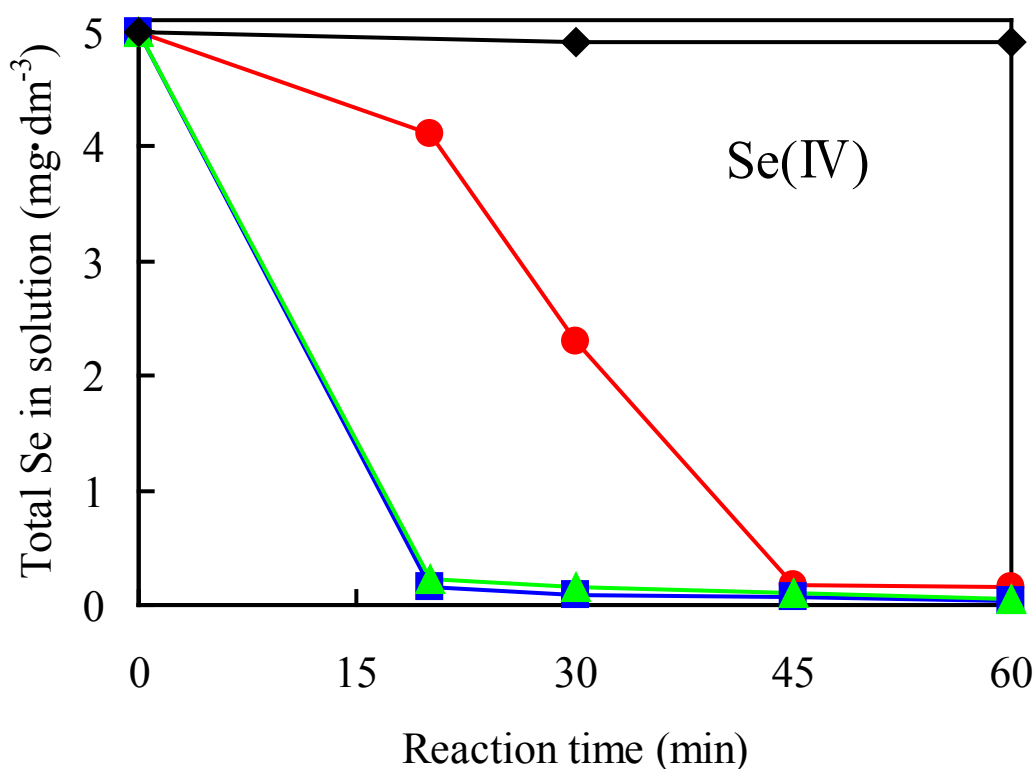
$C_{14}A_5Z_6$  1g あたりのセレン捕集量は、Se (IV) および Se (VI) がそれぞれ約 222 mg および約 127 mg であった。前項の SEM 画像の結果から 72 時間経過後の水和物中に AFt 相は消失しているものと予想されるため、これら実験値を AFm 相への捕集とする理論値 155 mg と比較すると、Se (VI) では 82 % の捕集率であったのに対し、Se (IV) は 143 % という理論値より高い結果となった。この Se (IV) 捕集量が理論値よりも高い値を示したことから、Se (IV) が  $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応により生成した AFm 相と同時にその他の理由により捕集されたものと思われる。

#### 4. 3. 4 $C_{14}A_5Z_6$ の水和反応に及ぼす $Ca(OH)_2$ の添加効果

2 章、3 章において  $C_{14}A_5Z_6$  に  $Ca(OH)_2$  を添加した場合、 $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応が促進され AFm 相の生成速度と生成量が増し、Cr (VI)、As (III) および As (V) の捕集速度と捕集量が増大する効果が認められた。これらの場合と同じく、液相中の Se (IV) および Se (VI) が  $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応により AFm 相に捕集されると仮定し、 $Ca(OH)_2$  を添加した場合の  $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応式を式 (4 - 4) に示す。



生成するセレンを含む水和物の捕集率を前項の式 (4 - 2) と比較した場合、Cr(VI) の場合と同様に約 1.4 倍増加するものと予想される。これらのことより、セレンを含む液相中の場合においても  $Ca(OH)_2$  を添加することによって、 $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応が促進され AFm 相の生成量が増加する効果が期待される。そこで、セレンを含む液相中における  $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応に及ぼす  $Ca(OH)_2$  の影響について検討した。



Additive amounts of Ca(OH)<sub>2</sub> to 20 mg of C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>

● : no added, ■ : 10 mg, ▲ : 20 mg, ◆ : 20 mg (C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> no added)

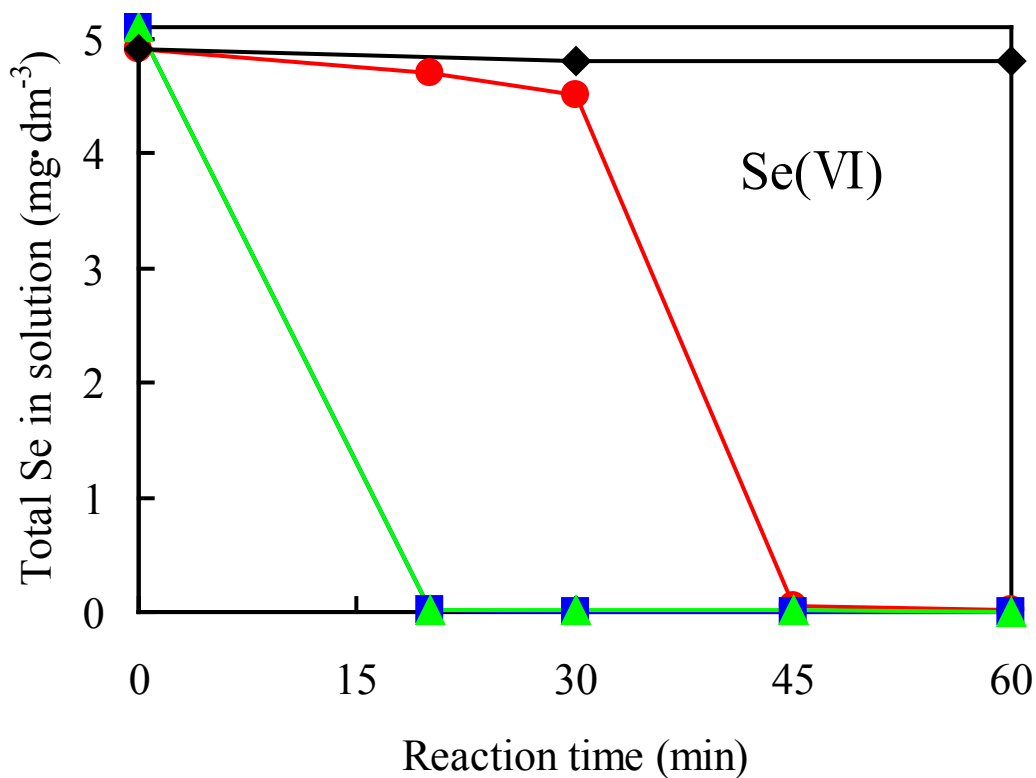
Figure 4 - 5 Effect of Ca(OH)<sub>2</sub> addition to C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> on residual concentration of selenium in solution within 60 minutes.

added Ca(OH) <sub>2</sub> (mg)	Initial conc. of Se(IV)	Residual concentration of Se (mg·dm <sup>-3</sup> )			
		20 min.	30 min.	45 min.	60 min.
● : no added	5.0	4.1	2.3	0.18	0.16
■ : 10	5.0	0.15	0.081	0.065	0.041
▲ : 20	5.0	0.23	0.15	0.11	0.053
◆ : 20 (C <sub>14</sub> A <sub>5</sub> Z <sub>6</sub> no added)	5.0	—	4.9	—	4.9

Environmental quality standard value : 0.01 mg·dm<sup>-3</sup>, Effluent standard value : 0.1 mg·dm<sup>-3</sup>

Ca(OH)<sub>2</sub>を添加する実験方法は、20 mg の C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>に、Ca(OH)<sub>2</sub>を 10~20 mg 添加し、ほぼ中性に調整した 5 mg·dm<sup>-3</sup>の Se (IV) あるいは Se (VI) 溶液 10 cm<sup>3</sup>を加え、マグネチックスターラーを用いて室温下で攪拌した。所定時間経過後の液相中のセレン濃度の定量方法は 4. 2. 2 項の実験方法と同様である。

20 mg の C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>に 0~20 mg の Ca(OH)<sub>2</sub>を添加し、5 mg·dm<sup>-3</sup>の Se (IV) 溶



Additive amounts of Ca(OH)<sub>2</sub> to 20 mg of C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>

● : no added, ■ : 10 mg, ▲ : 20 mg, ◆ : 20 mg (C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> no added)

Figure 4 - 6 Effect of Ca(OH)<sub>2</sub> addition to C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> on residual concentration of selenium in solution within 60 minutes.

added Ca(OH) <sub>2</sub> (mg)	Initial conc. of Se(VI)	Residual concentration of Se (mg·dm <sup>-3</sup> )			
		20 min.	30 min.	45 min.	60 min.
● : no added	4.9	4.7	4.5	0.052	0.0093
■ : 10	5.1	0.013	0.0087	0.0064	0.0061
▲ : 20	5.1	0.023	0.015	0.0091	0.0072
◆ : 20 (C <sub>14</sub> A <sub>5</sub> Z <sub>6</sub> no added)	4.9	—	4.8	—	4.8

Environmental quality standard value : 0.01 mg·dm<sup>-3</sup>, Effluent standard value : 0.1 mg·dm<sup>-3</sup>

液を加えた時の、液相中の全セレン濃度の経時変化を Fig.4 - 5 に示す。C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>に Ca(OH)<sub>2</sub>を添加した結果、添加しなかった場合に比べて液相中のセレン濃度は短時間で大きく減少することが認められた。60 分経過後の液相中のセレン濃度は、添加しなかった場合では 0.16 mg·dm<sup>-3</sup>であったのに対し、20 mg の C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> に対して Ca(OH)<sub>2</sub>を 10 mg 添加した場合には、30 分経過後に排水基準を下回るまで減少し、Ca(OH)<sub>2</sub>の添加効果が認められた。しかしながら、環境基準値である 0.01 mg·dm<sup>-3</sup>

を下回るまでには至らなかった。また 20 mg の  $C_{14}A_5Z_6$  に対して  $Ca(OH)_2$  を 20 mg 添加した場合には、10 mg 添加した場合に比べてセレンの捕集速度が小さくなり、Cr (VI) の場合と同じく捕集を遅延する傾向が確認された。 $Ca(OH)_2$  を 20 mg 添加した場合での水和反応初期の pH は 12.5 であったため、 $C_{14}A_5Z_6$  表面から各イオンの溶出が阻害されることによる水和反応の遅延が影響していると考えられる。比較試料として、20 mg の  $Ca(OH)_2$  のみを  $5\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  Se (IV) 溶液に加えた場合には、60 分経過後においても液相中のセレン濃度はほとんど変化しておらず、その捕集効果は認められなかった。

$C_{14}A_5Z_6$  に各量の  $Ca(OH)_2$  を添加し、 $5\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の Se (VI) 溶液を加えた時の、液相中の全セレン濃度の経時変化を Fig.4 - 6 に示す。 $C_{14}A_5Z_6$  に  $Ca(OH)_2$  を添加した結果、添加しなかった場合に比べて液相中のセレン濃度は、Se (IV) 溶液と同様に短時間で大きく減少することが認められた。液相中のセレン濃度は、 $Ca(OH)_2$  を添加しなかった場合には、45 分経過後に  $0.052\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、60 分経過後に環境基準値である  $0.01\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  を下回ったのに対し、20 mg の  $C_{14}A_5Z_6$  に対して  $Ca(OH)_2$  を 20 mg 添加では 45 分経過後に、10 mg 添加では 30 分経過後にそれぞれ環境基準値を下回る値となり、 $Ca(OH)_2$  の添加によりセレンの捕集速度が増加する効果が得られた。また比較試料として、20 mg の  $Ca(OH)_2$  に  $5\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  Se (VI) 溶液を加えた場合には、Se (IV) 溶液の場合と同様に 60 分経過後においても液相中のセレン濃度はほとんど変化しておらず、その捕集効果は認められなかった。このように  $Ca(OH)_2$  の添加により Se (IV) および Se (VI) とともに液相中の濃度が短時間で減少することから、Cr (VI) の場合と同様に  $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応が促進される効果が認められた。

#### 4. 3. 5 Se(IV)および Se(VI)の捕集量における $Ca(OH)_2$ の添加効果

$C_{14}A_5Z_6$  に  $Ca(OH)_2$  を添加した結果、Se (IV) および Se (VI) とともに液相中のセレン濃度は短時間で大きく減少し、 $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応は促進したことが認められた。そこで、式 (4 - 4) に示したように生成するセレンを含む水和物の捕集量は約 1.4 倍に増加すると予想されるため、セレン捕集量における  $Ca(OH)_2$  の添加効果について検討した。 $Ca(OH)_2$  を添加した場合の  $C_{14}A_5Z_6$  1 g あたりのセレン捕集量の関係をまとめた結果を Table 4 - 1 に示す。セレン捕集量は、初濃度  $500\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$

のセレン溶液を用い、72 時間経過後における液相中のセレン濃度との差からそれぞれ算出し、Ca(OH)<sub>2</sub>を添加した場合の理論捕集量は、式(4-2)および式(4-4)より算出した。

Ca(OH)<sub>2</sub>を添加した場合のC<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> 1 gあたりのセレン捕集量は、Cr(VI)の場合と同様にCa(OH)<sub>2</sub>を添加しない場合に比べ、Se(IV)およびSe(VI)ともに効果的に増加することが認められた。Se(IV)では約1.1倍、Se(VI)においては約1.6倍と捕集量が増加しており、Se(IV)よりもSe(VI)の方がCa(OH)<sub>2</sub>の添加効果が大きい結果となった。Se(VI)ではCa(OH)<sub>2</sub>を添加した場合に想定したセレン捕集量の約90%となり理論値との相関がほぼ認められた。一方Se(IV)では、Ca(OH)<sub>2</sub>を添加した場合に想定したセレン捕集量よりも約10%ほど高い値を示した。これはC<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>のみの場合において、理論値よりも多く捕集された結果が影響していると考えられるが、Ca(OH)<sub>2</sub>を添加することによるAFm相の生成量増加にともなう捕集量の増加も認められた。

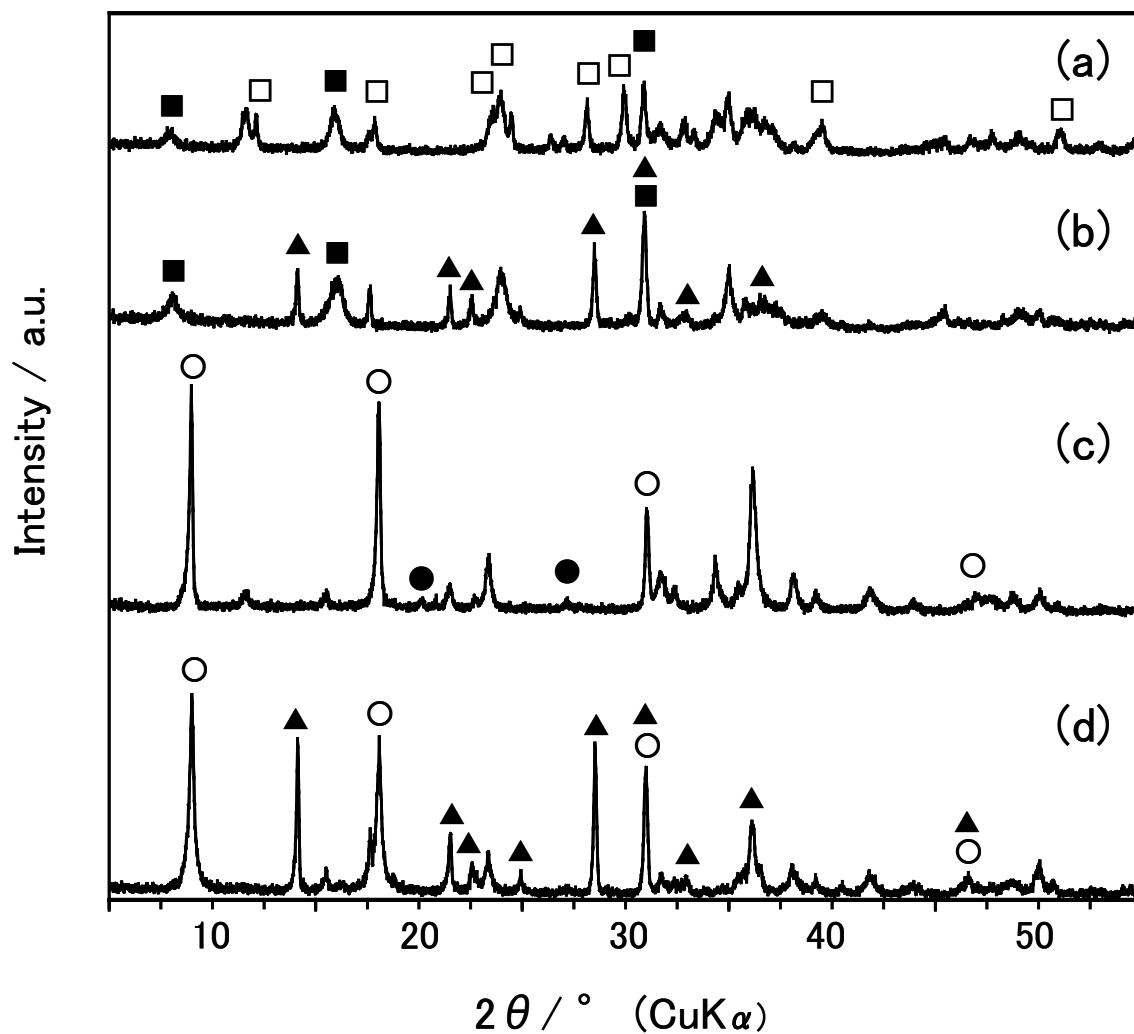
Table 4 - 1 Amounts of immobilized selenium by the hydration of C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> with and without calcium hydroxide.

	Immobilization capacity for selenium [mg·g <sup>-1</sup> ]					
	Experimental			Theoretical		
	Ca(OH) <sub>2</sub>			Ca(OH) <sub>2</sub>		
	0 mg : a	10 mg : b	b·a <sup>-1</sup>	0 mg : c	10 mg : d	d·c <sup>-1</sup>
Se(IV)	222	240	1.1	155	221	1.4
Se(VI)	127	200	1.6			

#### 4. 3. 6 セレンを含む水和物の同定

4. 3. 2 項の SEM 画像にてセレン捕集処理後の固相は、六角板状結晶の形態を示したことから、液相中のSe(IV)およびSe(VI)は、C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>の水和反応により生成した水和物中に捕集されていると考えられる。一方、前項においてC<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> 1 gあたりのSe(VI)捕集量は、Ca(OH)<sub>2</sub>を添加した場合とともに想定した捕集量と概ね一致したのに対し、Se(IV)の場合では想定した捕集量よりも高い値を示した。このことより、C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>によるSe(IV)の捕集機構はC<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>の水和反応により生





500 mg·dm<sup>-3</sup> of Se(IV) or Se(VI) soln., Reaction time : 72 hrs.,

(a) Se(IV) soln., added 20 mg of C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>; (b) Se(IV) soln., added 20 mg of C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> with 10 mg of Ca(OH)<sub>2</sub>; (c) Se(VI) soln., added 20 mg of C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>; (d) Se(VI) soln., added 20 mg of C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> with 10 mg of Ca(OH)<sub>2</sub>;

■ : C<sub>3</sub>A·CaSeO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (AFm phase), □ : CaSeO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O,  
○ : C<sub>3</sub>A·CaSeO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O (AFm phase), ● : Zn(OH)<sub>2</sub>, ▲ : CaO·2ZnO·5H<sub>2</sub>O

Figure 4 - 7 XRD patterns of hydrate formed by calcium almino-zincates with and without calcium hydroxide.

成した水和物と同時にその他の理由により捕集されていると考えられる。そこで、セレンを含む生成物の同定を目的に、セレン捕集処理後の固相について XRD 分析

を行った。1 g の  $C_{14}A_5Z_6$  に  $500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  の Se (IV) あるいは Se (VI) 溶液 500 mL を加え、72 時間経過後の固相の XRD 図を Fig.4 - 7 に示す。

$C_{14}A_5Z_6$  に Se (IV) 溶液を加えて処理した固相は、この回折図からはピーク強度が弱いため水和物の同定は困難であったが、SEM 画像による六角板状結晶の形態を示したことを考慮して AFm 相と考えられるピークが認められた。また、AFm 相の他に  $CaSeO_3 \cdot H_2O$  のピークも確認された。4. 3. 4 項において 60 分間での  $Ca(OH)_2$  による Se (IV) の捕集実験の結果からは、 $CaSeO_3 \cdot H_2O$  の生成による液相中のセレン濃度が減少する挙動は見られなかったため、 $CaSeO_3 \cdot H_2O$  の生成による Se (IV) 捕集には時間が要することが認められた。さらに Se (IV) 捕集量の実験値が理論値よりも高い値を示した理由として  $CaSeO_3 \cdot H_2O$  の生成によるものと裏付けられた。

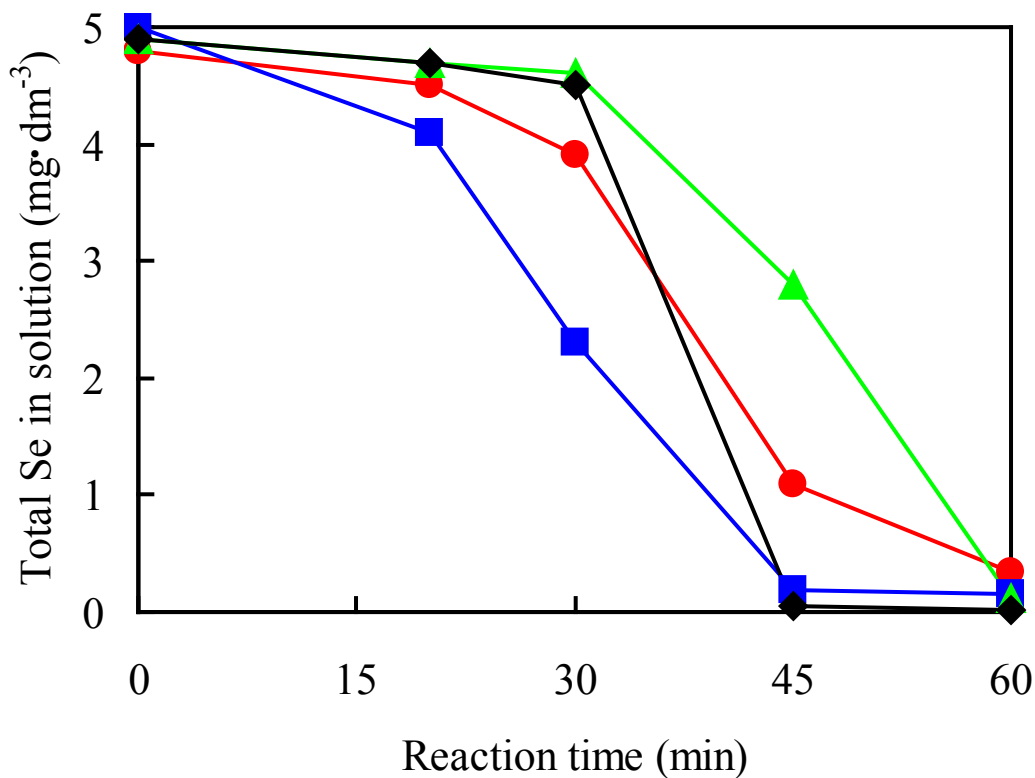
一方、 $C_{14}A_5Z_6$  に Se (VI) 溶液を加えて処理した固相では、AFm 相の  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSeO_4 \cdot nH_2O$  が確認されたが、 $CaSeO_4 \cdot H_2O$  は認められなかった。したがって、液相中の Se (IV) は  $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応により生成した AFm 相へ捕集されると同時に  $CaSeO_3 \cdot H_2O$  として沈殿し、Se (VI) は AFm 相へ捕集されることが明らかになった。

#### 4. 3. 7 カルシウムアルミノジンケートによるセレン捕集におけるクロム酸イオンの影響

第 2 章に示したように、 $C_{14}A_5Z_6$  は液相中の Cr (VI) を水和反応により生成した AFm 相に捕集した。一方、Se (IV) および Se (VI) の場合では水和反応初期に AFt 相を生成し、その後に生成する AFm 相に捕集した。したがって、これらのオキシアニオンが共存した場合には、各々の捕集挙動はそれぞれ影響を受けるものと考えられる。

そこで  $C_{14}A_5Z_6$  のセレン捕集挙動に及ぼす Cr (VI) の影響およびクロム捕集挙動に及ぼすセレンの影響について検討した。

Se (IV) あるいは Se (VI) と Cr (VI) の混合溶液での実験方法は、ガラス製スクリー管密閉容器に入れた 20 mg の  $C_{14}A_5Z_6$  に、ほぼ中性に調整した各濃度の Cr (VI) を含む Se (IV) あるいは Se (VI) 混合溶液  $10 \text{ cm}^3$  を加え、マグネチックスターラーを用いて室温下で攪拌した。所定時間経過後の液相中のセレンおよびクロム濃度の定量方法は 4. 2. 2 項の実験方法と同様である。

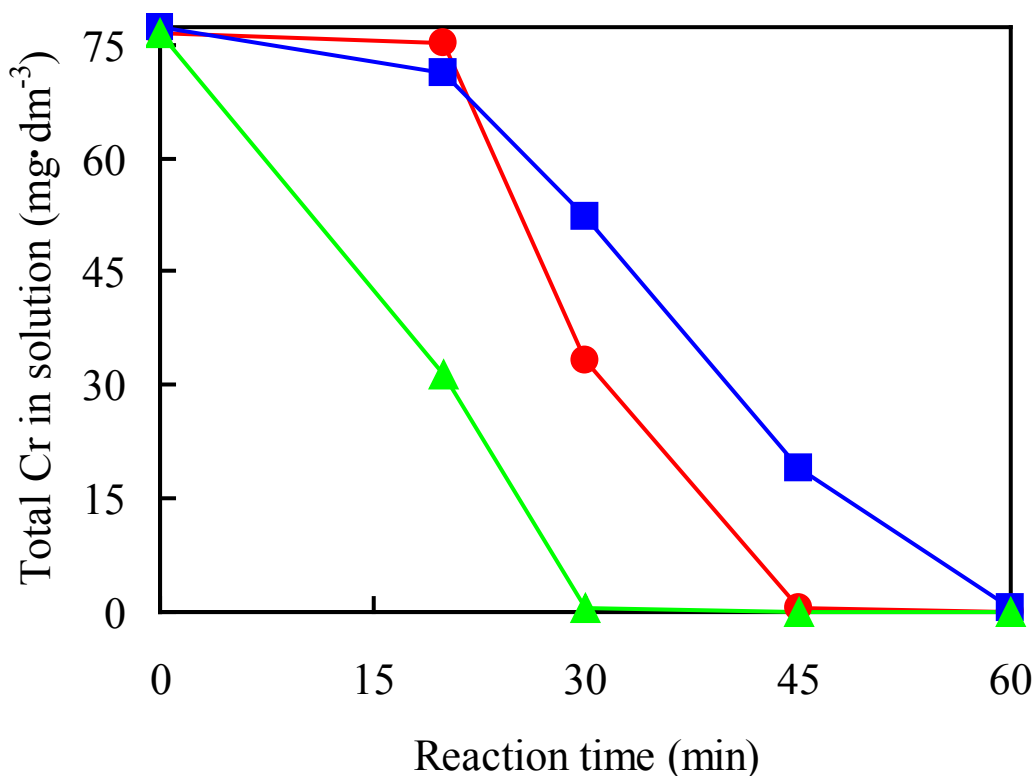


● : 5 mg·dm<sup>-3</sup> Se(IV) with 75 mg·dm<sup>-3</sup> Cr(VI), ■ : 5 mg·dm<sup>-3</sup> Se(IV),  
 ▲ : 5 mg·dm<sup>-3</sup> Se(VI) with 75 mg·dm<sup>-3</sup> Cr(VI), ◆ : 5 mg·dm<sup>-3</sup> Se(VI)

Figure 4 - 8 Influence of Cr(VI) on removal rates of selenium from aqueous sample.

		Residual concentration of Se (mg·dm <sup>-3</sup> )				
		Initial conc. of Se	20 min.	30 min.	45 min.	60 min.
5 mg·dm <sup>-3</sup> Se(IV)	● : with 75 mg·dm <sup>-3</sup> Cr(VI)	4.8	4.5	3.9	1.1	0.34
	■ : without Cr(VI)	5.0	4.1	2.3	0.18	0.16
5 mg·dm <sup>-3</sup> Se(VI)	▲ : with 75 mg·dm <sup>-3</sup> Cr(VI)	4.9	4.7	4.6	2.8	0.12
	◆ : without Cr(VI)	4.9	4.7	4.5	0.052	0.0093

C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>に高濃度 (75 mg·dm<sup>-3</sup>) の Cr (VI) が共存した 5 mg·dm<sup>-3</sup> の Se (IV) および Se (VI) 溶液を加えた時の、液相中の全セレン濃度の経時変化を Fig.4 - 8 に示す。Cr (VI) が共存しない場合のセレン濃度は、Se (IV) および Se (VI) とともに 45 分経過後までに大きく減少し、60 分経過後には Se (IV) は 0.16 mg·dm<sup>-3</sup>、Se (VI) は環境基準値である 0.01 mg·dm<sup>-3</sup> を下回るまで減少した。一方、Cr (VI) 共存下のセレン濃度は 45 分経過後では Se (IV) および Se (VI) とともに 1 mg·dm<sup>-3</sup>



- : 75 mg·dm<sup>-3</sup> Cr(VI) with 5 mg·dm<sup>-3</sup> Se(IV),
- : 75 mg·dm<sup>-3</sup> Cr(VI) with 5 mg·dm<sup>-3</sup> Se(VI),
- ▲ : 75 mg·dm<sup>-3</sup> Cr(VI)

Figure 4 - 9 Influence of selenium on removal rates of Cr(VI) from aqueous sample.

75 mg·dm <sup>-3</sup> Cr(VI)	Residual concentration of Cr (mg·dm <sup>-3</sup> )				
	Initial conc. of Cr(VI)	20 min.	30 min.	45 min.	60 min.
● : with 5 mg·dm <sup>-3</sup> Se(IV)	76.4	75.3	33.3	0.44	0.11
■ : with 5 mg·dm <sup>-3</sup> Se(VI)	77.3	71.3	52.3	18.9	0.42
▲ : without Se	76.4	31.4	0.49	0.073	0.039

を下回らず、60分経過後に Se (IV) は 0.34 mg·dm<sup>-3</sup>、Se (VI) は 0.12 mg·dm<sup>-3</sup> の値を示した。このように、高濃度の Cr (VI) 共存下のセレン濃度の減少速度は Se (IV) および Se (VI) とともに小さくなった。

次に、5 mg·dm<sup>-3</sup> の Se (IV) および Se (VI) が共存した 75 mg·dm<sup>-3</sup> の Cr (VI) 溶液における、液相中の全クロム濃度の経時変化を Fig.4 - 9 に示す。Se (IV) および Se (VI) が共存しない場合のクロム濃度は、30分経過後までに大きく減少し、

60 分経過後には環境基準値である  $0.05\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  を下回るまで減少した。一方、クロム濃度の減少速度は Se (IV) および Se (VI) 共存下では小さくなり、Se (IV) 共存下のクロム濃度は 60 分経過後に  $0.11\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、Se (VI) 共存下では  $0.42\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  を示し、その影響は Se (VI) の方が Se (IV) よりも大きかった。

このように、 $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  の水和反応により液相中の Se (IV)、Se (VI) および Cr (VI) を同時に捕集可能であることが認められた。しかしながら、 $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  のセレン捕集挙動は、高濃度の Cr (VI) が共存した場合により強くその影響を受け、セレンの捕集速度が小さくなることが明らかになった。また、 $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  によるクロムの捕集挙動についても、セレンが共存した場合にその影響を受け、Cr (VI) の捕集速度が小さくなることが明らかになった。

次に、 $5\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  の Se(IV) および Se (VI) 溶液に低濃度 ( $5\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) の Cr (VI) が共存した場合の、液相中の全セレンおよび全クロム濃度の経時変化を Table 4 - 2 に示す。

水和初期 30 分経過後の液相中のセレン濃度に着目すると、Se (IV) および Se (VI) ともに同濃度の Cr (VI) が共存した場合には、共存しない場合に比べてセレンの捕集速度が大きくなる結果となった。これは先に示した高濃度 Cr (VI) 共存下ではセレンの捕集速度が小さくなる挙動とは異なる傾向であった。一方、クロム濃度の減少速度は、Se (IV) 共存下での影響は小さかったが、Se (VI) 共存下では高濃度の場合と同様な傾向が認められ、Se (IV) 共存下よりも大きく影響を受ける結果となった。このように、 $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  のセレン捕集挙動は、低濃度の Cr (VI) 共存下ではセレン捕集速度が促進されて大きくなるのに対し、Cr (VI) の捕集速度は、セレンの

Table 4 - 2 Concentration of residual Se and Cr in aqueous sample. ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ )

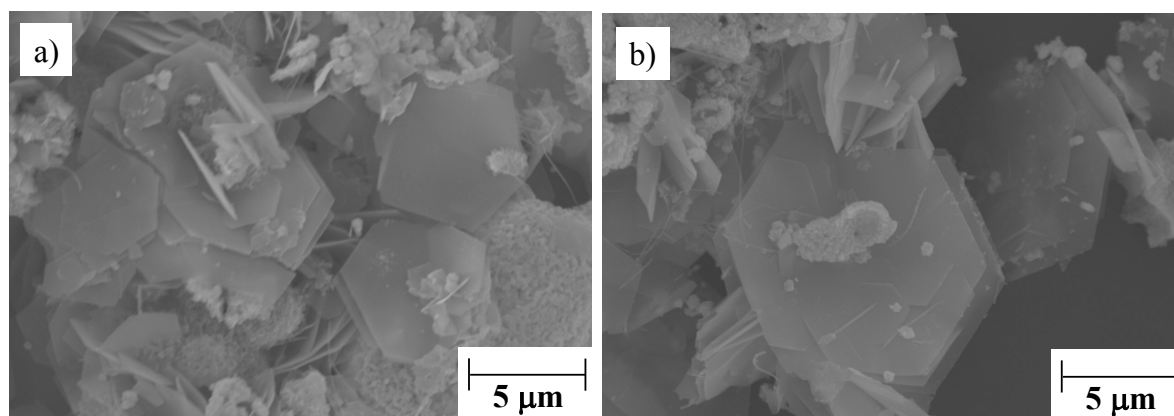
		Initial conc.	20 min.	30 min.	45 min.	60 min.
Se(IV)	without Cr(VI)	5.0	4.1	2.3	0.18	0.16
	with $5\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ Cr(VI)	5.0	4.5	1.1	0.17	0.17
Se(VI)	without Cr(VI)	4.9	4.7	4.5	0.052	0.0093
	with $5\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ Cr(VI)	4.9	4.7	1.7	0.096	0.0087
Cr(VI)	without Se	5.1	3.7	0.0025	Not quantified	Not quantified
	with $5\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ Se(IV)	4.9	4.1	0.0034	Not quantified	Not quantified
	with $5\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ Se(VI)	5.0	4.5	0.022	Not quantified	Not quantified

Environmental quality standard value Se :  $0.01\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , Cr :  $0.05\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$

影響を受け小さくなることが明らかになった。

#### 4. 3. 8 セレン処理後の固相の形態

Se (IV) および Se (VI) が単独の場合と同濃度の Cr (VI) が共存した場合には、 $C_{14}A_5Z_6$ によるそれぞれのセレン捕集速度が異なる結果となったことより、Cr (VI) が共存しない場合と共存した場合には  $C_{14}A_5Z_6$  の水和挙動が異なる可能性が考えられる。そこで、 $C_{14}A_5Z_6$  のセレン捕集挙動に及ぼす Cr (VI) の影響について詳細に検討するため、Cr (VI) 共存下のセレン捕集処理後の固相について SEM にて表面形態を観察した。5 mg $\cdot$ dm $^{-3}$  の Se (IV) あるいは Se (VI) 溶液に同濃度の 5 mg $\cdot$ dm $^{-3}$  Cr (VI) を共存させた混合溶液を  $C_{14}A_5Z_6$  に加え、30 分経過した固相の SEM 像を Fig.4 - 10 に示す。



a) 5 mg $\cdot$ dm $^{-3}$  Se(IV) with 5 mg $\cdot$ dm $^{-3}$  Cr(VI),

b) 5 mg $\cdot$ dm $^{-3}$  Se(VI) with 5 mg $\cdot$ dm $^{-3}$  Cr(VI)

Figure 4 - 10 SEM images of  $C_{14}A_5Z_6$  soaked in mixed solution of selenium and chromate after 30 minutes.

Cr (VI) が共存しない場合は 4. 3. 2 項の Fig.4 - 4 で示したように、30 分経過した固相では、Se (IV) および Se (VI) とともに AFt 相と予想される針状結晶が確認され、60 分経過した固相からは六角板状結晶のみが確認された。一方、Cr(VI) が共存した場合の 30 分経過後の固相 (Fig.4 - 10) からは、Se (IV) および Se (VI) とともに針状結晶は認められず、六角板状結晶のみが確認された。このように Cr (VI) 共存下では針状結晶は認められず、これが共存しない場合に比べて、 $C_{14}A_5Z_6$  の水

和反応における AFm 相の生成が促進されているものと予想される。

以上の結果から、Se (IV) および Se (VI) が単独の場合と Cr (VI) が共存した場合の  $C_{14}A_5Z_6$  によるセレンおよびクロムの減少速度の違いは次のように考えられる。

Cr (VI) が共存しないセレン単独溶液の場合では、水和直後に  $C_{14}A_5Z_6$  の表面にセレンを含む AFt 相が生成し、 $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応が抑制される。そのためセレンの捕集速度が小さくなり、液相中のセレン濃度はやや高い値に保たれる。次にその AFt 相から AFm 相への結晶転移により、 $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応が再開してセレンを含む AFm 相が生成する。その結果、液相中のセレン濃度は AFm 相の生成量増加とともに大きく減少する。

一方、Cr (VI) が共存したセレン溶液の場合では、Se (IV) および Se (VI) が単独の場合に比べて、早期にクロムを含む AFm 相が生成することにより、AFt 相の生成が抑制され、 $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応は遅延されない。そのため、液相中のセレンは水和初期から生成する AFm 相に捕集されることにより、セレン単独の場合に比べて減少速度は大きくなる。

また、セレンの共存によりクロム濃度の減少速度が小さくなる理由としては、水和初期に AFm 相よりもセレンを含む AFt 相の生成反応が優先され、Cr (VI) を捕集する AFm 相の生成遅延により、クロム濃度の減少速度が小さくなる。以上の現象は、盛岡ら<sup>13)</sup>によるカルシウムアルミネートの硫酸イオン共存下での Cr (VI) 捕集と同様の挙動であると考えられる。すなわち、カルシウムアルミネートは硫酸イオン共存下では AFm 相よりも AFt 相の生成反応が優先され、その後に AFm 相が生成する。この AFt 相には硫酸イオンが優先して捕集され、クロム濃度の減少速度は小さくなる現象と類似している。

#### 4. 4 結論

本章では、 $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応にともなうセレンの捕集挙動について検討した結果、以下の知見を得た。

1. 液相中の Se (IV) および Se (VI) は、 $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応により水和初期は AFt 相に、その後は AFm 相に捕集される。なお、Se (IV) は AFm 相と同時に  $CaSeO_3 \cdot$

H<sub>2</sub>O としても捕集される。

2. C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> 1g あたりの Se (IV) および Se (VI) の捕集量は、それぞれ約 222 mg および約 127 mg である。
3. C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> に Ca(OH)<sub>2</sub> を添加した場合、水和反応が促進され AFm 相の生成速度が増すため Se (IV) および Se (VI) の捕集速度が増加する。
4. C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> に Ca(OH)<sub>2</sub> を添加した場合、AFm 相の生成量が増加することによりセレン捕集量も増加する。このとき C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> 1g あたりの Se (IV) および Se (VI) の捕集量は、それぞれ約 240 mg および約 200 mg となり、Ca(OH)<sub>2</sub> の添加はセレンの捕集量を増加させる。
5. 液相中の Se (IV) および Se (VI) は、C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> の水和反応を遅延させる効果を有し、その遅延効果は Se (IV) よりも Se (VI) の方が大きい。
6. Se (IV) および Se (VI) に高濃度の Cr (VI) が共存した場合、共存しない場合に比べて C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> によるセレンの捕集速度は減少し、クロムの捕集速度も減少する。
7. Se (IV) および Se (VI) に低濃度の Cr (VI) が共存した場合、共存しない場合に比べて C<sub>14</sub>A<sub>5</sub>Z<sub>6</sub> によるセレンの捕集速度は増加し、クロムの捕集速度は減少する。



## 参考文献

- 1) 益川徹, 日本農芸化学会誌, 62 , No.7, pp.1094-1096 (1988)
- 2) World Health Organization, Guidelines for Drinking Water Quality, 2nd edition, Geneva (1993)
- 3) Gamani R. Jayaweera and James W. Biggar, *Soil. Sci. Am. J.*, 60 pp.1056-1063 (1996)
- 4) M.S. Dzul Erosa, W.H. Holl, J. Horst, *Reactive & Functional Polymers*, 69 pp. 576-585 (2009)
- 5) B. R. G. Danielsson, M. Danielson, A. Khayat, M. Wide, *Toxicology*, 63 pp.123-136 (1990)
- 6) 経済産業省エネルギー庁, “エネルギー白書 2016” (2016)
- 7) 小山和也, 資源処理技術, 44, No.2, pp.69-73 (1997)
- 8) Andrew P. Murphy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27(1) pp.187-191 (1988)
- 9) 盛岡実, 中村圭介, 七沢章, 坂井悦郎, 大門正機, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, 10 pp.355-362 (2003)
- 10) I. Baur, C. A. Johnson, *Cem. Conc. Res.*, 33 pp.1741-1748 (2003)
- 11) 大宅淳一, 坂井悦郎, 宮元壮, 高橋茂, 大門正機, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, 12 pp.270-273 (2005)
- 12) I. Baur and C. A. Johnson, *Environ. Sci. Technol.*, 37 pp.3442-3447 (2003)
- 13) 盛岡実, 中村圭介, 七沢章, 坂井悦郎, 大門正機, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, 12 pp.12-17 (2005)



# 第 5 章

## 総 括



## 5 総括

### 5.1 総括

本研究では、都市ゴミ焼却灰などの廃棄物の有効利用にともない、含有量の増加が予想される亜鉛成分により生成するカルシウムアルミノジネケートに着目し、その水和反応による有害オキシアニオン（六価クロム、ヒ素およびセレン）の捕集機構について解明することを目的としている。

第1章“緒論”では、本研究の背景および目的について記述した。

第2章“カルシウムアルミノジネケートの水和反応にともなう六価クロムの捕集機構”では、土壌汚染により社会問題になっている有害物質の重金属等のうち、水質中においてオキシアニオンとして存在するCr(VI)を対象とし、カルシウムアルミノジネケートの水和反応によるCr(VI)の捕集挙動について検討した。

液相中のCr(VI)は、 $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応により生成する水和物中に捕集されることを明らかにした。Cr(VI)の捕集速度は  $C_3A_2Z$  よりも  $C_{14}A_5Z_6$  の方が大きいことが確認された。Cr(VI)を捕集した水和物は、AFm相である  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCrO_4 \cdot 12H_2O$  と同定した。 $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  1gあたりのクロム捕集量は、それぞれ約75 mg および約89 mgであった。

$C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応により生成する水和物の生成速度と生成量促進の目的で、 $Ca(OH)_2$  の添加効果について検討した結果、 $Ca(OH)_2$  を添加しなかった場合に比べ、液相中のクロム濃度は短時間で減少することが認められた。また、1gあたりのクロム捕集量は、 $C_3A_2Z$  では  $Ca(OH)_2$  を添加しない場合の約2.1倍の約160 mg、 $C_{14}A_5Z_6$  では約1.6倍の約139 mgと増加し、 $Ca(OH)_2$  の添加効果は有効であることを見いだした。

なお、 $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$  のCr(VI)捕集速度と捕集量を比較した結果、両者ともに  $C_{14}A_5Z_6$  の方が優れているため、以降、 $C_{14}A_5Z_6$  を用いて実験を行った。

第3章“カルシウムアルミノジネケートの水和反応にともなうヒ素の捕集機構”では、Cr(VI)と同じく水質中においてオキシアニオンとして存在するAs(III)

および As (V) を対象とし、カルシウムアルミノジネートの水和反応による As (III) および As (V) の捕集挙動について検討した。

As (III) および As (V) は、 $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応を著しく遅延させる効果をもつことが認められ、その遅延効果は As (III) よりも As (V) の方が大きく、Cr (VI) とは異なる  $C_{14}A_5Z_6$  の捕集機構の知見が得られた。

$C_{14}A_5Z_6$  によるヒ素の捕集は、 $C_{14}A_5Z_6$  の水和が開始する前と開始後では異なる機構により捕集されることが認められた。吸着等温線による Langmuir 式への該当した結果より、 $C_{14}A_5Z_6$  の水和が開始する前は、As (III) および As (V) が  $C_{14}A_5Z_6$  の未水和物の表面に吸着されることを明らかにした。As (III) および As (V) の最大吸着量はそれぞれ  $48.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  および  $45.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  であった。さらに、 $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応が開始することにより液相中の As (III) および As (V) は、AFm 相に捕集されることを明らかにした。

AFm 相の生成速度と生成量増加の目的で  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の添加効果を検討した結果、ヒ素による  $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応への遅延効果が低減し、水和反応が促進され AFm 相の生成速度と生成量が増すことにより As (III) および As (V) の捕集速度が増加した。

As (III) および As (V) に Cr (VI) を共存させた混合溶液にてそれぞれの捕集挙動について検討した結果、 $C_{14}A_5Z_6$  による As (III) および As (V) の捕集速度は Cr (VI) が共存しない場合に比べ増加し、Cr (VI) の捕集速度は As (III) および As (V) の影響により減少することが認められた。

第 4 章“カルシウムアルミノジネートの水和反応にともなうセレンの捕集機構”では、Cr (VI)、As (III) および As (V) と同様に水質中においてオキシアニオンとして存在する Se (IV) および Se (VI) を対象とし、カルシウムアルミノジネートの水和反応によるセレンの捕集挙動について検討した。

液相中の Se (IV) および Se (VI) は、 $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応により生成する水和物中に捕集されることを明らかにした。Se (IV) および Se (VI) は、水和初期に生成する AFt 相に捕集され、その AFt 相は AFm 相へ結晶転移し最終的に AFm 相へ捕集される。なお、Se (IV) においては AFm 相への捕集と同時に  $\text{CaSeO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  に

より捕集される。 $C_{14}A_5Z_6$  1g あたりの Se (IV) および Se (VI) 捕集量は、それぞれ約 222 mg および約 127 mg であった。

AFm 相の生成速度と生成量増加の目的で  $Ca(OH)_2$  の添加効果を検討した結果、セレンの捕集速度は増加し、また  $C_{14}A_5Z_6$  1g あたりの Se (IV) および Se (VI) 捕集量は、 $Ca(OH)_2$  を添加しない場合に比べ、それぞれ約 1.1 倍の約 240 mg および約 1.6 倍の約 200mg と増加し、 $Ca(OH)_2$  の添加効果は有効であることを明らかにした。

Se (IV) および Se (VI) に Cr (VI) を共存させた混合溶液にてそれぞれの捕集挙動を検討した結果、共存する Cr (VI) の濃度によりセレンの捕集挙動は異なる挙動を示した。高濃度の Cr (VI) が共存した場合にはその影響を受け、セレンの捕集速度はセレンが単独の場合に比べて小さくなることが確認された。一方、低濃度の Cr (VI) が共存した場合には、早期に AFm 相が生成し捕集されることにより、セレン濃度の減少速度は大きくなることが認められた。

Se (IV) および Se (VI) 共存下のクロムの捕集挙動については、セレンの影響を受け捕集速度が小さくなることが認められた。

以上のように、本論文ではカルシウムアルミノジネートの水和反応にともなう有害オキシアニオン（六価クロム、ヒ素、セレン）の捕集機構を明らかにした。得られた知見は、有害オキシアニオンを処理するにあたり、酸化・還元などの前処理が必要なく、それにとともなう汚泥発生量の低減に有効であり、廃棄物の有効資源化を推進して環境浄化機能を有する材料として活用されることが考えられる。具体的には、代替原料により製造されたセメントの新たな性質や機能を導き出すことにより、汚染土壌の土壌改質材や水質浄化剤などへの応用が期待される。

## 研究業績一覧

### 学術論文（関連）

- (1) 三五弘之, 平野壮哉, 菅野雅史  
ポルトランドセメントの凝結および硬化に及ぼすカルシウムアルミノジ  
ケート添加の影響  
*Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, Vol.15, pp.32-36,  
2008.
- (2) M. Hirano, M. Murakami, M. Sugano, H. Sango  
Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Sample by Calcium  
Alumino-Zincate  
Proceedings of 13th International Congress on the Chemistry of Cement,  
Paper ID.91, M4-07.4 [CD-ROM], 2011.
- (3) H. Sango, M. Hirano, M. Murakami, M. Sugano  
Immobilization of Arsenite and Arsenate Ions in Aqueous Sample using  
Calcium Alumino-Zincate  
Proceedings of 13th International Congress on the Chemistry of  
Cement ; Paper ID.257, T5-07.5 [CD-ROM], 2011.
- (4) M. Hirano, M. Murakami, J. Ohya, H. Sango  
Removal of Selenium from Aqueous Sample using Calcium  
Alumino-Zincate  
*Key Engineering Materials*, Vol.617, pp.121-124, 2014.



- (5) H. Sango, M. Hirano  
Removal of Toxic Oxyanions from Aqueous solutions using Calcium Alumino-Zincate  
*Key Engineering Materials*, Vol.617, pp.40-45, 2014.
- (6) M. Hirano, H. Sango, K. Hano, T. Toyama, N. Nishimiya  
Immobilization of Arsenic Ions by Hydration of  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $6\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$   
Proceedings of 14th International Congress on the Chemistry of Cement  
Paper ID.1275, [CD-ROM], 2015.

学術論文（その他）

- (7) M. Ukiya, T. Akihisa, H. Tokuda, M. Hirano, M. Oshikubo, Y. Nobukuni, Y. Kimura, T. Tai, S. Kondo, H. Nishino  
Inhibition of Tumor-Promoting Effects by Poricoic Acids G and H and Other Lanostane-Type Triterpenes and Cytotoxic Activity of Poricoic Acids A and G from *Poria cocos*  
*Journal of Natural Products*, Vol.65, pp.462-465, 2002.
- (8) J. Ohya, M. Hirano, H. Sango, E. Sakai  
Anion-exchange Reaction of Friedel's Salt between  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  or  $\text{CrO}_4^{2-}$   
Proceedings of 13th International Congress on the Chemistry of Cement  
Paper ID.445, W6-07.6 [CD-ROM], 2011.
- (9) M. Murakami, S. Ohnishi, M. Hirano, K. Itoh, T. Saito  
Development of Novel "Sponge-type" Sorbent for Elimination of Cs:  
Preparation of Ammonium Molybdophosphate - Polyurethane Foam (AMP-PUF) Composite and Its Sorption Behavior  
*Key Engineering Materials*, Vol.617, pp.105-108, 2014.

- (10) 石見勝洋, 平野壯哉, 村上雅彦, 浅田泰男  
実験教材化を目的とした市販ビニロンフィルムとルゴール液を用いた偏光膜の作成  
日本大学理工学部一般教育教室彙報, Vol.99, pp.21-25, 2015.
- (11) M. Murakami, M. Hirano, T. Shibahara, T. Kubota  
Speciation of Inorganic Arsenic in Groundwater as Molybdoarsenate by On-Site Solid-Phase Extraction and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry  
*Analytical Letters*, Vol.49, No.3, pp.2119-2131, 2016.

口頭発表

- (1) 平成 13 年 11 月 13 日  
*In situ* 固相抽出による天然水中の As(III), As(V) の分別定量/黒鉛炉原子吸光分析  
(○平野壯哉, 久保田敏夫, 柴原俊昭)  
第 45 回 日本大学理工学部学術講演会
- (2) 平成 13 年 11 月 24 日  
天然水中に含まれる砒素の固相抽出による As(III), As(V) の分別定量/黒鉛炉原子吸光分析  
(○平野壯哉, 久保田敏夫, 柴原俊昭)  
日本分析化学会第 50 年会
- (3) 平成 14 年 9 月 19 日  
底質の COD から推察する河川の水質  
(○久保田敏夫, 平野壯哉, 岡本強一, 川島範男, 長沼明)  
日本分析化学会第 51 年会

- (4) 平成 15 年 9 月 23 日  
活性炭ミニカラムを用いた固相抽出による天然水中セレン(IV), (VI)の分別  
定量  
(○平野壮哉, 久保田敏夫)  
日本分析化学会第 52 年会
- (5) 平成 16 年 11 月 17 日  
模擬試験槽に見る印旛沼の底質と湖沼水の相互作用  
(○川島範男, 大塚弘之, 青柳伸一, 赤塚俊介, 平野壮哉, 久保田敏夫)  
第 48 回 日本大学理工学部学術講演会
- (6) 平成 17 年 3 月 11 日  
印旛沼の底質と湖沼水の相互作用 (模擬試験槽に見る湖沼の生態)  
(川島範男, 大塚弘之, ○青柳伸一, 赤塚俊介, 平野壮哉, 久保田敏夫)  
日本工業用水協会第 40 回研究発表会
- (7) 平成 19 年 6 月 7 日  
カルシウムアルミノジネートの水和にともなう六価クロムの固定  
(○平野壮哉, 前田益利, 村上雅彦, 菅野雅史, 三五弘之)  
第 114 回 無機マテリアル学会学術講演会
- (8) 平成 19 年 10 月 25 日  
カルシウムアルミノジネートの水和挙動  
(○三五弘之, 平野壮哉, 菅野雅史)  
第 115 回 無機マテリアル学会学術講演会

- (9) 平成 19 年 10 月 25 日  
カルシウムアルミノジンケートの六価クロム固定化における水酸化カルシウムの添加効果  
(○平野壮哉, 村上雅彦, 菅野雅史, 三五弘之)  
第 115 回 無機マテリアル学会学術講演会
- (10) 平成 20 年 6 月 5 日  
カルシウムアルミノジンケートの水和にともなうヒ素の固定  
(○平野壮哉, 森山聡, 村上雅彦, 菅野雅史, 三五弘之)  
第 116 回 無機マテリアル学会学術講演会
- (11) 平成 20 年 11 月 13 日  
カルシウムアルミノジンケートの水和反応を用いたクロムとヒ素の同時除去  
(○平野壮哉, 村上雅彦, 菅野雅史, 三五弘之)  
第 117 回 無機マテリアル学会学術講演会
- (12) 平成 21 年 11 月 5 日  
カルシウムアルミノジンケートによる試料水からのヒ素除去に及ぼす水酸化カルシウムの影響  
(○平野壮哉, 村上雅彦, 菅野雅史, 三五弘之)  
第 119 回 無機マテリアル学会学術講演会
- (13) 平成 22 年 12 月 16 日  
Removal of Toxic Substances from Aqueous Solution Using  
Cementitious Material  
(M. Hirano, M. Murakami, J. Ohya, ○H. Sango)  
Japan-USA Mini Symposium on "Molecular Simulation Meets  
Material Science"

- (14) 平成 23 年 3 月 16 日  
カルシウムアルミネートモノカーボネート水和物における  $\text{CO}_3^{2-}$  と  $\text{CrO}_4^{2-}$   
の陰イオン交換反応  
(○大宅淳一, 平野壮哉, 三五弘之, 坂井悦郎)  
日本セラミックス協会 2011 年 年会
- (15) 平成 23 年 7 月 4 日  
Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Sample by Calcium  
Alumino-Zincate  
(○M. Hirano, M. Murakami, M. Sugano, H. Sango)  
13th International Congress on the Chemistry of Cement
- (16) 平成 23 年 11 月 17 日  
モノサルフェート水和物による  $\text{CrO}_4^{2-}$  イオンの固定と水酸化カルシウム  
添加の影響  
(○大宅淳一, 平野壮哉, 村上雅彦, 三五弘之, 坂井悦郎)  
第 123 回 無機マテリアル学会学術講演会
- (17) 平成 23 年 11 月 18 日  
カルシウムアルミノジンケートによるオキソアニオンの固定化挙動  
(○三五弘之, 平野壮哉, 大宅淳一, 村上雅彦, 川島健)  
第 123 回 無機マテリアル学会学術講演会
- (18) 平成 23 年 11 月 26 日  
放射能除去及び資源回収を目的とした都市下水からのセシウム回収技術の  
開発  
(○大西真平, 村上雅彦, 平野壮哉, 伊藤賢一, 齋藤利晃)  
第 55 回 日本大学理工学部学術講演会

- (19) 平成 24 年 6 月 7 日  
焼成ドロマイトによる試料水からのヒ素の除去  
(○平野壮哉, 大宅淳一, 村上雅彦, 三五弘之, 成瀬辰郎, 川島健)  
第 124 回 無機マテリアル学会学術講演会
- (20) 平成 24 年 11 月 1 日  
カルシウムアルミネートモノカーボネート水和物およびクロム酸カルシウム間のイオン交換反応  
(○大宅淳一, 平野壮哉, 村上雅彦, 三五弘之, 新大軌, 坂井悦郎)  
第 125 回 無機マテリアル学会学術講演会
- (21) 平成 26 年 5 月 13 日  
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  
(○遠山岳史, 平野壮哉, 三五弘之, 西宮伸幸)  
第 68 回 セメント技術大会
- (22) 平成 26 年 6 月 6 日  
カルシウムアルミノジネケートによる試料水からのセレンの除去  
(○平野壮哉, 大宅淳一, 村上雅彦, 三五弘之)  
第 128 回 無機マテリアル学会学術講演会
- (23) 平成 27 年 10 月 14 日  
Immobilization of Arsenic Ions by Hydration of  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $6\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$   
(○M. Hirano, H. Sango, K. Hano, T. Toyama, N. Nishimiya)  
14th International Congress on the Chemistry of Cement

- (24) 平成 27 年 10 月 30 日  
セメント化合物による水溶液中のヒ素の固定化  
(○平野壮哉, 羽野航平, 遠山岳史, 西宮伸幸, 三五弘之)  
第 42 回 セメント・コンクリート研究討論会
- (25) 平成 27 年 11 月 6 日  
カルシウムアルミノジネケートによる試料水からのセレンの除去における  
共存イオンの影響  
(○平野壮哉, 大宅淳一, 村上雅彦, 小嶋芳行, 三五弘之)  
第 131 回 無機マテリアル学会学術講演会
- (26) 平成 27 年 12 月 5 日  
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  
(○羽野航平, 平野壮哉, 遠山岳史, 三五弘之, 西宮伸幸)  
第 59 回 日本大学理工学部学術講演会
- (27) 平成 28 年 10 月 16 日  
Removal mechanism of arsenic by hydration of calcium aluminoferrite  
(○K. Hano, T. Toyama, M. Hirano, N. Nishimiya, H. Sango)  
The 4th International Conference on Competitive Materials and  
Technology Processes
- (28) 平成 28 年 10 月 28 日  
セレン酸イオンを取り込んだ  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  系水和物の性質  
(○大宅淳一, 平野壮哉, 村上雅彦, 三五弘之)  
第 43 回 セメント・コンクリート研究討論会

ポスター発表

(29) 平成 20 年 3 月 28 日

活性炭ミニカラム - モリブデン酸アンモニウムを用いた固相抽出による天然水中セレン(IV),(VI)の分別抽出 / 黒鉛炉原子吸光分析

(○平野壮哉, 久保田敏夫, 村上雅彦)

日本化学会第 88 春季年会

(30) 平成 20 年 9 月 12 日

微量重金属イオン前濃縮のためのキレート官能基修飾メタクリレート系モノリス固相抽出体についての基礎的検討

(○村上雅彦, 平野壮哉)

日本分析化学会第 57 年会

(31) 平成 21 年 9 月 26 日

各種ポリエチレンイミンで修飾したメタクリレート系モノリス固相抽出体による As(III)及び As(V)の捕集・溶離挙動

(○平野壮哉, 村上雅彦, 菅野雅史, 三五弘之)

日本分析化学会第 58 年会

(32) 平成 22 年 12 月 18 日

Removal of toxic elements from aqueous sample by calcium alumino-zincate

(○M. Hirano, M. Murakami, M. Sugano, H. Sango)

2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies



- (33) 平成 22 年 12 月 19 日  
Preparation and evaluation of chelating functional group modified  
polymer monolith as sorbent using for preconcentration and matrix  
separation for ICP-AES  
(○M. Murakami, M. Hirano)  
2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies
- (34) 平成 23 年 7 月 5 日  
Immobilization of Arsenite and Arsenate Ions in Aqueous Sample using  
Calcium Alumino-Zincate  
(○H. Sango, M. Hirano, M. Murakami, M. Sugano)  
13th International Congress on the Chemistry of Cement
- (35) 平成 23 年 7 月 6 日  
Anion-exchange Reaction of Friedel's Salt between  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  or  
 $\text{CrO}_4^{2-}$   
(○J. Ohya, M. Hirano, H. Sango, E. Sakai)  
13th International Congress on the Chemistry of Cement
- (36) 平成 24 年 8 月 28 日  
Fixation of chloride and/or fluoride ions in mayenite during incineration  
of municipal waste  
(○H. Sango, J. Ohya, M. Hirano)  
The 32th International Symposium on Halogenated Persistent Organic  
Pollutants (POPs)-DIOXIN 2012

- (37) 平成 24 年 11 月 29 日  
新規コンポジット吸着体を用いた都市下水からのセシウム回収技術の開発  
(○小沼晋, 大西真平, 村上雅彦, 平野壮哉, 伊藤賢一, 齋藤利晃)  
第 49 回環境工学研究フォーラム
- (38) 平成 25 年 10 月 30 日  
Immobilization of Selenium by Hydration of Calcium Alumino-zincate  
(○M. Hirano, J. Ohya, M. Murakami, H. Sango)  
International Symposium on Inorganic and Environmental Materials  
2013
- (39) 平成 25 年 10 月 30 日  
Development of Novel “Sponge-type” Sorbent for Elimination of Cs:  
Preparation of Ammonium Molybdophosphate -Polyurethane  
Foam(AMP-PUF) Composite and Its Sorption Behavior  
(○M. Murakami, S. Ohnishi, M. Hirano, K. Itoh, T. Saito)  
International Symposium on Inorganic and Environmental Materials  
2013
- (40) 平成 26 年 12 月 6 日  
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  
(○羽野航平, 遠山岳史, 平野壮哉, 三五弘之, 西宮伸幸)  
第 58 回 日本大学理工学部学術講演会
- (41) 平成 27 年 12 月 16 日  
Removal of arsenic from aqueous solution using semi-burnt dolomite  
(○H. Sango, M. Hirano)  
2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies

(42) 平成 27 年 12 月 16 日

Novel approaches to improve preconcentration efficiency by using  
“bifunctional” extractant: Synthesis and application of  
1-(dithiocarboxy)proline for preconcentration of trace elements by  
extraction/elution

(○M. Murakami, M. Hirano, K. Itoh)

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies



## 謝 辞

本研究の実施および本論文のまとめに際して、終始ご指導を賜りました日本大学理工学部 小嶋芳行教授、三五弘之教授、遠山岳史教授に深甚なる謝意を表し、心より御礼申し上げます。

本研究を通して種々のご指導を賜りました、日本大学理工学部 村上雅彦准教授、元日本大学理工学部 久保田敏夫教授ならびに元日本大学短期学部 菅野雅史准教授に深く感謝し、厚く御礼申し上げます。

最後に、本論文のまとめにあたり、ご支援ご鞭撻を賜りました日本大学理工学部一般教育教室の諸先生方に心より御礼申し上げます。