

(S1-09) ナノ鉄粉/活性炭複合材の水溶液中 Cr(VI) 及び PFOS/PFOA の除去に関する有効性評価

○今井知之¹・鈴木和明¹・Rahul Singh²・Lothar Vigelahn²・Kevin Bläsing²・Volker Birke²¹中村基礎・²Hochschule Wismar – University of Applied Sciences, Technology, Business and Design

1. 背景および目的

我が国の土壌汚染調査・対策における基準不適合事例のうち、最も多い特定有害物質は重金属である¹⁾。さらに、国外特に開発途上国においても、重金属汚染は深刻な問題でもある²⁾。このため経済的で低環境負荷型の重金属の持続的対策技術が、国内外において望まれている。一方、米国でいち早く顕在汚染物質として指定され規制されたペルフルオロオクタンスルホン酸（以下 PFOS）及びペルフルオロオクタン酸（以下 PFOA）³⁾は、我が国においても製造・使用等が規制され、2020 年には公共用水域及び地下水におけるこれらの暫定指針値が定められた^{4),5)}。しかしながら、沖縄県による 2022 年度夏季調査によると、県内の 32 地点で国の暫定指針値を超える PFAS が検出され⁶⁾、さらに国内で顕在化される懸念があることから、今後の PFOS/PFOA の持続的な対策技術確立が望まれる。

我々は先に、既往のナノ鉄粉⁷⁾（以下 nFe）と市販の粉末状活性炭（以下 AC）を湿式粉砕により複合化したナノ鉄粉/活性炭複合材（以下 nFe/AC）が、高濃度 TCE 模擬汚染水を用いた実験で、nFe 単体と比べ吸着特性と脱塩素反応特性を併せ持つことで、優れた TCE 反応特性を有することを報告した⁸⁾。

今回、我々は、ヴィスマール大学（ドイツ）の協力を得て、この nFe/AC を用いて水溶液中の Cr(VI) 及び PFOS/PFOA の除去について基礎的検討を行い有用な知見が得られた⁹⁾ことから、新たな結果も加え報告する。

2. 実験手法

2.1 材料及び各模擬汚染水の調製

実験で用いた全ての試薬は分析グレード（Sigma Aldrich 製）で、濃度調整用の希釈水は純水を用いた。

2.1.1 使用材料

- 1) nFe/AC⁸⁾及び nFe⁷⁾：中村基礎製、比表面積 589 m²/g (nFe/AC), 35 m²/g (nFe), 固形分濃度 25 wt. %スラリー。
- 2) 市販鉄粉：Würth 製マイクロ鉄粉。
- 3) 市販活性炭：Merck 製粒状活性炭、粒子径 0.3 – 0.5 mm。

2.1.2 Cr(VI) 模擬汚染水

ドイツ工業規格(DIN)に従い、二クロム酸カリウムを用いて 1 g/L の Cr(VI)ストック溶液を調製した。除去性能試験には、このストック溶液を各所定濃度の Cr(VI)模擬汚染水にまで希釈して使用した。

2.1.3 PFOS 及び PFOA 模擬汚染水

同じく規格に従い、PFOA 及びペルフルオロオクタンスルホン酸カリウム塩(PFOSK)試薬を用い、各 1 g/L の PFOS 及び PFOA 溶液のストック溶液をそれぞれ調製した。除去性能実験には、これらのストック溶液を PFOS または PFOA の各所定の濃度まで希釈して模擬汚染水として使用した。

2.2 除去性能実験

2.2.1 Cr(VI) 除去

1) 実験手順

表 1 に示す試験条件と水準で、50 mg/L の Cr(VI)溶液と nFe/AC を 300 mL の蓋付き三角フラスコに入れ、そのフラスコを水平振とう機（IKA 製、IKA Labortechnik KS501）で 180 分間混合させ Cr(VI)除去反応を行った。所定の反応時間毎に試験液をサンプリングし、遠心分離機（Thermo Fisher Scientific 製、Thermo Scientific Megafuse 16）で処理後、該溶液を 0.45 µm、33mm φ のシリンジフィルターで濾過しその濾液を分析して、反応時間に対する Cr(VI)濃度の変化をみた。

Efficacy of nanoscale iron/activated carbon composite for Cr(VI) and PFOS/PFOA reduction from aqueous solution
Tomoyuki Imai¹, Kazuaki Suzuki¹, Rahul Singh², Lothar Vigelahn², Kevin Bläsing² and Volker Birke² (¹Nakamurakiso,

²Hochschule Wismar - University of Applied Sciences, Technology, Business and Design)

連絡先：〒735-0006 広島県安芸郡府中町本町 1-12-21 (株)中村基礎 今井知之

TEL 082-286-1079 FAX 082-285-7824 E-mail t-imai@nakamurakiso.co.jp

表1 Cr(VI)除去性能実験の条件と水準

条件	水準
初期Cr(VI)濃度 [mg/L]	50
nFe/AC添加量 [g-solid/L]	5, 10, 25, 50
pH [-]	3.5, 5.5, 7.0, 9.0, 11.5
振とう混合速度 [rpm]	100, 300
反応時間 [分]	5, 15, 30, 60, 120, 180
温度 [°C]	25±3

表2 PFOS/PFOA除去性能実験の条件と水準

条件	水準
PFOS/PFOA濃度 [mg/L]	単独 10, 20, 30, 50
nFe/AC添加量 [g-solid/L]	1.5, 5.0, 10, 50
pH [-]	7.0
振とう混合速度 [rpm]	300
反応時間 [分]	5, 15, 30, 60, 120, 180
温度 [°C]	25±3

2) 分析

Cr(VI)濃度の分析は、DIN規格に準じ1,5-ジフェニールカルバミド法により、紫外—可視光吸光度計（Shimadzu製, UV-1602）を用いて行った。

2.2.2 PFOS/PFOA除去

1) 実験手順

表2に示す実験条件とCr(VI)除去試験と同じ手順にて、PFOSとPFOAそれぞれの溶液とnFe/ACとの接触反応における時間毎のサンプリングを行い、反応時間に対するPFOSとPFOAの濃度変化から除去性能を評価した。

2) 分析

PFOS/PFOAの分析は、質量分析計高速液体クロマトグラフ装置（Thermo Fisher Scientific製, Thermo Scientific HPLC ultimate 3000-MS）で行った。

3. 実験結果と考察

3.1 nFe/ACのCr(VI)除去性能

3.1.1 nFe/AC添加量とCr(VI)除去性能

図1にnFe/ACの添加量に対するCr(VI)除去性能の関係を、本複合材の原料のnFe（添加量50 g/L）と市販活性炭（添加量50 g/L）のそれぞれとの比較で示す。nFe/ACの添加量が10 g/L以上であれば、反応時間が5分後には、nFeや市販活性炭より少ない添加量でもほぼ100%までCr(VI)濃度が低下した。nFe/ACは、ACの吸着作用と、それに続くnFeのCr(VI)の不溶化反応¹⁰⁾により、少ない添加量で迅速にCr(VI)が除去できると考えられる。

3.1.2 振とう混合速度とCr(VI)除去性能

図2に振とう混合速度に対するCr(VI)除去性能の関係を、本複合材の原料のnFe（添加量50 g/L）との比較で示す。

nFe/ACは、振とう混合速度に依存せず迅速で良好なCr(VI)除去性能を示した。nFeは、振とう混合速度を上げるとCr(VI)除去性能は上がるが完全には除去できなかった。nFeは、Gouldの鉄粉によるCr(VI)除去反応の速度論解析結果¹¹⁾と同様に、反応物の物質移動律速があると推測される。しかしながらnFe/Aは、ACによる物質移動律速の緩和によりCr(VI)の除去性能が向上したと考えられる。これより、nFe/ACは、流速の遅いCr(VI)汚染地下水でも迅速な除去が可能であることが期待される。

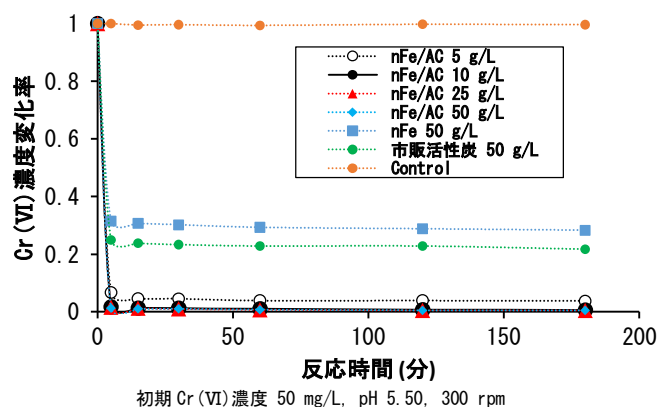


図1 nFe/AC添加量に対するCr(VI)除去性能

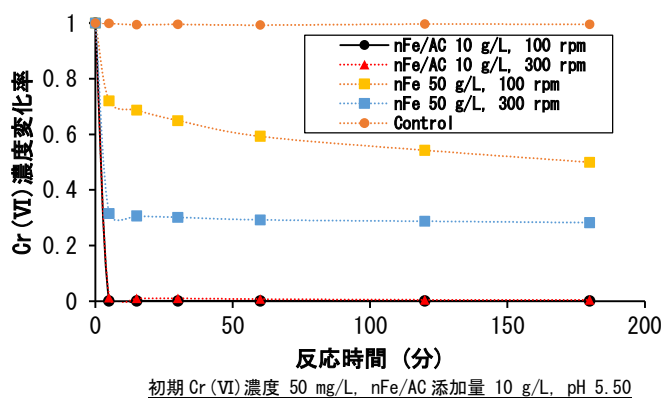


図2 振とう混合速度に対するCr(VI)除去性能

3.1.3 反応溶液 pH と Cr(VI) 除去性能

反応溶液の pH を変化させても、nFe/AC による Cr(VI)除去性能はいずれも良好であった。一般に高アルカリ領域では、Cr(VI)錯体の安定性¹²⁾により、Cr(VI)の処理・除去が難しいとされている。

図3に pH 11.5 の反応溶液での nFe/AC の Cr(VI)の除去性能を、nFe（添加量 100 g/L）と市販鉄粉（添加量 100 g/L）との比較で示す。

nFe や市販鉄粉と比べて、nFe/AC は高アルカリ雰囲気でも優れた Cr(VI)除去性能を示した。これより nFe/AC は、開発途上国における高アルカリ Cr(VI)汚染湿地帯にも適用が可能であると考えられる。

3.2 nFe/AC の PFOS/PFOA 除去性能

3.2.1 初期 PFOA 濃度と PFOA 除去性能

図4に、3水準の初期 PFOA 濃度に対する nFe/AC の PFOA 除去性能の関係を示す。高濃度 PFOA においても nFe/AC は、反応時間 5 分で 100 % PFOA 除去が可能であった。

3.2.2 nFe/AC/添加量と PFOS/PFOA 除去性能

図5に、nFe/AC 添加量に対する PFOS 除去性能の関係を、nFe（添加量 14 g/L）、市販活性炭（添加量 36 g/L）、そして市販鉄粉（添加量 14 g/L）との比較で示す。また図6に、nFe/AC の添加量に対する PFOA の除去性の関係を、同じく nFe、市販活性炭、そして市販鉄粉との比較で示す。nFe/AC は、市販鉄粉と比べて少ない添加量でも短時間で PFOS/PFOA を 100 %除去できた。nFe は、PFOS を初期値の 0.4 程度まで緩やかに除去できたが、PFOA は全く除去できなかった。この除去性能の違いは、官能基の親水性度合いの違いのよると考えられる。市販鉄粉は、nFe よりも優れた PFOS/PFOA 除去性能を示した。また、AC は nFe/AC と同じように短時間で PFOS/PFOA を 100 %低減できた。

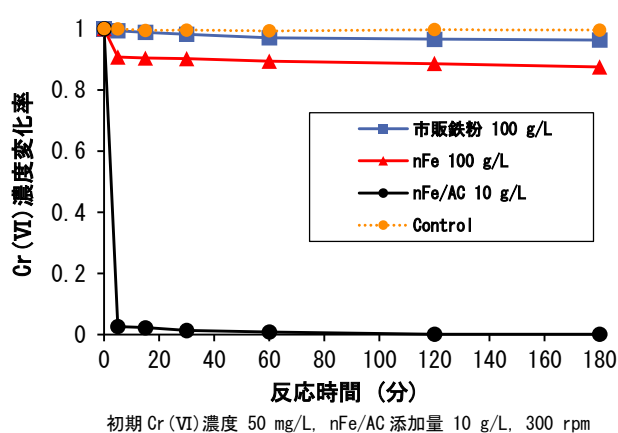


図3 pH 11.5 での (VI) 除去性能

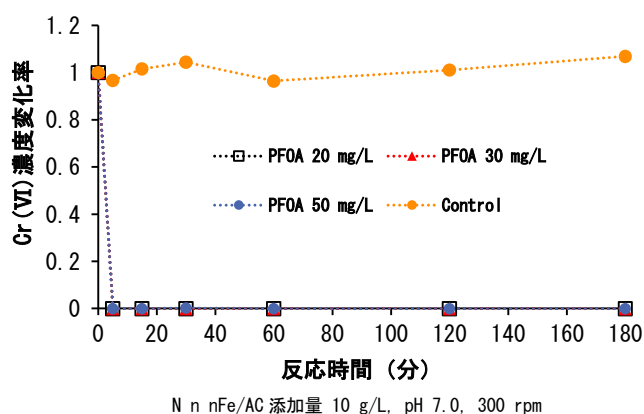


図4 初期 PFOA 濃度と PFOA 除去性能

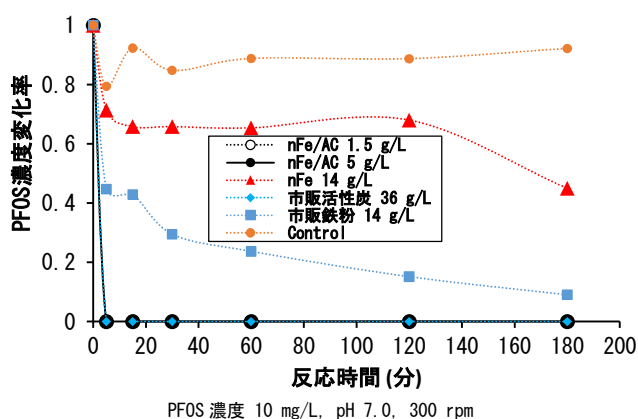


図5 nFe/AC 添加量と PFOS 除去性能

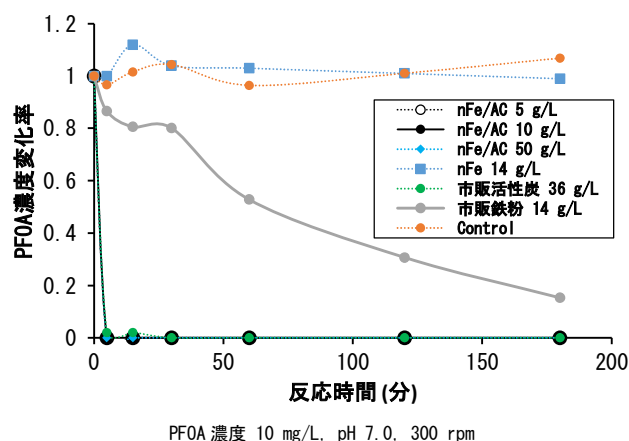


図6 nFe/AC 添加量と PFOA 除去性能

ナノサイズの吸着材による PFOS・PFOA の除去に関する研究論文を過去 8 年間調査した報文によれば、吸着剤として AC の他に、グラファイト、カーボンナノチューブ、酸化鉄、シリカ、酸化チタン、アルミナが挙げられている¹³⁾。これより、nFe/AC の優れた PFOS・PFOA 除去性能も複合材中の AC による吸着作用が寄

与している可能性が考えられる。さらにまた、市販鉄粉の PFOS/PFOA 除去も、表面に形成された微粒子酸化鉄による吸着であると考えられる。次に、nFe/AC 及び市販鉄粉で除去された PFOA の脱着性の確認試験を行った。

3.2.3 緩衝液による除去された PFOA の脱着試験

nFe/AC と市販鉄粉による PFOA 除去反応を 180 分で終了した後、その反応液に酢酸アンモニウム/酢酸緩衝液を添加し、200 分経過後から再び振とう混合反応を継続し経過時間毎の PFOA 濃度挙動をみた。

図 7 に緩衝液添加前後の PFOA 濃度の変化を示す。緩衝液添加後の市販鉄粉は、PFOA 濃度が上昇し、市販鉄粉からの PFOA の溶離・脱着がみられた。市販鉄粉の PFOA 除去は吸着反応であると推測される。また nFe/AC では、グラフの縦軸を拡大すると、5 g/L の添加量では緩衝液添加後わずかに PFOA 濃度が上昇するのに対し、50 g/L の添加量では全く PFOA の濃度上昇はみられず、PFOA 脱着は起こらなかった。今後さらに詳細な検証が必要であるが、この結果は AC により吸着した PFOA と nFe との間に何らかの化学反応の可能性を示唆していると推測される。

PFOS/PFOA を分解して除去処理する技術は、熱分解や光触媒的分解等の高いエネルギーを用いて C-F 結合を切る方法が研究されている¹¹⁾。

また、鉄と炭素の複合材による PFOS/PFOA の分

解では、バイオチャーに鉄イオンを含浸させ還元的熱分解で調製した鉄/炭素複合材により、80–240 °C、6 時間の水熱反応で 99 % の PFOA が分解されたという報告¹⁴⁾がある。さらに、活性炭に同様に鉄イオンを含浸し生成させた鉄/活性炭複合材により、60 °C で過硫酸との共存下で PFOA を分解させる研究¹⁵⁾もある。

5. まとめ

- (1) 水溶液からの Cr(VI) の除去において nFe/AC は、AC による Cr(VI) 錯体の吸着反応と、それに続く nFe による不溶化反応により、nFe 単体や市販の鉄粉と比べて優れた除去性能を示し、その有効性が確認された。特に、高アルカリ雰囲気でも優れた除去性能を示した。
- (2) PFOS/PFOA の除去についても、nFe/AC は迅速で優れた除去性能を示した。その除去機構は、AC による吸着反応が主であると考えられる。しかしながら、吸着した PFOS/PFOA と nFe に化学反応の可能性も考えられることから、さらにフッ素イオンの分析等の継続した詳細検討を行い、PFOS/PFOA の nFe/AC による脱フッ素反応の検証も行いたい。

謝辞

本研究は、令和 3 年度広島県環境・エネルギー産業集積促進事業補助金を受けて実施した。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 環境省 (2022): 令和 2 年度 土壤汚染対策法の施行及び土壤汚染調査・対策事例に関する調査結果, pp.39.
- 2) Gupta, R., Strivastava, P., Sardar, A. and Kanaujia, A. (2018): Ground water pollution in India-A Review, International Journal of Theoretical & Applied Sciences, 10, pp.79-82.
- 3) EPA, USA (2012): Emerging contaminants – perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA), Emerging Contaminants Fact Sheet – PFOS and PFOA.
- 4) 鶴岡佑樹, 大石雅也, 鈴木義彦, 松本直樹, 森一星 (2022) : PFOS、PFOA 及び PFHxS による土壤・地下水汚染の調査・対策技術の現状, 第 27 回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会, S1-01.

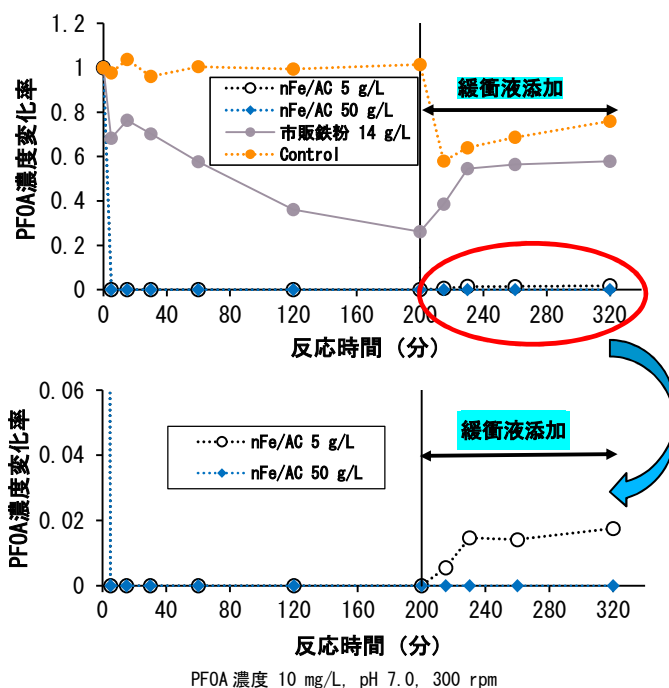


図 7 PFOA 脱着試験

- 5) 環境省 (2022): 水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について, 環水大発第 2005281 号・環水大土発第 2005282 号, 令和 2 年 5 月 28 日.
- 6) 沖縄タイムス (2022): 2022 年 12 月 2 日付新聞記事.
- 7) 沖中健二, 沖田朋子, 角屋浩司, 上神雅之 (2007): 静置法におけるナノ α -Fe・Fe₃O₄ 複合粒子によるトリクロロエチレンの脱塩素反応速度特性, 水環境学会誌, 30, pp.33 - 37.
- 8) 今井知之, 鈴木和明, 松井敏樹, 尾張新吾, 長谷川武 (2021): ナノ鉄粉/活性炭複合材の調製とその TCE 反応特性の基礎的検討, 第 26 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 241-244.
- 9) V. Birke, R. Singh, R. Vigelahn, K. Bläsing, T. Imai, T. Toda, K. Suzuki (2022): Efficacy of modified reductive nano iron powders (RNIP) for PFAS and Cr(VI) reduction from aqueous solution, International CleanUp Conference, CRC Care Adelaide, Australia, 11-15 September.
- 10) 沖中健二, 角屋浩司, 沖田朋子, 上神雅之, 河野潤一, 今井知之 (2003): α -Fe・Fe₃O₄ 複合粒子による重金属類の不溶化, 第 14 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, E3-11.
- 11) J. P. Gould (1982): The kinetics hexavalent chromium reduction by metallic iron, Water Research, 16, 871-877.
- 12) 竹ノ内静香, 原田雅章 (2011): クロム(VI)の活性炭への吸着挙動と還元溶離の定量的解析, BUNSEKI KAGAKU, 60, 681-684.
- 13) Salen, N., Khalid, A., Tian, Y., Ayres, C., Sabaraya, I., Pietari, J., Hanigan, D., Chowdhury, I. and Apul, O. (2018): Removal of poly-fluoroalkyl substances from aqueous systems by nano-enabled water treatment strategies, Environmental Science: Water Research & Technology, EW-FRO-09-2018-000621. R1.
- 14) Yang, M., Zhang, X., Yang, Y., Liu, Q., Nghiem, L., Guo, W. and Ngo, H. H. (2022): Effective destruction of perfluorooctanoic acid by zero-valent iron laden biochar obtained from carbothermal reduction: Experimental and simulation study, Science of the Total Environment, 805, 150326.
- 15) Souza, N. G., Parenky, A. C., Nguyen, H. H., Jeon, J. and Choi, H. (2021): Removal of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in water and water/soil slurry using Fe⁰-modified reactive activated carbon conjugated with persulfate, Water Environment Research, 94, e1671.