

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5137232号
(P5137232)

(45) 発行日 平成25年2月6日(2013.2.6)

(24) 登録日 平成24年11月22日(2012.11.22)

(51) Int.Cl.		F I		
CO1G 49/02	(2006.01)	CO1G 49/02		Z
CO2F 1/28	(2006.01)	CO2F 1/28		B
BO1J 20/06	(2006.01)	CO2F 1/28		L
		BO1J 20/06		A

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2007-96443 (P2007-96443)	(73) 特許権者	306039131 DOWAメタルマイン株式会社 東京都千代田区外神田4丁目14番1号
(22) 出願日	平成19年4月2日(2007.4.2)	(74) 代理人	100091362 弁理士 阿仁屋 節雄
(65) 公開番号	特開2008-254944 (P2008-254944A)	(74) 代理人	100105256 弁理士 清野 仁
(43) 公開日	平成20年10月23日(2008.10.23)	(72) 発明者	藤田 哲雄 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAメタルマイン株式会社内
審査請求日	平成22年3月23日(2010.3.23)	(72) 発明者	田口 良一 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAメタルマイン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質鉄酸化物の製造方法並びに被処理水の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

砒素含有溶液に2価の鉄イオンを加えて、前記溶液中における鉄/砒素のモル比(F e / A s)を1以上とし、酸化剤を加えて攪拌しながら加熱した後、固液分離して固形分を得る工程と、

当該固形分を、アルカリ溶液に投入しスラリーを得る工程と、

当該スラリーを固液分離し、多孔質鉄酸化物を得る工程と、を有することを特徴とする多孔質鉄酸化物の製造方法。

【請求項2】

砒素を含有する被処理水の処理方法であって、

請求項1に記載の多孔質鉄酸化物の製造方法により製造された多孔質鉄酸化物を設置したカラムに、当該被処理水を通過させ、多孔質鉄酸化物に砒素を吸着させて除去することを特徴とする被処理水の処理方法。

【請求項3】

砒素を含有する被処理水の処理方法であって、

当該被処理水へ、請求項1に記載の多孔質鉄酸化物の製造方法により製造された多孔質鉄酸化物を投入し、多孔質鉄酸化物に砒素を吸着させて除去することを特徴とする被処理水の処理方法。

【請求項4】

フッ素を含有する被処理水の処理方法であって、

当該被処理水へ、請求項 1 に記載の多孔質鉄酸化物の製造方法により製造された多孔質鉄酸化物を投入し、多孔質鉄酸化物にフッ素を吸着させて除去することを特徴とする被処理水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

【0001】

本発明は、重金属等の環境負荷物質の吸着に適した、多孔質の鉄酸化物およびその製造方法並びに被処理水の処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

非鉄製錬を始めとする各種の工業過程において、多様な中間物や廃棄物が発生する。当該中間物や廃棄物には、例えば、砒素、フッ素、等といった環境負荷の高い物質が含まれている場合がある。

そこで、これら環境負荷の高い物質を無害化する研究が行われてきた。本発明者らも、新規な砒素固定方法として特許文献 1 を提案している。

一方、特許文献 2 には、フッ素を対象とした吸着剤としてオキシ鉄水酸化物を用いることが提案されている。

【0003】

【特許文献 1】特願 2006 - 126896 号

【特許文献 2】特願 2005 - 154608 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、一旦無害化された環境負荷物質も、長期間の後に環境負荷性を復活する可能性もある。一方、上述した環境負荷の高い物質も、上手く回収することが出来れば重要な資源となり得るものである。

当該事情を考慮すれば、多様な中間物や廃棄物に含まれる環境負荷物質を、容易且つ低コストで回収できる方法の開発は、当該環境負荷物質に関連する産業にとって非常に有効なものである。

しかしながら、各環境負荷物質毎に回収方法や回収剤が異なると、必要とされる設備の数が増し、管理なども煩雑になるため、回収コストが増加してしまう。この為、回収方法や回収剤は、各環境負荷物質によらず共通して用いることが出来るものであることが望まれる。

本発明は上述の状況の下で成されたものであり、砒素、鉛、セレン、フッ素といった重金属、ハロゲンといった環境負荷物質を含む溶液から砒素、フッ素、等を複数種に亘って回収することが出来る回収剤およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、特許文献 1 に記載の研究において、砒素を鉄と反応させてスコロダイト系結晶物 (Scorodite: 以下、スコロダイトと記載する場合がある。) として析出させ不溶化する方法に想到していた。

本発明者らは、さらに鋭意研究を進め、当該スコロダイトがアルカリ水溶液と激しく反応する知見を得た。ここで、本発明者らは当該反応を詳細に研究した結果、当該スコロダイトの砒素量に対して、3 アルカリ当量以上のアルカリとが反応すると、当該スコロダイトに含まれる砒素の殆ど 100% が瞬間的に溶解するという、全く新規な知見を得た。さらに、当該砒素が溶出した後のスコロダイトは、当初の形状を維持したまま砒素を失った結果、無数の細孔を有する多孔質の鉄酸化物となった。

【0006】

さらに本発明者らは、当該多孔質の鉄酸化物を、砒素、フッ素、鉛、セレン等を溶解する水溶液へ接触、投入すると、これらの物質を効果的に吸着することも見出し本発明を完

10

20

30

40

50

成した。

【0007】

すなわち、課題を解決するための第1の手段は、

10 μm 以上、100 μm 以下の粒径を有し、窒素ガス吸着法によって測定される比表面積が50 m^2/g 以上あることを特徴とする多孔質鉄酸化物である。

【0008】

第2の手段は、

窒素ガス吸着法によって測定される径が10以上、30以下である細孔を有していることを特徴とする第1の手段に記載の多孔質鉄酸化物である。

【0009】

第3の手段は、

砒素含有溶液に2価の鉄イオンを加えて、当該溶液中における鉄/砒素のモル比(Fe/As)を1以上とし、酸化剤を加えて攪拌しながら加熱した後、固液分離して固形分を得る工程と、

当該固形分を、アルカリ溶液に投入しスラリーを得る工程と、

当該スラリーを固液分離し、多孔質鉄酸化物を得る工程と、を有することを特徴とする多孔質鉄酸化物の製造方法である。

【0010】

第4の手段は、

砒素を含有する被処理水の処理方法であって、第1または第2の手段に記載の多孔質鉄酸化物を設置したカラムに、当該被処理水を通過させ、多孔質鉄酸化物に砒素を吸着させて除去することを特徴とする被処理水の処理方法である。

【0011】

第5の手段は、

砒素を含有する被処理水の処理方法であって、当該被処理水へ、第1または第2の手段に記載の多孔質鉄酸化物を投入し、多孔質鉄酸化物に砒素を吸着させて除去することを特徴とする被処理水の処理方法である。

【0012】

第6の手段は、

フッ素を含有する被処理水の処理方法であって、当該被処理水へ、第1または第2の手段に記載の多孔質鉄酸化物を投入し、多孔質鉄酸化物にフッ素を吸着させて除去することを特徴とする被処理水の処理方法である。

【発明の効果】

【0013】

本発明に係る多孔質の鉄酸化物は、砒素、フッ素、等を溶解する被処理水と接触、または被処理水中に投入されることで、これらの物質を効果的に吸着することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明に係る多孔質の鉄酸化物は、10 μm 以上、100 μm 以下の粒径を有し、かつ高い比表面積を有している。因みに、BET1点法による比表面積評価では10~15 m^2/g 程度、BET3点法による評価では50 m^2/g 以上、200 m^2/g 以下程度となる。本発明に係る多孔質の鉄酸化物が、当該高い比表面積を有するのは、窒素ガス吸着法で測定した径が10以上、30以下である細孔を多数有する為であると考えられる。

さらに、本発明に係る多孔質の鉄酸化物の結晶性は、所謂、2ライン-フェリハイドライト(2Line-Ferrihydrite)に近い非晶質性のものである。

【0015】

本発明に係る多孔質の鉄酸化物は、環境負荷物質の吸着剤として有効である。吸着可能な環境負荷物質としては、砒素を始めとして、フッ素やセレン、鉛なども吸着可能である。尚、フッ素を吸着させる場合は、併せて、フッ素処理フロー循環システムを構築してお

10

20

30

40

50

くことが好ましい。

【0016】

本発明に係る多孔質の鉄酸化物により、砒素、フッ素、セレン等の環境負荷物質が除去された被処理水は、引き続いて通常の排水処理（COD処理、等）を実施することが可能である。勿論、他の項目の排水基準を満たせば、そのまま放流することも可能である。

【0017】

本発明に係る多孔質の鉄酸化物を用いて、被処理水から環境負荷物質を吸着除去する際の吸着操作としては、カラム式を用いるのが一般的である。勿論、当該多孔質の鉄酸化物と被処理水とを、攪拌接触させた後、固液分離するというサイクルを繰り返す方式も可能である。但し、カラム式を用いながら当該サイクルを繰り返す場合、当該多孔質の鉄酸化物の吸着効率が変動する場合、カラムの破過の管理基準を変更する等により、処置、使用

10

【0018】

本発明に係る多孔質の鉄酸化物を用いて数段のカラムを組み込み、カラム式吸着操作で環境負荷物質を吸着する操作を行った場合、原液と同じ濃度になった時に1段目のカラムが破過したとして、吸着能力が飽和したことになる。例えば、砒素を吸着した場合であれば、当該吸着能力が飽和したとき5%程度の砒素を吸着している。当該砒素を吸着した多孔質の鉄酸化物は、上述した水酸化ナトリウム等を用いたアルカリ浸出により再生される。当該再生の際におけるアルカリ当量の最適値は、砒素吸着量によって決定されるので適宜調整することが好ましい。

20

【0019】

ここで、本発明に係る多孔質鉄酸化物の製造方法を説明するが、まず、鉄砒素化合物であるスコロダイトの製造方法について説明し、次に当該スコロダイトから多孔質の鉄酸化物を製造する製造方法について説明する。

【0020】

砒素含有溶液に2価の鉄イオンを加えて、当該溶液中における鉄/砒素のモル比（Fe/As）を1以上とし、酸化剤を加えて攪拌しながら50以上に昇温して反応させた後、固液分離して得られる固形分を乾燥するとスコロダイトを製造することができる。

【0021】

当該砒素含有溶液中の砒素濃度は、不純物として含まれるナトリウム等の濃度が1g/L以下であれば、それ程高くなくても良い。しかし、砒素濃度が低いとスコロダイト析出から成長の過程で粒子の粗大化が起き難くなるので、当該砒素濃度は高い方が好ましい。当該砒素濃度は10g/L以上あるのが好ましく、30g/L以上あれば、さらに好ましい。また、当該砒素含有溶液のpHは、反応開始時において2以下であるのが好ましい。また砒素は5価が好ましい。

30

スコロダイト結晶粒子を粗大化しておく、後工程において吸着剤の粒子径を決定付する際の選択幅が広がり好ましいからである。

【0022】

2価の鉄源としては可溶性の $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ が好ましい。当該溶液中における鉄/砒素のモル比（Fe/As）は、1以上であるのが好ましく、1.0~1.5であればさらに好ましい。

40

酸化剤は、2価の鉄イオンを酸化出来る酸化剤であれば良く、例えば、酸素ガスが挙げられる。

【0023】

反応温度は50以上であればスコロダイトを析出させることが出来る。ここで、砒素の溶出濃度を低下させるためには、反応温度が70以上であることが好ましく、80~95であればさらに好ましい。反応時間は1~3時間で良い。

以上説明したスコロダイトの製造方法は、大気圧下で反応を行っている。勿論、オートクレーブを用いた水熱合成反応を行ってスコロダイトを製造しても良い。上記によるスコロダイトの製造方法によれば、得られるスコロダイトの結晶性が優れ、砒素の溶出が極め

50

て低い、安定な物質となる。本発明は、当該スコロダイトを原料とすることで優れた多孔質鉄酸化物が得られる。

【0024】

一方、本発明に係る多孔質鉄酸化物の原料であるスコロダイトの製造方法としては、3価の鉄を用いて、pH調整、水熱合成によって、水分の少ない粗大粒子のスコロダイトを生成することが可能である。この3価の鉄を用いた場合は、前記2価の鉄を用いた場合と比べXRDで評価した結晶性が極僅か低い。尤も、当該XRDスペクトルにスコロダイトのピークは明確に出現していることから、1次粒子の段階では3価の鉄を用いた場合と同様に高い結晶性を有しているものの、凝集して粗大結晶を形成する為、XRDで評価した結晶性が低く観測されるのであると考えられる。

10

結局、3価の鉄を用いてスコロダイトを生成した場合、砒素が溶出する不安定さはあるが、本発明の原料として使用可能である。

【0025】

生成したスコロダイトを反応后液から固液分離した後、アルカリ溶液に投入する。

ここで、当該アルカリ溶液に用いるアルカリは、ナトリウム、カリウムの水酸化物が好ましい。ルビジウムやセシウムも原理的には使用可能であるが、希少な元素でありコストがかかる。一般的には、水酸化ナトリウムの使用が好ましい。

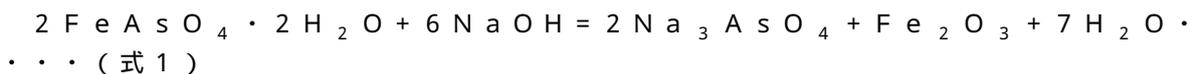
尚、アルカリとして、アルカリ土類元素を用いた場合は、当該元素が砒素の固定に使われる物質であり、スコロダイトから液中へ砒素を溶出させる材料とはならないことに留意する。

20

【0026】

スコロダイト投入前におけるアルカリ溶液のpHは10以上の強アルカリ性としておき、反応後にもアルカリ性を維持出来るアルカリ量としておくことが好ましい。

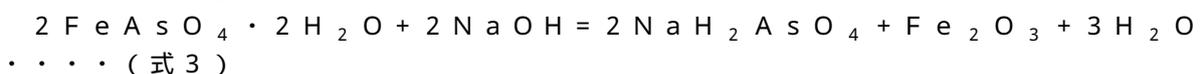
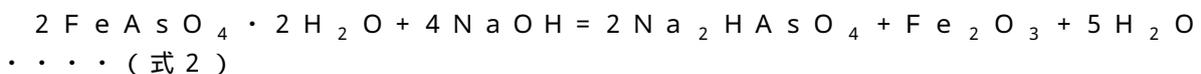
(式1)に当該反応の反応式を示す。ただし、当該(式1)中、 Fe_2O_3 がヘマタイト(Hematite)ではないことから、含水している場合も推測される。



【0027】

尤も、当該(式1)の他に、以下に示す(式2)(式3)の2式も考えられるが、スコロダイトは、鉄と砒素とが安定的に結びついた化合物である為、砒素が完全に浸出するには十分な量のアルカリ量が必要になる。具体的には、砒素1当量に対してアルカリが3当量必要である。

30



その為、例えば、砒素品位が30%のスコロダイトを200g/Lのパルプ濃度になるように水酸化ナトリウム溶液1Lに添加するとした場合、砒素を100%液中に浸出させようとする、 $200 \times 30\% \div 74.922 \times 3 \times 40 = 96.1$ g/L(およそ100g/L)の水酸化ナトリウム濃度が必要である。

40

従って、水酸化ナトリウム濃度が50g/Lであった場合、砒素は半分程度が浸出されるに留まる。このことから(式2)(式3)の反応は起こっていないと考えられる。

【0028】

スコロダイトから砒素を浸出させる際、原則的に酸素は不要である。すでに砒素は5価となっており、鉄も3価となっている為である。しかし、3価の砒素が吸着されて若干存在すると考えられる性状のものであるならば、当該3価の砒素を5価にしておく為、酸素、空気を吹き込むことが好ましい。

【0029】

スコロダイトをアルカリ溶液に投入すると直ちに反応し、褐色の沈殿物となる。このとき、溶解熱が発生し、液温度が上昇する。

50

ここで、当該溶解熱から、生成する多孔質の鉄酸化物の構造を保護し、かつ溶液が沸騰するのを回避する為、1 W / L 以下の弱い攪拌をおこなって液温を70 以下とすることが好ましい。尤も、攪拌を強めた場合も、生成した多孔質の鉄酸化物が攪拌羽根によって壊されて小粒径化するものの構造自体が壊れる訳ではない。一方、溶液温度を下げ過ぎると水酸化ナトリウム溶液の粘度が上昇するので、当該溶液のアルカリ濃度に応じて、適宜な温度を保持することが好ましい。

【0030】

スコロダイトをアルカリ浸出したスラリーを固液分離する。当該固液分離は、フィルタープレス法、遠心分離法、デカンター法、等、多様な方法が適用可能である。

当該固液分離によって発生した後液は、アルカリ性を示し、浸出された砒素や若干の硫黄分が存在する。当該後液は、再び高純度の砒素液として再処理することが好ましい。

再処理により得られる砒素液は、優位な砒素原料またはスコロダイト合成用原料となる。

【0031】

当該固液分離によって発生した固形分は、殆どが多孔質の鉄酸化物であるが、後液が若干付着している。その為、当該後液を除去する為、洗浄を行うのが好ましい。

具体的には、フィルタープレス、ベルトフィルター、遠心分離機等を用い、当該多孔質の鉄酸化物ケーキ内に追加水を貫通させて洗浄すると、少量の水で後液を除去できる。また、リバルブ洗浄を適用する場合は、カウンターカレント式で洗浄を行うと、使用する水量を削減することが出来る。

【0032】

尤も、多孔質の鉄酸化物自体が塩基として存在し、アルカリ性の傾向を示す。そこで、当該多孔質の鉄酸化物自体の中和操作をすることが好ましい。当該中和操作により、当該多孔質の鉄酸化物を用いる処理の際、排水のpHコントロールが容易になるからである。ここで、中和剤としては、硫酸、塩酸、硝酸等いずれも使用可能であるが、酢酸等の弱酸も使用可能である。そして、当該中和操作後のpHを中性領域とするのが一般的であるが、被処理液の液性に応じて設定するのも好ましい構成である。当該多孔質の鉄酸化物の吸着能力が充分発揮されるpH領域は、3～7の範囲である。ここで、当該多孔質の鉄酸化物が均一にpH調整する観点からは、リバルブ洗浄を行うことが効果的である。

当該洗浄、pH調整後の多孔質の鉄酸化物は、粒子がほぼ原料形態の形状を保持しており、10から1000 μmの粒径を有し、かつ高い比表面積を有していた。

【実施例】

【0033】

(実施例1)

試薬(和光純薬製)の砒素溶液(A s : 500 g / L)と、試薬(和光純薬工業社製)の硫酸第1鉄・7水和物とを準備した。

当該砒素溶液と鉄塩とを、砒素濃度が50 g / L、鉄濃度が55.91 g / Lとなるように秤量し純水を加え、砒素 - 鉄塩溶液を4 L調製した。

調製した砒素 - 鉄塩溶液4 Lを、容量5 Lのガラス製ビーカーに移し、2段タービン攪拌羽根・邪魔板4枚をセットした。引続いて、当該2段タービン攪拌羽根を用い回転数800 r p mで強攪拌しながら液温が95 になるよう昇温し、温度が所定に達したところで、純度99%の酸素ガスを液内に吹き込んだ。酸素ガスの流量は4 L / 分とした。そのまま7時間保った後、70 迄冷却し沈殿を生成させて直ちに濾過した。沈殿発生量は、ウェットで631.5 gであった。

【0034】

生成した沈殿に対し、蒸留水を用いて1時間のリバルブ洗浄を行い、それをろ過し、60 にて18時間乾燥して、本発明に係るスコロダイトを得た。当該スコロダイトの一定量を採取し、分析試料を作成して、含まれる砒素、鉄、硫黄、ナトリウムの量をI C Pにより分析した。当該分析結果を表1に記載する。

【0035】

【表 1】

スコロダイト試料	As	Fe	S	Na
	(%)	(%)	(%)	(ppm)
	31.85	24.45	0.34	104

【0036】

当該本発明に係るスコロダイトを120gずつ3つの試料に分け、それぞれ試料1～3とした。

まず、試料1を、アルカリ溶液(NaOH溶液、濃度50g/L)600mLに添加した。以下同様に、試料2を、アルカリ溶液(NaOH溶液、濃度100g/L)600mLに添加、試料3を、アルカリ溶液(NaOH溶液、濃度200g/L)600mLに添加した。

そして当該3つの溶液に対し、1段傾斜パドルを用いて500rpm、5分間の攪拌を行った。このとき液温は、室温から45℃まで上昇した。当該攪拌終了後、当該液を沈殿とアルカリ溶液とに分離した。

【0037】

生成した沈殿を、蒸留水3600gで通水洗浄し、60℃で18時間、乾燥して、本発明に係る多孔質酸化鉄試料1～3を得た。当該多孔質酸化鉄試料1～3に含まれる砒素、鉄、硫黄、ナトリウムの量を、上述したスコロダイト試料と同様にICP(発光分光分析法)により分析し、さらに、重量、含有する水分量を測定した。当該分析結果を表2に記載する。

一方、当該多孔質酸化鉄試料1～3から分離された各アルカリ溶液に溶解している、砒素、鉄、硫黄、ナトリウムの量、pH、ORPを測定した。当該分析結果を表2に記載する。

さらに、当該多孔質酸化鉄試料1～3に含まれる砒素、鉄、硫黄、ナトリウム量の分析結果と、各アルカリ溶液に溶解している砒素、鉄、硫黄、ナトリウム量の分析結果とから、各元素毎の浸出率を算定した。当該算定結果も表2に記載する。

【0038】

10

20

30

【表 2】

多孔質		NaOH	As	Fe	S	Na	dry	水分
		(g/L)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(g)	(g)
鉄酸化物	試料1	50	21.8	34.56	0.067	0.6	130.3	37.28
	試料2	100	4.62	52.45	0.049	1.98	86.92	50.66
	試料3	200	1.92	53.94	0.037	3.3	88.92	42.88
アルカリ	溶液	NaOH	As	Fe	S	Na	PH	ORP
		(g/L)	(g/L)	(mg/L)	(mg/L)	(g/L)		(mV)
	試料1	50	34.878	472	715	28.75	10.95	-450
	試料2	100	60.744	2	954	57.5	12.17	-108
	試料3	200	50.761	10	1267	115	13.67	-210
浸出率 (残渣ベース)		NaOH	As	Fe	S	Na		
		(g/L)	(%)	(%)	(%)	(%)		
	試料1	50	55.42	7.93	87.09	62.42		
	試料2	100	93.70	6.77	93.70	17.26		
	試料3	200	97.32	1.9189	95.149	-41.07		

10

20

【0039】

表2の結果を検討してみると、多孔質酸化鉄試料1～3いずれからも砒素が溶解して失われていることが判明した。中でも、アルカリ溶液として100g/Lおよび200g/LのNaOH水溶液を用いた場合は、砒素が、スコロダイト試料2、3からほぼ完全に溶解されて除かれ、多孔質酸化鉄試料2、3となっていることが判明した。一方、当該多孔質酸化鉄試料2、3において、鉄は、アルカリ溶液に溶解することなく当該試料2、3に留まっていることが判明した。さらに、当該多孔質酸化鉄試料2、3は、ナトリウムの含有量も少ないことが判明した。従って、当該試料2、3は、ほぼ、鉄と酸素とからなる化合物であることが判明した。

30

これらの試料の内、多孔質酸化鉄試料2のTEM写真を図1に、比較のため、スコロダイト試料のTEM写真を図2に示す。

尚、TEMによる結晶粒子の形状観察は、日立製作所製：S-4500を用いて行った。

【0040】

次に、本発明に係る多孔質酸化鉄試料1～3、および、比較の為、スコロダイト試料について、窒素ガス吸着法による表面積の評価を行った。当該ガス吸着法による評価には、BET測定装置（コアサイオニクス社製、商品名：オートソープ）を用いた。

40

図3～6に、当該ガス吸着法で測定した吸着等温線図を示す。尚、図3～6は、縦軸に吸着ガス体積（量）、横軸に相対圧を採ったグラフである。

そして、図3はスコロダイト試料の吸着等温線、図4は多孔質酸化鉄試料1の吸着等温線、図5は多孔質酸化鉄試料2の吸着等温線、図6は多孔質酸化鉄試料3の吸着等温線、である。

得られた吸着等温線図上の評価値より、データ解析法として、BET法（多点法）、MPP法（マイクロ～メソ細孔分布法）、およびtプロット法（マイクロ細孔径分布法）を用い、当該装置の演算機能により、BET比表面積、細孔領域面積、外部表面積、V-t表面積のそれぞれの値を求めた。その結果を表3に示す。

ここで、BET多点法では、相対圧力（ P/P_0 ）が0.1、0.2、0.3の3点に

50

おける吸着ガス体積(量)をBET法にて比表面積を算出したものである。

さらに、各試料の細孔領域の内部面積と外部表面積とに分離した数値を算出し、当該細孔比率(細孔領域の内部面積/全表面積)を算出した。また、同様に、BET多点法(3点法)により測定した比表面積をMP法により、各試料のV-t表面積と外部表面積とに分離した数値を算出し、当該細孔比率(V-t表面積/全表面積)を算出した。これらの値も表3に記載する。

【0041】

【表3】

	t-method				MP-method			BET 1点法 (m ² /g)
	BET 多点法 (m ² /g)	細孔 領域 (m ² /g)	外部 表面積 (m ² /g)	細孔 比率 (%)	V-t 表面積 (m ² /g)	外部 表面積 (m ² /g)	細孔 比率 (%)	
	試料1	75.26	30.47	44.79	40	55.73	19.53	
試料2	192	95.31	96.69	50	167.7	24.3	87	14.14
試料3	149.2	60.89	88.31	41	133.2	16	89	15.51
スコロダイト	6.009	0	6.009	0	1.79	4.219	30	0.3

10

【0042】

次に、上述の本発明に係る多孔質酸化鉄試料1~3、および、スコロダイト試料の粒度分布を測定し、その結果を図7に記載した、

図7は、縦軸に頻度、横軸に粒度をとり、試料1の粒度分布を実線、試料2の粒度分布を一点鎖線、試料3の粒度分布を二重線、スコロダイト試料の粒度分布を破線で示したグラフである。

【0043】

図1、2、および、表3の結果より、本発明に係る多孔質酸化鉄は、10μm以上、100μm以下の粒径を有し、比表面積が50m²/g以上と極めて大きな鉄酸化化合物であることがわかった。そして、当該粒径と、極めて大きな比表面積とから、本発明に係る多孔質酸化鉄が、真に非常な多孔質であり、10以上、30以下である細孔を有していることが裏付けられた。

20

30

【0044】

また、図7に示す粒度分布より、本発明に係る多孔質酸化鉄試料1、2の粒度分布と、溶出前のスコロダイト試料の粒度分布とが良く一致していることが解る。一方、本発明に係る多孔質酸化鉄試料3の粒度分布は、多孔質酸化鉄試料1、2やスコロダイト試料の粒度分布とは、異なっている。これは、アルカリ溶液中にて多孔質酸化鉄試料3から砒素が溶出する際に、粒子の構造が変形した為と考えられる。また、当該結果は、多孔質酸化鉄試料1、2が、スコロダイトであった当時の粒子構造を保持したまま多孔質酸化鉄となっていることを裏付けていると考えられる。即ち、本発明に係る多孔質酸化鉄は、合成反応によって粒子が成長したのではなく、元のスコロダイトの粒子構造を維持しながら、形成されたものであることが判明した。

40

【0045】

次に、上述の本発明に係る多孔質酸化鉄と、3価の砒素イオンを含む砒素含有試料溶液(砒素濃度1100mg/L)および5価の砒素イオンを含む砒素含有試料溶液(砒素濃度1050mg/L)と、を用いて、本発明に係る多孔質酸化鉄の砒素吸着能を試験した。

尚、本発明に係る多孔質酸化鉄としては、試料2を用いた。3価および5価の砒素含有試料溶液には、それぞれ砒素濃度1g/Lのものを準備した。砒素溶液は、和光純薬工業社製の試薬を用いた。

【0046】

50

まず、3価の砒素含有試料溶液を5種類に分け試料(1)~(5)とし、5価の砒素含有試料溶液を6種類に分け試料(6)~(11)とした。

そして、試料(1)は、試薬等を添加しない無調整であり、試料(2)、(3)は、苛性ソーダを添加して、開始時のpHを8、5に調整した。(4)は、硫酸を添加して、pH3に調整した。試料(5)は、砒素含有溶液のpHは無調整である。

5価の砒素液では、試料(6)は無調整であり、試料(7)~(10)は、硫酸を添加して、それぞれの開始時のpHを、6, 4, 3, 2に調整した。試料(11)は、前記試料(5)と同様な場合である。

【0047】

次に、多孔質酸化鉄試料と、各砒素含有試料溶液試料(1)~(4)、(6)~(10)とを、質量比で1対10の割合にて混合する。そして、当該混合物を震盪機で1時間震盪させた後、固液分離して、得られたる液の組成分析を行った。当該る液のpH、液中の砒素、鉄、硫黄、ナトリウムの含有量を表4に示す。

試料(5)、(11)は、前記スコロダイトをアルカリ溶液にて溶解した後に、硫酸を添加して、スラリーのpH5.2に調整し、ろ過して得られた多孔質酸化鉄試料2を用いた場合である。当該多孔質酸化鉄試料2*と、フッ素溶液試料(5)または(11)とを、質量比で1対10の割合にて混合する。そして、当該混合物を震盪機で1時間震盪させた後、固液分離して、得られたる液の組成分析を行った。当該る液のpH、液中の砒素、鉄、硫黄、ナトリウムの含有量を表4に示す。

【0048】

【表4】

		pH		As	Fe	S	Na
		開始時	終了時	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
試料(1)	As(III)	無調整	4.6	4.44	0.06	1200	1632
試料(2)	As(III)	8	7.4	1.68	tr	900	1496
試料(3)	As(III)	5	4.9	2.45	0.14	1550	2341
試料(4)	As(III)	3	3.6	8.87	1.1	1640	2598
試料(5)	As(III)	無調整*	4.5	4.8	tr	20	35
試料(6)	As(V)	無調整	8.92	289	8	79	421
試料(7)	As(V)	6	7.7	27.5	1.4	600	1185
試料(8)	As(V)	4	5.6	tr	tr	1573	1832
試料(9)	As(V)	3	4.1	0.7	0	1836	2140
試料(10)	As(V)	2	3.1	2	2	2170	2508
試料(11)	As(V)	無調整*	3.9	0.04	0.09	20	34

但し、無調整*とは、溶液側のpHは無調整だが多孔質酸化鉄試料のpHを調整していることを示す。

【0049】

当該結果より、次のことが確認できた。

被処理液に含有される砒素が、3個の場合も5価の場合も、本発明による多孔質酸化鉄は顕著な吸収能力があることがわかった。当該被処理液のpHを8~2であっても、本発明に係る多孔質酸化鉄の砒素吸着能力は大いに発揮された。

また、予め本発明に係る多孔質酸化鉄のpHを酸性側に調整しておくことで、当該被処理液のpHが未調整であっても、本発明に係る多孔質酸化鉄の砒素吸着能力は大いに発揮された。

尚、表中の t r は、検出限界以下を示す。

【 0 0 5 0 】

(実施例 2)

実施例 1 と同様にして、本発明に係る多孔質酸化鉄試料 2 を製造した。

一方、試薬の Na F よりフッ素濃度 1 g / L のフッ素溶液を準備し、当該フッ素溶液を 3 種類に分け試料 (1 2) ~ (1 4) とした。

試料 (1 2) は、苛性ソーダを添加して、開始時で p H 9 に調整した。試料 (1 3) は、硫酸を添加して p H 3 に調製した。試料 (1 4) は、フッ素溶液は無調整であるが、多孔質酸化鉄試料へ実施例 1 (5) と同様な処理をした。

次に、多孔質酸化鉄試料 2 と、各フッ素溶液試料 (1 2) (1 3) とを、質量比で 1 対 1 0 の割合にて混合する。そして、当該混合物を震盪機で 1 時間震盪させた後、固液分離して、得られたる液の組成分析を行った。当該る液の p H、液中のフッ素の含有量を表 5 に示す。

10

一方、実施例 1 と同様にして、多孔質酸化鉄試料 2 の p H を 5 . 2 とした多孔質酸化鉄試料 2 * を調製した。

当該多孔質酸化鉄試料 2 * と、フッ素溶液試料 (1 4) とを、質量比で 1 対 1 0 の割合にて混合する。そして、当該混合物を震盪機で 1 時間震盪させた後、固液分離して、得られたる液の組成分析を行った。当該る液の p H、液中のフッ素の含有量を表 5 に示す。

尚、液中のフッ素の含有量は、東亜電波工業製イオンクロマトグラフィー (I A - 1 0 0) で測定した。

20

【 0 0 5 1 】

【表 5】

		PH		F
		開始時	終了時	(mg/L)
試料(12)	F	9	9.64	1057
試料(13)	F	3	3.5	55
試料(14)	F	無調整*	6.1	439

30

但し、無調整*とは、溶液側のpHは無調整だが多孔質酸化鉄試料のpHを調整していることを示す。

【 0 0 5 2 】

当該結果より、次のことが確認できた。

予め当該被処理液の p H を 9 以下に調整しておくことで、本発明に係る多孔質酸化鉄のフッ素吸着能力は大いに発揮された。

また、予め本発明に係る多孔質酸化鉄の p H を酸性側に調整しておくことで、当該被処理液の p H が未調整であっても、本発明に係る多孔質酸化鉄のフッ素吸着能力は向上した。

40

【 0 0 5 3 】

本発明による多孔質酸化鉄は、従来にはない、多種の環境負荷元素に対し高い吸着能力がある。この多孔質酸化鉄を用いることで、回収を所望する各環境負荷元素毎に吸着剤を使い分けることなく、回収が可能となる。この結果、設備、資材、管理の共通化によりコストが低減できる。

また本発明による多孔質酸化鉄は、粒径が大きく、カラムにての通水性も優れており、水酸化鉄化合物よりはるかに通水性がよいことから、環境負荷元素回収における生産性も飛躍的に向上される。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 5 4 】

【 図 1 】 本発明に係る多孔質酸化鉄試料 2 の T E M 写真である。

50

【図 2】本発明に係るスコロダイト試料のTEM写真である。

【図 3】本発明に係るスコロダイト試料のガス吸着法による測定 of 吸着等温線である。

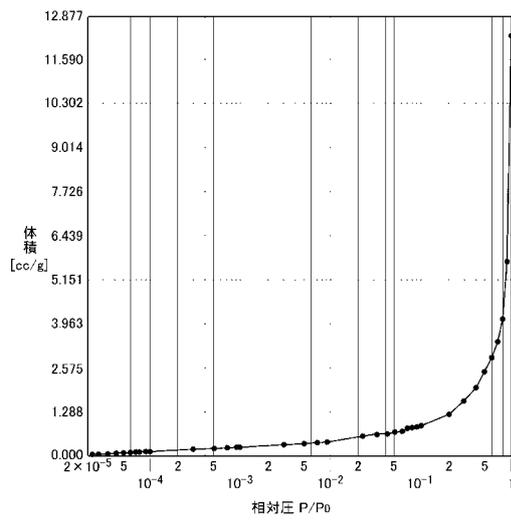
【図 4】本発明に係る多孔質酸化鉄試料 1 の BET 測定 of 吸着等温線である。体積とあるのは、吸着ガス量である。

【図 5】本発明に係る多孔質酸化鉄試料 2 の BET 測定 of 吸着等温線である。

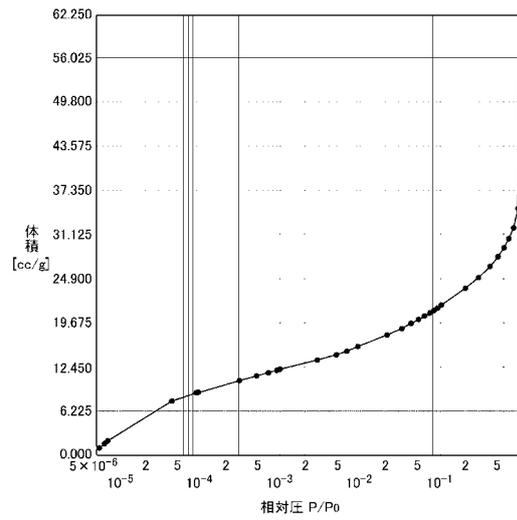
【図 6】本発明に係る多孔質酸化鉄試料 3 の BET 測定 of 吸着等温線である。

【図 7】本発明に係る多孔質酸化鉄試料 1 ~ 3、および、スコロダイト試料の粒度分布を示すグラフである。

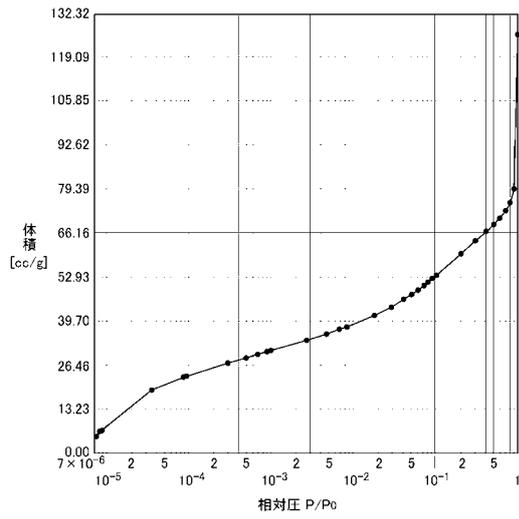
【図 3】



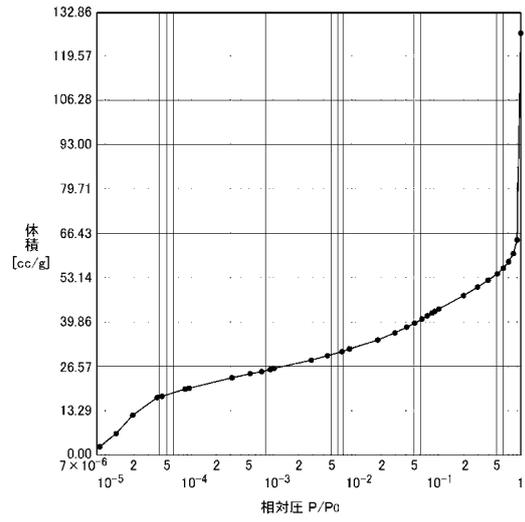
【図 4】



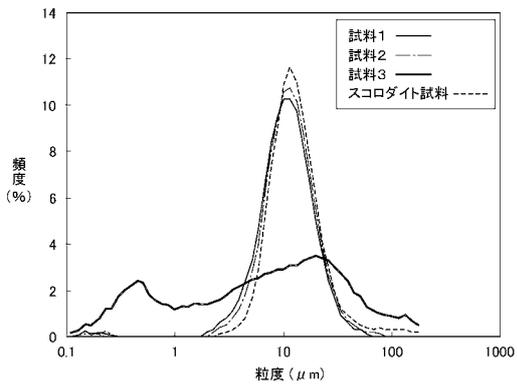
【 図 5 】



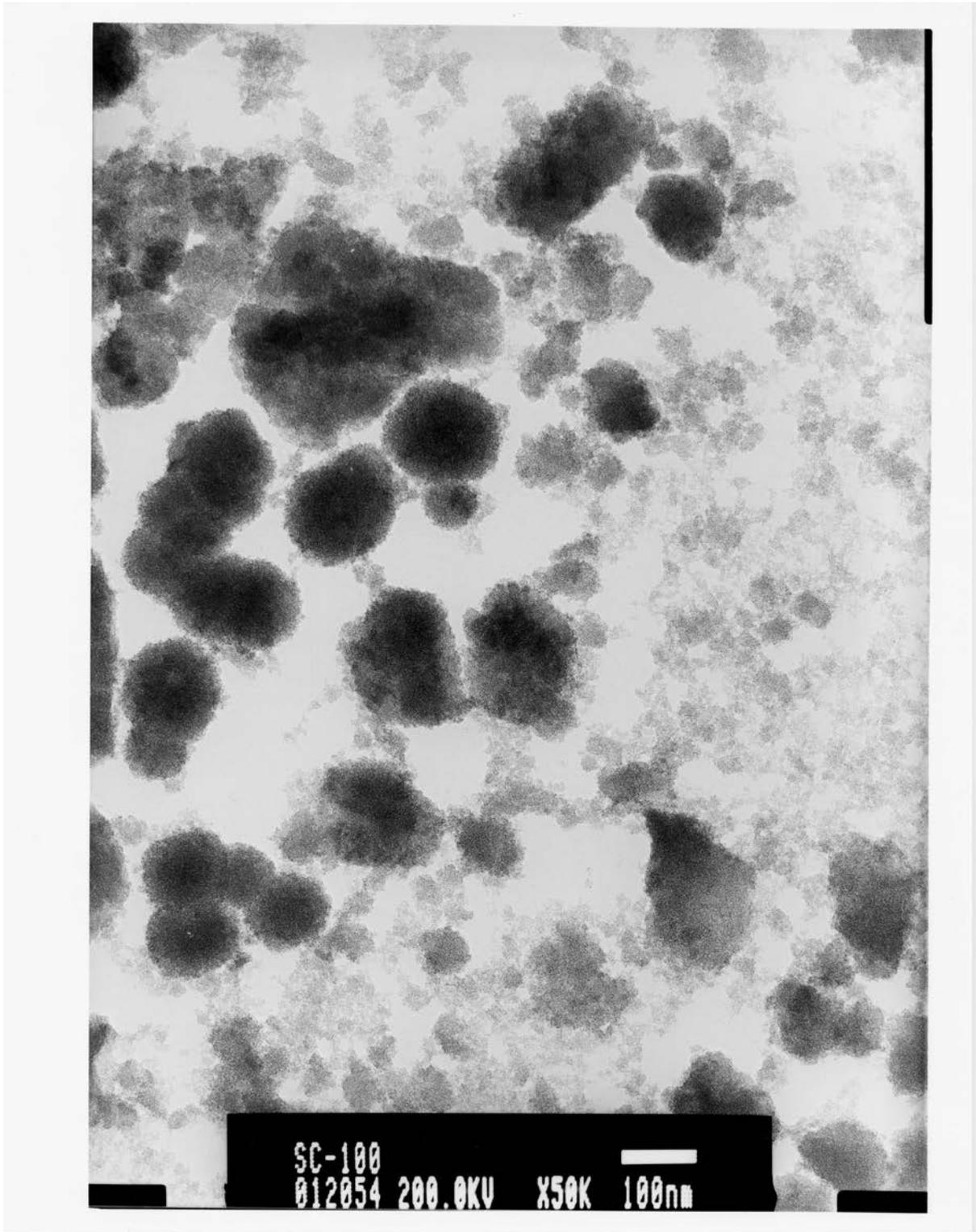
【 図 6 】



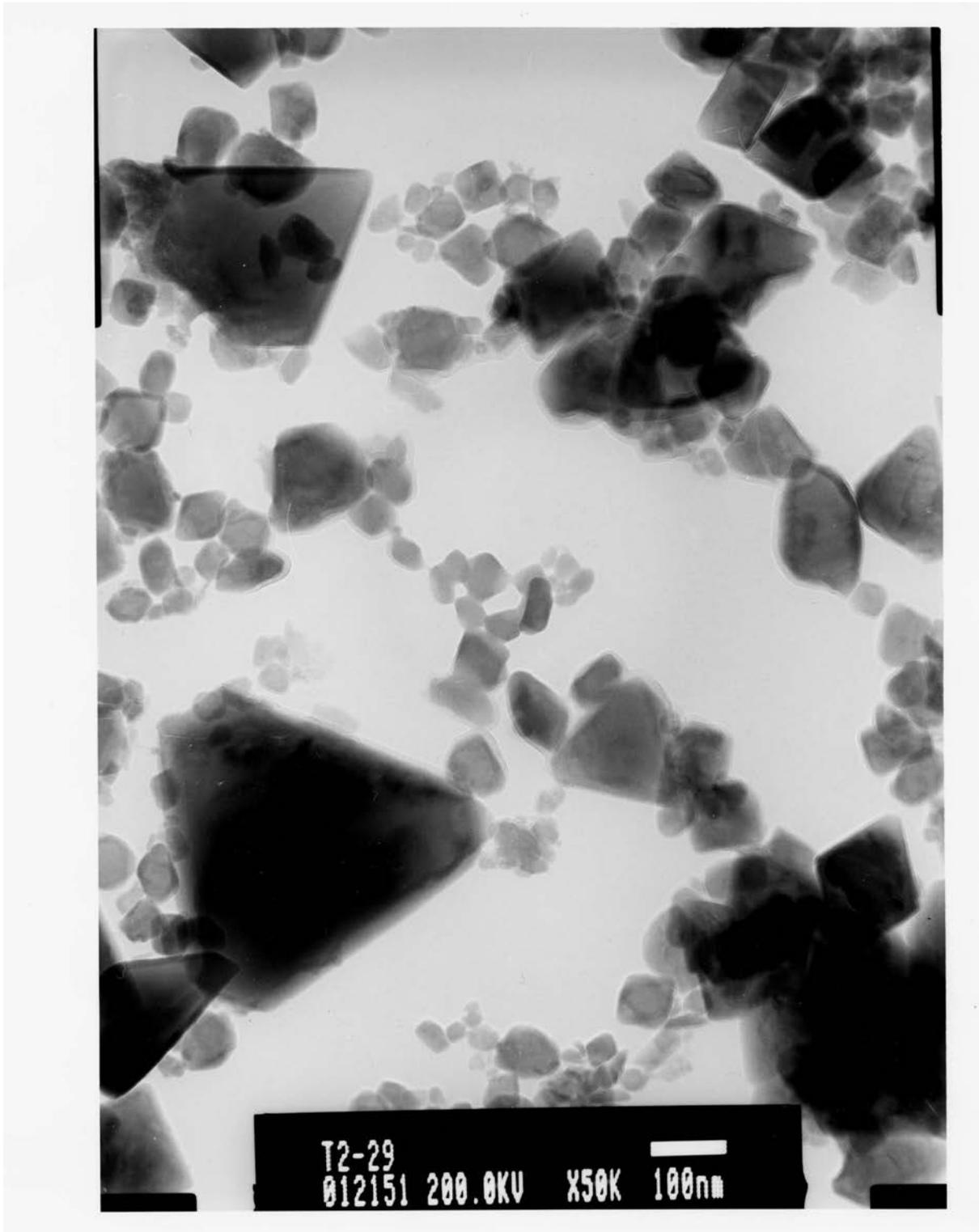
【 図 7 】



【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 久保 尚司
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAメタルマイン株式会社内

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特開2004-243206(JP,A)
特開2000-219920(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01G 49/00 - 49/08
B01J 20/06
C02F 1/28