

白金触媒上での亜ヒ酸の水中酸化および他金属の還元における亜ヒ酸共存の影響

近藤, 弘偉

<https://hdl.handle.net/2324/7363777>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



白金触媒上での亜ヒ酸の水中酸化および
他金属の還元における亜ヒ酸共存の影響

近藤 弘偉

目次

第1章 序論	5
1.1 研究背景	5
1.2 Asの除去手法	7
1.2.1 化学凝固	7
1.2.1.1 鉄	7
1.2.1.2 カルシウム	8
1.2.2 吸着	8
1.2.2.1 活性炭	8
1.2.2.2 バイオマス	9
1.2.2.3 金属酸化物	10
1.2.3 イオン交換	11
1.2.4 電気凝固	12
1.2.5 膜ろ過	13
1.2.5.1 ナノろ過膜	14
1.2.5.2 逆浸透膜	15
1.2.6 生物学的除去	15
1.2.6.1 微生物	15
1.2.6.2 ファイトレメディエーション	16
1.3 As(III)の酸化	18
1.3.1 化学酸化	18
1.3.2 光触媒酸化	19
1.3.3 生物学的酸化	19
1.4 触媒を用いた As(III)酸化	21
1.5 金属の水中還元	23
1.6 目的と構成	24
1.7 参考文献	26
第2章 担持白金触媒を充填した管型反応器における As(III) 酸化の速度解析	31
2.1 緒言	31
2.2 実験	33
2.2.1 触媒調製	33
2.2.2 触媒分析	33
2.2.3 As(III)酸化反応実験	33
2.2.4 分析	34

2.2.5	XANES 測定.....	35
2.3	結果と考察	36
2.3.1	触媒分析.....	36
2.3.2	モリブデンブルー法.....	36
2.3.3	As(III)酸化実験における触媒活性	39
2.3.4	反応溶液の組成.....	42
2.3.5	反応機構.....	44
2.3.6	反応速度式.....	48
2.3.7	As(III)完全酸化.....	55
2.4	結言	57
2.5	参考文献.....	58
第3章	白金触媒上での亜ヒ酸の酸化反応における Fe(III)添加効果.....	60
3.1	緒言	60
3.2	実験	61
3.2.1	Pt/SiO ₂ 触媒の調製.....	61
3.2.2	Fe(III)の沈殿実験	61
3.2.3	Fe(III)による As(V)沈殿実験	61
3.2.4	他の金属種が共存する As(III)酸化反応実験.....	61
3.2.5	分析	62
3.3	結果と考察	63
3.3.1	フェナントロリン吸光光度法.....	63
3.3.2	他金属種の共存効果.....	65
3.3.3	Fe(III)の沈殿条件の確認	67
3.3.4	Fe(III)による As(III)の酸化反応機構	71
3.3.5	Fe(III)を用いた Pt 触媒による As(III)酸化の促進.....	82
3.4	結言	87
3.5	参考文献.....	88
第4章	金属イオンの水中還元における亜ヒ酸共存の影響.....	90
4.1	緒言	90
4.2	実験	91
4.2.1	触媒調製.....	91
4.2.2	クエン酸による金属の還元.....	91
4.2.3	電解還元.....	91
4.3	結果と考察	93

4.3.1 クエン酸による金属イオン還元	93
4.3.2 電解還元.....	97
4.3.3 As(III)共存が金属還元へ与える影響の実プロセスへの応用	106
4.4 結言	107
4.5 参考文献.....	108
第5章 結言	109
謝辞.....	111

第1章 序論

1.1 研究背景

水は生命に必要不可欠な物質であり、人間の日常生活のみならず工業や農業、エネルギー生産など様々な産業で活用されている。一方でこれらの産業の発展に伴い重金属や染料、医薬品、油などによる水の汚染が世界中で深刻な問題となっている。

水の汚染物質の一つである重金属は一般的に比重が $4\sim 5\text{ g cm}^{-3}$ 以上の金属を指す。重金属は鉱業における採掘や精錬[1]、農業に使用される肥料、製紙、化石燃料の燃焼、さらには火山活動や土壌の風化などの自然の流れによって水中へと排出される[2]。水に溶けた重金属は飲料水として直接人体へ摂取されるほか、水を吸収した植物や植物を食物として消費する動物の体内に蓄積されたものが食事を通じて取り込まれることもある。重金属は生分解性が低いため一度体内に取り込まれると体外へ排泄されることなく組織に蓄積しやすい性質を持つ。重金属の中にはヒ素や六価クロム、水銀やカドミウムのように毒性を持つものや、亜鉛や鉄、銅などのように人体に必須ではあるものの過剰に摂取することで人体へ悪影響を及ぼすものが多く存在するため、重金属の水汚染による健康被害がもたらされる可能性がある。

重金属類の中でもヒ素 (As) は特に人体に有害な物質である。天然水中では As は主に三価の H_3AsO_3 (As(III)) または五価の H_3AsO_4 (As(V)) の形態で存在する。As(V)は体内でリン酸の置換や酸化的リン酸化の阻害を起こすことにより、人体に有毒である。また、As(III)はタンパク質チオールや近接するスルフヒドリル基と親和性があり、ホルモン受容体と結合して内分泌かく乱物質としてシグナル伝達を妨げる機能もあるため As(V)よりも有毒である。As が体内に取り込まれると神経障害や皮膚、肺、膀胱、腎臓の癌[3]、皮膚病、急性中毒、慢性中毒などの原因となる。これは As によって活性酸素種が生成されタンパク質、脂質、DNA にダメージが与えられるためであると考えられている[4]。このように As は非常に有害な物質であり水や土壌の汚染による健康被害も甚大なものであるため、WHO により 0.01 mg L^{-1} が飲料水中の許容濃度であると定められているほか、日本では工業排水中の濃度を 0.1 mg L^{-1} 以下にしなければならないと定

められている。このような理由から飲料水や工業排水中の As の除去は世界中で大きな注目を集めており、現在も様々な除去手法が研究されている。しかし As を水中から除去することは容易ではなく、高いコストやエネルギーが必要になるという課題が [2] [5] がある。次節でそれらの手法についてまとめる。

1.2 As の除去手法

1.2.1 化学凝固

化学凝固法では Fe 塩や Ca 塩などの試薬を使用して As を低溶解性の化合物に変化し沈殿させる。生成した凝集体は沈降しやすく濾過や沈降によって除去が可能である。化学凝固法は市販の化学物質を用いてシンプルな操作で行える手法であり、広い範囲の pH に適用することができ、さらに除去容量が大きいいため大規模な As 処理プロセスに適している。

1.2.1.1 鉄

工業用鉱物処理廃液からの As の除去において、鉄を使用して結晶性の低いヒ酸鉄の固体を形成させる手法は一般的な手法である。

Meng らはケイ酸塩、硫酸塩、炭酸塩が存在する条件での As(III)及び As(V)の塩化鉄(III)との共沈による除去について研究を行った[6]。pH3~11 の範囲で As 溶液に Fe(III)溶液を加えて共沈実験を行った結果、硫酸塩存在下で As(V)の除去率は pH が小さくなるにつれて大きくなり、pH=6 で 95 %まで増加した。一方で As(III)の除去率は pH が大きくなるにつれて大きくなり、pH=9.5 で 80 %に達した。ケイ酸塩は As(III)と同様に水酸化鉄へ吸着し、さらに Fe(III)と可溶性ポリマーやコロイドを形成するため塩化鉄との共沈による As(III)の除去を大きく妨げた。特に塩基性の条件では可溶性の Fe 濃度が大きく上昇し As(III)の除去が大幅に減少する可能性が示唆され、ケイ酸塩濃度が増加すると As(III)及び As(V)の除去率は大きく減少した。また、硫酸塩と炭酸塩は As(III)と As(V)どちらの除去にも影響を与えないことが明らかになった。

Le らは pH = 2~8 の Na_2HAsO_4 溶液に $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_3$ または $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を用いた反応試験を行い沈殿の分析を行った[7]。pH が増加するにつれて固体中の鉄とヒ素のモル比は増加し、pH の値が小さい条件では結晶性の低いヒ酸鉄のみが存在するが pH が上昇するにつれメイン相であるヒ酸鉄に加えてヒ酸塩が吸着したフェリハイドライトがマイナー

層として出現し平衡状態で存在することが明らかになった。

鉄を用いたヒ素の除去は比較的安価であるが、前もって As(III)を As(V)へ酸化することが必要な場合が多い。

1.2.1.2 カルシウム

排水中の As 除去法として、石灰(CaO)を加えることでヒ酸カルシウムとして沈殿分離する方法も広く用いられている。ヒ酸カルシウムはヒ酸鉄が安定でない高 pH 条件でも低い溶解度を示し安定である。

James らは中性以上の条件での Ca と As の沈殿形成について研究を行った[8]。Ca 添加後のヒ素濃度は 0.5 mg L^{-1} という低い値を示し、特に pH が大きい条件では As 濃度は 0.01 mg L^{-1} まで低下した。Ca/As 比が大きい範囲では常に純粋な $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が形成された。Ca/As モル比が 1.50~の条件で行われた実験では $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に加えて $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ の形成が確認された。この実験で生成した $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2$ や $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ 沈殿からの As 浸出は小さく、ヒ素の固定化に有効な手段であった。

1.2.2 吸着

吸着法は固体表面にヒ素を吸着させて除去する方法である。吸着法は化学物質の添加や複雑な操作が要求されないため、発展途上国などでも簡単に使用できる As 除去技術として広く用いられている。吸着材としては活性炭、バイオマス、金属酸化物などが使用される。この方法は高効率である一方、吸着材の再生や As 除去後の廃棄物処理が必要である。

1.2.2.1 活性炭

活性炭は大きな吸着容量を有する強力で一般的な吸着材であり、水溶液中から芳香族化合物や重金属イオンなどの様々な不純物や有害物質を除去することが可能である。活性炭は As(III)、As(V)の除去にも用いられる[9, 10]。

活性炭としては市販のココナッツ殻炭や泥炭ベースの炭、石炭ベースの炭を原料とした市販のものが広く用いられており、灰分含有量が高い炭素材料を用いることでより多くの As を水中から取り除くことが可能である。Ansari らは、市販の粉末/粒状の活性炭を用いてバッチ/カラムでの As(III)吸着試験を行った[9]。As(III)は pH が大きいほど除去効率が向上し、As(V)は pH が小さいほど除去効率が向上した。これは活性炭の吸着が表面の多孔質構造による物理的な吸着に加え、表面のイオン交換によっても起きていることによるものであると考えられる。As(V)は pH 2~12 の範囲では陰イオンとして存在する。活性炭の表面は酸性条件下で正に帯電し付随する陰イオンと釣り合うため、溶液中の陰イオンと交換が起きる。

また、合成活性炭を用いた研究も行われている。活性炭は空気の無い状態で原料を加熱した後、高温での物理的な活性処理や活性剤を用いた化学的な処理を施すことで製造される。その際に鉄や銅、銀などの金属を含浸させることで吸着性能を向上させた活性炭を用いたヒ素の吸着除去が行われている[11]。Gu らは飲料水中からの As の効率的な除去のために粒状活性炭 (GAC) ベースの鉄含有吸着材料 (As-GAC) を開発した[12]。As-GAC は GAC に FeCl_2 を含浸させたのち、 O_2 、 H_2O_2 、 NaClO などを用いた化学酸化によって Fe(II)を Fe(III)へと酸化することで調整された。バッチ試験の結果未処理の GAC と比較して As-GAC ははるかに高い吸着量を示し、特に NaClO を用いて酸化処理を行った吸着材が最も高い性能を発揮した。吸着材は Fe 含有量が約 6 %の時に最も高いヒ素除去効率を示し、それ以上 Fe が増加すると吸着性能は低下した。Fe 含有量が低い条件では Fe は主に As-GAC の外縁部に集中して分布していたのに対して、Fe 含有量が増加すると Fe は As-GAC の全体に均一に分布していた。また Fe 鉄含有量が 7%を超える条件では BET 表面積の低下がみられ、これは鉄により GAC の細孔がふさがれたことによる元であると考えられた。

1.2.2.2 バイオマス

藁や植物の殻などの農産物や農業廃棄物を用いたヒ素の吸着除去は、環境に優しく低コストで実現可能な手法として注目されている。これらの天然素材は大量に生産され廃棄されることが多いため、有効利用することで持続可能な水処理方法となりうる。セル

ロース、ヘミセルロース、リグニンを主成分とし多孔質構造を持つ藁や植物の殻、繊維[13]などは、多孔質構造を持ち表面積が大きいため吸着材として優れた性能を発揮し、化学薬品を使用しないため環境への負荷が少ない。

Amin らは、精米の副産物である籾殻（RH）を充填したカラムを用いた As(III)及び As(V)の除去試験を行った[14]。吸着材として籾殻を用いることで $100 \mu\text{g L}^{-1}$ の As(III)と As(V)を 100 %処理することが可能であった。また、バッチ試験により測定された最大吸着容量は初期濃度が 0.5 mg L^{-1} の条件で As(III)が $16 \mu\text{g g-RH}^{-1}$ 、As(V)が $13 \mu\text{g g-RH}^{-1}$ であった。RHによる As(III)、As(V)の吸着は親和性による吸着もしくは RH 表面と As(III)、As(V)の陰イオン交換によるものであり、高 pH では As(III)、As(V)のイオン化や RH 表面のヒドロキシル基の増加により吸着量の減少が見られた。一方で中性付近の pH では最大の除去効率が得られ、地下水からの As 除去における有効性が示唆された。使用後の RH は KOH などの塩基性の溶液により As 種の脱着が可能であるため二次汚染の問題が発生せず、使用後に燃料源としての利用も期待できる。

バイオマス材料は乾燥させた後細かく粉砕してそのまま用いられるだけでなく、表面に存在するヒドロキシル基を利用して鉄イオンを吸着させることで As 吸着能力のある Fe_3O_4 結晶を形成するなど、担体として化学的な改質を加えて用いられることもある。Tian らは農業廃棄物である麦わらに鉄イオンを吸着させた磁性麦わら（MWS）を用いたヒ素吸着試験を行った[15]。MWS は担持されていない Fe_3O_4 と比較してはるかに大きな吸着容量を示し、これは麦わらがテンプレートとして用いられることにより Fe 吸着時に Fe_3O_4 粒子の凝集が抑制され有効吸着面積が大きくなったことによると考えられた。MWS の吸着容量は As(V)に対しては pH の増加とともに減少し、As(III)に対しては pH = 7~9 で最高値を示した。

農業廃棄物による As の吸着は廃棄バイオマテリアルの有効な利用方法として注目を集めている。また、植物由来の材料のほかに、エビやカニなどの節足動物の外骨格に由来する物質であるキトサンも As 吸着除去手法の一つとして研究が行われている[16]。

1.2.2.3 金属酸化物

金属酸化物は高い表面積と特異的な表面化学特性を持ち、As を効率的に吸着する能

力がある。As 吸着に用いられる金属酸化物としては酸化鉄 (Fe_2O_3 , Fe_3O_4)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化マンガン (MnO_2)、酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)などがある。酸化鉄は高い吸着能力を示し比較的安価で豊富に存在する物質を用いてヒ素の除去を行うことができ、 MnO_2 や TiO_2 を用いた場合には酸化剤[17]や光触媒としての効果により As(III)の酸化を同時に行うことが可能である。

Yan らは As イオンと Cd イオンを含む Cu 精錬排水の処理に固液分離が容易な粒状 TiO_2 カラムを用いた[18]。粒状 TiO_2 は高濃度の As と Cd を含む液に対して pH=5~7 で高い吸着容量を示し、実際の工業排水処理への有用性が示唆された。また、3 本のカラムを連結して使用することで As(III)と Cd の濃度を排水の規制要件を下回る値まで減少させることが可能であった。使用後の TiO_2 に H_2SO_4 と NaOH による再生処理を施すことで吸着された As(III)と Cd が放出され、再生された TiO_2 は 10 回の繰り返し使用での As(III)と Cd の除去に効果を示した。また脱着された As(III)と Cd は沈殿により液中から分離することが可能であり、除去後に化学物質の原料としての使用が可能であることが示唆された。

Dixit らは複数の Fe 酸化物に対する As(V)と As(III)の吸着に浮いて研究を行った[19]。非晶質酸化鉄 (HFO)、ゲータイト、マグネタイトへの As 吸着試験を行い、HFO、ゲータイトは pH が大きくなるにつれて As(V)吸着量が低下することが明らかになった。HFO の最大吸着容量はゲータイトと比較して非常に大きく、これは HFO の比表面積がゲータイトと比較してはるかに大きいという分析結果と一致していた。pH の As(III)吸着量への影響は As(V)吸着量への影響と比べて小さくなり、HFO では pH が 6~9 の範囲で極大値が見られた。ゲータイトは吸着量への pH の影響がほとんど見られなかったが、マグネタイトは pH が大きくなるにつれて As(III)吸着量が増加した。

金属酸化物による吸着は水中の As の除去に高い効果を発揮し、また金属酸化物が安定であるために繰り返し再生利用することが可能である。その一方で TiO_2 などの材料は高価であり、そのコストが問題となる。

1.2.3 イオン交換

イオン交換法はイオン交換樹脂を用いて水中の As を除去する方法である。イオン交換樹脂は合成高分子材料であり内部に多数のイオン交換基を持っており、これらの交換基が溶液中の同種の電荷を持つイオンと置換することで溶液中の目的物が吸着材に固定される。イオン交換樹脂には陽イオン交換樹脂や陰イオン交換樹脂があるが、As 除去においては陰イオン交換樹脂が用いられる。イオン交換樹脂による As 除去は、水中の As 陰イオン (H_2AsO_4^- 、 HAsO_4^{2-} 、 H_2AsO_3^- など) がイオン交換樹脂の陰イオン交換基と置換され、この交換によりヒ素が水中から除去され樹脂に固定されることで行われる。陰イオン交換樹脂としては強塩基性陰イオン交換樹脂 (SBA) や弱塩基性陰イオン交換樹脂 (WBA) が用いられる。SBA は高い交換容量を持ち広範な pH 範囲で使用可能であり As(V) の除去に効果的だが、再生には強アルカリが必要とされる。WBA は低 pH での使用に適しており再生が容易な一方で使用可能な pH 範囲が狭いという欠点がある。

Zhang らは As の吸着除去における繊維材料の課題点である機械的特性の悪さや再生の難しさを改善するために、ポリアクリロニトリル (PAN) 繊維を二段階合成することで RPFA-I と呼ばれるアミノ基を持つイオン交換樹脂を調製し As(V) の除去を行った[20]。RPFA-I はヒドラジンを用いた架橋により繊維の機械的特性の損失が防がれアミノ修飾された材料である。RPFA-I は pH が 6.2 の時最大の吸着容量を示した。これは pH < 7.0 では水中の As(III) イオンは主に H_3AsO_3 の状態で存在するが、pH が増加すると H_3AsO_3 含有量が徐々に減少することによると考えられる。RPFA-I は特に As(V) の除去に対して高い効果を発揮した。また、使用済みの RPFA-I は希薄な NaOH での処理により再生可能であり、複数サイクル繰り返し使用しても吸着容量はわずかに低下するのみであった。

イオン交換樹脂は高い As 除去能力を持つが、初期コストが高価であり定期的に行わなければならない樹脂の再生にもコストがかかる。

1.2.4 電気凝固

電気凝固法は電気化学的プロセスを利用して溶液中の溶解性汚染物質を不溶性の形態に変え凝集させて除去する技術である。電気凝固は手動での凝固剤の投入が必要なく小規模

な装置で用いやすい水中の汚染物質を除去するための効果的な方法であると言われているが、エネルギーの供給が必要である。

電気凝固法は電解セルを用いて行われ、陽極と陰極には通常 Al や Fe が使用される。電流を流すことで陽極が酸化され Al^{3+} や Fe^{3+} などの金属イオンが放出される。放出された金属イオンは水中で水酸化物を形成し、さらに生成した水酸化物が酸化物やオキシ水酸化物を形成する。これらのオキシ水酸化物や酸化物がヒ素種と反応し不溶性の複合体を形成し凝集体となる[21]。生じた沈殿は沈降やろ過によって除去される。

Lakshmanan らは陽極に鉄、陰極にステンレス鋼を用いた電気凝固による As(III)、As(V) の除去能力について検討し、中性付近の pH で Fe^{2+} , Fe^{3+} による化学凝固との比較を行った[22]。化学凝固を用いた場合と比較して電気凝固を用いた場合の As(III) 除去率は高く、これは電気凝固中に一時的な pH の上昇が起きたことによると考えられた。また、As(V) の除去量についても同様の比較を行うと、 Fe^{3+} を用いた化学凝固では約 100 % の除去率が得られたが、 Fe^{2+} を用いた際には水中に Fe^{2+} ほとんどが可溶性の鉄として存在し、As(III) の除去はほとんど起こらなかった。電気凝固による As(V) 除去では pH 6.5 では除去率が不安定であったが、pH=7.5, 8.5 では化学凝固と比較して同程度の除去率が得られた。この電気凝固中にはヒ素の除去効果のない Fe^{2+} が生成しており、これにより pH が低い条件での As(V) 除去率が低下したと考えられた。化学凝固、電気凝固の双方で As(III) の除去率は As(V) の除去率よりも低く、反応中に As(III) の顕著な酸化も見られなかった。

1.2.5 膜ろ過

膜ろ過法では浸透膜やナノフィルターを用いて物理的にヒ素を除去する。膜による除去は汚染物質の分離やメンテナンスが容易であり他の種類のイオンや分子の除去も可能であるのに加え化学薬品も必要としない。そのため膜分離は効率的な As 除去アプローチの一つとして知られており、家庭用フィルターなどに適していると考えられている。精密ろ過 (MF) 膜、限外ろ過 (UF) 膜、ナノろ過 (NF) 膜、逆浸透 (RO) 膜など様々な種類の膜を用いたヒ素の除去結果が報告されているが、特にナノろ過膜と逆浸透膜が有望な技術であるといわれている[5]。これらの手法は非常に高い除去効率を示す一方

で初期投資と運用コストが高いというデメリットがありエネルギー消費量が多いことから発展途上国などでの使用は現実的ではない[23]とされている。しかし自転車ポンプを用いたシステムを使用することでその問題を解決できるという可能性が示唆されている[24]。

1.2.5.1 ナノろ過膜

NF 膜の特徴の一つとして、多価イオンに対する高い保持力と一価のイオンに対する中程度の保持力がある。

Oh らは動作圧力が低い条件で芳香族ポリアミド製の NF 膜である ES10, HS5110 を用いた分離プロセスでの As(III)と As(V)の除去について研究を行った。クロスフローNF プロセスを使用して低作動圧力域で除去を行うと、As(V)はほとんど完全に除去された一方で As(III)は約半分が除去されないままであった。Oh らが実験を行った条件では As(V)はイオン化された状態で存在するのに対して As(III)は中性溶質として存在しており、NF 膜は負に帯電していた。これらの結果から分子電荷や分子密度などの化学的特性によって膜による除去効率が異なることが示された。また、バングラデシュ農村地域の井戸水に対して自転車ポンプシステムを用いた低圧 NF 試験が行われ、低い圧力で約 90 %のヒ素除去率が得られた[24]。しかしこの除去率ではバングラデシュの飲料水基準を満たすことはできず、As(III)の除去率に対して As(V)の除去率が高かったことから、NF 膜プロセスを As 汚染地下水に適用するには As(III)を As(V)に事前酸化する必要性が示唆された。

Cuong らは高い選択性と低い動作圧力での回収率の向上のための複合薄膜として市販の TFC ポリアミド負電荷膜 (NE-90) を用いて pH=5.7, 8.0 での As 除去性能とメカニズムの評価を行った。その結果 NF 膜の As(V)に対しての除去性能が As(III)に対しての除去性能よりも高い理由が、どちらのイオンも膜による立体排除を受けることに加えて、As(V)イオンは負に帯電したイオンとなるため、帯電ドナン電位と呼ばれる電位差による排除も受けることに起因することを見出した[23]。帯電した膜が電解質溶液と接触すると、供給側と透過側の両方の膜溶液界面で共イオンと対イオンの濃度分配が発生する。膜と供給側の界面では共イオンはドナン電位によって排除されるが対イオンは引き付

けられ、膜内における共イオンの濃度はバルク濃度の増加または有効膜電荷の現象とともに増加し、対イオン/共イオンの価数がそれぞれ増加/減少すると膜内の共イオン濃度が増加する。

1.2.5.2 逆浸透膜

Teychene らは合成汽水・海水用 RO 膜を用いた As とホウ素 (B) の除去の研究を行った[25]。膜処理試験の結果総溶解溶質 (TDS)濃度は処理前の濃度の 99 %以下になった。さらに低圧・低 pH 条件でも As, B の濃度はそれぞれ WHO のガイドラインを満たす濃度まで低下した。pH を増加させると As, B とともに電離により負に帯電した分子の割合が増加し除去率が増加した。

Abejón らは RO 膜を用いた As(V)の除去プロセスの最適化について検討を行った[26]。圧力 10~40 bar の範囲で 4 種類のポリアミド RO 膜 (AD、BE、SW30HR、UTC 80 B) を用いて As 溶液を処理した結果、すべての圧力条件で As 除去率は 0.90 より高く特に BE 膜を用いた実験では非常に高い除去率が得られた。また As 濃度 $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ の水を住民数 20000 人、一人当たり一日 100 L で $2000 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$ 処理する n 段 BE 膜カスケードを想定した As(V)除去コストの最適化が行われた。最適化後の二段階カスケードの総コストは 1041 ドル day^{-1} 、水 1 m^3 あたり 0.52 ドルでありエネルギー消費は総コストの 35 % を占めた。総コストは電気料金、住民数、汚れによる RO 膜寿命の低下などにより変動した。

1.2.6 生物学的除去

1.2.6.1 微生物

微生物によるヒ素除去は、微生物の活動によって起こる酸化還元、バイオメチル化、吸着、錯体形成プロセスを通じて As を無毒化、移動、固定化する手法である。

Weeger らは休止細胞密度 $5 \times 10^8 \text{ CFU mL}^{-1}$ で 0.4 mM h^{-1} の速度で As(III)を酸化できる *Herminnimonas arsenicoxydans* ULPAs1 株を報告した[27]。ULPAs1 株は As(III)を添加した液体培地 (CDM) 上で培養された。培地中のリン酸濃度を変えて細胞増殖試験を行っ

た結果、As(III)は完全に酸化されており、最大の細胞密度が得られる最適リン酸濃度条件下では As(III)酸化速度も増加した。また、ULPAs1 株は As(III)の最小発育阻止濃度 (MIC) 6.65 mM を有しており、未添加培地と As(III)添加培地で変わらない成長を示した。

Michalke らは生物における解毒戦略として一般的である[28]、As のメチル化のメカニズムについて研究を行った[29]。M. formicicum DSMZ 1535T、M. thermoautotrophicum DSMZ 1053T、M. barkeri DSMZ 800、C. collagenovorans DSMZ 3089T、D. gigas DSMZ 496、D. vulgaris subsp. vulgaris DSMZ 644T を複数の培地上で培養した結果、無機ヒ素を添加し培養した際に揮発性ヒ素誘導体が検出された。M. formicicum はアルシン、モノメチルアルシン、ジメチルアルシン、トリメチルアルシンなどを生成した。

Bentley らは細菌や原核生物の As メチル化においてメチルアルソン酸、ジメチルアルシン酸、トリメチルアルシン酸化物などが生成され最終的にトリメチルアルシンが生成されると報告した[30]。

生物学的な As 除去の利用例としては、混合された微生物集団が As を含む水と接触して As を吸着または変換する活性汚泥システムや、人工湿地で植物の根圏に生息する微生物が As を除去する湿地システムなどがある。湿地システムでは植物の根が微生物の活動をサポートし As の吸着や変換を促進する。活性汚泥システムは大規模な排水処理に適しており、湿地システムは自然に近い環境での処理が可能である。

1.2.6.2 ファイトレメディエーション

植物を利用して汚染物質を除去する手法であるファイトレメディエーションは特定の有毒元素を大量に蓄積、移動、濃縮でき、さらに要求される栄養素の投入量が少なく管理が容易で環境の持続性も高いことから注目を集めている[5, 31]。土壤に含まれる水中の As を植物が根から吸収することで除去が行われるほか、一部の植物ではトランスポーターたんぱく質によって根から葉へと As の輸送を行う。

Lee らはクアラルンプールとセランゴールの鉱山廃棄物を含んだため池に生息する水生植物について調査を行った[32]。複数のため池から As 含有水と植物が採取され、採取した植物を As 含有プール水に投入した。その結果 *Hydrilla verticillaia* が高いヒ素含有

量を示すことが確かめられた。また、リン酸の存在は As(V) の吸収を阻害し、高濃度のリン酸存在下では As の吸収はほとんど起こらなかった。

Huang らは As を過剰に蓄積するシダ植物である *Pteris vittata* と *Pteris cretica* の As 除去性能について研究を行った[33]。水耕栽培された 2 種の As 高蓄積シダ (*Pteris vittata* および *Pteris cretica* cv. *Mayii*) と 1 種の非蓄積シダ (*Nephrolepis exaltata*) を As を含む水に懸濁した結果、*P. vittata* は 46 時間以内に As を完全に除去することができた。さらに同じ株を用いて As 溶液を処理する実験を 3 回繰り返し替えたところ、高い As 吸収量が確認され、*P. vittata* の再使用性が示された。同様の植物齢では *P. vittata* と *P. cretica* はどちらも同様の As 植物濾過効率を示し、水から As を迅速に除去して WHO の飲料水制限値未満の As レベルを達成することができた。

また、Zhang らは水生シダ植物 *Azolla* の As 蓄積と As 耐性について調査を行った[34]。50 mmol L⁻¹ の As(V) への暴露時には葉に 54 mg kg⁻¹~284 mg kg⁻¹ の As が吸収された一方で、50 mmol L⁻¹ の As(V) に暴露された 50 株のうち 30 株は 10 日間の生存ができないことが明らかになった。

生物を用いた除去は環境に優しく持続可能な As 除去手法として研究が進んでいるが、除去効率が低いため処理速度が遅く、微生物の活動が温度や pH などの環境条件に依存するため最適な管理が必要であることが課題である。

1.3 As(III)の酸化

1.2 で述べたような法によって As の除去を行う場合に、As(III)の酸化は重要な工程となる。As(III)は化学的に安定であるため吸着や沈殿による除去効率が As(V)と比較し低下することが多く、さらに As(V)よりもはるかに毒性や溶解性、移動性が高いため、完全な As 除去を達成するためには前もって As(III)を As(V)へと酸化処理をしてから除去を行うことが求められる[35]。

しかし As(III)は中性条件下では安定であるため As(V)へと酸化する反応は非常に遅く、この As(III)酸化のための手法として化学酸化、光触媒酸化、生物学的酸化などの手法が研究されてきた。

1.3.1 化学酸化

化学酸化では、塩素や過マンガン酸カリウム、過酸化水素、オゾンなどの酸化剤を用いて As(III)を酸化する。

Dodd らは遊離塩素やオゾンを用いた As(III)酸化について調査し、速度論とメカニズムの分析を行った[36]。反応は酸化剤と As(III)が 1:1 で反応する一時反応であり、遊離塩素、 O_3 による反応は非常に迅速であった。

Kim らは As, Fe, Mn を含む地下水サンプルに対して O_2 、 O_3 を用いた As(III)酸化反応の比較を行った[37]。地下水中の As(III)の As(V)への酸化速度は O_3 を用いた場合は早かったが、 O_2 を用いた場合は遅かった。また、反応速度は溶存している Fe, Mn の影響を受けた。

Pettine らは H_2O_2 を用いた As(III)酸化速度について研究を行った[38]。As(III)の酸化速度は pH の上昇、温度の上昇とともに顕著に増加した。また、 H_2O_2 との反応による As(III)酸化が生物学的な As(V)の還元と競合し、天然水中の As の化学種分化において重要な役割を果たす可能性が示唆された。

化学酸化によって As(III)の酸化を行う手法では大量の酸化剤を使用し続けるため高いコストがかかり、また生成物による排水の二次汚染の懸念がある[39]。

1.3.2 光触媒酸化

TiO₂ などの光触媒は酸化剤を使用する必要がなく高い As(III)酸化能力を発揮し[39]、さらに光触媒として金属酸化物を用いることで酸化後の As(V)を吸着除去することも可能である[40]。

光触媒を用いた酸化法では、Wei らがアナターゼ型 TiO₂を用いた As の除去について研究を行い、吸着速度や光触媒酸化プロセス、pH の影響について調査した[41]。その結果吸着速度は疑似二次速度論モデルであらわすことができ、吸着等温線はラングミュアモデルとよく一致した。また、酸化反応は pH が 2~11 の範囲では pH が高いほど反応速度も速くなり、これは高 pH で As(III)が As(V)よりも触媒に強く吸着することによると考えられた。一方でさらに高い pH 条件では反応速度が低下した。

また、Samad らは CuO/ZnO ナノ粒子による As の光触媒酸化と吸着除去について研究を行った[42]。CuO と ZnO を混合することでそれぞれを単独で使用的場合と比較して As(III)酸化効率が大きく増加し、CuO が ZnO の光触媒活性に顕著な影響を与えることが示された。酸化吸着同時除去を行った実験では、As(III)が高い移動性により触媒表面へ到達してから As(V)に変換され触媒上に蓄積することで高い除去効率が得られることが示唆された。

このような光触媒を用いた手法は高い As(III)酸化効率を示すが、触媒の活性のために UV を照射する必要があり、そのエネルギーが課題となる。

1.3.3 生物学的酸化

Herrera らは、固定した As 酸化菌株を使用した As 汚染水の生物学的処理について評価を行った[43]。活性炭に固定した *P. migulae* VC-19 は高い As(III)変換率を示し、生物学的な As 解毒システムに適していることが明らかになった。この結果から、化学酸化剤を用いない手法として As 汚染水処理におけるバイオテクノロジーの応用の可能性が示唆された。

生物学的な酸化では微生物や植物を用いた As(III)の酸化が行われるが、温度や pH などの条件を用いる生物の生育に適した条件に適切に調整する必要があり、また生物のヒ素濃度の耐久に限界がある。

このように現在用いられている As(III)酸化手法には様々な理由でコストやエネルギーを必要とするため、より効率的かつ経済的な手法の確立が望まれている。

1.4 触媒を用いた As(III)酸化

このような状況の中で近年、貴金属ナノ粒子を SiO_2 や TiO_2 などの担体に固定化した担持貴金属触媒を用いた As(III)の酸化が注目されている。この手法の革新的な点は、電気や光など外部からのエネルギー供給を必要とせず、水中の溶存 O_2 を酸化剤として高効率で As(III)を As(V)へと酸化できる点にある。 O_2 は水中や空気中に豊富に存在する安全な物質であるため、環境に優しく低コストで運用できる As(III)の酸化へのアプローチとしての活用が期待されている。

Li らの研究では、 KMnO_4 が存在する水溶液中では、 KMnO_4 の還元生成物である MnO_2 の触媒効果によって As(III)の空気酸化が促進されていることが示唆された[44]。

Zhao らは ZrO_2 、 SiO_2 、 As_2O_3 、 TiO_2 担持 Pt 触媒を用いた As(III)酸化反応試験を行った[45]。金属酸化物担体の触媒活性は $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Pt}/\text{TiO}_2 < \text{Pt}/\text{SiO}_2 < \text{Pt}/\text{ZrO}_2$ の順であり、特に Pt/ZrO_2 では迅速な酸化速度が得られた。これは Pt/ZrO_2 触媒の Pt 粒子サイズがほかの担体を用いた Pt 触媒の Pt 粒子サイズと比較して小さいことが理由であると考えられる。 Pt/ZrO_2 は 4 サイクルの繰り返し使用後も高い触媒活性を示し、繰り返し使用できることが確かめられた。速度論的解析により Pt/ZrO_2 による As(III)の酸化は擬一次速度論に従うことがわかり、酸素の反応次数が 0.5 であると仮定すると見かけの活性化エネルギーは中性条件下で約 31.1 kJ mol^{-1} であった。Zhao らの研究により触媒反応プロセスが汚染水中の As(III)処理の実用化に大きな可能性を秘めていることが示唆された。

Kim らは TiO_2 担持 Pt 触媒を用いた As(III)酸化について研究を行った[46]。 TiO_2 の光触媒機能排除のため暗所で行われた実験では Pt/TiO_2 の高い As(III)酸化能力が示された。また、Pt 上で As(III)の酸化が進行しており、Pt 表面が As(III)から電子受容体への電子移動を媒介していることが示唆された。酸化剤スカベンジャーを用いて As(III)の酸化反応試験を行うと、 H_2O_2 スカベンジャー存在下でのみ As(III)酸化速度が低下しており、 O_2 存在下で生成された H_2O_2 が As(III)の酸化に関与していることが示された。担体を変えた As(III)酸化実験の As(III)酸化効率の順位は金属酸化物による H_2O_2 誘起 As(III)酸化反応の結果と類似しており、 TiO_2 は Pt ナノ粒子を分散させる単体としてだけでなく、As(III)酸化に利用される H_2O_2 の活性剤としても機能していることが明らかになった。

担持貴金属触媒を用いることで水中の As(III)を迅速に酸化することが可能であり、さらに薬品やエネルギーの継続的な消費が不要なく固体触媒の再利用が可能であることから効率的かつ環境にやさしい As(III)酸化手法として注目を集めている。

1.5 金属の水中還元

金属イオンの水中還元は様々な工業の場で用いられる技術である。例えば排水処理や金属材料の製造、金属精錬などの現場で、目的に応じて様々な手法による金属イオンの水中還元が行われている。

排水処理においては、水中での Cu(II) [47, 48]や Se(VI) [49]、Cr(VI) [50]の除去などについて効率的な還元除去のための研究が行われている。

金属ナノ材料の設計と製造においても金属の還元が用いられることがある。Ag は優れた導電性や触媒活性、抗菌作用を示すナノ材料として用いられる。特に、Ag ナノ粒子の製造には湿式法が適しており、Ag イオンの水中還元法が研究されている[51] [52]。金属の精錬プロセスとして、Cu の精錬工程では純銅を得るために電解還元が行われている[53]。この手法では炉で得られた精製粗銅を陽極、純銅を陰極として硫酸銅中に入れ電流を流し、粗銅を硫酸銅水溶液に溶出させてから陽極に析出させることで純度の高い Cu が精製される。また、Ag の精錬においても電解精錬が用いられる[54]。この手法では、Au や Pt を含む粗銀を陽極に用い、硝酸銀水溶液を電解液として電解還元を行うことで純度の高い銀析出物を得る。

金属精錬の溶液中には除去が難しい As が含まれていることがあるが[55] [56]、As(III) は酸化されにくいため、これまで As(III)の共存が金属の還元に大きな影響を与えることはないと考えられていた。しかし、Pt 触媒存在下では As(III)の酸化が起りやすくなるため、金属の還元にも影響を与える可能性が考えられる。

1.6 目的と構成

担持貴金属触媒を用いた As(III)酸化は優れた As(III)酸化手法であると考えられるが、固体触媒を用いた As(III)酸化を実プロセスへ適用する際に考慮しなければならない、反応速度解析や流通系の反応器中での反応、共存金属イオンの影響についての研究はほとんど行われていなかった。そこで本研究では担持貴金属触媒を用いた水中での As(III)酸化反応について実プロセスへの応用に必要とされる検討を行うことを目的とする。

第 1 章は序論であり、研究の背景及び目的を述べた。

第 2 章では SiO₂ 担持 Pt 触媒を充填した管型反応器を用いて O₂ による As(III)の酸化反応機構の解明を行う。As(III)濃度や接触時間などの反応条件を変化させた実験を行い As(III)酸化速度の変化を調べ、速度解析により反応機構を推定する。また明らかにした反応機構に基づいて速度式を導出する。さらに得られたデータに基づいて反応条件を設定し、実際の廃液に近い条件で十分な酸化速度が得られるかを確かめる。

第 3 章では Pt 触媒を用いた As(III)の水中での酸化反応における金属イオン共存の影響について、特に Fe(III)を対象として検討を行う。金属イオンは鉱排水などに含まれる物質であり、排水処理において As の酸化プロセスよりも前の段階で除去されることが一般的である。しかしその中には As の沈殿剤として使用される Fe(III)も含まれている。この Fe(III)を単に除去するだけでなく As の除去に利用することが可能であるならばより効率的な排水処理が可能となる。一方で流通式の反応器では金属イオンは沈殿の形成などにより閉塞の原因ともなる。そこで触媒を充填した流通式の反応器を用いた As(III)酸化に対する共存金属イオンの検討を行った。

第 3 章の結果から、Pt 触媒存在時には Pt 上に吸着された As(III)が Fe(III)と酸化還元反応を起こしていることが示唆された。

そこで第 4 章では As(III)を用いた金属の還元反応の促進について調べる。金属の還元は工業的に重要な技術であり、水中の金属除去や金属材料の製造、金属の精錬などに用いられている。金属精錬においては As(III)が共存していることも多いが、As(III)は難酸化性であるためこれまでその影響は小さいと考えられていた。しかし Pt 触媒上では 3 章で示すように As(III)が金属の還元に大きな影響を与える可能性がある。Fe(III)、Cu(II)、

Ag(I)、を対象として還元剤や電気を用いた還元反応を行い、As(III)の存在による反応速度の違いを調べる。

第5章では2、3、4章の結果をまとめる。

1.7 参考文献

1. K. Hayat, S. Menhas, J. Bundschuh and H. J. Chaudhary , *Microbial biotechnology as an emerging industrial wastewater treatment process for arsenic mitigation: A critical review*. Journal of Cleaner Production, 2017. **151**: p. 427-438.
2. Mohan, D. and C.U. Pittman, *Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **142**(1-2): p. 1-53.
3. P. Devi, A. Thakur, R. Y. Lai, S. Saini, R. Jain and P. Kumar, *Progress in the materials for optical detection of arsenic in water*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2019. **110**: p. 97-115.
4. Tsai, S.L., S. Singh, and W. Chen, *Arsenic metabolism by microbes in nature and the impact on arsenic remediation*. Curr Opin Biotechnol, 2009. **20**(6): p. 659-67.
5. S. Alka, S. Shahir, N. Ibrahim, M. J. Ndejiko, D.-V. N. Vo and F. A. Manan, *Arsenic removal technologies and future trends: A mini review*. Journal of Cleaner Production, 2021. **278**.
6. Meng, X., S. Bang, and G.P. Korfiatis, *Effects of silicate, sulfate and carbonate on arsenic removal by ferric chrolide*. Wat. Res. , 2000. **34**: p. 1255-1261.
7. Le Berre, J.F., R. Gauvin, and G.P. Demopoulos, *Characterization of Poorly-Crystalline ferric arsenate precipitated from equimolar Fe(III)-As(V) solutions in the pH range 2 to 8*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2007. **38**(5): p. 751-762.
8. James V. Bothe, J. and P.W. Brown, *Arsenic immobilization by calcium arsenate formation*. Environ. Sci. Technol. , 1999. **33**: p. 3806-3811.
9. Ansari, R. and M. Sadegh, *Application of activated carbon for removal of arsenic ions from aqueous solutions*. E-Journal of Chemistry, 2007. **4**(1): p. 103-108.
10. A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques and M. Sillanpää, *An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications*. Chemical Engineering Journal, 2013. **219**: p. 499-511.
11. X. Duan, C. Zhang, C. Srinivasakannan and X. Wang, *Waste walnut shell valorization to iron loaded biochar and its application to arsenic removal*. Resource-Efficient Technologies, 2017. **3**(1): p. 29-36.
12. Gu, Z., J. Fang, and B. Deng, *Preparation and evaluation of GAC-based iron-containing adsorbents for arsenic removal*. Environ. Sci. Technol. , 2005. **39**: p. 3833-3843.
13. Nashine, A.L. and A.R. Tembhurkar, *Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on coconut (Cocos nucifera L.) fiber*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. **4**(3): p. 3267-3273.

14. M. N. Amin, S. Kaneco, T. Kitagawa, A. Begum, H. Katsumata, T. Suzuki and Kiyohisa Ohta, *Removal of arsenic in aqueous solutions by adsorption onto waste rice husk*. Ind. Eng. Chem. Res., 2006. **45**: p. 8105-8110.
15. Y. Tian, M. Wu, X. Lin, P. Huang and Y. Huang, *Synthesis of magnetic wheat straw for arsenic adsorption*. J Hazard Mater, 2011. **193**: p. 10-6.
16. V. M. Boddu, K. Abburi, J. L. Talbott, E. D. Smith and R. Haasch, *Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent*. Water Res, 2008. **42**(3): p. 633-42.
17. M. H. H. Fischel, J. S. Fischel, B. J. Lafferty and D. L. Sparks, *The influence of environmental conditions on kinetics of arsenite oxidation by manganese-oxides*. Geochemical Transactions, 2015. **16**(1).
18. L. Yan, Y. Huang, J. Cui and C. Jing, *Simultaneous As(III) and Cd removal from copper smelting wastewater using granular TiO₂ columns*. Water Res, 2015. **68**: p. 572-9.
19. Dixit, S. and J.G. Hering, *Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility*. Environ. Sci. Technol. , 2003. **37**: p. 4182-4189.
20. X. Zhang, K. Jiang, Z. Tian, W. Huang and L. Zhao, *Removal of arsenic in water by an ion - exchange fiber with amino groups*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **110**(6): p. 3934-3940.
21. Nidheesh, P.V. and T.S.A. Singh, *Arsenic removal by electrocoagulation process: Recent trends and removal mechanism*. Chemosphere, 2017. **181**: p. 418-432.
22. Lakshmanan, D., D.A. Clifford, and G. Samanta, *Comparative study of arsenic removal by iron using electrocoagulation and chemical coagulation*. Water Res, 2010. **44**(19): p. 5641-52.
23. C. M. Nguyen, S. Bang, J. Cho and K.-W. Kim, *Performance and mechanism of arsenic removal from water by a nanofiltration membrane*. Desalination 2009. **245**: p. 82-94.
24. J. I. Oh, K. Yamamoto, H. Kitawaki, S. Nakao, T. Sugawara, M. M. Rahman and M. H. Rahman, *Application of low-pressure nanofiltration coupled with a bicycle pump for the treatment of arsenic-contaminated groundwater*. Desalination 2000. **132** p. 307-314.
25. B. Teychene, G. Collet, H. Gallard and J.-P. Croue, *A comparative study of boron and arsenic (III) rejection from brackish water by reverse osmosis membranes*. Desalination, 2013. **310**: p. 109-114.
26. Abejón, A., A. Garea, and A. Irabien, *Arsenic removal from drinking water by reverse osmosis: Minimization of costs and energy consumption*. Separation and Purification Technology, 2015. **144**: p. 46-53.
27. W. Weeger, D. Li`evremont, M. Perret, F. Lagarde, J.-C. Hubert, M. Leroy, and Marie-

- Claire Lett, *Oxidation of arsenite to arsenate by a bacterium isolated from an aquatic environment*. BioMetals, 1999. **12**: p. 141–149.
28. Bahar, M.M., M. Megharaj, and R. Naidu, *Bioremediation of arsenic-contaminated water: recent advances and future prospects*. Water, Air, & Soil Pollution, 2013. **224**(12).
 29. Michalke, K, E. B. Wickenheiser, M. Mehring, A. V. Hirner and R. Hensel, *Production of volatile derivatives of metal(loid)s by microflora involved in anaerobic digestion of sewage sludge*. Applied and environmental microbiology, 2000. **66**: p. 2791–2796.
 30. Bentley, R. and T.G. Chasteen, *Microbial methylation of metalloids: arsenic, antimony, and bismuth*. Microbiol Mol Biol Rev, 2002. **66**(2): p. 250-71.
 31. Rahman, M.A. and H. Hasegawa, *Aquatic arsenic: phytoremediation using floating macrophytes*. Chemosphere, 2011. **83**(5): p. 633-46.
 32. Lee, C.K., K.S. Low, and N.S. Hew, *Accumulation of arsenic by aquatic plants*. The Science of the Total Environment, 1991. **103**: p. 215-227.
 33. J. W. Huang, C. Y. Poynton, L. V. Kochian and M. P. Elless, *Phytofiltration of arsenic from drinking water using arsenic-hyperaccumulating ferns*. Environ. Sci. Technol. , 2004. **38**: p. 3412-3417.
 34. X. Zhang, A. J. Lin, F. J. Zhao, G. Z. Xu, G. L. Duan and Y. G. Zhu, *Arsenic accumulation by the aquatic fern Azolla: comparison of arsenate uptake, speciation and efflux by A. caroliniana and A. filiculoides*. Environ Pollut, 2008. **156**(3): p. 1149-55.
 35. Lenoble, V., *Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method*. Talanta, 2003. **61**(3): p. 267-276.
 36. M.C. Dodd, N. D. Vu, A. Ammann, V. C. Le, R. Kissner, H. V. Pham, T.H. Cao, M. Berg and U. V. Gunten, *Kinetics and mechanistic aspects of As(III) oxidation by aqueous chlorine, chloramines, and ozone: Relevance to Drinking Water Treatment*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**(10): p. 3285-3292.
 37. Kim, M.-J. and J. Nriagu, *Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen*, in *The Science of the Total Environment*. 2000. p. 7179-7179.
 38. Pettine, M., L. Campanella, and F.J. Millero, *Arsenite oxidation by H₂O₂ in aqueous solutions*. 1999.
 39. L. Chianese, S. Guastella, O. Tammara, V. Vaiano, S. Esposito and G. Iervolino, *Gadolinium-doped bismuth ferrite for the photocatalytic oxidation of arsenite to arsenate under visible light*. Catalysts, 2024. **14**(4).
 40. A. D. Gupta, E. R. Rene, B. S. Giri, A. Pandey and H. Singh, *Adsorptive and photocatalytic properties of metal oxides towards arsenic remediation from water: A review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(6).
 41. Z. wei, Y. Fang, Z. Wang, Y. Liu, Y. wu, K. liang, J. Yan, Z. pan, G. Hu, *pH effects of the*

- arsenite photocatalytic oxidation reaction on different anatase TiO₂ facets*. Chemosphere, 2019. **225**: p. 434-442.
42. A. Samad, M. Furukawa, H. Katsumata, T. Suzuki and S. Kaneco, *Photocatalytic oxidation and simultaneous removal of arsenite with CuO/ZnO photocatalyst*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2016. **325**: p. 97-103.
 43. C. Herrera, R. Moraga, B. Bustamante, C. Vilo, P. Aguayo, C. Valenzuela, C. T. Smith, J. Yáñez, V. G-Fierro, M. Roeckel and V. L. Campos, *Characterization of arsenite-oxidizing bacteria isolated from arsenic-rich sediments, Atacama Desert, Chile*. Microorganisms, 2021. **9**(3).
 44. Y. Li, Z. Liu, F. Liu, Q. Li, Z. Liu and L. Zeng , *Promotion effect of KMnO₄ on the oxidation of As(III) by air in alkaline solution*. J Hazard Mater, 2014. **280**: p. 315-21.
 45. J. Zhao, H. Matsune, S. Takenaka and M. Kishida, *Rapid and efficient catalytic oxidation of As(III) with oxygen over a Pt catalyst at increased temperature*. Chemical Engineering Journal, 2017. **325**: p. 270-278.
 46. K. Dong-hyo, M. Gun-hee, K. Min Seok, K. Hyung-il and C. Wonyong, *Spontaneous oxidation of arsenite on platinized TiO₂ through activating molecular oxygen under ambient aqueous condition*. Applied Catalysis B: Environmental, 2020. **260**: p. 118146.
 47. Un, U.T. and S.E. Ocal, *Removal of heavy metals (Cd, Cu, Ni) by electrocoagulation*. International Journal of Environmental Science and Development, 2015. **6**(6): p. 425-429.
 48. J. Lu, W. Zhang, X. Zhang, G. Si, P. Zhang, B. Li, R. Su and X. Gao, *Efficient removal of Tetracycline-Cu complexes from water by electrocoagulation technology*. Journal of Cleaner Production, 2021. **289**.
 49. Tan, T.T.Y., D. Beydoun, and R. Amal, *Photocatalytic reduction of Se(VI) in aqueous solutions in UV/TiO₂ system: kinetic modeling and reaction mechanism*. J. Phys. Chem. B, 2003. **107**: p. 4296-4303.
 50. D. Pradhan, L. B. Sukla, M. Sawyer and P. K. S. M. Rahman, *Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017. **55**: p. 1-20.
 51. L. Marciniak, M. Nowak, A. Trojanowska, B. Tylkowski and R. Jastrzab, *The effect of pH on the size of silver nanoparticles obtained in the reduction reaction with citric and malic acids*. Materials (Basel), 2020. **13**(23).
 52. Manikam, V.R., K.Y. Cheong, and K.A. Razak, *Chemical reduction methods for synthesizing Ag and Al nanoparticles and their respective nanoalloys*. Materials Science and Engineering: B, 2011. **176**(3): p. 187-203.
 53. Hine, F., *Electrode materials for electrochemical industries*. 金属表面技術, 1985. **36**(8): p. 313-318.

54. Mishina, K., T.H. Okabe, and Y. Umetsu, *Electrodeposition of silver from nitrate solutions*. 資源と素材, 2001. **117**: p. 753-758.
55. Nazari, A.M., R. Radzinski, and A. Ghahreman, *Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic*. Hydrometallurgy, 2017. **174**: p. 258-281.
56. C. A. Basha, S. J. Selvi, E. Ramasamy and S. Chellammal , *Removal of arsenic and sulphate from the copper smelting industrial effluent*. Chemical Engineering Journal, 2008. **141**(1-3): p. 89-98.
57. Retnamma, R., A.Q. Novais, and C.M. Rangel, *Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(16): p. 9772-9790.

第 2 章 担持白金触媒を充填した管型反応器における As(III) 酸化の速度解析

2.1 緒言

第 1 章で述べたように、ヒ素 (As) による水の汚染は人の健康に深刻な被害を及ぼすため工業排水や飲料水中からの As 除去は非常に重要である。しかし、As は水中では主に除去が非常に困難な亜ヒ酸塩 (As(III)) として存在するため、水中の As をそのまま完全に除去することは難しい。それに対して、ヒ酸 (As(V)) は沈殿除去が可能であるため、水中で As(III) を As(V) へと酸化してから除去されている[1] [2] [3]。

しかし、水中で As(III) は安定で酸化の活性化エネルギーも大きいため、As(III) の酸化反応速度はとても遅い。そのため As(III) 酸化については様々な方法が研究されている。その中でも担持貴金属触媒を用いる酸化方法は水中の O_2 を酸化剤としても高速に反応できるため効率的かつ環境にやさしい手法である[4] [5]。

その担持貴金属触媒を用いる As(III) 酸化手法を実プロセスに応用していくには、まだ取り組むべき課題が多い。

課題の一つは管型反応器などを用いた流通式処理である。水処理のように連続的に大量の流体を扱うプロセスにおいては流通式の反応器を用いることが望ましい。しかし、As(III) の酸化処理に関する研究では、その反応速度の遅さからこれまで流通式の反応器が用いられたことはほとんどなかった[6]。本研究で用いた担持 Pt 触媒は As(III) の酸化を非常に迅速に進行させることができるため、これを充填した管型反応器を用いることで、流通式での酸化処理も実現可能であると考えられる。そこで本研究ではまず、担持 Pt 触媒を充填した管型反応器を用いた As(III) の酸化反応を検討した。

また、反応速度解析も課題の一つである。どのような反応であっても実プロセスに適用する際には、事前に反応速度式を求める必要がある。しかし、これまで As(III) 酸化に固体触媒を用いた例は少なく、その速度解析に関する検討もほとんど行われていなかった。そこで本研究では、管型反応器を用いた As(III) の酸化反応の速度解析を行った。管

型反応器を用いることにより、回分反応器では検討しにくい O_2 濃度依存性の検討も容易に行うことができ、従来よりも詳細な速度解析を行うことが可能になる。

本研究では、まず担持 Pt 触媒を充填した管型反応器で As(III) の酸化反応実験を行った。管型反応器を用いた流通式反応でも有意な反応率を得ることを確かめた。その上で、反応物濃度や触媒量、流量を変えた実験を行い触媒上での As(III)酸化の反応機構を考察するとともに、反応速度式を得た。さらに、得られた速度式を利用して、流通式反応でも As(III)を完全酸化できることを実証した。

2.2 実験

2.2.1 触媒調製

実験に用いた SiO_2 担持 Pt 触媒 (Pt/SiO_2) は、含浸法を用いて調製した。直径 1mm の SiO_2 粒子 (CARiACT Q-50、富士シリカ化学株式会社) を $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ (田中貴金属工業株式会社) 水溶液に含浸し、蒸発、乾燥した後、 350°C の 10%- H_2/N_2 雰囲気下で 2 h 還元し Pt 含有量 1.0 wt% の触媒を調製した。また、XANES 測定時の試料として同様の方法で 20 wt% の触媒を調整した。以降、 SiO_2 粒子を使用して調製した触媒を粒状触媒と記し、調製した粒状触媒を乳鉢で粉碎したものを粉末触媒と記す。

2.2.2 触媒分析

調製した触媒について、Pt 表面に不可逆的に吸着する CO ガスを用いたパルス吸着法 (BELCAT-B-SP、MicrotracBEL) によって Pt 粒子サイズの評価を行った。 50°C で触媒表面の CO 吸着が飽和に達するまで一定量の CO/He を繰り返し導入し、導入量と吸着量の差分を吸着量として求め、金属粒子径や金属表面積を算出した。

また、X 線回折 (XRD) 測定を、Cu K α 線源を備えた Ultima IV (株式会社リガク) を使用して 1°min^{-1} のスキャン速度で行った。

2.2.3 As(III)酸化反応実験

As(III)酸化反応実験は、主に 0.03~1.4 g の Pt/SiO_2 を充填した内径 8 mm の固定床流通式ガラス反応器を用いて行った (Fig. 2.1)。粉末触媒を用いた実験では、粉末の詰まりによる流速の低下を防ぐために、反応に関与しない α -アルミナ粒子を Pt/SiO_2 とともに充填した。実験には HCl (SigmaAldrich) で pH を 3.0 に調整した NaAsO_2 (SigmaAldrich) 水溶液を用いた。反応中に外部からの O_2 供給は行わず、水溶液に溶存する O_2 のみを用いて酸化を行った。反応溶液を入れたフラスコと反応器は温度を 50°C に保ったウォーターバス中に置いた。反応溶液中の溶存 O_2 濃度は、溶存 O_2 濃度系 (YSI Pro Solo、Xylem Japan 株式会社) を使用して測定した。反応溶液はペリスターポンプを使用して反応器に連続的に供給し、出口溶液を所定の時間ごとにサンプリングした。

また、管型反応器との比較のために回分反応器を用いた反応実験も行った。4 つ口フラスコを用い、空気を連続的に供給しながら行った。ガスの供給流量は 100 mL min^{-1} と

した。NaAsO₂ (As(III)) 水溶液を 20 mg dm⁻³ の濃度に調製し、HCl で pH=3 に調製して反応原料に用いた。反応開始時に所定量の Pt/SiO₂ を加えた。反応開始後所定の時間ごとにサンプリングを行い、孔径 0.22 mm の PTFE フィルターでろ過して沈殿物を取り除いた。

2.2.4 分析

As(V) および総 As 濃度は総 As 濃度を ICP-OES を用いて測定し、As(V)濃度はモリブデンブルー法により測定した。モリブデンブルー法では 6.13×10² mol m⁻³ のアスコルビン酸水溶液、2.5×10³ mol m⁻³ の硫酸水溶液、24 mol m⁻³ の Mo 酸アンモニウム水溶液を 1:2:1 の割合で混合した呈色試薬を用いた。試験管中に純水 4.35 mL、サンプル溶液 0.5 mL、呈色試薬 0.15 mL を混合した後、80℃の水浴で 15 min 間加熱してからその溶液の 846 nm における吸光度を、UV 可視分光光度計（島津製作所）を用いて測定した。

反応器出口溶液中の O₂ 濃度は、次の物質収支式を用いて決定した。

$$[O_2]_{out} = [O_2]_{in} - \frac{1}{2}[As(V)]_{out} \quad (1)$$

式（1）は以下の反応式（2）から得られた。



ここで、[O₂]_{in} と [O₂]_{out} はそれぞれ反応器入口と出口の溶存 O₂ 濃度を表す。[As(V)]_{out} は測定した反応器出口の As(V)濃度を表し、反応器入口の As(V)濃度は常に 0 mol m⁻³ であることを確認した。

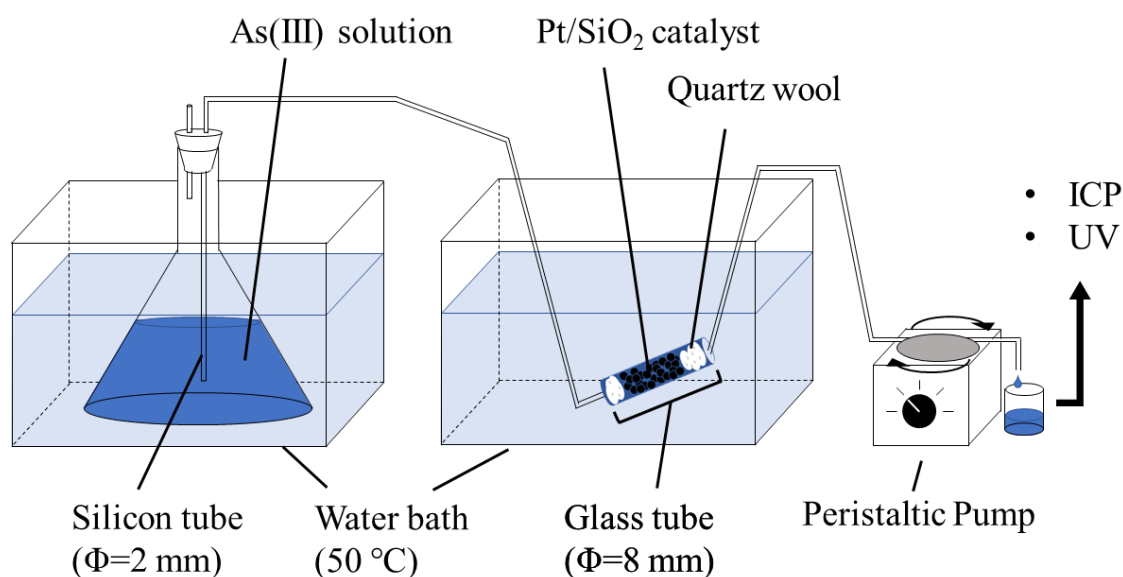


Fig. 2.1 Schematic diagram of experimental equipment using a plug flow reactor.

2.2.5 XANES 測定

線吸収端近傍構造 (XANES) 測定により Pt 触媒上への As(III)吸着を分析した。測定試料には As(III)水溶液に浸漬した SiO₂、Pt/SiO₂ 粉末を用い As(III)、As(V)のレファレンスとして NaAsO₂、Na₂HAsO₄ · 7H₂O も用いた。触媒試料は NaAsO₂ を用いて As(III)濃度 100 mg dm⁻³ に調整した水溶液に触媒粉末 1 g を 10 min 間浸漬した後、乾燥させてから形成器で押し固めてペレットを作成した。レファレンス試料は、粉末と窒化ホウ素 (SigmaAldrich) を乳鉢で混合し、形成器で押し固めてペレットを作成した。測定時の検出ガスには N₂、Ar を用いた。分光結晶には Si(111)が用いられた。測定吸収端は As-K 端とし、ポストエッジ測定範囲は 18 Å、プリエッジ測定範囲は -200 eV とした。計測点数は 3652 点、一点当たりの積算時間は 50 msec とし、分光器の θ 軸の送り速度は 106 pulse sec⁻¹ とした。測定領域は 11800~12000 eV で測定を行った。

2.3 結果と考察

2.3.1 触媒分析

As(III)酸化実験に用いた Pt/SiO₂ 触媒の Pt 粒子径を調べた。CO パルス吸着法を用いて評価した結果、平均 Pt 粒子サイズは 1.2 nm であった。次に触媒粉末を XRD により分析した結果、Pt に対応するピークは検出されず、 $2\theta=22.2^\circ$ で非晶質 SiO₂ 相に対応するブロードなピークのみが観察された (Fig. 2.2)。本 XRD 装置では 2 nm 以下の小さい Pt 粒子は検出できないため、それ以上に大きい Pt 粒子がほとんど存在しないことが確認された。この結果から Pt が触媒上に高度に分散していることがわかった。

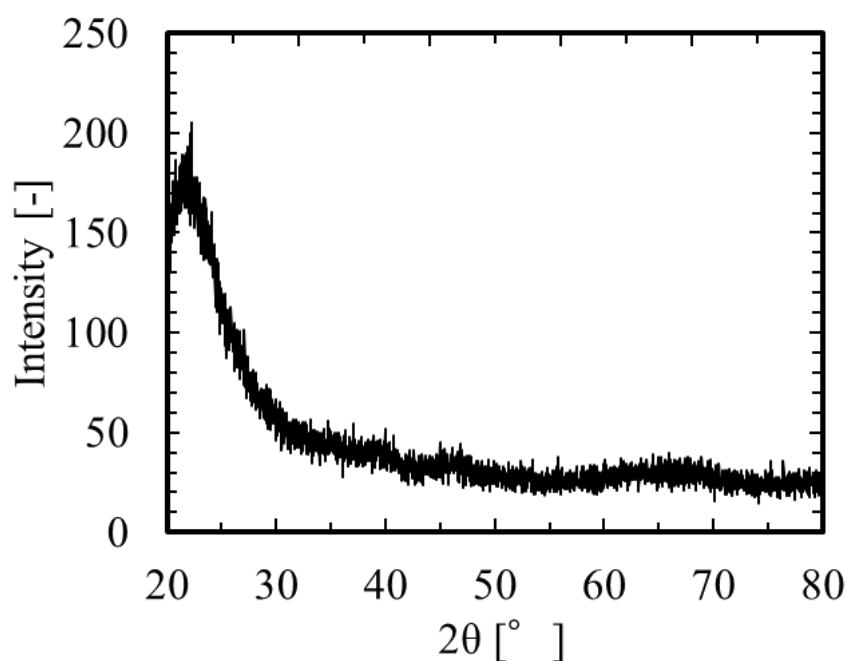


Fig. 2.2 XRD pattern of Pt/SiO₂. $2\theta = 20 \sim 80^\circ$, Scan speed = 1° min^{-1} Sampling width = 0.0200.

2.3.2 モリブデンブルー法

モリブデンブルー法による As(V)濃度の定量について実験を行った。Fig. 2.3(a)は As(V)濃度が 0.07, 0.14, 0.27 mol m⁻³の水溶液に対する UV スペクトルを示している。波長 846 nm の位置にモリブデンブルーに由来するピークが確認された。Fig. 2.3(b)はそれぞれの As(V)濃度での波長 846 nm のスペクトル強度である。スペクトル強度は As(V)濃度に対して直線的に増加した。この結果から以下の式 (3) で表される検量線が得られ

た。

$$[\text{As(V)}] = \frac{\text{abs.} - 0.0526}{2.1656} \text{ mol m}^{-3} \quad (3)$$

この結果から、モリブデン呈色試薬を用いた吸光光度法によって水中の As(V) の濃度を同定できることが確認できた。

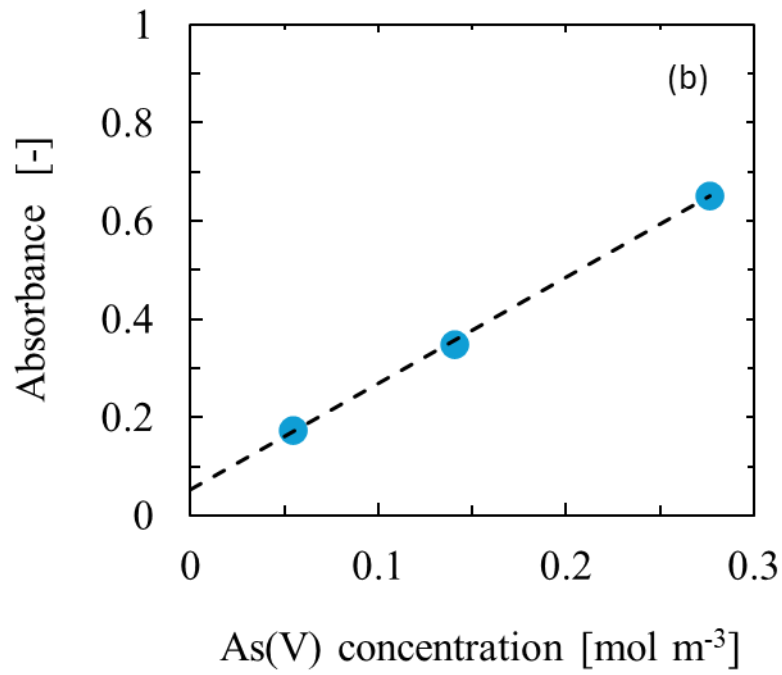
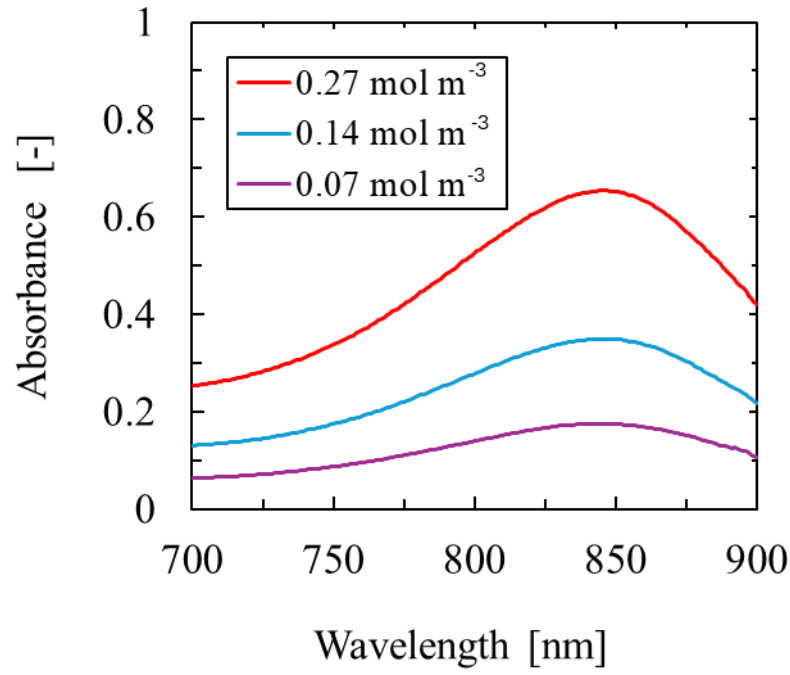


Fig. 2.3 Measurement of As(V) concentration by absorbance measurement using the molybdenum blue method. (a): Absorbance at wavelengths of 700~900 nm (b): As(V) concentration dependency of absorbance at 846 nm.

2.3.3 As(III)酸化実験における触媒活性

管型反応器を用いた As(III) 酸化実験を、反応器入口の As(III) 濃度 0.27 mol m^{-3} で行った。これは、銅鉱山から溶出する As 濃度の報告例と同程度の濃度である[8]。Fig. 2.4 は、粉末触媒を繰り返し使用して 3 サイクルの As(III)酸化実験を行った結果を示している。この実験における接触時間は約 18 s であった。反応器出口での As(III) の反応率は 180 min 以内に定常状態に達し、220 min 間安定した反応率を示した。定常状態での As(III)反応率は 18%であった。この結果から触媒を用いた反応の再現性が示された。3 サイクルの実験を通して出口での As(III)反応率はまったく同じ値であった、この結果から触媒が少なくとも数時間の反応では劣化せず、安定していることが示された。さらに担持 Pt 触媒を用いた As(III)の酸化反応が非常に迅速に進行しており管型反応器を用いた場合にも約 18 s という短い接触時間で有意な反応率が得られることが示された。その定常状態における反応速度と CO 化学吸着から得られた触媒のターンオーバー頻度 (TOF) は $2.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であった。

Fig. 2.5 は Pt/SiO₂ を用いて回分反応器で行った実験結果である。触媒添加後 As(III)反応率は時間とともに増加し 120 分で約 28%となった。この実験での TOF は $1.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ であった。管型反応器での As(III)酸化速度は回分反応器での As(III)酸化速度の 0.15 倍であった。回分反応器では攪拌により As(III)を溶液中に分散させていたのに加え、空気を連続的に供給して O₂ を常に大気中での飽和濃度に保っていた。これらの理由により回分反応器中では管型反応器よりも高い反応速度が得られたと考えられる。このように触媒量当たりの反応速度自体は回分反応器を用いた方が速い。しかし本論文で用いた Pt/SiO₂ のような固体触媒をプロセスへ応用する際には、管型反応器を用いることで装置構造がシンプルで操作が容易である点、流速や触媒量により接触時間を任意に変更できる点、触媒を固定しているため触媒の摩耗が少ない点などの利点がある。

さらに、触媒は 3 回の反応実験でほぼ同じ反応率を示し、良好な再現性および耐久性を示した。なお、反応開始後から 150 min までの反応率の変動は、触媒の変化によるものではなく、反応器内の溶液の流れの変動によるものであると考えられた。

Fig. 2.6 は、粒状触媒を使用した 3 サイクルの As(III)酸化反応実験の結果を示している。粉末触媒は反応器中に詰まることによる流速の低下を引き起こしやすいため、現実的なプロセスにおいて管型反応器を用いる場合には粒状触媒を用いる方が望ましい。一方で粒状触媒は粒子内部への反応物の拡散の影響により、粉末触媒を用いた場合よりも触媒重量に対する反応速度が小さくなる可能性が考えられる。Fig. 2.6 の実験での接触時間は 30 s であった。定常状態での As(III)反応率は 58%であり、粒状 Pt/SiO₂触媒でも

As(III)酸化に高い触媒効果を発現し、有意な反応率が得られることがわかった。これらの結果は、Pt/SiO₂触媒上では、溶液中に溶解した O₂ を酸化剤として銅鉱山の排水に含まれる濃度と同程度の濃度の As(III)を迅速に酸化できることを意味している。このように溶存 O₂を用いても数十 s という短い接触時間で連続的に As(III)を酸化できたことは、実用プロセスへと発展できる可能性が高い。なお、以降の実験結果では定常状態での測定値を示す。

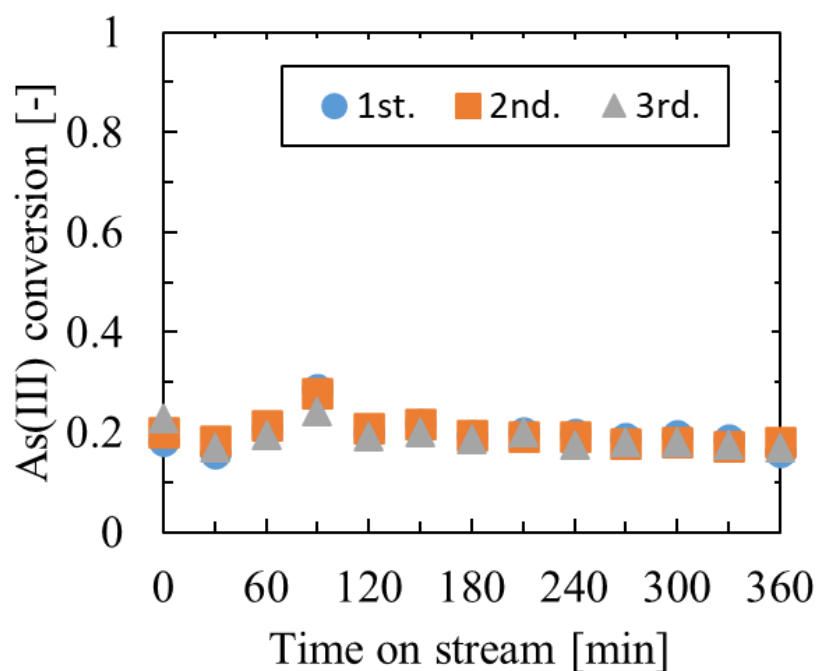


Fig. 2.4 As(III) conversion at the outlet of the reactor filled with powder catalyst.

[As(III)]_{in}=0.27 mol m⁻³, W=0.11 g, F=1.0 mL min⁻¹, and W/F=3000 kg s m⁻³.

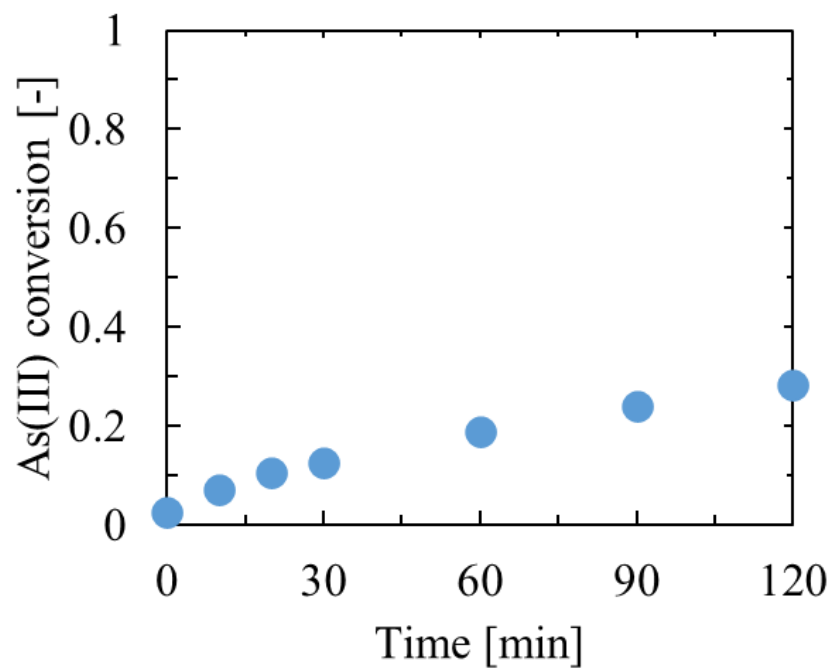


Fig. 2.5 Time change in As(III) conversion in the batch reactor.

$[\text{As(III)}]=0.27 \text{ mol m}^{-3}$, $W=0.03 \text{ g}$.

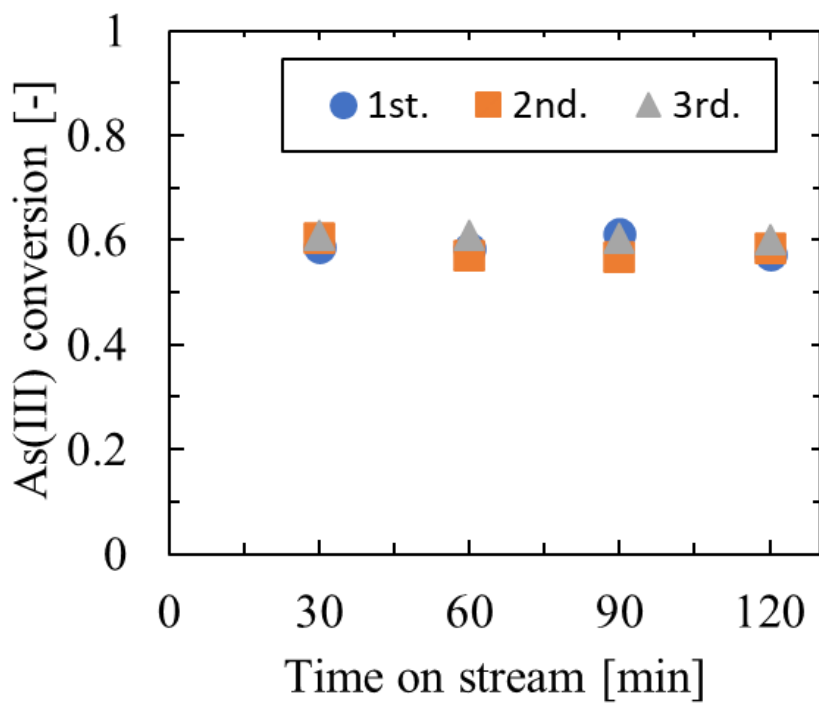


Fig. 2.6 As(III) conversion at the outlet of the reactor filled with granular catalyst.

$[\text{As(III)}]_{\text{in}}=0.27 \text{ mol m}^{-3}$, $W=0.49 \text{ g}$, $F=3.0 \text{ mL min}^{-1}$, and $W/F=10,000 \text{ kg s m}^{-3}$.

2.3.4 反応溶液の組成

本研究では、物質収支式 (1) を用いて反応器出口での O_2 濃度を求めた。しかし、外部から O_2 の混入があると物質収支式を用いることができないため、その妥当性を検討する実験を行った。

反応原料中の O_2 濃度 $[O_2]_{in}$ は溶存 O_2 濃度計で測定し、常に 0.19 mol m^{-3} であった。この値は文献で報告されている 50°C での大気下での飽和 O_2 濃度 0.20 mol m^{-3} [5] とよく一致していた。以降の検討では $[O_2]_{in}=0.20 \text{ mol m}^{-3}$ として計算を行った。 $As(III)$ 濃度は O_2 濃度に対して過剰な濃度である 1.3 mol m^{-3} とした。Fig. 2.7(a) は、 W/F を変化させたときの反応器出口での $As(III)$ 反応率を示している。 $W/F \leq 50,000 \text{ kg s m}^{-3}$ の範囲では、 W/F の増加とともに $As(III)$ 反応率が増加したが、 $W/F > 50,000 \text{ kg s m}^{-3}$ では W/F に依存せずに反応率が 32 % で一定になった。このように溶液中に $As(III)$ が残っているにもかかわらず接触時間を大きくしても反応が進行しなくなった原因は、酸化剤である O_2 が完全に消費されたためである。この結果は、外部から反応器内部への O_2 の混入が起こっていないことを示している。次に、Fig. 2.7(a) の反応率が一定となった条件では反応器出口で O_2 が完全に消費されたとして、 O_2 反応量と $As(III)$ 反応量のモル比を求めた結果を Fig. 2.7(b) に示す。この図から $As(III)/O_2$ の反応量の比はほぼ 2 となり、この値は式(2)で示される反応の量論比とほぼ一致していた。

以上より、外部から管型反応器内への O_2 の混入はなく、溶液中の O_2 濃度を、式(1)を用いて決定できることを確認できた。

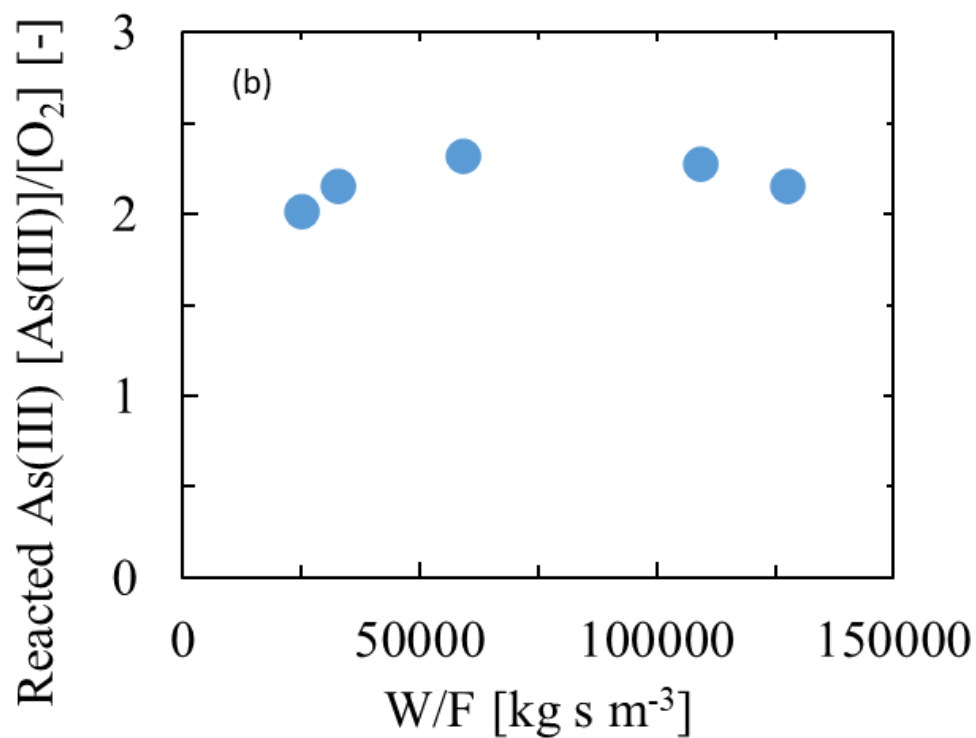
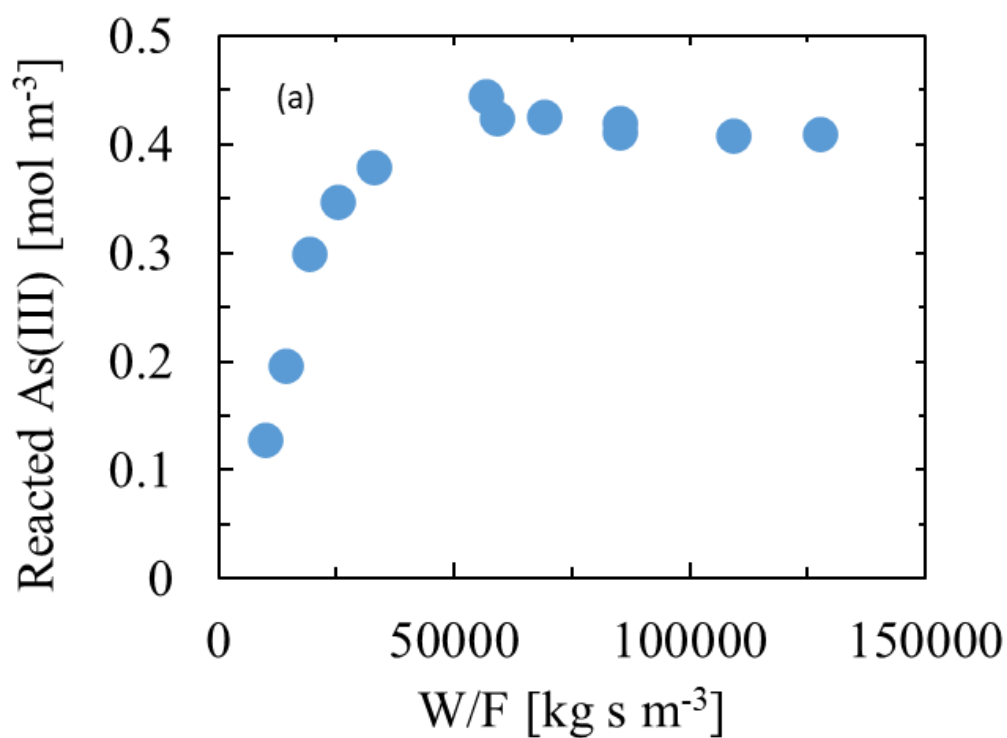


Fig. 2.7 W/F dependency of (a) As(III) conversion and (b) ratio of reacted As(III) and O_2 concentration at the outlet of the reactor. Granular catalyst, $[\text{As(III)}]_{\text{in}} = 1.3 \text{ mol m}^{-3}$.

2.3.5 反応機構

これまでの検討により、管型反応器を用いて有意な As(III)反応率が得られ、その As(III)反応率から液中の O_2 濃度を決定できることが確認できた。そこで次に反応速度解析を行い、反応機構について検討した。Fig. 2.8 は、反応器入口での As(III)濃度を変化させた時の反応器出口での As(III)反応量を示している。反応速度解析を行う場合には反応率が低い方が望ましいため、 $W/F=900 \text{ kg s m}^{-3}$ と、これ以前の実験条件よりも小さく設定した。As(III)反応量は、入口 As(III)濃度 $\leq 0.3 \text{ mol m}^{-3}$ の条件では入口 As(III)濃度の増加とともに増加し、入口 As(III)濃度 $= 0.3 \text{ mol m}^{-3}$ で最大値を示した。注目すべきことに、As(III)濃度 $> 0.3 \text{ mol m}^{-3}$ の条件では As(III)濃度の増加に伴って As(III)反応量が減少した。触媒反応において、反応原料濃度の増加に伴って反応速度が減少することは、触媒表面において競争的な吸着が起こっていることを意味する。本反応における反応原料は As(III) と O_2 である。両者がともに触媒表面に吸着されて反応が進行する場合、As(III)濃度が上昇して As(III)の吸着が支配的になると、 O_2 が吸着できなくなり、反応速度が低下することがあり得る。

既往の研究では、As(III)は触媒上には吸着しないと考えられていた。一方で O_2 は Pt 表面に化学吸着され活性化されることが知られていた[9]。そのため Pt 触媒上での As(III)の酸化反応は O_2 のみが触媒表面に吸着し、液中に存在する As(III)と反応する Eley-Rideal(E-R)機構に従うと考えられていた (Fig. 2.9(a))。E-R 機構では速度式は式(4)のように表される。

$$-r_{As} = \frac{K_4[O_2][As(III)]}{1 + K_5[O_2]} \quad (4)$$

ここで K_4 は速度定数、 K_5 は吸着平衡定数である。

一方で、本研究で得られた結果はこれまで考えられていた反応機構とは異なり、As(III)と O_2 の両方が Pt 触媒表面に吸着して反応する Langmuir-Hinshelwood (L-H) 機構 (Fig. 2.9(b)) に従って反応が進行することを示唆していた。L-H 機構に基づいた反応速度式は式(5)のように表される。

$$-r_{As} = \frac{K_1[O_2][As(III)]}{(1 + K_2[As(III)] + K_3[O_2])^2} \quad (5)$$

ここで K_1 は速度定数、 K_2 と K_3 はそれぞれ As(III) と O_2 の吸着平衡定数である。

Fig. 2.8 の実験結果を L-H 機構の反応速度式(5)を使用して解析したところ、次式(6)が得られた。

$$-r_{As} = \frac{4.4 \times 10^{-3} [O_2] [As(III)]}{(1 + 3.4 [As(III)] + 0.17 [O_2])^2} \text{ mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (6)$$

先行研究では反応速度が As(III)濃度に比例することが報告されていた[7]。その報告は Fig. 2.8 に示した結果とは異なり、触媒上での As(III)酸化反応が E-R 機構に従うことを示唆している。本研究との違いは水中の O_2 濃度によるものと考えられる。先行研究では回分式の反応器を用いた As(III)酸化実験が行われていたため反応中に O_2 が連続的かつ過剰に供給されていた。それに対して本研究ではあらかじめ供給溶液に溶存している O_2 のみであった。連続的かつ過剰に O_2 が供給される回分式反応器では触媒表面での

O_2 の吸着が支配的であり、As(III)の吸着量は少ない可能性が高い。この場合、式(3)の分母の As(III)項は無視できるため、反応速度は As(III)濃度に対して一次となる。

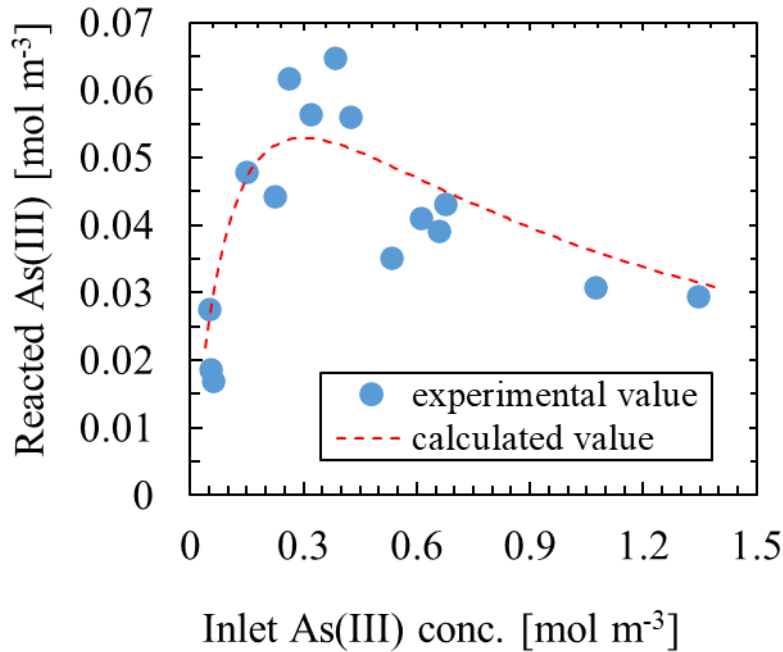


Fig. 2.8 Dependency of the amount of As(III) reacted in the PFR on the inlet As(III) concentration.

Powder catalyst, $W=0.03$ g, $F=2.0$ mL min⁻¹, and $W/F=900$ kg s m⁻³.



Fig. 2.9 Schematic diagram of As(III) oxidation followed by
(a) the Langmuir-Hinshelwood mechanism and (b) the Eley-Rideal mechanism.

Pt 触媒への As(III)の吸着を確かめるため、As(III)あるいは As(V)水溶液に浸してから水洗・乾燥した触媒および触媒担体の XAFS 測定を行った。Fig. 2.10 は As 吸収端付近の XANES スペクトルを示している。Fig. 2.10(a)は As(III)水溶液に浸した SiO_2 と Pt/ SiO_2 の結果である。 SiO_2 を用いた際には吸収ピークは何も見られず、As(III)は触媒担体上には強く吸着しないことを確認した。一方、Pt/ SiO_2 を用いた際には 11870 eV 付近に As 由来の吸収ピークが見られ、As(III)は Pt 粒子表面上に吸着していることが示された。また、吸着後に水洗しているにもかかわらず As の吸着種が残っていたことから、As(III)の Pt への吸着は強い吸着であると言える。この吸着種が As(III)か As(V)かを明らかにするため、As(III)を吸着させた Pt/ SiO_2 の XANES スペクトルを、 NaAsO_2 (As(III)) 試薬と Na_2HAsO_4 (As(V)) 試薬の XANES スペクトルと比較した (Fig. 2.10(b))。Pt/ SiO_2 で認められた吸収ピークの位置は Na_2HAsO_4 (As(V)) のピーク位置と一致した。すなわち、吸着された As(III)が Pt 上で As(V)へと変化していた。以上の結果から、As(III)が Pt 上に吸着され、Langmuir-Hinshelwood 機構に従って O_2 と反応していることがわかった。

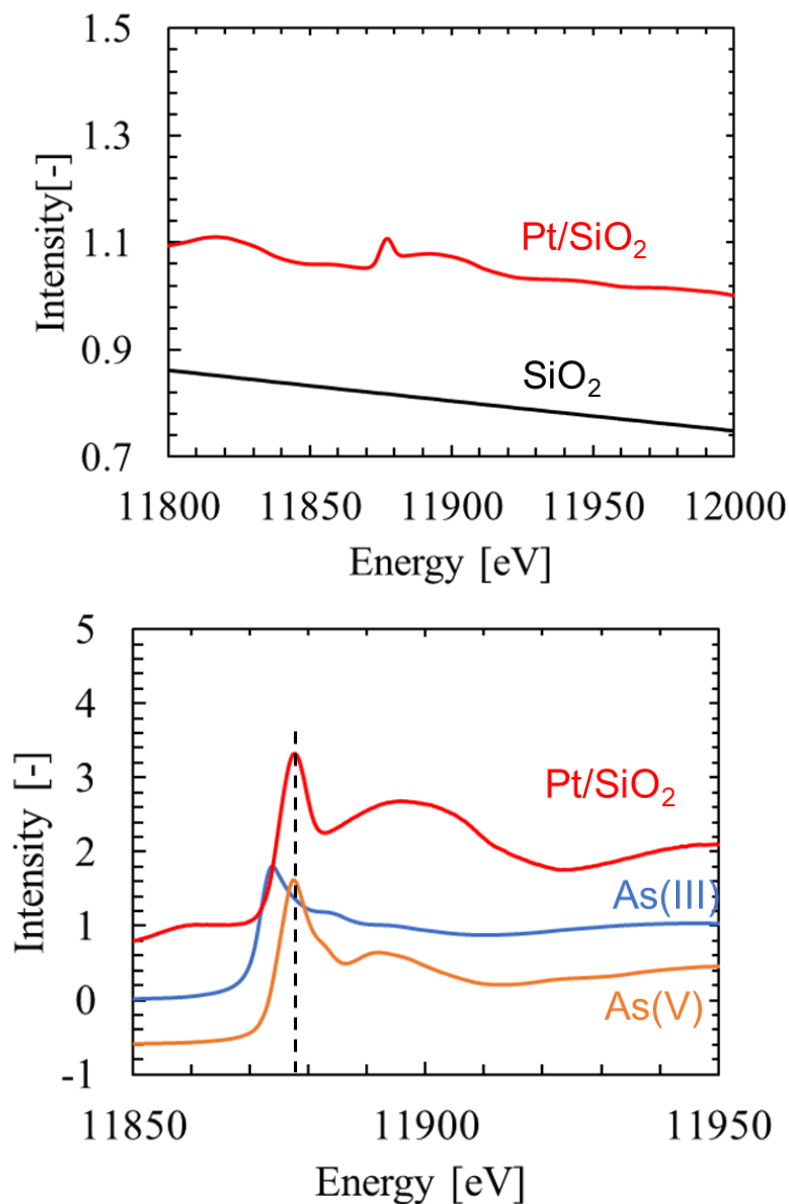


Fig. 2.10 XANES measurements of
 (a)As(III) adsorption on PtSiO₂ and SiO₂ (b): As(III)-adsorbed Pt/SiO₂, NaAsO₂ and Na₂HAsO₄.

Pt 表面での As(III)と O₂ の反応機構の模式図を Fig. 2.11 に示す。O₂ は Pt 表面へ解離吸着し原子状 O₂ になり、As(III)は非共有電子対を Pt へと供与し吸着する(a)。その後 Pt から As(III)の反結合性軌道に電子が逆供与されることで As(III)が活性化される。As(III)の非共有電子対と O₂ が反応する(b)。反応により As(III)が酸化され O₂ との間に二重結合を形成して As(V)が生成する。同時に同形態の化学吸着が難しくなり触媒から脱離する(c)。

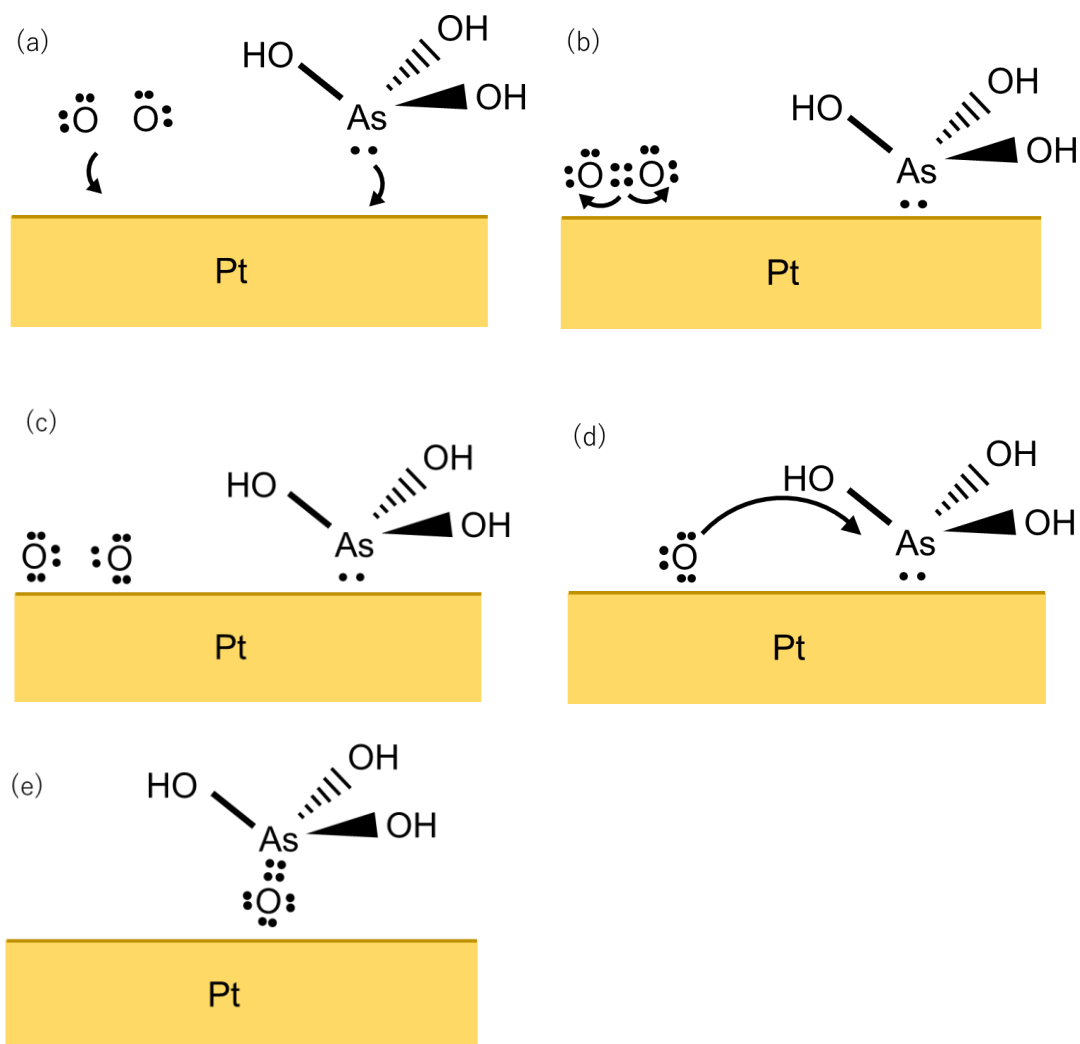


Fig. 2.11 Schematic diagram of As(III) oxidation reaction on a Pt catalyst surface.

2.3.6 反応速度式

2.3.5 項では As(III) の反応率を低くするために、小さな W/F 条件で反応実験を行った。しかし、As(III) 酸化の実プロセスでは、100% に近い As(III) 反応率で酸化するため、大きな W/F 条件で反応を行う。そこで、粉末あるいは粒状の Pt/SiO₂ 触媒を使用し、W/F が大きな条件における反応速度式を得る検討を行った。

Fig. 2.12 は、粒状触媒を使用して入口 As(III) 濃度を変えた実験における、反応器出口での As(III) 反応量 (Fig. 2.12(a)) と As(III) および O₂ の濃度 (Fig. 2.12 (b)) を示している。Fig. 2.12(a) では、As(III) 反応量は、入口 As(III) 濃度 $\leq 1.0 \text{ mol m}^{-3}$ では入口 As(III) 濃度の増加とともに As(III) 反応量が増加した。しかし、入口 As(III) 濃度 $> 1.0 \text{ mol m}^{-3}$ では As(III)

反応量が一定となった。その濃度範囲では、Fig. 2.12(b)に示すように、As(III)と O_2 の両方が反応器出口で残存していた。また、出口 As(III)濃度は入口 As(III)濃度に対応して変化した。出口 O_2 濃度は入口 As(III)濃度とは無関係におよそ 0.1 mol m^{-3} で一定であった。これらの結果は、As(III)の酸化反応速度が As(III)濃度には依存しなかったことを意味する。このような挙動は、2.3.4 節で明らかにした反応が L-H 機構に従って進行するという結果に反するだけでなく、化学反応だけでは説明できないものである。

反応速度に影響する他の因子として物質移動が考えられる。この反応条件では As(III)が過剰なため、 O_2 の触媒表面への拡散過程が As(III)酸化反応の律速段階になっている可能性が考えられた。そこで反応の律速段階に関する検討を行った。

Figs. 2.13 は、Fig. 2.12 と同じ条件下で、粒状触媒の代わりに粉末触媒を使用した実験の結果を示している。粉末触媒を用いた場合も粉末触媒を用いた場合と同様に、As 濃度 $\geq 1.0 \text{ mol m}^{-3}$ では As(III)反応量が入口 As(III)濃度依存せず一定値を示した。出口 As(III)濃度は入口 As(III)濃度に対応して変化した。出口 O_2 濃度は入口 As(III)濃度とは無関係に一定であった。これらの結果は、触媒粒子の大きさを変えても高 As 濃度条件下では As(III)反応速度が変化しないことを示している。つまり、触媒粒子内の O_2 の拡散は反応速度に影響を与えていないことがわかった。

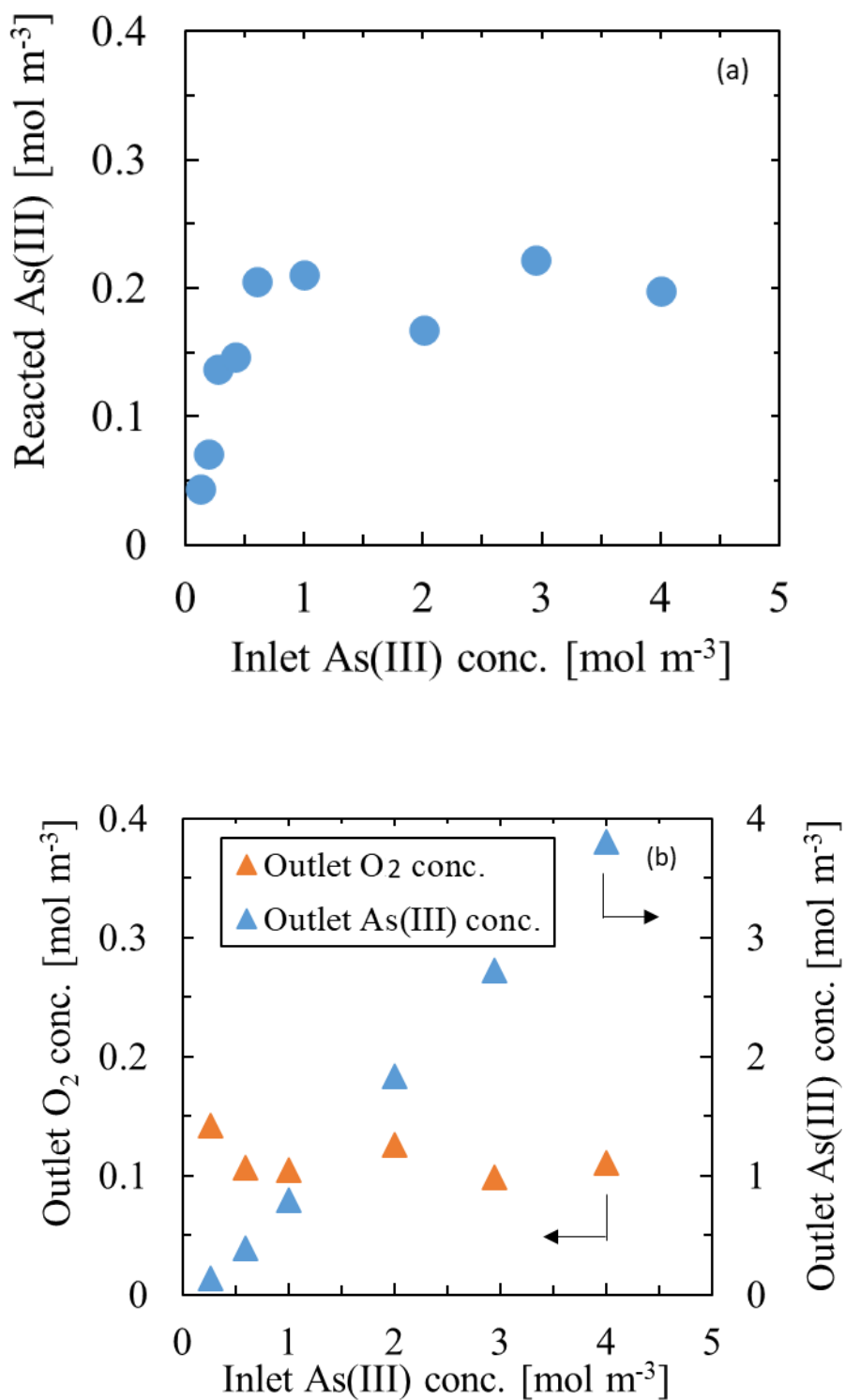


Fig. 2.12 (a) Reacted As(III) (b) As(III) and O₂ concentration at the outlet of the reactor at various inlet As(III) concentration. $W=0.20$ g and $F=1.7$ mL min⁻¹, and $W/F=7000$ kg s m⁻³, granular catalyst.

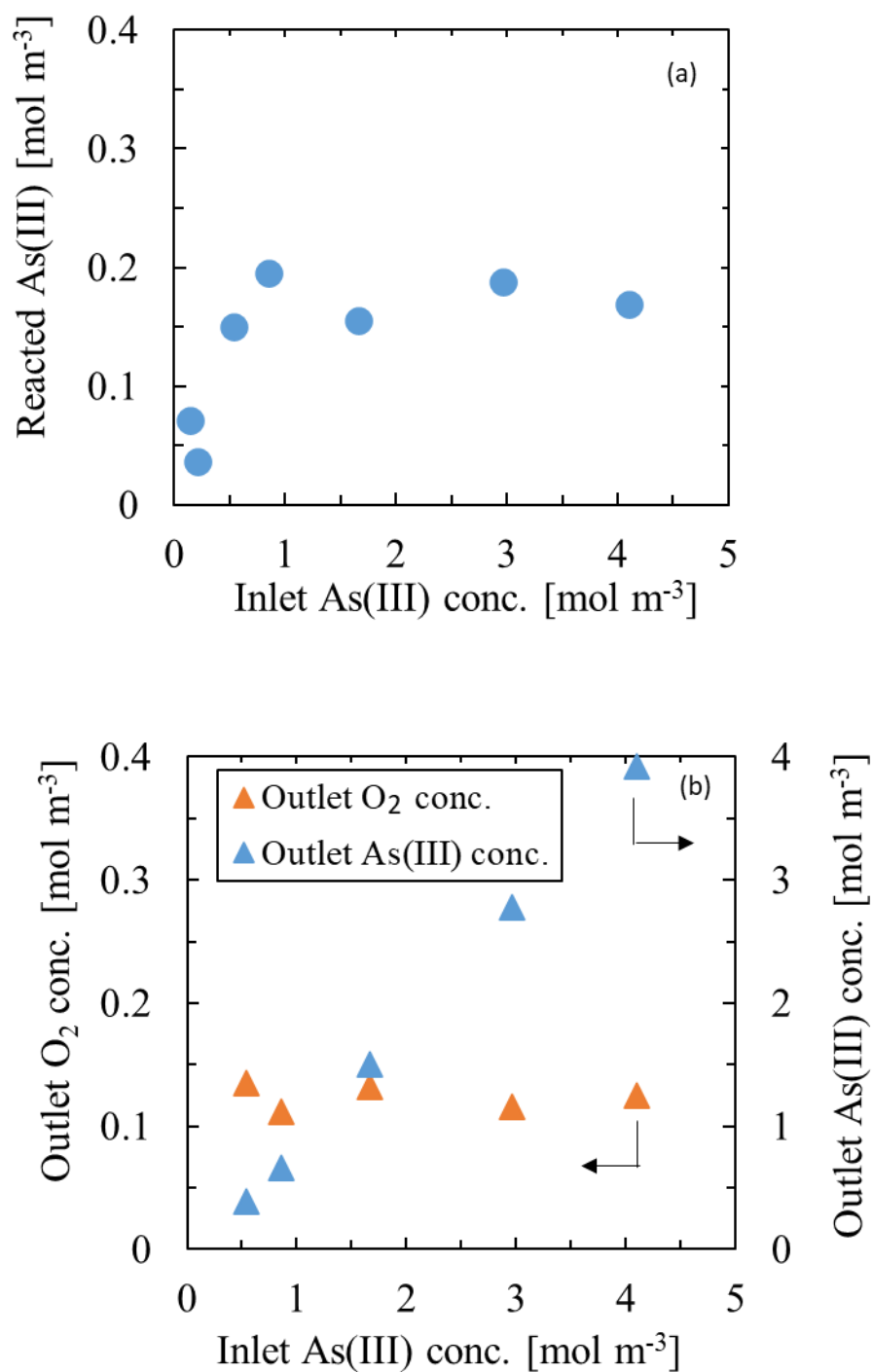


Fig. 2.13 (a) Reacted As(III) (b) As(III) and O₂ concentration at the outlet of the reactor at various inlet As(III) concentration. $W=0.20$ g and $F=1.7$ mL min⁻¹, and $W/F=7000$ kg s m⁻³, powder catalyst.

反応が O₂ の拡散律速になっているのであれば、反応速度は式(7)で表されるように O₂ 濃度のみに依存すると考えられる。

$$-r_{As} = K_6[O_2] \quad (7)$$

そこで、反応器入り口の As(III)濃度を O₂ 濃度 (0.20 mol m⁻³) に対して過剰な条件 (4.0 mol m⁻³) に設定し、W/F を変化させた反応を行った。反応器出口での、As(III)の反応量を Fig. 2.14 に示す。破線は積分反応器を仮定して、O₂ 濃度に対する一次反応速度式(6)を用いてフィッティングした計算結果を示している。フィッティング曲線は実験結果とよく一致し、速度定数 $K_6 = 6.9 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ kg-cat}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。この結果から、O₂ 濃度に対して高濃度の As(III)が存在する場合には、As(III)酸化反応速度が O₂ 濃度に比例することが示された。これと同じ触媒表面状態が Fig.2.12 と Fig.2.13 の実験においても実現していたと考えられる。すなわち、液中の As(III)濃度に対して O₂ 濃度が低くなると、反応速度が見かけ上 O₂ 濃度のみに依存していた。As(III)の酸化反応において O₂ 供給が律速になるという報告例はなく、それだけ触媒表面における As(III)酸化反応速度が非常に迅速に進行していると考えられる。

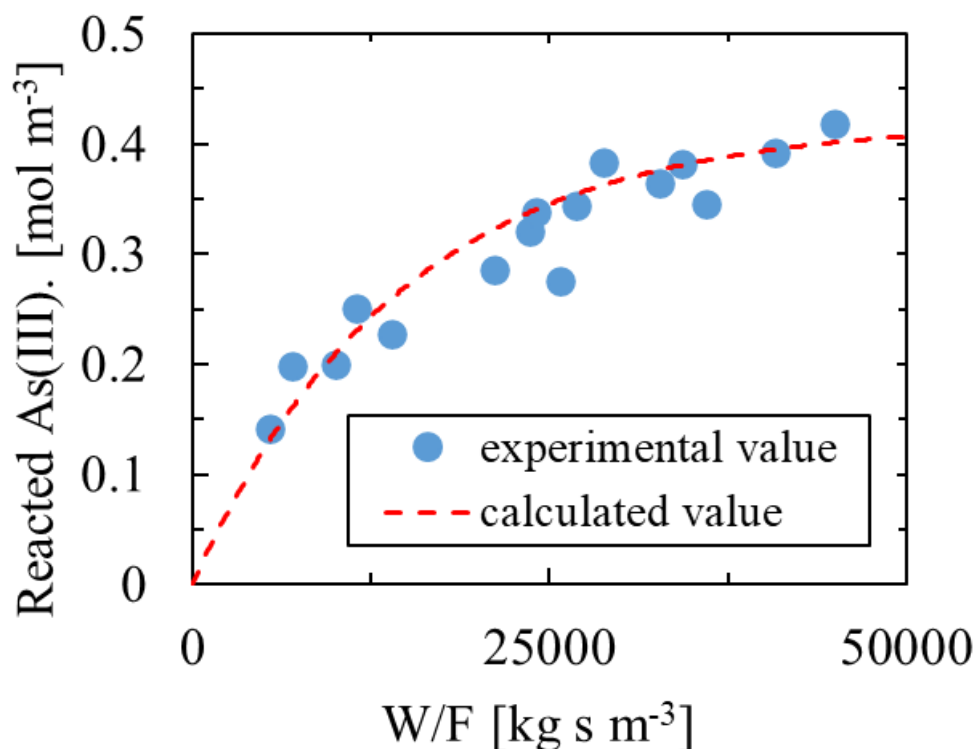


Fig. 2.14 W/F dependency of As(III) conversion,
 $[\text{As(III)}]_{\text{in}} = 4.0 \text{ mol m}^{-3}$, granular catalyst.

Fig. 2.14 では、As(III) 濃度が非常に大きく O_2 濃度に対して過剰な条件で実験を行った場合の反応速度式について検討を行ったが、これは銅鉱山などでの実排水よりも非常に高い As 濃度になっている[10] [11] [8]。そこで、As(III)濃度が 0.27 mol m^{-3} と、過剰でない条件で反応実験を行った。その結果を Fig. 2.15 に示す。反応器出口での As(III)反応量は W/F が大きくなるとともに増加し、すべての実験で 15 %以上の反応率であった。Fig. 2.15 の破線は式(6)を使用したフィッティング結果である。図から明らかなように、式(5)では実験値に一致しなかった。その相違から、この条件下での As(III) 酸化速度は式(5)で与えられた反応速度よりもはるかに遅いことがわかる。これは、反応が進行し反応物濃度が減少すると触媒表面への As(III)と O_2 の拡散速度が遅くなり、それに応じて吸着量が小さくなったためであると考えられる。この反応条件では、次の反応速度式(8)を用いて Fig. 2.15 の実験結果にフィッティングを行った結果を Fig. 2.16 に示す。

$$-r_{\text{As}} = K_{10}[\text{As(III)}][\text{O}_2] \quad (8)$$

ここで K_{10} は定数である。式(11)を用いて行った計算結果は実験結果とよく一致し、 $K_{10}=4.7\times 10^{-4} \text{ m}^6 \text{ kg}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となった。近い濃度条件で行われた、2.3.3 項で示した回分反応器での As(III)酸化結果について同様に解析を行うと $K_{10}=2.7\times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となった。この値と回分反応での液量 $1.5\times 10^{-4} \text{ m}^3$ と触媒量 $3.0\times 10^{-5} \text{ kg}$ の比から、回分反応器を用いた際の液量と触媒量を考慮した反応速度定数 K_{10}' を求めると、 $K_{10}'=1.4\times 10^{-3} \text{ m}^6 \text{ kg}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となった。管型反応器を用いた際の反応速度は回分反応器を用いた際の反応速度の約 0.35 倍であった。

以上より、Pt/SiO₂ 触媒上での O₂ による As(III)酸化反応は反応物の濃度や W/F などによって反応速度式が大きく変化することが明らかになるとともに、それぞれの条件における反応速度式が得られた。

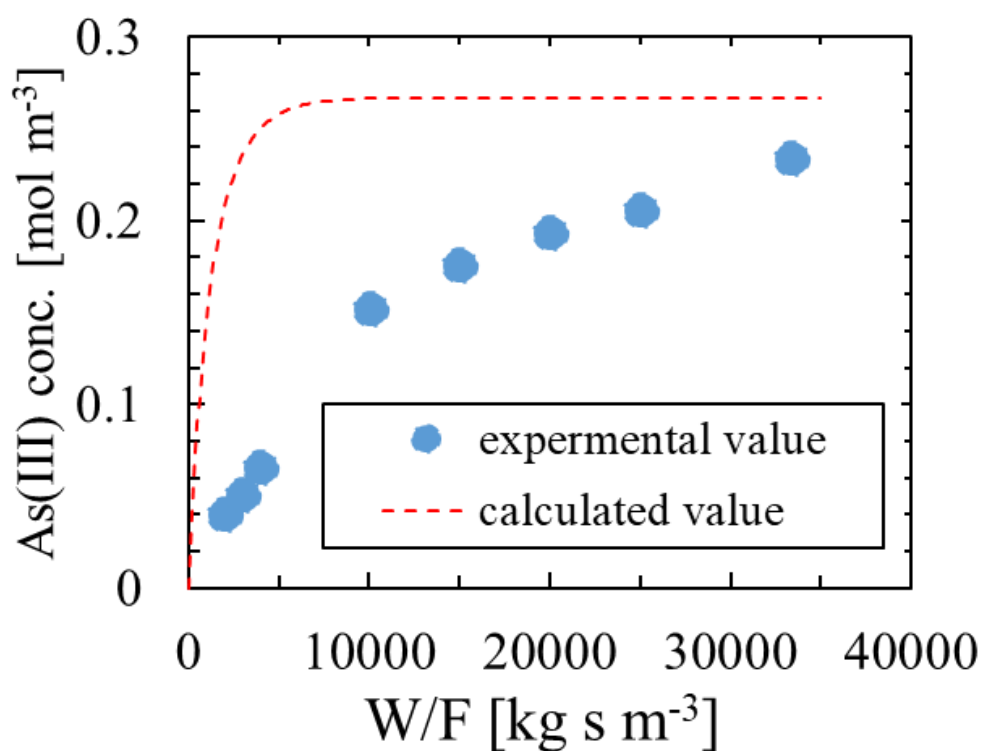


Fig. 2.15 Dependence of reacted As(III) concentration on W/F.

Granular catalyst, $[\text{As(III)}]_{\text{in}}=0.27 \text{ mol m}^{-3}$.

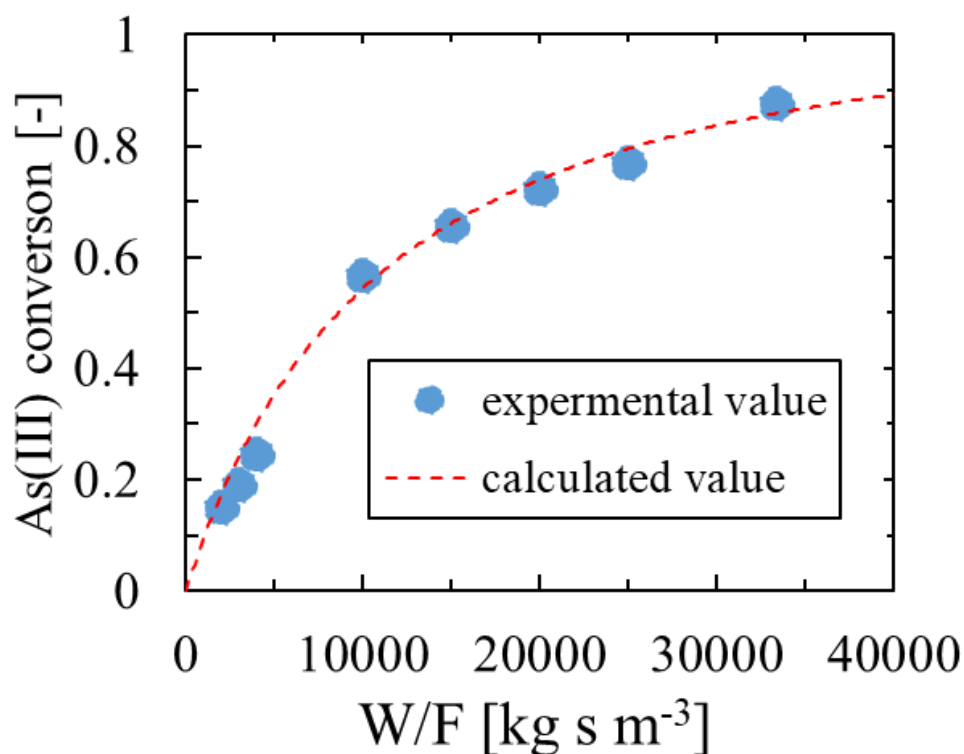


Fig. 2.16 Fitting results with kinetic equation of L-H mechanism.
Granular catalyst, As(III) inlet concentration = 0.27 mol m^{-3} .

2.3.7 As(III)完全酸化

最後に、触媒を充填した管型反応器を用いた As(III)の完全反応実験を行った。酸化処理する As(III)水溶液の濃度は、銅鉱山などの排水と同程度の濃度である 0.27 mol m^{-3} とした。このモデル排水を日本の排出基準値である $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$ 未満の As(III)濃度まで低減するために必要となる W/F を、式(7)を用いて求めると、 $140,000 \text{ kg s m}^{-3}$ となる。この W/F 値は触媒の接触時間に言い換えると約 11 min であり、工業的に実現可能な条件である。流量を $1.0 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ としたところ、必要な Pt/SiO₂ 触媒量は $1.4 \times 10^{-3} \text{ kg}$ となる。そこで、この条件で As(III)の酸化反応を行った結果を Fig. 2.17 に示す。反応開始 90 min 以降の定常状態では、反応器出口の As(III)濃度は日本の排出基準を大きく下回っていた。

したがって、鉱山排水と同等の As(III)濃度の水溶液に対して、Pt/SiO₂ 触媒を充填した管型反応器を用いて、水中の溶存 O₂ のみを酸化剤として実現可能な接触時間で As(III)をほぼ完全に酸化できることが実証された。また、速度解析により得られた式(7)の妥当性も実証された。

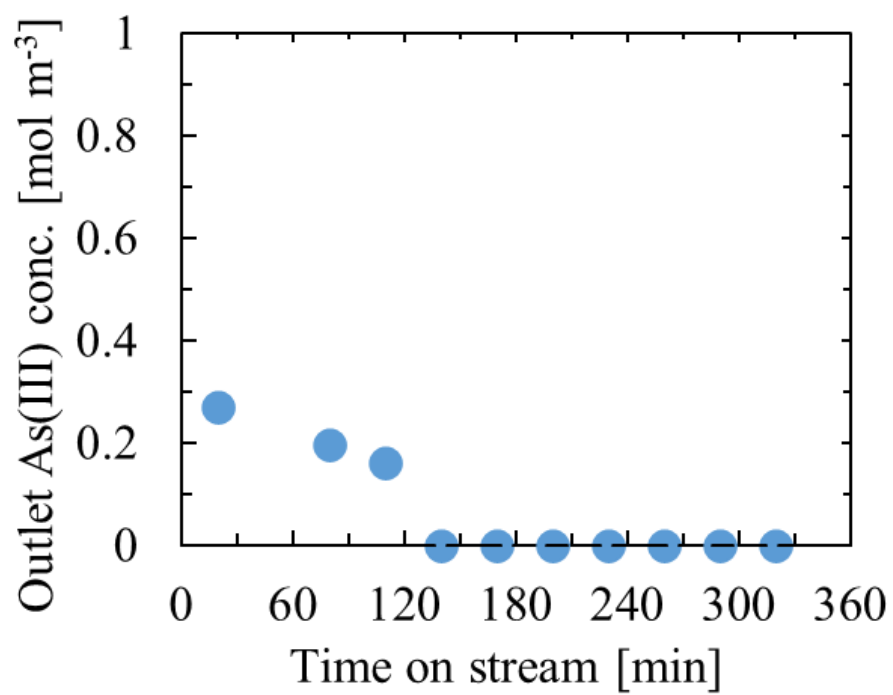


Fig. 2.17 Complete oxidation of As(III). Granular catalyst, $[\text{As(III)}]_{\text{in}} = 0.267 \text{ mol m}^{-3}$, $W = 1.41 \text{ g}$, $F = 0.60 \text{ mL min}^{-1}$, and $W/F = 140,000 \text{ kg s m}^{-3}$.

2.4 結言

本章では、Pt/SiO₂ 触媒を用いた水中の As(III) の酸化処理について、流通反応器を用いた反応実験を行い、その反応速度解析を行った。触媒を充填した管型反応器を用いると、水中の溶存 O₂ のみを酸化剤として有意な As(III) 反応率を得られることが示された。小さい W/F 条件で As(III) 反応率を低く保った条件での反応速度解析からは、Pt 触媒上での As(III) 酸化反応が Pt 上に As(III) と O₂ がともに吸着して反応する Langmuir-Hinshelwood 機構に従うことが示された。この反応機構は XANES 測定からも支持された。また、W/F が大きく、かつ As 濃度が過剰な条件では、反応速度式が原料濃度のべき乗式で表された。これは反応が O₂ の触媒表面への拡散が律速となっているためと考えられ、それだけ Pt 触媒上での As(III) 酸化反応が迅速に進行することを意味している。さらに、実排水に近い原料濃度で得られた反応速度式から、その As(III) をほぼ 100% 酸化できる反応条件を推算した。その反応条件に設定した実験を行ったところ期待通りに As(III) をほぼ完全に酸化できることが示された。このことから、得られた実験式の妥当性も示された。以上のように、本章では、排水中の As 処理における As(III) 酸化工程に、担持金属触媒を充填した管型反応器を適用することが可能であることを示し、同時に適切な反応条件を明らかにした。

2.5 参考文献

1. Ghurye, G. and D. Clifford, *As(III) oxidation using chemical and solid-phase oxidants*. Journal - American Water Works Association, 2004. **96**(1): p. 84-96.
2. Y. Wei, W. Yang, Z. Wang, K. Yin, T. Chen and C. Liu, *Enhanced removal of As(III) by heterogeneous catalytic oxidation of As(III) on Fe-biochar fibers with H₂O₂ and hydroxylamine*. Chemical Engineering Journal, 2022. **428**.
3. Monique Bissen, M.-M.V.-B., Andreas J.Schindelin, Fritz H.Frimmel *, *TiO₂-catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples*. Chemosphere, 2001. **44**: p. 751-757.
4. D.-H. Kim, A. D. Bokare, M. S. Koo and W. Choi, *Heterogeneous Catalytic oxidation of As(III) on nonferrous metal oxides in the presence of H₂O₂*. Environmental Science & Technology, 2015. **49**(6): p. 3506-3513.
5. K. Dong-hyo, M. Gun-hee, K. Min Seok, K. Hyoung-il and C. Wonyong, *Spontaneous oxidation of arsenite on platinized TiO₂ through activating molecular oxygen under ambient aqueous condition*. Applied Catalysis B: Environmental, 2020. **260**: p. 118146.
6. J. E. Greenleaf, L. Cumbal, I. Staina and A. K. Sengupta, *Abiotic As(III) oxidation by hydrated Fe(III) oxide (HFO) microparticles in a plug flow columnar configuration*. Process Safety and Environmental Protection, 2003. **81**(2): p. 87-98.
7. J. Zhao, H. Matsune, S. Takenaka and M. Kishida, *Rapid and efficient catalytic oxidation of As(III) with oxygen over a Pt catalyst at increased temperature*. Chemical Engineering Journal, 2017. **325**: p. 270-278.
8. Tomioka, Y., N. Hiroyoshi, and M. Tsunekawa, *-Recent topics on environmental contamination caused by minerals containing arsenic and its remediation-Arsenic dissolution and stabilization in mine tailing dumps, Kankyo Shigen Kogaku*. 2005. p. 145-150.
9. Adz'ic ´, R.R. and J.X. Wang, *Configuration and site of O₂ adsorption on the Pt(111) electrode surface*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**: p. 8988-8993.
10. T. Igarashi, P. S. Herrera, H. Uchiyama, H. Miyamae, N. Iyatomi, K. Hashimoto and C. B. Tabelin, *The two-step neutralization ferrite-formation process for sustainable acid mine drainage treatment: Removal of copper, zinc and arsenic, and the influence of coexisting ions on ferritization*. Sci Total Environ, 2020.

715: p. 136877.

11. R. Koide, C. Tokoro, S. Murakami, T. Adachi and A. Takahashi, *A model for prediction of neutralizer usage and sludge generation in the treatment of acid mine drainage from abandoned mines: Case studies in Japan*. Mine Water and the Environment, 2012. **31**(4): p. 287-296.

第 3 章 白金触媒上での亜ヒ酸の酸化反応における Fe(III)添加効果

3.1 緒言

第 2 章では Pt/SiO₂ 触媒を用いた O₂ による As(III)の酸化反応を、触媒を充填した管型反応器内で行い、その反応機構を明らかにするとともに Pt/SiO₂ 上での酸化反応が非常に迅速であることが示された。

その酸化生成物である As(V)は、Fe(III)などの沈殿剤を用いて容易に除去することができる[1] [2]。一般的な As(III)除去プロセスでは、回分反応器を用いて As(III)を酸化した後、そこに Fe(III)などを加えて沈殿除去を行うことが多い。第 2 章の流通式反応器を用いる場合にも、反応器出口の液を沈殿槽に貯留して沈殿剤を加えることで、As を除去することができる。しかし、鉱山排水には Cu や Mn など様々な金属成分が含まれており[3-5] [6]、除去困難な As の除去工程の前に、除去が容易な他金属種を除去していることが多い。その金属種には Fe(III)も含まれる[3, 7]。その場合、Fe(III)を一旦除去していながら、As(III)酸化工程の後に Fe(III)を改めて添加していることになる。従来プロセスとは逆に、他の金属種が共存したまま As(III)の酸化反応を行い、生成した As(V)を共存 Fe(III)と pH の制御によって沈殿させることができれば、排水除去プロセスの効率をさらに向上させることができる。

一方で、管型反応器内での反応と同時に金属の沈殿が生成して、閉塞や触媒の被毒により反応が阻害される可能性もある。

そこで本章では、Pt/SiO₂ 触媒を充填した管型反応器を用いた As(III)酸化反応における共存金属種の影響、特に沈殿剤である Fe(III)の添加の影響を調べた。

この検討過程において、Pt/SiO₂ 触媒上での As(III)酸化反応では、Fe(III)の共存が酸化反応を促進することを見出した。触媒がない場合でも Fe(III)は As(III)を酸化することはできるが、その反応速度は非常に遅い。そのため As(III)酸化における Fe(III)の共存効果は、これまでほとんど研究されていなかった。そこで本章では、Fe(III)の共存効果について詳しく検討した。

3.2 実験

3.2.1 Pt/SiO₂ 触媒の調製

実験に用いたシリカ担持白金 (Pt/SiO₂) 触媒は含浸法を用いて調製した。直径 1mm の SiO₂ 粒子もしくは SiO₂ 粉末 (CARiACT Q-50、富士シリカ化学株式会社) を Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ (田中貴金属工業株式会社) 水溶液に含浸し、蒸発、乾燥した後、350°C の 10%-H₂ (N₂ バランス) 雰囲気下で 2 h 還元して Pt/SiO₂ 触媒を得た。Pt 含有量は 1.0 wt% とした。

3.2.2 Fe(III) の沈殿実験

Fe(III) は As(V) が共存しない場合にも pH により単独で沈殿することがあるため、その沈殿条件を 4 つ口フラスコ中で調べた。FeCl₃・6H₂O (SigmaAldrich) を用いて濃度 200 mg dm⁻³ の Fe(III) 水溶液を調製し、HCl (SigmaAldrich) を用いて pH=1 に調整し 50 °C に保温した。この溶液に NaOH (富士フィルム和光純薬) を添加して所定の pH に調整してからサンプリングを行い、孔径 0.22 mm の PTFE フィルターでろ過して沈殿を取り除き、溶液中の Fe 濃度を測定した。

3.2.3 Fe(III) による As(V) 沈殿実験

Fe(III) による As(V) の沈殿条件は、連続的にガスを供給することが可能な 4 つ口フラスコを用いて調べた。NaAsO₂ (SigmaAldrich) を用いて濃度 20 mg dm⁻³ の As(V) 溶液を調製し、HCl を添加して pH=3 に調整した。この pH に設定した理由は、As(III) の酸化反応で生成する H⁺ による pH の変化を抑えるためである。この溶液に沈殿剤である Fe(III) を加え、Fe(III) 添加から 120 分後に溶液をサンプリングし、孔径 0.22 mm の PTFE フィルターでろ過して沈殿を取り除き、溶液中の Fe 濃度を測定した。添加した Fe(III) の濃度は Fe/As=1, 10, 100 とした。

また、同様の実験を As(III) に対しても行った。As(III) 源として NaAsO₃ (SigmaAldrich) を用いた。

3.2.4 他の金属種が共存する As(III) 酸化反応実験

回分反応器もしくは半回分反応器と管型反応器を用い、As(III) 以外の金属種が共存する条件で、Pt/SiO₂ 上での As(III) 酸化反応を行った。

回分反応器を用いた実験では、4 つ口フラスコを用い、空気もしくは Ar を連続的に

供給しながら行った。ガスの供給流量は 100 mL min^{-1} とした。 NaAsO_2 (As(III)) 水溶液を 20 mg dm^{-3} の濃度に調製し、HCl で pH=1.3 または 3 に調製して反応原料に用いた。また、反応開始時に所定量の Pt/SiO₂ と金属塩を加えた。金属塩には $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CuCl_2 (富士フィルム和光純薬)、 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (富士フィルム和光純薬)、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (富士フィルム和光純薬) を用い、金属塩の濃度は添加後に 20 mg dm^{-3} になるようにした。反応開始後所定の時間ごとにサンプリングを行い、孔径 0.22 mm の PTFE フィルターでろ過して沈殿物を取り除いて、溶液中の金属濃度を測定した。

管型反応器を用いた実験は、Pt/SiO₂ を充填した内径 8 mm のガラス反応管を用いて行った。Pt/SiO₂ は粒径 1 mm のものを用いた。原料溶液の供給槽と反応器は温度を 50 °C に保ったウォーターバス中に設置し、反応溶液はペリスターポンプを使用して連続的に供給した。反応器出口の溶液を所定の時間ごとにサンプリングし、孔径 0.22 mm の PTFE フィルターでろ過して沈殿物を取り除いて、溶液中の金属濃度を測定した。

3.2.5 分析

液中の As(V)濃度、および As(III)と As(V)を合わせた総 As 濃度は 2 章と同様の方法を用いて決定した。

水中での共存金属イオンの濃度は、総 As 濃度の測定と同様に、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)を用いて測定した。また、他金属種の中で Fe(III)のみが As(III)酸化反応中に還元されていたため、生成物である Fe(II)の濃度をフェナントロリン吸光度法により測定した。この方法では、純水 3 mL と 0.1 wt%の 1,10-フェナントロリン水溶液 1 mL を混合した溶液を準備し、そこにサンプリングした溶液 1 mL を添加した。その溶液の 510nm における吸光度を、UV 可視分光光度計 (島津製作所) を用いて測定した。

水中での Fe(III)と As(III)の錯体形成について UV 可視分光光度計を用いた分析を行った。純水に NaAsO_2 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ、もしくは両方添加し HCl を用いて pH=1.3 に調整した後、波長 200~500 nm の範囲での吸光度を測定した。As(III)濃度は 100 mg dm^{-3} とし、Fe(III)濃度は 20, 10, 4 mg dm^{-3} とした。

触媒の分析として走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面観察を行い、触媒表面に付着した生成物の観察や表面組成のマッピングを行った。

3.3 結果と考察

3.3.1 フェナントロリン吸光光度法

フェナントロリン吸光光度法による Fe(II)濃度の定量について実験を行った。Fig. 3.1(a)は Fe(II)濃度が 0.18, 0.36, 0.72 mol m⁻³ の水溶液に対する UV スペクトルを示している。波長 510 nm の位置に Fe(II)-フェナントロリン錯体に由来するピークが確認された。Fig. 3.1(b)はそれぞれの As(V)濃度での波長 510 nm のスペクトル強度である。スペクトル強度は Fe(II)濃度に対して直線的に増加した。この結果から以下の式 (1) で表される検量線が得られた。

$$[\text{Fe(II)}] = \frac{\text{abs.} + 0.005846}{2.342} \text{ mol m}^{-3} \quad (1)$$

この結果から、フェナントロリンを用いた吸光光度法によって水中の Fe(II)の濃度を同定できることが確認できた。

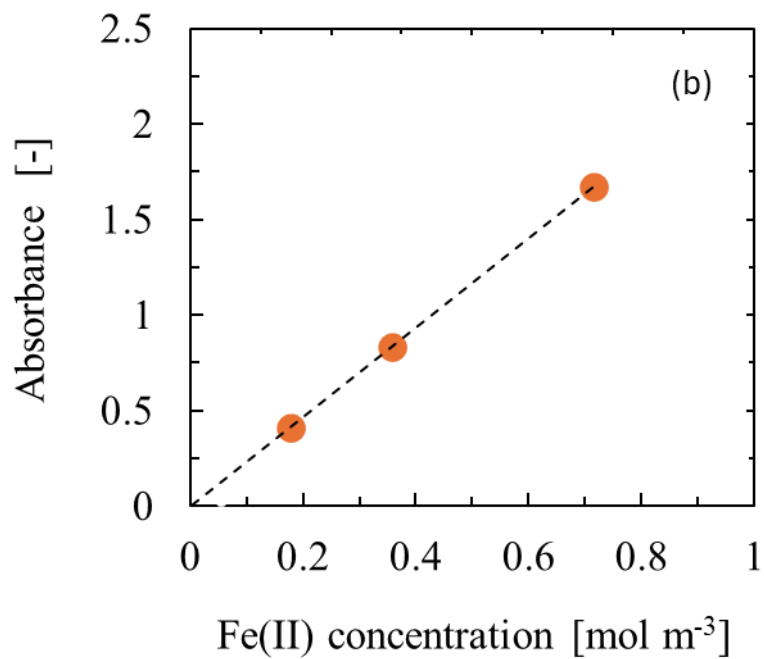
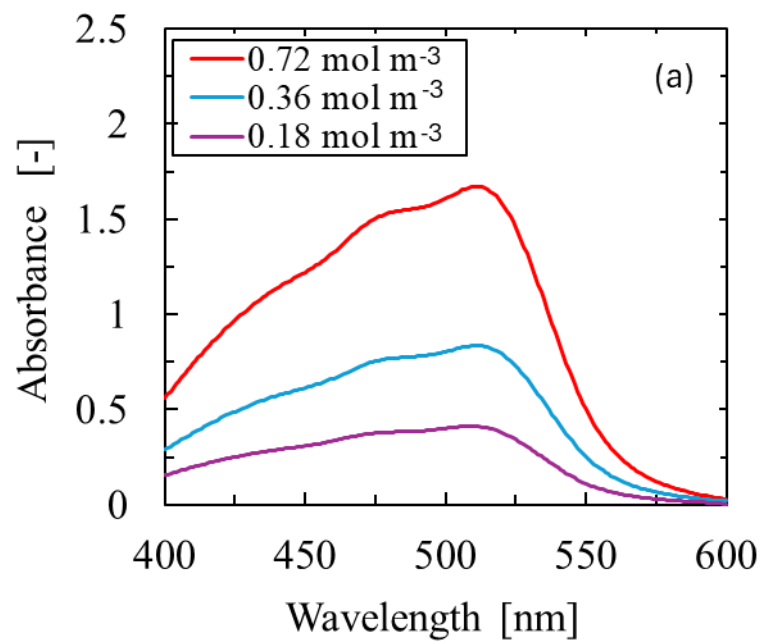


Fig. 3,1 Measurement of Fe(II) concentration by absorbance measurement using the Phenanthroline spectrophotometry. (a): Absorbance at wavelengths of 400~600 nm (b): Fe(II) concentration dependency of absorbance at 510 nm.

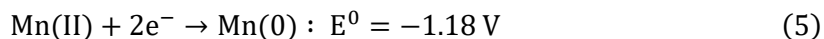
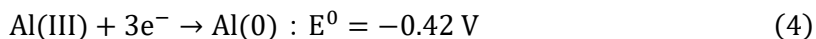
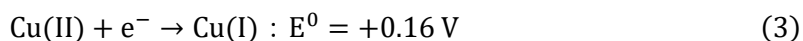
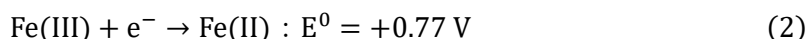
3.3.2 他金属種の共存効果

As(III)を含む排水中には重金属類も含まれていることがほとんどであり、その除去の順序は排水プロセス構築において重要となる。そこで水中での Pt 触媒による As(III)酸化における重金属類共存の影響について調べた。金属種としては Fe(III)、Cu(II)、Al(III)、Mn(II)を取り上げた。

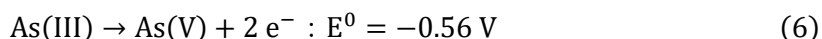
回分反応器を用いて Pt/SiO₂ 触媒上での As(III)酸化反応実験を行った結果を Fig. 3.2 に示す。酸化反応中に沈殿が生じないように pH=1.3 とし、反応温度 50℃で、空気を供給しながら行った。Cu(II)、Al(III)、Mn(II)を共存させた場合の As(III)反応率の変化挙動は、共存金属種が存在しない場合とほぼ一致した。この結果から、共存する重金属イオンが As(III)の酸化反応速度を低下させることはないと考えられる。一方で Fe(III)が共存している場合には As(III)のみの場合と比べ、As(III)反応率は 30 分後で As(III)のみの 3.8 倍、120 分後で 3.2 倍と非常に大きくなった。この結果から Fe(III)は As(III)の酸化反応を促進する効果があることがわかった。

以上の結果から、排水中に As(III)とともに重金属類が含まれていても、As(III)の酸化反応を阻害することはないと考えられた。第 2 章で明らかにしたように、As(III)の酸化反応は Pt 表面上で進行している。一方、水中で電荷をもつ金属イオンは Pt 表面にほとんど吸着しない。そのために共存イオンが As(III)酸化反応を阻害しなかったと考えられる。また、この結果は排水処理プロセスにおいて、As(III)の酸化除去と重金属類除去の順序に自由度があることを意味する。

ここで、Fe(III)による As(III)酸化促進効果について考える。この実験に用いた金属種の中で Fe(III)だけが As(III)酸化を促進した。Fe(III)は、ここで用いた他の金属イオンよりも酸化力が強いという特徴がある。各金属の標準起電力は次の通りである。



これに対して、As(III)酸化の標準起電力は



であるので、標準起電力だけを見ると Fe(III)だけが As(III)を酸化できることになる。しかし、水中で Fe(III)による As(III)の酸化反応速度は非常に遅いことが知られている。一方、Dong-hyo らは担持 Pt 触媒を用いると Fe(III)によって As(III)の酸化が進行すること

を報告しているが[8]、Dong-hyo らは単に酸化反応が進行した結果を示しただけで、触媒の寄与を詳しく検討していない。そこで、Fe(III)による As(III)酸化促進効果における Pt 触媒の影響を調べた。結果を Fig. 3.3 に示す。触媒を加えずに Fe(III)を添加した場合にも As(III)酸化は進行したが、その速度は非常に遅く、反応開始後 120 min でも反応率は 10 %にしか達しなかった。Fe(III)を添加せずに触媒を添加し、溶存 O₂ によって触媒上での As(III)酸化反応を行った場合には、120 min で 25 %の反応率が得られた。これらに対して Fe(III)と触媒の両方を添加した場合には、120 分後の As(III)反応率は Fe(III)のみの場合の 6.0 倍、触媒のみの場合の反応率の 2.9 倍になり、酸化反応速度が著しく向上した。したがって、Fe(III)は Pt 触媒上での As(III)酸化に寄与していることがわかった。

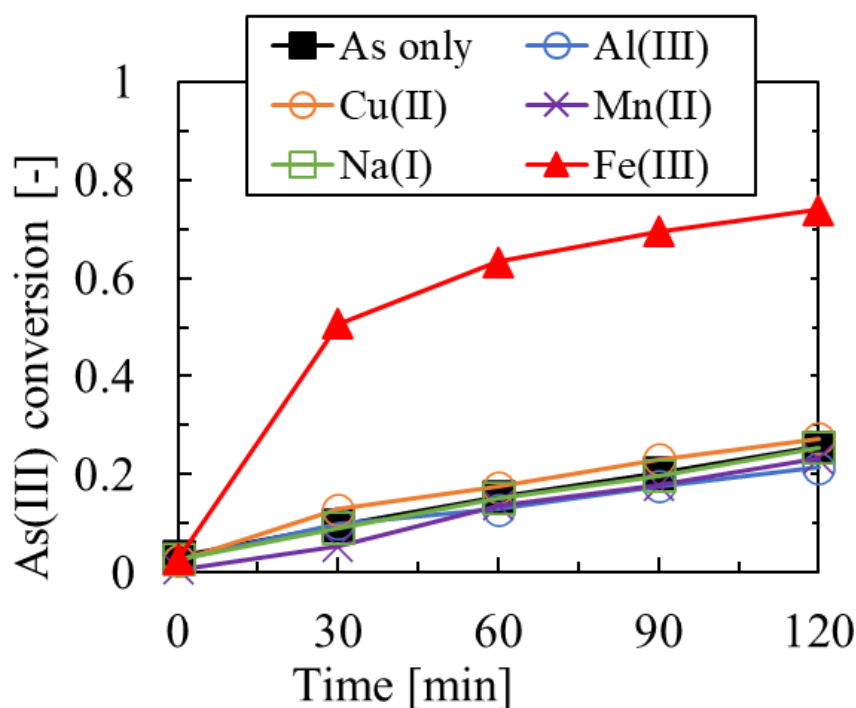


Fig. 3.2 As(III) conversion in the presence of metal ions. pH=1.3, 50°C, [As(III)]=0.27 mol m⁻³, [Al(III)] =0.74 mol m⁻³, [Cu(II)] =0.31 mol m⁻³, [Mn(II)] =0.36 mol m⁻³, [Na(I)] =0.87 mol m⁻³, [Fe(III)] =0.36 mol m⁻³, Catalyst weight=0.03 g, under atmosphere.

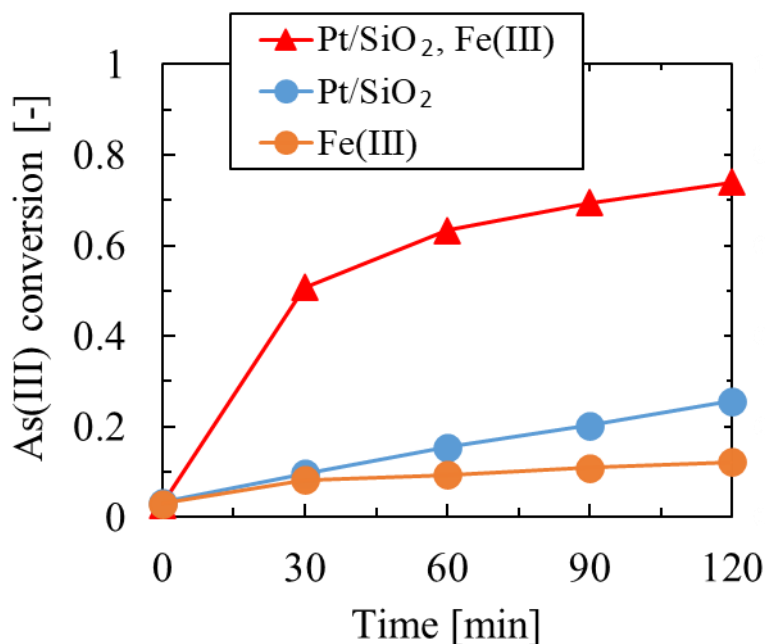


Fig. 3.3 As(III) conversion in the presence of Fe(III) , Pt/SiO₂. pH=1.3, 50°C, [As(III)]=0.27 mol m⁻³, [Fe(III)] =0.36 mol m⁻³, Catalyst weight=0.03 g, in an atmosphere.

3.3.3 Fe(III)の沈殿条件の確認

前項において Pt 触媒存在下で Fe(III)が As(III)の酸化を特異的に促進することがわかった。Fe(III)は As(III)酸化生成物である As(V)の沈殿剤としての役割をもつが、As(III)が共存しなくても pH によって溶解度が大きく変化し、強酸性以外の条件では水酸化物の沈殿を起こす。そのため、Fe(III)を含む水溶液を反応器に導入するためには、あらかじめ沈殿が生じない pH に調整しなければならない。そこで、Fe(III)が沈殿しない pH 条件についての調査を行った。

50°Cで Fe(III)水溶液の pH を 1~10 の範囲で変化させ、溶液中の Fe(III)濃度を測定した。触媒粉末や Fe と As の化合物が沈殿の核となって沈殿生成を促進する可能性が考えられたため、それらを共存させた条件でも実験を行った。結果を Fig. 3.4 に示す。いずれの実験でも pH ≥ 3 では水溶液中の Fe(III)濃度はほぼゼロ (0.05 mol m⁻³ 以下) となったが、pH ≤ 2 の条件では Fe(III)濃度は初期の 1.94 mol m⁻³ から変化していなかった。この結果から、pH ≥ 3 では液中の Fe(III)が沈殿するが、pH ≤ 2 では Fe(III)の沈殿が生じないことがわかった。以降、Fe(III)を沈殿しない方がよい反応実験では pH ≤ 1.3 の条件を用いた。

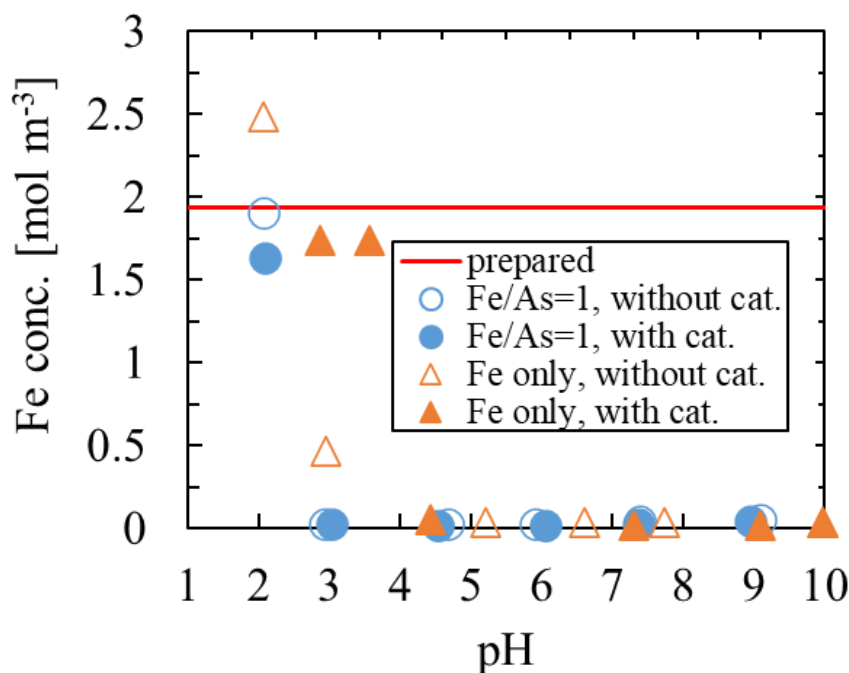


Fig. 3.4 Fe concentration under various pH.

[As(III)]=2.0 mol m⁻³, [Fe(III)]=2.0 mol m⁻³, catalyst weight=0.03 g, 50°C.

Fe(III)は高温で水と反応して水酸化鉄を形成してヒ素イオンと共沈殿物を作ることが報告されている[9]ため、As 共存時の Fe 沈殿形成条件についても検討を行った。Fig. 3.5 と Fig. 3.6 は As(V)と As(III)それぞれを Fe(III)と共存させた実験での(a) : As、(b) : Fe の沈殿率を示している。Fig. 3.5 では、50°C以下の温度で As(V)の沈殿が生じなかったが、60°C以上の温度では仕込みの約 60%の Fe(III)が沈殿した。このように As(V)は Fe(III)と共沈を起こしやすいことを確認できた。また、沈殿形成には 60°C以上の高温が必要であることがわかった。Fe/As=10、60°Cでの As(III)沈殿率は 12%であり、Fe/As=100 と Fe 濃度を高めても As(III)の沈殿はあまり増加しなかった。この結果は、As(V)は Fe(III)と As(V)が化合物を形成して沈殿するのではなく、高温で生成する Fe 水酸化物の沈殿に As(V)が巻き込まれるように沈殿するためと考えられる。これと同様の Fe 沈殿挙動が Fig. 3.6 でも認められた。As(III)と Fe(III)の組み合わせでも 60°C以上の条件で As(III)の沈殿が生じた。しかし、As(III)の沈殿率は 60°Cで約 3%に過ぎず、Fe(III)添加によっても As(III)の沈殿量は少ないという既往の報告通りの結果となった[10]。また、Fig.3.6 では Fe(III)の沈殿が 50°Cでも生じたが、その温度では As(III)の沈殿は観測できなかった。これも As(III)が Fe 水酸化物の沈殿に巻き込まれにくい性質によるものと考えられる。

いずれにしても 60°C以上の温度で Fe(III)が共存すると As が沈殿することがわかったため、以降の As(III)酸化実験は 50 °Cで行った。

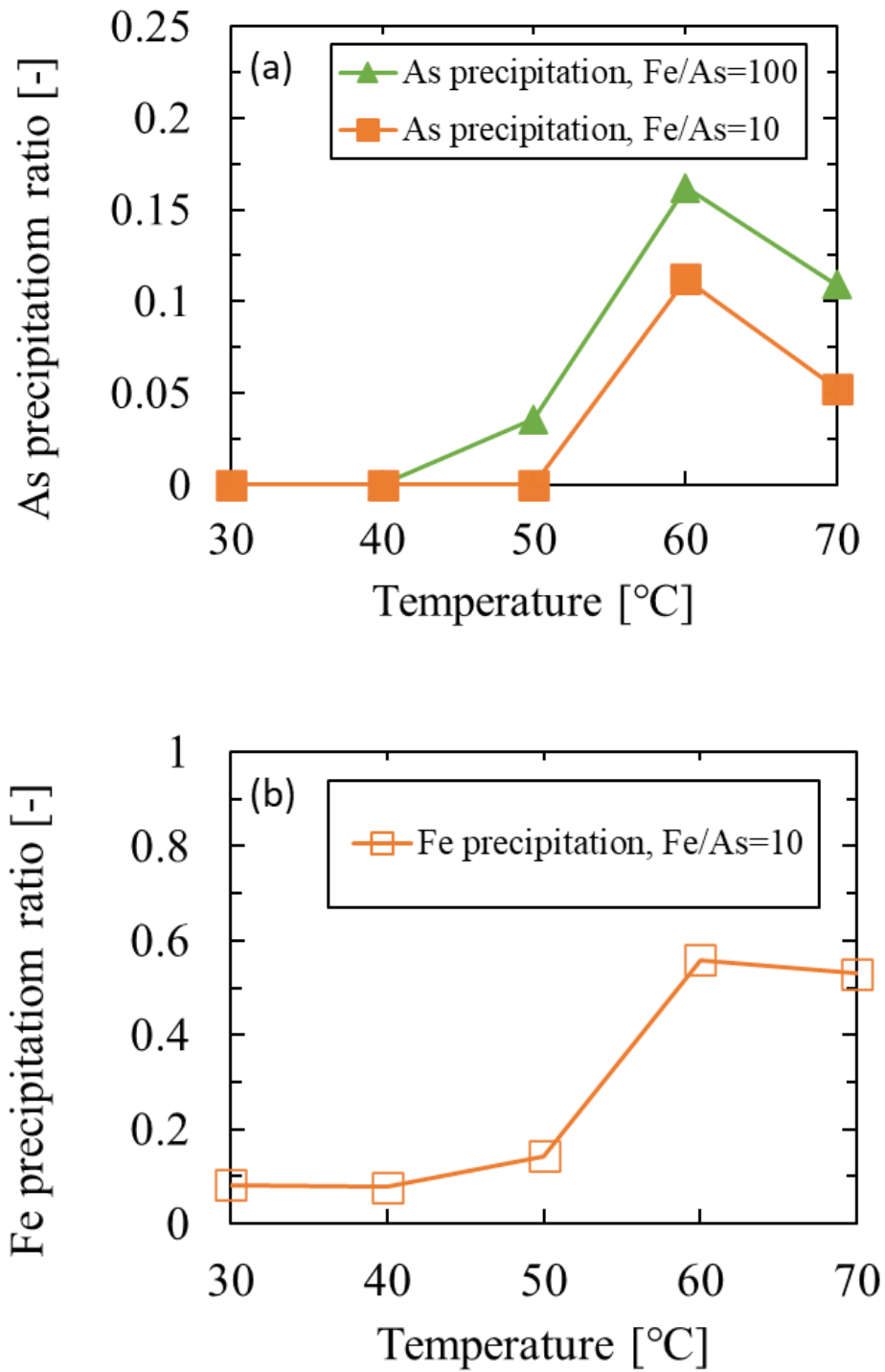


Fig. 3.5 Temperature dependency of the precipitation ratio of As(V) with Fe(III) precipitant. $[\text{As}] = 0.27 \text{ mol m}^{-3}$, without stirring. (a): As precipitation ratio, (b): Fe precipitation ratio.

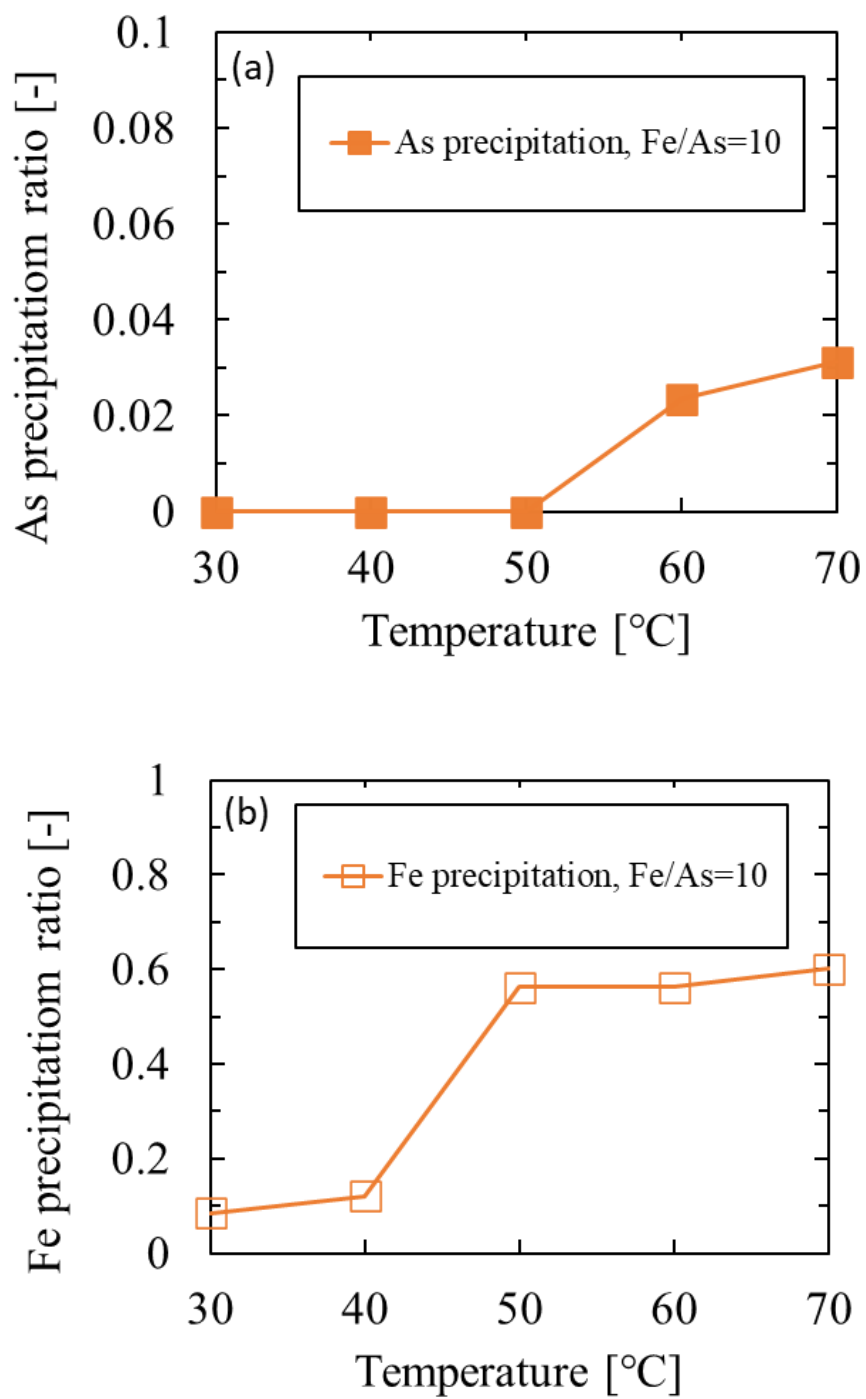


Fig. 3.6 Temperature dependency of the precipitation ratio of As(III) with Fe(III) precipitant. [As]=0.27 mol m⁻³, without stirring. (a): As precipitation ratio, (b): Fe precipitation ratio.

3.3.4 Fe(III)による As(III)の酸化反応機構

ここでは Fe(III)による Pt 触媒上での As(III)酸化促進効果についての検討をさらに進める。

Fig. 3.2 および 3.3 の実験では O₂ 共存下で実験を行っていたため、Fe(III)が酸化剤として機能しているのかが不明であった。そこで、Ar 雰囲気下で Pt/SiO₂ 上での As(III)酸化反応を行った。Fig. 3.7(a)は、Fe(III)濃度を変えて行ったときの As(III)反応量の時間変化を表している。Ar 雰囲気下での As(III)酸化反応は、Fe(III)が存在しない場合には全く進行せず、As(III)の酸化剤が系内に存在しないことを確認した。Fe(III)濃度を大きくしていくと、120 min 後の As(III)反応量が大きくなった。Fe(III)濃度が高くなるほど、初期の反応速度が大きくなっていた。このことから Fe(III)が As(III)を直接酸化していることが示唆された。Fe(III)濃度 $\leq 0.25 \text{ mol m}^{-3}$ の場合には、30 min 以降で反応が停止している様子が観測された。Fig. 3.7(b)は、同実験における Fe(III)の反応量を示している。Fe(III)濃度 $\leq 0.25 \text{ mol m}^{-3}$ の場合には、Fe(III)反応量が仕込みの Fe(III)量と同じになっており、溶液内のすべての Fe(III)が Fe(II)になっていた。Fe(III)濃度 $= 0.42 \text{ mol m}^{-3}$ の場合も同様であった。

この実験での As(III)と Fe(III)の反応量の比を求めた結果を Fig. 3.8 に示す。Reacted Fe(III)/As(III) の値は 1.7~2.3 であり、式(1)と(5)の量論関係におおむね一致していた。これらの結果は、Fe(III)が酸化剤として働き、As(III)を酸化したことを示している。

次に、O₂と Fe(III)の As(III)酸化能を比較するために、空気供給下での反応実験を行った。その結果を Fig. 3.9(a)に示す。供給ガス以外の反応条件は Fig. 3.7 と同様である。Fig. 3.7(a)とは異なり、Fe(III)濃度にかかわらず 120 min 後の As(III)反応量は 78~89%とほぼ同じ値になった。反応初期の変化を見ると、Fe(III)濃度が高い方が反応速度が大きくなっているように見えるが、ばらつきが大きかった。Fig. 3.9(b)は同実験における Fe(III)反応量を示している。Fe(III)の反応量は時間とともに増加したことから、Fe(III)が酸化剤として機能していることがわかる。しかし、O₂がない場合の Fig. 3.7(b)と比較すると、同じ Fe(III)濃度での反応量が少し小さくなっていた。

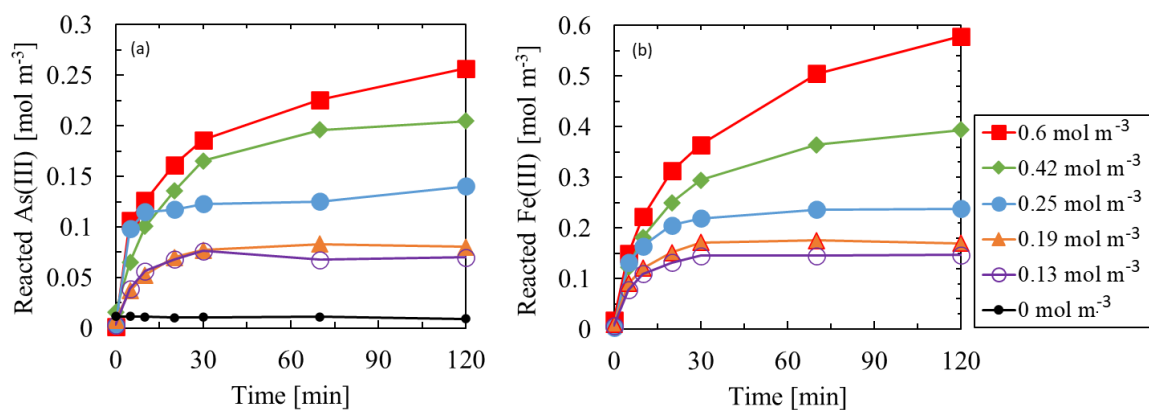


Fig. 3.7 Reacted (a)As(III), (b)Fe(III) at various Fe(III) concentrations in. pH=1.3, 50°C, [As(III)]=0.27 mol m⁻³, Catalyst weight=0.03 g, in Ar atmosphere.

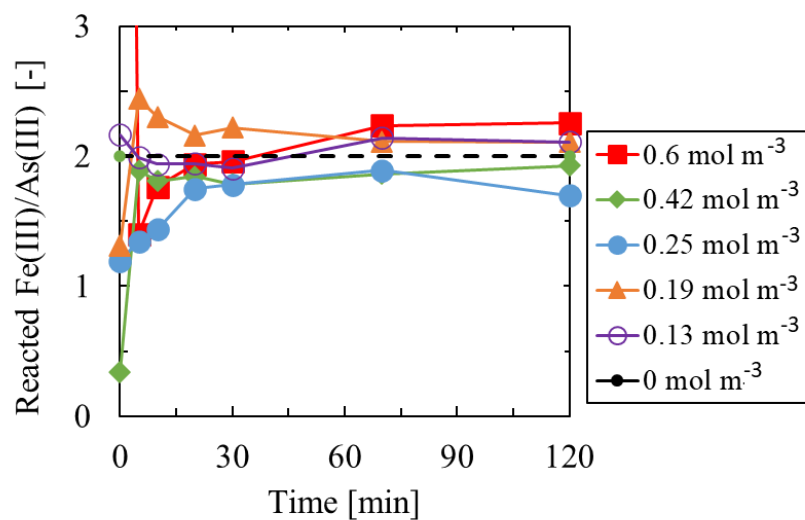


Fig. 3.8 The ratio of reacted Fe(III) and As(III) in Fig. 3.7.

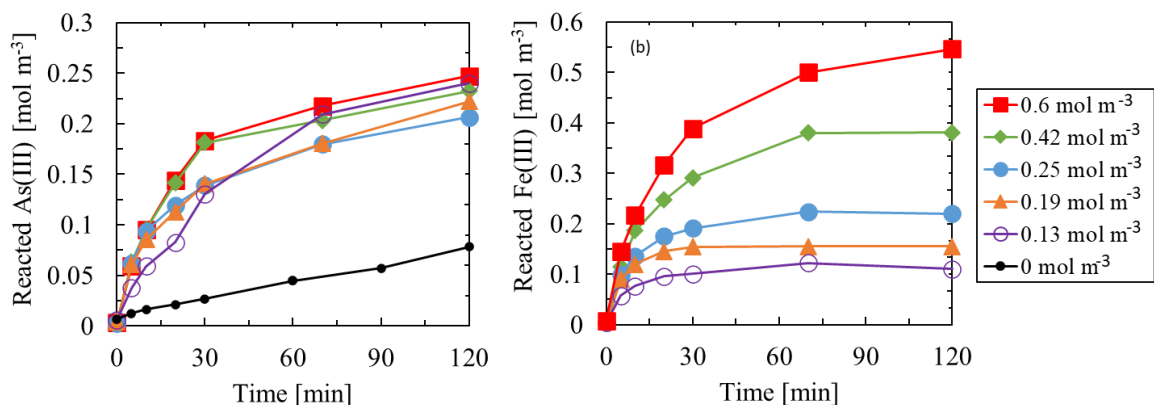


Fig. 3.9 Reacted (a)As(III), (b)Fe(III) at various Fe(III) concentrations. pH=1.3, 50°C, [As(III)]=0.27 mol m⁻³, Catalyst weight=0.03 g, in the atmosphere.

次にFe(III)による酸化と溶存O₂による酸化の区別を試みた。Fig. 3.9で得られたAs(III)反応量をFe(III)とO₂の双方による酸化量[As(III) oxidized with Fe(III) and O₂]として、反応の量論比を用いて求めたFe(III)のみによる酸化量 [As(III) oxidized with Fe(III)] から、O₂によって酸化されたAs(III)の量を式(7)を用いて計算した。その結果をFig. 3.10に示す。

$$[\text{As(III) oxidized with O}_2] = [\text{As(III) oxidized with Fe(III) and O}_2] - [\text{As(III) oxidized with Fe(III)}] \quad (7)$$

Fig. 3.10では、As(III)反応量がいずれのFe(III)濃度においても時間とともにほぼ直線的に増加した。この実験ではO₂を連続的に供給しているため、反応進行中の溶存O₂濃度は変わらないと考えられる。そのためO₂による反応速度が一定となることはリーゼナルである。しかし、その反応速度はFe(III)濃度によって変化し、Fe(III)濃度が高いほどO₂による酸化速度が小さくなり、Fe(III)濃度=0.6 mol m⁻³では溶存O₂が存在するにもかかわらず、O₂によるAs(III)酸化量がほとんど0 mol m⁻³となった。つまり、溶存O₂が共存するにもかかわらずFe(III)のみがAs(III)を酸化したことになる。50℃での溶存O₂の飽和濃度は0.2 mol m⁻³であり、Fe(III)濃度はO₂濃度より高いが約3倍程度である。それにもかかわらずO₂が消費されずにFe(III)のみで酸化されていることは、白金上でのFe(III)によるAs(III)酸化が優先的に起こっていることを示している。また、Fig. 3.7(a)とFig. 3.10を比較すると、Fe(III)が共存すると反応初期におけるO₂によるAs(III)酸化の寄与が非常に小さくなっていることがわかる。このこともFe(III)によるAs(III)酸化が優先的に起こっていることを支持する。一方、Fig. 3.10ではO₂による酸化量が直線的に増

加していることを考慮すると、Fe(III)による酸化が起こっていない触媒表面で O₂ による酸化が進行していると考えられる。

また Fig. 3.10 では、Fe(III)濃度 $\leq 0.25 \text{ mol m}^{-3}$ の場合に O₂ による As(III)酸化速度が Fe(III)非添加時よりも大きくなった。この理由は不明であるが、Fe(III)による As(III)酸化量が共存 O₂ の有無によって変化することにより、式(7)による計算が正しくなくなっている可能性がある。O₂ 非共存条件では式(2)に示される通り Fe(III)よりも Fe(II)が安定である。しかし、O₂ 共存下では Fe(II)よりも Fe(III)が安定となるため、式(7)のような単純な引き算は適切でないことが考えられる。例えば、触媒上では As(III)酸化による Fe(III)の還元が支配的となり、その生成物である Fe(II)が触媒から離れた水中で溶存 O₂ により酸化されるという redox 機構が進行している可能性が考えられる。この機構が成立していると、Fe(III)の仕込み量よりも多くの As(III)が Fe(III)によって酸化されることが起こりうるため、式(7)で O₂ による As(III)酸化反応速度を正しく評価できなくなる。

2 章で明らかにしたように、As(III)と O₂ はどちらも Pt 上に吸着されて反応する。しかし、3.3.1 で述べたように、通常金属イオンは Pt 表面にあまり吸着しない。触媒上によく吸着して活性化される O₂ よりも、ほとんど吸着しない Fe(III)が触媒上で As(III)吸着種と反応しやすいとは考えにくい。また、Pt 触媒上で活性化された As(III)と水中の Fe(III)との間で反応が起こる Eley-Rideal 機構に従って反応が起こっているとしても、As(III)と O₂ がともに Pt 表面に吸着して反応する Langmuir-Hinshelwood 機構よりも反応速度が速くなることも考えにくい。As(III)が O₂ よりも Fe(III)と優先的に反応するには Fe(III)が As(III)と反応しやすい状態で Pt 表面上に存在している必要がある。しかし Pt 表面上での単純な化学吸着では、そのような状態になることは考えにくい。このように考えると、Fe(III)と As(III)は溶液中で錯体あるいは複合体を形成して、隣接した状態のまま触媒に吸着されている可能性が考えられる。

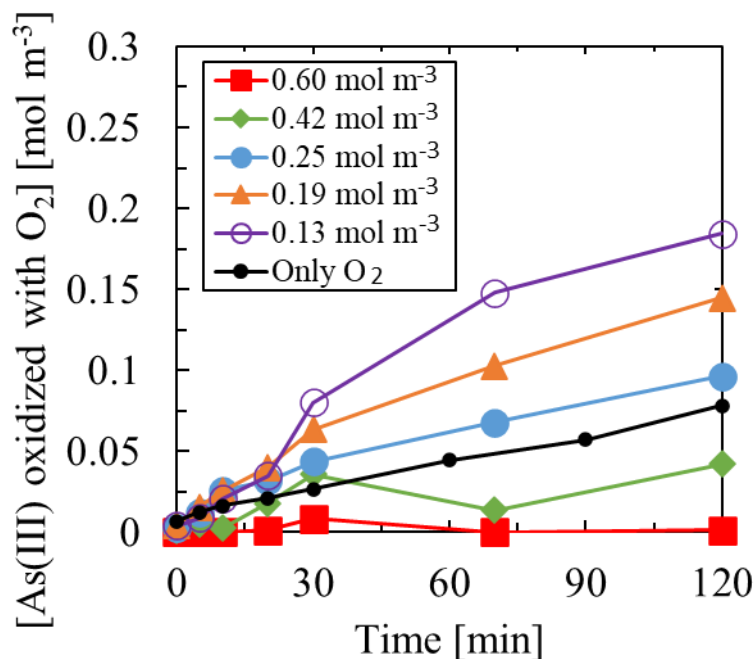


Fig. 3.10 As(III) oxidized with O₂ at various Fe(III) concentrations in the atmosphere.
pH=1.3, 50°C, [As(III)]=0.27 mol m⁻³, catalyst weight=0.03 g.

そこで、紫外可視分光光度計 (UV) を用いて、水中での Fe(III)と As(III)の複合体形成について調べた。Fig. 3.11(a)は As(III)水溶液、Fe(III)水溶液、As(III)と Fe(III)を混合した水溶液それぞれの UV スペクトルを示している。As(III)水溶液では As(III)に由来する吸収はほとんど見られなかった。Fe(III)水溶液 (赤黄緑の破線) では、230 nm 付近にシヨルダー、330nm 付近にピークが認められた。これらの吸収強度は Fe(III)濃度と比例していた (Fig. 911(b))。また、報告されている FeCl₃ 水溶液の吸収スペクトルの波長ともおよそ一致していた[11]。このように 230 nm 付近と 330nm 付近の吸収が Fe(III)由来であることを確認した。これらの吸収は、Fe の d 軌道が配位子場によって分裂し、その軌道間を光によって電子が励起されるために起こることが知られている[12]。この溶液の塩素濃度では Fe(III)に 1 個の塩素と 5 個の水が配位しており[11] [13]、それらの配位子場が軌道分裂させて起こる吸収である。

次に、As(III)と Fe(III)の混合溶液 (赤黄緑の実線) の吸収に着目すると、いずれの Fe(III)濃度においても As(III)が共存する方が Fe(III)単独の吸収ピークよりも大きくなった。この波長域で As(III)の吸収はないため、この変化は Fe(III)の配位子が変化したことを示しており、As(III)の水酸基が Fe(III)に配位したと考えられる。吸収強度が大きくなったことは、d 軌道の分裂幅が小さくなったことを意味する。水の代わりに水酸イオンが配位すると軌道の分裂幅が小さくなり、光励起されやすくなることが知られているため、As(III)の水酸基が配位したと考えても矛盾はしない。また、Fe(III)は塩素イオンの配位

数が多くなっても、その配位数が少ないうちは、吸収強度だけが大きくなって、吸収波長の変化は小さいことが報告されている[14]。Fig. 3.11(a)においても As(III)共存によるピーク波長があまり変化していないのは、この特性によるものと考えられ、1個の Fe(III)に対して 1 個の As(III)が配位したものと考えている。以上より、水中において As(III)と Fe(III)が錯体を形成していると考えられた。

このように As(III)の共存により Fe(III)の吸収スペクトルに変化が生じたことから、水中で As(III)と Fe(III)が錯体あるいは複合体を形成していることが示唆された。

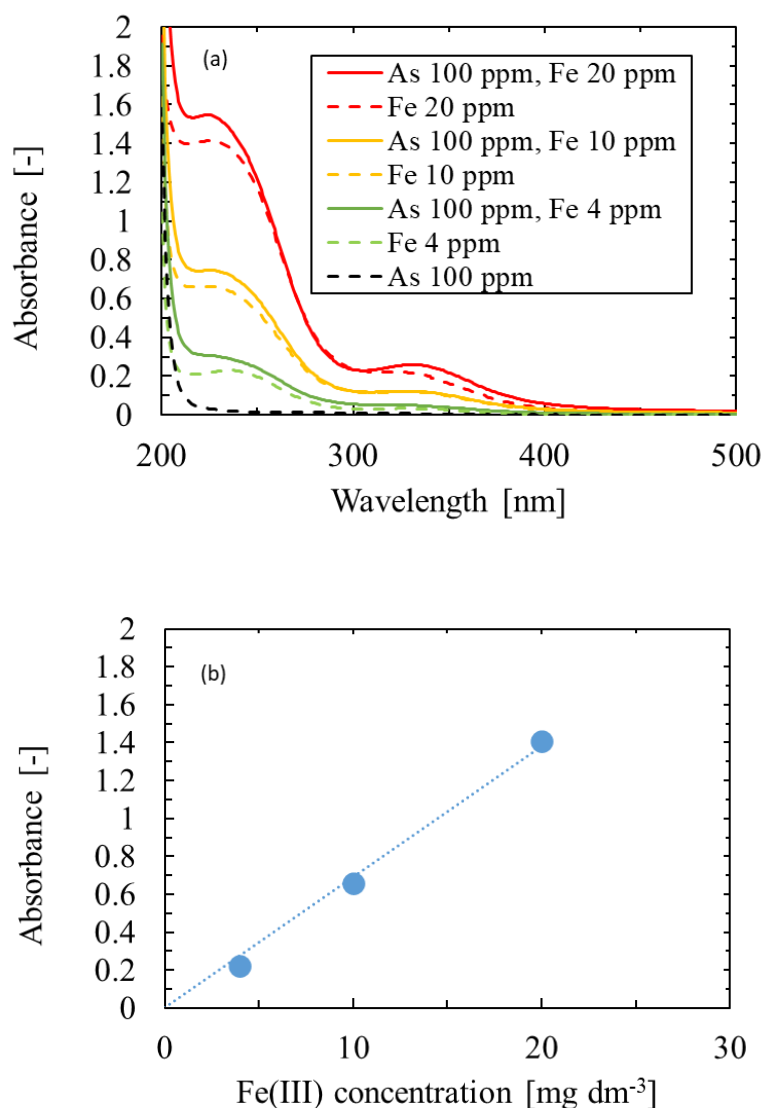
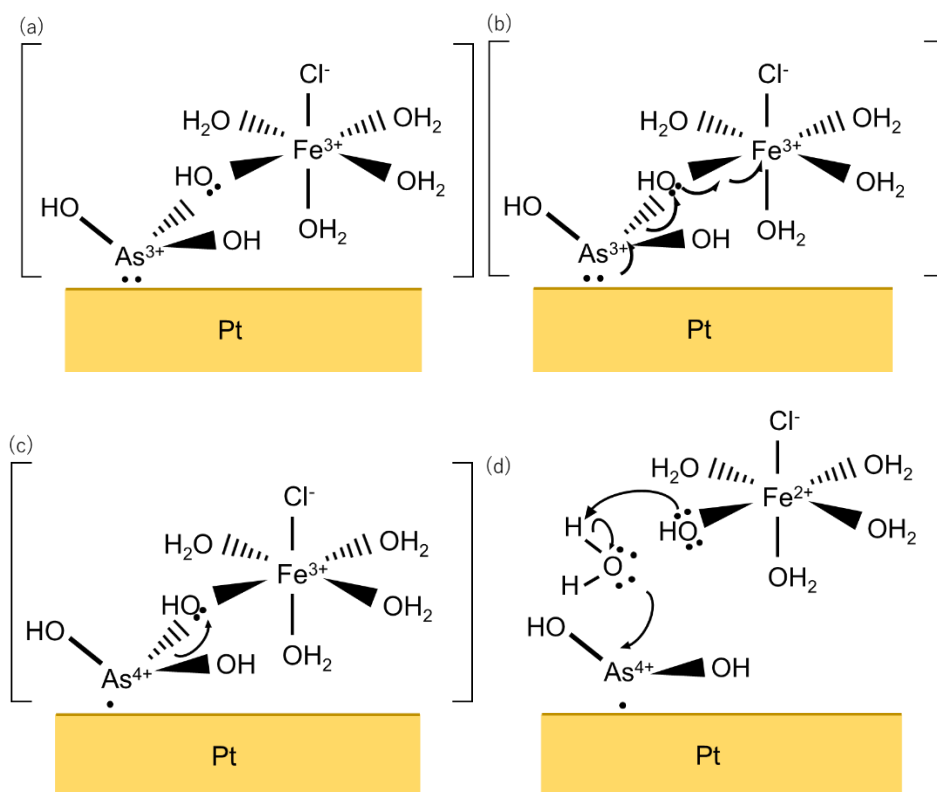
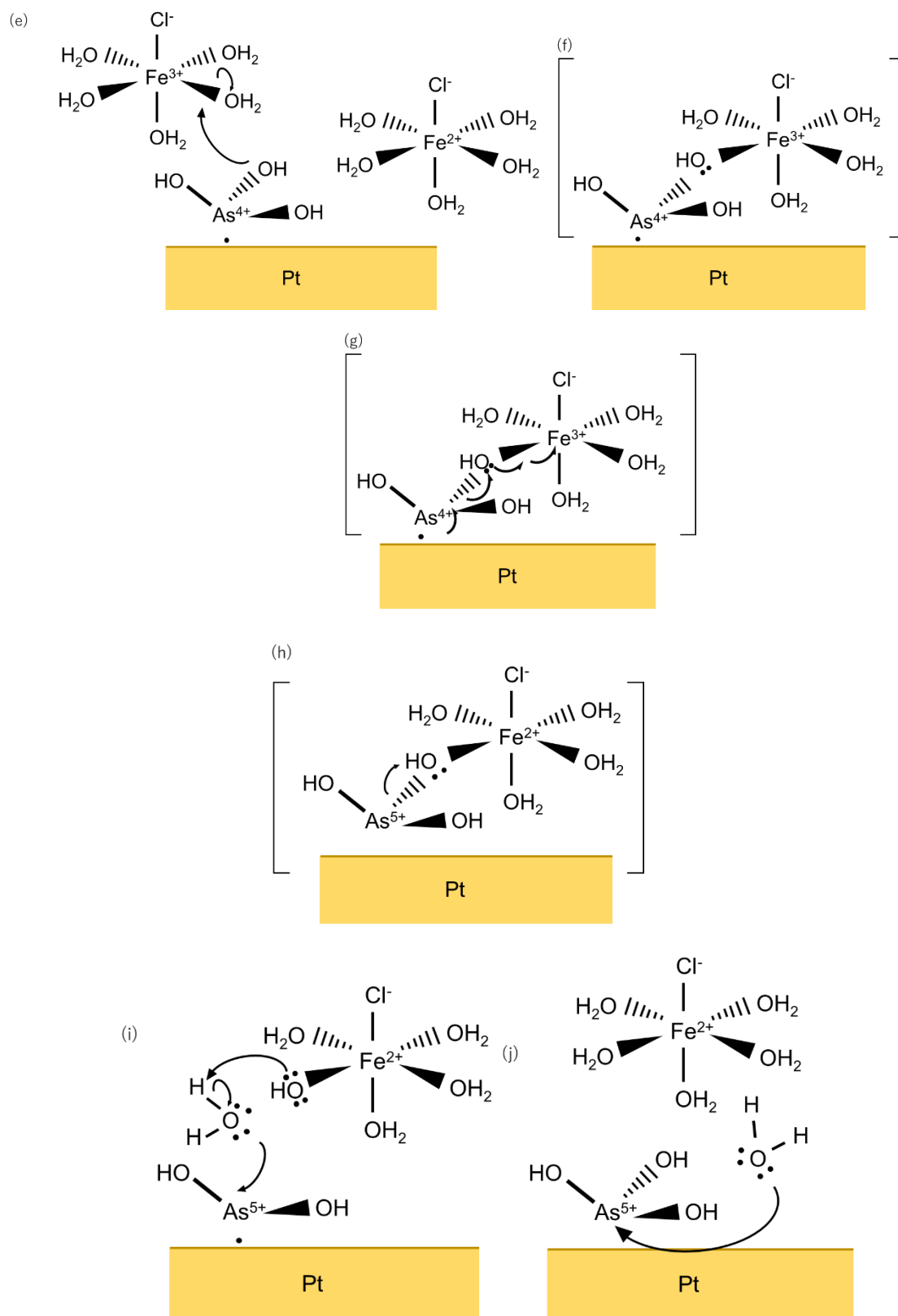


Fig. 3.11 UV absorbance in hydrochloric acid solution. (a): Absorbance of As(III), Fe(III) and Fe(III)-As(III) coexisting aqueous solution from 200 to 500 nm. (b): Absorbance of Fe(III) aqueous solution at 230 nm. $[\text{FeCl}_3]=0.36 \text{ mol m}^{-3}$ or 0.18 mol m^{-3} or 0.090 mol m^{-3} , $[\text{As(III)}]=1.33 \text{ mol m}^{-3}$, $[\text{HCl}]=0.050 \text{ mol m}^{-3}$, $\text{pH}=1.3$.

As(III)とFe(III)の反応では、二つの反応機構が推測された。

一つ目は、Fe(III)-As(III)間の電子移動が二段階に分かれて逐次反応が起こる機構である(Fig. 3.12)。この機構では、まず $[\text{FeCl}]^{2+}$ 錯体に As(III)一分子が OH 基の電子を供与して配位する(a)。配位した As(III)は Pt 上に吸着されて活性化される。活性化された As(III)から Fe(III)原子へ電子移動が起き Fe(III)が Fe(II)へと還元され、同時に As(III)は As(IV)になる(b)。反応の中間体として As(IV)が存在することがある[15]。次に Fe(II)に配位した As(III)の OH 基の As 原子との結合が切れる (c)。その OH 基の非共有電子対が水中の水分子へ求核攻撃し、 H_2O となる。同時に水分子由来の OH-が As(V)へ求核攻撃し、新たな OH 基となる(d)。As (IV) は即座に別の $[\text{FeCl}]^{2+}$ 錯体に配位し、同様のプロセスを経て As(V)と 2 分子目の Fe(II)ができる((e)~(i))。最後に As(V)の空いた軌道に対して水分子が非共有電子対を差し出して結合し(j)、Cl-により H_2O からプロトンが脱離することで二重結合ができる((k)~(n))。





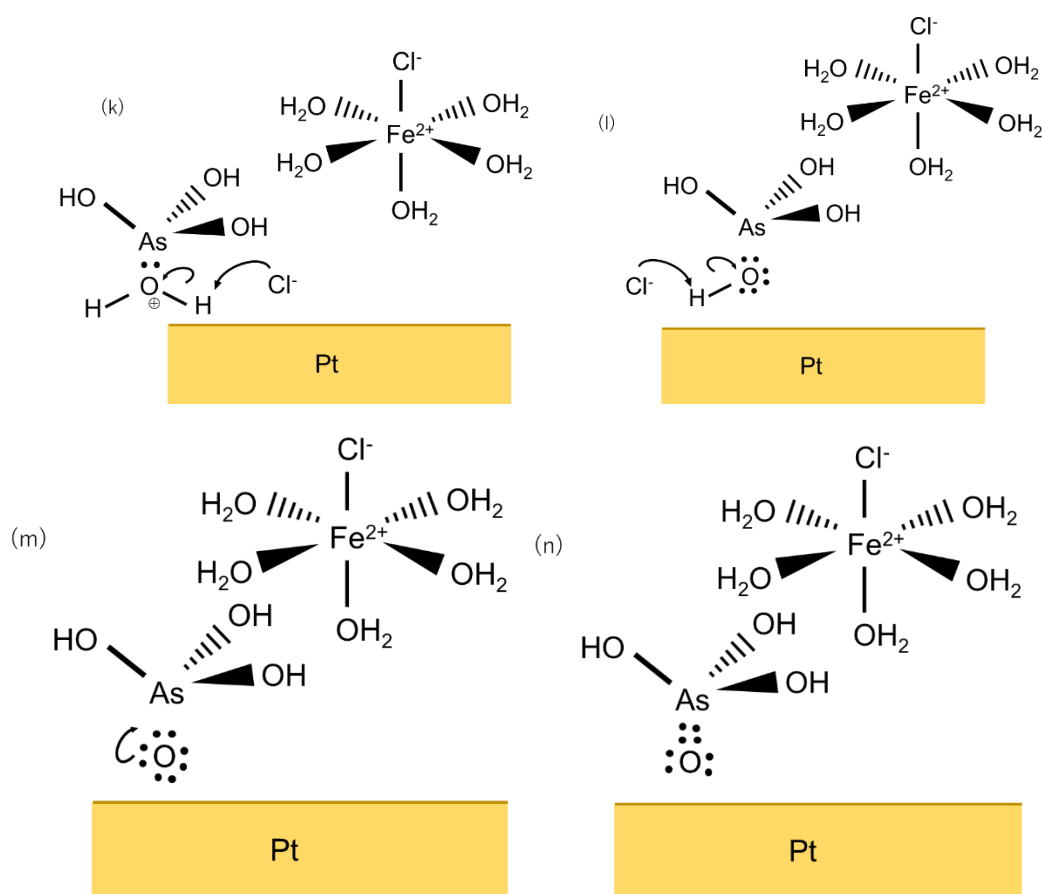
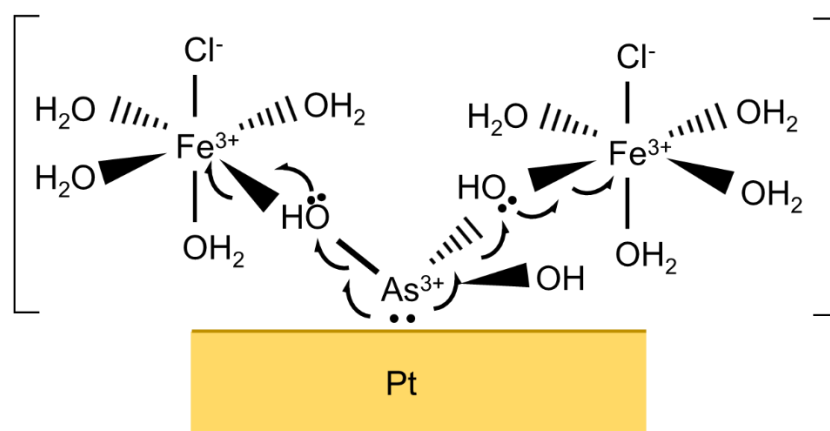


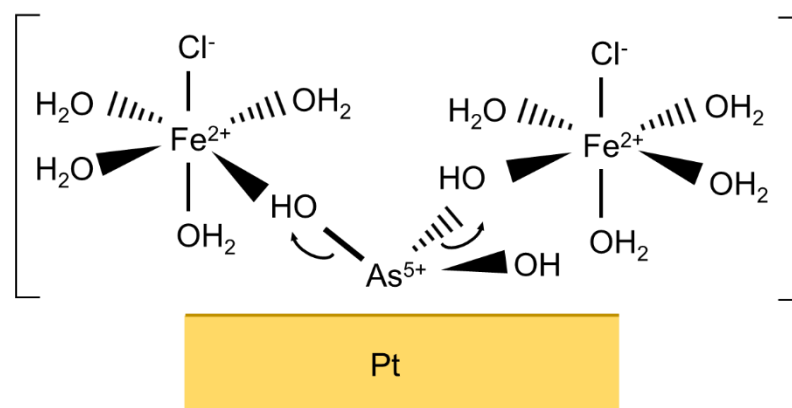
Fig. 3.12 Schematic diagram of reaction of As(III) and Fe(III) on Pt catalyst. Sequential reactions.

二つ目の反応機構としては As(III)と Fe(III)が 1 : 2 で配位し、As(III)が一段階で As(V)へと酸化される機構が考えられる。この機構では、As(III)の OH 基二つが $[\text{FeCl}]^{2+}$ 錯体 2 分子に一つずつ配位する。Pt 上に吸着して活性化された As(III)から 2 つの $[\text{FeCl}]^{2+}$ 錯体中の Fe(III)に電子がそれぞれ 1 個ずつ渡され、Fe(III)が Fe(II)に還元されると同時に As(III)は As(V)になる (a)。Fe(II)に配位した As(III)の OH 基の共有電子対が As 原子との結合を切り、Fe 錯体の方へと移動する(b)。その OH 基の非共有電子対が水中の水分子へ求核攻撃し、 H_2O となる。同時に水分子由来の OH-が As(V)求核攻撃し、新たな OH 基となる(c)。最後に As(V)に対して水分子中の O 原子が結合し H_2O のプロトン在水中の Cl^- が奪うことで、As-O 間の二重結合ができる((d)~(h))。

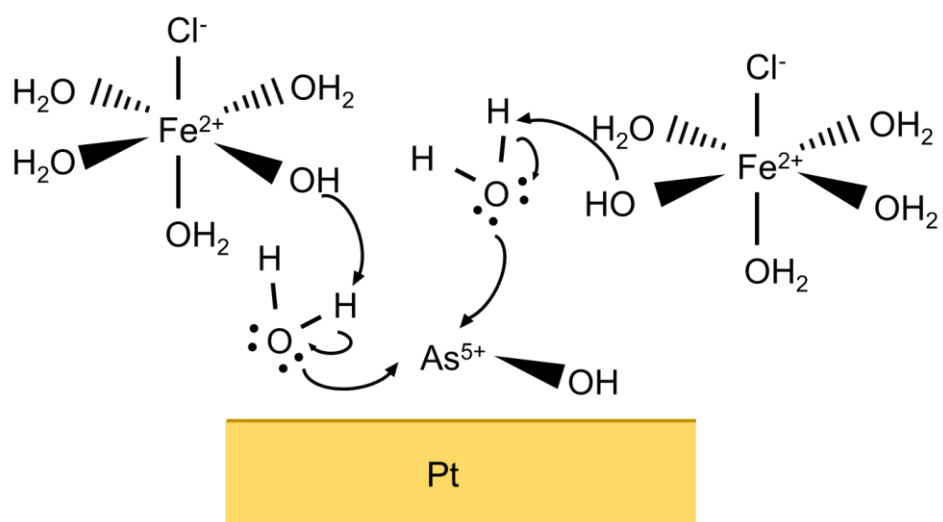
(a)

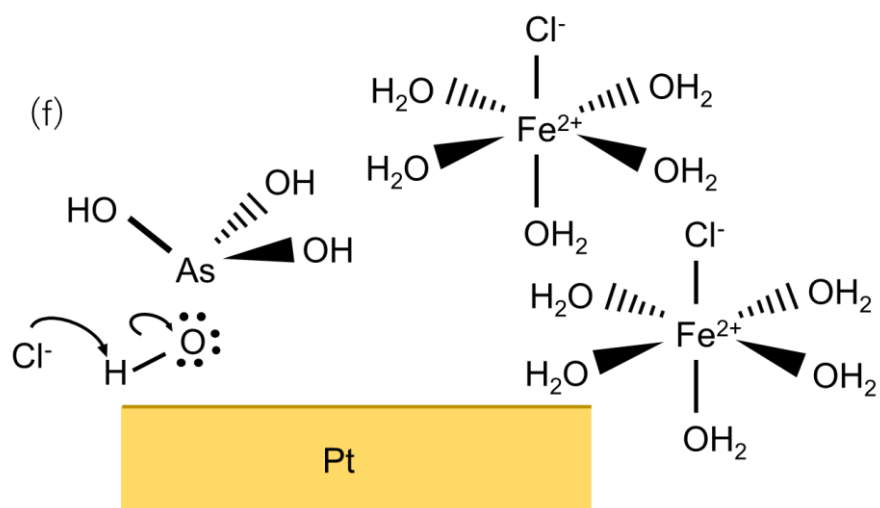
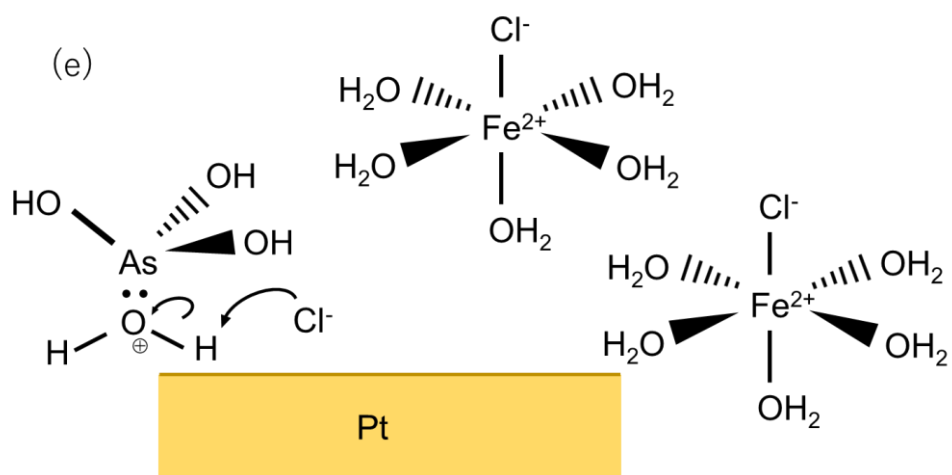
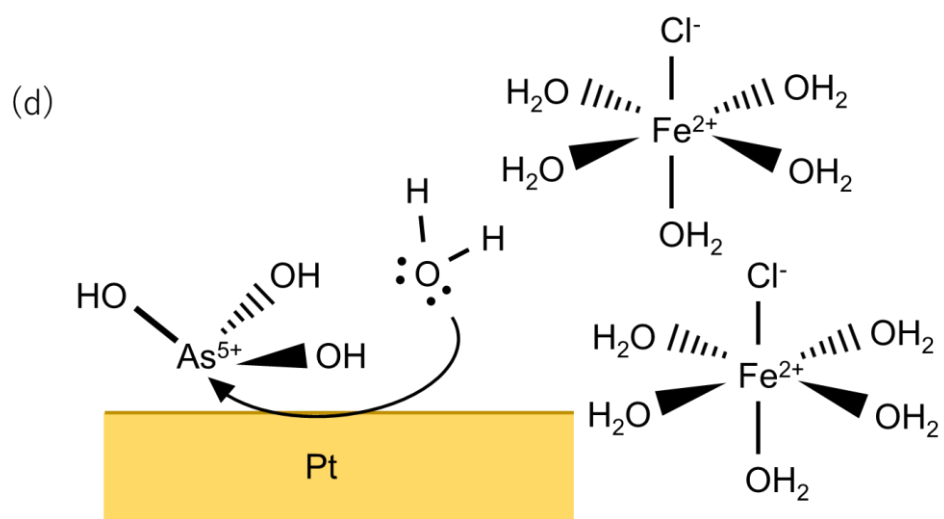


(b)



(c)





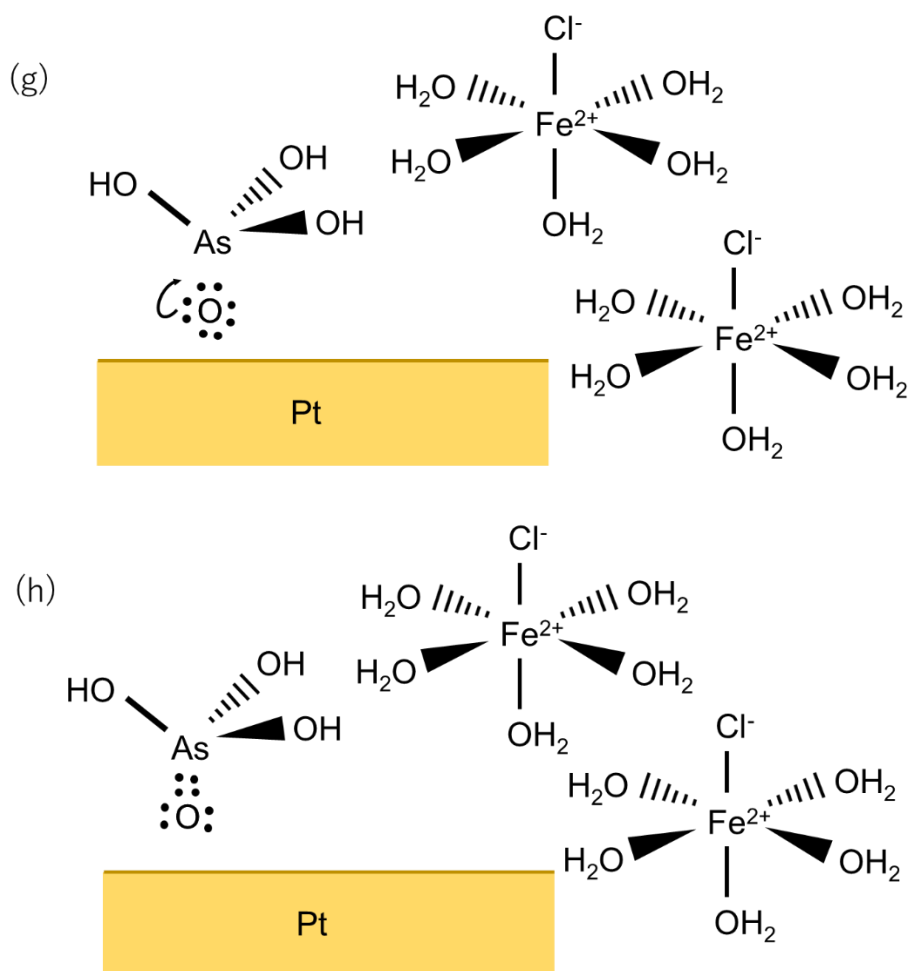


Fig. 3.13 Schematic diagram of reaction of As(III) and Fe(III) on Pt catalyst. Bimolecular simultaneous reaction.

3.3.5 Fe(III)を用いた Pt 触媒による As(III)酸化の促進

Fe(III)による迅速な As(III)酸化は Pt/SiO₂ 存在時に特有のものであることが 3.3.1 で示された。2 章でも述べたように As(III)酸化に Pt/SiO₂ のような固体触媒を用いる際には触媒を流通した管型反応器を用いることが望ましい。そこで最後に Pt/SiO₂ を充填した管型反応器を用いて Fe(III)が共存した状態での As(III)酸化反応を行った。この実験は As(III)初濃度 0.27 mol m⁻³ で、O₂ 共存下で行った。

Fig. 3.14 は pH=3、温度 50°C、W/F= 54000 kg s m⁻³ で触媒を充填した管型反応器を用いて行った As(III)酸化反応実験の、反応器出口の総 As 濃度と As(III)反応率の時間変化を表している。反応開始後の総 As 濃度、反応率の値はおよそ一定であり、反応器内は定常状態であった。反応器出口の総 As 濃度は約 0.06 mol m⁻³ であり、入口 As 濃度である 0.27 mol m⁻³ を大きく下回っていた。これは反応器内で As を含む沈殿が生じたこと

を示している。As(III)反応率は約 20%であったが、生成物である As(V)濃度から As(III)を算出しているため、As(V)の沈殿が生じると As(III)反応率を正しく評価できない。流通系の反応器内で沈殿が生じると反応器の閉塞につながるため、反応条件を調節する必要がある。

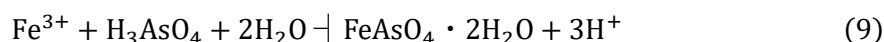
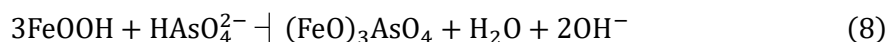
Fig. 3.15 は反応条件を pH=1.3、W/F= 10000 kg s m⁻³に変えて行った実験での、反応器出口の総 As 濃度と As(III)反応率の時間変化を表している。この実験でも反応開始後の総 As 濃度、反応率の値はおよそ一定であり、反応器内は定常状態であった。実験開始以降、総 As 濃度は変化しておらず、Fe(III)を含有する原料液を流通させていても As を含む沈殿は生じていなかった。As(III)反応率は反応開始 30 分以降で定常に達し、その値は 58%となった。この値は 2 章 Fig. 2.6 で示した結果とほぼ同じ出口反応率であった。Fig. 3.15 と Fig. 2.4 は pH 以外の反応条件は同じで、Fig. 3.15 では pH=1.3、Fig. 2.6 では pH=3 である。As(III)酸化反応は pH が低い条件では進行速度が遅くなることが知られているが[16]、この結果はその報告と異なっている。

Fig. 3.16 に Pt 触媒を分散させた回分反応器を用いて様々な pH で行った As(III)酸化反応結果を示す。この実験では Fe(III)を加えていない。Pt 触媒を用いた場合も pH が小さくなるほど反応速度は低下し、pH=1.3 での反応速度は pH=3 の時の反応速度の約半分となった。この結果から、Fig. 3.15 の実験では Fe(III)添加により Pt 触媒上での As(III)の酸化反応速度が約 2 倍になっていることがわかった。

次に、回分反応器を用いて、あえて pH=3 という Fe(III)が沈殿する条件で Fe(III)存在下での Pt/SiO₂を用いた As(III)酸化実験を行った。この実験では反応温度は 70℃とし、反応器内に空気供給を行った。結果を Fig. 3.17 に示す。Fe(III)非添加時には As(III)反応率は反応開始後 15 min で約 11%であった。それに対して Fe(III)添加時には反応開始後 15 min で反応率は約 47%に達し、Fe(III)添加により As(III)の酸化速度は 4.4 倍になった。

Fig. 3.17 の結果を Fig. 3.15 と Fig. 2.6 で示された管型反応器での結果と比較すると、Fe(III)添加による As(III)酸化促進効果が大きくなっている。これは、沈殿が生じるように高い pH にしたこと As(III)の酸化に有利な条件になっていたことが考えられる。また、As(III)酸化により生成した As(V)を Fe(III)により沈殿させることで、Pt 触媒上の As(V)が除去され、Pt 表面への As(III)と O₂の吸着が阻害されなくなった可能性も考えられる。

最後に、Fig. 3.17 で使用した触媒の残渣を、SEM を用いて観察した(Fig. 3.18)。Pt/SiO₂状に Fe-As 共沈殿物が生成されたことが明らかになった。Fe-As の沈殿機構は以下の式で表される。



EDS スペクトルから決定された沈殿物の Fe/As モル比は約 10 であり、式 (8)、(9) の化学量論比よりも大きかった。この結果から、As イオンは $(\text{FeO})_3\text{AsO}_4$ などの化合物として沈殿しているのではなく、Fe との共沈によって除去されたと考えられた。

以上の結果を総合すると、Pt/SiO₂ を充填した管型反応器を用いることで排水中に共存する Fe(III)を利用して As(III)排水を迅速に処理することができると言える。Fe(III)はさらに、pH や温度を調節することで酸化により生成した As(V)の沈殿除去にも容易に用いることができる。したがって、Pt/SiO₂ 触媒を用いることで排水中に存在する共存金属イオンを利用した効率的な As 除去を行える可能性が示された。

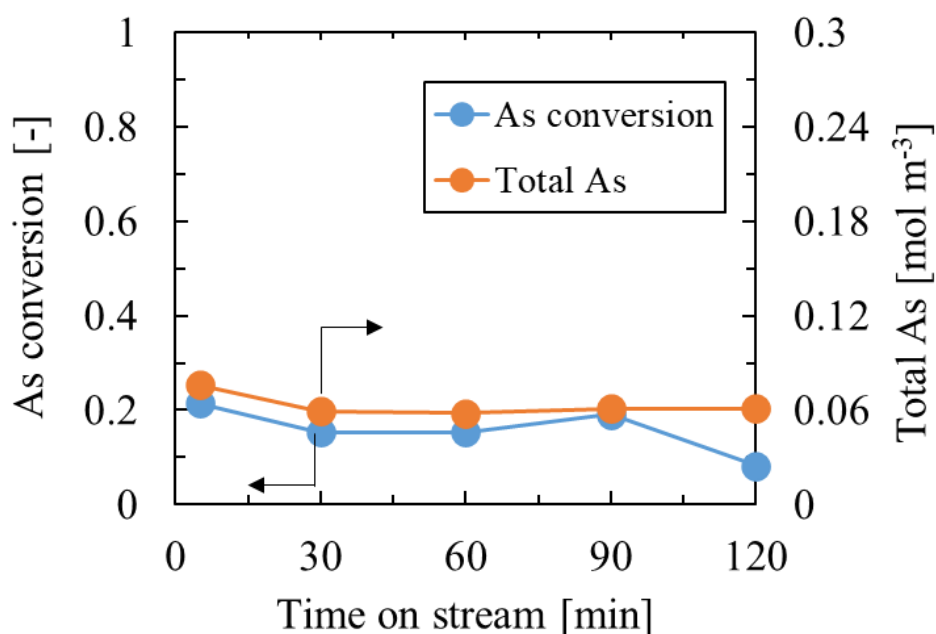


Fig. 3.14 As(III) conversion and total As concentration at the outlet of the plug flow reactor filled with catalyst in the presence of Fe(III). pH=3.0, 50°C, $[\text{As(III)}]_{\text{in}}=0.27 \text{ mol m}^{-3}$, $[\text{Fe(III)}]=0.36 \text{ mol m}^{-3}$, $W=0.86 \text{ g}$, $F=1.0 \text{ mL min}^{-1}$ and $W/F=54,000 \text{ kg s m}^{-3}$.

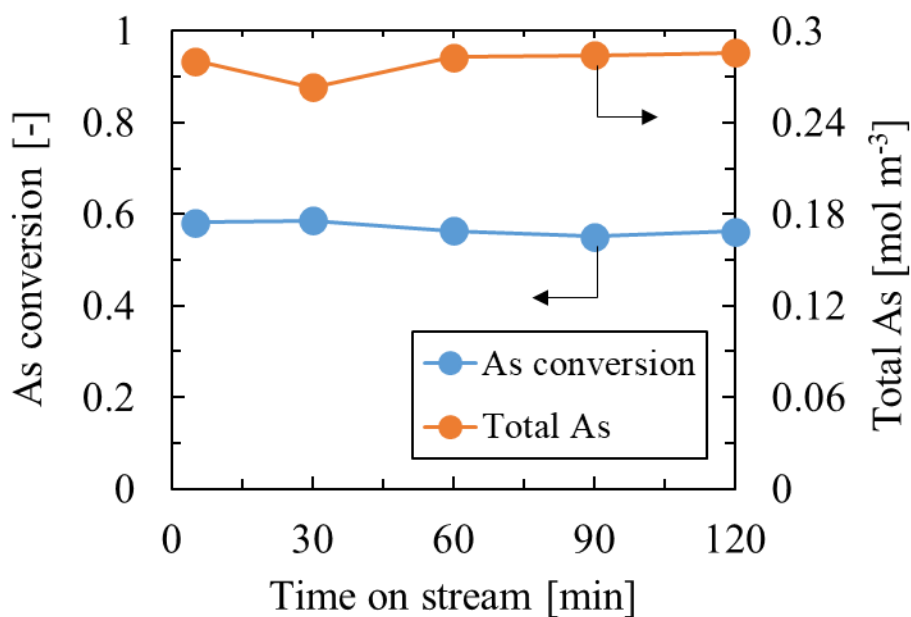


Fig. 3.15 As(III) conversion and total As concentration at the outlet of the plug flow reactor filled with catalyst in the presence of Fe(III). pH=1.3, 50°C, [As(III)]_{in}=0.27 mol m⁻³, [Fe(III)] = 0.36 mol m⁻³, W=0.48 g, F=3.0 mL min⁻¹ and W/F=10,000 kg s m⁻³.

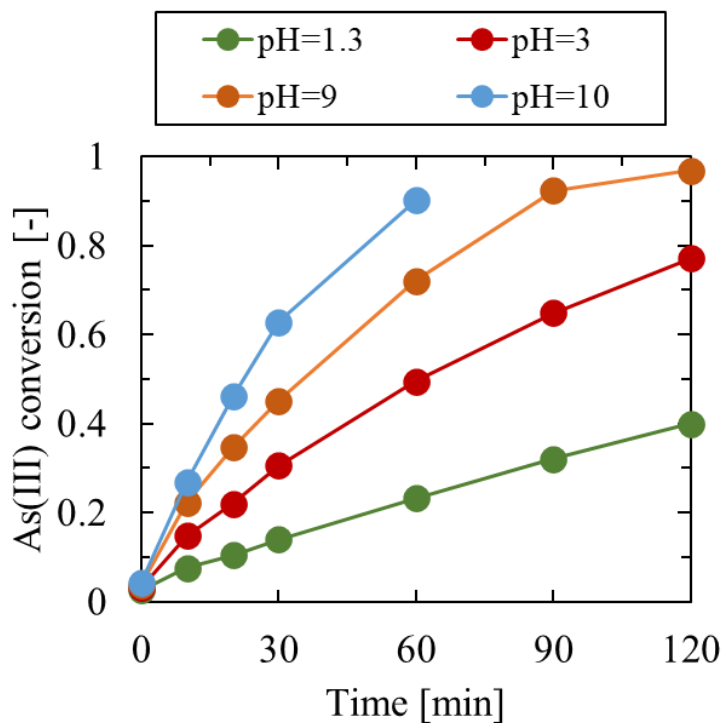


Fig. 3.16 As(III) conversion under various pH. 50°C, batch reactor, [As(III)]=0.27 mol m⁻³, catalyst weight=0.03 g.

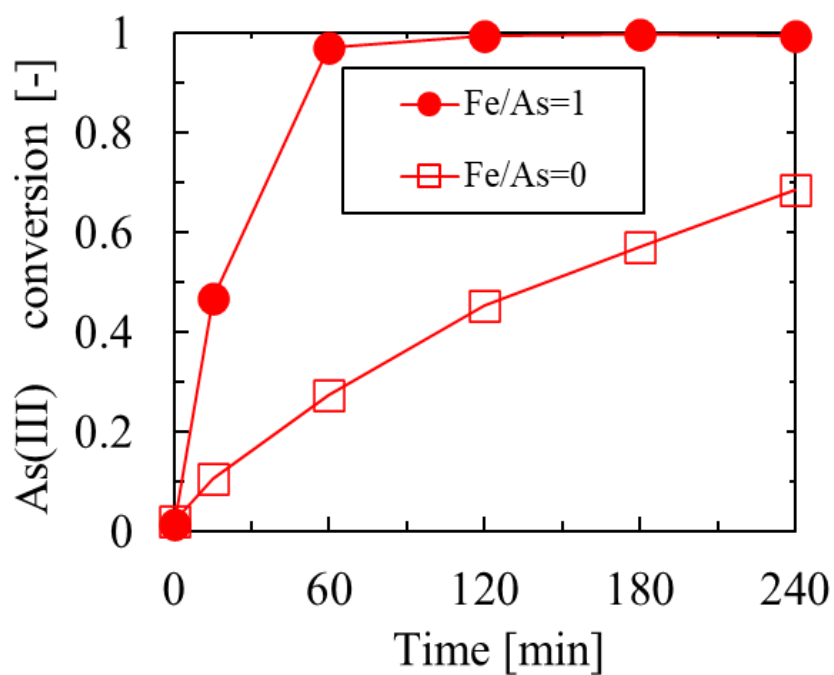


Fig. 3.17 As(III) conversion in the presence of Fe(III) at pH where Fe forms precipitate.
pH=3, 70°C, batch reactor, [As(III)]=0.40 mol m⁻³, catalyst weight=0.03 g.

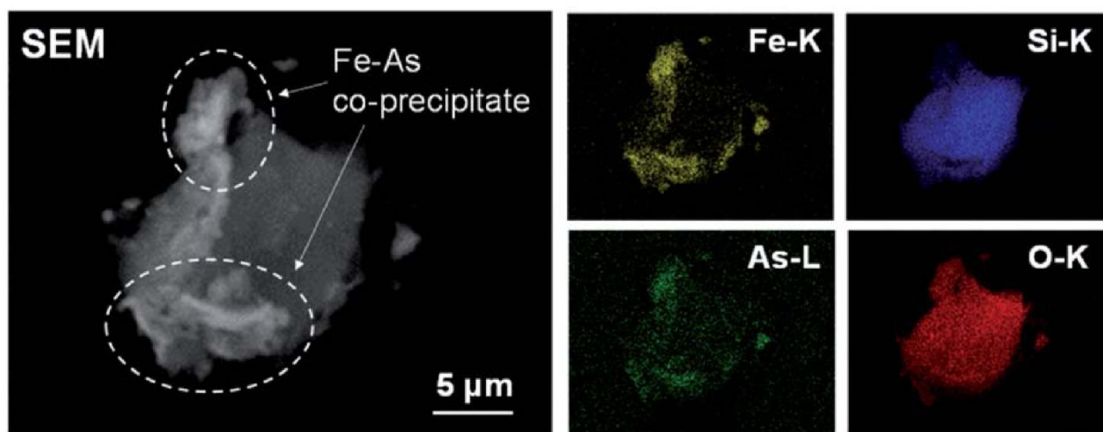


Fig. 3.18 SEM image and EDS mapping of precipitate in the As(III) oxidation test with Fe(III)
at 70 °C.

3.4 結言

鉱業排水処理プロセスにおいて、重金属イオンは As 除去の前に取り除かれることが一般的であるが、その中の一つである Fe(III)は As(V)の沈殿除去にも用いられる物質である。Fe(III)を共存させたまま As(III)の酸化処理が行えれば、共存 Fe(III)を沈殿に利用する効率的な除去プロセスの実現が可能である。そこで本章では、担持 Pt 触媒を充填した管型反応器を用いた As の酸化除去における共存金属種の影響について、特に Fe(III)を中心に検討を行った。

金属の沈殿が起こらない pH で複数の共存金属種を用いて Pt/SiO₂ による As(III)酸化への影響を調べると、Fe(III)以外の共存金属種は As(III)の酸化反応に影響を及ぼさず、共存する重金属イオンが As(III)の酸化反応速度を低下させることはなかった。このことから、Pt 触媒を用いた As(III)酸化プロセスでは共存イオンを事前に除去しておく必要がないことがわかった。

さらに Fe(III)が存在すると As(III)の酸化速度が大きくなり、Fe(III)が As(III)酸化を促進することがわかった。Fe(III)による As(III)酸化促進には Pt/SiO₂ が必要であり、水中で Fe(III)が As(III)酸化を促進しているわけではないことが示された。水中に O₂ が存在する場合にも Pt/SiO₂ 上での Fe(III)による As(III)酸化は優先的に起こり、Fe(III)が消費されてくると O₂ による As(III)酸化も起こって来た。

Pt 触媒上での Fe(III)による As(III)酸化反応機構について調べた結果、水中で Fe(III)と As(III)が錯体あるいは複合体を形成し、触媒上に吸着されることで Fe(III)-As(III)間で電子の授受が起こり As(III)酸化反応が進行していることが示唆された。

さらに、触媒を充填した管型反応器を用いて Fe(III)が共存する As(III)水溶液の酸化を行い、強酸性条件で Fe(III)による沈殿を生じることなく迅速に As(III)の酸化を行うことが可能であった。この結果は、担持 Pt 触媒を用いることにより、鉱業排水中に共存する金属イオンを有効に利用し効率的な As 除去を行える可能性を示すものである。

3.5 参考文献

1. Q. Shi, G. E. Sterbinsky, S. Zhang, C. Christodoulatos, G. P. Korfiatis and X. Meng, *Formation of Fe(III)–As(V) complexes: effect on the solubility of ferric hydroxide precipitates and molecular structural identification*. Environmental Science: Nano, 2020. **7**(5): p. 1388-1398.
2. J. W. Wang, D. Bejan and N. J. Bunce, *Removal of arsenic from synthetic acid mine drainage by electrochemical pH adjustment and coprecipitation with iron hydroxide*. Environ. Sci. Technol. , 2003. **37**: p. 4500-4506.
3. Younger, P.L. and R. Henderson, *Synergistic wetland treatment of sewage and mine water: pollutant removal performance of the first full-scale system*. Water Res, 2014. **55**: p. 74-82.
4. S. Milićević, M. Vlahović, M. Kragović, S. Martinović, V. Milošević, I. Jovanović and M. Stojmenović, *Removal of copper from mining wastewater using natural raw material — Comparative study between the synthetic and natural wastewater samples*. Minerals, 2020. **10**(9).
5. Terayama, T., *Arsenic recovery and high purity arsenic metal production from arsenic residues of copper smelting process*. Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, 1989. **105**: p. 585-590.
6. Acheampong, M.A., R.J.W. Meulepas, and P.N.L. Lens, *Removal of heavy metals and cyanide from gold mine wastewater*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2010. **85**(5): p. 590-613.
7. Khatri, N., S. Tyagi, and D. Rawtani, *Recent strategies for the removal of iron from water: A review*. Journal of Water Process Engineering, 2017. **19**: p. 291-304.
8. K. Dong-hyo, M. Gun-hee, K. Min Seok, K. Hyung-il and C. Wonyong, *Spontaneous oxidation of arsenite on platinized TiO₂ through activating molecular oxygen under ambient aqueous condition*. Applied Catalysis B: Environmental, 2020. **260**: p. 118146.
9. L. Hao, M. Liu, N. Wang and G. Li, *A critical review on arsenic removal from water using iron-based adsorbents*. RSC Advances, 2018. **8**(69): p. 39545-39560.
10. J. Qiao, Z. Jiang, B. Sun, Y. Sun, Q. Wang and X. Guan , *Arsenate and arsenite removal by FeCl₃: Effects of pH, As/Fe ratio, initial As concentration and co-existing solutes*. Separation and Purification Technology, 2012. **92**: p. 106-114.
11. M. Torras, C. Moya, G. A. Pasquevich and A. Roig, *Accurate iron quantification in colloids and nanocomposites by a simple UV-Vis protocol*. Mikrochim Acta, 2020. **187**(9): p. 488.
12. W. Liu, B. Etschmann, J. Brugger, L. Spiccia, G. Foran and B. McInnes, *UV-Vis*

- spectrophotometric and XAFS studies of ferric chloride complexes in hyper-saline LiCl solutions at 25–90 ° C.* Chemical Geology, 2006. **231**(4): p. 326-349.
12. 篠塚則子, 遷移金属錯イオンの可視・紫外吸収スペクトルと光化学反応. 生産研究, 1966. **18**(10).
 13. Persson, I., *Ferric Chloride Complexes in Aqueous Solution: An EXAFS Study.* J Solution Chem, 2018. **47**(5): p. 797-805.
 14. M. Torras, C. Moya, G. A. Pasquevich and A. Roig, *Accurate iron quantification in colloids and nanocomposites by a simple UV-Vis protocol.* Mikrochim Acta, 2020. **187**(9): p. 488.
 15. R. Woods, I.M. Kolthoff, and E.J. Meehan, *Arsenic (IV) as an Intermediate in the Induced Oxidation of Arsenic (III) by the Iron (II) Persulfate Reaction and the Photoreduction of Iron (III).*
 16. Pettine, M., L. Campanella, and F. J. Millero, *Arsenite oxidation by H₂O₂ in aqueous solutions.* Geochimica et Cosmochimica Acta., 1999. **63**(18): p. 2727–2735.

第 4 章 金属イオンの水中還元における亜ヒ酸共存の影響

4.1 緒言

金属イオンの水中還元は工業的に重要な工程であり、排水処理や金属材料の製造、金属精錬などの目的に応じて様々な手法による還元が行われている。

排水処理のための金属除去においても還元法は広く用いられている手法であり、水中での Cu(II) の電解還元[1, 2]や Se(VI) の光触媒還元[3]、生物学的な還元を用いた Cr(VI) の除去[4]など様々な金属の還元法について研究が行われている。

金属材料の製造では、ナノ材料の設計と製造において金属の還元が用いられることがある。 Ag はその優れた導電性や化学的な安定性、触媒活性や抗菌作用により優れた材料である。特に、 Ag ナノ粒子の製造には湿式法が適しており、 Ag イオンの水中還元法が研究されている[5] [6]。金属の精錬プロセスとして、 Cu の精錬工程では純銅を得るために電解還元が行われている[7]。この手法では炉で得られた精製粗銅を陽極、純銅を陰極として硫酸銅中に入れ電流を流し、粗銅を硫酸銅水溶液に溶出させてから陽極に析出させることで純度の高い Cu が精製される。また、 Ag の精錬においても電解精錬が用いられる[8]。この手法では、 Au や Pt を含む粗銀を陽極に用い、硝酸銀水溶液を電解液として電解還元を行うことで純度の高い銀析出物を得る。

金属精錬の溶液中には除去が難しい As が含まれていることがあるが[9] [10]、 As(III) は酸化されにくいいため、これまで As(III) の共存が金属の還元に大きな影響を与えることはないと考えられていた。しかし、3 章で述べたように Pt 触媒存在下では As(III) の酸化が起りやすくなるため、金属の還元にも影響を与える可能性が考えられる。また、古くから Cu の電解還元プロセスにおいて As が共存している溶液の方が Cu の還元が速いという経験則が知られており、その原因は現在でも不明なままである。

そこで 4 章では水中の金属イオン還元反応における As(III) 共存の影響について検討した。還元剤を用いた Ag(I) 、 Fe(III) の還元反応に対する As(III) の影響を調べ、また Ag(I) 、

Cu(II)、Fe(III)の電解還元における As(III)共存の影響についても調べた。

4.2 実験

4.2.1 触媒調製

実験に用いた SiO₂ 担持 Pt (Pt/SiO₂) 触媒は含浸法を用いて調製した。SiO₂ 粉末 (CARIACTQ-50、富士シリカ化学株式会社) を Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ (田中貴金属工業株式会社) 水溶液に含浸し、蒸発、乾燥した後、350℃の 10%-H₂ (N₂ バランス) 雰囲気下で 2 h 還元して Pt/SiO₂ 触媒を得た。Pt 含有量は 1.0 wt% とした。

4.2.2 クエン酸による金属の還元

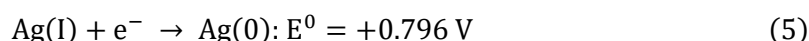
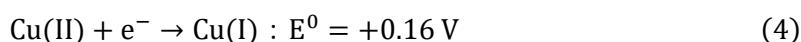
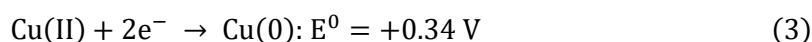
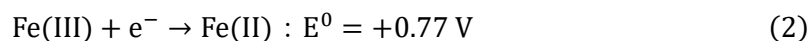
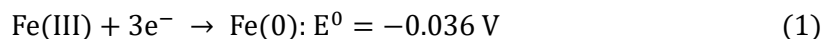
還元剤としてクエン酸 (SigmaAldrich) を用いた Ag(I)、Fe(III)の還元実験を、連続的なガス供給が可能な 4 口フラスコを用いて行った。金属塩には AgNO₃ (関東化学) と FeCl₃ · 6H₂O (SigmaAldrich) を用い、その濃度は 20 mg dm⁻³ とした。また、金属イオンの沈殿を防ぐために、Ag 還元では HNO₃ (富士フィルム和光純薬)、Fe 還元では HCl (SigmaAldrich) を添加して溶液の pH を 1.3 に調整した。その水溶液に Ar ガスを供給し、温浴で 80℃に保温した。Ar ガスを供給してから 60 min 後に NaAsO₂ (As(III)、SigmaAldrich) とクエン酸を添加し、還元反応を開始した。触媒を用いた実験では、クエン酸と同時に Pt/SiO₂ 触媒も添加した。その後、所定の時間ごとに溶液をサンプリングし、孔径 0.22 mm の PTFE フィルターでろ過して沈殿を取り除いてから溶液中の金属濃度を測定した。

4.2.3 電解還元

金属イオンの電解還元実験は電極を固定したビーカー中で行った。電極の材料は陽極には Cu 電極 (3 mm 径) または Pt 電極 (1 mm 径)、陰極には C 電極 (5 mm 径) を用いた。金属塩には AgNO₃、FeCl₃ · 6H₂O (SigmaAldrich)、CuCl₂ (富士フィルム和光純薬) を使用し、AgNO₃ と CuCl₂ の濃度は 20 mg dm⁻³、FeCl₃ · 6H₂O の濃度は 60 mg dm⁻³ とした。Ag(I) と Cu(II) の還元ではそれぞれ HNO₃ と HCl を用いて pH=1 に調整し、Fe(III)還元では pH 調整を行わなかった。Fe 還元の場合のみ条件が異なるのは、Fe のイオン化傾向がプロトンよりも高く、pH を低くすると陰極での H⁺還元が優先的に起こり Fe(III)の還元に不利になるからである。そこで、Fe(III)安定化のために NaCl

(富士フィルム和光純薬、 180 mg dm^{-3}) を添加した。

以下に各物質の標準電極電位を示す。



還元実験では、まず金属溶液 300 mL をビーカーに入れて沈殿を生じないか 30 min 間常温のまま確認した。さらに、 As(III) を 20 mg dm^{-3} になるよう添加して、改めて沈殿が生じないか 30 min 間確認した。その後、電圧を印加して還元反応を開始した。印加電圧は 10 V とした。還元反応中はマグネットスターラーで溶液の攪拌を行い、所定の時間ごとに溶液をサンプリングし、孔径 0.22 mm の PTFE フィルターでろ過して沈殿を取り除き溶液中の金属濃度を測定した。その測定濃度と初濃度との差から還元量を求めた。電流計を用いて電流の測定も行った。

サンプル中の As 濃度測定では総 As 濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) を用いて測定し、 As(V) 濃度はモリブデンブルー法により測定した。総 As 濃度と As(V) 濃度の差から As(III) 濃度を決定した。モリブデンブルー法では $6.13 \times 10^2 \text{ mol m}^{-3}$ のアスコルビン酸水溶液、 $2.5 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ の硫酸水溶液、 24 mol m^{-3} のモリブデン酸アンモニウム水溶液を 1:2:1 の割合で混合した呈色試薬を用いた。試験管中で純水 4.35 mL 、サンプル溶液 0.5 mL 、呈色試薬 0.15 mL を混合した後、 80°C のウォーターバス中で 15 min 間加熱した。その溶液の 846 nm における吸光度を、紫外可視分光光度計 (UV、島津製作所) を用いて測定した。

Fe 濃度測定では総 Fe 濃度を ICP-OES を用いて測定し、総 Fe 濃度の変化から Fe の沈殿量を求めた。 Fe(II) 濃度はフェナントロリン吸光光度法により測定した。フェナントロリン吸光光度法では、純水 3 mL と $0.1 \text{ wt\%}$ の 1,10-フェナントロリン-水和物水溶液 1 mL を混合した溶液を準備し、そこにサンプリングした溶液 1 mL を添加した。その溶液の 510 nm における吸光度を、UV 可視分光光度計を用いて測定した。

Cu、Ag 濃度測定では総 Cu 濃度、Ag 濃度を ICP-OES を用いて測定し、測定値と初期濃度との差を還元量とした。

4.3 結果と考察

4.3.1 クエン酸による金属イオン還元

As(III)およびPt/SiO₂触媒が金属の還元反応に与える影響を調べるため、Fe(III)とAg(I)をクエン酸で接触還元する実験を行った。クエン酸は熱水中で還元剤として働くため、反応温度は80℃とした。As(III)添加の有無およびPt/SiO₂触媒の有無による違いを調べた。

Fig. 4.1はAr雰囲気下でのクエン酸を用いたFe(III)還元実験におけるFe(III)還元率の時間変化を示している。まず、クエン酸を添加しなかった場合は、還元生成物の一つであるFe(II)の濃度はほぼ0 mol m⁻³であり、溶液内にクエン酸以外の還元剤が存在していないことを確認した。触媒を添加せずにクエン酸を添加した場合にもFe(II)濃度はそれほど増加せず、120 min経過後の還元率は約15%であった。なお、総Fe濃度に変化はなく、本反応の生成物はFe(II)のみであった。触媒とクエン酸をともに添加した場合には、時間とともにFe(III)還元率が増加し、120 min経過後には約24%の還元率となった。触媒の有無による差はそれほど大きくないが、Pt/SiO₂触媒がクエン酸によるFe(III)の還元反応を促進することを示している。このような貴金属触媒による還元剤の活性化はNaBH₄還元などにおいても報告されている[11]。これらの結果に対して、触媒とクエン酸に加えてAs(III)も添加した場合には、Fe(III)の還元速度は著しく速くなり、120 min経過後で約84%の還元率に達した。Fe(III)還元反応の初速度はPt触媒非使用時は $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$ であったのに対してAs(III)非添加時は $3.9 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$ であった。Pt触媒によりクエン酸によるFe(III)還元速度は約2.3倍になった。As(III)添加時は $9.8 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$ であり、亜ヒ酸の添加により約25倍の速度で還元が進行した。As(III)の添加効果はPt触媒の効果以上に大きいものであった。非常に酸化され難いAs(III)が還元雰囲気において他の還元反応を促進することは報告されておらず、非常に興味深い。

As(III)を添加した実験でのFe(III)還元量について、反応の量論から得られる以下の式(7)を用いてAs(III)による還元量を求めた。

$$[\text{Reduced Fe(III) with As(III)}] = 2[\text{Reacted As(III)}] \quad (7)$$

さらに総 Fe(III)還元量から As(III)による還元量を引くことでクエン酸による還元量も求めた。その結果を Fig. 4.2 に示す。反応開始後、クエン酸による Fe(III)還元量はほとんど 0 mol m^{-3} であった。これは還元剤であるクエン酸が存在するにもかかわらず、すべての Fe(III)が As(III)によって還元されたことを示している。3 章では水溶液中で Fe(III)と As(III)が錯体あるいは複合体を形成していることが示唆された。この実験においても同様に触媒上に吸着した錯体／複体内の Fe(III)と As(III)の間で酸化還元反応が起こり、クエン酸による Fe(III)の還元が起こらなかったと考えられる (Fig. 4.3)。

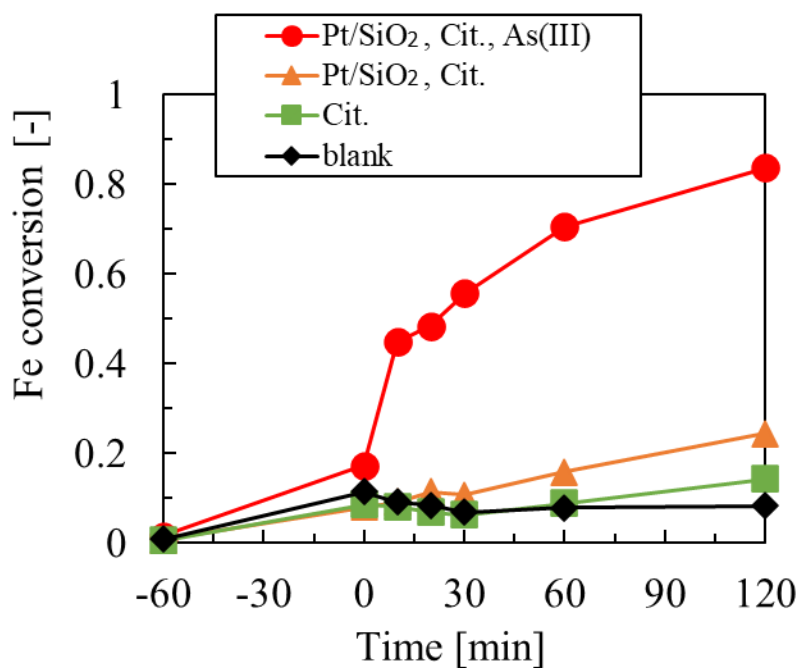


Fig. 4.1 Fe(III) reduction with As(III) or citric acid. $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=1.3$, $[\text{Fe(III)}]=0.36 \text{ mol m}^{-3}$, $[\text{cit.}]=7.2 \text{ mol m}^{-3}$, $[\text{As(III)}]=0.27 \text{ mol m}^{-3}$, catalyst weight= 0.03 g .

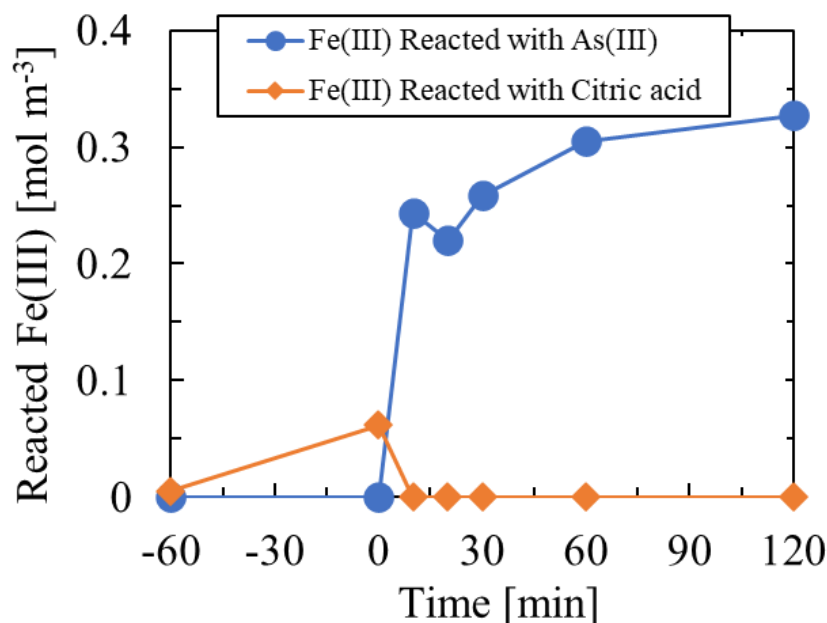


Fig. 4.2 Reduced Fe(III) with As(III) or citric acid in the presence of As(III).

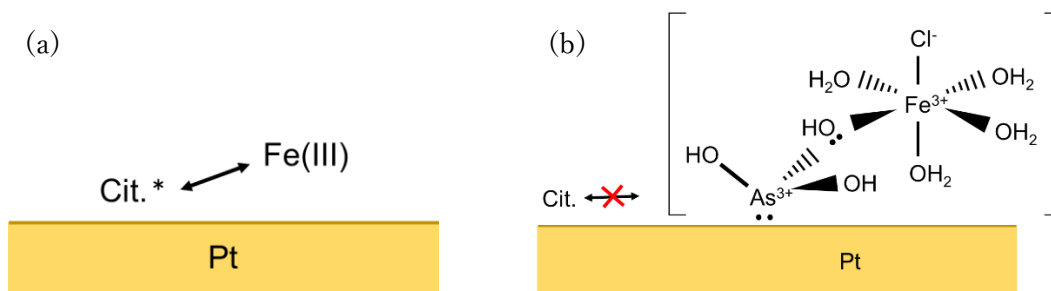


Fig.4.3 Schematic diagram of reduction of Fe(III) on Pt catalyst.

(a) In the absence of As(III) (b) in presence the of As(III) .

次に、Ag(I)に対しても Fe(III)と同様の還元実験を行った。Ag(I)は還元されるとゼロ価の Ag になるため、触媒作用を持たない固体粉末も Ag 沈殿の核となって見かけの還元速度を上昇させる場合がある。そこで触媒の有無による相違だけでなく、Pt を担持していない SiO₂ 粉末を添加する実験も行った。実験結果を Fig. 4.4 に示す。SiO₂ 添加時には実験中に Ag(I)濃度はほとんど変化しておらず、SiO₂ 上での Ag(I)の析出が起こっていないことを確認した。Pt 触媒とクエン酸をともに添加した場合には反応開始後 20 min で 0.014 mol m⁻³ まで Ag(I)濃度が大きく低下し、その後、Ag(I)濃度が高くなっていった。反応初期の 20 min 間では、クエン酸による Ag(I)の還元が迅速に起こったことを示している。SiO₂ 添加の結果との相違から、クエン酸による Ag(I)の還元反応が Pt/SiO₂ により

促進されたことは明らかである。一度低下した Ag(I) 濃度が再び上昇したのは、クエン酸で保護された Ag ナノ粒子が生成し、それがコロイドとして溶液中に分散したのではないかと推測される。

一方で Pt/SiO_2 と As(III) を両方添加した場合には、 Ag(I) 濃度が時間とともに低下したものの、その低下は非常に緩やかであった。 Pt/SiO_2 を用いた実験での As(III) 非共存時の Ag(I) 還元反応初速度は $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$ であったのに対し、 As(III) 共存時の反応初速度は $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$ であり、 As(III) 添加によって反応速度は約 8% まで低下した。これは Pt 触媒上でのクエン酸による Ag(I) の還元反応が As(III) によって阻害されたことを意味している。この影響は、 Fe(III) の還元における As(III) の影響とは全く逆である。

3 章では Fe(III) 以外の重金属イオンが Pt 上での As(III) 酸化反応に影響しないことを示した。これは金属イオンが Pt 上へ吸着しないためと考えられた。 Ag(I) も同様に Pt 上には吸着しないと考えられるが、上述したようにクエン酸が Pt 表面に吸着して活性化されている。これまでに述べてきたように、 As(III) が Pt 上に化学吸着していることは明らかである。したがって、 Ag の還元反応で As(III) が共存すると、 As(III) が Pt 表面に吸着して、クエン酸の吸着と活性化を阻害したものと考えられる (Fig. 4.5)。

このように考えると、クエン酸による Fe(III) 還元における As(III) の共存効果は特異的なもので、両者が錯体／複合体を形成して Pt 表面に吸着していることを支持する。

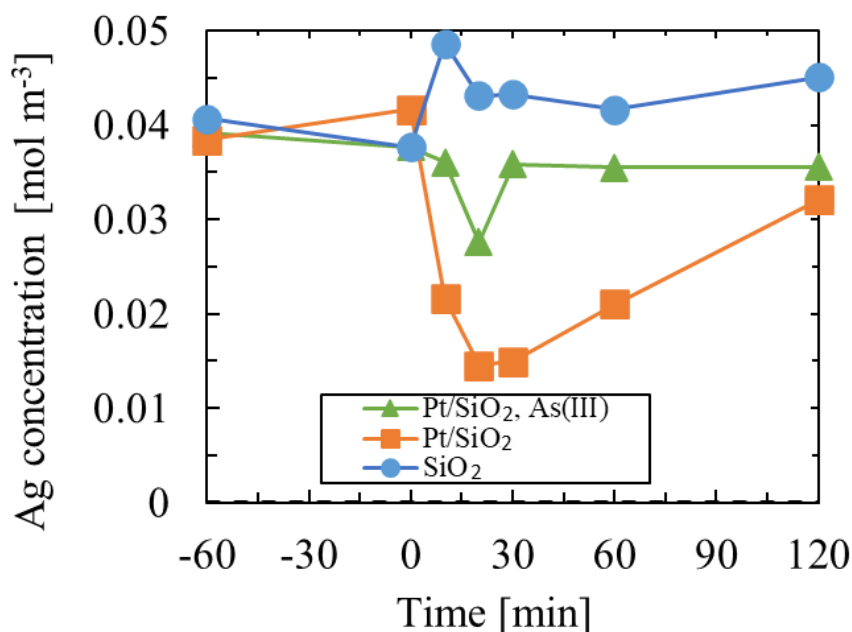


Fig. 4.4 Ag(I) reduction under presence of citric acid, Pt/SiO_2 As(III) . 50 °C, pH=1.3, $[\text{Ag(I)}]=0.19 \text{ mol m}^{-3}$, $[\text{cit.}]=7.2 \text{ mol m}^{-3}$, $[\text{As(III)}]=0.27 \text{ mol m}^{-3}$, catalyst weight=0.03 g.

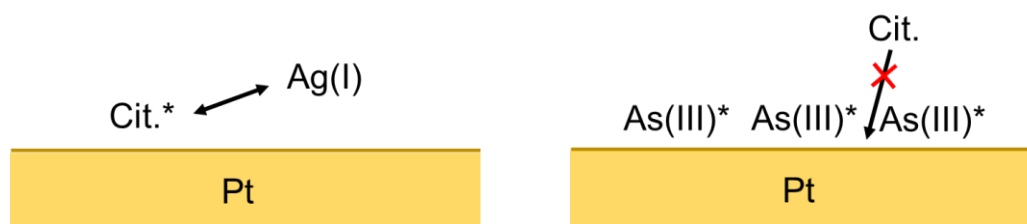


Fig. 4.5 Schematic diagram of reduction of Ag(I) on Pt catalyst.

(a) In the absence of As(III) (b) in the presence of As(III) .

4.3.2 電解還元

Fe(III)、Ag(I)の還元実験と同様に Cu(II)の還元実験も試みたが、Cu(II)→Cu(I)の還元速度が速すぎて時間変化を得ることができなかった。この他にアスコルビン酸など幾つかの還元剤も用いたが、適度な還元速度を得ることはできなかった。そこで、還元剤を用いない電解還元実験を行い、As(III)共存の影響を調べた。

Fig. 4.6 は Ag(I)の電解還元実験における Ag(I)濃度の時間変化である。陽極には Pt 電極、陰極には C 電極を用いた。-60 min~0 min までの電圧印加前には、いずれの実験でも Ag(I)濃度は変化しておらず、還元剤が水中に存在しないことが確認できた。As(III)非添加時には Ag 濃度は時間に対して直線的に減少していき、その減少速度は $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$ であった。それに対して As(III)共存下で Ag(I)還元を行った場合は、電圧印可直後から急速に濃度が減少し、反応開始後 60 min で溶液中の Ag 濃度は 0 mmol dm^{-3} となって反応が完結した。この初期の減少速度は $7.2 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$ で、この値は As(III)非添加時の還元速度の 6.5 倍であった。このように Ag(I)の電解還元においては As(III)の共存が Ag(I)還元速度を大きく向上させた。この結果は、Fig. 4.4 で示したクエン酸還元における As(III)の影響と全く異なっている。

Fig. 4.7 はこの実験での電流値の時間変化である。電流値は時間の経過とともに徐々に減少したが、Ag(I)の還元量から求められる電流値よりもはるかに大きい値であった。この実験では陰極においてプロトンの還元による水素も発生していたため、Ag(I)の還元速度以上の電流が流れたと考えられる。時間とともに電流値が減少したことは、水中の Ag(I)とプロトンの濃度が低下したためである。

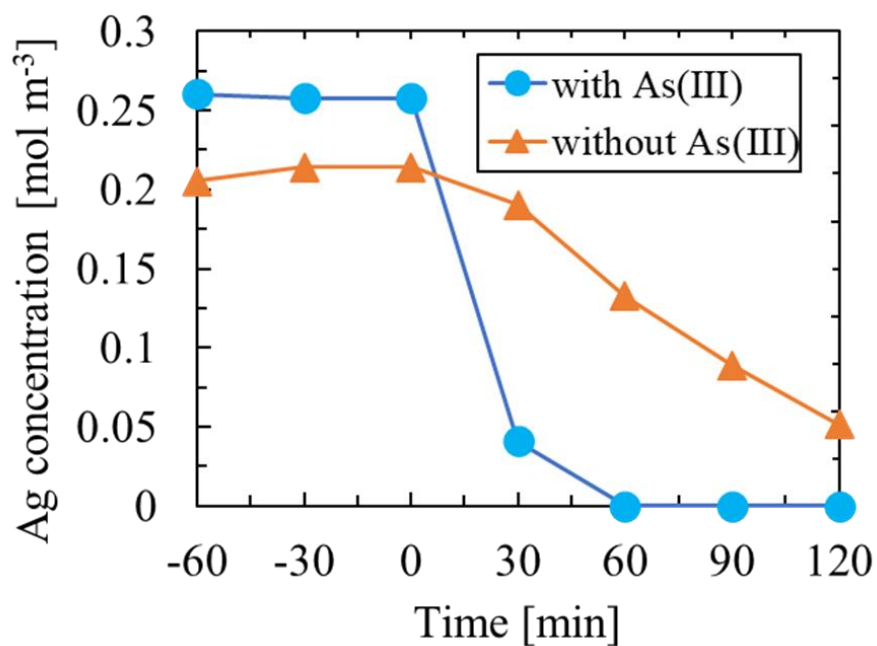


Fig. 4.6 Change in Ag concentration over time during Ag(I) electroreduction. Room temperature, pH=1.3, [Ag(I)]=0.19 mol m⁻³, [As(III)]=0.27 mol m⁻³, Pt anode, C cathode.

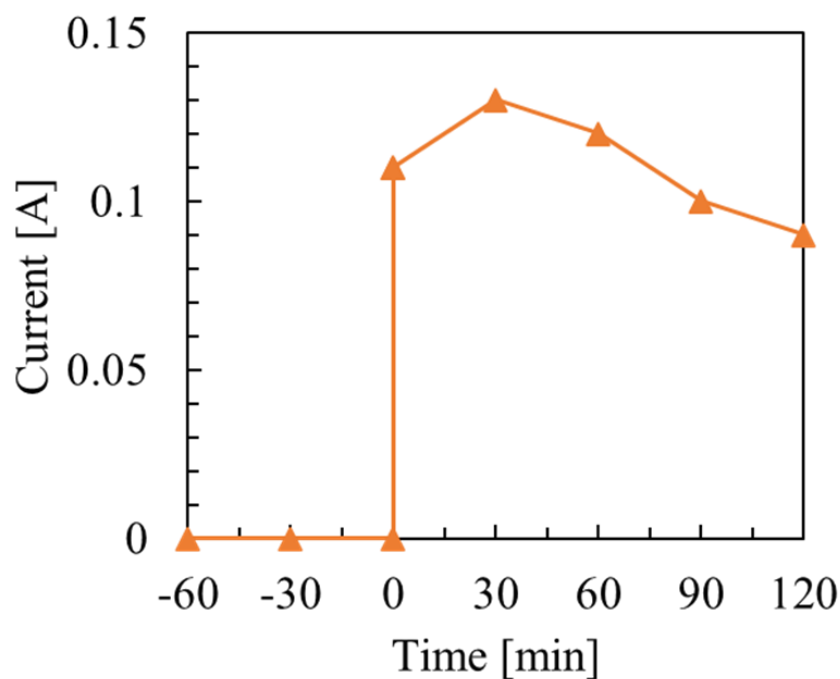


Fig. 4.7 Change in current over time during Ag(I) electroreduction. Room temperature, pH=1.3, [Ag(I)]=0.19 mol m⁻³, [As(III)]=0.27 mol m⁻³, Pt anode, C cathode.

次に、Fig. 4.6 で示された As(III) による Ag(I) 還元促進効果の原因について検討した。Fig. 4.8 は、As(III) の電気酸化挙動を示した図で、左縦軸が As(V) 濃度の時間変化で、右縦軸が総 As 濃度の変化である。また、Ag(I) を加えた場合と加えなかった場合の結果を比較している。As(III) の酸化生成物である As(V) 濃度の変化に着目すると、Ag(I) の有無にかかわらず、時間とともにほぼ直線的に増加した。Ag(I) が共存する場合の方が As(V) 濃度の上昇がわずかに大きかったが、顕著な違いではなかった。As(III) の酸化は陽極上で起こるため、この結果は陽極上で As(III) の酸化反応が起こり、そこでは As(III) と Ag(I) が互いに影響していないことを意味する。

Fig. 4.8 の総 As 濃度を見ると、Ag(I) が共存していない場合には総 As 濃度が時間とともに減少した。As(III) と As(V) はともに pH 変化だけでは沈殿を生じないため、この減少は生成物である As(V) が電極の表面に吸着したことを示唆している。一方、Ag が共存する場合には、総 As 濃度の時間的な変化は起こらなくなった。As(V) は陰極 (C 電極) 表面に吸着しやすいが、Ag(I) が共存すると、還元生成物である金属 Ag が陰極表面を覆って吸着が起こらなくなったと考えられる。ただし、この陰極への As(V) の吸着現象は金属還元において重要ではなく、陽極での As(III) の酸化反応の方が重要であった。

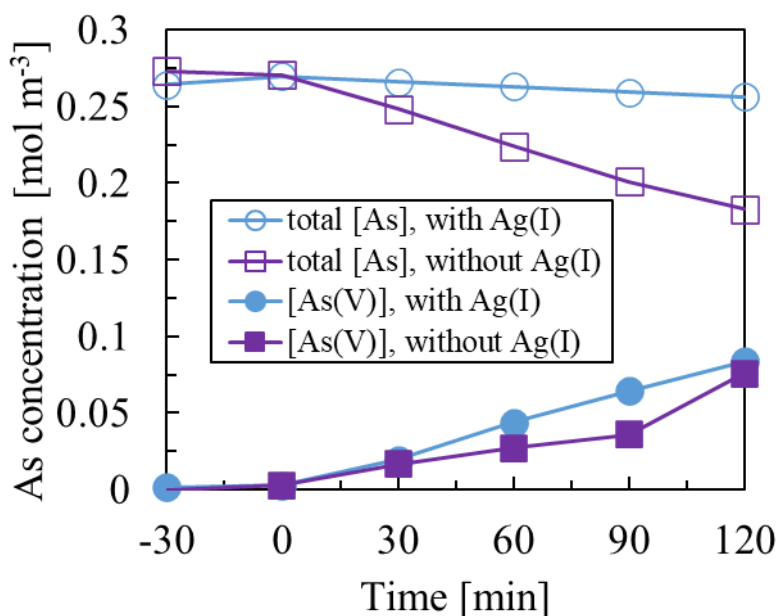


Fig. 4.8 Change in total As and As(V) concentration over time during As(III) electrooxidation. Room temperature, pH=1.3, [Ag(I)]=0.19 mol m⁻³, [As(III)]=0.27 mol m⁻³, Pt anode, C cathode.

陽極での As(III)酸化反応の影響を調べるため、陽極を Pt 電極から Cu 電極に変えて Ag(I)の電解還元実験を行った。結果を Fig. 4.9 に示す。As(III)の有無にかかわらず、Ag 濃度の時間変化挙動は全く同じになった。その減少速度は $1.4 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$ であり、Fig. 4.3 の As(III)非共存時の減少速度と近い値であった。この結果から、Ag(I)の電解還元における As(III)共存の促進効果には、陽極が Pt であることが必要条件であることがわかった。

Pt 電極と Cu 電極の違いとして、As(III)酸化反応の促進効果の有無が挙げられる。Pt は触媒として As(III)酸化反応を促進するが、Cu は As(III)の酸化反応に対して触媒活性を示さない。したがって、Ag(I)の還元反応が陰極上で起こっているときに As(III)が共存すると、Pt 陽極上で As(III)酸化反応が起こって陰極の Ag(I)還元反応を促進することが明らかになった。

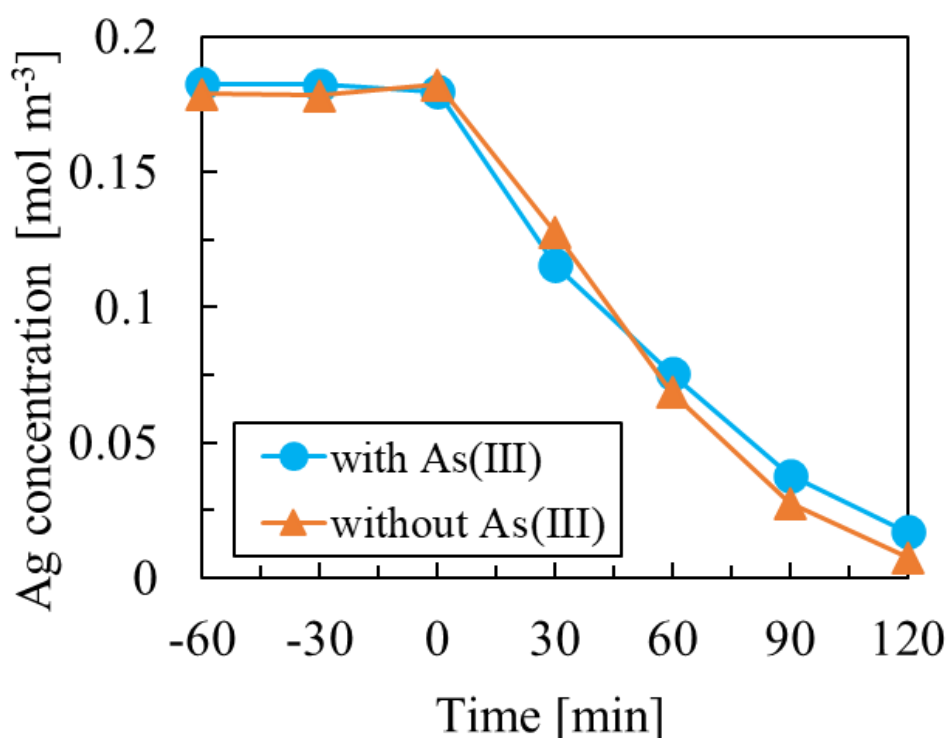
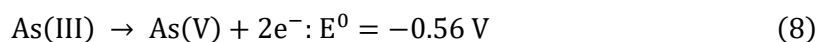
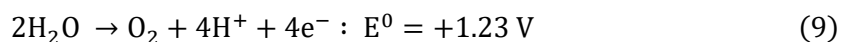


Fig. 4.9 Change in Ag concentration over time during Ag(I) electroreduction. Room temperature, pH=1.3, $[\text{Ag(I)}]=0.19 \text{ mol m}^{-3}$, $[\text{As(III)}]=0.27 \text{ mol m}^{-3}$, Cu anode, C cathode.

As(III)添加時と非添加時の陽極反応の標準電極電位はそれぞれ式(8)、式(9)となる。





標準電極電位を考えると陽極上で As(III)の酸化反応が起こることにより反応が有利になるとは考えにくい。よって、Pt 触媒上での As(III)酸化による陰極での金属還元促進は、Pt により As(III)の活性化エネルギーが低下することによると考えられた。

次に Cu(II)の電解還元実験を行った。Fig. 4.10 は Cu 電解還元実験での Cu 濃度の時間変化を示している。電圧印加後、時間の経過とともに Cu 濃度は直線的に減少した。その減少速度は As(III)添加時の方が As(III)非添加時よりも大きく、As(III)非添加時の減少速度は $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$ で、As(III)添加時には $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$ であった。つまり、Cu(II)の電解還元においても、Ag(I)の電解還元と同様に As(III)が共存すると還元速度が大きくなることがわかった。

この As 添加時の総 As 濃度と As(V)濃度の時間変化を Fig. 4.11 に示す。時間の経過とともに As(V)濃度が増加しており、Ag(I)の還元時と同様に、陰極における Cu(II)の還元時に陽極で As(III)の酸化が起こったと考えられる。しかし、Ag(I)の還元時に比べて、Cu(II)の還元時の方が As(III)共存の影響は小さかった。これは Ag(I)と Cu(II)の還元に必要な電子数の違いによるものと考えられる。Cu(II)→Cu(0)の還元は 2 電子反応で、Ag(I)→Ag(0)の還元は 1 電子反応である。Cu(II)還元には Ag(I)還元の 2 倍の電子が必要であるため、As(III)共存効果が相対的に小さくなったと考えられる。なお、Fig. 4.11 では時間とともに総 As 濃度が減少していたが、これは Fig. 4.8 で述べた As(V)の炭素電極への吸着によると考えられる。Cu(II)の還元速度が Ag(I)還元速度と比較して遅いために、還元により析出した Cu が陰極の C を完全には被覆しなかったと推測される。

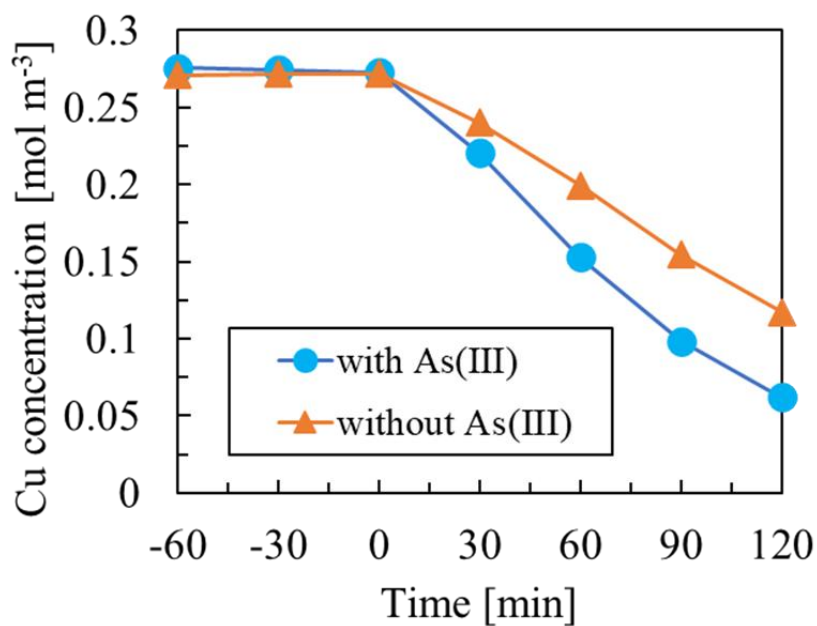


Fig. 4.10 Change in Cu concentration over time during Cu(II) electroreduction. Room temperature, pH=1.3, [Cu(II)]=0.31 mol m⁻³, [As(III)]=0.27 mol m⁻³, Pt anode.

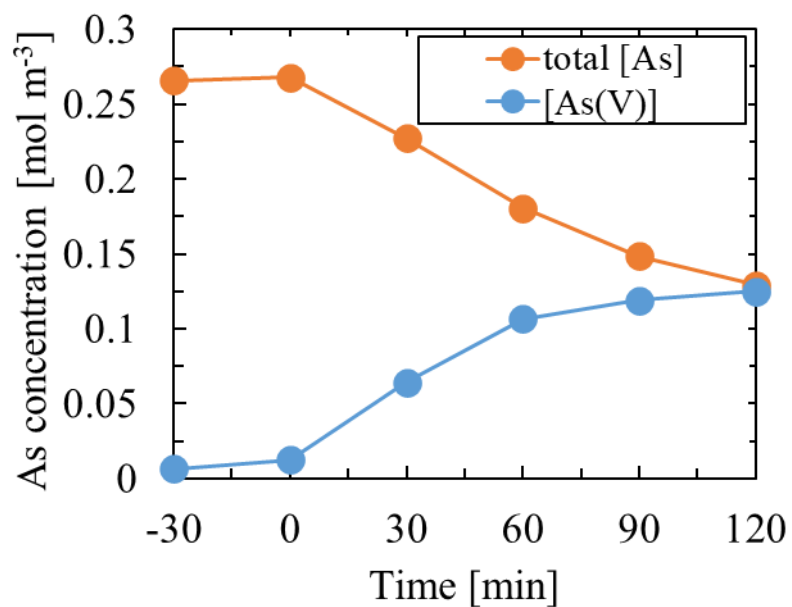


Fig. 4.11 Change in total As and As(V) concentration over time during Cu(II) electroreduction. Room temperature, pH=1.3, [Cu(II)]=0.31 mol m⁻³, [As(III)]=0.27 mol m⁻³, Pt anode, C cathode.

Cu 還元においても陽極での As(III)酸化反応の影響を調べるため、陽極を Pt 電極から C 電極に変えて Cu(II)の電解還元実験を行った。結果を Fig. 4.12 に示す。Cu 濃度の時間変化は As(III)の有無にかかわらずほとんど同じ挙動を示した。その減少速度は $3.7 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$ であった。この結果から、Cu(II)の電解還元においても As(III)共存による還元促進効果には、陽極が Pt であることが必要であることがわかるとともに、陽極の Pt 上での As(III)酸化反応が陰極での還元速度を高めていることを明らかにできた。

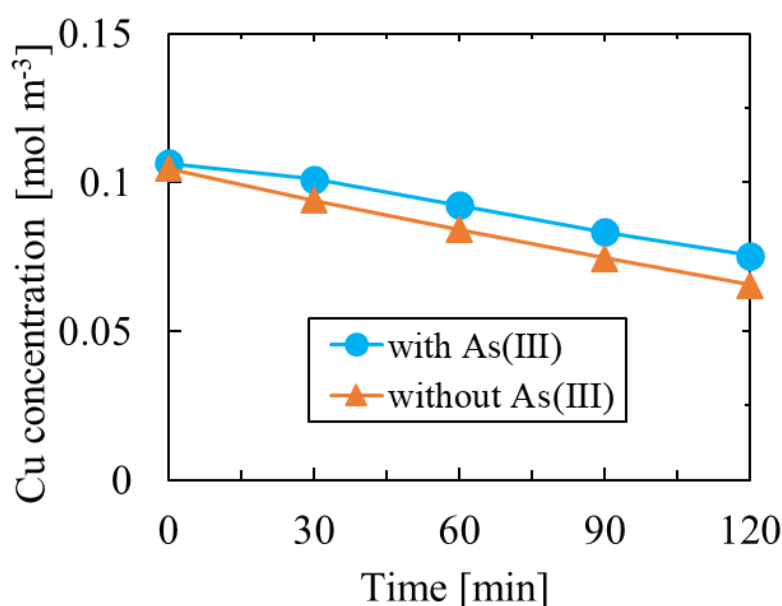


Fig. 4.12 Change in Cu concentration over time during electroreduction. Room temperature, pH=1.3, [Cu(I)]=0.10 mol m⁻³, [As(III)]=0.27 mol m⁻³, Cu anode, C cathode.

最後に Fe(III)の電解還元を行った。Pt 陽極を用いた実験での総 Fe 濃度と Fe(II)濃度の時間変化を Fig. 4.13 に示す。総 Fe 濃度は As(III)の有無によらず時間の経過とともに総 Fe 濃度が減少した。一方で Fe(II)濃度は As(III)共存時の後半を除き、ほとんど生成が見られなかった。これらの結果は、Fe(III)還元の生成物が Fe(0)であることを示している。

As(III)の有無による相違に着目すると、総 Fe 濃度の減少速度は、As(III)共存時の方が非共存時よりも大きくなった。As(III)共存時の減少速度は $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$ であり、As(III)非共存時の減少速度 $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$ の約 1.8 倍であった。Fe(III)の電解還元においても As(III)の共存による還元促進効果があることを示していた。

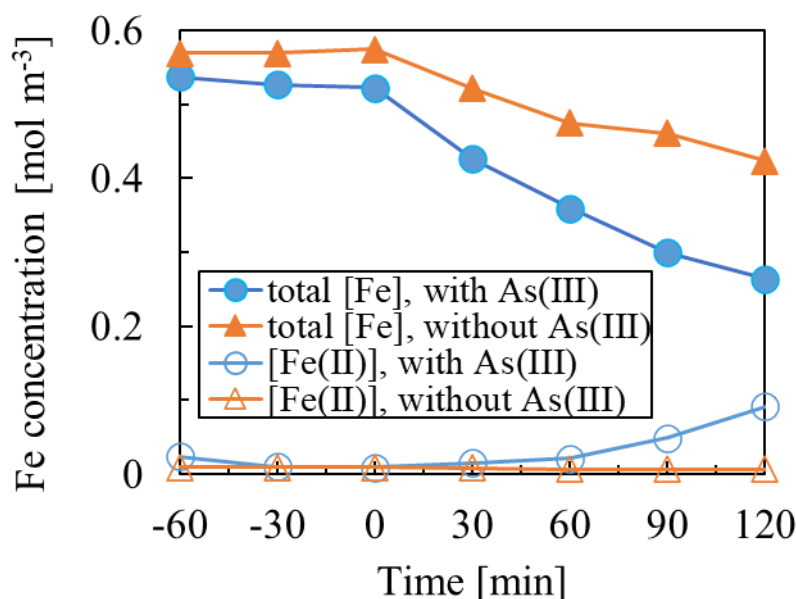


Fig 4.13 Change in total Fe and Fe(II) concentration over time during electroreduction. Room temperature, $[\text{Fe(III)}]=0.52 \text{ mol m}^{-3}$, $[\text{As(III)}]=0.27 \text{ mol m}^{-3}$, Pt anode, C cathode.

Fe(III)還元における As(III)共存効果も Ag(I)、Cu(II)還元と同様に Pt 陽極上での As(III)酸化が陰極での Fe 還元に寄与した結果であると考えられたため、陽極を Pt 電極から Cu 電極に変えた実験を行った。結果を Fig. 4.14 に示す。Fe(III)の電解還元 Cu 陽極を用いた場合の総 Fe(III)濃度の減少速度は、As(III)非共存時では $1.1 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、As(III)共存時では $5.8 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$ となり、Cu 陽極使用時には As(III)共存の Fe(III)還元速度は As(III)非共存の Fe(III)還元速度よりも遅くなった。これは Ag(I)や Cu(II)の電解還元において Pt 以外の材料を陽極に用いた場合とは異なる結果である。

Fig. 4.9、Fig. 4.12 から Pt 陽極以外の陽極上では As(III)の酸化は起こらず、As(III)が陰極での還元反応に寄与しないことは明らかであった。それにもかかわらず、Fe(III)電解還元では As(III)の有無によって還元速度が変化した。これは As(III)が溶液中で Fe(III)と錯体／複合体を形成し陰極への Fe の供給が阻害されたためであると考えられる。負電荷をもつ As(III)が正電荷をもつ Fe(III)と複合することで、Fe(III)よりも負電荷の小さい錯イオンが形成し陰極への Fe(III)の吸着量あるいは吸着速度が低下し、見かけ上陰極での Fe(III)還元速度が低下したものと考えられる。Pt 陽極使用時には陽極での As(III)酸化による還元促進効果が Fe(III)-As(III)錯体形成による陰極への Fe(III)供給阻害を上回り反応速度が大きくなったと考えられる (Fig. 4.15)。このように電解還元の結果からも、

As(III)とFe(III)の錯体／複合体形成が支持された。

なお、Cu 陽極を用いた Fe(III)還元実験では Pt 電極を用いた場合よりも Fe(III)濃度の減少速度が速くなったが、これは陰極で H^+ が還元されることに伴う pH 上昇によって Fe 水酸化物の沈殿が生じたためであると考えられる。

以上より、Ag(I)、Cu(II)と同様に Fe(III)の電解還元においても、Pt 陽極を用いた場合に共存する As(III)が陰極での金属還元反応を促進することが明らかとなった。

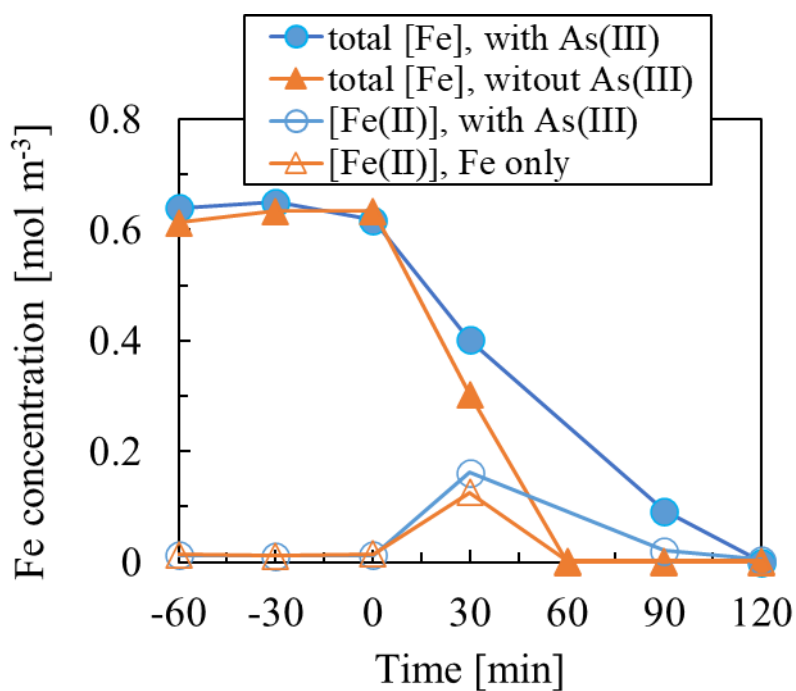


Fig. 4.14 Change in total Fe and Fe(II) concentration over time during electroreduction. Room temperature, $[Fe(III)]=0.52 \text{ mol m}^{-3}$, $[As(III)]=0.27 \text{ mol m}^{-3}$, Cu anode, Cu anode.

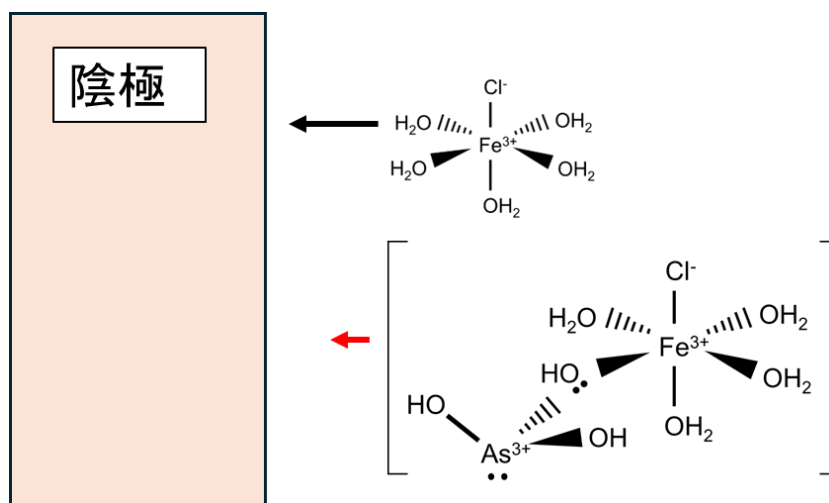


Fig. 4.14 Schematic diagram of the decrease in the Fe(III) reduction due to the formation of an As(III)-Fe(III) complex.

4.3.3 As(III)共存が金属還元へ与える影響の実プロセスへの応用

これまでの検討で金属の水中還元において As(III)の共存が金属の還元を促進することがあることが明らかになった。その際には水中の As(III)が犠牲還元剤として働いている。犠牲剤とは自身が消費されることで反応を進行させる物質を指す。本章では As(III)が酸化されることで還元の促進が起きている。犠牲剤は反応により消費されるため継続的に添加する必要がある。そのため犠牲剤を用いて反応を行うとコストが高くなる。また、As(III)は非常に毒性の強い物質である。反応を促進するためにあえて毒物を添加することは好ましくない。しかし、緒言で述べたように金属精錬において As(III)は原料に含まれることがある物質である。もともと原料に含まれる As(III)を利用して金属還元効率を向上できるのであれば、工業的な利用価値があると言える。このことから、As(III)を用いた金属の精錬を行う際には還元工程前に As 除去工程を含めないことが好ましいと考えられる。

また、実プロセスにおいては、As(III)の量が少なく金属の還元に有意な影響を与えないことが考えられる。これについては、As(III)を濃縮することで解決できると考えている。

4.4 結言

本章では、還元剤を用いた金属イオンの還元、および金属イオンの電解還元における As(III) 共存の影響について調べた。

Fe(III)、Ag(I)、Cu(II) の 3 種類の金属に対してクエン酸による還元を行った。Pt 触媒を用いた Fe(III) の還元では、As(III) の共存によって Fe(III) 還元速度が非常に速くなり、As(III) が Fe(III) 還元を促進することがわかった。一方、Pt 触媒を用いた Ag(I) の還元では、As(III) が共存する方が Ag(I) の還元速度が遅くなった。すなわち、As(III) が Ag(I) 還元反応を阻害した。これらの結果は As(III) の共存によって、Pt 上への金属の吸着量が変化したことが原因と考えられた。Ag(I) 還元では、Pt 上でクエン酸と As(III) が競争的に吸着することで、As(III) 非共存時よりもクエン酸の Pt 上の吸着量が減少したと考えられる。一方、Fe(III) 還元では Fe(III)-As(III) の錯体／複合体が形成されており、それが Pt 上に吸着して Fe(III) 還元反応が進行したと考えられる。この場合、Fe(III)-As(III) の錯体／複合体は Fe(III) の陽イオンよりも帯電性が低くなり、Pt 上により吸着しやすくなって、反応が促進されたと考えられた。

Fe(III)、Ag(I)、Cu(II) の金属イオンに対して電解還元実験を行った。電解還元では、どの金属においても、Pt 陽極を用いた場合に限って As(III) の共存が還元反応を促進することがわかった。この原因は、陽極の Pt が As(III) 酸化の触媒として機能することによるものであり、陽極と陰極でのポテンシャル差が大きくなることで、陰極での還元反応が進行することが明らかとなった。また、Fe(III) 還元時のみ Pt 以外の陽極を用いた場合に、共存する As(III) が Fe(III) 還元速度を低下させた。溶液中で形成した Fe(III)-As(III) 錯体／複合体は帯電性が低くなっており、そのために陰極への Fe(III) の吸着速度あるいは吸着量がフリーの Fe(III) よりも遅く／少なくなったためと考えられる。このように、Fe(III)-As(III) 錯体／複合体の形成がクエン酸還元と電解還元では逆の影響を及ぼすことがわかった。

ヒ素は現在工業的には不要な物質とされており、As(III) を金属の還元反応に用いた例はこれまでになかった。本章で明らかにした As(III) による金属還元の促進は As(III) の新たな工業的利用の可能性を示すものである。

4.5 参考文献

1. Un, U.T. and S.E. Ocal, *Removal of heavy metals (Cd, Cu, Ni) by electrocoagulation*. International Journal of Environmental Science and Development, 2015. **6**(6): p. 425-429.
2. J. Lu, W. Zhang, X. Zhang, G. Si, P. Zhang, B. Li, R. Su and X. Gao, *Efficient removal of Tetracycline-Cu complexes from water by electrocoagulation technology*. Journal of Cleaner Production, 2021. **289**.
3. Tan, T.T.Y., D. Beydoun, and R. Amal, *Photocatalytic reduction of Se(VI) in aqueous solutions in UV/TiO₂ system: kinetic modeling and reaction mechanism*. J. Phys. Chem. B, 2003. **107**: p. 4296-4303.
4. D. Pradhan, L. B. Sukla, M. Sawyer and P. K. S. M. Rahman, *Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017. **55**: p. 1-20.
5. L. Marciniak, M. Nowak, A. Trojanowska, B. Tylkowski and R. Jastrzab, *The effect of pH on the size of silver nanoparticles obtained in the reduction reaction with citric and malic acids*. Materials (Basel), 2020. **13**(23).
6. Manikam, V.R., K.Y. Cheong, and K.A. Razak, *Chemical reduction methods for synthesizing Ag and Al nanoparticles and their respective nanoalloys*. Materials Science and Engineering: B, 2011. **176**(3): p. 187-203.
7. Hine, F., *Electrode materials for electrochemical industries*. 金属表面技術, 1985. **36**(8): p. 313-318.
8. Mishina, K., T.H. Okabe, and Y. Umetsu, *Electrodeposition of silver from nitrate solutions*. 資源と素材, 2001. **117**: p. 753-758.
9. Nazari, A.M., R. Radzinski, and A. Ghahreman, *Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic*. Hydrometallurgy, 2017. **174**: p. 258-281.
10. C. A. Basha, S. J. Selvi, E. Ramasamy and S. Chellammal, *Removal of arsenic and sulphate from the copper smelting industrial effluent*. Chemical Engineering Journal, 2008. **141**(1-3): p. 89-98.
11. Retnamma, R., A.Q. Novais, and C.M. Rangel, *Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(16): p. 9772-9790.

第5章 結言

第1章では、本研究の背景と目的、その意義について述べ、本研究の位置づけを明らかにした。本研究では担持貴金属触媒を用いた水中での As(III)酸化反応について、反応速度解析や流通系の反応器中での反応、共存金属イオンの影響などの効率的な As(III)酸化プロセスへの応用に必要とされる検討を行うことを目的とした。

第2章では、Pt/SiO₂ 触媒を用いた水中の As(III)の酸化処理について、流通反応器を用いた反応実験を行い、その反応速度解析を行った。触媒を充填した管型反応器を用いると、水中の溶存 O₂ のみを酸化剤として有意な As(III)反応率を得られることが示された。反応速度解析と XANES 測定の結果、Pt 触媒上での As(III)の酸化反応は Pt 上に As(III)と O₂ がともに吸着して反応する Langmuir-Hinschelwood 機構に従うことが示された。一方で W/F が大きい条件では反応速度は反応原料のべき乗の式で表された。さらに、得られた反応速度式から実排水に近い濃度の As(III)を完全に酸化できる条件を推算し、その条件で実験を行った結果、As(III)を 100%近く酸化することができた。この結果から、排水中の As(III)酸化工程に、担持金属触媒を充填した管型反応器を適用することが可能であることが示された。

第3章では、Pt 触媒を用いた As(III)酸化における共存金属イオンの影響について、Fe(III)を中心に検討を行った共存金属イオンは As(III)酸化反応速度を低下させることはなく、Pt 触媒を用いた As(III)酸化プロセスでは共存イオンを事前に除去しておく必要がないことがわかった。さらに、Fe(III)が共存する場合には As(III)酸化速度が大きく向上し、Pt 触媒存在下では Fe(III)が As(III)酸化を促進することがわかった。Pt 触媒上での Fe(III)による As(III)酸化反応機構について調べた結果、水中で Fe(III)と As(III)が錯体あるいは複合体を形成し、触媒上に吸着されることで Fe(III)-As(III)間で電子の授受が起こり As(III)酸化反応が進行していることが示唆された。Pt 触媒を充填した管型反応器を用いて Fe(III)が共存する As(III)水溶液の酸化を行った結果、強酸性の条件で迅速に As(III)酸化を行うことができた。この結果から、担持 Pt 触媒を用いることで鉱業排水中の金属イオンを利用した効率的な As(III)除去を行える可能性が示された。

第4章では、金属イオンの水中還元における As(III)の影響について調べるために、還元剤や電気による金属還元実験を行った。クエン酸を用いた還元実験では As(III)共存時に Fe(III)は迅速に還元され、As(III)が Fe(III)還元を促進することがわかった。一方で Ag(I)還元速度は As(III)共存時に低下した。Pt 上でクエン酸と As(III)が競争的に吸着するこ

とで、As(III)非共存時よりもクエン酸の Pt 上の吸着量が減少したことによると考えられた。Ag(I)、Cu(II)、Fe(III)の電気還元では陽極に Pt を用いた場合に限り、As(III)を添加することで、いずれの金属も陰極での還元が促進された。これは陽極の Pt が触媒として機能して As(III)酸化を促進することによると考えられた。Fe(III)還元時のみ、陽極が Pt でない場合にも As(III)共存により還元速度が変化し、その場合には As(III)の共存が還元速度を低下させた。溶液中での Fe(III)-As(III)錯体／複合体の形成により、陰極への Fe(III)の吸着速度あるいは吸着量が As(III)共存時よりも遅く／少なくなったためと考えられる。これは水中での As(III)と Fe(III)の複合体／錯体形成が支持される結果となった。

本研究は As の効率的な除去手法について新たな知見を示すとともに、現在は不要物とされている As の新たな活用法を示すものである。

謝辞

本論文の作成にあたり、多くの方々のご助力を賜りました。ここに深く感謝の意を表し、謹んでお礼を申し上げます。

指導教官として、また主査として、常に親身にご指導くださいました九州大学大学院 工学研究院 化学工学部門 岸田昌浩教授に、心より深謝申し上げます。至らぬ点ばかりであった私を5年間温かく見守り、導いてくださり、誠にありがとうございました。先生のご指導なくして、本論文の完成はあり得ませんでした。

また、本論文の審査に際し、多くの貴重なご助言を賜りました九州大学大学院 工学研究院 応用化学部門 畠越恒教授、ならびに九州大学大学院 工学研究院 化学工学部門 三浦佳子教授に、心より御礼申し上げます。先生方のご指導により、本論文をより良いものとすることができました。

さらに、温かなお心遣いのもと、多くのご助言を賜りました九州大学大学院 工学研究院 化学工学部門 山本剛准教授に、厚く御礼申し上げます。

また、九州大学大学院 工学研究院 化学工学部門 大島一真助教には、研究や論文作成に関する貴重なアドバイスをいただいただけでなく、研究者としての在り方についても多くのことを学ばせていただきました。深く感謝申し上げます。

同研究室の一員として研究生活を共に過ごした第二講座の皆様にも、心より感謝申し上げます。皆様が日々研究に取り組まれる姿勢に大いに刺激を受け、私自身の成長の糧とすることができました。

最後に、これまで私を育て、支え、励まし続けてくれた父母、祖父母、姉弟ならびに親族の皆様には、感謝の念に堪えません。深く御礼申し上げます。