

水資源を保全するための水処理技術の開発 —三元素系複合含水酸化物を用いた有害イオン除去材料の開発—

地域環境科学科 准教授

桑原 智之

目的

日本は地質学的に砒素鉱物を含有している場所が多く、島根県においても中西部では砒素が広く分布しており、土木工事などに伴い砒素汚染が顕在化する場合がある。万一、土木工事に伴う建設土に砒素が含有する場合は、適切な処理による封じ込め、あるいは継続的な処理が求められる。さらに、地下水を飲料水や工業用水として使用する場合には砒素は必ず除去しなければならない。また、ふっ素やほう素はともに温泉水に含有していることが多く、温泉の有効成分の一つに該当する。温泉水を利用する旅館業では、本来であればふっ素やほう素を個別に処理し、一律排水基準にまで低下させる義務があるが、零細な企業体が多く、現在も暫定排水基準が適用され、排水基準を越える濃度のふっ素・ほう素を含有する温泉排水が排出されている。このような自然由来であり、濃度も環境基準あるいは排水基準をわずかに超える程度の低濃度有害陰イオンは、一般的な排水処理方法である凝集沈殿法が適用できない。低濃度の有陰イオンを除去する方法として、吸着法が挙げられるが、吸着容量、選択性、至適 pH、吸着剤コストの観点から実際に除去技術として導入された吸着剤は少ない。本研究では新規かつ高性能な砒素・ふっ素・ほう素吸着剤の開発を目指し、安価な3つの元素を利用した複合環水酸化物の吸着能力を検討した。

研究成果

砒素に対して Si-Fe-Mg 系複合含水酸化物（以下 SFM とする。）、ふっ素・ほう素に対して Si-Al-Mg 系複合含水酸化物（以下 SAM とする。）を利用した吸着材の開発を試みた。SFM は砒素のイオン形態である亜ヒ酸・ヒ酸に対して高い吸着能力を示し、特に Mg 比の高い SFM はヒ酸に対して、Fe 比の高い SFM は亜ヒ酸に対して高い吸着能力を発揮することが明らかになった。しかし、実際の地下水中では亜ヒ酸・ヒ酸ともに吸着量が低下する傾向があり、陰イオン選択性の観点から、実際には金属元素のモル比が Si:Fe:Mg=1:8:1 もしくは 0.5:9:0.5 の SFM において低濃度の亜ヒ酸・ヒ酸を除去できることが示された。一方、SAM はふっ素・ほう素に対して高い選択性を有しているが、吸着機構については未だ不明な点が多い。主要構成成分相はハイドロタルサイト様であるが、in situ による加熱・冷却を可能にする粉末 X 線回折を用いて結晶構造の変化を確認した結果、SAM はハイドロタルサイトに比べて基本層の電荷密度が低く、層間幅の柔軟性が大きいことが推察された。したがって、SAM を構成するハイドロタルサイトと通常ハイドロタルサイトでは基本構造に相違があり、ふっ素・ほう素の吸着に対して異なる挙動を示す可能性が示された。また、SAM のふっ素吸着量と、ふっ素吸着時に放出する塩化物イオン量を比較すると、塩化物イオンの放出がなくてもふっ素を吸着することが明らかになり（図 1）、SAM のふっ素吸着は SAM 中のハイドロタルサイトとのイオン交換に依存しないことが明らかになった。ハイドロタルサイトの等電点が pH10 付近であること、吸着試験後の pH の関係から、SAM のふっ素吸着は SAM 表面に存在する水酸基を介した吸着である可能性が高い。

以上、平成 26 年度は砒素吸着材として高い吸着性能を持つ SFM の金属元素組成比が明らかになり、またふっ素・ほう素吸着材として SAM の吸着機構の一端を解明することができた。今後は、実際の地下水等を用いた処理性能を評価しつつ、吸着機構の関与解明に向けた検討が必要と考えられる。

社会への貢献

島根県では山陰道の建設をはじめとする土木工事において、特にトンネル掘削等により砒素含有土壌が発生する可能性が高く、安価で有効な砒素制御材料が求められている。島根県以外でも、同様に土木工事により発生する砒素を制御する方法が求められている。これらは、土木工事により砒素の地下水汚染を引き起こす可能性があり、適切な対策が必要になる。さらに、環境省の毎年の調査より砒素に汚染された地下水（井戸）の砒素件数も年々増加しており、こちらの対策も求められている。ふっ素やほう素は、特に東北地方の温泉から排出されているが、具体的な対策がないことから、これらには暫定排水基準が適用され、平成 25 年の基準値見直しの際も一律排水基準の適用が見送られていることから、新たな処理方法の確立が必要である。本研究で開発する吸着材は、公共用水域の保全と人体に対する健康リスクの低減に対して有効な材料として貢献が期待できる。

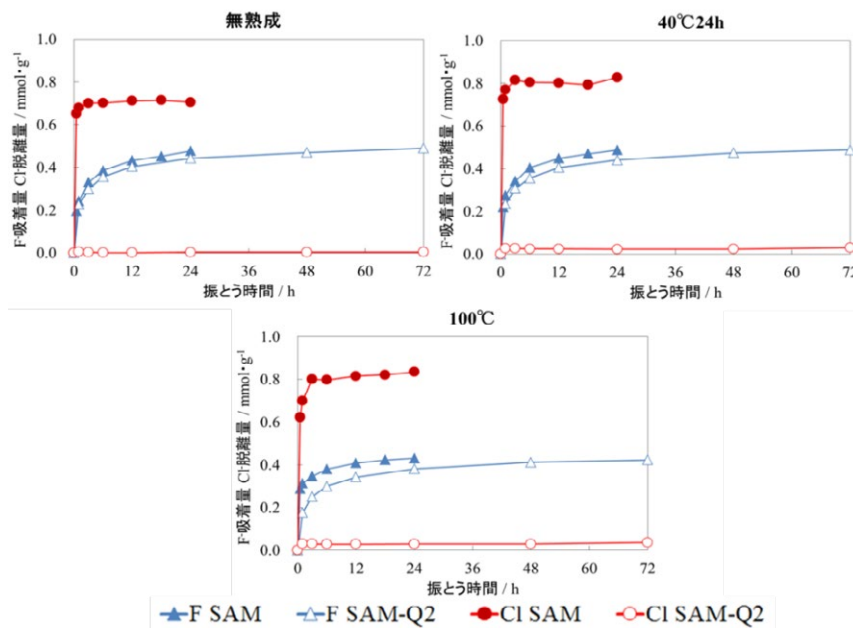


図1 各SAM, SAM-Q2 (洗浄済みSAM) におけるF吸着量, Cl脱離量

次年度に向けた検討状況

SFM と SAM の吸着機構に表面の水酸基が関与している可能性が高いことから、試料の電位差測定を行い、試料表面の pH 等電点を明らかにする予定である。また、SAM の合成において過剰なエージングが不用と判断できたことから、エージングを行わない SAM や SFM を合成し、これらの陰イオン吸着特性を検討する予定である。最終的には、実際の地下水や温泉水を用いて砒素やふっ素・ほう素の吸着特性を検討し、実用化に向けた性能評価を実施する予定である。

学会発表等

1. 桑原智之・松村麻由・前野真一・佐藤利夫：三元素系複合含水酸化物を用いた有害イオン除去材料の開発，島根大学研究機構汽水域研究センター第 22 回新春恒例汽水域研究発表会 汽水域研究会第 3 回例会 合同研究発表会 (2015.1.10 松江)
2. 松村麻由・桑原智之・前野真一・佐藤利夫：地下水を用いた Si-Fe-Mg 系複合含水酸化物のヒ素吸着能力の評価，第 49 回日本水環境学会年会 (2014 年度) (2015.3.16 金沢)
3. 前野真一・桑原智之・松村麻由・佐藤利夫：無機吸着体 Si-Al-Mg 系複合含水酸化物を用いた温泉水中からのフッ素・ホウ素除去，第 49 回日本水環境学会年会 (2014 年度) (2015.3.16 金沢)