



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	沖縄県金武ダム排水路水を用いたNF膜におけるアンチモンの除去特性
Author(s)	内田, 圭祐; 姜, 美娥; 川崎, 睦男 他
Description	第9回衛生工学シンポジウム (平成13年11月1日 (木) -2日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 4 水処理 1 . 4-5
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 9, 209-213
Issue Date	2001-11-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/7172">https://hdl.handle.net/2115/7172</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	9-4-5_p209-213.pdf



## 4-5

### 沖縄県金武ダム排水路水を用いたNF膜におけるアンチモンの除去特性

○内田圭祐、姜 美娥(北海道大学)、川崎睦男(日東電工)、土屋之也(西原環境衛生研究所)、  
松本幸博、赤嶺永正(沖縄県企業局)、大野浩一、亀井翼、眞柄泰基(北海道大学)

#### 1. はじめに

環境水中には様々な有害微量元素(ヒ素、アンチモン(Sb)、セレン等)が存在している。これらの微量元素はごく少量でも慢性的に人体に取り込まれると様々な悪影響をあたえることが知られている。アンチモンは1993年に将来的な水道水質の安全性を期するためとして、監視項目に加えられ指針値として0.002mg/L以下が示された。

アンチモンは多くの形態を持ちその形態によって毒性や生態影響が大きく異なる。通常、環境水中のアンチモンは無機態に加え、メチル態のものが存在している<sup>1)</sup>。無機アンチモンの毒性は有機アンチモンより高く、特にSb(III)はSb(V)の10倍の毒性を持つと報告されている。しかし、アンチモンの特性についてまだ十分に解明されておらず、アンチモンの除去に関する研究も十分ではないのが現状である。一方、NF膜は水中のアンチモン除去に有効な方法であることがわかっている<sup>2)</sup>。

ナノろ過(NF)膜は米国で硬水軟化処理としての利用が多く<sup>3,4)</sup>、日本では超純水分野での使用が多い<sup>5)</sup>。また、最近国内においても水道原水の水質悪化が指摘されており、特にトリハロメタン前駆物質や農薬による汚染が問題となっている。これに対する処理方法として、活性炭やオゾン処理が用いられているが、NF膜も新しい処理方法として研究が進められている。しかし、除去機構がまだ十分に解明されておらず、さらなる研究が必要となっている。

本研究ではアンチモンを含む金武ダムの排水路水を用いてNF膜におけるアンチモン除去の適応性を検討することを目的とし

た。金武ダム上流にはアンチモン廃鉱があり、通常はそこからの排水は人工水路によりダム下流に導入して対策を行っている。しかし、出水期などには水路を超えてダムに流入することがあり、金武ダムを汚染する場合があるため、対策が望まれている。

#### 2. 実験方法

##### 1) 金武ダム概要

金武ダムは沖縄本島の中央部に位置する、沖縄県企業局の利水専用ダムである。集水域にアンチモン廃坑が存在し、その周辺からの流出水はアンチモンを含有する。

現在、金武ダムの上流にはアンチモン鉱・排水堰があり、その堰に貯まった流出水は、ダム湖の左岸側沿いに敷設された排水路を経てダム湖外に放流され、アンチモン対策を講じている。しかし、出水期など水量が多い時期には排水路よりオーバーフローした水がダムに流れ込むことがあるため、金武ダムではアンチモンが検出される。図-1に金武ダム位置図、図-2に金武ダム排水路概略図を示す。



図-1 金武ダム位置図<sup>6)</sup>

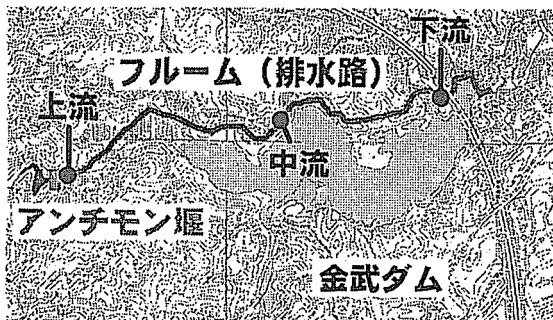


図-2 金武ダム排水路概略図

## 2) 実験装置概要

実験設備は精密ろ過(MF)膜前処理装置を屋外に、NF膜実験装置を屋内に設置した。前処理装置及び実験装置の概要を図-3のフローに示す。

### ・MF膜前処理装置

アンチモン除去の実験の主処理であるNF膜分離に適した濁度成分の低い原水を供給する目的で、MF膜による前処理を行った。用いた膜はZW-10(ZENNON社製)である。

### ・NF膜実験装置

NF膜ろ過装置はクロスフロー方式で、

採水は原水槽、エレメント入り口バルブ、透過水バルブ及び濃縮排水バルブの4ヶ所で行った。それぞれ図-3の①~④に示す。

### ・NF膜

用いたNF膜はNTR-729HF-S4(日東電工(株)社製)である。公称NaCl阻止率は92%である。

### ・試料水

金武ダム排水路水を揚水し、MF膜を用いた前処理装置により濁質成分のみを除去し、NF膜実験試料水原水として供給した。金武ダム排水路水のSb(III)及びSb(V)の分別定量測定<sup>8)</sup>を行った結果、Sb(III)は検出されずSb(V)のみであった。表-1にMF膜前処理前後の水質データを示す。

表-1 前処理前後の水質比較

項目	電気伝導率	温度	濁度
	mS/cm	℃	NTU
MF膜浸漬層	0.245	19.1	4.45
MF膜処理水	0.244	20.2	0.055

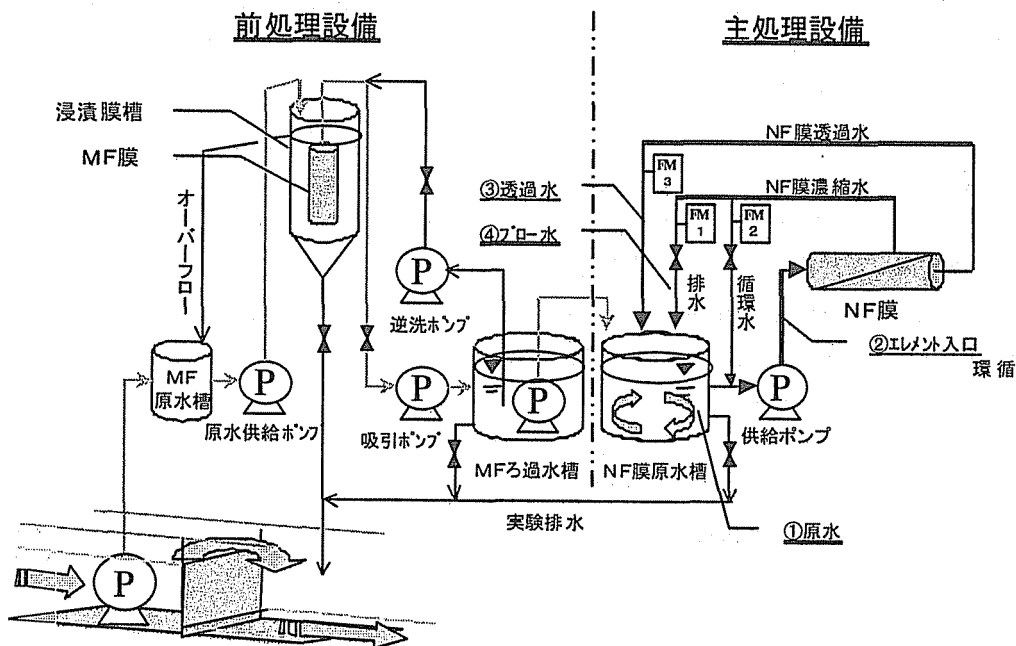


図-3 前処理装置及び実験装置フローチャート

・用いた計算式

各水質項目の阻止率及び回収率を以下の式の通りに定義する。

$$\text{阻止率(\%)} = \left(1 - \frac{C_2}{(C_1 + C_3)/2}\right) \times 100$$

ここで、 $C_1$ ：エレメント入り口水中の濃度

$C_2$ ：透過水中の濃度

$C_3$ ：濃縮水中の濃度

$$\text{回収率(\%)} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} \times 100$$

ここで、 $Q_1$ ：透過水流量 [L/min]

$Q_2$ ：濃縮排水流量 [L/min]

### 3) 実験条件

アンチモン除去及び環境試料水中に含まれるイオン類の除去について、以下の操作因子を変化させ、それぞれの除去の特性を調べた。

#### a. 原水の pH 及び回収率の影響

原水の pH 及び回収率の影響を調べるため、原水 pH は 3、5 及び無調整(pH≒7.8)、回収率は 30、50 及び 70% と変化させ実験を行った。操作圧力は 0.75MPa とした。pH 調整は硫酸を用いた。

#### b. 操作圧力の影響

操作圧力の影響を調べるために操作圧力を 0.3、0.75 及び 1.0MPa と変化させて実験を行った。pH は無調整、回収率は 50% とした。

#### c. 原水アンチモン濃度の影響

原水アンチモン濃度の影響を調べるため、原水アンチモン濃度を無調整(約 100  $\mu\text{g/L}$ )、200  $\mu\text{g/L}$ 、300  $\mu\text{g/L}$  になるように調整した。調整を行う際の試薬には Sb(V)としてヘキサヒドロキソアンチモン酸カリウム(Wako 社製)を用いた。回収率は 50%、操作圧力は 0.75MPa とした。

### 3. 実験結果

#### 1) アンチモンの除去

##### a. 原水の pH 及び回収率の影響

実験結果を図-4 に示す。図に示すようにアンチモン阻止率は回収率の変化及び pH の変化によらず、98%程度の高い阻止率を維持した。

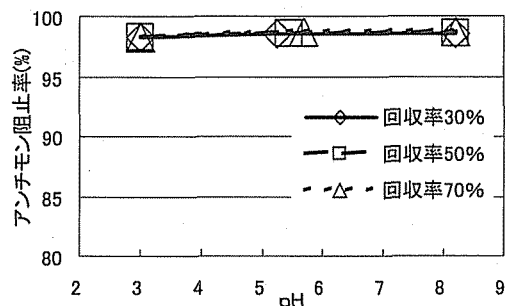


図-4 アンチモン阻止率に対する pH 及び回収率の影響

##### b. 操作圧力の影響

実験結果を図-5 に示す。アンチモン阻止率は、圧力の増加によらず 98%程度の高い阻止率を維持した。

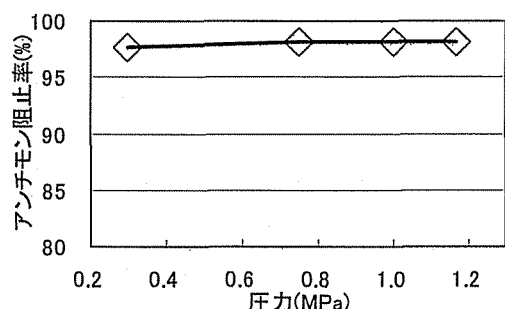


図-5 アンチモン阻止率に対する操作圧力の影響

##### c. 原水アンチモン濃度の影響

実験結果を図-6 に示す。原水アンチモン濃度及び原水 pH の変化によらず、アンチモン阻止率は、98%以上の阻止率を維持した。

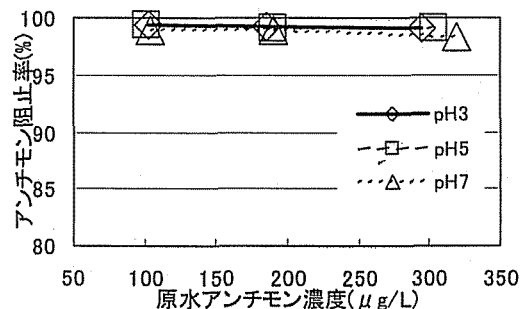


図-6 アンチモン阻止率に対する原水アンチモン濃度の影響

## 2) イオン類の除去

### a. 原水の pH 及び回収率の影響

実験から回収率には影響されずほぼ一定であったことから回収率 50%のみを図に示す。アニオン類の阻止率を図-7 に、カチオン類の阻止率を図-8 に示す。1 価のアニオンである塩化物イオンは pH が低くなると阻止率も低くなったが、2 価のアニオンである硫酸イオンは pH の影響を受けず 94%以上の高い阻止率を維持した。また、カチオンについても 1 価のカチオン類及び二価のカチオン類は 1 価及び 2 価のアニオンとそれぞれ似たような傾向を示し、2 価のカチオンは pH によらず常に 1 価のカチオンより高い阻止率を維持した。

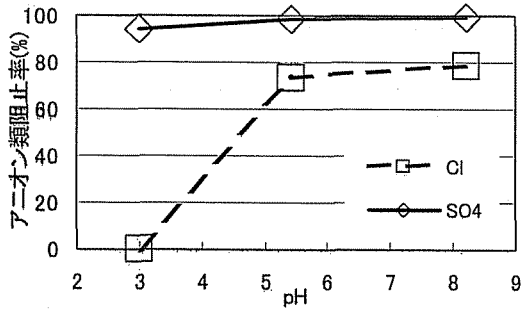


図-7 アニオン類阻止率に対する pH の影響

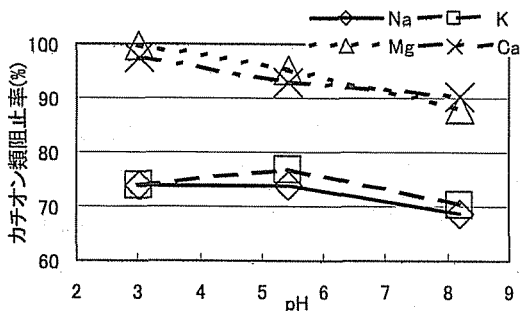


図-8 カチオン類阻止率に対する pH の影響

### b. 操作圧力の影響

アニオン類の阻止率を図-9 に、カチオン類の阻止率を図-10 に示す。圧力の増加に比例して透過水流量も増加した(図-11)。圧力が増加すると阻止率も増加するという結果を示した。しかし、2 価のアニオンである硫酸イオンは圧力の増加によらず

99%以上の高い阻止率を示した。

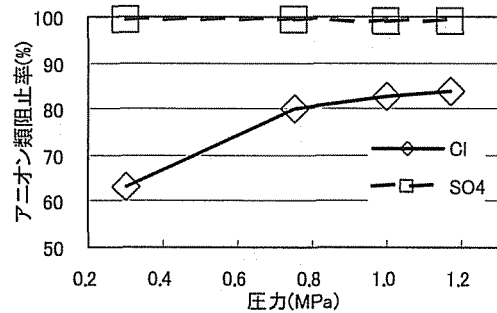


図-9 アニオン類阻止率に対する操作圧力の影響

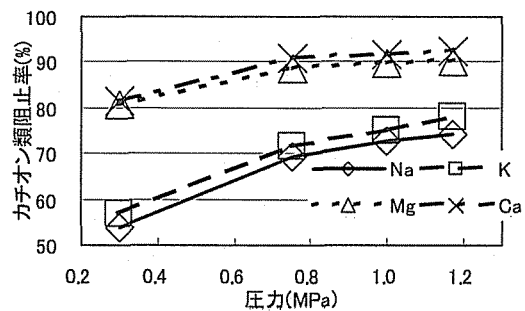


図-10 カチオン類阻止率に対する操作圧力の影響

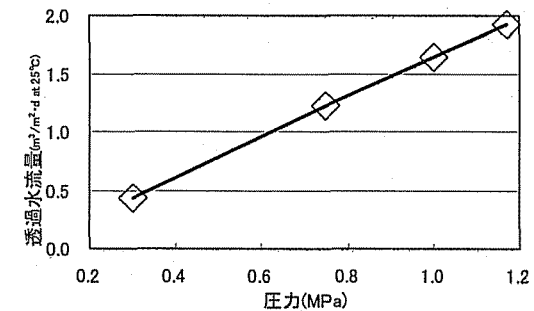


図-11 透過水流量の圧力依存性

## 4. 考察

NF 膜の除去機構は膜の孔径による分子ふるい作用及び膜の表面荷電と粒子の荷電との電気的反発作用によるものである。

イオンは粒径が小さいため、その除去は膜の荷電とイオンの荷電によるものであり、また、試料水中のイオンバランスによるものである。今回用いた膜は表面に負荷電をもち、その膜の負荷電及びアニオンとの電気的反発作用により、2 価のアニオンである硫酸イオンは透過を阻止される。また、試料原水中のイオンバランスから価数の高

い2価のカチオンが透過を阻止される。また、膜の等電点は低pH域(pH≒3)<sup>9)</sup>にあり、膜のpHが下がると膜の荷電が弱まるため、荷電の弱い1価のイオンは阻止率が下がるが、荷電の強い二価のイオンは膜の荷電の減少によらず高い阻止率を維持する。

しかし、実験の条件下ではアンチモンは1価のアニオンとして存在しているが(図-12)、同じ1価のアニオンである塩化物イオンはpHが下がると阻止率も下がるにも関わらず、アンチモンはpHによらず高い阻止率を維持した。これは表面荷電とイオンとの電気的発作用による除去機構では十分に説明できない。

そこで、グルコースの分子量が180で、その公称阻止率が97%であり、Sb(V)は試料水中でSb(OH)<sub>6</sub>で存在し分子量は230となることから、分子量から粒径を想定すると、分子ふるい作用による可能性も考えられる。しかし、NF膜を用いたアンチモンの除去機構については今回の実験で十分に解明することはできなかった。

Sb(III)	H <sub>3</sub> SbO <sub>3</sub> , Sb(OH) <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> SbO <sub>5</sub> , Sb(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Sb(V)	H <sub>2</sub> SbO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> SbO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Sb(OH) <sub>6</sub> <sup>-</sup>	
	↑ 2.0	↑ 2.7	↑ 10.4
	pH		

図-12 pHによるアンチモンの形態変化

## 5. まとめ

実験からアンチモンは操作因子の変化によらず常に高い阻止率を維持した。

5価アンチモンは1価のアニオンであるが、同じ1価のアニオンである塩化物イオンとは異なる除去特性を示した。

今回の実験ではアンチモンの除去機構は十分に解明することができなかったが、原水アンチモン濃度を変化させる実験から原水中の5価アンチモン濃度が150μg/L以

下であれば、NTR-729HF-S4を用いたこのシステムでろ過を行っても水道水水質基準監視項目アンチモンに対する指針値0.002mg/L以下まで低減させることができた。

今後、5価アンチモンの除去特性について、また、今回の実験原水には含まれていなかった3価アンチモンのNF膜における除去特性についてさらに検討を進める予定である。

## 参考文献

- 1) 上水試験方法、日本水道協会、pp313～316 (1993)
- 2) M.Kang, M.Kawasaki, S.Tamada, T.Kamei and Y.Magara, Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membrane, Desalination, Vol.131, pp293～298 (2000)
- 3) O.J.Morin, Membrane plants in North America, Jour AWWA, Vol.86, No.12, pp42～54
- 4) 前田 恭志、欧米におけるNF膜の実用例、ニューメンブレンテクノロジーシンポジウム'97、pp8-3-1～8-3-13 (1997)
- 5) 中尾 真一、膜分離技術の現状と将来動向、水環境学会誌、Vol.18、No.2、pp66～73(1997)
- 6、7) 沖縄県企業局資料
- 8) 姜 美娥、亀井 翼、眞柄泰基、LC-ICP-MSを用いた水中アンチモンの化学形態別分離定量分析法の確立、水道協会雑誌、Vol.70、No.3、pp2～7 (2001)
- 9) Meea KANG, Shinya TAMADA, Mutsuo KAWASAKI and Yasumoto MAGARA, The Application of Reverse Osmosis membrane for the Removal of Arsenic in Drinking Water, Technical Papers pp450～455, 12<sup>th</sup> IWA-ASPAC Regional Conference and Exhibition (2000)