HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	無機吸着剤と膜を用いたヒ素除去技術の開発
Author(s)	渡辺, 義公; 木村, 克輝; 岩本, 正和 他
Description	第6回衛生工学シンポジウム（平成10年11月5日（木）-6日（金） 北海道大学学術交流会館） . 4 水処理 1 . P4-7
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 6, 143-147
Issue Date	1998-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7338
Type	departmental bulletin paper
File Information	6-4-7_p143-147.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

4－7　無機吸着剤と膜を用いたヒ素除去技術の開発

渡辺義公、木村克輝（北海道大学大学院工学研究科）
岩本正和（北海道大学触媒化学研究センター）、○大和信大（富士電機）

1.はじめに

近年になって、発ガン性物質としてのヒ素の危険性が指摘されており、今後は水道水中のヒ素濃度について、極めて厳密な管理が要求されるものと考えられる。米国における水道水中のヒ素のMCLは50μg/lと設定されているが、この値では発ガンリスクのレベルをを10^{-4}以下に下げることは困難であるという疫学的調査結果が発表されている[1)]。米国環境保護庁（USEPA）は、このリスクレベルに対応できる水道水中のヒ素濃度を2μg/lと試算しており、新しいヒ素濃度基準として2-20μg/lの範囲での基準設定を検討している[2)、3)]。現在のわが国のヒ素濃度基準は10μg/lであるが、米国の基準見直し結果によっては、さらに厳しい基準の設定も考えられる。

ヒ素除去に関する水処理技術としては、凝集、イオン交換、逆浸透、活性アルミナによる吸着等が挙げられるが、今後はヒ素に対する選択性、操作性、経済性の高い水処理技術の開発が必要である。特に、経済性については、ヒ素濃度のMCLを2μg/lに設定した場合、米国での年間の処理コストが54億ドル増加（現在の全体の処理コストの175%に相当）するという試算もあり[4)]、非常に重要視されねばならない。

一方で、膜を用いた浄水処理が次世代型の浄水処理として注目され、わが国でも簡易水道を中心に実用化が進みつつある。膜処理は非常に高い固液分離能力を有しているので、クリプトスポリジウムのようなミクロンオーダーの病原微生物の制御には有効である[5)]が、ヒ素、特に溶存態で混入してくるヒ素については高い除去率を期待できない。したがって、ヒ素を含む水道原水を膜を用いて処理する場合には、何らかの付加プロセスが必要となる。ここで、膜処理と吸着処理との組み合わせは、膜の高い固液分離能力を利用することができるため、非常にコンパクトかつ効率的なヒ素処理プロセスとなる可能性がある。本報では、無機吸着剤（上水汚泥、メソ多孔体）とMF膜を組み合わせたヒ素除去技術について検討した結果を報告する。

2.実験結果

2-1　MF膜単独によるヒ素の除去性

ポリエチレン製の中空糸MF膜（孔径0.1μm）を用いて、札幌市藻岩浄水場着水井水をろ過原水とした連続通水実験を行い、MF膜処理によるヒ素の除去性を調べた。実験に用いたろ過原水は濁度、有機物濃度共に低いが、水源上流に温泉、廃坑があるためにマンガン、ヒ素濃度が比較的高くなっている。図-1に膜処理装置のフローを示す。本実験では、膜透過水Flux0.5m/dの定流量運転、全量ろ過を行った。

連続実験における原水中ヒ素濃度、MF膜処理水（前処理無し）中のヒ素濃度の経日変化を図-2に示す。図-2より、溶存態のヒ素はMF膜処理単独ではほとんど除去されないこ

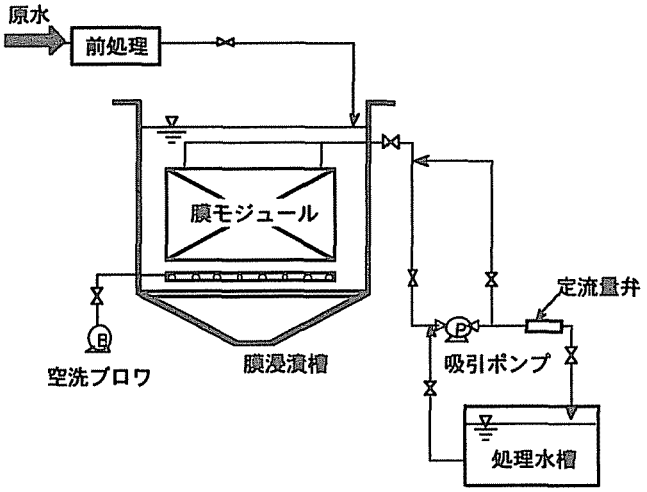

図-1　浸漬型MF膜処理装置フロー

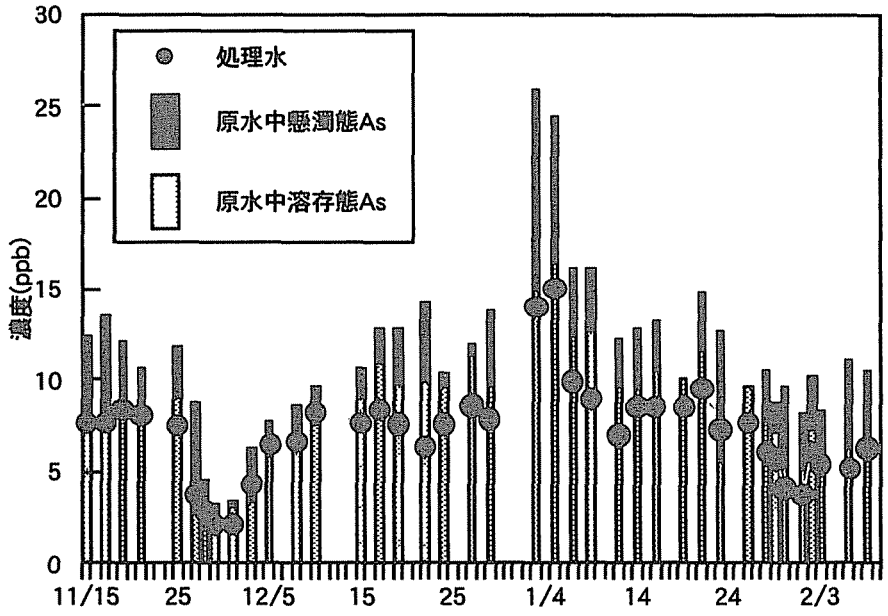

図-2　MF膜処理実験におけるヒ素濃度経日変化

とが明らかであり、MF膜を用いてヒ素を除去する際の付加プロセスの必要性が改めて確認された。

2-2　上水汚泥によるヒ素吸着とMF膜処理の組み合わせ

膜処理の前段で、凝集あるいは吸着処理を行って溶存態のヒ素を懸濁化すれば、MF膜の厳密な固液分離能力によって溶存態ヒ素の良好な除去が可能となる。筆者らは、アルミニウム系凝集剤によって生成した上水汚泥がリン酸イオンやヒ素（V）を化学的に吸着することに着目して[6]、上水汚泥によるヒ素吸着と膜分離の組み合わせを検討した。上水汚泥中の水酸化アルミニウムによるヒ素（V）の化学的吸着機構は以下のように予想される。

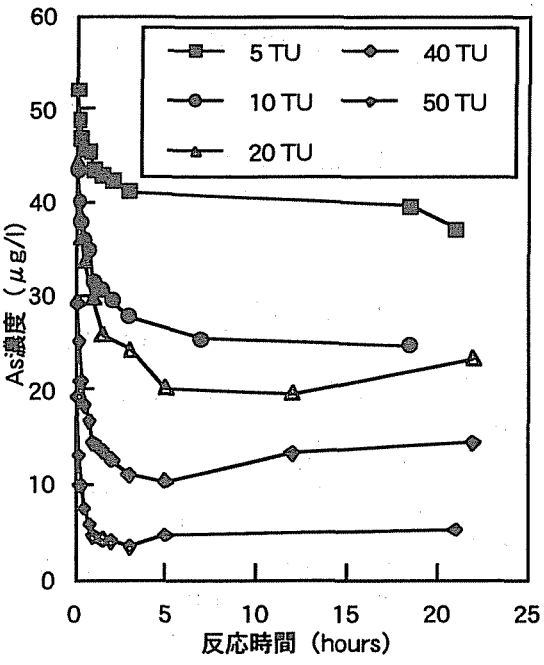

図-3　凝集汚泥を用いたヒ素吸着実験

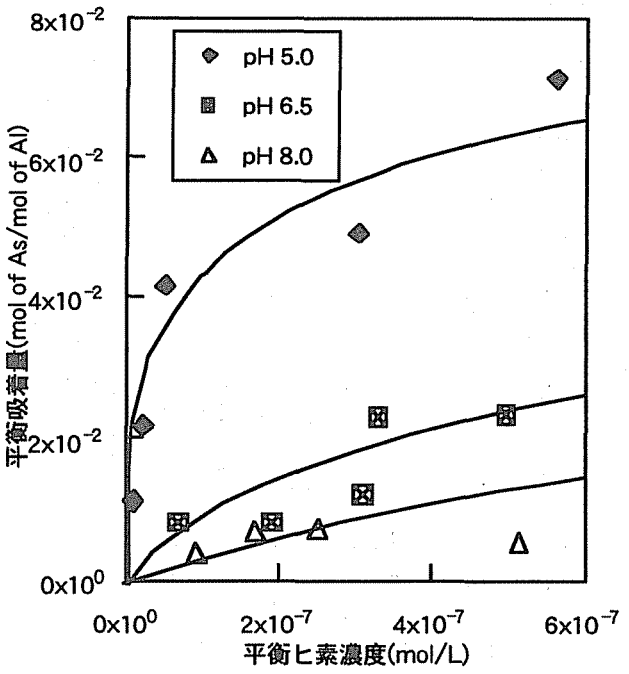

図-4　上水汚泥によるヒ素の吸着等温線

$$\equiv Al\text{-}OH + H_2AsO_4^- \rightleftarrows \equiv AlH_2AsO_4 + OH^-$$

実験室にて、カオリンをポリ塩化アルミニウム（PAC）で凝集（ALT比=1/25）・沈殿させることによって生成した凝集汚泥を用いて行ったヒ素の吸着実験結果を図-3に示す。吸着実験はpH6.5で行った。図中のTU（Turbidity Unit）はPAC注入前の濁度である。図-4はpH5.0～8.5における吸着等温線である。図-4より、上水汚泥へのヒ素吸着はpH依存性が高く、pHが低いほどヒ素吸着が進むことが分かる。

次に、ろ過原水（着水井水）に浄水場で発生した実上水汚泥を混合（急速撹拌しながら約5分間）後、MF膜処理を行った。その結果、上水汚泥注入率24ppmで原水の溶存態ヒ素濃度5.2μg/lを処理水濃度1.1μg/lに、汚泥注入率8ppmで原水の溶存態ヒ素11.9μg/lを処理水濃度3.4μg/lにすることが可能であった。鉄塩による凝集・MF膜処理によるヒ素除去率としては85％程度が期待されている[4]が、上水汚泥の混合・MF膜処理によってもほぼ同等の除去率を達成することが可能であった。また、本法によって、従来廃棄物であった上水汚泥の有効利用が可能となる。

2-3　メソ多孔体吸着剤によるヒ素の吸着

メソ多孔体は、nmスケールの蜂の巣状の細孔が均一かつ規則正しく配列されることや、細孔骨格への異元素の導入、細孔表面への活性成分の担持が可能であることから、極めて高性能・選択制の高いヒ素吸着剤と成り得る可能性がある。本報では、ZrO_2を主成分とするメソ多孔体の合成、多孔体の焼成前試料であるメソ構造体によるヒ素吸着特性を検討した結果を報告する。

ZrO_2系メソ多孔体の合成は基本的にはCieslaらの報告に従った。合成原料はZr源とし

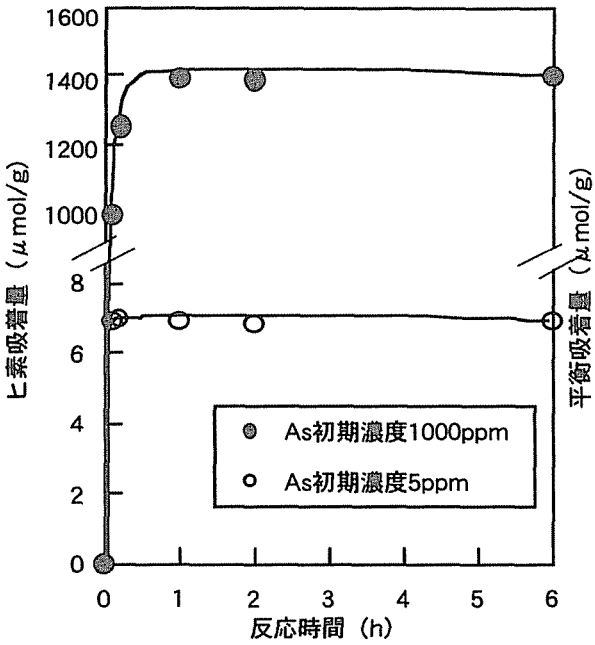

図-5　ヒ素吸着量の経時変化

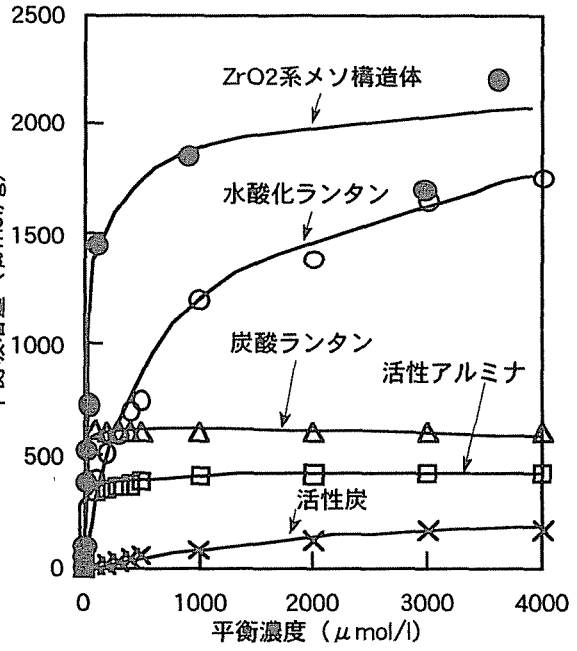

図-6　各吸着剤の吸着等温線

て硫酸ジルコニウム四水和物（Zr（SO_4）・$4H_2O$）、界面活性剤にはセチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB、$[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]Br$）を用いた。溶液A（CTAB; 24.64g、$H_2O$; 838.5g）、溶液B（Zr（$SO_4$）・$4H_2O$; 48.50g、$H_2O$; 160.0g）を調整し、A液を撹拌しながらB液を徐々に添加した。添加と同時に混合溶液はゲル化し、最終的な混合溶液のpHは0.97となった。この混合溶液を室温にてさらに二時間撹拌後、オートクレーブ（100℃、48時間）中で水熱合成を行った。沈殿生成物をろ過・洗浄（2.5Lのイオン交換水）後、80℃にて4時間乾燥し、まずZrO_2系メソ構造体を得た。続いて、ZrO_2系メソ構造体（3.0g）を0.87Nリン酸水溶液（300ml）中で所定時間撹拌、この操作を所定回数繰り返すことで構造体の安定化を図り、リン酸処理メソ構造体を得た。続いてリン酸処理メソ構造体を450℃、5時間空気中で焼成することでメソ多孔体を得た。

図-5にZrO_2系メソ構造体を用いたヒ素吸着実験の吸着量の経時変化を示す。実験におけるヒ素溶液量は100ml、初期ヒ素濃度は1000ppm（図中黒丸）と5ppmとした。またメソ構造体の添加量は1.0gであった。どちらの場合も実験開始後10分間でヒ素の吸着はほぼ平衡に達していた。6時間後におけるヒ素除去率は、初期濃度1000ppmの場合で98.9％（残存ヒ素濃度11ppm）、初期濃度5ppmの場合では99.9％（残存ヒ素濃度7ppb）であった。

図-6にメソ構造体の吸着等温線を示す。図-6より、平衡濃度が低い領域において、吸着量が急激に増加していることが分かる。これはH型の吸着等温性に分類され、ヒ素とメソ構造体間の親和力が非常に強いことを示している。図-7に現在使用中あるいは研究中のヒ素吸着剤[7]と、メソ構造体の吸着等温線を合わせて示す。メソ構造体と従来用いられてきた活性炭、活性アルミナの高平衡濃度域における飽和吸着量を比較すると、メソ構造体は、はるかに高い吸着能力を有していることが明らかとなった。最近になってヒ素吸着剤として注目されている季土類系吸着剤と比較しても、メソ構造体の優位性は明らかであり、特にその差は実用化の際に要求される低い平衡濃度領域（100mol/l以下）

で顕著に現れていた。

3. まとめ

本研究では、MF膜と吸着剤の組み合わせによるヒ素除去について検討した。吸着剤として上水汚泥を用いて実水道原水の処理を行った結果、高いヒ素除去率を得ることが可能であることを確認した。また、ヒ素を選択的に除去できる無機吸着剤としてジルコニウム系のメソ多孔体を製造し、近年注目を集めている季土類系吸着剤に比してより高いヒ素吸着能力を有していることを明らかにした。今後は、上水汚泥を原料とした吸着剤の製造に関する検討、ジルコニウム系メソ多孔体による実水道原水の処理実験などを予定している。

参考文献

1) Smith A. H. et *al.;* Cancer risks from arsenic in drinking water, *Envir. Health Perspectives*, 97,pp. 259-267, 1992

2) Pontius F. W.; Crafting a new arsenic rule, *Jour. AWWA*, 86(9), pp. 6-10, 1994

3) Pontius F. W.; Uncertainties drive arsenic rule today, *Jour. AWWA*, 87(4), p12, 1995

4) Frey M. M., Owen D. M., Chowdhury Z. K., Raucher R. S. and Edwards M. A.; Cost to utilities of a lower MCL for arsenic, *Jour. AWWA*, 90(3), pp. 89-102, 1998

5) Jacangelo J. G., Adham S. S. and Laine J.-M.; Mechanism of cryptosporidium, giardia and MS2 virus removal by MF and UF, *Jour. AWWA*, 87(9), pp. 107-121, 1995

6) 渡辺義公ほか；上水汚泥による下水汚泥の物性改善とリンの化学吸着、衛生工学研究論文集、No.32、1987

7) 徳永修三；水中からのヒ素の除去技術、水環境学会誌、Vol.7、No.7、1997