

ハイドロカルサイトを用いた ヒ素の無毒不溶化

金沢大学環日本海域環境研究センター

助教 福士圭介

はじめに

[ヒ素について]

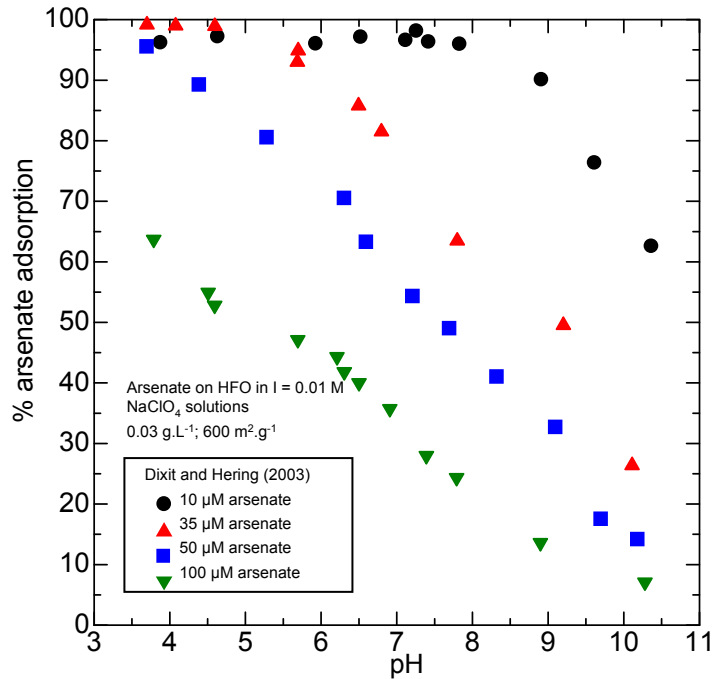
- ・飲みの水の無機汚染で最も深刻な問題の1つ。
- ・慢性影響ではさまざまな皮膚症状が発生する。軽度なものは湿疹状の変化であり、進行すると前がん状態であるBowen病、そして皮膚がんが発生する。(産業化学物質、環境化学物質;和田攻編集、地人書館)
- ・環境基準10ppb。問題となるにはたいてい、10~100ppb程度の低ヒ素濃度汚染。
- ・ Bangladesh やインド、アメリカなど世界各地でヒ素汚染が問題

天然水中ではほぼ
亜ヒ酸もしくはヒ酸
酸化環境ではヒ酸



ヒ素汚染が問題になっている地域

鉄酸化物によるヒ酸の除去



- ・ **準安定***鉄酸化物のフェリハイドライトやシュベルトマナイトは優れたヒ酸の吸着体

- ・ 極めて高い吸着能力。

ただし・・・

- ・ 酸性から中性でヒ酸吸着能が高いがアルカリ性では能力が落ちる。

- ・ 還元条件における溶解が懸念される。

***準安定鉱物: 時間とともにより安定な物質へと変化していく物質**

- ・ 低濃度ヒ素・アルカリ環境をターゲットに、

- ・ 環境負荷の極めて少ない、

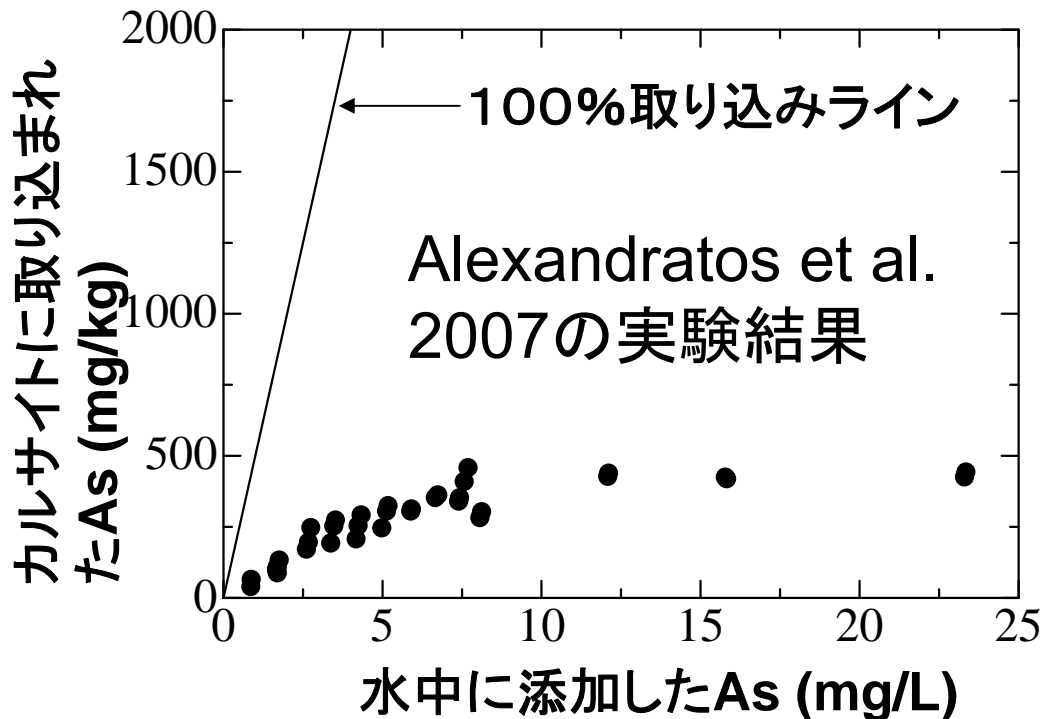
- ・ できれば安価な、

ヒ素除去材料の開発

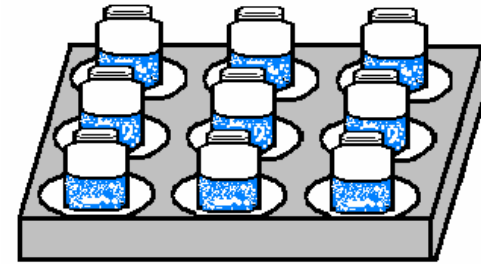
炭酸カルシウムによるヒ酸の吸着(先行研究)

炭酸カルシウム

- ・石灰岩の主成分。 CaCO_3
- ・天然鉱物なので環境影響はほとんどない。
- ・アルカリ性で安定



吸着実験



24時間、25°Cで攪拌



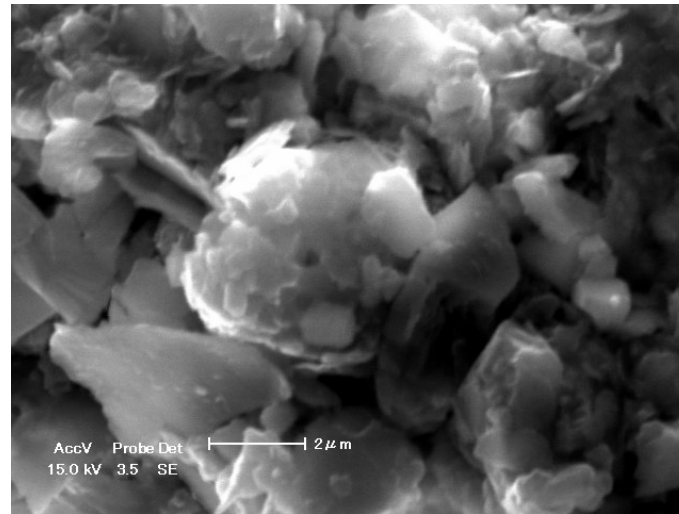
固体に取り込まれたAs濃度を測定

50ppbのヒ素を10ppb以下に減少させるのに数100g/L程度の固体が必要！

モンゴル古代湖沼堆積物中に認められたモノハイドロカルサイト(MHC)



厳冬のフブスグル湖における
湖沼堆積物の掘削風景
(2008年3月)



モノハイドロカルサイト($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

- ・高Mg/Ca比の水溶液から生成される。
(海水から生成する)
- ・MHCは準安定鉱物で、 25°C ではお
よそ10時間で変質し始める。
(Munemoto and Fukushi, 2008)
- ・系のMg濃度に依存し、カルサイトor
アラゴナイトに変質。

モノハイドロカルサイト(MHC) とは？

組成: CaCO₃·H₂O

実験室での合成: 海水にNa₂CO₃を添加 (Krauss and Schriever, 1930; Lippman, 1959; Kinsman and Holland, 1969; Kralj and Brecevic, 1995)

天然での産状

-塩水湖

Lake Issyk-Kul (Kirgistan) (Sapozhnikov and Tsvetkov, 1959)

Lake Kivu (Africa) (Stoffers and Fischbeck, 1974)

Lake Fellmongery and Robe (Australia) (Taylor, 1975),

Solar Lake (Sinai) (Krumbein, 1975)

-冷泉 (Ito, 1993)

-鍾乳石 (Fischbeck and Muller, 1971; Broughton, 1972)

-冷たい海水 (Dahl and Buchardt, 2006)

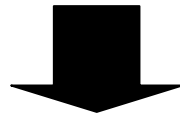
地質環境において産出はまれ

MHCのヒ素浄化材料としての可能性

MHCの特徴

- ・準安定相→反応性が高い可能性がある
- ・簡単に生成(海水から生成)→安価
- ・炭酸カルシウムである→高pHで安定

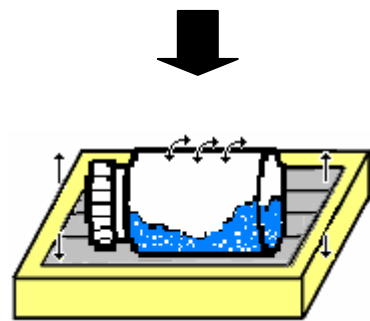
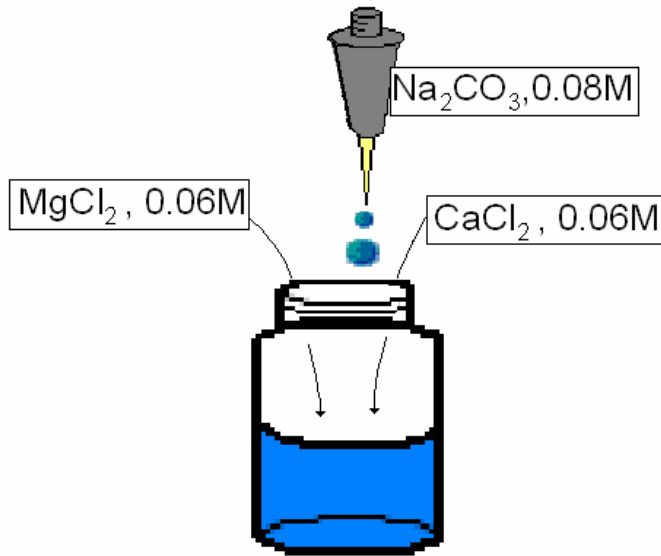
環境負荷が少ない



モノヒドロカルサイトによるヒ酸の取り込み挙動と、
そのメカニズムを明らかにする

MHCのヒ素の取り込み実験

MHCの合成



25°Cで48時間攪拌

0.2 μm フィルターにて濾過

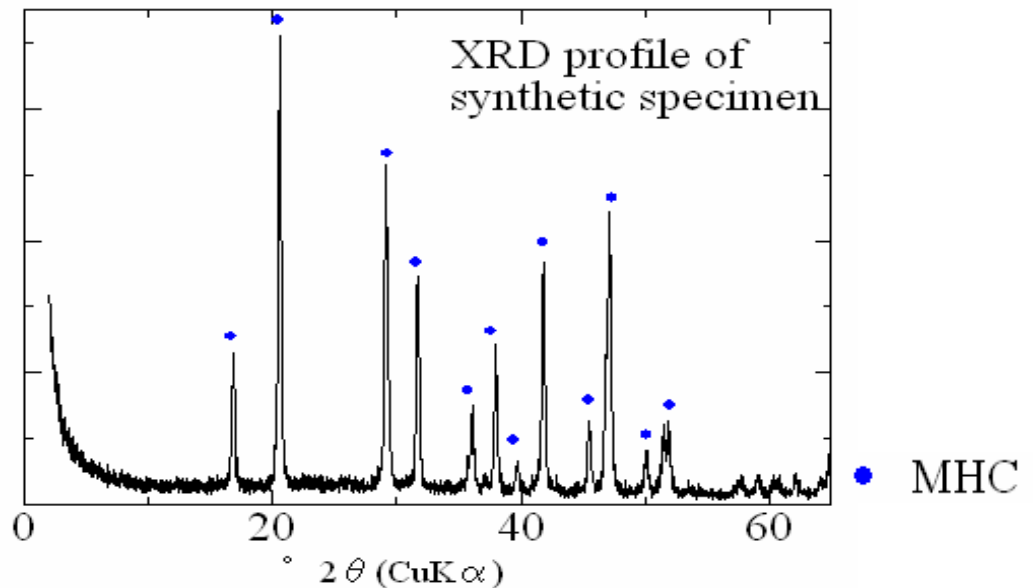
洗浄



ろ過

×3

自然乾燥

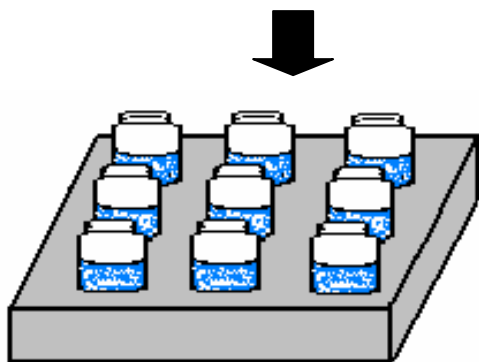


MHCのヒ素の取り込み実験

取り込み実験



0.01M NaClを支持電解質としヒ酸を0~300 μ M、MHCとの固液比100mg/50mlとなるように滴下

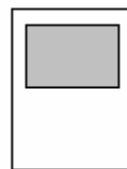


24時間、25°Cで攪拌

pH測定



孔径0.2 μ mフィルターで濾過、洗浄



スラリーをスライドガラスに塗布し
自然乾燥

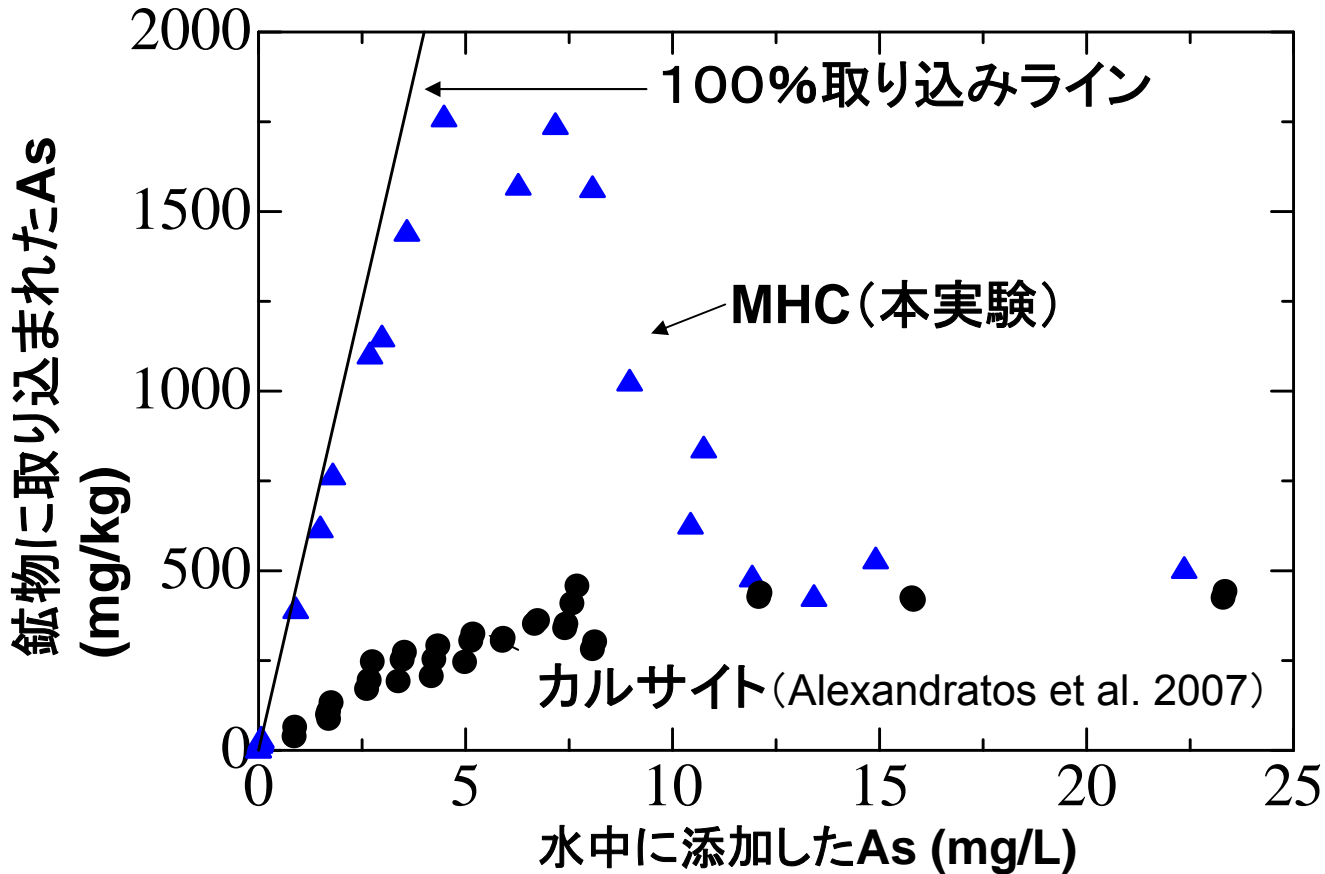
XRDで鉱物同定



ろ液(ICP発
光分光分析)

ヒ素濃度測定

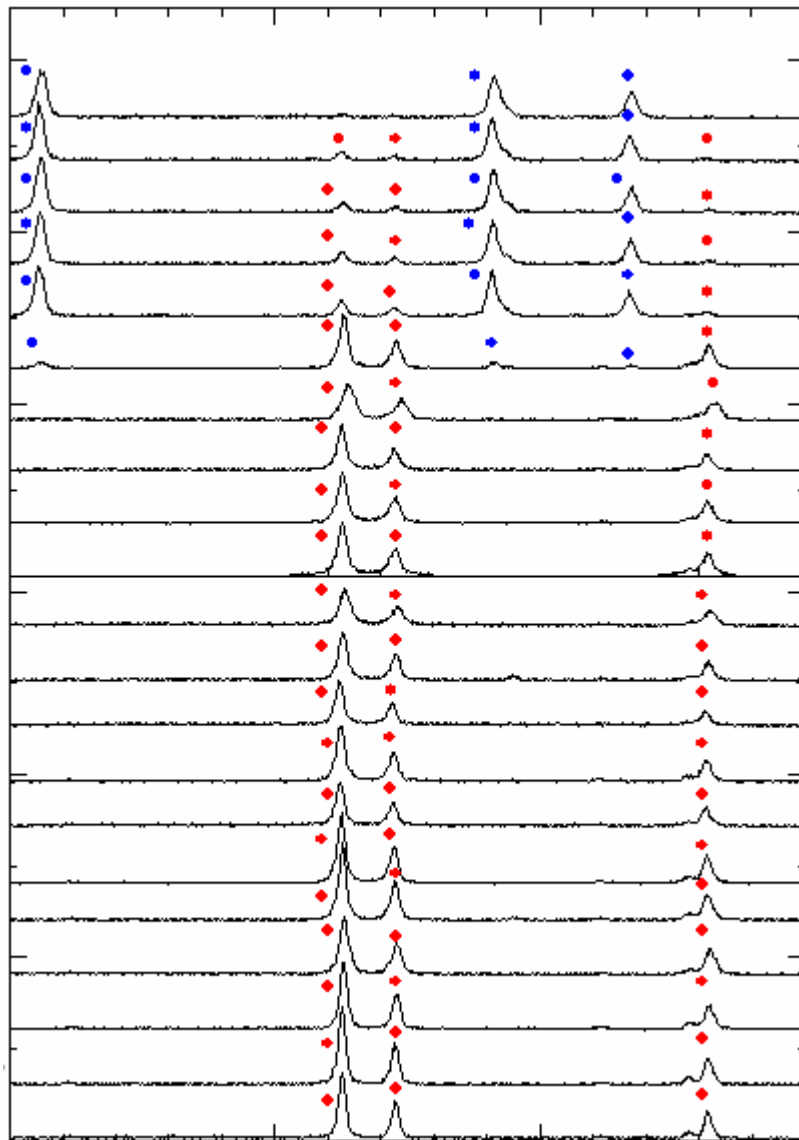
MHCのヒ素の取り込み実験結果



- ・添加ヒ素濃度5mg/Lまで取り込み効率が高い(添加したヒ素の大部分を取り込む)
- ・最大取り込み量1800mg/kg。

MHCによるヒ素取り込みメカニズム

XRD結果



ヒ素濃度大

取り込み量が高い条件(ヒ素濃度小)では、MHCはアラゴナイトに変質。

取り込み量が減少する条件(ヒ素濃度大)では、変質が抑制。



・MHCはアラゴナイトに変質する際にヒ素を取り込む。

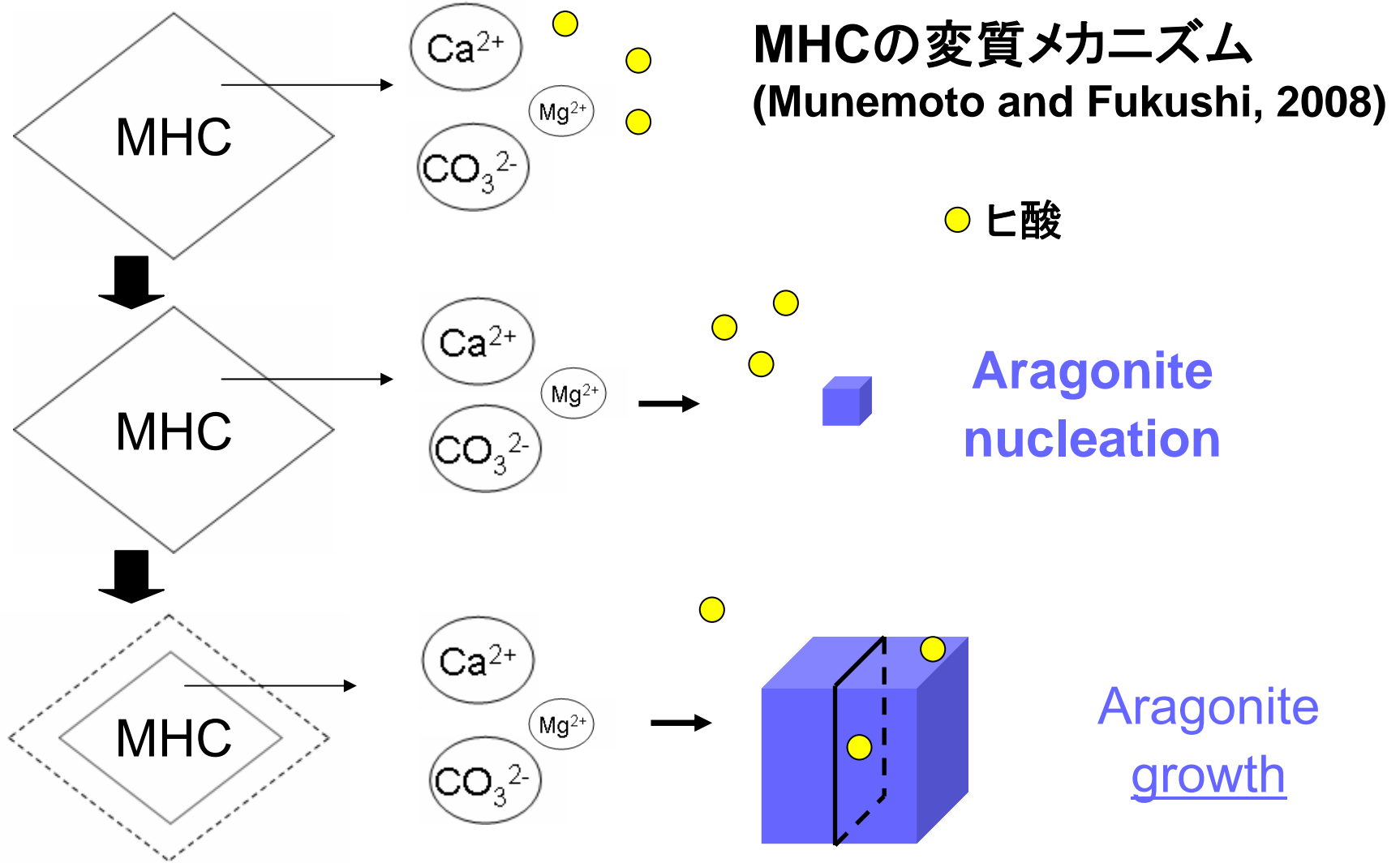
・高濃度のヒ素はMHCの相変化を抑制する。

ヒ素濃度小

● MHC ● アラゴナイト

MHCは低いヒ素濃度条件で優れたヒ素の取り込み材料！

MHCによる取り込みのメカニズム



ヒ酸はアラゴナイトの結晶成長中にアラゴナイト構造に取り込まれる。

低濃度ヒ素条件でのMHCによるヒ素取り込み

溶液の初期ヒ素濃度

反応後の溶液のヒ素濃度

65.9 μ g/L (ppb)

11.1 μ g/L (ppb)

54.9 ppb

9.1 ppb

48.9 ppb

11.1 ppb

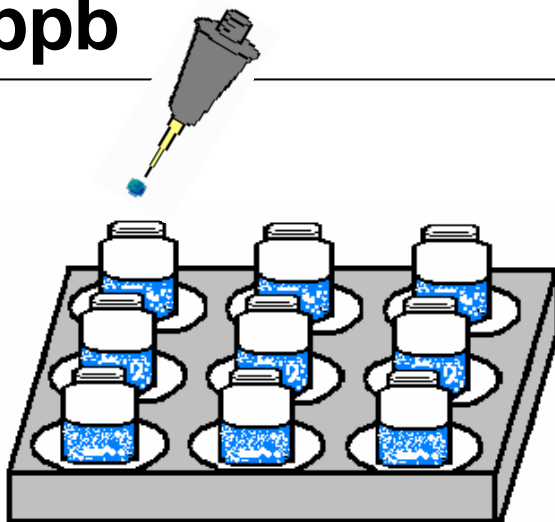
43.9 ppb

8.1 ppb

32.9 ppb

7.5 ppb

国内環境基準 (10ppb)



固液比2g/L

I = 0.01 (NaCl)

研究のまとめ

1. カルサイトの単純吸着に比べると、MHCは有効にヒ酸を取り込む。
2. 2g/Lほどの固液比で、ヒ酸濃度50ppb程度の溶液を10ppb程度に低減することが可能。
3. MHCによりヒ酸取り込みのメカニズムは、変質相の結晶成長に伴うヒ酸の固相への分配である。
4. ヒ酸濃度が高くなるとMHCの変質が遅延される。その際はヒ酸取り込みの効率も落ちる。

MHCのヒ素吸着材料としての特徴

1. アルカリ性環境下で有効に働く。
2. 水中で自発的にヒ素を吸着するので操作が簡単。(ヒ素汚染水にMHCを混ぜて放置するのみ)
3. 固体の構造内にヒ素を取り込むので容易に溶出しない。
4. カルシウム・炭酸・水から構成されるため、物質自体は完全に無害。
5. 上記成分を含む海水などからMHCは簡単に合成可能。(常温で海水に炭酸とアルカリを添加すると生成する。)
6. 非常に細かい粒子であるが、ヒ素を取り込んだ後粒子径の大きな鉱物へと変化するので、浄化後の固液分離が容易であることが予想される。

想定される用途

- 1.ヒ素を含んでいるアルカリ性の地下水や温泉水の無毒化
- 2.アルカリ性土壌中ヒ素の不溶化
- 3.ホウ素・リン・フッ素など、ヒ素の類似の化学的性質（溶液中で陰イオン）を持つ有害イオンに関しても効果的に無害化できる可能性が高い。その場合は、これらの有害物質の浄化材料として利用できる。

実用化に向けた課題

- 1.比較的高濃度の塩溶液中(NaCl)でも効率的なヒ素が除去が可能。しかし、有機酸やシリカなどの競合イオンが存在する場合でも効率的にヒ素が除去可能かの検討が必要。
- 2.実験室レベルではMHCの合成方法は確立したが、大量合成方法は確立していない。
- 3.水質浄化材料として用いた場合、ヒ素を含んだ材料をどのように処理するか検討が必要。(アルカリ環境では溶出しないが、酸性環境では溶出する)

企業への期待

- ・以上のような特徴を持つ材料を、どのように実際の汚染現場へと適用できるかについて共同研究を希望。

本技術に関する知的財産権

- ・発明の名称 : ヒ素収着材
- ・出願番号 : 特願2009-017367
- ・出願人 : 金沢大学
- ・発明者 : 福士圭介・酒井実・宗本隆志

お問い合わせ先

(有)金沢大学ティ・エル・オー(KUTLO/キュトロ)
ライセンシング・アソシエイト
高田 律子

TEL:076-264-6115 FAX:076-234-4018

e-mail takata@kutlo.incu.kanazawa-u.ac.jp