特集
2

砒素の特性とその環境水からの除去

セリウム系吸着剤を用いた
地下水、湧水中の砒素除去

四 元 利 夫*

キーワード：吸着剤，セリウム，再生利用，砒素除去

1. セリウム系吸着剤とは

希土類元素の一種であるセリウムの含水酸化物は、図-1に示すように砒素、フッ素、ホウ素などの陰イオンに対して高い選択吸着性のあることが知られており、これを吸着剤として実用化したのが(株)日本海水のセリウム系吸着剤（リードシリーズ：砒素用として READ-As）である。

セリウム含水酸化物は、希土類元素の中で最も酸に対する溶解性が低く、水中から有害イオンを除去する際に吸着剤の溶出がなく安全に使用できることから選定された。リード吸着剤は、このセリウム含水酸化物を吸着操作に適するようにポリマーに担持造粒されている。吸着剤の電子顕微鏡写真を写真1に、一般的な物性を表1に示す。

2. 砒素イオンに対する吸着特性

水中に溶存する砒素は、Ⅲ価の亜砒酸イオン (AsO_3^{3-}) とⅤ価の砒酸イオン (AsO_4^{3-}) の二種の形態で存在するが、地下水ではⅢ価の形態で存在するとされている。大気に接触すると徐々にⅤ価に酸化されるが、従来の凝集沈殿法や活性アルミナなどの吸着剤の場合は、有効に作用するのはⅤ価の状態であるので、あらかじめ酸化剤で酸化した後に除去処理を行なう方法が採られている。これに対してセリウム系吸着剤は、図-2に示すようにⅤ価態と同様、Ⅲ価態でも高い吸着性能を発揮するので、酸化処理などの前処理を必要としない。Ⅴ価態とⅢ価態に対するセリウム吸着剤の

初期イオン濃度 = 2 mmol/ℓ，含水酸化セリウム量 = 1 g/ℓ，反応時間 = 24hr，温度 = 20℃

図-1 含水酸化セリウムに対するイオン吸着性

切断面 (×100) 内部断面細部 (×20,000)

写真1 READ-Asの断面電顕写真

表1 READ-Asの一般物性

項目	標準値
外観	淡黄色の粒状
平均粒径(mm)	0.7
粒度範囲(mm)	0.35~1.18
湿潤真比重	1.6

Arsenic removal from underground water and spring water that uses cerium system adsorbent

* (株)日本海水 環境事業部 Toshio YOTSUMOTO

(pH = 6.8~7.0 イオン交換水, 攪拌90時間)

図-2 Ⅲ価とⅤ価イオンに対する READ-As の吸着線

吸着反応は以下に示す機構によるものと推察している。

吸 着 機 構

5 価イオンとのイオン交換

3 価イオンの場合はセリウムが酸化剤として作用して、亜砒酸イオンを5 価に酸化してイオン交換が行なわれる。

3. 地下水、湧水の砒素汚染

地下水や湧水中の砒素は、多くの場合、地質起源によるもので、岩石鉱物や海性粘土層から溶出したものが地下水に溶解し、表流水、温泉水、井戸水、土木工事による湧水など人の活動及び利用により地表に出現するものであるが、一方、産業活動に伴って汚染された土壌からの溶出が原因となる場合も少なくない。一般にこれらの原因で地表に流出する水中の砒素濃度は数mg/ℓ～数μg/ℓのレベルであるが、砒素による健康障害を防止するために法律により水質の管理基準を定めている。表2に各種の法律に基づく基準値を示す。このように水道水の場合は0.01mg/ℓ以下であり、特定地下浸透の場合は0.005mg/ℓと厳しい水質濃度の管理が要求されている。

表2 各種の法律に基づく砒素の管理基準

基準値	規定条文	特記事項
0.1mg/ℓ	排水基準を定める総理府令	有害物質
0.01mg/ℓ	水質汚濁防止法施行規則	浄化基準
0.01mg/ℓ	水質基準に関する省令	水道水基準
0.005mg/ℓ	水質汚濁防止法施行規則	特定地下浸透水
0.01mg/ℓ	水質汚濁に係る環境基準	健康保護項目
0.01mg/ℓ 以下	地下水の水質汚濁に係る環境基準	地下水環境基準
0.01mg/ℓ (検)	土壌の汚染に係る環境基準	土壌溶出基準

4. READ-As による砒素除去

このような地下水、湧水中の砒素を除去する方法としては、一般に塩化第二鉄法やポリ硫酸鉄/PAC 法などの凝集沈殿法が採用されているが、砒素濃度を0.01mg/ℓ以下に処理するには管理操作が難しい、砒素を含有する汚泥の発生量が多い、広い設置面積が必要などの問題点があるため、特に上用水（飲料水）や地下浸透水として0.005mg/ℓ以下の処理が必要な場合などの高度処理には、吸着法による処理法が採用される。

砒素除去用の吸着剤には、各社から数種類の吸着剤が販売されており、その代表的な吸着剤について我々が比較をした結果を表3に示す。この表から明らかなように、READ-Asは他の吸着剤と比較して吸着性能が高く、前処理としての酸化処理やpH調節が必要なく、簡便に0.001mg/ℓ以下に処理できる特徴を有している。また、READ-

表3 砒素用各種吸着剤の性能比較

吸着剤の種類		READ-As	Fe 系	Al ₂ O ₃	MnO ₂
吸着性能 g/ℓ-Ad	1.0mg/ℓ	6.00	2.00	1.50	1.50
	0.05mg/ℓ	2.00	1.00	0.75	0.75
処理砒素濃度	mg/ℓ	0.001	0.001	0.001	0.001
通水 pH		5.8～8.6	5～6	4～6	4～7
薬品等の添加	酸化剤	不要	NaClO	NaClO	NaClO
pH 調整		不要	H ₂ SO ₄	HCl	HCl
再生の可否		可	可	否	否
通水 SV	吸着剤容積 m/Hr	10.0	5.0	5.0	5.0
嵩密度	g/cm ³	1.05	1.59	0.85	—
総合判定		◎	○	○	△

As による砒素除去設備は(社)日本水道協会の水道施設設計指針にも掲載され、上水用に使用が可能となっている。

READ-As は、アルカリにより再生して繰り返し使用ができるが、再生操作は原則として弊社の工場で行なう「通い再生」の方式を採っており、再生費用をユーザーから負担してもらうことになっている。当然、工場廃水処理の場合など、現場に再生機能を付加して現場再生を行なうことも可能である。

READ-As の一般的なフローを図－3 に示す。標準仕様では2塔連結方式となり、原水側の1塔目が破過したら1塔目の吸着剤を抜き出し、再生のため弊社工場に送り、再生の間は2塔目のみで処理を行なう。

原水に砂、浮遊物や、Fe (1 mg/ℓ)、Mn (0.1 mg/ℓ)、PO₄ (3 mg/ℓ) がこれらの濃度を超え

て溶存する場合は、前処理として砂濾過や除鉄・除マンガン機を設置するか、鉄凝沈設備を設置することが必要である。特に原水中の砒素濃度が数 mg/ℓ ～0.5mg/ℓ 以上含有する場合は、凝集沈殿法によりあらかじめ砒素濃度を0.1mg/ℓ 程度に処理しておけば、吸着剤の負荷が減り、吸着剤の再生頻度が1年～半年程度に延長できる。

5. READ-As による砒素処理設備の設計

READ-As を使用した砒素処理の実績は、大きく3種の対象に分かれている。最も実績が多いのは、井戸を水源とする上水用で、この内には海外、特にバングラデシュやインドなどの地下水処理も含まれている。次に半導体や電子部品関係の工場廃水処理分野及び、温泉排水、さらに最近は土木工事現場、汚染土壌処理現場で発生する湧水、地下水などの環境対策用が多くなってきている。

図－3 READ-As による砒素除去プロセス

READ-As を使用した砒素処理装置の設計は、基本的には原水の砒素濃度によって吸着剤の使用量及び吸着塔のサイズ、処理量（処理倍率）が決定する。実際は共存する砒素以外の妨害イオンであるリン酸イオン、フッ素イオンなどの影響を考慮して、砒素に対する設計吸着量を吸着実験により求めることになるが、妨害イオンが微量の場合には、図-4 に示す原水濃度に対応する吸着量を目安として吸着剤の使用量や塔サイズ、再生頻度を計算する。

6. 設備と処理コストの概要

上水用地下水の砒素処理の 1 例として、砒素濃度 $0.03\text{mg}/\ell$ 、処理量 $240\text{T}/\text{日}$ ($10\text{T}/\text{hr}$) のケースについて設備の概要と概算コストを表 4 に紹介する。この例で表 4 に示すように吸着剤の必要量は、SV を 10 に設定すれば単位時間当たりの処理水量によって決まるので、砒素濃度が変動した場合は、それに応じて図-4 に示す吸着量が変動し、

(pH = 7, SV = 10 の場合)

図-4 原水の砒素濃度と READ-As の吸着量の関係

表 4 READ-As による上水用砒素処理の諸指標

原水砒素濃度		0.03mg/ ℓ
処理水砒素濃度		0.005mg/ ℓ
設計条件	砒素吸着量	1.5 g / ℓ - 吸着剤
	LV	10 m/h
	SV	10 h ⁻¹
再生頻度		250日 毎 1 塔再生
コスト	初期投資額	2,000～4,000万円
	処理ランニングコスト	40～80円／処理水 t

吸着剤の再生頻度が変わることになる。

7. READ-As による砒素処理の具体例

吸着剤は当社工場にて再生処理を行なうため、ランニングコストは比較的安価となる。

7.1 地下水の上水用途の実施例

写真 2 は地下水中の砒素を除去して飲料用として使用している例で、 50ℓ の FRP ボンベに吸着剤 42ℓ を充填し、直列 2 塔で 3 系列設置している。原水砒素濃度 $0.16\text{mg}/\ell$ で $1.25\text{m}^3/\text{hr}$ の処理を行っており、再生頻度は約 330 日毎。

7.2 トンネル湧水中の砒素除去の例

写真 3 はトンネルより湧き出てくる湧水中に含まれる砒素を除去している例で、1 塔当たり吸着剤 $1,000\ell$ を充填し、直列 2 塔で 2 系列設置している。原水砒素濃度 $0.063\text{mg}/\ell$ で $30\text{m}^3/\text{hr}$ の処理を行っており、再生頻度は約 1 年毎。

7.3 温泉排水の砒素除去の例

温泉中に含まれる砒素も除去可能で、現在除鉄処理後、直接吸着剤で $0.05\text{mg}/\ell$ まで処理して放

写真 2 地下水の上水用途の実施例

写真 3 トンネル湧水中の砒素除去の例

写真4 海外での砒素除去例

流している例もある。吸着剤700ℓを充填し、直列2塔の設備で、原水砒素濃度1.6mg/ℓで6.6m³/hrの処理を行っており、再生頻度は約90日毎。

7.4 海外での砒素除去例

インド、バングラデシュにおいて地下水中の砒

素を除去するシステムを開発、家庭用（7人）・井戸元用（100人）・コミュニティー用（250～1000人）の3種類の装置を現地企業、NGOと共同で拡販中である。写真4は草の根無償援助により、インド西ベンガル州に2004年11月に設置した250人用の砒素除去装置である。インドの場合、2mg/ℓを超える砒素が含まれる水源もあり、対策が急務である。

8. おわりに

飲料水中の砒素の除去に関しては国内で10年以上の実績があり、今後海外を含めた安全な水の提供を続けていきたいと考えている。

参考文献

・今井秀明, 野村順治, 石橋謙, 小西徳三: 希土類酸化物水和物の陰イオン吸着性, 日化, 1987 (5), 807 (1987)

商品ニュース

高度化処理に最適な高性能吸着剤

リードエフシリーズ

海水中のホウ素除去技術から生まれたリードエフは、水中に含まれるフッ素、ヒ酸・亜ヒ酸、ホウ酸、リン酸等のイオンに対して、高い選択性を有し、水の高度処理化に最適な高性能吸着剤です。

商品名	用途
READ-As (ヒ素用)	<ul style="list-style-type: none"> ・簡易水道などでのヒ素処理 ・食品工場などで使用する水のヒ素処理 ・温泉水中のヒ素処理 ・半導体工場廃水中のヒ素処理
READ-F (HG) (フッ素用)	<ul style="list-style-type: none"> ・半導体工場からの排水中のフッ素処理 ・石炭焼き火力発電所の排煙脱硫装置からのフッ素処理 ・研究施設等からの廃水処理
READ-B (ホウ素用)	<ul style="list-style-type: none"> ・工場廃水の処理 ・海水中のホウ素処理
READ-P (リン用)	<ul style="list-style-type: none"> ・工場廃水中のリンの処理 ・食品中のリン除去

リードエフシリーズの主成分は、吸着体である含水酸化セリウムです。他にはコーティングのためのポリマーしか使用していないため、飲料用などにも使用できる安全な製品です。

株式会社日本海水 環境事業部 URL: <http://www.readf.jp> 日本海水

〒103-0011 東京都中央区日本橋大伝馬町 10-6 フォーリッチビル 5F
Tel: 03-5652-8756(直) Fax: 03-5652-7757

CLEAN WATER