地熱水中の亜砒酸の酸化について*

中 澤 廣¹ 工 藤 靖 夫²
佐 藤 光 洋³ 佐 藤 敏 人⁴

Oxidation of Arsenite in Geothermal Water

by Hiroshi NAKAZAWA^{a*}, Yasuo KUDO^a, Mitsuhiro SATO^a and Hayato SATO^a

a. Faculty of Engineering, Iwate University, 4-3-5, Ueda, Morioka, 020-8551, Japan

(*Corresponding author : E-mail nakazawa@iwate-u.ac.jp)

At Kakkonda geothermal plant in Iwate Prefecture, the geothermal water after the separation of vapor is rejected underground through the rejection well because it contains arsenic (ca.3.4 mg/l). Arsenic exists mostly as arsenite (As (III)) or arsenate (As (V)) in natural water. As(III) is more toxic than As(V), and As(V) is removed more effectively than As(III). The oxidation of As (III) to As (V) is necessary to achieve effective removal of arsenic.

In this study the speciation of arsenic in the geothermal water was carried out and the effects of several parameters such as pH, temperature and stirring time on the oxidation of As (III) in the geothermal water were investigated. In addition, the effect of oxidation of As(III) on the arsenic removal by the coprecipitation using Fe(III) was examined. Results obtained are summarized as follows;

- 1) Arsenic was present as As(III) in the geothermal water after the separation from the vapor.
- 2) As(III) concentration decreased gradually with time at 80 °C while total concentration of arsenic did not changed, indicating the oxidation of As(III) to As(V). The oxidation rate decreased with decrease in temperature down to 30 °C.
- 3) The pH adjustment to over natural pH (8.4) enhanced the oxidation rate at 80 °C
- 4) Prior to the coprecipitation treatment using Fe(III), adjusting pH values to more than 10 followed by the stirring for several minutes improved the removal of arsenic from the geothermal water. It was due to effective oxidation of As(III) to As(V).

KEY WORDS : Geothermal Water, Arsenite, Oxidation, pH

1. 結 言

岩手県葛根田地熱発電所地域では発電に用いる蒸気と共に高温の地熱水が多量(約 140 °C, 約 3,000 t/h)に湧出している。この地熱水は有害な As を含むため、直接利用することができない。気水分離器で蒸気と分離された後、地熱水はほとんどは地下に還元されているが、その一部は輸送管により熱水供給施設に運ばれている。熱水供給施設では、この地熱水を用いて熱交換器で河川水を加熱し、熱水を造成している。これら熱水は学校や温水プールの暖房等に利用されている。しかし、取水権の関係で十分な量の河川水を確保できず、また、熱交換器通過後の地熱水を地下に還元する際に地熱水の温度低下により還元井にシリカスケールが発生する等の問題が起こっている。このようなことから As を除去して地熱水を直接利用することが検討されている。

As は、水溶液中で主に亜砒酸 (As(III))、砒酸 (As(V)) として存在する。水酸化鉄共沈法をはじめとする As の除去法において、

As(III) に比べ As(V) の方が除去しやすいことから¹⁾、As の除去を検討する場合には As の存在形態を明らかにすることが重要である。

本研究では、葛根田地熱発電所地域で湧出し、輸送管により熱水供給施設に運ばれている地熱水に含まれる As の存在形態を調べ、輸送管から採取した直後の地熱水では As(III) として存在することがわかった。そこで、As(III) の酸化におよぼす pH、温度、攪拌時間等の影響について実験を行い、水酸化鉄共沈法による As の除去に及ぼす As(III) の酸化の影響について検討した。

2. 実験試料および実験方法

As(III) の酸化実験は上述の熱水供給施設で、気水分離後にこの施設に運ばれてくる地熱水を輸送管から採取して、直ちに実験を行った。Table 1 に地熱水の化学組成を示した。硫酸イオン濃度に比べ、塩化物濃度が著しく高かった。また、輸送管から採取した直後の地熱水の温度は約 96 °C であった。

As(III) の酸化実験は次の手順で行った。地熱水の pH を調整した後、地熱水 200 ml を三角フラスコに移し、蒸発を少なくするためシリコ栓をして所定の温度にセットしたウォーターバスで保温す

Table 1 Chemical composition of geothermal water (05/28/01)

pH		SiO ₂	Cl	SO ₄ ²⁻	Na	Fe	Li	As
8.4	mg/l	295	1080	111	702	0.03	1.17	3.40

* 2002 年 7 月 3 日受付 2003 年 2 月 20 日受理 平成 13 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会ならびに資源・素材学会平成 14 年度春季大会において一部発表

1. 普通会員 岩手大学教授 工学部

2. 岩手大学技術専門職員 工学部

3. 学生会員 岩手大学大学院生 工学研究科

4. 普通会員 岩手大学助教授 工学部

[著者連絡先] E-mail : nakazawa@iwate-u.ac.jp (岩手大・中澤)

キーワード : 地熱水, 亜砒酸, 酸化, pH

る。マグネチックスターで攪拌しながら、所定時間ごとに地熱水をホールピペットで 5 ml 採取し、As(III) 濃度あるいは全 As 濃度を測定した。Yokoyama ら²⁾は、塩酸により地熱水の pH を 2.0 に調整した場合は室温で 100 日保管しても As(III) の酸化が起こらないことを報告している。本研究では、酸化実験で採取した地熱水に As 分析用 HCl を加えて HCl 濃度 0.6N (pH は約 0.7 になった) としてポリ容器に保管し、採取後 6 時間以内に As(III) 濃度を測定した。

水酸化鉄共沈法による As の除去実験は次のような手順で行った。地熱水を所定の pH に調節した後、上記の手順で 80 °C で酸化実験を行った。所定時間保温後、所定の Fe(III) 濃度になるよう硫酸第 2 鉄溶液を添加し、pH を調整し水酸化鉄を生成した。80 °C で保温しながらマグネチックスターで 10 分間攪拌した後、No.5C ろ紙でろ過し、ろ液の全 As 濃度を測定した。

比較のため、地熱水中の As(III) の酸化実験とともに As(III) 溶液の酸化実験を行った。As(III) 溶液として、市販特級試薬の As₂O₃ を水酸化ナトリウム溶液で溶解し、As 分析用 HCl により pH を 7.5 に調整した As(III) 1,000 mg/l の溶液を実験時に希釈して用いた。また、Fe(III) として、市販特級試薬の硫酸第 2 鉄水和物を蒸留水に溶解したものを用いた。pH の調整は、特級試薬の NaOH と As 分析用 HCl を用いて行った。

全 As 濃度はグラファイト炉法原子吸光度計 (日立 (株) 製 Z-5000) を用いて測定した。As(III) の分析は、Yokoyama らが開発した方法²⁾に準じて行った。Fig.1 に As(III) の分析の模式図を示した。As(V) と As(III) の分離は陽イオン交換樹脂である SP セファデック C-25 を使い、溶離液として 0.1 mol/l 塩化アンモニウム溶液 (アンモニア水で pH8.0 に調整) を用いた。As(V) と As(III) を含む溶液をこの陽イオン交換樹脂カラムに通すと、As(V) がカラムから先に流出し、続いて As(III) が流出する。陽イオン交換樹脂カラムを通過した溶離液を水素化物発生装置 (日立 (株) 製 HFS-3) に導き、水素化ホウ素ナトリウムと HCl により連続的にアルシン

ガスを発生させる。このアルシングスを原子吸光度計 (日立 (株) 製 Z-5000) に導入して連続的に測定すると、As(V) と As(III) の吸光度のピークが一定の時間間隔で別々にあらわれる。この吸光度値から As(III) 濃度を求めた。

3. 実験結果および考察

地熱水中の As(III) 濃度の経時変化を調べるため、地熱水 200 ml を三角フラスコにとりシリコ栓をした後、80 °C のウォーターバスに入れ、マグネチックスターで攪拌しながら保温し、所定時間ごとに採取し、As(III) 濃度を測定した。その結果を Fig.2 に示した。なお、地熱水をウォーターバスで保温を開始した時点を実験開始時間とした。実験開始時の全 As 濃度と As(III) 濃度は 3.55 mg/l、3.50 mg/l であり、As はほとんど As(III) として存在していた。攪拌時間の経過とともに As(III) 濃度は低下し、40 分後では 2.70 mg/l であった。全 As 濃度は減少していないことから、As(III) 濃度の低下は時間とともに As(III) が As(V) に酸化されたためと考えられる。

地熱水中の As(III) 濃度の経時変化に及ぼす保温温度の影響を検討するため、地熱水を 30 °C、60 °C および 80 °C のウォーターバスで保温し、所定時間ごとに地熱水を採取し、As(III) 濃度を測定した。その結果を Fig.3 に示した。所定の温度に設定したウォーターバスに地熱水の入った三角フラスコを浸漬した時間を実験開始時間とした。図には、比較のため、As(III) 溶液を 80 °C に保温した場合の As(III) 濃度の経時変化も示した。80 °C に保温した As(III) 溶液の As(III) 濃度は 3 時間後もほとんど変化しなかった。一方、地熱水の As(III) 濃度はいずれの温度においても時間とともに低下しており、As(III) の酸化が進行した。As(III) の酸化速度は保温温度が高いほど大きく、保温温度が 80 °C、60 °C、30 °C の 3 時間後の As(III) 濃度はそれぞれ 1.74 mg/l、2.10 mg/l、2.68 mg/l であった。

Fig.4 は、地熱水の pH を種々の値に調整し 80 °C で 2 時間攪拌した後、As(III) 濃度を測定し、As(III) 酸化率と pH の関係を示したものである。pH を 3.0、4.0 に調整した地熱水の As(III) 濃度はほとんど低下しなかった。pH を 6.0 以上に調整した地熱水では 2 時間後の As(III) 濃度は低下し、pH が高いほど As(III) 酸化率が増加した。pH を調整しない場合 (自然 pH 8.4) の As(III) 酸化率は 54 % であった。pH 9.0、10.0 および 11.0 に調整した地熱水の As(III) 濃度は著しく低下し、2 時間後の As(III) 酸化率はそれぞれ 93、98、98 % であり、高アルカリ性領域において As(III) が As(V) に効率よく酸化されることがわかった。

地熱水をアルカリ性にするにより As(III) の酸化が著しく進行したので、アルカリ性に調節した。

Fig. 1 Schematic diagram of As (III) analysis

Fig. 2 Change in As(III) concentration as a function of oxidation time at 80 °C

Fig. 3 Effect of temperature on the oxidation of As (III) with air in the geothermal water

地熱水の As(III) 濃度の経時変化を詳しく調べた。地熱水の pH を 8.9, 10.4 および 11.0 に調節して、80 °C に保温して所定時間毎に As(III) 濃度を測定した。その結果を Fig.5 に示した。図には pH の調節しない場合の地熱水 (pH 8.4) の As(III) 濃度の経時変化も示した。pH を調整しない場合は、As(III) 濃度は緩やかに低下した。pH 8.9, 10.4 および 11.0 に調節した地熱水では、実験開始 20 分で As(III) 濃度が著しく低下し、As(III) 濃度はそれぞれ 1.51, 1.10, 1.00 mg/l であった。それ以後は、As(III) 濃度は緩やかに低下し、60 分後の As(III) 濃度は 1.08, 0.84, 0.40 mg/l であった。

Yokoyama ら²⁾ は、八丁原地熱発電所から大岳地熱発電所にパイプラインで運ばれる地熱水の As(III) 濃度を測定し、八丁原地熱発電所においては As(III) 濃度は 3.6 mg/l であるが、大岳地熱発電所では As(III) がほとんど As(V) に酸化されることを報告している。この理由として、地熱水がパイプ中を移動する際、パイプ内に堆積したケイ酸沈殿物中の鉄酸化物やマンガン酸化物が触媒として働き、As(III) を As(V) に酸化するためと考察している。そこで、As(III) の酸化に及ぼす地熱水中の浮遊物質の影響について検討した。地熱水をポアサイズ 0.45 μm のメンブレンフィルタで吸引ろ過して浮遊物質を除去し、ろ液を 80 °C で保温して、ろ液の As(III) 濃度の経時変化を調べた。その結果を Fig.6 に示した。参考のため、図中に地熱水の As(III) 濃度の経時変化も示した。地熱水のろ液に比べ、地熱水の方が As(III) 濃度は低下しているが、その差はわずかである。この実験結果より、地熱水中に存在する微粒の浮遊物質の As(III) の酸化への関与は少ないものと考えられる。

廃水中の As の除去に多く用いられている水酸化鉄共沈法は、As(III) よりも As(V) を効果的に除去することが知られている¹⁾。そこで、水酸化鉄共沈法により地熱水から As を除去する場合の水酸化鉄共沈処理前の攪拌時間の影響について検討した。まず、地熱

水を取り直ちに水酸化鉄共沈法を行った場合の As の除去に及ぼす pH の影響について検討した。実験は以下のように行った。輸送管から採取した地熱水 200 ml を三角フラスコにいれ、80 °C に温度設定したウォーターバスにセットした。直ちに Fe(III) 濃度が 200 mg/l になるように硫酸第 2 鉄溶液を添加し所定の pH に調節した。マグネットスターラで 10 分間攪拌後、No.5C ろ紙で地熱水をろ過しろ液の全 As 濃度を測定した。その結果を Fig.7 に示した。pH3 付近から水酸化鉄が生成し、As 濃度が低下した。As(III) は水酸化鉄に共沈したものと考えられる³⁾。さらに pH が増加するとともに As 濃度は低下し、pH5.8 付近で As 濃度は 0.82 mg/l になった。さらに pH が高くなるとともに As 濃度は徐々に増加し、pH8 以上では As 濃度は著しく増加した。地熱水中の As(III) の酸化が進行しやすい pH8 以上でろ液の As(III) 濃度が増加する理由としては、水酸化鉄生成からろ過操作までの攪拌時間が 10 分と短いため As(III) が十分酸化されなかったことが考えられる。また、戸沢と西村⁴⁾ は、80 °C に保温した As(III) 溶液あるいは As(V) 溶液を用いて水酸化鉄共沈による As の除去実験を行い、両者とも pH8 以上で As の除去率が著しく増加することを報告している。このことより、As(III) の酸化が進行しやすい pH8 以上の領域において水酸化鉄による除去能力が低下するため、ろ液の As 濃度が増加したものと考えられる。

Fig.8 は、所定の pH に調整した地熱水を 80 °C で保温しながら所定時間攪拌して As(III) の酸化を行った後 (以下、この攪拌時間を酸化時間と記す)、Fe(III) 濃度が 100 mg/l になるように硫酸第 2 鉄溶液を添加して pH を 5.5 ~ 5.7 に調整して水酸化鉄共沈法を行った場合のろ液の全 As 濃度を示したものである。pH を調整しない地熱水では、酸化時間が 0 の場合、すなわち地熱水を採取後直ちに水酸化鉄共沈法を行った場合、ろ液の As 濃度は 1.90 mg/l

Fig. 4 Effect of pH on the oxidation of As (III) with air in the geothermal water

Fig. 6 Effect of filtration on the oxidation of As (III) with air in the geothermal water

Fig. 5 Effects of pH and oxidation time on the oxidation of As (III) with air in the geothermal water

Fig. 7 Effect of pH on the removal of arsenic from the geothermal water by the coprecipitation using Fe (III)

Fig. 8 Effects of pH and stirring time prior to the coprecipitation treatment on the removal of arsenic from the geothermal water.

で As の除去率は 44% であった。酸化時間の増加とともにろ液 As 濃度が緩やかに低下した。これは、酸化時間の増加とともに As(III) が As(V) に酸化され、水酸化鉄に共沈しやすくなるためと考えられる。酸化時間 60 分ではろ液 As 濃度は 1.19 mg/l で、除去率は 65% である。pH を 9.1 に調整して酸化を行った場合は、酸化時間の増加とともにろ液 As 濃度は著しく低下し、酸化時間が 60 分、120 分の場合のろ液 As 濃度は 0.21 mg/l、0.16 mg/l であった。地熱水の pH を 10.0 に調整して酸化を行った場合は、酸化時間で 40 分ではろ液 As 濃度は 0.07 mg/l まで低下し排水基準以下になった。これは、pH を高アルカリに調整した場合、As(III) の酸化速度が速くなり、短時間で多くの As(III) が As(V) に酸化され、水酸化鉄共沈法により As が効果的に除去されるためである。

戸沢と西村⁴⁾は As(III) の酸化について検討し、熱力学的には空気 ($P_{O_2} = 0.2 \text{ atm}$) によって As(III) の酸化は可能であるが、実際には As(III) の酸化は起こらないことを報告している。しかし、 NH_3 水を用いて溶液の初期 pH を 11.2 に調整し、さらに Cu^{2+} を添加した溶液 (Cu 濃度 0.01 mol/l) で As(III) の酸化が進行することを見出し、 Cu^{2+} が触媒として働き As(III) の酸化を進めたものと考えている。地熱水の Cu 濃度を原子吸光光度計で測定したが、 Cu は検出されなかった。 Cu 以外の地熱水中に含まれる重金属イオンが触媒として作用することが考えられる。地熱水には Li が約 1.2 mg/l 含まれている。そこで、Li が As(III) の酸化に及ぼす影響について検討した。実験は以下の手順で行った。地熱水と同じ Cl 濃度 (1,100 mg/l) の塩化ナトリウム溶液 200 ml に Li 濃度が 0, 0.5, 1, 1.5 および 2.0 mg/l になるように塩化リチウム溶液を添加し、pH を 9.4 に調整した。この溶液を 80 °C で 30 分間保温した後、As(III) 濃度が 1.0 mg/l の As(III) 溶液を 0.8 ml 添加し、マグネットスターラで攪拌しながら 80 °C で 2 時間保温し、それぞれの As(III) 濃度を測

定した。いずれの Li 濃度においても、As(III) 濃度は初期濃度とほとんど同じであった。このことより、地熱水中の As(III) の酸化に Li は関与していないものと考えられる。

Bednar ら⁵⁾は、10 $\mu\text{g/l}$ の As(III) 溶液を用いて As(III) の酸化に及ぼす H_2SO_4 , HCl , HNO_3 および周辺光の影響について検討した。 $HCl(0.06M)$ を含む As(III) 溶液を用いて周辺光のもとで実験を行った場合、As(III) 濃度は 25 時間後ではほとんど変化しないが、その後 As(III) の酸化が緩やかに進行し 97 時間後では 50% 酸化されることを報告している。また、 HCl とともに $Fe(III)$ が 1 mg/l 存在する場合は As(III) の酸化が短時間で終了することを報告している。地熱水の Cl 濃度は高いが Fe 濃度は著しく低い (0.03 mg/l)、他の溶存イオンが As(III) の酸化に関与しているものと考えられる。今後、地熱水中に含まれているイオンを調べ、地熱水中の As(III) の酸化機構の解明を行う予定である。

4. 結 論

岩手県葛根田地熱発電所地域で湧出する地熱水を有効利用するため、地熱水中に含まれる As の除去が検討されている。As(III) と比較して、As(V) は除去しやすいため、As の存在形態を把握することが重要である。本研究は、地熱水中の存在する As の存在形態を調べ、As の存在形態におよぼす pH、温度、攪拌時間等の影響について検討し、以下のような結論が得られた。

- (1) 気水分離された地熱水に含まれる As は As(III) として存在した。
- (2) 採取した地熱水を 80 °C で保温し攪拌すると、時間の経過とともに As(III) 濃度が緩やかに低下し、As(III) の酸化が進行した。保温温度を低くすると As(III) の酸化速度は低下した。
- (3) 自然 pH(8.4) よりも低い pH に調整した地熱水では、As(III) の酸化速度は低い。自然 pH よりも高い pH に調整した地熱水では、As(III) の酸化速度が著しく増加した。
- (4) 地熱水を pH9.1 以上に調整し 80 °C で保温攪拌したのち、水酸化鉄共沈法を行うことにより As を効果的に除去できた。

謝辞 本研究は、科技団、岩手県地域結集型共同研究事業「生活・地域への磁気活用技術の開発」の一部として行われた。関係各位に感謝の意を表する。

References

- 1) O. Miyamoto, Y. Suginoara and T. Yanagase : Nihon kogyoukai shi, **89**(1973), 101-106
- 2) T. Yokoyama, Y. Takahashi and T. Tarutani : Chemical Geology, **103**(1993), 103-111
- 3) I. Matsuoka, H. Kubo, H. Nakazawa and J. Shimoizaka : Nihon kogyoukai shi, **96**(1980), 325-329
- 4) I. Tozawa and T. Nishimura : Nihon kogyoukai shi, **92**(1976), 809-814
- 5) A. J. Bednar, J. R. Gabbarino, J. F. Ranville and T. R. Wildeman : Environ. Sci. Technol., **36**(2002), 2213-2218