

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月11日現在

機関番号：23201

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18910

研究課題名(和文) マグネシウム沈殿電解法による飲料水や温泉排水からのヒ素とフッ素の除去

研究課題名(英文) Removal of arsenic and fluoride from drinking water and hot spring waste water by co-precipitation with magnesium hydroxide in electrolysis

研究代表者

川上 智規 (Kawakami, Tomonori)

富山県立大学・工学部・教授

研究者番号：10249146

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：バングラデシュでは、Rajshahi管区Loknathpur村において、30 L/dayのヒ素除去プラントを運転した。鉄電極を陽極に使い、電解槽の隔膜には多孔板を用いた電解処理により、約1000 ug/Lあった原水のヒ素濃度は5 ug/L以下に低下した。処理水に毒性の高い 価のヒ素は含まれていなかった。同様の多孔板を用いた電解装置を、下呂温泉において運転した。陽極の電極には白金メッキのチタン板を用いた。処理量は30 L/dayである。フッ素は原水の約17 mg/Lから、一律排水基準の8 mg/L以下にまで低下させることができた。また、ヒ素も120 ug/Lから5 ug/L以下にまで低下した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

厚さ5mmの板に1.2mm径の穴を多数開けた多孔板を隔膜に用いる電解法を考案した。この多孔板で仕切られた両極の溶液は、孔の径が小さく厚みがあるため、乱流拡散が抑制され、孔でつながっていても混合しない。連続式のプラントを運転するにあたっては溶液を孔を通過させながら電解が可能で、極めてシンプルな構成が可能となった。

このことにより、バングラデシュでは陽極に鉄電極を用いた電解法により、1000 ug/Lを5 ug/Lにまで低下させることができた。また、陽極の電極には白金メッキのチタン板を用いるが、温泉排水からフッ素とヒ素とを同時に除去することも可能であった。

研究成果の概要(英文)：In Loknathpur village in Rajshahi, Bangladesh, an electrolysis plant to remove arsenic from a well water with a capacity of 30 L/day was operated. Iron was used for the anode electrode. The arsenic concentration of 1000 ug/L in the well water decreased to less than 5 ug/L after the treatment by the plant. No As( ) was found in the treated water. The same electrolysis plant but with a titanium plate coated by platinum for the anode electrode was operated at the Gero hot spring. The hot spring water containing 17 mg/L of fluoride and 120 ug/L of arsenic was treated by the plant. The fluoride and arsenic concentrations decreased less than 8 mg/L of national minimum standard for wastewater and 5 ug/L of the standard for drinking water, respectively.

研究分野：環境工学

キーワード：フッ素 ヒ素 電解 バングラデシュ 温泉排水

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

#### (1) 飲料水中からのヒ素の除去

バングラデシュなど発展途上国では地下水を水源とする飲料水中のヒ素濃度が高い場合があり、角化症や皮膚がんなどの健康影響が出ている。WHO のガイドラインである  $10 \mu\text{g}/\text{l}$  を超える地下水に頼らざるを得ない人口は世界で 1.2 億人ともいわれる。発展途上国の適切な治療が行えない地域では、皮膚がんを罹患すると、転移を防ぐために罹患部位を切り落とすという治療法がとられている。バングラデシュの農村部で調査を行うと、手足を失った住民が多数存在するなど、伝えられている以上に深刻な状況であることがわかった。対策として砂ろ過フィルターや、塩化第二鉄の添加による共沈除去装置が設置されている。しかしながら、現地調査の結果では、砂ろ過フィルターは機能しておらず、JICA によって設置された塩化第二鉄による除去装置も薬品の供給が無いため、設置後 3 ヶ月運転されただけで、その後は停止していることが判明した。現地では、確実にヒ素が除去できる方法、現地にある材料のみで継続的にヒ素が除去できる方法が求められていた。

#### (2) 温泉排水中からのフッ素の除去

国内では温泉排水中のフッ素が問題となっているが、適切な処理法が存在しないことから、旅館業に対しては排水の一律基準 ( $8 \text{ mg}/\text{L}$ ) を適用できず、暫定基準 ( $15 \sim 50 \text{ mg}/\text{L}$ ) を適用し続けている。環境省は「温泉排水処理技術に関する開発普及等調査」において適切な除去技術を公募しているものの大きな成果を得ていない。飲料水とは異なり排水は処理量が多いため、運転費用の安価な処理方式が求められていた。また、草津温泉や下呂温泉をはじめとする多くの温泉は、フッ素とヒ素とを含んでいるためこれらの処理技術が求められていた。

### 2. 研究の目的

本研究は電解装置を用いて発展途上国の井戸水ならびに国内の温泉排水中からフッ素とヒ素とを除去することを目的とする。井戸水は飲料水としての利用であり、温泉排水とは異なる問題であるが、「電解法によるマグネシウムとの共沈」という共通の原理を用いてこれらの問題を同時に解決する。特に発展途上国の場合、薬品を用いないこと、材料がすべて現地で入手可能であることなど、処理が継続できるような装置を開発することを目的とする。

### 3. 研究の方法

図-1 に電解法のフローを示す。陽極と陰極とが隔膜で仕切られている。隔膜には素焼板を用い、原水は 5% が陽極を通過し、混合曝気槽に導かれる。原水の 95% は混合曝気槽に流入し、陽極を通過した酸性の溶液と混合してばっ気をするによりアルカリ度が除去される。その後溶液は陰極に導かれ、pH の上昇と共にフッ素とヒ素とが水酸化マグネシウムと共沈除去される。

#### (1) 飲料水からのヒ素の除去

対象とする原水はバングラデシュの Rajshahi 管区 (バングラデシュ西部のインドとの国境に近い地域) の飲料用に用いられている井戸水である。2017 年度はこの井戸水の水質を模した、ヒ素  $500 \mu\text{g}/\text{L}$  を含む合成井戸水を用いて国内で予備実験を行い、運転条件を定めた。その後、現地の Rajshahi 大学に装置を持ち込み、複数の井戸水を用いて装置の性能を確認した。その結果、後述するが、実験室とは異なり現地の井戸水で  $400 \mu\text{g}/\text{L}$  を超えるような井戸水は処理が困難な場合があることが判明したため、一時的に陽極の電極に鉄を用い、鉄を溶解することでヒ素の除去率向上を目指した。しかしながら運転が煩雑になることから、2018 年度には、図-2 に示すようなシステムを考案した。隔膜として素焼板の代わりに多数の小さな孔の開いた板 (多孔板) を用い、陽極側から流入した原水は、多孔板を通過して陰極に流入するというものである。多孔板は厚さ  $5 \text{ mm}$  の板に  $1.2 \text{ mm}$  径の穴を多数明けたものである。厚みがあるため乱流拡散が抑制され、流れが無いと陽極と陰極の溶液は混ざらない。陽極に鉄を用いて鉄を溶出させ、陰極で沈殿させる。このことによって運転の煩雑さも避けることができた。

#### (2) 温泉排水中からのフッ素の除去

電解装置は、飲料水からのヒ素の除去と同じもの (図-1 や図-2) が利用できる。飲料水を処理する場合には、陽極側の溶液は利用せず廃棄しても構わないが、排水処理の場合には全量を処理する必要がある。本研究では、2017 年度には実験室レベルの連続式電解槽を用い、下呂

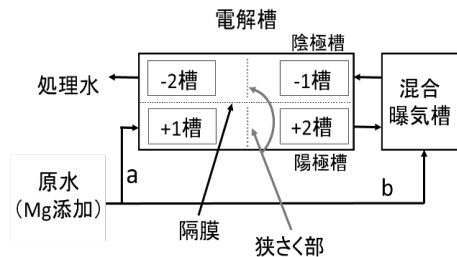


図-1 電解法のフロー

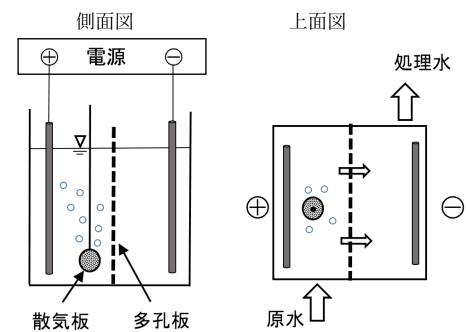


図-2 隔膜に多孔板を用いた電解法のフロー

温泉 (F:17 mg/L, As 120 µg/L) からのフッ素やヒ素の除去を試みた。次に、下呂温泉においてパイロットスケールのプラントを稼働させ安定的な除去を確認した。2018 年度には図-2 の装置で運転をしている。下呂温泉は原水にマグネシウムをほとんど含んでいないため、水酸化マグネシウムの沈殿を作るためには外部からマグネシウムを加える必要がある。図-1 の装置では塩化マグネシウム溶液を、図-2 の装置では炭酸マグネシウムスラリーを温泉水に添加してフッ素やヒ素の除去を行った。

また、フッ素の除去メカニズムに関して、モデルを用いて検証を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 飲料水からのヒ素の除去

図-1 の装置を用いて現地の井戸水の処理を行った結果、ヒ素濃度がおよそ 400 µg/L 以下のものについては WHO の飲料水基準である 10 µg/L 以下にすることができた。しかしながら、Rajshahi 周辺には 1000 µg/L を超えるようなヒ素を含む井戸が存在するうえ、実験室の合成井戸水では十分に処理できた 500 µg/L 程度の井戸水でも現地の井戸水では完全に除去できない場合があることが判明した。井戸水中のマグネシウムがヒ素に対して不足していることが原因として考えられた。そこで、陽極に鉄電極を用いて鉄を溶解させた後、その溶液を 2 つ目の電解槽の陰極に導き電解を実施する方法を考案した。マグネシウムに加えて鉄との共沈を期待したものである。その結果、1000 µg/L を超えるヒ素も 1 µg/L 程度にまで除去することができた。ただし、電解槽が 2 個、電源も 2 個必要となり、運転にも複雑さが加わるため、実際のプラントに関して現地とも協議した結果、別のフローを検討することとなった。その中で考案したものが、図-2 に示した、隔膜に多孔板を用いた電解法である。この装置の陽極に鉄電極を用いて、国内で合成井戸水を用いて処理を行った結果、1000 µg/L を超えるヒ素も数 µg/L 程度にまで除去できることを確認した。また、Rajshahi 大学において現地の井戸水を用いて処理を行った結果も同様であった。そこで、2018 年度に Rajshahi 管区 Loknathpur 村の民家において、パイロットスケール(30 L/day)のヒ素除去プラントを現地 NGO の協力を得て運転した(図-3)。図の電解槽は中央部が多孔板で仕切られ、右側が陽極で鉄くぎを電極に用いている。左側が陰極でステンレスの針金を電極に用いている。現地ではヒ素濃度が約 1000 µg/L と非常に高かったが、処理水のヒ素濃度は 5 µg/L 以下と良好であった。電解に用いた電源は 12 V の定電圧電源で、電流は約 200 mA であった。電解に要する消費電力は 2.4 W、ポンプの消費電力が 0.4 W であり、一日あたり 0.067 kWh の消費電力で、電気代は約 2.7 円であった。従って電気代は 1 L あたり 0.09 円と安価であった。処理水には鉄が含まれるが図-3 のバケツに入れて数時間放置するだけで鉄は沈殿として沈降し、ろ過しなくとも上澄みが飲用可能であった。鉄臭は全く無く飲料用としても良好であった。



図-3 多孔板を用いた処理装置

ヒ素は一般環境中では 価とV価で存在する。 価のヒ素はV価に比較して毒性が強いため、その存在には留意しなくてはならない。特に電解法の陰極は還元極であるので 価のヒ素が生成する可能性が否定できない。そこで、 価とV価のヒ素を IC-ICP-MS 法 (イオンクロマトグラフで As( ) と As( ) を分離した後、ICP-MS で定量) で分離定量する手法を構築した。現地井戸水のヒ素は少なくとも 90%以上が 価であったが、上記電解装置では、処理水に含まれる 価のヒ素は検出限界(0.2 µg/L)以下であった。

今後の課題として、ヒ素と鉄を含むスラッジの処理である。200 mA の電流を通じると、スラッジが 1 日あたり約 5 g 発生する。この量を減らすことが重要となる。

##### (2) 温泉排水中からのフッ素の除去

温泉排水に関しては、2017 年度に岐阜県の下呂温泉において、下呂温泉組合の協力を得て、温泉の源泉をモデル排水とし図-1 の連続式の装置を稼働した。隔膜には素焼板を用い、原水は 5%が陽極を通過し、混合曝気槽に導かれる。原水の 95%は混合曝気槽に流入し、陽極を通過した酸性の溶液と混合してアルカリ度が除去される。その後溶液は陰極に導かれ、pH の上昇と共にフッ素とヒ素とが水酸化マグネシウムと共沈除去される。下呂温泉はマグネシウムをほとんど含まないため、マグネシウムは塩化マグネシウム溶液の形で 100 mg/L を陽極に流入させた。これは陽極で pH を低下させ、塩素を発生させることにより、陽極での H<sup>+</sup>生成を抑制し、陰極での pH 上昇を促すためである。処理能力は 30 L/day である。電解用の電源は 360 mA の定電流で運転し、電圧はおおよそ 12 V であった。源泉のフッ素濃度は 17 mg/L 程度、ヒ素は 120 µg/L 程度であるが、約 2 週間の運転の結果、図-4 に示すように、フッ素はおおよそ 7 mg/L と一律排水基準である 8 mg/L 以下にすることができ、ヒ素も 10 µg/L 以下にすることができた。

運転を簡単にするために、隔膜に陽イオン交換膜を用いた装置も検討した。フッ素が陽イオン交換膜に遮られ、クーロン力により陽極に移動しないため、陽極側の溶液として河川水などが利用できることを考えた。また、陽極側の溶液からマグネシウムが陽イオン交換膜を通じて供給されることも期待した。陽極側の溶液に飛騨川河川水を用いた装置の運転を行なった。しかしながら、陰極側で pH が十分に上昇せず水酸化マグネシウムの沈殿ができなかった。陽イオン交換膜を通じて H<sup>+</sup>の陰極側への移動が示唆された。

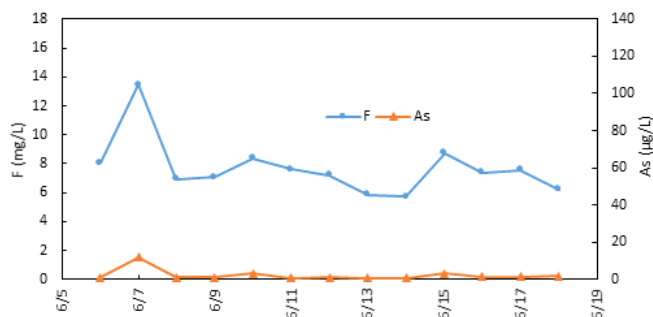


図-4 下呂温泉における処理結果

温泉排水の処理に関しても図-2 に示す多孔板を用いた装置を、下呂温泉組合の協力を得て運転した。ヒ素の処理とは異なり、陽極の電極にはチタン板に白金メッキを施したものをを用いた。処理量は 30 L/day である。また、マグネシウム源として塩化マグネシウムを利用すると H<sup>+</sup>の生成の抑制が困難であり、陰極においてマグネシウムを沈殿させるために必要な pH10 以上が得られない場合があったため、マグネシウム源として炭酸マグネシウムをスラリー状で陽極に添加した。このことにより、フッ素は原水の約 17 mg/L から、一律排水基準の 8 mg/L 以下にまで低下させることができた。また、ヒ素も 120 µg/L から 5 µg/L 以下にまで低下させることができた。

フッ素除去のメカニズムについて検討した。溶液中の F 除去は Mg(OH)<sub>2</sub> の沈殿が生成する際に共沈除去されており、Mg(OH)<sub>2</sub> の沈殿生成後に吸着やイオン交換によって F が除去されるのではないことが判明した。これより、F の除去量 (-dF) は Mg<sup>2+</sup>の減少量 (-dMg) と F 濃度に比例するものと考えられたため、

$$-dF = k * (-dMg) * F \quad k \text{ は比例定数}$$

というモデル式を用い F の除去に関して検証を行った。その結果、モデルによる推定値と実測値とが一致することが確認できた。このモデル式より F 濃度が高いほど除去効率が良いことが示された。これより、排水の F 除去には、F 濃度が高い状態で Mg(OH)<sub>2</sub> の沈殿を生じさせることが必要であることが判明した。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 5 件)

Yuki Imai, Misa Konishi and Tomonori Kawakami, REMOVING ARSENIC AND FLUORIDE FROM HOT SPRING WATER BY ELECTROLYSIS, International Journal of GEOMATE, Vol 62 (2019) in print  
 A. A. G. D. Amarasooriya, Tomonori Kawakami, Electrolysis removal of fluoride by magnesium ion-assisted sacrificial iron electrode and the effect of coexisting ions, Journal of Environmental Chemical Engineering 7(3) (2019) 103084

A. A. G. D. Amarasooriya, Tomonori Kawakami, Removal of fluoride, hardness and alkalinity from groundwater by electrolysis, Groundwater for Sustainable Development, Volume 9 (2019) 100231

Tomonori Kawakami, Miki Nishino, Yuki Imai, Hikaru Miyazaki, A.A.G.D. Amarasooriya, De-fluoridation of drinking water by co-precipitation with magnesium hydroxide in electrolysis, Cogent Engineering, Vol. 5, Issue 1 (2018)

川上 智規, 宮崎 光, 今井 裕規, 小西 美咲, 電解法による井戸水からのフッ素除去, 沙漠研究, 27(1) 41-47 (2017)

### 〔学会発表〕(計 10 件)

Yuki IMAI, Tomonori KAWAKAMI, Verification of Simultaneous Removal of Fluoride and Arsenic from Hot Spring Wastewater Using Electrolysis system, 13th International Forum on Ecotechnology, 2019.3 (Naha)

Hiroimi Hibi, Tomonori Kawakami, Fluoride removal from drinking groundwater by electrodialysis, 13th International Forum on Ecotechnology, 2019.3 (Naha)

Yuki Imai, Tomonori Kawakami, Removal of arsenic from drinking groundwater by electrolysis, 13 th International Forum on Ecotechnology, 2019.3 (Naha)

Yuki Imai, Misa Konishi, Tomonori Kawakami, REMOVING ARSENIC AND FLUORIDE FROM HOT SPRING WATER BY ELECTROLYSIS, 4th International Conference on Science, Engineering and Environment, 2018.11 (Nagoya)

今井 裕規, 川上 智規, 電解法を用いた温泉排水からのフッ素とヒ素との同時除去, 平成 30 年度日本水環境学会中部支部研究発表会, 2018.11 (金沢)

日比 裕美, 今井 裕規, 川上 智規, 電解法による飲料水からのフッ素除去, 平成 30 年度

日本水環境学会中部支部研究発表会, 2018.11 (金沢)

Yuki Imai, Misa Konishi, Tomonori Kawakami, Simultaneous removal of fluoride and arsenic from hot spring wastewater by electrolysis technique, 13th International Forum on Ecotechnology 2018.1 (ハワイ大学)

今井 佑起, 川上 智規, 電解法による飲料水からのヒ素の除去, 平成30年度日本水環境学会中部支部研究発表会, 2018.11, (金沢)

今井 裕規, 小西 美咲, 川上 智規, 電解法を用いた温泉排水からのフッ素とヒ素との同時除去, エコテクノロジーシンポジウム, 2017.12 (富山)

A.A.G.D. Amarasooriya<sup>1</sup>, T. Kawakami, Fluoride and Hardness Species Removal in Drinking Water by Novel Electrochemical Method, エコテクノロジーシンポジウム, 2017.12 (富山)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。