

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04795

研究課題名(和文)バイポーラ膜電気透析法による廃水中のヒ素の除去と高度濃縮

研究課題名(英文) Simultaneous removal and concentration of arsenic from waste water by bipolar membrane electro dialysis

研究代表者

飯塚 淳 (IIZUKA, ATSUSHI)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：70451862

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ヒ素(As)を含有した水溶液を対象とし、バイポーラ膜電気透析法によるヒ素の除去と高度濃縮の実験を行った。5価のヒ素(As(V))を含有した水溶液を対象とし、予想通りにヒ素の除去と濃縮が起こることを確認した。処理水の体積に対して濃縮水の体積を小さくすることで、より高度にヒ素の濃縮が可能であった。水溶液中のヒ素の価数が3価の場合にも除去と濃縮が可能であった。また、水中の共存イオンやイオン交換膜の種類がヒ素の除去と濃縮に及ぼす影響についても検討を行った。更に、排水基準に近いような低濃度のヒ素含有溶液を対象とした試験についても実施し、本手法で達成可能なヒ素濃度に関して定量的に把握した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

廃水や環境水中に含まれるヒ素の効率的な処理の問題は世界的な共通課題となっており、より効率的な分離技術の開発が強く求められている。本研究では、複合膜であるバイポーラ膜を利用した水中のヒ素の除去と高度濃縮について着目し、研究を行った。バイポーラ膜を用いて電気透析を行うことにより予想通りに処理水からのヒ素の除去と濃縮水中でのヒ素の濃縮が起こることを確認した。また処理水と濃縮水の体積比、ヒ素の価数、水中の共存イオンやイオン交換膜の種類がヒ素の除去と濃縮に及ぼす影響についても検討した。

研究成果の概要(英文)：Arsenic (As) removal from aqueous solution and simultaneous concentration using bipolar membrane electro dialysis (BPED) method has been conducted. Technical feasibility of the method has been confirmed with solution containing pentavalent arsenic (As(V)). Higher As concentration was achieved with higher volume ratio of solution in removal cells to that in concentration cells. Trivalent As (As(III)) in solution could be also removed and concentrated by the BPED method. Influences of coexisting ions and types of membrane have been also investigated. Lower limit for As removal in treated solution by the BPED method has been also examined.

研究分野：環境化学工学

キーワード：ヒ素 排水処理 除去 高度濃縮

1. 研究開始当初の背景

ヒ素は有害性の高い元素であり、低濃度のヒ素の経口摂取により、皮膚ガン、皮膚病変、肝機能障害等が生じることが知られている。一方で、ヒ素は工業的に有用な元素でもあり、主に半導体や液晶ガラス等に使用されている。また、非鉄金属製造業の現場では、鉱石中に不純物として含有されるヒ素の分離と処理が行われている。

このようなヒ素の利用や取扱いに伴って排出される廃水中のヒ素は環境中に拡散しないように適切な処理が必要である。廃水や環境水中に含まれるヒ素の効率的な処理の問題は世界的な共通課題となっている。そのため凝集沈殿法、逆浸透法、吸着法、鉄粉法、フェライト法、鉄バクテリア法等の様々なヒ素の除去・分離・処理技術が開発、研究されている。しかし、薬品の添加や吸着剤の再生が必要であり、設備投資・運転・維持コストが高いこと、また大量の二次廃棄物が発生すること等が主要な問題点となっている。

また、ヒ素は水溶液中では 3 価 (As(III)) と 5 価 (As(V)) の価数を取りうるが、As(III)は、As(V)と比較して吸着性が悪いことが多く、また高 pH 領域でしか陰イオンの形態を取らないために、As(III)の水中からの効率的な除去分離は困難である。25°C における As-H₂O 系の電位-pH 図によれば、ヒ素は電位が高い領域では As(V)で、低い領域では As(III)で存在する。いずれの場合にも低 pH 領域では H₃AsO₄ や H₃AsO₃ の中性の形態で存在するが、pH の上昇に伴って多段に解離し、陰イオンの形態が主となることが分かる。その閾値となる pH は As(V)では約 2 であるが、As(III)の場合には約 9 であり、大きな相違がある。そのため、As(III)の効率的な除去のためには As(V)への酸化工程や多量のアルカリ材添加による pH 上昇が必要となっている。

これらの問題を解決することのできる廃水中のヒ素の効率的な分離技術の開発が強く求められている。

2. 研究の目的

このような背景に鑑み、本研究では、廃水中のヒ素の価数に関わらず適用可能で、かつヒ素の酸化工程 (As(III) → As(V)) が不要な高効率のヒ素の分離・高度濃縮技術の開発を行うことを目的とする。そのためバイポーラ膜電気透析法によるヒ素含有廃液からのヒ素除去と高度濃縮について実験的な検討を行い、その適用可能性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究で利用するバイポーラ膜 (bipolar membrane) は、陽イオン交換層と陰イオン交換層を張り合わせた複合膜である。水中でバイポーラ膜に 0.83 V 以上の電圧を外部から印加すると、膜の界面に存在する H⁺と OH⁻が電圧と膜の選択性により、それぞれ陽イオン交換膜と陰イオン交換膜中を移動する。この作用によってバイポーラ膜の陽イオン交換層側に H⁺を、陰イオン交換層側に OH⁻を供給することが、「薬品の添加無しに」可能である。このバイポーラ膜を通常のイオン交換膜と積層させて電気透析 (バイポーラ膜電気透析) を行うことで、pH を変化させながらイオンの除去や濃縮、塩溶液からの酸と塩基の製造等が可能になる。本研究では、ヒ素含有水溶液に対して、各種条件下でバイポーラ膜電気透析実験を行い、ヒ素の除去・濃縮挙動を確認することによって技術的な適用可能性を確認した。

4. 研究成果

結果の一例として、処理水の体積と濃縮水の体積の比を 4:1 とし、槽全体の電圧を 10 V とした場合の処理水中のヒ素濃度の経時変化を Fig. 1 に示す。尚、処理水の調整にはヒ酸溶液 (As(V)) を用いた。実験結果よりバイポーラ膜電気透析により処理水からのヒ素の除去と濃縮水中での濃縮が同時に達成可能であることが確認された。処理水中のヒ素濃度の推移には体積比の変化は大きな影響を及ぼさなかった。一方、濃縮水中のヒ素濃度は、体積比が大きい場合に大きくなった。結果より、体積比を大きく設定することでヒ素の高度濃縮が可能であることが確認された。

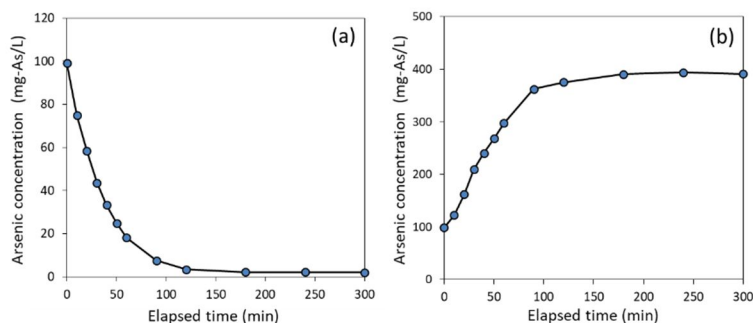


Fig.1 電気透析時のヒ素濃度の推移 (a) 処理水中濃度、
(b) 濃縮水中濃度 (引用文献[1]の要旨より)

また、As(V)の水溶液にナトリウムイオンが共存する条件についても基礎的な検討を行った。ナトリウムイオン共存時には、処理水中のヒ素濃度の減少速度は、非共存時と比較してやや低下したものの、最終のヒ素濃度はほぼ同レベル（約 2 mg-As/L）までヒ素が除去された。この結果より、ナトリウムイオンが共存する場合においてもヒ素の除去と濃縮が可能であることを確認することができた。以上の実験結果に対し、各条件におけるヒ素の物質移動解析を行った。また、電力消費量や電流効率についても解析手法の検討を行い、各条件下での算出を行った。

更に、As(III)を含有した水溶液を対象としたバイポーラ膜電気透析実験を各種条件下で行い、As(III)を含有する廃水に対してもヒ素の除去および高度濃縮が可能であることを定量的に確認することができた。更に、バイポーラ膜と組み合わせる陰イオン交換膜の種類の影響についても検討を行った。また、排水基準に近いような低濃度のヒ素含有溶液を対象とした試験についても実施し、本手法で達成可能なヒ素濃度に関して定量的に把握することができた。

< 引用文献 >

- [1] 柴田 悦郎, 三澤 将敬, 飯塚 淳, Application of Bipolar Membrane Electrodialysis Technique for Removal and Concentration of Arsenic (バイポーラ膜電気透析技術の適用による排水中のヒ素の除去と濃縮), 第 28 回 日本 MRS 年次大会, 北九州国際会議場・西日本総合展示場, 2018/12/18-20, 12/19 発表 (Poster)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 三澤 将敬, 飯塚 淳, 柴田 悦郎
2. 発表標題 バイポーラ膜電気透析法を用いたヒ素含有水溶液からのヒ素の除去・濃縮
3. 学会等名 資源・素材2018（福岡）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 柴田 悦郎, 三澤 将敬, 飯塚 淳
2. 発表標題 Application of Bipolar Membrane Electrodialysis Technique for Removal and Concentration of Arsenic(バイポーラ膜電気透析技術の適用による排水中のヒ素の除去と濃縮)
3. 学会等名 第28回 日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------