

令和 3 年 6 月 3 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K11695

研究課題名（和文）三元素系複合含水酸化物による自然由来有害陰イオンの選択的吸着除去と資源回収

研究課題名（英文）Selective adsorption and resource recovery of harmful anion from natural source using ternary mixed hydrous oxides.

研究代表者

桑原 智之（KUWABARA, Tomoyuki）

島根大学・学術研究院環境システム科学系・教授

研究者番号：10397854

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）：三元素系試料にほう酸の鋳型を作り、ほう酸吸着能力を向上させることを試みた。ほう酸の鋳型はできなかったが、結果的にほう酸吸着量を1.5倍程度向上した三元素系試料を合成することができた。また、ほう酸はフッ化物イオンよりも2倍程度大きいいため、両者が吸着する場所は異なる可能性が高い。吸着の場所が異なる物質の選択性を吸着量ではなく、カラムを用いた連続通水試験での吸着の順番と脱着の現象を捉えることで明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ふっ素やほう素の除去を目的とした温泉排水処理に導入する技術は未だ確立されておらず、一律排水基準の適用が見送られている。できるだけ安価かつ処理スペースの小さい処理技術の開発が必要であり、本研究の大きな目的である。また、実験室で示された高い吸着性能が、実際の現場で発揮されない吸着材がある。実際の排水には多くの物質が存在することから、これを考慮した吸着性能を評価する必要がある。対象物質の選択性（吸着のしやすさ）をカラム法を用いて明らかにできれば、実験室にて現場に即した評価が可能となる。

研究成果の概要（英文）：We tried to improve the boric acid adsorption capacity of the ternary mixed hydrous oxide (THMO) by making a boric acid template in a structure. A boric acid template could not be formed. However, as a result, we were able to synthesize a THMO with a boric acid adsorption amount improved by about 1.5 times. Moreover, since boric acid is about twice as large as fluoride ions, it is highly possible that the places where both are adsorbed are different. The selectivity of substances with different adsorption locations could be clarified by capturing the adsorption order and desorption phenomenon in the continuous water flow test using a column, not the adsorption amount.

研究分野：水圏生態工学

キーワード：吸着 含水酸化物 フッ化物イオン ほう酸 選択性

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

#### (1) 地下水汚染の現状と対策技術としての吸着剤

ふっ素・ほう素・砒素は、環境省が実施する地下水の汚染実態調査（新規汚染の調査）により環境基準を超過する事例が毎年続いている。さらに継続監視調査においても汚染井戸は年々増加傾向にある。これら汚染物質の共通の特徴は、汚染源が人為ではなく自然に由来すること、その濃度が低いことが挙げられる。そのため、技術的には対応できてもコストに見合う処理技術が無く、対策が非常に遅れているのが現状である。

このような自然由来の有害イオンを効率的に除去するためには、稀薄濃度の対象イオンを多種の共存イオンの中から選択的に吸着する材料が必要になる。現状では、希少金属であるジルコニウムやセリウムを原料とする吸着剤の性能が非常に高いことが知られており、製品化されている。しかし、これらの吸着剤は優れた吸着性能を有するが、一般的な地下水の様に種々のイオンを含む水の処理（多成分含有処理系）では共存イオンを同時に吸着してしまうため、目的とする有害イオンの吸着量が想定より低下することが大きな問題となる。

#### (2) 既存の無機系吸着剤による地下水対策の可能性に対する学術的「問い」と対応方法

一般的に、吸着剤は改質という手段により目的物質への吸着能力を維持させたまま共存イオンに対する選択性を低下させ、吸着性能を改善することが可能である。しかし、単一元素を使用した無機系吸着剤は構造が単純であるため改質が難しく、使用する元素の特性に依存した吸着性能しか発揮しない。したがって、既存の無機系吸着剤をそのまま使用することにより、経済的に現状の地下水汚染の問題を解決できる技術確立はできるのか？ということが問われる。そこで共存イオンの影響を受けない実用性の高い吸着剤を得るためには、複数の元素を使用し、合成条件も変える組成変換技術（元素種や組成比、反応条件などを変え、構造や結晶性をコントロールすること）により改質の幅を広げ、吸着性能の向上につなげることで対応が可能になる。

#### (3) 吸着剤の性能評価手法に対する課題

通常、イオン吸着量と選択性の高さは比例するため、イオン選択性はイオンの液相から固相への移動量から考察する。しかし、吸着サイトが複数種類存在する吸着剤の場合、イオンは特有の吸着サイトにのみ吸着するため、単独イオンのときに吸着量が少なくても、複数イオン存在下で吸着量が低下するとは限らない。換言すれば、吸着量は少なくてもイオン選択性は非常に高い場合もあり得る。イオン選択性を吸着データに基づく理論計算により評価することも多いが、複数イオン種が存在する条件でのイオン選択性の理解は非常に複雑になるとともに、実際の処理における現実的なイオン選択性を反映するののかについては課題があるため、これらを踏まえたイオン選択性を検討する必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、地下水や温泉水に由来する低濃度有害陰イオンである砒素・ふっ素・ほう素の吸着剤を開発し、資源回収も含めた有害イオン除去システムを構築することである。特に、多価金属の含水酸化物を複合化した三元素系複合含水酸化物（TMHOs : Turnery Mixed Hydrated Oxides）を対象に、ヒ酸、亜ヒ酸、フッ化物イオン、ホウ酸に対する選択性を向上させた吸着剤を開発し、構造特性と吸着特性を評価する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 鋳型構造形成によるホウ酸選択性の向上

予めほう酸を添加した条件で TMHOs を合成する。具体的には、構成元素組成比 Si:Al:Mg=0.1:0.1:0.8 を基準に仕込み溶液に予めほう酸を添加して TMHOs を中和沈殿法により合成する。熱水抽出による洗浄によりほう酸イオン脱離を確認した後、構造特性とバッチ法で評価されるホウ酸吸着量を指標にして低濃度域で最も効率よく吸着する合成条件（ほう酸添加量）を明らかにする。なお、フッ化物イオン（鋳型無し Si-Al-Mg MHO）とヒ酸・亜ヒ酸（Si-Fe-Mg MHO）の選択性に関しては、単独イオンでの評価であるが既に実用に耐えうる選択性と吸着量を有すると判断していることから、基礎的な評価は行わない。

#### (2) 多種イオン存在下でのイオン選択性

TMHOs を造粒した後、カラム試験による多成分含有処理系での吸着性能を明らかにする。まず、造粒した TMHOs の摩耗強度およびバッチ法による吸着特性を基礎的に評価する（造粒条件の決定）。次いで、連続通水式によるカラム試験により、処理装置開発に必要な運転パラメータ（貫流容量、破過曲線、吸着帯など）を明らかにする。このとき、対象イオンはホウ酸、フッ化物イオン、ヒ酸、亜ヒ酸とし、他のイオンとの共存条件での吸着特性、特に吸着飽和に達した後の処理濃度と原水濃度の比較からそれぞれのイオン選択性を明らかにする。ヒ酸・亜ヒ酸の定量は、イオンクロマトグラフと ICP-AES を用いてスペシエーション分析（ヒ酸と亜ヒ酸を区別して定量する。）を行い、ヒ酸・亜ヒ酸の同時処理能力を明らかにする。

#### 4. 研究成果

##### (1) SAM118 の鋳型構造形成とホウ酸吸着能力の評価

ケイ素 (Si)・アルミニウム (Al)・マグネシウム (Mg) の元素組成比が 1:1:8 である TMHOs (SAM118) のホウ酸吸着選択性を向上させるため、吸着剤へのほう酸の鋳型形成について検討した。基本的な合成手順は既報<sup>1)</sup>に従ったが、酸・アルカリ試薬の使用量を減らし、洗浄操作を容易にするため洗浄工程を変更した。鋳型とするほう酸は、合成に使用する Si, Al, Mg の合計モル量を算出し、1 mol に対してほう酸 (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 特級, 和光純薬工業) を 1.0, 2.0 mmol を予め精製水 100 mL にそれぞれ溶解させた後に、金属酸性水溶液とアルカリ溶液を滴下した。ほう酸共存下で合成した SAM118 からほう酸を除去し、鋳型の作成を試みた。SAM118 からのほう酸の抽出は秋友らの方法により行った<sup>2)</sup>。なお、ホウ酸吸着試験はバッチ法により行った。

図 1 に各 SAM118 における X 線回折図を示す。無添加型 SAM118 で得られた回折パターンは既往の研究の SAM118 と同形であるため、約 11° および 22° の 2 つの回折ピークが Mg-Al 型ハイドロタルサイト様化合物 (HTLC) の構造の格子面 (0 0 3) および (0 0 6) に一致すると解釈される。無添加型 SAM118 における (0 0 3) 面の格子間隔  $d$  値は 8.01 Å, 1 mmol 添加型 SAM118 では 8.02 Å であったことから、大きな違いは確認できなかった。したがって、本実験で行ったほう酸の添加や抽出操作は SAM118 の層間幅の伸縮に影響を与えず、副生成物に由来する新たな結晶性の物質も生成しないことが示唆された。

無添加型 SAM118 の層間には合成条件から塩化物イオン (イオン半径 1.8 Å) と水酸化物イオン (イオン半径 1.85 Å) が挿入されていると考えられる。ホウ酸イオンのイオン半径 (2.65 Å) はこれらのイオンに比べて大きいため、ほう酸が層間に挿入された場合は基本層と層間の厚さを示す (0 0 3) 面の格子間隔  $d$  値が大きくなると考えられる。HTLC 構造における (0 0 3) 面の格子間隔は基本層 1 層と層間を合わせた長さに相当する。SAM118 の基本層の厚さが HTLC の構造と同様であると仮定すると、その厚さは 0.48 nm (4.8 Å) であるため、1 mmol 添加型 SAM118 の層間幅は 3.22 Å と算出される。

すなわち、イオン半径が 2.65 Å のホウ酸イオンは層間には挿入されないことがわかる。言い換えれば、(0 0 3) 面の格子間隔  $d$  値が 10 Å 程度でなければ、ホウ酸イオンは層間には挿入されないことがわかる。したがって、ホウ酸イオンの吸着サイトは層間ではなく、表面あるいは粒子間の細孔と予想され、ほう酸の添加がこれらの表面形状へ及ぼす影響について考える必要がある。

図 2 に初期濃度 5 mmol・L<sup>-1</sup> における各 SAM118 のホウ酸吸着量の経時変化を示す。無添加型と添加型の吸着量を比較すると、添加型の方で吸着量が大きいたことが示された。次に、添加未抽出型と添加抽出型を比較すると、抽出型で吸着量が小さくなったことが分かる。したがって、ホウ酸添加型 SAM118 のホウ酸吸着能力は、抽出操作を行わないことで、高いホウ酸吸着能力が得られることが示された。

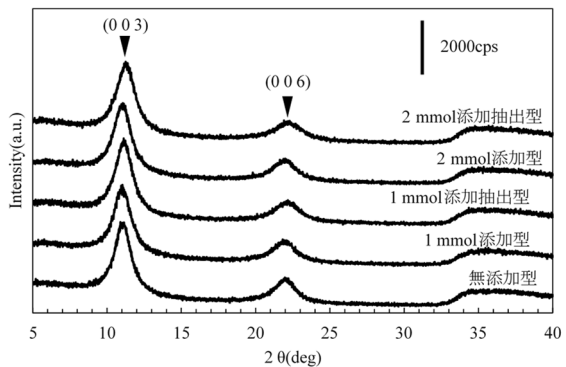


図 1 各 SAM118 における X 線回折図

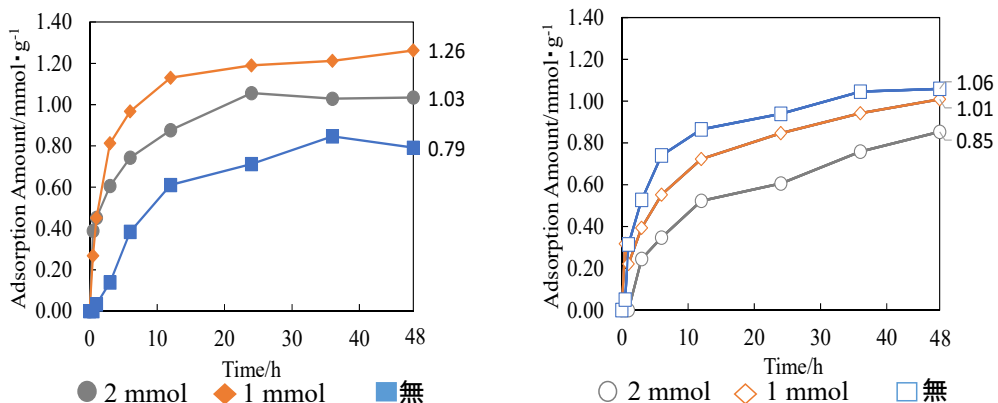


図 2 添加型 SAM118 未抽出 (左) と添加型 SAM118 抽出 (右) のホウ酸吸着量の経時変化

図 3 にほう酸添加量を変えて合成した各 SAM118 の 48 時間後のホウ酸吸着量 (初期濃度 5.0 mmol・L<sup>-1</sup>) を示す。この結果より、0.5~2.0 mmol のほう酸添加によりホウ酸吸着量が増加し、特に 1.0 mmol 添加型でホウ酸吸着量が最も増大することが明らかになった。SAM118 合成の際に添加するほう酸の量を変化させた結果、ほう酸無添加に比べて最大 1.5 倍程度にホウ酸吸着量が向上した (吸着試験におけるホウ酸の初期濃度は 5.0 mmol/L)。このとき、フッ化物イオンの吸着量の減少は認められなかったことから、フッ化物イオン吸着量を維持させつつ、ホウ酸の吸

着量を増加させることができた。なお、ホウ酸吸着量が増加するほう酸の添加量には最適量があり、多すぎても少なすぎてもホウ酸の吸着量は減少する傾向が示された。しかし、ホウ酸の鑄型は XRD から確認することができなかったことから、鑄型形成を伴わないにもかかわらずホウ酸吸着量が増加した要因について今後検討が必要である。

図 4 に初期濃度  $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  における各添加型 SAM118 (未抽出) の  $1 \text{ g}$  あたりのフッ化物イオン吸着量の経時変化を示す。いずれも 48 時間以内に吸着平衡には到達しなかった。48 時間後の吸着量は  $0.5 \text{ mmol}$  添加型,  $1 \text{ mmol}$  添加型, 無添加型の順に多く, それぞれ  $1.41, 1.23, 1.20 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  であった。したがって, ホウ酸を添加しても SAM118 のフッ化物イオン吸着量は維持され, 条件によっては増加することが明らかとなった。今後は, フッ化物イオンとホウ酸の共存下での吸着試験を実施し, SAM118 を用いたフッ化物イオンとホウ酸の同時吸着材の可能性について評価を行う必要がある。

図 5 に SAM127 と SAM136 の 48 時間後のホウ酸吸着量を前出の SAM118 のデータとともに示す。SAM127 と SAM136 においては, ほう酸の添加によりホウ酸吸着量は低下する傾向が認められた。しかし SAM118 はほう酸を最適範囲  $0.5 \text{ mmol} \sim 1.0 \text{ mmol}$  添加することによって, 吸着量の増加が見られた。

TMHOs への鑄型形成について, ほう酸の添加により検討したが, SAM118, SAM127 および SAM136 のいずれにおいても粉末 X 線回折による格子面間隔に差はなく, 鑄型の形成は認められなかった。また, 鑄型形成処理の有無にかかわらず, SAM127 と SAM136 の最大ホウ酸吸着量に増加しなかった。しかし, SAM136 のホウ酸吸着量は SAM118 の鑄型形成処理後に上昇したホウ酸吸着量に匹敵したことから, SAM136 はホウ酸処理に有用である可能性が示された。

## (2) 造粒 TMHOs の吸着能力の評価

SAM118 の造粒は黒住らの方法<sup>3), 4)</sup>を参考に, 粉末の SAM118 をポリアクリルアミドクライオゲルへ担持した。なお, SAM118 への担持はポリアクリルアミドクライオゲル作成当初の脱気精製水に粉体の SAM118 を懸濁しておき, そこへ各種試薬を添加した。SAM118 の添加量は脱気精製水に対して  $10 \text{ (wt)\%}$  とした。最終的に  $1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  程度の円柱に切りそろえた後, 凍結乾燥機で乾燥して粒状 SAM118 とした。造粒 SAM118 の密度 (比重瓶法) は  $2.99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  であった。

フッ化物イオンとホウ酸混合溶液を用いて粒状 SAM118 をカラム試験に供した (図 12)。精製水中・減圧下で十分に脱気した粒状 SAM118 約  $19 \text{ cm}^3$  を内径  $1.6 \text{ cm}$ , 長さ  $20 \text{ cm}$  のアクリルパイプに充填した。このときの充填高さは  $13.5 \text{ cm}$  であり, 充填率は約  $70\%$  であった。通水速度は  $6.7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  とし, 空間速度 (SV) は約  $21 \cdot \text{h}^{-1}$  であった。フッ化物イオン濃度およびホウ酸濃度はいずれも  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  に調製した。定期的に採水して pH を測定した後, フッ化物イオンはイオンクロマトグラフ法, ホウ酸はアズメチン H 吸光光度法で測定した。

図 13 に粒状 SAM118 のフッ化物イオンとホウ酸混合溶液での破過曲線を示す。なお, 原水濃度が予定よりも高く調整されていたが, 両吸着質の濃度は同程度であったので研究の目的は十

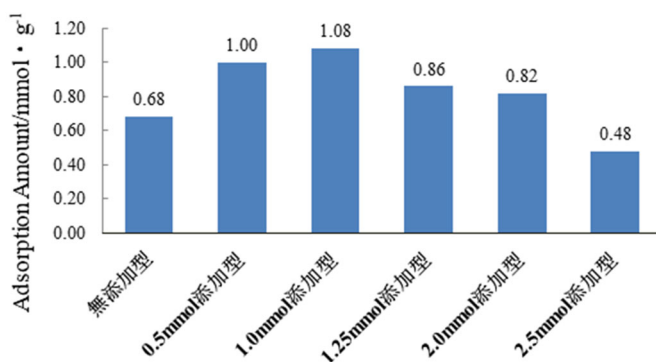


図 3 各 SAM118 の 48 時間後のホウ酸吸着量

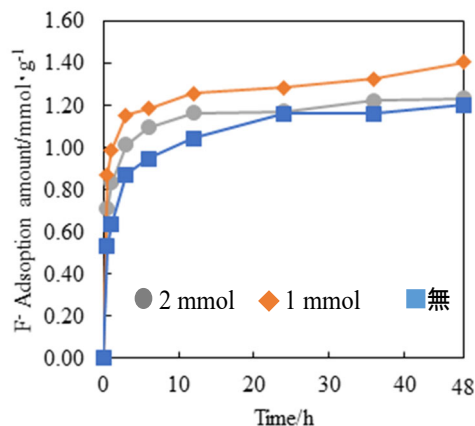


図 4 各添加型 SAM118 (未抽出) におけるフッ化物イオン吸着量の経時変化

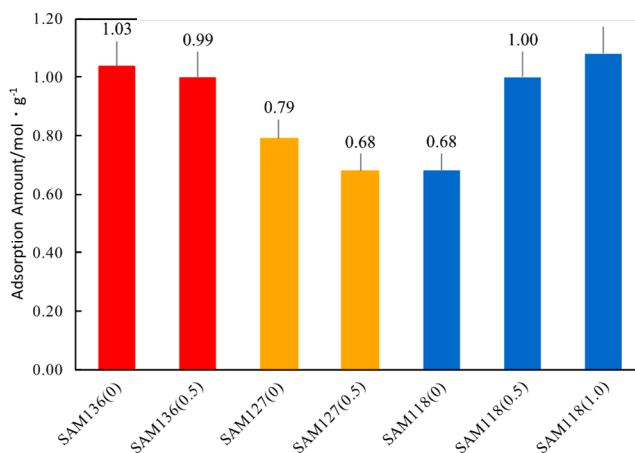


図 5 各 SAM118 の 48 時間後のホウ酸吸着量



分に果たせると判断した。両吸着質ともに通水初期から処理水濃度が上昇し、ホウ酸は約1 L 通水した時点で原水濃度の90%に達し、フッ化物イオンは約3.3 L 通水した時点で90%に達した。通水速度が相当速いことから、このような破過曲線となることは想定内である。ここで注目すべきは、吸着飽和の順序である。まずホウ酸が吸着飽和し、次いでフッ化物イオンが吸着飽和に達しつつある。このとき、ホウ酸とフッ化物イオンが同じSAM118の吸着サイトを利用している場合、フッ化物イオンの吸着量が増加するに従いホウ酸は徐々に脱着すると予想される。しかし、ホウ酸の脱着は認められなかったことから、ホウ酸が強固に吸着されているか、ホウ酸とフッ化物イオンは別々の吸着サイトに吸着されている可能性が示された。すなわち、前者の場合、ホウ酸とフッ化物イオンの吸着容量に差はあるがいずれも選択的に吸着されていると判断でき、一方、後者の場合は両吸着質が水処理において互いに吸着阻害とならないため、理論的な吸着容量から実質的な吸着容量を計算することが可能となる。フッ化物イオンとホウ酸のイオン半径は前述の通り大きく異なる。そのため、フッ化物イオンはSAM118の層間や微細孔で吸着できるが、ホウ酸はその大きさから表面が主な吸着サイトになる可能性がある。カラム試験により、吸着サイトが異なる場合の破過曲線の一例として捉えることができた。今後、吸着サイトが競合する吸着質で同様の評価を実施すれば、カラムによる実用的な選択性の検討方法を確立することができる。

次に、フッ化物イオン貫流容量算出のため、通水速度を下げたフッ化物イオン単独の溶液を用いてカラム試験を行った。フッ化物イオン濃度は

$1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH  $7.0 \pm 0.1$  となるよう調整したフッ化ナトリウム溶液を  $\text{SV}=8 \cdot \text{h}^{-1}$  または  $\text{SV}=5 \text{ h}^{-1}$  の条件で通水した。破過点は排水基準の  $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  として貫流容量を算出した。その結果、造粒SAM118 単位重量当たりの貫流容量は  $\text{SV}=8 \cdot \text{h}^{-1}$  では  $5.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\text{SV}=5 \text{ h}^{-1}$  では  $7.16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  であった。現状ではSAM118のポリアクリルアミドクライオゲルへの担持量などについて検討していないため、単位重量当たりの貫流容量は今後も増加できる可能性が大きい。またスポンジ状であることから、充填方法によってはカラムへの充填量も変わることから、詳細な通水条件については今後の検討課題である。

今回の研究期間中にカラム試験に供することのできる強度を有するSi-Fe-Mg MHO (SFM) の造粒物を作成できなかった。同様な造粒方法であってもSAMとSFMでは生成物の状態が異なっていたことから、SFMに関する造粒方法はさらに検討する必要がある。SFMの造粒物を作成した後、ヒ酸・亜ヒ酸・リン酸などの同時処理能力を明らかにすることができる。

<引用文献>

- 1) 柳井健作, 桑原智之, 大島久満, 佐藤利夫, Si-Al-Mg系複合含水酸化物を用いた温泉排水からのフッ素除去に関する研究, 粘土科学, 49 (3), 2011, 128-134.
- 2) 秋友勝, 本名俊正, 増永二之, 藤山英保, 土壌の熱水可溶性ホウ素分析における抽出条件および定量法の検討, 日本土壌肥科学雑誌, 77(2), 2006, 195-199.
- 3) Misa KUROZUMI, Yasunori YANO, Shiro KIYOYAMA, Ashok KUMAR and Koichiro SHIOMORI, Adsorption Properties of Arsenic(V) by Polyacrylamide Cryogel Containing Iron Hydroxide Oxide Particles Prepared by in situ Method, Resources Processing, 62, 2015, 17-23.
- 4) 黒住美沙, 矢野靖典, 清山史朗, クマール アショク, 塩森弘一郎, 粒子添加法による酸化水酸化鉄微粒子担持ポリアクリルアミドクライオゲルの調製とヒ素吸着特性, 科学・技術研究, 5(1), 2016, 23-28.

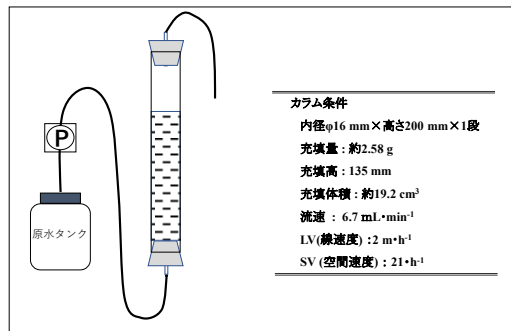


図6 カラム装置模式図と通水条件

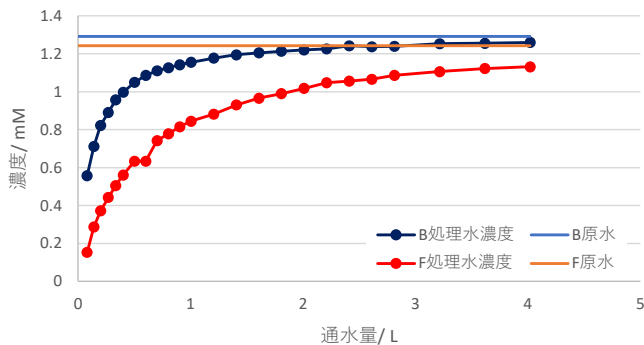


図7 粒状SAM118のフッ化物イオンとホウ酸混合溶液中での破過曲線

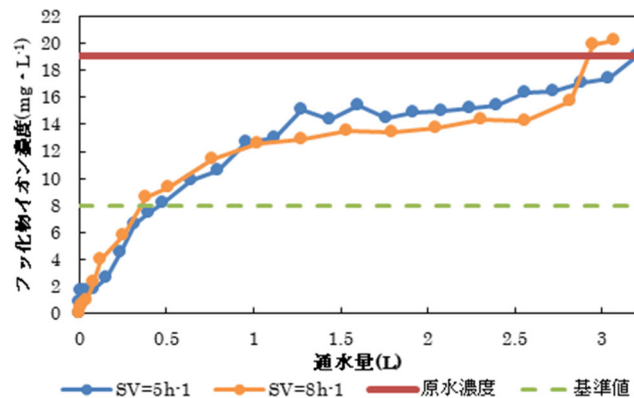


図8  $\text{SV}=5 \text{ h}^{-1}$  または  $8 \text{ h}^{-1}$  における粒状SAM118の吸着破過曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Mokgata Seswahla , Kuwabara Tomoyuki , Sato Toshio
2. 発表標題 Preparation of Si-Fe-Mg Mixed Hydrrous Oxide and Investigation of the Efficiency in the Removal of Phosphate from Aqueous Solutions.
3. 学会等名 第53回日本水環境学会年会
4. 発表年 2019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
連携研究者	佐藤 利夫  (SATO Toshio)  (40170766)	島根大学・学術研究院環境システム科学系・教授   (15201)	平成30年度～令和2年度
連携研究者	橋口 亜由未  (HASHIGUCHI Ayumi)  (00805195)	島根大学・学術研究院環境システム科学系・助教   (15201)	

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
---------	---------