科学研究費助成事業

平成 30 年 6月

研究成果報告書

5 日現在 機関番号: 15201 研究種目: 基盤研究(C)(一般) 研究期間: 2015~2017 課題番号: 15K00583 研究課題名(和文)三元素系複合含水酸化物を用いた地下水からの有害陰イオンの除去 研究課題名(英文)Removal of harmful anion in groundwater using ternary mixed hydrous oxides 研究代表者 桑原 智之(Kuwabara, Tomoyuki) 島根大学・生物資源科学部・准教授 研究者番号:10397854 交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文): 三元系試料の組成比を変更するという単純な操作により,砒素吸着能力を向上することができた。吸着量(分配係数)は既存の試料と比較してと酸は2倍以上,亜ヒ酸は3倍以上向上した。上酸と 亜ヒ酸が共存した場合,SFMは亜ヒ酸を優先的に吸着したが,ヒ酸の吸着量は大幅には下がらなかった。亜ヒ酸 は吸着サイトを1つ用いる単核単座錯体または単核二座錯体,ヒ酸とリン酸は吸着サイトを2つ用いる二核二座錯 体を形成すると推察されたが,既報で示されているゲータイトの吸着機構とは異なった。SAMにおいて,フッ化 物イオンは層間と非晶質Mg相が吸着サイトとして機能し,ホウ酸は表面が主な吸着サイトとして機能していると 考えられた。

研究成果の概要(英文):Arsenic adsorption capacity of the ternary mixed hydrous oxide could be improved by the simple operation of changing the composition ratio in sample containing iron. The adsorption amount of arsenite or arsenate, which indicated by distribution coefficient, was more than twice or three times respectively as high as in comparison with previous samples. When arsenate and arsenite coexisted in water, SFM preferentially adsorbed arsenite, but the adsorbed amount of arsenate did not decrease greatly. It was considered that arsenite was mononuclear monodentate complex or mononuclear bidentate complex using one adsorption site, and arsenate was adsorbed by binuclear bidentate complex using two adsorption sites. However, it differs from the adsorption mechanism of goethite shown in the previous report. It is thought that the interlayer and the amorphous Mg phase of SAM function as adsorption sites for fluoride ions, and the surface of SAM functions as a main adsorption site for boric acid.

研究分野: 水環境保全学

キーワード: 複合含水酸化物 砒素 ふっ素 ほう素 地下水 吸着

1. 研究開始当初の背景

(1) 自然由来の有害イオン汚染の現状と対 策・問題点

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。これら汚染実態の共通の特徴は、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、対策が遅れているのが現状で ある。

例えば、地下水を使用する温泉排水に関し ては、導入可能なふっ素・ほう素の除去技術 が未だ無く、2013年度に暫定排水基準の撤廃 が見送られたのは記憶に新しい。また、トン ネル工事など局所的に発生する建設土に関 しても国内では砒素を含有する場合が多く、 発生土の埋め立てや有効利用する際には安 価で安全性の高い砒素封じ込め材(吸着剤) が必要となっている。

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,実用化されてい る。しかし、これらの吸着剤は優れた吸着性 能を有するが故に、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 イオンの吸着量が著しく低下することが大 きな問題となっている。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 が, 単一元素を使用した吸着剤は構造が単純 であるため改質が難しいという問題がある。 したがって、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の方向として 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,組成比,結晶性をコ ントロール)により改質の幅を広げることが 最も達成への可能性が高いことになる。

(2) 三元素系複合含水酸化物を用いた有害 イオン除去に関する研究の現状

申請者は、新規有害イオン吸着剤の開発を 目的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(以下,三元系試料) の研究を行ってきた。三元系試料は Si, Al, Fe, Mg など安価な金属元素で構成され、環 境親和性も高い材料である。また、金属元素 種の変更や組成比を変えること、合成条件を 変えることにより容易に吸着能力・特性の改 質が可能である。

これまでの研究成果から,三元系試料は組 成によりフッ化物イオンやヒ酸・亜ヒ酸に対 して高い選択性と吸着容量を有すること,さ らに炭酸イオンをほとんど吸着しないこと を明らかにしている。炭酸イオンは環境水に 普遍的に存在しており,陰イオン吸着の際に は阻害物質となるが,三元系試料は炭酸イオ ン以外にも共存イオンを含む温泉水からも フッ化物イオンやホウ酸イオンを除去でき, さらに吸着能力の再生もできることを確認 している。このような特性を活かせば,三元 系試料を有害イオン吸着剤として実用化で きる可能性は高いが,現時点での課題も存在 する。

【課題】

- i. 砒素とほう素の吸着量とイオン選択性の 向上に余地があること。
- ii. ヒ酸・亜ヒ酸の混在条件における吸着特性 の評価が不十分であること。
- iii. イオン吸着機構が十分に解明されていないこと。

2. 研究の目的

本研究では、三元素系複合含水酸化物を用 いた新規の有害イオン吸着剤の開発を目的 に、「吸着容量の向上」と「イオンの吸着機 構」を明らかにすることを目指し、下記の項 目について検討した。

【検討項目】

(1) 吸着量増大の検討

砒素(ヒ酸・亜ヒ酸)に対しては,構成金 属元素組成比(Si:Fe:Mg=0.1:0.8:0.1)を 基準に組成比をわずかに変えた試料を種々 合成し,ほう素(ホウ酸)に対しては(Si:Al:Mg =0.1:0.1:0.8)を基準に合成方法を変更し た試料を種々合成し,吸着等温線とイオン選 択係数から低濃度域で最も効率よく各陰イ オンを吸着する合成方法と組成比を明らか にする。

(2) ヒ酸・亜ヒ酸混在の吸着能力の検討

ヒ酸・亜ヒ酸混合液による吸着試験により 得られる試料液のヒ酸・亜ヒ酸をスペシエー ション分析し、ヒ酸・亜ヒ酸の同時処理能力 を明らかにする。

(3) 吸着機構の検討

三元系試料の構造はハイドロタルサイト 様構造(層状構造)とメソポーラス構造(多 孔質構造)の混成であることから,層間への イオン交換と細孔への吸着を考慮して,三元 系試料のイオン吸着機構を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 試料作成方法

三元系試料は、アルカリ性水溶液と金属元 素を溶解させた混合酸性水溶液を同時滴下 し、共沈により生成するスラリーを洗浄・乾 燥して得た。

砒素吸着用三元系試料として, Si-Fe-Mg系 試料を選択し,金属元素の mol 比が(Si:Fe:Mg) =(0.00:1.00:0.00), (0.10:0.80:0.10), (0.05: 0.90:0.05), (0.10:0.90:0.00), (0.20:0.80: 0.00), (0.00:0.90:0.10), (0.00:0.80:0.20) となるように合成した。以降,それぞれの試 料は SFM010, SFM181, SFM05905, SFM190, SFM280, SFM091, SFM082 と記す。

ふっ素とほう素吸着用の三元系試料として Si-Al-Mg 系試料を選択し, 金属元素のモル

比が(Si:Al:Mg)=(0.1:0.1:0.8), (0.15:0.15: 0.70), (0.10:0.20:0.70), (0.1:0.30:0.60) となるように合成した。以降, それぞれの試 料は SAM118, SAM1.5, SAM127, SAM136 と記す。

合成試料の構造特性の変化を XRD の回折 パターンおよび熱重量-示差熱(TG-DTA)曲 線の比較により確認した。また,各 SFM の ゼロ電荷点は,電位差滴定法によって測定し た。

(2) 吸着特性の検討

吸着試験はバッチ法により行った。SFM に 対してはヒ酸, 亜ヒ酸, リン酸を対象とし, SAM に対してはフッ化物, ホウ酸を対象とし た。各吸着質の測定には, ICP 発光分光分析 法, イオンクロマトグラフィー法, モリブデ ン青吸光光度法を用いた。なお, ヒ酸と亜ヒ 酸のスペシエーション分析は, 全量ヒ素濃度 を水素化物発生 ICP 発光分光分析法により測 定し, ヒ酸濃度をイオンクロマトグラフ法で 測定した後, 全量ヒ素濃度からヒ酸濃度を差 し引くことで亜ヒ酸の濃度を求めた。

4. 研究成果

(1) 合成した SFM の構造特性

図1にTEM 画像を示す。SFM010において 棒状粒子(Goethite の結晶)が観察された。 SFM181 では数 nm 程度の微小粒子の凝集体 と一部棒状粒子が観察された。その他の SFM については数 nm 程度の微小粒子の凝集体が 観察された。







図1 各 SFM の TEM 画像

図 2 に各 SFM の X 線回折図を示す。 SFM010 では Goethite (α -FeOOH) と Hematite (Fe₂O₃) のピークが確認された。SFM082 で は Ferrihydrite (Fe(OH)₃) と Hydrotalcite 様化 合物の弱いピークが確認された。その他の SFM については Ferrihydrite (Fe(OH)₃) の弱 いピークが確認された。

TEM および XRD の結果から, SFM010 は 結晶性の高い物質であるが,二元素・三元素 の SEM はほとんど非晶質であることが示さ れた。したがって,SiやMgの存在が Goethite への結晶成長を抑制していると考えられる。





(2) 各 SFM の密度および比表面積

表1に各SFMの密度および比表面積を示 す。密度はFe比の高さに依存することから, SiおよびMg比が増加するに伴い減少する傾 向が見られた。SFM010の単位体積あたりの 比表面積は394 m²·cm⁻³,非晶質のSFMは628 ~908 m²·cm⁻³であり,結晶構造を有すること によって単位体積あたりの比表面積が減少 すること,SiおよびMgの存在により比表面 積が増加することが明らかとなった。

表1 各 SFM の密度および比表面積

	Density	Specific surface area
	/g•cm ⁻³	$/m_{2} \cdot cm^{-3}$
SFM010	4.09	393
SFM05905	3.31	883
SFM181	2.96	876
SFM190	3.48	906
SFM280	3.22	872
SFM091	3.31	792
SFM082	2.76	627

(3) SFM の 砒素 吸着 特性

亜ヒ酸吸着能力の検討

各 SFM の亜ヒ酸吸着量の経時変化を図 3 に示す。亜ヒ酸の吸着平衡到達時間は, SFM091 > SFM05905 = SFM082 > SFM181 = SFM190 > SFM010 > SFM280 の順に速く,こ の傾向に組成比との相関は見られなかった。

表 2 に各 SFM のゼロ電荷点(PZC)を示す。 PZC とは,溶液中の金属酸化物粒子の表面電 荷がゼロになる pH のことであり, PZC より



も溶液の pH が低い場合には試料表面は正に 帯電し、高い場合には負に帯電する。溶液の pH と PZC から, 0 時間~吸着平衡時におい て SFM の表面は正に帯電していると判断で きる。このとき、電気的に中性な H₃AsO₃ は 内圏錯体を、負電荷を有する H₂AsO₃ は外圏 および内圏錯体の形成によって吸着される と考えられる。したがって、H₂AsO₃には正に 帯電した SFM 表面との静電引力が働くと考 えられる。各 SFM の主要成分相は含水酸化 鉄であることから、吸着サイトを表面の Fe に配位した水酸基であると仮定すると, SFM010, SFM05905, SFM190, SFM280, SFM091 は H₃AsO₃ と内圏錯体を形成し, SFM181とSFM082はH₃AsO₃とは内圏錯体を, H₂AsO₃とは内圏および外圏錯体を形成し吸 着したと推察される。

表2 各 SFM のゼロ電荷点(PZC)

	pH _{PZC}		
SFM010	7.5		
SFM05905	7.8		
SFM181	8.5		
SFM190	8.7		
SFM280	8.4		
SFM091	9.2		
SFM082	9.4		

② ヒ酸吸着能力の検討

亜ヒ酸と同様に初期濃度1.5 mg As・L⁻¹で各 SFM のヒ酸吸着量の経時変化を測定した。酸 の吸着平衡は SFM091>SFM05905=SFM082 >SFM190>SFM181>SFM010>SFM280 の 順に速く,この傾向に組成比との相関は見ら れなかった。

③ 陰イオン吸着選択性の検討

表3に各SFMの陰イオンに対する分配係数(*Kd*)を示す。全てのSFMにおいて,亜ヒ酸およびヒ酸イオンに対する選択性は高かった。その他の,リン酸イオンが高い選択性を示したことから,ヒ素の吸着阻害になると考えられる。

表3 各 SFM の陰イオンに対する分配係数 (Kd /100)

Kd/100	SFM010	SFM05905	SFM181	SFM091	SFM082
AsO ₃ ³ -	132	3757	1142	3747	2572
AsO43-	107	678	286	702	765
PO43-	94	693	314	2538	1971
SO_4^{2}	18	3	3	3	6
F-	43	4	13	12	8
NO ₃ -	1	2	5	6	4
CO32-	29	<1	<1	<1	<1

④ 亜ヒ酸とヒ酸に対する吸着等温線

図 4 に亜ヒ酸に対する SFM05905 と SFM091 の吸着等温線を示す。どちらの試料 も平衡濃度の増加に伴う平衡吸着量の増加 を示しており, 亜ヒ酸吸着の濃度依存性が確認された。また, どちらも 20~60 mg·L⁻¹の 平衡濃度範囲で一度飽和に達するが, さらに 高濃度になると平衡吸着量は再度上昇した。単分子層吸着により飽和に達した表面上で起こる多分子層吸着として, 表面沈殿の生成が知られている。すなわち, この2度目の上昇は亜ヒ酸の多分子層吸着による表面沈殿の生成を示唆している。したがって, 各 SFM の亜ヒ酸吸着は平衡濃度 60 mg·L⁻¹以下では 内圏錯体の形成による単分子層吸着であり, それより高濃度では表面沈殿の生成による多分子吸着であると考えられる。

図5にヒ酸に対する吸着等温線を示す。ヒ酸においても平衡濃度の増加に伴い平衡吸着量も増加したことから、ヒ酸吸着の濃度依存性が確認された。また、SFM05905では平衡濃度が10~60 mg・L⁻¹、SFM091では10~40 mg・L⁻¹の範囲において一度飽和に達するが、より高い平衡濃度で再び上昇が見られた。そのため、SFM05905では平衡濃度が10~60 mg・L⁻¹、SFM091では10~40 mg・L⁻¹の範囲で 内圏錯体の形成による単分子層吸着、それ以上の平衡濃度では表面沈殿の生成による多分子層吸着が起こると推測される。





図 5 E酸に対する SFM05905(○) and SFM091(●) の吸着等温線

⑤ リン酸のヒ酸・亜ヒ酸吸着への影響

図6にヒ酸単独,図7に亜ヒ酸単独,図8 にリン酸単独の吸着等温線を示し、それぞれ の図にヒ酸・亜ヒ酸混在系([a])、ヒ酸・リン 酸混在系([b])、亜ヒ酸・リン酸混在系([c]) における吸着量のプロットを示す。混在系に おける全てのプロットは吸着等温線の下に 存在しており、混在系では単独系に比べて吸 着量が低下したことから、ヒ酸・亜ヒ酸・リン 酸は吸着サイトを競合している可能性が示 された。 各図中に記載した,混在系の吸着減少量を 比較すると,亜ヒ酸・リン酸混在系における 亜ヒ酸吸着量の減少量が最も大きく,リン酸 はヒ酸よりも亜ヒ酸の吸着阻害因子になり やすいと考えられる。

吸着等温線の結果から、単分子層吸着段階 において SFM 1g 当たりの亜ヒ酸吸着量はヒ 酸・リン酸の約2倍であった。したがって、 ヒ酸とリン酸吸着には亜ヒ酸の2倍の吸着サ イトが使用されていると仮定すると、ヒ酸/ 亜ヒ酸/リン酸混在系における、SFM 1g 当た りの吸着に用いたサイト数は以下のように 示される。

- [a] と酸・亜ヒ酸混在系: (0.30×2)+0.67=1.27 mmol・g⁻¹
 [b] と酸・リン酸混在系: (0.32×2)+(0.32×2)=1.28 mmol・g⁻¹
- (0.52×2)+(0.52×2)=1.28 mmor g [c] 亜ヒ酸・リン酸混在系:

 $0.54 + (0.37 \times 2) = 1.28 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$

[a], [b], [c]の値はほぼ等しいことから, 亜 ヒ酸, ヒ酸, リン酸は吸着サイトを共有し合 い, 亜ヒ酸は吸着サイトを1つ用いる単核単 座錯体または単核二座錯体, ヒ酸とリン酸は 吸着サイトを2つ用いる二核二座錯体を形成 すると推察された。

ゲータイトのヒ素吸着に関して, Sun ら¹⁾ はヒ酸・亜ヒ酸が水素結合または二核錯体の 形成により吸着すること, Manning ら²⁾は亜 ヒ酸が二座配位二核錯体の形成により吸着 すること, またゲータイトのリン酸吸着に関 して, Parfitt ら³⁾はリン酸が表面水酸基に架 橋二核錯体として強く吸着することを報告 している。SFM091 の主要成分相は非晶質含 水酸化鉄であることから, SFM091 もゲータ イトと同様な吸着機構である可能性が高い。 しかし, 亜ヒ酸は吸着サイトを1つ用いる単 核単座錯体または単核二座錯体という本研 究結果は, 既報のゲータイト上での亜ヒ素吸 着の考察とは異なる。この理由として、 SFM091 とゲータイトの結晶性の違い、PZC の差, ゲータイトに含まれていない Mg の存 在が吸着に関与している等様々なこと考え られるが、現段階では不明である。したがっ て今後は、溶液化学的なアプローチだけでな く,赤外吸収分光法やラマン分光法等を用い, 原子の結合状態を確認することで吸着機構 を解明していく必要があると言える。

(4) 合成した SAM の構造特性

各 SAM の XRD パターンを Mg-Al 型ハイ ドロタルサイト(HT)と比較した結果,いず れの SAM も層状複水酸化物が主要な構成成 分相であることが示された。

(5) 各 SAM のふっ素・ほう素吸着特性

- 各 SAM のフッ化物イオン吸着における初 期濃度の影響
 - 各初期濃度における各 SAM のフッ化物イ



は、初期濃度の上昇とともに吸着量は増加したが、9 mmol·L⁻¹ から 13 mmol·L⁻¹ に上昇しても吸着量の増加は少なく、SAM127 とSAM136 では吸着量が減少した。フッ化物イオン吸着前後で XRD 回折パターンに変化はなく、高濃度フッ化物イオンの吸着における吸着量の減少は結晶構造の変化とは関連がなかった。

 各 SAM のホウ酸吸着における初期濃度の 影響

各初期濃度における各 SAM のホウ酸吸着 量を図 10 に示す。初期濃度 5 mmol·L⁻¹まで は SAM118 の吸着量が高かったが,濃度の上 昇とともに各 SAM で吸着量の差は小さくなった。また、23 mmol·L⁻¹では極端に吸着量が 高くなった。各 SAM において、ホウ酸吸着 前後の XRD 回折パターンより新たな結晶相 は確認できず、また積層構造は維持されてい ることが示された。

Mg-Al型HTでは250mg・L⁻¹ホウ酸水溶液 によるホウ酸吸着試験後に基底面(003)およ び(006)が低角度側にシフトしており,層間幅 が広がったことが報告されている⁴⁾。しかし, SAMにおいては23mmol・L⁻¹(約249mg・L⁻¹) のホウ酸溶液でも吸着前後のXRDの回折パ ターンに変化はなく,層構造は維持されてい た。したがって,SAMの層構造はMg-Al型 HTの層構造に比べて柔軟性が低く,層間サ イズよりも大きなイオンや分子は層間に保 持されない可能性が高い。すなわち,フッ化 物イオンであれば層間が吸着サイトとして 機能するが,ホウ酸に対しては層間以外,例 えば表面や非晶質相が吸着サイトとして機 能すると考えられる。



SAM118 SAM1.5 SAM127 SAM136

図9 各初期濃度における各 SAM のフッ化物イオン



<引用文献>

- X.Sun, H. E. Doner, An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR, Soil Sci, 161, 1996, 865-872.
- 2) Bruce A. Manning, Mathew L. Hunt, Christopher Amrhein, Jory A. Yarmoff, Arsenic (III) and

Arsenic (V) reactions with zerovalent iron corrosion products, Environmental Science and Technology, 36, 2002, 5455-5461.

- Parfitt. R.L, Anion adsorption by soils and soil materials, advance in Agronomy, 30, 1978, 1-50.
- A. N. Ay et al., Boron removal by hydrotalcite-like, carbonate-free Mg-Al-NO₃-LDH and a rationale on the mechanism, Microporous and Mesoporous Materials, 98, 2007, 1–5.
- 5. 主な発表論文等
- 〔雑誌論文〕(計2件)
- <u>桑原智之</u>,松村麻由,前野真一,<u>佐藤利夫</u>, 組成比の異なる Si-Fe-Mg 系複合含水酸化 物の地下水中ヒ素の吸着特性, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.23, 2016, 15-24.
- ② <u>桑原智之</u>,福井 惇,前野真一,<u>佐藤利夫</u>, Si-Al-Mg 系複合含水酸化物のフッ化物イ オン吸着能力再生特性, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.22, 2015, 261-267.
- 〔学会発表〕(計8件)
- (1) 安田拓馬・<u>桑原智之</u>・前野真一・<u>佐藤利夫</u>, Si-Fe-Mg 系複合含水酸化物のヒ酸・亜ヒ酸・リン混在系でのヒ素吸着特性,第61 回粘土科学討論会,2017年9月.
- ② 前野真一・<u>桑原智之</u>・佐藤利夫, Si-Al-Mg 系複合含水酸化物のフッ素・ホウ素吸着能 に対する濃度・pH 依存性の検討,第 51 回日本水環境学会年会,2017年3月.
- ③ 松村麻由・桑原智之・前野真一・佐藤利夫, 鉄含有率の高いSi-Fe-Mg 系複合含水酸化 物のヒ素吸着能力の評価,第50回日本水 環境学会年会,2016年3月.
- ④ <u>桑原智之</u>・松村麻由・前野真一・<u>佐藤利夫</u>, 組成比の異なる Si-Fe-Mg 系複合含水酸化 物のヒ素吸着特性の比較, 無機マテリアル 学会第131回学術講演会, 2015年11月. 他4件
- 〔その他〕
- ホームページ等

新規無機吸着材料の開発と有害イオンの制 御

http://www.shimane-u.ac.jp/announce/files/PDF_seisi/seisi76.pdf

6.研究組織
(1)研究代表者
桑原 智之(KUWABARA, Tomoyuki)
島根大学・生物資源科学部・准教授
研究者番号:10397854

(2)研究分担者

佐藤 利夫 (SATO, Toshio) 島根大学・生物資源科学部・教授 研究者番号: 40170766