

# いくつかの共同研究の成果と感想

重松 浩気 (久留米高専 材料工学科)

key words: ひ素、牡蠣殻、水生植物、廃棄、実用化

## 1. はじめに

福岡県南部地方(柳川市、大川市、八女市、浮羽郡)では、地下水、湧水、井戸水などから平成5年12月より施行された「水質基準に関する省令」のひ素基準値、 $0.01 \text{ mg/l}$ を超えた、あるいは超えないけれども基準値に近い濃度を含むひ素イオンが検出され、現在でもその一部は飲料水や農業用水として用いられており社会問題になっている。久留米高専では、従って水溶液中のひ素イオンを除去し、除去した後に出来る残渣を廃棄しやすいように処理する方法の確立とそれら全体の処理法についての実用化を目指して2社(以後A社、B社)と共同研究を行った。著者はこの他、久留米市ごみ焼却場から排出される主灰の焼成による固化に関する共同研究、ごみの内城菌によるバイオ処理に関する共同研究なども行ったが、ここでは、水溶液中のひ素イオンを除去する研究についてのみ、研究結果や実用化に向けての問題点などを報告する。表1に、A社とB社との共同研究のテーマを紹介した。

表1. 企業との共同研究テーマ

企業	共同研究テーマ
A社	カルシウム系鉱物を用いた水溶液中のひ素除去および除去物の処理法の確立
B社	水生植物による水溶液中のひ素イオンの吸収除去

表1に示した共同研究は、ともに3年契約で、1~2年は基礎研究に3年目から実用化に関する研究を行うということであった。

## 2. 研究結果

### 2-1. 焼成牡蠣殻および焼成石灰岩による水溶液中のひ素イオンの吸着除去

水溶液中のひ素イオンの除去について、久留米高専と企業の見解が一致した点は以下の通りである。

- (あ) 吸着剤の原料は安価で日本に豊富にある。
  - (い) 原料を吸着剤にするまでの処理コストが低い。
  - (う) 吸着残渣を低コストで処理し廃棄しやすくする。
- 以上の要求を満たすために、吸着剤原料は石灰岩と牡蠣

殻にした。それらを800で焼成し、200 mesh以下の粉末にし吸着剤とした。焼成牡蠣殻吸着剤を使用し、水溶液中のひ素イオンの初濃度を10ppbから1000ppmまで広範囲に変化させ、十分に吸着平衡に到達させた後、(1)式に示すLangmuirの吸着等温式を用いて(2)式により解析した結果を図1に示す。

$$A_s(\text{離脱}) = A_s(\text{吸着}) \cdot \cdot (1)$$

$$\frac{C_e}{n} = \frac{1}{b n m} + \frac{C_e}{n m} \cdot \cdot \cdot (2)$$

(2)式中の $C_e$ は吸着平衡時の水溶液中のひ素濃度( $\text{mol/l}$ )、 $n$ は吸着平衡に到達するまでに吸着剤1g当りに吸着されたひ素のモル数( $\text{mol/g}$ )、 $b$ は(1)式の平衡定数、 $n m$ は吸着剤1g当りの最大吸着量( $\text{mol/g}$ )である。

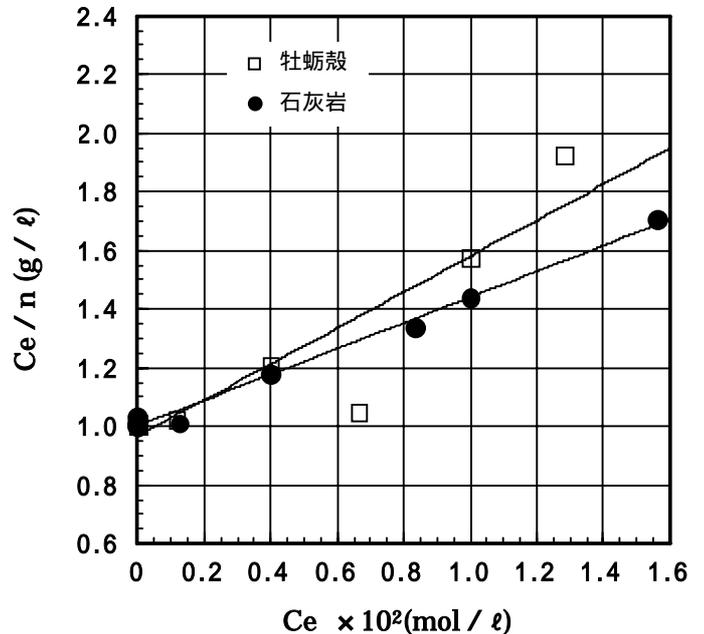


図1 初濃度を变化させた時の平衡ひ素濃度と吸着量との関係(水溶液温度30)

図1から明瞭なように、焼成牡蠣殻も焼成石灰岩もLangmuirの等温吸着式に良好に合致することがわ

かる。図1の各直線の勾配から吸着剤への最大吸着量  $n_m$  が、また切片から(1)式の平衡定数  $b$  の値が得られる。これらの値を表2に示した。

表2.(1)式の平衡定数  $b$  と最大吸着量  $n_m$

吸着剤	焼成牡蠣殻		焼成石灰岩	
	$b$	$n_m$	$b$	$n_m$
Total As	$2.01 \times 10^4$	0.0069	$1.89 \times 10^3$	0.01
As <sup>3+</sup>	$2.89 \times 10^4$	0.0067	$5.44 \times 10^3$	0.01

表2の特に(1)式の平衡定数の値  $b$  が焼成石灰岩が  $10^3$  の、焼成牡蠣殻が  $10^4$  のオーダーであることから吸着側に大きく傾いており、両者とも優れた吸着剤であることが分かった。

### 2-2. 水生植物による水溶液中のひ素イオンの吸収除去

B社との共同研究では、野生に見られ、繁殖力の強い土壌に根を張らない水生植物、つまり浮草類を使って水溶液中のひ素イオンを吸収除去する方法の確立を目指して行われた。



図2. ボタン浮草のひ素吸収実験  
(水溶液 2ℓ、As 初濃度 10ppb)

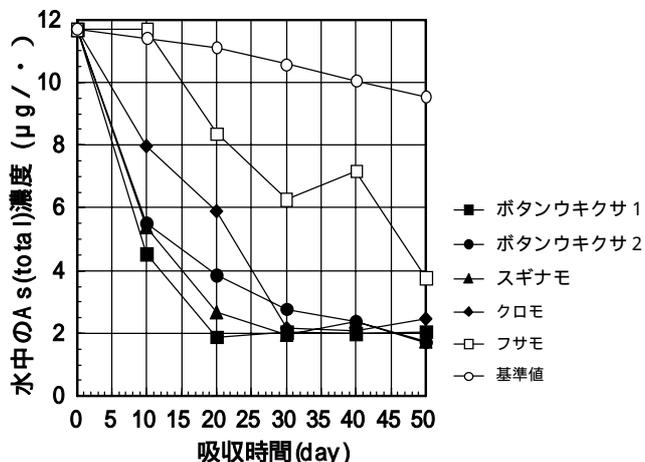


図3 いくつかの水生植物のひ素吸収量と吸収日数との関係

図2に、温室にセットされたビーカーに As<sup>3+</sup> 初濃度 10ppb を含む水溶液 2ℓ にボタン浮草を浮かべて吸収実験を行っている様子を示した。その水溶液から 10 日毎に 50ml 水溶液を採取し、ろ過後ひ素の分析を行った。その結果を図3に示す。図3より、用いたどの浮草も吸収速度に差は見られるが、ひ素イオンを良好に吸収し、しかも枯れや衰弱など、ひ素による障害も観察されなかった。図3の結果は水溶液中の初濃度が 10ppm であったが、初濃度を 20ppm と高くしても吸収活動に障害は見られず、またホテイアオイについては、11月から翌年の1月まで冬季に本実験を行ったが、障害なくひ素を吸収することが判明した。

### 3. 実用段階における問題点

#### 3-1. 焼成牡蠣殻吸着剤の場合

牡蠣殻を 800℃ で焼成すると、酸化カルシウム粉末になり、ひ素を含む井戸水や湖水に吸着剤として使用しにくい。つまり、ひ素を吸着したスラッジ処理が煩雑になるからである。そこで吸着剤として実用化するために以下の提案をA社に行った。

(あ) 焼成牡蠣殻粉末に少量の粘結剤を加え加圧成形し、それを穴あきプラスチック材に入れて、フロート型にする。

(い) 牡蠣殻の骨格を残すように 500℃ で焼成し、それをネットに大量に入れて吊り下げる。

(う) 調整した牡蠣殻粉末を適当な溶射条件で表面が酸化した鉄材に溶射し、それを吊り下げる。

以上は久留米高専側の提案であるので、積極的に協力してくれるプラスチック会社や溶射をおこなっている企業を捜したが、その段階でA社は久留米高専との共同研究から手を引いた。実用化に関してはA社独自で開発するとのことであった。

#### 3-2. 水生植物の場合

水生植物による水溶液中のひ素吸収除去の実用化に向けて福岡県南部の湧水池(現在でも果物の農業用水として使用されている)に水生植物を育成してテストしてみる計画となりB社も了承した。しかし、その湧水池を利用している共同体から、その実験計画に中止の要請が入った。その理由については明確でない。

### 4. まとめ

いくつかの著者らの共同研究の中で、ひ素除去に関するものを紹介したが、基礎研究は比較的容易であるが実用化に関しては、技術面での総合化、企業との関連、社会的背景など困難な問題があることが判明した。