

ヒ素の上水汚泥による吸着除去－豊平川を例として

北海道大学大学院工学研究科
北海道大学大学院工学研究科

学生員 ○坂倉 季彦
フェロー 渡辺 義公

1. はじめに

ヒ素(As)の曝露とがん発生の因果関係に関する多くの疫学的調査結果から、ヒ素は発がん物質であると結論付けられている。世界保健機関(WHO)によりヒ素濃度の水質基準は $10 \mu\text{g/L}$ 以下と定められており、飲料水中のヒ素濃度を数 $\mu\text{g/L}$ レベルで管理する必要がある。

札幌市の水道水源である豊平川では、上流の定山溪温泉地域で発生しているヒ素の影響により高濃度のヒ素が検出されており、白川浄水場ではヒ素を含んだ原水を処理している。そこで、定山溪より下流に位置する玉川橋付近に堰を設け、ヒ素を高濃度に含む河川水を堰から下流にバイパスさせ、白川浄水場下流に位置するヒ素除去施設でヒ素濃度を下げた後、再び河川に放流する方法が札幌市水道局より計画の一つとして検討されている(図-1)。

本研究ではヒ素除去施設で、ポリ塩化アルミニウム(PAC)を凝集剤として用いている浄水場から排出される上水汚泥を、ヒ素吸着剤として再利用することを検討している。本研究では、上水汚泥に含有される PAC 由来のアルミニウム水酸化物によるヒ素吸着能の測定を目的として、上水汚泥による河川水中からのヒ素吸着実験を行い、最適 pH、吸着率、吸着等温線を求め、ヒ素吸着能を測定した。また、ヒ素吸着上水汚泥からのヒ素溶出濃度を測定し、埋め立て処分が可能であるかを検討した。

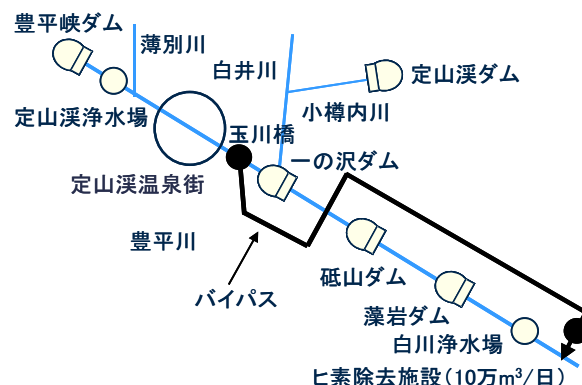


図-1 豊平川水道水源水質改善事業に関わる対策案

2. 実験方法

2-1 最適 pH の決定

ヒ素濃度 $280\text{--}410 \mu\text{g/L}$ の玉川橋付近から取水した河川水に HCl 及び NaOH を用い pH $2.5\text{--}10.0$ の範囲で調整した後、吸着剤として定山溪浄水場から排出されたヒ素を含まない上水汚泥(アルミニウム重量比 17%)を添加した。上水汚泥添加後、ジャーテストにより急速攪拌 (150 rpm) 3 分、緩速攪拌 (50 rpm) 20 分及び 45 分静置した。静置後 pH 及びヒ素濃度を測定した。上水汚泥添加濃度を濁度として評価した。また、上水汚泥の含水率による影響を検討するため含水率の異なる汚泥(含水率 0, 65, 97%)を用いて実験を行った。

2-2 最適 pH における吸着率および吸着等温線

河川水(pH $7.0\text{--}7.4$)は HCl を用い pH 5.0 に調整し、上水汚泥(含水率 97%)を添加した。汚泥添加後 150 rpm で攪拌させ一定時間ごとにヒ素濃度を測定し、上水汚泥へのヒ素吸着率及び吸着等温線を求めた。また、水温の影響を検討するため河川水の温度を 5°C 及び 20°C に設定して実験を行った。

2-3 ヒ素吸着上水汚泥からのヒ素溶出

蒸留水にヒ酸水素ナトリウム七水和物を添加し、ヒ素濃度 $4.2 \times 10^4\text{--}4.8 \times 10^4 \mu\text{g/L}$ (平均 $4.5 \times 10^4 \mu\text{g/L}$)の溶液を作成した。溶液を 20°C 、pH 5.0 に調整させ含水率 97%の上水汚泥を添加後、ジャーテストにより 150 rpm で 6 時間攪拌しヒ素を吸着させた後、溶液中のヒ素濃度を測定した。その後、溶液を 1 時間静置させ上澄み水を捨て、残留したヒ素吸着汚泥を 110°C で 48 時間乾燥させた(含水率 0%)。乾燥させたヒ素吸着汚泥を乳鉢で粉末状に砕き、バイアル瓶中に 1.0 g 添加した。その後、バイアル瓶中に HCl 及び NaOH を用いて pH $1.5\text{--}13.0$ に調整した超純水 10 ml を添加し、振とう機を用い 20°C で 6 時間振とうすることで上水汚泥からヒ素を溶出させた後、ヒ素濃度を測定した。

3. 結果と考察

3-1 最適 pH の決定

図-2 に pH の違いによる上水汚泥(含水率 0, 65, 97%)あたりのヒ素吸着量の変化及び各 pH 範囲におけるヒ素の優先的な形態を示す。pH は静置後の値を用いた。図-2 から明らかなように pH 5.0 付近で高いヒ素吸着能が観察された。ヒ素は河川水中での通常の pH では主に H_2AsO_4^- 及び HAsO_4^{2-} として存在している。またアルミニウム水酸化物は次に示すイオン交換反応を通じて、ヒ素の吸着除去が可能とされている¹⁾。

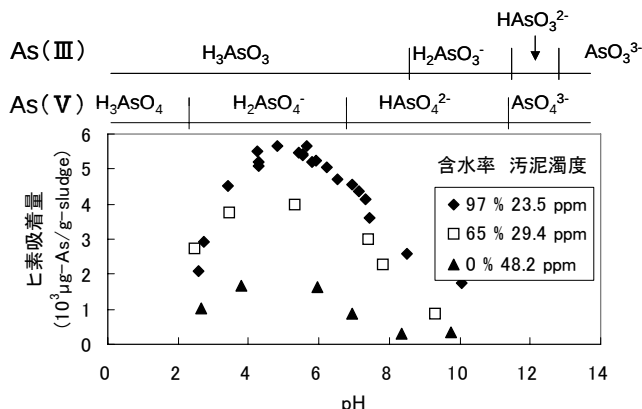
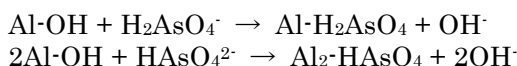


図-2 上水汚泥のヒ素吸着能に及ぼす pH の影響

ヒ素はpH 5.0付近では H_2AsO_4^- として優先的に存在しており、上記の式により、 H_2AsO_4^- はアルミニウム水酸化物により効率的に吸着されることがわかる。さらにpH 5.0付近においてのアルミニウム水酸化物は多価の正電荷溶解性ポリマーイオン及び架橋作用を有する不溶性アルミニウムが存在し、良好なフロックを形成できることから、pH 5.0付近がヒ素の吸着には最適であると言える。また、図-2に示したように上水汚泥の含水率の低下によりヒ素吸着能の低下が観察された。含水率が低下することで、上水汚泥中のアルミニウム水酸化物の形態が変化し、吸着能が低下したと考えられる。また、今回はアルミニウム重量比17%の上水汚泥を用いたが、先に示したイオン交換反応式からも上水汚泥のアルミニウム含有率により吸着能は異なると考えられる。

3-2 最適 pH における吸着率及び吸着等温線

図-3 に pH 5.0 におけるヒ素の吸着率を示す。水温による吸着率の大きな変化は観察されなかったことから、低温においても吸着速度の減少は小さいと考えられる。また、攪拌開始から 6 時間経過後に pH を測定した結果、上水汚泥添加量に関わらず pH は 1 程度上昇していた。先に示したイオン交換反応により放出された OH^- が影響し pH が上昇したと考えられる。

図-4 に pH 5.0 における吸着等温線を示す。Langmuir 式で算出した飽和吸着量は 5℃では $0.97 \times 10^4 \mu\text{g-As/g-sludge}$ 、20℃では $1.4 \times 10^4 \mu\text{g-As/g-sludge}$ であった。水温の低下により吸着量の減少が観察された。これは先に示したアルミニウム水酸化物によるヒ素の吸着はイオン交換反応で生じており、このような化学吸着反応は水温の低下により吸着能が低下するためだと考えられる。また、上水汚泥によるヒ素の飽和吸着量は活性炭(AC)によるヒ素飽和吸着量 ($0.75 \times 10^4 - 1.5 \times 10^4 \mu\text{g-As/g-AC}$) とほぼ同様の値を示したことから、上水汚泥はヒ素の吸着剤として実用可能な吸着量を示すと言える²⁾。

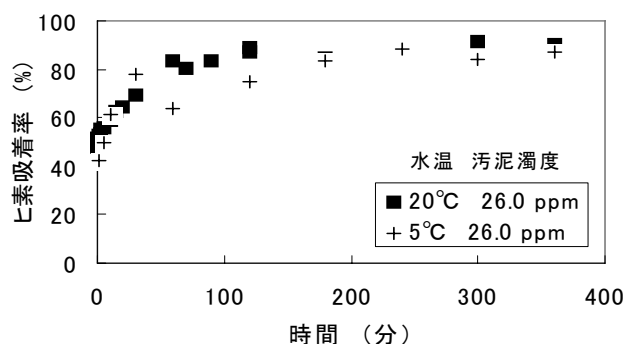


図-3 ヒ素の吸着率に及ぼす水温の影響

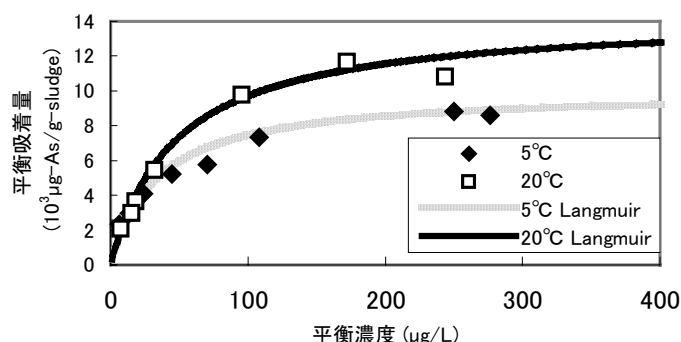


図-4 ヒ素の吸着等温線に及ぼす水温の影響

3-3 ヒ素吸着後上水汚泥からのヒ素溶出

図-5 にヒ素吸着後上水汚泥からのヒ素溶出濃度を示す。ジャーテストによる 6 時間攪拌後のヒ素濃度から上水汚泥に吸着されていたヒ素吸着量は図-4 より $0.63 \times 10^4 - 0.85 \times 10^4 \mu\text{g-As/g-sludge}$ (平均 $0.73 \times 10^4 \mu\text{g-As/g-sludge}$) と推測される。pH 4.0-8.0 でのヒ素溶出濃度は最大 6.0 $\mu\text{g/L}$ であった。この値は WHO により定められている水質基準である 10 $\mu\text{g/L}$ 以下であった。ただし、pH 1.5 及び pH 13.0 での溶出濃度はそれぞれ 490 $\mu\text{g/L}$ 、 $5.2 \times 10^4 \mu\text{g/L}$ であった。ヒ素は上水汚泥中のアルミニウム水酸化物とイオン交換反応により吸着されるため、アルミニウムが溶出しない pH 域(pH 4.0-8.0)におけるヒ素の溶出は非常に低い値となったと考えられる。

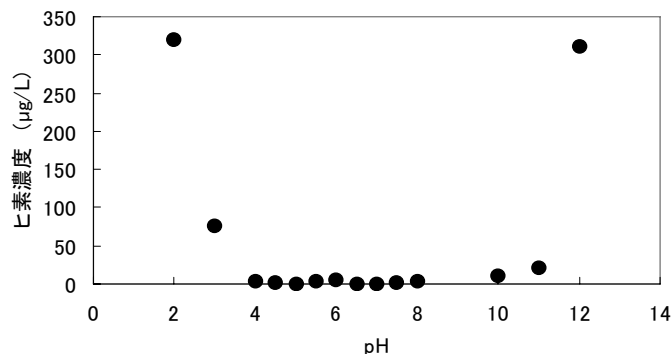


図-5 ヒ素吸着後上水汚泥からのヒ素溶出における pH の影響

4. 結論

上水汚泥はヒ素の吸着剤として実用可能な吸着能を示し、最適 pH は 5.0 付近であった。また、低温で飽和吸着量は低下したが、吸着速度に及ぼす影響は低いことが示された。ヒ素吸着後処理水の pH の上昇が観察されたことから、処理水の pH 調整に有利に働くと言える。さらに pH 4.0-8.0 における、ヒ素吸着上水汚泥からの水中へのヒ素溶出濃度は水質基準である 10 $\mu\text{g/L}$ 以下であったことから、雨水等によるヒ素吸着汚泥からのヒ素の溶出は非常に低いことが示唆され、ヒ素吸着上水汚泥の埋め立て処分は可能であると考えられる。今後は吸着後ヒ素の有効利用について検討する予定である。

参考文献

- 1) Sang-Hyup Yi. et al. (2003) Arsenic Removal by MF Membrane with Chemical Sludge Adsorption and NF Membrane Equipped with Vibratory Shear Enhanced Process; Water Supply Vol3 No5 pp 303-310 IWA Publishing
- 2) Masakazu Iwamoto. et al. (2002) Highly Effective Removal of Arsenate and Arsenite Ion through Anion Exchange on Zirconium Sulfate-Surfactant Micelle Mesostructure, Chemistry Letters pp. 814-815