

ヒ素を含む有毒な水を人工ゼオライトで無害化する

－ 鉄型人工ゼオライトによるヒ素の吸着除去 －

愛媛大学名誉教授 逸見彰男

1) はじめに

私たち人間が住んでいる地球の表面の部分には、平均して、1 kg あたりに1～5 mg のヒ素が含まれているといわれています。ヒ素は、これまで、木材の防腐剤、シロアリの防除剤、農薬、医薬品などの用途に使われましたが、毒性の害があるとのことで、これらの用途にはほとんど使用されなくなっています。最近では、レーザーダイオード、発光ダイオードや太陽電池など製品に使うガリウムヒ素半導体やコピー機感光体の半導体ガラスなどの原料としての用途が広がっています。

ヒ素は、微量ならば、人間を含めてすべての生き物にとって、正常な発育と生命活動をしていくうえで欠かせない成分元素の一つですが、量を過ぎると、毒性を示します。毒性には、少量づつ長期間にわたって取り込んだ時に起こる慢性ヒ素中毒と、体内に一度に多量取り込んだ場合に発生する急性ヒ素中毒とがあります。慢性中毒では、皮膚の全体に黒ずんだ色素が沈着して（皮膚の色素が抜けて白くなる症状が合併することもある）、皮膚がんなどが発生する他、末梢神経障害でしびれ感が出たり、鼻からの出血や鼻中隔穿孔の障害が現れるとされています。急性中毒は、公益社団法人・日本薬学会によれば、「ヒ素摂取後、1時間以内に症状が現れる。症状は胃腸型（下痢、嘔吐、悪心、腹痛、脱水など）と麻痺型（呼吸中枢抑制など）に分類される。大量摂取の場合は激しい胃腸炎を起し、水様または出血性下痢（コレラ様下痢症状）を伴い、体温や血圧が低下する。また神経系の障害、栄養障害を起し、さらに重症の場合は、皮膚潰瘍、黒皮症、角化症、爪の萎縮、黄疸や尿量の減少を起す。亜ヒ酸のおおよその致死量は100～300 mgである。作用機序は酵素内のSH基と結合して、酵素系を阻害することである。」となっています。

ヒ素による汚染は、人為的なものと、自然的に引き起こされる汚染があります。人為的な環境汚染は、過去に木材防腐剤などに使われたヒ素で引き起こされる汚染や、現在、ヒ素を原料にする半導体の製造などに由来するものなどがあります。自然的に引き起こされる汚染は、例えば、ヒ素を多量に含む地質からなる地域の地下水汚染などです。ヒ素が引き起こす地下水などの水の汚染問題が、世界的な規模での深刻な環境問題となっています。例えば、バングラデシュでは、約3500万人の人びとがヒ素に汚染された水を飲んでいることがわかり、この国の多くの人々に深刻な障害がでているそうです。バングラデシュだけでなく、インド、ネパール、中国、アルゼンチン、日本、ベトナム、アメリカなどの多くの国で地下水のヒ素汚染が報告されていますことから、今、ヒ素を除去する新しい技術が求められているのです。そこで、今回は、鉄型人工ゼオライトを使って、水中のヒ素を吸着して除去する技術について述べます。

2) 鉄型人工ゼオライトはヒ素を効果的に吸着する

鉄の化合物の一つである水酸化鉄は、ヒ素を吸着することができます。水酸化鉄の塊の

表面には、鉄 (Fe) に、酸素 (O) と水素 (H) がつながってできた水酸基 (OH、ヒドロキシグループとも呼ぶ) が結合した Fe-OH の構造がたくさん存在します。この Fe-OH は、ヒ素 (As) と出会うと、Fe-O-As という強い結合を生じて As を強力に吸着する性質があります。一方、水酸化鉄の塊の内部は、水酸基の両側に鉄がつながってできた Fe-OH-Fe の構造となっています。この Fe-OH-Fe は、ヒ素を吸着する力は大きくありません。図-1 と図-2 に、それぞれ、水酸化鉄の大きな塊と小さな塊を模式的に示します。両図から明らかのように、小さな塊のほうが、表面が多くなりますので、ヒ素を吸着するには有利です。



図-1 水酸化鉄の大きな塊

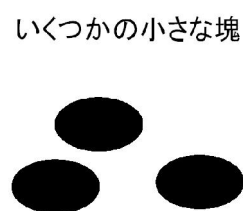


図-2 水酸化鉄の小さな塊

しかし、小さい塊の水酸化鉄をそのままにしておくと、容易に凝集がおこって、大きな塊になってしまいます (図-3 参照)。そこで、図-4 のように、小さい塊を堅い固体につなぎ止めることで、この凝集を防ぐ方法がよくとられます。堅い固体は、緻密な芯詰まりのことが多く、小さい塊は、固体表面にだけ留まります。つなぎ止めるための固体をゼオライトにしますと、ゼオライトは、ご存じのように、堅い固体ですが、スカスカで穴だらけのスポンジのような多孔質の物質ですので、図-5 に示しますように、水酸化鉄の小さい塊は、表面の部分とともに、内部にもつなぎ止められてしまいます。

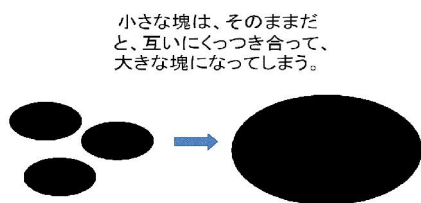


図-3 水酸化鉄の凝集

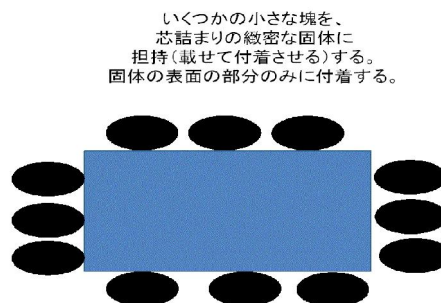


図-4 小さい塊を堅い固体につなぎ止める

いくつかの小さな塊を
スカスカで穴だらけのスポンジのような(多孔質)固体に
担持(載せて付着させる)する。
固体の表面の部分と内部に付着する。

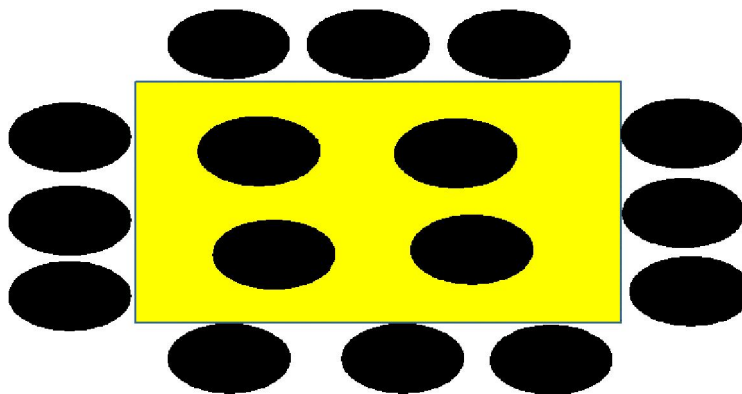


図-5 小さい塊をゼオライトにつなぎ止める

水酸化鉄の小さな塊をつなぎ止めるた人工ゼオライトのことを「鉄型人工ゼオライト」と呼んでいます。ヒ素は、ゼオライトの内部にも入って行きますので、鉄型人工ゼオライトは、効果的にヒ素を吸着できるのです。

3) 鉄型人工ゼオライトをつくる

できたばかりの人工ゼオライトは、普通、その表面や内部の部分にナトリウムがからみつけた「ナトリウム型人工ゼオライト」です。ナトリウムと鉄を入れ替えることで、鉄型人工ゼオライトをつくることができます。作り方の一例をあげます。人工ゼオライトに、水に溶ける形の鉄化合物(例えば、塩化鉄など)の水溶液を加えます。鉄を、ヒ素の吸着に適する水酸化鉄の小さな塊(「ヒドロキシ鉄イオン」の状態にするとヒ素を強く吸着するFe-OHが多く存在するようになる)にするためには、水溶液の濃度とpHが大切です。濃度やpHが高すぎると、水酸化鉄は、大きな塊になってしまいます。低すぎると、ヒドロキシ鉄イオンができません。また、pHが低すぎると、ゼオライトが壊れることもあります。ヒドロキシ鉄イオンをうまくゼオライトに載せた鉄型人工ゼオライトを得るには、一つの目安ですが、鉄の濃度を0.1 ~ 1M (Fe mol/L)にして、pHを3 ~ 4に保ちながら処理します。

4) ヒ素の吸着

我々が行った鉄型人工ゼオライト(iron modified artificial zeolite)による水中ヒ素の吸着実験の結果(E. A. Shukla, E. johan, T. Henmi and N. Matsue : Arsenate adsorption on iron modified artificial zeolite made from coal fly ash, Procedia Environmental Sciences 17、279 -

284 ページ、2013 年) を図-5 と図-6 に図に示します。

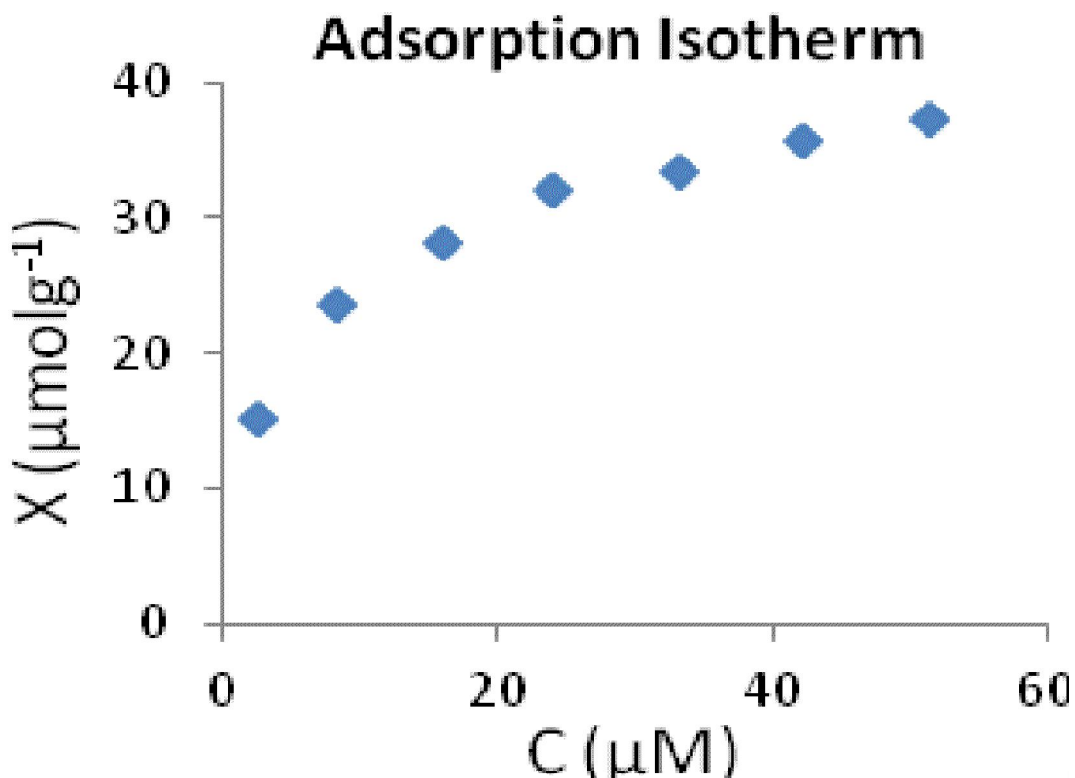


図-5 ヒ素の吸着 (吸着等温線)

図-5におきまして、「Adsorption Isotherm」とは、吸着等温線といわれており、吸着の実験で、濃度(平衡濃度)を変化させたときの吸着量(平衡吸着量)をグラフにプロットしたもののことです。ここで、平衡濃度とは、吸着が進んでいきますとヒ素の濃度は下がっていき、ある時間の後に吸着が止まり、濃度が一定になりますが、この時の濃度のことです。平衡吸着量も、同じように、吸着が進んでいきますと吸着されたヒ素の量は大きくなっていき、ある時間の後に吸着が止まり、吸着された量は一定になりますが、この時に吸着されているヒ素の量のことです。縦軸の X は、平衡吸着量で、鉄型人工ゼオライトの 1 g あたりが吸着するヒ素の量をマイクロモル ($\mu \text{ mol}$) で示しています。ヒ素は、原子量が約 74.9 ですので、 $1 \mu \text{ mol}$ は約 0.0000749 g (0.0749 mg) です。横軸の C は、平衡濃度です。単位は、 $\mu \text{ M}$ です。 $1 \mu \text{ M}$ は、水の 1 リットルに 1 マイクロモル ($\mu \text{ mol}$) のヒ素が溶けていることを意味します。つまり、1 リットルの水にヒ素が 0.0749 mg ほど溶けている濃度です。この吸着等温線からわかりますように、鉄型人工ゼオライトによるヒ素の吸着量は、ヒ素の濃度が高くなるにつれて、 $30 \mu \text{ M}$ くらいまではだんだんと大きくなりますが、それ以上の濃度では頭打ちを迎えてしまいます。今、図-5 のプロットを、図-6 のようなプロットに打ち替えてみます。

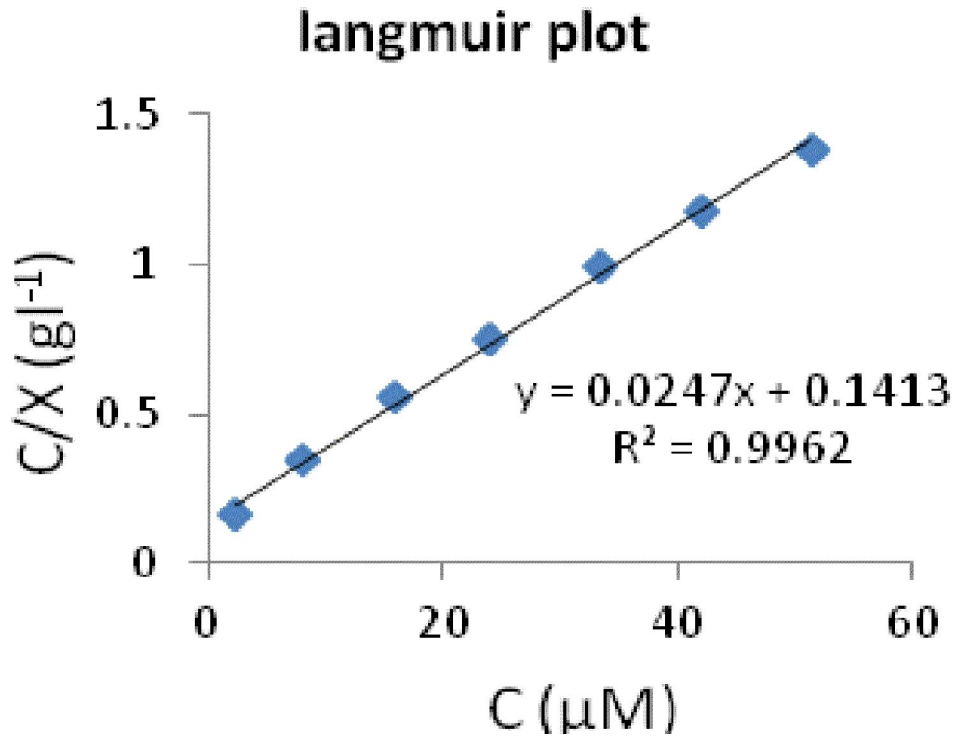


図-6 ヒ素の吸着 (ラングミュアのプロット)

図-6は、その横軸は図-5と同じく濃度ですが、その縦軸は、図-5の横軸である濃度を縦軸である吸着量で割った値で示したものです。このように示したものを「ラングミュアのプロット (Langmuir plot)」と呼んでいます。このプロットを見ることで、鉄型人工ゼオライトによる水中ヒ素の吸着が、ラングミュアという名前の科学者が研究して明らかにした吸着現象 (ラングミュア型吸着) かどうかを調べることができます。図-6のプロットは、直線になっており、その直線への適合性 (R^2) は0.9962と1にたいへん近いことから、直線によくあてはまっていることがわかります。直線にあてはまることは、ラングミュア型吸着であることをあらわしています。つまり、吸着したヒ素が、一枚の層を作るような様式で起こる (吸着メカニズムが「1分子層吸着」といわれる) ことがわかります。そして、図-6からは、さらに、「最大吸着量 (X_m)」、「吸着エネルギー一定数 (K)」といわれる吸着に関する値を知ることができます。最大吸着量とは、鉄型人工ゼオライトの1 gあたりが、最大どれだけのヒ素を吸着することが可能かという量のことです。吸着エネルギー一定数といえますのは、吸着したヒ素をどれくらい強い力で保持しておくことができるかを示す指標です。算出の方法は省略しますが、図-6から、 $X_m = 40.48 \mu \text{mol g}^{-1}$ 、 $K = 0.17 \mu \text{M}^{-1}$ の値を得ることができます。これらの値から、鉄型人工ゼオライトは、水中に溶けているヒ素をたいへん強い力で大量に吸着できることがわかり、強力で優れた吸着資材になるといえます。