

学 位 論 文 題 名

Removal of Hazardous Antimony and Arsenic in Water Using Low Pressure Nanofiltration Membranes

（低圧 NF 膜による水中の有害アンチモン及びヒ素除去に関する研究）

学位論文内容の要旨

本研究は環境水中に微量で存在し健康影響リスクを有するアンチモン及びヒ素の除去に関するものである。膜分離技術の進歩により低圧で水中の溶解性成分を分離できるナノ濾過膜（NF）膜が開発され、水道水の硬度除去等の目的で実用化されつつある。アンチモン及びヒ素の水質基準値等リスク管理目標値が極微量濃度であるため既存の水処理技術では工学的に多くの課題を有している。そこでNF膜を用いて水中のアンチモン及びヒ素の除去に関して、その除去に及ぼす水質要因、操作因子等の影響を明らかにするため、ラボスケールおよびパイロットプラントスケールで実験を行った。それらの結果に関し理論的な考察をするとともに、工学的に適用可能であることを明らかにした。

1 章では本研究の背景及び行った研究の範囲について述べてある。

2 章では、膜透過理論及び水中におけるアンチモンやヒ素の化学的特徴について文献学的な考察を行った。膜透過理論については、NF膜による分離は膜の細孔による篩い効果と膜表面における電気化学的な反発による逆浸透圧による排除効果によることを述べた。アンチモン及びヒ素の化学特徴については、それらは水中で多くの形態を持ち、その形態によって毒性や生物影響が非常に異なる。また、水中のアンチモンやヒ素において三価化合物は中性で存在し、五価アンチモンはアニオンの形態で存在している。これらのことからNFによるそれらの除去には水中の存在状態が重要な因子となることを述べた。

3 章では、アンチモンの化学形態別分離定量分析法について検討した。アンチモンの化学形態別分析法は確立されていないため、本研究を行う上でその分析法を確立する必要があるからである。HPLC-ICP-MSを用い、Hamilton PRP-X100 カラムを用い、2 mMol/L フタル酸水素カリウム・20 mMol/L-EDTA の溶離液を用い、pH4.5 で分析する条件が最適な分析条件であることを明らかにした。本分析法は5分以内で分析が可能で、その定量限界は0.5 $\mu\text{g/L}$ で、環境水や水道水のアンチモンを測定することが出来る。

4 章では、アンチモンを含む水道原水及びアンチモンを含まない水道原水にアンチモンの

化合物を添加した試料水を用いた凝集処理について検討したものである。アンチモンの化合物として三酸化アンチモン(Sb_2O_3)及び三塩化アンチモン(SbCl_3)を用い、ジャーテストによりアンチモンの除去性を調べた。その結果、浄水処理に汎用されているアルミ系凝集剤であるポリ塩化アルミニウム(PAC)ではアンチモンは殆ど除去されないことが明らかになった。しかし、塩化第二鉄を凝集剤として用いると、アンチモンの除去率はPACより高いことが明らかとなった。三価のアンチモンを塩素によって五価に酸化することの効果は顕著でなかった。塩化第二鉄による凝集処理のアンチモン除去効果が高いものの、水道原水として利用されている地下水のアンチモン濃度を水道水のアンチモン濃度目標値まで低減化することは不可能であることを明らかにした。すなわち、新たな浄水処理技術の適用が必要であることを明らかにした。

5章では、NF膜を用いたバッチ実験について検討した。電解質はその荷電により除去率が異なり、アンチモン及びヒ素の化学形態が除去率

に影響を及ぼすことを明らかにした。アンチモン及びヒ素の除去においては環境水が純水にそれらを添加した場合より高い除去率を示した。これは環境水中の共存イオンの効果である。また、溶液pHがヒ素の除去に与える影響は大きかったが、アンチモンの除去では影響が見られなかった。これはヒ素では、pHにより水中での存在形態が変わるからである。五価のアンチモン除去率は共存する電解質の影響を受けたが、電解質の除去率はアンチモンの影響を受けないことを明らかにした。これらのことから、NF膜によるアンチモン及びヒ素の除去率はSpiegler-Kedemモデルにより記述することを明らかにした。

6章では、パイロットプラントNF膜装置を用いてアンチモンを含む環境の処理実験を行い、アンチモン除去に対するNF膜の評価を行った。その結果は5章で述べたバッチ実験結果と同様な傾向を示したが、その除去率は高かった。これは環境水中に共存する電解質の効果である。その結果、NF膜処理よりアンチモンは100%近い高い除去率を示すばかりでなく、硬度成分など水道水質として望ましくない成分も低減化できることが明らかとなった。これらのことから、NF膜処理はより良質で安全な水道水を供給する上で適した浄水処理であるとともに、今後さらに厳しくなる水質基準にも対処できる浄水処理であることを明らかにした。

最後に、7章では本研究の評価及び今後の技術開発に資するための研究課題についての提案を記した。

学位論文審査の要旨

主査	教授	眞柄泰基
副査	教授	高桑哲男
副査	教授	渡辺義公
副査	教授	清水達雄
副査	助教授	亀井翼

学位論文題名

Removal of Hazardous Antimony and Arsenic in Water Using Low Pressure Nanofiltration Membranes

(低圧 NF 膜による水中の有害アンチモン及びヒ素除去に関する研究)

地下水や湧水の影響を受ける水道原水中には健康影響リスクを有するアンチモン及びヒ素が存在している。これらの健康影響リスクは大きく、水質基準値等リスク管理目標値が極微量濃度であるため既存の水処理技術では多くの課題を有している。それらの除去が困難であるため健康影響障害が生じたり、その処理に多大のコストが生じるため地下水の水資源としての有効利用を困難にしている。一方、膜分離技術の進歩により低圧で水中の溶解性成分を分離できるナノ濾過膜（NF）が開発され、水道水の硬度除去等の目的で実用化されつつある。

本論文は、このようなことから NF 膜を用いる水中のアンチモン及びヒ素の除去に関して、その除去に及ぼす水質要因、操作因子等の影響を明らかにするためラボスケールおよびパイロットプラントスケールで実験を行った。それらの結果から、NF 膜におけるアンチモンなど無機物質の排除機構を明らかにするとともに、そのシステムが工学的に適用可能であることを明らかにしている。

第 1 章では本論文の背景、目的及び構成について記している。

第 2 章では、膜透過理論及び水中におけるアンチモンやヒ素の化学的特性について論じている。膜透過理論に関しては、NF 膜による分離は膜の細孔による篩い効果と膜表面における電気化学的な反発による逆浸透圧の排除効果の両者によることを示している。アンチモン及びヒ素の化学特性については、それらは水中で多くの形態をとり、その形態によって毒性や生物影響が非常に異なるものの、特に、アンチモンについては有効な環境水中の形態別分析法が存在しないため、その環境存在状態や処理性に関して明らかにされていないことが多いとしている。

第3章では、アンチモンの化学形態別分離定量分析法を確立した。すなわち、HPLC-ICP-MSにより、Hamilton PRP-X100 カラムを用い、2 mM/L フタル酸水素カリウム・20 mM/L-EDTA の溶離液を用い、pH4.5 に調整した環境水や水道水のアンチモンを5分以内で、定量限界 0.5 $\mu\text{g/L}$ という高感度で測定することが出来る測定方法である。

第4章では、浄水処理として汎用されている凝集沈殿処理によるアンチモンの除去性を論じている。その結果、浄水処理として汎用されているアルミ系凝集剤ではアンチモンは十分除去されないことが明らかになった。また、塩化第二鉄はアルミ系凝集剤よりは高い除去率を示すことを明らかにした。しかし、水道原水として利用されている地下水のアンチモン濃度を水道水のアンチモン濃度目標値まで低減化することは不可能であることが明らかとなった。すなわち、NF膜を用いる浄水処理技術の開発が必要であることを明らかにした。

第5章では、NF膜によるアンチモンおよびヒ素の除去に関する基礎的な知見を得るために行ったバッチ実験について論じている。すなわち、電解質はその荷電により除去率が異なり、アンチモン及びヒ素の化学形態が除去率に影響を及ぼすことを明らかにした。アンチモン及びヒ素の除去においては環境水が純水にそれらを添加した場合より高い除去率を示した。これは環境水中の共存イオンの効果である。また、溶液 pH のヒ素除去に与える影響は大きかったが、アンチモンの除去では影響が見られなかった。ヒ素は、pH により水中での存在形態が変わるからである。五価のアンチモン除去率は共存する電解質の影響を受けたが、電解質の除去率はアンチモンの影響を受けないことを明らかにした。これらのことから、NF膜によるアンチモン及びヒ素の除去率も Spiegler-Kedem モデルにより予測できることを明らかにした。

第6章では、パイロットプラントを用いてアンチモンを含む環境水の処理実験を行い、アンチモン除去に対する NF 膜の評価を行った。その結果はバッチ実験結果と同様な傾向を示したが、その除去率は高かった。これは環境水中に共存する電解質の効果である。また、NF 膜処理はアンチモンをは 100 % 近く除去出来るばかりでなく、硬度成分など水道水質として望ましくない成分も低減化できることを明らかとした。

第7章では本研究の評価及びNF膜を用いる浄水施設の実用化へ向けた課題を提案している。

これを要するに著者は、低圧NF膜処理は、従来の浄水処理では処理が困難であった有害なアンチモンやヒ素を除去するに有用であるばかりでなく、それ以外の不純物も同時に除去できることを明らかにしたことにより、膜分離技術の進歩に資するとともに、新たな浄水処理の開発に貢献するものであり、都市環境工学とくに環境衛生工学に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格があるものと認める。