

1. 研究背景

- ・発がんリスクの観点からは、水質基準値をより厳しくする必要はある
 - ・カートリッジタイプで利用できる吸着剤の開発を目指す
- ⇒ 従来の技術が必ずしも適用できるとは限らない

⇒ **極めて強力な吸着能が必要**

(例) 水道水のヒ素基準濃度(WHO)

0.01mg/L ⇒ **0.001mg/L**
水道水 ⇒ 発がんリスクを考慮

飲料水向けの吸着剤に求められる要件

- ① 吸着剤そのものが無害
- ② 耐水性 (溶解しないこと)
- ③ ヒ素除去後の水の液性
- ④ 通水性、ほぼ完全な除去
- ⑤ 安価・簡便な操作

⇒ **複合含水酸化物**に着目

2. 複合含水酸化物の金属イオン種

- ・多価金属イオンの含水酸化物が持つ特徴を最大限に活用
- ・**イオンレベルでの混合による複合効果の発現**が研究の狙い

1.セリウム系含水酸化物

Ce(III)、Ce(IV)・・・ヒ素の陰イオン種に対して高い除去能 (出発原料の価数の違いは?)

2.チタン、ジルコニウム系含水酸化物

Ti(IV)・・・特に、As(III)との親和性が高い
Zr(IV)・・・Tiと同族元素、Ti(IV)との違いは?

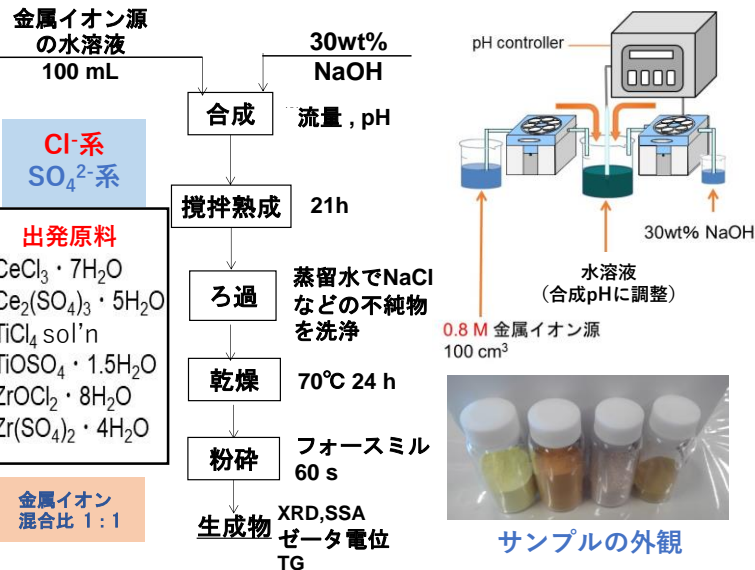
⇒ 左記のCe、Ti、Zrに加えて...

- Fe(III)
 - Al(III)
 - Si(IV)
- ・ヒ素との親和性が高い
 - ・比表面積を増大
 - ・等電点を制御
 - ・As(III)、As(V)の両方を除去

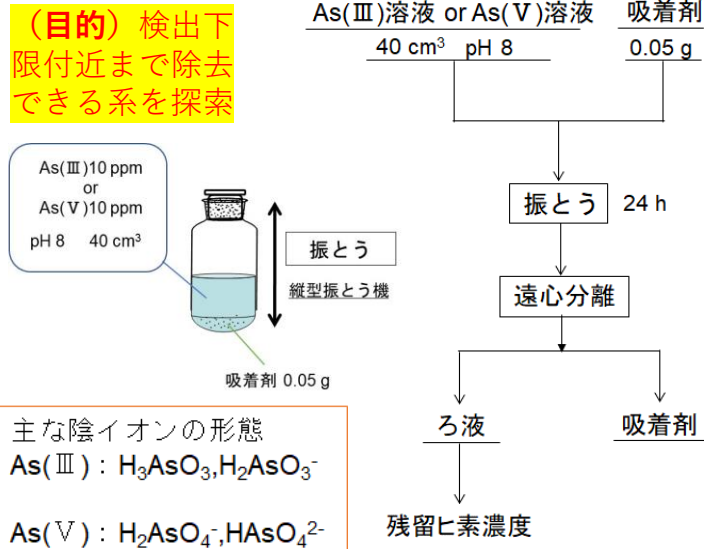
* **金属イオン混合比は 1 : 1 に固定し、2成分系複合含水酸化物を調製**

【本研究の目的】高い比表面積や優れたヒ素除去能が得られる**金属イオンの組み合わせ、合成pH、出発原料**などを、**スクリーニング的に探索**する

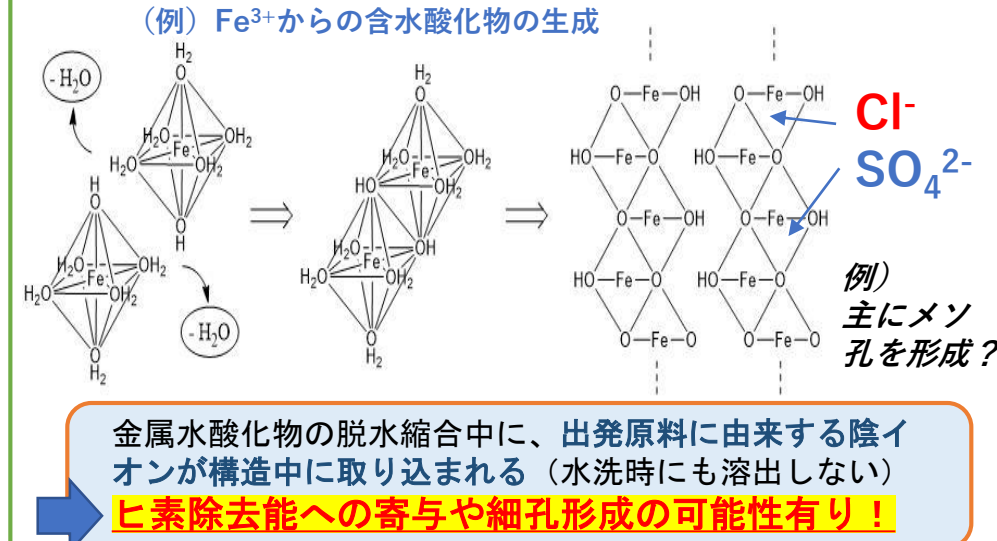
3. 吸着剤の合成方法



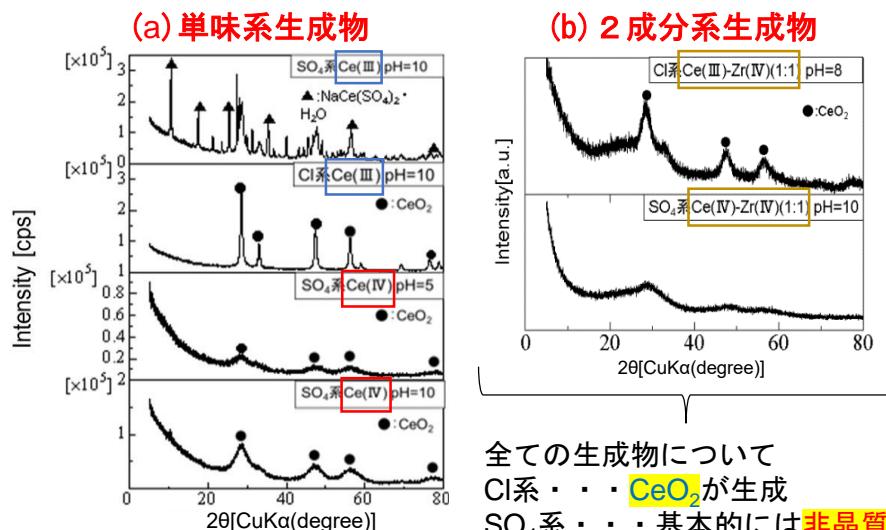
4. ヒ素の除去実験



5. 含水酸化物の生成と陰イオンの取り込み



6. Ce系のXRDパターン



- Ce(III)のSO₄系では、溶解度の低い硫酸塩が残存
- Ce(III)のCl系では、CeO₂が生成
- ➡ (Ce(III)→Ce(IV)に酸化)

全ての生成物について
Cl系・・・CeO₂が生成
SO₄系・・・基本的には非晶質

脱水縮合のされやすさは、
Cl系>SO₄系と考えられる

7. Ce系吸着剤によるAsの除去

(a) 単味系のヒ素除去試験の結果

Adsorbent	Synthetic pH	Anion	SSA [m ² /g]	Removal[%] As(III)	Removal[%] As(V)
Ce(III)	10	Cl	35	96	97
	10	SO ₄	15	77	84
Ce(IV)	5	SO ₄	8	>99	91
	10	SO ₄	77	>99	>99

- 比表面積の大きさによらず、Ce系吸着剤はヒ素除去能に優れている
- As(III)とAs(V)の両方で検出下限値以下の除去率が得られるのは、SO₄系のCe(IV)である

➡ CeとAsの親和性は極めて高い！

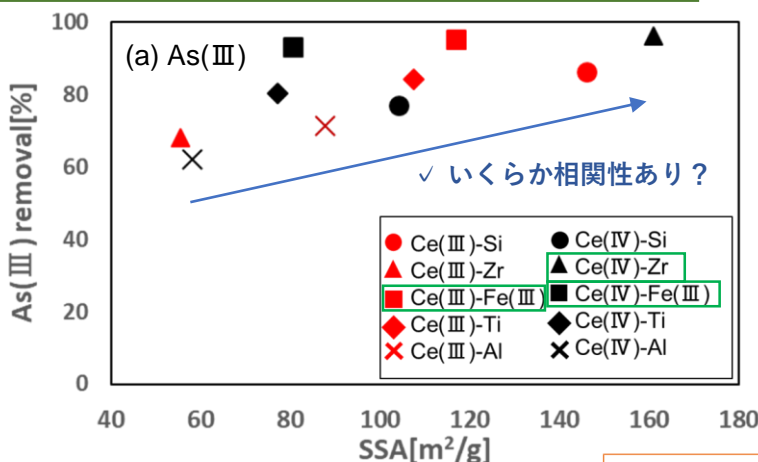
(b) 2成分系のヒ素除去試験の結果

Adsorbent	Synthetic pH	Anion	SSA [m ² /g]	Removal[%] As(III)	Removal[%] As(V)
Ce(III)-Si	8	Cl	146	86	89
Ce(IV)-Si	10	SO ₄	104	77	22
Ce(III)-Al	8	Cl	88	71	96
Ce(IV)-Al	5	SO ₄	58	62	94
Ce(III)-Fe(III)	10	Cl	117	95	96
Ce(IV)-Fe(III)	10	SO ₄	81	93	93
Ce(III)-Zr	8	Cl	56	68	88
Ce(IV)-Zr	10	SO ₄	161	96	93
Ce(III)-Ti	8	Cl	108	84	90
Ce(IV)-Ti	5	SO ₄	77	80	89
Ce(IV)-Fe-Ti	5	SO ₄	64	85	89

- 2成分系では、多くの複合イオンの導入により生成物の比表面積が増大している
- Fe(III)を複合した時、ヒ素除去能は高いものの、1:1の混合比では、Ce単味系のヒ素除去能におよばない

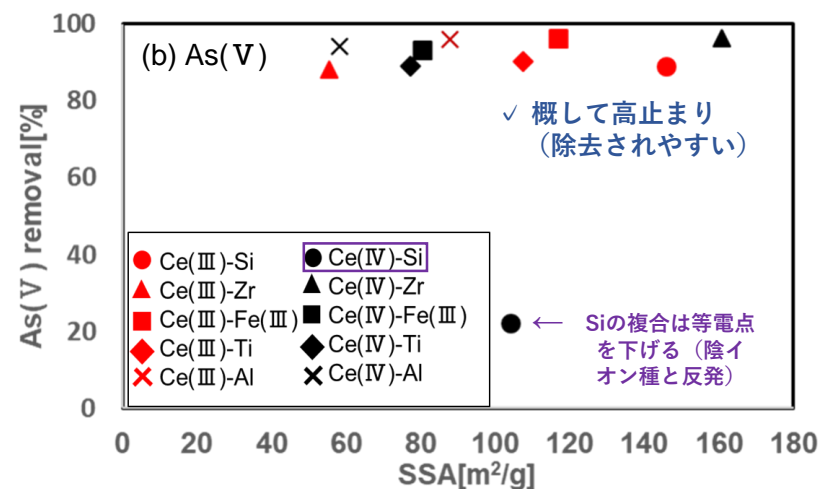
工業的には、Ce系の除去能を維持しつつも、高価なCeの一部を安価な金属イオンで置き換えたい！

8. 比表面積とAs除去率の関係



- As(III)除去率と比表面積には、いくらかの相関性がみられる

FeやZrの複合が効果的！

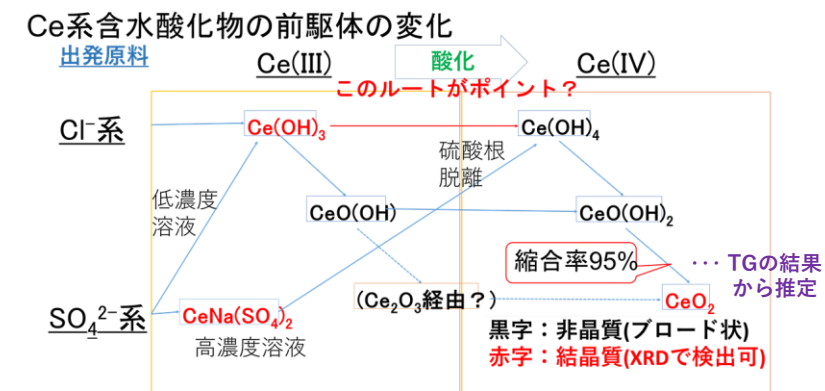


- As(V)除去の場合、比表面積との相関性はみられない
- 基本的には、高い除去率が得られる

陰イオン種が支配的：吸着剤の表面電荷も重要！

主な陰イオンの形態
As(III) : H₃AsO₃, H₂AsO₃⁻
As(V) : H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻

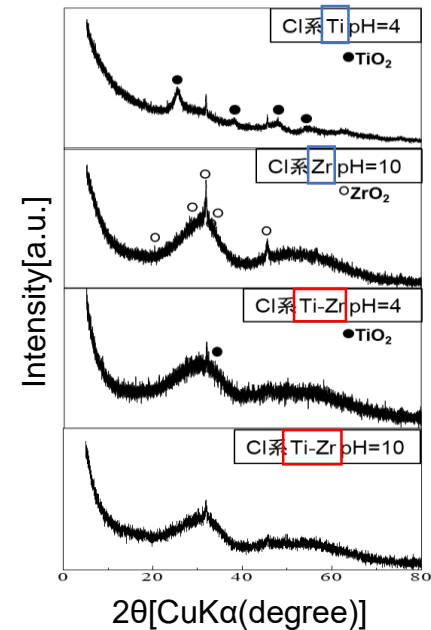
9. Ce系含水酸化物の脱水縮合



共同研究先でのAs(V)除去試験の結果
0.05 g : 500 mL × 2回、初濃度 0.25 ppm、水道水希釈
Ce(III)-Cl-8 (一回目) 99%、(二回目) 99%
Ce(III)-S-10 (一回目) 99%、(二回目) 99%
*99%は検出下限値以下を示す

➡ 脱水縮合に伴って、出発原料由来のCl⁻やSO₄²⁻はほとんど脱離する

10. Ti-Zr系のXRDパターン



- 全体的に**非晶質な含水酸化物**が得られる
- 単味系では、結晶性物質としてZrO₂やTiO₂が生成し始めている？
- 図に示していないが、Zr系生成物を粉砕すると、**嵩高い粉末**が得られる
- Ti系では、出発原料である0.8 MのTi水溶液を数日静置するだけで（アルカリを添加しなくても）、加水分解による沈殿物が生じた

11. Ti-Zr系吸着剤によるAsの除去

(a) 単味系吸着剤でのヒ素除去試験の結果

Adsorbent	Synthetic pH	Anion	SSA [m ² /g]	Removal[%]	
				As(III)	As(V)
Ti	4	Cl	155	90	83
	4	SO ₄	63	66	96
	10	Cl	2	34	8
	10	SO ₄	8	76	6
Zr	4	Cl	2	48	91
	4	SO ₄	2	61	62
	10	Cl	111	89	89*
	10	SO ₄	121	>99	>99

比表面積が高い合成pH
Ti系では**弱酸性域**
Zr系は**弱アルカリ域**

→至適pHが異なる点は興味深い！

* 複合効果を確認するための基準サンプル

SO₄系Zr(合成pH10)が最もヒ素除去能に優れている
概して、SO₄²⁻塩由来の生成物が除去率が高い

(b) 2成分系吸着剤でのヒ素除去試験の結果

Adsorbent	Synthetic pH	Anion	SSA [m ² /g]	Removal[%]	
				As(III)	As(V)
Zr-Fe(III)	10	Cl	86	90	94
Zr-Fe(III)	10	SO ₄ *	104	92	94
Zr-Al	10	Cl	35	97	90
Zr-Al	10	SO ₄	2	84	90
Zr-Si	10	Cl	113	0	21
Zr-Ti	4	*Cl	136	99	92
Zr-Ti	10	Cl	318	88	48
Zr-Ti 物理混合	4	Cl	-	86	21
Zr-Ti 物理混合	10	Cl	-	71	83

* 複合効果をより明確にするために、SO₄系ではなくCl系と比較

物理混合よりも優れている

比表面積は合成pH10、ヒ素除去能は合成pH4が適する
Tiの優れたヒ素除去能をZrがさらに向上させる！

12. Ti-Zr系吸着剤の細孔構造

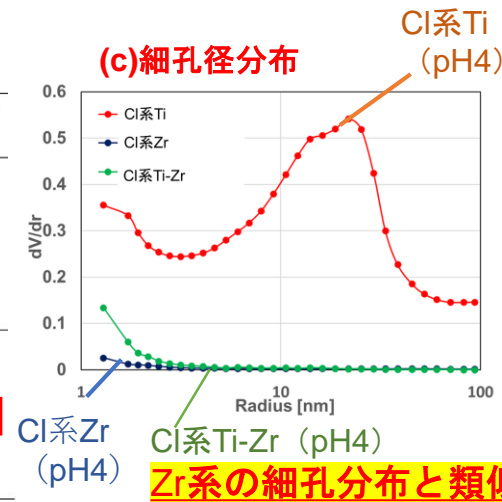
(a) 生成物の化学組成 (Main=Ti or Zr)

Adsorbent	Synthetic pH	Anion	モル分率 [-]					モル比 [-]				
			Ti	Zr	Cl	S	Na	Cl/Main	S/Main	Na/Main	Na/Cl	Na/S
Ti	4	Cl	0.784	-	0.091	-	0.125	0.12*	-	0.16*	1.37	-
Ti	10	Cl	0.653	-	0.077	-	0.270	0.12*	-	0.41*	3.50	-
Ti	4	SO ₄	0.880	-	0.090	0.030	-	0.10*	0.03	-	0.34	-
Ti	10	SO ₄	0.766	-	0.005	0.229	-	0.01	0.30*	-	47.41	-
Zr	4	Cl	-	0.739	0.237	-	0.024	0.32*	-	0.03	0.10	-
Zr	10	Cl	-	0.540	0.228	-	0.233	0.42*	-	0.43*	1.02	-
Zr	4	SO ₄	-	0.548	-	0.236	0.216	-	0.43*	0.40*	-	0.92
Zr	10	SO ₄	-	0.679	-	0.091	0.230	-	0.13*	0.34*	-	2.52

(b) ミクロ孔およびメソ孔容積

Adsorbent	Synthetic pH	Anion	ミクロ孔容積 [ml/g]	メソ孔容積 [ml/g]
Ti	4	Cl	0.133	0.365
Zr-Ti	4	Cl	0.154	0.135
Zr	4	Cl	0.017	0.008
Ti	10	Cl	0.001	0.006
Zr-Ti	10	Cl	0.105	0.135
Zr	10	Cl	0.078	0.093

(c) 細孔径分布



Zr系の細孔分布と類似

上記の赤数字部分で複合効果あり
細孔容積アップ!

共同研究先でのAs(V)除去試験の結果
0.05g : 500mL × 2回、初濃度0.25ppm、水道水希釈
Zr-S-10 (一回目) 96%、(二回目) 89%
Zr-Ti-Cl-4 (一回目) 98%、(二回目) 93% ... 複合効果

13. まとめ

① Ce系吸着剤

- Ce単味系吸着剤のヒ素除去能が最も優れていた（ヒ素との親和性が極めて高い）
- 混合比1:1では、金属イオンの複合効果は発現しなかった（コスト面からは、少しでも置換したい）
- 出発原料がCe(III)であっても、溶液内での合成中に酸化されてCeO₂が生成した

② Ti-Zr系吸着剤

- TiとZr (pH4) の混合による複合効果がみられた
- 比表面積が高くなる合成pHは、Ti系ではpH4、Zr系ではpH10であった
- TiとZrの混合によってヒ素除去能が高くなる合成pHはpH4であり、Zr系の細孔分布に類似していた

(今後の検討課題)

ヒ素の吸着速度や吸着容量、金属イオンの混合比や合成pH、複合効果が表れるメカニズムなど

生成物中に出発原料由来の塩化物イオンや硫酸イオンが残存

これが細孔構造の形成に寄与？