

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5548956号
(P5548956)

(45) 発行日 平成26年7月16日(2014.7.16)

(24) 登録日 平成26年5月30日(2014.5.30)

(51) Int.Cl.		F I	
BO1J	20/04	(2006.01)	BO1J 20/04 A
CO2F	1/28	(2006.01)	CO2F 1/28 E
BO1J	20/30	(2006.01)	CO2F 1/28 B
CO1F	11/18	(2006.01)	BO1J 20/30 B
			CO1F 11/18 B

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2010-548489 (P2010-548489)
 (86) (22) 出願日 平成22年1月25日 (2010.1.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/050880
 (87) 国際公開番号 W02010/087297
 (87) 国際公開日 平成22年8月5日 (2010.8.5)
 審査請求日 平成25年1月21日 (2013.1.21)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-17367 (P2009-17367)
 (32) 優先日 平成21年1月28日 (2009.1.28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 504160781
 国立大学法人金沢大学
 石川県金沢市角間町ヌ7番地
 (74) 代理人 100114074
 弁理士 大谷 嘉一
 (72) 発明者 福士 圭介
 石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法人金沢大学内
 (72) 発明者 酒井 実
 富山県高岡市中田4878
 (72) 発明者 宗本 隆志
 石川県金沢市長町3-3-17
 審査官 松本 瞳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒ素吸着材及びヒ素汚染物質の浄化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Mg²⁺イオンとCa²⁺イオンとがMg/Ca = 0.3以上の割合で含有する水溶液に、可溶性炭酸塩又は炭酸塩の水溶液を混合することで沈殿生成したモノヒドロカルサイトであって、

モノヒドロカルサイト中のモル比でMg/(Ca+Mg)の値が0.1以下であることを特徴とするヒ素吸着材。

【請求項2】

モノヒドロカルサイト中のモル比でMg/(Ca+Mg)の値が0.01以下であることを特徴とする請求項1記載のヒ素吸着材。

【請求項3】

前記モノヒドロカルサイトは平均一次粒子径900nm以下で平均二次粒子径が30μm以下の粉末であることを特徴とする請求項1又は2記載のヒ素吸着材。

【請求項4】

ヒ素換算濃度10ppm以下にした汚染液に請求項1～3のいずれかに記載のヒ素吸着材を添加することを特徴とするヒ素汚染物質の浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヒ素で汚染された環境物質からヒ素を取り込み、浄化資材として使用されるヒ素の収着材及びヒ素汚染物質の浄化方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ヒ素 (As) は微量であっても人体に取り込まれると、健康を害する環境汚染物質の1つである。

従って、ヒ素で汚染されている水や土壌等からヒ素を効果的に除去する技術が要望されている。

ここで、水に溶けるヒ素の形態には主に亜ヒ酸、ヒ酸及び有機ヒ酸の3つの態様がある。

10

還元的环境下にある地下水には亜ヒ酸の形態で存在するが、地表では酸素と反応してヒ酸になる。

また、特に亜ヒ酸、ヒ酸の毒性が強くこれらの除去が重要である。

ヒ素のような天然における微量元素を鉱物表面に吸着させる技術は公知であり、例えば、非特許文献1は、カルサイト (CaCO₃: 方解石又は石灰石) がヒ酸を吸着することについて記載している。

しかし、カルサイトによるヒ酸の吸着は汚染物質の浄化には不十分であり、吸着安定性にも問題があった。

【0003】

【非特許文献1】Vasso G.Alexandratos, Evert J.Elzinga, Richard J.Reeder 「Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms」, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (2007) 4172-4187

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、ヒ素の収着能が高く、収着物質の安定性に優れたヒ素収着材及びそれを用いた浄化方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

30

カルシウム炭酸塩には、前記のカルサイト (CaCO₃) とアラゴナイト (CaCO₃) とが存在する。

カルサイトは、日本語名が方解石あるいは石灰石と称され、アラゴナイトは日本語名が霰石と称され、これらカルサイトとアラゴナイトは結晶構造が異なるため鉱物としては区分されている。

一方、水和カルシウム炭酸塩としては、モノヒドロカルサイト (CaCO₃ · H₂O) , イカイト (CaCO₃ · 6H₂O) 及びアモルファスカルサイトの3つの形態が知られている。

モノヒドロカルサイトは、本願発明者のこれまでの研究により、準閉塞湖であり、人為的な攪乱が少ないモンゴルのフブスグル湖の20万年前堆積物コア (2004年, Hovsgol Drilling Project) に存在していることを明らかにし (発表文献: Fukushi K. Fukumoto H. Munemoto T. Ochiai S and Kashiwaya K. 「Records of water quality in Lake Hovsgol printed in carbonate minerals in the sediments」 Abstract volume 6th international symposium on terrestrial environmental changes in East Eurasia and Adjacent Areas, (2007) 24-25)、実験室においてモノヒドロカルサイトを合成し、その変質挙動を研究した (発表文献: Munemoto T. and Fukushi K. 「Transformation kinetics of monohydrocalcite to aragonite in aqueous solutions」 *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 103, (2008) 345-349)。

40

また、モノヒドロカルサイトは海水に炭酸ナトリウムを添加することで得られることも知られる。

50

Kinsmannらはやや低温条件(16℃)で過したニュージャージー州の海水に炭酸ナトリウムを8mMとなるように添加することでモノヒドロカルサイトの単一相が海水から沈殿することを示している(非特許文献:Kinsman J. J. David., and Holland H.D. 「The co-precipitation of cations with CaCO₃. The co-precipitation of Sr²⁺ with aragonite between 16 and 96 °C」, Geochimica et Cosmochimica Acta 33 (1969) 1-17)。

モノヒドロカルサイト(Monohydrocalcite: CaCO₃ · H₂O)は、結晶構造がTrigonal, a = 10.5547 Å, c = 7.5644 Åであり、液中のMg/Ca = 0.3以上で、過飽和CO₂下で沈殿生成し、乾燥状態では安定であるが、水中において一度溶解し、その後アラゴナイト又はカルサイトに再結晶する。

10

従って、安定相であるアラゴナイト又はカルサイトと比較して、モノヒドロカルサイトは準安定相であり、高い反応性を有することが期待されることから、モノヒドロカルサイトの反応性をヒ素の取り組みに活用することで本発明に至った。

【0006】

本発明に係るヒ素吸着材は、モノヒドロカルサイト(以下必要に応じてMHCと表現する。)とを主な成分とすることを特徴とする。

より具体的には、Mg²⁺イオンとCa²⁺イオンとがMg/Ca = 0.3以上の割合で含有する水溶液に、可溶性炭酸塩又は炭酸塩の水溶液を混合することで沈殿生成したモノヒドロカルサイトであって、モノヒドロカルサイト中のモル比でMg/(Ca + Mg)の値が0.1以下であることを特徴とする。

20

また、前記モノヒドロカルサイトは平均一次粒子径900nm以下で平均二次粒子径が30µm以下の粉末であるのが好ましい。

粉末状の方が水に溶解しやすく、アラゴナイト又はカルサイトに再結晶する際にヒ酸イオンを取り込みやすいからである。

モノヒドロカルサイトが溶解し、アラゴナイト又はカルサイトに相変化する際にヒ酸を取り込むことから低濃度のヒ素汚染物の浄化に効果的である。

よって、本発明に係るヒ素吸着材は水に溶解したヒ素換算濃度10ppm以下の低濃度、特に地下水ヒ素汚染の問題となる100ppb以下の低濃度のヒ酸イオンの安定化に有効である。

本明細書でヒ素とは、亜ヒ酸やヒ酸で汚染された水のみならず、土壌中のヒ素をヒ酸等の形態にして取り込み浄化することも含める趣旨である。

30

また、吸着材と表現したのは表面に単に吸着するのではなく、物質内(結晶内)に取り込んで安定化することを意味する。

本発明においてモノヒドロカルサイト中のモル比でMg/(Ca + Mg)の値が0.01を超え0.1以下になるように合成後に洗浄すると、その後のヒ素吸着材として水に溶解し、ヒ酸イオンを取り込みながら相変化によりアラゴナイトが主に生成し、モル比でMg/(Ca + Mg)の値が0.01以下になるように洗浄すると、その後のヒ素吸着材としては相変化によりヒ酸イオンを取り込みながら主にカルサイトが生成する。

【発明の効果】

【0007】

40

本発明に係るヒ素の吸着材は、モノヒドロカルサイトを主な成分とし、準安定相のモノヒドロカルサイトが水中で溶解し安定なアラゴナイト又はカルサイトに再結晶する際にヒ酸を取り込むことから、非特許文献1に開示するカルサイトによるヒ酸の吸着よりも吸着能が高く、安定性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】溶液中の初期ヒ素(As)濃度ppmに対するモノヒドロカルサイト(MHC)とカルサイト(非特許文献1に開示するAs吸着等温線に基づいて作成)の吸着量測定結果を示す。図中の直線は溶液に存在するヒ素が完全に固体に吸着する条件を示す。

図1中、は後述する3回洗浄を行ったモノヒドロカルサイトにて24時間ヒ素を取り

50

込み攪拌（3回洗浄）したものを示し、 \square は5回洗浄を行ったモノヒドロカルサイトにヒ素を取り込み攪拌（5回洗浄）したものを示す。 \triangle は透析洗浄を行ったモノヒドロカルサイトにヒ素を取り込み攪拌したものを示す。

【図2】ヒ素溶液中のイオン強度 0.01 mol/l と 0.3 mol/l におけるヒ素収着能を比較したグラフを示す。

【図3】モノヒドロカルサイト（MHC）の合成例を示す。

【図4】合成したモノヒドロカルサイトのXRDチャートを示す。

【図5】モノヒドロカルサイトによるヒ素収着実験手順を示す。

【図6】合成したモノヒドロカルサイトの電子顕微鏡写真を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

まずはじめに、モノヒドロカルサイト（MHC）の合成例を図3に基づいて説明する。

0.06 mol/l の CaCl_2 水溶液、 0.06 mol/l の $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液及び 0.08 mol/l の Na_2CO_3 水溶液を混合し、 25°C × 48時間攪拌した。

固液混合液を $0.2 \mu\text{m}$ フィルターにて濾過し、固相を純水で洗浄×濾過を3回繰り返した。

また固相を純水で洗浄×濾過を5回繰り返したのもも作成した。

他に濾過後、透析処理により洗浄したのもも作成した。

その後自然乾燥させた固相を粉末X線回折（XRD）したチャートを図4に示す。

この結果、標準モノヒドロカルサイトとピーク値が一致した。

このように合成したモノヒドロカルサイトの電子顕微鏡写真を図6に示す。

これにより、径が数百nm（900nm以下）の一次粒子が凝集し、径が $5 \sim 10 \mu\text{m}$ の二次粒子からなる粉末状であることが分かる。

また、3回洗浄したもの、5回洗浄したもの及び透析洗浄したモノヒドロカルサイト中のCaとMgとの比率を分析調査した。

その結果、3回洗浄したものはCa:Mgの比がモル比で98:2であり、5回洗浄したものはCa:Mg = 99:1であった。

また、透析洗浄したものは、モル比でCa:Mg = 91:9であった。

【0010】

上記にて合成したモノヒドロカルサイトを用いて、次に図5に示す手順にてヒ素の取り込み実験を実施した。

0.01 mol/l の NaCl を支持電解質（イオン強度 0.01 ）とした $0 \sim 25 \text{ ppm}$ の各ヒ素換算濃度のヒ素をモノヒドロカルサイトとの固液比 $100 \text{ mg} / 50 \text{ ml}$ となるように滴下し、 25°C × 24時間攪拌した。

透析洗浄したものでは同様の条件で48時間攪拌した。

$0.2 \mu\text{m}$ フィルターで濾過し、固相は洗浄し、スライドガラスに塗布及び自然乾燥し、XRD分析した。

濾液は、ICP発光分光分析にてヒ素濃度を測定し、その差からヒ素の取り込み量を算出した。

同様に 0.3 mol/l の NaCl を支持電解質（イオン強度 0.3 ）としたものも比較実験した。

その結果を図1及び図2に示す。

図1及び図2にて \square のプロットが3回洗浄を行ったモノヒドロカルサイトに取り込み攪拌したものであり、 \triangle は5回洗浄を行ったモノヒドロカルサイトに取り込み攪拌したものである。

\triangle は透析洗浄を行ったモノヒドロカルサイトにヒ素を取り込み攪拌したものを示す。

図2に \square で示したプロットは、 0.3 mol/l の NaCl （イオン強度 0.3 ）を

10

20

30

40

50

支持電解質としたヒ酸溶液に対して3回洗浄したMHCを用いてヒ素を取り込んだものである。

また、比較の為に非特許文献1に開示されているカルサイトによるヒ素吸着データを印でプロットした。

この結果、ヒ素濃度が低く、ヒ素換算濃度で約5ppm以下の低い初期ヒ素濃度では溶液に添加したヒ素の大部分が取り込まれた。

最大取り込み量(収着量)は3回洗浄を行ったモノヒドロカルサイトと透析洗浄を行ったモノヒドロカルサイトで約1700ppm、5回洗浄を行ったモノヒドロカルサイトで約2200ppmであった。

しかし、ヒ素の濃度増加に伴い、その取り込み量が減少した。

10

なお、ヒ素濃度10ppm以下の範囲においては、カルサイトよりも優れた収着能を示している。

また、5回洗浄を行ったモノヒドロカルサイトを用いたものは最大取り込み量が多かった。

各取り込みサンプルのXRD結果を検討した結果、3回洗浄を行ったモノヒドロカルサイトと透析洗浄を行ったモノヒドロカルサイトでは、ヒ素濃度が低いサンプルではモノヒドロカルサイトがアラゴナイトに変質していて、ヒ素濃度が高くなるにつれてアラゴナイトとモノヒドロカルサイトの混在したピークが出現し5回洗浄を行ったモノヒドロカルサイトでは、ヒ素濃度が低いサンプルではモノヒドロカルサイトが主にカルサイトに変質していた。

20

このことから、モノヒドロカルサイト中のモル比で $Mg / (Ca + Mg)$ の値が0.01以下(洗浄5回)であれば溶解後、再結晶により主にカルサイトになり、モル比で $Mg / (Ca + Mg)$ の値が0.01超~0.1位まではモノヒドロカルサイトが溶解し、その後再結晶する際に主にアラゴナイトになることが明らかになった。

また、Mgの量が多いとヒ素の収着に時間がかかることも明らかになった。

表1はヒ素濃度が100ppb以下の範囲における溶液の初期ヒ素濃度と反応後の溶液のヒ素濃度を示す。

この結果、モノヒドロカルサイトによる取り込み反応後のヒ素濃度は環境基準である10ppb程度まで減少した。

また、図2のグラフからイオン強度0.3の水溶液からもヒ素を取り込むことが確認できた。

30

【0011】

【表1】

試料	溶液の初期ヒ素濃度	反応後の溶液のヒ素濃度
3回洗浄	65.9 ppb	11.1 ppb
3回洗浄	54.9 ppb	9.1 ppb
5回洗浄	48.9 ppb	11.1 ppb
3回洗浄	43.9 ppb	8.1 ppb
3回洗浄	32.9 ppb	7.5 ppb

40

【0012】

以上のことから、 $Mg / Ca = 0.3$ 以上となるように Mg^{2+} イオンと Ca^{2+} イオンを混合した水溶液に炭酸塩又はその水溶液を添加すればモノヒドロカルサイトが得ら

50

れるが、その後の洗浄にてモル比で $Mg / (Ca + Mg)$ の値が 0.1 以下、特にカルサイト相変化させるにはその値が 0.01 以下になるように洗浄除去するのが好ましい。

また、モノヒドロカルサイトの合成は、室温 (25) にて約 24 時間 ~ 72 時間の攪拌でよく、量産化の場合にはその後にバッチ洗浄によってもよく、Mg の含有量が制御できれば方法は問わない。

なお、合成及びその後のヒ素吸着に対して P イオン濃度を 1 ppm 以下にするのがよい。

P イオンはアラゴナイト及びカルサイトの生成阻害因子であり、モノヒドロカルサイトの相変化を遅延させる (宗本隆志・酒井実・福本寛人・福士圭介 (2009) モノヒドロカルサイトの安定性: モノヒドロカルサイトの相変化速度に及ぼすリン酸の影響、第 52 回粘土科学討論会講演要旨集 190 - 191 P)。

10

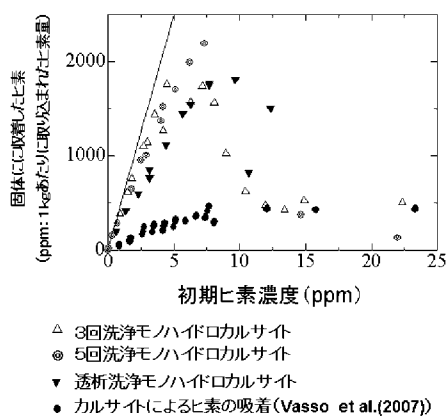
【産業上の利用可能性】

【0013】

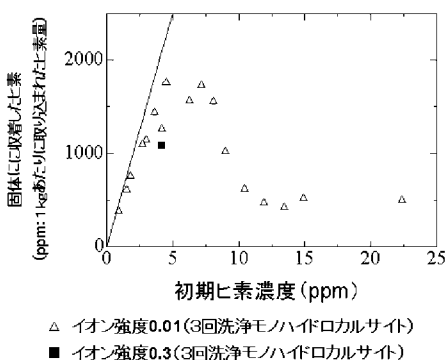
本発明に係る MHC はヒ素で汚染された環境物質からヒ素をヒ酸等として取り込み、浄化資材として使用される。

また、ヒ素を取り込んだアラゴナイト及びカルサイトは $PH > 8.5$ のアルカリ性条件下では安定であり、ヒ素が再溶出する恐れがない。

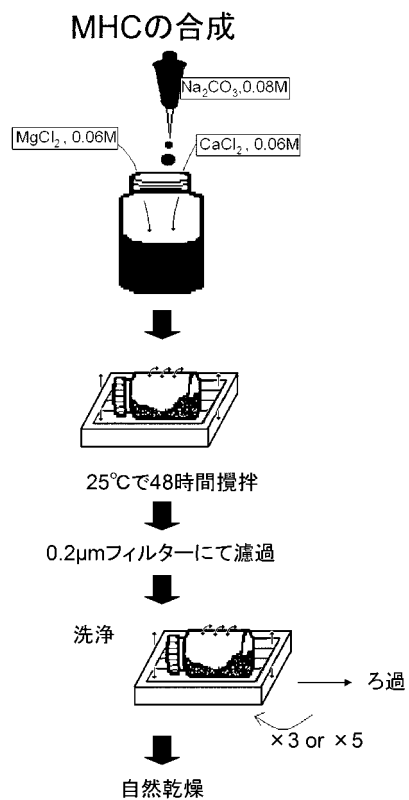
【図 1】



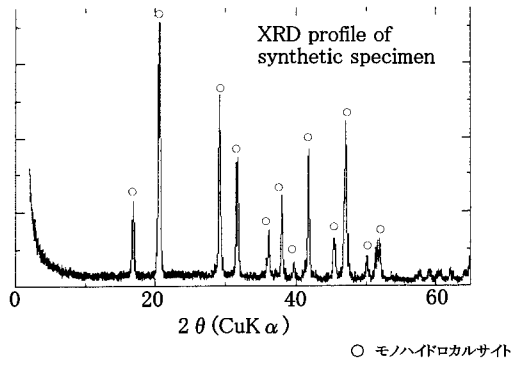
【図 2】



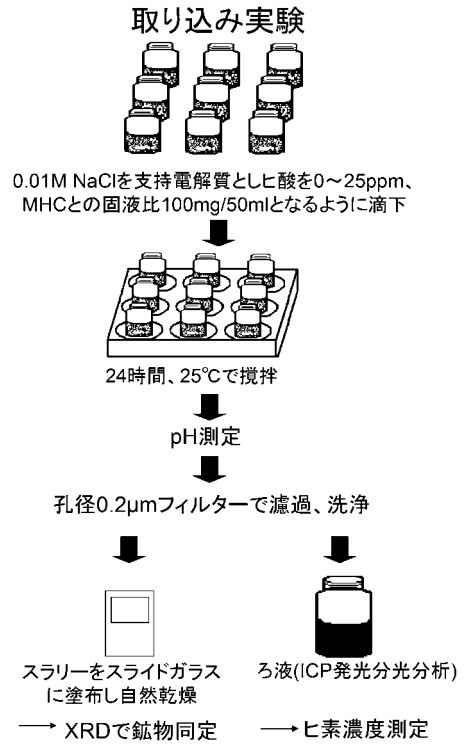
【図 3】



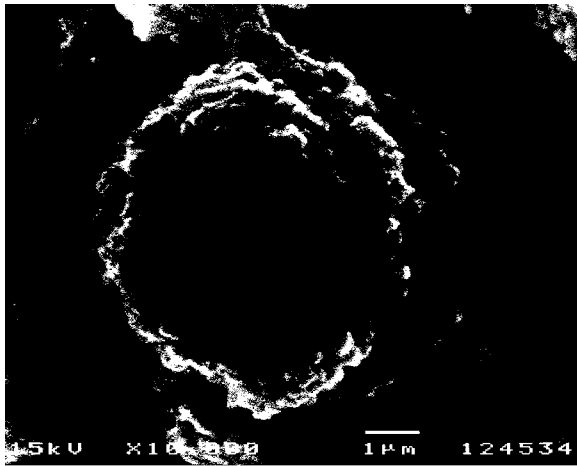
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平01-127094(JP,A)

横山由佳,他,カルサイトへの亜ヒ酸とヒ酸の分配挙動の比較,第17回環境化学討論会講演要旨集,日本,2008年,pp.868-869

Ciardeili MC. et al., Role of Fe(II), Phosphate, silicate, sulfate and carbonate in arsenic uptake by coprecipitation in syn, Water Research, 2008年, 42(3), pp.615-624

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 20/04

C02F 1/28

C01F 11/18

JSTPlus(JDreamIII)