

水資源管理のための環境材料

Environment Materials for Water Resource Management

Key-words : Adsorbent, Tap water, Waste water, Layered double hydroxides

手束 聡子・高松 宏行

Satoko TEZUKA^{*1} and Hiroyuki TAKAMATSU^{*2}

(^{*1}Chiba Institute of Science, ^{*2}Ceramic Research Center of NAGASAKI)

1. はじめに

我々の生産および利用のために、“天然資源”を用いたセラミックス研究は近代工業社会の発展にともない盛んとなり、現在の便利で豊かな社会の礎となっている。その一方で、20世紀後半に顕在化してきた環境問題は、我々の生産活動、さらには研究活動を根本的に見直すきっかけとなった。セラミックス研究においても、機能性重視の材料開発を見直し、資源の枯渇に起因するエネルギー問題を解決するための代替物質の開発、地球規模で起こる温暖化問題や大気汚染問題を解決するための浄化材の開発、狭い範囲から広い範囲までさまざまな規模や要因で起こる水質汚染問題などの環境汚染に対する環境浄化材料の開発が盛んにおこなわれるようになった。21世紀に入り、環境関連材料の研究発表は増加するとともに、産業界における重要性も増している。そのような中、当部会の前身である原料部会は環境関連材料開発の一端を担うべく、2009年に資源・環境関連材料部会として新たなスタートを切った。材料開発のトレンドは性能重視型から環境配慮型へと移行し、当部会は2040年度までに達成すべき課題として、環境関連材料の開発を主とした3つのテーマ“環境浄化材料”、“特定元素の回収・除去

システム”、“おいしい水を作る材料”を目標として掲げた(図1)。

1つ目の目標である環境浄化材料の開発には、セラミックスが耐熱性や物理的耐久性に優れていることから、高温で使用したり、再利用したりできる利点を活かすことができる。この特性は有害物質を吸着除去し、さらに分解したり、無害な物質に変えたりする環境浄化に有効である。このため、セラミックス触媒、特に可視光応答型の光触媒の開発は、新たなエネルギーの投入なしに有害物質やPM2.5などの有害微粒子を無害化できることから、環境浄化材料としての可能性を広げるものであると言える。

2つ目の目標では、多孔体や層状化合物を用いて有価金属を物理化学的に吸着する技術の他に、セラミックス表面の改質による相互作用を発現する技術の開発により、特定元素の回収システムの構築を目指している。元素戦略物質である希土類元素、白金族、リチウムなどの金属資源は近代の工業・産業の発展に欠かせないことから、我が国では使用量の削減技術やリサイクル技術の開発が重要視されている。

3つ目の目標として、おいしい水を作る材料の開発が掲げられている。日本における上下水道普及率は高く、特異な地域環境や季節的な要因以外で水不足を感

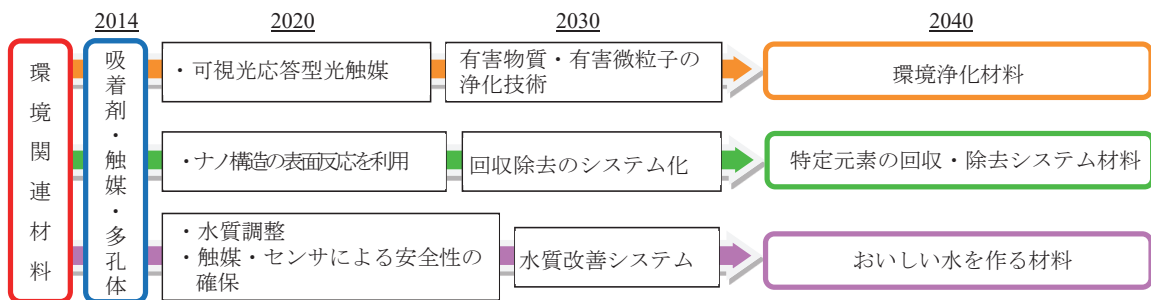


図1 資源・環境関連材料部会が夢ロードマップ掲げる3つの目標

じることほとんど無い。また、2001年の水道法の改正により、地方自治体や民間企業による水を取り扱ったビジネスが可能となり、飲料水の安全性のみならず質や味にもこだわる豊かな水文化が根付いてきている。現状において、かつてのシアンやカドミウムなどの有害物質による公害型の水質汚濁は改善傾向にある。しかし、生活環境の変化による有機汚濁による湖沼、内湾などの閉鎖性水域における窒素・リン汚染問題はいまだ対策が明確となっていない。さらに、今後の日本では地方の人口減少により上下水道システムの縮小化が必要不可欠であることから、水の供給システムの変革が必要な時代へと突入している。そのため、セラミックス多孔体による有害物質の除去や殺菌、セラミックスセンサによる安全性の確保を視野に入れた材料の開発により、おいしい水を供給できる新たな水質管理システムの構築は重要性が増している。そこで本稿では、今後特に需要が高まると考えられる水環境からの有用資源の回収および有害物質の除去に利用できるセラミックス材料（焼結体を広意義に捉えた無機系材料）の開発の例を紹介する。

2. 水処理と材料開発の現状

我が国において水は潤沢であるように感じられるが、21世紀前半は地球規模で水ストレス（水の需要と供給のバランスが崩れ必要量を賄えない状態）が拡大するといわれている。国際児童基金（UNICEF）および世界保健機関（WHO）の2008年の調査（図2）によると、安全な水を利用できない人々は世界中で約8.8億人、アジア地域は全体の53%に当たる約4.7億人であり、主にアジアとアフリカに集中している¹⁾。この地球規模の水環境問題において、水処理を行う目的は国や地域によりさまざまである。開発途上国では疫病

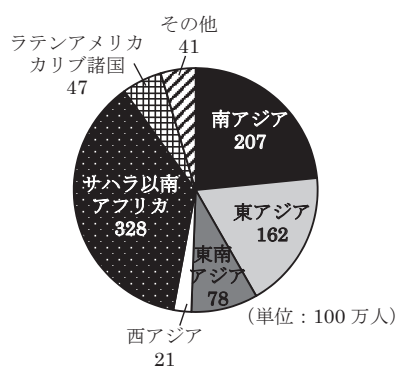


図2 発展途上国における、安全な飲料水を継続的に利用できない人々の地域別人口¹⁾ 参照（UNICEFおよびWHO「Progress on drinking water and sanitation: special focus on sanitation, 2008」より環境省作成）

を発生させないために安全な水を供給することが最重要課題であるが、その他の国では工業排水や農業・畜産排水により汚染された水の再生技術、金属排水からの金属資源の回収技術、嗜好品として水の味や質の高さを実現する技術などが求められている。

現在の水処理技術は主に上水処理、下水処理、排水処理を目的として開発されている。処理方法は生物学的処理と物理化学的処理に分けられる。生物学的処理は微生物の作用により汚濁物質を分解除去する方法で、下水・排水処理場において有機排水（炭水化物・たんぱく質・脂質・色素など）を微生物により分解したり、上水処理場において窒素化合物を微生物により分解したりする。現在のセラミックス研究のほとんどは物理化学的処理に寄与する材料開発である。物理化学的処理では、汚濁物質がどのような形態で水に含まれているかにより、処理方法が異なる。概して、汚濁物質は懸濁物質（1~100 μ m）、コロイド（1nm~1 μ m）、コロイドより微細な溶解物質に区別される。上下水処理や排水処理の前段階の処理として、懸濁物質やコロイド物質の一部は沈殿処理・ろ過処理により分離除去される。分離除去できない微細な懸濁物質やコロイド物質は凝集剤により不溶化して分離除去する。また、高度に溶解物質を除去する必要がある用水（飲料水、工業用水、純水など）の製造には、主にイオン交換法や膜分離法が利用され、その多くは有機系イオン交換樹脂や逆浸透膜のような有機膜が主流となっている。その理由として、高いイオン交換容量、簡易な再生処理、取り扱いやすさを挙げることができる。したがって、無機系イオン交換体やセラミックス膜には、これらの利点と無機系材料に特有の耐熱性、耐圧性、そして高選択性を付加した高機能化が要求されている。

無機系材料は、特定の溶存物質の除去を目的とする水処理に対して特に有用である。20世紀後半の産業の発展に伴い生じた排水処理問題は、重金属（銅、鉛、水銀、ヒ素、カドミウム、ニッケル、クロムなど）を含む工業排水を処理するアルカリ沈殿法や共沈法などの凝集沈殿法の技術開発を加速させた。そしてこれらの技術は、現在求められている有価資源の除去・回収へ応用され、特に農業・畜産排水からのリンの除去・回収・資源化の技術開発の基礎となっている。さらに近年、特に除去方法の確立が必要とされる有害溶存物質として、ホウ素、フッ素、硝酸性窒素が挙げられる。これらは、人体への健康被害を防ぐことを目的に、1999年にWHO飲用水質ガイドラインを参考に環境基準が設定され、さらに2001年には一般排水基準としてホウ素が10mg/L（海域：230mg/L）、フッ素が

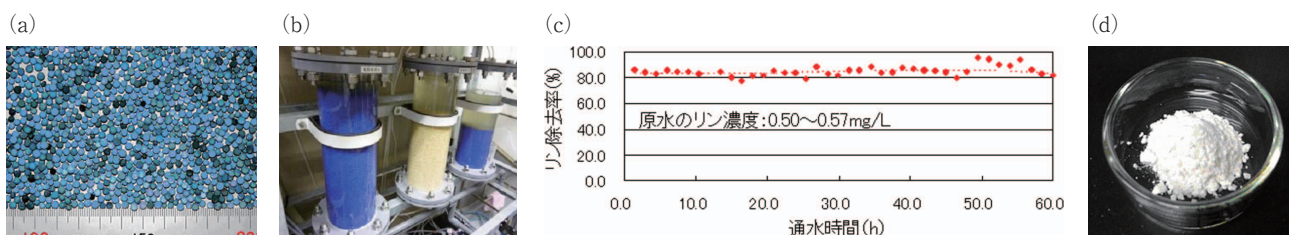


図3 開発したリン回収技術 (a)コバルト系リン吸着材外観, (b)長崎県諫早市中央干拓地の農業排水集積遊水池畔に構築したリン吸脱着システムのカラム部分 (排水処理能力 500L/日), (c)リン吸着試験結果の一例 (空間速度 2.5h^{-1} の条件で排水を通水), (d)得られた回収リン (成分分析により, 肥料取締法の副産リン酸肥料の要件を満たすことを確認⁶⁾)

8mg/L (海域: 15mg/L), 硝酸性窒素など: 100mg/Lとして設定された. 次章以降に, これらの溶存物質を除去するための無機系材料の開発研究について解説する.

3. 有価資源 (リン) の除去・回収・資源化

3.1 除去・回収・資源化技術の動向

排水処理におけるリンの除去・回収・資源化の要素技術は, 生物化学的方法と物理化学的方法に大別できる. 本稿では後者についていくつかの例を紹介する. 物理学的方法としては, 凝集沈殿法, 晶析法, 吸着法などがある. 凝集沈殿法は, リンを含む排水に鉄塩やアルミニウム塩を添加し, リン化合物として不溶化させて沈殿分離する方法である. 晶析法は, 種結晶表面に同種の結晶を晶出させる方法であり, ヒドロキシアパタイト (HAP) として回収する HAP 法, リン酸マグネシウムアンモニウム六水和物 (MAP) として回収する MAP 法がある. 凝集沈殿法と晶析法は, これらを応用した技術も含め長年研究され, 実用的な要素技術としてさまざまな水処理の現場で採用されており, 回収されたリンは肥料や土壌改良材への活用が検討されてきた. 吸着法は, 汚泥の発生がなく, 選択的にリンを吸着する吸着材により高純度の回収リンを得る方法として注目され, 吸着材として, ジルコニア²⁾ や Mg-Al-Cl 型ハイドラタルサイト³⁾ などが挙げられる. 吸着法に着目し, 陶磁器産業の新事業創出を視野に入れ, やきものの産地で製造可能な吸着材を開発した事例について紹介する.

3.2 コバルト系吸着材を活用したリン回収技術

リン吸着材の原料として陶磁器の加飾に用いられる無機顔料の主成分である各種金属酸化物に着目した. 約 30 種類の金属酸化物粉末に, 下水処理場における二次処理水を想定したリン濃度 5mg/L の KH_2PO_4 水溶液 (模擬排水) を接触させてリン吸着能を, リンを吸着した金属酸化物に 0.1N-NaOH 水溶液 (以下, 脱着液) を接触させてリン脱着能を評価し, 酸化コバル

トなど数種の有効な物質を見いだした⁴⁾. 次に, リン吸脱着に有効な金属酸化物のうち酸化コバルトに吸着材としての形状付与を試みた. 塩化コバルト (II) 六水和物水溶液を調製し, 平均粒径 3mm のアルミナ多孔質基材を含浸させた後引上げ, 乾燥・焼成して図 3 に示す吸着材と結果を得た. X 線回折により, 酸化コバルトあるいはコバルトとアルミニウムの複合酸化物で構成されていることが示唆された⁴⁾. さらに回折法と通水法によるリン吸脱着実験を実施し, リン除去率, リン脱着率共に 80%以上となることを確認した⁵⁾.

3.3 リン回収分野における今後の課題

各要素技術の適用にあたっては, リン濃度, pH, 懸濁物質や夾雑イオンの種類・濃度等の被処理物の性質, 処理施設の規模や余剰スペースなどハード面の制約に加え, コスト面からも総合的に考慮しなければならない. また, 技術によって回収リンの形態が異なることから, 回収リンの用途に応じた技術の選定も必要となる. 来るべきリン循環型社会に向け, 多様な処理対象に対応できるように要素技術を整備していく必要がある. 特に, 物理化学的方法は, セラミックスの技術が寄与できるところが大きく, 今後の発展が期待される.

4. 水環境の保全に貢献する材料開発

4.1 ホウ素

ホウ素は地殻中に 10mg/L, 海水中に 4.4mg/L と多く含まれ, 自然界においてホウ砂, ホウ酸などのホウ素化合物を形成している. 人為的には金属表面の処理工場, ガラス工場, エナメル工業, 半導体の生産工場からの排水が考えられる. 排水基準値は 10mg/L, 水道水のホウ素は 1mg/L として定められている. ホウ素は高濃度の摂取による人体へ影響が懸念されており, 水道水質基準の監視項目や水質汚濁防止法に基づく一律の排水規制が設けられている.

ホウ素は pH によってイオン形態が変わり, 低 pH では H_3BO_3 , pH6-11 ではポリホウ酸イオンとなり,

高 pH では $B(OH)_4^-$ が形成される。N-メチルグルカミン型イオン交換樹脂はホウ酸イオンに対して選択吸着性を示すが、pH9 以下では吸着性能が低下する問題がある。無機系吸着剤としては水酸化セリウム（表 1）が実用化されており、OH 基とホウ酸イオンとのイオン交換により除去される⁷⁾。ホウ素は難溶性塩を作り難く、pH により多様な化学形態をとるため、凝集沈殿法や吸着法による処理が難しいと考えられている。また、これまでに検討された無機系吸着剤は共存イオンが存在する場合に吸着性能が低下するため実用的ではない。今後、ホウ素に対して高い選択性をもつ材料開発が期待される。

4.2 フッ素

フッ素は反応性が高いため単独では天然に産出せず、蛍石や氷水晶として産出する。フッ素の人為的な排出源には半導体製造、ガラスの表面加工、石炭焼却灰処分施設などがあり、排水中のフッ素濃度は数 10mg/L 以上の極めて高いレベルにある。そのため、カルシウム系やアルミニウム系凝集剤を用いた凝集沈殿法により 10mg/L 程度まで濃度を低下した後、吸着剤を併用してフッ素濃度を基準値まで下げる方法がとられている。フッ素除去ができる吸着剤は多く存在し、含水酸化セリウム系やジルコニウムフェライト系などの含水酸化物（表 1）のイオン交換体が実用化されている⁸⁾。しかし、フッ化物イオンはリン酸イオンや硫酸イオンと競合するため、これらの共存イオンが存在す

表 1 ホウ素, フッ素, 硝酸吸着剤

吸着対象	無機系吸着剤
ホウ素	水酸化セリウム, 酸化ジルコニウム, 酸化マグネシウム, 活性アルミナ, LDH など
フッ素	含水酸化物 (含水酸化鉄, 酸化マグネシウム, ハイドロタルサイト, ジルコニウムフェライト, 含水酸化セリウムなど), 粘土 (ベントナイト, カオリナイト, モンモリロナイトなど), 骨炭, Zr 含浸活性炭, アパタイト, LDH など
硝酸	LDH, 塩化物含浸活性炭

表 2 Mg/Fe モル比が異なる Mg-Fe-Cl 型 LDH の面間隔値とイオン吸着特性¹²⁾

出発溶液	合成物質	面間隔値 d_{003}/nm	NO_3^- 吸着量 / $mmol \cdot g^{-1}$	分配係数 (K_d)		
				NO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
2	3.0	0.807	1.6	890	180	110
3	3.2	0.811	1.8	1190	110	59
4	3.2	0.807	1.8	880	190	90
5	3.2	0.813	2.0	1590	50	30
6	3.5	0.813	1.5	1210	100	20

る水環境中では吸着性能が低下する問題がある。また、高濃度のフッ素を処理するため、再生処理に耐える吸着剤が求められている。

火山周辺地域や花崗岩地域の地下水中のフッ素濃度は飲料水基準値の 0.8mg/L より高い値を示すことがあり、多量のフッ素を飲用すると、斑状歯などの慢性フッ素中毒の症状が現れる。その対策の一つとして、スリランカの井戸水に含まれるフッ素を、スリランカの慣習に配慮した鳥骨炭を利用し、骨に含まれる HAP の水酸化物イオンとフッ化物イオンとが置き換わるイオン交換反応により除去を行なった例がある⁹⁾。フッ素は多くの化合物により難溶化が可能であることから、国内外の多様な事例に対応できる浄化材の開発が期待できる。

4.3 硝酸性窒素

水道水源となる地下水中の硝酸性窒素濃度の増加は、1970 年代の食糧生産の増加にともなって農地での施肥量が増大したことに起因し、今なお根本的な解決には至っていない。日本における水道水の硝酸性・亜硝酸性窒素の基準値は 10mg/L 以下と決められ、EU 諸国では硝酸イオンとして 50mg/L (N 換算で 11.3mg/L) を設定し、乳幼児がメトヘモグロビン血症を引き起こさない値を設定している。通常、上水場における硝酸性窒素除去には高度上水処理として微生物処理法が利用されている。また、近年では家庭用の浄水器にイオン交換樹脂が導入され、硝酸性窒素の除去が可能となった。しかし、無機系材料による実用化例はほとんど無いのが現状である。研究段階の報告例としては、塩化物処理をした活性炭と層状複水酸化物 (LDH: 一般式 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)]^{x+}[(A^n)_{x/n} \cdot yH_2O]$ の構造をもち、ホスト層の M^{2+} の金属が M^{3+} の金属に置き換わることで陽電荷をおび、陰イオンを層間に保持できる層状の化合物) (表 1) の硝酸性窒素吸着剤としての可能性が報告されている^{10), 11)}。また層間の陰イオンと水環境中の陰イオンとがイオン交換できるため、陰イオンの形態で溶存しているリン、フッ素、ホウ素、ヒ素をイオン交換することも可能である。しかし、陰イオン選択吸着性は、価数の大きいイオンに対して高く、炭酸イオンに対して特に高い選択吸着性をもつため、低濃度の水環境中からの吸着除去は困難である。通常、LDH の二価の選択性は $CO_3^{2-} > PO_4^{2-} > SO_4^{2-}$ 、一価の選択性は $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ の順となる。筆者はこれまでに塩化物イオンを層間イオンとし、0.81nm の面間隔値を有する Cl 型 LDH は、高い硝酸イオン選択吸着性を示すことを報告している¹¹⁾。Mg-Fe-Cl 型 LDH の場合、硝酸イオンの吸着量および

選択性はMg/Fe モル比5が最も高かった(表2)¹¹⁾。この特異な硝酸イオンふるい効果の発現は層を構成する金属種に依存せず、硝酸イオン選択LDHは使用する環境に適した成分のみで作ることができるので、環境調和型の環境浄化材として期待できる。

5. 今後の展望

水は限りある資源である。我々は適切に水資源を管理することができる。日本において公共事業として国や地方自治体が行なってきたが、民間企業への業務委託が可能となり、水資源を取り扱うビジネスが広がっている。その流れは、国際的な水環境問題をも視野に入れた新たな水システムの構築を促しているといっても過言ではない。2016年度には、当部会より派生した「水資源の確保と保全に向けた浄化材料と技術に関する研究体」が分野横断型研究体として採択された。これまでにセラミックス協会における環境材料研究の受け皿としての役割を担ってきた当部会は、水ストレスが拡大する時代を見据え新たな一步を踏み出した。今後、地域のニーズに沿った上下水道システム、産業界のニーズに沿った水製造技術、他国の水環境問題に貢献する技術など、これらのニーズを踏まえた官学によるシーズの開拓に期待が寄せられるとともに、“未来へと繋がる水資源の確保”を約束する革新的な環境材料開発の発展が期待されている。

文 献

- 1) “Progress on Drinking-water and Sanitation: Special focus on sanitation, Water Sanitation Health, 30” (2008).

- 2) Y. Ebie, T. Kondo, N. Kadoya, M. Mouri, O. Maruyama, S. Noritake and Y. Inamori, *Water Science and Technology*, **57**, 1977-1981 (2008).
- 3) 大島久満, 桑原智之, 佐藤利夫, 川本有洋, 水環境学会誌, **30**, 191-196 (2007).
- 4) 高松宏行, 阿部久雄, 長崎県窯業技術センター研究報告平成18年度, 6-11 (2006).
- 5) 高松宏行, 永石雅基, 長崎県窯業技術センター研究報告平成20年度, 13-17 (2008).
- 6) 高松宏行, 阿部久雄, 長崎県窯業技術センター研究報告平成24年度, 6-11 (2012).
- 7) 朝田裕之, 恵藤良弘, 環境技術, **29**, 283-289 (2000).
- 8) 大井健太, “無機イオン交換体” エヌ・ティ・エス (2010) p.192.
- 9) 本山亜友里, 川上智規, S. K. Weragoda, 奥川光治, 芹川祐加, 袋布昌幹, 高松さおり, 土木学会論文集(環境), **68**, III5_17-III_523 (2012).
- 10) 横山理恵, 林 聡, 中西 真, 高田 潤, 水環境学会誌, **31**, 47-52 (2008).
- 11) S. Tezuka, R. Chitrakar, A. Sonoda, K. Ooi and T. Tomida, *Green Chem.*, **6**, 104-109 (2004).
- 12) S. Tezuka, R. Chitrakar, A. Sonoda, K. Ooi and T. Hirotsu, *J. Ion Exchange*, **18**, 276-281 (2007).

筆 者 紹 介

手束 聡子 (てづか さとこ)

2005年徳島大学工学部博士後期課程修了。同年産業技術総合研究所特別研究員, 2008年東北大学多元物質科学研究所助教, 2013年千葉科学大学講師, 現在に至る。

[連絡先] 〒288-0025 千葉県銚子市塩見町15-8 千葉科学大学 危機管理理学部 環境危機管理学科

E-mail : stezuka@cis.ac.jp

高松 宏行 (たかまつ ひろゆき)

2004年長崎県窯業技術センター入庁。2006年九州工業大学大学院生命体工学研究科生体機能専攻博士後期課程単位取得退学の後, 博士(工学)取得, 現在に至る。

[連絡先] 〒859-3726 長崎県東彼杵郡波佐見町稗木場郷605-2 長崎県窯業技術センター

E-mail : Hiroyuki-takamatsu@pref.nagasaki.lg.jp