

## ハイドロタルサイト様化合物を用いた 海水からの製造淡水中の臭化物イオン除去

和嶋隆昌\*<sup>1</sup>, 志水倫恵\*<sup>1</sup>, 池上康之\*<sup>1</sup>

### Removal of Br<sup>-</sup> from Desalinated Water using Hydrotalcite-like Compound

Takaaki WAJIMA\*<sup>1</sup>, Tomoe SHIMIZU\*<sup>1</sup>, and Yasuyuki IKEGAMI\*<sup>1</sup>

\*<sup>1</sup> Saga Univ., Inst. of Ocean Energy  
1-48, Kubara, Yamashiro-cho, Imari, Saga, 849-4256 Japan

The sterilization (chlorination or ozonation) is needed for drinking water, but bromate is a disinfection byproduct of the sterilization of bromide-containing water, and has carcinogenicity. In this study, we tried to remove Br<sup>-</sup> from desalinated water using hydrotalcite-like compound before sterilization. Although hydrotalcite cannot remove Br<sup>-</sup> by the reaction of ion exchange, calcined hydrotalcite can remove Br<sup>-</sup> by the reaction of reconstruction. Br<sup>-</sup> removal by reconstruction become saturate at the sample / solution = 2 g/L for 2-h reaction, and promote with increasing temperature.

*Key Words:* Br<sup>-</sup> Removal, Hydrotalcite, Ion Exchange, Reconstruction, Water Purification

#### 1. 結 言

21世紀に入り、地球温暖化など環境問題が大きく取り上げられ、クリーンなエネルギーの開発と安定した資源の供給が求められている。海洋温度差発電は、作動流体をサイクル内で循環させることによって発電を行うシステムであり、発電とともに持続的に海水淡水化などの複合利用が可能なシステムとして注目されている<sup>①</sup>。海水から製造する淡水は水素製造などの高度利用とともに、飲料水利用を目的としており、その純度は飲料水の水質基準を満たすことが要求される。

飲料水の浄水処理プロセスでは殺菌処理が必要不可欠であり、主に塩素処理およびオゾン処理による殺菌が行なわれている。

塩素処理は、微量で、微生物の代謝系の酵素を不活性化することで殺菌効果を示し、残留性が高く、配水管網を通して伝染病の予防が可能であるため、浄水処理には不可欠なプロセスとなっている<sup>②</sup>。しかし、臭化物イオンの存在下で塩素消毒を行うと、臭化物イオンが酸化され、次亜臭素酸が生成される。次亜臭素酸は有機物と高い反応性を示し、容易に有機臭素化合物を生成する。有機臭素化合物は、同様に塩素処理を

行った時に生成される有機臭素化合物よりも単位濃度あたりの有害性が高く<sup>③</sup>、臭化物イオン濃度が比較的低い原水においても有機臭素化合物の消毒副生成物の有害性全体への寄与が無視できない可能性が指摘されている<sup>④</sup>。

オゾン処理は、1) 有害細菌・ウイルスの不活性化、2) 脱色、3) 脱臭、4) 消毒副生成前駆物質となる生物難分解性有害物質の分解、5) 粒状活性炭の処理性の向上・延命化、6) 汚濁性物質の凝集などの効果があり、高度浄水処理の重要なプロセスとなっている。原料が酸素または空気のみであること、残留塩素によるカルキ臭がないこと、有機臭素化合物を生成しないこと、などの利点があり<sup>⑤</sup>、クリスポリジウムなど塩素抵抗性病原性微生物に対しても高い処理効果を持っている<sup>⑥</sup>。しかしながら塩素処理と同様に臭化物イオンの存在下でオゾン処理を行うと、臭素酸イオン、有機臭素化合物、アルデヒドなどの消毒生成物が生成することが知られている<sup>⑦</sup>。特に臭素酸イオンは比較的早くからその発がん性などの毒性が知られている<sup>⑧</sup>。

臭素酸イオンは現在の浄水処理技術では有効な処理方法がなく、その対処としては臭素酸イオンの抑制に限られている<sup>⑨</sup>。一般に水道原水中の臭化物イオンの濃度は数10~数100 μg/Lであるが<sup>⑩</sup>、オゾン処理により臭化物イオンのおよそ10~50%の臭素酸が生成することが知られている<sup>⑪</sup>。現在、日本ではオゾン

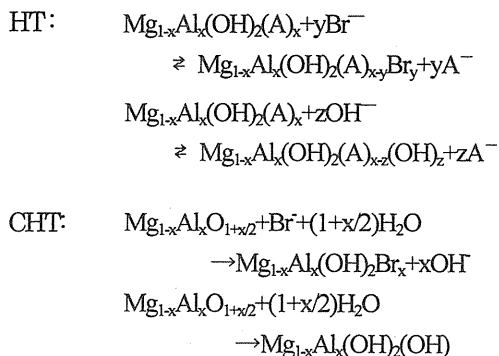
\*<sup>1</sup>佐賀大学海洋エネルギー研究センター  
(〒849-4256 佐賀県伊万里市山代町久原字平尾 1-48)  
E-mail: wajima@ioes.saga-u.ac.jp

処理のあとに活性炭を通すことが義務付けられており、それにより臭素酸の除去は可能であるが、通水を続けることにより処理性能が低下するため、活性炭の再生等へのコストの問題が生じる<sup>(9)</sup>。

これまで臭素酸イオンに関する研究は、オゾン処理における臭素酸イオンの生成プロセス、および生成の抑制方法に関するものが主であり、オゾン処理前の臭化物イオンの除去に関する研究の事例は少ない。原水中に含まれる、臭化物イオンを除去することにより、浄水処理プロセスにおいて、臭素系消毒副生成物の低減が期待できる。

ハイドロタルサイト(以後、HT と略す)は、一般式  $[Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot [(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$  { $A^{n-}$ ; n 価のアニオン} で表される複水酸化物であり<sup>(10)</sup>、数少ない無機の陰イオン交換体として知られている。マグネシウムとアルミニウムの水酸化物からなるホスト層と、陰イオンおよび水分子からなるゲスト層が交互に積層した層状構造を持つことが特徴である。また、ハイドロタルサイトを 500 °C 前後で焼成することで、ハイドロタルサイト層間の陰イオンと水分子が気化し、特徴である層状構造が壊れ、Mg/Al 酸化物である焼成ハイドロタルサイト様化合物(以後、CHT と略す)が生成する。CHT は、溶液中でハイドロタルサイトの層状構造を復元し、その際に陰イオンを復元した層間に取り込む性質を持ち、その性質をもちいた再構築法により、様々な陰イオンの除去が検討されている。

HT および CHT の組成式は、  
HT:  $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n}$   
CHT:  $Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2}$   
で表され、HT のイオン交換反応、および CHT の再構築反応は以下のように示される。



これら HT および CHT の合成法や陰イオン除去能の研究は数多く報告されている。しかしながら、海水からの製造淡水に利用した例は報告されていない。

そこで、本研究では、海水淡水化により製造した淡水の飲料水への利用を目的とし、臭素酸イオンの生成要因となる臭化物イオンのハイドロタルサイト様化合物を用いた淡水中からの除去に関する検討を行った。

## 2. 試料および実験方法

**2.1 試料** 本実験では、本センターにおける海水淡水化装置によって得られた淡水を用いた<sup>(12)</sup>。海水淡水化に用いた海水と淡水化装置によって得られた淡水の成分と pH を Table 1 に示す。なお、これらの成分はイオンクロマトグラフ(DX-120, 日本ダイオネクス)によって、pH は pH メーター (MA-130, METTLER TOLEDO) によって測定した。

当センターの淡水製造装置によって海水から製造した淡水は、ほとんどの元素が除去されていた。しかし、浄水処理を行う上で問題となる臭化物イオンが 1.9 mg/L と、水道原水中の濃度(数 10  $\mu$ g/L ~ 数 100  $\mu$ g/L)を大きく上回る高濃度で残留していた。また、pH も 5 とやや低かった。

Table 1 Chemical compositions and pH of seawater and desalinated water.

	Seawater	Desalinated water
Na <sup>+</sup>	10328.7	1.1
K <sup>+</sup>	470.5	0
Mg <sup>2+</sup>	1305.4	0
Ca <sup>2+</sup>	375.8	0
Cl <sup>-</sup>	19409.8	0
Br <sup>-</sup>	57.9	1.9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2139.6	0
pH	8.1	5.0

Unit: mg/L

**2.2 HT および CHT の合成方法** HT および CHT は以下の方法で合成した。MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (特級試薬, 和光純薬) 24.89 g と AlCl<sub>3</sub> (特級試薬, 和光純薬) 5.44 g をそれぞれ蒸留水 200 mL に加え、スターラーにより攪拌溶解し、0.6 M MgCl<sub>2</sub> 溶液と 0.2 M AlCl<sub>3</sub> 溶液を調整した。攪拌溶解後、これらを 2 つの溶液を攪拌混合することで Mg/Al 混合溶液 400 mL を得た。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (特級試薬, 和光純薬) 3.195 g を蒸留水 200 mL に加え、スターラーにより攪拌溶解し、0.15 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液を調整した。スターラーでの攪拌下にある 0.15 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液に Mg/Al 混合溶液を一定流量で滴下し、懸濁液を得た。なお、攪拌中、反応溶液に NaOH 溶液を滴下し、pH を 10.5 に調整した。Mg/Al 混合溶液を全量

添加後、混合溶液を2日間攪拌し、得られた白色沈殿物を吸引濾過によって固液分離した。得られた沈殿物は60℃で1晩乾燥させ、その後、乳鉢で粉碎し水洗を行い、再び吸引濾過および60℃での1晩の乾燥を行った。得られたHTの一部を電気炉(MPN-50P, SHIMADZU)を用いて500℃で3時間加熱することにより、CHTを得た。

Fig 1に上記の方法により合成したHTのX線回析パターン、およびCHTのX線回析パターンを示す。HTでは、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>型のHTのX線回析パターンが認められる。一方、CHTでは、HTの構造の特徴である層状構造が完全に消滅し、MgOのX線回析ピークのみが表れている。

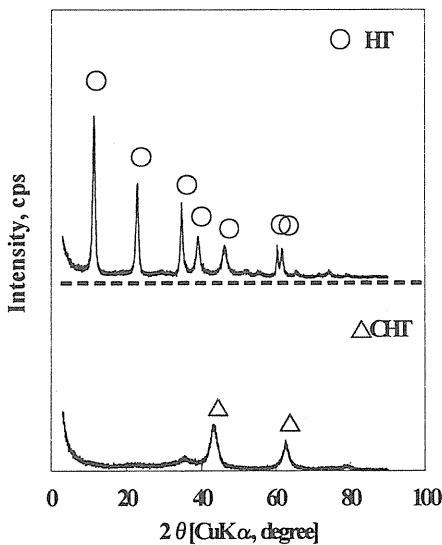


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of HT and CHT.

### 2・3 実験方法

#### 2・3・1 添加量による臭化物イオンの除去の影響

試料水 100 mL に HT および CHT をそれぞれ 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 g 添加し、マグネチックスターラーにより 24 時間攪拌を行った。攪拌終了後、吸引濾過により濾液を得た。濾液の pH を pH メータ (MA-130, METTLAR TOLEDO) で測定し、臭化物イオン濃度をイオンクロマトグラフで測定した。

#### 2・3・2 臭化物イオン除去の経時変化

HT および CHT を試料水 500 mL にそれぞれ 1.0 g 添加し、マグネチックスターラーにより攪拌を行った。攪拌開始後 0.5, 1, 2, 3, 6, 12, 24 時間経過時に pH メータで pH を測定した。また、攪拌試料から所定時間経過後に 3 mL ずつシリンジにより採取し、メンブレンフィルター (孔径 0.2 μm, ADVANTEC) で濾過し、濾液を

得た。得られた濾液中の臭化物イオンの濃度をイオンクロマトグラフで測定した。

#### 2・3・3 温度による臭化物イオンの除去の影響

CHT を試料水 500 mL にそれぞれ 1.0 g 添加し、5-80℃ に設定した恒温槽中でマグネチックスターラーにより攪拌を行った。それぞれの温度で、攪拌開始後 0.5, 1, 2, 3 時間経過時に 3 mL ずつシリンジにより採取し、メンブレンフィルター (孔径 0.2 μm, ADVANTEC) で濾過し、濾液を得た。得られた濾液中の臭化物イオンの濃度をイオンクロマトグラフで測定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3・1 添加量による臭化物イオンの除去の比較

Fig 2 に HT および CHT の添加量による pH の変化を、Fig 3 に試料水中の臭化物イオンの濃度変化を示す。

pH の値は、HT, CHT とともに固液比 0.5 g/L で pH 5 から 8 前後へと上昇を示した。その後、HT は添加量を増加しても、pH 8 前後でほぼ一定の値を示した。一方、CHT は、添加量 2 g/L まで上昇を示し、その後、添加量を増加しても pH 10 前後で一定の値を示した。HT は炭酸型で弱アルカリ性の性質であるため、pH 8 前後まで上昇するが、CHT は陰イオンを固定し OH<sup>-</sup> を放出する特徴を有するため、pH が急激に高アルカリ側に増加するものと考えられる<sup>(4)</sup>。

淡水中の臭化物イオンの濃度は、HT を添加した場合、除去されずほぼ一定の値を示したが、CHT を添加した場合は、臭化物イオンの濃度は 1 g/L から 2 g/L の添加で急激に減少し、固液比 2 g/L 以上の添加で臭化物イオンは完全に除去できた。

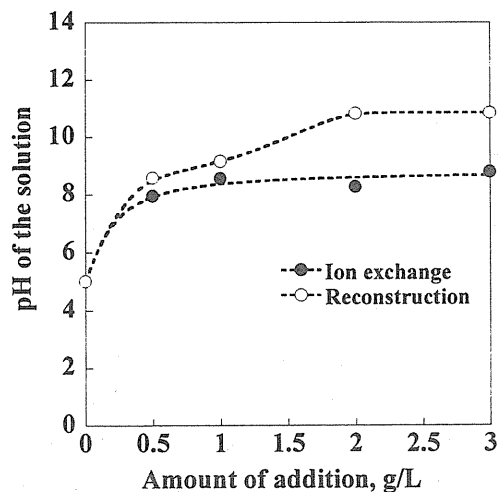


Fig. 2 Effect of addition on pH of the solution treated with HT and CHT.

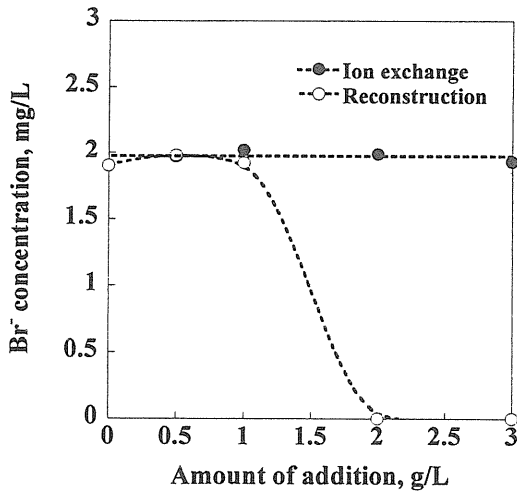


Fig. 3 Effect of addition on Br<sup>-</sup> concentration in the solution treated with HT and CHT.

これらのことより、HT では Br<sup>-</sup>は除去されないが、CHT では除去可能で、固液比 2 g/L で反応は平衡に達していると考えられる。

**3・2 臭化物イオンの除去の経時変化** 3・1の結果を基に、HTおよびCHTを固液比2g/Lで添加し、試料溶液のpHの経時変化と、臭化物イオン濃度の変化を調べた。Fig 4にpHの変化を、Fig 5に臭化物イオン濃度変化を示す。

pHの値は、添加直後それぞれHTはpH9、CHTではpH10まで急激に上昇し、そのまま一定の値を示した。

試料水中の臭化物イオン濃度の経時変化は、HTを添加した場合は、減少傾向を示さなかったが、CHTを添加した場合は、攪拌時間2時間まで急激に減少し、完全に除去されていた。HTの陰イオン交換は、電荷密度が高いイオンが取り込まれやすく、大きさが同じであれば価数が高いイオンが、価数が同じであればイオン系の小さなイオンが取り込まれやすい<sup>(15)</sup>。そのため、一価の陰イオンでは、OH<sup>-</sup>>F<sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>I<sup>-</sup>、二価の陰イオンでは、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>となる<sup>(16)</sup>。本実験で使用したHTは炭酸型であり、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を含んでいるため、Br<sup>-</sup>より親和性が高く、Br<sup>-</sup>とイオン交換しないため、除去できなかったと考えられる。一方で、CHTの場合、水と水溶液中の陰イオンを取り込むインターカレーションにより再生する<sup>(15)</sup>。そのため、水とBr<sup>-</sup>を取り込み再生し、また、その際にOH<sup>-</sup>を放出し、溶液をアルカリにすると考えられる。

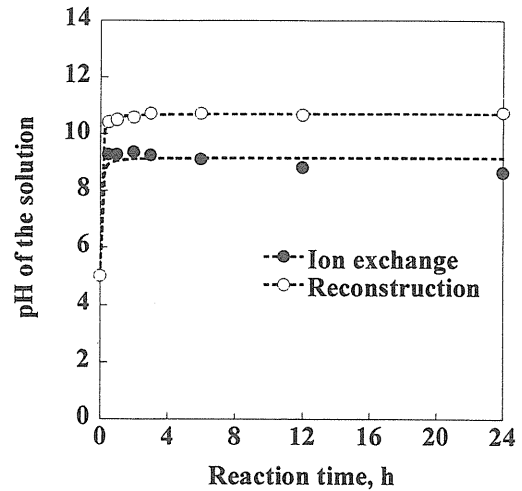


Fig. 4 Effect of reaction time on pH of the solution treated with HT and CHT.

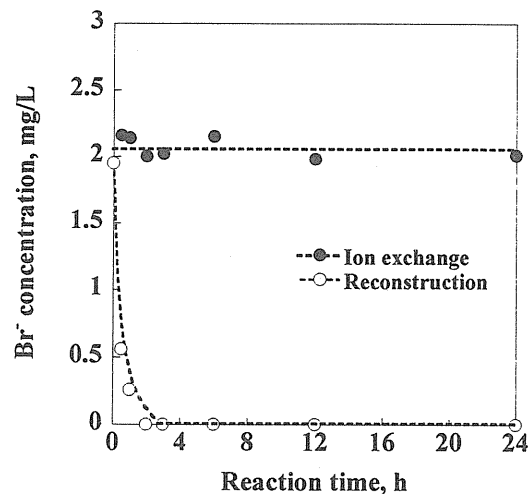


Fig. 5 Effect of reaction time on Br<sup>-</sup> concentration in the solution treated with HT and CHT.

これらのことより、HTによるイオン交換反応は起こらずBr<sup>-</sup>は除去できないが、CHTによる再構築反応は起こりBr<sup>-</sup>が除去できると考えられる。

**3・3 臭化物イオン除去への温度の影響** Fig 6に、各温度における臭化物イオン濃度の経時変化を示す。

試料水中の臭化物イオン濃度の経時変化は、再構築法によりBr<sup>-</sup>が除去されるため各温度で減少傾向を示した。また、温度が上昇するにつれて早く除去される傾向を示した。50℃以上では0.5時間で25℃では2時間で、5-15℃では3時間でBr<sup>-</sup>は検出限界以下になった。温度が上昇するにつれて再構築反応が起こりやすくなるためと考えられる。

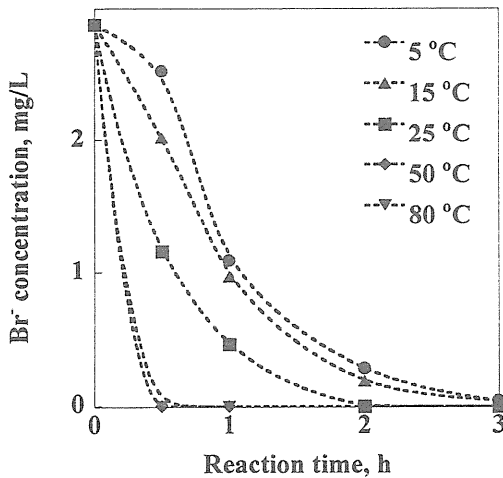


Fig. 5 Effect of temperature on Br<sup>-</sup> concentration in the solution treated with CHT.

#### 4. 結語

無機陰イオン交換体として知られている HT および CHT を用いて、当センターにおける海水淡水化装置により製造した淡水から、残留元素である臭化物イオンの除去を検討した。

結果、HT では除去できなかったが、HT を焼成した CHT では、少量の添加量かつ短時間で除去が可能であることがわかった。また、臭化物イオンは溶液の温度が高い方が効率よく除去できることがわかった。CHT は使用後、焼成を繰り返すことにより、その機能を再生することが報告されており<sup>(9)</sup>、浄水処理前の臭化物イオンの除去において、CHT は有効な手段であると考えられる。

#### 謝 辞

本研究は、21 世紀 COE プログラムによって支援されており、ここに深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 池上康之, 新しい海洋温度差発電の現状と展望, *ECOINDUSTRY*, Vol.10, No.2, (2005), p. 7-16.
- 2) 津野洋, 西田薫, *環境衛生工学*, 共立出版, (2002), pp. 87-90.
- 3) 越後信哉, 伊藤禎彦, 安藤良, 荒木俊昭, 夏井智毅, フミン質と次亜ハロゲン酸の反応生成物の染色体異常誘発性, *環境衛生工学研究*, Vol.17, No.3, (2003), p. 88-92.

- (4) Echigo, S., Itoh, S., Natsui, T., Araki, T. and Ando, R., Contribution of Brominated Organic Disinfection By-Products to the Mutagenicity of Drinking Water, *Proceedings of the 4<sup>th</sup> IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Hazardous Substances in Water-Eco hazard 2003*, Germany, 2003.
- (5) Litterman, R.D., *Water Quality and Treatment*, 5<sup>th</sup> ed, McGraw-Hill, Inc., New York, (1999)
- (6) Von Gunten, U., Ozonation of drinking water, Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine, *Water Res.*, Vol.37, (2003), p. 1469-1487.
- (7) Kurokawa, Y., Maekawa, A., Takahashi, M., and Hayashi, Y., Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate—a new renal carcinogen. *Environ. Health Perspect.*, Vol. 87, (1990), p. 309-335.
- (8) Siddiqui, M.S., Amy, G.L., and Rice, R.G. Bromate ion Formation: a critical review, *J. Am. Water Works Assoc.*, Vol. 87, No.10, (1995), p. 58-70.
- (9) Amy, G. L., Siddiqui, M. S., Strategies to Control Bromate and Bromide, *American Water Works Association Research Foundation Final Project*, Denver, (1999).
- (10) Asami, M., Aizawa, T., Morioka, T., Nishijima, W., Tabata, A., and Magara, Y., Bromate removal during transition from new granular activated carbon (GAC) to biological activated carbon (BOC), *Water Res.*, Vol. 33, (1999), p. 2797-2804.
- (11) 村山憲弘, 山本秀樹, 芝田準次, ハイドロタルサイトの合成とその陰イオン交換特性, *環境資源工学*, Vol. 51, No. 2, (2004), p. 92-98.
- (12) Ikegami, Y., Wajima, T., Sasaki, H., Experimental study on desalination of seawater in Imari bay using an upward spray flash desalination plant, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, Vol. 60, (2006), p. 137-138.
- (13) 芝田準次, 村山憲弘, 田辺満昭, 山本秀樹, アルミ再生工程から排出される廃棄物を原料とするハイドロタルサイトの合成と物性評価, *化学工学論文集*, Vol. 31, No. 1, (2005), p. 74-79.
- (14) 亀田和人, 吉岡敏明, 奥脇昭嗣, 海水および焼成ドロマイトを利用するハイドロタルサイトの新規合成プロセスの開発とその排水処理への応用, *化学工業*, 10, (2001).
- (15) 日比野俊行, ハイドロタルサイトの環境親和的利用, *粘土科学*, Vol. 42, No. 3, p. 139-143, 2003
- (16) Miyata, S., Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clay Clay Miner.*, Vol. 31, No. 4, (1983), p. 305-311.