

論文審査報告書

氏 名	アマスーリヤ アラチゲ ガヤン ダルシャナ アマスーリヤ Amarasooriya Arachchige Gayan Darshana Amarasooriya
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	博環第5号
学 位 授 与 日	令和4年3月19日
論 文 題 目	Fluoride, Alkalinity and Hardness Removal from Contaminated Water by Electrolysis in relation to Sri Lankan Context (電気分解によるスリランカの飲料水からの、フッ素、アルカリ度、硬度の除去)
論文審査委員	(主査) 富山県立大学 教 授 川上 智規 教 授 渡辺 幸一 教 授 脇坂 暢 准教授 黒田 啓介 富山高等専門学校 教 授 袋布 昌幹

内 容 の 要 旨

人口の増加や工業化により、世界各地で表流水の汚濁が進行し、飲料水源を地下水（井戸水）に頼らざるを得なくなっている。しかしながら、地下水にはフッ素が高濃度で含まれる場合があり、飲用することによって斑状歯などのフッ素症による健康被害が生じている。世界保健機構（WHO）の飲料水に関するガイドラインでは 1.5 mg/L が推奨されており、これを超える井戸水を飲用することにより世界では 20 か国、2.0-2.6 億人がフッ素症のリスクにさらされているとされる。スリランカにおいても人口の多くが井戸水を飲料水として用いているが、スリランカ北部の乾燥地域において特にフッ素濃度が高い。スリランカでは原因不明の腎臓病の蔓延が大きな社会問題となっているが、患者の発生地域と井戸水のフッ素濃度が高い地域とが重なることから、フッ素がその要因の一つとして考えられている。また、スリランカ北部の乾燥地帯では硬度の高い井戸水しか得られないことから、利用面や味の観点から問題になっている。フッ素を取り除く手法としては、吸着法、化学沈殿法、膜処理法、イオン交換樹脂による手法、電解凝縮法などがある。吸着法は吸着材としての骨炭が狂牛病により流通していない、化学沈殿法は多量の汚泥が発生する、膜処理法やイオン交換樹脂による方法は初期コストが高いうえ膜の交換やイオン交換樹脂の再生が現地では困難、電気凝縮法はアルミニウムイオンを電解により電極より溶出させ、フッ素をフッ化アルミニウムとして凝集沈殿除去する方法であるが、処理水にアルミニウムが残存

するため安全性に問題がある。本論文ではこれらの欠点を考慮し、電解法を用いた3種類のフッ素や、硬度成分であるカルシウムやマグネシウムを安価で効率的に除去する新規な手法を提案している。

第一章では基本的な電解法を用いたフッ素や硬度成分の除去法を提案している。この電解法は陽極と陰極とを隔膜で隔て、陽極槽ならびに陰極槽とにそれぞれ井戸水を通水し電解を行うだけでフッ素や硬度成分を除去できるというものである。外部からの試薬の添加は不要である。電解を行うと陰極において OH^- が発生することにより、 pH が上昇し、井戸水に含まれているマグネシウムが水酸化マグネシウムとなって沈殿するが、その時フッ素も共沈除去される。この手法を用い、実験室で井戸水を合成し、電流値、フッ素初期濃度、マグネシウム濃度、カルシウム濃度、アルカリ度を変化させて、フッ素の除去に及ぼす影響を評価した。そしてそれらの結果を再現できる、化学平衡に基づいた理論的なフッ素除去モデルを構築した。このモデルに用いられる基礎式は次の式である。

$$-dF=k(-dMg)F$$

ここに、 F はフッ素濃度、 k は比例定数、 Mg はマグネシウム濃度である。すなわちフッ素濃度の減少がマグネシウムとの共沈によるものとすれば、マグネシウム濃度の減少と、その時の溶液中のフッ素濃度に比例するという前提に立つものである。論文中では、様々な条件によるマグネシウムの沈殿量を化学平衡に基づき理論的に導き出している。このモデルによるフッ素濃度の予測値と実測値との整合性を確認した。このモデルにより、スリランカで想定される原水水質を用いた場合に必要となる運転条件の目安を示すことができた。実際にこの装置をスリランカの北部中央州のアヌラーダプラ地域の井戸に設置し、2 か月間にわたり運転した。原水のフッ素濃度 2.7 mg/L に対し、処理水は WHO のガイドラインである 1.5 mg/L 未満にまで長期にわたって安定的に除去できることを確認するとともに、モデルの妥当性も確認した。運転費用は 1 m^3 あたりおおよそ 2 USD と見積もられた。

第二章では排水が生じない電解法を考案した。第一章の装置では、陽極に通じた井戸水が排水となってしまうため、おおよそ 50% の水が利用できないことから、水が貴重なスリランカの乾燥地での使用は難がある。そこで排水が生じない電解法を考案した。この手法では、陽極から排出された排水を、新たに設けた曝気槽に戻し、曝気槽で原水と混合してから陰極と陽極とに導くというものである。陽極槽出口の溶液は電解により pH が低下しているため、曝気槽において原水と混合すると原水中のアルカリ度 (HCO_3^-) が低下し、発生した二酸化炭素を曝気によって溶液から大気に追い出す。このことにより、陰極に供給される炭酸水素塩の濃度が低下することによって、炭酸カルシウムなどフッ素の除去に関わることのない炭酸塩の生成を防ぎ効率的にフッ素を除去できた。この装置の運転に関しても第一章で構築したモデルが適用できることを確認した。この装置もスリランカの北部中央州のアヌラーダプラ地域の井戸に設置し、2 か月間の運転を行った。その結果、原水のフッ素濃度 2.5 mg/L に対し、処理水は約 1.0 mg/L 程度となり長期にわたって安定的に除去できることを確認した。運転費用は 1 m^3 あたりおおよそ 1.8 USD と見積もられた。

第一章、第二章の装置は、水酸化マグネシウムとフッ素との共沈が主な除去メカニズムであった。第一章、第二章において、スリランカで実際に運転した井戸のマグネシウム濃度はおおよそ 100 mg/L であったが、スリランカには井戸水中のマグネシウム濃度がそれほど高くない地域も存在する。そこで、第三章では、マグネシウム濃度がそれほど高くない井戸水に対しても適用可能となるように、マグネシウムイオン不足を鉄によって補う手法を考案した。そのために、鉄電極を犠牲電極とした電解法を用いた。従来の電解凝縮法は、前述のように、アルミニウム板を犠牲電極として溶液中にアルミニウムイオンを溶解し、その後生じる水酸化アルミニウムとフッ素とを共沈除去する手法である。しかしながら、

隔膜を用いず、一つの槽に陽極電極と陰極電極を入れることなどから、フッ素の除去効率が悪い上、溶解したアルミニウムが非常に高濃度で処理水中に残るため健康上の問題を生じる可能性があることから、スリランカでは運転が禁止されている。そこで、陽極の電極にアルミニウムではなく鉄を用い、また、陽極槽と陰極槽とを隔膜で分離しフッ素除去効率を向上させ、安全性を確保した装置を考案した。この装置では、電解を2段階で行う。1 段階では鉄を陽極の犠牲電極として用い、電解によって鉄を溶液中に溶解する。その後、陽極と陰極の溶液を入れ替え、陽極の電極を白金電極として電解を行い、陰極でフッ素をマグネシウムや鉄と共沈させるというものである。この手法を用いると、低マグネシウム濃度の井戸であってもフッ素が除去できる。実験室において、連続式の装置を運転した。この場合、原水はまず2 段階目の陽極槽に導かれ、槽内に設置した曝気装置により曝気することによりアルカリ度(HCO_3^-)を減少させる。2 段階目の陽極槽からの溶液を、1 段階目の陽極槽と陰極槽とに、2:1 の流量比で導入する。1 段階目の陽極槽では鉄が溶解し、この溶液は2 段階目の陰極槽に流入し水酸化マグネシウムや水酸化鉄とフッ素とが共沈除去されたのち処理水となる。一方、1 段階目の陰極槽の溶液は排水となる。この装置では、マグネシウム濃度が 20 mg/L と低濃度であっても、20mg/L の鉄を溶解させることで、5 mg/L の原水中のフッ素濃度を 1.4 mg/L にまで低下させることができた。鉄の溶解が無い場合には 2.7 mg/L にまでしか低下しないので、鉄の効果が顕著であった。原水の約 1/3 は排水となり、また、鉄電極の補充が必要になるものの、運転費用は 1m³あたりおおよそ 0.6 USD と見積もられた。これは、鉄の溶解と沈殿に必要な電気量が、第一章、第二章の装置で必要なマグネシウムの沈殿に必要な電気量を大きく下回るためである。

本論文の結論として、3 種類の電解法によるフッ素除去装置を提案することができた。それぞれ次のような特性を有する。第一章の装置ではシンプルな構成であり、薬品の外部からの投入が不要ではあるが、原水の 50%を排水として捨てる必要があった。第二章では、薬品の外部からの投入が不要であり、排水が生じない装置を考案した。ただし、約 100 mg/L のマグネシウム濃度が必要であるため、井戸の水質によっては適用できない可能性がある。第三章の装置では、マグネシウムが低濃度であってもフッ素が除去できる装置を考案した。ただし、鉄を犠牲電極として用いるため、外部から鉄の供給が必要であり、1/3 が排水となる。これらの特性に応じて現地での利用が期待できるとしている。

審査の結果の要旨

スリランカの井戸水にはフッ素が高濃度で含まれる場合があり、飲用することによって健康被害が生じている。そのため、本論文ではフッ素を安価で効率的に除去する手法を提案している。

第一章では電解法を用いたフッ素除去を提案している。電解法では陽極と陰極とを隔膜で隔て、陽極槽ならびに陰極槽とにそれぞれ井戸水を通水し電解を行うだけでフッ素を除去できる。外部からの試薬の添加は不要である。電解を行うと陰極では OH^- が発生することにより、 pH が上昇し、井戸水に含まれているマグネシウムやカルシウムが水酸化マグネシウムや炭酸カルシウムとなって沈殿する。その時フッ素が共沈除去されるというものである。この手法において、電流値、フッ素初期濃度、マグネシウム濃度、カルシウム濃度、アルカリ度を変化させフッ素の除去に及ぼす影響を評価した。そしてそれらの結果を再現できる、化学平衡に基づいた理論的なフッ素除去モデルを構築した。このモデルによって、様々な原水の水質に対して運転条件の目安を示すことができた。この装置をスリランカの井戸に設置し、原水のフッ素濃度 2.7 mg/L に対し、処理水は WHO のガイドラインである 1.5 mg/L 未満にまで長期にわたって安定的に除去できることを確認した。運転費用は 1m^3 あたりおおよそ 2 USD と見積もられた。

第一章の装置では、陽極に通じた井戸水は排水となってしまうため、水が貴重なスリランカの乾燥地での使用は難がある。そこで第二章では排水が生じない電解法を考案した。陽極から排出されていた排水を原水に戻し、循環させるというものである。このことにより、原水の大半を飲料水として利用できるようになった。この装置もスリランカの井戸に設置し、原水のフッ素濃度 2.5 mg/L に対し、処理水は約 1.0 mg/L 程度となり長期にわたって安定的に除去できることを確認した。運転費用は 1m^3 あたりおおよそ 1.8 USD と見積もられた。

第一章、第二章の装置は、水酸化マグネシウムとフッ素との共沈による沈殿除去が主な除去メカニズムであった。スリランカには井戸水中のマグネシウム濃度がそれほど高くない地域も存在するため、第三章では、そのような地域でも適用可能となるように、マグネシウムイオン不足を鉄によって補う手法を考案した。陽極の電極に白金ではなく、鉄を用いると、電解によって陽極の鉄が溶液中に溶解する。その後、陽極と陰極を入替えると、鉄が陰極で沈殿することによって、低マグネシウム濃度の井戸であってもフッ素が除去できることを見出した。この装置では原水の約 $1/3$ は排水となるが、運転費用は 1m^3 あたりおおよそ 0.6 USD と見積もられた。

以上、3 種類の新規な電解法によるフッ素除去装置を提案することができた。これらはスリランカにおける様々な井戸水の水質や水量によって選択して利用できる。実際に第一章、第二章の装置はスリランカでの長期運転においても性能を維持できた。また、今回構築したフッ素除去モデルを利用することにより、装置の設計や運転に必要な条件を明確に提示できる。これらの一連のフッ素や硬度の除去に関する研究成果は、スリランカのみならず、多くの発展途上国での実用化につながるものとして環境工学的価値が認められる。

研究成果は査読付き論文として国際誌に 5 報が掲載され、このうち 3 報について申請者が筆頭著者である。令和 3 年 9 月 28 日に予備検討委員会を開催、令和 4 年 1 月 18 日に博士論文の審査及び最終試験を行った。その結果、本論文は本学が学修の指針に定める評価項目を満たし、申請者は学術研究にふさわしい討論ができ、独立して研究を遂行する能力を有するものと判定し、博士（工学）の学位論文として合格であると認められた。