
原 著

吸着剤添加による地熱水中のヒ素の除去

岩手大学工学部応用化学科

高橋 諭, 平原英俊, 會澤純雄, 成田榮一

(平成 15 年 7 月 25 日受付, 平成 15 年 12 月 2 日受理)

Removal of Arsenic in Geothermal Water by Addition of Adsorbents

Satoshi TAKAHASHI, Hidetoshi HIRAHARA, Sumio AISAWA and Eiichi NARITA

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University

Abstract

The Kakkonda geothermal well, located in the northwestern area of Iwate Prefecture, Japan, is a hot water eminent-type well, from which a large quantity of hot water is constantly discharged with steam. However, since the geothermal water usually contains about 4 mg/l of arsenic, all the water is returned deep below the surface through an injection well to preserve the natural environment. In this study, the removal of arsenic from the geothermal water has been attempted using an adsorbent in order to develop the utilization of the waste water. The adsorbent used here was prepared by supporting iron(III) chloride reagent into the commercial charcoal produced from Akamatsu. First the oxidation of As(III) in the geothermal water was investigated using ozone gas, diluted hydrogen peroxide solution, bleaching powder etc. as an oxidant in the batch wise experiments. Then the As(V)-contained water was passed through the column packed with the Fe(III)-loaded adsorbent to remove As(V). As the final procedure, the outflow water was neutralized by addition of powdered limestone because it became gradually acidic by hydrolysis of Fe(III) ion in the adsorbent.

In the oxidation experiments of As(III), the oxidation method using ozone was found to be superior to any other oxidation methods. In the on-site experiments using the continuous flow column, the residual arsenic concentration was decreased to 0.1 mg-As/l for about 10 min under the following optimum condition ; Oxidation rate of As(III) by ozone, 2 mg-O₃/min at 50°C, Flow rate of the geothermal water, 300 ml/min, Weight of the Fe(III)-loaded charcoal with a grain size of 5~10 mm, 100 g. With the elapse of the reaction time, the residual arsenic concentration was gradually increased beyond 0.1 mg-As/l, which was left as a residual problem. It was also found that the charcoal was effective not only as the supporting material, but also a filter of fine particles of the resulting arsenic-contained precipitate.

Key words : Geothermal water, Removal of arsenic, Adsorption, Iron(III) chloride, Charcoal

キーワード：地熱水，ヒ素の除去，吸着，塩化鉄（Ⅲ），木炭

1. はじめに

近年，地球規模での環境汚染が問題となっている中で，化石燃料代替エネルギーのひとつとして，クリーンな地熱エネルギーが再び注目されてきた．岩手県葛根田地区は熱水卓越型であり，本邦でも有数の地熱蒸気生産を誇っている．

岩手県では熱水の多目的利用総合計画を策定し推進を計っているが，熱交換によって水温が低下し，配管など構築物へのシリカスケール付着障害が生じている．また，あわせて有害なヒ素を含むため，環境保全上，熱交換後，比較的高温状態で硫酸を注入し，還元井を通じて地下に戻している．

地熱水有効利用の観点から，シリカスケール防止策の一方法として，梅津ら（1997）は 経済的に安価な鉄イオンの加水分解によって生ずる水酸化物との共沈によりシリカを除去できることを提案している．また，梅津ら（1999）によって，ヒ素も共沈することが認められている．しかし，ヒ素は As（Ⅲ）として溶存しているため，共沈速度がシリカのそれに比べ極端に遅く，残存ヒ素濃度を環境排水基準値 0.1 mg-As/l 以下に改質することは困難であり，実作業上の隘路となっている．

ヒ素の除去に関する報告は古くからなされており，たとえば，柳ヶ瀬ら（1983）は地熱水中のヒ素を鉄（Ⅲ）添加共沈によって除去する方法を報告しているが，バッチ法による試験で実操作的にはさらなる検討を必要としている．Egues ら（1987）や Huang ら（1989）は活性炭による吸着，Matsunaga ら（1996）は鉄を担持させたキレートで捕捉する方法，佐藤（2001）は層状複水酸化物による取り込みに関してそれぞれユニークな研究成果を挙げているが，いずれも多量の地熱水の処理には経済的に難しい面を持っている．

ヒ素（Ⅲ）の酸化に関して，古くは戸沢ら（1976）のオゾン酸化法の報告がある．また，Wakao ら（1988）のバクテリア酸化の報告などもあるが，いずれもバッチ法による研究例にとどまっている．連続通水式（以下，カラム法と呼称する）処理の例として温泉水を曝気しながら屑鉄槽で吸着除去する方法があるが，巨大な処理装置と長い処理時間を必要とする．他に，吸着除去剤として砂鉄を含む川砂に酸化鉄を配合したカラム法があり，有効な実績を示している．この方法によれば処理工程が単純なので省スペース化が可能であるが，施設費やメンテナンス料のコストに多少の難がある．

本研究は地熱水の高度有効利用を計るとともに，地域で産出する特産品や廃棄物の新規用途を開発することを目的としている．すなわち，具体的には岩手県特産であるアカマツ黒炭の多孔質な構造に着目し，これに岩手県旧松尾鉦山の硫酸酸性坑内水を石灰石で中和処理した含水酸化鉄中和沈殿物を担持させ木炭吸着剤を合成し，地熱水中のヒ素とシリカの除去を行ったのち，石灰石で液性を調節して，熱水の直接利用の可能性を探索することにある．現在は熱交換水のみを温水プールなどに利用しているが，これに処理地熱水を加えれば，ハウス栽培や温泉浴として，地域の熱エネルギー利用は数段拡大されるものと期待される．

2. 実験および分析方法

2.1 地熱水

岩手県葛根田地熱井の還元井開閉バルブからポリ容器に採水し，ただちに大学実験室内に搬入して 80℃ に加熱して供試した．また，現地試験においては地熱井からの蒸気・熱水分離槽に小型試験装置を直接接続して行った．

2.2 共沈剤および鉄担持木炭

岩手県旧松尾鉦山硫酸酸性廃水の微粉末石灰石中和で得られた含鉄水酸化物をデカンテーションで水洗したのち、塩酸で溶解し塩化鉄(Ⅲ)溶液とした。この溶液には微量のカルシウムイオン、アルミニウムイオン、シリカなどが溶存しているが、そのまま供試した。参考のために市販の塩化鉄(Ⅲ)試薬も併用した。木炭は粒径5~10 mmに粉碎した岩手県産アカマツ黒炭を用い、これを塩化鉄(Ⅲ)溶液に浸漬したのち、60℃、4 h加熱し、シリカゲル上で2日間乾燥して供試した。

2.3 石灰石

岩手県松川産の石灰石を粉碎し、粒径5~10 mmの範囲のものを、中和剤として供試した。

2.4 酸化剤

ヒ素(Ⅲ)酸化剤として、空気、オゾン、0.3 vol%過酸化水素水、およびさらし粉を用い、また電解酸化も試みた。

2.5 化学分析

ヒ素はチオナリドによる紫外可視吸光光度法で定量した。鉄は1-10 フェナントロリンによる紫外可視吸光光度法、塩化物はボルハルト法によりそれぞれ定量した。オゾンはヨウ化カリウム-チオ硫酸ナトリウム滴定法により定量した。

2.6 実験方法

基礎資料を得るためのバッチ試験では還流冷却器をつけた500 mlの三角フラスコを温度調節器付ホットスターラー上に設置し、反応温度、反応時間、攪拌速度などを考慮して行った。カラム試験では吸着剤および中和剤を充填した直径60 mm、長さ900 mmのパイレックス製ガラス管を透明ビニルホースで連結し、管の下部から上部へ通水する向流方式で行った。

現地での地熱水の初期温度は90℃を超える高温なので、河水による冷却槽を設け、流量と温度の調節を行った。

ヒ素酸化試験におけるオゾンは日本オゾン株式会社製オゾン発生器ON-1-2型を使用し、気液接触面積を大きくするためにボールガラスエアストーンフィルターを挿入し、カラム法の場合は地熱水流と同方向に向流方式によって管の下部から細気泡を通気した。

3. 結果と考察

3.1 ヒ素の溶解性

葛根田地熱水の化学組成をTable 1に示す。水質は含ケイ酸塩化ナトリウム型で、ヒ素濃度は深井より浅井の方がやや高濃度の傾向がみられる。経年的に多少の濃度変動がみられるが、1997年以前の測定結果と比べても、大きな変動はみられていない。よってAs濃度は3~4 mg/lとみてよい。また、ヒ素はAs(Ⅲ)の形で溶存していると思われるが、Table 1では約60%と低い。これは地熱水が高温でやや高pHであることから、採水後、経時につれて曝気、降温することにより一部酸化された結果と考えられる。採水時直ちに硫酸で酸性にするとヒ素の80~90%はAs(Ⅲ)の形で測定されていることより検証できる。なお、ヒ素の分析法は極希薄濃度の場合、一般的に原子吸光光度法によっているが、ケイ酸が共存するとアルシン化(AsH₃)に再現性がみられないことがあり、個人差が生ずること、大型機器なので搬送が大変なこともあって、本研究では現地試験を優先する

Table 1 Chemical composition of the Kakkonda geothermal water.

Years	pH	T-As (mg/l)	As(III) (mg/l)	T-SiO ₂ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	T-Fe	Al ³⁺	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
1997	8.24	3.08	1.88	382	644	42	5.8	0.02	0.03	0.01	957	110
~1999	~8.39	~4.26	~2.65	~525	~766	~78	~7.0	~0.24	~0.40	~0.15	~1017	~169

Years	pH	T-As (mg/l)	As(III) (mg/l)	T-SiO ₂ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	T-Fe	Al ³⁺	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
1972	8.00	3.4	—	418	342	34	5.5	0.01	0.03	0.01	428	51
~1996	~8.90	~4.6	—	~789	~550	~88	~10.9	~0.34	~1.35	~2.65	~934	~137

T : Total

Data of 1997~1999 : This work

Data of 1972~1996 : Umetsu *et al*

ため、紫外可視分光光度計を現地に設置して測定した。チオナリドはケイ酸塩と錯塩をつくらないので、ヒ素-チオナリド錯塩から生ずるヘテロポリ青をエチルエーテルで抽出することにより再現性のある分析値が得られた。

ヒ素除去の研究は多数なされているが、その報告のほとんどは難溶性塩としての処理法を挙げている。ヒ素は特別な場合を除いて地熱水中では酸素酸として溶存している。As(III)の酸素酸は通称亜ヒ酸として取り扱われ、この難溶性塩としては非常に少なく、Ag₃AsO₃、Co₃(AsO₃)₂およびZn₃(AsO₃)₂などがあり、それぞれ溶解度積 1.1×10^{-17} 、 2.2×10^{-20} および 2.8×10^{-20} と提示されているが、これら金属イオンは実操業上採用できない。しかし、ヒ素を酸化したAs(V)の酸素酸では利用可能な金属塩が挙げられる。一例としてFeAsO₄、AlAsO₄、Ca₃(AsO₄)₂およびMg₃(AsO₄)₂で、それぞれ溶解度積 5.7×10^{-21} 、 1.6×10^{-16} 、 6.8×10^{-19} および 1.9×10^{-20} が得られている。これらの値は純水に対しての値であって、液性が異なれば変わる値である。しかし、その順位傾向は変わらないので、本研究では、主としてヒ素の酸化と鉄(III)塩との相互関係について言及することにする。

3.2 ヒ素の酸化

ヒ素の酸化について、戸沢ら(1976)は酸化剤として3 vol% H₂O₂水、O₃を用いた例を報告しているが、これは試薬から調製したヒ素溶液のバッチ試験で、地熱水のカラム試験ではない。

本研究では、現地試験に先だって基礎資料を得るため、ヒ素酸化に関する予備試験を行った。水に対するオゾンの溶解度は、50°Cではほとんど溶解しないが、実操業では50°Cの水温も考慮に入れているので、溶解度を無視して酸化試験を行った。

Fig. 1に地熱水中のヒ素(III)の酸化試験の結果を示す。この条件では25°Cの場合よりも50°Cの場合の方が良い結果となった。オゾンの溶解度からいえば、低温の方がより大きい酸化率が期待されるが、反面、酸化速度は高温の方が大きいことから、この場合はオゾンガスの溶解と接触表面温度との相乗効果が作用したものと推察される。比較のため、過酸化水素水(0.3 vol% H₂O₂)、さらし粉(Ca(ClO)₂)、白金電極を用いた電解酸化および空気曝気で検証した。50°CにおけるAs(III)の1 mmolを100%酸化に要した酸素(Oとして)の必要量(mmol)とそのための条件をそれぞれ以下に示す。

O₃: 9.6 mmol, 100 V, 流量 2.18 mg-O₃/min (17 ml/sec), 気泡表面積 平均 3.8×10^2 m²/l 地熱水,

30 sec, H_2O_2 : 135 mmol, 5 min, $Ca(ClO)_2$: 4.1 mmol, 1.1 g, 10 min, 電解酸化: 329 mmol, 0.5 A, 10 min であった。 H_2O_2 はコストが高く, $Ca(ClO)_2$ は速効性だが取り扱いに難があり, 電解酸化は本地熱水の場合, 塩化物イオンの酸化が同時に起こり, 消費電力が大きいと判断された。 空気酸化は廉価であるが, 60 l/h, 6 h の通気でヒ素(Ⅲ)の酸化がわずか4%程度で非常に遅いことがわかった。 以上の結果から, これらの酸化剤中, オゾンが最も有効でかつ取り扱い易いことがわかった。

3.3 鉄(Ⅲ)担持木炭によるヒ素の捕捉

鉄(Ⅲ)を担持した木炭を充填したカラム法でのヒ素(Ⅲ)の酸化と除去効果は残存ヒ素濃度から評価した。 一例を Fig. 2 に示す。 流量 300 ml/min の地熱水通水と同時に, 流量約 1,000 ml/min の細気泡オゾンを通気させると, 接続管を含めた木炭吸着管から石灰石中和管まで全長 8 m の末端までに要した滞留時間は鉄(Ⅲ)担持木炭 100 g 充填管で約 20 min であった。 Fig. 2 に掲げた測定値はこの時点での反応水における残存ヒ素濃度である。 この条件では, 木炭が 100 g 以上であれば, 残存ヒ素濃度目標値 0.1 mg/l を下まわる結果が得られた。 また, Fig. 2 の木炭 100 g における, 酸化処理水の残存ヒ素濃度の経時変化を中和処理前後の pH と共に Fig. 3 に示す。 この結果, 目標値 0.1 mg/l 以下を維持できるのは, わずか 10 min 程度で, その後, 急激に上昇し, 20 min 後ではほぼ 1 mg/l に達した。 200 g 充填管での残存ヒ素濃度 0.1 mg/l の維持時間は 15 min 程度で必ずしも充填量には比例しない。 残存ヒ素濃度は鉄(Ⅲ)担持木炭通過水の pH 変化と整合性があるように思われる。 pH 1.5 以下ではヒ素が塩化鉄(Ⅲ)の加水分解と同時に共沈捕捉されるが, Fe(Ⅲ)イオンが木炭から溶脱してくると, 加水分解量も少なくなるためである。 これに伴って pH も上昇することから理解できる。 これらの結果は実操業に際して問題であり, 塩化鉄(Ⅲ)注入など, さらなる検討を要する事項である。

鉄(Ⅲ)担持木炭を通過した地熱水中には, 木炭から溶脱した Fe(Ⅲ)イオンが含まれ, 液が茶

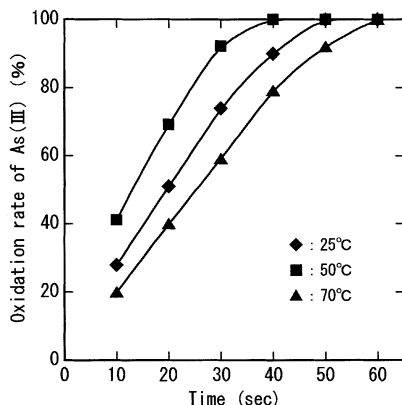


Fig. 1 Effect of temperature on oxidation of As(III) in geothermal water (Batch method).
Ozonizer: 0.86 mg-O/min
As(III): 4 mg/l, 100 ml

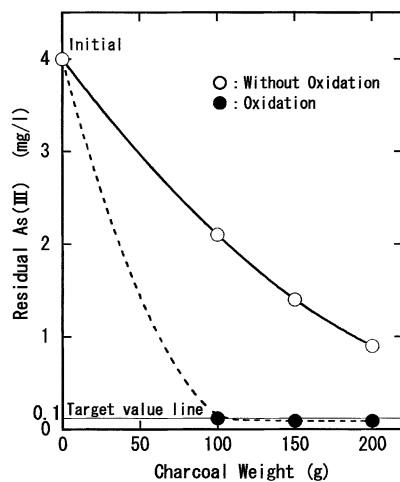


Fig. 2 Removal of arsenic in geothermal water by Fe(III)-loaded charcoal (Column method).
Fe(III)-loaded charcoal: Grain size; 5~10 mm, 4.2 mg-Fe / g charcoal, Limestone (Neutralizer): Grain size; 5~10 mm, Weight; 1250 g, Geothermal water: Temperature; 50°C, Flow rate; 300 ml/min, Ozone flow rate: 1200 ml/min, Column pipe length; 900 mm, Measurement of arsenic: Immediately after over flow.

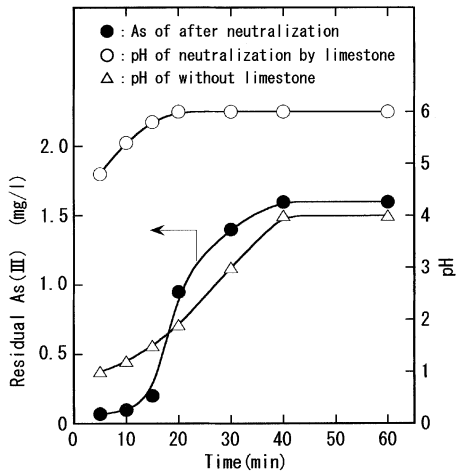


Fig. 3 Time variation of residual As(III) concentration and pH value in geothermal water after neutralization by limestone. Initial As concentration : 3.84 mg/l Water : After oxidation, 300 ml/min, 50°C Fe(III)-loaded charcoal : 100 g Cl vs Fe mol ratio : 1:98

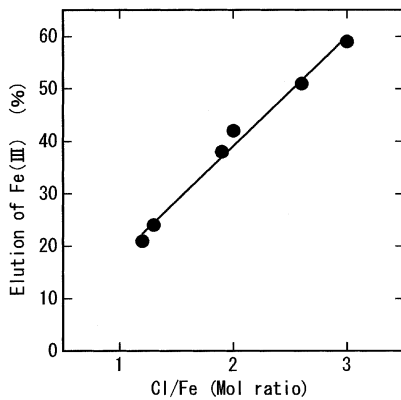
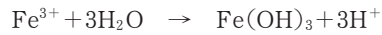


Fig. 4 Elution of Fe(III) from Fe(III)-loaded charcoal. Geothermal water : Temperature ; 50°C, Flow rate ; 300 ml/min

褐色系に呈色する。これは Fe (III) イオンはすでに加水分解しているためである。以下に呈色反応の一例を示す。



この反応により、液性が酸性になる。鉄 (III) の加水分解物は木炭により捕捉されるが不完全で、反応水は清澄にならない。

担持木炭からの鉄 (III) の溶脱は可溶性の塩化物の量に関係あるものと推察し、種々の塩化物イオン (Cl⁻) と Fe (III) のモル比を変えた担持木炭を用意し、これから溶脱した鉄 (III) の割合を求めた結果を Fig. 4 に示す。溶脱率はカラムに通水開始 60 min 後、担持木炭を塩酸で溶解し、その鉄量を求め、初期担持鉄量から差し引いた量を溶脱鉄とした。この結果、担持木炭中の Cl⁻ 量に比例して Fe (III) が溶脱していることがわかった。鉄 (III) は一部水酸化物あるいは酸化物の状態にあり、これに塩化物イオンとの組み合わせで電荷のバランスを保っているから、塩化物イオンに対比した分だけ溶脱するはずである。加水分解時に生じた水酸化物が木炭に付着するため、すべての鉄 (III) の溶脱が起こらないと思われる。鉄 (III) の溶脱を少なくするには、塩化物イオンを少なくすればよいのであるが、そうするとヒ素の捕捉効果が小さくなり一長一短である。

鉄分の流失を抑えるため、中和剤として石灰石を用いたところ、大部分の鉄 (III) の沈殿物が石灰石表面に沈着した。しかし、この通過水中にも茶褐色の微細粒沈殿物が浮遊していて清澄液にならなかった。これを解消するためには固液分離操作が必要である。本試験では末端に貯留槽を設け、これにアニオン系ポリアクリルアミド高分子凝集剤 0.02 mg/l 反応水の割合で添加したところ約 10 min 以内で浮遊物が凝集沈降した。この沈殿物を分離して、再び貯留槽に添加しても効力は

失われず、排水中の凝集剤は排水基準値 0.1 mg/l を下まわり、液は完全に清澄になった。このため実操業において固液分離のシックナーの設置は必要であろう。地熱水の処理前後の水質は、鉄 (III) 担持木炭の添加量に応じて、ヒ素およびシリカが減少し、塩化物イオンおよび鉄 (III) の加水分解の程度に応じて、カルシウムが増大した。

試験前後の鉄 (III) 担持木炭の走査型電子顕微鏡写真を Fig. 5 に示す。共沈物の X 線マイクロアナライザー (EPMA) による元素分析の結果、検知感度にもよるが、多量の Fe, Si が検出され、有害な As も僅かながら検出されたことは、ヒ素およびシリカの捕捉を意味している。沈殿物の木炭

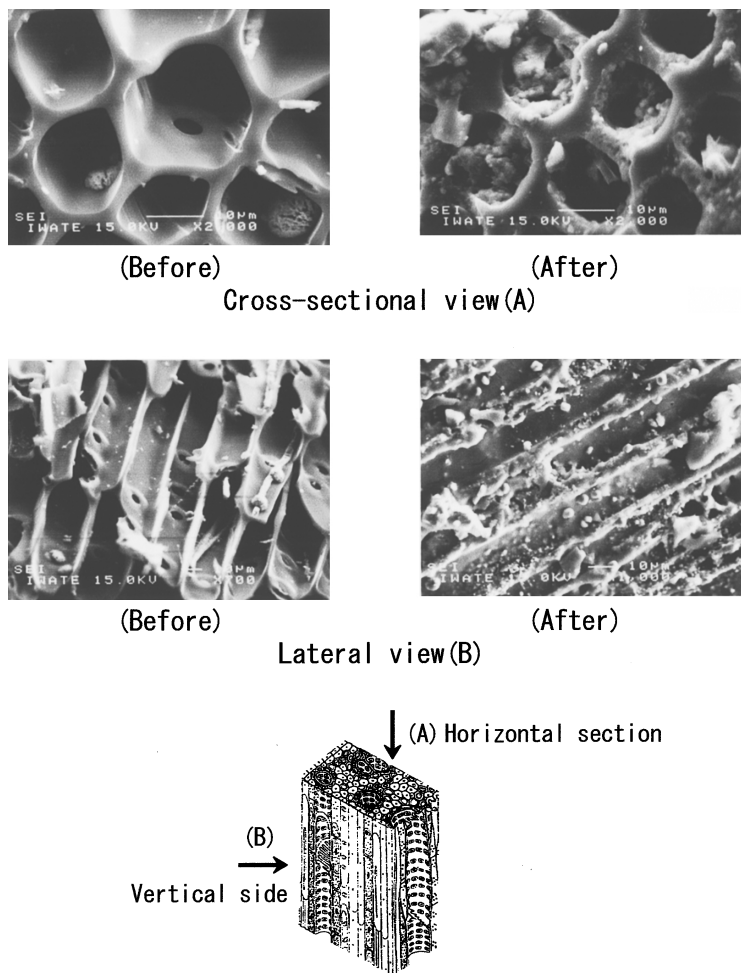


Fig. 5 SEM photographs of Fe(III)-loaded charcoal before and after treatment of geothermal water.

への吸着機構は不明であるが、この場合、木炭は吸着剤の効果よりも化学的に安定な濾材として有効であると判断した。また、未発表ではあるが、この沈殿物に可塑剤として粘土類を少量加え混練焼成したブロックのヒ素の溶出試験ではヒ素の溶出はほとんどみられなかったことを付記する。

3.4 処理方法の課題

本邦の地熱井群は山岳地帯に多く、現地での熱水処理には種々の立地条件が課せられる。地熱水の熱交換による河水を利用するにしても山地から平地までの距離や冬季間の気温は水温降下の程度に影響を与える。また、沈殿物の処理にも巨大なシックナーや関連施設設備が必要で利用熱水の単価に影響を与える。これらの諸問題を踏まえて、経済的でも環境保全上安全である処理方法を検討しなければ意味がない。

次に一、二の処理法について提案する。

3.4.1 共沈剤の循環

木炭は酸、アルカリに化学的に安定であるので鉄(Ⅲ)の担持性が低下したら、シックナーで捕

集された沈殿物を酸処理し、これに担持力が低下した木炭を浸漬し再利用する。このときの熱エネルギーは地熱水処理時の余熱で賄える。木炭については安定な供給が得られれば、杉などの建築廃材も利用できる。この木炭には若干の釘などによる鉄成分や鉛物質が混入しているため吸着能も優れ、より廉価な材料といえよう。沈殿物の最終処理法としては、煉瓦などへの利用も考えられるが検討中である。

3.4.2 熱交換-除去処理複合型

現地で 90°C 強の地熱水を河水で熱交換後温熱河水を貯水する。ついで 50°C 前後に降温した地熱水について鉄 (Ⅲ) 担持木炭でヒ素、シリカを除去無害化し、これらを別々のパイプで移送して、需要地においてプールなどの給湯は熱交換水をそのまま用い、目的によっては交換水と処理水の混合水を配湯する方法もある。

4. ま と め

塩化鉄 (Ⅲ) を担持させた木炭にヒ素を含む地熱水を通水させることで、鉄 (Ⅲ) イオンの加水分解によって生ずる水酸化物との共沈によりヒ素およびシリカが除去できることがわかった。

直径 60 mm, 長さ 900 mm のガラス管の、一つには 70 mg-Fe/g 木炭, Cl/Fe モル比約 2 の粒径 5~10 mm 鉄 (Ⅲ) 担持木炭を 100 g 充填し、もう一つには中和剤として、粒径 5~10 mm の石灰石 1,250 g を充填した管を直列に接続し、これに 4 mg-As/l, 50°C の地熱水をオゾンでヒ素 (Ⅲ) を酸化したのち、300 ml/min の割合で通水した場合、約 10 min 間は除去目標値 0.1 mg-As/l 以下にすることができた。しかし、これは満足できるものではなく、実操業では反応槽の材質および形状、滞留時間、担持木炭量など、さらなる検討を加える必要がある。

本研究の成果としては、吸着材および濾材として、酸、アルカリに安定な木炭を使用することにより、含ヒ素沈殿物を回収し、繰り返し利用できることである。また、中和剤として石灰石を用いることにより環境保全にも効果的である。

以上のことから、これらの手段は実操業性に優れていることが確認された。

謝 辞

本研究を推進するに当たり、永年地熱水の研究に携わった本学元教官梅津芳生氏の助言に対し、ならびに研究補助として協力いただいた本学学生諸君に対し感謝の意を表します。地熱水は日本重化学工業(株)葛根田事業所、木炭は(社)岩手県木炭協会、石灰石は(株)東北鉄興社および含鉄中和沈殿物は金属鉛業事業団松尾管理事務所より提供いただき、また現地試験においては岩手県企画振興部の室月敦氏のご指導を賜り、ここに深甚なる謝意を表します。なお、本研究に要した費用の一部は(財)岩手県高度技術振興協会からの委託研究費であり、関係各位に御礼を申し上げます。

文 献

梅津芳生, 成田榮一, 中澤 廣, 清水健司 (1997): 吸着剤添加による地熱中のシリカの除去, 温泉科学, 47 (1), 14-21.

梅津芳生, 高橋 諭, 小笠原渉, 成田榮一 (1999): 地熱水中のヒ素の除去, 日本温泉科学会大会講演要旨集, 21, p. 35.

柳ヶ瀬健次郎, 吉永鉄太郎, 河野賢太郎 (1983): 水酸化鉄 (Ⅲ) 共沈法による地熱水中のヒ素の除去, 分析化学, 32, 111-116.

H.E. Egues and E.H. Cho (1987): Adsorption of Arsenic on Activated Charcoal, Journal of

Metals, **7**, 38-41.

C.P. Huang and L.M. Vanl (1989) : Enhancing As⁵⁺ removal by a Fe²⁺-treated activated carbon, Journal WPCF, **61**, 1596-1603.

H. Matsunaga, T. Yokoyama, R.J. Eldridge and B.A. Bolto (1996) : Adsorption characteristics of arsenic(III) and arsenic(V) on iron(III)-loaded chelating resin having lysine-N^α, N^α-diacetic acid moiety, Reactive & Functional Polymers, **29**, 167-174.

佐藤寛恵 (2001) : 層状複水酸化物によるヒ素およびホウ素の除去・固定化, 岩手大学大学院工学研究科修士論文.

戸沢一光, 西村忠久 (1976) : 水溶液中の As の酸化について, 日本鉱業会誌, **92**, 809-814.

N. Wakao, H. Koyatsu, Y. Komai, H. Shimokawara, Y. Sakurai and H. Shiota (1988) : Microbial Oxidation of Arsenite-Oxidizing Bacteria in Acid Mine Water from a sulfur-Pyrite Mine, Geomicrobiology Journal, **6**, 11-24.

特公平 6-91988 (1994) : 地熱水からの砒素, 珪酸の除去法.

特許第 2711364 号 (1997) : 水処理装置および水処理設備施工方法.

日本分析化学会北海道支部編 (1979) : 新版水の分析, 324-326, 化学同人, 京都.

日本化学会編 (1975) : 化学便覧基礎編Ⅱ, 800-802, 丸善, 東京.