

ふっ素汚染地下水浄化のための Mg-Al 系層状複水酸化物の性能評価

大成建設（株） 正会員 ○海野 円
 正会員 根岸 昌範
 正会員 中平 淳

1. はじめに

ふっ素は、海水や温泉等をはじめ自然界に広く存在する物質であり、洗浄剤や添加剤等としても広範囲にわたって産業利用されてきた。そのため、公共用水域への排出量も非常に多い物質であり¹⁾、国の地下水概況調査でも硝酸性窒素、砒素に続いて環境基準超過率が高い²⁾。ふっ素汚染地下水の拡散防止対策としては、メンテナンスフリーの地下水浄化壁が好ましいが、ふっ素に特化した浄化材の検討事例は少ない。また、揚水・排水処理では陰イオン交換樹脂吸着塔が汎用されるが、地下水の pH 調整や樹脂の再生処理を前提とした方法であり、地中埋設する浄化壁への適用には技術面や経済性に課題があった。そこで筆者らは、陰イオン交換機能を有する Mg-Al 系層状複水酸化物（ハイドロタルサイト様化合物）に着目し、浄化壁に適用する資材として検討をすすめてきた^{3,4)}。

本報告では、ふっ素汚染地下水の浄化に特化した材料開発を目的とし、ハイドロタルサイト様化合物の試作品を用いたふっ素吸着能評価のためのスクリーニング試験と地下水中の共存イオンの影響を検討した結果を報告する。

2. ふっ素吸着能のスクリーニング試験

2.1 供試試料

表 1 に、検討に使用したハイドロタルサイト様化合物を示す。最も汎用される Mg-Al 系の既存製品を改良する目的で、MgO/Al₂O₃モル比と、原料となるマグネシウム塩（以下、Mg 塩）の種類をパラメータとして 4 種類の試作品を作製した。製造方法は、アルカリ環境下で湿式析出させ、乾燥と焼成する従来品と同様の方法とした。

2.2 試験方法

ふっ素の吸着量を評価するため、バッチ吸着試験を実施した。はじめに、50mL 容量の遠沈管に試料 0.3 g およびふっ素溶液 30 mL を添加し密封した。ふっ素の初期濃度は、フッ化ナトリウムを用いて 20, 50, 80, 150 mg/L に調整した。回転型振とう装置を用いて、10 回転/min の条件で 72 時間反応させた。反応後、10,000 rpm の条件で 10 分間遠心分離した上澄み液を 0.45 μm メンブレンフィルターでろ過したものを検液とした。検液のふっ素濃度は、オートアナライザー（SWAAT 28 型、ビーエルテック社製）を用いて測定した。

2.3 試験結果

図 1 にふっ素吸着量を示す。従来品と比較して、試作品 1, 3, 4 のふっ素吸着量が大きくなった。試作品 1 および 4 は、MgO/Al₂O₃比を大きく設定した試作品であり、二価陽イオン（Mg²⁺）に対する三価陽イオン（Al³⁺）が少ない方がふっ素吸着量は増加した。また、試作品 3 および 4 は、MgCl₂を原料としたものであり、MgSO₄を原料とした試作品および従来品と比較して吸着量が増加することが示された。

表 1 ハイドロタルサイト様化合物

サンプル	MgO/Al ₂ O ₃ モル比	Mg 塩
従来品	4.6	MgSO ₄
試作品 1	5.9	
試作品 2	4.3	
試作品 3	6.0	MgCl ₂
試作品 4	4.2	

○従来品, ■試作品 1, ▲試作品 2,
*試作品 3, ◆試作品 4

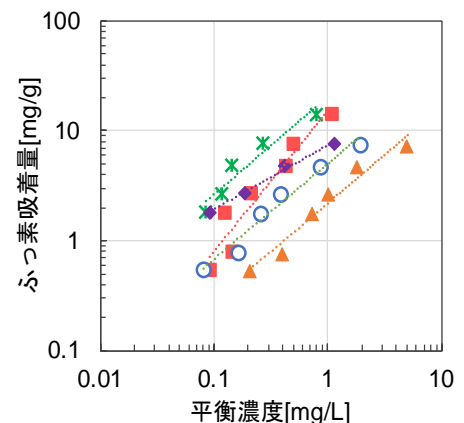


図 1 ふっ素吸着量の比較

キーワード 層状複水酸化物, ふっ素, 吸着, 地下水浄化

連絡先 〒245-0051 神奈川県横浜市戸塚区 344-1 大成建設株式会社 技術センター TEL 080-1079-7461

3. 共存イオン存在下でのふっ素吸着量の変化

3.1 試験方法

前章で最も吸着量の大きかった試作品 3 および従来品を用いて、共存イオン存在下でのバッチ吸着試験を実施した。試験は、2.2 節と同様の方法で実施し、共存イオンの種類は、塩化物イオン (Cl^-)、炭酸イオン (CO_3^{2-})、硫酸イオン (SO_4^{2-}) とし、1 種類ずつを 100 mg/L 添加する条件と 3 種混合で各 100 mg/L 添加する条件の計 4 条件とした。それぞれのイオン濃度は、ナトリウム塩の試薬を用いて調整した。

3.2 試験結果

図 2 に各種陰イオンが共存した際のふっ素吸着量の比較を示す。図中の破線は共存イオンが無い時の試験結果を Freundlich 式に近似して作成した吸着等温線である。全体として共存陰イオンの存在下ではふっ素吸着量が低下しているが、 SO_4^{2-} と比較して、 Cl^- や CO_3^{2-} で影響が大きかった。ふっ素と塩素は同族元素であること、 CO_3^{2-} は層状複水酸化物に対する選択性が高いイオンであること⁵⁾等が原因と考えられる。実際の地下水汚染対策では、適用先サイトの共存陰イオンの組成に吸着性能が影響されることを事前に考慮する必要がある。

陰イオン共存時の試験データを Freundlich 式に近似した際に得られた吸着等温線係数から、ふっ素の地下水環境基準値 (0.8 mg/L) を液相濃度とした場合のふっ素吸着量を計算した結果を図 3 に示す。いずれの場合も共存陰イオンの存在下では吸着量が低下するものの、従来品と比較して試作品 3 では大幅に性能が向上していることが示された。

4. まとめ

数種類のハイドロタルサイト様化合物の試作品を作製し、ふっ素吸着能評価のためのスクリーニング試験および地下水中共存イオンの影響を検討した。その結果、製造方法はそのまま、材料の $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比や Mg 塩を適切に選択することでふっ素吸着能が向上することが示された。また、地下水中に含まれる主要な陰イオンのうち、塩化物イオンや炭酸イオンがふっ素吸着性能に大きく影響することが明らかとなった。今後は、さらに実際の地下水拡散防止対策への適用に向けた検討を進めていきたい。

謝辞 本検討の試作品提供は、協和化学工業 (株) 様にご協力いただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 経済産業省製造産業局化学物質管理課：令和 2 年度 PRTR データの概要，2020。
- 2) 環境省 水・大気環境局：令和 2 年度地下水質測定結果，2022。
- 3) 深澤道子・根岸昌範・樋口雄一：ふっ素吸着剤の吸着特性とその耐久性について，第 12 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集，S5-16，2006。
- 4) 中平淳・海野円・根岸昌範：ふっ素汚染地下水用吸着剤の改良・高度化，第 27 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集 (投稿中)，2022。
- 5) 村山憲弘・山本秀樹・芝田隼次：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，pp.92-98，2004。

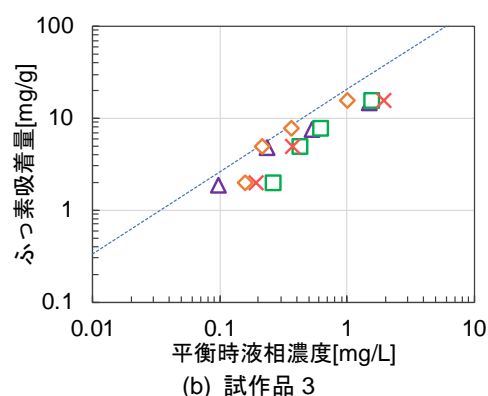
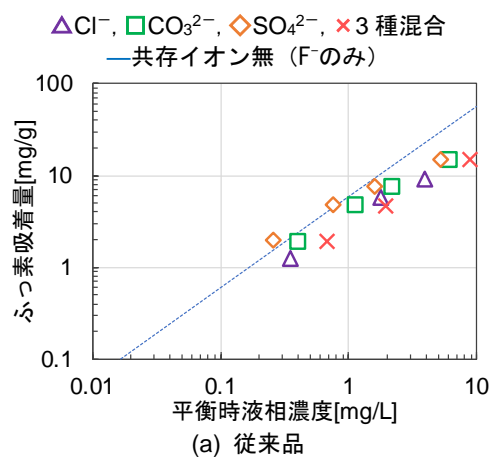


図 2 共存イオン存在下でのふっ素吸着量の比較

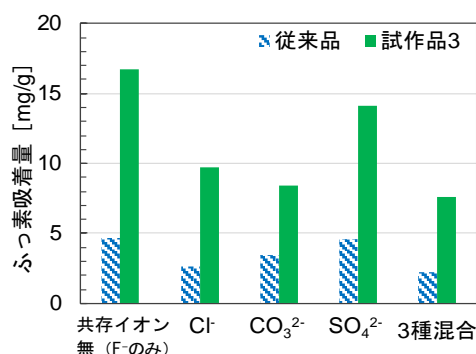


図 3 液相濃度 0.8 mg/L 時のふっ素吸着量