

フッ素およびリン酸化合物の同時除去

熊本大・上(正)中島重康・() (学)原田浩幸・谷端浩二(名工試)田中一彦

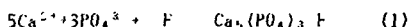
1. はじめに

近年、IC産業の発展はめざましいものがあり地方都市活性化の中心となることも多い。しかしながら最近になって、産業活動に伴う排水中のフッ素化合物除去が環境維持の点から重要視されるようになってきた。フッ素化合物の高度処理には多価金属凝集法を始め、種々の方法¹⁾があるが8ppm程度に処理することは困難である。品析法は接触脱リン法から注目されるようになり、フッ素処理においてもフッ化カルシウム品析法が検討されている。²⁾ これによると5ppm程度まで処理することができる。

そこで本研究では廃液中のリン酸およびフッ素化合物の同時除去を目的としてフルオロアバタイト品析脱フッ素処理について検討したので報告する。

2. フルオロアバタイト品析

次式により生成したフルオロアバタイト³⁾を種品に析出させる。



種品には汚泥溶融スラグを使用し有効利用とした。これは名古屋下水道局から提供されたものである。成分を表1に示す。

3. 実験

1 Lのジャーテストを用い回分処理を行なった。原水は人工廃液を調整した。分析はイオン排除イオンクロマトグラフィー⁴⁾によりリン酸化合物とフッ素化合物をまた、蛍光分析によりカルシウム濃度を測定した。

4. 結果と考察

図1には攪はん時間と残存濃度および過飽和指数⁵⁾の関係を示す。過飽和指数は次式で定義する。

$$SI = \log \{ [\text{Ca}^{2+}]^5 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^3 \cdot [\text{F}^-] \} / K_{sp} \quad (2) \quad K_{sp}: \text{溶解度積} \quad pK_{sp} = 58.3^6)$$

SIは1時間の攪はんにより62から53に低下し、一定となっている。次に種品の有無による差を検討した。結果を図2に示す。種品のあるほうは攪はん時間により低下し、リン酸化合物が1.3mol~1.9mmol、フッ素化合物が~0.15molに低下したのに対し種品のないほうは1.7mol, 0.7molでほぼ一定となっており品析が進行していると考えられる。一般に品析反応は次式⁷⁾で表される。

$$-dC/dt = k(C - C_s)^n \quad (3)$$

$n=2$ とし積分すると

$$1/(C - C_s) - 1/(C_i - C_s) = k \cdot t \quad (4) \quad \text{添字 } s, i: \text{飽和および初期値}, k: \text{速度定数} [l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}], C: \text{溶液濃度} [\text{mg/L}], t: \text{時間} [\text{hr}]$$

図3は $1/(C - C_s)^{-1} - 1/(C_i - C_s)^{-1}$ としをプロットしたものである。その結果良好な直線性を得 $n=2$ の仮定が適切であることを示している。

図4は添加カルシウム濃度の処理への影響を示す。フッ素化合物はカルシウム濃度の増加と共にほぼ量論比に従って減少した。一方、リン酸化合物はカルシウムが低濃度において著しく減少した。図5は初期リン酸化合物濃度のフッ素化合物処理に与える影響を示したものである。フッ素化合物は量論比にほぼ従い初期リン酸化合物濃度の増加と共に減少して5.9mg/Lとなった。

図6はpHの速度定数に与える影響を検討したものである。フッ素化合物およびリン酸化合物についてそれぞれpHの2乗および4.5乗に比例して増加した。リン酸化合物の依存性が高いのはヒドロキシアバタイト生成も関与するためと考えられる。

表2はインキュベーター内で処理を行ない温度の影響を検討したものである。20℃と10℃におけるリン酸およびフッ素化合物除去率の差は70%と20%に達し、リン酸化合物に対する影響が大であった。

4. まとめ

フルオロアパタイト晶析フッ素の高度処理に通しており5mg/L 程度に処理するのは容易であって、液温によっては3mg/L に処理することができる。この晶析反応は2次反応であり理論比にほぼ従う。また、温度とpHの影響についてはリン酸化合物の方がフッ素化合物に比べ大であった。

謝辞

本研究に御協力頂いた、名古屋下水道局 中山康三氏に深謝します。

文献

- 1) 金刺, PPM, 59, 1982/9
- 2) 真島ら, 水処理技術, 28(7), 19, 1987
- 3) J. Zoltek, J. WPCF, 46, 2498, 1974
- 4) 原田ら, 第5回イオンクロマトフォーラム講演要旨集, No11, 1988
- 5) A. Graveleand et al., J. AWWA, 75, 619, (1983. 12)
- 6) 化学工学協会, 化学工学シンポジウムシリーズ 18

表1 汚泥溶融スラグ成分

SiO ₂	46.23%	Al ₂ O ₃	36.02%
Fe ₂ O ₃	2.02%	CaO	0.77%
MgO	0.64%	Na ₂ O	0.41%
K ₂ O	0.22%	P ₂ O ₅	4.23%
ClO ₃	0.01%		

表2 温度の影響

時間(hr)	水温(°C)	Ca ²⁺ (mg/L)
0	22.8	48.0
5		20.3
5	9.8	48.0
5		18.2

PO ₄ ³⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)
76.0	9.5
15.2	2.3
76.0	9.5
67.4	4.4

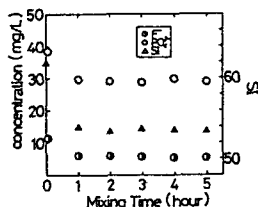


図1 攪拌時間と処理経過の関係

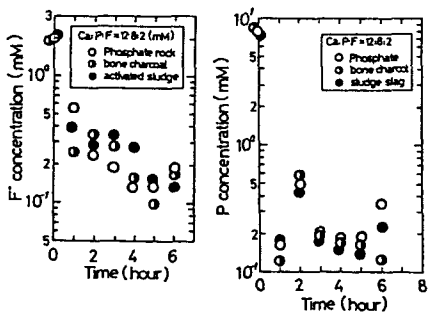


図2 様品の影響

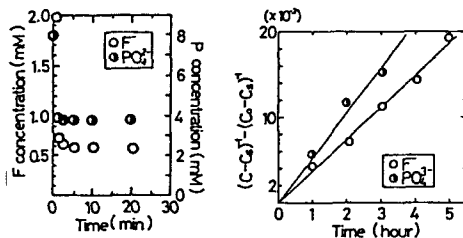


図3 反応次数の検討

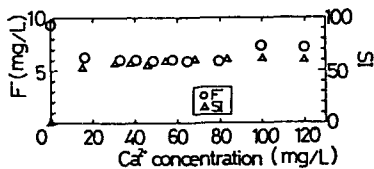


図4 添加カルシウム濃度の影響

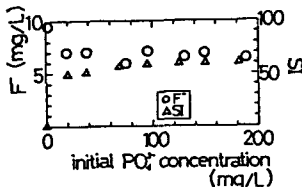


図5 初期リン酸濃度の影響

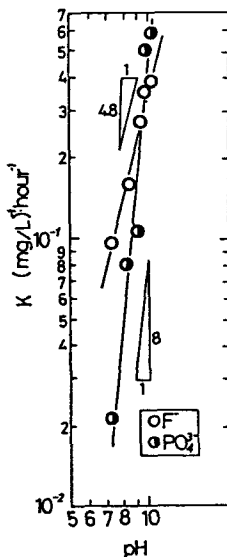


図6 pHの影響