

有機物を熱処理した吸着材のフッ素吸着基礎特性

長崎大学大学院 学生会員 ○劉 智迪 長崎大学大学院 正会員 大嶺 聖  
 長崎大学大学院 フェロー会員 蔣 宇静 長崎大学大学院 正会員 杉本 知史

1. はじめに

毎年、日本の廃石膏ボード (PB) の排出量は 109.1 万トンと推定されている。その中、解体系から 79.6 万トンと新築系から 29.5 万トンが含まれる。30 年間で 250 万トンを超えると思われている。PB に含める有害元素はヒ素 (As)、カドミウム (Cd)、およびフッ素 (F) と報告されている。フッ化物には日本の主な汚染物質の 1 つと考えられている。日本でフッ素溶出量を規制値が 0.8mg/l 以下と定められている。フッ素は自然界に広く存在するが、過剰に摂取すると神経障害など人体に多大な影響を及ぼす。

本研究においては、より安価の材料を用いて、フッ素の溶出量を低減、吸着する手法を提案することを目指し、種々の試験から得られる材料特性を評価、考察することを目的とする。今回は、米ぬかと鶏糞を熱処理した材料は吸着材としての利用可能性について検討する。

表-1 米ぬかと鶏糞の成分<sup>3)</sup>

材料	チッ素成分 (N, %)	リン成分 (P, %)	カリ成分 (K, %)
米ぬか	2-3	4-5	1-2
鶏糞	2-3	4-5	2

2. 方法

2.1 対象試料

- (1) 米ぬかにはタンパク質が約 13% 含まれ、そのほか脂質、糖質、無機質ではリンやカリウム、ビタミンでは B1 とナイアシンが多く含まれる。
- (2) 鶏糞は有機肥料の一つである。ニワトリの糞を乾燥させて作ったもので、牛糞や豚糞よりもチッ素、リン酸、カリの三要素が多く含まれる。表-1 に米ぬかと鶏糞の成分を示す。
- (3) 本研究ではフッ化ナトリウム (NaF) 溶液あるいは 180° C 加熱した廃石膏ボードと蒸留水を混ぜた溶液を試料水として、吸着材と最大 24 時間接触させるフッ素除去実験を行った。

2.2 試験手順

対象試料は含水量が高いために、102° C で 1 昼夜乾燥させ、化学焼却炉を用いて、500° C の熱を加え 60 分の時間をかけて焼成する。その後、そのまま 1 時間を焼却炉の中に置き、中身を取り出す。アルミニウムで包み外気との酸素の行き来をなるべく遮断することで炭化させた。また、アルミニウムで包むことなく同様に 500° C に保ちながら 1 時間加熱した。アルミニウムで包んだ方は脆くなっており、細粉が多く生成されていた。アルミニウムで包まない方は全体的に灰のように白くなっており、燃焼が起こっていたのではないかと考えられる。表-2 は米ぬかと鶏糞の含水比を示す。

表-2 米ぬかと鶏糞の含水比

	初期質量 [g]	乾燥後 [g]	含水比 [%]	焼却後 [g]
米ぬか炭	20	12.24	63	4.98
米ぬか灰	20	12.26	63	3.15
鶏糞炭	20	9.08	120	4.44
鶏糞灰	20	8.42	137	2.64

2.3 実験方法

(1) NaF 溶液

フッ化ナトリウム 0.42g を 100ml 蒸留水希釈し 1.9, 19, 190, 1900 [mg/L] の四つ濃度の標準溶液を作成し、吸着材 1g を標準溶液 50ml 添加し、そのまま 2 時間置く。その後、混ぜた溶液をろ過し、ろ液 45ml を取り出し、5ml フッ素緩衝材 (TISAB III) 添加し、手で 5 分間振動してかき混ぜる。その後、フッ素を測定し安定するまで待機し数値を読みとる。(1), (2) の数式を用いてフッ素の吸着量を計算する。

$$R_{ratio} = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (2)$$

ここで、 $R_{ratio}$  はフッ素の除去率;  $Q_e$  は吸着材のフッ素の平衡容量 mg/g;  $C_0$  は溶液の初期濃度 mg/L;  $C_{eq}$  は溶液の平衡濃度 mg/L;  $V$  は溶液の体積 L;  $m$  は吸着材の質量 g。

pH については、実験のはじめに、溶液の pH を 0.1 mg/L HCl または 0.1 mg/L NaOH で調整した。吸着等温線の実験は温度 298 K、pH4.5 で実施される。

(2) 廃石膏ボード溶液

今回は 5g 廃石膏ボード ( 180° C 加熱) と 100ml 蒸留水を混ぜた溶液を試料水として、フッ素除去実験を行い、各 100ml を取り出し炭化物を 2g 添加し振動機械を用いて 24 時間振動した。その後、フッ素を測定し安定するまで待機し数値を読みとる。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 NaF 溶液

吸着等温線は恒温でフッ化物の吸着量と平衡濃度の関係を示す。今回は Freundlich 式を用いて、4 つ吸着材のフッ化物吸着能力を評価した。 Freundlich 式は不均一な表面への吸着に基づく経験式である。  $K_f$  係数は吸着容量 (mg/g) の尺度であり、  $n$  は無次元定数であり、  $1/n$  は吸着強度または表面の不均一性を表す。

$$Q_e = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (3) \quad \ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (4)$$

Freundlich 式は(3)式で表わされ、種々の液相吸着の場合に広い範囲で適合することが多い。(3)式の両辺の対数をとると(4)式になり  $C_{eq}$  と  $Q_e$  との関係を両対数で図示すれば直線関係が得られ、図-1 に示す。その勾配から  $1/n$  が、また  $C_{eq}=1$  のときの  $Q_e$  から  $K_f$  が求められる。表-3 に示されている。

Freundlich 式において、  $1/n$  の値が 0.1-0.5 のときは低濃度でよく吸着され効果的であるが、  $1/n$  が 2 以上のときは使用吸着材を増加しても被吸着物質濃度が低下するに従って吸着量が著しく低下するので効果的でない。  $K_f$  の値は高いと吸着能力が高い、四つ吸着材の吸着能力は鶏糞灰、米ぬか灰、米ぬか炭、鶏糞炭の順に高い。

表-3  $K_f$  と  $1/n$  値

Freundlich			
吸着材	$K_f$	$1/n$	$R^2$
米ぬか灰	1.689	1.5889	0.943
米ぬか炭	1.456	1.2861	0.988
鶏糞灰	1.73	1.5279	0.963
鶏糞炭	1.299	1.0295	0.988

表-4 各吸着材の平衡濃度と吸着率

	初期濃度 [mg/L]	平衡濃度 [mg/L]	吸着率 [%]
米ぬか灰	3.3	0.16	95
米ぬか炭	3.3	0.34	89
鶏糞灰	3.3	0.55	83
鶏糞炭	3.3	0.83	74

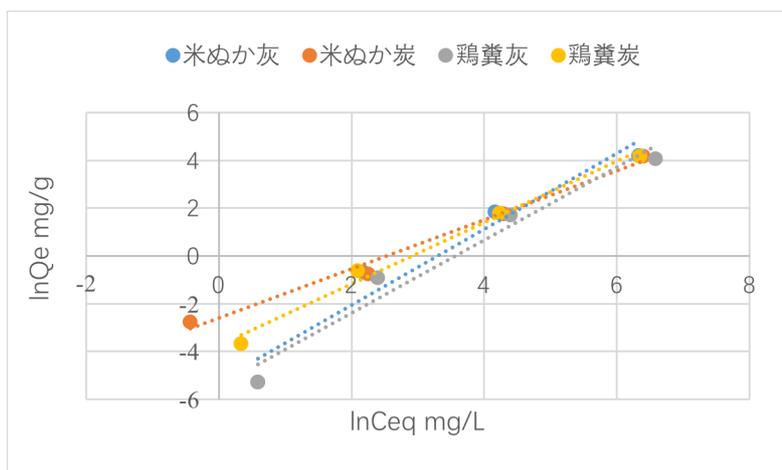


図-1 四つの吸着材によるフッ素に関する Freundlich 等温吸着線

#### 3.2 廃石膏ボード溶液

次は廃石膏ボードの場合について検討した。表-4 に示されたのは廃石膏ボード溶液の初期濃度、平衡濃度と吸着率である。吸着率による、吸着能力は米ぬか灰、米ぬか炭、鶏糞灰、鶏糞炭の順に高いことがわかった。

### 4. まとめ

- ① 有機物が焼却灰になると、炭化物になる場合よりも吸着効果が良くなり、焼却灰中の不純物が減少し、より多くリン酸イオンと  $F^-$  が接触してイオン交換によって  $F^-$  が除去されていると考えられる。
- ② 試料水に NaF 溶液を用いた場合と廃石膏ボード溶液を用いた場合吸着材の吸着能力順が異なる。これは、廃石膏ボード溶液に Ca,S,Si が多く含まれているため、吸着材の性能に影響するのではないかと考えられる。
- ③ 今後の展望として、米ぬかと鶏糞をより低コスト高温で焼却させる方法を検討し、新たな利用法を提案することが課題として挙げられる。

【参考文献】 1) Venkataraman Sivasankar : Surface Modified Carbons as Scavengers for Fluoride from Water[M]. Springer, 2016. 2) 宮崎 光 :鳥骨炭による溶液中のフッ素除去メカニズム 土木学会論文集G(環境), Vol. 70, No. 7, III\_527-III\_534, 2014. 3) : 有機肥料、発酵鶏糞の使い方,土作りと肥料,2014. 4. 30