

廃水処理汚泥からのフッ素溶出抑制法に関する研究

山形大学大学院理工学研究科 遠藤 昌敏, ○玉木 優作, 遠藤 貴志, 佐々木 貴史, 本多 勉, 森 勇人

1. 緒言

フッ素化合物は、半導体工業などで広く用いられている。その時に発生する廃水にはフッ化物イオンが含まれており、カルシウム塩と凝集剤である硫酸バンドを投入し処理されている。また、フッ化水素含有廃水を処理した後に発生するフッ化カルシウムを含有する汚泥から溶出するフッ化物イオンが問題となっている。本研究では、土壤環境基準である 0.8ppm 未満を目標として、カルシウム塩、リン酸塩を用いてアパタイト生成反応を利用する汚泥からのフッ化物イオンの溶出抑制法について検討した。

2. フッ化カルシウムからのフッ化物イオン溶出抑制機構(推定)

2.1 ヒドロキシアパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp)の生成

汚泥中のフッ化カルシウムの周囲に難溶性の HAp が生成し、フッ化物イオン溶出を抑制する(図-1)。

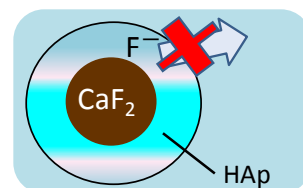


図-1 ヒドロキシアパタイトの生成

2.2 クロロアパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, ClAp)の生成

塩化物イオンを取り込みながら、リン酸イオンおよびカルシウムイオンから ClAp が生成し、フッ化物イオンの溶出を抑制する(図-2)。

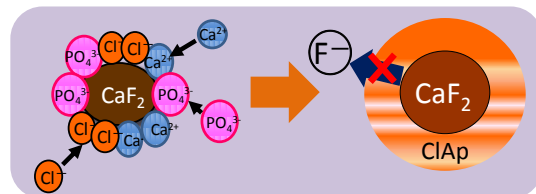


図-2 クロロアパタイトの生成

2.3 HAp 表面でのイオン交換によるフッ化物イオン捕集

HAp 表面のヒドロキシ基(OH^-)、または ClAp 表面の塩化物イオン(Cl^-)がフッ化物イオンと交換することによってフッ化物イオンを捕集する(図-3)。

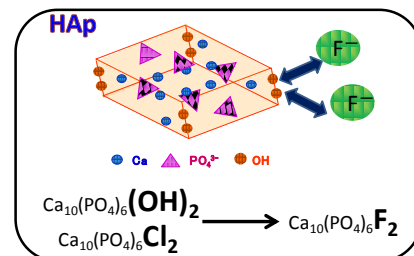


図-3 HAp 表面のイオン交換

2.4 メタチタン酸によるフッ化物イオン捕集

メタチタン酸($\text{TiO}(\text{OH})_2$)のヒドロキシ基(OH^-)とフッ化物イオンが交換されると、フッ化物イオンが捕集される(図-4)。

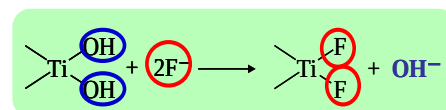


図-4 メタチタン酸による捕集

3. 実験方法

3.1 フッ素含有汚泥に対する溶出抑制試験

フッ素含有汚泥 10g に対して溶出抑制剤を加え、塩酸または水酸化ナトリウム水溶液で pH 調整し、5 分間混合した。汚泥を 10g 採取し 100ml ポリエチレン容器に移し、純水を 100ml 加え 3 時間振とうとうさせた。その液を 5C ろ紙でろ過し、ろ液中のフッ化物イオン濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定し溶出抑制剤の効果を確認した。

3.2 XRD による生成物の同定

フッ化カルシウム試薬 10g に対して溶出抑制剤を加え、塩酸または水酸化ナトリウム水溶液で pH 調整し、5 分間混合した。混合物を 10g 採取し 100ml ポリエチレン容器に移し、純水を 100ml 加え 3 時間振とうさせた。その液を 5C ろ紙でろ過し、ろ液中のフッ化物イオン濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定し溶出抑制剤の効果を確認した。また、ろ紙に残った混合物を 60℃で乾燥させ、XRD で分析した。

4. 結果・考察

4.1 フッ素含有汚泥に対する溶出抑制試験

フッ素含有廃液を処理した際に発生する汚泥 10g の pH を変化させ、フッ化物イオン溶出濃度を測定したところ、pH6 以下の酸性領域、pH9 以上の塩基性領域においては 300ppm 程度のフッ化物イオンが溶出した。この汚泥 10g に $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ と CaCl_2 を各 1g 添加し、pH5 付近に調整した場合、フッ化物イオン溶出濃度が土壤環境基準以下である 0.7ppm まで低下した(図-5, 表-1)。また、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 CaCl_2 および $\text{TiO}(\text{OH})_2$ を各 1g 汚泥に添加し、24 時間静置した条件と静置しなかった条件を比較した。pH11.5 でフッ化物イオン溶出濃度が 24 時間静置しなかった条件では 78ppm、静置した条件では 15ppm まで溶出抑制することが可能であった。塩基性領域においては、24 時間静置することによって 1/5 程度に減少した。この結果からアパタイト生成のための時間を十分に取ることが有効であると考えられる。

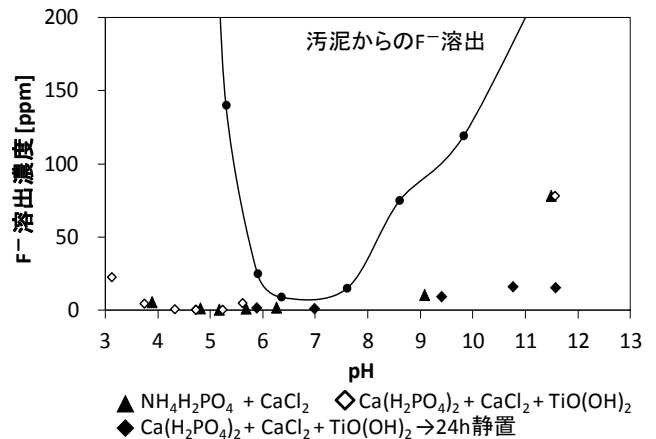


図-5 フッ素含有汚泥に対する溶出抑制試験

表-1 pH ごとのフッ化物イオン溶出濃度

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{CaCl}_2$		$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{TiO}(\text{OH})_2$			
放置時間0h		放置時間0h		放置時間24h	
pH	F^- 溶出濃度 [ppm]	pH	F^- 溶出濃度 [ppm]	pH	F^- 溶出濃度 [ppm]
3.9	5.8	3.1	22.6		
5.2	0.70	5.2	0.43	5.9	1.65
11.5	78.3	11.6	78.1	11.6	15.4

4.2 XRD による生成物の同定

フッ化カルシウム試薬 10g に対して、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ と CaCl_2 を各 1g 混合添加したところ、pH4.71 でのフッ化物イオン溶出濃度は 0.86ppm であった。そこで、生成物を XRD で分析したところ、フッ化カルシウム試薬由来のピークとクロロアパタイトのピークが見られた(図-6)。酸性領域では難溶性のクロロアパタイトが生成し、フッ化物イオンの溶出を抑制したと考えられる。

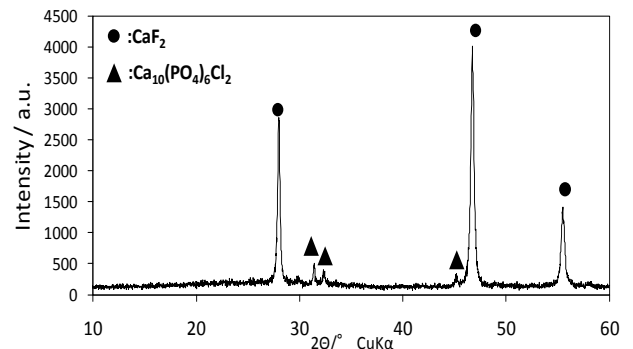


図-6 生成物の XRD パターン(pH4.71)

結言

- ・ 汚泥からのフッ化物イオンの溶出濃度は、酸性および塩基性領域で 300ppm 程度だった。
- ・ $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 、カルシウム塩およびリン酸塩を添加することによって幅広い pH 領域でフッ化物イオンの溶出濃度を減少させることが可能であった。
- ・ 汚泥と溶出抑制剤を混合した後の静置時間を長くすることによって、フッ化物イオンの溶出抑制効果が高かった。
- ・ 酸性領域では、難溶性のクロロアパタイトが生成することによってフッ化物イオンの溶出が抑制された。

キーワード: フッ化物イオン溶出抑制, 廃水処理汚泥, ヒドロキシアパタイト, フルオロアパタイト

連絡先

住所: 〒992-8510 山形県米沢市城南四丁目 3 番 16 号 遠藤昌敏研究室

電話番号: 0238-26-3142

FAX: 0238-26-3142