

廃水中のフッ化物イオン除去剤に関する研究

山形大学大学院 理工学研究科 正会員 ○遠藤昌敏
山形大学大学院 理工学研究科 原 瑛
山形大学大学院 理工学研究科 森真菜実
山形大学 工学部 機器分析技術室 正会員 佐々木貴史
東北交易株式会社 本多勉

1. 緒言

近年フッ素は、様々な製造分野で需要が増えており、フッ素を含有する排水が、環境面で問題となっている。フッ素は排水基準(8 ppm)、環境基準(0.8 ppm)により規制されている。平成 25 年 6 月末、全業種一律の新たな排水基準が適用される予定であるが、現在、フッ化物イオンの処理技術は基準値を満たすまで確立されているとは言えない。従来の技術には、カルシウム塩法、アルミニウム塩法があるが、環境基準である 0.8ppm までの低濃度処理は困難である。また、大規模な処理設備や薬剤を使用することが温泉旅館のような中小企業ではコスト面で負担が大きすぎるため、導入が難しい。本研究では、広範囲な pH 領域で、フッ化物イオンを 1ppm 以下まで低下可能な安価かつ高性能な処理剤について検討した。そして、カルシウムイオンとリン酸イオンを用いるヒドロキシアパタイト(HAp)生成条件下において、アルカリ領域でフッ化物イオンを 1ppm 以下まで除去可能な処理法を見出した。

2. 実験方法

ポリエチレン容器にフッ化ナトリウム溶液 100mL(F^- : 100ppm)と捕集剤($Ca(OH)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $TiO(OH)_2$ など)を加えて塩酸および水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 調整し、水を加えて 100ml(F^- : 50ppm)とした後に 2 時間振とうした。その後、溶液をろ過し、イオンクロマトグラフィーを用いてフッ化物イオン濃度を測定し、捕集剤の効果を検討した。

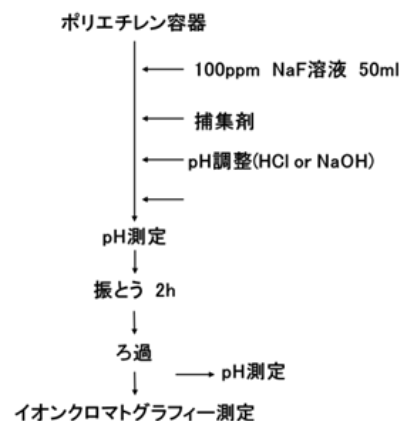


Fig.1 実験操作

3. 結果および考察

酸性～中性領域においては $TiO(OH)_2$ を用いることによって $TiO(OH)_2$ のヒドロキシ基とフッ化物イオンがイオン交換されることによって効果的に捕集され、0.8ppm 以下まで捕集が可能だった。しかし、アルカリ領域では捕集率は低下した。そのため、より生成物の溶解度が低い Ca^{2+} と PO_4^{2-} を用いて、アパタイト生成条件下での捕集実験を行った。アパタイトはアルカリ領域でよく形成されるため、アルカリ領域での低濃度までフッ化物イオンの捕集が可能であると考えた。 $Ca(OH)_2$ と $Ca(H_2PO_4)_2$ を組み合わせた場合、残存フッ化物イオン濃度は環境基準値 0.8ppm を下回った(pH12.5)。このことからアパタイト生成条件下でフッ化物

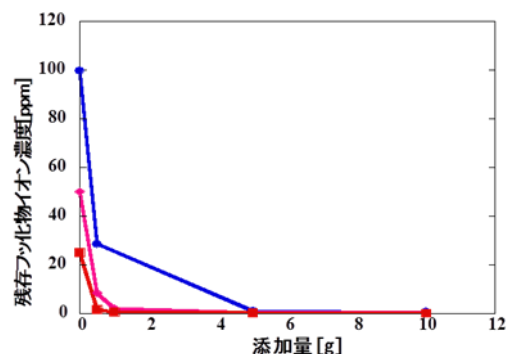


Fig.2 $TiO(OH)_2$ による F捕集実験 (pH2.35~4.86)

イオンを捕集することが有効であると言える。さらに広範囲な pH 領域に対応させるために酸性領域での捕集

能力が高い $\text{TiO}(\text{OH})_2$ を組み合わせた。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{TiO}(\text{OH})_2$ を各 1g 添加すると, pH4.5 以上の時, 残存フッ化物イオン濃度は 0.5ppm 以下となり, 広い pH 範囲で環境基準値を下回った。

今回の反応機構を条件ごとに考察した。まずカルシウム塩を投入することによって 1) Ca^{2+} と F^- が反応して CaF_2 が生成する。そしてその周りで PO_4^{3-} , Ca^{2+} , OH^- および F^- が反応し, 2) ヒドロキシアパタイトおよびフルオロアパタイトが生成する。そして 3) ヒドロキシアパタイトの OH^- と F^- がイオン交換することによってさらに捕集していると考えられる。 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ を用いることによって $\text{TiO}(\text{OH})_2$ の OH^- と F^- がイオン交換されることによってアルカリ領域のみではなく弱酸性～中性領域さにおいても捕集が可能になったと考えられる。

4. まとめ

- ・酸性領域においては $\text{TiO}(\text{OH})_2$ を投入することで $\text{TiO}(\text{OH})_2$ の OH^- とフッ化物イオンがイオン交換することにより, 0.8ppm 以下まで捕集された。
- ・アルカリ領域においては $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ を組み合わせて HAp および FAp を生成させることによって 0.8ppm 以下まで捕集された。
- ・酸性領域で有効な $\text{TiO}(\text{OH})_2$ とアルカリ領域で有効な $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ を組み合わせることに寄って pH4.5 以上で 0.8ppm 以下まで捕集された。
- ・排水の pH によって $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 単体, または $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 混合捕集剤を選択することにより, 広範囲の pH で 0.8ppm 以下まで捕集が可能になる。

参考文献

- 1) 日本化学会：『暮らしと環境科学』, 東京化学同人(2003)
- 2) 妹尾学, 阿部光雄, 鈴木喬：『イオン交換 高度分離技術の基礎』, 講談社(1991)
- 3) Y.Cengeloglu, E.Kir, M.Ersoz : Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud, Separation and Purification Technology 28 (2002) 81–86
- 4) 恵藤良弘, 中原敏次：『現場で役立つ 無機排水処理技術』, 工業調査会(2007)
- 5) 野浪亨：『図解 光触媒とアパタイト-第2版-』, 日刊工業新聞社(2002)

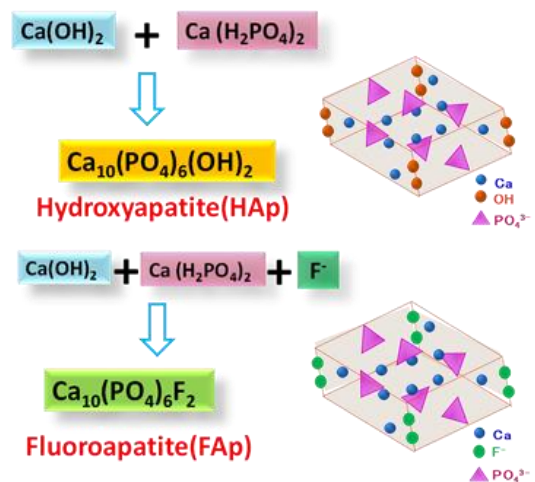


Fig.3 HAp および FAp 構造

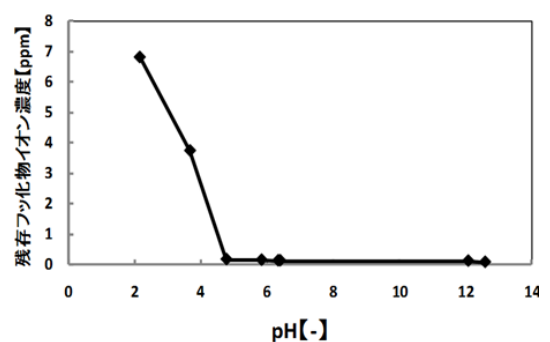


Fig.4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{TiO}(\text{OH})_2$ による F^- 捕集実験

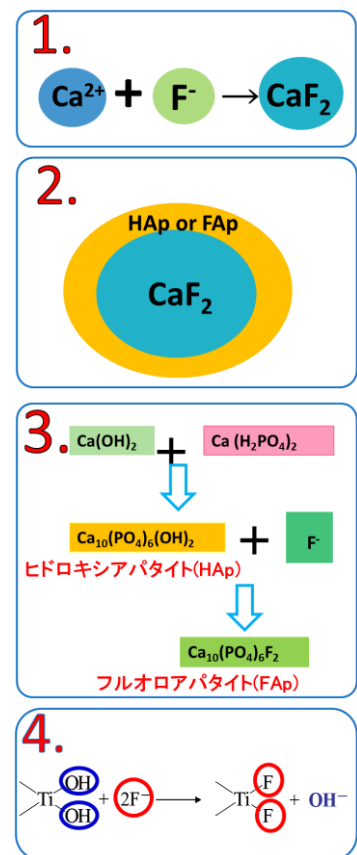


Fig.5 本法の原理