

廃水からのホウ酸化合物の除去

山形大院理工 学生会員 ○吉川栄史、正会員 遠藤昌敏
山形大工 正会員 佐々木貴史

【緒言】ホウ素やその化合物は工業において幅広く使用されており、その排水中にはホウ酸およびテトラフルオロホウ酸イオン(BF_4^-)が多く含まれている。ホウ素およびフッ素を含む化合物には排水基準がそれぞれ 10ppm, 8ppm、水質環境基準がそれぞれ 1ppm, 0.8ppm に制定されている。ホウ酸の処理が困難なため、ホウ素には業種ごとに暫定排水基準（50~500ppm）が定められている。 BF_4^- は通常の排水処理での分離、除去が困難である。そのため、 BF_4^- を含むホウ酸排水の除去工程では前処理として BF_4^- の分解が必要となり、処理時間やコストの面で課題がある。ホウ酸溶液に対し従来の除去剤 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ に比べて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を加えるとホウ素が短時間で低濃度まで除去可能であることを報告した [1]。そこで、本研究では BF_4^- の処理法として室温で $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を投入し BF_4^- の分解と除去を同時に行う方法について検討を行った。

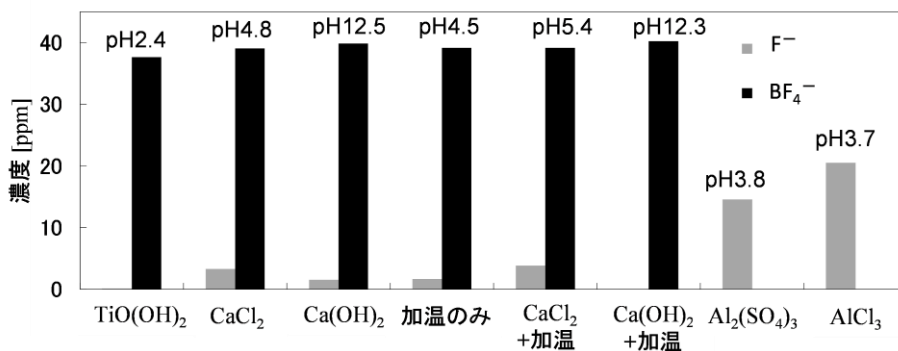
【実験方法】1. 〈 BF_4^- の分解〉 テトラフルオロホウ酸ナトリウムを用いて BF_4^- 溶液(40ppm) 50ml を調製し、そこへ Al 化合物などを分解剤として投入し 3h 攪拌後、5C ろ紙、孔径 $0.2\mu\text{m}$ MF の順でろ過した。ろ液中の BF_4^- をイオンクロマトグラフィーにて定量した。

2. 〈ホウ酸イオンおよび F^- の捕集〉

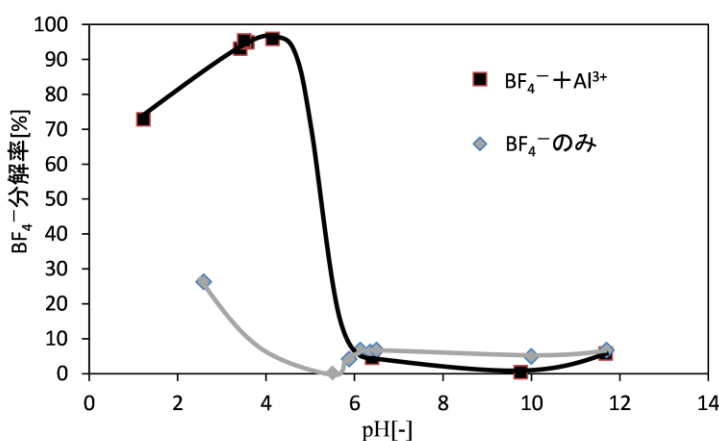
BF_4^- 溶液(40ppm) 50ml に対し、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ を投入し 3h 攪拌を行い BF_4^- を分解させた後、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ など を除去試薬として投入し 20min 攪拌後、同じくろ過した。ろ液中の BF_4^- および F^- はイオンクロマトグラフィー、B は ICP-AES 用いて定量した。

【結果および考察】

1. 〈 BF_4^- の分解〉 BF_4^- の分解には pH4 以下で Al^{3+} の投入が効果的であると報告されている [2]。そこで、分解に効果的な試薬について検討した。Fig.1 より、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$, CaCl_2 および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を単独で加えた場合では BF_4^- はほとんど分解されず、80℃で加温した場合でも 3h の攪拌では同様に BF_4^- は分解されなかった。

Fig.1 分解試薬投入後の残存 BF_4^- と生成 F^-

($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 0.05g, AlCl_3 0.06g, $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 0.5g, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.2g, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.1g, 加温: 約80℃で3hで分解 [BF_4^- ; 40ppm, 50ml])

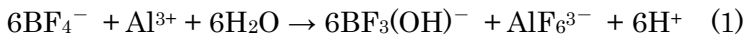
Fig.2 BF_4^- の分解と pH

($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 0.0614g [BF_4^- ; 40ppm, 50ml])

キーワード；ホウ素の除去法，ホウ酸，テトラフルオロホウ酸イオン，ヒドロキシアパタイト，アンモニアの脱水反応

連絡先 山形県米沢市城南4丁目3-16 0238-26-3142（電話・FAX）

しかし、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ および AlCl_3 などのアルミニウム塩を加えたとき BF_4^- は 99%以上分解した。これは溶液中でアルミニウムとフッ素が(1)のような安定な錯体を形成しようとするためと推論した。



BF_4^- の分解と pH の分解について検討したところ、 BF_4^- のみでは酸性側ではわずかに分解したが、中性およびアルカリ領域ではほとんど分解しなかった(Fig.2)。 BF_4^- にアルミニウム塩を投入したところ、pH4 付近では BF_4^- はほとんど分解されていたが、pH1 の強酸性側では7割程度しか分解されず、中性およびアルカリ領域ではほとんど分解されなかった。中性およびアルカリ領域において Al^{3+} が加水分解をおこし、沈殿したためと判断した。

BF_4^- に $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ を加えたとき、未分解の BF_4^- 中の F と BF_4^- が分解しイオンクロで測定された F^- のモルと反応時間の関係を Fig.3 に示す。Fig.3 より、 BF_4^- が全て分解すると予想される 300min 後でも、分解後に測定される F^- は分解前の BF_4^- 中の F の約 2/3 であった。よって BF_4^- を Al^{3+} を用いて分解したとき、約 1/3 の F^- は他の形態で存在している。

2. 〈ホウ酸イオンおよび F^- の捕集〉ホウ酸イオンは従来の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を用いる方法に比べて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を添加し、高アルカリ条件下においてヒドロキシアパタイト HAp を形成させると短時間で環境基準値以下にまで捕集可能である[1]。このときの反応機構として、ホウ酸と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がアンモニアの脱水反応によって素早く反応することでホウ酸カルシウムを形成し、そこへ難溶性の HAp が生成することでホウ素が除去される機構を提案した。また、フッ化物イオンは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ を用いて難溶性のフルオロアパタイト FAp を形成させると、中性～アルカリ領域において環境基準値以下まで捕集可能だった。 BF_4^- 溶液に $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ を投入し分解後、除去剤として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を加えると B, F^- が共に処理可能であった(Fig.5)。そこで、 BF_4^- の分解に対する共存物質の影響、分解後の他の分解生成物の捕集、 BF_4^- の分解と除去を同時に行う条件の検討結果について報告する。

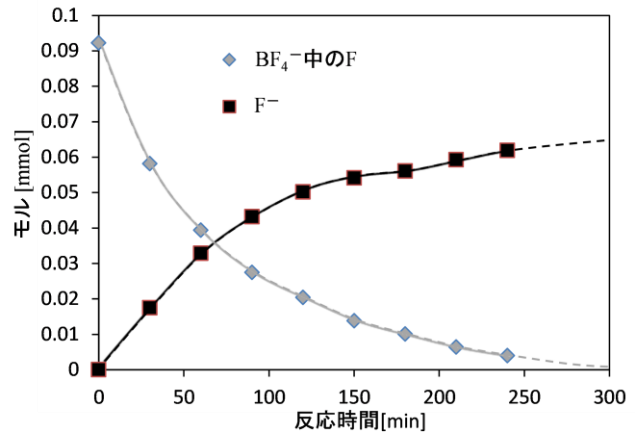


Fig.3 Al^{3+} 投入時の残存 BF_4^- 中のFと生成 F^-
($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 0.0614g, Al/Fモル比=2 [BF_4^- ; 40ppm, 50ml])

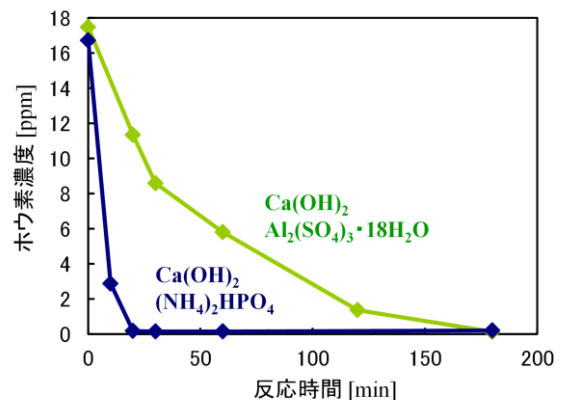


Fig.4 従来法と本法の反応時間
($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.5g, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 0.2g, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0.27g, [B: 17.5ppm, 50ml])

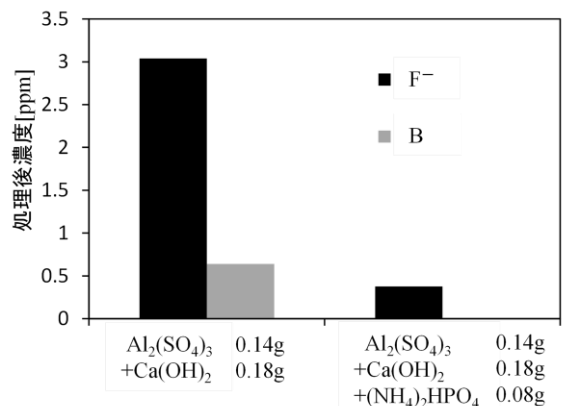


Fig.5 Al^{3+} で分解後に投入した除去剤と残存B, F^-
($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を投入し分解後、除去剤を投入し20min攪拌 [BF_4^- ; 40ppm, 50ml (F^- 35ppm, B 5ppm)])

【参考文献】 [1] M. Endo, E. Yoshikawa, A. Sasaki, *J. Ion. Exchange*, **21**, 316-321(2010)

[2] J. Katagiri, S. Borjigin, T. Yoshioka, T. Mizoguchi, *J. Mater. Cycles Waste Manag*, **12**, 136-146(2010)