

フッ化カルシウム含有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	正会員	○遠藤 昌敏
山形大学大学院 理工学研究科		石塚 光彦
山形大学大学院 理工学研究科		玉木 優作
山形大学大学院 理工学研究科		遠藤 貴志
山形大学 工学部	正会員	佐々木 貴史
森環境技術研究所		森 勇人

[緒言]

フッ素化合物が半導体シリコン基板の洗浄などに使用されており、重要な役割を果たしている。フッ素化合物の増加に伴い、フッ素を含む産業廃棄汚泥の量も増加し、汚泥から再びフッ素が溶出してくることが懸念されている。また、汚泥は廃棄物の中でも再生利用率が低く、フッ素を含む汚泥を再利用するためには、溶出試験を行い、土壤環境基準の0.8mg/Lを下回らなければならない。本研究ではカルシウム塩とリン酸塩を用いて、難溶性のリン酸カルシウム化合物を生成させ、CaF₂の周囲をコーティングすることにより、フッ素の溶出を土壤環境基準の0.8mg/L以下に抑制する方法について検討した。

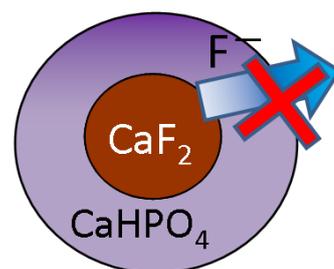


図1.溶出抑制のイメージ

[実験方法]

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に溶出抑制剤を加えpHを調整し、5分間混合した。汚泥を10g採取し、純水100mL加え3時間振とうさせた。その液をろ過し、ろ液中のF濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定して溶出抑制剤の効果を確認した。

2) CaF₂に対する溶出抑制試験

CaF₂ 10gに溶出抑制剤を加え、30分間混合した。固形物1に対して水分が10になるよう純水を加え、3時間振とうした。その後ろ過し、ろ液中のフッ化物イオン濃度を測定して、溶出抑制効果を確認した。また、ろ紙に残った混合物を60°Cで乾燥させ、XRD分析を行った。

3) 前処理での焼成溶出抑制

100~800°Cで焼成した汚泥10gに対して溶出抑制剤と純水を加え、1時間混合した。それを24時間静置後250mlポリエチレン容器に移し、固形物1に対して水分が10になるよう純水に加え、3時間振とうさせた。その後ろ過してろ液中のフッ化物イオン濃度およびpHを測定し、焼成による溶出抑制効果を確認した。汚泥についてTG測定を行った。

キーワード:フッ化物イオン溶出抑制, 廃水处理汚泥, 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

[結果および考察]

1) フッ素含有汚泥に対する溶出抑制試験

フッ素含有汚泥に対して pH を変化させて、F 溶出濃度を測定したところ、pH6 以下、pH9 以上においては 300ppm 程度の F 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、F 溶出濃度は土壤環境基準以下の 0.7ppm まで低下した(図2)。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、30 分攪拌後、24 時間静置し溶出させたとき、すぐに溶出させた時を比較した。pH11.5 で F は 78ppm 溶出したが、静置により 15ppm まで溶出抑制できた。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。よって、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。

2) CaF_2 に対する溶出抑制試験

CaF_2 10g に $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 CaCl_2 を各 1g 混合添加したところ、pH4.7 での F 溶出濃度は 0.86ppm であった。生成物を XRD で分析したところ、 CaF_2 とクロロアパタイトのピークが見られた。

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 CaCl_2 を各 1g 混合添加したところ、pH5.3 での F 溶出濃度は 0.40ppm であった。生成物を XRD で分析したところ、 CaF_2 と $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のピークが見られた(図3)。クロロアパタイトや $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 生成し、F-溶出を抑制したと考えられる。24 時間静置した後に溶出試験を行うことで溶出量がさらに低下した(図4)。48 時間後に溶出抑制試験を行ったものについては、溶出量が増加しているが、長時間静置によって、 $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以外のものが生成している可能性が考えられた。

3) 前処理での焼成溶出抑制

汚泥を 100°C で乾燥させた場合、フッ素溶出濃度は 50ppm 程度だが、500~800°C で焼成した場合はフッ素濃度は 7~8ppm まで低下した。また、TG を用いて熱重量測定を行ったところ、焼成する温度を上げることによって、重量が減少していることから、共存物質が除去され、 $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が生成しやすくなったと考えられる。

また、焼成した汚泥 10g に対して、水分量が多すぎると Ca^{2+} や PO_4^{3-} の濃度が低下し、 $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が生成しにくくなるため、水分量を少なくすることで、溶出濃度がより低く抑えられると予想された。

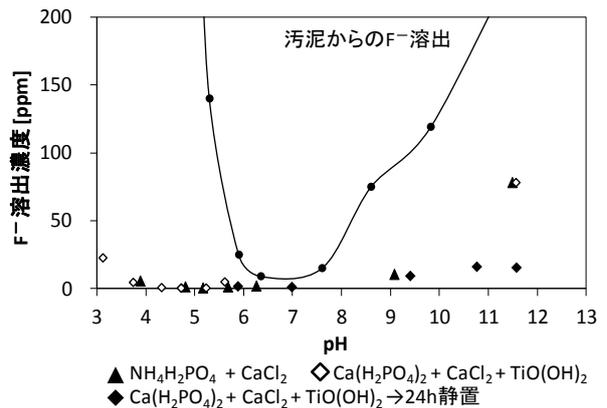


図2. フッ素含有汚泥に対する溶出抑制試験

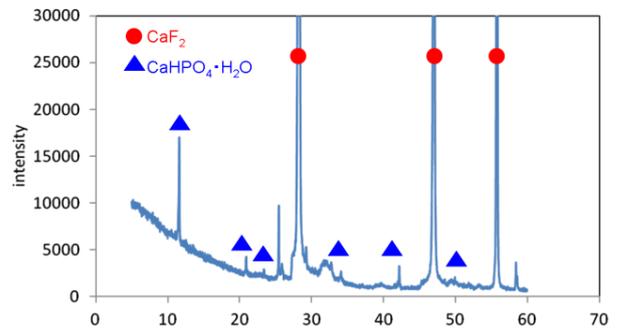


図3. 24時間静置した場合の生成物

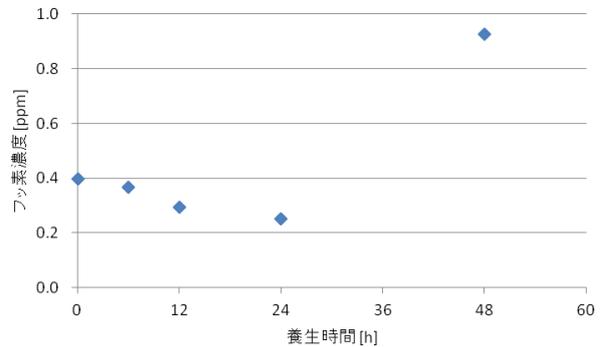


図4. 静置時間による溶出量の変化

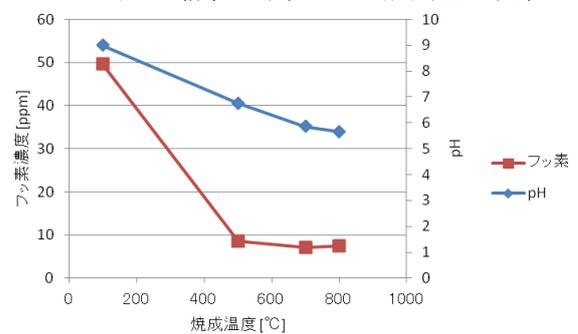


図5. 焼成温度による溶出量およびpHの変化