

B-19 酸処理による鳥骨炭の フッ素除去性能の向上

○長澤 詩織¹・宮崎 光¹・本山 亜友里²・川上 智規^{1*}・野々部領子³

¹富山県立大学工学部環境工学科 (〒939-0398 富山県射水市黒河5180)

²岐阜大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻 (〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1番1)

³株式会社ニチレイフーズ研究開発部応用研究グループ (〒261-0002 千葉県千葉市美浜区新港9番地)

* E-mail: kawakami@pu-toyama.ac.jp

1. 諸言

スリランカの北部中央州を中心とした乾燥地域における農村部では飲料水源として地下水を利用している。しかし、この地域の地下水には高濃度のフッ素が含まれており、住民にはフッ素の過剰摂取により斑状歯、あるいは骨フッ素症などの症状がみられる¹⁾。また、原因不明の慢性腎臓病の被害も報告され、地下水中のフッ素との関係が疑われている²⁾。フッ素除去には、いくつかの方法があるが、発展途上国であるスリランカでは、最先端技術を導入しての除去法はメンテナンスや運転費用の面から実現が困難であり、簡便かつ低コストでの除去法が求められている³⁾。そこで本研究では安価な手法の一つとして鳥骨を炭化した鳥骨炭の利用を検討した。鳥骨は現地で入手しやすく、牛や豚と異なり宗教上の問題を回避できる。処理方法としては、鳥骨炭をTea-bagに入れて、飲料水に浸すTea-bag方式を採用した。

これまでの研究より、Tea-bag方式を用いて飲料水中のフッ素濃度を低減することは可能であるが、除去に長時間を要することが判明している。例えば、鳥骨炭3gをフッ素濃度7mg/lのNaF溶液250mlに浸した場合、スリランカの飲料水基準である0.6mg/lまで低減させるためには約13時間もの除去時間がかかる⁴⁾。実際に現地で除去することを考慮すると、除去時間の短縮が必要である。

本研究では、除去時間の短縮を目的として鳥骨炭に酸処理あるいはアルカリ処理を施し、除去性能を評価した。

2. 方法

(1) 鳥骨炭の製造方法

鳥骨炭の材料として、株式会社ニチレイフーズから提

供された生の鳥骨を用いた。生の鳥骨を寸胴鍋に入れ、約1時間煮沸した後、身の部分を除去した。鳥骨をステンレス製の容器に入れて蓋をし、空気を遮断した状態で600℃に保ちながら電気炉で1時間加熱した。その後、骨髓に含まれる塩化物イオン等を除去するためにイオン交換水で洗浄後、105℃で一昼夜乾燥させたものを鳥骨炭として実験に用いた。

(2) 酸およびアルカリ処理の方法

酸処理には塩酸(HCl)、アルカリ処理には水酸化ナトリウム(NaOH)を使用した。それぞれの濃度を0.001mol/L、0.01mol/Lに調整した溶液を、200mlずつ用意した。鳥骨炭3gをTea-bagに入れたものを、HCl(0.001mol/L、0.01mol/L)、NaOH(0.001mol/L、0.01mol/L)にそれぞれ浸しスターラーで1時間攪拌した。また、純水200mlに浸したのもスターラーで1時間攪拌し「未処理」とした。その後、Tea-bagを純水で洗浄し、105℃に設定した乾燥器内で約2時間乾燥させたものを実験に用いた。

酸およびアルカリ処理を終えたTea-bagを、フッ素濃度10mg/Lに調整したフッ化ナトリウム(NaF)溶液250mlに浸しスターラーで1時間攪拌した後、溶液のサンプリングを行い、フッ素濃度の減少量から吸着量を求めた。

(3) 酸処理の最適濃度

後述するが、アルカリ処理では吸着量に変化はなかったが、酸処理を施すと吸着量が増大した。そのため、酸処理時の酸の濃度を変化させ吸着量に及ぼす影響を調べた。酸としてはHClを使用し、濃度を0(未処理)、0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0mol/Lに調整したものを、200mlずつ用意した。これ以降は2(2)と同一の方法でフッ素の吸着量を調べた。ただし、フッ素濃度は

2mg/Lとし、また酸処理後のHCl溶液を分析し、鳥骨炭から溶出している成分を調べた。

(4) フッ素除去の経時変化

酸処理を施した鳥骨炭と未処理の鳥骨炭についてフッ素を含む溶液と24時間接触させ、溶液中のフッ素濃度の経時変化を調べた。濃度を10mg/Lに調整したNaF溶液に鳥骨炭を入れたTea-bagを浸しスターラーで攪拌させながら、適宜サンプリングを行った。鳥骨炭と溶液の比は3g : 250mlとした。

(5) 吸着等温試験

フッ素吸着容量に関しては、酸処理を施した鳥骨炭と未処理の鳥骨炭を用いて吸着等温試験を行った。鳥骨炭は目開き45 μ mの金属製ふるいで全通させ、粒径45 μ m以下に分級したものを使用した。フッ素濃度50mg/LのNaF溶液50mlに鳥骨炭を0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5g加えた。24時間振とう後、孔径0.45 μ mのフィルターで濾過してサンプリングを行い、フッ素濃度を分析した。分析結果より、Freundlich吸着等温式を求めた。

3. 結果と考察

(1) 酸およびアルカリ処理

図-1は鳥骨炭をHCl, NaOH, 純水（未処理）に浸した後、フッ素の吸着実験を行いフッ素吸着量を比較したものである。

酸処理を施すことによって、フッ素吸着量が増加していることがわかる。一方、アルカリ処理に関しては吸着量の増加はみられなかった。以後、酸処理に着目し実験を行った。

(2) 酸処理の最適濃度

図-2は酸処理時にHClの濃度を变化させフッ素の吸着量を比較したものである。

0.01, 0.05, 0.1mol/Lで処理した時は、未処理に比較してフッ素吸着量が増加していることがわかる。しかしながら、酸処理後のHCl溶液側の成分を調べたところ、0.05, 0.1mol/Lではカルシウムが溶出しており、鳥骨炭が溶解していると考えられることから、適さないと判断した。また、0.5mol/L以上では吸着量は著しく減少した。したがって、0.01mol/Lを酸処理の最適濃度とした。

(3) フッ素除去の経時変化

図-3は0.01mol/LのHClで酸処理を施した鳥骨炭ならびに未処理の鳥骨炭をNaF溶液に入れたときのフッ素濃度の経時変化を示したものである。フッ素濃度の減少は、

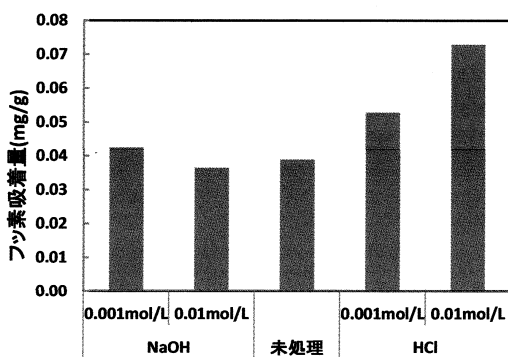


図-1 酸アルカリ処理

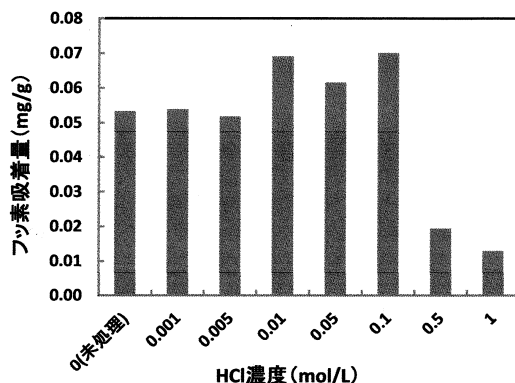


図-2 HCl濃度の違いによる吸着量の差異

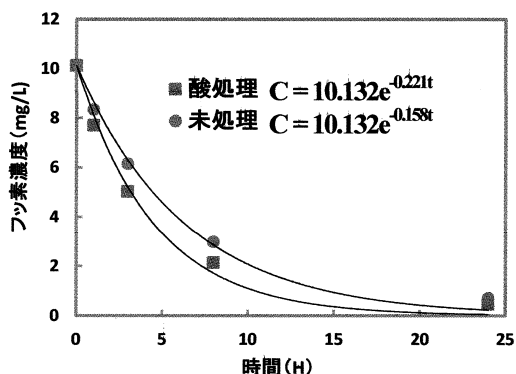


図-3 酸処理ならびに未処理の鳥骨炭によるフッ素濃度の経時変化

次の一次反応式に従うとするとよく表現できる。

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

C = フッ素濃度 (mg/L), C_0 = フッ素の初期濃度 (mg/L), t = 時間 (H), k = 反応速度定数

実験結果より、

$$\begin{aligned} \text{酸処理} \quad C &= 10.132e^{-0.222t} \\ \text{未処理} \quad C &= 10.132e^{-0.158t} \end{aligned}$$

が得られた。このように未処理の鳥骨炭より、酸処理を施した鳥骨炭の方が性能が向上したことが分かった。この実験結果を用いて、Anuradhapura地区における飲料水中のフッ素濃度平均値1.1mg/Lからスリランカの飲料水基準値である0.6mg/Lまで低下させるのに要する時間を計算すると、未処理の場合と酸処理した場合とはそれぞれ順に3.8時間、2.7時間となる。よって除去時間は約30%短縮された。

(4)吸着等温試験

図-4に酸処理を施した鳥骨炭ならびに未処理の鳥骨炭のフッ素濃度のFreundlich吸着等温線を示す。

フッ素が同濃度の場合、未処理の鳥骨炭より酸処理を施した鳥骨炭の方がフッ素吸着容量が多いことが判る。したがって、鳥骨炭に酸処理を施すことによってフッ素の除去速度のみならず吸着容量も増加した。

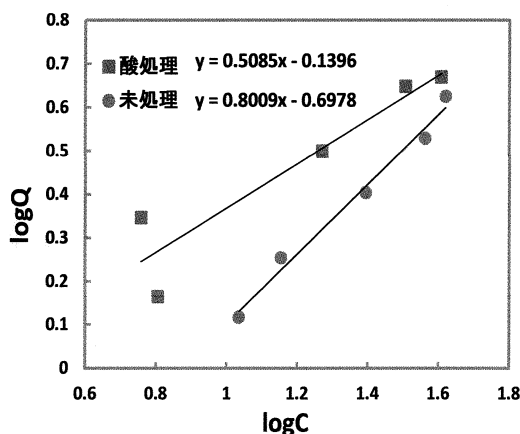


図-4 酸処理ならびに未処理の鳥骨炭によるフッ素濃度の Freundlich 吸着等温線

(5)酸処理に伴う性能向上の要因

表-1に酸処理を施した鳥骨炭ならびに未処理の鳥骨炭の比表面積の結果を示すが両者に差はみられなかった。性能向上の要因は酸処理による表面積の増加という物理的なものではない。

表-1 酸処理ならびに未処理の鳥骨炭の比表面積

	比表面積 (m ² /g)
酸処理	130
未処理	131

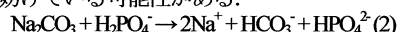
フッ素除去の経時変化を調べた際（図-3）の、3時間後における溶液中のイオン成分の濃度変化を例として表-2に示す。ΔP(C)は、リン酸の電荷を考慮し当量濃度で表したものである。

表-2 鳥骨炭によるフッ素除去時の各イオン成分の変化（3時間後）

	ΔF	ΔP(C)	ΔNa ⁺ , K ⁺	ΔHCO ₃ ⁻
未洗浄	-209	267	679	569
酸処理	-268	255	120	185

単位: μeq/L

酸処理により、Na⁺, K⁺とHCO₃⁻の溶出が抑制されている。未洗浄の場合、Δ(Na⁺, K⁺) > ΔHCO₃⁻であり、Na⁺, K⁺が炭酸塩として溶解していることを示唆している。これまでの研究で、ヒドロキシアパタイトによるフッ素除去メカニズムとして、OH⁻とのイオン交換やリン酸とのイオン交換である⁹⁾という報告があることから、(2)式により、リン酸の一部を消費し、Fとリン酸のイオン交換によるF除去を妨げている可能性がある。



酸処理を施した場合には炭酸塩が除去されることにより除去速度が向上したと考えられる。

4. 結論

フッ素の除去時間短縮を目的に鳥骨炭に酸処理あるいはアルカリ処理を施し、除去性能を評価した。アルカリ処理は効果がなく、0.01mol/LのHClで酸処理を行うことにより、除去時間は30%短縮できた。また、吸着容量も未処理の鳥骨炭より酸処理を施した鳥骨炭の方が大きくなることが判明した。

謝辞：本研究は科学研究費（23404003）の助成を受けて実施した。

参考文献

- 1) Tennakoon, T. M. M. H.; Dental Fluorosis in Anuradhapura District, Sri Lanka 4th International Workshop on Fluorosis Prevention and Defluoridation of Water, 19-22, 2004
- 2) Ileperuma, O. A., Geo-Environmental Factors in the Rajarata Kidney Disease North-Central Province, Abstract book of Theme seminar on Chronic Kidney Disease in North Central Province, Sri Lanka, 12-13, 2011
- 3) Fawell, J., K. Bailey, J., Chilton, E. Dahi, L. Fewtrell and Y. Magara, Fluoride in Drinking-water, World health organization, IWA publishing, 2006
- 4) 山田亜友里・川上智規・S.K. Weragoda・奥川光治・芹川裕加・袋布昌幹・高松さおり、スリランカにおける飲料水中のフッ素汚染の現状と対策、土木学会論文集 G（環境）、Vol.68, No.7, III 517-III 523, 2012
- 5) Naohito Kawasaki, F. Ogata, H. Tominaga and I. Yamaguchi, Removal of Fluoride Ion by Bone Char Produced from Animal Biomass, Journal of Oleo Science, 58(10), 529-535, 2009