

B-20 骨炭による溶液中の フッ素除去メカニズム

○宮崎 光¹・長澤 詩織¹・本山 亜友里²・川上 智規^{1*}

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)

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

1. 緒言

スリランカの北部中央州Anuradhapura地区の農村部では飲料水源を地下水に頼っている。しかしながら、地下水に高濃度のフッ素が混入していることから、住民に斑状歯などのフッ素症の症状がみられ、中学生の90%が斑状歯を患っているという報告もある¹⁾。フッ素を除去する方法は膜ろ過などいくつか存在するが²⁾、スリランカなどの発展途上国では最新技術や高コストな除去法の導入は困難である。そこで本研究では飲料水からフッ素を除去するために鳥骨炭の利用を試みた。骨炭は現地で安価に製造可能でありフッ素をスリランカの飲料水基準である0.6mg/L以下にまで容易に低減できる³⁾。骨炭の材料として鳥骨を用いると、宗教上の問題を避けることもできる。

骨炭によるフッ素除去に関しては、骨炭の主要成分であるヒドロキシアパタイト(HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)の水酸化物イオン(OH⁻)あるいはリン酸とフッ素イオン(F⁻)とのイオン交換⁴⁾、物理吸着⁵⁾などいくつかメカニズムが提唱されている。しかしながら実際に骨炭でフッ素を含む溶液を処理してもpHは大きく変化することはない。また、骨炭をアルカリで処理してもフッ素除去速度が上昇することはなく、逆に酸処理をするとフッ素除去速度が上昇することが報告されている⁶⁾。これらのことは骨炭によるフッ素除去は単純なOH⁻とF⁻とのイオン交換ではないことを示している。

本研究では、HApならびに鳥骨炭を用いて、フッ素が除去されるメカニズムについて溶液中のイオン成分の動きに着目し検討した。

2. 方法

(1) 鳥骨炭の製造方法とHAp

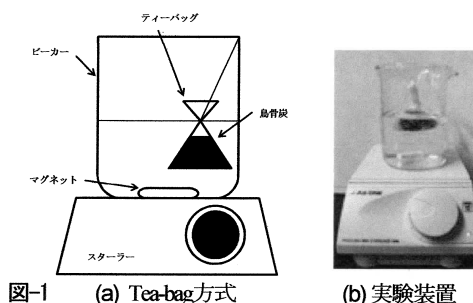
フッ素除去材としてHApと鳥骨炭を用いて実験を行った。HApは和光純薬工業株式会社のヒドロキシアパタイトHAp, 単斜晶を用いた。鳥骨炭の材料は株式会社ニチレイフーズから提供された生の鳥骨を使用した。生の鳥骨を鍋に入れ、約1時間煮沸したあとに身の部分を取り除いた。この鳥骨を砕いてから炭化させるためにステンレス製の容器に入れ蓋をし、空気を遮断した状態で600℃に保ちながら1時間加熱した。その後骨髄に含まれる塩化物イオン等を除去するためにイオン交換水で洗浄後、105℃で一昼夜乾燥させたものを鳥骨炭として実験に用いた⁷⁾。

(2) 実験装置

本研究ではフッ化ナトリウム (NaF) 溶液を試料水として、HApまたは鳥骨炭を最大24時間接触させるフッ素除去実験を行い、溶液中のフッ素濃度やその他の溶存成分の経時変化を調べた。

HApを用いた実験ではフッ素濃度を調整したNaF溶液にHApを懸濁し、スターラーで攪拌させながら溶液中のフッ素を除去した。HApとNaF溶液の比は3g : 250mlとした。

鳥骨炭を用いた実験ではTea-bag方式を用いた。Tea-bag方式とは、鳥骨炭をTea-bagの中に入れたものを用意し、これを図-1(a),(b)に示すように溶液中に浸しフッ素を除



去する方式である⁸⁾。試料水のNaF溶液はフッ素濃度を10mg/Lに調整した。NaF溶液に鳥骨炭入りのTea-bagを浸しスターラーで撹拌させながら溶液中のフッ素を除去した。鳥骨炭と溶液の比は3g:250mlとした。

HApの場合も鳥骨炭の場合も、適時サンプリングを行い、直ちに孔径0.45μmのフィルターで濾過して分析まで保存した。

(3) HApならびに鳥骨炭の洗浄

HApや鳥骨炭を純水に浸しておくと、HApからはリン酸イオン、鳥骨炭からは炭酸水素ナトリウムなどの夾雑物が溶出することが分かった。これらを極力除去するため、HApと鳥骨炭を洗浄し、同様の実験を行った。この場合の洗浄は、HApや鳥骨炭をビーカー中の純水に入れ、さらにイオン交換樹脂(オルガノ株式会社 MB-2)を加えてスターラーで撹拌し、溶出してきたイオンを取り除くことを3日間継続するという方法を用いた。

(4) 窒素気流下での吸着実験

HApや鳥骨炭からの炭酸水素イオン(HCO₃⁻)の生成を検討するにあたっては、溶液中に溶解しているCO₂を除去し、大気からのCO₂の溶解を防ぐ必要がある。そこで、窒素気流下で実験を行った。NaF溶液を窒素ガスで十分に曝気して溶液中のCO₂を除去した後HApまたは鳥骨炭を加え、曝気を継続することによって大気からのCO₂の溶解を防いだ。HApではフッ素濃度の変化の大きい1時間後に、鳥骨炭ではHApに比較して濃度減少が遅いため3時間後にサンプリングを実施した。

(5) 分析方法

a) フッ素やその他のイオン成分濃度の分析

pHはガラス電極法により測定した。F、Cl、NO₃⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、Mg²⁺、Ca²⁺のイオン成分濃度はイオンクロマトグラフを用いて分析した。イオンクロマトグラフでのリン酸イオンはすべてPO₄³⁻として定量されるが、実際の溶液中ではリン酸イオンはH₃PO₄、H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻、PO₄³⁻で存在している。そこでリン酸に関してはリン酸の溶液平衡を考慮して、イオンクロマトグラフで定量したPO₄³⁻濃度とpHの実測値から、各種イオン形態を推定し、電荷の合計を「リン酸(電荷)」、またはP(C)」と表現することにする。酸解離定数としてはpK_{a1}=2.15、pK_{a2}=7.20、pK_{a3}=12.35を用いた⁸⁾。

イオンクロマトグラフでは定量できないHCO₃⁻はイオンバランスより算出した。イオンバランスは(1)式が成り立つとした。

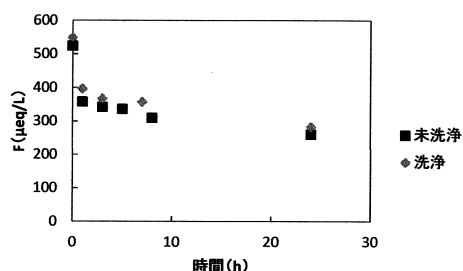
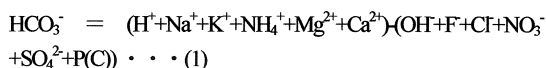


図-2 フッ素イオン濃度の経時変化(HAp)

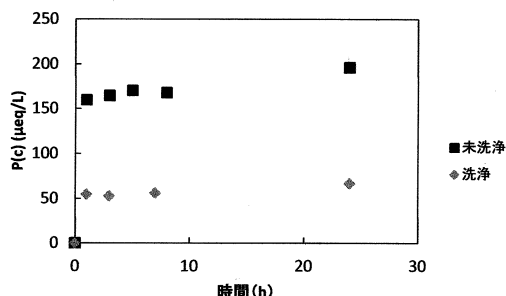


図-3 リン酸(電荷)の経時変化

3. 結果と考察

(1) HApによるフッ素除去メカニズム

a) フッ素とリン酸イオンとの関係

NaF溶液にHApを入れ、Fを除去したときのF濃度の経時変化を図-2に示す。

HApは洗浄したものと未洗浄のものを用いた。図-2ではFの濃度が始めの1時間で急激に減少しその後、緩やかに下がっていくことが分かる。

一方、図-3にはリン酸(電荷)の経時変化を示す。実験開始1時間後にはリン酸(電荷)は上昇したが、それ以降はリン酸(電荷)はあまり変化しなかった。洗浄したHApを未洗浄のものと比較すると、リン酸イオンの電荷の増加量は大きく減少した。一方、Fの減少量にはあまり影響しなかった。この時のFとリン酸(電荷)ならびにHCO₃⁻の変化を表-1に示した。また窒素気流下で未洗浄のHApを用いた時の結果も未洗浄N₂として併せて示した。洗浄したHApからのリン酸(電荷)の溶出量はFの減少量に比較すると不足しており、不足分をHCO₃⁻の増加で補っている。このことは、Fの減少はリン酸とのイオン交換に加え、見かけ上HCO₃⁻ともイオン交換をしているように見える。しかしながら、窒素気流下では、HCO₃⁻の増加が見られなくなることから、FはまずOH⁻とイオン交換した後、溶液中のCO₂と反応してHCO₃⁻を生成したと考えられる。

HApのフッ素除去は、リン酸とのイオン交換ならびに

表-1 HApによるフッ素除去時のF⁻とリン酸（電荷）とHCO₃⁻の変化(1時間後)

	ΔF^- ($\mu\text{eq/L}$)	$\Delta P(C)$ ($\mu\text{eq/L}$)	ΔHCO_3^- ($\mu\text{eq/L}$)
未洗浄	-166	160	37
洗浄	-152	55	110
未洗浄N ₂	-168	179	0

OH⁻とのイオン交換であり、OH⁻とのイオン交換後HCO₃⁻に転換されていると考えられる。

(2) 鳥骨炭によるフッ素除去メカニズム

NaF溶液に鳥骨炭を入れ、F⁻を除去したときのF濃度の経時変化を図-4に示す。HApとは挙動が違い、骨炭の場合是一次反応に従ってF濃度は減少していく。

イオン交換樹脂を用いて洗浄した鳥骨炭を使用しフッ素吸着実験を行うとともに窒素気流下でも実験を行った。3時間後のFとリン酸（電荷）とHCO₃⁻濃度の変化を表-2に示す。未洗浄の場合にはリン酸（電荷）の増加がFの減少量を上回ったが、洗浄した場合にはリン酸（電荷）の増加は66 $\mu\text{eq/L}$ と、Fの減少量の244 $\mu\text{eq/L}$ に比べてはるかに小さくなった。鳥骨炭でもHApと同様にリン酸の不足分をHCO₃⁻が補っていると考えられる。しかし、HApとは違い窒素気流下でフッ素吸着実験を行ってもHCO₃⁻が0になることはなかった。このことはFとHCO₃⁻がイオン交換している可能性を示唆している。

鳥骨炭のフッ素除去は、リン酸とのイオン交換、ならびにOH⁻あるいはHCO₃⁻とのイオン交換であり、HApと同様にOH⁻はイオン交換後HCO₃⁻に転換されることが考えられる。

4. 結論

スリランカなどの発展途上国において、飲料水として用いられている井戸水からフッ素を除去する手法として鳥骨炭を利用することを検討している。鳥骨炭ならびに骨炭の主成分とされるヒドロキシアパタイト(HAp)を用

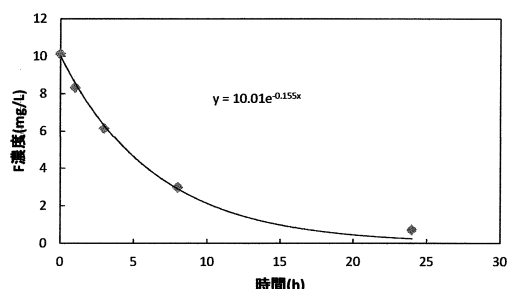


図-4 フッ素濃度の経時変化(鳥骨炭)

表-2 鳥骨炭によるフッ素除去時のF⁻とリン酸（電荷）とHCO₃⁻の変化(3時間後)

	ΔF^- ($\mu\text{eq/L}$)	$\Delta P(C)$ ($\mu\text{eq/L}$)	ΔHCO_3^- ($\mu\text{eq/L}$)
未洗浄	-209	267	569
洗浄	-244	66	305
洗浄N ₂	-388	175	168

いてフッ素除去のメカニズムについて、溶液中のイオン成分の動きに着目して検討した。その結果、試料水にNaF溶液を用いた場合、HApと鳥骨炭とは溶液中のイオン成分の動きが異なった。F⁻の除去のメカニズムとしてHApではFとリン酸イオンとのイオン交換や、FとOH⁻がイオン交換した後、溶液中のCO₂によってHCO₃⁻に転換される反応によってFが除去されていると考えられる。鳥骨炭の場合にはFとリン酸とのイオン交換や、FとOH⁻がイオン交換した後、溶液中のCO₂によってHCO₃⁻に転換される反応、またはFとHCO₃⁻がイオン交換する反応によりFが除去されていると考えられる。

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., Prevalence of dental fluorosis in the district of Anuradhapura, Sri Lanka, Proceedings of the 4th International Workshop on Fluorosis Prevention and Defluoridation of Water, 2004
- 2) Maurice S. Onyango and Hitoki Matsuda, Fluoride Removal from Water Using Adsorption Technique, Fluoride and the environment, Vol.2, Elsevier, 2006
- 3) 川上智規, 本山亜友里, 芹川裕加, 袋布昌幹, 鳥骨炭を用いた飲料水からのフッ素イオンの除去, Journal of Ecotechnology Research, 16巻, 2号, 71-74, 2011
- 4) Postma, J., E. H. Nijhuis, E. Someus, Selection of phosphorus solubilizing bacteria with biocontrol potential for growth in phosphorus rich animal bone charcoal, Applied soil Ecology, Vol.46, 464-469, 2010
- 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
- 6) Hikaru Miyazaki, Shiori Nagasawa, Ayuri Motoyama, Tomonori Kawakami, Improvement in the Performance of Fluoride Removal by Acid Treatment on Chicken Bone Char, 7th International Forum on Ecotechnology, December 15, 2012, Takaoka, Toyama
- 7) 本山亜友里, 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
- 8) 改訂4版 化学便覧 基礎編II 日本化学会編