

エトリンサイトによる水溶液からのフッ化物イオンの除去

徳光俊章・佐藤健司・戸田健司・盛永博子*・上松和義*・佐藤峰夫*

新潟大学大学院自然科学研究科, 950-2181 新潟市五十嵐 2 の町 8050

*新潟大学工学部化学システム工学科, 950-2181 新潟市五十嵐 2 の町 8050

Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Ettringite

Toshiaki TOKUMITSU, Kenji SATO, Kenji TODA, Hiroko MORINAGA,*

Kazuyoshi UEMATSU* and Mineo SATO*

Graduate School of Science and Technology, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-nocho, Niigata-shi 950-2181

*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-nocho, Niigata-shi 950-2181

In order to purify waste water containing fluoride, the calcium additive method has usually been used to recover fluoride ions in the form of refractory calcium fluoride. In this case, the removable fluoride concentration is limited to be 10-15 mg/l due to the solubility of calcium fluoride. In this study, we report $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (ettringite) as a highly absorbent substance for the fluoride. The fluoride concentration of the water treated with the ettringite was achieved to be less than 8 mg/l without sludge.

[Received June 7, 2006; Accepted June 30, 2006]

Key-words : Fluoride, Ettringite, Removal, pH, Sludge

1. 緒 言

平成13年6月, 水質汚濁防止法が改正され, 排水基準に新たに「ホウ素及びその化合物」, 「フッ素及びその化合物」, 「アンモニア, アンモニウム化合物, 亜硝酸化合物及び硝酸化合物」が追加され同年7月1日より公布された。フッ素の多い水を長期間摂取すると斑状歯や骨格フッ素中毒症になる。その他, 急性毒性としては, 嘔吐, 腹痛, 吐き気がある¹⁾。自然水中のフッ素は主に地質に由来するが, 近年では発電所や電子工業の工場排水による汚染も増えている。例えば, 半導体工場の製造工程において国内だけで年間10000 t が使用されており, 主に HF や NH_4F の形でシリコンウエハの洗浄液やシリコン酸化膜のエッチング剤として使用されている。

従来のフッ化物イオン処理法としては, カルシウム添加法, 活性アルミナ法, 骨炭法などがある²⁾。工業的にはカルシウム添加法がよく用いられるが, この方法の場合には生成したフッ化カルシウムの溶解度が大きいため (溶解度: 0.0016 g/100 g (18°C)), カルシウム塩を高濃度に添加しても, フッ化物イオン濃度が十数 mg/l レベルの処理水しか得ることができない。水質汚濁防止法におけるフッ素の排水基準値は, これまで15 mg/l 以下であったため, カルシウム添加法による処理でも十分であったが, 平成13年度7月から8 mg/l へと規制が厳しくなり, 従来の方法では, フッ素を除去することが難しくなってきた。そのため, 更に水酸化アルミニウムを添加して共沈させる手法が用いられることもあるが, 大量の沈殿物が発生するため大スケールでの処理が困難である³⁾。

本研究では無機材料によるフッ化物イオンの除去法として, 吸着剤エトリンサイト (Ettringite) を検討し, そのフッ化物イオン除去能及びそのメカニズムについて考察を行った。

2. 実 験

2.1 エトリンサイトの合成と評価

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (関東化学製, 95.0%), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (関東化学製, 92.0%) を出発原料とし, 所定のモル比になるよう秤量した。それらをポリエチレンの容器に入れ, 十分なイオン交換水を加え, 数回振って, そのまま室温で30 min 放置した。反応に加熱は必要でない。生成したエトリンサイトを吸引濾過し乾燥後, 粉末 X 線回折装置 (マック・サイエンス製) MX-Labo を用いて測定し, 不純物の有無を調べた。エトリンサイトの X 線回折パターンは, Moore らの結晶構造の報告 (空間群 $P6_3/mcm$, 格子定数 $a=1.123$ nm, $c=1.072$ nm) に基づき, Inorganic Crystal Structure Database に対する FindIt プログラム (Fachinformationzentrum Karlsruhe) によりシミュレーションを行い, 合成したエトリンサイトとの比較を行った⁴⁾。また, エトリンサイトによるフッ素除去実験は, 吸引濾過後の湿った状態のエトリンサイトを用いて行った。実験に用いたエトリンサイトの正味量を計算するため, 熱重量/示差熱同時分析 (TG-DTA: Thermogravimetry/Differential Thermal Analysis) を行った。測定には TG-DTA6300 (EXSTAR 6000セイコー電子工業製) を用いた。

2.2 フッ素除去能に対する添加量と処理 pH の影響

フッ化物イオン溶液は, NaF (和光純薬工業製, 99.0%) を用いフッ化物イオン濃度が300 mg/l になるよう調製した。正味量が所定の量になるよう秤量したエトリンサイトをそれぞれフッ化物イオン溶液200 ml に加えた。フッ化物イオン溶液にエトリンサイトを加えてから5 min, 30 min, 1 h 毎に溶液を50 ml 分取し, 吸引濾過後, 濾液中のフッ化物イオン濃度を測定した。フッ化物イオン濃度測定には, イオンメーター (東亜ディーケー製, IM-55G) を用いた。

Ca, Al, O, F の結合状態の変化を調べるため, エトリンサイトを2.0 g/l 添加した実験後の残渣の X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) 測定を行った。XPS 測定には, JEOL 製, AP-71 XPS1 PHOTOELECTRON SPECTRO-

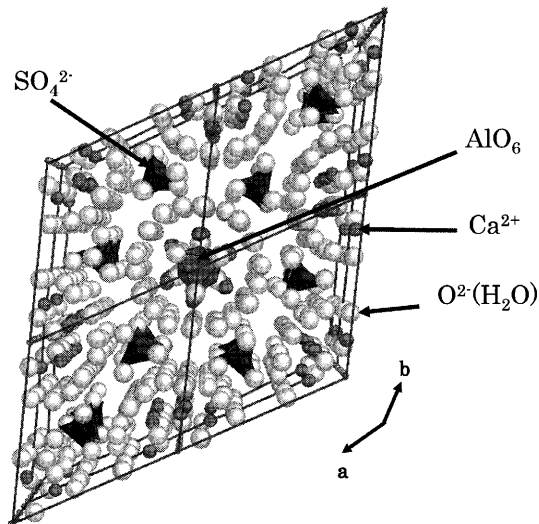


Fig. 1. Crystal structure of ettringite.

METER を使用した。

処理 pH の影響については、水に正味 0.4 g になるよう秤量したエトリンサイトを加え、0.1 M の HNO_3 溶液を用いて pH はそれぞれ pH 1, 5, 7, 8, 10 になるよう調節した。水と 0.1 M HNO_3 溶液の全量は 200 ml になるようにした。この溶液に NaF をフッ化物イオン濃度が 300 mg/l になるよう加え、5, 30, 60 min ごとに 50 ml 分取し、吸引濾過した。吸引濾過後、濾液はイオン強度調整剤 (TISAB-01) 5 ml を加え、フッ化物イオン濃度を測定した。

また吸着後のエトリンサイトの変化を調査するために、吸引濾過した後の粉末試料の粉末 X 線回折測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 フッ素除去能に及ぼすエトリンサイト添加量の影響

図 1 にエトリンサイトの結晶構造を示した。エトリンサイトは、セメント水和物の一つで、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ で表される鉱物である。エトリンサイトには 32 分子の水が水和しているが、この水はすべて同じ状態ではない。エトリンサイトの化学構造を示性式の形で表すと、 $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}] (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ となり、32 分子の水のうち、6 分子の水は結晶格子内に取り込まれ、26 分子の水は結晶水の形で水和している⁵⁾。エトリンサイトの構造は、 $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}]^{6+}$ の円柱部分とその溝にある 3SO_4^{2-} 及び $2\text{H}_2\text{O}$ により構成されている。この構造によりエトリンサイトは金属汚染物質のホストとなりカチオン・アニオン両方を吸着、置換により固定することができる。置換するイオンとしては、 Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , OH^- がある。多量のイオン交換種の存在により、エトリンサイトは汚染されたサイトの改善、セメント性物質での廃棄物固定、排水処理などに有用な物質といえる⁶⁾。一方で、エトリンサイトをフッ化物イオン吸着に使用した報告は見られない。また、エトリンサイト結晶は、針状結晶が複雑にからみあってスポンジ状の構造を示し、多量の水を捕捉することにより長時間良好なゲル化状態を維持することができる⁵⁾。

図 2 に示した XRD 測定結果より、室温で合成したエトリンサイトが単一相であることを確認した。この合成エトリンサイトを添加したフッ化物イオン含有水溶液におけるフッ化物イオン濃度の経時変化を図 3 に示した。これより、添加するエトリ

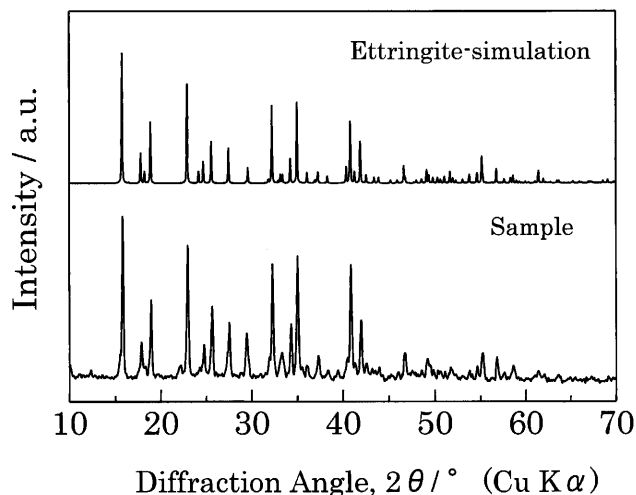


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of synthetic ettringite.

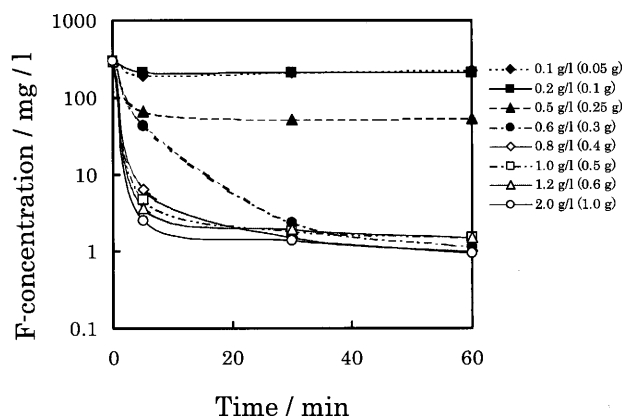


Fig. 3. Fluoride ion concentrations in the aqueous solutions containing various amounts of ettringite.

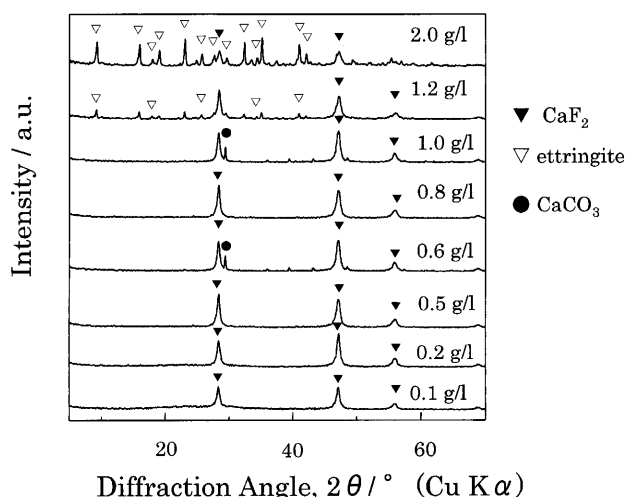


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of residues after adding ettringite.

ンサイト濃度が 1.0 g/l 以上になると、規制値の 8 mg/l 以下までフッ化物イオンを吸着できることが分かった。次に、フッ化物イオン吸着後の粉末の XRD 測定結果を図 4 に示した。1.0

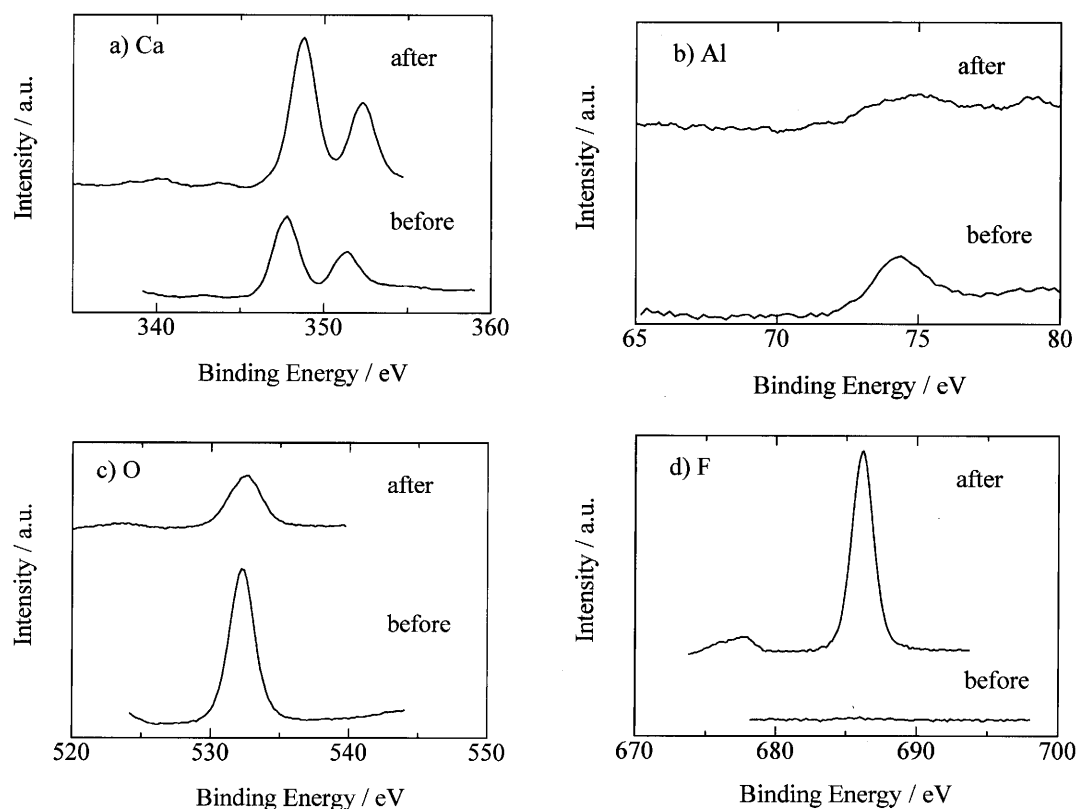


Fig. 5. XPS spectra of ettringite before and after fluoride removal experiment: a) Ca 2p_{3/2}; b) Al 2p_{3/2}; c) O 1s; d) F 1s.

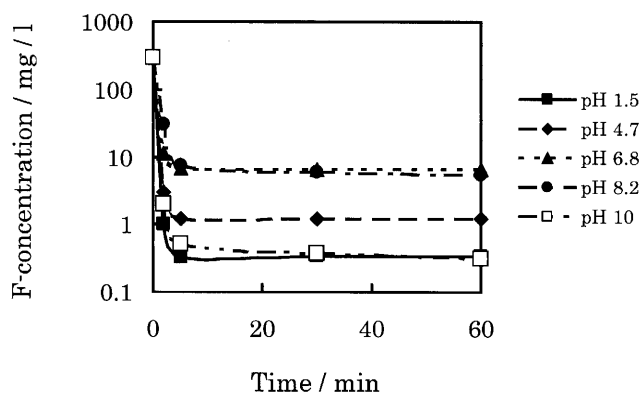


Fig. 6. Effect of pH on fluoride removal by ettringite.

g/l より低い濃度の場合に、エトリンガイトは分解して CaF_2 の形成が主に起こっている。しかし、 CaF_2 の形成だけではフッ化物イオン濃度が 8 mg/l 以下に減少しないため、アモルファス状態にある $\text{Al}(\text{OH})_3$ が CaF_2 を凝集沈殿させているのではないかと考えられる。一方で、2.0 g/l の高濃度添加では、エトリンガイトが主成分であり、かつフッ化物イオン濃度は本実験で最も低い 1 mg/l まで減少する。フッ化物イオンがこの試料中に取り込まれていることを確認するために、XPS 測定を行った。図 5 に測定結果を示す。吸着後の試料には、F 1s のピークが出現するとともに Ca 及び Al のスペクトルに変化が現れる。高エネルギー側へのスペクトルのシフトはフッ化物イオンとの結合に一致することから、エトリンガイト中へ水酸基とのイオン交換によりフッ化物イオンが取り込まれていることが分

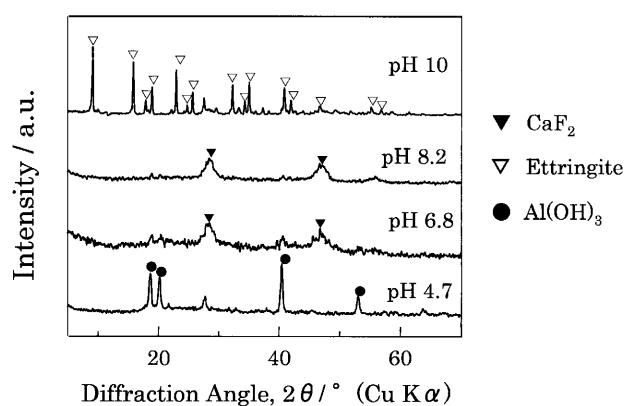


Fig. 7. Effect of pH on stability of the ettringite after fluoride adsorption.

かる^{7),8)}。

3.2 フッ素除去能の pH 依存性

フッ化物イオン濃度の経時変化の pH 依存性を図 6 に示した。これより、全体的に F^- 濃度が 8 mg/l 以下まで減少するが、特に pH 10 のアルカリ領域でフッ化物イオンの吸着特性が向上し、濃度が 1 mg/l 以下まで減少することが分かる。図 7 に乾燥後の残渣の XRD 測定結果を示した。処理 pH ごとに残渣が異なり、pH 10 ではエトリンガイト、pH 8.2、pH 6.8 では CaF_2 、pH 4.7 では $\text{Al}(\text{OH})_3$ が検出された。pH 6.8 及び pH 8.2 では、添加量依存性の実験に見られるように CaF_2 の形成や $\text{Al}(\text{OH})_3$ による CaF_2 の凝集沈殿によってフッ化物イオンが除去されていると考えられる。一方で、pH 10 では、吸着後も CaF_2 の

ピークが見られない。このことから、アルカリ性の領域ではエトリンサイトは分解することなく、イオン交換のみでフッ化物イオンを吸着除去できることが分かった。また $\text{Al}(\text{OH})_3$ と異なり、フッ化物イオンを吸着してもフロックを形成することはない。すなわち、エトリンサイトを用いてフッ化物イオンを除去する場合には、フッ素含有排水の pH をアルカリ性に調節してエトリンサイトの分解を抑えることで、汚泥の発生を抑制しながらフッ化物イオンを除去することができる。

カルシウム添加による CaF_2 の沈殿処理は pH 7 付近で最も効率的である。またアルミニウムは両性イオンでアルカリ性でも酸性でも溶解する。そのため、カルシウム添加及び水酸化アルミニウムによる処理も中性領域のみでしか利用できない³⁾。エトリンサイトは両方法が有効に働かないアルカリ性領域で効率的にフッ化物イオンを除去できる。また、廃液の pH 条件に合わせて、カルシウム添加及び水酸化アルミニウムと組み合わせる多段階処理する方法も考えられる。原料コストが低く、室温で放置という非常に穏やかな条件で合成できることから、大量の排水処理に適している。

4. 結 論

アルカリ性領域に液を調整することにより、エトリンサイトを吸着剤として 1 mg/l までフッ化物イオン濃度を減少させる

ことができた。水酸化アルミニウムに見られるようなフロック状の沈殿物を形成することもなかった。エトリンサイトによるフッ素除去方法は従来の方法のように多段階処理を行わなくてよいため、プロセスを簡略化できるという利点がある。これらの結果から、容易に合成可能なエトリンサイトを優れたフッ素吸着剤として利用できることが確認された。

References

- 1) Tafu, M. and Choji, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 113, pp. 363-367 (2005).
- 2) Yamada, E., *Journal of Water and Waste*, Vol. 41, pp. 920-926 (1999) [in Japanese].
- 3) Takahashi, T., Goto, I., Ishii, T., Arai, S. and Yoshihara, K., *Shigen-to-Sozai*, Vol. 121, pp. 111-117 (2005) [in Japanese].
- 4) Moore, A. and Taylor, H. F. W., *Nature (London)*, Vol. 218, pp. 1048-1049 (1968).
- 5) "Cement Kagaku Zatsuron," Japan Cement Association (1985).
- 6) Alvarez-Ayuso, E. and Nugteren, H. W., *Water Research*, Vol. 39, pp. 65-72 (2005).
- 7) Bafadur, S., Gong, D. and Anderegg, J., *Wear*, Vol. 197, pp. 271-279 (1996).
- 8) Bose, O., Kemnitz, E., Lippitz, A. and Unger, W. E. S., *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 120, pp. 181-190 (1997).