〈論 文〉

チタン添加活性アルミナ複合体による排水中の
フッ素の吸着処理法Treatment of fluoride in wastewaters by adsorption
on titanium-activated alumina complex

真 島 美智雄*	田 口 洋 治**
Michio MASHIMA	Yoji TAGUCHI
小 柳 聡*	小 松 聡*
Satoshi KOYANAGI	Satoru KOMATSU

Abstract

The amount of fluoride ion adsorbed by activated alumina is strongly affected by the pH of wastewater containing fluoride. The maximum amount of fluoride adsorbed by commercially available activated alumina is generally observed at the pH of an acidic solution. A new adsorbent was prepared by adding titanium (IV) sulfate to the activated alumina to increase the amount of fluoride adsorbed at pH 7. That is, an aqueous titanium (IV) sulfate solution containing titanium of 5.0 mg was added to the activated alumina of 1.0g, and the impregnated alumina was heated at 400°C for 2 hours.

From the batchwise experiment with the prepared complex, the maximum amount of adsorbed fluoride was observed at pH 7, and at the same pH the amount adsorbed on the complex was about twice as large as that on the same amount of activated alumina. The amount of fluoride adsorbed on the complex was not influenced by coexistence of sulfate or chloride ions of 4% in the wastewater containing fluoride. From the columnwise experiment, the sum of volume of the effluent passed through the column packed with the complex was 42 as large as that with activated alumina until the concentration of fluoride in the effluent reached $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Key words : removal of fluoride, adsorption, activated alumina, titanium (IV) sulfate, complex of titanium and activated alumina

1. はじめに

水中のフッ化物は有害であるために、排水基準を定める総理府令（第35号，昭和46年）では排水中のフッ素濃度は $15\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下とするよう定めており，また水質基準に関する厚生省令（第56号，昭和53年）では飲料水中のフッ素濃度は $0.8\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下とするよう規定している。半導体製造業などでの需要が急増したこともあり，フッ化物の使用量は年々増加の一途をたどり，当然フッ素含有排水の増加につながっている。しかし，一方では上記基準値達成への努力も払われ，有効な処理方法も数多く報告されている。

処理方法を大別すると化学的処理法¹⁾と吸着法²⁾と

に区分される。前者の方法では排水に多量のカルシウム塩を添加し，フッ化物イオンをフッ化カルシウムとして沈殿除去する方法^{3),4),5)}が支配的で，高濃度排水を工場排水基準の $15\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度にまで処理するものが多いが，処理水中の塩濃度は増加する。後者の吸着処理法では吸着剤として，安いコストおよび高い選択性故に活性アルミナが広く用いられ，塩濃度の増加も少ないので水の再利用や水道原水の処理などに有効である。

ところで，我が国で市販されているフッ化物吸着処理用の活性アルミナの多くは，最大吸着量を示すpHが酸性側にあつて，中性付近の排水に対しては吸着量

* 新潟大学工学部応用化学科 〒950-21 新潟市五十嵐2の町8050番地, Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-no-cho, Niigata-shi, 950-21 Japan

** 新潟大学工学部化学工学科 〒950-21 新潟市五十嵐2の町8050番地, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-no-cho, Niigata-shi, 950-21 Japan

が少ないという欠点がある。著者ら⁶⁾は、各種リン酸処理用の吸着剤として、チタン (IV) を添加した活性アルミナ複合体の製造を試みたところ、最大吸着量を示す pH が中性付近に移り、更に pH 7 において吸着量は市販の活性アルミナより著しく大きくすることができた。そこで、この方法を利用し、主としてフッ化物イオン吸着処理用の複合体の調製を試みたところ、リン酸の場合と同様により結果を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 活性アルミナ複合体の調製方法

市販の活性アルミナ (以下 AA と記す) の 1.0g に 2.4% 硫酸チタン (IV) 水溶液をチタンとして 5.0mg 相当を加えて吸収させる。これを 400℃ の電気炉中で 2 時間焼成し、放冷後水で数回洗浄する。更に 100℃ で 1 時間乾燥して複合体 (以下 CAA と記す) を調製した。用いた市販の AA は Al_2O_3 80.44%, SiO_2 11.57% を主成分とし、粒子径 0.59~1.19mm, 真比重 3.2, 見掛けの比重 0.9, 比表面積 $328\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ のものである⁷⁾。

2.2 吸着実験方法

2.2.1 バッチ法

フッ化ナトリウムを 500~550℃ で 40~50 分間加熱・乾燥し、放冷後、その 0.221g をとり、2 l のイオン交換水に溶解し、フッ化物イオンとして $50\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の試料溶液を調製した。同様に濃度が $20\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ と $200\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の試料溶液も調製した。ヘキサフルオロケイ酸ナトリウムおよびテトラフルオロホウ酸ナトリウム試料溶液は、それぞれ市販の特級試薬をそのまま溶解し、pH 7.0 に調整したものを用いた。それらの濃度はフッ化物イオン換算でヘキサフルオロケイ酸ナトリウム溶液の場合は 20 又は $50\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、テトラフルオロホウ酸ナトリウム溶液の場合は $57.5\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ である。フッ化物イオンの分析は JIS-K-102 の工場排水試験方法のランタン-アリザリンコンプレキソン吸光度法による。

200ml の共栓付三角フラスコに、pH 7.0 の試料溶液 100ml を入れ、CAA を 0.5g 加え、25℃ の恒温水槽中で 72 時間振とうし、フッ化物イオン濃度の減少量から CAA に吸着したフッ化物イオン量を求めた。予備実験の結果より 72 時間の振とう時間で CAA への吸着量は一定となり、AA の場合もほぼ同様であったが、24 時間以降での吸着量は微少であったので、AA の場合は 24 時間とした。

2.2.2 カラム法

内径 12mm のガラス製のクロマト管に 2.0g (約 3.5 ml) の CAA を充填し、少量のイオン交換水を吸収させた後、フッ化物イオンとして $20\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の濃度の pH 7.0 の試料溶液を SV=10 で通過させ、流出液をフ

ラクションコレクターを用いて 7 ml 毎に採取し、その液の一部を分析に供した。

2.2.3 再生方法

破過後の 2 g の CAA が充填されているカラムに 2% アルミン酸ナトリウム水溶液⁸⁾ 35ml を SV=10 の流速で通過させ、フッ化物イオンを溶出させる。次に SV=80 で 350ml のイオン交換水で洗浄し、0.5% 硫酸 35ml を SV=10 で流下させ、最後にイオン交換水 350 ml を SV=80 で流して再生した。なお、比較のために常法⁷⁾ の 2% 水酸化ナトリウムおよび 2% 硫酸の各水溶液を用いる再生法や 2% アンモニア水又は 2% 炭酸水素ナトリウム水溶液を用いる再生法についても検討した。

3. 実験結果および考察

3.1 CAA の調製条件の検討

CAA を調製後、バッチ法により pH 7.0 のフッ化ナトリウム試料液中のフッ化物イオンを吸着させ、調製条件を検討した。

添加チタンの量を変えた場合の吸着量の変化を Fig. 1 の曲線 a で示した。この曲線より 1.0g の AA に対してチタンを 5 mg の割合で添加すると、フッ化物イオンの吸着量が最大となることが示唆された。又、同図中の曲線 b は調製後の CAA 中に存在する硫酸イオンの量を示した。これは調製した CAA を水酸化ナトリウム水溶液で加熱溶解し、硝酸で酸性にしたのち

Fig. 1 Effect of addition of titanium (IV) on amount of fluoride adsorbed by CAA and on residual sulfate ion in CAA.

硫酸を定量したものである。フッ化物イオンの吸着量が多いところでは硫酸の含有量は少ない。従って AA に比べ CAA の表面ではスルホン基が少なく、フッ化物イオンの吸着により有効な水酸基⁹⁾が多くなっているものと思われる。

加熱温度と加熱時間とを変えた場合のフッ化物イオンの CAA への吸着量の変化を Fig. 2 に示した。図中の曲線 a は最適なチタン添加量の条件で得られた CAA 調製時の加熱温度による影響を示し、実験した範囲では大きな変化はみられなかったが、加熱温度が 400℃ 付近で吸着量は最大となった。図中の曲線 b は加熱時間による吸着量への影響を示したものである。2 時間の加熱時間で最大吸着量を示した。以上の結果から本実験に用いる CAA の調製は 400℃ で 2 時間の加熱処理とした。

次にチタンの添加量を変え、更に試料溶液の pH を変えた場合の吸着量の変化を Fig. 3 に示した。チタンの添加量が増すと最大吸着量を示す試料溶液の pH は中性側に移り、しかも最大吸着量はより大きな値を示した。pH7.0 における 5.0mg 添加の CAA による吸着量は無添加の AA の吸着量の 2.1 倍である。なお、最初の pH が 5～8 の試料溶液の平衡時の pH をみると、チタンを添加した CAA の場合の pH はすべて 6.5 と一定値であったが、チタンを添加しない AA の場合、吸着剤自体がアルカリ性であるために平衡時の pH は

Fig. 2 Effect of heating temperature and heating time on amount of fluoride adsorbed.

Fig. 3 Variation of amount of fluoride adsorbed with initial pH and addition ratio of titanium (IV).

7.4～8.1とアルカリ側に移動した。ただし、AA を 2% 硫酸または 2% 硫酸アルミニウム水溶液で処理して中和したものでは平衡時の pH は 7 を超えることはなく、中性付近での吸着量も増加することが知られている⁷⁾。

3.2 バッチ法による吸着実験

Fig. 4 にフッ化ナトリウム溶液を試料とし、0.1～2.0g の CAA と、比較のために 0.5～2.0g の AA にフッ化物イオンを吸着させた場合の吸着等温線とを

Fig. 4 Adsorption isotherms at 25°C and pH=7.0.
CAA : 0.1～2.0g
F⁻ : 50 or 200mg · l⁻¹, 100ml
AA : 0.5～2.0g
F⁻ : 50mg · l⁻¹, 100ml

それぞれ示した。pH はどの試料も7.0に調整した。

CAA の吸着等温線は平衡濃度が初濃度に近いところを除くと一本の直線とみなされ、フロインドリッヒ型の吸着等温線といえる。直線の傾斜がゆるやかであるので、バッチ法での処理も可能と思われる。AA の吸着等温線もフロインドリッヒ型とみなされるが、CAA と比較し、傾斜が大きく又吸着量も少ない。フッ化物イオンの吸着処理には AA よりも CAA の方がより有効である。

また IC 関連産業からの排水に含有が予想される¹⁰⁾ フッ化物としてヘキサフルオロケイ酸塩及びテトラフルオロホウ酸塩がある。それらを CAA に吸着させた場合の吸着等温線の一例を Fig. 5 に示した。用いた水溶液は pH7.0 に調整したヘキサフルオロケイ酸ナトリウム水溶液とテトラフルオロホウ酸ナトリウム水溶液で、初濃度はそれぞれフッ化物イオン換算で $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と $57.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合である。各水溶液の量は100ml で、0.1~2.0g の CAA を加えた。この図からヘキサフルオロケイ酸イオンの場合も吸着等温線の傾斜がゆるやかであることから、フッ化物イオンと同様、CAA による吸着処理が可能である。これに対し、テトラフルオロホウ酸イオンの場合には傾斜が急であり、平衡濃度の高い側では吸着量は多いが、その時の平衡濃度は初濃度に近いために CAA による吸着処理は困難と思われる。

次に、フッ化物イオンを含む試料液に塩化物イオンと硫酸イオンをそれぞれ個別に多量共存させた場合、CAA へのフッ化物イオンの吸着量に差がみられるか

Fig. 5 Adsorption isotherms for fluoro complex salts at 25°C and pH=7.0.

Na₂ [SiF₆] : $50\text{mg}\cdot\text{F}\cdot\text{l}^{-1}$

Na [BF₄] : $57.5\text{mg}\cdot\text{F}\cdot\text{l}^{-1}$

Table 1 Effect of coexistence of chloride or sulfate ions on amount of fluoride adsorbed by CAA

SO ₄ ²⁻ [%]	Adsorption ratio of F ⁻ [-]	Cl ⁻ [%]	Adsorption ratio of F ⁻ [-]
0.0	1.00	0.0	1.00
0.5	1.00	0.5	1.03
1.0	0.94	1.0	1.01
2.0	1.00	2.0	1.03
4.0	1.02	4.0	0.99

どうかを調べ、その結果を Table 1 に示した。塩化ナトリウム又は硫酸を共存させ、pH7.0、フッ化物イオン濃度 $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の試料溶液に CAA を添加しバッチ法で吸着させたもので、共存イオンのない場合の吸着量を 1.00 とし、それに対する比で示した。同表によれば、吸着量の比はすべて 1 又はそれに近い値であるので、塩化物イオン又は硫酸イオンの共存が CAA によるフッ化物イオンの吸着に何ら影響を及ぼさない。この時の吸着平衡時の処理水の pH は硫酸イオン共存の場合には 6.4~6.8 であり、塩化物イオン共存の場合には 6.2~6.4 であった。このように平衡時の pH が引き続きやや酸性側にある場合には、共存イオンによる妨害を受けないようである。しかし、塩濃度の高い場合、特に塩化物イオン濃度が高い場合には処理水中に CAA からアルミニウムイオンが溶出する。

3.3 カラム法による破過曲線

Fig. 6 にフッ化物イオン濃度 $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、pH7.0 のフッ化ナトリウム試料溶液を用いた CAA 充填カラムによる破過曲線の例を示した。比較のために AA を充填した場合、又、ヘキサフルオロケイ酸ナトリウム試料溶液と CAA を用いた場合の破過曲線も示した。更にそれらの流出液の pH 変化も示した。

図では流出液の濃度を 7 ml 毎のサンプルのうち 5 本目毎の値で示した。フッ化ナトリウム試料溶液を用い CAA に吸着させる実験 (a) では流出液中のフッ化物イオン濃度が $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ となるまでの流出液量は、市販の AA をそのまま使用した場合 (c) の流出液量が 28ml であったのに対し、1,260ml と AA の 42 倍の処理量となった。図には示さなかったが、SV を半分の 5.0 とした場合でも SV=10 の場合とほぼ同一の破過曲線が得られた。

流出液の pH の変化をみると、フッ化物イオンの AA による吸着では 9.5 より次第に低下し 8.6 となり、流出液はアルカリ性である。これに対し、CAA による吸着ではやや酸性で、最初 5.5 から 5.3 へ少し低下するが、その後次第に増加して 6.5 まで上昇し、6.5 を示す期間が長く続いたのち再度上昇し、CAA は破過する。

Fig. 6 Breakthrough curves at pH=7.0 and SV=10.
 a : NaF, 20mg·F·l⁻¹, CAA
 b : Na₂ [SiF₆] : 50mg·F·l⁻¹, CAA
 c : NaF, 20mg·F·l⁻¹, AA

この破過するまでの処理量は1,505mlで、この時の流出液中のフッ化物イオン濃度は13mg·l⁻¹で排水基準の15mg·l⁻¹以下であった。破過後のpHは急に7.0となるので、pHを監視しておればカラム内の吸着剤の破過状態を把握することも可能と思われる。

Fig. 6にはヘキサフルオロケイ酸塩水溶液を試料とした場合(b)のCAAの破過曲線も示したが、その試料濃度はフッ化物イオン換算で20mg·l⁻¹であり、pHは7.0の場合である。流出液中のフッ化物イオンとしての濃度が10mg·l⁻¹となる液量は805mlでフッ化ナトリウムの場合の64%に相当するが処理可能であった。この時のpH変化はフッ化ナトリウムのCAAによる吸着時のpH変化と少し異なり、平衡時には7.5まで上昇した。

ところで、吸着剤表面の水酸基は次式のように解離すると考えられる^{11),12)}。

ここで、MはAlとTiを示す。Bタイプの末端基がフッ化物イオンと反応し、OH⁻を放出する¹³⁾。CAAの場合はAとBのタイプの基が支配的で、AAの場合はBとCが支配的と考えられる。従って、フッ化物イオン濃度が20mg·l⁻¹、pHが7.0の液をCAAで処理する

と、AからBへ移行するのでpHは6.5付近に変化する。同様にAAの場合には、CからBへ移行するのでpHは8.0へ移動する。

フッ化物イオンはBのタイプの基と次式のように反応し、OH⁻を放出すると考えられる。

CAAによる処理では消費されたBをAが補い、AAによる処理では消費されたBをCが補う。

再生では(2)式のE又はFとなっている基をアルカリで(2)式又は(1)式のBを経て(1)式のDにまで戻すので、酸性溶液でB又はAになるように調整する必要がある。

3.4 再生したCAAによる破過曲線

使用済みのCAAを3通りの方法で再生し、再生したCAAを用いた破過曲線をFig. 7に示した。同図中の曲線a, b, cに対応する再生方法は次の通りである。aは溶出液として2%アルミン酸ナトリウム溶液、水洗、調整液として0.5%硫酸、最後に水洗した場合で、bは常法⁷⁾による再生法で溶出液として2%水酸化ナトリウム溶液、調整液として2%硫酸を用い、cは溶出液として2%水酸化ナトリウム溶液、調整液として2%硝酸¹⁴⁾を用いた場合である。溶出液と調整液はともにSV=10で流下させた。このようにして再生したCAAを用い、Fig. 6で示したフッ化物イオンの破過曲線を求めた場合と同様の実験から、破過曲線を求めたものである。

その結果、aの場合流出液中のフッ化物イオン濃度が10mg·l⁻¹となる液量は910mlであって、Fig. 6のCAAによるフッ化物イオンの吸着処理液量の72%に相当し、処理液量は減少した。又、bの結果はaの結果よりも悪く、処理量は減少した。図には示していないが、溶出液として0.5%水酸化ナトリウム溶液、調整液として0.5%硫酸を使い再生したCAAでは流出液中のフッ化物イオン濃度が10mg·l⁻¹となる液量は664mlで、bの場合とほぼ同一の結果となったが、調整液を2%硫酸アルミニウム溶液^{15),16)}に換えた場合には、735mlで流出液中のフッ化物イオンが10mg·l⁻¹となった。cの場合は硫酸を用いたbの場合よりも一層悪い結果となり、流出液量が210mlでフッ化物イオン濃度が10mg·l⁻¹となった。

更にFig. 7には、b, cに対応する流出液のpH変化も示した。aに対応するpH変化は図には示していないがbの場合とかなり近似している。b, cはともに最初のpHは4付近で、Fig. 6のCAAによるフッ化物イ

Fig. 7 Breakthrough curves using regenerated CAA.

CAA : 2.0g

solution : $20\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, pH=7, SV=10

a : 2%- NaAlO_2 , 35ml, SV=10 and
0.5%- H_2SO_4 , 35ml, SV=10

b : 2%- NaOH , 35ml, SV=10 and
2%- H_2SO_4 , 35ml, SV=10

c : 2%- NaOH , 35ml, SV=10 and
2%- HNO_3 , 35ml, SV=10

Fig. 8 Breakthrough curves of CAA in the case of the treatment of scrubber blowdown water.

F^- ; $70\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, Cl^- ; $31,000\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$

SO_4^{2-} ; $4,900\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$

a : pH=8.0, b : pH=7.0, c : pH=5.5

オンの吸着時の pH 5 以上とは異なった結果となった。又、この再生した CAA1.0g に対し硫酸アルミニウム水溶液をアルミニウムとして 4.3mg を吸収させ、電気炉中で 300°C 、1 時間加熱すると吸着能が回復する¹⁷⁾ことを既に認めているが、これらについては引き続き検討中である。

3.5 洗煙排水への適用

CAA を用いて新潟大学の有機溶剤焼却用の噴霧燃焼炉の洗煙排水¹⁸⁾中のフッ化物イオンの吸着除去を二、三の異なる方法で試み、その結果を次に示す。用いた洗煙排水の pH は 8.0 で、排水は塩化物イオン $31,000\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、硫酸イオン $4,900\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、フッ化物イオン $70\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の割合で含み、対応する陽イオンのほとんど全部がナトリウムイオンであった。

3.5.1 洗煙排水の pH を調整する方法

Fig. 8 には CAA のカラムに pH 8.0 の洗煙排水をそのまま通した場合 (a)、洗煙排水の pH を硫酸を加えて 7.0 に調整後通した場合 (b) 及び硫酸で pH を 5.5 に調整後通した場合 (c) の結果を示した。又それらに対応する pH 変化も図中に示した。

a の場合はフッ化物イオンの吸着量が著しく少ない。この原因の一つとして流出液の pH に関係すると考えられる。流出液の pH は最初 7.1 から次第に上昇し 8.8 まで上る。そこで流出液の pH を下げるために、濃硫酸を加えて洗煙排水の pH を b, c の如く pH を下げるに従って、流出液の pH も低下し、それに伴いフッ化物イオンの吸着量も増大し、流出液中のフッ化物イオン濃度が $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ となる流出液量は a の場合が 63ml であったのに対し、c の場合では 217ml と 3.4 倍に増えた。図には示していないが、洗煙排水の pH を更に低い 5.0 及び 4.5 にした場合の流出液のフッ化物イオン濃度が $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ となる液量は前者の場合では 140ml、後者の場合で 77ml と減少するので、洗煙排水の pH を 5.5 に調節する場合が最も良い結果となった。従って、塩化物イオンが多量に共存するフッ素含有排水を CAA が充填されているカラム法で吸着処理する場合、排水の pH をやや酸性側に調整するのが良い。ところで、pH を 3.5 に調整した洗煙排水を AA が充填されたカラムに通した場合の処理量は CAA による最大処理量の約 42% であった。

先に示した Table 1 のバッチ法の結果では CAA によるフッ化物イオンの吸着は共存する塩化物イオンの影響を受けなかったが、カラム法による洗煙排水の処理では大きな影響を受けている。これはカラム上部では主としてフッ化物イオンが選択的に吸着されるが、カラム下部ではフッ化物イオンは存在せず、代って多量に共存する塩化物イオンが吸着するためと考えられ

る。ちなみに、使用済みのCAA2.0gを充填したカラムに2%硫酸アルミニウム溶液35mlを通すと、吸着した塩化物イオンが溶出し、その量は109mgにも達した。

3.5.2 硫酸アルミニウム溶液を用いる方法

pH8.0の洗煙排水をそのままCAAのカラムに通過させ、流出液中のフッ化物イオン濃度が $25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ となったら処理を停止し、CAAカラムに2%の硫酸アルミニウム溶液35ml (pH=3.5)をSV=10で通過させ、次に水350mlをSV=80で通す。この操作ではCAAに吸着したフッ化物イオンは溶出しないが、アルカリ側に移動した使用済みCAAを酸性側に移動させ、同時に吸着した塩化物イオンを溶出させる効果がある。

このように調整したCAAを用いた洗煙排水の破過曲線をFig. 9の曲線aに示した。それによると、流出液中のフッ化物イオン濃度が $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ となる溶出液量は49mlとなり、Fig. 8のaの場合の63mlより減少するが可能であった。図の曲線bは更にもう一回硫酸アルミニウム溶液で調整したCAAを用いた破過曲線で、吸着量は次第に減少する。図中の曲線cは曲線bの場合の使用済みCAAを2%水酸化ナトリウム水溶液と2%硫酸アルミニウム溶液を用いて再生したCAAによる破過曲線である。即ち、pH8.0の洗煙排水をそのまま使用する場合には吸着量が少ないので2%硫酸アルミニウム溶液で調整して再使用するのが効果的のようである。

Fig. 9 Breakthrough curves of CAA adjusted by 2%-aluminium sulfate solution.

- a : first adjustment
- b : second adjustment
- c : regenerated by 2%-NaOH soln. and 2%-H₂SO₄ soln.

3.5.3 バッチ法による処理

洗煙排水100mlに対し、CAAを0.5、0.7、1.0、1.2、1.5gの割合で加え、25℃の恒温水槽中で72時間振とうした。pHの変化は僅かであったが、時々希硫酸の1滴を加えて排水のpHを常に6.0に調整した。この場合の吸着量をFig. 10の直線aで示した。このフロインドリッヒ型の吸着等温線はFig. 4のフッ化ナトリウム溶液に対する吸着等温線とほぼ一致するので共存イオンの影響を受けずに処理可能である。図より排水基準の $15\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を平衡濃度にとると、吸着量は吸着剤1g当り10mgとなるので、濃度 $70\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ のフッ素含有の洗煙排水1m³を処理するには、CAAは5.5kg必要となる。

このバッチ法のもう一つの特色は、使用済みのCAAを2%水酸化ナトリウム水溶液で吸着したフッ素を溶出させ、次いで水洗するだけでも再使用が可能で、再生時間を半分に短縮できる点である。Fig. 10の直線bは使用済みのCAAをカラムに詰め、2%水酸化ナトリウム溶液35mlで、フッ化物イオンを溶出させ、350mlの水で洗浄し、調整操作を省略して再生したCAAを用いた場合の吸着等温線である。洗煙排水100mlに再生したCAAを0.6~1.0gの割合で加え、pHを6.0に保持しつつ、72時間後の吸着量をバッチ法で求めた。直線bで1.0gのCAAを用いた処理の場合、フッ化物イオンの吸着量は $6.0\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、未使用のCAAによる直線aの場合には $6.7\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ であったので吸着量は90%に減少した。しかし、再生の時間を半分にできる効果があり、洗煙排水の処理として最も適当な処理法と思われる。なお、図には示していないが、もう1回再生使用したCAAを用いた同様の実験では

Fig. 10 Adsorption isotherms of CAA at 25°C in the case of the treatment of scrubber blowdown water.

- a : fresh CAA
- b : regenerated by 2%-NaOH soln.
- c : regenerated by 2%-ammonium soln.
- d : regenerated by 2%-NaHCO₃ soln.

bの場合とはほぼ同一となり、それ以上の劣化は認められなかった。図中には上記の2%水酸化ナトリウム水溶液で再生した場合の吸着量の他に、2%アンモニア水や2%炭酸水素ナトリウムだけによる再生の結果もそれぞれ直線c, dで示したが、2%水酸化ナトリウム水溶液ほどの良い結果とならなかった。

4. む す び

市販の活性アルミナ1.0gに硫酸チタン(IV)水溶液をチタン換算で5.0mgの割合で吸収させ、これを400℃で2時間加熱することによりフッ化物イオン処理用の吸着剤(CAA)を新たに調製した。

上記のCAAを用いたバッチ法の試験結果より、CAAの吸着量をpH7.0で比較すると、市販の活性アルミナより約2倍増加した。又、硫酸イオンと塩化物イオンを4.0%の濃度まで共存させても、フッ化物イオンのCAAへの吸着量は共存しない場合と比べて変化しなかった。更に、フッ化物イオンの外にヘキサフルオロケイ酸なども吸着処理が可能であったことから、各種フッ化物含有排水の処理にも充分期待がもてる。

カラム法の試験結果より、CAAによるフッ化物イオン含有排水の処理量は流出液の濃度で $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ まで処理するとすれば、市販の活性アルミナに比べて42倍もの量に達した。吸着済みのCAAの再生をカラム法で種々検討した結果、2%アルミン酸ナトリウム溶液と0.5%硫酸を用いて再生するのが良く、この方法で再生すると処理量は調製直後のCAAの処理量の72%まで回復した。

CAAを充填したカラム法で、フッ化物イオンの他に塩化物イオンなどが極めて多量に共存する洗煙排水の処理量を最大にするには、その排水のpHを5.5に調整するのが良いが、塩化物イオンが共存しない場合に比べて、処理量は大幅に減少する。このような場合、むしろpHを6に保持してバッチ法で処理するのが良い。又、この場合のCAAの再生には2%水酸化ナトリウム溶液だけで良く、CAAの劣化も少なく、繰り返し使用が可能である。

(一部は日本化学会第53秋季年会、1986年10月、名古屋にて講演)

(原稿受理 昭和62年6月20日)

引用文献

- 1) 守谷雅文, 西村朗, 井町臣男, 上條公子(1984) 重金属およびフッ素含有廃水の処理の最近の動向, PPM, No. 4, 14-26.
- 2) 恵藤良弘, 高土居忠(1978) フッ素含有廃水の高度処理法, 用水と廃水, 20, No. 6, 667-674.
- 3) 山下申, 加藤達雄, 中原啓介, 佐藤秀美(1984) 弗素系成分含有廃水の処理方法, 公開特許公報, 昭59-120287(昭59年7月11日).
- 4) 恵藤良弘, 鈴木由美(1985) フッ化物および硫酸イオン含有水の処理方法, 公開特許公報, 昭60-90092(昭60年5月21日).
- 5) 佐分利治, 小松清, 寺沢則夫(1985) フッ素含有廃水の処理方法, 公開特許公報, 昭60-241988(昭60年11月30日).
- 6) 真島美智雄, 田口洋治, 小柳聡, 湯保和弘(1986) チタン(IV)含有活性アルミナ複合体を用いた各種リン酸塩の吸着除去, 水処理技術, 27, No. 9, 597-604.
- 7) 水沢化学工業株式会社工場技術課(1976) Neobead-Dによるリン酸イオン, フッ素イオンの除去, 技術資料, 昭和51年2月5日.
- 8) 向井藤利(1981) 磷酸イオンを吸着した活性アルミナからの磷酸イオンの脱着に際しての吸着剤中のアルミニウム成分の溶出防止法, 特許公報, 昭56-43780(昭56年10月15日).
- 9) W.W. Choi and K.Y. Chen (1979) The Removal of Fluoride from Waters by Adsorption, *Jour. AWWA*, No. 10, 562-570.
- 10) 環境庁企画調整局環境影響審査課編(1985) IC産業環境保全関連資料, 日本環境衛生センター, 川崎.
- 11) K.K. Panday, G. Prasad and V.N. Singh (1984) Removal of Cr (VI) from Aqueous Solutions by Adsorption on Fly Ash-Wollastonite, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 34A, 367-374.
- 12) M.A. Anderson and A.J. Rubin (1981) Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces. Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, Michigan.
- 13) K.W. Perrott, B.F.L. Smith and R.H.E. Inkson (1976) The Reaction of Fluoride with Soils and Soil Minerals, *J. Soil Science*, 27, 58-67.
- 14) W.Y. Yee (1966) Selective Removal of Mixed Phosphates by Activated Alumina, *Jour. AWWA*, No. 2, 239-247.
- 15) 浦野紘平, 花野健蔵, 高橋正雄(1986) 水中のリン除去方法, 公開特許公報, 昭61-64388(昭61年4月2日).
- 16) 立川裕隆, 浦野紘平(1986) アルミナ系吸着剤によるりん除去方法(2), 第20回水質汚濁学会講演集, 21-22, 3月, 東京.
- 17) 真島美智雄, 田口洋治, 小柳聡, 小松聡(1985) 活性アルミナ複合体によるフッ化物イオンの吸着除去, 支部合同新潟地方大会講演要旨集, 19, 7月, 新潟.
- 18) 真島敏行, 高月紘(1986) 洗煙水中のフッ素処理-CaF₂共沈法, 第2回廃棄物処理技術分科会要旨集, 30-33, 7月, 京都.

チタン添加活性アルミナ複合体による排水中のフッ素の吸着処理法

真島美智雄* 田口 洋治** 小柳 聡* 小松 聡*

* 新潟大学工学部応用化学科 ** 新潟大学工学部化学工学科

〈水質汚濁研究 Vol.10 No.8 (1987) pp.503~510〉

排水中のフッ素を活性アルミナで吸着処理する場合、活性アルミナへの吸着量はフッ素を含有する排水の pH の影響を強く受ける。一般的に、液が酸性である場合に活性アルミナによるフッ素の吸着量は最大となる。そこで、排水の pH が中性付近にある場合に吸着量の多いチタン添加の活性アルミナ複合体を調製した。即ち、市販の活性アルミナ1.0g 当りに硫酸チタン (IV) 水溶液をチタン換算で5.0mg の割合で含浸させ、400℃で2時間加熱し、複合体を調製した。

バッチ法による試験から、この複合体は排水の pH が7 のとき最大吸着量を示すことが確認され、同一 pH で調製前の活性アルミナに比べ、吸着量は約2倍に増加した。フッ化物イオンの他に硫酸イオンや塩化物イオンが4%程度共存しても、吸着量への影響はなかった。カラム法の試験から、処理後の流出液濃度を $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ とすると、排水の処理量は活性アルミナの42倍となった。

○本誌7月号433ページ左段下に脱行部分があり、著者の方をはじめ読者各位に御迷惑をおかけ致しましたことを深くお詫び申し上げます。また、本誌巻末に脱行部分をシールにしてとじこんでありますので、7月号脱行部分にお貼り下さい。