

無機系吸着剤を凝集助剤とした排水中の有害イオンの沈殿処理 —フッ素イオンの除去—

上條 幹人・三井由香里・鮎澤 信家・鈴木 喬*

Precipitation Treatment of Toxic Ions in waste water by using Inorganic Adsorbents as Supporting Coagulants

—Removal Characteristics of Fluoride Ion—

Mikito KAMIJO, Yukari MITSUI, Nobuie AYUZAWA and Takashi SUZUKI*

要 約

めっき排水中のフッ素イオンの除去法を検討した。

フッ素は、pH値を3付近に調整しためっき排水に、凝集助剤として八ヶ岳系火山灰土壌を用いることで、良好に除去されることが明らかになった。この結果を基に、排水処理装置を試作して、実排水に対する低負荷型の排水処理方法の可能性を検討したところ、排水基準値を十分クリアできる効果が得られた。

Abstract

The removal methods of fluoride ion in the plating waste water have been examined. Fluoride was efficiently removed when the volcanic ash soil as a supporting coagulant was added to the plating wastewater with adjusted pH value around 3. Based on this result, we proposed a simplified waste water treatment system having the possibilities to lower costs and to achieve high efficiency, and then it could get the effect which could clear drainage standard value fully with the system.

1. 緒 言

平成11年2月22日付けで水質汚濁防止法、および地下水の水質汚濁に係わる環境基準の一部改正にともない、フッ素0.8mg/L、ホウ素1mg/L、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素10mg/Lの環境基準が決定した。これに伴いフッ素の排水基準値は8mg/Lとなり平成13年7月1日より施行された。ただしこの排水基準値は3年間の暫定基準値が各業種に設けられている。これらの改正に伴い山梨県公害防止条例も一部改正が行われ、排水基準値は以下ようになった。

- ① 1日の排水量が 20m^3 以上の事業所については1mg/L(新設の事業所の場合)、5mg/L(既設の事業所の場合)。
- ② 1日の排水量が 20m^3 未満の事業所については8mg/L。

表面処理業界では、めっき薬品や前処理剤、pH調整剤として多くのフッ化物を使用しているが、既存の中和凝集

沈殿法のみでは、これらの規制値をクリアするのは困難な状況である。従って、新たな処理方法を導入せざるを得ないが、排水中に陰イオンとして存在しているフッ素やホウ素は系中の成分によっては複雑な形態をしており、一般的な吸着剤での処理は困難とされている。このような状況から、平成12年度はホウ素を対象として各種吸着剤による処理を検討したところ、八ヶ岳系火山灰土壌の添加によって良好に沈殿処理できることが明らかとなった。13年度は、フッ素に対してもホウ素と同様に現状の中和凝集沈殿法で、無機系吸着剤を凝集助剤として用い、新たな処理施設を設置することのない、低負荷型フッ素除去法の確立を目的とした。

2. 実験方法

2-1 各種吸着剤によるフッ素の除去挙動

実験に使用した試薬は全て市販の特級品である。まず、フッ素イオン標準液(株和光純薬工業製、1000mg/L)を希釈し、フッ素として30mg/Lを含む水溶液を調製し、200mlを試験液とした。これらの試験液に各種無機系吸着剤と

*1 山梨大学工学部(甲府市武田4-3-11)

して、八ヶ岳系火山灰土壌、市販活性白土、市販骨炭、市販骨灰、市販けい藻土、市販活性炭および石垣島珊瑚砂をそれぞれ0.5g添加し、上澄み液の濃度をイオンメータ（株）堀場製作所製 F-24）により検量線法にて分析を行いフッ素の除去量を算出した。

2-2 各pHにおけるフッ素の除去挙動

フッ素として10mg/L, 30mg/L, 50mg/L, 70mg/L, 100mg/Lを含む水溶液に対して、0.1M HCl溶液、および0.1M NaOH溶液を用いて、pHを3, 5, 7, 9, 10, 11に調整し、各pH溶液200mlを試験液とした。これらの試験液に八ヶ岳系火山灰土壌、市販活性白土、市販骨炭をそれぞれ0.5g添加し、30℃で3時間攪拌反応させ、2-1と同様にしてフッ素除去量を求めた。

2-3 凝集沈降特性の検討

2-1, 2-2の結果を基にして、固液分離を図るための凝集試験を行った。15mg/Lのフッ素水溶液のpH値を3に調整し、試験液500mlに対して、八ヶ岳系火山灰土壌1.25g、および3種類の高分子凝集剤（アニオン系、カチオン系、ノニオン系）を5mg/L, 10mg/L, 15mg/L, 20mg/Lとなるように加えて計12サンプルの試験液を作製した。これらの溶液と凝集試験装置（Ebara Jar Tester）を用いて、10分間、100rpmで攪拌した後、10分後および1時間後に沈降深さを測定し、それぞれの沈降速度を求めた。高分子凝集剤としては、カヤフロック（株）製のA-195（弱アニオン系）、A-230（中アニオン系）、N-200（ノニオン系）およびC-599-1R（カチオン系）を使用した。

2-4 試作排水処理装置によるフッ素除去挙動の検討

中和凝集沈殿実験を行うため、排水処理装置を試作した。この装置を使用し、フッ素を含有するA社のめっき実排水に対して、八ヶ岳系火山灰土壌を添加して実験を行った。フッ素の除去特性は最終放流水を200mlずつ採取し、イオンメータによりフッ素濃度を分析し検討した。

3. 結果と考察

3-1 各種吸着剤によるフッ素の除去挙動の検討

フッ素30mg/Lを含有する試験液200mlに各種無機系吸着剤を添加し、いずれの吸着剤がフッ素の除去に効果的であるかを検討した。図1には経時変化に対する各種無機系吸着剤でのフッ素の除去挙動を示した。図1から明らかなように、フッ素は各種無機系吸着剤のうち、八ヶ岳系火山灰土壌、市販活性白土および市販骨炭では吸着除去されたが市販骨灰、市販けい藻土、市販活性炭および石垣島珊瑚砂では全く除去されないことがわかった。また、フッ素除去量は図からわかるように1時間後すでに平衡に達していると考えられたが、後述する以下の実験では、攪拌時間は3

時間とした。

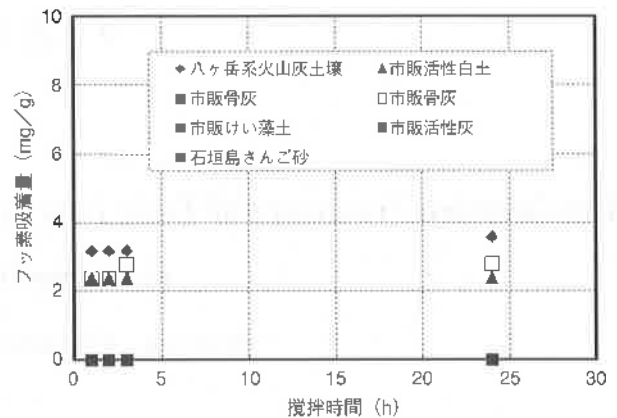


図1 各種吸着剤によるフッ素の除去挙動

3-2 各pHにおけるフッ素の除去挙動

フッ素として10mg/L, 30mg/L, 50mg/L, 70mg/L, 100mg/Lを含む水溶液のpH値を3, 5, 7, 9, 10, 11に調整した試験液に八ヶ岳系火山灰土壌、市販活性白土、市販骨炭を添加したときのフッ素除去特性を検討した。図2はフッ素溶液50mg/Lに対したときの結果を示す。このような結果は、10mg/L, 30mg/L, 70mg/L, 100mg/Lの場合においても同様の傾向であった。このことから、いずれの吸着剤においても、フッ素は溶液のpH値を3付近に調整したときに最も良好に除去されることがわかった。また、フッ素の除去量は八ヶ岳系火山灰土壌>市販骨炭>市販活性白土の順であった。

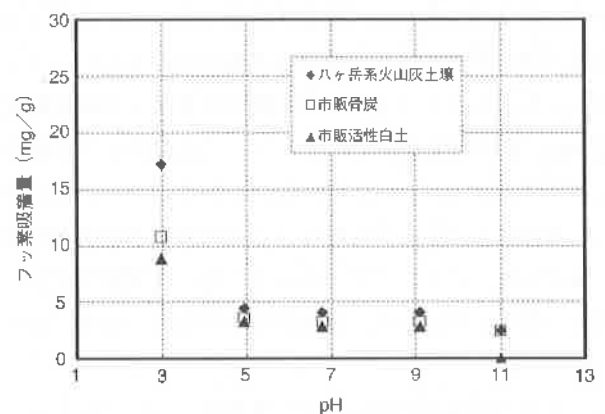


図2 各pHにおけるフッ素の除去挙動

これら3種類の吸着剤によるフッ素除去挙動をフロイントリッヒの吸着等温式（式1）に当てはめて検討した。その結果を図3, 図4および図5に示す。フロイントリッヒの吸着等温式は一般的に吸着現象を示す式として知られており、定数Kが大きいほど吸着除去特性が良い。いずれの吸着剤においてもpH値が3のときにフッ素の除去効果が良

好であることが明らかで、八ヶ岳系火山灰土壌ではその値が4.41 (pH3のとき) で最も大きなK値を示した。

$$q = KC^{1/n} \text{ (式1)}$$

q : 吸着剤 1g 当たりの吸着量 (mg/g)

C : 平衡濃度 (mg/L)

K, 1/n : 定数

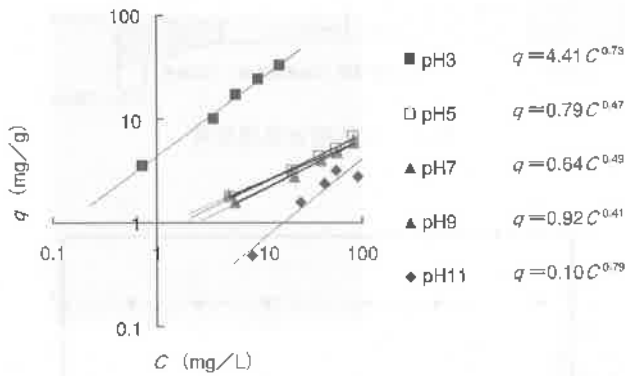


図3 吸着等温線 (八ヶ岳系火山灰土壌)

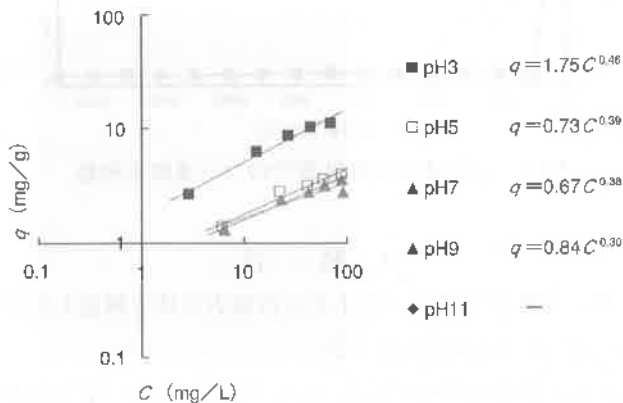


図4 吸着等温線 (市販活性白土)

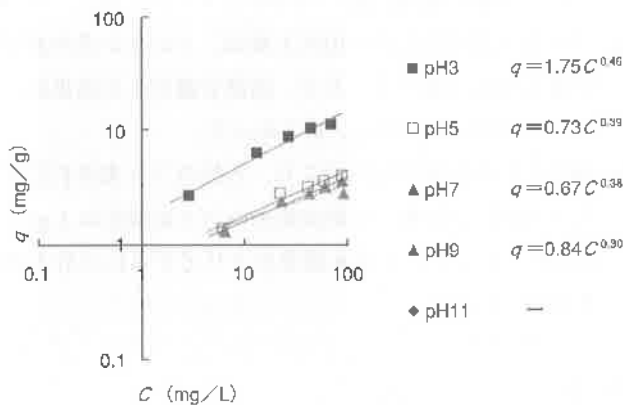


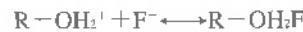
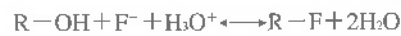
図5 吸着等温線 (市販骨炭)

八ヶ岳系火山灰土壌は吸着剤としてリンの吸着^{11, 21)}やホウ素の吸着²¹⁾に効果があることが既に知られており、アロフェン^{11, 21, 22)}と呼ばれる $1 \sim 2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$ を主体と

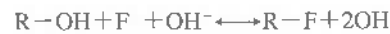
する水和アルミノケイ酸塩^{21, 22)}を主成分としている。八ヶ岳系のアロフェンは、比表面積 $213 m^2/g$ 、全細孔容積 $0.292 cm^3/g$ と多孔質であり、平均細孔直径が $4 nm$ と大きいため、半径の大きなイオンも取り込むことができる構造をしている。このような特性から、八ヶ岳系火山灰土壌によってフッ素が良好に除去されたものと考えられる。

また、アロフェンは変異荷電を有している²¹⁾ことからpH値によってイオンの吸着除去量が異なったものと考えられ、八ヶ岳系火山灰土壌とフッ素イオンとの吸着反応をイオン交換反応として酸性条件下、塩基性条件下で、それぞれ以下のように検討した。

■酸性条件下



■塩基性条件下



まず、酸性条件下では、アロフェンの有する水酸基とフッ素イオンのイオン交換反応が起こる。また、この反応は H^+ と OH^- との中和反応により反応が促進される。さらに同時に、アロフェンの吸着サイトに H^+ が取り込まれ、この H^+ にフッ素イオンが付加される反応が起こると考えられる。一方、塩基性条件下では、溶液中に多量に存在する水酸化物イオンがフッ素イオンの競争対イオンとして働くため吸着反応の進行が妨げられると思われる。このようなことから、図2に示したようにpH値の違いによるフッ素の除去量が異なるものと考えられる。

3-3 凝集沈降特性の検討

3-2 までの検討により、フッ素はpH値を3付近に調整した溶液中に、八ヶ岳系火山灰土壌を添加することによって、最も良好に吸着除去されることが明らかになった。そこでこの条件の下で中和凝集沈殿処理を行うことを検討した。表1は、pH値3の試験液500mlに、凝集助剤として、八ヶ岳系火山灰土壌1.25gを加え、さらに高分子凝集剤(アニオン系、カチオン系、ノニオン系)を、それぞれ5mg/L、10mg/L、15mg/L、20mg/L添加して、一定時間攪拌させたときの沈降特性を示す。表1からわかるように、高分子凝集剤として、ノニオン系(N-200)を用いたときに、フロックは最も大きくなり中和沈降性での凝集効果は良好であることがわかった。沈降速度は添加量の違いによらず85cm/hrと一定であった。一方、A-195(弱アニオン系)では若干の凝集効果が見られたもののフロックが小さく、A-230(中アニオン系)、C-599-1R(カチ

表1 高分子凝集剤による沈降特性

高分子凝集剤	添加量	5	10	15	20
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
A-195 (弱アニオン)	凝集性	優	フロック小	フロック小	フロック小
	10分後の沈降長さ (cm)	85	85	85	85
	1時間後の沈降長さ (cm)	85	85	85	85
A-230 (中アニオン)	凝集性	なし	なし	なし	なし
	10分後の沈降長さ (cm)	—	85	85	80
	1時間後の沈降長さ (cm)	—	85	85	85
N-200 (ノニオン)	凝集性	フロック大	フロック大	フロック大	フロック大
	10分後の沈降長さ (cm)	85	85	85	85
	1時間後の沈降長さ (cm)	85	85	85	85
C-599-1R (中カチオン)	凝集性	凝集性なし			
	10分後の沈降長さ (cm)	—			
	1時間後の沈降長さ (cm)	—			

オン系)では良好な凝集性が認められなかった。これらのことから、pH値を3に調整したフッ素を含有する排水処理において、フッ素と反応した八ヶ岳系火山灰土壌は、5~20mg/Lという少量のアニオン系高分子凝集剤を添加することによって効果的に沈殿することがわかった。通常、固形分の単純沈降の場合、50cm/hr沈殿すれば固液分離の目的を達すると言われている²⁾。このことから、ノニオン系高分子凝集剤の添加による中和沈殿分離は十分可能であると考えられる。

3-4 試作排水処理装置によるフッ素除去挙動の検討

以上の結果を基に、中和凝集沈殿用の排水処理装置を試作し、実際にA社のめっき工程から排出されるフッ素を含有する実排水の処理を行った。試作装置は図6に示すようにpH調整槽(1370ml)、吸着凝集槽(2560ml)、沈殿槽(2560ml)から構成されている。まず被処理水を貯槽①に貯め、次いでpH調整槽②に供給し、HCl等によりpH値を3に調整した後、凝集槽③に移送した。凝集槽③で凝集剤としての八ヶ岳系火山灰土壌と高分子凝集剤を所定量だけ添加して攪拌を行った。被処理液は2L/hの速度で供給するように流量調節し、八ヶ岳系火山灰土壌の添加量は10g/Lとした。また、高分子凝集剤にはN-200(ノニオン系)を用い、添加量は10mg/Lとした。沈殿槽④ではそのまま静置して凝集固形分と上澄液を分離し、上澄液をオーバーフローさせて最終放流槽⑤に移送した。ここで得られた流出液を200mlずつ採取し、イオンメータによりフッ素濃度の分析を行い、フッ素除去特性を検討した。図7はA社における実排水中のフッ素の除去挙動を示したものである。実排水のフッ素の初期濃度は12.4mg/Lであった。図7から分かるように、最終放流水のフッ素濃度は流出液3000mlまではほぼ一定で、1mg/L以下であり、排水基準値をクリアするに十分な効果が得られた。

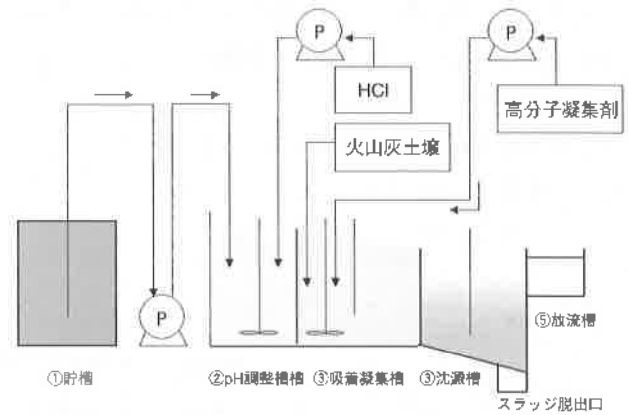


図6 試作排水処理装置

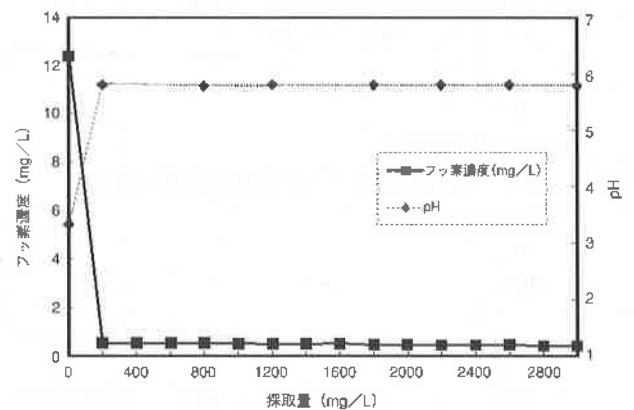


図7 試作排水処理装置でのフッ素除去挙動

4. 結 言

めっき排水中のフッ素イオンの除去方法を検討した結果、次のような結論を得た。

- (1) 八ヶ岳系火山灰土壌は、めっき排水中のフッ素の除去剤として有効である。
- (2) 八ヶ岳系火山灰土壌を凝集剤とする中和凝集沈殿法で、フッ素の処理に適したpH値は3付近である。
- (3) フッ素を取り込んだ火山灰土壌は、ノニオン系の高分子凝集剤を添加することで、固液分離がより効果的となり、沈殿速度は85cm/hrであった。
- (4) 試作した排水処理装置により、A社のフッ素含有実排水を処理した結果、最終放流水のフッ素濃度は1mg/L以下となり排水基準をクリアするに十分な効果が得られた。

参考文献

- 1) 鮎澤信家：表面技術協会誌，35（1988）
- 2) 鮎澤信家，鈴木喬：石膏石灰学会誌，14，153（1988）
- 3) 上條幹人，有泉直子，三井由香里，長田文，鮎澤信家：山梨県工業技術センター研究報告，15，10（2001）
- 4) 日本粘土学会編：土壌の吸着現象，博友社

- 5) WADA,K, J.B.DIXON, and S.BEED : Minerals in Soil Environment,
Soil Sci. Soc.Am.,Madison,Wis., p603 (1977)
- 6) 日本土壤肥科学会編：土壌の吸着現象, p25 (1981)
- 7) 日本工業用水協会編：水処理実験法, p53 (1973)