

Si-Al-Mg 系複合含水酸化物のフッ化物イオン吸着能力再生特性

桑原 智之・福井 惇・前野 真一・佐藤 利夫
(島根大学生物資源科学部)Regeneration Properties of Fluoride Ion Adsorption Ability
with Si-Al-Mg Mixed Hydrous OxideTomoyuki KUWABARA, Atsushi FUKUI, Masakazu MAENO and Toshio SATO
(Faculty of Life and Environmental Science, Shimane University, 1060 Nishikawatsu-cho,
Matsue-shi, Shimane 690-8504)

Si-Al-Mg mixed hydrous oxide with Si : Al : Mg = 0.1 : 0.1 : 0.8 as molar ratio of the metallic element can adsorb fluoride in hot spring water effectively. In this study, the regeneration method of Si-Al-Mg mixed hydrous oxide for the fluoride adsorption ability was investigated, and the most suitable regeneration solution was selected. Regeneration examination for adsorption ability was conducted using the Na₂CO₃, Na₂SO₄, MgSO₄·7H₂O, MgCl₂·6H₂O, NaCl and NaOH aqueous solution which varied in the concentration. As the result, NaOH aqueous solution was the highest regeneration rate in regeneration solutions and understood that an alkaline aqueous solution was suitable for the regeneration solution. Adsorption and desorption were carried out using NaOH and NaOH-NaCl mixture repeatedly, and the desorption rate and the regeneration rate were evaluated.

As the result, the desorption rate and the regeneration rate of NaOH-NaCl mixture regeneration solution were higher than those of NaOH, and it was found that the NaCl participated in regeneration of the adsorption ability. The desorption rate is more than 60%, and the regeneration rate maintained in approximately 80% until 6 times in NaOH : NaCl = 1.5 : 1.5 (mol·kg⁻¹). Therefore, the regeneration of the ability for fluorine adsorption of Si-Al-Mg mixed hydrous oxide was accomplished by NaOH-NaCl mixture solution, and it was revealed that it could be reused several times.

(Received Mar. 30, 2015)

(Accepted Apr. 24, 2015)

Key words : Mixed hydrous oxide, Fluoride, Hot spring wastewater treatment, Inorganic adsorbent, Regeneration

1 はじめに

高濃度のフッ素を含有する水の摂取によって、斑状歯の発生や骨へのフッ素沈着が生じる。日本では1999年にWHO飲用水質ガイドラインや水道水水質基準等を参考に環境基準が設定されたことを受け、2001年の水質汚濁防止法改正では、「ふっ素およびその化合物」(以下「フッ素」という)の一律排水基準が8 mg·dm⁻³以下(海域への排出は15 mg·dm⁻³以下)に設定された。一部業種に暫定措置として設けられていた暫定排水基準は3年ごとに見直され、2013年7月の見直し時点における対象業種は残り4業種となっている。

現在、暫定排水基準が設定されている業種の一つに

温泉を利用する旅館業(以下、温泉旅館業とする)がある¹⁾。2013年の暫定排水基準見直しにより、条件によって15 mg·dm⁻³または50 mg·dm⁻³であった基準に、新たに30 mg·dm⁻³の基準が追加された。これらの基準は泉源利用の歴史的な背景や掘削の有無、排水量などを勘案して適用され、より複雑な区分になったことから、温泉旅館業から排出されるフッ素が問題視されているにも関わらず、有効な対策をとれない現状が推察できる。温泉に含まれるフッ素は温泉定義における含有物の一つであり、国内の多くの温泉に含まれているが、温泉排水のように夾雑物質が多い条件下での低濃度フッ素除去は難しく、現状では適当な処理方法が見つかっていない²⁾。したがって、個人経営レベルの小規模な温泉旅館にも設置可能な廉価かつコ

ンパクトで、安定した処理能力を発揮する高度フッ素除去技術を確立する必要がある。

温泉排水に含有する低濃度フッ化物イオンを一律排水基準以下まで効率よく除去する技術として吸着法に着目した。現在、フッ化物イオン吸着剤としてセリウム系吸着剤が実用化されている^{3),4)}。セリウム系吸着剤はフッ化物イオン吸着の最適 pH 域が 3~4 と低いことから、酸性泉の処理であれば非常に有利な吸着剤である。一方、リン酸イオンを比較的吸着しやすいことから、生活雑排水と混合排出される温泉排水を対象とした場合は本来有するフッ化物イオン吸着性能を十分に発揮できない可能性がある。さらに希土類を利用した吸着剤は総じて高価なため、より安価でフッ化物イオンに対する選択性の高い吸着剤が求められる。

筆者らは、これまでに多価金属の複合含水酸化物に関する研究を重ねている^{5)~8)}。構成金属元素をクラーク数の高いものから選出することにより、自然の物質循環に組み込まれやすい化学組成、いわゆる環境親和性の高い吸着剤となり、さらにコストも低く抑えることができる。金属元素種としてケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)の3種類を選定して合成した Si-Al-Mg 系複合含水酸化物(以下、Si-Al-Mg 系試料とする。)のうち、Si : Al : Mg のモル比が 0.1 : 0.1 : 0.8 の試料は、層状構造を有する陰イオン吸着剤として機能する。吸着特性として、フッ化物イオンに対する選択性が高く、炭酸イオンに対する選択性が低いこと^{7),8)}、さらに他の多価金属を用いた複合含水酸化物に比べてフッ化物イオン吸着時に構造の崩壊が少ないことが挙げられる⁹⁾。また、多成分が共存する実際の温泉水を用いた吸着試験でもフッ化物イオンを低濃度まで吸着除去できることを明らかにしている¹⁰⁾。一方、Si-Al-Mg 系試料をフッ素の吸着処理技術として適用するにあたり、コスト削減は重要な研究開発課題である。ランニングコストを低減するためには吸着剤の繰り返し利用することが求められ、そのためには吸着平衡に達した吸着剤の再生処理が必要となる。

Si-Al-Mg 系試料の主要構成成分相はハイドロタルサイト様化合物である⁶⁾。ハイドロタルサイトのリン酸イオン吸着能力再生は薬液再生法を適用できる^{11),12)}ことから、同様にフッ化物イオンを吸着した Si-Al-Mg 系試料のフッ素吸着能力の再生も薬液再生法で達成できる可能性が高い。すなわち、Si-Al-Mg 系試料のフッ化物イオン吸着機構が層間の陰イオンとのイオン交換反応であれば、可逆的な反応により他の陰イオンと Si-Al-Mg 系試料に吸着されたフッ化物イオンとの交換反応が生じて吸着能力が再生されることになる。本研究では吸着したフッ化物イオンの脱離と

Si-Al-Mg 系試料の吸着能力再生を同一薬液で行う一液再生法について、薬液の種類と濃度が脱離率と再生率に及ぼす影響についてバッチ法により検討した。

2 実験方法

2.1 Si-Al-Mg 系試料の合成

Si-Al-Mg 系試料の合成は中和沈殿法により行った。Na₂O·SiO₂(ケイ酸ナトリウム溶液 3 号, キンダ化学), AlCl₃·6H₂O(試薬特級, 和光純薬工業, 以下、試薬はこれと同様である。)および MgCl₂·6H₂O の所定量を 0.05% HCl 0.1 dm³ に溶解させ、この混合酸性水溶液と 6 mol·dm⁻³ NaOH を pH11.5~12.0 の範囲を保ちつつ、かくはんしながら同時滴下した。生成したスラリーを 40 分間かくはんして均質化させた後、40°C で 24 時間静置した。このスラリーを遠心分離(8.0×10³ rpm, 15 min)した後、沈殿物を回収して 80°C で 12 時間乾燥させ、粉碎後、スラリーの約 5 倍容量の精製水(JIS K 0557「用水・排水の試験に用いる水」A4 グレード)を用いて洗浄した。これを 80°C で 24 時間乾燥させ、粉碎後、100 メッシュふるいを用いて分級した。試料はシリカゲルの入ったデシケーター内で保管し、以下の試験に供した。

なお、Si-Al-Mg 系試料の実際の金属元素組成比は JIS R 5202「ポルトランドセメントの化学分析方法」に記載の過塩素酸溶解法により試料を溶解して測定した。その結果、Si : Al : Mg 比は 0.10 : 0.10 : 0.80 であり予定の組成と一致した。また、Si-Al-Mg 系試料の構成成分相を粉末 X 線回折装置(Rigaku, SmartLab)により同定した結果、ハイドロタルサイト様化合物を主要成分相とするピークが確認でき(図 1)、陰イオン交換能を有することが示された。また、ピークの一部に水酸化マグネシウムが確認され、ハイドロタルサイト様化合物の基本構造に取り込まれな

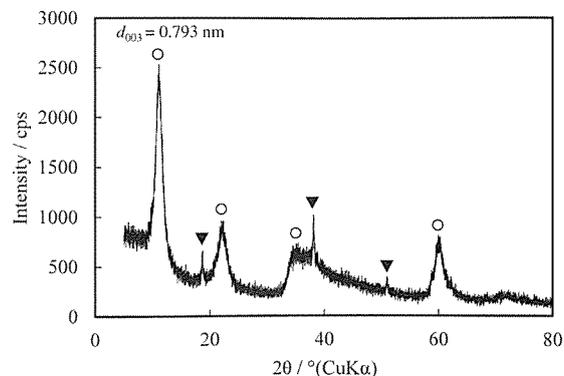


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Si-Al-Mg mixed hydrous oxide.

○ : Hydrotalcite like compound, ▼ : Mg(OH)₂

った一部のマグネシウムは水酸化マグネシウムとして存在することが示された。

2・2 フッ化物イオンの脱離・吸着能力再生特性の検討

2・2・1 フッ素吸着型 Si-Al-Mg 系試料の作製

フッ化物イオンを吸着した Si-Al-Mg 系試料(以下、フッ素吸着型 Si-Al-Mg 系試料とする。)の作製はバッチ法で行った。なお、Si-Al-Mg 系試料のフッ化物イオンに対する見かけの吸着平衡到達時間は、1~100 mg·dm⁻³ の範囲において8時間であった¹⁰⁾ことから、フッ素吸着 Si-Al-Mg 系試料作製におけるかくはん時間はそれよりも長い12時間とした。作製方法を以下に示す。

予め500℃、1時間乾燥させた NaF を初期濃度が100 mg·dm⁻³ となるように精製水に溶解させ、0.1 mol·kg⁻¹ HCl と1 mol·kg⁻¹ NaOH を数滴添加して pH7.0±0.05 に調整したものを NaF 試料水とした。この試料水に Si-Al-Mg 系試料を1.0(mass/vol)% となるように添加し、振とう機を用いて190 rpm で定速円形かくはんを行った。12時間後、NaF 試料水中の Si-Al-Mg 系試料を定量ろ紙5種C(ADVANTEC, 5C)を用いてろ集し、ろ紙上の残さを Si-Al-Mg 系試料質量の約40倍量の精製水で洗浄した。洗浄後、ろ紙上の残さを80℃で4時間乾燥させ、乳鉢を用いて粉碎・篩別(100メッシュ)したものをフッ素吸着型 Si-Al-Mg 系試料とした。また、得られたろ液は、孔径0.45 μm のメンブランフィルター(MILLIPORE, JHWP02500)を用いてろ過した後、ろ液のフッ化物イオン濃度をイオンクロマトグラフ法(日本ダイオネクス社、ICS-1600)により測定した。Si-Al-Mg 系試料添加直前の NaF 試料水も同様に測定し、かくはん前後の濃度差から Si-Al-Mg 系試料1gあたりのフッ化物イオン吸着量を算出した。なお、この吸着量には吸着以外の機構で除去されたフッ化物イオンも含まれる。

2・2・2 種々の再生液によるフッ素脱離実験

吸着能力の再生には、吸着したフッ化物イオンを脱離することが必要である。はじめに単一溶液の再生液を用いてフッ化物イオンの脱離を検討し、フッ化物イオン脱離に使用できる薬液選定を行った。交換性陰イオンとなり得るイオンとして炭酸イオン、硫酸イオン、塩化物イオン、水酸化物イオンに着目し、これらが含まれる Na₂CO₃、Na₂SO₄、MgSO₄·7H₂O、MgCl₂·6H₂O、NaCl、NaOH をそれぞれ精製水に溶解して所定濃度の再生液を調製した。調製した各再生液を30 cm³ 容のバイアル瓶に入れ、フッ素吸着型 Si-Al-Mg 系試料を2.5(mass/vol)% となるように添加し、振とう機を用いて6時間、190 rpm で室温にて定速円形か

くはんした。振とう後、再生液を採取し、孔径0.45 μm のメンブランフィルターを用いてろ過し、イオン強度調整剤(TOA-DKK, TISAB-11)を添加したろ液のフッ化物イオン濃度をイオン電極法(TOA-DKK, IM-32P 型)により測定し、フッ素吸着型 Si-Al-Mg 系試料1gあたりのフッ化物イオン脱離率を(1)式により算出した。

$$D = 100(D_n/W) \quad (1)$$

ここで、 D : 脱離率(%), D_n : 脱離操作 n 回目の Si-Al-Mg 系試料1gあたりのフッ化物イオン脱離量(mg·g⁻¹), W : フッ素吸着型 Si-Al-Mg 系試料1gあたりのフッ化物イオン吸着量(mg·g⁻¹)である。

2・2・3 NaOH-NaCl 再生液を用いたフッ素脱離実験

Kawamoto らはリン酸イオンを吸着した Mg-Al-Cl 型ハイドロタルサイトの吸着能力再生を検討した結果、0.25 mol·kg⁻¹/6.00 mol·kg⁻¹ NaOH/NaCl の脱離液と3.68 mol·kg⁻¹ MgCl₂ の再生液を使用した再生方法を提唱している¹¹⁾。Si-Al-Mg 系試料が含有するハイドロタルサイト層間には塩化物イオンが挿入されていると考えられることから、同様に NaOH と NaCl を用いた再生液により高効率の再生ができる可能性が高い。そこで、NaOH-NaCl 再生液の濃度とフッ化物イオン脱離率の関係性を明らかにするために、NaOH と NaCl のモル比を変えた再生液を用いて脱離実験を行った。所定濃度に調製した NaOH-NaCl 再生液を用いて、2・2・2 と同様な方法でフッ化物イオン脱離実験を行った後、フッ素吸着型 Si-Al-Mg 系試料1gあたりのフッ化物イオン脱離率を(1)式により算出した。

2・2・4 NaOH-NaCl 再生液を用いた繰り返しフッ素吸・脱着能力再生実験

2・2・2 および2・2・3 では脱離率を指標にして再生液の組成を検討したが、実際にフッ素吸着能力が再生できているかについては判断ができない。そこで、脱離実験に使用した再生液のうち、高脱離率が得られ、かつ薬液コストを低くできる濃度の低い再生液を選択し、フッ化物イオンの吸着と脱離を繰り返す吸着能力再生実験を行った。Si-Al-Mg 系試料のフッ素吸着能再生特性の評価には、脱離率とともに再吸着試験によって得られる再生率を指標として用いた。

2・2・1 と同様な方法でフッ素吸着型 Si-Al-Mg 系試料を作製し、振とう12時間後の Si-Al-Mg 系試料のフッ化物イオン吸着量を算出した。これを吸着操作とする。つぎに、2・2・2 および2・2・3 の検討結果から選定した再生液にフッ素吸着型 Si-Al-Mg 系試料を2.5(mass/vol)% となるように添加し、振とう機を

用いて 190 rpm で定速円形かくはんした。振とう時間は吸着操作と一致させ、12 時間とした。振とう後、再生液中のフッ素吸着型 Si-Al-Mg 系試料を定量ろ紙 5 種 C を用いてろ集し、定量ろ紙上の残渣をフッ素吸着型 Si-Al-Mg 系試料質量の約 40 倍量の精製水で洗浄した。洗浄後、定量ろ紙上の残渣を 80°C で 4 時間乾燥させ、再生 Si-Al-Mg 系試料とした。得られたろ液は、孔径 0.45 μm のメンブランフィルターを用いてろ過した後、イオン電極法によってフッ化物イオン濃度測定し、フッ素吸着型 Si-Al-Mg 系試料 1 g あたりのフッ化物イオン脱離量および脱離率を(1)式により算出した。これを再生操作とする。その後、再生操作で得られた再生 Si-Al-Mg 系試料を乳鉢で粉碎し、再び吸着操作を行った。この再生操作、再吸着操作を計 6 回にわたり繰り返し行った。また、比較対照として、再生操作を行わず、吸着操作と洗浄のみ行う系も用意した。再吸着操作完了時には(2)式を用いて再生率を算出した。

$$R = 100(W_n/W_1) \quad (2)$$

ここで、 R ：再生率(%), W_n ：再生操作 n 回後の Si-Al-Mg 系試料 1 g あたりのフッ化物イオン吸着量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), W_1 ：吸着 1 回目の Si-Al-Mg 系試料 1 g あたりのフッ化物イオン吸着量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), である。

3 結果および考察

3.1 フッ素吸着型 Si-Al-Mg 系試料のフッ化物イオン吸着量

Si-Al-Mg 系試料のフッ化物イオン吸着量は $9.31 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。Si-Al-Mg 系試料のフッ化物イオンに対する吸着等温線より¹⁰⁾、平衡濃度 $5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ における平衡吸着量が約 $10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ と試算されることから、一律排水基準である $8 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ を下回る平衡濃度域で使用した際のフッ化物イオン吸着量に調整できたことが示された。以降、この試料をフッ素吸着型 Si-Al-Mg 系試料として扱う。

3.2 種々の再生液によるフッ化物イオン脱着特性

種々再生液によるフッ素吸着型 Si-Al-Mg 系試料のフッ化物イオン脱離率を表 1 に示す。脱離率はいずれの濃度条件でも NaOH が最も高く、濃度の上昇に伴い脱離率は 15% から 18% 程度にまで高くなる傾向が認められた。ついで Na_2CO_3 の脱離率が 6.5% 程度と高かったが、濃度の上昇に対する脱離率の変化はなく、ほぼ一定の値を示した。一方、 Na_2SO_4 , MgSO_4 , MgCl_2 , NaCl の脱離率は概ね 0.6~1.5% と著しく低く、フッ化物イオンの脱離に効果がないことが示された。これら結果から、NaOH を用いた再生液がフッ化物イオン脱離に有効である可能性が示されたが、脱

Table 1 Desorption rate as % of Si-Al-Mg mixed hydrous oxide treated with various regenerating reagents.

Regenerating reagent	Concentration/ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$					
	0.5	1.0	1.5	3.0	6.0	8.0
Na_2CO_3	6.40	6.47	6.23	—	—	—
Na_2SO_4	1.50	1.50	1.46	—	—	—
MgSO_4	1.37	1.46	1.33	—	—	—
MgCl_2	1.01	1.07	0.99	0.80	—	0.32
NaCl	—	—	—	—	0.61	—
NaOH	15.7	16.3	17.8	17.2	18.1	—
Pure water	0.04					

離率はいずれの濃度域でも 20% 以下であり、十分にフッ化物イオンを脱離できないことが明らかとなった。なお、精製水によるフッ化物イオン脱離率は 0.04% であり、ほとんど脱離しなかった。

3.3 NaOH-NaCl 再生液によるフッ素脱着特性

NaOH-NaCl 再生液によるフッ素吸着型 Si-Al-Mg 系試料のフッ化物イオン脱離率を表 2 に示す。なお、データの一部は表 1 と重複する。NaOH-NaCl 再生液の NaOH 濃度が高いほど脱離率は高い傾向を示し、NaOH 濃度が $1.5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上で脱離率 17% 以上となることが明らかになった。しかし、NaOH 単独の再生液に比べて NaOH-NaCl 再生液の脱離率は低く、さらに NaCl 濃度の上昇とともに脱離率は低下する傾向も認められた。したがって、フッ素吸着型 Si-Al-Mg 系試料の吸着能力の再生には NaOH を主体とした再生液が適していることが明らかになった。

Kawamoto らのリン酸イオンを吸着した Mg-Al-Cl 型ハイドロタルサイトの吸着能力再生¹¹⁾では、NaOH-NaCl の脱離液により高い脱離率が得られていることから、本研究でも主要成分相であるハイドロタルサイト様化合物からの層間イオンの脱離にはアルカリ性の再生液であることの重要性は一致した。一方、同論文において、 $0.50 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ NaOH 単独溶液では脱離率 60.0% であったのに対して、再吸着試験による再生率は 10.9% であったと報告している。したがって、本実験においても脱離率は再生率と一致しない可能性があり、再生液の再生効果を正しく評価するためには、再生率をもとにした評価が必要と考える。

また、再生液中の塩化物イオンの存在に関して、フッ化物イオン吸着能力再生に無関係であるとは考えられない。Si-Al-Mg 系試料の合成には塩化物系の試薬を使用していることから、構造中には塩化物イオンが多数含まれている。したがって、主要成分相であるハイドロタルサイト様化合物の層間には塩化物イオンが

Table 2 Desorption rate as % of Si-Al-Mg mixed hydrous oxide treated with NaOH-NaCl mixed regenerating reagents. Three kinds marker shows the desorption rate roughly of (■) more than 17%; (●) 14~16.9%; (○) 11~13.9%.

		NaOH/mol·kg ⁻¹											
		0	0.125	0.25	0.375	0.5	0.75	1	1.5	2	3	4	6
NaCl/mol·kg ⁻¹	0	0.04	10.7	12.8	14.5	15.7	—	16.3	17.8	16.1	17.2	—	18.1
	0.125	—	11.6	7.23	13.6	—	14.5	—	16.4	—	16.1	—	16.1
	0.25	—	11.2	13.2	—	16.1	12.8	—	17.8	—	15.7	—	18.6
	0.375	—	11.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.5	—	—	12.8	—	13.6	—	14.9	14.9	—	15.7	—	15.3
	0.75	—	11.6	12.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1	—	—	—	—	15.7	—	14.5	—	16.9	15.3	—	15.0
	1.5	—	11.2	12.0	—	13.6	—	—	17.9	—	—	—	—
	2	—	—	—	—	—	—	13.6	—	14.5	—	14.5	16.1
	3	—	10.3	11.6	—	12.0	—	13.2	—	—	14.1	—	14.1
	4	—	—	—	—	—	—	—	—	14.5	—	—	—
	6	0.61	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

存在する可能性は高い。現状において、筆者らはこの塩化物イオンが交換性陰イオンとして機能し、フッ化物イオンを吸着すると考えている。すなわち、Si-Al-Mg系試料の主な吸着機構がイオン交換反応であれば、可逆的な反応によりSi-Al-Mg系試料に吸着されたフッ化物イオンは塩化物イオンとの交換反応により脱離すると予想する。本結果においてNaOH-NaCl再生液による脱離率の向上が認められなかったのは、Si-Al-Mg系試料の吸着量が少なかったことが原因と考えた。Si-Al-Mg系試料のフッ化物イオン吸着容量は25 mg·g⁻¹以上である¹⁰⁾が、実際の処理において飽和吸着量に達することは想定できない。したがって、本実験ではフッ素吸着型Si-Al-Mg系試料の吸着量をそれよりも低い吸着量に設定したことから、NaOH-NaCl再生液でも十分に脱離できなかった可能性がある。これは、再生によりフッ化物イオンを100%脱離することは不可能であることを示唆する考え方ではあるが、これを明らかにするためにはフッ化物イオンの繰り返し吸・脱離実験により評価する必要がある。

3・4 NaOH-NaCl再生液を用いた繰り返しフッ素吸・脱着能力の評価

前述までの結果より、6 mol·kg⁻¹ NaOHは18%以上の高い脱離率を示したが、薬液コストや調整の煩雑さの観点から実際に再生液として利用することは困難である。したがって、繰り返し吸・脱離実験には低濃度で高脱離率を得たNaOH再生液から選定するとともに、塩化物イオンの脱離への影響も考慮し、NaOH-NaCl再生液も選定した。すなわち、NaOH : NaCl = 1.5 : 0.0 (mol·kg⁻¹)とNaOH : NaCl = 1.5 :

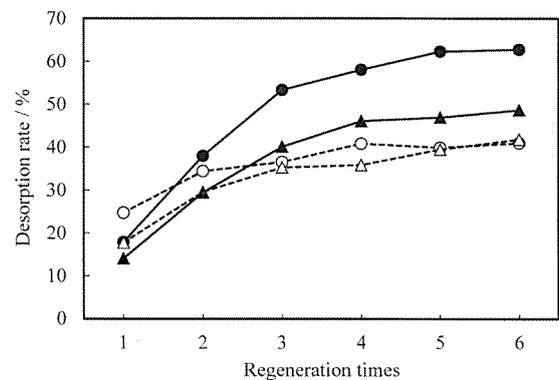


Fig. 2 Changes of desorption rate at regeneration times with 1.5:0.0 (○), 1.5:1.5 (●), 0.1:0.0 (△) and 0.1:0.1 (▲).

1.5 (mol·kg⁻¹)を再生液として用いた。比較対照に、さらに濃度を低くしたNaOH : NaCl = 0.1 : 0.0 (mol·kg⁻¹)とNaOH : NaCl = 0.1 : 0.1 (mol·kg⁻¹)も再生液として用いた。以降、再生液は濃度比表記のみで示す。また、再生操作を行わず、吸着操作と洗浄のみ行った系はControlと表記する。

各再生液における再生回数ごとの脱離率を図2に示す。すべての再生液において、脱離率は繰り返し再生回数を重ねるごとに高くなった。これは、Si-Al-Mg系試料に吸着されたフッ化物イオンが徐々に蓄積され、吸着量が飽和に近づくにつれてフッ化物イオンの脱離量が多くなったと考えられる。また、1回目の再生操作における脱離率は、再生液1.5 : 0.0ではこれまでの傾向と異なり、24.7%の高い脱離率が得られた。一方、他の再生液は14~18%の脱離率であり、

これまでの結果と同様の傾向を示した。

NaOH のみの再生液において、再生液 1.5 : 0.0 は 2 回目の再生操作で脱離率は 34.4% に増加したが、3 回目以降は再生回数が増えても脱離率の上昇は小さく、約 40% の脱離率で一定になった。また、再生液 0.1 : 0.0 は 1 回目の 17.8% から 3 回目の 35.3% まで脱離率は上昇し、4 回目以降はわずかずつ上昇して 6 回目で 41.8% となった。一方、NaOH-NaCl 再生液では、再生液 0.1 : 0.1 は 1 回目の 14.1% から 4 回目の 46.1% まで脱離率は上昇し、その後はほぼ一定となった。また、再生液 1.5 : 1.5 は 1 回目の 17.9% から 3 回目の 53.3% まで急増し、以降も徐々に脱離率は上昇して 6 回目では 62.7% となり、4 種類の再生液の中で最大の脱離率を示した。

再生液 1.5 : 1.5 と 0.1 : 0.1 は、それぞれ 2 回目と 3 回目の再生操作以降から NaCl を含まない再生液よりも高い脱離率を示した。このことから、再生液中の NaCl はフッ化物イオン脱離率を向上させる役割を果たしていることが明らかとなり、その効果は再生操作を複数回行うことにより顕在化することが示された。

各再生液における再生回数ごとの再生率を図 3 に示す。なお、0 回目の再生率は初期吸着操作後の吸着率を示すため 100% となる。NaOH のみの再生液 1.5 : 0.0 と 0.1 : 0.0 の再生率は同様な傾向を示し、1 回目の再生率は約 65% であり、2 回目にわずかに低下したが 6 回目まで 50~60% の間で推移した。一方、NaOH-NaCl 再生液において、再生液 0.1 : 0.1 では 1 回目の再生率は約 68% であり、4 回目以降わずかに低下したが概ね 60% の再生率を維持した。また再生液 1.5 : 1.5 では 1 回目の再生率は 0.1 : 0.1 と同程度の約 68% であったが、2 回目では約 80% に上昇し、6 回目までこの再生率を維持した。

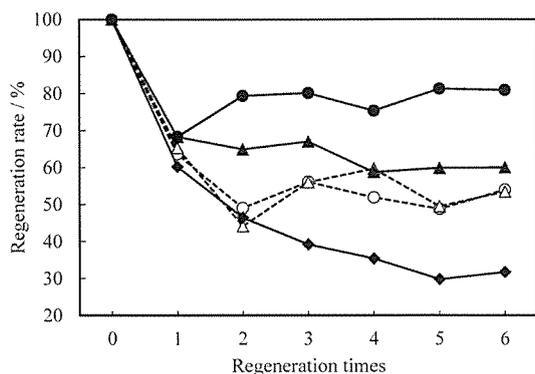


Fig. 3 Changes of regeneration rate at regeneration times with 1.5 : 0.0 (○), 1.5 : 1.5 (●), 0.1 : 0.0 (△) and 0.1 : 0.1 (▲), and Control (◆) shows only washed by pure water after adsorbing operation.

洗浄のみで再吸着操作を行った Control の再生率は 1 回目が約 60%、2 回目が約 46% であり、NaOH 再生液と同程度の再生率であった。しかし、3 回目以降は徐々に再生率は低下し、最終的に約 30% となったことから、洗浄のみでは再生率が向上しないことが示された。1 回目の再生率は他の再生液と同水準であったが、2 回目以降の再生率が徐々に低下したことは、初期吸着操作では Si-Al-Mg 系試料が吸着飽和に達していないこと示す結果といえる。これは、3・2 で示した脱離実験においてほとんどフッ化物イオンが脱離しなかったことの原因と考える。一方、6 回目の再吸着においても約 30% の再生率を維持したことから、フッ化物イオン飽和吸着した Si-Al-Mg 系試料であれば洗浄のみでも一部のフッ化物イオンが脱離する可能性が示唆された。

NaOH 再生液に比べて NaOH-NaCl 再生液の再生率が高くなったことは、塩化物イオンが交換性イオンとして機能していることを示しており、その濃度は低くても再生率の向上に寄与することが明らかになった。一方、再生効率は当初検討した脱離率だけでは判断することはできず、再吸着実験により再生率を算出して評価する必要があることがわかり、基本的には脱離率が高いほど再生率も高くなることが示された。また、繰り返し再生実験において、再生率は脱離率に比べて高く、Control においても吸着能力が 30% 程度再生したことから、吸着操作後の洗浄工程でフッ化物イオンが脱離している可能性がある。これまで筆者らは、Si-Al-Mg 系試料の主要なフッ化物イオンの吸着機構は構成成分相であるハイドロタルサイト様化合物によるイオン交換であると考えてきたが、フッ化物イオンが容易に脱離されるような吸着機構が存在することが示唆された。

3.5 Si-Al-Mg 系試料の吸着機構に対する水酸化マグネシウムの影響

フッ化物イオンの吸着機構として、XRD より水酸化マグネシウムを含有することが示されたことから、確認として Si-Al-Mg 系試料と同様な方法で水酸化マグネシウム(含水酸化マグネシウム)を合成し、フッ化物イオンの吸着量を測定した。Si-Al-Mg 系試料と含水酸化マグネシウムを対象にフッ化物イオンの初期濃度を $13.5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、初期 pH7.0、試料添加率 0.1 (mass/vol)% の条件において吸着試験を行い、24 時間かくはん後のフッ化物イオン濃度と初期濃度との差から吸着量を算出した。その結果を図 4 に示す。Si-Al-Mg 系試料の吸着量約 $10.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、含水酸化マグネシウムの吸着量は約 $3.39 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。したがって、Si-Al-Mg 系試料の主要な吸着機構ではないが、含有する含水酸化マグネシウムによりフ

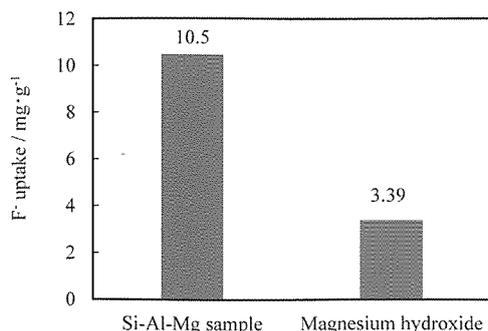


Fig. 4 Uptake amount of fluoride ion with Si-Al-Mg mixed hydrous oxide and magnesium hydroxide at $13.5 \text{ mg F} \cdot \text{dm}^{-3}$ of initial concentration.

ッ化物イオンの吸着が起こりうる可能性が高い。しかし、Si-Al-Mg系試料の単位重量当たりどのくらいの含水酸化マグネシウムが含有しているかについては不明であり、またこれに吸着したフッ化物イオンが洗浄のみで再生するかについては未検討である。したがって、フッ化物イオン吸着に対する含水酸化マグネシウムの依存度を含め、詳細な吸着機構については今後の検討が必要である。

4 ま と め

本研究は、Si-Al-Mg系試料を用いた温泉排水処理における新規フッ素除去技術の開発に向けた研究の一環であり、Si-Al-Mg系試料のフッ素吸着能力再生方法の確立をめざし、一液再生法を適用してフッ素脱着特性について検討した。この研究から得られた主な結論を以下に示す。

1) 単一組成の再生液は、NaOHが最もフッ化物イオン脱離率が高いことが明らかとなり、NaOHを主体とする再生液が望ましいことが示された。

2) 再生液にNaClを含有することの優位性は再生操作2回目以降から現れ、NaClの存在がフッ化物イオン脱離率向上に重要な因子であることが明らかとなった。

3) NaOH-NaCl混合再生液の再生率はNaOH単独の場合よりも高いことが明らかとなり、フッ化物イオン吸着能力を繰り返し再生するためにはNaClが必須であることが示された。

4) 脱離率は再生操作を繰り返すことにより高くなる傾向があり、NaOH : NaCl = 1.5 : 1.5 (mol·kg⁻¹)は5回目以降の再生操作におけるフッ化物イオン脱離率が60%以上となった。

5) NaOH : NaCl = 1.5 : 1.5 (mol·kg⁻¹)は、再生2回目から6回目まで約80%の再生率を維持し、高い再生能力を発揮する再生液であることが明らかとなった。

以上のことから、Si-Al-Mg系試料は一液再生法によって安定的にフッ素吸着能力の再生が可能であることが明らかとなった。したがって、Si-Al-Mg系試料は再生操作によって繰り返し利用でき、コストダウンを図ることができる材であることが示された。

謝 辞

本研究は「科学研究費助成事業-科研費-若手研究(B)(課題番号23760720)」の助成を受けて行われました。また、粉末X線回折装置の使用にあたり、島根大学総合科学研究支援センターにご便宜を頂きました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) 温泉排水規制に関する検討会，“第1回検討会 資料3 温泉排水に対するほう素、ふっ素の規制の経緯”環境省(2010) p. 1.
- 2) 釜谷美則，用水と廃水，**2**, 99-102 (2011).
- 3) 旭エンジニアリング㈱，用水と廃水，**10**, 940-941 (1999).
- 4) 四元利夫，野村順治 “排水汚水処理技術集成”，エヌ・ティー・エス(2007) p. 242-251.
- 5) T. Kuwabara, K. Kikutani, T. Sato, Y. Onodera, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **17**, 81-88 (2010).
- 6) 桑原智之，菊谷賢司，佐藤利夫，小野寺嘉郎，水環境学会誌，**12**, 655-660 (2009).
- 7) T. Kuwabara, K. Arakawa, T. Sato, Y. Onodera, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **14**, 104-113 (2007).
- 8) 桑原智之，荒川浩輔，佐藤利夫，小野寺嘉郎，水環境学会誌，**3**, 133-138 (2007).
- 9) T. Kuwabara, K. Yanai, H. Oshima, T. Sato, Y. Onodera, *Inorg. Mater. Japan*, **20**, 141-147 (2013).
- 10) 柳井健作，桑原智之，大島久満，佐藤利夫，粘土科学，**49**, 128-134 (2011).
- 11) A. Kawamoto, T. Suzuki, N. Kibe T. Sato, *Inorg. Mater. Japan*, **10**, 167-172 (2003).
- 12) 大島久満，桑原智之，佐藤利夫，川本有洋，水環境学会誌，**30**, 191-196 (2007).