

## 論文

## 工場排水中のふっ素の除去

大塚健治<sup>\*1)</sup> 長谷川明良<sup>\*1)</sup> 永嶋 茂<sup>\*2)</sup> 小坂幸夫<sup>\*1)</sup>

Removal method of Fluorine from wastewater

Kenji OTSUKA, Akira HASEGAWA, Shigeru NAGASHIMA and Yukio KOSAKA

**Abstract** Water pollution control laws stipulate that the regulation value of fluorine is to be less than 8mgF/L. But it has proved to be too difficult to meet this in the treatment of wastewater, including tetrafluoroborate ion(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>). The removal conditions of fluorine from wastewater was then studied using a coprecipitation method with the addition of aluminum ion(Al<sup>3+</sup>) and magnesium ion(Mg<sup>2+</sup>).

In order to decompose BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Al<sup>3+</sup> was added into the wastewater, and was sitted for 60minutes' at room temperature. After the removal of aluminum hydroxide, Mg<sup>2+</sup> was added into the filtrate. The solution was adjusted to pH 10-10.5 with a sodium hydroxide solution, and made to react to 10 minutes' of stirring. The fluorine in the solution was precipitated together with products of magnesium.

By using the present procedure, it was found that less than 300mgF/L of fluorine (F of BF<sub>4</sub><sup>-</sup>:100mgF/L, F<sup>-</sup>:200mgF/L) in the wastewater could be removed to a degree below the fluorine regulation value to less than 1mgF/L.

**Keywords** Wastewater, Treatment, Tetrafluoroborate ion, Room temperature, Aluminum ion, Magnesium ion

## 1. はじめに

ふっ素は、半導体製造や金属表面処理、電気めっき、珪瑯鉄器製造、うわ薬製造などで古くから利用されており、工業的に重要な元素である。

しかし、平成12年12月、中央環境審議会の答申において、ふっ素は人の健康影響が明らかとなっていることから水質汚濁防止法の有害物質とすることが適当であるとされた<sup>1)</sup>。その結果、それまで生活環境項目として15mgF/Lで規制されていたふっ素は平成13年7月より健康項目として規制されることになり、排水基準が8mgF/Lへと強化された。

従来から、ふっ素の処理にはカルシウムを添加して難溶性のふっ化カルシウムを生成させ、沈殿として除去する方法が行われてきた<sup>2,3)</sup>。しかし、実際の工場排水ではふっ素として15~20mgF/L程度までしか処理することができず、強化された規制値を守ることが困難であった。特に、ほうふっ化物イオン(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)を含有する排水では加熱による処理方法が研究されているが<sup>4)</sup>、中小の工場で既存の設備を利用してほうふっ化物イオンを含有する排水を処理することは困難であった。

そのため、ふっ素の暫定排水基準値が適用されている間に、新排水基準を遵守する排水処理方法を確立することが課題

となっている。

筆者らは、排水中のほう素をマグネシウムイオンの共沈作用を利用して除去する方法をすでに報告した<sup>5)</sup>。ほうふっ化物イオンをほう素とふっ素に分解し、マグネシウムイオンを添加することでふっ素を除去することができれば、ほう素とふっ素を同時に処理することが可能となる。

本研究では、ほうふっ化物イオンを常温で分解し、マグネシウムイオンの添加によって、ふっ素を強化された排水基準以下に除去する方法を検討したので報告する。

## 2. 実験方法

## 2.1 模擬排水

ほうふっ化物イオンを常温で分解する条件を検討するために、ふっ素が100mgF/Lのほうふっ化物イオンを含有する模擬排水を作成し実験に使用した。実験を行う毎に1gF/Lのふっ素を含有するほうふっ化カリウム溶液を調製し、これをイオン交換水で希釈して使用した。

## 2.2 工場排水

ふっ化物イオンのみを含有する工場排水と、ほうふっ化物イオンとふっ化物イオンを含有する工場排水を入手して処理効果の検証実験に使用した。

前者はふっ化物イオンを約100mgF/L含有していた。また、後者は、ほうふっ化物イオンをふっ素として約100mgF/L、

\*1) 資源環境科学グループ \*2) 元資源環境技術グループ

ふっ化物イオンを約 200mgF/L 含有していた。

### 2.3 試薬

ほうふっ化物イオンの分解を常温で促進する条件を検討するために、入手が容易である塩化カルシウム、塩化マグネシウム六水和物、塩化亜鉛、塩化銅二水和物、硫酸第一鉄、塩化第二鉄六水和物、塩化アルミニウム六水和物を実験に使用した。試薬は和光純薬製の特級または1級を用いた。

pH の調整には、水酸化ナトリウム（和光純薬製、特級）を水で溶解して 10% 溶液としたものを実験に使用した。

模擬排水には、ほうふっ化カリウム（和光純薬製、1級）を水で溶解して 1gF/L のふっ素を含有するように調製したものを実験に使用した。

### 2.4 実験操作

300ml ビーカーに、ほうふっ化カリウム溶液から調製した模擬排水または実際の工場排水を入れ、スターラーで攪拌しながら試薬の添加と pH 調整を行った。

ほうふっ化物の分解を促進するために試薬の添加を試みた。添加する陽イオンが 200mg/L となるように調整し、常温で 120 分間攪拌してほうふっ化物イオンの分解率を求めた。

工場排水を処理して生成した沈殿はろ紙 5 種 A でろ過し、ろ液に残留するふっ素濃度を分析した。

### 2.5 分析方法

模擬排水を用いたほうふっ化物イオンの分解挙動を検討するためにキャピラリー電気泳動装置（ウォーターズ（株）製 CIA）を使用し、短時間でほうふっ化物イオンを測定することを試みた。

実際の工場排水を処理した後に残留するふっ素濃度は JIS K 0102（工場排水試験方法）に則って水蒸気蒸留した後、イオン電極（東亜ディーケーケー（株）製 IM-55G）により測定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 マグネシウムイオンによる処理

ほうふっ化物イオンを含有せず、ふっ化物イオンのみ含有する工場排水を従来法のカルシウムイオン添加で処理した場合、pH を調整しても残留ふっ素濃度は約 20mgF/L にとどまった。しかし、マグネシウムイオン添加で処理した場合、pH10 で 3mgF/L に、pH10.5 で 5mgF/L まで除去することができた。このように、マグネシウムイオンを添加し pH10 ~ 10.5 に調整することで強化された排水基準以下にすることができた（図 1）。

この結果から、ほうふっ化物イオンを分解することができれば、マグネシウムイオンを添加して同様に処理することにより、処理後の残留ふっ素濃度を基準値以下に除去できることが予想された。

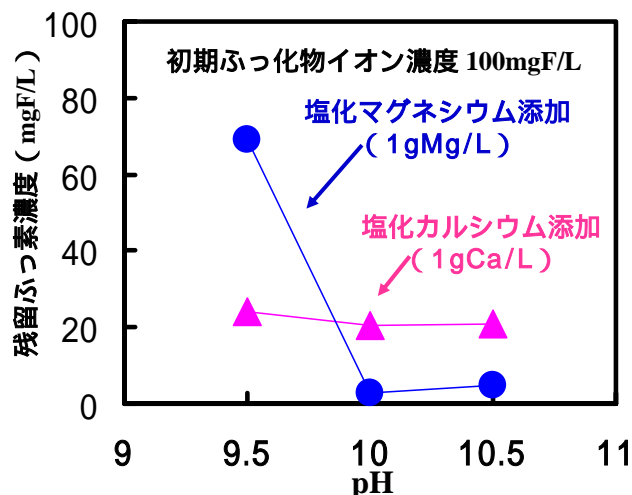


図 1 マグネシウムイオンによるふっ素除去

### 3.2 ほうふっ化物イオンの分解

ほうふっ化物イオンは、キャピラリー電気泳動装置においてクロム酸間接法を用い、泳動電圧を 15kV にすることで、5 分間程度の短時間で分析することができた（図 2）。

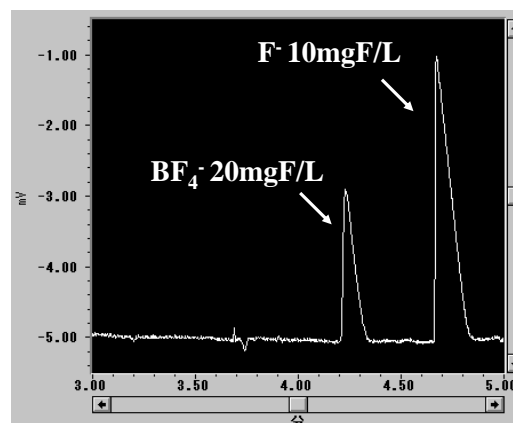


図 2 キャピラリー電気泳動装置によるほうふっ化物イオンの測定

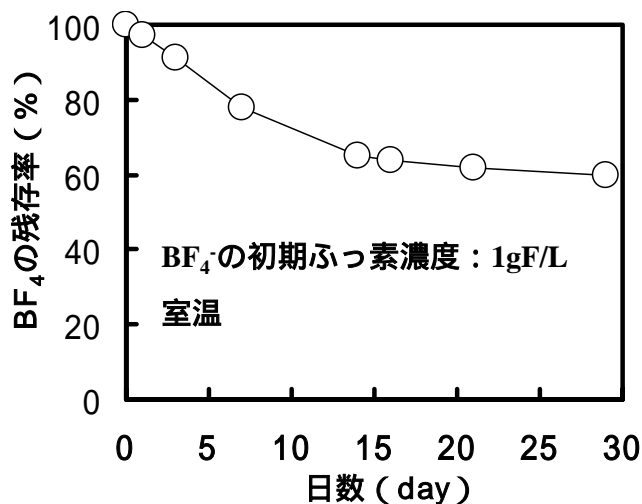


図 3 ほうふっ化物イオンの常温における分解

ほうふっ化物イオンは式(1)のように分解することが知られている<sup>5)</sup>。



そこで、常温でほうふっ化物イオンが分解する挙動をキャピラリー電気泳動装置を用いて調べた(図3)。その結果、日数の経過とともにほうふっ化物イオンが分解していくことが確認できた。しかし、14日後でも36%程度しか分解せず、ほとんどのほうふっ化物イオンが残存していることがわかった。

次に、模擬排水に種々の陽イオンを添加することによってほうふっ化物イオン分解の促進を試みた(表1)。これらの陽イオンは排水処理工程で入手が容易であるものを選定した。カルシウムイオン(Ca<sup>2+</sup>)やマグネシウムイオン(Mg<sup>2+</sup>)、亜鉛イオン(Zn<sup>2+</sup>)、銅イオン(Cu<sup>2+</sup>)、二価の鉄イオン(Fe<sup>2+</sup>)を添加してもほうふっ化物イオンを分解することはできなかった。三価の鉄イオン(Fe<sup>3+</sup>)を添加すると120分間で20%のほうふっ化物イオンを分解することができた。アルミニウムイオン(Al<sup>3+</sup>)の添加により、ほうふっ化物イオンを120分間で100%加水分解することができた(図4)。

表1 添加イオンによるほうふっ化物イオンの分解

添加イオン	ほうふっ化物分解率(%)
カルシウム (Ca <sup>2+</sup> )	0
マグネシウム (Mg <sup>2+</sup> )	0
亜鉛 (Zn <sup>2+</sup> )	0
銅 (Cu <sup>2+</sup> )	0
鉄( ) (Fe <sup>2+</sup> )	0
鉄( ) (Fe <sup>3+</sup> )	20
アルミニウム (Al <sup>3+</sup> )	100

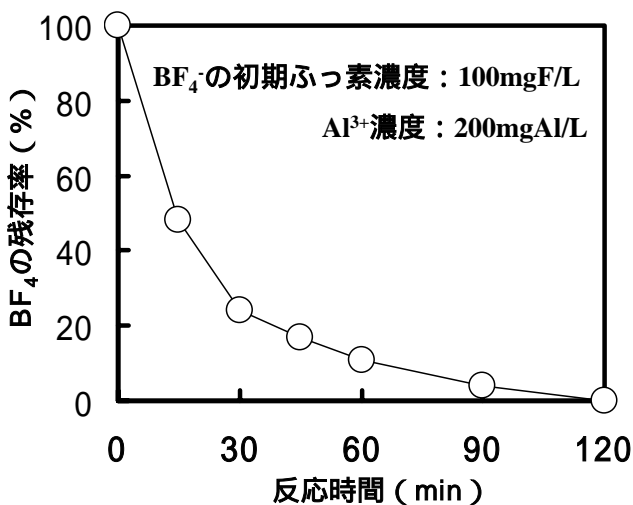
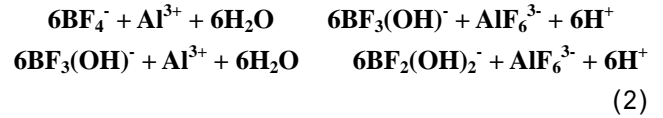


図4 アルミニウムイオンによるほうふっ化物イオンの分解

ほうふっ化物イオンがアルミニウムイオンによって分解が促進されるのは、ふっ素と最も安定な錯体を形成すると考えられているアルミニウムイオンが、式(2)のように比較的安定なほうふっ化物イオンからふっ素原子を引き抜き、より安定な錯体を形成しようとするからだと考えられる。

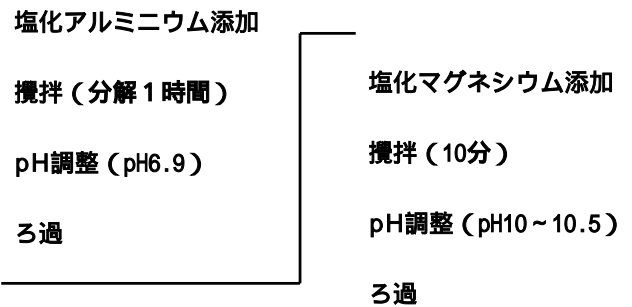


この結果から、ふっ素として100mgF/L含むほうふっ化物イオンは、常温においてもアルミニウムイオンを200mgAl/Lとなるように添加することによって、120分間で分解できることが明らかとなった。

### 3.3 実際の工場排水の処理

模擬排水での実験結果をもとに、ほうふっ化物イオンを含有する実際の工場排水を対象にして以下の工程で処理を行った(図5)。

図5 ほうふっ化物イオンを含有する工場排水の処理工程



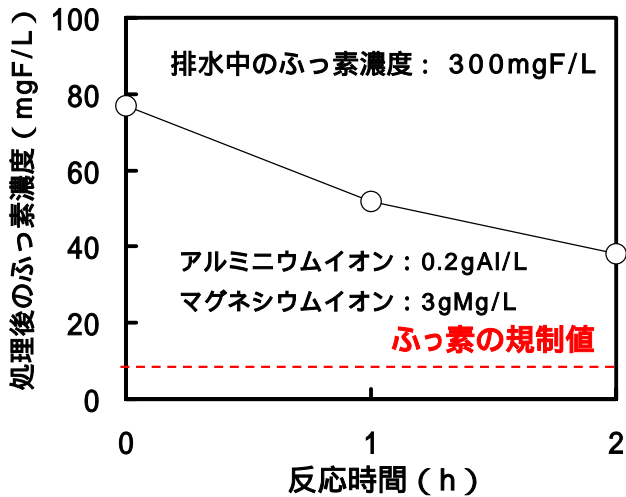
ほうふっ化物イオンの含有量を考慮して0.2gAl/Lとなるようにアルミニウムイオンを添加して1時間攪拌を行い、pHを6.9に調整して生成した水酸化アルミニウムの沈殿をろ過した。続いてマグネシウムイオンを添加して10分ほど攪拌を行い、pHを10~10.5に調整して生成した水酸化マグネシウムの沈殿をろ過した。

しかし、模擬排水でほうふっ化物イオンを分解できた条件で処理を行っても、処理後のふっ素濃度を強化された規制値以下にすることはできなかった。ほうふっ化物イオンを分解する反応時間を1時間とした場合には処理後のふっ素濃度は52mgF/Lだった。また、分解する反応時間を2時間とした場合でも処理後のふっ素濃度は38mgF/Lにとどまった(図6)。

これは、排水中に共存するふっ化物イオンが添加したアルミニウムイオンと式(3)のように反応して安定な錯体を形成



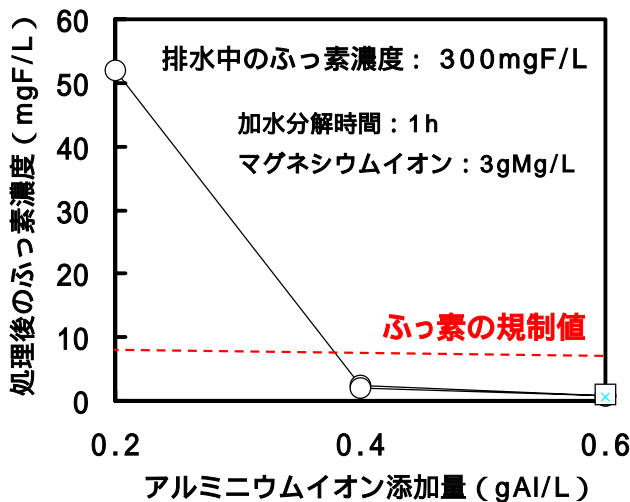
図6 ほうふっ化物イオンの分解反応時間と処理後のふっ素



濃度の関係

してしまい、アルミニウムイオンが式(2)のような反応でほうふっ化物イオンからふっ素を引き抜いて分解を促進させることができないからだと考えられた。

そこで、工場排水に含まれているふっ素イオンがアルミニ



ウムイオンと反応することを考慮し、アルミニウムイオンの添加量を増加して処理を行った(図7)。

図7 アルミニウムイオンの添加量と処理後のふっ素濃度の関係

添加するアルミニウムイオンの量を2倍の0.4gAl/Lとすると、処理後のふっ素濃度は2.1mgF/Lとなり、強化された基準値を満たすことができた。さらに、添加するアルミニウムイオンの量を3倍の0.6gAl/Lとすると、処理後のふっ素濃度は0.9mgF/Lにまですることができた。工場から出される排水の性状に応じて、添加するアルミニウムイオンの量を

調整することで、強化された排水基準までふっ素を除去することが確認できた。

#### 4. まとめ

ほうふっ化物イオンを含有する工場排水に、アルミニウムイオンを添加してほうふっ化物イオンの常温における分解を促進し、アルミニウムイオンを除去した後にマグネシウムイオンを添加してpHを10~10.5に調整して過することによってふっ素を強化された排水基準以下に除去する方法を検討した結果、以下のことが判明した。

- 1) ほうふっ化物イオンだけを100mgF/L含有する工場排水では、マグネシウムイオンを1gMg/Lとなるように添加し、pHを10~10.5に調整することで、処理後のふっ素濃度を3~5mgF/Lにすることができた。
- 2) ほうふっ化物イオンは、水中、常温で14日間放置しても、36%程度しか分解しなかった。
- 3) 100mgF/Lのふっ素を含有するほうふっ化物イオンにアルミニウムイオンを200mgAl/L添加することによって、常温において120分間でほうふっ化物イオンを分解させることができた。
- 4) 実際の工場排水中のほうふっ化物イオンを、アルミニウムイオンの添加により常温で加水分解させる場合、共存するほうふっ化物イオンによって分解が妨げられた。
- 5) ほうふっ化物イオンとほうふっ化物イオンが共存する工場排水では、ほうふっ化物イオンの濃度に応じて添加するアルミニウムイオンを増加することで、ほうふっ化物イオンの分解を促進させることができた。
- 6) アルミニウムイオンを除去した後にマグネシウムイオンを添加してpHを10~10.5に調整して過した結果、処理水中のふっ素濃度を強化された規制値以下にすることができた。

#### 参考文献

- 1) 中央環境審議会:水質汚濁防止法に基づく排出水の排出、地下浸透水の浸透等の規制に係わる項目追加等について(答申),17(2000).
- 2) 栄見清次郎:水処理技術,28,11-15(1987).
- 3) 和田洋六:表面技術,48,246-250(1997).
- 4) 趙一先,張大年,藤森啓一,竹中規訓,板東博,前田泰昭:水処理技術,40,465-469(1999).
- 5) 東邦彦,大塚健治:都立産業技術研究所研究報告,3,75-78(2000).
- 6) G. Charlot:定性分析化学,共立出版(1974).

(原稿受付 平成16年8月10日)