

課題名 5RFb-1201 マグネシウム化合物を吸着剤として利用するほう素、ふっ素の処理技術の開発

課題代表者名 亀田 知人
(東北大学大学院工学研究科応用化学専攻准教授)

研究実施期間 平成24～26年度

累計予算額 15,045千円(うち26年度3,540千円)
予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード

マグネシウム-アルミニウム系層状複水酸化物、マグネシウム-アルミニウム酸化物、マグネシウム酸化物、ほう素、ふっ素

研究体制

マグネシウム化合物を吸着剤として利用するほう素、ふっ素の処理技術の開発
(東北大学大学院工学研究科)

研究概要

1. はじめに(研究背景等)

現在、ほう素の処理技術として、Al塩とCa(OH)₂を併用し、溶液中のほう素を吸着あるいは反応除去させる凝集沈殿法が試みられているが、ほう素を1mg/l程度まで除去するには多量の薬剤を要し、スラッジ発生量も大量となる側面がある。ほう素選択吸収樹脂を用いるイオン交換処理法では、ほう素を1mg/l以下まで処理でき、樹脂の再生も可能であるが再生廃液の処理が必要となる。溶媒抽出法は、水溶液中のほう素をほう酸やほう酸ソーダの形で回収できる点では魅力的であるが、使用する抽出剤の溶解による有機汚染の問題がある。現在、これらの方法の組み合わせでほう素処理が試みられているが実用化例が少なく、開発・改良が急がれている。

一方、ふっ素の処理技術としてふっ化カルシウム法が用いられており、反応pH7が最適である。実際のカルシウム必要量は理論当量以上になるが、この方法ではpHや反応時間を最適条件に調整した場合でも、処理水中に10～20mg/L程度のふっ素が残留する。理論溶解度ではふっ素8mg/Lであるが、カルシウム塩をかなり過剰に加えても、実際にはふっ素10mg/L以下にすることは困難である。この原因は、沈殿しにくいコロイド状CaF₂が生成するためと考えられる。また、原水のふっ素濃度が低くなるとCaF₂の沈殿が生成しにくい傾向にあるため、ふっ素30～50mg/L以上の排水にしか適用できない。また、排水基準であるふっ素8mg/L以下に処理することは困難なため、さらに高度処理が必要である。従って、種々の初濃度のふっ素排水を処理することができ、且つ低濃度までふっ素を除去することができる新しい方法が望まれている。

2. 研究開発目的

ほう素排水の処理技術と問題点

- ほう素は、医薬品、化粧品、石鹸、ガラス、陶器、ホウロウ、電気メッキなどの製造工場排水やゴミ焼却場洗煙排水、埋立処分場排水、石炭火力排煙脱硫排水などに含まれている。
- ほう酸(H₃BO₃)は、ふっ化水素酸(HF)と反応してフルオロほう酸(HBF₄)に変化する。

現在の処理方法と問題点

1) 凝集沈殿法 ・フルオロほう酸は通常の凝集沈殿では除去できない

Al塩・Ca(OH)₂併用法

→ 多量の薬剤を要し、スラッジ発生量も大量となる

2) イオン交換処理法

ほう素選択吸収樹脂が開発され最も実用的

→ 再生液処理のため凝集沈殿処理が必要

3) 溶媒抽出法

水溶液中のほう素をほう酸やほう酸ソーダの形で回収できる

→ 使用する抽出剤の溶解による有機汚染の問題

ほう素排水処理技術の新規開発が急がれている

ふっ素排水の処理技術と問題点

- ふっ素は、電子工業、ガラス加工工業、エッチング工程で多量に使用され、これらの工場から排出される排水に含まれる。

現在の処理方法と問題点

1) 難溶性塩凝集沈殿法

①ふっ化カルシウム法

- 中和剤を兼ねて、Ca(OH)₂を添加
- pH7付近が最適
- コロイド状CaF₂が生成するため、理論溶解度(8mg/L)達成困難
- ふっ素30～50 mg/L以上の排水にしか適用できない

②水酸化物共沈法

(①と併せて2段目に採用)

- 高度処理目的: Al塩添加法

水酸化アルミニウムのフロックにふっ化物イオンを吸着・共沈、最適pH6～7、多量のAl塩が必要 →スラッジ発生量大

2) 吸着法

- ふっ素吸着樹脂の適用 → 従来、樹脂は高度処理のために使用されるものであるため高価であり、高濃度の排水処理には実用的ではない

種々の初濃度に対応したふっ素排水処理技術の新規開発が望まれている

本研究では、経済的に安価で、処理後に大量のスラッジが生成しない、マグネシウム化合物を吸着剤として、ほう素及びふっ素の処理に適用するプロセスを開発する。現在、ほう素の排水基準は10 mg/L、ふっ素の排水基準は8 mg/Lに設定されている。これは、現在の処理技術に合わせた排水基準である。本研究では、マグネシウム化合物を用いて、初濃度10~100 mg/Lのほう素又はふっ素含有水溶液を処理し、1 mg/L以下まで残留濃度を下げる技術を開発する。この技術の普及に伴い、将来的に排水基準が低く設定されることが期待される。

本研究では、Mg-Al系層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide 略称LDH)及びMg-Al酸化物(Layered Double Oxide 略称LDO)による、ほう素及びふっ素除去実験を行った。Mg/Al比、層間アニオン、溶液初期pH、化学量論比、共存アニオンの除去率に及ぼす影響を調査した。また、ほう素及びふっ素除去に対して速度論的、平衡論的解析を行った。加えて、LDH及びLDOの循環利用の実現可能性を考察するため、LDH及びLDOからのほう素及びふっ素の脱着及び再生後のLDH及びLDOを用いたほう素及びふっ素除去実験を行った。さらに、MgOによるほう素及びふっ素除去実験を行った。また、速度論的、平衡論的解析を行った。加えて、MgOの循環利用の実現可能性を考察するため、MgOからのほう素及びふっ素の脱着及び再生後のMgOを用いたほう素及びふっ素除去実験を行った。最後に、マグネシウム化合物を利用した実排水の処理を検討した。

3. 研究開発の方法

(1)ほう素の処理

1)LDH

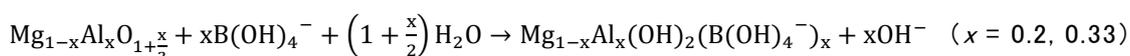
試料として用いるMg-Al LDHは共沈法により合成した。 $[Mg^{2+}]/[Al^{3+}]=4.0$ の条件で合成したものをLDH(NO₃型,Mg/Al=4)及びLDH(Cl型,Mg/Al=4)、 $[Mg^{2+}]/[Al^{3+}]=2.0$ の条件で合成したものをLDH(NO₃型,Mg/Al=2)及びLDH(Cl型,Mg/Al=2)と記す。熱力学的に、水溶液中でほう素はpH9以上でホウ酸イオン(H₂BO₃⁻)になり、以下の反応式に従って、ホウ酸イオンを捕捉すると考えられる。



ここで Mg-Al LDH の Aⁿ⁻は Cl⁻及び NO₃⁻である。これは、電荷密度の小さいアニオンを層間にインターカレート(取り込んだ)した Mg-Al LDH は、水溶液中の電荷密度の大きいアニオンとアニオン交換しやすいという経験則に従ったものである。上述の式から化学量論比を設定した。五口丸底フラスコに pH 調整後の 100 mg-B/L のホウ酸水溶液を入れ、窒素流通下において、10-60℃、300rpm で攪拌しながら、LDH(NO₃型,Mg/Al=4)、LDH(Cl型,Mg/Al=4)、LDH(NO₃型,Mg/Al=2)、LDH(Cl型,Mg/Al=2)を添加した。所定時間毎に 10 mL のサンプリングを行い、0.45 μm シリンジフィルターユニットを用いてろ過し、ろ液をイオン交換水で定容し、ICP-AES により分析し、ほう素除去率を決定した。さらに、共存アニオンの影響も検討した。また、吸着等温線作成のため、ねじ口三角フラスコに、ホウ酸水溶液を 20 mL 入れ、LDH(NO₃型,Mg/Al=2)もしくは LDH(Cl型,Mg/Al=2)を 0.10 g 投入し、30℃に設定した振とう機に設置し、150 rpm で振とうした。また、ほう素の脱着実験は下記に示す手順により行なった。ほう素除去実験は化学量論比 1、温度 30℃、初期 pH10、2h として行い、攪拌終了後のほう素水溶液をろ過することで得られた固体を、40℃で減圧乾燥して用いた。ねじ口三角フラスコに、硝酸ナトリウム水溶液もしくは塩化ナトリウム水溶液を入れ、ほう素除去実験後の LDH(NO₃型,Mg/Al=2)もしくは LDH(Cl型,Mg/Al=2)を 0.10 g 投入し、30℃に設定した振とう機に設置し、150 rpm で振とうした。また、LDH の再生・循環利用を検討するために、ほう素を脱着した LDH(再生 LDH)についてほう素除去実験を行った。上述の実験操作に従い実験を行った。ただし、投入する LDH は脱着実験において再生液濃度 3mol/L、120min、30℃、pH 調整なしの条件で脱着を行った LDH(NO₃型,Mg/Al=4)もしくは LDH(Cl型,Mg/Al=4)とした。ほう素初期 pH は 10 とし、投入 LDH 量は化学量論比 1 の条件と同じグラム数とした。

2)LDO

得られた LDH を 40℃、40 時間減圧乾燥、粉碎した後に電気炉で 500℃、2 h 仮焼し、LDO を得た。 $[Mg^{2+}]/[Al^{3+}]=4.0, 2.0$ の条件で合成したものをそれぞれ LDO(Mg/Al=4)、LDO(Mg/Al=2)と記す。LDO によるほう素の除去は以下の式で表される。以下の式から化学量論比を設定した。



実験及び吸着等温線作成は(1)の1)と同様に行なった。脱着実験に用いたLDOは、ほう素除去実験を化学量論比1、温度30℃、8hの条件で行い、攪拌終了後のホウ酸水溶液をろ過し、24h、40℃減圧乾燥した固体を用いた。ねじ口三角フラスコに、炭酸ナトリウム水溶液を入れ、ほう素除去実験後のLDOを0.10 g投入し、30℃に設定した振とう機に設置し、150 rpmで振とうした。また、LDOの再生・循環利用を検討するために、ほう素を脱着したLDO(再生LDO)についてほう素除去実験を行った。投入するLDOは、炭酸ナトリウム水溶液濃度0.05 mol/L、120 min、30℃の条件で脱着を行った後、500℃、2hで仮焼したLDO(Mg/Al=2)とした。投入LDO量は化学量論比1とした。

3) MgO

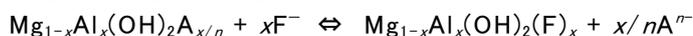
五口丸底フラスコに100 mg-B/Lのホウ酸水溶液を入れ、30°C、300rpmで攪拌しながら、マグネシウムとほう素のモル比(Mg/B)が10、20、30、50となるようにMgOを添加した。速度論解析については、ねじ口三角フラスコに、ホウ酸水溶液を20 mL入れ、MgOを0.3728 g(Mg/B=50)投入し、10°C、30°C、60°Cに設定した振とう機に設置し、150 rpmで振とうした。平衡論解析については、ねじ口三角フラスコに、ホウ酸水溶液を20 mL入れ、MgOを0.20 g投入し、10°C、30°C、40°C、60°Cに設定した振とう機に設置し、150 rpmで一週間振とうした。ほう素の脱着は下記に示す手順により行なった。ほう素除去実験はMg/B=50、30°C、48hとして行い、攪拌終了後のほう素水溶液をろ過することで得られた固体を、40°Cで減圧乾燥して用いた。ねじ口三角フラスコに、水酸化ナトリウム水溶液を20mL入れ、ほう素除去実験後のMgOを0.10 g投入し、30°Cに設定した振とう機に設置し、150 rpmで振とうした。また、再生MgOによるほう素除去実験を行った。投入するMgOは、水酸化ナトリウム溶液濃度1 mol/L、48min、30°Cの条件で脱着を行ったMgOとした。投入MgO量はMg/B=50とした。

ろ液中のほう素濃度は、ICP-AESにより定量した。反応後の生成物はXRDにより解析した。

(2) ふっ素の処理

1) LDH

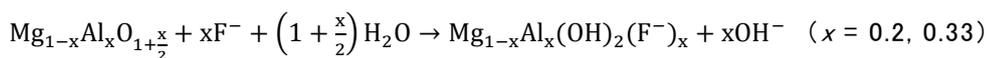
水溶液中でふっ素はフッ化物イオン(F⁻)の形態で存在することから、以下の反応式に従って、フッ化物イオンを捕捉すると考えられる。



実験はフッ化ナトリウム水溶液を用いて、(1)の1)と同様に行った。

2) LDO

LDOによるふっ素の除去は以下の式で表される。以下の式から化学量論比を設定した。



実験はフッ化ナトリウム水溶液を用いて、(1)の2)と同様に行った。

3) MgO

実験はフッ化ナトリウム水溶液を用いて、(1)の3)と同様に行った。ただし、ふっ素の脱着実験は以下の手順で行った。ふっ素除去実験はMg/F=10、30°C、48hとして行い、攪拌終了後のふっ素水溶液をろ過することで得られた固体を、40°Cで減圧乾燥して用いた。ねじ口三角フラスコに、水酸化ナトリウム水溶液を20mL入れ、ふっ素除去実験後のMgOを0.10 g投入し、30°Cに設定した振とう機に設置し、150 rpmで振とうした。また、再生MgOによるふっ素除去実験を行った。投入するMgOは、水酸化ナトリウム溶液濃度1 mol/L、48min、30°Cの条件で脱着を行ったMgOとした。投入MgO量はMg/F=10とした。

ろ液中のふっ素濃度は、イオンクロマトグラフにより定量した。反応後の生成物はXRDにより解析した。

(3) 実排水の処理

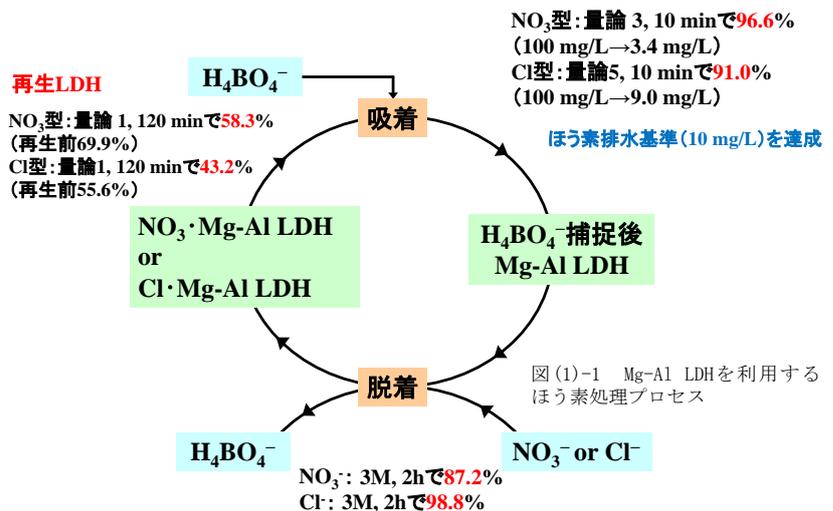
実際の廃水では共存アニオンに加えて浮遊物質や有機物などを含んでおり、処理が阻害される可能性がある。そこで本項では実際の温泉排水を用いて、ほう素の処理を検討した。ねじ口三角フラスコに温泉排水を20 mL入れ、LDH(NO₃型, Mg/Al=2)もしくはLDO(Mg/Al=2)、硫酸バンド+消石灰を投入した。三角フラスコを30°Cに設定した振とう機に設置し、150 rpmで2 h、LDOでは8h振とうした。ただし、硫酸バンドと消石灰の混合比はCa/Al=5.0としたものを用い、LDHの場合には1mol/L NaOHにより初期pHを10とした実廃水についても実験を行った。ろ液は、ICP-AES及びイオンクロマトグラフィーによりほう素及び各種イオンを定量した。

4. 結果及び考察

(1) ほう素の処理

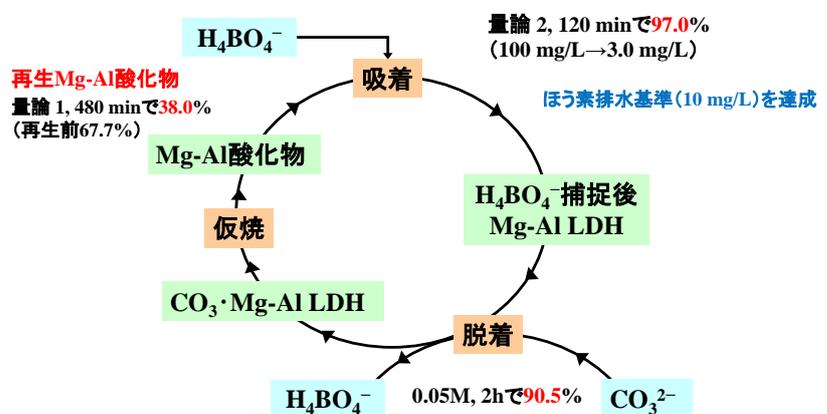
1) LDH

使用LDH及び初期pHの影響を検討した結果、NO₃型LDH(Mg/Al=2)、初期pH10で最も高い除去率となった。Mg/Al=4よりもMg/Al=2で高い除去率を示したのは、Al³⁺の置換が多くホスト層の正電荷が大きいためであると考えた。またCl型よりもNO₃型で高い除去率となったのは、NO₃⁻は電荷密度が小さく、アニオン交換が起こりやすいためである。pH10で最大除去率となったのは、ほう素がpH9.2以上でアニオン態として安定であり、且つ高pHではOH⁻の存在量が増え、競合するためであると考えた。以下、実験は除去率の高いNO₃型及びCl型LDH(Mg/Al=2)を用い、初期pHを10とした。ほう素除去に及ぼす化学量論量の影響を検討した結果、10 minでNO₃型は量論量3で96.6%、Cl型は量論量5で91.0%のほう素が除去された。これらの条件下で、残存ほう素濃度はそれぞれ3.4 mg-B/L、9.0 mg-B/Lとなり、短時間でほう素排水基準を達成できた。ほう素の吸着は擬二次速度式に一致した。反応速度定数は温度とともに微増し、NO₃型で大きくなった。またアレニウスの式から求めた活性化エネルギーはNO₃型、Cl型でそれぞれ17.1、10.5 kJ/molとなり、この反応が化学吸着に分類されることを確認した。共存アニオン存在下では、共存アニオンがほう素と競合するため、ほう素除去率が低下した。またSO₄²⁻は電荷密度が大きく、インターカレートされ易いため、除去率が大きく低下したと考えた。NaNO₃、NaCl濃度のほう素脱着率に及ぼす影響を検討した結果、再生液濃度の上昇に伴い脱着率も上昇し、濃度3 mol/LでNO₃型では87.2%、Cl型では98.8%の脱着が可能であった。Cl⁻はNO₃⁻よりも電荷密度が大きく、脱着が起こり易かったと考えた。図(1)-1にMg-Al LDHを利用するほう素処理プロセスを示す。本研究項目から得られた最適条件をまとめると、図のようになり、循環プロセス構築の可能性が示された。



2) LDO

共沈法により作成したMg-Al LDHを仮焼しMg-Al 酸化物を作成し、ほう素除去実験を行った。ほう素の除去はLDO(Mg/Al=2)でよい除去特性を示した。LDO(Mg/Al=2)においてほう素濃度は化学量論比2、480 minで3.6 mg/Lとなり、ほう素一律排水基準(10mg/L)が達成された。LDOを用いることでほう素の濃度基準を達成できることを確認した。反応速度解析から吸着は化学吸着であり、ホウ酸イオンが吸着する過程が律速反応となる。平衡論的解析の結果より、B(OH)₄⁻は再水和により生じた層間の吸着サイトに1対1でインターカレートされ、吸着除去されたと考えた。また、共存アニオンによりほう素のインターカレートが阻害されることも分かった。脱着はLDO(Mg/Al=2)では炭酸ナトリウム水溶液濃度0.05mol/L、2hで90.5%であった。再生利用はLDH層間のほう素の残存及びLDH構造の崩壊による除去性能の低下が見られた。しかしながら、再生LDOを用いることでほう素を除去でき、LDOの循環利用が可能であった。図(1)-2にMg-Al酸化物を利用するほう素処理プロセスを示す。本研究項目から得られた最適条件をまとめると、図のようになり、循環プロセス構築の可能性が示された。

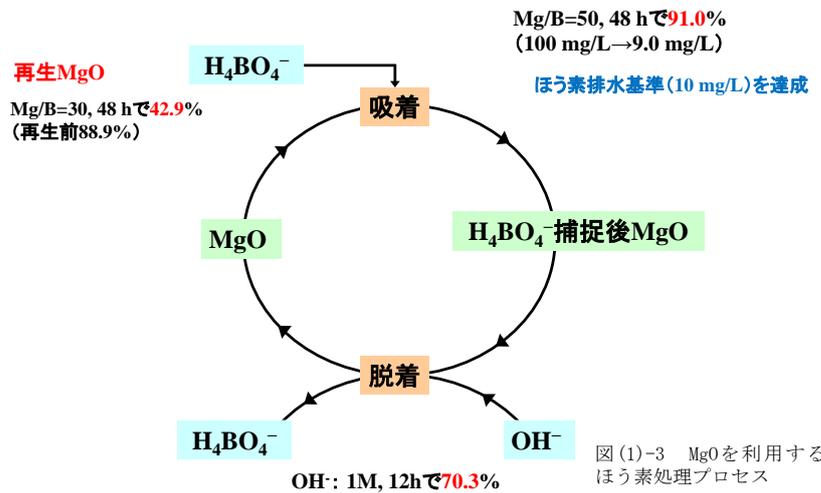


3) MgO

MgOによるほう素除去に及ぼす投入量の影響を検討した結果、Mg/B=50かつ48時間で91.0%のほう素が除去

された。残存ホウ素濃度は9.0 mg-B/Lとなり、ほう素排水基準を達成できた。ほう素の吸着は擬一次速度式に一致した。反応速度定数は温度とともに微増し、またアレニウスの式から求めた活性化エネルギーは73.4 kJ/molとなり、この反応が化学吸着に分類されることを確認した。NaOH濃度のほう素脱着率に及ぼす影響を検討した結果、再生液濃度の上昇に伴い脱着率も上昇し、濃度1 mol/Lで70.3%の脱着が可能であった。pHが高い方が表面水酸基は負に帯電し、脱着が起こり易かったと考えた。図(1)-3にMgOを利用するほう素処理プロセスを示す。本研究項目から得られた最適条件をまとめると、図のようになり、循環プロセス構築の可能性が示された。

表(1)-1にほう素排水1m³当たりにおける処理コスト概算、表(1)-2に現行法に対する処理コスト、汚泥生成量の比較を示す。ただし、MgOは吸着に長い時間を要するため試算しなかった。Mg-Al LDH及びMg-Al酸化物の方が硫酸バンド法よりも処理コスト、汚泥生成量が少ない。1回再生の場合ではあるが、再生した場合、さらに処理コスト、汚泥生成量が少なくなる。



図(1)-3 MgOを利用するほう素処理プロセス

表(1)-1 ほう素排水(模擬排水)1m³当たりにおける処理コスト概算

H ₃ BO ₃ +蒸留水	※薬剤費 ¹⁾ 及び汚泥の埋立費用 ¹⁾ のみを仮定					1)NECファシリティーズ株式会社 化学装置 8.68 (2010)
	Mg-Al LDH	再生Mg-Al LDH	Mg-Al酸化物	再生Mg-Al酸化物	硫バン法 ¹⁾	
原水B濃度mg/L	100	100	100	100	50.6	
処理B濃度mg/L	4.9	(4.9)	3.6	(3.6)	1.3	
(費用/円)	量論 2, 120 min	LDH性能低下、最適条件考慮	量論 2, 480 min	Mg-Al酸化物性能低下、最適条件考慮		
LDH(150円/kg)	660					
LDO(420円/kg)			1008	83 (仮焼費)		
苛性ソーダ(20円/kg)						
硫酸バンド(25円/kg)					459	
石灰乳(20円/kg)					1209	
硝酸ナトリウム(4円/kg)		1080				
炭酸ナトリウム(10円/kg)				46		
汚泥埋立費用(30円/kg)	423	0	340	0	756	
処理コスト/円	1083	1080	1348	129	2424	
汚泥生成量/kg	14.1	0	11.3	0	25.2	

表(1)-2 現行法に対する処理コスト、汚泥生成量の比較

ほう素処理 現行法(硫酸バンド法)に対して

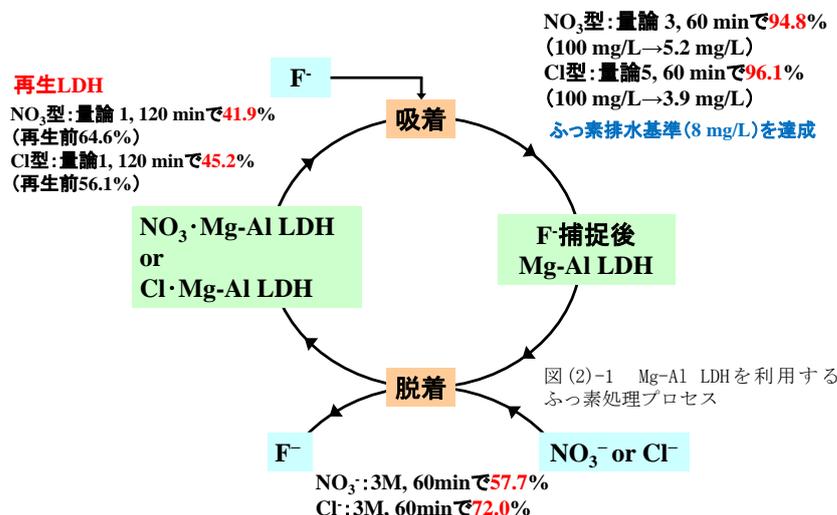
	処理コスト(薬剤費+汚泥埋立費)	汚泥生成量
Mg-Al LDH	0.45倍	0.56倍
再生Mg-Al LDH	0.45倍	0倍
Mg-Al酸化物	0.56倍	0.45倍
再生Mg-Al酸化物	0.05倍	0倍

Mg-Al LDH及びMg-Al酸化物の方が硫酸バンド法よりも処理コスト、汚泥生成量が少ない。再生した場合、さらに処理コスト、汚泥生成量が少なくなる。

(2) ふっ素の処理

1) LDH

ふっ素除去率の経時変化を検討した結果、化学量論量1倍ではCl型よりもNO₃型の方が高い除去率を示し、また投入するLDH量の増大に伴い除去率は増加した。これはNO₃⁻がCl⁻よりもLDH層間で不安定性であり、容易にアニオン交換が起こるためである。NO₃型、Cl型いずれも反応速度式は擬二次速度式に一致した。反応速度定数から算出した活性化エネルギーはNO₃型で24.2、Cl型で11.8 kJ/molとなり、この反応が化学吸着に分類されることを確認した。吸着等温線

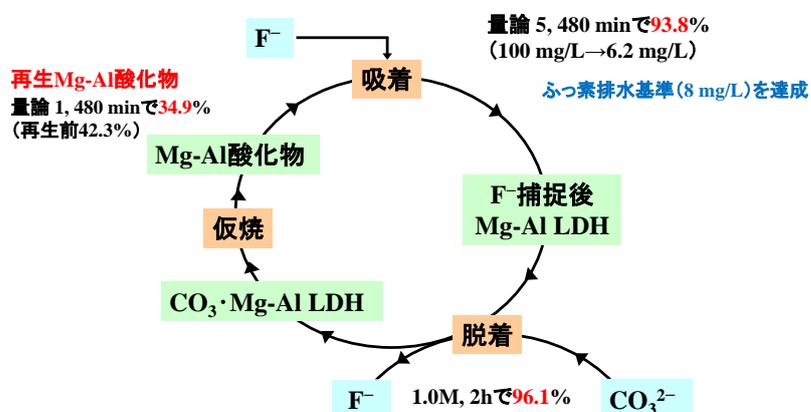


図(2)-1 Mg-Al LDHを利用するふっ素処理プロセス

は、NO₃、Cl型ともにLangmuir式に一致した。飽和吸着量 q_m [mmol/L]はNO₃型で3.30、Cl型で3.22 mmol/Lとなった。また、60minにおいてNO₃型では化学量論量3で94.8%、Cl型では化学量論量5で96.1%除去できた。この時、残存ふっ素濃度は5.2、3.9 mg/Lとなりいずれもふっ素排水基準を達成した。図(2)-1にMg-Al LDHを利用するふっ素処理プロセスを示す。本研究項目から得られた最適条件をまとめると、図のようになり、循環プロセス構築の可能性が示された。

2) LDO

Mg-Al 酸化物を用い、ふっ素除去実験を行った。LDO(Mg/Al=2)においてふっ素濃度は化学量論比5、480 minにおいて6.3 mg/Lとなり、ふっ素一律排水基準(8 mg/L)を達成した。LDOを用いることでふっ素の濃度基準を達成できることを確認した。反応速度解析から吸着は化学吸着であり、フッ化物イオンが吸着する過程が律速反応となる。平衡論的解析の結果より、F⁻は再水和により生じた層間の吸着サイトに1対1でインターカレートされ、吸着除去されたと考えた。また、共存アニオンによりふっ素のインターカレートが阻害されることも分かった。脱着はLDO(Mg/Al=2)では炭酸ナトリウム水溶液濃度1 mol/L、120 minで96.1%であった。再生利用はLDH層間のふっ素の残存及びLDH構造の崩壊による除去性能の低下が見られた。しかしながら、再生LDOを用いることでふっ素を除去でき、LDOの循環利用が可能であった。図(2)-2にMg-Al酸化物を利用するふっ素処理プロセスを示す。本研究項目から得られた最適条件をまとめると、図のようになり、循環プロセス構築の可能性が示された。

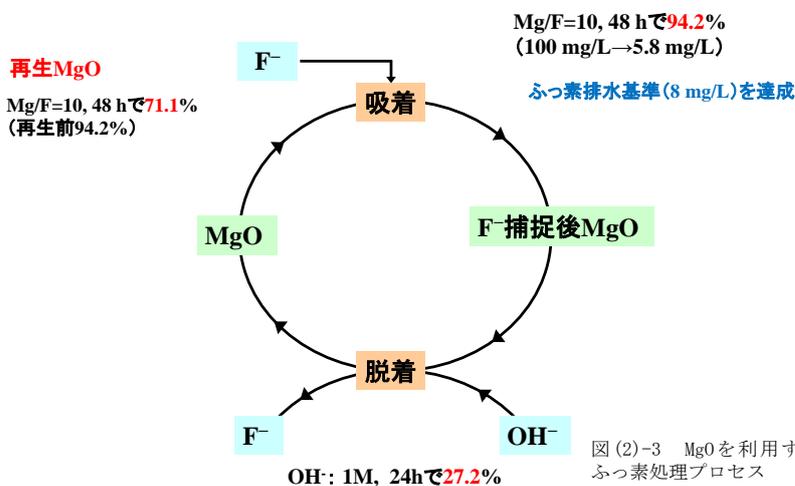


図(2)-2 Mg-Al酸化物を利用するふっ素処理プロセス

脱着はLDO(Mg/Al=2)では炭酸ナトリウム水溶液濃度1 mol/L、120 minで96.1%であった。再生利用はLDH層間のふっ素の残存及びLDH構造の崩壊による除去性能の低下が見られた。しかしながら、再生LDOを用いることでふっ素を除去でき、LDOの循環利用が可能であった。図(2)-2にMg-Al酸化物を利用するふっ素処理プロセスを示す。本研究項目から得られた最適条件をまとめると、図のようになり、循環プロセス構築の可能性が示された。

3) MgO

MgOによるふっ素除去に及ぼす投入量の影響を検討した結果、Mg/F=10かつ48時間で94.2%のふっ素が除去された。残存ふっ素濃度は5.81 mg-F/Lとなり、ふっ素排水基準を達成できた。ふっ素の吸着は擬一次速度式に一致した。反応速度定数は温度とともに微増し、またアレニウスの式から求めた活性化エネルギーは70.7 kJ/molとなり、この反応が化学吸着に分類されることを確認した。NaOHによるふっ素脱着率に及ぼす再生時間の影響を検討した結果、濃度1 mol/Lで27.1%の脱着が可能であった。pHが高い方が表面水酸基は負に帯電し、脱着が起り易かったと考えた。図(2)-3にMgOを利用するふっ素処理プロセスを示す。本研究項目から得られた最適条件をまとめると、図のようになり、循環プロセス構築の可能性が示された。表(2)-1にふっ素排水1m³当たりにおける処理コスト概算、表(2)-2に現行法に対する処理コスト、汚泥生成量の比較を示す。ただし、MgOは吸着に長い時間を要するため試算しなかった。Mg-Al LDH及びMg-Al酸化物の方が、再生した場合(1回再生の場合ではあるが)も含め、CaF₂+硫酸バンド法よりも処理コストは高く、汚泥生成量が少ない。



図(2)-3 MgOを利用するふっ素処理プロセス

本研究項目から得られた最適条件をまとめると、図のようになり、循環プロセス構築の可能性が示された。表(2)-1にふっ素排水1m³当たりにおける処理コスト概算、表(2)-2に現行法に対する処理コスト、汚泥生成量の比較を示す。ただし、MgOは吸着に長い時間を要するため試算しなかった。Mg-Al LDH及びMg-Al酸化物の方が、再生した場合(1回再生の場合ではあるが)も含め、CaF₂+硫酸バンド法よりも処理コストは高く、汚泥生成量が少ない。

表(2)-1 ふっ素排水(模擬排水)1m³当たりにおける処理コスト概算

NaF+蒸留水		※薬剤費 ¹⁾ 及び汚泥の埋立費用 ¹⁾ のみを仮定			
	Mg-Al LDH	再生Mg-Al LDH	Mg-Al酸化物	再生Mg-Al酸化物	CaF ₂ +硫バンド ¹⁾
原水F濃度mg/L	100	100	100	100	107
処理F濃度mg/L	6.6	(6.6)	6.2	(6.2)	7.0
(費用/円)	量論 3,120 min	LDH性能低下、最適条件考慮	量論 5,480 min	Mg-Al酸化物性能低下、最適条件考慮	
LDH(150円/kg)	525				
LDO(420円/kg)			1428	1566(仮焼費)	
苛性ソーダ(20円/kg)					
硫酸バンド(25円/kg)					75
石灰乳(20円/kg)					60
硝酸ナトリウム(4円/kg)		1100			
炭酸ナトリウム(10円/kg)				870	
汚泥埋立費用(30円/kg)	330	0	483	0	516
処理コスト/円	855	1100	1911	2436	651
汚泥生成量/kg	11.0	0	16.1	0	17.2

表(2)-2 現行法に対する処理コスト、汚泥生成量の比較

ふっ素処理 現行法(CaF₂+硫酸バンド法)に対して

	処理コスト(薬剤費+汚泥埋立費)	汚泥生成量
Mg-Al LDH	1.31倍	0.64倍
再生Mg-Al LDH	1.69倍	0倍
Mg-Al酸化物	2.94倍	0.94倍
再生Mg-Al酸化物	3.74倍	0倍

Mg-Al LDH及びMg-Al酸化物の方が、再生した場合も含め、CaF₂+硫酸バンド法よりも処理コストは高く、汚泥生成量が少ない。

(3) 実排水の処理

温泉排水には、B 450 mg/L、Cl 3360 mg/L、SO₄ 56.7 mg/L含まれている。ほう素濃度は全ての吸着剤で投入量の増加とともに減少した。LDHでは初期pHを10とすることでほう素除去量が増加した。これは平衡時のpHが上昇することで多くのほう酸がアニオンとして存在し、層間へのインターカレートが容易に起こるためである。LDOでは投入量の増加とともに再水和により生成するOH⁻が増加し、ほう素のインターカレートを阻害する。そのため、LDOでは低い投入量の際に最もよい除去性能を示したが、投入量の増加につれて他の吸着剤よりも低いほう素吸着量となったと考えた。温泉排水は塩化物イオンを大量に含有しており、LDH及びLDOではほう素と競合し、インターカレートされるため、投入量の増加とともに塩化物イオン濃度の減少が見られた。一方、硫酸バンド法ではほう素は塩化物イオンと競合しないため、塩化物イオン濃度はほぼ変化しなかった。硫酸イオンは電荷密度が大きく、LDH及びLDOによって優先的に除去された。実験後のX線回折より、何れの実験後LDHにおいてもHydrotalcite構造は保持しており、反応前後での構造の大きな変化がないことを確認した。また実験後LDOにおいてもHydrotalcite構造を有しており、再水和反応により構造の再生が起きていることを確認した。表(3)-1にほう素排水(温泉排水)1m³当たりにおける処理コスト概算を示す。1回再生の場合ではあるが、再生Mg-Al酸化物が、処理コストは最も低く、汚泥生成量も最も少なかった。表(3)-2に、温泉排水処理プロセスを示す。従来法では、汚泥は廃棄処分されるが、Mg-Al酸化物法では、汚

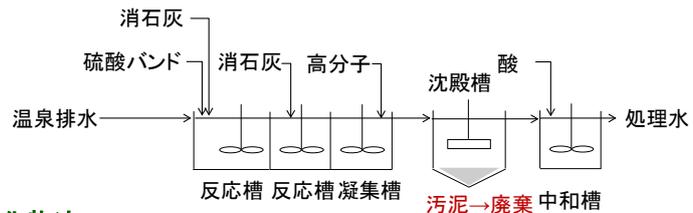
表(3)-1 ほう素排水(温泉排水)1m³当たりにおける処理コスト概算

温泉排水		※薬剤費 ¹⁾ 及び汚泥の埋立費用 ¹⁾ のみを仮定			
	Mg-Al LDH	再生Mg-Al LDH	Mg-Al酸化物	再生Mg-Al酸化物	硫バンド ¹⁾
原水B濃度mg/L	450	450	450	450	450
処理B濃度mg/L	11.1	(11.1)	25.8	(25.8)	4.6
(費用/円)		p.11c.f.LDH性能低下、最適条件考慮		p.13c.f.LDH性能低下、最適条件考慮	
LDH(150円/kg)	15000				
LDO(420円/kg)			42000	3420(仮焼費)	
苛性ソーダ(20円/kg)					
硫酸バンド(25円/kg)					508
石灰乳(20円/kg)					594
硝酸ナトリウム(4円/kg)		24476			
炭酸ナトリウム(10円/kg)				1900	
汚泥埋立費用(30円/kg)	9630	0	14160	0	5220
処理コスト/円	24630	24476	56160	5320	6322
汚泥生成量/kg	321	0	472	0 最もよい	174

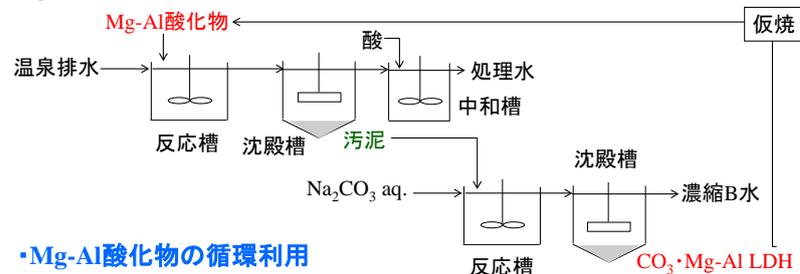
泥(ほう素含有Mg-Al LDH)を再生処理するため廃棄物を発生させずに、Mg-Al酸化物の循環利用を図ることができる。

表(3)-2 温泉排水処理プロセス

従来法



Mg-Al酸化物法



・Mg-Al酸化物の循環利用

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

本研究では、経済的に安価で、処理後に大量のスラッジが生成しない、マグネシウム化合物を吸着剤として、ほう素及びふっ素の処理に適用するプロセスを開発する。具体的には、Mg-Al系層状複水酸化物(LDH)、Mg-Al酸化物(LDO)、及びMgOによる、ほう素及びふっ素の処理技術の開発を行った。また、得られた反応について速度論的、平衡論的解析を行った。さらに、マグネシウム化合物の循環利用の実現可能性を検討するため、マグネシウム化合物からのほう素及びふっ素の脱着、及び再生後のマグネシウム化合物を用いたほう素及びふっ素の除去実験を行った。最後に、マグネシウム化合物を利用した実排水の処理を検討した。

種々のマグネシウム化合物で、ほう素及びふっ素を水溶液から除去することができた。それぞれの場合において、排水基準以下を満たすために必要な最適条件を見出した。平衡論的解析によって、ほう素及びふっ素吸着はLangmuir型に一致することがわかった。また、速度論的解析によって、反応初期は擬一次及び二次式で表されることがわかった。また、反応が化学吸着に分類されることを確認した。さらに、ほう素及びふっ素を吸着したマグネシウム化合物からのほう素及びふっ素の脱着、そしてマグネシウム化合物が吸着剤として再利用可能であることを見出した。また、得られたデータを用いて処理コストを概算し、従来法よりもマグネシウム化合物が有用であることを明らかにした。さらに、ほう素含有温泉排水の処理を行い、Mg-Al酸化物の循環利用プロセスが有用であることを提案した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

該当なし。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究成果は、水質汚濁防止法に基づく排水規制の対象となっている、ほう素及びふっ素について排水基準を満たすための経済的な処理技術の開発に貢献することができる。

現在、ほう素の処理技術として、Al塩とCa(OH)₂を併用する凝集沈殿法が行われているが、ほう素の排水基準を満たすためには多量の薬剤を要し、スラッジ発生量も大量となる側面がある。ほう素選択吸着樹脂を用いるイオン交換処理法、溶媒抽出法も検討されているが、高価であることや環境二次汚染の問題もあり実用的ではない。一方、ふっ素は含有排水にCa化合物を添加してCaF₂として沈殿処理するが、残留濃度を下げるためにさらにAl塩を添加する水酸化物共沈法による高度処理を行う。しかし、この方法もやはり多量の薬剤を要し、低濃度のふっ素で汚染された極めて大量のスラッジの生成という問題を抱える。ふっ素吸着樹脂が開発されているが、従来樹脂は高度処理のために使用されるものであるため高価であり、また高濃度の排水処理には実用的ではない。

本研究では、マグネシウム化合物を吸着剤として利用する吸着法を開発するため、凝集沈殿法と異なり多量の薬剤が必要とならず、吸着剤を循環利用できるメリットもある。ほう素やふっ素を吸着したマグネシウム化合物を最終処分する場合においても、凝集沈殿法に比べスラッジ発生量の低減が期待できる。ほう素処理のための

凝集沈殿法、ふっ素処理のためのCaF₂法 & 水酸化物共沈法は、まず排水基準を満たすことが容易ではないが、マグネシウム化合物による吸着法は排水基準を満たすことが容易である。また、多量の薬剤にかかるコストに比べ、マグネシウム化合物の吸着剤は安価である。当然、ほう素選択吸収樹脂やふっ素吸着樹脂よりも安価である。

本研究成果は、容易にほう素及びふっ素の排水基準を満たすことができ、安価で、環境二次汚染を引き起こさないため非常に優位性がある。

6. 研究成果の主な発表状況(別添.報告書作成要領参照)

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

1) Tomohito Kameda, Jumpei Oba, Toshiaki Yoshioka, Journal of Hazardous Materials, 293(2015)54-63. "New treatment method for boron in aqueous solutions using Mg-Al layered double hydroxide: kinetics and equilibrium studies"

2) Tomohito Kameda, Jumpei Oba, Toshiaki Yoshioka, Journal of Environmental Management, 156(2015)252-256. "Kinetics and equilibrium studies on Mg-Al oxide for removal of fluoride in aqueous solution and its use in recycling"

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

(2) 主な口頭発表(学会等)

1) 大場淳平、亀田知人、吉岡敏明: 無機マテリアル学会第125回学術講演会(2012)
「Mg-Al系層状複水酸化物を用いたホウ素除去」

2) 大場淳平、亀田知人、吉岡敏明: 日本化学会第93春季年会(2013)
「Mg-Al系層状複水酸化物を用いたふっ素除去」

3) 山本裕介、亀田知人、吉岡敏明: 無機マテリアル学会第129回学術講演会(2014)
「ホウ素処理における酸化マグネシウムの適用可能性評価」

4) 山本裕介、亀田知人、吉岡敏明: 日本化学会第95春季年会(2015)
「フッ素処理における酸化マグネシウムの適用可能性評価」

7. 研究者略歴

課題代表者: 亀田 知人

東北大学大学院工学研究科博士課程後期修了、
博士(工学)、現在、東北大学大学院工学研究科准教授

5RFb-1201 マグネシウム化合物を吸着剤として利用するほう素、ふっ素の処理技術の開発

東北大学大学院工学研究科 亀田 知人

平成24(開始年度)～26年度累計予算額：15,045千円
(うち、平成26年度予算額：3,540千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

本研究では、経済的に安価で、処理後に大量のスラッジが生成しない、マグネシウム化合物を吸着剤として、ほう素及びふっ素の処理に適用するプロセスを開発する。具体的には、Mg-Al系層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide 略称LDH)、Mg-Al酸化物 (Layered Double Oxide 略称LDO)、及びMgOによる、ほう素及びふっ素の処理技術の開発を行った。また、得られた反応について速度論的、平衡論的解析を行った。さらに、マグネシウム化合物の循環利用の実現可能性を検討するため、マグネシウム化合物からのほう素及びふっ素の脱着、及び再生後のマグネシウム化合物を用いたほう素及びふっ素の除去実験を行った。最後に、マグネシウム化合物を利用した実排水の処理を検討した。

種々のマグネシウム化合物で、ほう素及びふっ素を水溶液から除去することができた。それぞれの場合において、排水基準以下を達成するために必要な最適条件(反応時間、投入量等)を見出した。平衡論的解析によって、ほう素及びふっ素吸着はLangmuir型に一致することがわかった。また、速度論的解析によって、反応初期は擬一次及び二次式で表されることがわかった。また、反応が化学吸着に分類されることを確認した。さらに、ほう素及びふっ素を吸着したマグネシウム化合物からのほう素及びふっ素の脱着、そしてマグネシウム化合物が吸着剤として再利用可能であることを見出した。また、得られたデータを用いて処理コストを概算し、従来法よりもマグネシウム化合物が有用であることを明らかにした。さらに、ほう素含有温泉排水の処理を行い、Mg-Al酸化物の循環利用プロセスが有用であることを提案した。

[キーワード]

マグネシウム-アルミニウム系層状複水酸化物、マグネシウム-アルミニウム酸化物、マグネシウム酸化物、ほう素、ふっ素

1. はじめに

現在、ほう素の処理技術として、Al塩とCa(OH)₂を併用し、溶液中のほう素を吸着あるいは反応除去させる凝集沈殿法が試みられているが、ほう素を1mg/l程度まで除去するには多量の薬剤を要し、スラッジ発生量も大量となる側面がある。ほう素選択吸収樹脂を用いるイオン交換処理法では、ほう素を1mg/l以下まで処理でき、樹脂の再生も可能であるが再生廃液の処理が必要となる。溶媒抽出法は、水溶液中のほう素をほう酸やほう酸ソーダの形で回収できる点では魅力的であるが、使用する抽出剤の溶解による有機汚染の問題がある。現在、これらの方法の組み合わせでほう素処理が試みられているが実用化例が少なく、開発・改良が急がれている。

一方、ふっ素の処理技術としてふっ化カルシウム法が用いられており、反応pH7が最適である。実際のカルシウム必要量は理論当量以上になるが、この方法ではpHや反応時間を最適条件に調整した場合でも、処理水中に10~20mg/L程度のふっ素が残留する。理論溶解度ではふっ素8mg/Lであるが、カルシウム塩をかなり過剰に加えても、実際にはふっ素10mg/L以下にすることは困難である。この原因は、沈殿しにくいコロイド状CaF₂が生成するためと考えられる。また、原水のふっ素濃度が低くなるとCaF₂の沈殿が生成しにくい傾向にあるため、ふっ素30~50mg/L以上の排水にしか適用できない。また、排水基準であるふっ素8mg/L以下に処理することは困難なため、さらに高度処理が必要である。従って、種々の初濃度のふっ素排水を処理することができ、且つ低濃度までふっ素を除去することができる新しい方法が望まれている。

2. 研究開発目的

本研究では、経済的に安価で、処理後に大量のスラッジが生成しない、マグネシウム化合物を吸着剤として、ほう素及びふっ素の処理に適用するプロセスを開発する。現在、ほう素の排水基準は10 mg/L、ふっ素の排水基準は8 mg/Lに設定されている。これは、現在の処理技術に合わせた排水基準である。本研究では、マグネシウム化合物を用いて、初濃度10~100 mg/Lのほう素又はふっ素含有水溶液を処理し、1 mg/L以下まで残留濃度を下げる技術を開発する。この技術の普及に伴い、将来的に排水基準が低く設定されることが期待される。

本研究では、Mg-Al系層状複水酸化物 (LDH) 及びMg-Al酸化物 (LDO) による、ほう素及びふっ素除去実験を行った。Mg/Al比、層間アニオン、溶液初期pH、化学量論比、共存アニオンの除去率に及ぼす影響を調査した。また、ほう素及びふっ素除去に対して速度論的、平衡論的解析を行った。加えて、LDH及びLDOの循環利用の実現可能性を考察するため、LDH及びLDOからのほう素及びふっ素の脱着及び再生後のLDH及びLDOを用いたほう素及びふっ素除去実験を行った。さらに、MgOによるほう素及びふっ素除去実験を行った。また、速度論的、平衡論的解析を行った。加えて、MgOの循環利用の実現可能性を考察するため、MgOからのほう素及びふっ素の脱着及び再生後のMgOを用いたほう素及びふっ素除去実験を行った。最後に、マグネシウム化合物を利用した実排水の処理を検討した。

3. 研究開発方法

(1) ほう素の処理

1) LDH

試料として用いるMg-Al LDHは共沈法により合成した。[Mg²⁺]/[Al³⁺]=4.0の条件で合成したものをLDH(NO₃型, Mg/Al=4)及びLDH(Cl型, Mg/Al=4)、[Mg²⁺]/[Al³⁺]=2.0の条件で合成したものをLDH(NO₃型, Mg/Al=2)及びLDH(Cl型, Mg/Al=2)と記す。熱力学的に、水溶液中でほう素はpH9以上でホウ酸イオン (H₂BO₃⁻) になり、以下の反応式に従って、ホウ酸イオンを捕捉すると考えられる。

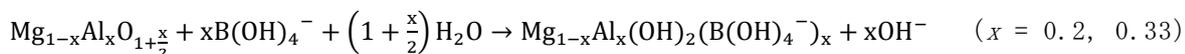


ここでMg-Al LDHのAⁿ⁻はCl⁻及びNO₃⁻である。これは、電荷密度の小さいアニオンを層間にインターカレート (取り込んだ) したMg-Al LDHは、水溶液中の電荷密度の大きいアニオンとアニオン交換しやすいという経験則に従ったものである。上述の式から化学量論比を設定した。五口丸底フラスコにpH調整後の100 mg-B/Lのホウ酸水溶液を入れ、窒素流通下において、10-60℃、300rpm

で攪拌しながら、LDH(NO₃型, Mg/Al=4)、LDH(C1型, Mg/Al=4)、LDH(NO₃型, Mg/Al=2)、LDH(C1型, Mg/Al=2)を添加した。所定時間毎に10 mLのサンプリングを行い、0.45 μmシリンジフィルターユニットを用いてろ過し、ろ液をイオン交換水で定容し、ICP-AESにより分析し、ほう素除去率を決定した。さらに、共存アニオンの影響も検討した。また、吸着等温線作成のため、ねじ口三角フラスコに、ホウ酸水溶液を20 mL入れ、LDH(NO₃型, Mg/Al=2)もしくはLDH(C1型, Mg/Al=2)を0.10 g投入し、30℃に設定した振とう機に設置し、150 rpmで振とうした。また、ほう素の脱着実験は下記に示す手順により行なった。ほう素除去実験は化学量論比1、温度30℃、初期pH10、2hとして行い、攪拌終了後のほう素水溶液をろ過することで得られた固体を、40℃で減圧乾燥して用いた。ねじ口三角フラスコに、硝酸ナトリウム水溶液もしくは塩化ナトリウム水溶液を入れ、ほう素除去実験後のLDH(NO₃型, Mg/Al=2)もしくはLDH(C1型, Mg/Al=2)を0.10 g投入し、30℃に設定した振とう機に設置し、150 rpmで振とうした。また、LDHの再生・循環利用を検討するために、ほう素を脱着したLDH(再生LDH)についてほう素除去実験を行った。上述の実験操作に従い実験を行った。ただし、投入するLDHは脱着実験において再生液濃度3mol/L、120min、30℃、pH調整なしの条件で脱着を行ったLDH(NO₃型, Mg/Al=4)もしくはLDH(C1型, Mg/Al=4)とした。ほう素初期pHは10とし、投入LDH量は化学量論比1の条件と同じグラム数とした。

2) LD0

得られたLDHを40℃、40時間減圧乾燥、粉碎した後に電気炉で500℃、2h仮焼し、LD0を得た。 $[Mg^{2+}]/[Al^{3+}]=4.0, 2.0$ の条件で合成したものをそれぞれLD0(Mg/Al=4)、LD0(Mg/Al=2)と記す。LD0によるほう素の除去は以下の式で表される。以下の式から化学量論比を設定した。



実験及び吸着等温線作成は(1)の1)と同様に行なった。脱着実験に用いたLD0は、ほう素除去実験を化学量論比1、温度30℃、8hの条件で行い、攪拌終了後のホウ酸水溶液をろ過し、24h、40℃減圧乾燥した固体を用いた。ねじ口三角フラスコに、炭酸ナトリウム水溶液を入れ、ほう素除去実験後のLD0を0.10 g投入し、30℃に設定した振とう機に設置し、150 rpmで振とうした。また、LD0の再生・循環利用を検討するために、ほう素を脱着したLD0(再生LD0)についてほう素除去実験を行った。投入するLD0は、炭酸ナトリウム水溶液濃度0.05 mol/L、120 min、30℃の条件で脱着を行った後、500℃、2hで仮焼したLD0(Mg/Al=2)とした。投入LD0量は化学量論比1とした。

3) MgO

五口丸底フラスコに100 mg-B/Lのホウ酸水溶液を入れ、30℃、300rpmで攪拌しながら、マグネシウムとほう素のモル比(Mg/B)が10、20、30、50となるようにMgOを添加した。速度論解析については、ねじ口三角フラスコに、ホウ酸水溶液を20 mL入れ、MgOを0.3728 g(Mg/B=50)投入し、10℃、30℃、60℃に設定した振とう機に設置し、150 rpmで振とうした。平衡論解析については、ねじ口三角フラスコに、ホウ酸水溶液を20 mL入れ、MgOを0.20 g投入し、10℃、30℃、40℃、60℃に設定した振とう機に設置し、150 rpmで一週間振とうした。ほう素の脱着は下記に示す手順により行なった。ほう素除去実験はMg/B=50、30℃、48hとして行い、攪拌終了後のほう素水溶液をろ過することで得られた固体を、40℃で減圧乾燥して用いた。ねじ口三角フラスコに、水酸化ナトリウム水溶液

液を20mL入れ、ほう素除去実験後のMgOを0.10 g投入し、30°Cに設定した振とう機に設置し、150 rpmで振とうした。また、再生MgOによるほう素除去実験を行った。投入するMgOは、水酸化ナトリウム溶液濃度1 mol/L、48min、30°Cの条件で脱着を行ったMgOとした。投入MgO量はMg/B=50とした。

ろ液中のほう素濃度は、ICP-AESにより定量した。反応後の生成物はXRDにより解析した。

(2) ふっ素の処理

1) LDH

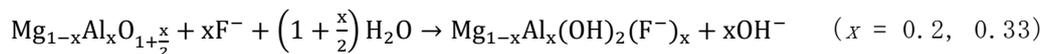
水溶液中でふっ素はフッ化物イオン (F⁻) の形態で存在することから、以下の反応式に従って、フッ化物イオンを捕捉すると考えられる。



実験はフッ化ナトリウム水溶液を用いて、(1)の1)と同様に行った。

2) LDO

LDOによるふっ素の除去は以下の式で表される。以下の式から化学量論比を設定した。



実験はフッ化ナトリウム水溶液を用いて、(1)の2)と同様に行った。

3) MgO

実験はフッ化ナトリウム水溶液を用いて、(1)の3)と同様に行った。ただし、ふっ素の脱着実験は以下の手順で行った。ふっ素除去実験はMg/F=10、30°C、48hとして行い、攪拌終了後のふっ素水溶液をろ過することで得られた固体を、40°Cで減圧乾燥して用いた。ねじ口三角フラスコに、水酸化ナトリウム水溶液を20mL入れ、ふっ素除去実験後のMgOを0.10 g投入し、30°Cに設定した振とう機に設置し、150 rpmで振とうした。また、再生MgOによるふっ素除去実験を行った。投入するMgOは、水酸化ナトリウム溶液濃度1 mol/L、48min、30°Cの条件で脱着を行ったMgOとした。投入MgO量はMg/F=10とした。

ろ液中のふっ素濃度は、イオンクロマトグラフにより定量した。反応後の生成物はXRDにより解析した。

(3) 実排水の処理

実際の廃水では共存アニオンに加えて浮遊物質や有機物などを含んでおり、処理が阻害される可能性がある。そこで本項では実際の温泉排水を用いて、ほう素の処理を検討した。ねじ口三角フラスコに温泉排水を20 mL入れ、LDH(NO₃型, Mg/Al=2)もしくはLDO(Mg/Al=2)、硫酸バンド+消石灰を投入した。三角フラスコを30°Cに設定した振とう機に設置し、150 rpmで2 h、LDOでは8h振とうした。ただし、硫酸バンドと消石灰の混合比はCa/Al=5.0としたものを用い、LDHの場合には1mol/L NaOHにより初期pHを10とした実廃水についても実験を行った。ろ液は、ICP-AES及びイオンクロマトグラフィーによりほう素及び各種イオンを定量した。

4. 結果及び考察

(1) ほう素の処理

1) LDH

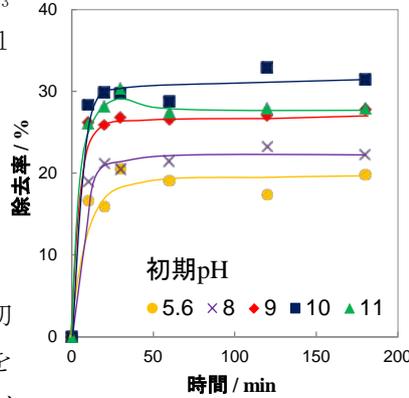
a. LDH層間アニオン、Mg/A1比及び初期pHのほう素除去率に及ぼす影響

図(1)-1～(1)-4にLDH(NO_3 型, Mg/A1=4)、LDH(C1型, Mg/A1=4)、LDH(NO_3 型, Mg/A1=2)及びLDH(C1型, Mg/A1=2)による各初期pHにおけるほう素除去率の経時変化を示す。初期pHの影響を見るとほぼ全ての条件で初期pH10が最大ほう素除去率を示している。これは、ホウ酸イオンがpH9.2以上でアニオン態として安定であり、アニオン交換による除去が起こり易いためである。加えて、pH11では OH^- がホウ酸イオンと競合し、インターカレートしてしまうため初期pH10で最大の除去率となったと考えた。またMg/A1比の影響をみると、Mg/A1=2のLDHの方が高いほう素除去率を示した。これはMg/A1=2のLDHの方でA1置換率が大きいため、ホスト層の正電荷が大きく、アニオンであるホウ酸イオンの

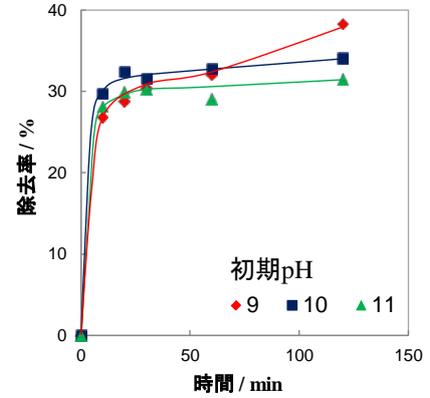
除去が容易であったことによると考えた。層間アニオンについて比較するとMg/A1=2のLDHではC1型よりも NO_3^- 型の方が高いほう素除去率を示した。これは、 Cl^- よりも NO_3^- の方が電荷密度は小さく、アニオン交換が起こり易いためであると考えた。Mg/A1=4のLDHでは、ホスト層の正電荷が小さいために NO_3^- と Cl^- で層間における安定性に大きな差が生じなく、そのため除去率に大きな差が生じなかったと考えた。以上の実験結果から、LDHとしてLDH(NO_3 型, Mg/A1=2)及びLDH(C1型, Mg/A1=2)を用い、初期pHを10として以下の実験を行った。

b. ほう素除去率に及ぼす化学量論比の影響

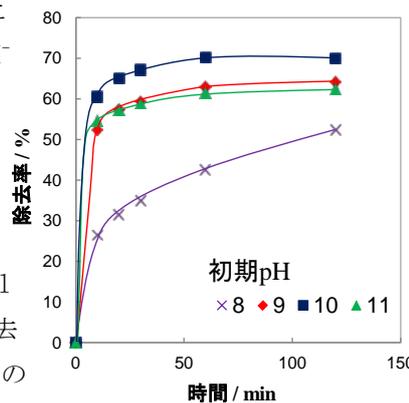
図(1)-5、図(1)-6にLDH(NO_3 型, Mg/A1=2)及びLDH(C1型, Mg/A1=2)におけるほう素除去率に及ぼす化学量論比の影響を示す。LDH(NO_3 型, Mg/A1=2)及びLDH(C1型, Mg/A1=2)のいずれのLDHにおいても化学量論比の上昇に伴い除去率は増加した。ほう素除去率は10minではLDH(NO_3 型, Mg/A1=2)、化学量論比3で96.6%、LDH(C1型, Mg/A1=2)、化学量論比5で91.0%であった。初期濃度を100 mg-B/Lとした



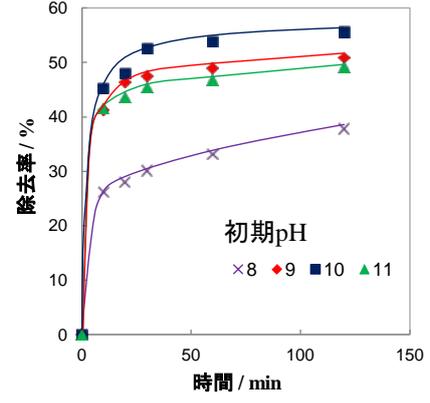
図(1)-1 LDH(NO_3 型, Mg/A1=4)による各初期pHにおけるほう素除去率の経時変化 (LDH: 化学量論比1, 温度: 30°C)



図(1)-2 LDH(C1型, Mg/A1=4)による各初期pHにおけるほう素除去率の経時変化 (LDH: 化学量論比1, 温度: 30°C)

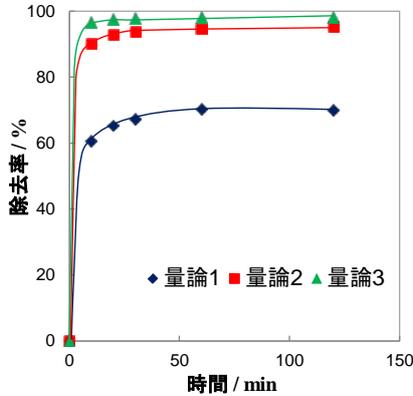


図(1)-3 LDH(NO_3 型, Mg/A1=2)による各初期pHにおけるほう素除去率の経時変化 (LDH: 化学量論比1, 温度: 30°C)

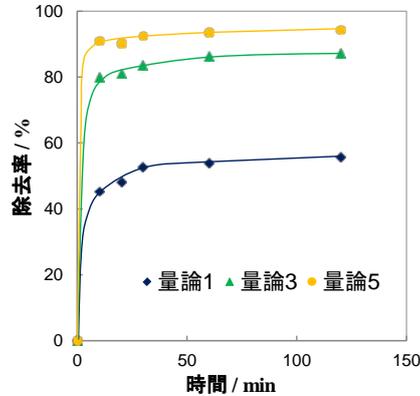


図(1)-4 LDH(C1型, Mg/A1=2)による各初期pHにおけるほう素除去率の経時変化 (LDH: 化学量論比1, 温度: 30°C)

ため、除去実験後のほう素濃度はそれぞれ3.4 mg-B/L、9.0 mg-B/Lとなり、ほう素排水基準(10mg-B/L)が達成された。また120minではLDH(NO₃型, Mg/Al=2)、化学量論比3で98.1%、LDH(Cl型, Mg/Al=2)、化学量論比5で94.4%であった。



図(1)-5 LDH(NO₃型, Mg/Al=2)によるほう素除去率に及ぼす化学量論比の影響(初期pH10、温度：30℃)



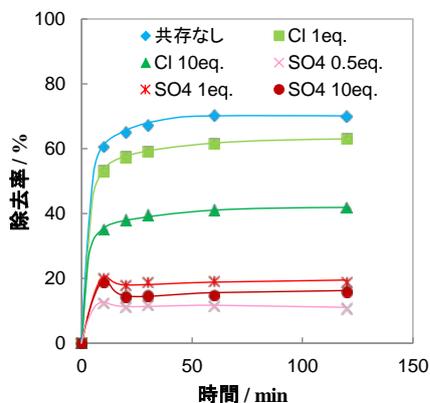
図(1)-6 LDH(Cl型, Mg/Al=2)によるほう素除去率に及ぼす化学量論比の影響(初期pH10、温度：30℃)

c. LDHのほう素除去における共存アニオンの影響

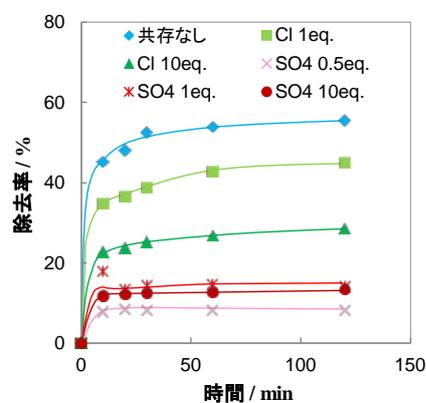
図(1)-7～(1)-8にLDH(NO₃型, Mg/Al=2)及びLDH(Cl型, Mg/Al=2)によるほう素除去率を示す。Cl 1moleq. では共存アニオンなしと比べ各時間でほう素除去率の低下が見られたものの、インターカレートはほう素の方が優位であることがわかる。一方、SO₄²⁻では0.5moleq. においても除去率の大きな低下が見られた。これはSO₄²⁻の電荷密度が高く、層間にインターカレートされ易いためであると考えた。またSO₄ 0.5moleq.、SO₄ 1moleq.、SO₄ 10moleq. と共存SO₄²⁻量を増加させることによるほう素除去率の変化がほとんど見られなかった。ここで、選択係数Kは以下の式で表される。

$K = \text{ほう素吸着量} / \text{アニオン吸着量}$

LDH(NO₃型, Mg/Al=2)、120minにおいて、Cl 1moleq. ではK = 6、Cl 10moleq. ではK = 0.8、SO₄0.5moleq. ではK = 0.33、SO₄1moleq. ではK = 0.5、SO₄10moleq. ではK = 0.15であった。LDH(Cl型, Mg/Al=2)、120minにおいて、SO₄0.5moleq. ではK = 0.18、SO₄1moleq. ではK = 0.33、SO₄10moleq. ではK = 0.1であった。



図(1)-7 LDH(NO₃型, Mg/Al=2)によるほう素除去率に及ぼす共存アニオンの影響(Mg-Al LDH：化学量論比1)



図(1)-8 LDH(Cl型, Mg/Al=2)によるほう素除去率に及ぼす共存アニオンの影響(Mg-Al LDH：化学量論比1)

d. LDH(NO₃型, Mg/Al=2)における反応速度解析

図(1)-9にLDH(NO₃型, Mg/Al=2)によるほう素除去率に及ぼす温度の影響を示す。10℃、30℃、60℃何れにおいてもほう素除去率に大きな差異は見られなかった。

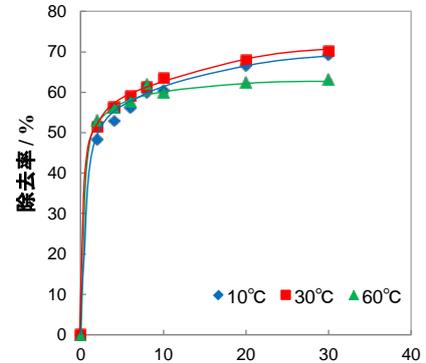
続いて、これらの結果を用い反応速度解析を行った。擬一次反応式ではよい直線関係が成り立たず、また切片を持つことから擬一次反応には従わないと考えた。そこで、擬二次反応式へのフィッティングを考えた。擬二次速度式は次式で表される。

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2$$

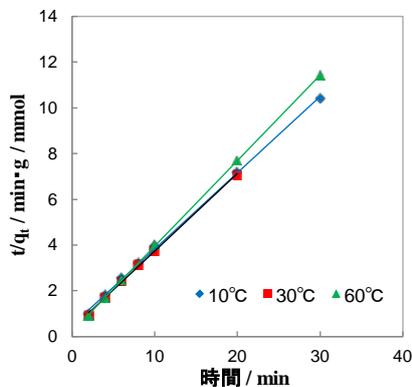
ここで、 k は見掛けの反応速度定数 [min^{-1}]、 q_e 、 q_t [mmol/g]はそれぞれ平衡時の吸着量及び時間 t [min]での吸着量である。上式を積分し、変形すると次のようになる。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t$$

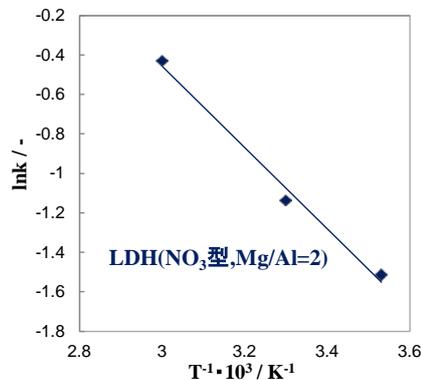
図(1)-9の結果において、時間 t に対して t/q_t をプロットした結果を図(1)-10に示す。時間 t と t/q_t の間には、比較的良好な直線関係が成り立つことから、ほう素除去は擬二次反応に従うと判断した。反応速度定数 k を計算すると、ほう素除去の見掛けの反応速度定数は、10、30、60℃においてそれぞれ 2.2×10^{-1} 、 3.2×10^{-1} 、 $6.5 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ となった。したがって、本反応は温度の増加に伴って反応速度が大きくなる反応であることがわかった。求めた反応速度定数を用いて、アレニウスプロットを行うと、図(1)-11のようになる。この直線の傾きから求めた活性化エネルギーは 17.1 kJ/mol となり、この反応が化学吸着に分類されることを確認した。



図(1)-9 LDH(NO₃型, Mg/Al=2)によるほう素除去率に及ぼす温度の影響 (Mg-Al LDH : 化学量論比1)



図(1)-10 LDH(NO₃型, Mg/Al=2)におけるほう素除去の t/q_t vs 時間プロット (Mg-Al LDH : 化学量論比1)

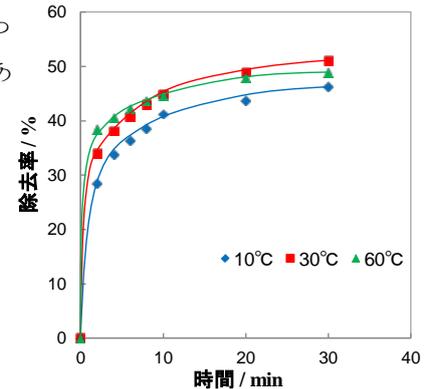


図(1)-11 LDH(NO₃型, Mg/Al=2)におけるほう素除去のアレニウスプロット (Mg-Al LDH : 化学量論比1、温度 : 10、30、60℃)

e. LDH(C1型, Mg/Al=2)における反応速度解析

図(1)-12にLDH(C1型, Mg/Al=2)によるほう素除去率に及ぼす温度の影響を示す。続いて、これらの結果に対してLDH(NO₃型, Mg/Al=2)と同様の反応速度解析を行った。擬一次反応式には従わなかった。図(1)-12の結果において、時間に対して t/q_t をプロットした結果を図(1)-13に示す。時間 t と t/q_t の間には、比較的良好な直線関係が成り立つことから、ほう素除去は擬二次反応に従うといえる。反応速度定数 k を計算すると、ほう素除去の見掛けの反応速度定数は、10、30、60℃において

それぞれ 2.0×10^{-1} 、 2.6×10^{-1} 、 $3.9 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ である。したがって、本反応は温度の増加に伴って反応速度が大きくなる反応であることがわかった。求めた速度定数を用いてアレニウスプロットを行うと、図(1)-14のようなになる。この直線の傾きから求めた活性化エネルギーは 10.5 kJ/mol となり、この反応が化学吸着に分類されることを確認した。



図(1)-12 LDH(C1型, Mg/Al=2)によるほう素除去率に及ぼす温度の影響 (Mg-Al LDH : 化学量論比1)

f. ほう素における吸着等温線

図(1)-15にLDH(NO_3 型, Mg/Al=2)及びLDH(C1型, Mg/Al=2)のほう素除去に対する吸着等温線を示す。Langmuir式によるフィッティングを行った。Langmuir式は以下の式で表される。

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e}$$

ここで、 q_e は平衡吸着量、 C_e は平衡濃度、 q_m は最大吸着量、 K_L は吸着平衡定数である。上式の変形により下式が得られる。

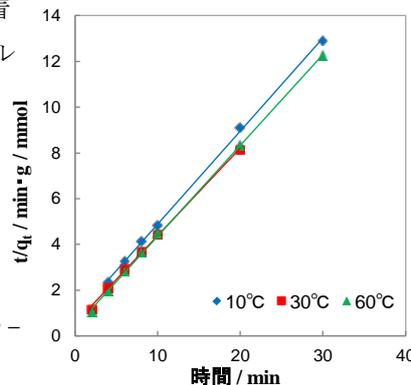
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$$

図(1)-16に C_e / q_e vs C_e のプロットを示す。 C_e / q_e と C_e の間には良好な相関関係が成り立ったため、この反応はLangmuir式で表される単層吸着であり、LDHホスト層とほう素との相互作用によることを支持する結果となった。また、直線の切片と傾きから求めた飽和吸着量 q_m 、吸着平衡定数 K_L はそれぞれLDH(NO_3 型, Mg/Al=2)で 3.6 mmol/g 、 1.7 L/mmol 、LDH(C1型, Mg/Al=2)で 3.8 mmol/g 、 $6.6 \times 10^{-1} \text{ L/mmol}$ となった。ここで、吸着

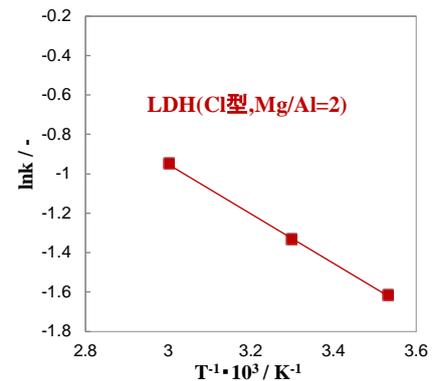
平衡定数 K_L と標準ギブズエネルギー ΔG_0 の間には下式の関係が成り立つ。

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_L$$

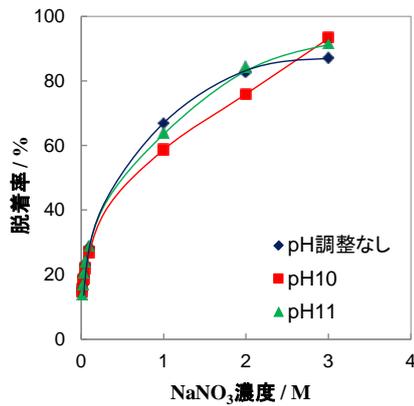
標準ギブズエネルギー ΔG_0 は、LDH(NO_3 型, Mg/Al=2)で -18.7 kJ/mol 、LDH(C1型, Mg/Al=2)で -16.4 kJ/mol とわかった。



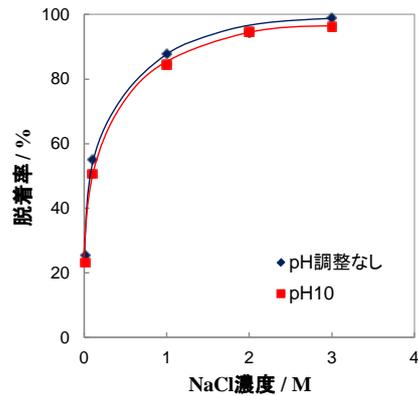
図(1)-13 LDH(C1型, Mg/Al=2)におけるほう素除去の t/q_t vs 時間プロット (Mg-Al LDH : 化学量論比1)



図(1)-14 LDH(C1型, Mg/Al=2)におけるほう素除去のアレニウスプロット (Mg-Al LDH : 化学量論比1、温度 : 10、30、60°C)



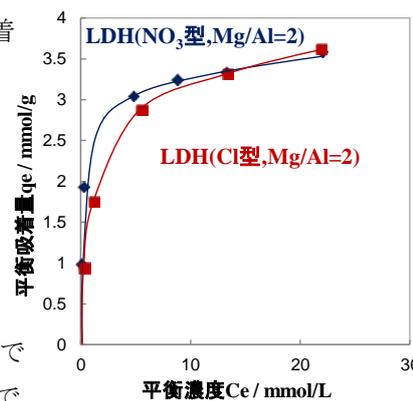
図(1)-15 LDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)及びLDH(Cl 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)におけるほう素吸着等温線(ほう素: 0.005~0.4M、初期pH10、 $\text{Mg}-\text{Al}$ LDH: 0.10g、時間: 24h、温度: 30°C)



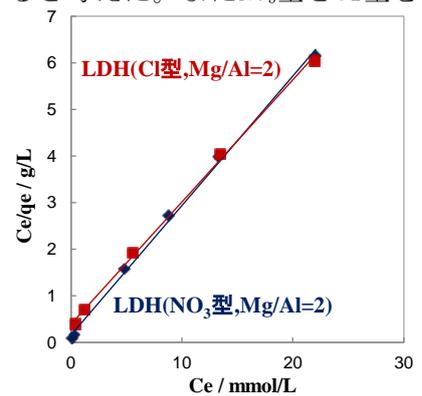
図(1)-16 ほう素除去における C_e/q_e vs C_e プロット(ほう素: 0.005~0.04M、初期pH10、 $\text{Mg}-\text{Al}$ LDH: 0.10g、時間: 24h、温度: 30°C)

g. ほう素の脱着

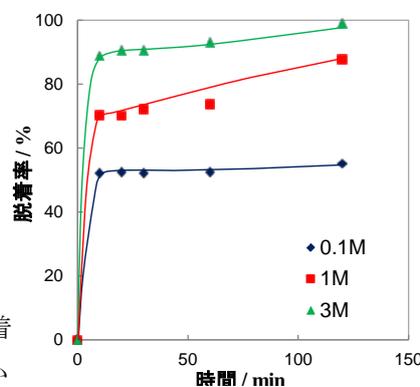
図(1)-17~図(1)-18にLDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)、LDH(Cl 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)の各初期pHにおける脱着率を示した。 NO_3 型、 Cl 型何れも再生液濃度の上昇に伴い脱着率の増加が見られた。これは、濃度勾配により層間へ NO_3^- 及び Cl^- のインターカレートが促進されたためであると考えた。また NO_3 型と Cl 型を比較すると Cl 型の方が高い脱着率を示した。これは NO_3^- よりも Cl^- の方が電荷密度が大きく層間へのインターカレートが安易であるためと考えた。pH調整なしの条件において、LDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)では硝酸ナトリウム水溶液濃度3mol/Lでは87.2%、LDH(Cl 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)では塩化ナトリウム水溶液濃度3mol/Lでは98.8%の脱着率となった。また初期pHの影響を見ると脱着率に大きな差異はなかった。そのため、以下の実験は初期pHを調整せずに行った。図(1)-19~図(1)-20にLDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)、LDH(Cl 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)の各濃度における脱着率を示した。短時間で、脱着率は急激に上昇することがわかった。図(1)-21~図(1)-22にLDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)、LDH(Cl 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)の各濃度における脱着率の経時変化を示した。短時間で、脱着率は急激に上昇することがわかった。図(1)-21~図(1)-22にLDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)、LDH(Cl 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)の各濃度における脱着率の経時変化を示した。短時間で、脱着率は急激に上昇することがわかった。



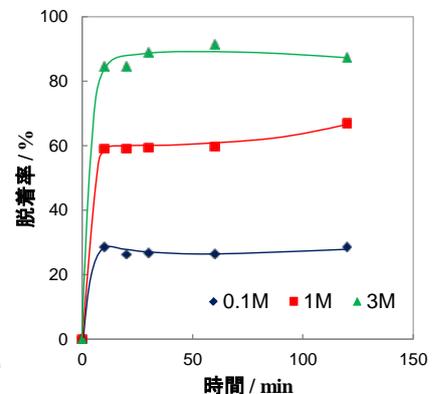
図(1)-17 LDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)の各初期pHにおけるほう素脱着率に対する NaNO_3 濃度の影響(NaNO_3 水溶液: 20mL、LDH: 0.1g、温度: 30°C、時間: 2h)



図(1)-18 LDH(Cl 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)の各初期pHにおけるほう素脱着率に対する NaCl 濃度の影響(NaCl 水溶液: 20mL、LDH: 0.1g、温度: 30°C、時間: 2h)

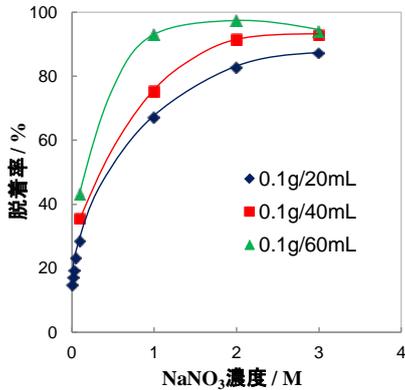


図(1)-19 LDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)におけるほう素脱着率の経時変化(NaNO_3 水溶液: 20mL、LDH: 0.1g、温度: 30°C、pH調整なし)

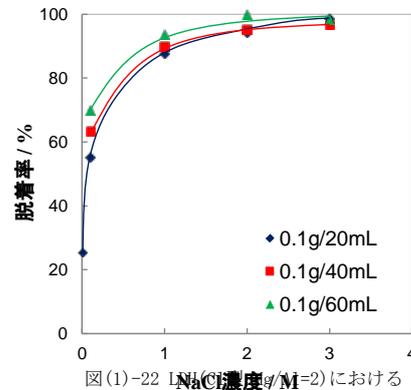


図(1)-20 LDH(Cl 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)におけるほう素脱着率の経時変化(NaCl 水溶液: 20mL、LDH: 0.1g、温度: 30°C、pH調整なし)

型, Mg/Al=2)の各固液比における脱着率を示した。脱着率は再生液量の増加とともに増加した。しかしながら液量の増加と脱着率の増加は比例しなかった。



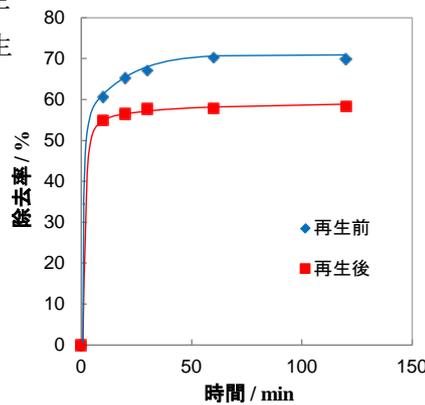
図(1)-21 LDH (NO₃型, Mg/Al=2)におけるほう素脱着率に対する固液比の影響 (LDH : 0.1g、温度 : 30℃、pH調整なし)



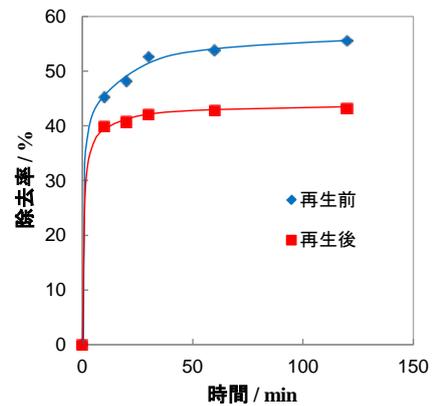
図(1)-22 LDH (NO₃型, Mg/Al=2)におけるほう素脱着率に対する固液比の影響 (LDH : 0.1g、温度 : 30℃、pH調整なし)

h. 再生LDHによるほう素除去

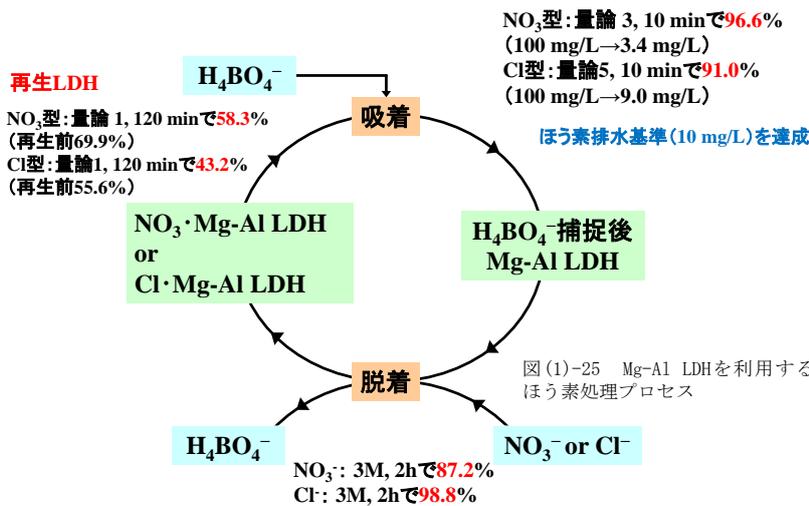
図(1)-23～(1)-24に再生後LDH (NO₃型, Mg/Al=2)、再生後LDH (Cl型, Mg/Al=2) によるほう素除去率の経時変化を示す。いずれの再生LDHにおいても繰り返しによる除去率の低下が見られた。



図(1)-23 再生後LDH (NO₃型, Mg/Al=4) によるほう素除去率の経時変化 (初期pH10、温度 : 30℃)



図(1)-24 再生後LDH (Cl型, Mg/Al=4) によるほう素除去率の経時変化 (初期pH10、温度 : 30℃)



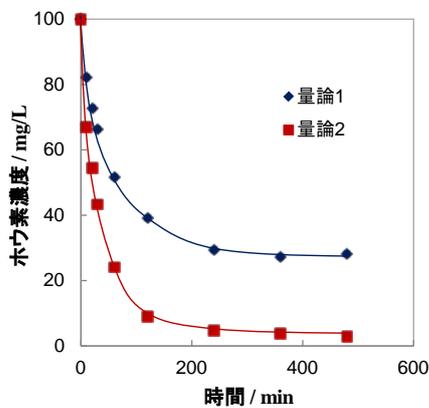
図(1)-25 Mg-Al LDH を利用するほう素処理プロセス

図(1)-25にMg-Al LDHを利用するほう素処理プロセスを示す。本研究項目から得られた最適条件をまとめると、図のようになり、循環プロセス構築の可能性が示された。

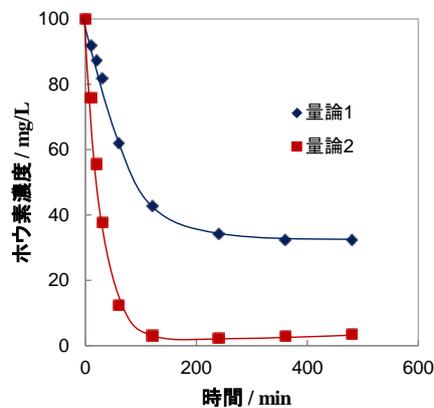
2) LD0

a. Mg-Al 酸化物のMg/Al比及び化学量論比の影響

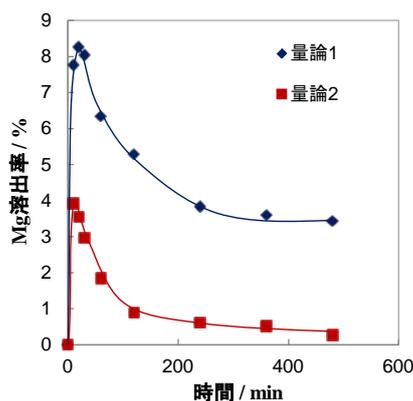
図(1)-26～(1)-31にLD0(Mg/Al=4)及びLD0(Mg/Al=2)における各化学量論比でのほう素濃度、溶出率及びpHの経時変化を示す。LD0(Mg/Al=4)及びLD0(Mg/Al=2)のいずれのLD0においても化学量論比の上昇に伴いほう素濃度は大きく低下した。それぞれのLD0においてほう素濃度の経時変化を比較するとLD0(Mg/Al=4)よりもLD0(Mg/Al=2)においてほう素除去が速やかに起こることが分かった。またほう素濃度は化学量論比2、480 minにおいてLD0(Mg/Al=4)、LD0(Mg/Al=2)でそれぞれ3.0、3.6 mg/Lとなり、ほう素一律排水基準(10mg/L)が達成された。溶出率は始めの数十分で急激な上昇を示したのち、徐々に低下した。LD0投入時、ホウ酸水溶液のpHは6程度でありLD0は溶解し、マグネシウムが Mg^{2+} として溶出する。その後、LD0の溶解による OH^- の放出及びLD0の再水和反応による OH^- の生成によりpHが上昇し、水酸化物として再沈殿したため図(1)-28、(1)-29のような溶出率の経時変化を示したと考えた。以上の結果から吸着平衡までの時間の速いLD0(Mg/Al=2)を用い、以下の実験を行うこととした。



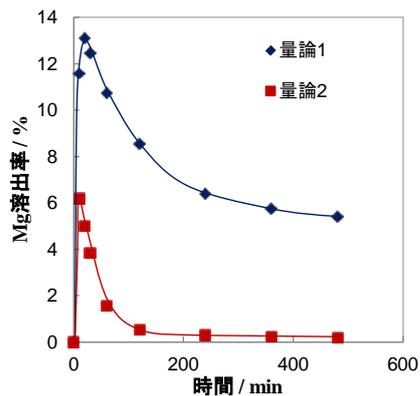
図(1)-26 LD0(Mg/Al=4)における各化学量論でのほう素濃度経時変化(温度：30°C)



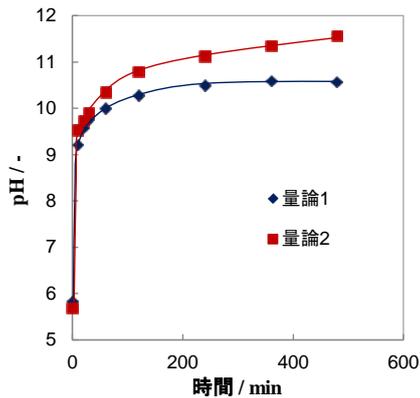
図(1)-27 LD0(Mg/Al=2)における各化学量論でのほう素濃度経時変化(温度：30°C)



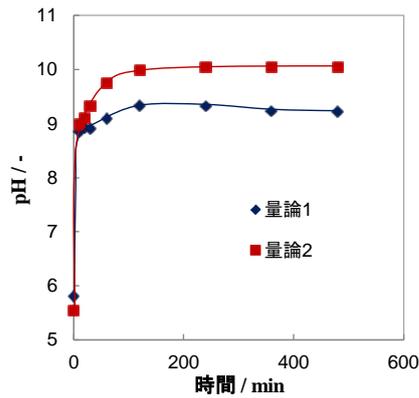
図(1)-28 LD0(Mg/Al=4)における各化学量論での溶出率経時変化(温度：30°C)



図(1)-29 LD0(Mg/Al=2)における各化学量論での溶出率経時変化(温度：30°C)



図(1)-30 LD0(Mg/Al=4)における各化学量論でのpH経時変化(温度: 30°C)

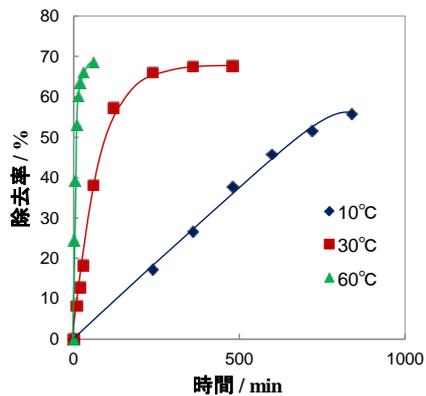


図(1)-31 LD0(Mg/Al=2)における各化学量論でのpH経時変化(温度: 30°C)

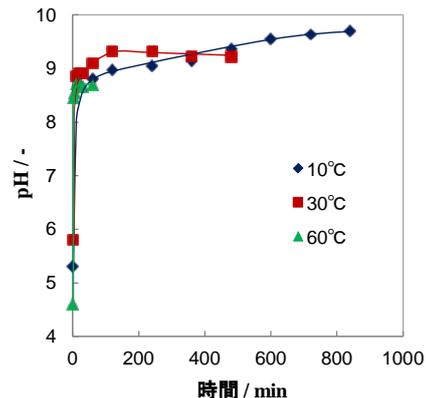
実験後の生成物の X 線回折の結果、何れの実験後 LD0 においても Hydrotalcite 構造を有しており、再水和反応により構造の再生が起こっていることを確認した。化学量論比の増加とともに d 値が小さくなったのは、イオンサイズの小さな OH^- がインターカレートされ、層間隙が減少したためであると考えた。Mg-Al LDH に $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 及び $\text{B}(\text{OH})_4^-$ をインターカレートした際の d 値は 10.78 及び 8.07 と報告されている。本実験のほう素除去後 LDH の d 値は 8\AA 程度であり、ほう素は $\text{B}(\text{OH})_4^-$ によってほとんどが除去されたものと考えた。

b. LD0(Mg/Al=2)における反応速度解析

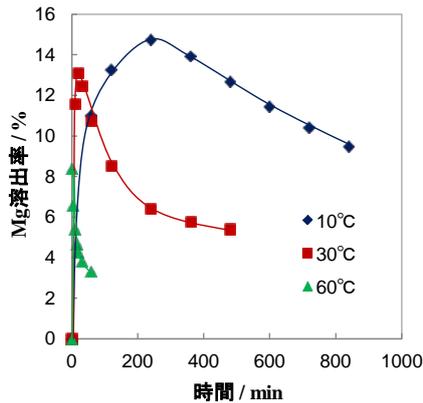
図(1)-32～(1)-34にそれぞれLD0(Mg/Al=2)によるほう素除去率、pH、溶出率に及ぼす温度の影響を示す。ほう素除去率は 10°C 、 30°C 及び 60°C と温度が高くなるにつれて速やかな上昇を示した。これはLD0の再水和反応が高温でほど速やかに起こり、ほう素がインターカレートされたためであると考えた。



図(1)-32 LD0(Mg/Al=2)における各温度でのほう素除去率経時変化(LDH: 化学量論比1)



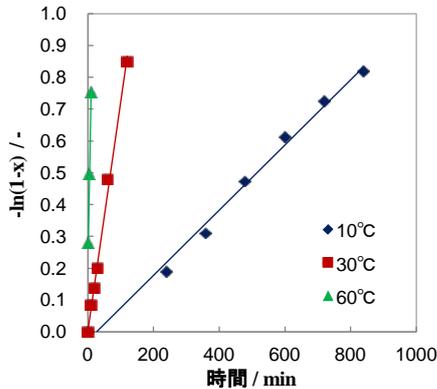
図(1)-33 LD0(Mg/Al=2)における各温度でのpH経時変化(LDH: 化学量論比1)



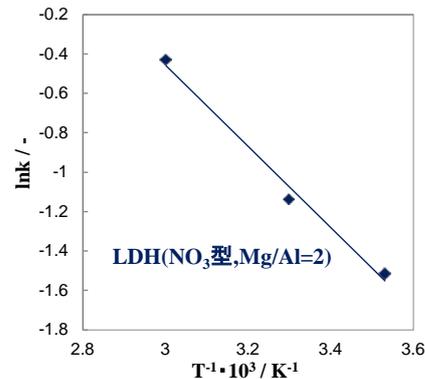
図(1)-34 LDH(Mg/Al=2)における各温度での溶出率経時変化(LDH:化学量論比1)

実験後生成物のX線回折の結果、何れの温度の実験後LDHにおいてもHydrotalcite構造が生成しており、再水和反応により構造の再生が起こっていることを確認した。続いて、これらの結果を用い反応速度解析を行った。図(1)-32の結果の反応初期において、時間に対して $-\ln(1-x)$ をプロットした結果を図(1)-35に示す。時間と $-\ln(1-x)$ の間にはよい直線関係が成り立つことから、LDH(Mg/Al=2)のほう素吸着は擬一次反応に従うと判断した。ほう素除去の見掛けの反応速度定数 k は、10、30及び60°Cにおいてそれぞれ 1.0×10^{-3} 、 7.2×10^{-3} 、 $5.8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ となった。

したがって、本反応は温度の増加に伴って反応速度が大きくなる反応であることがわかった。求めた反応速度定数を用い、アレニウスプロットを行った結果を図(1)-36に示す。この直線の傾きから求めた活性化エネルギーは63.5 kJ/molとなり、この反応が化学吸着に分類されることを確認した。



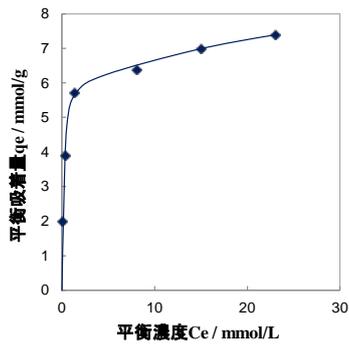
図(1)-35 LDH(Mg/Al=2)におけるほう素除去の $-\ln(1-x)$ vs 時間プロット(LDH:化学量論比1)



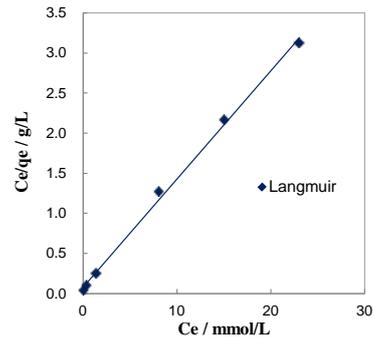
図(1)-36 LDH(Mg/Al=2)におけるほう素除去のアレニウスプロット(LDH:化学量論比1、温度:10、30、60°C)

c. LDHによるほう素除去の吸着等温線

図(1)-37にLDH(Mg/Al=2)のほう素に対する吸着等温線を示す。Langmuir式によるフィッティングを行った結果を図(1)-38に示す。 C_e/q_e と C_e との間には良好な相関関係が成り立った。Langmuir式に一致したことから、LDHへのほう素吸着は再水和し生じたLDHの層間の吸着サイトへの吸着によるものであると考えた。また、直線の切片と傾きから求めた飽和吸着量 q_m 、吸着平衡定数 K_L はそれぞれ7.4 mmol/g、 $1.9 \times 10^3 \text{ L/mmol}$ となった。また、30°Cにおける標準ギブズエネルギー ΔG_0 は、-19.0 kJ/molとなり。本吸着反応は自発反応であると分かった。



図(1)-37 LD0(Mg/Al=2)におけるほう素吸着等温線(ほう素: 0.01~0.06mol/L、LD0: 0.10g、時間: 1week、温度: 30°C)



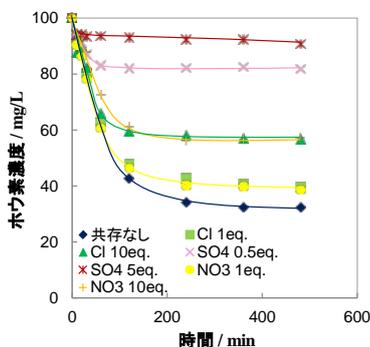
図(1)-38 ほう素除去における C_e / q_e vs C_e プロット(ほう素: 0.01~0.06mol/L、LD0: 0.10g、時間: 1week、温度: 30°C)

d. Mg-Al 酸化物のほう素除去における共存アニオンの影響

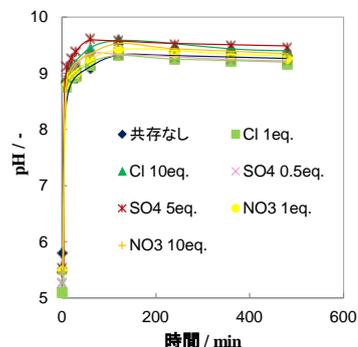
図(1)-39~(1)-42にLD0(Mg/Al=2)によるほう素濃度、pH、溶出率及び共存アニオン除去率の経時変化を示す。NO₃⁻、Cl⁻ 1mol. eq. では共存アニオンなしと比べほう素除去率の低下は小さく、インターカレートはNO₃⁻及びCl⁻よりもホウ酸イオンの方が優位であることがわかる。一方、SO₄²⁻では0.5mol. eq. においても除去率の大きな低下が見られた。これはSO₄²⁻の電荷密度が大きく、SO₄²⁻が優先的に層間にインターカレートされたためであると考えた。またNO₃⁻及びCl⁻の除去はほとんど起こっておらず、SO₄²⁻では多くが除去されていることが確認できる。何れのアニオンにおいても共存量の増加に伴い、LD0へのホウ酸イオンのインターカレートは強く阻害され、ほう素の除去量は減少した。またpH及び溶出率における共存アニオンの影響は微小であった。ここで、選択係数Kは以下の式で表される。

$K = \text{ほう素吸着量} / \text{アニオン吸着量}$

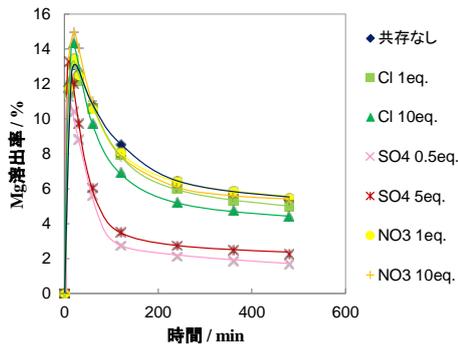
LD0(Mg/Al=2)、480minにおいて、Cl⁻ 1moleq. では $K = 1.1$ 、Cl⁻ 10moleq. では $K = 0.4$ 、SO₄²⁻ 0.5moleq. では $K = 0.5$ 、SO₄²⁻ 5moleq. では $K = 0.2$ 、NO₃⁻ 1moleq. では $K = 1.1$ 、NO₃⁻ 10moleq. では $K = 4$ であった。以上より、処理すべき排水に多くのアニオンを含有している場合にはほう素除去に対して有効に働くLD0が減少し、投入すべきLD0が増加する。しかし、共存アニオンが存在する際には、ほう素とともに共存アニオンも除去され、水溶液中から複数のアニオンを同時に除去できる。



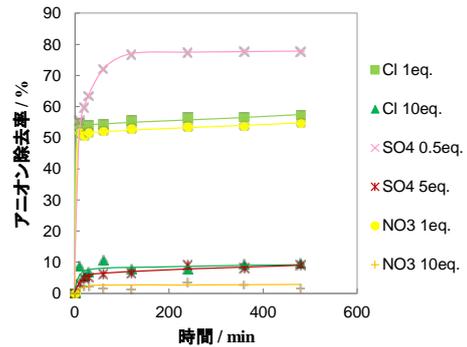
図(1)-39 LD0(Mg/Al=2)によるアニオン共存時ほう素除去率(化学量論比1、温度:30°C)



図(1)-40 LD0(Mg/Al=2)によるアニオン共存時pH(化学量論比1、温度:30°C)



図(1)-41 LD0(Mg/Al=2)によるアニオン共存時溶出率(化学量論比1、温度:30℃)

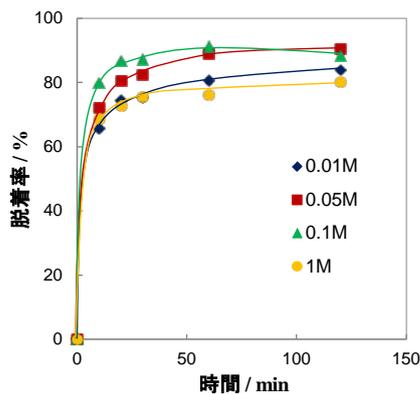


図(1)-42 LD0(Mg/Al=2)によるアニオン共存時アニオン除去率(化学量論比1、温度:30℃)

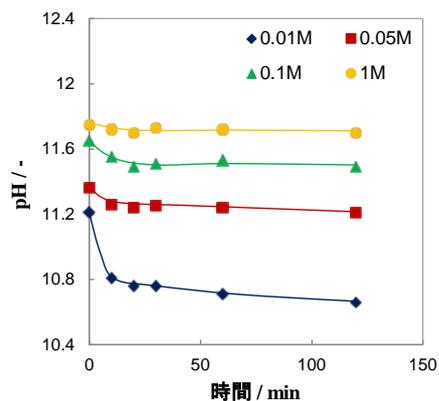
実験後生成物の X 線回折の結果、何れの温度の実験後 LD0 においても Hydrotalcite 構造を有しており、再水和反応により構造の再生が起こっていることを確認した。LDH(Mg/Al=2)に SO_4^{2-} がインターカレートされた際の d 値は 8.60 と報告されており、 SO_4 共存量の増加に伴い同程度の値を示した。

e. ほう素の脱着処理

LD0(Mg/Al=2)のほう素含有量は3.3wt%であった。図(1)-43～図(1)-45にLD0(Mg/Al=2)の各 Na_2CO_3 濃度でのほう素脱着率、pH及び溶出率の経時変化を示した。 Na_2CO_3 濃度は0.01～1mol/Lで脱着率に大きな差異は生じず、いずれの濃度においても経時変化とともに脱着量は上昇した。0.01 mol/Lにおける層間のほう素に対する水溶液中の CO_3^{2-} モル量は0.67倍である。低濃度において高い脱着率を示したのは、炭酸イオンが2価のアニオンであり、かつ電荷密度が大きいためであると考えた。加えて、LD0の投入によりpHの低下が起こっており、 OH^- のインターカレートが示唆された。LD0(Mg/Al=2)では炭酸ナトリウム水溶液濃度0.05mol/L、2hで90.5%の脱着率となった。LD0の溶出はほとんど起こらなかった。

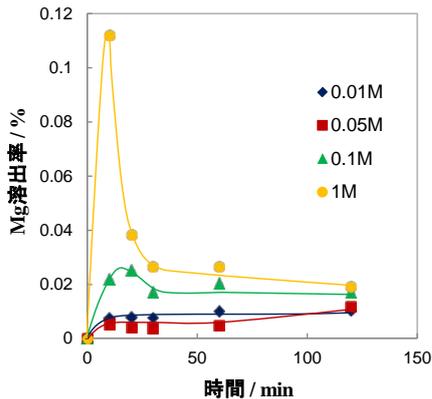
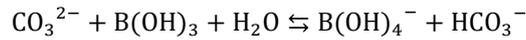


図(1)-43 LD0(Mg/Al=2)におけるほう素脱着率の経時変化(Na_2CO_3 水溶液: 20mL、LD0: 0.1g、温度: 30℃)

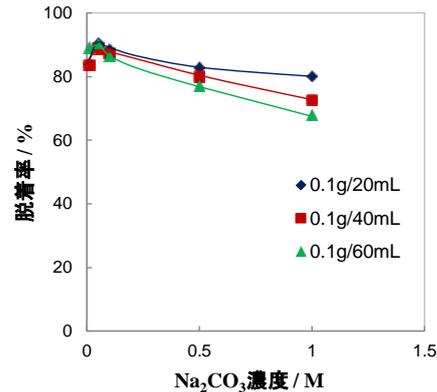


図(1)-44 LD0(Mg/Al=2)におけるpHの経時変化(Na_2CO_3 水溶液: 20mL、LD0: 0.1g、温度: 30℃)

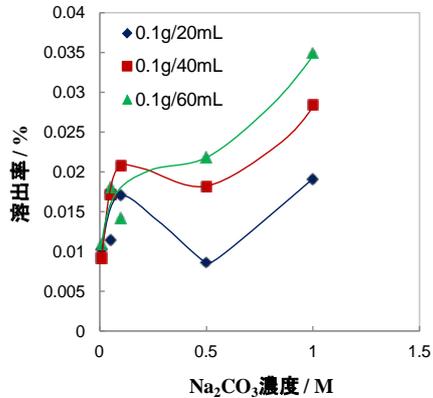
実験後生成物の X 線回折の結果、何れの濃度の脱着実験において Hydrotalcite 構造は保持しており、反応前後での構造の大きな変化がないことを確認した。図(1)-46～図(1)-48 に LD0(Mg/Al=2) の各固液比におけるほう素脱着率、溶出率及び反応後 pH を示した。脱着率、溶出率及び pH は再生液量に依らずほぼ同じ値を示した。ほう素の脱着率は Na_2CO_3 が高濃度になるにつれ、減少傾向を示した。これは下式の平衡反応及びイオン強度の増加によりホウ酸イオンが $\text{B}(\text{OH})_3$ の形態で多く存在したためであると考えた。



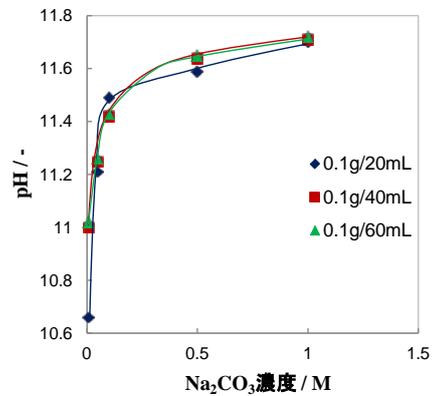
図(1)-45 LD0(Mg/Al=2)における溶出率の経時変化(Na_2CO_3 水溶液: 20mL、LD0: 0.1g、温度: 30°C)



図(1)-46 LD0(Mg/Al=2)における各固液比でのほう素脱着率(LD0: 0.1g、温度: 30°C)



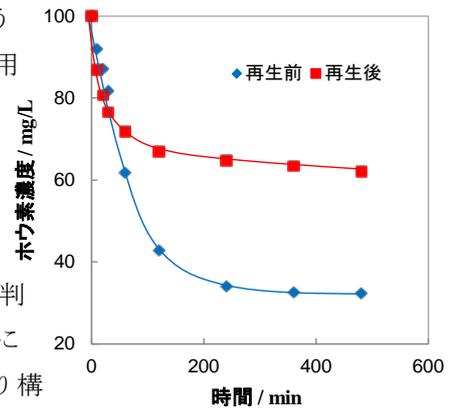
図(1)-47 LD0(Mg/Al=2)における各固液比での溶出率(LD0: 0.1g、温度: 30°C)



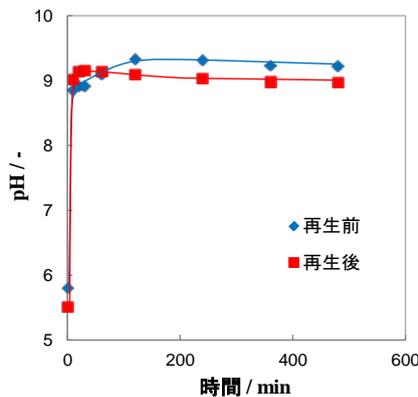
図(1)-48 LD0(Mg/Al=2)における各固液比でのpH(LD0: 0.1g、温度: 30°C)

f. 再生LD0によるほう素除去

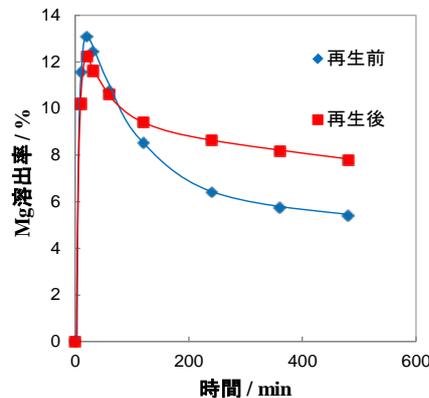
図(1)-49～(1)-51に再生前後のLD0(Mg/Al=2)によるほう素濃度、pH及び溶出率の経時変化を示す。再生LD0では再利用による除去性能の低下が認められた。これは脱着試験において全てのほう素が取り除かれていないため、また吸着・脱着を繰り返したことにより構造が崩壊し、再生するLDHが減少したためであると考えた。しかし、再生LD0を用いることでほう素を除去でき、LD0の循環利用が可能であると判断した。実験後生成物のX線回折の結果、何れの実験後LD0においてもHydrotalcite構造を示しており、再水和反応により構造の再生が起こっていることを確認した。また吸着・脱着を施したLD0を仮焼することで再びMg-Al 酸化物が得られることも分かった。しかしながら再生利用による相対強度の低下が見られ、Hydrotalcite構造の崩壊が示唆される。



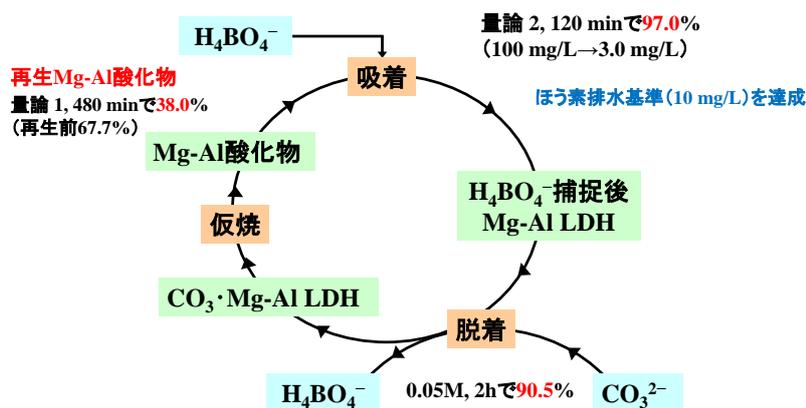
図(1)-49 再生前後LD0(Mg/Al=2)によるほう素濃度の経時変化(温度：30℃)



図(1)-50 再生前後LD0(Mg/Al=2)によるpHの経時変化(温度：30℃)



図(1)-51 再生前後LD0(Mg/Al=2)による溶出率の経時変化(温度：30℃)



図(1)-52 Mg-Al酸化物を利用するほう素処理プロセス

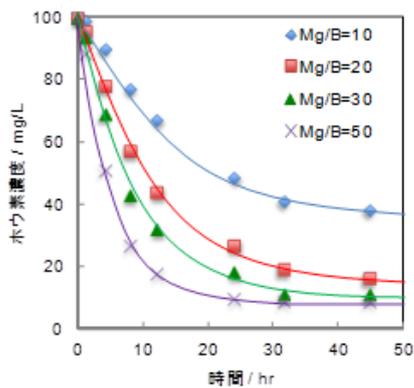
図(1)-52にMg-Al酸化物を利用するほう素処理プロセスを示す。本研究項目から得られた最適条件をまとめると、図のようになり、循環プロセス構築の可能性が示された。

3) MgO

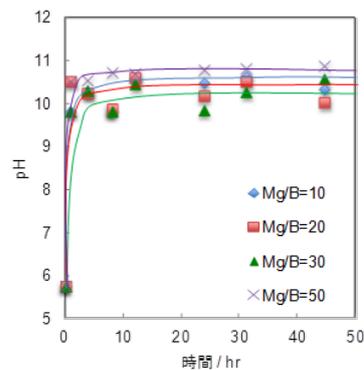
a. ほう素除去に対するMgO投入量の及ぼす影響

図(1)-53～(1)-55に各投入量におけるMgOによるほう素濃度、pH及びMg²⁺溶出率の経時変化を示す。実験開始直後にpH10前後まで急激に上昇し、4時間以降、9.8～10.9で平衡に達した。またMg²⁺溶出率は反応時間の経過とともに減少する傾向を示した。反応時間全体での溶出率の変化は最大で3%程度であり、ほう素除去に与える影響は小さいと考えた。各投入量において次のような共通の現象見られた。

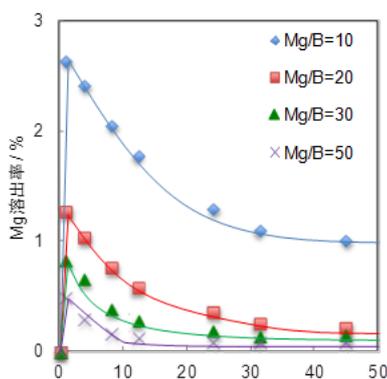
- ①反応開始からpHが上昇し、ほぼ一定となった。
 - ②MgOからMg²⁺が一旦溶出し、反応時間の経過に伴いその濃度が低下した。
 - ③反応時間の経過とともにほう素濃度が低下した。
- ①及び②の現象から、MgOが水和してMg(OH)₂となり、解離して溶液中にMg²⁺とOH⁻を放出したと考えられる。また、①のpHがMgOの等電点であるpH12.4よりも低いいためMgO粒子表面は正に帯電している。また、図(1)-56にB-H₂O系電位-pH図の一部を示す。本反応のpHでは、ほう素の化学種はB(OH)₄⁻であると考えられる。③の現象を併せると、本反応ではほう素はB(OH)₄⁻で存在し、正に帯電したMgOとB(OH)₄⁻との間に静電引力が働くことでほう素がMgO粒子表面に吸着したと考えられる。



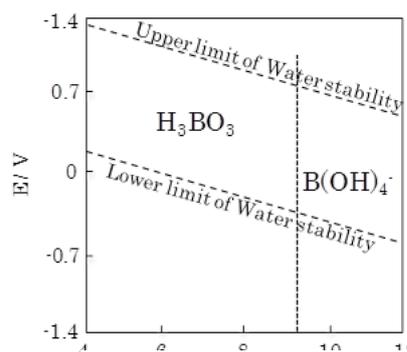
図(1)-53 各投入量におけるMgOによるほう素濃度の経時変化(温度: 30°C)



図(1)-54 各投入量におけるpHの経時変化(温度: 30°C)



図(1)-55 各投入量におけるMg²⁺溶出率の経時変化(温度: 30°C)



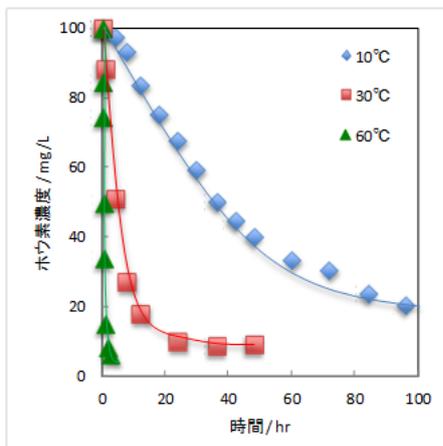
図(1)-56 B-H₂O系電位-pH図の一部

Mg/B=50のMgOのX線回折の結果、MgとBからなる化合物のピークがないことから、ほう素はMgOと直接は結合を作らず、粒子表面で外圏錯体として吸着されたことが考えられる。また、反応時間の経過とともにMg(OH)₂のピークが増大しているにもかかわらずMgOのピーク強度の減少が見られない。こ

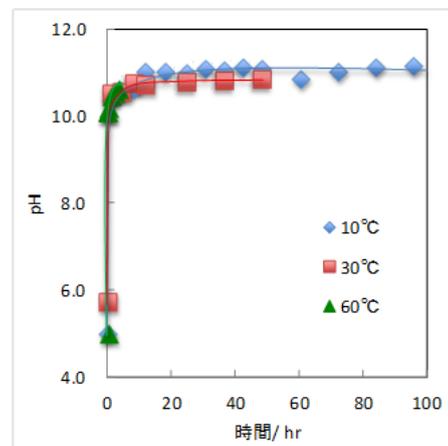
のことから、MgO粒子表面のみ水和が進行していることが考えられる。また、反応前後のMgOのSEM像から、反応開始後48時間のMgOの結晶形は全く異なるものに変化したことがわかった。板状のような構造はMg(OH)₂の構造であり、水和反応の進行が確認された。本条件での平衡時間は48時間であると考えられる。平衡時、Mg/B=50で9.04 mg/Lとなりホウ素一律排水基準(10 mg/L)を達成したことからホウ素処理への適用可能性を見いだした。

b. 反応速度解析

図(1)-57～(1)-59にそれぞれMgOによるほう素濃度、pH、溶出率に及ぼす温度の影響を示す。温度上昇に伴いほう素濃度は低くなった。いずれの温度においても平衡時のほう素濃度に大きな差異は見られなかった。また10℃については除去反応の進行が非常に遅いことが確認された。pHは温度によらずMgOの投入直後に急上昇し、10～11で平衡に達した。Mgの溶出は温度が低いほど多く、10℃では水和反応の進行が遅いことが考えられる。

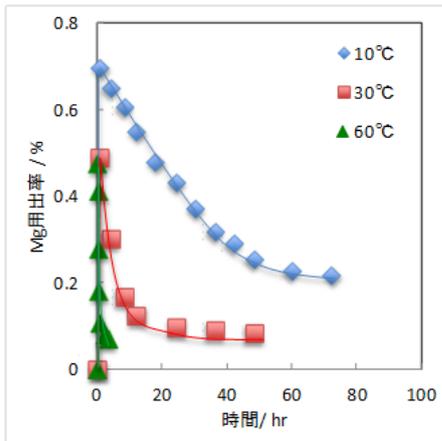


図(1)-57 MgOによるほう素濃度
及ぼす温度の影響(MgO : Mg/B=50)

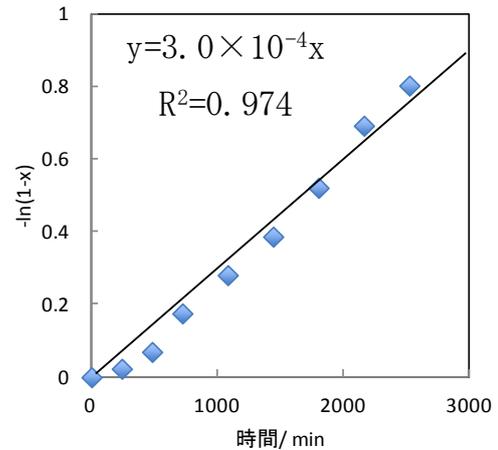


図(1)-58 MgOによるpHに及ぼす
温度の影響(MgO : Mg/B=50)

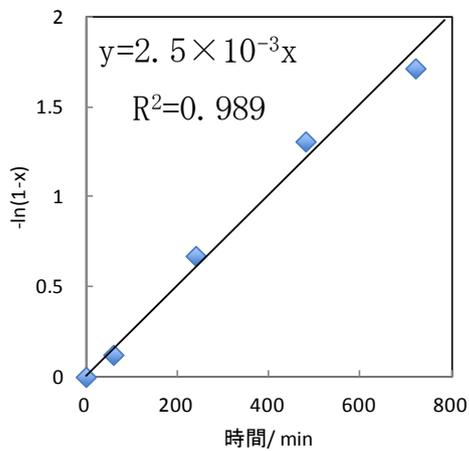
10℃及び60℃でのMgOのX線回折の結果、温度が低いと、水和反応の速度が遅くなることが知られている。10℃のX線回折図から、反応開始1時間でMg(OH)₂のピークが観測された。一方で水和の進行が遅くてもほう素濃度が低下していることが確認され、ほう素除去に水和反応の進行は影響しないことが考えられる。また60℃では水和反応の進行が早いことが分かった。続いて、これらの結果を用い反応速度解析を行った。擬一次反応式は水溶液中からの吸着質の吸着に対して広く使われている。図(1)-57の結果の反応初期において、時間に対して $-\ln(1-x)$ をプロットした結果を図(1)-60～(1)-62に示す。時間と $-\ln(1-x)$ の間には比較的良好な直線関係が成り立つことから、反応初期のほう素除去反応は擬一次反応に従うといえる。直線の傾きが反応速度定数 k を与え、ほう素除去の見掛けの反応速度定数は、10、30、60℃においてそれぞれ 3.0×10^{-4} 、 2.5×10^{-3} 、 $3.6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ である。したがって、本反応では温度の増加に伴って速度定数も大きくなることがわかった。求めた速度定数を用いて、アレニウスプロットを行うと、非常に良好な相関関係が得られた。直線の傾きから求めた本反応の見かけの活性化エネルギーは73.4 kJ/molとなり、この反応が化学吸着に分類されることを確認した。



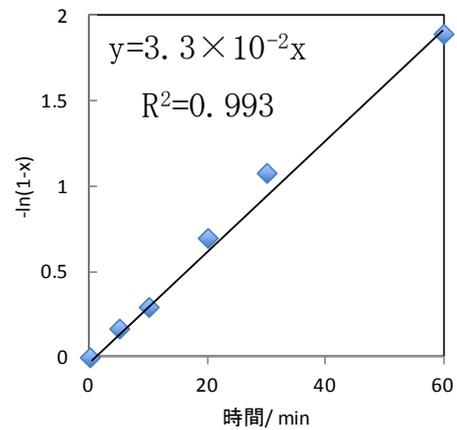
図(1)-59 MgOによる溶出率に及ぼす温度の影響(MgO : Mg/B=50)



図(1)-60 MgOにおけるほう素除去の $-\ln(1-x)$ vs時間プロット (10°C)



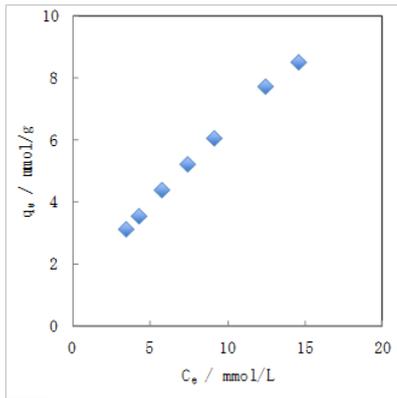
図(1)-61 MgOにおけるほう素除去の $-\ln(1-x)$ vs時間プロット (30°C)



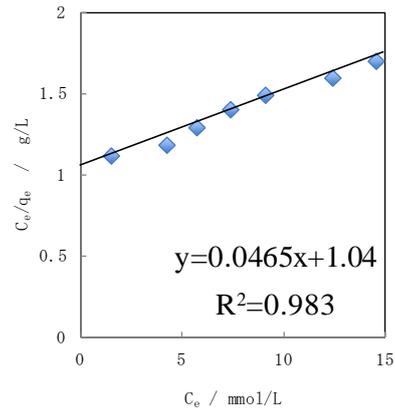
図(1)-62 MgOにおけるほう素除去の $-\ln(1-x)$ vs時間プロット (60°C)

c. ほう素における吸着等温線

図(1)-63にMgOのほう素除去に対する吸着等温線を示す。Langmuirモデルが示唆されたため、解析を行った。図(1)-64に C_e/q_e vs C_e のプロットを示す。 C_e/q_e と C_e の間には良好な相関関係が成り立ったため、この反応はLangmuirモデルに基づく単層吸着であり、MgOとほう素との相互作用に起因することを支持する結果となった。また、直線の切片と傾きから求めた飽和吸着量 q_m 、吸着平衡定数 K_L はそれぞれ21.5 mmol/g、 4.48×10^{-2} L/mmolとなった。また、標準ギブズエネルギー ΔG_0 は、-17.5 kJ/molとわかった。



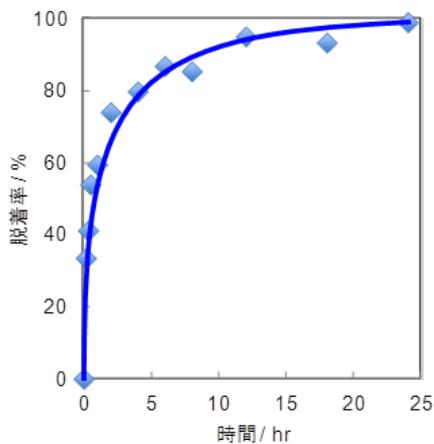
図(1)-63 MgOにおけるほう素吸着等温線(ほう素：0.005~0.1M、MgO：0.20g、時間：168h、温度：30℃)



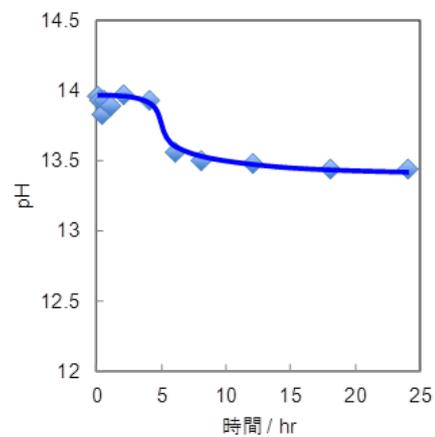
図(1)-64 ほう素除去における C_e / q_e vs C_e プロット(ほう素：0.005~0.1M、MgO：0.20g、時間：168h、温度：30℃)

d. ほう素の脱着

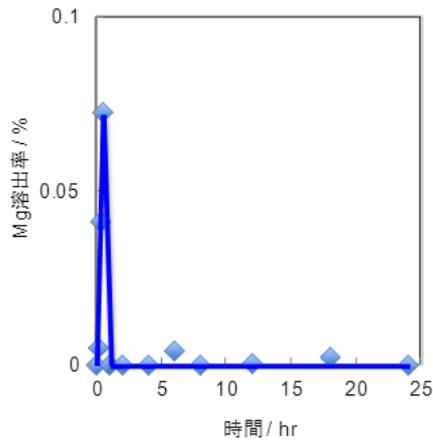
MgOのほう素吸着量は70.3 mg/g(1 gのMgO当たり)であった。図(1)-65~図(1)-67にほう素脱着率、 Mg^{2+} 溶出率及びpHの経時変化を示す。脱着率は12時間以降ほぼ一定となり、24時間で99.0%となった。反応中 Mg^{2+} の溶出率は最大0.1%未満となり、 Mg^{2+} の溶出によりMgO表面に吸着していたほう素が脱着したことはないことが示唆された。また、pHは反応開始後、徐々に減少し、10時間以降pH13.5付近でほぼ一定となった。以上のことから、ほう素の脱着は、MgOの等電点であるpH12.4以上のpHの溶液に添加したことにより、MgOの表面水酸基が負電荷を帯び、吸着していた $B(OH)_4^-$ と反発することで脱着されたと考えられる。X線回折の結果、吸着、脱着そして再吸着と実験操作を経るごとにMgOのピークは減少し、 $Mg(OH)_2$ のピークが増大した。



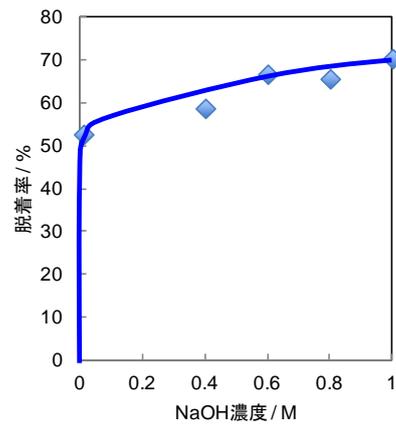
図(1)-65 MgOのほう素脱着率の経時変化(NaOH水溶液：20mL、MgO：0.1g、温度：30℃)



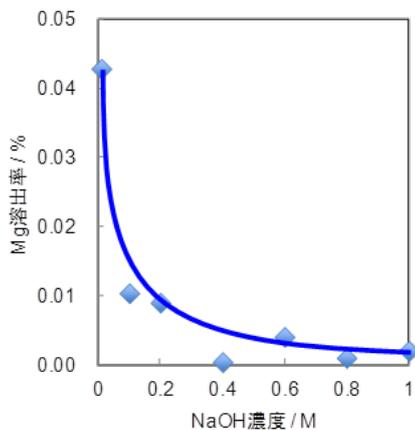
図(1)-66 MgOのほう素脱着におけるpHの経時変化(NaOH水溶液：20mL、MgO：0.1g、温度：30℃)



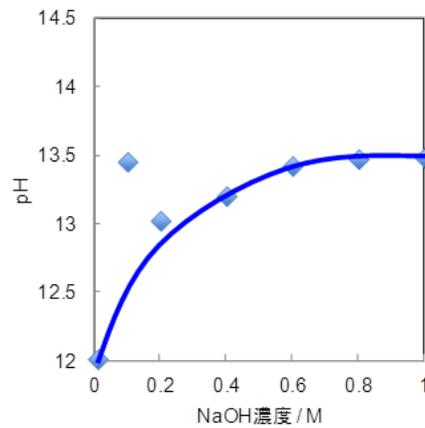
図(1)-67 Mg0のほう素脱着における溶出率の経時変化 (NaOH水溶液：20mL、MgO：0.1g、温度：30℃)



図(1)-68 Mg0の脱着率における再生液濃度の影響 (NaOH水溶液：20mL、MgO：0.1g、温度：30℃)



図(1)-69 Mg0の溶出率に及ぼす再生液濃度の影響 (NaOH水溶液：20mL、MgO：0.1g、温度：30℃)

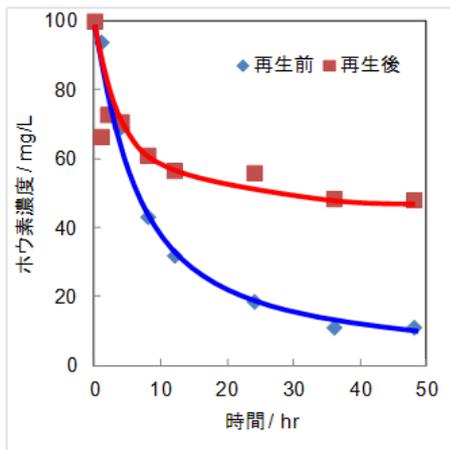


図(1)-70 Mg0によるpHに及ぼす再生液濃度の影響 (NaOH水溶液：20mL、MgO：0.1g、温度：30℃)

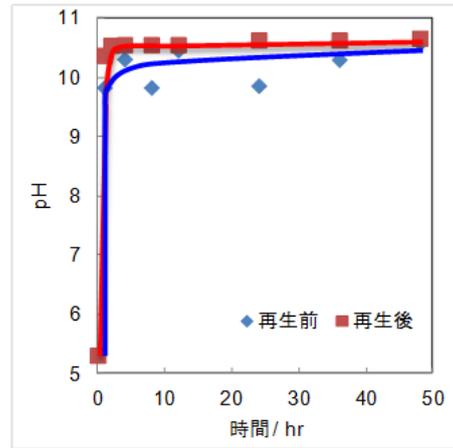
脱着率が12時間以降一定となったことから平衡時間を12時間とし、水酸化ナトリウム水溶液濃度を0.01, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 mol/Lと変えて実験を行った。図(1)-16～(1)-18にほう素脱着率、 Mg^{2+} 溶出率及びpHに対する再生液濃度の影響を示す。ほう素脱着率は再生液濃度の上昇により増加傾向にあると考えた。 Mg^{2+} の溶出率は、0.1%未満となった。また、pHの上昇により脱着率が上昇したと考えられ、脱着率はpHに大きく依存することが示唆された。

e. 再生MgOによるほう素除去

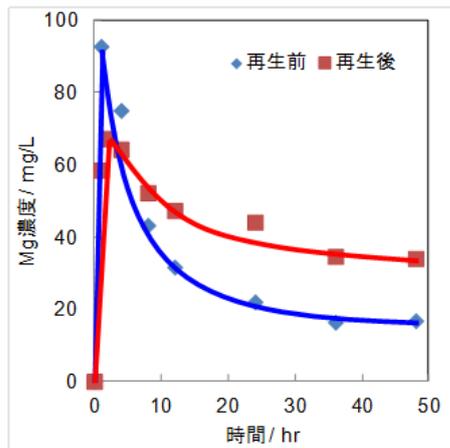
図(1)-71～(1)-73にMgOの再生前後でのほう素濃度、 Mg^{2+} 溶出率及びpHの経時変化を示す。再生利用による除去性能の低下が認められた。これは脱着実験後にMgO表面にほう素が残存していることにより吸着サイトが減少したことが考えられる。加えて、吸着・脱着を繰り返したことによってMgO表面の水和反応が進行したことにより表面水酸基の量が減少したことが起因する可能性があると考えた。以上から、再生MgOを用いることでほう素を除去でき、MgOの循環利用が可能であると判断した。



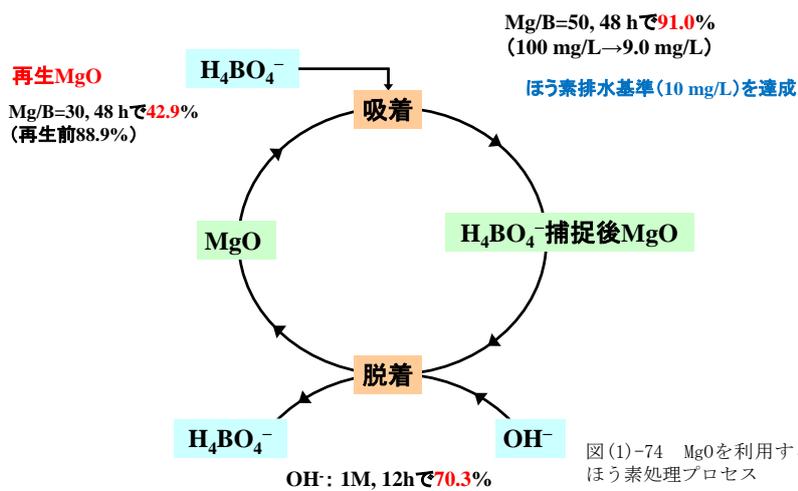
図(1)-71 再生後MgOによる
ほう素除去率の経時変化
(MgO:Mg/B=30、温度：30℃)



図(1)-72 再生後MgOによる
pHの経時変化(MgO:Mg/B=30、
温度：30℃)



図(1)-73再生後MgOによる溶
出率の経時変化(MgO:Mg/B=30、
温度：30℃)



図(1)-74 MgOを利用する
ほう素処理プロセス

図(1)-74にMgOを利用するほう素処理プロセスを示す。本研究項目から得られた最適条件をまとめると、図のようになり、循環プロセス構築の可能性が示された。

表(1)-1 ほう素排水(模擬排水) 1m³当たりにおける処理コスト概算

H₃BO₃+蒸留水		※薬剤費 ¹⁾ 及び汚泥の埋立費用 ¹⁾ のみを仮定			
	Mg-AI LDH	再生Mg-AI LDH	Mg-AI酸化物	再生Mg-AI酸化物	硫バンド ¹⁾
原水B濃度mg/L	100	100	100	100	50.6
処理B濃度mg/L	4.9	(4.9)	3.6	(3.6)	1.3
(費用/円)	量論 2, 120 min	LDH性能低下、 最悪条件考慮	量論 2, 480 min	Mg-AI酸化物性能低下、 最悪条件考慮	
LDH(150円/kg)	660				
LDO(420円/kg)			1008	83 (仮焼費)	
苛性ソーダ(20円/kg)					
硫酸バンド(25円/kg)					459
石灰乳(20円/kg)					1209
硝酸ナトリウム(4円/kg)		1080			
炭酸ナトリウム(10円/kg)				46	
汚泥埋立費用(30円/kg)	423	0	340	0	756
処理コスト/円	1083	1080	1348	129	2424
汚泥生成量/kg	14.1	0	11.3	0	25.2

表(1)-2 現行法に対する処理コスト、汚泥生成量の比較

ほう素処理 現行法(硫酸バンド法)に対して

	処理コスト(薬剤費+汚泥埋立費)	汚泥生成量
Mg-AI LDH	0.45倍	0.56倍
再生Mg-AI LDH	0.45倍	0倍
Mg-AI酸化物	0.56倍	0.45倍
再生Mg-AI酸化物	0.05倍	0倍

Mg-AI LDH及びMg-AI酸化物の方が硫酸バンド法よりも処理コスト、汚泥生成量が少ない。
再生した場合、さらに処理コスト、汚泥生成量が少なくなる。

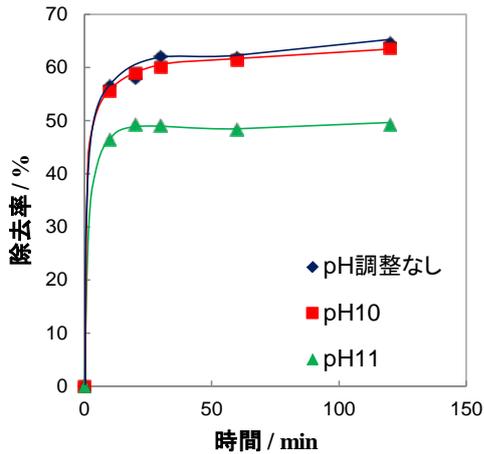
表(1)-1にほう素排水1m³当たりにおける処理コスト概算、表(1)-2に現行法に対する処理コスト、汚泥生成量の比較を示す。ただし、MgOは吸着に長い時間を要するため試算しなかった。Mg-AI LDH及びMg-AI酸化物の方が硫酸バンド法よりも処理コスト、汚泥生成量が少ない。1回再生の場合ではあるが、再生した場合、さらに処理コスト、汚泥生成量が少なくなる。

(2) ふっ素の処理

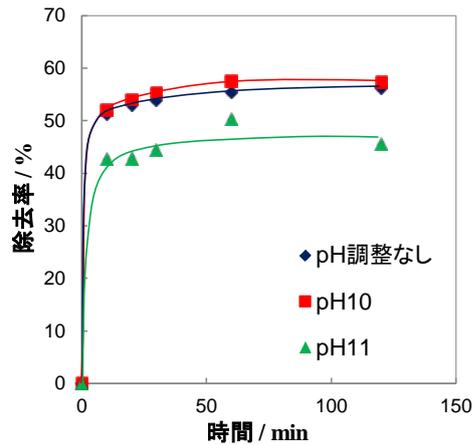
1) LDH

a. LDH層間アニオン及び初期pHのふっ素除去率に及ぼす影響

図(2)-1、(2)-2にLDH(NO₃型, Mg/AI=2)及びLDH(CI型, Mg/AI=2)による各初期pHにおけるふっ素除去率の経時変化を示す。初期pHの影響を見ると初期pH調整なし及びpH10で高いふっ素除去率を示した。pH11ではOH⁻の物質が多く、フッ化物イオンと競合し、インターカレートするため低除去率となったと考えた。また、層間アニオンについて比較するとCI型よりもNO₃型の方が高いふっ素除去率を示した。これは、Cl⁻よりもNO₃⁻の方が電荷密度が小さく、アニオン交換が起こり易いためであると考えた。以上の実験結果から、初期pHは調整なしとして以下の実験を行った。



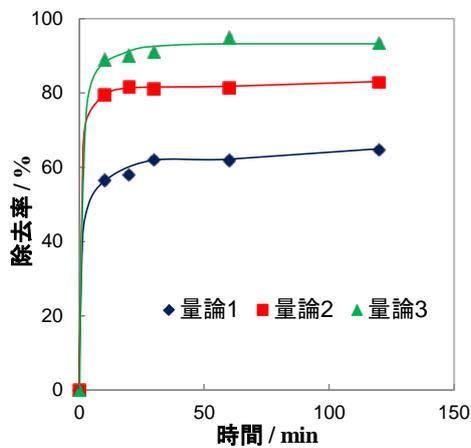
図(2)-1 LDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)による各初期pHにおけるふっ素除去率の経時変化
(LDH: 化学量論比1、温度: 30°C)



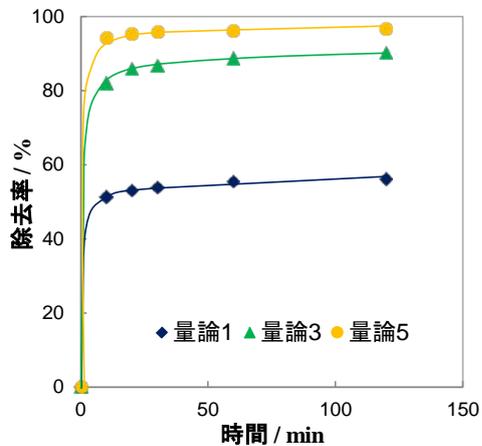
図(2)-2 LDH(Cl型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)による各初期pHにおけるふっ素除去率の経時変化
(LDH: 化学量論比1、温度: 30°C)

b. ふっ素除去率に及ぼす化学量論比の影響

図(2)-3、(2)-4にLDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)及びLDH(Cl型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)におけるふっ素除去率に及ぼす化学量論比の影響を示す。LDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)及びLDH(Cl型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)のいずれのLDHにおいても化学量論比の増加に伴い除去率は増加した。ふっ素除去率はLDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)において60min、化学量論比3で94.8%、LDH(Cl型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)において60min、化学量論比5で96.1%であった。除去実験後のふっ素濃度はそれぞれ5.2 mg/L、3.9 mg/Lとなり、ふっ素排水基準(10mg/L)を達成した。



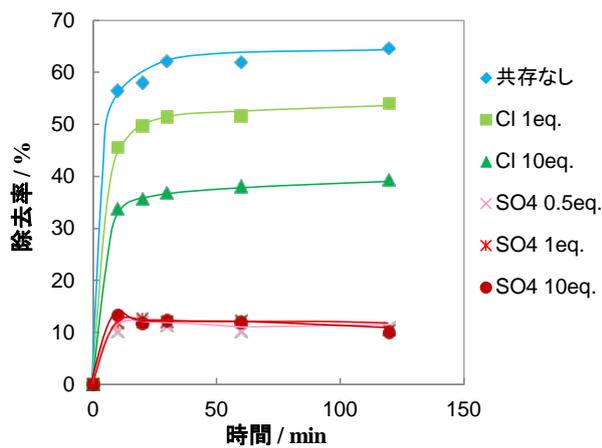
図(2)-3 LDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)によるふっ素除去率に及ぼす化学量論比の影響(温度: 30°C)



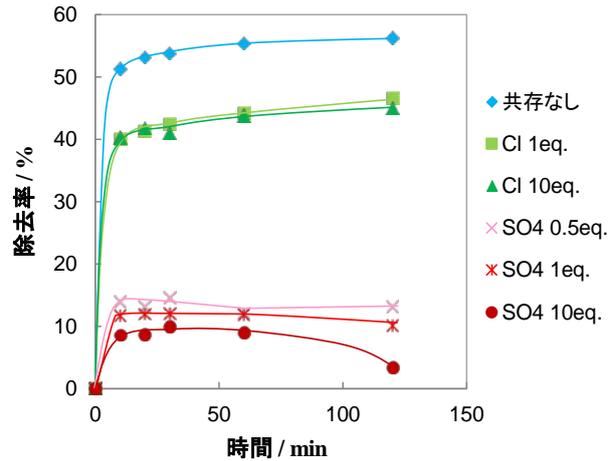
図(2)-4 LDH(Cl型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)によるふっ素除去率に及ぼす化学量論比の影響(温度: 30°C)

c. ふっ素除去における共存アニオンの影響

図(2)-5～(2)-6にLDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)及びLDH(Cl型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)によるふっ素除去率に及ぼす共存アニオンの影響を示す。Cl 1moleq. では共存アニオンなしと比べ、各時間でふっ素除去率の低下が見られたもののインターカレートはふっ素の方が優位であることがわかる。一方、 SO_4^{2-} では0.5moleq. においても除去率の大きな低下が見られた。これは SO_4^{2-} の電荷密度が高く、層間にイン



図(2)-5 LDH(NO₃型, Mg/Al=2)における
ふっ素除去率に及ぼす共存アニオンの
影響(化学量論比1、30°C)



図(2)-6 LDH(Cl型, Mg/Al=2)における
ふっ素除去率に及ぼす共存アニオンの
影響(化学量論比1、30°C)

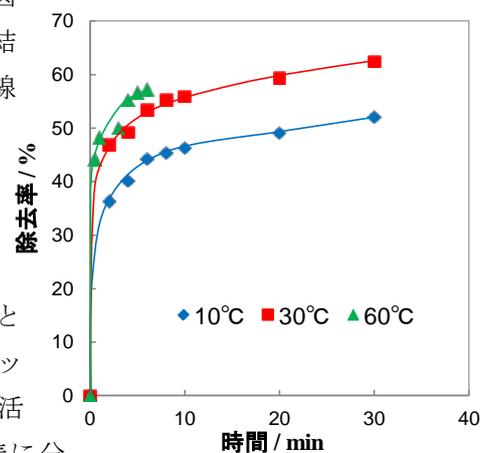
ターカレートされ易いためであると考えた。またSO₄ 0.5moleq.、SO₄ 1moleq.、SO₄ 10moleq.と共存SO₄²⁻量を増加させることによるふっ素除去率の変化はほとんど見られなかった。ここで、選択係数Kは以下の式で表される。

$$K = \text{ふっ素吸着量} / \text{アニオン吸着量}$$

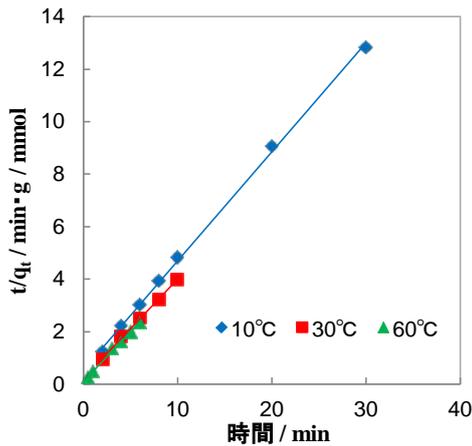
LDH(NO₃型, Mg/Al=2)、120minにおいて、Cl 1moleq.ではK = 2.5、Cl 10moleq.ではK = 0.12、SO₄0.5moleq.ではK = 0.31、SO₄1moleq.ではK = 0.25、SO₄10moleq.ではK = 0.1であった。LDH(Cl型, Mg/Al=2)、120minにおいて、SO₄0.5moleq.ではK = 0.5、SO₄1moleq.ではK = 0.25、SO₄10moleq.ではK = 0.1であった。

d. 反応速度解析

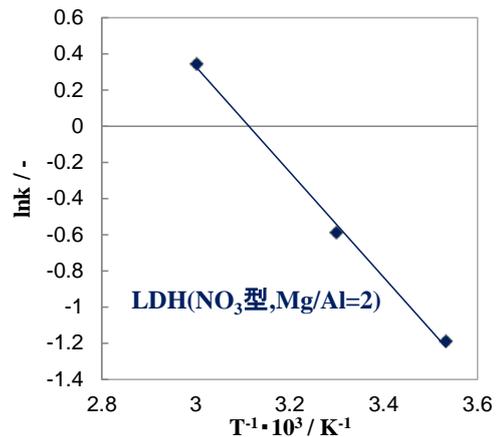
図(2)-7にLDH(NO₃型, Mg/Al=2)によるふっ素除去率に及ぼす温度の影響を示す。ふっ素除去率は温度の増加に伴い増加した。続いて、これらの結果を用い反応速度解析を行った。時間と $-\ln(1-x)$ の間には、よい直線関係が成り立たず、また切片を持つことから擬一次反応には従わないと考えた。そこで、擬二次反応式へのフィッティングを考えた。図(2)-7の結果において、時間tに対して t/q_t をプロットした結果を図(2)-8に示す。時間tと t/q_t の間には、比較的良好な直線関係が成り立つことから、ふっ素除去は擬二次反応に従うと判断した。反応速度定数kを計算すると、ふっ素除去の見掛けの反応速度定数は、10、30、60°Cにおいてそれぞれ 3.0×10^{-1} 、 5.5×10^{-1} 、 1.4 min^{-1} となった。したがって、本反応は温度の増加に伴って反応速度が大きくなる反応であることがわかった。求めた反応速度定数を用いて、アレニウスプロットを行うと、図(2)-9となった。この直線の傾きから求めた活性化エネルギーは24.2 kJ/molとなり、この反応が化学吸着に分類されることを確認した。



図(2)-7 LDH(NO₃型, Mg/Al=2)における
ふっ素除去率に及ぼす温度の影響
(化学量論比1)

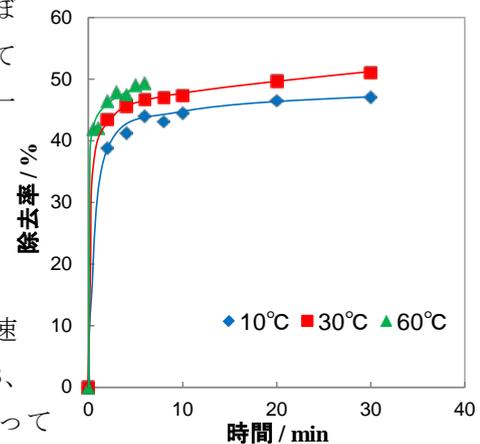


図(2)-8 LDH(NO₃型, Mg/Al=2)における
ふっ素除去の t/q_t vs 時間プロット
(Mg-Al LDH : 化学量論比1)

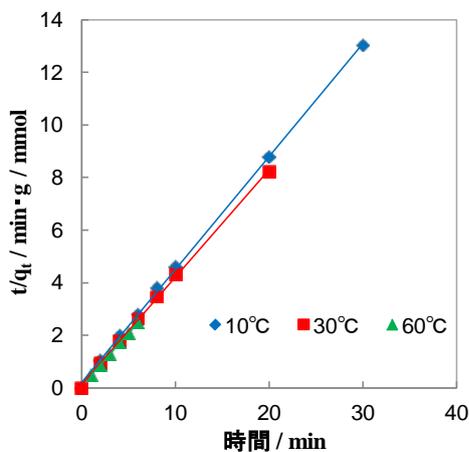


図(2)-9 LDH(NO₃型, Mg/Al=2)における
ふっ素除去のアレニウスプロット
(化学量論比1、温度 : 10、30、60°C)

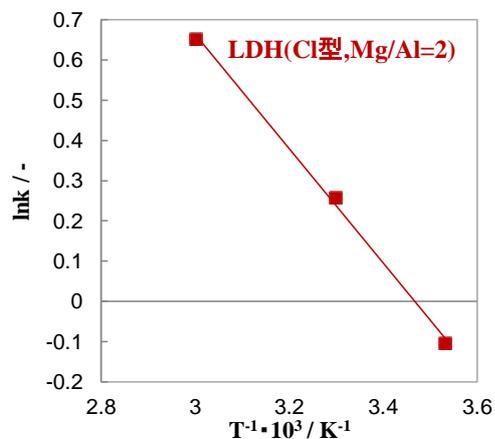
図(2)-10にLDH(C1型, Mg/Al=2)によるふっ素除去率に及ぼす温度の影響を示す。続いて、これらの結果に対してLDH(NO₃型, Mg/Al=2)と同様の反応速度解析を行った。擬一次反応式には従わなかった。図(2)-10の結果において、時間に対して t/q_t をプロットした結果を図(2)-11を示す。時間 t と t/q_t の間には、比較的良好な直線関係が成り立つことから、ふっ素除去は擬二次反応に従うといえる。反応速度定数 k を計算すると、ふっ素除去の見掛けの反応速度定数は、10、30、60°Cにおいてそれぞれ 9.0×10^{-1} 、1.3、 1.9 min^{-1} である。したがって、本反応は温度の増加に伴って反応速度が大きくなる反応であることがわかった。求めた速度定数を用いてアレニウスプロットを行うと、図(2)-12となった。この直線の傾きから求めた活性化エネルギーは11.8 kJ/molとなり、この反応が化学吸着に分類されることを確認した。



図(2)-10 LDH(C1型, Mg/Al=2)における
ふっ素除去率に及ぼす温度の影響
(化学量論比1)



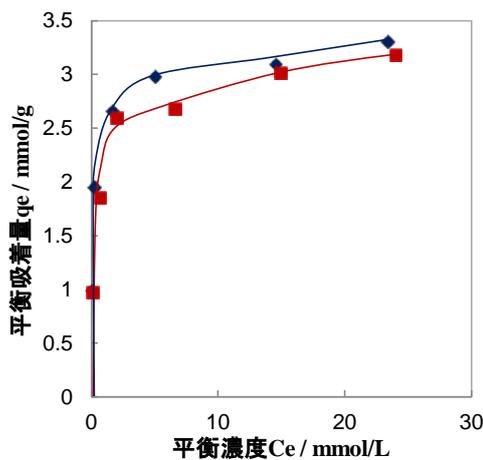
図(2)-11 LDH(C1型, Mg/Al=2)における
ふっ素除去の t/q_t vs 時間プロット
(Mg-Al LDH : 化学量論比1)



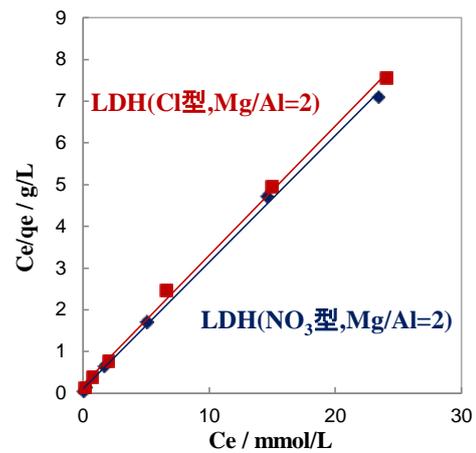
図(2)-12 LDH(C1型, Mg/Al=2)における
ふっ素除去のアレニウスプロット
(化学量論比1、温度 : 10、30、60°C)

e. ふっ素吸着に対する吸着等温線

図(2)-13にLDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)及びLDH(C1型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)のふっ素除去に対する吸着等温線を示す。Langmuir式によるフィッティングを行った。図(2)-14に C_e/q_e vs C_e のプロットを示す。 C_e/q_e と C_e の間には良好な相関関係が成り立ったため、この反応は単層吸着であり、LDHホスト層とふっ素との相互作用によることを支持する結果となった。また、直線の切片と傾きから求めた飽和吸着量 q_m 、吸着平衡定数 K_L はそれぞれLDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)で3.3 mmol/g、2.8 L/mmol、LDH(C1型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)で3.2 mmol/g、1.5 L/mmolとなった。また、30°Cにおける標準ギブズエネルギー ΔG_0 は、LDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)で-20.0 kJ/mol、LDH(C1型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)で-18.5 kJ/molとわかった。



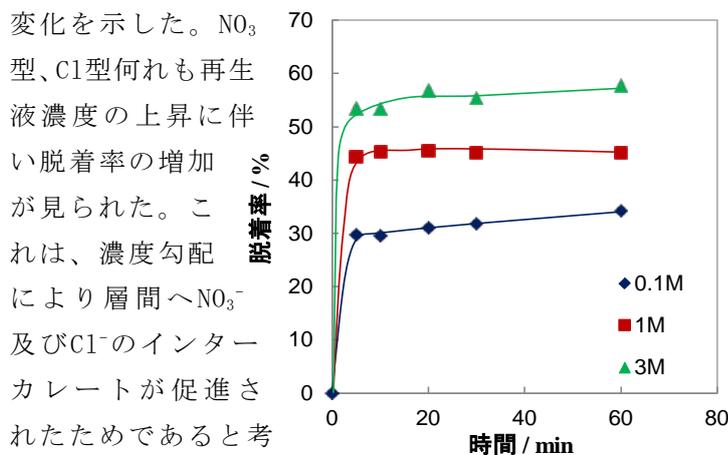
図(2)-13 LDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)及びLDH(C1型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)におけるふっ素吸着等温線(ふっ素初期濃度: 0.005~0.4M、 $\text{Mg}-\text{Al}$ LDH: 0.10g、時間: 24h、温度: 30°C)



図(2)-14 ふっ素除去における C_e/q_e vs C_e プロット(ふっ素初期濃度: 0.005~0.04M、 $\text{Mg}-\text{Al}$ LDH: 0.10g、時間: 24h、温度: 30°C)

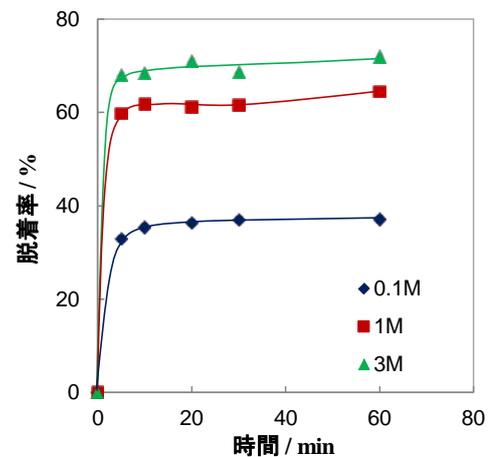
f. ふっ素の脱着

図(2)-15にLDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)、図(2)-16にLDH(C1型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)の各濃度における脱着率の経時変化を示した。



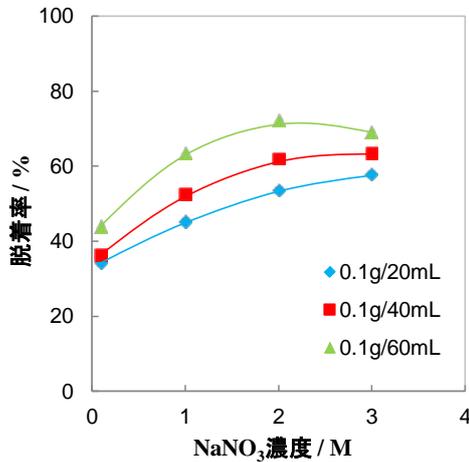
NO_3 型、C1型何れも再生液濃度の上昇に伴い脱着率の増加が見られた。これは、濃度勾配により層間へ NO_3^- 及び Cl^- のインターカレートが促進されたためであると考えた。また NO_3 型とC1型を比較するとC1型の方が高い脱着率を示した。これは NO_3^- よりも

図(2)-15 LDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)におけるふっ素脱着率の経時変化(NaNO_3 水溶液: 20mL、LDH: 0.1g、温度: 30°C、pH調整なし)

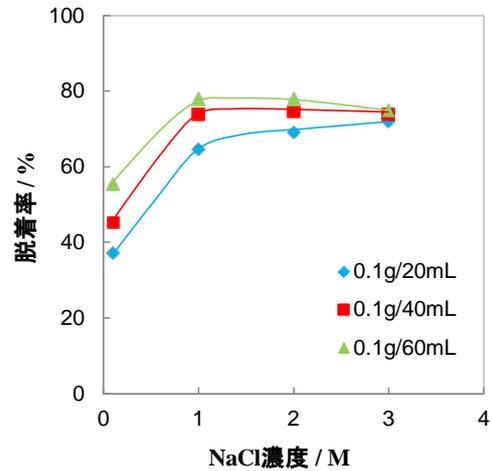


図(2)-16 LDH(C1型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)におけるふっ素脱着率の経時変化(NaCl 水溶液: 20mL、LDH: 0.1g、温度: 30°C、pH調整なし)

Cl^- の方が電荷密度が大きく層間へのインターカレートが安易であるためと考えた。LDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)では硝酸ナトリウム水溶液濃度3 mol/Lでは57.7%、LDH(Cl 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)では塩化ナトリウム水溶液濃度3 mol/Lでは72.0%の脱着率となった。図(2)-17にLDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)、図(2)-18にLDH(Cl 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)の各固液比における脱着率を示した。脱着率は再生液量の増加とともに増加した。



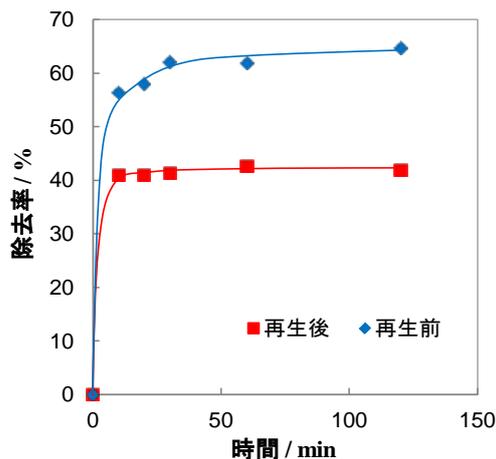
図(2)-17 LDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)におけるふっ素脱着率に対する固液比の影響 (LDH : 0.1g、温度 : 30°C)



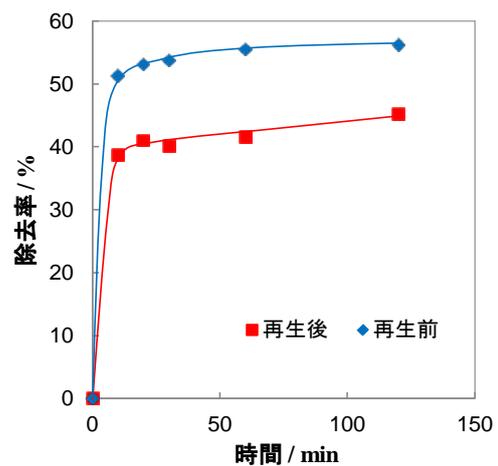
図(2)-18 LDH(Cl 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)におけるふっ素脱着率に対する固液比の影響 (LDH : 0.1g、温度 : 30°C)

g. 再生LDHによるふっ素除去

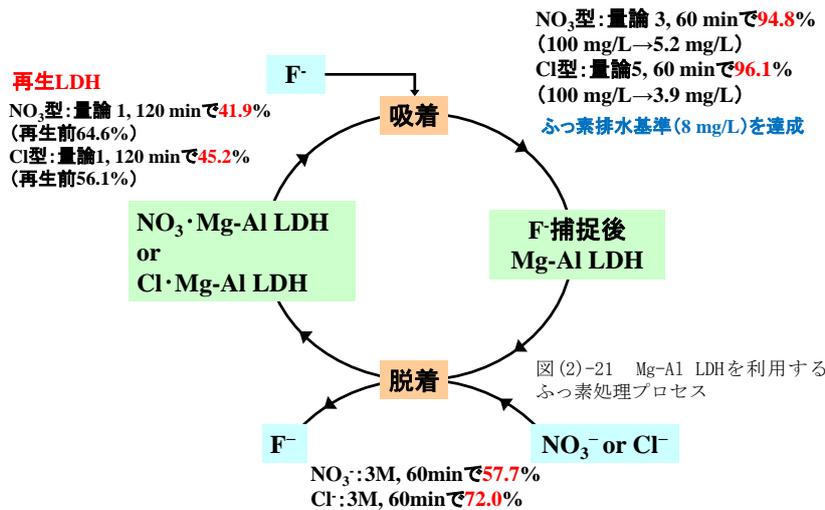
図(2)-19に再生後LDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)、図(2)-20に再生後LDH(Cl 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)によるふっ素除去率の経時変化を示す。いずれの再生LDHにおいても繰り返しによる除去率の低下が見られた。これは吸着・脱着を繰り返すことによりLDHの層構造が崩壊したため、層間にふっ素が残存していたためであると考えた。



図(2)-19 再生後LDH(NO_3 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)によるふっ素除去率の経時変化(初期pH調整なし、温度 : 30°C)



図(2)-20 再生後LDH(Cl 型, $\text{Mg}/\text{Al}=2$)によるふっ素除去率の経時変化(初期pH調整なし、温度 : 30°C)

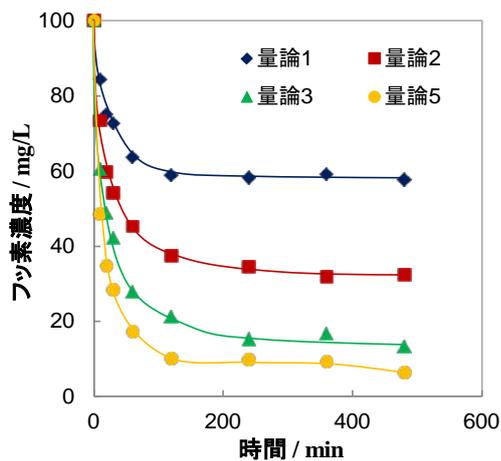


図(2)-21にMg-Al LDHを利用するふっ素処理プロセスを示す。本研究項目から得られた最適条件をまとめると、図のようになり、循環プロセス構築の可能性が示された。

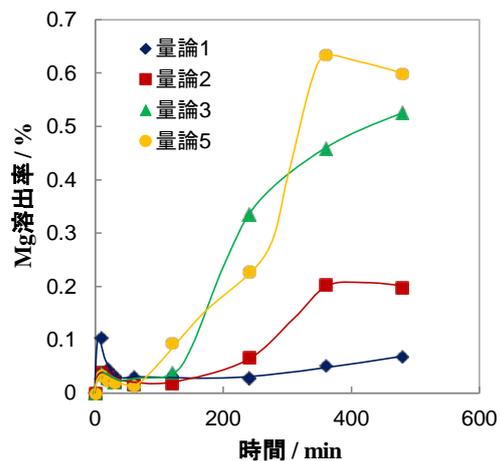
2) LDO

a. 各化学量論比でのふっ素除去

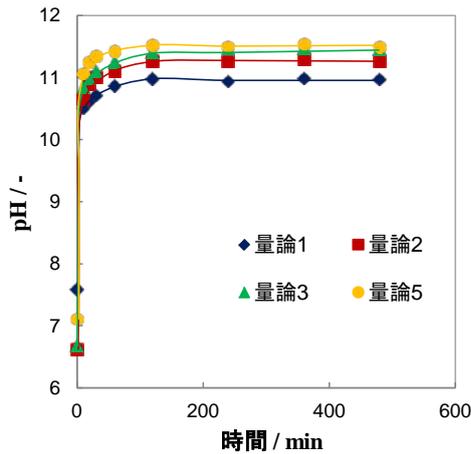
図(2)-22～(2)-24にLDO(Mg/Al=2)における各化学量論比でのふっ素濃度、溶出率及びpH経時変化を示す。LDO(Mg/Al=2)において化学量論比の上昇に伴いふっ素濃度は大きく低下した。またふっ素濃度は化学量論比5、480 minにおいて6.3 mg/Lとなり、ふっ素一律排水基準(8 mg/L)を達成した。溶出率はいずれの化学量論比においても小さな値を示し、ほぼ溶解していないことがわかった。平衡時のpHは化学量論比の増加とともに大きな値を示した。これは投入LDO量の増加につれ、より多くの再水和反応が起こりOH⁻が生成したためであると考えた。実験後各生成物のX線回折より、何れの実験後LDOにおいてもHydrotalcite構造を有しており、再水和反応により構造の再生が起こっていることを確認した。



図(2)-22 LDO(Mg/Al=2)によるふっ素濃度
に及ぼす化学量論比の影響(温度: 30℃)



図(2)-23 LDO(Mg/Al=2)による溶出率
に及ぼす化学量論比の影響(温度: 30℃)



図(2)-24 LD0(Mg/A1=2)における各化学量論比でのpH経時変化(温度: 30°C)

b. LD0(Mg/A1=2)における反応速度解析

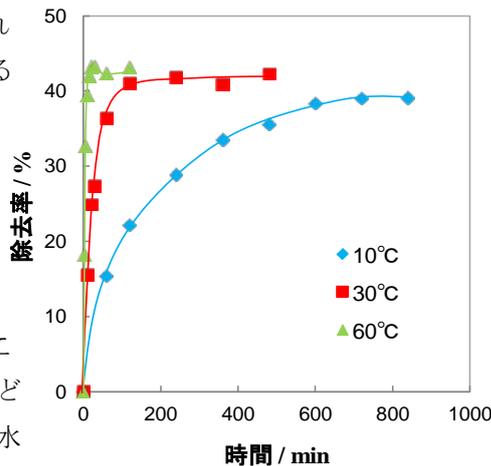
図(2)-25 ~ (2)-

27にそれぞれLD0(Mg/A1=2)によるふっ素除去率、pH、溶出率に及ぼす温度の影響を示す。ふっ素除去率は温度の増加に伴い増加した。これは温度が高いほど速やかにLD0の再水

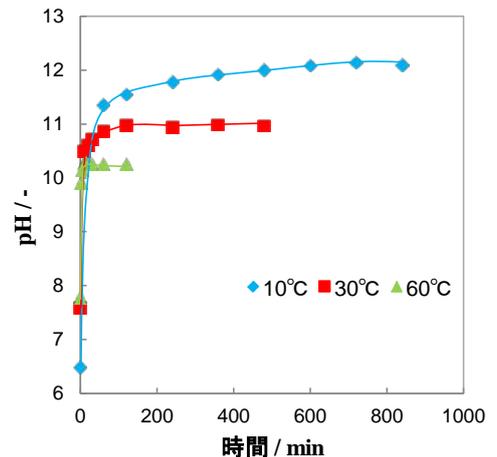
和が起こり、ふっ素が除去

されるためであると考えた。実験後各生成物のX線回折より、何れの温度の実験後LD0においてもHydrotalcite構造が生成しており、再水和反応により構造の再生が起こっていることを確認した。

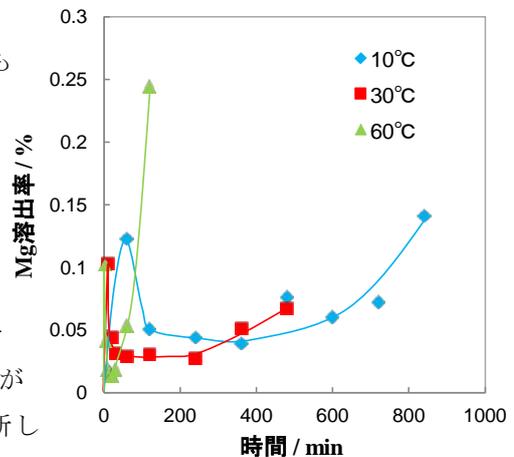
図(2)-25の結果の反応初期において、時間に対して $-\ln(1-x)$ をプロットした結果、よい直線関係が成り立たず、また切片を持つことから擬一次反応には従わないと考えた。次に、時間 t に対して t/q_t をプロットした結果を図(2)-28に示す。時間 t と t/q_t の間には、良好な直線関係が成り立つことから、ふっ素除去は擬二次反応に従うと判断した。ふっ素除去の見掛けの反応速度定数は、10、30、60°Cにおいてそれぞれ 2.3×10^{-3} 、 2.2×10^{-2} 、 2.5×10^{-1} ($\text{min} \cdot \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)



図(2)-25 LDH(NO₃型, Mg/A1=2)におけるふっ素除去率に及ぼす温度の影響(LD0: 化学量論比1)

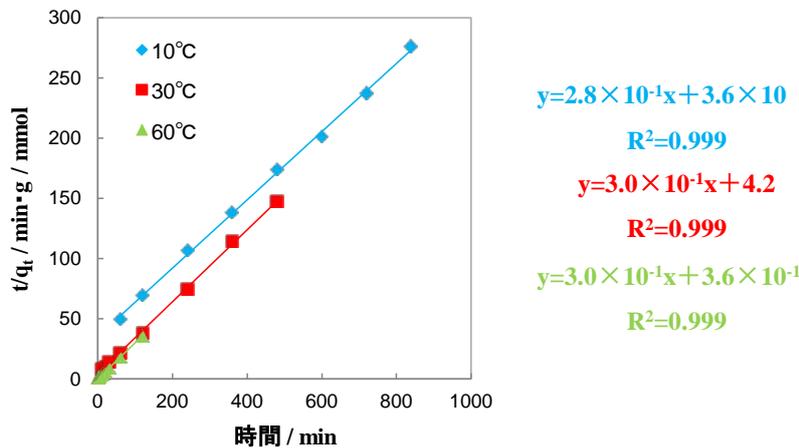


図(2)-26 LDH(NO₃型, Mg/A1=2)におけるpHに及ぼす温度の影響(LD0: 化学量論比1)

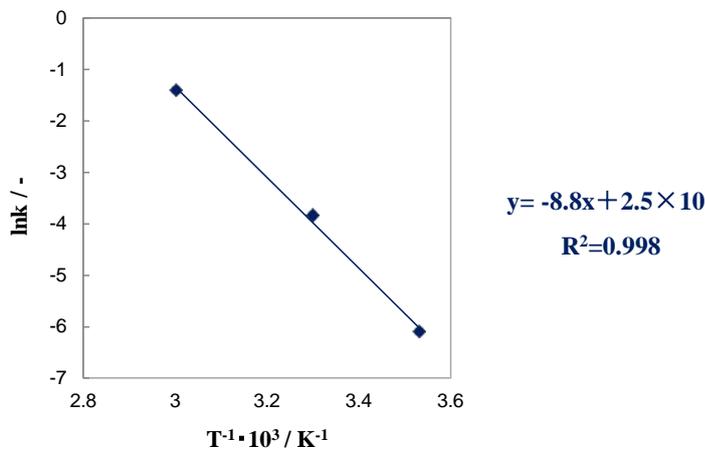


図(2)-27 LDH(NO₃型, Mg/A1=2)における溶出率に及ぼす温度の影響(LD0: 化学量論比1)

¹となった。したがって、本反応は温度の増加に伴って反応速度が大きくなる反応であることがわかった。ほう素では擬一次速度式、ふっ素では擬二次速度式に一致した。フッ化物イオンは電荷密度が大きく、LD0とフッ化物イオンが強くひきつけあったため擬二次速度式に一致したと考えた。また、求めた反応速度定数を用いてアレニウスプロットを行うと、図(2)-29となった。この直線の傾きから求めた活性化エネルギーは73.3 kJ/molとなり、この反応が化学吸着に分類されることを確認した。



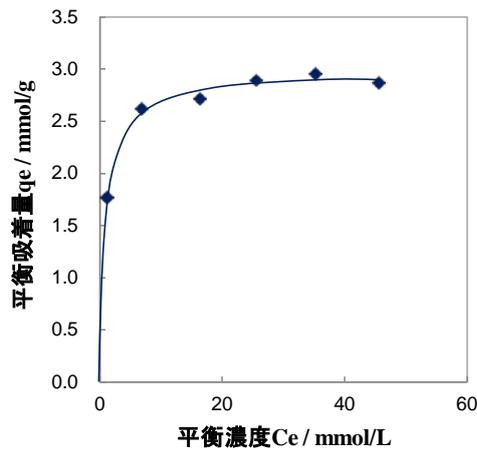
図(2)-28 LD0 (Mg/Al=2)におけるふっ素除去の t/q_t vs 時間プロット (LD0 : 化学量論比1)



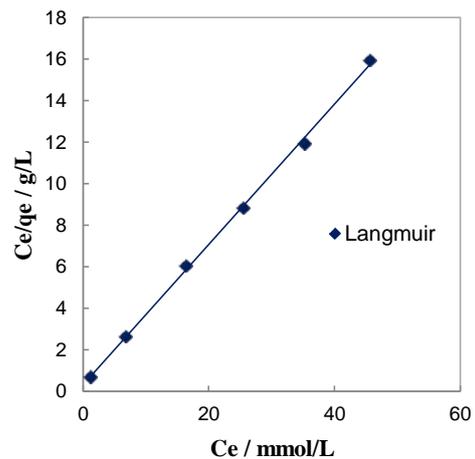
図(2)-29 LD0におけるふっ素除去のアレニウスプロット (LD0 : 化学量論比1、温度 : 10、30、60°C)

c. LD0によるふっ素除去の吸着等温線

図(2)-30にLD0 (Mg/Al=2)のふっ素除去に対する吸着等温線を示す。Langmuir式によるフィッティングを行った結果を図(2)-31に示す。 C_e/q_e と C_e の間には良好な相関関係が成り立った。Langmuir式に一致したことから、LD0へのふっ素吸着は再水和し生じたLDHの層間の吸着サイトへの吸着によるものであると考えた。また、直線の切片と傾きから求めた飽和吸着量 q_m 、吸着平衡定数 K_L はそれぞれLD0 (Mg/Al=2)で3.0 mmol/g、 1.1×10^3 L/mmolとなった。また、30°Cにおける標準ギブズエネルギー ΔG_0 は、LD0 (Mg/Al=2)で-17.7 kJ/molとなった。 ΔG_0 が負を示したため本吸着反応は自発反応であると分かった。



図(2)-30 LD0(Mg/Al=2)におけるふっ素吸着等温線(ふっ素初期濃度: 0.01~0.06mol/L、LD0: 0.10g、時間: 1 week、温度: 30°C)

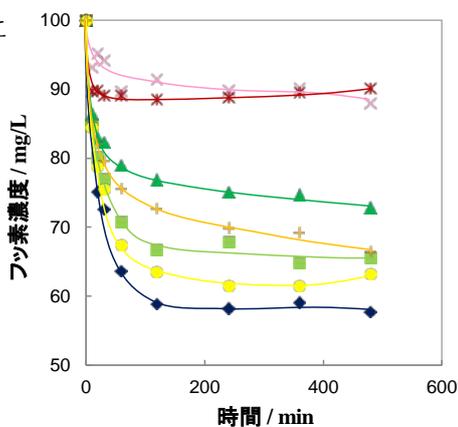


図(2)-31 ふっ素除去における C_e/q_e vs C_e プロット(ふっ素初期濃度: 0.01~0.06mol/L、LD0: 0.10g、時間: 1 week、温度: 30°C)

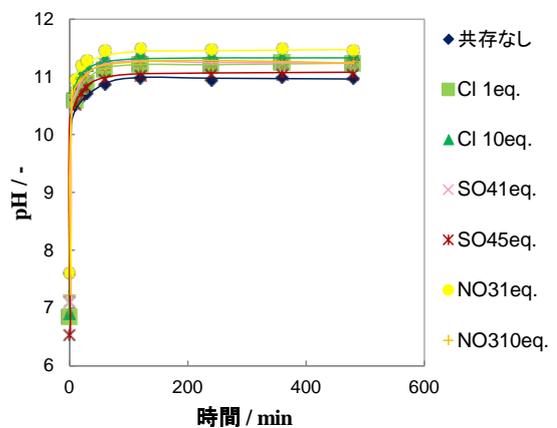
d. LD0におけるふっ素除去における共存アニオンの影響

図(2)-32~(2)-34にLD0(Mg/Al=2)によるふっ素濃度、pH、溶出率に及ぼす共存アニオンの影響を示す。1mol. eq.におけるふっ素濃度変化を比較すると、 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} の順に大きな低下を示した。これはアニオンの電荷密度の大きさが $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$ であり、大きな電荷密度を持つアニオンほど優位にインターカレートされたためである。何れのアニオンにおいても共存量の増加に伴い、LD0へのフッ化物イオンのインターカレートが強く阻害され、ふっ素の除去量は減少した。またpH及び溶出率における共存アニオンの影響は微小であった。以上より、処理すべき排水が多くのアニオンを含有している場合にはふっ素除去に対して有効に働くLD0が減少し、投入すべきLD0が増加する。しかし、共存アニオンが存在する際にはフッ化物イオンとともに共存アニオンも除去され、水溶液中から複数のアニオンを同時に除去できることが分かった。実験後生成物のX線回折より、何れの温度の実験後LD0においてもHydrotalcite構造を有しており、再水和反応により構造の再生が起こっていることを確認した。LDH(Mg/Al=2)に SO_4^{2-} がインターカレートされた際のd値は8.60と報告されており、 SO_4^{2-}

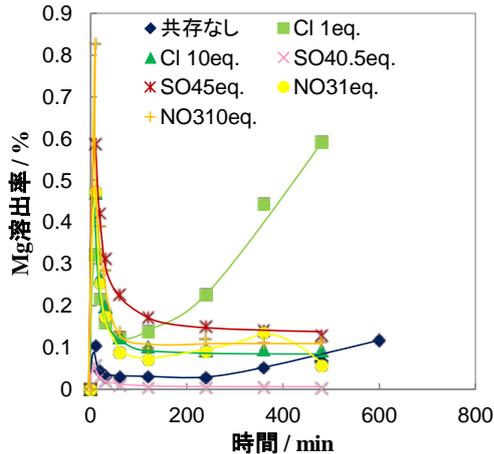
共存時には大きなd値を示したと考えた。



図(2)-32 LD0(Mg/Al=2)におけるアニオン共存時ふっ素濃度経時変化(LD0: 化学量論比1、30°C)



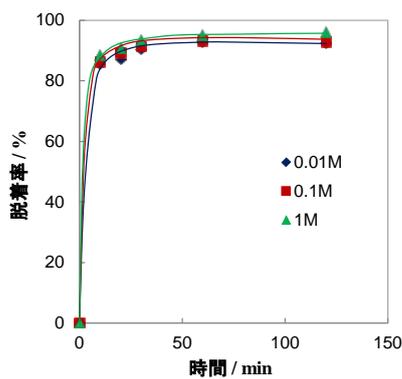
図(2)-33 LD0(Mg/Al=2)におけるアニオン共存時pH経時変化(LD0: 化学量論比1、30°C)



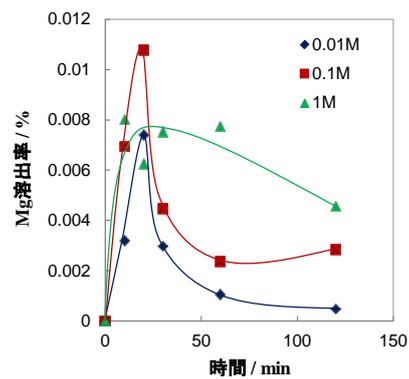
図(2)-34 LD0(Mg/Al=2)における
アニオン共存時溶出率経時変化
(LD0: 化学量論比1、30°C)

e. ふっ素の脱着処理

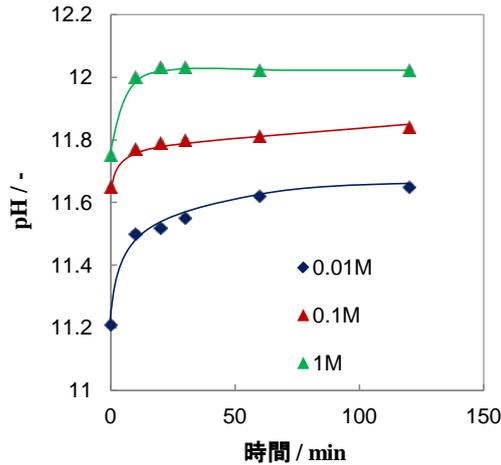
LD0(Mg/Al=2)のふっ素含有量は3.3wt%であった。図(2)-35～図(2)-37にLD0(Mg/Al=2)の各濃度におけるふっ素脱着率、反応後pH及び溶出率の経時変化を示した。 Na_2CO_3 濃度は0.01mol/L～1mol/Lで脱着率に大きな差異は生じず、いずれの濃度においても経時変化とともに脱着量は上昇した。0.01 mol/Lにおける層間のふっ素に対する水溶液中の CO_3^{2-} モル量は1.14倍であった。低濃度において高い脱着率を示したのは、炭酸イオンが2価のアニオンであり、かつ電荷密度が大きいためであると考えた。LD0(Mg/Al=2)では Na_2CO_3 濃度1 mol/L、120 minで96.1%の脱着が可能であった。実験後生成物のX線回折より、何れの濃度の脱着実験後LD0においてもHydrotalcite構造を有しており、再水和反応により構造の再生が起こっていることを確認した。図(2)-38～図(2)-40にLD0(Mg/Al=2)の各固液比におけるふっ素脱着率、溶出率及び反応後pHを示した。脱着率は再生液量に依らずほぼ同様の値を示した。炭酸イオンの電荷密度が大きく、本実験条件の間では脱着に差が見られなかったと考えた。



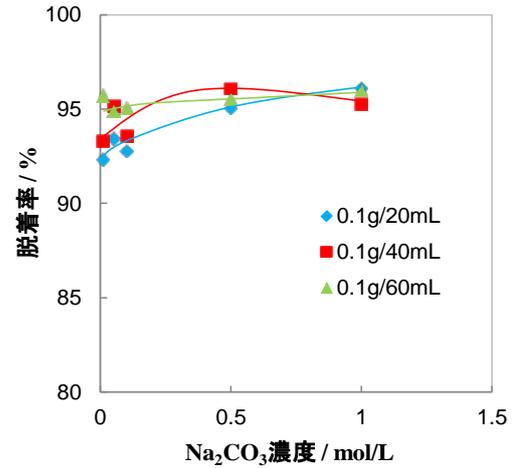
図(2)-35 LD0(Mg/Al=2)におけるふっ素
脱着率の経時変化(Na_2CO_3 水溶液: 20mL、
LD0: 0.1g、温度: 30°C)



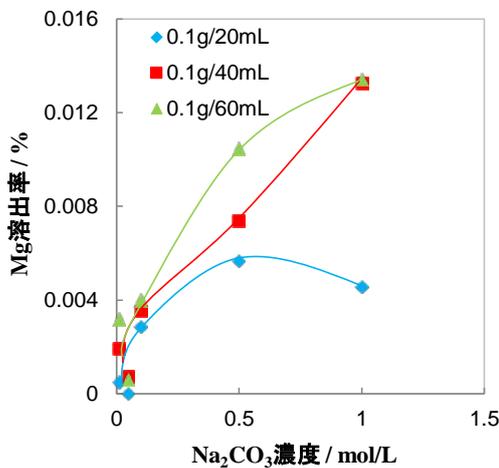
図(2)-36 LDH(Mg/Al=2)における
溶出率の経時変化(Na_2CO_3 水溶液:
20mL、LD0: 0.1g、温度: 30°C)



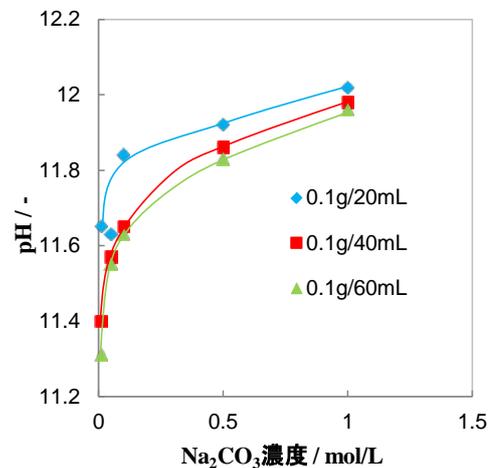
図(2)-37 LD0(Mg/Al=2)におけるpHの経時変化(Na₂CO₃水溶液：20mL、LD0：0.1g、温度：30℃)



図(2)-38 LD0(Mg/Al=2)におけるふっ素脱着率に対する固液比の影響(LD0：0.1g、温度：30℃)



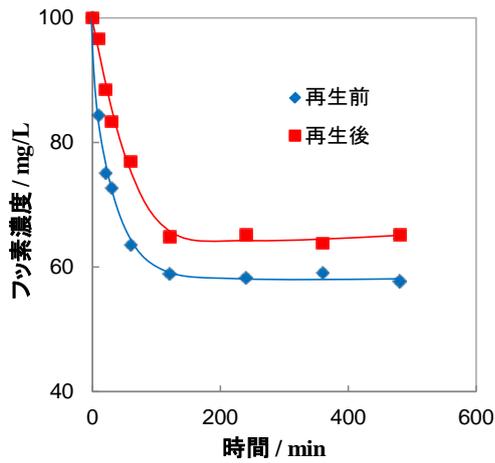
図(2)-39 LD0(Mg/Al=2)における溶出率に対する固液比の影響(LD0：0.1g、温度：30℃)



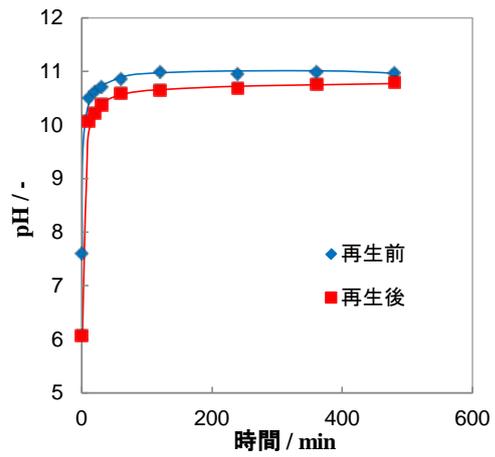
図(2)-40 LD0(Mg/Al=2)における各固液比での反応後pH(LDH：0.1g、温度：30℃)

f. 再生後のLD0におけるふっ素除去

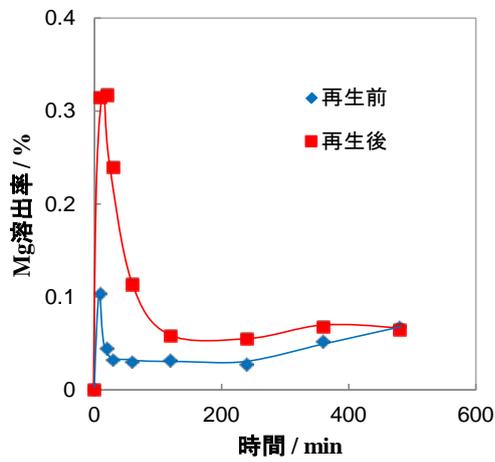
図(2)-41～図(2)-43に再生前後のLD0(Mg/Al=2)によるふっ素濃度、pH及び溶出率の経時変化を示す。再生LD0では再利用による除去性能の低下が認められた。これは吸着・脱着を繰り返したことによってLDH構造が崩壊、減少したことに起因すると考えた。しかし、再生LD0を用いることでふっ素を除去でき、LD0の循環利用が可能であると判断した。実験後生成物のX線回折より、何れの実験後LD0においてもHydrotalcite構造を示しており、再水和反応により構造の再生が起きていることを確認した。また吸着・脱着を施したLD0を仮焼することで再びMg-Al 酸化物が得られることも分かった。しかしながら再生利用による相対強度の低下が見られ、Hydrotalcite構造の崩壊が示唆される。



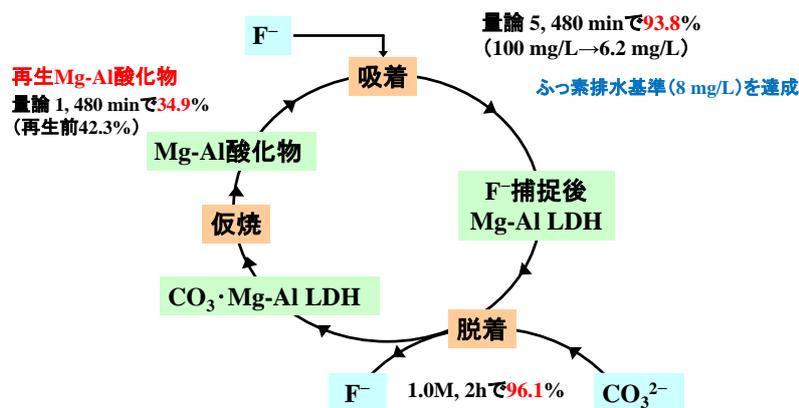
図(2)-41 再生後LD0 (Mg/Al=2)による
ふっ素除去率の経時変化(温度：30℃)



図(2)-42 再生後LD0 (Mg/Al=2)によるpHの経時変化(温度：30℃)



図(2)-43 再生後LD0 (Mg/Al=2)による
溶出率の経時変化(温度：30℃)



図(2)-44 Mg-Al酸化物を利用するふっ素処理プロセス

図(2)-44にMg-Al酸化物を利用するふっ素処理プロセスを示す。本研究項目から得られた最適条件をまとめると、図のようになり、循環プロセス構築の可能性が示された。

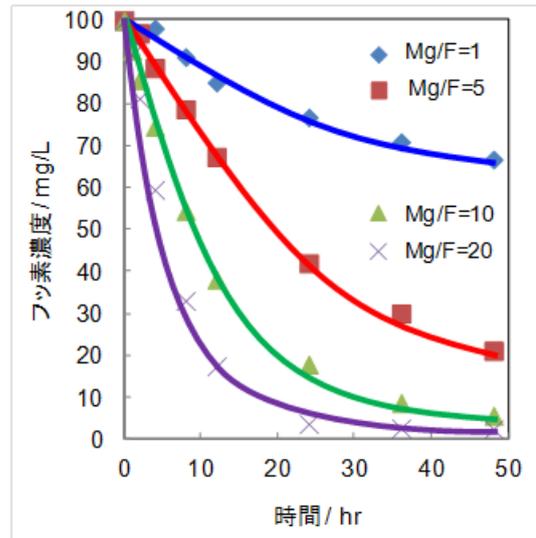
3) MgO

a. ふっ素除去に対するMgO投入量の及ぼす影響

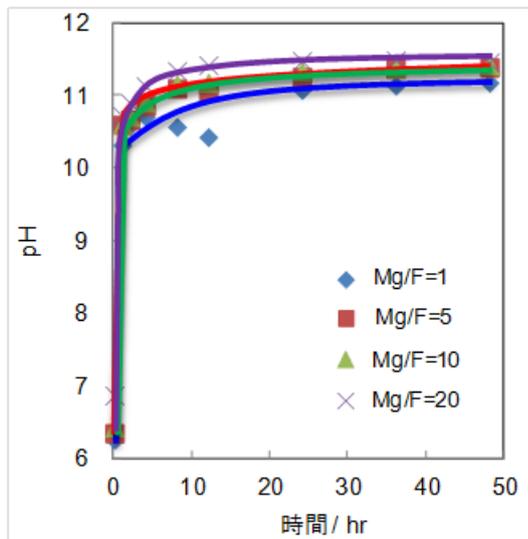
図(2)-45～(2)-47に各投入量におけるMgOによるふっ素濃度、pH及びMg²⁺溶出率の経時変化を示す。実験開始直後にpH10.5前後まで急激に上昇し、24時間以降、11.1～11.5で平衡に達した。またMg²⁺溶出率は反応時間の経過とともに減少する傾向を示した。反応時間全体での溶出率の変化は最大で3%程度であり、ふっ素除去に与える影響は小さいと考えた。各投入量において次のような共通の現象見られた。

- ①反応開始からpHが上昇し、ほぼ一定となった。
- ②MgOからMg²⁺が一旦溶出し、反応時間の経過に伴いその濃度が低下した。
- ③反応時間の経過とともにふっ素濃度が低下した。

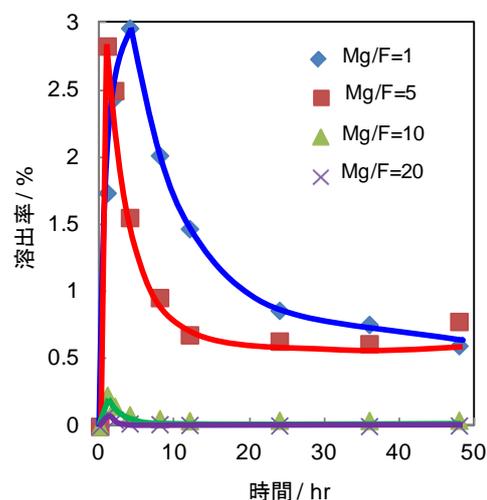
①及び②の現象から、MgO が水和してMg(OH)₂となり、解離して溶液中にMg²⁺とOH⁻を放出したと考えらる。また、①のpHがMgOの等電点であるpH12.4よりも低いためMgO粒子表面は正に帯電している。③の現象を併せると、本反応ではふっ素はF⁻で存在し、正に帯電したMgOとF⁻との間に静電引力が働くことでふっ素がMgO粒子表面に吸着したと考えられる。Mg/F=10のMgOのX線回折の結果、MgとFからなる化合物のピークがないことから、ふっ素はMgOと直接は結合を作らず、粒子表面で外圏錯体として吸着されたことが考えられる。また、反応時間の経過とともにMg(OH)₂のピークが増大しているにも関わらずMgOのピーク強度の減少が見られない。このことから、MgO粒子表面のみ水和が進行していることが考えられる。本条件での平衡時間を48時間とし、平衡時においてMg/F=10で5.81 mg/Lとなりふっ素一律排水基準(8 mg/L)を達成したことからふっ素処理への適用可能性を見いだした。



図(2)-45 各投入量におけるMgOによるふっ素濃度の経時変化(温度: 30℃)



図(2)-46 各投入量におけるpHの経時変化(温度: 30℃)



図(2)-47 各投入量におけるMg²⁺溶出率の経時変化(温度: 30℃)

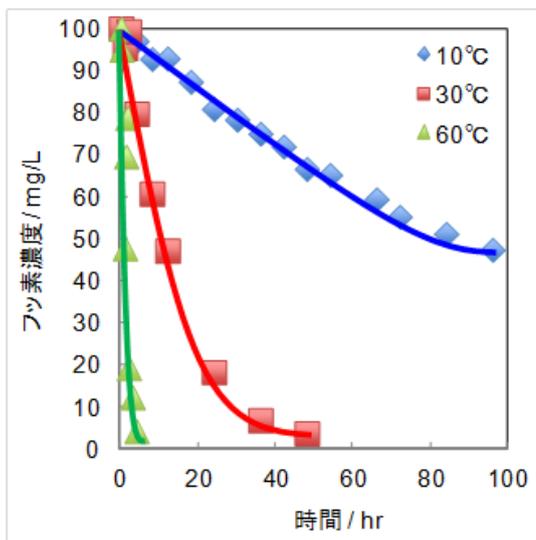
b. 反応速度解析

図(2)-48～(2)-50にそれぞれMgOによるふっ素濃度、pH、溶出率に及ぼす温度の影響を示す。温度上昇に伴いふっ素濃度は低くなった。10℃、1000時間の反応条件ではふっ素濃度は1.3 mg/Lと

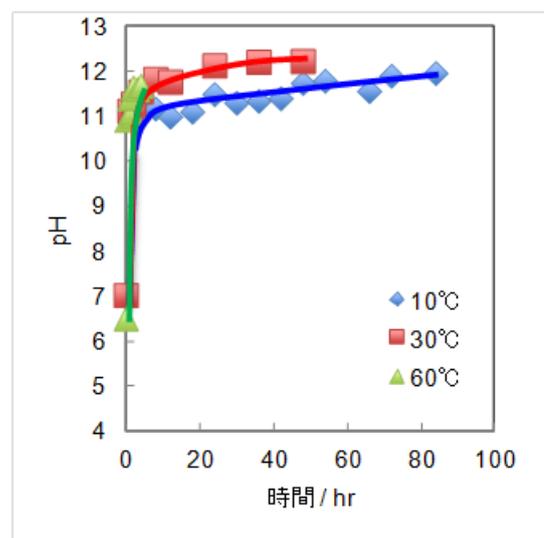
なり、いずれの温度においても平衡時のふっ素濃度は同程度となることを確認した。また10℃については除去反応の進行が非常に遅いことが確認された。pHは温度によらずMgOの投入直後に急上昇し、10～12で平衡に達した。Mgの溶出は温度が低いほど多く、10℃では水和反応の進行が遅いことが考えられる。10℃及び60℃でのMgOのX線回折の結果、温度が低いと、水和反応の速度が遅くなることが知られている。10℃のX線回折図を見ると反応開始1時間でMg(OH)₂のピークが観測された。一方で水和の進行が遅くてもふっ素濃度が低下していることが確認され、ふっ素除去に水和反応の進行は影響しないことが考えられる。また60℃では水和反応の進行が早いことが分かった。図(2)-48の結果の反応初期において、時間に対して $-\ln(1-x)$ をプロットした結果を図(2)-51～(2)-53に示す。時間と $-\ln(1-x)$ の間には比較的良好な直線関係が成り立つことから、反応初期のふっ素除去反応は擬一次反応に従うといえる。直線の傾きが反応速度定数kを与え、ふっ素除去の見掛けの反応

速度定数は、10、30、60℃においてそれぞれ 3.0×10^{-4} 、 2.5×10^{-3} 、 3.6×10^{-2}

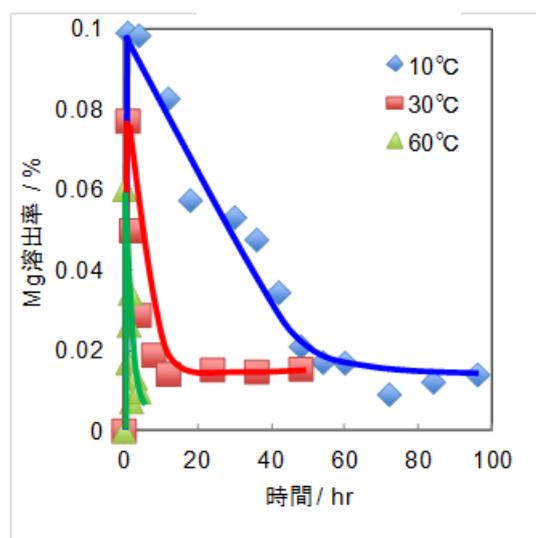
min^{-1} である。したがって、本反応では温度の増加に伴って速度定数も大きくなることがわかった。求めた速



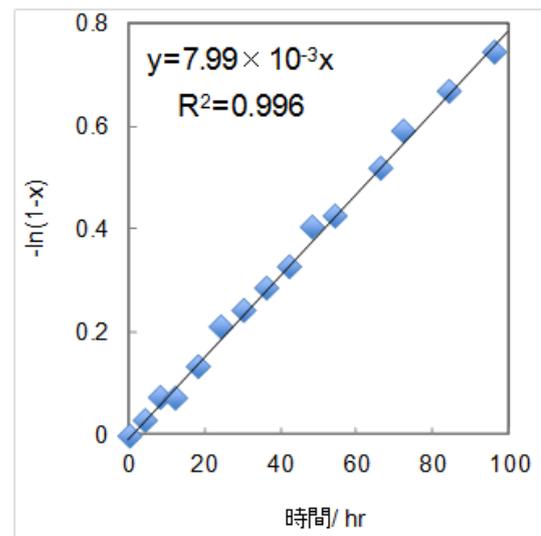
図(2)-48 MgOによるふっ素濃度に及ぼす温度の影響 (MgO : Mg/F=10)



図(2)-49 MgOによるpHに及ぼす温度の影響 (MgO : Mg/F=10)

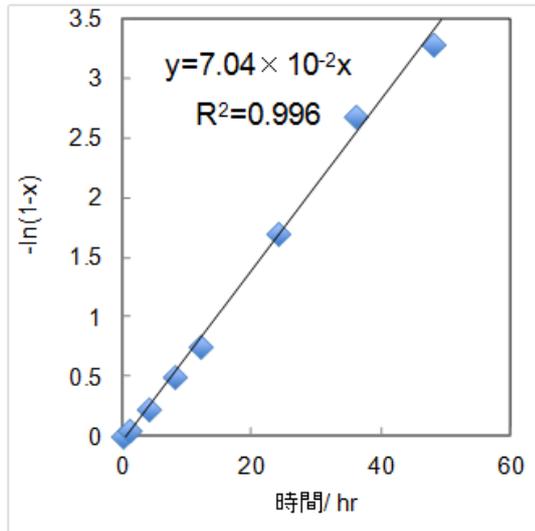


図(2)-50 MgOによる溶出率に及ぼす温度の影響 (MgO : Mg/F=10)

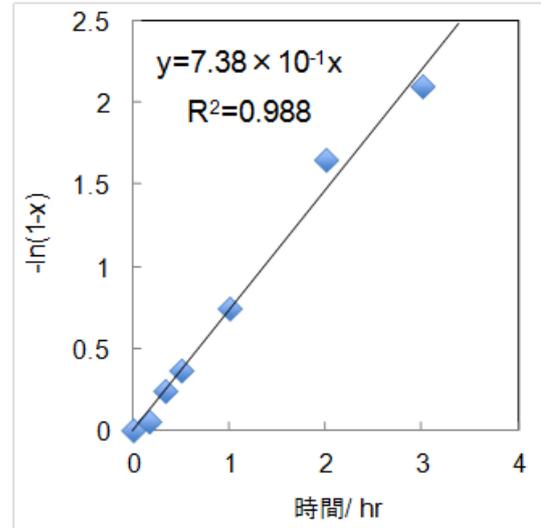


図(2)-51 MgOにおけるふっ素除去の $-\ln(1-x)$ vs時間プロット (温度 : 10℃)

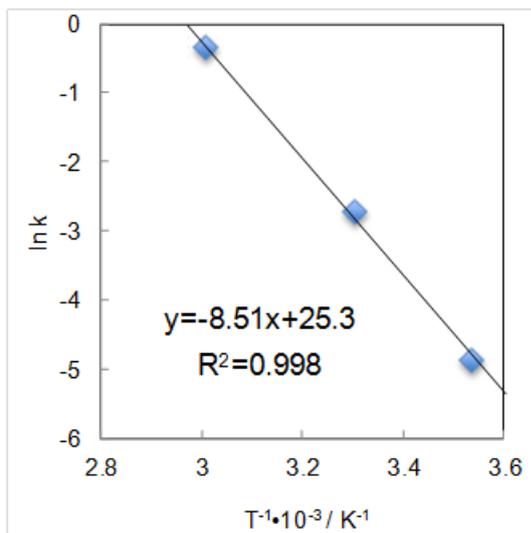
度定数を用いて、アレニウスプロットを行うと、図(2)-54のようになる。本反応では非常に良好な相関関係が得られた。この直線の傾きから求めた本反応の見かけの活性化エネルギーは70.7 kJ/molとなり、この反応が化学吸着に分類されることを確認した。



図(2)-52 MgOにおけるふっ素除去の $-\ln(1-x)$ vs時間プロット
(温度: 30°C)



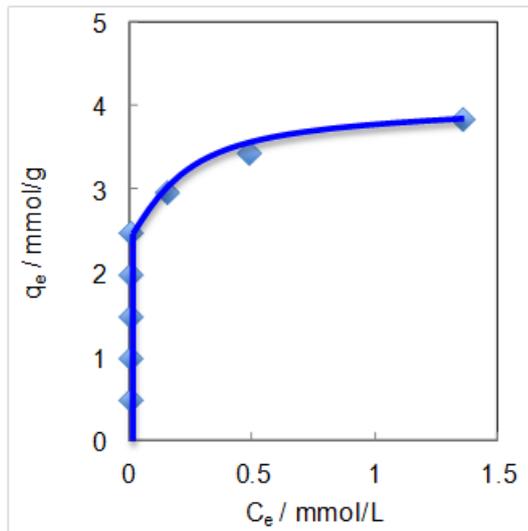
図(2)-53 MgOにおけるふっ素除去の $-\ln(1-x)$ vs時間プロット
(温度: 60°C)



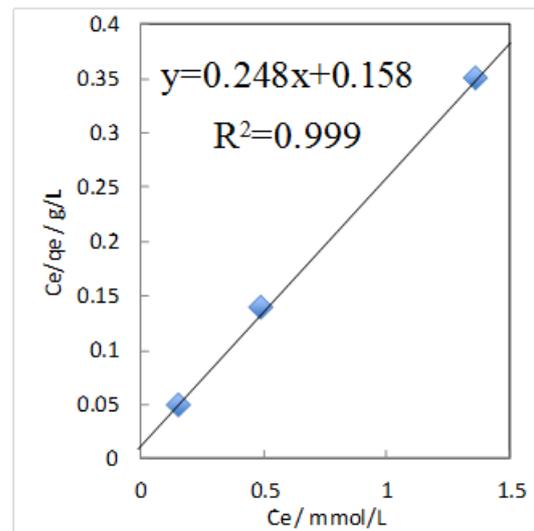
図(2)-54 MgOによるふっ素除去のアレニウスプロット
(MgO:Mg/F=10、温度: 10°C、30°C及び60°C)

c. ふっ素における吸着等温線

図(2)-54にMgOのふっ素除去に対する吸着等温線を示す。図(2)-55に C_e/q_e vs C_e のプロットを示す。 C_e/q_e と C_e の間には良好な相関関係が成り立ったため、この反応はLangmuir式で表される単層吸着であり、MgOとふっ素との相互作用によることを支持する結果となった。また、直線の切片と傾きから求めた飽和吸着量 q_m 、吸着平衡定数 K_L はそれぞれ4.03 mmol/g、15.7 L/mmolとなった。また、標準ギブズエネルギー ΔG_0 は-6.08 kJ/molとわかった。



図(2)-55 MgOにおけるふっ素吸着等温線(ふっ素：0.005～0.04M、MgO：0.20g、時間：168h、温度：30℃)



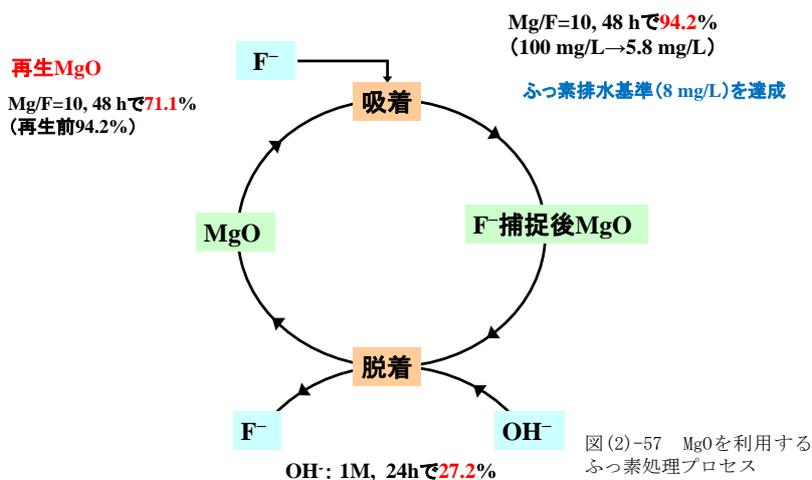
図(2)-56 ふっ素除去における C_e/q_e vs C_e プロット(ふっ素：0.005～0.04M、MgO：0.20g、時間：168h、温度：30℃)

d. ふっ素の脱着に及ぼす再生時間の影響

MgOのふっ素吸着量は45.9 mg/g(1 gのMgO当たり)であった。脱着率は24時間で27.2%となった。

e. 再生MgOによるふっ素除去

再生前後のMgOによるふっ素除去実験において48時間後のふっ素濃度はそれぞれ、5.8 mg/L及び28.9 mg/Lとなり、再生利用による除去性能の低下が認められた。これは脱着実験後にMgO表面にふっ素が残存していることによる吸着サイトの減少が考えられる。加えて、吸着・脱着を繰り返したことによってMgO表面の水和反応が進行したことにより表面水酸基の量が減少する可能性があると考えた。以上から、再生MgOを用いることでふっ素を除去でき、MgOの循環利用が可能であると判断した。



図(2)-57 MgOを利用するふっ素処理プロセス

図(2)-57にMgOを利用するふっ素処理プロセスを示す。本研究項目から得られた最適条件をまとめると、図のようになり、循環プロセス構築の可能性が示された。

表(2)-1 ふっ素排水(模擬排水)1m³当たりにおける処理コスト概算

NaF+蒸留水		※薬剤費 ¹⁾ 及び汚泥の埋立費用 ¹⁾ のみを仮定				1)NECファシリティーズ株式会社 化学装置 8.68 (2010)
	Mg-Al LDH	再生Mg-Al LDH	Mg-Al酸化物	再生Mg-Al酸化物	CaF ₂ +硫酸バンド法 ¹⁾	
原水F濃度mg/L	100	100	100	100	107	
処理F濃度mg/L	6.6	(6.6)	6.2	(6.2)	7.0	
(費用/円)	量論 3, 120 min	LDH性能低下、 最適条件考慮	量論 5, 480 min	Mg-Al酸化物性能低下、 最適条件考慮		
LDH(150円/kg)	525					
LDO(420円/kg)			1428	1566(仮焼費)		
苛性ソーダ(20円/kg)						
硫酸バンド(25円/kg)					75	
石灰乳(20円/kg)					60	
硝酸ナトリウム(4円/kg)		1100				
炭酸ナトリウム(10円/kg)				870		
汚泥埋立費用(30円/kg)	330	0	483	0	516	
処理コスト/円	855	1100	1911	2436	651	
汚泥生成量/kg	11.0	0	16.1	0	17.2	

表(2)-1にふっ素排水1m³当たりにおける処理コスト概算、表(2)-2に現行法に対する処理コスト、汚泥生成量の比較を示す。ただし、MgOは吸着に長い時間を要するため試算しなかった。Mg-Al LDH及びMg-Al酸化物の方が、再生した場合(1回再生の場合ではあるが)も含め、CaF₂+硫酸バンド法よりも処理コストは高く、汚泥生成量が少ない。

表(2)-2 現行法に対する処理コスト、汚泥生成量の比較

ふっ素処理 現行法(CaF₂+硫酸バンド法)に対して

	処理コスト(薬剤費+汚泥埋立費)	汚泥生成量
Mg-Al LDH	1.31倍	0.64倍
再生Mg-Al LDH	1.69倍	0倍
Mg-Al酸化物	2.94倍	0.94倍
再生Mg-Al酸化物	3.74倍	0倍

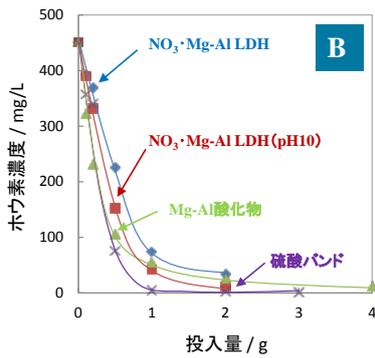
Mg-Al LDH及びMg-Al酸化物の方が、再生した場合も含め、CaF₂+硫酸バンド法よりも処理コストは高く、汚泥生成量が少ない。

(3) 実排水の処理

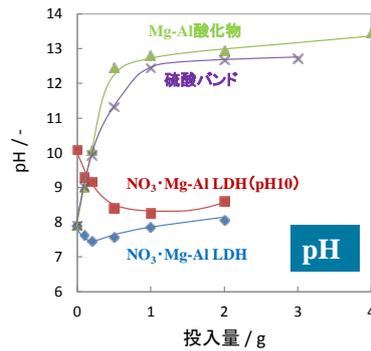
表(3)-1に温泉排水含有元素及び濃度を示す。また、図(3)-1～(3)-4に、各吸着剤による温泉排水処理後ほう素濃度、pH、Cl濃度及びSO₄濃度を示す。ほう素濃度は全ての吸着剤で投入量の増加とともに減少した。LDHでは初期pHを10とすることでほう素除去量が増加した。これは平衡時のpHが上昇することで多くのほう素がアニオンとして存在し、層間へのインターカレートが容易に起こるためである。LDOでは投入量の増加とともに再水和により生成するOHが増加し、ほう素のインターカレートを阻害する。そのため、LDOでは低い投入量の際に最もよい除去性能を示したが、投入量の増加につれて他の吸着剤よりも低いほう素吸着量となったと考えた。温泉排水は塩化物イオンを大量に含有しており、LDH及びLDOではほう素と競合し、インターカレートされるため、投入量の増加とともに塩化物イオン濃度の減少が見られた。一方、硫酸バンド法ではほう素は塩化物イオンと競合しないため、塩化物イオン濃度はほぼ変化しなかった。硫酸イオンは電荷密度が大きく、LDH及びLDOによって優先的に除去された。実験後のX線回折より、何れの実験後LDHにおいてもHydrotalcite構造は保持しており、反応前後での構造の大きな変化がないことを確認した。また実験後LDOにおいてもHydrotalcite構造を有しており、再水和反応により構造の再生が起こっていることを確認した。

表(3)-1 温泉排水含有元素及び濃度

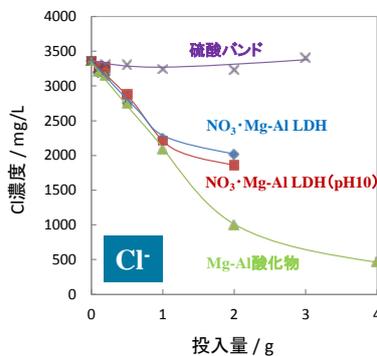
初期濃度[mg/L]	
Li	9.2
B	450
Na	2826
Mg	7.6
K	78.6
Ca	75.9
Sr	2.4
Cl	3360
SO ₄	56.7
Br	4.3



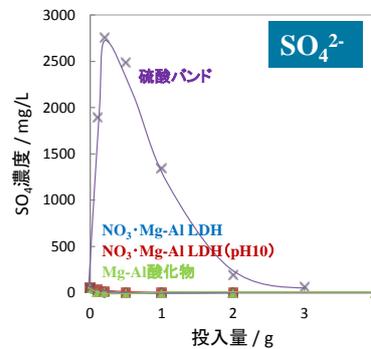
図(3)-1 各吸着剤による温泉排水処理後ほう素濃度(温泉排水:20 mL、LDH:NO3型、Mg/Al=2、LDO:Mg/Al=2、時間:2h(LDH)、8h(LDO) 温度:30℃)



図(3)-2 各吸着剤による温泉排水処理後pH(温泉排水:20 mL、LDH:NO3型、Mg/Al=2、LDO:Mg/Al=2、時間:2h(LDH)、8h(LDO) 温度:30℃)



図(3)-3 各吸着剤による温泉排水処理後Cl⁻濃度(温泉排水:20 mL、LDH:NO3型、Mg/Al=2、LDO:Mg/Al=2、時間:2h(LDH)、8h(LDO) 温度:30℃)



図(3)-4 各吸着剤による温泉排水処理後SO₄²⁻濃度(温泉排水:20 mL、LDH:NO3型、Mg/Al=2、LDO:Mg/Al=2、時間:2h(LDH)、8h(LDO) 温度:30℃)

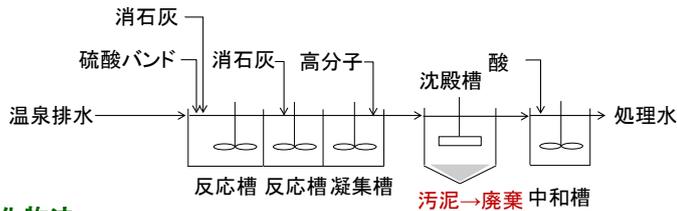
表(3)-2 ほう素排水(温泉排水)1m³当たりにおける処理コスト概算

温泉排水	※薬剤費 ¹⁾ 及び汚泥の埋立費用 ¹⁾ のみを仮定				1)NECファシリティーズ株式会社. 化学装置. 8. 68 (2010).
	Mg-Al LDH	再生Mg-Al LDH	Mg-Al酸化物	再生Mg-Al酸化物	硫バンド ¹⁾
原水B濃度mg/L	450	450	450	450	450
処理B濃度mg/L	11.1	(11.1)	25.8	(25.8)	4.6
(費用/円)		Mg-Al酸化物性能低下、最適条件考慮		Mg-Al酸化物性能低下、最適条件考慮	
LDH(150円/kg)	15000				
LDO(420円/kg)			42000	3420(仮焼費)	
苛性ソーダ(20円/kg)					
硫酸バンド(25円/kg)					508
石灰乳(20円/kg)					594
硝酸ナトリウム(4円/kg)		24476			
炭酸ナトリウム(10円/kg)				1900	
汚泥埋立費用(30円/kg)	9630	0	14160	0	5220
処理コスト/円	24630	24476	56160	5320	6322
汚泥生成量/kg	321	0	472	0 最もよい	174

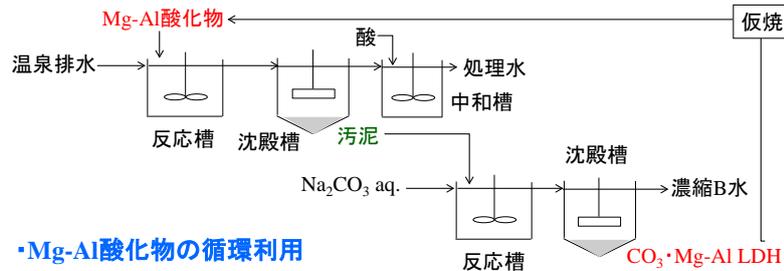
表(3)-2にほう素排水(温泉排水)1m³当たりにおける処理コスト概算を示す。1回再生の場合ではあるが、再生Mg-Al酸化物が、処理コストは最も低く、汚泥生成量も最も少なかった。

表(3)-3 温泉排水処理プロセス

従来法



Mg-Al酸化物法



Mg-Al酸化物の循環利用

表(3)-3に、温泉排水処理プロセスを示す。従来法では、汚泥は廃棄処分されるが、Mg-Al酸化物法では、汚泥（ほう素含有Mg-Al LDH）を再生処理するため廃棄物を発生させずに、Mg-Al酸化物の循環利用を図ることができる。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

ほう素の処理について

使用LDH及び初期pHの影響を検討した結果、NO₃型LDH(Mg/Al=2)、初期pH10で最も高い除去率となった。Mg/Al=4よりもMg/Al=2で高い除去率を示したのは、Al³⁺の置換が多くホスト層の正電荷が大きいためであると考えた。またCl型よりもNO₃型で高い除去率となったのは、NO₃⁻は電荷密度が小さく、アニオン交換が起こりやすいためである。pH10で最大除去率となったのは、ほう素がpH9.2以上でアニオン態として安定であり、且つ高pHではOH⁻の存在量が増え、競合するためであると考えた。以下、実験は除去率の高いNO₃型及びCl型LDH(Mg/Al=2)を用い、初期pHを10とした。ほう素除去に及ぼす化学量論量の影響を検討した結果、10 minでNO₃型は量論量3で96.6%、Cl型は量論量5で91.0%のほう素が除去された。これらの条件下で、残存ほう素濃度はそれぞれ3.4 mg-B/L、9.0 mg-B/Lとなり、短時間でほう素排水基準を達成できた。ほう素の吸着は擬二次速度式に一致した。反応速度定数は温度とともに微増し、NO₃型で大きくなった。またアレニウスの式から求めた活性化エネルギーはNO₃型、Cl型でそれぞれ17.1、10.5 kJ/molとなり、この反応が化学吸着に分類されることを確認した。共存アニオン存在下では、共存アニオンがほう素と競合するため、ほう素除去率が低下した。またSO₄²⁻は電荷密度が大きく、インターカレートされ易いため、除去率が大きく低下したと考えた。NaNO₃、NaCl濃度のほう素脱着率に及ぼす影響を検討した結果、再生液濃度の上昇に伴い脱着率も上昇し、濃度3 mol/LでNO₃型では87.2%、Cl型では98.8%の脱着が可能であった。Cl⁻はNO₃⁻よりも電荷密度が大きく、脱着が起こり易かったと考えた。

共沈法により作成したMg-Al LDHを仮焼しMg-Al酸化物を作成し、ほう素除去実験を行った。ほう素の除去はLD0(Mg/Al=2)でよい除去特性を示した。LD0(Mg/Al=2)においてほう素濃度は化学量論比2、480 minで3.6 mg/Lとなり、ほう素一律排水基準(10mg/L)が達成された。LD0を用いることでほう素の濃度基準を達成できることを確認した。反応速度解析から吸着は化学吸着であり、ホウ酸イオンが吸着する過程が律速反応となる。平衡論的解析の結果より、B(OH)₄⁻は再水和により生じた層間の吸着サイトに1対1でインターカレートされ、吸着除去されたと考えた。また、共存アニ

オンによりほう素のインターカレートが阻害されることも分かった。脱着はLD0(Mg/A1=2)では炭酸ナトリウム水溶液濃度0.05mol/L、2hで90.5%であった。再生利用はLDH層間のほう素の残存及びLDH構造の崩壊による除去性能の低下が見られた。しかしながら、再生LD0を用いることでほう素を除去でき、LD0の循環利用が可能であった。

MgOによるほう素除去に及ぼす投入量の影響を検討した結果、Mg/B=50かつ48時間で91.0%のほう素が除去された。残存ほう素濃度は9.0 mg-B/Lとなり、ほう素排水基準を達成できた。ほう素の吸着は擬一次速度式に一致した。反応速度定数は温度とともに微増し、またアレニウスの式から求めた活性化エネルギーは73.4 kJ/molとなり、この反応が化学吸着に分類されることを確認した。NaOH濃度のほう素脱着率に及ぼす影響を検討した結果、再生液濃度の上昇に伴い脱着率も上昇し、濃度1 mol/Lで70.3%の脱着が可能であった。pHが高い方が表面水酸基は負に帯電し、脱着が起こり易かったと考えた。

ふっ素の処理について

ふっ素除去率の経時変化を検討した結果、化学量論量1倍ではCl型よりもNO₃型の方が高い除去率を示し、また投入するLDH量の増大に伴い除去率は増加した。これはNO₃⁻がCl⁻よりもLDH層間で不安定性であり、容易にアニオン交換が起こるためである。NO₃型、Cl型いずれも反応速度式は擬二次速度式に一致した。反応速度定数から算出した活性化エネルギーはNO₃型で24.2、Cl型で11.8 kJ/molとなり、この反応が化学吸着に分類されることを確認した。吸着等温線は、NO₃、Cl型ともにLangmuir式に一致した。飽和吸着量 q_m [mmol/L]はNO₃型で3.30、Cl型で3.22 mmol/Lとなった。また、60minにおいてNO₃型では化学量論量3で94.8%、Cl型では化学量論量5で96.1%除去できた。この時、残存ふっ素濃度は5.2、3.9 mg/Lとなりいずれもふっ素排水基準を達成した。

Mg-A1 酸化物を用い、ふっ素除去実験を行った。LD0(Mg/A1=2)においてふっ素濃度は化学量論比5、480 minにおいて6.3 mg/Lとなり、ふっ素一律排水基準(8 mg/L)を達成した。LD0を用いることでふっ素の濃度基準を達成できることを確認した。反応速度解析から吸着は化学吸着であり、フッ化物イオンが吸着する過程が律速反応となる。平衡論的解析の結果より、Fは再水和により生じた層間の吸着サイトに1対1でインターカレートされ、吸着除去されたと考えた。また、共存アニオンによりふっ素のインターカレートが阻害されることも分かった。脱着はLD0(Mg/A1=2)では炭酸ナトリウム水溶液濃度1 mol/L、120 minで96.1%であった。再生利用はLDH層間のふっ素の残存及びLDH構造の崩壊による除去性能の低下が見られた。しかしながら、再生LD0を用いることでふっ素を除去でき、LD0の循環利用が可能であった。

MgOによるふっ素除去に及ぼす投入量の影響を検討した結果、Mg/F=10かつ48時間で94.2%のふっ素が除去された。残存ふっ素濃度は5.81 mg-F/Lとなり、ふっ素排水基準を達成できた。ふっ素の吸着は擬一次速度式に一致した。反応速度定数は温度とともに微増し、またアレニウスの式から求めた活性化エネルギーは70.7 kJ/molとなり、この反応が化学吸着に分類されることを確認した。NaOHによるふっ素脱着率に及ぼす再生時間の影響を検討した結果、濃度1 mol/Lで27.1%の脱着が可能であった。pHが高い方が表面水酸基は負に帯電し、脱着が起こり易かったと考えた。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

該当なし。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究成果は、水質汚濁防止法に基づく排水規制の対象となっている、ほう素及びふっ素について排水基準を満たすための経済的な処理技術の開発に貢献することができる。

現在、ほう素の処理技術として、Al塩とCa(OH)₂を併用する凝集沈殿法が行われているが、ほう素の排水基準を満たすためには多量の薬剤を要し、スラッジ発生量も大量となる側面がある。ほう素選択吸収樹脂を用いるイオン交換処理法、溶媒抽出法も検討されているが、高価であることや環境二次汚染の問題もあり実用的ではない。一方、ふっ素は含有排水にCa化合物を添加してCaF₂として沈殿処理するが、残留濃度を下げするためにさらにAl塩を添加する水酸化物共沈法による高度処理を行う。しかし、この方法もやはり多量の薬剤を要し、低濃度のふっ素で汚染された極めて大量のスラッジの生成という問題を抱える。ふっ素吸着樹脂が開発されているが、従来樹脂は高度処理のために使用されるものであるため高価であり、また高濃度の排水処理には実用的ではない。

本研究では、マグネシウム化合物を吸着剤として利用する吸着法を開発するため、凝集沈殿法と異なり多量の薬剤が必要とならず、吸着剤を循環利用できるメリットもある。ほう素やふっ素を吸着したマグネシウム化合物を最終処分する場合においても、凝集沈殿法に比べスラッジ発生量の低減が期待できる。ほう素処理のための凝集沈殿法、ふっ素処理のためのCaF₂法&水酸化物共沈法は、まず排水基準を満たすことが容易ではないが、マグネシウム化合物による吸着法は排水基準を満たすことが容易である。また、多量の薬剤にかかるコストに比べ、マグネシウム化合物の吸着剤は安価である。当然、ほう素選択吸収樹脂やふっ素吸着樹脂よりも安価である。

本研究成果は、容易にほう素及びふっ素の排水基準を満たすことができ、安価で、環境二次汚染を引き起こさないため非常に優位性がある。

6. 国際共同研究等の状況

該当なし。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

1) Tomohito Kameda, Jumpei Oba, Toshiaki Yoshioka, Journal of Hazardous Materials, 293(2015)54-63. "New treatment method for boron in aqueous solutions using Mg-Al layered double hydroxide: kinetics and equilibrium studies"

2) Tomohito Kameda, Jumpei Oba, Toshiaki Yoshioka, Journal of Environmental Management, 156(2015)252-256. "Kinetics and equilibrium studies on Mg-Al oxide for removal of fluoride in aqueous solution and its use in recycling"

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない。

（2）口頭発表（学会等）

- 1) 大場淳平、亀田知人、吉岡敏明：無機マテリアル学会第125回学術講演会（2012）
「Mg-Al系層状複水酸化物を用いたホウ素除去」
- 2) 大場淳平、亀田知人、吉岡敏明：日本化学会第93春季年会（2013）
「Mg-Al系層状複水酸化物を用いたふっ素除去」
- 3) 山本裕介、亀田知人、吉岡敏明：無機マテリアル学会第129回学術講演会（2014）
「ホウ素処理における酸化マグネシウムの適用可能性評価」
- 4) 山本裕介、亀田知人、吉岡敏明：日本化学会第95春季年会（2015）
「フッ素処理における酸化マグネシウムの適用可能性評価」

（3）出願特許

特に記載すべき事項はない。

（4）「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

（5）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

（6）その他

大場淳平、亀田知人、吉岡敏明：無機マテリアル学会第125回学術講演会（2012）
「Mg-Al系層状複水酸化物を用いたホウ素除去」
第5回講演奨励賞受賞

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

Development of Treatment Technique for Boron and Fluorine Using Magnesium Compounds as Adsorbents

Principal Investigator: Tomohito KAMEDA

Institution: Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering,
Tohoku University
6-6-07 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan
Tel: +81-22-795-7212 / Fax: +81-22-795-7212
E-mail: kameda@env.che.tohoku.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Magnesium-Aluminum layered double hydroxide, Magnesium-Aluminum oxide, Magnesium oxide, Boron, Fluorine

Mg–Al layered double hydroxides (LDHs) intercalated with NO_3^- ($\text{NO}_3 \cdot \text{Mg–Al}$ LDHs) and with Cl^- ($\text{Cl} \cdot \text{Mg–Al}$ LDHs), as well as Mg–Al oxide obtained by the thermal decomposition of $\text{CO}_3 \cdot \text{Mg–Al}$ LDH were found to take up boron and fluorine from aqueous solutions. For Mg–Al LDH, they were removed by anion exchange of $\text{B}(\text{OH})_4^-$ and F^- in solution with NO_3^- and Cl^- intercalated in the interlayer of the LDH. For Mg–Al oxide, they were removed by rehydration of Mg–Al oxide accompanied by combination with $\text{B}(\text{OH})_4^-$ and F^- . It must be emphasized that, in all cases, the residual concentrations of B and F were lower than the permissible effluent standards in Japan (10 and 8 mg L⁻¹, respectively). The rate-determining step of B and F removal by both the Mg–Al LDHs and Mg–Al oxide was found to be either chemical adsorption involving anion exchange of $\text{B}(\text{OH})_4^-$ and F^- with intercalated NO_3^- and Cl^- , or intercalation of $\text{B}(\text{OH})_4^-$ and F^- into the reconstructed Mg–Al LDH due to electrostatic attraction. The removal of B and F was well described by a pseudo first or second-order kinetic equation. The adsorption of B and F also followed a Langmuir-type adsorption. For Mg–Al LDH, the $\text{B}(\text{OH})_4^-$ and F^- in the $\text{B}(\text{OH})_4 \cdot \text{Mg–Al}$ LDH and $\text{F} \cdot \text{Mg–Al}$ LDH produced by removal of B and F was found to undergo anion exchange with NO_3^- and Cl^- in solution. The $\text{NO}_3 \cdot \text{Mg–Al}$ and $\text{Cl} \cdot \text{Mg–Al}$ LDHs obtained after this regeneration treatment were able to remove B and F from aqueous solutions. For Mg–Al oxide, the $\text{B}(\text{OH})_4^-$ and F^- in the produced $\text{B}(\text{OH})_4 \cdot \text{Mg–Al}$ LDH and $\text{F} \cdot \text{Mg–Al}$ LDH was found to be anion-exchanged with CO_3^{2-} in solution. The Mg–Al oxide after regeneration treatment had excellent properties for the removal of B and F in aqueous solution. In addition, MgO could also take up B and F from aqueous solution. The removal of B and F was described by pseudo-first-order reaction kinetics. This process followed Langmuir adsorption isotherms. The $\text{B}(\text{OH})_4^-$ and F^- taken up by MgO could be desorbed with OH^- , and the regenerated MgO also had the property of taking up B and F in aqueous solution.

These results indicate that Mg-Al LDH, Mg-Al oxide, and MgO have potential for use in recycling to remove B and F from aqueous solutions.