

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号=廃棄物処理施設から排出される廃液からの有害イオンの選択除去用無機イオン交換体の開発 (K 1 7 3 5)

国庫補助金精算所要額 (円) =46,683,000(複数年の総計)

研究期間 (西暦) =2004-2005

研究年度 (西暦) =2004-2005

代表研究者名=石 原 達 己 (九州大学)

共同研究者名=三角優子 (九州大学)

研究目的=廃棄物処理施設および産業廃棄物を地中埋設した施設からの雨水などの排出液中には、砒素やフッ素イオンなどの有害物質が含有されており、これらの有害物質を除去することは重要な課題である。そこで、共存イオンの中から、選択的に有害イオンのみを除去できるイオン交換体の開発が望まれている。従来の廃水処理法の凝縮沈殿法では、除去できる有害イオンのレベルが不十分で、また、大型の設備が必要なことに加え、エネルギー多消費型なのでより完全な除去を達成でき、連続操作の可能なイオン交換法での廃水処理が望まれている。現在までに、イオン交換体としては高分子イオン交換体が実用されているが、これらはいずれも選択性に劣るので、廃水処理に適さない。本研究ではメソポーラス構造を有する $\text{Ti}(\text{OH})_4$ や ZrO_2 などが選択的にフッ素イオンや砒素イオンとイオン交換が可能である点に着目し、廃棄物処理施設からの排水からの有害イオン除去への応用を検討することを目的とする。

研究方法= $\text{Ti}(\text{OH})_4$ からなるメソポーラス体の合成はテンプレート剤のドデシルアミンを 40 の純水中に溶解し、充分攪拌後、Ti のイソプロポキシドを滴下し、加水分解を行なった。添加物は主にアルコキシドを用いて、Ti の加水分解時に同時に添加した。フッ素イオン交換は $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ を緩衝液として、 $\text{pH}=5$ の条件下で、500ml の純水中に NaF を用いて所定のフッ素イオン濃度にした後、作成した無機イオン交換体を 1g 入れ、フッ素イオン濃度の経時変化を、イオンクロマトグラフを用いて測定した。共存イオンの影響としてフミンの影響を検討した。フミンとしては市販のフミン酸を用いた。

一方、フッ素の脱離はイオン交換後の試料を乾燥後、 $\text{pH}=12$ の水溶液中に試料を投入し、脱離してくるフッ素を、イオンクロマトグラフを用いて測定した。

結果と考察

1) メソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ の合成とフッ素イオン交換特性

メソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ のフッ素イオン交換特性に及ぼす合成条件の影響を検討した。調製時の温度の影響をまず検討したところ、温度が低いとミセル構造が形成されないので、メソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ は生成しなかったが、湯浴温度の上昇とともにメソポーラス体を得ることができた。細孔径は湯浴温度の増加とともに低下する傾向があった。一方、フッ素交換量は調製時の温度にほとんど依存しなかったが、45 で合成するとイオン交換速度がわずかに速くなることがわかった。

次にイオン交換時の pH の影響を検討したところ、pH の低下するほど、イオン交換量が大きくなり、pH=3 では 1.2mmol/g 程度という大きなフッ素のイオン交換量が得られることがわかった。

1 年度目に、Zr の添加により、フッ素イオン交換量が増加することを見出した。そこで、本年度は添加物がメソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ のフッ素交換容量に及ぼす影響を検討した。添加物としては Nb, Y, Hf, Ce などについて検討した。その結果、高原子価の Nb を添加すると交換容量は低下するものの、Zr と同じ族の Hf では期待したように Zr と類似の添加効果が得られた。また、Y の添加では交換容量はやはり低下した。以上より、添加物としては Zr が最も適することがわかった。価格を考えると、添加物としては Zr が最も適するものと推定される。

2 年度目にはメソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ のフッ素イオン交換に及ぼす Zr 添加量の影響を検討した。その結果、Zr 添加量の増加とともにフッ素イオン交換量が増加し、30mol%で最も大きくなった後に、さらに添加量が増加するとイオン交換量は低下した。一方、脱離率は10mol%で約97%と最も高くなった。そこで、最適の Zr 添加量は10-30mol%程度であり、20mol%程度が最も適すると考えられる。これは Zr 添加量が多くなりすぎると Zr としての性質が強くなりすぎ、溶出などの問題があるので、過剰の Zr 添加では添加物効果が現われなかったものと推定される。本試料でのフッ素の濃縮係数を検討したところ、572 という濃縮係数を示すことがわかった。今後、さらに大きな濃縮係数を達成できるように検討を行なう必要がある。

2) 共存化合物の影響

昨年度までの検討で、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ はアニオンについては優れた選択性があることを明らかにしたが、対象とする廃棄物処理場からの浸出水中には、ガラス経由のほう素や植物起源のフミン質が多く含有されることから、ほう素やフミンの共存がフッ素イオン交換に及ぼす影響を検討した。

ほう素の影響を検討するために、メソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ のほう素イオン交換特性を検討した。その結果、このメソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ はほう素とのイオン交換をほとんど示さないことがわかった。そこで、ほう素の共存はフッ素のイオン交換に影響を及ぼさないことが

わかった。一方、ガラス成分から溶出するほう素の除去も重要な課題であるので、今後では、添加物を検討し、ほう素もイオン交換可能な無機イオン交換体を混合することで、廃水処理における除去可能なイオン種を増加させることを検討する予定である。

次にフミン質の影響を検討した。市販のフミン酸は水には完全に溶解しなかったが、一部が沈殿している過飽和な状態での測定を行った。その結果、フミン酸が共存すると白色のメソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ が茶色に着色したので、フミン酸は一部、メソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ に吸着するものと推定される。一方、フッ素とのイオン交換量はフミンの共存により、わずかに低下し、非共存の場合の約 60% 程度となった。そこで、フミンの共存はフッ素の吸着に負の効果を示すものの、影響は比較的、小さく、フミンの共存する実排水の雰囲気においても開発したメソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ は良好なフッ素イオン交換特性を示すことがわかった。

3) 砒素イオン交換特性

メソポーラス構造を有する $\text{Ti}(\text{OH})_4$ による砒素イオン交換特性を検討した。1 年度目は 50ppm の砒素イオンとの交換を検討したが、2 年度目は実際の濃度に近い 5ppm について砒素とのイオン交換特性を検討した。現在までに知られている代表的な砒素イオン交換体とのイオン交換特性の比較を行なったところ、メソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ は比較的、大きな砒素交換量と脱離量を有することがわかった。また、砒素との交換時の Ti の溶出も無視できる程度であり、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ が良好な化学的な安定性とイオン交換特性を有することがわかった。一方、現在、砒素の除去で一般的に使用される活性炭では吸着量は $\text{Ti}(\text{OH})_4$ の約半分であり、逆イオン交換もできなかった。また、すでに優れた無機砒素交換体として報告のあるメソポーラス ZrO_2 や CeO_2 でも、溶出や逆イオン交換ができないといった課題があることがわかった。そこで、現在までに検討した無機イオン交換体としては $\text{Ti}(\text{OH})_4$ が最も良好な砒素交換特性を示す。しかし、pH=12 での脱離率は約 40% 程度と低く、脱離条件をさらに詳細に検討する必要がある。

そこで、2 年目は脱離率を向上できる条件を探索した。その結果、脱離時の pH は脱離率に大きな影響を与え、従来検討してきた pH=12 から 13 にすると脱離率はほぼ 100% となることがわかった。一方、さらに pH を上昇させ、13.5 での脱離を検討したところ、脱離速度は pH=13 より速かったが、最終的な脱離率は pH=13 の方が高いことがわかった。脱離後の試料の構造を XRD で測定したところ、pH=13.5 ではメソポーラス構造が崩壊しているものの、pH=13 では構造は崩壊しておらず、ほぼ可逆的なイオン交換が可能ながわかった。

一方、砒素イオン容量の向上を目的に、添加物効果を検討した。その結果、添加物として Zr を添加したメソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ではイオン交換容量が 10% 程度向上でき、また脱離も生じ易くなることがわかった。そこで、先のフッ素イオン交換と同様に砒素イオン交換においても添加物は正の効果があり、添加物により、イオン交換特性を向上できるこ

とがわかった。

結論=本年度の検討で、さらに広範囲の添加物の効果を検討し、添加物として Zr を添加するとフッ素イオン交換容量が向上できることがわかった。また、開発したメソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ では共存するイオンの影響を受けにくく、フミンの共存では、イオン交換容量はわずかに低下したものの、低下量は小さく、影響は無視できると考えられる。

メソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ は比較的優れた砒素イオン交換特性を有していることがわかった。脱離を pH=13 で行なうと、構造を破壊することなく、ほぼ可逆的なイオン交換が行なえた。今後、さらに添加物の検討を行うことで、容量の向上が期待できる。ビーズ化と要求の高いほう素へのイオン交換能を示す無機イオン交換体を開発、複合することで、廃棄物処理場からの浸出水に適した無機イオン交換体を開発できるものと期待される。