

## 生物系産業廃棄物からの活性炭製造と水処理への応用

増山 和晃\* 村山 正樹\* 松本 奈緒美\* 谷口 洋子\*

### Preparation of Bone Chars from Industrial Biotic Waste and its Application to Defluoridation Treatment of Wastewater

by Kazuaki MASUYAMA, Masaki MURAYAMA,  
Naomi MATSUMOTO and Yoko TANIGUCHI

#### [要旨]

現在、骨炭の国内での工業的な使用は製糖工場における糖液の脱色に限られているが、海外ではフッ素沈着病の予防法として飲料水中のフッ素除去に使われ始めている。一方、国内では半導体工場等から排出されるフッ素の問題が起きており、今後早急な除去対策が必要であると考えられる。従来のカルシウム沈殿法では新しい法規制値を満足させることが難しいため、フルオロアパタイト (FAP) 生成法に準じた方法として骨炭を選び、作製条件およびフッ素除去に関する検討を行った。

その結果、同一作製条件であっても骨の部位によっては大きな比表面積を持つものが得られ、特に肋骨から作製した骨炭は市販骨炭と同等のフッ素吸着能力を示した。

#### 1. はじめに

工業化の進展に伴って、水質汚濁物質としてのフッ素の問題が起こってきた。フッ素化合物含有排水はI C 産業全般に頻出し、特に半導体や電子部品製造工程では処理困難な排水の代表的なものであり、地下水等の汚染が生じている。フッ素は、公共用水域の水質汚濁に関わる人の健康の保護に関する環境基準の要監視項目として定められていたが、指針値を超える検出事例が見られたため、平成11年2月19日付環境庁告示で環境基準項目として追加された経緯がある。フッ素の環境基準値は0.8mg/lで、従来、水質汚濁防止法の排水基準値が環境基準値の10倍を目途に設定されていることが多いことから、現行の15mg/lから8mg/lへとさらに厳しくなる可能性がある。

フッ化物イオンの処理法として種々の報告がなされている<sup>1)~3)</sup>。最も一般的な方法は廃液にカルシウムを添加し、難溶性のフッ化カルシウムを生成させることにより除去するカルシウム添加法であり、作業効率や経済性に優れている。

しかし、フッ化カルシウムの溶解度積の値から計算すると、新しい排水基準値を満足することは難しくなるため、活性アルミナやリン酸ハイドロキシアパタイト (HAP) などをを用いるフッ素濃度の低減化やイオン交換樹脂による吸着処理が必要である。一方、その主成分がハイドロキシアパタイトである骨炭は、活性炭の中では古い歴史を持っているが、現在の工業的利用用途は、製糖工場における脱色に限られてきた<sup>4)5)</sup>。しかし、最近になって、骨炭の持つ環境浄化能力についての学術的研究が飲料水中のフッ化物イオン除去を中心に多く報告されている<sup>6)~11)</sup>。

骨炭の製造方法については経験的な要素が強く、作製条件についての詳細な検討が行われた学術論文はこれまで報告されていない。そこで製造条件に対する詳細な検討と水質浄化への応用について検討を行った。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 骨炭製造条件

材料となる骨は、三重県経済連食肉加工センターより排出された豚の足骨、関節骨、背骨、肋骨を用い、前処理として煮沸水中で1時間つ

\* 化学グループ

け込むことにより脱脂を行い、120℃で24時間乾燥させた。炭化および賦活操作は濁川理化製の活性炭賦活装置 NG-K300 型を用い、その他の条件は図1 のフローに従った。サンプルは賦活処理後、ボールミルにて30秒間粉碎した後、120℃で24時間乾燥させ、デシケーター中に保存した。図1 に骨炭賦活処理フローを示す。



図1 骨炭賦活処理フロー

2. 2 比表面積測定

サンプルは120℃で加熱しながら、2時間真空引きにより脱ガス処理した後、BET法により測定した。

2. 3 フッ化物イオン吸着試験

容量分析用標準試薬のフッ化ナトリウムを用い、100mgF<sup>-</sup>/mlのフッ化物イオン標準液を作り、所定の濃度に調整して試験溶液とした。共栓付三角フラスコ100ml中に試験溶液50mlと吸着剤1gを入れ1時間攪拌した。反応後0.45μmのメンブランフィルターでろ別し、JIS K 0102-1993 34.1のランタン-アリザリンコンプレキソン法により、ろ液中のフッ化物イオン濃度測定を行った。

3. 結果および考察

初期フッ化物イオン濃度を10mgF<sup>-</sup>/ml、吸着剤量を1gとしたときの比表面積とフッ化物イオン残存濃度の関係を図2 に示した。同一条件の賦活処理を行ったときの比表面積は肋骨炭 > 関節骨炭 ≧ 背骨炭 > 足骨炭であった。市販活

性炭の比表面積は121.5m<sup>2</sup>/gで残存濃度は0.67mg/lであり、肋骨炭とほぼ同じ吸着能力であった。同一条件で部位によって異なる比表面積を持つのは、骨の微細構造に由来すると考えられる。また、この賦活条件において、吸着能力は単に比表面積の大きさに比例することが分かった。

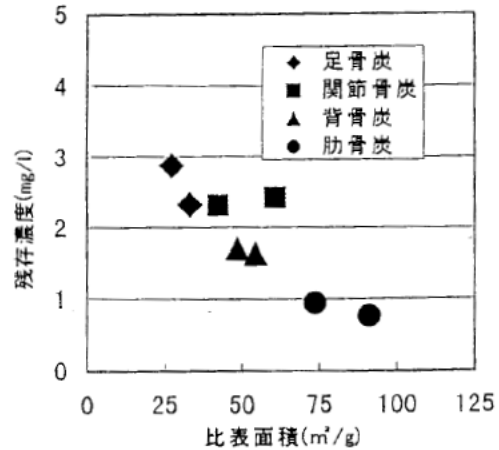


図2 フッ化物イオンの吸着に及ぼす骨部位と比表面積の影響

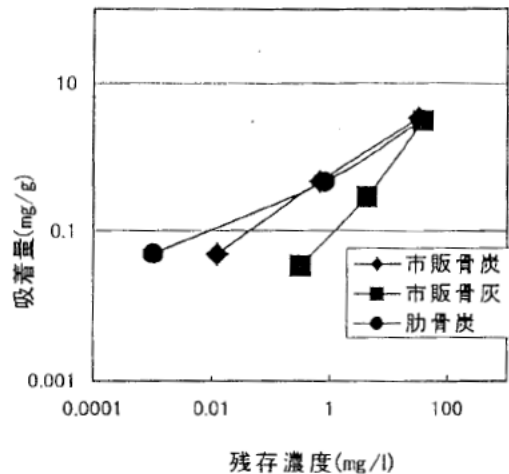


図3 フッ化物イオン吸着等温線

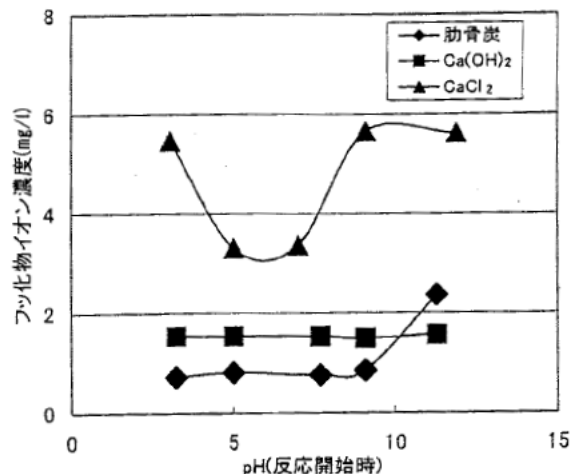


図4 フッ化物イオンの吸着に及ぼすpHの影響

図3 に市販の骨炭、骨灰および上記肋骨からの骨炭サンプルのフッ化物イオンの吸着等温線を示した。初期フッ化物イオン濃度を100, 10, 1mgF<sup>-</sup>/mlとし、吸着試験後の濃度を測定した。肋骨から作製した骨炭は、市販活性炭と同等の能力のものが得られ、特に、低濃度領域において非常に有効に作用することが明らかになった。

骨炭をフッ化物イオン吸着処理に使用する場合、共存イオンやpHにより影響を受ける可能性がある。図4 に肋骨から得られた骨炭および現在フッ素除去に採用されているカルシウム添加法のpHによる影響を示した。初期フッ化物イオン濃度を10mgF<sup>-</sup>/mlとし、0.1NのKOH水溶液または0.1NのHNO<sub>3</sub>水溶液によりフッ化ナトリウム液の吸着試験開始前のpHを3から12の範囲で調整した。Ca(OH)<sub>2</sub>およびCaCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O添加量は1gとした。

フッ化物イオン吸着能力はCa(OH)<sub>2</sub> ≧ 肋骨炭 > CaCl<sub>2</sub>であった。また、CaCl<sub>2</sub>では反応開始時のpHが3, 9, 11のとき著しく能力が低下した。これは、カルシウムイオンとフッ化物イオンの反応により難溶性のフッ化カルシウムを形成することによって、除去を行うカルシウム添加法では、高pH領域においてはカルシウムイオン濃度の低下と空気中の二酸化炭素の溶け込みによって炭酸カルシウムの生成が起こり、また、低pH領域ではフッ化物イオンの溶解度が下がるため、フッ化カルシウムの溶解度積を越えることが困難になったためであると考えられる。

一方、同じカルシウム添加法で用いられるCa(OH)<sub>2</sub>で同様の傾向が見られなかったことについては、現在検討中であるが、Ca(OH)<sub>2</sub>がアルカリ性であることによって反応終了時のpHがかなり上昇していることが予想でき、これが何らかの影響を及ぼしていると考えられる。

そのため、反応開始時のpHと同様、終了時のpHもフッ化物イオン除去に大きく関与すると予想される。また、肋骨骨炭によるフッ化物イオン除去は、フルオロアパタイトが生成する機構と物理吸着の両方によるため、pHの影響は受けにくいと考えられる。

#### 4. まとめ

実験の結果以下のことが分かった。今後はこの結果を参考にして、さらに詳細な検討を行う予定である。

- 1) 今回の炭化賦活条件で骨炭を作製したところ、骨部位により比表面積が異なり、市販骨炭 ≧ 肋骨炭 > 関節骨炭 ≧ 背骨炭 > 足骨炭であった。
- 2) フッ素吸着能力は、骨部位に関わらず、比表面積に比例して増加する傾向がみられた。
- 3) pHによる影響を調べた結果、CaCl<sub>2</sub>では酸性およびアルカリ性領域で吸着能力が著しく低下した。また、吸着能力はCa(OH)<sub>2</sub> ≧ 肋骨炭 > CaCl<sub>2</sub>の順であった。

#### 参考文献

- 1) 山田悦: 用水と廃水, 41(10), 46 (1999)
- 2) 恵藤良弘, 高土居忠: 用水と廃水, 20(6), 29 (1978)
- 3) 湯川恭啓: 用水と廃水, 42(6), 69 (2000)
- 4) Badie S. Girgis, Aida Abdel Kader, Abdel Nasser H. Aly: Adsorption Sci. & Technology, 15(4), 277 (1997)
- 5) Aida Abdel Kader, Abdel Nasser H. Aly, Badie S. Girgis: Int. Sugar J., 98(1174), 546 (1997)
- 6) MJ Larsen, E. I. F. Pearce, S. J. Jensen: Journal of dental research, 72(11), 1519 (1993)
- 7) N. Muirhead, R. Mittou: ASAIO journal, 38(3), M334 (1992)
- 8) J. Christofferseu, M. R. Christofferseu, R. Larseu: Water Research, 25(2), 227(1991)
- 9) Kondo Takeshi et al.: Koku Eisei Gakkai Zasshi, 46 (3), 353 (1996)
- 10) G. L. He, S. R. Cao: Fluoride, 29(4), 212 (1996)
- 11) J. P. Padmasiri, W. S. C. A. Fonseka, T. Lyyanapatabeudi: Water Supply, 13, 59 (1995)