

無機系吸着剤によるホウ素除去

福永 均^{*1}、星 幸二^{*2}、榊原一彦^{*2}、安井克幸^{*3}

Removal Characteristics of Boron by using Inorganic Adsorbents

Hitoshi FUKUNAGA, Koji HOSHI, Kazuhiko SAKAKIBARA
and Katsuyuki YASUI

Tokoname Ceramic Research Center, AITEC^{*1*2*3}

平成 16 年 3 月にホウ素の暫定排水基準の見直し案が環境省より発表され、陸水域については引き続き 150mg/L で 3 年間延長されることが決定した。三河地区の瓦用釉薬製造メーカーでは釉薬原料としてホウ素を使用しており、排水中のホウ素除去技術が緊急かつ重要な課題となっている。200mg/L 模擬ホウ素溶液を火山性土壌混合物 2% (赤玉土とクリストバル岩を 1:1 に混合) に消石灰 1.5%、硫酸アルミニウム 1.0% を加えて 30 分間反応させたところ、処理後のホウ素含有量が 5mg/L となった。

1. はじめに

平成 13 年 7 月に水質汚濁防止法が改正され、ホウ素及びホウ素化合物の排水基準が新たに追加された。許容限度は陸域 10 mg/L、海域 230 mg/L で、海域以外については平成 16 年 6 月までの 3 年間 150 mg/L の暫定基準が制定された。三河地区の瓦用釉薬製造メーカーでは釉薬原料としてホウ素を使用しており、ホウ素除去技術が緊急かつ重要な課題となっている。ホウ素処理¹⁾については凝集沈殿処理や吸着処理が代表的であるが、重金属処理を中心とした現在の排水処理施設とは別の新たな施設や工程の増設は処理費用が増加する。そこで処理後のスラッジ処理、処理施設、コスト面等を考慮して、現行排水処理施設を活用した無機系吸着剤によるホウ素除去技術について研究した。

2. 実験方法

2.1 使用原料

使用した原料は深谷²⁾らが抗菌性試験で吸着性に優れた材料として用いたセピオライト、合成ゼオライト、板谷産天然ゼオライト、クリストバル岩と新たに園芸用の赤玉土とセラミックスボールを選定した。赤玉土及びク

リストバル岩の化学分析値を示す。(表 1)

クリストバル岩は非晶質けい酸(opal)と結晶質けい酸(クリストバライト)の中間生成物で比表面積は 62m²/g で、気体の吸着特性に優れている。

天然ゼオライトはクリノプチロル沸石とモルデン沸石を含み、比表面積は 79m²/g である。

赤玉土は火山灰、浮石が風化した土壌で、鹿沼土と同じような性質を示す。鉱物組成はアロフェン(結晶的には無定形)、石英、長石、カオリン鉱物、雲母及びスメクタイトで有機物と鉄化合物を多く含有しており、通気性、保水性、保肥性に優れている。

セラミックスボールはいぶし瓦用粘土を 6~10mm に分級し、1100 で焼成したもので、かさ密度 1.07g/cm³、吸水率 15.7% である。

2.2 ホウ素試験液及び分析法

200mg/L のホウ素溶液に 0.1 モル水酸化ナトリウム溶液、水酸化カルシウム溶液及び 0.1 モル硫酸溶液を用いて pH 調整し、各 50ml の試験液を作製した。この試験液に各種無機系吸着剤 1g を添加し、スターラーで 30 分間攪拌反応させた後濾過し、ろ液を多項目水質計(分光光度法)により測定し、処理前のホウ素溶液との除去率を求めた。

表 1 火山性土壌の化学分析値 (重量%)

原料名	SiO ₂ K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	Ig.loss
赤玉土	45.9	25.9	9.21	0.91	0.62	1.97	0.32	1.08
クリストバル岩	84.9	5.70	2.86	0.24	1.17	1.02	0.21	0.94

*1 常滑窯業技術センター 開発技術室 *2 常滑窯業技術センター 三河窯業試験場 *3 常滑窯業技術センター

3．実験結果及び考察

3.1 排水処理システム

現在三河地区の瓦用釉薬製造メーカーの排水処理工程は主として鉛等重金属類を処理する設備となっており、一般的なフローシートは以下のとおりである。(図1)

トロンミルやタンクの釉薬洗浄排水など各種処理排水はすべて釉薬原液槽に貯蔵される。原液のssは1000～5000、pH8～9程度である。この原液を凝集沈殿槽で、5%水酸化ナトリウム溶液を加えて2分間攪拌(pH11)させる。さらに5%硫酸バンドで2分間攪拌(pH8)した後、高分子凝集剤やキレート樹脂剤などを加えて凝集沈殿処理する。上澄み液は予備槽や活性炭入濾過塔、イオン交換器などを経て最終放流槽より、河川及び海に放流される。一方凝集沈殿後の濃縮汚水はスラッジ槽よりフィルタープレスで脱水され、污泥ケーキとして廃棄処分される。

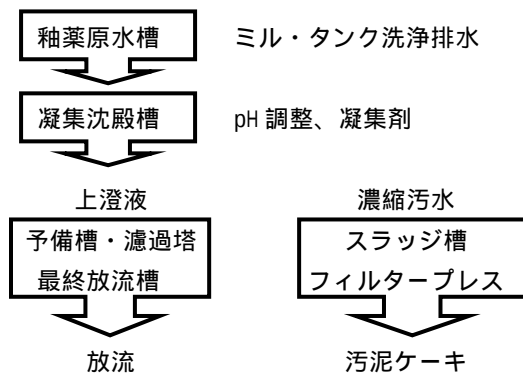


図1 排水処理フローシート

3.2 無機系吸着剤によるホウ素除去

各種無機系吸着剤をpH7のホウ素溶液で処理し、ホウ素除去率を調べた。(図2)

セピオライトと合成ゼオライトは除去率が5%以下で効果がなかった。ホウ素除去効果が顕著であった赤玉土、セラミックボール、クリストバル岩、天然ゼオライトについてpHを変化させ、ホウ素除去率を調べた。(図3)

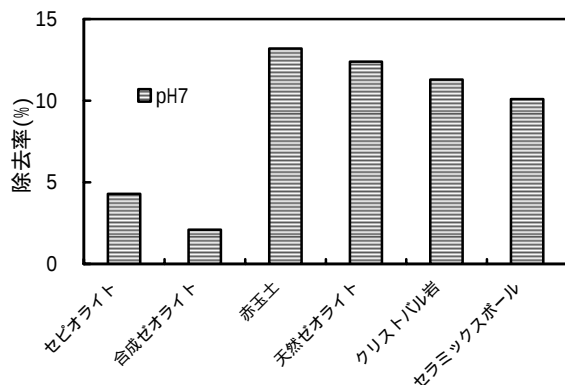


図2 無機系吸着剤によるホウ素除去

赤玉土はpH11、クリストバル岩はpH8で除去率がともに21.5%と最大値となり、pH値によりホウ素除去率が大きく変動する。天然ゼオライトとセラミックボールはpH値による変動は比較的少ない。

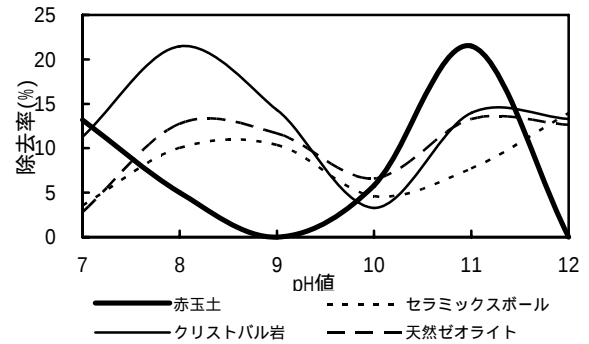


図3 pH変化によるホウ素除去

3.3 火山性土壌によるホウ素除去

無機系吸着剤のなかで特にホウ素除去に効果があった赤玉土とクリストバル岩の除去機構を検討した。赤玉土、クリストバル岩はともに火山性土壌でpHはそれぞれ5.2と6.3の酸性を示す。スターラー攪拌による反応過程で表2に示すように水溶性成分が溶出して、処理溶液のpH値が変化し、ホウ素除去に影響したのと考えられる。

pH値の変化によりホウ素除去に影響した原因の一つにホウ素の水中における形態変化が考えられる。すなわちホウ素は水中においてホウ酸あるいはフルオロホウ酸になっていると考えられており、ホウ酸は図4に示すようにpH11以上の高pH域では $B(OH)_4^-$ になるなどpH値により複雑な形態を示す。

表2 火山性土壌の水溶性成分 (mg/L)

試料名	Na	K	Ca	Mg	Fe
赤玉土	5.3	5.1	21.3	8.5	9.3
クリストバル岩	94.4	118	1371	403	15.8

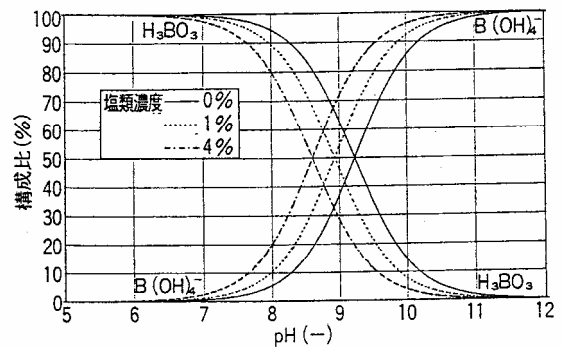


図4 pHとホウ素形態との関係

クリストバル岩はCaイオンの溶出量が1371mg/Lで、赤玉土の21.3mg/Lや瓦用粘土類に比べて極めて多く、カルシウムイオンの溶出に伴い高pH域で生成されるアルミン酸カルシウムにホウ素が吸着あるいは反応除去されたものと考えられる。

赤玉土の除去機構については、有機物や鉄化合物の影響が考えられるため、有機物については300℃で仮焼したものと比較したが、違いは認められなかった。また鉄化合物については、硫酸処理した試料溶液をアルカリ溶液で中和して水酸化鉄を析出させたものとを比較したが、顕著な違いは認められなかった。リン酸イオンは火山灰土に多く含まれる活性アルミニウム³⁾や活性鉄と反応して除去されるが、ホウ素イオンについては上條ら⁴⁾が指摘した化学的吸着以外にアロフェンのナノポール構造の気孔にホウ素化合物が吸着する物理的吸着も寄与しているものと考えられる。(写真)

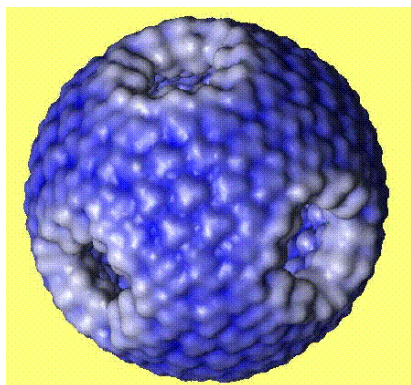


写真 ナノポールアロフェン構造(模式)

またpH調整において水酸化カルシウム溶液を用いたほうが、水酸化ナトリウム溶液に比べてホウ素除去効果が大きいことが分かった。(図5)

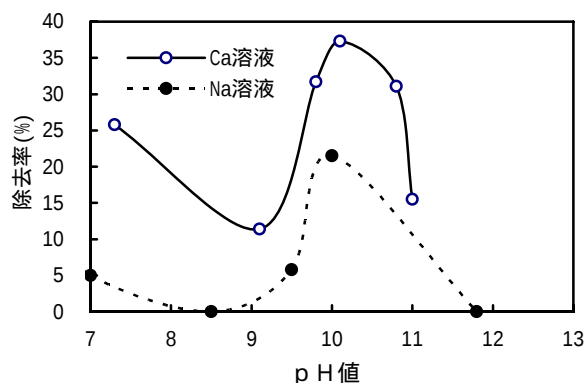


図5 赤玉土のホウ素除去

3.4 火山性土壌混合物によるホウ素除去

凝集沈殿作用のクリストバル岩と吸着作用の赤玉土とを1:1の割合で混合して除去効果を検討した。図6に添加量を変化させた時のホウ素除去率を示す。なおpH調整にはCaイオンの消石灰を用いた。

火山性土壌混合物は添加量が多くなると水溶性成分の溶出量も多くなり、除去効果を発揮するpH値は酸性サイドに移行し、それに伴い除去率も変化する。火山性土壌混合物を2%添加した場合の最適pH値はpH11前後でpH12以上では効果が少ない。

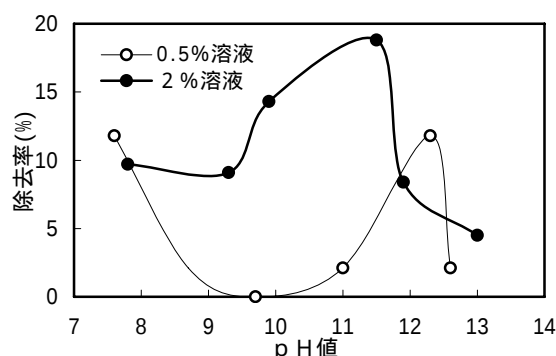


図6 火山性土壌混合物によるホウ素除去

3.5 添加薬剤との併用効果

3.5.1 添加薬剤併用によるホウ素除去効果

凝集剤として、アルミニウム塩、マグネシウム塩、高分子凝集剤を火山性土壌混合物2%に添加してホウ素除去効果を検討した。(表3)

原液pH11の場合は火山性土壌2%のみの無添加の除去率7.9%に比べて、硫酸アルミニウム添加が11.5%と、わずかに除去率が向上するものの原液pH12では無添加より悪影響を及ぼした。この原因としてアルミニウム塩、マグネシウム塩ともに酸性塩のため処理中に溶液が酸性サイドに移行したため効果が現れなかったものと考えられる。

表3 各種添加剤の除去効果

添加薬剤	除去率(%)		処理後 pH	
	原液 pH			
	11	12	11	12
無添加	7.9	16.4	9.6	11.4
高分子凝集剤 0.01%	8.6	7.2	9.8	11.1
塩化マグネシウム 1%	5.8	11.8	9.3	9.6
硫酸マグネシウム 1%	4.3	2.5	9.4	9.8
塩化アルミニウム 1%	0.0	14.5	2.4	2.6
硫酸アルミニウム 1%	11.5	4.6	3.1	3.2

3.5.2 消石灰・硫酸アルミニウムとの併用効果

火山性土壌混合物 2%に消石灰と硫酸アルミニウムを加えて、除去向上を試みた。(図7)

消石灰及び硫酸アルミニウムは添加量が多くなるほど除去効果が大きい、硫酸アルミニウムは1%以上の添加ではほぼ一定値になる。この原因として消石灰と硫酸アルミニウムの添加割合により、原水溶液のpH値と処理後溶液のpH値が変化する。特に消石灰と硫酸アルミニウムの比率が1.0以下で、添加量が少ない場合は処理後溶液が酸性サイドに大きくシフトし、除去率も低下した。

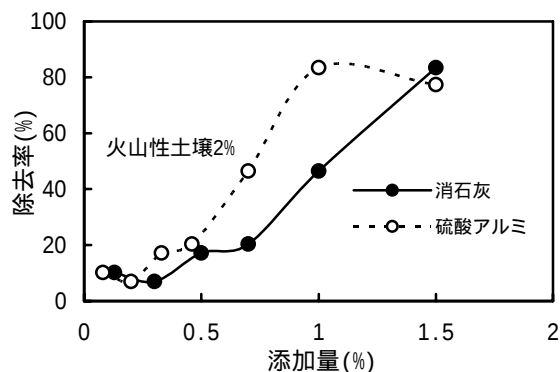


図7 消石灰・硫酸アルミニウムの添加効果

3.5.3 前処理溶液の影響

ホウ酸化合物の原水溶液を硫酸により酸性にして、火山性土壌混合物 2.0%に消石灰 1.5%、硫酸アルミニウム 1.0%を添加してホウ素除去効果を検討した。表4に処理後のホウ素含有量を示す。

原水溶液のpHが5~7の弱酸性で処理した溶液が最もホウ素除去効果が大きく、200mg/Lの原水濃度が30分間反応した後は5~6.3 mg/Lの濃度に低下し、陸域の許容限度である10 mg/Lをクリアできる。

表4 ホウ素溶液の前処理効果

添加薬剤	原水 pH	処理後濃度 (mg/L)	処理後 pH
火山性土壌 2%	3	16.4	10.6
	4	47.8	11.7
消石灰 1.5%	5	5.0	12.1
硫酸アルミ 1.0%	7	6.3	11.2

原水濃度 200mg/L、反応時間 30 分

4. 結び

赤玉土やクリストバル岩など無機系吸着剤を用いてホウ素除去を試みた結果、以下の結論を得た。

- (1) 無機系吸着剤のなかでホウ素除去に効果があった赤玉土とクリストバル岩はともに火山性土壌で反応過程で水溶性成分が溶出して、処理溶液のpH値が変化し、ホウ素除去に影響する。
- (2) ホウ素の除去機構として、クリストバル岩はカルシウムイオンの溶出に伴う凝集沈殿作用、赤玉土は化学的吸着と構造中の微細な気孔に吸着する物理的吸着作用が原因と推察される。
- (3) 赤玉土とクリストバル岩を1:1に混合した火山性土壌混合物2.0%に消石灰1.5%、硫酸アルミニウム1.0%を加えてホウ素除去効果を検討したところ、200mg/Lの原水濃度が30分間反応した後は5 mg/Lの濃度に低下した。

文献

- 1) 恵藤良弘, 朝田裕之: 用水と廃水, 41, 53-58(1999)
- 2) 深谷英世ほか: 愛知県常滑窯業技術センター報告, 18, 45 - 50(1991)
- 3) 足立泰久, 岩田進午編著: 土のコロイド現象, 43 ~ 53(2003), 学会出版センター
- 4) 上條幹人ほか: 山梨県工業技術センター研究報告, 15 10 - 14(2001)