
平成 24 年（2012 年）3 月 12 日

NEC ファシリティーズ株式会社

平成 23 年度 温泉排水処理実証試験報告書

1. 目的
2. 参加組織
3. 対象となる温泉排水について
 - 3.1 玉川温泉に関する情報
 - 3.1.1 玉川温泉概要
 - 3.1.2 玉川温泉（源泉）の特徴-1 成分および濃度
 - 3.1.3 玉川温泉（源泉）の特徴-2 湧水量・成分の長期的変動
 - 3.2 温泉排水ルート
 - 3.3 温泉排水の水質変動・水量変動に関する参考情報
 - 3.4 原水（実証試験機の処理対象排水）性状
 - 3.5 実証試験機の設置場所
 - 3.6 試験期間
4. ふっ素処理
 - 4.1 処理技術「NEF-1 法」の概要
 - 4.2 事前確認試験の結果と実証試験機の処理条件の決定
 - 4.2.1 NEF-1 リアクターの最適処理 pH、および処理水温と処理性との関係の調査
 - 4.2.2 次亜塩素酸ソーダによる Fe²⁺の酸化条件の検討
 - 4.2.3 ミニプラントによる性能確認試験結果
 - 4.3 実証試験方法
 - 4.3.1 フローおよび運転条件
 - 4.3.2 評価方法
 - 4.4 実証試験結果と考察
 - 4.4.1 処理性能
 - 4.4.2 NEF-1 担体の表面状態
 - 4.4.3 投入資源の量および環境影響項目
 - 4.4.4 汚泥の脱水試験・溶出試験
 - 4.4.5 実証試験実施に伴う用水使用量および廃棄物発生量（汚泥除く）
 - 4.4.6 実証試験機の設置および撤収の所要時間
 - 4.4.7 データの品質管理

-
- 4.5 コスト試算結果-1 玉川温泉排水の処理（実証試験結果を反映）
 - 4.5.1 処理能力 100 m³/d のケース
 - 4.5.2 コスト低減施策の検討

 - 4.6 コスト試算結果-2 平均的な温泉排水の処理（ただし原水ふっ素濃度は 50 mg/L に設定）
 - 4.6.1 処理能力 100 m³/d、1,000 m³/d のケース
 - 4.6.2 コスト低減施策の検討

 - 5. ほう素処理
 - 5.1 処理技術「新型キレート繊維と高濃度対応型凝集法」の概要
 - 5.1.1 原理
 - 5.1.2 新型キレート繊維について
 - 5.1.3 高濃度対応型凝集処理法について
 - 5.2 事前確認試験の結果と試験機の処理条件の決定
 - 5.2.1 MF 膜の運転条件の検討
 - 5.2.2 新型キレート繊維の性能確認
 - 5.3 試験方法
 - 5.3.1 フローおよび運転条件
 - 5.3.2 評価方法
 - 5.4 試験結果および考察
 - 5.4.1 新型キレート繊維の処理性能
 - 5.4.2 新型キレート繊維の再生（脱着）性能
 - 5.4.3 高濃度再生廃液の凝集処理
 - 5.4.4 投入資源の量および環境影響項目
 - 5.4.5 汚泥の脱水試験・溶出試験
 - 5.5 コスト試算結果

 - 6. 試験写真

 - 7. 参考文献
-

1. 目的

ほう素、ふっ素および硝酸性窒素等については平成 13 年に水質汚濁防止法による有害物質として排水基準が設定されているが、旅館業（温泉を利用するものに限る。）（以下「温泉旅館」）に対しては、経過措置として、ほう素およびふっ素の暫定排水基準が設定されている。

温泉旅館より排出される排水（以下「温泉排水」）には、ほう素およびふっ素の他にも多種多様な共存物質が比較的高い濃度で含まれる場合があり、これらの物質が排水処理を阻害すること等により、既存の排水処理技術ではほう素およびふっ素の除去が難しいのが現状である。

ほう素およびふっ素の暫定排水基準は 3 年毎に見直すこととされ、現在の暫定排水基準の適用期限が平成 25 年 6 月末までとなっており、温泉排水を対象とした排水処理技術の開発普及等が必要となっている。

そこで本調査は、新しい排水処理技術を用いて温泉排水処理の実証試験を実施し、温泉旅館における導入の可能性を検証することを目的とした。

本実証試験の対象は、高濃度のふっ素に加え、それ以外に多種多様な共存物質が高濃度で含まれる「玉川温泉」の温泉排水とし、実証対象技術は NEC ファシリティーズ㈱が開発した「NEF-1 法」とした。

また、玉川温泉排水には低濃度ながらほう素も含まれており、NEC ファシリティーズ㈱が開発したほう素処理技術についても自主的な評価が行われた。

2. 参加組織

■ほう素、ふっ素および硝酸性窒素等に係る排水対策促進のための技術検討会 温泉分野検討会

- ・応募技術の評価・選定
- ・実証試験実施者が作成する計画への指導
- ・実証試験結果の評価

■環境省水・大気環境局水環境課

- ・検討会事務局

■株式会社日水コン

- ・検討会事務局
- ・採水および分析（第三者機関による分析結果の評価）

■NEC ファシリティーズ株式会社

- ・実証技術開発
- ・実証試験の実施
- ・採取した試料の分析（計量証明事業 神奈川県知事登録濃度第 123 号）
- ・報告書作成および結果報告

■キレスト株式会社、中部キレスト株式会社

- ・ほう素吸着用新型キレート繊維の開発

3. 対象となる温泉排水について

3.1 玉川温泉に関する情報

3.1.1 玉川温泉概要¹⁾⁻⁶⁾

玉川温泉は、「十和田八幡平国立公園」の一角にあり、「大噴（おおぶけ）」と呼ばれる源泉から毎分約 9,000 L を湧出する。単一の湧出口からの水量は日本一を誇る。

源泉の pH は 1 程度であり、日本で最も pH が低い強酸性泉である。八幡平一帯には多くの温泉があるが、「大噴」はそのどれも異なり、マグマから直接的に噴出する唯一の温泉とされ、酸性であるのは（硫酸ではなく）塩酸に起因している点で世界的にも珍しい。

玉川温泉は高血圧症、動脈硬化症などを始めとした様々な効能があるとされ、古くから湯治宿として全国的にも知られている。

一方で温泉からの排水は、かつて稲の生育不良や魚の生息に適さない水質環境をもたらすなど「玉川毒水」と言われていた。戦前に田沢湖に導入する事業が行われたが、その結果、田沢湖に生息していた多くの魚類が姿を消し、特にクニマスについては 2010 年に西湖で再発見されるまで地球上から絶滅したとされていた。

現在では玉川毒水対策として、下流の玉川に流れ込む前に石灰石による中和処理を行い、pH の数値を高めてから放流されている。平成元年（1989 年）には国土交通省のダム整備事業の一環として大型中和施設が完成し、下流の水質はかなり改善されている。しかし田沢湖では未だ水質目標値に達しておらず、現在も達成に向けた努力が続けられている。



図 1 玉川温泉周辺の広域地図²⁾

表 1 玉川温泉概要²⁾

項目	内容
所在地	秋田県仙北氏田沢湖字渋黒沢
源泉	「大噴（おおぶけ）」
泉温	98℃（調査時気温：24℃）
泉質	酸性-含二酸化炭素・鉄（Ⅱ）・アルミニウム-塩化物泉
湧出量	9,360 L/min（自然湧出）
知覚	無色透明、酸味と硫化水素臭があり酸性
pH	1.05（湧出地）
その他特徴	各種細菌類に対し、強力な殺菌力を発揮する。 温泉水や湯華、土砂などに微量の放射能を含有する。 特別天然記念物「北投石」（ラジウムを含有）を生成、産出する。

3.1.2 玉川温泉（源泉）の特徴-1 成分および濃度

表 2、図 2 に玉川温泉と日本国内の温泉（平均値）との比較を示す。玉川温泉は国内の平均的な温泉よりも、ふっ素は 30~40 倍、アルミニウムは約 20 倍、第一鉄イオン（ Fe^{2+} ）は約 30 倍含有しており、強酸性という特徴以外にも、金属等の濃度が非常に高い特異的な泉質である。

表 2 玉川温泉源泉と全国平均の比較

項目	玉川温泉源泉		全国平均 S59報告値 ⁷⁾ [mg/kg]	備考
	H16/9/9採取 ³⁾ [mg/kg]	H23/9/5採取 [mg/L]		
水素イオン	89	—	8.7	
リチウムイオン	<0.1	<0.1	—	
ナトリウムイオン	78	37	590	
カリウムイオン	38	27	50	
アンモニウムイオン	0.2	<1	2.3	
マグネシウムイオン	62	45	21	
カルシウムイオン	190	130	130	
ストロンチウムイオン	0.3	0.3	—	
バリウムイオン	<0.1	0.2	—	
アルミニウムイオン	290	260	16	
マンガンイオン	2.7	1.5	1.1	
鉄（Ⅱ）イオン	210	—	6.9	
鉄（Ⅲ）イオン	<0.1	—	—	
全鉄	—	170	—	
銅イオン	<0.1	<0.1	0.11	
亜鉛イオン	2.7	0.6	—	
ふっ化物イオン	95	79	2.4	
塩化物イオン	4500	3800	830	
臭化物イオン	8	3	3.5	
よう化物イオン	2.6	—	0.5	
硫酸イオン	1300	2000	360	硫酸水素イオン、硫酸イオン、硫酸の合計値
硝酸イオン	1.2	<5	230	
シリカ	290	290	140	メタ珪酸からの換算値 ($\text{SiO}_2=\text{H}_2\text{SiO}_3 \times 0.77$)
ほう素	33	18	10	メタほう酸からの換算値 ($\text{B}=\text{HBO}_2 \times 0.25$)
砒素	3.1	2.9	0.69	メタ亜砒酸からの換算値 ($\text{As}=\text{HAsO}_2 \times 0.69$)
りん酸	2.7	<5	1.6	
硫酸	230	—	—	
全炭酸	—	3	0.31	炭酸水素イオン、炭酸イオンの合計値
遊離二酸化炭素	1400	—	—	
遊離硫化水素	0.4	—	—	

※H23/9/5採取データはNECファシリティーズ様による分析結果

※H16/9/9採取データおよび全国平均データは引用文献値を有効数字2桁に修正

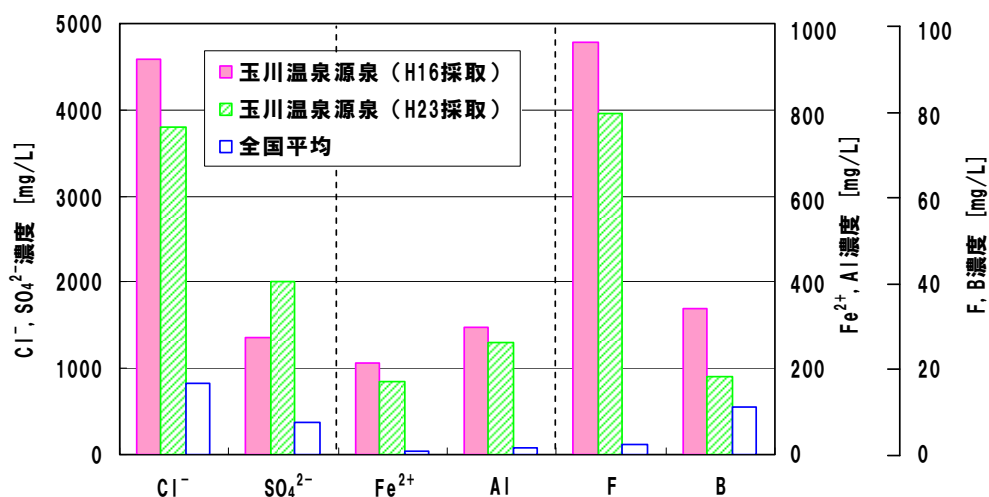


図 2 玉川温泉源泉と全国平均の比較（表 2 より一部抜粋（ $\text{Fe}^{2+}=\text{T-Fe}$ とみなす））

3.1.3 玉川温泉（源泉）の特徴-2 湧水量・成分の長期的変動^{5), 8), 9)}

源泉の湧水量や成分に変動がある場合、実装置の設計等に反映させる必要がある。そこで実証試験に先立ち、源泉の湧水量および成分の変動を把握するための文献調査を実施した。

火山性酸性泉源泉の湧水量および成分は一定ではなく、火山活動の影響等により変動することが知られており、玉川温泉も吉池らによりその変動について報告されている。

湧水量（図3）は1971年を最高値とし、その後5年間で1/2に減少してから10年余りほぼ一定であった。1989年以降は僅かに減少傾向であったが、1998年以降増加傾向にある。なお、湧水量は年間を通してほとんど変化なく定常的との報告があるが、温泉水の供給源（降水との関係）や導水機構等は不明とされている。

また、図4に玉川温泉の成分のうち、ふっ素、ほう素、鉄、アルミニウム、塩化物イオンおよび硫酸イオン濃度の経年変化を示す。火山性酸性泉において代表的な成分である塩化物イオンおよび硫酸イオンの溶存量の変動は火山活動の盛衰消長を知ることが出来る。また、ふっ化物イオンは塩素や硫黄と同様に火山発散物の主要な成分であると考えられ、ほう素は火山地帯の噴気口にほう酸として多量に含まれていることが知られている。

硫酸イオンは1970年代に大きく変動し、それ以前の約1000 mg/Lから約3000 mg/Lへ上昇した。一方、塩化物イオンは硫酸イオンのような大きな変動は無く、約3000 mg/Lで推移していた。硫酸イオン生成は火山発散物としての硫化水素や二酸化硫黄等の酸化反応によるものであることから、1970年代にこの酸化生成機構に変化があったか、またはマグマ発散物が熱とともに地下水に導入される過程に変化があったと考えられる。ふっ素、鉄およびアルミニウムも硫酸イオンと同様の変動が見られたが、ほう素は年々低下傾向が見られるものの大きな変動は無かった。

その他の成分では、図4に記載していないが、マグネシウム、ナトリウムおよびカリウムは変動が小さく、ほぼ一定で推移していた。

なお、以降の調査結果によると、1989～2001年は温泉活動が沈静化していたが、2002年以降に塩化物イオン濃度は3000～4000 mg/L、硫酸イオン濃度は1500～2000 mg/Lに上昇しており、温泉活動は過去90年で最も活発な状態になっているとの報告がある⁵⁾。

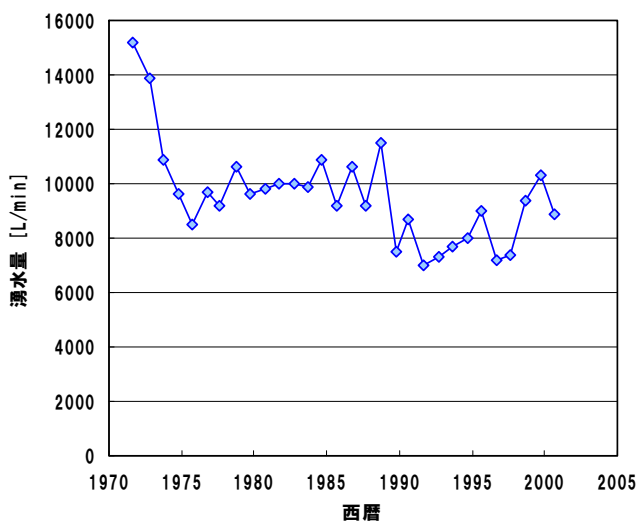


図3 湧水量の推移⁹⁾

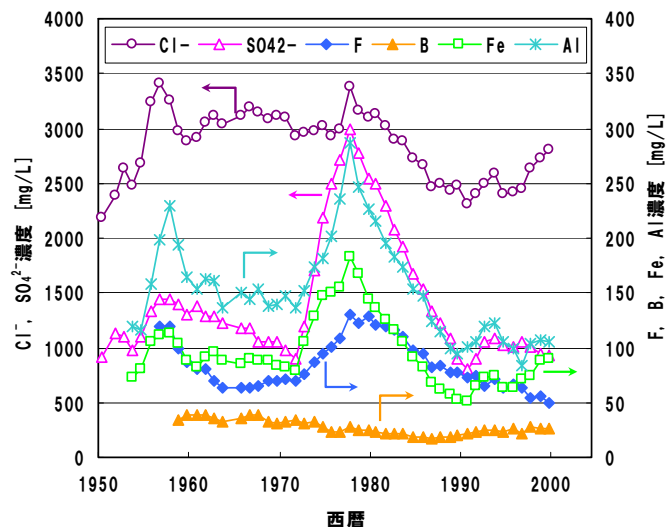


図4 源泉中の主な構成成分の濃度推移⁹⁾

3.2 温泉排水ルート

図5に玉川温泉周辺の航空写真および温泉排水ルートを示す。まず、源泉は給湯管によってA～Dの4つの旅館に供給され、酸性度の低減や水温調整などの目的で適量の水道水が加えられる。各旅館から排出される温泉排水、および旅館への供給分を除いた残りの源泉は、一部を除き、石灰石による中和処理施設によって中和されてから渋黒川へ放流される。

玉川温泉で実施されている中和処理は「粒状石灰中和方式」と呼ばれ、粒状の石灰石が大量に詰まった中和反応槽に酸性の強い温泉排水を流入させるものである。中和処理水は渋黒川を流下しながら沢水に希釈され、農業用水の取水地点ではpH6.5～7.0となる。

なお、本実証試験の対象排水（原水）は、中和処理施設（2箇所）のうち、B旅館とC旅館の中和処理後排水である。



図5 玉川温泉周辺の航空写真および排水ルート⁶⁾

図 6 に B 旅館・C 旅館に関わる温泉排水ルートと実証試験場所を示す。源泉は適量の水道水により希釈された後に浴槽へと流入し、そのオーバーフロー水が温泉排水となる。

なお玉川温泉は源泉掛け流しで循環利用が行われておらず、生活系排水に加えて浴室内の洗い場排水も浄化槽に移送されている。従って本実証試験場所における排水量はほぼ一定で、含有成分は源泉と水道水に含まれているものに加え、中和処理施設で投入されたカルシウムと炭酸イオンも含有することになる。

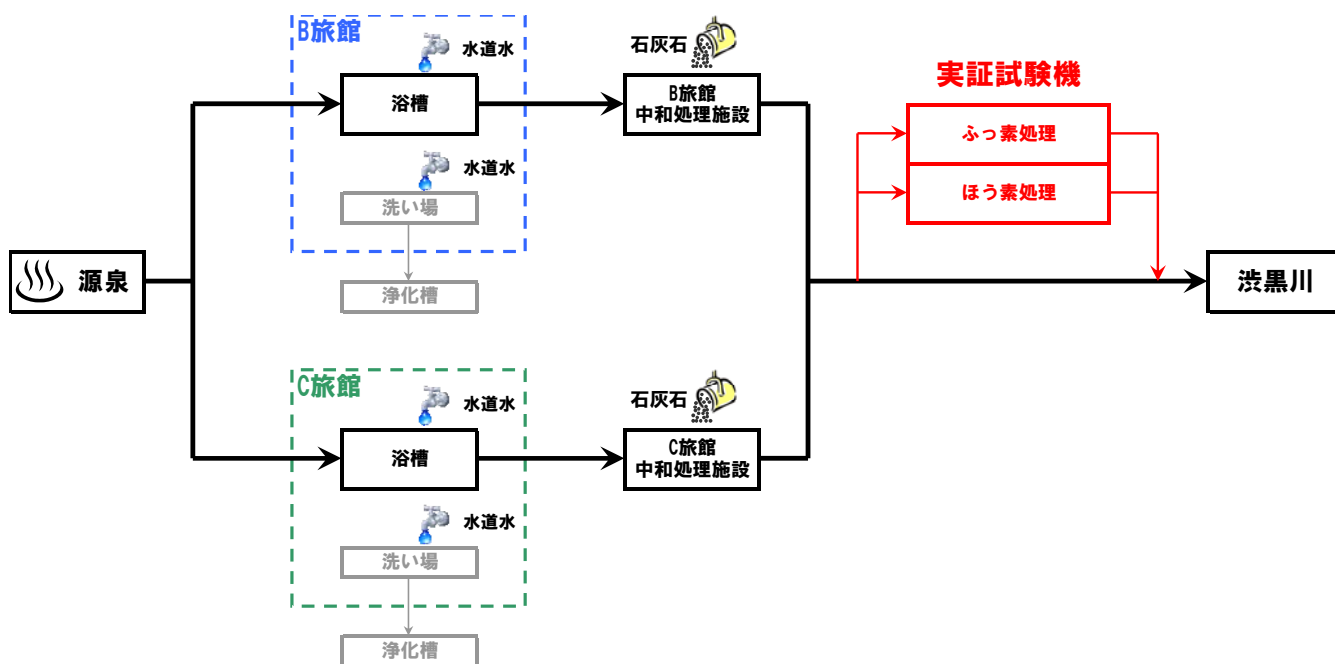


図 6 源泉から中和処理施設に至る温泉水および温泉排水のルート

3.3. 温泉排水の水質変動・水量変動に関する参考情報

温泉排水の水量や成分は、源泉の湧水量や水質に加え、温泉旅館内の排水ルートなどによって大きく変わることが予想される。

本実証試験の対象である玉川温泉は源泉の湧水量が豊富なため、常に一定量の源泉を受け入れており（循環利用なし）、また浴室内洗い場からの排水も含め、生活系排水の排水ルートは別になっているため水質はかなり安定している部類と思われるが、他の温泉排水の水量・水質変動を推定するための参考とすべく、玉川温泉エリア内の旅館にヒアリングした結果を以下に記載する。

(1) 宿泊客数の季節変動

春と秋に最も多くなる傾向がある。豪雪地帯という理由からか、営業は行われているものの冬季は減少傾向にある。

(2) 宿泊客数の曜日変動

全国的に有名な湯治温泉であり、難病の治療を目的に遠方から長期滞在のために訪れる宿泊客や、高齢者の宿泊客が多いことから、休祭日や連休期間中に宿泊客数が特に多くなることはない。

(3) 時刻と入浴者数との関係

図7に宿泊客数が約300人であった某日の時刻別入浴者数の推移を示す。浴室清掃（0:00～4:00）が終了し、入浴可能となる4:00から多くの入浴者があり、この日の累計で806人であった。

この日の宿泊従業員（約80名）はほとんどが深夜に入浴しているため、宿泊客の入浴は夕食前がピークで、それ以外の時間帯は比較的安定しているようである。

従業員の入浴は1日1回程度であることを考慮すれば、宿泊者は1日あたり2～3回入浴していることになり、湯治目的による宿泊者が多いことが分かる。

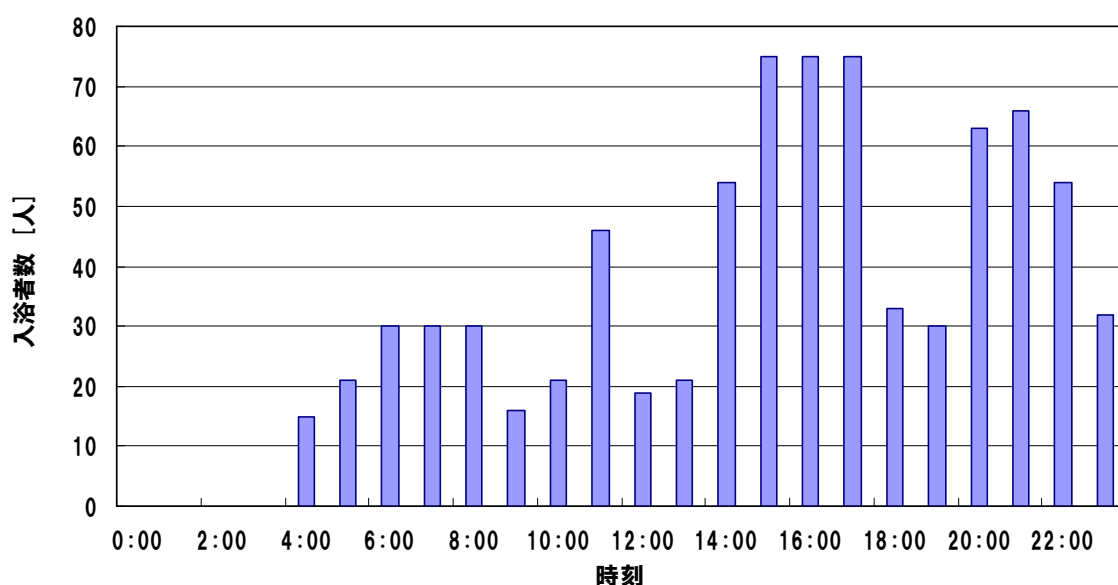


図7 時刻別に入浴者数の調査例

3.4 原水（実証試験機の処理対象排水）性状

実証試験の処理条件を決定するため、事前に原水を2回採取した。分析結果を表3示す。採取日による分析値の差は小さく、原水の水質はほぼ安定していた。源泉と原水濃度の比率（図8）から、源泉が原水となるまで1.5～2倍程度に希釈されていたと考えられる。

表3 源泉と温泉排水の比較

測定項目		源泉	温泉排水原水		濃度比 温泉排水原水/源泉
		H23/9/5 17:00 採取	H23/5/13 13:40 採取	H23/7/14 13:30 採取	
外観		濁り有（茶）	濁り有（茶）	濁り有（茶）	—
pH	[-]	1.2	2.7	2.6	—
フッ素	[mg/L]	79	43	39	0.5
ホウ素	[mg/L]	18	12	10	0.6
鉄	[mg/L]	170	77	82	0.5
二価鉄	[mg/L]	—	—	7.2	—
砒素	[mg/L]	2.9	1.3	1.2	0.4
鉛	[mg/L]	—	0.85	0.87	—
マンガン	[mg/L]	1.5	1.1	1.0	0.7
マグネシウム	[mg/L]	45	40	40	0.9
亜鉛	[mg/L]	0.6	1.7	0.41	1.8
アルミニウム	[mg/L]	260	160	140	0.6
カルシウム	[mg/L]	130	1100	1200	8.8
SS	[mg/L]	—	79	61	—
塩化物イオン	[mg/L]	3800	2000	2100	0.5
硫酸イオン	[mg/L]	2000	970	900	0.5
溶解性シリカ	[mg/L]	290	250	190	0.8
全炭酸	[mg-CO ₂ /L]	3	—	370	123
陰イオン界面活性剤	[mg/L]	—	<0.2	—	—
非イオン界面活性剤	[mg/L]	—	<0.05	—	—
TOC	[mg/L]	—	0.8	1.4	—
電気伝導度	[mS/cm]	—	—	7.2	—

※濃度比計算での温泉排水濃度はH23/5/13採取データとH23/7/14採取データの平均値を採用

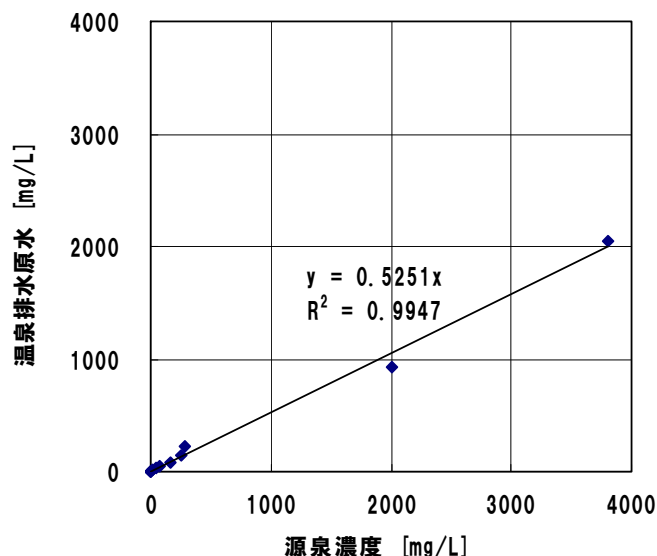


図8 源泉濃度と温泉排水（原水）濃度との比較（中和処理装置で供給されるカルシウム・全炭酸は除く）

3.5 実証試験機の設置場所

図9に試験機の設置場所の平面図を示す。排水の流れは青線で示す通りで、原水はB旅館およびC旅館の温泉排水を中和処理した後の採水ピット（以下「原水ピット」）内から送液ポンプにより取り出した。試験機はふっ素処理試験機とほう素処理試験機を並列に設置し、両者を並行して運転した。試験機で処理された清澄な水（以下「処理水」）は、試験機への再流入を防止するため下流側のマンホールに放流した。

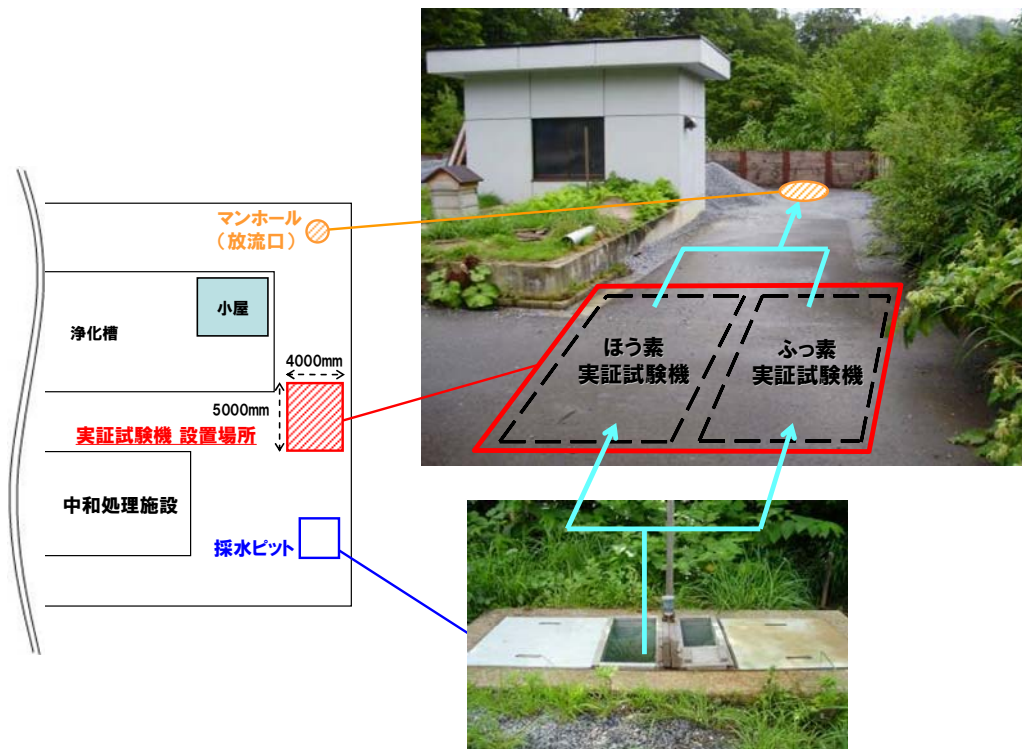


図9 実証試験機の設置場所

3.6 試験期間

試験は平成23年9月1日～平成23年9月11日に、表4に示す日程で実施した。試験期間中はおよそ9:00～17:00（約8時間/日）の連続運転を計7日間行った。なお事前の試運転期間に処理装置内の水が数倍入れ替わる程度の原水を処理しており、実証試験初日（9/4）のスタート段階では各槽の水質はほぼ定常状態に達しているものと考えられる。

表4 試験日程

日付	9/1	9/2	9/3	9/4	9/5	9/6	9/7	9/8	9/9	9/10	9/11
試験機搬入・設置	←→										
試運転実施		←→									
実証試験実施				←→							
撤収											←→

4. ふっ素処理

4.1 処理技術「NEF-1法」の概要¹⁰⁻¹⁴⁾

ふっ素排水の最も基本的な処理法は、排水に消石灰や塩化カルシウム等を加えてふっ化カルシウムに転換して固液分離する方法（以下「従来法」）であり、最も広く普及している。しかし従来法は共存物質の影響を大きく受けるため、一般的な工場排水では10~30 mg/L 残留する 경우가多く、海域以外の排水基準（8 mg/L）をクリアするのは容易ではない。

本技術は、カルシウムとふっ素との反応を促進する特殊な粒状担体（以下「NEF-1担体」）を槽内で分散させ、処理性を向上させる技術である。ふっ素とカルシウムとの反応は、図10に示すような2段階の反応と考えられているが、NEF-1法は1段目の「核生成反応」の速度を向上させる技術である。NEF-1担体の共存下では、従来よりも微細なnmオーダーの超微粒子のふっ化カルシウムが多数生成することが確認されており、結晶核の表面積が増大することで2段目の結晶成長反応が促進され、結果として処理水ふっ素濃度が低減することとなる。なお、汚泥循環法や晶析法は2段目の「結晶成長反応」を促進する技術であり、NEF-1法はこれらの技術とは原理が異なる。

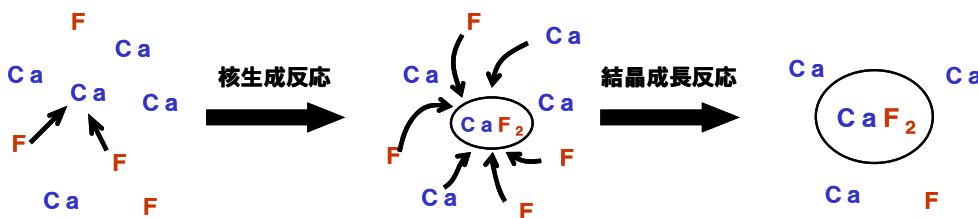


図10 カルシウム処理の反応機構

NEF-1法によるふっ素含有排水処理は、図11に示すNEF-1リアクターを用いて行われる。NEF-1リアクターには、担体を均一に分散させるための特殊な「攪拌・反応部」と、担体を常時供給する必要のないよう、出口側に「担体分離部」が設けられている。反応生成物であるふっ化カルシウム微粒子は後段に流出し、凝集剤を添加して凝集させてから沈殿分離し、処理水を得る。また、原水中に鉛や砒素、マンガン、亜鉛等の重金属が含まれている場合、鉄塩などの無機系凝集剤を添加することで共沈効果により同時処理が可能となる。

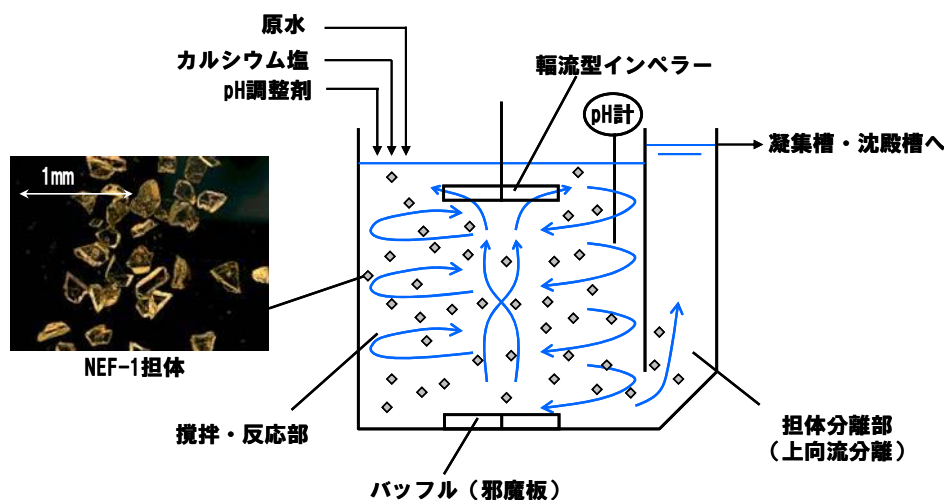


図11 NEF-1リアクター

図 12 に NEF-1 法の標準的なフローを示す。NEF-1 法では従来法よりも高度な処理水質が得られ、処理妨害物質の共存量によっても変わるが、一般的な工場排水における処理水ふっ素濃度は概ね 8 mg/L 以下となる。

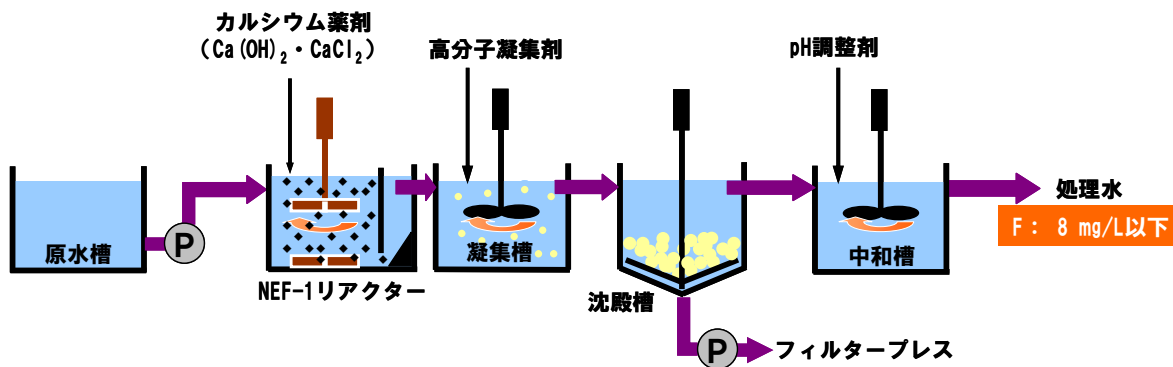


図 12 NEF-1 法の標準フロー



図 13 NEF-1 リアクター外観

(左 : ほうろう製造工場排水処理 (8 m³ リアクター)、 右 : ステンレス酸洗排水処理 (3 m³ リアクター)

4.2 事前確認試験の結果と実証試験機の処理条件の決定

試験機の設計製作に先立ち、実証試験条件を決定するため事前確認試験を行った。

4.2.1 NEF-1 リアクターの最適処理 pH、および処理水温と処理性との関係の調査

H23/5/13 に採水した原水（表 3）を使用し、NEF-1 リアクターの最適処理 pH の確認試験を実施した。また実際の原水温度が約 40℃であることを考慮し、水温による処理への影響も同時に調査した。

試験はビーカースケールのバッチ処理で行った。原水に消石灰乳を添加し、pH5.5～8.5 の 4 条件に調整して 30 分間反応させた。反応水温は常温（約 25℃）と加温（約 40℃）の 2 条件とし、高分子凝集剤により凝集させた後のろ液を処理水とした。

図 14 に処理水のふっ素濃度を、図 15 にふっ素以外に一律排水基準を超過して含まれていた砒素、鉛および溶解性鉄の濃度を示す。原水のふっ素濃度 43 mg/L に対し、25℃では処理 pH 6.5 が最適であり（8.2 mg/L）、40℃では処理 pH8.5 が最適であった（8.6 mg/L）。水温変動に対して安定した処理性を得るためには、処理 pH は 6.5～7.5 が最適との結論とした。一方金属類の処理性は、砒素は 0.01 mg/l 未満、鉛は 0.05 mg/L 未満まで処理されていたが、溶解性鉄は中性以下になると処理性が悪化する傾向が見られた。

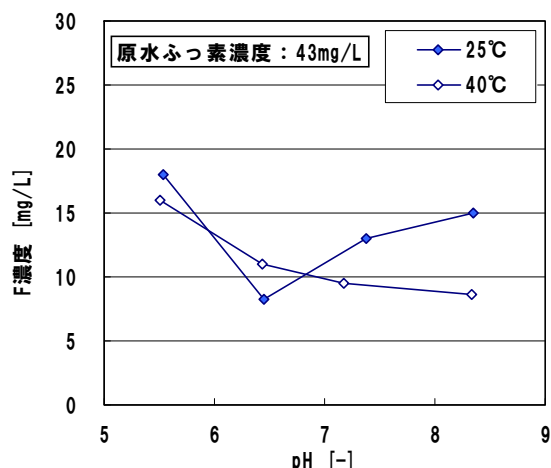


図 14 処理水のふっ素濃度（処理 pH との関係）

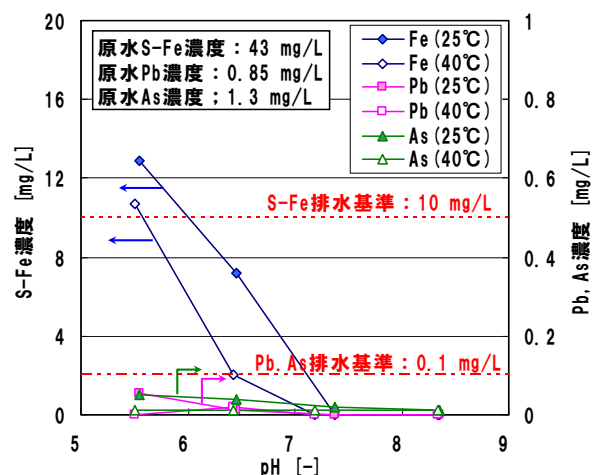


図 15 処理水の金属類濃度（処理 pH との関係）

鉄の処理性が他の金属よりも悪かった原因として、中性付近でも溶解性を有する第二鉄イオン (Fe^{2+}) が多量に含まれていたためと考えられる。図 16 は溶解度積から求めた鉄イオン溶解度の pH 依存性を示すが、第二鉄イオン (Fe^{3+}) は pH3 以上で不溶性の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となるが、 Fe^{2+} は中性付近での溶解度が非常に高い。事前確認試験は採水からある程度時間が経過した原水を使用しているため、空気中の酸素による Fe^{2+} から Fe^{3+} への酸化反応が進行していると思われるが、実証試験では採水直後の原水を処理するためさらに高濃度の溶解性鉄が流入し、ふっ素処理の最適 pH と考えられる 6.5～7.5 では溶解性鉄が排水基準を超過する可能性が高い。

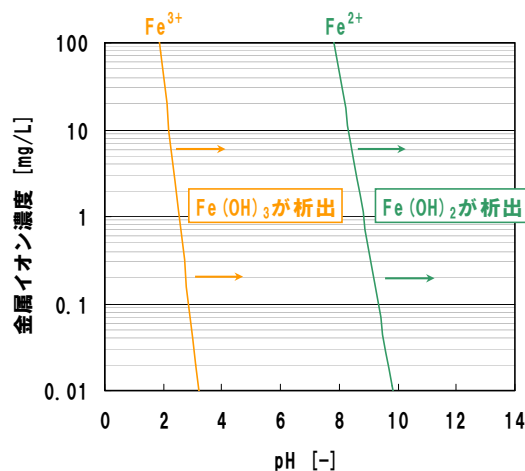


図 16 pH と鉄イオン溶解度との関係

以上の結果より、ふっ素処理と同時に、 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の酸化処理が必要であると判断した。

4.2.2 次亜塩素酸ソーダによる Fe²⁺の酸化条件の検討

Fe²⁺の酸化処理条件を詳細に検討するため、H23/7/14 に再度原水を採取し（表 3）、酸化処理条件について検討した。また酸化剤によるふっ素処理性への影響についても確認した。

酸化剤として次亜塩素酸ソーダ（NaClO）を用い、ORP（酸化還元電位）により連動注入する計画とした。簡易試験により ORP と鉄イオン濃度との関係を調査したところ、ORP が+700 mV 以上で原水中の全ての Fe²⁺が Fe³⁺に酸化されることが判明した。

次に、ORP+700 mV 以上になるよう NaClO を添加した条件下で、pH および水温を変化させてふっ素処理性を調査した。結果は図 17 に示す通りで、NaClO を添加した方がふっ素処理性の pH 依存性は減少した。

ただし、pH 7.5 以上では凝集性が悪化傾向となったことから、沈殿槽による固液分離性が悪化しないよう、NEF-1 リアクターでの処理は pH 6.5~7 に決定した。

図には記載していないが、全ての条件で鉛および砒素は前項と同様に定量下限値と同程度以下まで処理され、鉄は NaClO 酸化を行うことで 0.2 mg/L 未満まで処理された。

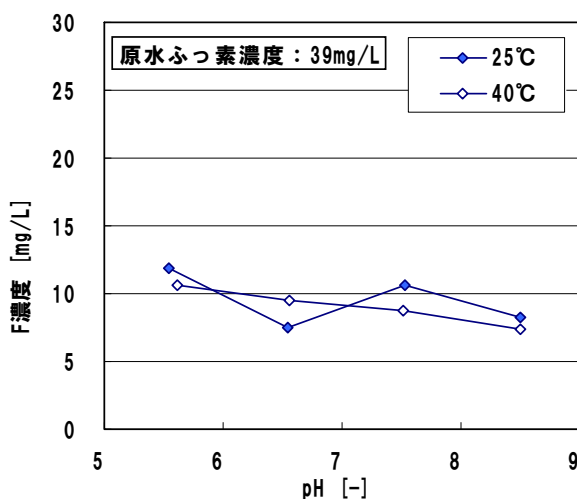


図 17 NaClO 酸化処理を併用した処理水ふっ素濃度（処理 pH との関係）

4.2.3 ミニプラントによる性能確認試験結果

実証試験前の最終確認を目的として、図 18 に示すミニプラントを構築し（NEF-1 リアクター部分のみ）、連続処理方式により一定期間、処理試験を行った。

NEF-1 リアクターの容量は、予定している実証試験機の滞留時間（0.6 h）とほぼ同等とし、前項の結果を反映して NaClO を ORP 値+700 mV 以上、消石灰乳を pH が 6.5 以上が維持されるように自動注入した。計 44 時間運転を行い、1 日 3~4 回 NEF-1 リアクター内の反応液をサンプリングし、高分子凝集剤により凝集沈殿させた後のろ液を処理水とした。

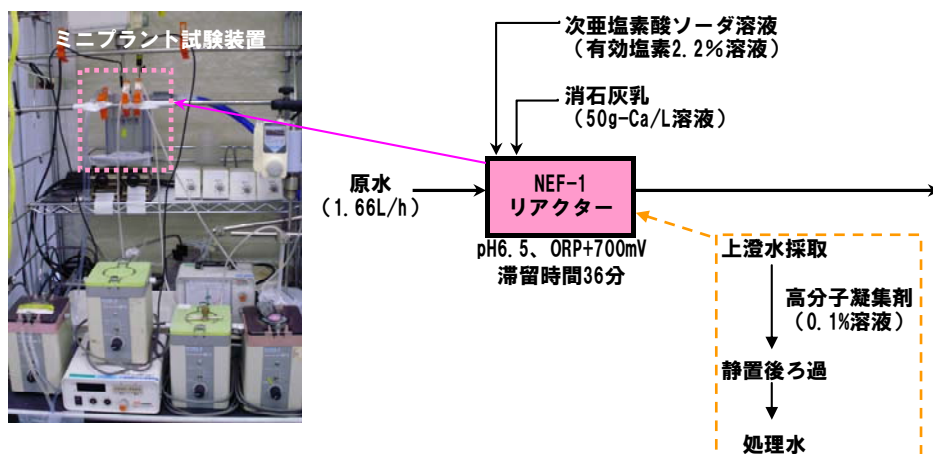


図 18 ふっ素処理ミニプラントのフロー

図 19 に処理水ふっ素濃度の推移を示す。ふっ素濃度は 7.3~9.4 mg/L の範囲で安定し、ビーカー実験と同等以上の結果が得られた。また鉛および鉄は 0.1 mg/L 未満、砒素は 0.01 mg/L 未満まで処理されていた。図 20 は運転開始時および運転終了時の担体写真であるが、時間経過による担体表面の肥大化や剥離等は認められなかった。

以上より、実証試験の運転条件は、ミニプラントと同様の条件で行うことに決定した。

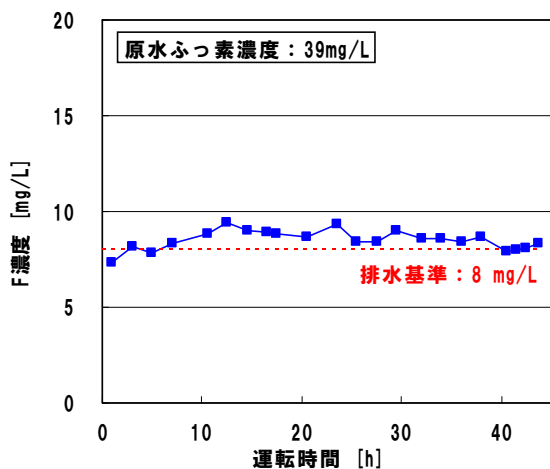


図 19 処理水ふっ素濃度の推移
(ミニプラント連続処理)

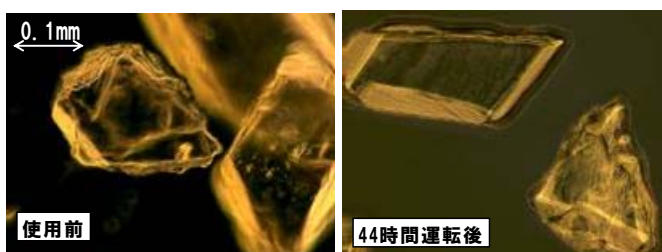


図 20 NEF-1 担体の外観
(ミニプラント連続処理の前後)

4.3 実証試験方法

4.3.1 フローおよび運転条件

事前確認試験結果に基づき実証試験を計画した。フローを図 21 に、運転条件を表 5 に示す。試験機は以下の 5 工程から構成される。

(1) 揚水工程【揚水ポンプ】

原水ピットから原水（石灰石中和後の温泉排水）を 50 L/h の流量で揚水し、バグフィルター（ナイロン製、孔径 0.3 mm）により粗大な粒子を除去してから NEF-1 リアクターに受け入れた。

(2) Fe²⁺の酸化およびふっ素のカルシウム反応工程【NEF-1 リアクター】

NEF-1 リアクターに NaClO を注入し、Fe²⁺を Fe³⁺に酸化した。NaClO の注入は、ORP が +700 mV 以上を維持するように注入ポンプを自動制御した。さらに消石灰乳を添加してふっ素を難溶性のふっ化カルシウムに転換するとともに、鉄等の金属を水酸化物として不溶化させた。消石灰乳の注入は pH が 6.5 以上を維持するように注入ポンプを自動制御した。

(3) 凝集工程【凝集槽】

NEF-1 リアクター内で生成したふっ化カルシウムおよび金属水酸化物を、後段の凝集槽で高分子凝集剤溶液を添加して粗大な粒子に成長させた。高分子凝集剤は定量注入（添加濃度初期設計値：1 mg/L）とし、凝集性を確認しながら注入量を適宜変更することとした。

(4) 固液分離工程【沈殿槽】

沈殿槽で SS を沈殿分離して上澄水（処理水）を得た。沈殿分離した汚泥の一部は脱水試験用として持ち帰り、残分は現地で天日乾燥させてから持ち帰り、産廃引取処分とした。

(5) 放流工程

固液分離により得られた処理水は、原水ピットよりも下流側にあるマンホールに放流した。

表 5 ふっ素処理実証試験機 運転条件

項目	設計値	備考
排水原水	流入水量	50 [L/h]
	NEF-1リアクター	
NEF-1リアクター	有効容積	30 [L]
	滞留時間	0.6 [h]
	制御pH値	6.5 [-] 消石灰乳にて制御
	制御ORP値	700 [mV] 次亜塩素酸ソーダ溶液にて制御
凝集槽	有効容積	10 [L]
	滞留時間	0.2 [h]
	高分子凝集剤添加濃度	1 [mg/L]
沈殿槽	水面積負荷	0.7 [m/h]
	滞留時間	3.5 [h]
薬品貯槽	消石灰乳	50 [g-Ca/L]
	次亜塩素酸ソーダ溶液	5 [%] 有効塩素濃度として5%
	高分子凝集剤溶液	0.1 [%]

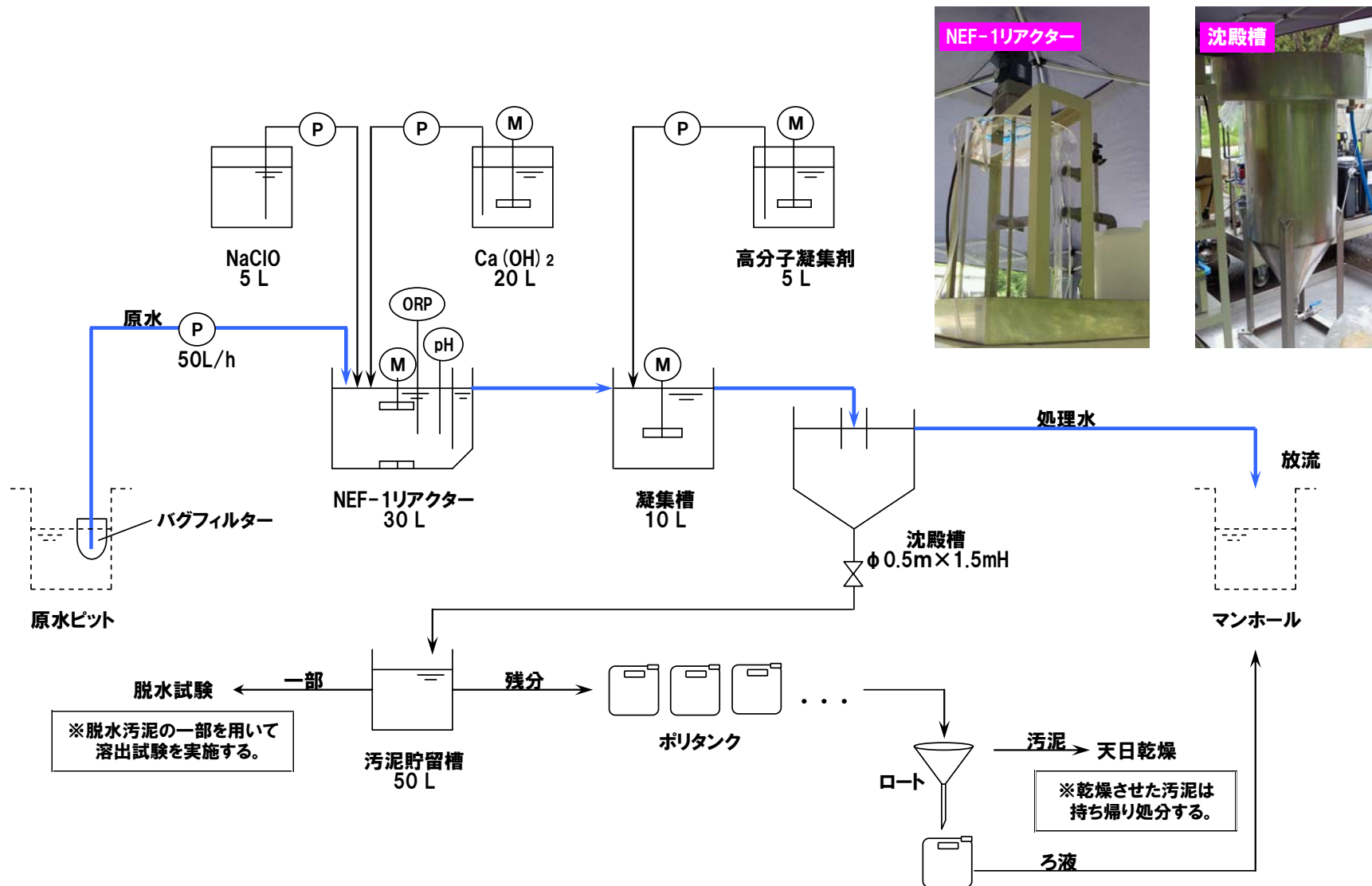


図 21 ふっ素処理実証試験機フロー

表6 ふっ素処理実証試験 工程

操作・確認事項	分析項目	1日目				2日目				3日目				4日目				5日目				6日目				7日目				
		①	②	③	④	①	②	③	④	①	②	③	④	①	②	③	④	①	②	③	④	①	②	③	④	①	②	③	④	
原水分析	現地での簡易分析	pH, F	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		S-Fe	○				○				○				○				○				○				○			
	詳細分析用サンプリング	pH, F	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		SS, T-Fe, S-Fe, As, Pb	○	○			○	○			○	○			○	○			○	○			○	○			○	○		
	Mg, Ca, Al, Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , S-SiO ₂ , 全炭酸	○				○				○				○				○				○				○				
処理水分析	現地での簡易分析	pH, F	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		S-Fe		○				○				○				○				○				○				○		
	詳細分析用サンプリング	pH, F	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		SS, T-Fe, S-Fe, As, Pb	○	○			○	○			○	○			○	○			○	○			○	○			○	○		
	Al, S-SiO ₂		○				○				○				○				○				○				○			
汚泥分析	脱水試験用汚泥サンプリング	SS		○				○				○				○				○				○				○		
投入資源	薬品使用量チェック			○				○				○				○				○				○				○		
	用水使用量チェック			○				○				○				○				○				○				○		
	電力使用量チェック			○				○				○				○				○				○				○		
環境影響ほか	汚泥発生量チェック			○				○				○				○				○				○				○		
	騒音状況チェック		○					○				○				○				○				○				○		
	臭気状況チェック		○					○				○				○				○				○				○		
	その他実施項目・状況の記録		●																											●

4.3.2 評価方法

(1) サンプルの採水および簡易分析

表 6 に示す工程で実証試験を実施した。サンプルの採取および簡易分析は各試験日の運転開始からおよそ 1、3、5 および 7 時間後の計 4 回（表中の①～④）とした。汚泥サンプル（SS 測定用）は、採水と同じ時間帯に沈殿槽から引き抜いた汚泥を各試験日の運転終了時に混合したものとした。また、脱水試験用の汚泥サンプルは各試験日の汚泥を等量混合したものとした。分析項目の詳細を表 7 に示す。

表 7 分析項目

測定場所	分析・測定項目	測定対象		測定目的
		原水	処理水	
現地 (簡易分析)	pH	○		石灰石による中和状態の確認
			○	制御および放流可否の確認
	ふっ素	○	○	主たる処理対象物質
	溶解性鉄	○	○	汚泥発生源となる物質の存在量の確認
分析機関	pH	○	○	石灰石による中和状態の確認
	ふっ素	○	○	主たる処理対象物質
	SS	○	○	
	全鉄	○	○	
	溶解性鉄	○	○	汚泥発生源となる物質の存在量の確認 および同時に除去される排水規制物質の処理性の確認
	砒素	○	○	
	鉛	○	○	
	アルミニウム	○	○	汚泥発生源となる物質の存在量の確認
	溶解性SiO ₂	○	○	汚泥発生源となる物質の存在量の確認および 処理妨害物質の存在量の把握
	カルシウム	○		処理に寄与するカルシウム流入量の把握
	マグネシウム	○		
	硫酸イオン	○		処理妨害物質の存在量の把握
	塩化物イオン	○		
全炭酸	○			

(2) サンプル保存および分析方法

表 8 にサンプル保存方法および分析方法の詳細を示す。なお、サンプルは分析項目に応じて採取量を 100 mL、250 mL、および 1 L とし、採取したサンプルは常温で保管して、順次 NEC ファシリティーズ(株)分析センターへ搬送した。

表8 分析方法一覧

分析項目		計量の方法
原水および処理水	ふっ素	「JIS K 0102 34.1」 ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法 準拠
	pH	「JIS K 0102 12.1」 ガラス電極法
	SS	「昭和46年環境庁告示第59号付表8」
	全鉄	「JIS K 0102 57.4」 ICP発光分光分析法
	溶解性鉄 ※1	「JIS K 0102 57.4」 ICP発光分光分析法
	ほう素	「JIS K 0102 47.3」 ICP発光分光分析法
	砒素	「JIS K 0102 61.2」 水素化物発生原子吸光法
	鉛	「JIS K 0102 54.3」 ICP発光分光分析法
	アルミニウム	「JIS K 0102 58.4」 ICP発光分光分析法
	溶解性シリカ	「JIS K 0101 44.1」 モリブデン青吸光光度法
	カルシウム	「JIS K 0102 50.3」 ICP発光分光分析法
	マグネシウム	「JIS K 0102 51.3」 ICP発光分光分析法
	硫酸イオン	「JIS K 0102 41.3」 イオンクロマトグラフ法
	塩化物イオン	「JIS K 0102 35.3」 イオンクロマトグラフ法
汚泥溶出水 ※3	全炭酸 ※2	「JIS K 0101 25.2」 赤外線分析法
	ふっ素	「JIS K 0102 34.1」 ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法 準拠
	砒素	「JIS K 0102 61.2」 水素化物発生原子吸光法
	鉛	「JIS K 0102 54.2」 電気加熱原子吸光法
	ほう素	「JIS K 0102 47.3」 ICP発光分光分析法

※1 「JIS K 0102 3.2」(試料の取扱い)に従い、現地にて中和後、ろ過まで行った。

※2 現地にてアルカリ性に保存処理を行った。

※3 溶出操作を「S48環境庁告示第13号」で行った後、溶出水の分析を行った。

(3) 投入資源項目

実証試験実施に要した薬品、用水および電力について、表9に示す内容を現地で調査した。

表9 投入資源項目

項目	測定目的	計量の方法
薬品使用量		薬品毎に使用量の実測値を記録する。
用水(市水)使用量	投入した資源量の確認	用水使用量の実測値を記録する。
電力使用量		電力積算計の数値を記録する。

(4) 環境影響項目

実証試験実施に伴う汚泥発生量、騒音、臭気および廃棄物(汚泥を除く)について、表10に示す内容を現地で調査した。

表10 環境影響項目

項目	測定目的	計量の方法
汚泥発生量	※次項(5)および表11を参照	
廃棄物の種類と発生量(汚泥以外)	汚泥以外に廃棄物が発生した場合の種類と量の確認	汚泥以外に発生した廃棄物があれば、種類と量を記録する。
騒音	騒音の程度の確認	機側1mにて担当者による感覚的な判断結果を記録する。
臭気	臭気の程度の確認	

(5) 汚泥脱水試験および汚泥溶出試験

持ち帰った汚泥はフィルタープレスによる脱水試験を行い、ろ過性能や汚泥含水率の分析を行った。また汚泥中のふっ素、砒素および鉛の安定性を確認するため、脱水後の汚泥（脱水ケーキ）の溶出試験を行った。

【脱水方式】 フィルタープレス（350 mm×1 室、単式）

ろ過面積：0.117 m²、ろ過容積：1.2 L、濾室厚み：25 mm

【ろ過ポンプ】 エア駆動式ダイヤフラムポンプ

【工程】 ろ過（0.4 MPa）⇒ 圧搾（0.7 MPa）⇒ 脱滓 ※ろ過および圧搾時間は適宜変更

表 11 汚泥脱水試験および汚泥溶出試験

測定場所	分析・測定項目	測定目的	計量の方法
現地	沈殿槽引抜き汚泥（スラリー）量	実際に発生した汚泥量 （固形物換算）の確認	メスシリンダー
	スラリーのSS濃度		表8参照
分析機関	脱水汚泥の含水率	実際に発生した汚泥量 （脱水処理後）の確認	重量法
	溶出試験（F、As、Pb）	汚泥中有害物質の 安定性の確認	表8参照

(6) 実証試験実施に伴う用水使用量および廃棄物発生量（汚泥除く）

実証試験期間中の用水使用量および廃棄物発生量（汚泥除く）を記録した（同時に行ったほう素処理との合計値）。

(7) 実証試験機の設置および撤収の所要時間

実証試験機の設置および撤収に要した時間を記録した（同時に行ったほう素処理試験機も含めた時間）。

(8) データの品質管理

原水サンプル（計 28 検体）およびふっ素処理の処理水サンプル（計 28 検体）の 25%（各 7 検体、合計 14 検体）に対し、ふっ素濃度の二重測定を実施した。

誤差の計算は、「(1 回目の測定値－2 回目の測定値) / 1 回目の測定値 × 100 [%]」より算出した。

(9) 安全対策および環境保全

本実証試験の実施にあたり、安全対策および環境保全として以下を留意した。

- ・ 使用する全ての薬品は、鍵があり容易に持ち出せない場所（運搬用の車内等）に保管する。
- ・ 薬品の使用時は、人体への接触防止のためゴム手袋・メガネを着用して行う。
- ・ 薬品のポリタンク等を屋外に一時的に置く場合は、漏洩対策のため受け皿のある容器（バット等）内に保管する。また、手作業（ろ過処理）を行う部分は、同じくバット内で作業する。
- ・ 発生した汚泥は全て当社実験室に持ち帰り、専門処理業者に引取処分を委託する。

(10) その他

上記の他に実際に行った作業内容や特記事項については、運転記録表を作成し、処理施設の運転および維持管理の状況を示すデータ（現場での簡易分析の結果や、非定常的な作業（手動で行った作業の内容等））を記録した。

4.4 実証試験結果と考察

4.4.1 処理性能

(1) ふっ素

図 22 に原水および処理水のふっ素の濃度変動を示す。実証試験期間中、原水ふっ素濃度はおよそ 35～50 mg/L の範囲で変動していたが、処理水ふっ素濃度は平均 8.1 mg/L まで処理されていた。処理水濃度が 8 mg/L を超過するときもあったが、これは塩類等が高濃度に共存していたことによる影響と考えられる。なお、処理水は他系統の排水と混合された後に放流されるため、放流口でのふっ素濃度は概ね排水基準（8 mg/L）をクリア出来るレベルと言える。

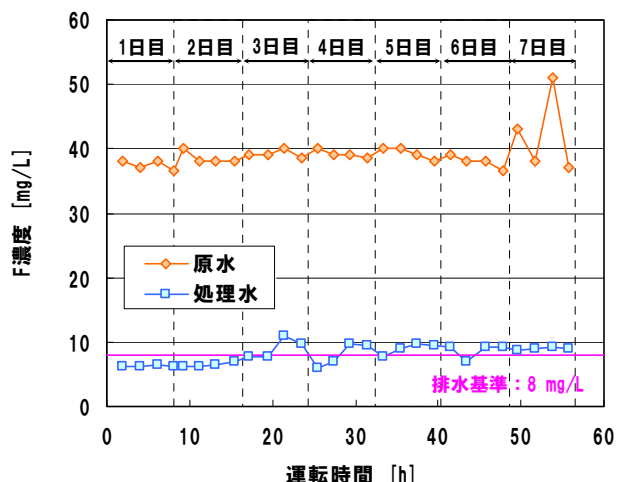


図 22 ふっ素濃度の推移

(2) その他の排水基準項目（砒素、鉛、溶解性鉄）

図 23～25 に原水および処理水の砒素、鉛および溶解性鉄の濃度変動を示す。砒素は原水濃度が 0.1～1.3 mg/L の範囲で変動していたが、処理水は 0.1 mg/L 未満に処理されていた。鉛は原水濃度が 0.8～1.1 mg/L と基準値よりも高濃度でほぼ安定していたが、処理水は 0.1 mg/L 未満に処理されていた。溶解性鉄は原水濃度が 1～12 mg/L の範囲で変動していたが、処理水は 1 検体のみ 0.1 mg/L 検出されたがそれ以外は 0.1 mg/L 未満に処理されていた。

以上より、中性領域で溶解する Fe^{2+} は酸化処理された後に不溶化し、さらに砒素や鉛と同時に凝集処理されたと考えられる。

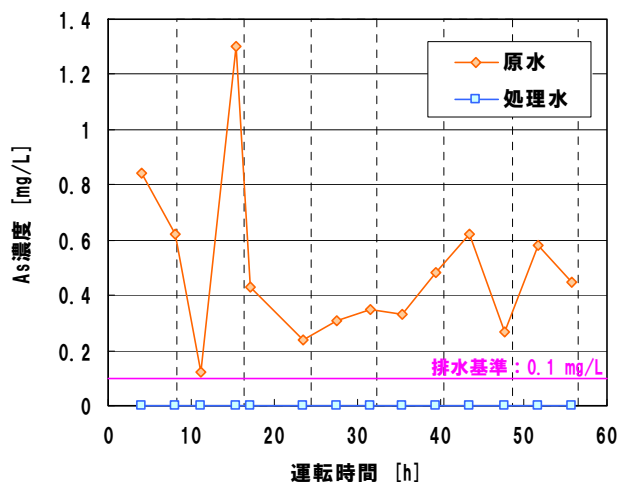


図 23 砒素濃度の推移

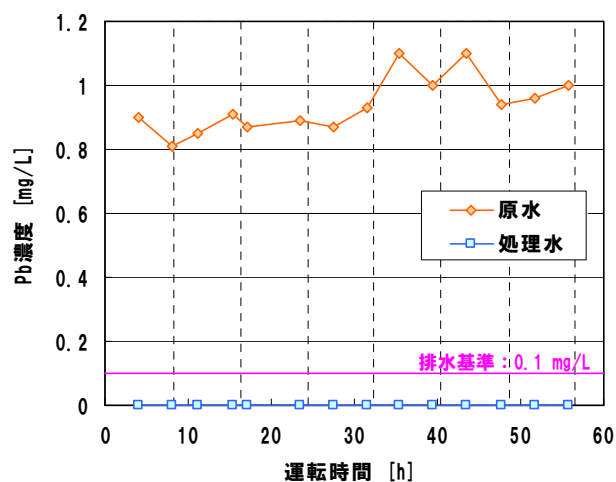


図 24 鉛濃度の推移

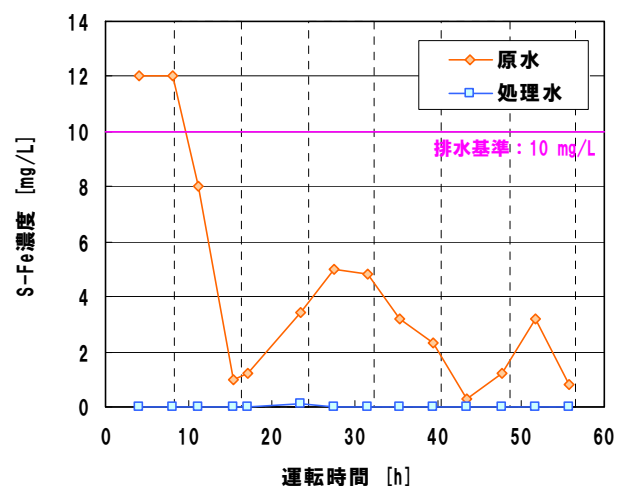


図 25 溶解性鉄濃度の推移

(3) ふっ素処理へ妨害する可能性のある物質

図 26 に原水のカルシウム、塩化物イオン、硫酸イオン、全炭酸およびマグネシウムの濃度変動を示す。原水中に塩化物イオンはおよそ 2,000 mg/L、硫酸イオンはおよそ 800 mg/L、全炭酸はおよそ 200 mg/L、マグネシウムはおよそ 30 mg/L と、濃度は安定していたがいずれも高濃度に含まれていた。また溶解性シリカは後述するように 200 mg/L 程度含まれていた(図 29)。これらの物質が共存していたことにより、ふっ素の処理性に影響していたと考えられる。

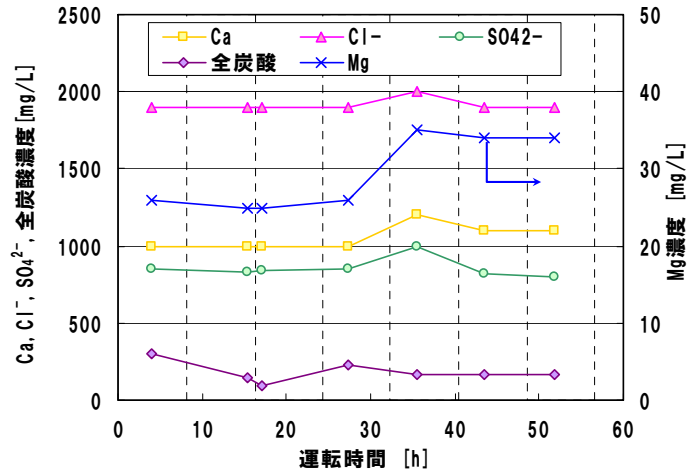


図 26 原水のカルシウム、塩化物イオン、硫酸イオン、全炭酸およびマグネシウム濃度の推移

(4) 汚泥源と成り得る物質

図 27～29 に原水および処理水の全鉄、アルミニウムおよび溶解性シリカの濃度変動を示す。全鉄およびアルミニウムは、原水中にそれぞれ 60～80 mg/L および 140～170 mg/L 含まれていたが、処理水濃度はどちらも 1 mg/L 以下であった。全鉄およびアルミニウムは中和により水酸化物となって不溶化し、沈殿槽で分離されたものと考えられる。溶解性シリカは原水中に 170～230 mg/L 含まれていたのに対し、処理水は約 40 mg/L であった。溶解性シリカはアルミニウム塩の添加により共沈するなどして除去できることが知られている^{15), 16)}。また Fe³⁺もシリカ FeSiO(OH)₃²⁺などの複合体を形成することが知られており^{17), 18)}、アルミニウムと鉄の両方により除去されたものと考えられる。

また、図 30 に原水および処理水の SS 濃度を示す。処理水 SS 濃度は運転 15 時間程度まではやや変動していたが、それ以降は 10 mg/L 以下で安定しており、凝集槽におけるフロック形成も良好であった。

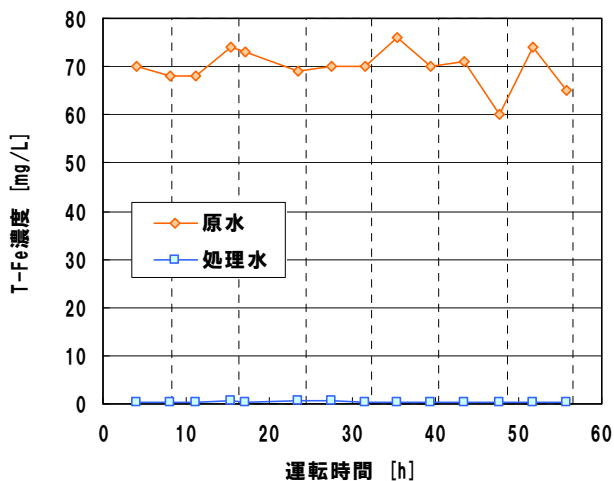


図 27 全鉄濃度の推移

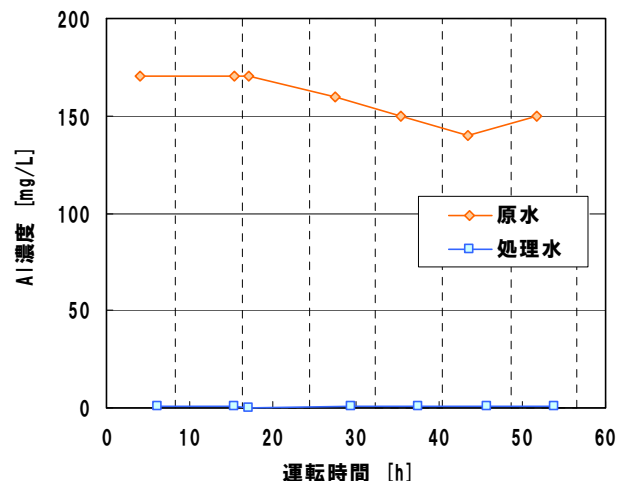


図 28 アルミニウム濃度の推移

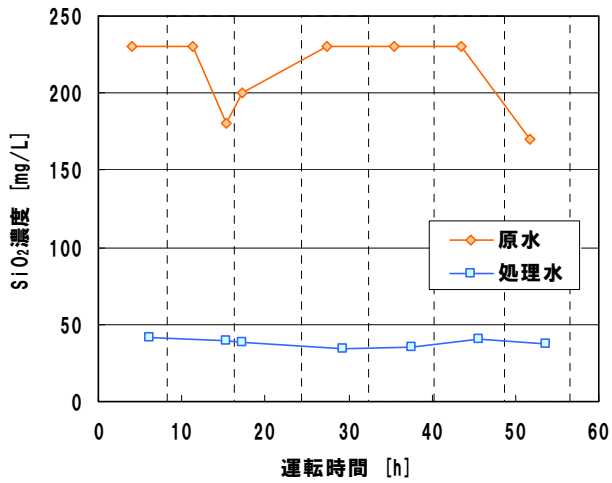


図 29 溶解性シリカ濃度の推移

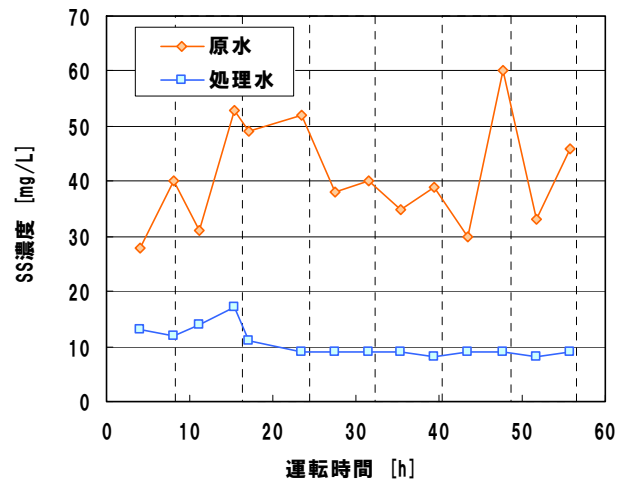


図 30 SS 濃度の推移

(5) pH

図 31 に原水、処理水および NEF-1 リアクターの pH 変動を示す。原水 pH はおよそ 2.6 であったのに対し、処理水 pH はおよそ 7.7 で安定しており、中和反応は適切に制御されていた。

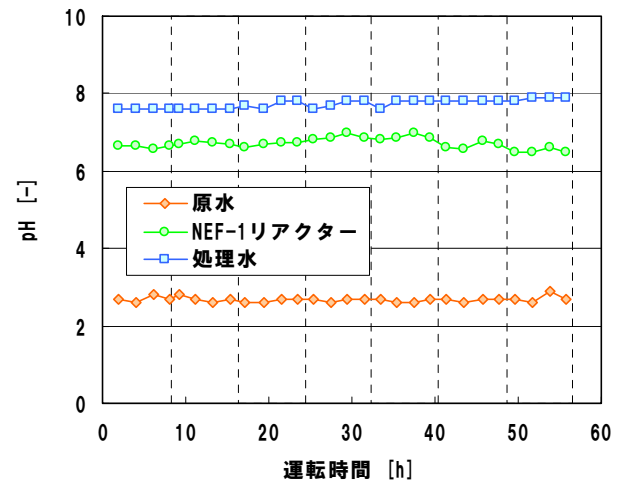
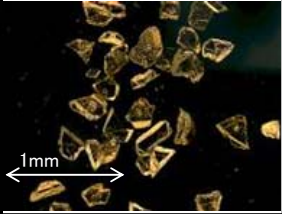
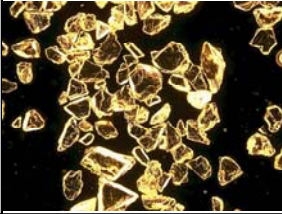
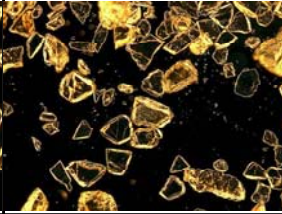
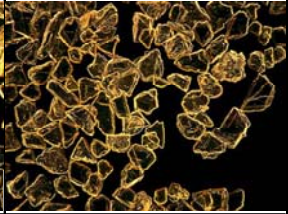
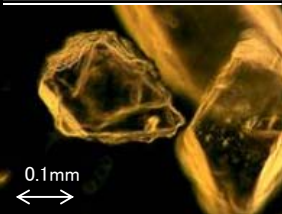

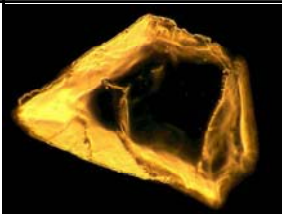
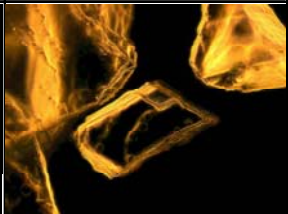
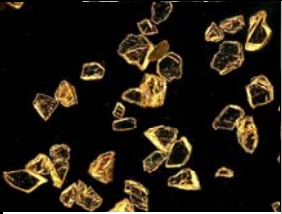
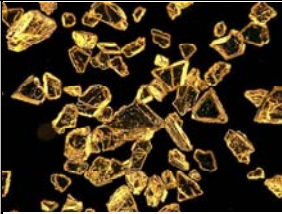
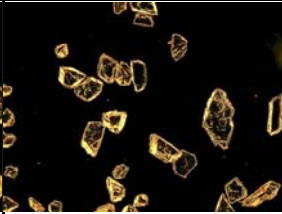
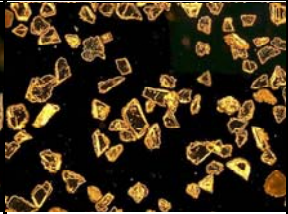
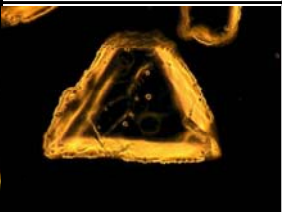
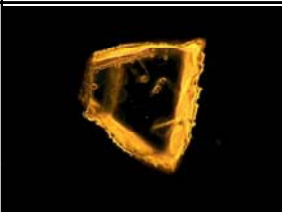
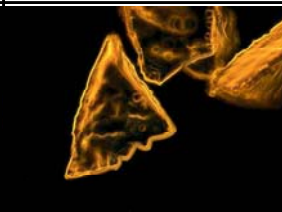



図 31 pH の推移

4.4.2 NEF-1 担体の表面状態

表 12 に試験期間中の NEF-1 担体の表面状態を示す。55 時間の運転前後で担体の肥大化・微細化などの変化は認められなかった。

表 12 NEF-1 担体の顕微鏡観察の結果

採取日 倍率	開始前	9/4 (8h)	9/5 (16h)	9/6 (24h)
× 40				
× 200				
採取日 倍率	9/7 (32h)	9/8 (40h)	9/9 (48h)	9/10 (56h)
× 40				
× 200				

4.4.3 投入資源の量および環境影響項目

表 13 に実証試験の投入資源量を示す。薬品使用量については、事前確認試験結果からの予想と大きな差は無かった。

また、表 14 に環境影響項目の調査結果を示す。試験期間中、環境への大きな影響は無かった。

表 13 投入資源項目の結果

項目		使用量 (7日間合計)		使用量 (排水1m ³ あたり) ※1	
薬品	次亜塩素酸ソーダ	有効塩素5%液	1.4 [L]	有効塩素12%液	0.19 [kg/m ³]
	消石灰	50 g-Ca/L溶液	38 [L]	粉体	1.3 [kg/m ³]
	高分子凝集剤溶液	0.1%溶液	7.2 [L]	粉体	0.0026 [kg/m ³]
用水	薬品溶解・希釈		39 [L]		0.014 [m ³ /m ³]
電力			7.5 [kwh]		2.8 [kwh/m ³]

※1 処理水量 (2725 L) より算出

表 14 環境影響項目の結果

項目		結果	
		7日間合計	排水1m ³ あたり ※1
汚泥発生量	Dry換算	2.6 [kg-DS]	0.96 [kg-DS/m ³]
	脱水後 (含水率: 60%)	6.6 [kg]	2.4 [kg/m ³]
騒音			静か
臭気			なし

※1 処理水量 (2725 L) より算出

4.4.4 汚泥の脱水試験・溶出試験

表 15 に試験期間中の沈殿槽から引抜いた汚泥の脱水試験、および溶出試験結果を示す。原水・処理水濃度の分析結果から、汚泥の主成分は水酸化鉄(III)、水酸化アルミニウム、シリカおよびふっ化カルシウムであると考えられ、汚泥発生量は事前確認試験から予想した結果と大きな差はなかった。

脱水試験結果を図 33 に示す。脱水方式は無機汚泥で広く採用されている加圧脱水式（フィルタープレス）で行い、ろ過工程→圧搾工程 の 2 工程で行った。「ろ過工程」は引抜汚泥を脱水機内部に加圧ポンプで圧入する工程であり、「圧搾工程」は、加圧した空気などの流体を脱水機内に導入し、その圧力で更に脱水を進行させる工程である。

脱水汚泥のろ過性は良好で、1 サイクルで約 1 時間の運転時間を要する程度であった。脱水ケーキ（図 34）の剥離性も良好で、含水率は 60% であった。

脱水ケーキの溶出試験結果から、砒素および鉛は 0.01 mg/L 未満であり安定な状態で存在していることが確認された。一方ふっ素は 9.9 mg/L の溶出が認められた。フッ化カルシウムの溶解度（ふっ素として常温で約 8mg/L）から考えると若干高めとも思えるが、脱水ケーキ中には大量の塩類が残存しているため、共存塩類の存在により溶解度が上昇する「塩効果」が無視できない程度に発現した可能性がある。

表 15 汚泥発生量と脱水試験・溶出試験結果

項目	7日間 合計	単位	試験日毎の結果						
			9/4	9/5	9/6	9/7	9/8	9/9	9/10
引抜汚泥量	90	[L]	7.0	14	14	19	14	12	10
引抜汚泥SS濃度	29000 ^{※1}	[mg/L]	39000	38000	23000	25000	25000	29000	32000
汚泥発生量 (Dry換算)	2.6	[kg-DS]	0.27	0.53	0.32	0.48	0.36	0.34	0.33
汚泥含水率 (脱水後)	60	[%]	-	-	-	-	-	-	-
汚泥発生量 (脱水後)	6.6	[kg]	-	-	-	-	-	-	-
溶出試験結果	ふっ素	9.9	[mg/L]	-	-	-	-	-	-
		砒素	<0.01	[mg/L]	-	-	-	-	-
		鉛	<0.01	[mg/L]	-	-	-	-	-

※1 試験日毎の結果から算出した数値

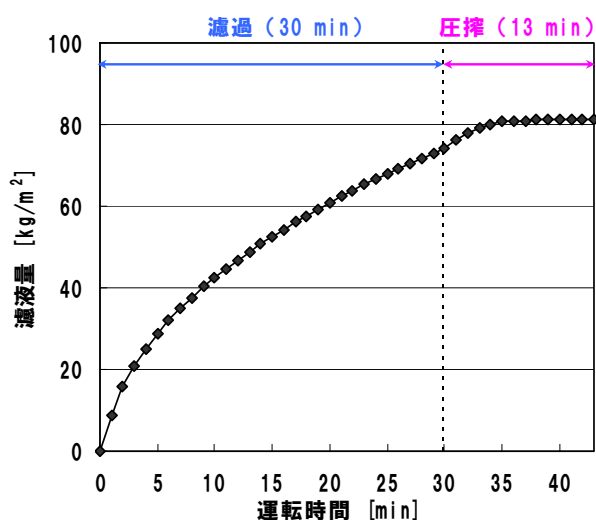


図 33 ろ過および圧搾による累積濾液量の推移
(ろ過工程：0.4 MPa、圧搾工程：0.7 MPa)



図 32 沈殿槽からの引抜汚泥（脱水試験前）

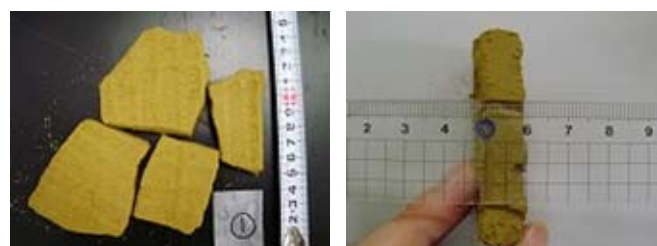


図 34 脱水ケーキ（脱水試験後・含水率 60%）

※汚泥については、廃棄物の処分場等への搬入後は排水基準に従い適切に管理されることを前提としているが、本技術を採用する際には汚泥からのふっ素の溶出について予め留意しておくことが望ましい。

4.4.5 実証試験実施に伴う用水使用量および廃棄物発生量（汚泥除く）

実証試験期間中の用水使用量および廃棄物発生量（汚泥除く）を以下に示す（数値はふっ素およびほう素処理の合計値）。

①用水使用量（試運転時の水運転や器具洗浄を含む）

【測定方法】 水道水メーターの数値の記録

【結果】 約 0.7 m³

②廃棄物発生量（汚泥除く）

【測定方法】 試験日程終了時における廃棄物量を確認

【結果】 45 L ビニール袋×1つ 未満

4.4.6 実証試験機の設置および撤収の所要時間

実証試験機の設置および撤収に要した時間（ほう素処理装置とふっ素処理装置の合計）を以下に示す。

【設置時間】 約 3 時間

【撤収時間】 約 3.5 時間

4.4.7 データの品質管理

原水サンプル（計 28 検体）およびふっ素処理水サンプル（計 28 検体）の 25%（各 7 検体、合計 14 検体）に対し、ふっ素濃度の二重測定を実施した結果を表 16 に示す。各サンプルの誤差は 6.0%以内であり、本実証試験におけるデータの品質が適切に管理されていたことを確認した。

表 16 サンプルのふっ素濃度二重測定の結果

試験日	原水			処理水		
	1回目 [mg/L]	2回目 [mg/L]	誤差 [%]	1回目 [mg/L]	2回目 [mg/L]	誤差 [%]
1	37	36	2.7	6.3	6.3	0.0
2	38	38	0.0	7.0	7.1	-1.4
3	39	38	2.6	10.0	9.4	6.0
4	38	39	-2.6	9.6	9.5	1.0
5	39	37	5.1	9.5	9.4	1.1
6	36	37	-2.8	9.3	9.3	0.0
7	37	37	0.0	9.0	8.8	2.2

4.5 コスト試算結果-1 玉川温泉排水の処理（実証試験結果を反映）

4.5.1 処理能力 100 m³/d のケース

プラント規模の設備構築を想定したコスト試算を行った。

【試算条件】

- ・ 処理能力： 100 m³/d ※平均的な温泉旅館の排水量を想定
- ・ 原水ふっ素： 39.1 mg/L ※実証試験結果を反映
- ・ 処理水ふっ素： 8.1 mg/L ※実証試験結果を反映
- ・ 稼働時間： 24 h/d × 365 d/年
- ・ 想定フロー： 図 35 の通り ※脱水機も含めた処理設備一式（納入範囲は表 17 参照）

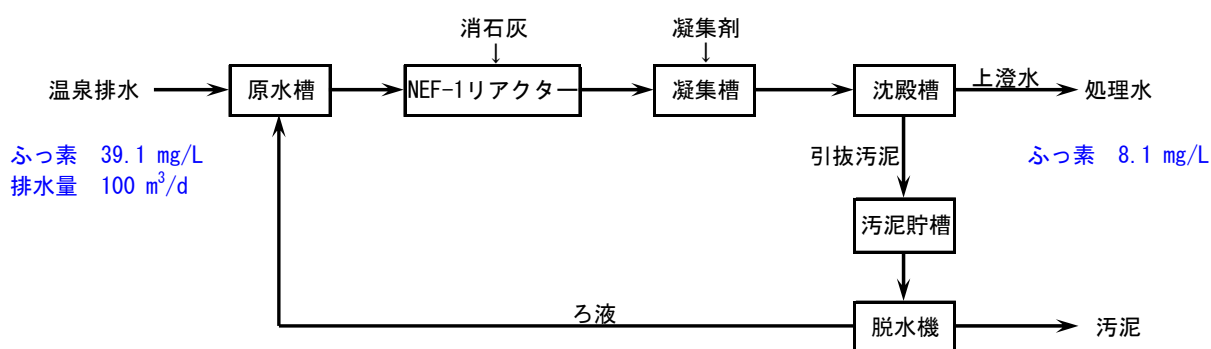


図 35 玉川温泉排水 コスト試算想定フロー

表 17 玉川温泉排水処理のコスト試算結果（処理能力：100 m³/d）

項目 ^{※1}	使用量または発生量 排水1m ³ あたり	想定単価	ランニングコスト [円]		概算 イニシャルコスト ^{※3}	概算 設置スペース
			排水1m ³ あたり	1年あたり		
NaClO（有効Cl ₂ 12%）	0.2 kg/m ³	80 円/kg	15	554,800	4,500 万円	100 m ²
消石灰（粉）	1.3 kg/m ³	30 円/kg	39	1,423,500		
高分子凝集剤	0.0026 kg/m ³	800 円/kg	2.1	75,920		
薬品溶解・希釈用水	0.014 m ³ /m ³	200 円/m ³	2.8	102,200		
汚泥（含水率60%）	2.4 kg/m ³	10 円/kg	24	876,000		
電力 ^{※2}	1.5 kWh/m ³	12 円/kWh	18	657,000		
合計			101 円	369 万円		

※1 上記以外にNEF-1担体の交換・廃棄費用が必要となる。1年に1回全交換とした場合、1回の交換費用は約35万円となる（材料費のみ）。

※2 実証試験では2.8 kWh/m³の電力を使用した。小型の試験装置では効率が悪く電力消費量が多くなるため、プラント規模での想定使用量を用いて計算した。

※3 基礎工事、1次側設備工事を除いた金額。立地条件や気象条件によっては建屋工事や配管保温工事が別途必要となる場合がある。

リースによりイニシャルコストが不要となる場合あり。10年リースの場合の費用は目安として年間570万円となる（ただしリース会社による審査のクリアが必要）。

4.5.2 コスト低減施策の検討

玉川温泉エリアに立地する4件の宿泊施設をモデルケースとし、処理条件を変更することでどの程度のコスト削減が可能かを検討した。ここでは、「旅館1軒あたりのイニシャルコスト1,000万円、ランニングコスト100万円/年の両方を下回ること」を目標に設定して試算した。

(1) 玉川温泉エリアの水バランス

環境省により本年度実施された温泉排水の実態調査結果、および本実証試験の水質分析結果を考慮すると、4軒の宿泊施設全体の水バランスは図36のように推定される。

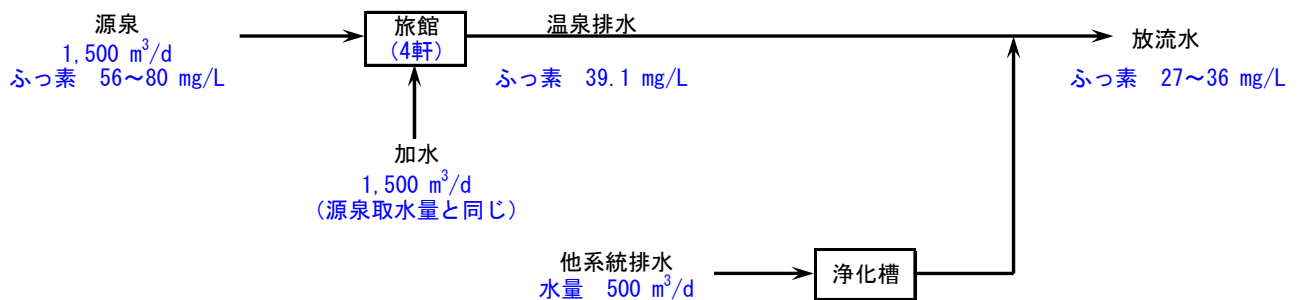


図36 玉川温泉エリアの水バランス

(2) 検討したコスト低減施策

以下の3つの施策によりコスト削減を図るものとした。

- ・ 集合処理方式の導入： 4軒の温泉排水の一括処理を前提とする。
- ・ 処理水量の低減： 温泉排水の全量ではなく、一部のみ処理する(100 m³/dと35 m³/dの2パターン)。
- ・ 源泉取水量の低減： 源泉の取水量自体を減らす。

想定フローを図37に、試算結果を表18に示す。

表18のNo. ①~④は、処理能力100 m³/dの条件で固定し、源泉取水量を減らしていった場合の試算結果である。イニシャルコストは目標値を若干オーバーしているが、ランニングコストは目標値をクリアしている。

しかし玉川温泉は源泉湧出量が豊富のため、処理能力100 m³/dは温泉排水のごく一部にしか相当せず、処理水ふっ素濃度の低下は他系統排水による希釈効果が主となる。源泉取水量を現状の1/5程度まで減らすことが出来れば、放流水ふっ素濃度が20 mg/Lを下回る計算になる。

No. ⑤~⑧は、処理能力35 m³/dの条件で固定し、源泉取水量を減らしていった場合の試算結果である。イニシャルコスト、ランニングコストともに目標値を大きくクリアしている。

源泉取水量を現状の半分に減らせば放流水ふっ素濃度は30 mg/L以下となり、更に105 m³/dまで減らせば10 mg/Lとなる計算になる。

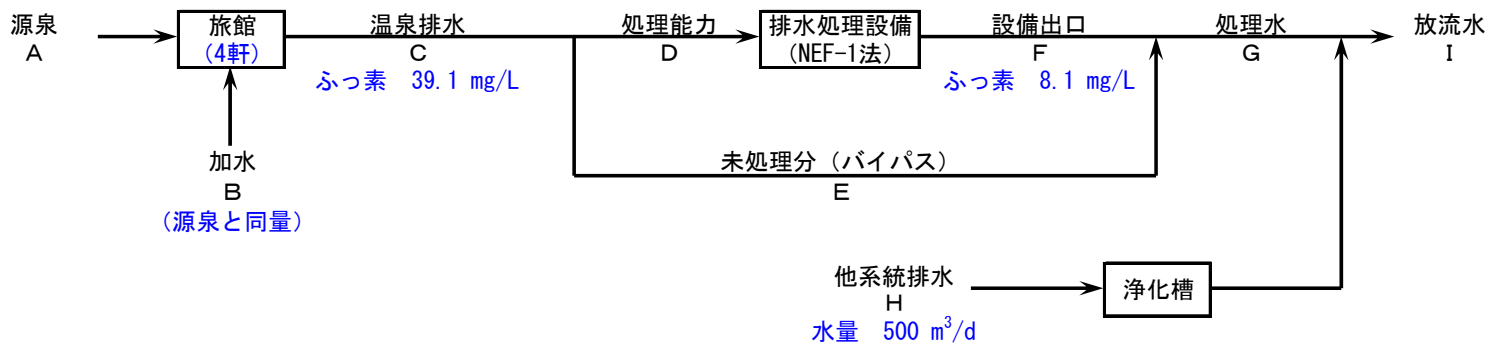


図 37 コスト削減のための想定フロー（玉川温泉エリアをモデルケースとした場合）

表 18 コスト削減施策を実施した場合の試算結果（試算条件は表 17 に準ずる）

No.	旅館軒数	源泉 A		加水 B 水量	温泉排水 C		処理能力 D	設備出口 F ふっ素	処理水 G ふっ素	他系統排水 H 水量	放流水 I		イニシャルコスト		ランニングコスト (1年間)	
		取水量	ふっ素		水量	ふっ素					合計	1軒あたり	合計	1軒あたり		
①	4 軒	1,500 m ³ /d	56~80 mg/L	1,500 m ³ /d	3,000 m ³ /d	39.1 mg/L	100 m ³ /d	8.1 mg/L	38.1 mg/L	500 m ³ /d	32 mg/L	4,500 万円	1,125 万円	368 万円	92 万円	
②		995 m ³ /d		995 m ³ /d	1,990 m ³ /d				37.5 mg/L		30 mg/L					
③		343 m ³ /d		343 m ³ /d	686 m ³ /d				34.6 mg/L		20 mg/L					
④		139 m ³ /d		139 m ³ /d	278 m ³ /d				27.9 mg/L		10 mg/L					
⑤		1,500 m ³ /d		1,500 m ³ /d	3,000 m ³ /d		35 m ³ /d		38.7 mg/L		33 mg/L	3,000 万円	750 万円	128 万円	32 万円	
⑥		884 m ³ /d		884 m ³ /d	1,768 m ³ /d				38.5 mg/L		30 mg/L					
⑦		290 m ³ /d		290 m ³ /d	580 m ³ /d				37.2 mg/L		20 mg/L					
⑧		105 m ³ /d		105 m ³ /d	210 m ³ /d				33.9 mg/L		10 mg/L					

4.6 コスト試算結果-2 平均的な温泉排水の処理（ただし原水ふっ素濃度は 50 mg/L に設定）

4.6.1 処理能力 100 m³/d、1,000 m³/d のケース

玉川温泉排水は鉄、アルミニウム、シリカ等の濃度が高く、発生する汚泥のほとんどが原水中に含まれる成分に由来すること等、平均的な温泉排水から乖離した点が多い。そこでプラント規模の設備構築を想定し、平均的な温泉排水を処理した際のコストについても試算を行った。ただし原水ふっ素濃度のみ、平均的な数値よりかなり高めめの 50 mg/L に設定した。

【試算条件】

- ・ 処理能力： 100 m³/d、1,000 m³/d の 2 ケース
- ・ 原水ふっ素： 50 mg/L
- ・ 処理水ふっ素： 4～8 mg/L（平均 6 mg/L） ※表 2 の水質および当社過去実績から推定
- ・ 稼働時間： 24 h/d × 365 d/年
- ・ 想定フロー： 図 38 の通り ※脱水機も含めた処理設備一式（納入範囲は表 19 参照）

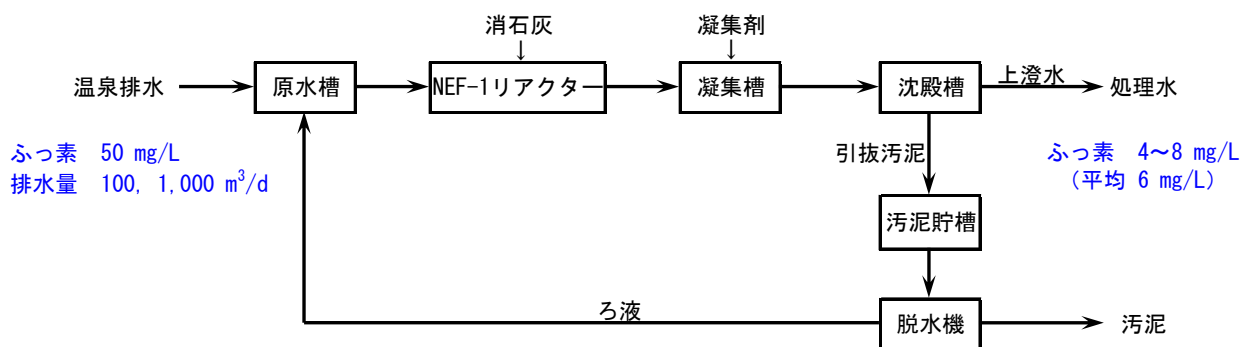


図 38 平均的な温泉排水（ふっ素濃度 50 mg/L） コスト試算想定フロー

表 19 平均的な温泉排水処理のコスト試算結果（原水ふっ素：50 mg/L、処理能力：100 m³/d、1,000 m³/d の 2 ケース）

項目 ^{※1}	使用量または発生量 排水1m ³ あたり	想定単価 ^{※3}		ランニングコスト[円]				概算 イニシャルコスト ^{※4}	概算 設置スペース
		100 m ³ /d	1,000 m ³ /d	排水1m ³ あたり		1年あたり			
				100 m ³ /d	1,000 m ³ /d	100 m ³ /d	1,000 m ³ /d		
消石灰 ^{※2}	0.6 kg/m ³	30 円/kg	10 円/kg	17	22	607,725	8,103,000	・ 100 m ³ /d : 4,000 万円	・ 100 m ³ /d : 100 m ²
75%硫酸	0.8 kg/m ³	60 円/kg	20 円/kg	49	16	1,802,808	6,009,360		
高分子凝集剤	0.001 kg/m ³	800 円/kg	800 円/kg	0.8	0.8	29,200	292,000		
薬品溶解・希釈用水	0.023 m ³ /m ³	200 円/m ³	200 円/m ³	4.6	2.5	168,410	914,310	・ 1000 m ³ /d : 3 億円	・ 1000 m ³ /d : 700 m ²
汚泥（含水率60%）	0.6 kg/m ³	20 円/kg	10 円/kg	11	5.6	407,193	2,035,963		
電力	1.5 kWh/m ³	12 円/kWh	12 円/kWh	18	18	657,000	6,570,000		
合計				101 円	66 円	367 万円	2,393 万円		

※1 上記以外にNEF-1担体の交換・廃棄費用が必要となる。1年に1回全交換とした場合、1回の交換費用は100 m³/dなら約40万円、1,000 m³/dなら約350万円となる（材料費のみ）。

※2 100 m³/dでは消石灰粉体、1,000 m³/dでは25%石灰乳を使用するものとした（使用量は粉体ベースの値）。

※3 処理能力によって想定単価が異なるのは、購入単位および荷姿の相違を反映したことによる。また汚泥処分費が玉川温泉排水の場合と異なるのは、秋田県の産廃引取単価が比較的安価であることによる。

※4 基礎工事、1次側設備工事を除いた金額。立地条件や気象条件によっては建屋工事や配管保温工事が別途必要となる場合がある。

玉川温泉排水と金額が異なる理由は、汚泥発生量の違い（脱水機種種の相違）、および次亜塩素酸ソーダによる酸化装置の有無を反映したことによる。

リースによりイニシャルコストが不要となる場合あり。10年リースの場合の費用は目安として、100 m³/dの場合は年間570万円、1,000 m³/dの場合は年間約3,800万円となる（ただしリース会社による審査のクリアが必要）。

4.6.2 コスト低減施策の検討

玉川温泉排水の場合と同様にコスト削減施策を検討した。

【試算条件】

- ・温泉排水量： 旅館1軒あたり 100 m³/d とする。
- ・加水： 行わないものとする。
- ・他系統排水量： 一部の試算条件のみ、旅館1軒あたり 50 m³/d とする。
- ・薬品等の想定単価： 集合処理の場合は表 19 の処理能力 1,000 m³/d の条件とし、それ以外は 100 m³/d の条件とする。

想定フローを図 39 に、コスト試算結果を表 20 に示す。

表 20 の No. ①～④は、旅館1軒での個別処理とし、処理能力を減らしていった場合の試算結果である。処理能力を排水量（100 m³/d）の 1/10 とした No. ④では、イニシャルコストが目標値に達し、ランニングコストは目標値を大きくクリアしている。しかし排水のごく一部しか処理しないことにより、放流水ふっ素濃度の低下は他系統排水による希釈効果が主となる。

No. ⑤～⑦は、処理能力は No. ④と同じ 10 m³/d のまま、源泉取水量を減らしていくことで、放流水ふっ素濃度をどの程度低減できるかを試算したものである。放流水ふっ素濃度を算出するため、他系統排水量を 50 m³/d に設定した。

コストは No. ④と変わらないが、源泉取水量の減少に伴って放流水ふっ素濃度が低下し、取水量を現状の 1/2 にすると放流水ふっ素濃度は 20 mg/L、1/4 にすると 10 mg/L まで低下できる計算になる。

No. ⑧～⑩は集合処理の場合であり、処理能力を 1,000 m³/d の条件で固定し、旅館軒数を 10 軒から 30 軒まで増やしていった場合の試算結果である（温泉排水量は 1 軒あたり 100 m³/d で固定）。30 軒での集合処理とすると、イニシャルコストは目標値に達し、ランニングコストは目標値を大きくクリアすることが出来る。その場合の放流水ふっ素濃度は、他系統排水の量を温泉排水量の約半分と仮定すると、25 mg/L 前後となる計算になる。

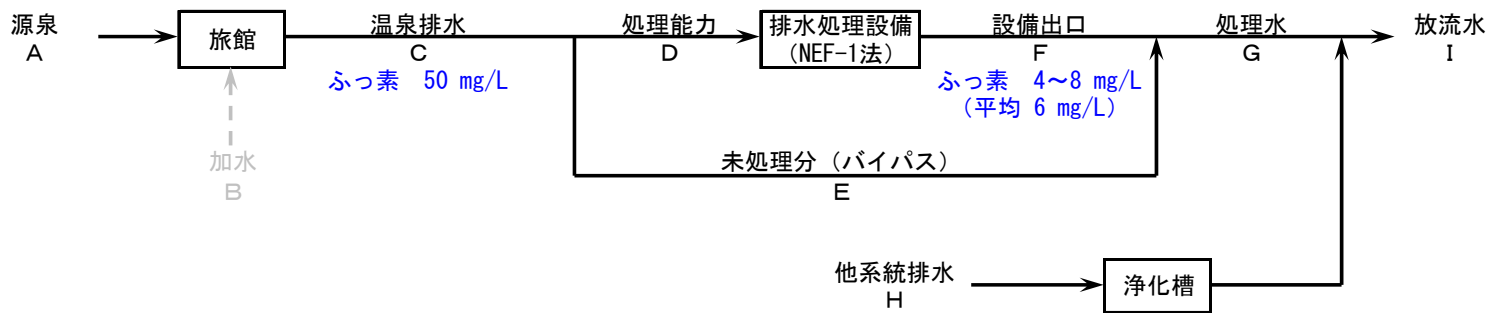


図 39 コスト削減のための想定フロー（平均的な温泉排水処理（ただし原水ふっ素 50 mg/L）の場合）

表 20 コスト削減施策を実施した場合の試算結果（試算条件は表 19 に準ずる）

No.	旅館軒数	源泉 A		加水 B 水量	温泉排水 C		処理能力 D	設備出口 F ふっ素	処理水 G ふっ素	他系統排水 H 水量	放流水 I ふっ素	イニシャルコスト		ランニングコスト (1年間)				
		取水量	ふっ素		水量	ふっ素						合計	1軒あたり	合計	1軒あたり			
①	1 軒	100 m ³ /d	50 mg/L	なし	100 m ³ /d	50 mg/L	100 m ³ /d	6 mg/L	6 mg/L	-	他系統排水量 による	4,000 万円	4,000 万円	367 万円	367 万円			
②							50 m ³ /d					28 mg/L	3,000 万円	3,000 万円	184 万円	184 万円		
③							25 m ³ /d					39 mg/L	2,000 万円	2,000 万円	92 万円	92 万円		
④							10 m ³ /d					46 mg/L	1,000 万円	1,000 万円	37 万円	37 万円		
⑤							97 m ³ /d					46 mg/L	1,000 万円	1,000 万円	37 万円	37 万円		
⑥							48 m ³ /d					41 mg/L					50 m ³ /d	20 mg/L
⑦							24 m ³ /d					32 mg/L					10 mg/L	
⑧	10 軒	1,000 m ³ /d	50 mg/L	なし	1,000 m ³ /d	50 mg/L	1,000 m ³ /d	6 mg/L	-	他系統排水量 による	3.0 億円	3,000 万円	2,393 万円	239 万円				
⑨	20 軒	2,000 m ³ /d			2,000 m ³ /d		1,000 m ³ /d	28 mg/L				1,500 万円		120 万円				
⑩	30 軒	3,000 m ³ /d			3,000 m ³ /d		1,000 m ³ /d	35 mg/L				1,000 万円		80 万円				

5. ほう素処理

5.1 処理技術「新型キレート繊維と高濃度対応型凝集法」の概要

5.1.1 原理^{13), 14)}

ほう素を含む排水に、硫酸バンドと消石灰とを添加して凝集沈殿する方法（以下「従来型凝集沈殿法」）に一定の処理効果があることが知られている。しかし、「処理効率が悪いため、薬品を大量に投入しなければならず汚泥も大量に発生すること」「塩化物イオンが存在する場合、更に効率が低下すること」等が課題として指摘されている¹⁹⁾。

また、低濃度排水に限られるが、ほう素に対して高い選択性を有するキレート官能基（N-メチルグルカミン基）を導入したイオン交換樹脂（以下「キレート樹脂」）が実用化されている。通水と再生を繰り返して使用されるのが一般的であるが、ほう素が濃縮された再生廃液の処理が別途必要となる。キレート樹脂は、市販品の吸着容量が必ずしも大きくないこと、さらに硫酸で再生した場合の廃液を従来型凝集沈殿法で処理すると、大量の石こう汚泥（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）が生成する点が課題として指摘されている（塩酸再生では塩化物の妨害により処理自体が困難である）。

このように、従来型凝集沈殿法やキレート樹脂法には様々な問題点があったが、今回試験を行った技術はこうした問題を解決することを目的として開発されたものである。

本技術は、キレート樹脂とは形態が異なる繊維状の新型ほう素吸着剤（キレスト株式会社製キレストファイバー®、商品名：GRY-HW、以下「新型キレート繊維」）を用いたほう素吸着設備（新型キレート繊維塔）と、再生廃液を高濃度対応型の新しい凝集法で処理する設備とを組み合わせたものである（図40・表21）。

つまり、吸着・脱着の両方の性能を向上させた吸着剤を採用して排水のほう素除去効率を高めるとともに、キレート樹脂よりも高濃度のほう素廃液（再生廃液）を取り出し、その処理に高濃度ほう素廃液向けに新たに開発した新型凝集法を適用することで、高度処理を行いつつランニングコストの低減を図っている。

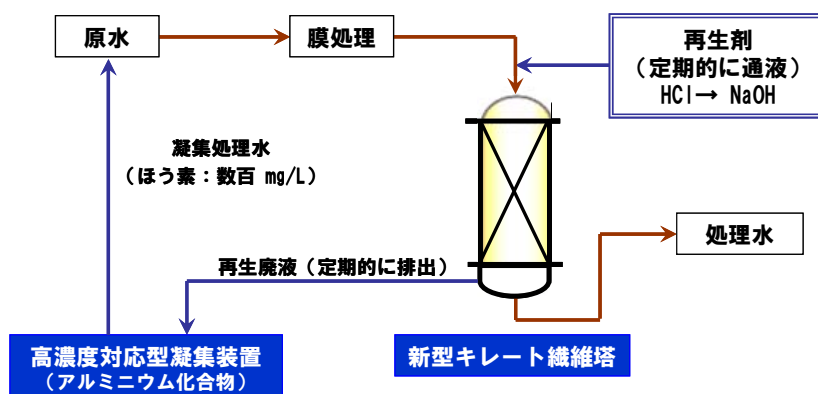


図40 新開発ほう素処理技術フロー

表21 一般的な事業場排水処理における本技術の処理性能

項目	性能	
キレート繊維	ほう素吸着容量	5 [g-B/L-fiber]
	通水速度	10~ [L/(L-fiber·h)]
	高濃度再生廃液量	1.4 [L/L-fiber]
	高濃度再生廃液ほう素濃度	3500 [mg/L]
高濃度対応型凝集処理	ほう素処理量	60 [mg-B/g-SS]
	(処理水濃度: 500mg/Lのとき)	

5.1.2 新型キレート繊維について²⁰⁾

キレストファイバー®はほう素を含む半金属と重金属用の商品が既に市販されているが、今回、キレスト㈱と NEC ファシリティーズ㈱が共同で、従来品の約 2 倍のほう素吸着能力を有する新しいキレート繊維を開発した。図 41 にキレストファイバー®およびキレート樹脂の構造を示す。

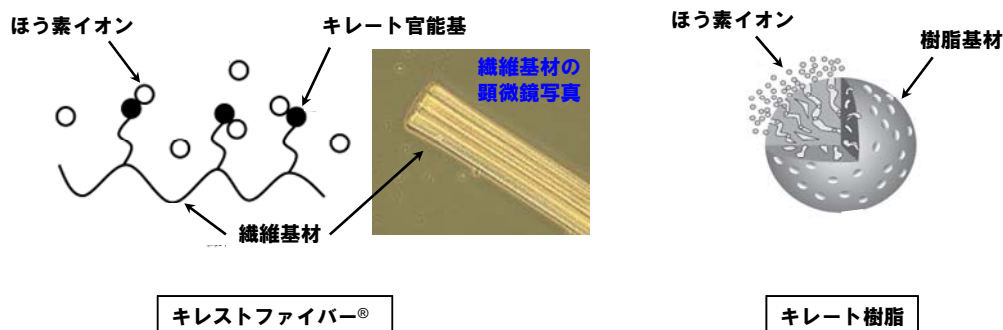


図 41 キレストファイバー®とキレート樹脂の構造

新型キレート繊維は、母体に直径約 0.1 mm、長さ約 0.5 mm のセルロース系繊維を用い、その繊維表面に N-メチルグルカミン基を化学的に修飾したものである。官能基は従来のキレート樹脂と同じであるが、母体を変化させることで様々な効果が発現する。

(1) 吸着量の増加 (1 L あたり 5 g 以上を吸着)

キレート樹脂の場合、図 41 のように、細孔内部に浸透しながら吸着反応が進行するため、吸着速度があまり大きくはなく、全ての官能基を活用しづらい環境にある。一方キレート繊維は繊維表面で吸着反応が進行するため、存在する官能基を最大限活用しやすい環境が形成される。官能基の存在量自体はキレート樹脂と新型キレート繊維とで大きい差はないが、排水処理を行って実際に吸着したほう素量で比較すると大きい差が生じることになる。

(2) 吸着剤の収納容器の小型化

吸着速度が大きいことは、収納容器（吸着塔）の滞留時間を短縮できることを意味するので小型化が可能のように思われるが、実際には単純ではない。再生して繰り返し使用することを前提とすれば、通水できない再生時間の確保が必要となるが、吸着量が少ない素材に対して高速通水すると短時間で破過するため、再生時間を確保することが出来なくなる。新型キレート繊維は、従来の吸着速度が大きいという特徴に加え、ほう素吸着量を高めたことで小型化の可能性が飛躍的に高まることになる。

(3) 再生用の薬品使用量の低減

再生で使用する酸・アルカリの必要量は、主に存在する官能基量に依存する。しかし、キレート樹脂ではその計算から求められる必要量よりかなり過剰にしないと十分な再生が行われない。これも (1) と同様、樹脂の官能基が細孔内部に存在することが理由である。

新型キレート繊維では、キレート樹脂よりも酸・アルカリの使用量が約 1/2 となる。ほう素吸着量が約 2 倍であることも考慮すると、ほう素除去量が同じ条件では酸・アルカリ使用量は約 1/4 になることを意味する。

(4) 再生工程で発生するほう素廃液の高濃度化

より多くのほう素の吸着した素材を、より少量の薬品で再生できることは、再生廃液中のほう素濃度が高まることを意味する。実際に、再生廃液のほう素濃度が最も高いピーク時には 10000 mg/L 以上となり、常温

におけるほう素の溶解度と同程度まで到達する場合もある（図 43）。ほう素の高濃度化は後述する凝集法で効率化が図れるだけでなく、濃縮・晶析などの方法によりほう素として回収する場合にもエネルギー的に有利となる。

(5) キレート繊維の交換・補充量の低減

酸・アルカリと同様にランニングコストに大きく影響する項目として吸着剤の補充や交換がある。キレート樹脂では、酸・アルカリの通液による樹脂の膨張・収縮の繰り返しや逆洗時の磨耗、また細孔の目詰まり等による劣化により、定期的な補充や交換が必須となる。キレート繊維も同様に補充や交換が必要ではあるが、図 41 に示すように柔軟な素材のため膨張・収縮に強い性質があり、また細孔自体が存在しないため交換・補充の頻度はかなり低減されると推定される。

一方キレート繊維のデメリットとしては、微細で繊維状の形態のため流入する SS 成分を捕捉しやすいことが挙げられる。キレート樹脂と同様、逆洗による除去が可能ではあるが、前段に MF 膜を設置すれば SS 蓄積防止の確実性がより高まることから、今回の試験では前段に MF 膜を設置することとした（図 40）。

新型キレート繊維による工場排水の処理データを図 42 に示す。横軸の BV は Bed Volume（充填体積）を意味し、BV=100 は繊維の充填体積（4.0 L）の 100 倍（400 L）の原水を通水したことを意味する。

図 43 に、図 42 で破過させた後の新型キレート繊維の再生データを示す。再生は、吸着したほう素を酸によって溶離させる「溶離工程」、溶離工程で繊維上に吸着した酸をアルカリで中和する「再生工程」の 2 工程から成り、溶離および再生工程の前後では、必要に応じて水による押出工程や洗浄工程が付加される。再生廃液のうち、ほう素が高濃度で存在するのは「溶離工程」の酸がカラム出口から出てきて pH が低下するタイミングであり、ほう素が含まれる部分（図 43 の緑色の部分）のみを「高濃度再生廃液」として切り分けて、後述する凝集処理を行う。

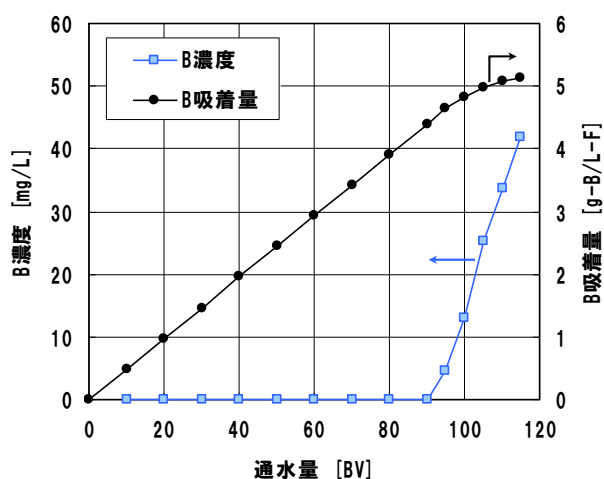


図 42 工場排水の新型キレート繊維による処理結果

- ・原水ほう素濃度： 49 mg/L（電子産業排水）
- ・繊維量： 4.0 L
- ・通水速度： 10 L/L-fiber

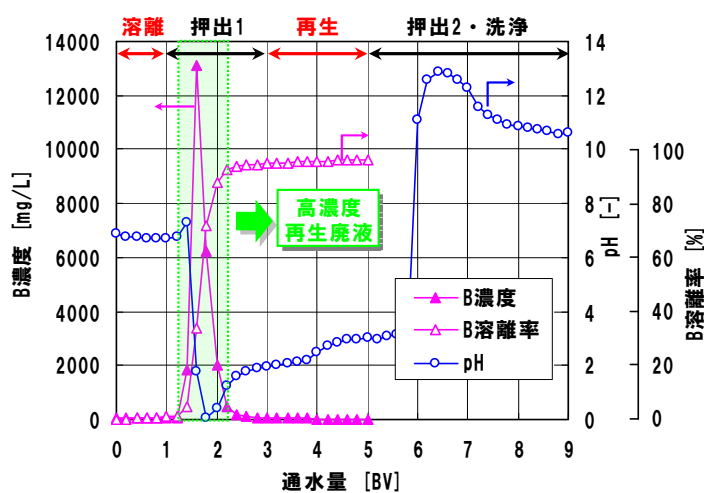


図 43 新型キレート繊維の再生試験結果

（グラフ中の濃度はカラム出口における測定値）

- ・溶離条件（1.0 mol/L HCl）： 通液量 1.0 BV（SV 3）
- ・再生条件（0.4 mol/L NaOH）： 通液量 1.8 BV（SV 3）

5.1.3 高濃度対応型凝集法について²¹⁾

本法はアルミニウム塩と苛性ソーダを用いた凝集法であり、従来型凝集沈殿法では塩化物イオンが処理を妨害するのに対し、本法は逆に「塩化物が一定量以上存在した場合に処理効率が向上する」という特異な性質を利用したものである。

本凝集法の特徴は図 44 に示すように、処理水ほう素濃度を低濃度（100 mg/L 以下）まで処理する場合は処理効率（単位汚泥量あたりのほう素吸着量）が低下するが、数百 mg/L 程度まで処理する場合は飛躍的に効率が高まるという特徴があり、汚泥中のほう素含有率を 5～10%まで高めることが出来る（乾燥重量ベース。従来型凝集法では 1%程度。）。

凝集処理後は数百 mg/L 程度のほう素が残存することになるが、新型キレート繊維の再生廃液量が原水量と比較して遥かに少ないため、キレート繊維の処理水と混合するか、もしくは原水に返送して再処理することとなる（処理水の要求水質などの条件により選択できる）。

なお、本凝集法は高濃度排水ほどほう素除去効率が高くなる特徴を有していることから、前項に記載した新型キレート繊維の特徴と組み合わせることで飛躍的に効率化することができる。

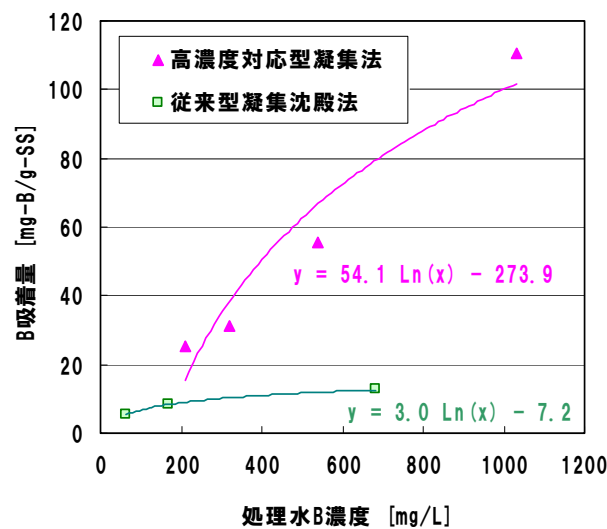


図 44 従来法と新開発凝集法のほう素吸着量の比較（原水ほう素濃度：2,000 mg/L）

- ・従来型凝集法： 硫酸バンド+消石灰
- ・高濃度対応型凝集法： PAC+苛性ソーダ

5.2 事前確認試験の結果と試験機の処理条件の決定

試験機の設計製作に先立ち、試験条件を決定するため事前確認試験を行った。

5.2.1 MF 膜の運転条件の検討

MF 膜にはダイレクトフロータイプ (DF) とクロスフロータイプ (CF) の 2 種類 (図 45) がある。CF は膜面に常時激しい水流を与えることで SS が膜面に堆積するのを抑制する方法であり、より高濃度の SS に対応できるメリットがある一方、電力使用量は多くなるデメリットがある。本温泉排水は鉄やアルミニウムが高濃度で存在し、中和すると SS が数百 mg/L 生成するため、現地での試験では CF の試験機 (図 46) を採用することとした。

MF 膜メーカーである日本フィルター(株)にて、SS 除去性能の確認試験を実施した。H23/5/13 採水の原水を予め消石灰乳で中性に調整した液をサンプルとして試験した結果を図 47 に示す。平均透過流速はほぼ一定であり、およそ 15 L/h の透過水量を得られることを確認した (5 分に 1 回の頻度で透過流速が上昇しているのは、定期的に行われる逆洗によるものである)。

また、運転の継続に伴い系内の SS 濃度が上昇して行くため、一定の割合で SS 濃縮水を排出する必要がある。その他の実験結果も考慮した上で、SS 濃縮水の取出量を 1 L/h に設定することとした。

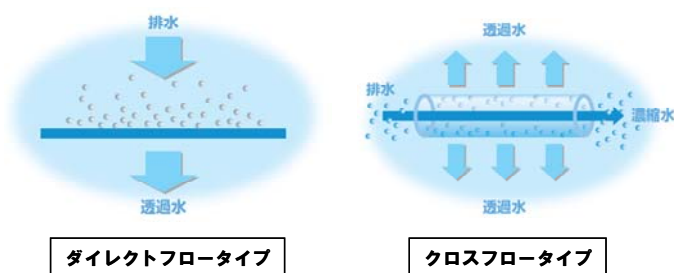


図 45 MF 膜の種類²²⁾



図 46 MF 膜試験機外観

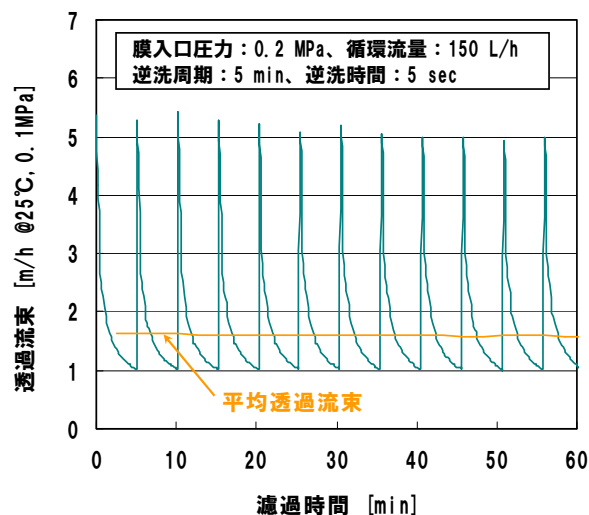


図 47 MF 膜透過流速の推移

5.2.2 新型キレート繊維の性能確認

H23/5/13 および 7/14 排水を中和した後、MF 膜を透過させた排水を用いて新型キレート繊維による性能確認実験を行った。試験装置を図 48 に、試験条件を表 22 に示す。

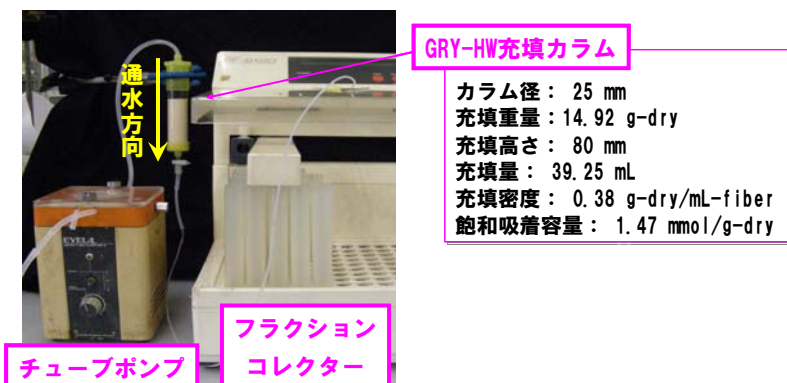


図 48 新型キレート繊維カラム試験装置（実験は中部キレスト㈱にて実施）

表 22 新型キレート繊維カラム試験条件

条件	実験原水 ほう素濃度 [mg/L]	pH [-]	通水		再生				SV [h]
			SV [h]	水温 [°C]	工程（上段：再生剤、下段：通液量）				
					溶離	押出	再生	洗浄	
Run1	11.95 (5/13採水)	8.5	9.9	19~24	1 N ^{※2} HCl 1 BV	イオン交換水 2 BV	0.4 N ^{※2} NaOH 2 BV	イオン交換水 2 BV	3.0
Run2	21.7 ^{※1} (7/14採水)	7.1	9.6	24~27	1 N HCl 2 BV	現地水道水 2 BV	0.4 N NaOH 2 BV	現地水道水 2 BV	2.8

※1 通水時間短縮のため、実験原水（10.3 mg-B/L）にほう酸を添加した。

※2 1 N=1 mol/L, 0.4 N=0.4 mol/L

：変更箇所

まず、標準的な処理条件である Run 1 の条件で通水および再生を行った。通水試験結果を図 49 に、再生工程の結果を図 50 に示す。処理水ほう素濃度が原水ほう素濃度と同程度になったときのほう素吸着量は 5.0 g-B/L-fiber と予想され、図 42 の電子産業排水の処理結果と同等の結果が得られた。しかし再生時のほう素溶離率は 76%に留まり、吸着したほう素を完全に溶離させることが出来なかった。

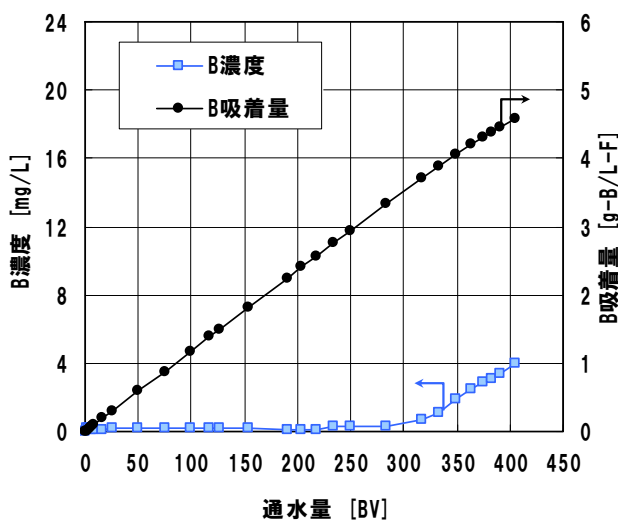


図 49 カラム通水試験結果 (Run1)

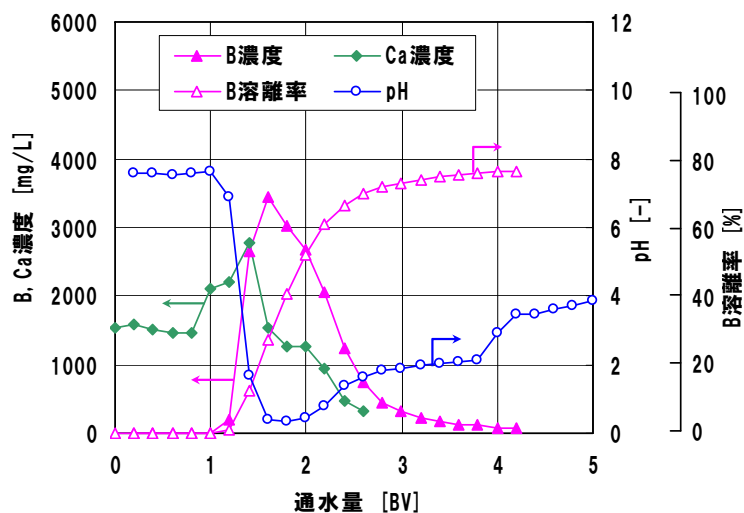


図 50 再生試験結果 (Run1)

この理由は、外観の変化から繊維層上面への析出物の堆積によるものと考えられる。吸着工程では繊維表面で局所的に pH が上昇するが、MF 膜を透過した炭酸イオン、シリカなどが高 pH 下でカルシウムと反応しやすくなり、炭酸カルシウムやカルシウムシリケート水和物が生成したものと考えられる。実際に、図 50 から分かるように pH の低下と同時にカルシウム濃度が大きく上昇しており、炭酸ガスと思われる発泡も認められた。また後述するように Run 2 の再生工程でも pH 低下とともにシリカが検出されている（図 52）。

堆積物は溶離用の塩酸を消費するため、その分、塩酸必要量の増大を招くことになる。現地試験では高いほう素吸着性能を得ることよりも、トラブルなく安定運転させることを優先し、通水 pH をやや低くするとともに（pH8.5→pH7.0 前後）、仮に析出物が堆積しても溶離工程の塩酸で全て溶解するように、塩酸通液量を Run 1 の 2 倍に増やすこととし、再度カラム通水試験を実施した（Run 2）。結果を図 51、52 に示す。

図 51 より、処理水ほう素濃度が原水ほう素濃度と同程度になったときのほう素吸着量は 4.6 g-B/L-fiber で、Run 1 より若干低下した。これは Run 2 では通水 pH が最適値よりも低いことと、図 52 の再生試験結果から通水 pH を低くしてもカルシウムやシリカの析出を防止し切れていないためと考えられる。しかし炭酸ガス由来の発泡は全く認められず、また図 52 に示す通り、溶離用の塩酸量を増加させたことでほう素溶離率をほぼ 100%にすることが出来た。

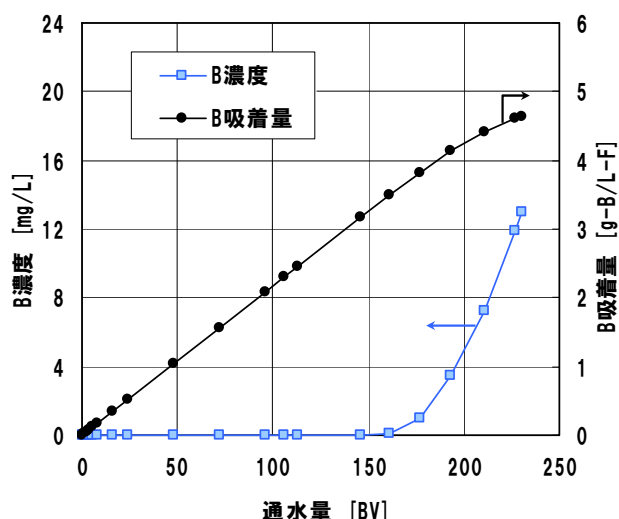


図 51 カラム通水試験結果 (Run2)

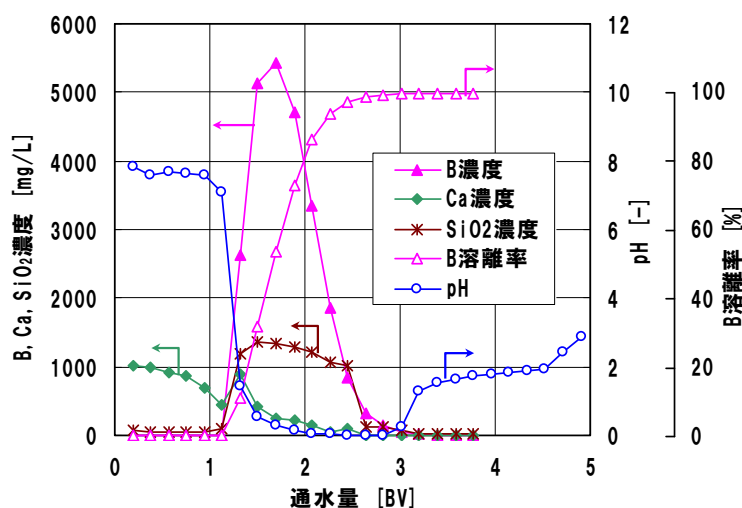


図 52 再生試験結果 (Run2)

以上の試験結果から、現地試験の運転条件は、析出物の堆積を抑制するため新型キレート繊維の通水 pH を 7 とし、再生工程での塩酸使用量を標準値の約 2 倍とすることに決定した。析出物による塩酸の消費などの理由により、図 43 のような鋭いほう素濃度ピークにはならず高濃度再生廃液のほう素濃度低下は避けられないが、図 52 から高濃度再生廃液のほう素濃度が 2000 mg/L 前後になると期待できる。

また新型キレート繊維塔への炭酸イオンの流入をなるべく防止するため、前段に脱炭酸槽（曝気槽）を設けることとした。

5.3 試験方法

5.3.1 フローおよび運転条件

事前確認試験結果に基づき試験計画を行った。フローを図 53 に、運転条件を表 23 に示す。試験機は以下の 6 工程から構成される。

(1) 揚水工程 【揚水ポンプ】

原水ピットから石灰石で粗中和後の原水を 20 L/h の流量で揚水し、バグフィルターにより粗大な粒子を除去してから反応槽 1 および反応槽 2 の 2 連槽に受入れた。

(2) Fe²⁺酸化および脱炭酸工程 【反応槽 1、反応槽 2】

反応槽 1 に NaClO を注入して Fe²⁺を Fe³⁺に酸化すると同時に、反応槽 1 と 2 を曝気して炭酸ガスの揮発を促進させた (ORP はふっ素処理と同様に +700 mV で制御)。

(3) SS 除去工程 【MF 膜ユニット】

原水を MF 膜ユニット原水槽に受け入れ、苛性ソーダで pH 7 に調整して金属類を不溶化し、生成した SS を MF 膜により分離した。並行して SS 濃縮水を一定流量で取り出し脱水試験および溶出試験を実施した。

(4) ほう素除去工程 【新型キレート繊維ユニット】

MF 膜透過水をキレート原水槽に受け入れ、苛性ソーダで pH7 に調整しながらキレート繊維塔へ移送した。通水はほう素吸着が破過するまで行うこととし、前節の事前確認試験結果から、1 日 8 時間連続運転した場合、破過するまで 6 日間程度になるようキレート繊維の量を設定した。

(5) キレート繊維再生工程 【キレート繊維ユニット】

試験 6 日目に処理水ほう素濃度が上昇傾向であることを確認してから通水を停止し、最終日に再生を実施した。再生廃液は 0.2 BV (約 300 mL) ずつ小分けにして採取し、簡易分析によりほう素濃度がおよそ 100 mg/L 以上となる部分だけを取り出して高濃度再生廃液を得た。残分の一部は分析用に保存し、さらに残りは手作業で中和してから試験終了後に原水ピットへ放流した。

(6) 再生廃液処理工程 【高濃度対応型凝集法】

高濃度再生廃液にアルミニウム塩および苛性ソーダを添加して中和反応させた。得られたスラリー状の反応液のうち一部をろ過して水質分析を行うとともに、残分は持ち帰り脱水試験と溶出試験を行った。

表 23 ほう素処理装置 運転条件

項目		設計値	備考
排水原水	流入水量	20 [L/h]	MF膜原水槽水位にてON-OFF制御 (9L以下でON、10L以上でOFF)
反応槽1	有効容積	30 [L]	
	滞留時間	1.5 [h]	
	制御ORP値	700 [mV]	次亜塩素酸ソーダ溶液にて制御
	曝気風量	5 [L/min]	
反応槽2	有効容積	30 [L]	
	滞留時間	1.5 [h]	
	曝気風量	4 [L/min]	
MF膜ユニット			
MF膜原水槽	有効容積	10 [L]	
	制御pH値	7 [-]	苛性ソーダ溶液にて制御
	SS濃縮水排出量	1 [L/h]	
MF膜	内径	5.2 [mm]	
	有効長さ	635 [mm]	
	ろ過面積	0.0104 [m ²]	
	逆洗周期	4 [min]	
	逆洗時間	5 [sec]	
	膜入口圧力	0.1~0.2 [MPa]	流量を確認しながら適宜変更
	水量	循環水	150 [L/h]
	透過水	15~20 [L/h]	
キレート繊維ユニット			
キレート原水槽	有効容積	50 [L]	
	制御pH値	7 [-]	苛性ソーダ溶液にて制御
キレート繊維塔	内径	67 [mm]	
	有効容積	4.2 [L]	
	キレート繊維充填量	1.04 [kg-dry]	
	キレート繊維充填体積	1.62 [L]	通水終了時の実測値
	キレート繊維充填密度	0.37 [kg-dry/L-fiber]	通水終了時の実測値実測値
キレート処理水槽	通水速度	15 [L/h]	SV=9.3 L/(L-fiber·h)
	有効容積	50 [L]	
	制御pH値	7 [-]	塩酸溶液にて制御
再生			
溶離工程	1N 塩酸溶液	1.85 [L/L-fiber]	67.6 g-HCl/L-fiber
押出1工程	水道水	1.85 [L/L-fiber]	
再生工程	0.4N 苛性ソーダ溶液	1.85 [L/L-fiber]	29.6 g-NaOH/L-fiber
押出2・洗浄工程	水道水	4.6 [L/L-fiber]	
通水速度		4.5 [L/h]	SV=2.8 L/(L-fiber·h)
分析用サンプル採取量		0.3 [L]	0.185 L/L-fiber
高濃度再生廃液凝集処理	アルミニウム添加濃度	5000 [mg-Al/L]	PAC溶液を使用
	反応pH	8 [-]	苛性ソーダ溶液を使用
薬品貯槽 (再生剤を除く)	次亜塩素酸ソーダ溶液	5 [%]	有効塩素濃度として
	苛性ソーダ溶液 (MF膜ユニット)	25 [%]	
	苛性ソーダ溶液 (キレート繊維)	25 [%]	5倍希釈液を使用
	塩酸溶液	36 [%]	5倍希釈液を使用

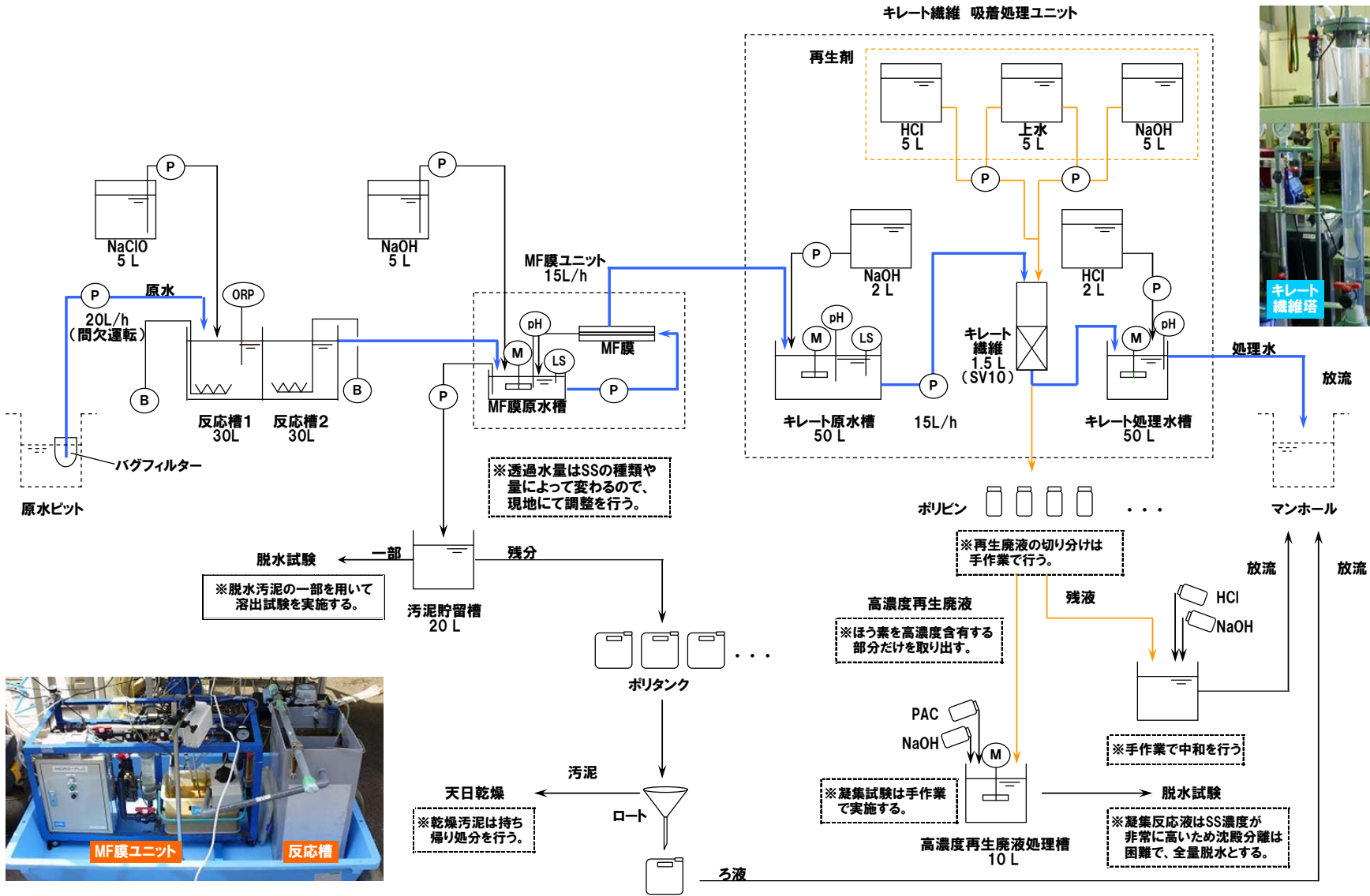


図 53 ほう素処理実証試験機フロー

表 24 ほう素処理実証試験 工程

操作・確認事項	分析項目	1日目				2日目				3日目				4日目				5日目				6日目				7日目			
		①	②	③	④	①	②	③	④	①	②	③	④	①	②	③	④	①	②	③	④	①	②	③	④				
運転状態	通水	●-----●																											
	溶離・再生																												
	溶離廃液の凝集処理																												
原水分析	現地での簡易分析	B	○				○				○				○				○				○						
	詳細分析用サンプリング	B	○				○				○				○				○				○						
膜透過水分析	現地での簡易分析	pH, B	○				○				○				○				○				○						
	詳細分析用サンプリング	pH, B, T-Fe, Mg, Ca, S-SiO ₂	○				○				○				○				○				○						
処理水分析	現地での簡易分析	pH, B		○			○	○			○	○			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
	詳細分析用サンプリング	pH, B		○			○	○			○	○			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
		SS, T-Fe, S-Fe, As, Pb, Mg, Ca, Al, S-SiO ₂		○				○				○				○				○				○					
汚泥分析	MF濃縮水（脱水試験用汚泥）サンプリング	SS		○				○				○				○				○				○					
溶離・再生凝集処理分析	溶離・再生廃液サンプリング	pH, B（それぞれ約20検体）																									○		
	凝集処理サンプリング	SS, B（Bのみ原水・残液・処理水の3検体）																									○		
投入資源	薬品使用量チェック			○				○				○				○				○				○			○		
	用水使用量チェック			○				○				○				○				○				○			○		
	電力使用量チェック			○				○				○				○				○				○			○		
環境影響ほか	汚泥発生量チェック			○				○				○				○				○				○			○		
	騒音状況チェック		○				○				○				○				○				○				○		
	臭気状況チェック		○				○				○				○				○				○				○		
	その他実施項目・状況の記録		●-----●																										

5.3.2 評価方法

(1) サンプルの採水および簡易分析

表 24 に示す工程で試験を実施した。サンプルの採取および簡易分析は各試験日の運転開始からおよそ 1、3、5 および 7 時間後の計 4 回（表中の①～④）とした。MF 膜の SS 濃縮水は、各試験日に取り出された汚泥を等量混合したものとした。分析項目の詳細を表 25 に示す。

表 25 ほう素処理装置 運転条件

測定場所	分析・測定項目	測定対象			測定目的
		原水	MF膜透過水	処理水	
現地 (簡易分析)	pH	○			石灰石による中和状態の確認
			○		制御の確認
				○	制御および放流可否の確認
	ほう素	○	○	○	主たる処理対象物質
	溶解性鉄	○		○	汚泥発生源となる物質の存在量の確認
分析機関	pH	○	○	○	制御の確認
	ほう素	○	○	○	主たる処理対象物質
	SS	○		○	
	全鉄	○	○	○	汚泥発生源となる物質の存在量の確認
	溶解性鉄	○		○	および同時に除去される排水規制物質の 処理性の確認
	砒素	○		○	
	鉛	○		○	
	アルミニウム	○		○	汚泥発生源となる物質の存在量の確認
	溶解性SiO ₂	○	○	○	汚泥発生源となる物質の存在量の確認および キレート繊維への蓄積量の把握
	カルシウム	○	○	○	
マグネシウム	○	○	○	キレート繊維への蓄積量の確認	

(2) 投入資源項目

試験実施に要した薬品、用水および電力について、ふっ素処理と同様に表 9 の内容を調査した。

(3) 環境影響項目

試験実施に伴う汚泥発生量、騒音、臭気および廃棄物（汚泥を除く）について、ふっ素処理と同様に表 10 の内容を調査した。

(4) 汚泥脱水試験および汚泥溶出試験

MF 膜からの SS 濃縮水、および再生廃液の凝集処理汚泥に対し、ふっ素処理と同様に表 11 の試験を実施した（凝集処理汚泥の溶出試験はほう素も測定項目に含めた）。

(5) その他

運転記録表への運転状況等の記録など、ふっ素処理と同様の作業を実施した。

5.4 試験結果および考察

5.4.1 新型キレート繊維の処理性能

(1) ほう素

結果を図 54、55 に示す。試験期間中、原水ほう素濃度は 9.0～11.0 mg/L で推移していた。処理水ほう素濃度は、通水量 288 BV（運転開始から 29.5 時間後）までは 0.1 mg/L 未満であり、流入したほう素はほぼ 100%吸着されていた。

通水は6日目の最後まで実施したが、終了時の処理水ほう素濃度は 7 mg/L、ほう素吸着量は 3.8 g-B/L-fiber であった。処理水ほう素濃度が原水と同レベルに達するまで通水を継続した場合、総吸着量はおよそ 4.0 g-B/L-fiber 程度と予想される。表 22 の Run 2（事前確認試験）の結果（図 51）よりも性能の低下が認められた。

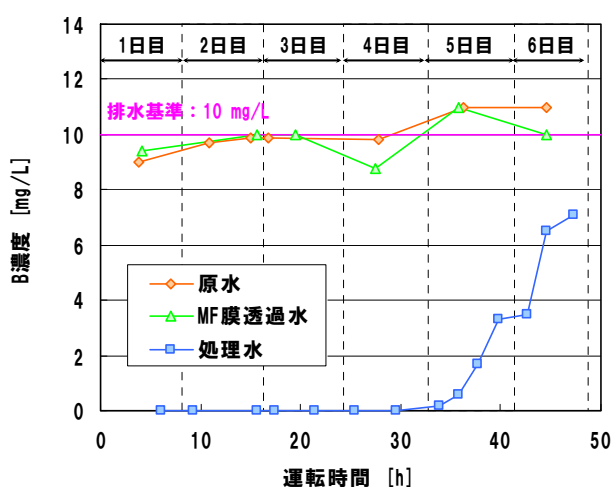


図 54 原水・処理水ほう素濃度の推移
(横軸：運転時間)

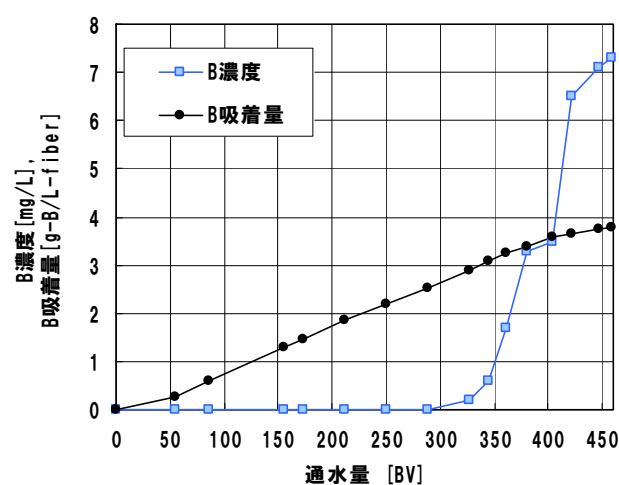


図 55 処理水ほう素濃度とほう素吸着量の推移
(横軸：通水倍率)

※通水量 459BV のデータは最終的な吸着容量を計算するための予測値

事前確認試験よりほう素吸着量が低下した理由として考えられるものを以下に列挙する。

- ・ ほう素吸着反応は原水濃度が高いほど効率的となる。事前確認試験（Run 2）はサンプル量の関係から、ほう酸試薬を追加して原水濃度を上昇させた加速試験であり、現地試験の原水濃度はその約 1/2 となったこと。
- ・ 同様の理由により「共存物質/ほう素」の存在比も約 2 倍となるため、吸着競合など悪影響を及ぼす物質の影響も約 2 倍となったこと。
- ・ 現地試験の原水ほう素濃度が低いことにより、通水量は事前確認試験の約 2 倍となったことから、析出物の割合が高くなり吸着量に影響した可能性があること。

(2) その他の排水基準項目（砒素、鉛、溶解性鉄）

図 56～58 に原水・処理水の砒素、鉛および溶解性鉄の分析結果を示す。ふっ素処理の結果と同様、これらの物質はほぼ全て定量下限値未満まで処理されていた。ふっ素処理は消石灰中和、ほう素処理は苛性ソーダ中和である点が異なるが、アルカリ添加により原水中の鉄などが不溶化し、MF 膜により分離されて処理されたものと考えられる。

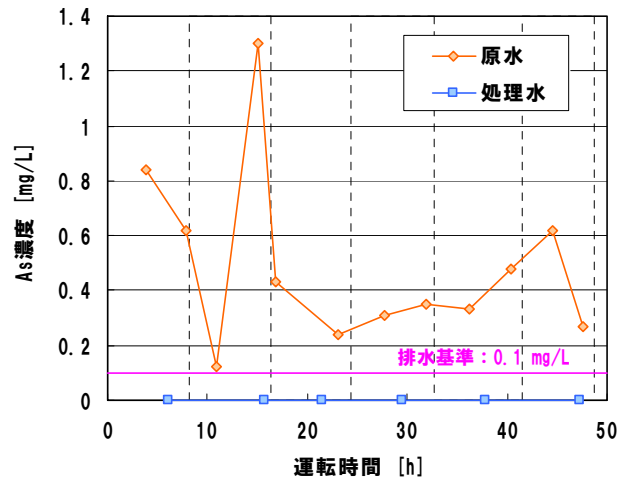


図 56 砒素濃度の推移

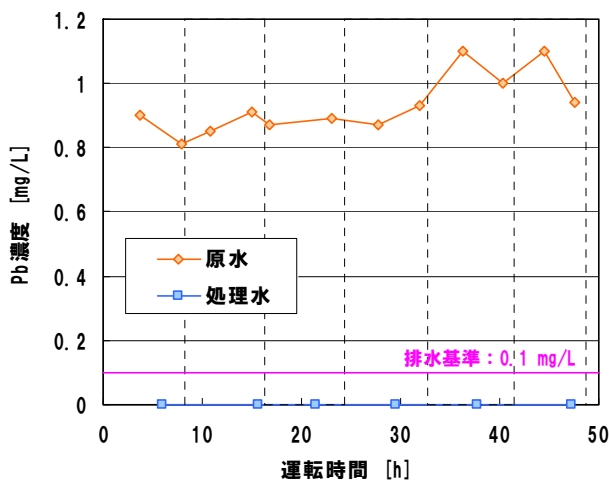


図 57 鉛濃度の推移

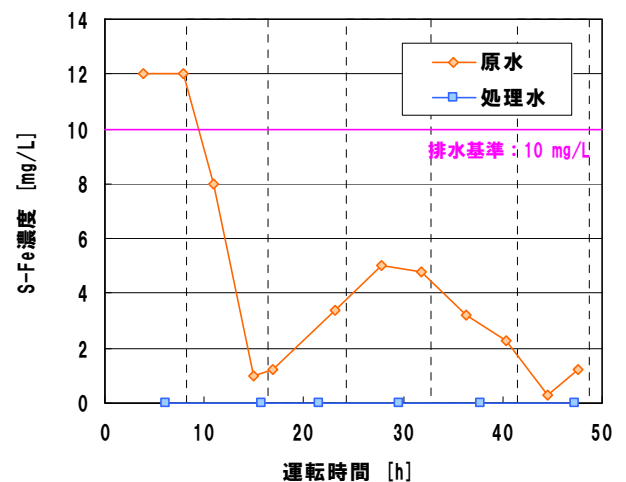


図 58 溶解性鉄濃度の推移

(3) キレート繊維への蓄積が懸念される物質

図 59～61 に溶解性シリカ、マグネシウムおよびカルシウムの分析結果を示す。後述の通り、再生時の分析結果からキレート繊維にカルシウムやシリカが沈着していたことが判明したが、少量であったためか、本分析結果からはっきりとした傾向は認められなかった（再生廃液の分析結果からシリカの吸着量を計算すると、原水中溶解性シリカのうち 1 mg/L 程度が吸着していたことになる。）。

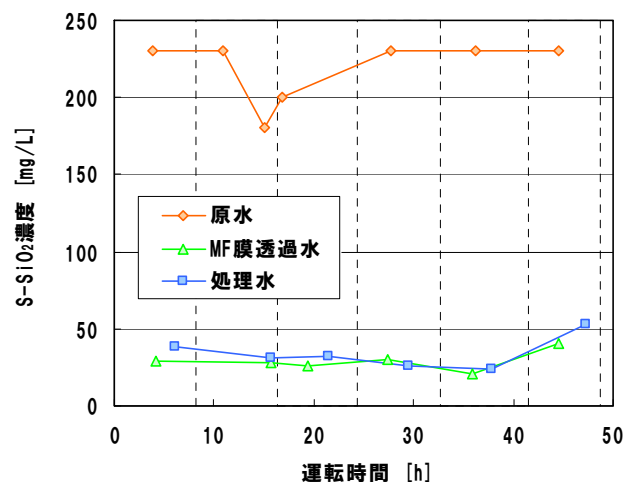


図 59 溶解性シリカ濃度の推移

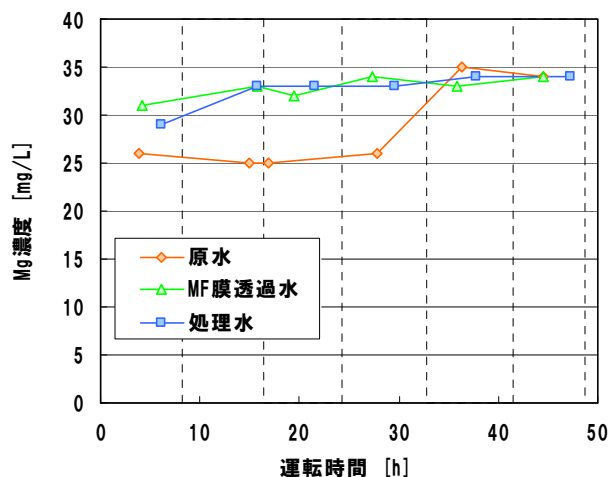


図 60 マグネシウム濃度の推移

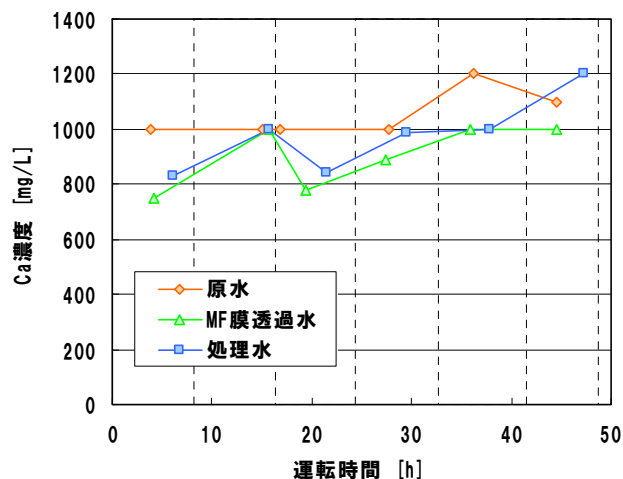


図 61 カルシウム濃度の推移

(4) 汚泥源と成り得る物質

図 62 の通り、処理水 SS 濃度はほとんど検出されなかった。図 63、64 の通り、全鉄およびアルミニウムの処理水濃度は 1 mg/L 以下であり、MF 膜ユニットではほぼ完全に除去されている。溶解性シリカは前述した通り、原水濃度が数百 mg/L であったのに対し、MF 膜透過水およびキレート繊維処理水では数十 mg/L まで低下しており、これもふっ素処理と同様、鉄やアルミニウムと共に沈して除去されたものと考えられる (図 59)。

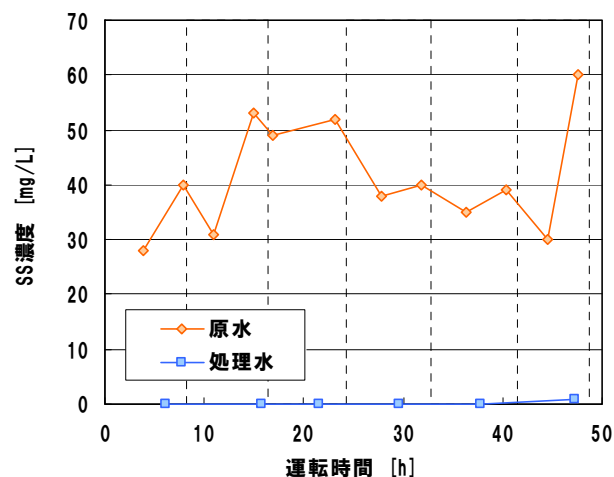


図 62 SS 濃度の推移

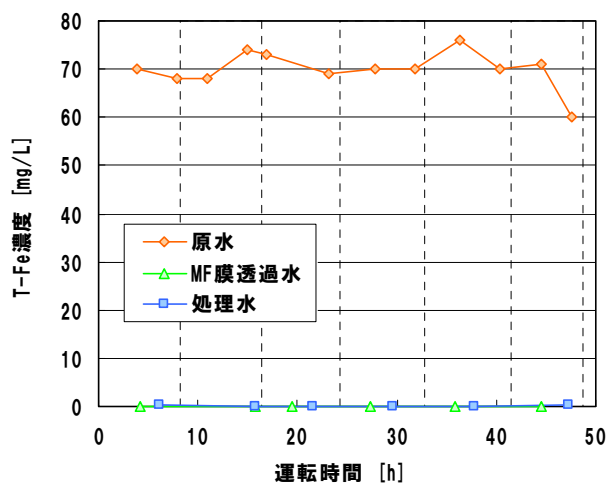


図 63 全鉄濃度の推移

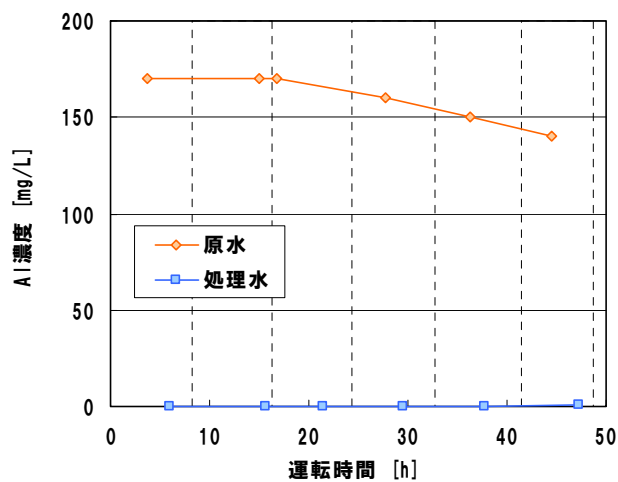


図 64 アルミニウム濃度の推移

(5) pH

図 65 の通り、キレート繊維の通水によって pH が若干上昇するが、排水基準を逸脱するほどではなかった。

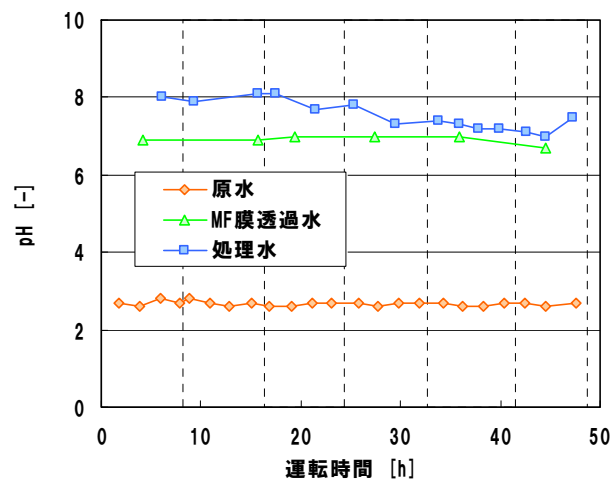


図 65 pH の推移

5.4.2 新型キレート繊維の再生（脱着）性能

(1) ほう素溶離率と高濃度再生廃液の取り出しについて

図 66 に再生工程の結果を示す。塩酸の通液開始から 1.3 BV 以降、pH の低下とともにほう素濃度が急激に上昇し、最大時に約 2900 mg/L に達した。その後は低下して 4.4 BV 時点で 10 mg/L 以下となった。通液 7 BV 以降の pH 上昇は、その後の苛性ソーダの通液に由来するものである。

ほう素溶離率は累積で 98.5% に達し、吸着したほう素のほぼ全てが溶離したことが確認された。

試験現場で実施した再生廃液ほう素濃度の簡易分析結果から、高濃度再生廃液の取り出し範囲は 1.85 BV（図 66 に示す緑色の範囲）とし、凝集処理の対象とした。

高濃度再生廃液のほう素濃度は 1500 mg/L であり事前の予測値よりやや低くなった。これは事前確認試験より吸着量が低下したことと、切り分け範囲がより広がったことに起因する。

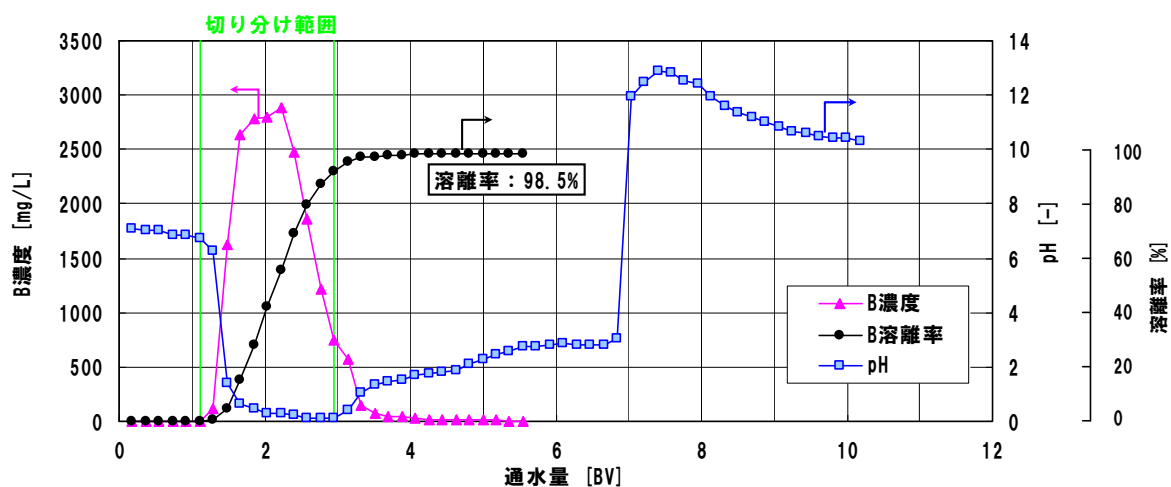


図 66 再生廃液のほう素濃度、pH、ほう素溶離率

(2) キレート繊維への蓄積が懸念される物質の挙動

図 67 に再生工程におけるほう素、溶解性シリカ、カルシウム、マグネシウムおよび pH の推移を示す。事前確認試験の結果（図 52）より塩酸通液による pH の低下が鈍く、それに伴ってほう素も 3 BV 以降まで検出されている。事前確認試験よりも堆積物による塩酸消費量が増加した可能性が高い。

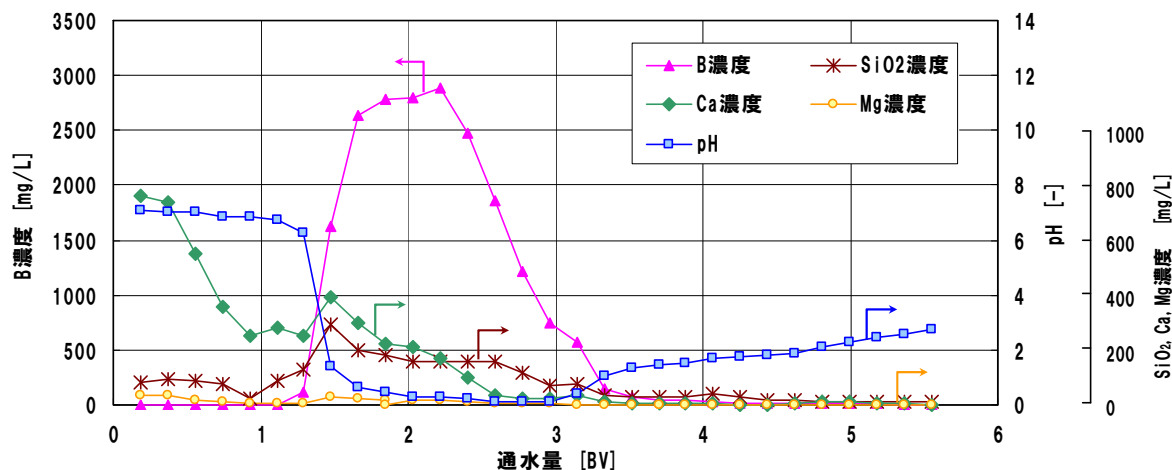


図 67 再生工程における pH とほう素、シリカ、カルシウム、マグネシウム濃度の推移

通水終了時点でキレート繊維層上部に白色の層（図 68）が堆積していたが、塩酸の通液時に懸念していた炭酸ガスの発生は認められなかった。通水 pH を 7 としたことで炭酸カルシウムはほとんど生成しなかったと考えられる。しかし塩酸の通液により堆積物は溶解したため、酸で溶解する物質が存在していたことになる。

図 67 に示す通り、塩酸通液による pH 低下とともにカルシウムとシリカの溶解が認められた。データを注意深く見ると、シリカ濃度の増減の傾向はカルシウム・ほう素両方の増減の傾向を合計したように見受けられる。従って、沈着物はカルシウムとシリカが結合したもの（カルシウムシリケート水和物等）と考えられ、塩酸通液の初期段階で溶解してカルシウム、シリカ濃度が上昇したものと推定される。また後半段階では単独で吸着していたシリカがほう素とともに溶離したものと推定され、シリカはほう素に対する吸着競合物質である可能性がある。

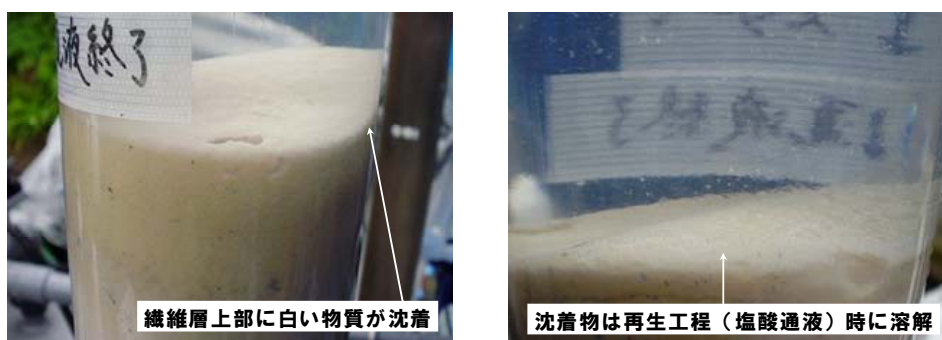


図 68 繊維層上部の堆積物

5.4.3 高濃度再生廃液の凝集処理

高濃度再生廃液のほう素濃度は 1500 mg/L であり、アルミニウム塩により凝集処理するとほう素濃度は 430 mg/L となった（表 26）。また、再生廃液から高濃度再生廃液を除いた部分（残液）のほう素濃度は 25 mg/L であった。

表 26 高濃度再生廃液の処理

サンプル	B濃度	水量		備考
	[mg/L]	[BV]	[L]	
高濃度再生廃液 ^{※1}	1500	3	1.9	
高濃度再生廃液の凝集処理水 ^{※2}	430	-	-	
残液 ^{※3}	25	13.5	8.3	
混合液（※2+※3）	98.6	16.5	10.2	「※1の水量=※2の水量」とみなして算出

5.4.4 投入資源の量および環境影響項目

表 27 にほう素処理試験で投入した資源の量を示す。

また、表 28 に試験実施に伴う環境への影響調査の結果を示す。試験期間中、環境への大きな影響は無かった。

表 27 投入資源項目の結果

項目		使用量 (7日間合計)		使用量 (排水1m ³ あたり) ※1	
薬品	次亜塩素酸ソーダ	有効塩素5%液	0.39 [L]	有効塩素12%液	0.20 [kg/m ³]
	苛性ソーダ	25%液	2.3 [L]	25%液	2.5 [kg/m ³]
	塩酸	36%液	0.0090 [L]	36%液	0.010 [kg/m ³]
	PAC	Al ₂ O ₃ 10%液	0.24 [L]	Al ₂ O ₃ 10%液	0.26 [kg/m ³]
用水 (※2)	薬品溶解・希釈		0.20 [L]		0.00027 [m ³ /m ³]
電力			21 [kwh]		28 [kwh/m ³]

※1 処理水量 (744 L) より算出

※2 希釈薬品使用量より算出

表 28 投入資源項目の結果

項目	結果	
MF膜SS濃縮水	7日間合計	排水1m ³ あたり ※1
	Dry換算	0.31 [kg-DS] 0.42 [kg-DS/m ³]
	脱水後 (含水率: 64%)	0.86 [kg] 1.2 [kg/m ³]
汚泥発生量	7日間合計	排水1m ³ あたり ※1
	Dry換算	0.045 [kg-DS] 0.060 [kg-DS/m ³]
	脱水後 (含水率: 75%)	0.18 [kg] 0.24 [kg/m ³]
騒音	静か	
臭気	なし	

※1 処理水量 (744 L) より算出

5.4.5 汚泥の脱水試験・溶出試験

(1) MF 膜から排出される SS 濃縮水

表 29 に MF 膜から取り出した汚泥の脱水試験、および溶出試験結果を示し、図 69 に汚泥の外観を示す。汚泥の主成分は、原水および処理水の分析結果から、水酸化アルミニウム、水酸化鉄およびシリカと考えられる。

脱水試験結果を図 70、71 に示す。ろ過性および脱水性は良好で、得られた脱水ケーキの剥離性も良好であった。脱水ケーキの含水率は 64% であった。

脱水ケーキの溶出試験結果から、砒素および鉛は 0.01 mg/L 未満であり安定な状態で存在していることが確認された。

表 29 汚泥発生量と脱水試験・溶出試験結果 (MF 膜 SS 濃縮水)

項目	7日間 合計	単位	試験日毎の結果						
			9/4	9/5	9/6	9/7	9/8	9/9	
SS濃縮水量	44	[L]	11	7	6	6.5	7.5	5.5	
濃縮SS濃度	7200 ^{※1}	[mg/L]	3100	6100	7500	6900	10000	13000	
汚泥発生量 (Dry換算)	0.31	[kg-DS]	0.034	0.043	0.045	0.045	0.075	0.072	
汚泥含水率 (脱水後)	64	[%]	-	-	-	-	-	-	
汚泥発生量 (脱水後)	0.86	[kg]	-	-	-	-	-	-	
溶出試験結果		砒素	<0.01	[mg/L]	-	-	-	-	-
		鉛	<0.01	[mg/L]	-	-	-	-	-

※1 試験日毎の結果から算出した数値

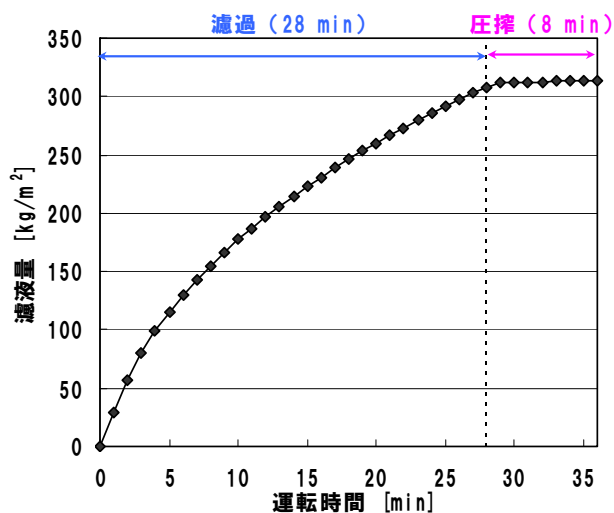


図 70 ろ過および圧搾による累積濾液量の推移
(ろ過工程：0.4 MPa、圧搾工程：0.7 MPa)



図 69 MF 膜から排出された SS 濃縮水 (脱水試験前)

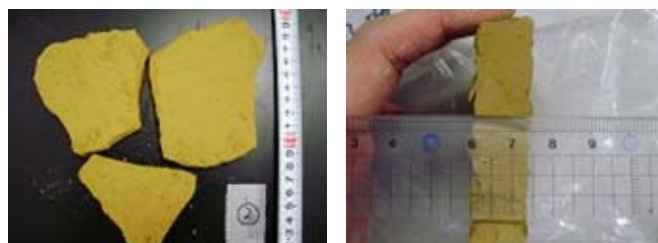


図 71 脱水ケーキ (脱水試験後・含水率 64%)

(2) 高濃度再生廃液の凝集処理汚泥

表 30 に高濃度再生廃液の凝集処理で発生した汚泥の脱水試験、および溶出試験結果を示し、図 72 に汚泥の外観を示す。汚泥の主成分は、水酸化アルミニウムにほう素が吸着したものと考えられる。汚泥発生量は事前確認試験結果からの予測値から大きな差は無かった。

脱水試験結果を図 73、74 に示す。脱水汚泥の含水率は 75%であった。水酸化アルミニウムは比較的脱水しにくく、一般的なフィルタープレスでは 80%程度までしか脱水できないが、本法で生成する汚泥は脱水前の時点で SS 濃度が高いため、70%程度まで脱水できることが分かっている。今回、75%とやや高くなった理由は、汚泥量が非常に少なかったためフィルタープレスのろ室内に十分な量の汚泥を供給できず、均等に圧力を加えることが出来なかったためと考えられる（実際に、図 73 に示すようにろ過時間 1.5 min で脱水前の汚泥が全て消費され、厚みのある脱水ケーキが得られなかった（図 74））。

脱水ケーキの溶出試験の結果から、砒素および鉛は 0.01 mg/L 未満であり安定な状態で存在していることが確認された。一方ほう素は 64 mg/L の溶出が認められた。表 26 より、脱水ケーキ中 75%を占める水分の中には 430 mg/L のほう素が溶解しており、そのほう素に起因する検出分は 30~40 mg/L と推定されるため、64 mg/L のうち 30 mg/L 程度は水酸化アルミニウムに吸着したほう素が溶出したものと考えられる。

表 30 汚泥発生量と脱水試験・溶出試験結果（高濃度再生廃液の凝集処理汚泥）

項目	結果	単位
汚泥発生量（脱水前スラリー）	2.4	[L]
汚泥SS濃度	19000	[mg/L]
汚泥発生量（Dry換算）	0.045	[kg-DS]
汚泥含水率（脱水後）	75	[%]
汚泥発生量（脱水後）	0.18	[kg]
溶出試験結果	ほう素	64 [mg/L]
	砒素	<0.01 [mg/L]
	鉛	<0.01 [mg/L]

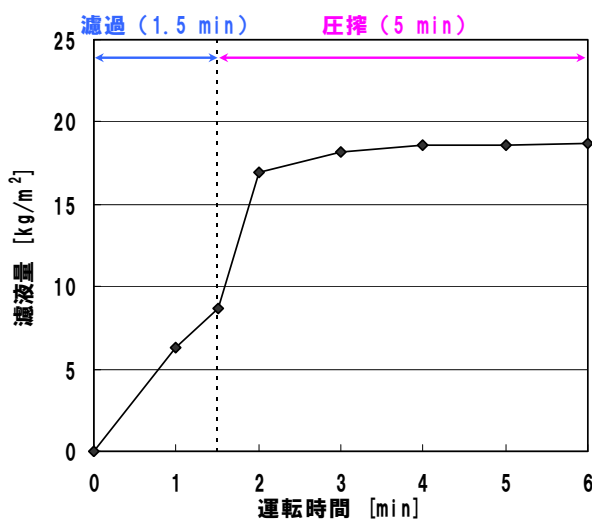


図 73 ろ過および圧搾による累積濾液量の推移
（ろ過圧力：0.4 MPa、圧搾圧力：0.7 MPa）



図 72 再生廃液の凝集処理汚泥（脱水試験前）



図 74 脱水ケーキ（脱水試験後・含水率 75%）

5.5 コスト試算結果

ふっ素処理と同様にプラント規模の設備構築を想定したコスト試算を行った。

玉川温泉排水は鉄、アルミニウム、シリカ等の濃度が高く、発生する汚泥のほとんどが原水中に含まれる成分に由来することや、原水ほう素濃度が低いこと等、平均的な温泉から乖離した点が多いため、試算は以下3パターンで行うこととした。

- (1) 玉川温泉排水の処理： 実証試験結果を反映して計算した（処理能力 100 m³/d）。
- (2) 平均的な温泉排水の処理： 表2のデータ、および過去の当社実験データから推定して試算した（処理能力 100 m³/d、1,000 m³/d の2ケース）。ただし原水ほう素濃度のみ 50 mg/L とした。
- (3) 高濃度の温泉排水の処理： 原水ほう素濃度を 500 mg/L とし、処理水濃度を 10 mg/L、100 mg/L の2条件で試算した（処理能力は両ケースとも 100 m³/d）。なおほう素以外の成分は平均的な温泉排水と同等とした。

稼働時間は 24 h/d×365 d/年で統一した。

想定フローを図75、試算結果を表31～33に示す。

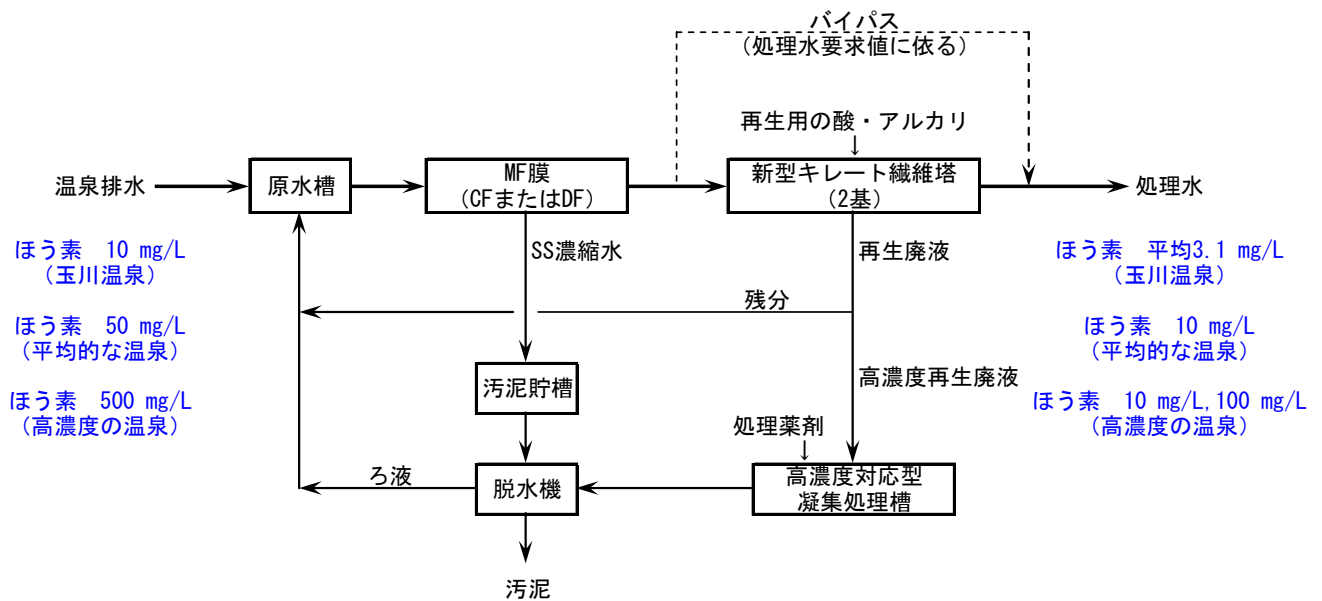


図75 ほう素排水処理 コスト試算想定フロー

表 31 コスト試算結果（玉川温泉排水， 原水ほう素：10 mg/L ⇒ 処理後：3.1 mg/L）

項目※1	使用量または発生量 排水1m ³ あたり	想定単価	ランニングコスト[円]		概算 イニシャルコスト※3	概算 設置スペース
			排水1m ³ あたり	1年あたり		
NaClO（有効Cl ₂ 12%）	0.2 kg/m ³	80 円/kg	16	584,000	8,000万円	150 m ²
25%苛性ソーダ	2.5 kg/m ³	20 円/kg	50	1,825,000		
35%塩酸	0.01 kg/m ³	60 円/kg	0.6	21,900		
10%PAC	0.26 kg/m ³	80 円/kg	21	759,200		
薬品溶解・希釈用水	0.00027 m ³ /m ³	200 円/m ³	0.05	1,971		
MF膜濃縮水（含水率64%）	1.2 kg/m ³	15 円/kg	18	638,750		
再生廃液処理汚泥（含水率75%）	0.24 kg/m ³	15 円/kg	3.6	131,400		
電力※2	2.0 kWh/m ³	12 円/kWh	24	876,000		
合計			133 円	489 万円		

※1 上記以外にキレート繊維の補充およびMF膜の交換・廃棄費用が必要となる。原水性状や稼動状況にもよるが目安として、年間300万円となる（材料費のみ）。

※2 実証試験では28 kWh/m³の電力を使用した。小型の試験装置では効率が悪く電力消費量が多くなるため、プラント規模での想定使用量を用いて計算した。

※3 基礎工事、1次側設備工事を除いた金額。立地条件や気象条件によっては建屋工事や配管保温工事が別途必要となる場合がある。

リースによりイニシャルコストが不要となる場合あり（ただしリース会社による審査のクリアが必要）。その場合のリース金額は目安として年間1,000万円となる（10年リースを想定）。

※玉川温泉排水処理のコスト試算についての補足

試験機と実際のプラントとでは以下2点が異なる。

- 1) 実証試験は新型キレート繊維塔を1塔としたが、実際の設備では直列2塔として1塔目が完全に破過するまで通水するケースが多い。その場合は、1塔目の破過が近づき出口のほう素濃度が上昇しても、余力のある2塔目で除去され処理水質は常に低濃度に保たれる。
- 2) 図75のように、ほう素が数百 mg/L 含まれる脱水ろ液は原水槽に返送し、再度新型キレート繊維で処理するのが標準であるが、現地試験では脱水ろ液を取り出す段階までしか行っていない。

従って厳密には、実証試験結果（実測値）に基づくランニングコストは、図75のフローを反映したものにはならないことになる。従って表31は、試験結果を正確に反映させるため、処理水ほう素濃度は実測値を用いるとともに、脱水ろ液も原水槽ではなく処理水に移送するものとして計算を行った（処理水濃度は計算上、平均3.1 mg/Lとなる）。

表 32 コスト試算結果（平均的な温泉排水、原水ほう素：50 mg/L ⇒ 処理後：10 mg/L）

項目※1	使用量または発生量 排水1 m ³ あたり	想定単価		ランニングコスト[円]				概算 イニシャルコスト※2	概算 設置スペース
		100 m ³ /d	1,000 m ³ /d	排水1 m ³ あたり		1年あたり			
				100 m ³ /d	1,000 m ³ /d	100 m ³ /d	1,000 m ³ /d		
25%苛性ソーダ	3.3 kg/m ³	20 円/kg	15 円/kg	67	50	2,431,920	18,236,528	・ 100 m ³ /d : 8,000 万円	・ 100 m ³ /d : 150 m ²
35%塩酸	1.3 kg/m ³	25 円/kg	20 円/kg	32	25	1,151,735	9,211,903		
10%PAC	2.4 kg/m ³	25 円/kg	20 円/kg	61	49	2,217,648	17,738,284		
薬品溶解・希釈用水	0.07396 m ³ /m ³	200 円/m ³	200 円/m ³	15	15	539,891	5,357,195	・ 1,000 m ³ /d : 3.5 億円	・ 1,000 m ³ /d : 700 m ²
汚泥（含水率70%）	2.3 kg/m ³	15 円/kg	10 円/kg	35	23	1,282,165	8,546,565		
電力	2.0 kWh/m ³	12 円/kWh	12 円/kWh	24	24	876,000	8,760,000		
合計				233 円	186 円	850 万円	6,785 万円		

※1 上記以外にキレート繊維の補充およびMF膜の交換・廃棄費用が必要となる。原水性状や稼動状況にもよるが目安として、100 m³/dの場合は年間300万円、1,000 m³/dの場合は年間2,000万円となる（材料費のみ）。

※2 基礎工事、1次側設備工事を除いた金額。立地条件や気象条件によっては建屋工事や配管保温工事が別途必要となる場合がある。

リースによりイニシャルコストが不要となる場合あり（ただしリース会社による審査のクリアが必要）。その場合のリース金額は目安として、100 m³/dの場合は年間1,000万円、1,000 m³/dの場合は年間4,400万円となる（10年リースを想定）。

表 33 コスト試算結果（高濃度の温泉排水、原水ほう素：500 mg/L ⇒ 処理後：10 mg/L・100 mg/L）

項目※1	使用量または発生量		想定単価	ランニングコスト[円]				概算 イニシャルコスト※2	概算 設置スペース
	排水1m ³ あたり			排水1m ³ あたり		1年あたり			
	500 → 10mg/L	500 → 100mg/L		500 → 10mg/L	500 → 100mg/L	500 → 10mg/L	500 → 100mg/L		
25%苛性ソーダ	40.8 kg/m ³	29.5 kg/m ³	15 円/kg	612	442	22,353,234	16,145,681	・ 500→ 10 mg/L : 3 億円	・ 500→ 10 mg/L : 350 m ²
35%塩酸	13.7 kg/m ³	9.6 kg/m ³	20 円/kg	275	191	10,020,182	6,989,046		
10%PAC	33.2 kg/m ³	23.0 kg/m ³	20 円/kg	663	460	24,214,143	16,797,374		
薬品溶解・希釈用水	0.873 m ³ /m ³	0.613 m ³ /m ³	200 円/m ³	175	123	6,369,770	4,473,861	・ 500→100 mg/L : 2.5 億円	・ 500→100 mg/L : 300 m ²
汚泥（含水率70%）	28.5 kg/m ³	19.8 kg/m ³	10 円/kg	285	198	10,388,895	7,229,146		
電力	2.0 kWh/m ³	2.0 kWh/m ³	12 円/kWh	24	24	876,000	876,000		
合計				2,033 円	1,439 円	7,422 万円	5,251 万円		

※1 上記以外にキレート繊維の補充およびMF膜の交換・廃棄費用が必要となる。原水性状や稼動状況にもよるが目安として、両条件とも年間1,000万円程度となる（材料費のみ）。

※2 基礎工事、1次側設備工事を除いた金額。立地条件や気象条件によっては建屋工事や配管保温工事が別途必要となる場合がある。

リースによりイニシャルコストが不要となる場合あり（ただしリース会社による審査のクリアが必要）。その場合のリース金額は目安として、500→10 mg/Lでは年間3,800万円、500→100 mg/Lでは年間3,100万円となる（10年リースを想定）。

6. 試験写真

- 試験機外観と設置作業



- 試験機設置場所
(左：設置前、右：撤去後)



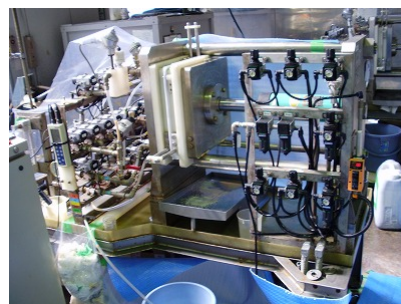
- ふっ素処理の採水
(左：排水原水、右：処理水)



- 検討委員会による視察



- 脱水試験



7. 参考文献

- 1) 玉川温泉公式ガイドブック (秋田文化出版)
- 2) 玉川温泉ホームページ <http://www.tamagawa-onsen.jp/>
- 3) 新玉川温泉ホームページ <http://www.shintamagawa.jp/>
- 4) ぶなの森玉川温泉 湯治館そよ風ホームページ <http://www.tamagawaonsen.jp/>
- 5) 国土交通省東北地方整備局 玉川ダム管理所ホームページ
<http://www.thr.mlit.go.jp/tamagawa/index2.html>
- 6) (財)日本ダム協会 ダム便覧ホームページ
<http://damnet.or.jp/cgi-bin/binranB/TPage.cgi?id=171>
- 7) 村上悠紀雄 温泉資源の利用とその課題, 健康と温泉 FORUM' 89 記念誌, pp. 82-93 (1989)
- 8) 岩崎岩次; 玉川温泉 (秋田県) はどこからくるか, 温泉科学, 第 42 巻第 3 号, pp. 127-138 (1992)
- 9) 吉池雄蔵; 秋田県玉川温泉の化学成分の経年変化, 温泉工学会誌, 第 30 巻 (創立 50 周年特集号), pp. 54-63 (2006)
- 10) 和田祐司, 池田憲一; 特許 3169899 号
- 11) 和田祐司; フッ素含有排水の高度処理法, 科学と工業, 第 76 巻第 11 号, pp. 557-564 (2002)
- 12) 和田祐司; フッ素・ホウ素排水の各種処理技術, 環境浄化技術, 第 7 巻第 1 号, pp. 23-29 (2008)
- 13) 和田祐司; 排水中ホウ素・フッ素の法規制・除去・処理技術, 化学装置, 第 52 巻第 8 号, pp. 68-79 (2010)
- 14) 和田祐司, 志村則子, 森俊輔; 最新のフッ素処理技術/最新のホウ素処理技術, 配管技術, 第 53 巻第 3 号, pp. 114-125 (2011)
- 15) 和田洋六; 造水の技術, pp. 325-327 (地人書館)
- 16) 和田洋六; ポイント解説 水処理技術, pp. 236-239 (東京電機大学出版局)
- 17) 横山拓史, 樽谷俊和; 鉄質沈殿物中のシリカ, 温泉科学, 第 30 巻第 2 号, pp. 75-83 (1979)
- 18) 後藤克己, 田口茂, 藤岡美幸, 沢田英子, 三上章子; 空気酸化法による鉄の除去に及ぼすケイ酸の妨害作用について, 水処理技術, 第 21 巻第 2 号, pp. 117-122 (1980)
- 19) 恵藤良弘, 朝田裕之; 新規健康項目に追加されたホウ素の対策, 用水と廃水, 第 41 巻第 10 号, pp. 53-58 (1999)
- 20) 森田博和; キレート繊維を用いた排水処理・回収技術 ホウ素含有排水の処理ならびに工程排水からのレアアース回収技術, 配管技術, 第 53 巻第 3 号, pp. 58-62 (2011)
- 21) 和田祐司, 松上俊行, 志村則子; 特開 2011-218338
- 22) 日本フィルター(株) MICRO-FLO カタログ <http://www.nihon-filter.com/pdf/MICRO-FLO.pdf>

— 以上 —