

①表紙

5RFb-1201

2012~2014年度 15,045,000円

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

②研究体制

研究代表者

東北大学大学院工学研究科 亀田知人

＜研究者実数＞計1名、＜所属機関実数＞計1機関

③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、石鹼、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。

現在の処理方法と問題点

1) 凝集沈殿法

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、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加
- pH7付近が最適
- コロイド状 CaF_2 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

ふっ素排水処理技術の新規開発が望まれている

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、ほう素及びびふっ素
の処理に適用するプロセスを開発する。

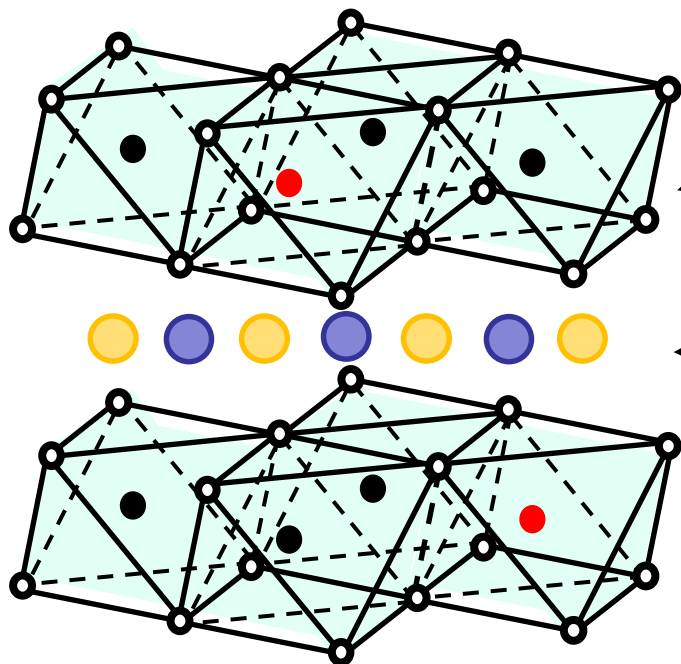
マグネシウム化合物

- ・マグネシウム-アルミニウム系層状複水酸化物(Mg-Al LDH)
- ・マグネシウム-アルミニウム酸化物(Mg-Al酸化物)
- ・酸化マグネシウム(MgO)

組成式



x : Al/(Mg + Al)モル比、 A^{n-} : n 価のアニオン



ホスト層:

ブルーサイト $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の Mg^{2+} の一部を Al^{3+} で置換することにより生ずる正電荷八面体層

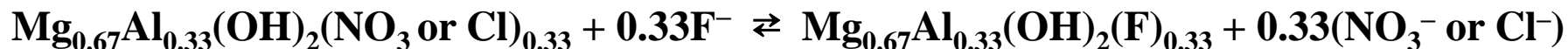
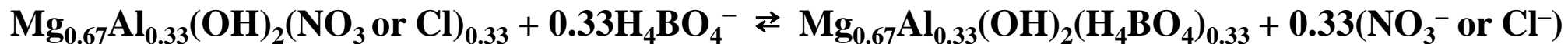
ゲスト層(層間):

ホスト層の正電荷を補償するアニオンと層間水から成る



Mg-Al LDH は、層間にアニオンを吸着する

Mg-Al LDHによるホウ酸イオン(H_4BO_4^-)及びフッ化物イオン(F^-)の吸着の理論式

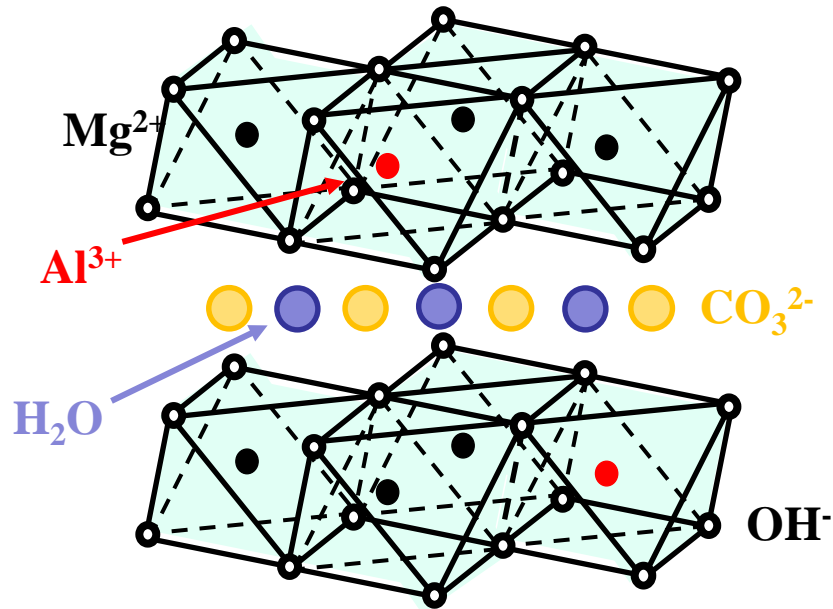


Mg-Al酸化物

Mg-Al酸化物の生成



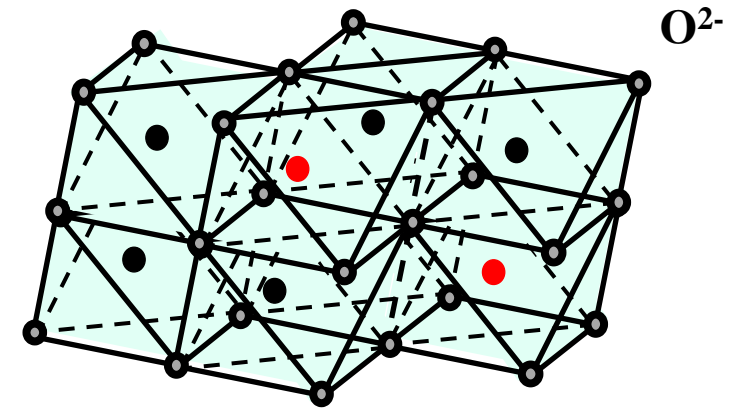
Mg-Al LDH



400~800 °C

CO₃²⁻, 水

Mg-Al酸化物

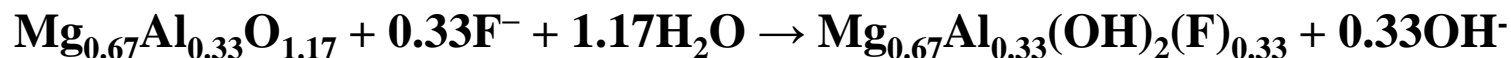
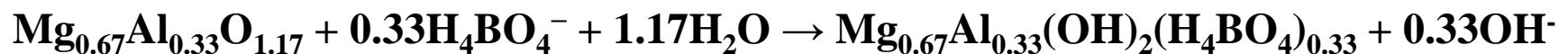


再生反応



再生したMg-Al LDHの層間にアニオンを捕捉する

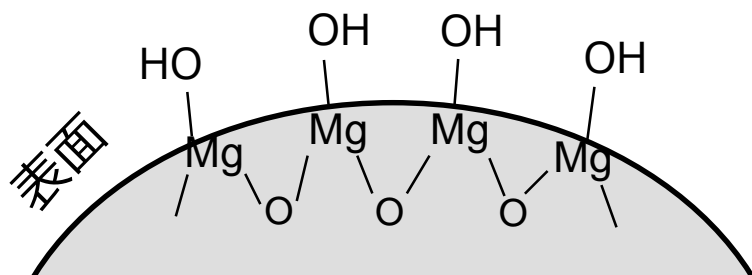
Mg-Al酸化物によるホウ酸イオン(H₄BO₄⁻)及びフッ化物イオン(F⁻)の吸着の理論式



- ①金属酸化物表面は水和反応によって表面水酸基が生成
- ②表面水酸基は溶液のpHが金属酸化物の等電点よりも低いと、プロトンが付加
- ③アニオンとの間に静電引力が働くことでアニオン吸着能をもつ

MgOの等電点:pH 12.4¹⁾

①



②, ③

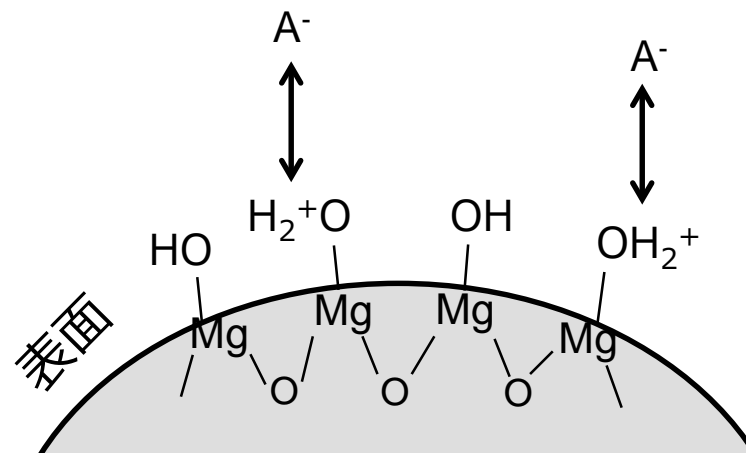


図 MgO表面の水和層

1)George A. Parks, *Chem. Rev.*, 65(2), 177-198(1965)

④本研究により得られた 主な成果

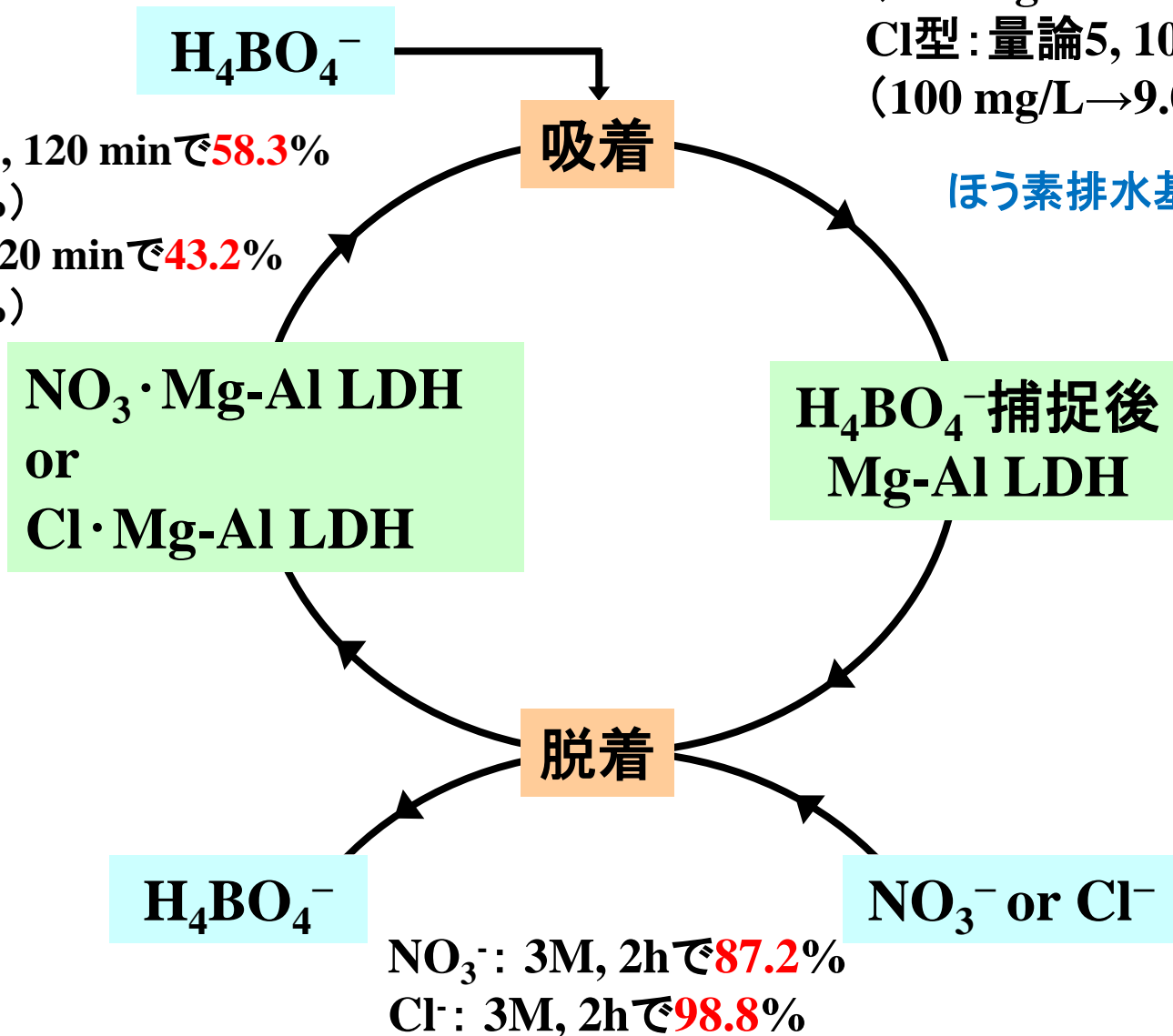
Mg-Al LDHを利用するほう素処理プロセス

NO₃型: 量論 3, 10 min で**96.6%**
(100 mg/L → 3.4 mg/L)
Cl型: 量論 5, 10 min で**91.0%**
(100 mg/L → 9.0 mg/L)

ほう素排水基準 (10 mg/L) を達成

再生LDH

NO₃型: 量論 1, 120 min で**58.3%**
(再生前 69.9%)
Cl型: 量論 1, 120 min で**43.2%**
(再生前 55.6%)



Mg-Al LDHを利用するふっ素処理プロセス

NO₃型: 量論 3, 60 min で**94.8%**
(100 mg/L → 5.2 mg/L)

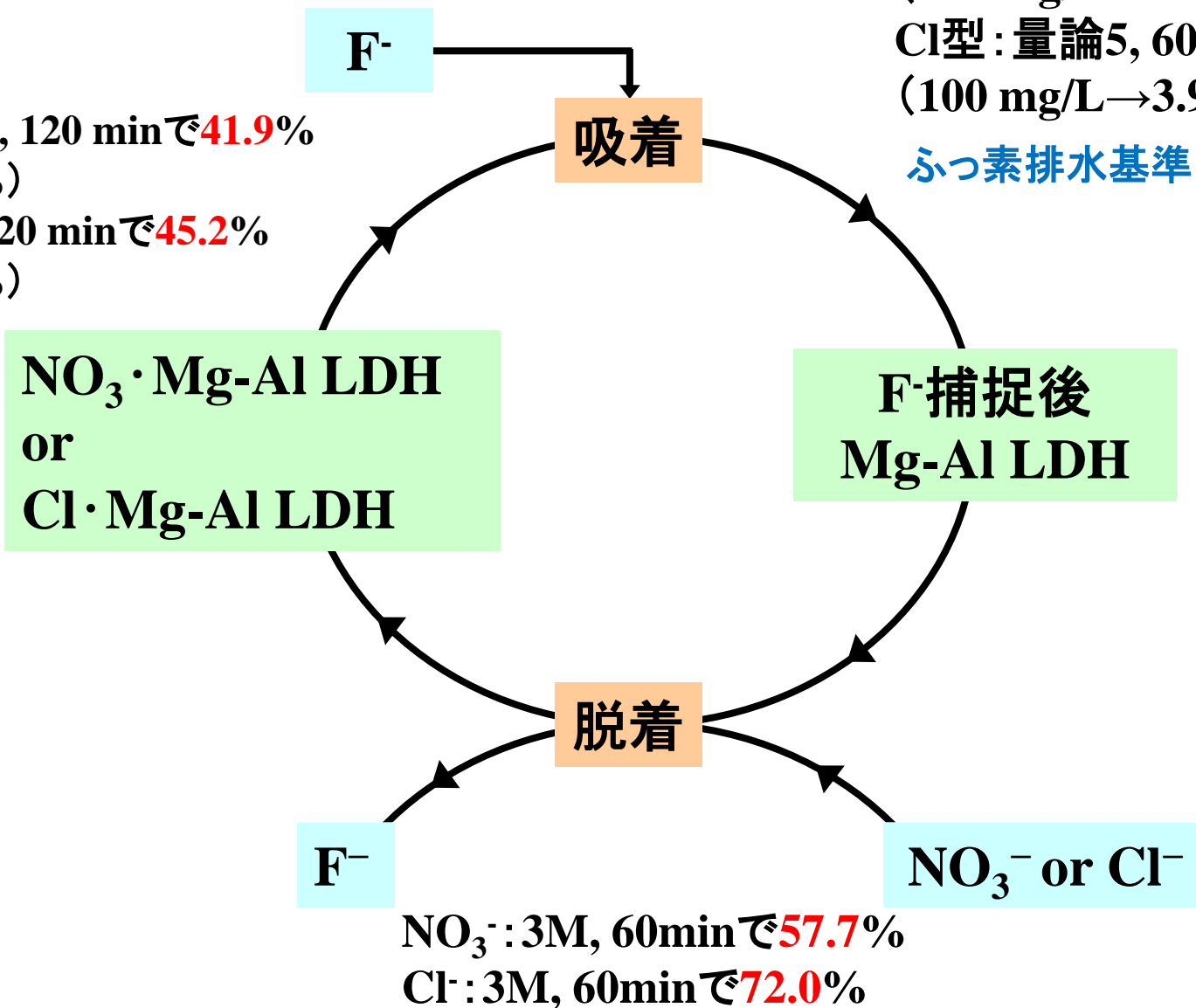
Cl型: 量論 5, 60 min で**96.1%**
(100 mg/L → 3.9 mg/L)

ふっ素排水基準 (8 mg/L) を達成

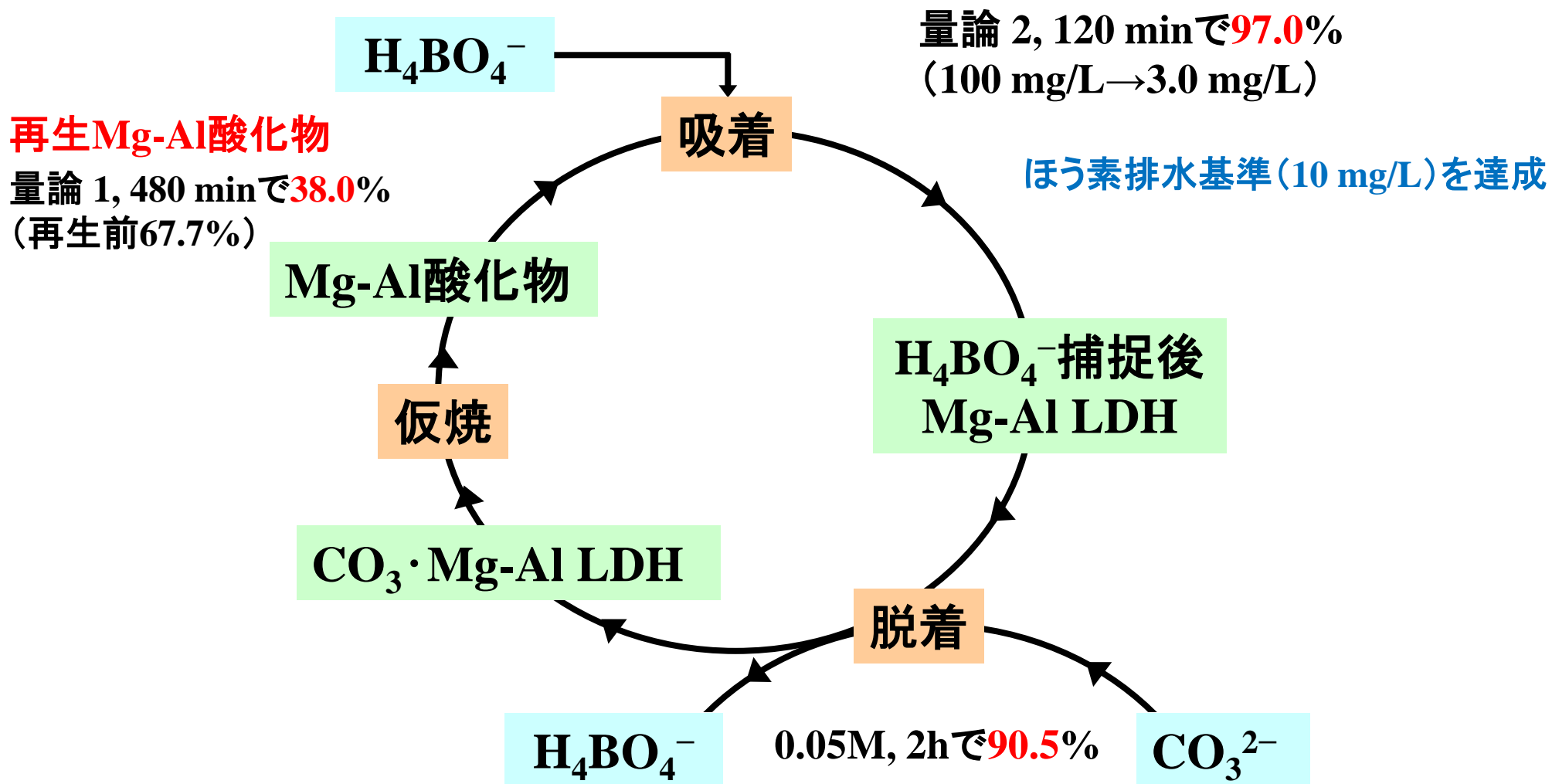
再生LDH

NO₃型: 量論 1, 120 min で**41.9%**
(再生前 64.6%)

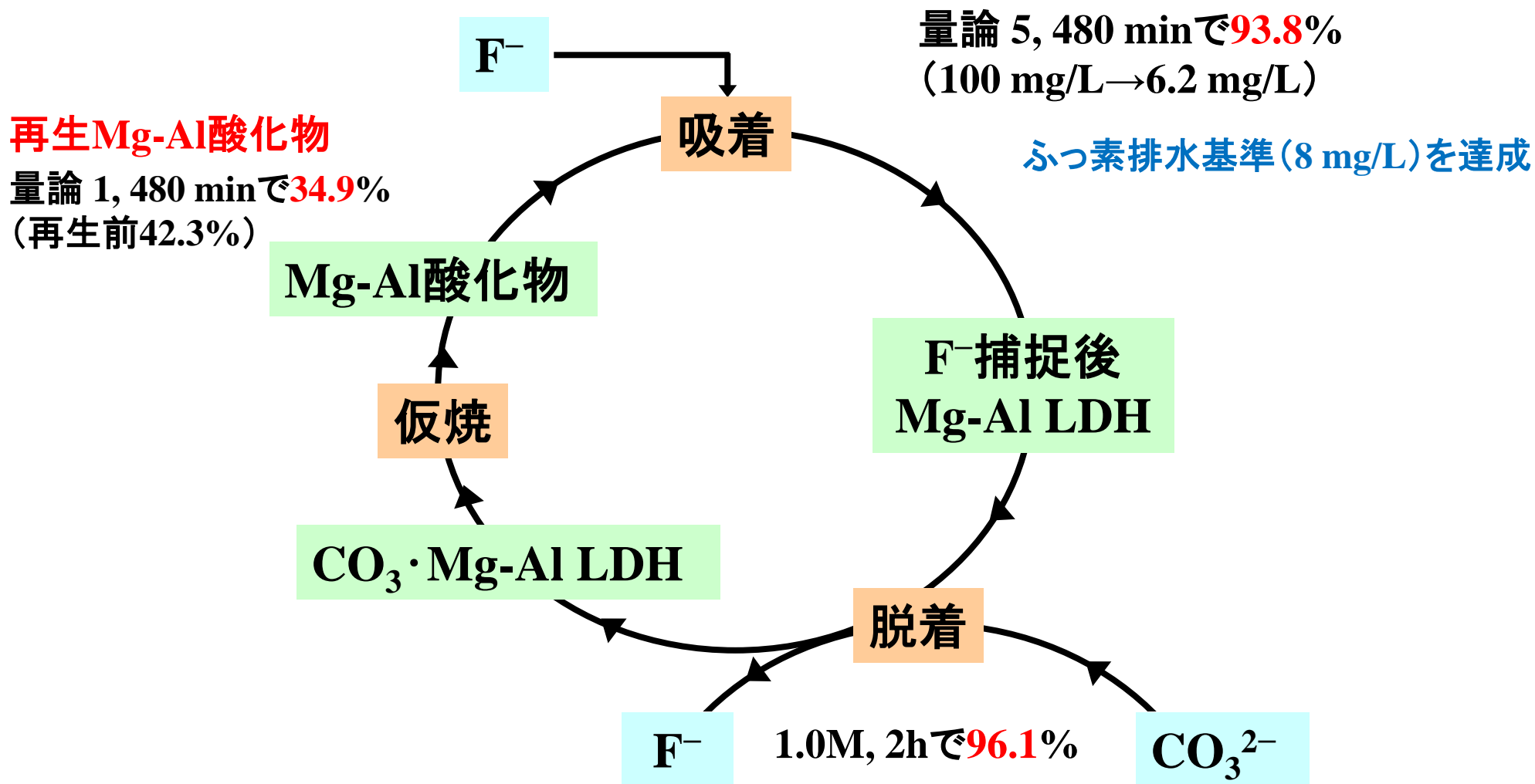
Cl型: 量論 1, 120 min で**45.2%**
(再生前 56.1%)



Mg-Al酸化物を利用するほう素処理プロセス



Mg-Al酸化物を利用するふっ素処理プロセス



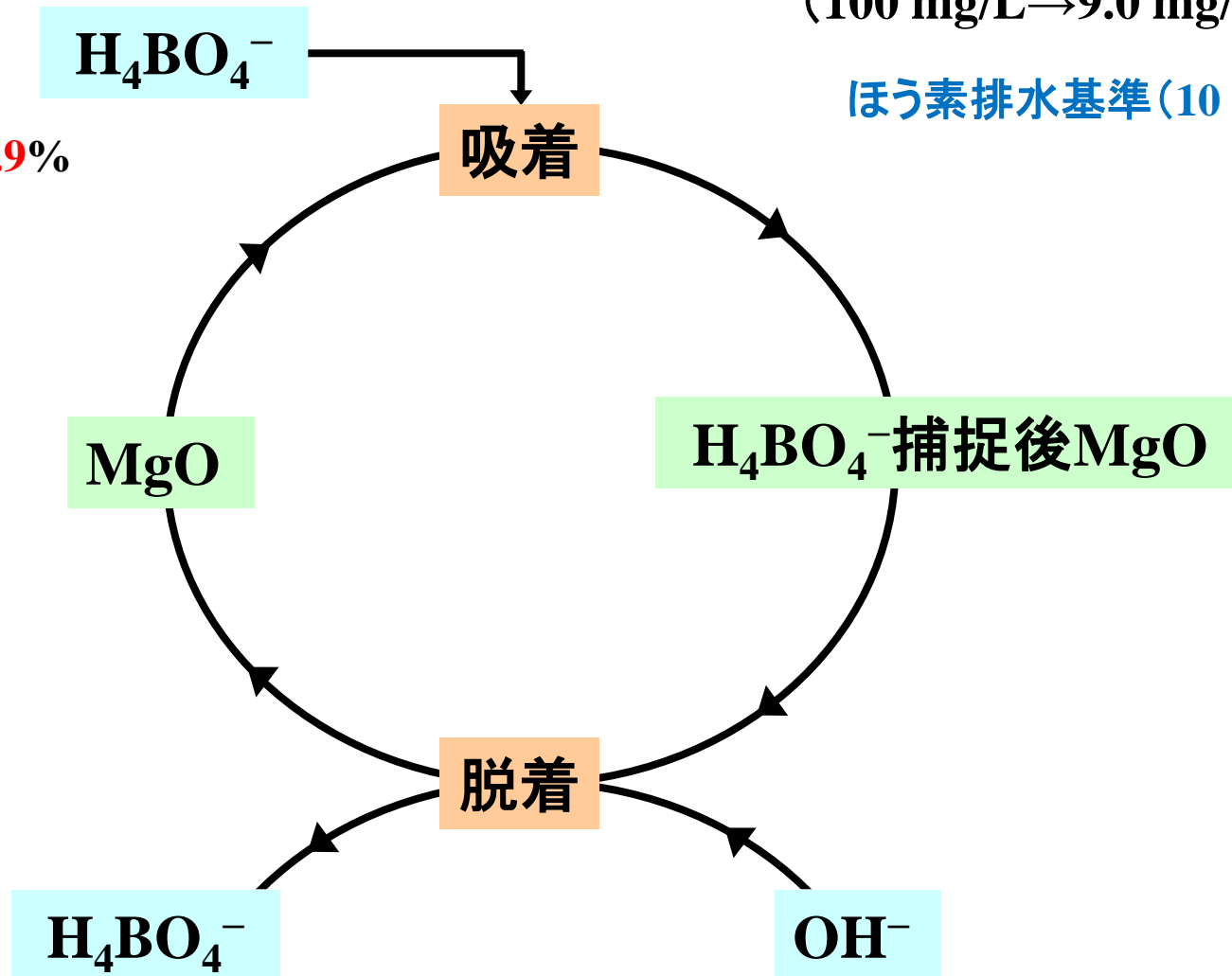
MgOを利用するほう素処理プロセス

Mg/B=50, 48 hで**91.0%**
(100 mg/L→9.0 mg/L)

ほう素排水基準(10 mg/L)を達成

再生MgO

Mg/B=30, 48 hで**42.9%**
(再生前88.9%)

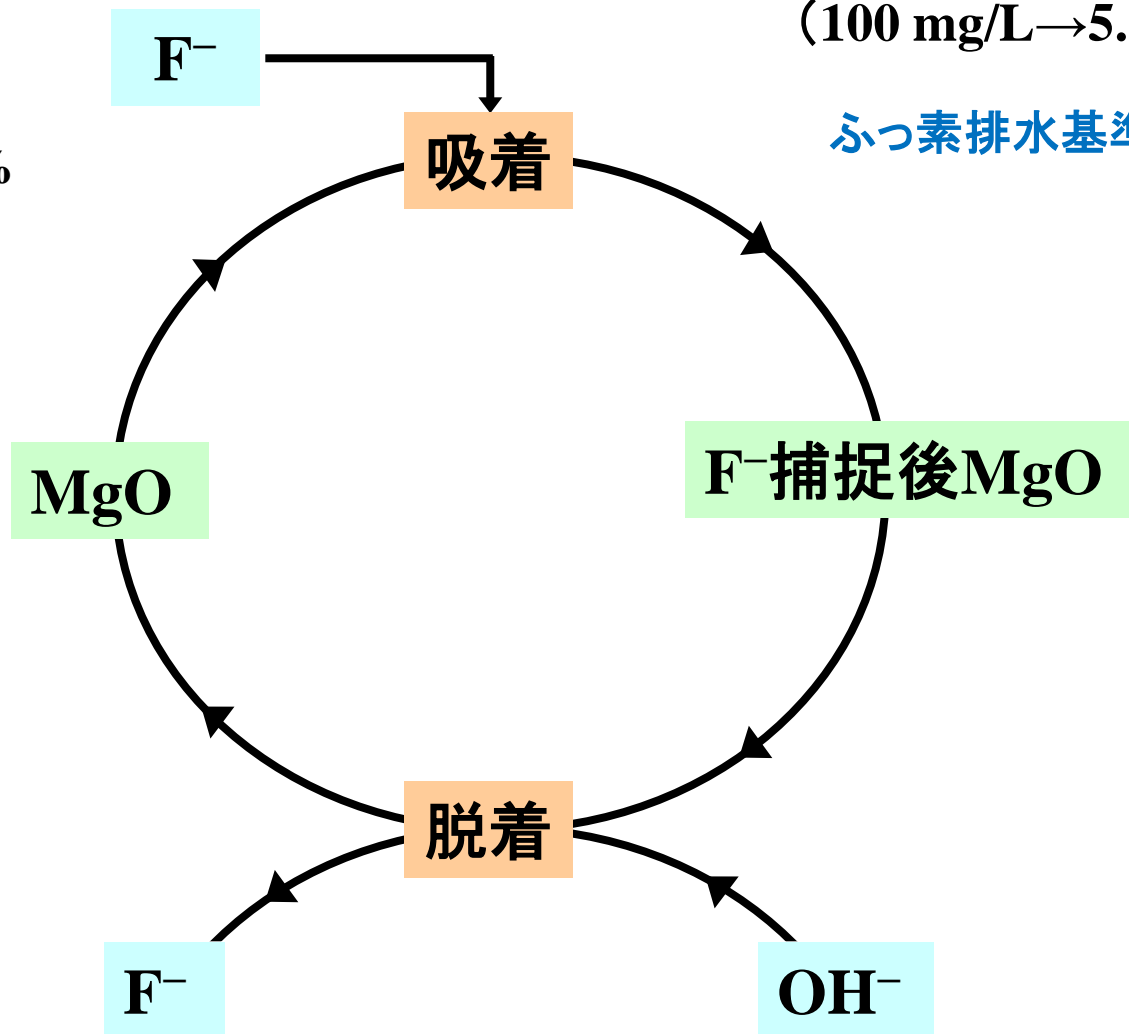


OH⁻: 1M, 12hで**70.3%**

MgOを利用するふっ素処理プロセス

Mg/F=10, 48 hで**94.2%**
(100 mg/L→5.8 mg/L)

ふっ素排水基準(8 mg/L)を達成



再生 MgO

Mg/F=10, 48 hで**71.1%**
(再生前94.2%)

OH^- : 1M, 24hで**27.2%**

Mg化合物によるほう素及びふっ素の最大吸着容量 q_m

Mg-Al LDH、Mg-Al酸化物、MgOのほう素除去はLangmuir式に一致

Table ほう素最大吸着容量

q_m [mmol/g]

| NO ₃ ·Mg-Al LDH | Cl·Mg-Al LDH | Mg-Al酸化物 | MgO | 活性炭 ¹⁾ | イオン交換樹脂 ²⁾ |
|----------------------------|--------------|----------|------|-------------------|-----------------------|
| 3.38 | 3.81 | 7.39 | 21.5 | 0.133 | 0.317 |

Mg-Al LDH、Mg-Al酸化物、MgOのふっ素除去はLangmuir式に一致

Table ふっ素最大吸着容量

q_m [mmol/g]

| NO ₃ ·Mg-Al LDH | Cl·Mg-Al LDH | Mg-Al酸化物 | MgO | Al ₂ O ₃ ³⁾ | ゼオライト(F-9) ⁴⁾ |
|----------------------------|--------------|----------|------|--|--------------------------|
| 3.30 | 3.22 | 2.96 | 3.98 | 0.86 | 2.10 |

MgOはほう素及びふっ素最大吸着容量が高いが、吸着に時間を要するため、Mg-Al LDH及びMg-Al酸化物を用いて、処理コストを概算し、実排水の処理を検討した。

1) Rajakovic, L. V., Ristic, M. D., 1996. *Carbon* 34 (6), 769-774.

2) Kabay, N., Yilmaz, I., Yamac, S., Samatya, S., Yuksel, M., Yuksel, U., Arda, M., Saglam, M., Iwanaga, T., Hirowatari, K., 2004. *React. Funct. Polym.* 60, 163-170.

3) Ku, Y., Chiuo, H. M., 2002. *Water Air Soil Pollut.* 133, 349-361.

4) Onyango, M. S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E. C., Matsuda, H., 2004. *J. Colloid Interface Sci.* 279, 341-350.

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

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 | p.11c.f.LDH性能低下 最適条件考慮 | 量論 2, 480 min | p.13c.f.LDH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 |

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 +硫バン法 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 | p.12c.f.LDH性能低下 最適条件考慮 | 量論 5, 480 min | p.14c.f.LDH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 |
|----------|------|---|------|---|------|

ほう素及びふっ素排水(模擬排水)1m³当たりにおける処理コスト概算まとめ

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。

ふっ素処理 現行法(CaF₂+硫酸バンド法)に対して

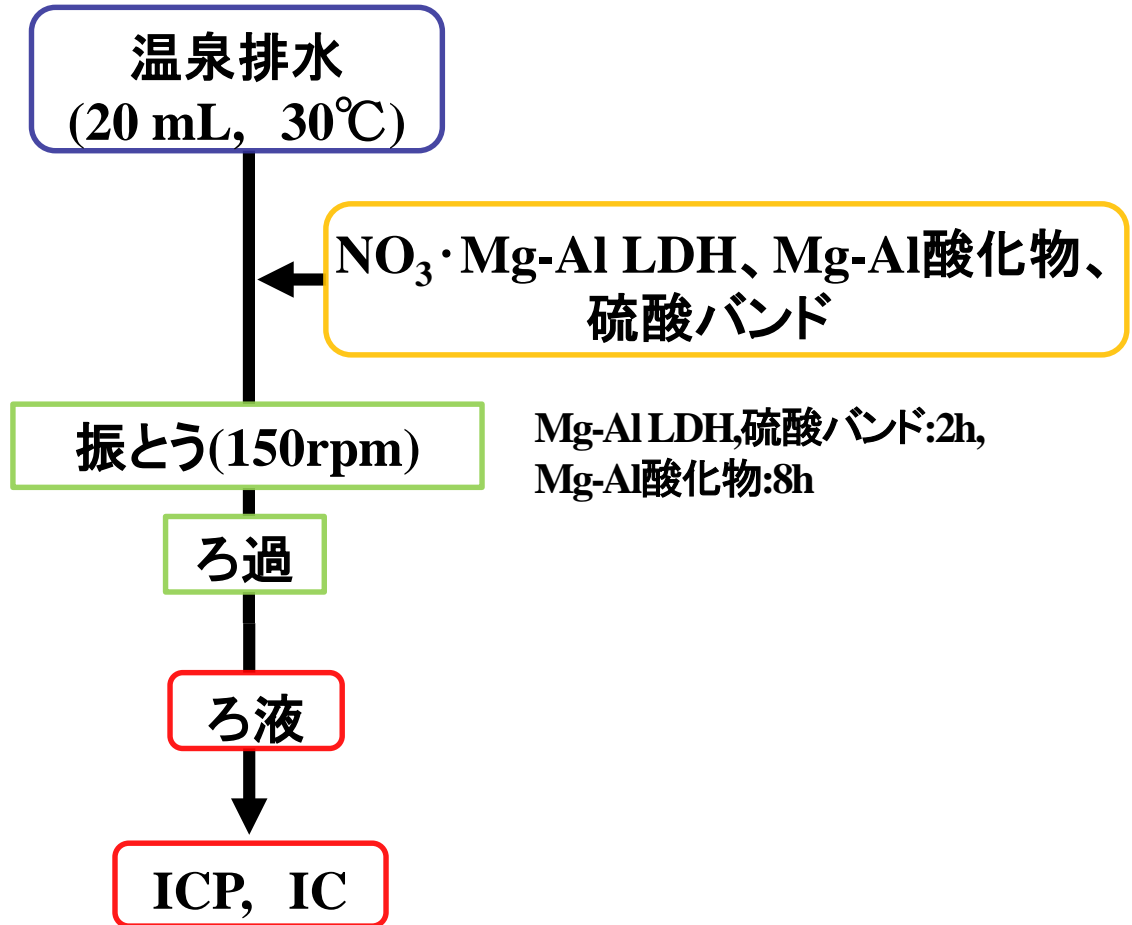
| | 処理コスト(薬剤費+汚泥埋立費) | 汚泥生成量 |
|-------------|------------------|-------|
| Mg-Al LDH | 1.31倍 | 0.64倍 |
| 再生Mg-Al LDH | 1.69倍 | 0倍 |
| Mg-Al酸化物 | 2.94倍 | 0.94倍 |
| 再生Mg-Al酸化物 | 3.74倍 | 0倍 |

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。

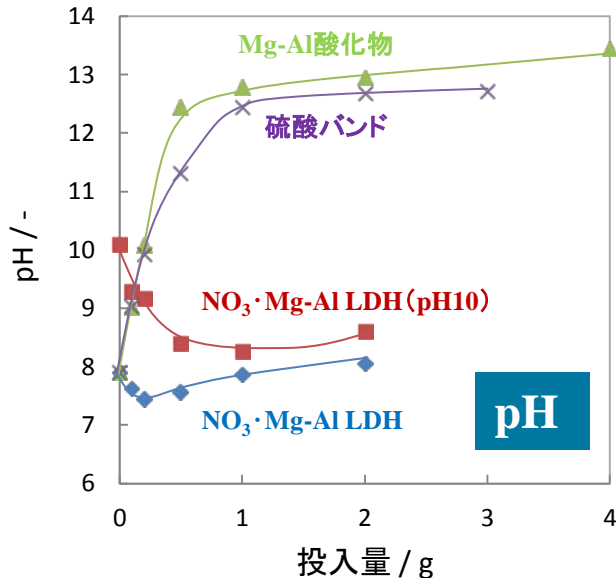
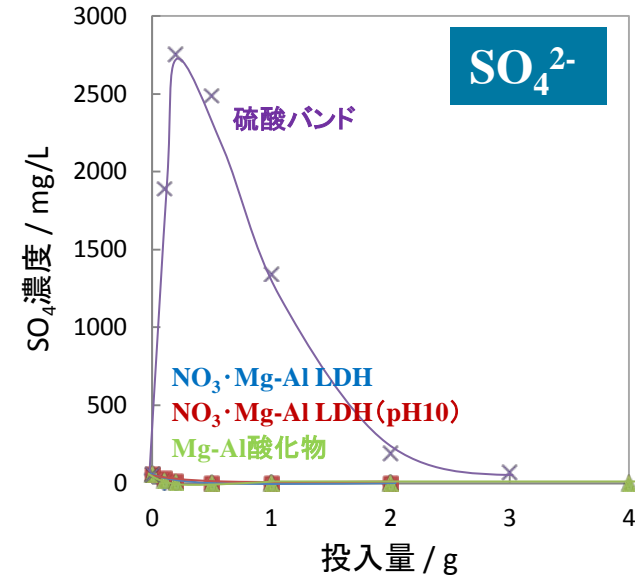
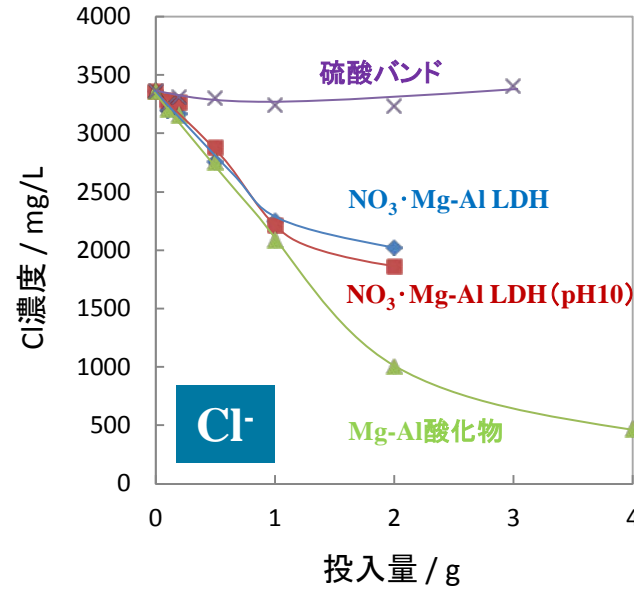
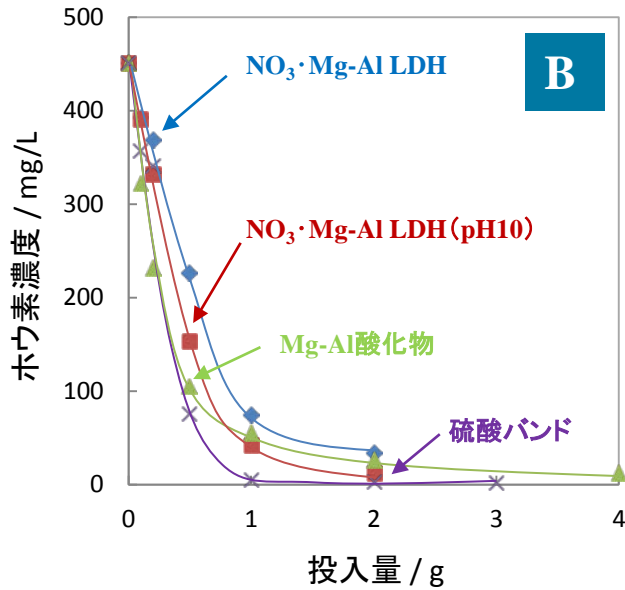
排水濃度

| 温泉排水 | |
|-----------------|------|
| 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 |

実験方法



B濃度、Cl⁻濃度、SO₄²⁻濃度、pHの経時変化



- 投入量の増加と共に、ほう素濃度が低下した。
- Mg-Al LDH、Mg-Al酸化物の方が、硫酸バンドよりもほう素除去に要する投入量が多かった。
→Cl⁻、SO₄²⁻も除去するためである。
- Mg-Al LDHの場合、反応後の溶液は中性であった。

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

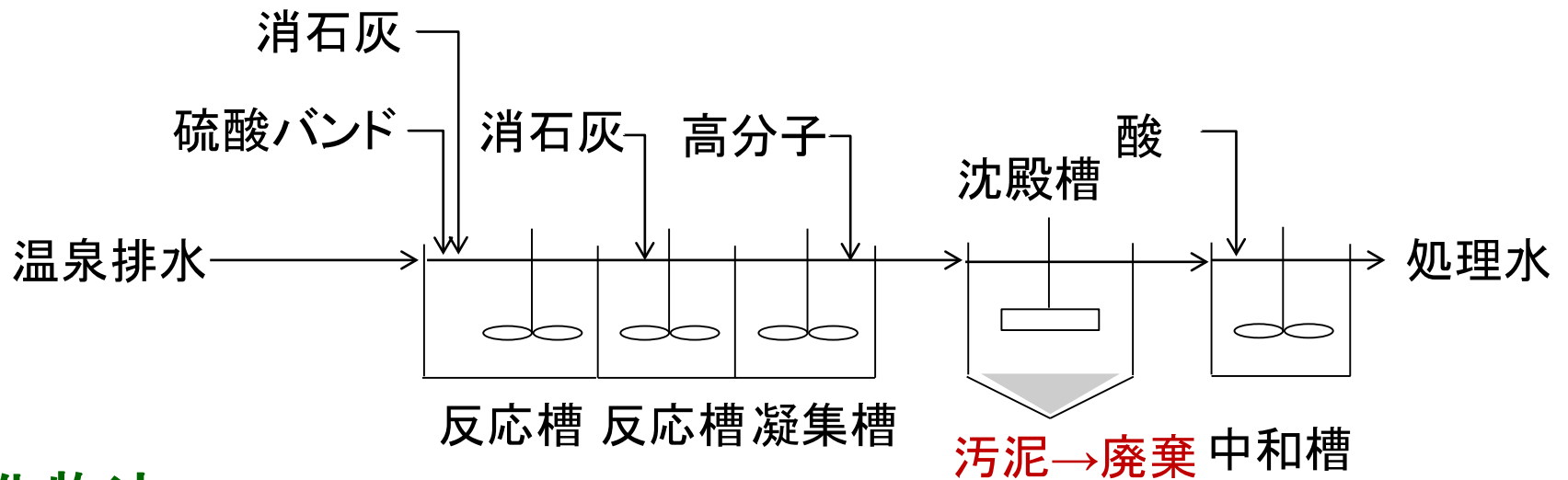
※薬剤費¹⁾及び汚泥の埋立費用¹⁾のみを仮定

¹⁾NECファシリティーズ株式会社、
化学装置, 8, 68 (2010)

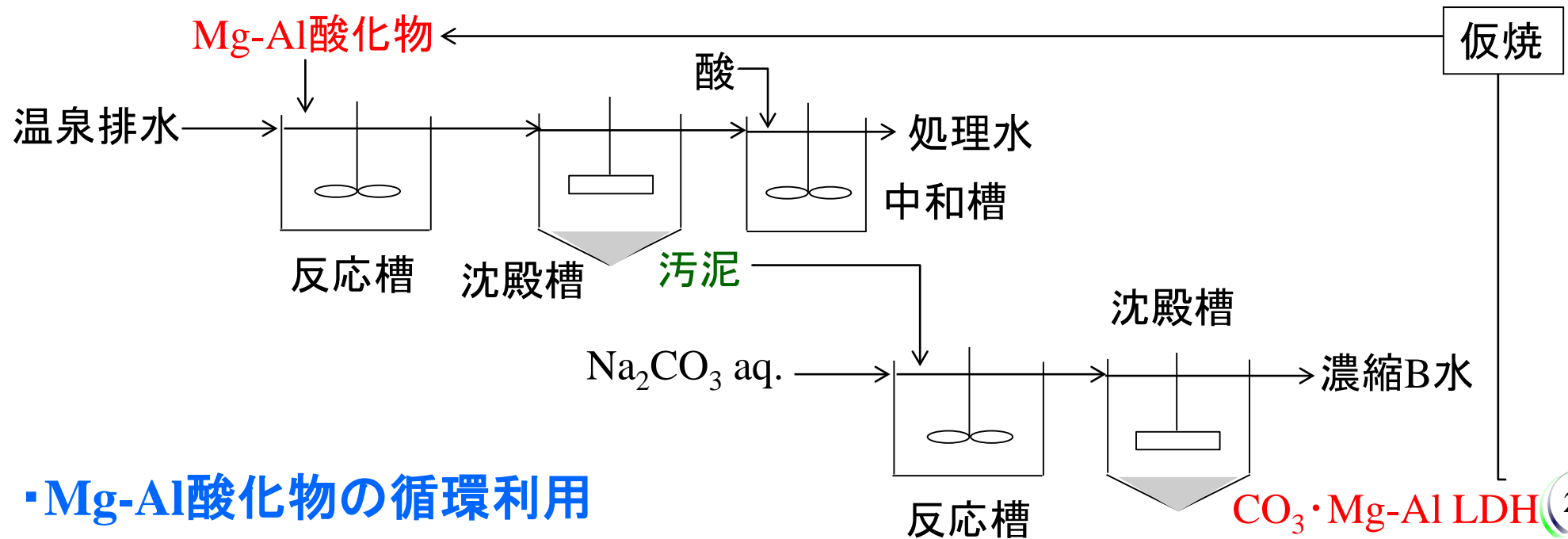
| | Mg-Al LDH | 再生Mg-Al LDH | Mg-Al酸化物 | 再生Mg-Al酸化物 | 硫バン法 ¹⁾ |
|-----------------|-----------|----------------------------|----------|----------------------------|--------------------|
| 原水B濃度mg/L | 450 | 450 | 450 | 450 | 450 |
| 処理B濃度mg/L | 11.1 | (11.1) | 25.8 | (25.8) | 4.6 |
| (費用/円) | | p.11c.f.LDH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 |

温泉排水処理プロセス

従来法



Mg-Al酸化物法

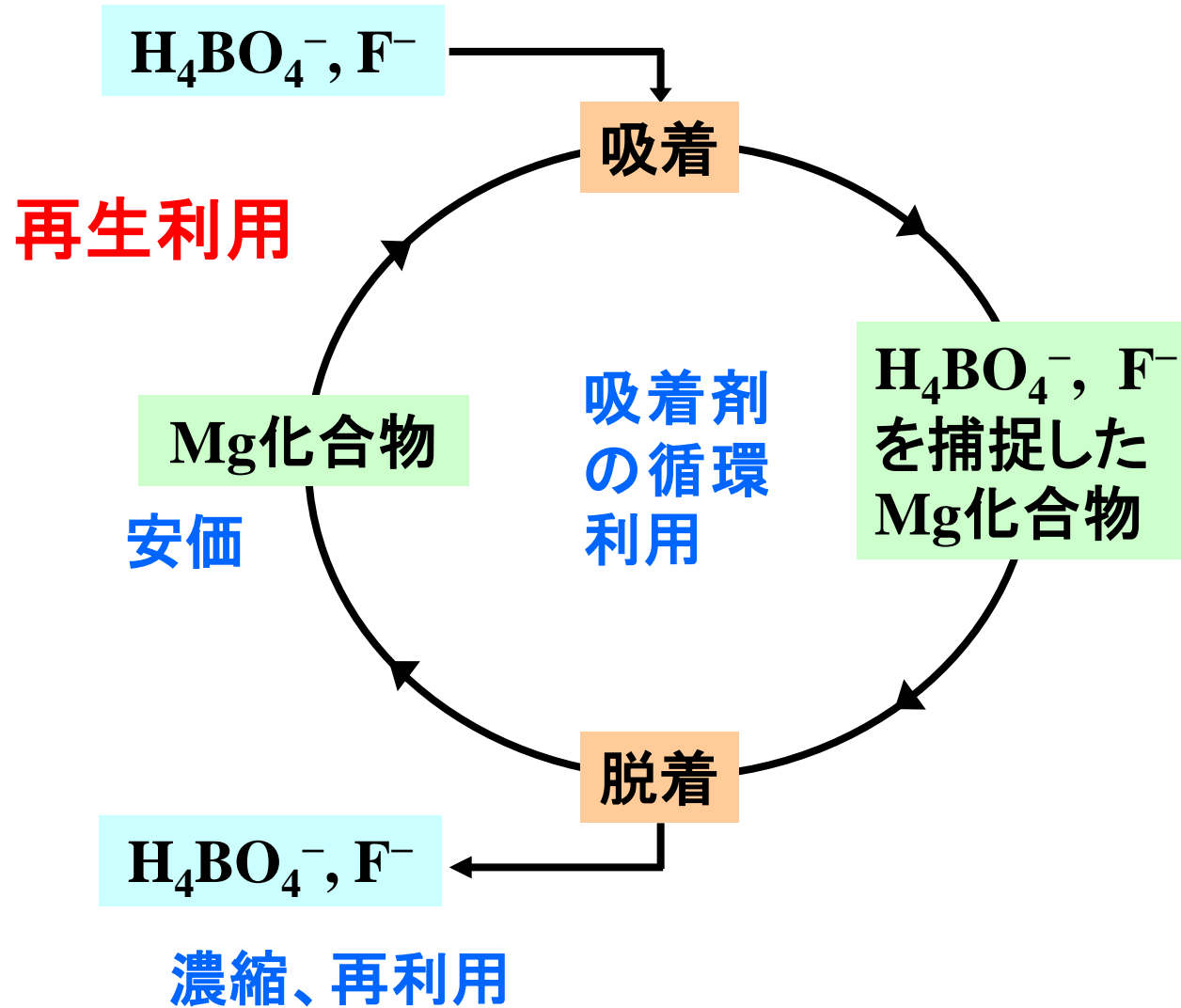


・Mg-Al酸化物の循環利用

Mg化合物によるほう素及びふっ素の処理

- ほう素及びふっ素の一律排水基準を達成
- 循環利用が可能
- ほう素及びふっ素除去は、Langmuir式に一致
- ほう素模擬排水処理について、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。
- ふっ素模擬排水処理について、Mg-Al LDH及びMg-Al酸化物の方が、再生した場合も含め、 CaF_2 +硫酸バンド法よりも、処理コストは高く、汚泥生成量は少ない。
- ほう素含有温泉排水処理について、再生Mg-Al酸化物が最も良く、処理プロセスを提案した。

⑤ポンチ絵



謝辞

本研究は、環境省 環境総合
推進費 5RFb-1201にて実施
されたものである。記して感
謝の意を表します。