



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

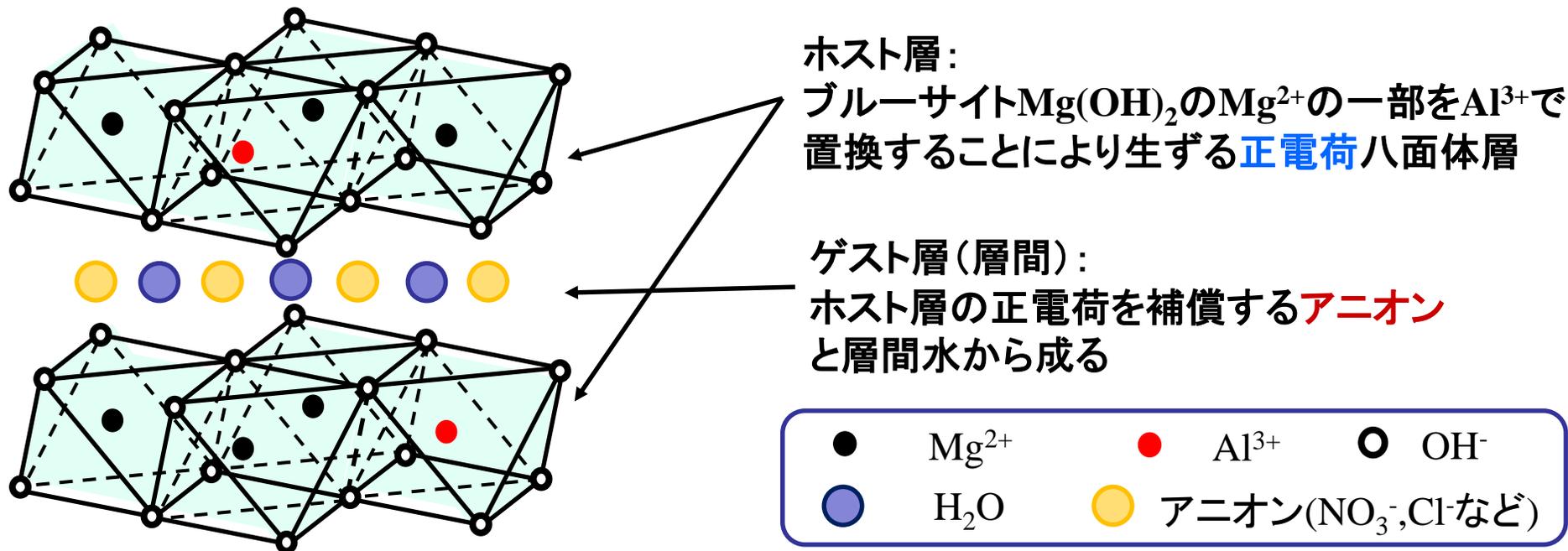
経済的に安価で、処理後に大量のスラッジが生成しない、
マグネシウム化合物を吸着剤として、ほう素及びびふっ素
の処理に適用するプロセスを開発する。

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)

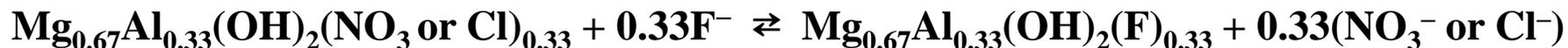
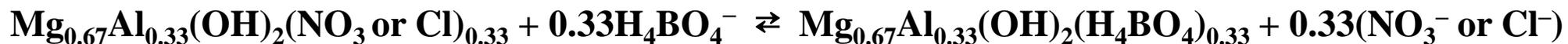


x : Al/(Mg + Al)モル比、 A^{n-} : n 価の**アニオン**



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

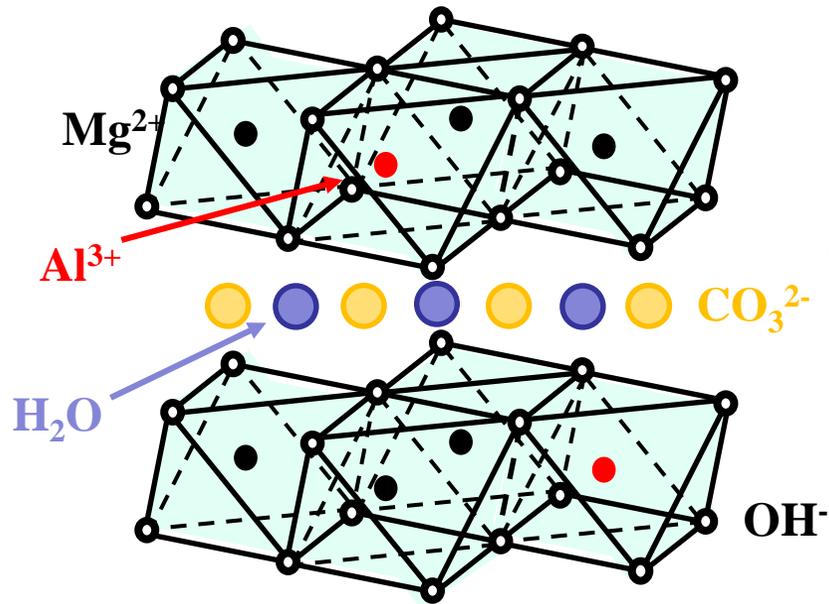


Mg-Al酸化物

Mg-Al酸化物の生成



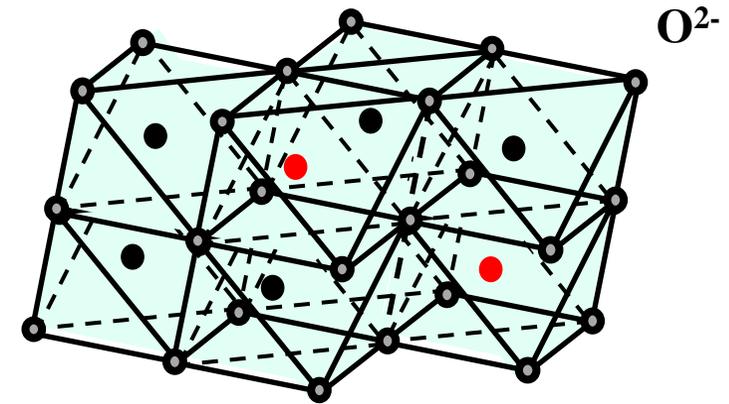
Mg-Al LDH



400~800 °C

CO₃²⁻, 水

Mg-Al酸化物

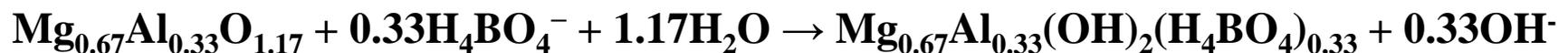


再生反応



再生したMg-Al LDHの層間にアニオンを捕捉する

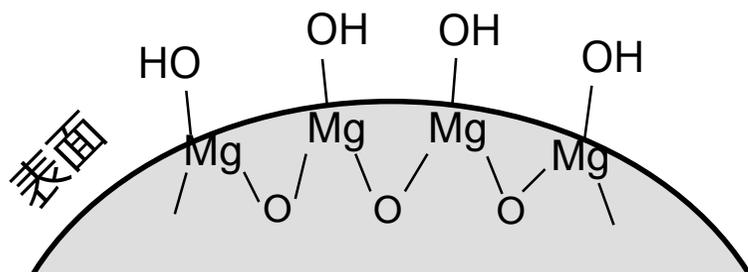
Mg-Al酸化物によるホウ酸イオン(H₄BO₄⁻)及びフッ化物イオン(F⁻)の吸着の理論式



- 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

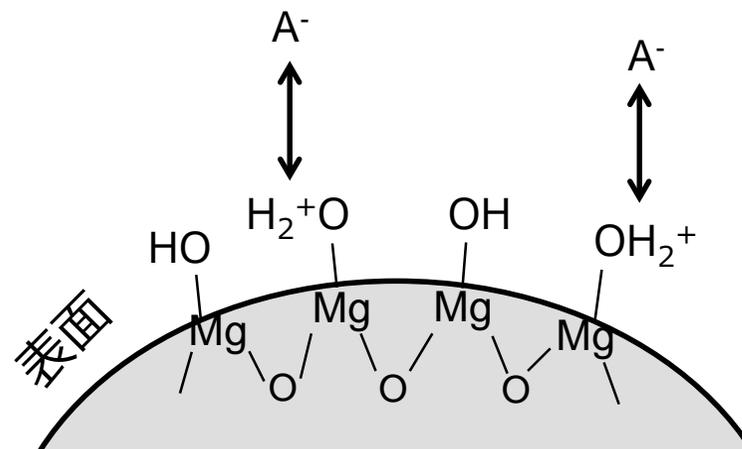


図 MgO表面の水和層

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

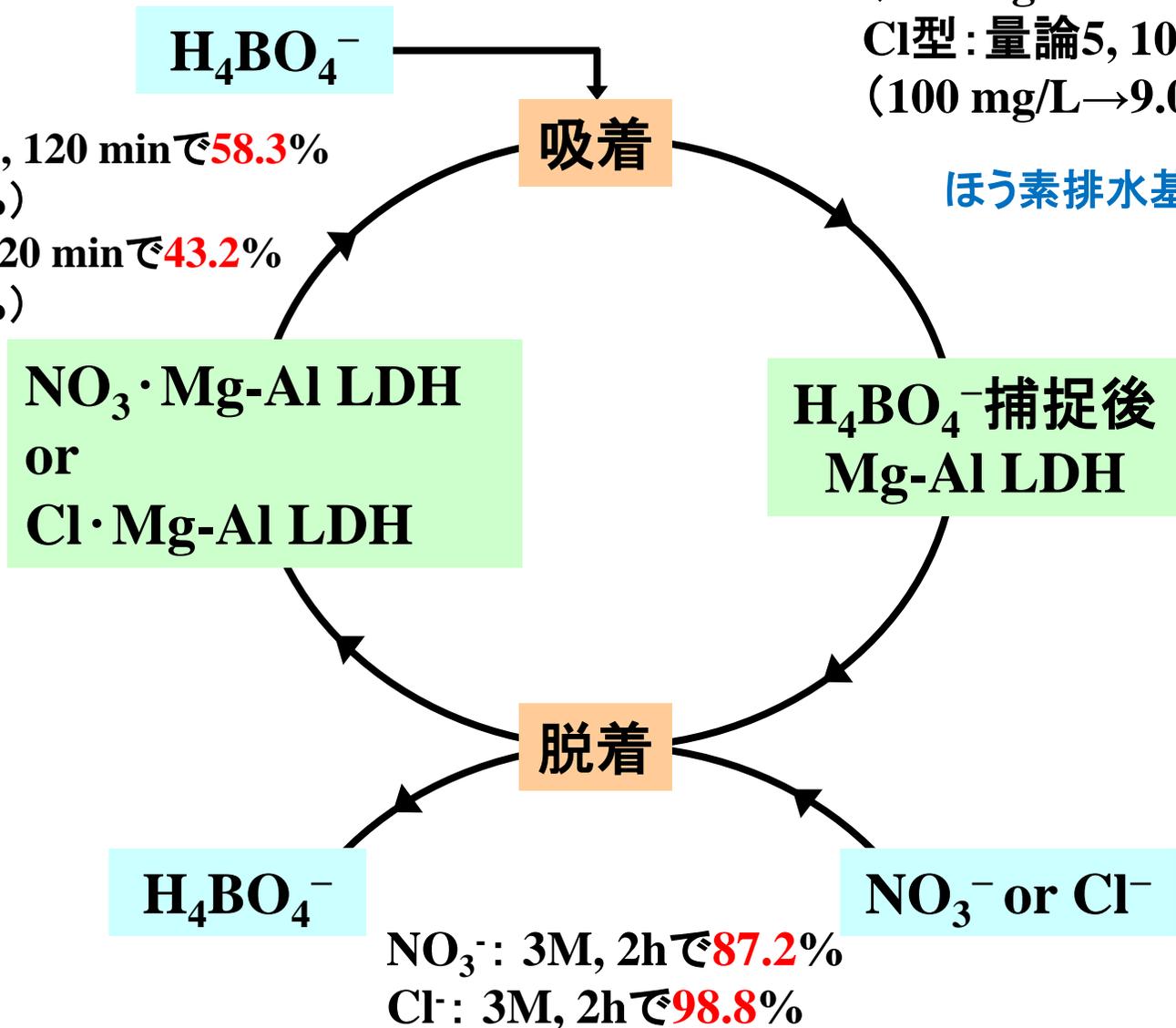
Mg-Al LDHを利用するほう素処理プロセス

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)

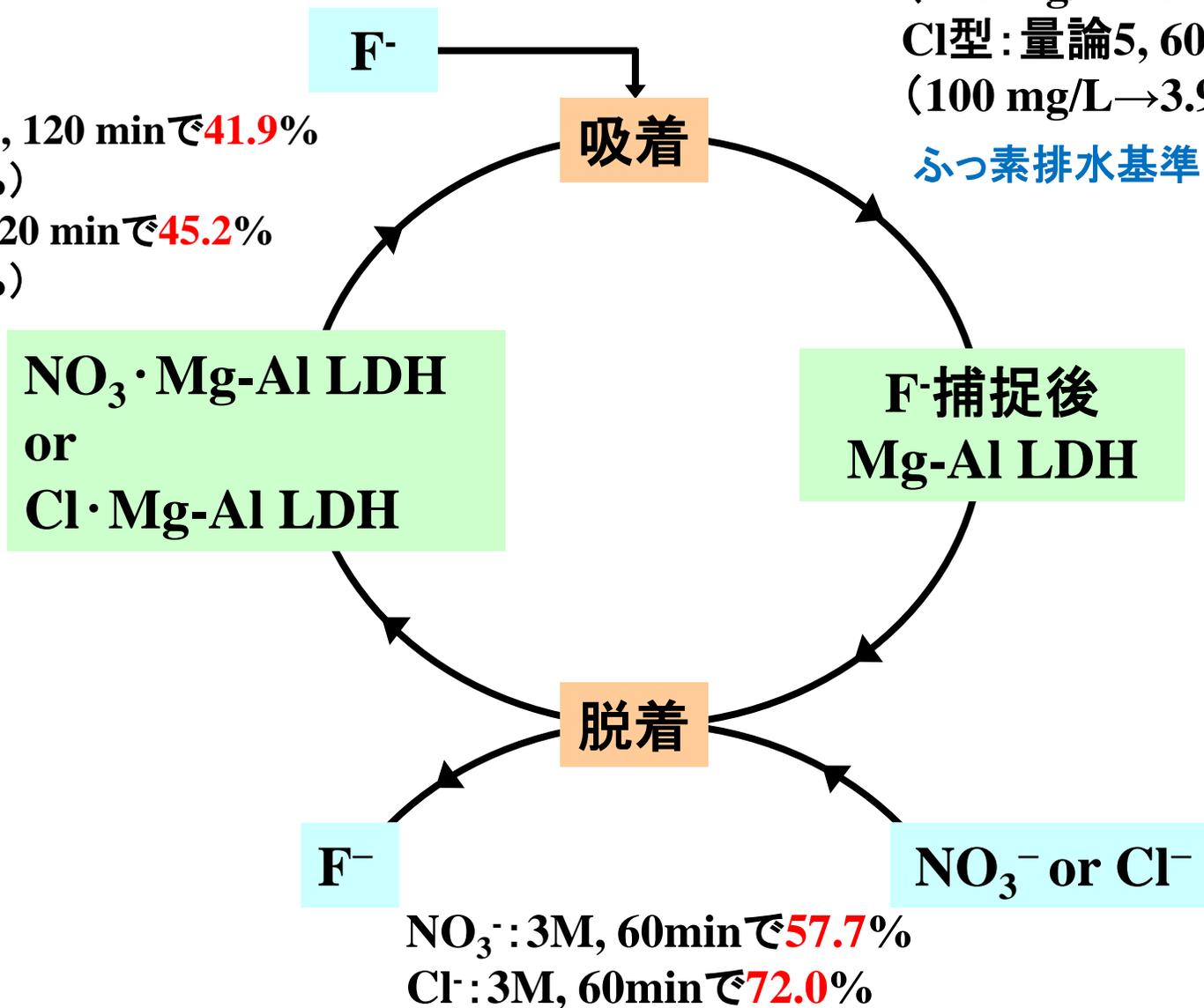
Cl型: 量論 5, 60 min で**96.1%**
(100 mg/L → 3.9 mg/L)

ふっ素排水基準 (8 mg/L) を達成

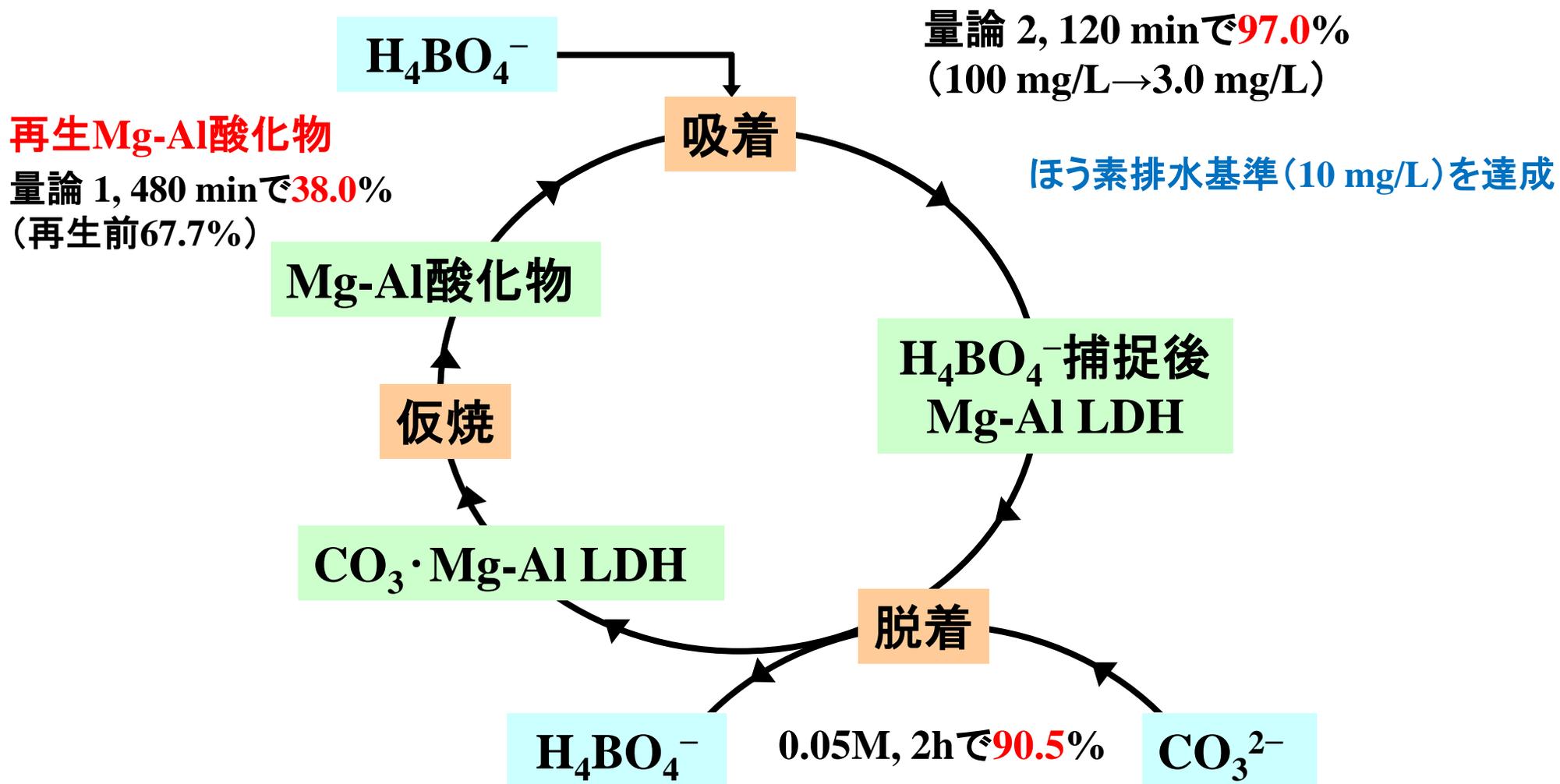
再生LDH

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

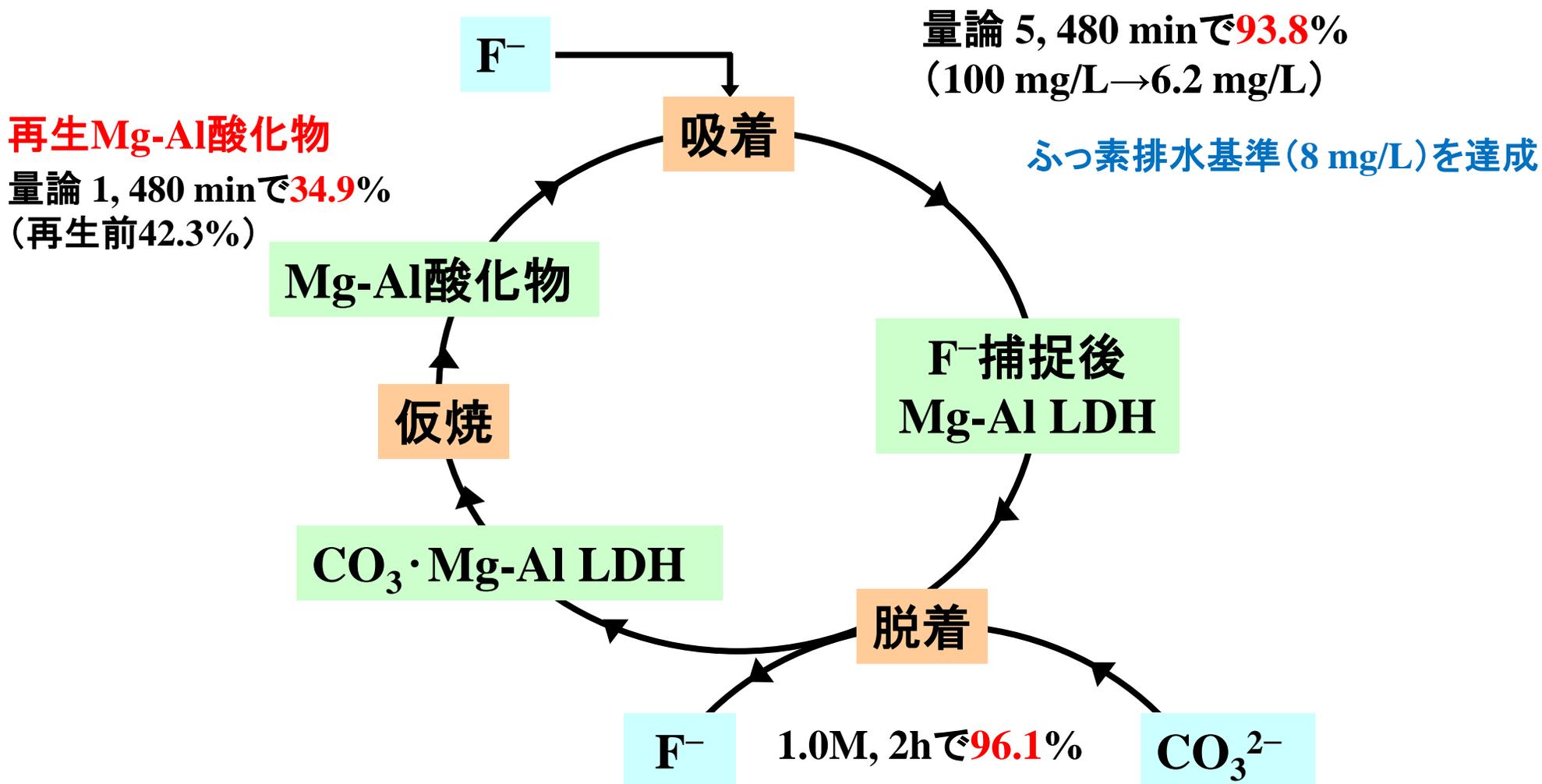
Cl型: 量論 1, 120 min で**45.2%**
(再生前 56.1%)



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



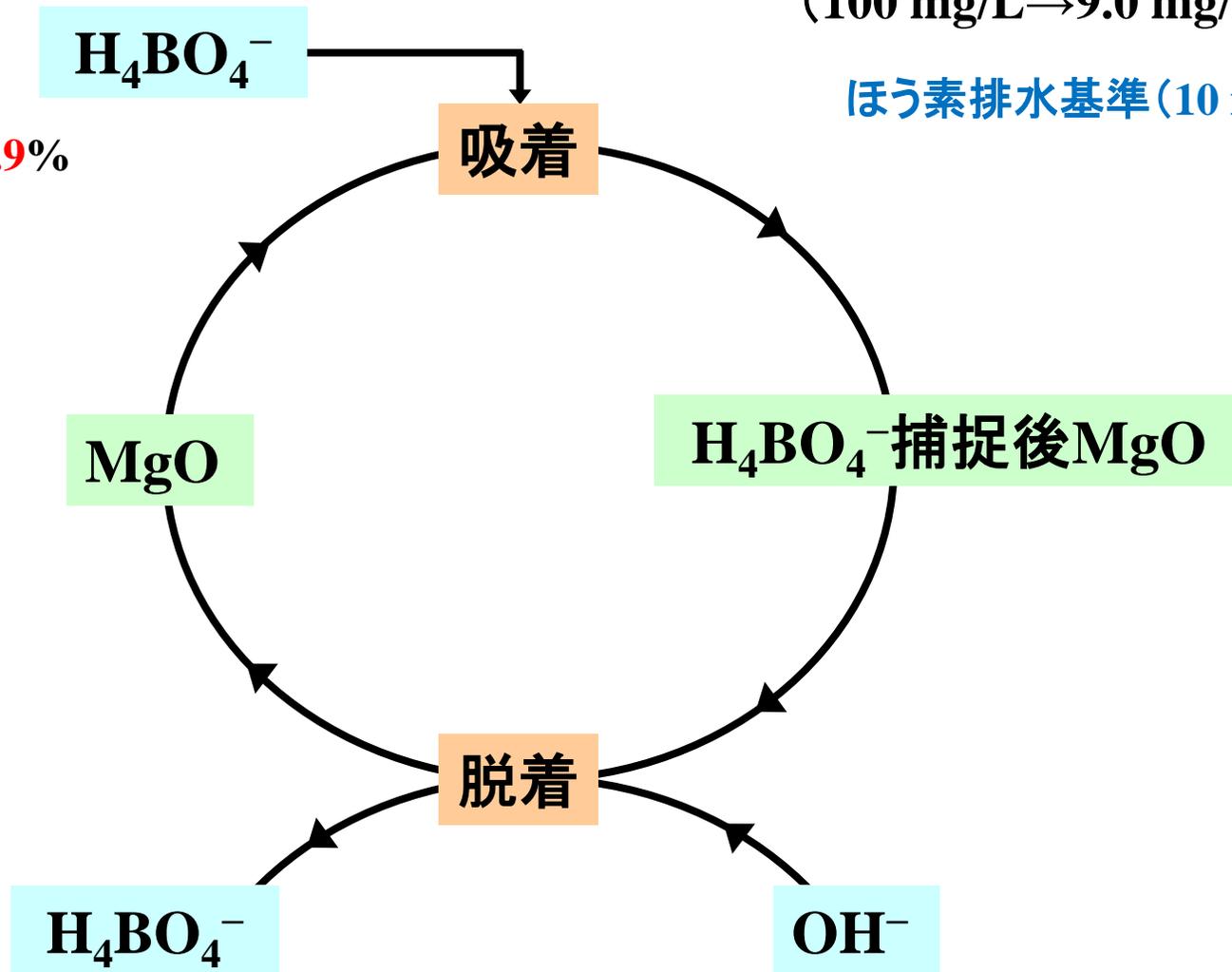
MgOを利用するほう素処理プロセス

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%)

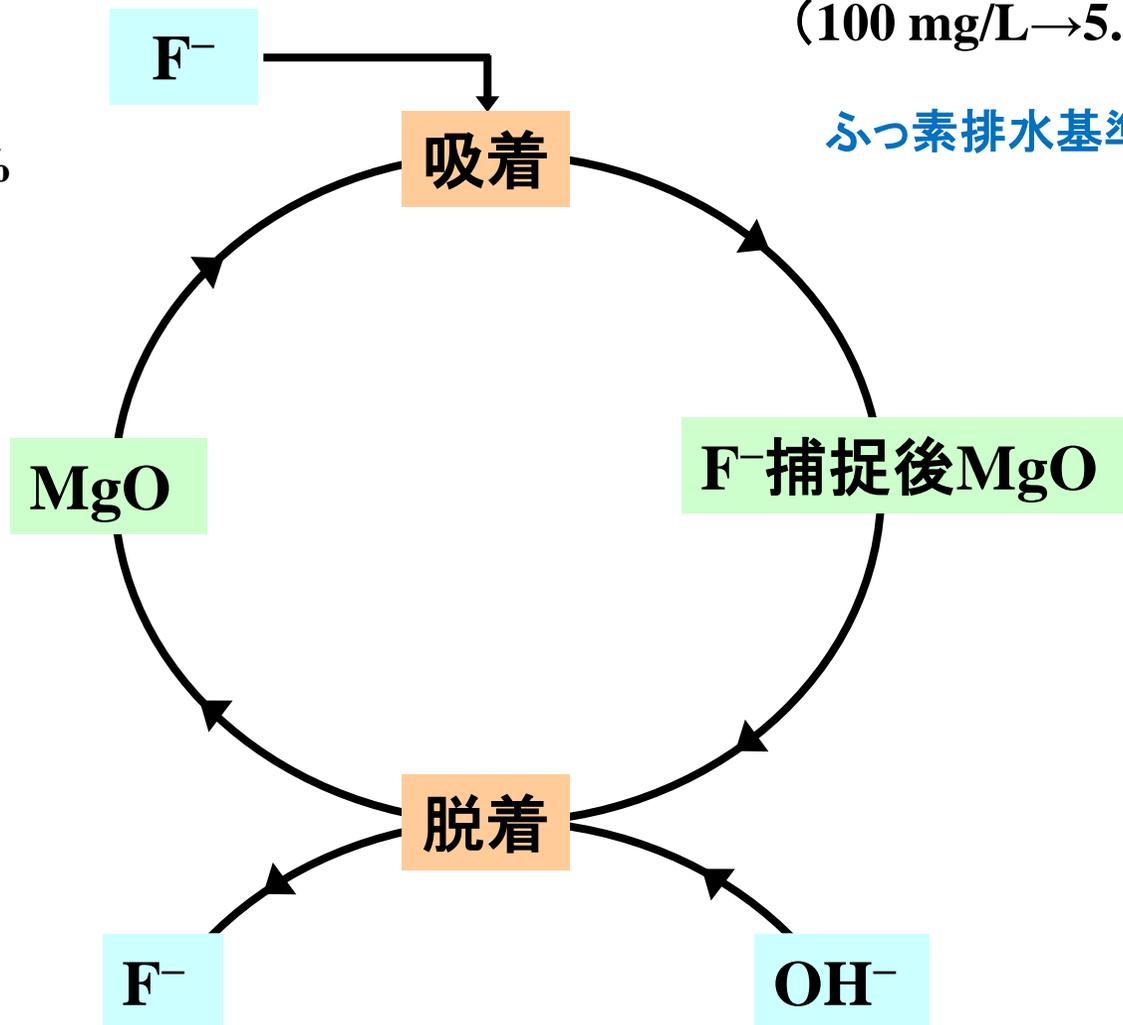


OH⁻: 1M, 12hで**70.3%**

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

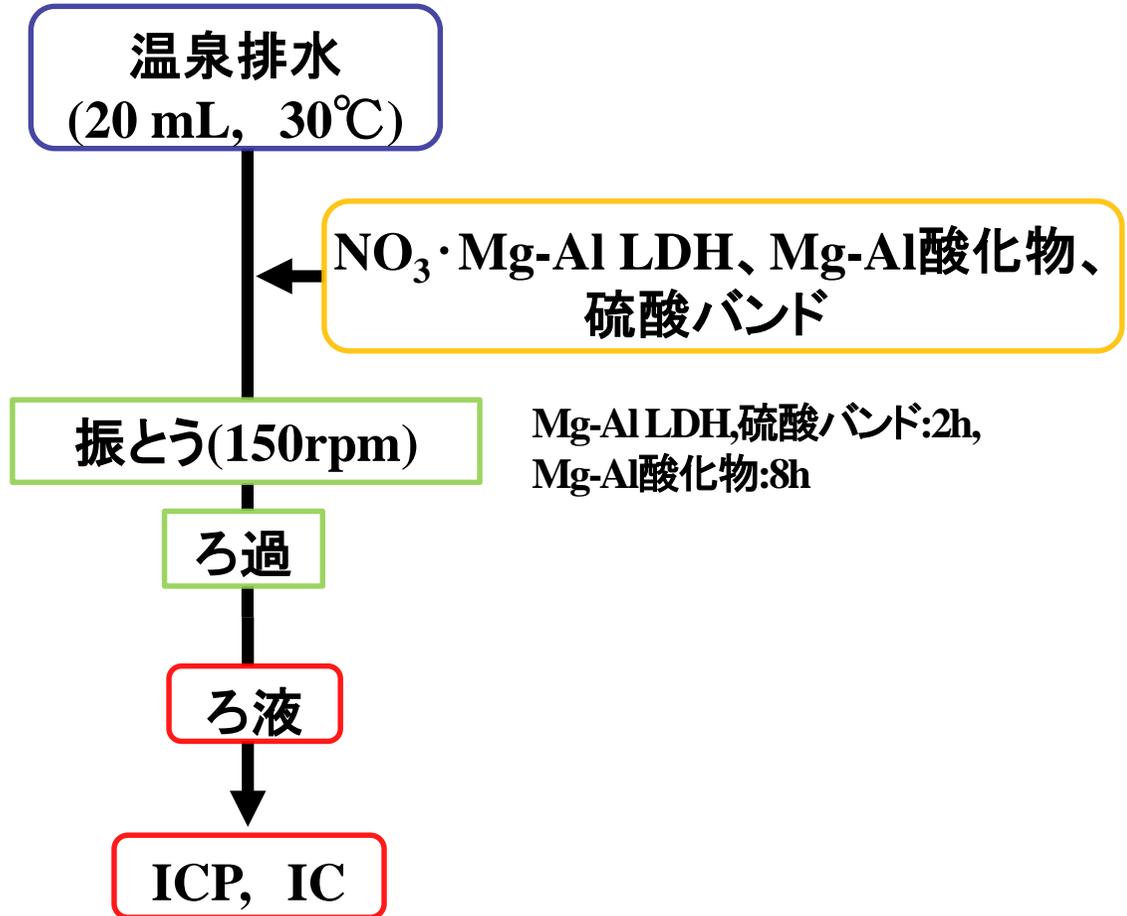
	処理コスト(薬剤費+汚泥埋立費)	汚泥生成量
Mg-Al LDH	1.31倍	0.64倍
再生Mg-Al LDH	1.69倍	0倍
Mg-Al酸化物	2.94倍	0.94倍
再生Mg-Al酸化物	3.74倍	0倍

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。

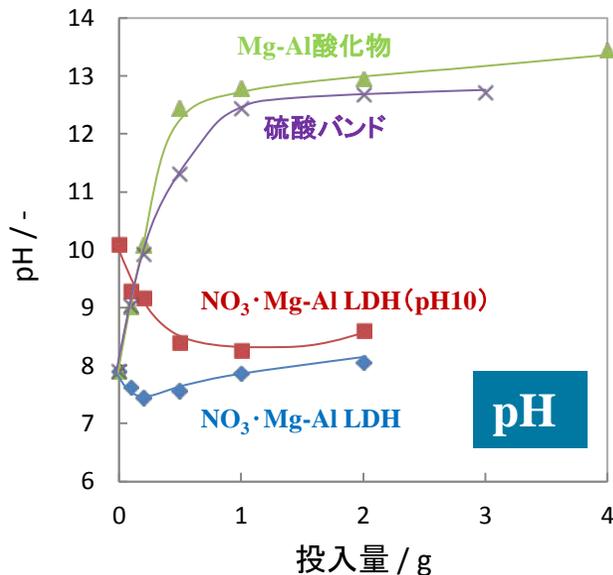
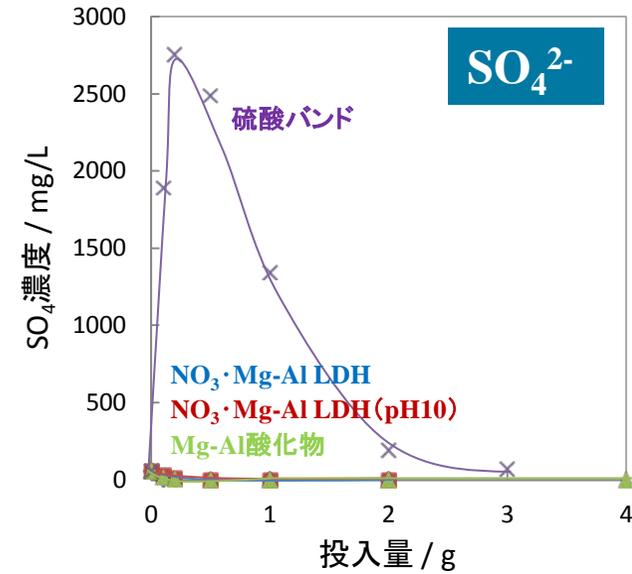
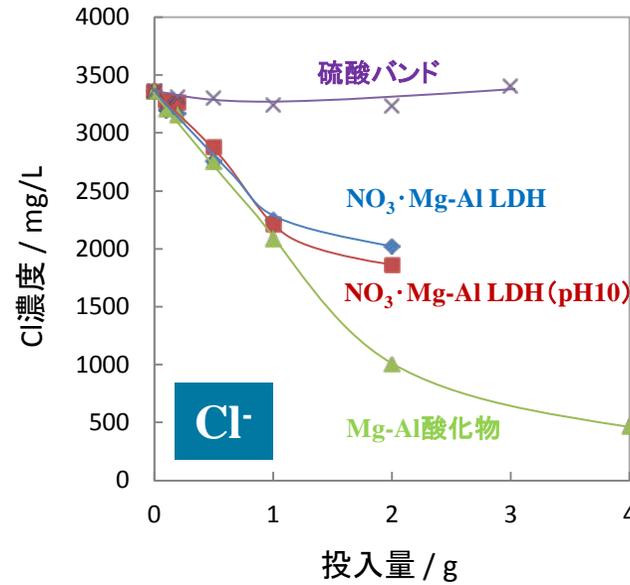
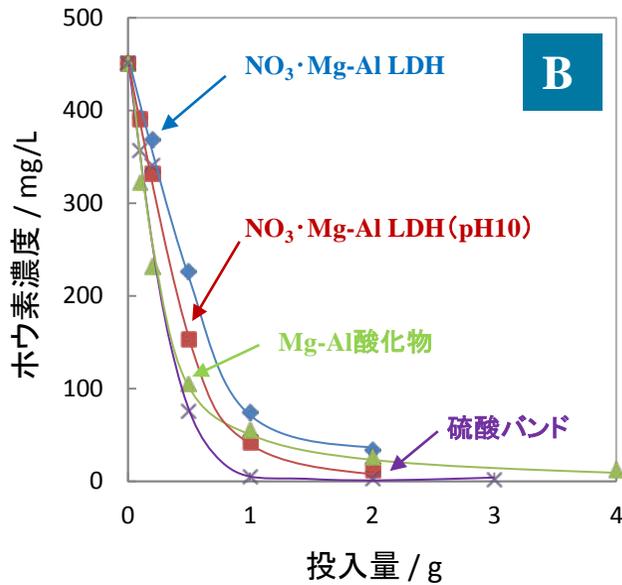
排水濃度

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

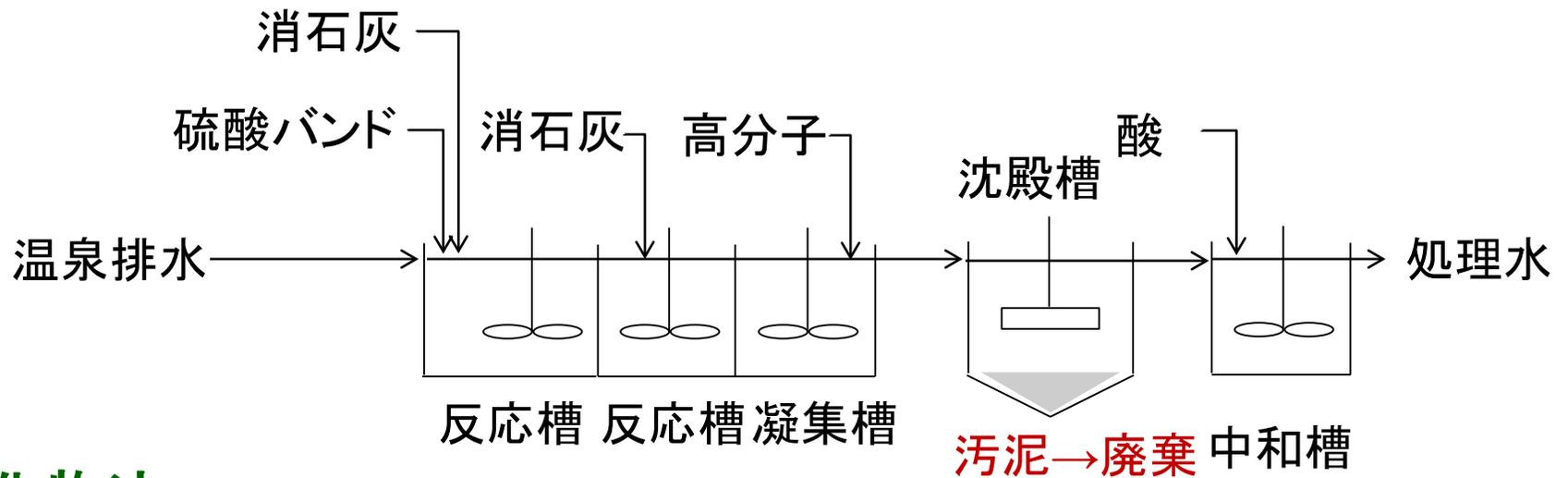
※薬剤費¹⁾及び汚泥の埋立費用¹⁾のみを仮定

¹⁾NECファシリティーズ株式会社, 化学装置, 8, 68 (2010)

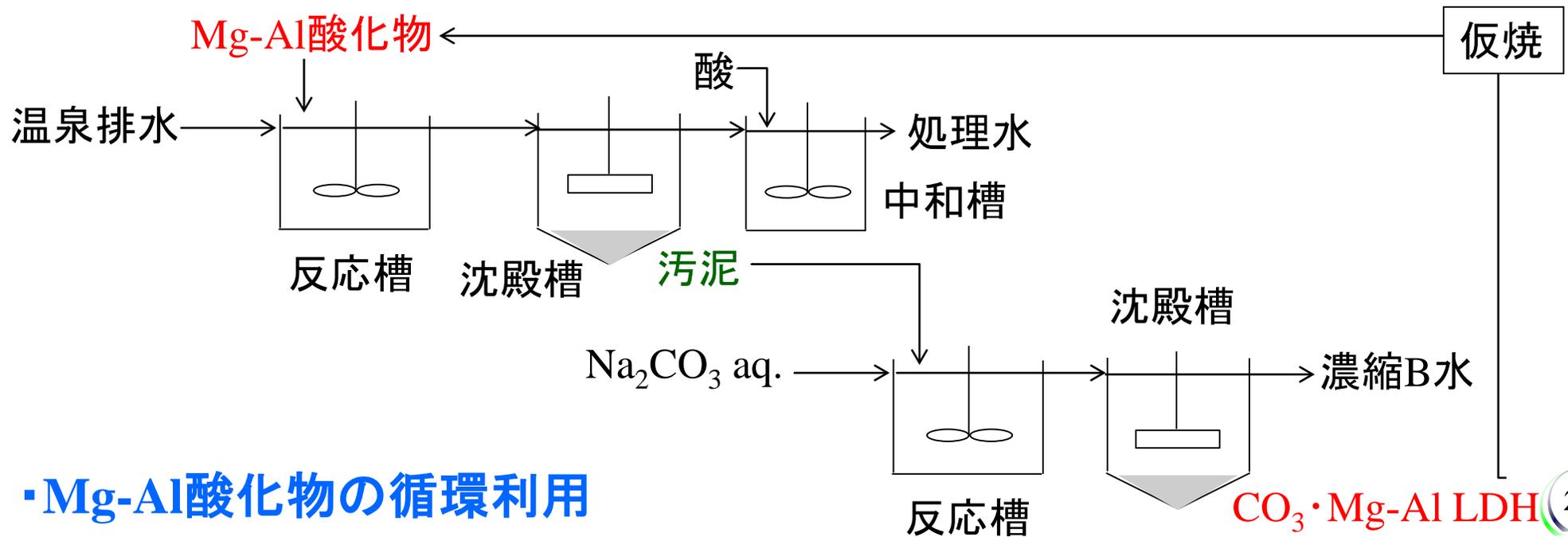
	Mg-Al LDH	再生Mg-Al LDH	Mg-Al酸化物	再生Mg-Al酸化物	硫バン法 ¹⁾
原水B濃度mg/L	450	450	450	450	450
処理B濃度mg/L	11.1	(11.1)	25.8	(25.8)	4.6
(費用/円)		p.11c.f.LDH性能低下、 最適条件考慮		p.13c.f.LDH性能低下、 最適条件考慮	
LDH(150円/kg)	15000				
LDO(420円/kg)			42000	3420(仮焼費)	
苛性ソーダ(20円/kg)					
硫酸バンド(25円/kg)					508
石灰乳(20円/kg)					594
硝酸ナトリウム(4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

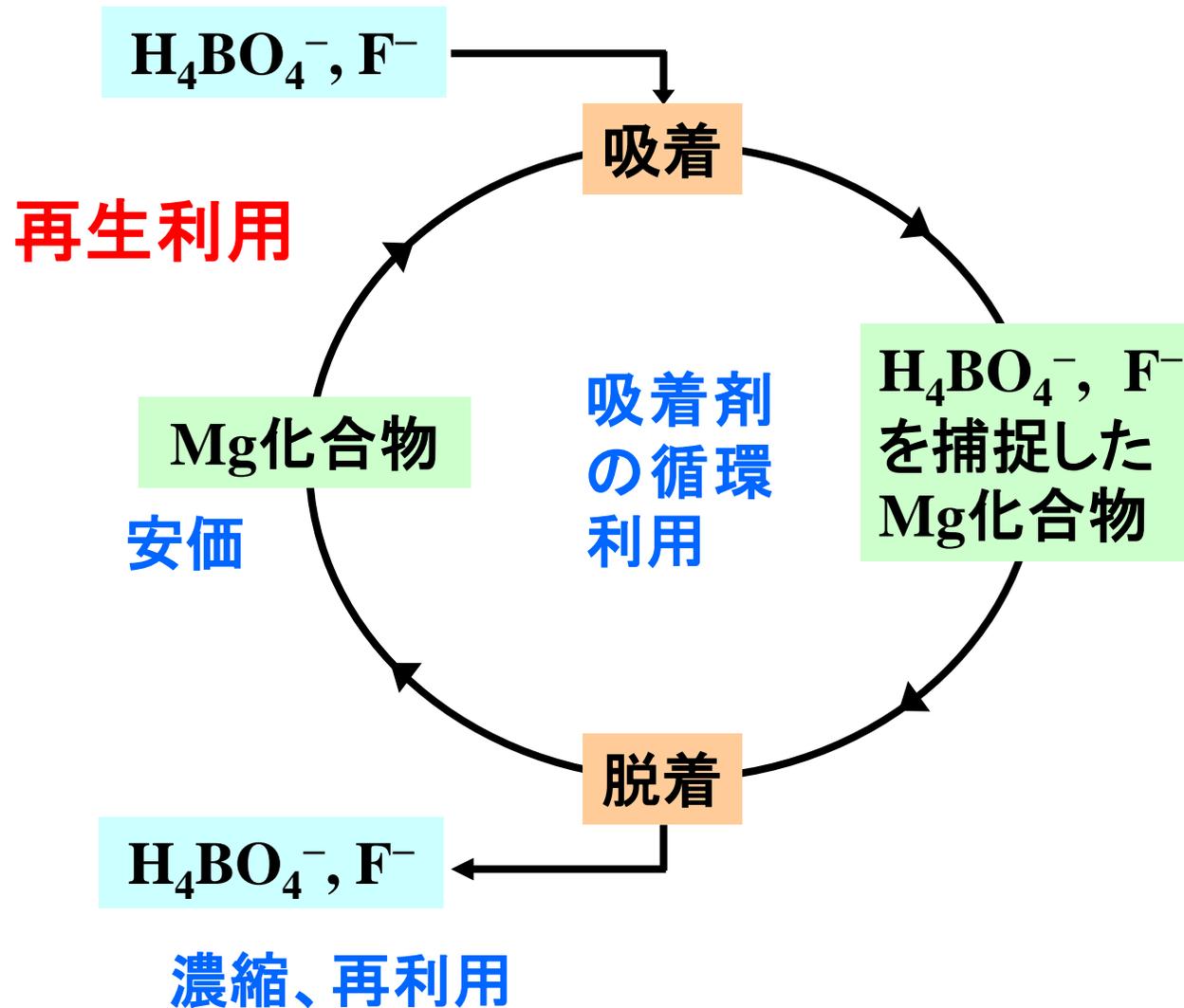


・Mg-Al酸化物の循環利用

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。