

令和元年度 温泉排水処理技術開発普及等調査業務

報 告 書

令和2年3月

JFE テクノリサーチ株式会社

## 目次

### 【概要】

1. 調査の目的.....	1
2. 排水処理試験概要.....	1
2.1 ほう素除去試験方法.....	2
2.2 スラッジの有効利用(HAp).....	2
3. 試験用排水等の採取.....	3
3.1. 試料採取.....	3
3.2. 水質分析.....	5
3.3. 採水およびオンサイト分析状況(写真).....	6
4. 排水処理の予備試験.....	7
4.1. 基礎検討.....	7
5. 公定分析結果(実排水).....	9
6. 排水処理の検討.....	12
6.1. 実排水によるほう素吸着試験.....	12
6.2. COP法によるほう素除去システムの考案.....	15
7. データの品質管理.....	15
8. HAp法によるスラッジの回収および再利用の検討.....	16
8.1. 沈降曲線および含水率.....	16
8.2. 上澄水のpH調整.....	18
8.3. 脱水性および乾燥性.....	19
8.4. スラッジの分析および有効利用方法の検討.....	22
9. 処理試験装置及びコスト試算.....	26
9.1. 単体機器リスト.....	26
9.2. 全体レイアウト(イニシャルコスト).....	26
9.3. 初期コスト(ランニングコスト).....	27

### 【参考】

10. 吸着と凝集沈殿の組合せに関する考察.....	28
11. COP吸着反応に関する考察.....	29
11.1. COP法(Chemical OXO-Precipitation)によるほう素除去反応.....	29
11.2. 試薬および装置.....	30
11.3. 実験方法.....	31
11.4. 測定結果.....	32
11.5. 考察.....	35
11.6. 反応のまとめ.....	38
付録 別紙-1: 試験方法一覧表、別紙-2: サンプル写真、別紙-3: SDS (安全データシート)	

<業務概要>

業務名	令和元年度温泉排水処理技術開発普及等調査業務 ／ J F Eテクノロジー株式会社
調査機関	J F Eテクノロジー株式会社
調査実施期間	令和2年1月9日～3月27日
本業務の目的	温泉排水中に含まれるほう素（概ね 500mg/L）を排水口において概ね 100mg/L～150mg/L まで処理できる排水処理技術または濃度平準化技術の開発

<試験総括>

ほう素除去の可否 および 所見	<p>新たなほう素除去技術として、カルシウム系化合物を用いた吸着反応およびマグネシウム系化合物による吸着反応を調査した（図1.）。</p> <p>その結果、ほう素濃度 500mg/L を 150mg/L 以下に低減可能な技術として過酸化生成反応（Chemical Oxo-Precipitation：以下 COP 法と称する）による除去方法は従来法（ヒドロキシアパタイト生成反応：以下 HAp 法と称する）に比べ試薬 1g 当たりの吸着容量が約 3 倍と大きく、スラッジ発生量の低減およびコスト低減に大きく寄与できる可能性を見出した。</p> <p>COP 法とは、排水に過酸化水素（<math>H_2O_2</math>）を添加し、排水中のほう素（<math>B(OH)_3</math>）を過酸化ほう素（<math>(HOO)_n \cdot B(OH)_n^-</math>）の錯体とし、更にカルシウムイオン（<math>Ca^{2+}</math>）の添加と pH 調整によりカルシウムと過酸化ほう素の複合酸化物を生成することにより、ほう素を除去するものである。今回調査に用いた実排水に COP 法を適用する場合には、温泉中に含まれる炭酸水素イオン（<math>HCO_3^-</math>）によりカルシウムイオン（<math>Ca^{2+}</math>）が炭酸カルシウム（<math>CaCO_3</math>）として消費されてしまうため、あらかじめ塩酸により酸性（pH3 以下）とし炭酸ガスを追い出してから実験を行う必要があった。実験の結果、実排水濃度 500mg/L を 141mg/L に、250mg/L を 61mg/L に、源泉濃度 1000mg/L を 260mg/L に低減可能であった。</p> <p>なお、HAp 法でも消石灰およびリン酸の添加量を従来法の 2.5 倍に増やすと、ほう素濃度を 500mg/L から 150mg/L 以下に低減可能であるが、試薬量が増加するとともに、残渣の発生量が 4 倍強となるためコスト低減効果は少ない結果となった。</p>
-----------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

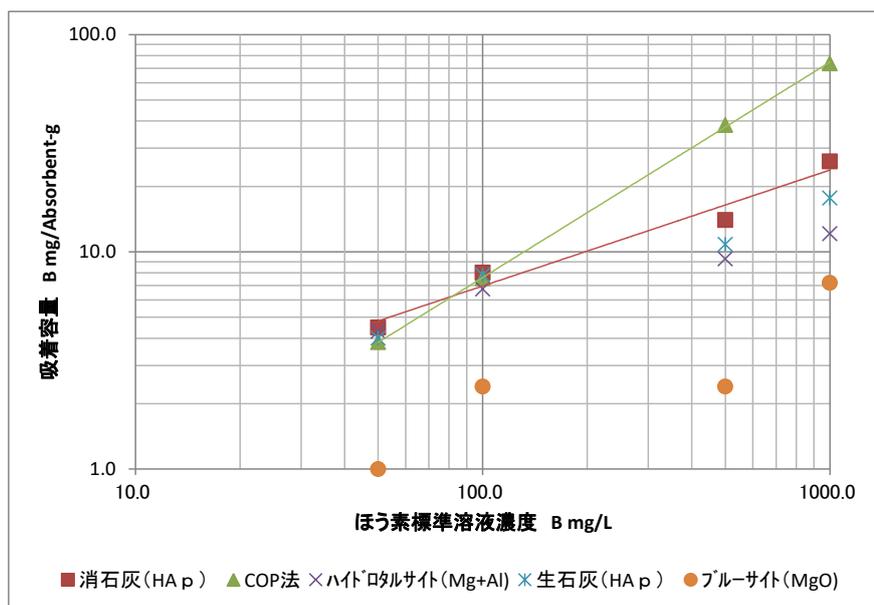


図1. 各方法におけるほう素吸着容量の比較

<試験の概要>

○試料(温泉排水)の概要

項目	内容
採水場所	岩手県内温泉施設
泉質	含硫黄・鉄・二酸化炭素-ナトリウム-塩化物温泉
源泉	湧出量 48m <sup>3</sup> /日、pH6.8、源泉温度 53℃ ほう素濃度 1370mg/L ※温泉化学 第43巻(1993)成分表より
排水の性質	pH8.1、ほう素濃度 123~244mg/L
排水量	温泉排水 48m <sup>3</sup> /日、その他排水 150m <sup>3</sup> /日

○採水時における温泉排水濃度の変動

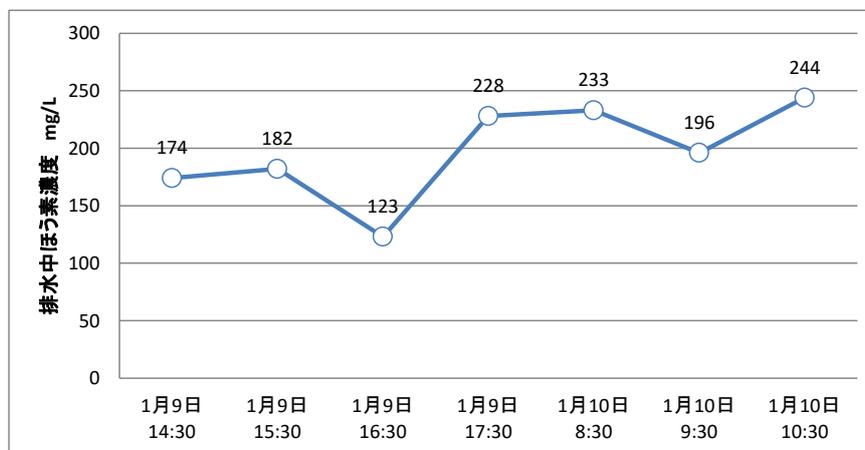
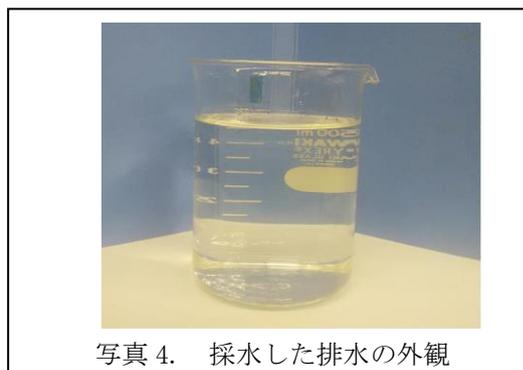
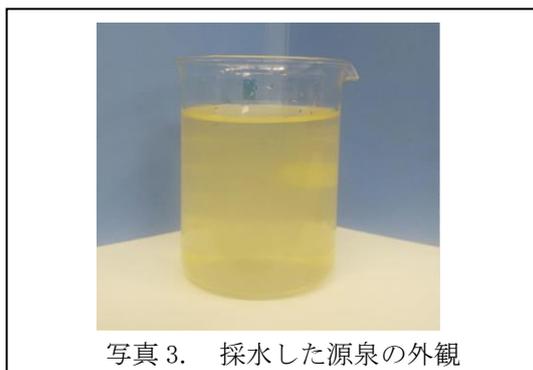
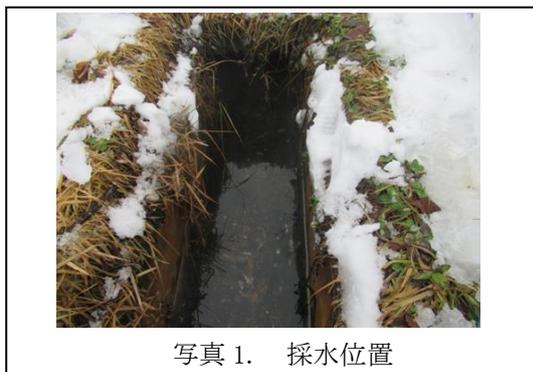


図2. 排水中ほう素濃度の推移

○採水状況(写真)



### ○試験結果（公定分析結果）

#### ・ほう素の除去効果

採水時における排水中のほう素濃度は 123mg/L～244mg/L であり、源泉中ほう素濃度が 1000mg/L（実測 960 mg/L）であると仮定すると約 4 倍強に希釈されていると考えられる。本試験での想定ほう素濃度は 500mg/L であったため、源泉と排水を混合し 500mg/L、250mg/L の 2 種類の試料を作製した。

下表の処理①、②は HAp 法（従来法：消石灰 1%、リン酸 1%添加）によるほう素の除去結果である。また処理③、④、⑤は COP 法（塩化カルシウム 1%添加、過酸化水素 1%添加）によるほう素除去の結果である。この結果、COP 法は排水中のほう素濃度 500mg/L を 150mg/L 以下に低減可能であることが確認された。公定分析結果を表 1. に示す。

表 1. 公定分析結果

項目	pH	B mg/L	Si mg/L	溶解性 Fe mg/L	溶解性 Mn mg/L	Ca mg/L	Cl Wt%	電気伝導 mS/cm
源泉	8.1	1038	28.0	0.2	<0.1	131	0.8	23.9
500mg/L 調整排水	7.8	501	20.2	<0.1	<0.1	110	0.4	20.3
処理① HAp 法-500	12.3	319	0.3	<0.1	<0.1	1239	0.4	20.4
処理② HAp 法-250	12.3	135	0.3	<0.1	<0.1	812	0.2	13.2
処理③ COP 法-500	11.1	141	8.0	<0.1	<0.1	560	1.2	28.3
処理④ COP 法-250	11.1	61	4.6	<0.1	<0.1	269	0.7	17.7
処理⑤ COP 法-1000	11.2	260	0.9	<0.1	<0.1	387	1.6	38.0

### ○水質監視項目

- ・ pH 無処理排水中：pH7.8～8.1、 HAp 処理後：pH12.3、 COP 処理後：pH11.0  
無処理排水中の pH はほぼ中性、HAp 法および COP 法による処理後の pH はいずれもアルカリ性となるため、排出の際には pH 調整が必要である。
- ・ 溶解性 Fe 溶解性 Fe はほとんど検出されなかったためスケール発生量に影響はない。
- ・ 溶解性 Mn 溶解性 Mn も同様に検出されなかったためスケール発生量に影響はない。
- ・ シリカ HAp 法では残渣にシリカが吸着されるため液中にはシリカがほとんど検出されない  
COP 法の残渣は HAp 法の残渣に比べてシリカの吸着性は弱いと思われる。
- ・ カルシウム HAp 法では添加材からのカルシウム溶出量が大きく、COP 法では少ない。
- ・ 塩素 COP 法では添加材からの塩素溶出量が大きく、HAp 法では少ない。
- ・ 電気伝導度 HAp 法と COP 法のいずれにおいても伝導率は非常に高く、海水と同等の電気伝導度を示した。

○環境負荷および定性的所見

項目	結果および所見
1. 廃棄物の発生量と性状 ほう素濃度 500mg/L を 150mg/L 以下 まで低減する場合	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ HAp 法 約 100kg/m<sup>3</sup> (含水率 75%) ※りん酸カルシウム系白色汚泥</li> <li>・ COP 法 約 18kg/m<sup>3</sup> (含水率 75%) ※カルシウム系白色汚泥</li> </ul>
2. 汚泥の臭気等	臭気なし
3. 無処理排水の水質所見	無処理排水は薄い茶褐色をしており、ほう素濃度は日内でも変動がみられ 123mg/L～244mg/L まで変化した。また源泉中のほう素濃度が約 1000mg/L であることから、他の排水により約 4 倍強に希釈されているものと推察される。
4. 処理後排水の水質所見	処理後排水は無色透明、無臭である。ただし pH11 とアルカリであるため排水の際には pH 調整が必要である。
5. 処理時間	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ HAp 法 約 20～30 分ほど (at 排水温 33℃)</li> <li>・ COP 法 約 10～20 分ほど (at 排水温 33℃)</li> </ul>

○コスト試算

・イニシャルコスト試算前提条件

- ・ 試算① 100m<sup>3</sup>/日処理 (4.2m<sup>3</sup>/hr)、処理時間 30min 以内
- ・ 試算② 25m<sup>3</sup>/日処理 (1.1m<sup>3</sup>/hr)、処理時間 30min 以内

項目	イニシャルコスト※1 千円
試算① 100m <sup>3</sup> /日	40,000
試算② 25m <sup>3</sup> /日	24,050

※1 基礎工事、電源工事等は含まず

・ランニングコスト試算条件

- ・ 試算① COP 法 : 500mg/L⇒150mg/L 以下 処理量 100m<sup>3</sup>/日※排水の全量を対象
- ・ 試算② COP 法 : 1000mg/L⇒500mg/L⇒125mg/L (希釈) 処理量 25m<sup>3</sup>/日※源泉排水のみを対象
- ・ 試算③ HAp 法 : 500mg/L⇒150mg/L 以下 処理量 100m<sup>3</sup>/日※汚泥の再利用を仮定

項目	ランニングコスト※2 千円/年
試算①	30,791
試算②	6,017
試算③	57,326

※2 人件費等は含まず

## 1. 調査の目的

ほう素及びふっ素については、平成 13 年に水質汚濁防止法における有害物質として排水基準が制定された。旅館業（温泉を利用するものに限る。）（以下「温泉旅館業」という。）に対しては、期限付きの暫定基準が現在も適用されているが、排水処理の推進等の対応が求められている。

温泉旅館業より排出される排水（以下「温泉排水」という。）には、源泉由来のほう素及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成分として含まれている場合があり、これらの共存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及びふっ素の除去が難しいのが現状である。

本業務は、温泉排水を対象とした新しい排水処理技術の調査・試験を実施し、温泉旅館に導入の可能性を検証することを目的とするものである。

平成 29 年度（新潟県内）及び平成 30 年度（岩手県内、長野県内の合計 2 ヶ所）に実施した温泉排水中のほう素除去試験に引き続き、除去効率アップ（能力アップ）を図り、イニシャルコスト及びランニングコストを低減し得る処理技術を探索した。

平成 29 年度、30 年度に実施した従来のほう素除去方法は、現地の温泉排水に消石灰－リン酸を添加しほう素を吸着沈殿させる方法（HAp 法）であり、一定の効果が確認されている。令和元年度温泉排水処理技術開発普及等調査業務は、従来法の外に新たな方法（別法）によるほう素除去の可能性を確認するため、ラボ内において基礎検討を実施した。この際、当該排水処理技術は、以下の要件を満たすこととした。

### <排水処理技術の要件>

- (1) 原理が科学的に説明できる技術
- (2) 温泉旅館に設置することを考えた場合、イニシャルコストが目安として 1,000 万円以下となる可能性がある技術
- (3) 温泉旅館において日量 100m<sup>3</sup>/日の処理水量を想定した場合、追加のランニングコストが目安として年間 300 万円以下となる可能性がある技術
- (4) 温泉排水に含まれるほう素（概ね 500mg/L 程度）を排水口において概ね 100mg/L～150mg/L 程度まで処理できる排水処理技術又は濃度平準化技術
- (5) イニシャルコスト及びランニングコストを低減させるための工夫がなされている技術  
例）使用済み凝集剤等の循環利用、排水処理により発生する廃棄物の資源化利用検討
- (6) 処理設備が概ね 15m<sup>2</sup>のスペースに設置可能である技術

## 2. 排水処理試験概要

平成 29 年度（新潟県内）及び平成 30 年度（岩手県内、長野県内の合計 2 ヶ所）の実証試験により実績のある「HAp 法（従来法）」と、更なる除去効果を探索するため「各種試験方法（別法）」をラボ内において検討した。処理試験用の排水試料は、平成 30 年度（岩手県内）と同じ排水場所から採取しラボ内へ運搬した排水を用いた。

別法は、国内外における関連した技術論文を探索した結果、温泉排水の排水処理技術の要件に合致するであろう 4 方法を選定した。

また、従来法において発生するスラッジの性状等の試験・分析を実施し、有効利用方法を検討した。

## 2.1 ほう素除去試験方法

試験方法を確定するために、文献調査及び予備試験を実施し選定した。(付録「別紙1」参照)。

### (1) カルシウム系化合物を用いた吸着現象を利用する方法

- ① 昨年度まで実施した消石灰添加、リン酸添加後のリン酸カルシウム生成時におけるほう素イオンの吸着現象<sup>1)</sup> (HAp)の反応条件、除去効率等の詳細な試験を実施した。
- ② 反応原理は、上記と同様であるが、消石灰の代替に生石灰 (CaO) を使用した試験を実施した。これは生石灰 (CaO) が水と反応し水酸化カルシウム (Ca(OH)<sub>2</sub>) を生成する反応熱により、ほう素吸着率の向上を期待するものである。
- ③ 過酸化水素およびバリウムイオンを用いたほう素の吸着反応<sup>2)</sup>を参考に過酸化水素とカルシウムイオンによるほう素の吸着を試みた。バリウムを使用しない理由としては塩化バリウムが劇物に指定されている為であり、安全であり比較的入手が容易な塩化カルシウムを使用し反応条件、除去効率等の試験を実施した。

### (2) マグネシウム化合物による共沈反応を利用する方法<sup>3)</sup>

- ① 酸化マグネシウム (MgO) の水和生成物であるブルーサイト表面と非晶質シリカによる反応生成物を用いてほう素の除去を試みた。また共沈反応条件、除去効率等の試験を実施した。
- ② ハイドロタルサイト様化合物 MgCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O および AlCl<sub>3</sub> を添加し、pH10 以上でほう素イオンの共沈、反応条件、除去効率等の試験を実施した<sup>4)</sup>。

## 2.2 スラッジの有効利用 (HAp)

ほう素除去試験とは別に上記の HAp 法でのスラッジ、または沈殿物を用いて下記の試験・検討を実施した。

- ① 沈降速度 (界面観察) 試験  
沈降量、含水率、上澄液の pH 及び中和の pH 曲線の確認
- ② 試験脱水機を用いた脱水性、乾燥機を用いた乾燥性試験  
ろ布を用いた脱水性、遠心分離を用いた脱水性の確認
- ③ 肥料・土壌改良剤等の有効利用の検討  
主成分・有害成分等の分析を実施し有効利用の可否を検討

### 3. 試験用排水等の採取

ほう素処理試験用の排水は、下記のとおり温泉排水を4回に分けて採取した。また、源泉を追加で1回採水した。これらの排水及び源泉は、現地にてオンサイト分析でほう素濃度を確認し試験室内へ運搬、冷蔵保管した。

#### 3.1. 試料採取

##### (1) 採取場所、位置

岩手県内 温泉旅館 排出口1箇所、源泉タンク1箇所

##### (2) 採取日

2020年1月9日(木)～10(金)

##### (3) 採水記録

表 3-1. 採水記録

採水日時	ほう素濃度(mg/L)	備 考
1月9日 14:30	排水 174	約20L採取
1月9日 15:30	排水 182	約20L採取
1月9日 16:00	源泉 960	約20L採取、源泉タンク下部から採取
1月9日 16:30	排水 123	約20L採取
1月9日 17:30	排水 228	約20L採取
1月10日 8:30	排水 233	測定のみ
1月10日 9:30	排水 196	測定のみ
1月10日 10:30	排水 244	測定のみ
排水のほう素濃度の平均	排水 197	

温泉排水は時間によりほう素濃度の変化が見られた(123mg/L～244mg/L)。これは日中の温泉利用客数の変化や清掃等による排水量の増減が原因と考えられる。ただし源泉中のほう素濃度が1000mg/L(実測 960 mg/L)とすると通常排水は4～5倍に希釈されて排出されているものと思われる。図 3-1. に排水中ほう素濃度の変動を示す。

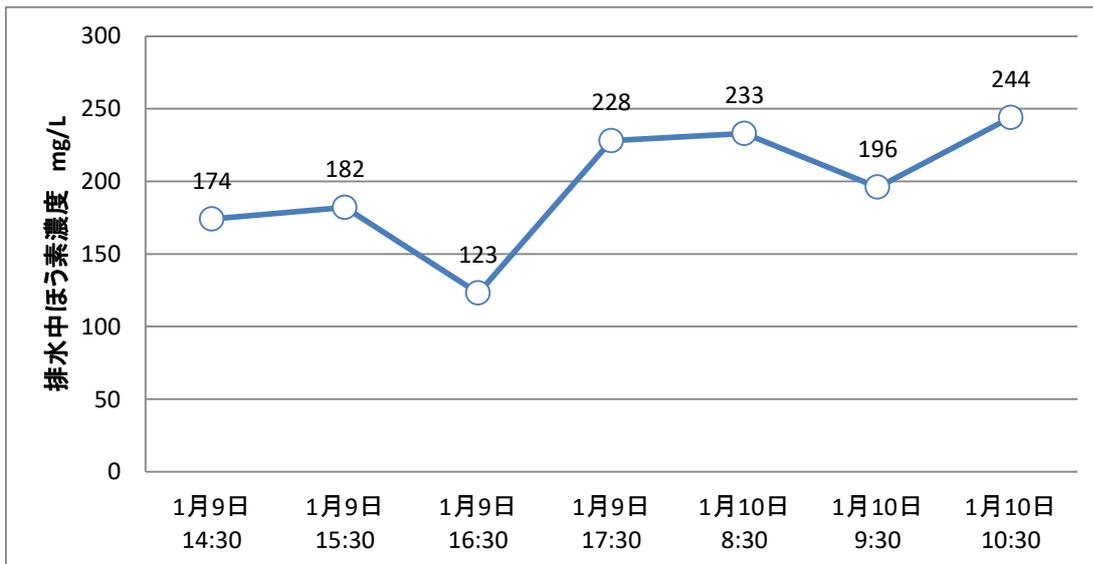
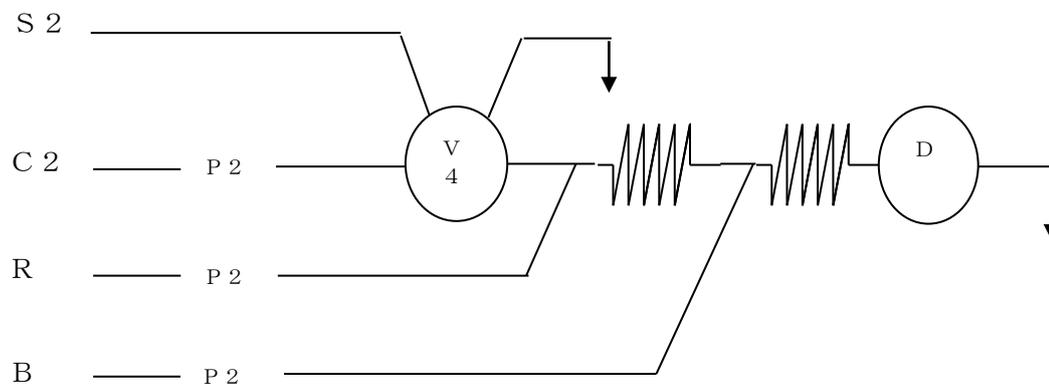


図 3-1. 排水中ほう素濃度の変動

(4) オンサイト分析

オンサイト分析はフローインジェクション (FIA) により行った。注入した試料  $50\mu\text{l}$  はクロモトロープ酸と混ざり、1M 水酸化ナトリウム溶液で pH 調整されたのち蛍光検出器で測定される。検量線範囲は  $0\text{mg/L}\sim 25\text{mg/L}$  であり高濃度溶液は蒸留水で希釈して測定した。

簡単なフローを図 3-2. に示す。



- S 2 : サンプル  $50\mu\text{l}$  (マニュアル注入)
- C 2 : キャリア液 (サンプルとマトリックスを合わせた溶液)
- R : 反応試薬 (クロモトロープ酸)
- B : pH 調整用アルカリ液
- V 4 : 六方バルブ
- D : 検出器

図 3-2. FIA ほう素分析計の処理フロー

### 3.2. 水質分析

#### (1) 分析方法

表 3-2. 分析方法

分析項目	分析方法	
pH	JIS K 0102(2016) 12. 1	ガラス電極法
塩化物イオン	JIS K 0102(2016) 35. 3	イオンクロマトグラフ法
溶解性鉄	JIS K 0102(2016) 57. 4	ろ過後、ICP 発光分光分析
溶解性 Mn	JIS K 0102(2016) 56. 4	ろ過後、ICP 発光分光分析
シリカ	JIS K 0102(2016)	ICP 発光分光分析
Ca イオン	JIS K 0102(2016) 50. 3	ろ過後、ICP 発光分光分析
ほう素	JIS K 0102(2016) 47. 3	ICP 発光分光分析
電気伝導度	JIS K 0102(2016) 13	電気伝導度計

pH については、試験時にその場で測定した。その他の分析項目については令和 2 年 2 月上旬から同月中旬にかけて分析した。

#### (2) 校正方法及び校正スケジュール

表 3-3. 校正方法および校正スケジュール

機 器	校正方法	校正スケジュール
pH メーター	標準溶液にてゼロ (pH7) スパン (pH4 または 9) 校正	毎測定開始時
電気伝導度計	計量法に係る検定・検査の実施	毎年
ICP 発光分光	測定開始時における装置備え付けの 波長校正を実施 標準溶液から混合標準溶液を調製し、 濃度と応答値の関係から検量線作成	毎測定時 定期点検
イオンクロマト グラフ	標準溶液から混合標準溶液を調製し、 濃度と応答値の関係から検量線作成	毎測定時 定期点検

3.3. 採水およびオンサイト分析状況(写真)

	
<p>排水サンプリング</p>	<p>オンサイト分析</p>
	
<p>源泉サンプリング</p>	<p>岩手県庁サンプリング立会い</p>

写真 3-1. 温泉排水サンプリングおよびオンサイト分析状況

#### 4. 排水処理の予備試験

##### 4.1. 基礎検討

ほう素標準溶液（1000ppm、500ppm、100ppm、50ppm）を使用して試薬 1g あたりのほう素吸着容量を求めた。処理方法を以下に示す。

処理方法① 消石灰 1%および 1+4 リン酸 1%を添加し、ほう素をヒドロキシアパタイト（HAp）生成反応により固定化、除去する方法（従来法）。

処理方法② 生石灰 1%および 1+4 リン酸 1%を添加し、処理方法①と同様に除去する方法。

処理方法③ あらかじめ過酸化水素 1%添加し数分攪拌後、塩化カルシウム 1%を添加する。その後 6M/L 水酸化ナトリウム溶液で pH を 11 に調整し白色沈殿を生じさせる方法。

処理方法④ 酸化マグネシウム 1%およびシリカゲル 1%を添加しほう素を吸着させる方法。

処理方法⑤ 塩化マグネシウム 1%および塩化アルミニウム 1%を添加し 6M/L 水酸化ナトリウム溶液で pH10 以上に調整し白色沈殿を生じさせる方法。

$$\text{吸着容量 mg/g} = \frac{(\text{初期ほう素量 mg} - \text{処理後のほう素量 mg})}{\text{試薬投入量 g}}$$

各処理方法によるほう素吸着容量を図 4-1. に、沈殿の発生状況を写真 4-1. に示す。

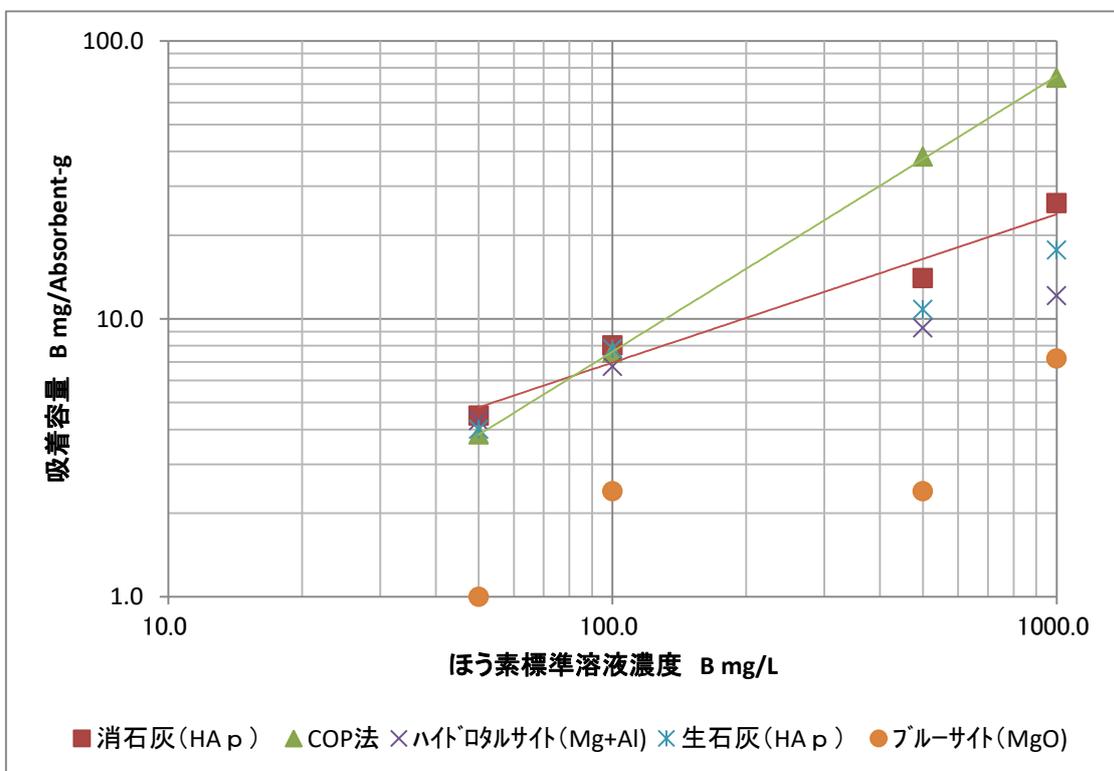


図 4-1. 各処理法によるほう素吸着容量の比較

前提条件として処理速度が 30 分以内、かつ試薬添加量を溶液 3%以内とした。この理由として 1 日 100m<sup>3</sup>の排水を処理する場合、1 時間当たり 4.2m<sup>3</sup>の排水を処理する必要があり 1 バッチあたりの処理時間が長くなると設備を大きくする必要のあることや試薬添加量が増えると発生する汚泥の処分費用が膨らむためである。この前提条件をもとに、各方法の検討を行った。

生石灰 (CaO) について考察すると、試薬投入後、酸化カルシウム (CaO) から水酸化カルシウム (Ca(OH)<sub>2</sub>) に変化し溶液 pH は 12.3 まで上昇する。その際、反応熱が発生するが投入量が最大 3%と少なく温度上昇はほとんど見られなかった。またほう素の吸着容量は消石灰 (HAp 法) とほぼ同等であるが、生石灰 (CaO) は空気中の炭酸ガスと反応し易く炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) に変化するため試薬の安定性に問題があった。

ブルーサイト (MgO-Mg(OH)<sub>2</sub>) は酸化マグネシウム (MgO) とシリカゲル (非晶質シリカ) を等量で投入した。溶液 pH は攪拌により徐々に上昇し 30min 攪拌後の pH は 9.8 であった。ほう素との吸着反応は非常に遅く、攪拌時間とともにほう素の吸着は見られたが 30min 攪拌でのほう素吸着容量は本試験中最低の結果であった。

ハイドロタルサイト (Mg+Al) は塩化マグネシウム (MgCl<sub>2</sub>) と塩化アルミニウム (AlCl<sub>3</sub>) を等量で添加した。溶液 pH は中性であり攪拌後、水酸化ナトリウム溶液 (6M/LNaOH) で pH を 10 に調整した。30min 攪拌後のほう素の吸着容量は消石灰 (HAp 法) に劣る結果であった。

COP 法は溶液に過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) を添加して数分攪拌後、塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) を添加した。溶液は透明であり pH は 5.2 であった。その後、水酸化ナトリウム (6M/LNaOH) により pH を 11 に調整すると白色結晶が生じた。20min 攪拌後のほう素吸着量は 100mg/L 以下では消石灰 (HAp 法) とほぼ同等の吸着容量であったが、高濃度域でのほう素吸着容量は HAp 法を遥かに凌ぐ能力を示した。(ex. 1000mg/L のほう素吸着容量 COP 法 : 78.8mg/g 、HAp 法 : 26.0mg/g)

これら検討の結果、COP 法は HAp 法に代わる新たなほう素除去技術として期待される。

そこで実排水による排水処理試験は HAp 法と COP 法について実施することとした。



写真 4-1. 沈殿の発生状況（攪拌後）

左から、ハイドロキソイド、生石灰、COP 法、ブルサイト

#### 5. 公定分析結果(実排水)

公定分析は以下の試料について実施した。結果を表 5-1. に示す。

- ・源泉 : 源泉を 5A のろ紙でろ過したもの
- ・500mg/L 調整排水 : 源泉（ろ過済）と排水を混合し 500mg/L に調整したもの
- ・処理① : 500mg/L に調整した排水を HAp 法（消石灰 1%添加：従来法）で処理したもの
- ・処理② : 250mg/L に調整した排水を HAp 法（消石灰 1%添加：従来法）で処理したもの
- ・処理③ : 500mg/L に調整した排水を COP 法（塩化カルシウム 1%添加）で処理したもの
- ・処理④ : 250mg/L に調整した排水を COP 法（塩化カルシウム 1%添加）で処理したもの
- ・処理⑤ : 源泉を COP 法（塩化カルシウム 1%添加）で処理したもの

表 5-1. 公定分析結果

項目	pH	B mg/L	Si mg/L	溶解性 Fe mg/L	溶解性 Mn mg/L	Ca mg/L	Cl Wt%	電気伝導 mS/cm
源泉	8.1	1038	28.0	0.2	<0.1	131	0.8	38.0
500mg/L 調整排水	7.8	501	20.2	<0.1	<0.1	110	0.4	20.3
処理① HAp 法-500	12.3	319	0.3	<0.1	<0.1	1239	0.4	20.4
処理② HAp 法-250	12.3	135	0.3	<0.1	<0.1	812	0.2	13.2
処理③ COP 法-500	11.1	141	8.0	<0.1	<0.1	560	1.2	20.3
処理④ COP 法-250	11.1	61	4.6	<0.1	<0.1	269	0.7	17.7
処理⑤ COP 法-1000	11.2	260	0.9	<0.1	<0.1	387	1.6	23.0

(1) ほう素の除去について

図 5-1. にほう素の公定分析結果を示す。仕様要件である 500mg/L⇒150mg/L 以下に低減できたのは COP 法であった。この時のほう素除去率を計算すると HAp 法は 36.2%、COP 法は 71.8%となる。また 250mg/L におけるほう素除去率は HAp 法が 46%、COP 法が 76%である。さらに源泉でのほう素除去率は COP 法で 75%であった。

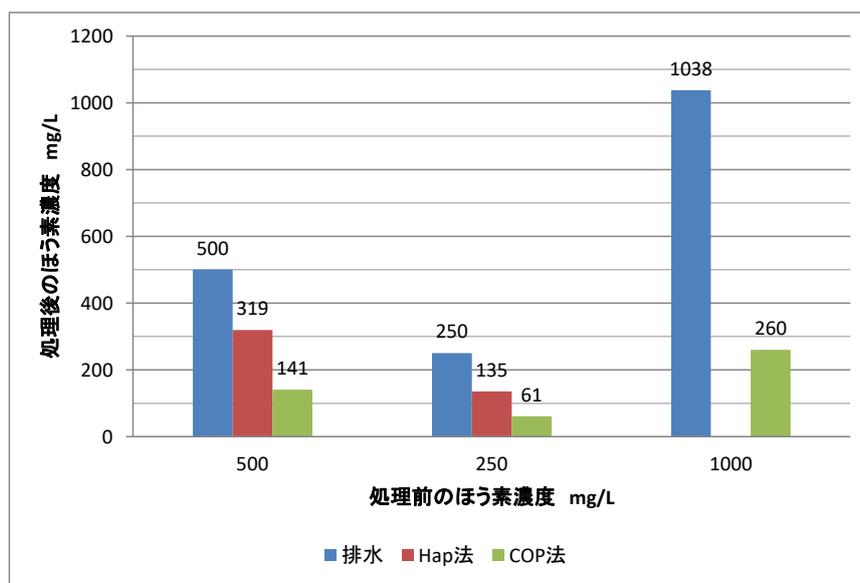


図 5-1. HAp 法および COP 法によるほう素除去効果(公定分析結果より)

図 5-2. に COP 法による標準溶液のほう素吸着容量と実排水のほう素吸着容量を示す。

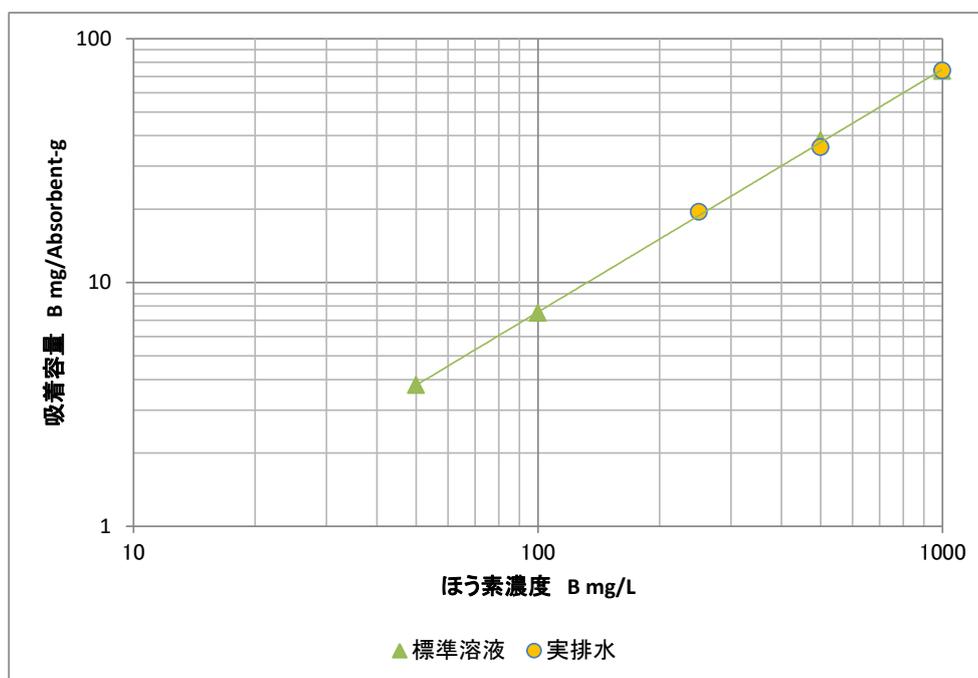


図 5-2. COP 法によるほう素吸着容量 (標準溶液 vs 実排水)

図 5-2. より実排水におけるほう素吸着容量は標準溶液、実排水ともによく一致した。これは共存元素の影響を受けずにほう素の吸着除去が可能であることを示している。

また、スラッジの発生量を表 5-2. に示す。COP 法で使用する塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) は水への溶解度が高く、カルシウムイオン ( $\text{Ca}^{2+}$ ) として排水に溶解する。このカルシウムイオンは添加した試薬のおよそ 40% であり、ほう素とカルシウムにより発生するスラッジは比較的少ない。

一方、消石灰 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) はわずか 0.17% の溶解度しかなく、添加した試薬はほぼすべてスラッジとなりヒドロキシアパタイト生成によりスラッジの発生量は多くなった。

表 5-2. スラッジの発生量比較

除去方法	投入量	スラッジ発生量
COP 法	$\text{CaCl}_2$ 1g	1.8g (水分 75%)
HAp 法	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1g	4.8g (水分 75%)

以上の結果から COP 法は HAp 法に比べほう素の除去能力が高く、スラッジの発生が少ない等ほう素の除去方法として非常に有効であった。

## (2) 水質監視項目

- ・ pH 無処理排水中：pH7.8～8.1、 HAp 処理後：pH12.3、 COP 処理後：pH11.0  
無処理排水中の pH はほぼ中性、HAp 法および COP 法による処理後の pH はいずれもアルカリ性となるため、排出の際には pH 調整が必要である。
- ・ 溶解性 Fe 溶解性 Fe はほとんど検出されなかったためスケール発生量に影響はない。
- ・ 溶解性 Mn 溶解性 Mn も同様に検出されなかったためスケール発生量に影響はない。
- ・ シリカ HAp 法では残渣にシリカが吸着されるため液中にはシリカがほとんど検出されない  
COP 法の残渣は HAp 法の残渣に比べてシリカの吸着性は弱いと思われる。
- ・ カルシウム HAp 法では添加材からのカルシウム溶出量が大きく、COP 法では少ない。
- ・ 塩素 COP 法では添加材からの塩素溶出量が大きく、HAp 法では少ない。
- ・ 電気伝導度 HAp 法と COP 法のいずれにおいても電気伝導度は非常に高く、海水と同等の電気伝導度を示した。

## 6. 排水処理の検討

### 6.1. 実排水によるほう素吸着試験

COP 法と HAp 法の試薬添加量によるほう素除去効果を比較した。

COP 法によるほう素除去結果を図 6-1. に、HAp 法によるほう素除去結果を図 6-2. に示す。

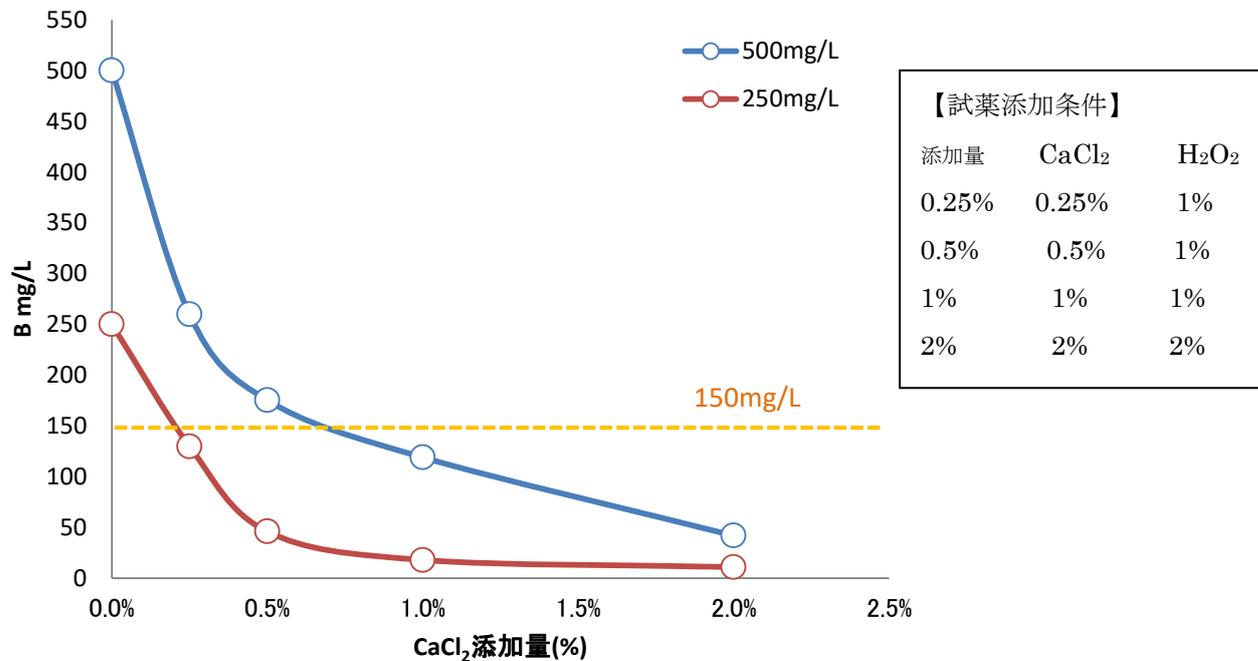


図 6-1. COP 法による実排水中のほう素除去試験結果

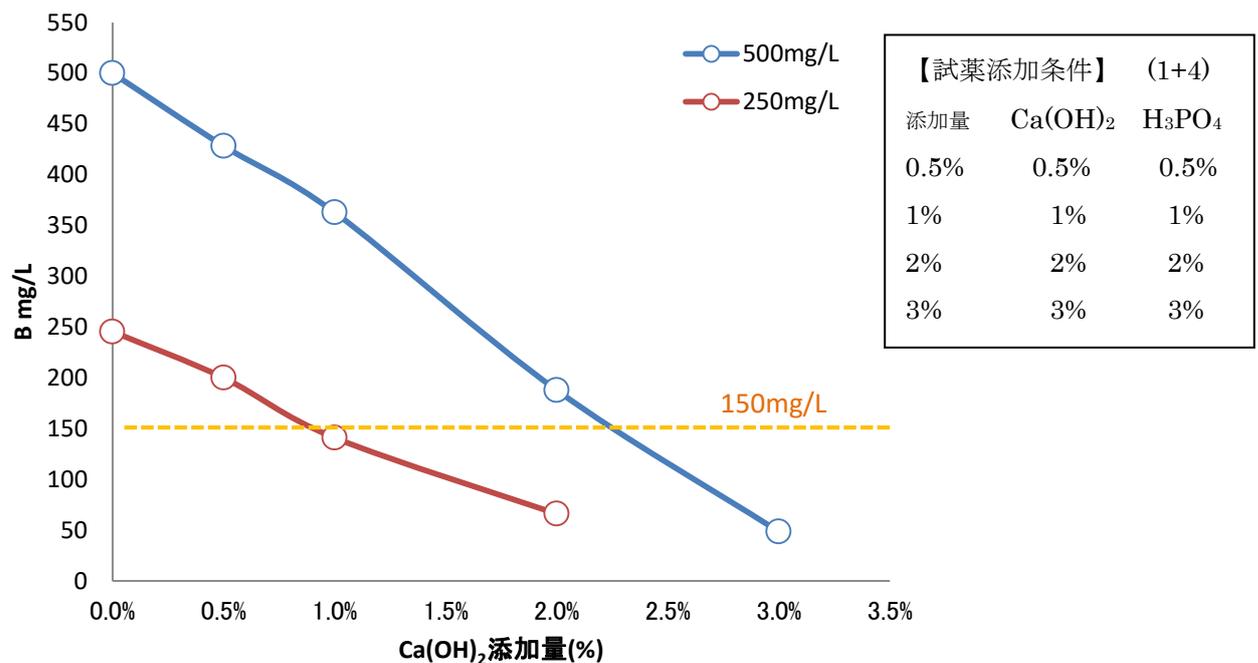


図 6-2. HAp 法による実排水中のほう素除去試験結果

(1) COP 法による実排水中のほう素除去効果について

実排水ほう素濃度（500mg/L および 250mg/L）には炭酸水素イオン（ $\text{HCO}_3^-$ ）が多く含まれており、カルシウムイオン（ $\text{Ca}^{2+}$ ）を直接投入すると炭酸カルシウム（ $\text{CaCO}_3$ ）の結晶が析出してしまいカルシウムイオンが消費されてしまうため、あらかじめ塩酸（1+1-HCl）で pH を 3 以下に調整し約 5 分攪拌して炭酸ガスを追い出した。その後、過酸化水素（ $\text{H}_2\text{O}_2$ ）を 1% 添加し、さらに 5 分間攪拌した。この溶液に塩化カルシウム（ $\text{CaCl}_2$ ）を 0.25%、0.5%、1%、2% の割合で添加し水酸化ナトリウム溶液（6M/LNaOH）で pH11 に調整した。その後 20 分間攪拌したのち静置、上澄み液を分取し、フローインジェクション（FIA）装置にてほう素の分析を行った。なお塩化カルシウム 2% 添加については過酸化水素を 2% 添加とした。

図 6-1. より COP 法によりほう素濃度を 500mg/L⇒150mg/L 以下に低減するためには塩化カルシウムの添加量を 1% とすることでクリア可能であった。また同様に 250mg/L⇒150mg/L 以下にするには塩化カルシウム 0.25% の添加でよいことも確認された。また COP 法を源泉に適用した場合のほう素除去効果についても検証を行った。結果を図 6-3. に示す。

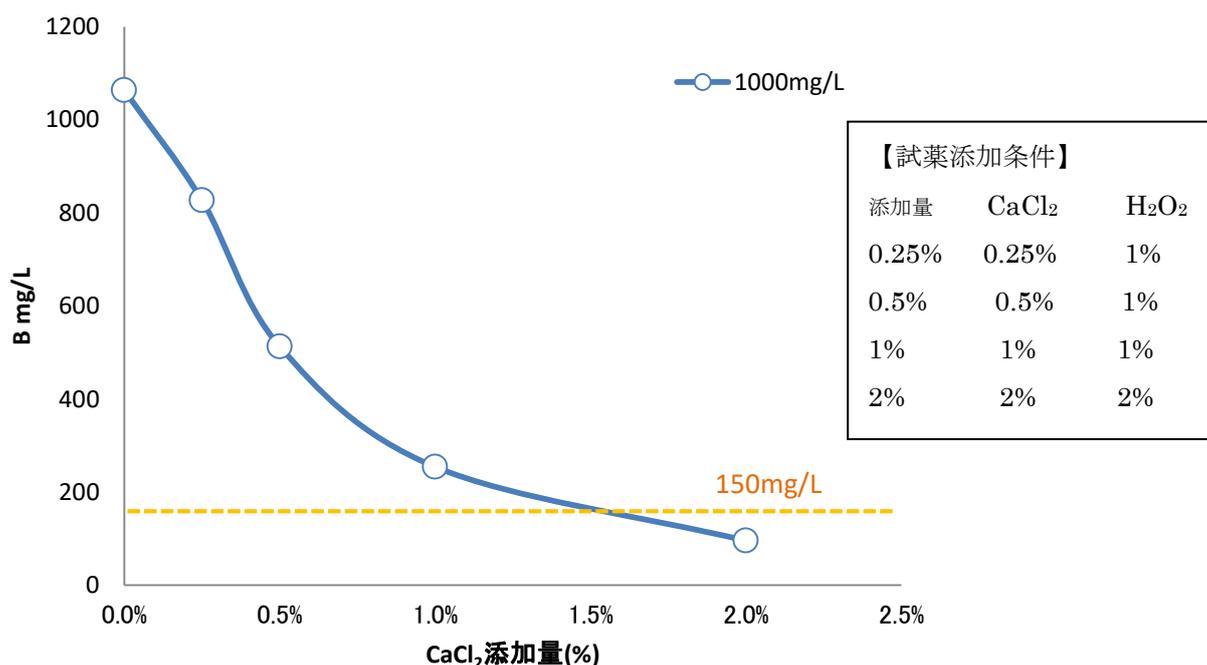


図 6-3. COP 法による源泉中のほう素除去結果

図 6-3. より COP 法は源泉（ほう素 1000mg/L）に対しても顕著なほう素除去効果を発揮することが確認された。COP 法はほう素の高濃度域において絶大な効果を示すことから源泉排水から直接ほう素を除去することが可能である。例えば現行 100m<sup>3</sup> の排水中に源泉が 25m<sup>3</sup> 含まれていると推定できるので、汚染源である源泉排水のみを分離し、一次処理としてほう素濃度を 500mg/L

程度に低減できれば、その他の排水との混合による平準化により、約4倍に希釈されるため、排水口でのほう素濃度は125mg/Lまで低減可能となる。なお、この場合の塩化カルシウム添加量は0.5%、過酸化水素添加量は1%である。また、処理設備についても25m<sup>3</sup>/日の排水処理設備とすることができ、イニシャルコスト、ランニングコストの低減が期待できる。



写真 6-1. COP 法による源泉中のほう素除去(攪拌後・静置)

#### (2) HAp 法による実排水中ほう素の除去効果について

実排水（ほう素濃度 500mg/L および 250mg/L）に消石灰を 0.5%、1%、2%、3%の割合で添加し約5分攪拌、溶液 pH を 12.3 とした。その後 1+4 リン酸を同様に 0.5%、1%、2%、3%の割合で添加し 20 分間攪拌したのち静置、上澄み液を分取し、フローインジェクション（FIA）装置にてほう素の分析を行った。図 6-2. より HAp 法によりほう素濃度を 500mg/L⇒150mg/L 以下に低減するためには消石灰の添加量を 2.5%とすることでクリア可能であった。ただし従来（HAp）法では試薬添加量は排水量の 1%であり、COP 法に比べ試薬が約 2.5 倍必要であることやスラッジの発生量が 4 倍強となるなどコスト増加は避けられない。



写真 6-2. HAp 法による実排水中のほう素除去(攪拌後・静置)

## 6.2. COP 法によるほう素除去システムの考案

得られた知見から COP 法によるほう素除去システムを考案した。図 6-4. にシステムの概略を示す。

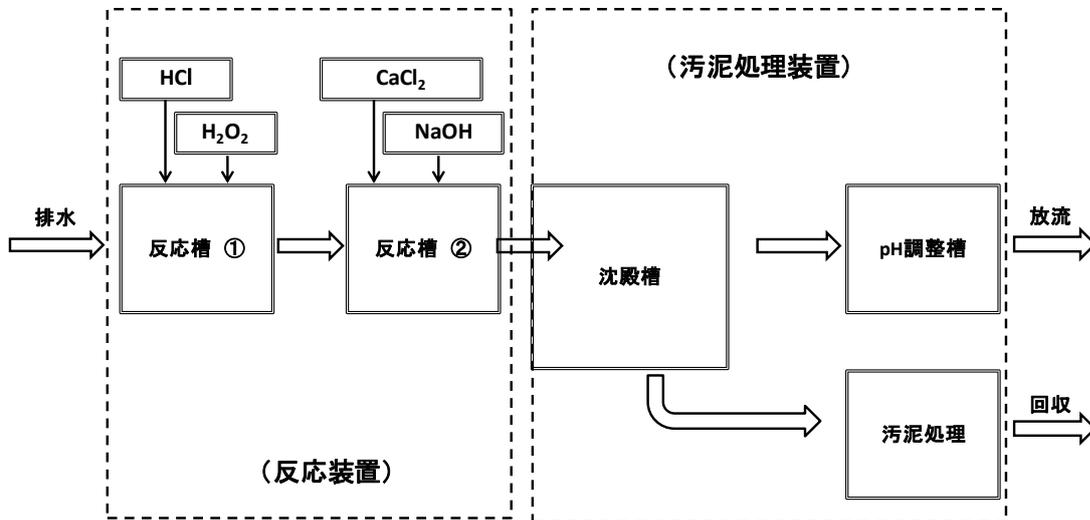


図 6-4. COP 法によるほう素除去システムの概略

## 7. データの品質管理

本水質実証項目の分析においては J I S に基づいて作成した標準作業手順書遵守の他、以下に示すデータ管理・検証による精度管理を実施した。

水質実証項目	精度管理方法
ほう素	全測定試料に対し、2 回測定を実施

その結果、それぞれの測定値の差は 1.0%以内であった。また濃度既知の標準溶液により正確さの確認を行った。以上の結果より、データ品質は適切に確保されていることを確認した。

8. HAp 法によるスラッジの回収および再利用の検討

8.1. 沈降曲線および含水率

調査日 2020年1月27日(月)～29日(水)

試料 沈降試験上澄み液

沈降カラム 内径50mmφ×水深1m (n=4)

液量 1960mL (n=4)

表8-1. および図8-1. に沈降界面の経時変化を示す。初期のスラッジ濃度は2.0% (含水率98%) であったため、同表には沈降したスラッジ部分の含水率の計算値もあわせて示した。また、0時間、8時間および24時間の沈降状況を写真8-1. に示した。

同図より沈降速度は途中で変化しており、その変化点はおよそ8.74時間、含水率で92.4%であった。それぞれの沈降速度(水面積負荷)を傾きより求めると、表8-2. の結果となった。

表8-1. 沈降界面の経時変化

沈降時間 hr	沈降時間 $\theta$ s	界面高さ H (n=1) cm	界面高さ H (n=2) cm	界面高さ H (n=3) cm	界面高さ H (n=4) cm	含水率 (計算値) %
0.0	0	100.0	100.0	100.0	100.0	98.0
1.0	3600	99.2	98.0	98.5	98.3	97.9
2.0	7200	90.1	89.3	89.6	87.7	97.7
4.0	14400	60.7	61.9	61.9	59.5	96.7
6.0	21600	43.3	43.7	43.9	43.0	95.3
8.0	28800	37.4	38.4	38.7	37.6	94.6
8.74	31480	26.7				92.4
24.0	86400	24.2	24.4	25.2	24.2	91.7
32.0	115200	22.5	22.5	22.6	22.0	90.9
48.0	172800	20.5	20.5	20.6	19.9	90.0

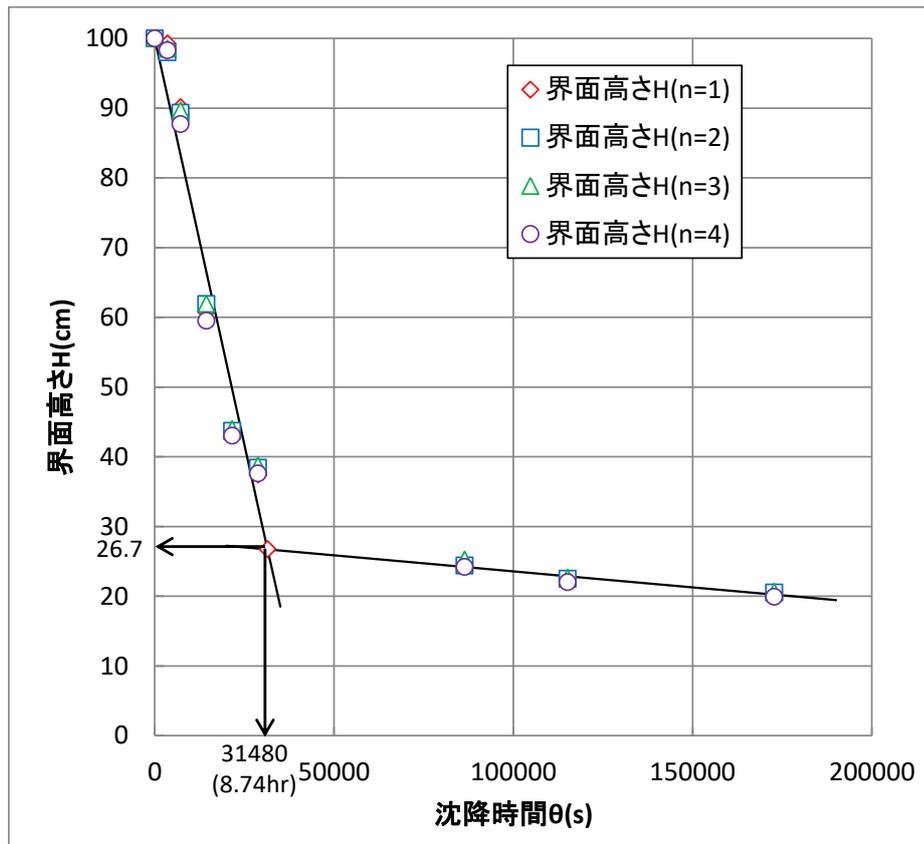


図 8-1. 沈降界面の経時変化と沈降速度変化

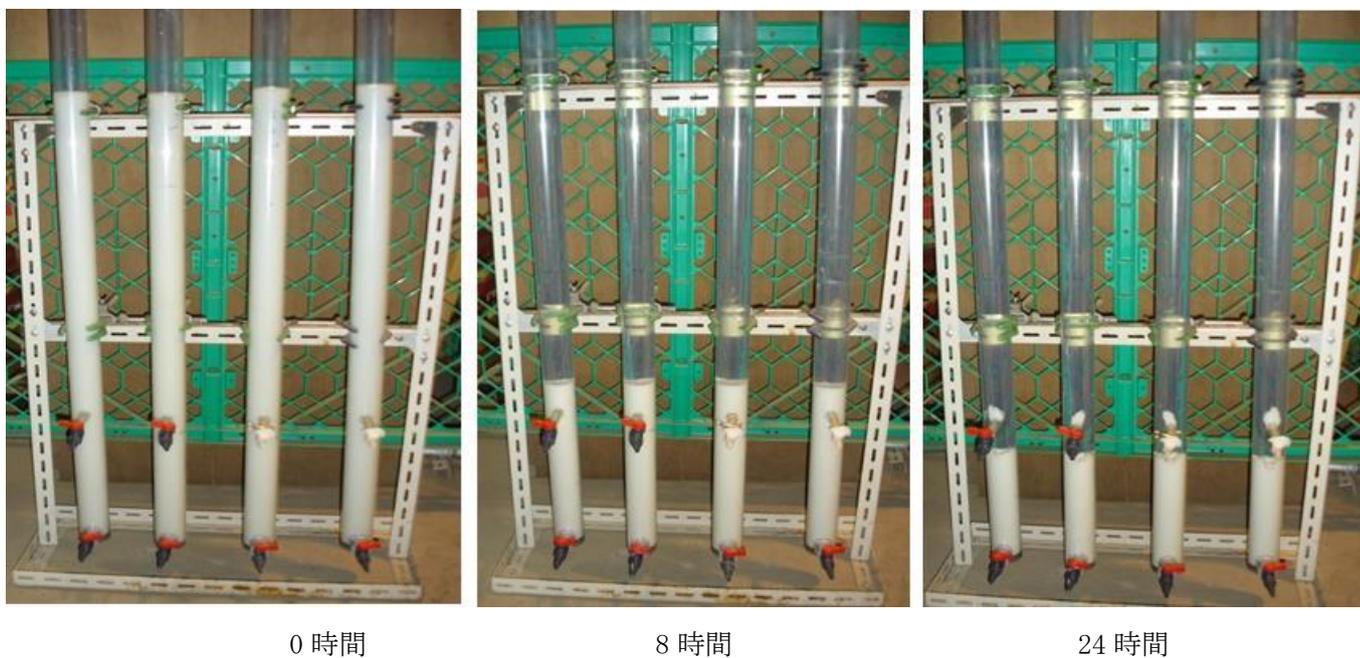


写真 8-1. スラッジの沈降状況

表 8-2. 沈降速度（水面積負荷）

	0～8.74 時間	8.74 時間以降
沈降速度(cm/s)	$2.33 \times 10^{-3}$	$4.59 \times 10^{-5}$
水面積負荷( $m^3/m^2 \cdot 日$ )	2.01	0.04

## 8.2 上澄水の pH 調整

前項の沈降試験における上澄水の pH は 12.3 であった。排水として、河川や海域への放流を想定すると pH 調整を行う必要があるため、以下の条件にて pH 曲線を調査した。その結果を表 8-3. および図 8-2. にそれぞれ示す。

調査日 2020 年 2 月 5 日（水）

試料 沈降試験上澄み液

液量 250mL

中和液 1N-塩酸

表 8-3. 沈降試験上澄水の pH 曲線

1N 塩酸 (mL)	0.0	2.0	3.0	4.6	5.2	6.0	7.0	8.6	9.6	10.2
pH	12.3	11.8	11.0	10.0	9.8	9.5	9.3	8.6	5.8	3.5

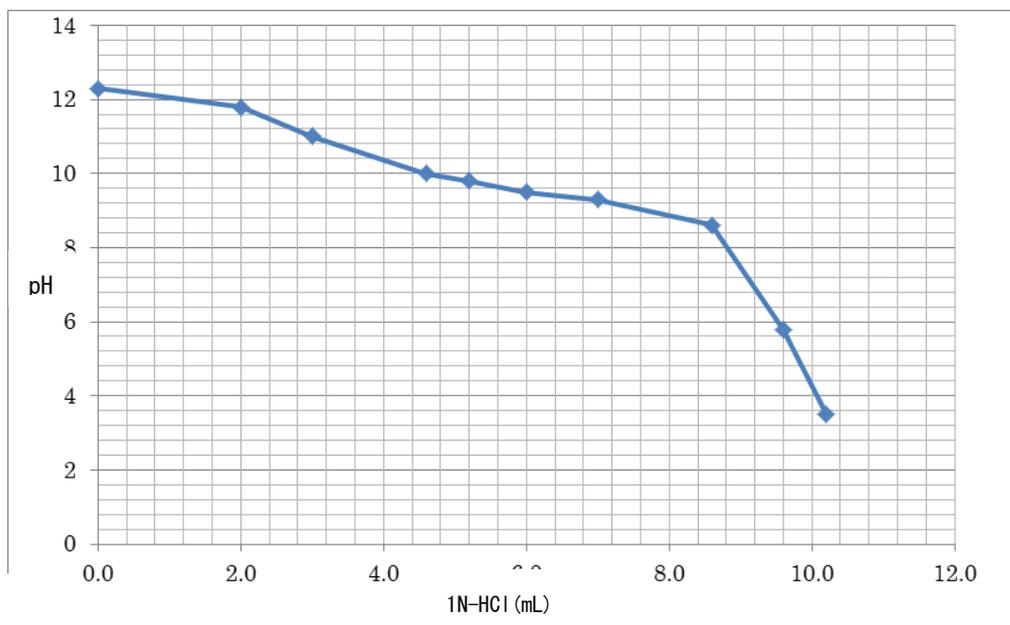


図 8-2. 沈降試験上澄水の pH 曲線

### 8.3 脱水性および乾燥性

#### 8.3.1 脱水性

##### (1) フィルタープレス脱水基礎試験

調査日	2020年2月18日(火)
試料	沈降試験スラッジ(含水率92.4%)
圧搾圧力	1.0MPa
その他	凝集剤等の添加無し

フィルタープレス基礎試験に用いた簡易脱水試験機を写真8-2.に示す。ろ布の上にスラッジを乗せ、上からさらにろ布を乗せて、油圧ジャッキで圧搾する試験機である。ろ布を透過した脱水ろ液は、多数の溝と穴の開いたスペーサを通して、下方へ落ちる仕組みである。

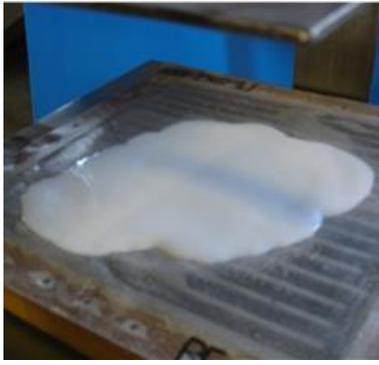
用いたろ布は3種類であり、中程度の穴径、細かい穴径およびフェルトタイプとした。試験状況を表8-4.に示す。中程度の穴径のろ布では沈降試験スラッジがほぼ全量透過してしまったため、細かい穴径のものとフェルトタイプのろ布で試みたが、いずれの場合もろ布から透過する量が多く、ある程度ろ布上に溜まったスラッジを圧搾したが、ろ布を透過する固形分が多く良好な脱水ケーキは得られなかった。

これはスラッジの粒形が細かいためと推測され、凝集剤等の添加を行うなど粒径を大きくする必要があると考えられる。



写真8-2. 油圧ジャッキ式簡易脱水試験機

表 8-4. フィルタープレス基礎試験結果

項目	中程度の穴径	細かい穴径	フェルトタイプ
ろ布上のスラッジ			
圧搾後のスラッジ	ろ布から沈降試験スラッジが、ほぼ全量透過してしまい圧搾出来なかった		

## (2) 遠心脱水基礎試験

調査日 2020年2月13日(木)

試料 沈降試験スラッジ

回転数 3000rpm

時間 10分

その他 凝集剤等の添加無し

遠心脱水基礎試験に用いた遠心分離機を写真 8-3. に示す。また、遠心処理後の状況を写真 8-4. に示す。分離性は良く、上澄水も清澄であった。得られたスラッジの含水率は、77.0%であった。前項のフィルタープレス脱水基礎試験の結果もあわせて考えると、遠心脱水処理を行う方が望ましいと考えられる。



写真 8-3. 遠心分離機

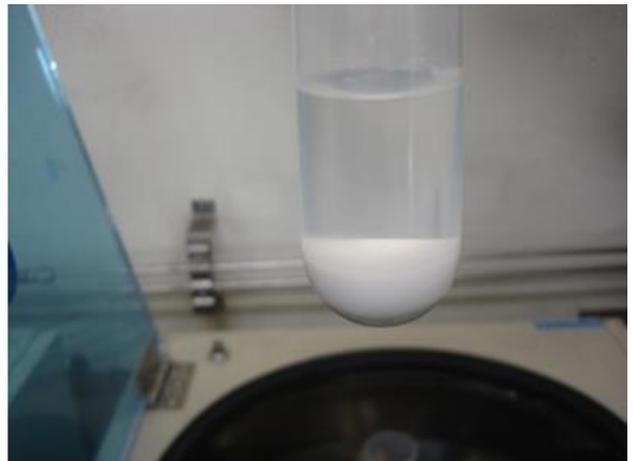


写真 8-4. 遠心分離による脱水スラッジ

### 8.3.2 乾燥性

調査日 2020年2月19日(水)

試料 遠心分離の脱水スラッジ

乾燥温度 105℃

その他 スラッジは遠心脱水の操作後に手早く 3.5cmφ×厚み5mmに成型し(写真8-5.)、乾燥時間に対する含水率変化を調査した

得られた乾燥曲線を図8-3.に示した。含水率77.0%の遠心分離の脱水スラッジの含水率は、ほぼ直線的に低下し、4時間程度で完全に乾燥した。



写真 8-5. 磁性皿上のスラッジ片の乾燥操作

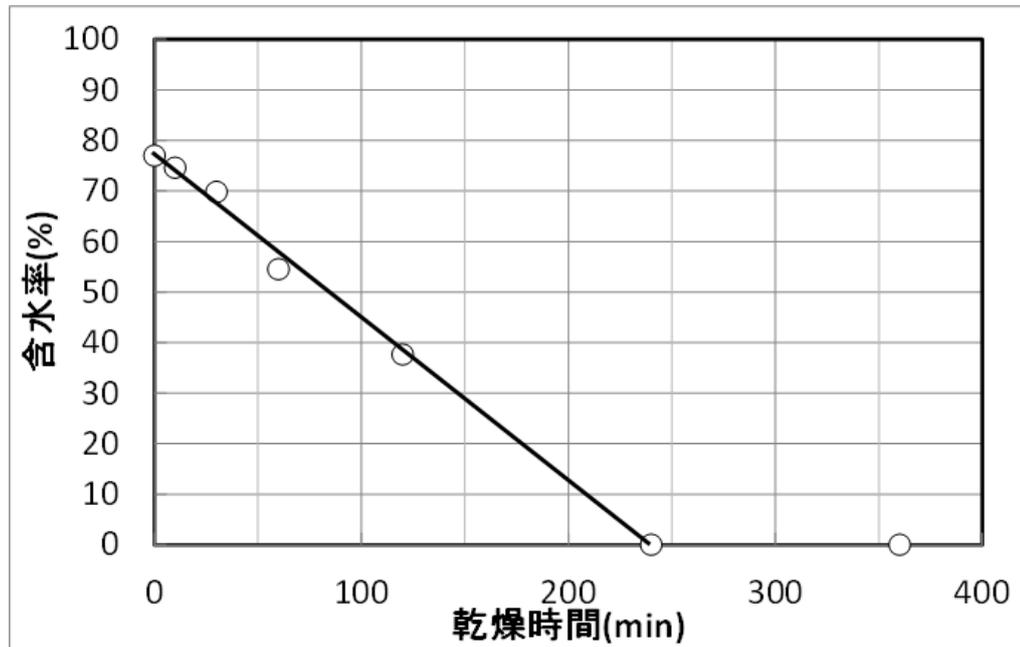


図 8-3. 乾燥による脱水スラッジ含水率の経時変化

#### 8.4 スラッジの分析および有効利用方法の検討

カルシウム系薬剤を用いた排水中のほう素除去（HA p 法）で発生するスラッジは廃棄物扱いにすると処理費のランニングコストが上昇する。そこで処理後のスラッジを用いて、肥料、土壌改良剤、セメント原料などの可能性を探るため肥料試験法等の分析方法による主成分、有害成分の分析と X 回折装置(XRD)によるスラッジの形態分析を実施しスラッジの有効利用について調査した。

##### 8.4.1 スラッジ分析結果

遠心分離により得られた脱水スラッジを乾燥し、肥料利用を想定して行った肥料分析法による分析結果を表 8-5. に示す。

表 8-5. 乾燥させた脱水スラッジの肥料分析結果

項目	単位	結果	分析方法
水分	湿%	77.0	肥料等試験法 (2019) 3.1.a 乾燥減量法 遠心分離後試料
灰分	乾%	86.7	肥料等試験法 (2019) 3.2.a 強熱残分法
水素イオン (pH)	-	9.6 (25℃)	肥料等試験法 (2019) 3.3.a ガラス電極法
窒素 (N)	乾%	0.01 未満	肥料等試験法 (2019) 4.1.1.a ケルダール分解法
りん酸全量 (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	乾%	18.0	肥料等試験法 (2019) 4.2.1.a モリブデン酸吸光度法
可溶性りん酸 (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	乾%	4.23	肥料等試験法 (2019) 4.2.2.a モリブデン酸吸光度法
く溶性りん酸 (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	乾%	17.9	肥料等試験法 (2019) 4.2.3.a モリブデン酸吸光度法
加里全量 (K <sub>2</sub> O)	乾%	0.08 未満	肥料等試験法 (2019) 4.3.1.a フレーム原子吸光法
石灰全量 (CaO)	乾%	43.2	肥料分析法 (1992) 7.5 ICP* <sup>1</sup> による各種元素の定量法
炭素 (C)	乾%	0.1 未満	ストレイン法(燃焼法) 有機体炭素
苦土 (MgO)	乾%	5.36	肥料等試験法 (2019) 7.5 ICP* <sup>1</sup> による各種元素の定量法
硫黄 (S)	乾%	0.07	JISM8813 燃焼容量-イオンクロマトグラフ法
鉄全量 (Fe)	乾 mg/kg	649	肥料分析法 (1992) 7.5 ICP* <sup>1</sup> による各種元素の定量法
マンガン全量 (Mn)	乾 mg/kg	29.3	肥料分析法 (1992) 7.5 ICP* <sup>1</sup> による各種元素の定量法
水溶性ほう素 (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	乾%	1.71	肥料分析法 (1992) 7.5 ICP* <sup>1</sup> による各種元素の定量法
く溶性ほう素 (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	乾%	3.85	肥料分析法 (1992) 7.5 ICP* <sup>1</sup> による各種元素の定量法
ふっ素 (F)	乾 mg/kg	0.1	肥料分析法 (1992) 5.26 イオン選択制電極法
亜鉛全量 (Zn)	乾 mg/kg	14.9	肥料分析法 (1992) 7.5 ICP* <sup>1</sup> による各種元素の定量法
ニッケル (Ni)	乾%	0.001 未満	肥料分析法 (1992) 7.5 ICP* <sup>1</sup> による各種元素の定量法
モリブデン全量 (Mo)	乾%	10 未満	肥料等試験法 (2019) 5.4.b ICP* <sup>1</sup> 法
銅全量 (Cu)	乾 mg/kg	5.1	肥料分析法 (1992) 7.5 ICP* <sup>1</sup> による各種元素の定量法
塩素 (Cl)	乾%	1.6	肥料等試験法 (2019) 6.2.a イオンクロマトグラフ法
カドミウム (Cd)	乾%	0.00005 未満	肥料等試験法 (2019) 5.3.b ICP* <sup>1</sup> 法
クロム (Cr)	乾%	0.001 未満	肥料等試験法 (2019) 5.5.d ICP* <sup>1</sup> 法
水銀 (Hg)	乾%	0.00005	肥料等試験法 (2019) 5.1.a 還元気化原子吸光法
セレン (Se)	乾%	0.0001 未満	肥料等試験法 (2019) 5.14.2 原子吸光法
鉛 (Pb)	乾%	0.001 未満	肥料等試験法 (2019) 5.6.b ICP* <sup>1</sup> 法
砒素 (As)	乾%	0.001 未満	肥料等試験法 (2019) 5.2.a 水素化物発生原子吸光法

\*<sup>1</sup> ICP : 誘導結合プラズマ発光分光法

### 8.4.2 スラッジのX線回折（XRD）結果

図 8-4. に消石灰、図 8-5. に HAp 法残渣の X 線回折（XRD）結果を示す。

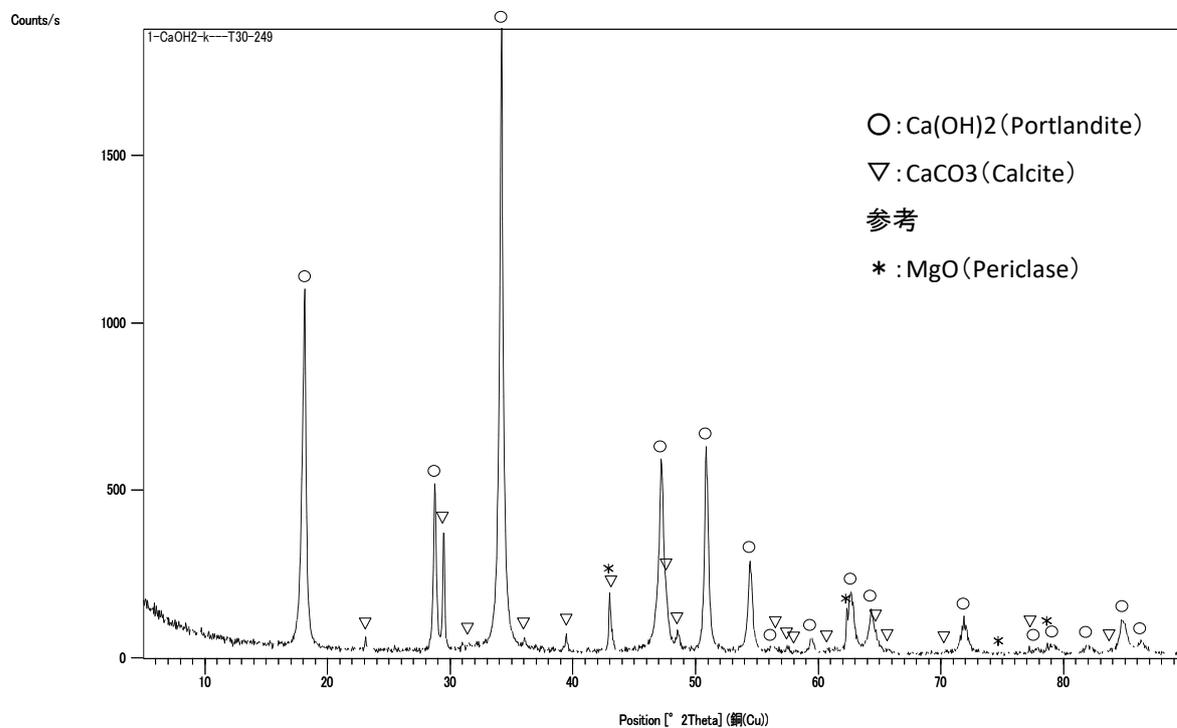


図 8-4. 消石灰の X 線回折（XRD）パターン

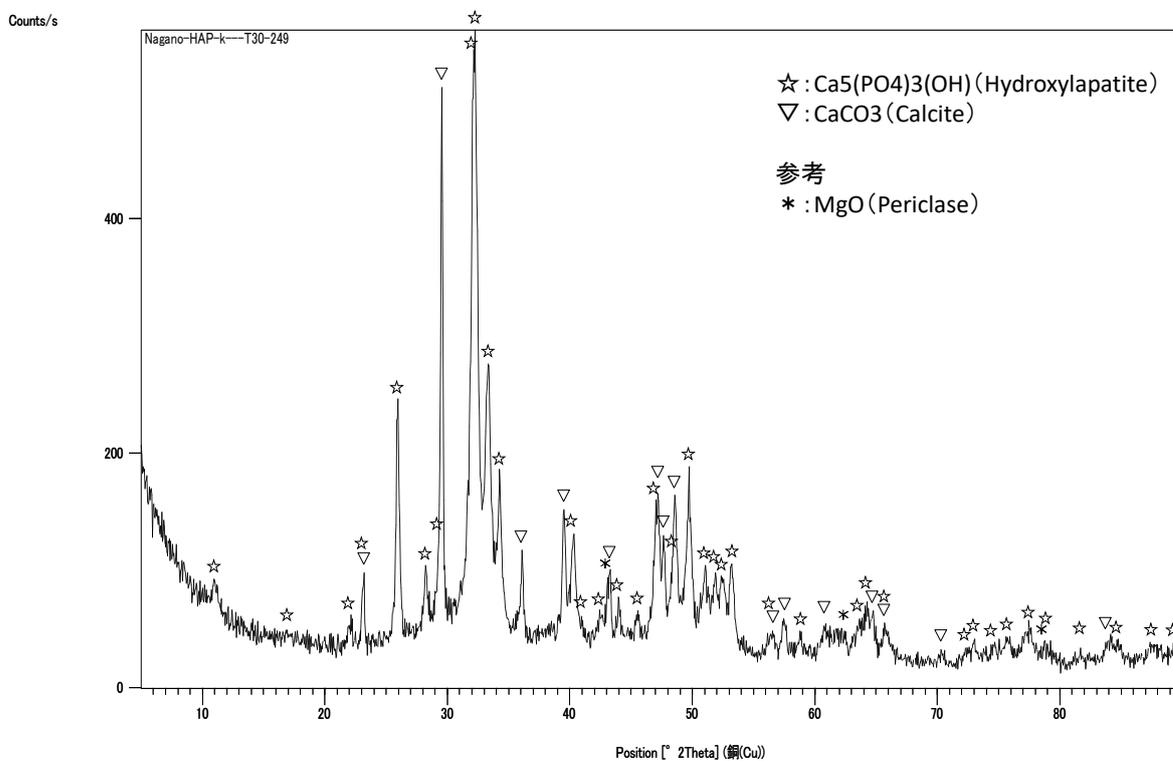


図 8-5. HAp 残渣の X 線回折（XRD）パターン

#### 8.4.3 有効利用方法の検討

#### 8.4.3 有効利用方法

実際の温泉排水を用いた HAp 法処理後のスラッジ分析結果(表 8-5.) および HAp スラッジ(残渣)の X 線回折 (XRD) パターン (図 8-5.) から、主成分はリン酸カルシウム化合物塩の  $\text{Ca}_5(\text{PO}_3)_2(\text{OH})$  (Hydroxylapatite) と  $\text{CaCO}_3$  (Calcite)、 $\text{MgO}$  (Periclase) である。これらは、添加した消石灰の微細な粒子の表面であり、微粒子の核には未反応の消石灰  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が残存していると考えられる。

また、塩素成分の濃度が 1.6% と高いが、元の源泉中に含まれている塩素イオンが乾燥試料で塩分として残留したためである。

有害金属の含有量は、表 8-6. の HAp 法処理後のスラッジ分析結果に示す通り、肥料取締法の有害成分許容濃度以下であり、肥料、土壌改良剤(農業用等)、セメント原料として有効利用できる可能性があると考えられる。

表 8-6. 肥料取締法の有害成分許容濃度と HAp 処理後のスラッジの分析結果

項目	汚泥肥料の有害成分許容濃度	過りん酸石灰の有害成分許容濃度*	HAp 処理後のスラッジ分析結果
カドミウム	0.0005%	0.00015%	0.00005%満
クロム	0.05%	—	0.001%未満
水銀	0.0002%	—	0.00005%
鉛	0.01%	—	0.001%未満
ひ素	0.005%	0.004%	0.001%未満

※可溶性りん酸の含有率 1.0%につき、上記濃度である

スラッジの有効利用方法としては、第一に肥料が挙げられる。既に登録されている肥料にも様々な種類が存在するが、本試験で発生した HAp 処理後のスラッジの場合、普通肥料の中でも「りん酸系の肥料」、「石灰質肥料」および「汚泥肥料」となることが想定されるが、販売価格を考慮すると「りん酸肥料」が有望視される。表 8-5. の HAp 処理後のスラッジの分析結果より、りん酸の含有濃度は 18.0%、く溶性りん酸の含有濃度 17.9%と、有害成分の許容濃度以内であり、遅効性の肥料として肥料登録、販売の可能性があると考えられる。

その他、HAp 処理後のスラッジは、りん酸肥料としての有効利用の他に、pH が 9.6 (25℃) と高く、未反応消石灰も残存しているので農業用の土壌改良剤としても利用できると考えられる。また、カルシウム濃度が高いため、セメント原料としての引取りも可能と思われるが、今回のように海水由来による塩素濃度が高いスラッジは洗浄等で脱塩しなければならない。

今後の有効利用の課題として、HAp 処理後のスラッジは沈降性は良いものの脱水性に劣るため、ランニングコストが掛からないスラッジ脱水方法の検討が必要である。脱水方法は、沈降槽からのろ過圧搾式の脱水機、遠心分離、温泉熱を利用した自然乾燥などが考えられる。

## 9. 処理試験装置及びコスト試算

### 9.1 単体機器リスト

装置名	仕様	概算費用 100m <sup>3</sup>	概算費用 25m <sup>3</sup>
1. 反応装置	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 予備処理槽 1 基</li> <li>・ 反応槽 1 基</li> <li>・ 攪拌用モータ 2 基</li> <li>・ 送液ポンプ 2 基</li> <li>・ 塩酸供給装置 1 基</li> <li>・ 過酸化水素供給装置 1 基</li> <li>・ 塩化カルシウム供給装置 1 基</li> <li>・ 水酸化ナトリウム供給装置 1 基</li> </ul>	18,000 千円	10,000 千円
2. 凝集沈殿装置	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 沈殿槽 1 基</li> <li>・ 汚泥吸引ポンプ 1 基</li> </ul>	5,000 千円	3,000 千円
3. 汚泥脱水装置	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ プレス脱水機 1 基</li> <li>・ キルン乾燥機 1 基</li> </ul>	15,000 千円	9,750 千円
4. pH 調整装置	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ pH 調整槽 1 基</li> <li>・ pH 調整装置 1 基</li> </ul>	2,000 千円	1,300 千円

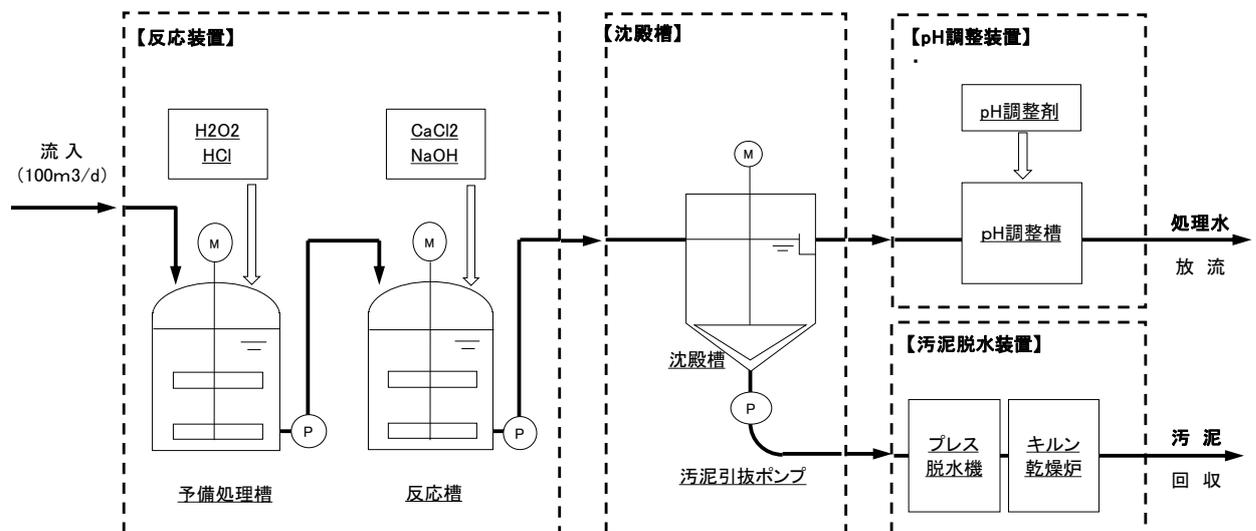
注) イニシャルコストには基礎工事・電気工事等は含まず。

計 40,000 千円

24,050 千円

### 9.2 全体レイアウト(イニシャルコスト)

#### ○イニシャルコスト試算



### 9.3 初期コスト(ランニングコスト)

#### ○ランニングコスト試算 (処理量 100m<sup>3</sup>/日)

##### (1) ケース1【1日当たり 100m<sup>3</sup>の排水の全量処理を想定】

COP 法により排水中ほう素濃度 500mg/l⇒150mg/L 以下とする場合

<試薬添加条件>・塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) 1wt%添加/過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 1wt%添加

※排水の全量が対象

項目	試薬使用量 排水 1m <sup>3</sup> あたり	想定単価		ランニングコスト	
		現品	低廉化学品	1日	年間
1. 塩化カルシウム	10kg/m <sup>3</sup>	65 円/kg	15 円/kg	15,000 円	5,475,000 円
2. pH 調製用 HCl	2kg/m <sup>3</sup>	600 円/kg	70 円/kg	14,000 円	5,110,000 円
3. 過酸化水素	10kg/m <sup>3</sup>	600 円/kg	25 円/kg	25,000 円	9,125,000 円
4. pH 調製用 NaOH	5kg/m <sup>3</sup>	60 円/kg	12 円/kg	6,000 円	2,190,000 円
5. 汚泥発生量	16kg/m <sup>3</sup>	15 円/kg	—	24,000 円	8,760,000 円
6. 電力	0.3kW	12 円/kwh	—	360 円	131,400 円
計				84,360 円	30,791,400 円

##### (2) ケース2【1日当たり 25m<sup>3</sup>の排水処理を想定】

COP 法により源泉排水(1000mg/L)のみを処理し 1000mg/L⇒500mg/L とする。

その後、他の排水により約 4 倍に希釈(平準化)され、最終排水濃度を 125mg/L とする場合

<試薬添加条件>・塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) 0.5wt%添加/過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 1wt%添加

※源泉排水 25m<sup>3</sup>のみが処理対象

項目	試薬使用量 排水 1m <sup>3</sup> あたり	想定単価		ランニングコスト	
		現品	低廉化学品	1日	年間
1. 塩化カルシウム	5kg/m <sup>3</sup>	65 円/kg	15 円/kg	1,875 円	684,375 円
2. pH 調製用 HCl	2kg/m <sup>3</sup>	600 円/kg	70 円/kg	3,500 円	1,277,500 円
3. 過酸化水素	10kg/m <sup>3</sup>	600 円/kg	25 円/kg	6,250 円	2,281,250 円
4. pH 調製用 NaOH	5kg/m <sup>3</sup>	60 円/kg	12 円/kg	1,500 円	547,500 円
5. 汚泥発生量	8kg/m <sup>3</sup>	15 円/kg	—	3,000 円	1,095,000 円
6. 電力	0.3kW	12 円/kwh	—	360 円	131,400 円
計				16,485 円	6,017,025 円

##### (3) ケース3【1日当たり 100m<sup>3</sup>の排水の全量処理を想定】

HAp 法により排水中ほう素濃度 500mg/l⇒150mg/L 以下とする場合

<試薬添加条件>・消石灰 (Ca(OH)<sub>2</sub>) 2.5wt%添加/リン酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 2.5wt%添加

※排水の全量が対象

項目	試薬使用量 排水 1m <sup>3</sup> あたり	想定単価		ランニングコスト	
		現品	低廉化学品	1日	年間
1. 85%リン酸	25kg/m <sup>3</sup>	456 円/kg	52 円/kg	130,000 円	47,450,000 円
2. 消石灰	25kg/m <sup>3</sup>	52 円/kg	10 円/kg	25,000 円	9,125,000 円
3. pH 調製用 HCl	0.1kg/m <sup>3</sup>	600 円/kg	70 円/kg	700 円	255,500 円
4. 水道水	0.05m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	200 円/m <sup>3</sup>	—	1,000 円	365,000 円
5. 汚泥発生量※1	100kg/m <sup>3</sup>	15 円/kg	—	150,000 円	54,750,000 円
6. 電力	0.3kW	12 円/kwh	—	360 円	131,400 円
計				307,060 円	112,076,900 円

※1 汚泥を肥料として再利用することで、汚泥処分費をゼロとみなした場合 → 57,326,900 円  
注) ランニングコストには吸着剤と廃棄物(汚泥)の処理費用含む。人件費等は含まず。

## 【参考】

### 10. 吸着と凝集沈殿の組合せに関する考察

環境省が過去に実施した「温泉排水処理技術開発普及等調査業務」で実証試験を行った技術の組合せ（特に吸着と凝集沈殿の組み合わせ）による有効性について考察する。

まず吸着法として実証試験により有効性が確認されたのは N-メチルグルカミン基を持つ吸着剤および無機の天然鉱物による吸着法である。一方、凝集沈殿法としては水酸化カルシウム系の凝集沈殿法とヒドロキシアパタイト生成反応 (HAp) による凝集沈殿法である。ほう素の除去効率から吸着法は N-メチルグルカミン基を持つ吸着剤を使用し、凝集沈殿法は HAp 法が最適と思われる。この組み合わせにより考えられる処理フローを図 10-1. に示す。

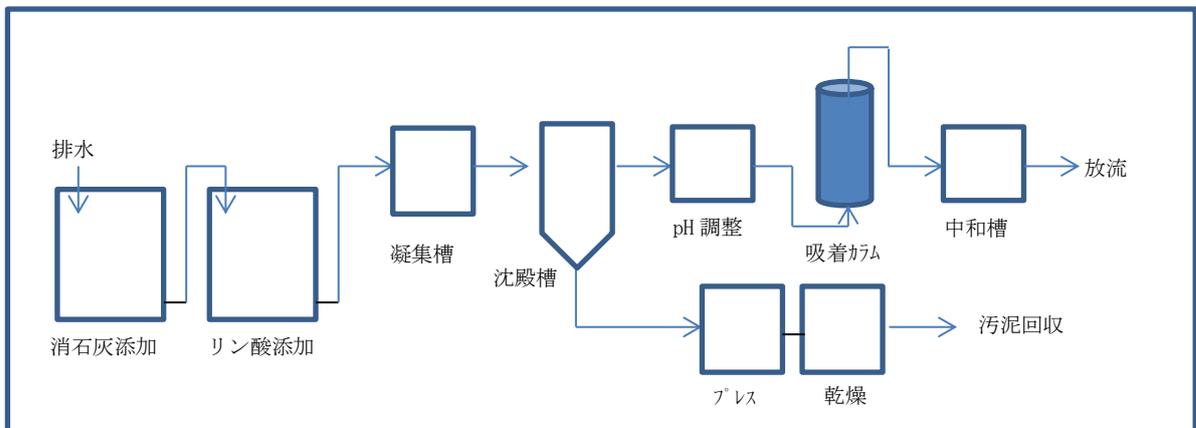


図 10-1. 吸着&凝集沈殿による処理フロー

HAp 法と N-メチルグルカミン基吸着樹脂の組み合わせでは処理時間が大きく異なるため、まず HAp 法による凝集沈殿を行う。処理後の排水は pH12.3 となるため吸着カラムに通水するためには pH 調整により排水を中性にしなければならない。吸着カラムを通水した排水は再びアルカリ性となるため再度 pH 調整が必要となる。また 1 日の処理量を  $100\text{m}^3$  と仮定すると 1 時間当たり  $4\text{m}^3$  の排水を処理しなければならず、カラム法において通水速度 SV4 (1 時間当たりカラム容量の 4 倍を通水) の場合、約  $1\text{m}^3$  の吸着樹脂が必要である。これより、高価な吸着樹脂が大量に必要であることや設備が二重に必要となる部分があることから、コスト増となる可能性が高い。

## 11. COP 吸着反応に関する考察

### 11.1. COP 法(Chemical OXO-Precipitation) によるほう素除去反応

COP 法によるほう素吸着分離に関して Yu-Jen らの報告<sup>2)</sup> があり、彼らは反応原理と反応機構を式 1~式 3 の反応式として推定している。すなわち、ほう酸 (分子) に過酸化水素が反応し一種の過酸化イオンを形成する反応 (式 1)、さらに液性をアルカリ性にするにより式 2 に示される式 1 で生成した過酸化イオンとほう酸イオン (図 11-1. に示したようにアルカリ性側では  $B(OH)_4^-$  として存在) との二量体 (Dimmer) のようなイオンを形成するとしている。これがアルカリ土類イオンと反応することで難溶性化合物を生成し (式 3)、沈殿物として回収できるとしている。式 3 はアルカリ土類としてカルシウムイオンの場合の反応式を示している。

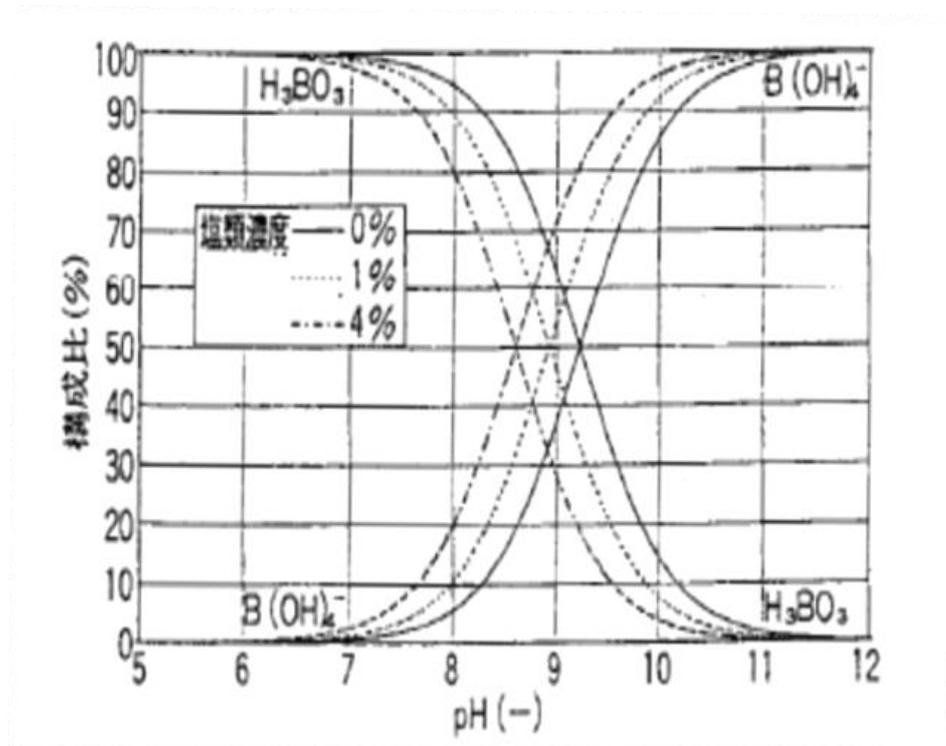
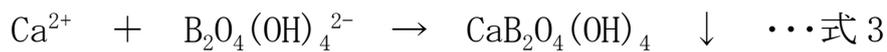
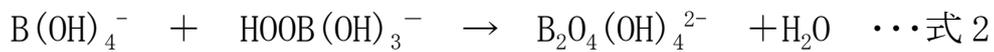


図 11-1. ほう素の形態と pH の関係

さらに、Yu-Jen らは式 3 で得られた物質の X 線回折分析 (XRD) よびその解析から  $CaB_2O_4(OH)_4$  の生成を推定している。しかし、筆者らは式 1 または式 2 における生成物イオンの解析がなされて

いないなど一部データが不足していると考えている。そこで、これら反応過程の詳細を明らかにするために各種試料の紫外線 (UV) 吸収スペクトル測定、赤外線 (IR) 吸収スペクトル測定および XRD 測定を行った。UV スペクトル測定からは溶液中における分子またはイオンの電子遷移に関する情報を、IR スペクトル測定からは結晶分子の結合様式に関する情報を、XRD 測定からは結晶構造に関する情報を得るためである。なお、Yu-Jen らの論文<sup>2)</sup> では最終的にはアルカリ土類元素としてバリウムイオンが最適であると結論しているが、バリウム化合物の取り扱い等に注意を要することから、本検討ではカルシウムイオンを利用することとした。

## 11.2. 試薬および装置

### 11.2.1. 試薬

試薬は以下のものを使用した。

- 1) ほう酸：特級 (関東化学)
- 2) 塩化カルシウム：特級 (関東化学)
- 3) 水酸化ナトリウム：特級 (関東化学)
- 4) 過酸化水素水 (35%)：特級 (関東化学)
- 5) 水：蒸留後、イオン交換した水を用いた。

### 11.2.3. 装置

使用した装置および使用条件を表 11-1. に示す。

表 11-1. 装置および測定条件

UV スペクトル測定	
1) 装置：	吸光光度計 UV-2000 (日立製)
2) 測定波長：	200nm ~ 300nm
3) スキャンスピード：	100nm min. <sup>-1</sup>
4) セル：	石英製 10mm セル
IR スペクトル測定	
1) 装置：	WINSPEC-100 (日本電子株式会社製)
2) 測定波長：	4000cm <sup>-1</sup> ~ 400cm <sup>-1</sup> (分解能 4 cm <sup>-1</sup> )
3) 測定方法：	透過法 (KB r による錠剤成型法)
XRD 測定	
1) 装置：	X' Pert MPD (フィリップス社製)

2) 照射 X 線源 : Cu K $\alpha$  線 40kV-50mA グラファイトモノメータ使用

3) 測定方法 : 対称反射 (集中法)  $2\theta$   $5^\circ \sim 90^\circ$

### 11.3. 実験方法

#### 11.3.1. UV スペクトル測定

以下に示す組み合わせ (表 11-2.) で UV スペクトルを測定した。なお、過酸化水素を添加した場合は、過酸化水素に起因する吸収が 200nm 付近から低波長側に出現し、この波長付近の吸収スペクトルが測定困難となるため、対象溶液 (リファレンス溶液) にも同濃度の過酸化水素を共存させた。

表 11-2. UV スペクトル測定実験

反 応 系	対象溶液 (リファレンス溶液)
1) $B(OH)_3 + NaOH$ <sup>注1)</sup>	NaOH 溶液
2) $B(OH)_3 + H_2O_2$	$H_2O_2$ 溶液
3) $B(OH)_3 + H_2O_2 + NaOH$ <sup>注2)</sup>	$H_2O_2$ 溶液

注 1 :  $B(OH)_3$  溶液に関しては UV 領域に特徴的な吸収を持たない<sup>5)</sup> ため測定は省いた。

注 2 : 3) の実験は反応後、2 分、5 分、10 分および 20 分のスペクトルも測定した。

#### 11.3.2 IR スペクトル測定

反応式 3 で得られた結晶を大気圧下、約 40°C で乾燥した。その一部を採取し、メノウ製乳鉢で微粉砕した。これを同様に微粉砕した KBr (臭化カリウム) 粉末に混ぜ合わせた。

この混合物を、100~150kg  $cm^{-1}$  の圧力で圧縮し、透明なペレット試料を得た。このペレットを表 11-1. に示した条件で IR スペクトル測定した。なお、対象は結晶を含まない KBr のみのペレットを対象 (リファレンス) とした。

#### 11.3.3. XRD 測定

本調査で用いた実排水試料からほう素を分離し、得られた結晶を常温で乾燥した。これを XRD 測定用試料として、表 11.1 の条件で XRD 測定した。

## 11.4. 測定結果

### 11.4.1 UV 測定結果

図 11-2. および図 11-3. に測定結果を示した。図 11-2. は表 11-2. に示した 3 種類の反応における UV スペクトルである。一方、図 11-3. は反応式 2 における各反応時間における UV スペクトル変化を示している。

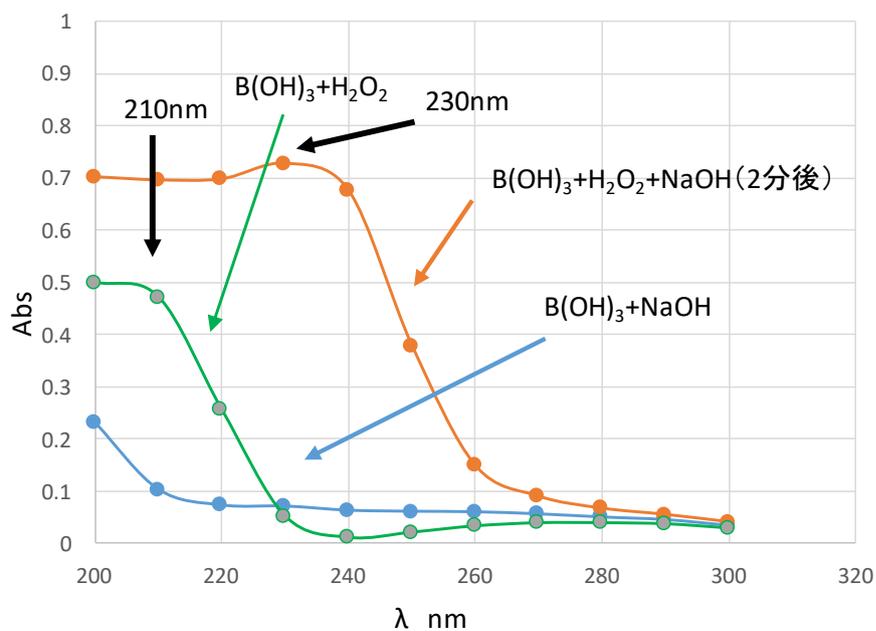


図 11-2. ほう酸+過酸化水素の紫外吸収スペクトル

注 1 : 反応式 1 に対応 注 2 : 反応式 2 に対応

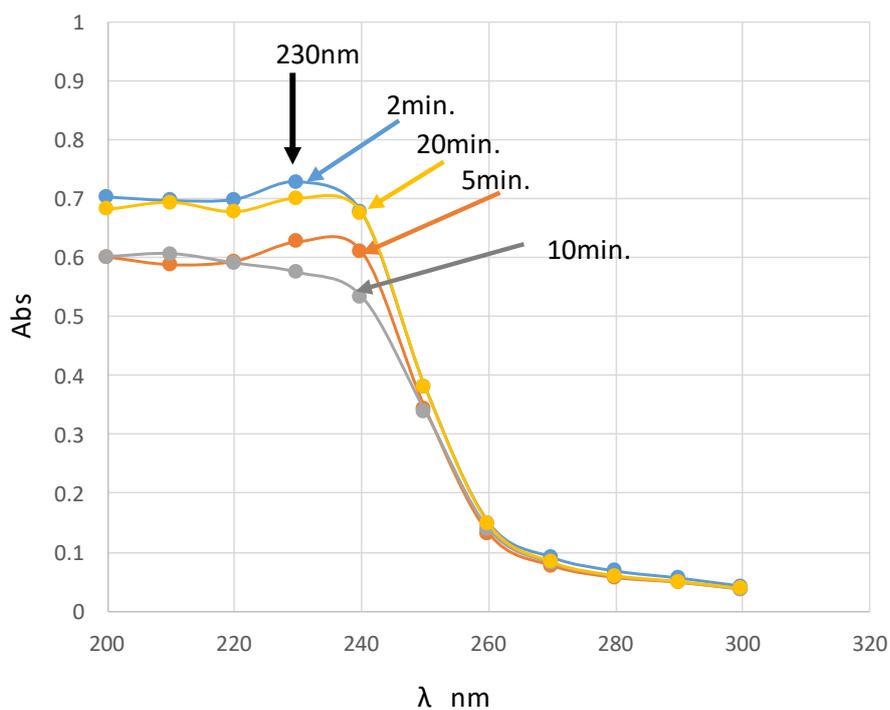


図 11-3. ほう酸+過酸化水素の紫外吸収スペクトル (経時変化)

#### 11.4.2 IR 測定結果

図 11-4. に COP 法による残渣の赤外線吸収スペクトル (IR スペクトル) を示す。なお、図 11-5a. および図 11-5b. はほう酸および塩化カルシウムの IR スペクトルである。

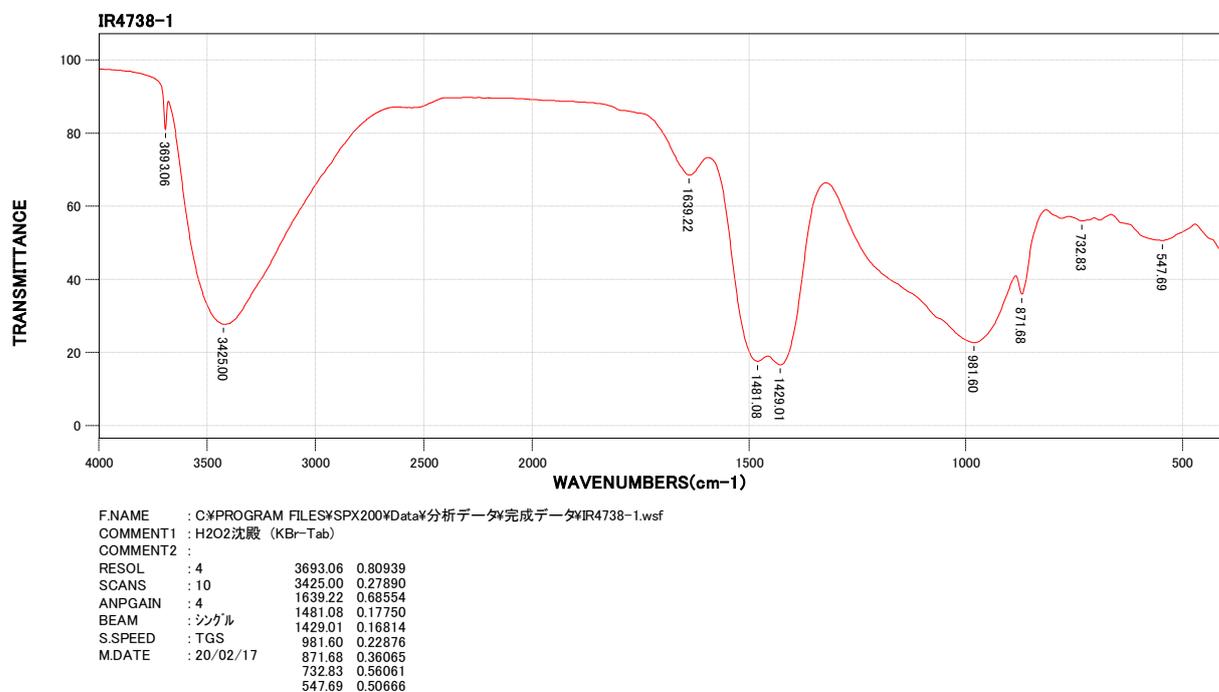


図 11-4. COP 法による残渣の赤外線吸収スペクトル

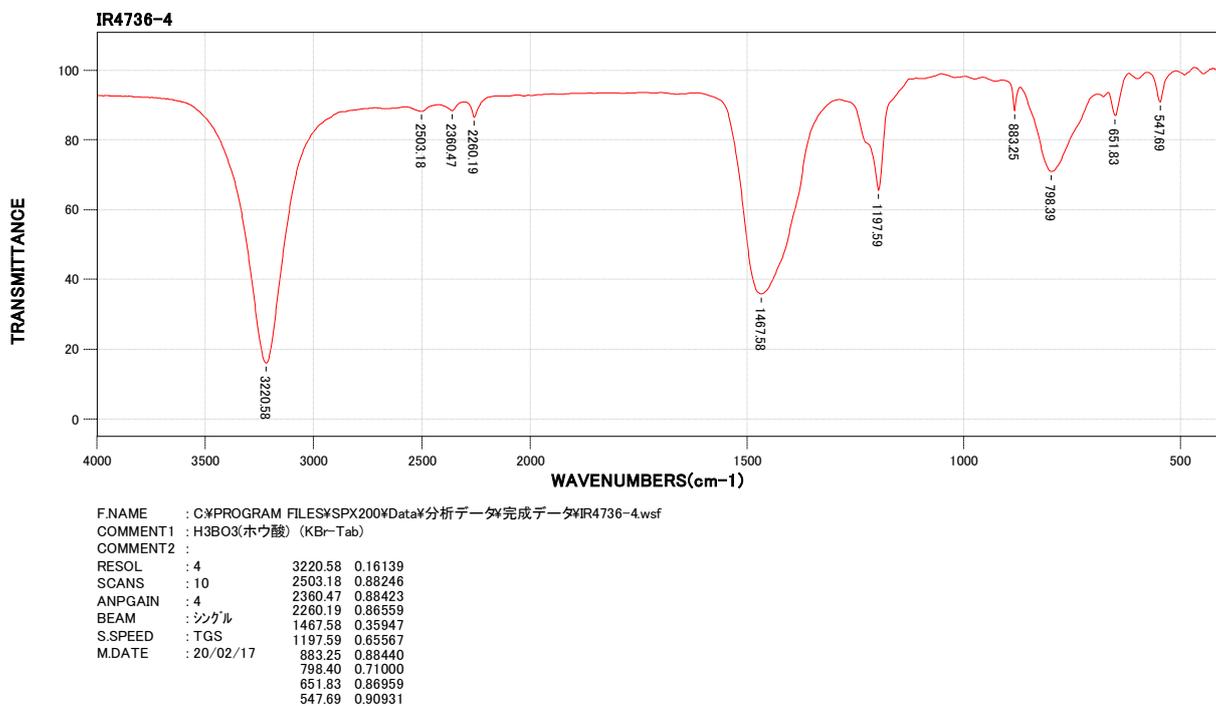


図 11-5a. ほう酸 ( $H_3BO_3$ ) の赤外線吸収スペクトル

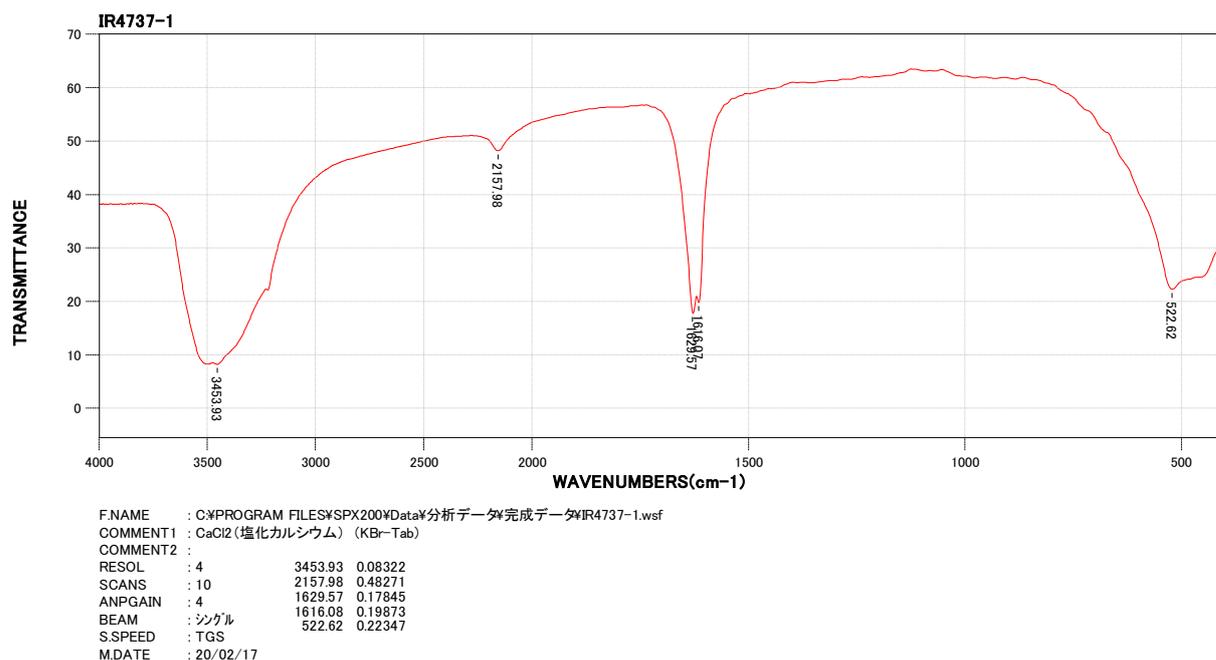


図 11-5b. 塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) の赤外線吸収スペクトル

### 11. 4. 3. XRD 測定結果

図 11-6. に COP 法処理後の沈降物の X 線回折 (XRD) パターンを示す。

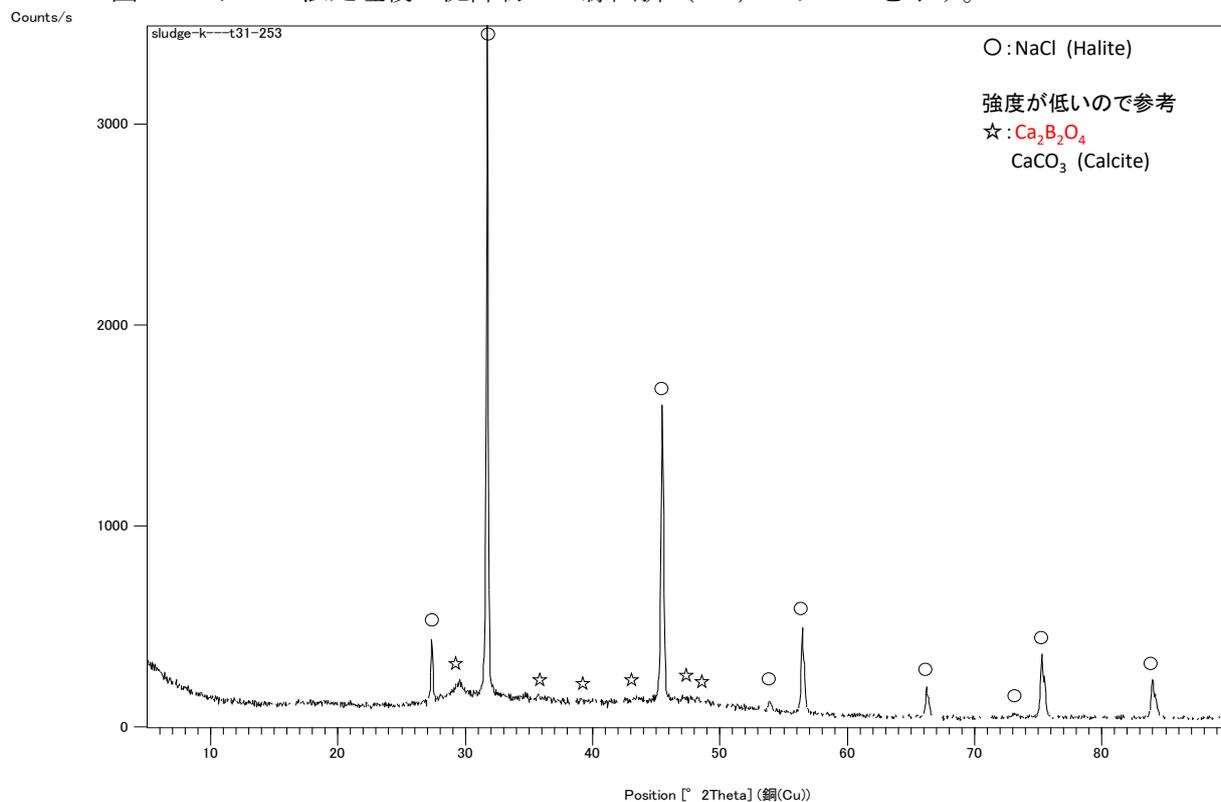


図 11-6. COP 法処理後の沈降物の X 線回折 (XRD) パターン

また図 11-7. に YU-Jen<sup>2)</sup> らの論文に掲載されている XRD 測定結果を示す。

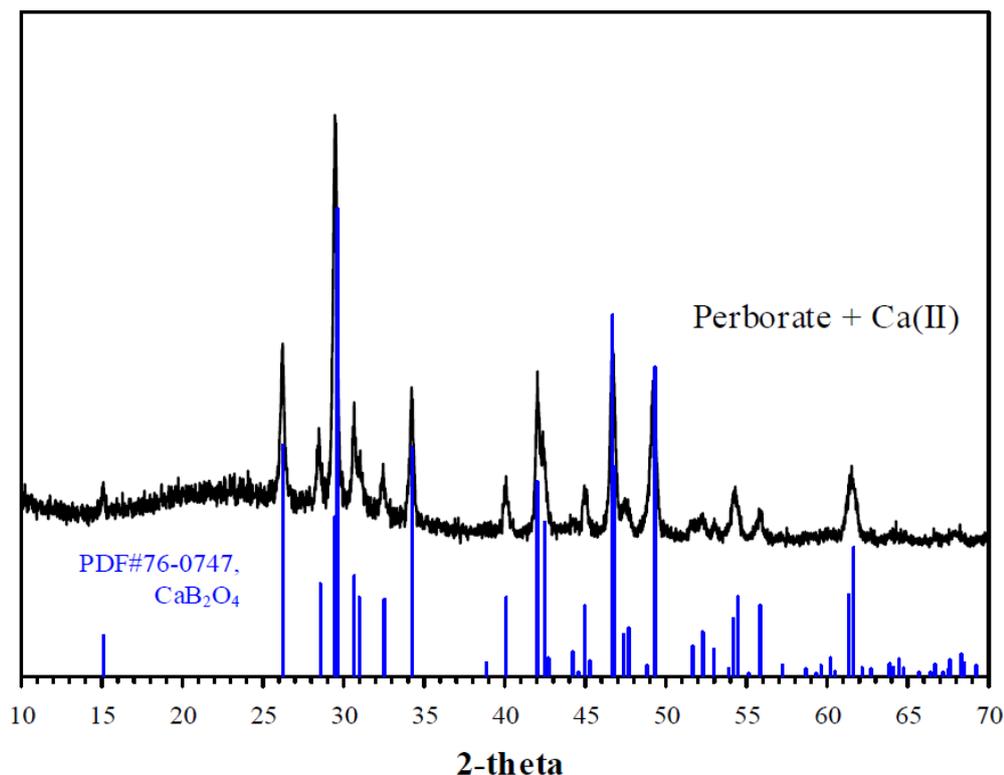


図 11-7. Yu-Jen らの実験で得られた結晶の XRD 測定結果<sup>2)</sup>

## 11.5. 考察

### 11.5.1. UV スペクトル

これらの結果から以下のことが推定できる。

1) 各 pH でほう酸は図 11-1. に示す状態である<sup>6)</sup> ことが知られている。図 11-2. から、 $B(OH)_4^-$  イオン (青色で示したスペクトル) は 200nm~300nm では吸収が観察されない。このスペクトルから、200nm 以下にピークを示す可能性があるが、装置条件からこれ以上の測定はできなかった。

2) ほう酸と過酸化水素との反応物のスペクトル (緑色で示したスペクトル) では 210nm 付近に最大吸収を示す新たなピークが出現している。Yu-Jen らによる反応<sup>2)</sup> から  $HOOB(OH)_3^-$  イオンに起因する (反応式 1 に対応) ものと考えられる。分子構造から考えると、酸素 (—O—) 原子の共有結合における  $\sigma \rightarrow \pi^*$  遷移と考えられる。分子内に  $\pi$  結合が存在すると  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移の方が起こり易いが、このイオンには  $\pi$  結合が無いいため  $\sigma \rightarrow \pi^*$  遷移<sup>7)</sup> であると考えた。

この時の pH は弱酸性 (pH5~6) であった。

3) 一方、アルカリ性におけるほう酸と過酸化水素との反応物のスペクトル（褐色で示したスペクトル）は 230nm 付近に最大吸収を示す幅広いスペクトルが観察されている。これは反応式 2 において  $\text{HOOB}(\text{OH})_3^-$  イオンに  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  イオンが結合した生成物【 $\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_4^{2-}$  イオン】に起因するものと考えられる。やはり分子構造から酸素（-O-）原子の共有結合における  $\sigma \rightarrow \pi^*$  遷移と考えられる。反応式 1 で生成される  $\text{HOOB}(\text{OH})_3^-$  に  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  イオンが反応するため、分子内における酸素原子の結合エネルギーが反応イオンに起因する電子吸引効果等により小さくなると考えられる。その結果として最大吸収波長が 210nm から 230nm にレッドシフト（赤色遷移）したと推定した。ちなみに結合エネルギーは電子エネルギー値として約 0.52eV 変化があったことになる。この時のアルカリ度は約 pH9~10 であった。

4) 図 11-3. は反応式 2 におけるスペクトルの経時変化を示している。時間経過に対するスペクトル変化、例えば最大吸収波長のさらなるシフト、スペクトル全体の変化などは観察されなかった。この反応は少なくとも 2 分以内で終了していることも示唆される。

#### 11.5.2. IR スペクトル

得られた IR スペクトル(図 11-4. および図 11-5.) から特徴的な吸収帯を表 11-3. および表 11-4. に示し、その変化も記述した。測定対象が無機錯体であることから有機物と異なり数多くの結合様式による吸収スペクトルの出現は期待できない。そこで、分子内における OH 結合による振動モードを中心にスペクトル解析した。

表 11-3. 沈殿物の IR スペクトル帰属

物質	波数 (cm <sup>-1</sup> )	帰属
沈殿分子	3693	付着水OH伸縮振動
	3425	結合性(分子間)OH伸縮振動
	1639	H-O-H変角振動
	1481	新規ピーク
	1429	アルコールOH変角振動
	1197	消失
	981	新規ピーク

表 11-4. ほう酸および塩化カルシウム IR スペクトル帰属

物質	波数 (cm <sup>-1</sup> )	帰属
B(OH) <sub>3</sub>	3220	結合性 (分子内) OH伸縮振動
	1467	アルコールOH変角振動
	1197	第3級アルコールOH伸縮振動
CaCl <sub>2</sub>	3453	結合性 (分子間) OH伸縮振動
	1629, 1616	H-O-H変角振動

表 11-4. に示したようにほう酸の IR スペクトルでは、結合性 OH 伸縮振動、アルコール構造による OH 変角振動、第 3 級アルコール相当【R-(OH)<sub>3</sub>】による OH 伸縮振動が観察された。また、塩化カルシウムからは水和物由来の結合性 OH 伸縮振動と変角振動が観察された。

一方、沈殿物の IR 測定から、ほう酸および塩化カルシウム IR スペクトルと比較して、新たに 1481cm<sup>-1</sup> および 981cm<sup>-1</sup> に新たなピークが発現し、ほう酸で観察された 1197cm<sup>-1</sup> における第 3 級アルコール構造に由来するピークが消失していることが分かった。このことから沈殿物はアルコール構造に由来するピークは出現 (3425cm<sup>-1</sup> および 1429cm<sup>-1</sup>) しているため、分子構造上アルコール構造の OH 結合は有するものの、ほう酸【B(OH)<sub>3</sub> 第 3 級アルコール】構造は有していないと判断した。なお、新たに発現したピークは O—H または O—B—O などの結合に起因すると考えている。

### 11.5.3. XRD 解析

図11-6. に示したXRDからNaCl (○印) の明瞭なスペクトルが観察された。さらに2θで約30度をはじめ30~50度の間いくつかの小さなピーク (☆印) が観察された。また、低角度側におけるバックグラウンドから得られた結晶は非晶質である可能性も高い。なお、NaClは温泉水中の共存元素と考えられる。ほう素の沈殿反応に伴い共沈したものと推定している。

一方、星印 (☆印) はCa<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>やCaCO<sub>3</sub>結晶に由来するピークと推定できる。図11-7. に示したYu-JenらのX線回折結果<sup>2)</sup> に示されているリファレンスピークはJCPDS (ASTM) の標準データから引用したCa<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>であり、その100%ピークが約30度にあること、さらに他ピークも図11-6. のピークとほぼ重なっていることが分かる。これらはCaCO<sub>3</sub> (calcite) と重なっていることも事実である。

しかし、本報告書の実験手順でも示したように温泉排水中には炭酸イオンが多量に含まれていることが分かっているので、予め酸を用いてpH3以下として炭酸塩を除去してある。よって、今回は炭酸フリー溶液を用いた実験であるから、ほう素除去過程で炭酸カルシウムが生成する反応が起こることは考えにくい。

## 11.6. 反応のまとめ

UVスペクトル測定による溶液反応における電子状態、IRスペクトル測定による結晶の結合様式やXRD測定による結晶評価を実施することにより、以下の内容を明らかとすることができた。

- 1) ほう酸と過酸化水素との反応で新たなピークが出現すること、さらにこれが pH 上昇によってレッドシフト（赤色遷移）することが分かった。これは過酸化水素との錯体（あるいは過酸化物）が生成し、pH 変化に伴い、分子構造が変化していると推定できた。また、スペクトルの時間変化から少なくとも2分程度で反応は終了していると考えられる。
- 2) IR スペクトル測定（主として OH 結合の解析）から得られた結果から、結晶（沈殿）は初期のほう酸【 $B(OH)_3$ 】構造を保っていないことが示唆された。結晶化に伴い新たな振動スペクトルが観察されたことから新しい結合が生じていると考えている。
- 3) XRD 解析から今回の実験で得た結晶（沈殿）は非晶質なものであると示唆される。しかし、小さいながらも  $Ca_2B_2O_4$  および  $CaCO_3$  に帰属可能なスペクトルも観察された。

以上の実験結果から、溶液中のほう素分離反応においては過酸化水素の利用が非常に有効であると考えられる。

## References

- 1) 環境省「平成 29 年度温泉排水処理技術開発普及等調査業務実証試験報告書」  
環境省「平成 30 年度温泉排水処理技術開発普及等調査業務実証試験報告書」
- 2) Yu-Jen Shin, Chia-Hsun Liu, Wei-Cheng Lan, and Yao-Hui Huang, Treatment of High Boron Concentration wastewater by chemical oxo-precipitation (COP) at room temperature. The 2013 World Congress on Advances in Nano, Biomechanics, Robotics, And Energy Research (ANBER13) 240-250
- 3) Shoko Nozawa, 酸化マグネシウムを利用した鉱物化学反応によるほう素の不溶化, Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers: 2018-09-25
- 4) Tomohiro Kaneda, Jumpei Oba, Toshiaki Yoshioka, Journal of Hazardous Materials, 293 (2015) 54-63  
“New treatment method for boron in aqueous solution using Mg-Al layered double hydroxide: Kinetics and equilibrium studies”

- 5) 化学便覧（基礎編）第3版：無機物質の近赤外・可視：紫外吸収スペクトル（p. 592-595）
- 6) 福永均, 星幸二, 榊原一彦, 安井克幸：愛知県産業技術研究所研究報告 4, 108-111, 2005
- 7) 機器分析の手引き（データ集）：紫外吸収スペクトル（p. 71）（化学同人）