

平成 21 年度

ほう素、ふっ素、硝酸性窒素等に係る排水基準
検討調査

(温泉排水処理技術開発普及等調査)

はじめに

水質汚濁防止法における「ほう素及びその化合物」、「ふっ素及びその化合物」について暫定排水基準が適用されている業種のうち、「旅館業（温泉を利用するものに限る）」（以下、「温泉旅館」）については、その排水中に源泉由来の多種多様な共存物質が比較的高い濃度で含有されている場合がある。現状では、このような温泉排水を処理するための技術的・経済的な課題が多く、温泉旅館における排水処理技術の導入が困難な状況にある。

そこで、温泉排水中の「ほう素及びその化合物」、「ふっ素及びその化合物」の処理技術開発及び普及の促進のため、新しい技術を広く民間から公募し、温泉排水を用いた実証試験を行うことにより処理能力、経済性、課題等を評価することとした。

本検討会は、温泉排水を対象とした排水処理技術実証試験（以下、「実証試験」）の実施に向け、以下の内容の検討を行った。

実証試験の公募要領の作成

応募技術の評価・選定

実証試験計画の検討・作成

実証試験結果の評価、総合的な検討・取りまとめ

その他

平成 21 年度 温泉排水処理技術開発普及等調査検討会
委員名簿

おおいずみ ぜんすけ
大 泉 善 資
さかい ゆきこ
酒 井 幸 子
ささき ひろし
佐 々 木 弘

岩手県環境生活部環境保全課 特命課長

日本温泉科学会 評議員

秋田県生活環境文化部 環境あきた創造課

課長

たきざわ ひでお
滝 沢 英 夫
てらだ ひろあき
寺 田 裕 明

財団法人 中央温泉研究所 研究員

長野市環境部環境政策課 課長

ふじた まさのり
藤 田 正 憲
わだ ひろむつ
和 田 洋 六

高知工業高等専門学校 校長

日本ワゴン株式会社 監査役

(五十音順、敬称略)

(は座長)

1. 温泉排水処理技術開発普及等調査検討会の概要

温泉排水処理技術開発普及等調査検討会の概要を図-1 に示す。

検討会は以下の4回開催された。

- 第1回検討会：平成21年7月7日
- 第2回検討会：平成21年8月18日
- 第3回検討会：平成21年9月9日
- 第4回検討会：平成21年12月8日

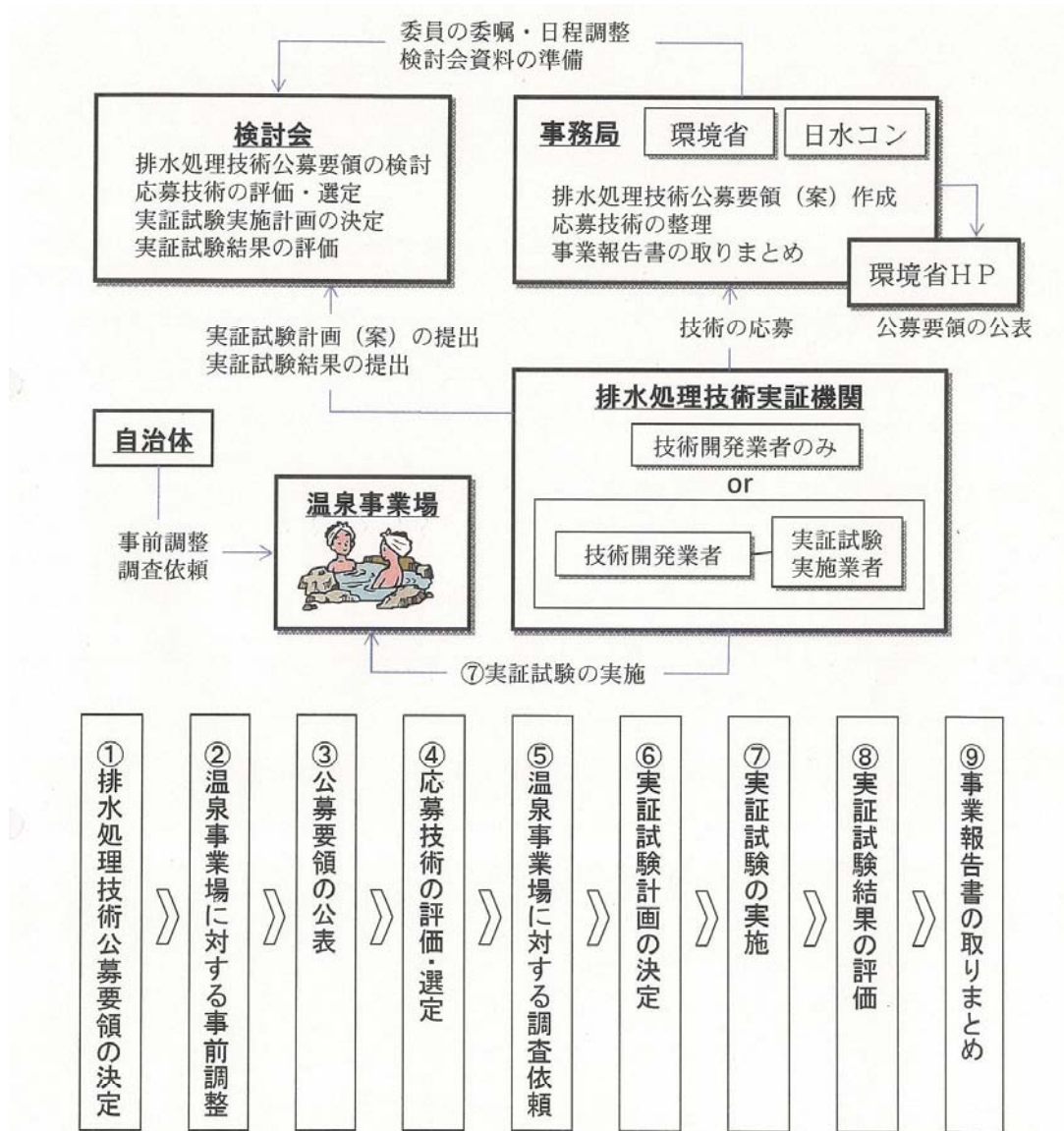


図-1 温泉排水処理技術開発普及等調査検討会の概要

2. 実証試験実施候補の選定

「平成 20 年度ほう素・ふっ素等に係る排水対策促進のための技術検討調査 温泉分野検討会」において、温泉事業場における排水実態の調査・整理を行い、各排水中の水質成分組成毎に排水特性をいくつかの区分に分類した。

その中で優先的に対策を促進すべき分類のうち、以下の条件を満たす 3 温泉地を選定した。表-1 にその温泉地の排水水質を示す。

- ・ 排水中のほう素またはふっ素濃度が非常に高い。
- ・ 排水中の共存物質の種類が多く、濃度も高い。

表-1 実証試験実施候補の温泉排水水質

実証試験温泉地	A 温泉	B 温泉	C 温泉	
排水中の水質	pH 値	7.5	2.23	7.0
	ほう素濃度	200	13	240
	ふっ素濃度	<0.5	39	0.7
	砒素濃度	<0.01	1.6	0.35
	溶解性鉄	0.29	94	21.7
	溶解性マンガン	0.07	1.4	2.5
	シリカ	39	140	154
	カルシウムイオン	48	89	1,209
	塩化物イオン	1,600-3,300	1,700	7,094
	亜鉛	-	0.49	-




3. 温泉排水処理技術実証試験実施企業の選定

公募要領に基づき、平成 21 年 7 月 16 日～31 日までの間に、8 社 11 技術の応募があった。

応募のあった技術について「温泉排水処理技術開発普及等調査検討会」において、以下の項目について厳正な審査を行った結果、表-2 に示す技術と企業が選定された。

- ・ 技術の信頼性
- ・ 技術の経済性
- ・ 実証試験の确实性

表-2 実証試験実施技術及び実施企業

温泉地	技術	実施企業
A 旅館 (新安比温泉)	グルカミン基を結合させた樹脂を用いた吸着 	J F E テクノリサーチ株式会社
B 旅館 (新玉川温泉)	貝殻処理材を用いた吸着 	
C 旅館 (松代温泉)	粉体の無機性天然鉱物をペレット状にした「アドソープ」を用いた吸着 	株式会社アクアパルス 他共同研究機関 3 社 株式会社アムスエンジニアリング 有限会社日本土壌研究所 独立行政法人東北大学多元物質科学研究所

4. 温泉排水処理技術実証試験の結果（水質除去性能）

1) 実証試験期間

実証試験は、各旅館において、以下の通り実施した。

表-3 実証試験実施期間

温泉地	実証企業	対象物質	期日（搬入・撤去を含む）
A 旅館 (新安比温泉)	J F E テクノリサーチ株式会社	ほう素	平成 21 年 10 月 23 日～10 月 30 日
B 旅館 (新玉川温泉)		ふっ素	平成 21 年 10 月 14 日～10 月 23 日
C 旅館 (松代温泉)	株式会社アクアパルス	ほう素	平成 21 年 10 月 16 日～10 月 27 日

2) 水質除去性能

(1) A 旅館（新安比温泉：除去対象物質 ほう素）

ほう素

図-2 に A 旅館（新安比温泉）のほう素濃度、図-3 にほう素除去率を示す。

試験原水のほう素濃度は 342.2～1612mg/L の範囲で日によって大きく変動していた。(注：試験原水は、浴槽からの排水枡より取水したものであり、公共用水域への排水とは異なる。公共用水域への排水はこれまでの県による調査結果では、暫定排水基準以下となっている。)

処理水のほう素濃度は 5～800mg/L の範囲で、時間経過に伴ってほう素濃度が高くなる傾向がみられた。これは、カラム交換前に吸着剤が破瓜した場合、処理水中のほう素濃度が一時的に高くなった影響と考えられる。除去率は、20～99%の範囲で推移した。

なお、(株)日水コンで実施した試験原水、処理水の分析結果は、試験原水に差がみられているが、処理水は同程度の濃度となっている。これは、試験原水の採水時間にずれがあり、試験原水中のほう素濃度も時間変動がみられるためと考えられる。また、除去率は試験原水ほう素濃度の違いに起因することから、実施企業との差がみられている。これらの結果からは、実施企業が実施した分析結果と(株)日水コンで実施した分析結果に差は見られるものの、処理効果としては、大きく異なる結果となっていないことから、実施企業の実証試験の信頼性には問題はないと判断できる。

この技術を用いて一律排水基準 10mg/L を目標とした場合、吸着剤の再生・溶離工程や吸着剤の交換のスケジュールを原水に対して適切に決定し実施することが重要である。試験において 10mg/L 以下の処理水が得られていることから、処理性能としては有効であると判断する。

(株)日水コンが、検証のための水質分析を担当した。

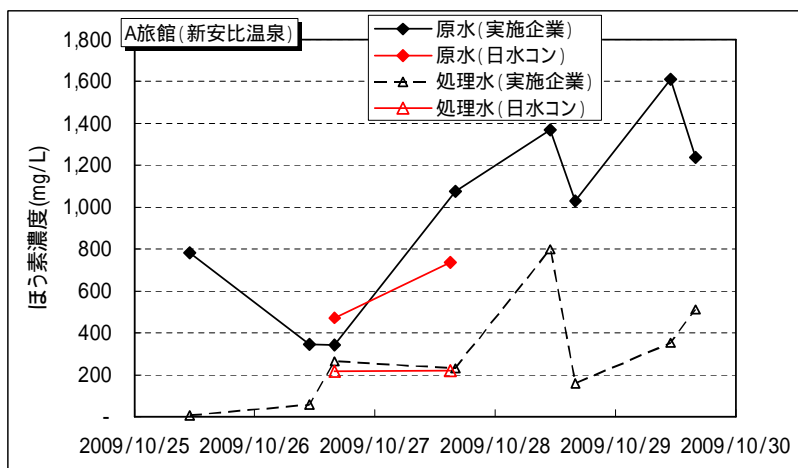


図-2 A旅館(新安比温泉)における実証試験結果(ほう素濃度)

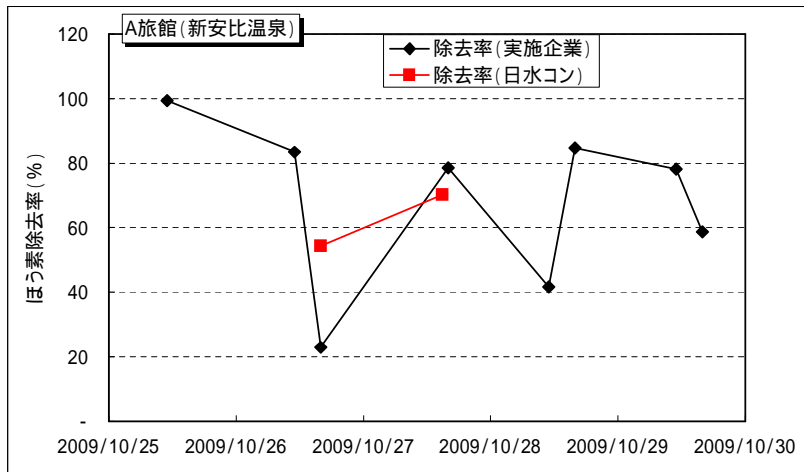


図-3 A 旅館（新安比温泉）における実証試験結果（ほう素除去率）

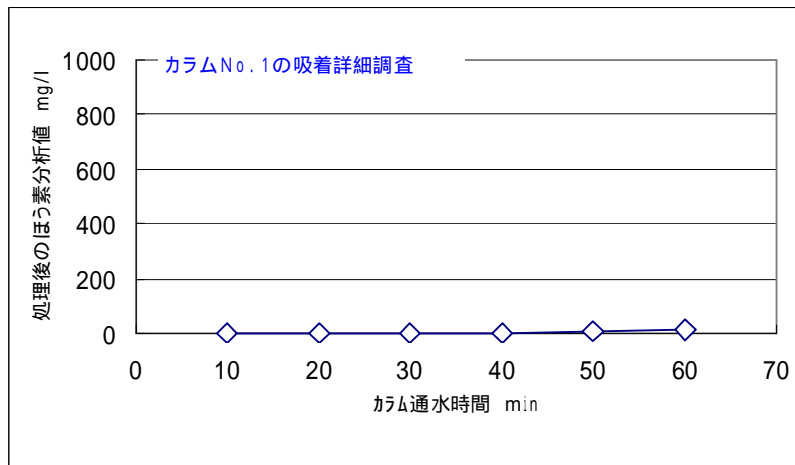


図-4 A 旅館（新安比温泉）における実証試験結果
（試験開始時の破瓜曲線：オンサイト分析）

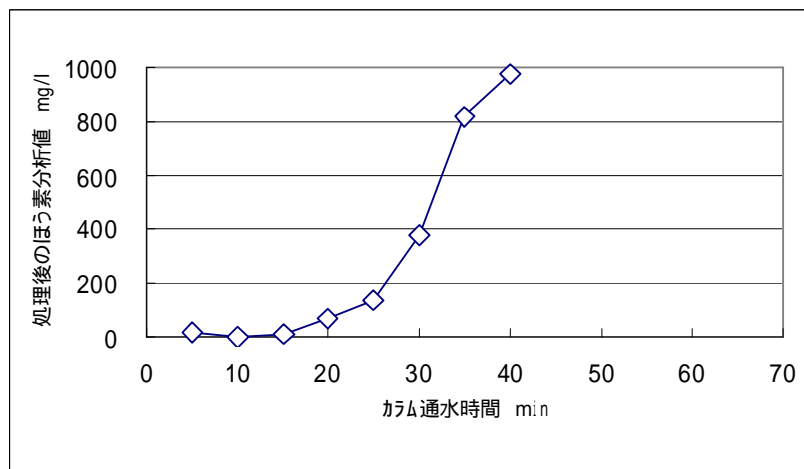


図-5 A 旅館における実証試験結果（試験終了時の破瓜曲線：オンサイト分析）

また、1 時間毎のオンサイト分析結果をもとにカラムの破瓜状況を調査した結果、グルカミン基を導入した吸着剤によりほう素除去は可能であるが、短期間（5 日間）で吸着容量が半減することが確認された。温泉排水に対する吸着容量は表-4 に示す通りであった。

表-4 A 旅館における実証試験結果（吸着容量）

時期	試験原水濃度 (mg/L)	破瓜時処理水濃度 (mg/L)	破瓜時間 (分)	吸着容量 (g/kg)
試験開始時	860	1	60	3.99
試験終了時	1031	150	25	2.04

水質監視項目

- ・ pH 値 試験原水は 7.2～7.6、処理水は 9.0～13.5 であった。
- ・ 塩化物イオン 試験原水は 2600～9600mg/L まで変動した。処理水は試験原水中濃度と変化がなかった。
- ・ カルシウム 試験原水は 72～245mg/L、処理水は 9～26mg/L まで低下した。これはカラム内で pH 値上昇が起こった際に水酸化カルシウムとなって処理槽の底に沈殿したためと考えられる。
- ・ シリカ 試験原水は 20～36mg/L、処理水は 13～29mg/L であった。

ほう素の溶出試験

吸着塔の上部より吸着剤を抜き取り、環境庁告示 13 号試験によってほう素の溶出試験を行った。

吸着剤に一旦吸着されたほう素は再溶出してくることが確認された。これはメチルグルカミン基とほう素イオンの結合が比較的弱いことを意味しており、吸着剤の廃棄についてはあらかじめ溶離液でほう素を溶離させた後、廃却する必要がある。

(2) B 旅館（新玉川温泉：除去対象物質 ふっ素）

ふっ素

図-6 に B 旅館（新玉川温泉）のふっ素濃度、図-7 にふっ素の除去率を示す。

試験原水のふっ素濃度は 32.1～38.4mg/L の範囲でほぼ一定であった。

処理水のふっ素濃度は、<0.5～2.1mg/L の範囲で推移していた。

除去率は 95.2～100% の範囲で、吸着剤の破瓜が見られたときにわずかに低くなっている。

なお、(株)日水コンで実施した試験原水は、34.0～37.7mg/L の範囲、処理水は 0.1～0.15mg/L であり、実施企業の結果とほぼ同じであった。除去率は 99.6～99.7% の範囲であった（(株)日水コンにおけるふっ素の定量下限値が 0.08mg/L であり、処理水に濃度が検出される結果となっている。）これらの結果からは、処理水の濃度レベルは実施企業のデータとの差はないものと判断でき、実施企業の実証試験の信頼性は

問題ないと判断できる。

この技術を用いて、一律排水基準の 8mg/L を目標とした場合、吸着剤の破瓜は原水濃度により変化するため、交換のスケジュールを決定して、実施することが重要である。試験において 8mg/L 以下の処理水が得られていることから処理性能としては、有効である判断する。

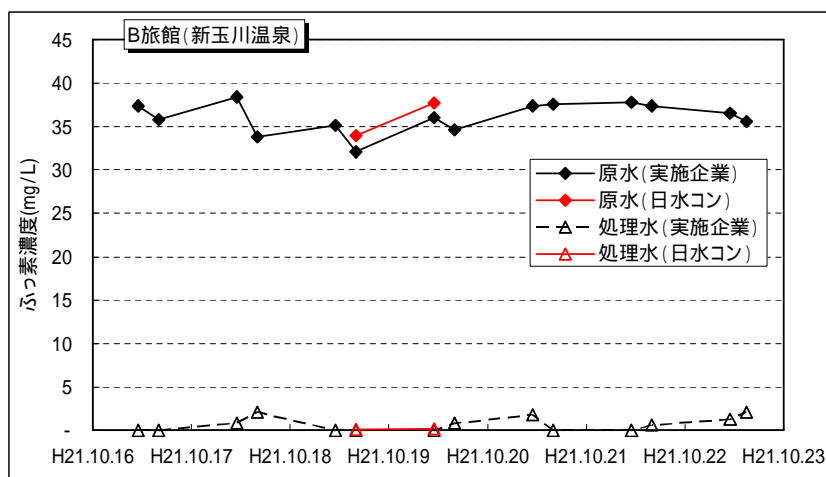


図-6 B 旅館（新玉川温泉）における実証試験結果（ふっ素濃度）

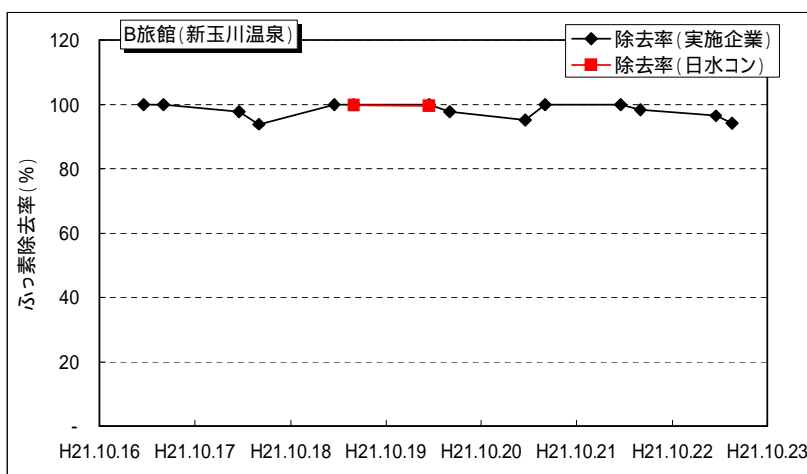


図-7 B 旅館（新玉川温泉）における実証試験結果（ふっ素除去率）

また、1 時間毎のオンサイト分析結果をもとにカラムの破瓜状況を調査した結果、温泉排水に対する吸着容量は表-5 に示す通りであった。

表-5 B 旅館（新玉川温泉）における実証試験結果（吸着容量）

通水速度 (hr ⁻¹)	試験原水濃度 (mg/L)	処理水濃度 (mg/L)	除去率 (%)	吸着容量 (g/kg)
S V10	32 ~ 37	0 ~ 1	99.5	12.7
S V20	32 ~ 37	0 ~ 1	99.5	10.8

水質監視項目

- ・ pH 値 試験原水は 2.6～3.7、処理水は 5.0～6.0 であった
- ・ ほう素 試験原水は 12～14mg/L でほぼ一定、処理水は変化なし。
- ・ 塩化物イオン 試験原水は 1750～1900mg/L でほぼ一定。処理水は変化なし。
- ・ カルシウム 試験原水は 1250mg/L、処理水は 1550mg/L と 300mg/L ほど上昇。pH 値上昇要因と考えられる。
- ・ シリカ 試験原水は 50～90mg/L、処理水は変化なし。
- ・ 溶存性 Fe 試験原水は 5～45mg/L、処理水は 0.1mg/L 以下。この原因はカラム内での水酸化鉄発生によるものと考えられる。
- ・ 溶存性 Mn 試験原水は 1.0～1.4mg/L、処理水は 0～0.7mg/L に低減。吸着剤への物理吸着によると考えられる。
- ・ ひ素 試験原水は 0.050～0.270mg/L、処理水は変化なし。

ふっ素の溶出試験

吸着塔の上部より吸着剤を抜き取り、環境庁告示 13 号試験によってふっ素の溶出試験を行った。

全ての吸着剤からふっ素の溶出がないことが確認された。

(3) C 旅館（松代温泉：除去対象物質 ほう素）

温泉排水のほう素濃度は、230～250mg/L の範囲であり日変動はみられていない。試験原水のほう素濃度は、温泉排水に同量の水道水で希釈していることから、110～120mg/L の範囲であった。処理水のほう素濃度は 8.6～100mg/L の範囲で推移していた。

なお、(株)日水コンで実施した温泉排水は 216～218mg/L の範囲、試験原水は 107mg/L、処理水は 7.9～14.7mg/L であり、実施企業の結果とほぼ同じであった。除去率は温泉排水に対しては 93.3～96.3% の範囲、試験原水に対しては 86.3～92.6% の範囲であった。これらの結果からは、(株)日水コンが実施した水質分析結果と実施企業の水質分析には差は見られず、実施企業の実証試験の信頼性は問題ないと判断する。

この技術を用いて、一律排水基準の 10mg/L を目標とした場合、試験において 10mg/L 以下の処理水は常時は得られていないことから、一律排水基準を目標とするには、吸着剤量が不足していると考えられる。しかし、吸着剤量を増加することにより吸着除去量が増加し、処理水も 10mg/L 以下になると推定されることから、処理性能としては、有効であると判断する。

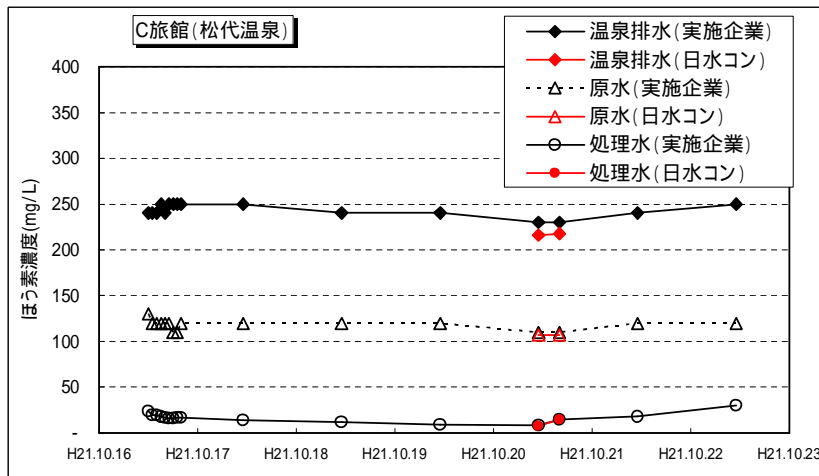


図-8 C 旅館（松代温泉）における実証試験結果（ほう素濃度）

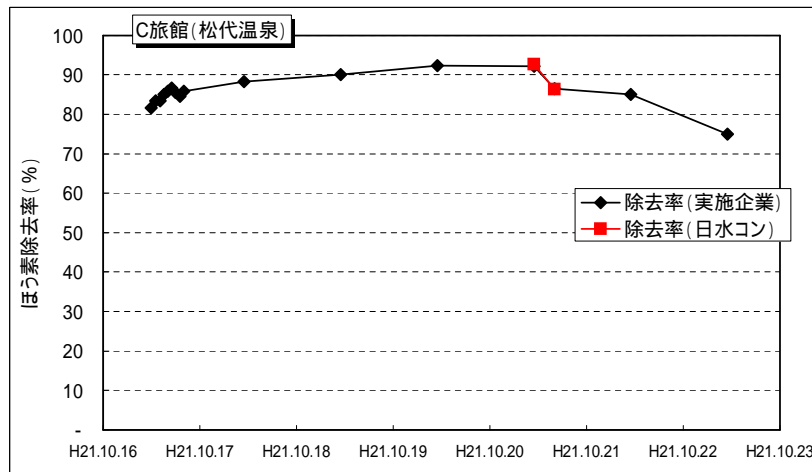


図-9 C 旅館（松代温泉）における実証試験結果（ほう素除去率）

この結果をもとに、吸着剤の吸着容量をもとめると表-6 に示す通りであった。

表-6 C 旅館（松代温泉）における実証試験結果（吸着容量）

期間	試験原水濃度 (mg/L)	処理水濃度 (mg/L)	吸着量 (g)	吸着容量 (g/kg)
全試験期間	110～120	9.2～100	723.3	0.804

水質監視項目

- ・ pH 値 試験原水は 6.6～6.9、中間処理水は 7.1～7.3、最終処理水は 10.0～10.2 であった。
- ・ 砒素 試験原水は 0.23～0.24mg/L とほぼ安定した値であった。中間処理水は、0.05～0.14mg/L と変動があった。
- ・ 塩化物イオン 試験原水は 6,800～7,000mg/L とほぼ安定した値であった。中間処

- 理水は 3,300～3,700mg/L と試験原水同様ほぼ安定した値であった。吸着剤での処理後の最終処理水は、2,800～3,300mg/L であった。
- ・カルシウム 試験原水は 640～930mg/L の範囲で変動し、中間処理水は 370～570mg/L の範囲で変動していた。吸着剤での処理後の最終処理水は、45～260mg/L であった。
 - ・溶解性 Fe 試験原水は 0.06～11mg/L と変動が大きかった。中間処理水においても 0.05 mg/L 未満～0.77mg/L と変動が大きかった。
 - ・溶解性 Mn 試験原水は 1.7～2.0mg/L とほぼ安定した値であった。中間処理水は 0.69～0.98mg/L の範囲で変動していた。吸着剤での処理後の最終処理水は、いずれも 0.01mg/L 未満であった。
 - ・全シリカ： 試験原水は 100～160mg/L の範囲で変動していた。中間処理水は 60～77mg/L の範囲で変動していた。吸着剤での処理後の最終処理水は、1mg/L 未満～3mg/L であった。

ほう素の溶出試験

吸着塔より吸着剤を抜き取り、環境庁告示 13 号試験によってほう素の溶出試験を行った。

吸着剤はほとんど破過した状態のものであるが、ほう素の溶出される量は少ない。吸着は表面が主であり、表面を研削除去し、新たな粉末を加え成型し直し、適正粒径にすることで再利用できると考える。

5 . 温泉排水処理技術実証試験の結果（経済性）

温泉排水処理技術実証試験の結果より得られた吸着剤の吸着容量をもとに、以下の排水量、排水濃度を条件とした場合に必要なコストの試算を行った。なお、ランニングコストには、廃棄物の処分コストを含むこととした。

排水量	: 100 m ³ /日（共通）
排水濃度	: ほう素
	処理前 500mg/L
	処理後 10mg/L ケース
	100mg/L ケース
	ふっ素
	処理前 50mg/L
	処理後 8mg/L ケース
	15mg/l ケース

表-7 コスト試算結果のまとめ（ほう素）

対象物質	ケース	企業名	イニシャルコスト (千円)	ランニングコスト (千円/年)	必要作業量
ほう素		JFE テクノリサーチ	56,000	4,021,027	樹脂交換 6 回/月、 溶離再生 3 回/日
			49,000	3,299,875	
		アクアパルス	149,243	2,139,548	吸着剤交換 1 回/月
			132,858	1,746,326	

表-8 コスト試算結果のまとめ（ふっ素）

対象物質	ケース	企業名	イニシャルコスト (千円)	ランニングコスト (千円/年)	必要作業量
ふっ素		JFE テクノリサーチ	58,000	122,791	樹脂交換 2 回/月
			52,000	103,242	

<参考> 特定な条件を仮定した場合のコスト試算

前章でコスト試算を実施した温泉地は、ほう素、ふっ素濃度が高い上に、共存物質の濃度が高いために、前処理などが必要となる特殊な事例である。ここでは、全国にある中～低濃度の温泉排水において対応した場合についての経済性を確認するため、参考情報として試算を行った。

1. 試算条件の整理

【試算条件】

共存物質による吸着剤への影響なし（前処理を必要としない）

排水量 : 100 m³/日
 排水濃度 : ほう素
 処理前 50mg/L
 処理後 10mg/L ケース
 ふっ素
 処理前 16mg/L
 処理後 8mg/L ケース

なお、ランニングコストとして廃棄物の処分コストを含むこととした。

2. 試算結果

本調査で実証試験を行った三種の技術におけるコストの試算を行った結果を表-参考に示す。

表-参考 コスト試算結果（1.の条件を仮定したコスト試算）

対象物質	ケース	企業名	イニシャルコスト (千円)	ランニングコスト (千円/年)	必要作業量
ほう素		JFE テクノリサーチ	23,800	66,788	樹脂交換 1回/3ヶ月、溶離再生 3回/日
		アクアパルス	25,400	87,798	吸着剤交換 1回/月
ふっ素		JFE テクノリサーチ	19,500	13,704	樹脂交換 1回/月