

特集●水環境技術の課題と対策 —液体清澄化と排水処理の最新技術—

新規排水基準項目セレン・フッ素・ホウ素の処理

恵藤 良弘*, 朝田 裕之**

健康に障害が生じる可能性がある物質として、セレンが平成6年2月に、フッ素とホウ素が平成13年6月に水質汚濁防止法により排水基準が設定された。基準値は、セレンが 0.1 mg/l 、フッ素が海域で 15 mg/l 、海域以外の公共用水域で 8 mg/l 、ホウ素が海域で 230 mg/l 、海域以外の公共用水域で 10 mg/l となっている。

セレンは乾式複写機感光体、ガラスの着色剤、赤色顔料の原料などに、フッ素はアルミニウムの電解精錬工程、リン酸肥料の製造工程、シリコンなどの電気部品の洗浄工程などに、また、ホウ素は医薬、化粧品、電気めっき、ガラスの原料などに使用されている。セレン・フッ素・ホウ素は、以上のような製造工程から生じる排水、あるいはごみ焼却場洗煙

* Yoshihiro ETO : 栗田工業(株)研究開発本部 機能商品開発グループ (Tel. 0280-54-1545)

** Hiroyuki ASADA : アドバンスト・マネジメント事業本部 技術開発部 (Tel. 046-270-2134)

排水や排煙脱硫排水などに含有されている。

本稿では、種々の排水中に含まれるセレン、フッ素、ホウ素を排水基準以下まで処理する技術について、最新の開発技術を中心に紹介する。

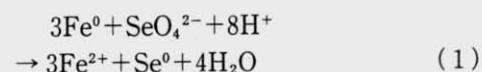
1. セレンの処理

排水中のセレンは主に4価の亜セレン酸イオン(SeO_3^{2-})と6価のセレン酸イオン(SeO_4^{2-})の形態で存在することが知られている。亜セレン酸イオンは共沈や適当な還元剤で比較的容易に除去可能であるが、セレン酸イオンを効率よく除去するのは困難であった¹⁾。また、セレン酸イオンを還元する微生物の存在も知られているが²⁾、除去速度が遅いため莫大な装置設置エリアが必要となる。

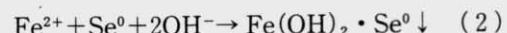
ここでは、セレン酸イオンを効率的に除去する造粒鉄還元体を用いた処理技術について紹介する³⁾。

1-1. 造粒鉄還元体によるセレン処理原理

本技術は、セレン酸イオン含有排水を造粒鉄還元体を充填した反応塔に通水することにより、セレン酸イオンを次式に示すような反応で還元するものである。



還元されたセレンは溶出した鉄イオンと共に沈殿除去される。また、亜セレン酸イオンについても同様な反応で除去される。



1-2. 処理フロー

標準処理フローは、図1に示すように、pH調整槽、造粒鉄還元体を充填した反応塔、凝集槽、沈殿槽からなる。pH調整槽で塩酸を添加した排水を反応塔に通水し(1)式に示す反応式でセレン酸イオンを還元する。溶出鉄濃度は塩酸の添加量で調整する。凝集槽では苛性ソーダを添加してpHを9~9.5とし、析出した水酸化第一鉄と反応塔で還元されたセレンを(2)式に示す反応式により沈殿槽で共沈除去する。

凝集槽、沈殿槽が既設である場合は既設利

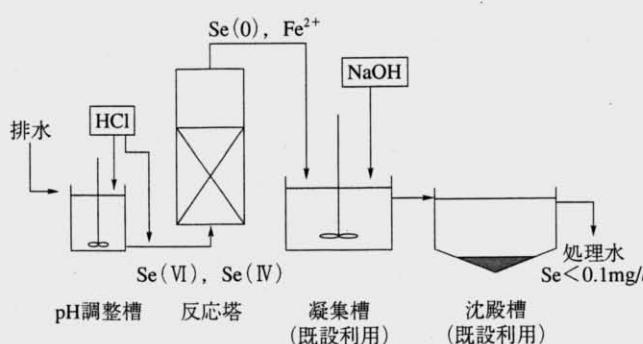


図1 造粒還元体法セレン処理フロー

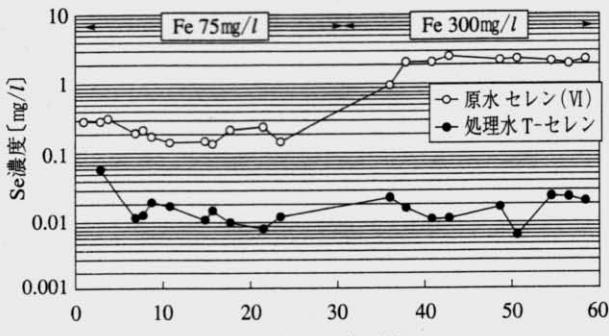


図2 連続通水試験結果

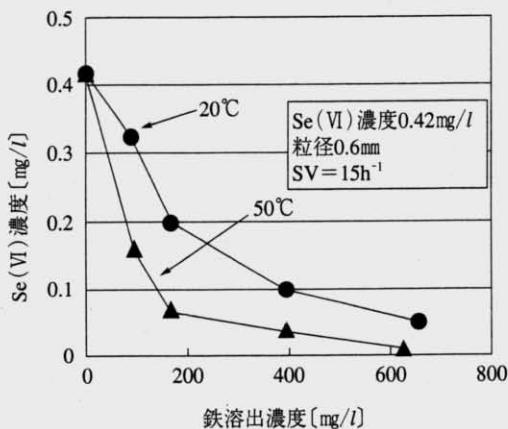


図3 鉄溶出量とセレン処理性能の関係（温度の関係）

用も可能である。

本処理フローで6ヶ月間にわたり実証試験を実施したところ、図2に示すように、安定してセレンを0.1 mg/l以下に処理できた。連続運転により造粒還元体に懸濁物質が付着して接触効率が低下したが、洗浄により性能低下を防止することができた。また、溶出試験の結果、沈殿汚泥からのセレン溶出がないことも確認している。

1-3. 通水温度の影響

図3に温度を変えてSV(空塔基準の空間速度) 15 h^{-1} で通水した場合の鉄溶出濃度と沈殿槽処理水中セレン濃度の関係を示す。温度を高くすることで処理水中セレン濃度を0.1 mg/l以下に処理するために必要な鉄溶出量を低減できる。

2. フッ素の処理^{4)~11)}

通常、高濃度含有水では、カルシウム塩を添加し凝集沈殿処理により数十 mg/lまでフッ素を除去した後、高度処理するのが基本である。

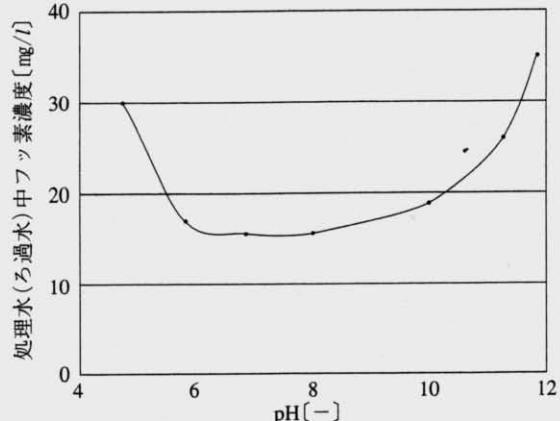


図4 消石灰処理の際のpHの影響

($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1,800 mg/l 添加, 30分反応
試料: pH 7.2, フッ素 107 mg/l, 全蒸発残留物
37,200 mg/l)

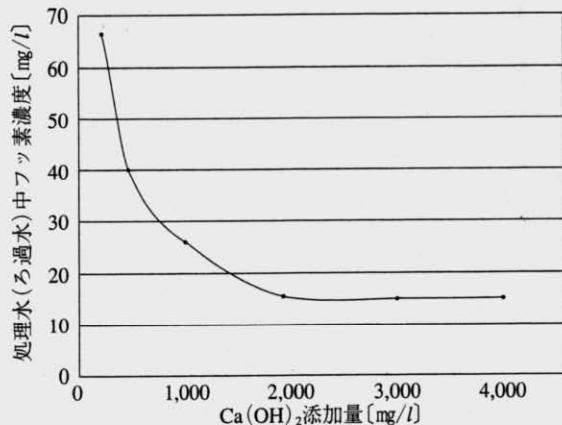


図5 消石灰添加量の影響
(試料: 図4と同じ, pH 7.3~7.9, 30分間反応)

2-1. カルシウム塩による凝集沈殿処理

カルシウム塩を添加し、難溶性のフッ化カルシウムを沈殿分離する。消石灰の添加量を一定にし、硫酸でpHを調整した場合のpHと処理水中のフッ素濃度の関係を図4に示す。pHは中性付近が最適であるが、消石灰の添加量を多くするほどpHの影響は小さくなる。また、図5に示すように消石灰の添加量を多くしても、ある一定値以下には処理不可能であり、この限界値は排水中共存塩類組成および濃度により異なる。

カルシウムと化合してカルシウムの溶解度を減少させることによりフッ素との反応を阻害する物質として、炭酸イオン、シリカ、硫酸イオンなどが挙げられる。とくに、高pH域での炭酸イオンおよびシ

リカの悪影響は大である。また、フッ素と錯塩を形成することにより反応を阻害する物質として、ホウ素（後述）、アルミニウム、マグネシウムが挙げられる。共存塩類濃度が高くなるにつれてフッ化カルシウムの溶解度が上がることも影響するが、ホウ素以外については、カルシウム塩の添加量を増やすことである程度の対処は可能である。

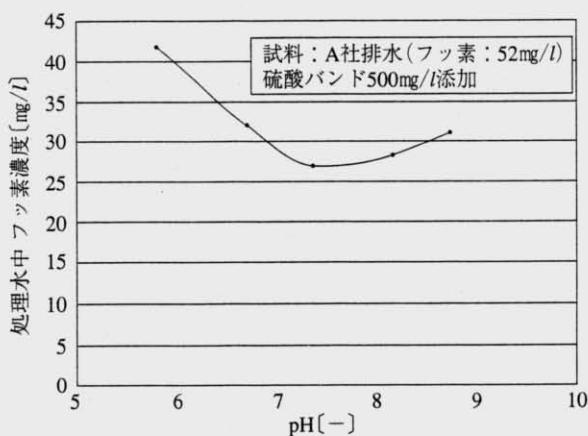


図6 硫酸バンド法pHの影響

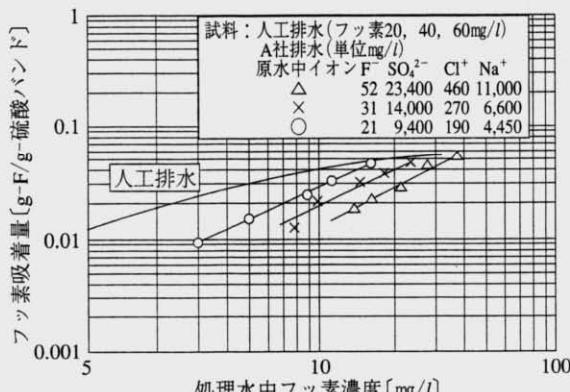


図7 硫酸バンド法固液平衡関係

2-2. アルミニウム塩による凝集沈殿処理

アルミニウムによるフッ素除去形態は、水酸化アルミニウムによる共沈であり、 Al^{3+} から Al(OH)_3 が生成される過程でフッ素が吸着除去される。図6に示すように、pHは水酸化アルミニウムの溶解度の低い7付近が最適である。アルミニウム塩による処理では、フッ素を 1 mg/l 以下まで処理可能であるが、処理性能は共存塩類の影響を受ける。図7に処理水中フッ素濃度と添加硫酸バンド当たりのフッ素除去量（吸着量）の関係を示す。塩類濃度が高くなるほど吸着量が小さくなることを示している。

吸着阻害物質としては、アルミニウムと化合物を生成するシリカやリン酸イオン、フッ素と錯体を形成するホウ素やマグネシウムなどが挙げられる。硫酸イオンなどのアニオンも多量に存在すると吸着を阻害するが、ホウ素以外については、アルミニウム塩の添加量を増やすことで対処可能である。また、カルシウムイオンの共存は吸着阻害を緩和する。

2-3. マグネシウム塩による凝集沈殿処理^{(6), (7)}

石炭火力排煙脱硫排水のようにマグネシウムイオンが共存する排水では、その有効利用によりフッ素の高度処理が可能である。マグネシウムによるフッ素の除去量（吸着量）はアルミニウムによる除去量の約1/4であるが、アルミニウム塩を用いる場合と同程度の低濃度までフッ素を処理できる。また、本処理法はpHを上げて処理するため、フッ素とともに重金属類も処理する場合に最適である。

処理フローの一例を図8に示す。消石灰を添加（アルミニウムイオンが多量に含まれる場合は苛性ソーダでもよい）し、pH中性で大部分のフッ素を除去後、pHを上げて水酸化マグネシウムを析出させフッ素を共沈除去する。析出した水酸化マグネシウムは原水に返送し、pH中性以下で全量溶解させる。本循環法を適用すると、マグネシウムはフッ素

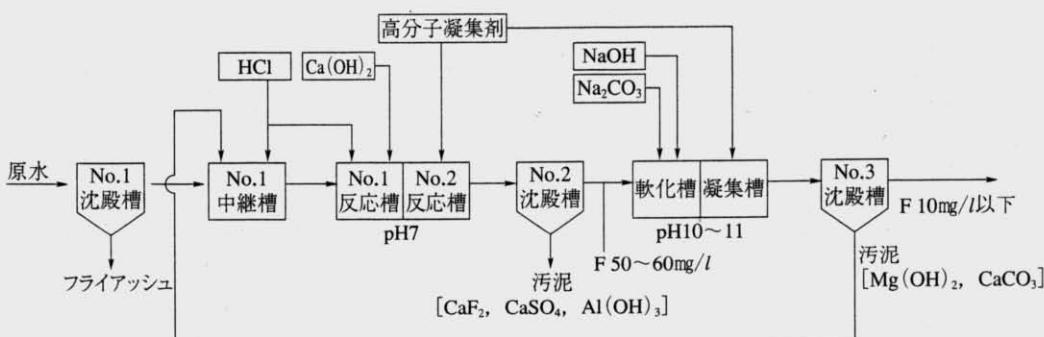


図8 汚泥循環処理フロー例 (Mg 循環法)

処理に必要な分だけ系内で循環し、それ以外は処理水中に溶解して排出される。したがって、汚泥として排出されるマグネシウムイオンはほとんどなくなり、汚泥発生量が少なくなる。

除去マグネシウム量は、pH制御では排水中マグネシウムイオン濃度の変動により一定に制御できなかったため、苛性ソーダの添加量で制御している。苛性ソーダの添加量を一定量に制御しておくことにより、次式で示す反応式のように除去マグネシウム量を一定に制御でき、除去フッ素量も一定に制御できる。

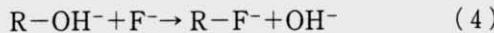


2-4. 吸着処理

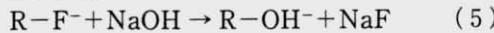
活性アルミナによる吸着処理が古くから検討されているが、再生薬剤が多く、また繰り返し通水による性能低下が激しいことから、適用されている例はほとんど見当たらない。最近、硫酸イオン、塩素イオンといった共存塩類濃度の高い排水でも、フッ素を選択的に吸着除去できる機能性吸着剤が開発され、実用化されている⁸⁾。本吸着剤はフッ素を低濃度まで処理でき、性能劣化もきわめて小さい。

吸着と再生の反応は次式に示すように一般のイオン交換と同様に表わされる。

- 吸着反応



- 再生反応



2-5. フッ素回収処理^{9),10)}

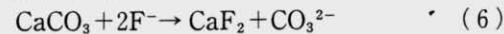
天然資源の萤石の代替としての利用が可能となる高純度のフッ化カルシウム粒子回収技術が開発され

表1 凝集沈殿処理結果

添加薬剤	原水B濃度(mg/l)	添加量(mg/l)	Ca(OH) ₂ 添加量(mg/l)	pH(-)	処理後B濃度(mg/l)
PAC	58.5	8,000	15,000	12.65	44.6
活性アルミナ	57.8	16,000	15,000	10.9	40.2
AlCl ₃ ·6H ₂ O	50.7	5,790	15,000	12.65	35.4
MgSO ₄ ·7H ₂ O	58.5	4,000	15,000	12.9	45.8
FeSO ₄ ·7H ₂ O	53.6	4,000	15,000	12.55	49.3
Na ₂ CO ₃	58.5	4,000	15,000	12.9	43.4
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	50.6	1,000	15,000	12.5	40.6
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	50.6	5,000	15,000	12.45	13.6
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	50.6	5,000	15,000(+H ₂ SO ₄)	7.4	34.5
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	50.6	8,400	15,000	12.35	1.3

(注) 原水: H₃BO₃+蒸留水、反応時間30分

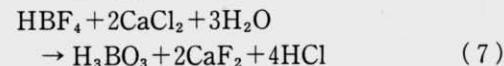
実用化されている。粒状の炭酸カルシウムと排水中のフッ素イオンを次式のように反応させ、フッ素イオンが炭酸カルシウムの炭酸イオンと置換反応して固定化される。



反応は炭酸カルシウム粒子表面から層状に内部へと進行し、反応前の大きさ、形を変えずに粒子がすべてフッ化カルシウムに変換する。純度が98%以上のフッ化カルシウムが回収できる。

2-6. ホウ素共存排水の処理⁴⁾

フッ素がホウ素と化合してフルオロホウ酸イオン(BF₄⁻)となっているフッ素は、前述の処理技術では除去できない。また、酸化剤や還元剤を用いてもフルオロホウ酸イオンは分解しない。カルシウム塩またはアルミニウム塩を添加し、次式のように、低pHでフッ化カルシウムまたはフッ化アルミニウムとホウ酸に分解後処理する必要がある。温度が高いほど反応速度が速くなり、カルシウム塩またはアルミニウム塩の添加量が少なくてすむ。



また、弱塩基性アニオン交換樹脂によるイオン交換処理により除去可能である。

3. ホウ素の処理^{5),11)~14)}

ホウ素は水中において、低pH域では、ホウ酸あるいはフルオロホウ酸になっていると考えられる。ホウ酸はpHによって形が変わり、高pH域では次式のように B(OH)₄⁻になるといわれている。



また、Bとして0.025(約300mg/l)以上の濃度では、B₃O₃(OH)₄⁻、B₅O₆(OH)₄⁻、B₃O₃(OH)₅²⁻などのポリマーが、pH6~11で形成されることが報告されている¹⁵⁾。したがって、処理pHや排水中ホウ素濃度が処理性能の重要な факторとなる。

3-1. 凝集沈殿処理

種々の凝集薬剤を用いて検討したが、表1に示すように、アルミニウム塩と消石灰の併用処理以

外にはほとんどホウ素除去効果がない。アルミニウム塩でも、塩化アルミニウムのような塩素化合物より硫酸バンドが効果的である。これは、塩化物イオンの共存が悪影響を及ぼすためと考えられる。また、pHが中性以下では除去性能が悪く、pH 9以上（アルミニウムも完全に除去するのであれば pH 12以上）での処理が有効である。すなわち、硫酸バンドと消石灰により高 pH 域で生成されるアルミニ酸カルシウムにホウ素が吸着あるいは反応除去されるものと考えられる。

硫酸バンドを用いた場合でも多量の薬剤添加が必要であり、汚泥発生量も多量となる。したがって、実用化には後述するイオン交換処理などと組み合わせた方が有利となる場合が多い。

3-2. 吸着処理

イオン交換樹脂、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム（活性アルミナ）、活性炭など種々の吸着剤を用いた処理が検討されているが、もっとも吸着性能がよく実用的なのは、N-メチルグルカミン型のホウ素選択イオン交換樹脂（図9）である。通常のアニオン交換樹脂では交換順位（選択性）が低いために除去しにくい。N-メチルグルカミン型樹脂によるホウ素処理は、硫酸再生によるSO₄形および硫酸再生後苛性ソーダ再生による

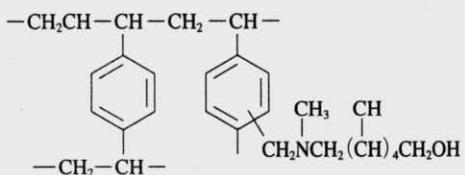


図9 N-メチルグルカミン型イオン交換樹脂の化学構造

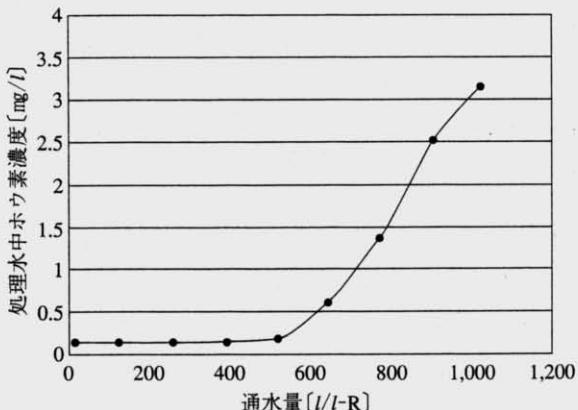


図10 通水試験結果

試料：B 4.4 mg/l, Cl 43,500 mg/l
(樹脂：OH 形, SV 10(1/h))

OH形（遊離形）で可能である。SO₄形の場合は原水pHが中性以下ではホウ素を1 mg/l以下に処理することはできず、pHを9以上のアルカリ性にする必要がある。アルカリ性にしても、OH形に比較して交換量は少ない。これに対して、OH形の場合は原水pHが中性でも処理可能である。このことから、ホウ素は高pH域でB(OH)₄⁻の形でイオン交換され、pHが中性以下のH₃BO₃の形ではイオン交換力が弱いものと推定される。

樹脂をOH形にした場合の通水試験結果の一例を図10に示す。ホウ素は1 mg/l以下まで処理され、全交換量は約3.5 g-B/l-Rである。この交換量は原水中ホウ素濃度が高くなるほど多くなる。濃度が高くなるほどポリホウ酸化が進むため、その影響によるものと推定される。なお、フルオロホウ酸イオンとなっているホウ素は本樹脂では吸着除去することはできないため、前述の分解処理を行った後に適用する必要がある。

硫酸による再生試験結果の一例を図11に示す。50 g/lの硫酸約2 l/l-Rの通水量でほぼ100%再生可能であり、再生廃液中ホウ素濃度は2,000 mg/l程度になる。なお、1年間の通水および再生繰り返し連続通水を原水中ホウ素濃度平均375 mg/l、共存塩類濃度平均100 g/lの排水について行い、樹脂の性能低下なしに安定してホウ素を1 mg/l以下に処理できたことが確認されている。

従来、原水中ホウ素濃度の最大値を用いて算出された一定の通水量を通水後再生を行っていたため、吸着破過する前の再生となっていた。最近、ホウ素の自動分析計が開発、実用化されたことにより、原水濃度および処理水濃度を監視しながら通水処理す

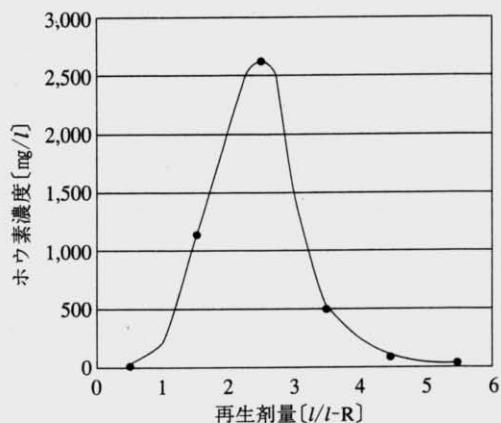


図11 再生試験結果
(再生剤 50 g/l H₂SO₄, SV 2(1/h))

ることが可能となっている。吸着破過した時点での再生が可能なことから、従来の定量通水より再生回数が減り、再生薬剤の使用量も減少する。

イオン交換処理では、当然ながら再生廃液の処理が必要になる。廃液量が少ないと凝集沈殿処理を行ってもよい。廃液が大量になる場合は、薬剤発生量や汚泥発生量が多量となるため、後述する溶媒抽出などで有価物として回収した方がコスト的に有利となる。

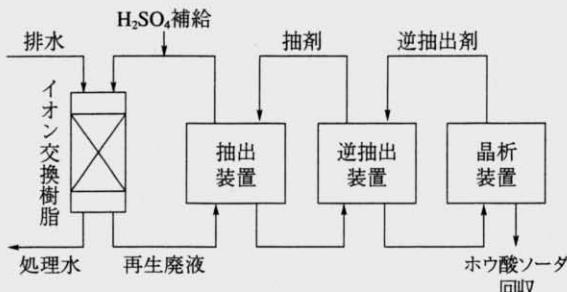
3-3. イオン交換と溶媒抽出の組み合わせ処理

原水水量、原水水質、処理水水質などを考慮し、コストおよび廃棄物（汚泥発生）量が極力低くなる処理方式を採用する必要がある。そのためには、単位処理より組み合わせ処理とした方が有利な場合が多い。

筆者らは、廃棄物をまったく発生しないシステムとして、図12に示すイオン交換樹脂と溶媒抽出を組み合わせたシステムを報告している^{11),13),14)}。本システムは、イオン交換樹脂でホウ素を選択的にイオン交換処理し、その再生廃液に対して溶媒抽出処理を適用している。硫酸とホウ酸を含む再生廃液からホウ酸を溶媒（抽剤）で抽出し、抽残液である硫酸は樹脂の再生に再利用する。溶媒に抽出されたホウ酸は、苛性ソーダ水溶液で逆抽出され、晶析装置にてホウ酸ソーダ結晶として回収される。ミキサー方式の抽出および逆抽出装置により図12のフローで1年間の現場実証試験を行い、純度99%以上のホウ酸ソーダ結晶が安定して回収できたことを報告している。本システムでは、系外に排出されるのは、原料として利用可能なホウ酸ソーダ結晶のみである。溶媒、硫酸水溶液（樹脂再生用）、および苛性ソーダ水溶液（逆抽出用）は循環使用されるため、系外へ排出されない。

3-4. 新規開発処理システム

より経済的な処理システムとして、N-メチルグ

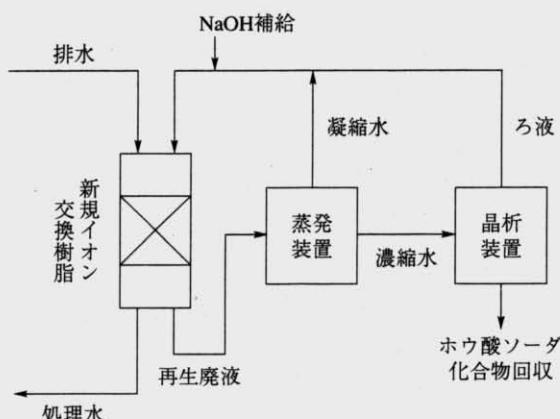


ルカミン型樹脂の約2倍のホウ素交換容量を持つ新規イオン交換樹脂と蒸発濃縮・晶析装置を組み合わせたシステムを開発した。本処理システムを図13に示す。

イオン交換樹脂は希土類元素（とくにセリウムが好適）の水酸化物を担持した造粒体である。ホウ素交換量は、原水中ホウ素濃度や共存塩類濃度などで変化するが、最低6g-B/l-Rである。イオン交換後の樹脂は20g/l程度の苛性ソーダ水溶液で再生する。再生廃液は蒸発装置で蒸発濃縮され、蒸発濃縮液は晶析装置で冷却することによりホウ酸ソーダ結晶として晶析回収する。晶析結晶を分離した後のろ液は苛性ソーダ濃度を調整し樹脂再生に再利用する。また、蒸発装置で発生する蒸気は凝縮器で冷却し、凝縮水は苛性ソーダ濃度調整用などに利用する。

本処理システムでは、系外に排出されるのは、溶媒抽出法と同様に、原料として再利用可能なホウ酸ソーダ結晶のみである。前述のイオン交換と溶媒抽出の組み合わせシステムに比べ、設備費および運転費とも安価になる。しかしながら、イオン交換樹脂のホウ素選択性がN-メチルグルカミン型樹脂に比べて劣るため、共存塩類等原水の性状によって選定する必要がある。

種々の処理技術について紹介したが、実用化計画の際には、水量、水質および共存塩類の影響を考慮したシステム選定が重要である。また、省資源および省廃棄物という時代の要請にあった経済的処理システムにしていく必要がある。今回紹介したフッ素やホウ素回収技術はこのような時代の要請にあった処理システムであるが、さらに薬剤使用量や廃棄物量が少なくより経済的なシステムを開発していくべき



い。そのためには、新しい技術開発とともに、本文中でも述べたように、自動分析計を駆使した薬注量やイオン交換樹脂の再生頻度制御なども重要な要素になると考へる。

参考文献

- 1) Jennings, P. H., Yannopoulos, J. C. (1974) Recovery and Refining of Selenium in "Selenium" (Ed. Zingaro, R. A., Cooper, W. C.) 48-59, Van Nostrand Reinhold Company, New York
- 2) 柏雅美, 高橋一彰, 西本信太郎, 池道彦, 藤田正憲: 新規セレン酸還元菌の分離とそのセレン酸還元特性, 環境技術, 26(4), 244 (1997)
- 3) 朝田裕之, 恵藤良弘, 保土沢伸: 排水中のセレン処理技術, 第36回日本水環境学会年会, 272 (2002)
- 4) 恵藤良弘, 高土居忠: フッ素含有排水の高度処理法, 用水と廃水, 20(6), 29 (1978)
- 5) 伊藤征生, 恵藤良弘: ごみ焼却場洗煙廃水の処理について, 用水と廃水, 26(3), 31 (1984)
- 6) 佐藤順, 宮形悌二, 恵藤良弘, 三浦寅男, 釜蒼光也: 石炭火力排煙脱硫排水処理における発生汚泥の減量化 (その1), 火力原子力発電, 33(9), 33 (1982)
- 7) 白倉茂生, 恵藤良弘, 高土居忠, 三浦寅男: 石炭火力排煙脱硫排水処理における発生汚泥の減量化 (その2), 火力原子力発電, 33(12), 49 (1982)
- 8) 渡辺一成, 白方正, 烏山信孝, 八田武, 一柳直人: 石炭火力発電所の新排水処理システムの開発, 火力原子力発電, 44(2), 58 (1993)
- 9) 佐藤伸: 排水中フッ素イオンの粒状炭酸カルシウムによる固定化回収処理技術, 水環境学会誌, 20(6), 39 (1997)
- 10) 佐藤伸, 宍戸正明: フッ素回収処理とその適用事例, 造水技術, 24(1), 41 (1998)
- 11) 恵藤良弘, 朝田裕之: 水質環境基準追加項目の処理技術—フッ素, ホウ素—, 環境管理, 35(9), 25 (1999)
- 12) 朝田裕之, 山田亮一, 恵藤良弘: ホウ素含有排水処理技術, 第32回日本水環境学会年会, 322 (1998)
- 13) 朝田裕之, 山田亮一, 恵藤良弘: 溶媒抽出による排水中のホウ素の回収, 化学工学会年会第63年会, 178 (1998)
- 14) 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, 用水と排水, 41(10), 53 (1999)
- 15) N. Ingri: Sven, Kem. Tidskr., 75, 199 (1963)

書評

『レオロジーの世界』 —基本概念から特性・構造・観測法まで—

尾崎 邦宏 著 A5判・214頁
定価 3,360円/工業調査会

世の中には、血管のような生体組織からプラスチックなどの工業製品にいたるまで、流動・変形することで役立っている物質が数えきれないほど存在している。また、飲食物の流動と変形が人間の食事に欠かせないことは言うまでもない。このように、物質の流動と変形は日常生活にも密着した重要な現象である。

世の中の物質の大半は、古典的な力学を取り扱えるような理想化された流動・変形挙動を示すことはない。たとえば、溶融プラスチックは、高速流動している時には液体でありながら著しい弾性を示すし、流れを止めると、この弾性的な力が時間とともに徐々に減衰してしまう。一口で言えば、レオロジーは、このような複雑な物質も含めた種々な物質の流動・変形と力を包括的に取り扱う科学の一分野となる。

レオロジーは、この30年間に著しく発展した分野で、これまでの入門書では現代のレオロジーを学びはじめると不十分である。本書は、長年にわたってレオロジーの最先端の研究をリードしてきた筆者が、その知識を傾けられて、種々の物質の流動・変形挙動の本質を分かりやすく解説されたもので、現代のレオロジーを学びはじめる際に最適な入門書・教科書となっている。

本書の1~4章では、物質の流動・変形がいかに一般的な現象であるかが語られ、すべての物質に共通した基礎的事項が正確かつ平易にまとめられている。5~8章では、高分子系(ゴムなど)、粒子分散系(ペンキなど)、乳濁液系(クリームなど)、ゲル(寒天など)などの身の回りの物質群について、その変形・流動と力の特徴が、物質内の分

子や構造と対応づけられている。また、「ゴムはなぜ弾むのか」、「クリームは簡単に延ばせるのになぜ自重では流れないのであるのか」などの疑問に対してこれらの章で与えられている説明は、専門の研究者が読んでも得るところの多いものである。さらに、9章ではこれらの物質群の特徴が体感できる簡単な観察・実験が紹介されている。このような構成は、大学の低学年程度の知識があればレオロジーの全容の概略が分かるように工夫されたもので、これまでの入門書にはないものである。画期的なレオロジー入門書として、本書を一読されることを勧めたい。

(京都大学化学研究所・教授

渡辺 宏)



[問合せ]
工業調査会
販売部
Tel. 03-3817-4706
Fax. 03-3817-4709