

吸着樹脂を用いた フッ素・ホウ素・ヒ素 除去

四元 利夫*

現在、ヒ素は0.01 mg/l、フッ素は0.8 mg/l、ホウ素は1.0 mg/lの環境基準が設定されており、この10倍を目安に水質汚濁防止法の排水基準が定められている。平成14年度に水質汚濁防止法に基づいて実施した全国の地下水の水質測定結果によると、調査対象井戸(5,269本)の6.7%で環境基準を超過する項目が見られ、ヒ素は1.5%、フッ素は0.4%、ホウ素は0.1%の超過率となっている¹⁾。このように国内において少なからず有害無機イオンによる汚染が存在している。これらの対応が問題となるなか、高度処理技術の1つとして吸着法による処理が注目されている。

われわれは、表記の環境汚染物質の除去を目的とした希土類元素であるセリウムをベースとした吸着剤の研究開発および製造を行っている。そのなかで、新基準を十分満足できる性能を持つフッ素・ホウ素・ヒ素用の吸着剤をすでに販売している。ここではセリウム系吸着剤の吸着性能、処理プロセス、その実施例などを中心に、海外(インド・バングラデシュ)での井戸水中のヒ素除去の取り組みについても紹介する。

1. セリウムの吸着特性

希土類元素の含水酸化物は難溶性であり、塩基性も高いことから、陰イオン交換体とし

て優れた特性を有している。とくに含水酸化セリウムは F^- 、 HPO_4^{2-} 、 $B(OH)_4^-$ 、 $As(OH)_3$ に対して高い吸着性能を有する²⁾。このことを示すデータを図1に示す。

これらの陰イオン吸着選択性は $F^- > HPO_4^{2-} > SO_4^{2-} > Cl^-$ 、 Br^- 、 NO_3^- の順である。 F^- は OH^- よりイオン半径が小さく容易に交換サイトのヒドロキシル基と交換する。

ただし、含水酸化セリウムの粉末はこのままではハンドリングおよびプロセス構築が困難であり、イオンの吸着・脱着操作をするのに便利のように含水酸化セリウム粉末を高分子化合物に担持させ、粒状吸着剤に加工して使用する³⁾。表1に参考例として当社のフッ素、ホウ素、ヒ素用セリウム系吸着

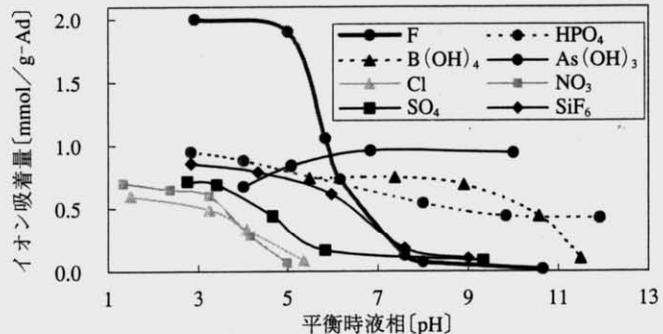


図1 含水酸化セリウムの各種イオンの吸着量とpH依存性
(初期イオン濃度=2 mmol/l, 含水酸化セリウム量=1 g/l)
(反応時間=24 h, 温度=20°C)

表1 吸着剤の物性・使用条件

	フッ素用	ホウ素用	ヒ素用
CeO ₂ 担持量 (kg/l·Ad)	0.70	0.55	0.40
真比重	2.1	1.8	1.6
平均粒径(mm)	0.7	0.7	0.7
吸着性能 (g/l·Ad)	24	10	18
初期調整	不要	不要	不要
使用pH	3.0~3.5	7~9	5.8~8.6
耐用温度(°C)	50以下	50以下	50以下
再生条件	アルカリ再生	アルカリ再生	特殊アルカリ再生

* Toshio YOTSUMOTO; 新日本ソルト(株)
環境事業部 (Tel. 0246-54-4099)

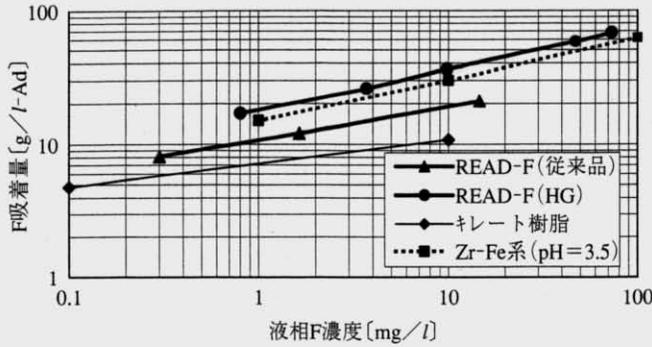


図2 各種吸着剤のF吸着等温線
 (当社品：初期F濃度=100 mg/l, pH=3.0, 反応時間=24 h)
 (他社吸着剤：カタログ値, 当社実験値 (参考値))

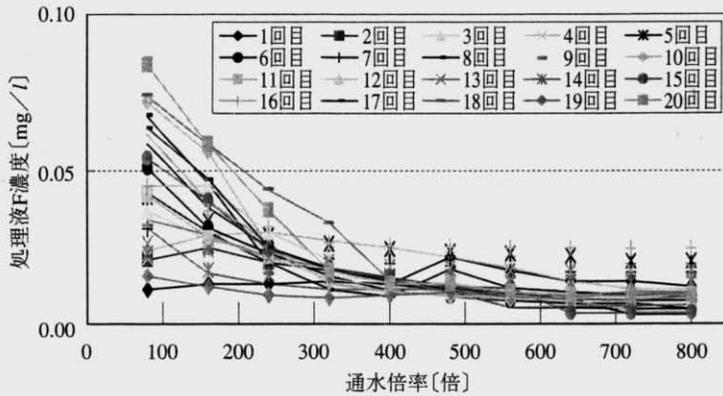


図4 メリーゴーランドテスト (フッ素の挙動)
 (SV=40 (1塔当り), F=20 mg/l, 20 h 通水, 再生後繰り返し通水)

剤の物性などを示す。

2. フッ素高度吸着処理

これまでF⁻の除去は消石灰を使用する凝集沈殿法が一般的であった。従来の基準15 mg/lであれば、アルミニウム塩や鉄塩を添加してこれらの水酸化物にF⁻を吸着させることで規制値を十分にクリアすることができる。しかし、平成11年の環境基準への設定、平成13年に施行された水質汚濁防止法に基づく排出規制が8 mg/l以下(暫定基準が設けられた業種もある)となったことや条例などの上乗せ規制、企業の環境負荷低減のための汚泥削減や社内基準強化などに伴い、より高度で環境負荷の少ない処理技術の要求が強くなってきた。

2-1. 吸着特性

吸着は含水酸化セリウムの保持しているOH⁻とF⁻との可逆的イオン交換によるもので酸性で吸着

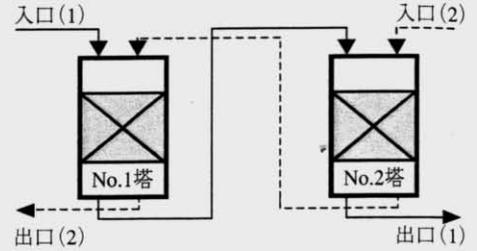


図3 メリーゴーランド通水方式

- ① No.1塔→No.2塔の順で通水し、20時間通水後にNo.1塔の再生を行う。
- ② No.1塔再生後、次はNo.2塔→No.1塔の順で通水し、20時間通水する。
- ③ No.2塔再生後、①と②を繰り返す方法。

し、アルカリ性で脱着する。いままでは含水酸化セリウムの粉末をポリマーに担持する量が限られていたためフッ素の吸着量は当社商品名READ-Fでは12 g-F/l-Ad程度しかなかったが、当社ではポリマーへの高担持技術を開発し、従来の2倍の性能(24 g-F/l-Ad)を有する高吸着量のREAD-F(HG)を開発した。図2に各種吸着剤のF⁻吸着性能を示すが、金属イオンと配位結合を形成するキレート樹脂の3.5倍で、市販されている吸着剤ではもっとも性能の高いものとなっている。また、当社セリウム系吸着剤はF⁻の吸着速度が速く、空塔速度(SV)は

標準で20、F⁻濃度によっては40で使用されるケースもある。

各種共存イオン下ではCl⁻、Br⁻、NO₃⁻は妨害しないが、SO₄²⁻、HPO₄²⁻は吸着の妨害物質と考えられる。SO₄²⁻は5,000 mg/l程度混入してもフッ素処理上の問題はないが、HPO₄²⁻はF⁻と吸着座が同一でアルカリによる脱着率が悪いので、通水処理前に除去しておく必要がある。

2-2. 基礎実験データ

今回はフッ素濃度20 mg/lの合成液を吸着塔を2塔直列にセットした図3のようなメリーゴーランド方式で、SV=40、pH=3.2の通水条件で処理した。

処理液中のF濃度は図4に示すように、常時0.1 mg/l以下に処理されており、吸着剤の母体であるセリウムの溶出も目標の0.2 mg/l以下で推移している。以上、本吸着剤を使用した場合、処理液のF濃度を環境基準の0.8 mg/l以下まで処理が十分可

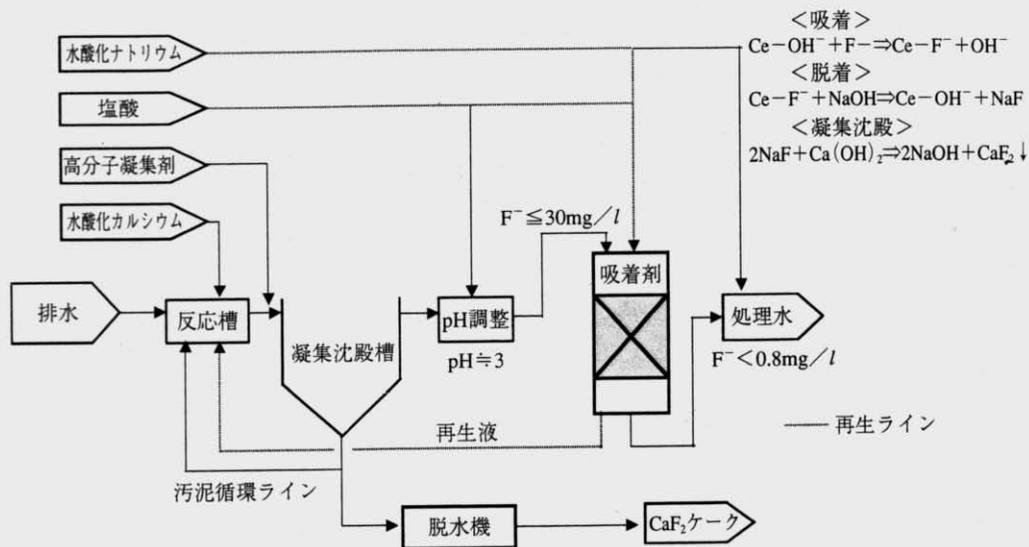


図5 F処理システムのブロックフロー

能である。

2-3. 実施例

実施処理プロセス例を図5に示す。F除去設備の実際の納入場所は80%以上が半導体関係であるが、それ以外に石炭火力発電所の脱硫排水、ステンレス酸洗浄排水、最近ではゴミ焼却施設の洗煙排水中のF処理に使用されている。

今回は高塩類の混入している某ゴミ処理場の洗煙排水のF処理データを紹介する。処理量30m³/h、F⁻濃度12.5mg/lで吸着剤量4,000lで設計した。実液の組成を表2に、吸着剤通水テスト結果を図6に示す。

Cl⁻、SO₄²⁻の影響を受け、F吸着量は2mg/l破過時で8.8g/l-Adと若干低くなっているが、処理液中のF濃度は通水倍率750倍まで2mg/l以下で推移している。

3. ホウ素高度処理

ホウ素は過剰に存在すると植物の成長に悪影響を及ぼすことが分かってきており、人体に対しても必ずしも明確ではないが、低濃度でさえも継続摂取した場合には生殖機能の低下などの健康障害を引き起こす可能性を指摘されている物質である。

従来より硫酸アルミニウムや消石灰などにより不溶化沈殿として除去する方法、ホウ素選択性キレート樹脂などの吸着剤により吸着させる方法、逆浸透膜により処理する方法が知られているが、平成13

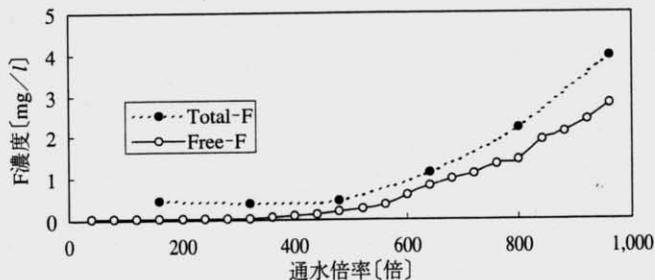


図6 ゴミ処理場洗煙排水通水テスト結果

(通水条件: SV=20, pH=3.0, 吸着剤 READ-F
 Total-F: 総フッ素濃度 (蒸留操作後分析),
 Free-F: フリーフッ素イオン濃度 (イオン電極で分析))

表2 組成分析結果 (mg/l)

Total-F	12.5	SiO ₂	40
Free-F	10.4	PO ₄	0.01
Al	1.23	SO ₄	8,400
Ca	640	NO ₃	130
Mg	8.6	NO ₂	0.5
B	9.0	Cl	63,000

年7月に施行の環境省令で水質汚濁防止法に基づく排出基準が10mg/lとなったため、排出企業ではその対応に迫られている。

3-1. 吸着特性

ホウ素は低濃度で、pH7以下ではH₃BO₃の形態、pH7以上ではB(OH)₄の形態で存在するが、

濃度が高くなるにつれてホウ酸が環状や鎖状の多核化合物（いわゆるポリマー）になり、 $B_5O_6(OH)_4^-$ や $B_4O_5(OH)_5^{2-}$ などを形成すると言われている。吸着・脱着反応もこれらのポリマーの形態を取ると考えられ、単純化すると下記の反応式で表わすことができる。

(1) 吸着反応



(2) 脱着反応

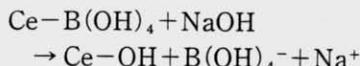


図7にセリウム系吸着剤（商品名：READ-B）

のホウ素吸着性能を示すが、従来のキレート樹脂の約2倍の性能を有している。リン酸イオン、フッ素イオンおよびシリカが共存すると吸着性能が低下するので、事前に除去しておく必要がある。

3-2. 基礎実験データ

図3のメリーゴーランド通水方式と同様の方法で、ホウ素濃度 200 mg/l の合成液を SV=3, pH=8.5 の条件で通水処理した。処理中のホウ素濃度は図8に示すように、常時 5 mg/l 以下に処理されており、繰り返し再生利用が可能である。

実施例としては海水中のホウ素除去、電子部品関係の廃水の処理があるが、今回は省略する。

4. ヒ素高度処理

ヒ素には発ガン性があり、大量に摂取すると造血機能や免疫機能に影響するとともに、肝臓・腎臓に有毒作用する物質で中国・インド・バングラデシュなどの海外をはじめ、ことによって国内の地下水や表流水、温泉中に含まれることがあり、主に地質に起因すると考えられる。また、化合物半導体 (GaAs) などの工場廃水にも含まれている。

飲料水中のヒ素除去には従来から活性アルミナによる吸着法が提案されていたが、処理前の pH 調整、薬品の添加、アルミニウムイオンの溶出などの問題があり、積極的には使用されていなかった。

また排水の場合、高濃度の処理には鉄塩・アルミニウム塩を添加した共沈法が取られているが、規制値をクリアするためには大量の薬品の添加とそれに伴うスラッジの発生と産業廃棄物処理が必要である。

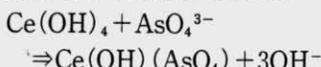
4-1. 吸着特性

ヒ素は 5 価態 (AsO_4^{3-}) と 3 価態 (AsO_3^{3-}) があり、3 価態は毒性が強く、また通常のイオン交換体では 5 価態しか吸着しないのに対して、セリウム系吸着剤 READ-As はセリウムの酸化還元性を利用して 3 価態を同時に吸着できる。図9に当社セリウム系吸着剤のヒ素吸着量と pH の関係を示す。

ヒ素吸着時の妨害物質としては PO_4 , CO_3 , Si, F, $B(OH)_4$ などの各種イオンが挙げられるが、水道水レベルであれば大きく影響しないことを確認している。

4-2. 再生技術の確立

5 価態を取るヒ酸イオン (AsO_4^{3-}) は吸着剤の母体であるセリウムのもつ水酸基と下式のようなイオン交換反応をすると想定される。



一方、セリウム・ヒ素の形態が不明な点も多いが、3 価態を取る亜ヒ酸イオン (AsO_3^{3-}) は吸着剤の母体

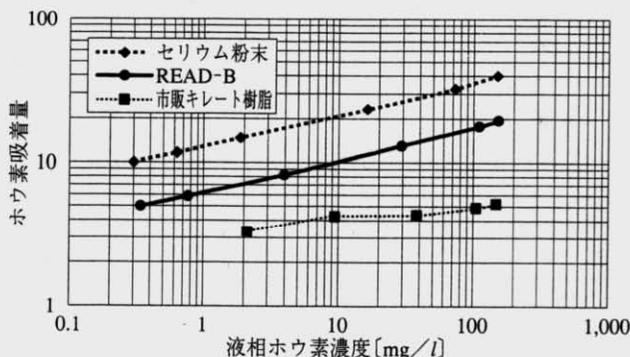


図7 平衡吸着量

測定条件：原水ホウ素濃度=200 mg/l, pH=8.5, 反応時間=72 h

- ・セリウム粉末 (CeO_2) 当たりの吸着量 (g/kg-Ad)
- ・READ-B は吸着剤当たりの吸着量 (g/l-Ad)
- ・市販キレート樹脂は吸着剤当たりの吸着量 (g/l-Ad)

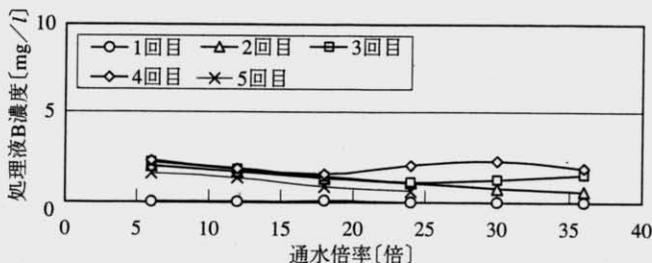


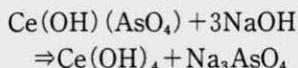
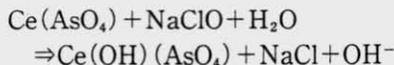
図8 メリーゴーランドテスト (ホウ素の挙動)

(SV=3 (1塔当たり), B=200 mg/l, 20h 通水, 再生後繰り返し通水)

であるセリウムと下式のような酸化還元反応を起こす化学結合によるものと想定される。

$$\text{Ce}(\text{OH})_4 + \text{AsO}_3^{3-} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}(\text{AsO}_4) + 4\text{OH}^-$$

したがって、反応した亜ヒ酸イオンを脱着させるためには、還元した3価のセリウムを水酸化ナトリウムの存在下、次亜塩素酸ソーダなどの酸化剤で4価のセリウムに酸化する必要がある。



次亜塩素酸ソーダ添加による脱着率の関係を図10に示す。亜ヒ酸イオン吸着量の2倍のモル量を添加すると、ヒ素脱着率が80%を超えることが分かる⁴⁾。

4-3. 実施運転状況例

実施プロセス例を図11に示す。この吸着剤の国内での使用例として、1号機が大阪府A市の簡易水道のヒ素除去に使用されている。井戸水のヒ素濃度は0.03 mg/lで平成7年11月に2塔直列式で運

転を開始し、1塔目が飽和吸着状態となるまで約4年間使用した。この間2塔目の出口つまり給水口でのヒ素濃度は0.001 mg/l未満であった。

国内の飲料用途向けには、これ以外に広島、長崎、宮城、岩手などで除去装置が稼働中である。海外ではバングラデシュでのヒ素汚染が国家的問題として取り上げられているのを知り、平成11年に在日バングラデシュ大使館の協力を得て、ヒ素に汚染された現地の地下水を取り寄せ、水の組成分析および吸着剤によるヒ素除去実験を開始し、ヒ素除去の効果を確認した。また、平成11年12月から平成12年2月までにバングラデシュ工科大学でヒ素除去効果の実験を実施し、ここでもその効果を確認した。

さらに、ヒ素公害対策を管轄するバングラデシュヒ素公害対策委員会 (BAMWSP) および技術権威機関 TAG の監督指揮下でヒ素除去装置をヒ素公害村落に設置し、半年間村落で試験をするとともに村民が容易に使用することができるかモニタリングを実施し、BAMWSP および TAG から高い評価を受けている⁵⁾。その結果を図12に示す。

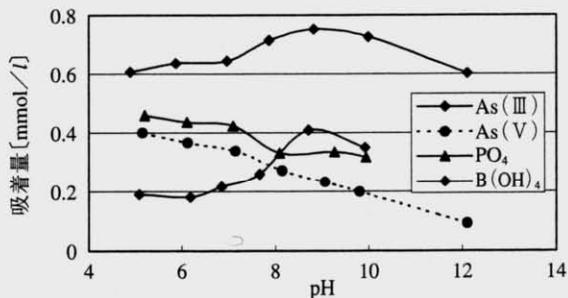


図9 ヒ素吸着 pH 依存性

(初期濃度=2 mmol/l, 当社ヒ素用吸着剤 READ-As=2 ml (液比=500), 反応時間=48 h. 亜ヒ酸イオンをAs(III), ヒ酸イオンをAs(V)と表示)

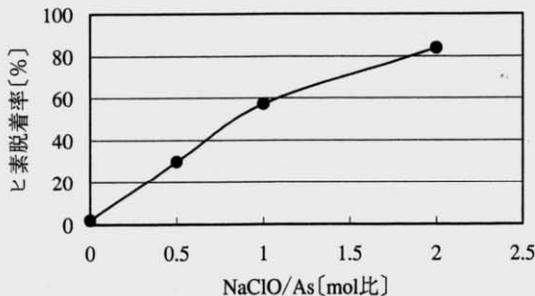


図10 次亜塩素酸ソーダ添加量とヒ素脱着率の関係

(吸着条件: As(III)=100 mg/l, pH=7, 当社吸着剤=15 ml
再生条件: SV=4(3h), 2N=NaOH, 24 mmφ カラム)

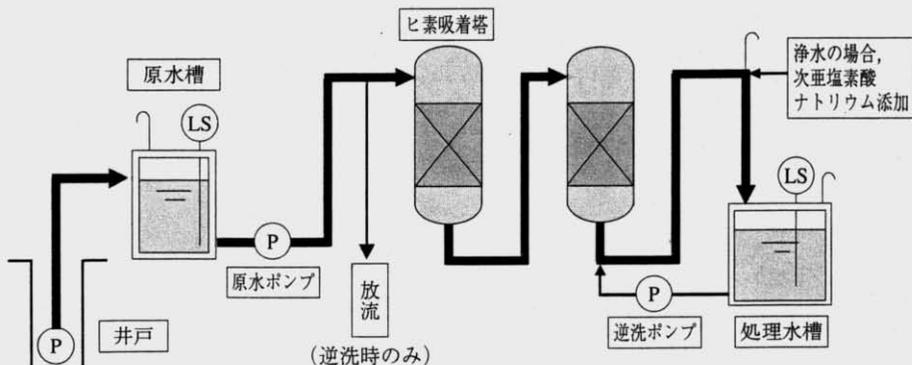


図11 実施プロセス例

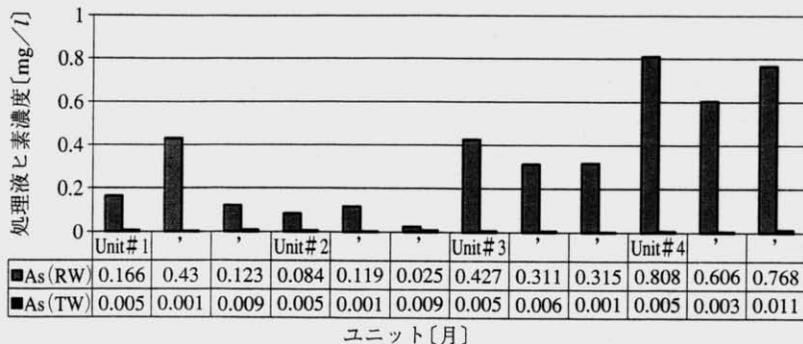


図 12 モニタリング調査結果

また、インド西ベンガル州では平成 15 年 11 月に草の根無償援助により、ベンガル工科大学、現地 NGO が 4 カ所の村落にヒ素除去装置 (250 人用) を設置した。現地の地下水は多量の鉄イオンを含んでおり、ヒ素と鉄の同時除去が必要であり、吸着剤の通水前に逆洗機能の付いた砂ろ過装置を組み込んでいる。水質および装置の管理は NGO が実施しており順調に稼働している。

当社はフッ素・ヒ素の除去に関して 10 年以上の実績があり、ホウ素については自社の海中のホウ素除去の経験を活かしながら、現在も新しい吸着剤の開発やプロセスの改良に努めている。人間の安全保障の観点から、環境汚染物質の除去のためより高度で低コストの水処理を実現していきたいと考えている。

参考文献

- 1) 平成 14 年度地下水測定結果について、環境省環境管理局水環境部, 2003
- 2) 今井秀秋, 野村順治, 石橋譲, 小西徳三, 日化, 1987(5), 807
- 3) 特開昭 60-153940
- 4) 特願平 10-322158
- 5) Basic Characteristics and Performance, 新日本ソルト社内資料, 2001

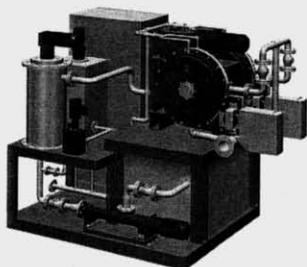
情報ファイル

ロータリプレスフィルタ
脱水ユニット

ポンプ類・タンク類をユニット化したコンパクトな汚泥脱水機。設備建設費を安価にできるほか、汚泥脱水性能が高く、省エネで小さなスペースに設置できる。

巴工業(株)

東京都中央区日本橋 3-9-2
〒103-0027 電話 03(3271)4092
〈⑬資料請求番号: 5201〉



自動洗浄式フィルタ
「フィルトマット」

高い納入実績を誇る自動洗浄式フィルタ (イスラエル・フィルトレーション社)。強力なスポット洗浄で、短時間の洗浄が可能。排水量の低減や節水にも貢献。フィルタの目幅は 3~3,000 μm から選定でき、フィルタの洗浄中でもろ過できる。

アルテック アルト(株)

東京都新宿区四谷 4-4-1
〒160-0004 電話 03(5363)3004
〈⑬資料請求番号: 5202〉



大口径ボルト締付け装置

大口径のボルトに対応した締付け装置 (HYDRATIGHT 社)。大口径のボルトを手回して締付けられ、油圧を使用して複数のボルトを一度に締付けられる。ボルトを捻じらないので、かじりなども起こらない。

ハイドラタイト スウィーニー(株)

神奈川県横浜市港北区新吉田町 2873
〒223-0056 電話 045(541)2140
〈⑬資料請求番号: 5203〉

