

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—

排水中のホウ素 リサイクルシステム

早川

智*

2001年7月1日に施行された水質汚濁防止法施行例により、「ホウ素およびその化合物」「フッ素およびその化合物」「アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物および硝酸化合物」について排水基準が追加された。

われわれは、イオン交換樹脂による排水中のCr(VI)イオンの回収およびクロム塩類化合物として再資源化するシステムについて1973年以来30年以上にわたり事業を行っており、リサイクルシステムを構築する種々の技術を確立している¹⁾。一方、ホウ素については製鋼用、アモルファス材料用、磁石材料用としてのボロン系合金鉄や酸化ホウ素を製造しており、排水中のホウ素についても回収したホウ酸を、これらの原料として使用することができる。こうした背景から、われわれは排水中のホウ素リサイクルシステム構築の開発を行った。本稿では、ホウ素化合物の性状と需要、排水規制の内容および開発したシステムについて紹介する。

1. ホウ素の特性と人の健康に及ぼす影響

ホウ素(B)は、単体としては自然界に存在せず、ホウ酸(H_3BO_3)、ホウ砂($Na_2B_4O_7$)などのホウ素化合物として存在する。ホウ素を含む主な鉱石としては、borax, kernite, colemanite, datoliteなどがあげられる²⁾。自然界では、河川水や地下水、あるいは土壤中に

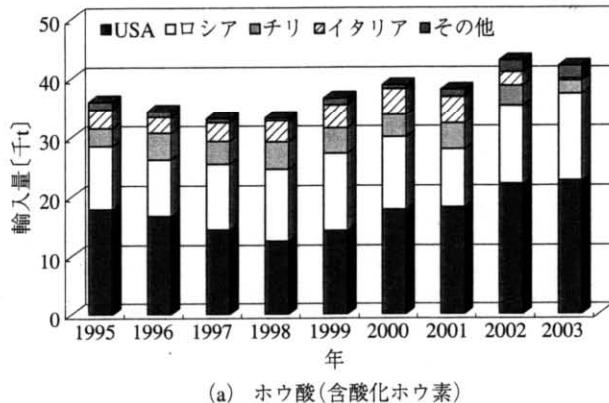
も含まれておらず、とくに火山地域で多く産出される。また、海水中のホウ素は多いところで5mg/l程度含まれており、石炭中には、5~200mg/kg程度含有されている。

ホウ素は植物の生育に必要な微量元素であり、ホウ素欠乏症が生じる農地では少量のホウ素が肥料として使用される。一方、ホウ素による人の健康影響としては、高濃度の摂取による嘔吐、腹痛、下痢および吐き気などの症例が報告されている。また、これまで行われた動物実験の結果、肝臓の変性や胎児の体重増加抑制が認められている。

2. わが国におけるホウ素化合物の需要

現在わが国においては、ホウ酸およびホウ砂は生産されておらず、需要をまかなうため全量を輸入している。図1にホウ酸・ホウ砂の輸入量の推移を示した³⁾。

ホウ酸については1998年までは減少傾向にあつ



(a) ホウ酸(含酸化ホウ素)

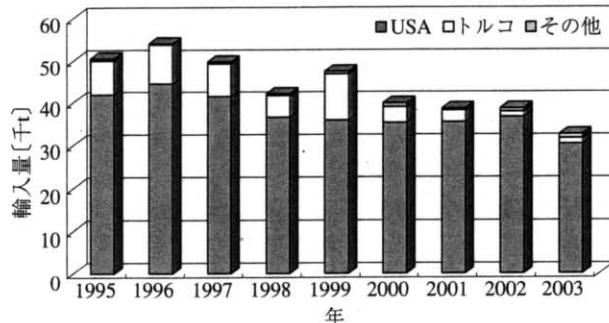


図1 ホウ酸・ホウ砂の輸入推移

* Satoshi HAYAKAWA：日本電工(株) 環境システム事業部 商品開発センター (Tel. 024-958-2321)

たが、1999年より増加に転じた。この原因としては、TFT液晶ガラス、製鋼・アモルファス・磁石用ボロン系合金鉄、長纖維グラスファイバなどへのホウ酸使用量が増加したためと推定される。

わが国におけるホウ酸・ホウ砂の需要構造について図2に示したが、用途はガラス（耐熱ガラス・液晶用基板ガラス・建材用グラスファイバなど）、ボロン系合金鉄（製鋼用・アモルファス材・磁石用等）、化学工業（化学薬品・繊維・医薬製造など）、釉薬（フリットなど）、表面処理剤（Niめっき添加剤・アルミ電極溶接化成処理など）、その他（ダンボール用添加剤・化粧品・金属熱加工処理剤など）と非常に多岐にわたっている。

このため、これらの事業場から排出される排水には、ホウ素を含んだ排水が発生することも予想される。さらに、石炭火力発電所、ごみ焼却場、廃棄物処理場のように原料としてホウ素化合物は使用していないものの、ホウ素を含んだ排水が発生する事業場もある。排水中のホウ素が基準値を超える場合、これらの事業場では排水処理においてホウ素処理が必要とされる。

3. ホウ素含有排水の法規制の動向⁴⁾

WHOは、飲料水水質ガイドラインとして、0.5 mg/l以下（暫定値）を勧告している。一方、わが国の水道水質は監視項目として1 mg/l以下としている。以下に、水質環境基準および排水基準規制の動きをまとめた。

- 1999年2月22日に第19回中央環境審議会水質部会において、水質汚濁防止法に基づく排水の排出、地下浸透水の浸透などの規制に係る水質環境基準の項目追加などについての諮問があり、排水規制等専門委員会が設置された。
- 1999年6月～2000年10月の間に9回にわたって排水規制等専門委員会が開催され、2000年10月19日に中央環境審議会水質部会に排水規制等専門委員会より報告書が提出された。
- 2000年12月14日に中央環境審議会水質部会において答申が取りまとめられ、同日中央環境審議会会长より環境庁長官に答申された。
- 2000年12月26日に中央環境審議会より環境基本法に基づく土壤環境基準にフッ素とホウ素を追加することを追加答申し、2001年3月28日に土壤環境基準が告示された（フッ素：検液1lにつき0.8 mg以下、ホウ素：検液1lにつき1 mg以下）。

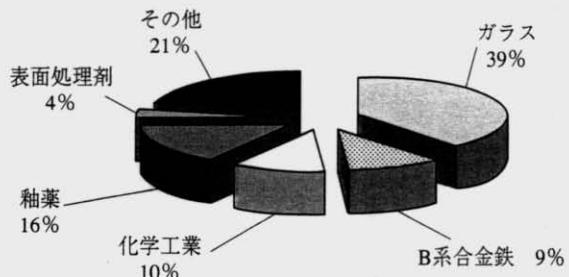


図2 ホウ酸・ホウ砂の需要構造

表1 水質汚濁防止法第3条第1項および第27条の規定に基づく排水基準値

項目	排水基準
ホウ素およびその化合物	陸水域 10 mg/l
	海 域 230 mg/l
フッ素およびその化合物	陸水域 8 mg/l
	海 域 15 mg/l
アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物および硝酸化合物	100 mg/l

* アンモニア性窒素は硝酸性窒素の生成能力を0.4として設定

- 2001年3月9日に一般廃棄物の最終処分場及び産業廃棄物の最終処分場に係る技術上の基準を定める省令の一部改正（放流水の排水基準へのフッ素、ホウ素、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の3項目の追加）に対する意見の募集が掲載された。
- 2001年3月19日に下水道法施行令、下水道法施行規則等の一部改正（公共下水道に下水を流す時の基準としてのフッ素、ホウ素、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の3項目の追加）に対する意見の募集が掲載された。
- 2001年6月13日水質汚濁防止法施行令の一部を改正する政令として、表1に示すような「ホウ素およびその化合物」「フッ素およびその化合物」および「アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物および硝酸化合物」の排水基準が定められた。この政令は、2001年7月1日からの施行であるが、特定の業種については3年を目処として表2に示す暫定基準値が設定された。
- 2001年6月22日に下水道法施行令についても改正が行われ、ホウ素については排水基準と同じ数値が設定された（2001年7月1日施行）。
- 2002年3月29日に一般廃棄物の最終処分場お

表2 ホウ素に関し暫定基準が適用される業種および許容限度（海域以外の公共用水域に排出されるもの）

業種その他の区分	改正前 (~2004.6.30)	改正後 (~2007.6.30)
電子部品製造業（海域以外の公共用水域に排出水を排出するものに限る）	25 mg/l	10 mg/l
ほうろう鉄器製造業（海域以外の公共用水域に排出水を排出するものに限る）	50 mg/l	50 mg/l
うわ薬製造業（ほうろううわ薬を製造するものであり、かつ海域以外の公共用水域に排出水を排出するものに限る）	50 mg/l	50 mg/l
電気めっき業（海域以外の公共用水域に排出水を排出するものに限る）	70 mg/l	50 mg/l
金属鉱業（海域以外の公共用水域に排出水を排出するものに限る）	150 mg/l	150 mg/l
粘土かわら製造業（うわ薬かわらを製造するものであり、かつ海域以外の公共用水域に排出水を排出するものに限る）	150 mg/l	150 mg/l
うわ薬製造業（うわ薬かわらの製造に供するものを製造するものであり、かつ海域以外の公共用水域に排出水を排出するものに限る）	150 mg/l	150 mg/l
貴金属製造・再生業（海域以外の公共用水域に排出水を排出するものに限る）	150 mg/l	50 mg/l
ほう酸製造業（海域以外の公共用水域に排出水を排出するものに限る）	160 mg/l	100 mg/l
下水道業（旅館業（温泉（温泉法（昭和23年法律第125号）第2条第1項に規定するものと同様のもの）を利用するものに限る）に属する特定事業場から排出される水を受け入れている下水道処理施設を有するもので一定のものに限る）	500 mg/l	50 mg/l
旅館業（温泉を利用するものに限る）	500 mg/l	500 mg/l

より産業廃棄物の最終処分場に係る技術上の基準を定める省令の一部が改正（施行：2002年4月1日）され、ホウ素については海域以外に排出される場合10 mg/l以下（海域は230 mg/l以下）であるが施行より3年間は経過措置として50 mg/l以下と定められた。

- ・2004年3月29日に「ホウ素、フッ素、アンモニアおよび硝酸・亜硝酸化合物に係る暫定排水基準の見直しについて（案）」に対する意見の募集がなされ、5月20日に意見の集約が公表された。
- ・2004年5月31日に暫定排水基準の見直しについての省令が公布され、7月1日より施行されることになった。改正前後の暫定基準は表2に示す通りである。

4. 排水中のホウ素リサイクルシステム

4-1. リサイクルシステムの考え方

ホウ素を含む排水からホウ素を処理するには、以下の方法が知られている。

- ① ホウ素含有排水にアルミニウム化合物およびカルシウム化合物を加え、凝集沈殿によりホウ素化合物を分離除去する（特公昭58-15193、特公昭59-24876）。
- ② ニッケルを含むホウ素含有排水にマグネシウ

ム塩を添加して凝集沈殿によりホウ素化合物を分離除去する（平成11年度東京都立産業技術研究所発表会予稿集 p. 52）。

- ③ ホウ素含有排水にアルギン酸ナトリウムを中心とした天然多糖類を化学修飾した化合物などを加え凝集沈殿によりホウ素化合物を分離除去する（全鍛連No. 339, p. 63, 2000年）。
- ④ イオン交換樹脂にホウ素を吸着させる（特開平2-32952など）。

しかし、これらはホウ素を不溶性化合物として埋め立て処分する処理方法がほとんどであり、ホウ素のリサイクルという点では不十分であった（イオン交換樹脂に吸着したホウ素についても溶離した後ホウ素濃度を高めた状態で不溶化して処分する）。

ホウ素を資源として回収するリサイクルシステムについての技術としては、イオン交換樹脂に吸着したホウ素を硫酸などで溶離した後脂肪酸ジオールにより抽出し、アルカリで逆抽出した後ホウ酸ナトリウムとして回収する方法が知られている⁵⁾。

われわれは、イオン交換樹脂にクロム(VI)イオンを吸着させ、溶離したクロム(VI)イオンを資源として回収するリサイクルシステムを開発し、「NDミニクロパック」として約30年にわたって事業活動を行っている¹⁾。また、ホウ酸の需要の中で大きな割合を占めるポロン系合金鉄、あるいは酸化ホウ素

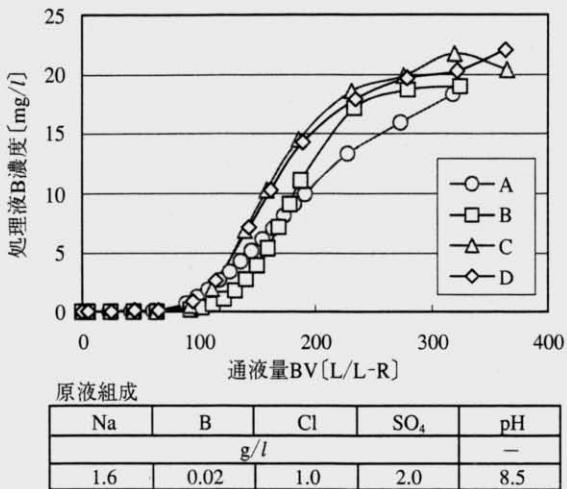


図3 N-メチルグルカミン基を有するイオン交換樹脂によるカラム試験 (A~Dはそれぞれ市販のイオン交換樹脂)

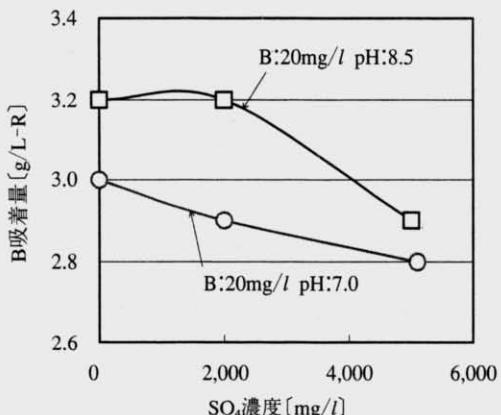


図4 硫酸濃度によるホウ素吸着量の影響 (イオン交換樹脂: ホウ素吸着樹脂)

の原料などとして約1万tのホウ酸を扱っているため、ホウ素を含む排水をイオン交換樹脂に吸着した後、溶離したホウ素をボロン系合金鉄などの原料として使用することが可能である。このため、ホウ素のリサイクルシステムについて開発を行った。

4-2. イオン交換樹脂による排水中ホウ素の除去

ホウ酸 (H_3BO_3) として溶解しているホウ素は酸性側ではイオンとして溶解せず、アルカリ側においてイオン化してもイオン交換樹脂への吸着力是非常に弱いといわれている⁶⁾。ホウ素(ホウ酸)を吸着するイオン交換樹脂としては、ジルコニア水和物、あるいはハイドロタルサイトなどの無機イオン交換体が知られている⁷⁾⁸⁾が、ホウ素以外のイオンが存在してもホウ素を吸着できるためN-メチルグルカ

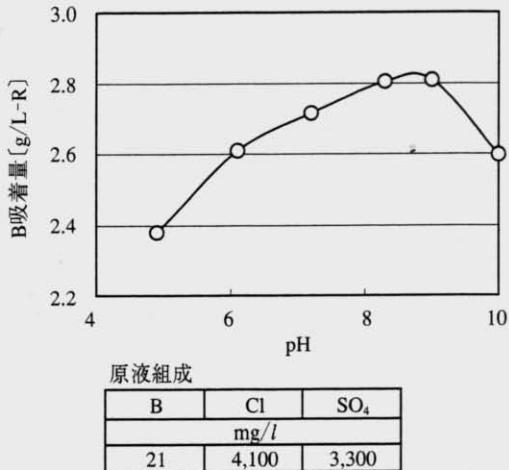


図5 pHによるホウ素吸着量の影響 (イオン交換樹脂: ホウ素吸着樹脂)

ミン基を有するイオン交換樹脂が実用的といわれている。図3にわが国で市販されているN-メチルグルカミン基を有するイオン交換樹脂によるカラム試験の結果を示す。

図3で明らかなように、銘柄によってホウ素の吸着量も異なる。また、このイオン交換樹脂は、ホウ素選択吸着樹脂といえども他の共存イオン、pHなどによりホウ素の吸着も影響を受けることが予想されるため、あらかじめ対象とする原水によりカラム試験等を行うことが必要である。図4、5に共存イオン・pHによるホウ素吸着の影響例を示した(数値はホウ素漏出濃度10mg/l)。

N-メチルグルカミン基を有するイオン交換樹脂によるホウ素吸着は、図4からは硫酸イオン濃度はホウ素の吸着量を減少させること、また図4および5からホウ素吸着量は原液pHに依存し最適pHは8~9であることが分かる。

今までの結果はN-メチルグルカミン基を有するイオン交換樹脂によるホウ素の吸着について述べたものであるが、これらはホウ素は吸着除去するものの、他のイオンについては除去できず処理水を再利用することはできない。われわれはクロム(VI)イオンのリサイクルシステムを開発する過程で水のリサイクルにも注目したシステムを構築しているため本システムでもこれを応用した検討を行った。

図6に陽イオン交換塔-陰イオン交換塔-ホウ素吸着塔におけるカラム試験の結果を示した。図より明らかなように、ホウ素吸着塔入口でホウ素以外のイオンを除去することによりホウ素吸着塔でのホウ素吸着量を増加させることができる。しかも処理水



図6 ホウ素を含む排水の循環試験結果

はイオン交換水として工程での再使用も可能であり、水のリサイクルも可能となった。

4-3. ホウ素を吸着したイオン交換樹脂の再生（ホウ素溶離）

N-メチルグルカミン基を有するホウ素選択吸着樹脂に吸着したホウ素は、塩酸あるいは硫酸で吸着したホウ素を溶離することが知られている。図7にホウ素を吸着したN-メチルグルカミン基を有するホウ素選択吸着樹脂を5%硫酸溶液で溶離した試験結果を示した。図で明らかなように通液初期は樹脂に含まれている水および硫酸によるホウ素の溶離が進行していないためホウ素濃度は上昇せず、1BV以降よりホウ素の溶離が認められる。また、ホウ素を十分回収するためには、溶離液のホウ素濃度のピークを過ぎた後1BV以上溶離を続ける必要があり、硫酸の使用量も増加する。このため、ホウ素溶離はイオン交換塔への充水に硫酸溶液の使用、あるいは向流多段方式を採用するなどにより溶離液のホウ素濃度を高くし、かつ硫酸使用量の減少を図った。

さらに前項で述べた強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着したホウ素をNaOH溶液を溶離液として使用することにより、硫酸溶液よりもホウ素が高濃度で溶離できることが明らかになった。

4-4. 溶離液中のホウ素の精製および再利用

上記操作によりホウ素を吸着したイオン交換樹脂からの溶離液には溶離剤として塩酸、硫酸などの酸を使用したときはCl⁻、SO₄²⁻などの陰イオン、あるいはNaOH溶液を使用したときはNa⁺が含まれる。また、N-メチルグルカミン基を有するホウ素選択吸着樹脂によりホウ素を吸着させると、原液にNa⁺、Ca²⁺、Mg²⁺などの陽イオンが含まれていると通液の際pHの上昇によるCa²⁺、Mg²⁺の不

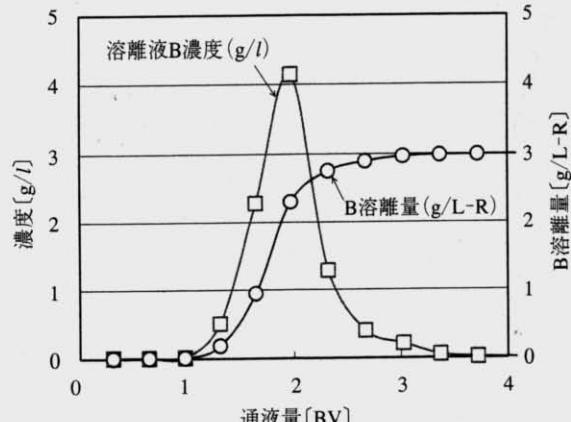


図7 ホウ素を吸着したホウ素選択吸着樹脂の溶離試験結果
 (溶離液: 5%硫酸, 通液条件: SV 2)

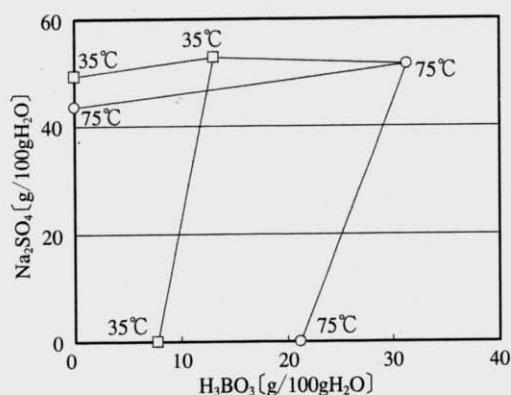


図8 ホウ酸-硫酸ナトリウムの相互溶解度

溶化により、これらのイオンも当該樹脂に付着する。

飽和した樹脂を塩酸、硫酸で溶離した溶離液にはこれらの陽イオンも含まれるため、このままでは不純物が多くてホウ素化合物として再資源化するこ

とは難しい。不純物の分離方法としては硫酸とホウ酸の場合には溶離液を中和しホウ酸と硫酸ナトリウムにした後、図8に示すようなホウ酸と硫酸ナトリウムの溶解度差により分離する方法がある⁹⁾。

しかしこの方法は、溶離液を加熱濃縮⇒硫酸ナトリウム分離⇒冷却⇒ホウ酸結晶結晶分離と工程も複雑であり、生産量の大規模なホウ酸製造プラントでないと実用的ではない。

イオン交換樹脂に吸着したホウ素を硫酸などで溶離した後脂肪酸ジオールにより抽出し、アルカリで逆抽出した後ホウ酸ナトリウムとして回収する方法⁵⁾が知られているが、われわれは通常の陰イオン

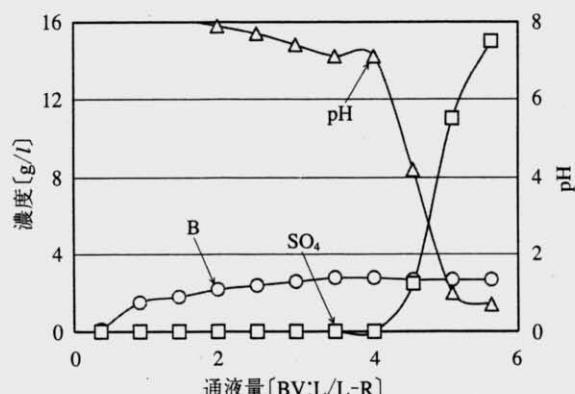


図9 ホウ素溶離液の精製試験

表3 回収ホウ酸の不純物含有率（単位：%）

Na	Ca	Mg	Cl	SO ₄	SiO ₂
<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.03	<0.01

交換樹脂にはホウ酸が吸着しにくい性質を利用してホウ酸として回収するシステムを構築した¹⁰⁾。

図9に硫酸溶液で溶離したホウ素溶離液を陽イオン交換樹脂⇒陰イオン交換樹脂に通液した結果を示した。ホウ素は通液初期よりリークしているが硫酸イオンは陰イオン交換樹脂が飽和するまで吸着除去される。また終点はpHの上昇、あるいは処理水の電気伝導度の上昇により容易に管理できることが明らかとなった。イオン交換樹脂の組み合わせはホウ素溶離液に含まれる陽イオン・陰イオンの種類、回収するホウ酸の純度などにより、

- ① 陰イオン交換樹脂
- ② 陽イオン交換樹脂
- ③ 陽イオン交換樹脂⇒陰イオン交換樹脂
- ④ 混床樹脂（陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を混合したもの）
- ⑤ その他

から選択することができる。

このようにして不純物を除去した溶離液を濃縮・固形化することにより表3に示すようなホウ酸を回収することが可能となり、当社北陸工場でボロン系合金鉄原料として使用している。

5. ホウ素リサイクルシステムの構築状況

1973年から事業化しているイオン交換樹脂による排水中のCr(VI)イオンの回収およびクロム塩類化合物として再資源化するシステムは、下記の点から可搬式のイオン交換塔により当社郡山工場で集中再生する方法を採用している。

- ・安定した樹脂再生を行う
- ・再生に使用する薬品使用量を下げる
- ・回収したCr(VI)イオンを再資源化するため不具合となるイオンの分離を行う

これらの技術を活かしながら、ホウ素についても可搬式のイオン交換塔および集中再生工場方式を採用し、2000年10月に郡山工場にホウ素リサイクルシステムを構築するための実証プラントとして、集中再生工場（ホウ素吸着樹脂再生能力：60 m³/月、回収するホウ酸：約1t/月）を建設した。

図10にホウ素リサイクルシステムの概要を示した。しかしホウ素については回収量が多い需要家もあるため、



図10 ホウ素リサイクルシステム

可搬式イオン交換塔だけではなく、イオン交換樹脂のみ移動させる方式、あるいは現地に当社郡山工場で建設したような再生プラントまで設置し、ホウ酸として当社北陸工場で原料として使用するホウ酸を回収する方式も提案している。また、対象とする液中のホウ素濃度が数g/lと高い場合、ホウ素溶離液からの不純物除去⇒ホウ酸として回収するシステムを採用する場合もある。

われわれは現在までに、排水中のCr(VI)イオンの回収およびクロム塩類化合物として再資源化するシステム、および排水中のホウ素リサイクルシステム構築の開発を行った。さらに排水中に含まれるNiについても、Ni精錬会社と提携することにより、ステンレスとしてリサイクルするシステムを構築し、

当社郡山工場にNi吸着イオン交換樹脂の再生およびNi回収プラントの建設を2003年に行っている。

参考文献

- 1) 本保圭藏他、日本化学会誌、1992, p. 464
- 2) Kirk, "Encyclopedia of Chemical Technology" Maruzen p. 366
- 3) 化学工業日報特集記事
- 4) 環境省公開資料
- 5) 恵藤良弘他、用水と排水、41, p. 53 (1999)
- 6) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution" Pergamon Press, (1965) p. 158
- 7) 今井秀秋他、日本化学会誌、1987, p. 807
- 8) 風間ふたば他、private communication
- 9) W. F. Linke, "Solubilities Inorganic and Metal-organic Compounds" American Chemical Society, (1958) p. 264
- 10) 早川智他、フェロアロイ、45, p. 35 (2002)

情報ファイル

電磁パルス定量ポンプ 「MPシリーズ」

幅広い用途に利用できる電磁パルス定量ポンプ。リモコン操作や3モードの吐出量表示で容易に作業を行え、各種の動作選定も可能である。汎用モデル、最大吐出量200mL/minの中容量タイプのほか、気泡を排除するノンガスロックタイプも用意している。水処理剤・酸・アルカリ、医療分野、ボイラ、畜産現場などでの薬品注入に適している。

無線ダイヤルアップルータ 「あとーる」

モバイル環境でwebカメラの定期インターネット接続を可能にした無線ダイヤルアップルータ。NTTドコモのPHS定期サービス@FreeD対応のコンパクトフラッシュカードを利用。1台で複数機器のLAN接続できるので、運用コストを抑えられる。ガス・燃料など各種プラント内での複数機器データ収集に最適である。

湿式微粒化装置 「TL-1500」

メディアレスの湿式微粒化装置。原理はジェネレータ内の乱流により衝撃波で対象物をサブミクロンまで微粒化するというもの。異物混入がほとんどなく、シャープな粒度分布が得られるため、圧力を変えることで粒径設計が可能である。目的に合わせて破碎、乳化、分散、攪拌も行える。メディアが不要なため生産コスト、ランニングコストが安く、生産効率もよい。

(株)トーケミ
大阪府大阪市淀川区田川北1-12-11
〒532-0021 電話 06(6301)3141
〈⑫資料請求番号:5204〉

(株)東海
東京都渋谷区猿塚1-48-3
〒151-0073 電話 03(5454)5109
〈⑪資料請求番号:5206〉

