——ノ——ト——

硫酸アルミニウムと消石灰による排水中のホウ酸の凝集沈殿処理 ——セッコウ添加によるホウ酸除去率の向上——

(2001年8月31日受理)

工藤 聡・坂田 昌弘*

1 緒 言

ホウ素は、植物の生育にとって必須元素である反面、葉の黄化症状や壊死はんなどの過剰障害を生じやすいことが知られている¹⁾。また、ホウ素が魚類の一部やラットに胎児・幼生期の成長阻害を引き起こすことが動物実験で確認されている²⁾。我が国では、1999年2月に陸水域についてのみホウ素の水質環境基準(1.0 mg dm^{-3})が設定された。また、2001年7月には排水基準として、陸水域では環境基準の10倍に当たる 10 mg dm^{-3} 、海域では 230 mg dm^{-3} が設定された。

ホウ素はガラスやほうろうなどの工業製品に広く使用されている。このため、それらの製造工程で発生する排水、ならびにホウ素含有製品の廃棄によって生じるごみ焼却施設の洗煙排水や焼却灰の埋立て処分場浸出水に高濃度で含まれる場合がある³⁾。また、石炭に由来するホウ素により、石炭火力発電所の排煙脱硫排水にも高濃度で含まれることが報告されている⁴⁾。これらの排水中に、ホウ素はホウ酸またはテトラフルオロホウ酸の形態で存在している場合が多い⁵⁾。ホウ酸含有排水の処理法としては、これまでに凝集沈殿法、イオン交換法、溶媒抽出法、逆浸透膜法、蒸発処理法およびそれらを組み合わせた方法が開発されている⁶⁾。これらの中で、凝集沈殿法はコスト面で有利である反面、処理後に発生する汚泥の処分が問題となる。したがって、凝集沈殿法を適用する場合には薬剤使用量や汚泥発生量を低減することが大きな課題となっている。アルミニウム塩、鉄塩、カルシウム塩、マグネシウム塩などの各種凝集薬剤についてホウ素の除去率を調べた結果⁵⁾によると、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の除去効果がなく、また塩化アルミニウムよりは硫酸アルミニウムの方が有効である。しかし、硫酸アルミニウムを使用した場合でも、ホウ素を環境基準(1.0 mg dm^{-3})程度の低濃度まで処理するには多量の薬剤が必要であり、結果的に汚泥発生量も多量となることが報告されている⁵⁾。したがって、この難点を解決するためには、ホウ素除去率のより一層の向上が望まれる。

著者らは、石灰-セッコウ法による排煙脱硫排水を想定したセッコウ含有溶液からのホウ素(ホウ酸)除去に関する予備実験の結

果、硫酸アルミニウムと消石灰を併用した凝集沈殿処理において、溶液に多量の二水セッコウを添加することによりホウ素除去率が上昇することを見いだした。そこで、本研究では排水への二水セッコウの添加によるホウ素除去率の向上を目的として、上記凝集沈殿処理において、溶液中のセッコウ飽和度(=溶解量/飽和溶解量)を変えたときのホウ素除去率の変化とそのpH依存性を調べた。そして、X線回折と反応前後での物質収支から推定された沈殿物の化合物組成に基づいて、ホウ素除去におけるセッコウの役割について考察した。

2 実 験

ホウ酸を蒸留水に溶解してホウ素濃度 70 mg dm^{-3} の溶液を調製した。この溶液 500 cm^3 を用いて、ホウ素の除去実験を行った。一方、二水セッコウ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を添加した実験では、上記溶液に所定の飽和度[=溶解量/飽和溶解量($2.1 \text{ g-CaSO}_4 \text{ dm}^{-3}$)]に相当するセッコウを添加した溶液 500 cm^3 を用いた。硫酸アルミニウム($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)は、添加後の溶液中のAl濃度が 500 mg dm^{-3} の場合に、最適pH条件下で90%以上のホウ素除去率が得られたため、その添加量はセッコウ添加の有無に関係なく常にAl濃度で 500 mg dm^{-3} とした。また、消石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)は、粉体もしくは水とのスラリー(300 g dm^{-3})の状態です定のpH(約10-13の範囲内)となる量を添加した(添加量 $3.8-7.6 \text{ g dm}^{-3}$)。

ホウ素除去実験の手順を以下に示す。ホウ素の除去率は、反応前後での溶液中のホウ素濃度から算出した。

- ① 120 rpm で溶液 500 cm^3 (B濃度 70 mg dm^{-3})を攪拌させながら、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液、続いて $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加する。この時を反応開始とする。
- ② 5分後に攪拌速度を30 rpm とする。
- ③ 反応開始から35分後に攪拌を停止する。
- ④ ただちに孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のフィルターを用いて溶液をろ過するとともに、溶液のpHを測定する。
- ⑤ ろ液を硝酸酸性とし、蒸留水で適宜希釈した後、ICP発光分析装置(セイコーインスツルメンツ製SPS5000)でホウ酸、カルシウムイオン、アルミニウムイオン、硫酸イオンの各濃度を測定する。

なお、反応後に生成した沈殿物の化合物組成を調べるため、一

*電力中央研究所狛江研究所, 201-8511 狛江市岩戸北 2-11-1

部の試料(約 70 °C で一晚乾燥)について X 線粉末回折を行った(装置: マックスサイエンス製 MXP-18, X 線源: $\text{CuK}\alpha$).

3 結果と考察

3.1 セッコウ添加によるホウ素除去率の変化とその pH 依存性

溶液中のセッコウ飽和度を変えたときのホウ素除去率の変化とその pH 依存性を調べた結果を Fig. 1 に示す. セッコウ飽和度が 0 および 0.4 の場合は, いずれの pH においてもほぼ等しいホウ素除去率を示した. この場合, ホウ素除去率は pH 10 から 11 にかけて急激に上昇し, pH 11–12 では 90% を超えたが, pH 12 以上では pH の増加とともに大きく低下した. 一方, セッコウ

Fig. 1 Change in removal rate of boric acid relative to the saturation rate (= dissolved amount / saturated amount) for gypsum in solution and its pH dependence. Saturation rate for gypsum ○: 0, ◇: 0.4, ▲: 0.75, ■: 1.

ウ飽和度が 0.75 と 1 の場合には pH が 10.5 以上ではほぼ 100% のホウ素除去率を示し, セッコウ飽和度が 0 および 0.4 の場合の除去率を上回った. また, pH 12 以上であってもホウ素除去率は 90% 以下に低下することはなかった. この結果から, あらかじめ溶液に飽和溶解量に近いセッコウ(飽和度 > 0.75)を添加することにより, 広い pH 領域(pH = 10.5–13)において 100% に近いホウ素除去率が得られることがわかった.

3.2 反応後の沈殿物の化合物組成

溶液に添加された $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は, ただちに反応して各種のアルミン酸カルシウム水和物, $x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ やエトリンガイト, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ のような硫酸塩複塩, さらに二水セッコウ, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を生成することが, ボルトランドセメントにおける水和反応^{7,8)} との類似性から予想される. 沈殿物中の化合物組成を X 線回折で調べた結果, 二水セッコウとエトリンガイトの存在が確認された(Fig. 2). 一方, アルミン酸カルシウム水和物については, 同種の化合物の存在は示唆されたものの, それらを同定することはできなかった. なお, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系状態図⁹⁾ によれば, この系における安定相は $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ であるが, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ などの各種の準安定相が形成されることが知られている⁹⁾.

次に, 沈殿物の構成成分を $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 および $\text{Al}(\text{OH})_3$ と仮定することにより, 反応後の溶液中の Ca, Al および SO_4^{2-} 濃度の減少量から, 溶液 1 dm^3 当たりの各構成成分の量(g dm^{-3})を推定した. なお, アルミン酸カルシウム水和物や硫酸塩複塩などに結合した水分子については考慮しなかった. この計算で得られた沈殿物の全量, ならびに沈殿物中の各構成成分の量とホウ素除去率との関係を Fig. 3 に示す. これより, 反応後に生成した沈殿物(重量)の約 50% は CaSO_4 であり, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ はそれぞれ 30% および 20% 程度であることがわかる. ただし, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaSO_4 の比率はセッコウ添加の有無により異なり, 溶液に飽和溶解量に近いセッコウ(飽和度 > 0.75)を添加した場合には沈殿物中の CaSO_4 量は増加し, これとは逆に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は減少した. Fig. 3 はまた, 沈殿物中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of precipitate. Amount of each component in precipitate/ g dm^{-3} : CaSO_4 3.5, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 3.0 and $\text{Al}(\text{OH})_3$ 1.4 (see Fig. 3). Values given at peaks indicate the interplanar spacing (Å) calculated from 2θ .

Fig. 3 Change in amount of total precipitate and of each component (CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$) in precipitate relative to the removal rate of boric acid. Saturation rate for gypsum $\circ, \diamond, \triangle, \square$: >0.75 , $\bullet, \blacklozenge, \blacktriangle, \blacksquare$: 0. The solid lines represent the regression lines for the data from a saturation rate of 0.

CaSO_4 の生成量は、ホウ素除去率の上昇とともにほぼ直線的に増加していることを示す。この結果は、ホウ素除去率の向上には、これらの構成成分の増加が関与していることを示唆している。

3.3 ホウ素除去におけるセッコウの役割

前項で述べたように、溶液へのセッコウ添加により沈殿物中の CaSO_4 量が増加した (Fig. 3)。これには、沈殿物の X 線回折で確認された二水セッコウとエトリンガイトの生成量の増加が寄与している。セッコウ添加によりホウ素除去率が向上した理由は、以下で述べるように、このエトリンガイトの生成量の増加が関与したものであると考えられる。まず、エトリンガイト中の SO_4^{2-} はホウ酸イオン ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) と容易に置換できること¹⁰⁾から、このホウ酸置換型エトリンガイトが生成することによって溶液中のホウ酸が効率的に除去された可能性がある。次に、エトリンガイト

は通常のアルミン酸カルシウム水和物 (六角板状のものが多く) に比べて比表面積の大きい針状結晶 (六角柱状) であること⁸⁾から、その生成は沈殿物へのホウ酸の吸着量を増加させた可能性も考えられる。したがって、溶液に多量のセッコウを添加することは SO_4^{2-} 濃度の上昇によりエトリンガイトの生成量の増加を促し、結果的に上述した過程によってホウ素除去率が向上した要因となったと推測される。このことを実証するためには、エトリンガイトやホウ酸置換型エトリンガイトを用いたモデル実験によりホウ酸の除去機構を詳細に解明する必要がある。

4 結 論

本研究では、硫酸アルミニウムと消石灰を併用した排水中のホウ素 (ホウ酸) の凝集沈殿処理において、排水へのセッコウ添加によるホウ素除去率の向上を目的とした。このため、溶液中のセッコウ飽和度 (= 溶解量/飽和溶解量) を変えたときのホウ素除去率の変化とその pH 依存性、ならびに反応後の沈殿物の化合物組成を調べた。その結果、セッコウ飽和度が 0.75 と 1 の場合には pH 10.5–13 ではほぼ 100% のホウ素除去率を示し、セッコウ飽和度が 0 および 0.4 の場合の除去率を上回った。また、ほぼ同一のホウ素濃度での実験結果⁵⁾と比較して、95% 以上の除去率を得るのに必要な硫酸アルミニウムと消石灰の量は、セッコウ飽和度を 0.75 以上とすることによりそれぞれ約 30% および約 70% 削減された。このように、所定量 (飽和度 >0.75) のセッコウをあらかじめ排水に添加することにより、従来の処理法に比べて少量の薬剤使用量でホウ酸含有排水の高度処理が可能である。セッコウ添加によりホウ素除去率が向上した要因として、エトリンガイトの生成量の増加に起因するホウ酸置換型エトリンガイトの生成量やホウ酸吸着量の増加が考えられる。

- 1) 植物栄養土壌肥料大事典編集委員会編, “植物栄養土壌肥料大事典”, 養賢堂 (1984), pp. 123–125.
- 2) IPCS, “Environmental Health Criteria”, 204 Boron, WHO, Geneva (1998).
- 3) 長谷川陽一, 松脇崇晃, 吉永 淳, 柳沢幸雄, 貴田晶子, 安原昭夫, 中杉修身, 松江秀明, 米沢仲四郎, 環境化学, **11**, 17 (2001).
- 4) 羽野 忠, 化学工学, **62**, 529 (1998).
- 5) 恵藤良弘, 朝田裕之, 環境管理, **35**, 885 (1999).
- 6) 伊藤征生, 恵藤良弘, 用水と廃水, **26**, 31 (1984).
- 7) 日本化学会編, “化学便覧 (応用編)”, 改訂 3 版, 丸善 (1980), pp. 385–401.
- 8) 荒井康夫, “セメントの材料化学”, 大日本図書 (1984), pp. 119–160.
- 9) F. M. Lea, “The Chemistry of Cement and Concrete”, Edward Arnold Ltd. (1970), p. 218.
- 10) J. V. Bothe Jr., P. W. Brown, J. Hazardous Mater. B, **63**, 199 (1998).

—Note—

Coagulation–sedimentation Method Using Aluminum Sulfate and Calcium
Hydroxide for Removal of Boric Acid from Wastewater
——Improvement of Removal Rate of Boric Acid
by Addition of Gypsum into Wastewater——

Satoshi KUDO and Masahiro SAKATA*

*Komae Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI);
2-11-1, Iwato-kita, Komae-shi 201-8511 Japan*

In this study, we investigated the change in the removal rate of boric acid relative to the saturation rate (=dissolved amount/saturated amount) for gypsum in solution and its pH dependence, as well as the composition of the compounds found in the precipitate after the reaction. The results showed that almost 100% of boric acid in solution is removed by the addition of gypsum at a saturation rate of >0.75 in the pH range of 10.5–13, which is probably due to the increase of the amount of ettringite formed in the precipitate. This makes it possible to thoroughly process boric acid-containing wastewater using the same amount of coagulants as in the conventional method.

~~~~~