

## 凝集沈殿法によるホウ素含有廃液の処理

井勝久喜<sup>1)</sup>, 有本 睦<sup>2)</sup>, 宮原俊郎<sup>2)</sup>

### Removal of Boron from Waste Water by Coagulative Precipitation

Hisayoshi IKATSU<sup>1)</sup>, Mutsumi ARIMOTO<sup>2)</sup>, Toshio MIYAHARA<sup>2)</sup>

#### 要 旨

凝集沈殿法によるホウ素処理について検討した。100mg/l の濃度のホウ素溶液200ml に対し硫酸アルミニウム1.5g、水酸化カルシウム1.5g を添加した凝集沈殿により、ホウ素を排水基準の10mg/l 以下にまで処理できた。硫酸アルミニウムと水酸化カルシウムを用いた処理において、ランタンの添加がホウ素除去率を向上させた。また、ランタンのみの添加においても、硝酸ランタン0.93g (ランタンとして0.3g) 以上の添加でホウ素を処理できることが明らかとなった。クエン酸、フタル酸水素カリウム、トリスアミノメタン、リン酸水素二ナトリウムはホウ素処理を妨害した。一方、グリシン、酢酸、バルビツール酸は硫酸アルミニウムと水酸化カルシウムを用いた処理において、ホウ素の除去率を向上させた。グリシンはホウ素の3倍添加することにより、ホウ素の除去率を向上させることが明らかとなった。

キーワード：ホウ素処理、凝集沈殿、廃液処理、グリシン、硝酸ランタン

#### 1. 緒 言

自然界のホウ素はホウ酸あるいはホウ酸塩として分布している。ホウ素は海水中に含まれているが<sup>1)</sup>、温泉水中に400mg/l 程度のメタホウ酸が観測された例もある<sup>2)</sup>。ホウ素化合物はガラス材料、ニッケルメッキ添加剤、防腐剤、染料、化粧品、石鹼、写真現像剤として広く用いられ、IT 産業での需要も多い。日本で使用されているホウ素は全量が

海外から輸入されており、年間輸入量はホウ酸、ホウ砂合わせて7.9万トン (2000年) に達している<sup>3)</sup>。

ホウ酸およびホウ酸塩は防腐・殺菌作用があることから、医薬品としても用いられるが、多量の経口摂取により嘔吐、下痢など消化器官の刺激や全身紅斑などの急性中毒症状を招くことがある。慢性中毒の場合は頭痛、下痢、貧血などの症状が発生し、肝臓・腎臓の脂肪変性、顔面や四肢のけいれんを引き

1) 吉備国際大学 政策マネジメント学部 環境リスクマネジメント学科  
〒716-8508 岡山県高梁市伊賀町 8

2) 岡山理科大学工学部応用化学科  
〒700-0005 岡山県岡山市理大町 1-1

1) *Department of Environmental Risk Management, School of Policy Management, Kibi International University*  
8, Igamachi, Takahashi, Okayama, 716-8508, Japan

2) *Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University of Science*

起こす。また、灌漑水中のホウ素濃度が高くなると穀物の発育を阻害する恐れもある<sup>4)</sup>。

ホウ素の毒性が注目されるようになったことから、ホウ素含有排水の規制が強化され、平成11年2月に水質汚濁に係る環境基準項目に追加され、その指針値は1.0mg/lと設定された。さらに、平成13年7月に排水基準項目に加えられ、基準値は10mg/lと定められた。このようなことから、ホウ素含有排水の処理が急務となり、処理法についても最近活発に検討されている。処理法については、凝集剤やカルシウム等により不溶性沈殿物と共沈させ除去する方法<sup>5)</sup>、イオン交換樹脂に吸着させる方法<sup>6,7)</sup>、逆浸透法により処理する方法<sup>8)</sup>、有機溶媒で抽出する方法<sup>9)</sup>、溶解度差を利用した晶析法<sup>10)</sup>等があり、またそれらを組み合わせた方法も検討されているが、処理法は未だ十分確立されていない<sup>11)</sup>。

ホウ素含有廃液は、ホウ素化合物の精製、製造工程から発生するが、使用済みの製品からホウ素が溶出することもある。本研究では、大学等研究機関から発生するホウ素含有廃液の処理を目的に、新規に大規模な装置等を必要とせず、従来の水処理施設を利用して、安価に処理できる手段の確立を目指して、ホウ素廃液の凝集沈殿法による処理について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試薬

ホウ酸、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、塩化マグネシウム六水和物、硫酸マグネシウム七水和物、硫酸カルシウム二水和物、トリスアミノメタン、クエン酸水和物、グリシン、リン酸水素二ナトリウムは和光純薬工業株式会社の特級試薬を使用した。バルビツール酸、酢酸は和光純薬工業株式会社製を使用した。硫酸アルミニウムは関東化学株式会社の特級試薬を使用した。硝酸、フタル酸水素カリウムはナカライデスク株式会社の特級試薬を使用し

た。硝酸セリウム六水和物、硝酸ランタン六水和物、塩化鉄(Ⅲ)六水和物はキシダ化学株式会社の特級試薬を使用した。水酸化セリウム n 水和物はキシダ化学株式会社の一級試薬を使用した。ICP 発光分光分析用標準液はメルク株式会社製標準溶液を使用した。

### 2.2 装置

pH は堀場株式会社製 pH meter F8L を使用して測定した。ホウ素、アルミニウムの濃度測定にはセイコー電子株式会社製 SPS7700 卓上型 ICP 発光分光分析装置を使用した。

### 2.3 方法

反応には200ml トールピーカーを使用した。攪拌には井内株式会社の MULTI MAGNETIC STIRRER HSD-6 を使用した。

ホウ酸を蒸留水に溶かしてホウ素濃度100mg/l のホウ素溶液200ml を作成した。妨害物質を添加する場合はこの時に妨害物質濃度が0.05mol/l になるように加えた。硫酸アルミニウムおよび水酸化カルシウムを加え水酸化ナトリウム水溶液で pH を11に調整した。スターラーで3時間攪拌した後、溶液をろ過し、ろ液について ICP 発光分光分析装置で濃度測定を行った。沈殿物は、110℃で3時間乾燥した後、重さを測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 ホウ素処理における硫酸アルミニウムおよび水酸化カルシウム添加効果

アルミニウムとカルシウムの添加によりホウ素が処理できることが報告されている。本研究における予備実験の結果、硫酸アルミニウムを添加した後、水酸化カルシウムで pH を調整することによりホウ素を10mg/l 程度まで処理できることが明らかとなった。しかし、水酸化カルシウムによる pH の調

整では、沈殿物の量が多くなり実用的でないことが明らかとなったことから、水酸化ナトリウムで pH を調整することとし、硫酸アルミニウムと水酸化カルシウムの添加量を詳細に検討した。

水酸化カルシウム1.5g を添加し、硫酸アルミニウムの添加量を変化させたときの処理後のホウ素濃度を図1に示した。硫酸アルミニウム添加量の増加に伴い処理後のホウ素濃度が徐々に減少し、硫酸アルミニウムを1.4~1.6g 添加したとき、約10mg/l となった。

硫酸アルミニウムの添加量が1.4~1.6g でホウ素濃度が10mg/l 程度まで処理できたことから、硫酸アルミニウムの添加量を1.5g に設定し、水酸化カルシウム添加量の違いによる処理後のホウ素濃度を検討した(図2)。水酸化カルシウム添加量の増加に伴い、処理後のホウ素濃度は減少し、水酸化カルシウムを1.4g 添加したとき、10mg/l となった。

以上の結果から、100mg/l のホウ素溶液200ml に対して、硫酸アルミニウム1.5g、水酸化カルシウム1.5g の添加により、ホウ素が10mg/l まで処理できることが明らかとなった。

田口らはホウ素濃度1000mg/l の溶液250ml に対して、硫酸アルミニウムを25g 加えて、水酸化ナトリウム溶液で pH を10に調整した場合、63%のホウ素除去率が得られたと報告している<sup>11)</sup>。我々の研究では、100mg/l のホウ素溶液200ml に対して硫酸アルミニウムを8g を添加したとき25%のホウ素除去率しか得られなかった。さらに、沈殿が多量に発生し、処理後の固液分離が困難であったことから、硫酸アルミニウムのみでの処理は実用的ではないことが明らかとなった。

一方、田口らの研究においても、水酸化アルミニウムを用いた凝集沈殿処理において水酸化カルシウムを添加することによりホウ素の除去率が向上したことが報告されている<sup>11)</sup>。本研究でも、硫酸アルミニウムを用いてホウ素を処理する場合、水酸化カル

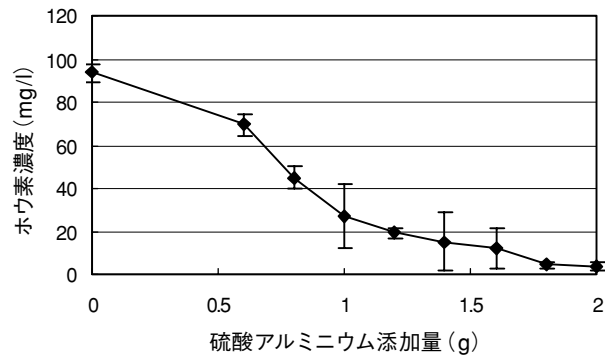


図1 ホウ素処理における硫酸アルミニウム添加効果

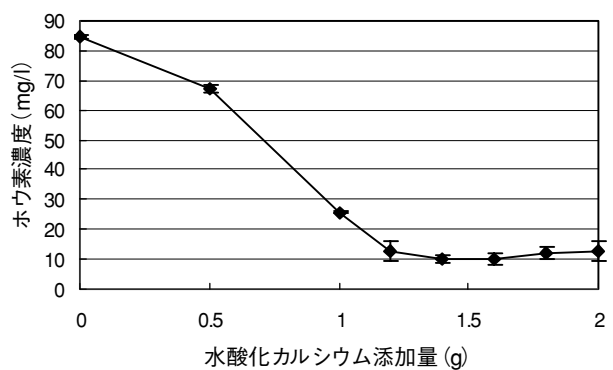


図2 ホウ素処理における水酸化カルシウム添加効果

シウムの添加が必要不可欠であるということが明らかとなった。カルシウムは水酸化アルミニウム沈殿の見かけの比重を大きくして、凝集性、沈降性を高めることが報告されている。さらに、過剰の硫酸イオンが存在すると硫酸カルシウムが生成するため、イオン強度が下がり解離が促進され除去率が上がったと考えられる<sup>11)</sup>。

### 3. 2 各種処理薬剤の添加によるホウ素除去効率の検討

過去にホウ素の処理に使用を検討されたことがあるマグネシウム、セリウム、ランタン、鉄塩についてその添加効果を検討した。処理後のホウ素濃度を10mg/l 以下にできない条件として硫酸アルミニウム、水酸化カルシウムを共に0.5g 添加した場合において、各薬剤の陽イオンの量が0.2g になるよう

に添加して各薬剤添加によるホウ素除去率を検討した。また、処理薬剤のみを添加した時の除去率も検討した(表1)。

塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化第二鉄の添加では、ホウ素の除去率が低下した。塩化マグネシウムの添加は沈殿の生成を妨害していたことから、塩化物イオンが水酸化アルミニウムの沈殿生成を妨げている事が考えられた。硫酸マグネシウムを添加した場合、処理水中のアルミニウムの濃度が減少していたことから、水酸化アルミニウムの沈殿はホウ素を取り込まずマグネシウムと重合体を形成して沈殿しているものと考えられた。

ニッケルめっき洗浄排水中に含まれるホウ素を塩化マグネシウムで処理した場合、ホウ素濃度150mg/lの排水を10mg/l以下まで処理できることが報告されている<sup>12)</sup>。ホウ素の30~60倍のマグネシウムイオンを含む塩化マグネシウムの添加により、生成したマグネシウム、およびニッケルの不溶性物質がホウ素と一緒に沈殿物として除去されるのではないかと推測されている。本研究では、マグネシウムの添加がホウ素の処理を妨害したことから、マグネシウムの添加は、硫酸アルミニウムと水酸化カルシウムの組み合わせには適さないことが明らかとなった。

一方、水酸化セリウム、硝酸セリウムおよび硝酸ランタンを、硫酸アルミニウム、水酸化カルシウムと共存させた場合において、除去率の上昇が認められた。また、硝酸ランタンは単独で添加した場合でもホウ素を除去できることが明らかとなった。

硝酸セリウムとポリ硫酸第二鉄の組み合わせの場合は、ホウ素の除去率は23.4%と低い値を示すことが報告されている<sup>13)</sup>。硝酸セリウムについてもマグネシウムと同様に組み合わせる物質によってホウ素の除去効率が変化するものと考えられた。また、ポリ硫酸第二鉄と硝酸ランタンの組み合わせによりホウ素の除去率が85.5%と高い値を示すことが報告されている<sup>13)</sup>。本研究の結果から、硫酸アルミニウム

表1 各種処理薬剤の添加による処理後のホウ素濃度

処理薬剤	Al+Ca 塩添加	薬剤のみ
なし	64.0	—
MgCl <sub>2</sub>	83.8	83.8
MgSO <sub>4</sub>	66.8	81.0
Ce(OH) <sub>3</sub>	59.3	98.0
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	61.4	76.1
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	63.1	48.9
FeCl <sub>3</sub>	76.8	96.0

(単位: mg/l)

と組み合わせると効果が出にくい、硝酸ランタンを用いたホウ素処理は有効であると考えられた。

### 3. 3 硝酸ランタンによるホウ素処理の検討

硫酸アルミニウムと水酸化カルシウムを0.5g添加した場合における硝酸ランタン添加量の違いによる処理後のホウ素濃度とランタン添加量の関係を検討した。その結果、硝酸ランタンの添加量を増やせばホウ素の処理効率が上昇するものの、排水基準値以下にまで処理するためには大量の硝酸ランタンの添加が必要であり、硫酸アルミニウムと水酸化カルシウムの組み合わせよりも効率が悪くなるということが明らかとなった。

そこで、硫酸アルミニウムを添加せず、水酸化カルシウム0.5gのみを添加した場合における硝酸ランタン添加量の違いによる処理後のホウ素濃度とランタン添加量の関係を検討した (data not shown)。硝酸ランタンの添加量を増やしていくと処理後のホウ素濃度は減少していき、硝酸ランタン1.55g (ランタンとして0.5g) 添加した時、処理後のホウ素濃度は10mg/l程度まで処理できることが明らかとなった。この結果から、ランタンと水酸化カルシウムの組み合わせでもホウ素を処理できることが明らかとなった。

ランタンと水酸化カルシウムの組み合わせでホウ素を処理できることが明らかとなったことから、カ

ルシウムがなくても水酸化ランタンを生成させるだけで、ホウ素が処理できるかどうかについて検討した。硝酸ランタン添加量の違いによる処理後のホウ素濃度とランタン添加量の関係を図3に示した。硝酸ランタン添加量の増加に伴い処理後のホウ素濃度は徐々に減少していき、硝酸ランタンを0.93g (ランタンとして0.3g) 添加したときに処理後のホウ素濃度が10mg/lとなった。この結果から、水酸化ランタンは水酸化アルミニウムよりもホウ素除去に有効であることが明らかとなった。

硫酸アルミニウムを用いてホウ素処理を行う場合には、水酸化カルシウムの使用が必要不可欠であり、精密な pH 調整が困難であるだけでなく、沈殿物の量も多くなる。一方、硝酸ランタンによる処理では水酸化ナトリウムで pH 調整をすることができることから pH 調整が簡単で、沈殿物も少なかったことから、硝酸ランタンを用いたホウ素処理は非常に有効であることが明らかとなった。しかしながら、硝酸ランタンは工業用薬剤として販売されておらず、化学実験用試薬としては、硫酸アルミニウムに対して5倍以上高額であり、実際の処理に使用するためには、使用量を少なくするなどの検討が必要である。

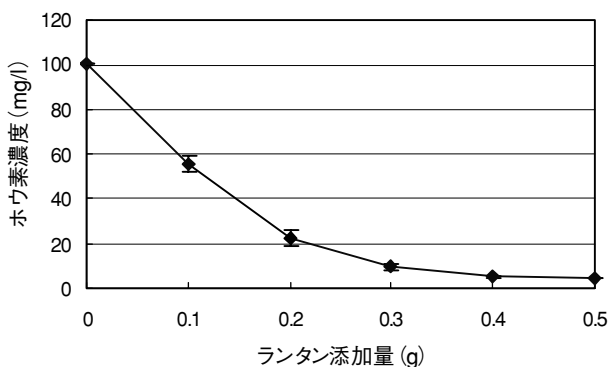


図3 硝酸ランタン添加量と処理後のホウ素濃度

### 3. 4 妨害物質添加によるホウ素除去率の変化の検討

大学における化学実験では、ホウ酸は pH 緩衝液などに汎用されている。したがって、ホウ素含有廃液には他の pH 緩衝液が混入していることが多い。そこで、ホウ素の処理に対して pH 緩衝液に使用されている物質がどのように影響するか検討した。検討した物質は、クエン酸、フタル酸水素カリウム、グリシン、酢酸、バルビツール酸、トリスアミノメタン、リン酸水素二ナトリウムであり、0.05mol/l の濃度での影響を検討した。

硫酸アルミニウム1.5g と水酸化カルシウム1.5g を添加した処理、および硝酸ランタン0.93g を添加した処理における各物質の影響を表2に示した。

クエン酸、フタル酸水素カリウム、トリスアミノメタン、リン酸水素二ナトリウムはどちらの処理方法においても、ホウ素処理を妨害した。クエン酸、トリスアミノメタン、リン酸水素二ナトリウムを添加したときは、沈殿の生成に明らかな変化が起きたことから、これらの物質は、沈殿生成に影響を与えることによりホウ素の処理を妨害していると思われる。

一方、グリシン、酢酸、バルビツール酸は硫酸アルミニウムと水酸化カルシウムによる処理においてホウ素の除去率を向上させた。また、グリシンとバ

表2 ホウ素処理における妨害物質の影響

添加物質	Al+Ca 処理法	La 処理法
無し	9.5	10.2
クエン酸	91.6	75.1
フタル酸水素カリウム	15.9	47.9
グリシン	1.5	20.7
酢酸	1.6	10.9
バルビツール酸	4.0	36.1
トリスアミノメタン	21.3	85.8
リン酸水素二ナトリウム	38.8	76.7

(単位: mg/l)

ルビツール酸はランタンによる処理において、ホウ素処理を妨害したが、酢酸はほとんど影響しなかった。

### 3. 5 ホウ素処理におけるグリシン添加効果

硫酸アルミニウムと水酸化カルシウムを1.5g 添加したときのグリシン添加量効果を図4に示した。グリシンを添加することにより、処理後のホウ素濃度は2～3 mg/l程度まで処理できており、グリシン無添加の場合よりも処理効率が向上した。0.2g以上の添加では大きな変化はなかった。この結果、グリシンを添加することにより、ホウ素を2 mg/l程度まで処理できることが明らかとなった。

グリシンによるホウ素の除去機構を検討するため、ホウ素が処理できない条件として、硫酸アルミニウムと水酸化カルシウムを1g 添加した場合におけるグリシン添加量と処理後のホウ素濃度の減少を検討した(図5)。グリシンの添加量は溶液中のホウ素の存在量と1:0.5、1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6になるように添加した。グリシンを添加しない場合、ホウ素濃度は45mg/lまでしか処理できていなかったが、グリシンの添加量を増やしていくとホウ素濃度は減少していき、グリシンとホウ素の存在比が1:3の時(0.41g)、処理後のホウ素濃度が10mg/l以下となった。また、グリシンの添加量を増やすと、ホウ素濃度は上昇し、15mg/l程度になった。この結果から、溶液中のホウ素とグリシンの存在比が1:3の時に硫酸アルミニウムと水酸化カルシウムの添加量が1gでもホウ素濃度は10mg/l以下となることが明らかとなった。

ホウ素はグリシンと1:2～1:3の割合で結合し、その結合物の方がホウ素単独よりも水酸化アルミニウムの沈殿と共沈しやすいことから、ホウ素の除去率が向上しているのではないかと考えられる。

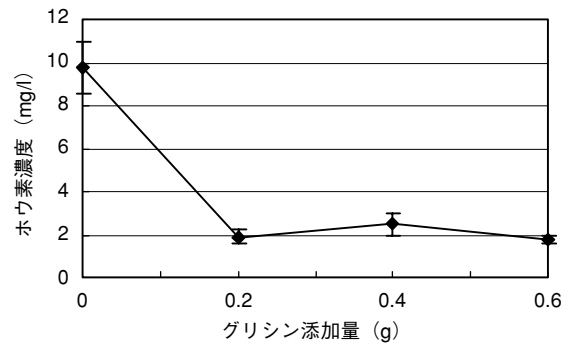


図4 ホウ素処理におけるグリシン添加効果

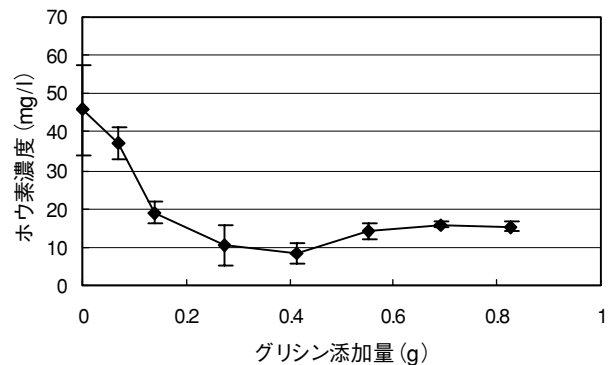


図5 ホウ素処理におけるグリシン添加効果

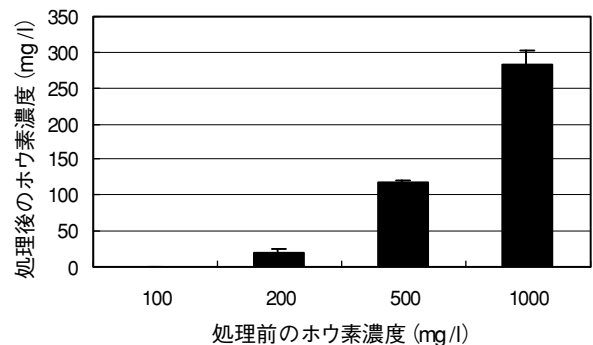


図6 高濃度ホウ素廃液の処理

### 3. 6 高濃度ホウ素含有試料の処理への応用

硫酸アルミニウムと水酸化カルシウムを1.5g、グリシン0.41g添加し、高濃度ホウ素含有試料の処理を検討した(図6)。

原液濃度100mg/lの場合ホウ素は10mg/l以下にまで処理できているが、原液濃度が200mg/lの場合は処理後のホウ素濃度は20mg/lとなり、排水基準の10mg/l以下にできないことが明らかとなった。また、原液濃度500、1000mg/lについても処理後のホウ素濃度は100mg/l以上となった。

硫酸アルミニウムと水酸化カルシウムおよびグリシンの添加でホウ素の処理ができることが明らかとなったが、高濃度廃液を処理する場合には試薬添加順序、試薬添加割合、試薬添加量等を検討する必要があることが明らかとなった。

### 4. 結 語

硫酸アルミニウムと水酸化カルシウムの組み合わせによるホウ素の凝集沈殿処理法において、ホウ素濃度が100mg/lの溶液200mlに対して、硫酸アルミニウム1.5g、水酸化カルシウム1.5gを添加し、水酸化ナトリウム液でpHを11付近に調整して、3時間攪拌することにより排水基準の10mg/l以下に処理できることが明らかとなった。

硫酸アルミニウムと水酸化カルシウムの組み合わせより、硝酸ランタンと水酸化カルシウムの組み合わせの方が効率良く処理できることが明らかとなった。また、硝酸ランタンのみでもホウ素濃度を10mg/l以下に処理できることが明らかとなった。

妨害物質を検討した結果、クエン酸、フタル酸水素カリウム、トリスアミノメタン、リン酸水素二ナトリウムは、これらの物質の濃度が0.05mol/lでもホウ素処理を妨害することが明らかとなった。一方、グリシン、酢酸、バルビツール酸の添加は処理効率を向上させることが明らかとなった。また、グリシンはホウ素の3倍添加することにより、ホウ素の

除去率を向上させることが明らかとなった。

本研究により、ホウ素廃液の処理に硝酸ランタンの添加が有効なこと、硫酸アルミニウムと水酸化カルシウムの組み合わせによるホウ素処理において、グリシンの添加により処理効率を向上させられることが明らかとなった。今後更に詳細な検討を行うことにより、ホウ素処理に有効な方法を開発できると考えられる。

### 参考文献

- 1) (株)共立出版 化学大事典 8 pp631-632 (1987)
- 2) 長谷川洋一、松脇崇晃、吉永淳、柳沢幸雄、貴田昌子、安原昭夫、中杉修身、松江秀明、米沢仲四朗; 廃棄物のホウ素含有量と溶出量. 環境化学、11、17-25 (2001)
- 3) 早川智; 排水中のホウ素回収リサイクルシステム. 表面技術協会めっき部会8月例会、1-9 (2001)
- 4) 化学物質安全性(ハザード)評価シート
- 5) 向井克之、井手幹夫、杉原陽一郎; ホウ素含有廃水の処理法. 公開特許公報(A)特開平10-76276 (1998)
- 6) 向井克之、杉原陽一郎; ホウ素含有廃水の処理法. 公開特許公報(A)特開平11-235595 (1999)
- 7) 堀井安雄、川西敏雄; 汚水中に含まれるホウ素を利用した衛生害虫駆除剤の製造法. 公開特許公報(A)特開平11-31005 (1999)
- 8) 森田彰、朝原捷治、西山筆、棒葉浩三、恵藤良弘、朝田裕之; ホウ素およびリン酸含有水の処理方法. 公開特許公報(A)特開平11-319851 (1999)
- 9) 山下直之、砥山浩司、白方正、武藤憲一、朝田裕之、山田亮一、堀井重希、恵藤良弘; ホウ素含有廃水の処理法. 公開特許公報(A)特開平11-652 (1999)
- 10) 平沢泉; ホウ酸ナトリウム10水和物結晶懸濁系における結晶成長による二次発生速度とその振動現象. 化学工学論文集、25、549-553 (1999)
- 11) 田口洋治、高橋庸介、岩倉智子、山口東吾、馬場貞雄; 凝集沈殿及び吸着による廃水からのホウ素除去. 環境化学、11、557-567 (2001)
- 12) 東邦彦、大塚健治; めっき排水中のホウ素の除去方法. 東京都立産業技術研究所研究報告、第3号

(2000)

のホウ素除去法. 用水と廃水、42、44-47 (2000)

13) 竹中克成、河本洋二；ガラス製造工程での排水から

**Abstract**

In The Water Pollution Control Law in Japan, it is predicted that the gulation value of boron is less than 10mg/l. In this study, the removal condition of boron was investigated by coagulative precipitation method with the addition of aluminium sulfate and calcium hydroxide. By use of aluminium sulfate and calcium hydroxide for the boron treatment, it was found that 100mg/l of boron could be removed under the boron regulation value to less than 10mg/l. The removal ratio of boron was raised by the addition of lanthanum nitrate. It was found that lanthanum nitrate was capable of treatment borate. The removal of boron was affected by citric acid, potassium hydrogen phthalate, tris-aminomethane and di-sodium hydrogen orthophosphate anhydrous. On the other hand, acetic acid, glycine, and barbituric acid raised the removal ratio of boron. It was found that the optimum ratio of boron to glycin was 3.0.

**Key words** : removal of boron, coagulative precipitation, waste water treatment, glycine, lanthanum nitrate