技術資料－Ⅱ

[ホウ素イオンを環境基準1ppm以下に不溶化を実現]

# [ホウ素不溶化剤]

株式会社 エコ･プロジェクト

〒959-2426 新潟県新発田市向中条1806-26

TEL : 0254-20-8080 FAX : 0254-20-8820

## はじめに

弊社では長年の研究成果として、新たにホウ素不溶化剤としてホウ素含有廃水用「FLOCSITE FBシリーズ」のFB-4,FB-4Aを開発しました。また、ホウ素含有土壌用「泥ん固TT-3シリーズ」のTT-3Wを開発しました。

それらの特徴と使用方法について、以下に説明します。

溶出性ホウ素化合物が汚濁水や汚泥に含まれている場合は、単独で存在している例は少なく、多くは他の化合物と共存している場合が多く見られます。汚濁水や汚泥が自然由来か人工由来かに関わらず、共存化合物の影響の受けない選択性に優れた不溶化剤が望まれます。

「FLOCSITE FBシリーズ」及び「泥ん固TT-3シリーズ」は選択性に優れ、溶出性ホウ素と溶出性フッ素イオンが共存していても両方を不溶化する能力を有しています。

価格はキレート剤と比較して安価であり、いろいろな現場で使用されるよう期待されます。

## ホウ素(ホウ酸)イオンの不溶化機構

FLOCSITE FB-4あるいはFB-4Aによる廃水中のフッ素イオン、ホウ素イオンの不溶化除去の場合、Ca-Al化合物(ハイドロカルマイトやエトリンジャイト)を早く、そして安定的に生成させ、新しく生成

した化合物中の水酸基や硫酸根とのイオン交換により溶液中(溶出した)のフッ素イオン、ホウ素イオンは固定化され、不溶化そして除去が可能となります。

その際、pH領域はアルカリ側が良く、特にpH＝10以上がフッ素イオンとホウ素イオンの除去効果に優れています。最適処理条件では、FLOCSITE FB-4あるいはFB-4A添加処理により廃水中のフッ素イオン、ホウ素イオン濃度を1mg/L 以下とすることができます。

ハイドロカルマイト、

化学構造式 ； $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O$ (nは20以下を示す)

あるいは ； $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$ (n＝12の場合)

他の表示方法としては、$Ca_4Al_2(OH)_{14} \cdot 6H_2O$とも表現できる。

エトリンジャイト、

化学構造式 ； $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$

上記化学式において、OH、$SO_4$はフッ素イオン、あるいはホウ素イオンと置き換わる(イオン交換)ことができます。

エトリンジャイト(Ettringite)構造を有するSturmaniteにおけるホウ素を取り込んだ化学式が下記の文献により紹介されています。

文献

The Canadian Mineralogist Vol. 40, pp. 1403-1409 (2002)

**DTA, TG, AND XRD STUDIES OF STURMANITE AND ETTRINGITE**

Sytle M. ANTAO

上記文献により、ホウ素を取り込んだ化学式の一例を示します。

$Ca_6(Fe^{3+}1.5Al_{0.3}Mn^{2+}{}_{0.2})_{\Sigma 2.0}\{[B(OH)_4]1.2(SO_4)_{2.3}\}_{\Sigma 3.5}(OH)_{12} \cdot 25H_2O$,

不溶化処理時は、カルシウムイオンによるアルカリ性であるため、廃水中にケイ素が含有しているとカルシウムイオンはケイ素に消費されるため、ケイ素含有量に対応してカルシウムイオンを添加する必要があります。

FLOCSITE FB-4あるいはFB-4Aは、特にホウ素イオンの不溶化に優れており、残存フッ素イオン濃度が環境規制値を上回る時は、弊社のフッ素の不溶化に関する技術資料に基づき、FLOCSITE FS-2の添加処理方法が適当であります。

## 廃水中のホウ素イオンの不溶化

ホウ素溶液(原液)の調整、FLOCSITE FB-4の使用、分析方法

　ホウ酸５７５ｍｇ（和光純薬試薬社製、特級）、イオン交換水１０００ｍＬに溶解させ、ホウ素イオン濃度１００ｐｐｍの溶液水を調整した。該ホウ素イオン含有水１０mLをイオン交換水９０mLに希釈して、トータル１００mL溶液、ホウ素イオン濃度１０ｐｐｍとし、その中へFLOCSITE FSを0.5ｇ投入し、マグネチックスターラーを使用して３０分間、室温で撹拌を行った後、５時間３０分静置した。トータル6時間処理後、ADVANTEC社製(TOYO)、濾紙NO.5C、110mmφ）を使用して濾過を行い、得られた濾液について、JIS K0102－47．4(ＩＣＰ質量分析法）の方法に基づき、残存ホウ素イオン濃度の分析を行なった。

### FLOCSITE FBによるホウ素不溶化(除去)能

表－2. FLOCSITE FBによるホウ素不溶化

| フッ素不溶化剤(FLOCSITE FB) | ホウ素原液　濃度 | ホウ素原液容積 | 不溶化剤添加量 | 処理時間 | 処理後のホウ素濃度 | ホウ素除去率 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ppm | ml | g | hr | ppm | % |
| **FB-4** | 10 | 100 | 0.5 | 6 | 0.30 | 97.0 |
| **FB-4A** | 10 | 100 | 0.5 | 6 | 0.60 | 94.0 |

　上記のようにFLOCSITE FB-4シリーズのホウ素除去率は高く、優れたホウ素不溶化剤であると評価される。

## 土壌中のホウ素イオンの不溶化

ホウ素不溶化試験方法

1. 泥土(原泥)所定量秤量(溶出ホウ素濃度11mg/Lの原泥)→
2. 含水比80%調整→
3. 試作ホウ素不溶化材所定量秤量(TT-3W)，添加→
4. スパーテル予備混合→
5. ハンドミキサー混合1分→
6. ポリエチ袋にて密閉養生5日間
7. ホウ素溶出試験により、溶出液中のホウ素を分析
   ホウ素溶出試験は、環境庁告示46号（平成3年8月23日）に定められる土壌溶出試験法に準拠した。

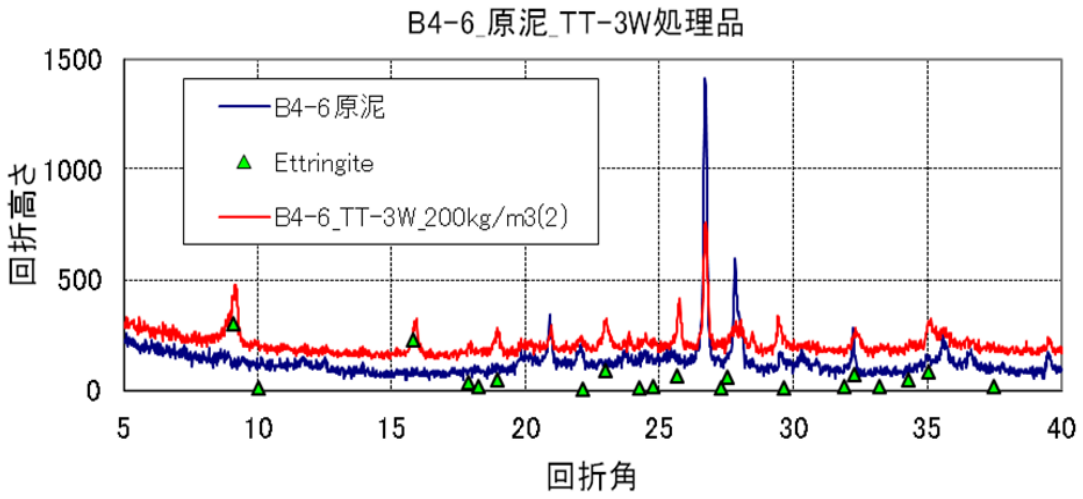
表-3. 土壌中のホウ素不溶化試験及びホウ素溶出試験

| | **不溶化試験** | **不溶化後のホウ素溶出試験** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **処理工程NO** | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | 6 | 7 |
| **処理土NO** | TT-3W添加量 | 処理泥土 | イオン交換水 | 振盪 | 濾過 | 濾液PH | | 濾液回収 | 濾液中のホウ素濃度 |
| | | | | | | | | | |
| | kg/m3 | g | ml | hr | hr | | ℃ | ml | mg/L |
| **1** | 150 | 10 | 100 | 6 | 1 | 9.67 | 18.4 | 88 | 1.3 |
| **2** | 200 | 10 | 100 | 6 | 1 | 11.01 | 18.4 | 86 | 0.7 |

表-3で使用した泥土(原泥)のホウ素溶出量は11mg/Lであるが、他の泥土では溶出ホウ素濃度34mg/Lまで試験を行っており、その場合不溶化処理泥土からの溶出ホウ素濃度1mg/L以下を確認している。

未処理原泥(B4-6)とTT-3W処理品のX線回折図を以下に示す。

TT-3W処理により、Ettringiteの生成を確認できる。




## [関連資料]

**1,ホウ素の毒性**

ほう素は、環境中においては、河川水や地下水、海水、土壌中に含まれており、特に温泉水中には比較的高濃度で存在する。ほう素化合物は、ガラス原料やほうろう、陶磁器の釉薬等に使用されるほか、ホウ酸（Boric acid）としては、殺菌剤(防腐剤)、殺虫剤(防虫剤)、医薬品（眼科領域）、難燃剤、原子力発電におけるウランの核分裂反応の制御に使用されている。

ホウ素は動植物にとって必須ですが、過剰に摂取すると危険な元素である。ほう素による人の健康被害としては、高濃度の摂取による嘔吐、腹痛、下痢及び吐き気などの症例が報告されている。ラットのLD50から人体に当てはめると、ホウ酸量として、LD50は180～240gと言われている。

**2,水質汚濁に係るホウ素に関する水質基準**

公布日：昭和46 年12 月28 日環境庁告示59 号　改訂は平成26 年11 月17 日 環境省告示126 号として公示されている。人の健康の保護に関する環境基準において、ホウ素関係は、**ほう素 1mg／L以下**と、環境基準値が制定されている。環境基準値は、年平均値として定義されている。

「生活環境の保全に関する環境基準」として「地下水の水質汚濁に係る環境基準」

平成9年3月3日 環境庁告示第 10号（改正 平成 21年11月30日 環境省告示第79号）

「地下水の水質汚濁に係る環境基準」**1mg/L**以下。

**3,排水基準を定める省令**

昭和46年6月21日　総理府令第 35号（改正 平成19年6月1日　環境省令第14号）

排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法

昭和49年9月30日　環境庁告示第 64号（改正平成20年4月1日 環境省告示第42号）

海域以外では**10mg/L**以下、海域では**230mg/L**以下。

**4,下水道法施行令**

昭和37年12月17日 厚生省・建設省令第１号（改正平成17年10月26日国土交通省・環境省令第4号）

海域以外では**10mg/L**以下、海域では**230mg/L**以下。

**5,土壌の汚染に係る環境基準について**

平成３年環境庁告示第46号。以下「土壌基準告示」という。付表に定める方法により検液を作成し、これを用いてホウ素濃度の測定を行う。

この場合において、同表中「土壌」とあるのは、「土砂等」と読み替えるものとする。

下記の表に環境省、2014年9月30日、改定版を示す。

**表-1.土壌・廃棄物に関する基準値一覧表(2014年9月30日改訂版)**

| 適用法規 | 基準 | 土壌含有量基準 | 土壌溶出量基準 | 第2溶出量基準 | 土壌環境基準(溶出) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | (mg/Kg) | (mg/L) | (mg/L) | (mg/L) |
| | 対象 | 土壌 | 土壌 | 土壌 | 土壌・ |
| | | | | | 米(田に限る) |
| **物質名** | 第二種有害特定物質 | 土壌汚染対策法 | 土壌汚染対策法 | 土壌汚染対策法 | 環境基本法 |
| | | | | | ダイオキシン特措法 |
| **ほう素及びその化合物** | | 4000 | 1 | 30 | 1,(3)※3 |

**※3 汚染土壌が地下水面から離れており、かつ、原状において当該地下水中のこれらの物質の濃度がそれぞれ地下水1リットルにつき環境基準値を超えていない場合に適用**

土壌の汚染に係る環境基準におけるホウ素濃度の測定方法は、水質汚濁に係る環境基準(人の健康の保護に関する環境基準)と同様にJIS K0102 47.1、47.3 又は47.4を採用する。

土壌溶出基準の場合、検液1Lにつき、ホウ素、1mg以下と規定されている。

検液の作成方法は、平成３年環境庁告示第46号。以下「土壌基準告示」という。）付表に定める方法を採用する。

**5-1,検液の作成方法及び測定方法**

土壌環境基準の対象とする項目の検液の作成方法については、これまでと同様に土壌試料の10 倍量の水でこれらの項目に係る物質を溶出させる方法とする。

土壌環境基準の対象とする項目の検液の作成方法の中の試料の作成において「中小礫、木片等を除き、土塊、団粒を粗砕」することは、中小礫を無理に細かく砕くことを意味しておらず、土塊や団粒の粗砕以上の処理を行う必要がない。

土壌からのホウ素イオン溶出方法について、以下に示す。

環境庁告示46号（平成3年8月23日）に定められる土壌溶出試験法に準拠した。

ー環境庁告示46号試験方法の概要－

①試料土の風乾　②2mm篩による除礫　③試料土50g秤量　④純水500ml添加

⑤6時間機械振とう　⑥遠心分離後ろ過　⑦ICP等で測定

**5-2,農用地のホウ素**

ほう素については、微量要素として農地に施肥されるものであるが、日本国内においては農作物の生育上問題があるのは欠乏症が主であることから、都道府県の施肥基準等において施肥指導が行われている。これらを踏まえ、農用地におけるほう素の調査は、周辺の地下水から当該物質が検出されるなど、周辺環境への影響のおそれがあると考えられる場合に行うことが適当であるとしている。

**5-3,溶液中のホウ素濃度測定**

溶液中のホウ素の濃度測定は、 JIS K0102 47.1、47.3 又は47.4 に定める測定方法を採用している。

JIS K0102 47.1は、メチレンブルー吸光光度法(ホウ素標準液として、ホウ素100mg/L)

JIS K0102 47.3は、ICP発光分光分析法(ホウ素標準液として、ホウ素20mg/L)

JIS K0102 47.4は、ICP質量分析方法(ホウ素標準液として、ホウ素0.5mg/L)である。

以上