

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-82507

(P2010-82507A)

(43) 公開日 平成22年4月15日(2010.4.15)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C O 2 F	1/58	(2006.01)	C O 2 F 1/58	H 4 D O 1 5
C O 2 F	1/56	(2006.01)	C O 2 F 1/56	K 4 D O 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2008-251826 (P2008-251826)	(71) 出願人	000006769
(22) 出願日	平成20年9月29日 (2008. 9. 29)		ライオン株式会社
			東京都墨田区本所 1 丁目 3 番 7 号
		(74) 代理人	100107515
			弁理士 廣田 浩一
		(74) 代理人	100107733
			弁理士 流 良広
		(74) 代理人	100115347
			弁理士 松田 奈緒子
		(74) 代理人	100136858
			弁理士 池田 浩
		(72) 発明者	今井 博人
			東京都墨田区本所 1 丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホウ素除去剤及びホウ素含有水の処理方法

(57) 【要約】

【課題】ホウ素含有水中からホウ素を簡便かつ効率的に除去することができ、かつ、ホウ素処理時の発生汚泥量を低減することが可能なホウ素除去剤、及び、簡単な装置、操作により、少ない薬剤量で効率よくホウ素を除去することができ、かつ、ホウ素処理時の発生汚泥量を低減することが可能なホウ素含有水の処理方法を提供すること。

【解決手段】(A) 過酸化水素、及び、水に溶解することにより過酸化水素を発生する化合物の少なくともいずれかと、(B) カルシウムアルミネート、及び、カルシウムアルミネート水和物を加熱処理することによって得られる物質の少なくともいずれかと、を含有することを特徴とするホウ素除去剤、並びに、前記ホウ素除去剤を用いることを特徴とするホウ素含有水の処理方法である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 過酸化水素、及び、水に溶解することにより過酸化水素を発生する化合物の少なくともいずれかと、(B) カルシウムアルミネート、及び、カルシウムアルミネート水和物を加熱処理することによって得られる物質の少なくともいずれかと、を含有することを特徴とするハウ素除去剤。

【請求項 2】

(A) 過酸化水素、及び、水に溶解することにより過酸化水素を発生する化合物の少なくともいずれかが、過酸化水素である請求項 1 に記載のハウ素除去剤。

【請求項 3】

更に、(C) 炭酸塩、及び、(D) 硫酸塩の少なくともいずれかを含有する請求項 1 から 2 のいずれかに記載のハウ素除去剤。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれかに記載のハウ素除去剤を用いることを特徴とするハウ素含有水の処理方法。

【請求項 5】

請求項 1 から 3 のいずれかに記載のハウ素除去剤を用いてハウ素含有水を処理した後、処理後の液に(E) 高分子凝集剤を添加し、ハウ素除去剤と処理後の水とを固液分離する請求項 4 に記載のハウ素含有水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハウ素除去剤、及びハウ素含有水の処理方法に関する。より詳細には、ハウ素含有水中からハウ素を簡便かつ効率的に除去することができ、かつ、ハウ素処理時の発生活泥量を低減することが可能なハウ素除去剤、及び、簡単な装置、操作により、少ない薬剤量で効率よくハウ素を除去することができ、かつ、ハウ素処理時の発生活泥量を低減することが可能なハウ素含有水の処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ハウ酸、ハウ酸ナトリウムに代表されるハウ素化合物はガラス工業をはじめ医薬品、化粧品、染料などの原料、石鹼工業、合金や半導体材料の成分、電気メッキなどの種々の工業用途で利用され、これらの製造工程などから生じる廃水はハウ素化合物を含有している。また、発電所から発生する廃水やゴミ焼却場における洗煙廃水、埋立処分場浸出廃水などにもハウ素化合物が含まれることが多い。また温泉を営む旅館業の廃水中にもハウ素化合物が含まれることがある。このようにハウ素化合物は種々の廃水に含有されている。一方、ハウ素化合物は動物や植物にとって必須微量元素であるが、過剰の摂取は植物の成長阻害や動物の生殖阻害毒性や神経・消化器系の障害が懸念される。そこで2001年に水質汚濁防止法施行令の一部が改正され、河川、湖沼など海域以外の公共用水域におけるハウ素及びその化合物の排水基準が10mg/L以下に定められた。そのため廃水中のハウ素濃度を10mg/L以下に低減する必要がある。

【0003】

一般にハウ素含有水中からハウ素を除去する方法としては、凝集沈殿法、イオン吸着法、溶媒抽出法、蒸発濃縮法、逆浸透膜法などが知られている。しかし、凝集沈殿法にはハウ素を十分に除去するためには大量の薬剤を用いる必要があり、薬剤使用量の増大や汚泥発生量の増大を招くという問題がある。また排水中に塩化物イオンが共存していると除去率が低下するという問題もある。イオン吸着法は比較的高濃度のハウ素を含有する廃水を処理するためには使用する樹脂に負荷がかかるため効率が悪く、また樹脂そのもののコストだけでなく再生処理にもコストがかかるという問題がある。溶媒抽出法には抽出剤である有機溶媒がハウ素を除去した処理水へ溶解するために、有機溶媒を除去することが必要であり、また薬剤損失によりコストが高くなるという問題がある。蒸発濃縮法は蒸発のた

10

20

30

40

50

めに熱源が必要であり、ホウ素化合物を晶析させるために莫大なエネルギーが必要となり、逆浸透膜法はホウ素除去率が低く、膜の閉塞の問題もある。

【 0 0 0 4 】

これらの問題を解消するために、アルミニウム化合物及びカルシウム化合物を用いた凝集沈殿法とアニオン交換樹脂を用いたイオン吸着法とを組み合わせるホウ素含有水処理する方法が提案されている（特許文献 1、2）。しかしこの方法でも、多量の薬剤を添加する必要があり、発生汚泥量も多く、その処理が困難である。また、蒸発濃縮法と凝集沈殿法とを組み合わせるホウ素含有水処理する方法（特許文献 3）や蒸発濃縮法、凝集沈殿法及びイオン吸着法を組み合わせるホウ素含有水処理する方法（特許文献 4）も提案されている。しかし、これらの方法であっても、蒸発のために多くの熱量が必要であり、また装置が大規模になるとともに、処理工程も複雑となり、コストが高くなるという問題がある。また、廃液中のフッ素や汚泥中のリン酸イオンを除去する有害物質固定化材が提案されているが（特許文献 5）、塩添加などによっても水溶液中で沈殿を生成しにくいホウ素について効果は知られていない。また、ホウ素を含んだ排水にアルミニウム塩、難溶性カルシウム塩、及び消石灰を添加し pH を調整する排水処理方法も提案されているが（特許文献 6）、水中で生成されるカルシウムアルミネート水和物と難溶性カルシウム塩の組み合わせでは、十分なホウ素除去力は得られないという問題がある。また、過酸化水素と塩化バリウム等とを組み合わせるホウ素含有水処理する方法も提案されているが（特許文献 7、8）、水溶性の高いバリウム塩を用いているため、ホウ素処理後の溶液中に高濃度のバリウムが混入するなど、二次汚染が避けられないという問題がある。

10

20

【 0 0 0 5 】

したがって、ホウ素含有水中からホウ素を簡便かつ効率的に除去することができ、かつ、ホウ素処理時の発生汚泥量を低減することが可能な、優れたホウ素除去剤の開発が、未だ望まれているのが現状である。

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特開昭 5 7 - 8 1 8 8 1 号公報

【特許文献 2】特開昭 5 7 - 1 8 0 4 9 3 号公報

【特許文献 3】特開平 7 - 3 2 3 2 9 2 号公報

【特許文献 4】特開平 1 0 - 3 1 4 7 9 8 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 0 - 9 3 9 2 7 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 4 - 2 8 3 7 3 1 号公報

【特許文献 7】特開 2 0 0 7 - 2 8 3 2 1 6 号公報

【特許文献 8】特開 2 0 0 7 - 2 8 3 2 1 7 号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、ホウ素含有水中からホウ素を簡便かつ効率的に除去することができ、かつ、ホウ素処理時の発生汚泥量を低減することが可能なホウ素除去剤、及び、簡単な装置、操作により、少ない薬剤量で効率よくホウ素を除去することができ、かつ、ホウ素処理時の発生汚泥量を低減することが可能なホウ素含有水の処理方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、（ A ）過酸化水素、及び、水に溶解することにより過酸化水素を発生する化合物の少なくともいずれかと、（ B ）カルシウムアルミネート、及び、カルシウムアルミネート水和物を加熱処理することによって得られる物質の少なくともいずれかとを含有するホウ素除去剤が、ホウ素除去力に優れ、かつ、ホウ素処理時の発生汚泥量を低減することができることを見出し、本発明を完成した。また、本発明では上記ホウ素除去剤を用いる処理方法も提供する。

50

【 0 0 0 9 】

本発明は、本発明者らによる前記知見に基づくものであり、前記課題を解決するための手段としては以下の通りである。即ち、

< 1 > (A) 過酸化水素、及び、水に溶解することにより過酸化水素を発生する化合物の少なくともいずれかと、(B) カルシウムアルミネート、及び、カルシウムアルミネート水和物を加熱処理することによって得られる物質の少なくともいずれかと、を含有することを特徴とするハウ素除去剤である。

< 2 > (A) 過酸化水素、及び、水に溶解することにより過酸化水素を発生する化合物の少なくともいずれかが、過酸化水素である前記< 1 >に記載のハウ素除去剤である。

< 3 > 更に、(C) 炭酸塩、及び、(D) 硫酸塩の少なくともいずれかを含有する前記< 1 >から< 2 >のいずれかに記載のハウ素除去剤である。

< 4 > 前記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載のハウ素除去剤を用いることを特徴とするハウ素含有水の処理方法である。

< 5 > 前記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載のハウ素除去剤を用いてハウ素含有水を処理した後、処理後の液に(E) 高分子凝集剤を添加し、ハウ素除去剤と処理後の水を固液分離する前記< 4 >に記載のハウ素含有水の処理方法である。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、前記従来における諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、ハウ素含有水中からハウ素を簡便かつ効率的に除去することができ、かつ、ハウ素処理時の発生汚泥量を低減することが可能なハウ素除去剤、及び、簡単な装置、操作により、少ない薬剤量で効率よくハウ素を除去することができ、かつ、ハウ素処理時の発生汚泥量を低減することが可能なハウ素含有水の処理方法を提供することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 1 】

(ハウ素除去剤)

本発明のハウ素除去剤は、(A) 過酸化水素、及び、水に溶解することにより過酸化水素を発生する化合物の少なくともいずれかと、(B) カルシウムアルミネート、及び、カルシウムアルミネート水和物を加熱処理することによって得られる物質の少なくともいずれかとを含有してなり、好ましくは更に、(C) 炭酸塩、及び、(D) 硫酸塩の少なくともいずれかを含有してなり、必要に応じて更にその他の成分を含有してなる。

なお、前記「(A) 過酸化水素、及び、水に溶解することにより過酸化水素を発生する化合物の少なくともいずれか」、前記「(B) カルシウムアルミネート、及び、カルシウムアルミネート水和物を加熱処理することによって得られる物質の少なくともいずれか」、前記「(C) 炭酸塩」、前記「(D) 硫酸塩」は、本明細書中において、それぞれ単に「(A) 成分」、「(B) 成分」、「(C) 成分」、及び、「(D) 成分」と称することがある。

【 0 0 1 2 】

< (A) 成分 >

前記(A) 成分は、過酸化水素、及び、水に溶解することにより過酸化水素を発生する化合物の少なくともいずれかである。なお、前記「水に溶解することにより過酸化水素を発生する化合物」としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、過炭酸塩等が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

前記過酸化水素、及び、水に溶解することにより過酸化水素を発生する化合物の少なくともいずれかの使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、処理対象であるハウ素含有水量に対して、0.01～10質量%となるような量で使用されることが好ましく、0.05～3質量%となるような量で使用されることがより好ましい。前記使用量が、前記好ましい範囲内であると、よりハウ素除去力を向上させることができる点で、有利である。

なお、前記過酸化水素、及び、前記水に溶解することにより過酸化水素を発生する化合物は、いずれかを単独で前記(A)成分として使用してもよいし、両者を併用して前記(A)成分として使用してもよい。両者を併用する場合の、前記過酸化水素と、前記水に溶解することにより過酸化水素を発生する化合物との使用量比としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。なお、中でも、前記(A)成分としては、過酸化水素を使用することが好ましい。

【0014】

<(B)成分>

前記(B)成分は、カルシウムアルミネート、及び、カルシウムアルミネート水和物を加熱処理することによって得られる物質(本明細書中において、単に「カルシウムアルミネート加熱処理物」と称することがある)の少なくともいずれかである。

10

【0015】

- カルシウムアルミネート -

前記カルシウムアルミネートとは、 CaO と Al_2O_3 を主体とする化合物の総称であり、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、 CaAl_2O_4 、 CaAl_4O_7 、 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 、 $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ 、 $\text{Ca}_9\text{Al}_{10}\text{O}_{24}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 等や、これらの混合物等が挙げられる。これらの中でも、前記カルシウムアルミネートとしては、ホウ素除去力を向上させることができる点で、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ や、これらの混合物が好ましい。前記カルシウムアルミネートは、1種単独又は2種以上を適宜組み合わせ

20

て使用することができる。また、前記カルシウムアルミネートには不純物が含まれることがあるが、その種類及び含有量は、本発明の効果を阻害しない範囲内であれば特に制限はなく、具体例としては、例えば、カルシウムアルミネート水和物、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 TiO_2 、 P_2O_5 、 Cl 等が挙げられる。また、前記カルシウムアルミネートは、結晶性の化合物であってもよいし、非結晶性の化合物であってもよく、また、合成品であってもよいし、天然に産出されるものであってもよい。また、その粒子径も特に制限はなく、例えば、取り扱い上の点から0.1 μm 以上が好ましい。

【0016】

- カルシウムアルミネートの合成 -

30

前記カルシウムアルミネートは、例えば、合成により得ることができ、前記合成は、特に制限はなく、公知の方法によって行うことができる。例えば、水中でカルシウム化合物とアルミニウム化合物とを混合することにより合成したカルシウムアルミネート水和物を60以上、好ましくは100以上の温度で高温焼成することにより合成することができるし、アルミニウム化合物とカルシウム化合物とを混合して1000以上、好ましくは1300以上の温度で高温焼成することにより合成する(固相法)こともできる。固相合成法の加熱時間の上限に特に制限はないが、24時間が好ましい。長時間焼成すると硬い結晶が生成するため、焼成時間は、10時間以内がより好ましく、5時間以内が特に好ましい。前記焼成処理に用いる装置としても、特に制限はなく、例えば公知の熱風乾燥機、電気炉、恒温器、流動層乾燥機、真空乾燥機、スプレードライヤー、ロータリーキル

ン等を用いて行うことができる。このときのカルシウム化合物は、カルシウムを含有するものであれば特に制限はなく、例えば、水酸化カルシウム、硝酸カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、塩化カルシウム等やこれらの水和物等が挙げられ、これらを1種単独又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。アルミニウム化合物は、アルミニウムを含有するものであれば特に制限はなく、例えば、硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム(PAC)、炭酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム等やこれらの水和物等が挙げられ、これらを1種単独又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。また、これらの原料は純品だけでなくアルミスラッジ等の不純物を含むものであっても使用することができる。

40

50

【 0 0 1 7 】

前記カルシウムアルミネート水和物の合成反応において、水溶液のpHは9以上とすることが好ましい。pHの調整が必要なときには、一般的なpH調整剤を使用することができる。pH調整剤は、特に制限はなく、例えば、炭酸ガス、塩酸、硝酸等の酸や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、アンモニア等のアルカリ剤を、1種単独又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

また前記カルシウムアルミネート水和物の合成反応においては、pH調整後、撹拌を実施してもよいし、しなくてもよい。撹拌は常温で実施しても、加温しながら実施してもよい。また、撹拌後は、熟成してもよいし、しなくてもよい。

10

【 0 0 1 8 】

- カルシウムアルミネート水和物の加熱処理物 -

前記カルシウムアルミネート水和物の加熱処理物は、前記カルシウムアルミネート水和物を加熱処理することにより得ることができる。カルシウムアルミネート水和物の加熱処理は、好ましくは100 以上、より好ましくは200 以上の温度で、10分間以上行うことが好ましく、30分間以上行うことがより好ましい。前記加熱温度の上限としては、特に制限はないが、1,600 以下が好ましい。また、前記加熱時間の上限としても、特に制限はないが、24時間以内が好ましい。

前記加熱処理は、大気圧環境下で実施してもよいし、減圧しながら実施してもよい。また合成したカルシウムアルミネート水和物を乾燥した後に加熱処理を実施してもよいし、乾燥せずに加熱処理を実施してもよい。前記加熱処理に用いる装置としても、特に制限はなく、例えば公知の熱風乾燥機、電気炉、恒温器、流動層乾燥機、真空乾燥機、スプレードライヤー、ロータリーキルン等を用いて行うことができる。

20

【 0 0 1 9 】

前記カルシウムアルミネート、及び、カルシウムアルミネート水和物の加熱処理物の少なくともいずれかの使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、処理対象であるホウ素含有水量に対して、0.01~10質量%となるような量で使用されることが好ましく、0.05~5質量%となるような量で使用されることがより好ましい。前記使用量が、前記好ましい範囲内であると、よりホウ素除去力を向上させることができる点で、有利である。

30

なお、前記カルシウムアルミネート、及び、前記カルシウムアルミネート水和物の加熱処理物は、いずれかを単独で前記(B)成分として使用してもよいし、両者を併用して前記(B)成分として使用してもよい。両者を併用する場合の、前記カルシウムアルミネートと前記カルシウムアルミネート水和物の加熱処理物との使用量比としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【 0 0 2 0 】

< (A)成分 / (B)成分 >

前記ホウ素除去剤における、前記(A)成分、及び前記(B)成分の使用量比としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、質量比で、(A)成分 : (B)成分 = 1 : 9 ~ 9 : 1 が好ましく、2 : 8 ~ 7 : 3 がより好ましく、3 : 7 ~ 6 : 4 が特に好ましい。前記使用量比が、前記好ましい範囲内であると、よりホウ素除去力を向上させることができる点で、有利である。

40

【 0 0 2 1 】

< (C)成分 >

前記(C)成分は、炭酸塩である。

前記炭酸塩としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、炭酸カルシウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウムナトリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸マグネシウムやこれらの水和物等が挙げられる。これらの中でも、前記炭酸塩としては、よりホウ素除去力を向上させることができる点で、炭酸カルシウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリ

50

ウムが好ましく、中でも、炭酸カルシウムが特に好ましい。前記炭酸塩は、1種単独又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

【0022】

前記炭酸塩の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、処理対象であるホウ素含有水量に対して、0.01～10質量%となるような量で使用されることが好ましく、0.05～5質量%となるような量で使用されることがより好ましい。前記使用量が、前記好ましい範囲内であると、よりホウ素除去力を向上させることができる点で、有利である。

【0023】

<(D)成分>

10

前記(D)成分は、硫酸塩である。

前記硫酸塩としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、硫酸銀、硫酸カルシウム、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸銅、硫酸マンガン、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムナトリウム、硫酸アルミニウムカリウム等が挙げられる。また、前記硫酸塩としては、これらの水和物であってもよい。

これらの中でも、前記硫酸塩としては、よりホウ素除去力を向上させることができる点で、硫酸カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸アルミニウムが好ましく、中でも硫酸カルシウムが特に好ましい。前記硫酸塩は、1種単独又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

20

【0024】

なお、前記硫酸塩は、そのままの状態で使用してもよいし、水に溶解又は分散させた状態で使用してもよい。また、前記硫酸塩は、例えば、硫酸と対応する水酸化物とを水中で混合することにより生成することができる(例えば、硫酸と水酸化カルシウムで硫酸カルシウムを生成することができ、硫酸と水酸化ナトリウムで硫酸ナトリウムを生成することができる)が、この生成された硫酸塩を含む水溶液の状態で使用してもよい。

【0025】

前記硫酸塩の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、処理対象であるホウ素含有水量に対して、0.01～10質量%となるような量で使用されることが好ましく、0.05～5質量%となるような量で使用されることがより好ましい。前記使用量が、前記好ましい範囲内であると、よりホウ素除去力を向上させることができる点で、有利である。

30

【0026】

<その他の成分>

また、本発明のホウ素除去剤は、前記(A)成分、及び前記(B)成分(好ましくは更に前記(C)成分、及び前記(D)成分の少なくともいずれか)のみからなるものであってもよいし、更に適宜その他の成分を含有してなるものであってもよい。

前記その他の成分としては、特に制限はなく、本発明の効果を損なわない範囲内で、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、原料として用いたカルシウム化合物や、酸やアルカリ等のpH調整剤などが挙げられる。なお、前記その他の成分の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

40

【0027】

<製造、剤型>

本発明のホウ素除去剤は、例えば、前記(A)成分、前記(B)成分、好ましくは更に前記(C)成分及び前記(D)成分の少なくともいずれか、並びに必要に応じてその他の成分を混合することにより、製造することができる。また、前記ホウ素除去剤は、塊状、粒状、粉状等、いずれの状態でも使用することができる。粒状、粉状のホウ素除去剤は、例えば、粉砕することにより製造することができる。粉砕方法は特に制限はなく、公知の装置を用いて行うことができ、前記(A)成分、前記(B)成分、好ましくは更に前記(C)成分及び前記(D)成分の少なくともいずれか、並びに必要に応じてその他の成分の

50

それぞれを、混合する前に粉砕してもよいし、前記（Ａ）成分、前記（Ｂ）成分、好ましくは更に前記（Ｃ）成分及び前記（Ｄ）成分の少なくともいずれか、並びに必要に応じてその他の成分を、混合した後に粉砕してもよい。

【００２８】

なお、前記ホウ素除去剤としては、前記（Ａ）成分、前記（Ｂ）成分、好ましくは更に前記（Ｃ）成分及び前記（Ｄ）成分の少なくともいずれか、並びに必要に応じてその他の成分が予め混合された混合物を、ホウ素含有水中に一度に添加して用いる態様のものみに限定されず、例えば、前記（Ａ）成分、前記（Ｂ）成分、好ましくは更に前記（Ｃ）成分及び前記（Ｄ）成分の少なくともいずれか、並びに必要に応じてその他の成分を、ホウ素含有水中に別々に添加して用いる態様のものであってもよい。

10

【００２９】

< 用途 >

本発明のホウ素除去剤は、ホウ素含有水中からホウ素を簡便かつ効率的に除去することができ、かつ、ホウ素処理時の発生活泥量を低減することが可能である。そのため、本発明のホウ素除去剤は、例えば後述する本発明のホウ素含有水の処理方法に、好適に利用可能である。

【００３０】

（ホウ素含有水の処理方法）

本発明のホウ素含有水の処理方法は、前記した本発明のホウ素除去剤を用いて行うことを特徴とする。

20

【００３１】

< 対象とするホウ素含有水 >

本発明において対象となるホウ素含有水は、通常オルトホウ酸（ H_3BO_4 ）の形でホウ素を含有するが、ホウ酸塩やその他の形でホウ素を含むものであってもよい。このようなホウ素含有水としては、種々の工程、工場から排出される廃水などが挙げられる。また、本発明のホウ素除去剤は、ホウ素含有水のｐＨが２～１４の範囲で使用する事ができ、中でも、ｐＨ２～１３の範囲で使用する事が好ましく、ｐＨ３～１２の範囲で使用する事がより好ましい。なお、前記ホウ素除去剤は、ホウ素含有水中に塩化物イオンなどの他のイオンが共存しても使用することができる。また、前記ホウ素除去剤に含まれるカルシウムアルミネートがアルカリ性であるため、通常は、処理時のホウ素含有水は弱アルカリ性になる。ホウ素含有水が強酸性溶液である場合には、必要に応じて、水酸化ナトリウムや水酸化カルシウムを添加して、弱アルカリ性にすることができる。

30

【００３２】

< ホウ素除去剤による処理方法 >

本発明のホウ素含有水の処理方法は、前記ホウ素除去剤がホウ素含有水と接触することができればよく、その方法に特に制限はない。例えば、ホウ素含有水中に所定量の前記ホウ素除去剤を添加してホウ素を除去した後、前記ホウ素除去剤を固液分離により分離する方法（添加法）や、前記ホウ素除去剤を充填した充填塔へホウ素含有水を通水させることによってホウ素を除去する方法（充填法）などが挙げられる。いずれの方法においても、効率的にホウ素を除去することが可能である。

40

【００３３】

- 添加法の処理条件 -

添加法におけるホウ素除去剤の添加量は、特に制限はなく、ホウ素含有水のホウ素濃度に応じて適宜決定される。

添加法におけるホウ素除去剤の添加方法としては、特に制限はなく、例えば、廃水処理設備の配管などの流路や貯水槽に添加する方法などが挙げられる。

添加法における処理時間は、特に制限はなく、例えば１０分間以上、好ましくは３０分間以上とすることができる。また処理中に攪拌しても、しなくてもよい。攪拌するとき、装置、操作などは特に制限されず、従来公知である装置、操作を用いることができる。

【００３４】

50

なお、前記添加法においては、ホウ素を処理した後、処理後の液に高分子凝集剤（（E）成分）を添加し、ホウ素除去剤と処理後の水とを固液分離することが好ましい。前記高分子凝集剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アニオン系高分子凝集剤、ノニオン系高分子凝集剤、カチオン系高分子凝集剤、両性系高分子凝集剤などが挙げられる。中でも、前記高分子凝集剤としては、アニオン系高分子凝集剤、ノニオン系高分子凝集剤、両性系高分子凝集剤が好ましい。前記高分子凝集剤の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、処理対象とされたホウ素含有水量に対して、0.00005～1質量%となるような量で用いられることが好ましく、0.0001～0.5質量%となるような量で用いられることがより好ましい。前記使用量が、前記好ましい範囲内であると、よりホウ素除去剤の凝集性を高めることができ、効率的に固液分離を行うことができる点で、有利である。

10

【0035】

また、前記固液分離は、デカンテーション、濾過、遠心分離などの手段により通常の装置を用いて実施することができる。前記固液分離を行うことにより、ホウ素処理後のホウ素除去剤を容易に回収することができ、回収されたホウ素除去剤は、例えば、適切な処理を施した後、再びホウ素含有水のホウ素除去に用いることができる。具体的には、ホウ素処理後に回収される、水に不溶の物質（ホウ素除去剤）に加熱処理を施すことによって、得られた加熱処理物を再びホウ素含有水のホウ素除去に用いることができる。また、ホウ素処理後に回収されるホウ素除去剤を含むスラリー溶液を再びホウ素含有水のホウ素除去に用いることもできる。この加熱処理物やスラリー溶液は、飽和ホウ素吸着量に至るまでは、好適にホウ素含有水のホウ素除去への再利用が可能である。

20

【0036】

- 充填法の処理条件 -

充填法における充填塔へのホウ素除去剤の充填量は、特に制限はなく、充填塔の大きさや、ホウ素含有水の通水速度などに応じて適宜決定される。

充填法における充填塔は、特に制限はなく、公知のものを用いることができ、またその数も特に制限はなく、例えば、充填塔1基のみを使用することもできるし、複数基の充填塔を直列につなぎ使用することもできる。

充填法におけるホウ素除去剤の充填層への流入は上向流でも下向流でもよく、空間速度（SV）にも特に制限はないが、例えば1～120 hr⁻¹、好ましくは5～50 hr⁻¹とすることができる。

30

【0037】

< 用途 >

本発明のホウ素含有水の処理方法によれば、簡単な装置及び操作により、少ない薬剤量（ホウ素除去剤量）で効率よくホウ素を除去することができ、かつ、ホウ素処理時の発生汚泥量を低減することが可能である。そのため、本発明のホウ素含有水の処理方法は、例えば、各種産業廃水におけるホウ素除去に、好適に利用可能である。

【実施例】

【0038】

以下、実施例、及び比較例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

40

【0039】

[実施例1～22、比較例1～5]

下記表2～4に示す（A）～（D）成分を混合することにより、実施例1～22、及び、比較例1～5の各ホウ素除去剤を製造した。なお、実施例16～18、20～22の（E）成分は、ホウ素処理後に添加した高分子凝集剤である。表2～4中、「添加濃度」とは、処理対象となるホウ素含有水に対する各成分の濃度（質量%）を示す。また、表中2～4中の、「A-1」、「B-1」～「B-3」、「C-1」、「D-1」、「E-1」～「E-4」、「F-1」、「F-2」、「G-1」（（F）成分と（G）成分は、（B）成分の比較成分）、「H-1」～「H-4」の各成分の詳細は、表1に示す通りである

50

。

なお、「H - 1」～「H - 4」の各成分は、「B - 1」、「B - 2」、「F - 1」、「F - 2」の各成分の合成に用いている。

【0040】

【表1】

成分	記号	化学式もしくは化学名	グレード	入手先
A	A-1	過酸化水素	特級	関東化学
B	B-1	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$		合成品
	B-2	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$		合成品
	B-3	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を加熱処理することによって得られる物質		合成品
C	C-1	炭酸カルシウム	特級	関東化学
D	D-1	硫酸カルシウム・2水和物	特級	関東化学
E	E-1	ダイアフロックAP350M(アニオン系凝集剤)(アクリル酸系、分子量約500万)		ダイアニトリックス
	E-2	ダイアフロックNP800(ノニオン系凝集剤)(アクリルアミド系、分子量約1600万)		ダイアニトリックス
	E-3	ダイアフロックKA606A(両性系凝集剤)(アクリル酸ジメチルアミノエチル・アクリルアミド・アクリル酸系、分子量約600万)		ダイアニトリックス
	E-4	ダイアフロックKP201H(カチオン系凝集剤)(メタクリル酸ジメチルアミノエチル系、分子量約600万)		ダイアニトリックス
F	F-1	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		合成品
	F-2	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		合成品
G	G-1	塩化バリウム・2水和物	特級	関東化学
H	H-1	水酸化アルミニウム	特級	関東化学
	H-2	水酸化カルシウム	特級	関東化学
	H-3	硝酸アルミニウム・9水和物	特級	関東化学
	H-4	硝酸カルシウム・4水和物	特級	関東化学

10

20

30

【0041】

なお、上記表1中、合成品として示した「B - 1」～「B - 3」、「F - 1」、「F - 2」の各成分については、以下の合成方法により、合成した。

【0042】

< B - 1とF - 1の合成方法 >

水1L中に水酸化アルミニウム(H - 1)41.2gと水酸化カルシウム(H - 2)58.8gとを混合し、100で12時間攪拌、24時間熟成し、反応させた。反応終了後、沈殿物を濾過、室温で乾燥し、不溶性固体(F - 1、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)81.7gを得た。この固体を500で3時間焼成して、固体B - 1($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$)を得た。生成物の分析は、広角X線回折測定により行った。

40

【0043】

< B - 2の合成方法 >

水酸化アルミニウム(H - 1)8.4gと水酸化カルシウム(H - 2)12.0gを混合し、るつぼの中に入れ、焼成炉((株)モトヤマ製、SUPER BURN)を用いて1,400で2時間加熱、冷却した後、粉碎し、固体B - 2($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)を得た。生成物の分析は、広角X線回折測定により行った。

【0044】

< B - 3とF - 2の合成方法 >

水1L中に硝酸アルミニウム・9水和物(H - 3)14.1gと硝酸カルシウム・4水

50

和物（H - 4）26.6 g とを混合し、水酸化ナトリウムで pH を 12 に調整した後、室温で 1 時間攪拌し、反応させた。反応終了後、沈殿物を濾過、室温で乾燥し、不溶性固体（ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （F - 2））10.9 g を得た。この固体を 500 で 3 時間焼成して固体（B - 3）7.8 g を得た。

【0045】

（1）ホウ素除去力の評価

得られた実施例 1 ~ 22、及び、比較例 1 ~ 5 のホウ素除去剤について、下記表 2 ~ 4 に示す条件でホウ素含有水処理したときのホウ素除去率を算出することにより、ホウ素除去力を評価した。具体的には、75 mL の市販のマヨネーズ瓶に、ホウ素含有水 50.0 g と、所定量のホウ素除去剤とを添加し、所定の時間激しく攪拌した後、10 分間静置した。処理液を濾過し、必要に応じて純水で希釈した後、ICP 発光分析装置（（株）パーキンエルマージャパン製、optima 5300 DV）を用いてホウ素濃度を測定した。ホウ素除去率は下記式（1）により算出した。なお、前記ホウ素除去率は 100 % に近い方が、ホウ素除去力が高いことを示す。本発明では、80 % 以上をホウ素除去率の合格レベルとした。結果を表 2 ~ 4 に示す。

〔式〕

$$\text{ホウ素除去率}(\%) = (1 - C_1 / C_0) \times 100 \quad \cdots \text{式}(1)$$

C_1 : 処理後のホウ素濃度 (mg / L)

C_0 : 処理前の初期ホウ素濃度 (mg / L)

【0046】

（2）凝集性（沈降性）の評価

また、実施例 15 ~ 22 のホウ素除去剤について、ホウ素処理後のホウ素除去剤の凝集性（沈降性）を、以下のようにして評価した。1 L ビーカーに、ホウ素含有水 500 g と、所定量のホウ素除去剤とを添加し、攪拌子で 1 時間攪拌し、ホウ素処理を行った。処理後の溶液の入った 1 L ビーカーを、ジャーテスター（宮本製作所、MJS - 2）にセットした。120 rpm で攪拌しながら、0.1 質量 % 濃度の（E）高分子凝集剤含有水溶液を 10 g 添加し、120 rpm で 5 分間攪拌後、30 rpm で 2 分間攪拌した（実施例 15 を除く）。3 分間静置後、上澄み溶液をサンプリングし、日本電色工業（株）Water Analyzer 2000N を用いて濁度を測定した。なお、濁度の値が小さい程、ホウ素除去剤の凝集性（沈降性）が高いことを示す。結果を表 3 に示す。

【0047】

【表 2】

			実施例														
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
成分	A	過酸化水素	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	
		添加濃度(質量%)	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.5	0.5	0.5	0.2	0.7	0.2	0.7	0.7	
	B	カルシウムアルミネート	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	
		添加濃度(質量%)	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.5	0.5	0.25	0.8	0.3	0.8	0.3	0.3	
		カルシウムアルミネート										B-2					
		添加濃度(質量%)										0.25					
	C	炭酸塩											C-1	C-1		C-1	
		添加濃度(質量%)											0.1	0.1		0.05	
	D	硫酸塩													D-1	D-1	D-1
		添加濃度(質量%)													0.1	0.1	0.05
処理条件	初期ホウ素濃度(mg/L)		250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	
	初期pH		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
	攪拌時間(h)		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	
評価	処理後ホウ素濃度(mg/L)		32.6	10.3	7.0	8.3	15.4	37.0	13.4	21.5	11.3	20.7	27.1	24.0	22.1	20.1	
	ホウ素除去率(%)		87.0	95.9	97.2	96.7	93.8	85.2	94.6	91.4	95.5	91.7	89.2	90.4	91.2	92.0	

【0048】

【表 3】

			実施例							
			15	16	17	18	19	20	21	22
成分	A	過酸化水素	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		添加濃度(質量%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	B	カルシウムアルミネート	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-1	B-1
		添加濃度(質量%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	C	炭酸塩							C-1	
		添加濃度(質量%)							0.1	
	D	硫酸塩								D-1
		添加濃度(質量%)								0.1
処理条件	E	高分子凝集剤		E-1	E-2	E-3	E-4	E-1	E-1	E-1
		添加濃度(質量%)		0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	初期ホウ素濃度(mg/L)		100	100	100	100	100	100	100	100
	初期pH		6	6	6	6	6	6	6	6
	攪拌時間(h)		1	1	1	1	1	1	1	1
	評価	処理後ホウ素濃度(mg/L)	8.3	8.2	8.2	8.3	8.3	7.6	5.3	6.9
		ホウ素除去率(%)	91.7	91.8	91.8	91.7	91.7	92.4	94.7	93.1
		濁度(ド)	60	9	8	19	58	7	9	7

【0049】

【表 4】

			比較例				
			1	2	3	4	5
成分	A	過酸化水素	A-1		A-1	A-1	A-1
		添加濃度(質量%)	1		0.5	0.5	0.5
	B	カルシウムアルミネート		B-1			
		添加濃度(質量%)		1			
	F	カルシウムアルミネート水和物			F-1	F-2	
		添加濃度(質量%)			0.5	0.5	
	G	バリウム塩					G-1
		添加濃度(質量%)					0.5
処理条件	初期ホウ素濃度(mg/L)		250	250	250	250	250
	初期pH		6	6	6	6	6
	攪拌時間(h)		8	8	8	8	8
評価	処理後ホウ素濃度(mg/L)		0	58.1	216	201	0
	ホウ素除去率(%)		0	76.8	13.6	19.6	0

【0050】

表 2 ~ 4 の結果から、(A) 過酸化水素、及び、水に溶解することにより過酸化水素を発生する化合物の少なくともいずれかと、(B) カルシウムアルミネート、及び、カルシウムアルミネート水和物を加熱処理することによって得られる物質の少なくともいずれかとを含有してなる実施例 1 ~ 22 ホウ素除去剤は、ホウ素除去率において合格レベル(80%以上)を超える高い値を示し、これらのホウ素除去剤を用いることにより、ホウ素含有水中からホウ素を簡便かつ効率的に除去することができることが示された。なお、これらのホウ素除去剤は、市販のキレート樹脂より非常に安価に製造することができ、経済性の観点からも、有利である。

また、実施例 16 ~ 22 のように、ホウ素除去剤を用いてホウ素処理を行った後に、(E) 高分子凝集剤を添加した場合は、(E) 高分子凝集剤を添加しない実施例 15 に比べ、ホウ素除去剤の凝集性(沈降性)が向上した。中でも、(E) 高分子凝集剤として、アニオン系高分子凝集剤である E-1、ノニオン系高分子凝集剤である E-2、両性系高分子凝集剤である E-3 を使用した場合で、特に凝集性(沈降性)が向上した。このような高分子凝集剤処理を施すことによれば、ホウ素処理後の処理水とホウ素除去剤とを容易に分離できるようになる点で、有利である。

【 0 0 5 1 】

一方で、(A) 成分、及び、(B) 成分のいずれか一方を含有していない比較例 1 ~ 2 では、ホウ素除去率が低く、効率のよいホウ素除去は不可能であった。

また、(B) 成分の比較成分として、(F) 成分、(G) 成分を用いた比較例 3 ~ 5 では、ホウ素除去率が低く、効率のよいホウ素除去は不可能であった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 5 2 】

本発明のホウ素除去剤及びホウ素含有水の処理方法は、例えば、ホウ素及びその化合物の排水基準を満たすことを目的とした、各種産業廃水におけるホウ素除去に非常に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 柏村 有美

東京都墨田区本所 1 丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内

(72)発明者 梅澤 宏明

東京都墨田区本所 1 丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内

F ターム(参考) 4D015 BA19 BA23 BB05 CA20 DB01 EA32 EA35 EA39 FA01 FA11

4D038 AA08 AB25 BA02 BA06 BB18