

(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2010-17686

(P2010-17686A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO2F 1/58 (2006.01)</b>	CO2F 1/58 H	4D015
<b>BO1D 21/01 (2006.01)</b>	BO1D 21/01 1O2	4D038
	BO1D 21/01 1O4	
	BO1D 21/01 1O7A	
	BO1D 21/01 1O7Z	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)		

(21) 出願番号 特願2008-182674 (P2008-182674)  
 (22) 出願日 平成20年7月14日 (2008.7.14)

(71) 出願人 000005980  
 三菱製紙株式会社  
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号  
 (72) 発明者 伊藤 章  
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
 製紙株式会社内  
 Fターム(参考) 4D015 BA12 BA24 BB09 BB12 BB18  
 CA20 DA15 DB24 DC06 DC07  
 EA12 EA37 FA01 FA11  
 4D038 AA08 AB25 BB13 BB17 BB18

(54) 【発明の名称】 ホウ素含有廃水の処理方法

(57) 【要約】

【課題】ホウ素を含有する廃水から簡単かつ安全な方法で、効率よくホウ素を濾過分離する処理方法を提供する。

【解決手段】ホウ素を含む廃水に、アルドン酸またはウロン酸から選ばれる少なくとも1種のカルボン酸化合物と、高分子アミン化合物を添加し、次いで、塩析剤を加え、濾過分離することによりホウ素を除去する。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ホウ素を含む廃水に、アルドン酸またはウロン酸から選ばれる少なくとも 1 種のカルボン酸化合物と高分子アミン化合物とを添加し、次いで、塩析剤を加えてホウ素を含む沈殿物を生成させることによりホウ素を除去することを特徴とするホウ素含有廃水の処理方法。

**【請求項 2】**

塩析剤が、クエン酸塩、酒石酸塩、硫酸塩から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載のホウ素含有廃水の処理方法。

**【請求項 3】**

カルボン酸化合物がグルコン酸である請求項 1 記載のホウ素含有廃水の処理方法。

**【請求項 4】**

高分子アミン化合物が、ポリエチレンジアミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミンから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載の処理方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、ホウ素含有廃水からホウ素を除くための処理方法に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

産業廃水には様々な有害イオンが含まれていることがあり、環境汚染防止の観点から、これらは廃水処理によって十分に除去される必要がある。また、河川水や地下水中に含まれる様々な成分の中には人体に悪影響を及ぼすものがあり、河川水や地下水を利用するに当たっては十分に配慮しなければならない。この中でホウ素は、自然界に広く分布しているが、その有害性が徐々に明らかになり、平成 11 年 2 月には新たに環境基準物質に指定されている。

**【0003】**

従来、ホウ素を含む廃水からホウ素を除去するために、種々の方法が提案されてきた。代表的な方法としては、ポリスチレン系樹脂の母体を用いた N - メチルグルカミン型キレート樹脂があり、広く用いられている（例えば、特許文献 1 参照）。この樹脂のホウ素への吸着部位は、樹脂外辺部と内部細孔部に分布しており、内部細孔部へのホウ素イオンや再生剤の拡散速度が遅いため、吸着処理速度や再生速度が遅いという問題がある。再生に関しては、単に時間がかかるだけでなく、大量の再生廃水が生じるという事態にも至っている。樹脂外辺部の比率を高めるために粒径を小さくすると、通液圧力が大きくなってしまふ。また、使用不能となった際の焼却処分が困難であるという問題もある。これに対して、セリウムの含水酸化物の表面を、多孔質の高分子樹脂層でコートした吸着剤も提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。この吸着剤は効率よく吸着と再生が可能であるが、セリウム自体を大量入手することが難しいため製造コストを下げるのが困難であり、汎用的に用いるに際しての障害となっている。

**【0004】**

ホウ素を廃水から沈殿分離させる方法も種々提案されている。例えば、多価陰イオン性物質と希土類元素イオンを作用させる方法（例えば、特許文献 3 参照）がある。この方法はホウ素の除去率が高く沈殿の分離も容易であるものの、生成する沈殿物からのホウ素の分離除去が困難であり、後処理として埋め立てに頼らざるを得ないという問題がある。あるいは、フェノール性水酸基含有化合物を加えてホウ素錯体を形成させ、次いで不溶化剤を加えて沈殿分離させる方法（例えば、特許文献 4 参照）がある。この方法においては錯体形成のために大量のフェノール性水酸基化合物と不溶化剤を加える必要があり、実用性に欠ける。さらに別の方式として、ホウ素を過酸化剤によって処理した後、多価金属化合物等と沈殿を形成させる方法（例えば、特許文献 5、6 参照）も提案されている。この方法においては沈殿物が過酸化剤を含有しており、大量の廃水処理するには不向きである

10

20

30

40

50

。

【特許文献1】米国特許第2813838号明細書

【特許文献2】特開2007-160271号公報

【特許文献3】特開2004-963号公報

【特許文献4】特開2007-29925号公報

【特許文献5】特開2007-283216号公報

【特許文献6】特開2007-283217号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

10

本発明は、上記の様な事情に着目してなされたものであって、その課題とするところは、ホウ素を含有する廃水から簡単かつ安全な方法で、効率よくホウ素を濾過分離する処理方法を提供することにある。また、本発明の別の課題は、濾過分離物が焼却により減容可能となる処理方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は上記課題を鋭意研究し、ホウ素を含む廃水に、アルドン酸またはウロン酸から選ばれる少なくとも1種のカルボン酸化合物と高分子アミン化合物とを添加し、次いで、塩析剤を加えてホウ素を含む沈殿物を生成させることによりホウ素を除去するホウ素含有廃水の処理方法が、前記課題の解決に極めて有効なことを見出して本発明に到達した。

20

【発明の効果】

【0007】

本発明のホウ素含有廃水の処理方法は簡単かつ安全であり、しかも高い除去率でホウ素を除去することができる。濾過分離物は多量の有機材料を含むので、焼却によりその容積を減らすことが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明においては、ホウ素を含む廃水に、アルドン酸またはウロン酸から選ばれる少なくとも1種のカルボン酸化合物と高分子アミン化合物を添加し、次いで、塩析剤を加えてホウ素を含む沈殿物を生成させることによりホウ素を除去する。

30

【0009】

本発明で用いられるアルドン酸は、アルドースの主鎖末端のホルミル基がカルボキシル基に酸化された化合物であり、具体的には、グルコン酸、ガラクトン酸、マンノン酸等を挙げることができる。本発明で用いられるウロン酸は、単糖の主鎖末端の第一級水酸基がカルボキシル基に酸化された化合物であり、具体的には、グルクロン酸、ガラクトン酸、マンヌロン酸等を挙げることができる。これらの中では、ホウ素に対して高い錯体形成能を有し、容易に入手可能なグルコン酸が好ましい。

【0010】

ホウ素を含む廃水に対するアルドン酸またはウロン酸の添加量は、ホウ素に対して等モル～10倍モル当量が好ましく、2倍モル～5倍モル当量がさらに好ましい。添加量がこの範囲を下回るとホウ素の除去が不十分となることがあり、上回ると濾過分離操作の負担が増えることがある。

40

【0011】

本発明で用いられる高分子アミン化合物は、第1級アミノ基及び第2級アミノ基から選ばれるアミノ基を少なくとも2個以上有する高分子化合物である。高分子アミン化合物の具体例としては、ポリエチレンジアミン及びその誘導体、ポリビニルアミン及びその誘導体、ポリアリルアミン及びその誘導体、ポリエーテルアミン、ポリ-L-リジン、ポリ-L-オルニチン、ポリアミジン、キトサン等を挙げることができる。これら高分子アミン化合物は単独または併用して用いても良い。その中でも、高分子アミンの単位重量あたりに含まれるアミノ基の数が多く、その結果、カルボン酸化合物との相互作用が強いポリエチ

50

レンジミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミンが好適である。

【0012】

高分子アミン化合物の質量平均分子量は、特に制限されるものではないが、反応性やコストの点から、500以上10,000,000以下が好ましく、より好ましくは500以上5,000,000以下である。高分子アミン化合物の添加量は、そのアミノ基の総量が、カルボン酸化合物のカルボキシル基に対して当量比で0.5以上10未満、好ましくは1以上5未満である。添加量がこの範囲を下回るとホウ素の除去が不十分となることがあり、上回ると濾過分離操作の負担が増えることがある。

【0013】

塩析剤は、分散系溶液に添加することにより分散媒から分散質を分離析出させる化合物であり、有機酸あるいは無機酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩を使用することができる。

10

【0014】

有機酸の塩の具体例としては、クエン酸、酒石酸、コハク酸、酢酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等を挙げることができる。無機酸の塩の具体例としては、硫酸、塩酸、硝酸、塩素酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等を挙げることができる。これら塩析剤は2種以上組み合わせて用いても良く、その添加量は、カルボン酸化合物に対してモル比で0.2以上10未満、好ましくは0.5以上5未満である。添加量がこの範囲を下回るとホウ素の除去が不十分となることがあり、上回ると濾過分離操作の負担が増えることがある。

20

【0015】

塩析剤としては、アルドン酸またはウロン酸と高分子アミン化合物の組み合わせに対する塩析効果に優れたクエン酸塩、酒石酸塩、硫酸塩が好ましく、これらのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩が特に好ましい。また、廃水処理時には、ホウ素、カルボン酸化合物、高分子アミン化合物及び塩析剤の相互作用を確保するために、廃水のpHを5~12、好ましくは6~11の範囲に調整するのが望ましい。

【実施例】

【0016】

以下に本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものでない。なお、実施例中の部数や百分率は、特にことわりのない場合、質量基準である。

30

【0017】

実施例1

濃度9.1mmol/リットルのホウ酸水溶液50mlに、室温にて50%グルコン酸水溶液0.36gを加え15分間攪拌後、15%ポリアリルアミン水溶液(商品名: PAA-15C、日東紡績製、質量平均分子量=15,000)1gを加えた。15分後、硫酸ナトリウム0.28gを含む水溶液2mlを加え、さらに3時間攪拌後、固形物を濾別した。濾液中に残存するホウ素を誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法により求めたところ、ホウ素濃度に換算して、処理前の濃度が100ppmであったのに対して、処理後の濾液では13ppmに低下していることが分かった。

【0018】

40

実施例2

50%グルコン酸水溶液0.36gを、ガラクトuron酸0.18gに変更した以外は実施例1と同様に操作したところ、処理後の濾液中のホウ素濃度が18ppmに低下していることが分かった。

【0019】

実施例3

50%グルコン酸水溶液0.36gを50%グルコン酸水溶液0.18gとガラクトuron酸0.09gの混合物に変更した以外は実施例1と同様に操作したところ、処理後の濾液中のホウ素濃度が16ppmに低下していることが分かった。

【0020】

50

## 実施例 4

15%ポリアリルアミン水溶液1gを、30%ポリエチレンイミン水溶液(東京化成製、質量平均分子量=7万)1gに変更した以外は実施例1と同様に操作したところ、処理後の濾液中のホウ素濃度が19ppmに低下していることが分かった。

【0021】

## 実施例 5

15%ポリアリルアミン水溶液1gを、15%ポリビニルアミン水溶液(星光PMC製)1gに変更した以外は実施例1と同様に操作したところ、処理後の濾液中のホウ素濃度が17ppmに低下していることが分かった。

【0022】

## 実施例 6

15%ポリアリルアミン水溶液1gを、10%キトサン水溶液(商品名:ダイキトサンW-10、大日精化工業製)3gに変更した以外は実施例1と同様に操作したところ、処理後の濾液中のホウ素濃度が26ppmに低下していることが分かった。

【0023】

## 実施例 7

硫酸ナトリウム0.28gを、クエン酸二ナトリウム1.5水塩0.53gを含む水溶液5mlに変更した以外は実施例1と同様に操作したところ、処理後の濾液中のホウ素濃度が12ppmに低下していることが分かった。

【0024】

## 実施例 8

硫酸ナトリウム0.28gを、酒石酸二ナトリウム0.39gを含む水溶液5mlに変更した以外は実施例1と同様に操作したところ、処理後の濾液中のホウ素濃度が12ppmに低下していることが分かった。

【0025】

## 実施例 9

硫酸ナトリウム0.28gを、酢酸ナトリウム0.16gを含む水溶液5mlに変更した以外は実施例1と同様に操作したところ、処理後の濾液中のホウ素濃度が19ppmに低下していることが分かった。

【0026】

(比較例1)

50%グルコン酸水溶液0.36gを0gに変更した以外は実施例1と同様に操作したところ、処理後の濾液中のホウ素濃度は98ppmにとどまり、ほとんど除去されていないことが分かった。

【0027】

(比較例2)

15%ポリアリルアミン水溶液1.0gを0gに変更した以外は実施例1と同様に操作したところ、処理後の濾液中のホウ素濃度は98ppmにとどまり、ほとんど除去されていないことが分かった。

【0028】

(比較例3)

硫酸ナトリウム0.28gを0gに変更した以外は、実施例1と同様に操作したところ、処理後の濾液中のホウ素濃度は98ppmにとどまり、ほとんど除去されていないことが分かった。

【0029】

実施例1~9と比較例1~3の結果から本発明によれば、アルドン酸またはウロン酸と高分子アミン化合物を添加し、次いで塩析剤を加えた後、固形物を濾別するという簡単かつ安全な方法により、ホウ素を含む廃水から効率よくホウ素を分離除去できることが確認された。また、実施例1~9の濾過固形物は、その主要構成成分が有機物であり、焼却による減容が可能である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 0 】

実施例 1 と 2 を比較すると、グルコン酸を用いた実施例 1 の方が高いホウ素除去率を示しており、グルコン酸が好ましいことが分かる。実施例 1、4、5 と実施例 6 を比較すると、実施例 1、4、5 の方が高いホウ素除去率を示しており、高分子アミン化合物としてはポリエチレンジアミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミンが好ましいことが分かる。実施例 1、7、8 と実施例 9 を比較すると、実施例 1、7、8 の方が高いホウ素除去率を示しており、塩析剤としては、硫酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩が好ましいことが分かる。

## 【 産業上の利用可能性 】

## 【 0 0 3 1 】

本発明によるホウ素含有廃水の処理方法は、工場排水、ごみ焼却場洗煙排水、地熱発電排水等の産業廃水や、河川、地下水に含まれるホウ素の除去に利用可能である。