

# バイポーラ膜電気透析法による排水中からのホウ素除去技術

2009年3月環境システム学専攻修了 76767 長澤 寛規  
指導教員 柳沢 幸雄 教授

Keywords: boron removal, electro dialysis, bipolar membrane

## 1. 背景

ホウ素は長期の暴露により成長阻害や生殖障害等の健康影響を引き起こすことが知られており、WHOはホウ素の飲料水水質ガイドラインとして0.5 mg-B/L以下を勧告している。我が国でも環境基準1.0 mg-B/Lや、水質汚濁防止法による10 mg-B/Lの一律排水基準が設けられ、メッキ廃液や温泉排水等のホウ素含有排水の処理が求められるようになった<sup>[1]</sup>。

従来、凝集沈殿法やキレート樹脂法がホウ素含有排水の処理技術として用いられてきたが、処理コストや二次廃棄物の面で問題があり、これらに代わる技術の開発が緊急の課題となっている<sup>[2,3]</sup>。

本研究では、荷電膜と電位差を利用したイオンの分離技術である電気透析法に注目した。ホウ素は排水中では主にホウ酸として存在し、一部はイオン化していることから、ホウ素除去に電気透析法を利用することができる<sup>[4]</sup>。電気透析法では、ホウ素除去に化学薬品の投入が必要ないため、二次廃棄物の発生が少ないことが特徴である。実用上の課題は、ホウ酸が極めて弱い酸( $pK_a = 9.14$ )であるために酸性及び中性排水への適用が困難であることと電力消費に由来する高い処理コストが挙げられる<sup>[5]</sup>。

## 2. 目的

本研究では、電気透析法による実用的なホウ素除去技術の確立を目指し、上記の電気透析法の課題を解決する手法を提案し、その有効性を実験的に検証することを目的とする。また、様々な条件で実験を行ってデータを取得し、提案した手法の実用性を消費エネルギーや処理コスト、二次廃棄物の観点から評価することを目的とする。

## 3. バイポーラ膜を用いた電気透析法

Fig. 1に本研究で開発するプロセスの概念図を示した。本研究で開発するプロセスは、電気透析法にバイポーラ膜を組み合わせた構成となっている。バイポーラ膜は陽イオン交換層と陰イオン交換層からなる複合膜で、電圧の印加により水分子を $H^+$ と $OH^-$ に解離させることが可能な膜である<sup>[6]</sup>。

排水中のホウ素は以下のメカニズムで除去される。①バイポーラ膜の水解離反応によってホウ素含有排水に供給される $OH^-$ によりpHが上昇し、ホウ酸がイオン化する。②生成したホウ酸イオンは電位差を駆動力として陰イオン交換膜を通じて除去される。③除去されたホウ酸イオンは濃縮側で $H^+$ と反応してホウ酸として濃縮される。

バイポーラ膜による水の解離反応を利用して排水のpHが制御されるため、従来は困難であった酸性及び中性排水への電気透析法の適用が可能となる。

## 4. 従来の電気透析法との比較実験

### 4.1. 実験目的

本研究で開発するバイポーラ膜を用いた電気透析法(BMED)の有効性を検証するために、バイポーラ膜を用いない従来の電気透析法(ED)との比較実験を行った。

### 4.2. 実験方法

実験は供給室及び濃縮室が3室ずつ交互に配置されたバッチ型の電気透析槽を用いて行った。バイポーラ膜、陰イオン交換膜

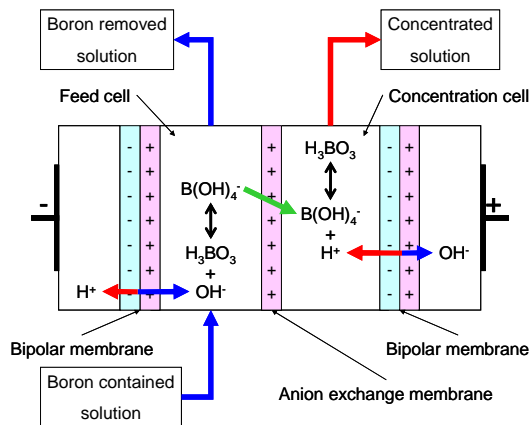


Fig. 1: Description of boron removal process.

にはそれぞれ Neosepta BP-1E (ASTOM), Selemion AMV (AGC) を用いた。電気透析槽の有効膜面積は  $117.5 \text{ cm}^2$ , 膜間距離は  $1.5 \text{ mm}$  である。

供給室及び濃縮室には NaOH 及び HCl で初期 pH を 2.4 又は 9.2 に調整した  $100 \text{ mg-B/L}$  の  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  水溶液を供給し, 外部に設置したポンプを用いて循環させた。電極間に印加する電圧は  $15 \text{ V}$  で一定とした。

#### 4.3. 結果と考察

供給室のホウ素濃度の経時変化を Fig. 2 に示す。ED 法ではいずれの条件でも 20~26 分で電流値が 0 となり, 最終的な供給室のホウ素濃度は初期 pH 2.4 で  $68.8 \text{ mg-B/L}$ , 初期 pH 9.25 で  $3.3 \text{ mg-B/L}$  であった。これは, 供給室のイオンが除去されて, 透析槽の電気抵抗が増加したためである。一方, BMED 法ではいずれの初期 pH でも 60 分以内に排水基準 ( $10 \text{ mg-B/L}$ ) 以下までホウ素が除去されることが確認された。

実験結果より, 電気透析法にバイポーラ膜を組み合わせることにより, 従来の電気透析法に比べて高いホウ素除去性能を得られることが確認された。

### 5. ホウ素除去条件の影響について

#### 5.1. 実験目的

ホウ素除去条件が BMED 法のホウ素除去性能に及ぼす影響について検証した。

#### 5.2. 実験方法

検討した条件及びその範囲を Table 1 に示す。実験装置は前述の装置と同じものを用いた。溶液の pH 調整には NaOH 及び HCl を用い, 塩化物イオン濃度が揃うように調整した。実験は全て定電圧で行った。

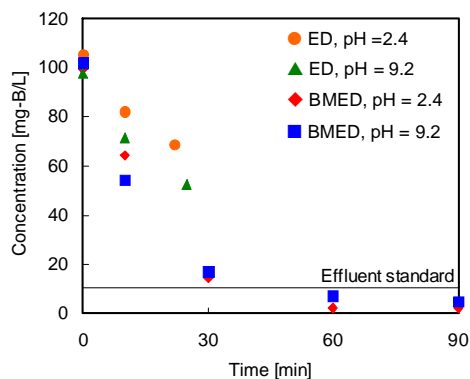


Fig. 2: Comparison of ED and BMED.

#### 5.3. 初期 pH の影響

供給室のホウ素濃度変化には初期 pH による違いは見られなかった (Fig. 3)。酸性及び中性溶液ではホウ酸の解離度が低くホウ素除去速度は小さいことが予想されたが, 電圧印加後速やかに pH が上昇したため, 高 pH 条件と同様のホウ素除去速度が得られたものと考えられる。

また, 実験結果より初期ホウ素濃度  $100 \text{ mg-B/L}$  の溶液から排水基準を下回るレベルまでホウ素除去を行うために必要な電力量を求めた (Fig. 4)。所要電力量は初期 pH が低い条件ほど小さく, 初期 pH の上昇と共に増加することが明らかとなった。低 pH 条件では, バイポーラ膜から供給される OH<sup>-</sup> がホウ酸の解離反応より消費されるの

Table 1: Experimental parameters.

Parameter	Values
Initial pH	2.4, 7.2, 9.2, 12.2
Boron concentration [mg-B/L]	50, 100, 200
Applied voltage [V]	10, 15, 20
Cl <sup>-</sup> concentration [mg-Cl/L]	0, 355, 710

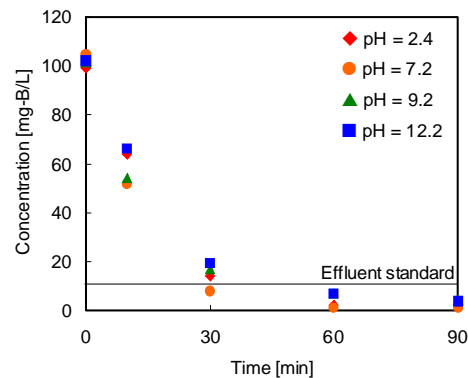


Fig. 3: Effect pH on boron removal. Initial B concentration  $100 \text{ mg-B/L}$ , applied voltage  $15 \text{ V}$

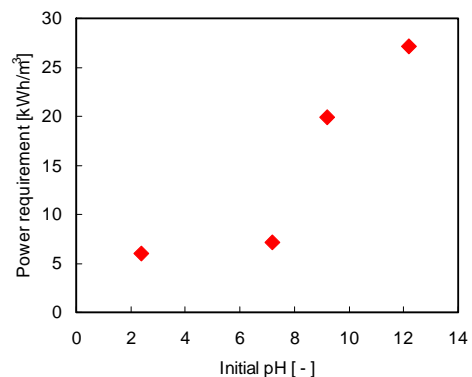


Fig. 4: Effect of pH on power requirement.

に対し、高 pH 条件ではホウ酸の解離度が元々高いために  $\text{OH}^-$  が消費されない。消費されなかった  $\text{OH}^-$  はホウ酸イオンと競合しながら陰イオン交換膜を通じて濃縮側に移動する。その結果、高 pH では流れた電流に占めるホウ酸イオン移動量の割合が減少し、ホウ素除去の所要電力量が増加したものと考えられる。

#### 5.4. 初期ホウ素濃度の影響

Fig. 5 に初期ホウ素濃度による供給室のホウ素濃度変化の違いを示した。初期ホウ素濃度 50 及び 100 mg-B/L では、それぞれ 30 分及び 60 分で排水基準を下回るレベルまでホウ素が除去されたが、200 mg-B/L では 90 分間の実験中には水質基準を下回らなかった。

排水基準を下回った条件について、排水基準達成に要する電力量を求めたところ、初期ホウ素濃度 50 及び 100 mg-B/L それぞれ 1.4 及び 4.3 kWh/m<sup>3</sup> であった。

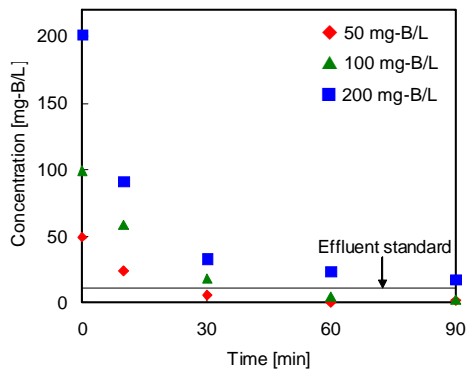


Fig. 5: Effect of boron concentration on boron removal. Initial pH 9.2, applied voltage 15 V.

#### 5.5. 印加電圧の影響

印加電圧が 15 及び 20 V では、それぞれ 30 分及び 60 分でホウ素濃度が排水基準を下回ったが、10 V では 90 分間の実験中には水質基準を下回らなかった (Fig. 6)。

排水基準を下回った条件についての所要電力量は、印加電圧 15 及び 20 V それぞれ 19.9 及び 15.2 kWh/m<sup>3</sup> であった。

#### 5.6. 共存陰イオンの影響

共存陰イオン濃度の影響として、塩化物イオンの影響を検討した。供給室のホウ素濃度変化に対する塩化物イオンの影響は見られず、いずれの条件でも 60 分で排水基準を下回った (Fig. 7)。

一方、排水基準達成に要する電力量は Fig. 8 に示すように、塩化物イオン濃度に対して直線的に増加した。これは、陰イオン交換膜を通じたイオンの輸送において塩化物イオンがホウ酸イオンと競合するためであると考えられる。

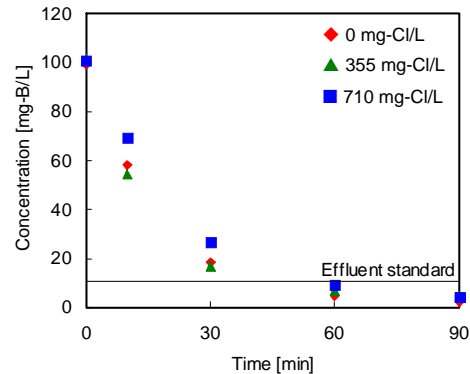


Fig. 7: Effect of chloride ion on boron removal. Initial B concentration 100 mg-B/L, initial pH 9.2, applied voltage 15 V.

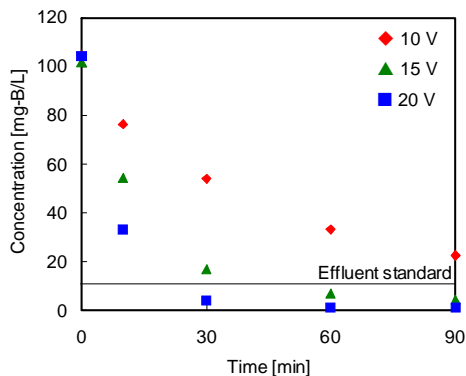


Fig. 6: Effect of applied voltage on boron removal. Initial B concentration 100 mg-B/L, initial pH 9.2

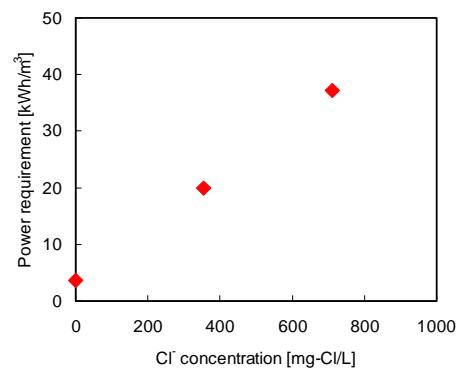


Fig. 8: Effect of chloride ion concentration on power requirement.

## 6. プロセスの評価

### 6.1. プロセス計算の仮定

50 m<sup>3</sup>/day の規模でホウ素含有排水を排出する小規模事業所に BMED 法によるホウ素除去技術を導入することを想定し、排水処理コストの計算を行った。プロセス計算における電気透析装置のホウ素除去速度や所要電力量はホウ素除去実験で得たデータを使用し、装置の規模が変化しても影響を受けないものと仮定した。コスト計算に用いた排水の性状を Table 2 にまとめた。

Table 2: Input data for cost estimation.

Effluent quality	
Discharge amount	50 m <sup>3</sup> /day
Boron concentration	100 mg-B/L
Cl <sup>-</sup> concentration	0~710mg-Cl/L
Initial pH	2.4~12.2
Plant operation	
	24 h/day, 300 day/year

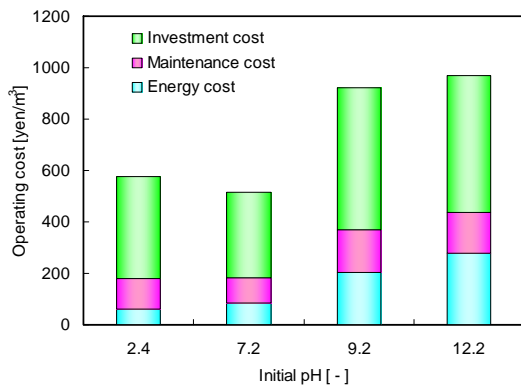


Fig. 9: Effect of initial pH on total operation cost.

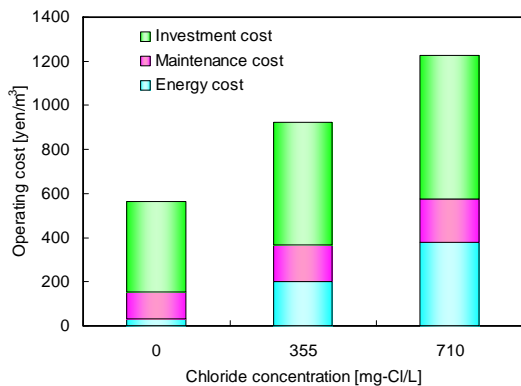


Fig. 10: Effect of chloride ion concentration on total operation cost.

### 6.2. プロセス計算の結果

ホウ素含有排水中のホウ素を排水基準以下まで除去するための処理コストは、最も低い pH 7.2 で 575 円/m<sup>3</sup>、最も高い pH 12.2 で 968 円/m<sup>3</sup>となった (Fig. 9)。また、処理コストは塩化物イオン濃度とともに増加し、710 mg-Cl/L での処理コストは 1,226 円/m<sup>3</sup>であった (Fig. 10)。

排水の pH 上昇や共存陰イオンである塩化物イオン濃度の上昇は、いずれも流れる電流に占めるホウ酸イオンの割合を低下させるため、所要電力量が大きくなり運転コストを増加させる。処理コストのうち 50~70% が装置コストとなっている。

### 6.3. 既存技術との比較

既存技術の処理コストは、凝集沈殿法で 908 円/m<sup>3</sup> (装置費, 汚泥処理費除く) [7], キレート樹脂法で 465 円/m<sup>3</sup> (装置費, 樹脂再生費除く) [8] であることが報告されている。計算結果と比較すると、BMED 法による処理コストはこれらの技術に比べて同程度かそれ以下であり、本技術が既存技術にコスト面で対抗しうることが示された。

## 7. 結論

本研究では、バイポーラ膜を用いた電気透析法による新規なホウ素除去技術を提案した。また、開発したプロセスで実際にホウ素除去実験を行い、供給する溶液の性状や運転条件がホウ素除去性能に及ぼす影響を明らかにした。さらに、実験結果プロセス計算を行った結果、提案したプロセスが既存技術と比較してコストの観点から遜色ない技術であることを明らかにした。

## References

- [1] World Health Organization, Boron in drinking water, (1998).
- [2] N. Ozturk *et al.*, *Journal of Hazardous Materials*, **B127** (2005)
- [3] S. Sahin *et al.*, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **69** (1996).
- [4] L. Melnyk *et al.*, *Desalination*, **185** (2005).
- [5] N. Kabay *et al.*, *Desalination*, **223**, (2008).
- [6] H. Strathmann, *Ion-exchange membrane and separation process*, Elsevier (2004).
- [7] 環境省. 平成 18 年度環境技術実証モデル事業報告書 (2007).
- [8] 環境省. 平成 17 年度 環境技術実証モデル事業報告書 (2006).