

強化される排水基準への対応「スミキレート®」

小野 徳仁 (おの・なるひと)

住化ケムテックス(株) イオン交換樹脂グループ 部長

はじめに

水質汚濁防止法における排水基準に規定される物質は、人の健康に係わる被害を生ずる恐れのある物質の項目(健康項目)と水の汚染状態を示す項目(生活環境項目)があり、人の健康、生活環境保護の為、排水基準が定められています。

ここ数年、人の健康被害の恐れとより良い生活環境の確保の為、排水基準が強化されております。

水質汚濁防止法第3条第1項の規定に基づき、全国すべての水域の特定事業場に適用される一律排水基準が強化されており、例えば、カドミウム及びその化合物は、一部業種を除き昨年12月より0.03mg/ℓという厳しい排水基準が適用され、来年12月からは全業種で適用予定になっています。他にも亜鉛は平成33年12月10日まで暫定排水基準値5mg/ℓが適用されますが、それ以降、排水基準は2mg/ℓになる予定です。

金属イオン以外でも1,4-ジオキサン、窒素含有量、リン含有量、ほう素及びその化合物、ふっ素及びその化合物、アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物、硝酸化合物などに暫定排水基準が適用されており、今年または来年中には暫定期間が終了する予定となっています。

中でも、ほう素及びその化合物は、平成31年6月30日まで適用される暫定排水基準30-500mg/ℓ(業種によって異なる)の後は、海域以外で10mg/ℓ、海域で230mg/ℓという厳しい排水基準が適用される予定となっています。

このように年々厳しくなる排水基準へ対応できる技術の確保が求められています。

今回、①低濃度排水からのカドミウム回収と②ほう素及びその化合物の除去処理に関する技術をご紹介します。

1. キレート樹脂の種類

市販されている代表的なキレート樹脂を表1に示します。

表1 市販のキレート樹脂の官能基と用途

	官 能 基	用 途
1	イミノジ酢酸	重金属除去
2	アミノリン酸	アルカリ土類金属回収 レアメタル回収
3	ジチオカルバミン酸	貴金属回収
4	Nメチルグルカミン	ほう酸化合物除去 半金属元素化合物回収
5	チオール	貴金属、水銀除去
6	ポリアミン	過塩素酸、セレンなど
7	アミノカルボン酸	重金属除去
8	アミドオキシム	貴金属、レアメタル
9	その他	クロム(VI)、ヒ素

この中でも最もよく使用されるものがイミノジ酢酸系キレート樹脂になります。イミノジ酢酸系キレート樹脂は、重金属イオンの補足能力が高く、多くの排水処理、回収施設で使用されています。

その吸着選択性は以下の通りです。

吸着選択性

高い Cu > Ni > Zn > Co > Cd > Fe
> Mn > Ca > Mg > Na 低い

次いで、アミノリン酸系キレート樹脂が使用されています。排水処理を含め、アルカリ土類金属、レアメタルの回収など広く使用されています。

吸着選択性

高い Fe, In, Sb > Cu, AL > Cd
> Ni, Zn > Ca > Mg > Na 低い
ホウ素はほう酸として、N-メチルグルカミン系キ

レート樹脂で吸着回収されます。

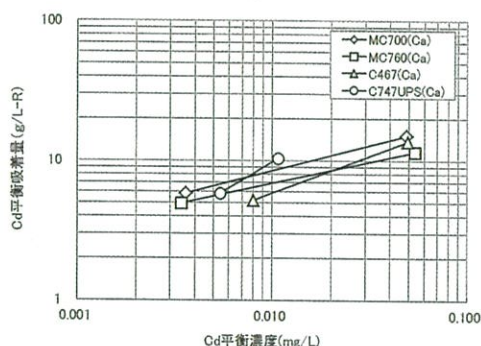
N-メチルグルカミン系キレート樹脂は、ほう酸以外にも半金属元素化合物であるセレン酸、ヒ酸、ゲルマニウム酸などとキレート形成し、吸着します。

2. 低濃度排水からのカドミウム回収について

近年、排水規制が厳しくなり、一部地域の地下水に含有するカドミウム濃度は、排水規制値より高い現象が見られるようになってきました。例えば、工場の冷却水用に汲み上げた地下水中に含まれるカドミウム濃度が排水規制値よりも高くなり、冷却水に用いた地下水中に含まれるカドミウムを処理しなければならない場合もあります。今回、低濃度のカドミウムの吸着処理について検討を行った結果を記載します。

2.1 カドミウムの吸着（吸着等温線）

図1にイミノジ酢酸型キレート樹脂MC700(Ca)、MC760(Ca)とアミノリン酸型キレート樹脂C467(Ca)、C747UPS(Ca)のカドミウム吸着等温線を示します。イミノジ酢酸系の方が低濃度での除去性が優れていることが判ります。



<試験条件>
吸着方式：バッチ式 振とう：16時間 温度：25℃
溶液：Cd：1.06mg/ℓ 100ml 樹脂量：0.003ml～0.5ml

図1 カドミウムの吸着等温線

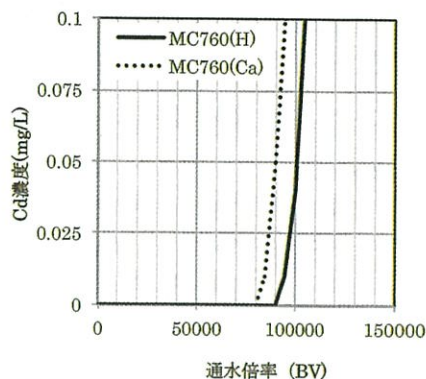
2.2 カドミウムの吸着（カラム通液）

吸着性の優れているMC760を用いて、H型とCa型でのカラム吸着試験結果を図2に示します。

H型の方がCa型より吸着量が多いことを示しています。これはイミノジ酢酸型キレート樹脂の選択係数の違いに起因していると思われ、選択係数の差が大きいH型のCd吸着量が多くなったと推察します。

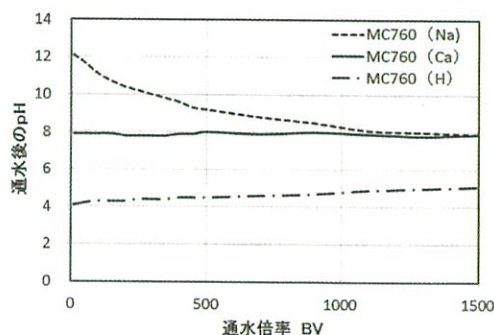
2.3 イオン型によるpH変動

イミノジ酢酸型キレート樹脂の塩型の違い（Na型、H



<試験条件>
吸着方式：カラム吸着（カラム径：9mmφ）
溶液：水道水 + Cd：0.50mg/ℓ（検出限界0.01ppm）
樹脂量：10ml 通水速度：SV=20

図2 カドミウムの破過曲線



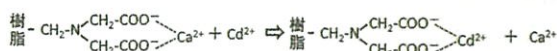
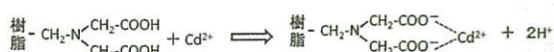
<試験条件>
吸着方式：カラム吸着（カラム径：9mmφ）
溶液：水道水 + Cd：0.25mg/ℓ
樹脂量：10ml 通水速度：SV=20

図3 カラム通液後のpH変化

型そしてCa型)での処理水のpH変化を図3に示します。

Na型、H型樹脂は吸着速度や吸着量の面で優れていますが、その処理水はアルカリ性や酸性に偏り、pHが排水規制範囲を超えることがあります。これに対してCa型は吸着量が若干少なくなりますが、処理水のpHが排水規制内に収まるため、処理水のpHを調整する必要がありません。そのためCa型樹脂を使用すると排水処理設備が簡素でコンパクトなものとなり、建設コストも削減することが可能となります。

樹脂（H型／Ca型）とCdの反応式

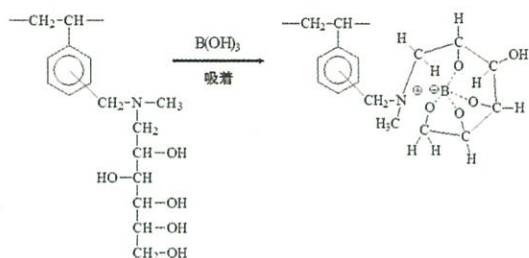


H型はCdなど金属イオンが付くと水素イオン(H⁺)が発生し、処理液を酸性にします。

3. 排水中からホウ酸回収について

3.1 基本物性

ホウ酸の回収には、N⁻メチルグルカミン系キレート樹脂(スミキレート MC105)が用いられており、下記のようにキレート形成し吸着します。



N⁻メチルグルカミン系キレート樹脂の外観はどのメーカーも同じで見分けが付きませんが、スミキレート MC105は表2に示しますように高い交換容量を保有しています。スミキレート MC105の吸着量は、一般的な他社品の約2倍になっています。

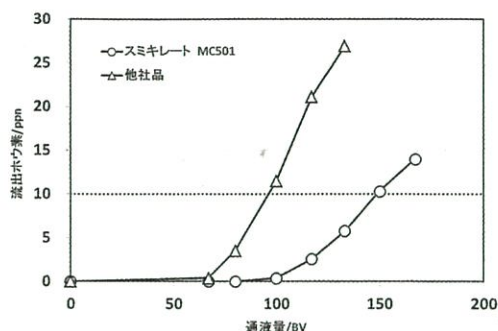
表2 スミキレート MC105の基本物性

項目	スミキレート MC105	他社品
粒度(Vol.%)		
+1180 μm	0.3	0.0
+840 μm	9.7	0.2
+590 μm	47.9	45.5
+420 μm	37.1	50.2
+297 μm	4.7	3.9
-297 μm	0.3	0.2
有効径	mm	0.5
均一係数	1.44	1.30
交換容量		
eq/L-R	1.6	0.8
g-B/L-R*	5.0	2.4
見掛け密度	g/L-R	730
含水率	%	50
膨潤収縮	% OH⇒Cl	25

*: 30ppm-B模擬液を用いたBTP(10ppm)での吸着量

3.2 ホウ酸の吸着特性

模擬液を用いてホウ酸の吸着試験を行った結果を図4に示します。他社品は約60BVからホウ酸のリークが始まり、約100BVで排水基準である10ppmを超えます。スミキレート MC105は約100BVよりリークが始まり、約150BVで10ppmを超えています。排水基準値である10ppmを超えた地点での他社品の吸着量を計算すると2.7g-B/L-樹脂になります。同様にスミキレート MC105の吸着量は4.2g-B/L-樹脂になり、他社品の約1.6倍の吸着量を示しています。



<試験条件>

吸着方式: カラム吸着 (カラム径: 9mm φ)

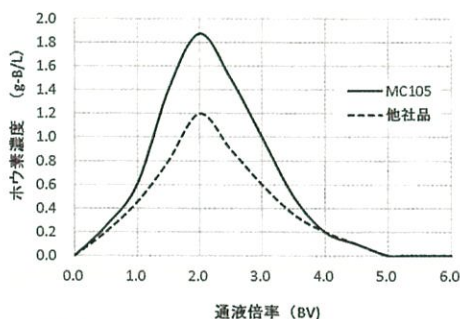
模擬液: 純水 + ホウ酸: 30mg / ℓ

樹脂量: 10ml 通水速度: SV=10

図4 ホウ酸の破過曲線

3.3 ホウ酸の溶離特性

塩酸による溶離曲線を図5に示します。スミキレート MC105および他社品溶離ピークは2.0BVでしたが、より吸着量の多いMC105の方がホウ酸濃度で約1.5倍高く、高濃度に濃縮できることが判ります。吸着したホウ酸をほぼ完全に溶離する為には、溶離液が5BV必要であることが判りますが、4BVでもほぼ溶離しており、工業的には4BVで十分と推測されます。



<試験条件>

吸着方式: カラム吸着 (カラム径: 9mm φ)

溶液: 水道水 + ホウ酸: 30mg / ℓ

樹脂量: 10ml (3-2のB吸着樹脂)

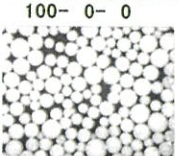
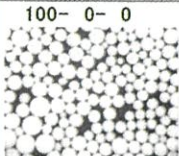
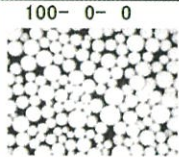
溶離液: 2N-HCL 水溶液 SV=5

図5 ホウ酸の溶離曲線

3.4 スミキレート MC105の化学的強度

化学的強度としてオスモティックショック強度を測定し表3に示します。イミノジ酢酸系、アミノリン酸系キレート樹脂であれば、200サイクルで数%から数十%の破砕が生じますが、グルカミン系 MC105は割れないことから、非常に強い化学的強度を有しており、繰返し再生、再利用が可能であることが判ります。

表3 スミキレート MC105 のオスモティックショック強度

サイクル数 (回)	完球-割れ-破砕 (%)
0	100- 0- 0 
100	100- 0- 0 
200	100- 0- 0 

<試験条件>
1サイクル:20分(各工程5分)
通水速度:SV=100
サイクル:1.3N-H₂SO₄⇒純水
⇒3.5-NaOH⇒純水
樹脂量:10ml
樹脂型:フリー型

おわりに

現在も環境と人への影響を考慮し、排水規制は厳しくなっており、微量な重金属イオンなどの流出は許されなくなっている社会において、重金属、レアメタルの除去、回収、リサイクルを可能とするスミキレートを選定候補として一考頂ければ幸甚です。

イオン化合物の除去技術を皆さんと考え、新しい技術、製品を世界に提供し続けます。

[問合せ]

住化ケムテックス㈱

染料・化成品事業部 イオン交換樹脂 G

TEL:06-6466-5144 (大阪本社)

03-6837-9063 (東京支店)

スマートエンジニアリング TOKYO 2018

第1回 省エネ・創エネ技術推進展

本催しは、工場・プラントと社会インフラの環境対策、省エネ化、IT化の推進を支援する総合エンジニアリングの展示会です。

2014年度まで開催されていた「グリーン・イノベーション EXPO」の内容をブラッシュアップし、2016年度にプロセス産業を含む製造業全体に向けた各種技術を集めた展示会「スマートエンジニアリング TOKYO」として初開催いたしました。

2018年度は開催を7月に移動し、生産設備と社会資本の長寿命化・スマート化を推進する合同展として、メンテナンス・レジリエンス TOKYO、生産システム見える化展、猛暑対策展、文教と公共の施設フェアと同時開催いたします。

概要

日時: 2018年7月18日(水)～20日(金) 10:00～17:00

会場: 東京ビッグサイト 東ホール(東京国際展示場)

主催: 公益社団法人化学工学会・一般社団法人日本能率協会

来場者数: 45,000名(予定)

来場対象者: 産業機械・機械部品、化学・精密機械・部品、繊維・紙・パルプ・ゴム、土木・建設、情報通信・IT、サービス(検査・メンテナンス)、エンジニアリング、電力・ガス、公共団体・大学・研究機関

入場料: 無料,3,000円(税込)

※招待状持参者、事前登録者、官庁・地方公共団体、学生は登録無料

展示構成: ・企業・団体発表一般展示コーナー・自動車技術会の企画展示コーナー

お問合せ

一般社団法人日本能率協会

スマートエンジニアリング TOKYO 事務局

(7月展 展示会事務局) 来場者ヘルプデスク

9:30～18:00(土日祝は除く)

TEL:03-6809-2707 E-mail:helpdesk@k3c.co.jp