

ハイドロタルサイト様化合物を用いた地熱水からのホウ素除去

和嶋隆昌^{*1}, 池上康之^{*2}

Removal of B from Geothermal Water using Hydrotalcite-like Compound

Takaaki WAJIMA^{*1}, and Yasuyuki Ikegami^{*2}

^{*1} Akita Univ., Faculty of Engineering and Resource Science
1-1, Tegata-gakuen-cho, Akita, 010-8502 Japan

^{*1} Saga Univ., Inst. of Ocean Energy
1-48, Kubara, Yamashiro-cho, Imari, Saga, 849-4256 Japan

At geothermal plant, the geothermal water after separator contains high level of B over Japanese effluent standard level. In order to establish the effective utilization system for geothermal resources, we tried to remove B from geothermal water using hydrotalcite-like compound. The treatment of geothermal water with hydrotalcite could remove B in geothermal water, and changed pH of solution to alkaline. Calcined hydrotalcite indicated more effective removal of B than non-calcined hydrotalcite, and could remove not only B but also other anions in geothermal water, such as silica, As, F, Cl and SO_4^{2-} .

Key Words: B Removal, Hydrotalcite, Calcined Hydrotalcite, Geothermal Water, Effective Utilization

1. 緒 言

21世紀に入り、地球環境問題およびエネルギー問題が深刻な課題となっており、クリーンな新エネルギーの開発が求められている。その中で、海洋温度差発電や地熱発電は、海洋国であり火山国である日本において、再生可能なエネルギーとして注目されている⁽¹⁾。

地熱発電では、発電に用いる蒸気と共に高温の地熱水が多量に湧出している。湧出したほとんどの地熱水は、還元井より地下に還元されているが、近年、自然エネルギーの効率的な総合利用システムの構築を目指し、地熱水を地元の温泉・温水プール・温室の暖房などに使うことでローカルエネルギーとして利用する試みが行われている⁽²⁾。しかし、地熱水には、シリカスケールを発生させるシリカをはじめ、砒素、フッ素、ホウ素などが含まれており、地熱水の有効利用における障害となっている。

ホウ素は、植物の生育にとって必須元素である反面、葉の黄化症状や壊死はなど過剰障害を生じやすいことが知られている⁽³⁾。また、ホウ素が魚類の一部

やラットに胎児・幼生期の成長阻害を引き起こすことが確認されている⁽⁴⁾。我が国では、1999年2月に陸水域についてのみホウ素の水質環境基準(1.0 mg/L)が設定された。また、2001年7月には排水基準として、陸水域では環境基準の10倍に当たる10 mg/L、海域では230 mg/Lが設定された。地熱水中にはホウ素が高濃度で含まれており、その利用のためにはホウ素除去を行う必要がある。

ホウ素は、水中では未解離のホウ酸(H_3BO_3)あるいはホウ酸イオン($\text{B}(\text{OH})_4^-$)として存在する。ホウ素の捕集方法としては凝集沈殿法、溶媒抽出法、イオン交換樹脂法、キレート樹脂法、逆浸透法、蒸発処理法およびそれらを組み合わせた方法が開発されている⁽⁵⁾⁻⁽¹⁰⁾。しかしながら、これらの方法は、高温であり、多くの不純物を含む地熱水の処理には不向きな場合が多く、また、装置の導入資金、設置スペースおよび処理コストなどの点で困難である場合が多い。

数少ない無機陰イオン交換体として、ハイドロタルサイトが挙げられる⁽¹¹⁾。ハイドロタルサイトは、組成式 $[\text{Mg}^{2+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{CO}_3^{2-}_{x/2} \cdot \text{mH}_2\text{O}]^x$ ($0.20 < x < 0.33$)で表される層状複水酸化物の一種である。その陰イオン交換能を利用するため、廃棄物からの合成やその特性を用いた水溶液中の有害陰イオン種の除去などに関する研究が多くなされており⁽¹²⁾⁻⁽¹⁵⁾、水溶液中のホウ素の除去が可能であることも報告されている⁽¹⁶⁾。しかしな

*原稿受付 2008年02月29日

^{*1} 秋田大学工学資源学部環境物質工学科
(〒010-8502 秋田市手形学園町 1-1)

E-mail: wajima@gipc.akita-u.ac.jp

がら、地熱水のように他の共存イオンを多く含む溶液中での検討はなされていない。無機イオン交換体であるため、従来の有機物系イオン交換体に比べて耐久性・耐熱性に優れたハイドロタルサイトを用いて、陰イオンとして存在する地熱水中のホウ素を除去できれば、地熱水の効率的な熱利用・熱輸送のみならず、地熱水の利用範囲のさらなる拡大が期待される。

そこで、本研究では、地熱資源の有効利用システムの構築を目指し、ハイドロタルサイトを用いた地熱水中からのホウ素の除去について基礎的な検討を行った。

2. 試料および実験方法

2.1 試料 本研究で用いた地熱水は、秋田県澄川地熱発電プラントの C 基地の生産井より採水したものであり、採水時の温度は約 100 で pH は 7.5 である。本研究では、採水した後、常温・常圧で十分な時間静置した地熱水を用いた。なお、静置後の地熱水における沈殿生成は観察されなかった。地熱水的主要含有元素濃度を Table 1 に示す。シリカが 719 mg/L と高濃度に含まれており、As が 15 mg/L と排水基準以上含まれている。その他に、B (268 mg/L)、Na (460 mg/L)、K (72 mg/L)、Ca (3.3 mg/L)、F (7.6 mg/L)、Cl (596 mg/L)、 SO_4^{2-} (88 mg/L) が含まれている。

Table 1 Chemical compositions of geothermal water, HT-treated water and CHT-treated water.

	Geothermal water	HT-treated water	CHT-treated water
Si	336	5	2
As	15	0	0
B	268	216	20
Na	460	449	455
Ca	3.3	2.4	1.0
F	7.6	1.4	0.0
Cl	596	224	0
SO_4^{2-}	88	9	4

Unit: mg/L

2.2 ハイドロタルサイトの合成方法 本研究では、ホウ素除去にハイドロタルサイト（以下、HT）および HT を焼成して得られる焼成ハイドロタルサイト（以下、CHT）を用いた。HT および CHT は以下の方法で合成した。 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （特級試薬、和光純薬）24.89 g と AlCl_3 （特級試薬、和光純薬）5.44 g をそれぞれ蒸留水 200 mL に加え、スターラーにより攪拌溶解し、0.6 M MgCl_2 溶液と 0.2 M AlCl_3 溶液を調整した。攪拌溶解後、これら 2 つの溶液を攪拌混合することで Mg/Al 混合溶液 400 mL を得た。 Na_2CO_3 （特級試

薬、和光純薬）3.195 g を蒸留水 200 mL に加え、スターラーにより攪拌溶解し、0.15 M Na_2CO_3 溶液を調整した。攪拌下にある 0.15 M Na_2CO_3 溶液に Mg/Al 混合溶液を一定流量で滴下し、懸濁液を得た。なお、攪拌中、反応溶液に NaOH 溶液を滴下し、pH を 10.5 に調整した。 Mg/Al 混合溶液を全量添加後、混合溶液を 2 日間攪拌し、得られた白色沈殿物を吸引濾過によって固液分離した。得られた沈殿物は 60 で 1 晩乾燥させ、その後、乳鉢で粉碎し水洗を行い、60 で再び 1 晩の乾燥を行い、HT を得た。得られた HT の一部を電気炉（MPN-50P, SHIMADZU）を用いて 500 で 3 時間加熱することにより、CHT を得た。

2.3 実験方法

2.3.1 添加量のホウ素除去への影響 地熱水 10 mL に HT および CHT をそれぞれ 0.002, 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 g 添加し（以下、それぞれ、0.2, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 30 g/L と記す）、往復振盪器により 24 時間振盪を行った。振盪終了後、濾過により濾液を得た。濾液の pH を pH メータ（MA-130, METTLAR TOLEDO）で測定し、ホウ素濃度を ICP-AES（ICPS-7500, SHIMADZU）で測定した。

2.3.2 臭化物イオン除去の経時変化 HT および CHT を地熱水 10 mL に 0.1 g 添加し、往復振盪器により所定時間振盪を行った。振盪後、濾過し、濾液を得た。得られた濾液の pH およびホウ素濃度を pH メーターおよび ICP-AES で測定した。

2.3.3 処理水の組成 HT および CHT を地熱水 10 mL にそれぞれ 0.1 g 添加し、24 時間振盪を行った。振盪後、濾過し、得られた濾液を HT 処理水、CHT 処理水とした。地熱水、HT 処理水、CHT 処理水の Si, As, B 濃度は ICP-AES で、Na, Ca, F, Cl, SO_4^{2-} をイオンクロマトグラフで測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 添加量とホウ素除去挙動 HT および CHT の添加量を変えた場合の処理溶液の pH 変化を Fig. 1 に、地熱水中のホウ素の濃度変化を Fig. 2 に示す。

pH の値は、HT, CHT とともに添加により上昇した。HT は、添加量を増加しても、pH 8 前後でほぼ一定の値を示すのに対し、CHT は、添加量 20 g/L まで上昇を示し、pH 12 付近まで上昇した。HT は炭酸型で弱アルカリ性の性質であるため、pH 8 前後まで上昇するが⁽⁷⁾、CHT は陰イオンを固定し OH を放出する特徴を有する

ため、pH が急激に高アルカリ側に増加するものと考えられる⁽¹⁴⁾。

処理水中のホウ素濃度は、HT を添加した場合、添加量の増加とともに減少し、30 g/Lの添加で約 10 %除去された。一方で、CHT を添加した場合、HT に比べてホウ素濃度が大きく減少しており、30 g/L の添加で約 90%除去された。

これらのことより、HT よりも CHT として地熱水処理に用いる方が、ホウ素の除去には効果的であると考えられる。

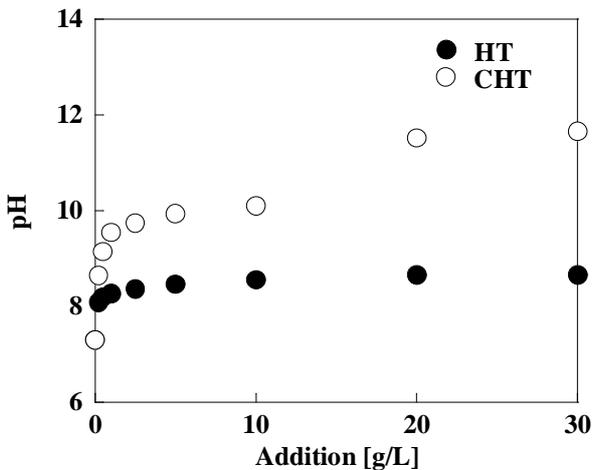


Fig. 1 pH of geothermal water treated with various amount of HT and CHT.

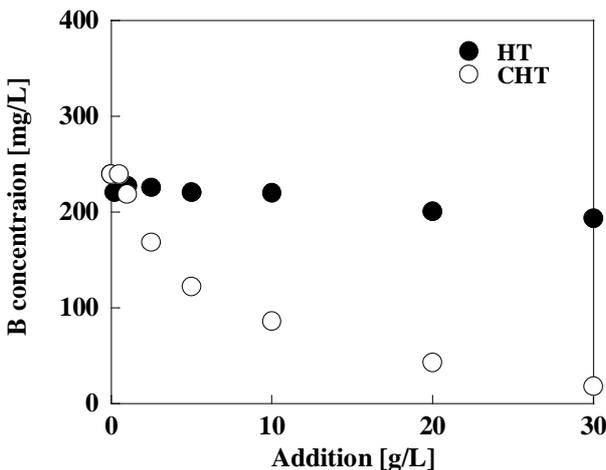


Fig. 2 B concentration in geothermal water treated with various amount of HT and CHT.

3・2 ホウ素除去の経時変化 HT および CHT を固液比 10 g/L で添加し、試料溶液の pH の経時変化と、ホウ素濃度の変化を調べた。Fig. 3 に pH の変化を、Fig. 4 にホウ素濃度の変化を示す。

pH の値は、添加直後、HT は pH 8.5、CHT では pH 10 まで急激に上昇し、一定の値を示した。

地熱水中のホウ素濃度の経時変化は、HT を添加した場合は、添加後 1 時間まで減少し、その後、ほぼ一定になるのに対し、CHT を添加した場合は、添加後、減少し続けた。

これらのことより、HT のホウ素除去能は飽和しているが、CHT の除去能は飽和に達していないと考えられる。

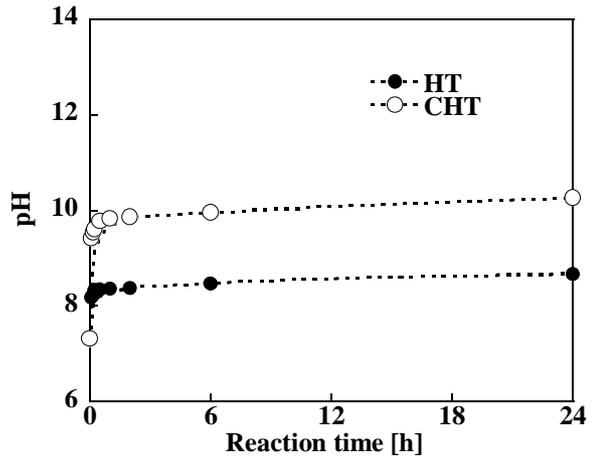


Fig. 3 pH of geothermal water with 10 g/L addition of HT and CHT during the treatment.

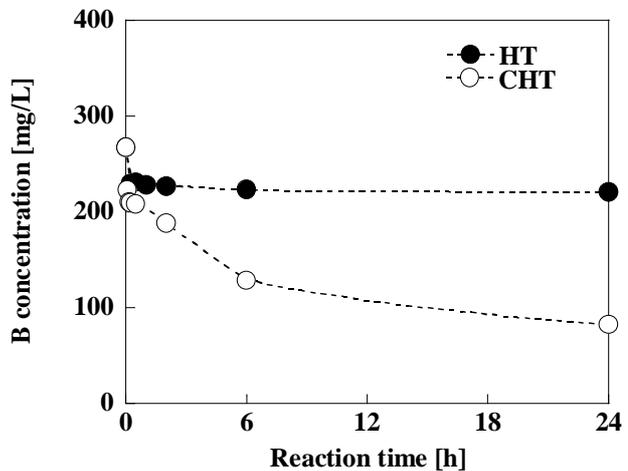


Fig. 4 B concentration of geothermal water with 10 g/L addition of HT and CHT during the treatment.

HT および CHT を 10 g/L 添加し、24 時間処理した HT 処理水、CHT 処理水の化学組成を Table 1 に示す。ホウ素濃度は、CHT 処理水が HT 処理水の 1/10 になっており大きく減少していた。ホウ素以外の溶存物でシリカ、砒素、フッ素に関しては、HT および CHT どちらの処理においても、問題のない水準ま

で減少した。また、陰イオンである $\text{Cl}, \text{SO}_4^{2-}$ は減少しているのに対し、陽イオンである Na, Ca はほとんどかわらなかった。

HTの陰イオン交換は、電荷密度が高いイオンが取り込まれやすく、大きさが同じであれば価数が高いイオンが、価数が同じであればイオン径の小さなイオンが取り込まれやすい⁽¹⁵⁾。そのため、一価の陰イオンでは、 $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ 、二価の陰イオンでは、 $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$ となる⁽¹¹⁾。本実験で使用したHTは炭酸型であり、一価で存在するホウ酸イオン($\text{B}(\text{OH})_4^-$)より親和性が高い CO_3^{2-} を含んでおり、また、地熱水中にも $\text{SO}_4^{2-}, \text{F}^-, \text{Cl}^-$ などホウ素より親和性の高いイオンが含まれているため、ホウ素の減少量が少ないと考えられる。一方で、CHTの場合、水と水溶液中の陰イオンを取り込みHTの構造に再生するインターカレーションにより除去を行う⁽¹⁵⁾。そのため、水と共にホウ酸イオン($\text{B}(\text{OH})_4^-$)を含めた他のイオンを大量に取り込み再生するため、ホウ素とともに他の陰イオンの減少が大きく、また、その際に OH^- を放出し、溶液を強アルカリ性にすると考えられる。

これらのことより、HTによる CO_3^{2-} とのイオン交換反応によるホウ素の除去効果は少ないが、CHTによる再構築反応によりホウ素が効率的に除去できると考えられる。

4. 結語

無機陰イオン交換体として知られているハイドロタルサイト様化合物を用いて、地熱発電所における地熱排水からホウ素の除去を検討した。

結果、HTでは除去効果が少なかったが、HTを焼成したCHTでは、高いホウ素の除去効果が得られた。また、CHTでは、他のシリカ、砒素などの有害成分も除去できた。無機物質であるCHTは高温である地熱水の処理において、有効な手段であると考えられる。

参考文献

- (1) 池上康之, 新しい海洋温度差発電の現状と展望, *ECO INDUSTRY*, Vol.10, No.2, (2005), p. 7-16.
- (2) 岡田秀彦, 多田朋広, 千葉晶彦, 中澤廣, 三橋和成, 小原健司, 地熱水の無害化 砒素の除去, *低温工学*, Vol. 37, No. 7, (2002), p. 331-337.
- (3) 植物栄養土壌肥料大事典編集委員会, 植物栄養土壌肥料大事典, 養賢堂, (1984), pp. 123-125.
- (4) IPCS, Environmental Health Criteria, 204 Boron, WHO, Geneva, (1998)
- (5) 朝田裕之, フッ素とホウ素の処理技術, 環境技術, 29, (2000), pp. 33-39.
- (6) Choi, W. W. and Chen, K. Y., Evaluation of boron removal by adsorption on solids, *Environ. Sci. Technol.*, 13, (1979), pp. 189-196.
- (7) 甲斐田泰彦, 犬養吉成, 安田誠二, 山下武広, 辻勝也, 境正志, 津留壽昭, 糖導入型ポリアリルミンのホウ素吸着特性, *水環境学会誌*, 9, (2002), pp. 547-552.
- (8) 安田誠二, 山内博利, キレート樹脂による天然ガス付随水からのホウ素の回収, *日本化学会誌*, 4, (1987), pp.752-756.
- (9) 恵藤良弘, 朝田裕之, 水質環境基準追加項目の処理技術 フッ素, ホウ素, *環境管理*, 35, (1999), pp. 885-890.
- (10) 恵藤良弘, 新規健康項目に追加されたホウ素の対策, *用水と廃水*, 41, (1999), pp. 53-58.
- (11) Miyata, S., Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clay Clay Miner.*, Vol. 31, No. 4, (1983), p. 305-311.
- (12) 村山憲弘, 山本秀樹, 芝田準次, ハイドロタルサイトの合成とその陰イオン交換特性, *環境資源工学*, Vol. 51, No. 2, (2004), p. 92-98.
- (13) 芝田準次, 村山憲弘, 田辺満昭, 山本秀樹, アルミ再生工程から排出される廃棄物を原料とするハイドロタルサイトの合成と物性評価, *化学工学論文集*, Vol. 31, No. 1, (2005), p. 74-79.
- (14) 亀田和人, 吉岡敏明, 奥脇昭嗣, 海水および焼成ドロマイトを利用するハイドロタルサイトの新規合成プロセスの開発とその排水処理への応用, *化学工業* 10, (2001).
- (15) 日比野俊行, ハイドロタルサイトの環境親和的利用, *粘土科学*, Vol. 42, No.3, (2003), p. 139-143.
- (16) 松方正彦, 山崎淳司, 大野陸浩, 梶本崇, ナノサイズハイドロタルサイト様物質 (NLDH) の低濃度ホウ素除去性能, SCEJ 39th Autumn Meeting, O122 (2007) (CD).
- (17) 芝田準次, 村山憲弘, 中島伸輔, 層状複水酸化物の pH 緩衝作用について, *化学工学論文集*, Vol. 33, No. 3, (2007), pp. 273-277.