

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 若手研究(B)
 研究期間： 2008 ～ 2009
 課題番号： 20760572
 研究課題名 (和文) 水熱鉱化処理による有害排水の無害化処理と再資源化
 研究課題名 (英文) Recovery and detoxification of wastewater by hydrothermal mineralization treatment.

研究代表者

板倉 剛 (ITAKURA TAKESHI)
 名古屋大学・エコトピア科学研究所・特任助教
 研究者番号：20402498

研究成果の概要 (和文)：本研究では難処理性排水の一つに数えられる有害有価オキソアニオン含有排水からの資源回収による無害化の達成を目指し、流通型装置を用いた水溶液中のホウ素の鉱物化について検討した。CaCl₂溶液と塩基性に調整したホウ素含有溶液を混合させながら流通、水熱処理を施すことで、鉱化剤である Ca(OH)₂を連続的に生成、供給することが可能であり、ホウ素含有溶液の連続的な無害化とホウ素の資源回収が可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要 (英文)： Flow-type hydrothermal treatments were investigated in order to accomplish detoxification and mineralization of boron resource from aqueous media which containing borate ion. Flow-type treatment by using CaCl₂ aqueous solution as supply source of Ca and boron-containing aqueous solution, which adjusted at alkali condition, could continuously mineralize boron resource and detoxify the aqueous solution.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学 ・ リサイクル工学

キーワード：水熱鉱化処理 排水 無害化 資源回収

1. 研究開始当初の背景

半導体、ガラス、めっき産業などの先端材料製造工程から排出される各種工業排水には、

人体へ悪影響を及ぼすホウ酸イオンなどを初めとする無機オキソ酸が含まれていることが多い。特に、ホウ素、フッ素については

水質汚濁防止法の厳正化によって新たに規制が設けられ、新規除去法の開発が急務となっている。申請者はこれまでに、ホウ酸イオンやクロム酸イオンなどの、非常に安定な形態で水溶液中に存在するオキソアニオンを、自然界において起こる鉱物生成機構を模倣することで沈澱除去できることを明らかにしてきた(水熱鉱化排水処理法)。本研究課題では、適用可能なイオン種の拡大、流通系の水熱鉱化処理の確立を主目的として検討した。

2. 研究の目的

本研究の目的として、水熱鉱化排水処理法をより発展させるため、以下の4点を挙げた。

- (1) 鉱物生成に及ぼす温度および圧力の影響
- (2) イオン液体などに代表される複合イオン種の処理
- (3) 反応速度論的解析
- (4) 流通型処理装置の開発

3. 研究の方法

(1) 実験には、テフロン内張の耐圧容器にモデル排水と鉱化剤を封入し、 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ に調整した乾燥機に静置することで水熱鉱化処理を施した。所定の時間が経過した後、室温にて1h冷却後、固液分離を行った。

(2) 反応速度の測定および流通型処理に関する実験には、図1に示すような水熱処理装置を作成、利用した。本処理装置は、水熱鉱化処理を施しながら試料溶液のリアクターへの導入が可能となっており、それと同時にサンプルリング官から水熱条件下にある水溶液を、固液分離を行いながら取り出すことができる。従って、擬似的な流通型処理と、反応速度論的な情報を同時に得ることができる。

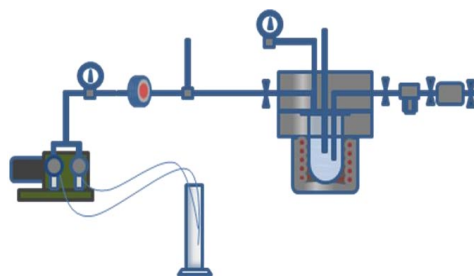
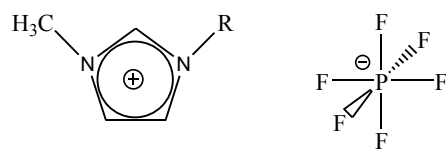


図1 疑似通液型水熱処理装置

4. 研究成果

(1) 水熱鉱化処理のイオン液体への応用



1-butyl-3-methyl-imidazolium Hexafluorophosphate

図2 イオン液体の構造 (BMI-PF₆)

図2に示すような、ホウ素やフッ素、リンなどの有害元素を含むイオン液体の分解と無機有害成分の沈澱除去を検討した。この結果、水熱処理による複合イオン種(PF₆⁻、BF₄⁻など)の分解を迅速に起こすことができ、同時に生成したホウ酸、フッ化物、リン酸各イオン種をそれぞれ鉱物として沈澱、回収可能であることが明らかとなった。また、水熱鉱化処理の前段にTiO₂光触媒による有機成分の分解処理を実施することで、イオン液体を含む水溶液を完全に無害化、有価成分を鉱物として回収できることが明らかとなった。従って、今後使用量の拡大に伴い懸念される、イオン液体の廃棄処理法およびその資源回収法の一つとして、水熱鉱化処理を挙げることができる。水熱鉱化処理は、水への溶解反応において負のエンタルピー変化を持つイオン種全般において適用可能であり、その適用可能範囲を広げることができた。

(2) 反応速度論的な解析と流通型処理装置の

開発

図1に示した実験装置を用い、イオン交換水に鉍化剤として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加後、その温度を 150°C に設定し、ホウ素を 500 mg/L 含有するモデル排水を導入、これと同時に導入した液量と同流速でサンプリング官から試料溶液を回収した。回収液中に含まれるホウ素濃度を図3に示す。図中の白抜きシンボルは、鉍化剤を添加しなかった場合に予想されるホウ素濃度の変化を示し、黒抜きのシンボルは試料溶液中に含まれていたホウ素濃度を示している。ホウ素の鉍化反応は、数秒単位で終了しており、現状での処理装置では速度論的な考察を行うことはできなかった。しかしながら、反応速度が非常に速いことは、流通型処理装置の設計により連続的に排水の処理ができることを意味している。

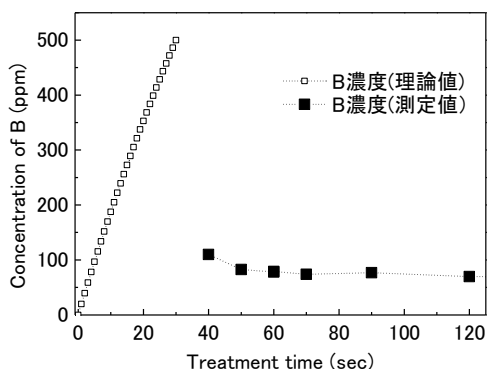


図3 鉍化剤を反応装置に封入後、ホウ素含有モデル排水を導入したときのホウ素濃度の変化

図1に示した実験装置に、さらに溶液導入経路を増設し、2系統のリアクターへの試料溶液の導入経路を持たせた。この装置を用い、 CaCl_2 とホウ素を 500 mg/L 含有するモデル排水のpHを $9.4\sim 13.2$ に調整後、同時に供給し、試料溶液の供給速度と同流速でサンプリング官から水熱鉍化処理後の水溶液をサンプリングし、試料溶液中のホウ素濃度の変化を

測定した。その結果を図4に示す。ホウ素の鉍化反応には塩基性条件が必要であり、鉍化剤として効果が認められたのは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみであることはすでに確認している。これは、図4のpH 9.4のモデル排水を通液した結果からも見て取れ、中性条件下にて CaCl_2 を鉍化剤として導入し、水熱処理を施すことによるホウ素の除去率は非常に低いものであった。しかし、中性の CaCl_2 水溶液と、塩基性のモデル排水を反応容器内において混合することで処理装置を通過した溶液中のホウ素濃度は大幅に低下した。これは、塩基性のモデル排水と CaCl_2 溶液が混合されたことで $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成するとともに、塩基性条件下にて連続的に鉍化反応を起こすことができたためである。この結果は、これまで固体として供給するしかなかった $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を CaCl_2 水溶液として供給が可能となることを意味しており、実用に向けた非常に大きな進歩であると考えている。

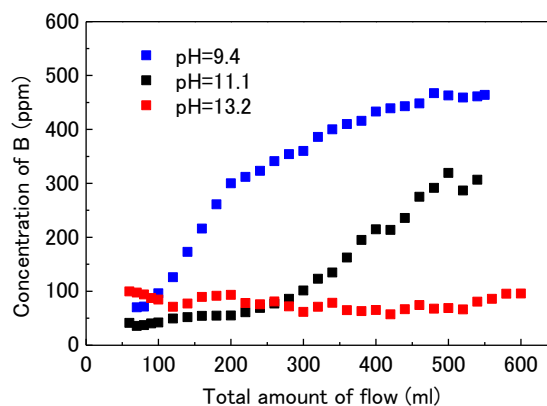


図4 流通型処理におけるpH依存性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① “Phosphorous Mineralization for Resource Recovery from Wastewater Using Hydrothermal Treatment” Takeshi Itakura, Haruki Imaizumi, Ryo Sasai, Hideaki Itoh, J. Ceram. Soc. Jpn., 117 [3] 316-319 (2009). 査

- 読有
- ② “Decomposition and removal of ionic liquid in aqueous solution by hydrothermal and photocatalytic treatment” Takeshi Itakura, Masanori Aoki, Ryo Sasai, Hisao Yoshida, Hideaki Itoh, Environmental Chemistry Letters. 7, [4] 343-345 (2009). 査読有
 - ③ “Precipitation removal and recovery of Cr(VI) from aqueous solution under hydrothermal condition”, Takeshi Itakura, Haruki Imaizumi, Takafumi Sakita, Ryo Sasai, Hideaki Itoh, J. Ceram. Soc. Jpn, 117 [11] 1199-1202 (2009). 査読有
 - ④ “A precipitation method for arsenite ion in aqueous solution as natural mineral by hydrothermal mineralization” Takeshi Itakura, Ryo Sasai, Hideaki Itoh, J. Ceram. Soc. Jpn., 116 [2] 234-238 (2008) 査読有

〔学会発表〕（計 8 件）

- ① 中部経済産業局 シリーズ低炭素革命 III 資源回収技術セミナー「工業排水の無害化と再資源化技術」板倉剛 名古屋大学、(2009.06.17) 招待講演
- ② 日本セラミックス協会春季年会 サテライトプログラム「水熱鉱化処理を用いた有害排水の無害化と再資源化」板倉剛、笹井亮、伊藤秀章、東京理科大学 (2009.03.16) 招待講演
- ③ “Hydrothermal Mineralization Treatment of Hazardous Oxoanions in Wastewater for Resource Recovery” Takeshi Itakura, Haruki Imaizumi, Ryo Sasai, Hideaki Itoh, REWAS08 (Cancun), (2008, 10.13).
- ④ “Chromium and phosphorous recovery from polluted water by hydrothermal mineralization” Takeshi Itakura, Haruki Imaizumi, Ryo Sasai, Hideaki Itoh, Proc. Waste Management 2008 (Granada), (2008, 06.03).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

板倉 剛 (ITAKURA TAKESHI)
名古屋大学・エコトピア科学研究所・
特任助教
研究者番号：20402498