

機関番号：82108  
 研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20550142  
 研究課題名(和文) LDHによる排水からの汚染アニオン回収および排ガス中のCO<sub>2</sub>除去プロセスの開発  
 研究課題名(英文) Recovery of hazardous anions from waste water and removal of CO<sub>2</sub> from exhaust gas by using layered double hydroxides (LDHs)  
 研究代表者  
 井伊 伸夫 (IYI NOBUO)  
 独立行政法人物質・材料研究機構・ナノスケール物質萌芽ラボ・主席研究員  
 研究者番号：50343851

## 研究成果の概要(和文)：

排水の汚染アニオン除去システムを構築するため、LDH(層状複水酸化物)を用いた汚染アニオン吸着・濃縮・脱離プロセス、及び、汚染アニオンの鉱化剤による鉱化プロセスの検討を行い、下記の成果を得た。(1)新規の脱炭酸イオン溶液の開発により、穏和な条件でLDHの脱炭酸イオンを行うことに成功した。これによって吸着剤であるLDHの再生が可能となり、吸着-脱離-再生のサイクルが実現した。(2)消石灰を鉱化剤として使用し、汚染アニオン濃縮溶液の水熱処理することによってホウ素やヒ素について鉱物化が可能となった。また、処理排水のpHの調整により、塩化カルシウム水溶液で連続的な鉱化処理が可能となった。

## 研究成果の概要(英文)：

To establish water-purifying system, we examined the process for absorption/desorption of hazardous anions in waste water by using LDHs (layered double hydroxides) and the process to isolate the desorbed anions by mineralization. The results are: (1) Decarbonation of carbonate-type LDH is important process for using the LDH as reusable absorbents. Decarbonation of carbonate-type LDHs was successfully conducted by using mixed solutions of NaCl-acetate buffer. Adsorption/desorption cycle for water purification using LDH was demonstrated. (2) Hazardous anions were recovered from waste water by hydrothermal treatment by using calcium hydroxide, Ca(OH)<sub>2</sub>, as the mineralization reagent. It was also found that CaCl<sub>2</sub> can be used for mineralization by adjusting the pH of the waste water.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

## 研究分野：材料化学

科研費の分科・細目：複合化学；環境関連化学

キーワード：LDH、脱炭酸、アニオン交換、水熱鉱化、排水処理、層状複水酸化物、鉱化剤

## 1. 研究開始当初の背景

水質汚濁防止法の厳正化によりホウ素、フッ素、硝酸性窒素の排出基準値が新たに設定されたが、現行は高効率な処理法がなく、これらの汚染アニオンの処理が問題となっていた。また、ホウ素、フッ素、硝酸性窒素のよ

うなアニオンだけでなく、セレン、リン、テルルや重金属類(Cr, W, Moなど)のオキソ酸アニオンは全般的に効果的な処理法がないのが実情であった。そのためこれらの有害アニオンの効果的な除去方法の開発が切望されていた。

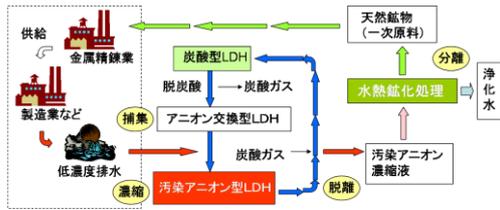


図1. LDHを用いた汚染アニオンを含む排水処理のスキーム

LDH（層状複水酸化物）は、2価・3価金属の水酸化物シートが層状に積み重なり、層間にアニオン（陰イオン）を持つ層状化合物である。本課題では、LDHのアニオン交換能・選択性に注目し、LDHを用い、排水中の汚染アニオンを吸着・濃縮・分離し、鉱物化によって再度、一次原料として使用できる形で回収を行なうとともに、吸着剤であるLDHを再生するシステムを作ることを検討した。有害アニオンの一部は工業用の資源として重要な元素を含んでいるため、工業利用可能な化学形態（例えば鉱石）として分離回収できることは重要である。また、吸着剤の再生は連続化には必須である。

以上より、我々は低濃度汚染排水処理のシステムを構築するには、以下の4つの過程が必要であると考えた（図1）。①排水等に含まれる低濃度汚染物質であるアニオンをLDHの層間に捕集・濃縮する過程、②炭酸イオンによって、LDHを炭酸イオン型に変え、汚染アニオンを脱離・高濃度溶液化する過程、③高濃度化された溶液を鉱化剤で水熱処理して鉱物化し固定・分離する過程、④炭酸イオン型LDHを脱炭酸イオン処理してアニオン交換性LDHを再生し①に戻す過程、である。本課題では、特に研究が遅れていた④と③のプロセスの開発に重点を置いた。

## 2. 研究の目的

LDHのアニオン交換技術および水熱鉱化によるアニオンの固定・分離技術を適用し、排水等に含まれる低濃度の汚染アニオンをLDHによって捕集・濃縮し、鉱物化によって汚染アニオンを再度、一次原料として回収可能な低濃度汚染排水処理のシステムを構築することが本課題の目的である。

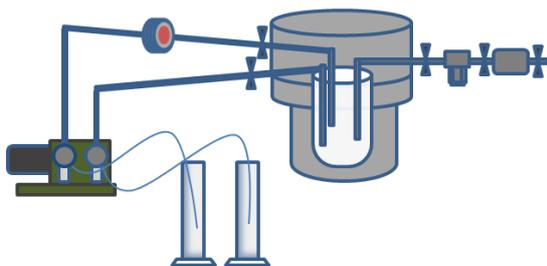


図2. 連続処理用装置。ポンプで耐圧容器に廃水等を投入し、後段のフェイルターで固液分離。

## 3. 研究の方法

本課題で対象とする汚染アニオンは、フッ化物、臭化物、ヨウ化物、ホウ酸、リン酸（I, III, V）、ヒ酸（III, V）、セレン酸（IV, VI）、硫酸、硝酸、シアン化物、クロム酸、モリブデン酸、タングステン酸である。

本課題の排水の汚染アニオン回収は、(1) LDHの脱炭酸・アニオン交換プロセスと(2) 鉱化剤で水熱処理する鉱化プロセスの2つのプロセスから成り立っている。

(1) LDHの脱炭酸・アニオン交換プロセスにおいては、LDHの脱炭酸プロセスの開発およびLDHの形状制御の検討、およびLDHのアニオン交換の検討を行い、pHの変化が少なく取り扱いがより安全な脱炭酸溶液を開発すること、各種LDHのアニオン選択性を明らかにしその序列とメカニズムを明らかにすること、脱炭酸、吸着、脱離操作の連続処理化、などについて詳細に検討した。

(2) 鉱化剤で水熱処理する鉱化プロセスについては、冷却時間の短縮化、もしくは水熱条件下での固液分離、および水熱反応の連続処理化などを検討した。

テフロン内貼り耐圧容器に各イオンを含むモデル廃水を鉱化剤である消石灰とともに封入後、温度、時間などの処理条件の最適化を行った。また、水熱鉱化処理をバナジン酸、モリブデン酸、タングステン酸をそれぞれ含むモデル排水にも適用してその適用について検討した。

水熱鉱化処理法を実用技術とするためには、廃水を連続的に処理する必要がある。この連続処理の実現を目指し、図2に示すような装置を用い、処理対象アニオンはホウ素として詳細な検討を行なった。

## 4. 研究成果

### (1) LDHの脱炭酸・アニオン交換プロセス

①LDHの脱炭酸イオンプロセス開発およびLDHの形状制御：

MgAl-LDH (Mg/Al=3) について、HCl-NaCl系に替わる脱炭酸イオン溶液として、NaCl-

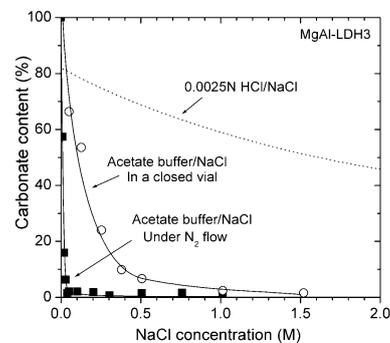


図3. 各脱炭酸イオン条件での、NaCl濃度と残留炭酸イオン量。

酢酸緩衝液系溶液を使用することにより、すでに報告したHCl-NaCl系よりもずっと穏和な条件で脱炭酸イオンを行い、アニオン交換性のある塩素イオン型LDHに変換することに成功した。さらに、Mg/Al比の異なるMg/Al-LDH (Mg/Al=2) やZnAl-やNiAl-系のLDHについても適用でき、汎用的な脱炭酸イオンプロセスである事がわかった。さらに、酢酸緩衝液を用いる脱炭酸イオンを窒素雰囲気下で行うことにより、密閉容器での反応の場合に必要な塩濃度の1/10程度の希薄溶液で脱炭酸イオンが行われることを明らかにした。図3に塩濃度と脱炭酸イオン割合についてのグラフを示している。海水の塩濃度は、0.7M程度であるから、窒素雰囲気下での反応の場合、それよりもかなり低い塩濃度で完全な脱炭酸イオンが起こる。

流通・連続処理化のためにはLDHの形状制御、特に粒状化が必須であるが、通常、行なわれることの多いバインダー使用による粒状化は吸着能を著しく低下させる。今回、LDH結晶成長の検討を行い、バインダーレスで30 μm程度の結晶集合体を得られ、吸着に使用できることがわかった(図4)。また、ハードテンプレートを用いることによってLDHの結晶集合体を形成することが可能となり、LDHの粒状

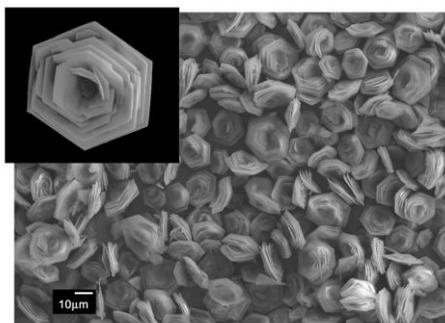


図4. 大型結晶集合体LDHのSEM写真

化の目処がついた。この結晶の大型化・集合化と酢酸緩衝液による脱炭酸イオンを組み合わせることにより、連続処理の目処がついた。

形状制御の方法として、結晶成長を利用したもの以外には、水膨潤性LDHを利用し、ナノシート化を通してゲル状物質を作製し、凍結乾燥によって多孔質材料に変化させ吸着材料として利用する方法がある。今回、高電荷密度のLDHにも適用可能な、新規の水膨潤性LDHハイブリッド化合物を開発し、新規形状のアニオン交換性LDHの開発に使えることを明らかにした。

#### ②LDHのアニオン交換：

Mg/Al-LDHについて、有機アニオンを含む各種アニオンとのイオン交換を試み、連続化への基礎的なデータを得た。また、今回の脱炭酸プロセスにおいて、Clイオン以外のアニオン(硝酸、過塩素酸アニオン)を共存させた場合、これらのアニオンを含むLDHが得られた。

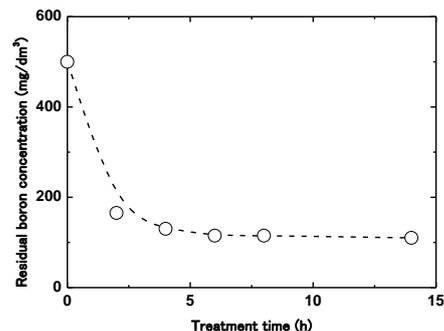


図5. 残留ホウ素濃度の処理時間依存性。温度110°C、消石灰3.0g。

脱炭酸イオンと同時に各種アニオン包接が可能であることを示しており、興味深い。

汚染アニオンの吸着実験として、脱炭酸イオンによって得られた塩素イオン型のLDHを用い、バッチ方式でフッ素の吸着実験を行ったが、ほぼ完全にフッ素はLDHに吸着された。アニオン色素を用いた吸着モデル実験で「脱炭酸イオン-吸着-脱離-再生」のサイクルを視覚的に実証した。また、アニオン交換性のLDHを合成する新規のプロセスも検討した。その結果、酸・アルコールの混合溶液を利用することによってより効率的に短時間で脱炭酸イオンが行なわれ、塩素イオン型LDHを合成することが可能となった。

#### (2) 鉍化剤で水熱処理する鉍化プロセス

##### ① 各種アニオンに対する水熱鉍化処理

図5にホウ素含有廃水(500 mg/dm³)に消石灰を加え110°Cで処理した場合の残留ホウ素濃度の処理時間依存性を示した。この結果から消石灰を用いた処理により、海水中へホウ素を排出する場合の排水基準値(230 mg/dm³)以下に本手法により低減できることが明らかとなった。また、このときホウ素はコレマナイト様鉍石として回収できることが明らかとなった。

図6にヒ酸含有廃水(2000 mg/dm³)の処理結果を示す。100°C以上の処理により残留ヒ素濃度を0.02 mg/dm³まで低減できた。この

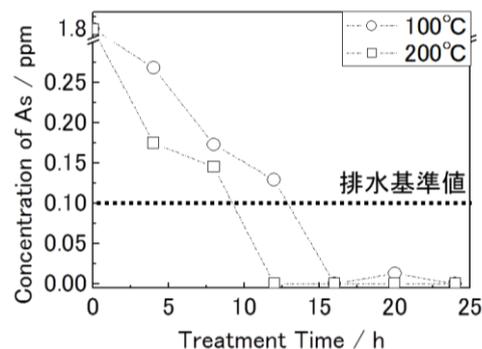


図6. 残留ヒ素濃度の処理時間依存性。消石灰：0.36g。

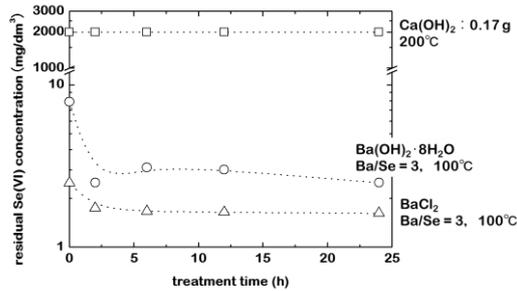


図7. 残留セレン濃度の処理時間依存性。

とき得られた鉱物は、ヒ素アパタイトであった。このヒ素アパタイトの水への溶解度が非常に低いことから廃水浄化が実現できたものと考えられる。亜ヒ酸についても同様の検討を行った結果、酸化剤として過酸化水素水を添加することにより、水熱条件下でヒ素の酸化が起ることと同時に、ヒ素アパタイトの生成が進行することで、排水基準値以下にヒ素濃度を低減できることが明らかとなった。

図7に消石灰、水酸化バリウム、塩化バリウムを鉱化剤として用いた水熱鉱化処理後の残留セレン濃度の処理時間依存性を示す。ホウ素やヒ素とは異なりセレン酸の場合、消石灰の添加による濃度低減は観測されなかった。これはセレンとカルシウムによる鉱物生成反応が今回の条件では進まないためと考えられる。バリウム塩を用いた場合は塩化バリウムが最も濃度低減効果が高く、約 1.5 mg/dm<sup>3</sup> までの濃度低減が可能であった。これは生成されるセレン酸バリウムの溶解度とほぼ同等であった。

図8にクロム酸を含むモデル廃水に対して水熱鉱化処理を施した場合の残留濃度の処理時間依存性を示す。本系では消石灰の効果は低く、鉱化剤としては塩化カルシウムが効果的であった。また、添加量を 0.7 g とした場合、残留クロム濃度は排水基準値に迫る濃度まで低減可能であった。また、このとき得られるクロム酸カルシウムは、メッキ産業等でメッキ液用として利用可能である。

以上より、水熱鉱化処理法は、廃水中に含まれる様々な無機アニオンを鉱石化するた

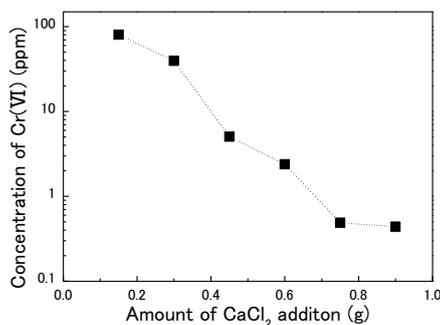


図8. 残留クロム濃度の処理時間依存性。鉱化剤は塩化カルシウム。処理温度：200℃。

めに有効であることは明らかである。しかし、バッチ式処理では大量排出される実際の廃水を随時処理するためには現実的ではない。そこで、次に廃水流通による連続処理の可能性について検討を進めた。

## ② 水熱鉱化処理の条件最適化と連続化の検討

図2に示すような装置を設計し、作製した。この装置では、高圧ポンプにより二種類の溶液を同時に耐圧容器中に導入可能である。導入した液体は水熱条件を保ったまま後段の金属フィルターで過・固液分離され、排出される。この排出された溶液を分析することで、処理の状況を判断することが可能となる。あらかじめ耐熱容器内に消石灰を適量投入し封入したのちにポンプによりホウ素含有廃水を導入し、150℃で水熱処理を行った場合の残留濃度の送り込まれた廃水の総量依存性を示す。消石灰 2.0 g の場合には、廃水の総量が 250 cm<sup>3</sup> 以上で残留濃度の上昇が観測された。これはあらかじめ投入しておいた消石灰のほとんどが鉱物生成で消費されたためと考えられる。消石灰を随時添加できれば消費に伴う濃度上昇を避けることは可能であるが、安定にスラリーを送出可能な高圧ポンプは現存しない。したがって、連続処理を実現するためには、Ca イオンを含む水溶液を鉱化剤として利用する必要がある。耐圧容器内で Ca イオンを消石灰として沈殿させるためには、同時に供給する廃水の pH を塩基性としておけばよいことが推察できる。

pH の異なる廃水の塩化カルシウム水溶液を用いた連続処理について検討した結果、廃水の pH を約 11 とすることで、塩化カルシウムを導入する鉱化剤として採用することが可能になるだけでなく、処理量も格段に増加することが明らかとなった。この結果は、本研究の水熱鉱化処理法が実用技術として大きな可能性を有していることを示している。

## 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 14 件）

1. Iyi, N.; Ebina, Y.; Sasaki, T. "Synthesis and characterization of water-swallowable LDH (layered double hydroxide) hybrids containing sulfonate-type intercalant," *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 8085- 8095. 査読有
2. Iyi, N.; Yamada, H., "One-step Conversion of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>LDH (Layered Double Hydroxide) into Anion- exchangeable LDHs Using an Acetate-buffer/Salt Method," *Chem. Lett.*, **39** (2010) 591-593. 査読有
3. 井伊伸夫 "酢酸緩衝液を用いた LDH の

- 脱炭酸イオン法, *粘土科学*, **49** (2010) 82-87. 査読有
4. Itoh, H.; Sasai, R.; Itakura, T. "Consolidation Recovery of Rare/Hazardous Elements from Polluted Water by the Hydrothermal Mineralization Process," *Waste Management and the Environment V*, **2010**, (2010) 369-378. 査読有
  5. Iyi, N.; Tamura, K.; Yamada, H. "One-pot synthesis of organophilic layered double hydroxides (LDHs) containing aliphatic carboxylates" *J. Colloid and Interface Sci.* **340** (2009) 67-73. 査読有
  6. Iyi, N.; Geng, FX.; Sasaki, T, "Effect of KBr on the FTIR Spectra of NO<sub>3</sub>-LDHs (Layered Double Hydroxides)," *Chem. Lett.* **38** (2009) 808-809. 査読有
  7. Itakura, T.; Imaizumi, H.; Sasai, R.; Itoh, H. "Phosphorus Mineralization for Resource Recovery from Wastewater Using Hydrothermal Treatment," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117** (2009) 316-319. 査読有
  8. Itakura, T.; Imaizumi, H.; Sakita, T.; Sasai, R.; Itoh, H. "Precipitation Removal and Recovery of Cr(IV) from Aqueous Solution under Hydrothermal Condition," *J. Ceram. Soc. Jpn.* **117** (2009) 1199-1202. 査読有
  9. 笹井亮・伊藤秀章, 「水熱プロセスを利用した廃棄物からの高効率レアメタル回収のための研究開発」セラミック特集: 元素戦略を推進するセラミックス材料技術, **44**(5), (2009) 397-402. 査読有
  10. 伊藤秀章・笹井亮・板倉剛, 「工業排水からのレアメタル回収技術<水熱処理による有害元素の無害化と有価金属の資源回収>」, *配管技術*, **51**(14), (2009) 1-7. 査読有
  11. Iyi, N.; Sasaki, T, "Deintercalation of carbonate ions and anion exchange of an Al-rich MgAl-LDH (layered double hydroxide)," *Appl. Clay Sci.* **42** (2008) 246-251. 査読有
  12. Iyi, N.; Sasaki, T., "Decarbonation of MgAl-LDHs (layered double hydroxides) using acetate-buffer / NaCl mixed solution," *J. Colloid Interface Sci.* **322** (2008) 237-245. 査読有
  13. Itakura, T.; Sasai, R.; Itoh, H. "A Precipitation Method for Arsenite Ion in Aqueous Solution as Natural Mineral by Hydrothermal Mineralization," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116** (2008) 234-238. 査読有
  14. Itakura, T.; Imaizumi, H.; Sasai, R.; Itoh, H. "Chromium and Phosphorous Recovery from Polluted Water by Hydrothermal Mineralization," *Waste Management and The Environment*, **109** (2008) 781-788. 査読有
- [学会発表] (計 16 件)
1. 井伊伸夫、海老名保男、佐々木高義「水膨潤性 LDH (層状複水酸化物) ハイブリッドの合成」<招待講演> 日本化学会第 91 春季年会、2011/3/27、震災により中止
  2. 井伊伸夫「層状複水酸化物 (LDH) の合成・変換および形状制御」<招待講演> 第 3 回機能性材料勉強会、2011/3/9、日神戸薬科大学 (兵庫県)
  3. 井伊伸夫「層状複水酸化物 (LDH) の脱炭酸イオン」<招待講演> 科学研究費補助金 基盤研究 B 研究講演会、2010/12/27、島根大学 (島根県)
  4. 井伊伸夫「酢酸緩衝液を用いた LDH の脱炭酸イオン法」<招待講演> 第 54 回粘土科学討論会、2010/9/7、名古屋大学 (愛知県)
  5. Itoh, H.; Sasai, R.; Itakura, T. "Consolidation Recovery of Rare/Hazardous Elements from Polluted Water by the Hydrothermal Mineralization Process," <招待講演> 5<sup>th</sup> International Conference on Waste Management, 2010/7/13, Tallinn (Estonia).
  6. 松本千誉・崎田孝文・笹井亮・板倉剛 「水熱反応を利用した 6 価クロム含有廃水からの鉄-クロム酸化物の回収」 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム、2009/9/18、愛媛大学 (愛媛)
  7. 井伊伸夫・佐々木高義「酢酸バッファ下での炭酸型 LDH (層状複水酸化物) のアニオン交換」 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム、2009/9/17、愛媛大学 (愛媛)
  8. 笹井亮「水熱条件下での水溶液化学に基づく新規排水処理技術の開発」<招待講演> 日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2009/09/16、愛媛大学 (愛媛)
  9. Matsumoto, Y.; Itakura, T.; Sasai, R.; Itoh, H. "Effect of Calcium on Precipitation Recovery of Boron Dissolved in Aqueous Solution by Hydrothermal Mineralization" R' 09 Twin World Congress, 2009/09/15、Nagoya (Japan).

10. 松本千誉・板倉剛・笹井亮・伊藤秀章「流通式水熱装置によるホウ素排水の処理」日本セラミックス協会 2009 年年会、2009/03/18、東京理科大学（野田）
11. Itakura, T.; Sasai, R.; Itoh, H. “Detoxification for Polluted Water by Hydrothermal Mineralization” The 2008 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology (REWAS2008), 2008/10/13, Cancun (Mexico)
12. 松本千誉, 板倉剛・笹井亮・伊藤秀章「水熱鉱化法によるホウ素回収とその機構解明」日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム, 2008/9/19、北九州国際会議場（福岡）
13. 笹井亮, 今泉晴貴, 板倉剛, 伊藤秀章「セレン含有廃水を対象とした水熱鉱化機構による無害化および資源回収」日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム, 2008/9/17, 北九州国際会議場（福岡）
14. 笹井亮, 「レアメタル循環を目指した材料のリサイクル—資源回収技術の開発—」＜招待講演＞日本セラミックス協会原料部会講演会, 2008/08/29、東京.
15. 笹井亮, 「資源循環のための材料リサイクルおよび資源回収技術」＜招待講演＞静岡県新材料技術研究会講演会, 2008/06/09、静岡.
16. Itakura, T.; Imaizumi, H.; Sasai, R.; Itoh, H. “Chromium and Phosphorous Recovery from Polluted Water by Hydrothermal Mineralization (Oral),” Waste Management 2008, 2008/06/03, Granada (Spain).

〔図書〕（計 4 件）

1. 笹井亮 「セラミックス機能化ハンドブック（第 6 編環境対応第 4 章省エネルギー・低炭素材料 1 資源回収を志向した廃液処理技術）」エヌ・ティー・エス、2011, pp. 476-481
2. 笹井亮「工業排水・廃材からの資源回収技術【基礎技術編】第 7 章 2 セラミックス廃材からの高効率・低環境負荷型の資源回収技術」シーエムシー出版、2010, pp. 476-481
3. 笹井亮, 板倉剛, 伊藤秀章「第 3 編：第 1 章ホウ素流出規制と廃水処理・再資源化技術」（ホウ素・ホウ化物の基礎と応用）シーエムシー出版、2008, pp. 357-365.
4. 笹井亮, 板倉剛, 伊藤秀章「第 5 編：第 2 章 2. 加熱・加圧による廃水からのホウ素, フッ素およびヒ素の除去と資源回

収技術」（排水・汚水処理技術集成）エヌ・ティー・エス、2008, pp. 616-629.

〔産業財産権〕

○出願状況（計 3 件）

名称：陰イオン交換性層状複水酸化物の製造方法

発明者：井伊伸夫・佐々木高義

権利者：独立行政法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：PCT/JP2008/071869

出願年月日：2008/12/02

国内外の別：外国

名称：陰イオン交換性層状複水酸化物の製造方法

発明者：井伊伸夫・山田裕久・佐々木高義

権利者：独立行政法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2011-014710

出願年月日：2011/01/27

国内外の別：国内

名称：水膨潤性層状複水酸化物、その製造法、ゲル状又はゾル状物質、複水酸化物ナノシート及びその製造方法

発明者：井伊伸夫・海老名保男・佐々木高義

権利者：独立行政法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2011-014742

出願年月日：2011/01/27

国内外の別：国内

〔その他〕新聞報道

1. 2009/06/22 「資源回収技術セミナー開催」, 日刊産業新聞.
2. 2009/03/06 「工場の排水からホウ素を効率回収」, 日本経済産業新聞.
3. 2009/02/17 「工業排水からレアメタル回収」, 中日新聞・東京新聞.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井伊 伸夫 (IYI NOBUO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノスケール物質萌芽ラボ・主席研究員

研究者番号：50343851

(2) 研究分担者

笹井 亮 (SASAI RYO)

島根大学・総合理工学部物質化学科・准教授

研究者番号：60314051

(3) 連携研究者（平成 20, 21 年度）

板倉 剛 (ITAKURA TAKESHI)

名古屋大学エコトピア科学研究所・助教

研究者番号：20402498