

【グループ・テーマ1 シーケンシャル・ユース・プロセス技術の開発】

サブテーマ名：1-3 無機廃棄物のシーケンシャル・ユースによる新規水環境浄化技術の開発
小テーマ名：1-3-1 無機イオン廃液からの環境浄化剤の製造とその応用

サブテマリーダー(所属、役職、氏名)

京都大学大学院工学研究科 教授 前一廣

研究従事者(所属、役職、氏名)

京都大学大学院工学研究科 准教授 牧 泰輔

(財)滋賀県産業支援プラザ 主任研究員 山本 篤志、 研究員 藤巻 英夫、野一色 剛

高橋金属(株) 商品企画部長 西村 清司、 研究開発所長 廣川 載泰

日本パーカライジング(株) 総合技術研究所 研究主任 大迫 友弘

(株)ゴーシュー 取締役製造部長 吉澤 宏文

JFEケミカル(株) 化成品開発センター 主任研究員 信澤 達也

新日本製鐵(株) 技術開発本部広畑技術研究部 主幹研究員 大貫 一雄

研究の概要、新規性及び目標

①研究の概要

サブテーマ3-1の調査でどの工場でも鉄(Fe)や枯渇資源であるリンが多量に排出されることが明らかになったが、これらを有効に再利用していく技術は世の中でほとんど開発されていない。これら無機廃棄物の効果的なシーケンシャル・ユース技術を開発するとともに、水を高度浄化する技術を開発することが不可欠である。本サブテーマでは、工場から排出される無機廃棄物の主要成分である塩化鉄(FeCl_3)から多孔質水酸化鉄(FeOOH)へシーケンシャル・ユースする方法を開発するとともに、製造した FeOOH を用いて、廃液中のリンの完全回収、硝酸性窒素の除去プロセスを開発し、リンと浄化水をシーケンシャル・ユース方法を確立する。

②研究の独自性・新規性

- FeCl_3 の(1)析出、乾燥条件の制御、(2)添加物付与により高細孔表面積の実現、(3)水素結合分布制御によるリン酸イオンに最適な吸着サイトを設計し、高付加価値 $\beta\text{-FeOOH}$ を製造する。
- 高温・高圧水中で pH 制御することで、廃液中の有機酸や酸性、アルカリ性イオンの酸化還元電位物性を積極的に利用して、何の処理剤も添加することなしに硝酸性窒素を無害な N_2 ガスに変換除去し、既往のレベルより数段安全な水(数 ppm 以下)に再生する。

③研究の目標(各フェーズ毎に数値目標等をあげ、具体的に)

[フェーズ I]

- FeCl_3 から細孔表面積が従来の 5 倍以上の FeOOH を製造する。この FeOOH を利用して数十 ppm のリンをほぼ 100%吸着除去、脱着回収する。
- 窒素酸化物の酸化還元電位メカニズムを考慮した新規な 2 段階プロセスを考案する。これによって、10ppm の硝酸性窒素を 80%程度まで窒素ガスとして除去できる方法を検討する。

[フェーズ II]

- 従来の 10 倍程度の細孔表面積をもつ新規多孔質 FeOOH の製造技術を確立する。実際の工場廃水へ適用する。
- リンとフッ素を同時に吸着できるが、選択的に吸着除去し、回収した方が効率がよいので、その可能性を材料調製と排水処理システムの両面から検討し、実際の工場廃水に適用する。

研究の進め方及び進捗状況(目標と対比して)

[フェーズ I]

FeCl_3 に苛性ソーダを投入して沈殿析出させ $\beta\text{-FeOOH}$ を製造したのち、各種条件で乾燥、焼成した FeOOH の細孔容積を吸着装置で、水素結合分布を FTIR で評価し、高比表面積 FeOOH の最適製造条件を探索している。一方、製造した FeOOH を用いて、リン酸水溶液からリンを回分式で吸着させ平衡吸着量を測定することから、リン回収能力を評価するとともに、実際の工場廃水(株)ゴーシュー)に適用し、選択的なリンの除去条件を検討している。一方、廃水中の硝酸性窒素除去に関しては、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ が 10 ppm、用いる化合物が所定の濃度になるように調整した水溶液に、各種還元剤(クエン酸など)を数 100~数 1000ppm 添加し、温度 200~380°C、圧力 18~25 MPa のもと硝酸性窒素の反応変化を追跡し、提案法の妥当性を確認している。フェーズ I の目標を達成した。

[フェーズ II]

これまでのフェーズ I の研究成果の結果から、リン回収のための排水処理実験装置を設計、製作した。

塔式実験装置を工場(㈱ゴーシュー)に持ち込み、実際の工場廃水に適用し、選択的なリンの吸着・除去を実験した。その結果、リン 50ppm を含有した廃水 10 トンを処理し、リン酸ソーダ 6kg を回収できることを確認した。回収物を材料メーカーに分析してもらったところ、不純物を含まず、再利用できることを確認した。また、フッ素回収を検討するために、塔式実験装置を別の工場(関西日本電気㈱)に持ち込み、実際の工場廃水に適用し、リン・フッ素の除去条件を検討した。その結果、FeOOH 吸着材の再生 pH を変えることにより、選択的なリン・フッ素回収ができることを確認した。フェーズⅡの目標を達成した。

主な成果

[フェーズⅠ]

pH=4~5 の条件で FeCl₃ を沈殿析出させ真空中 70°C で乾燥、焼成することで、従来の約 10 倍の細孔表面積と水素活性サイトを有する FeOOH の製造に成功した。また、この FeOOH によって、10-100ppm のリンをほぼ 100% 吸脱着できること、さらに実廃水でも、リンのみを選択的に吸着・回収できることを確認した。次に、多孔質 FeOOH とリンを含む廃水を 300°C の高圧水中で処理することでリン鉄を製造する方法を開発した。一方、硝酸性窒素の新規除去法に関しては、300°C において 1,000ppm のクエン酸の添加で NO₃⁻ イオンをほぼ完全に分解でき等量の NO₂⁻ と NH₄⁺ に変換できることが明らかになった。生成した NO₂⁻ と NH₄⁺ を中性のもと 300°C でさらに反応させると完全に N₂ ガスになることを見いだした。この結果から、廃液のみを利用して廃水中の数十 ppm の硝酸性窒素をほぼ完全に N₂ ガスとして除去する 2 段階プロセスを提案し特許出願した。

[フェーズⅡ]

塔式実験装置を実工場に持ち込み、実際に工場廃水を処理して、実用化の可能性を検討した。廃水から高純度な物質が回収できることが分かり、資源循環型システムを構築できることを明らかにした。

また、FeOOH 吸着材は吸着サイトが表面サイトとトンネルサイトの 2 種類あることを確認し、リンとフッ素を同時吸着除去できることを明らかにした。

さらに従来のフッ素吸着剤と比較したところ、従来吸着剤では対応困難な数 100ppm オーダーの濃度でも変質することなく吸着できることを確認した。

一方、FeOOH の調製方法により、吸着サイトを単独化できる技術も見出し、それぞれの FeOOH を利用すれば、選択的吸着・回収システムを構築できることを明らかにした。

特許件数： 7

論文数： 4

口頭発表件数： 10

研究に関する評価

1 国内外における水準との対比

現在、特許などで公表されている鉄系リン吸着剤に対して十倍以上の吸着能を有し、水素結合サイトの活性な FeOOH が製造できており評価に値する。また、これまでにはない水素結合サイトとリンの高温高圧水中での反応によりリン鉄を形成させ、有価な鉄鋼材料としてシーケンシャル・ユースする方法は世界に類をみない独創的なものである。

一方、硝酸性窒素に関しては、これまで N₂ ガスとして安全に除去する有効な処理法は無いといつてよい状況に対して、廃液中の物性(酸化還元電位)を巧みに利用して高温高圧水のもと pH をスイングすることで、硝酸性窒素を完全に無害な N₂ として除去し、クリーンな水を再生するという本法は世界的にも新規性、独創性が高いと考えられる。

2 実用化に向けた波及効果

低濃度リンの回収ができるため、リンの存在でこれまで捨てるしかなかった電子工場の各種廃酸、廃アルカリを有価物として利用できる。また、実際の廃水に適用して、リンのみを選択的に除去できることが確認できており、実用化へのタイムスパンは短いと判断できる。さらに、本研究成果は工業廃水に限らず農業廃水にも適用でき、1, 2 次産業全体を通じて、水の保全と需要の多い希少リン資源を有効にリサイクルできると同時に生態系にゆゆしき影響を及ぼす硝酸性窒素を完全除去できるなど、その波及効果は非常に大きいと考えられる。

残された課題と対応方針について

自動車工場、電子部品工場などに対応できるシステムとして確立するために、リン酸塩製造メーカーと県内企業で事業化検討を進める。

	J S T負担分(千円)							地域負担分(千円)							合 計
	H14年	H15年	H16年	H17年	H18年	H19年	小計	H14年	H15年	H16年	H17年	H18年	H19年	小計	
人件費	0	0	5,694	9,980	10,095	7,428	33,197	0	0	3,370	3,600	13,568	14,100	34,638	67,835
設備費	0	0	11,452	35,013	20,794	179	67,438	0	0	0	0	0	0	0	67,438
その他研究費*	0	0	1,704	14,433	27,971	5,499	49,606	0	0	8,410	12,830	12,403	1,643	35,286	84,892
旅費	0	0	917	1,093	917	654	3,581	0	0	3,252	105	451	652	4,460	8,041
その他	0	0	825	1,987	2,074	1,479	6,364	0	0	490	770	6,375	2,473	10,108	16,472
小計	0	0	20,592	62,505	61,850	15,238	160,186	0	0	15,522	17,305	32,797	18,868	84,492	244,678

代用的な設備名と仕様[既存(事業開始前)の設備含む]

JST 負担による設備：全有機体炭素計システム一式、サブレッサ方式液体クロマトグラフ一式、赤外線ゴールドイメージ炉セット、簡易型全窒素・全リン計、液体クロマトグラフ用送液ユニット、フラクションコレクター、連続式混練反応機、ICP 発光分析装置、マグネチックスターラー、オンライン全窒素・全リン計、自動比表面積・細孔分布測定装置、高性能リッターポンプ、システム実体顕微鏡、pH/イオンメータ等一式、可搬型電動攪拌機一式、サーマルデソープションシステム、送風定温乾燥器、キャリーパック、砂ろ過フィルター一式、pH メーター一式、近赤外線水分計、恒温恒湿槽

地域負担による設備：フーリエ変換赤外分光光度計、細孔容積測定装置、熱重量分析装置、元素分析計、ICP 分析装置、液体クロマトグラフ、X 線回折装置

※ 複数の研究課題に共通した経費については按分する。