

9417 ホウ素分離濃縮のための吸着-溶媒抽出複合プロセスの開発

助成研究者：松本 道明（同志社大学 工学部）

1. 研究目的

産業廃水中に含まれるホウ素が、河川などに大量に放出されると植物特に稲に成育阻害を及ぼすことが知られており、産業廃水からのホウ素の回収は重要な課題になると考えられる。また現在我が国ではホウ素は全く産せず、全量輸入されている。従って資源の安定確保の面からもホウ素の回収は重要であると考えられる。そこで本研究では産業廃水からホウ素を回収するための新しいプロセスを開発することを目的としている。

2. 実験方法

ホウ酸の抽出平衡は、所定 pH に調整したホウ酸を含む緩衝液もしくは工場廃水と種々の抽出剤を含む有機相を恒温で接触振盪させることにより行った。水相のホウ酸濃度は比色法により、抽出剤や有機溶媒の水相への溶解度はガスクロマトグラフィーにより測定した。また連続抽出実験をミキサーセトラ型反応装置を用いて行い、操作条件の影響を検討した。

3. 結果および考察

まず種々の抽出系を検討した結果、ジオール型の抽出剤がホウ酸に対して極めて選択的であることがわかった。この抽出反応の化学量論を検討し、ホウ酸とジオール抽出剤の 1 : 1 のエステル形成反応によりホウ酸が有機相に抽出されることを見出した。また逆抽出もエステル形成が阻害される高 pH 領域ではほぼ定量的に進行することを明らかにした。さらに最適の抽出系を見出すために、ジオール型抽出剤と希釈溶媒について、その抽出能力、水への溶解度の点から検討し、2-エチル-2-ブチル-1,3-ヘキサジオール/2-エチルヘキサン系が最適であると結論した。この系を用いてミキサーセトラ型抽出装置による連続的な抽出実験を行い、操作条件の影響を検討した。エマルジョン化などの問題もなく、良好な操作性を有する系であることがわかった。次に、実際の産業廃水をグルコサミン型のキレート吸着剤により前濃縮し、これを前述の系により連続抽出実験を行った。その結果ほぼ 100 時間にわたって安定に操作できることがわかった。しかしこのような系においても、有機相成分の水相への溶解は平衡論的に避けられないため、水相に溶解した有機成分を水素供与体とする生物的脱窒操作を検討した。その結果、2-エチルヘキサンは容易に分解され、水素供与体として用いることが可能であることがわかった。

吸着-抽出操作については最適な系を見出すことができたが、今後逆抽出相中に濃縮されたホウ酸塩を結晶として効率的に回収するシステムの検討が必要である。

9417 ホウ素分離濃縮のための吸着-溶媒抽出複合プロセスの開発

助成研究者：松本 道明 (同志社大学 工学部)

1. 研究目的

近年、地球環境、特に水環境保全の観点から窒素、リンをはじめとして廃水の排出規制が強化される方向にある。産業廃水中に含まれるホウ素が、河川などに大量に放出されると植物特に稲に生育阻害を及ぼすことが知られている¹⁾。現在ホウ素を含む廃液の排出に対して国は規制を設けていないものの、一部の地方自治体では規制が始まっている²⁾。このように産業廃水からのホウ素の回収は今後重要な課題と考えられる。また現在我が国ではホウ素は全く産せず、全量輸入されている³⁾。従って資源の安定確保の面からもホウ素の回収は重要であると考えられる。

本研究では産業廃水からホウ素を回収するため、溶媒抽出法を組み込んだ工業的に使用可能な新しいプロセスを開発することを目的としている。すなわち本研究で提案する回収プロセスは次の通りである。

廃水 → 活性汚泥 → 濾過 → 吸着 → 溶媒抽出

溶媒抽出法は、比較的高濃度水溶液の処理に対して適当な分離法と言われているため、廃水はまずキレート樹脂 (吸着法) により前濃縮する必要がある。この濃縮された水溶液を溶媒抽出操作の供給相とする。本研究では、この吸着-溶媒抽出操作に適したシステムを構築することを目的としている。従来からホウ素の溶媒抽出に関する研究⁴⁾は行われているが、抽出剤の安定性、溶解損失、ホウ酸の回収法および水相に溶解した有機成分の処理など解決されなければならない点が多く、工業的に利用可能なプロセスを意識したものであるとはいえなかった。本研究では実用化にとって必要なこれらの点を解決することを目標とした。さらに抽出・逆抽出を1つの操作で行うことのできる乳化型液膜法によるホウ素の分離濃縮についても検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 溶媒抽出系

ホウ酸の抽出剤として、安価で入手が容易な脂肪族1価アルコールおよび脂肪族ジオールを種々検討した。所定pHに調整したホウ酸を含む緩衝液と抽出剤を含む有機相を恒温で接触振盪させることにより、ホウ酸の抽出率を求めた。水相のホウ酸濃度はアゾメチンHを用いた比色法⁵⁾により決定した。また抽出剤や有機溶媒の水相への溶解度はガスクロマトグラフィーにより測定した。また産業廃水として、排

煙脱硫廃水を選び、その主成分をTable 1に示した。連続抽出実験はFig. 1に示したミキサーセトラ型反応装置を用いて行い、操作条件の影響を検討した。

Table 1 Composition of wastewater from desulfurizing plants

| Element | Concentration [mol/dm ³] |
|---------------------------------------|--------------------------------------|
| B | 0.012 |
| Na | 0.26 |
| Mg | 0.011 |
| Ca | 0.0080 |
| Fe | 0.0027 |
| Cl (as Cl ⁻) | 0.096 |
| S (as SO ₄ ²⁻) | 0.090 |

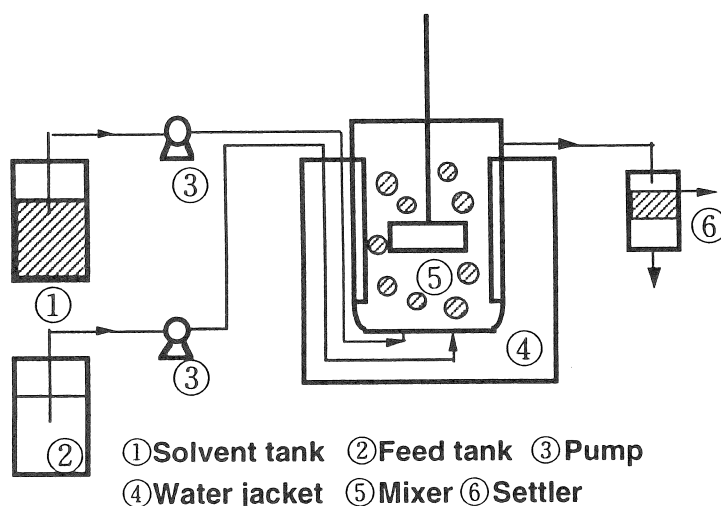


Figure 1 Experimental apparatus for continuous extraction

2. 2 乳化液膜系

W/O型エマルションはポリアミン系界面活性剤Paranox 105および抽出剤を溶かしケロシン溶液および水酸化ナトリウム水溶液を等量取り、ホモジナイザーにて調製した。このエマルションをpHを6に調整した外水相ホウ酸水溶液中に分散させた。一定時間毎にサンプリングを行い、エマルション相と外水相を濾別後、外水相中のホウ素濃度を測定した。

3. 実験結果および考察

3. 1 抽出系の選定

まず脂肪族1価アルコールを用いたホウ酸の抽出実験の結果をTable 2に示した。このときの水相pHは、ホウ酸のpKa(=10)以下である6に調整し、希釈剤は用いなかった。

た。Table 2から明らかなように、いずれの場合でも高い抽出率は得られなかった。そこで次に脂肪族ジオールを抽出剤として検討した。まず抽出剤として2-エチル-1,3-ヘキサジオール(以下EHD)を用いてTable 1に示された廃水からの抽出を予備的に検討した。その結果この抽出剤がホウ酸に対して極めて高い選択性並びに抽出率を与えることおよび他の金属元素をほとんど抽出しないことがわかった。この抽出剤を用いてホウ酸の抽出・逆抽出の繰り返し実験を行った結果をFig. 2に示した。Figure 2から明らかなように回を追う毎に著しい抽出能力の減少が観察された。これはEHDが水相に分配されやすいためと考え、EHDの有機溶媒-水間の分配比を測定し、その結果をTable 3に示した。Table 3からわかるようにEHDは比較的水に溶解しやすい。従って、EHDよりも炭素数の1つ多い2-エチル-2-ブチル-1,3-ヘキサジオール(以下BEPD)を用いて同様の実験を行った結果をFig. 2およびTable 3に併せて示した。

Table 2 Extraction of boric acid with alcohols

| Extractant | Extent of extraction [%] |
|--------------------|--------------------------|
| 2-Ethylhexanol | 23.5 |
| 2-Ethyl-1-butanol | 20.7 |
| 2-Ethyl-1-pentanol | 16.8 |
| 1-Hexanol | 16.6 |
| 1-Decanol | 14.5 |
| 1-Octanol | 13.3 |
| 2-Octanol | 10.0 |
| Oleyl alcohol | ~ 0 |

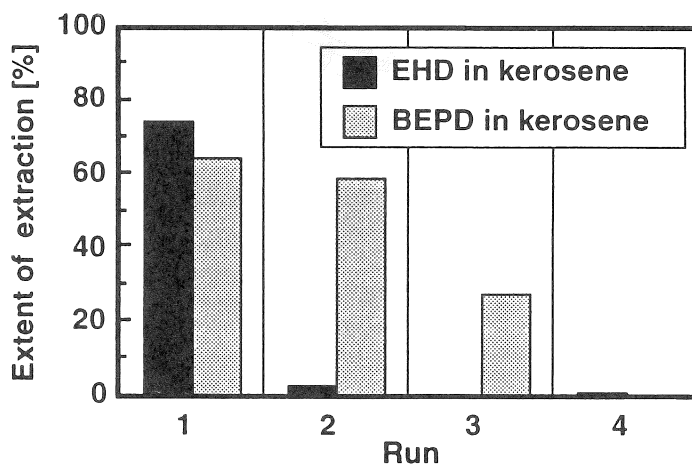
Initial concentration of boric acid = 5 mol/m³

Figure 2 Effect of repeating experiments on extent of extraction

Table 3 Solvent effect on distribution ratio of EHD and BEPD

| Solvent | EHD | BEPD |
|-----------------|-------|--------------------------|
| Isooctane | 0.263 | Formation of third phase |
| Hexane | 0.203 | Formation of third phase |
| Toluene | 0.147 | 0.009 |
| Oleyl alcohol | 0.084 | Emulsification |
| Dodecyl alcohol | 0.063 | Emulsification |
| 2-Ethylhexanol | 0.026 | <0.001 |

Figure 2の結果からケロシンを溶媒とした場合は、抽出剤をBEPDに変えることにより、抽出系の能力は増した。しかし4回目の操作ではホウ酸は抽出されなかった。Table 3の結果から、2-エチルヘキサノールを溶媒として用いることで、抽出剤の水への溶解損失がかなり防げるものと推察される。次にBEPDによる抽出平衡関係を検討した。Figure 3にはホウ酸の分配比に及ぼす抽出剤濃度の影響を種々の溶媒で検討した結果を示した。Figure 3からホウ酸の分配比Dはそれぞれの溶媒で抽出剤濃度に比例した。

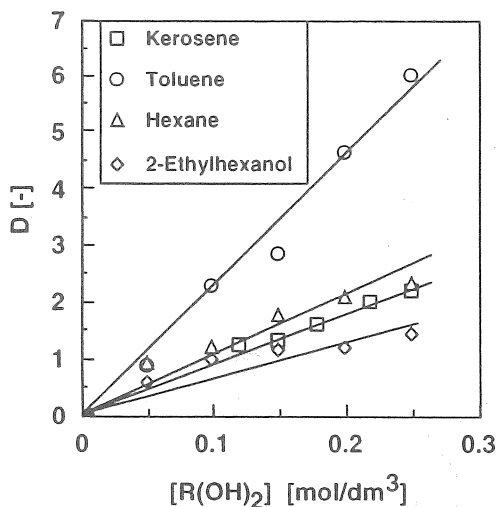
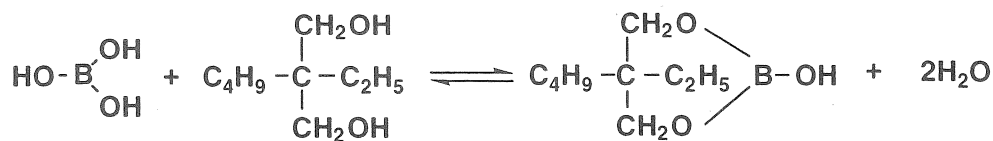


Figure 3 Effect of BEPD concentration on distribution ratio of boric acid

このことから次のようなエステル生成反応によりホウ酸が有機相中に抽出されたものと思われる。



このとき、ホウ酸の分配比は(1)式で表せる。

$$D = K_{ex}[R(OH)_2] \quad (1)$$

従って、抽出平衡定数, K_{ex} , は Fig. 3の傾きより求められ、その結果をTable 4に示した。ここで求めた抽出平衡定数は濃度基準のため、溶媒によりBEPDの活量が変化したために平衡定数が変化したものと思われる。従って抽出剤の水への分配の程度もは抽出剤の活量の大きさと対応しているものと考えられる。すなわち有機相活量の小さな系では抽出率並びに水への溶解度ともに低くなる。しかし抽出率の低下の程度はさほど大きくなく、実用上の問題はないものと思われる。

Table 4 Extraction equilibrium constants

| Solvent | K_{ex} |
|----------------|----------|
| Toluene | 22.9 |
| Hexane | 10.6 |
| Kerosene | 9.3 |
| 2-Ethylhexanol | 6.7 |

Figure 4に、ホウ酸の逆抽出に及ぼす水相pHの影響を示した。Figure 4から明らかなように高pH域でほぼ定量的に逆抽出できた。これはホウ酸アニオンがエステル形成できないことに由来しているものと推察される。以上の点から水相のpHを制御することにより抽出・逆抽出を行えることがわかった。

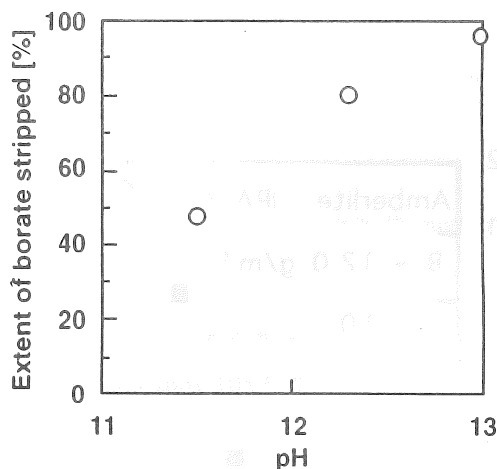


Figure 4 Effect of pH on extent of stripping of borate

3. 2 産業廃水からのホウ素の抽出

2-エチルヘキサノールおよびケロシンを溶媒として、BEPDによりTable 1に示す廃水からのホウ素の回収を試みた。Figure 5にその結果を示した。2-エチルヘキサノールを用いた場合には同じ有機相を用いて、4回の抽出-逆抽出操作の繰り返し

では全くホウ素の抽出率に変化はなかった。また前述のように他の金属は全く抽出されなかった。

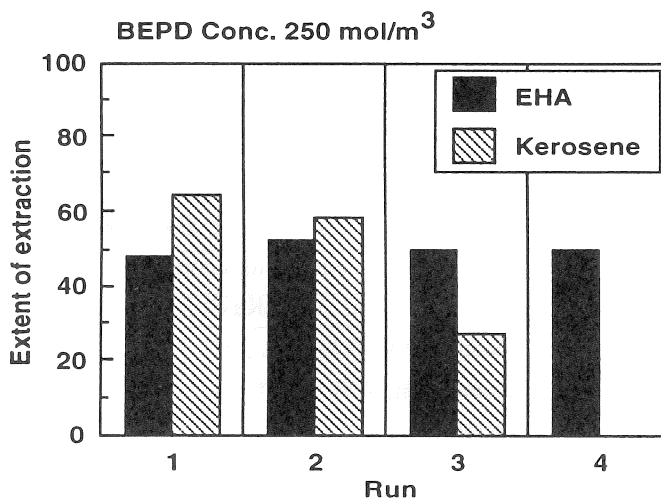


Figure 5 Repeating experiments on recovery of boric acid from wastewater

金属精錬などのような工業的規模で行われている一般的な溶媒抽出操作における供給液濃度に比べると、Table 1に示されたホウ素濃度は希薄であり、このような溶液からの回収に溶媒抽出法は吸着法に比べて不利であると言われている。そこで本研究においてもまず吸着法によるホウ素の前濃縮を試みた。Table 1に示す廃水をグルコサミン型のキレート型吸着剤であるAmberlite IRA-743TにSV=10の条件で吸着させたときの様子をFigure 6に示した。

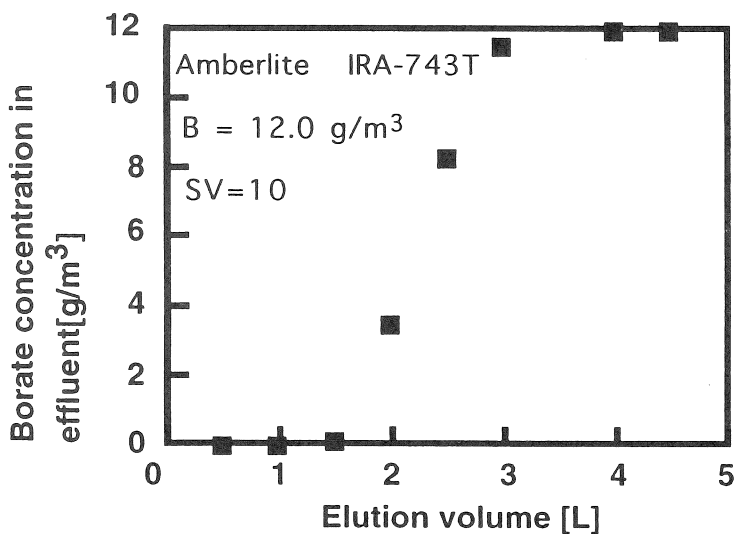
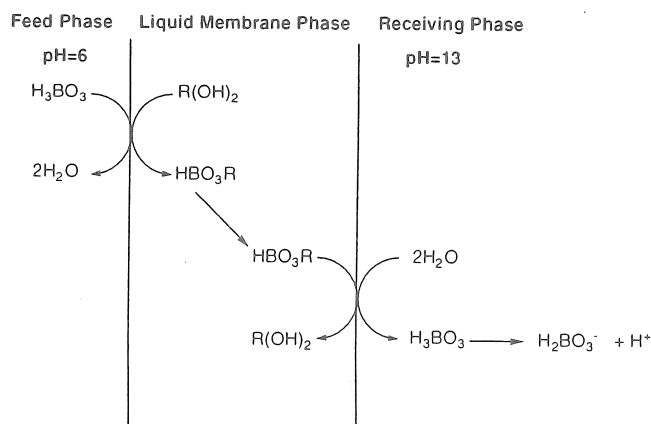


Figure 6 Adsorption of borate on chelating resin

吸着されたホウ素は塩酸水溶液で溶出させることで約4倍に濃縮し、この溶液を用いてミキサーセトラーによるホウ素の抽出・逆抽出実験を、2-エチルヘキサノール中のBEPD濃度は 1 kmol/m^3 、相比 1:1の条件で行った。その結果抽出率90%、逆抽出率100%で24時間ほぼ安定した結果が得られた。エマルション化など装置運転上のトラブルは全く発生しなかったが、長時間(100時間以上)運転を行うと、抽出剤の水相へのわずかな溶解損失の影響が生じ若干の抽出率の低下を招いた。

3.3 乳化液膜を利用したホウ酸の分離濃縮

以上の点から水相のpHを制御することにより、抽出・逆抽出が1つの系で行えるScheme 1のような液膜系を構築することが可能である。比表面積が大きいことから実用的と考えられる乳化液膜によるホウ酸の分離濃縮を試みた。ただし溶媒として、2-エチルヘキサノールは安定なエマルションを与えなかったため、ケロシンを用いることにした。



Scheme 1 Permeation mechanism of boric acid through liquid membrane

まず界面活性剤としてSpan 80を検討した。しかし内水相として高濃度のアルカリ水溶液を用いているため界面活性剤自身が加水分解され⁹⁾、安定な液膜は得られなかった。そこで、ポリアミン系のParanox 105を界面活性剤として用いることとした。Figure 7にBEPD/Paranox 105/ケロシン系のエマルションによるホウ酸の抽出率に及ぼす担体濃度の影響を示した。15分程度の操作で高抽出率が得られることがわかった。また膜破壊および内水相の膨潤も無視できる程度であった。

Figures 8および9にFig. 7における初期の傾きとして定義した、初期透過速度 P_0 に対するホウ酸濃度および担体濃度の影響を示した。それぞれ1次の依存性を示した。内水相-液膜相界面積は外水相-液膜相界面積に比べ極めて大きいことから、供給水相-液膜相界面での正反応速度もしくは化学種の拡散が律速過程と考えられる。今後この点についてはさらに詳細に検討する必要がある。

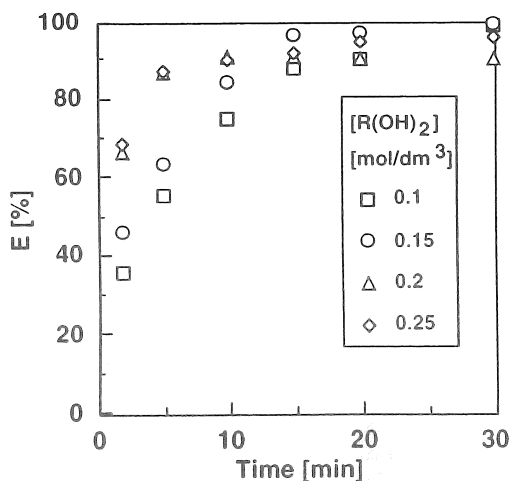


Figure 7 Effect of carrier concentration on extent of extraction with emulsion liquid membrane

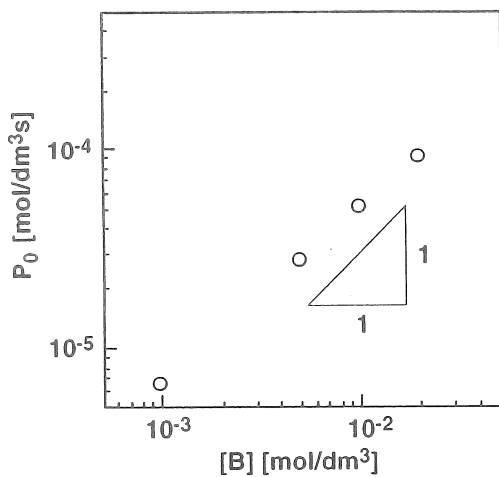


Figure 8 Effect of boric acid concentration on initial permeation rate

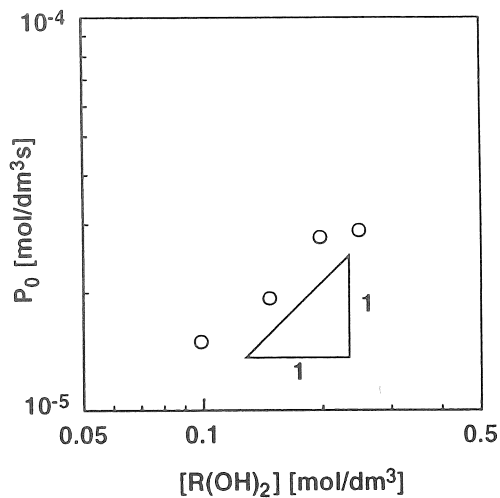


Figure 9 Effect of carrier concentration on initial permeation rate

4. 今後の課題

以上の研究結果をまとめると抽出系として、2-エチル-2-ブチル-1,3-ヘキサジオール/2-エチルヘキサール系が最適であると結論した。この系を用いてミキサーセトラ型抽出装置による連続的な抽出実験を行ったところ、エマルション化などの問題もなく、良好な操作性を有する系であることがわかった。次に、実際の産業廃水をグルコサミン型のキレート吸着剤により前濃縮し、これを前述の系により連続抽出実験を行った。その結果ほぼ100時間にわたって安定に操作できることがわかった。このように吸着-抽出操作については最適な系を見出すことができた。残された今後の課題としては、逆抽出相中に濃縮されたホウ酸塩を結晶として効率的に回収するシステムの検討が必要であろうと考えられる。

5. 文献

- 1)W. W. Choi, K. Y. Chen, *Environ. Sci. Tech.*, 13, 189(1979).
- 2)千輪 真, CMCテクニカルレポートNo.28, 「イオン交換樹脂・膜の最新応用技術」, p. 191(1982).
- 3)白波瀬 健, エネルギー・資源, 13, 198(1992).
- 4)T. Hano, M. Matsumoto, S. Kokubu, H. Kai, Y. Takita, N. Kubota, *Solv. Extr. Res. Dev. Japan*, 1, 146(1994).
- 5)小澤敏夫, 分析化学, 35, 719(1985).
- 6)T. Hano, M. Matsumoto, K. Tomita, T. Ohtake, *J. Chem. Eng. Japan*, 27, 421(1994).

Development of Recovery Process of Boron by Adsorption and Solvent Extraction Techniques

Michiaki Matsumoto
Department of Chemical Engineering and Materials Science,
Faculty of Engineering, Doshisha University

Summary

Boron with a high concentration is involved in the wastewater from a boron mine and from desulfurizing equipment in steam power stations with coal. It is known that boron has the beneficial and toxic effects to growing plants. Therefore, it must be reduced to a low level permitted. Solvent extraction and liquid surfactant membrane techniques have become attractive as a recovery process because it can treat large quantities of wastewater easily. In the present study, we have studied the feasibility of the solvent extraction of boron and liquid surfactant membrane method as a recovery process for boron from the wastewater. First, the extraction system for boric acid was studied using aliphatic diol extractants in the view of practical use. 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propanediol (BEPD) as an extractant and 2-ethylhexanol as a diluent was selected as an optimum extraction system from the view-points of both extraction power and distribution of extractant into the aqueous solution. Boron in the organic solution was completely stripped by a sodium hydroxide solution. The extraction of boric acid from the wastewater by the solvent extraction and the liquid surfactant membrane was carried out using the optimum extraction system. In the liquid surfactant membrane process, almost complete extraction was accomplished.