

令和 2 年 5 月 22 日現在

機関番号：53203

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00631

研究課題名(和文) 機能性資材への鉱物化による排水中フッ素・リン資源のアップグレードリサイクル

研究課題名(英文) Upgrading recycle of fluoride and phosphate in wastewaters by mineralization process to functional materials

研究代表者

袋布 昌幹 (TAFU, MASAMOTO)

富山高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号：50270244

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、排水処理で大きな問題となる処理後のスラッジの問題を解決するだけでなく、他の産業へのカスケード利用を実現するアップグレードリサイクルを超えた「ダイレクトリサイクル」を提唱し、排水中フッ素及びフッ素資源の利活用を検討した。結果、排水中の未利用リン資源から得られる第二リン酸カルシウム二水和物を用いて別の排水中のフッ素資源を回収してフッ素アパタイトを獲得することで、この資材が畜産業で悪臭物質として大きな問題となっているアンモニアガスに対する優れた吸着能を有することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、複数の産業で処理を必要としていた未利用リンおよびフッ素資源を活用して機能性資材を合成し、それを他の産業に活用するという、複数の産業の環境問題を同時に解決できる基礎知見を得ることができた。特にアンモニアはゼロCO2燃料などとして、地球温暖化対策で最近注目されている化学物質であることから、この知見を活用してアンモニアの回収・再生につなげられる可能性を示唆した面で、大きな学術的、社会的意義を有するものとなった。

研究成果の概要(英文)：In this research, we proposed a novel concept "direct recycling" that produces and reuses functional materials from unused phosphate and fluoride resources in waste waters. From obtained results, we found that fluorapatite (FAP) obtained from dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) and phosphates in waste water was easily prepared from fluorides in another waste water. The FAP showed extreme adsorption property against ammonia gas that is serious problem in livestock as malodorous substance.

研究分野：環境材料・リサイクル分野

キーワード：アップグレードリサイクル 排水処理 フッ素 リン酸 アンモニア

### 1. 研究開始当初の背景

フッ素化合物はその優れた化学的特性により各種産業で素材や表面処理剤等として広く利活用されている化学物質である。その一方でそれら産業からフッ素を含む廃棄物や排水が多量に発生しており、その対策は長年にわたって産学官における課題となっている。

通常排水や廃棄物処理は、その処理に用いる薬剤や操業、処理の結果発生する汚泥などの処分と、種々の費用負担を伴う一方で収益が得られないことから、産業界では新たな技術投入を行う経済的メリットを見いだしづらい。そこで廃棄物や排水中の未利用資源から有価な資材を回収することが広く行われているが、それらの技術は図1に示すように金属のリサイクルと同様に未利用資源を高純度化して、新たな原料として利活用することを目指すことから、新たな資源やエネルギーの投入を必要とする。ここで得られた高純度な原料は再び第二成分等を添加して製品化されることから、排水中の未利用資源を直接製品として利活用できる材料組成で回収できれば、資源の高純度化や製造に伴う環境負荷をカットできると期待される。

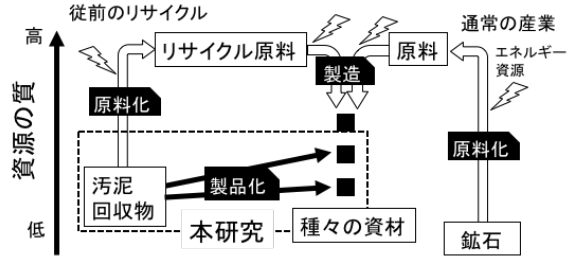


図1 通常の未利用資源のリサイクルと、本研究で目指す資源化の方向性の模式図

### 2. 研究の目的

本研究では、排水中の未利用資源を直接利活用可能な資材として回収できるアップグレードドリサイクルを超える「ダイレクトリサイクル」の概念を提案し、その事例として排水中に含まれる未利用のフッ素およびリン資源から図2に示すような機能性資材を生み出すフローの実現を目指した。具体的には研究代表者がこれまでに環境中の微量フッ素化合物の不溶化資材として研究・実用化を進めてきたリン酸カルシウム塩の一種である第二リン酸カルシウム二水和物 (DCPD,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を[1]、回収する対象として研究分担者の川井 (山形大学) が脱臭性能を検討している[2]ハイドロキシアパタイト (HAp,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) の類似塩であるフッ素アパタイト (FAP,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) を選択し、以下の項目について検討を行った。(1)DCPD から回収した FAP による脱臭性能の評価、(2)FAP への金属共存効果の評価・金属共存手法の構築、(3)DCPD の下水処理液等未利用リン資源からの回収、(4)実排水の検討を加えた、資源回収システムの構築。

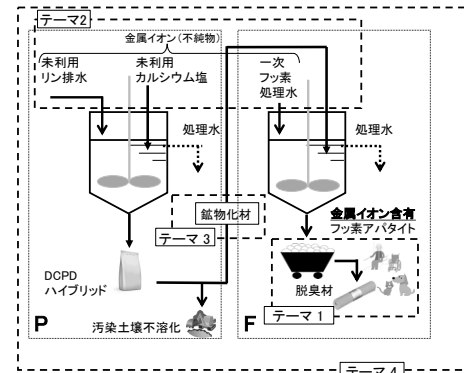


図2 本研究で目指す排水中リン、フッ素のダイレクトリサイクルの概念図と設定した研究テーマ

### 3. 研究の方法

#### (1) DCPD から回収した FAP による脱臭性能の評価

化成品の DCPD を秤量し、石灰法によるフッ素排水処理後の放流水の濃度である 20 mg/L のフッ化物イオンを含む水溶液に加えて1日反応させて FAP を得た。得られた FAP を大気開放下で電気炉にて種々の温度に 10 °C /分で昇温して保持後放冷し、ふるいにて 45~75 μm の粒度のものを実験に供した。アンモニア吸着実験の概略を図3に示す。クリップでサンプルの飛散を抑えたサンプリングバッグにあらかじめ試料粉末を封入し、標準ガス発生装置 (パーミエーター, (株)ガステック製) にて調製した 10ppm のアンモニアを含む窒素ガスを 3 L 導入後、クリップを解放してガスと試料との接触を開始した。種々の時間経過後、ガス検知管にてバッグ中のアンモニアガス濃度を測定した。

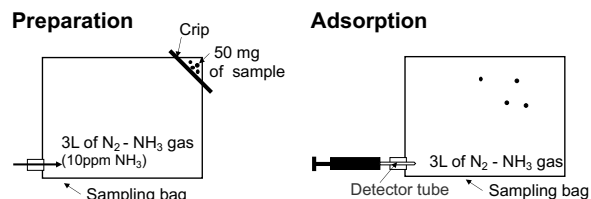


図3 FAP のアンモニア吸着能力評価法

#### (2) FAP への金属共存効果の評価・金属共存手法の構築

FAP のアンモニア吸着能を向上させる方法として、排水中に含まれる金属イオンから得られる塩の複合化を検討した。

#### (3) DCPD の下水処理液等未利用リン資源からの回収

FAP を得る出発物質である DCPD は枯渇性資源であるリンを用いていることから、DCPD も他の産業から副生する未利用リン資源を原料として回収することを目指し、検討を行った。また、

DCPD はそのままではフッ化物イオンとの反応に数時間の誘導時間が生じ、その時間中に他の共存イオンの妨害を受けること、反応後に数 100 mg/L のリン酸イオンを溶出することなどの問題があるため、他の未利用資源由来資材等とのハイブリッド化をあわせて検討した。

#### (4)実排水の検討を加えた、資源回収システムの構築

上記の結果を複合化させ、回収したアンモニアの有効利用法も含めて検討を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) DCPD から回収した FAp による脱臭性能の評価

図 5 に DCPD 由来 FAp のアンモニア吸着実験結果を示す。結果には水溶液法で合成した HAp による結果をあわせて示す。図より FAp はサンプリングバック中に含まれる 10ppm のアンモニアを 5 分以内に検出下限 (0.1ppm) 以下まで吸着除去できること、その量は HAp よりも優れていることを明らかにした。

また得られた FAp を加熱処理して得られた試料を用いて検討を行った結果、図 6 に示すように加熱温度が上がるに従って FAp のアンモニア吸着能は急速に失われることがわかった。HAp および FAp のアンモニア吸着機構そのものについても、その詳細が明らかとなっていないことから、現在その機構の詳細の検討を進めているところである。

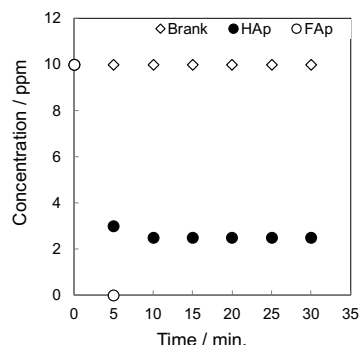


図 5 FAp のアンモニア吸着速度

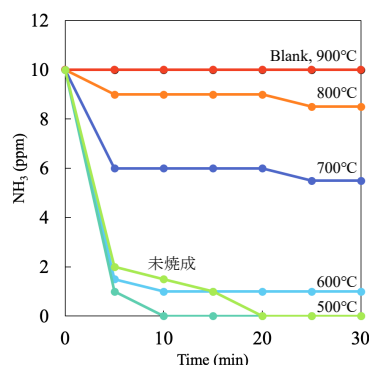


図 6 FAp のアンモニア吸着に及ぼす加熱処理の影響

#### (2) FAp への金属共存効果の評価・金属共存手法構築

FAp のアンモニア吸着能を向上させる方法として、排水中に含まれる金属イオンから得られる塩の複合化を検討した。当初アパタイト結晶中への金属の固溶について検討したが、固溶できる金属に制約が多いことから、アンモニアに対する吸着能が優れた金属塩との複合化について検討した。当該科研費の成果公開を目的として行った JST 主催の「イノベーションジャパン 2018」において、アンモニアボランを用いた小型燃料電池の研究を出展していた琉球大学理学部の中川鉄水助教からのコンタクトを受け検討を進めた。結果中川氏が有する金属塩と FAp を図 7 のように複合化することで、FAp の速やかなアンモニア吸着と金属塩が有する高いアンモニア吸着量を両立できる資材の開発ができる可能性が示唆された。現在このコンセプトに基づき、資材の開発を琉球大学と共同で進めている。

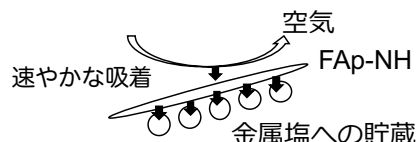


図 7 FAp と金属塩との複合化によるアンモニア吸着資材のデザイン

#### (3) DCPD の下水処理液等未利用リン資源からの回収

FAp を得る出発物質である DCPD を排水等に含まれる未利用リン資源を用いて合成する手法を検討した。我が国ではリン資源を全量リン鉱石あるいはリン酸塩の一次製品として輸入しているが、食品添加物などで用いられているゼラチンの原料として牛骨が用いられていることに着目した。動物骨は数十 nm と微細な HAp 粒子がコラーゲン繊維と複合化した構造を有しているが、ゼラチンの原料となるコラーゲン原料は、塩酸に牛骨を浸漬して HAp を溶解させることによって得られる。その際多量のリン酸含有排水が副生し、排水処理によって DCPD が得られている。ゼラチン 1 トンを牛骨から製造する際に 3.5 トンの DCPD が副生することから、この種の DCPD の利活用により、枯渇性資源であるリンの問題を回避できることを明らかにした。

また DCPD は図 8 に示すように直接フッ化物イオンと反応するのではなく、反応初期に DCPD 粒子表面に HAp 類似のナノスケールの粒子を前駆体として生成し、それがトリガーとなってフッ化物イオンと速やかに反応して DCPD の粒子形状を有した FAp が得られること、前駆体誘起のために数時間の誘導時間 (遅れ時間) を示すことを、これまでの研究代表者らの研究によって明らかにしている[3]。

図に示す遅れ時間の改善は、DCPD のフッ化物イオンとの反応性向上に直結す

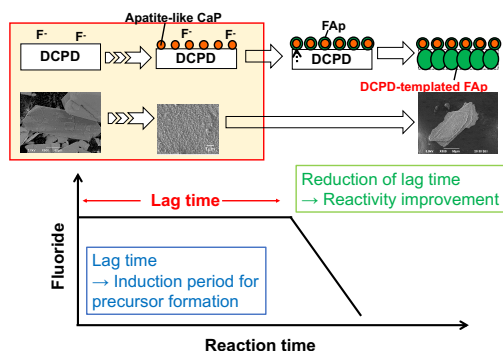


図 8 DCPD とフッ化物イオンとの反応機構

ることから、DCPD 粒子表面に直接 FAp をハイブリッドすることを試みた。結果、カルシウム、リン酸およびフッ化物イオンを含む水溶液に繰り返し DCPD を浸漬して FAp の複合量がある程度まで増やすことで、DCPD の反応性を改善できることを明らかにした。この結果は 2019 年 7 月に行われた The American Ceramics Society が主催する国際会議にて Student Poster Award を受賞している。

一方、DCPD とフッ化物イオンとの反応において、液中に数百 mg/L のリン酸イオンを溶出することがわかっており、その対策として炭酸カルシウムの添加が有用であることを明らかにしている[4]が、炭酸カルシウムを含有する未利用資源として乾燥地の貯水池に堆積する炭酸カルシウムが豊富な堆積物と DCPD との複合化によるフッ素処理資材の試作を行った。結果、堆積物と DCPD を重量比で等量混合することにより、DCPD 単体に匹敵する高いフッ素固定量が得られることに加え、溶出するリン酸イオン濃度を著しく低減できることを示した[5]。

#### (4) 実排水の検討を加えた、資源回収システムの構築

上記の結果を複合化させ、回収したアンモニアの有効利用法も含めて検討を行った。

現在アンモニアは肥料原料に加え、それ自身がゼロ CO<sub>2</sub> の燃料として新たな可能性が検討されているが、その合成は高压高温で水素と窒素ガスを接触反応させるハーバー・ボッシュ法が未だに利用されている。最近低温でアンモニアを合成できる触媒の開発や、固体電解質や光触媒を用いてアンモニアを合成する手法などの研究が盛んに行われているが、アンモニアの原料の一つである水素は石油の精製から得られ、それに伴って多量の CO<sub>2</sub> を副生する課題がある。

その解決策として、本研究成果の活用を検討した。

現在アンモニアは畜産分野で悪臭物質として大きな問題となっており、アンモニア由来の窒素酸化物による地球温暖化への影響などから、食品における窒素フットプリントにも関心が持たれている。本成果を活用して排水中の未利用資源から得られたアンモニア吸着資材を用いて畜産産業のアンモニアを吸着・再利用することができれば、排水処理と畜産産業、さらにはエネルギー産業の課題を同時にデカップリングできる革新的な資源回収システムが構築できることが期待される。

現在、本成果を活用し、畜産で発生するアンモニアガスの吸着実験の準備を進めており、今後の研究発展が期待される。

#### 参考文献

- [1] M. Tafu, T. Chohji, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 767 (2006)
- [2] H. Nishida et al., *J. Environ. Chem. Eng.*, **5**, 2815 (2017)
- [3] Y. Takemura et al., *Univ. J. Mater. Sci.*, **4**, 60 (2016)
- [4] 袋布昌幹ほか, *環境と安全*, **8**(1), 25 (2017)
- [5] M. Tafu et al., *Euro-Mediter. J. Environ. Integr.*, **5**: 1 (2020)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 H. Herath, T. Kawakami, M. Tafu	4. 巻 6
2. 論文標題 Repeated Heat Regeneration of Bone Char for Sustainable Use in Fluoride Removal from Drinking Water	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Healthcare	6. 最初と最後の頁 143-143
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/healthcare6040143	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 T. Toshima, S. Takamatsu, M. Tafu, K. Tamada and Y. Morioka	4. 巻 126
2. 論文標題 Improving the properties of dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) powder bychanging the morphology	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Ceram. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 202-207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.17206	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Tafu Masamoto, Sasakawa Natsumi, Murthy Harvin Satia, Takamatsu Saori, Manaka Atsushi, Irie Mitsuteru, Toshima Takeshi	4. 巻 5
2. 論文標題 Effective removal of fluoride and phosphate pollution using mixtures of dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) and Tunisian reservoir sediment containing calcium carbonate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration	6. 最初と最後の頁 1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s41207-019-0135-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kikuchi Masanori, Arioka Yuki, Tafu Masamoto, Irie Mitsuteru	4. 巻 2
2. 論文標題 Changes in fluoride removal ability of chicken bone char with changes in calcination time	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Ceramic Engineering & Science	6. 最初と最後の頁 83-91
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ces2.10034	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 16件）

1. 発表者名 M. Tafu, T. Toshima
2. 発表標題 Improvement of reactivity and usability of dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) for various applications",
3. 学会等名 4th International Conference on Innovations in Biomaterials, Biomanufacturing, and Biotechnologies (Bio4) (GFMAT2 / BI04) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Tafu, S. Takamatsu, T. Toshima
2. 発表標題 Improvement of reactivity of dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) for removal fluoride ion in the water environments (Invited)
3. 学会等名 XXVII International Materials Research Congress, Cancun, Mexico (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Tafu, S. Muroyama, T. Toshima, S. Takamatsu, Y. Matsushita, T. Fujita
2. 発表標題 Effect of gypsum on reaction of dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) with fluoride ions
3. 学会等名 The International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2018 (ISIEM2018), Ghent, Belgium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Iwaori, M. Tafu, T. Toshima, S. Takamatsu
2. 発表標題 Adsorption of gaseous ammonia by fluorapatite (FAp) derived from dicalcium phosphate dihydrate (DCPD)
3. 学会等名 The International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2018 (ISIEM2018), Ghent, Belgium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Kyogaku, M. Tafu, S. Takamatsu, T. Toshima
2. 発表標題 Conversion calcium phosphate in bone char for water treatments
3. 学会等名 The International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2018 (ISIEM2018), Ghent, Belgium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Tafu, N. Sasakawa, H.S. Murthy, S. Takamatsu, A. Manaka, M. Irie, T. Toshima
2. 発表標題 Effect of Tunisian reservoir sediment containing calcium carbonate on reaction of dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) and fluoride ion
3. 学会等名 Tunisia-Japan Symposium Innovation discovery for Sustainable Water Resource Manegement (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡嵐夏輝, 袋布昌幹, 高松 さおり, 豊嶋 剛司, 高田将文, 萩野芳章
2. 発表標題 単純な溶液を用いたDCPD粒子表面への前駆体相誘起によるフッ化物イオンとの反応性改善効果
3. 学会等名 日本セラミックス協会・2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笹川奈津美, 袋布昌幹, 間中淳, 豊嶋剛司, 高松さおり, 入江光輝
2. 発表標題 水処理への適応を目的とした第二リン酸カルシウム二水和物 (DCPD) とフッ化物イオンの反応性におよぼすカルサイト含有堆積物の効果
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Tafu, T. Toshima
2. 発表標題 Preparation and characterization of bio-inspired hybrid containing calcium phosphate for the environmental applications
3. 学会等名 42th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Tafu, A. Iwaori, W. Hirono, A. Fukushima, S. Takamatsu, T. Toshima
2. 発表標題 Adsorption of malodorous substance by using calcium phosphate from unused resources
3. 学会等名 ESTACA International Week (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Nakada, M. Tafu, Y. Hagino, S. Takamatsu, A. Manaka, T. Toshima, K. Yamamoto
2. 発表標題 Reactivity of dicalcium phosphate dihydrate with various fluoride compounds
3. 学会等名 15th Conference & Exhibition of the European Ceramics Society (ECerS2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 S. Muroyama, M. Tafu, S. Takamatsu, Y. Matsushita, T. Fujita
2. 発表標題 Effect of gypsum addition on release of phosphate from reaction of DCPD and fluoride ions
3. 学会等名 12th International Forum on Ecotechnology (IFE12) (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 袋布昌幹, 室山峻紀, 豊嶋剛司, 高松さおり
2. 発表標題 リン酸カルシウムナノハイブリッドを用いた排水中フッ化物イオンの除去
3. 学会等名 第27回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Tafu, N. Okajima, T. Toshima, S. Takamatsu
2. 発表標題 Effect of hybridization on reactivity of dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) by apatites nano-particles for solidification of fluoride ions
3. 学会等名 Material Research Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Tafu, T. Toshima, N. Okajima, A. Iwaori, S. Takamatsu
2. 発表標題 Fluorapatite (FAp) nano-hybrid from dicalcium phosphate dihydrate (DCPD): preparation and its unique properties
3. 学会等名 44th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Tafu, S. Takamatsu, T. Toshima
2. 発表標題 Mineralization of phosphate and fluoride in waste water by using calcium phosphate nano-hybrid
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Tafu, T. Toshima, N. Okajima, Y. Morioka, Y. Hagino
2. 発表標題 Nano hybrid of calcium phosphates for dental applications; its morphology and reactivity improvements
3. 学会等名 Turku Biomaterials Days and JSPS ACF Seminar 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Okajima, M. Tafu, T. Takamatsu, T. Toshima, M. Takada, Y. Hagino
2. 発表標題 Effect of fluorapatite (FAP) coating on transform reaction of dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) to FAp
3. 学会等名 4th International Conference on Innovations in Biomaterials, Biomanufacturing, and Biotechnologies (Bio4) (GFMAT2 / BI04) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Iwaori, M. Tafu, S. Takamatsu, T. Toshima, T. Kawai, T. Nakagawa
2. 発表標題 Effect of crystallinity of FAp (fluorapatite) on adsorption of ammonia gas
3. 学会等名 Material Research Meeting 2019 (MRS-J) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

富山高等専門学校ホームページ  
<http://www.nc-toyama.ac.jp/>  
 袋布教員の研究成果を紹介したホームページ  
<https://sites.google.com/mailg.nc-toyama.ac.jp/prof-tafu/>

## 6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	川井 貴裕  (KAWAI TAKAHIRO)  (50455903)	山形大学・大学院理工学研究科・准教授    (11501)	
研究 協力者	中川 鉄水  (NAKAGAWA TESSUI)  (50647261)	琉球大学・理学部・助教    (18001)	