

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：53203

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310058

研究課題名(和文) ナノバイオミメティックプロセスによる小規模フッ素排水処理・資源循環パッケージ開発

研究課題名(英文) Water treatment and resource recovery package for fluoride in small factory

研究代表者

袋布 昌幹 (TAFU, MASAMOTO)

富山高等専門学校・専攻科・教授

研究者番号：50270244

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,100,000円、(間接経費) 4,530,000円

研究成果の概要(和文)：水質汚濁防止法の排出規制において、フッ素化合物に関する暫定基準が設けられているメッキ業等の小規模事業者に対し、研究代表者が歯のう蝕(虫歯)予防にヒントを得て開発を進めてきたナノバイオミメティックプロセスを活用した1)水処理資材の開発、2)水処理効率をオンサイトで観察できる分析技術、3)水処理で発生する汚泥の再資源化、および4)水処理技術導入による効果の評価を行った。得られた主な成果は、1)リン酸カルシウム的一种であるDCPDを用いた水処理に適した資材開発、2)メッキ業など小規模事業所におけるフッ素排水処理の技術課題の抽出、3)処理水中のフッ化物イオンを簡便に測定できる技術の開発である。

研究成果の概要(英文)：In small factory such as plating industry, treatment of fluoride in waste water is one of the important issues. In this research project, we have developed 1) functional material for water treatment based on "nano-biomimetic reaction of dicalcium phosphate dihydrate (DCPD)", 2) on-site monitoring process for effluent, 3) effect of introducing novel water treatment system for company. Major results in the project are as follows; 1) Development the DCPD having various particle shape that suitable for water treatment, 2) Surface modification by hydroxyapatite (HA) on surface of the DCPD particle, 3) On site monitoring of fluoride in effluent, and 4) technical issues for waste water treatment in small industrial sites.

研究分野：環境無機材料科学

科研費の分科・細目：環境学(環境技術・環境材料)

キーワード：フッ素化合物 排水処理 小規模事業所 バイオミメティックプロセス リン酸カルシウム

1. 研究開始当初の背景

1.1. フッ素排水処理に関する背景

フッ素化合物を含む工業排水の処理は長年にわたって産学共通の技術課題となっている。水質汚濁防止法（以下水濁法）におけるフッ素化合物の排出基準はフッ素量として 8 mg/L であるが、メッキ業、温泉業などの小規模事業者に対して 15~50 mg/L という暫定基準が設定されている。この暫定基準は 3 年ごとに見直しが行われ、今のところは延長されているものの、将来基準値が 8 mg/L の一律規準へ移行することを視野に入れた、小規模事業者に適した排水中フッ素化合物の高度処理技術が渴望されている。

メッキ業に着目すると、先端産業で使用される部材の性能を左右するメッキ工程において、アルミ前処理加工や化研加工においてフッ素化合物はきわめて重要な薬剤成分となっている。しかし、工程に伴って発生するフッ素排水を一律規準である 8 mg/L にまで処理できない事業所が全体の 12% 存在し、このうち 70% が上記特殊加工を武器としている小規模事業者であることが指摘されている（全国鍍金業工業組合連合会、以下全鍍連の平成 19 年データ）。

これらの事業所においては、単にフッ素排水処理の効率を向上させる技術ニーズだけでなく、水処理に伴って発生する放流水中に含まれるフッ素化合物濃度を簡便に分析する技術、水処理に伴う企業内での収支バランス等、種々の技術課題が存在する（図 1）。

このようにメッキ業のみならずフッ素を扱う小規模事業所に対し、従来のプラントを活用しつつ簡便かつ経済的な高度水処理を可能とするシステムを、要素技術ではなくパッケージ化して提供することは、我が国の産業基盤を支える中小企業の健全な操業および将来の発展のための課題の一つであると考えた。

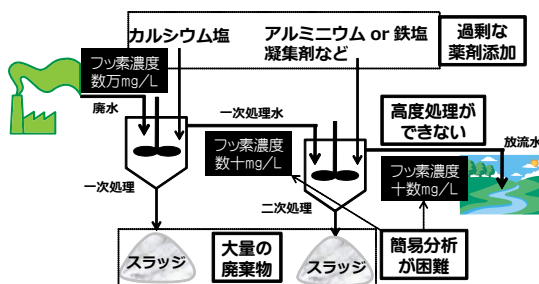


図 1 フッ素排水処理の技術課題の概念図

1.2. バイオミメティックプロセス

本研究におけるフッ素排水処理の構築においては、研究代表者らがこれまでに進めてきた「リン酸カルシウムの転化反応」を用いた。これは生体内で歯や骨にフッ化物イオンが沈着することや、う蝕（虫歯）予防のために歯の表面にフッ化物溶液を塗布する化学プロセスにヒントを得たものである。

具体的には、リン酸カルシウムの一

種である第二リン酸カルシウム (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) をフッ化物イオンを含む水溶液中に添加すると、まず粒子表面に数十 nm の前駆体粒子が析出し、その後フッ化物イオンと反応して安定な鉱物であるフッ素アパタイト (FAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) を生成する反応 (Tafu, Chohji, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113**, 263-267 (2005)) を用いた。しかしこの反応を本研究の目的となる水処理に適応するためには、種々の共存イオンによる妨害や、水処理に適した DCPD の製造等、多くの課題がある。

2. 研究の目的

本研究では、メッキ業等の小規模事業所から発生するフッ素含有排水を対象に、既存のプロセスをできるだけ活用した高効率・低環境負荷技術パッケージの構築を目的に、以下の内容で検討を進めた。

- ① ナノバイオミメティックプロセスを活用した、水処理に適したリン酸カルシウム塩のデザイン・合成技術
- ② 排水処理効率を簡便に評価できる「オンサイトモニタリング」技術
- ③ 副生物の触媒等、リン・フッ素源・水処理材料への再利用技術の開発
- ④ 上記技術を実装することによる企業倫理に立脚した企業価値・収益向上シナリオ構築
- ⑤ 国内外の民間企業、業界団体などのネットワークを駆使したアウトリーチ、情報発信

3. 研究の方法

3.1. ナノバイオミメティックプロセスを活用した、水処理に適したリン酸カルシウム塩のデザイン・合成技術：研究代表者らはこれまでに DCPD を水や温水に懸濁させるだけで DCPD 粒子表面に前駆体粒子を誘起させることができることを示している (M. Tafu, T. Chohji 他, *Trans. MRS-J*, **35**(2), 377-380 (2010))。この前駆体は DCPD が水に若干溶解して生じたカルシウムおよびリン酸イオンから生成した、DCPD よりも溶解度の低いリン酸カルシウム塩である水酸アパタイト (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) であると推測されるが、DCPD の反応における HA の効果について検討を行った。具体的には DCPD に HA を種々の割合で混合させて、水溶液中フッ化物イオンとの反応性を評価した。また材料の分野でセラミックスや金属材料表面に HA をコーティングさせることができる溶液として広く用いられている擬似体液 (SBF) 中に DCPD を浸漬し、粒子表面に HA を析出させたものについても評価した。

DCPD は水溶液中でその粒子形状を変えることなく、FAP へと添加する。そのことから、DCPD の粒子形状を制御できれば、水処理で発生する汚泥中の FAP 粒子のろ過性等を改善することができるかと期待される。そこで、通常溶液法における DCPD 合成において、粒子形状に及ぼす合成条件の探索を行った。

また安価な DCPD の製造を目的に、水産業廃棄物等の未利用資源からの DCPD 合成条件の検討を行った。これらの検討は、世界最大のリン酸塩メーカーである、ドイツ ICL-PP (旧ヘキスト→BK Giulinini GmbH) の Dr. Staffel 氏、Dr. K. Panagiotidis 氏らの助言指導も受けて進めた。

3.2. 排水処理効率を簡便に評価できる「オンサイトモニタリング」技術：研究分担者の間中が保有する吸光光度法における発色の制御技術を活用し、処理後の放流水等に含まれるフッ化物イオン濃度を評価できる技術の開発を行った。

3.3. 副生物の触媒等、リン・フッ素源・水処理材料への再利用技術の開発：DCPD を用いて排水中のフッ化物イオンの処理を行うと、FAP を含む汚泥が得られる。この汚泥を用いた機能性材料合成や、他の資源への転用可能性について検討を行った。

3.4 上記技術を実装することによる企業倫理に立脚した企業価値・収益向上シナリオ構築：東京都鍍金工業組合の協力をいただき、東京都内の小規模事業所での聞き取り調査、水処理プラントの視察および排水のサンプリング等を行い、DCPD の小規模事業所への適応性を検討した。また、種々の業界からの聞き取り調査により、フッ素排水処理の経済性を向上させるために DCPD がどのような貢献を果たすことができるかを検討した。

3.5. 国内外の民間企業、業界団体などのネットワークを駆使したアウトリーチ、情報発信：アウトリーチの方法として、Web ページの公開に加えて、展示会等での出展による研究内容の紹介、民間企業等の来場者との情報交換による研究内容の補正等を行った。

4. 研究成果

本研究で得られた主な成果を以下に示す。詳細については研究内容を紹介した Web ページにて公開予定である。

4.1. ナノバイオミメティックプロセスを活用した、水処理に適したリン酸カルシウム塩のデザイン・合成技術

(1) DCPD の反応におよぼす HA の効果

DCPD に HA を種々の割合で混合し、フッ化物イオンを 20 mg/L 含む水溶液中に固液比 1:1000 の割合で添加し、種々の時間経過後のフッ化物イオン濃度を評価した。結果、図 2 に示すように DCPD 混合により DCPD の反応初期に見られる、フッ化物イオン濃度が変化しない「遅れ時間」が解消し、反応性の改善が見られた。しかしながら反応後に得られた FAP の粒子形状は DCPD の形状を反映せず、混合した HA の形状を反映する結果となった。

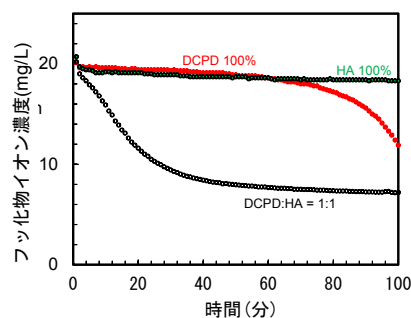


図 2 DCPD に HA を混合することによるフッ化物イオンとの反応性改善効果

一方、DCPD 粒子表面に HA をコーティングした系では粒子形状は DCPD の形状と類似したものとなった。以上の結果より、DCPD の反応に HA が及ぼす効果は図 3 に示すものであることが明らかとなった。HA がフッ化物イオンとイオン交換してまず FAP を生成し、DCPD のカルシウムおよびリン酸イオンを消費しながら FAP 粒子が成長するものと考えられる。DCPD と HA が接触していると、FAP は DCPD 粒子を鋳型のようにして成長することにより、DCPD 粒子の形状を反映する(論文業績 2)。水処理に DCPD を活用する際には、生成する汚泥の性質改善の観点からも、DCPD 粒子表面への HA コーティングが効果があるものと考えられる。

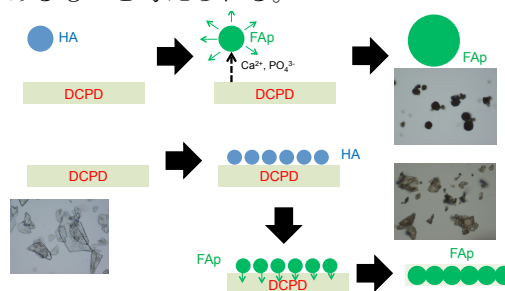


図 3 DCPD の反応に及ぼす HA の効果

(2) DCPD の粒子形状の制御

DCPD の粒子形状制御は、(1)で示した HA とのハイブリッド化と組み合わせることにより、水処理で発生するスラッジ中の FAP 粒子形状の制御が可能となり、結果汚泥の分離能力向上等、水処理の効率化が可能となると期待される。検討の結果、未利用リン酸中に含まれていることがある酢酸、あるいは共存酸がなくても溶液の pH 等を制御することにより、図 4 に示すように DCPD の粒子形状を板状から板状が凝集した花弁状に変化させることができた。(論文業績 2, 7)

(3) 未利用資源を用いた DCPD の合成

しじみなどの水産業廃棄物と廃リン酸を原料として、DCPD の最適合成条件を明らかにした。図 5 に示すように得られた DCPD はフッ化物イオンの除去性能が市販の DCPD に近いものとなったことから、安価な DCPD を得

るために参考となる知見が得られたものと考えられる。(論文業績 5, 6)

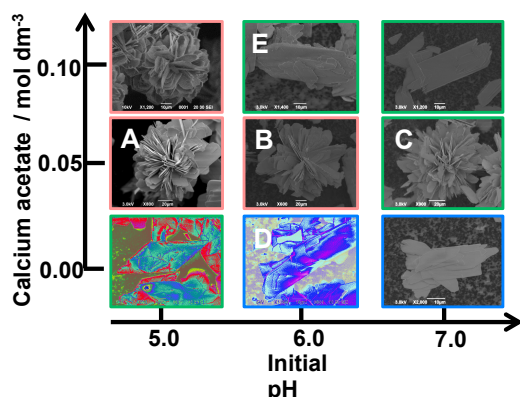


図4 DCPD 粒子形状におよぼす溶液 pH と酢酸共存の効果

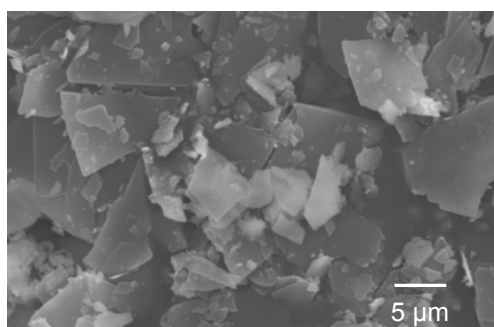


図5 しじみと廃リン酸から得られた DCPD

(4) 排水処理への適応性評価

事業所で発生するフッ素排水の調査結果から、DCPD の反応を阻害することが知られている、マグネシウムイオンが多く含まれる排水中に存在することを確認した。DCPD とフッ化物イオンに対するマグネシウムイオンの影響を調べた結果、わずかに数 mg/L のマグネシウムイオンの存在で DCPD の反応が阻害されること、図 6 に示すようにその影響は溶液の pH により異なることが明らかとなった(論文業績 1)。しかしマグネシウムによる影響は上記(1)に示した、DCPD と HA との複合化により、回避が可能であることもあわせて見いだすことができた(発表予定)。

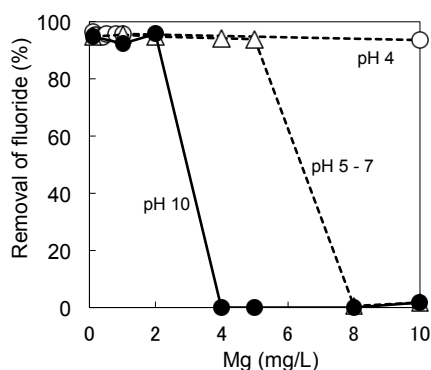


図6 DCPD とフッ化物イオンとの反応に

マグネシウムイオンが及ぼす影響

4.2. 排水処理効率を簡便に評価できる「オンサイトモニタリング」技術

水環境中のフッ化物イオンの分析において、広く用いられているランタン-アリザリンコンプレキソン (La-ALC) を用いた吸光光度法において、濃度と共に吸光度(色の濃さ)が連続的に変化することが、個人の色覚による検出誤差を生むことに着目し、図 7 に示すように La-ALC の妨害成分であるアルミニウムイオンを種々の量添加することで、所望のフッ化物イオン濃度を境に色調が急激に変化する系の構築に成功した(論文業績 4)

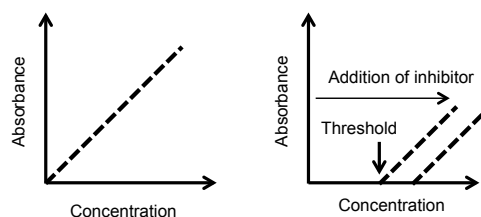


図7 通常の吸光光度法の色調変化(左)と妨害物質添加による色調変化の制御(右)の概念図

4.3. 副生物の触媒等、リン・フッ素源・水処理材料への再利用技術の開発

DCPD を用いて排水中のフッ化物イオンの処理を行ったあとに発生する FAp を含むスラッジの利活用について調査を行った。アパタイトに金属を複合化させることにより、有機反応の触媒としての利活用ができることが報告されている。鹿児島大学と未利用資源からの触媒合成の取り組みを平成 25 年度から進めているが、フッ素排水処理から得られたスラッジからの触媒合成についても検討を行う予定である。

当初の計画で検討していたリンやフッ素の資源としての再利用については、リン酸メーカー等との意見交換でその可能性を検討している。

4.4 上記技術を実装することによる企業倫理に立脚した企業価値・収益向上シナリオ構築

東京都鍍金工業組合の協力をいただき、実際にメッキ会社の製造現場における、排水中フッ素化合物処理の現状と課題について調査を行った。結果、処理後の放流水に含まれるフッ素化合物濃度の観点から見れば、業界努力によるフッ素フリー薬剤の選定等により「フッ素排水」の発生量そのものが減少していること、比較的少量のフッ素排水と「フッ素以外の排水」でそれぞれ処理を行った後に、処理水を混合することで放流濃度の制御ができることが指摘された。本研究の最終年度の平成 25 年に、水質汚濁防止法のフッ素に関する暫定基準がさらに 3 年延長されたため、新たな水処理技術導入が見込めない現状

も共有した。

しかしながら製造現場での調査等を行った結果、水処理効率以外の面で数点の課題があり、これを解決できれば水処理に必要な経費負担を削減できる可能性があることを見いだした。

(1) 含水比の高い汚泥の処理コストの高騰：最終処分場の残余年数が首都圏ではあと5年程度（(株)日報の廃棄物関連業界誌より）の現状で、廃棄物の受け入れ費用が徐々に上昇している。そのため、汚泥量の減容化は排水処理に伴う費用負担削減のために必要な課題。(2) 汚泥のろ過・沈降性の課題：従前の水処理においては、発生した汚泥をフィルタープレスで分離しているが、フィルターの編み目に汚泥の微粒子が詰まることによる性能劣化が課題。上述の DCPD による汚泥中の粒子形状の制御により、フィルターなどの維持管理に要する費用を削減できる可能性がある。(3) 汚泥の再利用：(1) の現状から水処理で発生した汚泥の再利用が求められているが砕石代替などの用途に用いるためには汚泥からのフッ素化合物の溶出防止が必須である。

現在その対策技術を、DCPD および DCPD と HA のハイブリッドで構築する取り組みを進めているところである。

4.5. 国内外の民間企業、業界団体などのネットワークを駆使したアウトリーチ、情報発信
情報発信においては、研究室 Web ページ内に研究プロジェクトを紹介するページを研究当初に開設した。

研究の進捗状況等の社会との共有、事業所等との意見交換の機会としては、アジア最大規模の廃棄物に関する展示会である「NEW 環境展」への出展を毎年行った。特に 4.2 で述べた水環境中のフッ素化合物のオンサイトモニタリングシステムについては多くのコンタクトが寄せられ、水処理以外の分野での展開が期待される。

また、フッ素化合物やリン酸メーカー、プラントメーカー等と「異業種連携会議」を組織し、産業界での技術ニーズの共有、DCPD の利活用の可能性の検討を行う機会を作ることができた。これらの成果を活かし、単なる水処理効率向上のみならず、処理に伴う二次的な環境負荷、経済負担の改善につながる水処理技術パッケージの開発を今後も続けていくこととしている。

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 12 件)

(査読つき原著論文)

- 1) M. Tafu, T. Okazaki, T. Toshima, T. Chohji, "Effect of Coexisting Ions on the Reaction of Fluoride with Calcium

Phosphate (DCPD) for Water Treatment", *International Journal of Earth Science and Engineering*, 印刷中.

- 2) T. Toshima, R. Hamai, M. Tafu, Y. Takemura, S. Fujita, T. Chohji; S. Tanda, S. Li, G. Qin, "Morphology control of brushite prepared by aqueous solution synthesis", *J. Asian Ceram. Soc.*, 2(1)1, 52-56 (2014)
DOI: 10.1016/j.jascer.2014.01.004
- 3) M. Tafu, T. Masutani, Y. Takemura, T. Toshima, T. Chohji, "Effect of hydroxyapatite on reaction of dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) and fluoride ion", *Bioceramics Development and Applications*, S1-015 (2013)
DOI: 10.4172/2090-5025. S1-015
- 4) 間中淳, 五十嵐淑郎, 感度と簡易化の向上を目指すマイクロプレート濃度計速報の開発 (総合論文), *分析化学*, 62, 811-818 (2013)
- 5) H. Onoda, R. Fukatsu, M. Tafu, "Reaction of sea shells with resemble phosphorus wastewater and application of products" *J Environ. Occup. Sci.*, 2(2): 71-76 (2013)
DOI: 10.5455/jeos.20130620121708
- 6) H. Onoda, R. Matsumoto, M. Tafu, "Removal of phosphorus with corbicula shells from resemble waste water and powder properties of by-products", *International Journal of Environmental Protection*, 3(2), 1-4 (2013).
- 7) R. Hamai, T. Toshima, M. Tafu, T. Masutani, T. Chohji, "Effect of anions on morphology control of brushite particles", *Key Engineering Materials*, 529-530, 55-60 (2012) DOI: 10.4028/ www.scientific.net /KEM.529-530.55
(解説記事等)
- 8) 袋布昌幹, "環境技術を指向したリン酸カルシウム塩の反応性制御～土壤汚染対策技術を中心に～", *セラミックス*, 46, 723-726 (2011)

[学会発表] (計 31 件)

[招待講演]

- 1) T. Miyazaki, "Apatite-polypeptide hybrids as novel biomaterials," THERMEC2013, Las Vegas, USA, 2013.12.2.
- 2) 袋布昌幹, "生体内物質循環にヒントを得た環境中フッ素処理技術と世界規模の環境技術への挑戦", 筑波大学北アフリカ研究センター第 56 回 ARENA 定期セミナー, 2013.1.22, 筑波大学

[国際学会]

- 3) Y. Takemura, M. Tafu, T. Toshima, T. Chohji, T. Miyazaki, "Reactivity improvement of Calcium Phosphate with fluoride by coating Hydroxyapatite", 2nd International Symposium on Inorganic and

- Environmental Materials (ISIEM2013), 2013.10.27-31, Rennes, France
- 4) M. Tafu, R. Hamai, T. Toshima, T. Chohji, "Effect of carboxyl anions for controlling the morphology and reactivity of calcium phosphate", 13th Conference of the European Ceramics Society, 2013.6.24-27, Limoges, France.
 - 5) Y. Takemura, M. Tafu, M. Nakai, T. Miyazaki, T. Toshima, T. Chohji, "Reactivity improvement of Calcium Hydrogen Phosphate Dihydrate (DCPD) with fluoride by coating Hydroxyapatite (HA)", 13th Conference of the European Ceramics Society, 2013.6.24-27, Limoges, France.
 - 6) M. Tafu, T. Masutani, Y. Takemura, T. Toshima, T. Chohji, "Effect of hydroxyapatite on reaction of dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) and fluoride ion", International Symposium on Apatite and Correlative Biomaterials (ISACB 6), 2013.6. 5 -7, Nantes, France
 - 7) M. Tafu, T. Chohji, "Production and Environmental Application of Calcium Phosphate Hybrid", 3rd International Symposium on Expertise in Sustainable Society (ISESS3), 2013. 6. 1-4, Lisburn, Northern Ireland, UK
 - 8) R. Hamai, T. Toshima, M. Tafu, T. Masutani, T. Chohji, "Effect of anion for controlling the morphology of brushite particle", 24th Symposium and Annual Meeting of the International Society for Ceramics in Medicine (Bioceramics24), 2012.10.21-24, Fukuoka, Japan
 - 9) M. Tafu, M. Nakai, T. Okazaki, T. Toshima, T. Chohji, "Removal of fluoride ion in waste water by using reaction of calcium phosphate", 4th International Congress on Ceramics (ICC4), 2012.7.17, Chicago, USA
 - 10) H. Onoda, R. Matsumoto, M. Tafu, "Removal of phosphorus with corbicula shells from resemble waste water and powder properties of by-products", 4th International Congress on Ceramics (ICC4), 2012.7.17, Chicago, USA
 - 11) M. Tafu, Y. Hirano, T. Chohji, I. Morioka, T. Fujita, "Reaction of calcium phosphate hybrid with heavy metal ions for waste water treatment", 10th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, 2012.5.21, Dresden, Germany
 - 12) M. Tafu, A. Manaka, T. Miyashige, H. Onoda, "Removal of fluoride by using calcium phosphate for small-scale waste water treatment", The 11th Tunisia-Japan

Symposium on Society, Science and Technology, 2011. 11. 11-13, Hammamet -Tunisia

- 13) M. Tafu, T. Masutani, F. Yoshikawa, T. Toshima, T. Chohji, H. Nakano. T. Fujita, "Hybridization Effect of Calcium Phosphates on Reactivity of Fluoride in the Environment", 12th Conference of the European Ceramics Society, 2011.6.19-23, Stockholm, Sweden.

[国内学会]

- 14) 竹村由香, 袋布昌幹, 豊嶋剛司, 丁子哲治, "リン酸カルシウム (DCPD) の反応性に及ぼす水酸アパタイト (HA) コーティング効果", 日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム, 2013. 9. 4, 信州大学
- 15) 袋布昌幹, 濱井瞭, 豊嶋剛司, 丁子哲治, "環境技術を指向したリン酸カルシウム塩の粒子形状制御技術", 日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム, 2013. 9. 5, 信州大学
- 16) 中井美希, 梶谷峰旦, 袋布昌幹, 丁子哲治, "粒子表面を改質したリン酸カルシウムのフッ素排水処理への活用", 第1回 JACI/GSC シンポジウム, 2012.6.13, ベルサール神田
- 17) 袋布昌幹, 丁子哲治, 森岡一郎, 藤田巧, "リン酸カルシウムの水溶液中反応を利用したフッ素排水処理" (トピックス講演), 日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム, 2011.9.9, 北海道大学

[その他]

○アウトリーチ実績

2011NEW 環境展 (5月: 東京ビックサイト)

2012NEW 環境展 (5月: 東京ビックサイト)

2013NEW 環境展 (5月: 東京ビックサイト)

○ホームページ <http://www.ecotech-tnct.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

袋布 昌幹 (TAFU, Masamoto)

富山高等専門学校・専攻科・教授

研究者番号: 5 0 2 7 0 2 4 4

(2)研究分担者

間中 淳 (MANAKA, Atsushi)

富山高等専門学校・専攻科・助教

研究者番号: 9 0 4 1 3 7 5 7

宮崎敏樹 (MIYAZAKI, Toshiki)

九州工業大学大学院・生命体工学研究科・准教授

研究者番号: 2 0 3 2 4 9 7 3

宮重徹也 (MIYASHIGE, Tetsuya)

富山高等専門学校・専攻科・准教授

研究者番号: 7 0 3 3 2 0 1 2

斧田宏明 (OHODA, Hiroaki)

京都府立大学大学院・生命環境科学研究科・講師

研究者番号: 8 0 3 6 0 2 4 6