

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-30210
(P2012-30210A)

(43) 公開日 平成24年2月16日(2012.2.16)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
B01J	20/04	(2006.01)	B01J	20/04	A	4D038		
C05B	7/00	(2006.01)	C05B	7/00		4D624		
C02F	1/58	(2006.01)	C02F	1/58	R	4G066		
C02F	1/28	(2006.01)	C02F	1/28	P	4H061		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2010-174259 (P2010-174259)
(22) 出願日 平成22年8月3日(2010.8.3)

特許法第30条第1項適用申請有り (1)「金沢大学理学部地球学科2009年度卒業論文発表会」、公開日 平成22年2月5日、開催者名 国立大学法人金沢大学 (2)「日本地球惑星科学連合2010年大会予稿集(CD-ROM)」, 発行日 平成22年5月14日、発行者 一般社団法人 日本地球惑星科学連合 (3) ホームページのアドレス「http://www.jpgu.org/meeting/index.htm」, 掲載日 平成22年5月14日

(71) 出願人 504160781
国立大学法人金沢大学
石川県金沢市角間町ヌ7番地
(74) 代理人 100114074
弁理士 大谷 嘉一
(72) 発明者 福士 圭介
石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法人金沢大学内
(72) 発明者 八木 新大朗
富山県富山市太田59-8
Fターム(参考) 4D038 AA08 AB45 AB52 BB06 BB18
4D624 AA04 AB12 BA05 BA11 BA12
BB01 BC05 DB12 DB18
4G066 AA36A AA43A AA43B BA09 BA31
CA41 DA08 FA05 FA37
最終頁に続く

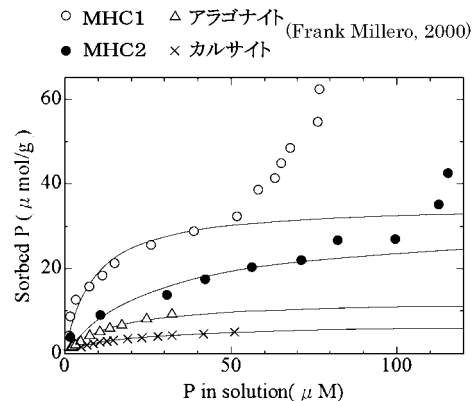
(54) 【発明の名称】 リン回収剤及びそれを用いた排水の浄化方法

(57) 【要約】

【課題】排水中から効果的にリンの回収ができ、酸性土壌下でのリン酸肥料として再利用可能なリン回収剤及びそれを用いた排水の浄化方法の提供を目的とする。

【解決手段】 Mg^{2+} イオンと Ca^{2+} イオンとが $Mg/Ca = 0.3$ 以上の割合で含有する水溶液に、可溶性炭酸塩又は炭酸塩の水溶液を混合することで沈殿生成したモノヒドロカルサイトであることを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Mg²⁺ イオンと Ca²⁺ イオンとが Mg / Ca = 0.3 以上の割合で含有する水溶液に、可溶性炭酸塩又は炭酸塩の水溶液を混合することで沈殿生成したモノヒドロカルサイトであることを特徴とするリン回収剤。

【請求項 2】

請求項 1 記載のリン回収剤を用いて排水中からリンを回収して得られたことを特徴とするリン酸肥料。

【請求項 3】

請求項 1 記載のリン回収剤をリン含有排水に接触させることで排水中のリンを吸着又は及びリン酸カルシウムとして取り込むことを特徴とする排水の浄化方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は排水中からリンを回収し、リン酸肥料として再利用できるリン回収剤に関する。

【背景技術】

【0002】

リン（リン酸）は富栄養化を引き起こす原因物質の 1 つであり、排水からの除去が必要である。

20

その一方で近年、リン資源の枯渇が懸念されており、リンは生物にとって必須栄養素であることからリン酸肥料の必要性も増大している。

これまでに、リン酸は Al 酸化物やゲーサイト（ FeOOH ）等の Fe 酸化物の表面に吸着されることが報告されている（非特許文献 1）。

また、カルシウム炭酸塩鉱物であるアラゴナイト、カルサイトを吸着剤として用いるリン酸の除去方法も報告されている（非特許文献 2）。

カルシウム炭酸塩には、前記のカルサイト（ CaCO_3 ）とアラゴナイト（ CaCO_3 ）とが存在する。

カルサイトは、日本語名が方解石あるいは石灰石と称され、アラゴナイトは日本語名が霰石と称され、これらカルサイトとアラゴナイトは結晶構造が異なるため鉱物としては区

30

分されている。一方、水和カルシウム炭酸塩としては、モノヒドロカルサイト（ $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）、イカイト（ $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）及びアモルファスカルサイトの 3 つの形態が知られている。

モノヒドロカルサイトは、本願発明者のこれまでの研究により、準閉塞湖であり、人為的な攪乱が少ないモンゴルのフブスグル湖の 20 万年前堆積物コア（2004 年、Hovsgol Drilling Project）に存在していることを明らかにし（発表文献：Fukushi K. Fukumoto H. Munemoto T. Ochiai S and Kashiwaya K. 「Records of water quality in Lake Hovsgol printed in carbonate minerals in the sediments」 Abstract volume 6th international symposium on terrestrial environmental changes in East Eurasia and Adjacent Areas, (2007) 24-25）、実験室においてモノヒドロカルサイトを合成し、その変質挙動を研究した（発表文献：Munemoto T. and Fukushi K. 「Transformation kinetics of monohydrocalcite to aragonite in aqueous solutions」 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 103, (2008) 345-349）。

40

また、モノヒドロカルサイトは海水に炭酸ナトリウムを添加することで得られることも知られる。

Kinsmannらはやや低温条件（16℃）で過したニュージャージー州の海水に炭酸ナトリウムを 8mM となるように添加することでモノヒドロカルサイトの単一相が海水から沈殿することを示している（非特許文献：Kinsman J. J. David., and Holland H.D. 「The co-precipitation of cations with CaCO_3 . The co-precipitation of Sr^{2+} with arago

50

nite between 16 and 96 μm , *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33 (1969) 1-17)

。モノヒドロカルサイト ($\text{Monohydrocalcite: CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) は、結晶構造が Trigonal , $a = 10.5547$, $c = 7.5644$ であり、液中の $\text{Mg} / \text{Ca} = 0.3$ 以上で、過飽和 CO_2 下で沈殿生成し、乾燥状態では安定であるが、水中において一度溶解し、その後アラゴナイト又はカルサイトに再結晶する。

従って、相対的に準安定相であるモノヒドロカルサイトの方が、カルサイトやアラゴナイトのような安定相よりも比表面積が大きく反応性が高いことが想定され、リンの取り込み能力を実験検討した結果、本発明に至った。

【先行技術文献】

10

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献1】Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface, Antelo, J; Avena, M; Fiol, S; Lopez, R; Arce, F, *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE* 巻: 285 号: 2 ページ: 476-486 発行: MAY 15 2005

【非特許文献2】Adsorption and desorption of phosphate on calcite and aragonite in seawater, Millero, F; Huang, F; Zhu, XR; Liu X; Zhang, JL, *AQUATIC GEOCHEMISTRY* 巻: 7 号: 1 ページ: 33-56 発行: 2001

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、排水中から効果的にリンの回収ができ、酸性土壌下でのリン酸肥料として再利用可能なリン回収剤及びそれを用いた排水の浄化方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明に係るリンの回収剤は、 Mg^{2+} イオンと Ca^{2+} イオンとが $\text{Mg} / \text{Ca} = 0.3$ 以上の割合で含有する水溶液に、可溶性炭酸塩又は炭酸塩の水溶液を混合することで沈殿生成したモノヒドロカルサイトであることを特徴とする。

【0006】

30

モノヒドロカルサイト (以下、必要に応じて MHC と表現する。) の合成時には、 Mg^{2+} イオンと Ca^{2+} イオンとが $\text{Mg} / \text{Ca} = 0.3$ 以上の割合にて含有する水溶液に例えば Na_2CO_3 水溶液を混合することで、 MHC を沈殿生成させるものであるから沈殿生成したままの MHC には Mg が含有することが想定される。

そこで、本発明者らは Mg の影響を調査すると共に、 MHC は不安定であり、水中ではカルサイトやアラゴナイトへ変化すると推定されたのに対して、この MHC は多量のリンを取り込むことによって安定化することも明らかにすることで、本発明に至った。

【0007】

このようにして得られたリン回収剤は、リンが含まれる排水に接触させることで排水中のリンを吸着あるいはリン酸カルシウムとして取り込む。

40

リンが吸着あるいは表面にリン酸カルシウムとして沈殿取り込みが行われたリン回収剤は、モノヒドロカルサイトが酸性条件下で比較的溶解度の低い炭酸塩であることから、酸性の溶液と接すると溶解するので、酸性土壌下にてリン酸肥料として再利用できる。

本発明に係るリン回収剤はモノヒドロカルサイトを主成分とするものであれば適宜、他の成分を加えてもよい。

【発明の効果】

【0008】

本発明に係るリン回収剤にあつては、モノヒドロカルサイトを主な成分とし、排水中からリンを効果的に回収でき、回収後はリン酸肥料として再利用できるので湖沼の富栄養化抑制に寄与できるとともに、リン資源の枯渇問題の対策にも貢献できる。

50

【0009】

本発明に係るモノヒドロカルサイトは、リン酸濃度が $20\ \mu\text{mol/l}$ 以下の環境下では、このモノヒドロカルサイトがカルサイトやアラゴナイトに変質するが、リン濃度が低いため、存在するほとんどのリンはカルサイトやアラゴナイトに取り込まれる。

リン酸濃度が $20\ \mu\text{mol/l}$ を超え、例えば、モノヒドロカルサイト中のMg量が $0.38\ \text{mmol/g}$ の場合には、リン酸濃度約 $60\ \mu\text{mol/l}$ あたりまでモノヒドロカルサイト中のMg量が $0.26\ \text{mmol/g}$ の場合には、リン酸濃度約 $100\ \mu\text{mol/l}$ あたりまでは表面吸着によりリン酸を取り込む。

また、このようなリン酸濃度条件ではモノヒドロカルサイトはリンを取り込むことによって安定化し、カルサイトやアラゴナイトへ変質しないことが明らかになった。

さらに、それ以上のリン酸濃度の場合には、表面にリン酸カルシウムの沈殿物としてリン酸を取り込むことが明らかになった。

従って、本発明に係るモノヒドロカルサイトはアラゴナイトやカルサイトよりもリンの取り込み量が多い。

また、従来のゲーサイトは、取り込んだリンを容易に脱離しないことから資源としての再利用に劣るのに対して本発明に係るモノヒドロカルサイトは酸性土壌下でのリン酸肥料として再利用できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明に係るリン回収剤とアラゴナイト及びカルサイトとのリン取り込み量を比較した結果を示す。

【図2】リン回収剤の合成例を示す。

【図3】サンプル<MHC1>、<MHC2>の化学組成分析結果を示す。

【図4】サンプル<MHC1>、<MHC2>のXRDチャートを示す。

【図5】リン取り込み試験後のpHの測定結果を示す。

【図6】リン取り込み試験後のCa、Mgの溶存濃度を示す。

【図7】リン取り込み試験後のXRDチャートを示す。

【図8】吸着等温式の曲線と比較したグラフを示す。

【図9】Mgを加えた後の溶存濃度を示す。

【図10】リン酸の取り込み試験結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明に係るリン回収剤の合成例及びリンの取り込み実験結果について以下説明する。

【0012】

<リン回収剤の合成例>

図2にモノヒドロカルサイトの合成例のステップフローを示す。

$0.06\ \text{mol/l}$ の CaCl_2 水溶液、 $0.06\ \text{mol/l}$ の MgCl_2 水溶液の混合液に $0.08\ \text{mol/l}$ の Na_2CO_3 水溶液を加え、 $25\ \times\ 48$ 時間攪拌した。

次に、沈殿生成したモノヒドロカルサイト中の不純物Mgを除去すべく、上記合成固形分を透析膜に入れ、5、脱イオン水にて洗浄する工程を1日当たり1回交換 \times 2週間繰り返す、 $0.2\ \mu\text{m}$ フィルターにて固液分離した後に固相分を自然乾燥させた。

ここで、サンプル<MHC1>と<MHC2>とは洗浄水の量に差をつけ、<MHC1>の方が洗浄量が多い。

このようにして得られたサンプル<MHC1>、<MHC2>の化学組成を図3に示し、XRDチャートを図4に示す。

化学組成におけるCa、Mgの値はイオンクロマトグラフィー（HPLC、東ソー8020シリーズ）を用いて分析し、 CO_3 、 H_2O の値は熱重量示差分析計（TG-DTA、TG8120）にて測定した。

また、XRDはRigaku RINT1200を用いてCuK α 、40KV30mAの条件下で分析した。

さらに「Quantachrome社製 Quantasorb Model QS-11」を用いて比表面積を測定したところ、 $\langle \text{MHC 1} \rangle : 11.6 \text{ m}^2 / \text{g}$, $\langle \text{MHC 2} \rangle : 10.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【0013】

<リンの取り込み実験例>

上記にて得られたリン回収剤サンプル $\langle \text{MHC 1} \rangle$, $\langle \text{MHC 2} \rangle$ を用いてリンの取り込み実験をした。

試験液は基質 $0.01 \text{ mol} / \text{l}$ NaCl水溶液 50 ml に対して、リン酸濃度 $0 \sim 210 \mu \text{mol} / \text{l}$ になるように 0.02 mol $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を滴下調整した。

それぞれの試験後に $\langle \text{MHC 1} \rangle$ 又は $\langle \text{MHC 2} \rangle$ を 100 mg 加え、大気開放系 25×24 時間攪拌し、その後pH測定、孔径 $0.2 \mu \text{m}$ フィルターにて固液分離した。

濾液はイオンクロマトグラフィーによるCa、Mgの溶存濃度測定と、分光光度計(島津UV-1200 660nm)によるリン酸濃度測定に供した。

固相はスライドガラスに塗布し、自然乾燥後にXRD分析に供した。

pH測定結果を図5、Ca、Mgの溶存濃度の測定結果を図6に示す。

XRD測定結果を図7に示す。

また、図8のグラフに溶液中に残ったリン濃度に対する固体に取り込まれたリン濃度の関係をプロットしたものを示す。

なお、図8のグラフ中に示した曲線は、表面における単層吸着を仮定したLangmuir吸着等温式により求めた曲線を示し、実線は $\langle \text{MHC 1} \rangle$ 、点線は $\langle \text{MHC 2} \rangle$ に対応するものである。

【0014】

図6の溶存Mg濃度の測定結果から、 $\langle \text{MHC 1} \rangle$ の方が $\langle \text{MHC 2} \rangle$ よりもMg溶存濃度が少なく、その値は概ね $1/3$ であった。

図7のXRD測定結果から、初期のリン酸濃度 $0 \mu \text{mol} / \text{l}$ の場合には、 $\langle \text{MHC 1} \rangle$ にてアラゴナイトとカルサイトが検出され $\langle \text{MHC 2} \rangle$ にてアラゴナイトが検出された。

初期のリン酸濃度が $10 \mu \text{mol} / \text{l}$ の場合には $\langle \text{MHC 1} \rangle$ にてカルサイトとアラゴナイトが検出され $\langle \text{MHC 2} \rangle$ にてはMHC(モノヒドロカルサイト)のみが検出された。

初期のリン酸濃度が $20 \mu \text{mol} / \text{l}$ を超えるといずれもMHCのみが検出された。

図8のグラフからは、リン酸濃度が低い領域ではLangmuir吸着等温式に相応した吸着によるリン取り込みが確認され、相対的にリン酸濃度が高くなると線形的に増加していることが分かる。

この線形的にリンを取り込むステップはMHCの表面にリン酸カルシウムが沈殿し、取り込まれたものと推定される。

また、 $\langle \text{MHC 1} \rangle$ と $\langle \text{MHC 2} \rangle$ とを比較するとMgの含有量が少ない $\langle \text{MHC 1} \rangle$ の方がリンの取り込み量が多い。

【0015】

そこでMgの影響を確認すべく、サンプル $\langle \text{MHC 1} \rangle$ にサンプル $\langle \text{MHC 2} \rangle$ の濾液に認められたMg濃度と等しくなるように $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を加えて、リンの取り込み実験とした。

そのときのMgの溶存濃度のグラフを図9に示し、リンの取り込み結果を図10のグラフに印でプロットした。

その結果、サンプル $\langle \text{MHC 2} \rangle$ の取り込み量に概ね一致した。

これらの結果から、リンの取り込み量にはモノヒドロカルサイト中の不純物として存在するMgが影響することが明らかになった。

以上のことから、吸着によるリンの取り込みに関しては、モノヒドロカルサイト中のMgの含有量の影響を受け、モノヒドロカルサイト中のMg不純物は、 $0.5 \text{ mmol} / \text{g}$ 以下、好ましくは $0.4 \text{ mmol} / \text{g}$ 以下がよい。

10

20

30

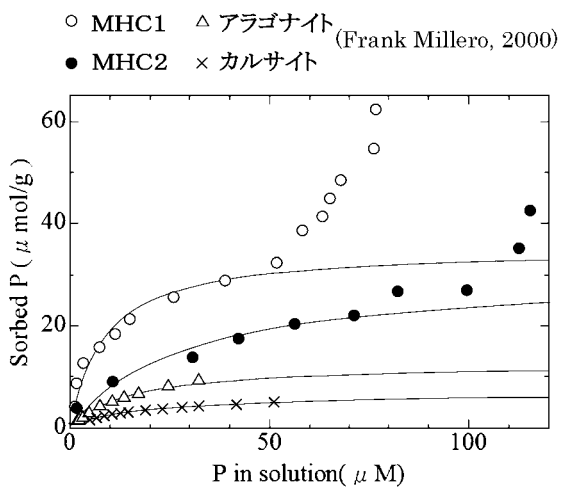
40

50

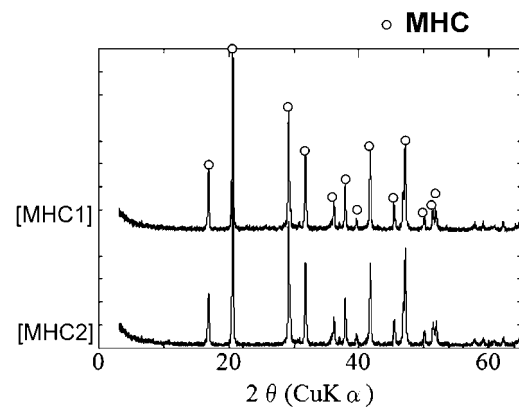
図 1 にアラゴナイト、カルサイトによるリンの取り込み量と本発明に係るリン回収剤によるリンの取り込み量の結果を比較したグラフを示す。

この比較グラフから、本発明に係るモノヒドロカルサイトからなるリンの回収剤は、Mg の含有量の影響が認められるものの従来のアラゴナイト、カルサイトよりもリンの取り込み量が多いことが分かる。

【 図 1 】



【 図 4 】

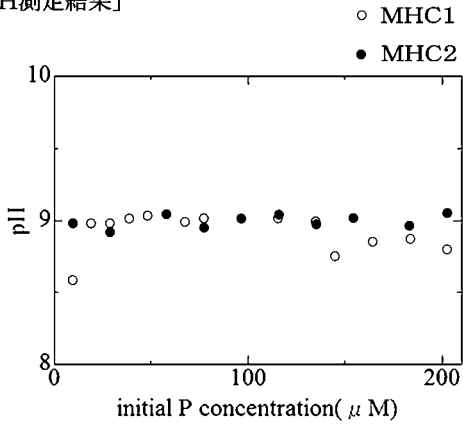


【 図 3 】

	[MHC1]	[MHC2]
Ca	8.36	8.29
Mg	0.26	0.38
CO ₃	8.13	8.21
H ₂ O	8.45	8.72

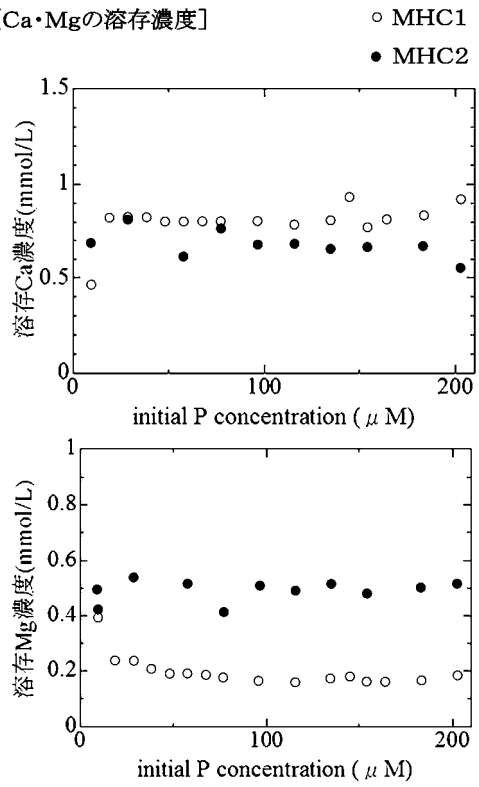
【 図 5 】

[pH測定結果]



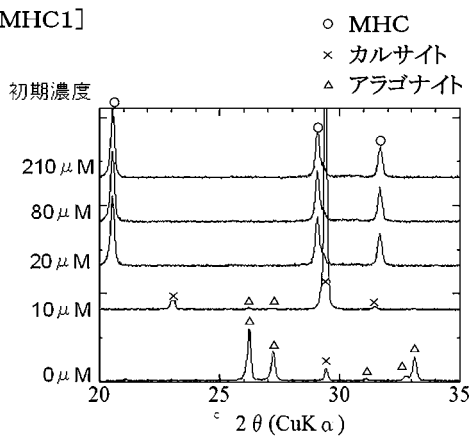
【 図 6 】

[Ca・Mgの溶存濃度]

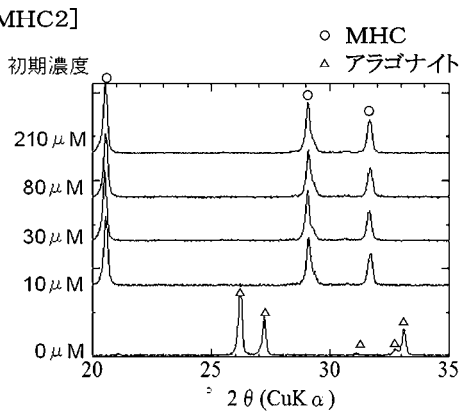


【 図 7 】

[MHC1]



[MHC2]



【 図 8 】

[質量均衡式]

$$m_{i(ads,max)} = m_{>S} + m_{>Si}$$

[質量作用式]

$$K_{Lang} = \frac{m_{>Si}}{m_{>S} m_i}$$

Langmuir 吸着等温式

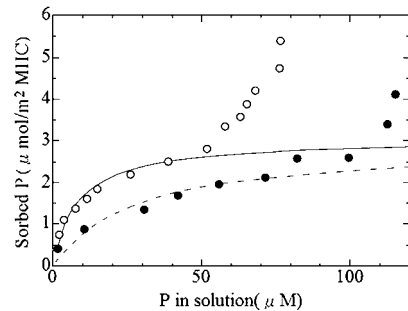
$$m_{>Si} = m_{i(ads,max)} \frac{K_{Lang} m_i}{1 + K_{Lang} m_i}$$

$m_{>S}$	$>S$ 濃度 (μM)
$m_{>Si}$	$>Si$ 濃度 (μM)
m_i	

— MHC1 - - - MHC2

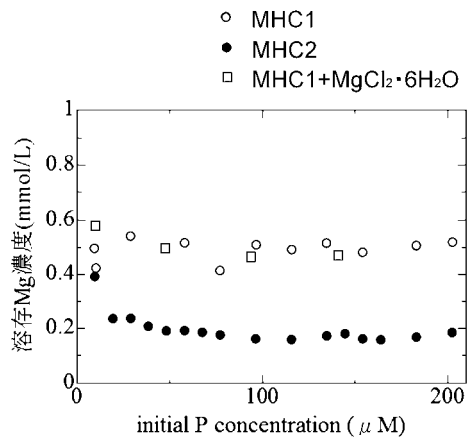
$m_{i(ads,max)}$ 3.04 ($\mu mol/m^2$) 2.93 ($\mu mol/m^2$)

K_{Lang} 0.120(L/mol) 0.036(L/mol)

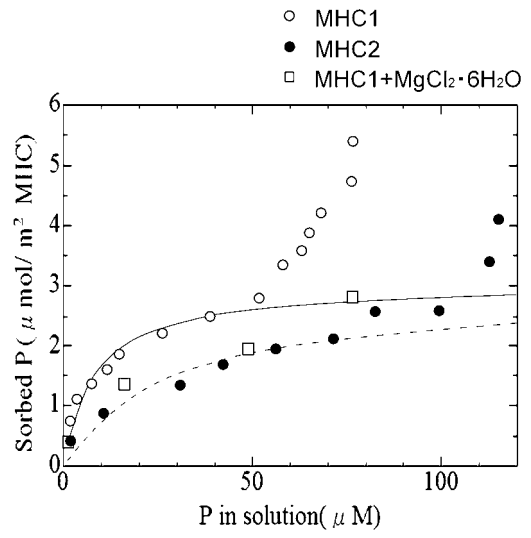


【 図 9 】

[取り込み実験後のMgの溶存濃度]

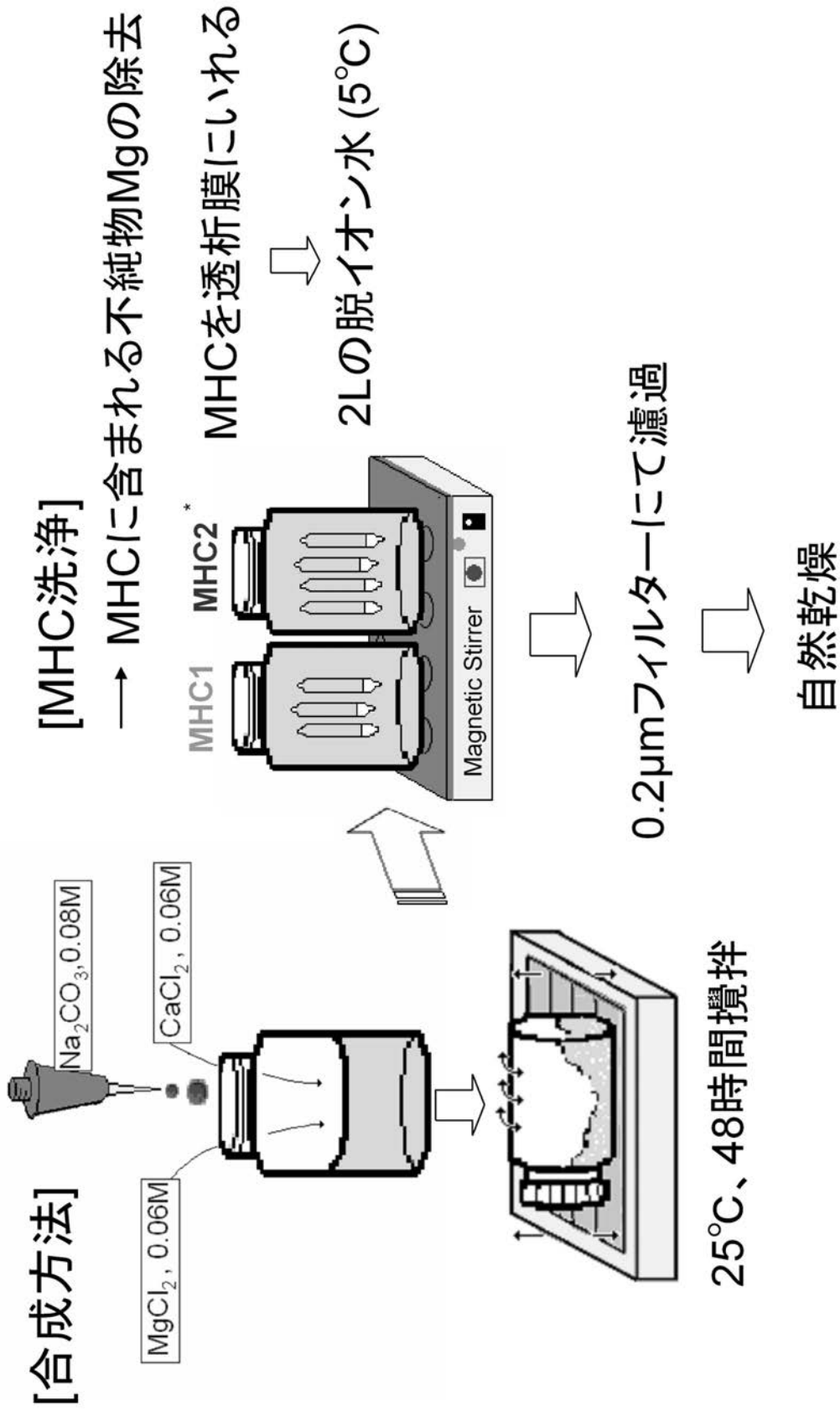


【 図 1 0 】



【 図 2 】

モノハイドロカルサイトの合成



*MHC1のほうがMHC2よりも、多量の水で洗浄している。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H061 AA01 AA02 BB29 BB30 CC51 EE43 LL26