

9807 尿素を用いた均一沈澱法による海水中の含有成分の回収および高付加価値化に関する研究

助成研究者：尾上 薫 (千葉工業大学 工学部)
 共同研究者：秋谷 鷹二 (工業技術院 物質研究所)
 三朝 元勝 (湘南工科大学 工学部)

カルシウムイオンに炭酸イオンを介在させた反応晶析法による炭酸カルシウムの生成法において、炭酸イオンの供給速度や共存イオンが炭酸カルシウムの結晶形態に影響を及ぼすことが知られている。本研究では尿素の加水分解反応を利用した液相均一系で炭酸イオンを供給し¹⁾、海水中の含有イオンである Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} の添加が尿素の加水分解速度や炭酸カルシウムの晶析現象に及ぼす影響について検討を行った。

1. 実験方法

1.1 試料 炭酸イオンの供給原料として $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 、カルシウムイオンの供給原料として CaCl_2 を用いた。5種類の陽イオン (K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+}) はそれぞれ塩化物を原料として添加した。尿素分解酵素としてウレアーゼ(和光純薬製)を用いた。

1.2 炭酸カルシウムの生成 Tris/HCl 緩衝溶液で pH7.8 に調整した 0.2M- $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 水溶液 250ml とそれぞれが 0.2M の CaCl_2 /添加塩の混合水溶液 250ml を 313K で攪拌混合した。混合液にウレアーゼ 50mg 添加し、 120min^{-1} で攪拌した。反応後の懸濁液を濾過し、沈殿物を水洗し 343K で 60min 減圧乾燥を行った。尿素転化率はジアセチルモノオキシム法で定量した。

1.3 炭酸カルシウムの物性測定 炭酸カルシウムの多形であるカルサイト、バテライト、アラゴナイトの生成割合は XRD 法で得られた回折ピークの強度から算出した。また、光学顕微鏡により結晶形状を観察した。

2. 実験結果および考察

2.1 尿素転化率に及ぼす陽イオンの添加効果 一価の陽イオンである K^+ イオン添加系では、尿素転化率は反応時間 60min 以降で無添加系に比べ高まる傾向が得られた。二価の陽イオンである Mg^{2+} イオン添加系では、反応時間 10min において無添加系と比べて尿素転化率が低く、反応初期において尿素の加水分解反応が阻害されることが確認された。

2.2 炭酸カルシウム多形の選択率の比較 K^+ イオン添加系での主生成物はカルサイトであり、反応時間 60min まではバテライトが微量に、90min 以降ではカルサイトのみ生成した。 Na^+ イオン添加系の場合、カルサイト、バテライトが生成し、反応時間 10min ではバテライトの割合が高くなることが確認された。 Mg^{2+} イオン添加系の場合、主生成物はカルサイトであり、アラゴナイトが少量生成した。この系ではバテライトの生成は確認されなかった。 Ba^{2+} イオン添加系では、反応時間 10min で非晶質の生成物を確認した。また、60min 以降では $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ が生成した。 Sr^{2+} イオン添加系の場合、反応時間 10min ではカルサイトのみが、60min 以降ではカルサイトの他に $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3$ が生成した。以上の結果より、二価の陽イオンである Mg^{2+} イオン添加系ではアラゴナイトの生成、 Ba^{2+} イオン、 Sr^{2+} イオン添加系では複合塩の生成という無添加系では生じない現象が確認された。

引用文献

1) 尾上, 鹿田, 秋谷: 日本海水学会第 49 年会研究技術発表会講演要旨集, p.13 (1998)

9807 尿素を用いた均一沈澱法による海水中の含有成分の回収および高付加価値化に関する研究

助成研究者：尾上 薫 (千葉工業大学 工学部)
共同研究者：秋谷 鷹二 (工業技術院 物質研究所)
三朝 元勝 (湘南工科大学 工学部)

1. 研究目的

炭酸カルシウムは溶解度が低いことから、系内に微量のカルシウムイオンと炭酸イオンが共存すると沈澱が生成する。海洋中にはカルシウムイオンが10.0 mmol/l、炭酸イオンが0.29 mmol/l存在し海底に多量の炭酸カルシウムが堆積している事実を考慮すると、これらのイオン濃度は海洋という巨大な貯蔵庫における見かけの平衡濃度と言える。数億年のスパンで見ると、カルシウムも炭酸イオン中の炭素も地球表層をゆっくりと循環しており、海洋中ではイオン濃度を一定に保つために炭酸カルシウムの沈澱または溶解が繰り返されている。このように海洋は大気、陸地、海底さらには地殻も含めた物質循環の貯蔵庫として重要な役割を果たしている。またイオン全量に占める割合が総重量換算で99%以上である陽イオン4種 (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})、陰イオン3種 (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-})を海水中の「多量イオン」と呼ぶ。これらの多量イオンを総括した海水の濃度指標としては塩度 (salinity, 水1kgに溶解しているイオンの総グラム数) が用いられる。塩度中の Ca^{2+} イオンの割合は1/90, HCO_3^- イオンは1/300以下である。

このような海水中に含まれるカルシウムイオンは炭酸イオンを介在させた反応晶析法を用いると難溶性塩である炭酸カルシウムとして回収が可能である。炭酸イオンの供給法としては炭酸ガスの吹き込みや水溶液の添加などが挙げられるが、供給速度や共存イオンが炭酸カルシウムの形態に影響を及ぼすことが知られている¹⁾。本研究では尿素の加水分解反応を利用した液相均一系で炭酸イオンを供給し、尿素の加水分解速度やカルシウム塩の種類が炭酸カルシウムの形態に及ぼす影響について検討を行った。さらに、海水中の含有イオンである Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} イオンや、 Sr^{2+} イオンの添加が尿素の加水分解速度や炭酸カルシウムの晶析現象に及ぼす影響について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

炭酸イオンの供給原料として $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 、カルシウムイオンの供給原料として CaCl_2 および $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を用いた。5種類の陽イオン(K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+})はそれぞれ塩化物を原料として添加した。尿素分解酵素としてウレアーゼ(和光純薬製)を用いた。

2.2 炭酸カルシウムの生成

Tris/HCl 緩衝溶液で pH7.8 に調整した 0.2M- $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 水溶液 250ml と 0.2M- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 [U/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ /Ez 系], 0.2M- CaCl_2 水溶液[U/ CaCl_2 /Ez 系] 250ml を 313K で攪拌混合した。混合液に 20~100mg/l のウレアーゼ添加し, 120min⁻¹ で攪拌した。反応後の懸濁液を濾過し, 沈殿物を水洗し 343K で 60min 減圧乾燥を行った。尿素的転化率および加水分解速度はジアセチルモノオキシム法で測定した残存尿素濃度より算出した。

2.3 炭酸カルシウムの物性測定

炭酸カルシウムの多形であるカルサイト, バテライト, アラゴナイトの生成割合は XRD 法で得られた回折ピークの強度から算出した。また, 光学顕微鏡により結晶形状を観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 尿素転化率に及ぼすカルシウムイオンの添加効果

尿素にウレアーゼのみを添加した U/Ez 系および U/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ /Ez 系, U/ CaCl_2 /Ez 系での残存尿素濃度の経時変化を Fig.1 に示す。ウレアーゼ濃度 C_{Ez} が 100mg/l における尿素加水分解の初期反応速度定数 k_0 はカルシウム塩を含まない U/Ez 系では 25.5mmol/(l·min), U/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ /Ez 系では 7.8mmol/(l·min) であり, U/ CaCl_2 /Ez 系では 13.5mmol/(l·min) であり, Ca 塩が共存すると加水分解反応が阻害されることが確認された。U/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ /Ez 系におけるカルサイト, バテライトの選択率の経時変化を Fig.2 に示す。反応初期においてバテライトが高選択的に得られた。ウレアーゼ濃度を低下させた場合も反応初期においてバテライトの選択率が高く, 時間経過とともに選択率が減少する傾向が得られた。Fig.3 に示すように U/ CaCl_2 /Ez 系においては, 反応時間 60min でバテライトの選択率は極大値を示した。いずれのカルシウム系においてもアラゴナイトの生成は確認されなかった。

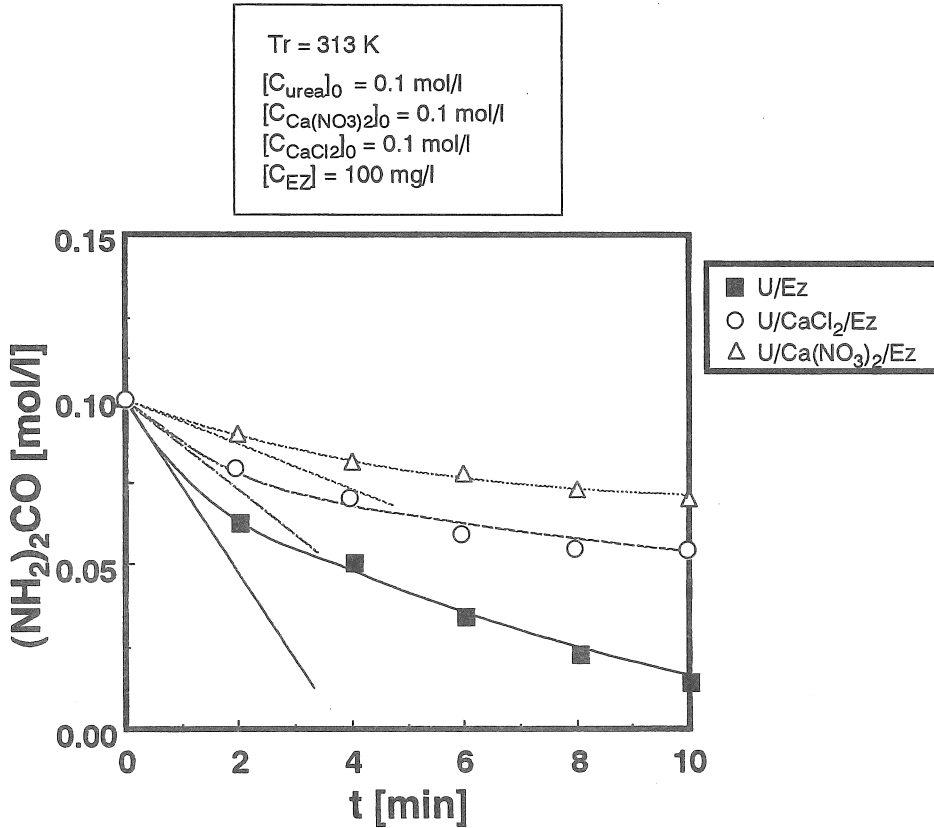


Fig. 1 Time change of $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ concentration

Table 1 Additive effect of calcium salts on reaction rate constant of urease k_0 [mmol/(l·min)]

| system Ez [mg/l] | U/CaCl ₂ /Ez | U/Ca(NO ₃) ₂ /Ez |
|---------------------|-------------------------|---|
| | 20 | - |
| 100 | 13.5 | 7.8 |

U/Ez system : $k_0 = 25.5 \text{ mmol/(l}\cdot\text{min)}$

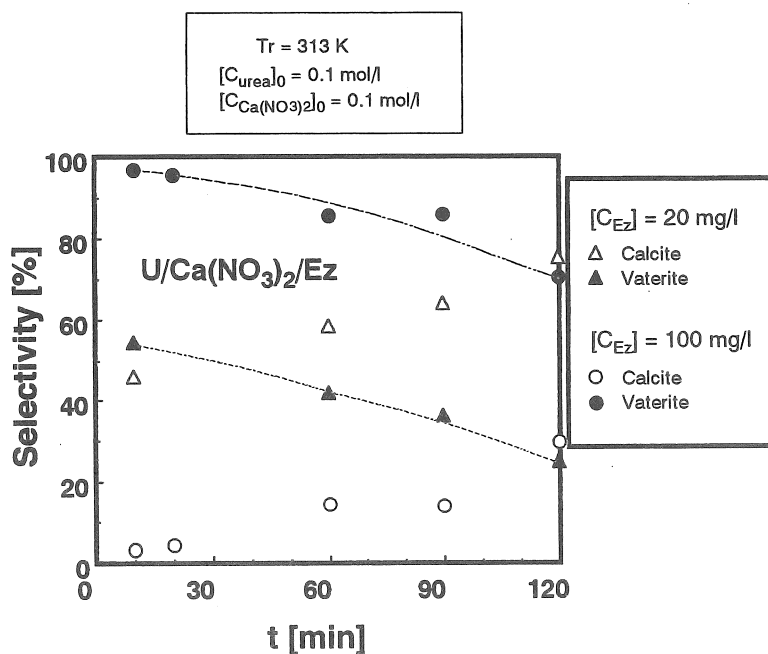


Fig.2 Time change of product selectivity (U/Ca(NO₃)₂/Ez system)

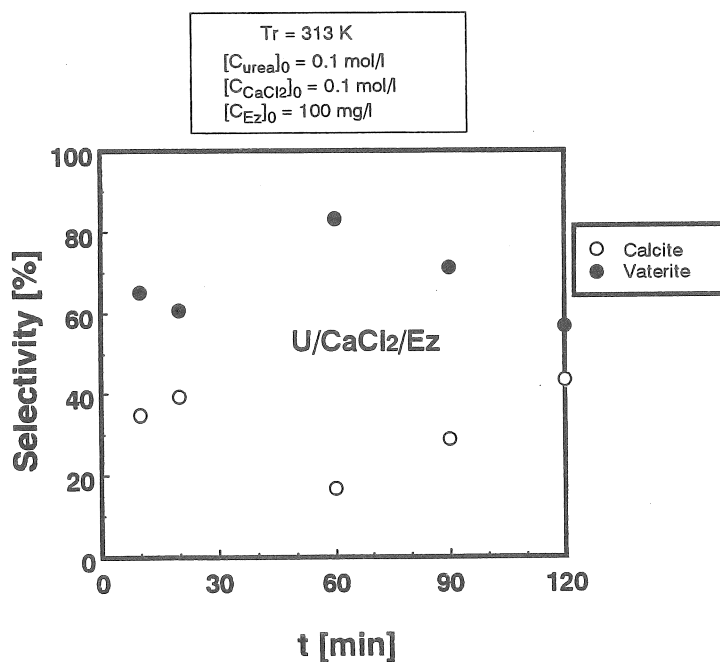


Fig. 3 Time change of product selectivity (U/CaCl₂/Ez system)

3.2 尿素転化率に及ぼす陽イオンの添加効果

無添加系 [U/CaCl₂/Ez] および K⁺, Na⁺, Mg²⁺イオン添加系 [U/CaCl₂/添加塩/Ez] での尿素転化率(X₀), カルサイト, バテライト, アラゴナイトの選択率の時間変化を Figs.4-6 に示す. 一価の陽イオンである K⁺イオン添加系では, 尿素転化率は反応時間 60min 以降で無添加系に比べ高まる傾向が得られた. Na⁺イオン添加系においては無添加系と同様の傾向が得られた. 二価の陽イオンである Mg²⁺イオン添加系では, 反応時間 10min において無添加系と比べて尿素転化率が低く, 反応初期において尿素的加水分解反応が阻害されることが確認された. また Fig.7 に示すように, Ba²⁺イオンを添加した系では, 反応初期において尿素的加水分解反応の阻害が確認された.

3.3 炭酸カルシウム多形の選択率の比較

K⁺イオン添加系での主生成物はカルサイトであり, 反応時間 60min まではバテライトが微量に, 90min 以降ではカルサイトのみ生成した. Na⁺イオン添加系の場合, カルサイト, バテライトが生成し, 反応時間 10min ではバテライトの割合が高くなることが確認された. Mg²⁺イオン添加系の場合, 主生成物はカルサイトであり, アラゴナイトが少量生成した. この系ではバテライトの生成は確認されなかった. 図に示した以外の系では, Ba²⁺イオン添加系の反応時間 10min で非晶質の生成物を確認した. また, 60min 以降では BaCa(CO₃)₂ が生成した. Sr²⁺イオン添加系の場合, 反応時間 10min ではカルサイトのみが, 60min 以降ではカルサイトの他に (Sr,Ca)CO₃ が生成した. 以上の結果より, 二価の陽イオンである Mg²⁺イオン添加系ではアラゴナイトの生成, Ba²⁺イオン, Sr²⁺イオン添加系では複合塩の生成という無添加系では生じない現象が確認された.

4. 結論

尿素的加水分解速度を利用した均一沈殿法では操作条件の選定によりバテライトを選択的に得ることができる. バテライトの選択性はカルシウム塩の影響を受ける.

5. 引用文献

- 1) 尾上, 鹿田, 秋谷: 日本海水学会第 49 年会研究技術発表会講演要旨集, p.13 (1998)

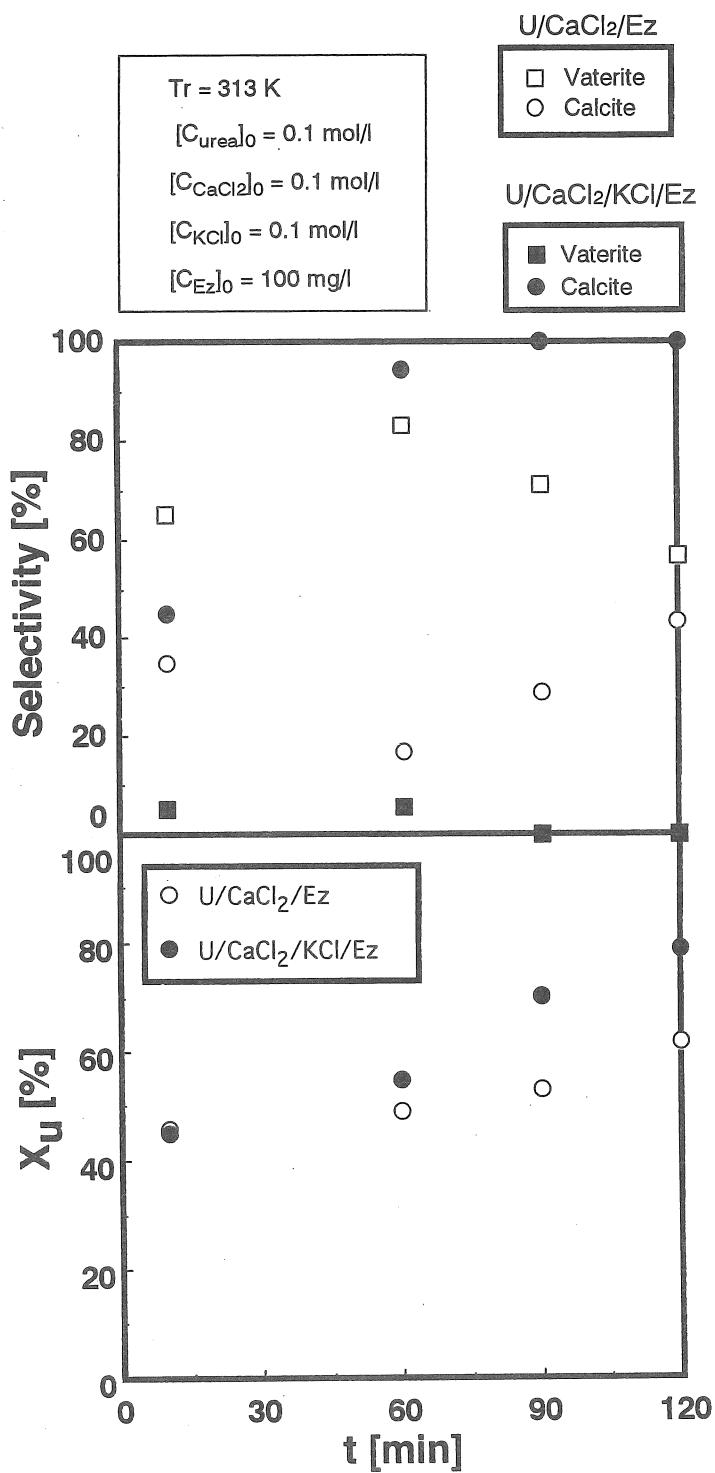


Fig. 4 Time change of product conversion and selectivity (U/CaCl₂/KCl/Ez)

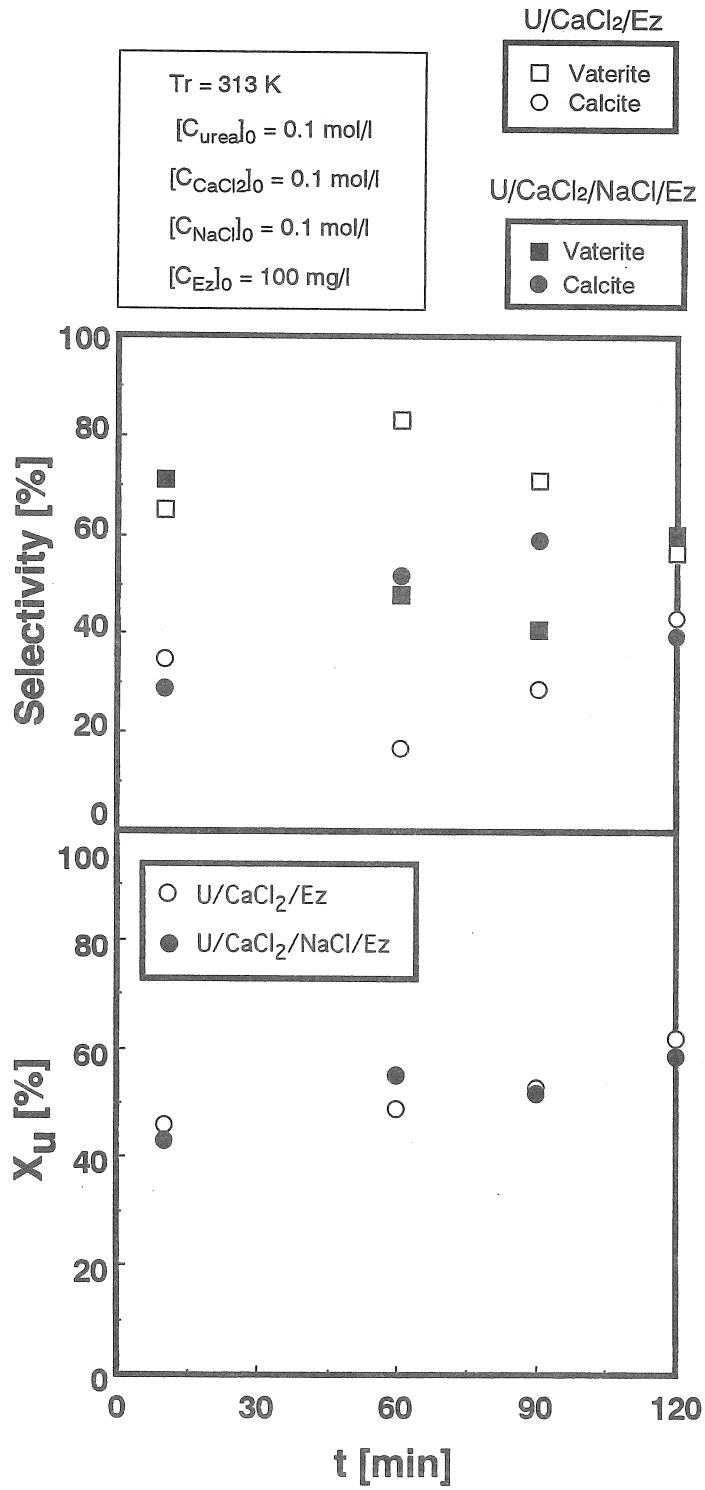


Fig. 5 Time change of product conversion and selectivity (U/CaCl₂/NaCl/Ez)

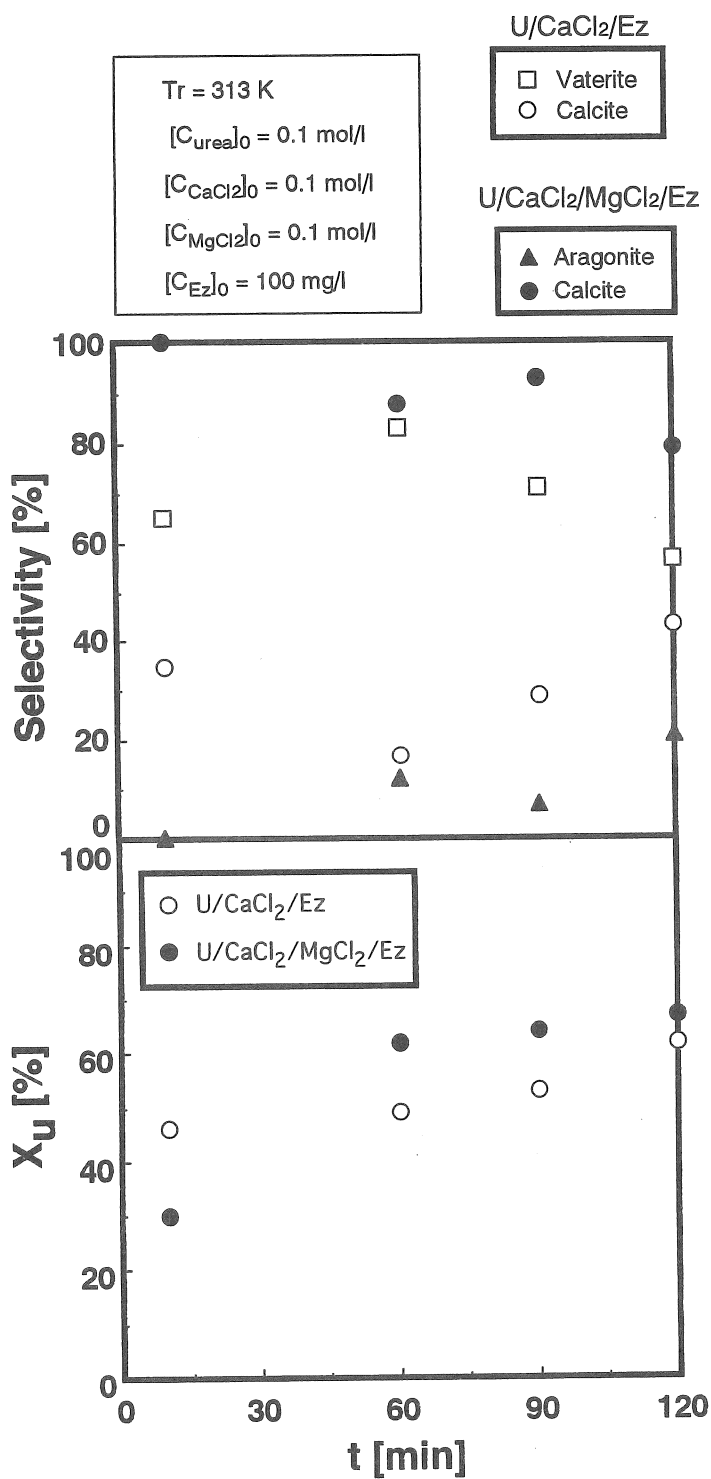


Fig. 6 Time change of product conversion and selectivity (U/CaCl₂/MgCl₂/Ez)

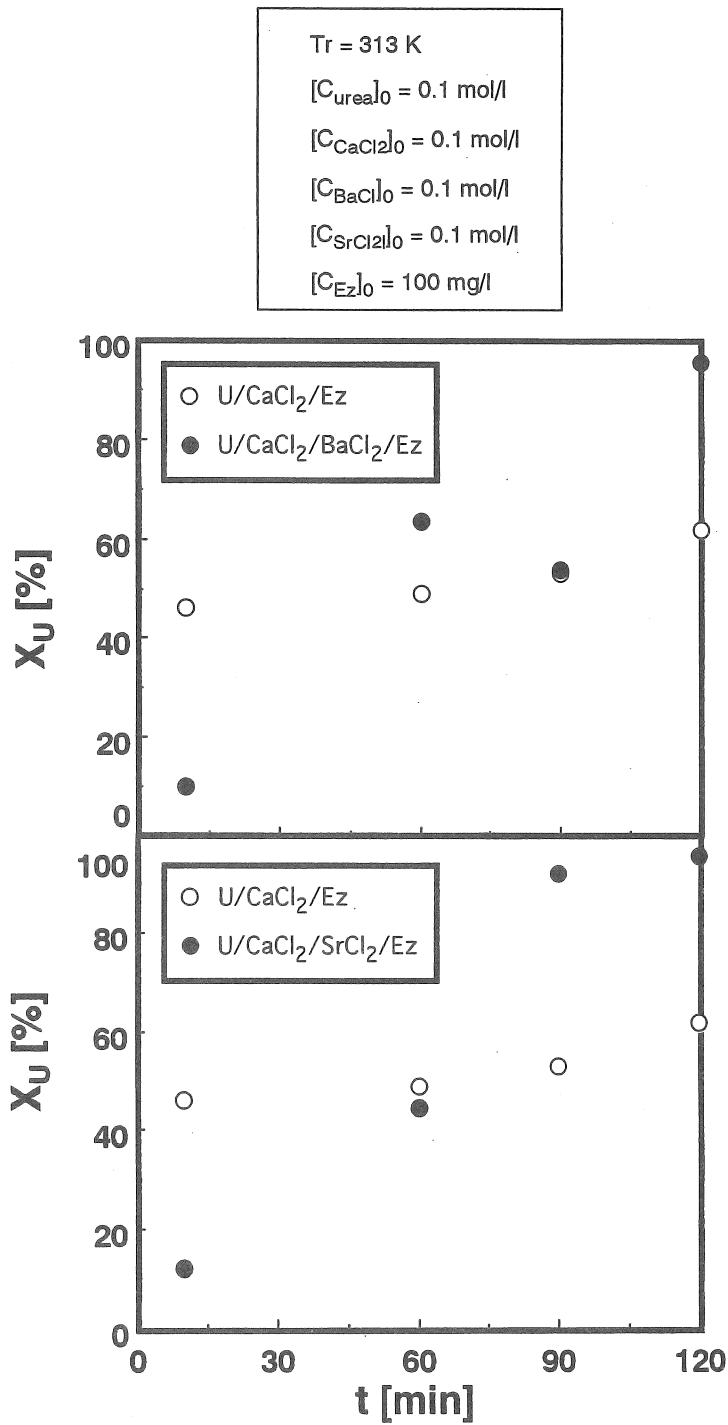


Fig. 7 Time change of (NH₂)₂CO conversion (U/CaCl₂/BaCl₂/Ez)

Study on Recovery and Adding More Value of the Component in Sea Water by Uniform Precipitation Method Using Urea

Kaoru ONOE

Department of industrial Chemistry, Chiba Institute of Technology

Takaji AKIYA

National Institute of Material and Chemical Research

Gensho MIYAKO

Shonan Institute of Technology

Summary

From the viewpoint of the effective recovery and the utilization of components in sea water, a reactive crystallization method using urea hydrolysis was developed. The effects of hydrolysis rate of urea and kind of salt on morphology of calcium carbonate were examined in several systems. The urea and urease were used as feedstock of the carbonate ion and the enzyme for decomposition of urea, respectively.

The experiment was carried out by the batch. Mixed aqueous solution of 0.2M- $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (250ml) and 0.2M- CaCl_2 /chloride salt (250ml) was stirred at 313K by adjusting in the buffer solution in pH 7.8. Furthermore, 20-100mg/l of urease was added into the mixture, and the generation rate of calcium carbonate was controlled. The urea concentration was measured by the diacetyl monooxime test method, and the selectivity of polymorphism of calcium carbonate (calcite, vaterite and aragonite) was calculated from the peak strength of the X-ray diffraction.

The coexistent effect of different cation on morphology of calcium carbonate was examined, and features of each system are obtained like the following: (1) Potassium addition system: urea hydrolysis is promoted after 60 min reaction, and the main product is calcite; (2) Magnesium addition system: urea hydrolysis is inhibited in the initial stage, and aragonite is formed little only in this system; (3) Sodium addition system: both calcite and vaterite are formed, and the selectivity of the vaterite rises after 10 min reaction; (4) Barium addition system: amorphous product was observed, and $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ is formed after 60 min reaction; and (5) Strontium addition system: only calcite is formed in 10 min reaction, but $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3$ was formed in addition to calcite after 60 min reaction.