

— 経常研究 —

水環境におけるリン固定と回収プロセスに関する研究

研究開発科 高松宏行・阿部久雄

1. はじめに

閉鎖性水域として代表的な本県の大村湾において各種排水、山林や田畑からの流入水に含まれるリンによって、湾全体の富栄養化が進行し、赤潮や有害藻類の異常発生などが深刻になっており、水産業や周辺県民への影響は大きい。富栄養化を抑制するためにはリンの削減が不可欠であるが^{1), 2)}、リン除去を目的とした高度処理は一部の下水処理施設に導入されているだけで、リンの大部分は未処理のまま放流されている。本研究は、排水処理施設の高度処理に適用可能な繰り返しリンを固定・脱離することでリンを資源として回収可能な新材料を開発し、開発した材料を用いたリン回収プロセスについての要素技術を確認することを目的としている。

今年度は、特にリンの固定と脱離を繰り返し行うことのできる新規リン回収材に応用可能な物質を見出すべく、その候補物質として繰り返しの使用に耐えるという前提に基づき、水に対して不溶もしくは難溶³⁾であるいくつかの金属酸化物に着目し、これら候補物質についてリン固定能評価ならびにアルカリ処理によるリン脱離能評価を実施した。

2. 実験方法

2.1 リン回収材の候補物質

リン回収型の水環境浄化材は、繰り返しの使用に化学的、物理的に耐えることが必要となる。本研究では、リンを吸着・脱離する機能性材料を、セラミックス多孔体基材に担持することで上記の要件を達成することを前提とし、セラミックス基材と同時焼成可能かつ化学的に安定な物質³⁾として、金属酸化物を候補物質とした。今回試験に用いた物質は、酸化イットリウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム(III)、酸化ホルミウム、酸化セリウム(IV)、酸化イッテルビウム(III)、酸化ジルコニウム、酸化ラ

ンタン、四三酸化鉛、酸化テルビウム(III, IV)、酸化エルビウム、酸化コバルト(II)、酸化亜鉛、酸化インジウム(III)、酸化すず(II)、酸化クロム(III)、酸化ニッケル(II)、酸化タンタル(V)、酸化ビスマス(III)、二酸化チタン(ルチル型)である。上記はいずれも粉末状である。試料の比表面積は、全自動ガス吸着量測定装置(AUTOSORB-1、Quantachrome)により行なった。

2.2 リン固定能評価

小規模事業所排水のリン濃度を想定し、模擬排水として5mg/Lのリン酸二水素カリウム水溶液(KH_2PO_4 水溶液)を調製した。 KH_2PO_4 水溶液100mLに対し粉末状の金属酸化物を1g加え、マグネットスターラーによる攪拌を行った。試料の模擬排水への接触から1、6、24時間経過後にシリンジを用いてスラリーをサンプリングし、フィルターでろ過したろ液について、モリブデンブルー法によるリン酸イオン濃度の測定を行うことでリン固定能を評価した。

2.3 リン脱離能評価

リン脱離能評価にはリン固定能評価後の試料を用いた。リン脱離処理液として、0.1N-NaOHおよび0.01N-NaOH水溶液を調製した。上記2種類の濃度のNaOH水溶液50mLに対し、試料を0.5g加え、マグネットスターラーによる攪拌を行った。試料のリン脱離処理液への接触から1、6、24時間経過後にシリンジを用いてスラリーをサンプリングし、フィルターでろ過したろ液について、リン酸イオン濃度の測定を行うことでリン脱離能を評価した。

3. 結果及び考察

3.1 各種金属酸化物のリン固定能

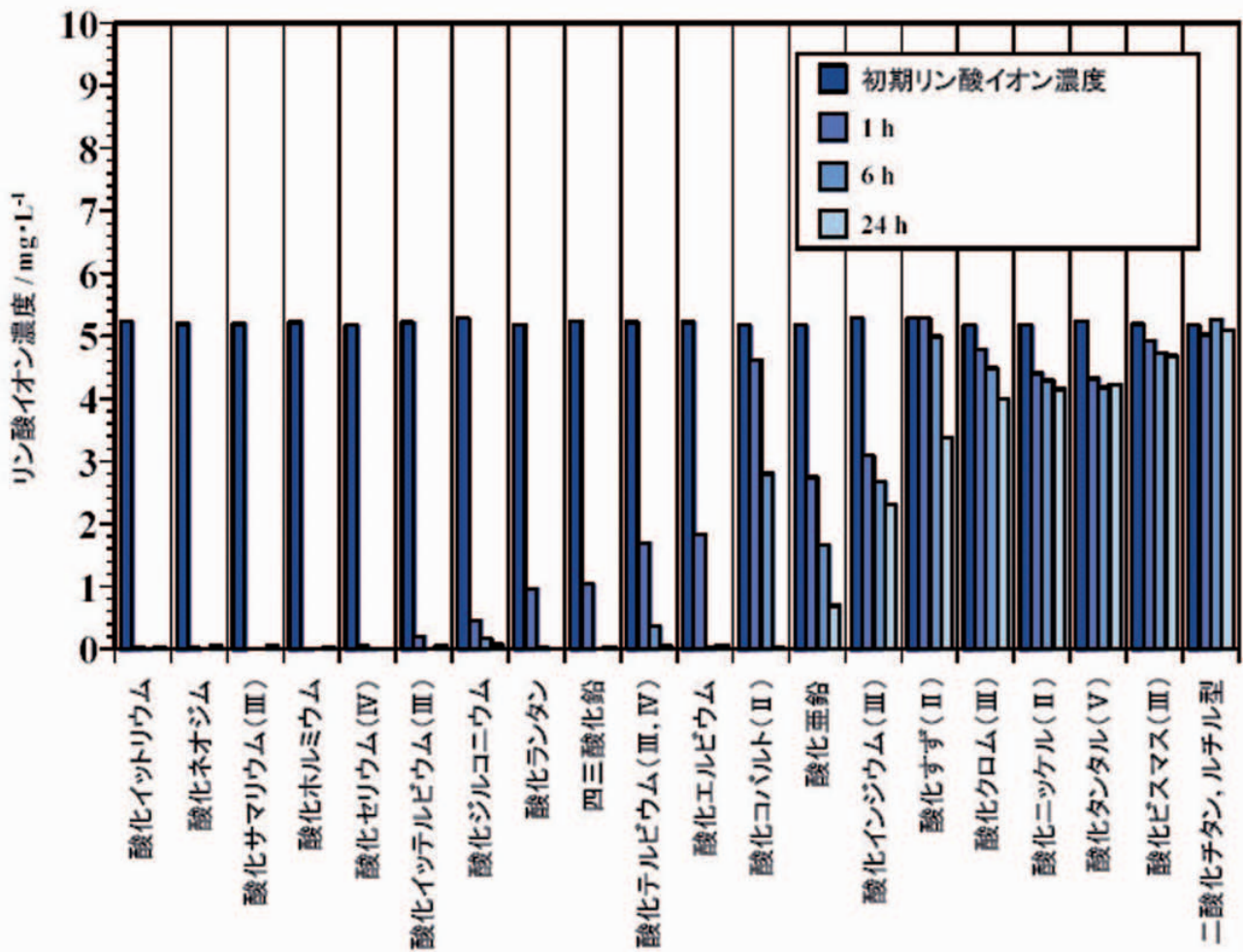


図1 各種金属酸化物の KH_2PO_4 水溶液への接触時間とリン酸イオン濃度の関係

各種金属酸化物試薬粉末の KH_2PO_4 水溶液への接触時間とリン酸イオン濃度の関係を図1に示す。リン酸イオン濃度の減少は金属酸化物表面へのリンの固定を意味する。初期リン酸イオン濃度はおよそ5 mg/Lである。図1より、酸化イットリウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム(Ⅲ)、酸化ホルミウム、酸化セリウム(Ⅳ)、酸化イッテルビウム(Ⅲ)、酸化ジルコニウムは、試料の KH_2PO_4 水溶液への接触後1h以内でリン酸イオン濃度がほぼ0mg/Lとなり、接触時間が増加してもその濃度は変化しない。また、酸化ランタン、四三酸化鉛、酸化テルビウム(Ⅲ,Ⅳ)、酸化エルビウムは試料の KH_2PO_4 水溶液への接触後6h以内でリン酸イオン濃度がほぼ0 mg/Lとなった。これらの物質はリン固定速度が極めて高いと云える。酸化コバルト(Ⅱ)、酸化亜鉛、酸化インジウム(Ⅲ)は試料の KH_2PO_4 水溶液への接触時間の増加に伴い徐々にリンを固定量も徐々に

増加する傾向であった。これらの物質はリン固定速度が低い。二酸化チタン(ルチル型)は試料の KH_2PO_4 水溶液への接触24 h経過後においても、リンの固定が確認されなかった。

次に、各候補物質の結晶構造を表1に示す。「ZnSタイプ, C-希土, D5₃, Ia3, 立方」に属する金属酸化物は高いリン固定速度を示す傾向があった。同様に「ホタル石タイプ, C1, Fm3m, 立方」に属する金属酸化物も高いリン固定速度を示す傾向が確認された。

次に、各種金属酸化物粉末の模擬排水への接触から1時間経過後における単位表面積あたりのリン固定量を表2に示す。なお、表2において、酸化イットリウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム(Ⅲ)、酸化ホルミウム、酸化セリウム(Ⅳ)は、試料の模擬排水への接触から1時間以内に、模擬排水中に含まれる0.5mgのリン全量を固定しており、リン固

表1 金属酸化物の結晶構造による分類

結晶構造	金属酸化物
ZnS タイプ, C-希土, D5 ₃ , Ia ₃ , 立方	Y ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃ , Sm ₂ O ₃ , Ho ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , Tb ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃ , In ₂ O ₃
NaCl タイプ, B1, Fm3m, 立方	CoO, NiO
ホタル石タイプ, C1, Fm3m, 立方	CeO ₂ , ZrO ₂ , TbO ₂
PbO タイプ, B10, P4/nmm, 立方	SnO
コランダム, D5 ₁ , R3c, 菱面体, 六方	Cr ₂ O ₃
CsCl タイプ, C4, P4 ₂ /mnm, 正方	TiO ₂
ZnS タイプ, B3, F43m, 立方	ZnO

表2 金属酸化物粉末の模擬排水への接触から1時間経過後における単位表面積あたりのリン固定量

試料名	単位表面積あたりのリン固定量(mg/m ²)	試料名	単位表面積あたりのリン固定量(mg/m ²)
酸化イットリウム	>0.60	酸化エルビウム	4.43
酸化ネオジム	>2.70	酸化コバルト(II)	0.02
酸化サマリウム(III)	>1.24	酸化亜鉛	0.64
酸化ホルミウム	>3.34	酸化インジウム(III)	0.61
酸化セリウム(IV)	>0.03	酸化すず(II)	0.00
酸化イッテルビウム(III)	1.88	酸化クロム(III)	0.14
酸化ジルコニウム	0.41	酸化ニッケル(II)	0.26
酸化ランタン	1.65	酸化タンタル(V)	0.29
四三酸化鉛	4.86	酸化ビスマス(III)	2.11
酸化テルビウム(III, IV)	4.36	二酸化チタン, ルチル型	0.01

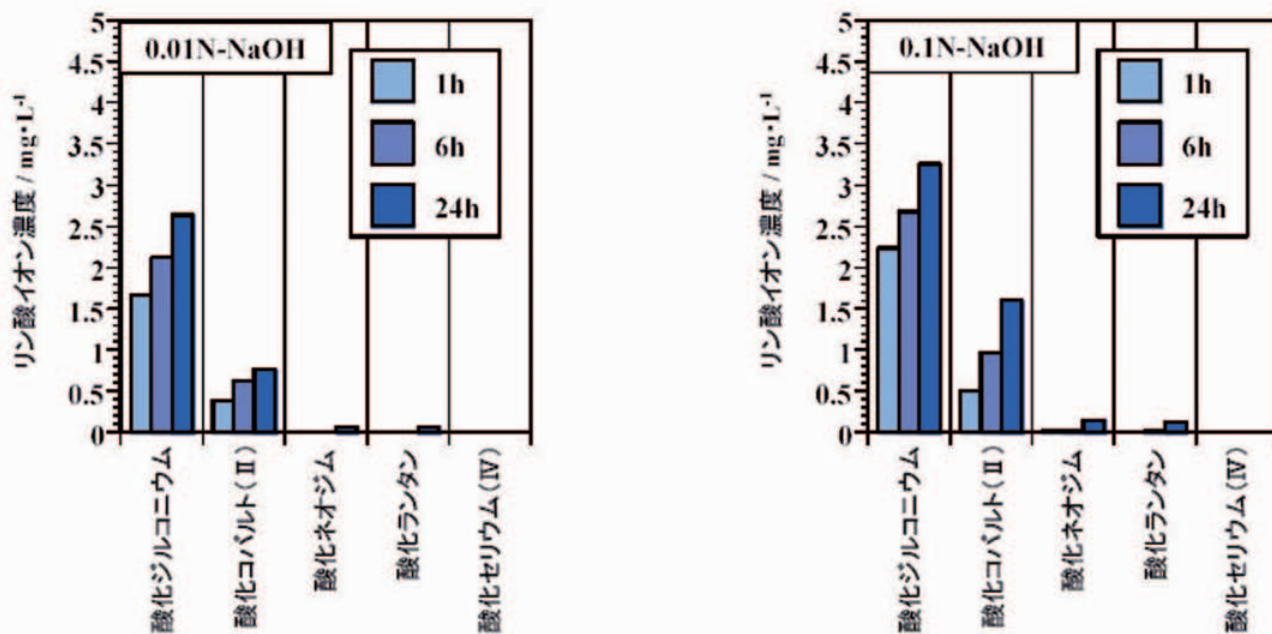


図2 リン固定後の各種金属酸化物の(a) 0.01N-NaOH水溶液および(b) 0.1N-NaOH水溶液への接触時間とリン酸イオン濃度の関係

定限界に達していないと考えられる。四三酸化鉛、酸化エルビウム、酸化テルビウム(III, IV)、酸化ホルミウム、酸化ネオジムは、大きな単位表面積あたりのリン固定量を示した。これらの物質は、比表面積を大きくすることで、リン固定量を増加させることができる可能性がある。

以上の結果から、希土類元素の金属酸化物が高いリン固定速度ならびにリン固定量を示すことがわかった。これは、金属酸化物の模擬排水への僅かな溶解にともなうリン酸イオンと金属イオンの化学反応によるリン固定メカニズム、模擬排水中で金属酸化物表面の一部が水酸化物となりリン酸イオンを化学

吸着するリン固定メカニズムなどが考えられた。

3.2 各種金属酸化物のリン脱離能

リンを固定した各種金属酸化物試薬粉末の0.1N-NaOHおよび0.01N-NaOH水溶液への接触時間とリン酸イオン濃度の関係を図2に示す。リン酸イオン濃度の増加は金属酸化物表面からのリンの脱離を意味する。酸化ジルコニウム、酸化コバルト(II)において、試料のNaOH水溶液への接触時間の増加にともないリンの脱離量は増加した。また、NaOH水溶液を高濃度にする事で、リン脱離量が増加した。一方、酸化ネオジム、酸化ランタン、酸化セリウム(IV)の希土類元素の金属酸化物は試料のNaOH水溶液への接触時間を増加させても、濃度を増加させても、リン酸イオンはほとんど脱離されない。これは、希土類元素の金属酸化物のリン酸イオン吸着力が高いためと推察される。

4. ま と め

リンの固定と脱離を繰り返し行うことが可能な物質として金属酸化物に着目し、スクリーニングとしてリン固定能ならびにリン脱離能評価を行い以下の知見を得た。

(1) 金属酸化物のリン固定能評価において、 KH_2PO_4 水溶液への接触後、リンを速やかに固定する物質、徐々に固定する物質、24 hの接触でも固

定しない物質の3通りに分類できた。

(2) リン固定能評価では、希土類元素の金属酸化物において、高いリン固定速度ならびにリン固定量を示した。

(3) 酸化ジルコニウム、酸化コバルト(II)において、その表面に固定されたリンは脱離液としてNaOH水溶液を用いて処理することで脱離させることができ、試料のNaOH水溶液への接触時間の増加、NaOH水溶液の濃度増加によりリンの脱離量は増加することがわかった。

(4) 酸化ネオジム、酸化ランタン、酸化セリウム(IV)の希土類元素の金属酸化物は試料のNaOH水溶液への接触時間を増加させても、濃度を増加させても、リン酸イオンはほとんど脱離されないことがわかった。これは、希土類元素の金属酸化物が、リン酸イオンの吸着力が高いためと推察された。

参考文献

- 1) 稲森悠平、藤本尚志、須藤隆一、用水と廃水、35、pp. 19-26 (1993).
- 2) 稲森悠平、野田尚宏、須藤隆一、資源環境対策、37、pp. 141-146 (2001).
- 3) 中原勝儼、無機化合物・錯体辞典、講談社、pp. 216-238 (1997).