

－ 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

要 約

水環境中のリンは、富栄養化の原因物質のひとつである。本研究では金属酸化物に着目し、水環境中のリンを吸着し、さらには吸着したリンを脱着し、リン資源として回収可能な材料を開発した。30種類以上の金属酸化物について、事業所排水の平均的なリン濃度に調製した模擬排水を用いてリン吸着能を評価した。また、吸着したリンは、脱着液として水酸化ナトリウム水溶液を用い、リン脱着能を評価することで、リンの吸脱着に有効な素材のスクリーニングを行った。また、スクリーニング結果より明らかとなったリンの吸脱着に有効な素材をアルミナ多孔体表面に担持したリン回収材を作製した。得られたリン回収材のリン吸着能を評価したところ、コバルト系リン回収材では2.3 mg-P/g、ジルコニウム系リン回収材ではコバルト系の3倍に当たる6.9 mg-P/gのリンを吸着した。リンを飽和状態まで吸着したリン回収材を脱着液に接触させることにより、高濃度リン溶液を得られることが明らかとなった。

キーワード：オルトリン酸イオン、吸着、リン資源回収、富栄養化対策技術、排水処理

1. はじめに

閉鎖性水域として代表的な本県の大村湾は、海水の出入りが少なく、各種排水、山林や田畑からの流入水に含まれるリン、窒素等が蓄積されやすい。そのため、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いる。水産業や周辺県民への影響は大きく、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^{1) 2)}。このような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吸着・脱着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た。

平成17年度は、リンの吸着と脱着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のスクリーニングを実施した。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

に着目した。これら候補物質についてリン吸着能評価ならびにアルカリ処理によるリン脱着能評価を実施した。

平成18年度は、リン吸着と脱着に有効な物質をアルミナ多孔体に担持したリン回収材の作製ならびに作製したリン回収材のリン吸着・脱着能力の評価を実施した。

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・脱着する機能性材料を、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、酸化ネオジム、酸化サマリウム(III)、酸化ホルミウム、酸化銀(I)、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。試料の比表面積の測定は、全自動ガス吸着量測定装置（AUTOSORB-1、Quantachrome社製）により行なった。

2.2 候補物質のリン吸着能評価

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100 mLに対し粉末状の金属酸化物を1 g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 h 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る液のリン酸イオン濃度を、モリブデンブルー法によって測定することで、そのリン吸着能を評価した。

2.3 候補物質のリン脱着能評価

リン脱着能評価にはリン吸着能評価後の試料を用いた。リン脱着処理液として、0.1N-NaOH水溶液を調製した。上記のリン脱着処理液50 mLに対し、試料を0.5 g加え、マグネットスターラーによる攪拌を行った。試料のリン脱着処理液への接触から1、6、24 h 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る液について、リン酸イオン濃度測定を行うことでリン脱着能を評価した。

2.4 リン回収材の作製

上記スクリーニングより明らかとなったリン回収材に有効な金属酸化物をセラミックス多孔体表面に担持することでリン回収材を作製した。セラミックス多孔体としては、市販の活性アルミナを用いた。金属塩を用いた飽和水溶液を調製し、その中に活性アルミナ多孔体を浸漬し、乾燥後、種々の温度で酸化焼成することでリン回収材を得た。

2.5 リン回収材のリン吸着能評価

作製したリン回収材1 gに模擬排水100 mLをバッチ処理により接触させ、リン除去率が80%以下となるまで処理を繰り返し、リンの吸着量を算出した。

2.6 リン回収材のリン脱離能評価

リン回収材のリン脱着能評価にはバッチ処理により限界までリンを吸着させたリン回収材を用いた。リン脱着処理液として、0.1N-NaOH水溶液を調製した。上記脱着液100 mLに対し、試料を1 g加え、マグネットスターラーによる攪拌を行った。試料のリン脱着処理液への接触から1、6、24 h 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る液について、リン酸イオン濃度の測定を行うことでリン脱着能を評価した。

3. 結果及び考察

3.1 各種金属酸化物のリン吸着能

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吸着を意味する。初期のリン酸イオン濃度はおよそ5mg/Lである。図1より、酸化イットリウム、酸化ネオジム、酸化サマリウム（III）、酸化ホルミウム、酸化銀（I）、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となった。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0mg/Lとなった。これらの物質はリン吸着能が比較的高いと云える。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リン吸着量も徐々に増加する傾向であった。

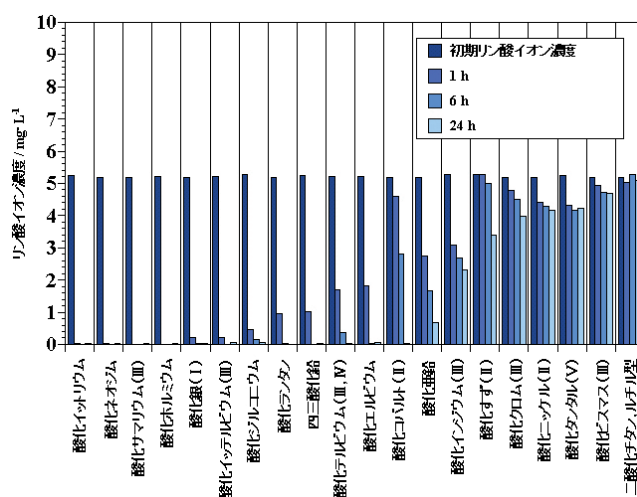


図1 各種金属酸化物の KH_2PO_4 水溶液への接触時間とリン酸イオン濃度の関係

表1 金属酸化物粉末の模擬排水への接触から1h経過後における単位表面積あたりのリン吸着量

試料名	単位表面積あたりのリン吸着量 (mg/m ²)	試料名	単位表面積あたりのリン吸着量 (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
酸化銀 (Ⅰ)	0.83	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

た。これらの物質はリン吸着速度が低い。二酸化チタン（ルチル型）は試料のKH₂PO₄水溶液への接触24h経過後においても、リンの吸着が確認されなかった。

次に、各種金属酸化物粉末の模擬排水への接触から1h経過後における単位表面積あたりのリン吸着量を表1に示す。なお、表1において、酸化イットリウム、酸化ネオジム、酸化サマリウム（Ⅲ）、酸化ホルミウムは、試料の模擬排水への接触から1h以内に、模擬排水中に含まれる0.5mgのリン全量を吸着しており、これらの物質は、リンの吸着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、単位表面積あたりのリン吸着量が大きかった。これらの物質は、比表面積を大きくすることにより、リン吸着量を増加させることが可能と考えられる。

以上の結果から、希土類元素の金属酸化物が高いリン吸着速度ならびにリン吸着量を示すことがわかった。しかし、その吸着のメカニズムは現段階では解明できていない。

3.2 各種金属酸化物のリン脱着能

リンを吸着した各種金属酸化物試薬粉末の0.1N-NaOH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

面からのリンの脱着を意味する。酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化銀（Ⅰ）、酸化コバルト（Ⅱ）試料は、NaOH水溶液との接触時間の増加にともないリンの脱着量が増加した。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リン酸イオンはほとんど脱着されない。これは、希土類元素の金属酸化物とリン酸イオンの親和性が高いためと推察される。

3.3 リン回収材について

得られたリン回収材の一例としてコバルト系リン回収材ならびにジルコニウム系リン回収材の外観を図3に示す。また、コバルト系リン回収材ならびにジルコニウム系リン回収材のX線回折結果と比表面積測定結果を図4に示す。

コバルト系リン回収材において、図4(a)のX線回折結果より熱処理を行っていない活性アルミナはベーマイト（Al₂O₃・H₂O）に、これを500℃で熱処理したものはγ-アルミナ（Al₂O₃）に帰属された。このときの加熱に伴う比表面積の減少率は約24%であった。一方、作製したコバルト系回収材は、X線回折より500℃以上の熱処理でコバルト系酸化物のブロードなピークがγ-アルミナのピークと共に観察された。酸化コバルト以外に基材のアルミニウムとコバルトとの複合酸化物が生成している可能性が

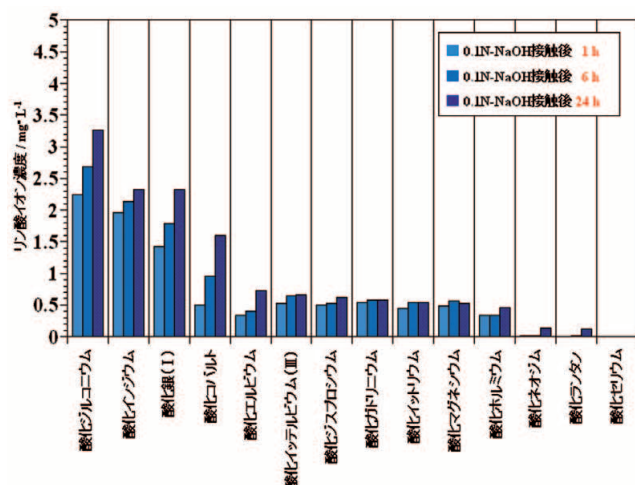
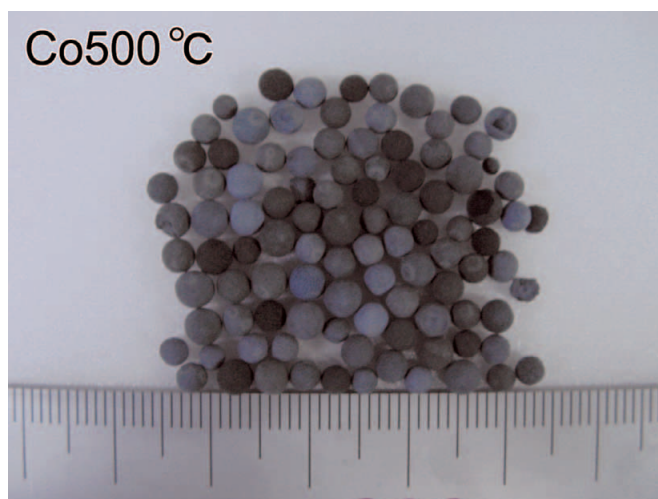


図2 リン吸着後の各種金属酸化物の0.1N-NaOH水溶液への接触時間とリン酸イオン濃度の関係

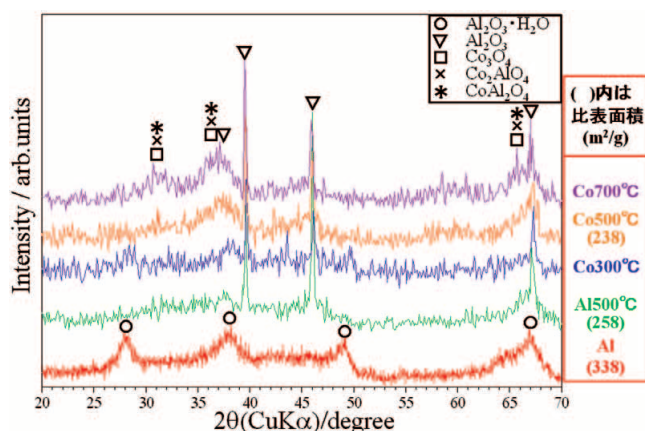


(a)コバルト系リン回収材（500℃焼成）

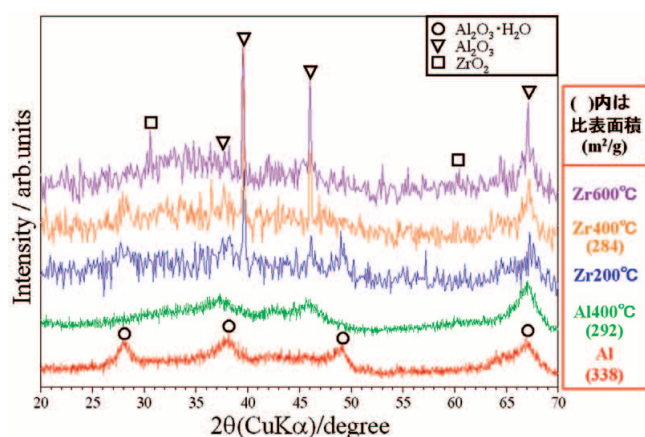


(b)ジルコニウム系リン回収材（400℃焼成）

図3 リン回収材の外観



(a) コバルト系リン回収材



(b) ジルコニウム系リン回収材

図4 リン回収材のX線回折と比表面積測定結果

考えられる。コバルト系酸化物の基材への被覆による比表面積の減少率は500℃で熱処理したアルミナとの比較で約6%であった。このことから、リン回収材作製時の比表面積の減少は、基材へのコバルト系酸化物の被覆の影響は小さく、活性アルミナ基材を焼成する際の焼結の影響が大きいことがわかった。

ジルコニウム系リン回収材において、活性アルミナのみを400℃で熱処理したものは、ベーマイトとγ-アルミナに帰属された。このときの加熱に伴う比表面積の減少率は約14%であった。一方、ジルコニウム系回収材は、400℃以上の熱処理を施すと、酸化ジルコニウムのブロードなピークがγ-アルミナのピークと共に観察された。ジルコニウム系酸化物を基材に被覆すると、比表面積の減少率は400℃で熱処理を行ったアルミナとの比較で約3%であった。

ジルコニウム系はコバルト系より、基材被覆後の比表面積の減少が小さい。これは金属イオンを基材に被覆する過程において、金属イオンと基材との親和性の違いにより、基材への金属イオンの被覆量が異なったためと考えられる。以上より、ジルコニウム系リン回収材もコバルト系リン回収材と同様に、リン回収材作製時の比表面積の減少は、基材への ZrO_2 の被覆の影響は小さく、活性アルミナ基材を焼成する際の収縮の影響が支配的であることがわかった。

3.4 リン回収材のリン吸着能

500℃で焼成したコバルト系リン回収材のリン吸着実験結果を図5に示す。図5より、基材のアルミナ多孔体は模擬排水への接触1バッチ目でリン除去率80%以下であるが、コバルト系リン回収材は、模擬排水への接触が5バッチ目までリン除去率80%以上を維持し、6バッチ目でリン除去率80%以下となり、このときのリン吸着容量を算出すると、2.3 mg-P/gであった。このことからアルミナ多孔体表面にリンの吸着に有効な物質を被覆することでリン吸着能が高くなると云える。

400℃で焼成したジルコニウム系リン回収材のリン吸着実験結果を図6に示す。図6より、模擬排水への接触が14バッチ目までリン除去率80%以上を維持し、15バッチ目でリン除去率80%以下となった。このときのリン吸着容量を算出すると6.9 mg-P/gであり、コバルト系リン回収材の3倍のリン吸着能を有することがわかった。スクリーニングの結果においても、酸化ジルコニウムは酸化コバルトより高いリン吸着能を示したが、これらの系の酸化物をアルミナ多孔体表面に被覆した場合にも同様の傾向が得られることが明らかとなった。

3.5 リン回収材のリン脱着能

リンを吸着したリン回収材の0.1N-NaOHへの接触時間とリン酸イオン濃度の関係を図7に示す。図7よりコバルト系リン回収材はNaOH水溶液への接触時間の増加にともないリンの脱着量が増加した。一方、ジルコニウム系リン回収材は、NaOH水溶液への接触後1h以内に吸着したリンのほぼ全量を脱着することが分った。したがって、リン吸着特性、リン脱着特性ともにジルコニウム系リン回収材が優れていると云える。

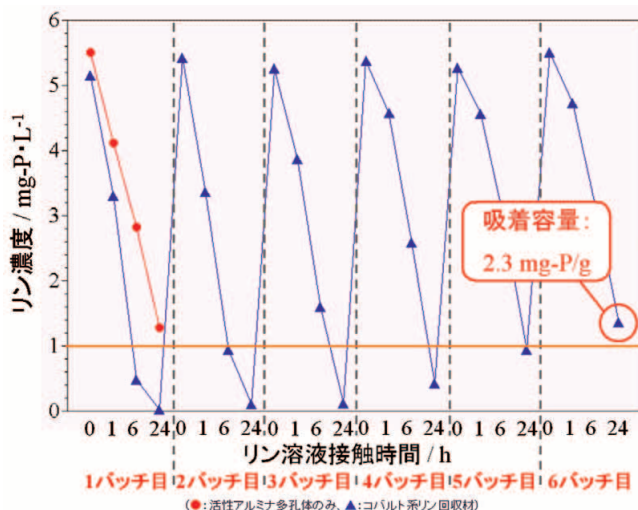


図5 コバルト系リン回収材（500℃焼成）のリン吸着能

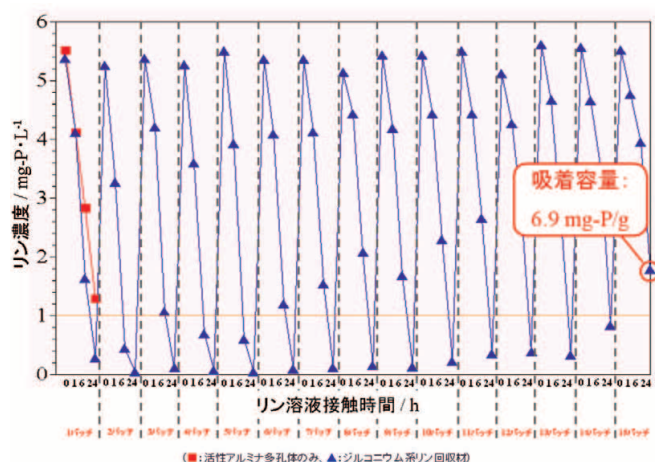


図6 ジルコニウム系リン回収材（400℃焼成）のリン吸着能

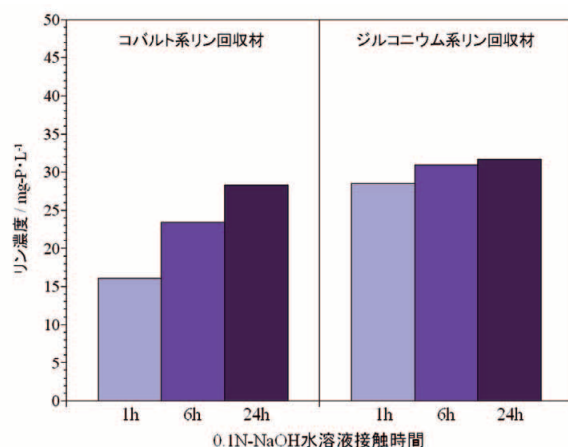


図7 リン回収材のリン脱着能

4. まとめ

リンの吸着と脱着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、そのリン吸着能ならびにリン脱着能評価を行い、有効な物質を選抜した。更に、これら有効な金属酸化物を含浸法によりセラミックス多孔体表面に被覆したリン回収材を作製し、リン吸着能ならびにリン脱着能評価を行い、以下の知見を得た。

（1）金属酸化物のリン吸着能評価において、 KH_2PO_4 水溶液への接触後、リンを速やかに吸着する物質、徐々に吸着する物質、24 hの接触でも吸着しない物質の3通りに分類できた。

（2）リン吸着能評価では、希土類元素の金属酸化物が高いリン吸着速度およびリン吸着量を示した。

（3）酸化ジルコニウム、酸化コバルト(Ⅱ)において、その表面に吸着したリンは、 NaOH 水溶液によって処理することにより脱着させることができ、試料と NaOH 水溶液との接触時間を長くすることにより、脱着量が増加することがわかった。

（4）酸化ネオジム、酸化ランタンなどの希土類元素の金属酸化物は、 NaOH 水溶液への接触時間を

長くしても、リン酸イオンはほとんど脱着されないことが分った。これは、希土類元素酸化物とリン酸イオンの親和性が高いものと考えられる。

（5）リン回収材作製時の比表面積の変化は、アルミナ多孔体の加熱による減少の影響が大きく、表面に被覆した金属酸化物の影響は小さいことがわかった。

（6）コバルト系酸化物をアルミナ多孔体に被覆したコバルト系リン回収材は、 2.3 mg-P/g のリン吸着容量を示した。一方、ジルコニウム系酸化物をアルミナ多孔体に被覆したジルコニウム系リン回収材は、 6.9 mg-P/g とコバルト系リン回収材の3倍のリン吸着容量を示した。

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).