

—受託研究—

新規リン吸着材を用いて排水から回収したリンの資源化に関する研究

研究開発科 高松宏行

要 約

水環境中に溶存しているリンを回収し、再利用するリン吸着材の実用化に向け、本試験では、リン脱着条件およびリン化合物としての晶出・回収条件について検討した。吸着材表面にリンを吸着させるリン吸着試験を実施したところ、吸着量は14.0~18.0mg/gであった。水酸化ナトリウム水溶液によるリン脱着試験を実施したところ、吸着したリンの80%以上を脱着することが明らかとなった。更に、リン脱着試験後の脱着液からリン化合物を回収する晶出試験を実施したところ、針状結晶を得ることができた。得られた針状結晶のX線回折結果より、結晶の主成分はリン酸ナトリウムおよびリン酸水素ナトリウムと推測された。

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、H17~18年度に開発した水環境中のリンを吸着し、尚且つ吸着したリンを脱着することでリン資源として回収可能な金属酸化物系リン吸着材^{3,4)}の実用化に向け、吸着材表面に吸着されたリンの脱着条件および脱着液からのリン化合物の晶出・回収条件について検討した。

2. 実験方法

2.1 リン脱着プロセスの適正化

2.1.1 リン脱着プロセスの確立

リン脱着試験を実施するにあたり、リン吸着材の作製を行った。吸着材は、塩化コバルト(Ⅱ)六水和物の水溶液をアルミナ多孔質基材に含浸させた

後、水溶液から多孔質基材を引き上げ、80℃で乾燥させたものを550℃で焼成することで作製した。図1にリン吸着材の作製フローを示す。

次に、吸着材表面にリンを吸着させるため、模擬排水を用いてリン吸着試験を実施した。吸着試験のフローを図2に示す。模擬排水は、リン酸二水素カリウム試薬を用いて、リン濃度として100 mg/Lおよび1000 mg/Lに調製した。吸着材重量に対して100倍量の模擬排水に吸着材を接触させ、接

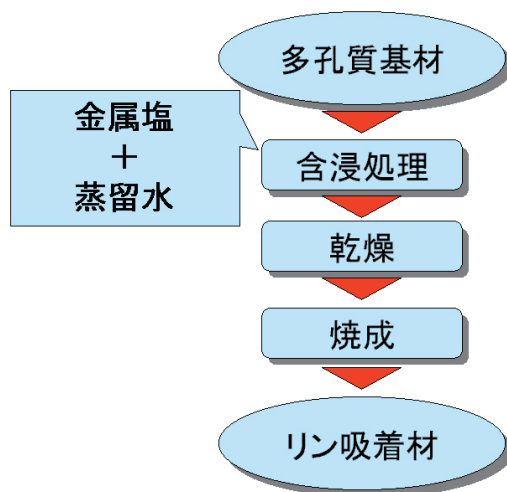


図1 リン吸着材の作製フロー

触後24 h後の模擬排水のリン濃度を測定することで、吸着材に吸着されたリンの量（吸着量）を算出した。

リンを吸着させた吸着材よりリンを効率良く脱着させるための条件を見出すべく、アルカリ水溶液を用いたリン脱着試験を実施した。脱着試験のフローを図3に示す。脱着液に用いたアルカリ試薬は、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムである。脱着液の各アルカリ試薬濃度を5,7,10mass%として水溶液を調製した。調製した各脱着液にリンを吸着させた吸着材を24h接触させ、脱着液中に溶出したリン濃度を測定した。なお、吸着材に接触させた脱着液の液量は、吸着材重量に対して3,5,7倍とした。

2.2 リン固形化プロセスの適正化

2.2.1 リンを含んだ脱着液の濃縮

脱着液を目標とするリン濃度5000mg/L以上にまで濃縮するため、真空乾燥機を用いた。脱着液は、リン吸着量14.2mg/gの吸着材を7倍量の10%水酸化ナトリウム水溶液に接触させた脱着液600mL（リン濃度1450mg/L）を用いた。ビーカーに入った脱着液をビーカーごと乾燥機内に入れ、設定温度を60および80℃とし、アスピレーターを用いて真空計の目盛で-0.09MPaまで乾燥機内を減圧した。

2.2.2 リン結晶化条件の適正化

濃縮した脱着液を静置し、結晶の晶出があるか否かを確認した。得られた結晶は、デジタルマイクロスコブによる観察およびX線回折による結晶相の同定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 リン脱着プロセスの適正化

3.1.1 リン脱着プロセスの確立

得られた酸化コバルト系リン吸着材を図4に示す。吸着材に模擬排水を24 h接触させた後、模擬排水のリン濃度を測定し、吸着材に吸着されたリンの量（吸着量）を算出したところ、100 mg/Lの模擬排水に接触させた場合、吸着量は5.44mg/g（吸着材1gあたり5.44mgのリンが吸着された）、また1000 mg/Lの模擬排水に接触させた場合、吸着量は14.0~18.0mg/gであった。

次に、脱着液にリンを吸着させた吸着材を24h接触させ、脱着液中に溶出したリン濃度を測定した結果を表1に示す。表1より、吸着量18mg/gの吸着材を水酸化カリウム脱着液に接触させた場合、

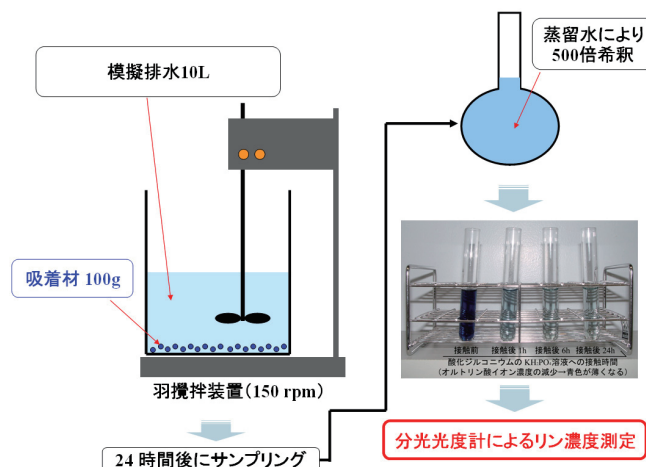


図2 吸着試験フロー

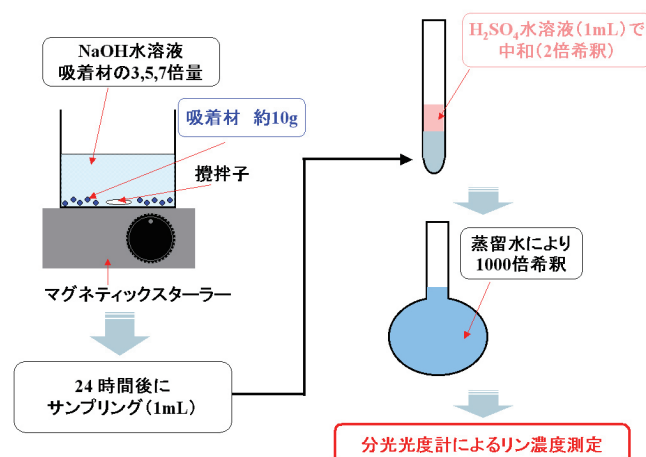


図3 脱着試験フロー

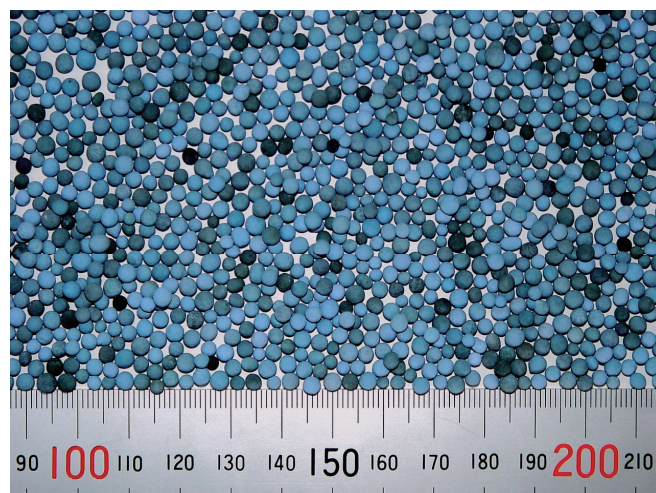


図4 酸化コバルト系リン吸着材

表1 リン脱着試験結果

アルカリ種	吸着量 (mg/g)	アルカリ濃度 (mass%)	脱着液の液量(倍) (対吸着材重量)	100%リンが脱着 された場合の理 論 リン濃度 (mg/L)	24h接触後の脱着 液中のリン濃度 (mg/L)	リン脱着率(%)
KOH	18.0	7	3	6000	2960	49.3
			5	3600	1420	39.4
			7	2571	1380	53.7
		10	3	6000	3520	58.7
			5	3600	2200	61.1
			7	2571	1660	64.6
	5.44	5	7	777	634	81.6
		7	7	777	666	85.7
		10	7	777	696	89.6
NaOH	14.0	5	3	4657	4190	90.0
			5	2800	2690	96.1
			7	2000	1990	99.5
		7	3	4664	3780	81.0
			5	2810	2330	82.9
			7	2007	1620	80.7
		10	3	4664	3600	77.2
			5	2803	2380	84.9
			7	2002	1750	87.4

リン脱着率は39.4～64.6%となり、目標の80%は達成されなかったが、吸着量5.44mg/gおよび14.0mg/gの吸着材を水酸化ナトリウム脱着液に接触させることでリン脱着率は80.7～99.5%となり、目標の80%以上が達成されることがわかった。ただし、吸着量14.0 mg/gの吸着材を3倍量の10%水酸化ナトリウム水溶液に接触させた場合は、リン脱着率77.2%と目標を僅かに下回る結果となった。

3.2 リン固形化プロセスの適正化

3.2.1 リンを含んだ脱着液の濃縮

リンを溶解した脱着液がおよそ1/3,1/5の容量(3.5倍濃縮)に達するまでの時間は、設定温度60℃の条件では3倍濃縮に2日、5倍濃縮に4日を要し、設定温度80℃の条件では3倍濃縮に1日、5倍濃縮に2日を要した。さらに、濃縮後の脱着液の液量およびリン濃度を測定したところ、最も高いリン濃度を示したものは、5倍濃縮したもので液量は1/4.9となり、リン濃度は7140mg/Lとなった。これより、短時間で目標とする5000mg/L以上のリン濃度にまで脱着液を濃縮するには、脱着液が突沸しない範囲で設定温度高くし、真空乾燥を行なうと効率的であると云える。

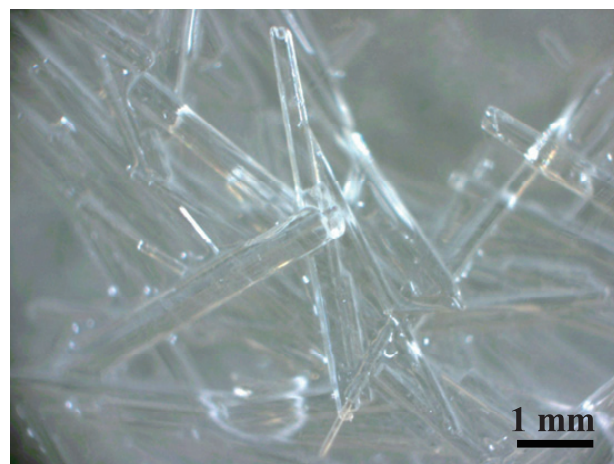


図5 長い針状結晶

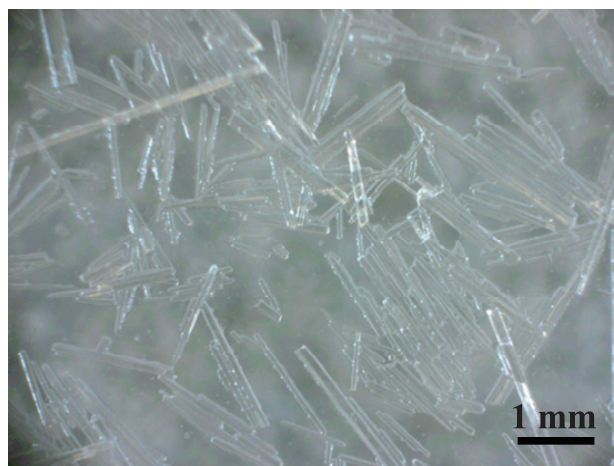


図6 短い針状結晶

表2 晶出試験結果およびリン回収率

アルカリ濃度 (mass%)	脱着液の液量(倍) (対吸着材重量)	晶出試験前の 脱着液中の リン濃度 (mg/L)	晶出試験後の 脱着液中の リン濃度 (mg/L)	リン回収率(%)
5	3	4190	2520	40.0
	5	2690	1740	35.3
	7	1990	1430	30.9
7	3	3780	1200	68.3
	5	2330	920	60.5
	7	1620	770	52.5
10	3	3600	590	83.6
	5	2380	520	78.2
	7	1750	500	71.4

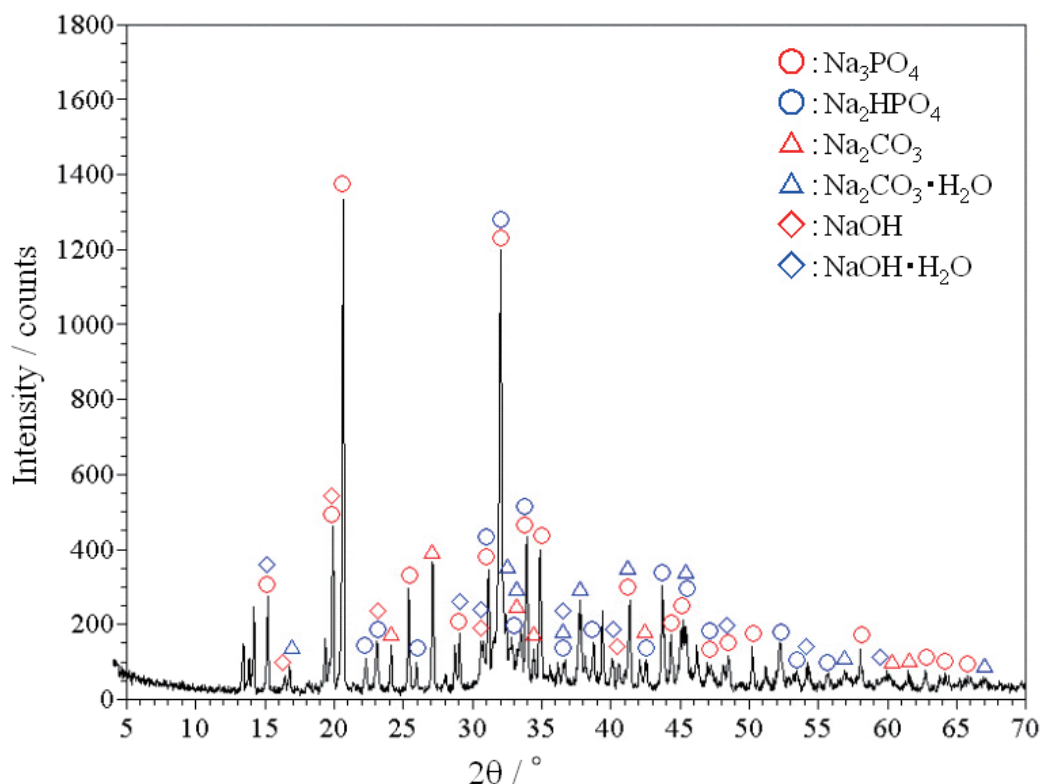


図7 晶出した結晶のX線回折図形

3.2.2 リン結晶化条件の適正化

脱着液として水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合、リン濃度の高い脱着液より短い針状結晶の晶出が認められた。さらに、リン濃度が低い脱着液では長い針状結晶が得られた。晶出した長い針状結晶の一例として、リン濃度 1750mg/L (水酸化ナトリ

ウム濃度 10%, 液量 7 倍) から晶出された針状結晶のデジタルマイクロスコープ画像を図5に示す。

また、晶出した短い結晶の一例として、リン濃度 3600mg/L (水酸化ナトリウム濃度 10%, 液量 3 倍) から晶出された針状結晶のデジタルマイクロスコープ画像を図6に示す。

脱着液中のリン濃度の違いで晶出される針状結晶の長さに違いが生じるのは、リン濃度が高い場合、結晶の核が同時多発的に大量に形成され、核生成に溶液中のリンが消費されるためにその後の結晶成長がなされずに短い針状結晶が大量に晶出するのに対し、リン濃度が低い場合は、結晶の核生成が少量であるために溶液中のリンを消費しながら結晶が成長するため長い針状結晶が晶出されると推察される。

結晶晶出後の脱着液中のリン濃度測定結果およびこれより算出したリン回収率を表2に示す。目標値であるリン回収率75%以上を示したものは水酸化ナトリウム濃度10%、液量3倍および5倍の脱着液であり、その値は83.6および78.2%であった。したがって、リン脱着率80%以上であり、かつリン回収率75%以上となる条件は水酸化ナトリウム濃度10%、液量5倍となる。その他の脱着液からのリン回収率は30.9~71.4%の範囲であった。これらの脱着液より晶出した結晶を回収し、脱着液を濃縮したところ、結晶の再晶出が認められ、1回目のリン回収率と合算すると75%以上の回収が可能となることも示唆された。その1例として、水酸化ナトリウム濃度7%、液量3倍では、68.3%のリンが回収され、脱着液のリン濃度が1200mg/Lとなったが、これを約3倍濃縮したところ、リン濃度は3420mg/Lとなった。この脱着液より結晶の晶出が確認され、晶出後の脱着液のリン濃度は1640mg/Lであった。これよりリン回収率を算出したところ、52.0%となった。これより、トータルのリン回収率は84.8%となった。

一方、脱着液として水酸化カリウム水溶液を用いた場合、結晶の晶出は認められなかった。また、これを濃縮したものについても、結晶の晶出は認められなかった。

次に、得られた針状結晶のX線回折図形を図7に示す。図7より、針状結晶の主成分は、リン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウムと推測された。

4. まとめ

リン脱着条件およびリン化合物としての晶出・回収条件について検討し、以下の知見を得た。

- (1) 脱着液として、水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合、リン脱着率は80.7~99.5%となり、目標の80%以上が達成されることがわかった。
- (2) 脱着液として、水酸化カリウム水溶液を用い

た場合、リン脱着率は39.4~64.6%となり、目標の80%は達成されなかった。

- (3) アスピレーターで減圧しながら真空乾燥機でリンの溶解した脱着液を3~5倍濃縮するのに要する時間は、設定温度60℃の条件では3倍濃縮に2日、5倍濃縮に4日を要し、設定温度80℃の条件では3倍濃縮に1日、5倍濃縮に2日を要することがわかった。

- (4) 脱着液として水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合、リン濃度の高い脱着液からは短い針状結晶が、リン濃度が低い脱着液からは長い針状結晶が晶出された。

- (5) 得られた針状結晶のX線回折図形より、結晶の主成分は、リン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウムと推測された。

付 記

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構平成21年度「シーズ発掘試験」A（発掘型）に採択され実施したものである。

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) 高松宏行、阿部久雄、平成17年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 46-49 (2005).
- 4) 高松宏行、阿部久雄、平成18年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 6-11 (2006).