

ハイドロタルサイトとゼオライトを用いたリン回収システムに関する基礎的研究

-1 液による吸着質の脱着と脱着使用後の脱着液からの P 回収-

佐賀大学大学院工学系研究科 学〇 三島悠一郎

佐賀大学低平地沿岸海域研究センター 正 荒木宏之

1. はじめに

筆者らは低リン濃度排水からのリン回収を目的として、リン酸イオンを吸着するハイドロタルサイト (HT) とアンモニウム (NH_4^+) を吸着するゼオライト (Ze) を組み合わせた窒素とリンの同時回収システムを考案した。このシステムの特徴は、HT と Ze が吸着した吸着質を 1 液中に脱着させる点にあり、これに Mg を添加することでリンと NH_4^+ をリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) として同時に回収できる。

本研究では本システムの主要部分である 1 液による HT と Ze からの吸着質の脱着と、脱着に使用してリンと NH_4^+ が集積した脱着液からのリン回収について検討を行った。

2. 材料と実験方法

2.1 HT と Ze の概要

本実験では用いた HT 様化合物は、2 価の金属が Mg、3 価の金属が Al、層間陰イオンが Cl^- であり、粉末状 Mg-Al-Cl 型をセラミック母体にバインダーで添着させた粒状物 (粒径: 0.8~2.0mm) である。

ゼオライトは石炭灰を原料とした Na-A 型人工ゼオライトで、粒径は 2.0~5.0mm である。なお、両吸着材の飽和吸着量は吸着等温線を作成した後、平衡濃度と吸着量の逆数プロットから Langmuir 式で算出し、HT は液相のリン濃度が 10mg/L 以下の時に 0.21mmol-P/g、Ze は 50mg/L 以下の時に 1.15mmol-N/g であった。以下の脱着実験ではこの吸着量までリン酸と NH_4^+ をそれぞれ吸着させた HT と Ze を用いた。

2.2 脱着実験

脱着液はアルカリ性塩化ナトリウム水溶液であり、HT は Cl^- とアルカリ、そして Ze は Na^+ とアルカリが脱着率に影響する。そこで、脱着液の NaCl とアルカリ (NaOH) の最適な添加量と最適な浸潤時間を明らかにするために、前述の飽和吸着量まで吸着質を吸着させた HT と Ze を別々に脱着液へ浸し、 Na^+ と Cl^- の添加量を変えて実験を行った。HT の脱着液は 0.25 と 0.75mol-NaOH/L の NaOH 水溶液 200mL をベースとして、吸着態リン 1mmol に対して Cl^- が 1、10、100、1000mmol になるように NaCl で調製した水溶液を用いた。Ze の脱着液は HT と同様に、NaOH 水溶液をベースとして、吸着態 NH_4^+ 1mmol に対して Na^+ が 10、100、1000mmol となるように NaCl で調整した。なお、 NH_4^+ の脱着に必要な Na^+ は NaOH でも供給されているため、0.25mol-NaOH/L の脱着液には 50mmol、0.75mol-NaOH/L には 150mmol の Na^+ が含まれている。所定時間毎に脱着液中のリンと NH_4^+ を測定し、最適な NaOH と NaCl の添加量及び浸潤時間を決定した。さらに、実際のシステムに沿って、同一の脱着液で HT と Ze の吸着質を脱着させて一液中に集積させる実験を行った。

2.3 リン回収実験

MAP の生成は下記の反応式であり、リン、 NH_4^+ 、Mg の濃度比と初期 pH が生成率に影響する。



本実験では MAP の最適な生成条件を検討するために、純水中と脱着に使用した後の N、P が集積した脱着液を想定した溶媒 (脱着使用後脱着液) で生成実験を行った。条件は表-1 に示す Mg 投入量と pH に設定した。pH の調整に純水の場合は NaOH、強アルカリの脱着使用後脱着液の場合は HCl を用いた。反応後は生成した沈殿物をろ過回収し純水で洗浄後に希硝酸で溶解させた後、液相の $\text{PO}_4\text{-P}$ と $\text{NH}_4\text{-N}$ を測定しリン回収率と回収したリンに含まれる MAP 含有率を求めた。

3. 実験結果

3.1 脱着実験

図-1 は HT の脱着率と Cl/P モル比の関係図である。HT はアルカリが多い脱着液ほど脱着率が高く、0.75mol-NaOH/L、Cl/P モル比が 1,000 の時に 0.97mmol (97%) の吸着態リンが脱着した。本研究の粒状 HT は粒状態であるため、粉末態 HT よりも吸着量が少ない。しかし粒状 HT の脱着率は、本実験と同条件の粉末

キーワード: リン回収、ハイドロタルサイト、ゼオライト、1 液脱着、MAP

連絡先: 〒840-8502 佐賀市本庄 1 番地 佐賀大学低平地沿岸海域研究センター TEL 0952-28-8582

態HT脱着実験の値¹⁾とほぼ同等であることが分かった。

図-2にZeの脱着率とNa/NH₄⁺モル比の関係を示す。HTは脱着液のアルカリ濃度が高い0.75mol-NaOH/Lで高い脱着率を得たことから、Zeも脱着液は0.75mol-NaOH/Lで行った。脱着率はNa/NH₄⁺モル比が高いほど高く、96.4% (1.26mmol) の吸着態NH₄⁺が脱着した。これは、脱着液が高pHであるため、脱着したNH₄⁺はZeが再吸着できない遊離性NH₃として存在していることや、Na⁺が高濃度であることから、一度脱着したNH₄⁺は再吸着されにくい条件であったため、高い脱着率が得られたものと考えられる。

図-3はHTとZeの脱着率の経時変化である。HTの脱着率は8時間以降で上昇が緩やかになったものの、24時間までにわずかに上昇した。一方、Zeは8時間でほぼ平衡に達しており、リン(HT)とNH₄⁺(Ze)の脱着処理時間に差が生じているとも言える。このとき、前述のようにNH₄⁺は遊離性NH₃として存在しているため、液相から容易に放散しやすい条件下にある。脱着液中のリン酸とNH₄⁺はpH調整後にMgを添加し、MAPとして回収することから、NH₄⁺の放散を防ぐために脱着処理ではHTを先に、次にZeの順に行う必要がある。

これらの実験後に、実際のシステムに沿ってHTとZeを1液のみで脱着させた結果、独立して脱着させた場合と同様の脱着率を得ることができた。(図-1,2中の△プロット)

3.2 リン回収実験

表-1に実験結果を示す。純水中ではMg投入量が多いほど、またpHが高いほどリン回収率が高く、条件8でリン回収率は最も高くなった。しかし、この条件で回収したリン結晶に含まれるMAPは2.1%であった。これは、Mg/PやpHが高いため、MAPよりもリン酸マグネシウム(Mg₃(PO₄)₂)の生成反応が優先となったためと考えられる。以上のことから、リン回収率が比較的高く、MAP含有率が高い条件6(Mg/P=2、pH=10)で、溶媒として脱着液を用いた実験を行った(条件9,10)。その結果、リン回収率は条件6とほぼ同等であったが、MAP含有率は大幅に低下した。この原因は、高濃度NaCl水溶液であるため、イオン強度が高くなりMAPの溶解度積が変化したためと推察される。

表-2は回収物の成分重量比である。今回、MAPとしてリンを回収することは出来なかったが、この回収物でもリンとMgが10%以上含まれているため、複合肥料の一つである化成肥料としての利用は可能である。

4. おわりに

- 1) 脱着時間はHTの方がZeよりも16時間長いことから、NH₄⁺の放散を防ぐためにHTを脱着処理後にZeを脱着させる必要があることが分かった。
- 2) N、Pが集積した脱着液中からのリン回収は、pH=10、Mg/P=5.0で回収量が最大になった。しかし回収物はMg₃(PO₄)₂がほとんどで、MAPとしてリンを回収することは出来なかった。
- 3) MAP生成が起きなかったため、脱着液中にはNH₄⁺が残留している。本システムの単位操作はアルカリ側で行われるため残留アンモニアのストリッピングが容易ではあるが、Mgの投入、回収物の肥効を考慮するとMAPとしてのリン回収が望ましい。

【参考文献】1) 佐藤利夫：排水・汚水処理技術集成、NTS、p.260、2007。

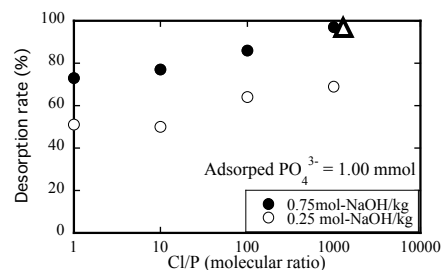


図-1 HTの脱着率とCl/Pの関係

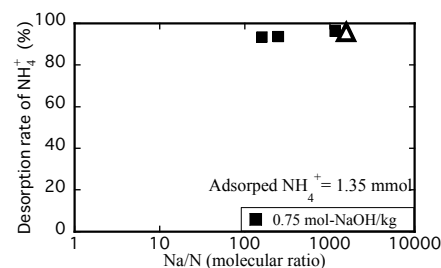


図-2 Zeの脱着率とNa/Nの関係

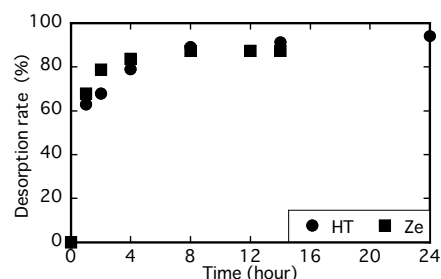


図-3 脱着率の経時変化
(0.75mmol-NaOH/L、Cl/P=1,000)

表-1 リンの回収条件と結果

条件	Mg/P	pH	溶媒	回収率	MAP含有率
1	1	8	純水	11.1%	0.0%
2		9		31.6%	84.0%
3		10		77.0%	60.9%
4	2	8		17.8%	0.0%
5		9		35.6%	30.0%
6		10		83.8%	62.5%
7	5	10	使用後脱着液	91.3%	2.0%
8		12		94.3%	2.1%
9	2	10		82.0%	2.1%
10	5	10		95.0%	2.3%

表-2 回収物の成分重量比

条件	回収量	重量比			
		PO ₄ ³⁻	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	H ₂ O
9	69.5mg	35.5%	17.4%	0.14%	46.9%
10	82.8mg	35.8%	17.4%	0.18%	46.7%