ハイドロタルサイトとゼオライトを併用したHT/Zeリン回収法の開発

佐賀大学低平地沿岸海域研究センター　正　○三島　悠一郎　正　荒木　宏之
佐賀大学大学院工学系研究科　学　中原　健太

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法であるHT/Zeリン回収法を考案した。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式で算出した。HTは液相のリン濃度が10mg/L以下の場合、0.21mmol-P/g、Zeは50mg/L以下の場合、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 N、Pが集積した脱着液中からのリン回収実験　MAPの生成は$Mg^{2+}+NH_4^++PO_4^{3-}\rightarrow MgNH_4PO_4\cdot 6H_2O$の反応式で表され、MAP生成には$PO_4^{3-}$、$NH_4^+$、$Mg^{2+}$のモル濃度比、初期pHが影響を及ぼす。

更にイオン強度が高いと活量が変化し、理論濃度と実際濃度に大きな差が生じるため、期待する反応が起きない可能性がある。本法の脱着液の組成はNaCl:NaOH=5M:0.75Mであり、イオン強度が5.75Mと非常に高い水溶液である。そこで、リンの不溶化反応が受けるイオン強度の影響を実験的に調べ、リン回収条件を検討した。PO_4^{3-}及びNH_4^+濃度（5mM）は、上記の脱着実験で得たHTとZeの脱着処理後の脱着液中へ集積濃度である。溶媒である脱着液のNaCl濃度を本来の濃度の5Mの他に、比較対照とするために0.05Mと0.5Mの2条件についても検討した。反応後は生成した沈殿物を回収し純水で洗浄後に希硝酸で溶解させた後、液相のPO_4-PとNH_4-Nを測定し、リン回収率と回収したリンのMAP化率を求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 脱着実験　図-1はHTの脱着率とCl^-/PO_4^{3-}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、最大で0.97mmol（97%）の吸着態リンが脱着した。実験に供したHTは粒状態であるため、粉末態HTよりも吸着量

キーワード：リン回収、ハイドロタルサイト、ゼオライト、MAP、イオン強度
連絡先：〒840-8502　佐賀市本庄町1番地　佐賀大学低平地沿岸海域研究センター　TEL 0952-28-8582

が少ない。しかし脱着率は、粉末態 HT の脱着率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^+/NH_4^+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 の脱着液は 0.75mol-NaOH/L とした。脱着率は Na^+/NH_4^+が高いほど高く、96.4% (1.26mmol) の吸着態 NH_4^+が脱着した。これは、脱着液が高 pH であるため、脱着した NH_4^+は Ze が再吸着できない NH_3 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 NH_4^+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 NH_4^+（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 NH_4^+は NH_3 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 NH_4^+は pH 調整後に Mg を添加し、MAP として回収することから、NH_4^+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）。このように、1 液のみによる HT と Ze の脱着処理に最適な脱着液の組成及び浸潤時間を確認することができた。

3.2 リン回収実験の結果 図-4 は初期 pH が 11 と 12 の場合におけるリン濃度とリン回収率の関係である。pH が 11 の場合、初期リン濃度が低く NaCl 濃度が高い条件ではリン回収率が若干低くなる傾向があるもののその差は小さく、イオン強度に依らず 90%以上のリンを回収することができた。一方、pH12 では、リン濃度が 25mM の場合に 80%以上の回収率を得たが、リン濃度が下がるに従い回収率は低下し、NaCl が 5M の溶媒の場合で約 50%まで下がった。つまり、リン回収においては pH が高いほど、またリン濃度が低いほど、イオン強度の影響が大きくなり回収率が低下することが分かった。

図-5 は初期 pH が 11 におけるリン濃度と MAP 化率の関係である。ここで、MAP では NH_4^+/PO_4^{3-}=1 であることから、回収物から溶解させた NH_4^+と PO_4^{3-}のモル比をリンの MAP 化率とした。図から、NaCl が 0.05 及び 0.5M において、リン濃度を上げる、つまり NH_4^+濃度も上がることで MAP 化率は上昇した。しかし、NaCl が 5M の条件では対照溶媒の 0.05M、0.5M の場合よりも MAP 化率は低くなった。リン回収率は高いことから、PO_4^{3-}と Mg は結合していること、更に対照溶媒よりも MAP 化率が低くなっていることから、NH_4^+がイオン強度の影響を最も強く受けていると考えられる。従って、NH_4^+の濃度を上昇させる、つまり N/P を高くすることで MAP 化率を上げることが可能と考えられる。NaCl が 5M の条件でリン濃度を 25mM、pH=11 にすることで、これまでの検討で得た回収物の MAP 化率(2.5%)よりも高い回収物(12%)を得ることができた。

4. おわりに 以上の結果から、1 液で HT と Ze の同時脱着処理が可能なことが分かった。リン回収に関しては、MAP 析出反応はイオン強度の影響を受けるものの、脱着液中の PO_4^{3-}及び NH_4^+の集積濃度を高めることで MAP が析出しやすくなることが分かった。

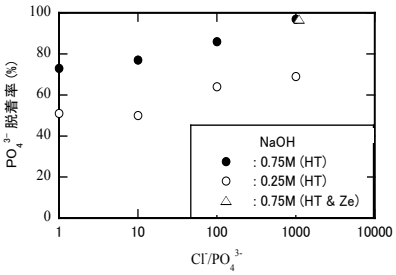

図-1 HT の脱着率と Cl^-/PO_4^{3-}の関係

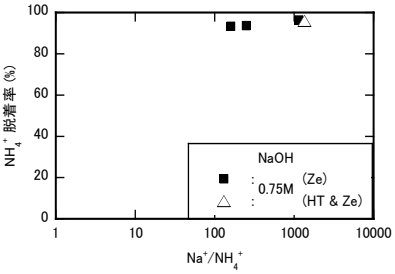

図-2 Ze の脱着率と Na^+/NH_4^+の関係

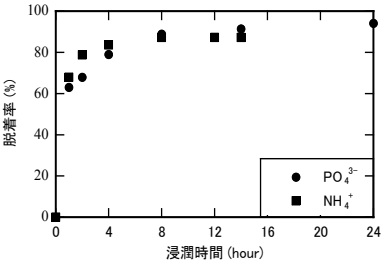

図-3 脱着率の経時変化

（0.75mmol-NaOH/L、Cl/P=1,000）

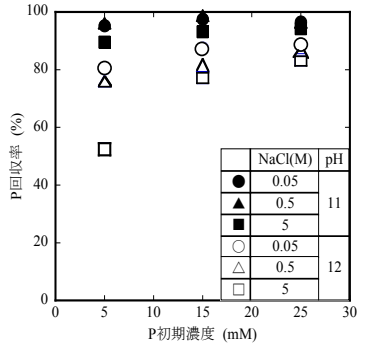

図- 4 P 初期濃度とリン回収率の関

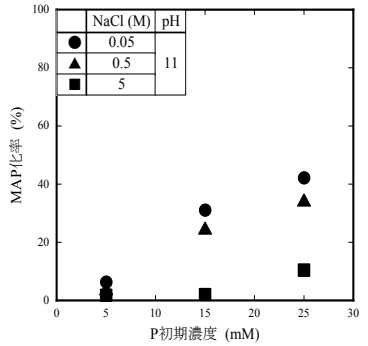

図- 5 P 初期濃度と MAP 化率の関係