

ナノサイズハイドロタルサイト (NLDH) の HT/Ze リン回収法への適用性に関する研究

佐賀大学工学部都市工学科 学 ○竹下侑志
佐賀大学低平地沿岸海域研究センター 正 荒木宏之
正 三島悠一郎

1. 研究の目的と背景

将来的に枯渇が危惧されているリンを下廃水から回収することを目的として、三島ら¹⁾はハイドロタルサイト(HT)とゼオライトを併用したHT/Zeリン回収法を開発した。これまでの検討では粒状のHT(以下GHT)を使用していたが、リンの飽和吸着量が少なく、実用化に際して課題となっていた。そこで、システムの高効率化のために、新たな吸着材としてナノサイズハイドロタルサイト(NLDH)をHT/Zeリン回収法へ適用することを考案した。本研究ではNLDHのリン吸着、脱着能を実験的に評価し、HT/Zeリン回収法へのNLDHの適用性を検討した。

2. 実験材料と実験方法

2.1 NLDH概要

HTとは中間層に交換性の陰イオンを配した層状構造を持ち、結晶子が数 μm の吸着材である。また、自己造粒性が無く粉末、もしくはバインダーを用いて造粒したものがリン回収に用いられている。一方で、NLDHの分子構造は従来のHTと同様であるが、結晶子サイズがナノオーダーである点に差異がある。結晶子の微細化の利点として、吸着選択性が変化することでリン吸着の妨害要因である炭酸イオンに対する好選択性が低下すること、自己造粒性がありバインダーを用いることなく造粒可能であることなどが挙げられる。しかし、NLDHはフッ素やホウ素の除去に関する検討²⁾がされているものの、リンの吸着に関する知見は得られておらず、NLDHのリン吸・脱着能について実験的な検討が必要である。

2.2 リン吸着能評価の方法

吸着能の評価は吸着等温線を作成して行った。pHを6.9、リン濃度を Na_2HPO_4 で800mg-P/Lに調整した水溶液0.5Lに0.5~10gの間でNLDHを各量浸して吸着が平衡に達するまで攪拌した。平衡後、吸着材をろ過分離し、ろ液のリン濃度を測定した。吸着量は初期濃度と平衡濃度(C_e)の差から算出した。また、吸着量と平衡濃度の逆数からLangmuir plotsに従い飽和吸着量を求めた。使用したNLDHは粒径0.5mm以下と1.2~3.0mmの2種類である。

2.3 リン脱着能評価の方法

HTのリン脱着処理ではアルカリNaCl水溶液を脱着液として用いるのが一般的であり、NLDHでも同様のアルカリNaCl水溶液を脱着液として用いた。しかし、リンの脱着効率にはNaOHとNaCl濃度がそれぞれ影響するため、これらの脱着液への添加量を実験的に検討した。前述の吸着実験で求めた飽和吸着量までリンを吸着させた1.0gのNLDHを、種々の濃度の脱着液に浸して、脱着が平衡に達するまで攪拌した。脱着液の条件を、NaOH濃度は0.75、0.25mol/Lの2条件、NaCl濃度は0.005~5mol/Lの範囲で4通りで設定し、それぞれを組み合わせる実験を行った。また、脱着処理時間を検討するために5分~24時間で適宜採水を行い、脱着液中のリン濃度を測定し、リンの脱着量を求めた。その後、リンの脱着量を前述の飽和リン吸着量で除して脱着率を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 吸着実験の結果

図-1に等温吸着線、並びにLangmuir plotsを示す。Langmuir plots近似式の切片から得られた飽和吸着量の理論値は、粒径0.5mm以下のNLDHでは1.97mmol/g-NLDH、粒径1.2mm以上のNLDHでは1.90mmol/g-NLDHであり、僅かではあるが差があることが分かった。これは、比表面積の差異によるものであると考えられる。また、図示はしていないがGHTの理論値は0.22mmol/g-GHTであり、更に、NLDHはGHTよりも炭酸イオ

ン吸着選択性が低いことを考慮すると、NLDH のリン吸着能は高いといえる。

3.2 脱着実験の結果

図-2 に NaCl 濃度と脱着率の関係を示す。図中の●、■のプロットは各種粒径の NLDH の脱着率を示し、GHT の脱着率を比較対照として○、□プロットで示している。図から、NaOH 濃度と NaCl 濃度が高いほど NLDH の脱着率は高くなり、GHT と同様の傾向を示した。

同 NaCl 濃度条件下において NaOH 濃度条件毎の脱着率を比較すると、GHT は NaOH 濃度が下がると脱着率が約 20% 低下するものの、NLDH では約 10% であり脱着率の低下が低減している。この現象は、NLDH のリン脱着反応へ及ぼす NaOH の影響が GHT よりも大きくなったことを意味する。同時に、最大脱着率を得るためには 5mol/L の NaCl 濃度条件が必要であったが、それよりも低い NaCl 濃度で高い脱着率が得られることが示唆され、NaOH が 0.75mol/L の場合、図から分かるように NaCl 濃度が 5mol/L と 0.5mol/L の結果の比較からも明らかである。

HT/Ze リン回収法では吸着材の脱着処理後、脱着液に集積したリンとアンモニウムを、Mg を添加して結晶化し、MAP として回収する。結晶化処理においては、溶媒の NaCl 濃度が飽和に近い 5mol/L では MAP の溶解度積が変化し、MAP 生成が著しく困難になるため、NaCl 濃度を 0.5mol/L にすることで MAP は可能になることを既報¹⁾で確認している。以上を考慮すると、NaCl 濃度をより低く保ちつつ高い脱着率が得られる 0.75mol-NaOH/L、0.5mol-NaCl/L の条件が脱着液として適していることが分かった。

図-3 に脱着率の経時変化を示す。なお、用いた脱着液の NaCl は 0.5mol/L である。図から、GHT は平衡に達するまで 24 時間かかるが、NLDH は粒径の違いによる差があるものの最短で 8 時間ほどで平衡に達した。GHT と NLDH の脱着速度は形状や吸着選択性の違いによる影響が大きいと考えられる。本実験から、NLDH を使用することで脱着処理時間を短縮することが可能であることを確認できた。

4. まとめ

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- (1) NLDH 飽和吸着量は GHT と比較して大きく、吸着能が高いことが分かった。
- (2) NLDH の脱着処理では GHT よりも低い NaCl 濃度でリンの脱着が可能なが実験結果から示された。また、脱着処理時間は 8 時間で可能であり、脱着反応性が高いことが分かった。

以上のことから、NLDH を HT/Ze リン回収法へ適用した場合のシステムの処理効率が高まることが明らかになった。

【謝辞】 本研究は科研費 (23560646, 23860038) の助成を受けたものである。

【参考文献】 1)三島ら：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、土木学会第 66 回年次学術講演会講演概要集、pp.129-130、2011. 2)大野ら：NLDH/微結晶質層状複水酸化物を使った水処理システム、粘土科学、49(3)、pp.108-112、2011.

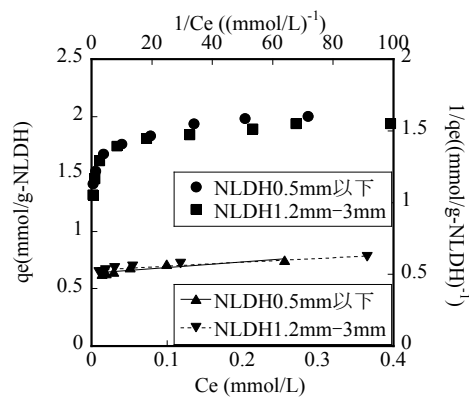
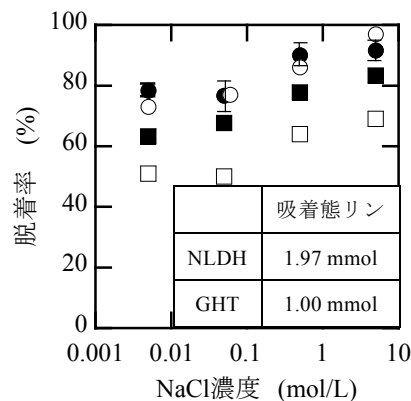
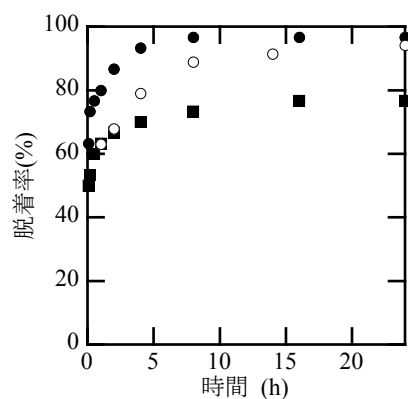


図-1 等温吸着線と Langmuir plots



NLDH粒径		NaOH (mol/L)
●	0.5mm以下 (NLDH)	0.75
■	0.5mm以下 (NLDH)	0.25
○	2.0-5.0mm (粒状GHT)	0.75
□	2.0-5.0mm (粒状GHT)	0.25

図-2 NaCl 濃度と脱着率の関係



吸着材		NaOH(mol/L)
●	0.5mm以下(NLDH)	0.75
■	0.5mm以下(NLDH)	0.25
○	2.0-5.0mm(GHT)	0.75

図-3 脱着率の経時変化