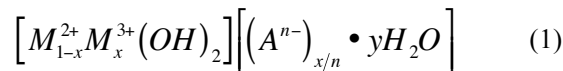


リン回収における NLDH の繰り返し使用に関する研究

佐賀大学大学院工学系研究科 学 ○中原 健太 佐賀大学低平地沿岸海域研究センター 正 荒木宏之
佐賀大学低平地沿岸海域研究センター 正 三島悠一郎
日本国土開発株式会社 正 栖原秀郎

1. はじめに リン鉱石は将来的に枯渇が危惧されている。筆者らは、低リン濃度廃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 (HT/Ze リン回収法) を考案している。これまで検討していた HT はリンの飽和吸着量が少なく、実用化に際しての課題であった。そこでシステムの効率化のため、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検討した。既報¹⁾では NLDH の吸脱着能を明らかにした。本報では NLDH の繰り返し使用に関する実験的検討を行った。

2. 材料と実験方法 2.1 NLDH の概要 これまでの検討で使用したハイドロタルサイト様化合物は、Mg と Al の水酸化物層の間に Cl^- を保持した粉末 Mg-Al-Cl 型 HT を、セラミックにバインダーで添着させた粒状物 (粒径: 0.5~2.0mm) である。HT 様化合物とは次式の様な一般式で表される層状構造の化合物である。



ここで、 M^{2+} と M^{3+} は 2 価及び 3 価の金属イオン、 $A^{n-}_{x/n}$ は層間の陰イオンを示す。本実験で用いた HT 様化合物 NLDH は、従来の分子構造と同様に 2 価の金属が Mg、3 価の金属が Al、交換性の層間陰イオンが Cl^- の粉末状の Mg-Al-Cl 型 HT であるが、結晶子サイズがナノオーダーであるところに差異がある。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阻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が挙げられる。既報¹⁾では吸脱着能に関する検討を行ったものの、NLDH の繰り返し再生使用に関する知見は得られておらず、NLDH の再生特性について実験的な検討が必要であった。

2.2 NaCl-HCl 水溶液による NLDH の吸脱着能再生実験 NLDH は吸着させたリンをアルカリ NaCl 液で脱着後に再生液に浸してリン吸着能再生を行う必要がある。従来は MgCl_2 再生液を使用していたが、 MgCl_2 のコストが高いこと、再生率が上がらないことから、より安価な NaCl 再生液で実験を行い、NLDH の吸着能再生条件である NaCl 濃度、初期 pH について実験的に検討した。pH 調整は NLDH 内の PO_4^{3-} と化学反応する H^+ を増加させ Cl^- と置換し易くすることが目的である。

実験は 800mg/L のリン酸溶液 500ml に 5.0g の NLDH を浸して PO_4^{3-} を飽和まで吸着させた後、脱着液 200ml (NaCl:NaOH=0.5M:0.75M) に NLDH を 24 時間浸して脱着処理をした。その NLDH を NaCl 再生液 200ml に浸漬し実験を行った。再生液は NaCl 濃度、pH と NLDH の再生率の関係を検討するために、NaCl 濃度は、1M、5M の 2 条件、pH は 3~6 の範囲で 4 条件に設定し、それぞれの再生率を求めた。再生率はこの再生後のリン酸イオン吸着量を NLDH1g 当たりのリン酸イオン平衡吸着量で除した式(2)により算出した。同時に脱着率も求める。脱着率とは吸着材から脱着液中へ脱着したリン酸イオン量を吸着量で除した値である。

2.3 NLDH の繰り返し使用の検討 2.2 に示した吸着・脱着・再生操作を 1 サイクルとし、これを繰り返し行い、各サイクルの NLDH リン吸着能再生率を算出して評価した。NLDH の繰り返し再生使用における再生率は、1 サイクル目のリン酸イオン吸着量を 100% とし、それ以降のサイクルにおける NLDH のリン酸イオン吸着量との差から次式で算出した。

$$R(i) = q(i)/q(1) \times 100 \quad (2)$$

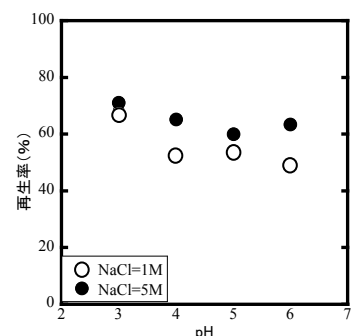


図-1 pH と再生率の関係

i : 吸着回数 q(i) : i 回目の吸着量 R(i) : i 回目の再生率

3. 実験結果 3.1 NLDH の繰り返し吸着能に関する検討 図-1 は pH と再生率の関係図である。図から、NaCl 濃度=5M の条件は pH による再生率の差が小さいが、pH3 では、NaCl 濃度に関係なく 70%以上の再生率を示した。これは再生液内の Cl^- 、 H^+ の存在率を上げることで、脱着したリン酸イオンが H_3PO_4 や H_2PO_4^- の再吸着されにくい価数の少ない形態になったため NLDH 層間内の PO_4^{3-} と Cl^- が置換し易い状況であったものと考えられる。図-2、図-3 は溶媒の NaCl 濃度を各々 1M、5M とした場合の各 pH における吸着回数毎の再生率をプロットしたものである。図から、NaCl 濃度=5M の条件では pH が高いほど再生率は低くなるもののその差は小さく、吸着回数 4 回目までは再生率 60%前後を保っている。一方、NaCl 濃度=1M の条件では吸着回数が増え、さらに pH が高いほど再生率は低く、吸着回数が 5 回目の pH6 の時に最も低くなった。このように、NLDH の吸着能再生は pH が低いほど、また NaCl 濃度が高いほど再生し易い事が分かった。また、実験条件中最高 pH3、NaCl 濃度=5M の条件で、最終的なリン累積吸着量は 5.52mmol/g-NLDH となった。MgCl₂ 再生液を使用した場合の約 1.3 倍の累積吸着量が得られたが、更なる再生率の向上を目指して NaCl 濃度を上げる、定期的に pH 調整する方法が考えられ、今後の課題としたい。

3.2 NLDH の繰り返し脱着能に関する検討 図-4、図-5 は溶媒の NaCl 濃度を各々 1M、5M とした場合の各 pH における吸着回数毎の脱着率をプロットしたものである。図から、脱着率は吸着回数 3 回目までに徐々に低下するもののいずれの pH でも 80%以上の脱着率を維持しているため、吸着したリンは概ね回収することが出来たと言える。4 回目以降の脱着率が上昇するのは図-2、3 に示すように再生率が低くその吸着量も少ないため、ほぼ全てのリンが脱着したためと考えられる。

3.3 NLDH の繰り返し使用に関する検討 以上の結果から、NLDH は NaCl-HCl 再生液で NaCl 濃度=5M、pH3 に設定することで 5 回の繰り返し使用まで可能だと言える。再生液は PO_4^{3-} の蓄積がある程度進行した段階で NH_4^+ を添加し、pH 調整後に MAP としてリンを回収することを考えている。昨年度まで MgCl₂ 再生液を使用していたが、Mg/P 比が高くなると溶解度積の関係から MAP よりもリン酸マグネシウムの生成が優先的であった。しかしながら、NaCl-HCl 再生液を使用することにより MAP の生成が優先されるので、この再生液は MAP 化に適していると言える。

4. おわりに 本研究で得られた結果を以下にまとめる。

NLDH 吸着能は pH3、NaCl 濃度=5M の NaCl-HCl 再生液で繰り返し使用が出来を確認した。また、NLDH 脱着能は再生液の条件に依らず、高い脱着率を維持出来る事が分かった。

以上のことから、NLDH の繰り返し使用が NaCl-HCL 再生液を利用することで可能であることが明らかになり、またこの再生液は HT/Ze リン回収法による MAP 化に適している。

【謝辞】 本研究は(社)九州地方計画協会弘済会、科研費(23560646)の助成を受けたものである。

【参考文献】 1)竹下ら：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、平成 23 年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集、pp.989-990、2012。

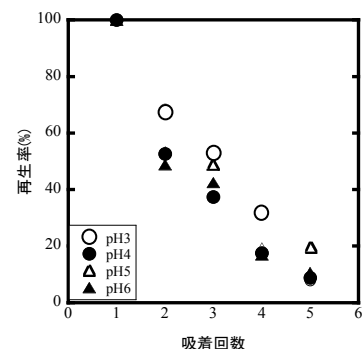


図-2 吸着回数と再生率の関係(NaCl=1M)

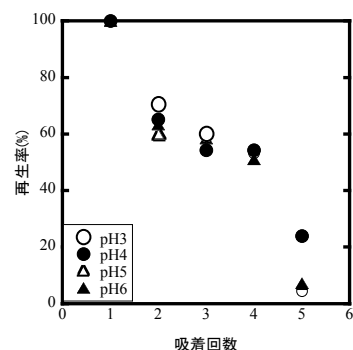


図-3 吸着回数と再生率の関係(NaCl=5M)

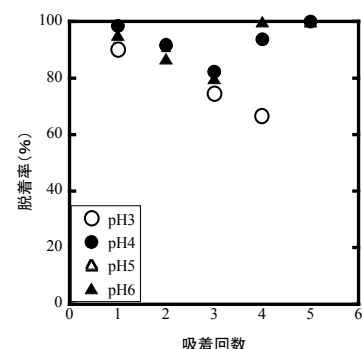


図-4 吸着回数と脱着率の関係(NaCl=1M)

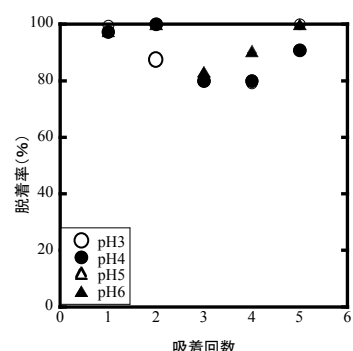


図-5 吸着回数と脱着率の関係(NaCl=5M)