

リン除去機構に関する基礎的研究

東北学院大学工学部 学生員 杉本 幹雄
 東北大学工学部 正会員 佐藤 教久
 " " 千葉 信男

1. はじめに

近年、生活水準の向上と、急速なる産業の発展にともない水域の富栄養化が社会的に大きな問題となっている。この富栄養化の成因となる成分は多数あげられるが、その主なものは、炭素、窒素、リン等と考えられる。これらの成分の水域に対する流入を極力抑える事が富栄養化を未然に防ぐ最良の対策となる。しかし、これら栄養塩の発生源は多種多様であり、それら全てを規制することは至難の業と言える。そこで今回、富栄養化の成因となる成分で最も重要なリンに着目し、自然水域中での化学的沈殿、吸着現象を考慮し、実験室レベルで基礎的な実験を行い、若干の知見を得たのでここに報告する。

2. 実験方法

- ①、ガラス微粉、カオリン、バントナイト、と表面形状の異なる微粒子でリンが吸着除去されるかを、各微粒子100(mg/l)添加し、pHを任意に変化させ、伝導度、攪拌速度、水温を一定として実験を行った。
- ②、鉄イオン添加によるリン除去に対する影響を調べるために、鉄イオン添加後、pHを任意に変化させ、伝導度、攪拌速度、水温を一定として実験を行った。微粒子添加の影響を考慮するためにカオリン添加の実験も同一の条件で行った。

実験は恒温水槽設置のジャーテスターで行い、実験開始後、任意の時間、リン分析用として検水を採取し、165℃のろ紙でろ過を行い、リン分析とした。実験終了後に濁度、アルカリ度を測定し、カオリンを添加したものについてはゼータ電位を測定した。使用した薬品は、pH調整用として、塩酸、水酸化ナトリウム、伝導度調整用として塩化ナトリウムと、添加したリンは、オルトリン酸塩と、鉄としては、硫酸第一鉄とそれぞれ用いた。実験条件は、pHが5,6,7,8,9、伝導度80(μm/cm)、リン添加濃度0.5(P mg/l)とレ100rpmで攪拌した。

3. 結果および考察

- ①、各微粒子での吸着実験を行う前に溶出試験を行った。これは、蒸留水に各微粒子を添加し、pH、伝導度の経時変化を調べたものである。バントナイトの添加濃度変化によるpH、伝導度の変化を図-1に示す。図から明らかなように添加量の増加とともに、pH、伝導度ともに高くなる傾向がある。しかし、カオリン、ガラス微粉は添加量を増してもpH、伝導度ともに変化が見られなかった。リンの除去実験を各微粒子(100mg/l)添加し実験を行ったが、各微粒子ともpHの変化に対しても何ら影響を受けず、リン濃度は添加時の濃度でほぼ定常状態をえ、ほとんど除去されないことが示された。

- ②、中性付近での鉄イオンの存在量は、水酸化鉄の溶解度値より理論的に算出することが出来る。水酸化鉄/鉄、水酸化

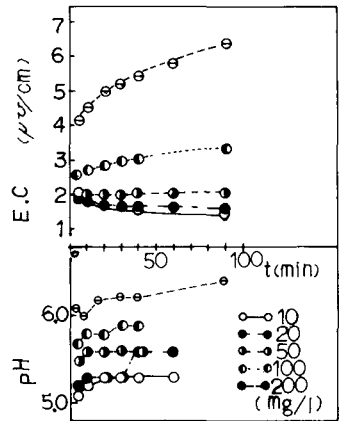


図-1. バントナイト添加濃度変化によるE.C.とpHの経時変化

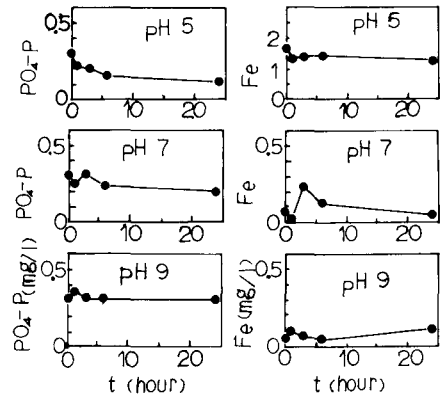


図-2. 鉄5mg/l、カオリン100mg/l添加の際の鉄イオン濃度とPO4-P濃度の経時変化

また鉄の溶解度は、 8×10^{-16} 、 7.1×10^{-40} であり、この値より Fe^{2+} が Fe^{3+} よりもかなりの量がイオンとして存在できることを示す。図-2にpH 5, 7, 9, の $\text{PO}_4\text{-P}$ と鉄イオンの残存量の経時変化を示した。図から明らかなように、鉄イオンはpH 5でかなり残存しているが、 $\text{PO}_4\text{-P}$ は、pH 5のものも徐々に除去される現象を示す。これは、前述した溶解度値では Fe^{2+} （のかなり）存在し得るが、 Fe^{2+} がpH上昇とともにすみやかに $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ に変化する。pHが5.6付近が水酸化物生成反応の遷移領域にあり単純なる化学式で表示し得る物質と、表示され得ない複雑な鉄アコ錯体等の物質が共存していることが影響すると思われる。というのは PO_4^{3-} が水中で Fe^{2+} との反応で沈殿物を生成するとするならばpH 5.6付近では Fe^{2+} が多量に存在しており、すみやかに PO_4^{3-} が全て沈殿除去し得るし、また、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に取り込まれるとするとpH 7, 8, 9ではすみやかに除去され得るであろう。しかし、実際には、全このpH領域で PO_4 投入後即刻若干除去され、その後pHの低い条件で徐々に除去される現象と述べ、

図-3に、 Fe/P 変化とカオリンの添加の際の実験結果を示した。図より、カオリンを含みpH 5.6で Fe/P が10のものも除去効果が良好である。また、水20においても $\text{PO}_4\text{-P}$ 若干除去されている。この現象は、前述したように、実験開始時には各pHでの鉄形態が安定しているがリン投入時に、リンと除去し得る鉄アコ錯体なるものが存在しており、リンと反応して除去されると推察する。pHが5.6付近では鉄イオンが残存しており、この鉄イオンと水酸化物と鉄との間で平衡状態にあり、鉄イオンと水酸化物と鉄との中間体の鉄アコ錯体なるものが存在すると思われる。これがリンと徐々に反応していくものと思われる。この量は、添加鉄濃度とも密接なる関係に在ると思われる。pHの高い領域では、鉄イオンはほとんど存在せず、全て水酸化物と鉄となり安定していると思われる。図-4は、伝導度をほぼ一定とし添加物質を変化させた場合の各pHにおけるゼータ電位を示した。図から明らかなように、カオリンのみ、カオリン+ $\text{PO}_4\text{-P}$ の値はpHの変化に対し何ら傾向を示さないが、鉄イオンを添加したものは、pH 5付近で0付近とありpHの増加とともに負に増加する傾向を示す。この値とリン除去の関係について述べるにはデータが不十分であるが、 PO_4 は水中では負に帯電しているものと思われる表面荷電が負の値の大きい領域では吸着除去できないうことが伺われる。しかし等電点付近では、電荷中和物質と共存し得る条件にある。また、伝導度と200 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)としカオリン100 (mg/g) Fe/P 10とした実験での結果は、伝導度が80 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)の場合と比較し除去効果が各pHで低い値を示し、共存イオンの影響が多き事と示した。

4. おわりに

微粒子に対する吸着は24時間程度では効果は見られなかったが、鉄イオン添加の効果は良好である。しかし、実験結果に対する最良の論理付けが不十分であり、鉄イオンの各pHでの存在形態の実験的証明と共存イオンと伝導度の変化の影響について今後十分検討したい。

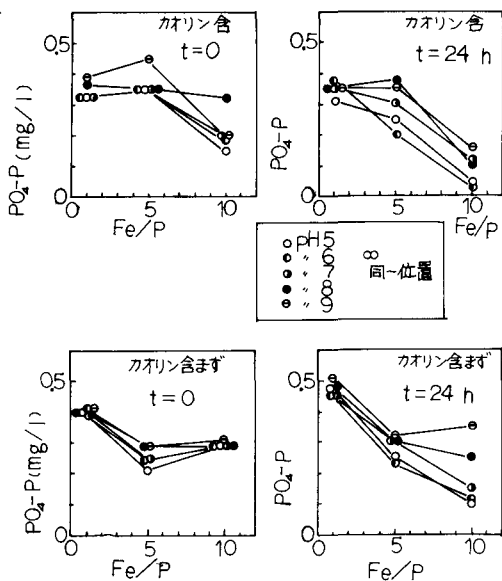


図-3 Fe/P 変化とカオリン添加による各pHにおける $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度変化

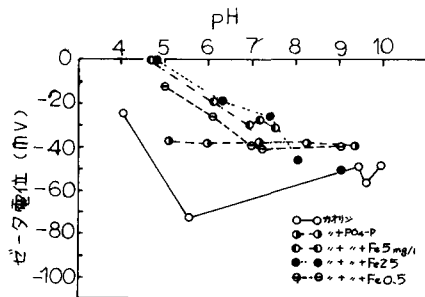


図-4 添加物質の違いによるゼータ電位の変化