

リン酸イオン高選択性無機層状イオン交換体を用いた排水からのリン除去

川本有洋*
佐藤利夫**

大久保彰*
鈴木 喬***

Phosphorous Removal from Wastewater by Layer Structure Inorganic Ion Exchanger with High Selectivity to Phosphate Anion

Ariumi KAWAMOTO*, Akira OOKUBO*
Toshio SATO** and Takashi SUZUKI***

* Tomita Pharmaceutical Co., 85-1, Maruyama, Akinokami, Seto-cho, Naruto-city, Tokushima 771-0360 Japan

** Faculty of Life and Environmental Science, Shimane University, 1060, Nishikawatsu-cho, Matsue-city, Shimane 690-8504 Japan

*** Faculty of Engineering, Yamanashi University, Takeda 4, Kofu-city, Yamanashi 400-8511 Japan

Abstract

The purpose of this study is to remove phosphorous in wastewater by using layer structure inorganic ion exchanger with high selectivity for phosphate anion(TPEX).

The results obtained are as follows.

1)TPEX showed large phosphate removal of $1.43 \sim 2.23 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ in phosphorous concentrations of $1 \sim 800 \text{ mg-P} \cdot \text{l}^{-1}$. Maximum removal amount of phosphate ions was obtained around pH value of 7.0.

2)The ion selectivity of various anions in wastewater were in the order of $\text{CO}_3 > \text{PO}_4 \gg \text{SO}_4 \gg \text{Cl} \gg \text{NO}_2 > \text{NO}_3$.

3)Residual concentrations of the phosphate ion from rural sewages treated with TPEX were less than $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Talking the results obtained into account, TPEX has been expected as a promising inorganic phosphorous adsorbent.

Key words: layer structure inorganic ion exchanger, high selectivity to phosphate anion, rural sewage

1. はじめに

近年わが国では、河川や湖沼などの水環境において富栄養化が著しく進行し、藻類の異常増殖によるアオコや赤潮の発生、浄水処理障害、魚介類の斃死、景観の悪化等の深刻な被害を生じている¹⁾。富栄養化を抑制するためには、藻類の増殖要因である窒素・リンの水域に対する負荷量を低減する必要がある。この場合、窒素およびリンを同時に削減することが望ましいが、水中には窒素固定を行う藻類が存在することから、窒素に比べリンの方が藻類に対し制限的要素が強く、リン削減がより重要であると言われている²⁾。

一方で、リンを資源的観点から見ると、地球上のリン資源の埋蔵量は限られており、今後35~50年程度で枯渇するという報告^{3),4)}もあることから、排水中に多量に存在するリンを回収できる技術開発が今後重要になると考えられる。

現在、リン除去技術としては、一般に凝集沈殿法、晶析脱リン法、また生物学的脱リン法が用いられているが、これらの方法は、広い設置面積を必要とする、制御が複雑で維持管理が難しい、余剰汚泥が多量に発生する、除去能力

に限界がある等の問題があり⁵⁾、また、リンの回収・再利用が困難であることから、これらに替わる技術が強く要望されている。

我々は、イオン交換法に着目し、イオン交換反応によりリン酸イオンを交換体内部に濃縮し、リンを選択的に除去する処理技術の開発研究を行っている。

イオン交換法は余剰汚泥が発生しない、リン除去能力が高く設置面積が小さい等の優れた特徴を持ち、効果的にリンを除去できる処理法であると考えられ、さらに除去されたリンをイオン交換体より脱着して回収することができ、また同時にイオン交換体自体も再生して再利用できる利点があることから、高度水処理を目的とする排水処理法として今後期待される技術と考えられている。

我々は、無機イオン交換体として、一般に制酸剤として用いられている層状化合物ハイドロタルサイトの層間中の炭酸イオンを塩化物イオンに置換することにより、高いリン酸イオン交換能を付与させることができ、また、塩化物イオンが化学量論的にリン酸イオンと交換することを既に明らかにしている^{6),9)}。

本報告は無機イオン交換体として、Mg-Al-Cl型ハイドロタルサイト様化合物を高度水処理用の脱リン剤として

* 富田製薬株式会社 〒771-0360 鳴門市瀬戸町明神字丸山 85-1

** 島根大学生物資源科学部 〒690-8504 松江市西川津町 1060

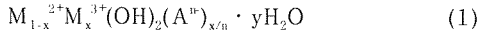
*** 山梨大学工学部 〒400-8511 甲府市武田4丁目

応用するべく基礎的検討を行ったものであり、リン酸イオン単独系におけるハイドロタルサイトのリン酸イオン交換能を検討すると共に、実排水系におけるリン酸イオン交換能を比較検討した。

2. 材料および方法

2.1 Mg-Al-Cl型ハイドロタルサイト様化合物

ハイドロタルサイト様化合物は、一般に、次式で表される層状化合物の総称である¹⁰⁾。



(1)式中の M^{2+} および M^{3+} は、それぞれ、二価および三価の金属イオンを表し、 A^n は n 価の陰イオンを表している。(1)式中の x 値は金属イオンと陰イオンの組み合わせによって変化し、一般には $x=0.10\sim 0.44$ の範囲をとることが知られている。本実験に用いたMg-Al-Cl型ハイドロタルサイト様化合物(以下TPEXと記す)は、Fig. 1に示すように二価の金属イオンとして Mg^{2+} 、三価の金属イオンとして Al^{3+} 、陰イオンとしてClを導入している。TPEXの合成は大久保らの方法⁶⁾に準じて行い、化学分析は日本薬局方外医薬品規格¹¹⁾に準じて行った。

2.2 TPEXのリン酸イオン吸着特性の評価

2.2.1 吸着速度、吸着等温線およびpH依存性

吸着速度、吸着等温線およびpH依存性の評価試験は、全てバッチ式にて行った。吸着速度試験は初期濃度リンとして $1\sim 800\text{mg}\cdot\text{P}\cdot\text{l}^{-1}$ に調製した Na_2HPO_4 水溶液0.8lに、TPEXを10g添加し、マグネティックスターラーを用いて、TPEXが沈降しない程度に、室温にて平衡到達まで攪拌した。攪拌後、 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターにて濾別し、濾液中のリン酸イオンを下水試験法¹²⁾およびJISの環境測定試験法¹³⁾に従い測定した。リン吸着量は、初期濃度と平衡後の残存リン濃度の差から、TPEX1g当たりの吸着量として算出した。試験時の Na_2HPO_4 水溶液のpHはHClにてpH6.9に調整した。吸着等温線は初期濃度リンとして $1\sim 800\text{mg}\cdot\text{P}\cdot\text{l}^{-1}$ に調製した Na_2HPO_4 水溶液にTPEXの添加率を任意に変えることにより作成した以外は、吸着速度試験と同様に行った。pH依存性試験は、pHをHClにてpH1~9に任意に変え、初期濃度リンとして $100\text{mg}\cdot\text{P}\cdot\text{l}^{-1}$ に調製した Na_2HPO_4 水溶液0.04lにTPEXを0.1g添加して行った。

2.2.2 各陰イオンに対する選択性

排水中に存在する主な陰イオンであるリン酸イオンとして Na_2HPO_4 、炭酸イオンとして NaHCO_3 、硫酸イオンとして Na_2SO_4 、亜硝酸イオンとして NaNO_2 、硝酸イオンとして NaNO_3 を用いて、各イオン濃度25mMに調製した溶液0.25lにTPEXを2.13g添加し、室温にて平衡到達まで攪拌した。攪拌後、 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターにて濾別し、濾液中の各イオンを島津製作所製パーソナルイオンアナライザーPIA-1000を用いて分析した。なお、炭

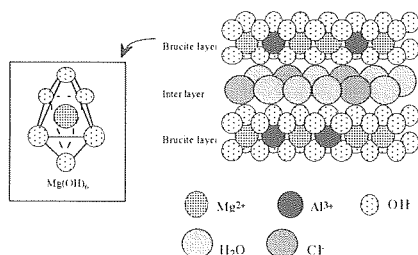
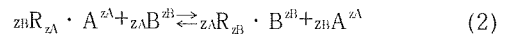


Fig. 1 Structure model of hydrotalcite-like compound TPEX.

酸イオンに関しては、燃焼-赤外線分析法を用いて無機炭素量を分析し、炭酸イオンに換算した。各イオンの選択係数は以下の式で表される¹⁴⁾。

イオン交換平衡式：



のとき、

$$K_A^B = (\text{C}_{B,r}^{z_A} \text{C}_{A,s}^{z_B}) / (\text{C}_{A,r}^{z_B} \text{C}_{B,s}^{z_A}) \quad (3)$$

ここで、 K_A^B ：選択係数、R：イオン交換体、A、B：交換性イオン、 C_B 、 C_A ：各イオンの濃度 ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)、 z_A 、 z_B ：各イオンの価数、r：イオン交換体相、s：液相である。

しかしリン酸イオンや炭酸イオンは溶液中のpHによって原子価が変化し、pH7ではリン酸イオンは H_2PO_4^- が約61%、 HPO_4^{2-} が約39%で存在し、炭酸イオンは H_2CO_3 が約19%、 HCO_3^- が約81%で存在する¹⁵⁾。従って、本実験では分離係数(α_A^B)と、さらに分配係数(Kd)を以下の式¹⁷⁾を用いて算出した。

$$\alpha_A^B = (\text{C}_{B,r} \text{C}_{A,s}) / (\text{C}_{A,r} \text{C}_{B,s}) \quad (4)$$

$$\text{Kd} = (\text{C}_{B,r}) / (\text{C}_{B,s}) \quad (5)$$

分離係数は選択係数と以下のような関係がある。

$$(\alpha_A^B)^{z_B} = K_A^B [(\text{C}_{B,r}) / (\text{C}_{B,s})]^{z_A z_B} \quad (6)$$

2.3 実排水を用いたリン吸着実験

2.3.1 実排水の採取と分析

試料とする排水は、鳥根県八東郡鹿島町に設置されている一矢地区農業集落排水施設において採取した。この処理施設は(株)日本農業集落排水協会が定めるJARUS II型の処理施設である¹⁸⁾。排水の採取は消毒槽の直後の放流ポンプ槽(以下放流水と記す)から行った。放流水の採取は、1996年7月から1997年3月にかけて月一回行った。採取した放流水は直ちに実験室に持ち帰り、冷暗所で保存するとともに速やかにpH、浮遊物質(以下SSと記す)、全窒素(以下TNと記す)、溶存態窒素(以下DNと記す)、全リン(以下TPと記す)、溶存態リン(以下DPと記す)、有機炭素量(以下TOCと記す)、溶存態有機炭素量(以下DOCと記す)、リン酸イオン濃度、硫酸イオン濃度、硝酸イオン濃度、亜硝酸イオン濃度、炭酸イオン濃度を測定した。なお、測定方法は下水試験法およびJISの環境測定試験法に従い、また炭酸イオンは燃焼-赤外線分析法で無機炭素量を分析し、炭酸イオンに換算した。

2.3.2 リン酸イオン吸着実験

採取した放流水を孔径 $1.0\mu\text{m}$ のガラス繊維濾紙を用い濾過した試験水0.4lにTPEXを0.1g添加し、室温にて4時間攪拌した。攪拌後、 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターにて濾別し、濾液中のリン酸イオンを下水試験法およびJISの環境測定試験法に従い、測定した。リン吸着量は、初期濃度と平衡後の残存リン濃度の差から、TPEX1g当たりの吸着量として算出した。

3. 結果と考察

3.1 TPEXの化学分析

得られたTPEXは白色を呈し、平均粒径 $10.59\mu\text{m}$ の不定形粉末であった。Table 1にTPEXの化学分析結果を示す。Table 1より、TPEX合成時における若干の炭酸イオンの混入が認められた。TPEXの化学式は $\text{Mg}_{0.687}\text{Al}_{0.317}(\text{OH})_{1.995}(\text{CO}_3)_{0.028}(\text{Cl})_{0.266} \cdot 0.54\text{H}_2\text{O}$ となり、化学式は電気的中性条件を満たし、陰イオン(Cl^- 、 CO_3^{2-})の等量値0.322はアルミニウムの等量値0.317とほぼ一致した値を示した。このことは、今回行った化学分析が妥当であることを示している。また、TPEXの化学式から理

Table 1 Chemical constituent of TPEX.

MgO	36.14 (%)
Al ₂ O ₃	21.24 (%)
H ₂ O (surface and interlayer)	12.68 (%)
H ₂ O (structure)	22.50 (%)
Cl	12.39 (%)
CO ₂	1.62 (%)
A ⁿ⁺ /M ³⁺	1.02

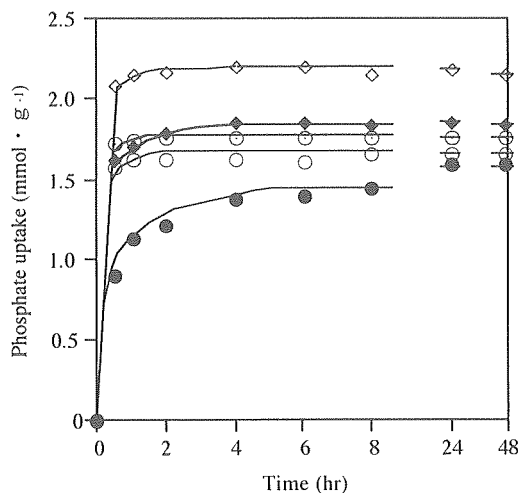


Fig. 2 Time dependencies of removal amounts of phosphate ions in aqueous solutions with the pH value of 6.9 at room temperature.
Symbols: ●, 1mg-P · l⁻¹; ○, 10mg-P · l⁻¹; □, 100mg-P · l⁻¹; ◆, 200mg-P · l⁻¹; ◇, 800 mg-P · l⁻¹ of initial concentration, respectively.

論イオン交換量を求めたところ、4.03meq · g⁻¹となった。

3.2 TPEXのリン酸イオン吸着特性

3.2.1 吸着速度、吸着等温線およびpH依存性

Fig. 2は各リン濃度におけるリン酸イオンのTPEXの吸着量の経時変化を表している。TPEXへのリン酸イオンの吸着速度は速く、初期濃度10~800mg-P · l⁻¹においては、TPEX添加後30分で平衡吸着量の90%に達し、添加後4時間で見かけの吸着平衡に達した。初期濃度1mg-P · l⁻¹においては、TPEX添加4時間後には平衡吸着量の90%に達したが、その後吸着量は緩やかに増加し、添加後24時間で見かけの吸着平衡に達した。

従って、以降の実験では、平衡到達時間を初期濃度1mg-P · l⁻¹においては24時間、初期濃度10~800mg-P · l⁻¹においては4時間とした。

Fig. 3は各初期濃度におけるTPEXのリン酸イオン吸着等温線を表している。TPEXはリン濃度が1~10mg-P · l⁻¹の低濃度域で約1.4~1.8mmol · g⁻¹と高いリン酸イオン吸着量を示し、100~800mg-P · l⁻¹の高リン濃度域では約2mmol · g⁻¹と非常に高いリン酸イオン吸着量を示した。このことは、TPEXのリン酸イオンに対する親和性が塩化物イオンに対する親和性よりも高いことを示している。また、各初期濃度において吸着等温線の逆数プロットに直線関係が認められ、TPEXのリン酸イオン吸着等温線

は以下に示すLangmuir式¹⁹⁾に該当することが明らかになった。

$$1/W = 1/W_s + (1/aW_s)(1/C_{eq}) \quad (7)$$

ここで、W:吸着量 (mmol · g⁻¹)、W_s:飽和吸着量 (mmol · g⁻¹)、a:吸着平衡定数、C_{eq}:平衡濃度 (mmol · l⁻¹)である。

そこで、(7)式を適用し吸着等温線の逆数プロットを行った結果をFig. 3に示す。

Fig. 3より、直線の傾きおよび切片から飽和吸着量(W_s)を求めたところ、リン濃度1mg-P · l⁻¹で1.43mmol · g⁻¹、10mg-P · l⁻¹で1.81mmol · g⁻¹、100mg-P · l⁻¹で2.07mmol · g⁻¹、200mg-P · l⁻¹で2.05mmol · g⁻¹、800mg-P · l⁻¹で2.23mmol · g⁻¹という値が得られ、初期濃度が高くなるにつれて、飽和吸着量が高くなる傾向を示した。また、大久保らの方法⁷⁾に準じて、吸着平衡時のpHから、異なる電荷を有するリン酸イオン種の存在比率を計算し、飽和吸着量を等量値に変換したところ、初期濃度100~800mg-P · l⁻¹においては理論イオン交換容量とほぼ一致し、初期濃度1mg-P · l⁻¹、10mg-P · l⁻¹においては、理論イオン交換容量の66%、83%を示すことが明らかとなった。

Fig. 4は各pHにおけるTPEXのリン酸イオン除去率を示した図である。TPEXはpH5以下では吸着能力が著しく低下するが、pH5~9の中性域を含む幅広いpH域で安定して高い吸着能力を有することが認められた。pH5以下における吸着量の低下は、TPEXの溶解によるものと推察される。

以上の結果より、TPEXのリン酸イオン吸着特性は、吸着速度が非常に速く、低濃度から高濃度域まで幅広いリン酸イオン濃度で安定して高い吸着量を示し、また、その吸着量はpHが中性域で最大に達することが明らかとなった。

3.2.2 各陰イオンに対する選択性

pH7における排水中の主な陰イオンに対するTPEXの分離係数および分配係数をTable 2に示す。

Table 2より、TPEXの選択系列は炭酸イオン>リン酸イオン>硫酸イオン>塩化物イオン>亜硝酸イオン>硝酸イオンの順となり、特に炭酸イオンとリン酸イオンに対し著しく高い選択性を示した。この選択系列は、宮田らが報告したMg-Al-Cl系ハイドロタルサイトの選択系列²⁰⁾と同様の傾向を示した。また亜硝酸イオンおよび硝酸イオンの分離係数が共に1を下回ったことから、TPEX層間の交換性陰イオンである塩化物イオンよりも選択性が低くほとんどイオン交換されないことが明らかとなった¹³⁾。

以上の結果より、TPEXは他の陰イオンに比べリン酸イオンに対し高い選択性を持つが、選択性が最も高い炭酸イオンが共存する場合にはリン酸イオンと炭酸イオンの競合が起こり、炭酸イオンの濃度が高いほどTPEXのリン酸イオン交換能に影響を及ぼす可能性がある。また一価の陰イオンである硝酸イオン、亜硝酸イオンによっては、リン酸イオン交換能はほとんど影響を受けないものと推察される。

3.3 実排水を用いたリン吸着実験

3.3.1 採取した放流水の水質

これまでの結果をもとに、リン酸イオン以外の共存イオンによるTPEXリン酸イオン吸着能への影響を明らかにする目的で、実排水を用いた評価試験を行った。

1996年7月から1997年3月に採取した一矢地区集落排水

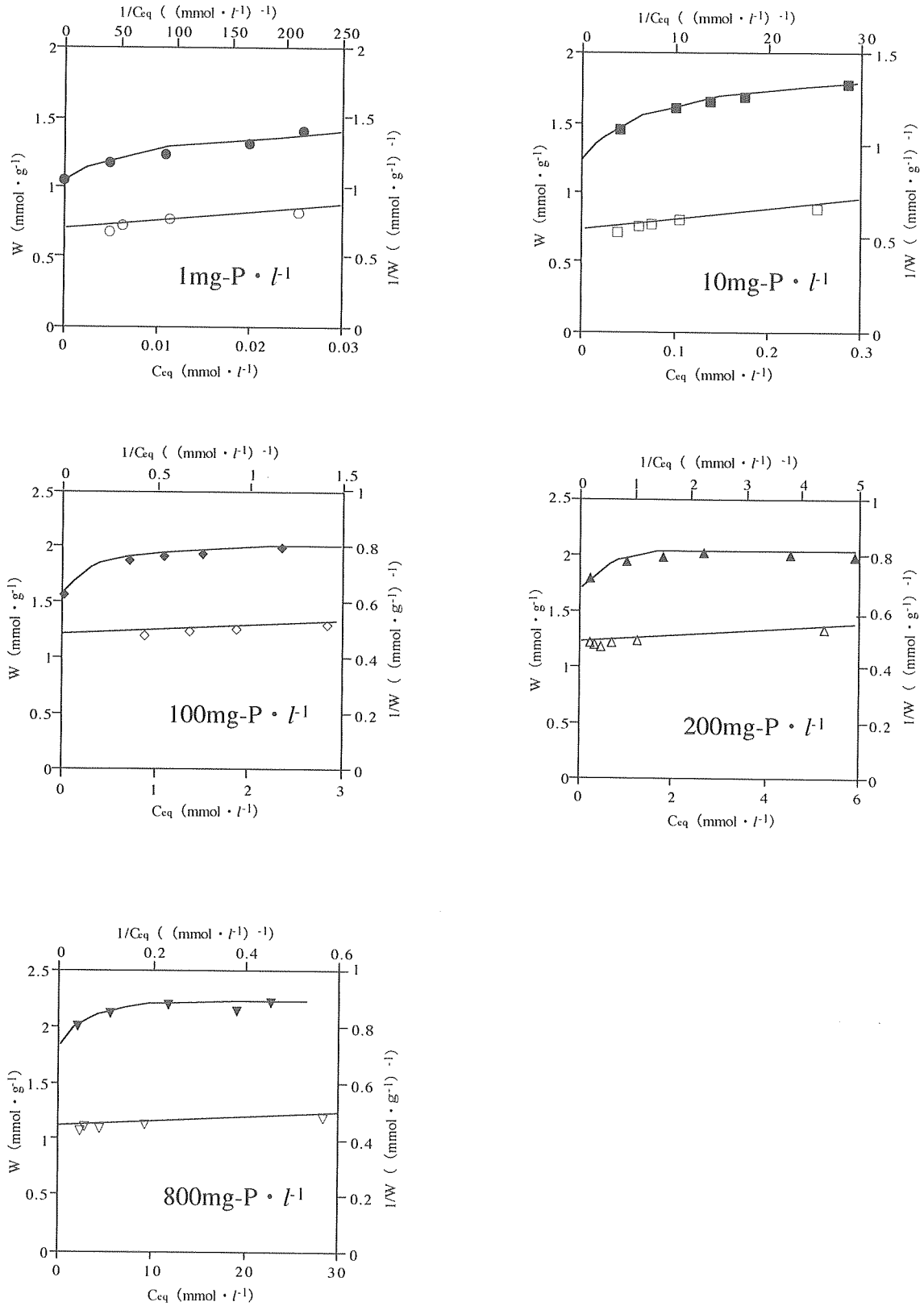


Fig. 3 Adsorption isotherms and Langmuir plots for phosphate ions under the pH value of 6.9 and 30°C. Closed symbols, Adsorption isotherm; Open symbols, Langmuir plot.

C_{eq}: Equilibrium concentration

W: Phosphate removal by TPEX

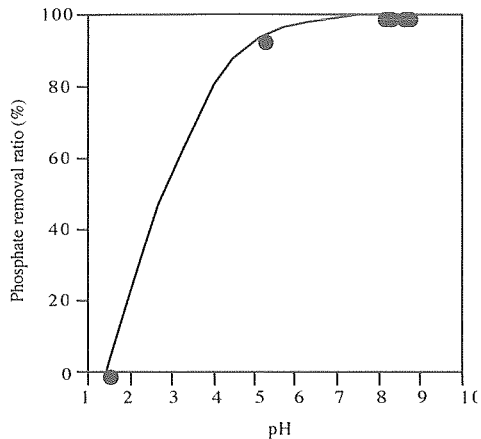


Fig. 4 Phosphate removal ratio with TPEX under the various pH conditions at room temperature.

Table 2 Separation factors and partition coefficients of various anions treated with TPEX at pH 7.0.

	Separation factor	Partition coefficient
	α_{Cl}^{Anion}	Kd
$CO_3(HCO_3^-)$	64.5	1000
$PO_4(HPO_4^{2-})$	10.4	502
SO_4^{2-}	3.39	223
NO_2^-	0.0955	89.2
NO_3^-	0.0808	80.5

処理施設放流水の各水質項目の経月変化を Fig. 5 ~ Fig. 7 に示す。

放流水の pH は採水期間を通じて大きく変化せず、常に中性域を示した。また、1996年7月および8月の放流水は亜硝酸イオン、硫酸イオンを除く全ての水質項目で高い値を示し、それぞれ TOC で $13.0 \sim 13.8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、DOC で $4.96 \sim 7.72 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、SS で $1.28 \sim 4.64 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、TP で $1.36 \sim 1.40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、DP では $1.18 \sim 1.26 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、TN で $10.2 \sim 10.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、DN で $1.86 \sim 9.65 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であり、リン酸イオンで $3.42 \sim 3.96 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (リン換算で $1.11 \sim 1.29 \text{ mg} \cdot \text{P} \cdot \text{l}^{-1}$)、硝酸イオンで $1.50 \sim 1.83 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であったが、1996年9月から1997年2月にかけての放流水は、有機物、SS および栄養塩類の濃度が大きく低下する現象が認められ、TOC で $4.31 \sim 5.51 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、DOC で $2.42 \sim 5.59 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、SS で $0 \sim 1.93 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、TP で $0.166 \sim 0.400 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、DP で $0.166 \sim 0.300 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、TN で $0.615 \sim 2.21 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、DN で $0.453 \sim 2.11 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、リン酸イオンで $0.509 \sim 0.870 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (リン換算で $0.166 \sim 0.284 \text{ mg} \cdot \text{P} \cdot \text{l}^{-1}$) であり、硝酸イオンにおいては検出されなかった。

一方、1997年3月の放流水は、有機物、SS および栄養塩類の濃度が再び増加する傾向が認められ、TOC で $8.76 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、DOC で $4.99 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、SS で $1.15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、TP で $1.01 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、DP で $0.958 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、TN で $8.60 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、DN で $6.52 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、リン酸イオンで $2.94 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (リン換算で $0.958 \text{ mg} \cdot \text{P} \cdot \text{l}^{-1}$) であり、特にリン、窒素の増加が著しかった。さらに栄養塩類以外の陰イオンに関しては、放流水中の硫酸イオン濃度は、採水期間を通じて大きく変化せず、 $14.1 \sim 31.6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ と非常に高い値を示した。また炭酸イオンは

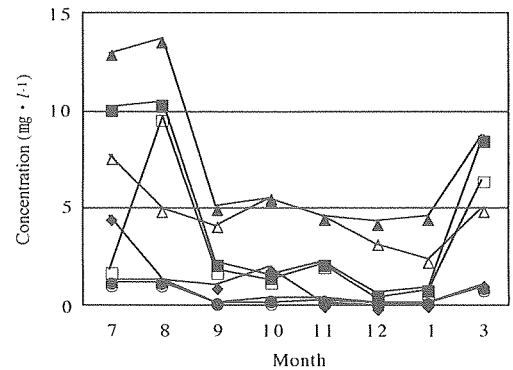


Fig. 5 Changes of P, N, SS and Organic matter concentrations in rural sewages from Ichiyu wastewater treatment plant.

Symbols: ●, TP; ○, DP; ■, TN; □, DN; ◆, SS; ▲, TOC; △, DOC.

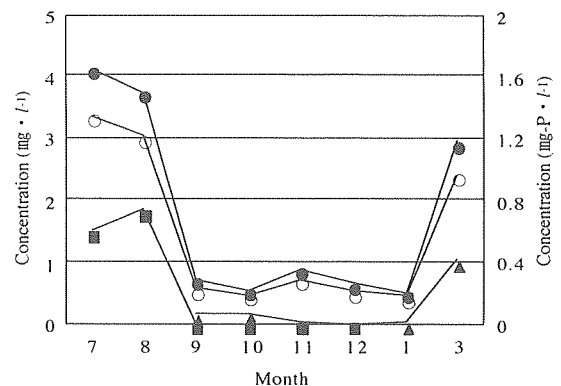


Fig. 6 Changes of Phosphate, Nitrate and Nitrite concentrations in rural sewages from Ichiyu wastewater treatment plant.

Symbols: ●, Phosphate; ■, Nitrate; ▲, Nitrite; ○, Phosphate (as P).

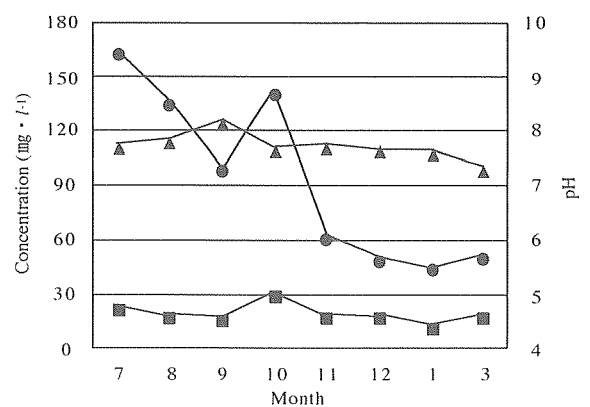


Fig. 7 Changes of Carbonate, Sulfate concentrations and pH in rural sewages from Ichiyu wastewater treatment plant.

Symbols: ●, Carbonate; ■, Sulfate; ▲, pH.

Table 3 Changes of phosphate removals from rural sewages treated with TPEX using in Ichiya wastewater treatment plant.

Sampling day	Phosphate concentration (mg · l ⁻¹)		Phosphate removal (mmol · g ⁻¹)
	Rural sewage	Treated water	
96.7	3.96	0.400	0.142
96.8	3.42	0.320	0.126
96.11	0.950	ND	0.120
96.10	0.550	ND	0.070
96.12	0.509	ND	0.0214
97.1	0.640	ND	0.0269

夏期から冬期にかけて大きく低下する傾向が認められたが、32.6~118.7mg · l⁻¹と常に高い値を示した。

従って、この処理施設でリン除去を行う場合、春期から夏期の期間と、秋期から冬期の期間とに分けて、処理条件を考慮する必要があると考えられる。

3.3.2 リン酸イオン吸着実験

1996年7月から1997年1月までに採取した放流水の、TPEXによるリン酸イオン吸着実験の結果をTable 3に示す。TPEXを添加することで、1996年7月および8月に採取した放流水中のリン酸イオン濃度は、それぞれ0.400mg · l⁻¹、0.320mg · l⁻¹となり、TPEXによってそれぞれ89.9%、90.6%のリン酸イオンが除去された。しかし、リン酸イオンの吸着量は、それぞれ0.142mmol · g⁻¹、0.126mmol · g⁻¹であり、3.2.1で得られたリン濃度1mg · P · l⁻¹でのTPEXのリン酸イオン飽和吸着量1.43mmol · g⁻¹と比較しても低い値であった。また先に述べたように、リン酸イオンの濃度が著しく低く、全ての排水で1mg · l⁻¹以下であった1996年9月から1997年1月までに採取した排水中のリン酸イオンは、TPEXを添加することによって検出限界以下(0.2mg · l⁻¹以下)までほぼ完全に除去された。

以上の結果より、1996年7月および8月に採取した排水において、リン酸イオンの吸着量が理論飽和吸着量に比べて低い値に推移した原因として、3.2.1で述べたように1996年7月および8月に採取した放流水は、リン酸イオンだけでなく、選択性が最も高い炭酸イオンや硫酸イオン、DOC等が高い濃度を示していたことから、共存陰イオンとリン酸イオンの競合、もしくはTPEX表面への溶存有機物等の物理吸着によるリン酸イオン吸着阻害が主ではないかと推察される。大久保らの報告²⁰⁾によると、有機物よりも共存陰イオンの影響が大きいと考えられ、特に炭酸イオンの影響に関しては今後検討する必要がある。しかし、リン酸イオン吸着能力の低下が認められたとはいえ、処理後の放流水中のリン酸イオン濃度は全ての排水で1mg · l⁻¹以下であったことから、TPEXは放流水域の富栄養化の抑制に必要とされている処理能力を十分に満たすことができ、生活雑排水中のリン除去に有効であると言える。

4. まとめ

本研究は、層間に塩化物イオンを導入したMg-Al-Cl型ハイドロタルサイト様化合物を排水処理用の高性能脱リン剤として応用するための基礎的研究を行ったものである。

その第一段階として、Mg-Al-Cl型ハイドロタルサイト様化合物(TPEX)のリン酸イオン交換速度、リン酸イオ

ンの吸着等温線、リン酸イオン交換のpH依存性、リン酸イオン交換に伴う層間相の変化、排水中に存在する主な陰イオンの選択性について検討した。また、農業集落排水処理水を用いて実排水中におけるリン酸イオンの吸着特性も評価した。その結果、以下のような結論を得た。

1) TPEXへのリン酸イオンの吸着速度は非常に速く、低濃度から高濃度域まで幅広いリン濃度で安定して高い吸着量を示し、その飽和吸着量はリン濃度1~800mg · P · l⁻¹で1.43~2.23mmol · g⁻¹であった。また、TPEXのリン酸イオン吸着量はpHが中性域でほぼ最大値を示した。

2) pH7.0におけるTPEXの選択系列は炭酸イオン>リン酸イオン>硫酸イオン>塩素イオン>亜硝酸イオン>硝酸イオンの順となり、一価の陰イオンに対してはほとんど選択性を示さないことが確認された。

3) 一矢地区集落排水処理施設の放流水質のモニタリングを行ったところ、季節によって処理水質の変動が大きく、特に、有機物、SSおよび栄養塩類濃度の変動が著しいことが認められた。

4) 一矢地区集落排水処理施設の放流水中の硫酸イオンや炭酸イオンといったイオンが、TPEXのリン酸イオン吸着能に対し何らかの影響を与える可能性が示唆されたが、リン酸イオン濃度1mg · l⁻¹(0.3mg · P · l⁻¹)以下の安定した処理水が得られた。

このように、本研究では、排水中の競合イオン等の阻害物質の影響は無視できないものの、総じてTPEXは生活雑排水由来のリン除去に非常に有効であるとの結論が得られた。

既存のリン除去技術に比べ、TPEXを用いたイオン交換法は、低リン濃度域からのリン除去能力が非常に高く、余剰汚泥の発生が無い等の優れた特徴を備え、既存の処理施設に併設する場合においても、pH調整等の複雑な前処理工程が不要であり、比較的容易に設置可能であると考えられる。特に、高選択性により低リン濃度域で高い処理能力を発揮できることは、既存のリン除去技術に比べ本法が優れている点の一つで、従来は困難であった河川水等の自然水の処理や公園等の循環水の処理も可能であり、今後実用化が期待できると考えられる。

(原稿受付 1999年6月23日)

(原稿受理 1999年9月25日)

参考文献

- 1) 稲森悠平, 須藤隆一 (1992) 水環境の現状と将来, 精密工学会誌, **58** (1), 30-37.
- 2) 須藤隆一, 稲森悠平 (1983) 下水からの窒素およびリン除去の意義と処理技術の動向, 下水道協会誌, **20** (230), 12-23.
- 3) 小田部廣男 (1987) リン資源の現在と未来, *Gypsum & Lime*, **210**, 307-316.
- 4) 荒井康夫 (1998) 廃棄物リサイクルと環境浄化を考える, 無機マテリアル・セッコウ・石灰・セメント・地球環境の化学, **5**, 1-2.
- 5) 稲森悠平, 松本一夫, 須藤隆一 (1988) 特集/小規模合併処理浄化槽 嫌気性条件を組み込んだ小規模合併処理浄化槽における脱窒・脱リン, 用水と廃水, **30** (4), 358-364.
- 6) Ookubo, A., Ooi, K., Hayashi, H. (1992) Hydrotalcites as potential Adsorbents of intestinal Phosphate, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **81** (11), 1139-1140.
- 7) Ookubo, A., Ooi, K., Hayashi, H. (1993) Preparation and Phosphate Ion-Exchange Properties of a Hydrotalcite-Like

- Compound, *Langmuir*, **9**, 1418-1422.
- 8) Ookubo, A., Ooi, K., Tani, F., Hayashi, H. (1994) Phase Transition of Cl-Intercalated Hydrotalcite-like Compound during Ion Exchange with Phosphates, *Langmuir*, **10**, 407-411.
- 9) 大久保彰, 大井健太, 伊川篤弥, 川城克博, 林 弘 (1994) トリプシン共存におけるハイドロタルサイト様化合物へのリン酸イオン交換の挙動, *薬学雑誌*, **114** (1), 39-47.
- 10) Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A. (1991) *Catalysis Today*, **11**, 173-301.
- 11) 財団法人日本公定書協会 (1997) 日本薬局方外医薬品規格.
- 12) 下水道試験方法改訂委員会 (1984) 下水試験方法, (社)日本下水道協会.
- 13) 日本規格協会 (1997) JISハンドブック 環境測定.
- 14) 黒田六浪, 洪川雅美 (1981) イオン交換—理論と応用への手引き—, 丸善株式会社.
- 15) Perrin, D.D., Dempsey, B. (1974) Buffers for pH and Metal Ion Control, Chapman and Hall, London, 156, 159, 162.
- 16) Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Greenberg, A.E. (1995) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (19th Edition), American Public Health Association, 4-17-4-18.
- 17) 妹尾 学, 阿部光雄, 鈴木 喬 (1991) イオン交換 高度分離技術の基礎, 講談社サイエンティフィック.
- 18) (社)日本農業集落排水協会 (1992) 農業集落排水施設の整備—計画から維持管理まで—, (社)日本農業集落排水協会.
- 19) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫 (1991) 吸着の科学, 丸善株式会社.
- 20) Miyata, S. (1983) ANION-EXCHANGE PROPERTIES OF HYDROTALCITE-LIKE COMPOUNDS, *Clays and Clay Minerals*, **31** (4), 305-311.