

銅導入型および亜鉛導入型合成ハイドロタルサイトによるリン除去

砂山 俊二* 佐藤利夫* 大久保彰** 川本有洋**

Phosphorous Removal Using Synthesized Copper and Zinc Containing Hydrotalcite Compounds

Syunzi SUNAYAMA*, Toshio SATOH*,

Akira OOKUBO** and Ariumi KAWAMOTO**

*Faculty of Life and Environmental Science, Shimane University, 1060, Nisikawatsu, Natsue-city, Shimane 690-8504 Japan

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

Abstract

We have been developing multifunctional water purifying materials using change composition hydrotalcites. Copper containing and zinc containing hydrotalcites have been synthesized for the propose of disinfection wastewater and phosphorous removal at the same time. Four kinds of copper containing hydrotalcites (Cu-HT, 1-4) and zinc containing hydrotalcites (Zn-HT, 1-4) were synthesized by a coprecipitation method. Removal characteristics of phosphate ions in solution for the Cu-HT and Zn-HT have been investigated from the various standpoints.

Apparent adsorption capacities of phosphate ions for the Cu-HT(1-4) and Zn-HT(1-4) were 20.9- 31.9mg-P · g⁻¹ and 14.4-21.8 mg-P · g⁻¹, respectively, near neutral pH values. Various anion selectivities for Cu-HT(4) and Zn-HT(1) were in the order of CO₃²⁻ > SO₄²⁻ > PO₄³⁻ > NO₂⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻.

Taking the results obtained into account, Cu-HT (4) had high and stable phosphate ion adsorption capacities with wide range of phosphorous concentrations and pH lead to the conclusion that Cu-HT (4) has the feasibility as a removal agent for phosphate ions in wastewater. Moreover, Cu-HT (4) had disinfection potency which completely sterilized 10⁶cells · ml⁻¹ of *E.coli* with the contact time at 60min previous experiment, thus, Cu-HT (4) had been expected as a multifunctional wastewater purifying materials with both phosphorous removal potency and disinfection potency.

Key word: copper or zinc containing hydrotalcite compound, phosphorous removal

1. はじめに

近年、河川や湖沼等の各種閉鎖性水域における富栄養化の著しい進行が問題視されている。その原因は窒素・リン等の栄養塩の流入であり、その50~60%が生活排水に由来することから¹⁾、最近では大規模な下水処理場から農業集落排水や浄化槽等の中・小規模排水処理施設に至るまで窒素・リンの除去を目的とした3次処理の導入が進められている。

3次処理において、窒素除去については硝化脱窒法の研究が進み確立しつつある^{2, 3)}。しかし、リンについては凝集沈殿法^{4, 5)}、晶析脱リン法^{6, 7)}、リン蓄積菌を利用した生物学的脱リン法^{8, 9)}等が行われているが、いずれも富栄養化を抑制するレベルまでリンを除去できる技術として確立されたとは言い難い。また、これらのリン除去法は設備規模およびコストの面から下水処理施設等の

大規模な排水処理施設には適用可能であるが、農業集落排水処理施設や浄化槽等の中・小規模な排水処理施設に適用することは難しい。さらに、リンは窒素と比べて制限的要因が強いとされ、富栄養化の防止には窒素除去よりもリン除去が効果的と考えられることから、生活排水からのリン除去技術の確立は急務であり、高効率で簡易なリン除去法の開発が望まれている。

一方、富栄養化の問題が注目されていることから3次処理技術に関する研究や技術の進歩は見られるが、排水処理の最終段階である消毒については研究や技術的進歩は見られず、依然として従来の塩素消毒が続けられている。しかし、近年になり塩素消毒では不活化が困難なウイルスや原虫等の病原微生物の存在¹⁰⁾、塩素の回帰によるTHMs, MX, TOX等の副次的有害物質の生成増加¹¹⁾、さらに塩素処理水放流による生態系への悪影響¹²⁾等が指摘されており、塩素消毒は再考されつつある。

* 島根大学生物資源科学部 〒690-8504 松江市西川津町1060

** 富田製薬株式会社 〒711-0360 鳴門市瀬戸町明神字丸山85-1

著者らは、無機層状イオン交換体であるハイドロタルサイト化合物を改質し、層間に挿入する陰イオン種を変えることによりリン酸イオンに対し高選択性と大容量のイオン交換能力を持つリン除去材を開発した^{13, 14)}。さらに、基本構造中の金属イオンを任意の種類およびモル比で合成する手法を見出し、構造中に殺菌性金属イオンを導入した組成変換ハイドロタルサイトを試作し、リン除去と殺菌を同時にできる複合機能性水処理材として利用する可能性について検討を行っている^{15, 16)}。

本報告は、構造中に殺菌性金属イオンである銅イオンを導入した銅導入型ハイドロタルサイトと亜鉛イオンを導入した亜鉛導入型ハイドロタルサイトについて、そのリン酸イオン吸着能力を基礎的に検討したものである。

2. 材料および方法

2.1 銅導入型ハイドロタルサイトおよび亜鉛導入型ハイドロタルサイトの合成

ハイドロタルサイト化合物は、 $Mg(OH)_2$ 八面体が稜共有で平面上に配列した層を基本構造とし、 Mg^{2+} の一部が Al^{3+} で置換されることにより正電荷を帯びた基本層の層間に電気的中性を保つため、 CO_3^{2-} および H_2O がインターカレートされた層状化合物である¹⁷⁾。基本構造中の Mg^{2+} 、 Al^{3+} を他の2価および3価の金属イオンに、層間の CO_3^{2-} を他の陰イオンと置換する研究が進み^{18, 19)}、現在一般式は、 $M_{1-x}M_x^{3+}(OH)_2(A^-)_{x/n} \cdot yH_2O$ と表している。 M^{2+} 、 M^{3+} は各々2価、3価の金属イオンを表し、 A^- はn価の陰イオンを表しており、層間の A^- は、他の陰イオンとイオン交換が可能である²⁰⁻²²⁾。そして、このイオン交換能力は M^{2+} 、 M^{3+} のモル比およびイオン種により異なることも報告されている¹⁷⁾。

本実験に供した銅導入型ハイドロタルサイト（以下、Cu-HTと記す）および亜鉛導入型ハイドロタルサイト（以下、Zn-HTと記す）は、 M^{2+} として Mg^{2+} と Cu^{2+} または Zn^{2+} 、 M^{3+} として Al^{3+} 、 A^- として Cl^- を導入したものであり、以下に示す方法で合成した。

Cu-HTの合成は、 $MgCl_2$ 、 $CuCl_2$ および $AlCl_3$ をモル比として0.5:1.5:1.0, 0.5:2.5:1.0, 0.5:3.5:1.0, 0.5:4.5:1.0とした混合溶液4種を調整した。各混合溶液と6.25M NaOH溶液を予め $NaHCO_3$ を添加することによりpH11に調整した精製水に、溶液のpHを12に保つように2つの溶液の滴下速度を調整し同時に滴下しつつ攪拌した。滴下終了後、この混合溶液をさらに60°C、2時間攪拌し、生成した沈殿物を吸引濾過により分離し、沈殿物の約5倍の精製水にて洗浄後、80°Cで乾燥させて組成比の異なるCu-HT1~4を得た。

Zn-HTの合成は、 $ZnCl_2$ 、 $MgCl_2$ および $AlCl_3$ をモル比として1.5:1.5:1.0, 1.5:2.5:1.0, 1.5:3.5:1.0, 0.5:4.5:1.0とした混合溶液4種を用いたこと、また溶液のpHを8に保つように滴下速度を調整したこと以外はCu-HTと同様な方法で合成し組成比の異なるZn-HT1~4を得た。

なお、合成したCu-HT1~4およびZn-HT1~4の構造を粉末X線回折により検討し、また各々を日本薬局方外医薬品規格²³⁾に準じた化学分析を行い化学式を求めた。

2.2 Cu-HT, Zn-HTのリン吸着特性の検討

2.2.1 組成比が異なるCu-HT, Zn-HTのリン平衡吸着量

平衡吸着量の測定は、リンとして初期濃度が1, 10, 100, 200, 800mg-P・ℓ⁻¹となるように Na_2HPO_4 を精製水に溶解

させた後、0.1N HCl および0.1N NaOH 溶液を滴下してpH7.0に調整し試料水とした。この試料水0.5ℓにCu-HT1~4およびZn-HT1~4を各々0.1g添加し、攪拌中の温度を20°Cに保つためバイオシェイカー（Shimadzu, Bio shaker）を用いて攪拌した。この試料水の一部を経時的に採取しメンブランフィルター（東洋濾紙, Cellulose Nitrate, pore size 0.45 μm）で濾過してCu-HT1~4およびZn-HT1~4の粒子を除いた後、濾液中のリン酸イオン濃度を下水試験法²⁴⁾およびJISの環境測定試験法²⁵⁾に従い測定した。リン吸着量は、初期リン濃度と各濾液中のリン濃度の差から、Cu-HT1~4およびZn-HT1~4の各々1g当たりのリン吸着量として算出した。また、平衡吸着量に達した時のリン吸着量より吸着等温線を作成した。

2.2.2 pHがリン吸着能力に与える影響の検討

溶液のpHがCu-HT, Zn-HTのリン吸着に与える影響を検討するため、初期リン濃度が800mg-P・ℓ⁻¹、pH2~10に調整した試料水におけるCu-HT1~4およびZn-HT1~4のリン吸着量を測定した。各pHにおけるリン吸着量は、0.1N HCl および0.1N NaOH 溶液を試料水に滴下してpH2~10に調整したこと、リン酸イオンが吸着平衡に達する4時間後まで攪拌したこと以外は、2.2.1に示した方法と同様な方法でリン吸着量を測定した。

2.2.3 陰イオンに対する選択性の検討

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 $NaNO_3$ を使用した。各陰イオンが25mMとなるように1ℓの精製水に溶解し、その0.3ℓにCu-HT1~4およびZn-HT1~4を各々1.0g添加し、リン酸イオンが吸着平衡に達する4時間後まで2.2.1と同様な条件で攪拌した。攪拌後、その全量をメンブランフィルター（東洋濾紙, Cellulose Nitrate, pore size 0.45 μm）で濾過し、濾液中の各陰イオン濃度を測定した。硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオンの濃度はイオンクロマトグラフ（Shimadzu, PIA-1000）を用いて、また炭酸イオン濃度は、燃焼-赤外線分析法を用いて無機炭素量を測定し炭酸イオン濃度に換算した。得られた測定値からCu-HT1~4およびZn-HT1~4の各陰イオンに対する分離係数(α_A^B)と分配係数(Kd)²⁶⁾を次の式を用いて算出し、イオン選択性を検討した。

$$\alpha_A^B = (C_B) r (C_A) / (C_A) r (C_B) S$$

$$Kd = (C_B) r / (C_B) S$$

ここで、 C_A 、 C_B : 交換性イオン濃度、r: イオン交換体相、S: 液相を示す。

3. 結果および考察

3.1 組成比が異なるCu-HT, Zn-HTの結晶構造の検討

Fig. 1, 2に合成したCu-HT1~4, Zn-HT1~4について粉末X線回折を行った結果を示した。Cu-HT1~4, Zn-HT1~4の回折パターンは全てハイドロタルサイト化合物の特徴を示す回折パターンであり^{17) 27)}、また基底面(003)および(006)にハイドロタルサイト化合物の層構造を反映した強い回折ピークが認められたことからCu-HT1~4, Zn-HT1~4がハイドロタルサイト化合物であることは明らかである。

また、Table 1に化学分析結果から求めたCu-HT1~4, Zn-HT1~4の化学式を示した。

Cu-HT1~4 の理論イオン交換容量は各々 4.13, 4.10, 4.01, 3.64 meq · g⁻¹, Zn-HT1~4 は各々 3.29, 3.03, 2.81, 3.08 meq · g⁻¹ であり, Cu-HT 系の方が Zn-HT 系よりも理論イオン交換容量が大きいことがわかった。また, Cu-HT 系および Zn-HT 系とも 2 価の金属イオンの総モル比と 3 価の金属イオンのモル比の割合 (M²⁺/M³⁺) が小さいほど理論イオン交換容量が大きくなることもわかった。しかし, リン酸イオンとイオン交換する塩素イオンの量自体は, Cu-HT 系では 2 価の金属イオンの総モル比が高くなるほど多くなるが, Zn-HT 系では逆に 2 価の金属イオンの総モル比が高くなるほど少なくなることもわかった。

また, Cu-HT1~4, Zn-HT1~4 全てに炭酸イオンの混入が認められ, Cu-HT 系, Zn-HT 系とも 2 価の金属イオンの総モル比が高いほど, 炭酸イオンの混入量が多くなった。この炭酸イオンの混入は, 合成時に pH 調整に用いた NaHCO₃ および空気中から溶解した炭酸に由来するものと推察される。

3.2 Cu-HT および Zn-HT のリン吸着特性

3.2.1 組成比が異なる Cu-HT, Zn-HT の見掛けの平衡吸着量および平衡到達時間

Fig. 3, 4 に, リンとして初期濃度 800 mg · P · ℓ⁻¹ とした試料水における Cu-HT1~4 および Zn-HT1~4 のリン吸着量の経時変化を示した。

Fig. 3, 4 を比較すると, Cu-HT 系では Zn-HT 系よりも致吸着量がほぼ一定となる見掛けの平衡吸着量が非常に大きく, また吸着速度も速いことがわかる。また, 見掛けの平衡吸着量および吸着速度と 2 価の金属イオンの総モル比との関係は Cu-HT 系と Zn-HT 系では逆であることもわかった。

すなわち, Cu-HT1~4 の見掛けの平衡吸着量は各々 20.9, 24.8, 27.5, 31.9 mg · P · g⁻¹ であり, 2 価の金属イオンの総モル比が高くなるほど見掛けの平衡吸着量も大きくなるが, Zn-HT 1~4 の見掛けの平衡吸着量は各々 21.8, 18.1, 13.6, 14.4 mg · P · g⁻¹ であり, 2 価の金属イオンの総モル比が高くなるほど見掛けの平衡吸着量は小さくなった。

なお, 見掛けの平衡吸着量に達した時の試料水の pH は Cu-HT1~4 では各々 8.1, 8.1, 8.2, 8.3, Zn-HT1~4 では各々 7.2, 7.2, 7.3, 7.2 であった。

また吸着速度であるが, Cu-HT 系では Cu-HT1~4 とも見掛けの平衡吸着量に達する時間は全て添加 240 分後であり差が認められなかったが, 見掛けの平衡吸着量の 90%

に達した時間は Cu-HT1, 2 が添加 60 分後, Cu-HT3, 4 が添加 30 分後であり, 2 価の金属イオンの総モル比が高くなるほど吸着速度が速くなった。Zn-HT 系では, Zn-HT1~4 とも見掛けの平衡吸着量に達した時間は全て添加 240 分後であり, Cu-HT 系と同様に差は認められなかったが, 見掛けの平衡吸着量の 90% に達する時間は Zn-HT1 が添加 90 分後, Zn-HT2 が添加 120 分後, Zn-HT3, 4 が添加 180 分後であり, 2 価の金属イオンの総モル比が高くなるほど吸着速度は遅くなった。

ここで, 導入した 2 価の金属イオンである Cu²⁺ と Zn²⁺ のモル比が同じである Cu-HT4 と Zn-HT4 を比較すると, 見掛けの平衡吸着量は Cu-HT4 の方が Zn-HT4 より 2.2 倍大きく, また吸着速度も Cu-HT4 の方が 6 倍も速いことから, 基本構造中の 2 価の金属イオンに Cu²⁺ を導入した Cu-HT 系の方が, Zn²⁺ を導入した Zn-HT 系より, 高いリン吸着能力と速い吸着速度を有することがわかった。

以上の結果より, Cu-HT 系は Zn-HT 系よりリン吸着材として実用性が高いことがわかった。しかし, Zn-HT 系も Cu-HT 系よりリン吸着能力は劣るものの, そのイオン交換容量は既存のペーマイト系吸着剤およびジルコニウム系吸着剤のリン吸着量 (pH7 において約 20 mg · g⁻¹) より大きく²⁸⁾, リン吸着材として十分に活用できると考えられる。

なお, 本実験の結果に基づき以下の結果からは, Cu-HT

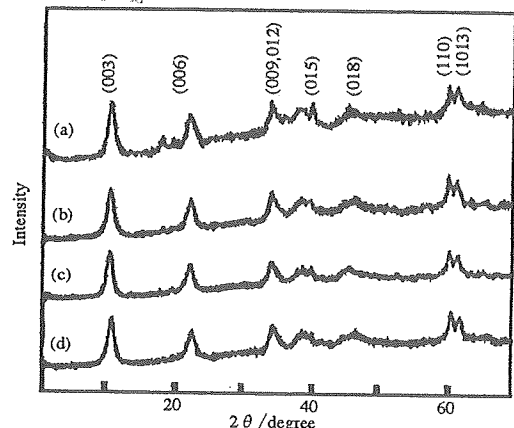


Fig.1 XRD patterns of copper containing hydroxalcite compounds

(Cu : Mg : Al molar ratio)

- (a) Cu-HT 1 (0.5 : 1.5 : 1.0) (b) Cu-HT 2 (0.5 : 2.5 : 1.0)
(c) Cu-HT 3 (0.5 : 3.5 : 1.0) (d) Cu-HT 4 (0.5 : 4.5 : 1.0)

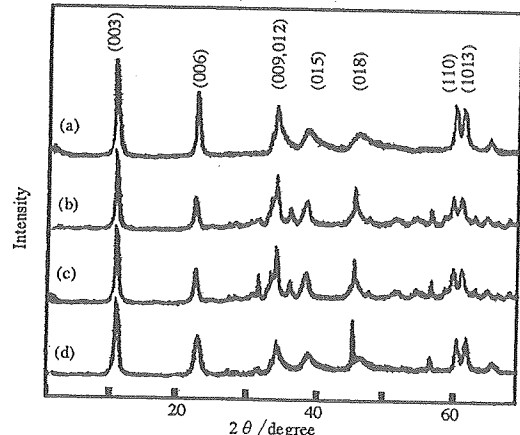


Fig.2 XRD patterns of zinc containing hydroxalcite compounds

(Zn : Mg : Al molar ratio)

- (a) Zn-HT 1 (1.5 : 1.5 : 1.0) (b) Zn-HT 2 (1.5 : 2.5 : 1.0)
(c) Zn-HT 3 (1.5 : 3.5 : 1.0) (d) Zn-HT 4 (0.5 : 4.5 : 1.0)

Table1 Chemical formula of synthesized copper and zinc-containing hydroxalcite compounds.

	Chemical formula	Ionexchange capacity (meq · g ⁻¹)
Cu-HT1	Mg _{0.294} Cu _{0.095} Al _{0.201} (OH) _{1.07} (CO ₃) _{0.089} (Cl) _{0.075} · 0.43H ₂ O	4.13
Cu-HT2	Mg _{0.481} Cu _{0.090} Al _{0.192} (OH) _{1.40} (CO ₃) _{0.091} (Cl) _{0.094} · 0.47H ₂ O	4.10
Cu-HT3	Mg _{0.603} Cu _{0.092} Al _{0.190} (OH) _{1.73} (CO ₃) _{0.097} (Cl) _{0.101} · 0.51H ₂ O	4.01
Cu-HT4	Mg _{0.806} Cu _{0.094} Al _{0.194} (OH) _{2.07} (CO ₃) _{0.099} (Cl) _{0.115} · 0.56H ₂ O	3.64
Zn-HT1	Mg _{0.358} Zn _{0.369} Al _{0.259} (OH) _{1.94} (CO ₃) _{0.146} (Cl) _{0.033} · 0.87H ₂ O	3.29
Zn-HT2	Mg _{0.602} Zn _{0.341} Al _{0.242} (OH) _{2.43} (CO ₃) _{0.155} (Cl) _{0.026} · 0.89H ₂ O	3.03
Zn-HT3	Mg _{0.834} Zn _{0.361} Al _{0.231} (OH) _{2.91} (CO ₃) _{0.167} (Cl) _{0.022} · 0.91H ₂ O	2.81
Zn-HT4	Mg _{0.987} Zn _{0.114} Al _{0.269} (OH) _{2.82} (CO ₃) _{0.163} (Cl) _{0.022} · 0.88H ₂ O	3.08

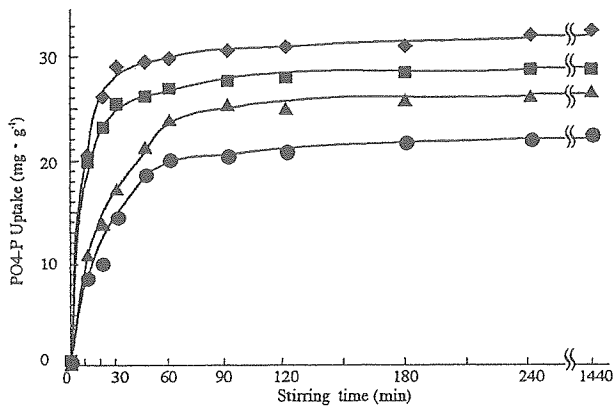


Fig.3 Time dependencies of removal amounts of phosphate ions for Cu-HT 1(●), Cu-HT2(▲), Cu-HT3(■) and Cu-HT4(◆) with pH7 and 20°C.

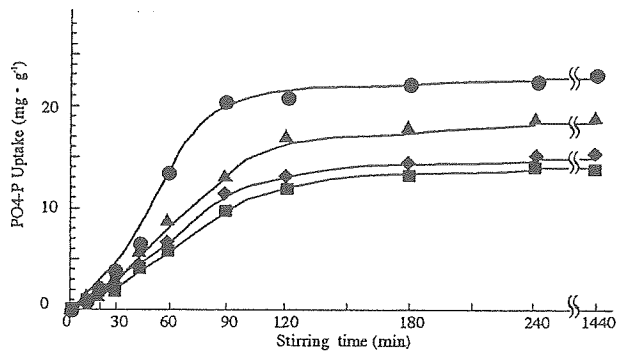


Fig.4 Time dependencies of removal amounts of phosphate ions for Zn-HT 1(●), Zn-HT2(▲), Zn-HT3(■) and Zn-HT4(◆) with pH7 and 20°C.

系および Zn-HT 系において、見掛けの平衡吸着量が最も大きかった Cu-HT4 および Zn-HT1 について検討した結果のみを示す。

3.2.2 吸着等温線

リンとして初期濃度 $1 \sim 200 \text{mg-P} \cdot \ell^{-1}$ とした試料水における Cu-HT4 および Zn-HT1 のリン吸着量の経時変化を Fig.5 に示した。

まず Cu-HT4 であるが、各初期濃度条件において見掛けの平衡吸着量の 90% に達した時間を見ると、 $1 \text{mg-P} \cdot \ell^{-1}$ で添加 120 分後、 $10 \sim 200 \text{mg-P} \cdot \ell^{-1}$ では添加 60 分後であった。また、見掛けの平衡吸着量に達した時間は、全ての初期濃度条件において添加 240 分後であり、各初期濃度条件における見掛けの平衡吸着量は各々 0.27, 1.73, 18.5, 27.1 $\text{mg-P} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。これに対し Zn-HT1 では、見掛けの平衡吸着量の 90% に達した時間が全ての初期濃度条件において添加 120 分後であり、 $10 \sim 200 \text{mg-P} \cdot \ell^{-1}$ の条件では Cu-HT4 の 2 倍であった。見掛けの平衡吸着量に達した時間は Cu-HT4 と同様に添加 240 分後であり、各初期濃度条件における見掛けの平衡吸着量は各々 0.16, 1.21, 10.7, 14.7 $\text{mg-P} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。

なお、各初期濃度条件において見掛けの平衡吸着量に達した時の試料水の pH は Cu-HT4 では各々 7.8, 7.9, 7.8, 8.2, Zn-HT 1 では各々 7.4, 7.4, 7.6, 7.5 であった。以上の結果から、Cu-HT4 は Zn-HT1 よりも低濃度から高濃度の広い濃度域において速い吸着速度を有し、また見掛けの平衡吸着量も大きいことがわかった。しかしながら Zn-HT1 も各初期濃度条件において Cu-HT4 の約 60% 前後の見掛けの平衡吸着量を有しており、低濃度域で極端に吸着能力が低下するわけではないがリン吸着能力は低く、

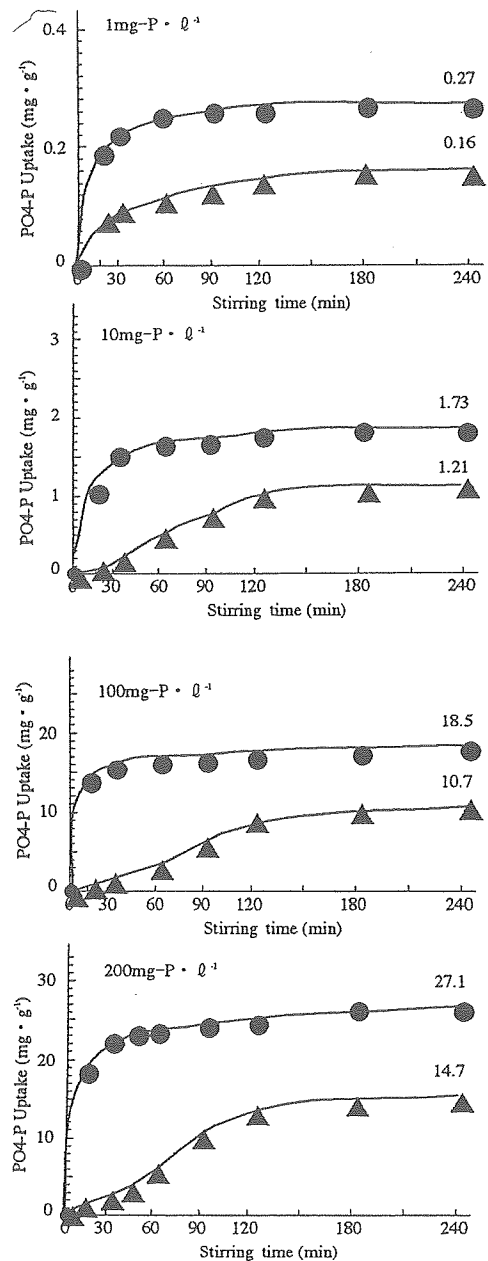


Fig.5 Time dependencies of removal amounts of phosphate ions for Cu-HT4(●) and Zn-HT1(▲) under the various phosphate concentrations at pH 7 and 20°C

中から高濃度域では良好なリン吸着能力を有することがわかった。

そこで Cu-HT4, Zn-HT1 のリン酸イオン吸着等温線およびその逆数プロットを求め、各々の吸着能力についてさらに詳細に検討した。その結果を Fig.6 に示す。図に示したように、Cu-HT4, Zn-HT1 の吸着等温線の逆数プロットには直線関係が認められ、Cu-HT4 および Zn-HT1 の吸着等温線は、以下に示す Langmuir 式に該当することがわかった。

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

ここで、 W : 吸着量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) W_s : 飽和吸着量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) a : 吸着平衡定数, C_{eq} : 平衡濃度 ($\text{mg} \cdot \ell^{-1}$) であり、この直線の傾きが小さいほど、低濃度から高濃度の広い濃度域でリン吸着が良好であることを示している²⁹⁾。Cu-HT4 の直線の傾きは Zn-HT1 の直線の傾きより非常に小さかつ

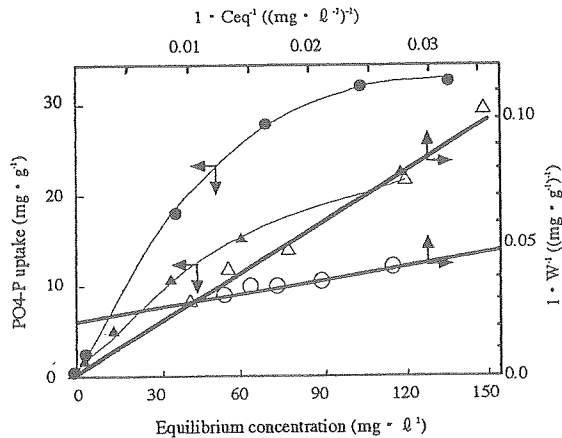


Fig. 6 Isotherm for phosphate adsorption and Langmuir plots with Cu-HT4 (●,○) and Zn-HT1 (▲,△) at 20°C and pH7.0.

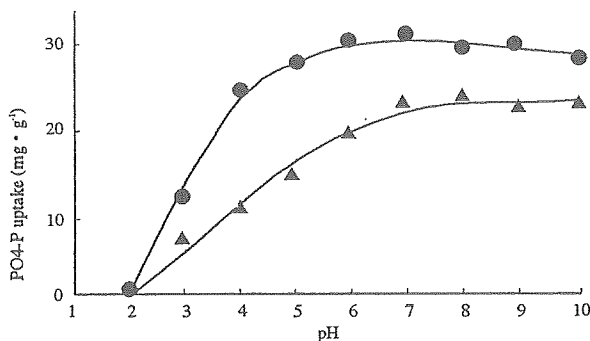


Fig. 7 Phosphate uptake with Cu-HT4 (●) and Zn-HT1 (▲) under the conditions of various pH values at 20°C.

た。また直線の傾きおよび切片から飽和吸着量を求めると、Cu-HT4 は $32.1 \text{ mg-P} \cdot \text{g}^{-1}$ 、Zn-HT1 は $22.3 \text{ mg-P} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。この結果からも Cu-HT4 の方が Zn-HT1 より吸着能力が高く、低濃度から高濃度の広い濃度域において安定したリン吸着能力を有することが確認された。また、Cu-HT4 および Zn-HT1 の飽和吸着量をリン酸イオン量に換算し、理論イオン交換容量に占める%を算出すると Cu-HT4 では 60%、Zn-HT1 では 30%に当たり、この量は層間に実際に挿入された塩素イオンの量とほぼ同量であり、やはり層間の塩素イオンがリン酸イオンと交換することが確認された。

3.2.3 pH がリン吸着能力に与える影響

初期リン濃度 $800 \text{ mg-P} \cdot \text{l}^{-1}$ 、pH2~10 に調整した試料水に Cu-HT4 および Zn-HT1 を各々 0.1g 添加し、添加 240 分後のリン吸着量を測定した結果を Fig. 7 に示す。

Cu-HT4 は pH4~10 の範囲で見掛けの平衡吸着量の 80% 以上の吸着量であり、Cu-HT4 は幅広い pH 範囲で安定したリン吸着能力を有すること、また pH6~9 の範囲では見掛けの平衡吸着量の 95% 以上であり、中性付近で最も高いリン吸着能力を有することがわかった。

これに対し Zn-HT1 は、pH6~10 の範囲で見掛けの平衡吸着量の 80% 以上の吸着量を有し、95% 以上の吸着量を有するのは pH7~10 の範囲であり、Cu-HT4 に比して良好なリン吸着能力を示す pH 範囲が狭く、特に pH6 以下ではかなりリン吸着能力が落ちることがわかった。

なお、各初期 pH 条件において実験終了後の試料水の pH は Cu-HT4 では各々 4.3, 7.1, 7.6, 8.2, 8.3, 8.7, 9.3, 10.5, 11.3, Zn-HT1 では各々 5.1, 5.5, 6.1, 6.7, 7.2, 8.4, 9.2, 10.1, 11.1 であった。

Table 2 Separation factors and partition coefficients of Cu-HT4 and Zn-HT1 for various anions.

	Cu-HT4		Zn-HT1	
	separation factor	partition coefficient ^{※1}	separation factor	partition coefficient ^{※1}
CO ₃ (HCO ₃ ⁻)	31.3	642	27.4	552
SO ₄ ²⁻	8.94	337	7.51	223
PO ₄ (HPO ₄ ²⁻)	7.25	295	5.42	217
NO ₂ ⁻	1.63	92.1	1.38	65.4
NO ₃ ⁻	0.062	73.3	0.075	55.1

^{※1}: Partition coefficient of chlorine ion was 1.0

以上の結果から、Cu-HT4 および Zn-HT1 とともに弱酸~弱アルカリおよび中~弱アルカリの pH 範囲でリン吸着能力を発揮することから、実用に値する吸着材と判断される。特に Cu-HT4 は pH4~10 の幅広い pH 範囲で良好なリン吸着能力を発揮し、中性域で最も高いリン吸着能力を有するため、既存の晶析脱リン法や凝集沈殿法のように予め pH を調整する必要がなく、また処理する排水の pH が大幅に変化してもリン吸着能力が影響を受けないと予測され、これは大きな利点であり、Cu-HT4 は実用性が高い吸着材であると考えられる。

なお、Cu-HT4、Zn-HT1 が各々 pH3、pH5 以下でリン吸着量が著しく低下したのは、通常ハイドロタルサイト化合物は pH5 以下で溶解が始まると報告されており³⁰⁾、この溶解性は本実験の結果から導入した 2 価の金属イオンの種類によりある程度異なると考えられるが、Cu-HT4 および Zn-HT1 が一部溶解し、結晶構造が壊れたためと推察される。

3.2.4 各陰イオンに対する選択性

Table 2 に陰イオンに対する Cu-HT4、Zn-HT1 の分離係数および分配係数を示す。

Cu-HT4 および Zn-HT1 の選択系列は、炭酸イオン>硫酸イオン>リン酸イオン>亜硝酸イオン>塩化物イオン>硝酸イオンの順となり、特に炭酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオンに対し高い選択性を示した。また、Cu-HT4、Zn-HT1 とともに亜硝酸イオンの分離係数が 1 を越えており層間に挿入した塩素イオンより選択性が高いことから、亜硝酸イオンもイオン交換されることが明らかとなった。しかし、硝酸イオンの分離係数は 1 より小さく塩素イオンより選択性が低いことから、ほとんどイオン交換されないことも明らかとなった。

以上の結果より、Cu-HT4 および Zn-HT1 とともにリン酸イオンに対し高い選択性を持つが、より高い選択性を持つ炭酸イオンおよび硫酸イオンが共存する場合、リン酸イオンとこれらのイオンとの競合が起こり、これらの濃度が高いほど、Cu-HT4 および Zn-HT1 のリン吸着能力が低下する可能性が示唆された。この結果を前報のハイドロタルサイト系吸着剤 (TPEX) の結果と比較すると^{14, 17)}、まずリン吸着量では TPEX の飽和吸着量が約 $60 \text{ mg-P} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、Cu-HT4、Zn-HT1 の飽和吸着量はそれぞれ TPEX の 1/2, 1/3 に当たる。次に選択性であるが、TPEX のイオン選択系列は、炭酸イオン>リン酸イオン>硫酸イオン>塩素イオン>硝酸イオン>亜硝酸イオンの順であるが、Cu-HT4、Zn-HT1 ではリン酸イオンより硫酸イオンの選択性が高くなっている。この比較結果より、ハイドロタルサイト化

化合物に銅および亜鉛を導入するとリン酸イオン吸着量および選択性とも低下することが明らかである。しかし、前述したように Cu-HT4, Zn-HT1 のリン吸着量はペーサイト系吸着剤およびジルコニウム系吸着材のリン吸着量より大きく、リン吸着剤として十分に活用できるだけの吸着量は維持していると考えられる。またリン酸イオンよりも硫酸イオンに対する選択性が上回っているが、分配係数から判断して通常の排水における硫酸イオン濃度ではリン酸イオンに対する選択性も発揮されると考えられる。また Cu-HT4, Zn-HT1 では塩素イオンよりも亜硝酸イオンの選択性が高くなっており、この選択性に従い Cu-HT および Zn-HT1 が機能すれば亜硝酸イオンも吸着できることになり、Cu-HT4 および Zn-HT1 はリン・窒素同時吸着材として機能する可能性もあると考えられる。

4. 結論

以上、得られた結果を総合的に判断すると、銅導入型ハイドロタルサイト (Cu-HT) および亜鉛導入型ハイドロタルサイト (Zn-HT) とともに排水からのリン吸着材として実用に値する吸着材と考えられる。特に Cu-HT4 は低濃度から高濃度までの広い濃度域において、速い吸着速度、安定した高い吸着能力を有すること、また幅広い pH 範囲で高い吸着能力を発揮することから、実用性が高く、また 10^6 個・ ml^{-1} の大腸菌を接触時間 60 分間で完全に殺菌できる能力を持つことから¹⁶⁾、排水処理システムにおいて 3 次処理と消毒を同時に行える複合機能性水質浄化材として利用できる可能性も高い。

今後は実排水を用いたバッチ試験、粒状体を用いたカラム試験を行い、実際のリン吸着能力および亜硝酸イオンの吸着能および殺菌能力について実用性も含めて検討を進める予定である。

(原稿受付 2001年5月7日)

(原稿受理 2001年8月10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, 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) 向井常雄 (1980) リンおよび窒素の水処理技術の動向, 環境研究, 29, 117-132
- 4) 松尾吉高 (1995) 窒素・リン除去について, 工業用水, 419, 10-21
- 5) 鈴木隆幸 (1995) 排水処理における窒素・リン除去技術の実際, 工業排水, 419, 22-36
- 6) 渡辺敦 (1997) 脱窒・脱リンについての排水処理, 表面技術, 48 (3), 257-260
- 7) 生越真佐司, 小泉秀一, 京才俊則, 小堀和夫 (1983) 晶析脱リン法によるリン除去, 下水道協会誌, 20 (230), 50-61
- 8) 遠藤勲, 坂口健二, 古崎新太郎, 安田武夫 (1985) 生物反応プロセスシステムハンドブック, pp326-342, サイエンスフォーラム
- 9) 上甲勲 (1996) 窒素・リン除去技術の現状と動向, 省エネルギー, 48 (7), 47-53
- 10) 金子光美 (1998) 原虫類やその他の病原微生物の検出とその除去技術, 用水と排水, 40 (4), 32-46
- 11) 神子直之, 塩素代替消毒の必要性と今後の課題, 水環境学会誌, 21 (9), 8-12
- 12) 大垣眞一郎 (1998) 塩素代替消毒の現状と今後の課題, 水環境学会誌, 21 (9), 2-7
- 13) 川本有洋, 大久保彰, 佐藤利夫, 鈴木喬 (1999) 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, 水環境学会誌, 22 (11), 875-881
- 14) 川本有洋, 大久保彰, 佐藤利夫, 生越学, 鈴木喬 (1999) リン酸イオン高選択性 Mg-Al-Cl 型ハイドロタルサイト 'TPEX' を用いた浄化槽処理水からのリン除去, 浄化槽研究, 11 (2), 27-35
- 15) 砂山俊二, 佐藤利夫, 大久保彰, 川本有洋, 鈴木喬 (1999) 改質ハイドロタルサイトによる浄化槽処理水の殺菌およびリン除去, 第13回全国浄化槽研究会講演要旨, 76-82
- 16) 砂山俊二, 佐藤利夫, 大久保彰, 川本有洋, 鈴木喬 (2000) 殺菌性金属導入型ハイドロタルサイト化合物による水中微生物の殺菌・不活化, 防菌防霉学会第27回年次大会要旨集, 43
- 17) F. Canvani, F. Trifir, A. Vaccari (1991) Hydrotalcite-type anion clays, *Catalysis Today*, 11, 173-301
- 18) Shigeo Miyata (1980) Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition, *Clays and Minerals*, 28, 50-56
- 19) 宮田茂男 (1983) Hydrotalcite 類の物性と吸着特性, *Gypsum & Lime*, 187, 333-339
- 20) 島田昌彦, 佐藤次雄 (1991) 陰イオン交換性ハイドロタルサイトの性質と応用, 秋田大学鉱山学部資源地学研究施設報告, 56, 211-225
- 21) Shigeo Miyata (1983) Anion-Exchange properties of Hydrotalcite-like Compounds, *Clays and Minerals*, 31, 305-311
- 22) Ookubo Akira, Ooi Kenta and Hayashi Hirom (1993) Preparation and Phosphate ion-Exchange properties of a Hydrotalcite-like Compound, *Langmuir*, 9(5), 1418-1422
- 23) 日本薬局方外医薬品規格 (1997) 日本公定書協会
- 24) 下水試験法 (1984) (社) 日本下水道協会
- 25) JIS ハンドブック 環境測定 (1997) 日本規格協会
- 26) 黒田六浪, 沢川雅美 (1981) イオン交換-理論と応用への手引き-, 丸善株式会社
- 27) Tatsuou Yamaoka, Mitsuo Abe and Masamichi Tsuji, (1989) Synthesis of Cu-Al Hydrotalcite like compound and its ion exchange property. *Mat.Res.Bull.* 24, 1183-1199
- 28) 寺菌勝二 (1993) リン吸着材によるリン削減について, ダム技術, 85, 54-62
- 29) 近藤精一, 石川達雄, 阿部都夫 (1991) 吸着の科学, 丸善株式会社
- 30) Ookubo Akira, Ooi Kenta and Hayashi Hiromu (1994) Phase Transition of Cl Intercalated Hydrotalcite-like Compound during Ion Exchange with Phosphates, *Langmuir*, 10, 407-411