

〈研究発表〉

肥料利用を目指したリン吸着剤の開発

辻 秀之¹⁾, 吉田 祥子¹⁾, 河野 龍興¹⁾, 茂庭 忍²⁾, 足利 伸行³⁾, 山本 勝也³⁾,

辻 幸志⁴⁾, 橋本 敏一⁴⁾

¹⁾ 株式会社東芝 研究開発センター (〒212-8582 川崎市幸区小向東芝町1 E-mail: hideyuki2.tsuji@toshiba.co.jp)

²⁾ 株式会社東芝 電力・社会システム技術開発センター (〒183-8511 府中市東芝町1)

³⁾ 株式会社東芝 社会システム社 (〒105-8001 港区芝浦1-1-1)

⁴⁾ 日本下水道事業団 技術開発研修本部 技術開発部 (〒335-0037 戸田市笹目5141)

概要

下水中に含まれるリンは富栄養化防止のために除去が求められるが、近年では資源としての枯渇が強く懸念されるようになり、除去だけでなく回収・再利用が可能な技術の開発・実用化が期待されている。リンの消費用途の大半は肥料であることから、下水に含まれるリン酸イオンに対して良好な吸着特性を持ち、リン吸着後はそのまま肥料原料としての利用が期待できるリン吸着剤を新たに設計・合成した。更に、このリン吸着剤の基礎特性ならびに実下水への適用可能性について評価した。

キーワード: リン除去、リン回収、吸着剤、資源回収、リサイクル

1. 序論

リンは内湾や湖沼などの閉鎖性水域への流出により富栄養化現象を引き起こす原因となることから、下水処理場におけるリン除去技術の開発がこれまでに多く実用化されてきた。一方、リンは肥料を始め、工業材料など様々な分野に欠かせない元素であるが、近年では世界的なリン資源の枯渇が強く懸念されるようになっている。特にここ数年においては、主要産出国が輸出規制措置に踏み切るなどしたため、リンの国際取引価格が高騰するなどの影響が出ている。我が国はリンの全量を輸入に依存しているため、リン資源の安定的で継続的な確保のためには国内におけるリン資源の循環プロセスを確立することが有効である。特に、リン鉱石として輸入されるリンの50%程度に相当する量のリンが下水に流入していると推計されている¹⁾ため、下水に含まれるリンを資源として再利用できるような形態で回収する技術の確立は非常に有効であると考えられる。

リンを再利用可能な形態で下水から回収する技術はこれまでも多く検討されてきたが、ランニングコストが回収したリンの資源としての価格と見合わないことが障壁の一つとなっており、実用化に至った例は未だ多くない。しかし、リン鉱石の消費用途の約80%は農業用肥料である²⁾ため、リン回収の目的を肥料としての再利用に絞ることで回収コストを低減できる可能性がある。そこで本研究では、下水に含まれるリ

ン酸イオンに対して良好な吸着特性を有し、かつリン吸着後にはそのまま肥料原料としての利用が期待できる化学組成で構成されることを特徴とするリン吸着剤を新たに提案した。本報では、その基礎的なリン吸着特性ならびに実下水への適用可能性について評価した。

2. 実験

2.1 層状複水酸化物

本研究では、層状複水酸化物(Layered Double Hydroxides; LDH)構造を有する吸着剤を新たに設計・合成した。

LDHは一般式; $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$ で表され、Fig.1に示すような構造を有することが知られている。一般式において M^{2+} , M^{3+} はそれぞれ2価および3価の金属イオンを表し、 A^{n-} は n 価の陰イオンを表す。LDHはブルーサイト層 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]$ と中間層 $A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$ が交互に重なった構造で構成される。 M^{2+} の一部を M^{3+} で置換することでブルーサイト層は正の電荷を帯びるため、中間層が負の電荷を持つことで系全体としての電気的中性が保たれて構造が安定化する。負電荷を帯びる中間層は陰イオン交換能を有するため、LDHはイオン交換体としての機能を持つ。陰イオン交換容量は主に負電荷量に依存しており、これはブルーサイト層における正電荷量、即ち M^{2+} の M^{3+} への置換量に対応している。一般に、 $0.2 \leq x \leq 0.33$ の範囲においてLDH構造は安定化する³⁾とされており、従って、理論的には $x=0.33$ で最も大きい

交換容量が得られることになる。この組成範囲において LDH は、ブルーサイト層および陰イオンの電荷密度、ならびにブルーサイト層の層間距離や陰イオンのイオン径の影響を受けながら、中間層における陰イオン交換が起こる。

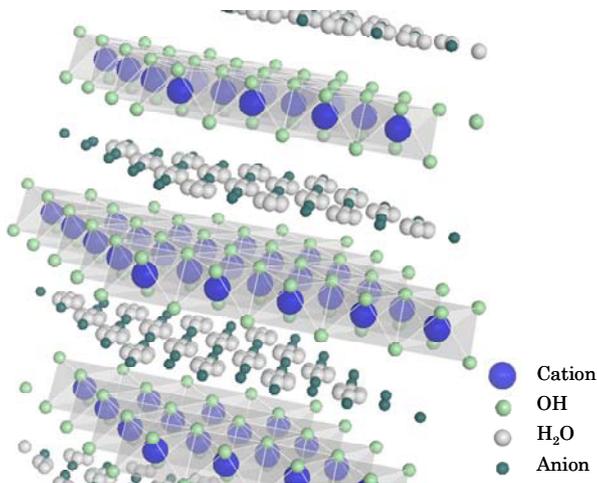


Fig.1 Schematic representation of the structure of LDH

2.2 吸着剤の合成

吸着剤の合成は次の手順で行った。まず、Ca 塩および3価のFe塩を用いてCa/Fe=2となるように調整した溶液に、NaOH水溶液を添加してpH=12.5とすることでスラリーを得た。次にスラリーを80℃に保持しながら4時間攪拌した後、放冷静置することで沈殿物を得た。沈殿物は十分に純水で洗浄した後に、大気中において80℃で乾燥させた。最後に、乾燥物を粒径30μm未満に粉碎して試料（以下、Ca/Fe系LDH）を得た。比較のために、最も一般的に知られているMg/Al系LDHについても、Mg/Al=2となるようにして同様の方法で合成した。

得られた試料について、相の同定は粉末X線回折(MAC Science, M18XHF22)により行った。元素分析は、ICP発光分光(SII-ナノテクノロジー, SP-1500V)およびイオンクロマトグラフ(日本ダイオネクス, DX-120)により行った。

2.3 評価方法

試料のリンに対する吸着特性は、リン酸水素二ナトリウムを用いてリン濃度(PO₄-P)が20, 40, 60, 80, 100mg/lとなるように調整した被処理水を用いて評価した。被処理水50mlに試料20mgを添加し、ロータリーミキサーで2時間攪拌してリンを吸着させた。試料とろ別した後に、イオンクロマトグラフでろ液中のリン濃度を測定した。試料の吸着に対するイオン選択性は、リン酸水素二ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウムを用いてリンイオン濃度、硫酸イオン濃度、硝酸イオン濃度がそれぞれ20mg/lとなるように

調整した被処理水を用いて上記と同じ方法で評価した。

リン肥料としての有効性は、リン吸着後の試料におけるく溶性リン酸含有量を評価した。く溶性リン酸含有量とは2%クエン酸水溶液への溶解量をP₂O₅溶解量で表したものであり、肥料取締法に基づく公定規格において、下水処理場由来の副産りん酸肥料におけるく溶性リン酸含有量は15.0%以上であることが定められている。く溶性リン酸含有量は、リン濃度60mg/lの被処理水に添加して2時間攪拌した後にほぼ飽和吸着状態となった試料における2%クエン酸水溶液へのリン酸溶解量を測定した。

吸着剤としてのCa/Fe系LDHの下水への適用可能性は、実際の下水処理場における最初沈殿池越流水を用いて評価した。肥料取締法における公定規格で規制の対象として挙げられているCd, Pb, T-Cr, As, Hg, NiにSeを加えた計7元素について試料への付着量を調べた。試験は先の下水50mlに対して、試料100mgを添加して2時間攪拌した後にろ別した。試料中の重金属の分析は試料をマイクロ波で酸分解してから、ICP発光分光により行った。

3. 結果と考察

3.1 リン吸着剤としての基礎特性

合成した試料の元素分析によると、合成過程で混入した炭酸イオンに由来すると推測される微量のCが観測されたが、Ca/Fe比は設計値である2に近いことが確認された。また、X線回折パターンにおいてもLDH構造由来の相が主相であったことから、得られた試料はLDHを基本構造としていることが確認された。

Fig.2にCa/Fe系LDHおよびMg/Al系LDHのリン吸着等温線を示す。共に、リン平衡濃度20mg/l程度で飽和吸着量に近づくが、Mg/Al系LDHの飽和吸着量が約35mg-P/gであるのに対して、Ca/Fe系LDHは約100mg-P/gの飽和吸着量を示した。

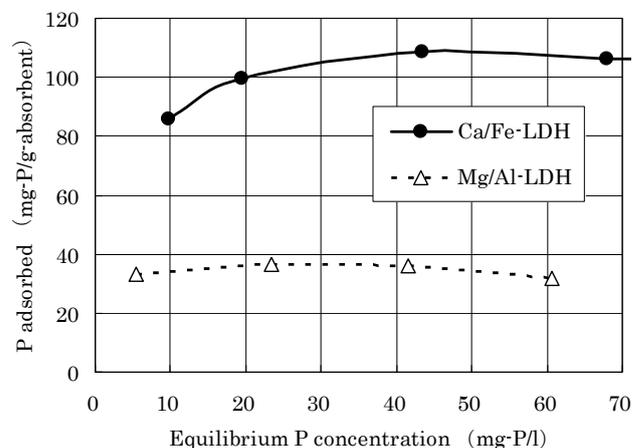


Fig.2 Adsorption isotherms of LDH

Fig.3にCa/Fe系LDHおよびMg/Al系LDHの吸着に対するイオン選択性をまとめた。Ca/Fe系LDHは硝酸イオン、硫酸イオンに比べてリン酸イオンに対して高い吸着選択性を示した。特に、Mg/Al系LDHに比べて硫酸イオンの吸着量が低いことが特長である。

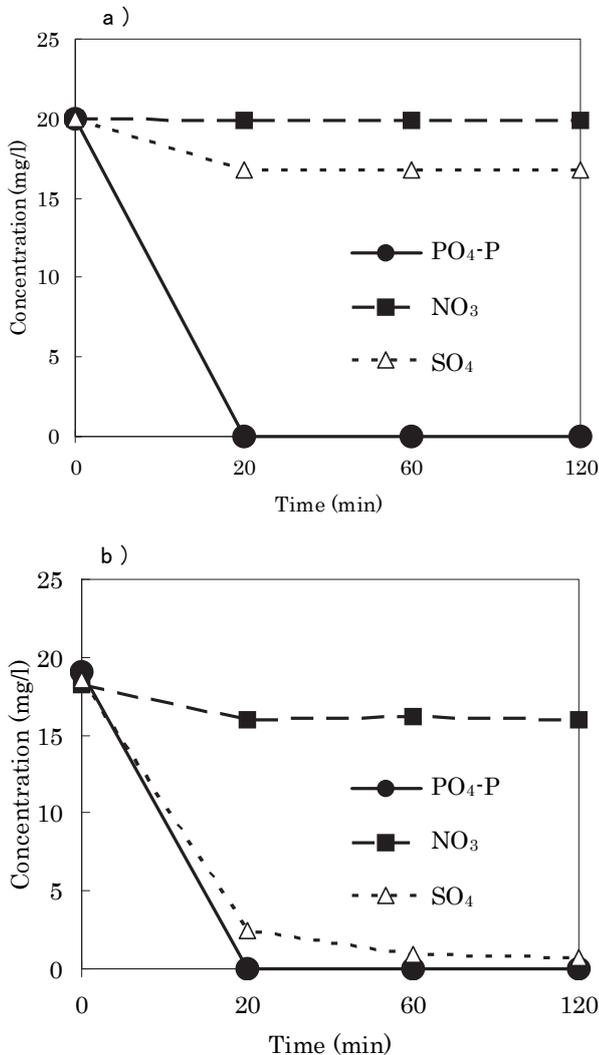


Fig.3 Adsorption selectivity of LDH for several anions
a) Ca/Fe-LDH, b) Mg/Al-LDH

前述のように、LDHは中間層における陰イオン交換を主な吸着原理とするが、Ca/Fe系LDHが示すリン吸着挙動やイオン選択性はMg/Al系LDHのそれと大きく異なっている。この結果は、Ca/Fe系LDHの中間層におけるイオン交換以外の吸着原理が機能していることを示唆している。そこで、リン酸イオン吸着前後における試料の相変化をX線回折により調べたところ、Mg/Al系LDHではリン酸イオン吸着によって層間距離は変化するものの基本骨格である層状構造は保持されるのに対して、Ca/Fe系LDHではリン酸イオンの吸着によって層状構造が崩壊することが判った。このことは、水酸化物で構成されるブルーサイト層が

相変化していることを意味しており、即ちブルーサイト層がリン酸イオン吸着と直接的に関与していることを示唆している。

次に、肥料としての適用可能性を評価した。被処理水を用いてほぼ飽和吸着状態とした試料におけるく溶性リン酸含有量をTable1に示す。吸着量は99.6mg-P/gで、く溶性リン酸含有量の測定値は22.8%であった。この吸着量において、吸着したリンの全てがく溶性であったと仮定した場合の理論値も22.8%となることから、Ca/Fe系LDHは吸着するリンのほとんどをく溶性の形態で吸着しているとみなせる。Ca/Fe系LDHはCaを主な成分とし、既存の肥料にも含まれている元素のみで構成されているため、構成元素の観点からは、く溶性リン酸を吸着することによってリン酸肥料と類似した組成になる。

Table1 Amount of citric acid-soluble phosphoric acid of P adsorbed onto LDH

P adsorbed (mg-P/g-absorbent)	99.6
Amount of citric acid-soluble phosphoric acid (wt%)	22.8

3.2 下水への適用可能性

下水処理場における最初沈殿池越流水を用いて、Ca/Fe系LDHの下水への適用可能性を評価した。

Ca/Fe系LDHにおける下水中の陰イオンに対する吸着選択性の評価結果をTable2に示す。Ca/Fe系LDHの添加によって、下水中のPO₄-P濃度は3.2mg/lから0.5mg/l未満に低下した一方で、ClおよびSO₄-S濃度はほとんど変化がなかった。すなわち、Ca/Fe系LDHは下水中のリンを選択的に吸着することが確認された。試験前に検出されなかった微量のNO₃-Nが吸着試験後に検出されたが、これは試料成分からの溶出であると推測される。

Table2 Concentration of several anions in wastewater before and after treatment by Ca/Fe-LDH

	Cl	NO ₂ -N	NO ₃ -N	PO ₄ -P	SO ₄ -S
Before (mg/l)	52.2	N.D.	N.D.	3.2	7.2
After (mg/l)	52.0	N.D.	1.4	0.5	7.0

Ca/Fe系LDH添加前後の下水中の重金属濃度の変化をTable3に示す。さらに、下水への添加前後におけるCa/Fe系LDHに含まれる重金属濃度の変化をTable4に示す。肥料取締法における公定規格で規制の対象として挙げられているCd, Pb, T-Cr, As, Hg, Niについては、Niを除いて試験前後において下水中

の濃度の変化はなかった。一方で、Ca/Fe系LDHに含まれる重金属濃度を調べたところ、試験前の試料においてもPb, T-Cr, As, Hg, Ni, Seが検出された。これらは、Ca/Fe系LDHの原料に由来するものと考えられるが、原料は全て特級もしくはそれに準ずる純度の試薬を用いているため、原料に含まれる不純物の他に、分析精度の影響を受けた結果であると推測される。すなわち、試験後に濃度が上昇した下水中のNiや試料から検出された重金属のほとんどは、原料や実験過程における不純物混入や分析誤差などの外的要因に拠るものと考えられる。従って、元々の下水に含まれる重金属濃度にも依存すると考えられるが、Ca-Fe系LDHは特定の重金属に対する積極的な吸着特性を持たないと推測される。

Table3 Concentration of several heavy metals in wastewater before and after treatment by Ca/Fe-LDH

	Cd	Pb	T-Cr	As	Hg	Ni	Se
Before (mg/l)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.0005	<0.001	<0.001
After (mg/l)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.0005	0.002	<0.001

Table4 Amount of several heavy metals onto LDH before and after treatment by Ca/Fe-LDH

	Cd	Pb	T-Cr	As	Hg	Ni	Se
Upper limit by Fertilizers Regulation Act (mg/l)	5	100	500 ^{※)}	50	2	300	—
Before (mg/kg)	0.0	2.0	0.6	1.0	0.2	0.4	0.1
After (mg/kg)	0.0	2.4	0.7	1.1	<0.05	1.2	1.4

※) as Cr(VI)

4. 結論

下水からのリン回収コストの低減を狙いとし、リン吸着後に肥料原料としての直接的な転用が期待できるリン吸着剤として層状水酸化物構造を基本骨格に持つCa/Fe系LDHを新たに合成し、リン吸着剤としての基本特性ならびに下水への適用可能性を評価した。Ca/Fe系LDHは、従来から知られているMg/Al系LDHに比べてリン酸イオンに対する吸着容量および吸着選択性が高いことが明らかとなった。リン酸イオン吸着前後における相変化の比較から、Ca/Fe系LDHではLDHの特長である層間におけるイオン交換以外の吸着原理が機能している可能性が示された。Ca/Fe系LDHは肥料に求められるく溶性の形態でリン酸イオンを吸着し、く溶性リン酸含有量は副産りん酸肥料として求められる15.0%を超える22.8%の値を示した。実下水を用いた評価においても、リンの選択的な吸着が確認された。さらに、肥料取締法で規制されている重金属の吸着もほとんど観測されなかった。

今後は、実下水を用いた評価をさらに進め、肥効性や植害性など肥料に求められる適性を評価する。

参考文献

- 1) 国土交通省下水道部 HP, <http://www.mlit.go.jp/crd/sewerage/sesaku/09shigen.html>
- 2) 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 鉱物資源マテリアルフロー, 352 (2008)
- 3) U.Costantino, M. Casciola, L. Massinelli, M. Nocchetti, and R. Vivani: Intercalation and grafting of hydrogen phosphates and phosphonates into synthetic hydrotalcites and a.c.-conductivity of the compounds thereby obtained, *Solid State Ionics*, 97, 203 (1997)