

機関番号：14303
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20560757
 研究課題名(和文) ハイドロタルサイト様化合物を用いた新規リン除去・回収システムの構築
 研究課題名(英文) Development of a novel system for the phosphorous removal and recovery using hydrotalcite like compounds
 研究代表者
 塩見 治久 (SHIOMI HARUHISA)
 京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授
 研究者番号：60215952

研究成果の概要(和文)：市販の炭酸型ハイドロタルサイトは500℃で熱処理することでリン除去能が最大となったが、振動ミルで6時間乾式粉碎することで250℃の熱処理でリン除去能が最大となった。ハイドロタルサイトとワラストナイトを体積比1:1で混合し、80℃、3時間炭酸化処理後、500℃で熱処理することにより、リン除去・回収率の高い固化体が得られた。この固化体は、リン除去、イオン交換、熱処理の繰り返しに対して十分な耐久性を示した。

研究成果の概要(英文)：Commercial hydrotalcite calcined at 500℃ showed maximum phosphorous removal ratio. On the other hand, hydrotalcite vibro-milled for 6hrs under a dry condition showed maximum removal ratio of phosphorous on heating at 250℃. Consolidated bodies with high phosphorous removal and recovery efficiencies were obtained by carbonation of wet powder mixture of hydrotalcite and wollastonite at 80℃ for 3hrs under 0.4MPa CO₂ pressure followed by calcination at 500℃. These consolidated bodies showed enough durability against repeated phosphorous removal, ion exchange and heat treatment.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：粉体工学

科研費の分科・細目：総合工学 ・ リサイクル工学

キーワード：ハイドロタルサイト、水質浄化、リン除去、イオン交換、ケイ酸カルシウム

1. 研究開始当初の背景

生活排水、農業排水あるいは工場排水が湖や内湾などの閉鎖系水域へ流入することにより窒素、リンなどの栄養塩類濃度が増加する富栄養化現象は、藻類、小生物の繁殖を促し水質の低下を引き起こす。特に、湖沼でのリン塩類の増大に起因するアオコの発生は、

水処理施設運転阻害の原因となるばかりではなく、水の悪臭化、貴重な水産資源の枯渇の原因にもなりかねないため早急な対応が求められている。また、リンはあらゆる生物にとって必須の元素であり、生物が生命活動を営むためには欠くことのできない元素である。しかし、人口の増加やそれに伴う多肥

料農業への変化を予測に入れると、現在の採掘コストでまかなえる品質の良いリン鉱石の埋蔵量は、世界規模であと約40~50年に過ぎないと言われており、また採掘コストが数倍かかる地下資源を含めても100年ほどで枯渇すると予測されているため、リン除去法と並行してリン回収技術の早期開発が強く望まれている。

現在、排水中のリンの除去法としては、カルシウムやアルミニウムの安定な難溶性リン酸塩として除去する凝集沈殿法があるが、多量の汚泥が発生するため、汚泥処理設備を備えた特定処理施設でのみ実施可能となる。その他、従来から実施されている嫌気・好気法に代表される生物学的リン除去法では、リンは汚泥中にポリリン酸として高濃度に凝縮されるが、雨天時等のリン流入濃度が低い場合には、汚泥からリンが再放出される、余剰汚泥中リン含量の増加によって、汚泥処理返流水リン濃度が上昇するなどの問題があり、安定してリン濃度を0.5ppm以下に出来ないなどの欠点がある。また、発生した汚泥を焼却することによりリンを回収することが行われているが、焼却設備の大型化、発生する焼却灰の処理等の問題が残る。

2. 研究の目的

研究対象とする炭酸型ハイドロタルサイトは、層状化合物であり、ホスト層はブルサイト類似の水酸化物層から成り、2価金属(Mg^{2+})の一部が3価の金属(Al^{3+})に置換されることによって、ホスト層が正に荷電するため層間に陰イオン(CO_3^{2-})が存在し、種々の陰イオン交換材としての利用が期待できる。しかし、炭酸イオン型のハイドロタルサイトでは、炭酸イオンが他の陰イオンと交換しにくい。そこで、本研究では炭酸イオン型のハイドロタルサイトを熱処理し脱炭酸したものが陰イオンを取り込みハイドロタルサイト様化合物に再生する性質を利用して排水中のリン除去を行い、その後炭酸イオンを含む水溶液でイオン交換処理を行うことによりリンを回収する手法を利用したリン除去・回収材の開発を目的とする。なお、本研究では取り扱いの利便性を考慮して、ハイドロタルサイトをケイ酸カルシウムと混合し、湿潤状態の成形体を得、80°Cで炭酸化し固化させたものをリン除去材として用いる。

3. 研究の方法

(1) ハイドロタルサイトの脱炭酸温度の決定

最もリン酸イオンの取り込みが起こりやすくなる熱処理温度を明らかにする。

(2) ハイドロタルサイトの粒子径の検討

熱処理による脱炭酸、リン酸イオンの取り込み、リン酸イオンと炭酸イオンの交換は全

て層状構造の端面で起こると考えられるため、これらの反応が起こりやすい粒子径が存在すると予想できる。そのため、最も反応が起こりやすく、かつ結晶構造的にも安定な粒子径を探る。

(3) ハイドロタルサイト-ケイ酸カルシウム系固化体の作成条件の検討

使用上十分な機械的強度を確保し、かつ、十分なリン除去能を有する固化体を得るための、ハイドロタルサイトとケイ酸カルシウムの配合割合、混合条件を決定する。

(4) イオン交換処理条件の検討

除去したリン酸イオンと炭酸イオンのイオン交換を最も効率よく行える最適処理条件(処理溶液の炭酸イオン濃度、処理時間、処理温度)を明らかにする。

(5) 固化体の耐久性の検討

熱処理→リン除去→イオン交換処理の繰り返しによる性能劣化の有無を明らかにし、使用限界サイクルについて検討する。

4. 研究成果

(1) ハイドロタルサイトの脱炭酸温度の決定

図1に市販のハイドロタルサイトにおけるリン除去率(初期リン酸濃度100ppm)および比表面積に及ぼす熱処理温度の関係を示す。

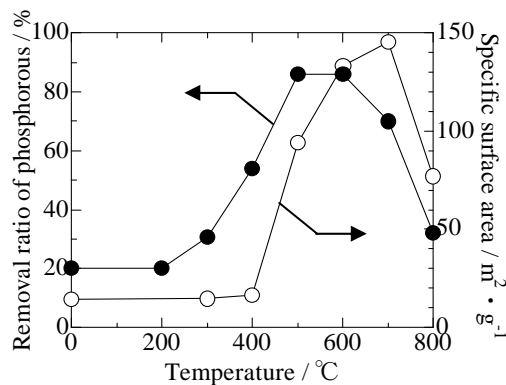


図1.市販のハイドロタルサイトのリン除去率および比表面積の関係

図1に示すように、熱処理温度が上がるにつれてリン除去率、比表面積ともに上昇し、リン除去率は500~600°Cで、比表面積は700°Cで最大値を示した。図2に示す粉末X線回折の結果より市販のハイドロタルサイトは400°Cの熱処理で層状構造が完全に崩壊し、層間の炭酸イオンは完全に脱離することが分かった。500°Cでは一部MgOが析出するが、図3に示すように、リン除去においてこれらの酸化物相が再水和すると同時にリン

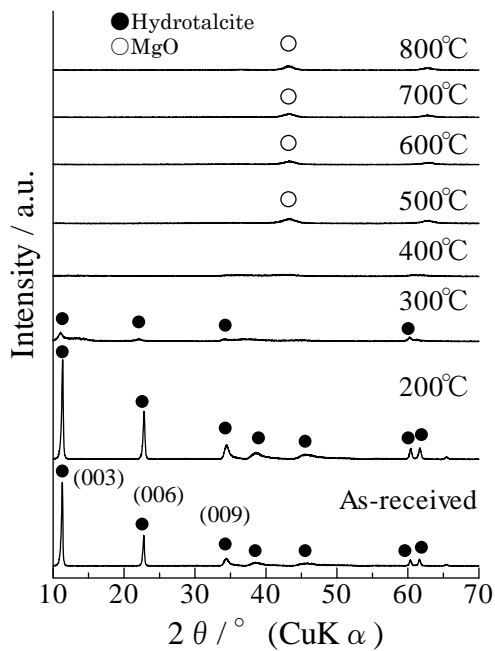


図 2. 種々の温度で熱処理した市販のハイドロタルサイトの粉末 X 線回折パターン

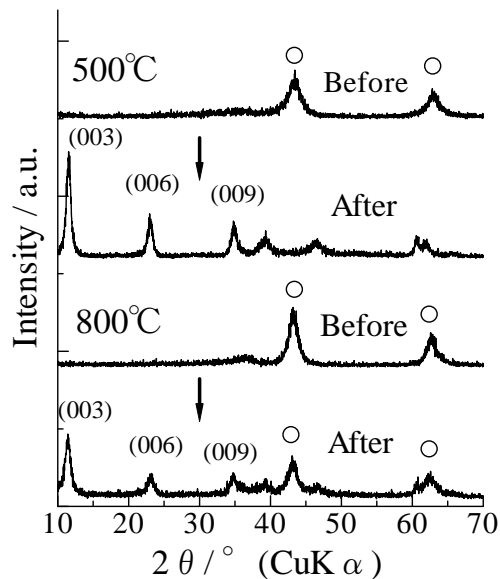


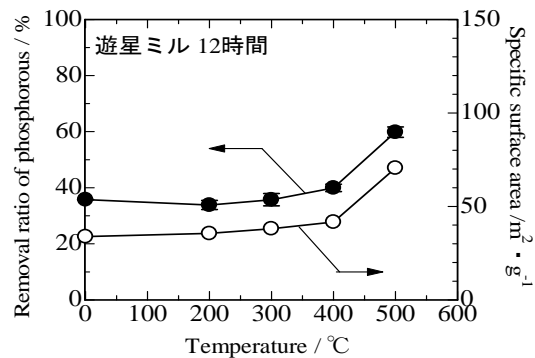
図 3. 500°C および 800°C で熱処理した市販のハイドロタルサイトのリン除去前後での粉末 X 線回折パターンの比較

酸イオンを取り込みながら層状構造を再構築する。そのため、リン除去率が高くなることが分かった。しかし、同じく図 3 に示すように、熱処理温度が 600°C を超えると、析出した酸化物相が安定化することにより、再水和しにくく層状構造の再構築が起こらず、リン除去後も酸化物相が残存する。その結果、リン除去能が 500°C で熱処理した場合より低くなることが分かった。

(2) ハイドロタルサイトの粒子径の検討

リン酸イオンの取り込み、リン酸イオンと炭酸イオンの交換が起こりやすいハイドロタルサイトの粒子径を探るために市販のハイドロタルサイトの粉砕を行った。粉砕は、振動ミルを用いた乾式粉砕、遊星ミルを用いた湿式粉砕を行った。

図 4 および図 5 に遊星ミルおよび振動ミルで各々 12 時間粉砕したハイドロタルサイトのリン除去率（初期リン酸濃度 100ppm）お



よび比表面積に及ぼす熱処理温度の影響を示す。

図 4. 遊星ミルで 12 時間湿式粉砕したハイドロタルサイトのリン除去率および比表面積に及ぼす熱処理の影響

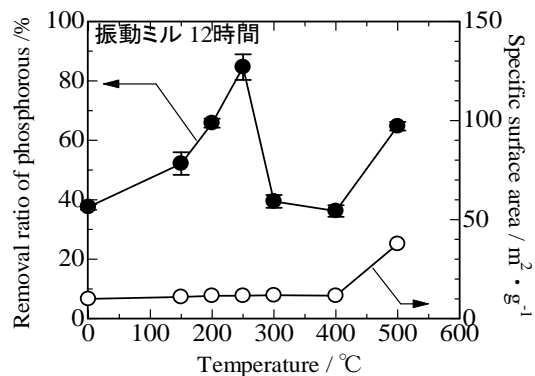


図 5. 振動ミルで乾式粉砕したハイドロタルサイトのリン除去率および比表面積に及ぼす熱処理の影響

図 4 および 5 の比較より分かるように、遊星ミルで湿式粉砕した場合には振動ミルで乾式粉砕した場合に比較して比表面積は大きくなるが、リン除去率の上昇は小さく、熱処理温度の影響も市販のハイドロタルサイトと同様であった。一方、乾式粉砕においては、比表面積の増加は小さいが、250°C の熱処理でリン除去率が最大となる特異な現象が確認できた。

乾式粉砕した場合には、図 6 に示すように、結合の切断によりルイス酸点、ルイス塩基点

などの活性点が生成するが、一部同時に起こる脱水、脱炭酸により生成する H_2O 、 CO_2 がこの活性点に吸着しているものと思われるが、 $250^\circ C$ で熱処理することによりこれらの吸着分子が脱離し、リン酸イオンの吸着が起こりやすくなりリン除去率が上昇したと考えられる。しかし、 $300^\circ C$ 、 $400^\circ C$ で熱処理した場合には、吸着分子の脱離は起こるが、同時に、活性点が失活してしまうためにリン除去率は低下したものと思われる。なお、 $500^\circ C$ での熱処理による再度のリン除去率の上昇は、市販、および湿式粉碎した水ドタルサイトと同様、熱処理により析出した酸化物相の再水和、および層状構造の再構築によるものと思われる。

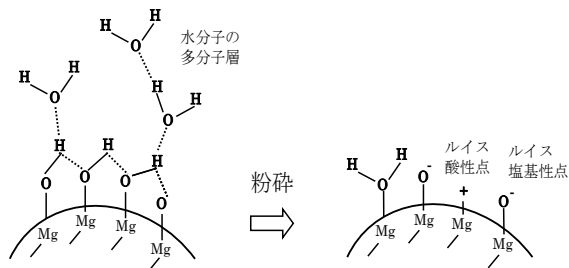


図 6. $Mg(OH)_2$ ホスト層の粉碎時に起こる活性点の生成

(3) 水ドタルサイト-ケイ酸カルシウム系固化体の作成条件の検討

水ドタルサイトは粉末であるため、リン除去・回収の際の取り扱いが不便である。そのため、無機接着剤としてのワラストナイトと複合化し、顆粒とすることにより取扱が容易になる。そこで、ワラストナイトと水ドタルサイトの複合顆粒を作成するための最適条件を決定した。

複合顆粒を用いたリン除去を考える場合、除去率を上げるためには出来るだけ水ドタルサイトの含有量が多い方が好ましい。しかし、水ドタルサイトの含有量が多くなると、ワラストナイト同士の接触状態が悪くなり、顆粒強度が低下する。そのため、リン除去、イオン交換および熱処理を繰り返すうちに顆粒が崩壊することが確認できた。そのため、水ドタルサイトの含有量は、体積比で 50%以下にする必要があることが判明した。

炭酸化処理については、温度が低い場合にはワラストナイトの炭酸化が不十分で、顆粒強度が低かった。さらに、炭酸化が不十分な場合には、溶液の pH が急激に上昇し、ワラストナイトから溶出したカルシウムとリン酸イオンが反応し、微細なリン酸カルシウムの沈殿が発生することが分かった。したがって、炭酸化処理の温度は、高い方が好ましい。

しかし、 $80^\circ C$ 以上になると水分の蒸発が早くなるため、結果的に炭酸化が不十分になり、顆粒強度の低下、沈殿の発生につながる。したがって、炭酸化処理の条件としては、 CO_2 ガス圧 $0.4MPa$ 、 $80^\circ C$ 、3 時間が最適であることが分かった。

図 7 に水ドタルサイトとワラストナイトを体積比で 1 : 1 に混合し、上記の炭酸化条件で作成した種々の大きさの顆粒の、初期リン酸濃度 $100ppm$ の溶液への浸漬時間に対するリン除去率の関係を示す。なお、全ての顆粒には市販の水ドタルサイトを用いて、顆粒作成後 $500^\circ C$ で熱処理した。

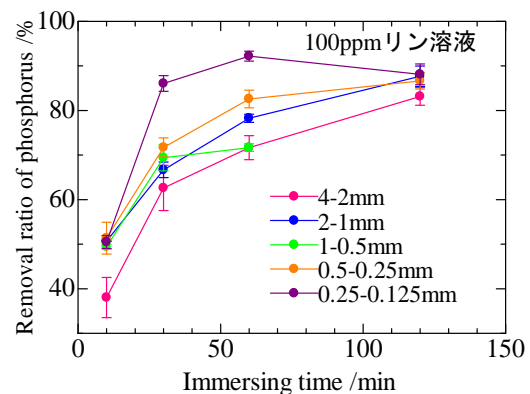


図 7. 種々の大きさの水ドタルサイト-ワラストナイト複合顆粒のリン除去特性

$2mm$ 以下の顆粒を用いることにより、10 分間の浸漬で約 50% のリンが除去できた。浸漬時間が 10 分以上では、顆粒の大きさが小さいほどリン除去率は高く、 $0.25mm$ 以下の顆粒では、30 分間の浸漬で 80% 以上、1 時間の浸漬で 90% 以上のリン除去が可能となった。

図 8 に種々の大きさの水ドタルサイト-ワラストナイト複合顆粒の log 微分細孔径分布を示す。

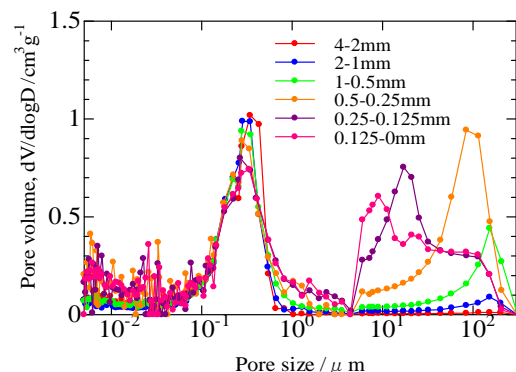


図 8. 種々の大きさの水ドタルサイト-ワラストナイト複合顆粒の log 微分細孔径分布

図9に種々の大きさの hidroタルサイト-ワラストナイト複合顆粒の積算細孔径分布を示す。

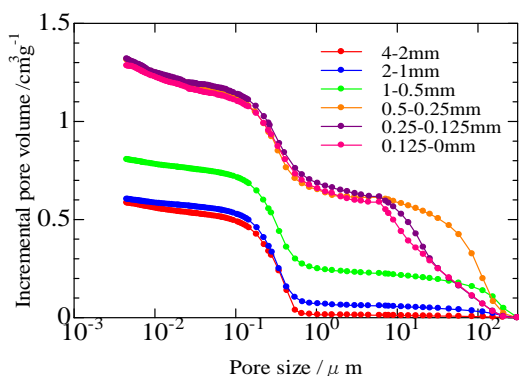


図9. 種々の大きさの hidroタルサイト-ワラストナイト複合顆粒の積算細孔径分布

図8および9に見られる0.1~1μmの大きさの細孔は顆粒内部の細孔と考えられ、顆粒の大きさが異なっても顆粒内部の細孔径分布には殆ど差が無いことが分かった。一方、10μm以上の細孔は、顆粒間の空隙と考えられる。顆粒の大きさが1mm以上では顆粒間の細孔は殆ど観察されず、大きい顆粒では、充填性が良いことが伺える。一方、0.5mm以下の顆粒では、顆粒間の細孔容積が大きく、特に0.5~0.25mmの顆粒で顆粒間の細孔容積が大きくなっていることが分かった。この顆粒間の細孔は、リン除去およびリン回収の目的で行うイオン交換の際の溶液と顆粒との接触状態を左右すると考えられ、細孔容積が大きいほど有利と考えられる。したがって、本研究においては、リン除去能との兼ね合いから0.5~0.25mmの顆粒を、リン除去・回収材として用い、以下の述べるイオン交換条件、リン除去・回収材の耐久性の検討を行った。

(4) イオン交換処理条件の検討

hidroタルサイト-ワラストナイト複合顆粒を用いてリン除去を行った後、リンの回収のためにNaHCO₃水溶液に顆粒を浸漬し、hidroタルサイトの層間に取り込まれたリンを炭酸イオンでイオン交換する必要がある。ここでは、イオン交換処理に用いるNaHCO₃溶液の濃度、浸漬時間、浸漬温度がリン回収率にどのような影響を及ぼすかを検討した結果を述べる。

リン除去は、前節の結果をもとに、500°Cで熱処理した0.5~0.25mm顆粒をリン濃度100ppmの溶液に1時間浸漬することにより行った。この場合、リンは約80%除去されている。したがって、後述するリン回収率が70%であるならば、もとのリン溶液に含まれるリンの内、56%が回収されたことになる。

図10にイオン交換処理液に用いるNaHCO₃水溶液の濃度がリン回収率に及ぼす影響を示す。

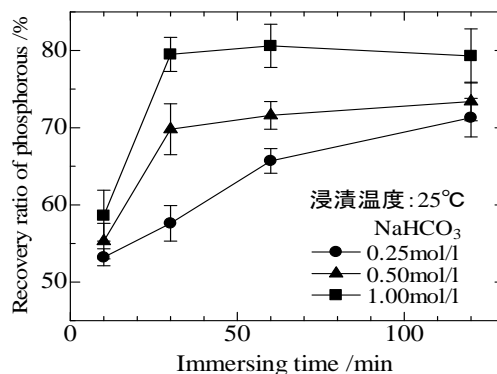


図10. リン回収率に及ぼすNaHCO₃溶液濃度の影響

イオン交換用溶液への浸漬時間が10分間と短い場合には、リン回収率にはNaHCO₃水溶液の濃度の影響が少ないが30分間以上の浸漬では、濃度の高い溶液に浸漬した方がリン回収率は高くなった。NaHCO₃ 1mol/lの溶液を用いた場合には、30分間以降では殆ど浸漬時間の変化に対するリン回収率の変化はなく、約80%のリンが回収出来た。

図11に、NaHCO₃ 1mol/l水溶液を用いた場合のリン回収率に対する溶液温度の影響を示す。なお、浸漬時間は1時間とした。

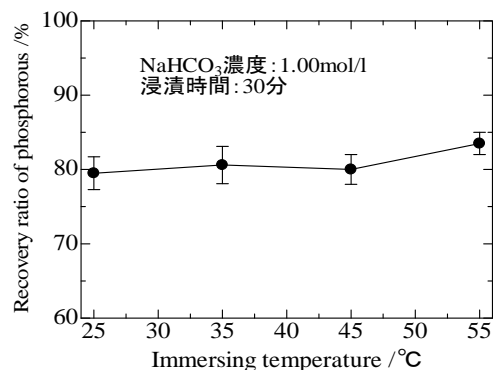


図11. リン回収率に及ぼすNaHCO₃溶液温度の影響

溶液温度55°Cでリン回収率が上昇する傾向があるが、25°Cから55°Cの範囲では±2~3%の差しか認められず、ほぼ80%のリン回収が可能であった。したがって、この温度範囲ではNaHCO₃溶液の温度を厳密に制御する必要はない。以上の結果より、暫定的にイオン交換の条件としては、NaHCO₃溶液濃度1mol/l、浸漬時間30分間とし、溶液温度の制御は無しとした。

(5) 固化体の耐久性の検討

図 12 に、0.5~0.25mm 顆粒をリン除去・回収材として用い、リン除去→イオン交換→熱処理を 5 サイクル繰り返した場合のリン除去率および回収率の変化を示す。

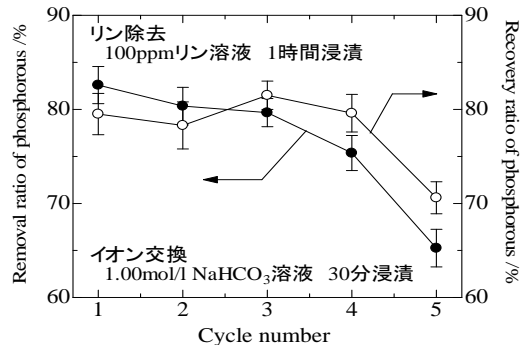


図 12. リン除去・イオン交換の繰り返しによるリン除去・回収能の変化

リン除去、イオン交換を繰り返すとリン除去能・回収能共に低下するが、繰り返し回数が 4 回まではリン除去能・回収能共に初期値の 90% 以上は維持できることが分かった。

(6) 今後の課題

今回の実験で、ハイドロタルサイト-ワラストナイト複合顆粒の調製条件、初期性能等はある程度把握することができ、リン除去・回収材としての応用の可能性は確認できた。今後、さらに短時間でリン除去・回収が出来るように改良することで流水系でのリン除去・回収が可能になると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- (1) 落合ひとみ, 塩見治久, 福井良太, 山本莉沙子, ハイドロタルサイトのリン除去能に及ぼす粉碎および熱処理の影響, 材料, 査読有り, 60 巻, 2011, 印刷中
- (2) 伊坂雄太, 塩見治久, 稲岡康二, チタン酸バリウム水系シート成形におけるスラリーおよびシート性状に及ぼす分散剤およびバインダー添加量の影響, 材料, 査読有り, 60 巻, 2011, 印刷中
- (3) K. Kadono, Y. Hattori, T. Wakasugi, H. Shiomi, J. Nishii, Ion-exchange-induced Phase Separation and Preparation of Porous Glass, Chemistry Letters, 査読有り, Vol. 39, 2010, 824-825

[学会発表] (計 6 件)

- (1) 落合ひとみ, 塩見治久, 福井良太, ハイドロタルサイト様化合物を用いた新規リン除去・回収システムの構築, 日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2010 年 7 月 16 日, 滋賀県立大学交流センター
- (2) 伊坂雄太, 塩見治久, 稲岡康二, チタン酸バリウム水系シート成形に関する研究, 日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2010 年 7 月 16 日, 滋賀県立大学交流センター
- (3) 橋詰拓幸, 塩見治久, 長瀬浩太, 酢酸イオン型ハイドロタルサイトのリン除去特性に及ぼす合成条件の影響, 日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2010 年 7 月 16 日, 滋賀県立大学交流センター
- (4) 仁谷友香, 塩見治久, 石膏添加ケイ酸カルシウム系晶析型脱リン材におけるリン除去速度に関する研究, 日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2010 年 7 月 16 日, 滋賀県立大学交流センター
- (5) 落合ひとみ, 塩見治久, 福井良太, ハイドロタルサイトのリン除去能に及ぼす粉碎および熱処理の影響, 日本材料学会セラミック材料部門委員会学術講演会, 2010 年 7 月 13 日, 京都工芸繊維大学
- (6) 伊坂雄太, 塩見治久, 稲岡康二, チタン酸バリウム水系シート成形におけるスラリーおよびシート性状に及ぼす分散剤およびバインダー添加量の影響, 日本材料学会セラミック材料部門委員会学術講演会, 2010 年 7 月 13 日, 京都工芸繊維大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塩見治久 (SHIOMI HARUHISA)
京都工芸繊維大学・工学科学研究科・准教授
研究者番号: 60215952

(2) 研究分担者

塩野 剛司 (SHIONO TAKESHI)
京都工芸繊維大学・工学科学研究科・准教授
研究者番号: 30178850

(3) 連携研究者

()

研究者番号: