

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 7 月 31 日現在

機関番号：34419

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24710083

研究課題名(和文)新規水処理剤の創製およびそのリン吸・脱着能に関する基礎研究

研究課題名(英文) Fundamental study of the production of novel adsorbent for water treatment and adsorption/desorption capability of phosphate ion by it

研究代表者

緒方 文彦 (OGATA, Fumihiko)

近畿大学・薬学部・助教

研究者番号：10581754

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 800,000円、(間接経費) 240,000円

研究成果の概要(和文)：我々は有機系結合剤(ポリエチレンテレフタレート)を使用し、アルミニウム系化合物であるベーマイト(BE)の造粒方法について、さらにそのリン酸吸着能について検討した。ポリエチレンテレフタレートを用いて造粒したBE-PET30Sは、リン酸吸着能を有すること、リン酸の再資源化に寄与できることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：We investigated a method for producing granulated boehmite (BE) by using an organic binder (polyethylene terephthalate) and measured its phosphate-ion-adsorption capacity. BE granulated by polyethylene terephthalate (BE-PET30S) could be successfully used for phosphate-ion removal by adsorption. The results obtained from this study could be useful for recovering phosphate ions.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：リサイクル技術 リン

1. 研究開始当初の背景

環境問題の解決は、世界における最重要優先課題である。中でも有限資源であるリンの注目度は高く、その資源価値は上昇傾向にある。日本では高値で輸入したリン資源を環境中に放出し、そのリンの回収にさらに高値を支払う悪循環が形成されていると考えられる。また、リンは枯渇資源であり、リン鉱石の希少価値が上昇し、価格高騰に結びついている。以上の背景からも日本は自国に存在するリンを回収および再資源化する技術開発が必須と考えられる。

これまで高濃度のリン含有環境水からのリン回収は、MAP 法や凝集沈殿法など多くの技術開発がなされており現在 261.2 千トンが回収されている。これまでもリン資源の回収および再資源化については日本のみならず世界中でその研究が積極的に行われており、様々な成果が報告されている。

一方、アルミニウム系化合物は、鉱石から容易に入手でき、非常に安価な物質である。また、その生産量および埋蔵量も非常に豊富に存在している。さらに、研究室レベルにおいても様々な種類のアルミニウム系化合物を簡便・容易に合成可能である。アルミニウム系化合物は、アニオン交換能を有しており、再生液を使用することにより、アルミニウム系化合物自体の再利用が可能である。これらの技術からリンの再資源化のみならず、アルミニウム系化合物自体の再利用が可能となり、より環境に適した再資源化技術の開発が可能となる。

これまで近畿大学薬学部公衆衛生学研究室では、様々なアルミニウム系化合物によりリンを含めたアニオンの吸着能について検討し、アルミニウム系化合物はリン吸着に対して非常に有用であることが明らかとなっている。

また、フィールド実験の結果から実用化を指向した場合、粉末状ではその使用方法が非常に困難であり、粒子径の増大すなわち造粒工程が必須であることがわかった。結合剤を用いて粒子径を増大させることは、その吸着剤の使用を簡便にし、吸着剤としての有用性増大につながると考えられる。さらに、カラムを用いた流通法などを実用化できれば、カラム流通水を変えるだけでその再資源化処理が容易に行えると考えられる。

本研究では、これまでの基礎的検討に基づき結合剤を用いたアルミニウム系化合物の造粒を行い、さらにその吸着剤に対するリン吸着および脱着能について評価し、カラムを用いた流通法および環境水を用いた実用化の検討について明らかとし、造粒アルミニウム系化合物によるリンの高効率吸・脱着を目指す。

2. 研究の目的

リンは富栄養化の原因物質の一つと考えられ、閉鎖性水域において赤潮やアオコなどを引き起こす。さらに、リンは枯渇資源としても着目されている有限な資源である。現在、日本ではリン資源を輸入に頼っているのが現状であり、リンの再資源化技術の開発が強く望まれている。一方、アルミニウム系化合物は繰り返し利用が可能な物質であり、そのアニオン交換能は広く周知されている。本研究においては、このアルミニウム系化合物を使用し、リンの回収および再資源化についての検討を行う。

3. 研究の方法

(1) 吸着剤について

吸着剤として酸化水酸化アルミニウム (BE) を使用した。BE の主な化学組成は、 $AlO(OH)$ である。結合剤としてポリエチレンテレフタレート (PET) を使用し、結合剤の含有率が 20v/v、25v/v、30v/v および 35v/v となるように造粒した。また、粒径は $500-840\mu m(S)$ 、 $840-1680\mu m(M)$ および $1680-2000\mu m(L)$ とし、諸物性として比表面積、表面水酸基量、細孔容積などを測定した。

(2) 吸着速度について

結合剤の含有率が 30% かつ粒子径が $500-840\mu m$ である BE-PET30S(0.05g) を初濃度 50mg/L のリン酸溶液 50mL に添加し、25、0.5-48 時間、100rpm で振とうした。その後、 $0.45\mu m$ メンブランフィルターでろ過し、ろ液のリン酸濃度を吸光光度法 (HACH) で測定した。リン酸の吸着量は、吸着前後のリン酸濃度から算出した。

(3) 吸着時における温度および pH の影響について

上記実験項(2)と同様の条件で、処理温度を 5-45、水溶液 pH を 2-8 に設定することで、吸着時における温度および水溶液 pH の影響を評価した。

(4) リン酸の回収率について

BE-PET30S(0.05g) を初濃度 50mg/L のリン酸溶液 50mL に添加し、25、24 時間、100rpm で振とうした。上記実験項(2)と同様の条件でリン酸吸着量を算出した。また、ろ過時に吸着剤を全量回収し、乾燥した。回収した吸着剤を 1-1000mmol/L 水酸化ナトリウム水溶液 50mL に添加し、25、24 時間、100rpm で振とうした。その後、 $0.45\mu m$ メンブランフィルターでろ過し、ろ液のリン酸濃度を吸光光度法 (HACH) で測定した。リン酸の脱着量は、脱着前後のリン酸濃度から算出した。

(5) 繰り返し吸・脱着能について

BE-PET30S(0.05g)を初濃度 100mg/L のリン酸溶液 300mL に添加し、25、24 時間、100rpm で振とうした。上記実験項(2)と同様の条件でリン酸吸着量を算出した。また、ろ過時に吸着剤を全量回収し、乾燥した。回収した吸着剤を 1mmol/L 水酸化ナトリウム水溶液 100mL に添加し、25、24 時間、100rpm で振とうした。その後、0.45 μ m メンブレンフィルターでろ過し、ろ液のリン酸濃度を吸光度法(HACH)で測定した。リン酸の脱着量は、脱着前後のリン酸濃度から算出した。また、この操作を計 3 回行った。

4. 研究成果

(1) 吸着剤について

各種諸物性の結果を Table 1 に示す。造粒することにより、比表面積および表面水酸基量は減少傾向を示した。また、BE-PET(S)の比表面積は、BE-PET(M)および BE-PET(L)と比較し増大した。

Table 1 Properties of BE and BE-PET

Sample	Specific surface area (m ² /g)	Mean pore diameter (nm)	Pore volume (mL/g)				Amount of hydroxyl group (mmol/L)	pH
			Micro-pore (< 10)	Meso-pore (10 < r < 250)	Macro-pore (250 < r)	Total		
BE	310.0	23.0	< 0.001	0.355	0.001	0.356	1.5	7.8
PET	2.1	12.0	< 0.001	0.001	< 0.001	0.001	0.2	7.1
BE-PET20L	88.9	36.6	0.002	0.161	< 0.001	0.163	1.1	6.9
BE-PET20M	102.1	36.3	0.002	0.183	< 0.001	0.185	1.3	6.8
BE-PET20S	125.7	35.9	0.002	0.223	< 0.001	0.225	1.5	6.6
BE-PET25L	89.2	33.7	0.003	0.147	< 0.001	0.150	1.5	6.8
BE-PET25M	91.3	33.9	0.002	0.152	< 0.001	0.155	1.4	6.9
BE-PET25S	130.6	33.8	0.002	0.218	< 0.001	0.220	1.3	6.9
BE-PET30L	81.2	33.6	0.002	0.134	< 0.001	0.136	1.3	6.7
BE-PET30M	87.6	34.1	0.002	0.147	< 0.001	0.149	1.4	6.6
BE-PET30S	119.8	33.9	0.002	0.200	0.001	0.203	1.4	6.6
BE-PET35L	57.1	32.8	0.002	0.091	< 0.001	0.094	1.1	7.0
BE-PET35M	67.7	32.6	0.002	0.107	0.001	0.110	1.3	6.8
BE-PET35S	91.2	33.4	0.002	0.149	0.001	0.152	1.1	7.0

The data are presented as mean of 3 experiments.

(2) 吸着速度について

BE-PET30 によるリン酸の吸着速度の結果を Fig. 1 に示す。その結果、吸着平衡には約 24 時間で達し、リン酸吸着量は、BE-PET(L) < BE-PET(M) < BE-PET(S)の順に高値を示した。Table 1 の諸物性値から、リン酸吸着には、比表面積の関与が示唆された。

また、これら吸着速度のデータは、擬一次反応速度式および擬二次反応速度式の両式に適合することが明らかとなった。

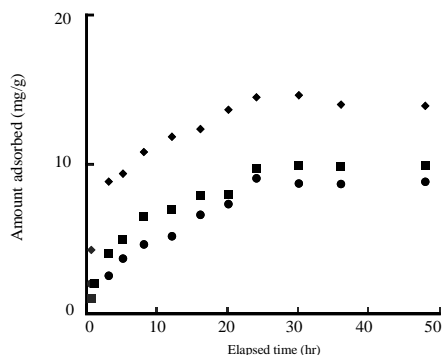


Fig. 1 Adsorption rate of phosphate ion onto BE-PET30

○: BE-PET30L, □: BE-PET30M, △: BE-PET30S

Initial concentration of phosphate: 50 mg/L, Sample volume: 50mL, Adsorbent: 0.05g, Temperature: 25°C, Contact time: 0.5-48 h, 100rpm, The data are presented as mean of 3 experiments.

(3) 吸着時における温度および pH の影響について BE-PET30S によるリン酸吸着時における温度の影響を Fig. 2 に示す。その結果、処理温度の上昇に伴って、リン酸吸着量は増大した。これらのことから、BE-PET30S によるリン酸吸着には、化学吸着の関与が示唆された。

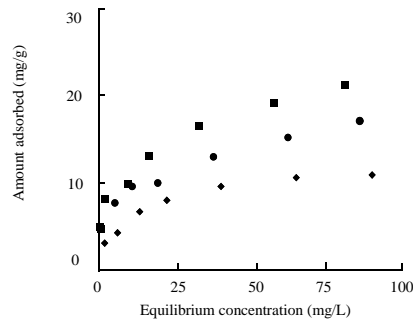


Fig. 2 Adsorption isotherms of phosphate ion onto BE-PET30S at different temperatures

Initial concentration of phosphate: 5-100 mg/L, Sample volume: 50mL, Adsorbent: 0.05g, Temperature: 25°C, Contact time: 24 h, 100rpm, The data are presented as mean of 3 experiments.

また、吸着等温線の結果は、Freundlich 式および Langmuir 式に適合することが明らかとなり、吸着機構には単分子層吸着の関与が示唆された。

次に、BE-PET30S によるリン酸吸着時における pH の影響を Fig. 3 に示す。その結果、pH4 の酸性領域で最も高いリン酸吸着能を示した。リン酸イオンは、pKa 値によりその化学形態が変化する。本研究結果から、BE-PET30S によるリン酸吸着時における最適な化学形態は、H₂PO₄⁻であることが明らかとなった。

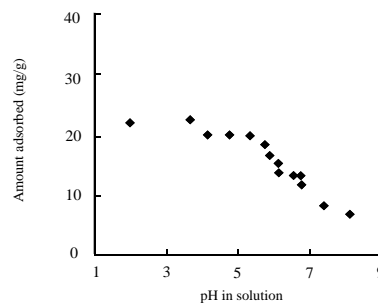


Fig. 3 Amount of phosphate ion adsorbed onto BE-PET30S at different pH conditions

Initial concentration of phosphate: 50 mg/L, Sample volume: 50mL, Adsorbent: 0.05g, Temperature: 25°C, Contact time: 24 h, 100rpm, The data are presented as mean of 3 experiments.

(4) リン酸の回収率について

水酸化ナトリウム水溶液を使用したリン酸の回収率を Fig. 4 に示す。その結果、水酸化ナトリウム濃度に比例して、回収率は増加した。1、10、100 および 1000mmol/L 水酸化ナトリウム水溶液による回収率は、それぞれ 63.3%、72.2%、91.0%および 94.0%となった。これらの結果より、水酸化ナトリウム水溶液を使用することにより、BE-PET30S に吸

着したリン酸を回収できることを明らかとした。

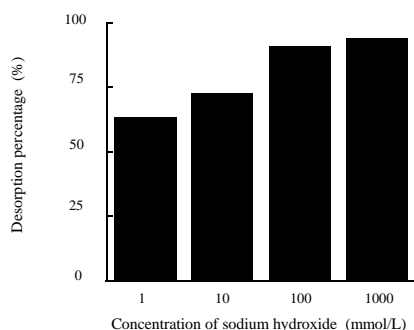


Fig. 4 Desorption percentage of phosphate ion from BE-PET30S

Initial concentration of phosphate: 50 mg/L, Sample volume: 50mL, Adsorbent: 0.05g, Temperature: 25°C, Contact time: 24 h, 100rpm, The data are presented as mean of 3 experiments.

(5) 繰り返し吸・脱着能について

BE-PET30S によるリン酸の繰り返し吸・脱着量の結果を Fig. 5 に示す。その結果、少なくとも 3 回の繰り返し使用が可能であることが分かった。また、吸着量は減少傾向を示し、1、2 および 3 回目のリン酸の脱着率は、それぞれ 21.3%、10.2% および 35.6% となった。

以上、これまで得られた結果は、先行研究で報告されておらずアルミニウム系化合物である BE がリン酸吸着に優れていることを明らかとし、結合剤で造粒可能であること、また、回収したリン酸の脱着が容易にできることを明らかとした。

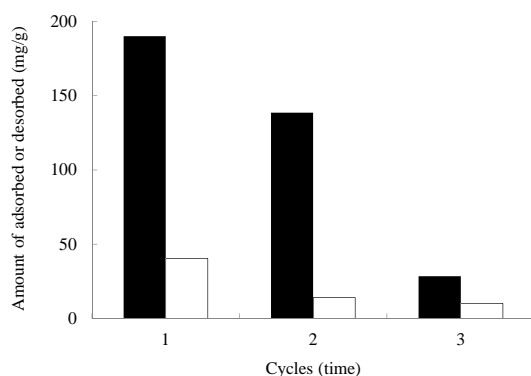


Fig. 5 Amount of phosphate adsorbed onto or desorbed from BE-PET30S

Initial concentration of phosphate: 1000 mg/L, Sample volume: 300 or 100 mL, Temperature: 25°C, Desorption solution: 1 mmol/L NaOH, Contact time: 24 h, 100rpm. : Adsorption, : Desorption, The data are presented as mean of 3 experiments.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Fumihiko Ogata, Ayaka Ueda, Naohito Kawasaki, Phosphate-ion-adsorption capability of granulated boehmite fabricated using organic binder (polyethylene terephthalate), Chemical

Pharmaceutical Bulletin, 査読有, Vol. 61, No. 10, 2013, 1030-1036

DOI: 10.1248/cpb.c13-00392

Fumihiko Ogata, Hisato Tominaga, Yuka Iwata, Ayaka Ueda, Yuko Tanaka, Naohito Kawasaki, Granulation of boehmite without a binder and its capacity for phosphate adsorption in aqueous solution, Journal of Water and Environmental Technology, 査読有, Vol. 11, No. 3, 2013, 225-234

Doi: 10.2965/jwet.2013.225

Fumihiko Ogata, Hisato Tominaga, Yuka Iwata, Ayaka Ueda, Yuko Tanaka, Naohito Kawasaki, Production of granulated boehmite by compression and its adsorption of phosphate in a single solution system, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 査読有, Vol. 10, 2012, 518-520

DOI: 10.1380/ejsnt.2012.518

〔学会発表〕(計 1 件)

緒方文彦、川崎直人、ポリエチレンテレフタレートを用いた新規造粒ベーマイトの創製およびそのリン酸吸着能、第 16 回日本水環境学会シンポジウム、平成 25 年 11 月 10 日、沖縄

〔その他〕

ホームページ

<http://www.phar.kindai.ac.jp/public/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

緒方 文彦 (OGATA, Fumihiko)

近畿大学・薬学部医療薬学科・助教

研究者番号: 10581754