

# 〈研究発表〉

## リン吸着剤の開発

鈴木 昭子<sup>1)</sup>, 河野 龍興<sup>2)</sup>, 仕入 英武<sup>3)</sup>, 足利 伸行<sup>3)</sup>, 山本 勝也<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>(株) 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: [akiko10.suzuki@toshiba.co.jp](mailto:akiko10.suzuki@toshiba.co.jp))

<sup>2)</sup>(株) 東芝 社会システム社 (〒105-8001 港区芝浦1-1-1, E-mail: [katsuya.yamamoto@toshiba.co.jp](mailto:katsuya.yamamoto@toshiba.co.jp))

<sup>3)</sup>(株) 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, E-mail: [hidetake.shiire@toshiba.co.jp](mailto:hidetake.shiire@toshiba.co.jp))

### 概要

下水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ていると同時に、枯渇が懸念される資源でもある。昨今、その輸入価格が高騰していることからその回収・再利用技術の開発・実用化が期待されている。当社では、下水処理場におけるリンの除去・回収システム構築を目指し、リン酸イオンに対して良好な吸着性能を持つ有機・無機複合型のリン吸着剤を新たに設計・合成した。本論文では、このリン吸着剤の持つ特性について、吸着速度、リン酸イオン選択性等の点から基礎評価を行った結果を示す。

キーワード: リン除去/回収(phosphorus removal and recovery)、吸着剤(adsorbent)、資源回収(resource recovery)、リサイクル(recycle)

### 1. 背景

リンはあらゆる生命現象に必須な元素として知られており、十分な確保が望まれる資源である。その一方で、リンは水域へ流出すると内湾や湖沼等の閉鎖性水域で富栄養化現象を引き起こすため、排水処理の視点からその除去方法が開発されている。また、主要産出国がリンの希少性を意識し輸出を規制する動きを見せ始めていることから、排水中からリンを除去後、更に回収・再利用する技術の開発が活発化している。しかし、回収したリンの形態に自由度がなく、下水からの不純物混入も懸念されることから、回収物が再利用された事例は少ない。また回収コストも課題となっており、国内においてリン資源を今後十分に確保するため、高純度、高付加価値なリンを回収・再生する技術開発が求められている。

このような背景の下で、当社では Fig.1 に示すプロ

セスを用いて排水中からリン酸イオンのみを吸着・脱離し、更に再生利用可能な吸着剤の開発を進めている。

### 2. 有機・無機複合リン吸着剤

リン酸イオンを選択的に捕捉する化合物として、カテコールが配位した 2,6-Bis(bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol を配位子とする複核亜鉛錯体が知られている<sup>1)</sup>。そこで本研究ではこの複核亜鉛錯体の原理を応用し、担持した金属イオン(M<sup>+</sup>)を吸着部位とするリン酸イオン吸着剤を開発し、吸着性能を評価した。多孔質担体を有機膜で被覆した有機・無機複合構造を持つこの吸着剤は、担体の持つ大きな比表面積を利用することができ、有機膜部位では有機化合物の構造を自由に設計することが可能である。

合成した吸着剤はシリカゲルを吸着担体とし、アミノ基を含む有機膜と金属イオンが錯形成した構造を有している。金属イオンはリン酸イオンを含む水溶液中

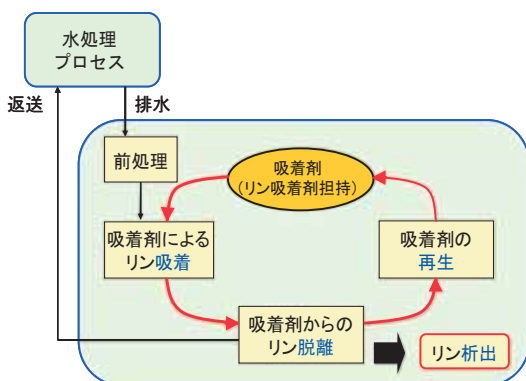


Fig.1: A schematic representation of the phosphate recycling process

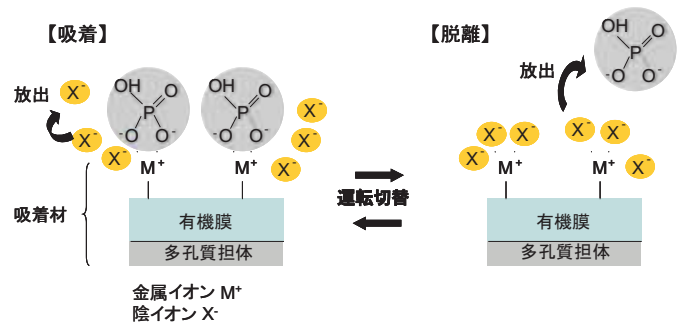


Fig.2: A schematic drawing of the regeneration cycle of phosphate adsorbent

で陰イオン(X)を放出し、リン酸イオンを吸着する。吸着後は、陰イオンが高濃度に存在する溶液下において、リン酸イオンを放出(脱離)する(Fig.2)。

### 3. 実験

#### 3.1 有機・無機複合リン吸着剤の合成

リン吸着剤の合成方法を Fig.3 に示す。シランカップリング剤を含むエタノールと水の混合溶媒中でシリカゲルを1時間攪拌した。得られた試料をろ過、純水洗浄および乾燥させた。その後、10 wt%塩化鉄を含む水溶液に、上記処理済の試料を加え、30分間攪拌した。これをろ過、純水洗浄後、乾燥した。得られた吸着剤の配位子、金属担持量は CHN 元素分析および ICP 発光分析により評価した。

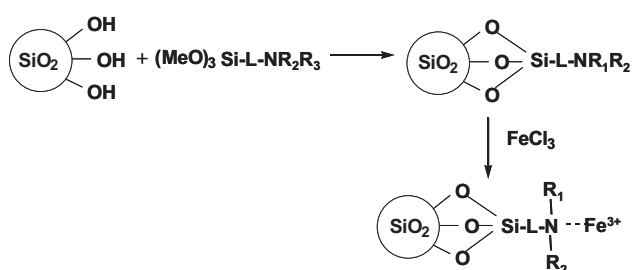


Fig.3: Synthetic route of phosphorus adsorbent

#### 3.2 模擬被処理水の調整と吸着脱離試験方法

リン酸水素二ナトリウムを用いて 20 ppm-P に調整したリン酸水溶液 50 ml を準備した。その他の陰イオンを含む水溶液の調整には、臭化カリウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウムを用いた。これらを用いて調整した被処理水(リン酸のみのもの、及びリン酸に加え、その他陰イオン(1種類)が同量混在するもの)にリン吸着剤 50 mg を加え、ロータリーミキサーで攪拌した(吸着処理)。吸着処理後の水溶液のリン濃度は、誘導結合プラズマ分光分析法により測定した。リン酸イオンの脱離液には 1N-NaCl 水溶液を 0.001N の塩酸水溶液で調整したものを 50 ml 遠沈管に準備した。吸着処理後、吸着剤をろ過し、脱離液に加え、30分間攪拌した(脱離処理)。再生には 0.001N の塩酸水溶液 50 ml を用い、脱離処理と同様に処理した。

## 4. 結果と考察

### 4.1 リン吸着速度

吸着剤のリン酸イオン吸着能を Fig.4 に示す。吸着剤はリン酸イオンを吸着し、攪拌開始 30 分で飽和吸着量に達することが明らかとなった。汎用のポリスチレン型イオン交換樹脂と比較すると、非常に速い吸着速度を有しており、多孔質体を担体に用いた特長も現れている。

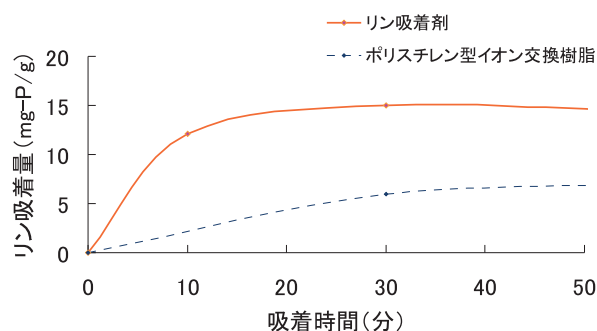


Fig.4: Adsorption curve on phosphorus, phosphorus adsorbent (—), polystyrene ion exchange resin (---), model solution contains 20 ppm-P (50 ml); each adsorbent : 0.050 g

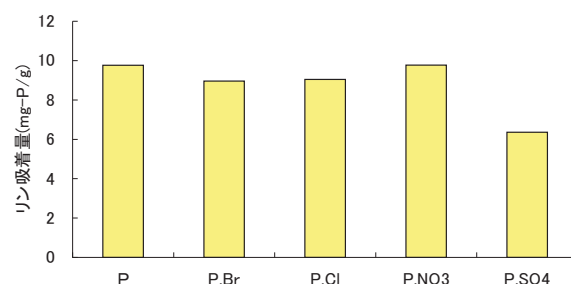


Fig.5: Evaluation of phosphorus acid adsorption under various anion existence, each model solution contains 20 ppm of the following anions : from left to right ; P, P+Br, P+Cl, P+NO<sub>3</sub>, and P+SO<sub>4</sub> (50 ml); phosphorus adsorbent : 0.050 g; stirring time : 30 min

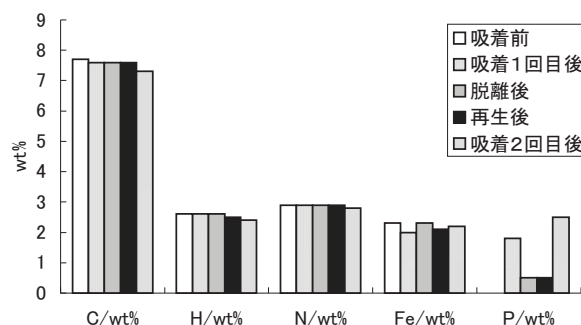


Fig.6: Elemental analysis result of phosphorus adsorbent at each treatment, adsorption process : model solution contains 40 ppm-P (50 ml); elimination process : 1N-NaCl, 0.001N-HCl solution (50 ml); reproduction process : 0.001N-HCl solution (50 ml); phosphorus adsorbent : 0.100 g; each stirring time : 30 min

## 4.2 イオン選択性

臭化物イオン、塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンがリン酸イオンと同量存在する条件下にて、リン吸着量を試験した結果、硫酸イオンの存在によりリン吸着量が減少することがわかった(Fig.5)。硫酸イオンはリン酸イオンと同じ価数であり、イオン径も同程度であることから、リン酸イオンと競合しやすい陰イオンである。しかし、中性条件下でリン酸イオンと同程度の濃度であれば、その影響は小さいことを確認している。

## 4.3 各処理工程での吸着部位溶出の有無

本吸着剤ではアミノシラン化合物を金属と担体との架橋部位として使用していることから、脱離・再生過程で水中に溶解することが懸念される。そこで、吸着・脱離・再生それぞれの工程にて元素分析を行った(Fig.6)。その結果、処理前と比較して脱離・再生後の数値がほぼ同じ値を示しており、懸念された溶出はないことが確認できた。また、吸着したリン酸イオンが脱離・再生後にも測定されていることから、リン酸イオンは脱離過程で完全には脱離されず、吸着材中に一部残留することがわかった。リン酸イオンの脱離効率向上が今後の課題である。

## 5. おわりに

金属イオンをリン吸着部位として持つ有機・無機複合リン吸着剤はリン酸イオンに対して良好な吸着性能を持つことを明らかにした。特に吸着速度の点では、市販のイオン交換樹脂に比べて非常に速く、多孔質を担体に用いた特長が得られた。リン酸イオン選択性については硫酸イオンの影響があるが、リンの回収対象である下水では硫酸イオン濃度がリン酸イオン濃度に対して低く、影響は小さいと考えられる。今後は最適な配位子構造、担体の検討を進め、繰り返し使用可能な吸着剤の開発を目指している。

## 参考文献

- 1) Min Su Han and Dong H. Kim: Naked-Eye Detection of Phosphate Ions in Water at Physiological pH: A Remarkably Selective and Easy-To-Assemble Colorimetric Phosphate-Sensing Probe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol.41, pp.3809-3811 (2002)
- 2) 鈴木昭子、河野龍興: リン酸イオン吸着剤の開発, *資源素材学会誌*, Vol.2, pp.149-150 (2009)