
排水処理用含水酸化鉄系無機陰イオン交換体の開発

Preparation of a new type of inorganic ion exchanger made of hydrous ferric oxide for waste water treatment

代表研究者 岡山理科大学理学部教授 重 富 康 正
Professor, Faculty of Science, Okayama University of Science
Yasumasa SHIGETOMI

協同研究者 岡山理科大学理学部教授 土 井 章
Professor, Faculty of Science, Okayama University of Science
Akira Doi

岡山理科大学理学部助手 小 嶋 健 博
Assistant, Faculty of Science, Okayama University of Science
Takehiro KOHMA

The contamination of an environment by toxic substances such as arsenate, fluoride and radium has become of serious problem in recent years, because it affects on the ecology of many plants and animals. In this experiment, the fundamental investigation for the development of efficient adsorbents to uptake such toxic substances was carried out for several hydrous metal oxide. As the results of the experiment, hydrous iron (III) oxide adsorbs phosphate ions such as orthophosphate, polyphosphate and metaphosphate ions, arsenate ion, fluoride, selenide and vanadate ion. Hydrous Tin (IV) oxide adsorbs fluoride and arsenate ions. Hydrous titanium (IV) oxide can adsorb uranium (VI) and radium (II) when it treated with sodium hydroxide or calcium hydroxide, while H-type one, treated with hydrochloric acid adsorbs arsenate or phosphate ions selectively. But it is not possible to employ these oxide by themselves because of their mechanical weakness. Therefore, composite adsorbents have been proposed to avoid their weakness. We were able to prepare efficient composite adsorbents such as combinations of hydrous iron (III) oxide and polyacrylamide, hydrous tin (IV) oxide and polyacrylamide, and hydrous titanium (IV) oxide and polyacrylamide. Especially a feasible studies were carried out on a composite adsorbent, made of iron (III) oxide, and the initial cost and the running cost for treating 64,000 t of waste water per day were calculated by designing a plant and approaching.

1. 研究目的

近年、瀬戸内海、東京湾、琵琶湖、諏訪湖、霞が浦などの閉鎖水域の富栄養化による環境汚染が問題となっている。その原因として、沿岸都市からの大量の生活排水、工場排出中のリン酸による富栄養化が挙げられている。

そこで、その除去法が検討されているが、いまだ成功を見るに至っていない。また、この他にも地熱開発に伴うヒ素、フッ素による環境汚染、

ウラン鉱山およびウラン精練工場廃水によるラジウム汚染なども将来大きな問題を引き起こすことが予想され、その除去法の早急な開発が望まれている。特にラジウム汚染はオーストリアで問題となり、住民による反対によって有望な新しいウラン鉱山が閉山されるという事態を引き起こしている。

このような情勢にかんがみ、本研究では種々の含水金属酸化物の吸着特性を調べるとともに問題

の金属イオン、陰イオンの吸着性の向上をめざしてその改質加工を行なった。その結果、含水酸化鉄、含水酸化チタン、含水酸化スズについてはある程度の成果をあげることができた。以下経過について報告する。

2. 研究経過と成果

2-1. 含水酸化鉄 (III) の吸着性

2-1-1. α , β , γ , δ -含水酸化鉄 (III) のリン酸吸着容量

α , β , γ , δ -含水酸化鉄 (III) を合成し、その含水酸化鉄 (III) に対するオルトリン酸の吸着容量を調べた。その値は Fig. 1 に示した。吸着容量は含水酸化鉄 (III) の種類によって異なり、 δ 型 > 無定形 > α 型 > γ 型 > β 型の順であることがわかった。これは文献にみられる β 型が陰イオン吸着性に最も優れているという報告とは異なった。

次にアルカリ水溶液でオルトリン酸を脱着し、再びオルトリン酸を吸着させたところ、 δ -含水酸化鉄 (III) は吸着容量が半減するのに対し、無定形のものでは再使用してもほとんど吸着容量に変化がなかった。しかし、吸着容量はこのような含水酸化鉄 (III) の一次構造のみならず、微細晶の集合状態などの二次構造にも関係することが推測された。すなわち、沈殿を水洗することなく乾燥させ粉碎した後、水洗したものは、沈殿を水洗し乾燥させ粉碎したものに比し、二次元的に多孔質構造をとると思われるが数倍大きなリン酸吸着容量を示した。

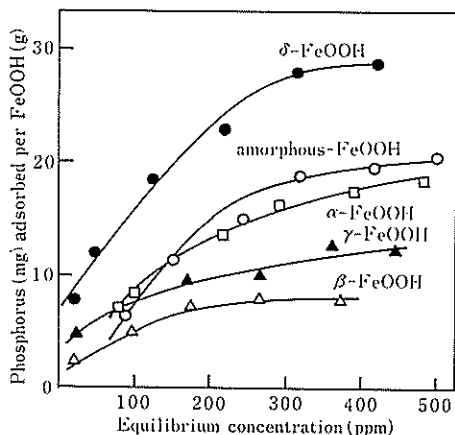


Fig. 1. Adsorption isotherms of phosphate ion on various hydrous ferric oxides at 25°C.

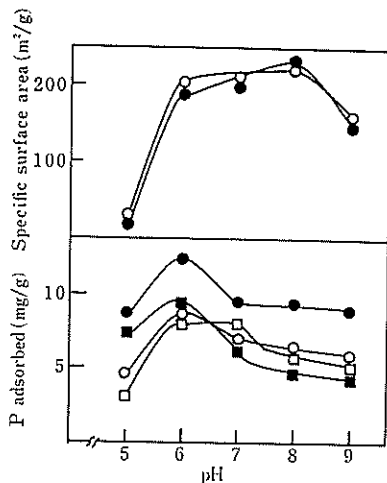


Fig. 2. Effect of pH on specific surface area and adsorption capacity when precipitates were prepared. 0.1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solution was used for preparing hydrous iron (III) oxide. (a) \circ , 0.2 M KOH; \square , 0.2 M NaOH: after washing (b) \bullet , 0.2 M KOH; \blacksquare , 0.2 M NaOH: without washing

量を示した。

2-1-2. 硝酸鉄 (III) より製造した含水酸化鉄 (III) のリン酸イオン吸着性

硝酸鉄 (III) (0.1 M) に水酸化カリウム水溶液 (0.2 M) を加え、中和すれば α -含水酸化鉄 (III) が生成することはすでに知られている。

そこで、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウム水溶液で中和して製造した含水酸化鉄 (III) の沈殿反応終了時の水溶液中の pH、水洗の有無、熱処理温度が吸着容量、比表面積に及ぼす影響について調べた。結果を Fig. 2 に示す。(a) は沈殿を十分に水洗し乾燥させて作った含水酸化鉄 (III) の吸着容量、比表面積、(b) は水洗することなく乾燥させ、その後十分水洗し、再び乾燥させて得られた含水酸化鉄 (III) の吸着容量、比表面積を示している。沈殿終了時の pH を 6 に調節すれば吸着容量の大きなものが得られる。(a) において、沈殿中の不純物は水洗によって取り除かれるため、アルカリの違いによる吸着容量の差はあまり見られない。これに対し水洗しないで乾燥させた (b) は、アルカリが違えばかなり吸着容量に差が生じる。また、水酸化ナトリウムを用いて

作った含水酸化鉄 (III) の比表面積は、同じ条件で製造しても 200~350 m²/g の間で大きくばらつき、一定のものを製造することは困難であった。これに対し水酸化カリウムを使用した場合は、pH 8 で最も大きな比表面積を持つものが得られた。しかも (a), (b) とともに大きな差はみられなかった。次に硝酸鉄 (III) の濃度および水酸化カリウムの濃度が吸着容量、比表面積にどのような影響を及ぼすかについて調べた。Fig. 3 は吸着容量、比表面積の測定結果を示す。中和に使用する水酸化カリウムの濃度より鉄 (III) 塩の濃度が得られた含水酸化鉄 (III) のリン酸吸着容量に大きな影響を与えるように思われる。水酸化カリウムの濃度が低い時、原料の鉄 (III) 塩の濃度の上昇とともに吸着容量は上昇するが、濃度が高すぎると得られた含水酸化鉄 (III) のリン酸吸着容量は低下し、ある点でピークを示す。たとえば、水酸化カリウム溶液の濃度が 0.2~0.4 M では、鉄 (III) 塩濃度が 0.2 M の時、含水酸化鉄 (III) の吸着容量は 17.2 mg/g となり、ピークを示した。また、同時に比表面積も測定したが吸着容量との関係は見いだせなかった。Fig. 4 には、硝酸鉄

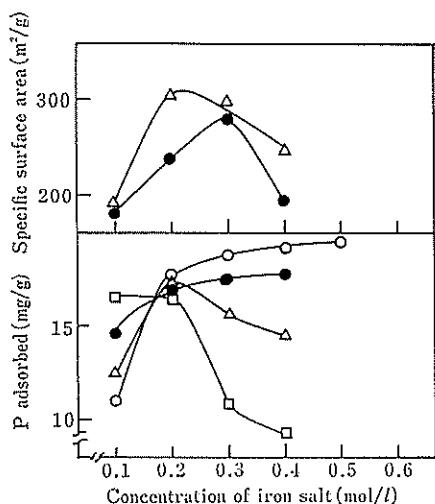


Fig. 3. Effect of concentration of iron salt and KOH on specific surface area and adsorption capacity. Precipitates were dried without washing.
○, 0.8 M KOH; ●, 0.6 M KOH; △, 0.4 M KOH; □, 0.2 M KOH

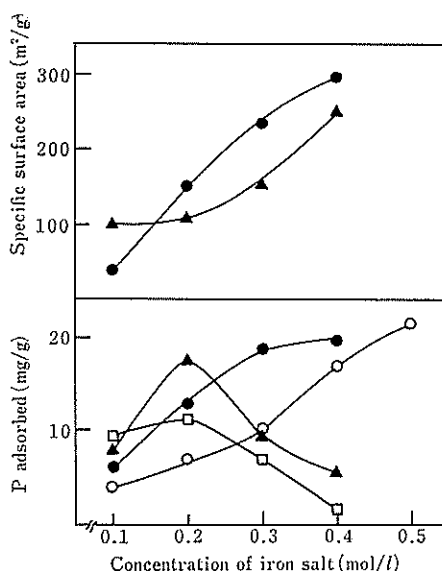


Fig. 4. Effect of concentration of iron salt and KOH, on specific surface area and adsorption capacity. Precipitates were dried after washed.
●, 0.8 M KOH; ○, 0.6 M KOH; ▲, 0.4 M KOH; □, 0.2 M KOH

(III) および水酸化カリウム水溶液の濃度を変えて作った沈殿を十分に水洗した後、乾燥させて製造した含水酸化鉄 (III) のリン酸吸着容量と比表面積を示した。吸着容量は水洗せずに作った含水酸化鉄 (III) の場合とほぼ同じ傾向を示した。これに対し比表面積は、水洗せずに作った含水酸化鉄 (III) はある点でピークを示すのに対し、水洗したものは高い濃度の鉄塩を用いて作った含水酸化鉄 (III) ほど、大きな比表面積を示し差がみられた。しかし、このような問題について不明な点が多い。

2-1-3. 中和剤に使用したアルカリの種類がリン酸、ヒ酸の吸着容量に及ぼす影響

どんなアルカリを中和剤に使用するかで、吸着容量が大きく変化することが知られている。そこで、どの程度差が生じるかを知る目的で次の実験を行なった。0.5 M 硝酸鉄 (III) 溶液に 1 M アンモニア水または水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム溶液をゆっくり滴下し、反応終了時の pH を 6 に調節し沈殿を作る。生成した沈殿を所定の方法で処理して含水酸化鉄 (III)

Table 1. Adsorption capacity of phosphate or arsenate on the adsorbent which are prepared with various alkali precipitants.

	Precipitant (1 M)	Adsorption capacity (mg/g)		Adsorption capacity (mg/g), standing for 7 day	
		Without washing	After washing	Without washing	After washing
PO ₄ ³⁻	NH ₃	21.23	17.37	22.98	18.07
	KOH	19.47	11.98	21.93	17.37
	NaOH	15.09	9.30	20.88	15.97
	LiOH	12.28	8.60	14.74	12.28
AsO ₄ ³⁻	NH ₃	39.79	26.02	41.33	30.10
	KOH	38.77	36.25	40.82	39.28
	NaOH	26.53	23.47	38.79	35.71
	LiOH	23.98	17.35	29.59	24.49

0.5 mol/l Fe(NO₃)₃ solution was used for preparing hydrous iron (III) oxide.
pH: 6, Drying temperature: 80°C, Particles: 100-200 mesh

を製造する。その吸着容量を Table 1 に示す。Table 1 から、中和剤に使用するアルカリの種類が吸着容量に影響することがわかる。アンモニアで製造した含水酸化鉄 (III) のリン酸、ヒ酸吸着容量がいちばん大きい。これに対し、他のアルカリで製造した含水酸化鉄 (III) の吸着容量は、水酸化カリウム > 水酸化ナトリウム > 水酸化リチウムの順に吸着容量の上昇がみられる。この理由として、アルカリによる表面の汚染、結晶化を含めた含水酸化鉄 (III) の構造の変化などが考えられる。もし、表面の汚染が吸着容量に関係するとなれば、水洗によって洗浄されやすいのは水和イオン半径の大きいリチウムイオンと思える。逆に、洗浄されにくいのはアンモニウムイオンと思われる。しかし、実験の結果は明らかに、水酸化リチウムを用いて製造した含水酸化鉄 (III) の方が、アンモニアを用いて製造した含水酸化鉄 (III) に比べて吸着容量は小さい。このことから、アルカリの種類による吸着容量の差は、含水酸化鉄 (III) 表面の汚染のみではなく、他の要因も関係しているように思える。

さらに、沈殿の熟成が吸着容量に及ぼす影響について検討した。

アルカリで中和して得た沈殿を濾過することなく、母液とともに7日間放置した。沈殿を濾過し乾燥して得た含水酸化鉄 (III) の吸着容量は、沈殿を熟成せず濾過し乾燥して得た含水酸化鉄 (III) の吸着容量に比べて大きな値を示した。一

般に、熟成すれば沈殿粒子は大きくなり結晶化が進むといわれている。また、熟成の吸着容量に及ぼす効果はアンモニアでは小さく、水酸化リチウムを使用した場合大きい。アンモニアで含水酸化鉄 (III) を製造した場合、溶液中に存在する水酸イオンの濃度は薄く、10⁻² M 程度であるので、沈殿反応はゆっくりと進み熟成と同じ効果が現れると思われる。これに対し他のアルカリで作った場合、水酸イオン濃度はアンモニアの場合の約50倍で、反応は急速に進行し微細な沈殿が生じられると思われる。このことから熟成などによる沈殿の結晶化は、リン酸の吸着容量の増加に関係していることが推察される。

さらに、沈殿の熟成温度が製造した含水酸化鉄 (III) の吸着容量に及ぼす影響についても調べた。その結果、高い温度で熟成した方がやや大きな吸着容量を示したが、ほとんど差はない。

2-1-4. 鉄 (III) 塩の種類がリン酸の吸着容量に及ぼす影響

鉄 (III) 塩の種類が吸着容量にどのように影響するかを調べた。すなわち、0.3 M 硫酸鉄 (III)、塩化鉄 (III)、硝酸鉄 (III) 各鉄塩溶液に濃アンモニア水を加え、反応終了時の pH を6に調節した。得られた沈殿を濾過し、水洗することなく40~160°C の温度で乾燥させ吸着容量を求めた。結果を Fig. 5 に示す。鉄 (III) 塩の種類が変れば吸着容量も変化した。特に硫酸鉄 (III) から製造した含水酸化鉄 (III) は他に比べて高い吸着容

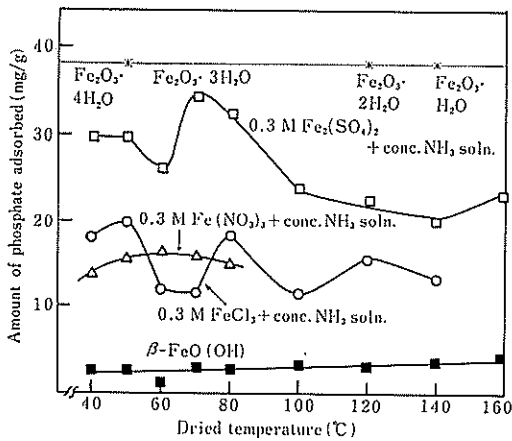


Fig. 5. Effect of dried temperature on the adsorption amount of phosphate.

量を示した。また、乾燥温度を変えると吸着容量は大きく変化し、その影響は各鉄(III)塩によって異なった。塩化鉄(III)から得た含水酸化鉄(III)の吸着容量と処理温度との関係を示す曲線は、50、80、120°Cに極大値をもつ曲線となった。

また、塩化鉄(III)、硫酸鉄(III)から製造した含水酸化鉄(III)の組成分析($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ とし x を決定)を行なった。その結果 x が整数の位置は吸着容量の極小値にほぼ一致することが判明した。これは $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ において x が整数の時、比較的規則的な構造をしているものと思える。 x が端数を示すときは構造が乱れ破断面を生じ、そのため比表面積が増し吸着容量が高くなるものと思える。

2-1-5. 乾燥時に共存する硫酸イオンが吸着容量に及ぼす影響

吸着容量の高い含水酸化鉄(III)が得られた硫酸塩の場合に着目した。硫酸イオンが沈殿生成時に共存すれば吸着容量が上昇するか、沈殿反応終了時に共存すれば吸着容量が上昇するかを調べた。

まず、0.5 M 硝酸鉄(III)溶液に1 M アンモニア水を滴下し、反応終了時のpHを6に調節した。生成した沈殿を水洗せず、0.1~1.5 M の硫酸アンモニウム溶液に加えよく混合した。その後、80°Cで乾燥させた。結果をFig. 6に

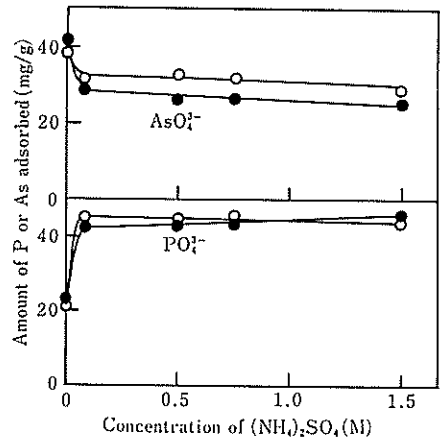


Fig. 6. Effect of concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in mother liquor hydrous iron (III) oxide on the adsorption amount of As(V) and P(V). Hydrous iron (III) oxide was added into the $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solutions without washing.

-○- Without aging, -●- after aging for a week

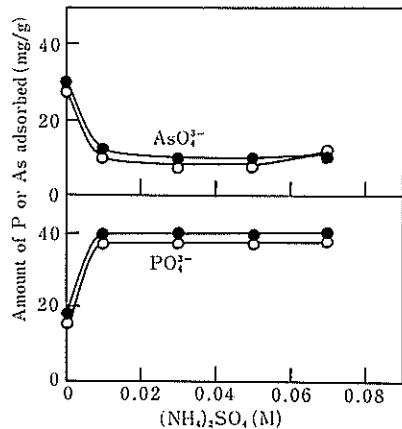


Fig. 7. Effect of concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in mother liquor of hydrous iron (III) oxide on the adsorption amount of As(V) and P(V). Hydrous iron (III) oxide was added into the $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solutions after washed.

-○- without aging, -●- after aging for a week

示す。また同様に、アンモニアを用いて得られた沈殿を十分水洗した後、0.01~0.07 M 硫酸アンモニウム溶液に加えよく混合した後、同様の操作の後吸着容量を測定した。結果をFig. 7に示す。Fig. 6およびFig. 7から、0.01 M とい

う薄い硫酸アンモニウム溶液で処理しても、未処理に比べるとリン酸吸着容量は2倍以上の増加を示した。これに対し、ヒ酸の吸着容量は半減した。しかし、熟成による影響はほとんど見られない。このことから、乾燥時に硫酸イオンが存在すればリン酸イオンの吸着容量が大きくなることがわかる。

α , β , γ -含水酸化鉄 (III) についても同様な実験を行なった。すなわち、 α , β , γ -含水酸化鉄 (III) 沈殿を 0.5 M 硫酸アンモニウム溶液に加え、しばらくかくはんした後、滷過し熱処理を行なった。別に硫酸アンモニウム溶液に加えることなく熱処理したものと吸着容量の比較を行なった。結果を Table 2 に示す。 α , β , γ とも吸着容量が倍増していることがわかる。

硫酸アンモニウム共存下での熟成が、生成した含水酸化鉄 (III) のリン酸吸着容量にどう影響するか検討した。

すなわち、0.5 M 硝酸鉄 (III) 溶液と 1 M アンモニア水で作った水酸化鉄 (III) 沈殿を水洗せずに 80°C で乾燥させた試料と、沈殿を 1.5 M 硫酸アンモニウム溶液の中に入れ時間を変えて熟

Table 2. Effect of the treatment with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ on the adsorption capacity.

		Amount of adsorbed (mg/g)	
α -FeOOH	A	A	21.0
	A	B	47.0
	B	A	17.0
	B	B	38.0
β -FeOOH	A	A	1.23
	A	B	3.29
	B	A	0.98
	B	B	3.48
γ -FeOOH	A	A	9.63
	A	B	11.1
	B	A	5.53
	B	B	7.99

AA: Without washing precipitate was dried.
 AB: Precipitate without washing was mixed with the 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution. Then the precipitate was dried. BA: After precipitate was washed, it was dried. BB: After precipitate was washed, it was mixed with the 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution. Then it was dried.

成させた後乾燥させた試料について窒素吸着を行なった。硫酸アンモニウム溶液中で熟成を行なわない試料の比表面積は 288 m^2/g , 硫酸アンモニウム溶液中で数時間熟成した試料の比表面積は 214 m^2/g , 硫酸アンモニウム溶液中で1週間熟成した試料の比表面積は 162 m^2/g となった。このことから、硫酸アンモニウム共存下で熟成すれば比表面積が減少することがわかった。しかし、リン酸吸着容量は、逆に硫酸アンモニウム共存下で熟成すれば 19 mg/g から 45 mg/g に約2倍増加している。以上から含水酸化鉄 (III) のリン酸吸着容量は、その比表面積と直接関係していないことがわかる。

また、細孔径分布を Fig. 8 に示す。硫酸アンモニウム共存下で熟成しない試料では 3~10Å

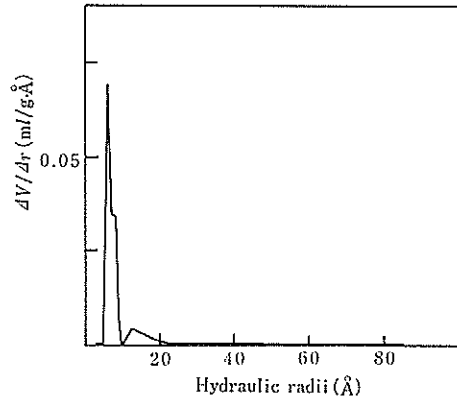


Fig. 8-1. Pore volume distribution of hydrous iron (III) oxide. Sample was prepared by drying at 80°C.

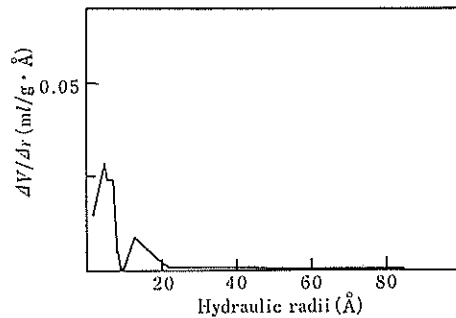


Fig. 8-2. Pore volume distribution of hydrous iron (III) oxide. Sample was prepared by drying at 80°C in the existence of ammonium sulfate.

の細孔が多く、10~20Å の細孔が少ないのに対し、硫酸アンモニウム共存下で熟成した試料では3~10Å の細孔はつぶれ、10~20Å の細孔が増加している。このことと比表面積の減少からも硫酸アンモニウム共存下での熟成は、含水酸化鉄(III)を結晶化させることを示しているように思える。

2-1-6. 乾燥温度が比表面積に及ぼす影響

含水酸化鉄(III)の乾燥温度を変えるとリン酸吸着容量も変わることがわかった。そこで、乾燥温度を変えて製造した含水酸化鉄(III)への窒素吸着を行ない、リン酸吸着容量と比表面積との関係を調べた。

試料は、0.3 M 硫酸鉄(III)と濃アンモニア水で作った水酸化鉄(III)沈殿を水洗することなく、70°Cと120°Cで乾燥させ100~200メッシュにそろえ、再び自然乾燥させて作った。70°Cで乾燥させた試料の比表面積は249 m²/g、120°Cで乾燥させた試料の比表面積は110 m²/gに減少した。リン酸吸着容量もこれに対応して70°Cで乾燥させたものでは36 mg/gであるのに対し、120°Cで乾燥させたものでは19 mg/gに減少した。以上のことから、同じ製法ではリン酸吸着容量と比表面積とが直接的関係があることがわかる。乾燥温度の上昇によってリン酸吸着容量が減少するのは、温度の上昇に伴い含水酸化鉄(III)中の構造水が消失し、交換可能な水酸基が減少するためと思われる。

2-1-7. ポリアクリルアミドによる固形化

脚注にポリアクリルアミドの構造を示す。このような樹脂を合成する原料としてTable 3のような4とおりの組合せが考えられる。(1)ではホルマリンの割合によって橋かけ度が異なったもの

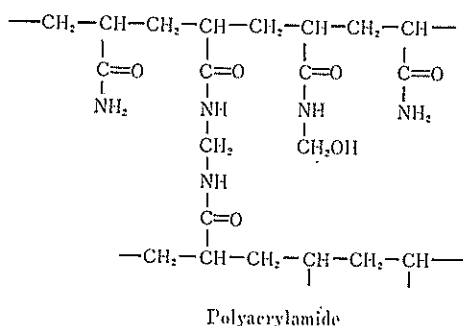


Table 3. Raw materials for preparing polyacrylamide

$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2+\text{HCHO}$	(1)
$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2+\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{OH}$	(2)
$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2+\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{NHC(=O)CH=CH}_2$	(3)
$\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{OH}+\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{NHC(=O)CH=CH}_2$	(4)

が得られるが、同時に樹脂中の遊離のアミド基をいろいろな割合でメチロール化した樹脂が得られることが予想される。(2)、(3)では、これらに対し遊離のアミド基を多量に持つもののみが得られるものと思われる。(4)ではすべてメチロール化されたアミド基を持つものが得られる。種々の方法で作った複合吸着剤のリン酸吸着容量をTable 4に示す。(1)~(4)の吸着剤は2 M 硫酸鉄(III)溶液を50°Cでポリアクリルアミドで固める。この固形物を1 M 水酸化ナトリウム溶液中でかくはんしながら50~100メッシュに粉砕し、含水酸化鉄(III)を作った吸着剤である。(5)~(8)の吸着剤は2 M 鉄(III)塩溶液にアクリルアミド、ホルマリンを加え、濃アンモニア水または5 M 水酸化ナトリウム溶液を加え、含水酸化鉄(III)を沈殿させると同時にこの際発生する反応熱でアクリルアミドの重合を進行、固化させて作った吸着剤である。(9)~(25)の吸着剤は含水酸化鉄(III)スラリー120 g(鉄として8 g含有)にアクリルアミド、ホルマリンを加えて作った吸着剤である。また、(26)~(36)の吸着剤はアクリルアミドと*N*-メチロールアクリルアミドで、(37)~(40)は*N*-メチロールアクリルアミドと*N,N'*-メチレンビスアクリルアミドで固めて作った吸着剤である。これら吸着剤を検討した結果、次のことがわかった。1) 原料鉄(III)塩としては硫酸鉄(III)より塩化鉄(III)が良い。2) 中和剤は水酸化ナトリウムよりアンモニアのほうが良い。3) ホルマリンで固めたものは膨潤しにくく、アルカリなどにも強い。4) アクリルアミドと*N*-メチロールアクリルアミドを原料とすれば製法は簡単であるがよく膨潤し、単位容量当たりの吸着容量の低い吸着剤が得られる。5) *N,N'*-メチレンビスアクリルアミドと*N*-メチロールアクリルアミドで作

Table 4. The adsorption capacity of phosphate ion on various adsorbents

Number of adsorbents	Fe-salt	Precipitant	Aging time (day)	Acrylamide (g)	Cross-linking agents (cm ³ ** or g***)	Adsorbed (mg/g)
1	Fe ₂ (SO ₄) ₃	NaOH	—	14	7	4.7
2*			—	14	7	8.3
3		NH ₃	—	14	7	6.3
4*			—	14	7	10.0
5	Fe ₂ (SO ₄) ₃	NH ₃	1	14	7	5.2
6*			1	14	7	9.3
7	FeCl ₃	NH ₃	1	14	7	6.4
8*			1	14	7	12.0
9	FeCl ₃	NH ₃	1	14	7	20.0
10			1	14	14	21.6
11			1	14	21	30.1
12			1	14	28	33.1
13			0	14	28	28.3
14			1	14	28	33.1
15			2	14	28	32.0
16			7	14	28	28.6
17			1	5	10	40.2
18			1	10	20	35.2
19			1	15	30	33.3
20			1	20	40	22.1
21	FeCl ₃	NH ₃	1	14	10	22.5
22			1	14	5	28.2
23			1	14	2	30.5
24			1	14	1	38.8
25			1	5	3.6	24.2
26			1	5	1.8	19.5
27			1	5	0.72	16.3
28			1	5	0.36	17.1
29			1	2	1.4	7.5
30			1	2	0.28	4.8
31			1	2	0.2	1.6
32	FeCl ₃	NH ₃	1	8	0.2	18.0
33			1	8	0.4	16.5
34			1	8	0.8	18.3
35			1	10	0.2	18.5
36			1	10	0.4	16.0
37			1	10	0.8	17.0
38			1	12	0.2	14.0
39			1	12	0.4	17.4
40			1	12	0.8	17.5

* Treated at 90°C, for 3 hrs.

** 1-20, adsorbents were prepared with acrylamide and 35% formalin as a cross-linking agent. (cm³)

*** 21-31, adsorbents were prepared with acrylamide and *N*-methylolacrylamide as a cross-linking agent. (g)

*** 32-40, adsorbents were prepared with *N*-methylolacrylamide and *N,N'*-methylenebisacrylamide as a cross-linking agent. (g)

ったものは、吸着容量は低いが耐薬品性は優れている。(1), (2)については理由を検討中である。(3)についてはホルマリンによって遊離のアミド基がメチロール化されるため、加水分解しにくく、したがって膨潤しないものと思える。このことは(5)とも関係している。これに対し、アクリルアミドと *N*-メチロールアクリルアミドで作った吸着剤は、アミド基を持つためこれが加水分解しアクリル酸となり、脱着液である水酸化ナトリウム溶液で処理するとアクリル酸ナトリウムとなるため膨潤が起こるものと思える。また、ホルマリンを使用した場合、比較的良質のものが得られるが、ホルマリンが揮散し高い温度で処理すると樹脂化が起こらない。50°C で反応させればベークライト状の吸着剤が得られるが、乾燥焼結に時間がかかる。*N*, *N'* と *N*-メチロールアクリルアミドで作ったものは、石のように硬く条件によってはスポンジ状に作ることも可能で、今後改良の余地があると思える。

2-1-8. 他のイオンに対する吸着容量

(17) の吸着剤を用いてオルトリン酸以外のリン酸、および他の陰イオンを吸着させた場合の吸着容量を Table 5 に示す。ポリリン酸もよく吸着する。洗剤中のリン酸の主成分はトリポリリン酸であるが、鉄 (III), アルミニウム (III), カルシウム (II) などはポリリン酸とは水溶性の錯体を作るため、長時間放置し、オルトリン酸に分解し凝沈させなければ除去できないのに対して、含水酸化鉄 (III) はポリリン酸もよく吸着するのが特徴的である。また、リン酸以外にもヒ酸、フッ素イオンなどはよく吸着されることがわかる。

Table 5. The adsorption capacity of diverse anions on our efficient adsorbent

Anion	Adpt. capacity of adsorbent for anions (mg/g)	Initial concn. of anion (mol/l)
AsO ₄ ³⁻	43 (as As)	2.67 × 10 ⁻³
AsO ₃ ³⁻	46 (as As)	2.67 × 10 ⁻³
P ₃ O ₁₀ ⁵⁻	26 (as P)	6.46 × 10 ⁻³
F ⁻	24	2.10 × 10 ⁻³
MoO ₄ ²⁻	12 (as Mo)	4.17 × 10 ⁻³

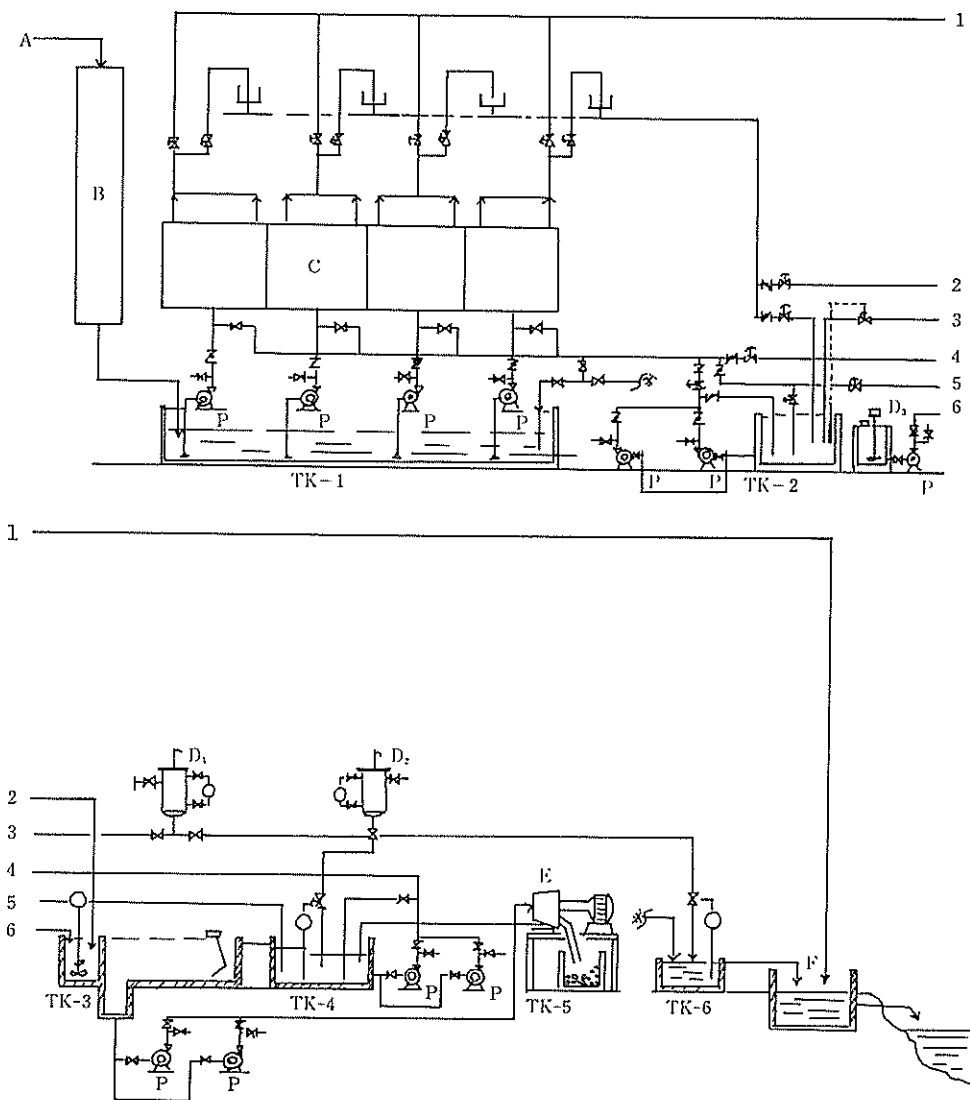
The experiments were carried out at pH 4.

2-1-9. 児島湖流域下水道処理施設に本吸着剤を利用するためのフィジビリティスタディー

本吸着剤を利用した吸着法と従来いわれている凝集沈殿法による脱リンについて、児島湖下水(6万 t/day) の処理装置を設計しランニングコストなどを比較検討した。吸着法の場合のフローシートを Fig. 9 に示す。活性炭吸着塔を通した水をリン吸着塔下部の水槽にため、pH を 4~5 に調節し上昇法でリン吸着塔に送る。この水を塩素混和槽に移し排水する。また、リン吸着塔がリンで飽和した時は、脱着液槽より脱着液 (0.5 M NaOH) を流しこの液を小型の凝集沈殿槽に移し、水酸化カルシウムを加えリン酸カルシウムとして沈殿させる。この沈殿は遠心分離器により水分と分離させる。このような操作を繰り返し行なうことにより脱リンする。資料 1 に凝集沈殿法、吸着法に使用する機器一覧を示す。また、このフローシートに示す施設の新設費、凝集沈殿法による設備の新設費ランニングコストを資料 2 に示す。資料から明らかのように、凝集沈殿法に比し現時点ではランニングコストが高く、改善の必要があることが判明した。ランニングコストの面で凝集法に優れるためには少なくとも次の点で目標が達成されなければならない。(1) 5.8 < pH < 8.6 で 35 mg/g 以上の吸着容量 (平衡濃度 5 ppm), (2) 機械的強度大 (a) 耐用年数 1 年以上 (b) 再生回数 45 回以上, (3) 吸着剤コスト 1000 円/kg 以下, (4) 粒度 30 ムッシュ以上であること。

そこでさらに、吸着性に富んだ含水酸化鉄 (III) と磁性酸化鉄とをブレンドし微細粉末とし、これを下水に投入し脱リンし沈殿をマグネティックフィルターで捕集する方法について検討した。これは、凝集沈殿法が薬剤の注入条件によって沈殿の形態が異なり、沈殿の捕集条件の設定が困難なのに対し、あらかじめ、一定の形態を持った捕集容易な沈殿 (固体試薬) を投入し、これをリン酸と反応させマグネット で捕集しようとするものである。この場合の設計条件としては次の値が基礎となった。

- 1) 水中での沈降速度 25 mm/s



* A: Waste water (contained P), B: Adsorption tower of Active carbon
 C: Adsorption tower for phosphate, D₁: Tank of HCl
 D₂: Tank of NaOH, D₃: Dissoluted tank of agglutinant
 E: Centrifugal Separator, F: Mixingtank with chlorine
 P: Pump
 TK-1: Tank of waste water, TK-2: Neutralizer tank

TK-3: Precipitation tank for agglomeration, TK-4: Tank of Eluting agent
 TK-5: Tank of sludge, TK-6: Neutralization tank of washing water

Fig. 9. The flow sheet of the removal of phosphate ion with columns

2) 許容限界最少沈降速度 15 mm/s: 放流下水中からの吸着剤分離は沈降法によるため、上記 15 mm/s 以下の沈降速度の粒子は同伴放流され汚染源となる。したがって

この値は本プロセス成立上の必須条件である。

3) 吸着塔での吸着性能
 吸着剤の吸着容量 12 mg/g, 吸着剤帯留

時間 2 hr, 下水滞留時間 20 分

4) 吸着剤分離時の含水率 50 wt%

上記の接触時間で所定の吸着 (下水中リン
5 ppm→0.2 ppm) が可能なものとする。

5) 吸着剤処理時間

再生時間 (NaOH 溶液) 20 分, 洗浄時間

資料 1.

凝 集 沈 殿 法				
名 称	数 量	主 要 仕 様	主 要 部 材 質	備 考
急速かくはん槽	2	4700 □×4500 H	鉄筋コンクリート	
緩速かくはん槽	8	4200 W×10000 L×4500 H	鉄筋コンクリート	
凝集沈殿槽	3	6500 W×45000 L×4500 H	鉄筋コンクリート	傾斜板設置
汚泥かき取り機	3	5500 W×3200 L×0.75 kW	SS 41	(2000×1000×837)
急速かくはん機	2	翼径 1.2 m 90 rpm 7.5 kW	SS 41	を 72 ブロック
緩速かくはん機	8	3500φ×1000 L×1.5 kW	SS 41+木製	
凝集剤溶解機	3	3.7 kW	SUS 304	
凝集剤溶解タンク	3	3200φ×3200 H	FRP	
凝集剤ポンプ	4	320 l/min×10 mAg×0.75 kW	接液部 PVC	

吸 着 法				
名 称	数 量	主 要 仕 様	主 要 部 材 質	備 考
吸 着 塔	4	8000φ×2500 H	SS 41+ゴムライニング	内部 Mesh:
処 理 水 貯 槽	1	12000 W×14300 L×3700 H	鉄筋コンクリート	ハステロイ
か く は ん 槽	1	4500 W×4500 L×3700 H	鉄筋コンクリート	
凝 集 沈 殿 槽	1	4500 W×14300 L×3700 H	鉄筋コンクリート	
脱 着 液 槽	1	7000 W×10000 L×3700 H	鉄筋コンクリート	
中 和 液 槽	1	7000 W×10000 L×3700 H	鉄筋コンクリート +ゴムライニング	
洗 浄 水 中 和 槽	1	2100 W×10000 L×3700 H	鉄筋コンクリート	
カセイソーダ貯槽	1	1500φ×2000 H	SS 41	
塩 酸 貯 槽	1	1500φ×2000 H	SS 41+ゴムライニング	
吸 着 塔 ポンプ	2	45 m ³ /min×20 mAg×300 kW	FC	
脱 着 液 ポンプ	2	2.1 m ³ /min×20 mAg×18.5 kW	FC	
中 和 液 ポンプ	2	2.1 m ³ /min×20 mAg×30 kW	FC+ゴムライニング	
スラッジ採取ポンプ	2	25 l/min×10 mAg×0.1 kW	接液部 SUS 304	
遠 心 分 離 器	1	25 l/min×5.5 kW	接液部 SUS 304	
汚 泥 か き 取 り 機	1	4500 W×3200 H×0.75 kW	SS 41	
か く は ん 機	1	1.2 m×90 rpm×7.5 kW	SS 41	
凝集剤溶解タンク	1	1500φ×2000 H	FRP	
凝集剤ポンプ	1	300 l/hr×10 mAg×0.75 kW	接液部 SUS 304	

資料 2. 設備費 児島湖流域下水道に対する試設計
設備におけるもの

	イニシャルコスト (単位: 100 万円)	
	凝集沈殿法	吸 着 法
土 建	175	90
機 器	114	211
配 管	22	25
計 装	17	22
電 気	12	9
その他	10	7
(吸着剤)		150
	350	514

ランニングコスト (単位: 円/day)

	凝集沈殿法		吸着法
	電 力	凝 集 剤	スラッジ処理
電 力	6,900	38,400	
凝 集 剤	294,100	23,200	
スラッジ処理	81,600	—	
NaOH	—	14,100	
HCl	—	9,200	
吸 着 剤	—	411,000	
合 計	382,600 円/day	540,900 円/day	(処理水量 64,000 m ³ /day)
処理水 1m ³ 当たり Cost	6.0 円/m ³	8.5 円/m ³	

(清水溶液) 20 分, 中和時間 (HCl 溶液) 20 分

かくはん槽中での運転の帯留時間を示す。

- 6) 沈殿槽での吸着剤分離条件
吸着剤沈降速度 U_{min} (mm/s) は 2 項に準ず $U_{min} > 15$ mm/s
- 7) 吸着剤の磁性被吸引力
水中での磁力による被吸引能力は, 一般の鉄粉並みに十分有するものとする。特に 100~200 メッシュの小粉に対して 100% 吸引分離可能なものとする。
- 8) 吸着剤の機械的強度
許容限界最小沈降速度を保つためにも吸着剤は取り扱い中, 特にポンプ内あるいは磁選機において破碎されて小粒とならないように最小の強度を有すること。

また, 吸着剤の諸特性の内ランニングコストに影響する項目は次のとおりである。

- 1) 吸着剤コスト 100 円/kg
- 2) 吸着容量および吸着時間 12 mg/g, 2 時間
- 3) 吸着剤損失
①吸着剤必要量の 5 wt%/H が損失, または交換のため消費されるものとする。
54 kg/H
②補給量の内 10 w% は, 事前の洗浄工程でロスになるものとする。
6 kg/H
計 60 kg/H
- 4) 再生剤と濃度 NaOH 溶液 0.5 M/l
- 5) 中和剤と濃度 HCl 溶液 pH=3 の液
- 6) スラッジ発生量 60 kg/H
吸着剤損失部に相当する量をスラッジとして処理するものとする。
- 7) リンを含むスラッジの処理
凝沈により, NaOH 溶液より分離されたリンは, 肥料として利用可能なものに加工できるものとし, ケーキ処理コストは 0 とする ($P=12.8$ kg/H)

このような表を基本として, 下水 1 m³ を処理するためのランニングコストを計算した結果,

6.22 円/m² となり, 凝沈法にほぼ見合う値が得られた。

2-2. 含水酸化チタン (IV) 系複合吸着剤

含水酸化チタン (IV) はウラン (VI) を選択的に吸着することで知られているが, 他のイオンの吸着挙動についてはあまり知られていない。そこ

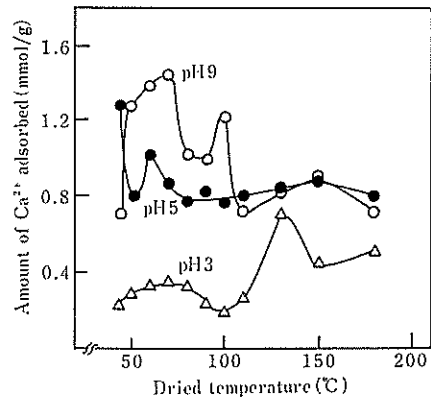


Fig. 10. Effect of dried temperature on the adsorption amount of calcium ion.

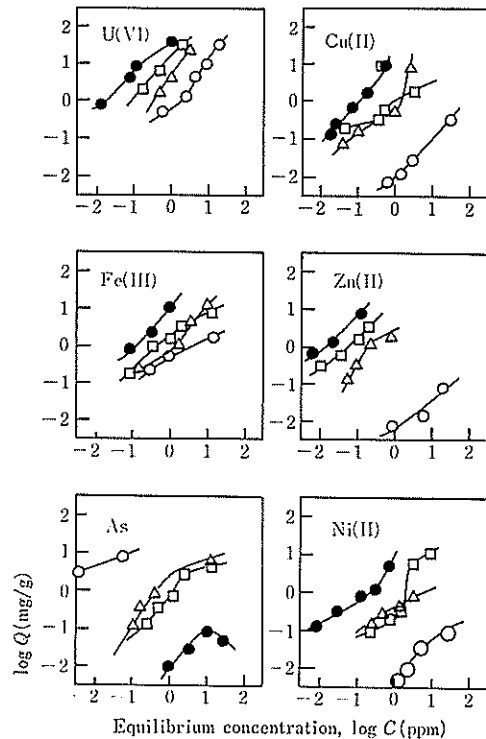


Fig. 11. Adsorption isotherms.

○—, H form; ●—, Na form; △—, Ca form; □—, Ba form

で、他のイオンの吸着挙動について調べた。その結果を Fig. 10 に示す。熱処理温度が 100°C 以下では Ca^{2+} の吸着量は pH 9>5>3 の順で小さくなっている。これは含水酸化チタン (IV) はオーレションにより複核化が起こり、そのために Ca^{2+} の交換容量が小さくなり、また、pH 9 で調製した沈殿は NH_4 型になっており、オーレションが起こりにくいため、pH 3 に比し官能基 ($-\text{NH}_4$) が多いため Ca^{2+} の交換容量は大きいものと思われる。次に Fig. 11 に含水酸化チタン (IV) をポリアクリルアミドで固めた吸着剤を HCl (H 型), NaOH (Na 型), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Ca 型), $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (Ba 型) で処理した時、その吸着剤に種々の濃度で、 UO_2^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , AsO_4^{3-} を吸着させた結果を示した。その結果、ウランは水酸化ナトリウムで処理した Na 型に最もよく吸着することがわかる。このように、一般にウランなどの陽イオンを吸着させるためには Na 型が良いが、この場合、ウラン以外の他の金

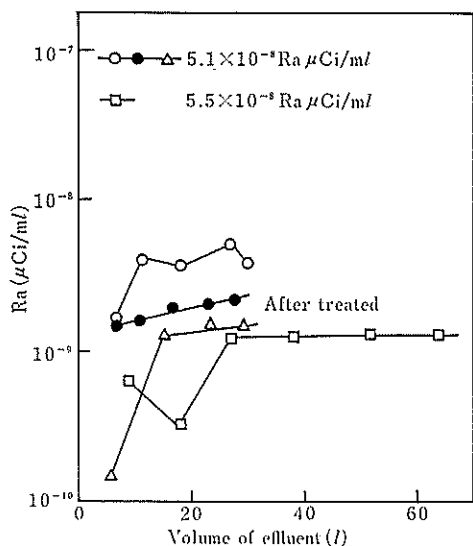


Fig. 12. Break-through-curves of Ra.
 -○- Column: $\phi 8 \times 100$ mm, Bed volume: 5 ml (Ca-form) Flow rate: SV=25
 -●- Column: $\phi 8 \times 100$ mm, Bed volume: 5 ml (Ba-form) Flow rate: SV=25
 -△- Column: $\phi 13 \times 150$ mm, Bed volume: 15 ml (Ca-form) Flow rate: SV=25
 -□- Column: $\phi 13 \times 150$ mm, Bed volume: 15 ml (Ba-form) Flow rate: SV=25

属もよく吸着する。これに対し、塩酸で処理したいわゆるH型は、ヒ酸などの陰イオンを極めて選択的に吸着することがわかった。

動燃人形峠ダム廃水中の Ra の捕集

含水酸化チタン (IV) スラリー 500 g (チタンとして 8 g) をアクリルアミド 8 g, N,N' -スチレンビスアクリルアミド 4 g で固めた。これを 20~40 メッシュに粉碎し、これを用いて動燃・人形峠事業所の Ra 含有廃水処理を行なった。結果を Fig. 12 に示す。4000 ベッド程度で 99% 以上 Ra を除去できることがわかる。Ra の除去法が見い出されていない現在、極めて有望な吸着剤と思える。

発表論文

- 1) Y. Shigetomi, Y. Hori and T. Kojima: The removal of arsenate in waste water with an adsorbent prepared by binding hydrous iron (III) oxide with polyacrylamide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 1475 (1980).
- 2) Y. Shigetomi, A. Doi, T. Kojima and S. Watanabe: The adsorption behaviors of several phosphates ions on composite adsorbent made of hydrous iron (III) oxide and polyacrylamide, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 2129 (1981).

研究発表

- 1) 重富康正, 神野洋一, 小林信一, 池田英明, 寿賀義昌: 含水酸化鉄を主成分としたスポンジ状、綿状吸着剤のリン酸、ヒ酸吸着性, 日本化学会第 40 秋季年会 (昭和 54 年 10 月).
- 2) 重富康正, 小嶋健博, 堀洋一, 渡辺 哲, 坂植秀明: 含水酸化鉄を主成分とした吸着剤によるポリリン酸の除去, 日本化学会九州・中国四国支部合同大会 (昭和 54 年 11 月).
- 3) 重富康正, 池田英明, 勝間康晴, 小林信一, 神野洋一, 寿賀義昌, 小嶋健博: 鉄 (II) 塩から製造した含水酸化鉄のリン酸吸着性, 日本化学会第 41 春季年会 (昭和 55 年 4 月).
- 4) 重富康正, 池田英明, 勝間康晴, 小林信一, 神野洋一, 寿賀義昌, 小嶋健博: 鉄 (III) 塩から製造した含水酸化鉄のリン酸吸着性, 日本化学会第 41 春季年会 (昭和 55 年 4 月).
- 5) 重富康正, 土井 章, 小嶋健博, 木村智子, 東古場吉智: 海水の富栄養化防止のためのリン吸着剤に関する基礎的研究, 日本海水学会第 32 年会, 講演要旨集, 11, (昭和 56 年 6 月, 高松).
- 6) 重富康正, 土井 章, 岩城浩文: 吸着性の向上を目的とした含水酸化鉄 (III) の改質と加工, 日本分析化学会第 43 回分析討論会, 講演要旨集, 2D14, (昭和 56 年 6 月, 山形).
- 7) 重富康正, 土井 章, 佐藤和男, 矢野小百合: 含

- 水酸化スズ (IV)-ポリアクリルアミド系複合吸着剤のフッ素イオン吸着剤, 日本化学会第 43 春季年会, 講演要旨集, 4013, (昭和 56 年 4 月, 東京).
- 8) 重富康正, 土井 章, 坂本尚史, 小嶋健博, 鶴岡恒久: 含水酸化スズ (IV) 系複合吸着剤へのヒ酸の吸着, 日本化学会第 44 秋季年会, 講演要旨集, (昭和 56 年 10 月, 岡山).
 - 9) 重富康正, 土井 章, 坂本尚史, 小嶋健博, 鶴岡恒久, 児玉裕之: 含水酸化スズ (IV) 系複合吸着剤へのフッ素イオンの吸着, 日本化学会第 44 秋季年会, 講演要旨集, 2G28, (昭和 56 年 10 月, 岡山).
 - 10) 重富康正, 土井 章, 岩城浩文: 吸着性の向上を目的とした含水酸化スズ (IV) の改質と加工, 日本分析化学会第 43 回分析討論会, 講演要旨集, 2D13, (昭和 57 年 6 月, 山形).
 - 11) 重富康正, 小嶋健博, 田中理也: ポリアクリルアミド-チタン酸系複合吸着剤のイオン交換性, 日本分析化学会第 29 会年会, 講演要旨集, 2H05, (昭和 55 年 10 月, 福岡).
 - 12) 重富康正, 土井 章, 小嶋健博, 奥野俊昭: 含水酸化チタン-ポリアルリルアミド系複合吸着剤の吸着性, 日本海水学会第 32 年会, 講演要旨集, 13, (昭和 56 年 6 月, 高松).
 - 13) 重富康正, 土井 章, 福原 実, 岩城浩文, 岩知道美雪: 含水酸化チタンの吸着性, 日本海水学会第 33 年会講演要旨集 30, (昭和 57 年 6 月, 東京).