

アンモニウムイオンとリン酸イオン の同時除去について (第2報)

水井 廣二 山口 明男 新井 妥子 野尻 喜好*

要 旨

富栄養化原因物質である窒素とリンを物理化学的に同時に除去するという観点から、難溶性であるリン酸アンモニウムマグネシウムの生成反応に着目して基礎的な実験を行った。

その結果、アンモニウムイオン及びリン酸イオン各 $0.01\text{mol}/\ell$ の人工排水において、 $\text{pH}8.5-9.0$ でマグネシウムイオンを段階的に添加することによって、リン酸マグネシウムの生成が抑制され、リン酸アンモニウムマグネシウムの生成が進み、アンモニウムイオンとリン酸イオンを同時に90%程度除去できることなどがわかった。

1 はじめに

湖沼や内湾などの閉鎖性水域では、富栄養化が問題となっており、その改善のために、富栄養化原因物質である窒素やリンの水域への排出抑制が必要となっている。

この窒素、リンの除去技術は、し尿処理の分野においては生物脱窒と凝集脱リンを中心に普及しているが、下水処理場や一般の工場等においては、あまり導入されていない。このため、これからの排出抑制の進展に向けて、個々の排水に適したいろいろな除去技術の開発が行われている。

そのひとつに、難溶性であるリン酸アンモニウムマグネシウム塩の生成によりリンを除去する方法が報告されている¹⁻⁵⁾。

本研究では、このリン酸アンモニウムマグネシウム塩の沈殿生成反応により、アンモニウムイオンとリン酸イオンが同時に除去できることに着目して、この生成反応の基礎的な実験を行ってきた。

前報⁶⁾では、沈殿生成時間、 pH による除去率の変化及び初期添加マグネシウムイオン濃度による除去率の変化などについて得た知見を報告した。

本報では、これまでの知見をもとに同時除去の最適

条件を検討するために、性状の異なる酸化マグネシウムの添加による実験やマグネシウムイオンの添加方法を変えた実験等を行い、若干の知見を得たので報告する。

2 実験方法

2・1 使用試薬、標準溶液の作成、装置及び分析方法

無水リン酸水素二ナトリウムは関東化学製の、塩化アンモニウム、重質酸化マグネシウム(かさ比重 $5.8\text{ml}/\text{g}$ 以下)、軽質酸化マグネシウム(かさ比重 $6.0\text{ml}/\text{g}$ 以上)、無水炭酸ナトリウム、塩酸及び水酸化ナトリウムは和光純薬製の特級試薬を用いた。

アンモニウムイオン標準溶液は、塩化アンモニウムを蒸留水で溶かし、 $1.0\text{mol}/\ell$ 溶液とした。リン酸イオン標準液は、無水リン酸水素二ナトリウムを蒸留水で溶かし、 $0.5\text{mol}/\ell$ 溶液とした。マグネシウムイオン標準溶液は、重質酸化マグネシウムを電気炉(800°C)で乾燥後、塩酸を加えて溶解し、 $1.0\text{mol}/\ell$ 溶液とした。炭酸イオン標準溶液は、無水炭酸ナトリウムを蒸留水で溶かし、 $1.0\text{mol}/\ell$ 溶液とした。

反応容器は 100ml ビーカーとし、 pH の調節には柴田

*現西部環境管理事務所

科学製pHコントローラー・PC-770Dを用い、0.1Nから1Nの塩酸又は水酸化ナトリウム溶液を、東洋科学産業製マグネチックスターラー・CS-3Mで攪拌しながら添加した。

沈殿物のろ過には、アドバンテック東洋製ディスクポータブルフィルターユニットDISMIC-13cp (0.45 μ m)を使用した。

分析方法は、アンモニウムイオンは下水試験方法⁷⁾に、リン酸イオンは工場排水試験方法⁸⁾によった。

2・2 軽質酸化マグネシウムの添加による除去率の測定

性状の異なる酸化マグネシウムの添加によるアンモニウムイオンとリン酸イオンの除去率の違いを調べるため、次のような実験を行った。

前報⁵⁾の重質酸化マグネシウム粉末を用いた実験と同様に、アンモニウムイオン標準溶液1mlとリン酸イオン標準溶液2mlを取り、それぞれの初期濃度が0.01mol/lになるように蒸留水で100mlに定容し、人工排水を調整した。この人工排水に軽質酸化マグネシウム粉末40mg (0.001mol)を加え、pHコントローラーによりpHを0.5間隔で7.0から9.0に調整し、各pH毎に攪拌しながら45分間反応させた後、その一部を分取した。さらに、沈殿物をろ過し、その1mlを蒸留水で100mlに定容して各イオンの濃度を測定し、(1)式より除去率を求めた。

反応溶液の攪拌はマグネチックスターラーとテフロン攪拌子により約100rpmとした。以後の操作においても同様に攪拌しながら行った。

$$\text{除去率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{反応後のイオン濃度}}{\text{反応前のイオン濃度}}\right) \times 100 \quad \dots\dots(1)$$

2・3 段階的なマグネシウムイオンの添加による除去率の測定

2・2と同様にアンモニウムイオン及びリン酸イオンがそれぞれ0.01mol/lになるように調整した人工排水100mlをビーカーに入れ、pHコントローラーによりpHを8.5及び9.0に調整しながら、マグネシウムイオン標準溶液(1mol/l)を0.25mlずつ2.0mlまで添加した。各添加毎にpH8.5では30分、pH9.0では20分攪拌し、以下2・2と同様に各イオンの除去率を求めた。

2・4 炭酸イオン存在下における除去率の測定

2・4・1 各pHにおける除去率の測定

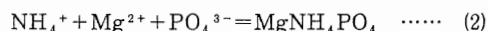
共存塩類として炭酸イオンを初期濃度が0.01mol/lになるように調整した人工排水に、マグネシウムイオン標準溶液を初期濃度が0.01mol/lとなるよう加え、その後、2・2と同様に各pHにおける各イオンの除去率を求めた。

2・4・2 段階的マグネシウムイオン添加による除去率の測定

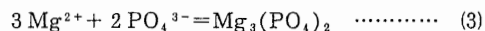
2・4・1と同様に人工排水を調整し、2・3と同様に段階的なマグネシウムイオンの添加による各イオンの除去率を求めた。

3 結果及び考察

リン酸アンモニウムマグネシウムの沈殿生成反応は、(2)式のとおりで、アンモニウムイオンとリン酸イオンは、等モル(1:1)で反応する。



しかし、前報⁵⁾では、pH及びマグネシウムイオン初期濃度が高くなるにしたがって、アンモニウムイオン及びリン酸イオンの除去率はしだいに高くなるが、アンモニウムイオンとリン酸イオンの除去率の差がしだいに大きくなり、アンモニウムイオンの除去率は、リン酸イオンの除去率と比べて低くなり、マグネシウムイオン初期濃度がさらに高い場合は低下することが確かめられ、これは、pHやマグネシウムイオン初期濃度が高くなることによって、(2)式のリン酸アンモニウムマグネシウムの沈殿生成反応に替わり、(3)式に示されるリン酸マグネシウムの沈殿生成反応が進むことによることを報告した。



本報では、マグネシウムの添加方法を変えることにより、リン酸マグネシウムの生成を抑え、リン酸アンモニウムマグネシウムの生成を促進させる、効率のよいアンモニウムイオンとリン酸イオンの同時除去などについて検討した。

3・1 軽質酸化マグネシウムの添加による除去

図1に、前報⁹⁾の重質酸化マグネシウム粉末及びマグネシウムイオン標準溶液と、今回の軽質酸化マグネシウム粉末をそれぞれ添加した時の各pHでのアンモニウムイオンとリン酸イオンの除去率を示す。ここで、 Mg_s は酸化マグネシウムの添加濃度、 Mg_i はマグネシウムイオンの添加濃度、 NH_4^+ 及び PO_4^{3-} はアンモニウムイオン及びリン酸イオンの初期濃度を示す。

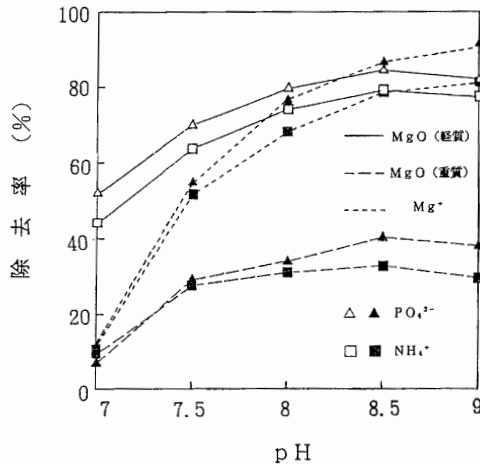


図1 酸化マグネシウム（重質・軽質）及びマグネシウムイオンの初期添加による各pHでのアンモニウムイオンとリン酸イオンの除去率
 $Mg_s : PO_4^{3-} : NH_4^+$ 比 (1 : 1 : 1)
 $Mg_i : PO_4^{3-} : NH_4^+$ 比 (1 : 1 : 1)
 Mg_s は、酸化マグネシウム添加濃度 (mol/l)
 NH_4^+ , PO_4^{3-} は各イオンの初期濃度 (mol/l)

前報⁹⁾においては、初期添加するマグネシウムとして粉末状の酸化マグネシウム（重質）を使用することにより、酸化マグネシウムが反応溶液中に少しずつ溶解し、マグネシウムイオンが徐々に反応溶液中に供給されることによって、リン酸マグネシウムの生成が抑制され、リン酸アンモニウムマグネシウムの生成が進むのではないかと考え実験を行った。しかし、反応溶液中へのマグネシウムイオンの供給は進まず、pH8.5でアンモニウムイオン30%、リン酸イオン40%程度しか除去されなかった。

今回、軽質酸化マグネシウムを用いたところ、図1に示すように、pH8.5でアンモニウムイオン79%、リン酸イオン84%程度が除去され、重質酸化マグネシウムと比べて除去率はかなり高くなり、マグネシウムイ

オン標準溶液の場合とほぼ同程度まで除去が進むことがわかった。

しかし、軽質の酸化マグネシウム粉末を使用しても、アンモニウムイオンの除去率をリン酸イオンの除去率まで引き上げることはできなかった。

なお、軽質酸化マグネシウムの場合、pHの低い領域でマグネシウム標準溶液の場合と比べ各イオンの除去率が高くなったのは、初期添加時に酸化マグネシウムが反応溶液中へすみやかに溶解し、pHが一時的に高くなったためと考えられる。

3・2 段階的なマグネシウムイオンの添加による除去

マグネシウムイオンの添加方法の違いによるアンモニウムイオンとリン酸イオンの除去率の変化を調べるため、前報⁹⁾では、マグネシウムイオン標準溶液 (1 mol/l) の添加を初期に1回で行ったが、本報では、リン酸マグネシウムの生成を抑制し、リン酸アンモニウムマグネシウムの生成を促進させるため、反応溶液中のマグネシウムイオン濃度を低く抑えるよう、数回に分けて段階的に添加した。また、反応時のpHは、前報⁹⁾で同時除去がよく進んだpH8.5及びpH9.0とした。

図2にpH8.5、pH9.0における段階的なマグネシウムイオンの添加によるアンモニウムイオンとリン酸イオンの除去率を示す。

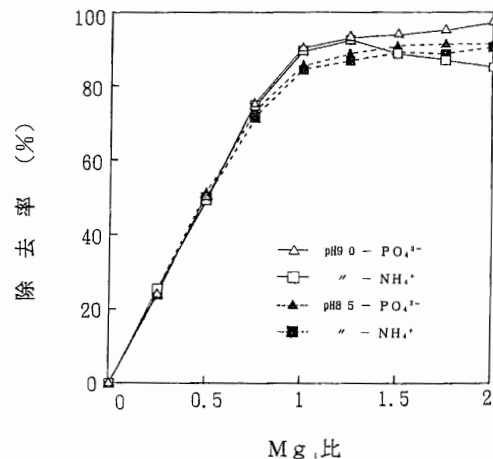


図2 マグネシウムイオンの段階的添加による各pHでのアンモニウムイオンとリン酸イオンの除去率
pH8.5, 9.0
 Mg_i 比 = Mg_i / PO_4^{3-} = Mg_i / NH_4^+

pH8.5では、Mg_i比0.25-2.0、pH9.0では、同比0.25-1.25でアンモニウムイオンとリン酸イオンをほぼ1:1で除去することができた。また、pH8.5では、Mg_i比1.5-2.0で、pH9.0では、同比1.0-1.25で、アンモニウムイオンとリン酸イオンが同時に90%程度除去できた。

同時除去が最もよく進み、アンモニウムイオンの除去率が最も高かったのは、反応時のpHが9.0、Mg_i比が1.25の場合で、このときアンモニウムイオンとリン酸イオンの除去率は、ほぼ同率で93%となった。

Mg_i比が1.0における初期添加（前報²⁾）と今回の段階的添加の除去率を比べると、pH8.5では、初期添加でアンモニウムイオンの除去率79%（リン酸イオンの除去率87%）、段階的添加で同84%（同86%）であり、pH9.0では、初期添加で同81%（同91%）、段階的添加で同89%（同90%）となり、段階的添加によってアンモニウムイオンの除去率が、リン酸イオンの除去率まで引き上げられていることがわかる。

このように、反応時のpHが同じ場合、段階的なマグネシウムイオン添加により、初期添加と比べて少量のマグネシウムイオン添加量でアンモニウムイオンの除去率が高くなった。また、反応時のpHが高い方が、少量のマグネシウムイオン添加量で、アンモニウムイオンの除去率が高くなり、同時除去が進んだ。

これらのことから、段階的なマグネシウムイオンの添加では、反応溶液中のマグネシウムイオン濃度が低く抑えられるため、リン酸マグネシウムの生成が抑制され、リン酸アンモニウムマグネシウムの生成が進むことが示された。

また、アンモニウムイオンの除去率は、pH8.5では、Mg_i比が0.25-2.0で低下がみられなかったが、pH9.0では、同比が1.5-2.0で低下がみられた。

一方、リン酸イオンの除去率は、pH8.5及びpH9.0ではマグネシウムイオン添加量が多くなるほど高くなり、Mg_i比が2.0では、pH8.5で92%、pH9.0で97%となった。

これらのことは、一度生成したリン酸アンモニウムマグネシウムが、pH及びMg_i比によってはリン酸マグネシウムに変化することを示した。

3・3 同時除去への共存塩類の影響

脇ら²⁾は、汚泥消化脱離液をエアレーションすることによって炭酸ガスが脱気され、pHが上昇し、リン酸アンモニウムマグネシウムが沈殿生成することを報

告している。そこで、炭酸イオンの共存が同時除去に及ぼす影響を調べるため、炭酸イオン存在下におけるpHの変化による除去率の測定と段階的なマグネシウムイオン添加による除去率の測定を行った。

3・3・1 各pHにおける除去への影響

図3に、アンモニウムイオン及びリン酸イオンと等モルの炭酸イオン存在下における各pHでの除去率を示す。ここで、CO_{3i}は、炭酸イオンの初期濃度を示す。

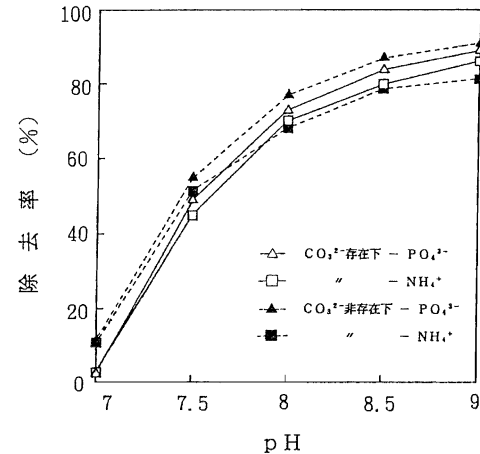


図3 炭酸イオン存在下における各pHでのアンモニウムイオンとリン酸イオンの除去率
Mg_i : PO_{4i} : NH_{4i}比 (1 : 1 : 1)
NH_{4i} = PO_{4i} = 0.01 (mol/l)
炭酸イオン存在下; CO_{3i} = 0.01 (mol/l)

アンモニウムイオン及びリン酸イオンの除去率に及ぼす炭酸イオンの影響は、あまりみられなかったが、pHが7.0に近いほど炭酸イオン存在下で除去率が低かった。また、pH8.0-9.0では、炭酸イオン存在下で、アンモニウムイオンの除去率は少し高く、リン酸イオンの除去率は少し低くなり、アンモニウムイオンとリン酸イオンの除去率の差は小さくなった。

このことから、炭酸イオンの存在は、pHの高い領域におけるリン酸マグネシウムの生成を若干抑制することが示された。

3・3・2 段階的マグネシウムイオン添加による除去への影響

図4に、アンモニウムイオン及びリン酸イオンと等モルの炭酸イオン存在下における段階的なマグネシウ

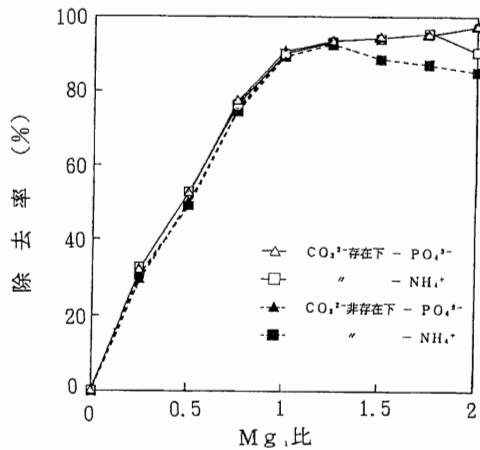


図4 炭酸イオン存在下におけるマグネシウムイオンの段階的添加によるアンモニウムイオンとリン酸イオンの除去率
pH9.0
Mg,比=Mg_i/PO₄_i=Mg_i/NH₄_i,
NH₄_i=PO₄_i=0.01 (mol/l)
炭酸イオン存在下; CO₃_i=0.01 (mol/l)

ムイオン添加による除去率を示す。

アンモニウムイオンの除去率に及ぼす炭酸イオンの影響は、Mg_i比が0.25-1.25ではみられなかったが、同比1.5-1.75では非存在の場合と違い除去率が低下せず、高い除去率を維持し、同比が2.0で低下した。

リン酸イオンの除去率に及ぼす炭酸イオンの影響は、Mg_i比が0.25-2.0ではみられなかった。

これらのことから、炭酸イオンの存在は、マグネシウムイオン濃度の高い領域におけるリン酸アンモニウムマグネシウムからリン酸マグネシウムへの変化を抑制することが示された。

4 まとめ

リン酸アンモニウムマグネシウムの生成を利用した排水中のリン酸イオンとアンモニウムイオンの同時除去について検討し、以下の結果が得られた。

- 1) 軽質酸化マグネシウムの添加では、重質酸化マグネシウムと比べて同時除去が進み、除去率は、pH 8.5, Mg_i比1.0で、アンモニウムイオン79%, リン酸イオン84%となり、マグネシウムイオン初期添加と同程度になることがわかった。
- 2) 段階的なマグネシウムイオンの添加では、マグネシウムイオン初期添加と比べ、少量のマグネシウム

添加量 (pH9.0でMg_i比1.0-1.25, pH8.5で同比1.5-2.0) でアンモニウムイオンとリン酸イオンを同時に90%程度除去することができた。

これは、段階的なマグネシウムイオンの添加では、反応溶液中のマグネシウムイオン濃度が、初期添加と比べ低いいため、リン酸マグネシウムの生成が抑制され、リン酸アンモニウムマグネシウムの生成が進み、アンモニウムイオンの除去率をリン酸イオンの除去率まで引き上げることを示した。

- 3) 反応溶液中における炭酸イオンの存在は、アンモニウムイオン及びリン酸イオンの除去を妨害せず、pH及びマグネシウムイオン濃度の高い領域でのリン酸マグネシウムの生成を抑制することを示した。

文 献

- 1) J.Borgerding: Phosphate Deposits in Digestion Systems, J.WPCF, **44**, 813-819, 1972.
- 2) 脇 信利ら: エアレーションによる消化槽脱離液からのリン除去の検討, 用水と廃水, **29**, 636-640, 1987.
- 3) 山本康次ら: 造粒脱リン法によるリン除去, PPM, **19**(4), 18-28, 1988.
- 4) 桑江良光: 汚泥処理過程におけるリン酸アンモニウムマグネシウム生成, 用水と廃水, **32**, 792-796, 1990
- 5) 山本康次ら: マグネシウム塩を用いたし尿の造粒脱リン装置の運転実績, 第25回水質汚濁学会講演集, 402-403, 1991
- 6) 野尻喜好ら: 埼玉県公害センター研究報告, [17], 75-79, 1990
- 7) 日本下水道協会: 下水道試験法 (1974)
- 8) 日本工業標準調査会: 日本工業規格工場排水試験法 (JIS K 0102, 1986)