

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

野尻 喜好 山口 明男 新井 妥子

1 はじめに

湖沼や内湾などの閉鎖性水域において、富栄養化による種々の問題が発生している。しかしながら現状では、富栄養化原因物質である窒素やリンの閉鎖性水域への流入量抑制が不十分であり、環境の改善がほとんど認められていない。

窒素、リンの除去技術は、し尿処理の分野においてはほぼ確立されており、その普及はめざましい。一方で、下水処理施設や一般の工場排水処理施設においてはほとんど導入されていない。したがって、これら個々の排水処理に適した、いろいろな窒素、リンの除去技術の開発が行われてきている。

このリン除去方法の一種に、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基づくものが報告されている¹⁻³⁾。本研究では、リン酸アンモニウムマグネシウム塩の生成反応に注目し、これによりアンモニウムイオンとリン酸イオンのそれぞれが同時に除去可能であろうという側面から、この生成反応の基礎的な実験を行った。

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

リン酸水素二ナトリウム・無水は関東化学製の特級試薬、塩化アンモニウム、酸化マグネシウム（重質）、塩酸、水酸化ナトリウムは和光純薬製の特級試薬を用いた。

リン酸イオン及びアンモニウムイオン標準溶液は、リン酸水素二ナトリウムまたは塩化アンモニウムを、それぞれ蒸留水で溶かし、 $0.5\text{mol}/\ell$ 、 $1.0\text{mol}/\ell$ 溶液とした。マグネシウムイオン標準溶液は酸化マグネシウムを電気炉で乾燥後、塩酸を加えて溶解し、 $1.0\text{mol}/\ell$ 溶液とした。

反応容器は100mlビーカーとし、pHの調節には紫田科学製pHコントローラー・PC-770Dを用い、 0.1N から 1N の塩酸また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。

分析方法は、リン酸イオンとマグネシウムイオンについては工場排水試験方法、アンモニウムイオンについては下水試験方法による。

2・2 沈殿生成の時間依存

マグネシウムイオン、リン酸イオン、アンモニウムイオンの各標準溶液を、100mlビーカーにそれぞれの初期濃度が $0.01\text{mol}/\ell$ になるように調整する。その後、pHコントローラーによりpHを8.0および9.0付近に保ちながら、10分から120分の各時間毎に一部を分取し、沈殿物をろ過した後蒸留水で希釈し、各イオンの濃度を測定した。ビーカー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。

2・3 pHの変化による除去率の測定

リン酸イオン、アンモニウムイオンの各標準溶液を、100mlビーカーにそれぞれの初期濃度が $0.01\text{mol}/\ell$ になるように調整し、これにマグネシウムイオン標準溶液を初期濃度が 0.01 から $0.1\text{mol}/\ell$ となるように加える。その後、pHコントローラーによりpHを7.0から9.0に調整し、各pH毎に一部を分取し、沈殿物をろ過した後蒸留水で希釈し、各イオンの濃度を測定した。

各pHでの反応時間は45分から60分とした。この反応時間で、pHの変動がほとんどなくなったことから、ほぼ反応が平衡に達したと考えられる。

また、マグネシウム標準溶液の代わりに、酸化マグネシウム（重質）粉末を直接使用して同様な測定を行った。

2・4 Mg濃度の変化による除去率の測定

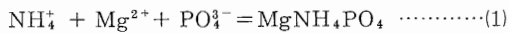
リン酸イオン、アンモニウムイオンの各標準溶液を、100mlビーカーにそれぞれの初期濃度が0.01mol/lになるように調整し、これにマグネシウムイオン標準溶液を初期濃度が0.005から0.1mol/lとなるよう加える。その後、pHコントローラーによりpHを8.0および9.0に調整しながら60分攪拌後、一部を分取し、沈殿物をろ過した後蒸留水で希釈し、各イオンの濃度を測定した。

また、マグネシウム標準溶液の代わりに、酸化マグネシウム（重質）粉末を直接添加して同様な測定を行った。

3 結果及び考察

図1、図2に、pH8.0、pH9.0での、10分から120分経過後のマグネシウムイオン、リン酸イオン、アンモニウムイオンの各除去率を示す。

pH8.0の反応条件では、60分程度、pH9.0の反応条件では20分で、各イオンの除去率が一定となった。また、アンモニウムイオンの除去率はマグネシウムイオン、リン酸イオンと比較してやや低い、各イオンの除去率はほぼ同程度であった。



さらに、リン酸アンモニウムマグネシウムの沈殿生成反応が(1)式で表され、リン酸イオンとアンモニウムイオンは等モルで除去されることから、この反応時間

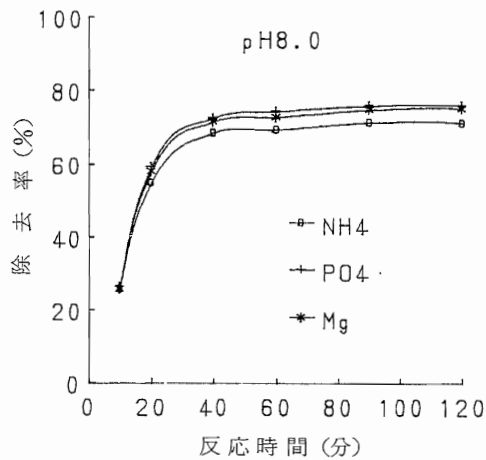


図1 pH8.0での攪拌時間と各イオンの除去率
各イオンの初期濃度=0.01mol/l

で沈殿の生成反応が平衡に達したと考えられた。

図3及び図4に、Mg₁:PO₄:NH₄比を1:1:1, 2:1:1, 5:1:1, 10:1:1としたときの、pH0.5間隔でpH7.0から9.0におけるリン酸イオンとアンモニウムイオンの除去率を示す。ここで、Mg₁, PO₄, NH₄はマグネシウムイオン、リン酸イオン、アンモニウムイオンのそれぞれの初期濃度 (mol/l)を示す。

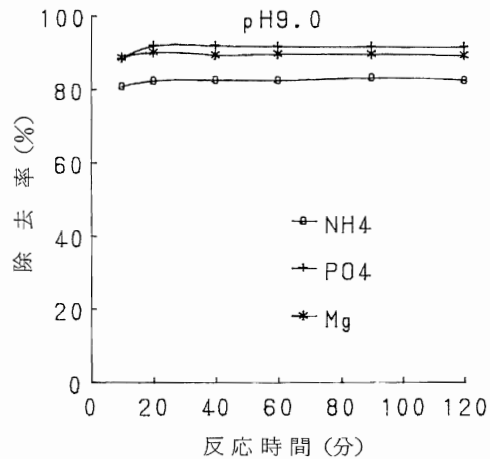


図2 pH9.0での攪拌時間と各イオンの除去率
各イオンの初期濃度=0.01mol/l

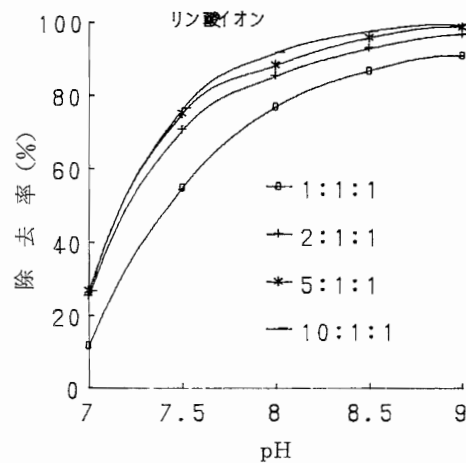


図3 各反応pHにおけるリン酸イオンの除去率
Mg₁:PO₄:NH₄比(1:1:1),(2:1:1),
(5:1:1),(10:1:1)
Mg₁, PO₄, NH₄は各イオンの初期濃度
(mol/l)

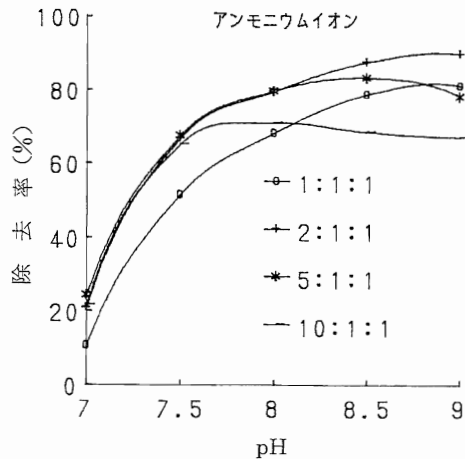


図4 各反応pHにおけるアンモニウムイオンの除去率
 $Mg_1:PO_{41}:NH_{41}$ 比 (1:1:1), (2:1:1), (5:1:1), (10:1:1)

リン酸イオンの除去率は、マグネシウムイオンの初期濃度が変化しても、pHが高くなるにつれ上昇する傾向を示した。他方、アンモニウムイオンの除去率は、マグネシウムイオンの初期濃度0.01, 0.02mol/lでは、リン酸イオンと同じ傾向であったが、マグネシウムイオン初期濃度0.05, 0.1mol/lでは、pH 8.5, 9.0付近で低下の傾向を示した。また、アンモニウムイオンの除去率はpH 9.0, $Mg_1:PO_{41}:NH_{41}$ 比が2:1:1の条件で最も高く90%であった。このときの、リン酸イオン除去率は97%であった。

図5に、酸化マグネシウム粉末を使用して $Mg_s:PO_{41}:NH_{41}$ 比を1:1:1としたときの、pH0.5間隔でpH7.0から9.0におけるマグネシウムイオン、リン酸イオンおよびアンモニウムイオンの除去率を示す。ここで、 Mg_s は酸化マグネシウム(重質)添加濃度を示す。

酸化マグネシウムが固体であったことから、反応溶液中にあまり溶解せず、マグネシウムイオンの除去率は見かけ上高くなった。また、リン酸イオンの除去率が最高40%、アンモニウムイオンの除去率が最高30%程度とマグネシウムイオン標準溶液を使用した図2と比べかなり低くなった。これも、酸化マグネシウムが溶解せず沈殿生成があまり進行しなかったことによる。

図6に、pH8.0及びpH9.0での、 $Mg_1:PO_{41}:NH_{41}$ 比を(0.5:1:1)から(10:1:1)まで変化させたときの、リン酸イオンとアンモニウムイオンの除去率を示す。

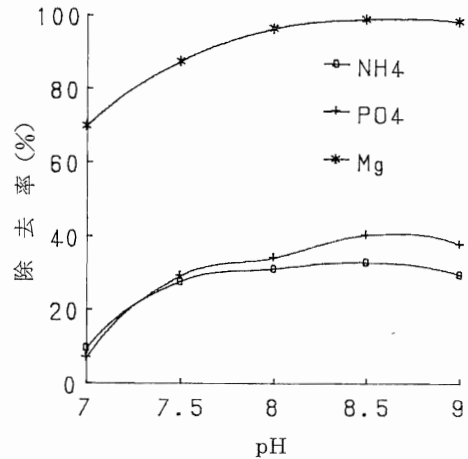


図5 各反応pHにおけるそれぞれのイオンの除去率

$Mg_s:PO_{41}:NH_{41}$ 比 (1:1:1)
 $PO_{41}=0.01\text{mol/l}$ $NH_{41}=0.01\text{mol/l}$
 Mg_s は酸化マグネシウム添加濃度 (mol/l)

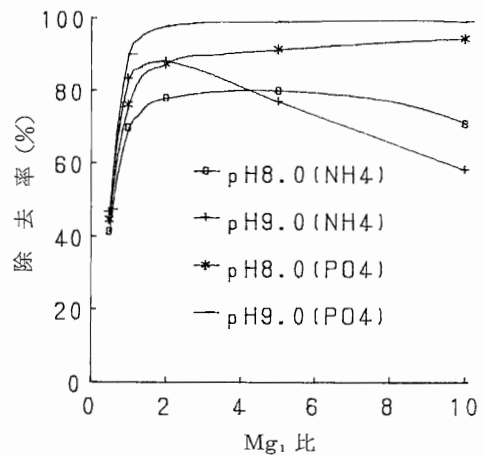


図6 マグネシウムイオンの初期濃度を変化させた場合のリン酸イオン、アンモニウムイオンの除去率

反応pH8.0, 9.0
 Mg_1 比= Mg_1/PO_{41} $PO_{41}=0.01\text{mol/l}$
 $NH_{41}=0.01\text{mol/l}$

リン酸イオンではマグネシウムイオンの初期濃度が高くなるほど、その除去率が高くなる傾向を示した。他方、アンモニウムイオンについては、pH8.0でマグネシウムイオンの初期濃度が0.05 mol/lを越えるとその除去率は低下した。さらに、pH9.0の条件では初

期濃度が $0.02\text{mol}/\ell$ を越えると顕著に減少した。本条件で生成する沈殿が、(1)式で示されるように MgNH_4PO_4 のみと考えると、マグネシウムイオンの初期濃度が増加しても、リン酸イオンとアンモニウムイオンの除去率は同じ挙動を示すはずである。以上のことから、マグネシウムイオンとリン酸イオンの他の沈殿生成反応が示唆される。

図7に、酸化マグネシウムを使用し、 $\text{pH}8.0$ での $\text{Mg}_s : \text{PO}_{4i} : \text{NH}_{4i}$ 比を $(0.5 : 1 : 1)$ から $(10 : 1 : 1)$ まで変化させたときの、リン酸イオンとアンモニウムイオンの除去率を示す。

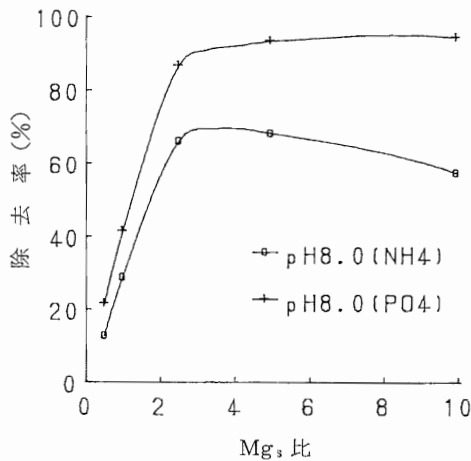
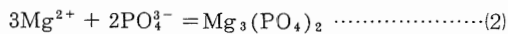


図7 酸化マグネシウムの添加濃度を変化させた場合のリン酸イオン、アンモニウムイオンの除去率

$\text{Mg}_s \text{ 比} = \text{Mg}_s / \text{PO}_{4i}$
 反応 $\text{pH}8.0$ $\text{PO}_{4i} = 0.01\text{mol}/\ell$
 $\text{NH}_{4i} = 0.01\text{mol}/\ell$

それぞれのイオンの除去率の傾向は図6と類似し、マグネシウムイオンの初期濃度が増加するにつれてリン酸イオンの除去率は高くなり、アンモニウムイオンは $0.05\text{mol}/\ell$ を越えると低下した。

図1、図2で認められた、マグネシウムイオン、リン酸イオンとアンモニウムイオンの除去率の差、また、図6、図7で認められた、リン酸イオンとアンモニウムイオンの除去率の傾向の違いから、(2)式のリン酸マグネシウム塩の生成が考えられる。



$\text{pH}8.0$, $\text{Mg}_i : \text{PO}_{4i} : \text{NH}_{4i}$ 比が $(1 : 1 : 1)$ で

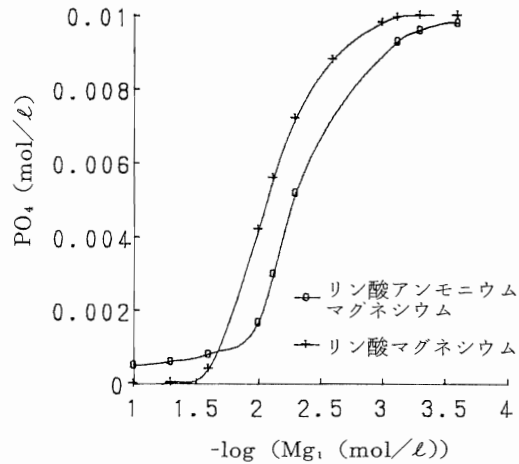


図8 リン酸アンモニウムマグネシウム、リン酸マグネシウムの溶解度積に基づくマグネシウムイオンの初期濃度とリン酸イオン濃度の関係

$\text{PO}_{4i} = 0.01\text{mol}/\ell$ $\text{NH}_{4i} = 0.01\text{mol}/\ell$
 $K_{sp}(\text{MgNH}_4\text{PO}_4) = 4.6 \times 10^{-9}$
 $K_{sp}(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2) = 2.7 \times 10^{-14}$

生成した沈殿を、粉末X線回折により分析した結果でも、リン酸アンモニウムマグネシウム ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の他にリン酸マグネシウム ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) が認められた。

リン酸アンモニウムマグネシウムとリン酸マグネシウムの溶解度積の値⁴⁾から算出した、マグネシウムイオンの初期濃度とリン酸イオンの溶解度を図8に示す。

マグネシウムイオンの初期濃度が $0.01\text{mol}/\ell$ から低濃度では、リン酸イオンの溶解度はリン酸アンモニウムマグネシウムの方が低く、(1)式の反応が主となると考えられる。しかしながら、マグネシウムイオンの初期濃度が高くなると、リン酸イオンの溶解度はリン酸マグネシウムの方が低くなり、(2)式の反応が主となってリン酸アンモニウムマグネシウムの生成の妨害となると考えられる。これは、図6、7で認められる、マグネシウムイオンの初期濃度が高いときにアンモニウムイオンの除去率が低下している結果と一致する。

このことから、リン酸アンモニウムマグネシウム塩生成反応を利用してアンモニウムイオンの除去率をさらに上げるためには、リン酸マグネシウム塩の生成がより少ない条件を検討する必要がある、今後の課題としたい。

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、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) 反応する際のpHが8.0では約60分で、pH9.0では約20分で沈殿生成が完了した。
- 2) アンモニウムイオンの除去率はリン酸イオン、アンモニウムイオンの初期濃度が0.01mol/ℓである場合、マグネシウムイオンの初期濃度0.02mol/ℓ、pH9.0のとき90%と一番高くなった。このときのリン酸イオンの除去率は97%であった。
- 3) リン酸アンモニウムマグネシウムの生成はリン酸マグネシウムの生成反応に阻害されるため、アンモニウムイオンの除去率はリン酸イオンよりも低い結果を示した。

文 献

- 1) J. Borgerding : Phosphate Deposits in Digestion Systems, J. Water pollution Control Federation, **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, **4**, 18~28, 1988.
- 4) 化学便覧基礎編