複合機能磁性微粒子を用いた水質改善に関する研究

静岡大学　教授　脇谷尚樹

概要：

河川や湖沼の富栄養化の原因物質の一つにリンがある。水中に溶存するリンを分離・回収するための既往の方法として、$Ca(OH)_2$ 等を添加してリン酸塩として沈殿させて分離する化学沈殿法、リンを摂取する微生物を用いて分離する微生物法、イオン交換樹脂を用いて分離するイオン交換法、磁性体と $Ca(OH)_2$ および高分子を添加することによって生じた沈殿を磁気的に分離する磁気分離法等が知られている。本研究ではボールミルを AlOOH と γ-Fe_2O_3 の複合微粒子を作製することにより、水中に溶存するリンは複合微粒子中の AlOOH によって吸着され、吸着されたリンは複合微粒子中の γ-Fe_2O_3 によって磁気的に分離・回収可能ではないかと考え、このような特性を有する複合微粒子の作製ならびに作製した複合微粒子を用いたリンの磁気回収性能を検討した。複合微粒子の作製は遊星ボールミルを用いることにより成功した。作製した複合微粒子はリン酸水溶液および湖水中においてリンを吸着し、かつ吸着後の微粒子は磁気的に回収可能であることを明らかにした。

キーワード：富栄養化対策、リン吸着、磁気回収、複合機能磁性微粒子

１．研究の背景

河川や湖沼の水の中に含まれるリンの濃度が上昇すると赤潮や水質汚濁の原因となる（富栄養化）。水中のリンを除去する既往の研究例としては化学沈殿法、微生物法、結晶化法、イオン交換法、磁気分離法などが存在する[1,2]。化学沈殿法は鉄、アルミ、カルシウムなどの２価あるいは３価のイオンを含む塩を添加することによって金属リン酸塩として沈殿させて濾過する方法である。この方法の長所は比較的簡便であり、収率が高いことであるが、多量の汚泥が発生するという短所も存在する。微生物法はリンを摂取する最近にリンを取り込ませてそれを濾過する方法である。この方法はリンだけではなく窒素の除去も可能であるが細菌の処理が困難である。結晶化法は水酸化カルシウムを加えてリン酸カルシウムを結晶化させて濾過する方法である。結晶化法は結晶化させたリン酸カルシウムからリンを再生利用できるが熟練された技術が必要となる。磁気分離法は磁性体と水酸化カルシウム及び高分子を添加して凝集させ、磁気的に分離する技術である。収率が高いが手順が複雑であるという欠点がある。これらの技術はいずれも工場等で発生する廃液中に溶存するリンを回収するためのプロセスであり、河川や湖沼の水中に溶存するリンの除去には適さないといえる。そのため、河川や湖沼におけるリンの除去を目指した新しい技術が必要であると考えた。

２．研究の目的

本研究の目的はリンを吸着し、これを磁気的に回収可能な複合機能性微粒子を作製すること、および、作製した微粒子を用いて実際にリン水溶液および湖水中に溶存しているリンの吸着特性を調べるとともにその時期回収特性を調べることにある。本研究のコンセプトを図１に示す。

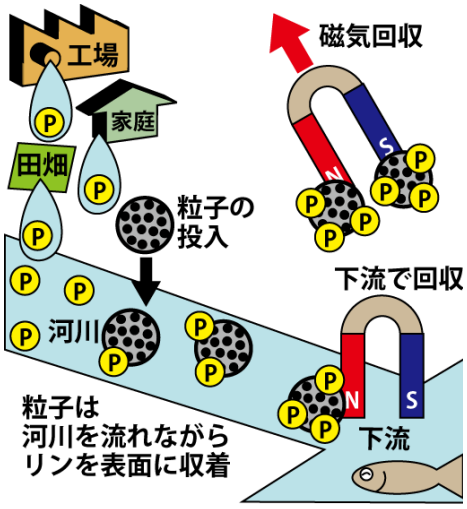

図１　本研究のコンセプト図

３．実験方法

(1)磁性微粒子の作製

本研究を遂行するにあたり、種々の元素および原料を用いて検討を行ったが、その結果、下記の方法での作製に至った。

磁性微粒子としてはγ-Fe_2O_3を用いたが、この微粒子はアルカリ沈殿法で以下の手順で作製した。

蒸留水 200ml に 2 価の鉄イオンを含む $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 20mmol と 3 価の鉄イオンを含む $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 10mmol をビーカー内で溶解させた。そこにガラス棒で撹拌しながらNaOH(1N)溶液100ml をビュレットで滴下した。滴下後、得られた沈殿の上澄みを除去し、遠心分離機を用いて蒸留水で洗浄した。遠心分離機による洗浄は3回繰り返し行った。その後、得られた沈殿を乾燥機で 150℃で乾燥させ、乳鉢で粉砕することによって磁性微粒子を得た。なお、原料である2価の鉄イオンと3価の鉄イオンは1:2の割合で混合した。

(2)リン吸着微粒子の作製

リン吸着用の微粒子としても種々の検討を行ったが、最終的にベーマイト（AlOOH）微粒子を用いた。ベーマイト微粒子は以下の方法で作製した。

水酸化アルミニウム 1.0 g に蒸留水 100 ml を加えこれを乾燥機を用いて 300 ℃で乾燥させた。この操作を 3 回繰り返すことによって微粒子を得た。

(3)複合微粒子の作製

複合微粒子は遊星ボールミルを用いて下記の手順で作製した。γ-Fe_2O_3微粒子と AlOOH 微粒子を異なるモル比率(γ-Fe_2O_3：AlOOH 微粒子=1:1, 1:3, 1:5)で混合し、遊星ボールミルによる複合化を試みた。なお、ボールミルを行う際、試料の容器にはジルコニアポット(容量50 ml)、ボールは直径2 mm、溶媒にはエタノールを用いた。質量比が試料粒子：ボール：エタノール=1：20：10 になるようにジルコニアポット内に粒子、ボール、エタノールを加え、ジルコニアポットを遊星ボールミルに設置し、粉砕・混合による複合化を行った。自転・公転速度ともに 100 rpm、30 h で 2 種類の微粒子の複合化を行った。遊星ボールミルによる複合化後、ボールを除去し得られた粒子を 100 ℃で乾燥させ、乳鉢で粉砕することによって複合微粒子を得た。

(4)評価

作製した複合磁性粒子は XRD で生成物の同定を行い、SEM-EDS によって粒子が複合しているかを評価した。また VSM で磁気特性の評価を、ICP 発光分析装置でリンの吸着の特性の評価を行った。また、比表面積 BET 装置を用いて測定した。

４．結果と考察

磁性微粒子とベーマイト微粒子を異なる比率で混合して作製した複合粒子の XRD パターンを図２に示す。作製した複合微粒子はいずれもγ-Fe_2O_3あるいはFe_3O_4とベーマイトのピークが観測されたことが分かる。また、ベーマイト微粒子を混合する比率を上げるにつれてベーマイトのピーク強度が大きくなっていることが分かる。これは、複合粒子に含まれる磁性体粒子に対するベーマイトの割合が大きくなったためと考えられる。作製した複合微粒子はいずれも磁石に引き寄せられたため、この中で最もベーマイトを多く含まれており、最も多くリンを吸着すると思われる磁性体とベーマイトのモル比が 1:5 の複合微粒子で吸着実験を行うことにした。

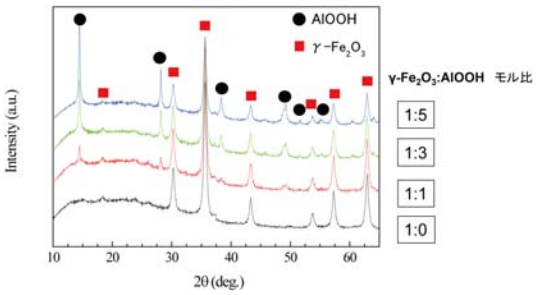

図２　異なる比率で作製した複合微粒子の XRD パターン

作製した複合粒子の磁気特性を VSM により測定した結果を図３に示す。この図より作製した複合微粒子が磁性を有していること、およびベーマイト微粒子を混合する比率を上げるにつれ磁化が小さくなっていることが分かる。これは、混合するベーマイトの比率が上がるにつれて作製した複合粒子中に含まれる磁性体の量が少なくなっているためである。

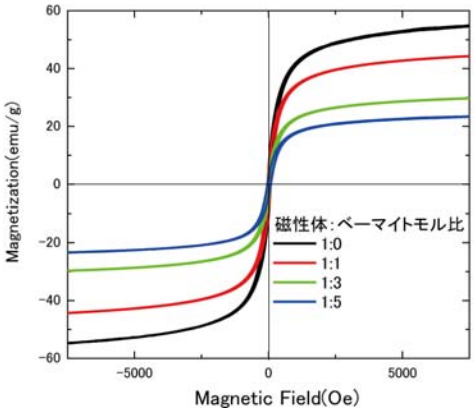

図３　異なる比率で作製した複合微粒子の磁化曲線

次にリン濃度の低い場合におけるリンの吸着を観測するためにリン濃度 20 ppm のリン酸水溶液 500 ml にベーマイトおよび複合微粒子をそれぞれ 5 g 加え攪拌を行った。所定の時間ごとに溶液を 25 ml 採取し、遠心分離によって溶液中の粒子を除去し上澄み中に含まれるリン濃度を ICP 発光分析装置によって測定した。その結果を図４に示す。この図より、ベーマイト、複合微粒子はいずれもリンを吸着したことがわかる。比較のため、渡部らが報告している磁性チャーコールを用いた結果 [3] と比べると本研究で作製した複合微粒子は高い吸着特性を有していることがわかる。

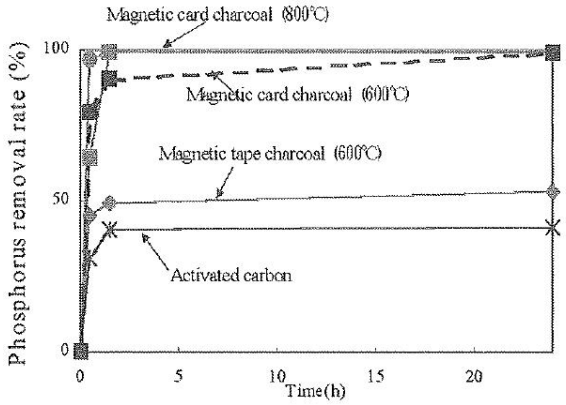

図４　複合微粒子を用いた、蒸留水中に溶解させたリン酸の除去性能

ここで、リンを吸着させた複合微粒子を磁石で回収させる実験を行ったときの写真を図５に示す。この図から明らかなように懸濁していた液は磁石を導入することにより透明度が高くなることがわかる。実際、乾燥重量を量って計算したところ、複合微粒子の回収率は 97.1%に達した。

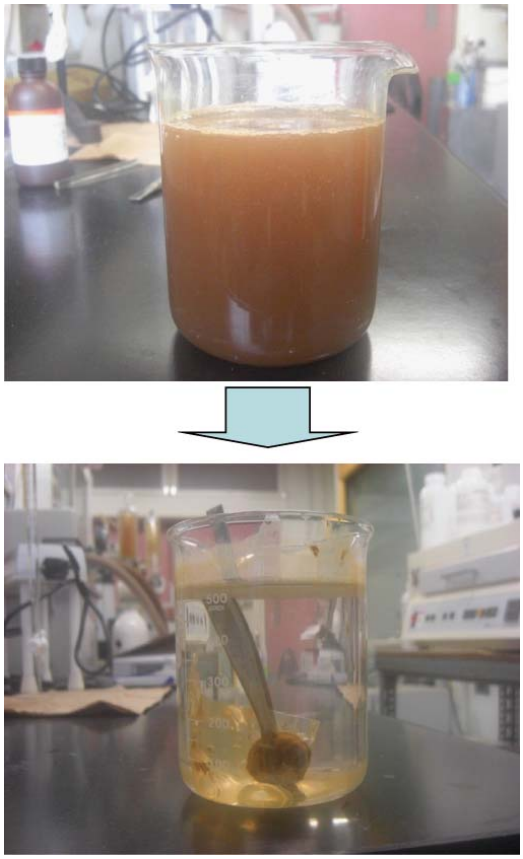

図５　複合微粒子の磁石による回収の様子
（上）磁石導入前、（下）磁石導入後

水中のリンを吸着させた複合微粒子の SEM 写真および EDS による元素マッピングを図６に示す。この図から、複合微粒子は Fe と Al から構成されていること、および微粒子は集中的に P を吸着していることがわかる。

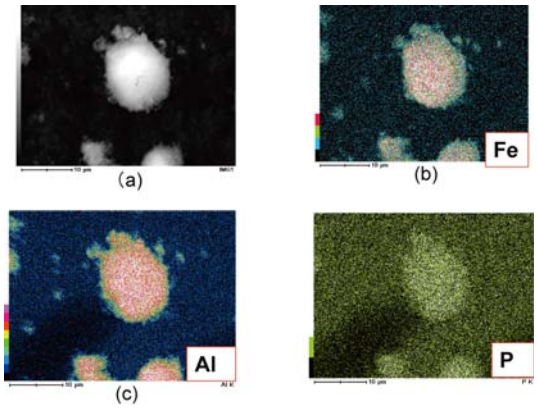

図６　複合微粒子のリンの吸着後の SEM 写真
(a) ２次電子像、(b)Fe の元素マッピング
(c)Al の元素マッピング、(d)P の元素マッピング

上記の結果は蒸留水中に溶かしたリン酸を吸着させた実験結果である。実際の湖沼の水には高濃度の塩化物イオンやナトリウムイオン、カリウムイオン等が含まれる。作製した複合微粒子が実際の湖沼の水中に溶存するリンを吸着することができるかを調べるため、浜松にある佐鳴湖の水を採取して同様の実験を行った。ここで、佐鳴湖は化学的酸素要求量（COD）値が約 10㎎/L と環境基準の２倍に達しているが、これは富栄養化によってもたらされている。佐鳴湖の水中に作製した複合微粒子を投入した後のリン濃度の変化を ICP 発光分析法で測定した結果を図７に示す。この図より、湖水中に含まれるリンを１時間足らずのうちに 80％以上吸着して除去する性能を有していることが明らかになった。

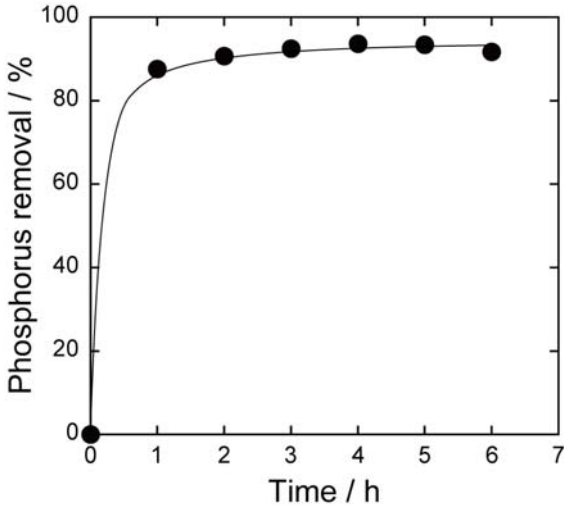

図７　複合微粒子を用いた、佐鳴湖の湖水中に溶存しているリンの除去性能

５．結論

遊星ボールミルを用いて、γ-Fe_2O_3 微粒子と AlOOH 微粒子の複合微粒子を作製した。作製した複合微粒子はリン酸水溶液および湖水中においてリンを迅速に吸着し、かつ吸着後の微粒子は磁気的に回収可能であることが明らかになった。

参考文献

1) G.K.Morse et al., Sci. Total Environment, 212 (1998)69.
2) A.F.M. van Velsen et al., Wat. Sci. Tech., 24[10] (1991) 195.
3) 渡辺ら、水環境学会誌、26(2003)47.