

# 火山灰層によるめっき排水中のリン吸着除去に関する研究

鮎 沢 信 家・上 條 幹 人

## Studies on the Removal of Phosphorus in Plating waste Solutions by the Volcanic Ash Soil.

Nobuie AYUZAWA and Mikito KAMIJYO

### 要 約

無電解ニッケルめっき排水中の次亜リン酸、亜リン酸両イオンの除去挙動を山梨県八ヶ岳系火山灰土壌を利用し種々検討した。

その結果、八ヶ岳系火山灰土壌は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ からなる種々の物質の混合体で、特にY-2と称したものはアロフェンを主体とする物質であるということが明らかにされた。またこれら火山灰土壌によって次亜リン酸、亜リン酸両イオンとも容易に除去でき、亜リン酸イオンの場合はより除去率が高いこと、両イオンの除去率は溶液のPH値の増加にともない減少することなども判明した。

### 1. 緒 言

我々はめっき廃水中のリンを除去する目的で1つの無機系リン吸着体としての火山灰土壌を導入し種々検討してきているが前報で報告したとおり山梨県八ヶ岳系火山灰土壌が比較的良好にリンを吸着除去するというのを見出した。

今回はこの八ヶ岳火山灰土壌を利用し実用的なリン除去プロセスの開発を目的としてより一層の基礎的知見を得るため、火山灰土壌の化学的組成をはじめとする種々の特性、ならびにリンの吸着特性の研究を行うこととした。

### 2. 実験方法

#### 2-1 試料および装置

実験に使用した試薬はすべて市販の特級品であり、特に次亜リン酸は50%水溶液を使用した。また使用した火山灰土壌は八ヶ岳山麓、標高1,000m~1,500m、地下80cm~100cmの黒褐色土壌(Y-1と称す)、地下150cm~200cmの黄褐色土壌(Y-2と称す)で水箒精製し狭雑鉱物を除去して風乾したものであって粒径は $2.5\mu\text{m}$ 以下のものが90%を占める。これらをシリカゲルを含むデシケータ中に保存し使用したが実験の多くは腐植等の有

機物、細菌類等を除去する目的で $600^\circ\text{C}$ 、5hr熱処理した土壌を用いた。さらにすべての溶液作成、火山灰土壌の精製には再蒸溜水を使用した。

次亜リン酸、亜リン酸両イオンの分析には島津製作所製の細管式等速電気泳動分析装置1P2A型、(以下IPと記す)、高周波プラズマ発光分光分析装置ICPS-1000型(以下ICPと記す)を用い、火山灰土壌の比表面積測定、ならびに粒度測定にはそれぞれ島津製作所製フローソープ2300、SACP2型を、溶液中の金属イオンの分析には前記ICP、および日立製作所製208型原子吸光分析装置を、熱分析測定には理学電気製高温型示差熱天秤を用いた。

#### 2-2 実験操作

次亜リン酸、亜リン酸の一定量を採取し、これらを再蒸溜水で溶解ならびに希釈し、次亜リン酸、亜リン酸イオンとして1,000ppmになるような原液を作成した。そして以下の実験にはこの原液から分取し、適当な濃度に希釈して供した。

バッチ法では $25^\circ\text{C}$ に設定した恒温水槽中の50mlメスフラスコに0.1MNaOH溶液でPH調整した次亜リン酸、亜リン酸イオンとしてそれぞれ100~300ppm含む試験液50mlと種々の火山灰土壌の0.5gを添加して2hr攪拌した後上澄水をIP、ICPで

分析し、それぞれのイオンの吸着性を調べた。

### 3. 結果と考察

#### 3-1 ハケ岳系火山灰土壌の特性

ハケ岳火山灰土壌 Y-1、Y-2 の比表面積、ならびに化学分析結果を表 1 に示した。表から明らかのように Y-2 は吸着剤として重要な条件の 1 つである比表面積が Y-1 に比べかなり大きいこと、また化学分析結果からは Y-1 の鉄含有量が Y-2 に比べ多いものの両土壌とも  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の合計が占める割合が全体の 99% になっていて  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (ケイバン比) が Y-1 で 2.1、Y-2 が 1.3 の  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を主体とする物質であるということが判明した。

表 1 ハケ岳系火山灰土壌の化学成分と比表面積

元素(酸化物)	試料 Y-1		試料 Y-2	
	分析値 %	変動係数%	分析値 %	変動係数%
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	21.9		191.2	
$\text{SiO}_2$	52.47	0.31	43.05	0.73
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	9.35	0.49	2.85	0.56
$\text{Al}_2\text{O}_3$	24.89	0.20	32.70	0.85
$\text{CuO}$	0.60	0.37	0.61	0.70
$\text{MgO}$	1.53	0.69	0.07	0.71
$\text{TiO}_2$	1.53	0.33	0.34	0.36
$\text{Na}_2\text{O}$	0.57	1.40	0.42	1.20
$\text{W}_2\text{O}_5$	( 0.01 )	( 29. )	—	—
$\text{GeO}$	( 0.04 )	( 12. )	( 0.04 )	( 11. )
$\text{MoO}$	( 0.004 )	( 17. )	( 0.004 )	( 9. )
$\text{MnO}$	0.10	0.70	0.13	0.73

そこでこのような Y-1、Y-2 土壌の相違を熱分析によりさらに検討することとした。すなわち、両土壌の DTA、TG 曲線を図 1 に示した。図から Y-2 では DTA 曲線において 150°C 付近の脱水反応による吸熱ピークと 900~1000°C 付近の発熱ピークがみられる。このような結果は Y-2 土壌がアロフェンを多く含有していることを示唆するものである<sup>2)</sup>。他方 Y-1 では 150°C 付近の吸熱ピークと黒褐色を呈することから腐植を多く含有するためこれの酸化反応にもとづく発熱ピークが 400°C 付近にみられる。従って図 1 に示された熱分析結果から両土壌は明らかに異なる物質ではないかと推定される。すなわち Y-2 土壌は 1~2  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  を主体とし、多少の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を含むアロフェンであるが、Y-1 は Y-2 とはことなり  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  からなる種々の物質の混合体であると結論される。

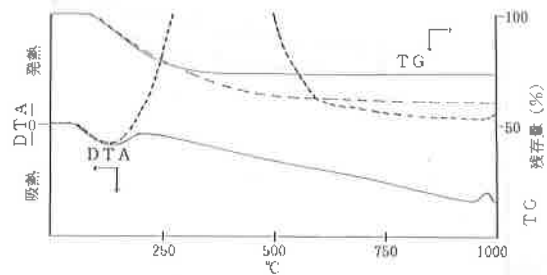


図 1 Y-1、Y-2 土壌の DTA、TG 曲線

#### 3-2 次亜リン酸、亜リン酸の吸着特性

図 2 は精製し風乾した火山灰土壌 (以下未熟処理と記す) Y-1、Y-2 の次亜リン酸、亜リン酸イオンとして 100~300ppm 含む溶液系における吸着性であり、図 3 は液温 15°C~45°C における両イオンの吸着性である。両図から明らかのように両イオンとも温度が低く、また液温が高い程吸着率は増加することが判る。

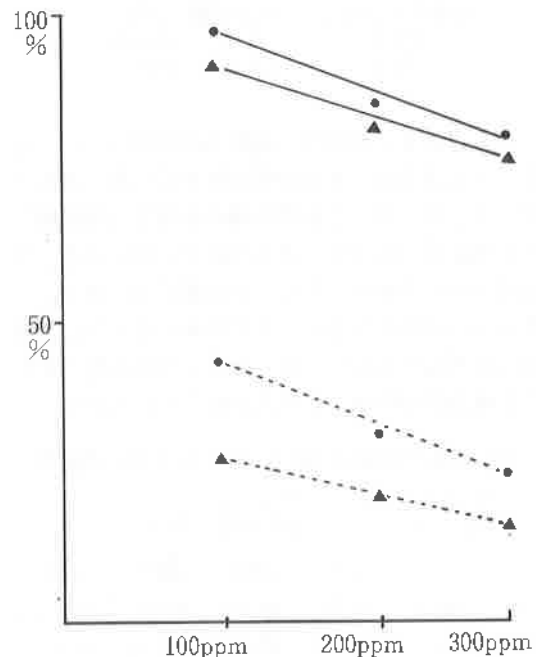


図 2  $\text{H}_3\text{PO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_3^-$  の濃度と除去率との関係

液量: 50cm<sup>3</sup> 温度: 25°C  
 火山灰土: 0.5g 反応時間: 2hr  
 △: Y1 ○: Y2  $\text{H}_3\text{PO}_3$   
 △: Y1 ○: Y2  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$

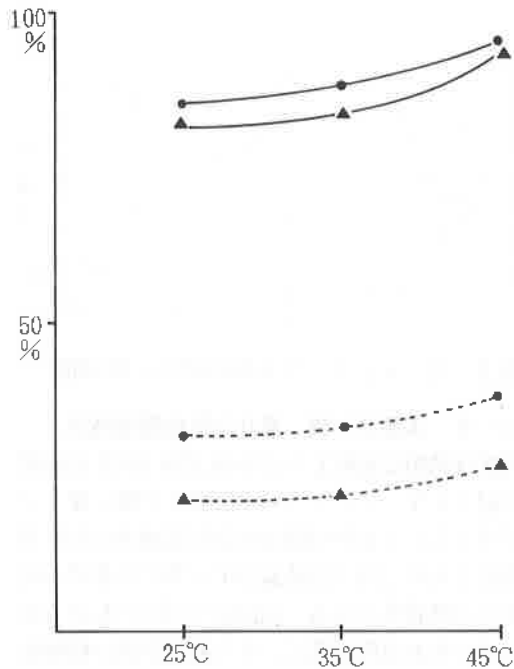


図3  $H_3PO_3$ 、 $H_3PO_2$ の液温と除去率との関係

初期温度：200ppm  
 液量：50cm<sup>3</sup> 温度：25℃  
 火山灰土：0.5g 反応時間：2hr  
 △-：Y1 ○-：Y2  $H_3PO_3$   
 △...：Y1 ○...：Y2  $H_3PO_2$

さらに表2には種々の温度で熱処理したY-1、Y-2による両イオンの吸着性を示した。表からY-1、Y-2とも未熱処理の土壌では熱処理した土壌に比べ両イオンとも吸着率が高いこと、熱処理された土壌のうちY-2は吸着率にほとんど変化がみられないがY-1では両イオンとも熱処理温度が高くなるにつれてわずかながら両イオンとも吸着率が増加することが明らかにされた。

表2 熱処理火山灰土壌による $H_3PO_3$ 、 $H_3PO_2$ の吸着性

火山灰土：0.5g 液量：50cm<sup>3</sup>  
 温度：25℃ 反応時間：2hr

		non treat	200℃	400℃	600℃
Y	$H_3PO_3$	81.6%	64.1%	65.6%	67.6%
1	$H_3PO_2$	21.5%	13.6%	16.8%	17.3%
Y	$H_3PO_3$	85.0%	62.6%	62.0%	62.2%
2	$H_3PO_2$	31.1%	18.8%	18.7%	19.1%

すなわち未熱処理の火山灰土壌中には種々の有機化合物（腐植）が多く含まれており、この有機化合物の金属、特に土壌中の鉄塩はアニオン交換反

応性を有して<sup>9)</sup>、したがって表2から明らかにされていたように未熱処理の土壌での次亜リン酸、亜リン酸両イオンの吸着率が高められたものとして説明される。またY-1のように熱処理温度の増加につれて両イオンの吸着率が高くなる現象は土壌中の主体である $SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ のうち $SiO-Fe$ 、 $SiO-Al$ 結合が熱処理によって破壊され鉄含有量の高いY-1では特に $SiO-Fe$ 結合の破壊が大きく、切断後、水溶液中で水和し $FeOH(H_2O)_2$ 、 $\{AlOH(H_2O)_2\}$ 基が新たに生じ<sup>5)</sup>両イオンの吸着率が増加したものと推定される。さらに図4~7に200℃、400℃、600℃の各温度で熱処理したY-1、Y-2による種々PII値における次亜リン酸、亜リン酸両イオンの吸着性を示した。これらの図から明らかなように両イオンともPH値の増加にともない吸着率は低下しており、とくにPH値が9~11ともなると次亜リン酸イオンは火山灰土壌によって吸着除去されなくなることが判明した。この現象はOH形陰イオン交換樹脂による我々の実験結果とも類似して火山灰土壌によるこれら両イオンの吸着がイオン交換反応であることを示唆している。

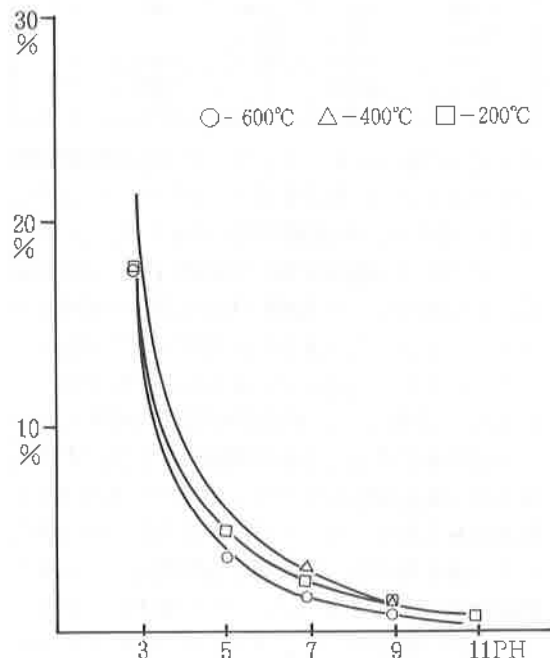


図4 Y-1による $H_3PO_2$ の除去率とPH値との関係

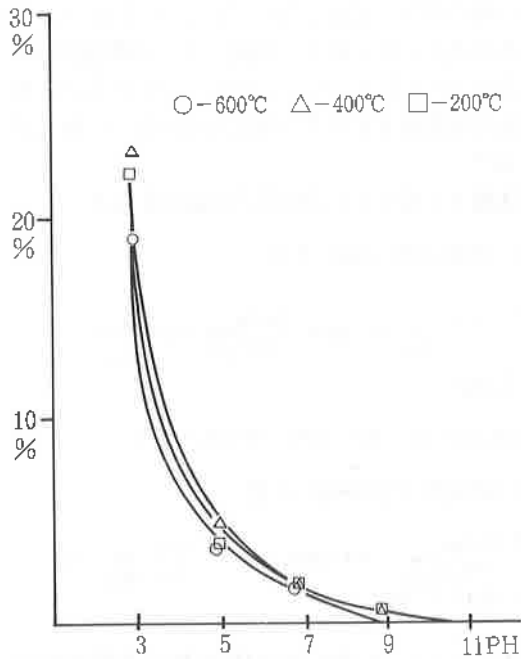


図5 Y-2による $H_3PO_2$ の除去率とPH値との関係

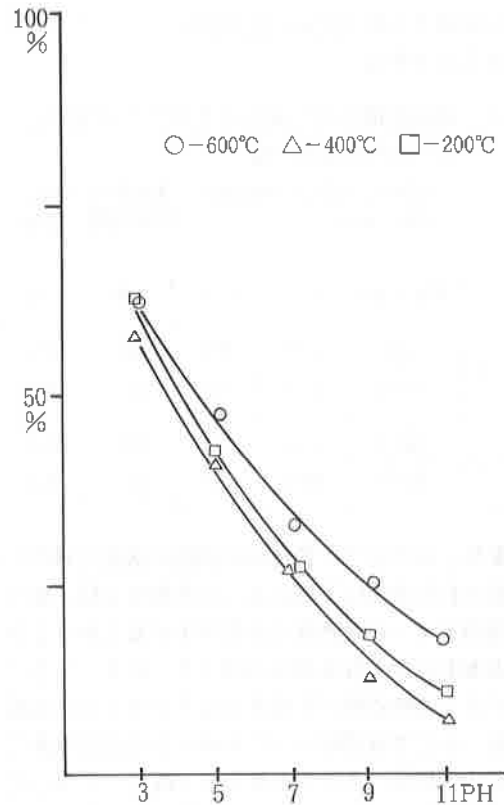


図7 Y-2による $H_3PO_3$ の除去率とPH値との関係

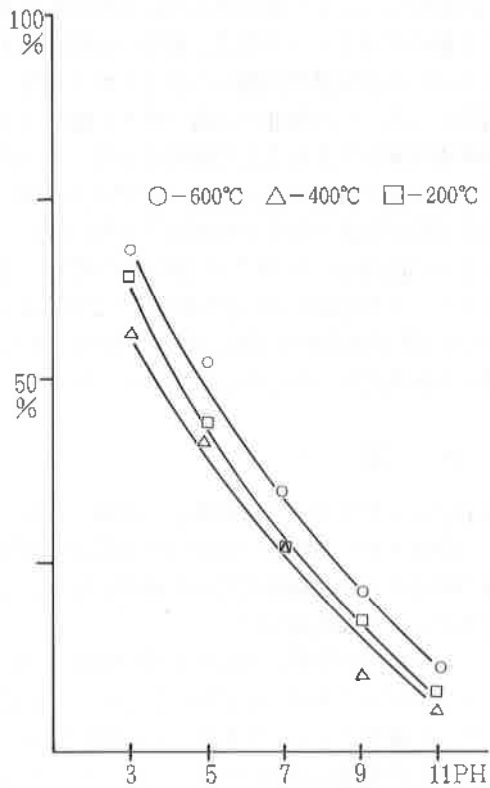


図6 Y-1による $H_3PO_4$ の除去率とPHの値との関係

### 3-3 火山灰土壌のリン吸着に与える陽イオンの影響

火山灰土壌を熱処理した場合、Y-1にみられたように鉄含有量が多いと次亜リン酸、亜リン酸両イオンの吸着率は増大する。このことは火山灰土壌の保持する陽イオンが次亜リン酸、亜リン酸両イオンの吸着性に影響を及ぼすことを示している。そこで600°C、5hr熱処理し腐植の影響を除いた火山灰土壌を用いてリン吸着能向上を図るべく次のような検討を行うこととした。すなわち無電解ニッケルめっき系排水中の成分との関係からNaCl、NiCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>の0.1モル水溶液を用い飽和させ改質した火山灰土壌Y-1、Y-2での次亜リン酸、亜リン酸両イオンの吸着性を検討した。その結果は表3のとおりである。表から両イオンの吸着率はNa形としたものが最も低く、Ni形ではほとんど変化がない。しかしながらFe形は最も高い吸着率を示していて前述の結果と一致することが明らかにされた。すなわち火山灰土壌への

鉄付加がリン吸着能の向上に役立つことを示すものである。

表3 薬品処理された火山灰土壌によるH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>の吸着率(%)

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>:200ppm 火山灰土:0.5g  
液量:50ccf 反応時間:2hr

	対象イオン	原形	Na形	Ni形	Fe形
Y-1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	67.6	30.0	69.	72.5
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	17.3	9.8	23.5	28.3
Y-2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	62.2	50.7	63.7	70.4
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	19.1	13.3	21.7	26.7

また、このように各種の金属塩の溶液で処理し改質された火山灰土壌によって次亜リン酸、亜リン酸両イオンの吸着性に差異が生ずるということは排水中に含まれる種々の陽イオンによってもリンイオンの吸着性が影響されるということを示唆する。そこで無電解ニッケルめっき浴に関係ある次亜リン酸塩、すなわち次亜リン酸ニッケル、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸のおおののリンとして1,000ppm含む溶液系でY-1、Y-2による吸着性を検討した。その結果を表4に示した。表から判るように共存陽イオンの影響は明らかである。

表4 種々溶液系におけるH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>吸着率

火山灰土:0.5g P:100ppm  
液量:50ccf 反応時間:2hr  
初期PH値:2.5

	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Ni (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )
Y 1	21.5	38.4	46.7
Y 2	31.3	39.6	49.3

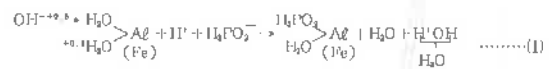
### 3-4 火山灰土壌によるリンの吸収機構

いままでみてきたように山梨県八ヶ岳系火山灰土壌Y-1、Y-2はSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる種々の物質混合体で、特にY-2はアロフェン(1~2SiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>nH<sub>2</sub>O)を主体とする物質であるということが明らかにされた。したがってリン

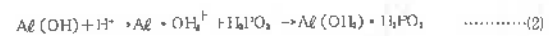
の吸着基としては、AlOH(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>であり、しかも次亜リン酸、亜リン酸両イオンの吸着性はPH値によって大きく左右されるという事実から火山灰土壌と両イオンとの反応は次のように表示される<sup>78)</sup>。

(次亜リン酸イオン系の場合で表示した)

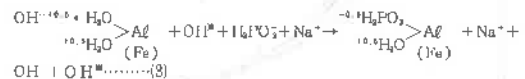
(イ) 溶液のPHが低いとき



ならびに



(ロ) 溶液のPH値が高いとき



すなわち(1)式においてPH値が低いとき液中のH<sup>+</sup>と火山灰土壌中のOH<sup>-\*</sup>とが中和反応(H<sup>+</sup>+OH<sup>-\*</sup>→H<sub>2</sub>O)することにより結果として反応が右方向に進むこと、また(2)式のように火山灰土壌表面の1個のアルミニウム原子、あるいは鉄原子と結合している水酸基が溶液から水素イオンを奪って荷電した部分への次亜リン酸(亜リン酸)イオンの吸着現象が生じたとして説明される。さらに(3)式のようにPH値が高い場合(1)式で述べたH<sup>+</sup>による反応が促進されるのを期待されないばかりでなく逆に溶液中のOH<sup>-\*</sup>はH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>の競争対イオンとなって右方向の反応速度が小さくなり、従って高いPH値での次亜リン酸、亜リン酸両イオンの吸着率が低くなったものとして説明される。

## 4. 結 論

無電解ニッケルめっき系排水中の次亜リン酸、亜リン酸両イオンの除去に山梨県八ヶ岳系火山灰土壌の導入を試み、基礎的に種々検討したが、その結果次のような結論を得た。

(1) 山梨県八ヶ岳系、火山灰土壌はSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる種々の物質の混合体で、特にY-2は土壌アロフェンを主体とした物質である。従ってリン吸着基点はAlOH(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>、およびFeOH(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>とされる。

(2) 次亜リン酸、亜リン酸両イオンとも火山灰

土壌Y-1、Y-2によって吸着除去されるが、亜リン酸イオンはより良好に吸着除去される。

(3) 次亜リン酸、亜リン酸両イオンの吸着除去程度はPH値、液中のリン濃度によって左右され、PH値が引く、濃度が小さい程吸着率は大きい。特に低PH値 (PH3付近) では $H^+$ が吸着反応を促進する。

(4) ハケ岳火山灰土壌の化学分析、外部溶液中の陽イオンの影響、等の結果から判断して次亜リン酸、亜リン酸両イオンの吸着能向上を図る一方法として鉄イオンの付加は有効である。

## 文 献

- 1) 鮎沢信家, 上條幹人; 山梨県機械金属工業指導所年報, 15, 30~31, (1985)
- 2) 小坂丈予, 平林順一, 岡田清; 鉱物学雑誌特別号, 121, (1980)
- 3) 高井康雄, 他; 植物栄養土壌肥料大事典, 養賢堂, (1976), P260
- 4) 日本土壌肥料学会編; 土壌の吸着現象, 博友社, (1981), P4~45
- 5) 逸見彰男, 吉永長則; 日本粘土学会第25回粘土化学討論会要旨集 29, (1981)
- 6) 鮎沢信家, 鈴木喬; 電気化学, 53, 819 (1985)
- 7) 鮎沢信家, 鈴木喬; 電気化学, 53, 821 (1985)
- 8) 日本土壌肥料学会編; 土壌の吸着現象, 博友社, (1981), P26, P46