

氏名	ソウ ショウホウ SUN Xiaofeng
授与学位	博士(工学)
学位記番号	理工博甲第632号
学位授与年月日	平成26年3月17日
学位授与の要件	学位規則第4条1項
研究科, 専攻の名称	理工学研究科(博士後期課程)環境共生系専攻
学位論文題目	Adsorption of phosphate by calcined Mg <sub>3</sub> -Fe layered double hydroxide
論文審査委員	主査 山口大学 教授 今井 剛 山口大学 教授 関根 雅彦 山口大学 教授 新苗 正和 山口大学 准教授 佐伯 隆 山口大学 准教授 山本 浩一

## 【学位論文内容の要旨】

Phosphorus is an essential nutrient among plants and animals, but it is a non-renewable resource, and the global commercial phosphate reserves will be depleted in 50–100 years. While global phosphorus scarcity is likely to be one of the severest problems of the 21<sup>st</sup> century. Therefore, there are concerns about ensuring long-term and stable availability of phosphorus resources from recovery processes in the future. So far, there are a number of technologies (chemical precipitation, biological phosphorus removal, crystallization, adsorption, etc.) which can be used to removal, and recovery of phosphorus from phosphorus contained aqueous solution within a sustainable strategy. In order to remove and recover phosphate resource from aqueous solutions by adsorption method, we synthesized a novel adsorbent of calcined Mg<sub>3</sub>-Fe layered double hydroxide (LDH), and examined the phosphate adsorption performance in synthesized NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> solutions. Furthermore, we applied this adsorbent to actual anaerobic sludge filtrate to investigate its practical adsorption capacity and reusability.

In chapter 1, the general, objectives and structure of my studies were described.

In chapter 2, the significance of phosphorus resources and its global scarcity, the alternative phosphorus removal technologies were introduced, following with the history of layered double hydroxides which included the structure, synthesis, characterization, their potential use for removing inorganic contaminants such as oxyanions and monoatomic anions from aqueous solutions by the process of adsorption and adsorption mechanism.

In chapter 3, a series of Mg-Fe LDHs after calcination were synthesized by using co-precipitation method under low super-saturation conditions. Several factors such as Mg/Fe molar ratio, pH, coexisting anions, adsorption kinetics, adsorption isotherm and desorption efficiency that affect the phosphate adsorption capacity were discussed via batch experiments. It was found that the highest phosphate adsorption capacity was obtained with Mg/Fe ratio of

3 and calcined at 573 K, which was in agreement with the results of the powder X-ray diffraction (XRD). The appropriate pH value was found to be 6.9. The distribution coefficient ( $K_d$ ) revealed good adsorption selectivity of calcined  $Mg_3$ -Fe LDH for phosphate in a mixed solution with NaCl,  $NaNO_3$ , and  $Na_2SO_4$ . The adsorption kinetics, which was studied using a pseudo-second-order model, showed high adsorption capacities of 77.5 mg-P/g in  $NaH_2PO_4$  solution. The adsorption isotherms showed that the phosphate uptake process was better fit with the Freundlich model than with the Langmuir model. The adsorbed phosphate can be effectively desorbed (73%) by the addition of a 0.1 M NaOH solution.

As a continuation of batch experiments in previous chapter, we focused on evaluating the performance of granular calcined  $Mg_3$ -Fe LDHs for removing phosphate ions in a fixed-bed column using synthesized  $NaH_2PO_4$  solutions in chapter 4. The effects of parameters such as bed-height, flow rate, and initial concentration on a breakthrough curve were investigated. Widely used column adsorption models were applied to validate the experimental data. Furthermore, the adsorption mechanism was proposed according to results of model fitting. We also assessed the performance of the granule-packed fixed-bed column in removing and recovering phosphate from actual anaerobic sludge filtrate. Finally, exhaustion-regeneration cycles were employed to investigate the reusability of the adsorbent. It was found that an increase in bed height and initial phosphate concentration or a decrease of flow rate improves the adsorption capacity. The Bed Depth Service Time (BDST) model was found to satisfactorily predict the breakthrough curve up to 60% breakthrough at a 0.024 L/h flow rate and 10 mg/L initial phosphate concentration. The Clark model was found to be the most suitable for fitting experimental data with respect to various bed heights, flow rates, and initial phosphate concentration values, followed by the Thomas and Yoon-Nelson models (in decreasing order of suitability). We found the applicability of this adsorbent to phosphate recovery from anaerobic sludge filtrate because of its good selectivity in a system of coexisting anions, high adsorption capacity, and acceptable reusability.

Chapter 5 makes conclusion and future work of this study. As far as we are aware, this calcined  $Mg_3$ -Fe LDH adsorbent has potential for the application of phosphate adsorption from aqueous solution. In addition, several important considerations should be taken in the design of LDH adsorption system. 1) The supernatant from the anaerobic sludge filtrate contains medium suspended solids, which could foul the ion exchanger and cause potential clogging problems. Therefore, an economical pretreatment such as dual-media or multi-media filters would be required for a pilot application. 2) The further processing of recovered phosphate from phosphate-desorbed alkaline solution to useful finalized products such as calcium phosphate, hydroxyapatite, or magnesium ammonium phosphate need to be investigated, and the proper disposal of the restored desorption solution also needs to be addressed.

## 【論文審査結果の要旨】

リンはすべての植物と動物にとって必須な栄養素であるが、リンは枯渇性資源であり、世界のリンの可採掘な埋蔵量が 50~100 年で枯渇すると予測されている。それゆえに全世界的なリン資源の不足は、21 世紀の最も厳しい資源問題の一つとなるといわれている。したがって、近い将来に排水処理過程からのリン資源の長期的かつ安定的な回収プロセスの確立が必須である。現在までに、リンを含有する排水等からリンを除去・回収するために多数の技術（化学的沈殿法、生物学的リン除去法、結晶法、吸着法等）が開発されている。この中でも本研究では吸着法によるリンの回収法に着目した。すなわち、水溶液中に存在するリン酸イオンを高効率に除去・回収するために、新規に吸着材として Mg-Fe 型層状復水酸化物 (LDH) を種々の条件を変えて焼成（か焼）し、これらを用いて  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液からのリン酸吸着性能を調べ、その最適合成条件について検討した。さらに、その実際の吸着能力及び再利用性を把握するために、実下水処理施設の嫌気性消化槽からのろ液に、この吸着材を適用しその能力を確認し、本研究で焼成した LDH の有用性を検討した。

本論文の構成と内容は以下の通りである。

第 1 章では、研究の背景、目的および論文の構成について述べている。

第 2 章では、リン資源の重要性とその世界的な枯渇の危機的状況、さらにリンの除去・回収に関する技術開発の現状について述べている。続いて、層状復水酸化物の構造、その合成と特性評価及びそれによる水溶液からのオキシアニオンや単原子アニオン等の吸着による無機汚染物質の除去可能性等、層状復水酸化物の既往の研究についてまとめた。

第 3 章では、低過飽和条件下で共沈殿法を用い、Mg-Fe の比率や焼成温度等の条件を変化させて、種々の Mg-Fe 型 LDH を焼成した。焼成した Mg-Fe 型 LDH について、共存する陰イオン、吸着速度、吸着等温線および脱着効率等のリン酸吸着能力に影響を与える要因について、回分実験により検討した。その結果から、最もリン酸の吸着能力が高かったのは「Mg/Fe の比率が 3 の場合で 573 K の焼成温度」であることが明らかとなった。また、これは X 線回折 (XRD) による解析結果とも一致した。次に分配係数 ( $K_d$ ) の解析から、本研究で焼成した  $\text{Mg}_3\text{-Fe}$  型 LDH は  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の混合溶液中で良好なリン酸の吸着選択性があることが明らかとなった。擬似二次モデルを用いて検討した吸着動力学解析から、本研究で焼成した  $\text{Mg}_3\text{-Fe}$  型 LDH は  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液中で 77.5 mg-P/g の高い吸着能力を示した。さらに、吸着等温線に関する解析から、リン酸の吸着プロセスはラングミュアモデルに比べフロイントリッヒモデルとより高い相関性を示した。加えてリン酸吸着後の  $\text{Mg}_3\text{-Fe}$  型 LDH に 0.1 M NaOH 溶液を添加することによって、吸着されたリン酸を効果的に脱離 (73%) させることができた。

第 4 章では、前章の回分実験から引き続き、固定床カラムを用いた連続実験により、焼成した  $\text{Mg}_3\text{-Fe}$  型 LDH による  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液からのリン酸イオンの除去性能を評価した。すなわち、カラム高さ、流速、および初期濃度等のパラメータの影響を検討した。この際に現在一般に広く用いられている既存のカラム吸着モデルを実験データの検証のために適用し、フィッティング解析を行った。また、固定床カラムを用いて焼成した  $\text{Mg}_3\text{-Fe}$  型 LDH による実際の排水処理施設における嫌気性消化ろ液からリン酸塩を除去し、回収する実験を行った。最後に、吸着-脱離サイクルに関する繰り返し実験を行い、吸着材の再利用性を検討した。実験結果から、カラム高さの増加及びリン酸塩の初期濃度あるいはその流量の減少が、吸着容量を向上させることが見出された。クラークモデルは、様々なカラム高さ、流速、および初期リン濃度値に対して実験データを最もよく再現できた。BDST モデルは、0.024 L/h の流速及び 10mg/L の初期リン酸塩濃度の条件下において 60 %漏出までの破過曲線を良好に予測できた。続いて、トーマスモデル、ユン・ネルソンモデルの順であった。嫌気性消化ろ液からのリン吸着実験の結果から、本吸着材（焼成した  $\text{Mg}_3\text{-Fe}$  型 LDH）が他の複数の陰イオンの共存下で優れたリン酸の選択性、高い吸着容量、および許容可能な再利用性を有することが示された。

第 5 章の結論では、本論文を総括しその成果と今後の研究課題について述べている。

公聴会には、学内外から 35 名の参加があり、活発な質疑応答がなされた。公聴会での主な質問内容は、①吸着材で吸着したリンを脱着する場合に、その脱着率をより向上させるための方法は何か、②本吸着材を使ったリン回収のコスト評価は行っているか、③吸着材の焼温度を変えた実験は行っているか、④鉄とマグネシウムモール比を変えて吸着材を焼成しているがこれは何をねらったのか、⑤本吸着材を実際の下水処理場などに設置する場合、どれくらいの規模の反応器が必要でどれくらいの頻度で吸着材を交換する必要があるか、⑥本吸着材でリンを回収した後の利用方法は考えているか、など多数であった。

以上のいずれの質問に対しても発表者からの的確で具体的な回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性および完成度ともに非常に優れており、博士（工学）の学位論文に十分値するものと判断した。