

~~~~~

## 第1章 緒言

p 1

~~~~~

### 1.1 リンの社会背景について

p 1

リンは輸入量の約 80%が肥料として、約 10%が飼料として用いられている。Fig.1.1 に示すように最も使用量が多く、主に肥料に用いられるリン酸は、細胞膜成分のリン脂質や核酸の構成成分となるだけでなく、呼吸やエネルギー代謝、光合成にも関与している。このようにリンは動植物の生育には欠かせないため、食料の安定した生産には不可欠であるが、日本ではリン資源の生産を行っておらず全量を輸入に依存している<sup>[1]</sup>。

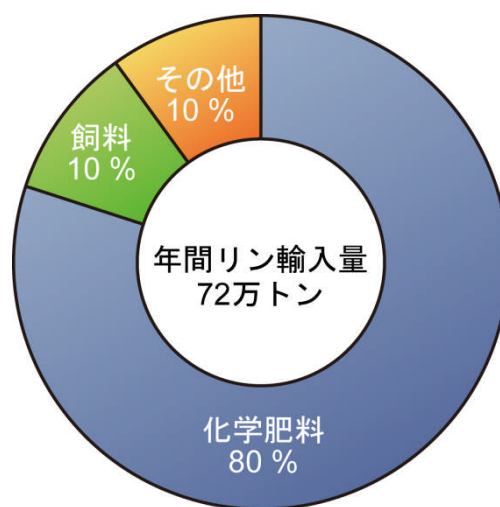
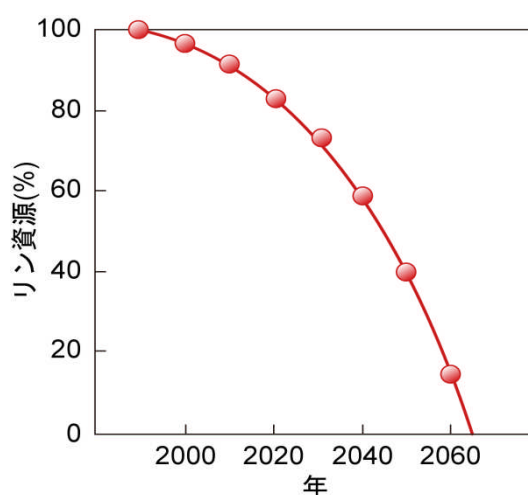


Fig.1.1 リンの用途内訳

また、リンは枯渇が懸念されており、Fig.1.2 に示すように人口の増加に伴いリン使用量が年間 3%ずつ増加していくと仮定した場合、リン資源は 2060 年代には枯渇するとされている。アメリカでは国策としてリン鉱石の輸出規制を行っており、また、中国ではリン鉱石の他、リン酸肥料にも 100~130%もの関税を課して輸出を引き締めている。これらの影響もあり、リン鉱石の価格は高

騰している。そこで、廃水や廃棄物からのリンの回収技術、特に次の原料としての加工がしやすい吸着法からの回収が着目されている<sup>[2][3][4][5][6]</sup>。

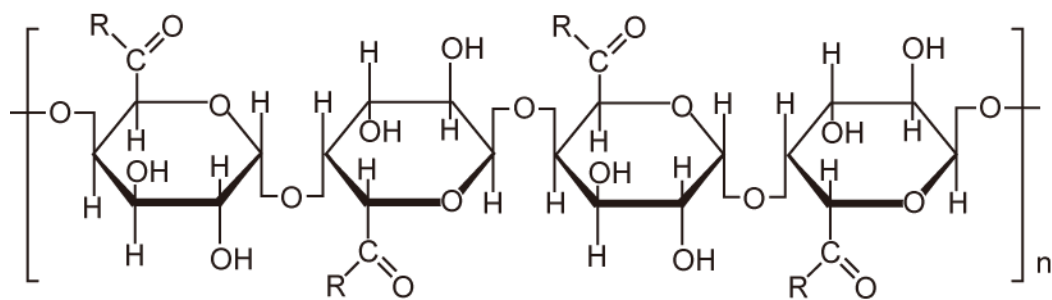


**Fig.1.2** リン資源枯渇予想

## 1.2 ミカンジュースカスと本研究の目的

p 2

ミカンを搾ってミカンジュースを作る際に、約 50%がミカンジュースになり、残りの約 50%はミカンジュースカスとなる<sup>[7]</sup>。このミカンジュースカスにはセルロース・ヘミセルロース・ペクチン・リモネン等が含まれており、本研究では、この中のペクチンに着目した。ペクチン(分子量 50,000~360,000)とは、植物の細胞壁や中葉に含まれる複合多糖類で、**Fig.1.3**のようにガラクトuron酸が $\alpha$ -1,4-結合したポリガラクトuron酸が主成分である。ガラクトuron酸のカルボキシル基がメチルエステル化されたものをペクチン、メチルエステルされていないものをペクチン酸と呼ぶ。ペクチンは普通 6%以上のメトキシル基をもっている。



R=OH : ペクチン酸

R=OH, OCH<sub>3</sub> : ペクチン

**Fig.1.3** ペクチンの構造

このようなペクチン構造を有するミカンジュースカスは多くの場合、家畜の飼料とされるが、乾燥にコストがかかることや乾燥の際に発生する臭気が問題となる。愛媛県は全国初の試みで、環境省の委託事業として平成20年からこのジュースカスからバイオ燃料をつくる研究を始めた。えひめ飲料によると、ジュース用のミカン1個のうち約半分が搾りかすで、県内で1年に出る量は約2万トンで運搬用大型トレーラー約2千台分。これまで大半は乾燥させて家畜の飼料にしていた<sup>[7]</sup>。佐賀大学の我々のグループでは吸着材の母剤としての利用を検討してきた<sup>[8][9]</sup>。本申請課題ではこれを利用してリン吸着を目的とした。

報告書の構成は

- ・第2章から母剤をつくる方法、リン吸着に適した金属の担持方法を解説した。
- ・第3章ではその物理化学的性状を調べた。
- ・第4章 調製したリン吸着剤実廃液に対する吸着特性を評価した。
- ・第5章では性状や特性に適合した反応槽を検討した。
- ・第6章では 長期の吸着あるいは吸着・脱着の繰返しを畜産生物処理水や下水二次処理水を対象に検討した。
- ・第7章では脱着からの固体化について検討した。

## 第2章 吸着剤の調製

p 4

### 2.1 はじめに

p 4

ペクチン酸に担持させる金属はジルコニウムとした。最近、ジルコニウムとリンの親和性が着目されており吸着材としてはフェライト<sup>[10][11][12]</sup>, シリカゲル<sup>[13]</sup>に担持させたものや活性炭<sup>[14][15]</sup>に担持させたものが提案されている。

本提案の方法はペクチン酸の官能基であるメチルカルボン酸基のメチルにジルコニウムを担持させる方法で、焼成なしに担持できることに特徴をもつ。ここでは

1. リン吸着剤の作製および密度・粒度・沈降速度の測定
2. 作製した吸着剤のジルコニウム含有量の測定をおこなう。

### 2.1 合成経路

p 4

#### 1) 合成戦略

調製法の概略を **Fig.2.1** に示す。ミカンジュース中のペクチンを水酸化カルシウムでけん化処理することでペクチン酸が得られる。同時に  $\text{Ca}^{2+}$  で架橋し、分子量を増加させることにより水への溶解度を小さくしている。その後、酸化塩化ジルコニウム八水和物を加えて  $\text{Zr(IV)}$  を担持させると  $\text{Zr-SOJR}$  が得られる。

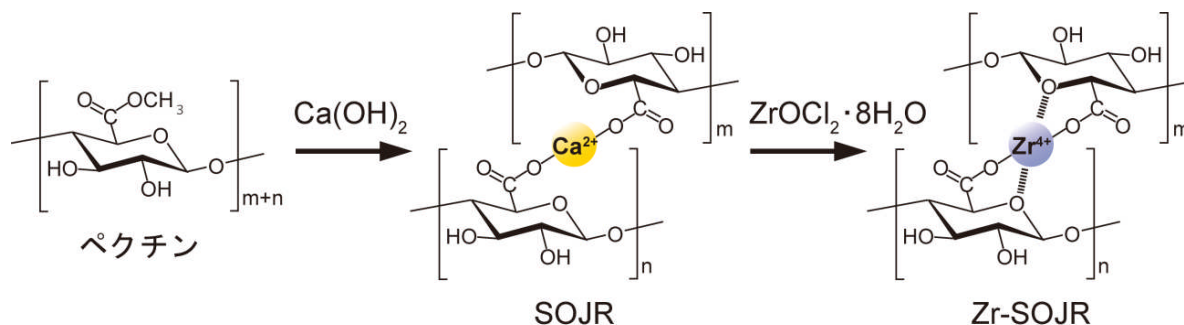
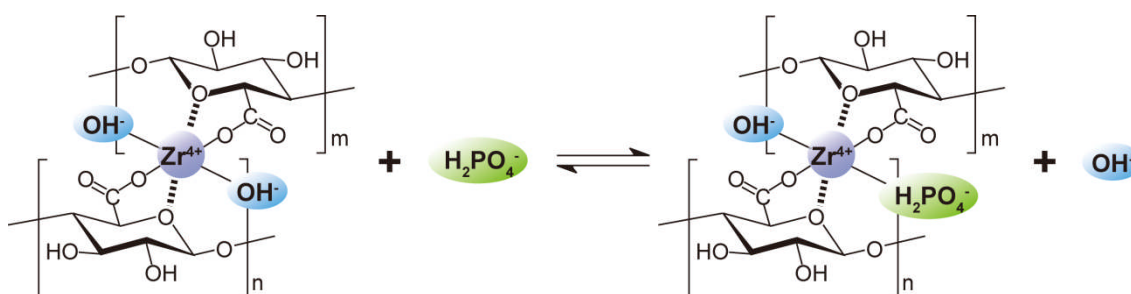


Fig.2.1 吸着剤調製法の概要

#### 2) 吸・脱着機構

Zr(IV)に結合している  $\text{OH}^-$  が溶液中の  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  及び  $\text{HPO}_4^{2-}$  と交換される陰イオン交換、また、Zr(IV)に配位している  $\text{H}_2\text{O}$  が  $\text{H}_3\text{PO}_4$  と交換される配位子交換によりリン酸を吸着していると考えられる。これらの反応は平衡反応であるため、逆反応によりリン酸を脱着でき、吸着剤の再利用が可能である。吸着剤のリン酸に対する吸着機構 **Fig.2.2** に示す。



**Fig.2.2** Zr 担持 SOJR のリン酸吸着機構

## 2.2 合成方法

p 5

### 2.2.1 実験室レベル

#### 1) 母剤

操作は凍結したミカンジュースカス約 300 g に蒸留水 800  $\text{cm}^3$  を加え、ミキサーで粉砕した。水酸化カルシウム 8.0 g 及び蒸留水 2000  $\text{cm}^3$  を加え、24 h 攪拌した。攪拌後ろ過し、ろ液が中性になるまで蒸留水で洗浄した。得られたろ物を 60℃で 100 h 乾燥した後、ミキサー及び乳鉢で粉砕し、ふるいにより粒径を調整した。これを以降 SOJR と称する。

#### 2) ジルコニウム担持方法と設定 pH

塩化オキシジルコニウム八水和物を用いて過剰濃度の Zr(IV)溶液を調製し、先に得られた SOJR 100 g を加え、24 h 攪拌した。攪拌後ろ過し、ろ液が中性になるまで蒸留水で洗浄した。得られたろ物を 60℃で 100 h 乾燥した後、乳鉢で粉砕し、ふるいにより粒径を調整した。

ジルコニウム(IV)の担持条件を決定するためジルコニウム(IV)吸着の pH 依存性の測定をバッチ

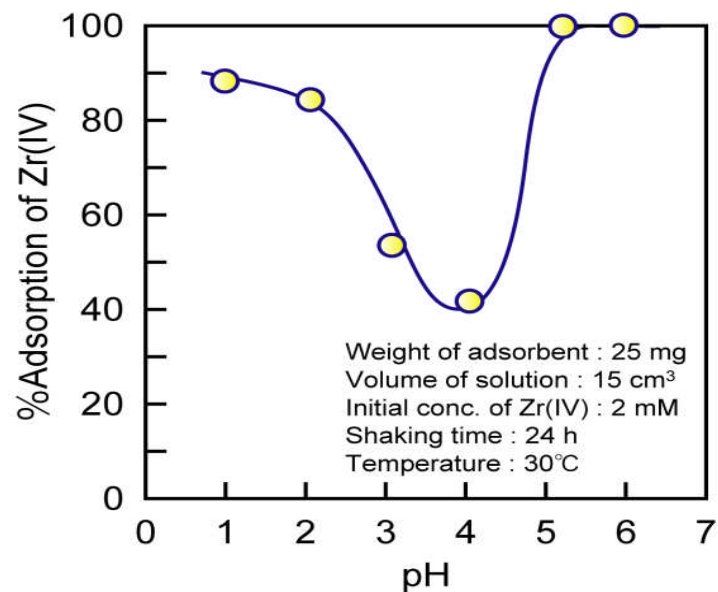
法で行った。実験操作を以下に示す。

オキシ塩化ジルコニウム八水和物を蒸留水に加え 2 mM の Zr 溶液とし、pH 調整に 6 M HCl、緩衝液に 0.1 M HEPES を用い pH をそれぞれ 1-6 に調製した。50 cm<sup>3</sup> 三角フラスコに SOJR を 25 mg ずつとり、調製した Zr 溶液を 15 cm<sup>3</sup> 加え 30℃で 24 時間振とうした。振とう後、固体をろ過し、平衡後の pH を測定し、溶液中の Zr(IV)イオン濃度を原子発光分光光度計 (shimadzu-ICPS-8100)により測定した。ジルコニウムを担持させたゲルを Zr-SOJR と略する。評価指標の 吸着率 Adsorption(%)の算出方法を示す。

$$\% \text{ Adsorption} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100$$

ここで、 $C_i$  : Initial concentration (mol/dm<sup>3</sup>)および  $C_e$  : Equilibrium concentration (mol/ dm<sup>3</sup>)である。

今回の実験により得られた SOJR の収量は 186.4 g で、収率は 58.6%であった。調製した SOJR による Zr(IV)吸着の pH 依存性を **Fig. 2.3** に示す。吸着率は pH 1-2 付近で高く、pH 3-4 で低くなり、pH 5-6 では 100%となった。pH が 5 より高くなると Zr が沈殿しろ紙上に残ることから、ろ液の Zr 濃度が低下し吸着率が高くなったように見えてしまったと思われる。よって、SOJR への Zr(IV)の担持は pH 1-2 付近が適していると思われる。

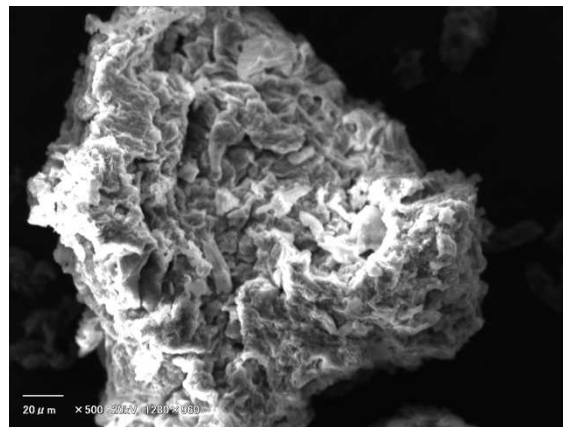


**Fig. 2.3** Zr(IV)担持 pH 依存性

得られた吸着材の外観を **Fig.2.4** および SEM 写真を **Fig.2.5** に示す。



**Fig.2.4** 吸着剤外観



**Fig.2.5** SEM 写真

以上の検討から担持に最適な pH を 1.1 とした。これらの操作により、

また、同様の操作で Zr-SOJR を調製し粒径をふるいによって 3 段階に調整した。具体的な操作は Zr-SOJR 50 mg に塩酸を 20 cm<sup>3</sup> 加え、30℃で 24 時間振とうした。その後、溶液をろ過し、ろ液中の Zr 濃度を原子発光分光光度計(shimadzu-ICPS-8100)により測定した。

Zrの担持量は 1.66 mol/kg であった。市販されている Zr 系吸着剤(Zr-Ferrite)の Zr 担持量は 1.01 mol/kg であり SOJR の方が高い担持量を示した。またシリカゲルを母剤としたときには約 3mol/kg<sup>[13]</sup>とされる。しかしながら、4 章で述べるように Zr-SOJR の吸着容量はこれより高い値であった。

### 2.2.2 大量合成レベル

試験プラントを有する協力会社の試作検討で、大量合成には次の点がコストに反映することがわかった。

- ・石灰による加水分解で pH が高くなるが、その後の pH 調整のために加水分解の温度制御が重要であり

30℃以上では加水分解の進行により pH が 10.5 から 8.7 まで 9 時間で低下するので、時間を短縮できるとともに、pH 調整の 35%塩酸を加える量を削減できる。一方で 18℃では 24 時間でも 9.6 までにしか下がらない。

- ・加水分解で COD の高い廃液がでるので、この処理コストが全体のコストに反映する。

この段階でのコストは 250 円/kg となる。一方でジルコニウムフェライトは制作している会社に電話調査したところ 1500 円/kg とのことであった。

またジルコニウムフェライトは培焼操作が必要であり、本吸着剤であるミカンジュースカスゲルやシリカゲル、活性炭を母剤とするときには培焼の必要がない。



## 2.3 吸着材の性状評価

p9

### 2.3.1 実験方法と材料

#### (1) 膨潤試験

乾燥状態から膨潤させたときの体積変化量を測定した。

#### (2) 密度測定

よく乾いたピクノメーターに中栓をして重量を測定した。中栓を抜いたピクノメーターに蒸留水 20℃を入れ、中栓をして重量を測定した。ピクノメーターを乾燥後、吸着剤 100 mg 入れ中栓をして重量を測定し、さらに蒸留水を加え空気抜き後重量を測定した。以下の式より吸着剤の密度 $\rho_s$  (g/cm<sup>3</sup>)を算出した。

$$\rho_s = \frac{w_2 \rho_1}{w_1 - w_3} \quad (1)$$

ここで、 $\rho_1$  (g/cm<sup>3</sup>)は蒸留水の密度、 $w_1$  (g) ,  $w_2$  (g)および  $w_3$  (g)は蒸留水、試料および隙間に入れた蒸留水の重量である。

#### (3) 粒度分布

吸着剤 50 mg を蒸留水 50 cm<sup>3</sup>に加え、24 時間 30℃で振とうした。膨潤後、レーザー回折式粒度分布測定装置(Shimadzu SALD-3100)を用いて吸着剤の粒度分布を測定した。

#### (4) 沈降速度測定

沈降速度が速ければ吸着剤の分離操作を簡便に行うことができる。そこで、Zr-SOJR の沈降

速度を 2 つの方法で測定した.

蒸留水 25 cm<sup>3</sup> にふるいによって分けた三段階の粒子径の吸着材 50m g 混合し, 攪拌した.

その後, 静置し時間毎の濁度を水質分析計(KYORITSU L-9000)で測定した. また, 沈降速

度を以下の式より算出した.

$$Sh \frac{dT}{dt} = -wTS \quad (3)$$

ここで,  $S$ : セルの面積(m<sup>2</sup>) ,  $h$ : セルの高さ(m)、 $T$ : 濁度(-)、 $t$ : 時間(s)、 $w$ : 沈降速度

(m/s)である. この式を線形化して

$$\ln T = -wt + \ln T_0 \quad (4)$$

とし, 直線の傾きより求めた.

また, 以下の式を用いて沈降速度  $v_s$  (cm/s)を求めた.

$$v_s = \frac{D_p^2 (\rho_p - \rho_f) g}{18 \eta} \quad (5)$$

ここで,  $D_p$  (cm)は粒径、 $\rho_p$  (g/cm<sup>3</sup>)および $\rho_f$  (g/cm<sup>3</sup>)は粒子および流体の密度,

$g$  (cm/s<sup>2</sup>)は重力加速度、 $\eta$  (g/cm s)は流体の粘度である.

#### (5) 吸着に及ぼす温度の影響

リン濃度 30 mg/dm<sup>3</sup> pH 7.00 に調整した溶液に Zr-SOJR 25 mg を加え攪拌し, 30℃  
で 30-24 時間攪拌した. 時間毎にろ過し, リン濃度を ICP 原子発光分光光度計  
(Shimadzu-ICPS-8100)で測定した. また, 20℃および 40℃において同様の操作を繰り返し

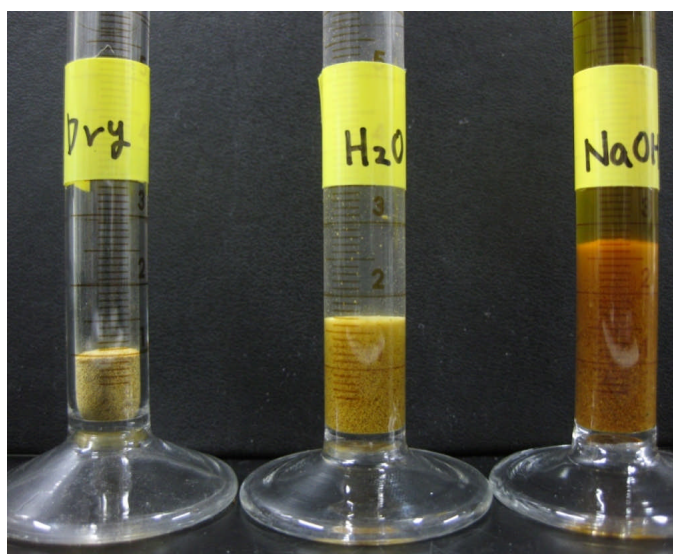
た。比較のため、Zr-Ferrite についても同じ操作で実験を行った。

#### (6) 膨潤後の吸着剤を用いた平衡到達時間

Zr-SOJR 25 mg を pH 7.00 に調整した蒸留水 5 cm<sup>3</sup> と混合し、30℃で 24 時間攪拌した。攪拌後、リン濃度 45 mg/dm<sup>3</sup> pH 7.00 の溶液を 10 cm<sup>3</sup> 加えさらに 30℃で 10-180 分間攪拌した。時間毎にろ過し、リン濃度を ICP 原子発光分光光度計(Shimadzu-ICPS-8100)で測定した。

#### 2.3.2 結果と考察

乾燥状態、H<sub>2</sub>O 膨潤状態および NaOH 膨潤状態の結果を **Fig. 2.6** に示す。H<sub>2</sub>O 膨潤状態で 1.6 倍、NaOH 膨潤状態で 2.7 倍の膨潤率だった。これはセルロースなどに水和しているためである。NaOH でさらに膨潤するのは担持している Zr に OH<sup>-</sup> が増え、電子反発が大きくなるためである。



**Fig. 2.6** 乾燥状態、H<sub>2</sub>O 膨潤状態および NaOH 膨潤状態

それぞれの粒径別の密度および 50%径(メディアン径)と沈降速度を **Table2.1** に示す。粒径が大きいほど密度は小さかった。また粒径が大きい吸着剤は沈降速度が速い結果となった。粒径が大きい吸着剤は沈降速度が速く分離が簡便に行えることがわかった。

**Table 2.1 吸着剤の特性**

| 密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | 平均粒子径<br>(μm) | 沈降速度<br>(cm/s) |
|-------------------------|---------------|----------------|
| 1.53                    | 568           | 9.3            |
| 1.67                    | 324           | 3.8            |
| 1.72                    | 106           | 0.4            |

平衡到達時間の吸着率への温度依存性を **Fig. 2.7** に示す。どの温度でも 20 時間で平衡に達して 20-40℃の範囲において温度の影響は見られなかった。

膨潤後の吸着の平衡到達時間を **Fig. 2.8** に示す。乾燥状態に比べ、膨潤後は速い平衡到達時間となった。しかし、吸着量が低くなった。今回行った攪拌では吸着剤表面のみの吸着となり細孔内部までリン酸が行きつかなかったためである。

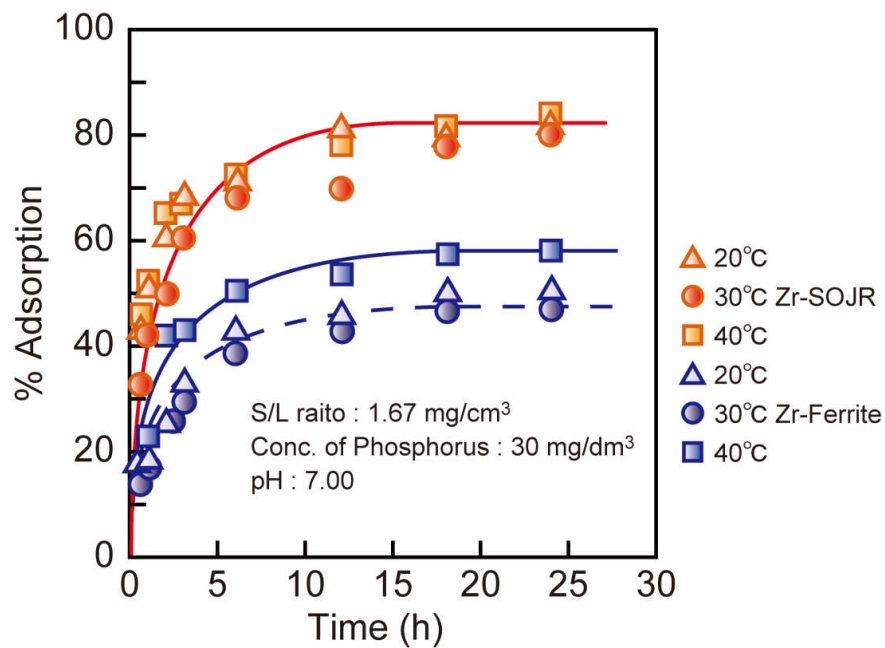


Fig.2.7 吸着に及ぼす温度の影響

## 2.4 まとめ

p13

ジルコニウムの担持量は実験と文献によるとシリカゲル>ケン化ミカンジュース粕ゲル>フェライトであった。Zr-SOJRの粒子径が300 $\mu$ m以上では沈降速度が速いので連続処理での分離が容易となる。これらの粒子は溶液中で膨潤する。

1. ケン化したミカンジュース粕にジルコニウムを担持させることにより、リン吸着剤を作製した。
2. 作製した吸着剤のジルコニウム含有量を、ICP発光分析装置により測定したところ、吸

着剤1gあたり約64mg(1.66mol)であった

~~~~~

## 第 3 章 吸着材としての基本特性

p 14

~~~~~

### 3.1 はじめに

p 14

実廃液への適用を考える前にリンの溶液を用いて、基以下の項目を検討した。

1. 、リン吸着容量測定
2. 吸着剤のリン選択性

リン選択性評価として、他のイオン(硫酸イオン、塩化物イオン、硝酸イオン)の共存比率の違いによる吸着率、他のイオン共存下における吸着速度、各 pH における吸着率を測定した。

### 3.2 実験方法および分析方法

p 14

#### 3.2.1 リンの定量法

紫外可視分光光度計(shimadzu-UV-260)によるモリブデン青法，原子発光分光光度計(shimadzu-ICPS-8100)を使用し測定を行った。

#### 3.2.2 リン酸イオン吸着における pH 依存性

吸着剤として Zr-SOJR を用いて pH に対するリン酸イオンの吸着挙動を調べた。実験はバッチ法により行った。リン濃度  $20 \text{ mg/dm}^3$  を含む水溶液を調製した。溶液の pH を pH メーターを用いて所定の pH に調整後，溶液  $15 \text{ cm}^3$  にそれぞれ Zr-SOJR  $25 \text{ mg}$  を加えた。サンプルを  $30^\circ\text{C}$  で 24 時間振とう後，ろ過し，平衡前後の溶液中のリン濃度を ICP 原子発光分光光度計(shimadzu-ICPS-8100)により測定した。同様に，Zr-Ferrite を用いて実験を行った。

### 3.2.3 リン酸イオン吸着における飽和吸着量

下水処理水の pH が中性付近であるので、pH 7 において Zr-SOJR 1 kg に対してリン酸イオンをどれだけ吸着できるか、リン濃度を变化させた溶液を用いて測定した。実験はバッチ法で行った。吸着率は 2 章で定義したように初期と平衡後の濃度差を初期濃度で除した。以降、すべてこの評価を指標とした。

### 2.3.4 リン酸イオン吸着における有機物の影響

越川は土壌汚染の解析にジルコニウムを用いてリボースの吸着をおこない、有機物の立体構造により吸着挙動が異なることを示した<sup>[16]</sup>。下水処理水には比較的低分子の有機物が残留しているのでリン酸イオン吸着における有機物の影響を調べた。有機物として、有機酸である酢酸、糖質としてグルコースがリン酸イオン吸着に対して影響するのか確認した。なお溶液の pH はいずれの場合も同じに調製した。

リン標準液( $1000 \text{ mg/dm}^3$ )と酢酸/グルコース/グルタミン酸を混合し、リン  $10 \text{ mg/dm}^3$ 、に対してそれぞれ酢酸、グルコース、グルタミン 0, 5, 10, 50, 100, 200  $\text{mg/dm}^3$  の混合溶液を調整した。各試料  $30 \text{ cm}^3$  に Zr-SOJR を 50 mg 加え、24 時間振とうした。ろ過を行いろ液のリン濃度を ICP 原子発光分光光度計(shimadzu-ICPS-8100)で測定した。

### 3.2.5 リン酸イオン吸着に対する共存陰イオンの影響

リン酸態リン 20ppm の水溶液に対して 10 倍濃度のイオンをそれぞれナトリウム塩の試薬で調整して共存させて吸着に及ぼす影響を検討した。

### 3.3 結果と考察

p 1 6

pH 依存性を **Fig.3.1** に示す。Zr-SOJR の吸着率は酸から中性領域で高く、アルカリ性領域では低下した。Zr-Ferrite は pH が増加すると吸着率は低下した。よって pH が中性域にある廃水処理には Zr-SOJR の方が効率よくリン除去できる。pH 7, 温度 30℃での吸着等温線を **Fig.3.2** に示した。図から飽和吸着量は 1.8 mol/kg であった。2 章の結果からは温度によらない飽和吸着量と考えられる。

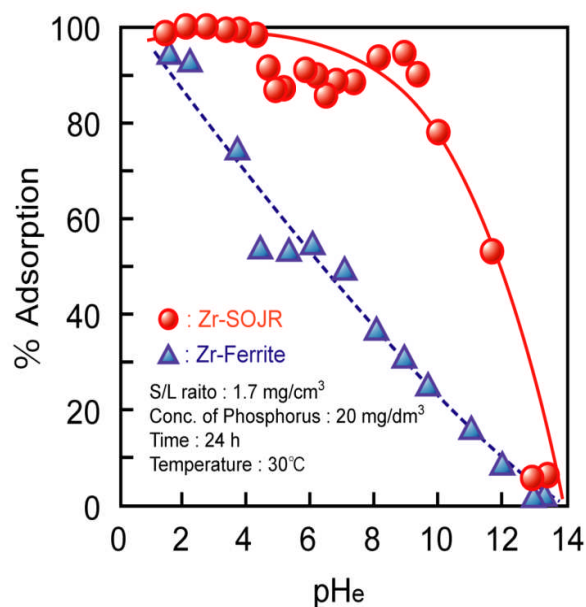


Fig.3.1 吸着に及ぼす pH の依存性

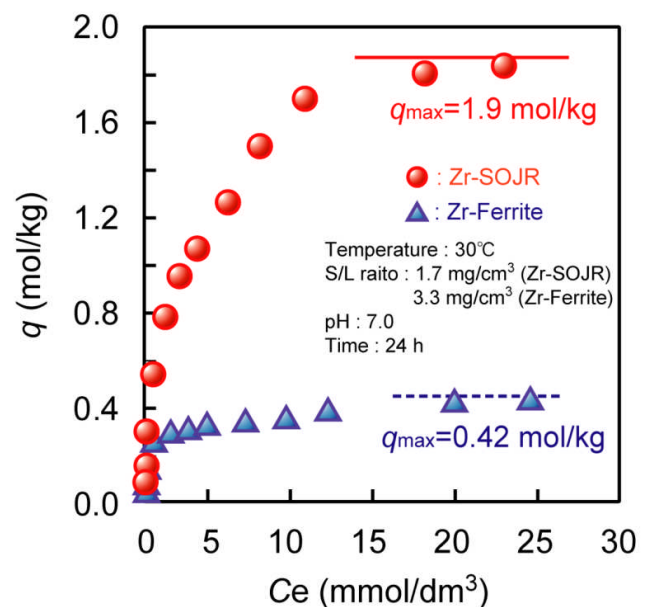


Fig.3.2 pH 7 における飽和吸着等温線



また、Zr-SOJR の Zr 担持量は 1.66 mol/kg であり、Zr とリン酸イオンは 1 : 1 で結合していると思われる。

機物の影響を Fig. 3.3 に陰イオンの影響を Fig.3.4 に示した。有機物の影響では縦軸は、酢酸・グルコースおよびグルタミン酸を添加していないときの吸着率を 1 としている。どれも一定の挙動をとることからリン酸イオン吸着において阻害はないものと考えられる。共存陰イオンについても吸着率に変化はなく、影響はないものと考えられた。

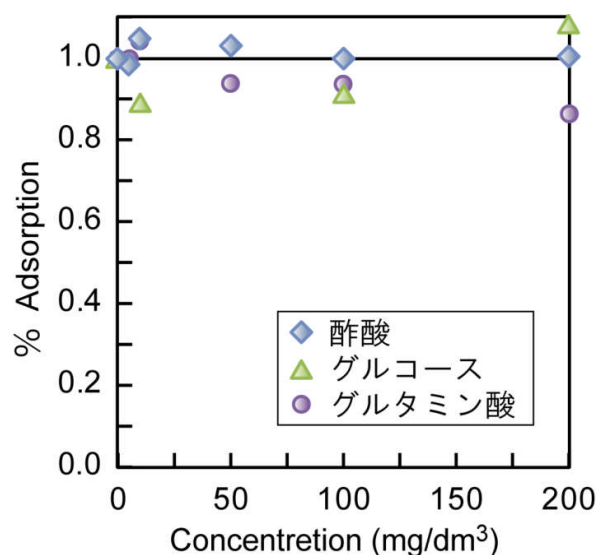


Fig.3.3 有機物の影響

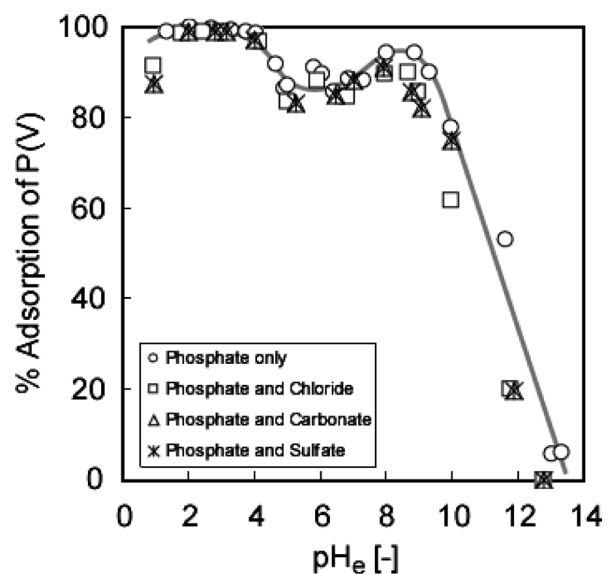


Fig.3.4 共存陰イオンの影響

### 3.4 まとめ

p 18

Zr-SOJR は実廃液処理に対して重要なポイントとなる中性域で高い吸着率を示し、その量は 1.8mol/kg であった。また有機物や共存イオンの影響もみられなかった。

~~~~~

## 第 4 章 実廃液や焼却灰への適用

p19

~~~~~

### 4.1 はじめに

p 1 9

りん酸溶液の検討により実廃液への適用が可能と考えられた。しかしながら、実際の廃液には共存アニオンのほかカチオンや懸濁質の妨害も考えられるので、実廃液を用いた検討もしなければならない。そこで濃度の異なる溶液として畜産の生物処理水と下水の二次処理水を対象に検討をおこなった。また固形物からの回収として焼却灰からリンを効率的に溶出してそれを効率的に吸着する条件も検討した。

### 4.2 実験方法および実験材料

p 1 9

生物処理水は佐賀県畜産研究所より提供された。また、下水の返流水は佐賀市浄化センターより提供された。これを固形物を沈殿させたのち実験に供した。処理水のバッチ処理実験を pH を変えておこなった。すべての実験は共栓つき 50cm<sup>3</sup> のコニカルビーカーに 15mL の処理水を入れて 25mg の吸着剤を添加した。恒温しんとう機にセットして設定温度 30℃・速度 138rpm で 24 時間攪拌して 1μm のメンブレンフィルターで濾過して処理前後のリンの濃度を測定した。

焼却灰は熊本市 N 処理場より採取した。Fig.4.1 には用いた焼却灰のふるいによって調べた粒度分布を示す。75-150μm の分布が多かったので、実験にはこの範囲の粒度を用いた。XRD

の結果よりリンのほとんどは iron phosphate( $\text{Fe}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ ),

aluminum phosphate( $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ )

Hematite( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )として存在した。また水分は 1.1%, 比重 0.85, 比表面積は  $4.7\text{m}^2/\text{g}$  であった。

焼却灰の性状を王水分解の結果として **Table 4.1** に示す。測定は ICP 法による。抽出に最適な溶媒, 時間などの検討は以下の条件でおこなった。

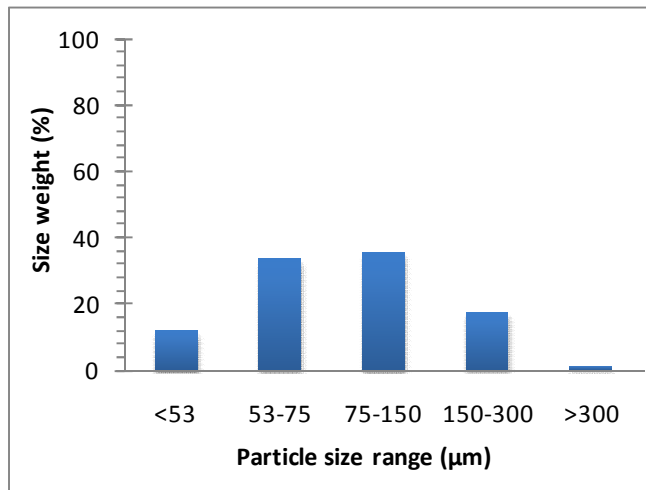
- ① 酸抽出における液固比の検討は硫酸濃度を 0.01M から 2 M と塩酸濃度を 0.01M から 0.5M まで変えた。 攪拌時間は  $30^\circ\text{C}$  で 4 時間とした。
- ② 希薄濃度溶液での酸・アルカリ溶液の抽出条件の検討ではそれぞれ 0.1M として攪拌時間は  $30^\circ\text{C}$  で 4 時間とした。
- ③ 抽出時間の影響を 0.1M 塩酸と 0.05M 硫酸を用いて  $30^\circ\text{C}$  の条件でおこなった。

**Table 4.1 王水分解による焼却灰中の成分分析**

---

|             |             |             |
|-------------|-------------|-------------|
| P 88.0mg/g  | Al 60.4mg/g | Mg 19.3mg/g |
| Ca 56.5mg/g | Fe 52.1mg/g | Mn 1.22mg/g |
| Zn 0.76mg/g | Cu 0.72mg/g |             |

---



**Fig.4.1 焼却灰の粒度分布**

吸着実験は0.05M 塩酸および硫酸で抽出した溶液 10 c m<sup>3</sup>に加える Zr-SOJR の量を変えて 24 時間攪拌しその濃度を測定した。

## 4.3 結果と考察 p 21

### 4.3.1 畜産生物処理水への適用

**Fig.4.1** は吸着剤あり・なしの平衡後の pH と濃度の関係を示す。初期濃度はリン酸態リンで 18.6mg/L である。吸着材がないときには pH5 まで変化は少なく pH の上昇とともに減少し pH 10 のときにはほぼ 0 となっ。生物処理水にはカチオンが残留しており、おもな濃度は Ca = 123, NH<sub>4</sub> = 253mg/dm<sup>3</sup>, Mg = 22,5 mg/ dm<sup>3</sup> であった。pH 増加に伴って Ca=3.19 , NH<sub>4</sub> = 4.95 , Mg = 0.69mg/ dm<sup>3</sup> に減少したことからリン酸と塩を形成したことにより濃度の減少が

みられた。

吸着材がある場合には pH 1-6 の範囲で濃度が 90%以上減少した。pH7 以上では濃度が増加して吸着率が減少した。当グループの Biswas らは試薬で今回とほぼ同じ濃度に調整したリン溶液で pH9 まで除去率は 80%としている<sup>[17]</sup>。この違いは、生物処理後にも残留する色度成分の有機物がジルコニウムに影響するためと考えられた。

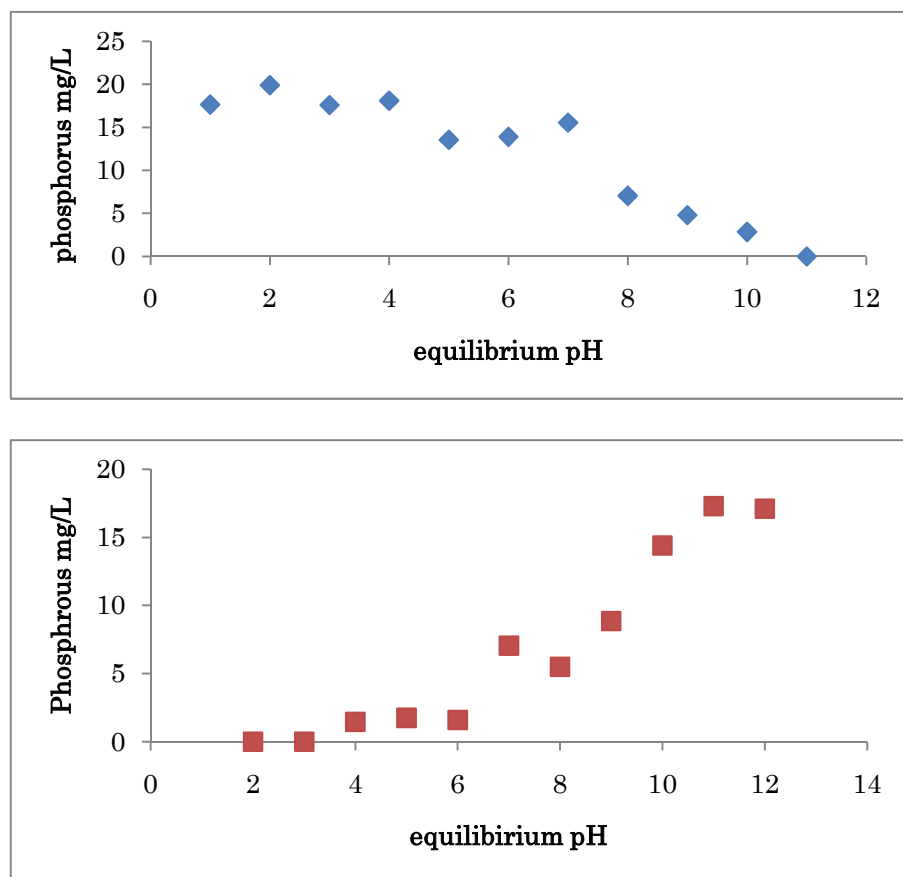
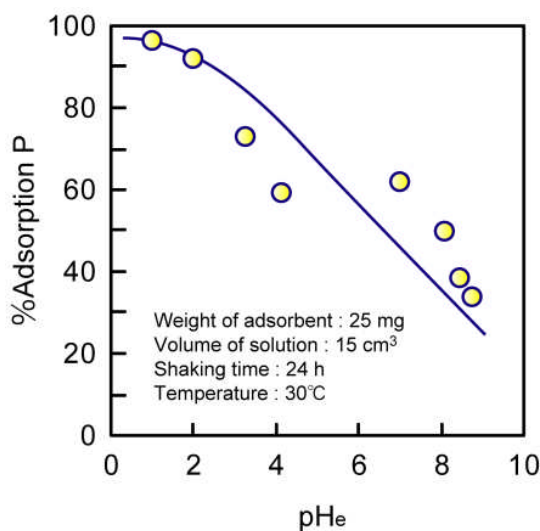


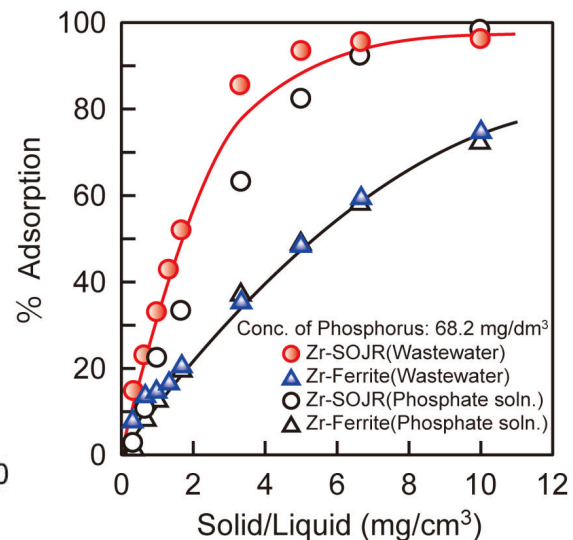
Fig.4.1 上段 吸着材なしの状態での pH 依存性 下段 吸着材存在下での pH 依存性

#### 4.3.2 下水返流水への適用

pH 依存性の結果を **Fig4.2** に示した。濃度はリン酸溶液で検討したバッチ試験のほぼ 3 倍で 68mg/L であった。pH は中性域では、50%程であったが pH 1-2 ではほぼ 100%の除去率を示した。しかし、濃度から計算すると単位重量あたりに吸着するリンの量は、ほぼリン酸溶液での結果と同じである。次に固（吸着量の変化）／液（処理量）比を変えた実験をおこなった。また、比較のため脱水ろ液のリン濃度に調製したリン酸溶液をモデル溶液として同様の実験の実験をおこなった。結果を **Fig.4.3** に示す。合成溶液でも実廃液でも吸着率に差は少なく共存物質・有機物の影響は考えなくてもよい。



**Fig.4.2** リン吸着の pH 依存性



**Fig. 4.3** 固液比変化の影響

#### 4.3.3 下水污泥焼却灰からのリン吸着

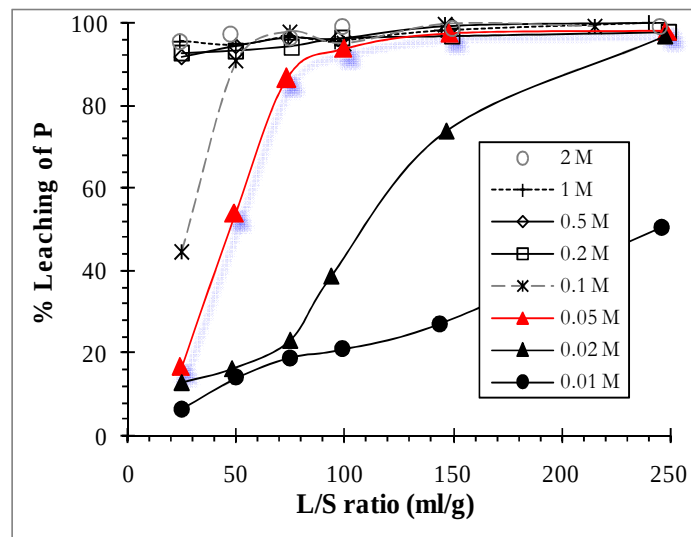
**Fig.4.4** は硫酸抽出，**Fig.4.5** は塩酸による抽出の濃度と液固比と溶出率との関係を示す。

その結果，硫酸では比が 10 以上かつ濃度 0.2M 以上で，塩酸では液固比が 10 以上で濃度

0.5M 以上でほぼ 90%以上の溶出率となった。

最近の研究には pH13 とするとアルカリ抽出においてリン酸アルミンの生成が抑えられるとする報告がある<sup>[19]</sup>。そこで、**Fig.4.6** には硫酸、塩酸および NaOH による溶媒の違いの影響を濃度の薄い 0.1M の場合として検討した。図よりあきらかに NaOH 溶液は希薄濃度での抽出が難しい。

また我われの既往の研究において pH が低いほうが Zr-SOJR のリンの吸着率が高いことも分かっているので、吸着には酸抽出のほうがメリットが大きい<sup>[20]</sup>。



**Fig.4.4** 焼却灰からの硫酸によるリン抽出の濃度と液固比の影響

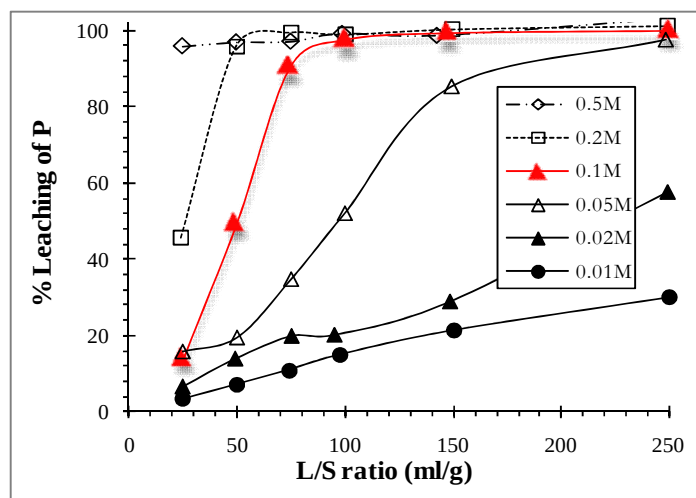


Fig.4.5 焼却灰からの塩酸によるリン抽出の濃度と液固比の影響

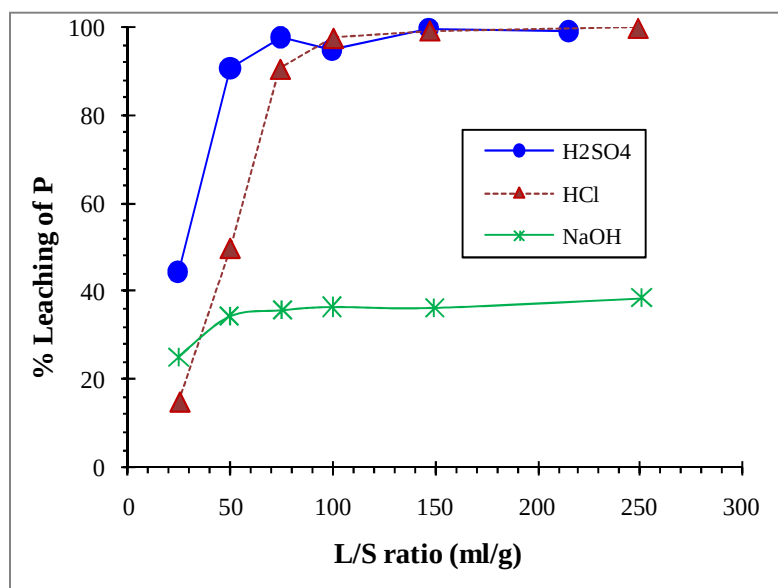


Fig.4.6 0.1M 溶媒によるリン溶出率の違い

**Fig.4.7** は 0.05M硫酸浸漬の時間によるリンと他主成分の溶出結果を示す. 90 分の処理でリンの 95%程度が溶出することがわかる



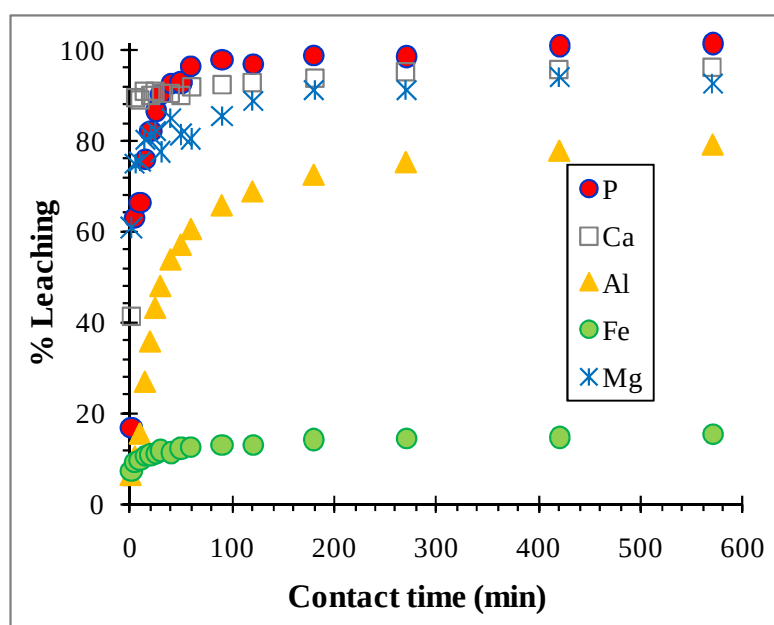


Fig.4.7 硫酸抽出における浸漬時間の各成分抽出の状況

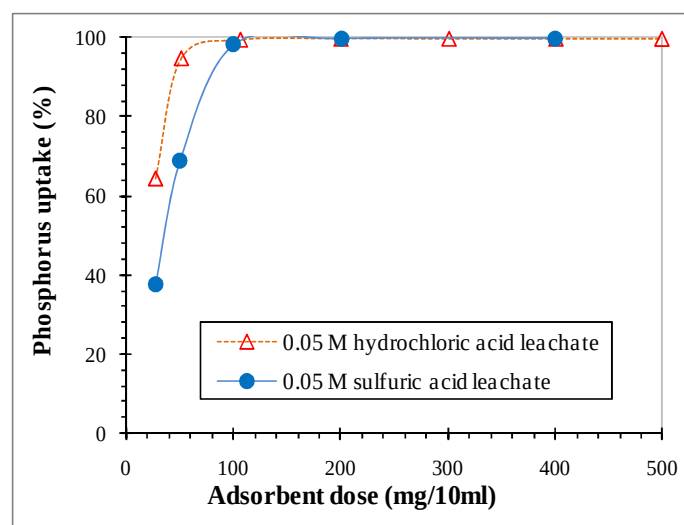


Fig.4.8 酸抽出したリンの Zr-SOJR による吸着

**Fig.4.8** は 0.05 M 硫酸と塩酸で抽出したリンの Zr-SOJR による吸着を示す。その結果、100mg を抽出液 10ml に添加すると吸着率は 100%となった。

バッチ試験により、液相の畜産生物処理水、下水返流水からのリン回収を検討した。pH 中性である廃水に対して畜産生物処理水は若干吸着率が低下したが返流水は変わらなかった。焼却灰のリンを抽出するには、0.1M 硫酸で 90 分浸漬することで 90%以上のリン抽出率を得る。この抽出液 10ml に 100mg の Zr-SOJR で処理すると吸着率は 100%となった。

~~~~~

## 第 5 章 反応槽器の検討

~~~~~

### 5.1 はじめに

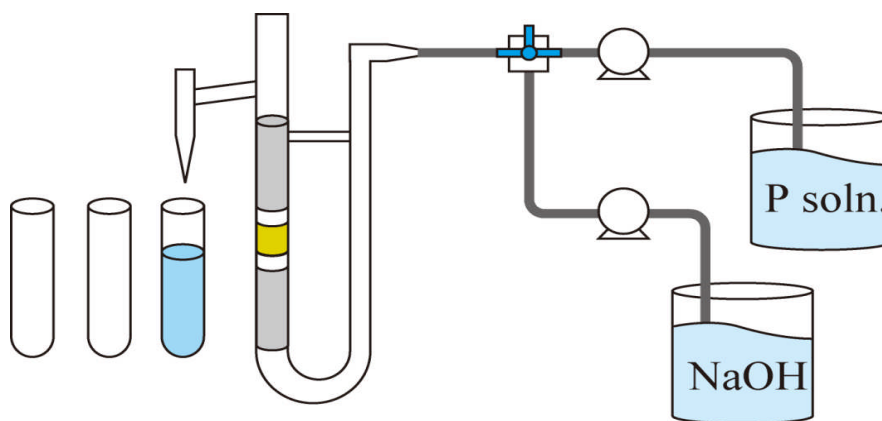
本プロジェクトで用いた吸着剤は実廃液や廃棄物からの溶出液に対しても高い吸着能を示した。粒子径の小さい吸着剤を用いる吸着率は高くなるが 2 章で検討したように沈降性が悪くなって連続処理に適しない。また固定相リアクターで処理するにしても体積の膨潤の恐れがある。そのため本吸着剤に適したリアクターをひとつひとつ検討をおこなった。

### 5.2 固定相型反応槽

#### 5.2.1 リン溶液の吸着

### 1) 実験方法および材料

Zr-SOJR 300 mg を **Fig. 5.1** のように充填したカラムに pH 7 のリン濃度  $10 \text{ mg/dm}^3$  を流速  $5 \text{ cm}^3/\text{h}$  で通液させた。一定時間おきに流出液を回収し、リン濃度を ICP 原子発光分光光度計(Shimadzu ICPS-8100)により測定した。



**Fig. 5.1** 装置図

吸着後、 $0.2 \text{ M NaOH}$  を  $5 \text{ cm}^3/\text{h}$  で通液し、吸着されたリン酸イオンの脱着を行った。しかし、チューブが外れ通液できなかった。これは  $\text{NaOH}$  を流すことで Zr-SOJR が膨潤したため通液でなかったと思われる。

### 2) 結果および考察

リン酸溶液を通液した場合のリン吸着破過曲線を Fig. 5.2 に示す。  $B. V. = 100$  まで完全に吸着し、その後リンが流出してきた。このときの吸着量は  $0.15 \text{ mol/kg}$  であった。

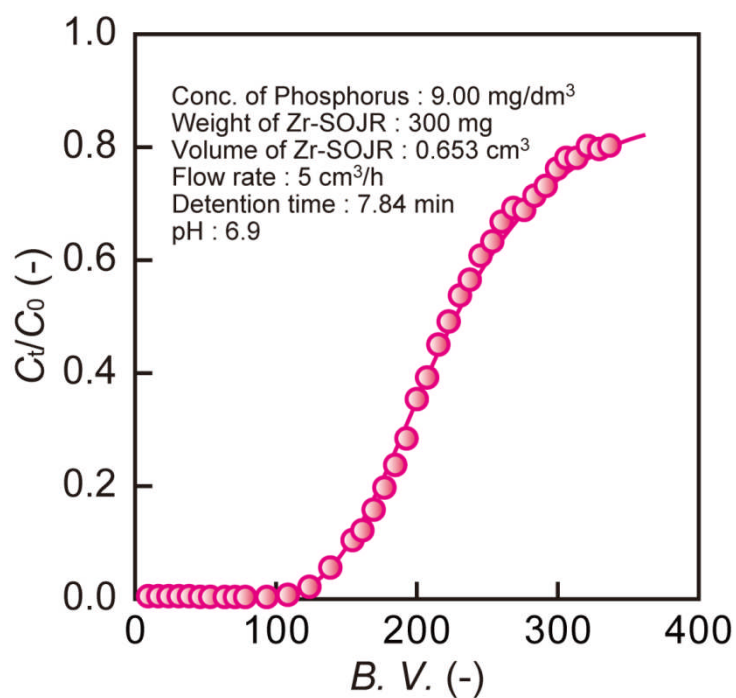


Fig. 5.2 吸着破過曲線

### 5.2.2 二次処理水のカルラム実験

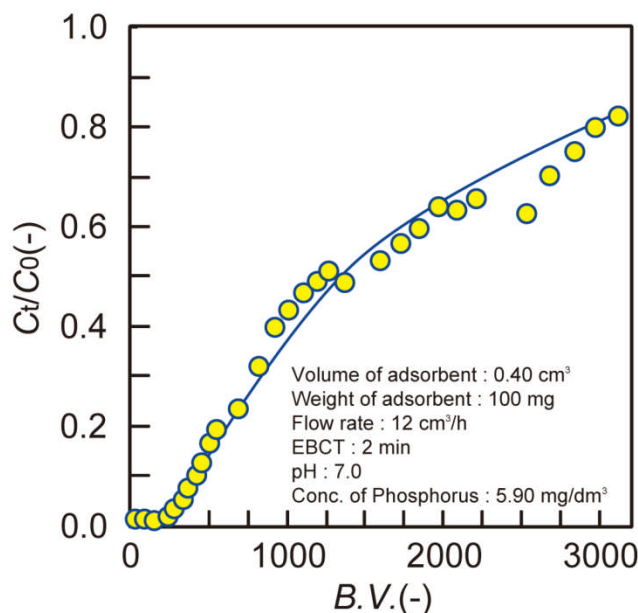
#### 1) 実験方法

Zr-SOJR 100 mg を充填したカルラムにろ過した二次処理水を流速 12 cm<sup>3</sup>/h で通液させた。一定時間おきに流出液を回収し、リン濃度を ICP 原子発光分光光度計 (Shimadzu ICPS-8100)により測定した。吸着後、0.2 M NaOH を 8 cm<sup>3</sup>/h で通液し、吸着されたリン酸イオンの脱着を行った。一定時間おきに流出液を回収し、リン濃度を ICP 原子発光分光光度計 (Shimadzu ICPS-8100)により測定した。

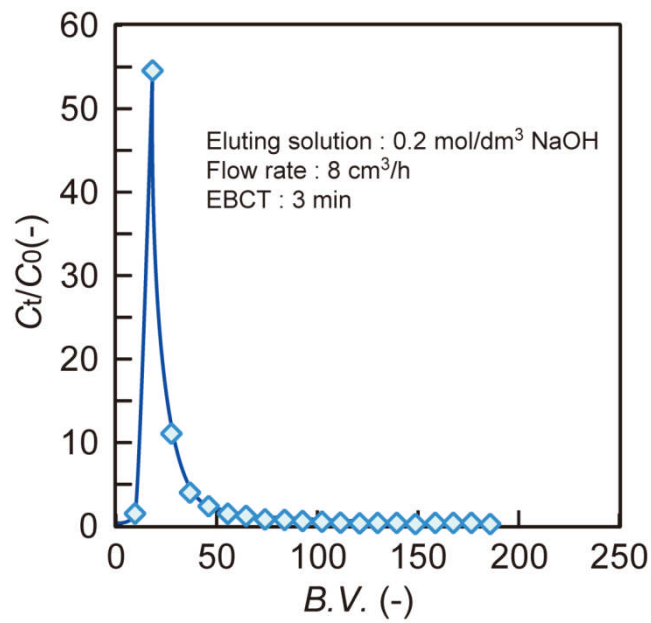
#### 2) 結果と考察

Zr-SOJR を用いたカラムによる二次処理水中のリン吸着の破過曲線を **Fig. 5.3** に示し、吸着後の溶離曲線を **Fig. 5.4** に示す。吸着は *B.V.* 約 300 で破過に達し、その後 3000 程度まで吸着された。このときの吸着量は 1.31 mo/kg であった。脱着濃度を吸着時の流入濃度と比較すると約 54 倍の濃縮で回収できた。このときの脱着率が 1.24 mol/kg であった。よって、回収率は 94.6%と高い回収率を示した。このことから、二次処理水からの吸着および濃縮が可能だと思われる。

今回、脱着まで行えたのは吸着剤を充填する際に詰めすぎないように注意したためである。しかし、NaOH を通液し続けると流速は低下した。このため *B. V.* =50 あたりで洗浄する蒸留水を通液するべきである。



**Fig. 5.3 実排水での吸着破過曲線**

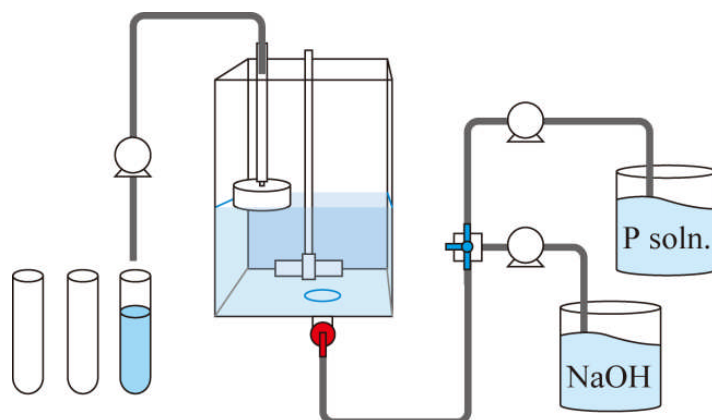


**Fig. 5.4 脱着**

### 5.3 攪拌式反応器

#### 5.3.1 実験方法と実験材料

固定相式反応槽で Zr-SOJR が膨潤し圧力損失が大きくなり、カラムが閉塞した。そこで 2 章の検討から 粒径を 150 $\mu$ m 以上の粒子を用いて分離しやすい状況にすると、一槽式での対応が可能と考えられる。そこで **Fig.5.5** に示すように 10 cm $\times$ 10 cm $\times$ 20 cm の反応槽で実験を行った。



**Fig. 5.5 一槽式攪拌反応槽**

Zr-SOJR 5.00 g を反応槽に加え、pH 7 でリン濃度  $10 \text{ mg/dm}^3$  のリン溶液を流速  $50 \text{ cm}^3/\text{h}$  で通液した。時間毎にフラクションコレクターでサンプルを回収しリン濃度を ICP 原子発光分光光度計(Shimadzu ICPS-8100)で測定した。また奪着は槽内の吸着剤を回収し  $0.2 \text{ M}$  NaOH を加え  $150 \text{ cm}^3$  にした。攪拌機で 24 時間攪拌を行った。ろ過を行い、リン濃度を ICP 原子発光分光光度計(Shimadzu-ICPS-8100)で測定した。

### 5.3.2 結果と考察

リンの連続処理結果を **Fig. 5.6** に示す。リン濃度は時間経過に伴い低下し、ある程度時間が経つと上昇し始めた。同じ濃度比変化を取るとすると今後  $B. V. = 2600$  程度まで吸着可能とみなせる。Zr-SOJR のリン吸着量は、この時点で  $0.241 \text{ mol/kg}$  であった。また 脱着液のリン濃度は  $88.3 \text{ mg/dm}^3$  で、脱着操作の合計脱着率が  $83.1\%$  であった。

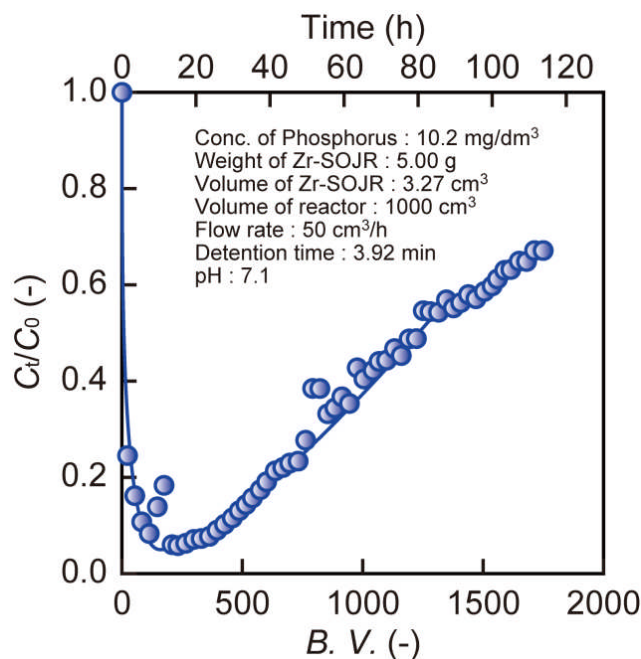


Fig. 5.6 CSTR を用いたリンの連続処理結果

### 5.3.2 まとめ

大きな粒子径の吸着剤を用いることで分離が容易となり沈殿槽不要の一層式攪拌混合槽での処理が可能であった。しかしながら脱着が連続的に行う工夫が必要である。

## 5.4 流動層式混合槽

### 5.4.1 実験装置と実験方法

装置図を Fig 5.7 に示す。流動層は Fig. 5.8 および Fig.5.9 に示すように粒子が高密度で流動する流動部と上部の断面積の大きな沈殿部から構成される。上向流で反応した粒子は断面積の大きな沈殿部で分離ができる。それは粒子の大きな吸着剤を用いることで、また体積が膨潤してさらに粒子径が大きくなることでも容易になる。この反応器でのもう一つの狙いは、粒子を沈降させたのち、



上澄みをできるだけ排除することができ、そのあとに連続的に脱着液を連続的に供給することがしやすい形状であることである。このことは次の章で検討する。

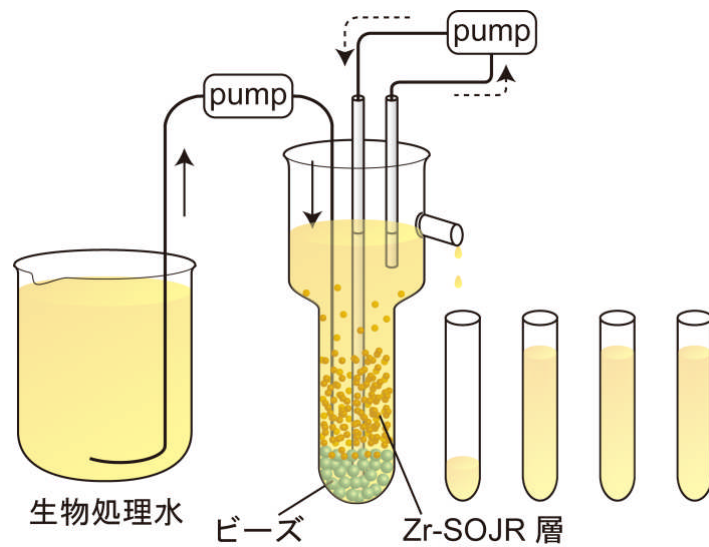


Fig5.7 流動層型実験装置図

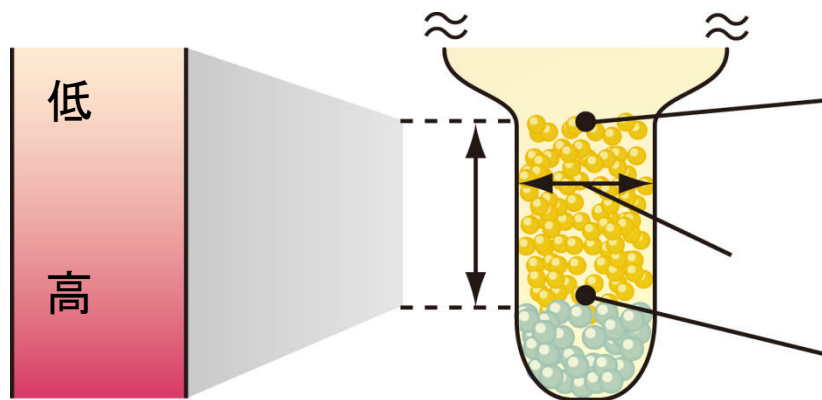
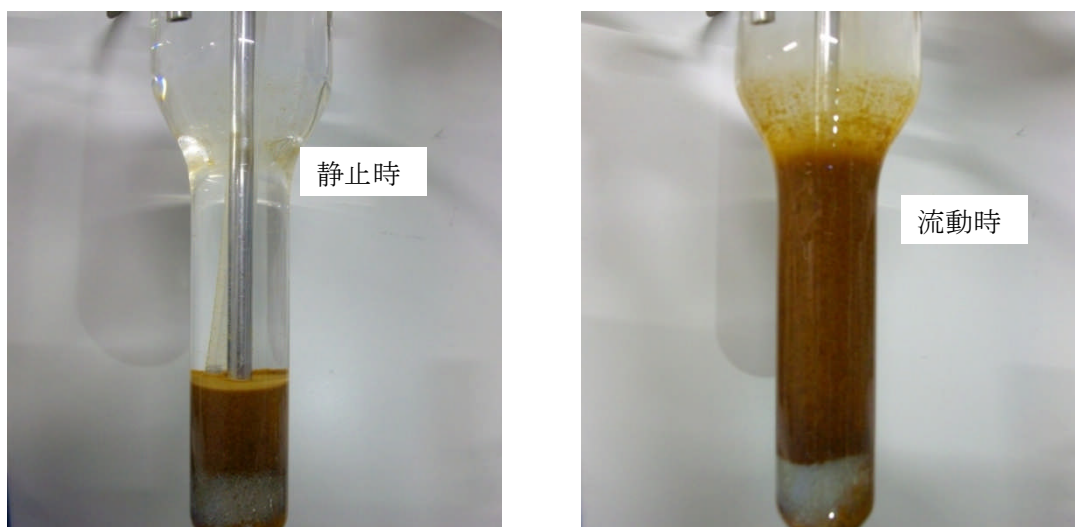


Fig5.8 流動層概要（濃度勾配）

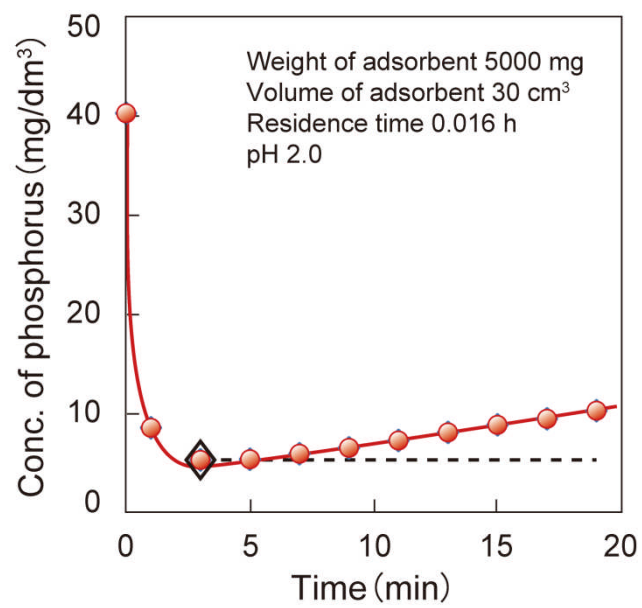


**Fig.5.9 静止時と流動時の様子**

実験は Zr-SOJR 5.0 g を十分に膨潤させた後反応器に充填し、pH 2.0 に調整した生物処理水(リン濃度約 45 ppm)を流速  $1870 \text{ cm}^3/\text{h}$ (滞留時間 0.016 h)で通液させた。pH 2.0 するには色度成分が沈殿するためリンの吸着に有利と考えた。畜産生物処理水は水質的に問題ない場合でも着色しているため、放流先で汚濁感を与えることがあり、pH を下げることで色度も低下すれば、pH を下げることのメリットも生じる<sup>[21]</sup>。流出液を回収しリン濃度を ICP 原子発光分光光度計(Shimadzu-ICPS-8100)により測定した。

#### 5.4.2 結果および考察

結果を **Fig.5.10** に示す。通液開始後 3 分程度で、リン濃度が約  $40 \text{ mg}/\text{dm}^3$  から約  $5 \text{ mg}/\text{dm}^3$  まで低下した。また、通液開始後 5 分の時点では、リン濃度  $C_{Af}$  および  $C_{Af}$  の値はそれぞれ  $15.6 \text{ mg}/\text{dm}^3$  および  $7.40 \text{ mg}/\text{dm}^3$  であり、濃度勾配が確認された



**Fig.5.10 流出液のリン濃度**

## 5.5 まとめ

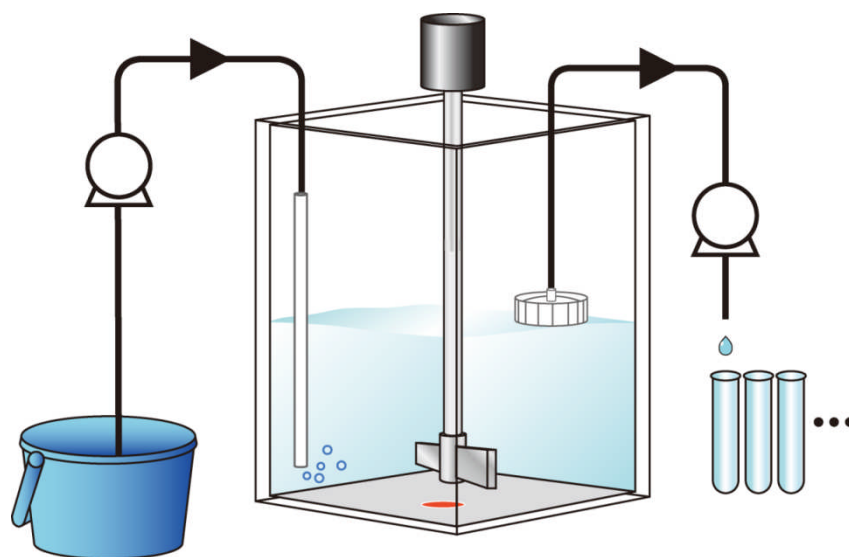
流動層型反応器において滞留時間 1 分で除去率 90%以上となった.

## 第6章 連続処理

### 6.1 一層式攪拌槽

#### 6.1.1 実験装置と実験方法

Zr-SOJR 5.00 g を **Fig. 6.1** の反応槽に加え、pH 8.04 でリン濃度  $3.0 \text{ mg/dm}^3$  のリン溶液を流速  $60 \text{ cm}^3/\text{h}$  で通液した。時間毎にフラクションコレクターでサンプルを回収しリン濃度をICP原子発光分光光度計(Shimadzu ICPS-8100)で測定した。供給液は佐賀市浄化センターの二次処理水とした。



**Fig. 6.1** 実験装置

#### 6.1.2 結果と考察

結果を **Fig. 6.2** に示す。二次処理水中のリン濃度  $3 \text{ mg/dm}^3$  原水の処理で長期間にわたってほぼ  $0.6 \text{ mg/dm}^3$  以下に維持できた。100 h で吸着量は  $0.075 \text{ mol/kg}$  であった。同じ条件で通液し続けると今後 660 h まで吸着できることがわかった。

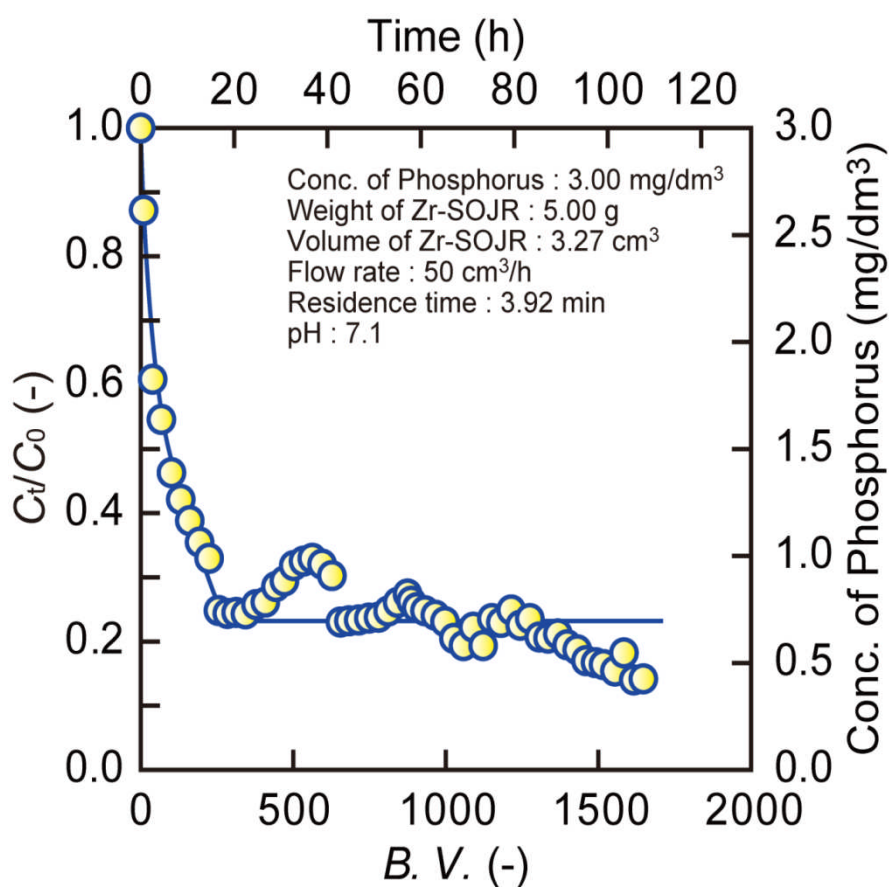


Fig. 6.2 実排水での吸着実験

## 6.2 流動層式混合槽

### 6.2.1 実験装置と実験方法

流動層による吸着・脱着の繰り返し実験を行った。Fig.6.3 に実験操作の概略図を示す。

Zr-SOJR 5000 mg を膨潤させた後反応器に充填し、pH2.0 に調整した生物処理水を流速  $10.1\text{ cm}^3/\text{h}$  (滞留時間 3.0 h) で通液させ、流出液を回収した。次に、反応器内の溶液のみを抜き取り、0.2M NaOH を流速  $10.1$  または  $5.0\text{ cm}^3/\text{h}$  (滞留時間 3.0 h または 6.0 h) で通液させ、流出液を回収した。回収した流出液はリン濃度を ICP 原子発光分光光度計 (Shimadzu-ICPS-8000) により測定した。脱着後は、反応器内の溶液のみを抜き取った後吸着剤のコンディショニングを行い、再び同様に吸着及び脱着を行った。

二次処理水に関しても同様の実験を行った。pH 未調整の二次処理水を流速  $210 \text{ cm}^3/\text{h}$ (滞留時間  $0.14 \text{ h}$ )で通液させて吸着を行った後、 $0.2 \text{ M NaOH}$  を流速  $5.0 \text{ cm}^3/\text{h}$ (滞留時間  $6.0 \text{ h}$ )で通液させて脱着を行った。その後、同様に再吸着を行った。

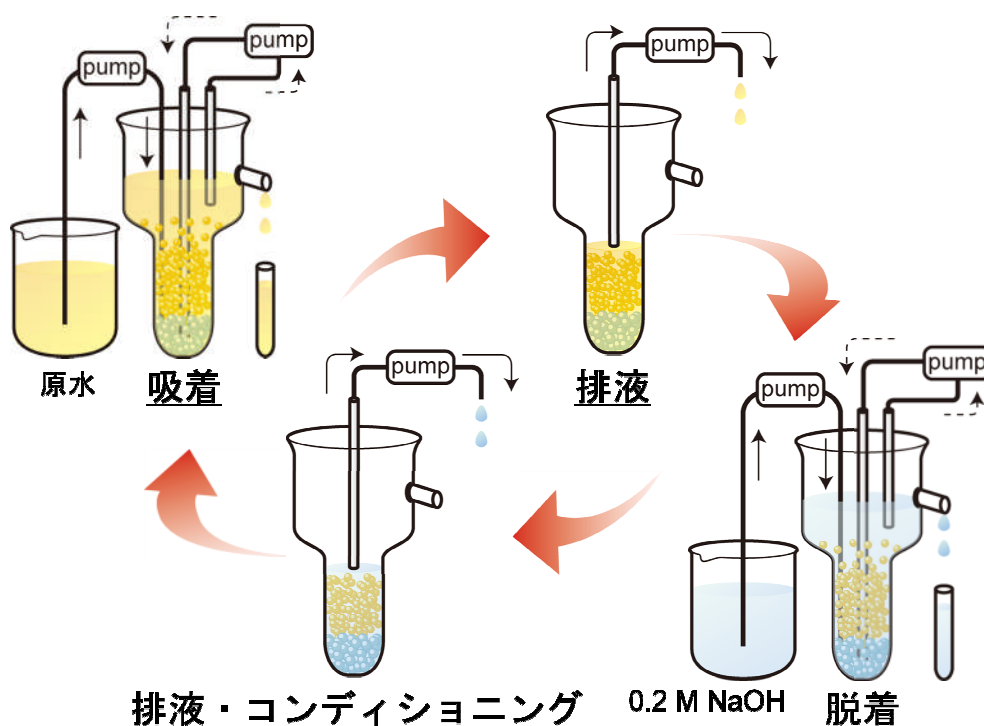


Fig.6.3 実験操作の概略図

また、**Table 6.1** に生物処理水および二次処理水中の各種イオン、リン、および全有機炭素 (TOC : Total Organic Carbon)の濃度を示す。各陽イオン濃度はイオン分析計(IA-200) , 各陰イオン濃度は陰イオン分析計(Metrohm 861 Advanced Compact IC) , リン濃度は ICP 原子発光分光光度計 (Shimadzu-ICPS-8000) , TOC は全有機炭素計 (Shimadzu-TOC-V)により測定を行った。

**Table 6.1 排水中の各種イオン，リンおよび TOC 濃度**

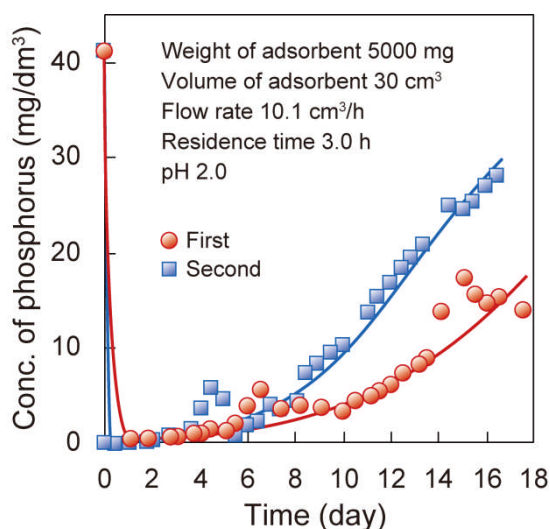
|       | Conc. (mg/dm <sup>3</sup> ) |                 |      |      |      |                 |                 |      |      |
|-------|-----------------------------|-----------------|------|------|------|-----------------|-----------------|------|------|
|       | Na                          | NH <sub>4</sub> | K    | Mg   | Ca   | NO <sub>3</sub> | SO <sub>4</sub> | P    | TOC  |
| 生物処理水 | 63.9                        | 22.5            | 207  | 37.4 | 67.0 | 735             | 42.6            | 41.4 | 36.6 |
| 二次処理水 | 52.2                        | 31.1            | 12.3 | 3.11 | 18.1 | 8.40            | 38.0            | 1.27 | 11.4 |

※ 生物処理水：畜産排水を生物処理したもの  
二次処理水：生活排水を生物処理したもの

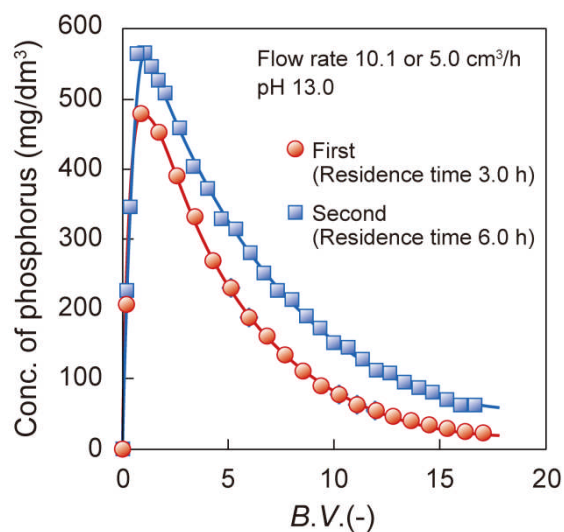
## 6.2.2 結果および考察

### 1) (生物処理水)

吸着および脱着実験の結果を **Fig.6.4** および **Fig.6.5** に示す。



**Fig.6.4 吸着による流出液のリン濃度変化**



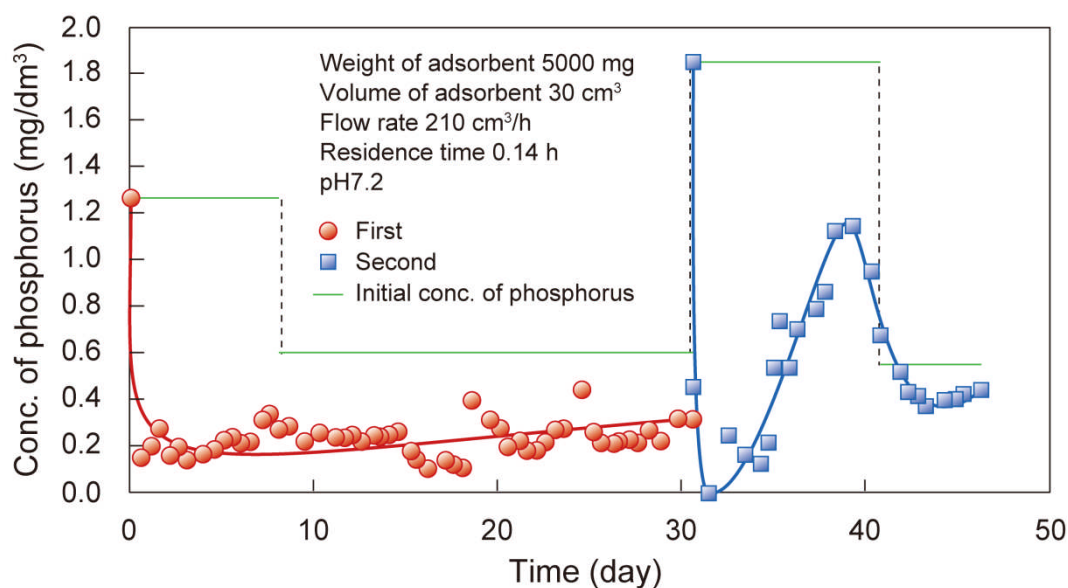
**Fig.6.5 脱着による流出液のリン濃度変化**

吸着実験では，合計で生物処理水 8.3 dm<sup>3</sup> を処理し，リン吸着量は 1 回目では 0.95 mol/kg，2 回目では 0.81 mol/kg であった。脱着実験では，0.2M NaOH を約 500 cm<sup>3</sup> 通液させ，リン脱着率は 1 回目では 56%，2 回目では 94% であった。また，脱着液のリン濃度は，1 回目では 163 mg/ dm<sup>3</sup>，2 回目では 238 mg/ dm<sup>3</sup> であり，それぞれにおけるリン濃

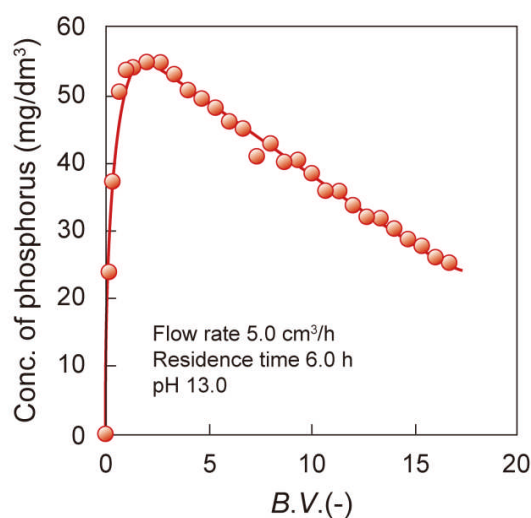
縮率は、約 4 倍および約 6 倍であった。

## 2) (二次処理水)

吸着および脱着実験の結果を **Fig.6.6** および **Fig.6.7** に示す。吸着実験では、合計で二次処理水 230 dm<sup>3</sup> を処理し、リン吸着量は 0.53 mol/kg であった。脱着実験では、0.2M NaOH を約 500 cm<sup>3</sup> 通液させ、リン脱着率は 25% であった。また、脱着液のリン濃度は 41 mg/ dm<sup>3</sup> であり、リン濃縮率は約 2 倍であった。



**Fig.6.4** 吸着による流出液のリン濃度変化



**Fig.6.5** 脱着による流出液のリン濃度変化



## 6.5 まとめ

- ・一層式攪拌層反応器で BV1500 以上でも処理水濃度は 0.6mg/L 以下に維持できた。しかし脱着において連続処理は困難であった。

- ・流動層反応器では、連続的吸着と脱着が可能であったが 2 回目にやや安定性がなかったので、今後脱着の条件をつめる必要がある。

~~~~~

## 固相化の検討

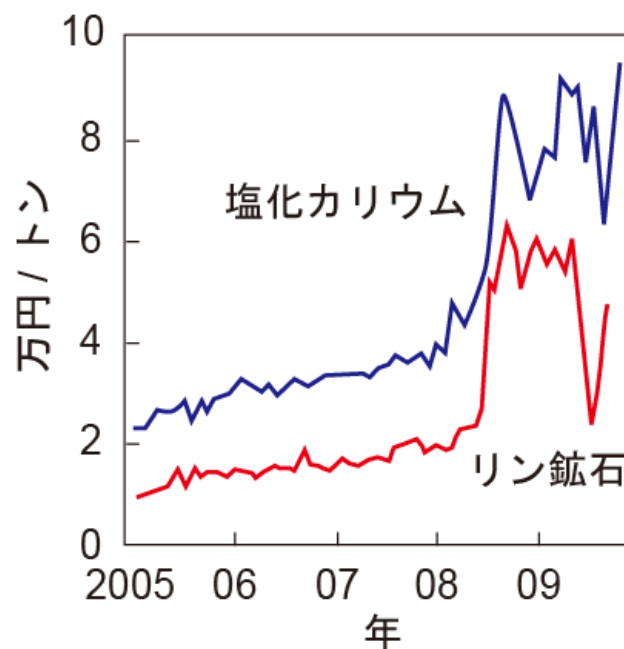
~~~~~

### 7.1 はじめに

吸着剤を再生するときに、濃縮されたリンをどのようにするのかの検討が必要である。水酸化カリウムで溶出させて、リンとカリウムを含む液肥として利用することが報告されている<sup>[22]</sup>。しかしながら、

**Fig.7.1** に示すようにカリウム自体もリンと同じように枯渇資源となっていて輸入価格も高騰している。

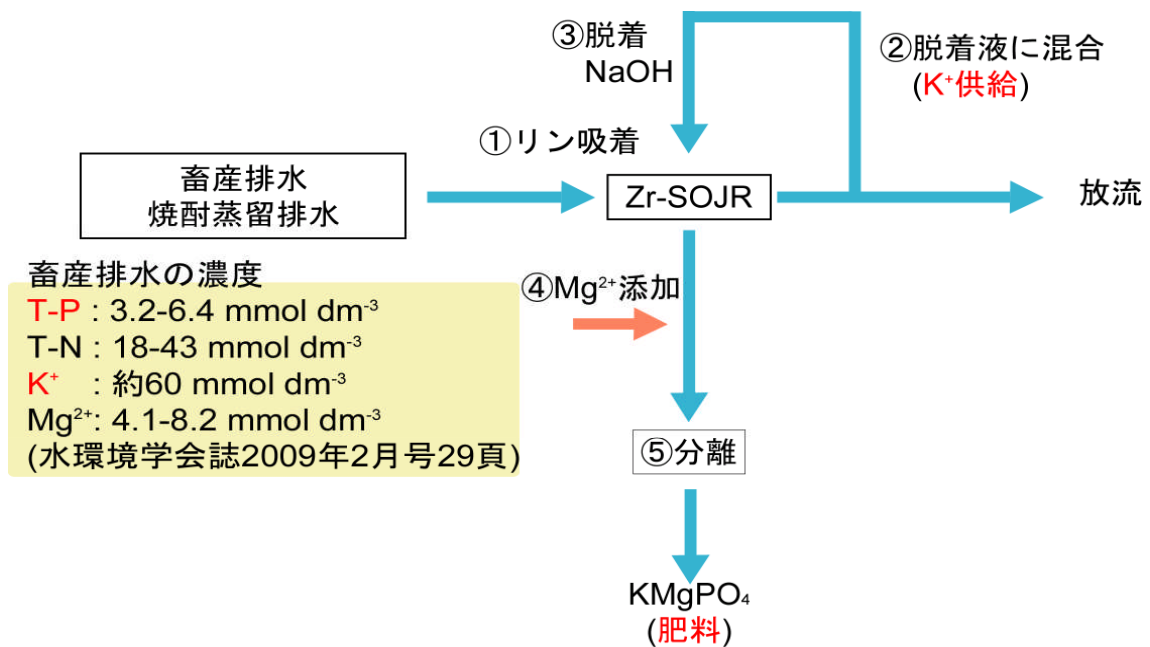
[23]



**Fig.7.1** カリウムの輸入価格

そこで、リンと同様にカリウムの回収するシステムが望まれる。脱着に枯渇資源であるカリウムを入れた手法は今後定着しないと思われる。一方で畜産生物処理水中のカリウム濃度は高いので、これを利用してリンとカリウムを同時回収することを検討することは意味がある。提案の骨子を **Fig.7.2** に示す。

生物処理水には高濃度のカリウムが残留し、カリウムの 1/7～1/10 のマグネシウムも残留している。吸着処理でリンがなくなった液に NaOH を溶解するとカリウムを含むアルカリ溶液となる。脱着時にこの溶液を用いると高濃度のリンとカリウムを供給することができる。不足分のマグネシウムを添加することで脱着液中のリンをリン酸マグネシウムカリウムとして固相化することができる。



**Fig.7.2 リン脱着の固相化の概念**

反応式は次のように考えられ<sup>[24]</sup>, 水酸化ナトリウムにより水酸イオンも供給し, リンは吸着・脱着操作により高濃度となる.



## 7.2 実験方法と材料

生物処理水  $50 \text{ cm}^3$  を溶媒に用いて  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  の NaOH 溶液を調製し、これをモデル脱着液とした。これにリン酸溶液(リン濃度  $1,991 \text{ mg dm}^{-3}$ )を  $7.5 \text{ cm}^3$  加え、実際に溶離されるリン濃度約  $250 \text{ mg dm}^{-3}$  (4 章でのカラム試験の脱着の結果に基づく) の脱着後成分のモデル脱着済み液を調製した。このモデル脱着済み液  $8 \text{ cm}^3$  を遠沈管にとり、HCl を用いて pH10-12.5 に調整した。  $\text{Mg}^{2+}$  が溶液に含まれるリンの mol 数の 2.5 倍量になるように回収剤  $\text{MgCl}_2$  を加え、24 時間攪拌した。5A の濾紙で濾過をして濾液のリン濃度を原子発光分光光度計(Shimadzu, ICP- 8100)を用いて測定し、  $\text{MgCl}_2$  添加前後のリンのモル数から回収率を求めた。蒸留水を溶媒に用いて  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , リン酸イオンを、上記と同じ比率になるように調製したモデル脱着済み液でも同様の操作(pH8.4-12.3)で回収を行い、溶媒による回収率の変化を調べた。

## 7.3 結果と考察

pH に対する回収率変化を **Fig.7.3** に、蒸留水溶媒におけるリンとカリウムの減少比を **Fig.7.4** に示した。

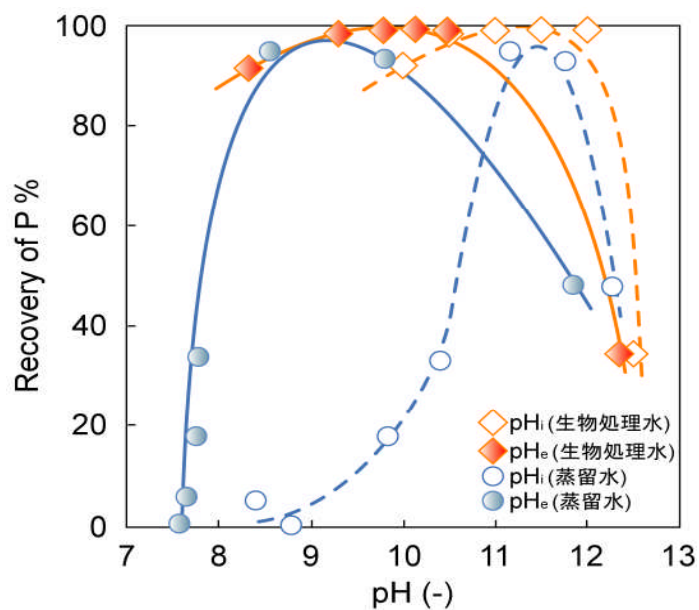
Fig.7.2 より、溶媒に関係なく初期 pH11-12 で最も回収率が高い結果となった。どちらの場合でも、反応後に pH が下がっていることから(1)式のような反応が起こり、  $\text{OH}^-$  が消費されたことが考えられる。蒸留水において、存在比より  $\text{HPO}_4^{2-}$  が最も多く存在すると思われる pH8-9 でリンの減

pg. 44

少量が低かったのは、 $\text{OH}^-$ が少ないために  $\text{HPO}_4^{2-}$ との反応が十分に行われなかったことが原因だと思われる。

これは脱着液の溶媒を生物処理水にしたことによって、回収率に及ぼす他成分の影響を調べる実験であった。しかし、蒸留水と同様の pH 領域で、より高い回収率が得られた。よって、 $\text{MgCl}_2$  による回収の過程において、回収率および回収 pH 領域の点での他成分の妨害は無いと思われる。

**Fig.7.4** の結果より、リンとカリウムが当量で減少していることから、晶析法によって回収された白色沈殿は、 $\text{KMgPO}_4$  であることが示唆される。



**Fig.7.3** 回収率の pH 依存性

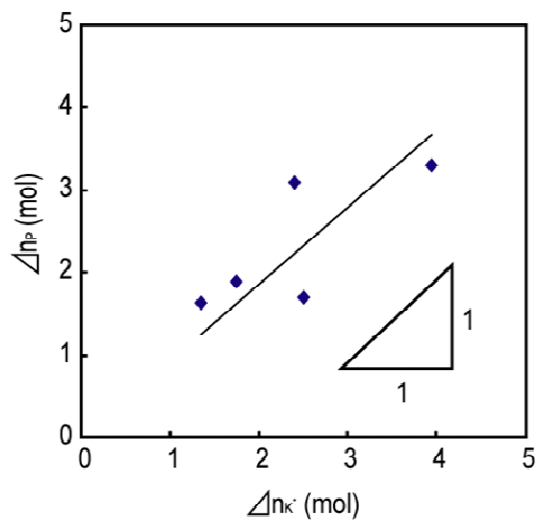


Fig.7.4 リンとカリウムの減少比

## 7.4 まとめ

畜産生物処理水ではカリウムが残留しているので、脱着時にこれを利用することでリンを固相化することによって可能であった。

## 参考文献

- [1] <http://www.nirs.go.jp/db/anzendb/NORMDB/PDF/52.pdf>
- [2] リン鉱石と食糧危機,日経 ONLINE,20011,04,30
- [3]黒田章夫, 滝口昇, 加藤純一, 大竹久夫 ; リン資源枯渇の危機予測とそれに応じたリン有効利-用技術開発, 環境バイオテクノロジー学会誌 4,(2), 87-94,2005
- [4]松八重一代, 久保田裕也, 大竹久夫, 長坂徹也 ; 廃棄物からの人工リン資源回収, 社会技術論文集,5,106-113,2008
- [5]加藤 文隆, 高岡 昌輝, 大下 和徹, 武田 信生 ; 下水処理システムからのリン回収技術の現状と展望,土木学会論文集G, 63 ,(4),413-424, 2007
- [6]日本下水道事業団 ; 4-4-18 下水からの資源回収技術 (りん) の開発,
- [7]捨てていた半分…ミカン搾りかす, バイオ燃料に 産経新聞, 2010/05/07 13:21 更新
- [8] 井上 勝利 ; ミカンのジュースかすを利用した有害物質の除去 (特集:廃棄物の再資源化技術) 月刊エコインダストリー 10(9), 7-12, 2005-09
- [9] 井上 勝利 ; バイオマス廃棄物の高度利用による日本の農林・水産業の再生 (特集 環境立地と地域振興) 産業立地 40(11), 30-32, 2001
- [10]高松宏行, 阿部久雄 ; 新規なリン吸着材を活用した排水高度処理システムの構築平成17年度長崎県窯業技術センター研究報告、. 46-49, 2005.

[11] 苑田晃成, チトラカーラメシュ, 手束聡子, 坂根幸治, 廣津孝弘; リン吸着剤, 特開 2

007-8232007 年 1 月 11 日

[12] 稲森 悠平, 鈴木 康之, 中川 和哉, 水落 元之, 板山 朋聡, 常田 聡, 平田 彰,

ニ 春風 ジルコニウムフェライト吸着剤を用いた畜産排水からのリン除去・回収技術の構築, 日本

水処理生物学会誌. 別巻 = Journal Japan Biological Society of Water and Waste

(23), 101, 2003-10-15

[13] リン吸着剤の水処理利用可能性試験

<http://www.iri.pref.ehime.jp/iit/kenkyu/tema/kagaku/h14rin.htm>

[14] 奥村 稔, 藤永 薫清家 泰; ジルコニウム担持活性炭を用いる環境水中リン酸イオン

の吸着捕集とその簡便現場捕集法への適用, 分析化学 48(2), 215-224, 1999-02-05

[15] 井上 明子, 清家 泰, 奥村 稔: ジルコニウム担持活性炭を用いる環境水中無機態及び

有機態リン化合物の簡便な捕集分離と定量分析化学: Vol. 57, 599-604, 2008



