(日本化学会誌, 1979, (1), p. 39~44)

酸化チタン(IV)一水和物によるリン酸イオンの吸着除去

(1978年8月5日受理)

小林悦郎*・須貝稔**・樋口美起雄**

酸化チタン(IV)一水和物 (メタチタン酸, $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) によるリン酸イオンの平衡吸着と, アニリンとホルマリンより生成した塩基性樹脂とメタチタン酸との粒状化物によるリン酸イオンの除去を研究した。吸着剤としては酸化チタン(IV)の製造過程における中間体としてのメタチタン酸が用いられた。その 50°C 乾燥物の熱分析によって遊離水と構造水の脱水が 110, 600~700°C で認められた。パッチ法において, PO_4^{3-} の吸着は 160°C 乾燥物において最高値を示した。 PO_4^{3-} に対する $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の吸着容量は活性アルミナのそれと比較して 1.5~3.0 倍であった。用いた $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ はその製造過程において必然的に SO_4^{2-} を含んでいる。その結果, 吸着容量は水洗の程度および水溶液の pH によって影響を受けた。 PO_4^{3-} に対する未洗浄物の吸着容量は水洗した物のそれより大きく, そのとき $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の吸着容量は pH 3 で最高値を示した。カラム法において数種のものの吸着容量は, イオン交換樹脂 > $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む塩基性アニリン樹脂 > 活性アルミナ > $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む酸性レゾルシン樹脂の順であった。しかしイオン交換樹脂は吸着容量が大きくても PO_4^{3-} に対し選択的なイオン交換性を期待できない。また塩基性アニリン樹脂と $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の粒状化物は三リン酸イオンのような縮合リン酸イオンを吸着した。この吸着剤は 2N 水酸化ナトリウムと水を用い吸着した PO_4^{3-} の除去によって再生した。

1 緒 言

リンおよび窒素化合物は, かつて水質汚濁物質の対象にとり上げられなかったが, その廃水処理技術は有機溶存物や重金属のそれにくらべて研究がおくれている。生活環境のいちじるしい変化によって多量に排出される無機物質のうち, とくに窒素, リンには有機物質とともに湖沼, 近海領域における水質汚染や富栄養化に影響を与えている。リンの除去法には石灰, 鉄塩, アルミニウム塩などの薬品添加による沈殿法, イオン交換および吸着による方法, 活性汚泥および藻類を利用する生物学的方法などがある¹⁾。これらはその対象となる廃水によって使い分けられている。イオン交換および吸着による方法は含有リンの比較的少ない水の三次処理などを対象に考えられている。それには強塩基性イオン交換樹脂, 活性アルミナ, アルミニウム製錬の副産物としての赤泥などが利用されている。

しかしイオン交換樹脂はリン酸イオンに対し選択的な吸着能がなく, 活性アルミナはアルカリ再生時におけるアルミナゲル母体を損耗するおそれがあり, 赤泥は強度, リンの除去率に問題があり, 主として凝集剤として使われている²⁾。その他, 含水酸化ジルコニウム ($\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) は両性的な性質をもち, 酸性領域では

各種陰イオンを吸着し, 塩基性領域では各種陽イオンを吸着するという性質をもっているが, 原料的に廉価なものではない。ジルコニウムと同族列にあるチタンの含水酸化物は含水酸化ジルコニウムと類似の両性的な性質をもっており, 最近, ウラン採取に使用すると同じチタン酸を水に分散させ, アクリルアミドやジベンジリデンソルビトールなどで固型化させたものを下水中のリンの除去について試みたことが報じられたが³⁾, 現在のところ詳細な研究内容は不明である。

著者らは無機イオン交換体を開発するため, 酸化チタン(IV)製造の中間体である酸化硫酸チタニウム(IV) (TiOSO_4) の硫酸溶液, および酸化チタン(IV)一水和物 ($\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 以下メタチタン酸と略記する) を使用した⁴⁾。このメタチタン酸をオルトリン酸イオンおよび三リン酸イオンの吸着に供したところ, これらイオンに対し選択的な吸着能力があることを確かめた。しかしメタチタン酸は微粉末の状態であり, そのスラリーを乾燥して適当に粉碎した固型物も溶液中では細粉化し, そのままでは吸着剤としての使用には適さない。そこでこれを成型するにあたって, 各種バインダーの使用が考えられる。たとえば市販のバインダーとしてはカルボキシメチルセルロース, ポリ(ビニルアルコール), 尿素樹脂, フェノール樹脂, ケイ酸ゲルなどがある。

著者らは種々の無機, 有機ポリマーによるメタチタン酸の成型, あるいはモノマーとの混合による橋かけ成型を試みた結果, メタチタン酸をアニリン-ホルマリン系の塩基性樹脂で粒状化し

* 工業技術院 東京工業試験所, 151 東京都渋谷区本町

** 北越炭業工業株式会社, 230 横浜市鶴見区寛政町

1) 栗山光夫, 清水 博, 他, “再生水の造水と利用技術資料集大成”, フジ・テクノシステム出版部編 (1974) p. 122, 357.

2) E. E. Shannon, K. I. Verghese, *J. Water Pollut. Control. Fed.*, 43, 474(1971).

3) 化学と工業, 31, 288(1978) [“日経産業新聞”, 昭和53年2月3日, 掲載記事].

4) E. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 2306(1978).

たものが、すぐれたリン吸着能をもつことを見いだしたので、原料メタチタン酸のリン酸イオンに対する吸着と、成型物の調製およびそれを用いたリン酸イオンの除去について得られた知見を報告する。

2 実験方法

2.1 吸着剤の調製

2.1.1 メタチタン酸: 平衡吸着試験に用いたメタチタン酸は、石原産業株式会社から提供された含水固型物(TiO_2 の含量, 33%)である。このものは酸化チタン(IV)製造の中間体である酸化硫酸チタニウム(IV) (TiOSO_4)の硫酸溶液を加水分解して得られたもので、若干の硫酸イオンを含有する。その 100g を水 500 ml で 1 回水洗して 50°C で 2 日間乾燥し、さらに 120, 160, 700°C で加熱乾燥したものを吸着試料に供した。吸着試験には比較のため市販の活性アルミナ (Neobead D-3, アルミナ 90% とシリカ 10% との配合物)、陰イオン交換樹脂 (Amberlite IRA-411) を用いた。

2.1.2 メタチタン酸-アニリン系の樹脂成型物: メタチタン酸の含水固型物 135g にアニリン 20 ml, 濃塩酸 15 ml, 水 20 ml を加えてよく混和し、かきまぜながら 37% ホルマリン 40 ml を一度に加え、温湯浴上で 80°C で加熱すると、混合物は樹脂化して硬化する。その樹脂硬化物を粒度 8~30 メッシュに砕き、160°C で 8 時間乾燥すると樹脂は完全に硬化し、強固な耐水、耐薬品性の破砕型粒状化物を得る。なお球状成型物を得るには樹脂原料との混合物を灯油、キシレン、ベンゼンなどの溶媒中で重縮合を行なう。すなわち混合物をキシレンに少量の生ゴムと微量の界面活性剤を加えた溶液にかきまぜながら添加する。そのときのかきまぜ速度で成型樹脂の粒度が決まる。造粒槽の温度を 55°C 以上にすると樹脂化は 8~15 分間で終了する。樹脂化後、さらに 10 分間加熱し、完全に硬化したものをよく洗い溶媒から分離し、温湯で洗い、洗液の pH が約 3 になったとき洗浄を止め、乾燥して吸着試験に供した。

2.1.3 メタチタン酸-レソルシノール系の樹脂成型物: レソルシノール 37.5g に水酸化ナトリウム 3.75g と水 120 ml を加えて溶液とし、これにメタチタン酸の含水固型物 125g を加え、よくかきまぜたのち、6N NaOH 溶液を添加して混合物の pH を 8.6 に調整し、縮合剤としてホルマリン 75 ml を加えてかきまぜ、混合物は室温で放置するか加熱すると樹脂化した。以下、2.1.1 と同じ方法によって破砕、および球状の成型物を得た。

2.2 リン酸溶液の調製

オルトリン酸塩は試薬リン酸二水素ナトリウム・二水和物 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を 120°C で 12 時間乾燥して無水和物とし、その 6.315g を秤とり水で 1 l に希釈し、さらに 100 倍に希釈して検水 (P_2O_5 ; 33.5 mg/l, PO_4^{3-} ; 50 mg/l) とした。

2.3 吸着試験

2.3.1 平衡吸着試験: P_2O_5 33.5 mg/l のリン酸塩溶液 100 ml を 300 ml 三角フラスコにとり、粉末状 (100~200 メッシュ) にした吸着剤を適当量 (0, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 mg) 添加し、20°C の恒温水槽中で 1 時間かきまぜたのち (100 回/1 分のかきまぜにより 15~20 分間で吸着平衡に達する)、内容物を濾過し、濾液についてリン酸濃度を定量した。

2.3.2 カラム吸着試験: ガラス製カラム (内径 12 mm, 高さ

Fig. 1 DTA and TG curves of titanium(IV) oxide monohydrate ($\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Sample; 50°C dry product.

60 cm) に吸着体の 50 ml を詰め、室温で下向法で P_2O_5 濃度 33.5 mg/l の溶液を通液空塔速度 $SV=10$, 通液線速度 $LV=5$ m/hr で通液し、カラム出口のリン酸濃度を測定した。

2.3.3 オルトリン酸、トリポリリン酸塩の吸着: 前述のカラムに吸着体としての塩基性粒状化物 30 ml を詰め、室温で P_2O_5 濃度 74.7 mg/l (PO_4^{3-} ; 100 ppm) を含むリン酸二水素ナトリウム溶液 (pH 6.8) と三リン酸ナトリウム溶液 (pH 7.5) をそれぞれ $SV=3.3$, $LV=1.0$ m/hr で通液し、カラム出口のリン酸濃度を測定した。

2.4 分析

2.4.1 リン酸イオン: 工場排水試験法の JIS K 0102 によるモリブデンブルー吸光度法で波長 700 nm で測定した。

2.4.2 X線回折: 理学電機株式会社製の自記X線回折装置を使い、 $\text{CuK}\alpha$, 20 kVp, 15 mA で測定した。

2.4.3 熱分析: 理学電機株式会社製微量自記熱分析装置を用い、試料 35 mg, DTA 感度 50 mV, TGA 感度 50 mg, 加熱速度 10°C/min で測定した。

3 実験結果

3.1 メタチタン酸の性状

2.1.1 で述べたように 1 回洗浄してから 50°C で乾燥したメタチタン酸は二次粒子が 0~2 μ の微粒子である。その熱分析の結果を図 1 に示した。

DTA 曲線において 110°C と 600~700°C に吸熱ピークが現れた。前者は付着水の離脱、後者は結晶構造内の水分の離脱によるものと思われる。この温度範囲において TG 曲線には二段階の脱水による重量減少が認められた。加熱減量は 26% に達したが、メタチタン酸の理論水分量 ($\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) は 18.4% で、試料中には約 8% 程度の付着水があると予想される。吸着試験に用いたメタチタン酸は 120, 160°C 乾燥物であるので、付着水と構造内の水分が一部分除かれたものである。図 2 にメタチタン酸の 160°C 乾燥物、700°C 加熱物、および市販酸化チタン(IV) (推定焼成温度 1000°C) の X 線回折図形を示した。

50°C の乾燥物はまったく無定形であるが、160°C の乾燥物は TiO_2 個有の 2θ 25.3° に幅広いピークが現われ、わずかに結晶化し始めたものである。700°C の加熱物は TiO_2 個有の 25.3, 37.7, 48.0° の回折線が現われ、その結晶化はかなり進んでいる。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, its heating product, and commercial TiO_2

Numerals near peaks indicate distances (Å) between planes in crystals.

Fig. 3 Adsorption isotherms of adsorbents toward sodium dihydrogenphosphate

○: Titanium(IV) oxide monohydrate (160°C dry product).
●: Activated alumina (Neobead D-3).
Initial concentration of solution: P_2O_5 33.5 mg/l (PO_4^{3-} 50 mg/l).
The values in parenthesis indicate the solution pH.

3.2 メタチタン酸によるリン酸イオンの吸着

3.2.1 メタチタン酸と活性アルミナの吸着量の比較: メタチタン酸および活性アルミナとリン酸塩水溶液間のそれぞれの吸着等温線を図3に示した。

P_2O_5 33.5 ppm を含む水溶液 100 ml に吸着剤としてのメタチタン酸、および活性アルミナをそれぞれ 10, 100, 200 mg ずつ添加すると、溶液中の P_2O_5 濃度はそれぞれ 26.8, 3.9, 0.5 ppm および 30.4, 16.0, 10.3 ppm に減少した。メタチタン酸の吸着量は明らかに活性アルミナのそれを上回り、その吸着量は添加量によって異なるが、活性アルミナの吸着量の約 1.5~3 倍

Fig. 4 Adsorption isotherms of titanium(IV) oxide monohydrate heated at various temperatures toward sodium dihydrogenphosphate

Initial concentration of solution: P_2O_5 33.5 mg/l (PO_4^{3-} 50 mg/l)

The values in parenthesis indicate the solution pH.

●: 120°C dry product, □: 700°C heated product, ○: 160°C dry product, ■: commercial TiO_2

であった。吸着時メタチタン酸では溶液の pH が低下し、活性アルミナでは若干の pH 上昇がみられた。

3.2.2 吸着量におよぼすメタチタン酸の加熱温度: 種々の温度で加熱したメタチタン酸とリン酸塩水溶液間の吸着等温線を図4に示した。

P_2O_5 33.5 ppm を含む水溶液 100 ml に吸着剤としてメタチタン酸の 120°C 乾燥物、160°C 乾燥物、700°C 加熱物、それに市販酸化チタン(IV)をそれぞれ 100 mg 添加した場合、溶液中の P_2O_5 濃度はそれぞれ 4.8, 5.0, 28.6, 31.0 ppm に減少した。また図から明らかなように 160°C 乾燥物の吸着量がもっとも多く、120°C 乾燥物の吸着量は 160°C 乾燥物のそれより若干劣っていたが、おそらく含水量の相違か、少し高温で乾燥したので含まれる微量の硫酸イオンがメタチタン酸の吸着表面と作用して活性化したものと考えられる。700°C 加熱物はほとんど吸着能力を失い、推定焼成温度 1000°C で得られた酸化チタン(IV)はまったくリン酸イオンを吸着しなかった。すなわち、メタチタン酸はその結晶構造において無定形の時リン酸イオンを吸着するが、酸化チタン(IV)のように結晶化するとその能力を失うことが明らかとなった。

3.2.3 メタチタン酸の水洗と溶液の pH の影響: 試料に用いたメタチタン酸はその製造過程から必然的に硫酸イオンを共存している。この微粒子を十分に洗浄すると水和して溶液中に分散し、粒子の沈降性が悪くなるのでその洗浄効果を上げることができなくなる。したがって市販品は弱酸性溶液を含む固型物として供給されている。2.1.1 で述べたような 1 回洗浄では、含水固型物に対し 0.62% の硫酸イオンが溶出された。1 回洗浄された固型物をふたたび水に分散した場合、溶液が弱酸性になることからなお若干の硫酸イオンが含まれているものと思われる。このメタチタン酸の酸性度と溶液の pH はリン酸イオンの吸着に多大の影響を与えるものと考えられる。つぎにリン酸イオンの吸着に対す

Table 1 The effects of rinsing of titanium(IV) oxide monohydrate toward adsorption of phosphate ion

Rinsing	Added $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (mg/l)	Equilibrium solution		Adsorbed phosphate ion	
		pH	P_2O_5 (mg/l)	P_2O_5 (mg/l)	$\text{P}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (mg/l)
Not rinsing	0	5.4	33.5	(Initial solution)	
	200	3.9	30.1	3.3	16.7
	500	3.5	18.4	15.0	30.1
	1000	3.3	8.0	25.4	25.4
	2000	3.1	1.1	32.3	16.0
Once	200	4.0	30.5	2.9	14.7
	500	3.6	22.1	11.4	22.8
	1000	3.3	11.7	21.7	22.1
	2000	3.1	1.4	32.0	16.1
Three times	200	5.0	3.3	0.5	2.3
	500	4.9	25.8	7.7	15.4
	1000	4.8	20.0	13.4	13.4
	2000	4.6	7.4	26.1	13.0

Fig. 5 Relation between the pH of solution and adsorption of phosphate ion

The values in the diagram indicate the added amounts of $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

るメタチタン酸の洗浄の影響を調べ表1に示した。

試料に供したリン酸二水素ナトリウムの水溶液は pH 5.4 であるが、これに未洗浄のメタチタン酸乾燥粉末を添加したとき、溶液の pH は 3.9~3.1 の範囲に低下し、1 回洗浄のものでは 4.0~3.1、3 回洗浄のものでは 5.0~4.6 に変化した。吸着試験の結果では 3 回洗浄、1 回洗浄、未洗浄の試料の順に吸着容量が大きく、そのとき溶液の pH は 3.1~5.0 で、低いほどリン酸イオンの吸着量が大であった。溶液の pH とメタチタン酸の吸着量との関係を調べ図5に示した。リン酸塩溶液の pH 調整は塩酸を用いて行なった。メタチタン酸に対するリン酸イオンの吸着は、吸着剤の添加量によっても異なるが、pH 3.0 付近において最大値を示した。そのことは吸着体の粒子と溶液の界面における電荷的な影響と考えられる。これに関連し、含水酸化チタンのゼータ電位が pH 3 付近で 0 mV となることが知られている⁵⁾。

5) 小沢義弘, 山下寿生, 藤田一紀, 中島央登, 有川喜次郎, 日本化学会第 36 春季年会講演予稿集, I, p.205(1977).

Fig. 6 Breakthrough curves of orthophosphate ion by the column adsorption method

■: Anion exchanger resin, ●: Activated alumina, ○: $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -basic resin, □: $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -acidic resin
Column: Diameter 12 mm, High 60 cm
Adsorbent: 50 ml
Flow condition: SV=10

3.3 樹脂成型物の性状とリン酸イオンの吸着

3.3.1 樹脂成型物の性状: 2.1.2 の方法で得られたメタチタン酸-アニリン系の塩基性樹脂は淡黄色不透明の球状または破砕状である。見かけ密度: 910 g/l, 粒度: 28~42 メッシュ, 有効径: 0.35~0.55 mm, 均一係数: 1.6 以下, 含水量: 23~26%, 耐熱温度: 165°C である。

3.3.2 オルトリン酸イオンの吸着: メタチタン酸-レソルシノール系の酸性樹脂, メタチタン酸-アニリン系の塩基性樹脂, 強塩基性イオン交換樹脂, 市販活性アルミナの 4 種類について, 2.3.2 で述べたカラム吸着試験を行ない, その結果を図6に示した。

カラムを通してリン酸イオンが出始めた破過点の液量と, 破過曲線の傾向から吸着能力はイオン交換樹脂, 塩基性樹脂, 活性アルミナ, 酸性樹脂の順であった。そのことは破過点における吸着剤の容積あたりのリン酸イオンの吸着量が 30, 21, 9.5, 0.5 PO_4^{3-} g/l (吸着剤) の結果からも確認された。しかし強塩基性イオン交換樹脂はリン酸イオンに対し, 選択的吸着能力があるわけでは

Fig. 7 Breakthrough curves of orthophosphate and triphosphate ions

○ : Orthophosphate ion

● : Triphosphate ion

Column : Diameter 12 mm, High 60 cm

Adsorbent : $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -aniline resin, 30 ml

Flow condition : $SV=3.3$

なく、他の陰イオンとともに吸着される。そのことを考慮に入れば塩基性樹脂はリン酸イオンに対しもっともすぐれたイオン吸着性を期待することができる。

その理由として考えられることは、メタチタン酸のリン酸イオン吸着能は pH 3 付近で最大であり、吸着剤に pH 3 を保持させるためには酸陰イオンの吸着量が多い塩基性樹脂が適当であると思われる。またメタチタン酸によるリン酸イオンの吸着においてはイオン交換的な吸着に加えて、吸着剤のもつ陽電荷による静電的な吸着も当然関与しているものと考えられ、塩基性樹脂が陽電荷をもつこともメタチタン酸-アニリン系の塩基性樹脂がリン酸イオンの吸着に寄与していると考えられる。また塩基性樹脂を酸性触媒下で成型したことは、成型物を加熱乾燥する過程で、酸性では原料メタチタン酸を 200°C まで加熱してもリン酸イオンの吸着活性がまったく変化しないのに対し、塩基性ではそれが失われるためである。おそらく無定形メタチタン酸の加熱過程において酸、塩基の存在がその表面構造の変化と溶液との界面電位に影響を与えているものと考えられる。

3.3.3 トリリン酸イオンの吸着：排水中のリン酸の形態は主としてオルトリン酸であるが、現在の合成洗剤にはビルダーとして三リン酸ナトリウムが含まれている。したがってこれに対する吸着試験を試みた。その結果を図 7 に示した。オルトリン酸イオンと同じように三リン酸イオンはメタチタン酸-アニリン系の塩基性樹脂粒状物によって有効に吸着された。

3.3.4 リン酸イオンの溶離と樹脂の再生：リン酸イオンを飽

Fig. 8 Desorption of phosphate ion from $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -aniline resin by sodium hydroxide aqueous solution

Adsorbent : 50 ml

Eluent —

2 N NaOH : 100 ml, H_2O : 1200 ml,

$SV : 4.0$

和吸着したメタチタン酸-アニリン系の塩基性樹脂に対し、水酸化ナトリウム溶液を加えて溶離を試みた。その一例を図 8 に示した。

樹脂体積の 1~2 倍の 2 N 水酸化ナトリウム溶液を用い、吸着したリン酸イオンの 83~88% が溶離した。溶離曲線のテイリングを防ぐため、溶離液の通液速度は $SV 2$ 以下が好ましい。後水洗を $SV 1 \sim 3$ で 1~3 時間行なう。リンの溶離は再生処理開始後 30~90 分間で最高となるので、その間の排水に消石灰を添加して不溶性リン化合物として処理する。溶離を終った吸着剤は酸で pH 3 付近に調整して再使用に供する。

リン酸イオンが飽和吸着した上記の塩基性樹脂に、2 N 硫酸を樹脂と等容量流し、引きつづいて 5% 硫酸ナトリウム水溶液を等容量流してリンの溶離状態を調べた結果、溶離量は吸着量の約 1/4 で、そのうちの 90% は初めに用いた硫酸によって溶離された。

本研究に協力していただいた北里大学学生森塚聰子さん、日本大学学生浜田 陸君に感謝します。

(1978 年 10 月, 日本化学会第 39 秋季年会講演)

Adsorption of Phosphate Ion by Titanium(IV) Oxide Monohydrate and Its Granulated Product

Etsuro KOBAYASHI*, Minoru SUGAI** and Mikio HIGUCHI**

* *National Chemical Laboratory for Industry; Honmachi,
Shibuya-ku, Tokyo 151 Japan*

** *Hokuetsu Carbon Industry Co. Ltd.; Kanseicho, Tsurumi-ku,
Yokohama-shi 230 Japan*

The adsorption of phosphate ion by titanium(IV) oxide monohydrate, (metatitanic acid, $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), and the removal of phosphate ion by a granulated product of metatitanic acid and a basic resin formed by aniline and formalin were investigated. Metatitanic acid, an intermediate in the production process of titanium(IV) oxide, was used as the adsorbent. The thermal analysis of $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dried at 50°C showed that the dehydration of free water and that of structural water from the specimen occurred at 110 and $600\sim 700^\circ\text{C}$, respectively. In a batch test, $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dried at 160°C had the maximum adsorption of PO_4^{3-} . The $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dried at 160°C for PO_4^{3-} had the adsorption capacities 1.5~3.0 times the capacity of activated alumina. Sulfate ion was incorporated into $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in the manufacturing process, and consequently the adsorption capacity of the $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was affected by the degree of washing with water and the pH of aqueous solutions; the adsorption capacity of a non-washed $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ for PO_4^{3-} was larger than that of a washed $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, showing a maximum value at pH 3. In a column test, several adsorbents had the adsorption capacities in the order: ion exchange resin > basic aniline resin containing $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ > activated alumina > acidic resorcinol resin containing $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; however, the ion exchange resin can not afford a selective ion exchange-ability for PO_4^{3-} . The granulated product of basic aniline resin and $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ showed to adsorb condensed phosphate ions such as triphosphate ion. 2N Sodium hydroxide and water were used for regenerating of the adsorbent by the removal of adsorbed PO_4^{3-} .

~~~~~