

豊橋技術大 工 正 員 北尾 高嶺
 豊橋技術大 工 学 生 員 〇島田 公史
 豊橋技術大 工 正 員 木曾 祥秋

1. はじめに

湖沼および内湾の高栄養化に対し、栄養塩除去技術の開発が進められているが、一般に維持管理が複雑なものが多いため、小規模廃水処理施設などに適用するには適切とは言えない。小規模廃水処理施設では、操作が簡便で、汚泥等の廃棄物の処理・処分が容易な点に特に望まれる。本研究では、生活系排水のリン酸塩除去を主目的とし、リン酸塩吸着剤として従来から着目されている¹⁾入手が容易で安価な膠質土(鹿沼土)を用いて、その吸着特性ならびにリン酸塩除去システムについて実験的検討を行った。

2. 実験方法

(1) 回分式吸着実験 — 膠質土は市販の園芸用硬質鹿沼土を用い、通常 $0.074 \sim 0.105 \text{ mm}$ の粒径のものと実験に供した。実験には有機物を含まない人工廃水を調整し、Mアルカリ度 100 mg/l 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ は通常 10 mg/l とし、膠質土を $1 \text{ wt}\%$ 添加した。リン濃度の測定には、 $0.45 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した濾液を用いた。吸着等温式を検討する場合、反応時間は5日間とし、時々振りまぜながら放置した。pHの影響を検討する場合、 NaOH と HCl を用いて pH 調整を行い、24 時間反応させた。吸着反応速度に及ぼす膠質土粒径の影響を検討する場合、 0.074 mm 以下 $\sim 2.0 \text{ mm}$ まで5段階にふさい分けたものを用い、反応時間は30分とした。(2) 回分式脱着実験

— $\text{PO}_4\text{-P}$ 100 mg/l 、Mアルカリ度 100 mg/l の溶液に膠質土を $2 \text{ wt}\%$ 添加し、10日間吸着させたものを実験に供した。吸着態リンについては、土壤分析法に準拠して²⁾アルミニウム結合リン(Al-P)、鉄結合リン(Fe-P)、カルシウム結合リン(Ca-P)に分別した。脱着に及ぼすアルカリ濃度の影響を検討するために、 $0.01 \sim 0.5 \text{ N-NaOH}$ にリンを吸着させた膠質土を $2 \text{ wt}\%$ 添加し、24 時間放置後の脱着率を測定した。(3) カラム脱着実験 — 粒径 $1 \sim 2 \text{ mm}$ の膠質土をアクリル製カラム(I.D.=36 mm, L=600 mm)に充填し、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 100 mg/l の溶液をカラム全長が飽和吸着に達するまで通水した。その後このカラムを3 l の蒸留水で洗浄し、 0.5 N-NaOH を $\text{SV} = 0.383$ で通水し、リン溶出曲線を求めた。(4) 脱着リンの処理 — カラム脱着実験で得られた脱着水を用いて、 CaCl_2 を Ca/P が $0 \sim 6.0$ の範囲で添加し、リン除去特性を検討した。

3. 実験結果と考察

吸着等温式は図1に示すように、Freundlich 式で表わされ、かつ、温度の影響はほとんど認められなかった。このことおよびリンを吸着した膠質土は土壌改良剤として利用可能なことなどから、膠質土はリン吸着剤として比較的すぐれたものと言える。溶液の初期 pH を 4, 7, 10 に設定した場合、吸着後の pH は 6.5, 7.6, 9.2 と中和される傾向にあった。吸着後の pH とリン除去率の関係は図2に示すように、pH が低いほど除去率が高くなる傾向が認められ、膠質土表面の OH とのイオン交換が進み易いためと考えられる。膠質土の粒径と30分間の吸着量との関係を表1に示す。ここで吸着率は、

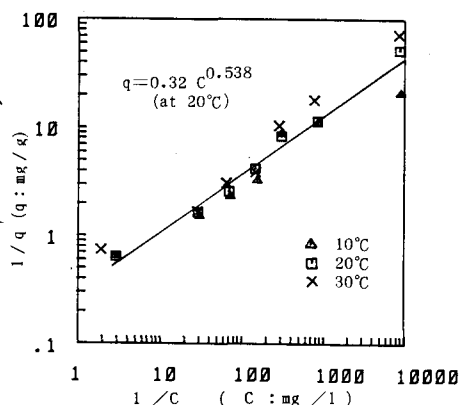


図1 $\text{PO}_4\text{-P}$ の吸着等温線

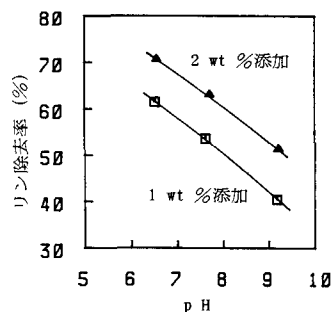


図2 吸着に及ぼす pH の影響

図1の吸着等温式から求められる吸着量に対する比として表わした。最も粒径の小さい0.74 mm以下では、30分間で吸着平衡に達しているが、粒径が大きくなるにしたがって吸着率は低下した。膠質土は多孔性であるため、粒径が大きくなると吸着作用は孔内拡散が支配的であることが示された。

膠質土に吸着したリンの形態は、表2に示すように80.8%が(Al-P)であり、膠質土のリン吸着能は主として酸化アルミニウムによるものと言える。(Al-P)と(Fe-P)はアルカリで抽出可能な成分であるが、これらの和は90%近くに達し、アルカリによる脱着・再生の可能性が示唆された。種々の濃度のNaOH溶液による脱着率を表3に示す。0.1N以上では、脱着可能な成分はほぼ完全に脱着されることが確認され、アルカリによる脱着の有効性が示された。

カラム吸着実験において、カラム内の膠質土に吸着されたリンは3.85 mg/gで、吸着率は100%であった。このカラムを0.5N-NaOHで脱着させた結果を図3に示す。リン濃度のピークは $V_e = 0.55$ l 付近に現れ、この値は空塔容積(V_0)の0.92倍であった。また、ピーク位置はpHの変化とよく対応していることが確認された。 $V_e = 2$ l ($V_e/V_0 = 3.3$) 付近で脱着率は90%に達した。この結果から、膠質土に吸着したリンはアルカリによって効率よく脱着でき、膠質土による吸着反応を利用したリン濃縮システムが可能であることが示された。

リン吸着後の膠質土をアルカリにより再生する場合、高濃度のリンを含む脱着水の処理が不可欠となる。脱着水がアルカリ性であることに着目し、ヒドロキシアパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)として沈殿除去する方法について検討を行った。脱着水は高濃度の画分(A) ($\text{PO}_4\text{-P} = 647 \text{ mg/l}$) と低濃度の画分(B) ($\text{PO}_4\text{-P} = 27 \text{ mg/l}$) の2つに分け、それぞれに対し、Ca/P比を変化させて CaCl_2 を添加した。図4にCa/Pモル比に対する残留リン濃度および除去率の関係を示す。リン酸カルシウムの化学量論比(Ca/Pモル比=1.50)を若干上まわる点で高い除去率が得られ、溶液Aの場合、Ca/Pモル比が約2で93%、モル比が4以上で100%の除去率を示した。リン濃度の低い溶液Bにおいても、Ca/Pモル比が4以上で除去率は98%となっており、比較的低いCa添加で効率のよいリン除去が可能であり、したがって汚泥生成量も低減できることが示された。

4. おわりに

安面になつ容易に入手できる膠質土は、リン吸着剤として利用することが可能であり、簡便なリン除去装置に適用できることが示された。使用後の膠質土は土壌改良剤としての利用も可能であり、また、アルカリによる脱着が容易であることからリン濃縮システムとして利用することも可能であることが示された。

《参考文献》1) 福田他; 水処理技術, 19, 1029(78) 2) 細見他; 水質汚濁研究, 2, 157(79)

表 1 粒径の影響

粒径 (mm)	吸着量 (mg/l)	吸着率 (%)
<0.074	0.747	100
0.074~0.105	0.687	92.5
0.105~0.5	0.037	50.5
0.5 - 1.0	0.275	37.0
1.0 - 2.0	0.175	23.6

表 2 吸着リンの分別定量

Type	比率 (%)
Al-P	80.8
Fe-P	7.8
Ca-P	11.4

表 3 アルカリ濃度と脱着率

NaOH 濃度	脱着率 (%)
0.5 N	89.1
0.1 N	88.5
0.05 N	78.6
0.01 N	38.0

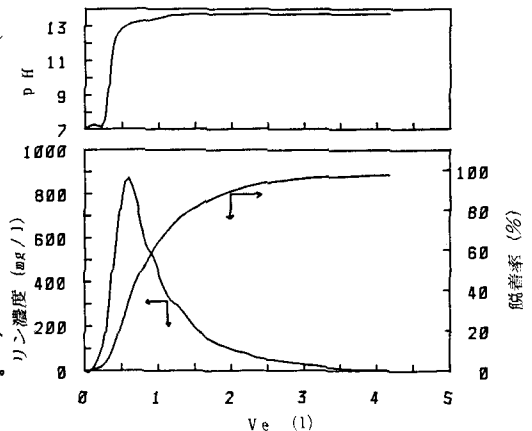


図 3 0.5N-NaOH によるリン溶出曲線

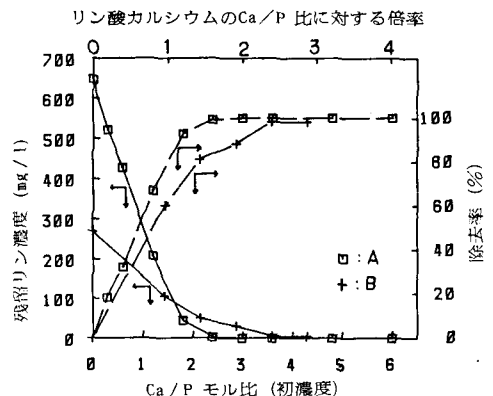


図 4 脱着水中のリンの沈殿除去