

東京大学工学部 学生会員 島崎 大 正会員 山本 和夫
正会員 大垣 真一郎 正会員 神子 直之

1. はじめに

上水水源の保全や湖沼の富栄養化防止は、依然今日的な課題である。これら水源地域や人口密度の小さい地域での、窒素・リンを含めた小規模高度処理の必要性は、今後ますます高くなると思われる。そのひとつとして、カラムを用いたリン除去処理の可能性は、十分検討する価値があろう。特に経済性および資源の有効利用の観点より、上水汚泥や鉄廃材などの廃棄物の積極的な利用が考えられる。本研究は、そのような試料のリン除去特性を、吸着試験やカラム通水試験により調べたものである。

2. 実験方法

本研究で用いた試料を表1に示す。赤玉土は、リン吸着剤としてよく使用される、土壤試料の一つとして用いた。これは予備試験において、リンを良く吸着すると言われる鹿沼土よりも高い吸着量を示した。

表1 実験試料

試料名	入手先	前処理
上水汚泥	A浄水場の乾燥汚泥	自然乾燥
鉄廃材	旋盤廃材	0.1N塩酸で酸洗、合成洗剤で洗浄後、自然乾燥
赤玉土	市販の園芸用土	蒸留水で10回程度洗浄後、110°Cで24時間乾燥

1) 吸着実験

各試料を0.1-3.0gの範囲で100mlバイアル瓶に採り、pH 7.0に調整したリン酸溶液（濃度1.0-200mgP/l）を50ml加えた。密栓し、25°Cの攪拌槽中で吸着平衡に達するまで（48時間程度）反応させた。0.45μmフィルターで微粒子を濾別後、リン酸濃度をアスコルビン酸法（Standard Method, 13th ed., 1971）で測定し、Freundlich型の吸着等温線 ($q = K C e^{1/n}$ ここで、C: 液相における平衡濃度[mgP/l] q: 吸着剤単位質量当たりに吸着された溶質量[mgP/g] K, 1/n: 定数) にあてはめ、係数を求めた。

2) 環境条件 (pH・DO・温度) の影響

各試料を0.2gごと100mlバイアル瓶に採り、リン酸溶液（濃度50mgP/l）のpH・DOの初期条件を調整し、または攪拌槽の温度を調整して、1) と同様の操作を行った。

3) カラム通水試験

内径0.9cmの透明PVCパイプ製カラムに、各試料を2, 4, 8cm³充填した。pH 7.0に調整した濃度5mgP/lのリン酸溶液を、流量40ml/hr（不飽和浸透流）でカラムに通水し、流出リン酸濃度の経時変化を測定した。

3. 結果と考察

1) 吸着実験

吸着等温線のグラフを図1に示す。上水汚泥と赤玉土は、共にFreundlich型の吸着等温線によく適合した。赤玉土の方が全体的に吸着量が大きい。両方の試料とも、酸化アルミニウム成分にリンが吸着すると考えられ、また赤玉土には前処理として110°Cの乾燥を行っているので、アルミニウム成分の酸化が促進された可能性がある。また赤玉土はグラフの傾きが小さいため、低濃度のリン酸を比較的多く吸着する特性を持つとわかる。

鉄廃材の場合、プロットがおよそ二つの領域に分けられる。これは鉄材に二通りのリン除去機構が存在するためと考えられる。一つは酸化鉄表面への吸着、もう一つは腐食により溶出した鉄イオンによる凝集である。図1の丸で囲った部分のプロットについては、液相中にリンとおぼしき白いフロック状の浮遊物が観察された。これは凝集である可能性が大きいであろう。

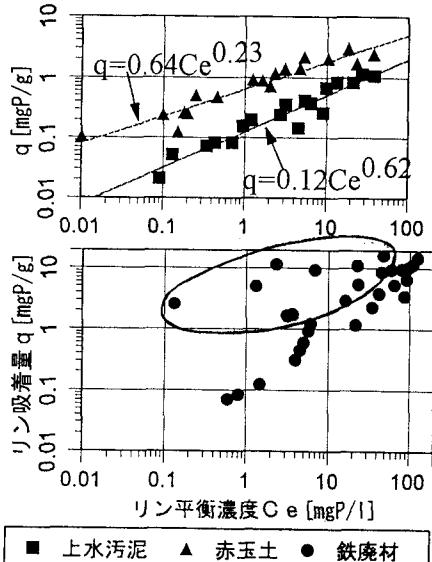


図1. 各試料の吸着等温線

2) 環境条件の影響(図2)

(a)pHについて、三試料とも酸性域の方が除去量は多く、pH 3と12では最大3倍の差を示した。特に鉄廃材と赤玉土では、pH 7以上になると急激に低下することがわかる。

(b)DOは、上水汚泥と赤玉土にはほとんど影響を与えたが、鉄廃材では増加に伴って除去量も増え、最大2倍の差を示した。これは吸着実験の場合と同様、高DO域では鉄の腐食が促進され、鉄イオンの溶出が増加することによって、リン除去に凝集も働いたためと考えられる。

(c)温度では、三試料とも高温ほどリン除去量は多くなり、4°Cと60°Cで3倍程度の差を示した。従って、これらの試料へのリンの吸着は、物理吸着ではなく化学吸着であるとわかる。また鉄廃材の場合は吸着だけでなく、腐食速度の上昇によって鉄溶出量が増加し、それによりリンの凝集が促進したとも考えられる。

3) カラム通水試験

流出リン酸濃度の推移の一例を図3に示す。充填体積に対して300倍程度の通水を行ったが、三試料とも完全な過渡には達しなかった。上水汚泥と鉄廃材は流入の0.5-0.7倍程度の流出濃度でほぼ平行に推移し、赤玉土では徐々に流出濃度が上昇することが観察された。充填量を変えても、流出濃度の推移は同様の傾向を示した。

また、各測定区間におけるリン除去速度(試料1グラム、1時間あたりのリン除去量)を計算した(表2)。上水汚泥と鉄廃材については、充填量や通水時間にあまり依存せず、各々0.01-0.02mgP/g/hr程度の除去速度を示した。

この除去速度を吸着実験の結果と比較する。例として上水汚泥の場合、図1より平衡濃度5mgP/l(カラムへの流入濃度に対応)に対する平衡吸着量は、0.5mgP/gである。従って、仮に除去速度を0.01mgP/g/hrとした場合、寿命は最大50時間程度となるであろう。ところが実際の通水試験では、その後も同様にリンを除去し続けた。吸着実験の場合とは異なり、カラム内部は不飽和浸透流であるため、試料への酸素供給の差により、除去容量が変化したと考えられる。ただし環境条件の結果では、リン酸溶液中のDOは上水汚泥のリン除去量に影響を与えたなかった(図2(b))。あるいは溶存酸素という形でなく、通気により試料が直接酸素に接触して酸化されることで、リン除去容量が増加した可能性がある。

表2 各試料のリン除去速度 [mgP/g/hr]

通水時間	1hr	4	8	15
上水汚泥 2cm ³	0.023	0.021	0.013	0.017
	0.018	0.014	0.013	0.010
	0.021	0.011	0.018	0.012
鉄廃材 2cm ³	0.010	0.014	0.011	0.013
	0.007	0.011	0.011	0.010
	0.006	0.006	0.009	0.010
赤玉土 2cm ³	0.121	0.074	0.039	0.038
	0.069	0.051	0.040	0.030
	0.035	0.029	0.041	0.029

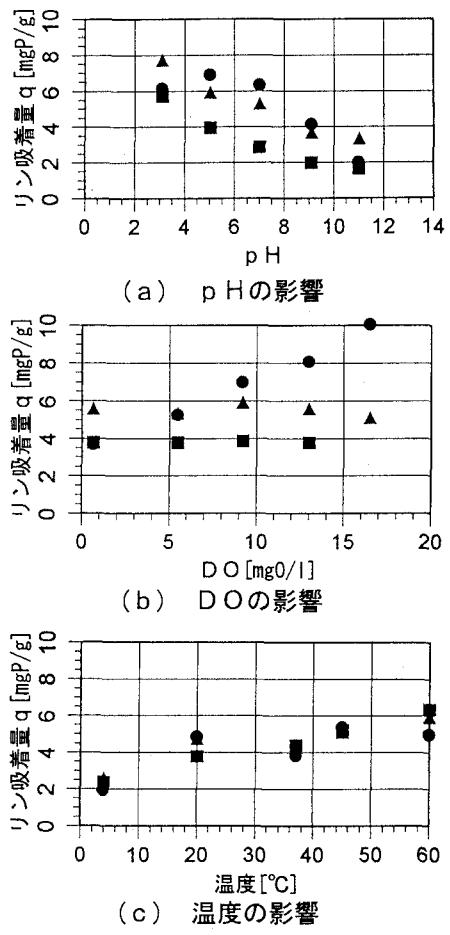
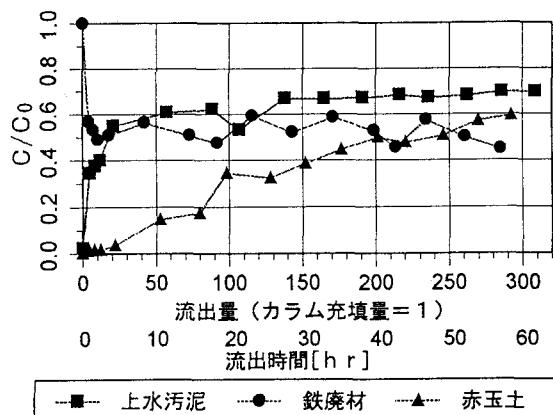


図2 環境条件の影響

図3 流出リン濃度の推移
(充填量 8.0cm³ 流量 40ml/hr C₀ 5mgP/l)