

リン除去を目的とした発泡廃ガラスの開発に関する基礎的研究

佐賀大学大学院工学系研究科 学 ○三島悠一郎

株式会社日水コン 正 松下睦

日本建設技術(株) 正 松尾保成

佐賀大学低平地研究センター 正 荒木宏之 山西博幸

1.研究目的 著者らは、廃ガラスを原料とした発泡廃ガラス(FWG)を水質浄化用の接触材として用途開発を行い、その結果多孔質体であるFWGは良好な生物膜担体であり、透視度、SS、BODの改善に効果的である事を確認している¹⁾。また、リン除去を目的としたマグネシウム系発泡廃ガラス(Mg-FWG)、及び鉄系発泡廃ガラス(Fe-FWG)を試作し、Mg-FWGは回分実験で高いリン除去能を有している事を確認した¹⁾。本稿では、Mg-FWGを用いた下水処理水連続通水実験、Fe-FWGを用いた回分実験におけるリン除去機構を検討し、FWGによるリン除去法の課題と展望について述べた。

2.連続通水実験におけるMg-FWGのリン除去機構

2.1 実験方法 Mg-FWGを円柱タンク(高さ800mm、直径640mm、充填容積0.61m³)に充填し、下水処理水(T-P=2.5mg/L前後)をHRT=4, 8hrで上向流にて通水させた。タンク内は曝気を行った。採水は流入、流出の2点で24時間のコンポジット採水をした。測定水質項目は、水温、DO、pH、透視度、SS、BOD、T-N、NH₄-N、NO₂-N、NO₃-N、T-P、PO₄-P、Mg、Caで多項目迅速水質分析計(HACH社製DR/2010)を使用した。

2.2 実験結果と考察 図-1, 2にpH, Mgの経時変化を示す。pHは滞留時間が長いほど高くなり、Mgも同様の傾向を示した。2日目以降、Mgは急激に低下しMg=20mg/L以下の値で推移したことから、含有Mgは1日目にほとんど溶出したと考えられる。また、pHもMgの溶出が少なくなると低下し、HRT=4hrではMgの減少に伴い急激に低下した。このMgとpHの関係はガラスの性質によるものである。Mg, Ca, Na等の1価、2価の陽イオンをガラスに加えて焼成すると、各陽イオンはガラス主成分であるSiを架橋していない非架橋酸素と静電的に結合する。しかし、この結合力は弱く、水に浸す事で陽イオンは水中のH⁺と容易に置換し溶出し、液相中のH⁺が減少しpH上昇が起きる²⁾。よって、Mg-FWGはMgを溶出させる事でpHを上昇させていると考えられる。

図-3にT-P除去率の経時変化を示す。2日目までは40~60%程度の除去率を得たが、その後は低下し20%以下で推移した。PO₄-Pはリン酸マグネシウム(MP)、リン酸マグネシウムアンモニウム(MAP)としてpH=9.5以上で析出される³⁾。そのため、T-P除去率低下要因はpH低下によるPO₄-P析出反応の低下が考えられる。

Mg-FWG表面の結晶の剥離や、液相にMgが存在すると液相でリンの析出反応が起きて結晶態リンの内一部分が浮遊性となり流出し、除去率低下が懸念される。図-4に示したPPの経時変化では、T-P除去率が高い1日目でPPが流入水に対してHRT=4hrでは約67%、HRT=8hrでは約79%増加し、2日目以降は増加する事無く流入PPの増減に連動して推移した。1日目のタンク内の性状を他の期間と比較すると、pH, Mg濃度が共に最も高い状態である。そのため、析出反応がMg-FWG表面だけでなく液相中でも起きており、結晶態リンが流出したと考えられる。同様に除去率の高いHRT=8hrの2日目では、pHは高い状態だがMg濃度は低かったため、液相での析出反応が生じず、PPの流出が無かったと思われる。また、液相中のMg濃度が低くてもT-P除去率が高いことから、PO₄-P

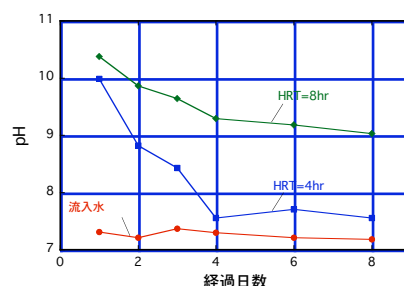


図-1 pHの経時変化

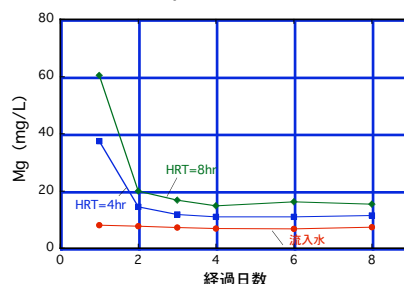


図-2 Mgの経時変化

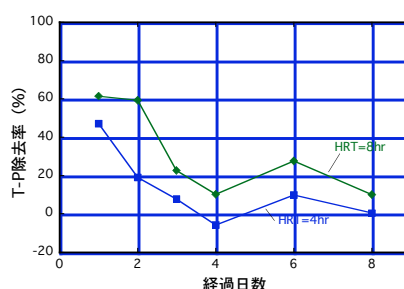


図-3 T-P除去率の経時変化

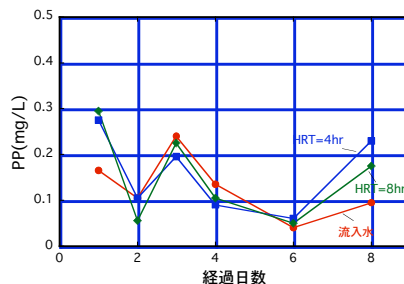


図-4 PPの経時変化

キーワード：リン除去、発泡廃ガラス、マグネシウム、鉄

連絡先 〒840-8502 佐賀市本庄1番地 佐賀大学低平地研究センター

TEL : 0952-28-8571

の析出はそのほとんどがMg-FWGの表面で起きている事が伺われる。

以上の事から、連続流でMg-FWGはリン除去の最適pHを維持する事が出来ず、pHの調整が必要である事が分かった。この問題の解決法はMg含有量の増加であるが、いずれにしろMgを長期間供給し続ける事は出来ない。また、回分槽でのリン除去であっても、リン除去効果が得られるのはMgが溶出する期間だけである。また含有成分を溶出させるリン除去法では、析出した結晶態リンが一部流出し除去率を低下させる場合がある。よって、FWGによるリン除去法はpHに依存せず、含有成分を溶出させずにFWG表面に $\text{PO}_4\text{-P}$ を析出または吸着させる方法が望ましいといえる。

3.鉄系発泡廃ガラスのリン除去特性

3.1 実験方法 ビーカーに人工リン溶液3LとFe-FWG150gを入れ、スターラーにて攪拌した。人工リン溶液の初期濃度はT-P=15mg/Lに調整した。吸着材は、硫化鉄(FeS)と硫酸第一鉄(FeSO_4)を混合焼成した2種類のFe-FWG(粒径:10~20mm)を用いた。実験開始0, 30分, 1, 2, 4, 8, 16, 24時間後に採水を行い、水質を測定した。測定水質項目は、水温、pH、T-P、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、Feである。また、pH中性域、低リン濃度での除去特性を明らかにするために、pH=7~8、初期濃度がT-P=15mg/Lに調整した人工リン溶液を用いた回分実験も行った。

3.2 実験結果と考察 図5にpHの経時変化を示す。両吸着材とも急激にpHが上昇し、pH=10前後で推移した。吸着材のpHの差異は、比表面積の違いであると推察する。

実験期間を通して、Fe-FWGから鉄の溶出は無かった。ガラスの内部では、AlはMg、Caとは異なり、ガラス主成分のSiと置換し連続構造の一部として保持されるが³⁾、鉄も同様に連続構造中に保持された可能性がある。また、Fe-FWGは高温で焼成するので鉄は不溶性の酸化鉄として保持されるため、溶出が無かったとも考えられる。

図6にT-Pの経時変化を示す。両吸着材ともpHを調整する事によって、T-P除去率はFeSで95.4%から36.1%、 FeSO_4 で56%から2%に低下した。鉄(Fe^{2+})によるリン除去の最適pHは7~8と言われている。しかし、本実験では最適pHにすると除去率が大きく低下した。これは鉄が前述した形態でガラスに保持されているため、表層の極僅かな鉄のみがリン除去に利用され、ほとんどが有効に機能していない事によるものと考えられる。

写真-1に硫化鉄混合のFe-FWGリン除去実験後(pH調整無)の表面SEM写真を示す。使用前には見られなかった線状と丸い結晶を確認した。定性分析を行った結果、線状結晶は鉄、丸い結晶はCaの化合物であった。また丸い結晶は、pH調整を行うと確認出来なかった。晶析脱リン法におけるヒドロキシアパタイトの生成条件はpH=9以上である。よって、Ca化合物はヒドロキシアパタイトで、pH調整により生成が生じず除去率が低下したものと考えられる。

以上のように、 $\text{PO}_4\text{-P}$ はpHが高い場合にはCa、鉄と結合し、pH=7~8では鉄と結合して除去される事が分かった。また、Fe-FWGはMg-FWGのようにリン除去に必要な含有成分の溶出は少なかったものの、含有している鉄はリン除去に対して有効に機能しなかった。

4.結論 FWGに付加するリン除去能に必要な材料の条件は、リン除去を行うための主成分がFWGから溶出しない、中性域でのリン除去が可能という2点が挙げられる。また、コスト低減とリンの再利用を考慮した場合、吸着限界量に達した接触材を容易に再生し、吸着態リンの回収が可能である事が望ましい。成分溶出に関しては、Fe-FWGで溶出が無かったので、連続流におけるリン除去が可能と思われるが、十分な効果を得られるかは不明である。今後は、Fe-FWGのリン除去効果を更に検証するとともに、添加剤を工夫し新たにリン除去を目的としたFWGの材料開発を行う予定である。

【参考文献】1) 田中ら、機能性発泡廃ガラスの水質浄化特性に関する基礎的研究、環境工学研究論文集、Vol.43、pp.373-382、2006。2) 土橋、ガラスの化学、講談社、1972。3) 三島ら、平成17年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集、pp.1123-1124、2006。4) 小島ら、脱窒・脱磷技術と富栄養化対策、アイピーシー、1977。

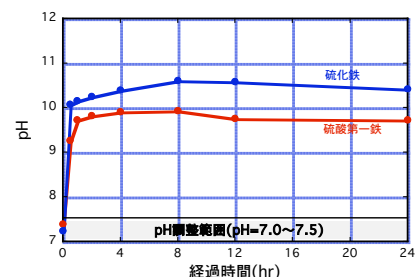


図5 pHの経時変化

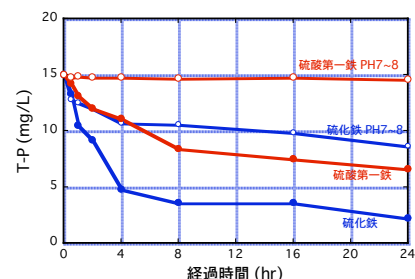


図6 T-Pの経時変化

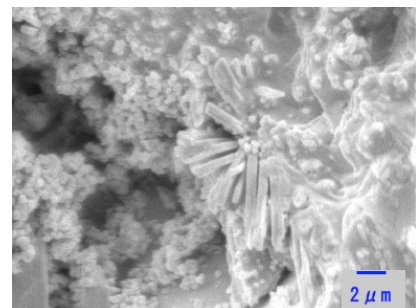


写真-1 FeS-FWG表面(実験後)