

ハイドロタルサイトとゼオライトを用いたリン回収システムに関する基礎的研究

-1 液による両吸着材の脱着処理-

佐賀大学理工学部 学 ○井本拓磨 佐賀大学低平地研究センター 正 荒木宏之
田中聡士 佐賀大学大学院工学系研究科 正 三島悠一郎

1. はじめに

筆者らは低リン濃度排水からのリン回収を目的として、リン酸イオンを吸着するハイドロタルサイト (HT) とアンモニウムを吸着するゼオライト (Ze) を組み合わせた窒素とリンの同時回収システムを考案した。このシステムの特徴は、1 液中で HT と Ze が吸着した吸着質を脱着させることができ、Mg を添加することで MAP としてリン酸を回収することが出来る点にある。本稿では、本システムの主要部分である 1 液で HT と Ze を脱着する脱着工程について検討を行った。

2. 本リン回収システムの概略

図-1に既存の下水処理システムに本リン回収システムを適用した場合の処理フローを示す。(1) 既存システムの曝気槽でSS及び有機物が処理され、種々の形態のリンがリン酸イオンに分解されており、SSが最も少ない最終沈澱池の通過後の水を吸着工程に適用する。(2) 吸着工程では被処理水からHTにリン酸を、Zeに NH_4^+ を飽和吸着量まで吸着せる。(3) 脱着工程では、ZeとHTを共通の脱着液に浸して吸着態の NH_4^+ とリン酸を脱着させて1液中に集積させた後、脱着液のpHを調整と MgCl_2 の添加を行い、MAPを生成させてリン酸イオンと NH_4^+ を同時に回収する。MAP結晶を分離した後は、(4) 脱着液を再使用するためにpHを調整する脱着液の再使用処理を行う。吸着材の再使用に関して、Zeは脱着液に浸すことで脱着と吸着能再生が同時に達成されるが、HTは MgCl_2 水溶液に浸潤させて吸着能を再生させる必要がある。そのため、リン酸を脱着させたHTを脱着後に MgCl_2 に浸す再生が必要である。

本システムは吸着法であるため、低濃度廃水を処理対象としたリン回収法である。また、HT と Ze を併用することで Na^+ と Cl^- を利用するため、1つの脱着液のみで脱着操作が可能であり、 NH_4^+ とリン酸を1液中に共存させリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) としてリンを回収し、肥料に再利用することが可能である。

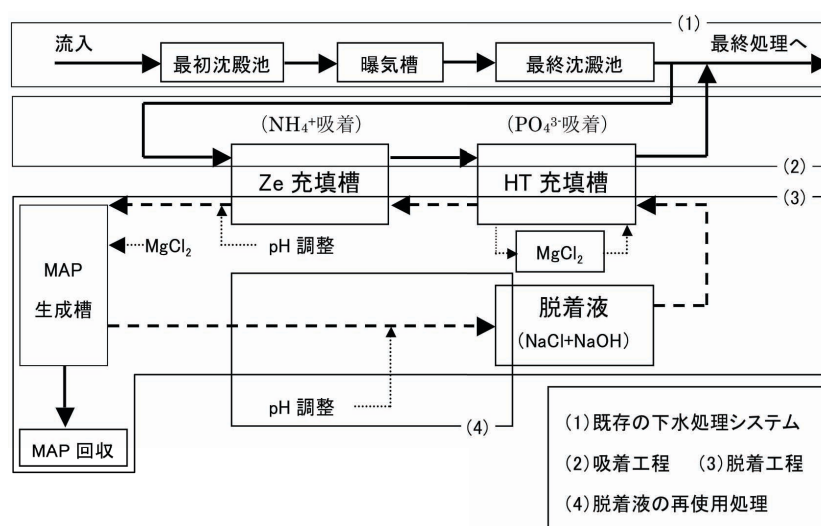


図-1 本リン回収システムの概略図

3. 材料と実験方法

3.1 HT と Ze

実験に用いたハイドロタルサイト様化合物は次式の様な一般式で表される層状構造の化合物である。



ここで、 M^{2+} と M^{3+} は2価及び3価の金属イオン、 $\text{A}^{n-}_{x/n}$ は層間の陰イオンである。本実験で用いたハイドロタルサイト様化合物は、2価の金属がMg、3価の金属がAl、層間陰イオンが Cl^- であり、粉末状Mg-Al-Cl型をセラミック母体にバインダーで添着させた粒状物を用いた。粒径は0.8～2.0mmである。

ゼオライトは石炭灰を原料としたNa-A型人工ゼオライトで、粒径は2.0～5.0mmである。Zeは製造段階で使用されたアルカリ成分が残留していたため水道水で一度洗浄した後、飽和食塩水に浸して Na^+ を再度挿入する処理を行った。

なお、両吸着材の飽和吸着量は吸着等温線を作成した後、平衡濃度と吸着量の逆数プロットからLangmuir式で算出し、HTは液相のリン濃度が10mg/L以下の時に0.21mmol-P/g、Zeは50mg/L以下の時に1.15mmol-N/gであった。以下の脱着実験はこの吸着量までリン酸と NH_4^+ をそれぞれ吸着させたHTとZeを用いた。

3.2 脱着実験

脱着実験では、脱着液の組成と脱着時間を検討することを目的として行った。吸着実験で求めた飽和吸着量まで吸着質を吸着させたHT5.0gとZe1.2gを脱着液に浸し、それぞれの吸着質に対して脱着に必要な Cl^- と Na^+ のモル比を求めた。このとき、脱着液の組成は同じであるがHTとZeをそれぞれ別のビーカーに分けて浸し、吸着質を脱着させた。

HTの脱着液には0.25、0.75mol-NaOH/Lの水酸化ナトリウム水溶液200mLをベースとして、吸着態リン1mmolに対して Cl^- が1、10、100、1000mmolになるようにNaClで調製した溶液を用いた。浸潤時間は24時間で脱着液の水質は浸潤開始から14、24時間後に測定した。Zeの脱着液は、HTと同様の水酸化ナトリウム水溶液をベースとして、吸着態 NH_4^+ 1mmolに対して Na^+ が10、100、1000mmolとなるようにNaClで調整した。浸潤時間は14時間である。なお、 NH_4^+ の脱着に必要な Na^+ はNaOHでも添加されているため、0.25mol-NaOH/Lの脱着液には50mmol、0.75mol-NaOH/Lには150mmolのNaが含まれている。

上記の実験を行い脱着液の組成と浸潤時間を決定した後、実際のシステムと同様にHTとZeを同一の脱着液で吸着質を脱着させて一液中に集積させる実験を行った。

4. 実験結果

図-2はHTの Cl/P モル比と脱着率の関係図である。図からアルカリが多い脱着液ほど脱着率が高く、0.75mol-NaOH/L、 Cl/P モル比が1,000の時に0.97mmol (97%)の吸着態リンが脱着した。既往の研究において使用された粉末HTからのリンの脱着では、0.25mol-NaOH/Lのアルカリ条件下で96%の脱着率を得ており、本材料ではより高濃度のアルカリが必要であることが分かった。これは、用いたHTが粒状であるため、粉末態よりも高いアルカリ条件(0.75mol-NaOH/L)が必要であったためと考えられる。

図-3にZeの Na/NH_4^+ と脱着率の相関を示す。Zeの脱着はHTの脱着実験結果を考慮し、アルカリ濃度が0.75mol/Lの脱着液を用いて行った。脱着率は Na/NH_4^+ モル比が最も高い時に最大値を示し、96.4% (1.26mmol)の吸着態 NH_4^+ が脱着したが、 Na/NH_4^+ モル比が最も低い160の時も93.4%と高い脱着率を得た。Zeの NH_4^+ の吸脱着反応はZe内部と液相間の NH_4^+ と Na^+ の濃度勾配によって起きる。本実験の高pHの脱着液中では、脱着した NH_4^+ はZeが吸着できない遊離性 NH_3 として存在していることや、 Na^+ が高濃度であることから、一度脱着した NH_4^+ は再吸着されにくい条件であった。そのため、Zeは高い脱着率を得ることが出来たと言える。

図-4はHTとZeの脱着率の経時変化である。HTの脱着率は8時間以降で緩やかになったものの、24時間までにわずかに上昇した。対してZeは8時間でほぼ平衡に達しており、HTとZeで処理時間に差が出た。このとき、前述のように NH_4^+ は遊離性 NH_3 として存在しているため、液相から容易に離脱しやすい条件である。脱着液中のリン酸と NH_4^+ はpH調整後にマグネシウムを添加し、MAPとして回収することから、 NH_4^+ の放散を防ぐために、脱着処理はHTの方を先に行い、次いでZeの順に行う必要があることが明らかになった。

これらの実験後に、実際のシステムに沿ってHTとZeを1液のみで脱着させた結果、別々で脱着させた場合と同様の脱着率を得ることが出来た。(図-2,3中の▲プロット)

4. おわりに

脱着工程を検討した結果、以下の事が明らかとなった。

- 1) 0.75mol-NaOH、 $\text{Cl}/\text{P}=1,000$ の1つの脱着液でHTとZe共に95%以上の脱着率を得ることが出来た。
- 2) 脱着時間はHTの方がZeよりも16時間長いことから、 NH_4^+ の放散を防ぐためにHTを脱着処理後にZeを脱着させる必要があることが分かった。

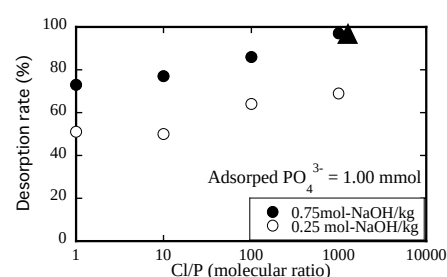


図-2 HTの脱着率と Cl/P の関係

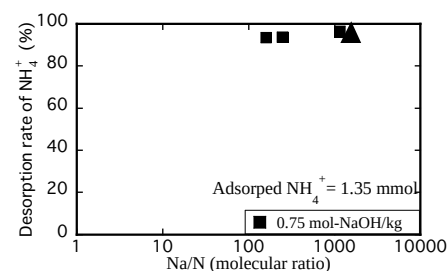


図-3 Zeの脱着率と Na/N の関係

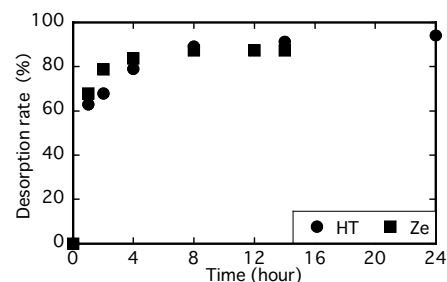


図-4 脱着率の経時変化

(0.75mmol-NaOH/L、 $\text{Cl}/\text{P}=1,000$)