

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の開発 -脱着液からの P 回収と MAP 生成条件の検討-

佐賀大学理工学部 学 ○中原 健太 佐賀大学低平地沿岸海域研究センター 正 荒木宏之
佐賀大学大学院工学系研究科 学 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 (NH_4^+) を吸着するゼオライト (Ze) を組み合わせたリンと窒素の同時回収システム (HT/Ze リン回収法) を考案した。これは、1つの脱着液 (アルカリ NaCl 水溶液) で HT と Ze を脱着でき、さらに脱着液中には PO_4^{3-} と NH_4^+ が集積するのでそこに Mg を添加することでリンと NH_4^+ をリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP: $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) として同時に回収する点に特徴がある。既報¹⁾の脱着液中からのリン回収では、MAP ではないもののリン酸マグネシウム様化合物として十分なリン回収が可能であることを示した。そこで本報では、脱着液中のイオン強度を考慮して脱着液に集積した PO_4^{3-} 及び NH_4^+ の回収条件について更に検討した。

2. 材料と実験方法

2.1 HT と Ze の概要 本実験で用いたハイドロタルサイト様化合物は、Mg と Al の水酸化物層の間に Cl を保持した粉末 Mg-Al-Cl 型 HT をセラミックにバインダーで添着させた粒状物 (粒径: 0.8~2.0mm) である。

Ze は石炭灰を原料とした Na-A 型人工ゼオライト (粒径: 2.0~5.0mm) である。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 式で算出した。HT の飽和吸着量は液相の $\text{PO}_4\text{-P}$ が 10mg/L 以下の時に 0.21mmol-P/g、Ze は $\text{NH}_4\text{-N}$ が 50mg/L 以下の時に 1.15mmol-N/g であった。

2.2 リン回収システムの概略 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図-1 に示す。

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 PO_4^{3-} に分解されており、SS が最も少ない最終沈澱池の上澄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 PO_4^{3-} を、Ze に NH_4^+ を飽和吸着量まで吸着させる。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 PO_4^{3-} を脱着させて一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 PO_4^{3-} と NH_4^+ を同時に回収する。この回収物は肥料などとして利用される。ここで脱着処理した HT は、再使用に際して吸着能を再生させるために MgCl_2 水溶液に浸潤させて再使用処理を行う。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。④リン回収後、脱着液には吸着態 NH_4^+ 及び PO_4^{3-} の脱着に必要な Na^+ と Cl が多量に残留しているため、pH を調整し脱着液として再使用する。

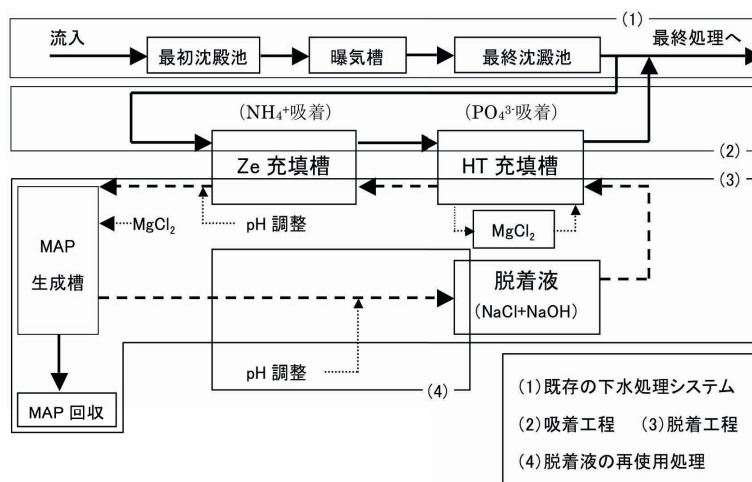
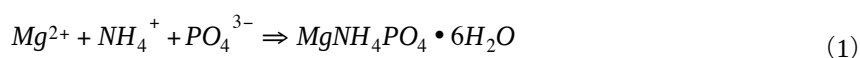


図-1 本システムの概略図

ここで脱着処理した HT は、再使用に際して吸着能を再生させるために MgCl_2 水溶液に浸潤させて再使用処理を行う。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。④リン回収後、脱着液には吸着態 NH_4^+ 及び PO_4^{3-} の脱着に必要な Na^+ と Cl が多量に残留しているため、pH を調整し脱着液として再使用する。

2.3 N、P が集積した脱着液中からのリン回収実験 MAP の生成は下記の反応式であり、 PO_4^{3-} 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} のモル濃度比、さらに初期 pH が生成率に影響する。



更にイオン強度が高いと活量に変化し、理論濃度と実際濃度に大きな差が生じるため、期待する反応が起きない可能性がある。本法の脱着液の組成は NaCl:NaOH=5M:0.75M であり、イオン強度が 5.75M と非常に高い水溶液である。そこで、リンの不溶化反応が受けるイオン強度の影響を実験的に調べ、リン回収条件を検討した。

実験は Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 、 NH_4^+ の濃度比を 1:1:1 に固定して、脱着液中のリン濃度を 5~25mM に調製し、初期 pH が 11

または 12 になるよう希塩酸で調整して行った。 PO_4^{3-} 及び NH_4^+ 濃度 (5mM) は、既報¹⁾で得た HT と Ze の脱着処理後の脱着液中へ集積濃度である。溶媒である脱着液の NaCl 濃度を本来の濃度の 5M の他に、比較対照とするために 0.05M と 0.5M の 2 条件についても検討した。反応後は生成した沈殿物を回収し純水で洗浄後に希硝酸で溶解させた後、液相の $\text{PO}_4\text{-P}$ と $\text{NH}_4\text{-N}$ を測定し、リン回収率と回収したリンの MAP 化率を求めた。

3. 実験結果

3.1 リン回収に関する検討 図-2 に初期 pH が 11、図-3 に初期 pH が 12 の場合のリン濃度とリン回収率の関係を示す。図から、pH が 11 の場合、初期リン濃度が低く NaCl 濃度が高い条件ではリン回収率が若干低くなる傾向があるもののその差は小さく、イオン強度に依らず 90%以上のリンを回収することができた。pH12 では、リン濃度が 25mM の場合に 80%以上の回収率を得たが、リン濃度が下がるに従い回収率は低下し、NaCl が 5M の溶媒の場合で約 50%まで下がった。つまり、リン回収においては pH が高いほど、またリン濃度が低いほど、イオン強度の影響が大きくなり回収率が低下することが分かった。この影響を小さくするためには、リンの濃度を高くする、つまり脱着処理において脱着液中へのリンの集積濃度を上げるこの他、Mg/P を高くすることでも可能である。既報では pH=12、NaCl が 5M、 PO_4^{3-} が 5mM の条件で Mg/P を 2 にすることで 95%のリンを回収できている。そのため、リン回収に関してはイオン強度の影響は受けるものの、集積濃度や Mg/P を上げることでその影響を小さくすることができる。回収物の組成を考慮すると、Mg/P を上げると回収物に含まれる水酸化マグネシウムの量が増加し、 PO_4^{3-} 濃度が相対的に低くなる。そのため、Mg の添加量は少ない方が回収物の肥料としての価値も高くなる。よって、リン回収はリンの集積濃度を 25mM 程度とした条件か、もしくは pH を 11 に調整することが適していると考えられる。

3.2 リンの MAP 化に関する検討 図-4、5 は初期 pH が 11、12 におけるリン濃度と MAP 化率の関係である。ここで、式(1)から MAP の $\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-}=1$ であることから、回収物から溶解させた NH_4^+ と PO_4^{3-} のモル比をリンの MAP 化率とした。図から、NaCl が 0.05 及び 0.5M において pH が 11 の条件ではリン濃度を上げる、つまり NH_4^+ 濃度も上がることで MAP 化率は上昇するものの、NaCl が 5M の条件では対照溶媒の 0.05M、0.5M の場合よりも MAP 化率は低くなった。前節の結果では PO_4^{3-} と Mg は結合していること、更に対照溶媒よりも MAP 化率が低くなっていることから、 NH_4^+ がイオン強度の影響を最も受けていると考えられる。この影響は NH_4^+ の濃度を上昇させる、つまり N/P を高くすることで MAP 化率を上げることが可能と考えられる。いずれにしろ、NaCl が 5M の条件でリン濃度を 25mM、pH=11 にすることで、既報の回収物の MAP 化率 (2.5%) よりも高い回収物 (12%) を得ることができた。

表-1 に水溶性リン酸、ク溶性リン酸の測定結果を示す。回収物のリンが肥料取締法で定められているク溶性リン酸の成分規定の 15%以上、水溶性リン酸の 2%以上であることから、副産リン酸肥料としての利用は可能といえる。

4.おわりに リンの集積濃度は 25mM、pH11、Mg/P=1 で Mg を添加した場合、90%以上の P 回収率で、MAP 化率も最も高くなることが分かった。この回収物は肥効についても基準を十分満たしていた。

【参考文献】1)三島ら: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 液による吸着質の脱着と脱着使用後の脱着液からの P 回収-, 第 65 回学術講演会講演概要集, pp.121-122, 2010.

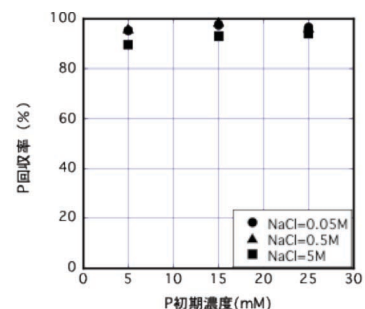


図-2 リン濃度とリン回収率の関係 (初期 pH=11)

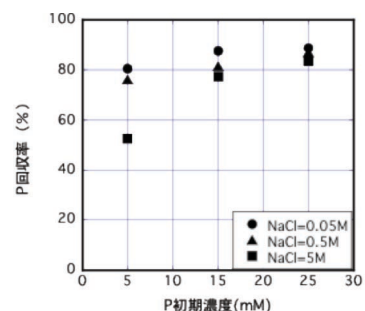


図-3 リン濃度とリン回収率の関係 (初期 pH=12)

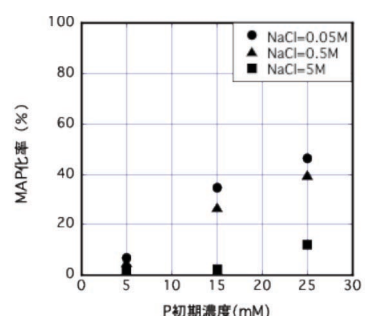


図-4 リン濃度と MAP 化率の関係 (初期 pH=11)

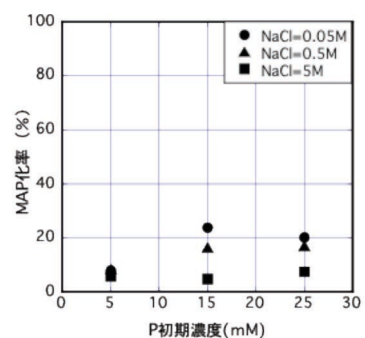


図-5 リン濃度と MAP 化率の関係 (初期 pH=12)

表-1 回収物の肥効

P 濃度 (初期 pH)	水溶性	ク溶性
25mM (11)	18.67%	20.67%
25mM (12)	16.27%	20%