

ナノサイズハイドロタルサイト(NLDH)を用いた実廃水からのリン回収の検討

佐賀大学理工学部 学○井上大喜

佐賀大学低平地沿岸海域研究センター 正 荒木宏之

正 三島悠一郎

日本建設技術株式会社 正 松尾保成

1.はじめに 筆者らは、低リン濃度廃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・リンの同時回収技術 HT/Ze リン回収法を考案した。このシステムの特徴は、HT と Ze に吸着した吸着質を 1 液中で脱着させることができ、脱着液に Mg を添加することで MAP としてリン酸を回収できる点にある。しかし、従来の検討で使用していた粒状 HT では、吸着量が少ないことが課題となっていた。そこで、既報¹⁾では HT の一種であるナノサイズハイドロタルサイト(NLDH)の適用について検討し、NLDH が有効なリン吸・脱着能を有していることを実験室レベルで確認した。そこで本研究では、HT/Ze リン回収法への適用を考慮して、NLDH による実廃水からのリン酸イオンの回収について実験的に検討した。

2.実験方法

2.1 NLDH の概要 従来の HT と比較して、NLDH は結晶子径がナノオーダーと小さく、自己造粒性を有しており、バインダーレスでの造粒が可能である。そのため、粒状態でも粉末態と同等の性能を維持できる。また、水酸化 Mg 及び Al の層間に保持されている交換性 Cl が、液相中のリン酸イオンと置換して吸着が達成される。

2.2 実廃水を用いた吸着実験 佐賀市内の農業集落廃水処理施設(以下、処理場 A)に粒状 NLDH を 11kg 充填した固定層式の吸着槽を設置し、リン酸イオンの吸着が飽和状態に達するまで生下水を連続通水させた。また、唐津市内の下水処理施設(以下、処理場 B)では、NLDH を 4kg 充填した流動床式の吸着槽を設置し、下水処理水を通水させた。なお、処理場 A では通水速度を $SV=1\text{hour}^{-1}$ 、処理場 B では $SV=0.2\text{hour}^{-1}$ とした。NLDH が飽和吸着に達するまでの間、NLDH 吸着槽の流出入口から適宜採水し、速やかにリン酸イオン濃度を測定することで、吸着量をモニタリングした。

2.3 脱着実験 NLDH のリン酸イオン吸着が飽和状態に達した後、NLDH を装置ごと回収して室内にて脱着処理を行った。脱着処理ではアルカリ NaCl 水溶液である脱着液を吸着槽へ通水し、吸着態リン酸イオンを回収する。脱着液の組成は既報で用いたものと同様で、 $\text{NaOH}:\text{NaCl}=0.75\text{mol}:0.5\text{mol}$ である。脱着液の通水速度は $SV=1\text{hour}^{-1}$ とした。脱着液の通水方法は、処理場 B で使用した NLDH の脱着処理の場合では、通水後の脱着液を脱着液貯留タンクへ移し、そこから再度吸着槽へ通水させる回分方式とした。このときの脱着液の量は、HT/Ze リン回収法で脱着処理後の MAP 生成に必要なリン酸イオン濃度 50mg/L を確保するために 50L とした。一方で、処理場 A で使用した NLDH の脱着処理では、常にフレッシュな脱着液を連続通水させる連続方式とした。採水は吸着槽の流出口及び脱着液貯留タンクから行い、試料中のリン酸イオンを定量して、式(1)で定義するリン酸脱着率を算出した。

$$D = \frac{d}{q_s} \times 100 \quad (1)$$

D : 脱着率 (%), d : 脱着したリン酸量 (mol), q_s : 飽和吸着量 (mol)

3.実験結果

3.1 リン酸イオン吸着実験の結果と考察 図-1 に処理場 A、図-2 に処理場 B における吸着槽の流入水と流出水のリン酸濃度の経時変化を示す。処理場 A では、7 日目までは流出水のリン酸濃度はほぼ 0mmol/L で推移し、その後次第に上昇した。64 日経過後に SS の影響で吸着槽内の内圧したため NLDH が固化して通水障害が生じた。これは、ハイドロタルサイト様化合物が粘土由来の化合物であるため、湿潤状態では粘性があり、圧力が加わると容易に固化しやすいためである。対策として、吸着槽を攪拌して通水性を改善させた。その後、流出水の

リン酸濃度が低下した後、徐々に上昇して 108 日目で飽和に達した。一方、処理場 B の吸着槽は流動床式であるため、通水障害は生じず、15 日目までは吸着槽へ流入したリン酸イオンのほぼ全量を吸着した。その後、流出水中のリン酸濃度が上昇し、38 日目に吸着が飽和に達した。

図-3 には図-1 及び 2 に示したリン酸濃度の経時変化から算出したリン酸イオン累積吸着量の経時変化を示す。NLDH のリン酸イオンの飽和吸着量は、処理場 A では 1.53mol、処理場 B では 0.43mol のリン酸を吸着した。これらの値を吸着材単位重量辺りのリン酸吸着量に換算すると、それぞれ 0.139 mol/kg、0.108 mol/kg となり、通水速度を上げた処理場 B の NLDH のリン酸吸着量は約 23%低下したことが分かった。しかし、NLDH の吸着が飽和に達するまでの期間を比較すると処理場 B は処理場 A の約 1/3 の短さである。則ち、処理場 A の NLDH が飽和吸着に達するまでに処理場 B へ吸着処理を 3 度適用することができるため、3 倍のリン酸を吸着することを示している。よって、通水条件は $SV=0.2\text{hour}^{-1}$ が適していると言える。

次に、上記の処理場 A 並びに B の飽和吸着量について考察する。既報の基礎実験から得られた粒状 NLDH の飽和吸着量 1.90mol/kg に対して今回の実験で得られた NLDH の飽和吸着量の割合は、処理場 A では 7.3%、処理場 B では 5.7%に相当する。既往の HT によるリン回収に関する研究でも、実廃水からリンを回収する場合には飽和吸着量が理論値の 10%前後まで低下することが報告されており、本実験から得られた吸着量はこれらよりも少ないものの極端に少ない訳ではなく、実廃水からの有効なリン酸を吸着が可能であるといえる。前述したが、NLDH は従来の HT と比較して結晶子サイズが小さくなっているため、吸着選択性が異なっている。そのため、従来の HT よりも NLDH は処理対象水中の硫酸や炭酸イオンなどの陰イオンからリン酸吸着阻害の影響を受けたとも推察され、今後は NLDH の吸着選択性についての更なる検討が必要である。

3.2 リン脱着の検討 図-4 に飽和 NLDH から脱着したリン酸の脱着率を示す。図から、回分方式の脱着処理では脱着率が 20%と低く、これは脱着液中に集積したリン酸濃度の影響を強く受けたためであると考えられる。脱着液量を増やすことで脱着率を上げることは可能ではあるが、MAP 生成に必要な濃度を確保できなくなるため、液量を増やすことはできない。一方で、連続方式による脱着処理では脱着率が約 77%で、これは基礎実験で得られた脱着率と同等の値であり、回分方式よりも効率的にリンを脱着可能ながことが明らかになった。

4. おわりに 本研究から得られた知見を以下にまとめる。

NLDH を用いて実廃水から有効なリン酸吸着が可能であることを確認した。また、若干の飽和吸着量低下があるものの、通水速度を速くした方がより多くのリンを吸着可能ながことが明らかになった。脱着処理では、回分方式よりも連続方式で脱着液を通水した場合の方が効率的な脱着が可能であることが実験的に明らかになった。

謝辞 本研究は(社)九州地方計画協会並びに JSPS 科研費 23560646 の助成を受けたものである。

【参考文献】1) 竹下ら: ナノサイズハイドロタルサイト(NLDH)の HT/Ze リン回収法への適用性に関する研究、平成 23 年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集、pp.989-990、2012。

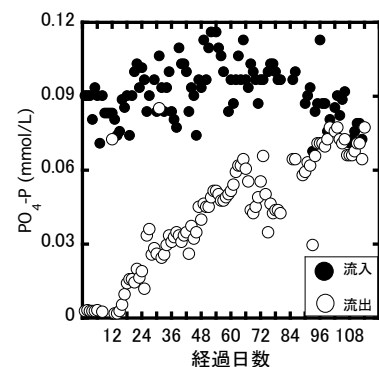


図-1 リン酸濃度の変化(処理場 A)

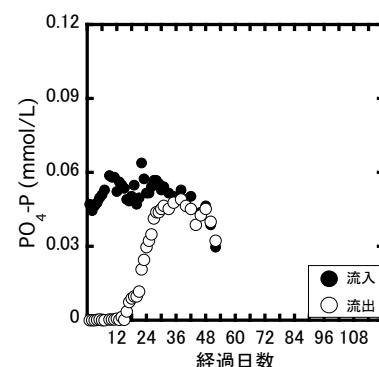


図-2 リン酸濃度の変化(処理場 B)

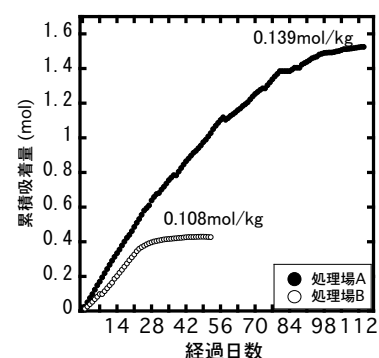


図-3 リン酸累積吸着量の経時変化

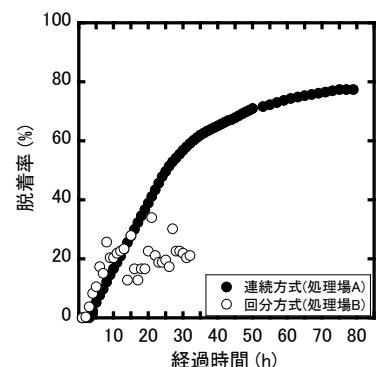


図-4 リン酸脱着率の経時変化