

(35) 安価な廃材利用リン吸着剤の開発とリン回収技術に関する基礎的検討

Development of Low-cost Adsorbent for Phosphorus Made from Waste Ceramics
and Basic Investigation of Phosphorus Recovery

神子直之*, 山崎幸司**, 吉田研一***, 三村信男****

Naoyuki KAMIKO*, Kouji YAMAZAKI**, Ken-ichi YOSHIDA*** and Nobuo MIMURA****

ABSTRACT; Phosphorus in water is causing Eutrophication of lakes which is globally assumed as one of the environmental problems to be solved. This study focused on the development of low-cost adsorbent for phosphorus made of waste ceramics and application of the adsorbent to the real river water and to the phosphorus recovery system. To enhance the adsorption capacity of the ceramic material, several sulphate salts were applied and washed with pure water. One of the sulphate salt (iron) resulted in the great enhancement of adsorption capacity which was ten times higher than the material itself. Equations expressing adsorption kinetics were developed assuming that flow condition was complete mixing in the adsorbent column. Calculations and data obtained in the experiments showed good accordance but further investigation would be required to have a better estimation. Application of the adsorbent to the real river water resulted in an excellent result which showed the high removal rate of phosphorus from the water for more than 250 days. And phosphorus recovery from the adsorbent using alkali was about 95 %. All results suggests that adsorbent developed here can be a good agent for phosphorus removal from the water.

KEY WORDS; phosphorus removal, adsorption, waste ceramics, phosphorus recovery, river water

1.はじめに

都市近郊地域では生活排水や工場排水、またその周辺地域における農業活動による農業排水などが河川などに流出し、それらの排水に含まれる栄養塩類が湖沼へと流入している。これによって、湖沼において富栄養化が促進され、植物プランクトン（アオコ）が増殖発生し、悪臭や水産物の斃死、利水障害などの問題が引き起こされている。

植物プランクトンの増殖にはその主要成分である炭素、窒素、リン、水素および酸素の他にも微量元素が重要であるが、通常の自然水中の存在比と植物プランクトンの組成比とを比較すると植物プランクトンの増

* 茨城大学工学部都市システム工学科 Department. of Urban and Civil Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University

** (株) 日水コン Nihon Suidou Consultants Co. Ltd

*** 荏原ハイドロテック Ebara Hydrotech Co. Ltd

**** 茨城大学広域水圏環境科学教育研究センター Center for Water Environment Studies., Ibaraki University

殖にとっての制限栄養塩はほとんどの場合窒素とリンである。従って、窒素またはリンを除去することで植物プランクトンの増殖を抑制することができ、それによる被害を少なくすることができると考えられる。

一方、肥料などの製造などに用いられる高品質のリン鉱石は将来的には枯渇すると予想されている。日本においてリンは輸入量の多くが肥料の原料として使用され、環境中に放出されている。この環境中に放出されたリンについて回収し再資源化を図ることは、資源問題そして食料問題にも関わり、社会的な要請の大きい課題であると考えられる。

以上のことから、環境中に大量にあるリンを環境水等から除去・回収することは、富栄養化問題と資源問題との両面から重要なことであると言える。

本研究は、そのような背景を踏まえ、リンの除去・回収を実現するための吸着材の開発、さらに吸着材からのリン回収技術について検討を行ったものである。さらに、開発した吸着材を実河川水に対して適用し、その適用性の検討も同時に行った。

2.実験方法

2.1.実験に用いた材料

本研究で用いた吸着材の材料は、安価な（100 円/kg 程度）土壌改良材（土壌改良用セラミック。商品名 アグリストーン。株式会社ウォータープランツにより販売。廃陶土と繊維くず等を混ぜ合わせて焼結し、多孔質化したもの。適切な粒径（1～5 mm）のものを混合しており、土壌の水はけを良くするために使われる。）である。廃物を原料とする数々の吸着が期待されるもののうち、製造工程に変更を加えて吸着能力を改善できる可能性があり、比較的大量に製造・使用実績があって生産ラインが確立していることから、土壌改良材に着目した。さらに、廃物を原料とするため原料費が安くすむこと、土壌改良材として様々な所に施用されていることから環境安全性に関しては問題が無いと判断されること、適度な硬度を有しており、洗浄等のプロセスに耐えられると考えられること等の理由により、本土壌改良材を実験材料として用いた。予備的な実験によりこの材料がリンの吸着性能を有し、一方でリン溶出が無いことは事前に確認した。

2.2.土壌改良材の高性能化

予備的な実験で本土壌改良材がリン吸着性能を有することはわかったが、それは小さいもので吸着能力の向上が必要と判断された。そこで、浦野(1988)の方法に従い、金属の硫酸塩を添着させることでリン吸着性能が向上するかどうか調べた。すなわち、数種の硫酸塩（ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeSO_4 、 Na_2SO_4 、 MgSO_4 ）を、土壌改良材 1 gあたり 1.5×10^{-3} 当量になるように測り取り、土壌改良材全体が丁度浸る程度に水を加えて 12 時間攪拌して接触させた。その後、土壌改良材に付着している硫酸塩溶液を十分な量の純水で洗い流し、乾燥させた。硫酸塩接触前後で吸着等温線を作成し、吸着能力の変化を調べた。

2.3.カラムを用いた吸着実験

リンを除去したい水を連続的に処理する場合を考え、流水式実験を行いモデル化を図った。実験装置の概略を図 1 に示す。20mL のシリンジにリン吸着材（20 あるいは 40g）を入れ、これをカラムとした。流入する溶液のリン濃度（0.1, 1, 5mg/L）、流量（7～40 mL/min）を設定し、連続的に流出した溶液のリン濃度を適宜測定した。流出水のリン濃度の経時変化はすなわちカラム実験の破過曲線となる。

2.4.現地における実証実験

リン吸着材を敷き詰めた人工水路を作製し、それによる河川水浄化について検討した。浜名湖に流入する浜名川の河口（浜名湖）から約 1.5km 上流の地点に人工水路（150×150×15000（mm））を設置し、浜名川河川水を連続的にポンプで汲み上げて流入させ、栄養塩の除去処理を行った。水路を 2 系列使用し、それ

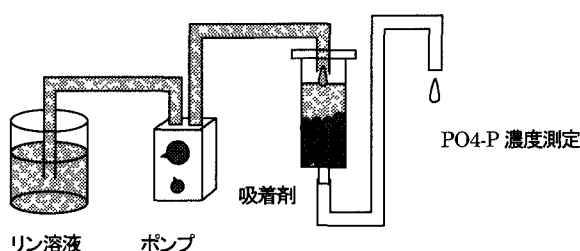


図1 カラム実験における装置の概略

それぞれの水路にリン吸着材・ゼオライトと、対照系列として土壤改良材とゼオライトを詰めた。重量はそれぞれ 100kg であった。流量は、両系列とも 0.4L/min に設定した。装置の概略を図2に示す。

ゼオライトは、アンモニア性窒素の除去が期待されたため充填したが、除去効果が見られなかったため、本論文の内容をリンに限ることとした。なお、ここで用いたゼオライトにリン吸着能は無く、むしろ微量のリンが溶出する傾向にあった。

2.5.リン脱離実験

実験室において高濃度のリン酸溶液に浸してリンをあらかじめ吸着させた吸着材を乾燥させその 1g を、アルカリ(0.1N NaOH)、酸(0.1N HCl)、有機溶剤(アセトン、エタノール、ヘキサン)のそれぞれ 10mL に投入して 24 時間攪拌し、溶出したリン量をあらかじめ吸着していたリン量で除して、溶媒毎の脱離率を求めた。本実験は脱離溶液・溶媒の選定を主眼としたため、十分に長い脱離時間として 24 時間を設定した。

3.実験結果と考察

3.1.土壤改良材の高性能化

図3に、土壤吸着材そのもののリンの吸着等温線を示す。Freundlich 型の吸着等温線となった。

図4に、種々の硫酸塩を添着させた土壤改良材の吸着等温線を示す。硫酸塩を添着していない場合と同様にどれも Freundlich 型で表せたが、添着前と比べて K_F 値が大幅に向上する場合があることが明らかになった。このような向上が得られた硫酸鉄を本土壌改良材に添着させることにより、リンの吸着性能が 10 倍程度に向上することがわかった。

本節以降の検討では、硫酸鉄を添着させた土壤改良材を、リン吸着材として実験に供した。

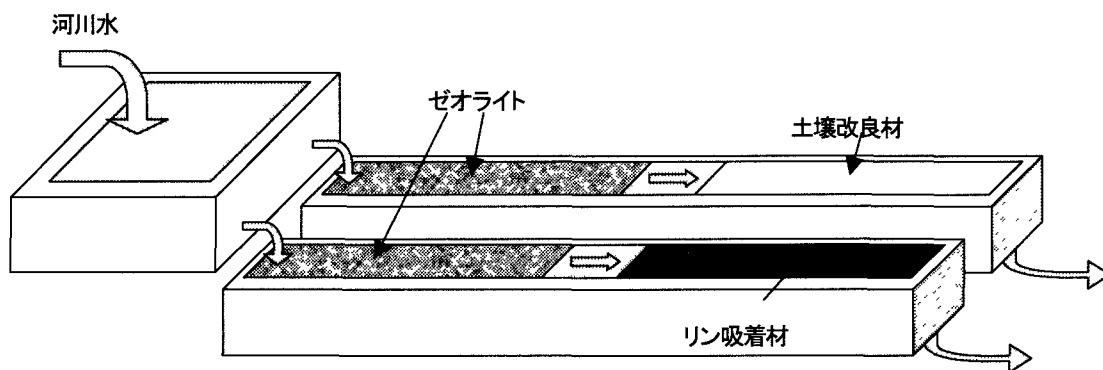


図2 浜名川栄養塩除去のための人工水路

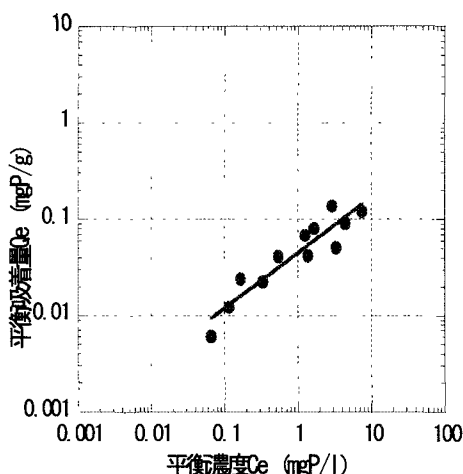


図3 土壌吸着材のリン吸着等温線

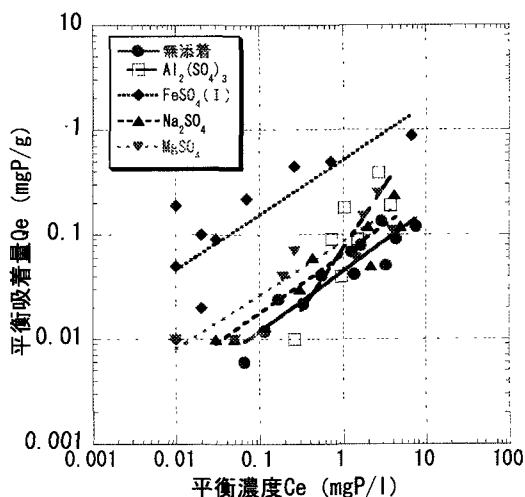


図4 硫酸塩添着土壌改良材の吸着等温線

3.2.速度式の検討

リン吸着材を用いたシステムの吸着性能の持続時間を求めるためには、破過時間を求めるモデル式を構築することが必要である。本研究では、簡単に表すために、完全混合型の吸着槽を仮定した。

時刻 t における、吸着量の系内濃度換算を Cq と表し、流量を Q 、吸着槽体積を V 、流入リン濃度を C_0 とすると、流入するリンがすべて吸着している間は、式 (1) が成り立つ。

$$\frac{dCq}{dt} = \frac{Q}{V} C_0 \quad (1)$$

しかし、吸着材へのリン吸着量が増大するに従い、リンの吸着速度は式 (2) の右辺と等しくなり、それ以降は供給されるリンの一部しか吸着できない、すなわち徐々に流出水へリンが出ることになる。

$$\frac{dCq}{dt} = k(Cqe - Cq) \quad (2)$$

ただし、 Cqe は C_0 に対応する吸着容量、 k は速度定数である。そこで、式 (1) と (2) の両方が成り立つ

瞬間、すなわち破過となる時刻 t は、その時まで吸着している量が $Cq = \frac{Q}{V} C_0 t$ と表されるので、

$$t = \frac{VCqe}{QC_0} - \frac{1}{k} \quad (3)$$

となる。この t 以降の流出水の濃度変化は、式 (2) を解いて式 (3) の境界条件を代入することにより、

$$C = C_0 - \frac{kV}{Q} \left\{ \frac{QC_0}{kV} \exp\left(\frac{kVCqe}{QC_0} - 1 - kt\right) \right\}$$

$$\therefore C = Co \left\{ 1 - \exp \left(\frac{kVCqe}{QCo} - 1 - kt \right) \right\} \quad (4)$$

が得られる。この式（４）が、式（３）で表される破過時間以降の完全混合型吸着槽からの流出水中リン濃度を表すことになる。

3.3.カラム実験の結果

本実験で用いたカラムは、カラム長が比較的短く、流れ方向の濃度分布が顕著でないと考えられるため、完全混合であることを仮定して以下の解析を行った。

式（２）で仮定した、吸着量 Cq の増加速度と、平衡吸着量と吸着量の差（ $Cqe - Cq$ ）が比例するという関係は、本実験系において妥当であるかどうか、実験値を用いてこの式の検証を行った。結果を図５に示す。ただし、 C_0 (mgP/L)、 w (吸着材量) (g)、 Q (mL/min)である。一部外れている Run もあるが、概ね原点を通る一本の直線に乗っていると考えられ、前節のモデル式の仮定が妥当であったことがわかった。

さらに、式（４）を用いて、流出水の濃度の時間変化を実験結果と照合した。結果を図６に示す。

初期濃度 $Co=1$ の場合は、実験結果とモデルによる計算結果がよく合った。しかし、 $Co=0.1$ 、 5 のときには大きな違いが見られた。これらは、吸着槽を完全混合と仮定したことが必ずしも妥当でないこと、さらに、吸着材の吸着性能にばらつきがある等の可能性があるが、詳細を検討するに至らなかった。より精度の良いモデルの構築が必要であると思われた。

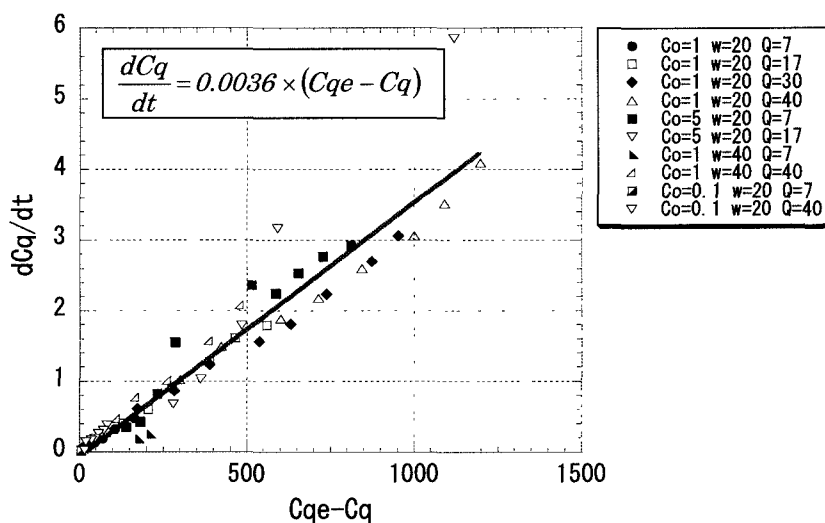


図5 dCq/dt と $Cqe - Cq$ の関係と回帰直線

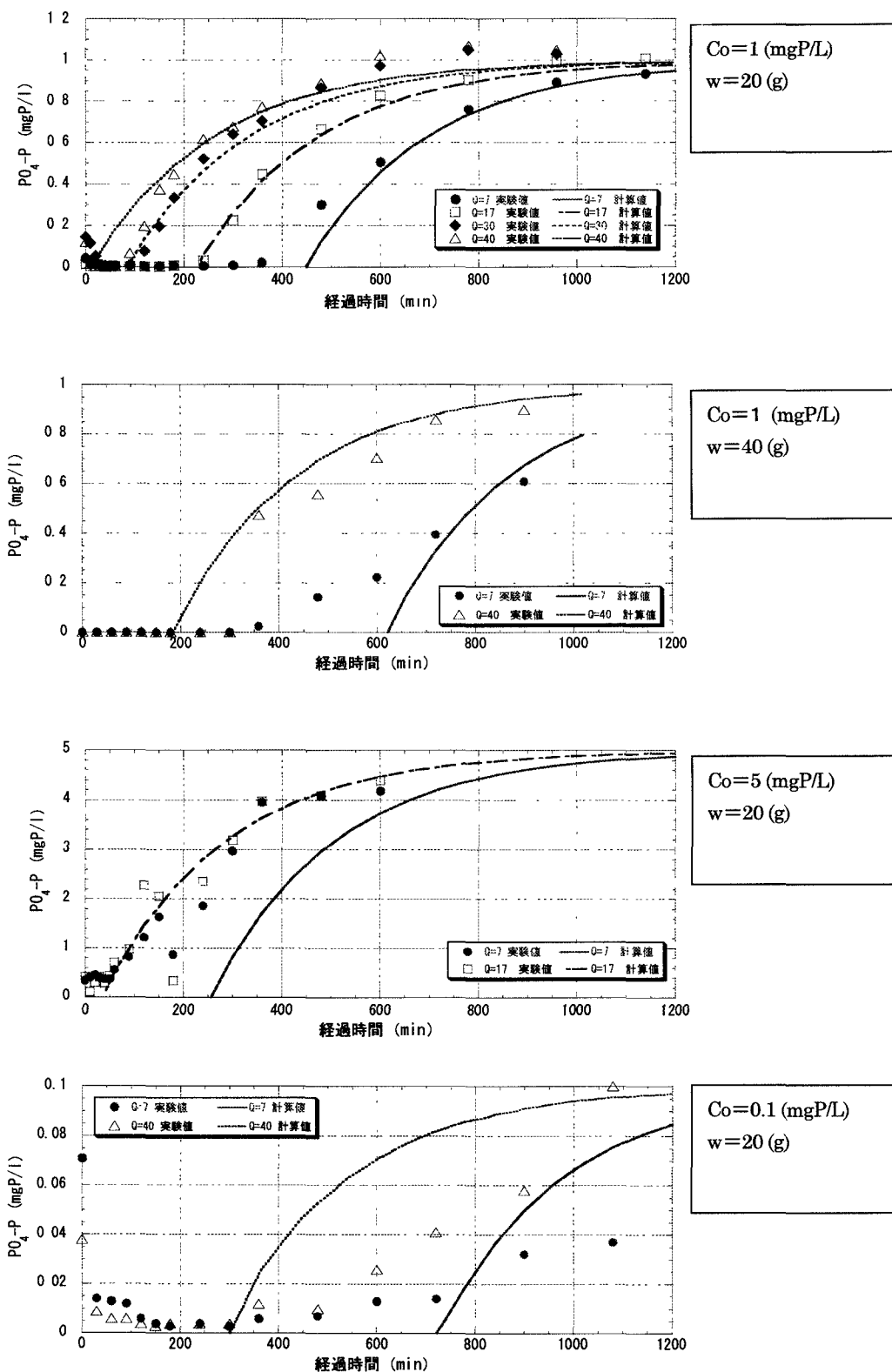


図6 リン吸着材の破過曲線の実測値と計算値

3.4. 実証実験の結果

運転開始後、300 日までの浜名川実験水路における、流入水、土壤改良材出口水、吸着材出口水のリン濃度の変化を図7に示す。硫酸鉄を添着した土壤改良材、すわなち吸着材において、多少の凹凸はあるものの、250 日程度まで良好なリン除去性能を示した。

本運転期間全体において、各系列に流入したリン量は 62.3 g (平均濃度 0.28 mg/L) と見積もられ、そのうち土壤改良材においては 34.2 g が吸着除去され (出口水平均濃度 0.13 mg/L)、吸着材においては 54.4 g が吸着され (出口水平均濃度 0.04 mg/L) たと見積もられた。

吸着材の前段に用いたゼオライトはリン吸着能を示さなかったため、リン吸着はすべて土壤改良材あるいは吸着材によってなされたと考えられる。

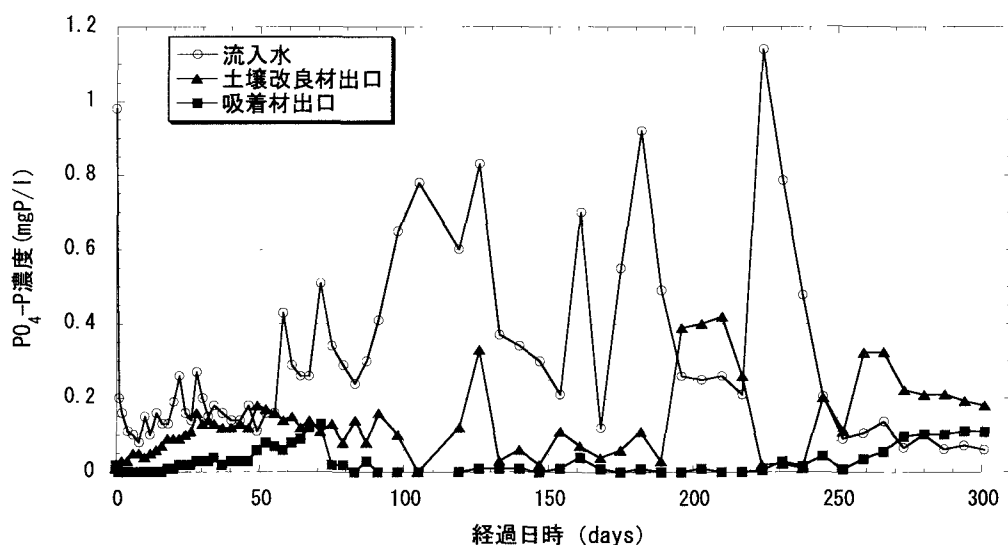


図7 浜名川実験水路におけるリン濃度の経時変化

3.5. リン脱離実験の結果

実験結果を図8に示す。本吸着材に対しては、有機溶媒を脱離の溶液として使用してもほとんど効果がなないことが分かる。また酸(HCl)とアルカリ(NaOH)溶液を脱離に使用した結果は、有機溶媒に比べて、良好な結果が得られた。中でもアルカリの溶液で脱離を行った場合は、リン全量の約 95% が脱離溶液中に溶出しており吸着されているリン酸をほぼ脱離できるという結果になった。なお、本実験におけるアルカリ脱離溶液中のリン酸濃度は 496 mg/L であった。

このように脱離されたアルカリ中のリン酸に対し中和処理等の精製を行えば、土壤へ肥料として還元できると考えられるが、現段階では未検討であり、今後さらに検討を進める予定である。

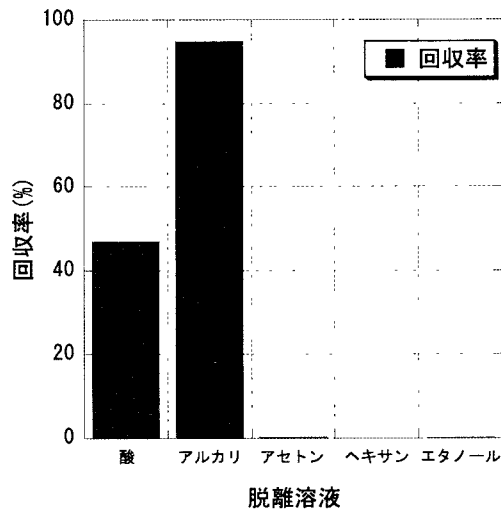


図8 リン酸の回収率

4.結論

(1) リン吸着材の開発

土壌改良材に対する硫酸鉄添着により、リン吸着性能が硫酸鉄無添着の場合と比べて、数十倍も大きくなることが分かった。

(2) 開発したモデル式による吸着モデルの検討

完全混合吸着槽を仮定して吸着仮定のモデル化を行い、リン吸着材を使用した流水式実験を行ってモデルの妥当性を検討した。その結果、破過曲線のモデル化は必ずしもうまくいかず、完全混合の仮定や、吸着容量一定の仮定を再考する必要性が示唆された。

(3) 環境水への適用

浜名湖に流入する浜名川に栄養塩除去水路を設置し、リン吸着材を用いて運転を行った。その結果、250日以上 of 長期にわたりリン酸が除去され、本吸着材の環境への適用が有効であることが示された。

以上より、本研究で用いた吸着材は、安価な素材に硫酸塩を添着させることで、まずまずの性能であることがわかった。さらに粒径や原料の改良により、さらに高い吸着能力が得られることが見込まれ、リンの回収・循環利用のシステムを構築することを考える価値がある材料であると言える。

謝辞：

本研究遂行にご協力頂いた、新居町、(株) サイトプランニング、(株) グリーンジャパン、(株) セラフトの関係諸氏に謝意を表します。

参考文献：

浦野紘平 (1988)：排水中の吸着除去・回収プロセスの開発、環境科学会誌、1 (2)、pp99-114