

## (45) 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

田中健太<sup>1\*</sup>・荒木宏之<sup>2</sup>・山西博幸<sup>2</sup>・松尾保成<sup>1</sup>・安高進<sup>1</sup>・松下睦<sup>3</sup>・三島悠一郎<sup>3</sup>

<sup>1</sup>日本建設技術株式会社 技術研究所 (〒847-1201 佐賀県唐津市北波多徳須恵1417番地1)

<sup>2</sup>佐賀大学 低平地研究センター (〒840-8502 佐賀県佐賀市本庄町1番地)

<sup>3</sup>佐賀大学 工学系研究科 博士前期課程 (〒840-8502 佐賀県佐賀市本庄町1番地)

\* E-mail: t.kenta@nkg-net.co.jp

本研究では、廃ガラスを原料として作られた三種類の機能性発泡廃ガラス(発泡廃ガラス・ゼオライト化発泡廃ガラス・マグネシウム系発泡廃ガラス)の基礎的な水質浄化特性を調べるために、回分式吸着実験並びに長期連続通水実験を行い、実験的検討を行った。その結果、浄化機能の異なる三種類の機能性発泡廃ガラスの水質浄化特性(SS, BOD, 栄養塩, 重金属等の除去)が明らかになり、これらの材料を単独または複合的に適用することで、目的に応じた水質浄化システムの確立に寄与できることを示した。

**Key Words :** waste glass, foamed waste glass (FWG), zeolitized FWG (Ze-FWG),  
Mg-type FWG (Mg-FWG), water purification

### 1. はじめに

高度成長期の流域負荷削減対策の遅れに伴う河川の著しい水質汚濁(悪臭など)の危機的な状況は脱し、河川の水質はかなり改善されてきた。その後、国民の関心は水辺の有効利用、美しい景観、豊かな自然といったより良い生活空間の確保へと変遷している。近年では多様な水問題を解決し快適な地域づくりを推進するために、流域を単位とする水循環系全体を俯瞰した総合的な対応が必要で、健全な水循環系を構築することが重要となっている<sup>1)</sup>。これは、平成18年4月に閣議決定された第三次環境基本計画の重点分野のひとつでもある。このような背景から、水質の視点から見ると多様化する汚濁物質、生態系の保全や高度・多様化する国民のニーズへの対応が重要な課題であり、これらに順応的に対応するための水質浄化技術の開発が望まれている。

一方では、廃棄物問題も大きな社会・環境問題である。本研究で用いる廃ガラスは容器包装の有色ガラスや建設廃材の板ガラスである。これらは再使用が困難であり、埋立処分やガラス原料としての再資源化の問題があるため、有効利用が望まれている。現在はガラスの組成が自然の砂の組成に類似していることから、廃ガラスをカレット状にして人工砂やインターロッキングブロック等に使用されている<sup>2)</sup>。

そこで、廃ガラスの有効利用拡大のために、発泡廃ガラス(以下FWGと示す)が開発された。FWG自体は決して新しい材料ではなく、泡ガラスや発泡ガラスと呼ばれ産業分野では断熱材として広く使われていた<sup>3)</sup>。近年ではFWGの新たな用途として建設材料がある。非吸水性(独立気孔)のものは軽量盛土材、軽量骨材などに、吸水性(連続気孔)のものは岩盤斜面・屋上緑化用軽量保水材などに利用されている<sup>3), 4), 5)</sup>。著者らはFWGの水質浄化分野への利用として、FWGが有するミクロンオーダーの微細な気孔に着目し、接触酸化法の接触材として用いた河川浄化への適用性を上向流カラム試験において確認した<sup>6)</sup>。近年はFWGに機能性を付加した材料の開発が行われている。ゼオライト化発泡廃ガラス(以下Ze-FWGと示す)は、吸水性のFWG表面をゼオライト化し、オングストロームオーダーの気孔や陽イオン交換機能を付加した高機能性の複合材料であり、保肥・保水材や水質浄化用の接触材として利用拡大が期待されている。マグネシウム系発泡廃ガラス(以下Mg-FWGと示す)は、Mg-FWGに含まれるマグネシウムを液相中のリンと結合させ、リンを除去することを期待している。これらは従来にない新しい機能性材料である。

本研究では上記三種類の機能性発泡廃ガラスの基礎的な水質浄化特性をそれぞれ検討し、水質浄化材としての有効性を確認する。

## 2 機能性発泡廃ガラスの材料特性

### (1) FWG

FWGは微粉砕した廃ガラスと炭酸カルシウムを混合したものを800～900℃の焼成炉を通すことによって製造される。FWGは、ミクロンオーダーの気孔(図-1)を有し、比重(0.4～1.5)および粒径(最大50mm)の調整が可能である。また、製造条件により、気孔が互いに独立して存在する非吸水性(独立気孔)のものと、気孔が連続して存在する吸水性(連続気孔)のものに分類される。

### (2) Ze-FWG

ゼオライトはケイ素とアルミニウムが酸素を介して結合し、分子レベルの細孔を持つ結晶性のアルミノケイ酸塩である。種類は天然ゼオライト・人工ゼオライト・合成ゼオライトの3つがある。ゼオライトが有する主な機能には、吸着機能、陽イオン交換機能、触媒活性機能等がある。吸着機能は水質浄化・脱臭・有害物質吸着として、陽イオン交換機能は重金属除去・水質浄化・土壌改良として、触媒活性機能は石油の精製などに利用されている。

Ze-FWGは人工ゼオライトの一つに当たるが、概ね性能・価格ともに天然ゼオライト(低性能低価格)と合成ゼオライト(高性能高価格)の中間に位置する。製造方法は、ゼオライト化するためにFWGをアルミン酸ソーダに浸漬した後、マイクロ波を照射して反応させる。この方法は従来の一般的製造手法である水熱合成法と比較すると、連続的な製造が可能で製造時間を短縮でき、製造コストも安価となる。開発したZe-FWGのゼオライト生成の判断基準の一つに陽イオン交換容量(CEC)がある。CECは52meq/100gを示し、主にFWG表面がゼオライト化されていることを考えれば十分な陽イオン交換能を有していると考えられる。比較対象の一つである石炭灰から作られた人工ゼオライトは微粉体であるため、使用に当り造粒作業(二次加工)とそれに伴う閉塞作用が発生する。一方、Ze-FWGは二次加工が不要であり、CEC値は造粒後の石炭灰から作られた人工ゼオライトと遜色ない。また、図-2から、ゼオライト化することでオングストロームオーダーの気孔が付加されていることが分かる。

### (3) Mg-FWG

Mg-FWGは、発泡剤をマグネシウム系発泡剤に変更するだけで、FWGと同一製造工程で製造可能であることから、既存のFWG製造設備を利用できる。Mg-FWGでは表面近傍のMgや液相中へ溶出したMgが処理対象水のリンと結合し、リン酸マグネシウムやアンモニア共存下ではリン酸マグネシウムアンモニウムとして析出することにより、リンを除去することを期待している。リン吸着材には様々なもの

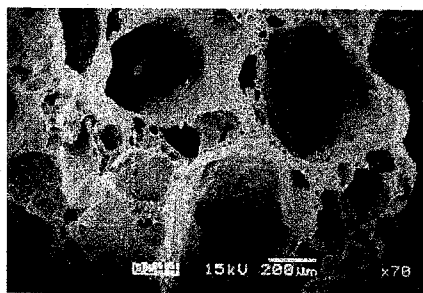
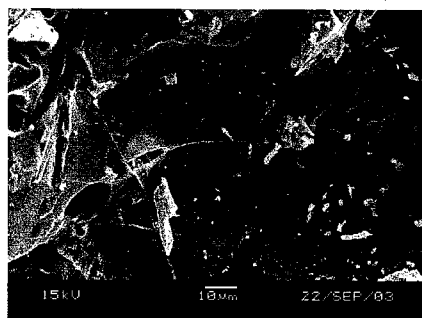


図-1 FWG (連続気孔) の電子顕微鏡写真

#### a) FWG



#### b) Ze-FWG

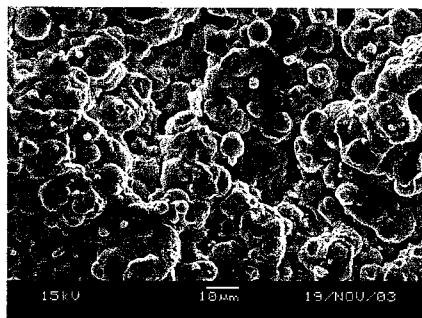


図-2 ゼオライト化前後の電子顕微鏡写真

a) : FWG, b) : Ze-FWG

のがあるが比較的高価である。しかし、Mg-FWGは、前述した製造工程で製造可能であることから、既存のリン吸着材よりも安価となる。

## 3. FWGの水質浄化特性

FWGの基本的な水質浄化特性を明らかにするために、河川水と下水を対象とした長期連続通水実験を行った。実験は生物膜を付着させるために2週間通水させ馴致した。

### (1) 河川水連続通水実験の設備と実験方法

実験施設の断面図を図-3に示す。この施設は、佐賀県唐津市北波多浄水場にある施設を改造したものである。

幅1,540mm, 長さ5,030mm, 水深1,200~1,500mm, 充填容積10.45m<sup>3</sup>の水槽2系列からなり, 異なる滞留時間で同時に実験が行える。FWG(充填空隙率44%, 見掛け比重0.4, 粒径10~20mm)を充填後, 河川水を下方より通水し, 接触材を通過させ, 上部の堰で越流させた。実験施設には遮光と雨水の侵入を防ぐために屋根を取り付けた。水理学的滞留時間(HRT:空筒速度基準)をそれぞれ実験の前半には2時間と4時間, 後半には0.5時間と8時間の組み合わせで, それぞれ約2ヶ月の長期実験を行い, 流入水と処理水の水質を測定した。滞留時間を変更する際に, 流入側において生物膜の付着確認及び排泥を行った。実験中に槽内の曝気は行っていない。測定項目は水温, 透視度, DO, pH, SS, BOD, T-N, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, T-P, PO<sub>4</sub>-Pである。流入水の水質は表-1に示すとおりである。水質分析はT-N, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, T-P, PO<sub>4</sub>-Pにおいては多項目迅速水質分析計(HACH社製, DR/2010)を使用し, その他の水質項目においては河川水水質試験法(案)に準拠した。

## (2) 下水連続通水実験装置と実験方法

実験装置はFWGを充填した円柱のタンク2槽(高さ105cm, 直径90cm, 充填容積0.45m<sup>3</sup>)を塩ビパイプにて連結したものである。両槽の底部には逆洗を行うための有孔管と微細な気泡を供給するための散気装置を設けている。実験装置は新鮮な下水を得るために下水処理場の一角に設置した。流入下水は下水処理場の流入下水分配槽から水中ポンプで連続的に供給され, 両槽とも上向流でFWG充填部を通り, 槽上部に設置している有孔

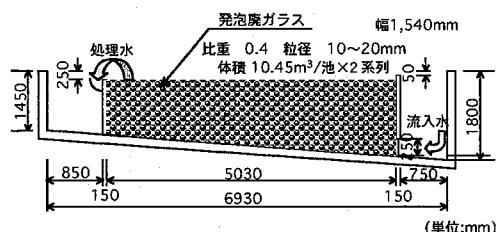


図-3 河川水連続通水実験施設の概略図

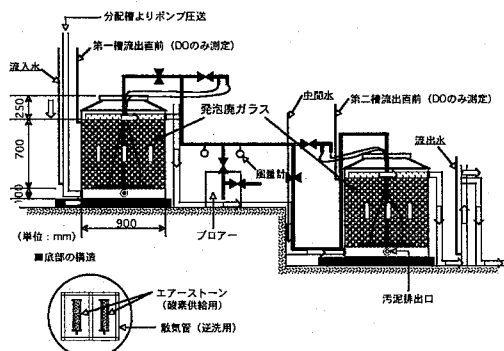


図-4 下水連続通水実験装置の概略図

表-1 流入水質 ( ) 平均値

| 項目                        | 河川連続通水実験            | 下水連続通水実験            |
|---------------------------|---------------------|---------------------|
| 水温 (°C)                   | 12.8~27.2 (20.8)    | 8.4~36.3 (24.9)     |
| pH                        | 6.30~7.90 (7.25)    | 6.96~7.75 (7.16)    |
| DO (mg/l)                 | 6.20~10.30 (7.80)   | 0.19~1.20 (0.56)    |
| 透視度 (cm)                  | 14.0~100 (61.0)     | 3.50~10.0 (6.00)    |
| SS (mg/l)                 | 1.00~177 (27.2)     | 52.0~226 (124)      |
| BOD (mg/l)                | 0.70~4.60 (2.10)    | 95.4~176.6 (132)    |
| T-N (mg/l)                | 1.50~3.70 (2.75)    | 23.3~38.6 (29.2)    |
| NH <sub>4</sub> -N (mg/l) | 0.06~0.13 (0.10)    | 8.1~25.4 (18.8)     |
| NO <sub>2</sub> -N (mg/l) | 0.002~0.016 (0.007) | 0.004~0.108 (0.025) |
| NO <sub>3</sub> -N (mg/l) | 0.7~1.90 (1.45)     | 0.00~7.80 (3.53)    |
| T-P (mg/l)                | 0.40~1.40 (0.90)    | 2.20~3.60 (3.01)    |
| PO <sub>4</sub> -P (mg/l) | 0.08~0.57 (0.32)    | 0.92~1.94 (1.48)    |

管から越流する構造となっている。槽内のDO低下を防ぐため, プロアーにて空気を1槽当たり2m<sup>3</sup>/hr供給し, 両槽とも常時曝気を行った。採水は図-4に示した3ヶ所(流入, 中間, 流出)で行い, 定量ポンプにて24時間のコンジットサンプルを得た。測定項目は, 水温, DO, pH, 透視度, SS, BOD, C-BOD, T-N, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, T-P, PO<sub>4</sub>-Pである。全体の滞留時間(HRT:空筒速度基準)を4時間, 3時間及び8時間に設定し, それぞれ3ヶ月程度通水した。流入水の水質は表-1に示すとおりである。なお, 汚泥の引抜きは流入を停止後, 水を張った状態で底部の散気管により曝気を行い, その後タンク下部から汚泥を排出した。

## (3) 河川水及び下水連続通水実験結果と考察

図-5にSS水面積負荷とSS除去率の関係を示す。低負荷では, 概ね90%以上のSS除去率が得られているが, 滞留時間0.5hrでは短絡などにより浄化が不安定になり, SS除去率がばらついている。下水連続通水実験の滞留時間3hrにおいては流入SSより流出SSの値が高くなり, SS除去率は負の値となった。これは下水の流入SSが高いため, 接触材の空隙に抑留された汚泥が浮上・流出したことや接触材充填槽の曝気による接触材からの生物膜剥離が原因である。また, 河川水と下水を比較すると, 同負荷でも下水の方がばらつきが大きく, SS除去率も低い。これは, 河川水と下水のSS成分の性状(沈降速度に影響)や前述した剥離の影響があったものと考えられる。接触材間に堆積する汚泥の引抜きを行わないと除去率の低下を来すもの

の、負荷条件にもよるが、図-6から分かるように、短くて1回/1~2ヶ月程度の引き抜きを行うことで、実験当初の除去率まで回復できる。これは、従来の河川水質浄化施設と同程度の維持管理頻度である。

図-7はBOD容積負荷とBOD除去率の関係を示したものである。比較のために、以前著者が行った貝殻接触材の浄化実験結果も図示している<sup>9)</sup>。河川水を用いた低BOD容積負荷では除去率に大きなばらつきが見られる。これは、短い滞留時間では難分解性有機物や接触材中の堆積汚泥からの溶出による有機物が分解できずに流出水に残存するためである。一般的な水処理システムと同様に、容積負荷の増大と共に除去率は低下するものの、最大90%以上のBOD除去率が得られることが分かる。FWGを用いた実験では、BOD容積負荷30~40g/m<sup>3</sup>/hrに対するBOD除去率が75~80%(貝殻接触材では、70%程度)、BOD容積負荷14~18g/m<sup>3</sup>/hrに対するBOD除去率が95%以上(貝殻接触材では、65~80%)と安定し、貝殻接触材より高い除去率を得た。これは、接触材の比表面積の差が大きな要因と考えられる。BOD容積負荷40~50g/m<sup>3</sup>/hrに対するBOD除去率は実験初期では40~60%であったが、実験後半には10~40%まで低下した。接触材中の汚泥堆積が考えられたため、実験装置内の汚泥引き抜きを行った。その後、図-8に示すようにBOD除去率は40~60%に回復した。以上の結果から河川水や下水など種々の対象水に対してFWGを用いた水質浄化施設の基本的設計が可能となった。

図-9にケルダール窒素(Kj-N)容積負荷と硝化率の関係を示す。硝化率は((流入Kj-N-流出Kj-N)/(流入Kj-N-流出org-N)×100%)で表している。Kj-N容積負荷が大きいと硝化率は低下し30%程度以下になるが、4g/m<sup>3</sup>/hr以下では、硝化率はほぼ90%以上と高い。さらに、実験槽内のDOが3~4mg/lと高く、脱窒率((流入T-N-流出T-N)/(流入T-N-流出Kj-N)×100%)が1%未満であることから、脱窒はほとんど起きていない。

図-10にT-N容積負荷とT-N除去率の関係を示す。T-N容積負荷が8~10g/m<sup>3</sup>/hrに対するT-N除去率の一部が30%以下となるのは、接触材に捕捉された汚泥が浮上・流出したこと、曝気による生物膜剥離が生じ、懸濁態窒素として処理水に流出する傾向や堆積した汚泥からの溶出が考えられる。また、T-N容積負荷4g/m<sup>3</sup>/hr以下で、変動は大きいもののT-N除去率50%近くまで除去されている。これは硝化率が90%以上と高く、かつ脱窒が起きていないことから、懸濁態窒素の吸着除去だけでなく、付着生物膜の増加に伴う生物同化が行われていたためと考えられる。

図-11にT-P容積負荷とT-P除去率の関係を示す。下水HRT=3hr, 8hrにおいて一部のT-P除去率が30%以下となるのは、窒素除去の場合と同様の要因である。平均的に見れば、下水のT-P除去率が河川水に比べ若干低いようである。これは、有機態リン(懸濁態)を多く含む下水の堆積

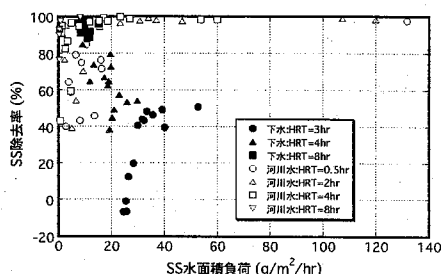


図-5 SS水面積負荷とSS除去率の関係

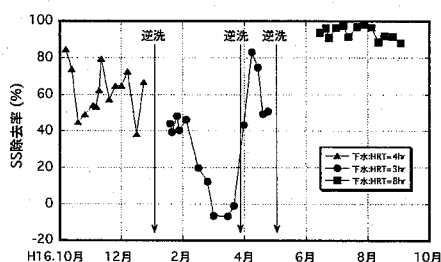


図-6 SS除去率の経日変化

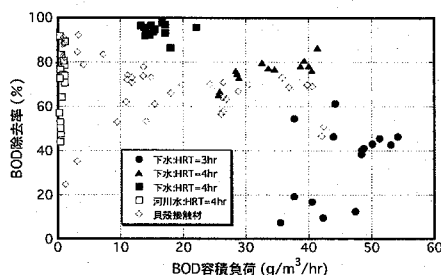


図-7 BOD容積負荷とBOD除去率の関係

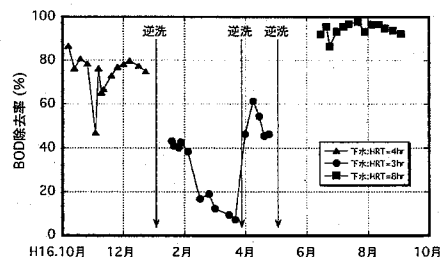


図-8 BOD除去率の経日変化

汚泥が分解し、流出水にPO<sub>4</sub>-Pとして溶出したからである。また、T-P容積負荷で整理してもT-P除去率のばらつきが大きい、前述した有機態リンの加水分解や汚泥の流出がない場合には、平均的に20~60%の除去率が得られた。このリン除去は窒素の場合と同様、懸濁態リン吸着除去に加え、生物同化によるものである。

このように、本法でのリン除去は懸濁態リンの除去と

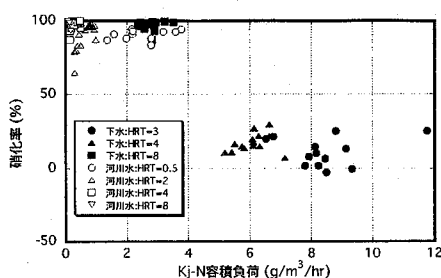


図-9 Kj-N容積負荷と硝化率の関係

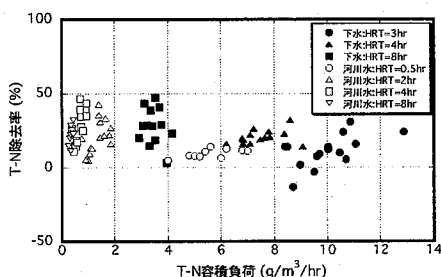


図-10 T-N容積負荷とT-N除去率の関係

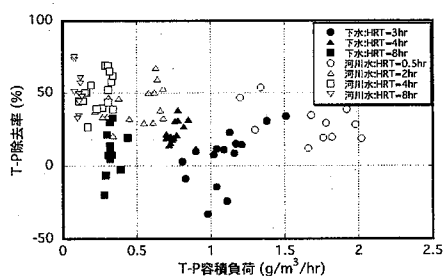


図-11 T-P容積負荷とT-P除去率の関係

生物同化によるが、流入水の性状や運転管理（汚泥引き、曝気など）によっては堆積除去された汚泥からの溶出が生じることもあり、リン除去率は比較的不安定である。このことからFWGのみによる安定した高効率のリン除去は主目的とはなりにくく、後述するリン除去を主目的として開発されたMg-FWGとの組み合わせで可能になると考えられる。

#### 4. Ze-FWGの水質浄化特性

Ze-FWGの水質浄化特性、特に吸着特性を調べるために下水および重金属溶液を対象とした回分式吸着実験を行った。

##### (1) 下水を対象とした回分式吸着実験方法

Ze-FWGの有機物、窒素、リンに対する物理吸着と化学

吸着特性を明らかにするために、下水を用いた回分式吸着実験を行った。Ze-FWG（粒径：10～20mm，CEC：52meq/100g）の他に、浄化能力の向上を確認するためにゼオライト化する前の基材であるFWG（粒径：10～20mm，CEC：0.6meq/100g）と、一般的な吸着材で吸着能力が高く水処理にも使用されている活性炭（以下AC1と示す）（粒状：幅×長さ×厚さ＝5mm×3mm×3mm，CEC：1.1meq/100g）を用いた。CECはSchollenberger法によって測定した。用いた下水は、下水処理場の最初沈殿池流出水である。20℃恒温下において下水を3L入れたビーカーに各種接触材（吸着材）をネットに入れそれぞれ投入した。各接触材の量は200gである。ビーカー内の浮遊物が沈殿せず、溶液を均等かつ十分に接触、混合させるためにスターラーによる攪拌と、酸素供給と攪拌の促進のために曝気を行った。採水は実験開始一定時間毎に行った。測定項目は、水温、pH、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、T-N、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、T-P、 $\text{PO}_4\text{-P}$ である。水質分析は、T-N、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、T-P、 $\text{PO}_4\text{-P}$ においては多項目迅速水質分析計（HACH社製、DR/2010）を使用し、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ においては下水試験方法に準拠した。

##### (2) 下水を対象とした回分式吸着実験結果と考察

図-12にT-N及び $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の経時変化を示す。Ze-FWGは $\text{NH}_4\text{-N}$ に対して他の接触材よりも大きな吸着能を有していることが伺える。一方、FWGやAC1の $\text{NH}_4\text{-N}$ 吸着効果はほとんど認められず、Ze-FWGの陽イオン交換が非常に効果的であることが分かる。

本回分実験では、実験時間が24時間と短いことから生物膜は付着していないが、Ze-FWGに生物膜が付着した場合、生物ゼオライト法に見られるように、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の吸着と硝化を同時に行わせ、Ze-FWGの生物学的再生が可能と考えられる。

図-13にT-P及び $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の経時変化を示す。AC1による $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度低下は大きく、Ze-FWG、FWGの順で $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去能が小さくなっている。これは、陰イオンの $\text{PO}_4^{3-}$ はZe-FWGによる陽イオン交換が行われず、物理吸着が主であるためである。活性炭による $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の低下が大きかったのは活性炭自体の高い吸着能力もあるが、粒径が他の接触材よりも小さいため、比表面積が大きいことも一因であると考えられる。また、FWGによる $\text{Org-P}$ の除去が実験初期で終了しているのに対し、Ze-FWGとAC1では経過時間と共に若干ではあるが減少しており、FWGよりZe-FWGやAC1の方が細孔径が小さいため、より微細なSS由来や溶解性の $\text{Org-P}$ を吸着する能力が高いことを示唆している。

図-14は $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 濃度の経時変化を示したものである。実験開始24時間後にはAC1による有機物除去が最も大きくなり、20mg/l（除去率75%）まで低下している。また、FWGにおいては35mg/l（除去率30%）、Ze-FWGにおいては35mg/l（除去率70%）まで低下しており、FWG表面をゼオライト化すること

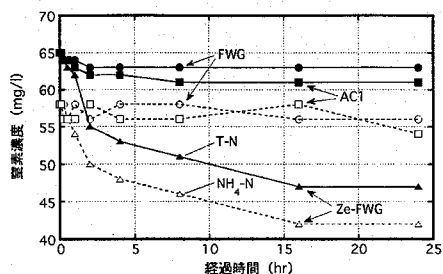


図-12 T-N及び $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の経時変化

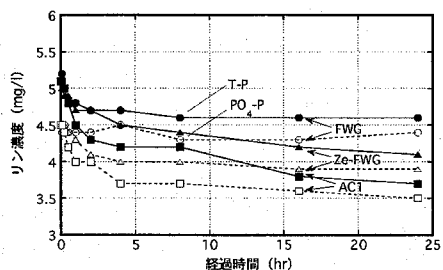


図-13 T-P及び $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の経時変化

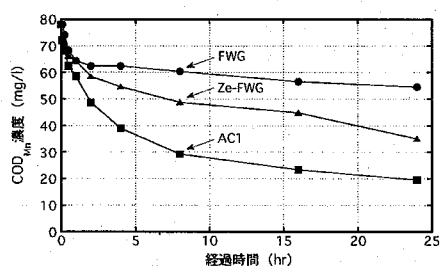


図-14  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 濃度の経時変化

で、図-2に示したように、微細な気孔が付加され吸着座が増加したことで有機物の物理吸着能も向上したことが窺える。また、AC1における有機物除去が他に比べて大きいのは、前述した比表面積の影響が大きいものと考えられる。

### (3) 重金属を対象とした回分式吸着実験方法

Ze-FWGの重金属に対する吸着特性を明らかにするために、重金属溶液を用いた回分式吸着実験を行った。20°C 恒温下においてビーカーに対象重金属溶液3Lと吸着材150gを入れ、スターラーにて攪拌した。吸着材にはZe-FWG(単位容積重量: 264kg/m<sup>3</sup>, 粒径: 10~20mm, CEC: 52meq/100mg)と活性炭(以下AC2と示す)(単位容積重量: 544kg/m<sup>3</sup>, 粒径: 7~9mm, CEC: 1.1meq/100mg)を用いて回分実験を行った。対象とする重金属は、カドミウム( $\text{Cd}^{2+}$ )、鉛( $\text{Pb}^{2+}$ )、六価クロム( $\text{Cr}^{6+}$ )を選定した。溶液はカドミウム標準液( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ )、鉛標準液( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ )、酸化クロム( $\text{CrO}_3$ )

をそれぞれ蒸留水で希釈して初期濃度を1, 3, 5, 7, 10mg/lに設定し、調整した。採水は実験開始一定時間毎に行い、対象重金属濃度を多項目迅速水質分析計(HACH社製, DR/2010)により測定した。

### (4) 重金属を対象とした回分式吸着結果と考察

図-15~16にCd濃度の経時変化を示す。Ze-FWGでは初期濃度にかかわらず、実験開始0.5hr程度でほぼ溶液濃度はゼロになり、液相に存在する溶質を完全に吸着している。AC2においても実験開始4hr程度で概ね吸着している。図示していないが、PbもCdと同様の減少傾向を示した。

図-17~18にCr濃度の経時変化を示す。Ze-FWGではCrを全く吸着していない。これは、カドミウムや鉛の標準液に用いたものが $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ の陽イオンの状態であるのに対して、酸化クロム( $\text{CrO}_3$ )はクロム酸イオン( $\text{CrO}_4^{2-}$ )の陰イオンの状態で存在するため、Ze-FWGの陽イオン交換能の効果を示さなかったためである。一方、AC2は、CdやPbと同様にCrも吸着している。これはAC2の物理吸着によるものである。

図-19~20にCdおよびPbに対するZe-FWGとAC2との吸着量比の経時変化を示す。Ze-FWGとAC2の重金属吸着特性は重金属の種類によって異なるため、特に実験初期における吸着能力を比較するために吸着比として表した。重金属の吸着量は式(1)により求めた。

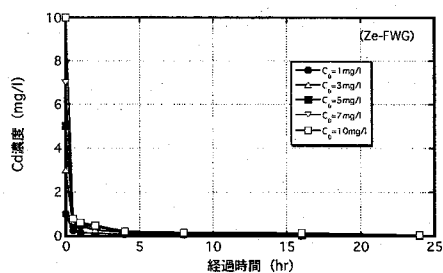


図-15 Cd 濃度 (Ze-FWG) の経時変化

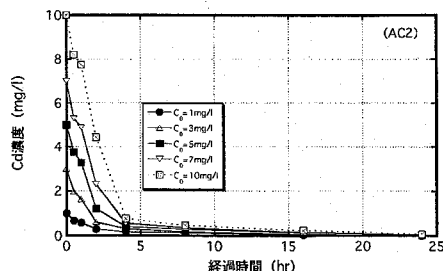


図-16 Cd 吸着量 (AC2) の経時変化

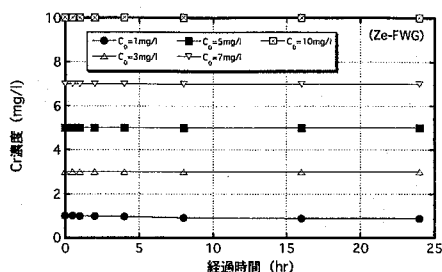


図-17 Cr 吸着量(Ze-FWG)の経時変化

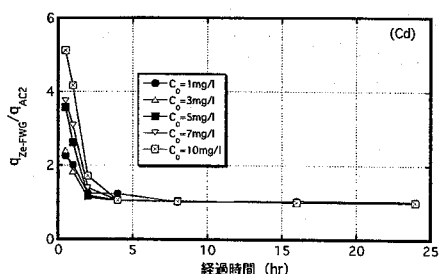


図-19 Cd 吸着量比の経時変化

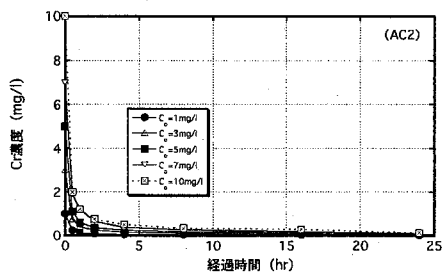


図-18 Cr 吸着量(AC2)の経時変化

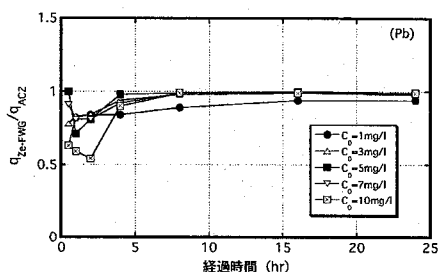


図-20 Pb 吸着量比の経時変化

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V_s}{m_s} \quad (1)$$

ここで、 $q_t$ ：時間における対象物質の吸着量、 $C_0$ ：初期対象物質濃度、 $C_t$ ：時間における対象物質濃度、 $V_s$ ：溶液の容積、 $m_s$ ：吸着材の質量と表す。

図-19から、初期濃度が高く、実験開始からの経過時間が短いほど吸着量比は大きい。実験開始4時間程度で吸着量比がほぼ1となり、Ze-FWGとAC2の吸着量が同程度になる。このことから、Ze-FWGでは滞留時間を短くすること、またはより小さな反応槽で活性炭よりも高い除去効果を得ることが可能と言える。

図-20から、吸着量比は実験開始8時間程度で1となり、それ以前では初期濃度による明確な違いは分からないものの、吸着量比は最小で0.5程度であり、Cdの場合に見られた著しい吸着効果（2～5倍）の差はない。

図-21に初期濃度と吸着速度の関係を示す。吸着速度は式(2)により、吸着速度が最も大きくなる実験開始0.5hrとして求めた。

$$R = \frac{dq_t}{dt} = \frac{V_s}{m_s} \cdot \left( \frac{C_0 - C_{0.5}}{0.5} \right) \quad (2)$$

ここで、 $R$ ：吸着材単位重量当たりの吸着速度、 $t$ ：時間と表す。

Ze-FWGにおけるCdの吸着速度が高いことが分かる。Ze-FWGにおけるCdとPbの吸着のように、同じ価数の陽イオンの重金属でも吸着速度が異なることから、種類によって

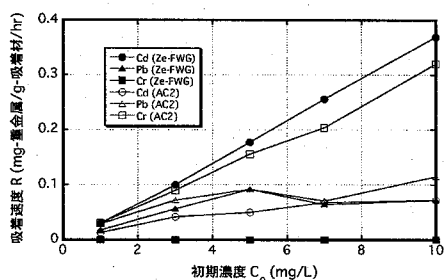


図-21 初期濃度と吸着速度との関係

物理吸着の効果や陽イオンの置換能力が異なることを示している。これらの吸着速度から実施設計が概略可能となるが、連続流の実施設と本回分実験における物質移動速度の違いや吸着限界量などの検討が残された課題である。しかし、基本的にはZe-FWGは活性炭にも劣らない吸着能力を有し、吸着材として十分に利用可能であると言える。

## 5. Mg-FWGの水質浄化特性

Mg-FWGのリン除去能力及びリン除去形態を調べるために、回分式リン除去実験及び吸着態リンの溶解実験を行った。アンモニアが存在する下水処理水やアンモニアが少ない河川や湖沼水までが対象としていることから、回分式リン除去実験ではアンモニアの有無でリン除去量に差異があるかを調べた。即ち、アンモニア存在下では下水処理におけるMAP法のようにリンはリン酸マグネシウ

ムアンモニウム（以下MAP）として除去されと考えられるが、河川水などの場合にはアンモニアが存在しないため、MAPが生成されずにリン除去効率に差が出る可能性があり、その確認を行った。溶解実験では吸着態リン量を求め、リン除去形態（吸着・沈殿）を明らかにする。

#### (1) 回分式リン除去実験方法

20℃恒温下において、ポリバケツに人工リン溶液10LとMg-FWGを300g入れ、曝気攪拌した。回分実験は3つの実験系を準備した。実験系1（以下系1）では下水処理水を想定して、リン酸二水素カリウムと塩化アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{Cl}$ ）の人工リン溶液を用いた。T-Pの初期濃度を2.5mg/l、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の初期濃度を5.0mg/lに調整した。実験系2（以下系2）では河川水や湖沼水を想定し、リン酸二水素カリウム（ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ）のみを溶解させ、初期T-P濃度を2.5mg/lに調整した。実験系3（以下系3）では系1のバックグラウンドとして、吸着材は用いず、曝気の影響による $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の変化を調べるために、塩化アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{Cl}$ ）を溶解させ、初期 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度を5.0mg/lに調整した。Mg-FWGはMg系発泡剤混合率15%（粒径：20～30mm）のものを使用した。実験開始一定時間毎に採水を行い、水質測定をした。測定項目は水温、pH、T-P、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ である。測定には多項目迅速水質分析計（HACH社製、DR/2010）を使用した。

#### (2) 回分式リン除去実験結果と考察

図-22にpHの経時変化を示す。実験開始前はpH7～8であるが、系1、系2において実験開始とともにpHは上昇している。これは、Mg-FWGのMg成分溶出によるものである。溶液のpHは9以上となっており、結晶の生成条件はほぼ満たしていることになるが、pHが10近くまで上昇し、排水基準を超えることになるが、これは回分実験の結果であり、連続流の実施設では滞留（接触）時間によってpHが変わると思われ、今後連続通水実験により検討する予定である。

図-23にT-P、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の経時変化を示す。リンはMg-FWG投入直後から減少し始めている。また前述した図-13のFWG、Ze-FWGより除去速度、除去量が大いことが分かる。除去率や除去速度に系1、系2の差は殆どないが、系1ではMAP、あるいはリン酸マグネシウム（以下MP）との混在、系2ではアンモニアが存在しないのでMPの形態で除去されたものと推測される。ここで、MAP生成量を系1と系3のアンモニア減少量の差をもとに化学量論的に求めると系1のT-P除去率65.9%に対して34.1%に相当するから、T-P除去の観点からは、Mg-FWGの高い適用性が示された。また、T-P除去に与える $\text{NH}_4\text{-N}$ の存在の影響は小さいことが分かる。実験開始24hr後において、系1では65.9%、系2では68.2%とかなり高いT-P除去率が得られた。

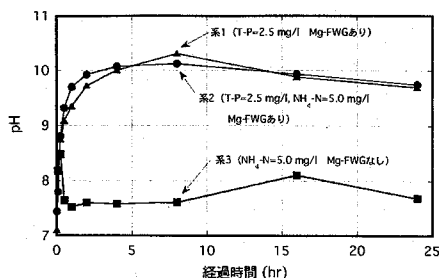


図-22 pHの経時変化

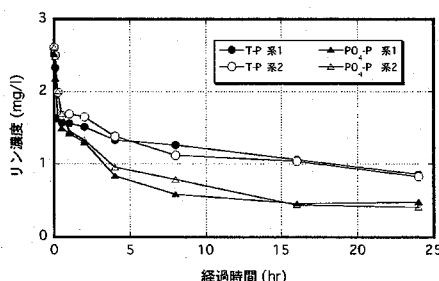


図-23 リンの経時変化

#### (3) リン溶解実験及びMg含有率に関する回分式リン除去実験方法

系1、系2とも同程度のリン除去率が得られたが、生成された結晶がMg-FWGに吸着されたか、沈殿されたかの除去形態を明確にするために、前述したリン除去実験における24時間後のリンを吸着したMg-FWGを用いて、Mg-FWGに吸着されたリンの量（吸着態リン）の溶解実験を行った。この吸着態リンはMPまたはMAPであり、両物質は酸に可溶の性質を持つため、系1、系2から取り出したMg-FWGを希硝酸に浸し、吸着態リンを溶解させる。24時間後にMg-FWGから液相に溶解したリン（T-P、 $\text{PO}_4\text{-P}$ ）を測定し、吸着態リン量を求める。また、Mg系発泡剤混合率とリン除去の関係を明らかにするために、Mg混合率が5%、10%、15%の3種類のMg-FWGを用いた回分実験を行った。表-2にMg-FWGの物性値を示す。Mg-FWGの製造においてMg系発泡剤の添加量を15%より多く混合して焼成すると未発泡となった。

実験は20℃恒温下で、ポリバケツに人工リン溶液10LとそれぞれMg系発泡剤混合率の異なるMg-FWG（表-2参照）を300g入れ曝気攪拌した。人工リン溶液としてリン酸二水素カリウム（ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ）を溶解させ、初期全リン濃度を2.5mg/lに調整した。実験開始一定時間毎に採水を行い、水質を測定した。測定項目は水温、pH、Mg-T-P、 $\text{PO}_4\text{-P}$ である。

#### (4) リン溶解実験結果と考察

リン溶解実験の結果、系1では全T-P減少量のうち86.1%、系2では95.7%のリンが溶解した。T-P減少量と溶解した全

表2 Mg系発泡剤混合率が異なるMg-FWGの物性値

| Mg系発泡剤混合率(%) |                         | 5    | 10   | 15   |
|--------------|-------------------------|------|------|------|
| 表乾比重         | W                       | 0.86 | 0.74 | 0.63 |
| かさ比重         | d                       | 0.57 | 0.45 | 0.39 |
| 見掛比重         | D                       | 0.80 | 0.64 | 0.51 |
| 吸水率(%)       | w                       | 52.5 | 64.8 | 63.5 |
| 気孔率(%)       | $\varepsilon = 1 - d/D$ | 28.8 | 29.7 | 23.5 |

リン濃度の差は、吸着ではなく液相中での沈殿除去量である。系1と系2においてこのリン沈殿除去量に差が見られた。系1としてはアンモニアを混入した以外は全て同条件で行っており、沈殿量の差はMAP生成の影響と推察される。沈殿したものは全てMAPと仮定して、図-24にリンの物質収支を示す。MAP生成量(34.1%)は前述の通りアンモニア減少量から化学量論的に求めたものであり、実際に生成されているかどうかは不明である。実際、pHが10程度あることからアンモニアの減少はストリッピングによるものとも考えられるが、アンモニアが存在する系1で沈殿量が多いことがMAPの生成によるものと考えられないこともないことから、前述のように仮定した。リン除去機構については今後、詳細に検討する予定である。このように、系1と系2とでは沈殿除去量が異なり生成物質も異なっていると推測されるが、いずれにしてもT-P除去量はアンモニアの有無に関係なく同程度であり、Mg-FWGの高いリン除去能が示された。

#### (5) Mg含有率に関する回分式リン除去実験結果と考察

図-25にpH、図-26にMg、図-27にリンの経時変化を示す。Mg最大溶出量はMg10が最も多く、次にMg15、Mg5となった。また、pHも同様の順に高い値を示し、リンはMg10、Mg15、Mg5の順に除去されている。このことから、Mg溶出量とpHの順位は、Mg混合率だけではなく発泡状態(吸水率や気孔率)も影響しているものと推察される。また、Mgが液相に多く存在し、pHが高い実験系でリン除去量が多いことから、最終的なリン除去率は液相と固相(吸着材)の双方で規定されることが考えられる。

## 6. 結論

本研究では、従来にない浄化機能の異なる三種類の発泡廃ガラス材料を開発し、それぞれの水質浄化特性を明らかにするために実験的検討を行った。本研究で得られた主な知見は以下のとおりである。

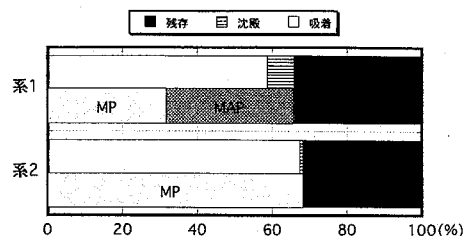


図-24 リンの物質収支

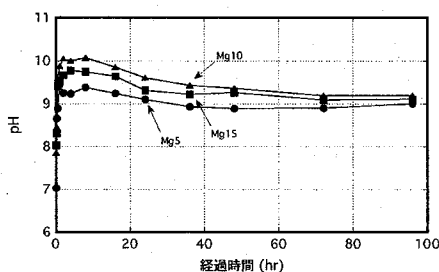


図-25 pHの経時変化

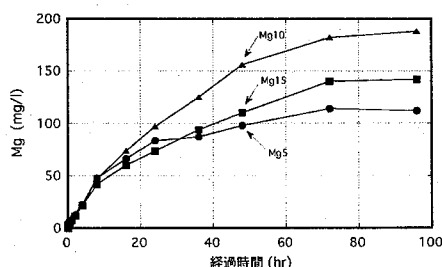


図-26 Mgの経時変化

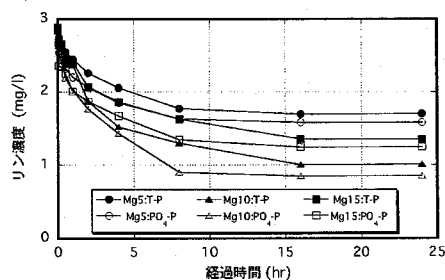


図-27 リンの経時変化

- (1) 発泡廃ガラスを用いた河川水連続通水実験や下水連続通水実験から、各水質項目における浄化特性と設計因子としての基礎データを得ることが出来た。
- (2) ゼオライト化発泡廃ガラスは、ゼオライト化によって付加された化学吸着能(陽イオン交換能)と、より微細な気孔が付加されたことで物理吸着能の向上が確認で

きた。

- (3)ゼオライト化発泡廃ガラスは陽イオンで存在する重金属に対して、陽イオン交換能により高い除去効果を示した。しかし、陰イオンで存在する重金属には陽イオン交換能は発揮されず、除去効果は示さなかった。
- (4)マグネシウム系発泡廃ガラスを用いた実験からは、吸着材中のMgが水中のリンと結合することで、液相中のリンが減少することを確認した。また、リンの除去量は、Mg含有量、pH、吸水率・気孔率などの発泡廃ガラスの構造に影響を受けることが分かった。

水質浄化システムとしての実用化のためには、連続通水実験による設計条件の検討等の一部の課題が残されているものの、これらの材料を単独又は複合的に適用すれば、河川の直接浄化、湖沼の富栄養化対策、底質の改善、浄水の前処理、下廃水処理、廃水の高度処理などの目的に応じた柔軟な水質浄化システムの確立に寄与できると期待される。

#### 謝辞

本研究の一部は、九州経済産業局の平成15年度地域新生コンソーシアム研究開発事業及び財団法人建設業振興基金の平成16年度地域における中小・中堅建設業の企業連携・新分野進出モデル構築支援事業の一環である。記して謝意を表する。

#### 参考文献

- 1) 健全な水循環系構築に関する関係省庁連絡会議：健全な水循環系構築のための計画づくりに向けて，pp. 1-27，2003.
- 2) 根正之他：ガラス工学ハンドブック，株式会社朝倉書店，pp. 649-666，1999.
- 3) 鬼塚克忠，横尾磨美，原裕，吉武茂樹：発泡廃ガラス材の工学的特性と有効利用の一例，地盤工学会，土と基礎，Vol. 47，No. 4，pp. 19-22，1999.
- 4) 原裕，鬼塚克忠，佐藤磨美，桃崎節子：環境に配慮した斜面緑化の事例－発泡廃ガラス材を用いた緑化－，土と基礎，Vol. 49，No. 10，pp. 13-15，2001.
- 5) 原裕，鬼塚克忠，原眞由美，桃崎節子：発泡廃ガラス材のクラスター構想－屋上緑化への有効利用，地盤工学会，土と基礎，Vol. 51，No. 6，pp. 27-29，2003.
- 6) 田中健太，荒木宏之，山西博幸，原裕，安高進：水質浄化に用いる接触材としての発泡廃ガラス材の適用性，土木学会第58回年次学術講演会講演概要集（DISC2），pp. 255-256，2003.
- 7) 小野嘉夫，八嶋建明編著：ゼオライトの科学と工学，講談社，2000.
- 8) 松尾保成，荒木宏之，古賀憲一：サルボウ貝殻を用いた水域直接浄化法の実証実験と設計操作因子，土木学会論文集 No. 720/VII-25，pp. 45-51，2002.
- 9) 津野洋，宗宮功，西村文武：生物ゼオライトを用いたアンモニア性窒素の除去特性に関する研究，土木学会論文集 No. 503/II-29，pp. 159-166，1994.

(2006.5.26 受付)

## Study on the Water Quality Purification Properties of the Functional Foamed Waste Glass

Kenta TANAKA<sup>1</sup>, Hiroyuki ARAKI<sup>2</sup>, Hiroyuki YAMANISHI<sup>2</sup>, Yasunari MATSUO<sup>1</sup>,  
Susumu ATAKA, Atsushi MATSUSHITA<sup>3</sup> and Yuichiro MISHIMA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Technical Research Institute, Nihon Kensetsu Gijutsu Co., Ltd.

<sup>2</sup>Institute of Lowland Technology, Saga University

<sup>3</sup>Graduate School, Saga University

This study investigates the water quality purification properties of three functional foamed waste glasses (foamed waste glass (FWG), zeolitized FWG and Mg-type FWG) through the batch type adsorption test and the continuous flow test. As a result, it can be proved that these functional foamed waste glasses have high properties of water purification in the removal of SS, BOD, nutrient and heavy metal. Moreover, each of these glasses has its own function in waste removal property, and can be applied to water quality purification systems in rivers, pond and reservoirs.