

## — 経常研究 —

# 新規なリン吸着材を活用した排水高度処理システムの構築

研究開発科 高松宏行・阿部久雄

## 要 約

本研究では、H17～18年度に開発した水環境中のリンを吸着し、尚且つ吸着したリンを脱着することでリン資源として回収可能な金属酸化物系リン吸着材の実用化に向け、通水法による吸着材評価、吸着材の改良、吸着材を活用した排水高度処理システムの開発を行うことを目的とした。製作中の排水高度処理システムに開発した吸着材を充填し、模擬排水を用いて通水法により吸着材のリン吸着能を評価したところ、コバルト系およびジルコニウム系リン吸着材において空間速度 $10.4\text{ h}^{-1}$ 以下の条件でリン除去率80%以上を達成し、その吸着容量はコバルト系で $1.1\text{ mg-P/g}$ 程度、ジルコニウム系で $1.7\text{ mg-P/g}$ 程度であった。さらに表面にリンを吸着した状態の吸着材に脱着液として $0.1\text{N-NaOH}$ を循環式の通水法で接触させたところ、コバルト系で約40～60%、ジルコニウム系で約55～70%のリンの脱着が認められた。

キーワード：オルトリン酸イオン、吸着、リン資源回収、富栄養化対策技術、排水処理

## 1. はじめに

閉鎖性水域として代表的な本県の大村湾は、海水の出入りが少なく、各種排水、山林や田畑からの流入水に含まれるリン、窒素等が蓄積されやすい。そのため、湾全体の富栄養化が進行し、赤潮や有害藻類の異常発生などが深刻になっている。水産業や周辺県民への影響は大きく、富栄養化を抑制するためにはリンの削減が不可欠である<sup>1), 2)</sup>。このようなリン除去を目的とした高度処理は一部の下水処理施設に導入されているだけで、リンの大部分は未処理のまま放流されている。

本研究は、H17～18年度に開発した水環境中のリンを吸着し、尚且つ吸着したリンを脱着することでリン資源として回収可能な金属酸化物系リン吸着材<sup>3), 4)</sup>の実用化に向け、通水法による吸着材評価、吸着材の改良、吸着材を活用した排水高度処理システムの開発を行うことを目的とした。

平成19年度は、リン回収型排水高度処理システムの骨子の作製、作製した排水高度処理システムを用いた既開発リン吸着材の通水法によるリン吸脱着性能評価を実施した。

## 2. 実験方法

### 2.1 リン回収型排水高度処理システムの作製

本研究ではリン回収型排水高度処理システムとして、メリーゴーランド方式を採用した。メリーゴーランド方式とは、ろ材等を充填する複数の吸着塔、送液管、送液ポンプ、各種の弁、原水槽等の貯留槽、制御装置等により構成され（図1）、弁の制御により複数の吸着塔のいずれかで排水中のリンを吸着除去する「リン吸着工程」、吸着材に付着したリンを脱着する「リン脱着工程」を切り替え、あたかもメリーゴーランドのように各工程を順繰りに制御する方式（図2）である。

開発したリン吸着材（図3）を充填する吸着塔としてアクリルパイプ、送液管としてタイゴン製チューブ、送液ポンプとしてデジタル定量ポンプ、弁は手動の3方弁を用いて実験室レベルの排水高度処理システムの骨子を作製した。

### 2.2 既開発リン吸着材の通水法によるリン吸脱着性能評価

作製した排水高度処理システム（図4）を用いた既開発リン吸着材<sup>3), 4)</sup>の通水法によるリン吸着性能

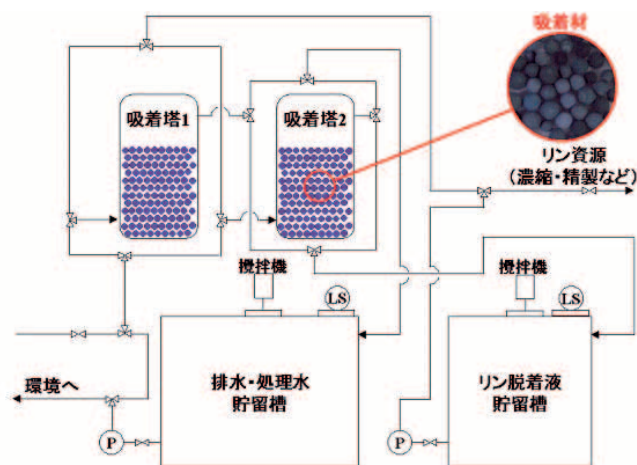


図1 メリーゴーランドシステムのご概念

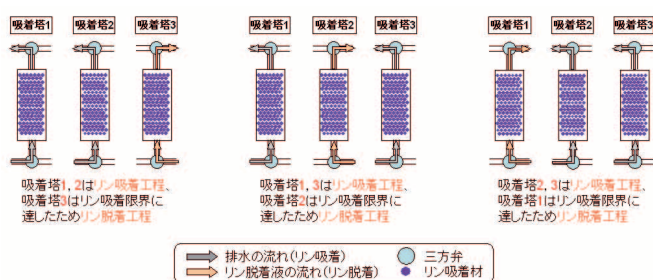
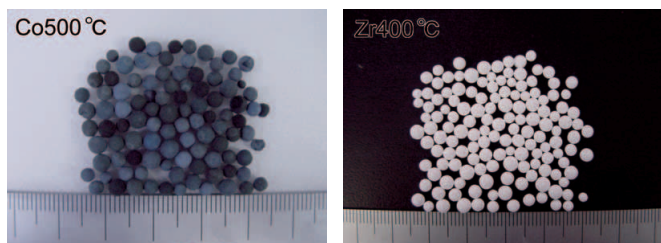


図2 メリーゴーランド法によるリン吸脱着工程の切替え



(a) コバルト系 (b) ジルコニウム系

図3 リン吸着材の外観

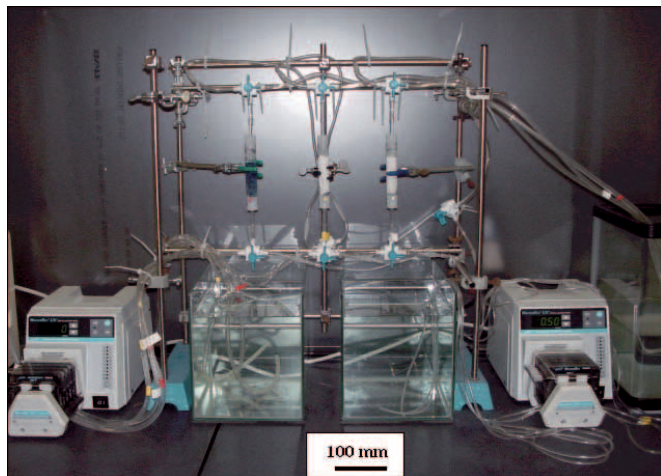


図4 排水高度処理システムの外観

を評価するために、小規模事業所排水のリン濃度を想定した5 mg-P/Lのリン酸二水素カリウム水溶液  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  水溶液、以下、模擬排水) を調製した。既開発リン吸着材 (コバルト系およびジルコニウム系) を吸着塔に約10 g充填し、流速0.5、1.0、2.0、3.0、5.0 mL/minで模擬排水をワンパスで通水し、種々の時間に吸着材によって処理された試験水をサンプリングした後、リン酸イオン濃度をモリブデンブルー法によって測定することでリン吸着能を評価した。なお、リン吸着能の評価では、リン除去率80%以下となった時点で吸着材のリン吸着限界とした。

また、リン吸着材のリン脱着性能は、表面に種々の吸着量でリンが付着した状態の吸着材10 gを用い、0.1N-NaOH水溶液 (以下、脱着液) 420 mLを流速5.0 mL/minの条件で循環通水し、種々の時間で脱着液をサンプリングした後、リン酸イオン濃度をモリブデンブルー法によって測定することで評価した。

ここで、吸着試験では通水式、脱着試験では循環通水式としたのは、本技術の実用化を想定し、吸着工程では排水をワンパスで処理して放流する必要があること、脱着工程ではワンパスの通水法を採用すると脱着液貯留槽と脱着液受け槽の2基が必要になってしまうが、循環通水式とすることで脱着貯留槽と脱着液受け槽を兼ねることができると期待されるためである。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 既開発リン吸着材の通水法によるリン吸着性能

コバルト系リン吸着材の通水法によるリン吸着試験結果を図5に示す。図5はリン酸イオン濃度の減少をリン除去率に換算したものである。また、模擬排水の流速と吸着材の充填体積より空間速度 (SV) を算出したところ、各流速0.5、1.0、2.0、3.0、5.0 mL/minに対応するSVは2.6、5.2、10.4、15.6、26.2  $\text{h}^{-1}$ であった。図5よりSV 10.4  $\text{h}^{-1}$ 以下で目標とするリン除去率80%以上となる状況が10h以上持続する結果となった。リン除去率80%を長期間維持したSV 2.6  $\text{h}^{-1}$ の結果よりリン除去率80%以下となった時点で吸着材のリン吸着限界としてリン吸着容量を算出したところ1.1 mg-P/gであった。回分法 (バッチ法) によるリン吸着容量は2.3 mg-P/g<sup>4)</sup>であったのに対し、通水法では1.1 mg-P/gと50%以下の吸着容

量であった。これは、回分法と比較して通水法では吸着材への模擬排水の接触時間が極端に短いためであると考えられる。

次にジルコニウム系リン吸着材の通水法によるリン吸着試験結果を図6に示す。図6よりコバルト系と同様、SV 10.4 h<sup>-1</sup>以下で目標とするリン除去率80%以上となる状況が10h以上持続する結果となった。ただし、ジルコニウム系では、模擬排水通水直後は十分なリン除去率が得られず、十分なリン吸着能が発現するまでに時間を要する傾向が認められた。リン除去率80%を長期間維持したSV 2.6 h<sup>-1</sup>の結果よりコバルト系同様リン吸着容量を算出したところ1.7 mg-P/gであった。回分法（バッチ法）によるリン吸着容量は6.9 mg-P/g<sup>4)</sup>であったのに対し、通水法

では1.7 mg-P/gと25%以下の吸着容量であった。これもコバルト系同様、吸着材への模擬排水の接触時間の違いによるものと考えられる。

### 3.2 既開発リン吸着材の循環通水法によるリン脱着性能

コバルト系リン吸着材のリン脱着液循環通水法によるリン吸着試験結果を図7に示す。図7は吸着材表面に吸着されたリン量の異なるサンプルについて、その脱着傾向をプロットしたものであり、リン酸イオン濃度の増加はリン脱着率に換算している。図7より吸着材表面に吸着されていたリン量によってリン脱着率の値に変動はあるものの、リン脱着率は脱着液循環後24hでおよそ40~60%の範囲となること

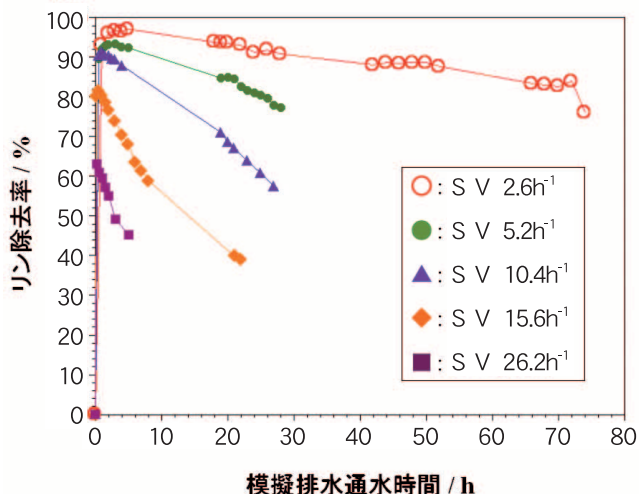


図5 コバルト系リン吸着材の通水法によるリン吸着試験結果

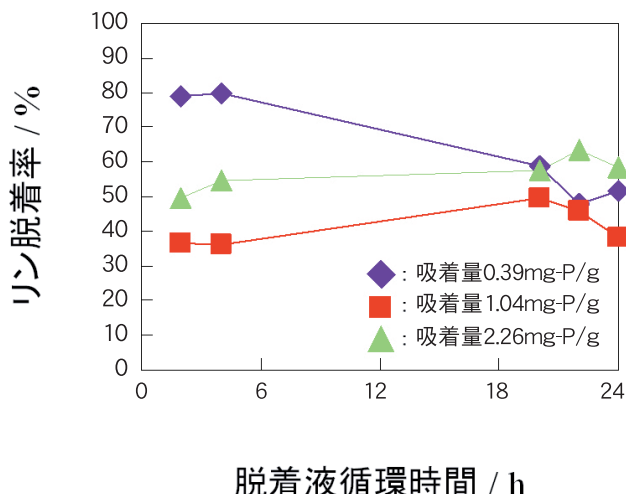


図7 コバルト系リン吸着材のリン脱着液循環通水法によるリン吸着試験結果

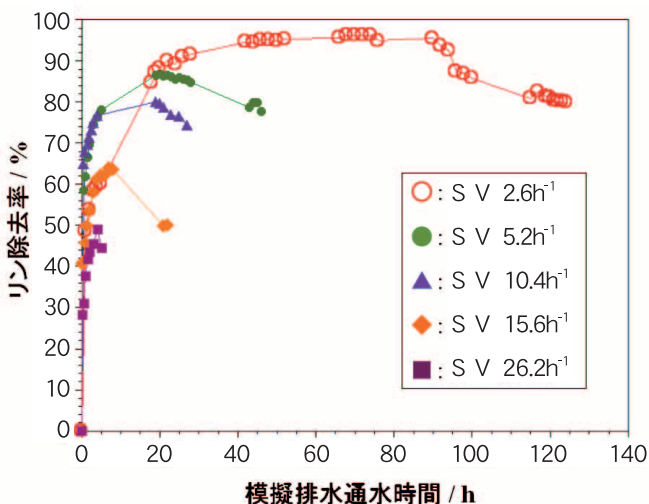


図6 ジルコニウム系リン吸着材の通水法によるリン吸着試験結果

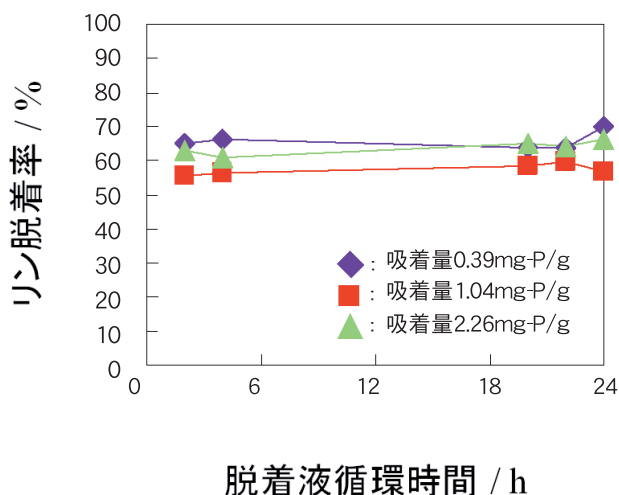


図8 ジルコニウム系リン吸着材のリン脱着液循環通水法によるリン吸着試験結果

がわかった。また、脱着液循環時間によってもリン脱着率の変動がみられた。これはリン濃度を測定するための脱着液のサンプリングを吸着塔の出口で行っているために脱着液循環の初期段階では脱着したリンが脱着液中に平均化されていない状態のサンプル液を測定したことでリン濃度の値が極端にばらついたが、循環時間の増加に伴い脱着液中のリンが均一化され、平衡状態に達したため、循環24h後のリン濃度の値のばらつきが低減したものと考えられる。

次にジルコニウム系リン吸着材のリン脱着液循環通水法によるリン吸着試験結果を図8に示す。図8よりコバルト系同様吸着材表面に吸着していたリンの量によってリン脱着率の値に変動はあるものの、リン脱着率は脱着液循環後24hでおおよそ55～70%の範囲となることがわかった。また、ジルコニウム系についてもコバルト系と同様リン脱着率の変動がみられた。

#### 4. まとめ

リン回収型排水高度処理システムの骨子を作製し、既開発リン吸着材の通水法によるリン吸着性能評価を実施し、以下の知見を得た。

(1) 通水法によるコバルト系吸着材のリン吸着能試験より、SV 10.4 h<sup>-1</sup>以下で目標とするリン除去率80%以上となる状況が10h以上持続し、SV 2.6 h<sup>-1</sup>の条件下においてリン吸着容量を算出したところ1.1 mg-P/gであった。

(2) 通水法によるジルコニウム系吸着材のリン吸

着能試験より、SV 10.4 h<sup>-1</sup>以下で目標とするリン除去率80%以上となる状況が10h以上持続し、SV 2.6 h<sup>-1</sup>の条件下においてリン吸着容量を算出したところ1.7 mg-P/gであった。

(3) 回分法と比較して通水法では小さなリン吸着容量を示したが、これは回分法と比較して通水法では吸着材への模擬排水の接触時間が極端に短いためであると考えられた。

(4) 循環通水法によるコバルト系吸着材のリン脱着能試験より、吸着材表面に吸着していたリンの量によってリン脱着率の値に変動はあるものの、リン脱着率は脱着液循環後24hでおおよそ40～60%の範囲となることがわかった。

(5) 循環通水法によるジルコニウム系吸着材のリン脱着能試験より、吸着材表面に吸着していたリンの量によってリン脱着率の値に変動はあるものの、リン脱着率は脱着液循環後24hでおおよそ55～70%の範囲となることがわかった。

#### 文 献

- 1) 稲森悠平, 藤本尚志, 須藤隆一, 用水と廃水, 35, pp. 19-26 (1993).
- 2) 稲森悠平, 野田尚宏, 須藤隆一, 資源環境対策, 37, pp. 141-146 (2001).
- 3) 高松宏行, 阿部久雄, 長崎県窯業技術センター研究報告, pp. 46-49 (2005).
- 4) 高松宏行, 阿部久雄, 長崎県窯業技術センター研究報告, pp. 6-11 (2006).