

## — 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・永石雅基

## 要 約

本研究では、H17～18年度に開発した金属酸化物系リン吸着材の実用化を目的に、通水法による吸着材の能力評価、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について検討した。製作した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。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、コバルト系で最大80%程度、ジルコニウム系で最大70%程度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、吸着脱リン、リン資源、富栄養化、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。

## 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を作製した。

### 2.2 模擬排水を用いた既開発リン吸着材の通水法によるリン吸着性能評価

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  $5 \text{ mg/L}$  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  $10 \text{ g}$  充填し、流速  $0.5$ 、 $1.0$ 、 $2.0$ 、 $3.0$ 、 $5.0 \text{ mL/min}$  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

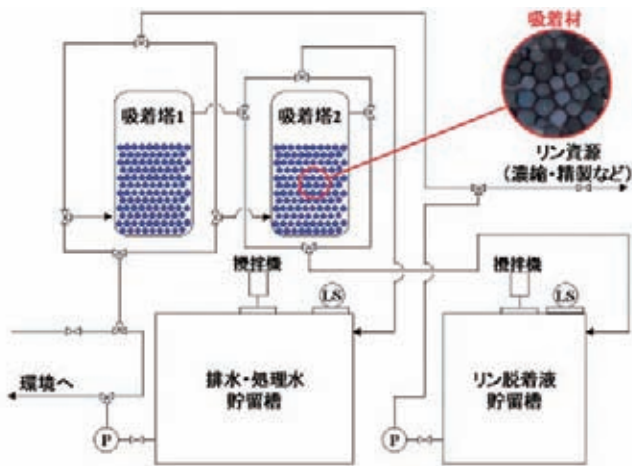


図1 メリーゴランドシステムのご概念

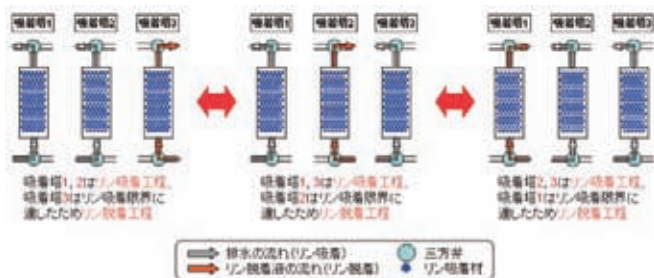


図2 メリーゴランド法によるリン吸脱着工程の切替え



(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

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。

### 2.3 既開発リン吸着材の通水法によるリン脱着性能評価

リン吸着材のリン脱着性能は、吸着材表面に種々の吸着量でリンが付着した状態の吸着材10gを用い、0.1N-NaOH水溶液（以下、脱着液）420mLを流速5.0mL/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基が必要になるが、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用できるため、システムのコンパクト化および低コスト化が期待されるためである。

### 2.4 リン吸着材の改良

既開発リン吸着材と同様のプロセス<sup>3),4)</sup>でマクロ形状および比表面積の異なる多孔質基材を用いたもの、担持する金属酸化物を変えたものなど十数種類の改良吸着材を作製した。

### 2.5 実排水等を用いたリン吸着材のリン吸着性能評価

既開発リン吸着材<sup>3),4)</sup>および改良吸着材について、吸着材重量に対し100倍量のリン濃度が約5mg/Lの活魚水槽中の海水およびリン濃度が約25mg/Lの畜産排水を接触させることで回分法によるリン吸着試験を実施した。ここで、リン吸着試験に供した海水は、メジナ等の魚類およびマガキガイ等の貝類を飼育している富栄養化が進行した活魚水槽より採取したものであり、オルトリン酸イオン以外の様々なイオンが溶存した複雑系の試験水、畜産排水は、豚の尿尿であり、高濃度のオルトリン酸イオンの他、様々なイオン種や浮遊物質（SS成分）の入り混じった複雑系の試験水である。

### 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 h<sup>-1</sup>であった。図5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 h<sup>-1</sup>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充分なリン除去率が得られず、充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にリン吸着容量を算出したところ1.7 mg-P/gであった。

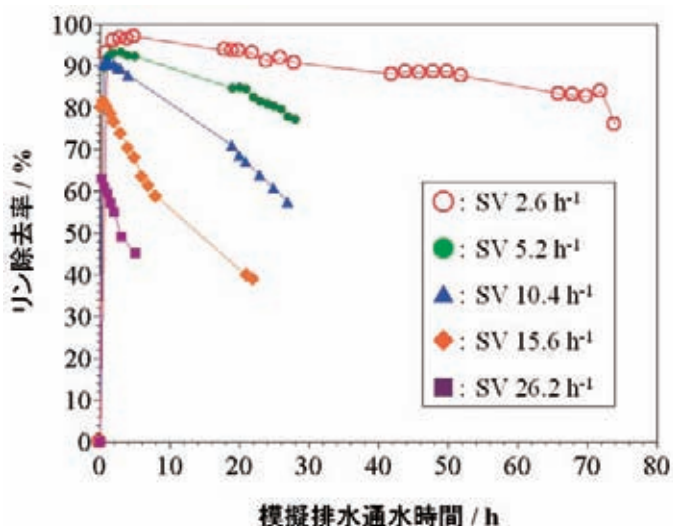


図5 コバルト系リン吸着材の通水法によるリン吸着試験結果

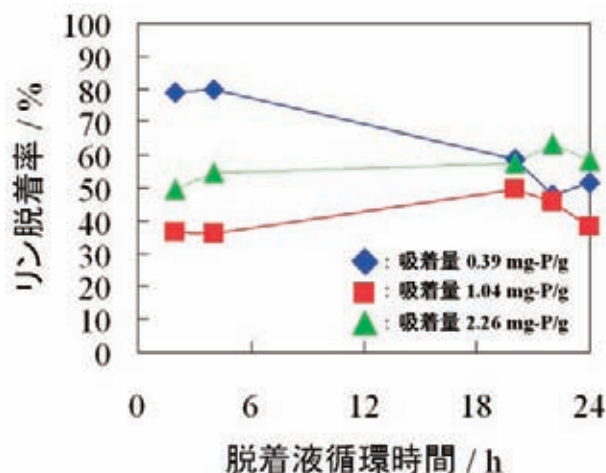


図7 コバルト系リン吸着材のリン脱着液循環通水法によるリン脱着試験結果

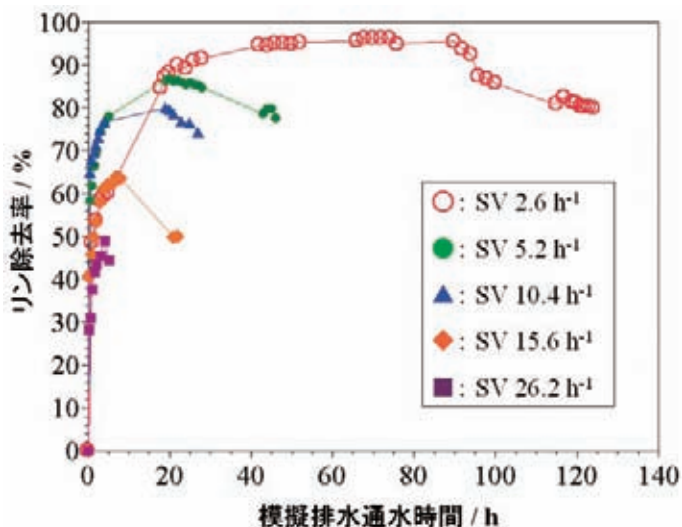


図6 ジルコニウム系リン吸着材の通水法によるリン吸着試験結果

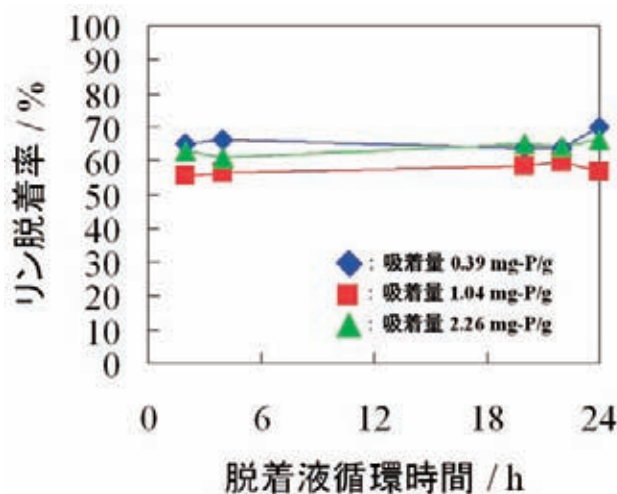


図8 ジルコニウム系リン吸着材のリン脱着液循環通水法によるリン脱着試験結果

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

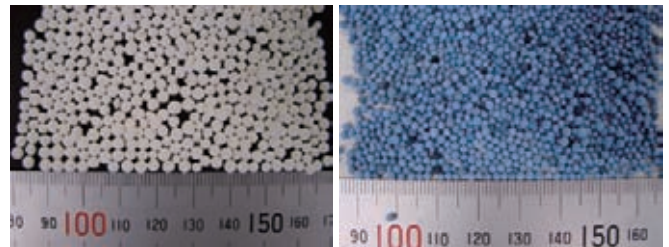
コバルト系リン吸着材のリン脱着液循環通水法によるリン脱着試験結果を図7に示す。図7は吸着材表面に吸着されたリンの量が異なるサンプルについて、その脱着傾向をプロットしたものであり、リン酸イオン濃度の増加はリン脱着率に換算している。図7より吸着材表面に吸着されていたリンの量によってリン脱着率の値に変動はあるものの、リン脱着率は脱着液循環後2～4hで最大80%程度となることがわかった。また、脱着液循環時間によってもリン脱着率の変動がみられた。これはリン濃度を測定するための脱着液のサンプリングを吸着塔の出口で行っているために脱着液循環の初期段階では脱着したリンが脱着液中に平均化されていない状態のサンプ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後では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脱着試験結果を図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2～4hで最大70%程度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。

### 3.3 実排水等からのリン吸着性能

既開発のコバルト系吸着材ならびに改良吸着材の一例としてインジウム系およびコバルト系多孔質基材違いの吸着材（図9）について海水を用いて実施したリン吸着試験の結果を図10に示す。図10より、吸着材の試験水への接触後6hで60～70%程度、接触後24hで90%程度のリン除去率を示し、その値は改良材で概ね高い傾向が認められた。特に、コバルト系多孔質基材違いの吸着材で高いリン除去率を示したが、これは基材の粒径が小さく比表面積が大きいため、海水との接触効率が向上したことによるものと推察される。

さらに、既開発のコバルト系、ジルコニウム系リン吸着材について畜産排水を用いて実施したリン吸着試験の結果を図11に示す。



(a)インジウム系 (b)コバルト系基材違い

図9 改良リン吸着材の一例

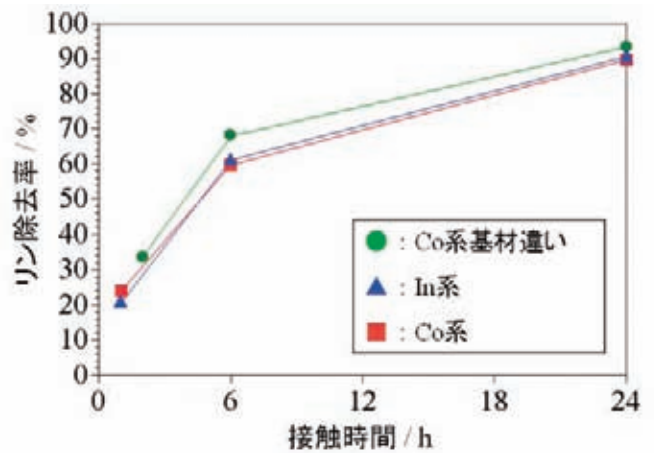


図10 海水を用いたリン吸着試験結果

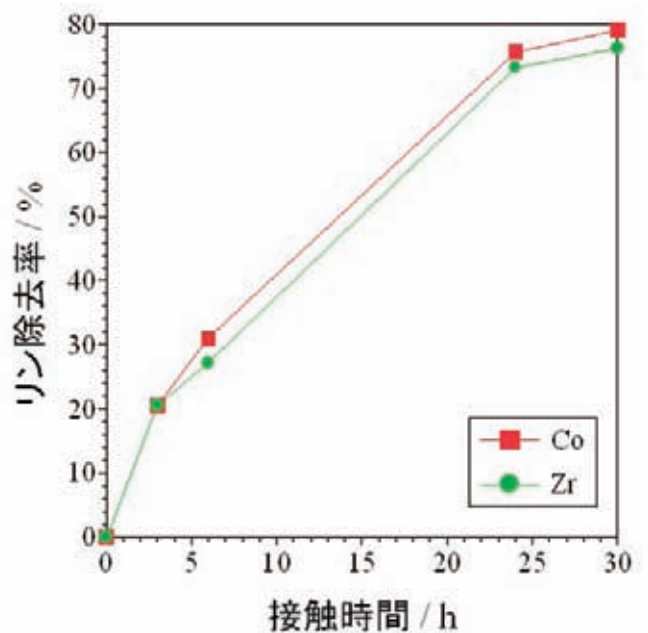


図11 畜産排水を用いたリン吸着試験結果

図11より、吸着材の畜産排水への接触後6hで30%程度、接触後24hで75%程度、接触後30hで80%程度のリン除去率を示し、その値はコバルト系吸着材で概ね高い傾向が認められた。

以上より、模擬排水のみならず、様々なイオン種やSS成分が含まれる海水や畜産排水から、リン濃度が低い場合でも高い場合でもリンを吸着除去することが可能であることが明らかとなった。

#### 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、開発したリン吸着材のリン吸脱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少ない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2~4hで最大80%程度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2~4hで最大70%程度となることがわかった。

(6) 既開発のコバルト系吸着材ならびに改良吸着材について海水を用いたリン吸着試験を実施し、吸着材の海水への接触後24hで90%程度のリンを除去可能であることがわかった。

(7) 海水を用いたリン吸着試験で、改良吸着材で概ね高いリン除去率を示したが、これは基材の粒径が小さく比表面積が大きいため、海水との接触効率が向上したためと推察された。

(8) 既開発のコバルト系、ジルコニウム系リン吸着材について畜産排水を用いたリン吸着試験を実施し、吸着材の畜産排水への接触後24hで90%程度のリンを除去可能であることがわかった。

(9) 海水や畜産排水からもリンを吸着除去することが可能であることが確認されたことから、各種排水や淡水・海水を選ばず富栄養化した環境水より余剰のリンを除去し、富栄養化問題を改善するだけでなく、除去したリンを資源として回収・利活用するための技術として応用展開が期待できる。

#### 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、平成17年度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、平成18年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 6-11 (2006).