

りん吸着技術の確立

永田 正典*・末永 知子*・蔵本 厚一**・清崎 典昭***・石橋 和生***

*材料開発部、**(株)日本リモナイト、***西田鉄工(株)

Establishment of Phosphorus Adsorption Technology

Masanori NAGATA*, Tomoko SUENAGA*, Kouichi KURAMOTO**, Noriaki KIYOSAKI*** and Kazuo ISHIBASHI***

火山灰土の一種である黒ボク土を用いる河川水等を対象としたりん吸着処理技術について研究した。回分法により、県内に産出する黒ボク土のりん吸着速度、りん吸着等温線を調べた結果、阿蘇市狩尾地域((株)日本リモナイト社内)に産出している黒ボク土のりん吸着性能が最良であった。また、黒ボク土の成形は容易であり、押し出し法により吸着用ペレットを作製後、模擬水、河川やし尿処理場等の放流水を対象とした流通法(カラム法)によるりん吸着性能評価を行なった。原水のりん濃度が1 ppm程度と希薄で、空間通液速度(SV)が1.5以下と小さいほどりん吸着性能は向上し、通液倍率(L/L-R)が150以上でもりん吸着能力が十分認められた。しかし、養豚場の高濃度りん含有廃液やSV5以上になると、りん吸着性能は低下した。このため、高濃度りん含有廃液の場合、電解処理方法等との組み合わせや、ペレットの多孔質化処理による高流速への対応が必要であることが分かった。

1. はじめに

本県では、5月ごろから八代・不知火海、有明海で発生する赤潮や、夏場にかけてダム湖等で異常発生するアオコ対策が課題となっている。

赤潮やアオコが異常発生するのは、生活排水や事業所、肥料由来の排水、雨水等に含まれる窒素、りん化合物が海域やダム湖沼に流入・蓄積し富栄養化するのが原因の一つで、窒素とりの含有量比(T-N/T-P)が10以下になるとアオコが異常発生することが知られている。

しかし、本県の海域・河川の調査・分析¹⁾によると、調査した事業所排水のT-N/T-P値が10以下の割合は57.3%海域では50.1%といずれも半数以上で、植物性プランクトンの増殖が可能な状況であるとの報告がなされている。

アオコ発生に関しては、窒素とりの含有比が問題であるので、河川等に流入する窒素かりん化合物を除去すればアオコの異常発生を防止できる可能性がある。特に、湖沼やダム湖の多くは、りん濃度が高くなり富栄養化することが知られており²⁾、りんの効果的除去処理が必要であると言われている。

りん含有排水等の脱りん技術³⁾として、従来、凝集沈殿・吸着法、イオン交換法等の物理化学的方法や、活性汚泥法を中心とする生物学的処理法がある。

今回は特に、希薄なりん含有排水を対象とし吸着法によるりん化合物の除去処理について研究を行なった。りん吸着方法として、アルミナや軽質マグネシア等の吸着剤を用いる方法があるが、高価であったり、吸着剤製造用廃成装置等、設備投資を要する。そこで本研究では、火山灰土の一種である黒ボク土の高いりん吸着能力(りん酸吸

収係数が大きい)に着目し、安価な黒ボク土を吸着剤とするりん吸着技術の確立を目指した。

なお、共同研究者の(株)日本リモナイト工場内には、黄土(酸化水酸化鉄を主成分とする褐鉄鉱)とともに黒ボク土が産出しており、その有効活用が当社において求められている。一方、西田鉄工(株)では水処理関係のプラント設計・製造による環境事業展開を希望しており、共同研究を実施することで、企業支援が促進できる。

本研究では(株)日本リモナイト社内に産出している黒ボク土を中心とし、回分法によるりん吸着性能評価と流通法によるカラム実験及びし尿処理場等で現地実験を行なったのでその成果を報告する。

2. 実験方法

2.1 黒ボク土の分析

主として(株)日本リモナイト社内に産出する黒ボク土を中心にサンプリングを行なった。黒ボク土を採取、風乾、炭化物・粗粒石等をふるい分けした後、分析試料とした。化学成分は蛍光X線分析法、強熱減量分は、「セラミック用アルミナ/けい酸塩質原料の化学分析方法:JIS M 8853」に従って分析した。また、鉱物組成は粉末X線回折法により、X線管電圧/電流条件:30KV/20mA、スリット条件:DS/RS/SS 1°/0.15mm/1°、測定角度2θ:2~70(2°/分)で調べた。加熱評価はTG/DTA法により、室温~1,000℃、昇温速度10℃/分、測定試料約30mgで行なった。pHはガラス電極法で求めた。

2.2 黒ボク土のりん吸着特性の評価

黒ボク土のりん吸着特性としてりん吸着速度、吸着等温

線を回分法で評価した。すなわち、吸着速度は試料 5g を所定濃度のりん含有液 500mL に入れ、攪拌しながら一定時間ごとに溶液を採取してりん分析を行い、残存りん濃度と時間の関係から求めた。なお、溶液中のりんはモリブデンブルー(アスコルビン酸)吸光光度法(JIS K0102)で分析し、T-P(mg/L)として表した。一方、吸着等温線は、試料 1g を任意のりん濃度水溶液 50mL に入れ、20℃下 24 時間攪拌した後、上澄み液のりんを分析し、残存りん濃度と吸着りん量の関係から作成した。

2.3 カラム法によるりん吸着実験

まず、黒ボク土に水 10% を添加したのち、押し出し成型機((株)日本リモナイト)を使用して中空実状ペレットを成形した後、風乾させた。このようにして作製したペレット 800mL (497~498g) をガラス製カラム(長さ 47cm、内径 5.5cm) に充填し、りん酸 2 水素カリウムを水道水に溶解して調製したりん含有模擬水(T-P 1ppm) を所定の流速で通液し、通液量と漏りりん濃度の関係を求めた。また、ダム湖(県営氷川ダム)上流水や畜産廃液を対象としたカラム吸着実験も同様に実施した。

2.4 し尿処理場での現地実験

ペレット 30L を充填するりん吸着槽を試作し、し尿処理場(熊本市秋津浄化センター)の最終放流水を対象とした現地実験を行なった。放流水約 1,000L をいったん設置した貯留槽に揚水後、流速 30L/H(SV1.0) 以下で通液し、1 日 2 回処理水を採取しりん濃度を調べた。また、揚水時には原水も採取し同様にりん濃度を分析した。

3. 実験結果と考察

3.1 黒ボク土の性状

採取した黒ボク土の化学成分、鉱物組成及び、示差熱分析曲線(TG/DTA 曲線)を表 1、図 1 に示す。表 1 から、黒ボク土は Fe₂O₃ が 27.15%、Irgloss が 17.12% と多い。このことに関して、当地では酸化水酸化鉄(FeO(OH)) を主成分とする黄土が黒ボク層の上層に堆積しており、酸化水酸化鉄は、地下水に溶解している鉄分がわき水となって地層を上昇する際、酸化され酸化水酸化鉄となって固形化し、黒ボク層中にも堆積したため、国内の火山付近に産出している黒ボク土に比べ鉄分が多くなっていると考えられる。また、図 1 に示す DTA 曲線から、200~500℃ で発熱し、かつ TG 曲線から同温度域で質量が減量しており、黒ボク土の特徴である炭化されたススキ等が燃焼したことによる発熱と質量減少と考えられる。なお、黒ボク土に含まれていると言われているアロフエン、イモゴライト⁴⁾ は X 線回折法では確認できなかったが、これらの鉱物は微細でありかつ非晶質であるためと考えられる。

表 1 阿蘇黒ボク土の化学成分(%)と構成鉱物

化 学 成 分		構 成 鉱 物
SiO ₂	37.12	石 英
Al ₂ O ₃	8.83	長 石
Fe ₂ O ₃	27.15	輝 石
CaO	3.93	鉄ミョウバン石
MgO	1.24	ガラス相
Na ₂ O	1.38	
K ₂ O	1.40	
P ₂ O ₅	0.52	
Irgloss	17.12	
合 計	98.69	

この表は競輪の補助を受けて導入した機器を用いて分析したデータです。

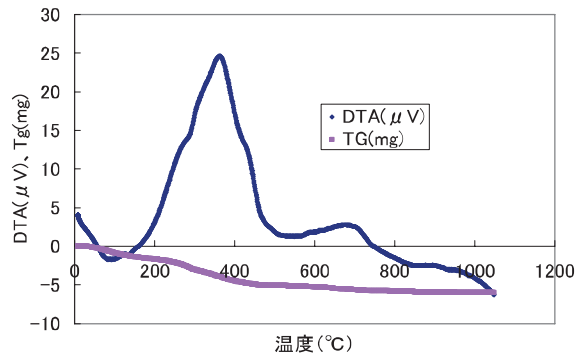


図 1 阿蘇黒ボク土の示差熱分析曲線
試料：29.20mg 昇温速度：10℃/分

3.2 回分法によるりん吸着実験結果

りん初濃度 120ppm (T-P) 溶液を用い黒ボク土のりん吸着速度を求めた結果を図 2 に示す。りんの吸着速度は大きく、吸着開始 1 分後 37ppm と急激にりん濃度が減少し、以降は(1)式に示すとおり、時間の対数に比例して減少することが分かった。

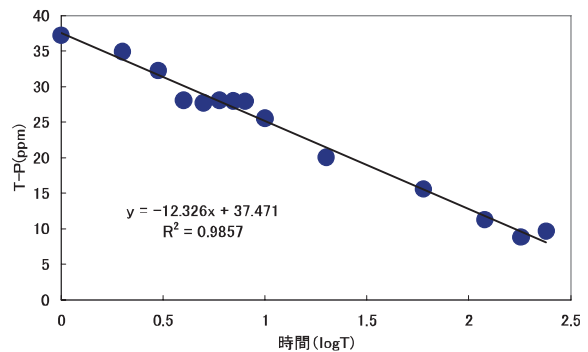


図 2 りんの吸着速度

T:分、りん初濃度：120ppm、黒ボク：5g
溶液：500mL

$$y = -12.33 \log T + 37.47 \quad (1)$$

y: 残存りん濃度 (T-P:ppm) T: 吸着時間 (分)

次に、黒ボク土と鹿沼土（市販品）のりん吸着等温線を図3に示す。

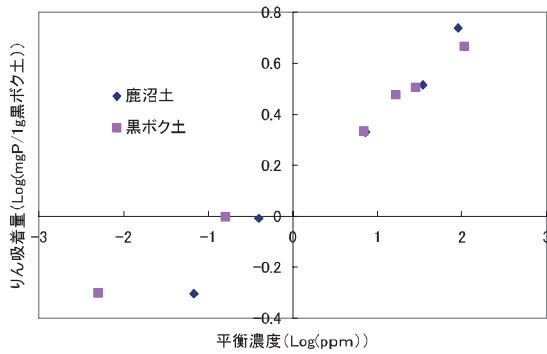


図3 りんの吸着等温線

図3の横軸、縦軸はそれぞれりんの平衡濃度と試料1gに対するりん吸着量の対数表示である。平衡濃度が大きい領域では、鹿沼土の方がりん吸着量は多く、一方、低濃度域では黒ボク土が多くなっている。すなわち、河川水等に含まれるりんが0.1ppm以下と低濃度域（例えば図3中、平衡濃度が対数表示で-1以下）であるなら黒ボク土の方がりん吸着性能はより高い。なお、鹿沼土も含め黒ボク土には、アロフェンやイモゴライトといったシリカアルミナ系の鉱物が含まれており³⁾、特に(株)日本リモナイト社内に産出する黒ボク土には表1に示したように鉄分(FeO(OH))が多く含まれているので、(2)、(4)式に示すとおり粒子表面は正電荷を帯びていると考えられる。そのため、黒ボク微粒子表面では、図4に示すとおり、りん酸2水素イオンの吸着((3)、(5)式) やりん酸1水素イオンの吸着が起こっていると考えられる。

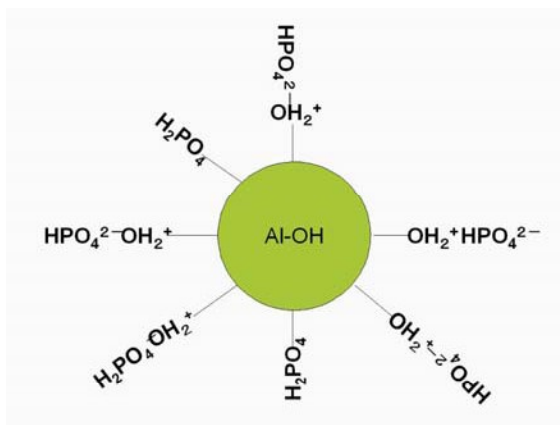


図4 黒ボク微粒子表面の電荷とりん吸着機構



3.3 カラム法によるりん吸着実験結果

りん1ppmを含む模擬水を用い、空間通液速度(SV)の効果を調べた結果を図5に示す。

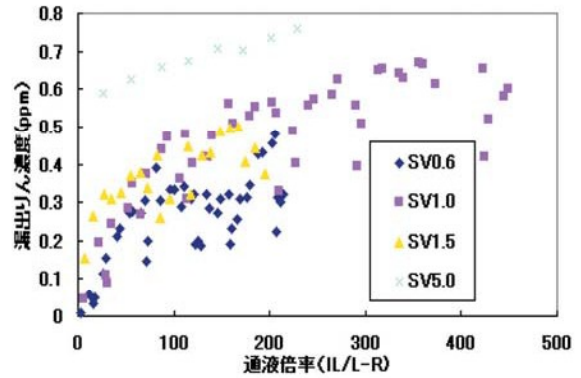
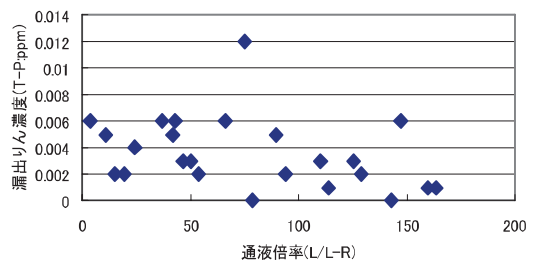


図5 黒ボク土のりん吸着に及ぼす流速の影響
原水のりん濃度：1ppm ペレット充填量800mL

図5から、SVが小さいほどりん吸着性能が良好になっていることが分かる。また、SV1.5以下では、りん吸着性能に大きな差はないが、SV5になると初期段階からりんの漏出が見られ、通液倍率がおよそ50L/L-R程度で0.6ppmのりんが漏出し、さらに通液量が多くなるに従い、りんの漏出量が増加し200L/L-Rでは0.735ppmと70%以上が漏出した。このことについてSV値が大きくなるとペレットとの接触時間が短くなるので、りんの漏出が増えたと考えられる。

つぎに、氷川ダム湖に流入する上流の支流から採水した河川水(T-P:0.012ppm)のりん吸着性能を調べるため、図5に示したSV1（ペレット充填量800mL）で通液実験を行なった。通液倍率とりん漏出の関係を図6に示す。

原水のりん濃度が0.012ppmと希薄であったが、りん吸着性能は十分認められ、漏出りん濃度のばらつきはあるものの、通液倍率160までの段階で、0.001~0.006ppmの範囲にあり50%以上吸着されていることが分かる。



河川水のりん濃度 0.012ppm 流速:SV1

図6 上流河川水を用いたりん吸着実験結果

3.3 現地実験結果

中空中実ペレットを用い、熊本市秋津浄化センターの最終放流水を対象とした現地実験を行なった。また、現地実験では接触時間を長くし、りん吸着を十分行なわせるためSV値は1.0以下と小さくすることにした。結果を図7に示す。

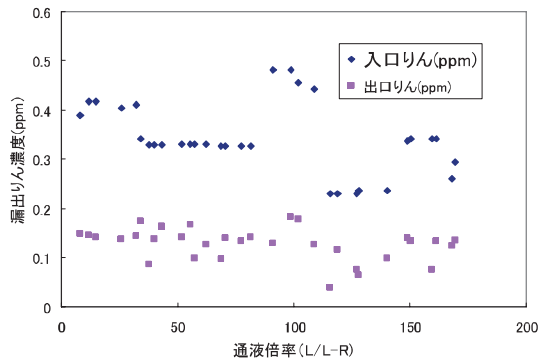


図7 中実ペレット(30L)を用いるりん吸着現地実験 (熊本市秋津浄化センター放流水)

図7に示したとおり、原水のりん濃度は0.3~0.6ppmで推移し、処理水は0.1~0.3ppmとなり、りん吸着性能が維持されていることが分かる。

なお、現地実験は約1ヶ月程度実施したが、実験期間中、ペレットの水浸せきによる崩壊は認められなかった。なお、原水貯槽への揚水は、1日1回しか行なわなかったため、吸着槽への通液が進むにしがって圧力差が小さくなり一定の流速を保持することが困難で流れが悪くなった。原水貯槽の水面を一定にするため、揚水機器を設置する必要がある。

次に、高濃度りん含有廃液に対するりん吸着効果を調べるため、養豚場の廃液を対象にした吸着実験を行なった結果を図8に示す。

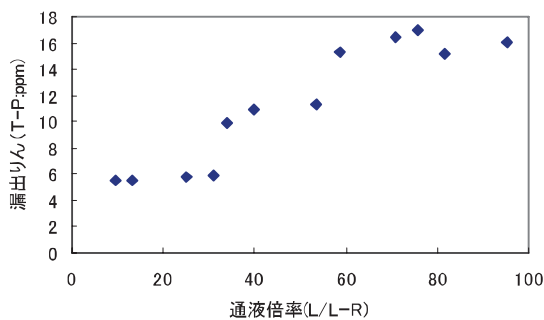


図8 養豚場廃液を用いるりん吸着実験結果
原液りん濃度：20ppm

原液りん濃度が高くなると、通液倍率が40L/L-R程度で約10ppm、80L/L-Rでは16ppm、それ以降ではりん吸着力は小さく、低濃度りん含有水に比べ、りん吸着能力が落ちることが分かる。これはペレット内部へのりんの拡散に問題がある

と考えられる。すなわち、ペレット表面は吸着されたりんで飽和状態となり、ペレット内部にりんが拡散吸着されにくくなっていると考えられる。この対策として、通液速度をSV1より更に小さくするか、ペレットを多孔質にし、廃液中のりんがペレット内部に拡散されやすくするといったことが考えられる。しかし、流速を小さくすると、ペレット充填量を多くする必要があり、また多孔質とすることでペレット自体の強度が低下し、液中で崩壊するおそれがある。そこで、高濃度りん処理に黒ボク土ペレットを吸着材として適用する場合、高濃度りん含有廃液に適用可能な電解処理法などとの組み合わせが必要である。

4 まとめ

阿蘇産出黒ボク土を用いるりん吸着実験を行なった結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 黒ボク土の化学成分は、鉄分の多いことが特徴で、りん吸着速度が大きく、りん吸着等温線から、りんの低濃度領域におけるりん吸着量は他産地の火山灰土より良好であった。
- 2) 黒ボク土のペレット成形は容易で、ペレットを用いたカラム実験より、1ppmのりん含有模擬水では、空間通液速度(SV)1.5以下で通液することが望ましく、実際、りん含有量の少ないダム湖上流河川水(T-P 0.012ppm)の場合、通液倍率150以上でも十分なりん吸着性能があった。
- 3) りん吸着現地実験を実施した結果、りん濃度が希薄(0.3~0.6ppm)な浄化センターの最終放流水の場合、良好なりん吸着処理結果が得られたが、養豚場廃液はりん濃度(T-P20ppm)が高く、りん吸着能力が落ちるので、高濃度りん含有液を対象とする場合、まず高濃度りん含有廃液処理に有効な電解処理等で大部分のりん除去を行なった後、黒ボク土ペレットによる吸着処理との組み合わせが必要である。

文献

- 1) 小田泰史, 今村修, 幸健, 山崎文雄, 山形卓, 久保清, 公共用水域における難分解性有機物の挙動, 熊本県保健環境科学研究所報, No.30, p36-41, 2000
- 2) 須藤隆一, 稲森悠平, 下水からの窒素およびリン除去の意義と処理技術の動向, 下水道協会, 20(230), p12-23, 1983
- 3) 寺菌勝二, リン吸着材によるリン削減について, ダム技術, No. 85, p54-62, 1993
- 4) 犬伏和之, 安西徹郎, 土壌学概論, 朝倉書店, p100, 2001