

平成 30 年 6 月 28 日現在

機関番号：25406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00605

研究課題名(和文) 低温溶融ガラスを用いた浮上性リン吸着材の開発とバイオマス廃棄物からのリン回収

研究課題名(英文) Development of floating phosphorus adsorbent using low temperature molten glass and recovery of phosphorus from biomass waste

研究代表者

原田 浩幸 (Harada, Hiroyuki)

県立広島大学・生命環境学部・教授

研究者番号：20222234

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：硝酸とリンを含む排水がある。本研究ではそのような排水を処理する材料を取り扱う。廃ガラスより作成した発泡体をリンの吸着材と硝酸の還元剤として使うために硫酸鉄により化学修飾した。吸着材の能力を回分と連続処理で評価した。飽和リン吸着量は、3-12mmの吸着材で6.23mg/gであった。脱窒量は25%であった。

本研究ではリン吸着剤としての発泡廃ガラスの能力を促進することを目的として、焼成前に牡蠣殻粉末の量を変えて添加し焼成を行った。また硫酸鉄の溶液中で加熱することにより、鉄を担持する吸着剤を調製した。牡蠣殻粉末の添加が5%まで小さく、10%の場合には20.8mg/gの吸着量が示された。

研究成果の概要(英文)：Wastewaters containing phosphorus and nitric acid are produced during biological treatment processes. In this study, a material for treating such wastewaters was developed. Foamed glass was produced from waste glass and then heated with iron sulfate to prepare an adsorbent for phosphorus and carrier for reducing nitric acid. The adsorbent performance was evaluated in batch and continuous experiments. The saturated adsorption amount of phosphate was 6.23 mg/g for the product obtained from glass of size 3 to 12 mm; the amount adsorbed was relatively high, in spite of the large glass size. The denitrification by reduction of nitrate was around 25%. The addition of oyster shell powder before firing and iron loading of foamed waste glass were studied to improve the capacity of foamed waste glass as a phosphorus adsorbent. The effect of addition of less than 5% oyster shell powder was small, but addition of 10% oyster shell powder resulted in adsorption of 20.8 mg/g phosphorus.

研究分野：分離工学

キーワード：吸着 廃ガラス 発泡体 鉄担持 リン酸 硝酸 牡蠣殻

1. 研究開始当初の背景

吸着は充填層に吸着材を充填し、上向流で処理をおこなう。原水に懸濁物質濃度が高いと目詰まりをおこし、逆洗浄の必要が生じる。

生物処理では浮上担体が開発されており、吸着処理においてもその特性があれば、目詰まり対策に、浮上層をゆするだけなど簡単に対応ができるものと思われる。また吸着材の入れ替えの操作も比重が軽い労力が軽減される。

そこで、考えたのが浮上性の担体を利用したリン吸着である。リンは枯渇が見込まれる資源であり、種々な場面での回収が検討されている。本課題では廃棄物のリサイクルも視野に入れて、比重の軽い発泡廃ガラスでの吸着を検討した。

発泡廃ガラスは資源循環の道筋のない廃ガラスの有効利用を意図し製造されている。収集したガラスを粉砕してカレット状にする。これに発泡を誘因する炭酸塩を添加し焼成することで多孔質軽量発泡資材となる。現在、緑化・断熱・園芸・浄化・建築・土木などの多くの用途で活用されている¹⁾。水質浄化に関して吸着材への適用は用途拡大の一つを模索したものである。その中で吸着材としてリンを回収しようとする報告がある。基本は発泡を誘発する炭酸カルシウムのカルシウムとリンの反応を期待したものである²⁾³⁾。

2. 研究の目的

吸着材の製造に既存のライン以外の新たな材料の添加や特別な処理工程が必要になる場合には、価格に反映される。その対策として、廃棄物による製造原料の代替や焼成後の製品へ簡易化学修飾が考えられる。本課題に対して前者について発泡剤の代わりに牡蠣殻粉末を用いること、後者について製品を硫酸鉄溶液に浸漬したあと加熱乾燥することによる化学修飾を検討した。製造では焼成工程があるので、廃熱利用による加熱乾燥は現実性があると考えられる。

広島県地域は牡蠣殻の処理の問題が古くからあり、炭酸カルシウムの代替として利用可能であれば用途が少しでも増える。大量の利用としては岡山県⁴⁾や三重県⁵⁾の例でみるように海底への底質改善をはかりアサリの生育を促進することが検討されている。用途の展開としては微粉末にして原料への展開をはかったもの⁶⁾、チョークの作成を試作したもの⁷⁾などが報告されているが、利用量が小さいので多方面からの利用の重要である。その意味で発泡ガラスへの適用は廃ガラ

スと牡蠣殻の再利用用途の開発の両方の意味がある。

発泡廃ガラスの化学修飾では多孔質素材としてとらえて担持させる金属を安価な鉄とした。多孔質材料とリンと親和性の高い金属の組み合わせでは種々の吸着材が開発されている。たとえば、活性炭を硫酸鉄処理した吸着材⁸⁾、粒状のセラミック粒子にランタンを担持⁹⁾、アルミナ多孔質基板とコバルト溶液を含浸させて焼結したもの¹⁰⁾などがある。

これらに比べて発泡がガラスから製造した場合はコスト削減につながり、かつ調製により比重を水より軽くすることができるので浮上性の特性を与えることもできる。

3. 研究の方法

3.1 牡蠣殻粉末の検討

カレットの状態から焼成され発泡化した平均の成分を表1に示す。分析値は発泡資材を製造している(株)CoCoが広島県工技センターに分析を依頼した結果である。ケイ酸が重量比で71%であり、酸化カルシウムと酸化ナトリウムは発泡に関する炭酸塩添加に起因し10.9%と13.2%となっている。牡蠣殻添加はこの炭酸塩の代わりにおこなった。粉末は天然かき殻粉末肥料「牡蠣殻有機石灰」を利用した。カレットに牡蠣殻粉末を重量比で1%から20%になるようにそれぞれ添加して、よく混合する。牡蠣殻の成分は窒素0.2%・りん酸0.15%・加里0.03%・石灰94.8%・苦土0.40%・ケイ酸3.09%となっている¹¹⁾。

これを、るつぽに入れて電気炉(YAMATO FO100)で800°C、1時間をかけて焼成した。カレット粉末は発泡ガラス製品を製造している(株)COCOより提供を受けた。徐冷却後、緩やかに粉砕し60メッシュと20メッシュの目開きのふるいにより0.25~1mmの粉末を吸着材として使用した。

和光純薬工業製の0.25mol/lりん酸二水素ナトリウム溶液を用いて様々な濃度のリン溶液に液固比100ml/gになるように50ml遠沈管に溶液と吸着材を添加し、小型回転攪拌機で40rpm・24h攪拌した。その後、5種Cろ紙とロートでろ過を行い、ろ液を下水試験(2012)¹²⁾に基づいてモリブデンブルー吸光度法によりリン酸の分析を行った。

3.2 硫酸鉄処理

(株)CoCo より提供された発泡ガラスの製品 5g を 0.2mol/L の硫酸鉄溶液 200mL に入れる。混合溶液は連続的に攪拌しながら乾燥するまで 110°C で加熱する。攪拌は実験室用攪拌機 アズワン トルネード を用いて 40rpm で緩やかに行い、加熱はホットプレートを用いた。乾燥後、残留鉄を蒸留水で洗浄する。調整では 80°C の溶液に含浸させて 550°C で焼成する方法も提示されているので、110°C はこれに比べて温和な処理である。用いたロットは長径 0.3cm~1.2cm で発泡ガラスの細孔径分布について細孔径が 0.1~2 μm の領域に最大値がある¹²⁾。吸着実験では、pH を 3~4 に調製した初期濃度を 180mg/L PO₄ まで変化させた溶液と吸着材を 50mL 遠沈管中に液固比 20m L/g で投入し蓋をして攪拌後分析に供した。分析には 5 種 C ろ紙とロートでろ過を行いろ液を下水試験 (2012)¹²⁾ に基づいてモリブデンブルー吸光光度法によりリン酸の分析を行った。

4. 研究成果

4.1 牡蠣殻粉末添加によるリン吸着量への影響

結果を図 1 に示す。添加量が 1~5% の間は吸着量に大きな差はないが 10% と 20% では約 10mg/g 程度となり、平衡濃度も低くなった。純粋な炭酸カルシウムを用いた報告¹⁾ では添加により増加するが 5% を最大として、それ以上の添加では逆に減少した。これは 7.5% 以上では発泡が逆に不十分になるためとしている。本研究の牡蠣殻粉末でも同様な事象になるものと考えている。カルシウム成分が多くなると強度にも影響すると思われるので、10% が妥当である。

図 2 は牡蠣殻粉末の添加量を 10% としたときの等温吸着の結果を示す。

これを単分子層の吸着が起こっている場

合に適合する Langmuir 式¹⁴⁾適用した。

$$c/y = b/y_m + c/y_m \quad (1)$$

y: 吸着材に吸着した溶質の物質質量 [mg/g]

c: 吸着平衡にある溶液の濃度 [mg/L]

y_m: 単分子層をつくるのに必要な溶質量 [mg/g]

b: 定数

(1) 式に従って y_m すなわち最大吸着量を求めると 28.1mg/g となった。相関係数 r² は 0.9665 である。

リンの除去のメカニズムとしては、表面の Ca とリンが結合することによる¹⁵⁾。純粋な炭酸カルシウムを 5% 混して 800°C で処理した例では 0.5mg/g の吸着量¹⁶⁾ であるが、ドロマイト (CaMg(CO)₃) 添加¹⁷⁾ では 2.5% つまり 25mg/g の吸着が報告されている。これを考えると牡蠣殻に 0.4% 含まれている苦土も吸着量増加に寄与していると考えられる。

処理の前後の写真を写真 1 に示す。鉄の修飾により表面が赤色になっている。

また、(1) 式で整理した等温吸着曲線を図 3 に示す。

切片より最大飽和吸着量は 5.98 mg/g となった。相関係数は 0.9909 である。別の商品ロットで粒径の平均 1cm 程度の硫酸鉄溶液処理吸着材ではほぼこの値は低下し 1mg/g となり、粒径の影響が大きい。

1mm 程度の土壌改良材用セラミック粒子に硫酸鉄溶液で処理した報告では 1mg/g と報告されている¹⁸⁾¹⁹⁾。このセラミック価格は 100 円/kg¹⁸⁾、一方 防犯砂利に用いられている発泡ガラスは 111 円/kg であり、若干高い価格となっているものの、最大飽和吸着量が約 6 倍となっているので、安価な吸着材として利用が可能である。

表 1. 発泡廃ガラス中の成分

| 成分名 | 含有量 |
|--------------------------------|-------|
| SiO ₂ | 71.0% |
| CaO | 10.9% |
| Na ₂ O | 13.2% |
| Al ₂ O ₃ | 1.76% |
| K ₂ O | 1.11% |
| MgO | 0.20% |

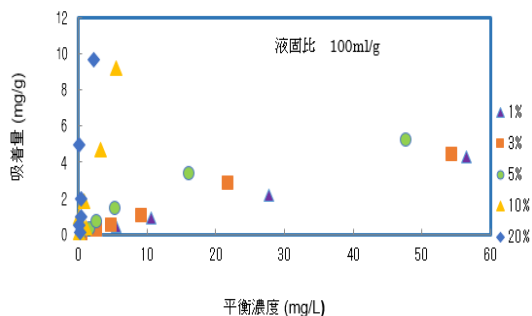


図 1 発泡廃ガラス製造時の牡蠣殻粉末添加量がリン吸着量に及ぼす影響

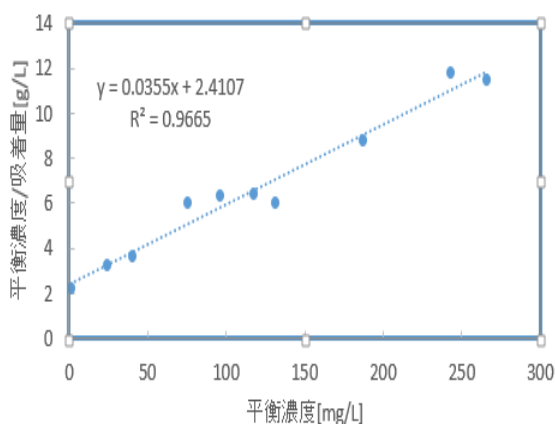


図 2 10%牡蠣殻粉末を発泡剤として調整した発泡廃ガラスのリン酸吸着にかかわる等温吸着線

参考文献

- 1) 株式会社トリム;” 多孔質軽量発泡資材スーパー パ ー ソ ル ”, <http://www.trims.co.jp/super-sol>, 1,
- 2) 中澤亮二, 小山秀美, 東京都立産業技術研究センター研究報告, No. 4, 2-7, 2009,
- 3) 稲永忍ら人間と環境, 1, No. 1 11-16, 2005

- 4) ” カキ殻など二枚貝の貝殻を利用した総合的な底質改良技術の開発”

http://www.jfa.maff.go.jp/j/study/keikaku/pdf/2010_02shiryu2-2.pdf,

- 5) 株式会社トリム リサイクル事業本部;” カキ殻のリサイクル” ,

<http://www.trims.co.jp/recyclenews/>,

- 6) 呉広域商工会青年部;” 牡蠣殻ナノパウダー製品紹介” ,

http://www.hint.or.jp/kure-kouiki/web_pdf.pdf

- 7) 森川慎也, 第 35 回土木学会関東支部技術研究発表会, VII-041, 2009

- 8) Zhong-liang Shi et.al. New Carbon materials, 26, No. 4 .299-306, 2011

- 9) Nan hen, Chuanping et.al., *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, No. 5 ,783-789, 2012

- 10) 高松宏行: , 長崎県窯業技術センター研究報告, p30-34, 2009

- 11) 天然かき殻粉末肥料「牡蠣殻有機石灰」, <http://www.tama5ya.jp/product/293>

- 12) Tanaka K. et.al., , *Environmental Engineering Research*. **43**, 373-382, 2006

- 13) 下水試験方法. 2012年版 上巻 日本下水道協会編 (2012)

- 14) 竹内節, 吸着の化学—表面・界面制御のキーテクノロジー—, 産業図書, (1995).

- 15) リン排水処理; “(リン酸吸着材「とるりん」)” www.t-rrl.jp/applications/phosphorus

- 16) “廃ガラスで作った発泡体のリン吸着特性に関する研究”

https://www.tokyo-kasei.ac.jp/Portals/0/data/college/kasei/kankyo/images/Laboratory/Inoue/inoue_2603.pdf

- 17) “発泡ガラスが吸着した下水処理中残存リンの有効活用〔平成23~25年度〕”

http://www.tokyo-aff.or.jp/center/kenkyuseika/08/h26_seika/h25.html

- 18) 繁村佳恵, 神子直之, 水環境学会誌, 28, No. 2. p131-137, 2005
- 19) 神子直之ら, 環境工学研究論文集, 39, 325-332, 2002.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- 1) Harada Hiroyuki, Asmak A Filiana, Nishikawa Hanami and Tomoyuki Miyamoto : Phosphorus Adsorption a Foamed Waste Glass, Novel Techniques in Nutrition and Food Science , Vol2, Issue1, pp. 1-2, 2018 CRIMSON PUBLISHERS
- 2) Asmak Afiliana, Harada Hiroyuki, Katayama Yumi, Nishikawa Hanami, Mitoma Yoshiharu Tomoyuki Miyamoto : Phosphorus Adsorption and Nitric Acid Reduction by Ferrous Sulfate-Treated Foamed Waste Glass Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 6, 21-30 2018
- 3) Hiroyuki Harada*, Yumi Katayama, Asmak Afriliana, Minori Inoue, Ryota Teranaka, Yoshiharu Mitoma Effects of Co-Existing Ions on the Phosphorus Potassium Ratio of the Precipitate Formed in the Potassium Phosphate Crystallization Process Journal of Environmental Protection 8 , 1424-1432 2017

[学会発表] (計 2 件)

- 1) 原田浩幸, 有島りみ, 山田雄志

鉄担持発泡ガラスによる硝酸イオンの除去, 化学工学会年会研究発表講演要旨集

(CD-ROM) 2017年3月6日

- 2) 原田浩幸, 赤木幸太郎, 西川花弥, 森木慎, 浮上性発泡ガラスを母材としたリン吸着剤の吸着特性, 化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集(CD-ROM) 2016年9月6日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

0
名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年 :
国内外の別 :

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原田浩幸 (HARADA hiroyuki)
県立広島大学・生命環境学部・教授
研究者番号 : 20222234