

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月21日現在

機関番号：17201

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2011

課題番号：23860038

研究課題名（和文）

HT/Ze リン回収法の実用化に向けた実証的検討

研究課題名（英文）

Investigation on Practical applications of HT/Ze phosphorus recovering method

研究代表者

三島 悠一郎 (MISHIMA YUICHIRO)

佐賀大学・低平地沿岸海域研究センター・研究員

研究者番号：90612664

研究成果の概要（和文）：ハイドロタルサイトとゼオライトを併用した HT/Ze リン回収法を実用化させるために、粉末吸着材の造粒化、造粒物の性能評価、下水中のリンとアンモニアの吸着処理について検討した。試作した造粒吸着材を性能評価したところ、両吸着材ともに十分な吸着・脱着能を保持しており、有用な造粒物を開発できた。また、これら造粒物を下水の吸着処理へ適用し、両吸着材ともリンとアンモニアを吸着し、本法が実用化可能なことを確かめた。

研究成果の概要（英文）：In this study, granulation method of powdered adsorbent, and its performance is evaluated for practical application of phosphorus recovery from raw sewage. Further an adsorption test i.e., HT/Ze Phosphorous recovery method is proposed that uses hydrotalcite and zeolite. It was confirmed that each granulated adsorbent has adsorption and desorption ability of phosphate and ammonium and these Granulated adsorbents can be used for treatment of raw sewage. Considering the above, HT/Ze phosphorus recovering method is possible for practical application.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	1,500,000	450,000	1,950,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：リン回収、ハイドロタルサイト、ゼオライト、リン酸マグネシウムアンモニウム

1. 研究開始当初の背景

わが国の水環境は、下水道の整備によって有機物による汚濁は解消されつつあるが、一部の閉鎖性水域では富栄養化が起きることで藻類の異常増殖等に伴う水質の悪化が問題となっている。そのため、窒素やリンの排出負荷を削減し、富栄養化を抑制することが重要である。

一方で、リンは経済活動に必要な資源の一つである。わが国で消費されるリンの原料であるリン鉱石は国内で産出されておらず、ほぼ全量を輸入に依存している。リン鉱石は石油資源と同様に枯渇が危惧されており、様々な説があるものの、今後60～70年で現存リン資源の半分が消費されると試算されている。米国は既にリン鉱石の輸出を禁止し、近

年の主な輸入元であった中国も輸出規制を実施しており、リン鉱石の価格は2008年に高騰した。そのため、環境中へ排出されるリンを回収し、肥料として再利用するなどのリン回収プロセスの重要性が高まっている。

リンは様々な経路を経て環境中へ排出されているが、その中でも下水はリンに富んでおり、また処理施設へ収集されるため、回収が容易なポイントの一つである。既に福岡市や島根県ではMAP法によるリン回収が行われており、国交省も晶析法やMAP法などによる下水道におけるリン資源化の検討を進めている。しかし、晶析法やMAP法は低リン濃度で結晶の成長速度が遅くなるなどの問題があるため、下水処理工程の中でもリン濃度が比較的高い下水汚泥処理系への適用が多い。

そこで、下水処理水などの低リン濃度廃水からのリン回収を目的として吸着法であるHT/Zeリン回収法を開発した。これはリン酸を吸着するヒドロタルサイト（HT）とアンモニウムを吸着するゼオライト（Ze）を併用した技術である。従来は、吸着処理後の吸着材の脱着・再生処理ではそれぞれに専用の処理液が必要であったが、HTとZeの組み合わせた場合では、共通の処理液を脱着処理に用いることができる。更に、1液脱着であるため、吸着材から脱着し脱着液中に集積したリン酸とアンモニウムを肥料として有用なリン酸マグネシウムアンモニウム（MAP）として回収することが可能である。

これまでの基礎研究でその原理が実行可能なことを確認した。しかし、実用化に向けて吸着材の造粒化処理や実廃水からのリン回収については未だ知見を得ていないことが課題として挙げられる。

2. 研究の目的

本研究ではHT/Zeリン回収法の実用化を目的として、基礎研究で課題として挙げた粉末吸着材の造粒化、造粒物の性能評価、下水中のリン酸とアンモニアの吸着処理について実験的に検討し、本法の実証性検討を行った。

3. 研究の方法

造粒吸着材は、HTは従来のものよりも結晶子サイズがナノオーダーで自己造粒性がある粒状NLDH-G（1.0～2.0mm）を試験に使用した。ゼオライトはガラス粉末を原料としたガラス粉末ゼオライトをセメントで1.0～3.0mmに造粒したもの（CEC=100meq/100g）である。

吸着能は両吸着材の等温吸着線を作成し、Langmuir式から飽和吸着量を算出することで評価した。その後、算出された飽和吸着量までリン酸とアンモニウムをそれぞれ吸着

させたNLDH-GとゼオライトをアルカリNaCl水溶液に浸し、脱着したリン酸とアンモニウムを定量して両吸着材の脱着能を評価した。ここで、脱着液として使用するアルカリNaCl水溶液の組成は、基礎的な検討で得られた知見を基にNaOH:NaCl:=0.75M:5.00Mとした。

実廃水に含まれるリン酸及びアンモニウムの吸着処理では、吸着材充填槽（容積10L）に生下水を通水させて行った。また、吸着槽流入水を適宜採取し、リン酸、アンモニウム、硫酸塩を分析した。

4. 研究成果

(1) 図-1に吸着等温線と逆数プロットを示す。また、NLDH-Gの比較対照として、粉末NLDH（NLDH-P）のデータも図中に示している。●、■が吸着等温線で、▲、▼が逆数プロットである。図から、逆数プロットに直線関係が認められたため、Lagmuir式の切片からリン酸の飽和吸着量を算出し、粒径0.5mm以下のNLDH-Pでは1.97mmol/g、粒径1.2mm以上のNLDH-Gでは1.90mmol/gの理論値がそれぞれ得られた。粒径による差異が小さかったため、用途に応じて柔軟に粒径の選択が可能であると考えられる。また、図示はしていないが従来の研究で使用されていた粒状ヒドロタルサイト（GHT）の理論値は0.22mmol/gであることから、NLDHのリン吸着能がかなり高いことが分かった。



図-1 NLDHの吸着等温線と逆数プロット

(2) ガラス粉末ゼオライトの等温吸着線、並びに逆数プロットを図2に示す。図から本吸着材もNLDHと同様に、逆数プロットに直線関係が認められたため、Langmuir式を用いて飽和吸着量を算出した。その結果、ガラス粉末ゼオライトのアンモニウム飽和吸着量は2.14mmol/g-Zeであり、CECの86%相当の吸着量を有していることが分かった。CECの

測定試験では、ゼオライトの吸着座に可能な限り NH_4^+ を吸着させるために高濃度の酢酸アンモニウム水溶液が用いられるが、下水処理の場合にはそのような高濃度にはならない。そのため、本試験の結果のように CEC と飽和吸着量に差が生じたと考えられる。しかし、NLDH の飽和吸着量と併せて考慮すると、HT/Ze リン回収法へガラス粉末ゼオライトを適用するには十分な吸着量であることが分かった。

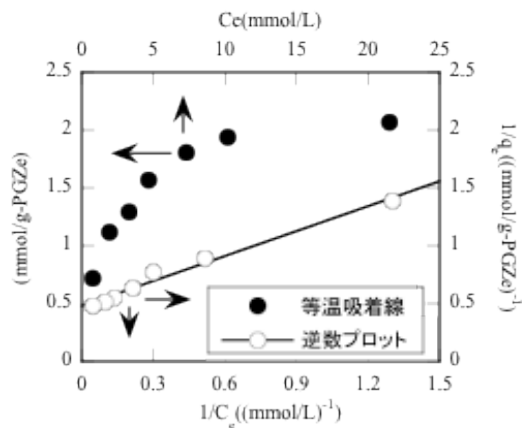


図-2 ガラス粉末ゼオライトの吸着等温線と逆数プロット

(3) 図-3 に吸着されたリン酸とアンモニウムの脱着率を示す。また、対照値として GHT の脱着率も示している。

図から、両物質は共に実験開始から 8 時間後までに脱着反応が平衡に達していることが分かる。特に、従来使用していた GHT は平衡に達するまで 24 時間を要していたが、NLDH はそれよりも短い脱着処理時間で平衡に達し、尚かつほとんどのリン酸を脱着液中に回収できた。このことから、NLDH の吸脱着反応は従来の GHT よりも効率が高いことが実験的に示された。

液相中のアンモニアは遊離性の NH_3 や NH_4^+ のイオン状態で存在しており、その存在比は pH によって決定され、pH が高いほど NH_3 が増加する。また、ゼオライトのイオン交換反応は NH_4^+ と Na^+ の交換反応であるため、遊離性の NH_3 はゼオライトに吸着されにくい。つまり、本試験ではアルカリ NaCl 水溶液を脱着に用いていることから、高いアンモニウム脱着率が得られたといえる。

ここで、リン酸とアンモニウムの脱着時間を比較する。ガラス粉末ゼオライトは処理時間に 8 時間を要するものの、従来の GHT を用いた場合には 24 時間を要し、16 時間の差が生じる。脱着液中のアンモニアはそのほとんどが遊離性の NH_3 として存在しているため気相へ離脱しやすく、本試験中でもその現象が

確認された。脱着処理後はリン酸をリン酸マグネシウムアンモニウム結晶として回収することから、アンモニアの離脱現象を考慮して両吸着材を脱着処理する必要があった。しかし、NLDH-G を用いた場合には両材料の脱着処理時間は同等であるため、同時脱着処理が行えることが明らかになった。

以上のことから、両吸着材の脱着特性を確認することができ、その処理時間に関する知見も得られた。

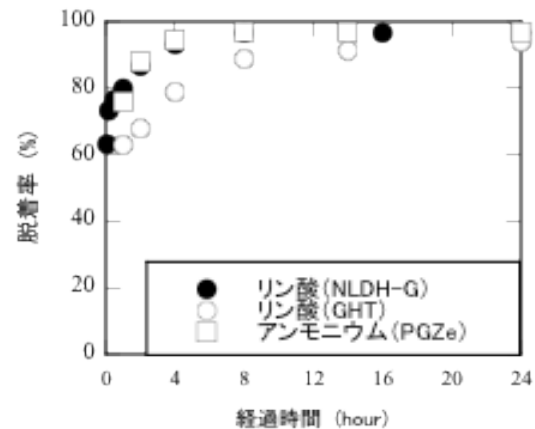


図-3 リン酸とアンモニウムの脱着率の経時変化

(4) 図-4 には NLDH-G とガラス粉末ゼオライトをそれぞれ充填した槽に生下水を通水した場合の流入及び流出水のリン酸濃度を示す。また、図-5 には硫酸塩濃度の変化を示す。

ガラス粉末ゼオライト充填槽でも若干ではあるが、リン酸濃度の減少が確認された。ガラス粉末ゼオライトには製造時で使用されたアルカリ成分が付着しており、その影響で流出水の pH が上昇した。また、バインダーにセメントを使用しており、ガラス粉末ゼオライトにはカルシウムが多く含まれている。これらを考慮すると、リン酸がセメントに含まれるカルシウム等と結合したことでリン酸濃度の減少が起きたと考えられる。

NLDH は、実験開始から 10 日後までは流入水中のリン酸をほぼ全て吸着し、その後は徐々に流出水中のリン酸濃度が上昇した。図-5 の硫酸塩に関しても、10 日後から同様の濃度上昇が見られた。これは、2 価の陰イオンである硫酸塩も NLDH-G に吸着されていることを示しており、リン酸吸着と競合することが分かった。本試験では後述するアンモニウムの吸着処理も行うために、アンモニウムも豊富に含まれる生下水を用いたものの、最適な HT/Ze リン回収法の適用条件としては、硫酸塩濃度が低い排水がより適していることが示唆された。

累積リン酸吸着量は飽和吸着量の理論値

の10%程度に達しており、これは一般的なHTを用いた実廃水のリン吸着に関する知見と同等の吸着量であるため、NLDH-Gも十分実用可能であると考えられる。

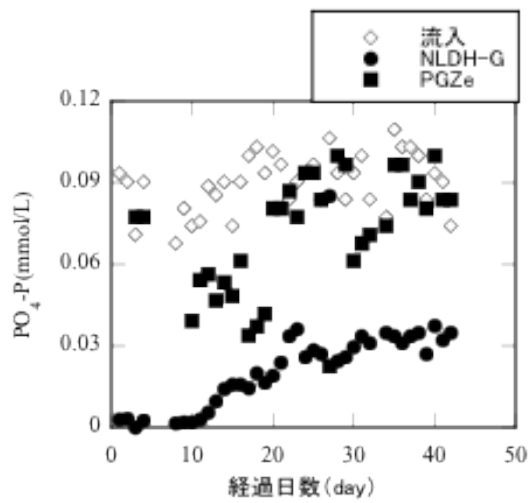


図-4 リン酸濃度の経時変化

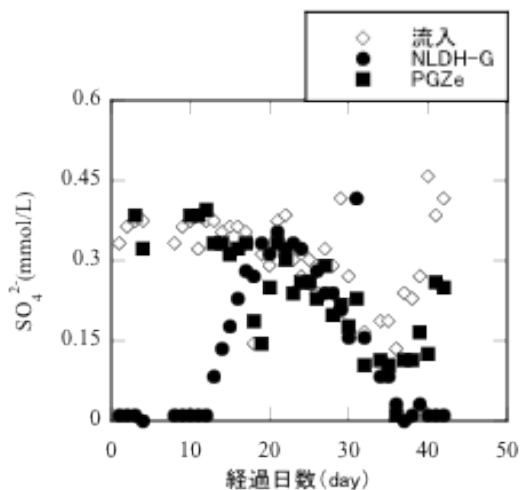


図-5 硫酸塩の経時変化

(5) 図-6 にアンモニウムの経時変化を示す。NLDH-G 吸着槽の流出水のアンモニウム濃度は、流入濃度とほぼ同程度の濃度で推移した。一方で、ガラス粉末ゼオライトは20日目まで流入水のアンモニウムを30%程度吸着した。本試験ではNLDH-G 充填槽とガラス粉末ゼオライト充填槽の流量を揃えており、アンモニウムの流入負荷が大きくなった。そのため、30%程度の吸着率であったと推察される。また、製造段階で使用されたアルカリの影響により、試験開始から10日目まではpHが12程度で推移したことも吸着率が上昇しなかった要因として挙げられる。

アンモニウムの累積吸着量も算出すると、リン酸と同程度であることが分かった。脱着

処理後にはマグネシウムを添加して、リン酸とアンモニウムをリン酸マグネシウムアンモニウム結晶として析出させるため、等量のリン酸とアンモニウムが必要である。よって、吸着率は30%程度であったものの、リン酸マグネシウムアンモニウム結晶析出のために必要な量のアンモニウムを吸着できることが分かった。

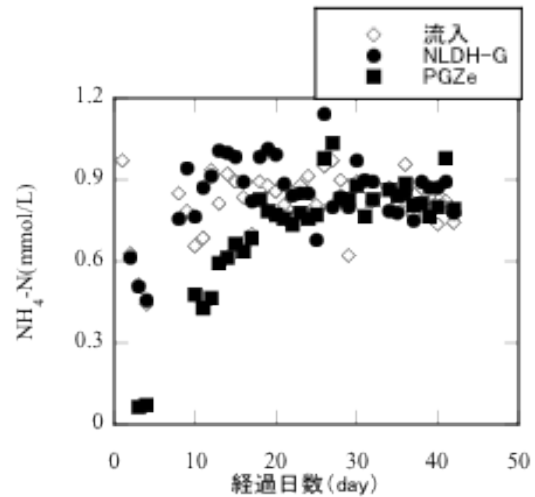


図-6 アンモニウムの経時変化

(6) 以上の結果から、効率的な吸・脱着が可能な粒状吸着材の製作に成功し、実廃水からのリン酸及びアンモニウムの吸着処理が可能なが明らかになり、HT/Ze リン回収法の実用化が可能であることを確認した。

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2件)

- ① 三島悠一郎、荒木宏之：低リン濃度の下廃水を対象とした新たなリン回収法の開発、低平地研究、Vo. 21、2012年7月発行予定。
- ② 三島悠一郎、荒木宏之、原裕、松尾保成、落合一明、飯田拓史、堤俊樹、高柳典弘、鶴橋亨：ゼオライトを活用したリン回収 - 廃ガラスを原料としたゼオライトのHT/Zeリン回収法への適用-、配管技術、2012年7月発行予定。

[学会発表] (計4件)

- ① 竹下侑志、荒木宏之、三島悠一郎：ナノサイズ水酸化マグネシウム(NLDH)のHT/Zeリン回収法への適用性に関する研究、平成23年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集、pp. 989-990、2012.3、鹿児島。

- ② 三島悠一郎、荒木宏之、竹下侑志：ナノサイズハイドロタルサイト (NLDH) によるリン回収に関する基礎的検討、日本水環境学会九州支部研究発表会講演要旨集、p. 25、2012. 3、福岡。
- ③ 三島悠一郎、荒木宏之：低リン濃度廃水からのリン回収を目的とした HT/Ze リン回収法の開発、平成 23 年度技術発表会論文集、土木学会西部支部、pp. 19-24、2011. 11、福岡。
- ④ 三島悠一郎、荒木宏之、中原健太：ハイドロタルサイトとゼオライトを併用した HT/Ze リン回収法の開発、土木学会第 66 回年次学術講演会講演概要集、pp. 129-130、2011. 9、愛媛。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三島 悠一郎 (MISHIMA YUICHIRO)
佐賀大学・低平地沿岸海域研究センター・
研究員
研究者番号：90612664