

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560759

研究課題名(和文) 下水浄水場排水中リンの磁気分離によるゼロエミッション・超高速浄化  
回収と再資源化研究課題名(英文) Removal and recovery of phosphorus in sewage water by superconducting high  
gradient magnetic separation with ferromagnetic adsorbent

研究代表者

三浦 大介(MIURA OSUKE) 首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50281241

研究成果の概要(和文)：再生可能な磁性リン吸着剤を用いた磁気分離による下水からのリンの除去・回収と再資源化の研究を実施した。磁性吸着剤として微粉末状のジルコニウムフェライトを選定した。下水二次処理水1ppmリン含有水に対して、200ppmのジルコニウムフェライト15分間の攪拌吸着で90%以上のリン浄化・吸着を達成した。1%の水酸化ナトリウム脱離処理において2000ppmのリン吸着ジルコニウムフェライト15分含浸で70%以上のリン脱離を達成した。活性化において十分なリンの再吸着特性(浄化率70～80%)を得た。高勾配磁気分離に関しては磁場2T、流速1m/s、占有率8%が最適であるとの結論を得た。これらの成果に基づき、ジルコニウムフェライトリン吸着剤の磁気分離システム導入に向けた概念設計を行った。

研究成果の概要(英文)：Phosphorus in the treated wastewater could be removed absolutely (>90%) by high gradient magnetic separation system (HGMS) with 200 mg/L zirconium ferrite adsorbent for 15 minutes in adsorption time. According to Langmuir plot analysis, we found that this zirconium ferrite adsorbent had the capacity of adsorption of 12.8mg-P/g-ZrFe. We also confirmed that over 70% phosphorus adsorbed by 2000mg/L zirconium ferrite could be desorbed from it by alkali treatment for 15 minutes. After desorbing, zirconium ferrite adsorbent was restored by acid treatment to adsorb phosphorus repeatedly. Magnetic separation speed achieved 1 m/sec which was necessary for practical use with an applied magnetic field of 2 T and magnetic filter of 8% packing factor. These results suggest that HGMS using powdered zirconium ferrite adsorbent is suitable for a large-scale wastewater treatment at sewage plants, and the possibility of the recovery of phosphorus from the treated sewage water without secondary waste.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成20年度	1,400,000	420,000	1,820,000
平成21年度	1,500,000	450,000	1,950,000
平成22年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：総合工学

科研費の分科・細目：5604

キーワード：下水処理場、リン、富栄養化防止、ゼロエミッション、再資源化、磁気分離

### 1. 研究開始当初の背景

近年、リンは枯渇資源として重要性が取り上げられる一方で、リン含有廃水が富栄養化を招き環境破壊の原因物質ともなっている。そうした中で、廃水中からリン資源を回収し再資源化することのできる技術開発が進められている。本研究は磁気力という新しい観点から上記の課題を克服する技術開発を行うものである。

### 2. 研究の目的

(1) 磁性吸着剤によりリンを効率的に吸着する。またリンの脱離、吸着剤の再利用ができる。リンはリン酸ナトリウムとして再資源化する。

(2) 磁気分離によりリンの高速大量処理を省スペース、省エネルギーで行う。

### 3. 研究の方法

(1) ジルコニウムフェライトを使ったリン酸の吸着・脱離特性の評価

(2) 活性化処理による再吸着性能評価

#### ① リン吸着実験

ジルコニウムフェライト粉末吸着剤を用いた、リン吸着実験を行った。ZrFe をリン含有水 100mL に添加しリンを攪拌吸着した。試料には、リン濃度 0.92mg/L の中和したリン酸カリウム溶液とリン濃度 1.12mg/L の塩素処理前の実際の下水処理水を用いた。吸着剤投入量と吸着時間を変化させ、実用化に向けてリン除去率の最適化を行った。pH 調整溶液には、1M 水酸化ナトリウム(以下 NaOH) 溶液を用いた。また、磁気分離前及び後の溶液のリン濃度はモリブデンブルー法を用い、分光光度計にて測定した。

#### ② 磁気分離速度実験

磁気分離速度実験は、占有率 12.3%、100  $\mu$ m 磁性細線フィルタを詰めた全長 600mm 直径 7mm のキャニスタを用いた。ZrFe100mg/L を蒸留水 1L に添加・攪拌し、高勾配磁気分離を行った。磁場と流速を変化させ、各磁場及び流速での吸着剤の漏洩を分光光度計により吸光度で評価した。

#### ③ リン脱離実験

リンを吸着した ZrFe からリンを脱離し再生させるためリン脱離実験を行った。ZrFe100mg/L をリン濃度 1mg/L のリン酸カリウム溶液に添加し、リンを吸着させるために 60 分攪拌した。保留粒子径 3  $\mu$ m のろ紙で分離した吸着剤は、リンを脱離するために 60 分 NaOH 溶液に浸し攪拌した。水

酸化ナトリウム溶液の濃度を変化させ、脱離効率の良い最適なアルカリ剤濃度を調べた。

また脱離の攪拌時間依存性についても調べた。質量濃度 1% の NaOH 溶液 100mL 試料を 6 つ用意し、各々に ZrFe100mg を添加する。攪拌時間は 1,3,5,10,15,60 分とした。攪拌後、溶液中のリン濃度を測定した。脱離させた溶液のリン濃度は実験 2.1 と同様、分光光度計にて測定した。

#### ④ 吸着剤活性化実験

リン脱離後の吸着剤の吸着能を再生させるために、吸着剤を硫酸に添加し活性化させた。硫酸の濃度を変化させたときの吸着能を測定した。使用した硫酸の濃度は 0.1, 0.5, 1.0% で、ZrFe1mg/mL の投入比で活性化を行った。攪拌時間は 15 分とした。活性化後、各硫酸濃度で活性化した吸着剤を洗浄するのに必要となる水量を調べた。ZrFe50mg に対し水量を 100mL, 500mL, 1000mL とし、洗浄後の水の pH を測定した。

#### ⑤再吸着特性の評価

活性化及び洗浄後の吸着剤の吸着特性を評価した。上記 2.1 と同様に吸着剤投入量と吸着時間を変化させたときのリン除去率を測定した。使用したリン含有水の濃度は 1.00mg/L である。

### 2.6 吸着剤の再使用

ZrFe のリン吸着条件として、リン含有水に対し吸着剤投入量を 100mg/L、攪拌吸着時間を 60 分で固定した。脱離条件は質量濃度 1%NaOH 溶液で 15 分攪拌し、これを 2 度行うことで吸着剤からリンを完全に脱離させた。また活性化条件は質量濃度 1%硫酸を、吸着剤総量によらず一律 100mL とし、活性化時間を 15 分。洗浄条件についても吸着剤総量によらず一律蒸留水 100mL、洗浄時間 5 分を 2 回行うものとした。この条件の下に、吸着、脱着、活性化を繰返し行い吸着剤の除去率を測定した。

(3) 磁性フィルターを装着した超伝導磁石による磁気分離性能評価

①超伝導マグネットに磁性細線フィルターを装着し、ポンプにより流速を変化させフィルターに捕獲する磁性吸着剤の量を調査した。

### 4. 研究成果

本研究では、その有望な技術候補である下水

からのリン回収のための磁気分離システムを具体化するに当たり、吸着剤であるジルコニウムフェライト(以下ZrFeと表記)のリン吸脱着特性、及び磁気分離速度依存性を評価した。図1にシステムフロー図を示す。

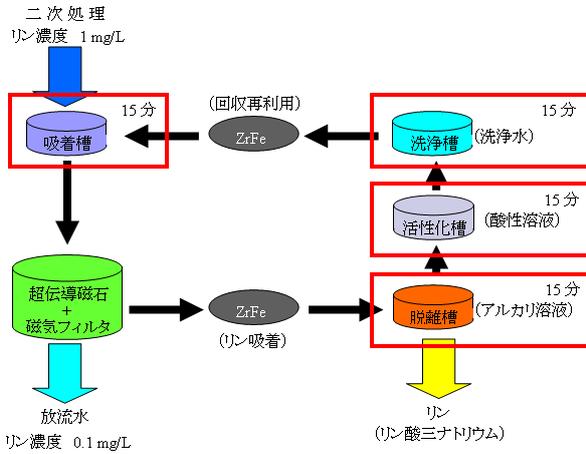


図1 HGMS System of removal and recycling of Phosphorus

図2にリン除去率の吸着時間依存性を示す。すべての検体において、吸着時間が長くなるにつれて除去率は単調増加した。吸着剤500mg/L、吸着時間15分で最大の除去率99.1%を達成した。リン濃度で1.12mg/Lから0.01mg/Lへ除去できた。リン吸着量は5分程度で飽和傾向を示し、吸着剤500mg/L、吸着時間1分でも除去率78.6%に達した。下水処理場に適応する際は敷地面積を抑えるための短い吸着時間が適するので、この条件が最適であると思われる。

図3に吸着剤漏洩量の磁場依存性を示す。磁気フィルタからの吸着剤の漏洩は、測定誤差を考慮すると分光光度計では1Tまで検出されなかった。この結果はZrFeを用いた磁気分離が実用化に必要な流速1m/sec、磁場1Tで利用できることを示した。

図4にリン回収率のアルカリ剤濃度依存性を示す。アルカリ剤濃度を濃くすると回収率が単調増加した。アルカリ剤濃度7%で、最大の回収率76.1%を達成した。回収率は、3%NaOH溶液から飽和傾向を示した。

図5にリン回収率の脱離時間依存性を示す。脱離時間の経過につれ回収率が単調増加した。また回収率は15分以降飽和傾向を示した。

表1に各硫酸質量濃度及び洗浄水量における洗浄後の水のpH値を示す。放流基準となっているpH5.8からpH8.6を満たすものは、水1000mLで洗浄したものであった。

図6に硫酸各質量濃度及び各吸着時間でのリン除去率を示す。活性化に用いる硫酸質量濃度

が大きいほど除去率が大きくなる傾向を示した。

図7に活性化後のリン除去率吸着時間依存性を示す。図2.1の吸着剤投入量100mg/L比較すると、除去率が向上していることがわかる。また300mg/Lについても同様のことが言える。

図8に吸着剤の繰返し使用時の除去率を示す。除去率は一定かつ高い値で推移している。

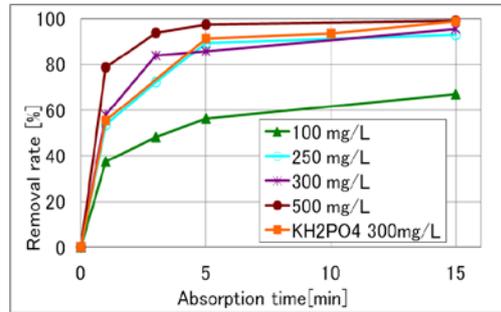


図2 Adsorption time dependence of phosphorus removal rate.

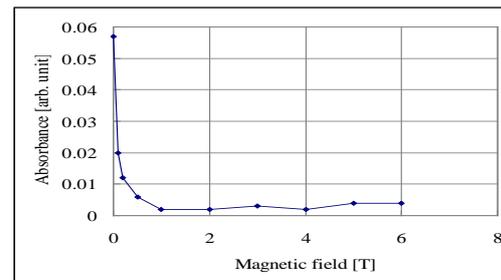


図3 Magnetic field dependence of adsorbent leakage quantity.

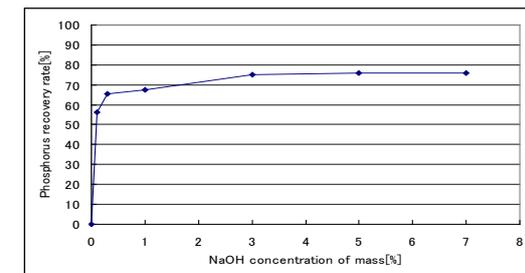


図4 Alkali concentration dependence of phosphorus recovery rate.

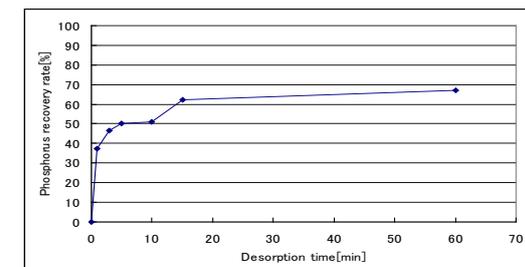


図5 Alkali time dependence of phosphorus recovery rate.

表1

pH		Quantity of water for washing		
		100mL	500mL	1000mL
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1%	4.10	5.09	5.63
	0.5%	3.82	4.63	5.66
	1.0%	3.79	4.49	5.21

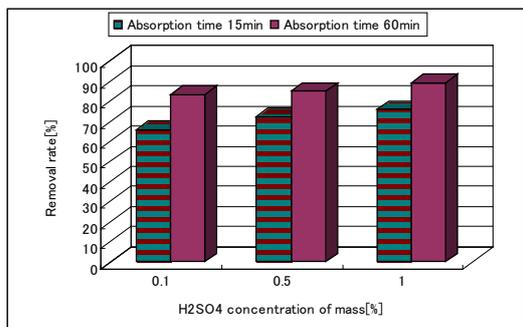


図6

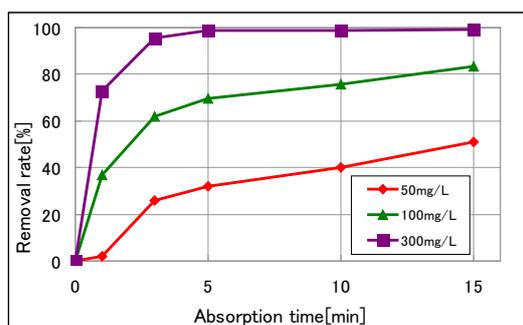


図7 Adsorption time dependence of phosphorus removal rate after the revitalizing.

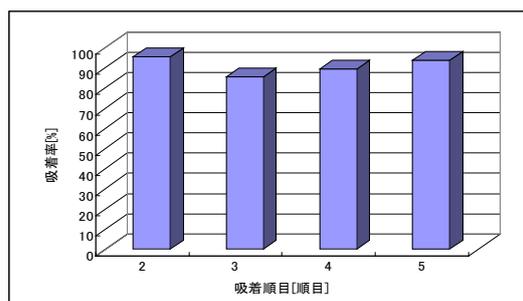


図8 再利用実験

## 結論

ZrFe 吸着剤が再生利用可能なことを実験的に示した。したがって 二次廃棄物なしに下水処理水からリンの再生が可能ながわかった。以上の研究結果を基に、下水処理場への高勾配磁気分離システムの導入を検討した結果、本システムの導入可能性が示された。

## 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 3 件)

① T. Ishiwata, O. Miura, K. Hosomi, K. Shimizu, D. Ito, Y. Yoda “Removal and recovery of phosphorus in wastewater by superconducting high gradient magnetic separation with ferromagnetic adsorbent” *Physica C: Superconductivity Volume 470, Issue 20 2010 pp.1818-1821*

② Dsuke Ito, Kenji Nishimura, Osuke Miura “Phosphate removal and recycle by magnetic separation with zirconium ferrite adsorbent” *Environmental Science and Technology 2008(1) 2008 PP.97-101*

[学会発表] (計 6 件)

① 三浦、細見、清水、斎藤「ジルコニウム・フェライト吸着剤と磁気分離による排水中のリンの浄化回収と再資源化」磁気制御・磁場応用・夏の学校 2010年9月 東京

② 三浦、細見、清水、斎藤「ジルコニウム・フェライト吸着剤と磁気分離による排水中のリンの浄化回収と再資源化Ⅲ」低温工学超伝導学会春季 2010年4月 川崎

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

三浦 大介 (MIURA OSUKE)

首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号：50281241