

## 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25年 5月30日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560747

研究課題名（和文） 超高度処理に向けたハイドロタルサイトの貫流容量の向上に関する研究

研究課題名（英文） Study on improvement of the flowing through capacity of hydrotalcite for the super advanced wastewater treatment

研究代表者

佐藤 利夫（SATO TOSHIO）

島根大学・生物資源科学部・教授

研究者番号：40170766

研究成果の概要（和文）：ハイドロタルサイト化合物（HT）を大量に担持し、かつ効率的に再生とリン回収が可能な樹脂成形体の開発を行った結果、安価なエチルセルロースを担持体としたHT成形体は、HTを重量比で90%以上担持できた。最大リン吸着量は $52.16 \text{ mg P}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、脱離したリンはHAPとして95%以上回収できた。小粒子径のHT成形体の貫流容量は $19.63 \text{ mg P}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。通水原水のpH処理を抑えるシステム設計と合わせて、既存の実規模装置を利用した超高度リン除去・回収・再資源化システムを確立できると結論づける。

研究成果の概要（英文）：A resin molding body carried with a hydrotalcite compound (HT) in large quantities was developed. Abilities of the HT molding body for adsorption, regeneration and phosphorus recovery were evaluated. As a result, the HT molding body made with cheap ethyl cellulose was able to carry for more than 90 % of HT by the weight ratio. The quantity of maximum phosphorus adsorption was  $52.16 \text{ mg P}\cdot\text{g}^{-1}$ , and desorbed phosphorus was able to recovery as hydroxyapatite (HAP) more than 95 %. The flowing through capacity of the HT molding body of the small particle diameter was  $19.63 \text{ mg of P}\cdot\text{g}^{-1}$ . It was thought that systems architecture to hold pH handling of raw water in check was necessary. The findings enable the establishment of the super advance phosphorus removal, recovery, the recycling system using a device of the existing practical scale.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：イオン交換、富栄養化、水質汚濁防止、環境材料、リン、高度処理

## 1. 研究開始当初の背景

- (1) 閉鎖性水域の富栄養化と現在の高度処理技術の問題点および普及率

近年、我が国の湖沼や内湾等の閉鎖性水域では富栄養化が著しく進行している。富栄養

化の原因物質は栄養塩であり、中でも特にリンは藻類増殖の制限因子とされている。また、リンの発生源の約60～70%が生活排水に由来することから、富栄養化の進行防止には生活排水からの効果的なリンの除去対策

を講じる必要がある。

しかし、リンを除去する高度処理技術は流域下水道等の大規模排水処理施設に導入されつつあるが、中・小規模排水処理施設への導入は遅れており、普及率は極めて低い（平成19年度末高度処理人口普及率：19%）。その理由は、①農業集落排水等の中・小規模排水処理施設は施設面積が狭く、大規模排水処理施設に導入されている既存の導入が難しいこと、②既存技術で必要な定期的な汚泥引き抜き等の綿密な維持管理ができないことが挙げられる。さらに、技術的に既存技術では富栄養化を防止できるほど低濃度までリンを安定的に除去することが難しい。すなわち、富栄養化の進行防止には、特に中・小規模排水処理施設に導入可能な高性能でコンパクトなリン除去技術を確立する必要がある。

## (2) リン資源の現状と将来的な確保の重要性

一方、リンは今世紀中にも枯渇が危惧される資源である。世界のリン資源の可採量は180億t、年間採掘量は1億3000～5000万tであり、今後の需要増加から試算すると約60～100年で枯渇すると予測されている。実際に主要な輸出国であった米国では1996年から戦略物質として輸出を止めており、また中国も内部需要の拡大に伴い2007年度から輸出制限をしており、この1年間で我が国のリン価格も5倍以上に上昇している。我が国にはリン資源は皆無であり100%輸入に頼っている現状から鑑みると、我が国が農業を続け持続的に食料生産を行うためには、リン資源の確保が将来的に必須となる。この資源的観点から見ると、生活排水はリンのストックヤードと見なすことができ、生活排水から高度にリン除去・回収・再資源化できるシステムを確立できれば、閉鎖性水域の富栄養化の進行防止と、将来におけるリン資源確保の問題を同時に解決することができる。

## (3) ハイドロタルサイトをを用いたリン除去に関する研究の現状

申請者らは組成変換技術によりリン酸イオンに対し高選択性と大交換容量（60 mg P・g<sup>-1</sup>）を有する無機層状イオン交換体 Mg-Al-Cl 型ハイドロタルサイト（以下、HT）の開発に成功し、大量合成法も確立している。HTは層間の交換性陰イオン（Cl<sup>-</sup>）がリン酸イオンと交換することによりリンを吸着除去するため、汚泥やスラッジの発生がなく、pHや温度調整も不要であり、また容易に再生・リン回収が可能な機能性無機材料であり、高性能・コンパクト・維持管理も容易なリン除去装置の開発が可能である。しかし、HTは平均粒径 22 μm の粉体であるため実用化が難

しかったが、さらに申請者らはナノテク技術を利用し、耐候性の高いアラミド樹脂中にマクロポイド構造を形成させ、HTを重量比で80%担持させた繊維状樹脂成形体 HTCF（HT-Carrying Fiber）を開発した。その後、経済産業省の地域新生コンソーシアム研究開発事業（平成18～19年度）により、繊維状樹脂成形体 HTCF を使用した実機レベルの吸着装置、再生装置を開発し、リン除去・回収・再資源化システムの確立を試行した結果、以下の成果と問題点が抽出された。

### (成果)

1. 処理水リン濃度 0.1 mg P・L<sup>-1</sup> 以下を達成した。
2. HTCF は pH5～9 の中性域で安定した高い吸着能力を発揮した。

### (問題点)

1. 繊維状樹脂成形体 HTCF は高価なアラミド樹脂を用いて製造するため、本システム全体の処理コストが高くなり、実用化して広く普及させることが難しい。
2. 樹脂成形体 HTCF の再生・リン回収において、MgCl<sub>2</sub> を再生液とし NH<sub>4</sub>Cl を添加して MAP としてリン回収を行う方式では、再生回数 10 回まで 80%以上（リン回収率も 80%以上）の再生率を維持できた。しかし、最も簡易な CaCl<sub>2</sub> を再生液とし HAP としてリン回収を行う方式では、再生回数 2 回で再生率が 50%以下まで低下した。

したがって、中・小規模の生活排水処理施設に適用可能なコンパクトで高性能な超高度リン除去・回収・再資源化システムを確立するためには上記問題点を解決する必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、リン酸イオンに対し高選択性と大吸着容量を有するハイドロタルサイト化合物（HT）を大量に担持し、かつ効率的に再生とリン回収が可能な樹脂成形体を開発し、中・小規模の生活排水処理施設に適用可能なコンパクトで高性能な超高度リン除去・回収・再資源化システムを確立する。

## 3. 研究の方法

### (1) 検討項目

#### 【2010年度】

担持した HT のリン吸着機能を十分に発揮させ、かつ低コストで製造可能な最適樹脂成形体の試作とその評価・検討。

#### 【2011年度】

処理速度・貫流容量を飛躍的に向上させるための形状・粒径を有する樹脂成形体の試作とその評価・検討。

#### 【2012年度】

排水に対する脱炭酸処理が HT の構造とリン吸着能力に及ぼす影響の評価・検討。

## (2) 方法

### 【2010 年度】最適樹脂成形体の試作

安価な種々の樹脂（スチレン-アクリル酸共重合樹脂、アクリル酸エステル共重合樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリルアミド等）を用いて樹脂成形体を試作した。耐破碎強度や膨潤率などが実用に供せる値を示した試作成形体を対象にリン吸着能力の評価（3、200、800 mg P・L<sup>-1</sup> リン酸水溶液を対象）及び吸着リンの脱離・回収、吸着能力の再生試験をバッチ法で評価した。その後、連続通水による固定層吸着試験（原水濃度 3 mg P・L<sup>-1</sup>、SV=6・h<sup>-1</sup>）を行い、貫流容量を算出した（図 3）。このとき、破過濃度は 0.5 mg P・L<sup>-1</sup> とした。

なお、リン酸イオン濃度はモリブデン青吸光光度法により測定し、バッチ法では初期濃度との差から吸着量を算出、連続通水では流入水濃度と処理水濃度及び通水量から貫流容量を算出した。

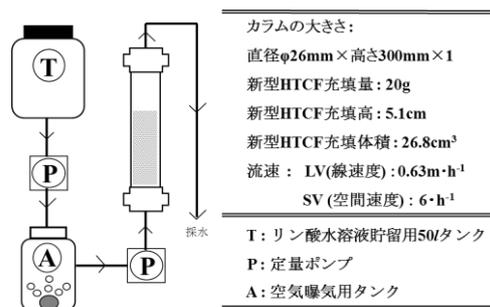


図 3 連続通水装置の全体図および実験条件

### 【2011 年度】最適樹脂成形体の選定

試作した樹脂成形体のアスペクト比を調整して形状を近似球状化し、粒径を小さくして比表面積を拡大し粒内拡散速度を増加させた樹脂成形体を試作した。形状と粒径を変えて試作した HT 成形体は、①円盤状（A: H 1 mm×φ 1~2 mm、B: φ 3~5 mm）、②球状（A: φ 1~2 mm、B: φ 3~5 mm）、③円柱状（既存 H 2 mm×φ 0.5 mm）である（図 4）。これらの試作成形体のリン吸着速度はリン酸二水素ナトリウムを用いて約 3.5 mg P・L<sup>-1</sup> に調整したリン酸水溶液（生活排水二次処理水のリン濃度に相当）に各 HT 成形体を 0.34 w・v<sup>-1</sup>% の割合で添加し、バッチ法により評価した。さらに、連続通水による固定層吸着試験を行い、貫流容量を算出した。通水試験の実験条件は、φ 30 mm×H 200 mm のカラム 1 段に対して球状 HT2 種と円柱状 HT をそれぞれ 20 g ずつ充填（充填容積 50 cm<sup>3</sup>）し、SV=5・h<sup>-1</sup>（通水速度 4.5 mL・min<sup>-1</sup>）にて 3.4~3.7 mg P・L<sup>-1</sup> のリン酸水溶液を通水した。



図 4 形状・粒径が異なる HT 成形体

### 【2012 年度】脱炭酸処理の影響評価

農業集落排水処理施設二次処理水（以下、二次処理水）を用いて HT のリン吸着能力を評価した。HT を実排水で処理する際、共存イオンの中でもリン吸着能力の低下をもたらす炭酸イオンを除去する、いわゆる脱炭酸処理を行う。この処理は、排水の pH を約 5 に調整した後にエアレーションを実施するものである。実際にリン除去装置に脱炭酸後の二次処理水を通水した場合、pH は通水前の約 5 から通水後には中性付近まで上昇する。したがって、HT による pH の緩衝作用が生じていることは間違いがなく、HT の溶解が生じている可能性がある。そこで、脱炭酸の有無による HT 粉体の吸着能力と構造の変化について、吸着・脱離・再生後の粉末 X 線回折 (XRD) の回折強度とパターンを比較・解析した。

リン吸着 HT（以下、P-HT）は以下の様に作成した。すなわち、HT 粉体 20 g を入れた 20 L 容器に二次処理水を約 17 L 入れ、12 時間後に上澄みを取り除き、再度二次処理水を入れるバッチ方式により合計 100 L の二次処理水を 6 回に分けて投入し、定速攪拌しつつリンを吸着させた。このとき二次処理水をそのまま使用する系と、二次処理水を塩酸と水酸化ナトリウム水溶液で pH 5.0 に調製した後にエアレーションして脱炭酸処理した系を設けた。攪拌後、定量濾紙を用いて HT を全て回収した。これを 105 °C で 24 時間乾燥させて P-HT とした。

P-HT からのリンの脱離は、脱離液 (0.25 mol・kg<sup>-1</sup> : 6.00 mol・kg<sup>-1</sup> = NaOH : NaCl 混合水溶液) 400 mL に P-HT 10 g 添加し、14 時間定速攪拌して脱離液中にリン酸イオンを遊離させた。リン酸イオン脱離後の HT はろ集・洗浄した後、105 °C で 5 時間乾燥させて回収し、これを脱離 HT とした。

HT の再生は、脱離 HT 10 g を再生液 (3.68 mol・kg<sup>-1</sup> MgCl<sub>2</sub> 水溶液) 400 mL に浸漬し、HT の層間に交換性陰イオンである Cl<sup>-</sup> を再挿入し吸着能力を再生させた。この HT はろ集・洗浄し 105 °C で 5 時間乾燥させて再生 HT とした。

再吸着試験は、再生 HT 0.2 g の入った 300 mL 容器に二次処理水 1 L を 7 回に分けて投入し、定速攪拌し行った。使用した排水は、原水の水質を統一するため、いずれも pH 5.0 に調製した後、エアレーションにより脱炭酸処理を行った二次処理水を用いた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 2010 年度

エチルセルロースを担持体に用いた HT 成形体は、HT を重量比 92% 担持し、かつ過去に使用したアミド樹脂成形体の 1/2~1/3 程度の製造コストで安定的に製造できることが分かった。この HT 成形体のリン吸着・再生・回収能力を基礎的に検討した結果、最大リン吸着量は  $52.16 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$  であり (図 5)、吸着したリンの脱離及び再生も従来法で実現できた。さらに脱離したリンは 95% 以上の回収率でヒドロキシアパタイト (HAP) として回収できた (図 6)。

連続通水試験の結果から算出された貫流容量は  $11.72 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$  であり、アミド樹脂成形体に比べて約 1/2 まで低下した (図 7)。これは HT 成形体のリン吸着速度がアミド樹脂成形体に比べて遅いことが原因であり、HT 成形体への浸透拡散性の向上を図り、新型 HTCF の貫流容量の向上を目指す必要がある。

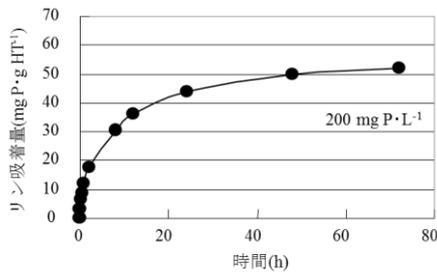


図 5 初期濃度  $200 \text{ mg P} \cdot \text{L}^{-1}$  における HT 成形体のリン酸イオン吸着量の経時変化

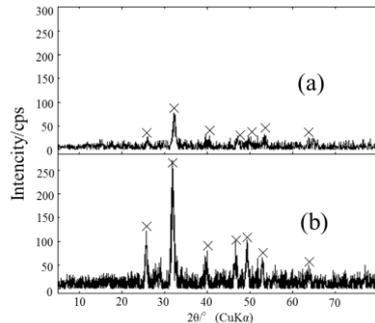


図 6 脱離液から回収したリン化合物 (a) 及び対照用合成 HAP (b) の XRD パターン

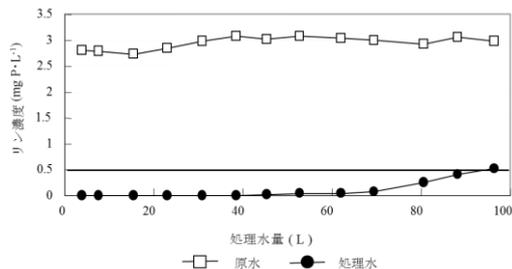


図 7 HT 成形体のリン吸着破過曲線

##### (2) 2011 年度

HT 粉体のリン吸着速度を基準に各 HT 成形体の吸着速度を比較した。吸着速度は成形体形状には大きく依存せず、粒径の小さな HT 成形体ほど吸着速度が速くなることが明らかになった (図 8)。この結果は、HT 成形体の吸着速度が材内部への浸透拡散に制限されることを示しており、HT 成形体の粒径を小さくすることによって貫流容量の向上が期待できることが示された。

連続通水試験の結果 (図 9)、円柱状 HT は  $82.24 \text{ L}$ 、円盤状-A は  $110.16 \text{ L}$ 、円盤状-B は  $90.72 \text{ L}$  で破過し、貫流容量はそれぞれ  $15.31$ 、 $19.63$ 、 $15.59 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$  であった。したがって、貫流容量は過去の研究で使用した円柱状 HT に比べ円盤状-A では 20% 向上しており、粒子径が貫流容量に及ぼす影響が大きいこと改めて示された。成形体の浸透拡散を真に向上させるためには改めて担持体を検討する必要が生じるため、本研究では成形体の粒子径を小さくし、比表面積を増加させることで貫流容量を向上できるという結論を得た。

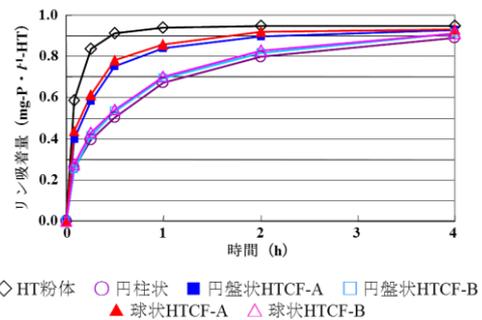


図 8 各 HTCF のリン吸着量の経時変化

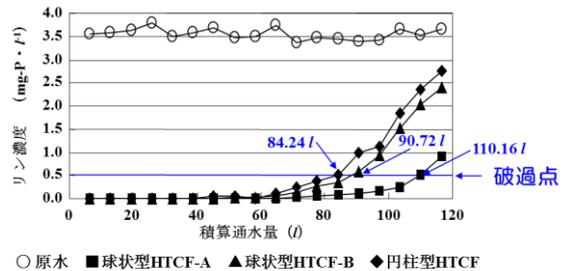


図 9 各 HT 成形体のリン吸着破過曲線

##### (3) 2012 年度

初期吸着では、脱炭酸無系の吸着量は  $6.00 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$  であり (図 10)、脱炭酸有系の吸着量は  $8.08 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$  であった (図 11)。バッチ方式のリン吸着においては二次処理水中の炭酸イオンの影響が大きく、脱炭酸処理を行わなければ吸着量が約 25% 低下するが、実際の固定層吸着装置ではリン酸イオンが破過する前に炭酸イオンが破過することが確認されているため、炭酸イオンの影響は少ない

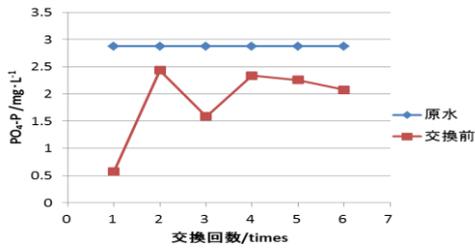


図 10 脱炭酸無し系における初期吸着操作のリン濃度の変化

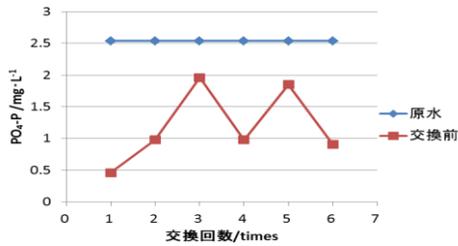


図 11 脱炭酸系における初期吸着操作のリン濃度の変化

ことが予想される。次いで、それぞれの処理系から回収した P-HT のリン酸イオン脱離率を検討した結果、脱炭酸無し系では 75.6%、脱炭酸系では 93.2%であった。したがって、脱炭酸処理を行う事により高い脱離率が得られることが明らかになった。これは、脱炭酸をしなければ HT 層間へ炭酸イオンが吸着され、リン酸イオンの脱離を阻害することが原因と考えられた。

リン酸イオンを脱離した後、再生処理を行った HT の再吸着量を検討した結果、脱炭酸無し系では  $11.20 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$  であり (図 12)、脱炭酸有系の吸着量は  $9.25 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$  であった (図 13)。再吸着量は初期吸着量とは逆に、脱炭酸系で吸着量が低下した。ここで初期状態、初期吸着、脱離、再生の各操作後における XRD 回折ピーク強度を比較した。回折強度は、脱炭酸の有無に関わらず初期吸着後に低下したが、脱炭酸系の HT では低角度 (003) の回折強度の低下が大きかった (図 15)。脱離・再生操作を行った結果、脱炭酸無し系の HT では XRD の回折強度は元に戻る傾向を示した (図 14) が、脱炭酸系の HT では回折強度は低いまま (図 15) であった。したがって、脱炭酸系において再吸着量が低下した理由は、二次処理水の pH を下げたことにより、HT の結晶性が低下したことが原因と推察された。HT の再生率が低下する一つのメカニズムとして、脱炭酸処理に伴う排水 pH の降下が HT の水酸化物イオンの溶出を促しており、HT が溶解することにより結晶性が低下する。これによって、HT の再吸着量の低下が起きている可能性がある。したがって、吸着プロセスにおける脱炭酸処理では pH の低下を極力控えることが重要といえる。

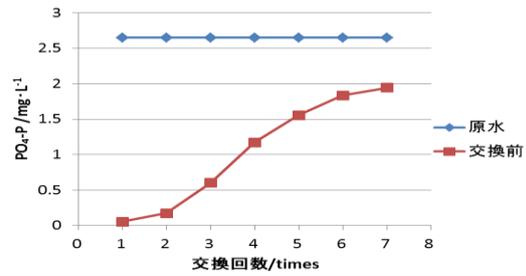


図 12 脱炭酸無し系における再吸着操作のリン濃度の変化

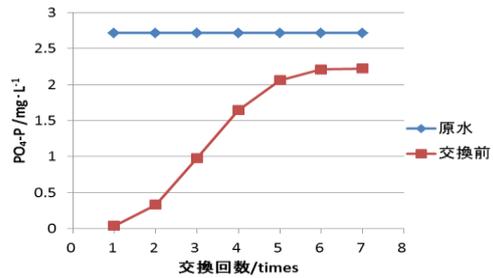


図 13 脱炭酸系における再吸着操作のリン濃度の変化

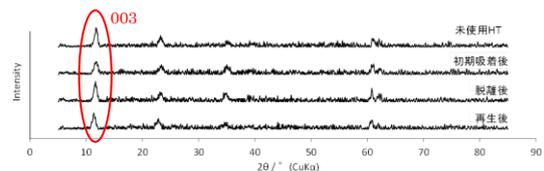


図 14 脱炭酸無し系における各操作後の HT の XRD パターン

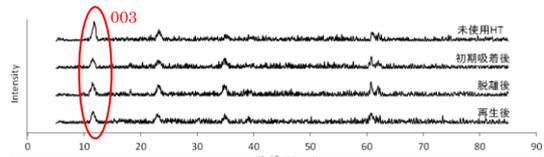


図 15 脱炭酸系における各操作後の HT の XRD パターン

#### (4) 結論 (研究成果)

1. エチルセルロースを担持体として使用することにより、HT を重量比で 92% 担持でき、アラミド樹脂成形体の 1/2~1/3 の製造コストで安定的に HT 成形体を作成することができた。
2. エチルセルロースによる成形体の最大リン吸着量は  $52.16 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$  であった。
3. エチルセルロースによる成形体から脱離したリンの 95% 以上を HAP として回収できた。
4. エチルセルロースによる成形体の貫流容量はアラミド樹脂成形体に比べて約 1/2 まで低下した。
5. 成形体の吸着量及び貫流容量は形状には

依存せず、粒子径を小さくすることにより向上し、貫流量は最大 19.63 mg P・g<sup>-1</sup>であった。

6. HT 粉体は脱炭酸処理により初期吸着量は向上するが、再吸着量は低下した。

以上の結果より、エチルセルロース担持体により小粒子径の HT 成形体を作成し、通水原水である二次処理水の pH 処理を控えることによって、既存の実規模装置を利用して超高度リン除去・回収・再資源化システムを確立できると結論づける。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① 桑原智之、柳井健作、大島久満、佐藤利夫、小野寺嘉郎、金属元素種の異なる三元素系複合含水酸化物を用いた水溶液からのフッ化物イオンの吸着、Journal of The Society of Inorganic Materials, Japan、査読有、Vol. 20、2013、PP. 141-147.
- ② 野中資博、兵頭正浩、桑原智之、佐藤周之、機能性覆砂材のリン除去性能向上に関する基礎的研究、農業農村工学会論文集、査読有、No. 276、2011、PP. 91-92
- ③ 佐藤利夫、地方大学における産学連携の展開と課題「機能性無機材料によるリン除去・再資源化技術の開発」を事例として、水環境学会誌、査読無、Vol. 34、2011、PP. 72-77
- ④ 柳井健作、桑原智之、大島久満、佐藤利夫、Si-Al-Mg 系複合含水酸化物を用いた温泉排水からのフッ素除去に関する研究、粘土科学、査読有、Vol. 49、No. 3、2011、PP. 128-134.

[学会発表] (計 9 件)

- ① 福井惇、桑原智之、柳井健作、池田諒平、佐藤利夫、Si-Al-Mg 系複合含水酸化物のフッ素吸着能力再生条件の検討、無機マテリアル学会 第 125 回学術講演会、2012 年 11 月 1-2 日、名古屋大学 (名古屋市).
- ② 桑原智之、柳井健作、城市侑、大島久満、佐藤利夫、構成元素の異なる 3 元素系複合含水酸化物によるフッ化物イオン除去特性の評価、無機マテリアル学会 第 123 回学術講演会、アバンセホール (佐賀市)、2011 年 11 月 16~18 日.
- ③ 村上友章、桑原智之、佐藤利夫、小島正至、異なる pH 条件における石炭灰造粒物のリン除去、無機マテリアル学会 第 123 回学術講演会、2011 年 11 月 16~18 日、アバンセホール (佐賀市).
- ④ 城市侑、桑原智之、佐藤利夫、Ti 導入型ハイドロタルサイト様化合物のフッ素吸着能力の評価、無機マテリアル学会 第 123 回学術講演会、2011 年 11 月 16~18 日、

アバンセホール (佐賀市).

- ⑤ 桑原智之、柳井健作、城市侑、佐藤利夫、構成元素の異なる 3 元素系複合含水酸化物のフッ素除去性能の比較 (ポスター)、第 55 回粘土科学討論会、鹿児島大学郡元キャンパス、2011 年 9 月 14~16 日 (鹿児島市).
- ⑥ 城市侑、桑原智之、佐藤利夫、Ti 導入型ハイドロタルサイト様化合物の焼成と光触媒性能の評価 (ポスター)、第 55 回粘土科学討論会、鹿児島大学郡元キャンパス、2011 年 9 月 14~16 日 (鹿児島市).
- ⑦ 村上友章、桑原智之、佐藤利夫、小島正至、石炭灰造粒物のリン除去と pH の関係 (ポスター)、第 55 回粘土科学討論会、鹿児島大学郡元キャンパス、2011 年 9 月 14~16 日 (鹿児島市).
- ⑧ 柳井健作、桑原智之、大島久満、佐藤利夫、Si-Al-Mg 系複合含水酸化物を用いたフッ素吸着剤の開発、第 45 回日本水環境学会年会、2011 年 3 月 18~20 日、北海道大学札幌キャンパス (札幌市).
- ⑨ 佐藤利夫、ハイドロタルサイト化合物によるリン回収、第 3 回リン資源リサイクルシンポジウム、2010 年 7 月 29 日、ポートメッセなごや (名古屋市).

[図書] (計 1 件)

- ① 佐藤利夫 (分担、伊藤秀章 監修)、シーエムシー出版、工業排水・廃材からの資源回収技術、258、2010

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

佐藤 利夫 (SATO TOSHIO)  
島根大学・生物資源科学部・教授  
研究者番号：40170766

##### (2) 研究分担者

桑原 智之 (KUWABARA TOMOYUKI)  
島根大学・生物資源科学部・准教授  
研究者番号：10397854

##### (3) 連携研究者

野中 資博 (NONAKA TSUGUHIRO)  
島根大学・生物資源科学部・教授  
研究者番号：60093655