

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560646

研究課題名(和文)ゼオライトとハイドロタルサイトをを用いたリン回収技術と吸着材の共役的再生技術の開発

研究課題名(英文)Development of phosphorus recovery system by using zeolite and hydrotalcite are used and conjugative regeneration of adsorbents

研究代表者

荒木 宏之 (ARAKI, Hiroyuki)

佐賀大学・低平地沿岸海域研究センター・教授

研究者番号：70117315

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：ハイドロタルサイト(HT)とゼオライトを併用したHT/Zeリン回収法の開発を目的として吸着材の吸着特性、2つの吸着材の共役的脱着試験、脱着液からのリン回収試験、下水を用いた実証的な試験を行った。

HTの一種であるナノサイズ層状複水酸化物(NLDH)とガラス粉末ゼオライト(GZe)のリン及びアンモニアの吸着特性を明らかにした。脱着試験からNLDHとGZeの1つの脱着液で共役的な脱着再生が可能であることを明らかにし、約9割のリンを脱着液中へ回収可能なことを示した。リン回収試験結果と併せて考慮すると、吸着したリンの81%を回収できることが分かった。実証試験では実廃水でもリン回収可能なことを示した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to develop HT/Ze phosphorus recovery system, which uses hydrotalcite and zeolite. Experimental examination of the system was conducted through adsorption test, desorption test of HT and Ze by single desorbing solution, phosphorus recovery test from desorbing solution and practical application to wastewater treatment plants.

Characteristics of phosphate and ammonium adsorption by Nano-size Layered Double Hydroxide (NLDH) and Glass powder Zeolite (GZe) were revealed by adsorption test. It was also found that NLDH and GZe are desorbed at the same time by single desorbing solution. Moreover, 90% of adsorbed phosphorus by NLDH can be desorbed into desorbing solution, and totally 81% of phosphorus can be recovered as the crystallized phosphorus. From practical application test, HT/Ze is proved to recover phosphorus from actual wastewater.

研究分野：土木工学

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 ナノサイズ無機層状複水酸化物 ゼオライト 吸着 脱着

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 栄養塩の除去という観点からは、富栄養化防止を目的として、窒素、リンの生物学的除去に関する研究が行われ、実用化に至っている。また、物理化学的なリン除去技術としては、HAP や MAP 法の研究が行われ、実用化の段階に達している。現在では、単なる下水中からの栄養塩除去という目的から、枯渇資源であるリンの回収技術への移行・検討が始められている。

(2) 実用化されたリン回収技術には、MAP 法による脱離液からのリン回収、尿・尿分離型トイレとそこからリン回収などが挙げられる。しかし、これらは溶存態のリンを不溶化させて回収する技術であるためリン濃度が高いほどその不溶化効率が高く、実プラントは下水の汚泥処理系へ適用されていることが多い。

(3) 下水処理水などには数 mg/L 程度でリンが含まれており、これは前述した汚泥処理系よりは低い濃度であるものの、河川水や海水などよりは濃度が高い。この様な低リン濃度の場合には吸着材によるリン回収が適しており、種々のものが開発、研究されている。胃薬にも用いられているハイドロタルサイト (HT) を用いたリン除去・回収の研究も行われており、陰イオンであるリン酸の高い除去能が示されている。ところが、HT はその製造上、粉末体であるため、水処理への応用は造粒化や他の単体への担持などの工夫が必要であること、再生の手間と薬品代がかかること、再生液の余剰イオン廃棄物が出ること、効率的なリン回収方法の開発が必要など、実用化へ向けての諸課題が残されている。

(4) そこで、HT だけではなくゼオライト (Ze) も併用した HT/Ze リン回収法を新たに考案した。これは、吸着処理後の HT の再生において発生する脱着再生液中の余剰イオンを Ze の吸着能再生に使用することで、余剰イオンを有効に利用できる。また、再生処理後の脱着再生液には HT と Ze が吸着しているリン酸とアンモニアが集積されるため、pH 調整をしてマグネシウムを添加すれば、肥料として利用可能なリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) としてリンを回収することが可能となる。

### 2. 研究の目的

本研究では、新たに考案した HT とゼオライト (Ze) を併用した HT/Ze リン回収法を開発ことが目的であり、本法の素過程である粉末態 HT やゼオライトの造粒方法、吸着処理、再生液の余剰イオンを効率的に使うための一液脱着再生液による共役的脱着再生技術、そして脱着再生液からのリン回収操作について実験的な検討を行った。

### 3. 研究の方法

#### (1) 実験に供した吸着材

HT とは、2 価と 3 価の水酸化金属元素の基本層が重なった構造になっており、基本層間に水分子と交換性の陰イオンを保持している。リンの吸着に用いられる HT は、2 価のマグネシウム ( $Mg^{2+}$ )、3 価のアルミニウム ( $Al^{3+}$ )、交換性イオンに塩素イオン ( $Cl^{-}$ ) を持つ Mg-Al-Cl 型の HT である。本研究では、Mg-Al-Cl 型の一般的な HT の一種で、結晶子がナノサイズであるナノサイズ層状複水酸化物 (NLDH) を用いた。HT は自己造粒性が無いため、バインダーとともに造粒を行う必要があった。一方で、NLDH は HT ではあるものの自己造粒性があり、粒径の調整も容易という利点がある。しかし、NLDH によるリン吸着および脱着に関する知見は得られていないので、詳細な試験が必要である。本研究では、1.2~3.0mm に造粒した NLDH を用いた。

実験に供した Ze は、廃ガラス基材としてアルミン酸ソーダとともに合成した A 型ゼオライトの粉末態ガラスゼオライト (GZe) である。粉末態の GZe には自己造粒性がないので、普通ポルトランドセメントを重量比の 20% で混合し、1.0~3.0mm に造粒したものをを用いた。

#### (2) 吸着性能の評価

NLDH のリンの飽和吸着量を吸着等温線から求めた。pH=6.9 に調整した 0.5L の 800mg/L のリン酸水溶液に 0.5~10g の各条件で NLDH を浸し、NLDH にリンを吸着させた。吸着が平衡に達した後に平衡濃度  $C_e$  (mmol/L) を測定し、初期濃度  $C_0$  (mmol/L) との差から平衡吸着量  $q_e$  (mmol/g) を求めて等温吸着線を作成して飽和吸着量の理論値を求めた。

GZe のアンモニア飽和吸着量の測定では、アンモニアを利用するショーレンベルガー法で測定した GZe の陽イオン交換容量 (CEC) をアンモニアの飽和吸着量とした。

#### (3) リンおよびアンモニアの脱着試験

NLDH と GZe にそれぞれ吸着されたリンとアンモニアは、両吸着材をアルカリ NaCl 水溶液の脱着液に浸すことで脱着液中に回収することができる。そこで、NLDH のリン脱着特性を実験的に明らかにするために、NaOH 濃度が 0.75mol/L で、NaCl 濃度が 0.005~5.0mol/L の間で調整した 4 種類の脱着液に NLDH をそれぞれ浸して、吸着されたリンのうち脱着液中へ回収されたリンの比率 (回収率) を求めた。

また、HT/Ze リン回収法の 1 つの脱着液による NLDH と GZe の共役的脱着再生について検討した。

#### (4) 脱着液中からのリン回収試験

NLDH と GZe を脱着処理後には、脱着液中にリンとアンモニアが集積される。本試験はマグネシウムを用いて脱着液中からのリン

回収を試みたものである。マグネシウムと初期 pH を変化させて、リン回収に最適な条件を検討した。

また、前述の脱着試験で明らかにした吸着材からのリン回収率と、本試験で得られる脱着液中からのリン回収率の積から本システムのリン回収率を算出した。

#### (5) 実廃水を用いた吸・脱着試験

吸着法では、カラムに吸着材を充填し、そこへ処理対象水や脱着液を通水させることで吸・脱着処理が行われる。本試験では、NLDH と GZe をそれぞれ充填した 2 つのカラムを準備し、NLDH カラムには下水処理水を、GZe カラムには 1 $\mu$ m のフィルターで浮遊物質を除去した生下水を通水させた。通水条件を表-1 に示す。

表-1 通水条件

		リン吸着試験		アンモニア吸着試験
区分		条件 1	条件 2	条件 3
通水下水		下水処理水		生下水
吸着材充填量(kg)		4	4	2.079
通水速度 (SV=hour <sup>-1</sup> )		1	4	4
流入濃度 (mmol/L)	リン	0.073-0.126		1.021-2.575
	硫酸	0.349-0.630		
	硝酸	0.051-0.156		

通水処理後にはカラムを回収して、脱着液を通水させた。脱着液を貯留タンクで調整し、そこからカラムへ通水させ、別のタンクに処理後の脱着液を貯留した。まずは NLDH 充填カラムへ脱着液を通水させて脱着液を一時的に貯留し、次に NLDH の脱着処理後に一時貯留した脱着液を GZe 充填カラムへ通水させてリンとアンモニアを同一の脱着液中に回収した。

## 4. 研究成果

### (1) NLDH と GZe のリンおよびアンモニアの飽和吸着量

表-2 に等温吸着線から得られた NLDH のリンの飽和吸着量と、CEC 測定から得られた GZe アンモニアの飽和吸着量を示す。

一般的には、粒状化を行うと粒内部の吸着材が液相に曝されづらくなるため、吸着量が低下する。また、バインダーを添加した場合にはバインダーによる被覆や、バインダーの重量分による吸着量低下が起きる。このような現象によって、GZe の造粒化ではアンモニアの飽和吸着量が粉末態の 47%にまで低下した。市販の粒状ゼオライトでも GZe と同程度の吸着量低下が起きているため、本吸着材のアンモニア吸着量は妥当であり、本試験に用いることが可能であると考えられる。

粒状 NLDH の場合でもリンの飽和吸着量の低下が観られたものの、その低下は僅かであり、粉末 NLDH の飽和吸着量と大きな差異が無かった。これはバインダーを用いなかったことや、粒の内部までリンが到達していたためであると考えられる。以上のことから、NLDH はリン吸着に適していることが明らかになった。

表-2 リンおよびアンモニアの飽和吸着量

	リン (mmol/g)	アンモニア (mmol/g)
粉末 NLDH	1.97	-
粒状 NLDH	1.90	-
粉末 GZe	-	2.50
粒状 GZe	-	1.18

### (2) リンおよびアンモニアの脱着試験

図-1 に NaCl 濃度とリン回収率の関係を示す。図から、NaCl 濃度が 0.05mol/L の場合には回収率が低くなったものの、NaCl 濃度が高くなるほどリン回収率も高くなる傾向であり、粒状 NLDH に吸着されたリンのうち、最大で 90%が脱着液中に回収できた。また、NaCl 濃度は 0.5mol/L 以上であれば高い回収率を得られることが分かった。粒状 NLDH の回収率は粉末態とほとんど差異が無いことから、粒状 NLDH は粉末態と同等の性能を示していることが分かった。

NaOH が 0.75mol/L、NaCl 濃度が 5.0mol/L の条件でリンを回収した脱着液へ、アンモニアを吸着した GZe を浸してアンモニアを脱着させた。その結果、吸着されていたアンモニアの 96%が脱着され、リンと同様の高い回収率を同時に得られることが明らかになった。このことから、HT/Ze リン回収法の 1 液による共役的な脱着再生が可能であるといえる。

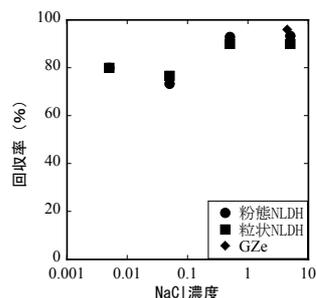


図-1 NaCl 濃度と回収率の関係

### (3) 脱着液中からのリン回収量

図-2 に pH とリン回収率の関係を示す。マグネシウムを添加すると MAP 結晶またはリン酸マグネシウム結晶が生成され、脱着液中のリンは不溶化されて回収される。また、この反応を進行させるためには適切な pH に調整する必要がある。脱着液は pH が 13 以上あり、添加したマグネシウムは上記に示したリンの結晶ではなく、水酸化マグネシウムが生成

されるため、pH を下げる必要がある。

図から、pH が 13 より小さくなるに従いリン回収率が上昇し、pH が 10 の条件で最大となった。その後、pH が 9 になると急激にリン回収率が低下した。よって、リン回収には脱着処理後の脱着液の pH を 10 に低下させる必要があることが分かった。また、脱着液中のリンの 90% を回収することができる。

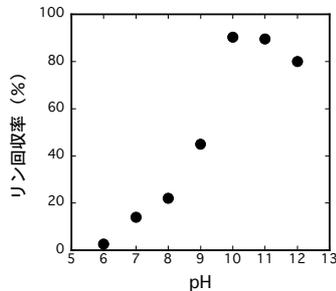


図-2 pH 条件とリン回収率の関係

以上の結果と脱着液へのリン回収率を併せて考慮すると、吸着したリンの約 81% が結晶として回収できることが明らかになった。

#### (4) 実廃水からのリン回収量

図-1 にリン吸着量の経時変化を示す。図から、通水速度によって NLDH のリン吸着量は異なり、通水速度が速い SV=4 の場合には 0.16mmol/g、遅い SV=1 の場合には 0.24mmol/g を示し、通水速度が遅いほど吸着量が多くなるという結果が得られた。しかし、吸着が平衡に達するまでの時間は SV=1 の方が短いため、吸着平衡後に新しい NLDH に交換することで、SV=4 では SV=1 の吸着が平衡に達するまでに吸着したリンよりも多くのリンを吸着することができることが分かった。

SV=4 ならびに SV=1 のリン吸着量は、吸着試験で求めた吸着量の 8.4%、12.3%であった。既往の一般的な HT による実廃水からのリン回収でも、廃水中に存在する炭酸イオンや硫酸イオンによってリンの吸着量が理論値の 10%程度まで低下することが報告されており、NLDH でも同様の現象が確認されたといえる。リンの吸着量を向上させるためには炭酸や硫酸イオンが少ない廃水を適用すればよいものの、そのような廃水はほとんど存在しないため、熱処理や組成の改変など、NLDH 自体のリン吸着能を改善させる必要が明らかになった。

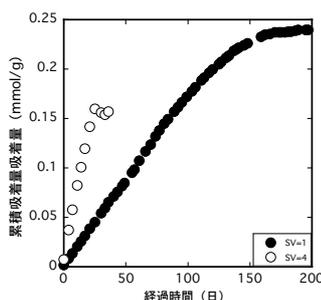


図-3 リン吸着量の経時変化

図-4 は GZe のアンモニア吸着量の経時変化である。図から、アンモニアの吸着は 30 日程度で飽和に達している。吸着量は最大で 1.34mmol/g に達しており、飽和吸着量までアンモニアを吸着できていることが分かった。

30 日経過後には累積吸着量が減少しているが、これは流入水よりも流出水のアンモニア濃度が高くなったことを意味する。そのため、カラム内部に汚泥が蓄積し、生物学的な反応によってアンモニアが放出されたと推察される。

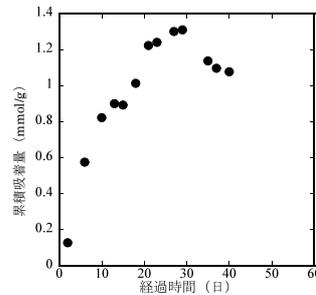


図-4 アンモニア吸着量の経時変化

吸着試験終了後、SV=1 の条件でリンを吸着させた NLDH 充填カラムに NaOH 濃度を 0.75mol/L、NaCl 濃度を 0.5mol/L に調整した脱着液を連続通水させて、脱着液中にリンを回収した。その後、処理後の脱着液の pH を 9 に調整し、GZe 充填カラムへ通水させてアンモニアを回収した。

表-3 にはリンおよびアンモニアの回収率を示す。表から、吸着されたリンはそのほとんどを回収することができた。これは、脱着液を連続通水させたためリンを含まない、常にフレッシュな脱着液を NLDH に接触させることができたため、脱着効率が高くなったと推察される。

一方で、アンモニアの回収率は 41% となった。アルカリ条件下ではアンモニアは大気中へ放散しやすい  $\text{NH}_3$  の形体で存在しているため、アンモニアストリッピングによって液相中から大気中へアンモニアが放散しやすい。そのため、本試験では脱着液の pH を 9 に調整して GZe 充填カラムに通水させたものの、ポンプによる機械的な衝撃によって水溶液が強く攪拌されて、アンモニアが大気中へ放散されたと考えられる。MAP の生成にはアンモニアも必要のため、この現象を考慮して脱着処理に適用する GZe の量を予め多くしておく必要が明らかになった。

表-3 リンとアンモニアの回収率

	リン	アンモニア
回収率	98.9%	41.0%

#### (5) 総括

本研究では、HT/Ze リン回収法の実用化の

ために基礎試験ならびに実廃水を用いた実証的試験を行い、以下の知見を得た。

NLDH は粒状でも粉末態と同等の性能を持っており、実使用において有用な吸着材であることが実験的に示された。

脱着試験では、1つのアルカリ NaCl 水溶液のみで、リンとアンモニアをそれぞれ吸着した NLDH と GZe を共役的に脱着できることを示し、1液中にリンとアンモニアを集積することができた。

脱着液からのリン回収試験では、脱着処理後に脱着液中に回収されたリンの 90% を回収することができた。また、脱着試験の結果と併せて考慮すると、吸着したリンの 81% が回収可能であることを明らかにした。

実証的な試験として行った下水からのリン回収でも、基礎試験と同様の高いリン回収率が得られた。回収効率を向上させるには、下水処理水中に含まれる炭酸や硫酸イオンによる NLDH の吸着妨害を低減するための NLDH の吸着機能改善が必要なことが分かった。しかし、本試験から HT/Ze リン回収法は実廃水からでもリンを回収可能なことを示した。

## 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 3 件)

①三島悠一郎、大野睦浩、栖原秀郎、荒木宏之：ナノサイズ無機層状複水酸化物 (NLDH) によるリン回収に関する研究、土木学会論文集 G (環境)、査読あり、Vol. 69、No. 7、pp. III\_129-III\_135、2013. 11. 19.

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：配管技術、査読無し、Vol. 54、No. 8、pp. 6-10、2012. 7. 1.

③三島悠一郎、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、査読無し、Vol. 21、pp. 37-42、2012. 5.

[学会発表] (計 7 件)

①三島悠一郎、荒木宏之、大野睦浩、栖原秀郎：ナノサイズ層状複水酸化物 (NLDH) のリン酸吸・脱着及び再生特性の検討、第 50 回下水道研究発表会講演集、pp. 271-273、2013. 7. 31.

②井上大喜、荒木宏之、三島悠一郎、松尾保成：ナノサイズハイドロタルサイト (NLDH) を用いた実廃水からのリン回収の検討、平成 24 年度土木学会西部支部研究発表会、pp. 917-918、2013. 3. 9.

③中原健太、荒木宏之、三島悠一郎、栖原秀郎：リン回収における NLDH の繰り返し使用に関する研究、平成 24 年度土木学会西部支部研究発表会、pp. 915-916、2013. 3. 9.

④K. Nakahara, H. Araki, Y. Mishima, Y. Matsuo and T. Turuhashi : Development of Phosphorus Recovery System Using NLDH, Bali, Indonesia, 8th International Symposium on Lowland Technology, pp. 274-279, 2012. 9. 12.

⑤三島悠一郎、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. 2. 16.

⑥竹下侑志、荒木宏之、三島悠一郎：ナノサイズハイドロタルサイト (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. 3.

⑦Y. Mishima, H. Araki : Development of New Phosphorus Recovering Method by Hydrotalcite and Zeolite, Japan, The 4th IWA-ASPIRE, pp. 173-174, 2011. 10. 4.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：イオン吸着剤及びその製造方法

発明者：荒木宏之、三島悠一郎

権利者：国立大学法人佐賀大学、日本国土開発株式会社、日本建設技術株式会社

種類：特許

番号：特願 2013-117846

出願年月日：2013 年 6 月 4 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒木 宏之 (ARAKI, Hiroyuki)

佐賀大学・低平地沿岸海域研究センター・教授

研究者番号：70117315

(2) 研究分担者

三島 悠一郎 (MISHIMA, Yuichiro)

佐賀大学・工学系研究科・講師

研究者番号：90612664