

低リン濃度水からのリン回収技術の実用化に関する研究

三島悠一郎

1. はじめに

わが国の水環境は、下水道の整備によって有機物による直接的な汚濁が解消しつつあり、特に河川では BOD 環境基準達成率が 92.5%（平成 23 年度）と高い。一方で、閉鎖性の強い湖沼などの一部の水域の COD 環境基準達成率は 53.2% で（同年度）河川や海域と比較して依然として低い状態が続いている。この原因は有機物による直接的な汚染ではなく、栄養塩の流入と蓄積によって水域が富栄養化したことによるものである。特に人口及び産業が集中する東京湾、伊勢湾、瀬戸内海には水質汚濁防止法に基づく水質総量規制が導入され、2002 年の第 5 次水質総量規制から従来の COD に加え栄養塩である全窒素と全リンが新たに規制項目に追加された。現在では、COD の環境基準達成率は改善が見られるものの、全窒素、全リンの達成率は横ばいで推移しており、継続して栄養塩流入の制御を行う必要があると考えられる。

リンは水質汚濁の一因である一方で、経済活動に必須の資源の一つでもある。国内で消費されるリン酸肥料の原料の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。また、石油資源と同様に枯渇が危惧されており、諸説があるものの、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いる。また、図-1 にリン鉱石価格の推移からもわかるように、2008 年には諸要因が影響したことでリン鉱石の価格は高騰した。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。

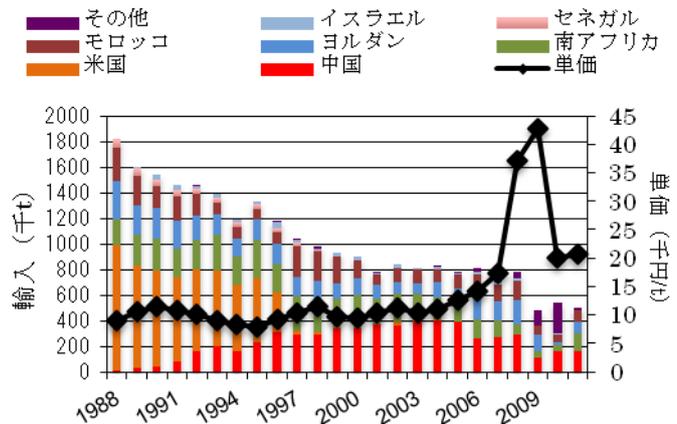


図-1 リン鉱石価格の推移（財務省統計資料参照）

リンは様々な経路を経て環境中へ排出されている。その中でも下水はリン濃度が高く、また広範囲から管渠により処理施設へいわば自動的に収集されるため、既に下水汚泥処理系へリン回収法が適用されている事例が報告されている。一方で、我々は既存の方法とは異なり、高リン濃度廃水よりも回収が困難な低リン濃度水からのリン回収を目的とした HT/Ze リン回収法を新たに考案した。これはリン酸を吸着するハイドロタルサイト (HT) と、アンモニアなどの陽イオンを吸着できるゼオライト (Ze) を併用した吸着リン回収法である。従来の基礎研究では、本法の原理が実行可能なこと確認しているものの、試験に使用していた粒状 HT や粒状 Ze の吸着量が少なく、実用化に際しての大きな課題となっていた。

そこで、これらの課題を解決して HT/Ze リン回収法を実用化させるために、従来の吸着材よりも機能

的な、HTの一種であるナノサイズハイドロタルサイト（NLDH）とガラス粉末をゼオライト化したガラスゼオライト（GZe）を新たに用いることを考案した。本研究ではこれら吸着材のリンおよびアンモニアの吸・脱着能を調べ、HT/Zeリン回収法への適用性と低リン濃度水からのリン回収を検討した。

2. 検討方法

2.1 HT/Zeリン回収法と使用する吸着材について

NLDHとは従来のハイドロタルサイトと同様に、水酸化マグネシウムおよびアルミニウムの基本層の間に交換性の塩素イオンを保持した構造を有する陰イオン交換体で、結晶サイズが従来のマイクロオーダーよりも小さいナノオーダーである。また、自己造粒性を持つためバインダーレスで容易に造粒が可能である。一連の試験では粒径が0.5mm以下の粉末NLDH（NLDH-P）または1.2～3.0mmに造粒化した造粒NLDH（NLDH-G）を用いた。

GZeとは、粉末廃ガラス原料とする交換性イオンがNa⁺のA型ゼオライトの陽イオン交換体であり、粉末状態で250cmol/kgという高いCECを持つ。本試験ではセメントをバインダーとして2.0～4.0mmに造粒した粒状GZeを用いた。



写真-1 粒状NLDH（左）と粒状GZe（右）

一般的に、イオン交換体に吸着させた物質はアルカリ性や酸性などの条件下で吸着選択性が低いイオンと再置換ができるため、この性質を利用して目的物質を脱着・回収する。その原理として、図-2にHTとZeを単独で安価なNaCl水溶液で脱着処理した場合の反応図を示した。リンを吸着したNLDHは塩素イオン（Cl⁻）を含む脱着液へ、アンモニアを吸着したZeはNa⁺を含む脱着液へ浸すことでリンとアンモニアをそれぞれ回収できる。しかし、Zeの脱着処理ではCl⁻、HTではNa⁺が余剰イオンとして脱着液中に残存し、この処理が必要になる。

そこで、HT/Zeリン回収法では両吸着材を併用することで、それぞれが余剰としていたイオンを脱着処理へ利用でき、一液のみで両吸着材の共役的な脱着処理を行える。また、脱着処理後には一液中にアンモニアとリンが集積するため、リン回収工程ではマグネシ

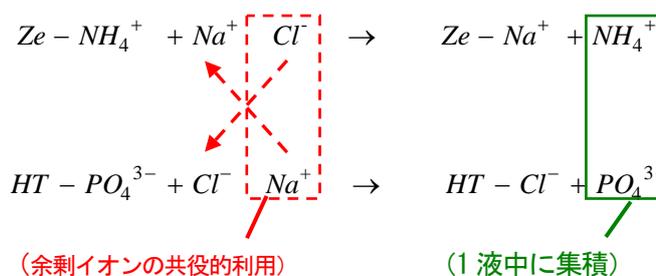


図-2 HTとZeの脱着反応とHT/Zeリン回収法の原理

ウムを添加してリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) としてリンとアンモニアを同時に回収できる。

2.2 NLDH と GZe のリンおよびアンモニア吸・脱着試験の方法

NLDHのリン酸飽和吸着量とGZeのアンモニア (NH₄⁺) の飽和吸着量をそれぞれ求めた。溶質の平衡濃度C_eと吸着材単位当たり吸着量q_eとの量的関係、すなわち吸着等温線を用いて、適当な関数で近似的に飽和吸着量を表現することができる。実験はpHを 6.9、リン濃度を 800mg-P/Lに調整したリン酸水溶液 0.5Lに、0.5~10 g の間でNLDHを各量浸して吸着が平衡に達するまで攪拌した。平衡後、吸着材をろ過分離し、ろ液のリン濃度を測定した。測定したリンの平衡濃度とリン酸水溶液の初期濃度の差からq_eとC_eを算出し、式(1)のLangmuirの直線式によりLangmuir型の吸着等温線の判定を行う。直線関係が認められることで、切片から飽和吸着量q_sを求めることができる。GZeの吸着試験では、任意の濃度に設定したNH₄⁺水溶液 (25、50、75、100、150、300mg-N/L) に粒状GZeを 1g投入して吸着が平衡に達するまで攪拌し、平衡濃度と吸着量を求めて前述の方法と同様にGZeのアンモニア吸着量を求めた。

$$1/q_e = 1/q_s + (1/aq_s)(1/C_e) \quad (1)$$

ここで、q_e：平衡吸着量 (mmol/g-吸着材)、q_s：飽和吸着量(mmol/g-吸着材)、C_e：平衡濃度(mmol/L)、a：吸着定数(L/mmol)である。

脱着試験では、HT/Ze リン回収法の脱着工程に従った一液のみによる両吸着材の脱着処理に最適な脱着液の組成を検討した。算出した両吸着材の飽和吸着量までリンとアンモニアをそれぞれ吸着させた飽和吸着 NLDH および GZe を準備し、それらを組成が異なる脱着液 (アルカリ NaCl 水溶液) に浸し、脱着が平衡に達した後に吸着材から液相中へ脱着したリンとアンモニアを測定して脱着量を測定した。脱着液は NaOH が 0.75mol/L の水溶液を基にして NaCl 濃度を 0.005mol/L~5mol/L に変化させたものである。

2.3 実廃水を用いた吸着能評価

上記の試験後、低リン濃度水からのリン回収を実証するために、実際の廃水を用いて両吸着材の吸着試験を行った。試験は佐賀県内の下水処理場で行い、NLDH-G と粒状 GZe を同様量のタンクにそれぞれ充填し、下水処理水と生下水を通水させた。その他の条件を表-1 に示す。

水質の分析は吸着材を充填したタンクの入口と出口から採取したサンプルを用いて行い、粒状 GZe 充填タンクではアンモニア、粒状 NLDH 充填タンクではリンに加えて吸着妨害の要因となる硫酸と硝酸も測定した。

表-1 実験条件

リン吸着試験	吸着材充填方式	流動床
	吸着材 (kg)	4.3
	通水下水	下水処理水
	通水速度 (SV:hour ⁻¹)	4.0
	流入濃度 (mmol/L)	リン
硫酸		0.33 - 0.57
硝酸		0.11 - 0.26
アンモニア吸着試験	吸着材充填方式	流動床
	吸着材 (kg)	2.79
	通水下水	生下水
	通水速度 (SV:hour ⁻¹)	0.75
	流入NH ₄ -N (mmol/L)	0.54 - 1.21

3. 実験結果と考察

3.1 吸着能力の評価

図-3はNLDH-PおよびNLDH-Gの吸着等温線と、平衡濃度と吸着量の逆数プロットであるLangmuir plotsを示した図である。図から、逆数プロットに直線関係が認められたのでLangmuir plots近似式の切片から飽和吸着量 q_s を算出し、NLDH-Pでは1.97mmol/g-NLDH、NLDH-Gでは1.90mmol/g-NLDHであった。従来の粉末態HTのリンの飽和吸着量2.23mmol/Lと比較すると僅かに低く、これはNLDHの結晶子サイズが小さくなり、リン酸に対する選択性が低下したためであると考えられる。しかし、実仕様ではGHTの様に粒状化して用いられることを考慮すると、NLDH-Gの飽和吸着量はGHTの9倍であることが分かった。この結果から、従来のHTではできないバインダーレスの造粒が可能なNLDHには十分な優位性があるといえる。

図-4にGZeのアンモニアに対する吸着等温線とLangmuirプロットを示す。飽和吸着量 q_s は1.10mol/gであり、この吸着量は粉末態GZeのCEC値の45%に相当する。本試験で使用した粒状GZeはセメント系のバインダーが用いられており、GZeと当量で用いた。則ち、GZeのCECは粉末態GZeの約半分であり、造粒化されたGZeの殆どがアンモニア吸着に寄与していることが実験から得られた飽和吸着量から明らかである。しかし、今後のリン回収システム開発で高効率化を目指す場合には、バインダーなどの改良によるGZeの吸着量向上が必要である。

3.2 脱着能力の評価

図-3にNLDH-P、GZeそれぞれのリン酸とアンモニア脱着率を示す。また、比較対照として基礎試験で使用したGHTのリン酸脱着率も図示している。ここで、脱着率とは下記の式(2)で定義する。

$$D = \frac{d}{q_s} \cdot 100 \quad (2)$$

D (%)は脱着率、 q_s (mmol)はNLDH、もしくはZeの飽和吸着量、d (mmol)は吸着材から脱着したリン、

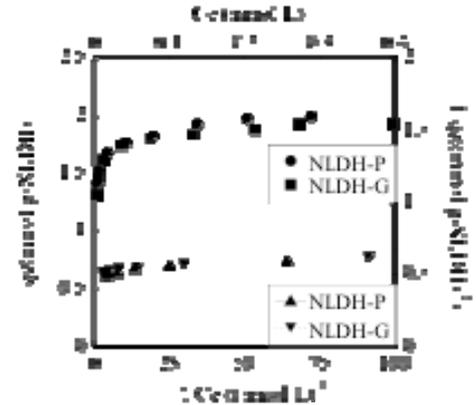


図-3 NLDH のリンに対する吸着等温線とLangmuir プロット

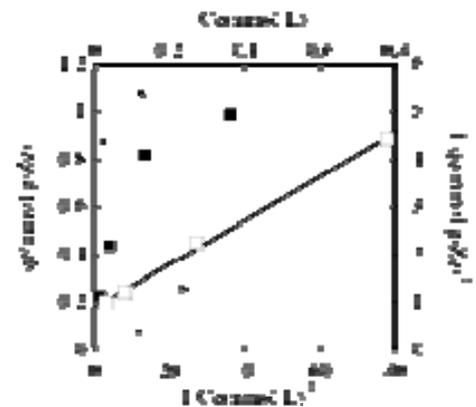


図-4 GZe のアンモニアに対する吸着等温線とLangmuir プロット

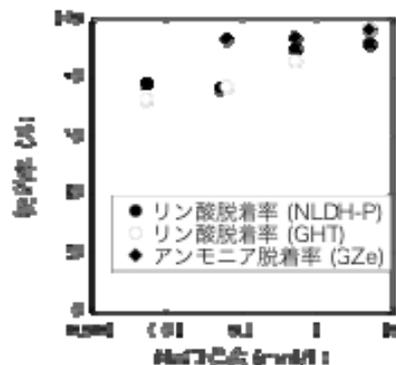


図-5 脱着液のNaCl濃度と脱着率の関係

アンモニアの量である。

図から、NaCl濃度が高いほどNLDHのリン脱着率が高く、NaClが5.0mol/Lの条件で脱着率が最も高くなり、従来のGHTと同様の傾向であることが分かった。これは、脱着液中の塩素イオン濃度が高いほど、NLDHの層間へ塩素イオンが挿入されやすく、脱着したリン酸が再吸着されにくい条件であったためである。

アンモニアの脱着率では、いずれのNaCl条件でも高い脱着率が得られた。脱着液は強アルカリであるため、脱着したアンモニアはイオン態の NH_4^+ ではなく再吸着されにくい NH_3 として存在するため脱着率が高くなったと考えられる。また、A型ゼオライトは Na^+ に対してアンモニアよりも高い吸着選択性を示すことも高い脱着率が得られた要因であるの一つである。

以上のことから、HT/Zeリン回収法の一液のみによるNLDHとGZeの脱着処理にはNaOH:NaCl = 0.75mol/L:5.0mol/Lの組成の脱着液が適していることが分かった。

3.3 実廃水を用いた吸着能力の評価

図-6はNLDHとGZeのリンおよびアンモニアの累積吸着量である。図から、NLDHのリン酸吸着量は0.88mol(0.205mol/kg)、GZeのアンモニア吸着量は2.05mol(0.73mol/kg)に達した。これは、3.1節で得られたそれぞれの飽和吸着量の11%、67%に相当し、特にNLDHのリン吸着量が低下した。GZeの吸着量低下には廃水中の Na^+ 、 K^+ が影響したと考えられる。NLDHでは、実験中に硫酸イオンの吸着が確認されていたため硫酸によってリン吸着が阻害されたと考えられる。また、NLDH充填タンクには炭酸イオンが多く含まれていると考えられる下水処理水を通水させたことも阻害要因の一つとして推察される、適用する廃水の組成に留意する必要があることが示唆された。

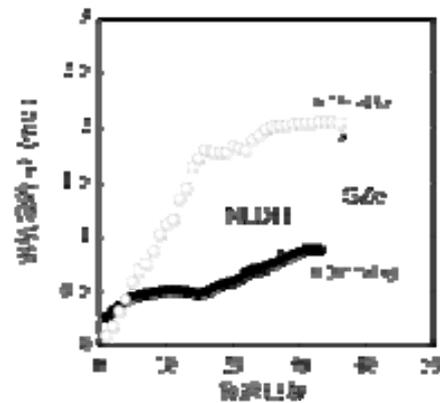


図-6 リン及びアンモニアの累積吸着量

この様にNLDHとGZeの吸着量低下が示唆されたものの、HT/Zeリン回収法のリン回収工程のMAP生成反応に必要な量のリンとアンモニアを両吸着材が吸着できているため、本法へ両吸着材を適用可能であることが明らかになった。

4. おわりに

以上の試験から、NLDHとGZeは高いリンおよびアンモニア吸着量と脱着処理に適した脱着液の組成を確認できた。特にNLDHはバインダーレスで造粒化が可能であるため、リン吸着量を低下させることなく造粒化が可能であることが示された。

実廃水を用いた吸着試験からは、廃水中の吸着阻害物質の影響でリンおよびアンモニアの吸着量が低下したものの、HT/Zeリン回収法への適用が可能であることが示され、低リン濃度水からのリン回収が十分に見込まれる結果が得られた。