カラム実験を用いた硫酸第一鉄混合・加熱処理火山灰土壌による 水中のリン除去

江 耀 宗* 柳 田 友 隆* 三 谷 知 世**

Phosphorus Removal from Water with Column Experiment Using Volcanic Ash Soil Heated with Ferrous Sulfate

Yaozong JIANG*, Tomotaka YANAGITA* and Tomoyo MITANI**

* Createrra Incorporation, 6-39-18 Mastubara, Setagaya-ku, Tokyo 156-0043, Japan

** Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo National College of Technology, 1220-2 Kunugida-cho, Hachioji, Tokyo 193-0997, Japan

Abstract

In this study, the material properties and adsorption characteristics of the adsorption material which consists of volcanic ash soil heated with ferrous sulfate(VASHF) are examined. VASHF simultaneously has cation exchange capacity and anion exchange capacity. Moreover, even though its hardness is less than that of sand, its durability to beating and water reverse washing is high, and it has sufficient physical strength to act as a filtration material. The adsorption rate of VASHF is very high. VASHF shows a high amount of phosphorus adsorption from the low-concentration stage to the high-concentration stage, and the amount of phosphorus adsorption is $8.1\text{--}22.3\text{mgP} \cdot \text{g}^{-1}$ (168h). Additionally, it can efficiently reduce the amount of phosphate, tripolyphosphate and phosphite ions, however, it can hardly reduce the amount of phosphinate monohydrate ions. The lower the pH is, the higher the removal rate of those forms of phosphorus that can be achieved with pH5.0-9.0. Coexisting with AsO_4^{3-} $5.0\text{mgAs} \cdot \text{l}^{-1}$, F^- $20.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, Cl^- and SO_4^{2-} $200.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ and SiO_4^{2-} $50.0\text{mgSi} \cdot \text{l}^{-1}$, it is found out that VASHF did not influence phosphorus removal. Finally, highly effective phosphorus removal is verified by the phosphorus removal experiment of the column and the secondary effluent.

Key words: ferrous sulfate, heating, phosphorus removal, volcanic ash soil, water

1. はじめに

近年、日本では河川や湖沼などの水環境において富栄養化が著しく進行し、藻類の異常増殖によるアオコや赤潮の発生、浄水処理障害、魚類の斃死、景観の悪化等の深刻な被害を生じている¹⁾。富栄養化を抑制するためには、藻類の増殖要因である窒素・リンの水域に対する負荷量を低減する必要がある。この場合、窒素およびリンを同時に削減することが望ましいが、水中には窒素固定を行う藻類が存在することから、窒素に比べリンの方が藻類に対し制限的要素が強く、リン削減がより重要であると言われている²⁾。

一方で、リンを資源的観点から見ると、地球上のリン資源の埋蔵量は限られており、今後35から50年程度で枯渇するという報告^{3,4)}もあることから、環境水中に多量に存在するリンを回収できる技術開発が今後重要な課題になると考えられる。

水中のリンを除去する方法として、凝集沈殿法、生物学的脱リン法等があるが、これらは設置面積が広く、処理装置が複雑で管理に手数を要している。また、余剰汚泥が多量に発生する、リン除去能力に限界がある、リンの回収・再利用が困難である等の欠点を有している。一方、吸着法は操作が簡便で、余剰汚泥が発生しない、リン除去能力が高く、設置面積が小さい、また、除去されたリンを吸着材より脱着して回収することができ、同時に吸着材自体も再生して再利用できる等の利点があることから、水中のリン除去法として優れていると考えられる。

著者らは、土壌のリン吸着機能に着目し、土壌の加熱処理および土壌に硫酸第一鉄を添加した上加熱処理することによってリン吸着能力がさらに増加することを見出した^{5,6)}。また、それを用いて池水、河川水、下水中のリンを吸着除去する能力が高いことを明らかにした^{7,8,9)}。

本報告は、火山灰土と硫酸第一鉄を原料とし、これを加熱処理することによってリン吸着材を合成し、リン吸着材

* 株式会社クレアテラ 〒156-0043 東京都世田谷区松原6-39-18

** 国立東京工業高等専門学校 〒193-0997 東京都八王子市櫛田町1220-2

としての物性とリン吸着特性及び影響因子を調べ、ろ過材としての適応性を検討した。さらに、カラム法及び実下水二次処理水におけるリン除去能力を比較検討した。

2. 試料および実験方法

2.1 火山灰土と硫酸第一鉄を原料とする吸着材の合成

千葉県八街市の黒ボク土の下層土を主原料とし、乾燥重に対する15%の粒状硫酸第一鉄と2%の粉末状水酸化カルシウムを添加し、大型攪拌造粒機（日本アイリッヒ株式会社製のアイリッヒミキサーDEV-22, M/C1268K）で均一に混合し、粉碎攪拌した。その後、水を添加しながら、直径5.0mm以下の粒状に成型した。これを乾燥してから、大型焼成炉で500℃、15分間加熱し、火山灰土と硫酸第一鉄を原料とする吸着材（以下VASHF吸着材と称す）を合成した。

2.2 吸着材の性状

2.2.1 吸着材の化学性

吸着材の化学組成（アルミニウム、鉄、チタン、マンガ、ン、カルシウム、マグネシウム、カリウム、ケイ素、硫黄）は蛍光X線法¹⁰⁾で測定した。リンはアルカリ融解法¹¹⁾で試料を分解し、モリブデンブルー（アルコールビン酸）吸光光度法¹²⁾で定量した。強熱減量¹³⁾は800℃で6時間加熱して求めた。吸着材の重金属含量、溶出試験は環境庁告示第46号¹⁴⁾に準じた。なお、重金属含量はアルカリ融解法¹¹⁾により分解した。pHはガラス電極法¹²⁾で、リン酸吸収係数はリン酸アンモニウム液法¹²⁾（土：液比は1:40）で定量した。陽イオン交換容量、陰イオン交換容量の測定は簡略化された繰返し平衡法¹²⁾で行った。

2.2.2 吸着材の物理性

粒径2.0～3.0mmの吸着材を用いて、真比重、仮比重、飽和透水速度、比表面積、叩打及び水逆洗による崩壊性を調べ、ろ過材の適応性を検討した。飽和透水速度は定水位法¹²⁾で、真比重は比重瓶法¹²⁾で、仮比重はコア法¹²⁾で、比表面積はKlute法¹⁵⁾でそれぞれ測定した。また、試料の表面を走査型電子顕微鏡（JEOL JSM-5300）で観察した。叩打による崩壊性は直径10cm、高さ15cmの円筒に、試料を2.5cm厚さに充填し、重さ2.5kgのランマーを高さ10cmから15回落として叩打した。叩打前後に、試料を篩い分け（>2.0mm, 2.0-1.0mm, <1.0mm）、各粒径画分の重量割合を求めた。水逆洗による崩壊性は水道用ろ砂試験方法¹⁶⁾に準じて測定した。

2.3 吸着材のリン吸着特性の評価

吸着材の吸着特性、各種形態リン酸のリン吸着、各種形態のリン吸着に及ぼすpH及び各種共存陰イオンの影響についての実験はバッチ法にて行った。

2.3.1 吸着材のリン吸着特性

pH7.0に調整した10.0mgP・l⁻¹にリン酸二水素ナトリウム水溶液400mlを三角フラスコにとり、粒径0.5mm以下にした吸着材の一定量（50,100,200,300,400,500mg）を添加し、室温で往復振とう機で一定時間（24,72,168時間）振とうした。その後、ろ紙（TOYO, No.5C）にてろ過し、ろ液中のリン濃度をモリブデンブルー（アスכולビン酸）吸光光

度法¹⁷⁾で定量した。リン吸着量は初期濃度と所定時間後の残留リン濃度の差から、吸着材1g当たりの吸着量として算出した。

2.3.2 各種リン形態のリン吸着

濃度約11.0mgP・l⁻¹, pH7.0に調整した各種形態のリン酸塩水溶液（リン酸二水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム）100mlを三角フラスコに取り、粒径0.5mm以下にした吸着材1.0gを加え、室温でそれぞれ0.5, 1, 4, 24時間振とうしたのち、ろ紙（TOYO, No.5C）にてろ過し、ろ液についてリン濃度を定量した。

リン酸の定量は上述の方法¹⁷⁾で行った。亜リン酸、次亜リン酸の定量は、供試液を50mlの定容フラスコにとり、ペルオキシ二硫酸カリウム0.1gを加え、オートクレーブで100℃1時間加熱、 α -ジニトロフェノールを指示薬として1.5mol・l⁻¹水酸化ナトリウムでpH4.4に調整し、リン濃度を測定した。トリポリリン酸の定量は、供試液を50mlの定容フラスコにとり、3.0mol・l⁻¹硫酸溶液1mlを加え、オートクレーブで100℃1時間加熱、 α -ジニトロフェノールを指示薬として1.5mol・l⁻¹水酸化ナトリウムでpH4.4に調整し、リン濃度を測定した。

2.3.3 各種リン形態のリン吸着に及ぼすpHの影響

2.3.2と同様に各種形態のリン酸水溶液を調製し、塩酸と水酸化ナトリウムにてpHを5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0に変え、溶液中のリン濃度を定量した。なお、振とう時間は0.5時間とした。

2.3.4 リン吸着に対する各種共存陰イオンの影響

環境水中に存在する主な陰イオンであるリン酸イオンとしてリン酸水素二ナトリウム溶液（5.0,10.0mgP・l⁻¹）、砒酸イオンとして砒酸水素二ナトリウム溶液（5.0,10.0mgAs・l⁻¹）、フッ素イオンとしてフッ化カリウム溶液（10.0, 20.0mgF⁻・l⁻¹）、塩素イオンとして塩化ナトリウム溶液（100.0,200.0mgCl⁻・l⁻¹）、硫酸イオンとして硫酸ナトリウム溶液（100.0,200.0mgSO₄²⁻・l⁻¹）、ケイ酸イオンとしてメタケイ酸ナトリウム溶液（100.0,200.0mgSi・l⁻¹）を用いて、リン酸イオンと各共存陰イオン濃度を含む溶液100mlにそれぞれ粒径0.5mm以下にした吸着材1.0gを添加し、1時間振盪した。上澄液をろ過して、ろ液中のリン濃度を定量した。また、吸着材を添加しない空実験も行った。

2.4 カラム法によるリンの吸着実験

ガラス製カラム（長さ50cm、内径6cm）に粒径0.5～1.0mmにした吸着材850ml(638.0g)を充填し、定量ポンプで約5.0mgP・l⁻¹, pH7.4のリン酸二水素カリウム溶液を所定の空間通水速度(SV2.3, 5.5l・h⁻¹)で上方から下方へ連続的に流し、カラムを通して出てくる溶液のリン濃度を定量し、吸着量を求めた。なお、SV5.5時の吸着材の層厚はSV2.3の半分であった。

2.5 実排水を用いたリン吸着実験

東京都にある下水処理場にリン吸着除去装置⁹⁾を設置し、空間通水速度SV2.0, 5.0hr⁻¹の条件下で、流入水と流出水のリン酸イオン濃度を定量し、吸着量を求めた。

Table I Chemical constituent of VASHF (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	ignition loss
28.16	23.69	20.44	1.17	0.20	1.50	2.27	0.53	0.49	0.25	4.21	17.53

Table 2 Chemical properties of VASHF

pH(H ₂ O)	5.6
Phosphate absorption coefficient(g P ₂ O ₅ · kg ⁻¹)	82.0
Cation exchange capacity(mmol · kg ⁻¹)	128
Anion exchange capacity(mmol · kg ⁻¹)	29

Table 3 Physical properties of VASHF

Specific gravity(g · cm ⁻³)	2.65
Bulk density(g · cm ⁻³)	0.75
Porosity of aggregate(%)	40.8
Total porosity(%)	71.7
Hydraulic conductivity(m · s ⁻¹)	4.1 × 10 ⁻³
Specific surface area(m ² · g ⁻¹)	107

Table 4 Colluvial ratio of VASHF by beating(%)

	2.0-2.5mm	2.0-1.0mm	<1.0mm
before	100.0	0	0
after	90.0	5.8	4.2

Table 5 Colluvial ratio of VASHF by water reverse washing(0.85~0.50mm)

Particle size(mm)	colluvial ratio(%)
0.85~0.50	92.1
0.50~0.25	6.9
<0.25	1.0

3. 結果および考察

3.1 吸着材の性状

3.1.1 吸着材の化学性

2.1の方法で合成した火山灰土と硫酸第一鉄を原料とする吸着材は赤褐色を呈し、粒状であった。**Table 1**に示したように、吸着材の主要成分は、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化鉄である。吸着材の溶出試験を行ったところ、水銀又はその化合物、アルキル水銀化合物、カドミウム又はその化合物、鉛又はその化合物、六価クロム化合物、砒素又はその化合物、亜鉛又はその化合物、フッ化物の溶出量は環境基準値以下であった。このことは、吸着材を水質浄化用に使った場合、有害物質による人の健康被害や水中生物の育成被害が起らないことを示している。

Table 2に示したように、吸着材はpHが微酸性で、リン酸吸収係数が大きく、陽イオン交換能力と陰イオン交換能力を同時に有していることがわかる。このことから、リン酸イオンやほかの陰イオンの吸着能力が高いことが分かる。

3.1.2 吸着材の物理性

Table 3に示したように、吸着材はかさ密度が小さく、粒子内の孔隙率が高く、比表面積が大きく、飽和透水係数が高い。また、吸着材表面の走査電子顕微鏡(SEM) 写真¹⁸⁾ (**Fig.1**) より、吸着材の表面は凹凸に富み、約1~5 μmの微粒子が集合している様子が見られ、多孔質であることが確認された。このことから、本吸着材のリン吸着除去は粒子表面での吸着に続き、徐々に細孔内での吸着が起きることを示唆している。

吸着材の強度を調べるために、叩打及び水逆洗による吸

Fig.1 Electron micrograph of VASHF

Fig.2 The relationship between remains phosphate concentration and amount adsorbed P in VASHF.

着材の崩壊性試験を行った。**Table 4**の叩打による崩壊率からみると、粒径2.0mm以下に崩壊した部分は10%であり、粒径1.0mm以下に崩壊した部分は4.2%に過ぎなかった。

また、水逆洗による本吸着材の崩壊性について、粒径0.50~0.85mmの試料を、展開率20%、5分間逆洗、25分間静置の処理を、19日間(計912回)自動的に繰り返す方法で検討した。その後、試料をふるい分けし、全試料に対する粒径0.50mm以下の画分の重量割合(%)を求め、水逆洗による崩壊率とした。**Table 5**より逆洗回数を1日1回として、2.5年間逆洗しても本吸着材の崩壊率は8%に過ぎない。

以上の結果から、本吸着材は砂ろ過材ほどの強度はないものの、叩打及び水逆洗に対する耐久性が高く、ろ過材としての物理的強度を十分に有することを示している。

3.2 吸着材のリン吸着特性

3.2.1 リン酸イオンの吸着

Fig.2に示したように、各吸着時間帯とも吸着材の添加量の増加に伴い残留リン濃度が少なくなり、リン吸着量が増加した。本吸着材は低濃度から高濃度にわたってよく吸着することがわかった。

また、吸着時間の増加に伴いリン吸着量が顕著に増加し、吸着時間168時間目でもリン吸着平衡に達していないことがわかった。この結果は既報¹⁸⁾のリン吸着実験に本吸着材のリン吸着平衡に達する日数は80日間と長期間を要するという報告と一致している。このことから、本吸着材のリン

ン吸着過程は吸着サイトとリン酸分子とが反応して吸着する表面反応と、吸着材内部の吸着サイトへのリン酸分子の拡散であることを示した。これは吸着材の多孔質であることと、Fig.1の本吸着材の微細構造によるものと考えられる。

これまでに検討されている各種リン吸着材の回分試験の結果を比較すると、リン吸着量は、本吸着材で $8.1 \sim 22.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (168h)であるのに対し、活性アルミナ²⁰⁾で $8.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、酸化ジルコニウム(IV) 水和物—活性炭複合体²¹⁾で $8.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ で、酸化チタン(IV) 水和物と活性炭との複合体²⁰⁾で $8.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ と本吸着材のほうがやや多くなった。一方、アセチル化鉄キトサン錯体²²⁾では $22.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、ハイドロタルサイト²³⁾では $44.0 \sim 69.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ と本吸着材に比べて多くなっている。各種リン吸着材の測定条件である初期リン濃度、吸着材の添加量、吸着時間、実験温度、pHなどが同一ではないが、これらの吸着材と比べても、本吸着材のリン吸着能力は遜色ないことを示している。

3.2.2 リン吸着に及ぼす各種リン形態の影響

環境水中には各種形態のリン酸イオンが存在しており、特に河川や湖沼には、死滅した藻類体内から溶出したポリリン酸だけでなく、合併浄化槽の排水由来のトリポリリン酸が含まれている。合併浄化槽の好気、嫌気条件を組み合わせた曝気槽中で、ポリリン酸をきわめて大量に蓄積した細菌が優占的に生育し、それが死後、ポリリン酸を液相に放出する²⁴⁾。したがって、リン酸とともにポリリン酸の除去も必要とされている。そこで、各種形態のリン酸イオンを用い本吸着材のリン吸着能力を検討した。Fig.3に示したように、pH7.0の条件下で本吸着材のリン吸着能力はリン酸イオンの種類によって異なった。リン酸、トリポリリン酸と亜リン酸の残存リン濃度は吸着時間0.5時間目に急激に低下し、90%以上のリンが除去された。その後、徐々に低下を続け、吸着時間24時間目に97%~100%のリンを除去した。これに対して、次亜リン酸は吸着初期にやや低下する傾向が見られたが、24時間目までほとんど吸着されなかった。リン形態の相違によるリン吸着能力の差異はリン酸の分子構造によるものと考えられる。すなわち、リン酸、トリポリリン酸と亜リン酸イオンのOH基が次亜リン酸よりも多く、吸着材表面に露出しているFe(Al)-OH基と反応し、吸着しやすくなったためと考えられる。

本実験結果は、小林²⁰⁾らの酸化チタン(IV) 一水和物と活性炭との複合体によるトリポリリン酸イオンの吸着量がオルトリン酸イオン、メタリン酸イオンと同程度であるという結果と一致している。

3.2.3 リン吸着に及ぼすpHの影響

各種形態のリン酸イオンの吸着に及ぼすpHの影響をFig.4に示した。溶液のpH5.0~9.0範囲でのリン酸、トリポリリン酸、亜リン酸、次亜リン酸イオンとも、リン除去率はpHが高くなると低くなったが、大きな差はなかった。これは本吸着材の表面に露出しているFeやAl原子の配位子は、pHが酸性側になるとFe(Al)-OH₂⁺基を生成し、リン酸イオンが多く吸着されたと考えた。pH7.0時のリン酸、トリポリリン酸、亜リン酸イオンのリン除去率はそれぞれ95.5%、90.8%、90.6%であった。

3.2.4 リン吸着に対する共存陰イオンの影響

環境水中には多様な陰イオンが含まれており、本吸着材のリン吸着に影響を及ぼす可能性がある。日本の主な河川

Fig.3 Time dependencies of removal amounts of phosphate ion in aqueous solutions by VASHF.

Fig.4 phosphate removal ratio of VASHF under the various pH conditions in batch experiment.

Table 6 phosphate removal ratio of various anions treated at pH7.0 by VASHF.

Anion ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		Phosphate ion concentration	
		$5.0 \text{ mgP} \cdot \text{L}^{-1}$	$10.0 \text{ mgP} \cdot \text{L}^{-1}$
AsO_4^{3-}	0	100.0	100.0
	5.0	97.6	98.8
	10.0	95.0	97.0
SiO_4^{2-}	50.0	96.3	96.7
	100.0	91.1	88.9
F^-	10.0	99.7	99.9
	20.0	99.2	100.0
Cl^-	100.0	99.7	99.9
	200.0	99.7	100.0
SO_4^{2-}	100.0	99.0	99.5
	200.0	99.5	99.5

の平均水質²⁵⁾からリン吸着に影響が大きいと考えられる5種類の陰イオン(砒酸イオン、硫酸イオン、ケイ酸、フッ素イオン、塩素イオン)を選定し、リン吸着に対する影

響を調べた。

Table 6に示したように、リン酸濃度が $5.0, 10.0 \text{ mg P} \cdot \text{l}^{-1}$ とも、共存砒酸イオン濃度が $5.0 \text{ mg As} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度の共存では、本吸着材によるリン吸着除去にほとんど影響を及ぼさず、砒酸イオン濃度が $10.0 \text{ mg As} \cdot \text{l}^{-1}$ 程でもリン吸着に対する影響はわずかであった。共存ケイ酸イオンによる本吸着材のリン吸着阻害は、ケイ酸濃度が $50.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以上で競合的に起こり、リン酸イオンの吸着に影響を及ぼすことがわかった。これは、砒酸イオン、ケイ酸イオンがリン酸イオンと同一吸着サイトを巡って競合していること、リン酸の方が砒酸イオン、ケイ酸イオンよりもこの吸着サイトにはるかに吸着されやすいことを示している。

一方、共存フッ素イオンの濃度が $20.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、共存塩素イオンや硫酸イオンの濃度が $200.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ までは、本吸着材によるリン吸着除去に影響を及ぼさないことがわかった。

以上の結果より、リン濃度が $5.0 \sim 10.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の場合、砒酸イオン濃度が $5.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、フッ素イオン濃度が $20.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、塩素イオンと硫酸イオン濃度が $200.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、ケイ酸濃度が $50.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ まで共存していても、本吸着材によるリン吸着除去に影響を及ぼさないことがわかった。これらの濃度は日本の主要河川、湖沼に含まれているそれぞれの物質濃度よりも数倍～10倍以上と高く、本吸着材を実際の河川や湖沼に使用する場合に、これらの物質はリン吸着にほとんど影響を及ぼさないものと推察される。

3.3 水中のリン除去

3.3.1 カラム法によるリンの除去

Fig.5に示したように、空間通水速度(SV)²¹⁾が2.3, 5.5のいずれにおいても、本吸着材を通すことによって処理水のリン濃度は流入水よりも著しく低下して、ほぼゼロになり、処理日数の増加に伴い処理水のリン濃度は徐々に増加した。また、空間通水速度が遅いほど処理水のリン濃度の上昇が緩やかになった。

排水基準値 $0.5 \text{ mg P} \cdot \text{l}^{-1}$ を参考にして、破過点までの処理日数と破過点でのリン吸着量を求めた。SV2.3での破過点までの処理日数は24日間で、リン吸着量は $5.8 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。SV5.5は8日間で、リン吸着量は $4.6 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。空間通水速度が遅いほどリン吸着量が多くなったのは、リン酸イオンの吸着材内部への拡散量が多いためと考えられる。

バッチ法の24時間目の溶液中の残留リン濃度 $0.5 \text{ mg P} \cdot \text{l}^{-1}$ 時のリン吸着量が $8.1 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$ であるのに対し、カラム試験によるリン吸着量は少なかった。これは、供試吸着材の粒径と接触時間の相違によるものと考えられる。すなわち、バッチ法に使用している粒径は 0.5 mm 以下で、接触時間は24時間であった。これに対し、カラム試験に使用している粒径は $1.0 \sim 2.5 \text{ mm}$ で、接触時間は1時間であった。粒径が小さいほど表面積が大きく、リン酸イオンとの接触機会が多くなるため、また、接触時間が長ければ、リン酸イオンが徐々に多孔質の吸着材粒子内の細孔へ拡散したため、リン吸着量が多くなった。

全試験期間のリン吸着量はSV2.3では $7.3 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$ 、SV5.5では $9.1 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、これらの吸着量は168時間目の残留リン濃度 $5.0 \text{ mg P} \cdot \text{l}^{-1}$ 時の吸着量 ($22.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) に比べて低い値であった。

3.3.2 実下水二次処理水を用いたリン吸着実験

これまでのカラム試験の結果をもとに、実下水二次処理

Fig.5 Change of phosphate ion concentration in the influent and effluent of the column experiment at pH7.4 by VASHF.

Fig.6 Change of phosphate ion concentration in the influent and effluent of the pilot plant system at pH6.8 by VASHF.

水に対する本吸着材のリン吸着性能を明らかにするために、評価試験を行った。Fig.6に示したように、処理水のリン濃度はカラム実験と同様な傾向を示した。空間通水速度SVが2.0, 5.0とも、本吸着材を通すことによって初期処理水のリン濃度はほぼゼロまで低下し、処理日数の増加に伴い処理水のリン濃度が徐々に増加した。また、空間通水速度が遅いほど処理水のリン濃度の上昇が速やかになった。処理水のリン破過濃度が $0.5 \text{ mg P} \cdot \text{l}^{-1}$ の場合、SV2.0の処理日数は128日間で、破過点でのリン吸着量は $7.3 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。SV5.0の処理日数は34日間で、破過点でのリン吸着量は $4.5 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。カラム実験と同様空間通水

速度が速いほどリン吸着量が少なかった。

全試験期間のリン吸着量は、SV2.0では $11.4\text{mgP} \cdot \text{g}^{-1}$ 、SV5.0では $7.2\text{mgP} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。これらの吸着量はバッチ法の168時間目の残留リン濃度 $1.5\text{mgP} \cdot \text{l}^{-1}$ 時の吸着量($17.8\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)に比べて低く、約40.4～64.0%の範囲であった。

以上の結果より、既存のリン除去技術に比較し、火山灰土と硫酸第一鉄を原料とする吸着材を用いた吸着法は、低リン濃度域のリン除去能力が非常に高く、余剰汚泥の発生がない等の優れた特徴をもっている。pH調整等の複雑な前処理工程が不要であり、新設や既存の処理施設にも比較的容易に設置可能である。また、本吸着材が低リン濃度域で高い処理能力を発揮できることは、従来の技術では困難であった池水、湖沼水、河川水等の自然水の処理や公園等の循環水の処理にも適用可能なことを示しており、さらに、リンを吸着させた吸着材からのリン回収と再利用及び使用済吸着材の土壌への還元も可能であることから²⁶⁾、今後実用化が期待できる。

4. ま と め

火山灰土と硫酸第一鉄を原料とする吸着材の物性、吸着特性、各種形態のリン酸イオンの吸着、pHや共存陰イオンの影響及びカラム試験と実下水二次処理水の高度リン除去について検討した。得られた結果は次のとおりである。

1) 本吸着材の主要組成成分は、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化鉄であり、陽イオン交換能力と陰イオン交換能力を同時に有している。また、吸着材の強度は砂ろ過材ほどではないが、叩打や水逆洗に対する耐久性が高く、ろ過材としての物理的強度を十分に有している。

2) 本吸着材のリン吸着速度は非常に速く、低濃度から高濃度域まで高いリン吸着量を示し、168時間でのリン吸着量は $8.1 \sim 22.3\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。

3) 本吸着材はリン酸、トリポリリン酸、亜リン酸イオンを効率よく吸着除去するが、次亜リン酸イオンはほとんど吸着しなかった。

4) pHが5.0～9.0の範囲では、本吸着材のリン酸、トリポリリン酸、亜リン酸、次亜リン酸の除去能力はpHが低いほど高くなる傾向があった。

5) 砒酸イオン濃度が $5.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、フッ素イオン濃度が $20.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、塩素イオンと硫酸イオン濃度が $200.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、ケイ酸濃度が $50.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ まで共存しても、本吸着材によるリン吸着除去に影響を及ぼさなかった。

6) カラム及び実下水二次処理水のリン除去実験により空間通水速度が速いほどリン吸着量が少なくなるものの、高いリン除去効果が認められた。

謝 辞

本研究の一部は平成12～13年度中小企業総合事業団の課題対応新技術研究開発事業の委託業務による成果であることを付記し、関係各位に深謝いたします。

(原稿受付 2004年7月29日)

(原稿受理 2005年2月15日)

参 考 文 献

- 1) 稲森悠平, 須藤隆一 (1992) 水環境の現状と将来, 精密工学会誌, 58(1), 30-37.

- 2) 須藤隆一, 稲森悠平 (1983) 下水からの窒素およびリン除去の意義と処理技術の動向, 下水道協会誌, 20(230), 12-23.
- 3) 小田部廣男 (1987) リン資源の現在と未来, *Gypsum & Lime*, 210, 307-316.
- 4) 荒井康夫 (1998) 廃棄物リサイクルと環境浄化を考える, 無頼マテリアル・セッコウ・石灰・セメント・地球環境の化学, 5, 1-2.
- 5) 江耀宗, 柳田友隆, 和田秀徳, 三谷知世 (2004) 加熱土壌のリン除去特性, 水環境学会誌, 27(2), 103-108.
- 6) 江耀宗, 柳田友隆, 和田秀徳, 三谷知世 (2004) 硫酸第一鉄混合・加熱処理土壌のリン除去特性, 水環境学会誌, 27(9), 605-609.
- 7) 柳田友隆, 江耀宗, 佐藤正路, 安達栄一, 原田昭勇 (1998) リン酸除去材による河川水の水質浄化, 環境技術, 27, 63-68.
- 8) 柳田友隆, 江耀宗, 佐藤正路 (1999) リン酸除去材の使用による水槽・修景池の水質浄化および魚類生息への影響, 環境技術, 28, 47-54.
- 9) 三谷知世, 白石協子, 野々山弥, 黒江誠子, 柳田友隆, 江耀宗 (2003) 焼成火山灰土壌を用いた下水二次処理水からのリン酸の除去に関する長期的実証研究, 水環境学会誌, 26(6), 393-396.
- 10) 山崎慎一 (1979) けい光 X線分析装置操作の手引き, 北海道農業試験場研究資料, 第18号.
- 11) 土壌養分測定法委員会編 (1986) 土壌養分分析法, 養賢堂, 86-287.
- 12) 土壌標準分析・測定法委員会編 (1986) 土壌標準分析・測定法, 博友社, 10-13, 54-58, 127-129.
- 13) 環境庁水質保全局水質管理課編 (1990) 底質調査方法とその解説, 社団法人日本環境測定分析協会, 5-6.
- 14) 環境庁環境法令研究会編集 (1999) 環境六法, 中央法規, 861-864, 1145-1155.
- 15) 中野政詩, 宮崎毅, 塩沢昌, 西村拓 (1995) 土壌物理環境測定法, 東京大学出版社, 56-58, 101-102.
- 16) 日本水道協会規格編 (1967) 水道用ろ砂試験方法, 日本水道協会, 1-14.
- 17) 日本工業標準調査会審議 (1993) 工場排水試験方法 JIS K0102, 日本規格協会, 73-78, 106-108, 112-117, 139-162, 175-176.
- 18) 三谷知世, 市村綾香, 下村耕平, 小池奈緒子, 大城英俊, 柳田友隆, 江耀宗 (2000) 焼成火山灰土壌によるリン酸イオンの除去, 化学工学論文集, 26(6), 877-881.
- 19) 公害防止の技術と法規編集委員会編 (1995) 公害防止の技術と法規—水質編—, 丸善, 167-173.
- 20) 小林悦郎, 植松喜稔, 須貝稔, 樋口美起雄 (1981) 酸化チタン (IV) 一水和物と活性炭との複合体によるリン酸イオンの吸着, 日本化学会誌, 8, 1319-1325.
- 21) 小林悦郎, 植松喜稔, 名川吉信, 須貝稔 (1982) 酸化ジルコニウム (IV) 水和物—活性炭複合体の合成とリン酸イオンの吸着能, 日本化学会誌, 8, 1412-1418.
- 22) 吉本宏, 景世兵, 山口達明 (1995) アセチル化鉄キトサン錯体によるリン酸塩の吸着, 日本化学会誌, 12, 1026-1027.
- 23) 川本有洋, 大久保彰, 佐藤利夫, 鈴木喬 (1999) リン酸イオン高選択性無機層状イオン交換体を用いた排水からのリン除去, 日本水環境学会誌, 22(11), 875-881.
- 24) 北尾高嶺 (1990) 浄化槽—個人下水道—, りょうせい, 126-154.
- 25) Kobayashi J. (1960) A Chemical Study of the Average Quality and Characteristics of River Water of Japan, Ber. Ohara Inst. Landwirtschaft. Biol., 11, 313-358, March.
- 26) 江耀宗, 柳田友隆 (2004) リン酸イオンを吸着した硫酸第一鉄混合・加熱処理火山灰土壌型吸着材のリン回収と再利用, 日本水環境学会第38回年会講演要旨集, 195.