吸着法によるリン除去技術*

浦 野 紘 平

1. はじめに

湖沼や内湾の富栄養化を防止するために、排水中のリンを除去する技術の開発、普及が求められている。一方、肥料等の製造に用いられているリン鉱石は高品質のものが不足してきており、低品質のリン鉱石の利用やリンの回収利用のための技術が求められている。排水中のリンを除去、回収する技術には次のようなことが求められる。

- (1) 処理水質がよく、安定していること
- (2) 建設費、維持管理費が安いこと
- (3) 設置必要面積が小さいこと
- (4) 複雑な前後処理が不要で、運転管理が容易なこと
- (5) 汚泥の生成量が少なく、その処理も容易なこと
- (6) リンの回収利用が可能なこと

このような点から、従来の凝集沈殿法、生物脱リン法、晶析法などをみると、いずれもかなりの問題がある¹⁾。これに対して、吸着法は(1)および(3)～(6)の要件をすべて満たせる技術であり、(2)の経済性についての要件を満たすことができれば、非常に有効な方法となる。とくに、産業排水や生活排水の大部分を占めるリン濃度が比較的低く、排水量も $1000\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ 以下の場合には(3)～(4)の条件が重視され、この吸着法が有利になると考えられる。

吸着法の建設費や維持管理費を安くするためには、まず優れた吸着剤が必要であり、また、その吸着剤の性能を生かすためのプロセスを確立することが必要である。吸着剤には次のようなことが求められる。

- (1) 各種形態のリン、とくにオルトリン酸態リンに対

する吸着容量が大きいこと

- (2) 適当な大きさの粒状物であること
- (3) 物理的にも化学的にも十分な強度があること
- (4) 溶出物などによる二次公害の恐れがないこと
- (5) 吸着したリンが容易に脱離できること
- (6) 安価で、大量に安定して供給できること

本稿では、これらの諸点から、従来のリン吸着剤を評価するとともに、吸着剤を用いた場合の排水処理プロセスおよびリン回収プロセスの例を紹介し、吸着法によるリン除去技術の現状と方向をまとめた。

2. リン吸着剤

2.1 粘土鉱物

土壌のリン吸着能力については、施肥効果などとの関係で古くから研究され、排水処理との関連でもいくつかの研究が行われている^{2)～6)}。それらによると、図1のように、火山灰起源のアロフェン⁵⁾やアロフェンを多く含む鹿沼土⁶⁾のリン吸着能力が高いことが知られている。たとえば、橋本ら⁶⁾は、鹿沼土のオルトリン酸態リンの吸着性能を調べ、平衡に到達するまで7時間以上を要すること、pHの影響は小さいが、弱酸性でやや吸着量が大きくなること、また、余剰汚泥の硝化脱離液や熱処理汚液からのリン吸着を行うと、共存イオンの影響などでオルトリン酸塩水溶液の場合よりかなり吸着能力が低下することなどを示している。他の粘土鉱物²⁾も安価ではあるが、アロフェンや鹿沼土より吸着性能が低く、また造粒や再生が難しく、一定性能のものの安定供給にも問題がある。このため、橋本ら⁶⁾も指摘しているように、吸着性能の向上、再生、または吸着済みの土の有効利用などのよい方法ができなければ、土壌浸透法以外に、粘土鉱物を本格的な排水処理に利用するのは困難である。

2.2 マグネシア、チタニア、ジルコニア系吸着剤

猪狩ら^{7,8)}は、いくつかのマグネシア系吸着剤を検討し、マグネシウム化合物とアルミニウム化合物を混合して $500\sim 600^\circ\text{C}$ に焼成したものがよいとしている。この吸着剤は、 $\text{MgO} (0\sim 0.25) \text{Al}_2\text{O}_3$ で表される多孔質粉末で、内部表面積が $100\sim 200\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ あり、図1に示したようなリン吸着容量を示し、共存する陰イオンの影響も小さいとされている。また、吸着したリンは脱

Kohei Urano

昭和40年 横浜国立大学工学部卒業
45年 東京工業大学博士課程修了
同年 工業技術院公害資源研究所
47年 横浜国立大学工学部講師
63年 同教授
〔趣 味〕 動植物とつきあうこと

* Removal of Phosphorous from Wastewater by Adsorption, 昭和63年7月30日受理

図1 粘土鉱物とマグネシア系吸着剤のオルトリン酸吸着容量^{5),6),8)}

図2 チタニア系吸着剤のリン吸着容量^{9),10)}

離困難であるが、600℃程度に加熱すれば、20回使用しても初期の80%以上の吸着容量が維持できたという。しかし、吸着剤のロスがやや大きく、20回使用での残存率が20%以下となること、粒状物が得られないこと、吸着容量が十分に大きくないだけでなく、有機物の共存でリン吸着性能が低下すること、加熱のための炉やエネルギーを要することなどの問題があり、排水処理に広く利用するのは難しい。

小林ら^{9),10)}は、チタニア水和物(メタチタン酸)の微粉末、これをアニリン-ホルマリン縮合塩基性樹脂またはレゾルシノール-ホルマリン縮合塩基性樹脂で造粒した吸着剤およびメタチタン酸を活性炭に添着した吸着剤について、リンの吸着性能を調べている。これらによると、酸化硫酸チタニウム(TiOSO_4)を加水分解し、160℃で加熱して得られるメタチタン酸の吸着容量は、図2に示したようになり、またpH 3付近で最大となり、pH 1以下、5以上では著しく小さくなることを示している⁹⁾。また、樹脂で造粒したものについて、カラム吸着試験を行ったところ、塩基性樹脂造粒物はイオン交換樹脂の3分の2程度の性能を示し、しかもリン酸イオンに対する選択性が大きいこと、SV2h⁻¹以下で2N NaOHを数倍通すと約85%が脱離できることなどを示している⁹⁾。また、活性炭に添着したものの吸着容量は、図2に示したように、様々な形態のリンに対し

図3 ジルコニア系吸着剤のオルトリン酸吸着容量¹¹⁾⁻¹³⁾

てメタチタン酸粉末より低濃度範囲で大きくなること、脱離は樹脂造粒物と同様にできることを示している¹⁰⁾。しかし、これらの吸着剤は、いずれも吸着容量が十分でないだけでなく、有機物が共存すると性能が低下すること、pH 3付近でしか使用できないこと、繰り返し再生使用による性能変化が十分に明らかにされていないことなどから、実用するには問題が多い。

また、小林ら¹¹⁾、鈴木ら^{12),13)}は、ジルコニア水和物^{11),12)}およびこれを活性炭に添着した吸着剤¹¹⁾またはゼオライトに添着した吸着剤^{11),13)}について吸着性能を調べている。これらによると、塩化酸化ジルコニウム8水和物($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)を160℃付近で5時間加熱し、中和後に風乾したものは $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ となる¹⁰⁾のに対して、市販水酸化ジルコニウムは $\text{ZrO} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ であり¹⁰⁾、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 水溶液にアンモニア水を加えて生成した沈殿物を水洗、風乾したものは $\text{ZrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹²⁾となる。また、吸着容量は図3のようになり^{11),12)}、pH 3～4ではかなり大きい、pH 7ではpH 3の場合に比べて吸着容量が40%程度になること、温度や共存陰イオンの影響は小さいこと、1水和物のオルトリン酸態リンの約4 mg-P · ℓ⁻¹水溶液に対する有効粒内拡散係数Deは $2.1 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ となること¹²⁾などが明らかにされている。また、活性炭に対して重量で1/2の $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えて、160℃で5時間加熱し、水洗後、110℃で乾燥した吸着剤¹¹⁾は、活性炭自身と水和ジルコニアの両者の吸着性能が生かされ、オルトリン酸態リンだけではなく、リン酸トリブチル、リン酸トリエチル、リン酸水素ジブチル、グリセリン酸ナトリウムなどの有機態のリンもよく吸着するとされている¹¹⁾。また、この吸着剤をカラムに充填して17mg-P · ℓ⁻¹のオルトリン酸態リン水溶液を通したところ、pH 2.15から4.3となり、約170倍の通水まではほぼ完全にリンが除去できたが、これを2～4 Nの水酸化ナトリウムまたは2～5 Nのアンモニア水で脱離し、塩酸で十分に酸性に戻して、10回の繰り返し使用を行ったところ、2回目以降は110～130倍の通水でリンが流出し

たという。一方、ゼオライトに添着した吸着剤は、吸着容量はジルコニア水和物より低くなるが、有効粒内拡散係数は大差ないこと、アンモニウムイオンと同時除去ができ、また1Nの水酸化アルミニウムで容易に両者が脱離でき、リン酸アンモニウムの溶液が得られることなどが明らかにされている¹³⁾。

しかし、これらはいずれも中性付近での吸着性能が低いこと、処理水のpHがかなり低くなること、共存有機物の影響が明らかにされていないこと、吸着剤がかなり高価になること、ジルコニウムの一部が溶出して二次公害を起こす可能性があること、脱離液や再生液の処理およびリンの回収システムが検討されていないことなどの多くの問題があり、排水処理に広く実用するためには、これらの点についての十分な検討が必要である。

2.3 アルミナ系吸着剤

活性アルミナがオルトリン酸イオンをよく吸着することは古くからよく知られ^{14),15)}、排水処理を目的とした研究も数多く行われている^{16)~20)}。また、最近、活性アルミナに硫酸アルミニウムを添着した高性能吸着剤が開発されている^{21),22)}。

活性アルミナは、図4に示したような吸着容量があり^{18)~20)}、オルトリン酸以外にもピロリン酸、トリポリリン酸、ヘキサメタリン酸などの各種のリン酸イオンも吸着できること¹⁶⁾、共存アニオンの影響は小さいこと¹⁷⁾、1 N程度のNaOHで脱離再生できる^{16),17)}、1 N NaOHで1時間あたり0.3%程度溶解してしまうこと¹⁷⁾、粒内表面拡散係数は $10^{-10} \sim 10^{-11} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ のオーダーで、吸着速度が遅いこと²⁰⁾などが明らかにされている。しかし、吸着容量が十分でないこと、吸着速度が遅く、装置を大きくしなければ吸着容量を生かせないこと、アルカリでの繰り返し脱離による吸着性能および強度の低下についてのデータが不十分であること、脱離液の処理あるいはリン回収についての検討がほとんど行われていないことなどの問題がある。

図4 活性アルミナ系吸着剤のリン吸着容量^{18),20)~22)}

活性アルミナのこれらの欠点を補うため、浦野ら^{21),22)}は、活性アルミナに $2 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ の硫酸アルミニウムを添着した吸着剤を開発している。この吸着剤は、活性アルミナ表面に $\text{Al}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_3$ で表される複塩を形成させたもので、吸着容量は、図4に示したように、各種の無機リン酸イオンに対して従来の吸着剤の2~5倍以上となる。また、吸着速度も活性アルミナより早くなること、pH 5~6が最適で、4~7で十分な吸着能力があること、硫酸イオンの共存でやや吸着性能が低下するが、他の無機イオンや有機物の共存はほとんど影響しないことが明らかにされ、また、後述するように、1N NaOHで吸着したリンはほぼ完全に脱離できること、吸着剤は硫酸酸性硫酸アルミニウム溶液で容易に再生できること、脱離液からリンとアルミニウムが回収できることなどが確認されている^{21),22)}。

2.4 その他の吸着剤

以上のほかに、フライアッシュ¹⁸⁾、鉄鋼スラグ²³⁾、陰イオン交換樹脂^{9),24)}によるリン除去法が検討されている。フライアッシュや鉄鋼スラグは大量に排出される産業廃棄物で、安価ではあるが、そのままでは吸着容量が小さく、硝酸処理などを行うと吸着容量が向上する¹⁸⁾ものの、十分ではなく、再生も困難で、溶出物による二次公害の発生の可能性もあるので、本格的な排水処理に利用するのは困難である。

一方、陰イオン交換樹脂は、吸着容量が大きい、共存する陰イオンや有機物の影響が大きく^{9),24)}、また高価であるので、特定の産業排水処理以外には使用困難と考えられる。

3. リン除去、回収プロセス

3.1 装置の大きさや再生サイクル

粉末吸着剤を用いるプロセスは、固液分離装置が必要であり、汚泥の量が増え、吸着剤の再生利用もしにくいため、あまり実用的でない。粒状吸着剤を用いるプロセスは、一般に固定床(充填層)が利用され、その装置の大きさは、吸着容量ができるだけ生かせる範囲で小さくすることが求められる。すなわち、様々な空間速度(SV=流量Q/吸着剤充填体積V)ごとに、吸着容量と吸着速度から流出(破過)曲線を計算し、目標とする処理水質を超えるまでの日数(再生サイクル)を求めて、適切なSVを選ぶ必要がある。このSVが決まれば、処理したい排水流量Qから必要な吸着剤充填体積Vが求まり、装置の大きさが決められる。

先に紹介した、活性アルミナ-硫酸アルミニウム系吸着剤を用いて処理水濃度を $1 \text{mg-P} \cdot \ell^{-1}$ 以下とする場合について、このような計算を行い、各SVごとに排水

濃度と再生までの日数との関係を求めた例を図5に示す。これによれば、例えば、 $3 \text{ mg-P} \cdot \ell^{-1}$ の排水を $\text{SV}=3\text{h}^{-1}$ で処理する場合、 $Q/72(\text{m}^3)$ の吸着剤が必要で、84日間は $1 \text{ mg-P} \cdot \ell^{-1}$ 以下の処理水が得られることなどが分かる。なお、活性アルミナの場合には、同一条件で20~40日間しか処理できない^{16),20)}。

3.2 脱離、再生とリン回収システム

従来のリン吸着剤の脱離は、1 N程度のNaOHで行われるが^{9)~13),16)~22)}、アルカリによって吸着剤自体が溶けるものが多い。したがって、何回もの繰り返し利用を行うためには、適切な吸着剤と脱離条件を選ぶ必要がある。また、薬品費の削減および脱離液の後処理やリン回収のために、できるだけ少量の液で脱離し、濃厚なリン溶液を得ることが必要であるが、これらの点についての検討はあまり行われていない。活性アルミナ-硫酸アルミニウム系吸着剤の場合には、吸着剤体積の3倍量の1N NaOHを循環すれば、吸着したリンの約90%が脱離され、数千 $\text{mg-P} \cdot \ell^{-1}$ の脱離液が得られ、脱離後の吸着剤は、硫酸酸性硫酸アルミニウム溶液を循環するだけで再生され、20回の繰り返し利用をしても、新吸着剤の80~90%の能力が維持されることが確認されている^{21),22)}。

また、この場合の脱離溶液中のリンは、約 $2 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ の CaCl_2 溶液をモル比で PO_4^{3-} の2倍量と共存する若干の CO_3^{2-} 分だけ加えれば、肥料等として使いやすい $\text{Ca}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ として沈殿、回収でき、さらに、数時間かけてpH10まで硫酸を加えれば、アルミニウムも密な水酸化物沈殿として回収できることが明らかにされている。すなわち、この吸着剤の脱離、再生液は図6のようなシステムで処理すれば、リンが回収され、アルミニウムも再生液として再利用でき、NaClと

Na_2SO_4 のみが排出されるようになる^{21),22)}。

3.3 実排水への応用例と経済性

活性アルミナの応用例では、 $8 \sim 12 \text{ mg-P} \cdot \ell^{-1}$ の下水の散水汙床処理水を $\text{SV} 5\text{h}^{-1}$ と 15h^{-1} で処理したところ、充填体積の約400倍量の通水まで90%以上の除去ができ、8倍量の1N NaOHで脱離でき、 $38,000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 規模での全維持管理費は、1970年の計算で $1.3 \sim 1.6 \text{ 円} \cdot \text{m}^{-3}$ となるとの報告¹⁷⁾がある。しかし、この計算の基礎は必ずしも明確にされていない。

活性アルミナ-硫酸アルミニウム系吸着剤の応用例では、 $3 \text{ mg-P} \cdot \ell^{-1}$ の生活排水の活性汚泥処理水を $\text{SV} 7\text{h}^{-1}$ で処理したところ、充填体積の2500倍以上の通水まで、処理水は $1 \text{ mg-P} \cdot \ell^{-1}$ 以下で、図5の計算予測とよく一致し、共存する無機イオンや有機物の影響がないことおよび再生してもほぼ同じ性能が維持できることが確認されている^{21),22)}。また、これらの結果をも

図6 活性アルミナ-硫酸アルミ系吸着剤の脱離廃液からのリンとアルミの回収システム

図5 活性アルミナ-硫酸アルミ系吸着剤を用いた場合の処理水が $1 \text{ mg-P} \cdot \ell^{-1}$ 以下である通水日数

図7 各種リン除去法の新維持管理費試算例¹⁾
(償却費、金利、補修費、薬剤費、電力費、人件費を含む)

とに、他のリン除去方法と全維持管理費を比較したところ、図7に例を示したように、原水濃度が $15\text{mg}\cdot\text{P}\cdot\ell^{-1}$ 以下であるか、排水量が $1000\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ 以下の場合には、この吸着剤を用いた方法が経済的であることが示されている¹⁾。

4. おわりに

以上に、排水処理のために研究されたリン吸着剤とそれらを用いた排水処理プロセスを紹介した。排水中のリンを吸着除去する技術は、様々な利点があり、とくに産業排水や生活排水の大部分を占める中小規模排水の処理に適している。しかし、吸着法が実用されるか否かは、吸着剤のリン吸着性能によるところが大きく、先に示した(1)~(6)の吸着剤の要件、とくに中性付近で $1\text{mg}\cdot\text{P}\cdot\ell^{-1}$ の液に対して $30\text{mg}\cdot\text{P}\cdot\text{g}^{-1}$ ($100\text{mg}\cdot\text{PO}_4\cdot\text{g}^{-1}$)以上の高い吸着容量と20回以上の繰り返し再生使用ができる吸着剤が求められる。しかし、従来の大部分の吸着剤は、これらの要件を満たしていない。また、脱離液の後処理方法やリンの回収方法を含めた全システムが確立されてはじめて実用されるが、この面でも検討が不十分な例が多い。活性アルミナ-硫酸アルミニウム系吸着剤は、これらの諸点を考慮して開発されてきている。しかし、実際の様々な排水の処理に、長期間適用した場合のデータは必ずしも十分に蓄積されているとはいえない。今後は、さらに実際のデータの蓄積が行われ、吸着法によるリン除去技術の特徴が水質保全とリン資源の回収に有効に生かされることを期待したい。

文 献

- 1) 浦野紘平, 立川裕隆(1985)排水中のリン除去技術と経済性, 用水と廃水, **29**, 425-434.
- 2) 穂積準, 俵藤玄久生(1985)土粒子によるアンモニア性窒素とリン酸イオンの吸着, 水処理技術, **26**, 309-320.
- 3) 尾形保(1984)土壌処理による窒素とリンの除去, 用水と廃水, **20**, 89-91.
- 4) 大久保俊治, 松本順一郎(1981)土への栄養塩類の吸着特性, 工業用水, No.275, 16-22.
- 5) 立川裕隆, 浦野紘平(1984)リン酸イオン除去用無機吸着剤(1), 化学会第49春季年会講演集, I, 237.
- 6) 橋本奨, 尾崎保夫(1985)鹿沼土によるリン除去とその動力学, 下水道協会誌, **22**, No.257, 18-24.
- 7) 猪狩俊将(1980)無機吸着剤等による排水中のリン化合物の除去, 造水技術, **6**, 49-54.
- 8) 猪狩俊将, 横山正一郎, 板矢柳太郎, 渡辺實臣, 大熊恒雄, 加藤啓介(1979)マグネシウム系吸着剤による排水中のリン化合物の除去, 産業公害, **15**, 515-523.
- 9) 小林悦朗, 須貝稔, 樋口美起雄(1979)酸化チタン(VI)-水和物によるリン酸イオンの吸着除去, 日本化学会誌, **1979**, 39-44.
- 10) 小林悦朗, 植松喜稔, 須貝稔(1981)酸化チタン(VI)-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, **1981**, 1319-1325.
- 11) 小林悦朗, 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, 日本化学会誌, **1982**, 1412-1418.
- 12) 鈴木基之, 藤井隆夫(1985)水和酸化ジルコニウムによるリンの吸着除去, 化工協米沢大会講演集, 63-64.
- 13) 鈴木基之, 藤井隆夫(1987)水和酸化ジルコニウム添着ゼオライトによるリンと窒素の同時除去, 化工協会第20回秋期大会講演集, 508.
- 14) H. Kubi (1947) A contribution to the knowledge of anion separations by means of adsorption on alumina, *Amer. Helv. Chem. Acta*, **3**, 453-459.
- 15) G. Schwab (1949) Nature and applications of inorganic alumina chromatography, *Dis. Faraday Soc.*, **7**, 170-175.
- 16) C.W. Yee (1966) Selective removal of mixed phosphates by activated alumina, *J. Amer. Wat. Works Assoc.*, **58**, 239-247.
- 17) L.L. Ames and R.B. Dean (1970) Phosphorous removal from effluents in alumina columns, *J. Wat. Poll. Control Fed.*, **42**, R161-R172.
- 18) N. Gangoli and G. Thodos (1973) Phosphate adsorption studies, *J. Wat. Poll. Control Fed.*, **45**, 842-849.
- 19) 徳永修三(1981)合成シリカアルミナによるオルソリン酸イオンの吸着, 化学技術研究所報告, **76**, 59-65.
- 20) H. Brattebo and H. Odegaard H. (1986) Phosphorus removal by granular activated alumina, *Wat. Res.*, **20**, 977-986.
- 21) 浦野紘平ら(1985-1988)アルミナ系吸着剤によるリン除去方法(1)~(4), 水質汚濁学会講演集, 第19回239-240, 第20回21-22, 第21回7-8, 第22回215-216.
- 22) 浦野紘平, 立川裕隆(1988)アルミナ系新吸着剤による排水からのリンの除去・回収, 表面, **26**, 414-424.
- 23) H. Yamada, M. Kayama, K. Saito and M. Hara (1986) A fundamental research on phosphate removal by using slag, *Wat. Res.*, **20**, 547-557.
- 24) F.X. Pollio and R. Kunin (1968) Tertiary treatment of municipal sewage effluents, *Environ. Sci. Tech.*, **2**, 54-60.