

研究報告 多自然型河川作りに関する研究
— 環境に優しい吸着材を利用したリン除去法 —

加藤進、山下晃、岩崎誠二、高橋正昭
市岡高男、佐来栄治、早川修二

多自然型河川作りに関する研究の一環として、環境に優しい吸着材を用いた脱リン方法について検討した。ベントナイトを重量パーセントで、10%含む鹿沼土をプレスで成型(3cmφ×2cm)し600℃で焼結することによって、リン吸着能が得られた。循環方式と連続方式で初濃度0.5~1.0mg/Lの水道水および河川水のリン吸着を実施したところ、吸着能は3ヶ月以上継続した。実河川でも吸着実験(5cmφ×200cm)を実施したが、実験室と同様のリン吸着能が得られた。

1. はじめに

公共用水域におけるBODやSS等の有機汚濁物質に起因した汚濁は次第に改善されつつあるが、窒素およびリンが中心となった閉鎖性水域の富栄養化に関しては、水質改善は依然として横這い状態である。たとえば、代表的な閉鎖性水域である伊勢湾を抱える三重県では平成7~10年度の基準適合率は50~100%である¹⁾。さらに、公共用水域に排出される量はそれぞれ、31.1(窒素)と3.4(リン)t/日である。このうちで、発生源は生活排水寄与が窒素30%、リンが29%(平成6年度調査)である。従って、汚濁負荷量の低減が急務である。

排水中のリンの処理方法には、大きく物理化学的処理方法と生物学的処理方法²⁾が考えられる。物理化学的処理方法ではAlやFeを利用する凝集沈殿法等がよく使用されている。これらの方法は有効ではあるが、吸着材の再利用や装置の価格、装置がおおかりになる点等で、生活排水中のリン除去に使用することは比較的困難である。

最近になって、河川水等からの溶存リンの物理的除去方法として、ゼオライト、カキがら、珪藻土およびAl₂O₃等の利用による吸着除去法が報告されている。これらの中で、唯一カキがらは、環境に優しい(人工吸着材でないという意味で)吸着材である。しかしながら、その活性化付与過程に煩雑さと高エネルギー消費が認められる。また、人工的な吸着材を用いたリン除去法では、河川中に吸着材を浸

漬したときに吸着材の溶解によって、河川水の電気伝導度が上昇し、魚の忌避反応を誘発する場合もある。これに対して、天然系の吸着材ならばこの可能性は極めて少ないと考えられる。

以上のことから、本研究では、魚類の忌避反応を誘発する可能性が少ない天然系で安価な吸着材として鹿沼土を利用³⁾した「環境に優しい吸着材によるリン除去法」について検討したので報告する。

2. 実験方法

2-1. 吸着材のスクリーニングと製造方法

はじめにも述べたように「環境に優しい天然系素材」の使用を念頭においたので、吸着材の主成分は鹿沼土とし、これに機能を向上させるために種々の添加物を混合して吸着性能のスクリーニングを実施した。すなわち、鹿沼土270gに水を60~70mLをネブライザーで霧状に噴霧し、水分を十分含有させた上で10%(30g)のベントナイトと混合した。この吸着材を、カキがらあるいはCaCO₃等と混合(重量比:10%)し、3.0cmφ×1.5~2.0cmの試験片を作成した(東邦プレス製作所、油圧成形機T-1を利用)。この吸着材を、150℃で1時間脱水乾燥、600℃で1時間焼成後、その70gを金網にいれ、攪拌子を入れた500mL(P濃度:0.5mg/L)の模擬リン含有水(KH₂PO₄:添加)に浸漬し、吸着性能を検討した。

2-2 分析法

検液を0.45ミクロンのフィルターでろ過し、リンについてはJIS-K0102によって分析した。したがって、ここで取り上げる値は溶解態無機リンである。また、 NH_4^+ についてはイオンクロマトグラフ（横河電機：IC7000P）で分析した。

3. 結果

3-1 吸着材の選定

表1は鹿沼土に成型性を向上させる目的でベントナイト（10%）含有させ、さらに10%の、カキガラ、タマゴから、 CaCO_3 、 CaO およびオガクズをまぜてプレスで成形し、600℃で1時間（オガクズ入りのみ4時間）焼成し、リン濃度0.5mg/Lの溶液に攪拌しながら浸漬し1日後に溶液中に残存したリン濃度から計算したリン除去率を示した。

この結果から、最高の吸着能力は基本組成に CaO あるいはオガクズを10%添加した組み合わせである。しかし、 CaO を添加した場合は、 CaO の溶解によって放置時間と共に溶液のpHとECが増加した。ECが上昇すると魚の忌避反応が起こるので吸着材として実用的で無いと判断した。

また、オガクズを添加した場合は、吸着材が実験中に破壊してしまった。このようなことから、基本的な吸着材の構成は（鹿沼土90%+ベントナイト10%）とした。ただし、オガクズは、何らかの手法で吸着材の強度を上げる事ができれば最高の吸着能を示す可能性があるため、まずオガクズ添加について検討した。

3-2. オガクズを吸着材に添加

この表2は吸着材にオガクズを混ぜて600℃で4時間焼成後、回分実験で吸着材の吸着能を調べたものである。10%のオガクズを粉砕した鹿沼土に添加したものと400℃の焼成材は極めて高い除去率を示すが、実験後吸着材は強度が低く50%ほど崩壊した。そこで、粉砕して粉体状にした鹿沼土に、10%のオガクズを添加した吸着材で焼成温度を800℃にあげることで吸着材の強度を強化して再び回分実験を行った。高温焼成によって、吸着材の強度は上がり実験終了後も吸着材は原型をとどめていたが、リンに対

する吸着力は全く失われていた。従って、今のところ簡便な方法で良好な除去率は得られなかった。

3-3. 吸着材に対する焼成温度の影響

吸着材の吸着力を高めたり、吸着材の再生を容易にするために、焼成温度についても検討した。すなわち、基本組成の吸着材を利用して、150℃で1時間水分を除去後、200℃、400℃、600℃および800℃で1時間焼成し、回分実験（放置時間24時間）でリンの除去率を求めた。その結果、表3に示すように、200℃の焼成温度で処理することによって、吸着性能は出現する。しかし、200℃では、吸着材の硬度が低く吸着実験中に半分の吸着材が崩壊したため、200℃での焼成は材料としての使用は不可能である。また、すでに述べたように800℃では、吸着性能は失われた。従って、ここでは、600℃を適正焼成温度と判断した（なお、400℃では吸着材の硬度が低い）。これ以降の実験では特に断らない限り、焼成温度は600℃とした。

3-4. 吸着材組成と溶出試験結果

吸着材（鹿沼土90%+ベントナイト10%）の組成を蛍光X線分析（理学電気：RIX-3001）によって分析した。得られた結果を酸化物組成で示すと表4の通りである。この結果から、吸着材中にもリンが0.1%程度含まれていることがわかる。さらに、環境庁告示方法による吸着材の溶出試験と、Anes試験による溶出液に対する突然変異原性の有無を確認した。有害な重金属類濃度は基準値以下であり、突然変異原性も認められなかった。従って、この吸着材を実河川に設置しても安全性に問題がないことを確認した。

また、X線回折（理学電気：RINT/PC）によって、焼成後の吸着材のX線回折パターンを図1に示した。この結果、この吸着材は配向性が強く、同定された鉱物はAnorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)とAlbiteおよびCalcian「 $(\text{Na, Ca})\text{Al}(\text{Si, Al})_3\text{O}_8$ 」であった。

3-5. 吸着特性

吸着材の特性を把握するために、常法によって等

温吸着曲線を求めた。結果を図2に示した。鹿沼土にベントナイトが10%添加してあるのでリン酸イオンとアンモニアイオンの曲線を求めた（ベントナイトには陽イオン交換基があるのでアンモニアイオンの吸着も期待される）。両者ともに良好な直線関係が得られ、吸着の形は単分子膜形成による物理吸着ではなくフロンドリッヒ型の化学吸着が発生していることが明らかとなった。

3-6. 水槽による連続通水実験

図3に示すような水槽（30L）で、上部に吸着材を450g充填し、SV=180~230にて水道水（0.5~1.0mg/Lになるようにリンを添加）をポンプによって循環（1~1.3L/min）させて、リンの試料液中の減少率を調べた（なお、SV=試料流速（m³/日）/（吸着材量（m³））である）。すなわち、試料水のリン濃度が0.1mg/L以下になれば新たにリンを添加し、循環を繰り返した。得られた結果を図4に示した。このように、3ヶ月間にわたってこの吸着材はリン除去能（吸着能）を維持した。このSVはかなり大きく、通液速度はかなり高いと思われる。しかし、この条件が最低と仮定して、吸着材への吸着量を試算した結果を表5に示した。

この表5から、吸着材の最低リン除去量は平均で7.6mg/(kg*日)である。実用的にはSVは、5~10で十分と考えられるので、この例よりもSVが小さく、つまり通水速度は遅いので、これ以上の吸着量が期待されよう。また、図5はリンの吸着初濃度と除去率の関係をみたものであるが、バルク内のリン濃度が高いほどその除去量は多い傾向があることがわかる。

はじめにも述べたように、従来の実験ではリンの吸着に重点が置かれ、リン吸着カラム通過後のpHや電気伝導度といった水質変化には重点が置かれていなかった。しかし、カラムから無機物質がリンと交換後溶出する可能性からpHや電気伝導度に変化を来し、電気伝導度が増加すると魚類の忌避反応の原因の一つとなるため、これに注目して吸着後の水質変化もあわせて検討した。

カラム実験では通過時間が短いので処理水に対する吸着材の影響の把握が困難である。ここでは、循環実験でその影響を検討した。すなわち、表6は、

3カ月間の循環実験中のpHとECの変化である。pHとECの90日後の変化は比較的少ない。180~200μS/cmの電気伝導度は平均的な中小河川の値である。従って、鹿沼土をベースとした吸着材は電気伝導度の上昇による魚類の忌避反応を誘発しないと考えられる。

なお、アンモニアイオンの吸着であるが、1ヶ月ほどはリンと同程度の吸着能を示したがその後吸着力は失われた。この理由は、ベントナイトの含有量が10%と低いためと思われる。

3-7. カラムによる連続通水実験

図6に示す方法で、塩化ビニル製の円筒（3cm×7.5cm）に、吸着材を30個（重量：250g）を充填し、しごきポンプで試料液（水道水あるいは河川水）を連続して送水し、カラム（SV=1.6~2.1）前後の濃度を測定しつつ、吸着材のリンに対する飽和吸着量と除去率の検討を実施した。河川水については、実用性を考慮し、SSを除去しないでリンを添加して試料水とした。ちなみに試料水のSS濃度は30mg/L前後である。

その結果、水道水および河川水ともに、この吸着材が20~40%のリンを除去することがわかった。さらに、この能力は3ヶ月以上にわたって継続した（図7a~c）。

最後に、実用化に対する検討を行うために5cm×200cm（充填量：1700g）を作製し、実際の水路に設置（図8）した。得られた結果を図9に示した。この水路のリン濃度は0.1~0.6mg/L、SSは10~30mg/L、河川水流速は0.2~0.5m/sおよび水深は20~30cmで変動した。カラム通過後に、河川水中のリン濃度が10~30%低下していることがわかる。期間中に台風も到来し、河川に土砂も多量に流れた。しかしながらカラム設置期間中も図9に示したように、リン吸着能は劣化しなかった。なお、図9で、一部除去率が50~70%付近まで増加している理由は、河川の流速が低下し、カラム中の通水速度が低下したためであろう。また、除去率が10%まで、減少する場合が認められるが、これは河川水の流速が0.5m/s以上となった場合であった。

4. まとめ

鹿沼土（90％）をベントナイト（10％）と混合・成型し、大きさ3.0φcm×1.5-2cmの円柱状の吸着材を試作し、模擬排水中に含まれるリン（ PO_4^{3-} ）の除去を試みた。その結果、600℃で焼成した、吸着材は良好なリン吸着能を示した。吸着モードはフロイドリッヒ型の化学吸着であった。固定式ベッドに吸着材を並べた模擬排水（リン濃度：約1mg/L）を循環させると、室温で3ヶ月以上にわたってリン吸着能を示した。さらに、ベッドを模擬排水が通過しても処理後の溶液のpHと電気伝導度には大きな差異が認められなかった。また、75cm×3cmφのカラムに吸着材を充填し、300mL/Hの流速で河川水と水道水（リン濃度：1.0mg/L）処理したところ、20～40％の除去率でリンが除去できた。この場合も、除去能は室温で3ヶ月以上継続した。さらに、実際の河川に直径5.0φcm、長さ200cmのカラムを設置し、リン吸着試験を実施したところ、約2カ月以上にわたって20～30％のリン吸着能を維持した。

参考文献

- 1) たとえば三重県環境白書（平成7～10年度）
- 2) 日本水環境学会：窒素、リン規制の動向と排水処理技術（平成6年2月）
- 3) 寺園勝二、上條勝彦：ダム技術、115、33-39(1996).

表1 各種の吸着材の吸着特性

吸着材	24時間後のリン除去率(%)	備考
* 鹿沼土+ベントナイト	84.7	
* +カキ	62.7	調整煩雑
* +タマゴ殻	87.8	電気伝導度増加
* +CaCO ₃	90.0	
* +CaO	95.5	pH, 電気伝導度増加
* +オガクズ	95.5	強度低い

表2 各種吸着材のリン除去率(%)

吸着材	リン除去率(%)		
	開始	10分後	1時間後
鹿沼土+ベントナイト	0	1	53~60
B + 2%オガクズ	0	6	22~40
B + 10%オガクズ	0	0	5
粉碎鹿沼土+ベントナイト +10%オガクズ	0	0.5	46~60

吸着材:72g、溶液500mL、初期リン濃度0.5mg/L

表3 焼成温度とリン除去率(%)

焼成温度(°C)	リン除去率(%)	
	1時間後	24時間後
なし	0	10
200	80	93.0
400	75	95.0
600	55.4	84.7
800	0	0

リン濃度:0.5mg/L,溶液量:500mL,吸着材:70g

表4 主要元素の含有率(質量%)

組成	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	Ca	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
含有率	59.3	0.32	27.5	2.79	0.06	0.63	2.2	1.9	0.9	0.1

蛍光X線分析結果:強熱減量を差し引くので100%にはならない

表 5 吸着量の算出基礎データ

開始濃度 mg/L	終了濃度	通液時間 Hour	吸着量 mg/kg/day
0.68	0.082	168	8.5
0.69	0.106	288	4.8
0.84	0.104	360	4.9
0.87	0.17	216	7.6
1.06	0.11	240	9.4
1.06	0.18	336	6.3
1.49	0.1	288	11.6

吸着材ベット方式

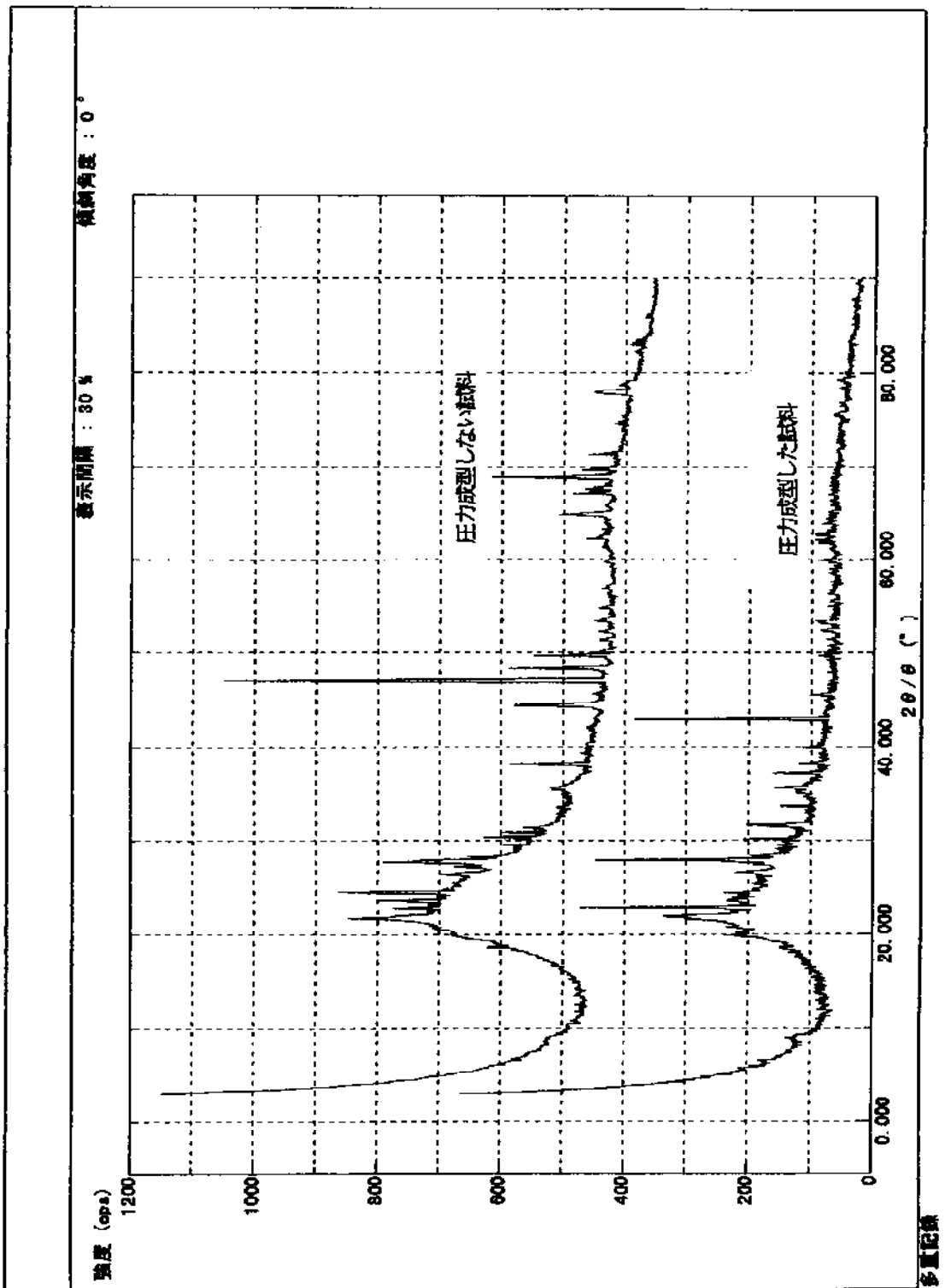
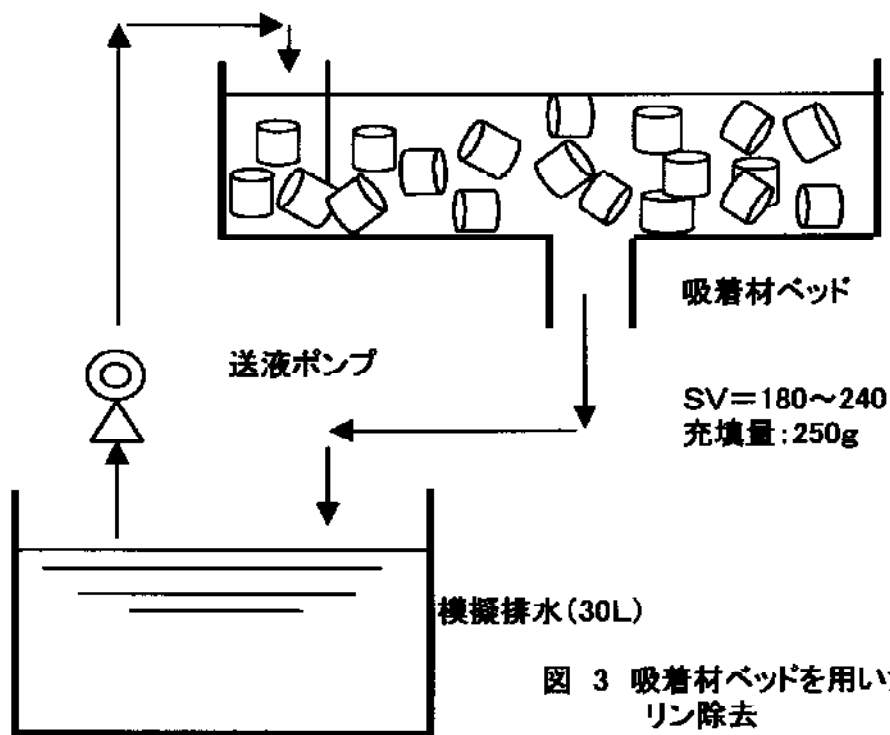
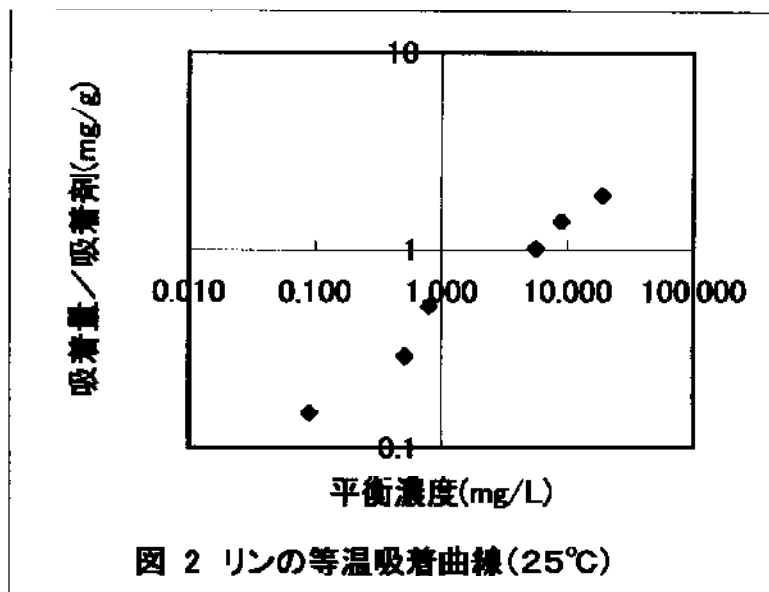


図1 吸着材のX線回折パターン



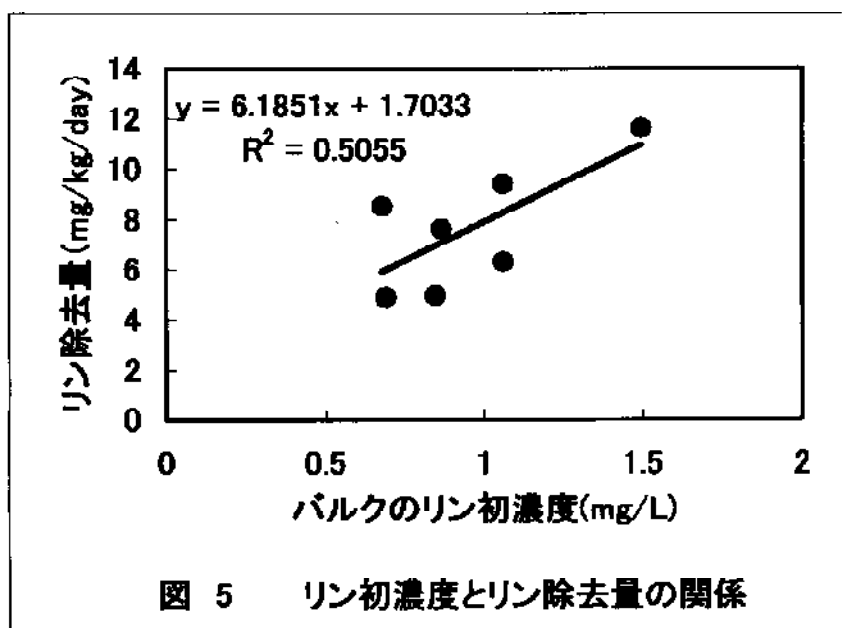
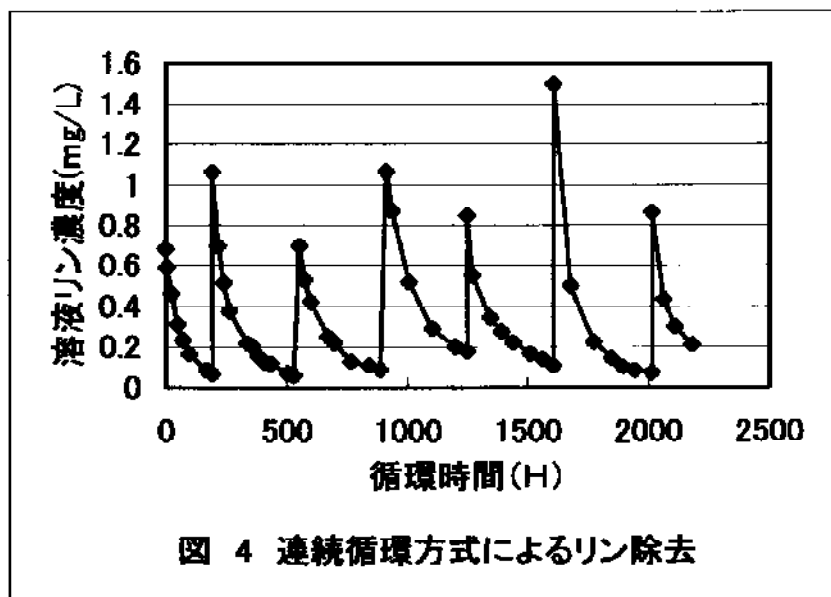


図5は、連続循環方式(図3参照)によって得られた結果(図4)から計算したものである。

表 6 循環水のpHとECの終日変化

日数	pH	電気伝導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
0	7.49	187
30	7.36	183
60	7.22	189
90	6.83	215

(初期リン濃度:0.5~1.0mg/L、液量:30L,SV=180~240)

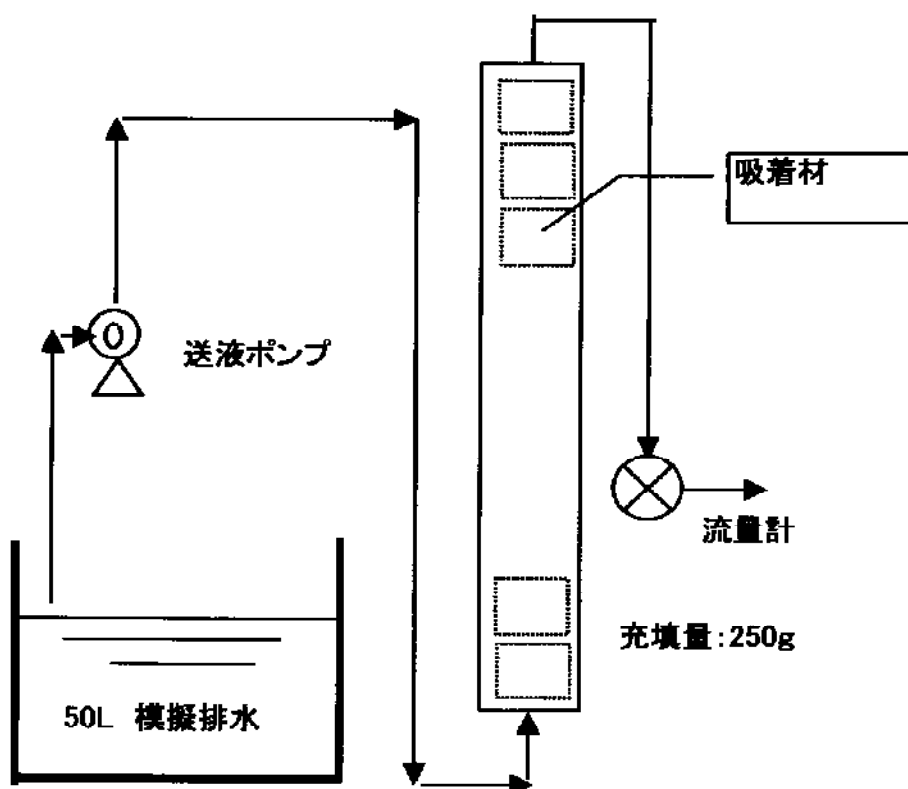
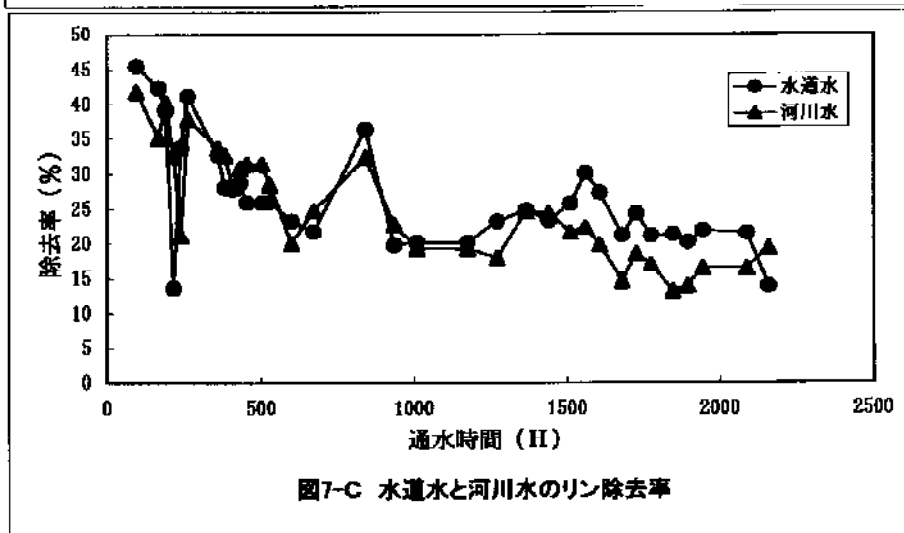
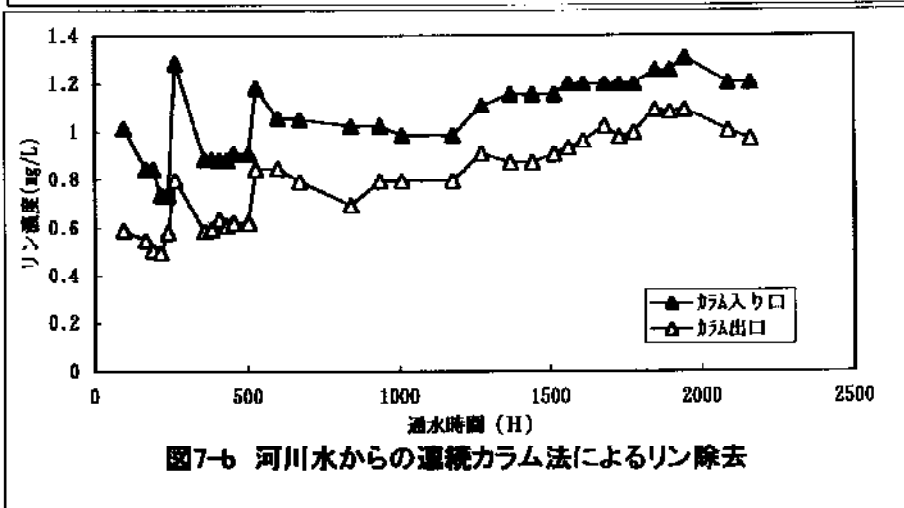
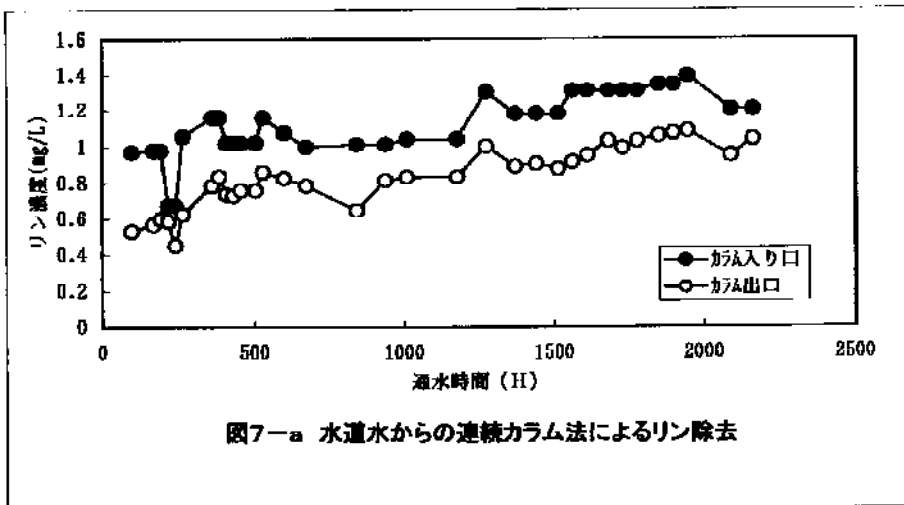


図 6 カラムによる連続吸着実験

カラム:3cm Φ ×75cm

材質:塩化ビニル樹脂

模擬排水:水道水あるいは未ろ過の河川水



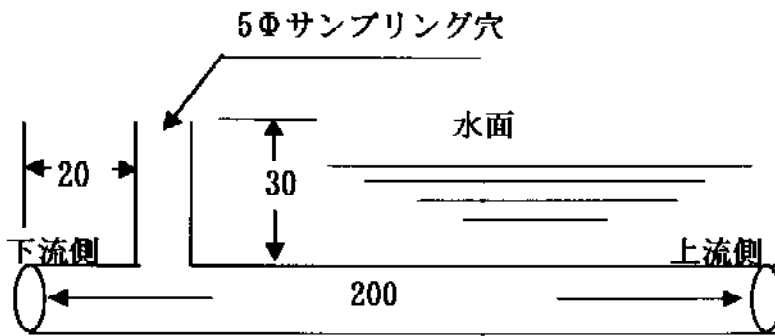


図8 実際の河川に設置したカラムの概要(単位cm)

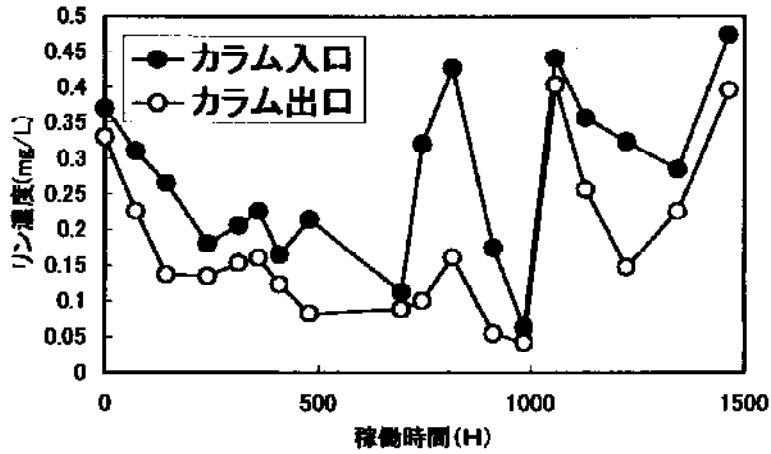


図9-a 河川にカラムを設置した実験

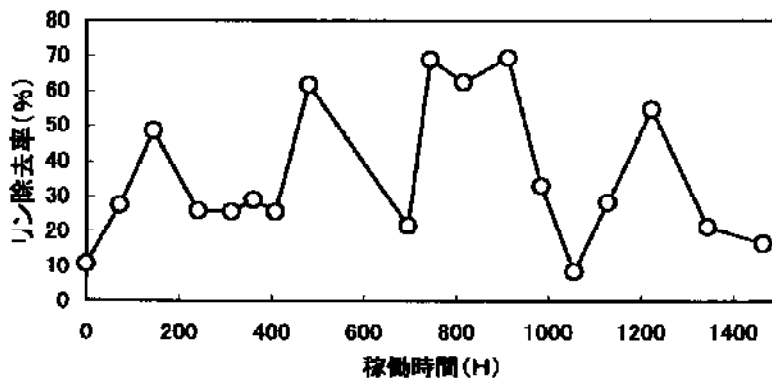


図9-b 河川におけるカラムのリン除去率
カラム: 5cm * 200cm

Fundamental studies on nature oriented river works
Absorptive removal of phosphate from river water by environmentally sound materials

S.Kato , A.Yamashita, S. Iwasaki, M.Takahashi,T.Ichioka,E.Sarai and S.Hayakawa

Bench-scale experiment on absorptive removal of phosphate from river water was carried out using Kanumatuchi(containing 10wt/wt% Benthonite)as absorption material. After molding, Kanumatuchi was dried at 150C, then treated under 600C in the furnace. Chemical absorption mechanism was estimated by isothermal absorption curve. A tap water whose initial P concentration was 0.5-1.0mg/l, was treated by circulating method(SV=180, 450g:fixed bed) and obtained final bulk concentration was 0.1mg/l after 7-14 day treatment. Water qualities (pH and EC) of treated water was almost as same as untreated water. Moreover, river water(P:1.0mg/l,SV=1.6-2.1) was continuously treated by Kanumatuti-packed-column(3cm ϕ \times 75cm,250g). Removal rate of phosphate was ranged from 20 to 40% and ability of removal has continued over 3-month. A big column(5cm ϕ \times 200cm) packed with same materials was settled in the small channel. The same satisfactory result was obtained over 2-month from this big column.