

リン含有排水処理における粒状火山灰土壌の実用化

鮎沢 信家・金丸 勝彦・坂本 和夫*・平栗 寛治*・八城 健彰

Using Granulated Volcanic Ash Soil for Adsorption Treatment of Phosphorous in Wastewater.

Nobuie AYUZAWA, Katsuhiko KANEMARU, Kazuo SAKAMOTO*, Kanji HIRAKURI* and Takcaki YASHIRO

要 約

火山灰土壌を用いたカラム法によるリン含有めっき排水処理及び処理装置設計を目的として、火山灰土壌の精製、粉碎、造粒方法およびリン吸着特性について検討した。その結果、採集した火山灰土壌を気流分級して夾雑物を除去し、リン吸着に有効な火山灰土壌 ($D_{50}=13\mu$) を収率42%で回収した。さらにこれを混合攪拌造粒により粒状化して、嵩比重0.63の粒状火山灰土壌を得た。この粒状火山灰土壌のカラム法によるリン吸着量は、 32.6mg/g (粒状火山灰土壌) であった。

1. 緒 言

無電解ニッケルめっき系排水中には、湖沼などにおける富栄養化の原因物質の一つであり、処理困難とされるホスホン酸、ホスフィン酸などが多量に含まれている。そこでリンを固定するとして知られている火山灰土壌を適用することにした。

しかしながら、火山灰土壌は、リン吸着に有効とされるアロフェンのほかに石英、長石、雲母、角せん石などの夾雑物を含んでおり、これらはリン吸着において有効なものではなく除去する必要がある。

著者らは火山灰土壌のリン含有排水処理実用化のため、まず採取火山灰土壌を水簾に比べ、より経済的に精製する方法、さらには実排水処理に有利なカラム法を適用するため粒状化して、これによる排水中のリン吸着特性ならびに処理装置設計について検討した。

2. 実験方法

2-1 試料

実験に使用した火山灰土壌は、八ヶ岳山麓 (清里高原) の標高1000~1500m、地表面下1.5~2mの黄褐色土壌で、

風乾した後、さらに水分5%以下まで120°Cで強制乾燥した。蛍光X線分析装置 (日本電子製JSX-603型) により分析した試料の化学組成は、表1に示した通りであった。

2-2 気流分級による精製実験方法

気流分級による精製の実験装置は、図1のとおりである。精製条件による精製火山灰土壌の化学組成は蛍光X線分析装置 (日本電子製JSX-603型) により分析し、また、レーザー回折式粒度分布測定装置 (島津製作所製SALD-2000型) により粒度分布を求めた。

2-3 ジェットミルによる乾式粉碎実験方法

2-2の精製火山灰土壌をジェットミルを用いて粉碎し、粉碎条件 (グラインディング圧力、供給量) による粒度の変化をレーザー回折式粒度分布測定装置 (島津製作所製SALD-2000型) により求め、また化学組成を蛍光X線分析装置 (日本電子製JSX-603型) により分析した。

2-4 ボールミルによる湿式粉碎実験方法

2-2の精製火山灰土壌を粉碎し、粉碎条件 (固液比、ボール径) による湿式粉碎品の粒度分布をレーザー回折式粒度分布測定装置 (島津製作所製SALD-2000型) により求め、走査電子顕微鏡 (日本電子製JDX-2001) により

表1 採取火山灰土壌の化学組成式

(単位: %)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	MnO
採取火山灰土壌	43.6	28.3	2.8	1.9	0.87	0.37	0.58	0.19

* ㈱アスクテクニカ研究所

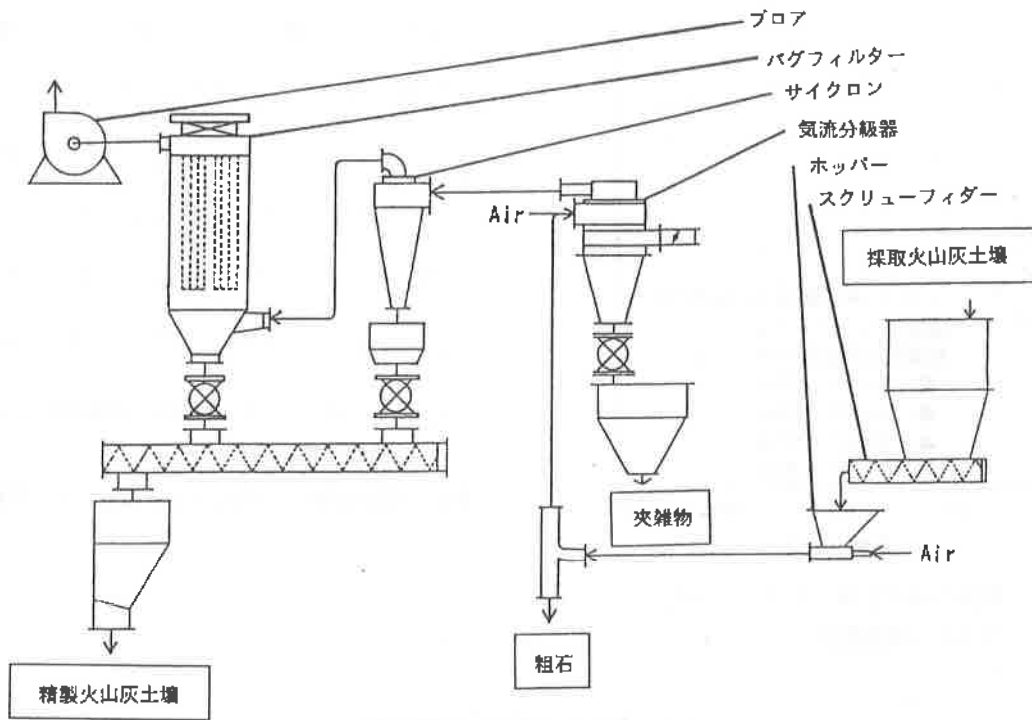


図1 気流分級実験装置

その粒子を観察した。

2-5 混合攪拌造粒による粒状化実験方法

2-2の精製火山灰土壌100に対して造粒助剤として水35(重量比)を加えて周速約35m/secで混合攪拌造粒により粒状化し、粉体工業技術協会規格に準じて粒状火山灰土壌の高比重、圧壊強度を測定した。また、ポロンメーター(ユアサアイオニクス製オートスキャン-60型)で平均細

孔半径、全細孔容積およびBET比表面積を測定した。

2-6 カラム法によるリン吸着特性実験方法

粒状火山灰土壌を内径45mm、高さ500mmのカラムに425g(層高45cm)充填し、図2のような実験装置を用いてリンとして500mg/1000cm³を含んだH₃PO₄溶液を通液速度100cm³/minで通液し、流出液を20cm³ずつフラクションコレクターにより採取し、プラズマ発光分光分析装置(島津製作所製ICP-1000S型)により検量線法で分析してリンの吸着量を求めた。

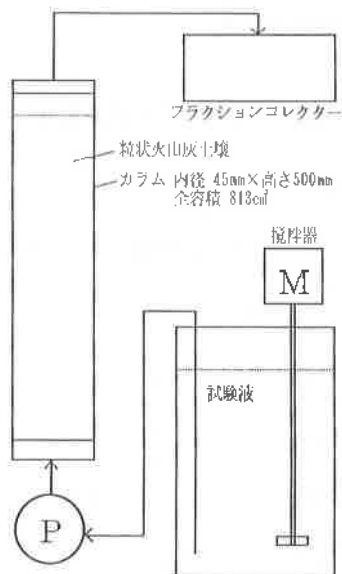


図2 カラム法による粒状火山灰土壌でのリン吸着実験装置

3. 実験結果及び考察

3-1 精製条件による化学組成とリン吸着特性

気流分級による精製実験結果ならびにリン吸着量を表2に示した。表から明らかなようにリン吸着量と収率とから経済的にはD₅₀=13μで分級することが適当で、以下の粉碎、造粒実験にはこれを精製火山灰土壌として用いることにした。

この精製火山灰土壌は、表3から明らかなように吸着に有効とされるアルミナ分の含有率が採取火山灰土壌に比べ3.5%上昇し、採取した火山灰土壌からアロフェンを気流分級により分離できることが判明した。

また、精製火山灰土壌およびその粉碎した火山灰土壌のリン吸着特性を図3に示した。図から精製火山灰土壌の平均粒子径が小さくなるにしたがってリン吸着速度ならびに

吸着量が増加することが分かった。

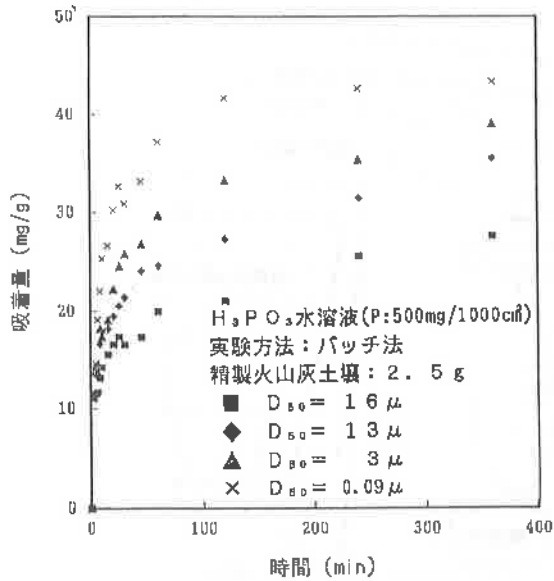


図3 精製火山灰土壌によるバッチ法でのリン吸着特性

表2 気流分級器による精製実験結果

分級条件 コーン間隔 (mm)	物 性				リン吸着量 (mg/g) ※1	収 率 (%) ※2
	平均粒子径 D ₅₀ (μ)	化学組成比				
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃		
5	16.3	1.00	1.37	0.13	35.2	47
20	13.0	1.00	1.25	0.12	40.7	42
30	11.4	1.00	1.20	0.11	41.5	35

※1: バッチ法によるリン吸着量 (初期濃度500mg/1000cm³ 48時間処理)

※2: 採取火山灰土壌100に対する精製火山灰土壌の収率

表3 精製火山灰土壌の化学組成

(単位: %)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	MnO
精製火山灰土壌	39.2	31.8	3.5	0.19	0.16	0.43	0.08	0.04

3-2 ジェットミル乾式粉碎条件と限界粒径

ジェットミルによる乾式粉碎実験結果を表4に示した。粉碎条件は、供給量>グラインディング圧力の順で寄与していることが分かり、このときの限界粒径はD₉₀=2.9μであった。また粉碎処理前後の化学組成に変化はなかった。

表4 ジェットミルによる乾式粉碎実験結果

粉碎条件		物 性				
供給量 (kg/H)	グラインディング圧力 (kg/cm ²)	平均粒子径 D ₅₀ (μ)	最大粒子径 (μ)	化学組成比		
				Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
3.0	5.0	4.1	8.7	—	—	—
6.0	5.0	3.7	8.7	1.00	1.26	0.13
1.0	6.0	2.9	6.0	1.00	1.26	0.12
3.0	6.0	4.2	8.7	1.00	1.25	0.12
6.0	6.0	4.7	10.4	—	—	—

3-3 湿式粉碎条件と限界粒径

ボールミルによる湿式粉碎実験結果は、表5のとおりである。粉碎条件は、ボール径>精製品/水比>処理時間の順で寄与し、ボール径φ10mmのときの限界粒径はD₉₀=0.09μで、写真1から分かるように直径0.2~0.3μのアロフェン粒子が観察された。

表5 ボールミルによる湿式粉碎実験結果

粉碎条件		物 性				
精製品/水比 (重量比)	ボール径	時 間 (H)	平均粒子径 (μ)	化学組成比		
				Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
1/3	φ15(mm)	3	3.21	—	—	—
1/5	φ15(mm)	3	3.70	—	—	—
1/3	φ10(mm)	3	0.10	1.00	1.25	0.13
1/3	φ10(mm)	24	0.09	1.00	1.26	0.12

※回転数45rpm

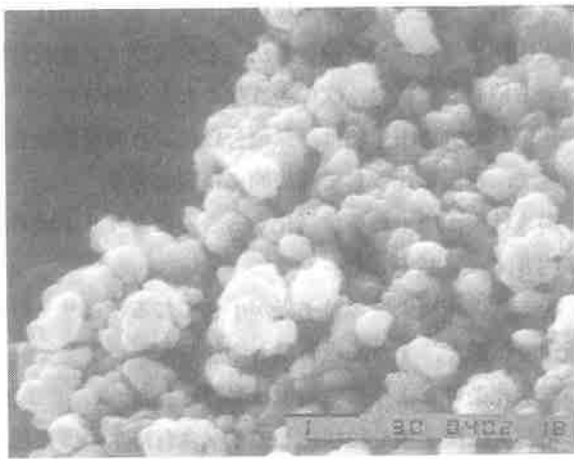


写真1 湿式粉碎した火山灰土壌

3-4 粒状火山灰土壌の物性とリン吸着特性

粒状火山灰土壌の物性とリン吸着量を表6に示した。また、図4から明らかなように嵩比重の違いによってリン吸着量も変化することが分かった。これは粒状火山灰土壌を構成するアロフェン粒子の充填構造が異なることが関与していると考えられる。すなわち、粒状化条件がリン吸着特性に影響することがわかった。精製火山灰土壌ならびに粒状火山灰土壌の平均細孔半径、全細孔容積およびBET比表面積を表7に示した。表から明らかなように両者のこれらの値に殆ど差が見られなかった。

表6 粒状火山灰土壌の物性

嵩比重	圧壊強度 (kgf, 3φ)	水分 (%)	リン吸着量 (mg/g)*1
0.60	3.43	2.0	35.6
0.63	3.87	2.2	37.5
0.67	3.98	2.1	32.4

*1: バッチ法によるリン吸着量 (初期濃度500mg/1000cm³ 48時間処理)

表7 ポロシメーターによる測定結果

	平均細孔半径 (Å)	全細孔容積 (ml/g)	BET比表面積 (m ² /g)
精製火山灰土壌	24.1	0.456	379
粒状火山灰土壌	23.5	0.446	380

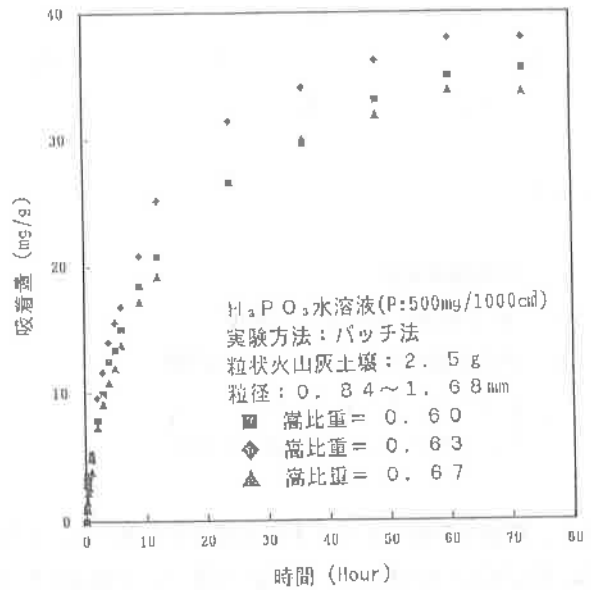


図4 粒状火山灰土壌によるバッチ法でのリン吸着特性

3-5 カラム塔の設計

粒状火山灰土壌を用いたカラム法による破過曲線を図5に示した。リンのリークは4リットルから始まり排水規制基準値をクリアする流出量は5.5リットルであった。また、このときのリン吸着量は32.6mg/gであった。

このような結果ならびに従来からのリン吸着平衡、リン吸着速度などの検討結果をもとにして求めた物質移動係数(K_f)は1.70×10⁻⁴cm/secであった。

そこで、この値をもとにカラム塔の設計を検討した。すなわち、初期濃度500mg/1000cm³のリン含有排水を処理して排水基準値をクリアするのに必要なカラム塔の高さは断面積を16.3cm²としたとき以下の式によって求められる。

物質移動速度N_fは、排水中のリンの濃度をC_{p0}とすると

$$N_f = K_f \cdot a \cdot (C_{p0} - C_{ps}) = K_f \cdot a \cdot C_{p0} \quad \dots\dots(1)$$

また、充填層高d_zについて成分Pの収支より

$$K_f \cdot a \cdot C_{p0} \cdot d_z = -L \cdot dC_{p0} \quad \dots\dots(2)$$

L: 試験液の断面積当りの体積速度 (cm³/cm² sec)

ゆえに

$$\int_{C_{p0}}^{C_p} \frac{dC_p}{C_{p0} - C_p} = \frac{K_f \cdot a}{L} \int_0^Z dz \quad \dots\dots(3)$$

よって

$$-\ln \frac{C_p}{C_{p_0}} = \frac{K_f \cdot a}{L} Z \quad \dots(4)$$

ここで

K_f : 物質移動係数

C_{p_0} : 粒子表面におけるリン濃度

a : 単位容積当たりの粒子外比表面積

$$\left(\begin{array}{l} a = 3(1 - \varepsilon) / r_0 \\ \varepsilon : \text{空間率} \quad r_0 : \text{粒子半径} \end{array} \right)$$

また、排水基準値をクリアする領域は吸着率97%、すなわち、 $C_p/C_{p_0}=0.03$ で、また、 $\varepsilon=0.3$ 、 $r_0=0.06$ より $a=35.0$ となりこのときの充填層高さ Z は、これらを(4)式に代入して

$$Z \approx 60\text{cm}$$

よって、図5の破過曲線とほぼ一致し、カラム塔設計にこれらの結果が情報として提供できる。

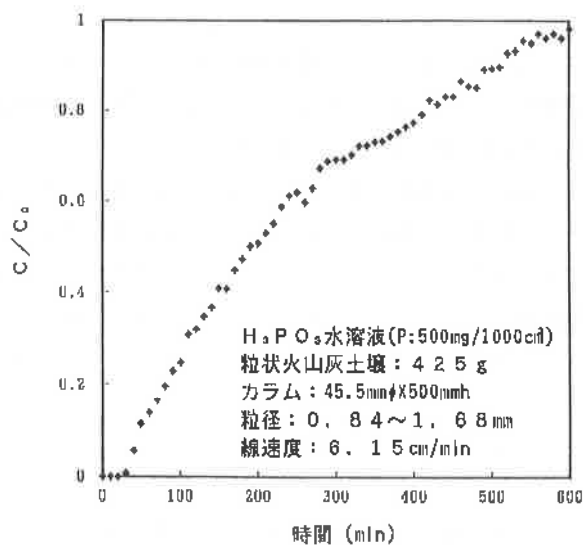


図5 粒状火山灰土壌によりリン吸着の破過曲線

4. 結 言

リン含有排水処理における粒状火山灰土壌の実用化のため、火山灰土壌の精製、粉碎方法、造粒及びリン吸着特性について検討した結果、次のようなことが分かった。

- 1) 採取した火山灰土壌は、気流分級により夾雑物除去が可能で、水篩に比較して経済的に精製できる。
- 2) 粉末状火山灰土壌を粒状化することによりリン吸着量が約8 mg/g 減少した。
- 3) 粉末状火山灰土壌の粒子径が小さくなるほどリンの吸着速度は速く、また、吸着量も増加した。
- 4) 粒状化条件によって吸着量は影響された。
- 5) 精製火山灰土壌を粒状化してリン含有排水処理に適用することで、操作上容易なカラム法が適用できる。

参考文献

- 1) 最新 土壤肥料植物栄養事典 博友社 p.58~62
- 2) PAPFITT, R.L. Anion adsorption by soil and soil materials, adv. agron. 30. p.1~50
- 3) K.WADA and Y.OKUYAMA, J.Soil sci., 31, 307
- 4) M.NANZYU, Soil Sci., 35, 63.
- 5) N.AYUZAWA, T.SUZUKI and M.SUZUKI, Removal Kinetics of Phosphorus and Hypophosphorous Ions by a Volcanic Ash Ion-Exchanger (Y-2), NEW DEVELOPMENT IN ION EXCHANGE. KODANSYA., 421~426.