

研究論文

ミカン搾汁残渣を起源とした
リン吸着剤のリン吸着性能評価

原田 浩 幸*・近 藤 充 記**・Biplob K. BISWAS***

大 浦 誠 一 郎**・井 上 勝 利**・石 川 進****

川 喜 田 英 孝**・大 渡 啓 介**

要 旨

下水処理プラントからの二次処理水、返流水中のリンと下水汚泥焼却灰から硫酸や塩酸溶液により抽出したリンを、ミカン搾汁残渣を起源とした吸着剤（Zr-SOJR）によって吸着性を検討した。二次処理水と返流水のリン濃度は5.9mg/L と68.2mg/L であった。返流水のリン吸着率はバッチ実験において液固比の増加とともに増加した。その吸着能力はジルコニウムフェライトより高い値となった。二次処理水の吸着では、カラム通水実験により通水量が吸着剤容量の300倍以上で破過に達した。焼却灰からのリン抽出は酸溶媒の使用により効率的に行え、Zr-SOJR で吸着できることを示した。

キーワード：リン吸着、ジルコニウム担持ミカン搾汁残渣、返流水、二次処理水、下水汚泥焼却灰

1. はじめに

リンはたとえば中国が2008年にリン鉱石の関税を100%としたように枯渇が見えてきた資源である¹⁾。

加えてリンは工業用・食品用・農業用途など多方面に使われており、なくては生活ができない物質である。このような状況に対して排水あるいは廃棄物からのリン回収が検討されるようになった²⁾。

下水処理場においては、その処理量が大きいため実用化され供用に至っている方法には、晶析法や凝集法がある。さらに効率をあげるためのオプションとして、汚泥に対して熱を加えたり、アルカリやオゾンで溶出を促進する方法も提案されている³⁾。他の手法として黄リンとして回収する溶融法や吸着法などがある。このうち吸着法は比較的簡便な処理で行え、純度の高いリンが回収できるので今後発展の可能性が高い。実際

に下水を対象としたリン吸着材の開発もメーカーによって行われている⁴⁾。

本論文では母体としてバイオマスを使った吸着容量の高い、リン吸着材の開発を行い、水質的に下水処理場への適用が可能かどうかを評価した。バイオマスの有効利用はバイオマス日本の戦略に準じているとともに、母体が石油製品でないことから、いくばくかのCO₂削減に寄与できることから社会的意義もある。

ミカン搾汁残渣は製造元の数値によっても異なるが、原料ミカンの約50%の重量に達し、この処理が経済的な負担となっている。

バイオマス吸着剤の利用は、すでに重金属除去に対していろいろな報告がなされている⁵⁾。しかしリンに関する吸着材の報告はない。提案する吸着剤は、さらに重合化と化学修飾を行って、より機能的で高性能の吸着剤となっている。

* 佐賀大学理工学部（現 県立広島大学生命環境学部）Hiroyuki HARADA

2009年9月16日受付

** 佐賀大学理工学部 Mitsunori KONDO, Seichirou OHURA, Katsutoshi INOUE, Hidetaka KAWAKITA, Keisuke OHTO

2010年10月1日受理

*** 佐賀大学理工学部（現 Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Jessore Science and Technology University）Biplob K. BISWAS

**** 前沢工業㈱開発本部 Susumu ISHIKAWA

そして本論文においては、その吸着剤の性能評価を、下水処理場でリンの回収ポイントである二次処理水、返流水、汚泥焼却灰からのリン回収過程の基礎的検討を経て行った。吸着法の性質から規模の大きい処理場への適用は難しい面もあるが、実際に適用されていて、ハイドロタルサイトなどは小規模処理場への適用が報告されている⁶⁾。

また二次処理水、返流水、汚泥焼却灰はそれぞれ性状や濃度が異なるので、そこからのリン回収を検討することは吸着法の適用に関する貴重な情報を得ることになる。

二次処理水は最も利用しやすく、いままでに焼結土壌⁷⁾ 吸着剤などが検討されている。これは飽和吸着後の吸着剤の処分が農地還元であることを前提としている。それに対して本吸着剤は脱離させたリンを目的にあった形での回収するところまでを見据えている。

返流水からのリン回収は脱水後の残留 SS 分離の問題が解決できれば規模の小さいところでは一考に値する。実際に MAP 法でも生成 MAP と SS の分離が難しく遠心分離機の導入などが検討されている⁸⁾。返流水には嫌気性消化後の残留有機物や共存陰イオンが比較的高濃度に残留しているので、その影響を検討する。

焼却灰からのリン回収も最近注目されているところである⁹⁾。酸でリンを溶解して、効率的に次のリンのみを選択的に吸着するプロセスのために効率的にその残渣を固液分離ができれば、酸によって同時に溶出した金属の影響も考える必要もなく、良い方法になりうる。

2. 実験材料と実験方法

2.1 ジルコニウム担持ミカン搾汁粕吸着材

冷凍されたミカン搾汁粕318g をミキサーで800cm³ の蒸留水とともに粉碎し水酸化カルシウム8.0g と蒸留水2000cm³を加えて24時間攪拌した。この過程での反

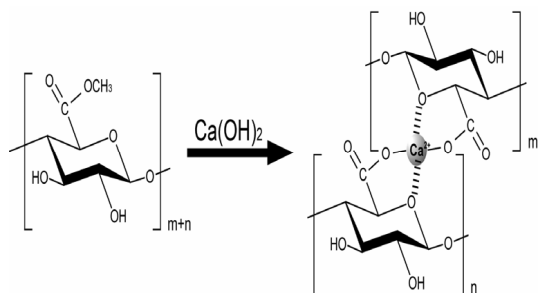


図1 ミカン搾汁粕中成分ペクチン酸のケン化重合

応を図1に示す。成分のペクチン酸はカルボキシル基を有する。このままでは水溶性なので水酸化カルシウムでケン化重合することで不溶化とする。得られたろ過物は60℃で100時間乾燥した。乾燥した固体はミキサーや乳鉢を用いて粉碎し、ふるいにより粒径を300μm以下にした。得られた固体を今後SOJRと略する。

次のジルコニウムの担持操作は、まず過剰濃度のジルコニウム (Zr) を含む金属水溶液を調整し pH は1.1 とする。このジルコニウム溶液に SOJR を入れ、24時間攪拌した。攪拌後、ろ過し固体を60℃で48時間乾燥し、その後乳鉢で粉碎した。このようにして得られた固体つまり吸着剤を Zr-SOJR と今後論文で表記する。この処理過程における反応を図2に示す。

2.2 実験方法

ジルコニウムフェライトは選択的にリンを吸脱着できる吸着剤として近年注目されているが、コストの障壁が指摘されている¹⁰⁾。Zr-SOJR で母体を廃棄バイオマスに求めることのコスト削減は現在、排水処理コストも勘案した製造プロセスを考慮して詳細に検討中である。ここでは、これら2つの吸着剤の評価を行った。

(1) 返流水中のリンの吸着

返流水は、佐賀市浄化センターより採取した。それを1mmのふるいでろ過した。pHは未調整なので7.8、リン濃度は68.2mg/Lである。攪拌時間は30℃で24時間とした。なおろ過後のSSは136.1mg/Lである。

Zr-SOJR との比較のため市販のジルコニウムフェライト (株武田製薬) 0~150mg を返流水15cm³にそれぞれ三角フラスコに入れて30℃で24時間振とうした。振とう後、ろ過し平衡後の濃度を下水試験方法に従って分析した。

(2) 二次処理水中のリンの吸着

二次処理水は、佐賀市浄化センターより採取した。

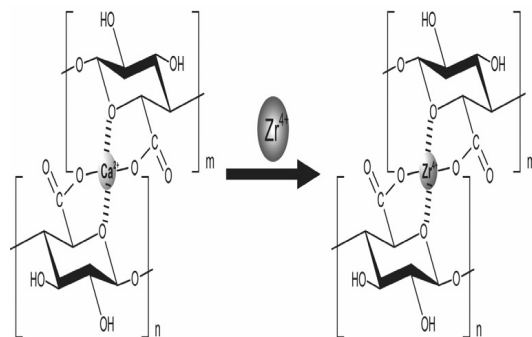


図2 ジルコニウムの担持

pH7.0, 濃度5.9mg/Lのリンが含まれている二次処理水を供試液とした。Zr-SOJR100mgを0.4cm³充填したカラムに二次処理水を流速12cm³/hで通水した。なお処理水のSSが5.3mg/Lであった。吸着剤との接触時間は2 minである。処理水を一定時間ごとに回収し、リン濃度を測定した。

(3) 焼却灰

焼却灰は熊本市N処理場より採取した。図3には用いた焼却灰のふるいによって調べた粒度分布を示す。75~150μmの分布が多かったので、実験にはこの範囲の粒度を用いた。XRDの結果よりリンのほとんどはiron phosphate(Fe₄(P₄O₁₂)₃), aluminum phosphate(Al(PO₃)₃), Hematite(Fe₂O₃)として存在した。また水分は1.1%, 比重0.85, 比表面積は4.7m²/gであった。

焼却灰の性状を王水分解の結果として表に示す。測定はICP法による。抽出に最適な溶媒, 時間などの検討は以下の条件で行った。

- ①酸抽出における液固比の検討は硫酸濃度を0.01Mから2Mと塩酸濃度を0.01Mから0.5Mまで変えた。攪拌時間は30℃で4時間とした。
- ②希薄濃度溶液での酸・アルカリ溶液の抽出条件の検討ではそれぞれ0.1Mとして攪拌時間は30℃で4時間とした。
- ③抽出時間の影響を0.1M塩酸と0.05M硫酸を用いて

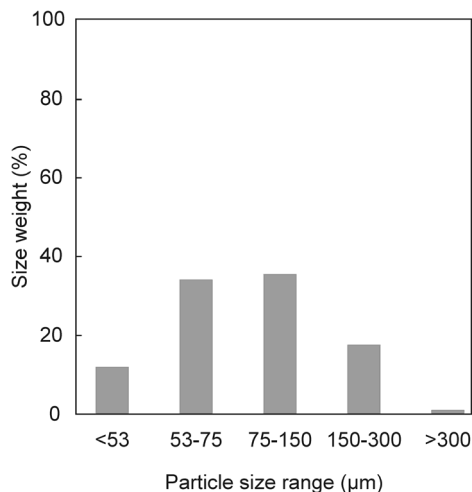


図3 焼却灰の粒度分布

表 王水分解による焼却灰中の成分分析

P 88.0mg/g	Al 60.4mg/g	Mg 19.3mg/g
Ca 56.5mg/g	Fe 52.1mg/g	Mn 1.22mg/g
Zn 0.76mg/g	Cu 0.72mg/g	

30℃の条件で行った。

吸着実験は0.05M塩酸および硫酸で抽出した溶液10 mLに加えるZr-SOJRの量を変えて24時間攪拌しその濃度を測定した。

3. 結果と考察

3.1 吸着機構

図4にはZr-SOJRのリン吸着機構を示す。リンのpHによる存在形態の変化を考えると、OH⁻とH₂PO₄⁻あるいはHPO₄²⁻と交換、H₃PO₄の場合には付着水との交換が考えられる。バイオマスを母材としないリン吸着剤としてはアルミナ上にカルボキシル基を有するtrimesicを担持し、同様にOH⁻とリン酸イオンの陰イオン交換により選択性を高めようとする方法がある¹¹⁾。ジルコニウムフェライトも同様にジルコニウムに付着するOH⁻イオンとの交換がおこる。Zr-SOJRでは、ジルコニウムフェライトと異なり、母材に組み込まれるのではなく、母材に結合しているカルボキシル基にジルコニウムがカルシウムの代わりに結合するので、単位モルあたりに配位するOH⁻の数が多くなるため有利に働く。

3.2 返流水からの吸着

図5に返流水に対してバッチ処理を行い、その固液比を変えたときの結果を示す。

Zr-SOJRを適用すると、リンの吸着率はジルコニウムフェライトより高い吸着率値を示した。Zr-SOJR

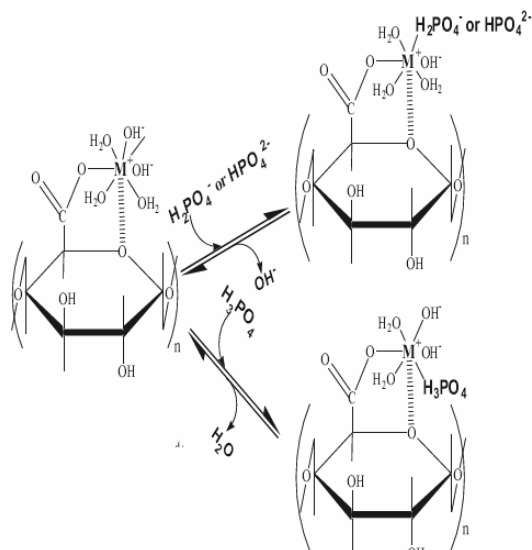


図4 リンのZr-SOJR吸着機構

MはZrを意味しFe, Al, Laなども対応可能

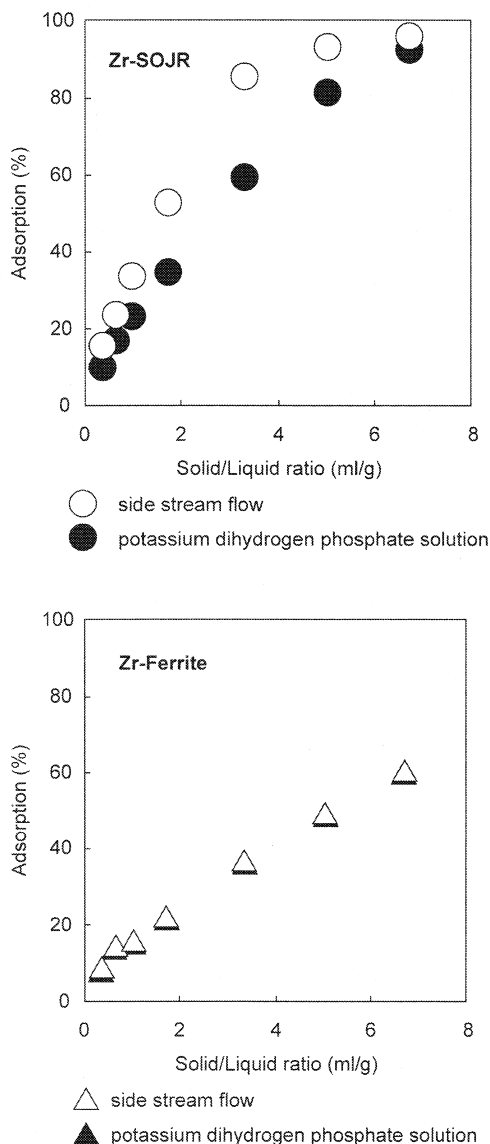


図5 返流水とリン溶液中のリン吸着に対する固液比の影響と吸着剤の違い
リン初濃度 68.2mg/L

のZr担持量は溶解して測定した結果1.86mol/kgであった。一方でジルコニウムフェライトは分子量から考えると2.96mol/kgであり、ジルコニウムフェライトとのジルコニウム割合が大きい。しかしながら、Zr-SOJRの吸着量が高いのはジルコニウムの存在する構造の違いに基づき、交換できる部位が少ないためと考えられる。

なお脱 waters 液中の TOC は23.6mg/Lであった。ジルコニウムは有機物を吸着するとの報告¹²⁾があり越

川らは土壌汚染挙動の分析において土壌粒子の代わりにジルコニウムを用いた¹²⁾。消化脱離後の残留有機物の影響を懸念したが、図5に見られるように同じ濃度のリン酸二水素カリウム溶液(有機物を含まない)で吸着実験を行った結果と比較すると、固液比の少ないところから固液比が6になるまで、返流水の吸着率がリン酸溶液に比べて高い。このことから有機物が吸着し交換サイトが占有されることはないと思われる。またZr-フェライトで吸着したときには溶液でも返流水でも吸着率に差がないのにZr-SOJRを使うと固液比が小さいところで差がでるのは、次のように考えている。

リンの吸着に伴いイオン交換で OH^- が放出されること、返流水中にMgが20~30ppmあり、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度も高いことから一部にMAP生成反応がおっていると推察している。固液比が高くなると吸着が卓越するので差が見られなくなる。また、C. Namasivayamらは活性炭の上に担持した塩化亜鉛によるリンの吸着剤を検討して、共存陰イオンによりリンの吸着率が低下することを示している¹³⁾。本研究ではリン酸二水素カリウム溶液を用いた際のリン溶液の吸着における硫酸イオン、炭酸イオン、塩素イオンの影響はないことを図6に示すように確認している¹⁴⁾。このときのリン濃度は20 mg/Lで、Na塩によりその濃度を調整した

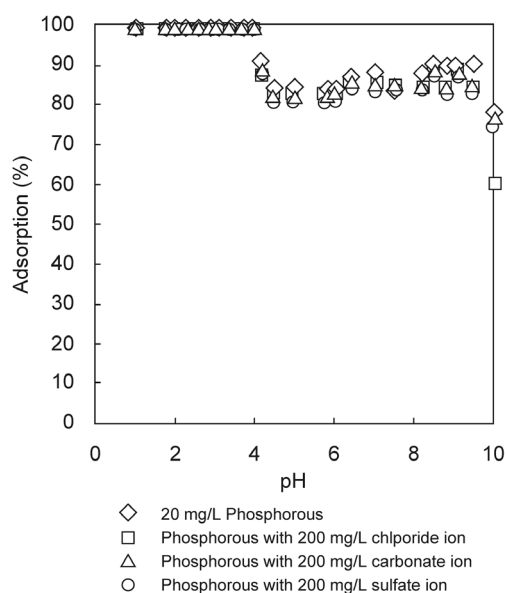


図6 塩素イオン、硫酸イオン、炭酸イオンのリン吸着に及ぼす影響

共存陰イオンはそれぞれ200mg/Lである。二次処理水中の炭酸イオン、塩素イオン、および硫酸イオンと返流水中の炭酸イオンと塩素イオン濃度は200mg/L以下であった。ただし返流水中の硫酸イオン濃度は900mg/Lだったので、硫酸イオンを1000mg/Lに調整しpH8で行ったバッチ式吸着実験の結果を、リン単独の場合と比較した。共存系でのリン除去率は92%であり、単独系との違いは認められなかった。この結果と図5で脱水ろ液のような硫酸イオンや炭酸イオンが高い下水プラント返流水とリン酸溶液での吸着率の差が小さいことから有機物および共存する塩素イオン、炭酸イオンの影響は少ないことがわかった。これはジルコニウムのリンに対する選択性が強いためである。

3.3 二次処理水からのリン吸着

結果を図7に示す。処理水中のリン濃度は、吸着剤体積(B.V)を基準として通水量がその300倍まではその値が検出されず、それ以降濃度が増加した。濃度比が入口濃度に達していないが、3000倍までの累積吸着量は1.31mol/kgであった。用いた二次処理水の濃度が高く、通常の二次処理水の処理と比較しにくいですが、リン濃度が1/10程度であると仮定すると通水量3000倍までは吸着率100%になると考えている。また処理速度に関して、緑川らは高速のリン吸着剤を開発し二次処理水への適用を検討した¹⁵⁾。この中での通水速度は10~30(空塔速度 1/hr)としている。本研究では33.3 1/hrに相当するので高速で処理ができていることが

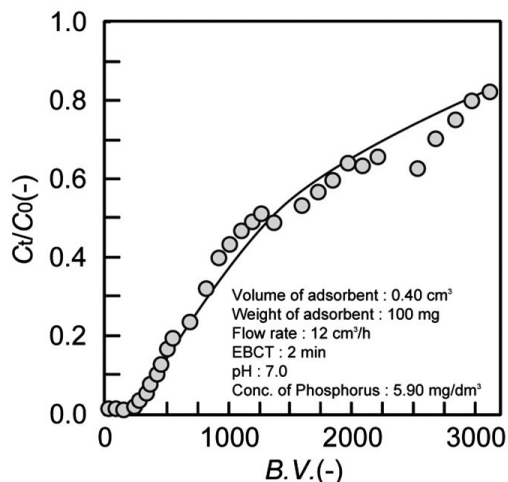


図7 二次処理水通水量(充填体積基準)と処理水/原水濃度比の関係

わかった。

3.4 焼却灰からのリンの溶出と吸着挙動

図8は硫酸抽出、図9は塩酸による抽出の濃度と固液比と溶出率との関係を示す。その結果、硫酸では比が10以上かつ濃度0.2M以上で、塩酸では固液比が10以上で濃度0.5M以上ではほぼ90%以上の溶出率となった。

最近の研究にはpH13とするとアルカリ抽出においてリン酸アルミニの生成が抑えられるとする報告があ

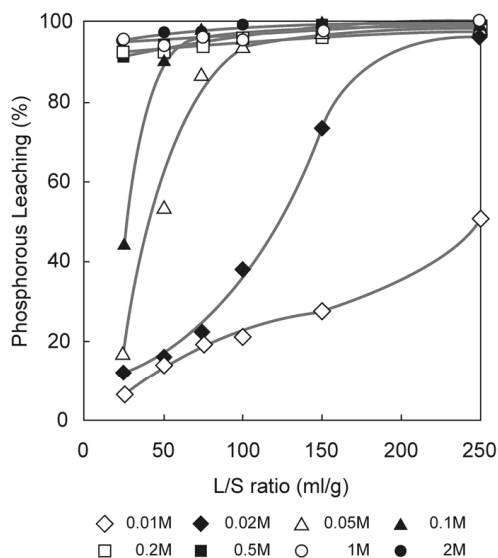


図8 焼却灰からの硫酸によるリン抽出の濃度と固液比の影響

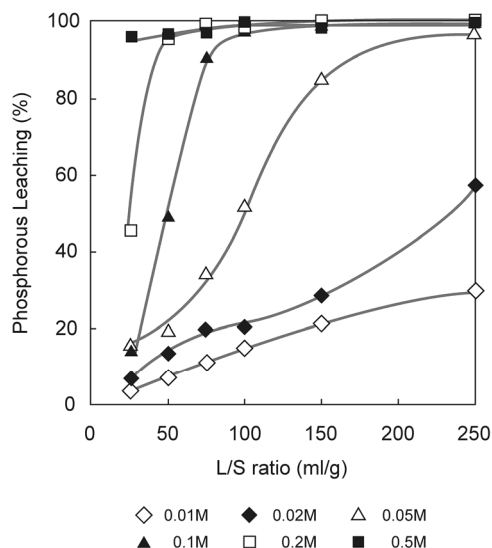


図9 焼却灰からの塩酸によるリン抽出の濃度と固液比の影響

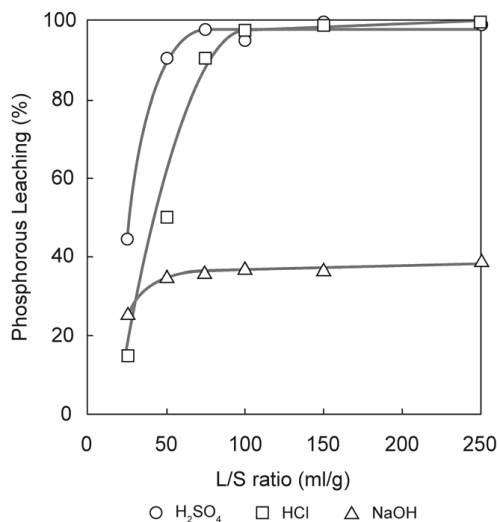


図10 0.1M 溶媒によるリン溶出率の違い

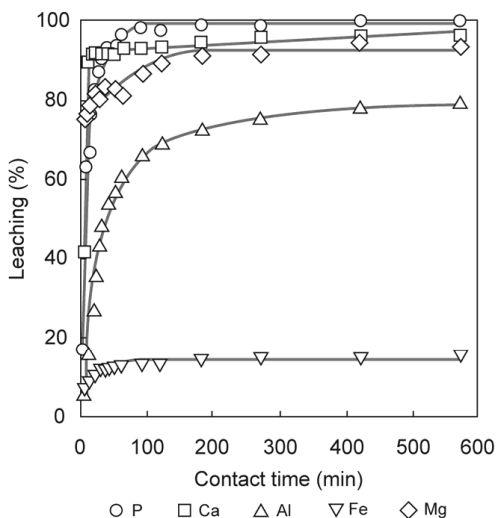


図11 硫酸抽出における浸漬時間の各成分抽出の状況

る⁹⁾。そこで、図10には硫酸、塩酸およびNaOHによる溶媒の違いの影響を濃度の薄い0.1Mの場合として検討した。図よりあきらかにNaOH溶液は希薄濃度での抽出が難しい。

また我われの既往の研究においてpHが低いほうがZr-SOJRのリンの吸着率が高いことも分かっている¹⁴⁾ので、吸着には酸抽出のほうがメリットが大きい。

図11は0.05M硫酸浸漬の時間によるリンと他主成分の溶出結果を示す。90分の処理でリンの95%程度が溶出することがわかる。

図12は0.05M硫酸と塩酸で抽出したリンのZr-

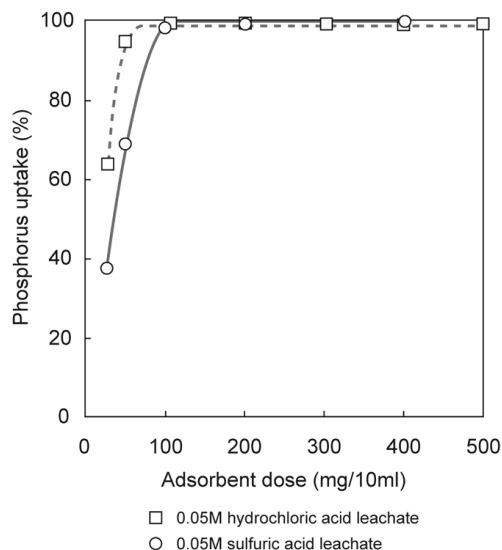


図12 酸抽出したリンのZr-SOJRによる吸着

SOJRによる吸着を示す。その結果、100mgを抽出液10mLに添加すると吸着率は100%となった。

4. ま と め

本研究では、下水処理システムからだされる流出液である返流水と二次処理水、焼却灰からのリンの回収を検討した。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) Zr-SOJRを用いて実返流水と濃度の等しいリン酸溶液を吸着した結果、ジルコニウムフェライトよりも高い吸着率を示した。これはOH⁻の配位数が多いためと考えられる。
- (2) 共存有機物や陰イオンがあってもリン吸着に与える影響は小さい。
- (3) 二次処理水の処理の結果からSV30 1/hr程度的高速処理が可能で、リンの供給濃度が5.9mg/Lのときに通水量(吸着量体積の倍数で表示)300まで処理水濃度は検出されなかった。
- (4) 焼却灰のリンを抽出するには、0.1M硫酸で90分浸漬することで90%以上のリン抽出率を得る。この抽出液10mLに100mgのZr-SOJRで処理すると吸着率は100%となった。

謝辞：本研究は環境省循環型社会形成推進科学研究費補助金 研究題目「ミカン搾汁残渣を有効利用した回収方法」の助成を受けました。記して感謝いたします。

参考文献

- 1) 黒田章夫, 滝口昇, 加藤純一, 大竹久夫; リン資源枯渇の危機予測とそれに対応したリン有効利用技術開発, 環境バイオテクノロジー学会誌, **4**, (2), 87-94, 2005.
- 2) 松八重一代, 久保田裕也, 大竹久夫, 長坂徹也; 廃棄物からの人工リン資源回収, 社会技術論文集, **5**, 106-113, 2008.
- 3) 加藤文隆, 高岡昌輝, 大下和徹, 武田信生; 下水処理システムからのリン回収技術の現状と展望, 土木学会論文集 G, **63**, (4), 413-424, 2007.
- 4) 日本下水道事業団; “4-4-18 下水からの資源回収技術(りん)の開発”, (オンライン), 入手先<<http://www.jsww.go.jp/summary/01new/pdf/h21.3/4-4-18>>, (参照2009.08.18).
- 5) たとえば 南澤唐優寛, 中嶋すぎ子, 満江友紀, 宮澤和江, 上野慶子, 羽鳥愛, 宮島冴子, 星野真希枝, 吉田章一郎, 高井信治; コーヒー殻による水中の銅(II)およびカドミウム(II)の捕集除去, 日本化学会誌, (3), 459-461, 2002.
- 6) 砂山俊二, 佐藤利夫, 大久保彰, 川本有洋; 銅導入型および亜鉛導入型合成ハイドロタルサイトによるリン除去, 水環境学会誌, **24**, (10), 680-685, 2001.
- 7) 江耀宗, 柳田友隆, 三谷知世, 野々山弥; 都市下水二次処理水からのリンを吸着した火山灰土型リン吸着材の性質及びそのリン肥効, 水環境学会誌, **29**, (4), 215-220, 2006.
- 8) 原田浩幸, 松下知広, 藤井正博, 井上勝利, 川喜田英孝, 大渡啓介, 天野佳正; 塔頭に小型沈殿部・分離遮蔽板を有した反応塔とサイクロンの組み合わせによる MAP 粒子の分離特性評価, 化学工学論文集, **35**, (1), 27-29, 2009.
- 9) たとえば 高橋泰弘; 下水汚泥焼却灰からのリンとアルミニウムの資源回収, 水環境学会誌, **27**, (3), 181-187, 2004.
- 10) 東芝レビュー; リン回収・再資源化技術 100% 輸入に頼るリン資源の枯渇問題を解決する, **63**, (12), 58-59, 2008.
- 11) Bedabrata Saha, Saswati Chakraborty, Gopal Das; A mechanistic insight into enhanced and selective phosphate adsorption on a coated carboxylated surface, Journal of Colloid and Interface Science, **331**, (1), 21-26, 2009.
- 12) 越川昌美; “土壌粒子への有機化合物の吸着”, (オンライン), 入手先<<http://www.nies.go.jp/kanko/news/17-17-4/17-4-0.5.html>>, (参照2009.03.10).
- 13) C. Namasivayam, D. Sangeetha Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl₂ activated coir pith carbon, Journal of Colloid and Interface Science, **280**, (2) 359-365, 2000.
- 14) 井上潤一, Biplob Kumar Biswas, 川喜田英孝, 大渡啓介, 原田浩幸, 井上勝利; ジルコニウムを担持させたみかん搾汁残渣およびベクチン酸によるリン酸イオンの吸着, 化学工学論文集, **35**, (1), 30-35, 2009.
- 15) 緑川一郎, 青木久尚, 大森昭浩, 清水正, 中沢均, 川口幸男, 葛西孝司; リン吸着回収システムの下水二次処理水への適用, 第46回 下水道研究発表会講演集, 709-711, 2009.

Phosphorus Recovery Using Zirconium-Loaded Saponified Orange Juice Residue

Hiroyuki HARADA*, Mitsunori KONDO*, Biplob K. BISWAS*, Seichirou OHURA*
Katsutoshi INOUE*, Susumu ISHIKAWA**, Hidetaka KAWAKITA*, OHTO Keisuke*

* Department of applied chemistry, Saga University

** Department of Water environment Research and Development Center,
MAESAWA INDUSTRIES INC. CO.

ABSTRACT

Zirconium was immobilized to orange juice residue, to investigate the feasibility of using zirconium-loaded saponified orange juice residue (Zr-SOJR) for phosphorus recovery from secondary effluent and the extraction solution from incinerated sewage sludge ash by using H₂SO₄ and HCl. These had phosphorus concentrations of 68.2 mg/dm³ and 5.9 mg/dm³, respectively. The phosphorus removal rate secondary effluent increased with an increasing solid/liquid ratio in batch experiments. The adsorption capacity of Zr-SOJR was also compared with those obtained using a synthetic phosphorus solution and using zirconium-loaded ferrite. The prepared adsorbent was effective for phosphorus removal and exhibited a reasonably high sorption capacity, twice that of zirconium ferrite. Secondary effluent was treated by packed column, and this reached break-through after 300 bed volumes. The results from phosphorous extraction from the ash indicate that can be treated with acid to efficiently recover phosphorous and thus can be absorbed by Zr-SOJR.

Key Words : Phosphorus adsorption, Zirconium loaded Orange Juice Residue, Side Stream, Secondary Effluent, Sludge Incinerated Ash