

論文

下水処理水を対象とした薄型テレビガラス発泡体の
リン酸吸着能の評価

中澤 亮二^{*1)} 小山 秀美^{*2)} 佐々木 直里^{*1)}
荻原 明^{*3)} 都竹 進^{*3)} 西野 芳紀^{*3)} 越智 健一^{*3)} 須永 竹英^{*3)}

Evaluation of phosphate-adsorption capacity of porous glass materials manufactured from glass isolated from flat panel display TV-set with sewerage treatment water

Ryoji Nakazawa^{*1)}, Hidemi Koyama^{*2)}, Naori Sasaki^{*1)},
Akira Ogihara^{*3)}, Susumu Tsuzuku^{*3)}, Yoshinori Nishino^{*3)}, Ken-ichi Ochi^{*3)}, Takehide Sunaga^{*3)}

We have proposed the establishment of a phosphate recycling system for a soil-water/plant system. In this system, phosphate-adsorption materials are added to waste water, such as that produced by households, industry and livestock effluent. Following this, the phosphate-adsorbed materials are collected, and they are then used as phosphate fertilizer. In previous paper, porous glass material (PGM) is proposed as a possible candidate of the adsorbents which are applied to the recycling systems of phosphate. In the present paper, we examined the phosphate-adsorption capacity of PGM manufactured from glass isolated from a flat panel display TV-set with sewerage treatment water. From these results, we discussed the possibility of applying PGM the treatment of sewerage water.

キーワード：ガラス発泡体, 薄型テレビ, 下水処理水, リサイクル, リン酸

Keywords: flat-panel display TV-set, phosphate, porous glass materials, recycling, sewerage treatment water

1. まえがき

生活排水・産業排水・畜産排泄物等に由来するリン酸は、水質汚濁や水系の富栄養化を引き起こしている。この問題に対処するため、水質汚濁防止法や湖沼水質保全特別措置法などによって、リン酸の排出基準が定められている。しかしながら、湖沼などの閉鎖系水域における富栄養化の課題は解決したとは言い難い現状にある⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。この対策として、嫌気・好気法、晶析脱リン酸法、凝集沈殿法、吸着法などによる排水中からのリン酸除去が行われている⁽⁴⁾。

一方、リン酸肥料の原料であるリン鉱石の産地は、アメリカ合衆国やモロッコ王国などに偏在しており、その生産量および経済的埋蔵量から約80年後には枯渇するものと推定されている⁽⁵⁾。

このようなリン酸資源の枯渇への対策のひとつとして、リン酸リサイクルシステムの構築を考えた。すなわち、富栄養化の原因物質の発生源である生活排水・産業排水・下水処理水等へ、リン酸吸着能を有する資材を投入してリン酸を吸着させた後、使用資材を回収することによって、水系に蓄積するリン酸量を低減させること、および回収した

リン酸吸着担体を土壤に施用するなどして、リン酸肥料として再利用することである。

また、ビンガラスは容器包装リサイクル法、テレビ画面ガラスは家電リサイクル法にもとづいて再資源化がはかられている。ビンガラスについては再資源化率が74%程度で頭打ちとなっており新たな用途開発が望まれている⁽⁵⁾。一方、2009年4月から家電リサイクル法の指定品目に薄型テレビが追加され、この画面ガラスの用途開発が不可避となっている。

著者らは前報⁽⁶⁾において、リン酸水溶液に廃ガラス発泡体（以下、発泡体）を浸漬すると、溶液のリン酸濃度が低下することを見出した。発泡体とは、ガラス瓶や板ガラスなどのガラス性廃棄物の粉末に、炭酸カルシウムや貝殻粉末などの発泡剤を混合・成型し、高温にて焼成したもので、発泡剤に由来する気泡を多く含む軽量・多孔質のリサイクルガラス資材である⁽⁷⁾⁽⁸⁾。また前報⁽⁶⁾では、上記の発泡体による溶液中のリン酸濃度低下現象が発泡体へのリン酸吸着によるものであること、およびその吸着には発泡剤として添加したカルシウムが関与していることを明らかにした。さらに著者らは、発泡体に吸着されたリン酸は植物可給態であり、かつリン酸質化学肥料に匹敵するリン酸供給能があることを明らかにした⁽⁴⁾。その後、中澤ら⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾は、ガラ

*1) 環境技術グループ *2) 繊維・化学グループ *3) 社団法人電子情報技術産業協会

ス発泡体のリン酸吸着能の向上には、10% (w/w) のドロマイトの発泡剤としての使用と薄型テレビガラスの原料としての一部使用が有効であることを報告した。

しかしながら、前報⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾までに供試したガラス発泡体のリン酸吸着能は、リン酸二水素カリウム水溶液を評価対象としていたために、実際のリン酸含有排水を対象とした場合でも同様の吸着性能が発揮できるか否か不明であった。そこで本論文では、下水処理水を対象とした場合の薄型テレビガラス発泡体のリン酸吸着能および実用性を検討するため処理期間中のガラス発泡体の摩耗状況について評価した。

2. 材料および方法

2.1 ガラス発泡体の調製

市中から回収したビンガラス（ソーダ石灰ガラス）を粉碎したものを主原料とし、これにLCD（液晶パネル）ガラス（化学組成（以下重量% (w/w)）： SiO_2 : 58.1%, Al_2O_3 : 17.8%, B_2O_3 : 10.7%, CaO : 8.4%, SrO : 2.1%, MgO : 1.7%, BaO : 0.3%, その他: 0.9%）を10% (w/w)、あるいはPDP（プラズマパネル）ガラス（化学組成： SiO_2 : 50.1%, BaO : 9.3%, SrO : 9.2%, K_2O : 7.6%, Al_2O_3 : 7.6%, ZrO_2 : 4.7%, Na_2O : 4.1%, CaO : 2.5%, MgO : 2.0%, その他: 2.9%）を25% (w/w) になるように混合、さらに発泡剤としてドロマイト（火の国製苦土石灰、主成分 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 、蛍光X線分析による化学組成： CaO : 72.8%, MgO : 24.9%, SiO_2 : 1.1%, Al_2O_3 : 0.4%, その他: 0.8%, 粒径: $90\mu\text{m}$ 未満に篩別)を10% (w/w) になるように混合した。発泡剤としてドロマイトを用いたのは前報⁽⁹⁾において、広く用いられている発泡剤である炭酸カルシウムより空隙率およびリン酸吸着能を増加させる作用があったためである。LCDガラスおよびPDPガラスを上記混合割合としたのは前報⁽¹⁰⁾において本割合が最もリン酸吸着能および吸水率を向上させたためである。この混合物をガラス発泡体メーカーの協力をうけ、量産用トンネル炉を使用し、最高温度 850°C を20分間保持する条件で焼成した。焼成物を室温まで空冷後、粉碎、分級し（図1）、1mmメッシュの遮光ネットに各約50g

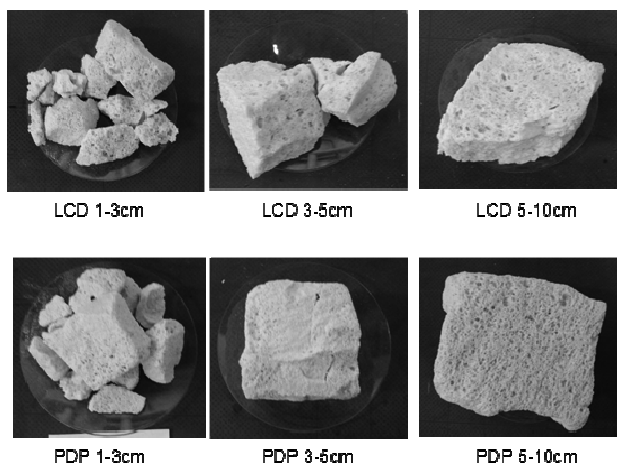


図1. LCDガラスおよびPDPガラスを含有するガラス発泡体

を封入し、以後の実験に使用した。なお、主原料として用いたビンガラス粉碎物はガラス発泡体メーカーからの供給を受けた。LCDガラスおよびPDPガラスは家電メーカーより供給を受けたものを供試し、これらを高速スタンプミル（日陶科学製ANS143）によって粉碎、粒径 $90\mu\text{m}$ 未満に篩別したものをを用いた

2.2 試験装置の製作

図2には試験装置の全体像を示す。装置は、上部の吸着槽と下部の沈殿槽に分かれている。上部の吸着槽は、背面下部より取水し発泡体試料を通過した後、下部の沈殿槽に流れ落ちる。下部沈殿槽は、左右の2層に分かれており、流れ落ちた処理水は、正面左の沈殿槽で浮遊物をろ過する。ろ過された処理水は、右側の整流層を通過して装置外部に流れ出る。

上記の試験装置を東京都下水道局新河岸水再生センター水質検査建屋脇に設置、同センターが水質検査用に連続的に採水している処理水を分流させ試験装置内に導入させた。

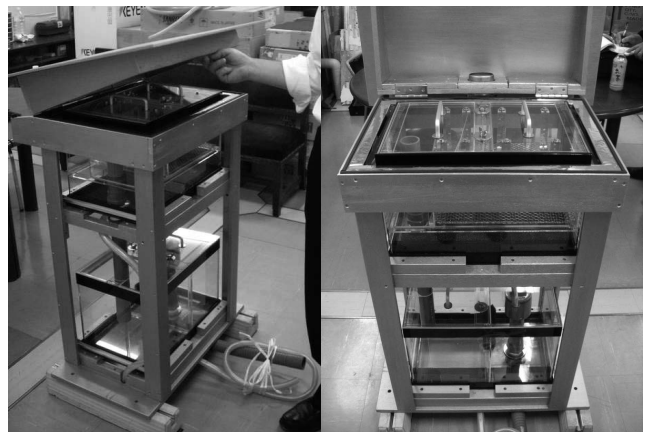


図2. 供試した水質浄化試験装置
(左) 外観, (右) 正面

2.3 分析方法

上記のように設置した試験装置に下水処理水を導入し、試験を開始した。導入した処理水の流速は約 7L/分になるように調整した。導入した LCD 含有ガラス発泡体(粒径 1-3cm, 3-5cm, 5-10cm) (図1), PDP 含有ガラス発泡体(粒径 1-3cm, 3-5cm, 5-10cm) (図1)を通水開始, 4, 8, 12 週目に回収した。

回収したガラス発泡体を純水にて軽く洗浄後、乾燥炉にて 100°C で10時間乾燥させた。

各発泡体の乾燥重量を小数点以下1桁まで測定し、試験前の重量と比較することで重量減少率を求めた。

各発泡体について蛍光 X 線分析を行った。装置は日本電子株式会社製 JSX-3100RII を使用し、X 線照射径 7mm, フィルターなし, 50kV で電流値は自動調整条件, 真空条件にて測定した。FP 法(酸化物換算)にて CaO および全 P_2O_5 含有率(%)を算出した。

各発泡体の無機リン酸含有量は、発泡体 1g に対し 0.1mol/l 硫酸 200mL を添加、室温にて2時間抽出後、抽出液中のリン酸濃度をモリブデン青法⁽¹¹⁾にて測定した。

3. 結果および考察

試験期間内におけるガラス発泡体の重量変化を図3に示す。その結果, 処理期間8週目において, LCDガラス発泡体およびPDPガラス発泡体ともに, 粒径1-3cmおよび3-5cmについて重量減少が認められた。粒径5-10cmにおいても処理11週目で重量減少が認められた。なお, 粒径4mm以下のものについても同様の試験を行ったが重量減少が大きいもので, 試験期間4週間で2割程度と大きかった(データ不掲載)。

試験期間におけるガラス発泡体の無機リン酸含有量の変化を図3に示す。その結果, LCDガラス発泡体およびPDPガラス発泡体ともに, 処理期間8週目までは処理期間依存的に吸着量は増加したが, 粒径1-3cmおよび5-10cmについては, 8週目以降頭打ちとなった。粒径3-5cmについては8週目以降も増加傾向にあった。

試験期間におけるガラス発泡体試験期間内のガラス発泡体中のCaO含有率, 全P₂O₅含有率の変化を図4に示す。その結果, CaO含有率については, LCDガラス発泡体およびPDPガラス発泡体ともに, 粒径に関わりなく低下は確認されなかった。全P₂O₅含有率については, 粒径に関わりなく処理期間依存的に増加する傾向が認められた。ただし, 全P₂O₅含有率は概ね1-2%程度であるのに対し, 無機リン酸吸着量が10-25mg P₂O₅/100gと大きな差異があった。これは, ガラス発泡体に下水処理水中の有機態リン酸が優先的に吸着しているためと推察した。

量および0.40%の全P₂O₅含有率であり, その後の0.05N硫酸処理によって無機リン酸吸着量および全P₂O₅含有率は検出下限未満にまで低下した。第2回目の水処理によって, 20.7 mg P₂O₅/100gの無機リン酸吸着量および0.83%の全P₂O₅含有率にまで再度吸着した。PDPガラス発泡体では第1回目の水処理によって, 12.4 mg P₂O₅/100gの無機リン酸吸着量および1.15%の全P₂O₅含有率であり, その後の0.05N硫酸処理によって無機リン酸吸着量および全P₂O₅含有率は検出下限未満にまで低下した。第2回目の水処理によって, 8.5 mg P₂O₅/100gの無機リン酸吸着量および0.97%の全P₂O₅含有率にまで再度吸着した。

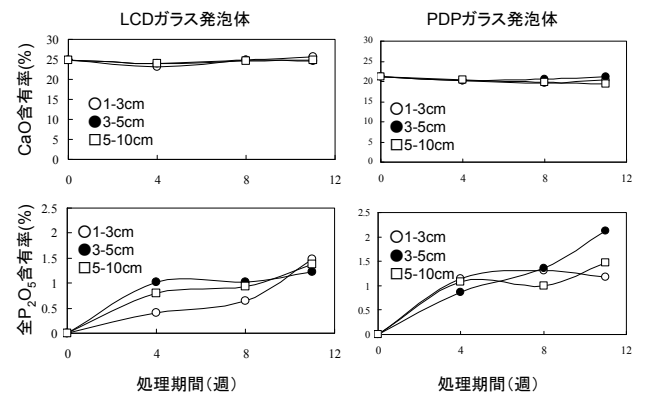


図4. 水質浄化試験期間におけるLCDガラス発泡体(左)およびPDPガラス発泡体(右)のCaO含有率(上)および全P₂O₅含有率(下)の推移(各値はn=3の平均値)

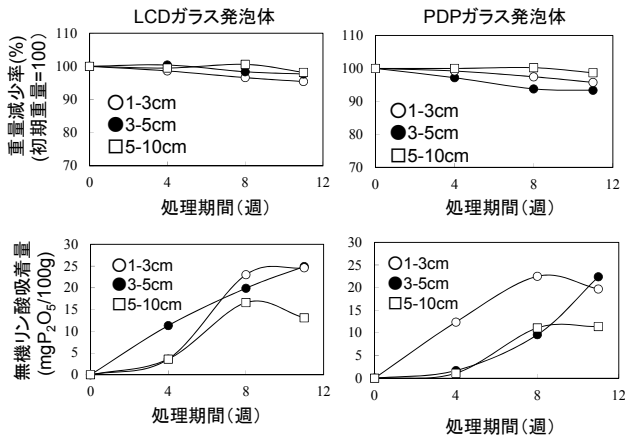


図3. 水質浄化試験期間におけるLCDガラス発泡体(左)およびPDPガラス発泡体(右)の重量減少率(上)および無機リン酸含有量(下)の推移(各値はn=3の平均値)

次に, ガラス発泡体の再生の可能性を検討した。すなわち, LCD・PDPの各ガラス発泡体(粒径1-3cm)を2010年1月12日から4週間水処理に供試した。さらにそのガラス発泡体1gに対し200mLの0.05N硫酸にて2時間溶出後, 水洗し, 乾燥させた。その脱リン酸させたガラス発泡体を2010年3月2日より再度4週間水処理に供試した。各段階の無機リン酸吸着量および全P₂O₅含有率を測定した。その結果, LCDガラス発泡体では第1回目の水処理によって, 11.3 mg P₂O₅/100gの無機リン酸吸着

図3で示されたように, 粒径が大きいものほど試験期間中のガラス発泡体の重量減少率は小さかった。一方, 図4で示されたように試験期間中CaO含有率の低下が認められなかったことより, この重量減少は, ガラス発泡体中の構成成分(Ca等)の溶出によるものではなく, ガラス発泡体顆粒同士の磨耗によることが確認された。また, LCD・PDPの種別にかかわらず, 粒径5-10cmでは処理期間8週目までは重量減少が認められなかったため, 耐用期間は8週間ということになる。

図3で示されたように, 無機リン酸吸着量については, ある時点まで処理期間依存的に増加するもの, その後頭打ちになるケースが認められた。これは無機リン酸のガラス発泡体への吸着と, ガラス発泡体表面部分の磨耗による剥離(=リン酸の脱離)の両方の現象が起きており, 前者が優勢の場合はリン酸吸着量の増加が, 後者が優勢の場合はリン酸吸着量の低下が引き起こされる。すなわち, 両者のバランスが無機リン酸吸着量を規定しているものと推察した。粒径3-5cmにおいて無機リン酸吸着量が8週以降増加している点については, 図3で示された重量減少が8週—11週でわずかであり吸着無機リン酸の脱離が起きていないであろうという推測と矛盾していない。また, 無機リン酸吸着量はいずれの条件においても植物生育に必要な量10mg P₂O₅/100gを超えており, 使用済ガラス発泡体が植物栽培用資材として利用可能であることを確認した。

図4で示されたように全P₂O₅含有率については, 粒径5-10cmではLCD・PDPの種別にかかわらず, 処理期間4週目までの

増加率が大きく、それ以降の変化率は小さかった。また、その含有率は1~2wt%とビーカーレベルでの結果と同程度であったことから、実排水を対象とした場合でも期待される効果が発揮されることが確認された。

以上の知見から、粒径5-10cmのLCD・PDPガラス発泡体を使用することが望ましく、1回の使用期間は全 P_2O_5 含有率を指標とするならば4週間以下で、使用済発泡体は新たなものに交換するか再生して使用することが必要である。

ガラス発泡体の再生実験の結果、LCD・PDPの種別で傾向が異なるものの、また、再生前後では処理期間内の水温・気温等が異なるため単純な比較はできないが、再生後もある程度のリン酸吸着能を保持していた。重量減少の課題が克服できれば繰り返し使用ができる可能性が示された。参考値ではあるが、この再生実験の際の第1回吸着終了後の発泡体中のCaO含有率は、LCDガラス発泡体で23.2wt%およびPDPガラス発泡体で20.1wt%であったものが、リン酸脱離のための酸処理によって、それぞれ22.9および18.4wt%にまで低下したが、第2回吸着終了後にはそれぞれ23.4および19.4wt%にまで回復した。スケーリング等によって $CaCO_3$ 等が発泡体表面に沈着することで、リン酸吸着基であるCaの量が回復した可能性も否定はできない。再生処理後でリン酸吸着量の顕著な低下が認められなかったことと関係があるのかもしれない。

また、今回開発したガラス発泡体は吸水性を有する(例えば、PDPガラス発泡体5-10cmでは重量比で134%の水分を保持可能)ので、最終的には屋上緑化資材等に多段利用することが期待される。今後は、ガラス発泡体のリン酸吸着容量をさらに向上させることで、水処理効率、リン酸回収効率の向上をはかる必要がある。

4. まとめ

本研究では、廃ガラス発泡体が下水処理水等に含まれるリン酸を吸着する能力について検証し、廃ガラス発泡体のリン酸吸着剤としての可能性を検討するため、廃ガラス発泡体と下水処理水の接触方法(粒径、処理期間等)によるリン酸吸着量及び廃ガラス発泡体と下水処理水の接触による磨耗状況を把握した。

その結果、LCD・PDPガラス発泡体ともに粒径5-10cmのものが処理期間中の重量減少率が最小であり、またその耐用期間は8週であること、および処理期間4週程度で全 P_2O_5 含有率が頭打ちに近づくことを明らかにした。その際の全 P_2O_5 含有率はビーカーレベルで明らかとなった吸着容量に相当するが、無機リン酸吸着量は15 mg P_2O_5 /100g未満と全 P_2O_5 含有率と比べ低かった。これは、ガラス発泡体に下水処理水中の有機態リン酸が優先的に吸着しているためと推察した。一方で無機リン酸吸着量は植物生育に十分な量を吸着していることも確認された。以上の結果から、1回の下水処理に供する期間は最大で4週間以内とし、使用済のガラス発泡体は希硫酸で処理し再生・リン酸を回収後、再度水処理に再使用するか、新たなものに交換することが望ましく、再使用した場合でも積算で8週間までにとどめることが望ましいことがわかった。使用済ガラス発泡体はその保水

性を生かし屋上緑化資材として多段利用できるものと期待される。

最後に、本研究を実施するにあたり東京都下水道局技術開発課のご協力を賜りましたので、ここに厚く御礼申し上げる次第です。

(平成23年5月20日受付、平成23年6月24日再受付)

文 献

- (1) 越野正義：「リン酸肥料」、土壌・植物栄養・環境事典、松坂泰明・栗原淳監修、博友社、pp.256-257(1994)
- (2) 大村邦男：「家畜糞尿の活用と酪農地帯の環境保全」、北海道土壌肥料研究通信第42回シンポジウムと特集、物質循環からみた環境保全、北海道土壌肥料懇話会編、pp.17-24(1995)
- (3) 多賀光彦、那須淑子：「地球の化学と環境」、三共出版、pp.145(1994)
- (4) Nakazawa, R., Tomemori, H., Hirano, A., Mochizuki, H., An, P., Inanaga, S.: "Effects of application of porous glass materials treated with phosphate on the growth of tomato plants and phyto-available phosphate in soil." Soil Science and Plant Nutrition, Vol. 52, No.4, pp.540-544(2006)
- (5) ガラスびんリサイクル促進協議会：
「カレット使用量、カレット使用率の推移」、
http://www.glass-recycle-as.gr.jp/data/pdf/data_01.pdf(2011)
- (6) 稲永忍、中澤亮二、留森寿士、平野亜津子、村上真由美、望月秀俊：「廃ガラス発泡体のリン酸吸着機構」、人間と環境、Vol.31, No.1, pp.11-16.(2005)
- (7) 原裕、鬼塚克忠、吉武茂樹、麻生夏雄、横尾磨美：「廃ガラス材を用いた斜面緑化工法の事例」、第33回地盤工学研究発表会、pp.2253-2524.(1998)
- (8) 鬼塚克忠、横尾磨美、原裕、吉武茂樹：「発泡ガラス材の工学的特性と有効利用の一例」、土と基礎、pp.19-22.(1999)
- (9) 中澤亮二、小山秀美：「廃ガラス発泡体のリン酸吸着能の改良とその特性」、東京都立産業技術研究センター研究報告、Vol.4, pp.1-6(2009)
- (10) 中澤亮二、小山秀美、荻原明、都竹進、西野芳紀、越智健一、須永竹英：「薄型テレビパネルガラスを原料としたガラス発泡体のリン酸吸着特性」、人間と環境、Vol.37, No.1, 11-16(2011)
- (11) 麻生末雄、後藤逸男、高木孝雄、武長宏、吉羽雅昭：「モリブデン青法」、無機化学実験書、東京農業大学農学部農芸化学科、pp.175-177(1985)