

VII-115

カルシウム結合体のリン除去特性に関する研究（II）

佐賀大学理工学部 ○学 久保徹也

正 荒木宏之 正 古賀憲一

三菱マテリアル

小島利広 塚本裕二

1. はじめに 我国における下水道事業の力点は、中小規模の市町村に移行しており、省コストで維持管理の容易な下水道システムの普及が望まれている。また、これらの地域では水質管理上適切な放流先を求める事が困難、あるいは良好な自然環境が残されている等の理由から、安全かつ高品位な処理水質でなければならない所も多いものと思われる。著者らは、リン除去能を有する ALC (Auto claved Lightweight Concrete) を用いたろ過法により高度な処理水質が得られること、及びそのリン除去能は晶析脱リンによるものであることを確認している¹⁾。更に ALC は晶析脱リンに必要な種結晶 (ヒドロキシアパタイト) の生成に適した材料であることも確認している²⁾。課題としては、リン除去効率 (ろ過速度) を高めるための新たなカルシウム結合体の開発等が残されている。本研究では、カルシウム結合体のリン除去効率を高めるため、その種結晶の生成特性について着目し、実験的検討を加えたものである。

2. 実験装置及び実験方法 ろ過材 (ALC, N65A) に種結晶を生成させるために、これらカルシウム結合体をリン溶液 (KH_2PO_4 10000mg-P/l) に所定時間 (5 時間×3 回) 浸漬させた後、溶解性リン化合物を溶出させ、難溶解性リン化合物を残留させた。溶出操作は 60℃の温水中で行い、溶出量が概ね無くなることを確認するまで実施した。種結晶の特性がリン除去に及ぼす影響を検討するため、所定のろ過速度でのカラム実験を行い、流出水のリン濃度経日変化を求めた。使用したろ過材には上記の操作で得た ALC (種結晶有)、N65A (種結晶有) と種結晶の存在しない ALC 及び N65A (以下、種結晶無と示す) を用いた。またカラム実験前、実験後の各ろ過材の電子顕微鏡撮影及び X 線回折を行った。カラム実験には内径 39mm、高さ 45cm のアクリル管を用い、これに平均粒径 10~15mm のろ過材を充填し、人工リン溶液 (KH_2PO_4 , $C_0=10\text{mg-P/l}$) を 15m/day (空筒速度換算) のろ過速度で通水した。実験は 20℃恒温下で行い、分析項目は T-P と pH である。

3. 実験結果及び考察 表-1 にカラム実験で使用した各ろ過材の Ca 及びリンの重量換算割合を示す。この表から、カラム実験開始前の (予め種結晶を生成させた) ろ過材中には、難溶解性リン化合物の存在が確認され、電子顕微鏡写真及び X 線回折からも、アパタイトの存在が認められた。カラム実験から得られた結果を図-1 (リン濃度経日変化)、図-2 (pH 経日変化) に示す。通水開始後、数日までは ALC (種結晶有) の方が ALC (種結晶無) より高いリン除去能を示すが、数日経過後は逆の関係となっている。このことは、ALC (種結晶無) ではカラム実験を行うことで、後述するように、種結晶有の ALC と異なる種結晶が生成したためである。N65A (種結晶無) は、本例で示す範囲では

表-1 重量換算割合

試料名	Ca (%)	P (%)
ALC (種結晶有)	10.35	3.82
N65A (種結晶有)	20.12	4.38
ALC (種結晶無)	27.76	—
N65A (種結晶無)	40.0	—

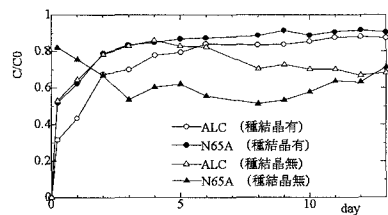


図-1 リン濃度経日変化

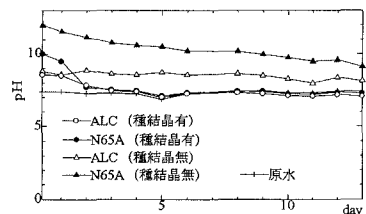


図-2 pH 経日変化

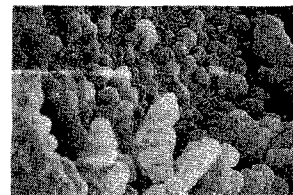


写真-1 ALC (種結晶有)

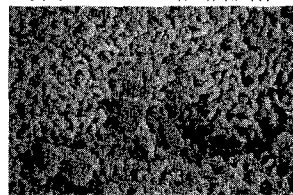


写真-2 ALC (種結晶無)

高いリン除去能を示しているが、多量のゲル状物質が生成し pH が低下するため、リン除去能は低下する傾向にある。以上の各ろ過材について、電子顕微鏡写真を示す。写真-1 のカラム実験前の ALC（種結晶有）では、カードハウス状のトバモライトの上に、球状のアパタイトの存在が認められる。ALC（種結晶有）のリン除去能が ALC（種結晶無）に比べて低くなるのは、高濃度リン溶液中で生成された球状のアパタイトでろ過材表面が覆われることにより、Ca 及びアルカリの溶出が抑制されるため、或いは、トバモライト構造の表面上にアパタイトが生成し易く、その表面が球状のアパタイトで覆われることで晶析が抑制されたのではないと思われる。写真-2 にカラム実験を 70 日間行った後の ALC（種結晶無）のアパタイトを示す。トバモライト上に、写真-1 で示される球状のものより小さいアパタイトが生成していることが分かる。また、写真-3,4 から、ALC のトバモライト構造は密であるが、N65A は粗く大きな構造になっていることが分かる。以上のことから、カルシウム結合体を用いた晶析脱リンは、トバモライト構造の影響を受け、密な構造の方が晶析脱リンを行うには有効であるものと思われる。そこでトバモライト構造を密としたカルシウム結合体（A,B）を作成し、カラム実験を行った。A のトバモライト構造はカードハウス状（写真-5）で B は針状（写真-6）に生成している。実験条件は前述と同様である。図-3 にカラム実験のリン濃度経日変化を示す。A,B 共にゲル状物質の発生は見られなかったが、リン除去能は ALC に比べ低かった。これは ALC に比べて pH が低いためと思われる。そこで Ca、アルカリの供給を十分に行えるように、カラムを 2 段連結した実験を行った。カラムは内径 50mm、充填高 50cm の塩ビ管を用いた。図-4 にリン濃度経日変化を示す。全てのカラムの pH は 9 前後と同程度であることから、B は ALC と同等のリン除去能を持っていることが分かる。これは、連結カラムとし十分な Ca 及びアルカリの供給を増やしたことでろ過材の晶析脱リンが促進されたものと思われる。以上のことから、トバモライトの構造は種結晶の生成に影響を与えており、トバモライトの構造を変えることで、リン除去能を高めることが可能であると推察される。

4. まとめ 今回の実験から、トバモライトの構造が種結晶の生成に影響を与えており、カルシウム結合体によるリン除去効率を高めるにはトバモライト構造を密にし、微小なアパタイトを生成させることが望ましいことが分かった。またリン除去を長期間持続するには、十分な Ca とアルカリの供給を維持させることが必要であると考えられる。

【参考文献】

- 1) 今田、赤嶺、塚本、荒木、古賀：ALC のリン除去に関する基礎的研究（Ⅱ）、平成 6 年度土木学会年次学術講演会
- 2) 久保、今田、小島、塚本、荒木、古賀：カルシウム結合体を用いたリン除去に関する研究（Ⅱ）、平成 7 年度土木学会年次学術講演会

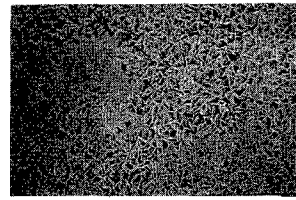


写真-3 ALC のトバモライト

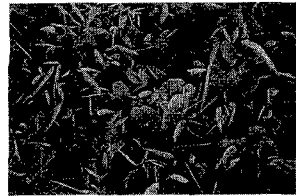


写真-4 N65A のトバモライト

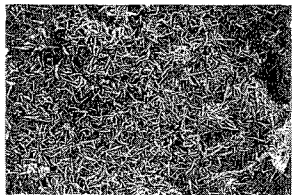


写真-5 試料 A のトバモライト

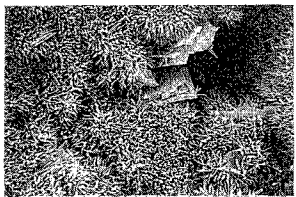


写真-6 試料 B のトバモライト

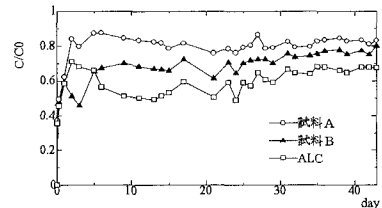


図-3 リン濃度経日変化

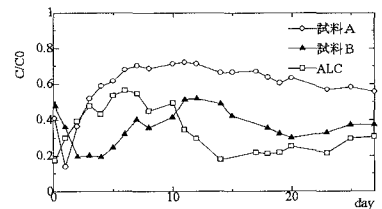


図-4 リン濃度経日変化