

Ⅶ-181

Ca 系多孔質担体のリン除去特性と担体構造に関する基礎的研究

群馬大学工学部 正会員 渡辺 智秀 群馬大学工学部 由井 秀隆
群馬大学工学部 正会員 黒田 正和

1. はじめに

公共用水域等におけるリン酸イオン濃度の低減に対して、ハンドリングや前後処理との関連の観点から、種々のリン吸着・反応吸収担体を用いるプロセスの検討が行われており、その一つとして、難溶性ヒドロキシアパタイト等の生成反応を利用した Ca 系焼結担体の利用が検討されている。これによるリン酸イオン除去は、固液界面を通しての物質移動・反応現象を伴うため、多孔質化が除去性能向上に重要であると考えられる。本研究では、Ca 系担体の焼結過程で消失する成分添加による多孔質化に伴うリン吸収除去特性と担体の物理構造変化の及ぼす効果について実験的検討を行った。

2. 実験方法

2-1 担体の調整 Ca 源となる粉末状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、ベントナイトおよび予め $72\mu\text{m}$ 以下にふるい分けしたヤルーン炭（以下 YL-coal）を適当量の水とともに混練し、直径約 1cm の球状に成形した。実験室内および 105°C の乾燥炉内でそれぞれ $1\sim 2$ 日間乾燥した後、空気雰囲気、 700°C のマッフル炉内で 6 時間焼成した。配合は、重量比で $\text{Ca}(\text{OH})_2$: $0\sim 0.5$ 、ベントナイト : $0.2\sim 1.0$ 、YL-coal : $0\sim 0.4$ の間で種々変化させた。作製担体およびリン吸収実験後の試料の物理構造変化を窒素吸着法および水銀圧入法で測定した。

2-2 回分リン吸収実験 1L のリン酸イオン含有水（蒸留水に KH_2PO_4 および Na_2HPO_4 を添加し、 $\text{pH}7$ 、 T-P 濃度 10mg/L に調整）に $1\sim$ 数個の作製担体をネットに入れて浸漬し、液相のリン酸イオン濃度および pH 等の経時変化を測定した。液相のリン酸イオン濃度変化が見かけ上なくなった時点で平衡に達したと判断した。リン酸イオン濃度は、孔径 $0.2\mu\text{m}$ セルロースフィルタを用いたろ液をイオンクロマトグラフで分析測定した。なお、反応槽は、 25°C に定温制御するとともに液本体をスターラで撹拌した。

3. 結果および考察

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 未配合担体では、約 200h の実験期間内にリン酸イオン濃度の減少がほとんど見られなかった。また、工業分析値および ash の化学分析から YL-coal 中の ash 分は $0.8\text{wt}\%$ 程度で Fe_2O_3 や CaO 等を含有しているが、本実験の YL-coal 配合率の範囲内では、担体当たりの ash 含有量が極めて小さく、作製担体のリン除去は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 由来の Ca 分によるものであると考えられた。図 1 に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 配合率が異なる担体の YL-coal 配合率とリン除去量の関係を示す。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 配合率がそれぞれ一定の下で YL-coal 配合率の増大とともにリン除去量は増大した。YL-coal 配合担体のリン除去に対する ash の寄与は無視できることから、除去量の増大は、担体焼成過程での YL-coal の消失に伴う担体構造の変化によるものと推察される。この点について、以下でリン除去量との関係を検討した。なお、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 配合率の上昇に伴う除去量の増加は、リンとの反応物質である Ca 分の増加によるものであると考えられた。

図 2 に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 配合率 0.3 の担体を例として、細孔径分布形状に及ぼす YL-coal 配合率の影響を示す。

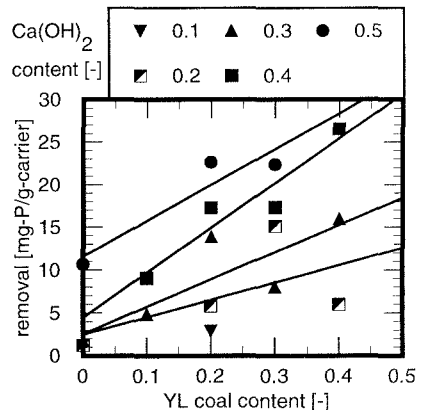


図1 作製担体の YL-coal 配合率と平衡リン除去量の関係

キーワード：リン除去，Ca 系多孔質担体，細孔径分布，細孔容積

〒376-8515 桐生市天神町 1-5-1 群馬大学工学部建設工学科 TEL.: 0277-30-1632, FAX.: 0277-30-1601

YL-coal 未配合担体では、50nm 付近に鋭いピークを有する細孔半径分布となるが、YL-coal 配合担体では、10nm～1 μ m を越える幅広い範囲の細孔を有しており、配合率の増大に伴いそのピークも、数 100nm～数 μ m へと大孔径側へシフトしていることがわかる。YL-coal 未配合担体の細孔は、焼成過程での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水反応に伴うものであり、YL-coal 配合担体の持つ大きな細孔は、焼成過程での石炭からのガス成分放出、酸化分解に伴う消失により形成されていると考えられる。なお、窒素吸着による BET 比表面積は、5～8 m^2/g -carrier 程度であり、配合の相違による顕著な差は見られなかった。

図 3(a)(b)に、担体の細孔容積および平均細孔半径とリン除去量の関係を示す。細孔容積は、YL-coal 配合率の増大に伴い増大し、リン除去量および平均細孔半径と明確な正の相関が得られた。すなわち、Ca 系担体の多孔質化によるリン除去能の向上に対して、界面積の増大のみならずマクロ孔の多い細孔分布形状を有することが重要であることを示唆していると考えられる。

図 4 に YL-coal 配合担体のリン吸収実験前後における細孔半径分布変化の一例を示す。実験前の担体は数 100nm～2 μ m 程度の半径を有する細孔の割合がほとんどであるのに対して、リン吸収平衡に達した後では、10～20nm と 700nm 程度に 2 つのピークを持ち、数 100nm 以上の細孔が著しく減少していることがわかる。このような細孔分布形状となる機構の詳細については、現在検討中であるが、基本的には、ヒドロキシアパタ

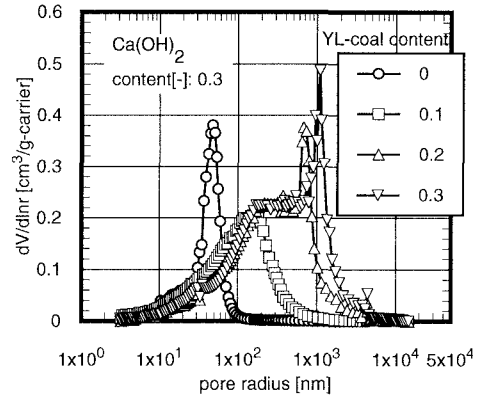


図 2 YL-coal 配合率が担体細孔半径分布に及ぼす影響

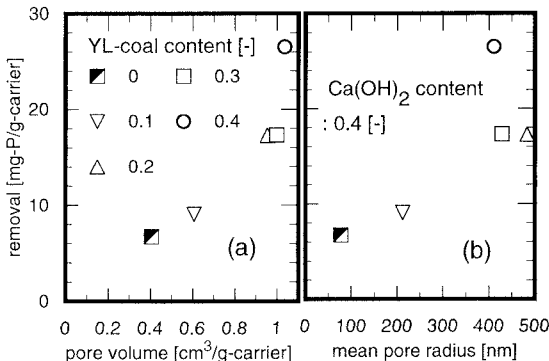


図 3(a)(b) YL-coal 配合担体の細孔容積および平均細孔半径と平衡リン除去量の関係

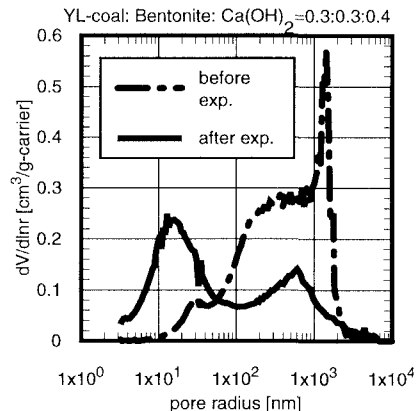


図 4 リン除去実験前後における担体の細孔半径分布変化の一例

イト等の反応生成物による細孔閉塞によるものであると考えられる。比較的大きな細孔を有する担体では、反応生成物による細孔閉塞の進行が緩和され、より多くの界面がリン吸収に寄与することができると考えられる。

4. まとめ

Ca 系担体のリン除去能の向上に対して、数 100nm～数 μ m 程度の比較的大きな細孔径を有する多孔質化が有効であることが示された。石炭のような焼成段階でガス放出・分解消失を伴う材料の添加が、一つの簡易で有効な多孔質化法として利用可能であることが示唆された。