

Ca 系多孔質担体のリン除去能向上に対する担体構造の影響

群馬大学工学部 正会員 渡辺 智秀 群馬大学工学部 鈴木 荘司
群馬大学工学部 Moncef Khadraoui 群馬大学工学部 正会員 黒田 正和

はじめに： 従来より、リン除去法の一つとして Ca 成分により水中のリン酸イオンをヒドロキシアパタイトとして除去する種々のプロセスが検討されているが、Ca 成分を担体化して用いることにより、その供給源および反応生成物の固定化媒体として効果的に利用することができれば、簡易で有効なリン除去およびその回収が可能になると考えられる。この場合、担体のリン除去能を向上させることが重要な因子であり、多孔質化が有効な方法のひとつとなるが、反応生成物による閉塞を考慮して有効に作用する細孔構造となるようにする必要があると考えられる。本研究では、Ca 含有担体の焼成過程で消失する成分を用いる比較的大きな細孔を有する多孔質化を試み、そのリン除去能に及ぼす担体の物理構造の影響について検討を行った。実験方法： 担体の作製：粉末状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を Ca 源とし(平均粒径約 $38\mu\text{m}$)、ベントナイト(平均粒径約 $3\mu\text{m}$) および予め $72\mu\text{m}$ 以下に篩い分けした豪州褐炭(平均粒径約 $12\mu\text{m}$) を適量の水で混練し、直径約 1cm の球状に成形した。実験室内および乾燥炉内でそれぞれ 1~2 日乾燥した後、マッフル炉内で空気雰囲気 700 条件で 6 時間焼成した。上述の成分の重量基準配合比は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 0~0.5, ベントナイト : 0~1, 豪州褐炭 : 0~0.5 の範囲で種々変化させた。作製担体の Ca 含有量は、粉碎して強酸性液中で十分に溶解させた後、原子吸光法で測定して算出した。また、担体の比表面積、細孔径分布、細孔容積等の物理構造は、窒素吸着法および水銀圧入法を用いて測定した。水への投入による担体構造変化：作製担体を 1L の蒸留水中に浸漬して Ca イオン濃度の経時変化を測定し、その変化がなくなったところで取り出して乾燥炉内で十分に乾燥した後、上述のような担体構造測定を行った。リン除去実験：T-P 濃度 10mg/L で pH7 となるように KH_2PO_4 および Na_2HPO_4 を蒸留水に添加して調整した 1L の溶液に作製担体を浸漬し、液相のリン酸イオン濃度、Ca イオン濃度および pH の経時変化をリン酸イオン濃度変化がほとんどなくなるまで継続して測定した。実験後の担体は、乾燥後物理構造測定に供した。なお、反応槽は、25 に定温制御するとともに攪拌子を用いて液本体を十分に攪拌しながら実験を行った。

実験結果及び考察： 図 1 に作製担体の Ca 含有量とリン除去量の関係を示す。単位重量当たりのリン除去量は、明確に Ca 含有量の増大につれて増大する傾向が現れているものの、含有量が同程度の場合でもリン除去量は、2~5 倍程度の相違があった。これは、作製担体の物理構造の相違による影響であると考えられ以下で担体構造との関係について検討した。なお、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が配合されなかった担体では、他の物質の配合比によらずほとんどリン除去が行われておらず、作製担体のリン除去は、Ca 成分とリン成分との反応により行われているものと考えられた。

図 2 (a), (b)および(c)に Ca 含有量が同程度の担体(約 $310\text{mg-Ca/g-carrier}$ 程度)のリン除去量と作製担体の比表面積、細孔容積および平均細孔径の関係を示す。細孔

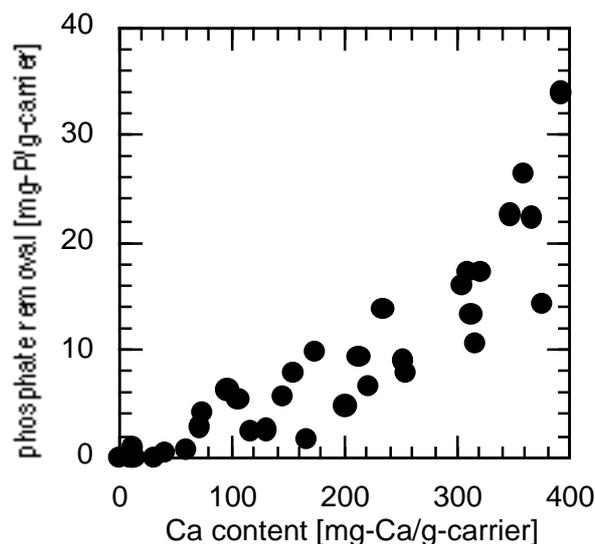


図 1 担体の Ca 含有量とリン除去量の関係

容積および平均細孔径の増大に対し、リン除去量が増大する明らかな相関関係が認められたものの、比表面

キーワード：リン除去, Ca 系多孔質担体, 比表面積, 細孔容積, 細孔径分布

積とリン除去量の間には明確な関係が認められるとはいえなかった．これは、比較した担体の比表面積の相違があまり大きくなかったことも一因として考えられるが、本実験で作製した担体に含まれる Ca 成分は、焼成過程で熱分解されて CaO として存在しているものと推定され、担体が水中に浸漬されて水和反応等が進行することにより、担体構造が変化していることが影響している可能性がある．この点について、担体を蒸留水中に浸漬した後の担体およびリン除去実験後の担体および作製担体の構造について比較検討を行った．

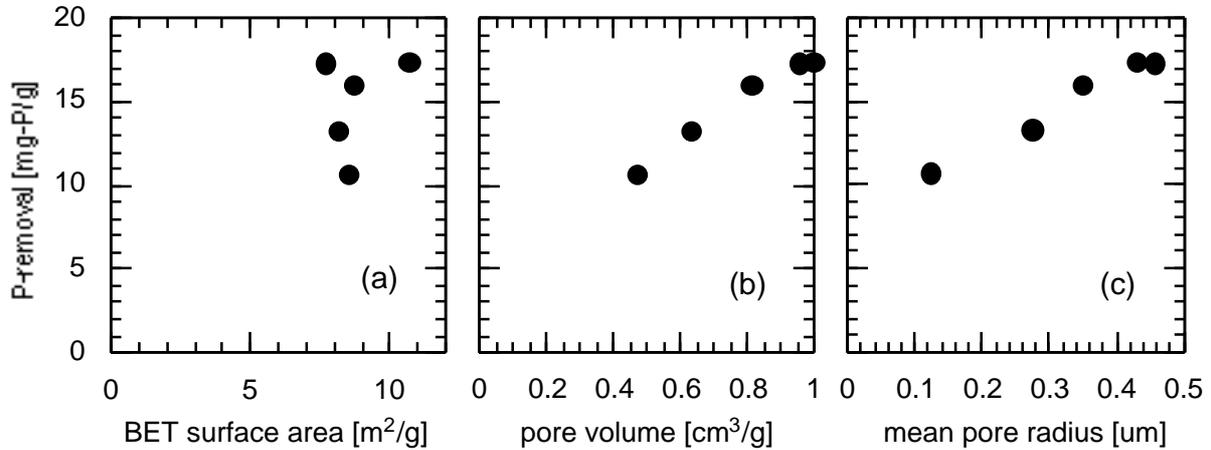


図2 リン除去量と比表面積(a)、細孔容積(b)および平均細孔半径(c)との関係 (Ca 含有量約 310mg-Ca/g)

図3に担体の細孔半径分布変化の一例を示す．また、この場合の細孔容積、平均細孔半径および BET 比表面積を表1に示す．図3から、作製担体が 0.1~2μm 程度の比較的大きな細孔構造を有していても、水中に投入されることにより、このような細孔は大きく減少し、1オーダー程度小さな細孔が主体となるような構造に変化することが示唆された．これに伴い、細孔容積及び平均細孔半径はともに減少する一方、比表面積は増大した．一方、元の担体と水へ浸漬後の担体の構造変化に比べて、水へ浸漬後の担体とリン除去実験後の担体の構造は類似しており、本実験で作製した担体では、水中に浸漬されて水和反応が迅速に進行しながらリン酸イオンとの反応生成物はその外表面に主に捕捉されているものと現段階では推定される．

以上の結果から、Ca 成分含有担体リン除去能の向上に対し、比較的大きな細孔構造となるような多孔質化が有効であることが示されたが、作製担体中の Ca 成分の存在形態が CaO である場合、水和反応に伴う構造変化がリン除去能に大きく影響しているものと考えられる．従って、さらなるリン除去能向上を達成する一つの方法として、Ca 成分が水和物として担体内に存在する状態を維持した多孔質化が考えられる．

謝辞：本研究は、クリタ水・環境科学振興財団研究助成の援助を受けて行われた．記して謝意を表す．

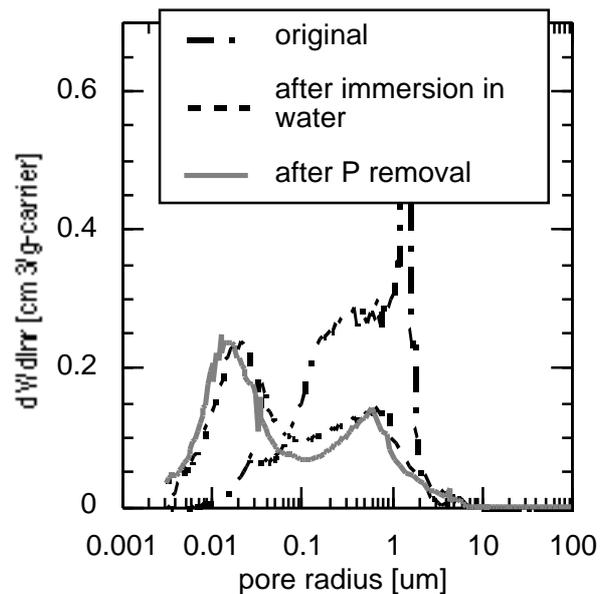


図3 細孔半径分布の変化の一例

表1 比表面積、細孔容積及び平均細孔径の変化 (図3と同じ担体)

	細孔容積 [cm³/g]	平均細孔半径 [μm]	比表面積 [m²/g]
original	0.998	0.428	10.7
水中浸漬後	0.821	0.066	47.3
リン除去後	0.793	0.031	67.6