

カルシウム結合体のリン除去特性に関する研究

佐賀大学 理工学部

○学 野津義博 学 山田徹

学 久保徹也

正 荒木宏之 正 古賀憲一

三菱マテリアル株式会社

小島利広

塚本裕二

1. はじめに

閉鎖性水域の富栄養化防止対策として、各種のリン除去プロセスが検討されている。著者らは、リン除去能を有するALC (Autoclaved 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、以下アパタイトと略す)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、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などが残された。本研究は、アルカリ供給を長期間持続するため、異なるCa含有率に調整したカルシウム結合体(N65A, H50)を作成し、種結晶の生成特性とリン除去効果について知見を得たものである。

2. 実験装置及び実験方法

種結晶は、ALCを所定濃度のリン溶液(KH_2PO_4 10000mg-P/l)に回分方式により所定時間(1回の回分時間は5時間)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ることにより得た。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した。次に、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、流入水のリン濃度経日変化を求めた。カラム実験に用いたろ材は、上記の操作で得たALC(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、リン除去効率を高めるため、複合ろ過材を用いたリン除去実験を行った。複合ろ過材としては、ALC(種結晶無)とH50を用いた。ALCは主に種結晶を生成させるためのものであり、H50の機能はCaとアルカリの供給である。これらの混合比率(ALC:H50=1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1)を変えて、所定のろ過速度でカラム実験を行った。各カラム実験における流入水は人工リン溶液(KH_2PO_4 10mg-p/l)であり、ろ過速度(空筒速度換算)は15m/dayとした。本研究で用いたALC及びカルシウム結合体の平均粒径は10mmである。各々の実験は20℃恒温下で行い、T-PとpHを分析した。

3. 実験結果及び考察

表-1に、カラム実験で使用した各ろ材の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、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、数日までに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

表-1 各試料のCa及びリンの重量換算割合

試料名	Ca (%)	P (%)
ALC (種結晶有)	10.35	3.82
ALC (種結晶無)	27.76	×
H50	35.0	×
N65A (種結晶無)	40.0	×

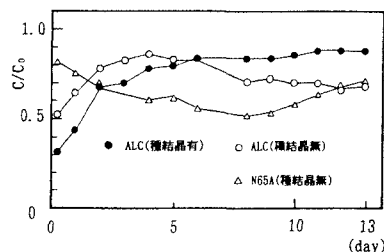


図-1 リン濃度経日変化

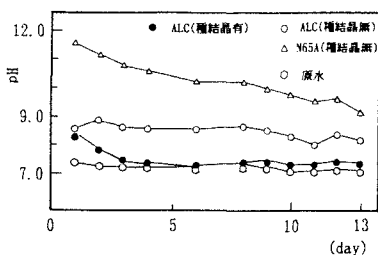


図-2 pH経日変化

過後は逆の関係となっている。ALC（種結晶無）ではカラム実験を行うことで、ALC（種結晶有）に生成した種結晶とは異なる種結晶が生成しているものと考えられる。N65A（種結晶無）は、本例で示す範囲では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。以上の各ろ材について、電子顕微鏡写真を示す。写真-1、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、高濃度のリン溶液中で生成された多量のアパタイトでろ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で示される球状のアパタイトより小さいアパタイトが生成していることが分かる。写真-3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、密な構造の方が有効と思われる。次に、リン除去効率を高めるため、複合ろ過材を用いたリン除去実験を行った。図-3にリン濃度経日変化を示す。この図及びALC（種結晶無）での C/C_0 は0.5～0.6であることから、複合ろ過材を用いたカラムは高いリン除去能を示すことが分かる。また、ALC（種結晶無）の割合が多いほど高いリン除去能を示していることから、H50からのCaとアルカリの供給を受けることで、ALCでの晶析脱リンが促進されていると考えられる。この結果から、複合材料を用いCa及びアルカリの供給と種結晶の生成を分離させること、及び、その混合比率を変えることで、リン除去の効率化が図れるものと考えられる。また、その種結晶を生成させるろ材には、トバモライトの構造が密であるものが良いと思われる。

4. 結論

今回の実験から、カルシウム結合体のリン除去能を高めるには、トバモライトの構造を密にし、微小なアパタイトを生成させることが好ましいと推察される。リン除去効果については、Ca及びアルカリの供給と、種結晶の生成を分離することによって高率化が図れるものと考えられる。

【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、荒木、古賀：カルシウム結合体を用いたリン除去に関する基礎的研究（Ⅱ）、平成7年度土木学会年次学術講演会

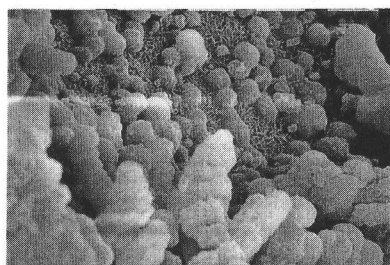


写真-1 ALC（種結晶有）

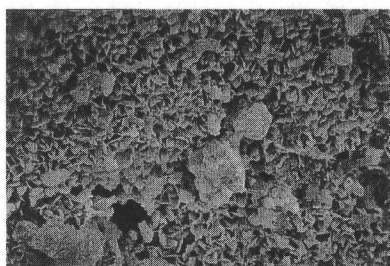


写真-2 ALC（種結晶無）

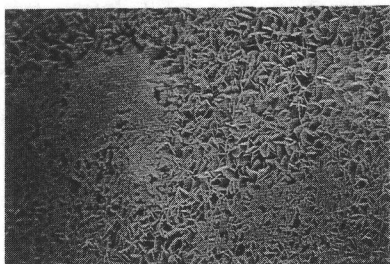


写真-3 ALCのトバモライト

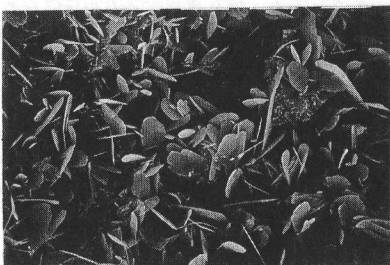


写真-4 N65Aのトバモライト

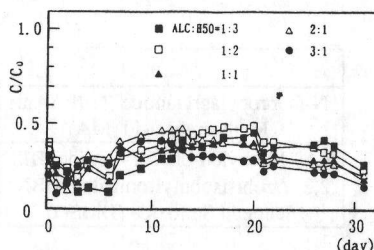


図-3 リン濃度経日変化