

### カルシウム結合体のリン除去特性に関する研究（Ⅲ）

佐賀大学理工学部 ○学 小畠瑞樹 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 塚本祐二

#### 1.はじめに

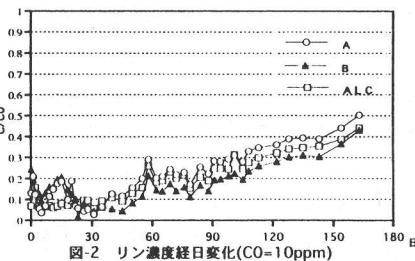
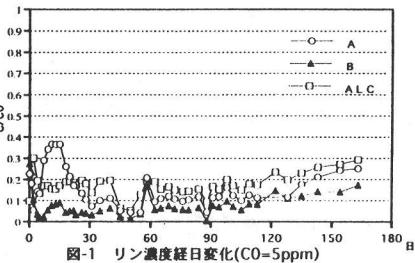
我国における下水道事業の力点は、中小規模の市町村に移行しており、省コストで維持管理の容易な下水道システムの普及が望まれている。また、これらの地域では水質管理上適切な放流先を求めることが困難、或いは、良好な自然環境が残されている等の理由から、安全かつ高品質な処理水質でなければならぬ所も多いものと思われる。著者ら<sup>1)</sup>は、リン除去能を有するALC(Autoclaved Lightweight Concrete)を用いたろ過法により高度な処理水質を得られること、及びそのリン除去は晶析脱リンによるものであることを確認している。更にALCは晶析脱リンに必要な種結晶(カルシウムアバタイト)の生成に適した材料であることも確認している。課題として、リン除去能を高めるための新たなカルシウム結合体の開発が残されていた。本研究では、カルシウム結合体によるリン除去能の高率化を目的として、その種結晶の生成特性に着目し、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

従来の研究<sup>2, 3)</sup>カルシウム結合体のトバモライト構造を密にすることで、より高いリン除去能が得られることを指摘した。本研究では、トバモライト構造が従来より密なカルシウム結合体(A, B)を作成しろ過実験を行った。Aのトバモライト構造はカドハス状でBは針状に生成している。カルシウム実験には内径50mm、充填高50cmの塩ビ管を2本連結して用い、これにろ過材として平均粒径10~15mmのカルシウム結合体を充填した。流入原水( $C_0$ )には人工リン溶液( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )を用い、リン濃度を $C_0=5\text{ppm}$ (CASE-1),  $C_0=10\text{ppm}$ (CASE-2)と設定し、ろ過速度は5m/day(空筒速度換算)として20°C恒温下で実験を行った。分析項目はT-P, pH, Caである。同時に電子顕微鏡撮影及びX線分析を行い生成したリン化合物の検討を行った。

#### 3.実験結果及び考察

図-1にCASE-1のリン濃度経日変化を示す。試料Bは通水当初からALC以上の高いリン除去能を示し、かつ、そのリン除去能も長期間維持されることが分かる。処理水質を不安定にするゲル状物質の発生は、pHの低下と共に通水後約1~2週間で概ね無くなっていた。表-1の定性分析結果(X線分析)及び電子顕微鏡写真から各ろ過材にリン化合物の存在が認められており、従来の成果をも考慮すると通水後2週間目以降は主に晶析脱リンによるリン除去が行われていると考えられる。図-2にCASE-2のリン濃度経日変化を示す。CASE-1と比較するとリン除去能は短期間



試料名	元素	通水前	160日後 10ppm原水	160日後 5ppm原水
ALC	Si	28.3	2.05	4.1
	Ca	49.5	51.1	14.0
	P	0.0	3.23	2.8
試料A	Si	10.9	9.3	0.65
	Ca	24.4	31.4	8.0
	P	2.9	4.7	1.2
試料B	Si	43.3	0.2	1.5
	Ca	11.1	30.2	12.9
	P	0.0	13.2	1.9

表-1 定量分析結果 重量換算割合(%)

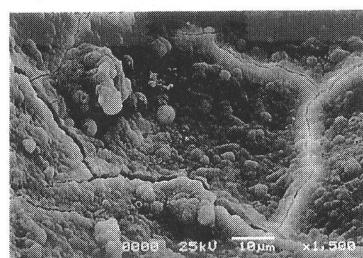


写真-1 試料A表面(×1500)

で低下するが、pH=8.5 程度となる CASE-1(通水後 150 日目)と CASE-2(通水後 90 日目)を比較すると、共に各試料で  $C/C_0=0.1 \sim 0.3$  と同程度であり、リン除去能はガム内の pH に依存している事が分かる。次に、各試料に生成したリン化合物の電子顕微鏡写真を写真-1,2,3 に示す。試料 A, B, ALC のトバモリト構造上には同様のリン化合物が見られ、微小結晶状、連球状、球状のいずれかが局所的に偏って存在していた。このことからトバモリト構造上に生成するリン化合物は、まずトバモリト表面に微小結晶が生成し、それが徐々に大きな球状の結晶構造に成長したものと推察される。以上の結果から、トバモリト構造はリン除去能に影響を与えており、その構造を密にすることで晶析脱リンを十分に行える種結晶が生成され、高いリン除去能が得られることが確認された。

次に、リン除去能の高率化を目的として表面にトバモリト構造を密に生成させたモル状ろ過材を新たに作成し、ガム通水実験を行った。モル状ろ過材は、針金(直径約 0.6mm, 長さ 2.0~3.0cm)を絡み合わせ、その針金を芯として表面にトバモリトを生成させたものである。実験条件は CASE-2 と同様とした。結果を図-3(リン濃度経日変化)、図-4(pH 経日変化)、図-5(Ca 濃度経日変化)に示す。図-3 から通水開始直後にリン除去能の低い期間が見られるものの、その後 pH(図-4)、Ca 濃度(図-5)が晶析脱リンに十分な値に回復することで、長期に渡って高いリン除去能を維持しており、試料 A,B,ALC と比較して最も高いリン除去能が得られている。これはろ過材の表面にトバモリトを微細かつ密に生成させることにより晶析脱リンが促進され、またカルシウム結合体の形状をモル状とし、反応面積を増したためと思われる。よってトバモリト構造を密に生成させ、カルシウム結合体の形状を変えることによってもリン除去能の高率化は可能であると考えられる。

#### 4.まとめ

今回の結果から、トバモリト構造を密に生成し、カルシウム結合体の形状を変えることによってリン除去能の高率化は可能であることが確認された。また、カルシウム結合体によるリン除去はガム内の pH に依存していることが確認され、pH を操作することによっても高いリン除去能が得られるものと推察される。

#### 【参考文献】

- 1) 今田、赤峰、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) 野津、山田、久保、荒木、古賀：カルシウム結合体のリン除去特性に関する研究、平成 7 年度土木学会西部支部
- 3) 久保、荒木、古賀：カルシウム結合体のリン除去特性に関する研究(II)、平成 8 年度土木学会年次学術講演会

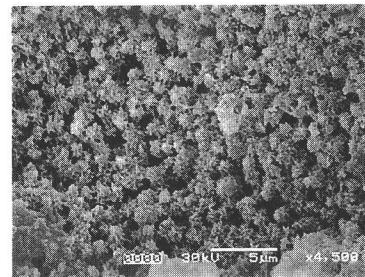


写真-2 試料 B 表面 ( $\times 4500$ )

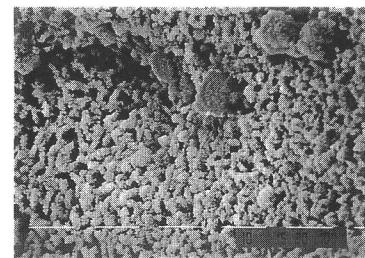


写真-3 ALC 表面 ( $\times 1500$ )

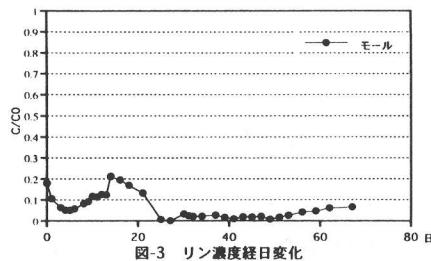


図-3 リン濃度経日変化

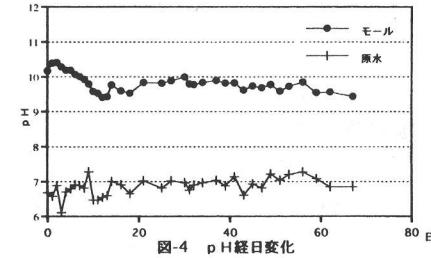


図-4 pH 経日変化

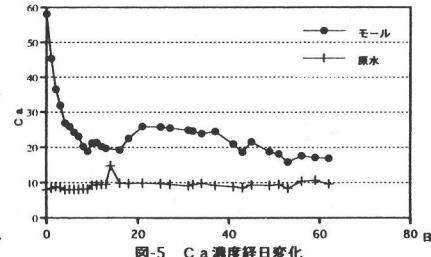


図-5 Ca 濃度経日変化