

アルミニウムを利用した発泡廃ガラスへのリン除去能付加に関する研究

佐賀大学大学院工学系研究科 学 ○三島悠一郎
 佐賀大学低平地研究センター 正 荒木宏之 山西博幸
 日本建設技術(株) 正 松尾保成

1. 研究目的 著者らはこれまでに、リン除去を目的として廃ガラスを原料とした発泡廃ガラス (FWG) を改良し、マグネシウム系発泡廃ガラス (Mg-FWG)¹⁾、鉄系発泡廃ガラス (Fe-FWG)²⁾ といったリン除去用発泡廃ガラスを試作した。その結果、リン除去能を付加することはできたが中性付近ではリン除去能が大きく低下するなどの課題が明らかとなり、新たに中性条件下でのリン除去を目的としたアルミニウム系発泡廃ガラス (Al-FWG) を試作した。本報では、このAl-FWGのリン除去機構を明らかにし、中性条件下でのリン除去効果、並びにpH抑制効果とリン除去効果の関係について検討する。

2. 中性条件下でのリン除去効果の検討 (実験-1) Al-FWGは、粉末態ガラスに発泡剤 (CaCO₃) と Al₂O₃ を10% 混合し製造したものをを用いた。T-P=15mg/Lの人工リン溶液3LとAl-FWG100g (粒径: 20mm) をビーカーに入れ攪拌し、pH, T-P, PO₄-Pを設定時間毎に測定した。Ca, Alは、別のビーカーで純水3LにAl-FWG100gを24時間浸潤させて測定した。測定には多項目迅速水質分析計 (HACH社製 DR/2010) を使用した。Al-FWGはFWGと同様に水に浸すとpHの上昇が考えられるので、硝酸でpHを調整した3つの実験系を設定した。実験系1ではpH=4.0, 実験系2はpH=7.0, 実験系3はpH調整無しとした。また、対照としてFWGを用いてpH調整無しの実験系4を設置した。

3. 実験結果と考察 図-1にpHの経時変化を示す。FWGを水に浸漬するとpHが上昇するが、Al-FWGもFWGと同程度にpHが上昇した。

図-2にリン濃度比の経時変化を示す。PO₄-Pを最も除去できたのは実験系3 (pH調整無し) で系1, 系2とpHが低くなるにつれて除去率が低下した。しかし実験系2の結果から分かるように従来の材料とは異なり、中性条件下においてもリンの除去効果が見られた。FWG (実験系4) では実験系3とpHが同じ条件であるもののリン除去ができていないことから、発泡剤に由来するCaのリン除去へ与える影響は無く、添加したAlが有効に機能したといえる。

実験系3では実験中に液相の白濁が見られた。この白濁はpHが10程度であることから、水酸化アルミニウムであると考えられる。即ち、白濁現象はAl-FWGからAlが液相に供給されていることを示す。このことは、後述する表-1からも分かるように、pHが高い実験系3ではAlが溶出し中性条件の実験系2では溶出していない。つまり実験系3では、溶出したAlとPO₄-Pが液相で結合し懸濁態リン (PP) となりPO₄-P濃度が低下したが、PPがAl-FWG表面に固定されず液相に残存したことで、PPが増加したものと推察する。

表-1にAl-FWG100gあたりのAlとCaの溶出量を示す。Al-FWGは900℃で焼成しているので、アルミナ (Al₂O₃) として保持されていると考えられる。アルミナは中性の水に難溶性のため実験系2では検出されず、酸性もしくはアルカリ性下では溶解するので実験系1, 3で検出されたものと考えられる。そのため、含有Alを溶出させることなくリンが除去されたことは、連続通水でのリン除去を想定した場合、従来の材料よりリン除去効果の持続性が高くなると考えられ、Al-FWGによるリン除去は高pHではなく、中性条件下の方がより適しているといえる。

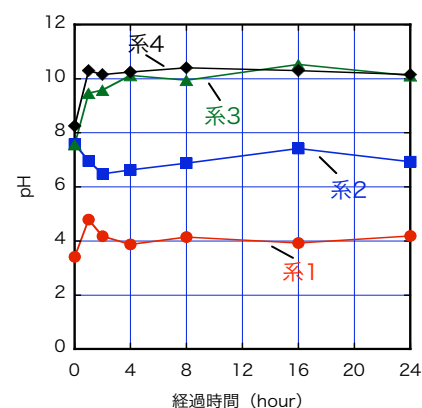


図-1 pH の経時変化

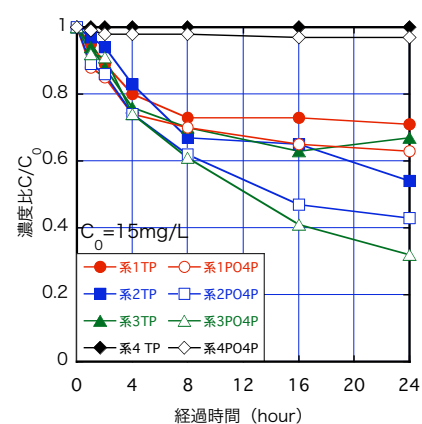


図-2 リン濃度比の経時変化

表-1 Al と Ca の溶出量

(mg/Al-FWG100g)	実験系1	実験系2	実験系3	実験系4
Al	0.48	0.00	1.71	-
Ca	232.5	105.8	14.7	15.0

4. pH抑制効果とリン除去効果の関係 (実験-2) AI-FWGは中性条件下でのリン除去が適しているものの、AI-FWGはpHを調整しなければ10程度まで上昇した。そこで、pH上昇の抑制を目的として従来の発泡剤である炭酸カルシウム (CaCO_3 : 実験系1) の他、石膏 (CaSO_4 : 実験系2)、未添加 (実験系3) の3種類のAI-FWGを試作した。また、リン除去を担う含有成分が多いほどリン除去効果とその持続性が高いことが分っているので¹⁾、発泡状態が不良となり比表面積は減少するが Al_2O_3 の添加率を15%まで高くした。実験は、T-P=15mg/Lの人工リン溶液3LとAI-FWG100g (粒径: 20mm) をビーカーに入れ攪拌し、設定時間毎にpH、T-P、 $\text{PO}_4\text{-P}$ を測定した。

5. 実験結果と考察 図-3にpHの経時変化を示す。pHが上昇したのは系1の CaCO_3 を添加した試料のみで、他はpH上昇を抑制することができた。 CaCO_3 はAI-FWGの焼成温度である900°Cで熱すると CO_2 とCaOに解離した後³⁾、CaOは空気中の水や CO_2 を吸収し Ca(OH)_2 と CaCO_3 になる。そのため、pH上昇要因は Ca(OH)_2 の影響であると考えられる。これに対して CaSO_4 の解離が1000°C以上の条件でしか起きず³⁾、不溶性でもあるため、pHの変動がほとんど生じなかったと考えられる。

図-4にリン濃度比の経時変化を示す。pH上昇を抑制した実験系2、3ではほとんどリンを除去できなかった。実験系1と実験系2、3の差異は試料中のCaOの有無であることから、AI-FWGにはリン除去を担う成分の添加だけでなく、CaOの保持も必要である。つまり、リン除去にAlを有効に機能させるとpHが上昇してしまい、外部からのpH調整がなければ中性条件を創りだすことができないといえる。

リンの除去が見られたのはpHが上昇した実験系1のみであり、pH条件が同じで Al_2O_3 添加率が10%の実験-1系3よりも除去量が多かった。これまでは、水との良好な接触性を保ちリン除去効果を増大させる目的で比表面積を増やしていたが、発泡させて比表面積を大きくするよりも発泡状態が不良でもAl添加量を増大させた方が、リン除去効果が増大することが明らかとなった。

6. AI-FWG表面における不溶態リンの付着性 実験-1系3では、液相は白濁し時間経過とともにPPが増加したが、実験-2系1では同様に白濁したもののPPは増加しなかった。これは、PPが沈殿ではなくAI-FWG表面に付着して液相から除去されたと考えられる。そこでこのPPの付着性を明らかにするために、実験-2系1で24時間経過後にAI-FWG表面を純水で洗浄し、AI-FWGから離脱したPPの量を測定し物質収支を採った。

図-5に物質収支を示す。除去されたT-Pの92.2%が離脱して洗浄液中に流出した。このことから、PPは付着性が悪くAI-FWG表面にリンを固定することが難しいことが分かった。

7. 結論 AI-FWGによるリン除去において以下のことが明らかとなった。これまでは困難だった中性条件下でのリン除去はある程度は可能であり、中性条件がリン除去により適した条件である。しかし、AI-FWGはpHを調整しなければ10程度に上昇する。高pHの場合、溶出したAlによる凝集効果でリンは除去されるため、AI-FWG表面にリンを固定することは難しいことが分かった。添加剤を工夫してpH上昇の抑制を試みたものの、pHを抑制するとリンの除去ができず、pHが上昇したときは除去が可能であるため、リン除去は高pH条件で行わざるを得ない。今後は凝集とは異なるメカニズムによるリン除去を目的として、材料開発を行う予定である。

【参考文献】 1)三島ら、平成17年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集、pp.1123-1124、2007。

2)松下ら、平成18年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集、p.360、2007。 3)理化学辞典第3版、岩波書店、1520p., 1977。

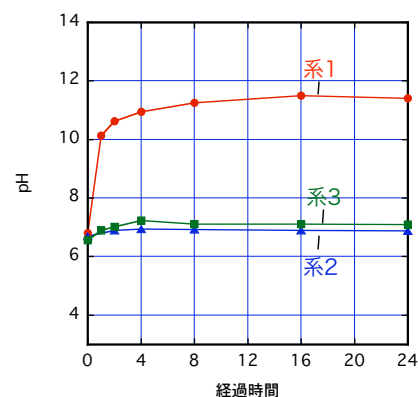


図-3 pHの経時変化

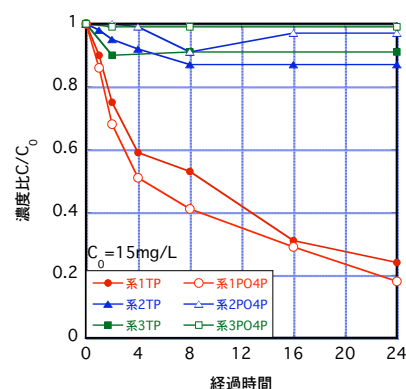


図-4 リン濃度比の経時変化

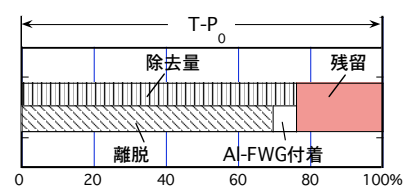


図-5 物質収支 (実験-2 系 1)