

湖沼の富栄養化に対応する 環境調和型セラミックス

— ケイ酸カルシウムを主成分とする 新規晶析型脱リン材の開発 —

大学院工学科学研究科 塩見 治久

1. 緒 言

生活排水、農業排水あるいは工場排水が湖や内湾などの閉鎖系水域へ流入することにより窒素、リンなどの栄養塩類濃度が増加する富栄養化現象は、藻類、小生物の繁殖を促し水質の低下を引き起こす。特に、湖沼でのリン塩類の増大に起因するアオコの発生は、水処理施設運転阻害の原因となるばかりではなく、水の悪臭化、貴重な水産資源の枯渇の原因にもなりかねないため早急な対応が求められている¹⁾⁻³⁾。

リンの一律排水基準は湖沼、内湾ともに16mg/lと高い値が策定されているが環境保全に望ましいリン濃度は0.09mg/l以下とされている^{4),5)}。多くの下水処理場で標準的に採用されている細菌類などの活性汚泥を用いた生物化学的処理法では、リン除去効率が低いために、さらに高度な処理が必要である。リンの除去において最も効果的な方法は、石灰などの薬剤投下による物理化学的沈殿凝集法である⁶⁾。これは、排水中に石灰などの薬剤を投入することによってリン酸カルシウムなどの難溶性化合物として沈殿させるものであり、低濃度から高濃度までのリンを含む排水に適用することができる。しかし、石灰使用量が多い、沈殿が多量に発生するなど様々な問題点を抱えており、特定処理施設でのみ実施が可能となる⁷⁾。

本研究で開発対象とする晶析反応を利用した脱リン法は、ケイ酸カルシウムを主成分とする多孔体の表面にリン化合物を析出させることにより水中のリンを除去するため、汚泥の発生が無く、脱リン後の分離も容易である⁸⁾。したがって、特定処理施設の設置が不要で、湖沼、河川あるいは下水処理槽に直接浸漬することにより脱リン操作が可能であり、現在、貝殻や石灰のカルシウム成分を晶析脱リン法に用いる研究が報告されている^{9),10)}。本研究では、メカノケミカル処理したケイ酸カルシウムを炭酸化することにより固化させたものを使用する。この際、メカノケミカル処理は、炭酸化処理による固化にとって必要となるケイ酸カルシウムからのカルシウムの溶出を促進させる効果があり、カルシウムが溶出することにより過剰となったシリカ成分が重合し、シリカゲル類似構造を形成することにより固化が進行する^{11),12)}。メカノケミカル現象とは、固体に衝撃あるいは摩擦に基づく機械的エネルギーを作用させたとき、固体の結晶学的あるいは物理化学的特性が変化する現象であり、固体の表面に関する現象に非常に関連が深く、粉体粒子の活性化処理、粉体の表面改質や機能性複合粉体の合成等幅広い工業的応用分野が期待できる。

本稿では、メカノケミカル処理したケイ酸カルシウム（ワラストナイト）を炭酸化処理して得られる多孔体のリン除去特性に及ぼす炭酸化処理条件の影響について紹介する。また、リン除去特性に大

大きく影響を及ぼすと考えられる多孔体からのカルシウム溶出量を補うために添加する、建築用廃材（廃石膏）および石炭灰（PFBC 灰）のリン除去能への影響について検討した結果を報告する。ここで、PFBC 灰とは、加圧流動床複合方式発電で発生する石炭灰で、（PFBC: Pressurized Fluidized Bed Combustion）CaO, SO₃を多量に含んでおり、コンクリート混和剤等に利用するとケミカルストレスの発生につながるため、応用範囲が限られており、現在リサイクルが大きな社会問題になっている。

2. 実験手順

2-1 原料粉末の作製

ワラストナイト（CaSiO₃, 比表面積3.9m²/g）をアルミナポット（内容積：2000cm³）およびアルミナボール（φ20mm, 130個）を用いて大気圧下で振動ボールミル（振動数1200vpm, 全振動8mm）により粉砕を行い、作製した粉末を硬化体作製の際の出発原料とした。粉砕時間は24時間で粉末充填量は100gとした。

2-2 炭酸化処理による固化体の作成

粉砕処理した CaSiO₃ 粉末（比表面積 11.9m²/g）8g にイオン交換水12ml を加えて1時間マグネチックスターラーで攪拌した後、30分間静置し、固形分濃度が40mass%のスラリーを調製した。このスラリーを孔径3μmのメンブランフィルターを用いて吸引ろ過し、湿潤状態の成形体とした。得られた成形体を密閉容器内に入れ、80°C, CO₂圧力0.33MPaで、0.5, 1, 3, 6時間炭酸化処理し、炭酸化の程度の異なる固化体を作製した。

作製した固化体の評価は、TG-DTA（リガク, Thermo plus TG8120）、N₂ガス吸着（Micromeritics, Gemini2375）による細孔径分布測定、X線回折分析（リガク, Rint2500）、²⁹Si-MAS NMR（JEOL, JNM-LA500 FT NMR）により行った。

各硬化体の炭酸化率σは、TG-DTAの結果から、完全に炭酸化したとした試料からの脱炭酸による重量減少に対する各固化体の脱炭酸による重量減少の割合で示した。完全に炭酸化した試料からの脱炭酸量は式(1), (2)の反応をもとに計算し、27.48mass%とした。



各固化体の炭酸化率αは後藤らの報告^{13), 14)}から600°Cでの減少(W₆₀₀)を炭酸塩水和物からの脱炭酸、700°Cでの減少(W₇₀₀)を炭酸カルシウムからの脱炭酸として式(3)より計算した。なお、TG-DTAは昇温速度10°C/minで1000°Cまで行った。

$$\sigma = (W_{600} + W_{700}) / 27.48 \times 100(\%) \quad (3)$$

なお、廃石膏および PFBC 灰を含む固化体については、廃石膏および PFBC 灰の含有量が体積で 10, 30, 50%のスラリーを調製し、上記と同様の手法で炭酸化処理を行い、固化体を得た。この場合炭酸化処理は80°Cで3時間とした。以後、PFBC 灰、石膏を添加した試料を PFBC10, 30, 50および G10, 30, 50と呼ぶ。

2-3 ワラストナイト固化体のリン除去能およびカルシウム溶出量の測定

各固化体のリン除去能は、固化体 1 g を 5, 10, 50, 100ppm リン含有 Na_2PO_4 水溶液100ml に所定の時間浸漬後、ICP により上澄み液中のリン残存量を測定することにより行った。また、固化体からのカルシウムの溶出量は、各固化体 1 g を100ml のイオン交換水に所定の時間浸漬後、ICP により測定した。この場合、浸漬時の溶液温度は25°Cとした。

3. 結果と考察

3-1 炭酸化によるワラストナイトの組成変化

Fig. 1, Fig. 2 および Fig. 3 に、種々の時間炭酸化処理した試料の粉末 X 線回折結果、 ^{29}Si NMR および N_2 ガス吸着法によるメソポア細孔径分布測定結果を示す。粉末 X 線回折分析より、3 時間以上炭酸化処理した場合には、アラゴナイトの生成が顕著で、 $2\theta = 20\sim 25^\circ$ 付近に強度的には弱いがブロードなハローが観察された。また、NMR の結果より炭酸化処理時間が短い場合にはワラストナイトに特徴的な Q^3 構造が観察できるが、炭酸化時間が長くなるにつれて Q^4 構造が顕著になることが確認でき、Fig. 2 に示す細孔径分布においては炭酸化時間が長くなるにつれて 2 nm 近傍の細孔が増加した。粉末 X 線回折分析における $20\sim 25^\circ$ 付近のハロー、NMR 測定結果における Q^4 構造およ

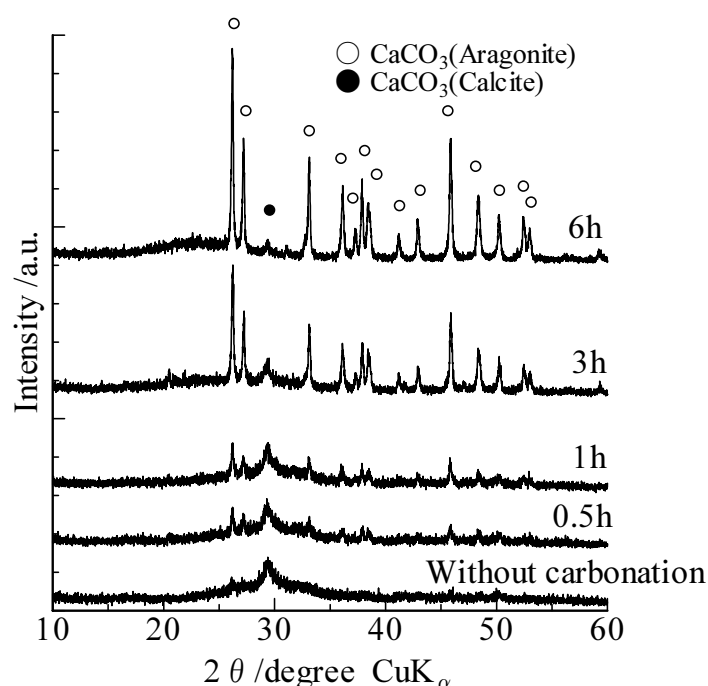


Fig. 1 CO_2 圧0.33MPa, 80°Cで種々の時間炭酸化処理したワラストナイトの粉末 X 線回折分析結果

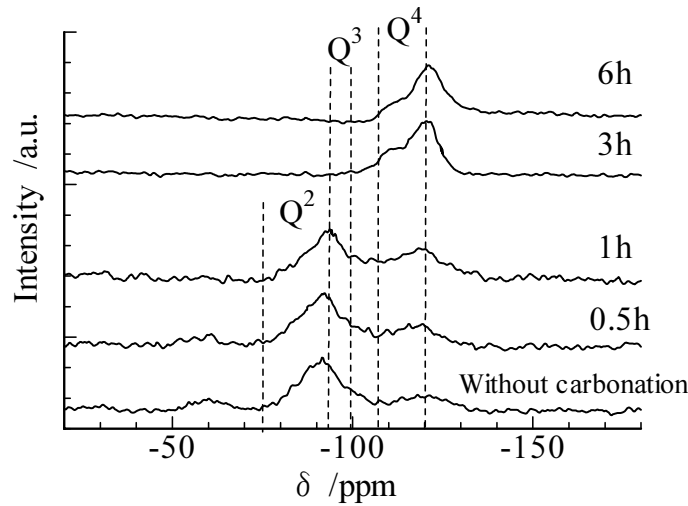


Fig. 2 CO₂ 圧0.33MPa, 80°Cで種々の時間炭酸化処理したワラストナイトの²⁹Si NMR 測定結果

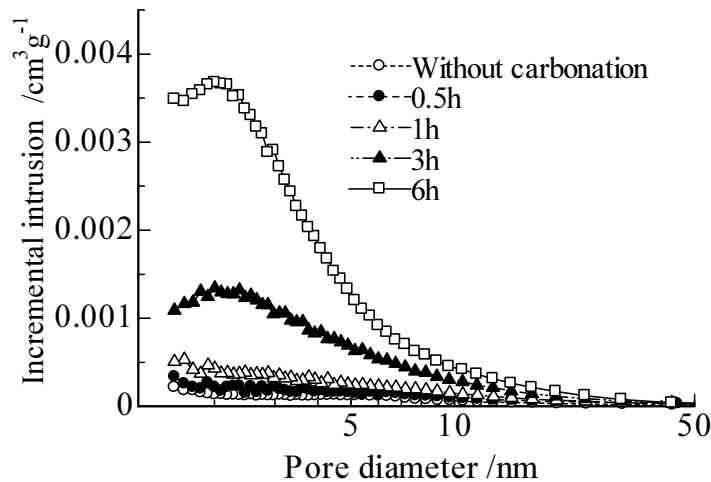


Fig. 3 CO₂ 圧0.33MPa, 80°Cで種々の時間炭酸化処理して得られたワラストナイト固化体の細孔径分布

び、2 nm 近傍の細孔は、シリカゲルに特徴的に見られる微細構造の形成を示唆するものである。

これらの結果より、炭酸化処理において、カルシウムがCaCO₃（アラゴナイト）として固定化されると同時に、過剰となったシリカ成分が重合して、シリカゲル類似の構造を有する物質が生成し、粒子の三次元的連結構造が形成され固化が起こることが推察できる。

3-2 炭酸化処理したワラストナイトのリン除去特性¹⁵⁾

Fig. 4 に炭酸化率の異なるワラストナイト固化体のリン除去特性を比較して示す。炭酸化率が低い固化体ではリンの除去速度が大きい。特に、炭酸化処理無しの場合には、5日で約80%のリンが除去できるが、炭酸化率が0%, 33%では微細なリン酸カルシウムの沈殿が生成することが確認出来た。Fig. 5 にイオン交換水およびリン酸ナトリウム水溶液への浸漬5日後のカルシウム溶出特性およびリ

ン除去特性に及ぼすワラストナイトの炭酸化率の影響を示す。炭酸化率の上昇に伴い、水中へのカルシウムイオンの溶出量は減少し、リン除去率は低下する。また、炭酸化率が約30%までは低下が少ないが、40%以上では急激に除去率が低下することが分かった。なお、炭酸化率が50%以下ではリン酸カルシウムの微細な沈殿が生成することが確認された。

前節で述べたとおり、含水状態でのケイ酸カルシウムの炭酸化において、水中に溶出したカルシウムイオンは CaCO_3 として固定化され、過剰となったシリカ成分が重合してシリカゲル類似の構造が

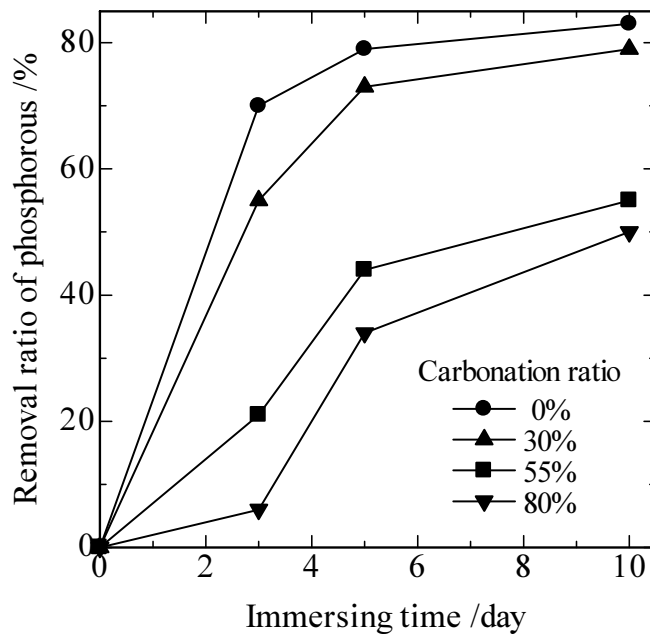


Fig. 4 炭酸化率の異なる固化体のリン除去特性

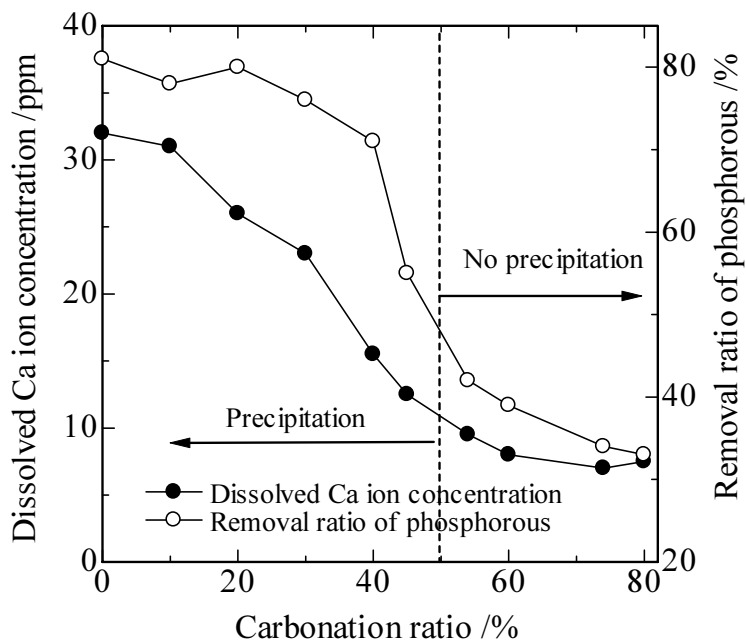


Fig. 5 固化体の Ca^{2+} 溶出量およびリン除去特性に及ぼす炭酸化率の影響

形成される。このことと、大槻らによる、リン酸イオン含有水溶液中でのCaO-SiO₂系ガラスへのアパタイト生成は、ガラス表面のシラノール基をアンカーポイントとして起こるとする報告例を考え合わせると、炭酸化の程度が高い試料においては、Fig. 6に模式的に示すように、固化体中に存在するシリカゲル類似化合物表面のシラノール基がリン酸カルシウムの晶析サイトになるものと推察できる^{16), 17)}。しかし、炭酸化率を上げると、リン酸カルシウムの析出サイトは増加するが、Fig. 5に示すように、カルシウムイオンの溶出量が減少し、その結果としてリン除去速度が低下する。したがって、今後、溶液中のリン除去特性を向上させるためにはカルシウムイオン供給源を確保しながら、表面シラノール基のようなリン酸カルシウムの晶析サイトを効率よく生成させることが必要になると考えら

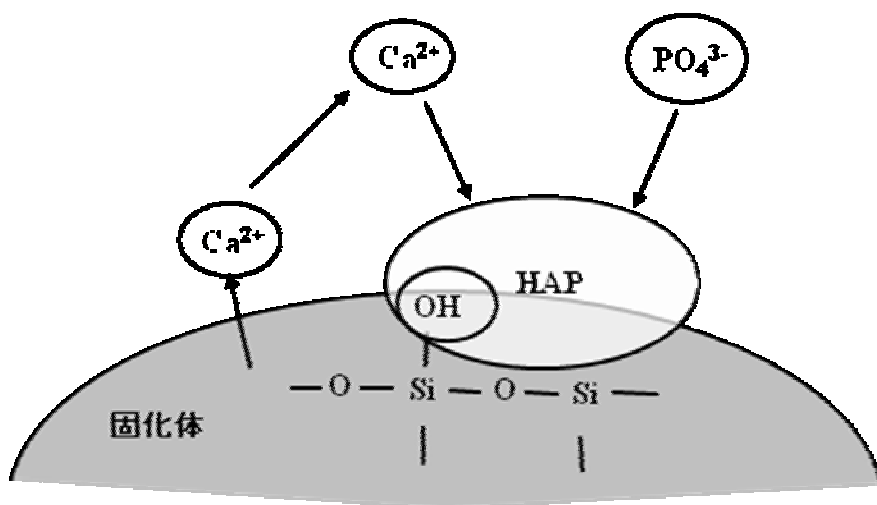


Fig. 6 ワラストナイト固化体によるリン除去過程の模式図

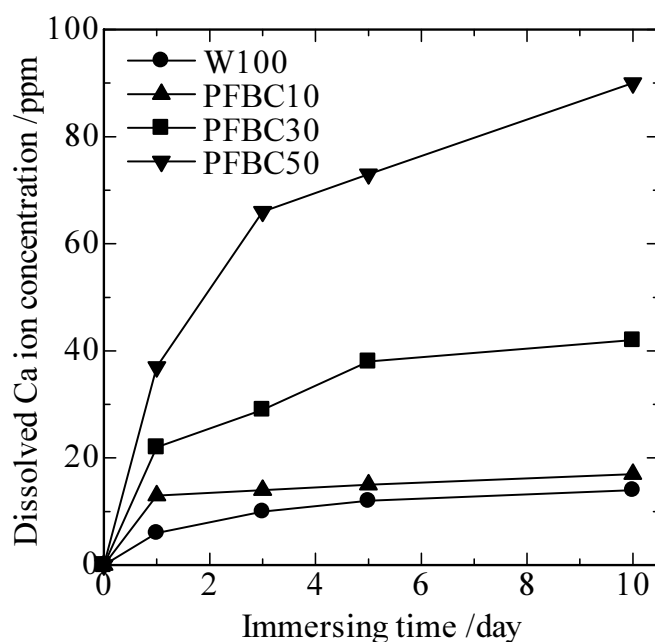


Fig. 7 種々の割合でPFBC灰を添加したワラストナイト固化体からのCa²⁺溶出量

れる。

3-3 固化体のリン除去特性に及ぼす PFBC 灰および石膏の添加効果^{18), 19)}

Fig. 7 および Fig. 8 に PFBC 灰を添加したワラストナイト固化体からのカルシウム溶出特性およびリン含有量が 5 ppm の水溶液に浸漬した場合のリン除去特性を示す。PFBC 灰の添加量が増加するにつれてカルシウムの溶出量が増加し、リンの除去速度が著しく向上した。特に、PFBC 灰を

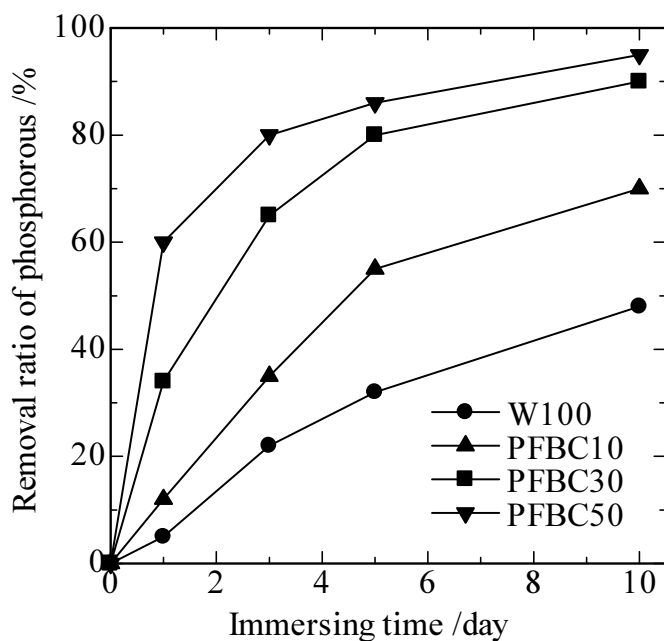


Fig. 8 種々の割合で PFBC 灰を添加したワラストナイト固化体のリン除去特性

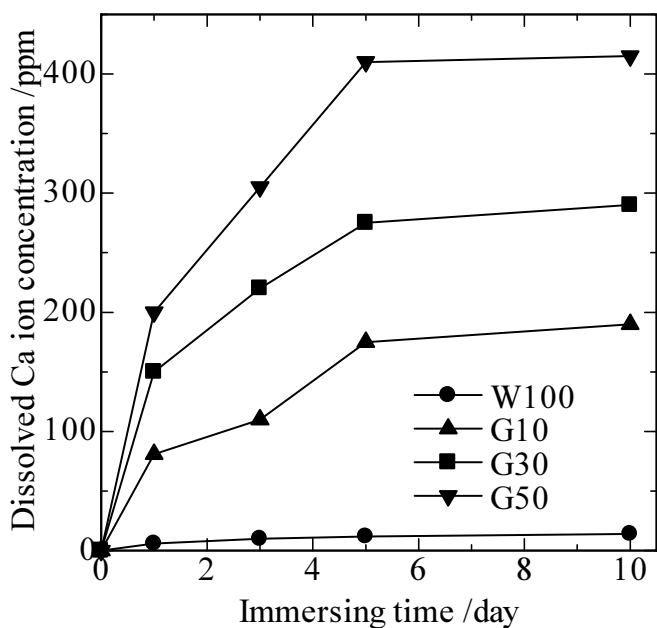


Fig. 9 種々の割合で石膏を添加したワラストナイト固化体からの Ca^{2+} 溶出量

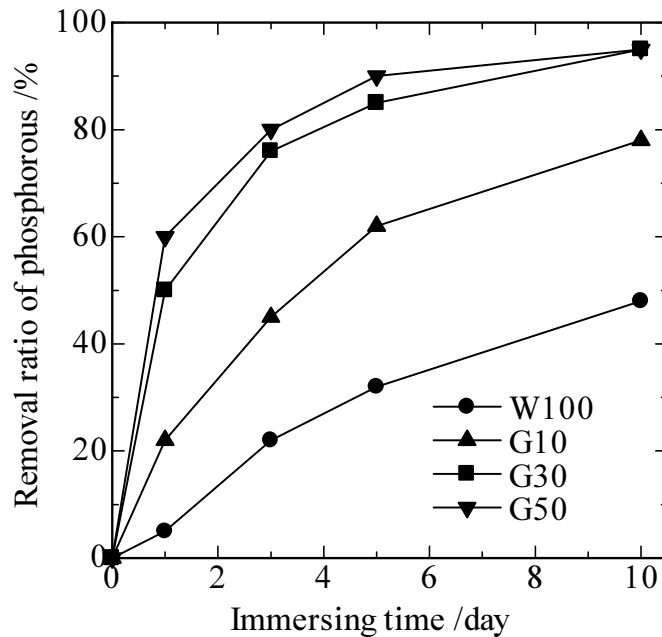


Fig. 10 種々の割合で石膏を添加したワラストナイト固化体のリン除去特性

50vol%添加した場合には、1日の浸漬で約80%、3日の浸漬で約90%のリンが除去できることが確認できた。

Fig. 9 および Fig. 10に石膏を添加したワラストナイト固化体からのカルシウム溶出特性およびリン含有量が5 ppmの水溶液に浸漬した場合のリン除去特性を示す。PFBC 灰を添加した場合と同様に、石膏の添加量が増加するにつれてカルシウムの溶出量が増加し、リンの除去速度が著しく向上した。特に石膏を添加した場合には添加量が30vol%以上になれば、リン除去率に対する石膏添加量の影響は小さく、3日の浸漬で約80%、5日の浸漬で約90%の除去率が得られることが分かった。

ただし、PFBC 灰および石膏を50vol%添加すると固化体の強度低下を引き起こし、通常の脱リン材としての利用に対しては不安が残る。したがって、PFBC 灰および石膏の添加量としては30vol%程度が好ましい。

なお、Fig. 7 と Fig. 9 を比較すると石膏を添加した場合には PFBC 灰を添加した場合に比較してカルシウムの溶出量が極めて多い。Fig. 8 および Fig. 10に示したリン除去特性はリン含有量が5 ppmの溶液に対する結果であるため、ある程度カルシウム溶出量が多い場合には大きな差が表れなかったのではないかと考えられる。リン含有量が多い場合のリン除去特性については次節で述べる。

3-4 リン含有量が多い場合の固化体のリン除去率に及ぼす PFBC 灰および石膏の添加効果¹⁹⁾

Fig. 11に石膏および PFBC 灰を添加したワラストナイト固化体の種々の濃度のリン溶液に5日間浸漬した場合の脱リン特性を比較して示す。

リン濃度が比較的低い場合には、PFBC 灰を添加した硬化体でも十分な脱リン特性が得られるが、リン濃度が高くなると、PFBC 灰を添加した試料では期待した脱リン特性が得られない。一方、石膏

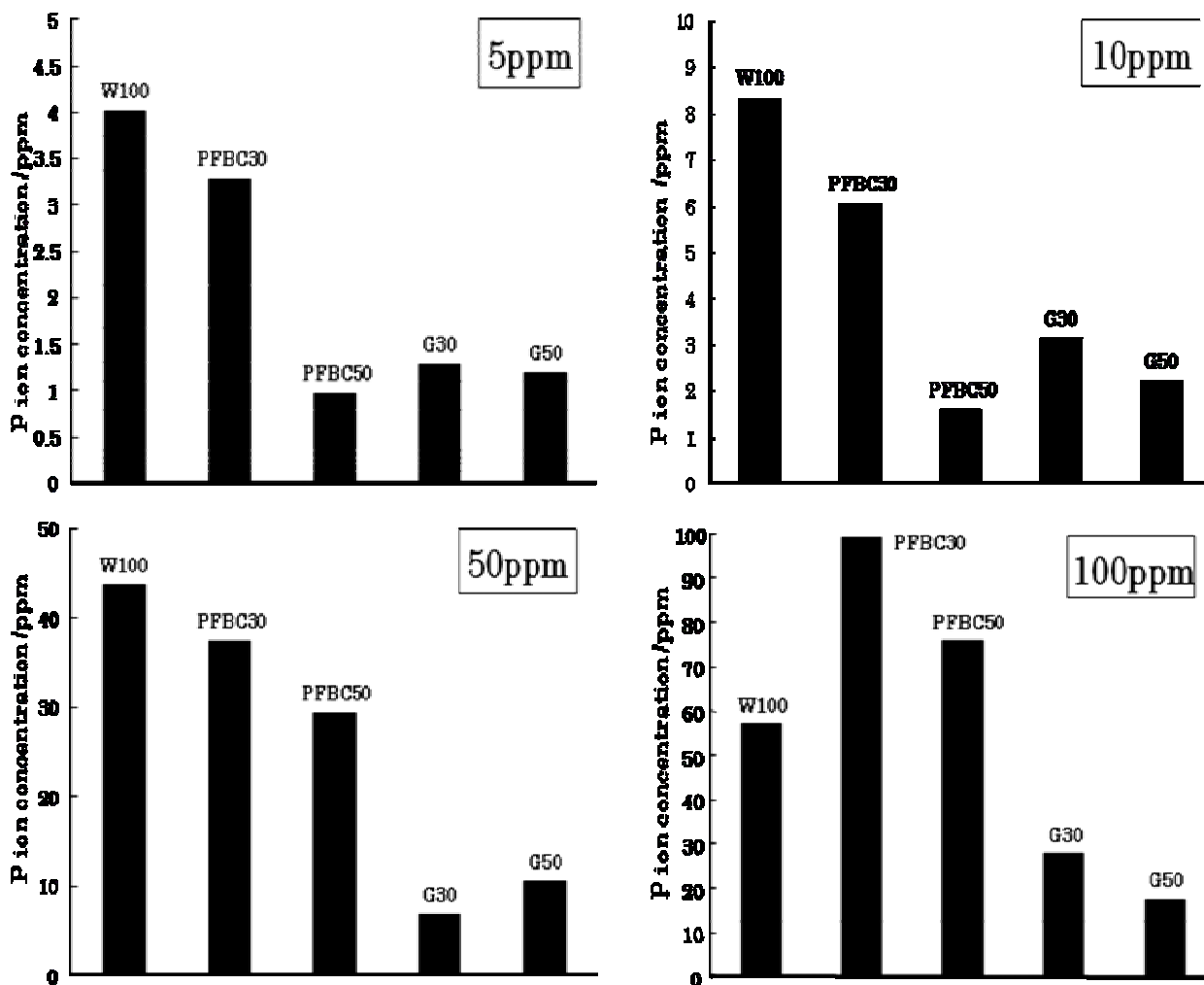


Fig. 11 種々のリン濃度における各種固化体のリン除去特性の比較

を添加した場合には、リン含有量が100ppmの溶液に対しても30vol%以上の石膏添加で70~80%のリン除去能を示し、広い範囲のリン濃度で比較的良好な脱リン特性を示すことがわかった。

3-2節で述べたように、ワラストナイト系の晶析型脱リン材では溶液中へのカルシウム溶出量と、リン酸カルシウム化合物（主にヒドロキシアパタイト）の析出サイトとなる、シリカゲル類似化合物の存在割合が脱リン特性に大きく影響を及ぼすと考えられる。これらの試料のカルシウム溶出特性を比較すると Fig. 7 および Fig. 8 に示すように、PFBC 灰を添加した場合に比較して石膏を添加した場合に極めて多い。一方、リン酸カルシウム化合物の析出サイトであるシリカゲル類似相の割合はワラストナイトの体積割合に依存するため、石膏を添加した場合も PFBC 灰を添加した場合も添加量が同じ場合には、リン酸カルシウム化合物の析出サイトの割合は同程度と推察できる。したがって、両者の脱リン特性の差は、固化体からのカルシウム溶出量の差に起因するものと考えられる。

4. 結 言

ケイ酸カルシウムを主原料とし、炭酸ガス処理することにより得られた固化体を晶析型リン吸着剤として用いることを検討した。固化体のリン除去能は、溶液中へのカルシウム溶出量と、リン酸カル

シウム化合物（主にヒドロキシアパタイト）の析出サイトとなる、シリカゲル類似化合物の存在割合により大きく影響を受ける。その結果、ケイ酸カルシウム単体ではカルシウムの溶出量が少ないため、リン含有量が5 ppmのリン酸イオン水溶液に対して80%のリンを除去するのに約40日を必要としたが、カルシウム放出源となる石膏あるいはPFBC灰を添加することによりリン吸着能は向上することが分かった。特に石膏を添加した場合には、リン含有量が100ppmの場合でも約5日で70～80%の除去率が確保でき、広い濃度範囲に対応可能なリン吸着剤が得られることが分かった。

5. 文 献

- 1) 稲森悠平, 藤本尚志, 須藤隆一, 用水と廃水, **35**, 19 (1993)
- 2) 稲森悠平, 高井智丈, 産業と環境, **9**, 105 (1994)
- 3) 須藤隆一, 山田一裕, ケミカル・エンジニアリング, **40**, 1 (1995)
- 4) 須藤隆一, 西村 修, ケミカル・エンジニアリング, **38**, 21 (1994)
- 5) 鈴木 茂, 用水と廃水, **35**, 7 (1993)
- 6) 岩井重久, 加藤健司, 左合正雄, 野中八郎編, “廃水廃棄物処理 (廃水編)”, p. 474 (1977) 講談社サイエンティフィック
- 7) 京才俊則, 石膏と石灰, **196**, 20 (1985)
- 8) 青木繁樹, 石膏と石灰, **234**, 81 (1991)
- 9) 安江 任, 遠山岳史, 無機マテリアル, **8**, 58 (2001)
- 10) 門間秀毅, 無機マテリアル, **3**, 607 (1996)
- 11) 塩見治久, 高田優子, 塩野剛司, 北村 真, 大杉高志, 神谷昌岳, 材料, **51**, 610 (2002)
- 12) 高田優子, 塩見治久, 一色俊之, 塩野剛司, 北村 真, 大杉高志, 神谷昌岳, 材料, **52**, 571 (2003)
- 13) S. Goto, K. Suenaga, and T. Kado, J. Am. Ceram. Soc., **78**, 2867 (1995)
- 14) 後藤誠史, 中村明則, 井奥洪二, 無機マテリアル, **5**, 22 (1998)
- 15) 塩見治久, 向井仁志, 増井睦美, 橋詰良美, 秋田有紀子, 材料, **53**, 618 (2004)
- 16) C. Ohtsuki, T. Kokubo and T. Yamamuro, J. Non-cryst. Solids, **143**, 84 (1992)
- 17) P. Li, C. Ohtsuki, T. Kokubo, K. Nakanishi and N. Soga, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 2094 (1992)
- 18) 白川未緒, 塩見治久, 材料, **55**, 688 (2006)
- 19) 福井良太, 倉橋智彦, 塩見治久, 北口聡子, 白川未緒, 材料, **56**, 516 (2007)

(物質工学部門 准教授)