

平成24年度
環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

回収リン資源を利用した大気・水質汚染物質の除去技術の開発

(K2418,) K2366, K22009

平成25年3月

岐阜県保健環境研究所 西川 治光

目 次

補助事業名等	1
概 要	2
本 文	
1 研究の背景と目的	7
2 ヒドロキシアパタイトの特性と機能	7
3 回収リン化合物の組成・形態把握と成分変動	8
4 回収リン化合物のヒドロキシアパタイトへの形態制御	12
5 顆粒状アパタイト系物質による揮発性有機ガスの酸化分解	25
6 アパタイト系多孔質セラミックフィルターの試作と揮発性有機ガスの酸化分解	34
7 アパタイト系物質による染料溶液の脱色性能	44
8 結 論	58
9 参考文献	59
10 成果発表	59
11 特許出願	61
ポンチ絵	62
英文概要	63

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成22年度～平成24年度）

所 管 環境省

国庫補助金 24,258,000 円

研究課題名 回収リソ資源を利用した大気・水質汚染物質の除去技術の開発

研究期間 平成22年4月1日～平成25年3月31日

研究代表者名 西川 治光（岐阜県保健環境研究所）

研究分担者名 岡 正人（岐阜県保健環境研究所）

岡 隆史（岐阜県保健環境研究所）

佐々木正人（岐阜県保健環境研究所）

金森信厚（岐阜県保健環境研究所）

藤 正督（名古屋工業大学）

白井 孝（名古屋工業大学）

浅井直樹（太平化学産業株式会社）

下道寛之（太平化学産業株式会社）

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

研究課題名 回収リン資源を利用した大気・水質汚染物質の除去技術の開発

研究番号 K2418、K2366、K22009

国庫補助金精算所要額（円） 24,258,000 円

研究期間（西暦） 2010年～2012年

研究代表者名 西川 治光（岐阜県保健環境研究所）

研究分担者名 岡 正人（岐阜県保健環境研究所）、岡 隆史（岐阜県保健環境研究所）、
佐々木正人（岐阜県保健環境研究所）、金森信厚（岐阜県保健環境研究所）、
藤 正督（名古屋工業大学）、白井 孝（名古屋工業大学）、浅井
直樹（太平化学産業株式会社）、下道寛之（太平化学産業株式会社）

研究目的

本研究では、岐阜市下水処理プラントにおいて下水汚泥焼却灰から回収されたリン化合物を、肥料以外のさらに付加価値の高い「環境浄化材料」として利用するため、主成分であるヒドロキシアパタイト(HAp)の特性と機能を検討するとともに、大気汚染物質のひとつである揮発性有機ガスの分解触媒または補助触媒材料としての有効性や、染色排水の吸着脱色材料としての有効性を検証し、回収リン化合物の用途拡大に資することを目的とする。また、希少で高価な貴金属触媒に対する低コスト代替触媒または補助触媒材料を提案することにより、将来のレアメタル対策の一助となることを目指す。

研究方法

- 1) 下水汚泥焼却灰から回収された回収リン化合物を2年間にわたり8回サンプリングし、その組成変動幅と形態を湿式分解・ICP分析、X線回折、赤外線吸収スペクトルにより調べた。
- 2) 回収リン化合物をアパタイト形態に制御する方法として、湿式法、水蒸気導入法、

ホモジナイザー利用法等について検討した。また、工業化を想定してボールミルによる湿式反応法も検討した。

- 3) HAp および回収リン化合物（いずれも顆粒体）上での酢酸エチル、トルエン等の揮発性有機ガスの加熱接触分解特性を管状電気炉を用いて検討した。なお、ガス分解の評価は一酸化炭素（CO）、二酸化炭素（CO₂）への無機化率を測定することにより行った。
- 4) アパタイト系多孔質フィルターを試作するため、ゲルキャスト法により、スラリー粉体濃度、界面活性剤添加量、焼成温度等を変えて検討した。内部構造の観察には X 線 CT を用いた。また、試作した多孔質フィルター（純 HAp 原料、回収リン化合物形態制御原料）の揮発性有機ガス分解特性を 3)と同様の方法で調べた。
- 5) HAp および回収リン化合物を用いて染料溶液の脱色試験を実施した。染料は直接染料 3 種類、反応染料 3 種類、酸性染料 3 種類を用いた。各染料溶液の濃度を 50mg/L とし、HAp 純品および回収リン化合物をそれぞれ添加して、各染料の極大吸収波長での吸光度を測定して脱色率を求めた。

結果と考察

- 1)回収リン化合物の主成分は化学量論型 HAp であり、少量の CaCO₃ と非化学量論型（カルシウム欠損型）HAp が共存する形態であることが判明した。
- 2) 回収リン化合物の Ca/P モル比は 1.75~2.67 の間で変動しており、やや変動幅が大きく、回収物を機能材料として有効利用する場合、利用分野によっては注意を要することがわかった。
- 3) 回収リン化合物の成分組成をほぼ完全に化学量論型 HAp に形態制御する方法としては、水を加えてスラリーとし、リン酸水溶液を pH6.5 になるまで滴下後、ホモジナイザーによる攪拌法を用いる方法が最適であった。
- 4) HAp 純品（顆粒）について揮発性有機ガスの触媒分解性能を無機化率測定によって検討したところ、化学量論型 HAp とカルシウム欠損型 HAp で明らかな差異が認められた。すなわち、全無機化率ではほぼ同等の性能であったが、化学量論型 HAp では CO₂ への完全酸化という面でカルシウム欠損型 HAp より優れていることがわかった。回収リン化合物（1000℃処理物、顆粒）は、主成分が化学量論型 HAp であり、ガス

分解においても化学量論型 HAp の触媒特性に近いことがわかった。

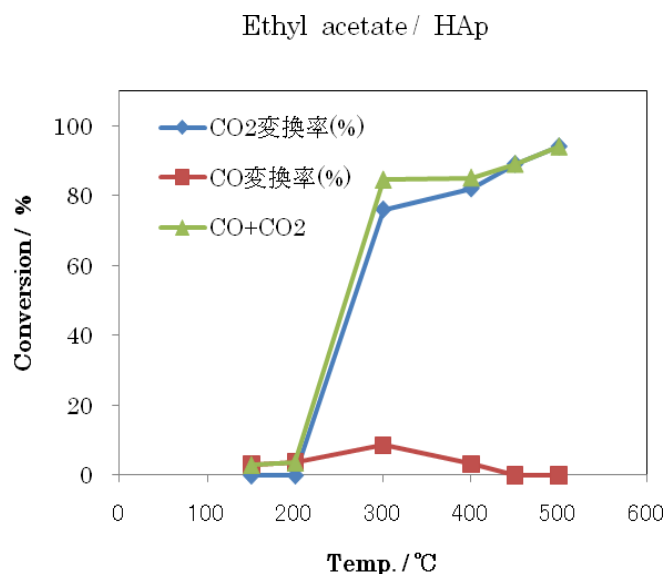


図1 化学量論型 HAp の触媒特性 (酢酸エチルの酸化分解)

- 5) 加熱下 ESR 測定により、ラジカル生成は化学量論型 HAp、カルシウム欠損型 HAp ともに、加熱により生成した格子欠陥に捕捉された電子(捕捉電子)に起因するものと考えられた。すなわち、加熱によってアパタイト構造内に格子欠陥が生じ、これに電子が捕捉されるものと考えられ、さらに雰囲気酸素に電子が移行して活性な酸素ラジカルが生成し、これが有機物の酸化分解を促進させるものと推定された。
- 6) アパタイト系多孔質フィルターの試作検討により、良好、かつ様々な気孔構造を有する多孔質フィルターの作製に成功した。また、用いるスラリー中粉体濃度、界面活性剤量、焼成温度の差異により、多孔質フィルターの特性を制御できることがわかった。また作製した多孔質フィルターを用いた揮発性有機ガス分解処理実験の結果から、作製時の焼成温度が低く、界面活性剤量が多い試料ほど、良好なガス分解特性を示すことがわかった。これらの結果より、気孔内部を反応場として考えた場合、触媒となる多孔体壁面との接触時間及び、気体の流れの状態が反応率へ影響することが考えられる。反応を効率よく進行させるための気孔構造設計が今後の課題となる。

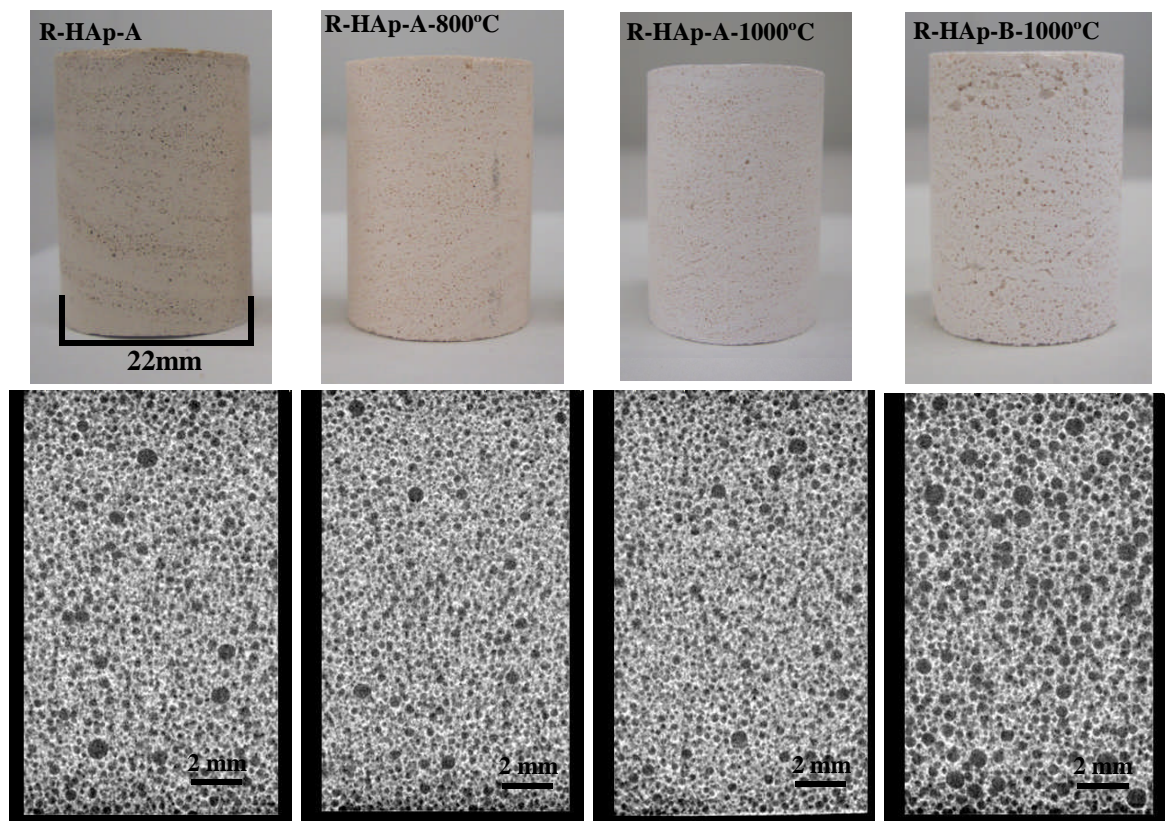


図2 多孔質アパタイトフィルターの外観と X 線 CT による内部構造

7) 染料溶液の脱色をバッチ法で検討したところ、アパタイト純品で直接染料について 95%以上の脱色率が得られた。回収リン化合物ではほぼ 90%の脱色率であった。また、短時間の脱色では、市販の活性炭より優れた脱色作用を示した。これは、直接染料が一般にフェノール性の OH 基を有するため、アパタイト構造中の Ca^{2+} イオンとの静電的相互作用によって染料分子が化学的に吸着されるためと推定される。

環境政策への貢献

1) 回収リン資源の有効利用方法として、本研究で検討した回収物の主成分がヒドロキシアパタイトであることから、その触媒特性や化学吸着特性を活用して、多孔質触媒フィルターや染料の脱色材として環境浄化に利用できる可能性が高いことを示した。このことは、回収リン資源の高負荷価値用途の開発事例であり、各自治体のリンの回収・リサイクルシステムの構築・拡大に寄与でき、循環型社会形成に貢献できる。

2) 高価で資源枯渇が危惧されている貴金属触媒の一部代替品として、貴金属より極めて安価な HAp 純品または回収リン化合物が利用できる可能性を示した。これによって、低コストの大気汚染物質の触媒浄化に貢献できるものと考えられる。

研究成果の実現可能性

本研究成果を実現するには、多孔質触媒フィルターのガス分解性能をさらに高める必要があり、フィルター調製方法の改良などが必要である。このことが達成できれば、たとえば「VOC 分解フィルター」として近い将来実用化できる可能性が高い。また、染料溶液の脱色材としての利用については、本研究は基礎的実験段階であり、スケールアップした応用研究が必要である。

結 論

回収リン化合物の主成分は化学量論型 HAp であり、少量の CaCO_3 と非化学量論型（カルシウム欠損型）HAp が共存する形態であった。また、回収リン化合物の Ca/P モル比は 1.75 ~ 2.67 の間で変動しており、やや変動幅が大きく、回収物を機能材料として有効利用する場合、利用分野によっては注意を要することがわかった。

回収リン化合物（顆粒）を用いて酢酸エチルガスなどの有機ガスを酸化分解できることがわかった。その触媒性能は酢酸エチルに対しては HAp 純品と比べて同等であったが、トルエンに対してはやや劣っていた。また、加熱温度は 450-500°C が必要であった。HAp 純品および回収リン化合物（形態変化処理）を用いて、多孔質フィルターを試作することに成功した。しかし、触媒性能は顆粒品に比べやや劣る結果となり、気孔構造の改良が今後の課題として残った。

HAp 純品および回収リン化合物を用いた染料溶液の脱色については、直接染料に対しては効果的であることがわかった。特に、短時間での脱色では市販の活性炭より優れており、緊急的な脱色が必要な場合は脱色資材として活用することができると考えられる。

(本 文)

1 研究の背景と目的

我が国はリン資源をリン鉱石としてほぼ 100%輸入しており、その相手国は中国、モロッコ等である。しかし、将来のリン資源の世界的な逼迫予測等により、主要産出国は輸出制限政策をとり始めており、2008 年には 2006 年の約 9 倍に価格が上昇した。その後、価格はやや下落したが、以前より高値で推移している。このように我が国では近い将来、輸入リン資源の不足と価格高騰が危惧されており、国内に現に存在するリン資源の回収が課題であり、また、その再利用が期待されている。

このような状況下で、岐阜市の下水道処理施設（北部プラント）では、国内で初めてとなる「下水汚泥焼却灰からのリン回収プラント」が平成 22 年 3 月から稼働した。この回収プラントでは、焼却灰から強アルカリ下でリン酸イオンを抽出し、消石灰で沈殿生成させるため、リン酸カルシウム化合物としてリンが回収され、回収量は年間約 500 トン（リン酸カルシウム化合物として）である。また、我々の予備研究でこの回収リン酸カルシウム化合物の主要形態が「ヒドロキシアパタイト」であることが判明した。岐阜市においては、この回収リン化合物を「肥料」として再利用（販売）している。

本研究では、この回収されたリン化合物をさらに付加価値の高い「環境浄化材料」として利用するため、ヒドロキシアパタイトの機能発現機構を解明するとともに、大気汚染物質のひとつであり、印刷・塗装工程等から排出される揮発性有機化合物（VOC）の分解触媒または補助触媒材料としての有効性や、染色排水の吸着脱色材料としての有効性を検証し、回収リン化合物の用途拡大に資することを目的とする。また、希少で高価な貴金属触媒に対する低コスト代替触媒または補助触媒材料を提案することにより、将来のレアメタル対策の一助となることを目指す。

なお、本研究は名古屋工業大学先進セラミックス研究センター、太平化学産業（株）および岐阜県保健環境研究所との産学官共同研究として実施した。また、岐阜市上下水道事業部には試料提供などで協力していただいた。

2 ヒドロキシアパタイトの特性と機能

本研究の基盤となるヒドロキシアパタイト（以下 HAp と略記）の特性と機能について記述する。HAp は一般式 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ で示されるリン酸カルシウム化合物の 1 種であり、近年、人工骨、人工歯根などのバイオセラミックス、クロマトグラフィー用充填剤、

吸着剤などに利用されている。また、過去にはフェノール合成用触媒としても利用されてきた機能性材料でもある。本課題研究者の西川らは、1990年代にカルシウム欠損型 HAp がトリクロロエチレンなどの有機塩素化合物の酸化分解作用があることを報告し¹⁾、2000年代には紫外線照射による HAp の光励起活性機能を報告した^{2),3)}。一方、森口らは HAp の吸着性を利用した水中フミン物質等の吸着機構を研究している⁴⁾。

このような HAp の特異的な機能を利用すれば、揮発性有機化合物 (VOC) などの大気汚染物質の触媒分解や、排水中染料の脱色に応用できる可能性が高い。本課題研究の対象となる岐阜市の下水処理プラントの焼却灰から回収されたリン酸化合物の主要形態は HAp であることから、この回収リン酸化合物および合成 HAp の触媒機能と吸着作用を比較検討することとした。なお、HAp の触媒機能については通常の固体酸触媒としての作用の他、これまでの研究により、熱誘起による活性ラジカル生成の可能性も示唆されることから、加熱下での電子スピン共鳴 (ESR) スペクトル測定によってラジカル発現機構についても検討した。

3 回収リン化合物の組成・形態把握と成分変動

化学量論型 HAp の化学式は通常 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ で示され、一方、カルシウム欠損型 HAp の化学式は $\text{Ca}_{10-z}(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{OH})_{2-z} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < z \leq 1$) で示される。化学量論型 HAp は約 1100°C まで安定に存在するが、カルシウム欠損型 HAp は約 800°C でリン酸 3 カルシウムなどに形態変化することがわかっている。岐阜市北部プラントで下水汚泥焼却灰から回収されているリン酸カルシウム化合物の組成・形態を把握するとともに、その組成変動を明らかにするため、2年間に計 8 回サンプリングし、組成分析および形態分析を実施した。

加熱残分結果を表 3-1 に、ICP による成分分析結果を表 3-2 に示した。なお、サンプル①～④は平成 22 年度採取分、サンプル⑤～⑧は平成 23 年度採取分である。

表 3-1 の結果から、含水率の変動は 1.3% 程度認められ、これに伴い 1000°C 加熱後の加熱残分の変動も 1.0% 程度であった。

表 3-2 の ICP 分析結果から、Ca/P モル比は 2 年間で 1.75～2.67 の間で変動しており、やや変動幅が大きく、回収物を機能材料として有効利用する場合、化学吸着材等への利用にあたっては注意を要することがわかった。また、その他の金属成分では特にアルミニウム (Al) 濃度の変動が大きく、プラントにおけるリン回収過程で凝集剤として使用される

濃度が変動しているためと推定される。

表 3-1 回収物の加熱残分 (%)

サンプル名	加熱温度(°C)		
	105	400	1000
岐阜市サンプル①	88.3	84.8	79.5
岐阜市サンプル②	85.7	81.2	77.0
岐阜市サンプル③	87.8	83.1	78.6
岐阜市サンプル④	79.8	76.2	71.7
岐阜市サンプル⑤	84.4	81.5	76.6
岐阜市サンプル⑥	89.1	79.9	77.2
岐阜市サンプル⑦	93.4	87.2	81.6
岐阜市サンプル⑧	83.4	81.9	76.1

表 3-2 回収物の成分分析結果 (ICP)

含有量	S-①	S-②	S-③	S-④	S-⑤	S-⑥	S-⑦	S-⑧
Ca (%)	33.06	34.41	35.64	32.69	34.05	31.13	34.52	31.44
P (%)	14.13	13.00	12.41	10.37	13.75	11.96	9.98	13.86
Ca/P モ ル比	1.808	2.045	2.218	2.436	1.914	2.012	2.673	1.753
Mg (%)	0.532	0.486	0.320	0.364	0.275	0.215	0.243	0.192
Al (%)	0.879	1.927	2.554	3.993	2.073	2.345	4.225	2.346
Si (%)	0.289	0.589	0.720	0.730	0.092	0.054	0.322	0.161
Fe (%)	0.147	0.110	0.064	0.165	0.059	0.125	0.065	0.024
Zn (%)	0.020	0.017	0.015	0.014	0.003	0.009	0.003	0.011
Sr (%)	0.020	0.021	0.014	0.011	0.011	0.012	0.013	0.006
Ba (%)	0.028	0.014	0.008	0.044	0.035	0.055	0.005	0.004
SO ₄ として (%)	1.535	2.262	2.125	1.759	1.143	1.112	2.004	1.753

また、Ca/P モル比が変動幅の中間的な値を示したサンプル⑥の X 線回折結果 (105°C 乾燥物及び 1000°C 処理物) を図 3-1 に、FT-IR 分析結果を図 3-2 に示した。

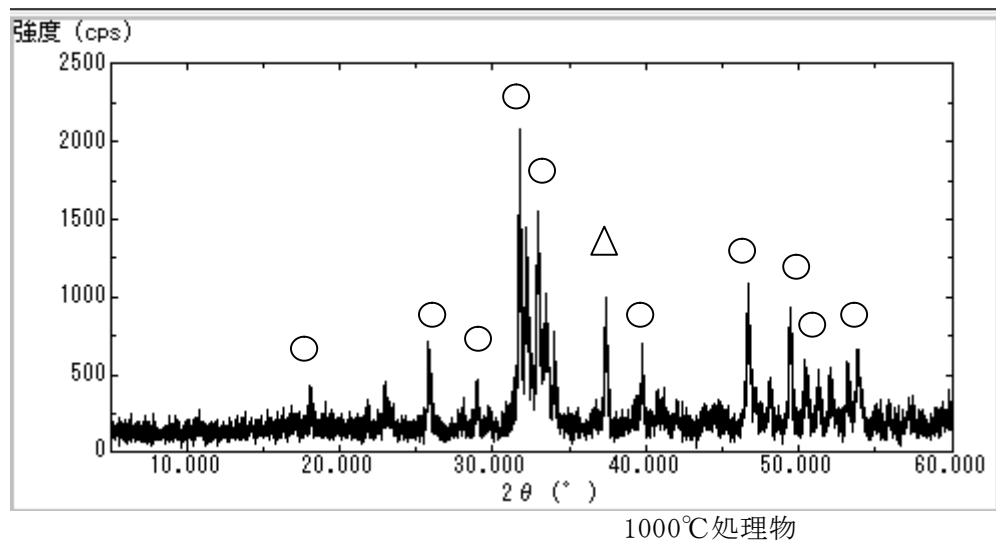
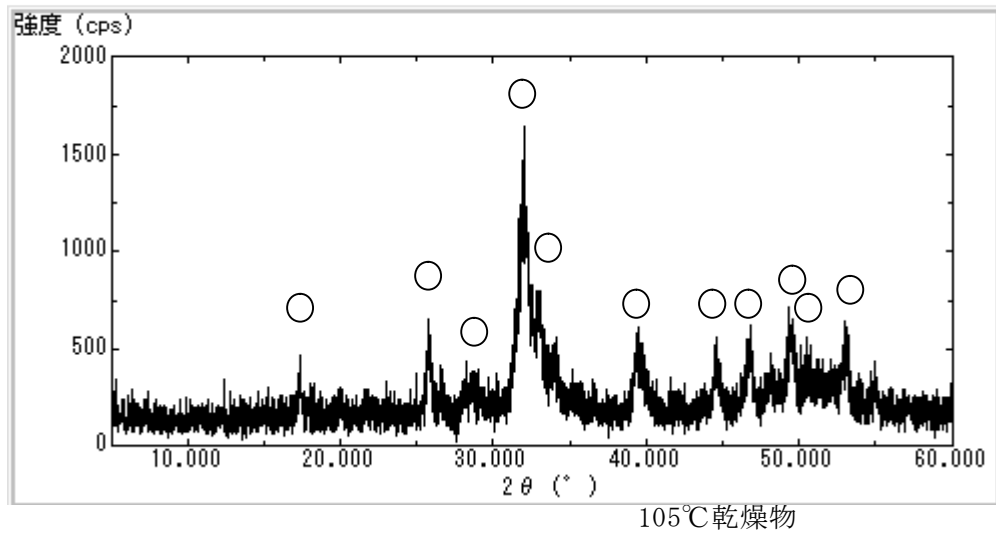


図 3-1 X 線回折結果 (サンプル⑥)

○ : HAp、 △ : CaO

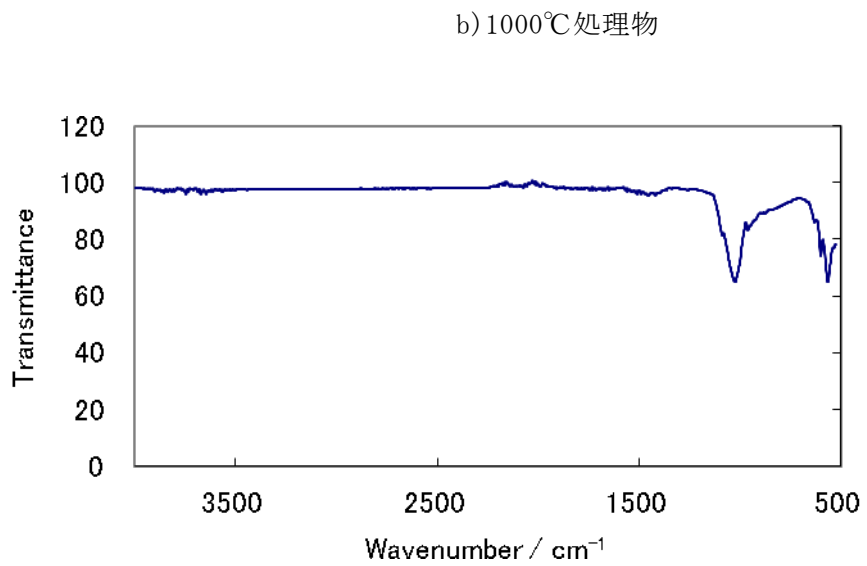
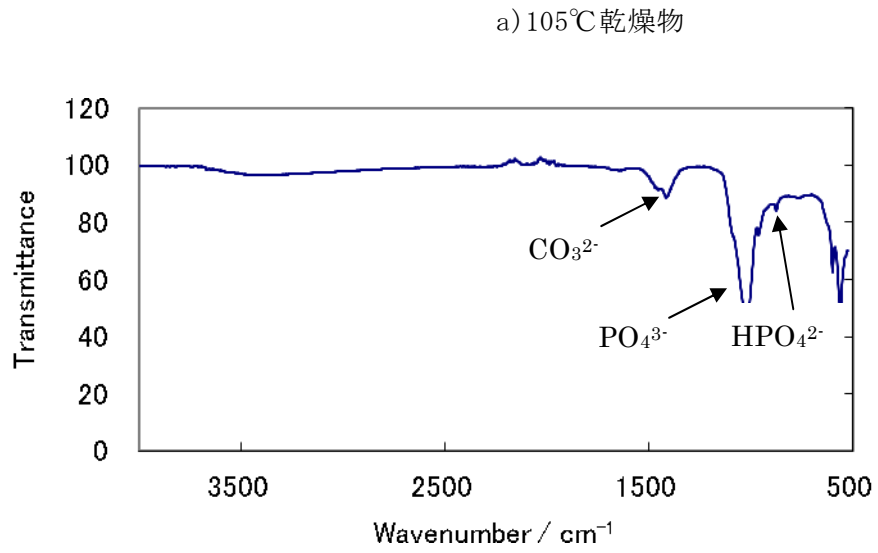


図 3-2 FT-IR スペクトル (サンプル⑥)

105°C 乾燥物および 1000°C 処理物の X 線回折結果から、105°C では HAp に帰属される回折

ピークのみであったが、1000℃では HAp 以外に CaO の小ピークが出現した。また、FT-IR の結果から、105℃で CO₃²⁻と HPO₄²⁻の微小ピークが認められ、1000℃ではこれらはいずれもほとんど消失した。これらの結果から、回収リン化合物の主成分は化学量論型 HAp であり、少量の CaCO₃と非化学量論型（カルシウム欠損型）ヒドロキシアパタイトが共存する形態であることが判明した。1000℃処理では化学量論型ヒドロキシアパタイトの結晶性が良くなると共に、非化学量論型は分解してリン酸 3 カルシウムに変化し、CaCO₃ は脱炭酸化して CaO になると考えられる。

4 回収リン化合物のヒドロキシアパタイトへの形態制御

4-1 形態制御の方法

回収リン化合物は 造粒されたカルシウムリッチ (Ca/P モル比=1.81~2.44) である含水リン酸カルシウム (Ca₃(PO₄)₂) である。これを本研究目的である大気・水質汚染物質の除去可能な化学的に有効なヒドロキシアパタイトの形態へ変換させることが出来れば、循環型社会形成への推進に寄与できると考える。特に、後述するように VOC 分解触媒としてこの回収リン化合物を利用するには、化学量論型またはカルシウム欠損型ヒドロキシアパタイトに形態制御することが重要となる。この目的を達成するためには、回収リンの化学的変換方法および工業化までを含めた検討が必要である。

まず、現在の回収リン化合物を有用なリン酸カルシウム化合物へ形態制御することを目的に 1：乾式方法（1 方法）、2：湿式方法（2 方法）を用いて比較検討を行い、その結果を踏まえ工業化への最適化をはかる。

4-1-1 乾式方法の調整

粒状の岐阜市リン回収サンプルを使用し、カルシウム欠損ヒドロキシアパタイトへ調整を行った。調整には、リン回収サンプル中の Ca、P 含量測定結果よりカルシウムリッチサンプルであるため、リン酸添加により調整した(表 4-1-1、表 4-1-2)。

顆粒状サンプル 100 g をステンレス製ビーカーに取り分け、75%リン酸

表4-1-1 リン酸投入量計算式

リン回収サンプル②は、			
Ca換算:	34.4 %	P換算:	13.0 %
Ca/Pモル比=	2.0453		
○計算値A			
Ca/Pモル比=	1.60	を目指す。	
リン回収サンプル②100g 当たりに必要な30%リン酸は？			
過剰なCaは、	7.49 g		
追加30%リン酸量は	38.15 g		
計算モル比は、	1.60		
○計算値B			
Ca/Pモル比=	1.56	を目指す。	
リン回収サンプル②100g 当たりに必要な30%リン酸は？			
過剰なCaOは、	8.16 g		
30%リン酸量は	42.64 g		
計算モル比は、	1.56		

水溶液を投入しながら、スパチュラによって混合し、炭酸ガス発生終了後5分間攪拌し、これを室温で一晩放置した。これを105℃で乾燥させ、更に400℃、1000℃で10時間加熱し、XRD（リガク製：MiniFlex）を用いて生成物の同定を行った。

表 4-1-2（配合表）

実験名	Dry-1	Dry-2	Dry-3	Dry-4	Dry-5
リン回収サンプル②	300	300	300	300	300
75%リン酸	48.1	55	69.9	80.1	-
30%リン酸	-	-	-	-	137.4
収量(g)	347.3	353.5	368.5	378.3	432.5
Ca/P計算モル比	1.586	1.53	1.432	1.373	1.53

備考：Dry-5は混合後、全体がベタついて作業性が悪かった。

結果と考察

顆粒状であるリン回収サンプルに対して、75%リン酸を直接攪拌混合させた条件での生成物を検討した。

固体と粘性のあるリン酸塩との混合であるため、顆粒状品に対して均一的に反応させることが不可能であることは推測されるが、リン酸とリン回収サンプルとの混合では炭酸由来と思われるガスを発生させるほどの現象が確認されたため、リン酸が顆粒状内部まで移動したと思われる。しかし、顆粒を崩壊させるほどではなかった。そのため、顆粒状に造粒させるために、何らかのバインダーが含まれている可能性が推測された。

得られた生成物のX線回折測定を行った結果、DCPDのピークは低く抑えられており、水分の不足とDry-2~4に関してはCa/Pモル比<1.5であることが要因と考えられた。

1,000℃加熱でのHApからβ-TCP（β-リン酸三カルシウム： $Ca_3(PO_4)_2$ ）への相変化は、Dry-1~4へとCa/Pモル比が低下していくほど強く現れていた。その傾向を、表 4-1-3 でHap/β-TCP強度比(X線回折ピークの強度比)にて比較した。

その結果、Dry-1~4のCa/Pモル比の変化は強度比に反比例になっており、リン酸を加えるほど強度比が低くなり、β-TCPが生成されることが認められた。

SEMでは、1,000℃加熱品の顆粒を割り断面観察を行った。これらから、どのサ

表 4-1-3 Dry 実験 X 線回折ピーク強度一覧 (1,000℃加熱品)

サンプル名	2θ (cps)		強度比
	Hap	β-TCP	
	31.772	31.025	
S2	1751	-	-
S2-Dry1	833	911	0.914
S2-Dry2	1072	864	1.241
S2-Dry3	388	1112	0.349
S2-Dry4	235	1618	0.145
S2-Dry5	960	883	1.087

ンプル条件でも、外側に緻密な層があり、その内側はポーラスな構造であった。

以上の結果より、乾式方法では β -TCPに相変化するHapを合成できる条件であることが確認された。

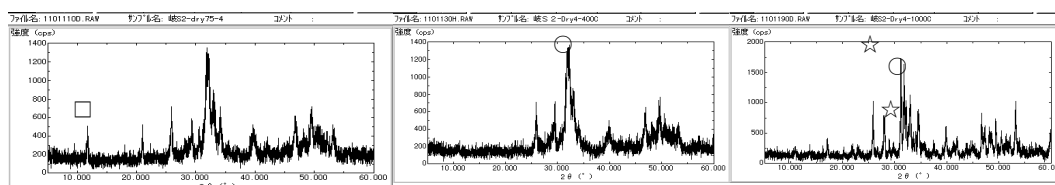


図 4-1-1 S2-D r y 1 加熱品の XRD

(左：105℃、中：400℃、右：1,000℃)

(記号 □ : DCPD ○ : HAP ☆ : β -TCP)

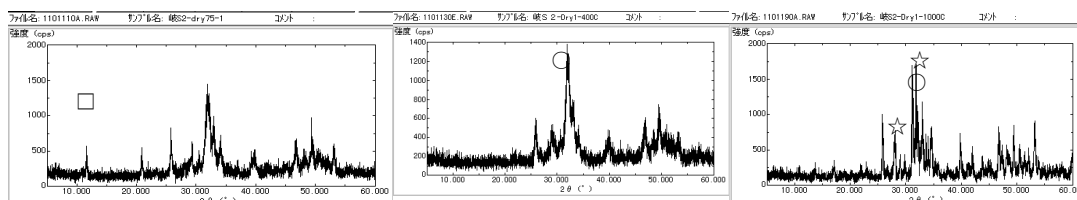


図 4-1-2 S2-D r y 2 加熱品の XRD

(左：105℃、中：400℃、右：1,000℃)

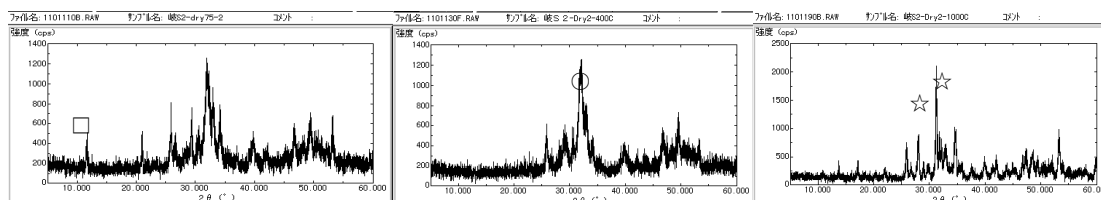


図 4-1-3 S2-D r y 3 加熱品の XRD

(左：105℃、中：400℃、右：1,000℃)

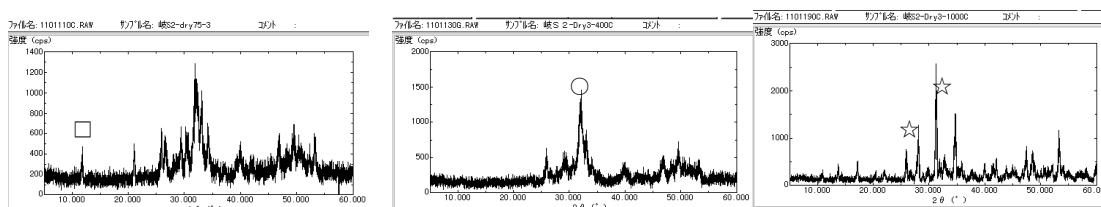


図 4-1-4 S2-D r y 4 加熱品の XRD

(左：105℃、中：400℃、右：1,000℃)

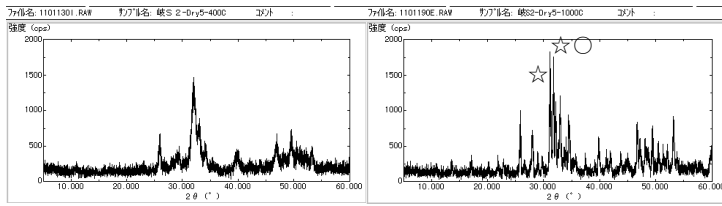


図 4-1-5 S2-D r y 5 加熱品の XRD
(右 : 4 0 0 ° C、左 : 1 , 0 0 0 ° C)

○ SEM写真

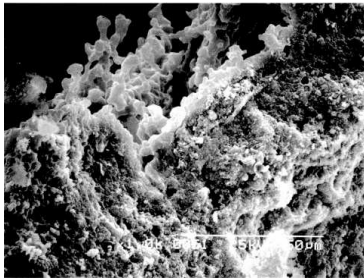
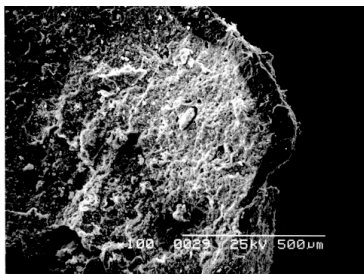
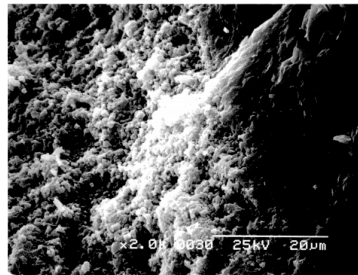


図 4-1-6 S2-D r y 1 : 1 , 0 0 0 ° C (× 1 , 0 0 0) の SEM 写真

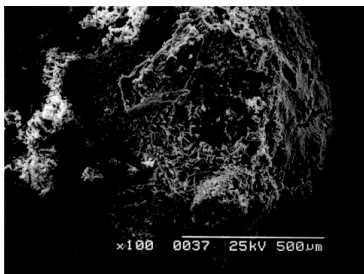


(× 1 0 0)

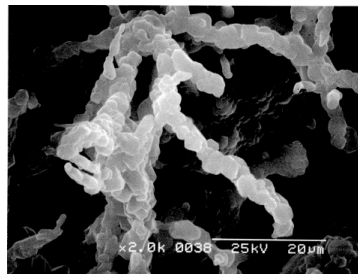


(× 2 , 0 0 0)

図 4-1-7 S2-D r y 2 1 , 0 0 0 ° C の SEM 写真



(× 1 0 0)



(× 2 , 0 0 0)

図 4-1-8 S2-D r y 3 1 , 0 0 0 ° C の SEM 写真

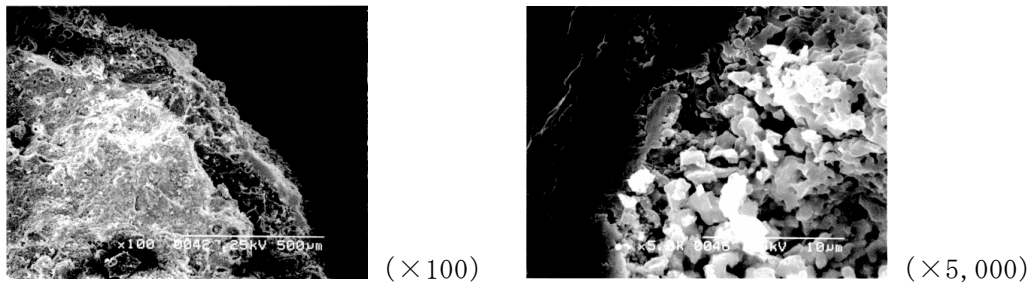


図 4-1-9 S2-D r y 4 1, 0 0 0℃の SEM 写真

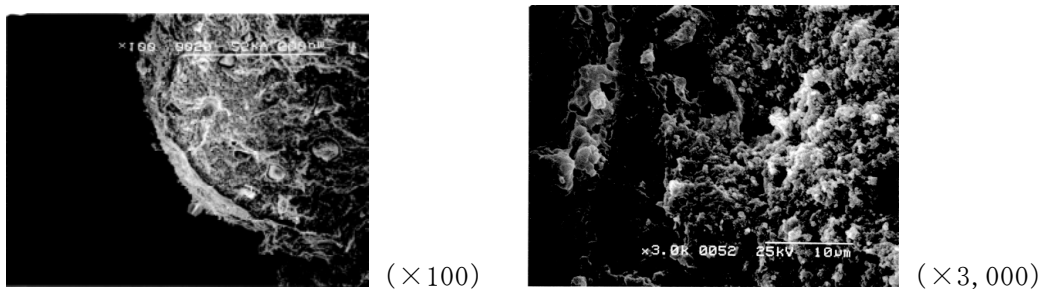


図 4-1-10 S2-D r y 5 1, 0 0 0℃の SEM 写真

4-1-2 湿式方法 1 の調整

粒状リン回収サンプル 300 g をガラス製ビーカーに取り分け、蒸留水 100 g を投入し、テフロン製電動攪拌棒を用いて 48 時間攪拌することでスラリーとした。これを約 60℃ に加温し、保持した。ここへリン酸水溶液（75%リン酸水溶液+蒸留水：100+150）を 5ml/min の速度で滴下した。このとき、炭酸ガス由来と推測されるガス発生があり、泡が発生したため、反応液がこぼれないように確認しながら反応させた。リン酸水溶液滴下量は、を参考に設定した反応終了 pH までとした。滴下終了後、一時間攪拌し、ろ紙（東洋ろ紙：No.5C）にて液体と固体とをろ別し、これを 120℃ で乾燥させ、更に 400℃、1000℃ に加熱し、XRD を用いて生成物の同定を行った。

表 4-1-4 配合及び収量

実験番号	サンプル			30%リン酸 (g)	最終pH (原液)	収量		Ca/P 理論モル比
	サンプル名	(g)	水(g)			(g)	収率(%)	
S2-Wet1	サンプル②	300	1000	137.4	6.95	264.9	88.80	1.53
S2-Wet2	サンプル②	300	1000	174.8	6.53	270.1	87.26	1.432
S2-Wet3	サンプル②	300	1000	200.1	5.05	272.5	85.93	1.373
S2-Wet4	サンプル②	300	1000	120.0	—	268.7	91.68	1.581

結果と考察

カルシウムリッチのリン酸カルシウムであるリン回収サンプル②を用いてリン酸での pH 制御によるカルシウム欠損ヒドロキシアパタイトへの変換を検討した。

表 4-1-4 の配合及び収量より、Wet②③は、リン酸過剰の Ca / P モル比 < 1.5 であり、第二リン酸カルシウム (Ca / P モル比 = 1.0) に近づいている。このことは、図 4-1-12 ~15 より Wet②~④の 120℃乾燥品で、DCPD のパターンが得られることから確認された。また、Ca / P モル比 > 1.5 の条件である Wet①及び④を比較した場合、一度にリン酸を

添加した Wet④では徐々に添加した Wet①に比較して DCPD のピーク強度が強く出ており、リン酸添加量だけでなく滴下速度も DCPA 生成に影響しているのではないかと推測される。

次に、カルシウム欠損アパタイト生成は、各サンプルを 1,000℃加熱品の XRD における、HAP と β -TCP の特異的なピーク位置での強度比率で検討を行った。その結果は表 4-1-5 である。これはカルシウム欠損アパタイトが 1,000℃加熱した場合、 β -TCP に相変化することが特徴であることを利用した。

その結果、今回の実験では、Wet1~3 の Ca / P モル比の変化と強度比に反比例になっており、最終 pH を下げるほど (リン酸を加えるほど) 強度比が低くなり、乾式方法と同様な傾向があり、 β -TCP が生成されることが認められた。

図 4-1-16~19 より、105℃乾燥品ではリン回収サンプル②と比較しても Wet1~4 に外観的な違いは認められ

なかった。しかし、1,000℃加熱品では一部溶融したような球状になっているサンプルも見受けられた。

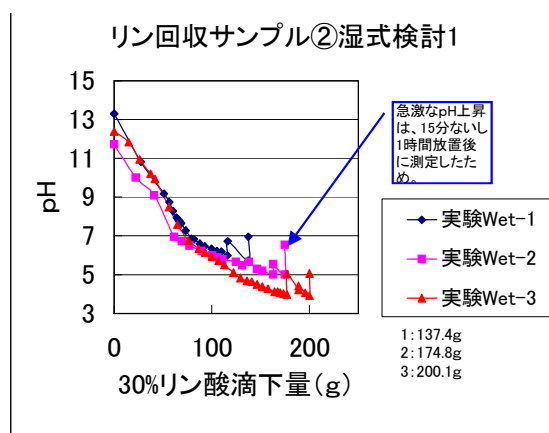


図 4-1-11 pH 変動と 30%リン酸滴定量

表 4-1-5 wet 実験 X 線回折ピーク強度一覧 (1,000℃加熱品)

サンプル名	2θ (cps)		強度比
	Hap	β -TCP	
	31.772	31.025	
S2	1751	-	
S2-Wet1	1495	709	2.109
S2-Wet2	556	1261	0.441
S2-Wet3	217	1451	0.150
S2-Wet4	487	1388	0.351

以上より、湿式 HAP 合成試験は、カルシウムリッチなリン酸カルシウムを pH 調整によるリン酸添加によって作成した試料は、加熱により HAP と β -TCP との混合相に変化するリン酸カルシウムへ形態変化させることが可能であることが分かった。

今後の課題は、湿式条件では工業化を見据えた場合、スラリー化による湿式反応、脱水乾燥など後工程が煩雑にならざるを得ず、リン回収品であってもコスト上昇の要因と考えられる。そのほか、pH 調整による制御も、温度、反応時間、スラリー条件などを総合的に検討する必要がある。

○XRD

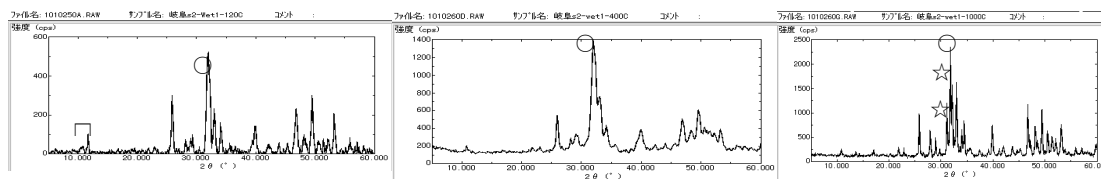


図 4-1-12 S2-We t 1 加熱品の XRD

(左：120℃、中：400℃、右：1,000℃)

(記号 □：DCPD ○：HAP ☆： β -TCP)

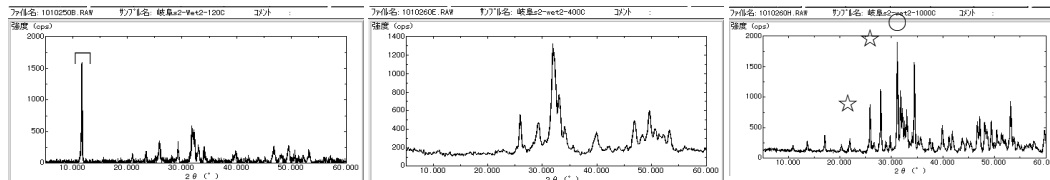


図 4-1-13 S2-We t 2 加熱品の XRD

(左：120℃、中：400℃、右：1,000℃)

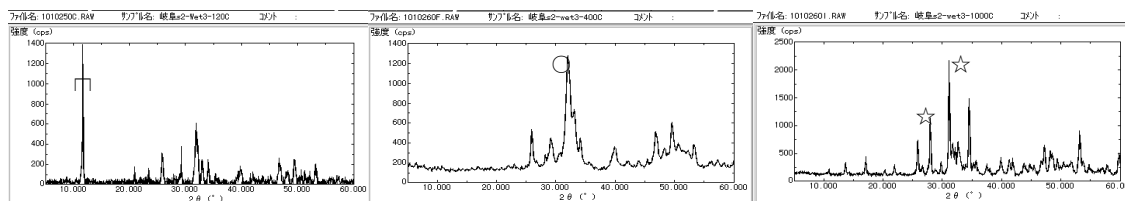


図 4-1-14 S2-We t 3 加熱品の XRD (左：120℃、中：400℃、右：1,000℃)

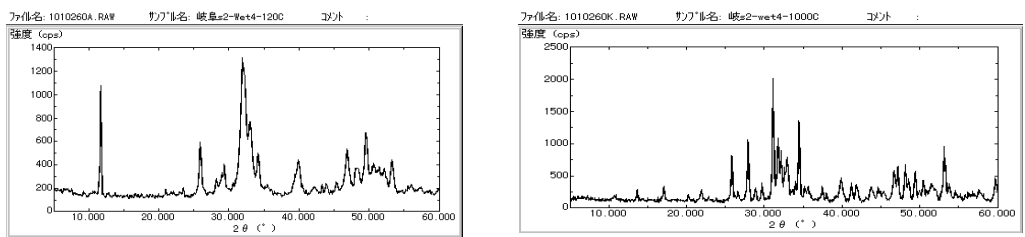


図 4-1-15 S2-We t 4 加熱品の XRD
 (左: 120°C、右: 1,000°C)

○ SEM

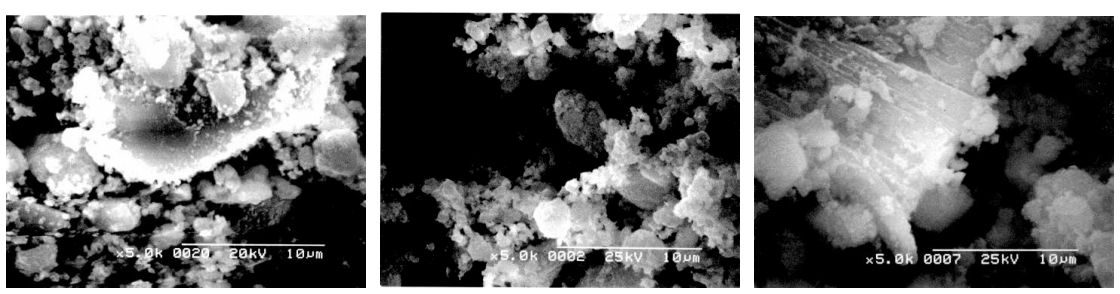


図 4-1-16 S2-We t 1 の SEM 写真
 (左: 105°C (×5,000)、右: 1,000°C (×5,000))

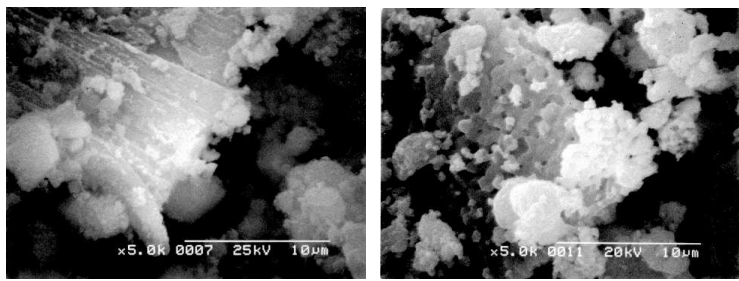


図 4-1-17 S2-We t 2 の SEM 写真
 (左: 105°C (×5,000)、右: 1,000°C (×5,000))

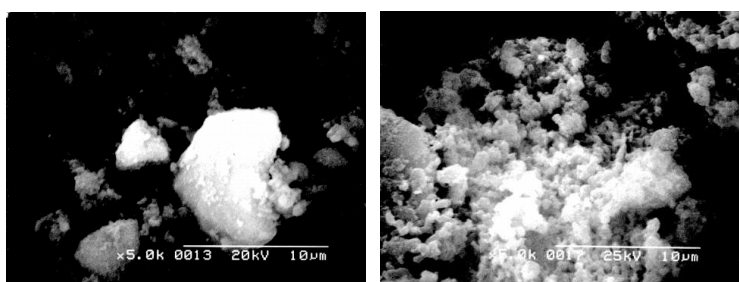


図 4-1-18 S2-We t 3 の SEM 写真 (左: 105°C (×5,000)、右: 1,000°C (×5,000))

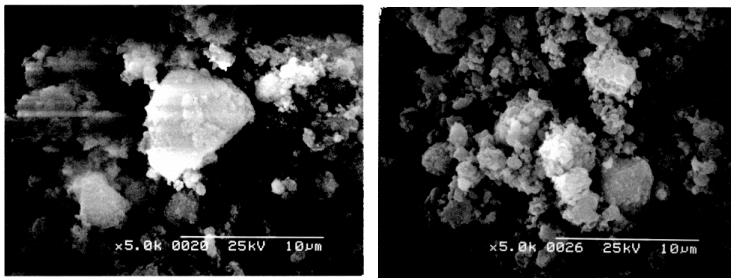


図 4-1-19 S2-Wet4 の SEM 写真

(左：105°C (×5,000)、右：1,000°C (×5,000))

4-1-3 湿式方法2の調整

本節におけるボールミル装置は日本電産シンポ（株）製 SIMPO POTMILL MODEL PTS-2 の回転台と、日陶科学（株）製アルミナポット（2L）を使用した。また、アルミナボールは粒径 15mm φ のものを2，200g 使用した。

粒状リン回収サンプル400g と蒸留水600g をアルミナボールミルに投入し、19時間湿式粉碎によってスラリー化を行った。この40%スラリーを更に水を加えて約7.4%スラリーに調整した後、テフロン製攪拌羽によって攪拌し、10.7%に調整したリン酸水溶液を 5ml/min の速度で滴下した。滴下量は、Ca/P モル比 = 1.74 で調整した。滴下終了後、溶液 pH を測定し、更に5日間室温で攪拌し反応終了とした（pH 変化が遅いため、安定時間を十分にとった）。このとき溶液 pH を測定し、最終 pH とし、その後ろ紙（東洋ろ紙：No.5C）にて液体と固体とをろ別し、これを150°Cで乾燥させ、更に400°C、700°C、1000°Cに加熱し、XRD（リガク製：MiniFlex）を用いて生成物の同定を行った。

結果と考察

乾式方法および湿式方法2において目標とする形態制御が困難であると判断し、粒状リン回収サンプルを一度粉碎することで、リン酸と均一な反応を検討した。

表 4-1-6(1) 湿式方法2（サンプル名：Sample7）の評価結果

サンプル名	サンプル				10.7%リン酸(Total) (g)	リン酸滴下前 pH	pH		Ca/P	
	回収リン原料	回収リン量(g)	湿式粉碎 40%スラリー量(g)	水(g)			滴下 終了後	最終	(理論モル比)	(実測モル比)
岐阜S7 粉碎品のみ	岐阜S7	-	-	-	-	12.0	-	-	-	2.67
Sample7	岐阜S7	16,000	40,000	176,200	25,300	12.0	5.25	8.55	1.74	1.74

表 4-1-6(2) 湿式方法 2 (サンプル名: Sample 7) の評価結果

サンプル名	平均粒径 (μm)	結晶相同定				1000°C			
		150°C	400	700	1000°C	cps(2 θ)			強度比
						HAP (31.772)	β -TCP (31.025)	CaO (37.360)	HAP/TCP
岐阜S7 粉碎品の み	4.95	HAP	HAP	HAP	HAP, CaO	1809	-	729	-
Sample7	6.14	HAP	HAP	HAP	HAP, β -TCP	1743	414	-	4.210

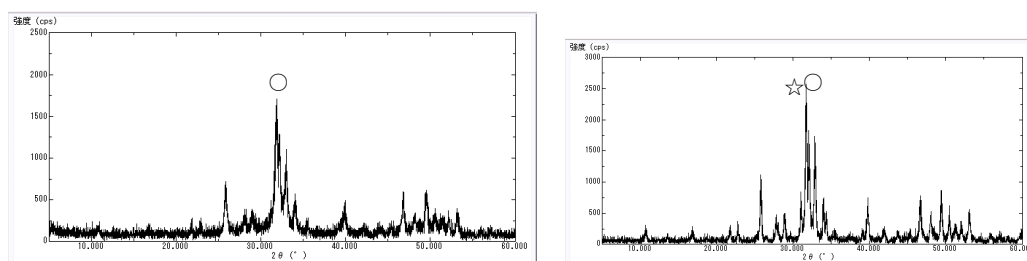


図 4-1-20 Sample7 加熱品の XRD (左: 150°C 右: 1,000°C)

(記号 □: DCPD ○: HAP ☆: β -TCP △: CaO)

その結果、Ca/P モル比 = 1.74 と Ca リッチではあるが 1,000°C で β -TCP へ結晶相が相転移する HAP を作成し制御できることが確認できた。しかし、カルシウム欠損 HAP の特徴である β -TCP 相への転移量を 1,000°C 焼成での XRD 強度比で比較したが、湿式方法 1 に比べ十分な強度比が得られず、またリン酸滴下から 5 日間の安定期間が必要であることが判明し、リン回収サンプルの形態制御が困難であることが認められた。

4-1-4 湿式方法 3 の調整

粒状リン回収サンプル 400 g と蒸留水 600 g を、4-1-3 節で示した 2L アルミナボールミルに投入し、19 時間湿式粉碎によってスラリー化を行った。この 40% スラリーを更に水を加えて約 7.4% スラリーに調整した後、反応効率を高めるためにホモジナイザー (IKE 製: ULTRA-TURRAX T-50, 回転速度 8,000rpm) にて高速攪拌し、10.7% に調整したリン酸水溶液を 5ml/min の速度で滴下した。滴下量は、Ca/P モル比 = 1.74 で調整した。滴下終了後、溶液 pH を測定し、更にホモジナイザーで 1 及び 5 時間高速攪拌し反応終了とした。このとき溶液 pH を測定し、最終 pH とし、その後ろ紙 (東洋ろ紙: No.5C) にて液体と固体とをろ別し、これを 150°C で乾燥させ、更に 400°C、700°C、1000°C に加熱し、XRD を用いて生成物の同定を行った。

結果と考察

湿式方法 2 で問題となった反応時間と HAP から β -TCP への相転移量の向上を目指し

て液相での高速攪拌の結果、1時間で β -TCP相転移できることが確認された。また、HAP/ β -TCP強度比でも湿式方法2と同程度まで形態変化できることが出来た。5時間反応では強度比で β -TCP相への相転移量が大きくなることが確認された。

よって、粒状から湿式粉砕によってスラリーとすることで、リン酸との接触面積が大きくなることで、反応の均一化が可能となった。さらに、湿式反応では、攪拌方法または攪拌速度など混合能力によって反応速度への影響が大きいことが判明した。

しかし、以上の研究結果より、低コストが求められる工業化への課題は、形態制御での反応方法であることが明確となり、反応方法の単純化と反応効率の向上への検討が必要である。

表 4-1-7 湿式方法2（サンプル名：Sample 7）及びホモジナイザー反応品（S7-NH）の物性比較 1

サンプル名	使用原料	原料粉砕	粉砕時間(hr)	原料粒度(μ m)	反応時間	反応品粒度(μ m)	pH			Ca/P	
							初期	滴下終了後	最終	理論モル比	実測モル比
Sample7	S7	ボールミル	19	4.95	5day	6.14	12.0	5.3	8.6	1.74	1.74
S7-NH①	S7	ボールミル	19	4.95	5hr	8.37	12.8	6.2	9.4	1.74	1.67
S7-NH②	S7	ボールミル	19	4.95	1hr	8.16	12.5	6.2	8.1	1.74	1.72

表 4-1-8 湿式方法2（サンプル名：Sample 7）及びホモジナイザー反応品（S7-NH）の物性比較 2

サンプル名	使用原料	原料粒度(μ m)	XRDによる結晶相同定				1000°C				強度比
							HAP		β -TCP		
			150°C	400°C	700°C	1000°C	cps	2 θ (31.772)	cps	2 θ (31.025)	
Sample7	S7	4.95	HAP	HAP	HAP	AP, β -TC	1743	31.733	414	31.063	4.210
S7-NH①	S7	4.95	HAP	HAP	HAP	AP, β -TC	1576	31.757	508	31.036	3.102
S7-NH②	S7	4.95	HAP	HAP	HAP	AP, β -TC	1670	31.734	369	31.010	4.526

○ XRD

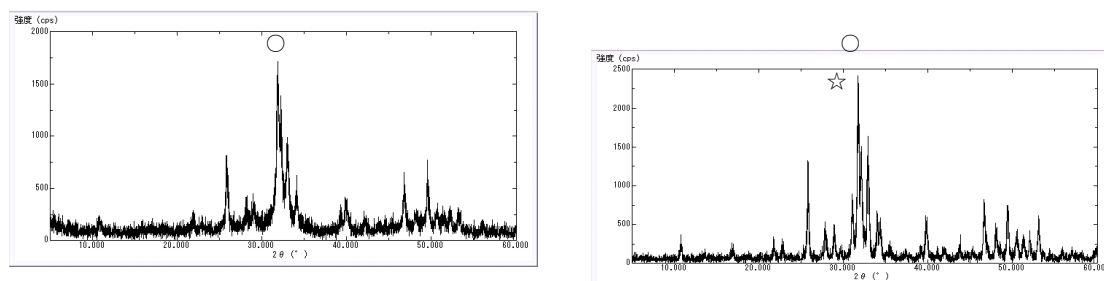


図 4-1-21 S7-NH①加熱品の XRD（左：

150°C、右：1,000°C）

（記号 □：DCPD ○：HAP ☆： β -TCP △：CaO）

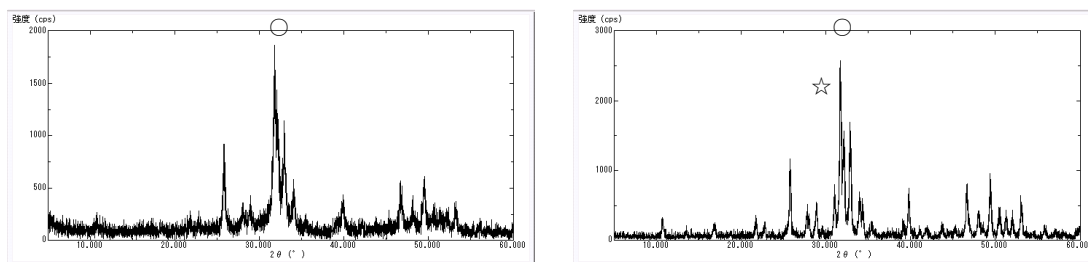


図 4-1-22 S7-NH₂加熱品の XRD (左 : 150°C、右 : 1,000°C)

4-2 工業的形態制御への展開

平成 22 年度、23 年度の研究結果より、本研究目的であるリン回収の有効利用において、揮発性有機化合物 (VOCs) の気相での触媒分解性評価結果より、Ca/P モル比 1.7 付近で 1,000°C 焼成での β -TCP への相転移が認められない化合物の有用性が確認された。よって、工業化へは、 β -TCP へ相転移させない化合物 (化学量論型 HAp) を目標に検討を行った。

4-2-1 試料の調整方法

粒状のリン回収サンプルをアルミナボールミルに取り分け、蒸留水を加え 40% スラリーに調整し、一晚湿式粉碎を行った。この 40% スラリーをアルミナボールの各種サイズ ($\phi = 2, 4, 8, 15 \text{ mm}$) の入ったポットに移した。更にここに 2.5% リン酸水溶液を目標 Ca/P モル比 = 1.74 になるように投入し、一晚メカノケミカル反応を行った (サンプルの粉碎により微粒子化し、リン酸との反応が促進されて結晶化すると考えられる)。反応後、スラリー pH 測定後、ろ紙 (東洋ろ紙 : No.5C) にて脱水して、150°C で乾燥し、これをさらに 1000°C で加熱し生成物を XRD および Ca,P 含量の分析を行った。

4-2-2 結果と考察

今回、粒状リン回収サンプルのスラリーによるボールミルでのメカノケミカル反応を検討した結果、アルミナボールのボールサイズによって、ボール重量の影響から $\phi 2$ および 4 mm で十分に粉碎できずに一部粒状固形物が残ってしまった。また、反応が均一に行われなかったため、1,000°C での β -TCP への相転移することが確認された (表 4-2-1)。そのため、粒状を十分にスラリー化した (一晚) 後、リン酸を投入へ変更したところ、目的の Ca/P モル比の条件で 1000°C 処理でも β -TCP に相転移しない物質 (化学量論型 HAp) が得られることが確認出来た (表 4-2-2)。

表 4-2-1 分析結果

サンプル	アルミナφ	粉碎残	スラリー 粒径(D50)	pH	150℃ 収率(%)	結晶同定		Ca/Pモル比	
						150℃	1000℃	目標値	測定値
S10	-	-	-	-	-	HAP	HAP, CaO	-	2.48
	2	多量	18.99	6.51	30.6	HAP	HAP, β-TCP, CaO	1.74	1.32
40%スラリー	4	半分	2.74	8.70	54.9	HAP	HAP, β-TCP, CaO		1.42
	8	少量	10.89	8.90	87.7	HAP	HAP, β-TCP		1.63
	15	無し	14.03	9.11	84.9	HAP	HAP, β-TCP		1.63

(10番目のリン回収サンプルを“S10”と記載した。)

表 4-2-2 分析結果

サンプル	アルミナφ	反応後 粒径(D50)	pH	150℃ 収率(%)	結晶同定		Ca/Pモル比	
					150℃	1000℃	理論値	測定値
S9 40%スラリー	-	6.58	-	-	HAP	HAP, CaO	-	2.60
	2	4.71	11.3	82.4	HAP	HAP	1.74	1.74
	4	7.76	11.3	85.3	HAP	HAP		1.76
	8	6.10	11.3	93.7	HAP	HAP		1.73
	15	7.68	11.2	93.3	HAP	HAP		1.75

(9番目のリン回収サンプルを“S9”と記載した。)

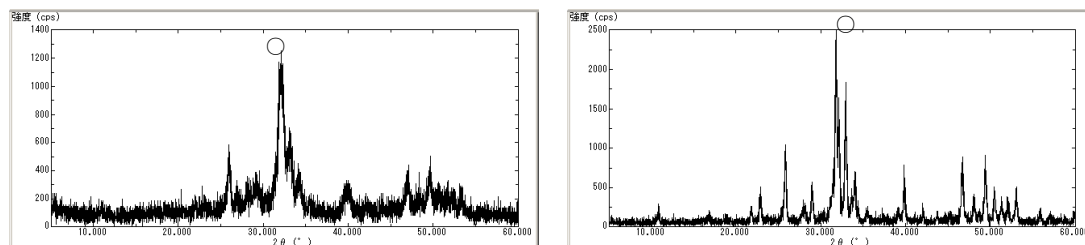


図 4-2-1 Sample9-φ2 の XRD (左 : 150℃、右 : 1,000℃)

(記号 □ : DCPD ○ : HAP ☆ : β-TCP △ : CaO)

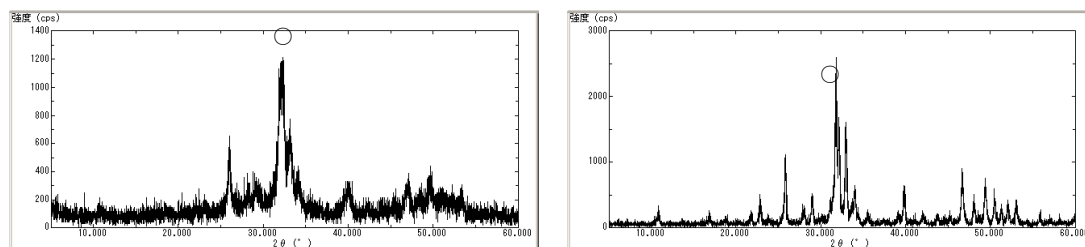


図 4-2-2 Sample9-φ4 の XRD (左 : 150℃、右 : 1,000℃)

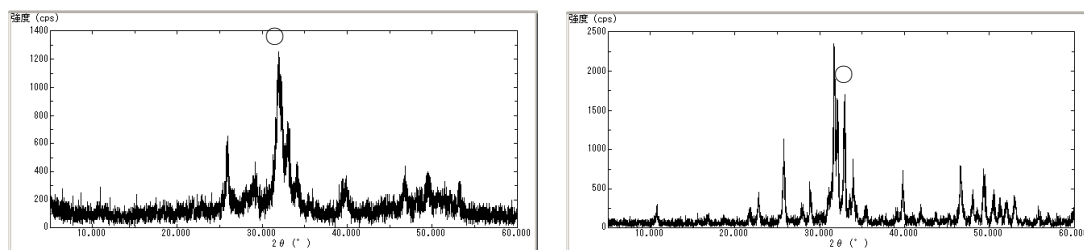


図 4-2-3 Sample9-φ8 の XRD (左 : 150°C、右 : 1,000°C)

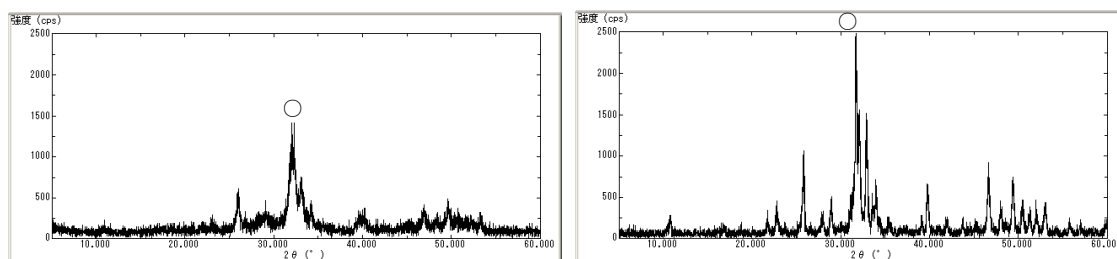


図 4-2-4 Sample9-φ15 の XRD (左 : 150°C、右 : 1,000°C)

4-3 まとめ

リン回収サンプルの形態制御は、カルシウムリッチな HAP 化合物であるため、本研究の目的のひとつである β -TCP 相へ相転移 (1, 000°C 焼成) する化合物(カルシウム欠損型 HAp)を合成することである。この形態制御は、様々な角度から検討した結果、ホモジナイザーまたはボールミルなどの物理的な湿式方法が最も均一かつ安定的に行えることがわかった。また、投入するリン酸に関しても、投入タイミングなどの検討を行うことで、最適化が図れると考えられる。

工業化に関しては、当初回収リン原料を顆粒から粉砕・反応を同時に狙ったが、今回の条件では未粉砕部分が多く反応も一部しか起きておらず、目的物質とは大きく異なった物が生成してしまった。そこで顆粒体を十分に粉砕し、従来のように回収リン原料をスラリーから反応すると、ホモジナイザー反応品と同等に β -TCP 相へ相転移が起こらない物質(化学量論型 HAp)を生成することが出来た

これによりホモジナイザーなどの特殊な装置やリン酸滴下速度およびタイミングの影響を小さく出来る条件が確認できたため、研究目的であるリン回収品の形態制御を用いた工業化条件を容易で低コストにできる可能性が示された。

5 顆粒状アパタイト系物質による揮発性有機ガスの酸化分解

5-1 顆粒状アパタイトおよび回収リン化合物による揮発性有機ガスの酸化分解

5-1-1 実験方法

顆粒状 HAp（純品）および回収リン化合物（顆粒）による揮発性有機ガスの分解実験は次のようにして実施した。

実験条件

回収リン化合物（顆粒）： 3 g（1000℃・1h 処理物、反応管に充填、両サイドは石英ウールで固定）

反応管（石英）： 内径 12mm

流量： 0.5 L/min（原ガス 0.25L/min、純空気 0.25L/min）

加熱温度： 150–500 °C

測定装置

有機ガス分析： 島津 VOC 分析計 VMS-1000F（FID 方式）

CO 分析： 光明理化 CO モニター UM-280M

CO₂ 分析： 理研計器 CO₂ モニター RI-250D

なお、分解用実験ガスは標準ガスとして入手可能なトルエン（100ppmv/v）、酢酸エチル（50ppmv/v）、イソプロパノール（50ppmv/v）であり、いずれも窒素バランスの標準ガスを使用した。分解実験のフローを図 5-1 に示す。

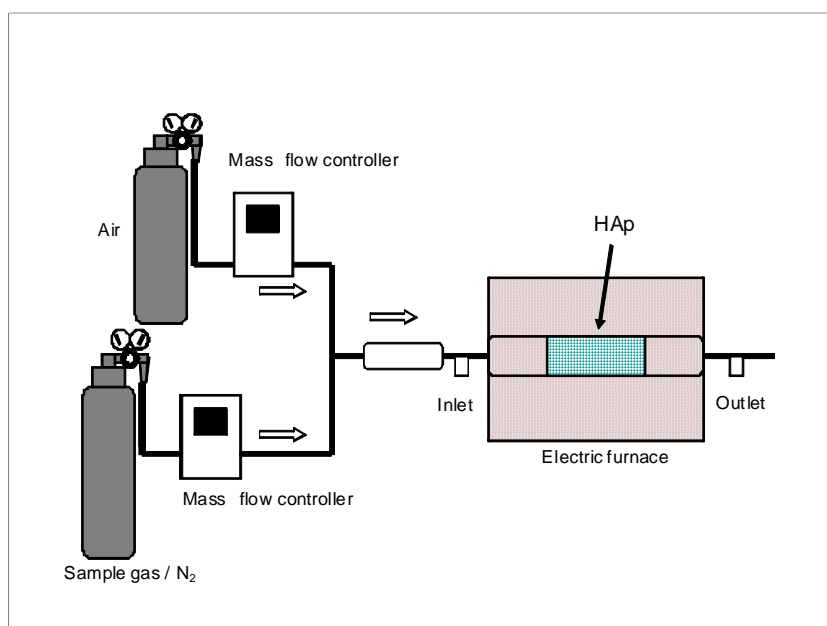


図 5-1 実験フロー図

5-1-2 結果と考察

カルシウム欠損型 HAp 上でのトルエン、酢酸エチル、イソプロパノールの分解挙動を図 5-2～図 5-4 に示した。分解評価については VOC 計での分解評価が二次生成物の影響で測定困難ということが判明したため、無機化率（CO+CO₂ への変換率）で評価した。

トルエンについては 450～500℃で無機化率は 80～83%程度であった。また、CO₂ に比べて CO への転換割合が比較的大きく、完全酸化が不十分であることがわかった。

酢酸エチルについてもトルエンの場合と同様の傾向であったが、トルエンより若干無機化率が低いことが認められた。次いで、イソプロパノールについても酢酸エチルと類似した無機化率の傾向を示すことがわかったが、400℃以上では CO への変換率が CO₂ への変換率を上回った。

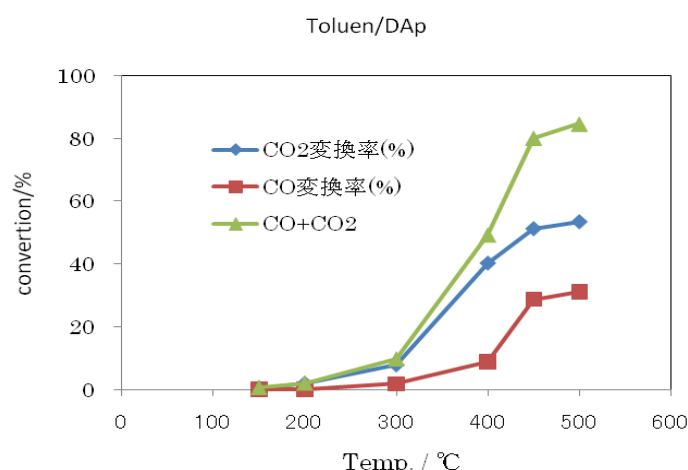


図 5-2 カルシウム欠損型 HAp 上でのトルエンの分解（無機化率）

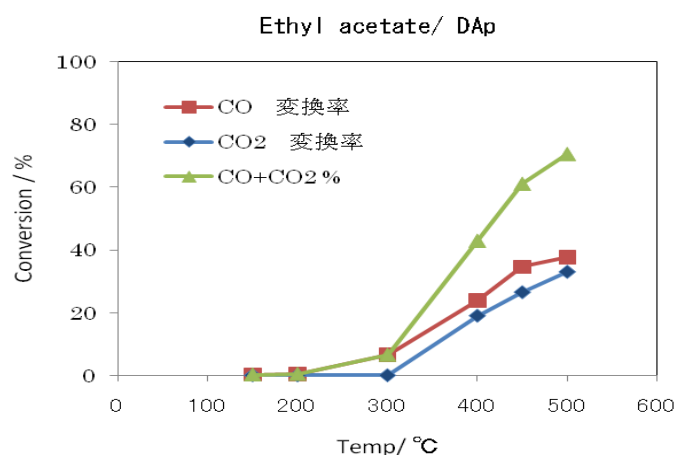


図 5-3 カルシウム欠損型 HAp 上での酢酸エチルの分解（無機化率）

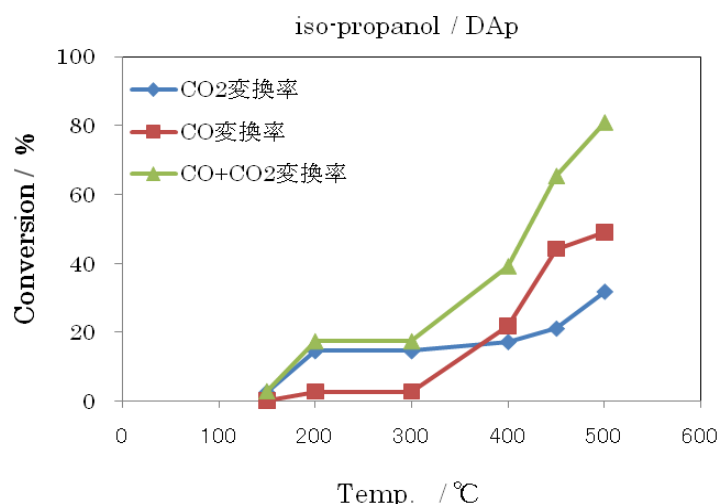


図 5-4 カルシウム欠損型 HAp 上でのイソプロパノールの分解（無機化率）

次に、化学量論型 HAp 上でのトルエン、酢酸エチル、イソプロパノールの分解挙動を図 5-5～図 5-7 に示した。

トルエンの場合、化学量論型 HAp 上では、無機化率は 85%程度であった。これはカルシウム欠損型 HAp の場合とほぼ類似していたが、化学量論型では CO₂ への変換率が高く、CO への変換率は 450-500°C で大きく低下した。すなわち、CO₂ への完全酸化が良好に進行していることが判明した。したがって、加熱触媒分解としては化学量論型 HAp を使用するほうが好ましいと考えられる。酢酸エチルの場合、化学量論型では 400°C 以上で無機化率が 80-90% となった。また、CO への変換率が低く、CO₂ への変換率が極めて高いことが認められた。イソプロパノールでは 500°C でようやく無機化率が 80% 以上となっているが、この場合も CO への変換率が低く、CO₂ への変換率が極めて高いという同様の傾向が認められた。

以上のように、全体の分解率、無機化率ではカルシウム欠損型 HAp と化学量論型 HAp はほぼ同等の性能を有すると結論できるが、CO₂ への完全酸化という面では化学量論型がカルシウム欠損型より優れていることがわかった。したがって、今後、回収リン酸塩化合物の形態制御に関しては、有機ガス分解触媒への展開を考慮した場合、化学量論型 HAp への変換/制御が望ましいと考えられる。

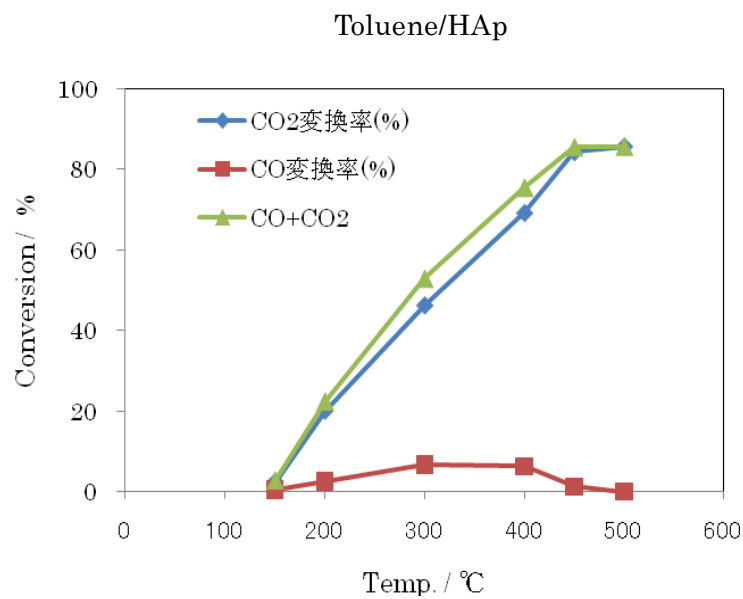


図 5-5 化学量論型 HAp 上でのトルエンの分解（無機化率）

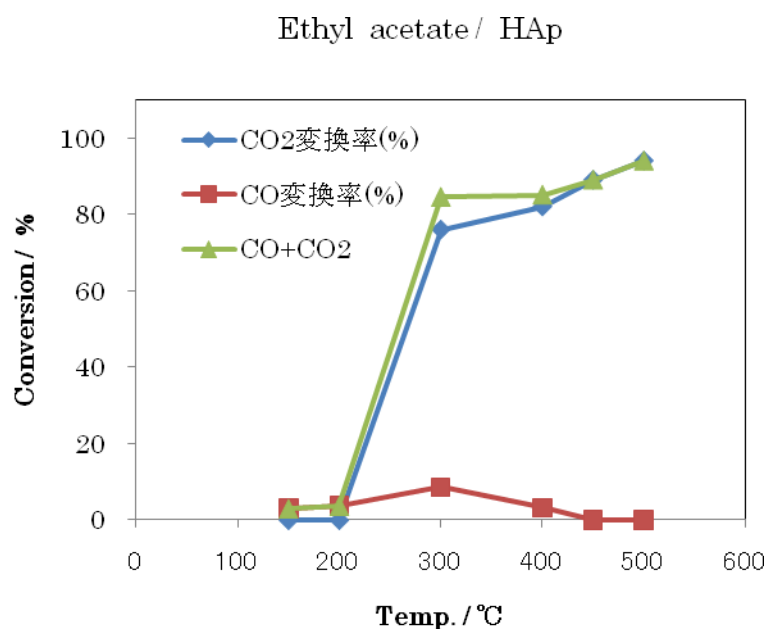


図 5-6 化学量論型 HAp 上での酢酸エチルの分解（無機化率）

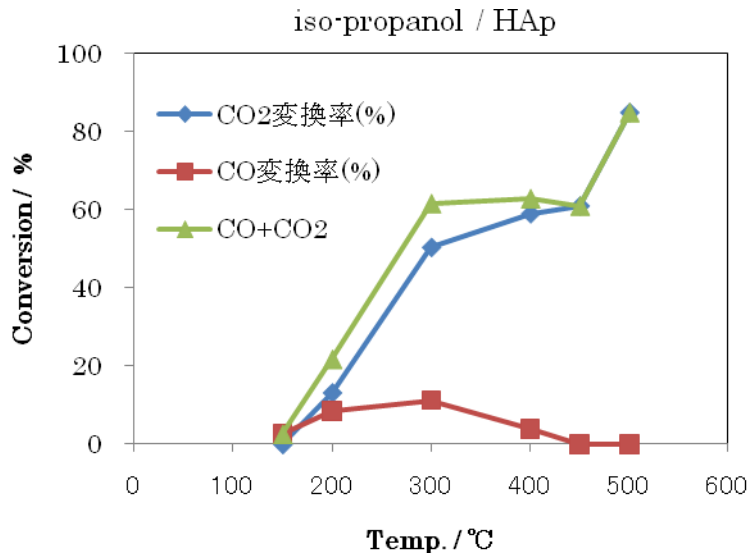


図 5-7 化学量論型 HAp 上でのイソプロパノールの分解（無機化率）

回収リン化合物（顆粒, 1000°C 処理物）による揮発性有機ガスの分解実験結果を図 5-8 ~ 図 5-10 に示した。なお、500°C で処理した回収リン化合物については、CO₂ ブランク値（各温度での空気流通のみの場合の出口 CO₂ 値）が高く、データとしては不適切であった。つまり、500°C 処理物では回収リン化合物由来の CO₂ が多量に発生するためガス分解評価ができなかった。

トルエン / 回収リン（1000°C）

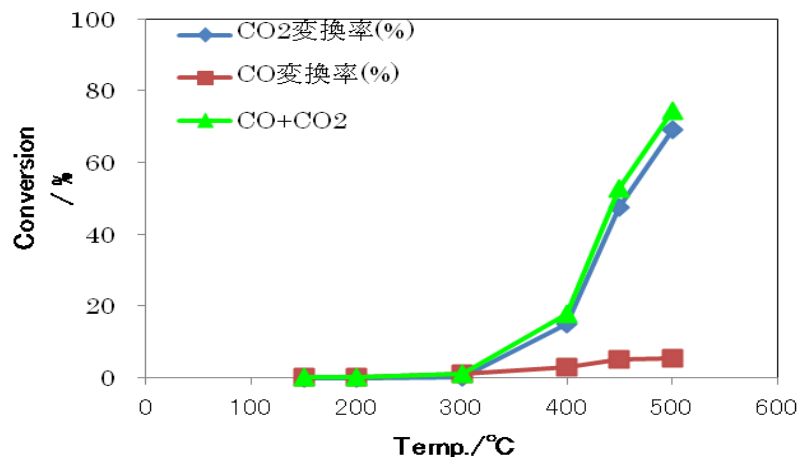


図 5-8 回収リン化合物（顆粒）上でのトルエンの分解（無機化率）

酢酸エチル/ 回収リン(1000℃)

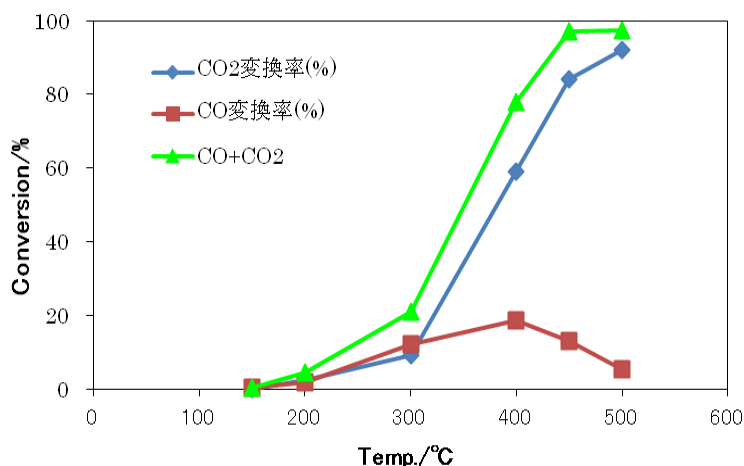


図 5-9 回収リン化合物（顆粒）上での酢酸エチルの分解（無機化率）

イソプロパノール/ 回収リン(1000℃)

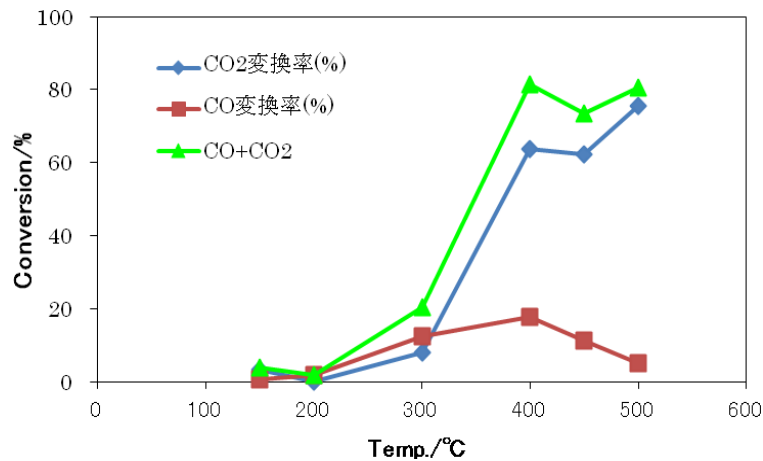


図 5-10 回収リン化合物（顆粒）上でのイソプロパノールの分解（無機化率）

回収リン化合物（1000℃処理物）では、500℃でトルエンの無機化率は74%であった。純HAp顆粒（化学量論型、カルシウム欠損型）での実験結果と比較すると20%程度無機化率が低い。これは回収リン化合物に含まれる不純物の影響などによって分解効率が低下したものと考えられる。しかし、回収リン化合物による酢酸エチルの無機化率は97%、イソ

プロパノールの無機化率は81%であり、これらの有機ガスについては純 HAp 顆粒の場合とほぼ同等あるいはやや良好な結果となった。トルエンは芳香族化合物であり、一般に脂肪族化合物より分解しにくいため、触媒材料の影響を受けやすいと推定される。

以上の結果から、純 HAp よりは全体として性能はやや低下するものの、回収リン化合物でも揮発性有機ガスに対して分解触媒として作用し、酸化分解機能を有することが認められた。

5-2 HAp の加熱下 ESR 測定によるラジカル生成の検証

5-2-1 実験方法

加熱下における HAp の ESR 測定は日本電子 ESR 測定装置 JES-FA200 (加熱ユニット ES-DVT400HT 付き) を用いた。測定は、室温および 100,200,300,400°C の各加熱温度で実施した。サンプルは化学量論型 HAp およびカルシウム欠損型 HAp (いずれも太平化学産業製) の 2 種類である。

5-2-2 結果と考察

化学量論型 HAp およびカルシウム欠損型 HAp の ESR スペクトルを図 5-11、図 5-12 に示した。

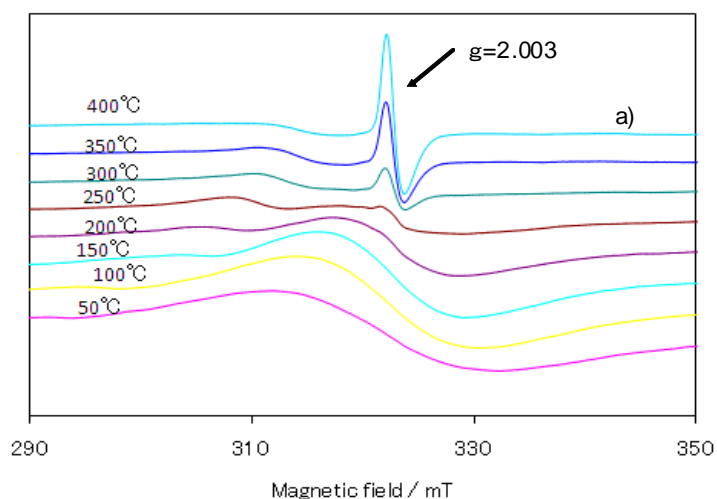


図5-11 化学量論型HApの加熱下ESRスペクトル(50°C~400°C)

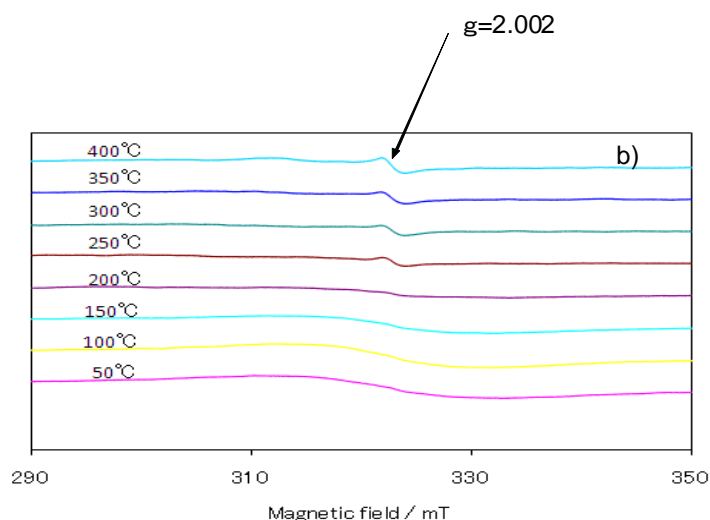


図5-12 カルシウム欠損型HApの加熱下ESRスペクトル

ESRシグナルは250°C以上の加熱下において、化学量論型 HAp で $g=2.003$ 、カルシウム欠損型 HAp で $g=2.002$ の位置に出現したが、化学量論型 HAp より大きなシグナルであった。このシグナルの帰属は、門間らの HAp に関する室温での g 値とほぼ一致することから、化学量論型 HAp、カルシウム欠損型 HAp とともに、格子欠陥に捕捉された電子(捕捉電子)に起因するものと考えられる。すなわち、加熱によってアパタイト構造内に格子欠陥が生じ、これに電子が捕捉されるものと考えられ、さらに雰囲気酸素に電子が移行し、活性な酸素ラジカルが生成するものと推定される。

5-3 酸化分解性能のまとめと考察

5-1 節において、化学量論型 HAp とカルシウム欠損型 HAp の各有機ガスに対する無機化(酸化分解)性能を比較すると、400°C以上において、いずれの有機ガスに対しても化学量論型 HAp のほうがカルシウム欠損型 HAp より CO_2 への酸化率が高いことがわかる。すなわち、カルシウム欠損型 HAp では CO への無機化割合が高いが、化学量論型 HAp では CO への無機化割合が低く、 CO_2 への完全酸化率が高い結果となった。これは、ESR シグナルの測定結果とよく一致する。つまり、化学量論型 HAp のほうが活性酸素ラジカルの生成が多く、これによって有機ガスの CO_2 への完全酸化が可能になっていることが説明できる。これらの解析は、本研究における HAp サンプルの加熱下 ESR 測定によって初めて明らかとなった。

また、回収リン化合物(顆粒、1000°C処理)においても各有機ガスの酸化過程で CO_2

への無機化割合が高い結果が得られた。これは、回収リン化合物の主成分が化学量論型 HAp であることから、化学量論型 HAp (純品) に近い性能が得られたと考えられる。したがって、回収リン化合物も酸化触媒性能を有する材料として十分利用できると思われる。

6 アパタイト系多孔質セラミックフィルターの試作と揮発性有機ガスの酸化分解

6-1 ゲルキャスト法によるアパタイト系多孔質セラミックフィルターの調製

6-1-1 試料作製

ヒドロキシアパタイト原料として太平化学産業製の粉末を使用し、分散媒を蒸留水としてゲルキャスト成形用スラリーの調整を行った。ゲル化剤には、水溶性エポキシを用い、主剤としてナガセケムテックス製デナコール EX-1410、硬化剤に平均分子量 500 のポリビニルアルコール (PVA:ポバール 500 相当品)、硬化剤にトリエチルテトラアミン (TETA) を使用した。粒子分散剤として中京油脂性製セルナ-D305 を用いた。粉体濃度が 35vol% となるよう各原料の配合を調整した (表 6-1)。

分散剤を蒸留水に溶解させた後、ヒドロキシアパタイトを投入し、ボールミルによって混合した。スラリー 1kg の調製に、ポリスチレン製の容量 1 L の容器を用い、粉体重量と同量の ϕ 5mm ジルコニアボール (613g) と ϕ 25mm のジルコニアボール 5 個を投入し、回転数を 60rpm とした。ヒドロキシアパタイトの投入は 4 回に分けて行い、一回目の添加では全体重量の 1/2 を、二回目は 1/4、三、四回目はそれぞれ 1/8 の分量を投入した。各分量投入後は、30 分間ボールミル攪拌を行った後に次の分量の投入を行った。粉体を全量投入した後、12 時間混合した。次に、PVA を加え、1 時間攪拌した後、EX-1410 を加え、30 分攪拌を行った。

得られたスラリーを自公転式攪拌機により脱泡した後、296.4g を分取し、界面活性剤 (花王製:ラテムル-AD25) と TETA 3.56g を加え、ハンドミキサーで攪拌、起泡させ、含気泡スラリーを得た。界面活性剤の添加量を 0.3g (試料 A)、1g (試料 B)、0.7g (試料 C) と変えることで、3 種の含気泡スラリーを作製した。

含気泡スラリーを ϕ 25mm の円筒形の塩化ビニール製の型に流し込み、40°C にて 24 時

表 6-1 スラリー組成

	mass%	vol%
分散媒		
蒸留水	30.6	51.3
分散剤		
中京油脂 セルナD-305	2.76	4.63
粉体原料		
太平化学産業 ハイドロキシアパタイト	61.3	35.2
架橋剤		
ポリビニルアルコール(ポバール500)	0.374	0.627
エポキシ主剤		
ナガセケムテックス EX-1410	3.73	6.25
硬化剤		
トリエチルテトラミン	1.19	2.00
合計	100.0	100.0

間静置した後、固化を確認して脱型した。得られた成形体は恒温恒湿槽内にて湿度を 90% から 50%まで、12 時間ごとに 10%ずつ低下させながら乾燥させた。

焼成は大気下で行い、焼成温度は 1000℃で焼成した。得られた成形体を切削し、φ 19mm に加工した。

気孔率は試料外形から算出した。X線 CT スキャン(島津製作所製: inspeXio SMX-90CT) を用いて撮像した画像により気孔形状の観察及び気孔径分布の測定を行った。画像解像度を 5 μm/pix とし、20 μm 以上の気孔について測定を行った。

図 6-1 に示す装置を用いて気体透過率測定を行った。気体流量をマスフローコントローラーにより変化させ試料前後の差圧を測定した。測定試料の形状は、φ 19mm、長さ 20mm の円柱形状とした。試料形状及び測定項目を表 6-2 に示す。

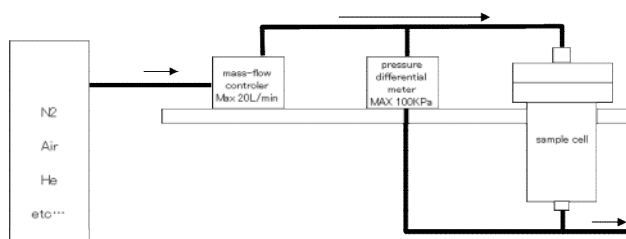


図 6-1 気体透過率測定装置

表 6-2 気体透過率測定における各符号

項目	符号	単位
試料形状	半径	r (m)
	厚み	L (m)
差圧	ΔP	(kPa)
気体流量	V	(l/min)
気体流速	v $= V / (60 \cdot \pi r^2)$	(m/s)
気体粘性	μ $= 1.75 \times 10^{-5}$ at 20°C	(Pa·s)
気体密度	ρ $= 1.25$ at 20°C	(kg/m ³)
Da'rcy の透過率	K1	(m ²)
non-Da'rcy の透過率	K2	(m)

6-1-2 試料作製における概観

スラリー作製において、粉末の分散が困難であった。一般的にゲルキャストに用いられるスラリーは 50vol%程度の粉体濃度が望ましいが、今回用いたヒドロキシアパタイトの粉末では 35vol%程度が上限となった。原料粉体は 100nm 程度一次粒子径を持つ微粒子の顆粒体であり、ボールミルによりこの顆粒が粉砕されることで微細化し、スラリーの流動性を低下(粘性を向上)させてしまう為と考えられる。溶媒である水に対しての分散性は良好であると考えられ、スラリーの高濃度化には粒度の調製が重要であると考えられる。起泡過程では、良好な起泡性及び気泡安定性を示しており、高い含気泡率のスラリーの作製が可能であった。焼成後の試料では、すべての試料において、円筒の中心付近に亀裂の発生が見られた。気孔率に関わらず、湿潤成形体の寸法を基準として、乾燥後に 4~5%、焼成後は 25%程度の収縮が見られた。湿潤成形体の断面にはこの様な亀裂は見ら

れないことから、乾燥、焼成の進行に伴う収縮によって発生した亀裂と考えられる。スラリー濃度が低いことが大きな収縮の要因と思われるため、スラリーの高濃度化が必要とされる。前述の通り、原料粉体の粒度調製及び分散制御の最適化が課題となる。

6-1-3 気孔率及び気孔形状測定

光学顕微鏡及びX線CTによる気孔観察像を図6-2および図6-3に示す。この像からも、試料ごとの明確な気孔構造の違いが確認できる。この画像を用いた孔径分布測定の結果を図6-4に示す。また、気孔率と気孔径分布測定から得られたメディアン径の値を表6-3に示す。試料は中程度の気孔率、D50気孔径を示し、他の試料よりもやや広い気孔径分布を示した。試料Bが最も気孔率、気孔径とも大きく、試料Cがどちらも最小となった。気孔率はスラリーの起泡過程で導入した気泡の量に依存する。界面活性材の添加量の増減及び攪拌時間によって気泡量をコントロールすることで異なる気孔率の試料が可能となっている。スラリーのゲル化過程において、気孔径は気泡の合一によって拡大する。高い気孔率ほど泡の合一は起きやすいため、Bが最も大きい気孔径となったものと考えられる。

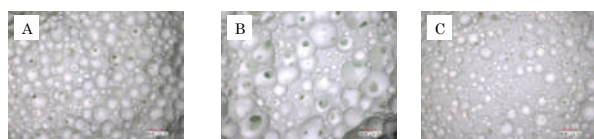


図 6-2 多孔体切断面の光学顕微鏡像

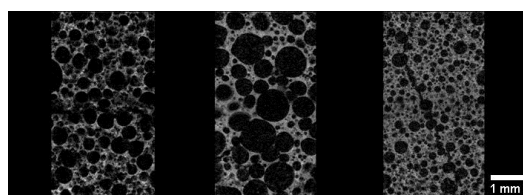


図 6-3 X線CTによる多孔体内部の観察像

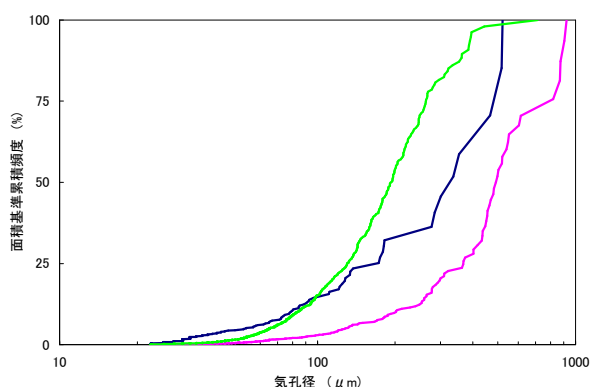


図 6-4 X線CT像に基づく気孔径分布測定

表 6-3 気孔率及びメディアン径

	気孔率 (%)	メディアン径 D50 (μm)
A	75.8	335
B	81.5	492
C	68.1	192

6-1-4 気体透過率測定

気体透過率測定の結果について、各試料における気体流量と差圧の関係を図6-5に示す。それぞれの試料で異なる曲線が得られている。気孔率の高いBが最も気体が流通しやすく、

C が流れにくい事がわかる。このグラフより、気体流量と差圧の関係は直線的でないことが明らかであり、最も単純な Darcy 則の式(1)では近似できない。

$$\Delta P = \frac{\mu L}{K_1} v \quad (1)$$

そこで、修正 Da'rcy 則である式(2)を用いた。

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{K_1} v + \frac{\rho}{K_2} v^2 \quad (2)$$

第一項は darcy 項であり、流体の粘性および流路の大きさに依存するものである。第二項(非 darcy 項)は流路の形状抵抗に依存しており、レイノルズ数が高くなるつまり、気体の

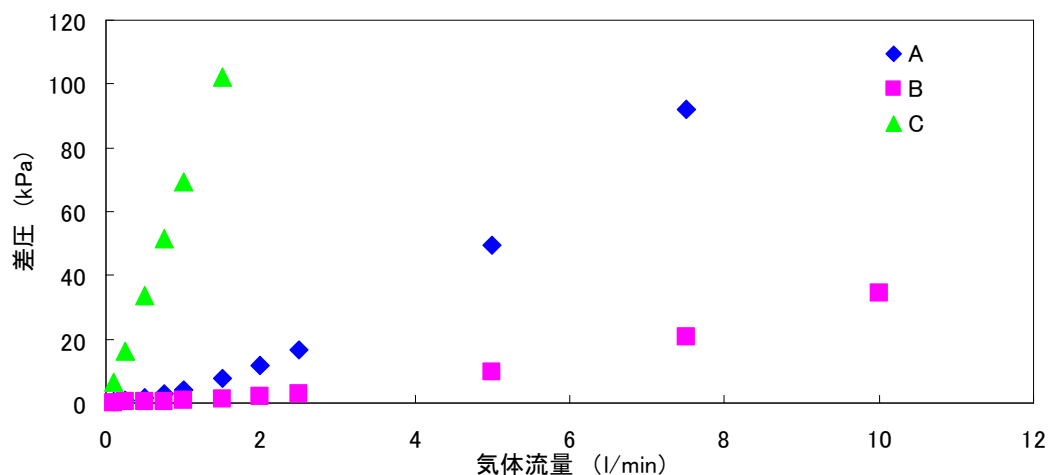


図 6-5 気体透過率試験における気体透過量と差圧の関係

流れが乱流へ近づくと影響が強くなる。

図 6-6 に示した流速に対する圧力降下のプロットに対して二次式の近似を行い、式(2)から Darcy の透過率 K_1 及び非 Darcy の透過係数 K_2 を求めた。得られた近似式による曲線と実測値はよく一致していた。算出された K_1 及び K_2 の値を表 6-4 に示す。どちらの値も、大きいほど気体透過時の抵抗が小さいことを示している。得られた透過率と気孔率の関係を図 6-7 に示す。 K_1 の値は各試料で大きく異なり、 $B > A > C$ であった。気孔率の高い試料ほど大きな値となった。

K_2 の値は $B > C > A$ となっており、試料 A の気孔形状による抵抗が他の試料よりも極端に大きい事がわかる。このことから、試料 B は大きい気孔が優先的に流路となり、連通開口部も大きいため、流路の形状変化が少なく、乱流が発生しにくい構造と予想される。対して、試料 C は気孔径そのものが小さく気体透過の律速となる (K_1 が小さい)ため、流路

形状の影響が出にくく、 K_2 が小さくなっていると考えられる。試料 A は CT 画像及び気孔径分布からわかるように、種々のサイズの気孔が混在しており、流路の形状変化が大きく、乱流が発生しやすい。このため、 K_2 が小さくなっている（流路抵抗が大きい）と考えられる。図 6-6 の近似式をもとに計算を行うと、流速が 5 m/s を超えたあたりから、試料 A と C の圧力降下の大小が逆転し、A の透過抵抗が最も大きくなることが予想される。

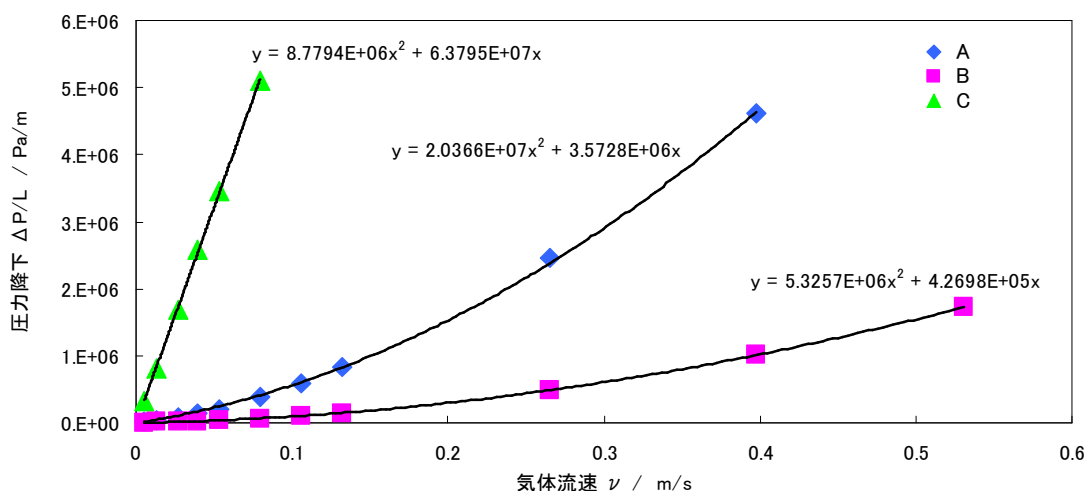


図 6-6 圧力降下と気体流速のプロットに対する二次関数による近似

表 6-5 気体透過率

	Darcy K_1 ($\times 10^{-12} \text{m}^2$)	Non-Darcy K_2 ($\times 10^{-7} \text{m}$)
A	4.90	0.614
B	41.0	2.35
C	0.274	1.42

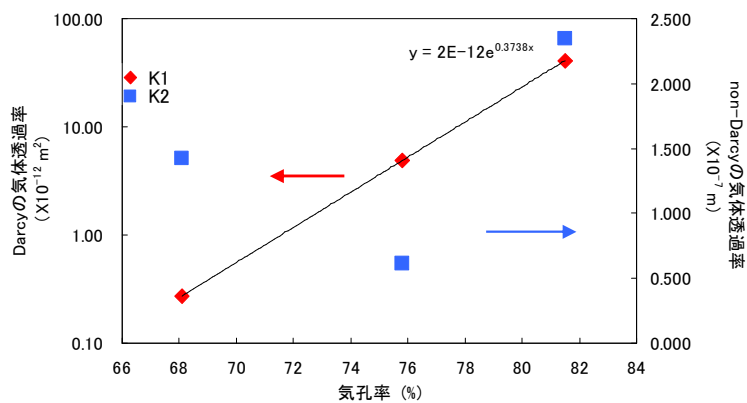


図 6-7 気孔率と透過率の相関

以上の結果より、今回作製された試料 A、B、C について、気孔構造に起因する気体透過挙動の差異が明らかとなった。気孔内部を反応場として考えた場合、触媒となる多孔体壁面との接触時間及び、気体の流れの状態が反応率へ影響することが考えられる。反応を効率よく進行させるための気孔構造設計が今後の課題となる。より詳細な気孔構造の解析、設計のために、開口連通部の径を測定可能な水銀圧入法などを用い、連通状態の解析などを行う必要がある。

6-2 回収リン化合物を原料とする多孔質セラミックフィルターの調製

6-2-1 試料作製

6-1 節で用いたスラリー作製条件をベースに、太平化学産業により合成された回収リン化合物を使用し、ゲルキャスト成形用スラリーの調整を行った。用いたゲル化剤、主剤、硬化剤、架橋剤、粒子分散剤等は 6-1 節と同様であり、粉体濃度が 30vol%となるよう各原料の配合を調整した。

得られたスラリーを自公転式攪拌機により脱泡した後、界面活性剤と開始剤を加え、ハンドミキサーで攪拌、起泡させ、含気泡スラリーを得た。界面活性剤の添加量を 0.3g (試料 A)、0.7g (試料 B) と変えることで、2 種の含気泡スラリーを作製した。

含気泡スラリーを円筒形の型に流し込み、40℃にて 24 時間静置した後、固化を確認して脱型した。得られた成形体は恒温恒湿槽内にて乾燥させた。

焼成は大気下で行い、焼成温度は 800℃及び 1000℃で焼成した。得られた成形体を切削し、φ 19mm に加工した。

6-2-2 回収リン化合物の特性と作製したフィルター特性

図 6-8 に用いた回収リン化合物の X 線回折結果を示す。原料粉体の XRD パターンは水酸化アパタイトの主ピークと一致しており、800℃の仮焼後も同様の結晶構造を維持していることから、フィルター作製時における焼成過程が回収リン化合物の特性に影響を与えることはないと考えられる。

しかし、1000℃で仮焼後の XRD パターンを見ると、水酸化アパタイトの他に TCP[Ca₃(PO₄)₂]のピークが現れ、ピーク強度から算出したその割合はおよそ 70 : 30 であった。このことからフィルター作製時における焼成温度が 1000℃以上の高温になると、その結晶構造、特性に差異が生じると思われるため、フィルターの機械的強度との折り合いを見た作製条件設定が求められると考えられる。

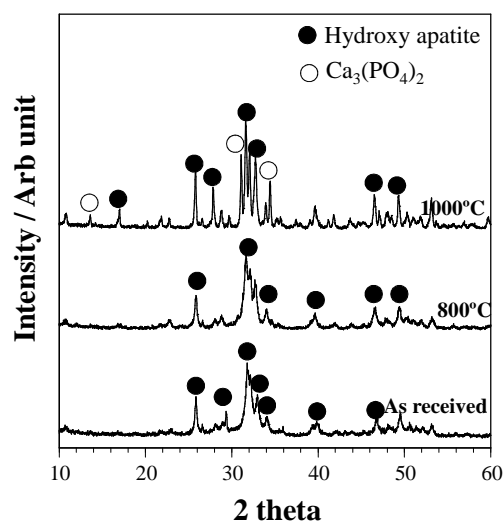


図 6-8 回収リン化合物の X 線回折結果

図 6-9 に回収リン化合物を用い作製した多孔質フィルターの成形後及び各焼成後の写真

及び X-CT による内部構造解析写真を示す。焼成後も内部に亀裂等の欠陥等は見られず、良好なフィルター形状を保持していることがわかる。また試料 A に比べ、試料 B の気孔径が大きいことが写真からもわかる。これらの多孔質フィルターとしての気孔構造に関する特性を表 6-6 に示す。

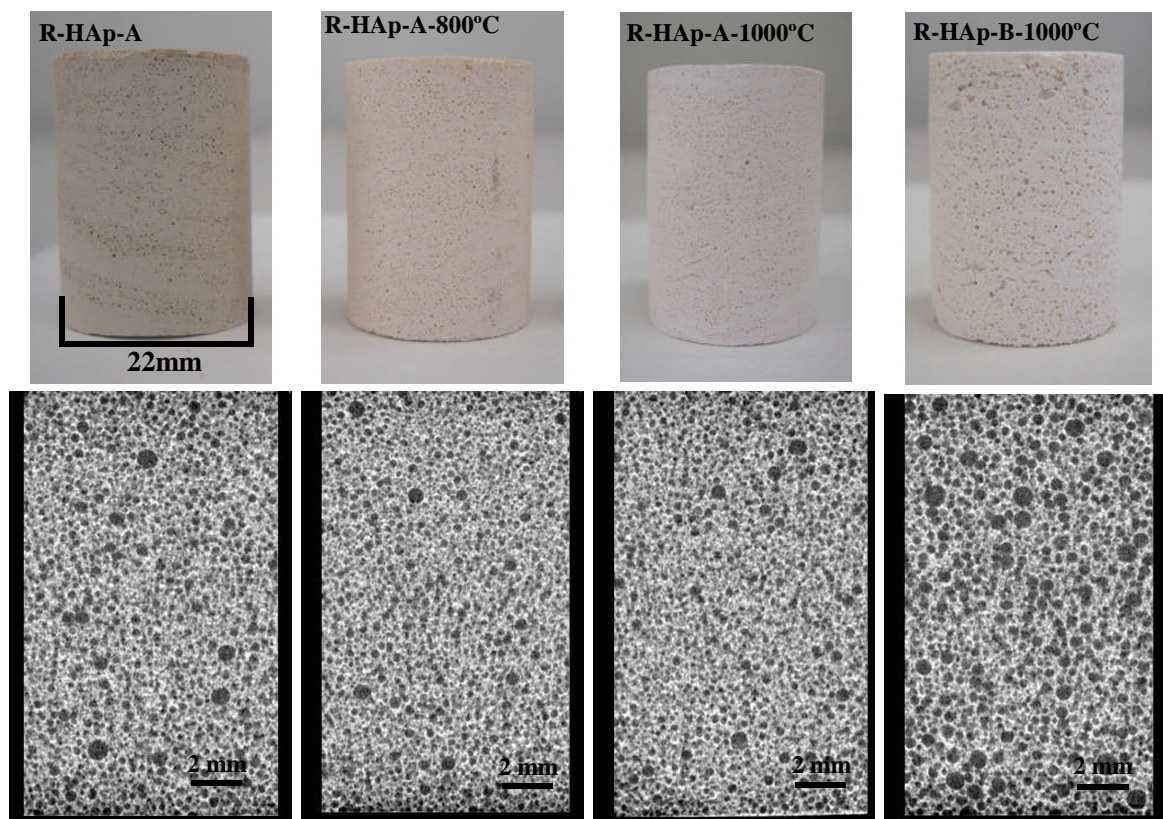


図 6-9 回収リン化合物を用い作製した多孔質フィルターの成形後及び各焼成後の写真及び X-CT による内部構造解析写真

表 6-6 多孔質フィルターとしての気孔構造に関する特性

Sample name	Amount of foaming agent / gm per 100mL	Linear shrinkage / % for sintered porous body	Porosity sintered at 1000C	
			Open pores	Closed pores
R-HAp-A	0.3	--- at 800°C	----	----
		7.7 at 1000°C	75.9	2.2
R-HAp-B	0.7	5.6 at 800°C	----	----
		7.2 at 1000°C	81.0	1.6

6-3 多孔質セラミックフィルターによる揮発性有機ガスの酸化分解

6-3-1 実験方法

6-1 節で用いたスラリー作製条件をベースに、ハイドロキシアパタイト原料として太平洋化学産業製の粉末を使用し、ゲルキャスト成形用スラリーの調整を行った。用いたゲル化剤、主剤、硬化剤、架橋剤、粒子分散剤等は 6-1 節と同様であり、粉体濃度が 35vol% となるよう各原料の配合を調整した。

得られたスラリーを自公転式攪拌機により脱泡した後、界面活性剤と開始剤を加え、ハンドミキサーで攪拌、起泡させ、含気泡スラリーを得た。界面活性剤の添加量を 0.3g、0.7g、1g と変えることで、3 種の含気泡スラリーを作製した。

含気泡スラリーを円筒形の型に流し込み、40℃にて 24 時間静置した後、固化を確認して脱型した。得られた成形体は恒温恒湿槽内にて乾燥させた。

焼成は大気下で行い、焼成温度は 800℃及び 1000℃、1200℃で焼成した。得られた成形体を切削し、φ19mm に加工した。

得られた成形体（フィルター）のガス分解特性実験は次の条件で実施した。なお、測定機器および実験フローは第 5 章で示した。

実験条件

フィルター：φ19mm×30mm（反応管に充填、両サイドは石英ウールで固定）

反応管（石英）： 内径 20 mm

流量： 0.5 L/min（原ガス 0.25L/min、純空気 0.25L/min）

$$SV=3500 \text{ h}^{-1}$$

加熱温度： 150–500 °C

なお、一部のサンプルでは流量を変化させて無機化率の変化を調べた。この場合、流量は $SV=2100\sim 8400 \text{ h}^{-1}$ の範囲で変化させた。

6-3-2 揮発性有機ガスの酸化分解結果

図 6-10 に各多孔質フィルターにおける酢酸エチルを用いたガス分解実験結果を示す。全体的な傾向として、焼成温度が低く、界面活性剤の量が多いほど、分解率が向上していることがわかる。これらの結果は 6-1 節のガス透過試験及び 6-2 節の仮焼時における結晶安定性の結果とも相関が取れている。今回の結果において、焼成温度 800℃、界面活性剤 1g にて作製した試料のガス分解率 91% が最も高い結果となった。

また、流量を変化させた時の分解率（無機化率）の変動を調べ、図 6-11 に示した。流速が 0.3-0.5L/min であれば分解率が高いが、それ以上の流速では分解率が低下する傾向であった。これは、ガスとフィルター壁面との接触時間が長い方が分解率は良いことを示し

ている。

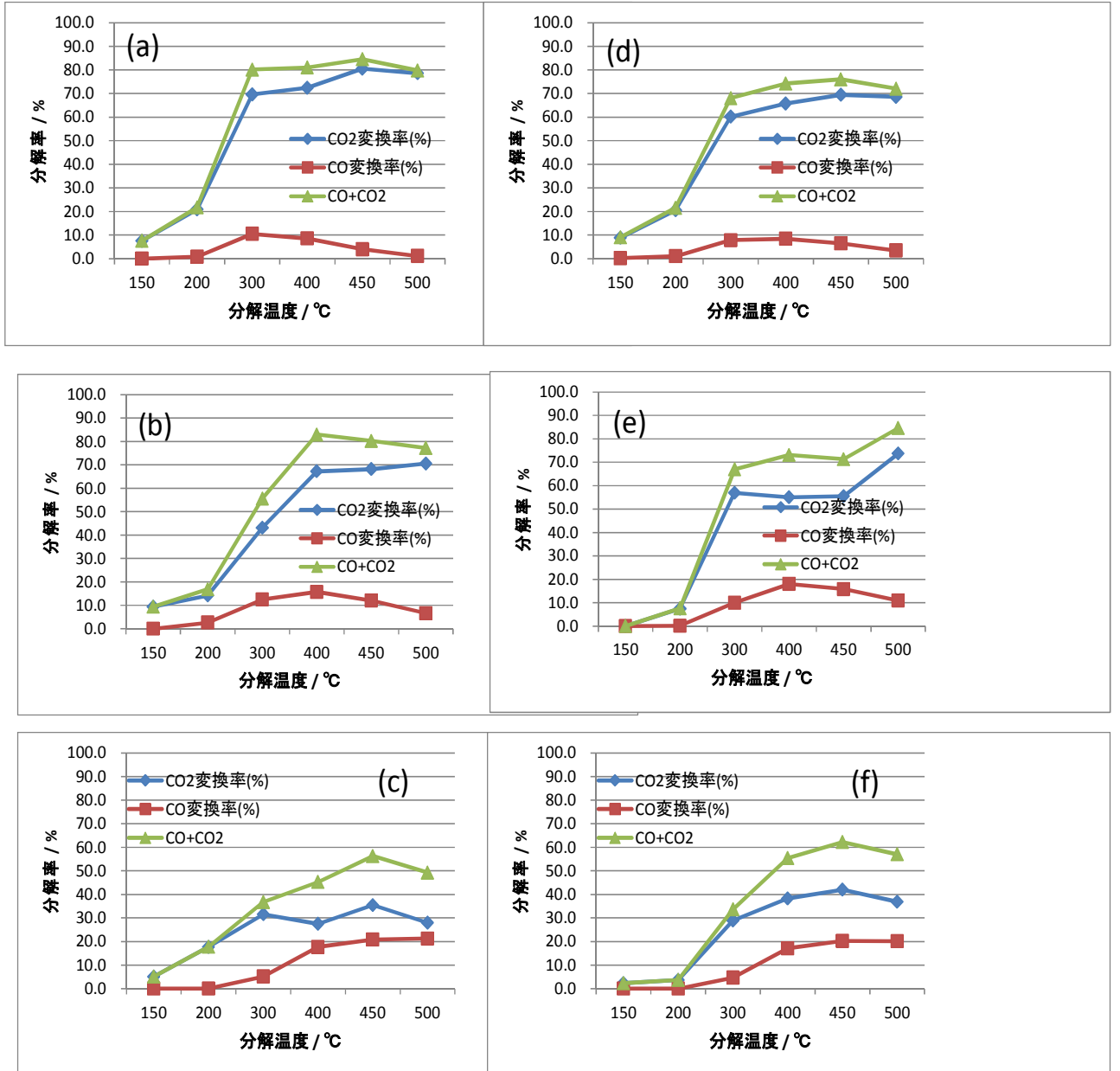


図 6-10 各多孔質フィルターにおける酢酸エチルを用いたガス分解実験結果

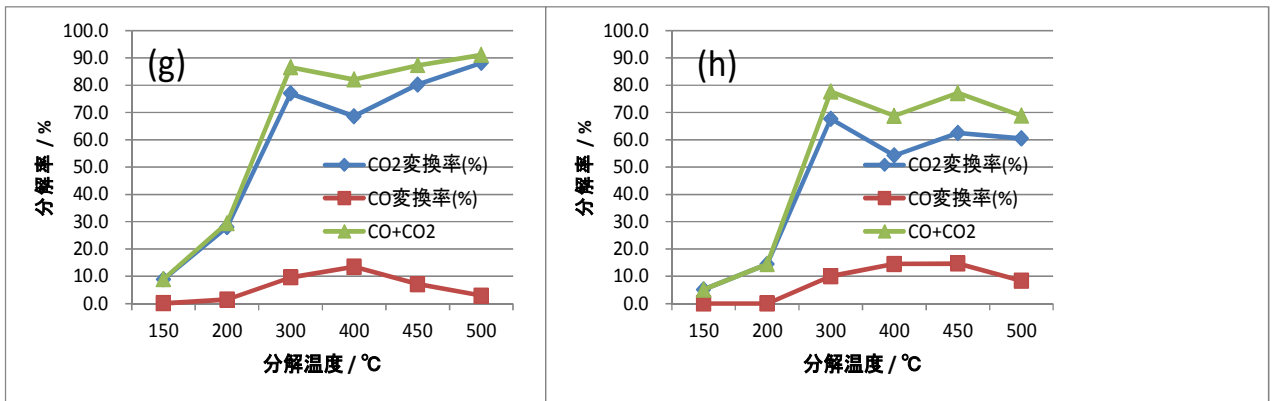


図 6-10 各多孔質フィルターにおける酢酸エチルを用いたガス分解実験結果 (続)
 (a)800°C、界面活性剤 0.3g、(b)1000°C、界面活性剤 0.3g、(c)1200°C、界面活性剤 0.3g、
 (d)800°C、界面活性剤 0.7g、(e)1000°C、界面活性剤 0.7g、(f)1200°C、界面活
 性剤 0.7g、(g)800°C、界面活性剤 1g、(h)1000°C、界面活性剤 1g。

表 6-7 ガス分解特性まとめ

焼成温度(°C)	界面活性剤量(g)		
	0.3	0.7	1
800	84.5	76	91
1000	83	84.6	77.1
1200	56.3	62.2	-

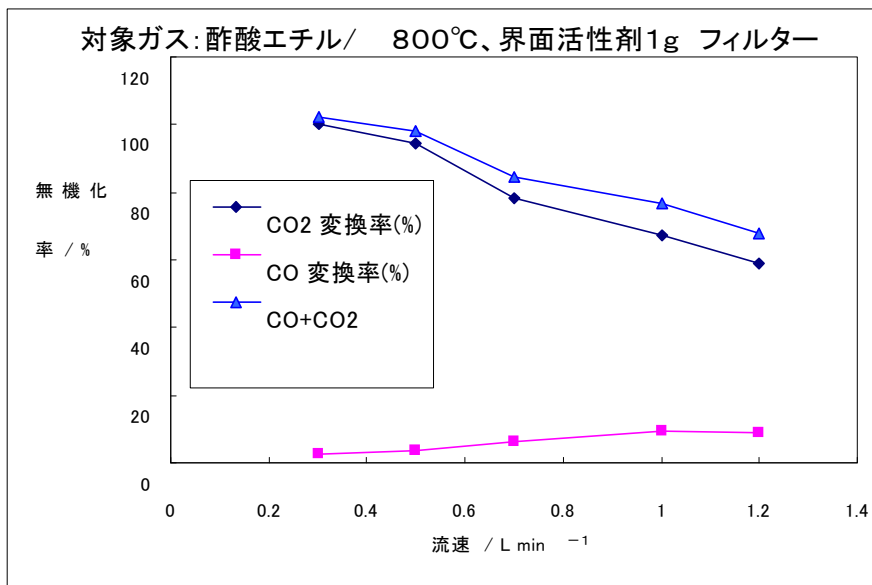


図 6-11 流量変化と無機化率 (加熱温度 500°C)

6-4 まとめと考察

本研究の結果より、良好、かつ様々な気孔構造を有する多孔質フィルターの作製に成功した。また、用いるスラリー中粉体濃度、界面活性剤量、焼成温度の差異により、多孔質フィルターの特性を制御できることがわかった。また作製した多孔質フィルターを用いたVOCガス分解処理実験の結果から、作製時の焼成温度が低く、界面活性剤料が多い試料ほど、良好なガス分解特性を示すことがわかった。これらの結果より、気孔内部を反応場として考えた場合、触媒となる多孔体壁面との接触時間及び、気体の流れの状態が反応率へ影響することが考えられる。反応を効率よく進行させるための気孔構造設計が今後の課題となる。より詳細な気孔構造の解析、設計のために、開口連通部の径を測定可能な水銀圧入法などを用い、連通状態の解析などを行う必要がある。また原料粉体の持つ触媒特性を消失させない温度下での焼成温度の設定と機械的強度の保持を鑑みたスラリー調整条件の設定が非常に重要であることがわかった。

7 アパタイト系物質による染料溶液の脱色性能

7-1 染料の種類と脱色挙動の確認試験

7-1-1 染料の種類と吸収スペクトル

染色工程で用いられる染料は、化学構造からアゾ染料、アントラキノン染料、トリフェニルメタン染料、キノンイミン染料、インジゴイド染料、フタロシアニン染料等に分類されており、一般的に、様々な用途に合わせ使用されている。

今回、ヒドロキシアパタイト (HAp) による脱色挙動を確認するために使用する染料は、汎用性の高い直接染料、酸性染料、反応染料の3種類とし、また、それぞれの染料の色相については、赤、青、黄の3色を選択した。染料の吸収スペクトルの確認については、日本分光(株)製 V-530型紫外可視分光光度計を用い、開始波長 900 nm、終了波長 320 nm、データ間隔 0.5 nm、走査速度 1000 nm/min の条件で行った。表 7-1 に使用した染料の種類、名称ならびにその最大吸収波長を示す。

表 7-1 各種染料の名称ならびに最大吸収波長

種類	色相	名称	最大吸収波長 (nm)
直接染料	赤	Kayarus Supra Red BWS	526
	青	Kayarus Supra Blue 4BL conc.	593
	黄	Kayarus Supra Yellow RL	377
反応染料	赤	Sumifix Supura Brilliant Red 3BF	539
	青	Sumifix Supura Blue BRF	612
	黄	Sumifix Supura Ywllow 3RF	412
酸性染料	赤	Kayacyl Rubinol 3GS	512
	青	Kayacyl Blue HRL	595
	黄	Kayacyl Yellow GG80	392

7-1-2 試料調整

アパタイト系物質の脱色挙動の確認試験に供する染料については、直接染料、酸性染料、反応染料の3種類（色相については、赤、青、黄の3色）をイオン交換水に溶解させ、それぞれの濃度が 50 mg/L 溶液となるように調整し、それを試験液とした。

また、アパタイト系物質としては、太平化学産業（株）より提供を受けた、市販品 HAp 2 種（カルシウム欠損型および化学量論型）及び、岐阜市（北部プラント）より提供を受けた回収リン化合物の計 3 種類を用いた。それぞれ提供を受けた試料は、顆粒状であり、粒径が異なるため、事前にメノウ乳鉢を用いて十分に粉碎し、125 μ m \sim 500 μ m/m の粒径となるように調整したものを試料とした。

7-1-3 脱色挙動の確認試験方法

アパタイト系物質 3 種を、調整した染料溶液（300 mL）に対して重量比 0.1（0.3 g）、0.5（1.5 g）、1.0（3.0 g）および 5.0 wt%（15 g）となるよう計り取り、計 4 種類準備した。また、染料溶液にそれぞれを添加した後、スターラーにて 48 時間後まで攪拌することで、脱色挙動の確認試験を行った。

7-2 ヒドロキシアパタイトおよび回収リン化合物による染料溶液の脱色挙動

アパタイト系物質による各染料の脱色挙動の確認については、スペクトル測定によって確認された最大吸収波長をそれぞれの染料の指標とし、その吸光度を測定し、経過時間ごとの吸光度ならびに脱色率を求め、確認した。カルシウム欠損型 HAp による染料別、色相別の脱色率について表 7-2 に、化学量論型 HAp による染料別、色相別の脱色率については表 7-3 に、回収リン化合物による染料別、色相別の脱色率については表 7-4 にその結果を示す。

表 7-2 カルシウム欠損型 HAp による脱色率

色相：赤												
時間	直接染料				反応染料				酸性染料			
	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%
0 min	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10 min	77.9	96.9	97.8	98.5	7.5	31.2	48.1	80.9	1.2	2.1	3.3	9.8
30 min	87.0	97.2	97.8	98.4	8.9	32.3	51.4	81.2	1.4	2.1	3.2	9.3
60 min	89.8	97.2	97.5	98.0	8.7	31.0	50.3	79.3	1.0	2.0	3.0	9.1
2 h	90.1	97.2	97.3	97.6	8.4	29.8	48.1	78.9	0.9	2.1	3.0	8.9
3 h	89.8	97.2	97.6	98.1	8.4	28.8	46.4	78.1	1.3	2.0	3.0	9.2
6 h	-	-	-	-	8.0	27.7	44.2	76.2	1.2	2.2	3.0	8.5
24 h	94.4	97.9	98.0	98.5	8.5	27.6	49.3	76.3	1.0	2.1	2.9	9.1
48 h	95.7	96.3	97.2	98.5	7.6	25.0	44.4	76.7	0.9	4.2	7.5	13.6

単位：%

色相：青												
時間	直接染料				反応染料				酸性染料			
	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%
0 min	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10 min	70.6	98.4	98.7	99.1	16.7	67.3	82.3	94.4	3.2	5.4	7.3	15.3
30 min	87.0	98.8	99.5	99.2	20.1	68.7	82.3	94.2	4.1	5.4	7.7	16.8
60 min	85.7	99.0	98.7	99.5	19.1	65.5	80.3	93.6	3.9	5.7	7.7	18.4
2 h	94.6	98.8	99.0	99.4	17.7	61.2	77.1	93.2	4.1	6.0	9.4	17.1
3 h	95.6	99.0	99.0	99.5	18.7	61.8	77.7	93.4	4.7	5.4	7.9	19.3
6 h	97.1	99.2	98.8	99.5	17.7	61.8	78.1	93.6	3.5	5.4	7.6	17.7
24 h	97.9	98.6	99.2	99.4	18.3	59.4	77.5	93.4	3.0	5.6	8.8	16.3
48 h	98.3	98.7	99.0	99.2	17.3	56.2	79.3	93.6	3.5	5.0	7.7	15.7

単位：%

色相：黄												
時間	直接染料				反応染料				酸性染料			
	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%
0 min	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10 min	53.9	95.2	96.8	98.4	29.8	52.9	71.3	90.0	1.6	1.9	2.5	5.9
30 min	64.9	95.5	97.1	98.4	30.2	53.3	70.5	88.5	1.9	2.1	2.3	5.6
60 min	73.5	96.0	97.1	98.5	33.3	48.7	65.5	87.1	1.3	1.7	2.3	5.6
2 h	78.4	96.1	97.1	98.3	26.4	46.2	64.0	87.3	1.2	1.9	2.1	5.2
3 h	79.8	95.8	97.1	98.4	29.6	46.2	63.3	87.3	1.6	1.9	2.0	5.3
6 h	81.5	96.3	97.4	98.5	27.3	45.8	63.3	88.2	1.3	1.6	2.1	5.2
24 h	75.9	94.7	96.9	98.4	29.8	46.5	63.6	87.8	1.6	1.6	2.0	4.9
48 h	76.0	95.3	97.3	98.6	29.6	45.8	62.4	86.4	2.0	11.4	1.9	4.9

単位：%

色相：赤

表 7-3 化学量論型 HAp による脱色率

直接染料					反応染料				酸性染料				
時間	添加量	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%
0 min		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10 min		49.3	97.2	97.7	88.8	5.6	52.9	84.5	99.2	1.4	9.8	27.1	68.8
30 min		66.5	97.0	98.1	76.0	5.7	55.2	88.0	98.8	1.1	7.1	23.2	67.3
60 min		74.4	96.8	97.3	72.4	5.7	52.8	88.7	99.1	1.0	6.4	20.5	65.8
2 h		77.7	96.6	96.9	73.1	5.6	51.1	88.6	99.6	1.0	6.3	19.8	62.5
3 h		78.7	96.9	96.7	86.8	5.8	50.3	87.8	99.5	1.2	6.4	19.0	61.1
6 h		-	-	-	-	5.7	48.0	86.9	99.4	1.1	7.5	17.0	60.0
24 h		81.4	97.4	97.3	98.2	6.5	50.8	88.6	99.0	1.0	16.7	16.3	60.7
48 h		87.1	93.0	83.9	94.6	6.6	52.7	89.7	99.4	1.0	66.4	32.1	61.6

単位：%

色相：青

直接染料					反応染料				酸性染料				
時間	添加量	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%
0 min		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10 min		38.2	99.4	99.6	99.7	11.2	84.1	95.6	99.4	3.6	10.9	22.8	62.4
30 min		54.0	97.8	99.6	99.7	11.0	83.3	95.4	99.6	3.5	9.4	20.4	60.6
60 min		71.7	99.5	99.9	99.7	10.0	80.1	94.8	99.0	3.2	8.5	18.6	59.2
2 h		84.0	99.7	99.7	98.1	8.4	74.9	94.4	99.2	4.1	8.5	17.4	56.6
3 h		89.5	99.6	99.7	99.7	9.0	75.9	94.0	99.4	3.9	8.9	18.0	56.6
6 h		91.9	99.6	99.7	100.0	9.6	75.5	93.2	99.2	2.7	7.6	15.9	53.0
24 h		96.2	99.4	99.6	99.7	12.0	73.7	92.8	99.4	1.4	8.2	18.4	49.4
48 h		96.2	99.7	99.9	100.0	13.9	72.7	90.6	98.6	0.0	7.6	19.0	49.4

単位：%

色相：黄

直接染料					反応染料				酸性染料				
時間	添加量	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%
0 min		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10 min		44.7	94.1	97.0	86.1	20.0	73.6	92.7	99.1	1.9	3.3	5.9	15.6
30 min		48.9	94.6	97.1	95.0	20.4	71.1	91.6	98.9	2.0	3.2	5.2	12.7
60 min		52.0	94.6	97.1	96.7	21.8	66.9	90.4	98.5	2.1	3.2	4.8	12.3
2 h		56.6	94.9	97.1	95.8	20.4	67.1	90.5	98.7	1.9	2.8	4.1	12.9
3 h		55.7	94.4	95.7	96.8	20.0	66.0	89.3	98.7	2.1	3.0	4.9	10.4
6 h		57.1	95.9	97.6	98.9	20.2	66.7	89.8	98.7	2.4	3.2	4.6	12.0
24 h		53.8	89.3	96.2	98.3	24.5	69.1	90.4	98.7	4.9	3.7	5.8	8.7
48 h		51.0	90.5	96.5	96.9	24.9	69.1	89.8	98.5	5.8	4.5	5.6	15.2

単位：%

表 7-4 回収リン化合物による脱色率

色相：赤

直接染料					反応染料				酸性染料				
時間	添加量	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%
0 min		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10 min		9.3	13.9	18.1	67.3	2.5	4.1	5.0	7.4	0.8	1.4	1.6	3.1
30 min		14.6	26.8	25.9	79.4	3.6	5.4	6.7	8.5	1.1	1.9	2.1	3.3
60 min		20.7	42.7	30.1	83.4	5.0	6.6	8.0	8.5	1.4	2.5	1.9	3.6
2 h		31.4	63.2	40.6	88.3	8.4	8.4	10.6	9.6	1.8	2.2	1.9	3.6
3 h		41.1	75.3	53.4	92.4	8.8	9.4	11.3	10.1	1.8	2.4	2.1	4.1
6 h		-	-	-	-	10.9	10.9	12.3	12.8	2.1	2.1	2.1	3.8
24 h		89.2	90.8	83.7	97.0	12.2	10.9	11.8	19.1	2.3	1.9	2.3	5.2
48 h		94.0	91.4	82.4	96.7	12.3	10.3	12.2	24.1	2.4	1.9	2.5	6.7

単位：%

色相：青

直接染料					反応染料				酸性染料				
時間	添加量	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%
0 min		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10 min		1.3	8.5	18.3	81.4	5.0	8.8	10.4	13.9	6.2	7.6	4.4	6.0
30 min		2.9	11.8	28.0	91.2	5.6	10.2	11.6	15.3	2.3	3.2	3.8	7.1
60 min		7.3	18.4	35.9	93.7	7.0	11.2	13.1	16.1	2.3	0.0	4.1	7.1
2 h		21.4	39.6	45.1	94.6	10.2	14.1	15.9	18.7	3.2	4.1	5.4	7.1
3 h		39.3	54.4	56.6	94.6	12.7	16.5	18.1	21.3	3.0	3.6	3.9	7.3
6 h		70.8	79.5	79.9	94.9	17.7	19.1	20.7	25.7	2.4	3.2	3.5	7.3
24 h		96.8	90.8	89.0	96.9	21.9	22.1	21.5	38.0	2.4	3.0	3.2	6.8
48 h		98.8	93.7	90.3	96.9	21.7	21.3	19.5	40.6	2.1	3.2	3.8	6.8

単位：%

色相：黄

直接染料					反応染料				酸性染料				
時間	添加量	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%
0 min		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10 min		20.0	8.3	10.2	39.1	14.4	7.3	6.5	10.4	9.1	8.8	8.2	7.0
30 min		20.0	9.5	13.4	53.9	18.7	8.5	9.3	12.0	9.3	9.3	9.0	7.8
60 min		24.1	15.2	20.5	63.4	23.8	8.9	9.5	11.8	9.1	9.5	8.7	7.7
2 h		31.3	21.8	26.7	74.4	28.0	11.3	11.5	13.1	8.7	9.2	8.5	7.9
3 h		30.9	21.9	33.3	82.7	29.8	11.3	12.0	14.7	8.9	9.4	9.0	7.8
6 h		34.2	26.2	42.9	90.6	34.2	12.0	12.5	19.1	9.0	9.4	9.3	8.4
24 h		51.0	33.1	51.1	91.9	34.2	11.6	12.4	28.4	9.1	9.6	9.4	8.0
48 h		59.3	31.9	54.1	92.5	30.5	11.3	12.7	30.9	8.9	9.6	9.6	8.4

単位：%

7-2-1 直接染料の脱色挙動の確認について

直接染料については、色相：赤、青、黄の3種類における脱色挙動の確認試験をおこなった。

はじめに、色相：赤については、市販品 HAp (Ca 欠損型および化学量論型) の添加量 0.5 wt% 以上であれば添加時間 10 分程度で 95%以上の脱色率が認められ、2 種の HAp の脱色性については、Ca 欠損型が優位に働いていることがわかった。回収リン化合物については、経過時間 6h 程度で添加量が 5.0 wt%のものを除いて 60%程度の脱色率であったが、24h 経過後においては、添加量が 0.1 wt%のものを除いて 90%以上の脱色率が認められ、48h 経過後では、**いずれ**の添加量においても 90%以上の脱色率が確認できた。

つぎに、色相：青については、市販品 HAp (Ca 欠損型および化学量論型) の添加量 0.5wt% 以上であれば添加時間 10 分程度で 99%以上の脱色率が認められた。また、2 種の HAp の脱色性については、Ca 欠損型が優位に働いていることが認められており、さらに赤に比べて添加量が少ない状態でも効率的に脱色を行えることがうかがえた。

回収リン化合物については、経過時間 6h 程度では、添加量が 5.0 wt%のものを除いて 70～80%程度の脱色率であったが、24h 経過後においては、いずれの添加量においても 90%以上の脱色率が認められた。また、48h 経過後において添加量 0.1 wt%のものと 5.0 wt%比較しても、その脱色率がほぼ変わらず、赤に比べて添加量が少なくても効率的に脱色を行えることがうかがえた。

最後に、色相：黄については、市販品 HAp (Ca 欠損型および化学量論型) の添加量 0.5wt% 以上であれば添加時間 10 分程度で 95%以上の脱色率が認められた。また、添加量 0.1wt% の脱色試験結果から、2 種の HAp の脱色性については、Ca 欠損型が優位に機能することが認められた。しかし、赤および青の 2 種の染料に比べてその脱色効率は低い傾向にあった。回収リン化合物については、経過時間 6h では添加量 5.0 wt%を除いて、脱色率は、30～40%と低い状況であった。48h 経過後においても、35～55%程度であり、時間経過による脱色率の増加率は少ないままであった。また、添加量 1.0 wt%までの脱色挙動の確認試験結果から、赤および青の 2 種の染料に比べて脱色効率は低い傾向にあった。

7-2-2 反応染料の脱色挙動の確認について

反応染料についても、色相：赤、青、黄の3種類における脱色挙動の確認試験をおこなった。

はじめに、色相：赤についての脱色率から、市販品 HAp (Ca 欠損型および化学量論型) に

については、Ca 欠損型で添加量 5.0wt%以上でなければ 80%以上の脱色率は認められなかったが、化学量論型 HAp では、添加量が 1.0wt%以上であれば、10 分経過時において 85%以上、添加量 5.0wt%以上であれば、95%以上の脱色率があることが認められた。この結果から、反応染料の赤については、化学量論型が脱色に優位に機能するが、直接染料の場合と比べ、脱色効率は悪いことがわかった。回収リン化合物については、添加量 5.0 wt%においても、24h 経過後で脱色率約 20%、48h 経過後においても脱色率 25%程度であり、直接染料と比べると、大幅な脱色率の低下が認められた。

つぎに、色相：青についての脱色率から、市販品 HAp (Ca 欠損型および化学量論型) については、Ca 欠損型 HAp の添加量 5.0wt%以上でなければ 80%以上の脱色率は認められなかった。また、化学量論型 HAp については、添加量が 1.0wt%以上であれば、10 分経過時において、90%以上の脱色率が認められており、添加量が 5.0wt%以上であれば、10 分経過時で 99%以上の脱色率が認められていたことから、反応染料の色相：青においても、赤と同様に、化学量論型が脱色に優位に機能していた。しかし、直接染料の場合と比べ、脱色効率は悪いことがわかった。回収リン化合物については、添加量 5.0 wt%において、24h および 48h 経過後の脱色率は 40%程度であり、色相：赤に比べると脱色率の増加は認められるが、直接染料と比べると、脱色率の低下が確認された。

最後に、色相：黄についての脱色率から、市販品 HAp (Ca 欠損型および化学量論型) については、Ca 欠損型 HAp の添加量 1.0wt%以上で 70%以上の脱色率、5.0wt%以上の添加量で 85%以上の脱色率が認められており、色相：赤と比べ、脱色効果が高いことがわかった。また、化学量論型 HAp では、添加量が 1.0wt%以上であれば、10 分経過時において、90%以上の脱色率が認められており、添加量が 5.0wt%以上であれば、10 分経過時で 99%以上の脱色率が認められていた。この結果から、反応染料の黄についても、赤および青と同様に化学量論型が優位に機能しており、3 色の中では一番脱色効率が低いと考えられる。しかしながら、その他の色相と同様に、直接染料の場合と比べ、脱色効果は悪いことがわかった。回収リン化合物については、添加量 0.5 wt%ならびに 1.0 wt%では 24h および 48h 経過後においても脱色率 10%程度であったが、0.1 wt%ならびに 5.0 wt%においては、脱色率が 30%程度に上昇することが確認できた。しかしながら、いずれにおいても脱色率は低く、直接染料と比べると、その他の色相と同様に脱色率は低下していた。

7-2-3 酸性染料の挙動の確認について

酸性染料についても、色相：赤、青、黄の 3 種類における脱色挙動の確認試験をおこな

った。

はじめに、酸性染料：赤についての脱色率から、市販品 HAp (Ca 欠損型および化学量論型) については、Ca 欠損 HAp では、その添加量が 5.0wt%以上であっても、48h 経過時での脱色率は 10%程度しか認められず、ほとんど脱色しないことがわかった。また、化学量論型 HAp についても、添加量が 1.0wt%以下では、その脱色率は、48h 経過後も約 30%程度しか認められず、添加量 5.0wt%では、10 分経過時で脱色率は 60%程度となるが、時間経過による脱色率の増加は認められなかった。また、直接染料および反応染料に比べ、脱色率が低いことが確認された。回収リン化合物については、添加量 5.0 wt%であっても、48h 経過後における脱色率は 10%程度しか確認できず、ほとんど脱色しないことがわかった。つぎに酸性染料：青についての脱色率から、市販品 HAp (Ca 欠損型および化学量論型) については、Ca 欠損型 HAp では、その添加量が 5.0wt%以上であっても、48h 経過時での脱色率は 15%程度しか認められず、ほとんど脱色しないことがわかった。また、化学量論型 HAp についても、添加量が 1.0wt%以下では、その脱色率は、48h 経過後も約 20%程度しか認められず、添加量 5.0wt%でも、10 分経過時で脱色率は 60%程度となるが、色相：赤と同様に、時間経過による脱色率の増加は認められなかった。回収リン化合物についても、色相：赤と同様に、回収リン化合物の添加量が 5.0 wt%であっても、48h 経過後における脱色率は 10%未満であり、ほとんど脱色しないことがわかった。最後に、酸性染料：黄についての脱色率から、市販品 HAp (Ca 欠損型および化学量論型) については、その添加量が 5.0wt%以上であっても 48 時間経過後の脱色率は 5~15%程度であり、ほとんど脱色されていないことが認められた。回収リン化合物についても、色相：赤および青と同様に、回収リン化合物の添加量 5.0 wt%であっても、48h 経過後における脱色率は 10%未満であり、染料溶液はほとんど脱色されないことがわかった。

酸性染料については、色相別の脱色率はほぼ変わらず、アパタイト系物質による脱色は非常に低いことがわかった。

7-2-4 回収リン化合物の sample 別による脱色挙動の確認について

回収リン化合物については、岐阜市（北部プラント）より平成 22 年 6 月 8 日分から平成 24 年 2 月 8 日分までの間に計 9 試料の提供を受けている。表 7-5 に各試料ごとの提供年月日ならびに Ca/P モル比を示す。

提供時期の違う回収リン化合物における脱色挙動の違いについて確認するため、表 7-5 に示す sample を用い、同一条件下、直接染料溶液（赤）の脱色挙動の確認試験を実施し、sample 間の脱色性の違いについて検討した。

sample ①から sample ⑨までの吸光度の経時変化及び脱色率から、sample ⑧を除いて、回収リン化合物が 0.5 wt%以上の添加量であれば、24 時間経過後において 85%以上の脱色率が得られることが確認でき、sample によっては、1 時間経過後程度で 90～99%の高い脱色率が得られる物もあった（sample ②）。

しかしながら、sample ⑧においては、その添加量を 1.0 wt% まで増加させても 24h、48h 経過後の脱色率が 20～25%と非常に低く、その他の sample の試料と比べ、脱色能力は著しく低下している事が確認された。この原因については、回収リン化合物の Ca/P モル比の低下によるもの、原料となる下水焼却灰の違いによるもの及びプラントでの回収リン化合物の細かな調整作業の違いによるものなどが考えられる。

また、sample 間の脱色能力を総合的に比較すると、効果が高い方から sample ② \geq sample ④ \geq sample ⑨ \geq sample ⑦ \geq sample ③ \geq sample ⑤ \geq sample ⑥ $>$ sample ① \gg sample ⑧の順であった。

このことから、sample ①及び sample ⑧を除いて、おおむね直接染料溶液（赤）に対する回収リン化合物の脱色挙動の sample 間の違いは少ない事が確認できた。

7-3 形態制御した回収リン化合物による染料溶液の脱色挙動について

提供を受けている回収リン化合物は、岐阜市プラントにおいて、下水汚泥焼却灰からリンをアルカリ抽出し、カルシウム投入によるリン酸 HAp 法によって回収しているため、アパタイト Ca/P モル比 > 1.67 を超える比率であることが確認されており、X 線回折分析の結果からも、HAp 及び CaO が確認されたことから、岐阜市プラントから得られた回収リン

表 7-5 回収リン化合物 sample の Ca/P モル比

sample No.	提供年月日	Ca/P モル比
①	H22.6.8	1.808
②	H22.8.19	2.045
③	H22.10.18	2.274
④	H23.2.2	2.436
⑤	H23.5.25	1.915
⑥	H23.8.26	2.012
⑦	H23.10.19	2.673
⑧	H24.1.12	1.753
⑨	H24.2.8	2.598

化合物は、カルシウムリッチな HAp 様リン酸カルシウムと結晶性の低い水酸化カルシウムであることがわかっている。また、上記のアパタイト系物質による染料溶液の脱色挙動の確認試験結果から、市販品の Ca 欠損型 HAp は直接染料溶液での脱色率が高いことから、回収リン化合物の形態を Ca 欠損型 HAp へ形態制御することによって、現状より染料溶液への脱色率が向上する可能性がある。回収リン化合物についての形態制御については、本研究グループの太平化学産業（株）により合成されていることから、今回、その試料の提供を受けそれを使用して、染料溶液の脱色挙動の確認をおこなった。

なお、サンプルについては、3 種類（sample ②、sample ④及び sample ⑦の回収リン化合物を形態制御した物、以下、形態制御後 sample②等と記載する）とし、脱色挙動の確認試験を実施した。

7-3-1 形態制御した回収リン化合物による脱色挙動の確認試験方法

形態制御を行った回収リン化合物の脱色挙動の確認試験については、先の 7-1-2、7-1-3 で述べた試験条件（染料溶液については、直接染料溶液（赤）のみとした）と同様とし、経過時間ごとの吸光度変化から、その脱色率を求めた。

7-3-2 脱色挙動の確認試験結果

形態制御後 sample②、④、⑦について、脱色率の経時変化と溶液の pH 変化の結果について、添加量 1.0wt%のものを図 7-1（左）、7-2（左）、7-3（左）に示す。また、比較対象として、形態制御前 sample②、④、⑦についての結果（添加量 1.0%）の結果を図 7-1（右）、7-2（右）、7-3（右）に示す。

この結果から、回収リン化合物の形態制御 sample②、④、⑦の脱色性能は、脱色率から見ると、初期に提供を受けた sample②の脱色率が最も悪く、④、⑦と順次改善はしていたが、形態制御前のサンプルと比較すると、その脱色率は低下していた。この提供時期による脱色率の改善については、共同研究者（太平化学産業（株））による形態制御の合成手法の確立が大きく寄与していると思われる。

また pH についても制御前のサンプルでは、その溶液の pH は約 10 から 12 程度とアルカリ性を示していたが、形態制御後のサンプルにおいては、その溶液の pH は 7 から 9 程度であり、pH は中性からアルカリ性で推移していることが確認できた

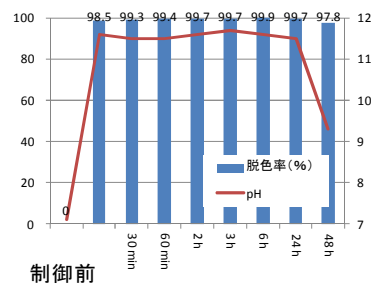
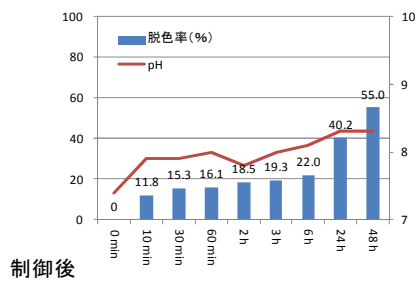


図 7-1 形態制御(前後)sample②の脱色率及び pH 変化

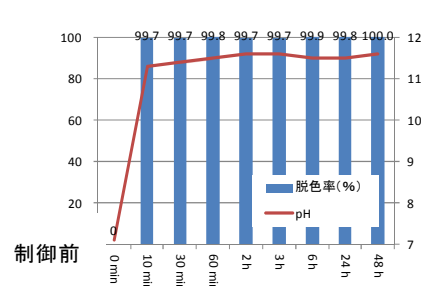
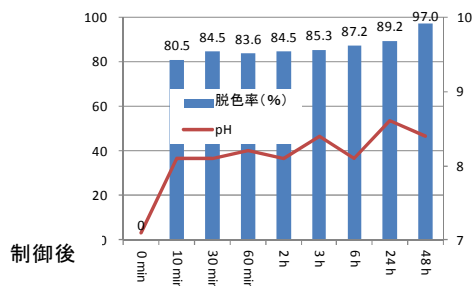


図 7-2 形態制御(前後)sample④の脱色率及び pH 変化

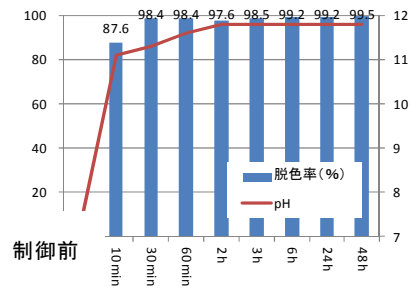
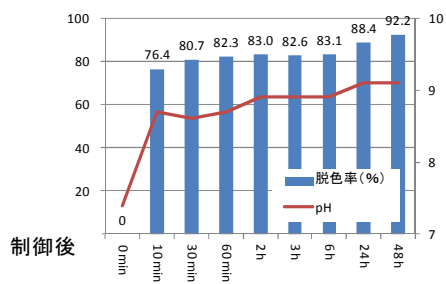


図 7-3 形態制御(前後)sample⑦の脱色率及び pH 変化

7-3-3 回収リン化合物の形態制御後サンプルの脱色率向上への検討

回収リン化合物の形態制御後サンプルは、脱色挙動の確認試験から、形態制御前のサンプルに比べその脱色率が低下していたことから、今回、その脱色率の向上を目的として、バッチ試験条件の再検討と、形態制御後サンプルを焼成で改良し脱色資材として利用することで、脱色率の向上を検討した。

7-3-3-1 バッチ試験条件の検討

形態制御後サンプルの脱色試験液の pH について着目すると、脱色率が高かった形態制御前サンプルについては、その試験溶液の pH が約 10 から 12 程度であったことから、バッチ試験に供する染料溶液の pH を水酸化ナトリウムで調整 (pH 13.1 程度) し、先の 7-1-2、

7-1-3 で述べた試験条件に準じて、脱色挙動の確認試験を実施した。

形態制御サンプルは、形態制御後 sample② および④を使用し、その添加量 1.0wt%、24h 経過後までの脱色率と pH 変化について、**図 7-4** 及び **図 7-5** に示す。

試験溶液の pH 調整によって、形態制御後 sample②については、脱色率の向上が認められた。しかしながら、形態制御前 sample②と比較すると、その脱色率は低下していた。また、形態制御後 sample④については、pH 調整前と比較して、その脱色率は、同程度かそれ以下であり、pH 調整による脱色能の向上は認められなかった。

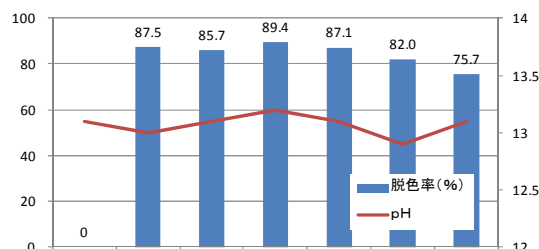


図 7-4 形態制御後 sample② (pH 調整)

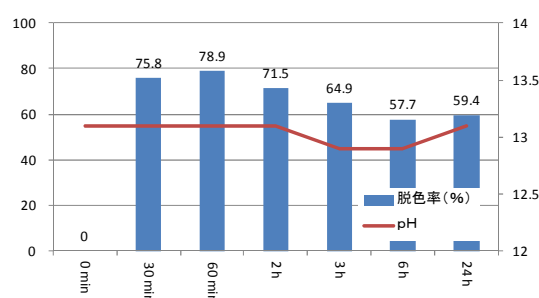


図 7-5 形態制御後 sample④ (pH 調整)

7-3-3-2 資材改良(焼成)による形態制御後 sample の脱色挙動について

形態制御後 sample②、④及び⑦について、マッフル炉を用いてそれぞれ 700°C、2 時間焼成し、脱色資材の試料とした。また、その試料を用いて、直接染料 (赤) を使用し、先の 7-1-2、7-1-3 で述べた試験条件に準じて脱色挙動の確認試験を実施した。

脱色率の経時変化と溶液の pH 変化の結果については、比較検討のため、添加量 1.0wt% のものについて、**図 7-6**、**7-7** 及び **7-8** にそれぞれ示す。

焼成後の脱色率から、形態制御後 sample②については、その脱色率は、焼成前に比べ更に低下しており、焼成による回収リン化合物の改良が、染料溶液の脱色には効果的に働かないことが認められた。

形態制御後 sample④については、焼成後の脱色率については、焼成前に比べて向上していたが、形態制御前の回収リンの脱色試験結果と同等程度の脱色率であった。

形態制御後 sample⑦については、48h 経過後において、焼成前の脱色率より向上が認められたが、形態制御後 sample④ほどの脱色率の向上は認められなかった。

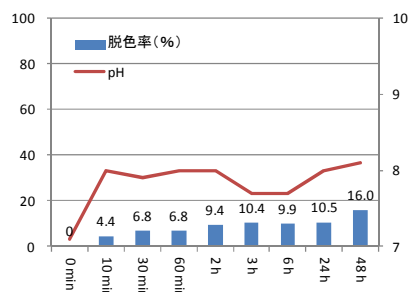


図 7-6 形態制御後 sample② (焼成後)

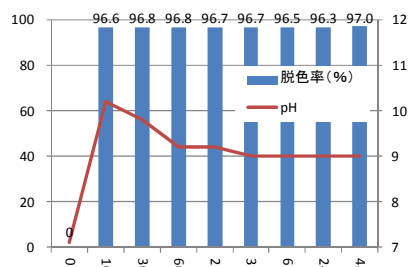


図 7-7 形態制御後 sample④ (焼成後)

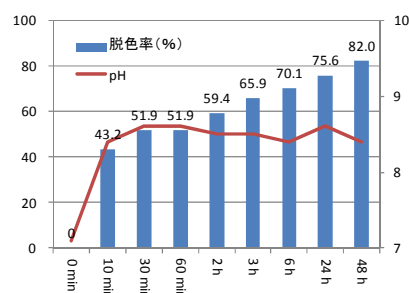


図 7-8 形態制御後 sample⑦ (焼成後)

7-4 活性炭処理との比較

染色排水等の浄化（脱色）に関しては、安価な処理方法が望まれている。染色排水を無色化（脱色）するには、吸着性の高い活性炭を利用する方法もあるが、多用すると処理費用が高くなる。今回、我々が利用した回収リン化合物と活性炭による染料溶液の脱色挙動の比較をおこなった。

7-4-1 脱色資材(HAp系化合物および活性炭)の比表面積と平均細孔径について

活性炭と HAp 系化合物との脱色挙動の比較検討試験を行うにあたり、今までに使用した純品 Hap2 種、回収リン化合物および活性炭（参考値）の比表面積平均細孔径の検討をおこなった。その結果を表 7-6 に示す。

この結果から、比表面積については活性炭が HAp 系脱色資材に比べ約 15～25 倍の比表面積があり非常に大きく、一般的に知られているように、高い吸着性の根拠を持っていることが示している。また、HAp 系脱色資材では、回収リン化合物は他の純品の HAp2 種に比較しても、それほど大きな差は認められなかった。

表 7-6 比表面積と平均細孔径分布

脱色資材の種類	比表面積 (m ² /g)	平均細孔径 (nm)
Ca欠損型HAp	57.8	21.6
化学量論型HAp	44.7	31.2
回収リン化合物	36.3	2.1
活性炭(粉末)※	約 1000	約 1.6~3.5

※メーカー確認による

7-4-2 活性炭および回収リン化合物による直接染料(赤)の脱色挙動の比較について

活性炭(粉末)と回収リン化合物による染料溶液の脱色挙動の比較を行うため、先の 7-1-2、7-1-3 で述べた試験条件に準じて試験をおこなった。条件は以下のとおり。

模擬排水試料：直接染料（赤） 濃度：50mg/L、溶液量：300 mL

脱色資材：活性炭（粉末） 和光純役工業株式会社製

試験時間等：0 時間～24 時間のバッチ式試験

比較対象とした回収リン化合物は sample②であり、その脱色挙動試験の結果と比較した。活性炭または回収リン化合物の添加量 0.5wt%と 1.0wt%の場合の脱色率を図 7-9、7-10 に示した。この結果を比較すると、回収リン化合物は 0.5wt%の添加量でも極めて短時間（10 分間）で脱色しているが、活性炭では同程度の脱色率（脱色率 97%以上）になるのに 24 時間かかっている。また、添加量 1.0wt%で比較しても、活性炭では回収リン化合物と同程度となるのに 6 時間以上要している。このように、本条件下において、回収リン化合物は直接染料（赤）については、使用した活性炭と比較しても、短時間で効果的に脱色処理ができると考えられる。これについて考察すると、活性炭が主として物理吸着特性を有していることに対し、本条件下では、回収リン化合物への染料の単なる物理吸着作用ではなく、回収リン化合物が化学吸着剤として働くことによって、染料溶液の脱色を促進させているのではないかと考えられる。

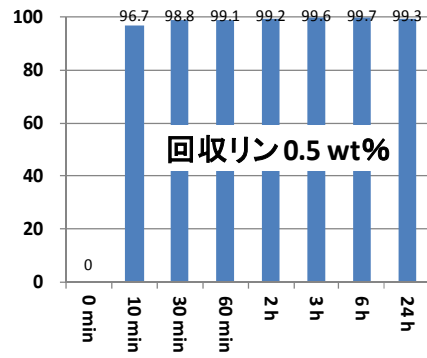
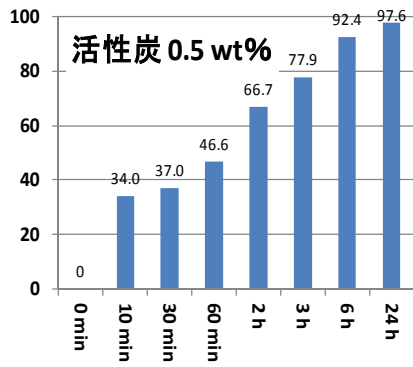


図 7-9 活性炭処理との比較(直接染料、添加量:0.5wt%)

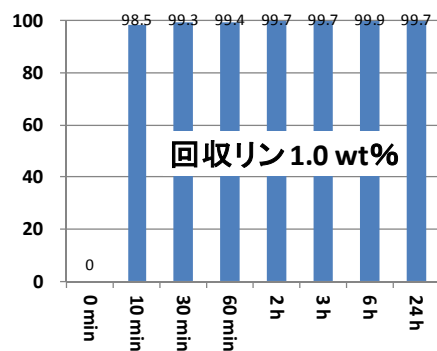
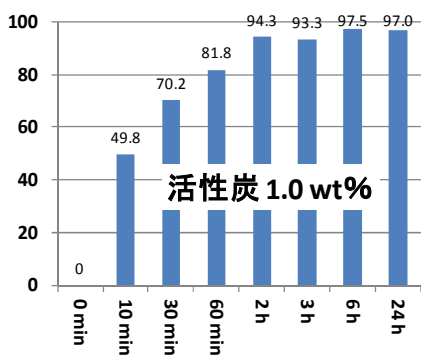


図 7-10 活性炭処理との比較(直接染料、添加量:1.0wt%)

7-5 まとめと考察

本研究の結果より、アパタイト系物質による染料溶液の脱色については、以下のことがわかった。

- 1) 直接染料系の染料溶液の脱色については、市販品の HAp (Ca 欠損型 HAp ならびに化学量論型 HAp) による脱色率 (平均 90%程度) は非常に高く、また回収リン化合物の脱色能も十分な効果 (平均 85%) が得られる。

また、脱色率から、Ca 欠損型 HAp が優れており、色相別に見ると青>赤>黄の順で優位性が確認できる。

- 2) 反応染料系の染料溶液の脱色については、市販品の HAp (Ca 欠損型 HAp ならびに化学量論型 HAp) による脱色率は、直接染料系に比べるとその効率は低下するが、添加量の増大によって、脱色性能の向上が認められた。また、脱色効率的には化学量論型 HAp が優れており、色相別に見ると青>黄>赤の順で優位性が確認できた。回収リン化合物については、反応染料系の染料溶液の脱色性能は、あまり効果が無いことが確認できた。酸性染料系の染料溶液の脱色性能については、市販品の HAp (Ca 欠損型

HAp ならびに化学量論型 HAp) および回収リン化合物においても、どの色相でも脱色効率は悪く、アパタイト系物質による酸性染料系の脱色については十分な効果が得られないことがわかった。

- 3) 岐阜市より提供を受けた回収リン化合物について、提供時期の違う sample 間の変化を確認したところ、直接染料系の染色溶液に対する効果の違いは少なく、脱色能力に大きな変動は無いことが確認できた。また、回収リン化合物の各種染料系に対しての脱色能向上のために、形態制御等による染料溶液の脱色率の向上について検討を行ったが、いずれの結果においても、元の回収リン化合物の脱色率よりも、その効果の向上は認められなかった。このことから、回収リン化合物については、特定の染料溶液（直接染料系）に対しては、資材の改良等の必要もなく、十分な効果が得られることを再確認できた。
- 4) 活性炭処理との比較では、直接染料については回収リン化合物は活性炭より極めて短時間で脱色処理できる性能を持つことが認められた。

8 結 論

本研究ではヒドロキシアパタイト (HAp) および回収リン化合物の特性と新規利用法を検討したところ、次のような知見が得られた。

- 1) 岐阜市プラントのおける下水汚泥焼却灰から回収されたリン酸塩化合物の主要成分は化学量論型 HAp であり、少量の CaCO_3 とカルシウム欠損型 HAp が混在していた。
- 2) 回収リン化合物を工業的に化学量論型 HAp に形態制御する方法を確立した。
- 3) 化学量論型 HAp とカルシウム欠損型 HAp (いずれも顆粒) 上での揮発性有機ガス (トルエン、酢酸エチル) の触媒分解性能を比較したところ、全無機化率は $450\text{-}500^\circ\text{C}$ において 90%程度と同等であったが、 CO_2 への完全酸化の割合は化学量論型 HAp のほうが優れていた。回収リン化合物 (1000°C 処理物、顆粒) は主成分が化学量論型 HAp であり、触媒特性もこれに類似していた。
- 4) HAp サンプルの加熱下 ESR 測定により、化学量論型 HAp、カルシウム欠損型 HAp ともラジカル生成が認められたが、ピーク強度は化学量論型 HAp が極めて大きく、これが CO_2 への完全酸化割合が高い要因と考えられた。また、このラジカルは格子欠陥に捕捉された電子 (捕捉電子) に起因すると推定された。

- 5) ゲルキャスト法により HAp および回収リン化合物からアパタイト系多孔質フィルターを作製することに成功した。ただ、このフィルターの触媒機能は、顆粒物に比べ 80-90%程度にとどまった。今後、さらにフィルター内部の気孔構造設計の改良が必要である。
- 6) 染料溶液の脱色試験では、HAp、回収リン化合物とも直接染料溶液については 90%以上の脱色率を得たが、反応染料については脱色率は 40-80%程度であり、酸性染料についてはほとんど脱色しなかった。また、直接染料の場合、短時間の脱色では市販の活性炭より優れた性能を示し、染料分子の化学吸着が示唆された。

9 参考文献

- 1) 西川治光、門間英毅: 日本化学会誌, No.11, 1562-1564 (1991).
- 2) H.Nishikawa, K.Omamiuda: J. Mol. Catal. A: Chem., Vol.179, 193-200 (2002).
- 3) H.Nishikawa: Mater. Lett., Vol.58,14-16 (2003).
- 4) 森口武史、矢野一行: Phosphorus Letter, No.49, 38-42 (2004).

10 成果発表

・口頭発表

- 2) 全国環境研協議会廃棄物資源循環学会併設研究発表会 (H22 年 11 月)
岡 正人、佐々木正人、岡 隆史、金森信厚、西川治光: 地方環境研究所における循環型社会形成推進に係る研究事例ーリン資源の有効利用に関する調査ー
- 3) 平成22年度全国環境研協議会東海近畿北陸支部廃棄物専門部会 (H22 年 12 月)
岡 正人、佐々木正人、金森信厚、岡 隆史、西川治光: 下水汚泥等から回収されたリン資源の有効利用に関する研究
- 3) 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム (H23 年 9 月)
Deepak K. P, T.Shirai, M.Fuji, H.Nishikawa: Fabrication and characterization of porous calcium phosphate ceramics by gelcasting technique.
- 4) 無機マテリアル学会第 123 回学術講演会 (H23 年 11 月)
西川治光、岡 正人、岡 隆史、金森信厚、佐々木正人、浅井直樹、下道寛之、松田信之、白井 孝、藤 正督: 下水汚泥焼却灰から回収されたリン資源の組成・

形態とその有効利用

- 5) 全国環境研協議会東海近畿北陸支部 支部研究会 (H24年2月)
金森信厚、佐々木正人、岡 正人、岡 隆史、西川治光：下水汚泥から回収されたリン資源による脱色性能評価について
- 6) 日本セラミックス協会2012年会 (H24年3月)
Deepak K. P., T. Shirai, M. Fuji, H. Nishikawa : Processing of hydroxyapatite gel cast body by epoxy resin.
- 7) 第22回無機リン化学討論会(日本無機リン化学会) (H24年9月)
西川治光、岡 正人、岡 隆史、金森信厚、佐々木正人、浅井直樹、下道寛之、大山 遼、白井 孝、Deepak K. P, 藤 正督：下水汚泥焼却灰から回収されたリン酸塩化合物のVOCガス分解特性
- 8) 全国環境研協議会東海近畿北陸支部 支部研究会 (H25年1月)
金森信厚、佐々木正人、岡 正人、岡 隆史、西川治光：下水汚泥から回収されたリン資源による脱色性能評価について(第二報)
- 9) The 14th International Symposium on Eco-Materials Proceeding and Design (ISEPD2013) (2013年1月)
Takashi Shirai, Deepak K. Pattanayak , Masayoshi Fuji , Harumitsu Nishikawa :
Fabrication of Porous hydroxyapatite body by gel-casting method and its catalytic activities
- 10) 名古屋工業大学先進セラミックス研究センター成果発表会 (H25年3月)
白井 孝、土本順造、Deepak K. Pattanayak、西川治光、藤 正督：ゲルキャストリング法による水酸化アパタイトフィルターの作製とその応用

・論文発表

- 1) H.Nishikawa, T.Oka, N.Asai, H.Shimomichi, T.Shirai, M.Fuji: Oxidative decomposition of volatile organic compounds using thermally-excited activity of hydroxyapatite, *Applied Surface Science*, **258**, 5370-5374 (2012).
- 2) 西川治光、岡 正人、岡 隆史、金森信厚、佐々木正人、浅井直樹、下道寛之、白井 孝、藤 正督：下水汚泥焼却灰から回収されたリン酸化合物の形態・組成とその触媒特性、*Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, **19**, 283-287 (2012).

11 特許出願

1) 揮発性有機ガスの分解方法（特願 2012-055125） 平成 24 年 3 月 12 日

2) 揮発性有機ガス分解フィルタおよびその製造方法（特願 2013-51078）

平成 25 年 3 月 13 日

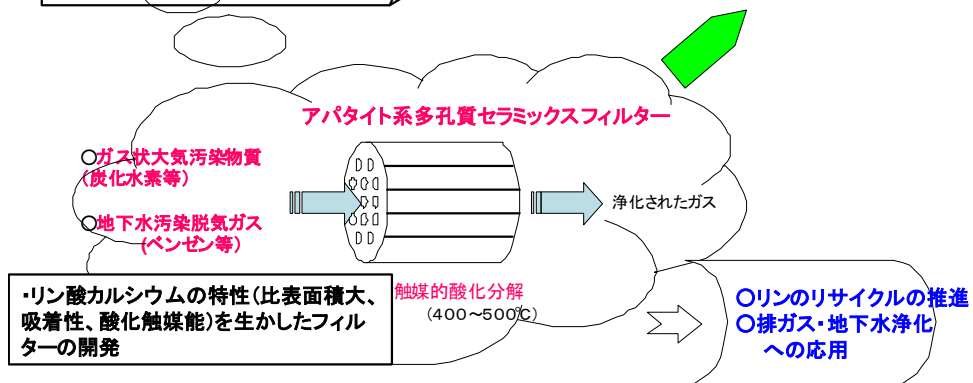
(ポンチ絵)

研究 1

○アパタイト系多孔質フィルターの試作と有害ガスの除去に関する研究

- ・アパタイト系多孔質セラミックスフィルターの試作
- ・本試作フィルターの加熱条件下における大気汚染物質(炭化水素・アルデヒド等)の触媒的酸化分解
- ・顆粒状回収リン化合物の触媒作用の検証

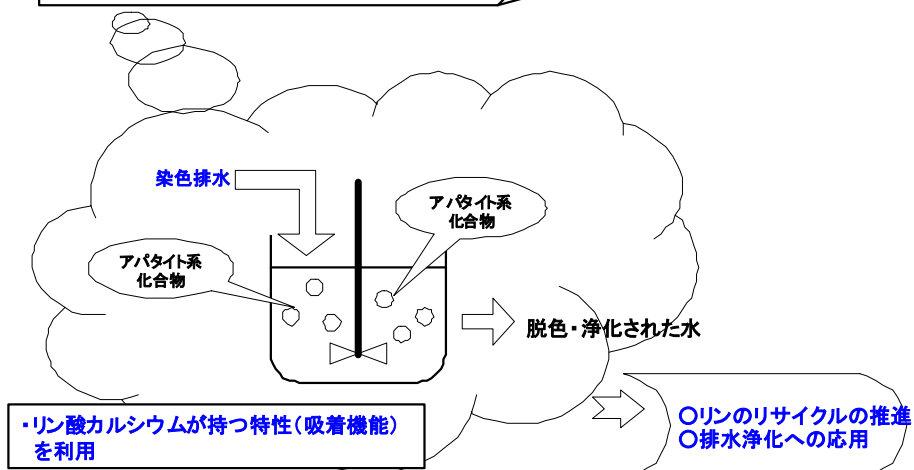
高価な貴金属触媒を用いない(または低減化した)セラミックス触媒フィルター・補助触媒フィルターの開発



研究 2

○染色排水の脱色に関する研究

- ・ヒドロキシアパタイトおよび回収リン酸カルシウムによる染料吸着試験
- ・染色排水の脱色基礎実験
- ・脱色条件の最適化



(英文概要)

Control Technology of Air and Water Pollutants Using Recovered
Phosphorous Resources

Harumitsu Nishiakwa, Masato Oka, Takashi Oka, Masato Sasaki,
Nobuatsu Kanamori(Gifu Prefectural Research Institute for Health and
Environmental Sciences), Naoki Asai, Hiroyuki Shimomichi (Taihei Chemical
Industrial Co. Ltd.), Takashi Shirai, Masayoshi Fuji(Nagoya Institute of
Technology)

High-value added utilization of phosphate compounds recovered from sewage sludge ash was investigated. The main component in the recovered phosphate compounds was showed to be stoichiometric hydroxyapatite(HAp).

It was observed that the volatile organic compounds(VOCs), such as toluene or ethyl acetate, decomposed oxidatively over the recovered phosphate material at 450-500°C as well as over the synthesized HAp. The conversion to CO₂ from the VOCs was superior to that to CO. From the ESR studies under high temperatures, the signals were assigned to be the electron trapped on vacancy. It was assumed that the VOCs were decomposed by the active oxygen radical due to the electron trapped on vacancy in HAp under high temperatures. The porous apatite filter was prepared by gel casting technique with epoxy resin. VOCs were decomposed oxidatively by the apatite filter. That is, the proposed apatite filter has catalytic characteristics.

On the other hand, the dye solution, especially direct dye solution, was shown to be decolorized effectively by the recovered phosphate material as well as HAp. The static electric interaction between Ca²⁺ in the surface of apatite and phenolic OH in the direct dye would cause the chemical absorption.

The recovered phosphate compounds could be utilized as environmental materials for purification of exhaust gas and waste water.

Keywords: Recovered phosphorous resources, Hydroxyapatite, Volatile organic
compounds, Catalytic filter, Adsorption of dye