

Adsorption News

Vol. 6, No. 3 (July 1992) 通巻No.21

目 次

巻頭言

環境雑感.....土屋 宏夫 2

日本吸着学会第6回研究発表会のお知らせ..... 3

第4回国際吸着会議が開催されました..... 3

研究ハイライト

無機粉体表面上の吸着水膜の物性.....近沢 正敏 4

技術ハイライト

吸着と晶析技術を組み合わせた新しいリン除去プロセス
.....上甲 勲 10

第4回吸着シンポジウムのお知らせ.....17

第8回日本イオン交換研究発表会.....19

日本吸着学会

The Japan Society on Adsorption

環境雑感

土屋 宏夫



私の勤務する会社の研究所が山梨県の八ヶ丘南麓にあるので度々訪れるが、地元の人の話が私をいたく感動させた。早春4月頃の暖かい日に森の中に入ると、カラ松など木の芽のはじけるピチピチという微かな音が森に満ちて暗騒音のように聞こえるというのである。一度聞きたいと思いつながらまだ果たせない。

このような静寂な森を見つけること自体われわれの身近ではもはや無理である。ここ数年あらゆる雑誌、新聞、マスコミなどが連日環境問題を取り上げ、企業の中でも“地球にやさしい”ことで何かできないかと委員会などを作って考えている。

空気を原料とする工業ガスビジネスでは空気の品質に敏感である。空気分離（深冷分離）においては、空気の液化に入る前にCO₂、ハイドロカーボン、CO、H₂などの不純物を除去しなければならないからである。私が入社に入った1950年代では空気分離装置の前処理として、空気中のCO₂仕様は300ppmであった。40年後の現在は400ppmを標準仕様としている。

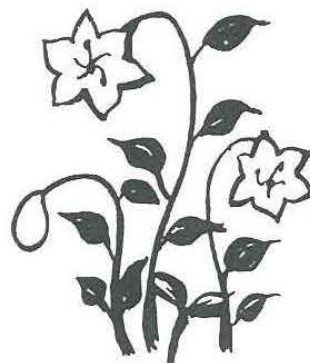
空気分離装置のCO₂の除去技術として、はじめはカセイソーダによる吸収法が行われ、50年代にも多数運転されていた。その後、蓄冷器方式、再生式熱交換器方式が出現した。さらに続いて、あるいは並行して、合成ゼオライトの常温吸着方式が登場した。吸着法もはじめは高い再生温度が必要であったので、比較的小型の空気分離装置に採用された。しかし、プロセス及びゼオライトの改良により、次第に再生温度が低く再生ガス量も減らすことが可能となり（これは窒素など製品収率の向上を意味する）、大型装置にも使用されるようになり、現在ではこの方式が主流である。このようなCO₂の除去技術の進歩は、分離装置の設備コストやガスの製造電力原単位の低減に貢献している。

空気中のCO₂濃度の増加に見られるように、地球環境の急激な悪化と適切な対策のなさを見てみると、環境は制御不能の暴走を始めたのではないかという思いに捉われる。色々な環境問題の中で、CO₂は最も難物であり、

経済成長、南北問題、人口問題に直接リンクしている。先進工業国で今やれることは広範な省エネルギー技術の普及と緑化作戦であろう。それも急がなければ間に合わない。もう一つの課題として人間が出す汚染物質の制御、あるいはクリーン化という問題がある。

この分野はわれわれの知恵によって解決できるものが多くなる。排水、排ガス、各種廃棄物、騒音など身近に多くの対象物が見られる。われわれの持つ高度技術が使われるべき場面である。その中でも特に吸着技術、触媒技術、バイオ技術などは最も重要なものであり広範な応用が可能である。これを優れたエンジニアリング技術によってコストと調和させ普及させたいものである。そして清々しい森のような自然環境を早く回復したいものである。これらの分野の研究開発に日夜努力されている諸兄姉の成果に期待致します。

土屋宏夫	日本酸素株式会社 常務取締役技術本部長
経歴	1931年 新潟県生まれ
	1955年 東京工業大学機械工学科卒業
	同年 日本酸素㈱入社
	1977年 プラント製作所設計部長
	1982年 米国仔会社副社長
	1989年 技術本部長
趣味	彫刻、サボテン栽培



日本吸着学会第6回研究発表会のお知らせ

主 催 日本吸着学会
共 催 化学工学会ら15学会

1. 日 時 平成4年11月30日(月)、12月1日(火)

2. 場 所 栃木県総合文化センター

(宇都宮本町1-8、

TEL 0286 (43) 1000)

第1会議室(研究発表会、総会)

ギャラリー(ポスター発表)

第2会議室(控え室; コーヒー、紅茶、

日本茶並びにクローク)

特別会議室(理事・評議会、控え室)

(1会場で2日間の発表)

3. 参加費 当日 5,000円

予約 4,000円

4. 懇親会 日時 平成4年11月30日(月)

会場 宇都宮東武ホテルグランド4F

(宇都宮本町5-12

TEL 0286 (27) 0111)

会費 6,000円

なお、申込についての詳細は、次号のAdsorption
Newsでお知らせ致します。

申込・問い合わせ先 〒321 宇都宮市石井町2753

宇都宮大学工学部応用化学科

遠藤 敦

TEL 0286-61-3401内線509

FAX 0286-63-2726事務室

第4回国際吸着会議が開催されました

5月17日から22日までの期間、新鮮な緑につつまれた京都で、本学会主催による第4回国際吸着会議が開催され、国内参加者88名、外国からの参加者145名(同伴者を含む)で盛会裡に終了いたしました。外国からの参加者として欧米のみならず、中国、台湾、インド、ロシア、ウクライナ、トルコ、エジプトなどからの参加者もあり、国際会議としても新しい局面を示す結果となったと思います。この会議は本学会の発足当初からの計画で、長年の役員、会員による国際関係と資金面の両方の準備があったのですが、参加者からの運営全般への賞賛は何より嬉しいご褒美でした。会場では1つの講演のキャンセルもなく、示唆に富む討議が行われました。維持会員には特別会費をお願いし、資金面でのご援助を賜

りましたことを紙面を借りてお礼申し上げます。この国際会議に関してはAdsorption News特別号の出版を予定しております。

さて、今年の主な行事として、既に恒例となったシンポジウムと研究発表会が予定されております。多数のご参加を期待しております。また、本年度の会員名簿も間もなく出版の予定です。

現在、会員状況は維持会員45社、正会員312名です。会費は順調にご納入いただいておりますが、なお平成4年度分会費をご納入いただいていない方は、なるべく早くお願い申し上げます。

事務局 松村芳美(産医研)



研究ハイライト

無機粉体表面上の吸着水膜の物性

東京都立大学工業化学教室

近沢 正敏

Physical Properties of Water Adsorbed on
Inorganic Powder Surfaces

1. はじめに

日常身近で起こる各種表面現象、界面現象に対して吸着水は大きな影響をおよぼしている。例えば、吸着剤や触媒の活性変化、粉体の付着・凝集・潮解・固結、電子材料の伝導性・絶縁抵抗・耐電圧の変化、接着、金属の腐食、高分子材料における吸湿膨潤など固体表面の物理的、化学的性質に左右される各種の表面、界面現象は吸着水分により著しく左右される。したがって各種表面、界面現象の抑制や防止、固体の表面物性の制御、設計、そして表面の高機能化を計る上において、吸着水の物性に関する詳細なデータが是非必要と考える。ここでは、吸着水の状態に焦点を当てて話を進める。

2. 水蒸気吸着

物理吸着現象において、吸着層の状態が気相、液相、固相のいずれの状態であるのか、種々議論されてきた。しかしながら、実在の固体表面上に形成された水蒸気吸

着層の物性が、表面の極性や、吸着層の厚みによってどのような影響を受けているのかについて系統的に調べた例は少ない。

図1に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面に対する水蒸気の吸着等温線を示す¹⁾。BET式から求めた単分子吸着量は、 0.174 mlSTP/m^2 と求められている。今、水分子の分子断面積を、等温線の測定温度における水の液体密度から計算した値、 0.105 nm^2 を仮定すると、単分子相が形成された時点における被覆率 θ は約0.5と算出される。以後水蒸気吸着量の表示は、 V_m 単位で表す。また $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面上に極性サイトとして存在する表面水酸基量は、 9.90 OH/nm^2 と求められた。したがって $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面は水酸基でほぼ覆われた状態と考えられる。

3. 吸着層の相変化温度

水蒸気の吸着等温線は通常室温付近で測定される例が多く、親水性表面の場合、吸着層は液体近似で解析されている。では、液体状態であるなら、吸着水分子層の液-固の相変化は如何なる温度で観測されるのか。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面上への水蒸気吸着において、Clausius-Clapeyronプロットした結果を図2に示す¹⁾。

直線の勾配より気体と吸着層との間におけるエンタルピー変化、すなわち凝縮熱 ΔH が求められる。直線が折れ曲がり二本の直線として表されるのは、吸着層がそれぞれの温度領域で異なる相状態で存在しているためであ

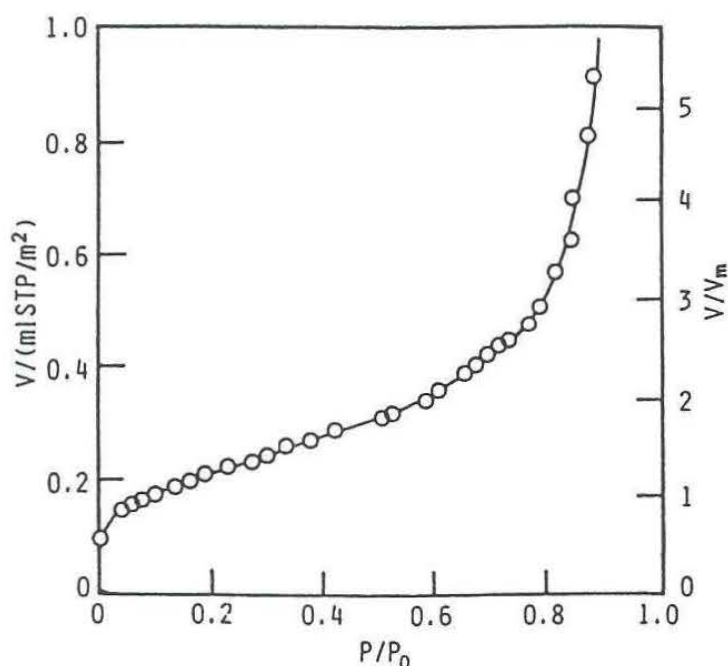


Fig. 1 Adsorption isotherm of water vapor on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at 0°C .

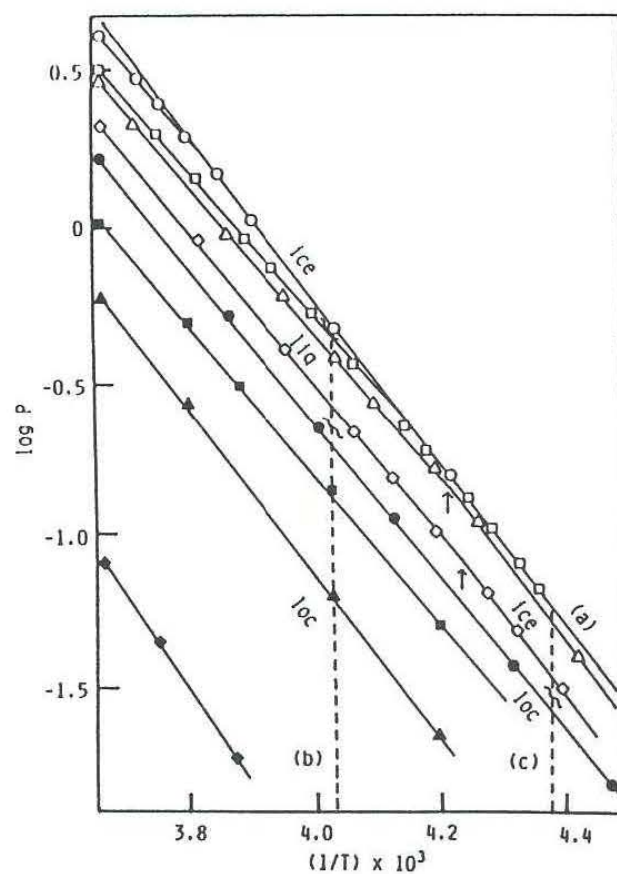


Fig. 2 Clausius-Clapeyron plots of water adsorbed on α -Fe₂O₃ at various amounts adsorbed (V/V_m): $\circ$, 4.95; $\square$, 2.35; $\triangle$, 2.12; $\diamond$, 1.67; $\bullet$, 1.46; $\blacksquare$, 1.22; $\blacktriangle$, 1.03; $\blacklozenge$, 0.50. loc, localized; liq, liquid-like; ice, ice-like. The arrows indicate phase transition points from liquid-like to ice-like states with the increase in temperature. Line a: the plot for bulk ice. Dotted lines: (b) $T = -25^\circ\text{C}$; (c) $T = -45^\circ\text{C}$. $\sim$ denotes the region where the state of the adsorbed water film changes from localized to liquid-like, from liquid-like to ice-like, or from localized to ice-like, as the amount adsorbed increases along dotted lines b or c.

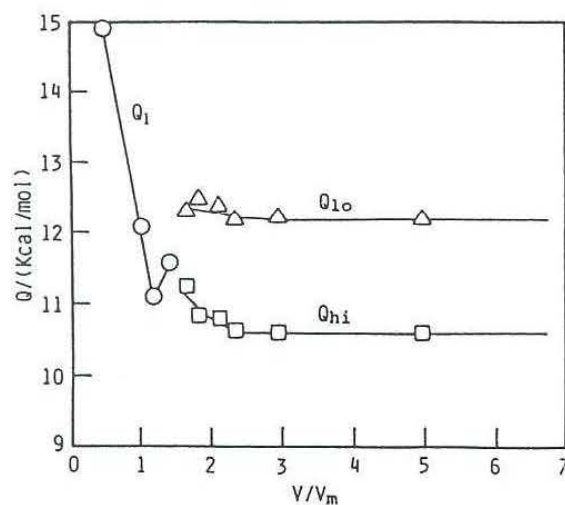


Fig. 3 Isothermic heat of adsorption, Q , plotted against V/V_m . Q_1 : Q in a localized state. Q_{lo} and Q_{hi} : Q above $1.7\bar{V}_m$ in the lower and higher temperature sides, respectively.

る。高温領域の直線の勾配から凝縮熱が、低温領域における直接の勾配から昇華熱がそれぞれ求められる。結果を図3に示す¹⁾。

直線の交点が相変化温度に相当することになり、また吸着水分子層の厚みの増加と共に相変化温度は高温側へと移動することがわかる。 α - Fe_2O_3 表面上の吸着水の相変化温度は、水蒸気吸着量が1.7Vm以上で始めて認められる。吸着層が1.7Vmより少ない場合相変化温度は -40°C 以上の温度領域内で認められなかった。種々の固体表面上に吸着した水膜の相変化温度が吸着水の厚みと共にどのように変動するかを図4に示す²⁾。

相変化温度が急激に変化する領域は、大体2～3分子層領域と推定される。多分子吸着層の充填構造を考えた場合、3分子層が形成されているとき、第2分子層目に存在する水分子に着目すると、その分子は前後、左右、上下、すなわち三次元的に水分子で取りかこまれた状態で、みかけ上バルクな水の配置状態に近づくことが予想される。一方2分子層吸着では、第1層に存在する水分子は固体表面に接し、第2層目の水分子は最表面層という状態で、バルクな水の配置構造を取っている吸着層は存在しない。このような理由から吸着層の物性はバルクな水の物性と異なっているものと考えられる。したがって、2～3分子層で吸着層の物性は急激な変化をすると判断できる。Drost-Hansenも吸着水膜の物性が3分子層で変化することを指摘している³⁾。

4. 水蒸気の毛管凝縮

吸着層の相変化温度の測定により、2～3分子層において吸着層の液体物性が急激に変化することが推定された。次に付着力の発生に密接に関係している毛管凝縮はどのような相対圧で顕著に発生するのであろうか。またその時点においてケルビンの毛管凝縮の式は成立するのであろうか。図5にミクロな細孔を有する粉体試料に対する水蒸気の吸着等温線を示す²⁾。細孔を有する粉体はパイレックス管を酸素バーナーで加熱し素早くガラス繊維状に任意に引いたものを粉碎して得た。したがって、試料は色々な孔径を有していると考えられる。一方比較用の試料は、パイレックスのガラス棒を同様に繊維状に引いた試料を粉碎したもので細孔を有していないと判断できる。両試料に対する水蒸気の吸着等温線は、窒素吸着により求められた表面積1m²当りに吸着した水蒸気量で示した。試料の表面組成は同一と考えられるので、単位表面積当りの水蒸気吸着量は当然一致することが予想される。しかしながら、実際の測定値を比較すると低相対圧における等温線は完全に一致するが、相対圧0.6以

上の高相対圧下で等温線に解離が認められた。これは、細孔を有する試料の細孔内に毛管凝縮が発生し、そのため吸着量の増加が起こったためと判断される。ガラス管を繊維状に任意に引いた試料には、種々の大きさの細孔が存在する訳であり、毛管凝縮の開始相対圧はおおよそ60%rHと求められる。一般にガラス表面に対する、水蒸気吸着において、相対圧=0.6、相対湿度60%rH下では、大体2分子～3分子層前後の吸着層が形成されている。したがって、2～3分子層の吸着層の厚みになって始めて吸着水膜はある程度の液体的性質を具備し、毛管凝縮が発生するものと考えられる。以上の結果から水蒸気吸着において相対湿度60%rHは非常に重要な意味をもっていることがわかる。すなわち、一般の親水性表面において、60%rH雰囲気下では約2～3分子層の吸着多分子層が形成されており、この吸着多分子層は同様に液体的性質を具備し、毛管凝縮の発生が始めて可能になるものと考えられる。シリカゲルを種々の湿度下で放置した後、水への浸漬熱を測定すると、浸漬熱は60%rH以上の雰囲気下で放置すると減少した。すなわち、この現象は60%rH以上では毛管凝縮により細孔が消失し、吸着水膜の表面が減少したことによるものと解釈されている⁴⁾。この点と図5の結果とはよく照応しているといえる。

5. 毛管凝縮半径

水蒸気の吸着層が2～3分子層の厚みにおいて吸着層の液体物性が顕著に変化し、また相対湿度60%rHにて吸着層は液体的性質を具備し毛管凝縮が始めて発生可能であることが明らかにされた。では60%rHにおいてはどの程度の細孔半径を有する細孔内に水蒸気は毛管凝縮するのであろうか。円筒型の均一な細孔（半径2nm窒素吸着による測定）を有する多孔質ガラスへの窒素および水蒸気の吸脱着等温線を図6に示す²⁾。窒素の脱着から求めた細孔分布では非常に均一な細孔（半径2nmの円筒型細孔）を有していることがわかる。一方、水蒸気の脱着等温線よりそのような細孔において、毛管凝縮はおおよそ60%rHで起こっていることがわかる。したがって、60%rHにて毛管凝縮が起こっている細孔半径は、円筒型細孔と仮定すると、半径は約2nmと判断される。

6. 細孔内凝縮液体の密度

細孔内凝縮液体の密度はバルクの液体の密度と同一であろうか。この点は図6の等温線の測定において相対圧 $P/P_0 = 1$ において求められた吸着量から予想することができる。今、仮に -196°C におけるバルクの液体窒

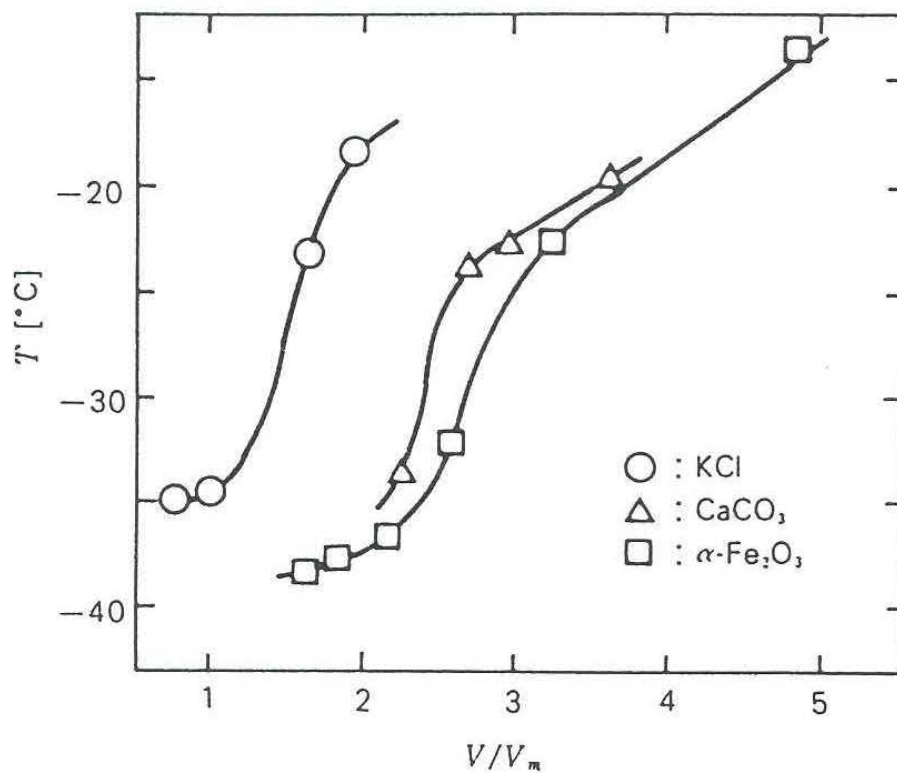


Fig. 4 Phase transition temperature of water layer formed on solid surfaces.

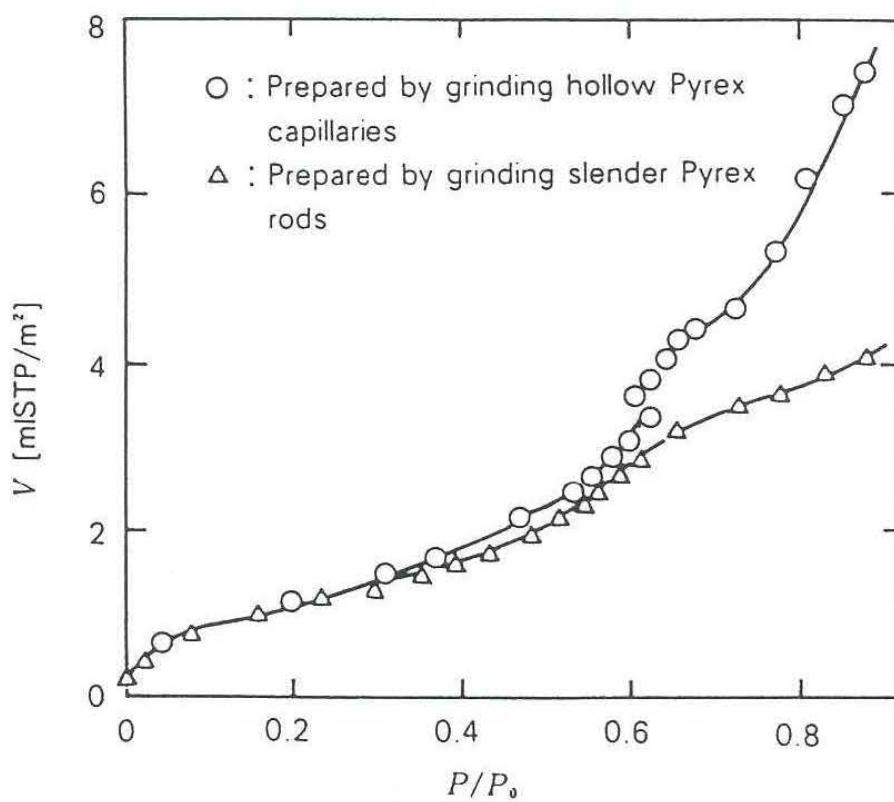


Fig. 5 Adsorption isotherms of water vapor on Pyrex glass particles at 20°C

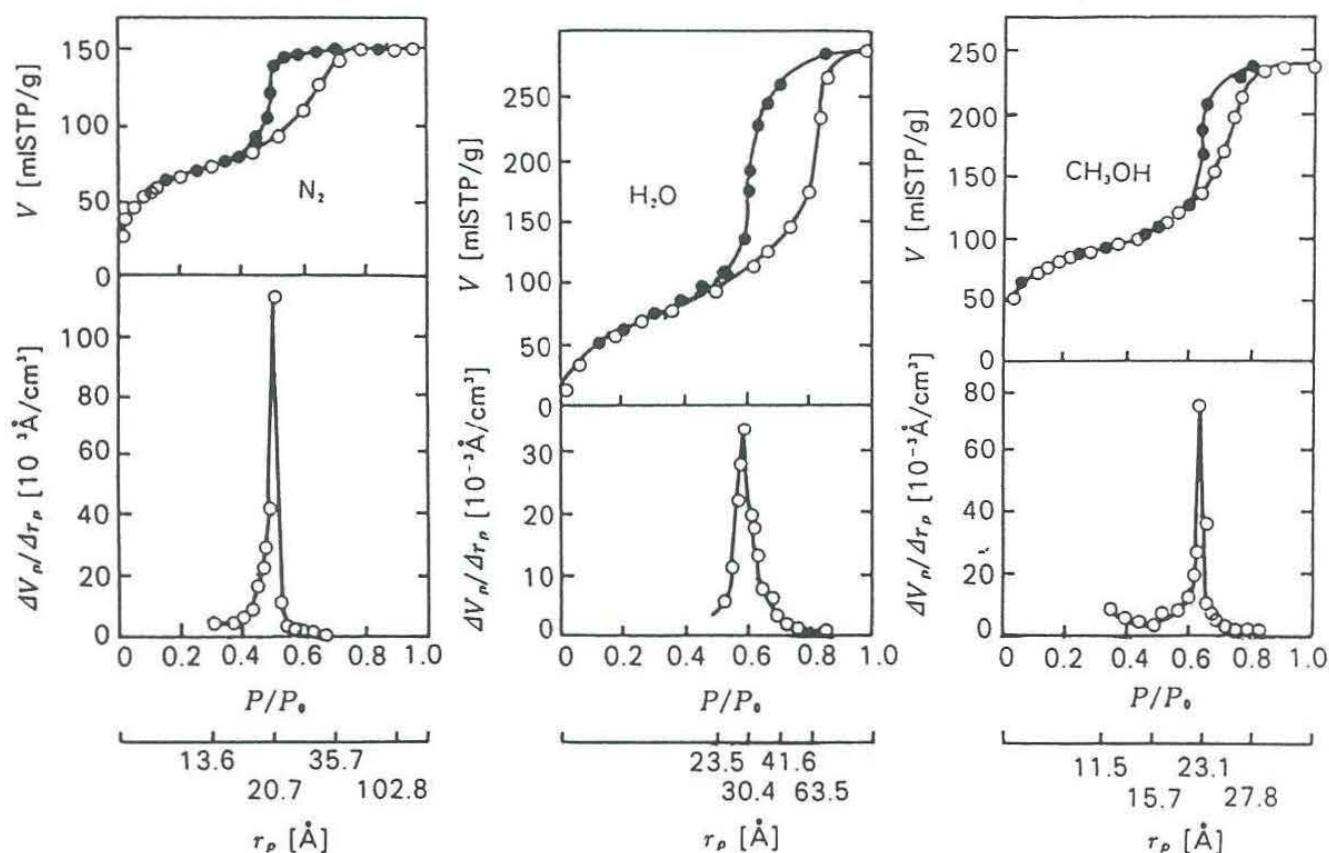


Fig. 6 Adsorption and desorption isotherms of N_2 , H_2O and CH_3OH on porous glass, and pore size distributions calculated from their desorption isotherms

素の密度を用い、 $P/P_0 = 1$ における窒素の飽和吸着量から求められた細孔容積を正しい容積と仮定する。種々の吸着質を用いて、 $P/P_0 = 1$ において測定された飽和吸着量から、測定温度におけるそれぞれの吸着質の毛管凝縮液体の密度が求められる。水蒸気については半径約 2 nm の円筒型細孔内の凝縮水の密度はおよそ 0.85 g/cm^3 と求められ、バルクの液体の水の密度に比較して非常に小さいことがわかる。このような凝縮水の密度の異常は、細孔の半径が増大するにつれ小さくなり、バルクの水の密度に近づいた。また細孔内凝縮水の密度は固体表面の極性の大小に大きく影響されていることがわかってきた。

7. 液体架橋に基づく付着力

粉体の付着・凝縮・潮解・固結の発生、そしてその程度は大気中に存在する水蒸気に依存する。日本のような平均湿度の高い国においては、吸湿によるこれらの現象は重大である。

種々の湿度下で測定した付着力の大きさの変化を図 7

に示す²⁾。一般的傾向として付着力は湿度とともに増大し、極大値をとったのち減少していることがわかる。他の物質を用いて行った付着力の測定でも同様な結果が得られている。図から付着力の急増する開始圧は 60% rH 付近と求められる。すなわち、吸着水膜の物性が大きく変化する、毛管凝縮の発生可能な領域で付着力の急増が認められたことになる。一方液体架橋に基づく球形粒子間の付着力は、理論的に液体架橋量の増加につれ、すなわち水蒸気吸着量の増加につれ減少する。この点は実験的にも確かめられている。但しこの場合の液体量は非常に多く、平衡相対圧 $P/P_0 = 1$ における吸着量に相当する。したがって湿度 60–80% の領域における付着力の急増は、吸着水膜の物性の変化領域と考えるのが妥当であろう。また極大値より高圧側における付着力の変化傾向は、理論的に求めた傾向と一致していると見なすべきと考える。

8. おわりに

吸着水膜の物性について述べてきた。今後さらに吸着

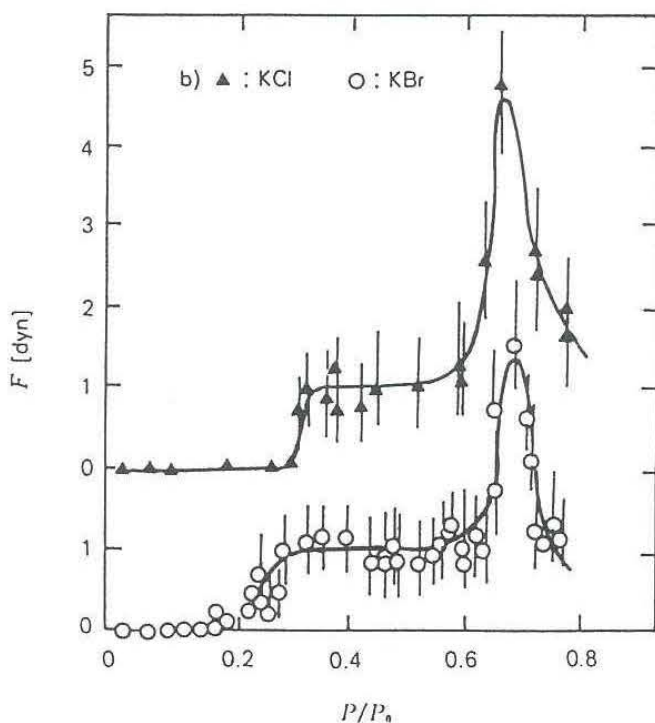
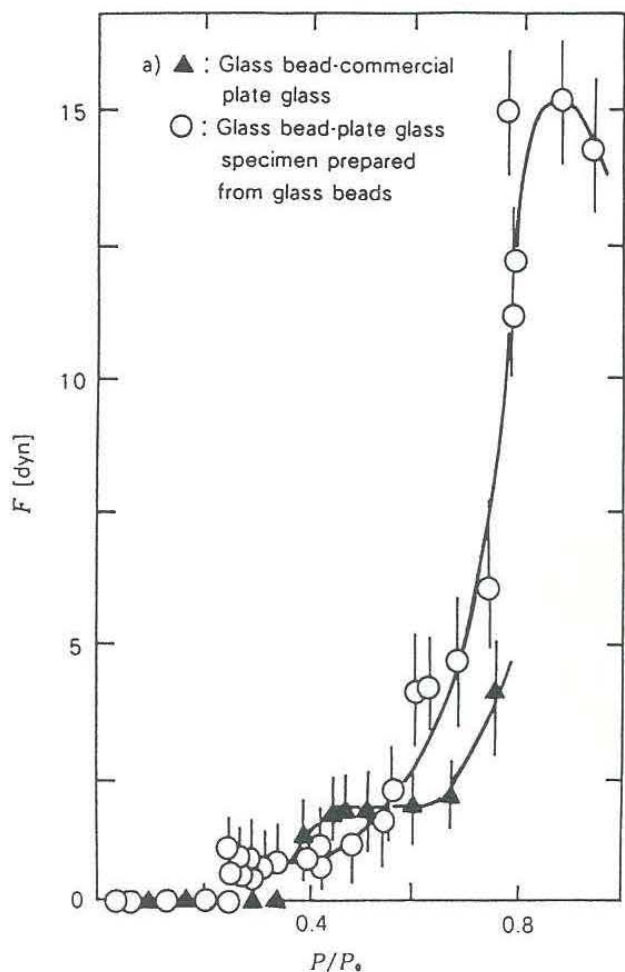


Fig. 7 Changes in adhesion forces of potassium halides at a contact point with water vapor pressure.

層の密度、表面張力などについての変化を調べると同時に、固体表面の化学組成、極性の有無やその大小などの固体表面の特性が吸着層の各種物性変化にどのような影響をあたえているかを検討したい。

文 献

- 1) A. Tsugita, T. Takei, M. Chikazawa and T. Kanazawa, Phase Transition in Water Adsorbed on α -Ferric Oxide Surfaces, *Langmuir* 6, No.9 1461-1464 (1990)
- 2) M. Chikazawa, T. Kanazawa and T. Yamaguchi, The Role of Adsorbed Water on Adhesion Force of Powder Particles, *KONA Powder Sci. Tech. Jpn* No.2, 54-61 (1984)
- 3) W. Drost-Hansen, Structure of Water Near Solid Interfaces, *Ind. Eng. Chem.* 61, No.10-47 (1969)
- 4) 奥田進, 浸漬熱, p. 154-161 (1972) “粉体—理論と応用—, 久保輝一郎, 水渡英二, 中川有三, 早川宗八郎共編”, 丸善, (1972)

近沢正敏

東京都立大学工学部工業化学教室
教授, 工学博士

名古屋工業大学大学院修士課程,
昭和42年終了

昭和43年東京都立大学工学部助手
昭和61年より現職

〔趣味〕 テニス、釣り



技術ハイライト

吸着と晶析技術を組み合わせた新しいリン除去プロセス

栗田工業株式会社 研究開発本部 総合研究所

上 甲 勲

New Phosphorus Removal Process by the Crystallization Method Combined with Phosphorus Adsorption-Desorption Bed

1. はじめに

近年、わが国で問題となっている湖沼、内海をはじめとする閉鎖性水域における富栄養化の進行は、その多くがこれらの水域に流入する下水および生活排水などの人為的な栄養塩の供給によるものである。富栄養化を抑制するためには下水および生活および生活排水などに含まれるリンの除去が極めて重要である¹⁾。

本稿では、リン鉱石を種晶に用いた晶析脱リン法ならびにリンの吸脱着現象を利用したリン濃度の平滑化工程

を組み込んだ晶析脱リン法について技術の概要を紹介する。

2. リン鉱石のリン吸着能と Ca^{2+} の影響

リン鉱石は、ヒドロキシアパタイト： $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot (\text{OH})$ あるいはフルオロアパタイト： $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{F}$ を主成分とする鉱物であり、炭酸カルシウムやフッ化カルシウムを含んでいる。これらの含有量は産地によって異なっている。また、 PO_4^{3-} と OH^- 、 CO_3^{2-} の置換反応や Ca^{2+} と H_3O^+ の置換反応が起こることが知られている^{2・3)}。したがって、リン鉱石を用いたリンの除去法においては、リン鉱石表面でのイオンの置換反応が起こることを考慮する必要がある。

2.1 回分法による脱リン

図1に示したリンの吸着等温線は、粒径0.25~0.5mmのリン鉱石を用いた脱リン実験結果から求めたものであり、 Ca^{2+} 濃度が0、25、50および100mg/lの場合で比較している。リン鉱石単位重量あたりのリン吸着量： q

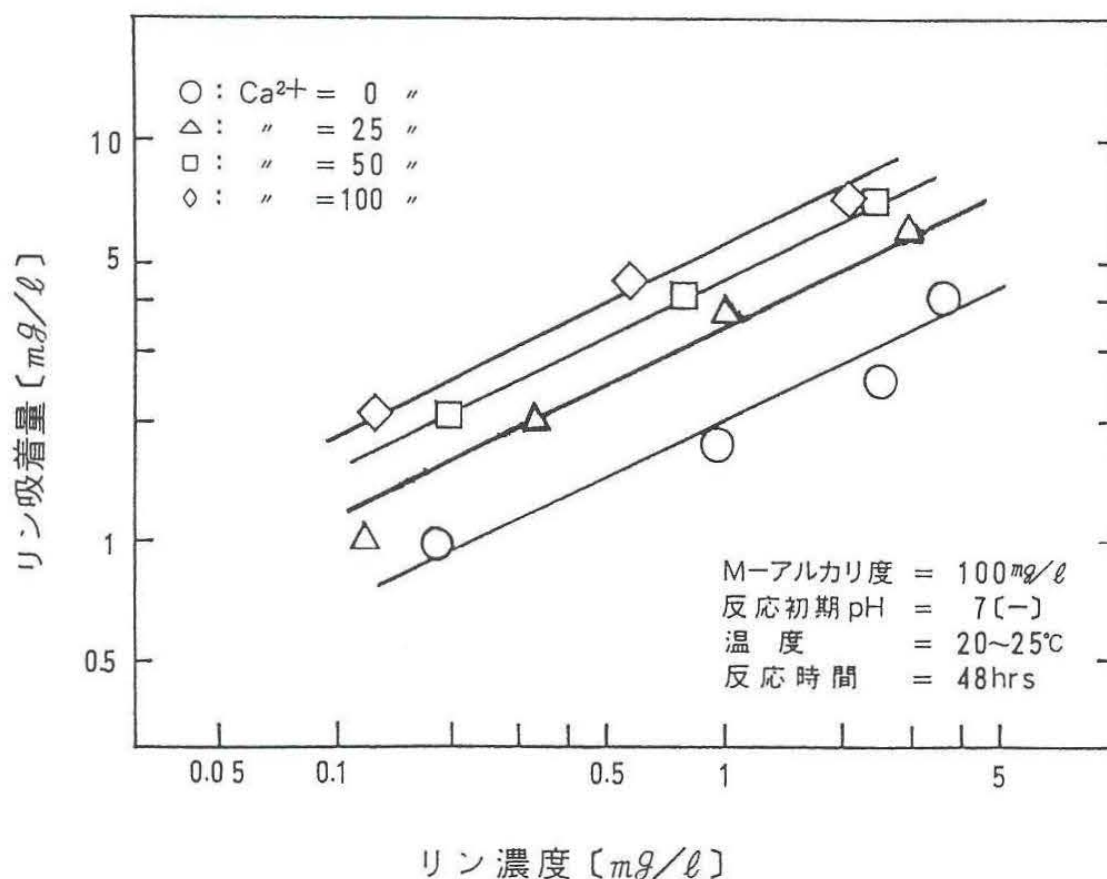


図1 リン鉱石のリンの吸着等温線

(mg-P/g-リン鉱石) は

$$q = k \cdot C^{0.48}$$

のFreundlich型の吸着等温式で表せる。また、リン鉱石のリン吸着量は水中の Ca^{2+} 濃度の増加とともに高くなる⁴⁾。

2.2 連続法による脱リン

カラム通水法で、 Ca^{2+} を含む場合と含まない場合についてリン鉱石のリン吸着性能を比較した例を図2に示す⁵⁾。 Ca^{2+} を45mg/l含む条件で通水した場合の処理水リン濃度は52日間にわたって0.1mg/l以下となっている。一方、 Ca^{2+} を含まない場合には、通水開始後14日で処理水のリン濃度が0.1mg/lを越えている。

図1に示した回分法による脱リン実験例ならびに図2に示した連続法による脱リン実験例から、リン鉱石のリン除去性能は Ca^{2+} の有無によって大きく影響されることが分かる。さらに、リン含有水に Ca^{2+} を連続的に添加しながらリン鉱石充填層に通水することによって長時間にわたってリンを除去できることも分かる。これは、リン鉱石表面へのリン酸イオンの吸着反応とリン酸カルシウムの晶析反応によるリンの除去効果と考えられる⁵⁾。

3. 晶析脱リン法と反応装置

晶析法によるリン除去の基本操作は、水中のリンを Ca^{2+} と反応させて難溶性のヒドロキシアパタイト: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ として晶析除去するものである⁶⁾。目的反応を

次式に示す。



晶析法によってリンを除去する装置は、種晶(脱リン剤)と液の接触方式の違いによりいくつかの形式がある。大別すると、固定層式^{7,8)}と流動層式⁹⁾がある。ここでは、固定層式晶析脱リン装置について紹介する。

上向流固定層式晶析脱リン装置のフローシートを図3に、晶析脱リン塔の内部構造を図4に示す。晶析脱リン塔は、粒径1~30mmの砂利を充填した支持層と、粒径0.5~1.0mmの脱リン剤(種晶)を充填した晶析層よりなっている。リンを含む排水に消石灰の乳液を添加して晶析反応条件とするための Ca^{2+} 濃度とpHの調整を行い、脱リン剤を充填した晶析脱リン塔に上向流で通液している。なお、脱リン剤充填層に捕捉されたSS成分を除去するために、脱リン剤充填層は定期的に上向流流動条件下で洗浄操作を実施している。処理結果の一例として日間変動の例を図5に示す⁷⁾。本法によって排水中のリンと同時にSSも除去できる。これは、脱リン塔として固定層式を採用したことにより、脱リン塔内で晶析脱リン反応と濾過作用が同時に行われたことによるものである。

4. 吸着と晶析技術を組み合わせたリン除去プロセス

4.1 原水リン濃度と晶析反応条件

晶析法で排水中のリンを除去する場合、主としてリン

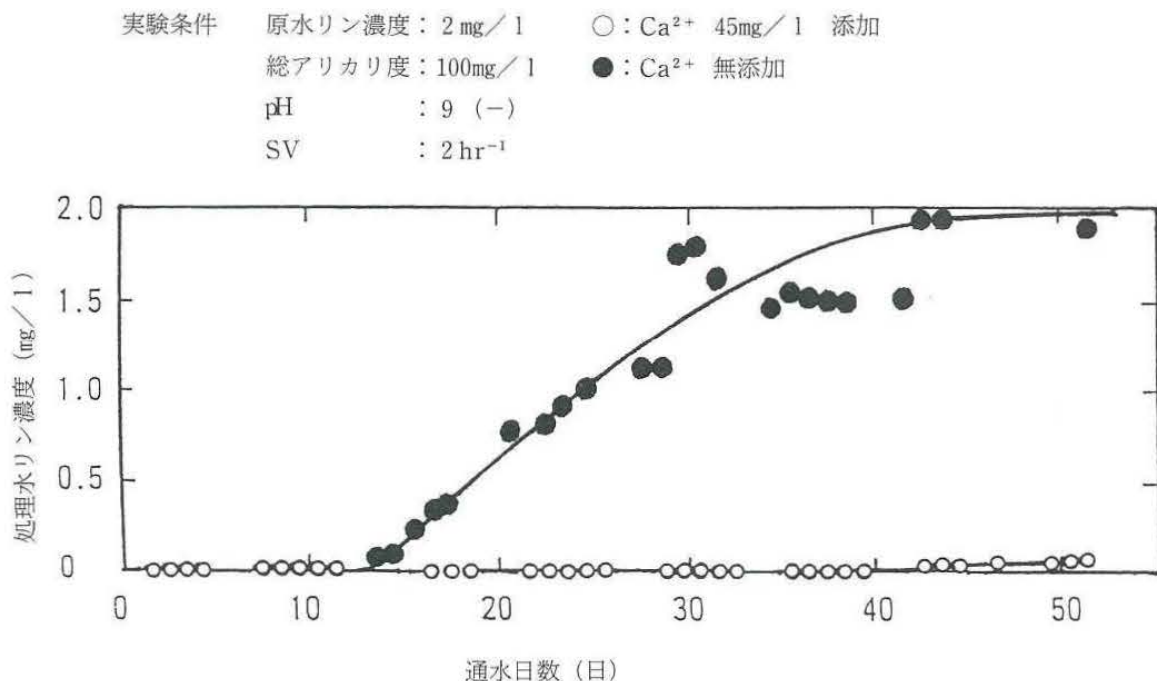


図2 リン鉱石のリン吸着能におよぼす Ca^{2+} の影響

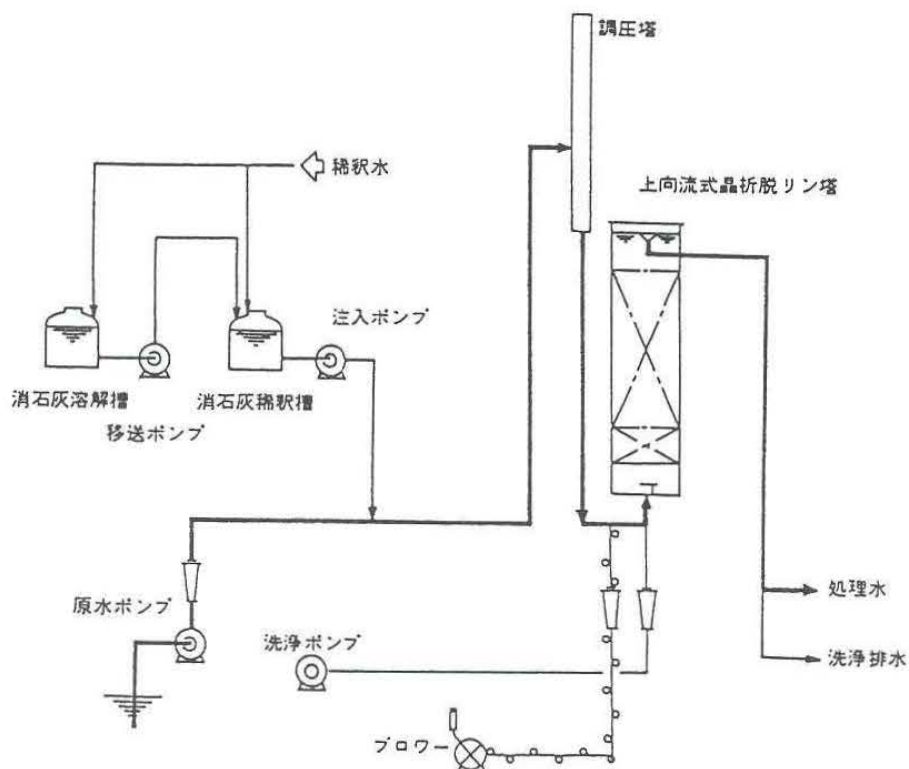


図3 上向流固定層式晶析脱リン装置のフローシート

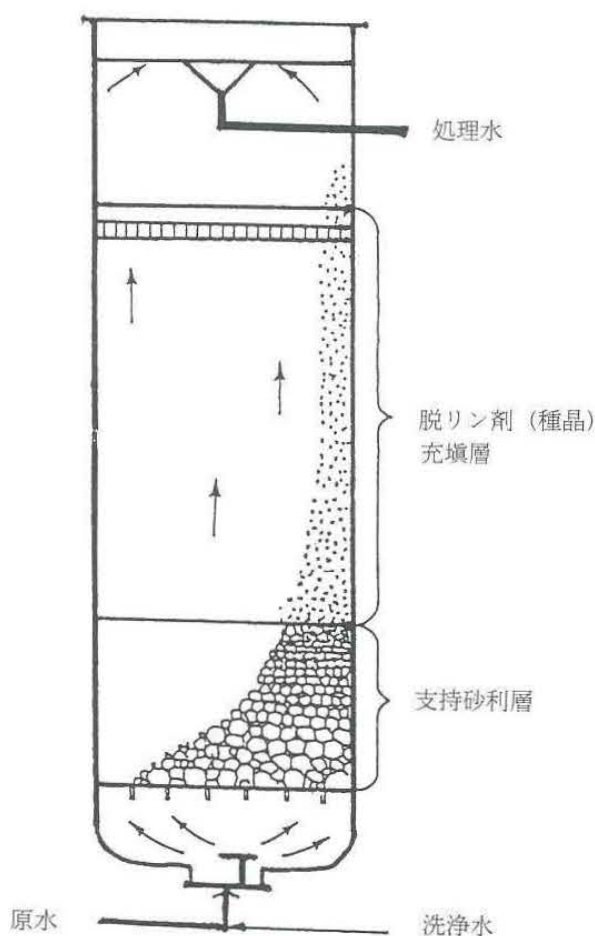


図4 晶析脱リン塔の内部構造

濃度と Ca^{2+} 濃度およびpHによって支配されるリン酸カルシウム生成の準安定域の条件下で脱リン剤（種晶）と接触させることが重要である。しかし、実際の排水を対象とする場合には原水リン濃度の時間変動があるため、反応条件の設定がむずかしい。

たとえば、図6に示すような原水中のリン濃度の変動がある場合、リン濃度aに対応した最適反応条件は図7に示した過溶解度線a上の条件である。一方、リン濃度bに対応した最適反応条件は過溶解度線b上の条件となる。過溶解度線a上の条件で操作した場合、除去されるリンの大部分は晶析反応で除去される。しかし、過飽和度が小さいためリンの除去率は低下する。一方、過溶解度線b上の条件で操作した場合には、過飽和度が大きいためリンの除去率は高くなる。しかし、図6の斜線部のリンは凝析し、微細な沈澱物を生成する。このような条件で生成した凝析沈澱物は、固定層式晶析脱リン塔に通水する際、支持砂利層や脱リン剤充填層の濾過作用で除去される。しかし、充填層の洗浄操作時に洗浄排水中に排出される。したがって、晶析率（脱リン剤表面に析出する割合）は低下することになる。

処理水量 $50\text{m}^3/\text{日}$ の装置の運転結果から、原水リン濃度と石灰添加後の溶解性リン濃度の変化の一例を図8に示す。図中の斜線部のリンは凝析濾過作用で除去されていることになる。すなわち、このような条件で通水した

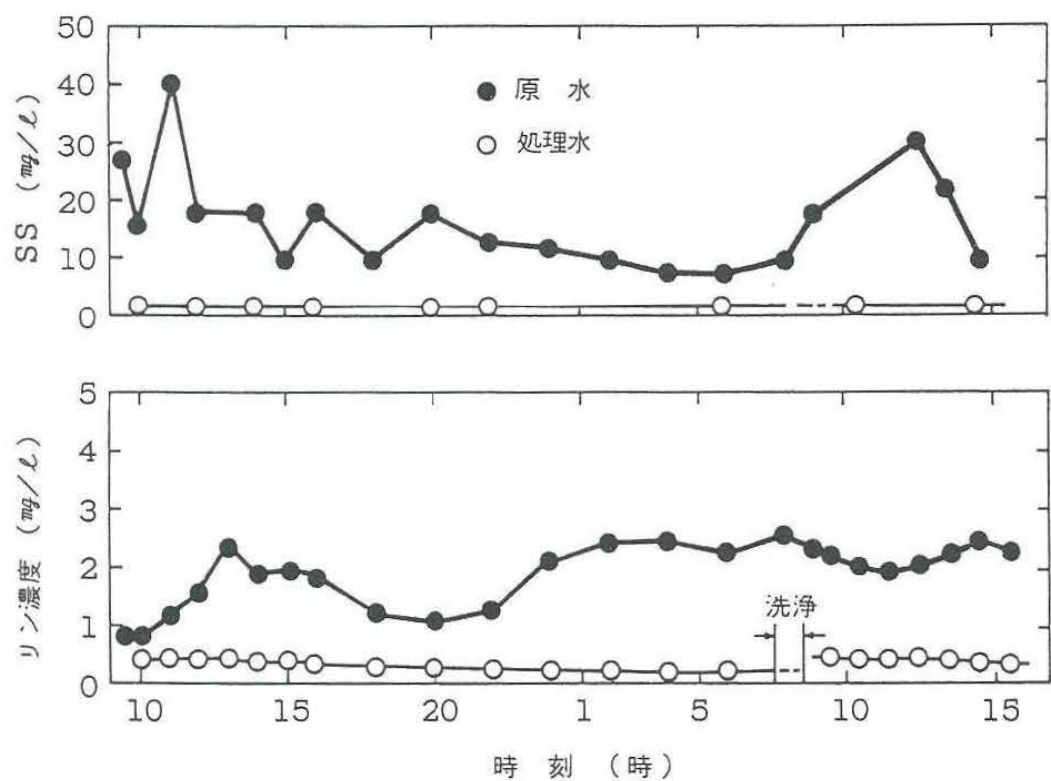


図5 水質の経時変化

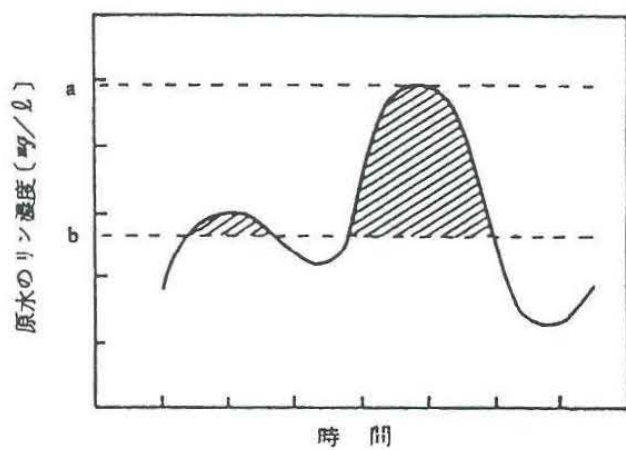


図6 原水リン濃度の変動と反応条件の設定

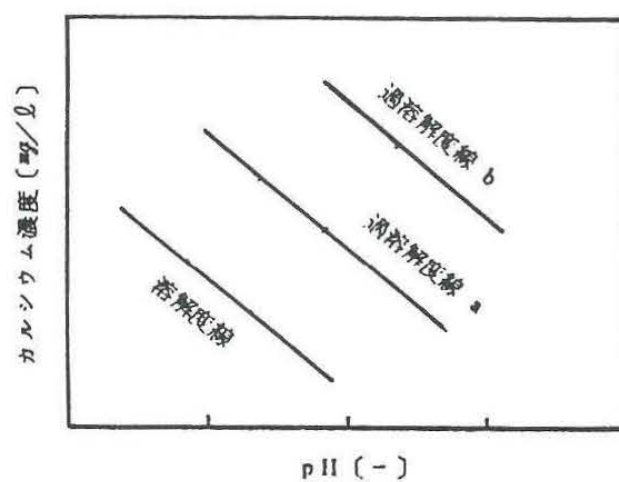


図7 晶析反応条件とリン濃度の関係

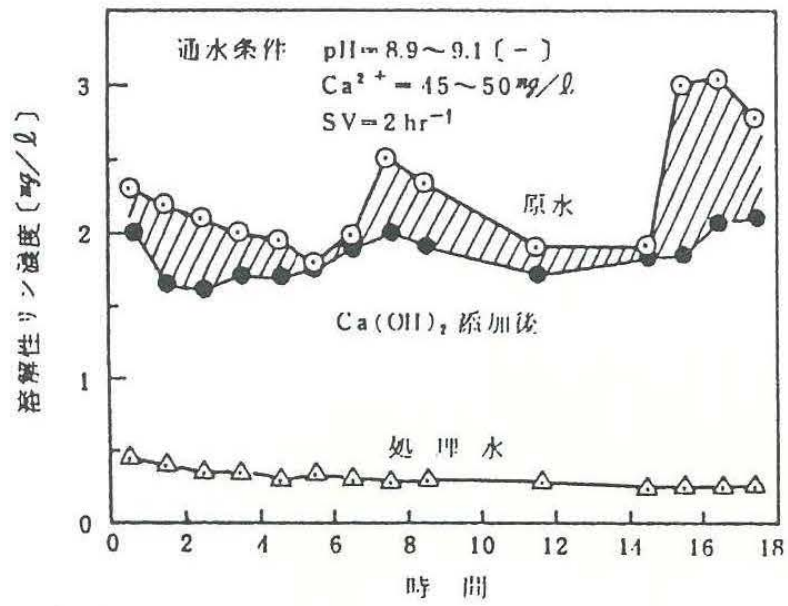


図8 原水リン濃度と石灰添加後の溶解性リン濃度の変化

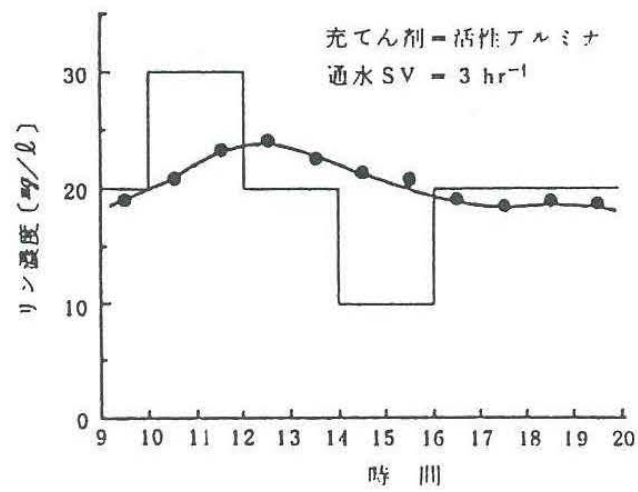


図9 原水リン濃度の平滑化処理例(1)

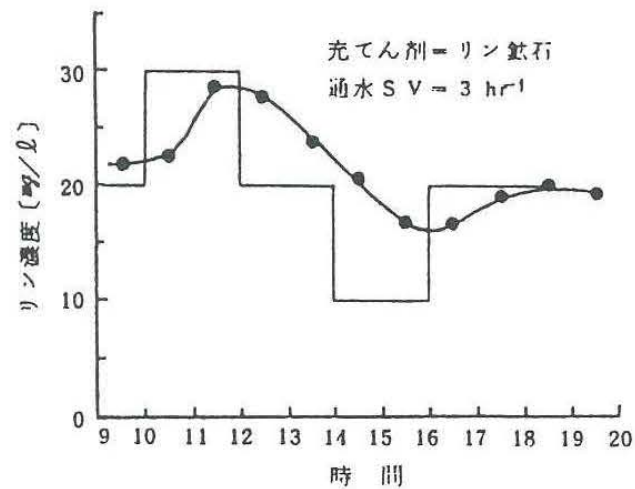


図10 原水リン濃度の平滑化処理例(2)

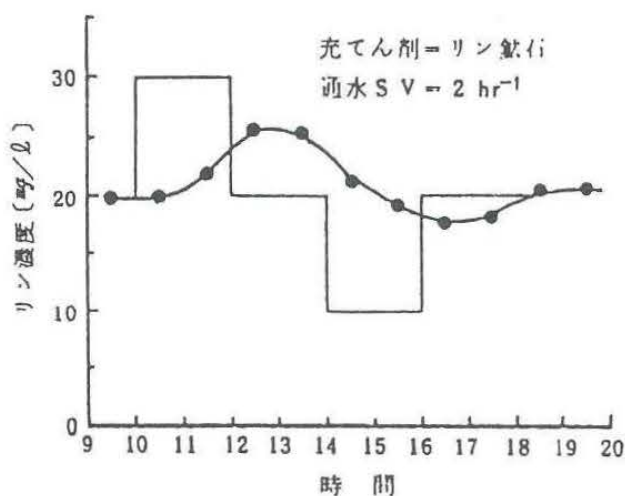


図11 原水リン濃度の平滑化処理例(3)

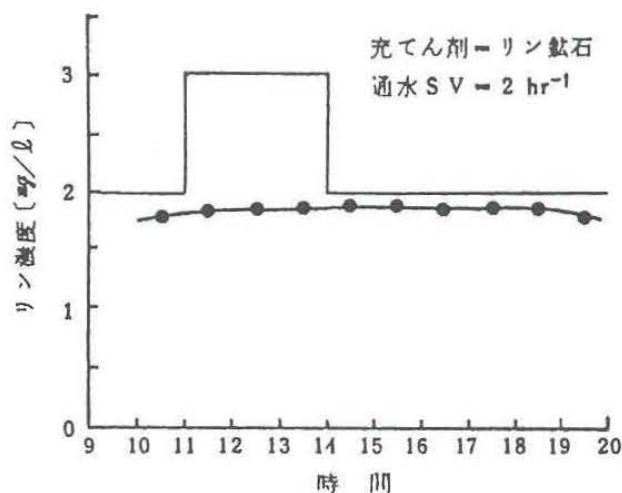


図12 原水リン濃度の平滑化処理例(4)

場合には晶析率が低下することになる。原水リン濃度の変動が著しい場合にはこのような傾向が特に顕著になるため、リン濃度の平滑化処理が有効となる。

4.2 吸脱着現象を利用した平滑化処理

内径30mm、長さ500mmの亚克力製カラムに、粒径0.5～1.0mmのリン吸着剤(活性アルミナまたはリン鉱石)を150ml充填して、リン濃度20mg/lまたは2mg/l、pH7に調整した合成水(Ca^{2+} は含まない)を $\text{SV} = 2/\text{h}$ の流速で吸着平衡に達するまで通水処理した。続いて、 $\text{SV} = 3/\text{h}$ または $\text{SV} = 2/\text{h}$ の流速で原水リン濃度の変動：

Case 1 = 20→30→20→10→20mg/l

Case 2 = 2→3→2mg/l

を与え、処理水リン濃度を測定した例を図9～12に示す。

活性アルミナを充填して $\text{SV} = 3/\text{h}$ の条件で通水処理した場合の原水リン濃度と処理水リン濃度の変化を図9に示す。原水リン濃度の変動幅30～10mg/lに対し、処理水リン濃度は24.0～18.5mg/lの範囲に平滑化されている。

活性アルミナの代わりにリン鉱石を充填して活性アルミナの場合と同様な条件で通水処理した場合の例を図10に示す。処理水リン濃度の変動幅は28.5～16.5mg/lとなったが、活性アルミナを用いた場合に比べて平滑化処理効果は小さい。

リン鉱石を充填して、 $\text{SV} = 2/\text{h}$ の条件で同様な実験を行った場合の結果を図11に示す。処理水リン濃度の変動幅は25.5～17.5mg/lとなり、 $\text{SV} = 3/\text{h}$ の条件で処理した場合に比べて平滑化処理効果は大きくなっている。

リン鉱石を充填して、 $\text{SV} = 2/\text{h}$ の条件で原水リン濃

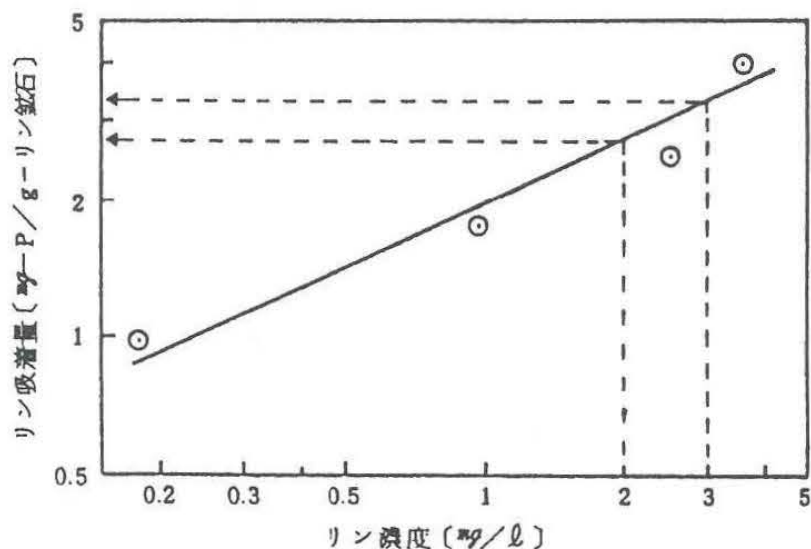


図13 リン鉱石のリン吸着等温線

度を $2 \sim 3 \text{ mg/l}$ の範囲で変動させた場合の結果を図12に示す。処理リン濃度は $1.8 \sim 1.9 \text{ mg/l}$ の範囲で安定し、原水リン濃度の変動の影響はほとんど現れていない。

粒径 $0.25 \sim 0.5 \text{ mm}$ のリン鉱石を用いて測定したリンの吸着等温線を図13に示す。リン鉱石はリン濃度 2 mg/l の場合には 2.7 mg-P/g -リン鉱石だけリンを吸着し、リン濃度 3 mg/l の場合には 3.3 mg-P/g -リン鉱石までリンを吸着できることが分かる。したがって、原水リン濃度 2 mg/l に対し平衡吸着に達しリンの除去性能を示さなくなった場合でも、原水リン濃度が2から 3 mg/l に上昇した場合には、さらに平衡吸着量の差の分だけリンを吸着できることになる。逆に、リン濃度が高濃度から低濃度に変化した場合には、平衡吸着量が低下するため、リンの放出現象が起こる。すなわち、リン吸着量が液側のリン濃度によって可逆的に変化する吸着剤と接触させることによって、原水リン濃度の変化を吸収しリン濃度を平滑化できる。

4.3 リン濃度の平滑化工程を組み込んだ晶析脱リン法

原水リン濃度の変動が著しい条件で晶析脱リン法を適用する場合、晶析工程の前処理として、活性アルミナやリン鉱石のようなリン吸着剤の充填層に接触させると、リン吸着剤のリン吸脱着現象によって、リン濃度は平滑化できる。すなわち、図14で示したような処理フローによって、晶析脱リン工程に流入するリン濃度を平均化できる。したがって、晶析工程での反応条件の設定が容易となり、安定した晶析脱リン効果を達成できる。このように、吸着と晶析技術を組み合わせることによって、晶析脱リン法の適用範囲を拡大することができる。

平滑化工程を組み込んだ晶析脱リン法の実用化例はまだないが、今後、晶析脱リン法を実施する場合の有効な処理技術であると期待している。

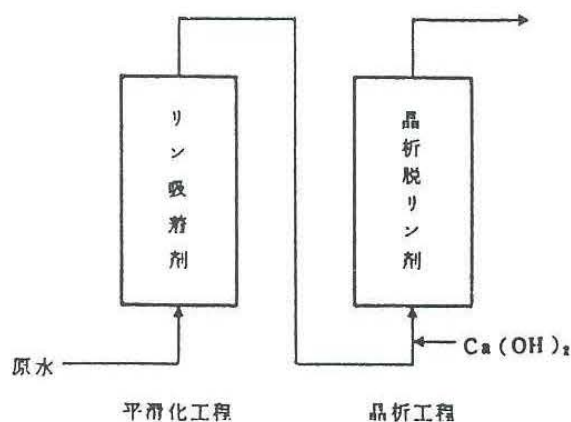


図14 リン濃度の平滑化工程を組み込んだ晶析脱リンプロセス

引用文献

- 1) 日本化学会訳編：“環境浄化の化学”，p 111-112，丸善（1973）。
- 2) Mellor：“Supplement to the Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry” VIII, Supplement IX, Phosphorus, (1971)。
- 3) 上甲勲：“晶析反応に及ぼす総アルカリ度の影響”環境技術，12（5），278（1983）。
- 4) 上甲勲，沢田繁樹：“リン酸カルシウム晶析法による下水中のリン除去—種晶物性とカルシウムイオン濃度の影響—”化学工学協会第17回秋季大会研究発表講演集，p 156，（1983）。
- 5) Joko, I.：“Phosphorus Removal from Wastewater by Crystallization Method” Wat. Sci. Tech., 17, Amsterdam, p121（1984）。
- 6) 上甲勲，小泉求，渡辺敦，安部脩：“晶析法による下水中のリンの除去に関する研究（第1報）—晶析反応条件の検討—”下水道協会誌，17（197），43（1980）。
- 7) 上甲勲，小泉求，渡辺敦，安部脩：“晶析法による下水中のリンの除去に関する研究（第2法）—固定層方式における処理条件の検討—”下水道協会誌，18（200），1（1981）。
- 8) 小越真佐司，小泉秀一，京才俊則，小堀和夫：“晶析脱リン法によるリン除去”下水道協会誌，20（230），50（1983）。
- 9) 沢田繁樹，上甲勲，後藤忠一：“流動層条件下における晶析脱リン反応の特性”化学工学協会第18回秋季大会研究発表講演集，p 623，（1984）。
- 10) 上甲勲，沢田繁樹，金庭初美：“晶析脱リン法における原水リン濃度の影響—濃度変動対策としての平滑化処理法の検討—”第21回下水道研究発表会講演集，6-64，356（1984）。



上甲 勲 栗田工業株式会社
研究開発本部総合研究所
精密化学グループ・グループリーダー
昭和44年3月 金沢大学理学部
化学科卒業
昭和44年4月 栗田工業株式会社入社以来、
同社総合研究所に勤務
平成2年4月より現職
〔趣味〕 読書、スポーツ観戦（野球・バスケットなど）

第4回吸着シンポジウムのお知らせ

本年から夏季に行われていた吸着討論会と吸着シンポジウムを統合、発展させて吸着シンポジウムとし、吸着科学と工学に関する学術、技術交流を一層盛んにしたいと考えています。シンポジウムテーマにはこれまで取り上げられてこなかった面を補うこととしました。第1日目には、吸着研究を始めるにあたり、是非必要な基本概念、解析方法および実験技術についてのシンポジウムを行います。2日目は吸着メカニズムの理解ならびに制御に欠かす事のできない、吸着と場に関するシンポジウムにあてられます。

技術革新が著しく速い今日において、優れた吸着技術を展開させる上で、本シンポジウムにおける吸着の基礎が役立つと考えています。会場は先端的場として注目されている幕張メッセです。東京から近く、更には房総の海への入口でもあります。是非多数の方々が潮騒の中での学術交流、研修に御参加下さるようお願いします。

担当 金子克美 (千葉大・理)

—— 記 ——

1. 日 時

討論会：平成4年8月21日（金）10：00～17：20

8月22日（土）9：30～16：00

懇親会：平成4年8月21日（金）18：00～20：00

2. 場 所 幕張メッセ国際会議場201室

千葉市中瀬

TEL 043 (296) 0001

3. 講師と話題

8月21日（金）

——吸着基礎概念と基本実験法——

10：10～11：00

安田祐介（富山大・理）「物理吸着」

11：00～11：50

一色信之（花王文理科学研究所 数理科学研究室）「分子間相互作用」

13：10～13：50

駒場武男（幕張理化学ガラス）「ガラス工作技術」

13：50～14：30

鈴木孝臣（千葉大・理）「真空技術」

14：30～15：20

近沢正敏（都立大・工）「毛管凝縮」

15：40～16：30

金子克美（千葉大・理）「表面積」

16：30～17：20

国森公夫（筑波大・物質工学系）「化学吸着」

8月22日（土）

——吸着と場（吸着の支配因子）——

9：30～10：20

塚田 捷（東大・理）「吸着と電場」

10：20～11：10

井上泰宣（長岡技科大）「固体表面物性と表面分子過程」

11：10～12：00

堂免一成（東工大・資源研）「表面分子過程と光」

13：10～14：00

田里伊佐雄（岡山大・工）「電気2重層と吸着」

14：20～15：10

尾関寿美男（千葉大・理）「吸着と磁場」

15：10～16：00

野副尚一（化技研）「吸着の分子過程」

4. 参加費

予約 日本吸着学会会員（当日入会者を含む）

15,000円（大学官庁）、30,000円（会社）

10,000円（学生）

非会員

20,000円（大学官庁）、40,000円（会社）

12,000円（学生）

当日 2,000円増

ただし、懇親会不参加の大学官庁関係者および学生は、その旨を明記して、5,000円を差し引いた額を送金して下さい。

送金先：郵便為替 東京2-606933
吸着シンポジウム
千葉緑町郵便局

5. 宿 泊

参考までに、宿泊所を下に列挙します（地図を参照）。千葉共済会館につきましては、ツイン（～4,000円／1名）を15室程予約してありますので、希望者は参加申込書に明記して下さい。

1. 千葉共済会館（市） 3,800円～ 043 (248) 1111
2. 若潮会館（警） 4,000円～ 043 (279) 1313

3. ホテルスプリングス幕張
11,000円～ 043 (296) 3111
4. ホテルグ린タワー幕張
11,000円～ 043 (296) 1122
5. ホテルフランクス 10,000円～ 043 (296) 2111
6. 東横イン千葉幕張 6,600円～ 043 (242) 1045
7. 東横イン津田沼 6,500円～ 0474 (71) 1045
8. ホテルニューツカモト
9,000円～ 043 (243) 1111
9. 千葉グランドホテル
8,034円～ 043 (241) 2111
10. 千葉ワシントンホテル
6,600円～ 043 (222) 4511
11. アーバンホテル三幸
7,800円～ 043 (268) 8611
12. 千葉京成ホテル 6,300円～ 043 (222) 2111

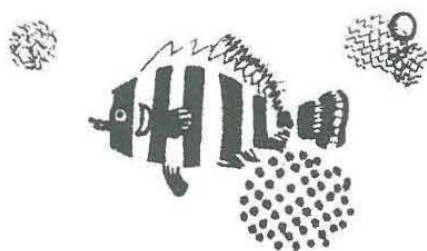
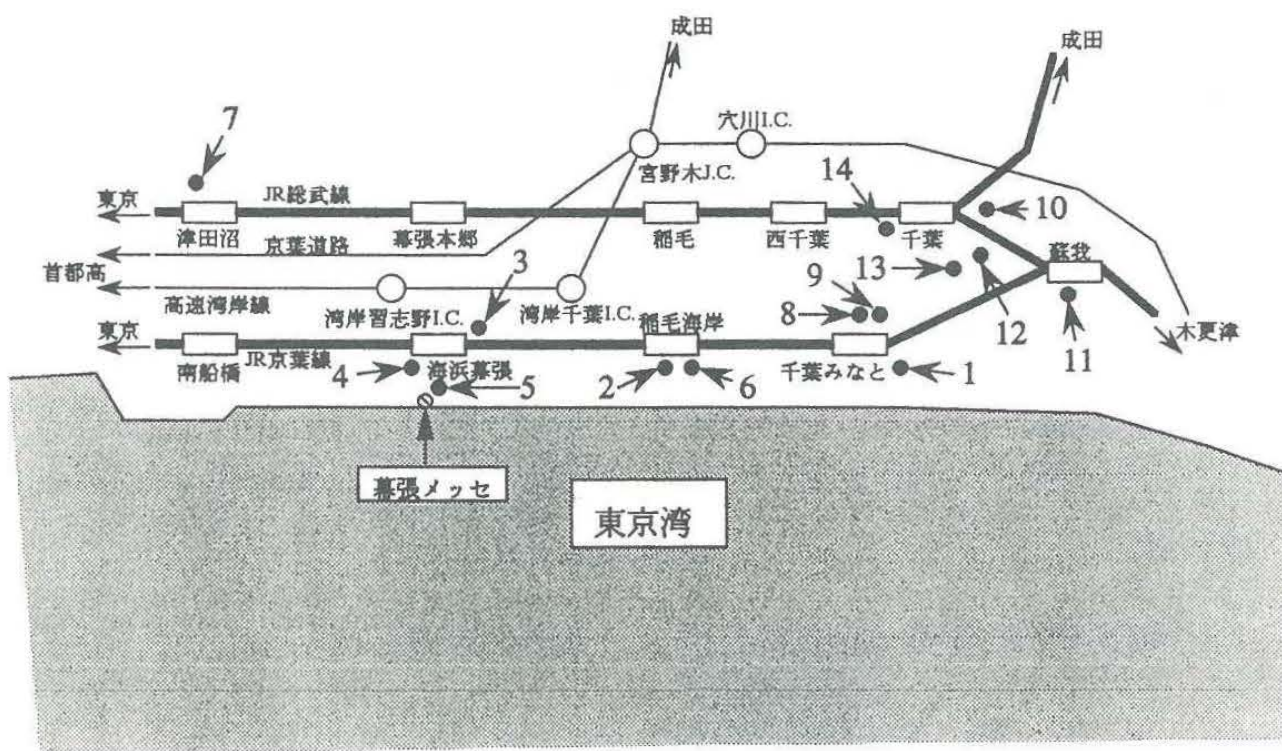
13. 千葉パールホテル 6,500円～ 043 (247) 8080
14. パーディーホテル千葉
7,364円～ 043 (248) 5551

6. 参加申込方法

ハガキ大の用紙に、①氏名、②会員番号、③勤務先、④勤務先所在地、⑤電話番号、⑥懇親会参加、⑦宿泊

7. 申込締切 7月15日(水)

8. 申込先 〒263 千葉市稲毛区弥生町1-33
千葉大学理学部
尾関寿美男
TEL 043 (251) 1111 内線2621
FAX 043 (256) 5739



第8回日本イオン交換 研究発表会

主催：日本イオン交換学会

協賛（予定）：日本吸着学会、日本化学会、日本薬学会、日本分析化学会、電気化学協会、化学工学会、高分子学会、日本原子力学会、日本海水学会、日本膜学会、環境科学会、石膏石灰学会、ゼオライト研究会

日 時：平成4年10月15日（木）～17日（土）

会 場：大阪府立大学 学術交流会館

住所：〒591 大阪府堺市学園町1-1

電話：0722-52-1161（2791）

主 題：「次世代のイオン交換を探る」

講演内容：イオン交換に関係したもの。斬新であれば未
完成、既発表でも歓迎する。

講演申込締切：7月10日（金）

B5版用紙に次の事項を明記の上、下記実行委員会までお申込み下さい。

- (1) 講演題目、発表者名（講演者に○印）
- (2) 申込者氏名
- (3) 申込者連絡先（所属、所在地（郵便番号）、電話、FAX）
- (4) 200字程度の要旨（プログラム編成用）

(5) 英文による、講演題目、所属、氏名

講演要旨締切：9月10日（木）

講演申込者には、執筆要領を送付致します。講演時間は1件12分程度の予定、発表はOHPに限ります。

参加申込締切：9月10日（木）

氏名、勤務先、連絡先住所（郵便番号、電話、FAX）、会員番号（本会会員）または所属協賛学会名（協賛学会会員）を明記し、参加費を郵便振替（東京3-119845、名義：日本イオン交換研究発表会係）にて払込みの上、お申し込み下さい（法人会員の方は、参加者の個人名を明記のこと）。

参加費（要旨集1部を含む）：

本会会員、関連学会会員：4,000円、学生：1,000円、非会員：5,000円（予約外は1,000円増し）、要旨集のみ：会員4,000円、非会員5,000円

懇親会：10月15日（木）、会費5,000円

エキスカージョン：10月17日（土）「高野山を訪ねて」

参加費9,000円

申込先：〒591 大阪府堺市学園町1-1、

大阪府立大学工学部化学工学科

第8回日本イオン交換研究発表会実行委員会係

電話：0722-52-1161（内線：2331）

FAX：0722-59-3340（化学工学科事務室／片岡 健 宛）

会員名簿

1991年11月20日以降の新入会員および会員の所属、連絡先などの変更をお知らせします。

1. 維持会員（新入会員）

会員の名称	代表者および連絡担当者氏名		会員所在地および連絡先住所	電話番号	内線
三菱重工業(株) 技術本部長崎研究所 (91-9003M)	代 表 者	朝 鍋 定 生			
	連絡担当者	化学研究室 泉 順			
サンデン(株) (92-9001M)	代 表 者	技術本部R&D担当参事 平 賀 正 治			
	連絡担当者	技術本部 研究部 佐 藤 元 春			

2. 正会員（新入会員）

氏 名	勤 務 先	連 絡 先 住 所	電話番号	内線
坪 井 泉 (91-0044R)	大阪大学基礎工学部化学工学科			
織 戸 保 成 (91-0045S)	早稲田大学大学院理工学研究科修士1年			
王 正 明 (91-0046R)	千葉大学理学部学生			
瀬 川 幸 一 (92-0001R)	上智大学理工学部化学科			
広 津 孝 弘 (92-0002R)	工業技術院四国工業技術試験所 システム技術部海洋資源開発研究室			
品 田 利 彦 (92-0003E)	工業技術会(株)			

編集委員

委員長	鈴木 喬 (山梨大学 工学部)	鈴木謙一郎 (丸谷化工機㈱)
委員	金子 克美 (千葉大学 理学部)	田門 肇 (京都大学 工学部)
	橘高 茂治 (岡山理科大学 理学部)	茅原 一之 (明治大学 工学部)
	古藤 信義 (オルガノ㈱)	初鹿 敏明 (山梨大学 工学部)
	迫田 章義 (東京大学生産技術研究所)	原 行明 (日鉄化工機㈱)
	塩田 堅 (三菱化成総研)	若泉 章 (日本酸素) (五十音順、敬称略)

Adsorption News Vol. 6, No. 3 通巻No21 4年7月20日 発行

発行 日本吸着学会 The Japan Society on Adsorption

事務局 〒214 川崎市多摩区長尾 6-21-1

産業医学総合研究所労働環境研究部 松村 芳美 部長室

Tel. 044-865-6111

印刷 〒112 東京都文京区小石川 2-3-4 川田ビル

アイオニクス株式会社

General Secretary

Dr. Y. Matsumura

National Institute of Industrial Health

6-21-1, Nagao, Tama-ku, Kawasaki-214

Tel. 044-865-6111

Editorial Chairman

Prof. T. Suzuki (Yamanashi University)