

## － 技術調査 －

## 大村湾水質浄化対策事業（陸域対策）

## － 牡蠣殻を配合したリン除去材の開発 －

研究開発科 阿部久雄・高松宏行

## 1. はじめに

栄養塩類の蓄積が進行する多くの閉鎖性水域では、赤潮や有害藻類の発生防止の観点から窒素・リン除去への対策が求められている<sup>1)</sup>。閉鎖性水域として代表的な本県の大村湾においても海水中のCODが湾内の全域において環境基準を慢性的に超過しており、その対策が必要となっている<sup>2)</sup>。

一方、本県には陶磁器産業廃棄物や水産業廃棄物の貝殻、高純度珪石粉などの無機系廃棄物がリサイクル可能な資源として存在し、その対策も必要である。著者らは既に、水産業廃棄物の牡蠣殻に粘土を配合したものに熱処理を施し、リン除去材を作製したが<sup>3)~7)</sup>、この素材を実用化するためにはリン除去能力の持続性を高めることが必要であった。従って、本稿では上記の石灰系リン除去材のリン除去特性の改善について検討した結果を報告する。

## 2. 原材料

## 2.1 牡蠣殻石灰の活用

本県内の水産業廃棄物を有効活用する観点から、牡蠣殻をリサイクル資源として活用した処理方法を検討した。牡蠣殻はその嵩高い充填性を利用した微生物固定化担体としての活用が既に試みられているが、ここでは、牡蠣殻の主成分であるカルシウムを活用し、その化学的な性質を利用したリン除去方法を検討した。長崎県内の牡蠣養殖業から廃棄される牡蠣殻は年間に約500tである（図1：牡蠣殻の集積場と採取）。牡蠣殻の化学分析値を表1に示す。牡蠣殻は炭酸カルシウム（方解石）を主成分とし、それ以外にシリカ、カリウム、鉄などを少量ずつ含んでいる。

## 2.2 陶磁器産業廃棄物

陶磁器産業廃棄物は多くが安定型であり、水溶性

の有害成分等をほとんど含んでおらず、水処理材への配合に支障なく用いることができる。陶磁器産業廃棄物としては屑土（未焼成回収陶土）、素焼屑（素焼欠陥品）、セルベン（焼成品粉砕物）等があり、



図1 牡蠣殻の集積場と牡蠣殻

表1 牡蠣殻の化学組成

		(mass%)							
成分	CaO	SrO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	N
重量%	92.7	0.2	0.9	1.5	2.9	0.8	0.8	(12.2)	(0.6)

（エネルギー分散型X線分光法による。灼熱減量分は含まない。炭素、窒素はCHNコーダーによる。）

表2 陶磁器産業廃棄物の化学組成

成分 銘柄	(mass%)							
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	lg.Loss
屑土	0.1	3.2	0.1	0.1	74.4	15.5	0.5	5.3
セルベン	0.6	2.7	1.3	0.1	75.1	19.4	0.6	-

(蛍光X線分析による。)

本県内では毎年含量で400t程度が廃棄されている。

屑土は陶磁器の製造工程のうち、成形工程において「削り作業」などに伴って発生する未焼成の陶土であり、陶土に特有の可塑性（粘り）を残している。素焼屑は施釉工程の前に、900～950℃の温度で行われる素焼焼成後に発生する素焼欠陥素地の破砕物であり、可塑性は失われているものの、未だ強度は低く粉砕は比較的容易である。セルベンは陶磁器生産の最終工程である本焼成後に廃棄される欠陥品の破砕物である。可塑性はなく粉砕にはエネルギーを必要とするが、近年、粉砕設備を備えた事業所が県内に稼働中であり、供給が可能である。

### 2.3 廃珪石粉

長崎県内には高純度シリカを製造する事業所がいくつか立地しているが、特殊ガラス用原料として珪石を扱う事業所から、比較的純度の高い珪石粉（SiO<sub>2</sub>：99.8重量%以上）が廃棄されている。陶磁器産業廃棄物と同様に化学的に安定なりサイクル原料として利用することができる。

### 3. リン除去方法の原理

カルシウムを活用した水中のリン除去方法には、既に石灰凝集沈殿法<sup>8)</sup>があり各方面で試みられているが、リンを含む生成沈殿物の処理が必要になるため、リン回収がより容易なリン除去方法が望まれている。長崎県ではこれまでに、①牡蠣殻に陶磁器廃棄物、粘土を混ぜて600℃付近の温度で熱処理し、牡蠣殻を炭酸塩のままリン除去に用いる方法（以下炭酸塩法）<sup>3),5)</sup>、②牡蠣殻に粘土、廃珪石粉を配合し、800℃で一度熱処理した後に、180℃で水熱処理を施して珪酸カルシウム水和物として活用する方法<sup>9)-11)</sup>（以下珪酸塩法）の2方法に取り組んでいる<sup>12)</sup>。

牡蠣殻を炭酸塩のまま用いる炭酸塩法は、熱処理によって活性化された牡蠣殻粒子の表面に、水中の

オルトリン酸イオンが直ちに反応し、浄化材の表面にブラッシュ石（CaHPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O）として固定化されることにより、リンが水中から除去される。炭酸塩法は、後述のように、リン酸イオンの固定化は早く起こるものの、反応が粒子の表面付近でのみ起こるため、リン除去の持続性が十分ではなかった。

珪酸塩法で用いる浄化材は、800℃以上で熱処理してその配合中の牡蠣殻を生石灰（やがて消化により消石灰）とし、これを水熱処理することにより珪酸と反応させて、牡蠣殻をトバモライト（Ca<sub>5</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>H<sub>2</sub>)・4H<sub>2</sub>O）へと変化させて作られる。水中のリン酸イオンは浄化材から溶出するCa<sup>2+</sup>イオンと反応して、トバモライト結晶上に水酸アパタイトとして析出することにより固定化される。このように浄化材中のトバモライトは、水酸アパタイトが生成する際の結晶成長の場として機能する。一旦、生成した水酸アパタイト結晶の表面に更に水酸アパタイトが析出するため、リンの固定化は持続的である。類縁のリン除去技術としては晶析脱リン法<sup>13)</sup>が知られている。

## 4. 実験方法

### 4.1 リン除去材試料の作製

炭酸塩法では、牡蠣殻、廃シリカ及び粘土鉱物等の混合物をプラネタリミキサにとり、適量の水を加えて混練した後、押出成形機を用いて外径6mm－内径3mm－長さ6mm、または外径12mm－内径9mm－長さ12mmの管状試料を成形し、650℃で1hr焼成し試料とした。また、同様に直径12mm－長さ12mmの円柱状試料を成形し、これを球形整粒機にとり転動により粒状の試料を作製した。これらの成形試料を50℃で乾燥した後、650℃で1hr焼成しリン除去材試料とした。

一方、珪酸塩法では、牡蠣殻、廃シリカおよび粘土の割合を、トバモライトの石灰／珪酸比（以下CaO/SiO<sub>2</sub>比）である0.84を基に、CaO/SiO<sub>2</sub>比が0.7～0.9の範囲になるように配合を変動させた。配合した原材料がすべてトバモライトの合成に与るのではなく、後述のように未反応で残存するものもあることから、このCaO/SiO<sub>2</sub>比は必ずしも最善の組み合わせではない。上記の配合物をプラネタリミキサにとり、乾式で混合した後、適量の水を加えてさらに混合し懸濁液とした。次に排水に対する試料の接触面積を大きくするために、この懸濁液にアルキ

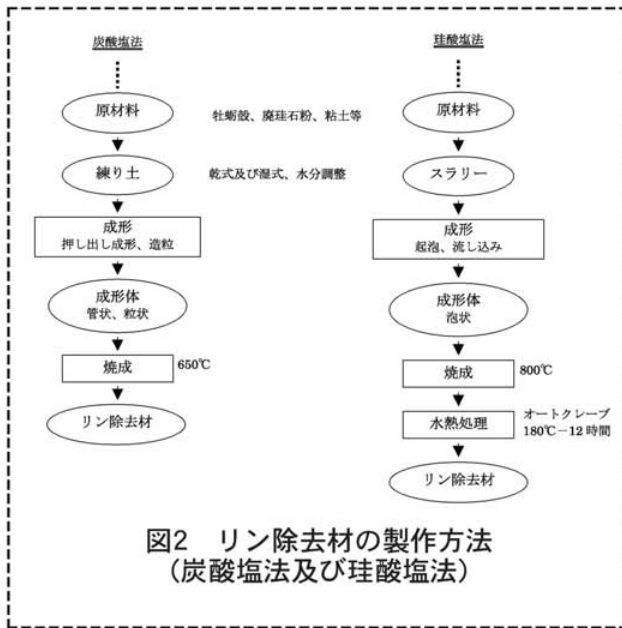


図2 リン除去材の製作方法  
(炭酸塩法及び珪酸塩法)

ルエーテル系の起泡剤を添加し、高速で羽根攪拌を施して試料懸濁液に泡を導入した。攪拌により懸濁液中に泡が均質に導入されてクリーム状となったスラリーを、石膏ボード上に置いた底なしの型枠に流し込み、脱水・固化させた。固化した泡状試料を50°Cで乾燥した後800°Cで焼成し、さらにオートクレーブに移して180°C-12hの条件で水熱処理を施した。泡状の組織は水熱反応を速やかに進めるために必要であるが、リン除去材として排水と接触する際にも有利にはたらく。なお、原材料のうち粘土は市販の材料ではなく、既述の屑土を用い、目標とするCaO/SiO<sub>2</sub>比になるように配合することができる。

炭酸塩法及び珪酸塩法によるリン除去材試料の製作方法の例を図2にフロー図で示す。珪酸塩法は炭酸塩法に比べて、はじめの焼成温度が150°C高く、さらにオートクレーブ処理の工程が加わる。

#### 4.2 試料の評価

上記により得られた試料の構成相を粉末X線回折により、また、試料の組織と化学組成を走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析装置によりそれぞれ評価した。試料のリン除去能は図3に示す装置を用い以下のように評価した。水槽に初期リン濃度5mg/Lの模擬排水 (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>水溶液) 10Lを入れ、これに対し1mass%のリン除去材試料を図3のように充填し、水溶液を循環しリン除去材試料と接触させた。所定時間毎に水溶液を採取し、モリブデン青

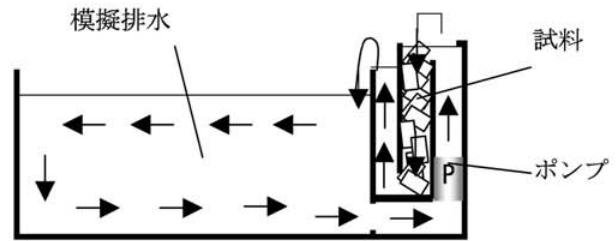


図3 リン除去能の測定用水槽

法によりリン濃度の経時変化を調べた。

## 5. 結果及び考察

### 5.1 試料の形態の影響

実験に用いた試料の外観を図4に示す。試料はいずれも牡蠣殻70mass%、粘土30mass%の配合物を成形後、650°Cで1h熱処理を行ったものを用いており、結晶相は方解石 (炭酸カルシウム) と粘土の熱分解により生成した非晶質相からなっている。管状、粒状試料の気孔率は概ね30%で均質であるが、泡状試料は100 μm程度の大きさの球状気孔が、数

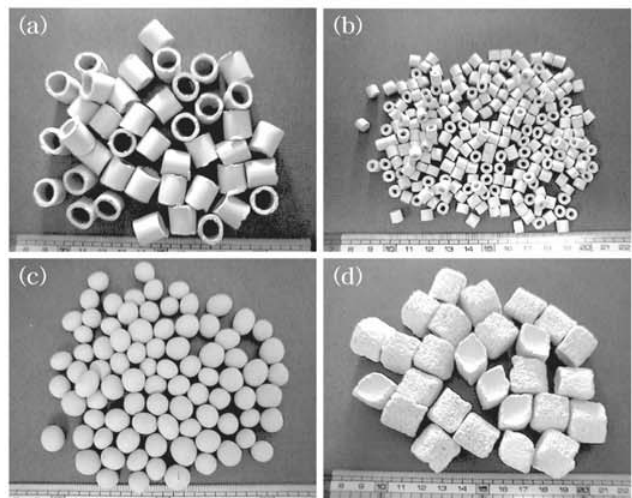


図4 試料の外観 (a)管状試料 (12mmφ×9mmφ)、(b)管状試料 (6mmφ×3mmφ)  
(c)粒状試料 (10mmφ)、(d)泡状試料 (起泡による)

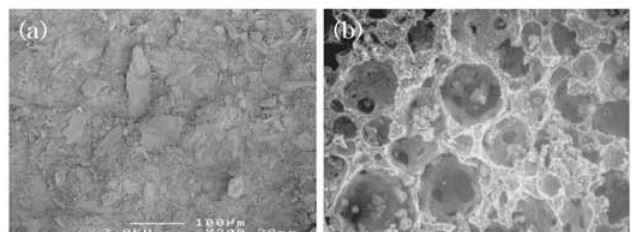


図5 リン除去材の電子顕微鏡写真  
(a)通常の充填組織、(b)泡状組織

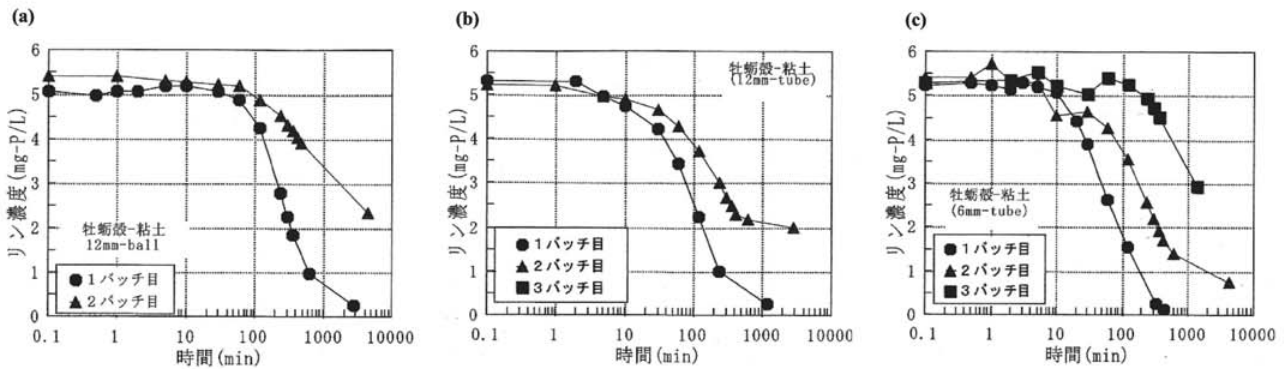


図6 牡蛎殻-粘土試料の形態とリン除去特性 (a)12mmφ球状、(b)12mmφ管状、(c)6mmφ管状

10 $\mu$ mの気孔を介して連通した構造となっている(図5)。

図6及び図7に既述の方法で求めた各試料のリン除去特性を示す。球状試料では、初回(1バッチ目)は排水接触後60minから徐々にリン濃度が低下し10hr後に1mg/Lに達したが、2バッチ目では初期濃度の1/2の濃度になるのに60hrを要するなど、リン除去能力は大幅に低下している。試料を管状にすると、排水との接触10min後にはリン濃度が低下し始め、2~3hr後にはリン濃度は1mg/Lに達した(図6中央)。管径がより小さな6mmの試料は、12mmのものに比べて、より短時間でリン濃度を低下させていることが分かる(図6右)。

一方、形態を泡状にした試料では接触開始2~5分後には早くも濃度が低下し始め、1バッチ目では90分後にリン濃度は1mg/L以下となった。3バッチ目においても7h後には初期濃度の1/2に達して

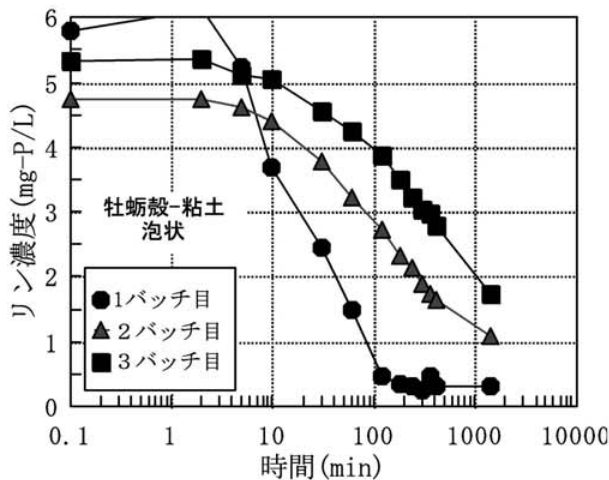


図7 牡蛎殻-粘土配合試料(泡状)のリン除去特性

いる(図7)。

以上のように、試料の形態を球状、管状、泡状と変えることにより、特に初期段階のリン除去能力が改善できることが分かった。水中のオルトリン酸は試料中の炭酸カルシウムと表面付近で反応し、難水溶性のブラッシュ石( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )を生じるため、試料内部での反応は起こりにくいことが分かっており<sup>3)</sup>、上記の結果は、反応に寄与できる試料の外表面積の序列に対応したものと考えることができる。しかしながら、牡蛎殻を炭酸塩として用いる場合、そのリン除去能はバッチ処理の繰り返しの伴って低下していくことは避けられない。

## 5.2 珪酸塩法による持続性の改善

### (1)リン除去特性

炭酸塩法の場合、試料を泡状組織に加工しても、上記のように数回のバッチ処理により、リン除去能力の限界が現れる。試料中のCa利用率(後述)を計算すると、0.5%と実用性に乏しい結果となった。以上に述べる珪酸塩法は、こうした持続性の課題を解決するために行われた。

既に第3節で述べたように、珪酸塩法はリン酸塩である水酸アパタイトの析出の場合、カルシウムの供給源である石灰と異なることから、リン除去の持続性において原理的に有利である。珪酸塩法の実験においても、炭酸塩法においてリン除去率改善に効果のあった泡状組織の試料を製作し、リン除去特性を調べた。

図8にCaO/SiO<sub>2</sub>比がそれぞれ0.7、0.8及び0.9の配合物(試料名はそれぞれKBNF1、KBNF2及びKBNF3)を泡状の組織に成形し、いずれも800℃で1h熱処理を施して、牡蛎殻を生石灰化し

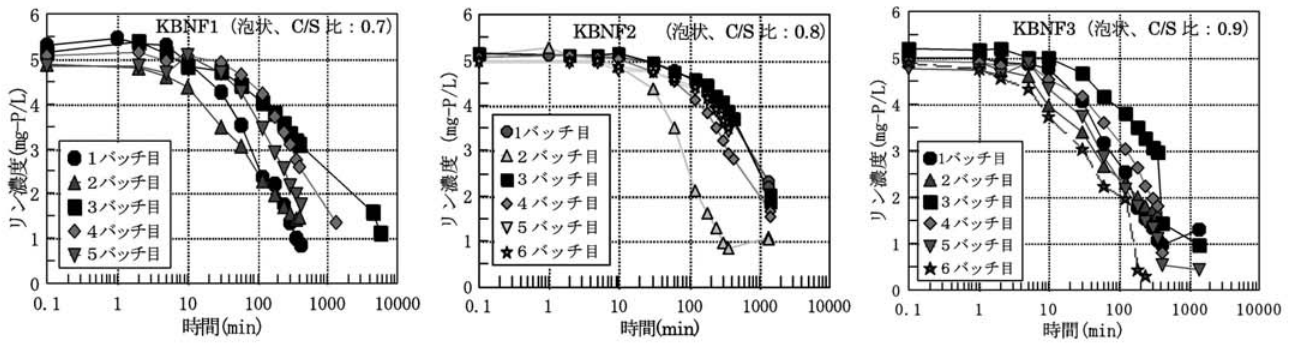


図8 水熱処理を施した牡蛎殻-珪石-粘土系試料のリン除去特性

た後に、180℃-12hの水熱処理を施した試料のリン除去特性を示す。

いずれの試料においても、模擬排水との接触10min後にはリン濃度が低下し始め、4~17hを経て概ね1mg/Lのリン濃度に達した。いずれも、初回よりも2バッチ目のリン濃度低下が早く起こり、その後一旦はリン濃度低下に要する時間が長くなることがあっても、バッチ処理の繰り返しに伴って、再び初回と同程度の（リン除去速度）に復帰しており、リン除去能力の低下が起こり難いことが特徴である。そこで、CaO/SiO<sub>2</sub>比が0.8の試料に対して、その後もバッチ処理を繰り返し、リン除去能の持続性を確認した。各バッチ処理における最終リン濃度（接触時間：概ね17h程度）の変化を図9に示す。これを見ると60バッチ目まではリン濃度は初期リン濃度の50%を維持しており、100バッチ目においてもリン除去率30%を維持していることが分かる。100バッチ目までに試料によって除去された水中のリンを積算すると、試料100g当たり約2.8gであった。このリン除去量を基に、次式により試料中

のカルシウム利用率を計算すると16.4%であった。

$$\text{Ca利用率(\%)} = (\text{リン除去量}) \times 104 / (31 \times \text{Ca配合量}) \quad \text{--- (1)}$$

一方、CaO/SiO<sub>2</sub>比が0.7、0.9の試料のCa利用率は50バッチ目でそれぞれ7.4%、8.4%であった（同じ条件で、CaO/SiO<sub>2</sub>比0.8の試料では10.1%である。）。既述のように炭酸塩法におけるCa利用率は0.5%程度であり、珪酸塩法によるリン除去材の持続性はこれを大幅に上回るものであると云える。

(2) 試料の構成相及び組織とリン除去能の関係  
珪酸塩法によるリン除去材各試料のX線回折図形を図10に示す。いずれの試料も水熱処理後に残存した石英の他に、トバモライト、方解石が含まれていることが分かる。トバモライトの生成量はCaO/SiO<sub>2</sub>比0.8の試料が最も多く、CaO/SiO<sub>2</sub>比が0.7及び0.9の試料はこれよりも同程度に少ない。牡蛎殻からもち込まれた方解石は800℃の熱処理後に生石灰（さらに消石灰）となり、水熱反応に寄与するが、図で示される方解石は、未反応の石灰が炭酸化した

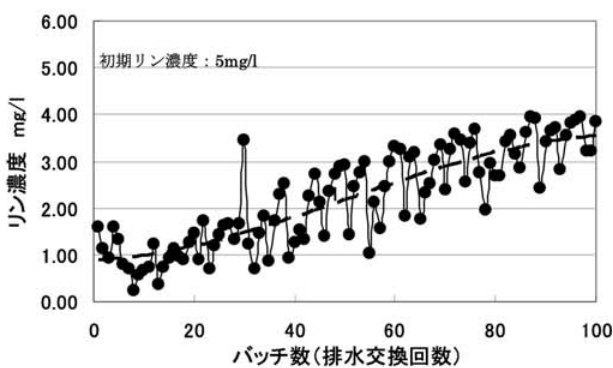


図9 水熱処理を施した牡蛎殻-珪石-粘土系試料(泡状)のリン除去持続性

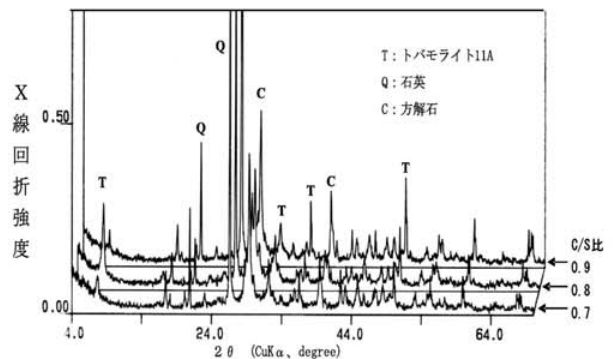


図10 牡蛎殻-粘土配合試料(泡状)のCaO/SiO<sub>2</sub>比と構成相

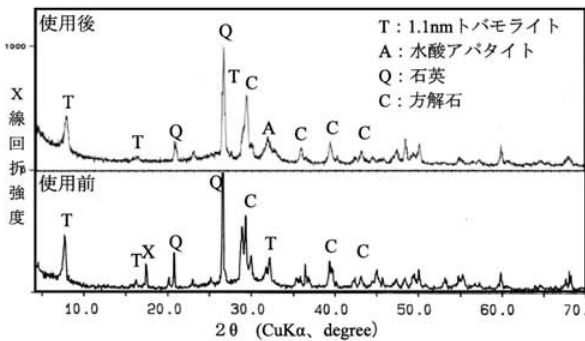


図11 使用に伴うリン除去材の構成相の変化

ものと考えられる。

図11にリン除去実験前後の構成相の変化をCaO/SiO<sub>2</sub>比が0.8の試料についてのみ示す。実験前後で試料の構成相を比較すると、実験後（50バッチ目）の試料には水酸アパタイト（Ca<sub>5</sub>(OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>）が新たに加わっていることが分かる。これは、Ca<sup>2+</sup>がオルトリン酸と反応し水酸アパタイトとしてリン除去材試料中に生成していることを示す。水酸アパタイトは、通常、pH10以上が安定域であり、微小な結晶粒子を生成するが、pH9~10は準安定域であり、リン酸カルシウムの種結晶や適当な結晶成長核が存在するときに、その表面に析出することが知られている<sup>13)-15)</sup>。供試リン除去材試料においても処理

水のpHは、概ね7~9の間で推移したことを確認しており、水酸アパタイトの準安定状態を与える効果があったものと考えられる。

リン除去実験前後における試料組織の走査型電子顕微鏡写真を図12に示す。リン除去材試料は泡状の大気孔が連結して構成されているが（図12(a)）、この大気孔内部には幅数μmの短冊状結晶が一面に生成していることが分かる（図12(b),(c)）。図11のX線回折の結果から、この短冊状結晶は1.1nmトバモライトであると考えられる。次にリン除去実験後の気孔内組織(d)を見ると、前記の短冊状結晶が一見消失したように見えるが、さらに拡大すると、短冊状結晶の上に、より小さな組織の物質が沈積していることが分かる（図12(e)）。これをさらに拡大すると、沈積物は100nm程度の薄片状の物質がカードハウス状に重なっていることが分かる（図12(f)）。この物質はX線回折の結果から水酸アパタイトであろうと考えられる。

実験前後におけるリン除去材試料の組成の変化をエネルギー分散型X線分析により調べた結果を表3に示す。結果は主要な金属元素の比で示しており、これらに結合していると考えられる酸素は除いている。使用前の試料の成分はSi>Ca>Alの順に多く、Pは含まれていないが、使用後の試料の成分はCa>P>Si>Alの順に多く、Pが新たに加わっている。

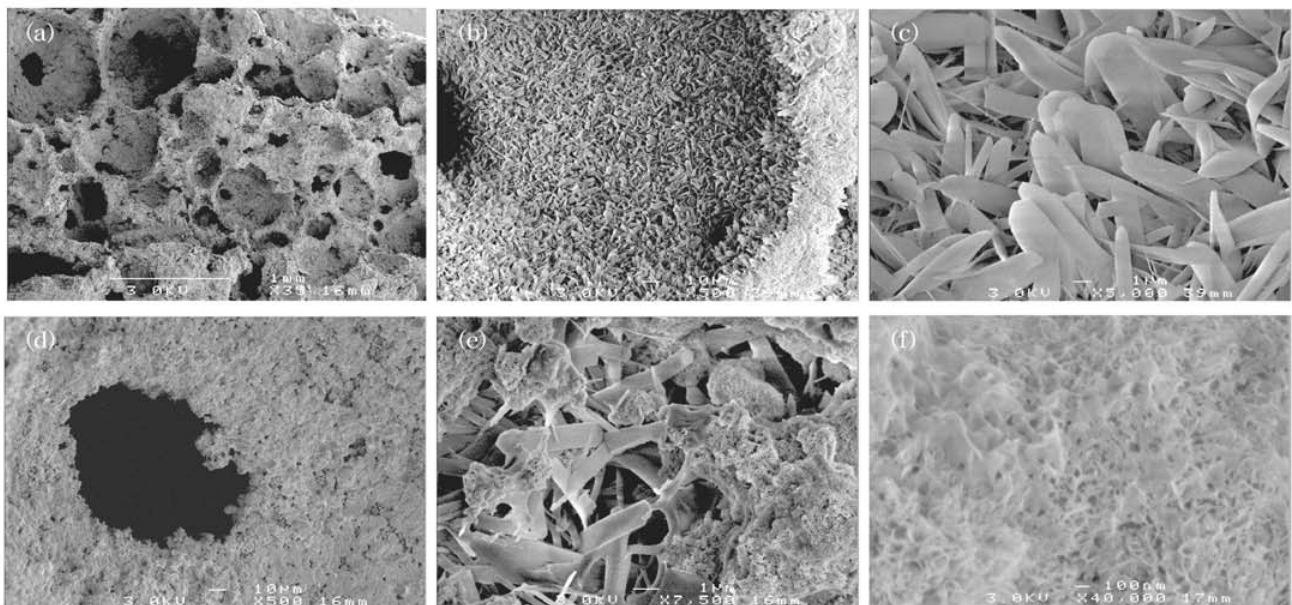


図12 リン除去前後における試料の組織変化（走査型電子顕微鏡写真）  
 (a)試料の泡状組織、(b)気孔内組織（使用前）、(c)短冊状結晶（使用前）  
 (d)気孔内組織（使用后）、(e)短冊状結晶上の沈積物、(f)沈積物（拡大）

表3 実験前後におけるリン除去材試料の組成の変化

試料	元素 (モル比)								
	Mg	Na	Al	Si	P	K	Ca	CaO/SiO <sub>2</sub>	
使用前	0.1	0.3	2.2	9.2	0	0.1	7.6	0.83	
使用后	0.1	0	0.5	2.2	3.9	0.2	9.6	4.4	

これは既述のように、試料中に新たに水酸アパタイトが析出したために他ならない。実験前後における試料のCaO/SiO<sub>2</sub>比は、0.83（実験前）、4.4（実験後）であり、実験前の値は配合時の0.8とほぼ同じであるが、実験後はCaが大幅に増加していることが分かる。実験後の試料のCa/P比は2.5であり、水酸アパタイトの2より少し大きい、これはリン除去材試料内にリン除去に寄与しないCaが残存しているためと考えられる。Si/Al比は4.2（実験前）、4.4（実験後）と実験前後でほとんど変化していないことから、以上の元素比の変化は主にPが試料中に蓄積されたことによるものと考えられる。

## 6. まとめ

閉鎖性水域への富栄養化対策に資するために、無機系産業廃棄物の牡蠣殻、廃珪石粉を主原料とし、種々の形態を付与した後に熱処理を施しリン除去材を作製した。リン除去能の持続性を重視する観点から検討し、得られた知見を総括すると以下のとおりである。

(1) 牡蠣殻に粘土を配合し650℃で熱処理した試料は、初期的なリン除去能は高いものの、リン除去能の持続性が不十分であった。リン除去速度は泡状>管状>球状の形態の順に大きく、試料の外表面積の序列と対応している。

(2) 牡蠣殻、廃シリカ及び粘土をCaO/SiO<sub>2</sub>比が0.7~0.9になるように配合し、800℃で熱処理した後に180℃-10atmの水熱処理を施して、試料中に珪酸カルシウム水和物であるトバモライト(Ca<sub>5</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>H<sub>2</sub>)・4H<sub>2</sub>O)を生成させた試料のリン除去持続性は、650℃処理試料の20~30倍に達した。

(3) X線回折及び電子顕微鏡観察により、水中のリンは水酸アパタイトとして、試料中の短冊状のトバモライト粒子周辺に固定化されていることが確認された。これはリン除去実験後に試料中のリンが増加したことで、CaO/SiO<sub>2</sub>比が0.83（実験前）か

ら4.4（実験後）へと変化したことから支持される。

## 文 献

- 仁井正夫、柴垣泰介、資源環境対策、38(8)、pp.756-763 (2002)
- 香月幸一郎、本多邦隆、松尾征吾、水環境学会誌、9、pp.616-621 (1997)
- 阿部久雄、福永昭夫、香月幸一郎、本多邦隆、松尾征吾、平成8年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp.60-66 (1997)
- 阿部久雄、福永昭夫、本多邦隆、坂本文秀、平成10年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp.11-16 (1999)
- 阿部久雄、福永昭夫、日本セラミックス協会第12回秋季シンポジウム講演予稿集、p.193 (1999)
- 平成11年度長崎県技術開発研究委託（学官枠）事業研究報告書、pp. 61-113 (2000)
- 阿部久雄、福永昭夫、本田邦隆、坂本文秀、平成11年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp.7-14 (2000)
- 村田恒雄編、下水の高度処理、第3版、理工図書 (1996) pp.107-114
- 竹内誠、資源環境対策、33(12)、pp.35-38 (1997)
- 特開昭63-116798、「水中のリンおよび窒素イオンの除去方法」
- 特開2003-305480、「脱リン剤の製造方法」
- 阿部久雄、平成15年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp.5-10 (2004)
- 門間英毅、無機マテリアル、3(11)、pp.607-614、1996
- 京才俊則、Gypsum & Lime、No.196、pp.42-47 (1985)
- 松野清一、山田さつき、他2名、Gypsum & Lime、No. 171、pp.54-60 (1981)

付記：本報告書は平成13~17年度に長崎県環境部環境政策課の行政要望課題として長崎県衛生公害研究所が中心となって実施した大村湾水質浄化対策事業（陸域対策）の報告書「廃棄物活用等による陸域の窒素・リン削減に関する研究」のうち、長崎県窯業技術センターが担当・分筆したリン除去材開発に関する第2章を転載したものである。