

新規なリン除去材による水質浄化能力調査

研究開発科 高松宏行・永石雅基

要 約

長崎県諫早市のいさはや新池と新干拓地内遊水池の水質を改善するための技術整備として、これまでに開発してきた牡蠣殻等水産廃棄物を活用したリン除去材について、諫早流域より採取した実環境水を用いてリン除去能力評価を実施した。また、水産系廃棄物である牡蠣殻、アコヤ貝の殻、真珠核切削粉末、赤貝の殻を原料とし、作製プロセスの最適化を図り、材質の改良を行って、リン除去能力評価を実施したところ、従来に比べおよそ1.3倍もの高いリン除去能力が認められた。

キーワード：オルトリン酸イオン、晶析脱リン、富栄養化、牡蠣殻

1. はじめに

長崎県諫早市のいさはや新池と新干拓地内遊水池は、非常に閉鎖性の強い水域である。いさはや新池については、流域より流れ込んだ汚濁物質が蓄積され、潮受堤防により堰き止められていることにより拡散や自浄作用はほとんど期待できず、水質汚濁や富栄養化に陥りやすい環境条件である。また遊水池については、中央干拓地からの農業用水が集積するため、肥料等由来の栄養分の蓄積が進行し、富栄養化が著しい状況にある。

諫早湾流域の関係市町においては、水質汚濁の大きな要因である生活排水対策の推進を図るため、「諫早湾干拓調整池水質保全計画」に基づく下水道等の生活排水処理施設整備目標人口及び汚濁負荷量削減目標（COD、全窒素・全リン）等の達成のために各種施策を推進している。またこれと併せて、し尿処理施設、下水処理場、農業集落排水処理施設などの高度処理施設の整備による富栄養化対策も推進しているところである。

しかし、将来的な人口増加や中央干拓地における営農の発展によって、窒素及びリン負荷量が増大することが十分に予想される。そのため、窒素及びリン除去に関する対策が重要な課題となっている。特に、リンに関しては、生物学的除去法のみでは十分な除去が難

しく、化学的リン除去法の併用が効果的とされている。

一方、廃棄物による環境負荷の軽減並びに循環型社会形成の観点からも、廃棄物を利用可能な資源として再利用することが大きな課題の一つとされている。廃棄物を利用したリン除去材については、これまでに牡蠣殻等廃棄物を原料としたものを開発しており、リン除去に有効な資材となることを明らかにしている^{1)~6)}。

本研究では、廃棄物の利活用した、いさはや新池および遊水池からのリンの除去を目的として、これまでに開発した牡蠣殻を原料としたリン除去材およびこれを改良した改良材について、模擬排水および諫早流域より採取した実環境水（以下諫早環境水）を用いたリン除去性能評価を行った。

2. 実験方法

2.1 リン除去材の作製

リン除去材の原料として水産系廃棄物である牡蠣殻、アコヤ貝の殻、真珠核切削粉末、赤貝の殻を用い、これまでに開発した合成プロセス^{1)~6)}によりリン除去材を得た。一連のプロセスをフローチャートに示す（図1）。

リン除去材合成プロセスの最適化として、原料スラリーの温度および水分量の条件を変化させた。また、攪拌プロセスを手攪拌からミキサーに変え、攪拌時間の短縮および再現性の向上を試みた。

また、リン除去材の改良として、牡蛎殻等原材料に酸化鉄(III)、塩化鉄(III)、水酸化鉄(III)を乾粉重量比で10%導入することで鉄導入リン除去材を作製した。

2.2 リン除去材の物性評価

作製したリン除去材について、エックス線回折による結晶構造の同定、電子顕微鏡による組織観察、吸水率測定、圧縮強度試験を実施した。

2.3 リン除去能力評価

模擬排水として5 mg-P/Lリン酸二水素カリウム水溶液を実環境水としていさはや新池および遊水池より採取したものを試験水として用いた。リン除去材のリン除去能力を評価するため、約15 gのリン除去材に対して100倍量の試験水をビーカー内でマグネットスターラーによる緩やかな攪拌を行いながら接触させ、接触後24 hの試験水中に残存したオルトリン酸イオン濃度を測定し、以下の式よりリン除去率を算出した。

$$\frac{(\text{初期濃度} - \text{残存濃度})}{\text{初期濃度}} \times 100 = \text{リン除去率} (\%)$$

これを1回（バッチ）の試験とし、試験水を変え、同一試料に対して5バッチの同様の試験を繰り返すことで1セットのリン除去能力評価を行った。なお、オルトリン酸イオン濃度測定には分光光度計を用いたモリブデンブルー法を採用した。

3. 結果及び考察

3.1 リン除去材作製プロセス適正化の効果

従来法で作製したリン除去材の外観を図2に示す。得られたリン除去材は理想的な気泡をもったもの、極端に脆いもの、気泡が潰れて密な組織になったものなど、再現性に乏しい状態であった。これらの吸水率を測定すると45~78%とばらつきが認められた。

一方、原料スラリーの温度、水分量および攪拌プロセスの適正化を図り、作製したリン除去材の外観を図3に示す。得られた除去材は均質な気泡を有し、吸水率は約75%、圧縮強度は約2.5 MPaであった。複数回同様のプロセスで作製して再現性が得られた。

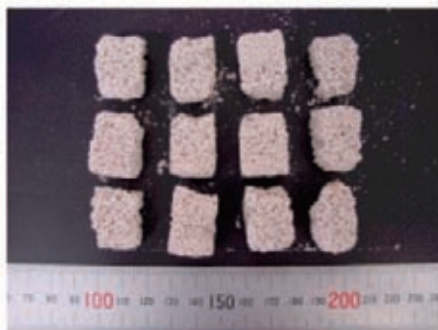
攪拌の際にスラリーを湯煎にかけるが、湯煎条件を最適化して一定に制御することで、攪拌過程の水分の蒸発量がほぼ一定となり、理想的な気泡のリン除去材を再現良く得られることが明らかとなった。



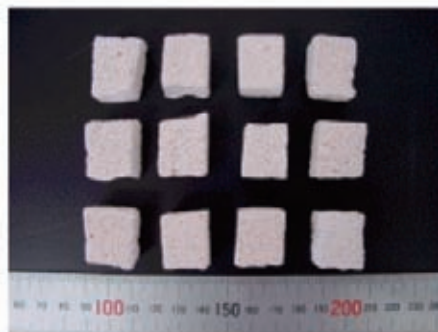
図1 リン除去材の合成プロセス



(a) 失敗例(脆すぎて取扱い不可)



(b) 失敗例(気泡サイズが大きすぎる)



(c) 成功例(気泡サイズ・分布ともに均質)

図2 従来法で作製したリン除去材の外観



(a) 牡蠣殻系



(b) 鉄導入系

図3 最適化した合成プロセスにより作製したリン除去材の一例

また、攪拌プロセスについて、従来法の手攪拌では作り手の勘や経験に頼るものが多く、攪拌速度のばらつきにより分散状態やスラリー中の水分の蒸発による濃縮状態が作製の都度変化してしまうのに対し、ミキサーを導入した場合、攪拌速度が一定となることから、分散状態およびスラリーの濃縮状態に再現性を持たせることができた。このためミキサー攪拌のプロセスを導入して得られたリン除去材は、気泡が均質になったと考えられる。これら適正化された条件の組み合わせによるスラリー中の水分蒸発率は再現良く17%程度にすることが明らかとなった。

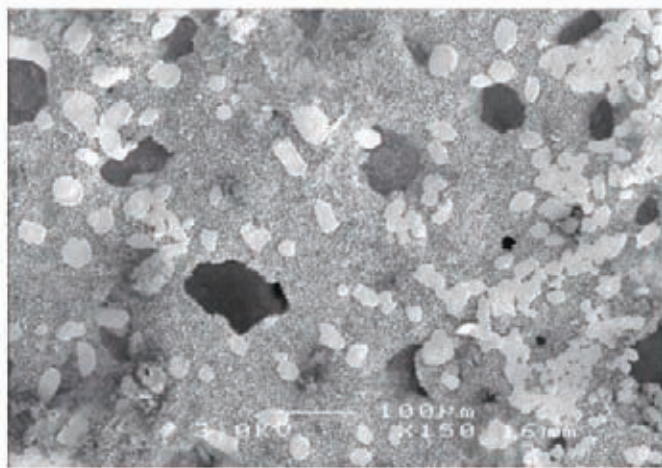
乾粉に対する水分添加量は上記の湯煎・攪拌条件から17%水分が蒸発したときに最適な水分量となるように調整し、初期水分添加量として、乾粉重量の0.97倍が適正であると判断された。

これらの作製プロセスの最適化実験は、乾粉100gの小ロットによる試作により行ったものである。この最適化されたプロセスが、スケールアップした場合についても有効であることを確認するため、乾粉量1kgの10倍スケールで攪拌工程に容量4.5Lの万能攪拌機を用いてリン除去材作製を行った。結果として、良好なリン除去材が得られたことから最適化されたプロセスを大量生産プロセスにスケールアップ可能であることが示唆された。

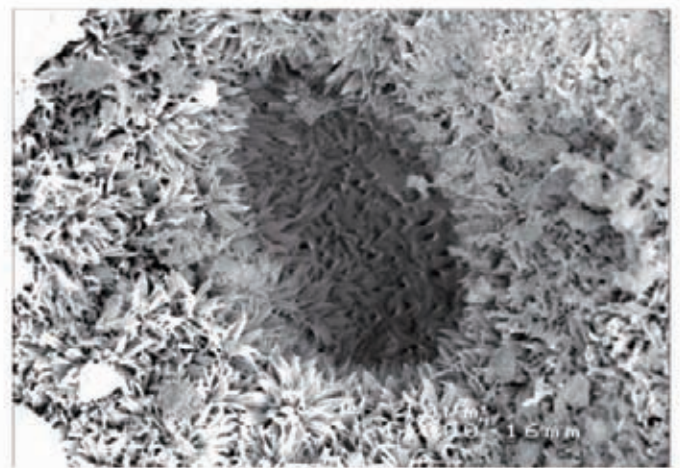
3.1 リン除去材の結晶構造について

牡蠣殻系リン除去材の電子顕微鏡写真を図4に示す。原材料を変えて作製したリン除去材全てにおいて、花卉の様に成長した複数の結晶により花の様な形態が構成されている。この花卉状結晶は tobermorite 特有のものであることから、焼成、水熱処理の過程を経てリン除去材の主成分として tobermorite が生成されたことが示唆された。花卉状の結晶部について EDS による局所元素分析を実施したところ、Ca、Si、Oの他に微量のMg、Na、Alが含まれていることが確認された。アコヤ殻系、真珠核系、赤貝系についても同様の結果であった。鉄を導入していない牡蠣殻系除去材についてエックス線回折による構造解析を実施したところ、tobermorite-11Å ($\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) と同定され、その他、quartz (SiO_2) および hibschite ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{1.25}(\text{OH})_7$) の結晶相が確認された(図5)。アコヤ殻系、真珠核系、赤貝系も同様の結果であった。また、同様の原料混合比で水熱処理を2h施した試料についても同様の分析を実施したところ、電子顕微鏡像では花卉状結晶が短く、また12h水熱処理で観察された結晶先端部の枝分かれが認められず、エックス線回折では aluminum tobermorite ($\text{Ca}_5\text{Si}_5\text{Al}(\text{OH})\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) と quartz の結晶相が認められた。これらの結果より、水熱処理時間の増加に伴い、原料中のCa、Siを取り込むことで tobermorite-11Å の結晶相が優勢となったと考えられる。

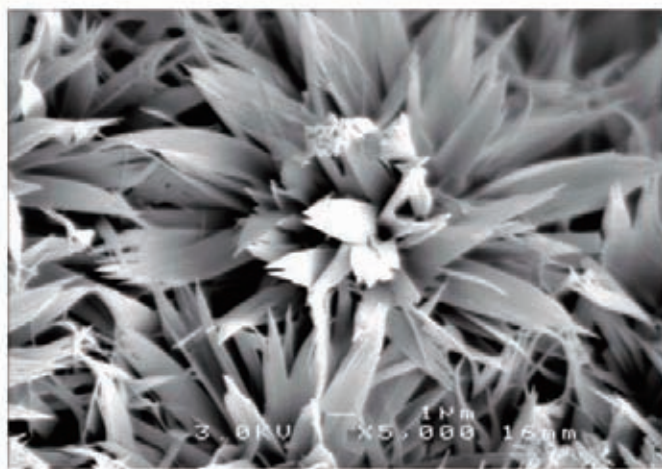
鉄を導入した除去材のエックス線回折による構造解析を実施したところ、tobermorite-11Å と同定され、その他、quartz、hematite (Fe_2O_3) および Calcium Aluminum Iron Silicate Hydroxide ($\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$) の結晶相が確認された(図6)。hematiteは導入した鉄が焼成により酸化した、もしくは化学反応せずに残存したもの、Calcium Aluminum Iron Silicate Hydroxideは導入した鉄の一部が焼成過程で貝殻中のCaや粘土中のSiおよび



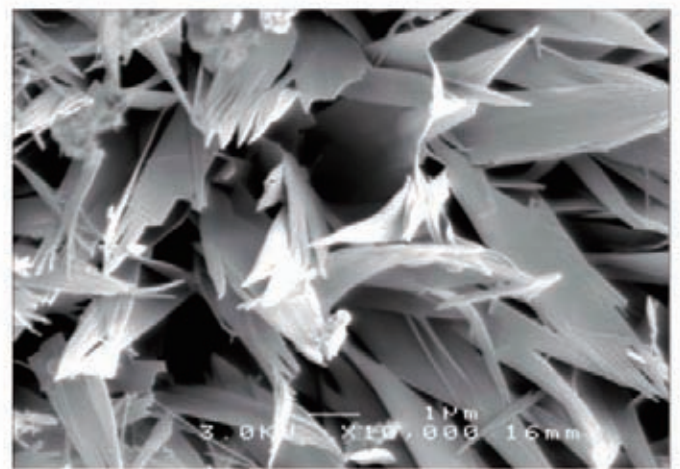
(a) 倍率150倍



(b) 倍率1000倍



(c) 倍率5000倍



(d) 倍率10000倍

図4 牡蛎殻系リン除去材の微細構造

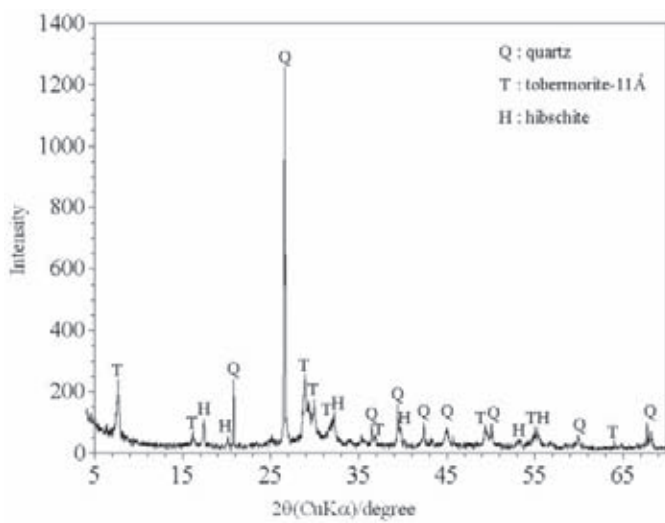


図5 牡蛎殻系リン除去材のエクス線回折図形

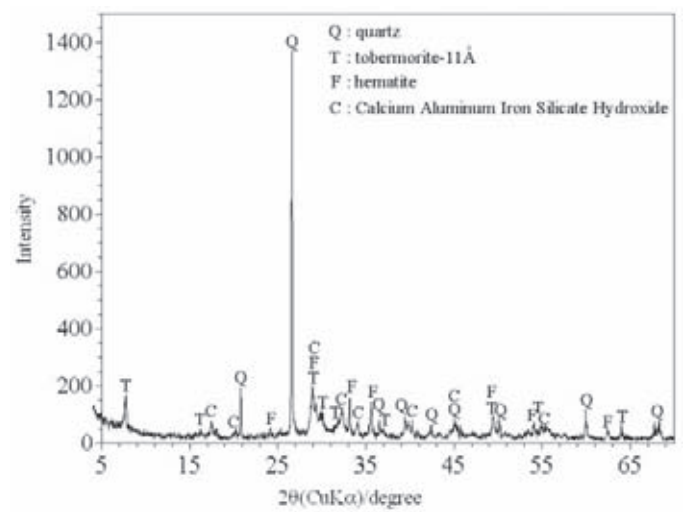


図6 鉄導入系リン除去材のエクス線回折図形

Alと化学反応して複合酸化物となり、これが水熱処理により水酸化して生成したのと考えられる。

以上の結果から作製した全てのリン除去材の主成分として tobermorite-11Å が含まれることが明らかとなった。

3.3 リン除去材のリン除去能力

従来のプロセスで作製したリン除去材および改良リン除去材として、牡蛎殻系、アコヤ殻系、真珠核系、赤貝系、鉄導入系の試料を各系、数十通りずつ作製した中で、吸水率が75%前後で再現性の高い試料を各

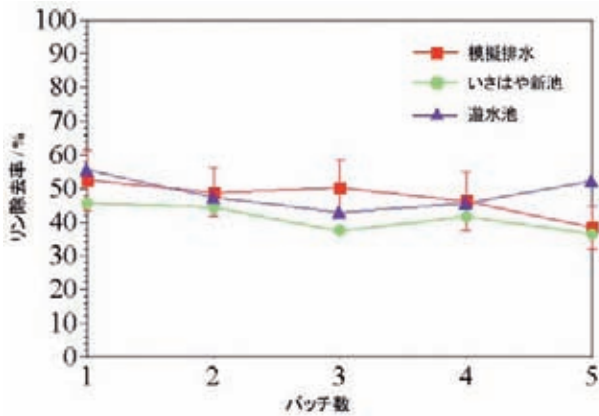


図7 従来のプロセスで作製された牡蛎殻系リン除去材のリン除去能力

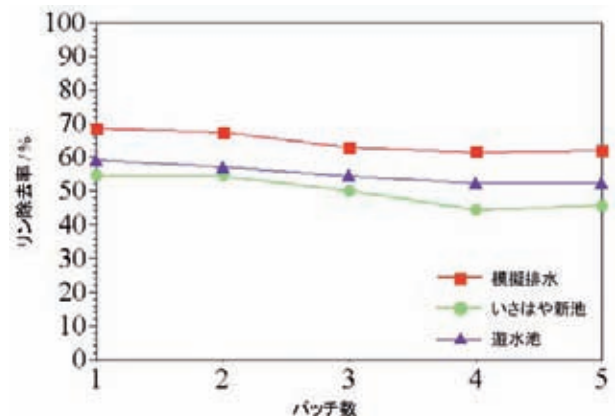


図10 最適化されたプロセスにより作製された真珠核系リン除去材のリン除去能力

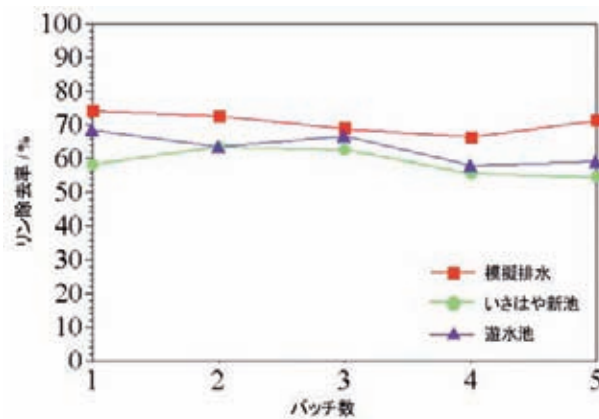


図8 最適化されたプロセスにより作製された牡蛎殻系リン除去材のリン除去能力

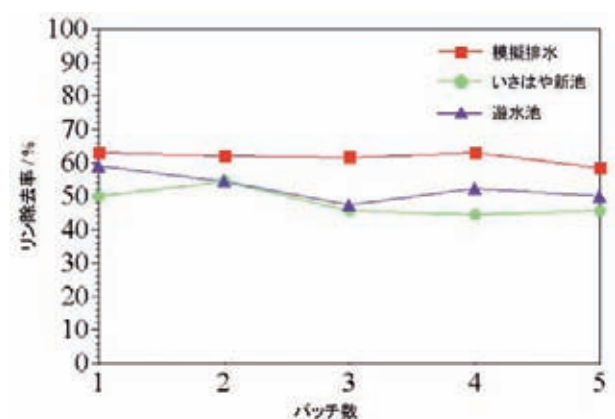


図11 最適化されたプロセスにより作製された赤貝系リン除去材のリン除去能力

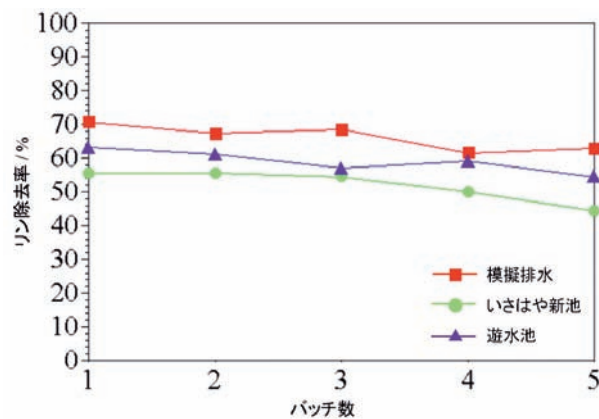


図9 最適化されたプロセスにより作製されたアコヤ殻系リン除去材のリン除去能力

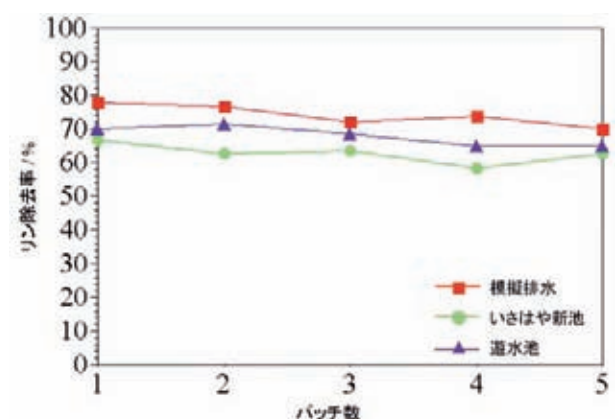


図12 最適化されたプロセスにより作製された鉄導入系リン除去材のリン除去能力

表1 リン除去材のリン除去率比較

	従来牡蠣殻	最適化牡蠣殻	最適化アコヤ殻	最適化真珠核	最適化赤貝	最適化鉄導入
リン除去率範囲(%)	40~60	55~75	45~70	55~70	45~65	60~80

系より1種類ずつ選択し、模擬排水および諫早より採取した環境水を用いたリン除去能力試験を実施し、リン除去能力比較を行った。なお、模擬排水は、5 mg-P/Lリン酸二水素カリウム水溶液、実環境水は、いさはや新池および遊水池より採取した環境水である。

従来のプロセスで作製された牡蠣殻系リン除去材のリン除去能力試験において各バッチの最終リン濃度（24 h後）より算出したリン除去率を図7に示す。模擬排水によるリン除去実験は、気泡の状態が不均一な試料および均一な試料、脆い試料の3種類について、リン除去率の平均値および標準偏差を算出し、プロットしている。図7より、リン除去率は40~60%の範囲となった。また、模擬排水を用いた実験結果に大きなばらつきが見られる。これは、気泡や密度など試料そのもののばらつきに起因するものと考えられる。

一方、最適化されたプロセスにより作製された牡蠣殻系リン除去材のリン除去能力試験結果を図8に示す。図8より、リン除去率は55~75%の範囲であった。同様にアコヤ殻系リン除去材ではリン除去率45~70%の範囲（図9）、真珠核系リン除去材ではリン除去率55~70%の範囲（図10）、赤貝系リン除去材ではリン除去率45~65%の範囲（図11）、鉄導入系リン除去材ではリン除去率60~80%の範囲（図12）であった。

以上の結果より、全てのリン除去材でリン除去能力が認められ、従来プロセスで作製した除去材より最適化されたプロセスに基づいて作製された除去材で高いリン除去能力を示す傾向が認められた（表1）。

特に、鉄導入系はこれらの中で最も高いリン除去能力が認められた。これは除去材中の tobermorite によるリン除去機構以外に、Calcium Aluminum Iron Silicate Hydroxide ($\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$) からのFeの溶出によるリン酸鉄の生成機構⁷⁾が加味されるためであると推察される。

また、リン除去率は、リン濃度が高い試験水ほど、高くなる傾向であった。これは、試験水中のカルシウムおよびリンが飽和状態に近いほど水酸アパタイトの析出が進行するため、リン濃度が高い試験水ほど水酸アパタイトの析出が優勢であったと考えられる。

4. まとめ

水産系廃棄物である牡蠣殻、アコヤ貝の殻、真珠核切削粉末、赤貝の殻を原料とし、作製プロセスの最適化を図り、リン除去材の改良を行った。また、作製したリン除去材のリン除去能力評価を実施し、以下の知見を得た。

(1) 従来法で作製したリン除去材は、気泡の分布等、作製の度にばらつきが認められ、作り手の勘や経験が求められるものであり、量産プロセスへのスケールアップに課題があった。

(2) 湯煎条件、攪拌条件、乾粉に対する水分添加量を最適化することにより、理想的な気泡が分散したリン除去材が再現良く得られ、量産プロセスとしてスケールアップし得ることを明らかにした。

(3) カルシウム源として牡蠣殻、アコヤ貝の殻、真珠核切削粉末、赤貝の殻の何れを用いても、リン除去機能を有する tobermorite 結晶の生成が確認され、また、鉄を導入したリン除去材においても同様に tobermorite 結晶の生成が確認された。

(4) 模擬排水および諫早環境水を用いたリン除去試験結果より、従来法で作製したリン除去材より改良材の方が概ね高いリン除去能力を有する傾向が認められた。

(5) 鉄を導入したリン除去材において高いリン除去能力が認められたが、これは除去材中の tobermorite によるリン除去機構以外に、Calcium Aluminum Iron Silicate Hydroxide ($\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$) からのFeの溶出によるリン酸鉄の生成機構が加味されるためであると推察された。

以上より、諫早の閉鎖性水域の富栄養化対策として本事業で作製したリン除去材の利用が有効と考えられ、リン除去材の大量生産が可能となれば、当該水域の富栄養化問題の改善は十分に期待できる。

文 献

- 1) 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).
- 2) 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).
- 3) 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).
 - 4) 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).
 - 5) 阿部久雄、福永昭夫、本多邦隆、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).
 - 6) 阿部久雄、高松宏行、平成17年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 53-59 (2005).
 - 7) 森泉雅貴、福本明広、山本康次、奥村早代子、水環境学会誌、22 (6)、pp. 459-464 (1999).

付 記

本研究は、九州農政局「平成20年度 国営干拓環境対策調査水質浄化能力調査委託事業」に採択され実施したものである。