

— 経常研究 —

無機材質の活用による閉鎖性水環境の窒素・リン除去技術開発

— リサイクル原料を用いたリン除去材の開発 —

応用技術科 阿部久雄

要 約

牡蠣殻、廃シリカ、粘土を主原料とし、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。650℃で熱処理し牡蠣殻を炭酸塩の状態を用いた試料では、初期的なリン除去特性は良いものの、リン除去持続性は低かった。試料の形態は泡状>管状>球状の外表面積が大きい順にリン除去速度が大きかった。牡蠣殻（炭酸塩）-廃シリカ-粘土（もしくはセメント）の系で、180℃-10atmの水熱処理を施すとリン除去持続性は改善されたが、リン除去実験を重ねるとリン除去能は減退し、試料中のCa利用率は0.5%に満たなかった。牡蠣殻-廃シリカ-粘土系試料を800℃で熱処理し、その後上記と同じ180℃-10atmの水熱処理を施すと、試料中に珪酸カルシウム水和物の11 Å-トバモライトが生成し、リン除去持続性は650℃処理の場合の20~30倍に改善された。リン接触後の試料のX線回折結果から、リンは水酸アパタイトの状態で固定化されていることが確認された。

キーワード：牡蠣殻、水環境、リン除去、水熱処理、トバモライト

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¹⁾。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、その対策が求められている²⁾。

一方、本県には陶磁器産業廃棄物や水産業廃棄物の貝殻、ゴミ焼却灰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³⁾⁷⁾、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. 実験方法**2.1 原材料**

原材料には牡蠣殻、卵殻、廃シリカ（高純度シリカ工場より排出）、ガラス屑等を廃棄物資源とし、これに粘土、普通セメント等を結合材として、また

後述のように必要に応じて有機系の増粘剤、起泡剤等を用いた。

2.2 リン除去材の作製

牡蠣殻、廃シリカ及び粘土鉱物等の混合物に、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4mm - 長さ6mm、または外径12mm - 内径10mm - 長さ12mmの円管状試料を成形し、650~800℃の温度で1h焼成し試料とした。さらに一部の試料では組織内部に珪酸カルシウム水和物を合成する目的で、90~180℃の温度範囲の水熱処理を施した。

また、排水に対する試料の接触面積を大きくするために、原料懸濁液の起泡または発泡によって、泡状の連通気孔をもつ試料を作製した。起泡による方法では、メチルセルローズ系バインダーを含む原料を乾粉で混合した後に、適量の水を加えて攪拌機で混合した後、アルキルエーテル系起泡剤を加え、均質な泡が発生しやがてクリーム状になるまで高速で攪拌した。これを石膏ボード上に置いた底なしの型枠に流し込み、脱水・固化させた後、種々の温度で熱処理し試料とした。

また、発泡による方法では、まず、消石灰、廃シリ

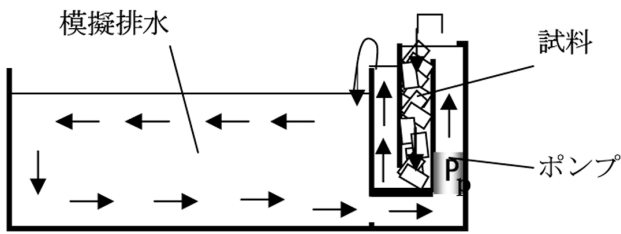


図1 リン除去能の測定用水槽

力等の原料を秤取り、所定量の0.2NのNaOH（またはKOH）水溶液と、必要に応じて分散剤を添加し、プラネタリミキサで10分間解砕・混合した後に、所定量のポルトランドセメントとアルミニウム粉を加え、再度攪拌し型枠（底付）に流し込み静置した。やがてアルミニウム粉がアルカリと反応して生成した水素により、試料中に気孔が形成され硬化した。この硬化体に180°C-10atmの水熱処理を施し試料とした。

2.3 試料の評価

上記により得られた試料の構成相を粉末X線回折により求めた。また、試料のリン除去能は図1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（KH₂PO₄水溶液）10lを入れ、これに対し1mass%のリン除去材を図のよう

に充填し、水溶液を循環しリン除去材と接触させた。所定時間毎に水溶液を採取し、モリブデン青法によりリン濃度の経時変化を調べた。なお、比較のために、石灰資源として卵殻を用いて作製した管状試料、ゴミ焼却灰の無害化処理物を造粒した試料についても同様にリン除去能を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 試料の形態の影響

本研究で用いた試料の外観を図2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。発泡による泡状成形品については組織の顕微鏡写真も併せて示したが、その組織は、同程度の泡状気孔が連通した構造になっていることが分かる。その他の球状、管状試料は、構成粒子が初期焼結してできた、気孔率30%前後の多孔質組織を有しているが、細孔は微細な粒子間の間隙であるため、実態顕微鏡では判別することができない。

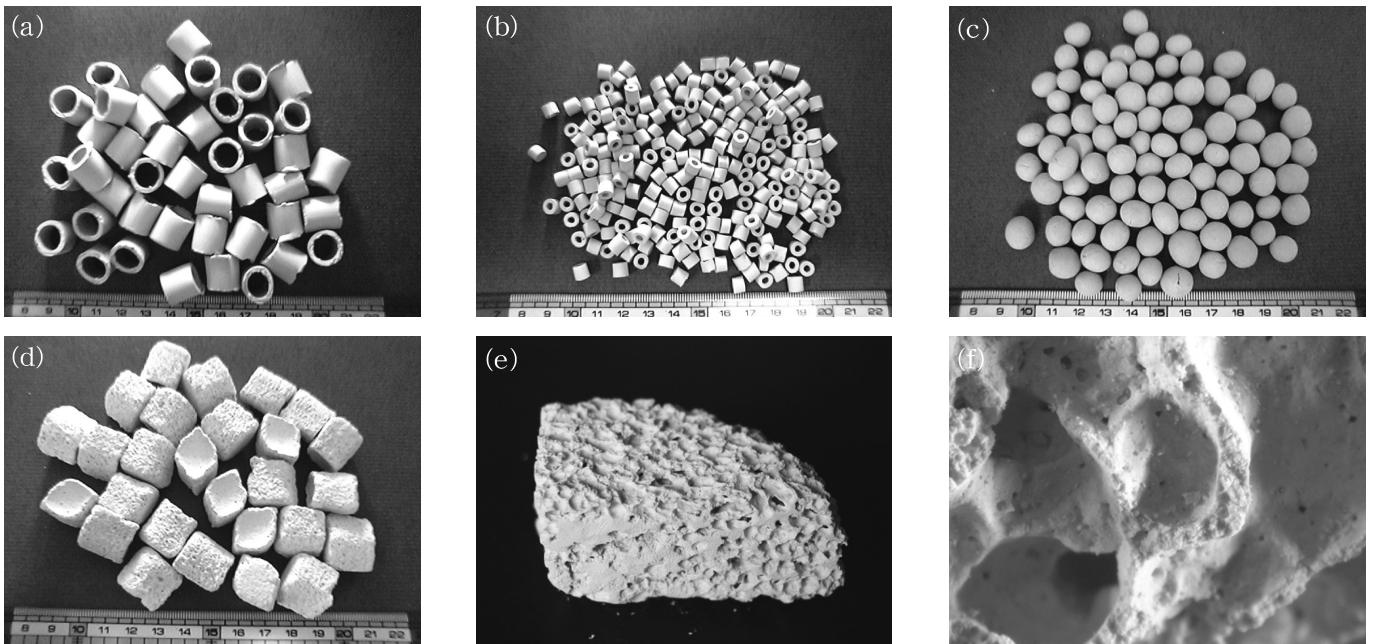


図2 試料の試験及び組織 (a) 管状試料 (12mmφ×3mmφ)、(b) 管状試料 (6mmφ×3mmφ) (c) 粒状試料 (10mmφ)、(d) 泡状試料 (起泡による)、(e) 泡状試料 (発泡による)、(f) (e) の組織 (顕微鏡写真)

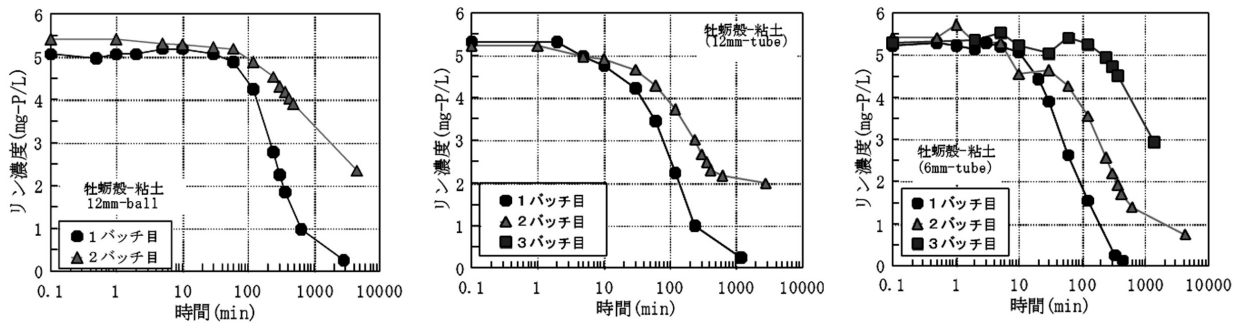


図3 牡蛎殻粘土試料の形態とリン除去特性 (左: 12mmφ球体、中央: 12mmφ管状、右: 6mmφ管状)

図3及び図4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10h後に1mg/lに達したが、2バッチ目では初期濃度の1/2になるのに60h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、2~3h後にはリン濃度は1mg/lに達した(図3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3右)。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に達している(図4)。

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、特に排水との接触初期段階におけるリン除去能力を改善できることが分かった。水中のオルトリン酸は炭酸カルシウムと表面付近で反応し、難水溶性の $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を生じるため、試料内部での反応は起こりにくいことから、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。いずれにしても試料のリン除去能はバッチの繰り返しのより低下していった。

3.2 水熱処理によるリン除去特性の改善

(1) 水熱処理後の結晶相

カルシウムを炭酸塩として利用すると、リン除去能力の持続性に限界があることは上記のとおりである。このような反応表面への依存性が比較的少ないリン除去方法として、近年、珪酸カルシウム水和物を種結晶とする晶析脱リン法の変法が知られている^{8)・10)}。この方法では石灰及び珪酸質原料からなる配合物に水熱処理を施して、珪酸カルシウム水和物を合成し、

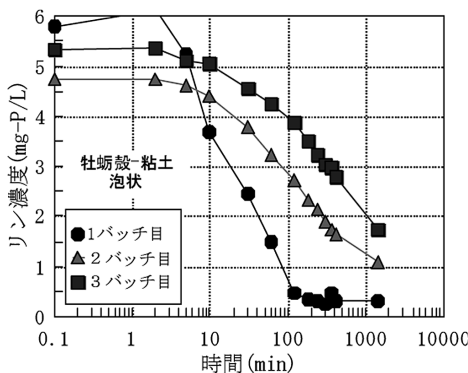


図4 牡蛎殻-粘土配合試料(泡状)のリン除去特性

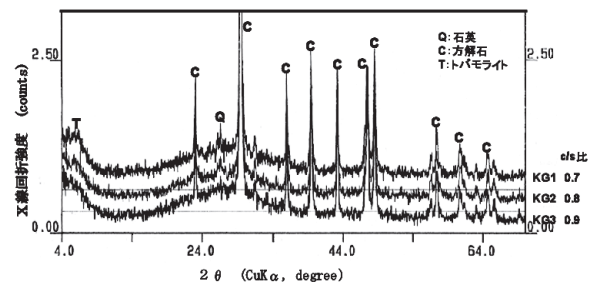


図5 牡蛎殻-ガラス系試料水熱処理後のX線回析図形

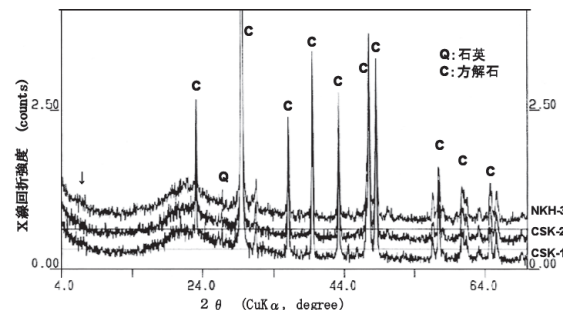


図6 牡蛎殻-廃シリカーセメント系試料の水熱処理後のX線回析図形

表1 水熱処理に供した石灰-珪酸質原料の配合

試料名	C/S比	牡蠣殻	粘土	珪石	廃シリカ粉	セメント
CSK1	0.9	52.3			37.7	10
CSK2	0.9	57.3			37.7	5
NKH3	0.9	60			40	
KBNF1	0.7	51.8	15	33.2		
KBNF2	0.8	55	15	30		
KBNF3	0.9	57.6	15	27.4		

(単位: mass%)

これを種結晶としてCa²⁺とPO₄³⁻の反応により生成する水酸アパタイトを晶出させる。Ca²⁺イオンとPO₄³⁻イオンが供給される限り、原理的には晶析が継続して起こり、連続的なリン除去が可能となる。従って、本研究においても、以下に、種々の石灰-珪酸質原料の成形体に水熱処理を施してリン除去能への影響を調べた。

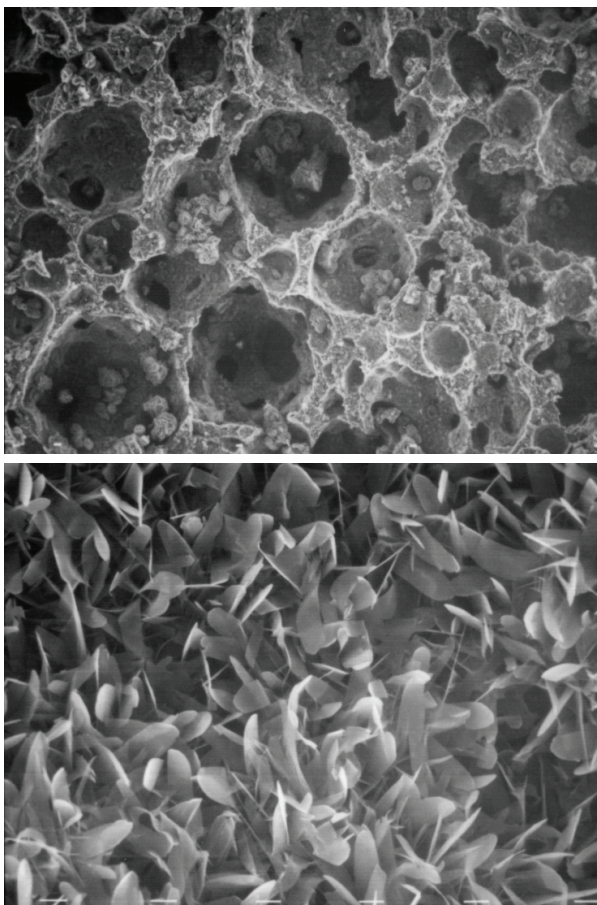


図8 起泡による泡状試料の組織(上)と水熱処理によって生成したトバモライト11A結晶(下)

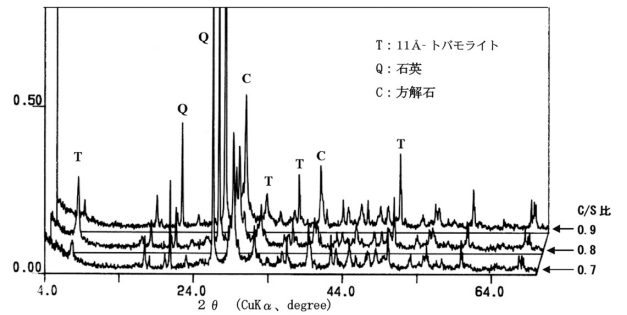


図7 牡蠣殻-珪石-粘土系試料の水熱処理後のX線回折図形

表1に水熱処理を施した試料の配合を示す。表1記載の試料に180℃-10atmの水熱処理を施した後の各試料のX線回折(XRD)図形を図5、図6に示す。牡蠣殻-ガラス系試料のKG1、KG2及びKG3(C/S比はそれぞれ0.7、0.8及び0.9)では、主な結晶相は石灰石(方解石)であったが、少量ながら11Å-トバモライト(Ca₆(Si₆O₁₈H₂)·4H₂O)の生成が認められた。牡蠣殻-廃シリカ-セメント系試料のCSK1、CSK2及び牡蠣殻-廃シリカ系のNKH3(いずれもC/S比が0.9)の場合も、主構成相は方解石であり、低角側にごくわずかながら含水鉱物と見られるバックグラウンドの増加が見られた。このように、牡蠣殻を炭酸塩の状態を用いて水熱処理を施した場合、その反応性は充分とは云えなかった。この原因として、牡蠣殻は膜状の蛋白で仕切られた方解石のブロック状組織であり、そうした有機物による反応の阻害も考えられたので、牡蠣殻を450℃で3h仮焼した後に上記と同様に水熱処理を施したが、結果として明確な珪酸カルシウム水和物の生成を確認できなかった。

表1記載のKBNF1、KBNF2及びKBNF3(C/S比はそれぞれ0.7、0.8及び0.9)は、試料を泡状の組

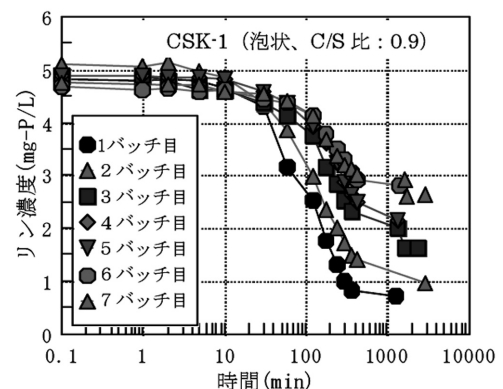


図9 牡蠣殻-廃シリカ-セメント系試料(KSH-1)のリン除去特性

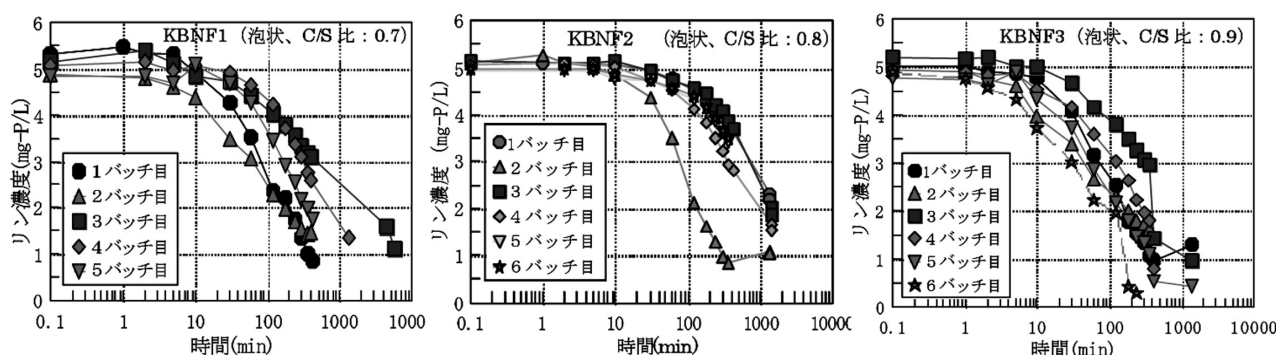


図10 水熱処理を施した牡蛎殻-硅石-粘土系試料のリン除去特性

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（後に消石灰化）した後に、180℃-12hの水熱処理を施し作製した。図7に最終的に得られた各試料のX線回折図形を示す。いずれの試料も主構成相として石英の他に11Å-トバモライトを含んでおり、特にC/S比が0.8のKBNF2において生成量が多いものと思われる。図8(a)にこの試料の組織の電子顕微鏡写真を示すが、100μm程度の大きさの泡状気孔が、数十μm気孔を介して連通している様子が分る。図8(b)は気孔の壁の様子を示しており、短冊状の11Å-トバモライト結晶が隙間なく生成していることが分かる。

(2)水熱処理試料のリン除去特性

牡蛎殻-廃シリカーセメント系から発泡によって作製し、180℃で水熱処理を施した試料のリン除去特性の一例（KSH1）を図9に示す。図9には7バッチ目までの結果を示しているが、この試料は前出の試料よりも持続性が向上し、11バッチ目においても最終リン濃度4mg/lと、リン除去能を維持していた。このリン除去持続性は、前出の牡蛎殻-粘土管状試料のおよそ3~4倍であると云える。しかしながら、この試料の場合もリンとの反応が進行するに伴って、同じ処理時間で得られるリン濃度は次第に高くなり、リン除去能が減退していることが分かる。

図10に牡蛎殻-廃シリカー粘土系試料を泡状に成形し、800℃で焼成した後、180℃-1atmの条件で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のリン濃度に達している。特徴的であるのは、バッチ処理を繰り返しても極端にリン除去速度が低下する試料がないことであり、リン除去能の減退は

起こり難いものと思われる。

3.3 リン除去持続性の検討

上記の試料はその後もバッチ処理を繰り返し、リン除去特性の持続性を確認した。図11にバッチ処理を繰り返した時の、各バッチの最終リン濃度（接触時間：概ね17h以上）の経時変化の一例（C/S比：0.8）を示す。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であることが分かる。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。

$$\text{Ca利用率(\%)} = (\text{リン除去量}) \times 10^4 / (31 \times \text{Ca配合量}) \quad \text{--- (1)}$$

一方、C/S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、C/S比：0.8の試料は10.1%)。因みにCaを炭酸塩で用いたときのCa利用率は0.5%程度であるので、水

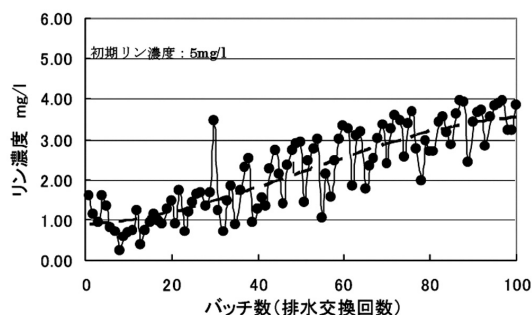


図11 水熱処理を施した牡蛎殻-硅土-粘土試料(泡状)のリン除去持続性

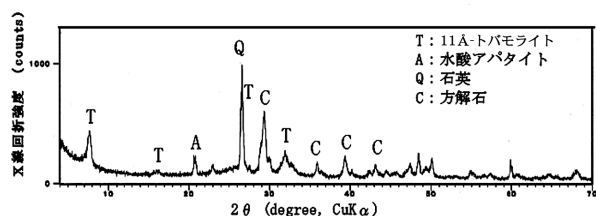


図12 下記の殻配合水熱処理試料のリン水溶液との接触後のX線回折図形

熱処理によりリン除去材の持続性は大幅に改善されたと云える。

図12にC/S比0.8の試料の、模擬排水接触100バッチ目のX線回折図形を示す。これによると、試料の構成相は、排水接触前から存在した11Å-トバモライト及び石英の他に、水酸アパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$)が新たに加わっていることが分かる。このことから、本研究によるリン除去材は、オルトリン酸イオンとの接触により水酸アパタイトを生成し、リンを固定化したことが分かる。水酸アパタイトは、通常、pH10以上が安定域となり、微小な結晶粒子を生成する。また、pH9~10は準安定域であり、磷酸カルシウムの種結晶や適当な結晶成長核が存在したときに、その表面に析出することが知られている¹¹⁻¹³⁾。本研究のバッチ処理においても、処理水のpHは、処理開始時の7.2から24h後に8.7になるまで、概ね7から9の間で推移しており、水酸アパタイトの準安定状態にあたることから、上記と同様に11Å-トバモライト結晶上に水酸アパタイト結晶が析出し、リンが除かれたものと考えられる。

4. まとめ

牡蠣殻、廃シリカ、粘土を主原料とし、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。得られた知見は概ね以下のとおりである。

(1) 牡蠣殻に粘土を配合し、650℃で処理した試料では、初期的なリン除去特性は良いが、持続性が課題となった。形態は泡状>管状>球状の順にリン除去速度は大きく、これは試料の外表面積の序列である。

(2) 牡蠣殻を炭酸塩の状態、廃シリカ、粘土もしくはセメントと配合し、180℃-10atmの水熱処理を施した試料では、リン除去持続性は改善されたが、

処理を重ねると次第にリン除去能が減退した。

(3) 牡蠣殻-廃シリカ-粘土系試料を800℃で熱処理し、その後に180℃-10atmの水熱処理を施すと、試料中に珪酸カルシウム水和物が生成し、リン除去持続性は650℃処理の場合の20~30倍に改善した。X線回折の結果から、リンは水酸アパタイトの状態に固定化されていることが確認された。

文献

- 仁井正夫、柴垣泰介、資源環境対策、38(8)、756-763、2002
- 香月幸一郎、本多邦隆、松尾征吾、水環境学会誌、9、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、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、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、7-14(2000)
- 竹内誠、資源環境対策、33(12)、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」
- 京才俊則、Gypsum & Lime、No.196、42-47(1985)
- 松野清一、山田さつき、他2名、Gypsum & Lime、No.171、54-60、1981
- 門間英毅、無機マテリアル、3(11)、607-614、1996