

第 部門 セラミックスを用いた水中のリン除去技術の検討

神戸山手大学現代社会学部* 正会員 ○千田 眞喜子

三重大学生物資源学部 非会員 今川 貴恵

三重大学大学院生物資源学研究科 フェロー 葛葉 泰久

*兼任 京都光華女子大学, 神戸親和女子大学, 大阪成蹊大学

1. 序論

湖沼や湾等の閉鎖水域にリンや窒素等の栄養塩類を含む排水が流入すると、その水域で富栄養化が促進され、赤潮の発生や水生生物の斃死、悪臭などの問題が生じる¹⁾。また、近年の肥料の原料価格の高騰やリンの輸入依存度の高さから、長期的かつ安定的なリン資源の確保に懸念が生じている。一方、下水道に流入しているリンのほとんどは有効利用されていない²⁾。これらの問題から、環境水中からリンを除去・回収することは重要である。水中からリンを取り除く方法として、本研究では吸着法に注目した。吸着法は、吸着剤のイオン交換反応を利用したリン除去法である。これは、設置面積が小さい、維持管理が容易である、汚泥の発生量が少ない、といった利点が挙げられるが、実用には至っていない³⁾が、先行研究^{4),5)}では、吸着剤としてセラミックスを用いた方法が示唆されている。そこで、本研究では、セラミックスを用いた水中からのリン除去技術の検討を目的として、リン吸着剤を作成し、そのリン吸着能を調べた。

2. 試料(吸着剤)の作成

リン吸着剤として、廃陶土と繊維くずが原料の土壤改良用セラミックス⁴⁾や、赤玉土が原料のセラミックス⁵⁾を用いた方法が検討されている。セラミックスを吸着剤として用いる場合、その原料である粘土粒子の表面における荷電の状態が大きく関係すると考えられる。その荷電状態には変異荷電があり、粘土粒子に接する溶液の pH によってイオン吸着の容量が変化する荷電状態である⁶⁾。この変異荷電の性質から、pH の低下に伴って陰イオン吸着の容量が大きくなる土に注目した。そこで本研究では、容易かつ安価に手に入れることが可能であり、変異荷電の性質を持つ鹿沼土⁷⁾と黒ボク土⁸⁾を吸着剤の材料として選定した(図1)。

原料とした2つの土は、乳鉢ですり潰し、適度な硬さになるまで超純水を加えて練り、厚さ 5mm, 5cm 四方程度の板状に成形した。成形したものを乾燥させ、マッフル炉(東洋製作所製, 型式 OPM-40)にて 800℃ で 2 時間の焼成を行った。なお、実験には比表面積を大きくするために直径 3~5mm 程度に砕いて使用した。また、本実験では、土の混合比によって作成したセラミックス吸着剤によるリン酸イオン吸着能に違いについての検討を行った。すなわち、黒ボク土のみ、鹿沼土と黒ボク土を質量比 2:1 で混合、鹿沼土と黒ボク土を質量比 2:3 で混合したセラミックスの3種類を作成した。

材料の黒ボク土 材料の鹿沼土 セラミックス

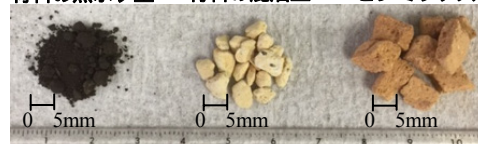


図1 黒ボク土, 鹿沼土, セラミックスの形状

3. 実験方法

供試溶液はリン酸イオン(PO_4^{3-})濃度約 10mg/L に調整したリン酸二水素カリウム水溶液 500ml である。pH(pH 計, 東亜電波工業株式会社製, 型式 IM-22P)は塩酸を用いて 3.8 の酸性条件に調整した。各吸着剤を添加した水溶液について、1 時間毎に 8 回、その後 24 時間毎に採水を行い、また温度は 25℃ とした。その採水した溶液において、リン酸イオン濃度(イオンクロマトグラフ, (株)島津製作所製, 型式 CBM-20), pH, 温度を測定した。リン吸着能の比較には、リン酸イオン除去率を求めて行った。最初に作成したセラミックスについて比較を行い、次に、作成した吸着剤と鹿沼土、黒ボク土のリン吸着能を比較した。また、吸着剤添加量とリン吸着能の関係をみるために、吸着剤添加量を変化させて実験をした。最後に、水溶液の pH と吸着剤のリン吸着能の影響を見た。pH3.8, 5.8 の酸性条件および pH10.8 の塩基性条件で実験を行った。pH3.8 には塩酸, pH10.8 には水酸化ナトリウム水溶液をそれぞれ加えて pH を調整した。

4. 実験結果と考察

黒ボク土のみで作成したセラミックスにおいて、ややリン酸イオン除去率が高くなったものの、いずれの吸着剤においてもリン酸イオン除去率は 8 時間で 10%~20%程度という低い結果となった(図2)。1~8 時間までの 3 試料のリン酸

表1 3種類のセラミックス吸着剤の特徴・性質

	硬度	成形のしやすさ ○:良好, △:やや良好	リン吸着能
黒ボク土のみ	2.5kPa	○	
鹿沼土と黒ボク土の 質量比 2:1	86.7kPa		1~8 時間では, 大きな差がない
鹿沼土と黒ボク土の 質量比 2:3	161.5kPa	○	

除去率について一元配分散分析を行ったところ, 5%有意水準で有意差があるとはいえなかった($p=0.057>0.05$)。この結果と, 硬さ, 成形のしやすさ(表1)から, これ以降の実験では, 鹿沼土と黒ボク土を質量比 2:3 で混合したセラミックスを吸着剤として採用した。

溶液中のリン酸イオンを 90%以上除去するのに要した時間は, 黒ボク土で 1 日間, 鹿沼土で 3 日間, セラミックス吸着剤で 6 日間であり(図3), リン吸着の反応速度は, 黒ボク土, 鹿沼土, セラミックス吸着剤の順に大きかった。これは, 比表面積の大きさ(図1)がこの順に大きかったためであると考えられる。また, 作成したセラミックス吸着剤は, 反応速度は小さいものの, リン吸着能を有していることが示唆された。

吸着剤添加量とリン酸イオン除去率の関係をみると, 添加量が多くなるほどリン酸イオン吸着の反応速度が大きくなることがわかった(図4)。

溶液の pH とリン酸イオン除去率の関係においては(図5), pH3.8 では 8 時間で 33.2%のリン酸イオンを除去したが, pH5.8 で 16.4%, pH10.8 で 0.6%しかリンを吸着しなかった。pH3.8 では, 6 日間経過時点で 90.1%のリン酸イオンを除去したのに対し, pH5.8 ではやや低い 78.7%の除去率となった。また, pH10.8 では 4 日間の観察を行っても, 20%程度しかリンを吸着しなかった。これにより, 本吸着剤は供試溶液の pH による影響を受けやすく, 酸性条件でリン吸着に用いるのが妥当である。

5. まとめ

- 1) 本研究では, 除去率・硬さ・成形のしやすさから最も適した吸着剤は, 鹿沼土と黒ボク土を質量比 2:3 で混合したセラミックスであった。
- 2) 黒ボク土・鹿沼土と比べてセラミックス吸着剤は, 比表面積の違いから, 同量添加した場合の反応速度は小さいものとなったが, 水中からの回収のしやすさという利点が考えられる。
- 3) 本実験で作成した吸着剤は, 反応速度は小さいがリン吸着能を有する。
- 4) pH の影響を受けやすく, 酸性条件で用いるのがふさわしい。

今後の課題として, 吸着剤の反応速度を大きくする方法や比表面積の増加方法等の検討が望まれる。

6. 謝辞: 三重大の研究費による支援を受けました。多くの助言をくださった渡辺普生准教授, 三重大水環境学研究室の皆様にご感謝の意を表します。

7. 参考・引用文献: 1) 環境省 2015. "第4節 水環境の保全対策", 平成 27 年度版 環境・循環型社会・生物多様性白書, http://www.env.go.jp/policy/hakusyo/h27/html/hj15020404.html#n2_4_4. 2) 国土交通省 2010. "下水道におけるリン資源化の手引き", 国土交通省 HP, <http://www.mlit.go.jp/common/000113958.pdf>. 3) 浦野 1988. 排水中リンの吸着除去・回収プロセスの開発. 環境科学会誌 1(2):99-114. 4) 神子ら 2002. 安価な廃材利用リン吸着剤の開発とリン回収技術に関する基礎的検討. 環境工学研究論文集 39:325-332. 5) 増子ら 2015. 赤玉土を利用したリン酸吸着剤の開発. 第 49 回日本水環境学会年会講演集 2015:353. 6) 前野 1993. そろが知りたい粘土の科学. 日刊工業新聞社: 44-53. 7) 加藤 1979. 鹿沼土. 土のはなし (土質工学会土のはなし編集グループ編), 技報堂出版(株): 196-201. 8) 郷原・中村 1979. 関東ロームと黒土. 土のはなし (土質工学会土のはなし編集グループ編), 技報堂出版株式会社: 20-27.

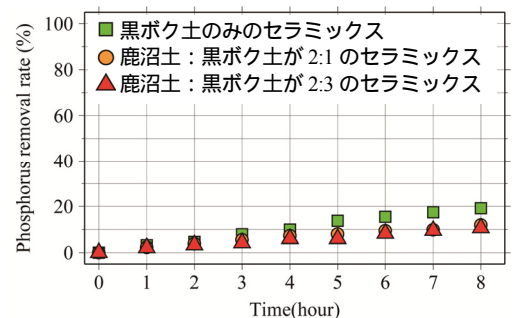


図2 3種類のセラミックスのリン酸イオン除去率の時間変化. リン酸イオン(PO_4^{3-})濃度約 10mg/L のリン酸二水素カリウム水溶液 500ml に, 吸着剤として砕いたセラミックス 2.5g を添加. pH は 3.8 . 25 .

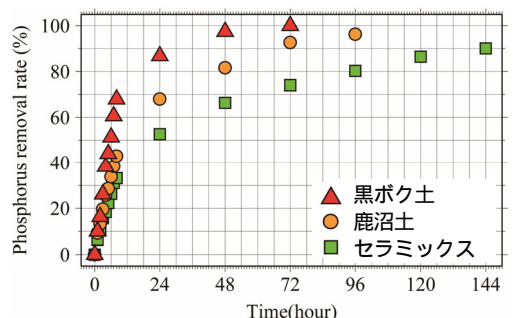


図3 セラミックスと土のリン酸イオン除去率の比較. リン酸イオン(PO_4^{3-})濃度約 10mg/L のリン酸二水素カリウム水溶液 500ml に吸着剤 5.0g を添加. pH は 3.8 . 25 . 吸着剤は黒ボク土, 鹿沼土, セラミックス (鹿沼土: 黒ボク土が 2:3) .

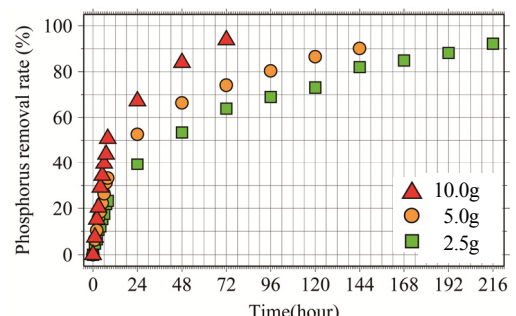


図4 吸着剤添加量とリン酸イオン除去率の関係. リン酸イオン(PO_4^{3-})濃度約 10mg/L のリン酸二水素カリウム水溶液 500ml に吸着剤 2.5g, 5.0g, 10.0g を添加. pH は 3.8 . 25 . 吸着剤はセラミックス (鹿沼土: 黒ボク土が 2:3) .

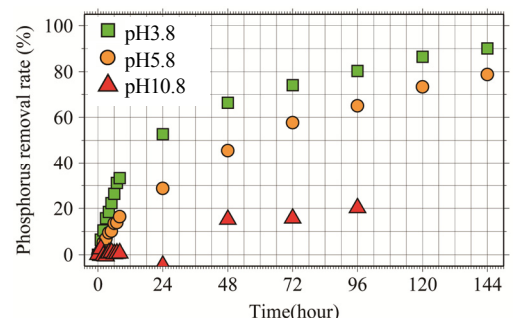


図5 水溶液の pH とリン酸イオン除去率の関係. リン酸イオン(PO_4^{3-})濃度約 10mg/L のリン酸二水素カリウム水溶液 500ml に吸着剤 5.0g を添加. pH は 3.8, 5.8, 10.0 . 25 . 吸着剤はセラミックス (鹿沼土: 黒ボク土が 2:3) .