

# カルシウム担持珉殻炭における水中リン除去メカニズムとリン回収への利用

秋田工業高等専門学校 学生会員 ○小林 翔太 正会員 金 主鉉  
秋田県八郎湖環境対策室 非会員 高橋 勝利 和田 佳久  
秋田県健康環境センター 非会員 成田 修司 大淵 志伸

## 1. はじめに

全国における 2010 年度の珉殻の賦存量は約 195 万トンとされているが、そのほとんどは焼却処分されている。さらに、焼却時に臭いや煙だけでなく、有害物質であるホルムアルデヒドや針状物質も発生する。したがって、珉殻のような農作廃棄物を有効利用することができれば、地域における資源・物質循環の健全化が図られる他、地域住民の健康保護にも貢献できるなど、多くの利点が期待できる。

一方、秋田県では八郎湖の富栄養化が進行し、アオコの大量発生、COD 増加がみられるなどの状況が続き、2007 年 12 月に湖沼水質保全特別措置法に基づく指定湖沼の指定を受けた。八郎湖の水質汚濁は、干拓地における八郎湖水の循環利用によって水域への窒素やリン負荷が増大したことが一因であるが、特にリン負荷については干拓地（大潟村）から湧出する高濃度リン含有地下水が多くを占めている。

そこで本研究では、環境水中のリン酸イオンを選択的に回収できるカルシウム担持珉殻炭に着目し、リン除去メカニズムを調べた。さらに八郎湖の主なリン負荷源とされている高濃度リン含有地下水への適用について実験的考察を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 リン回収材の作製

珉殻にリン回収能を付与するために、カルシウムを複合させた。珉殻を 1/10 の重量比になるように計量し、所定の工程で得られたカルシウム溶液を、珉殻に圧力をかけながら混合し、溶液を 1~3 時間含浸させた後、650~800°C で 60 分間炭化させ、室温まで冷却し、作製した。以上のリン回収材の製造法は秋田県健康環境センターが開発したものである。

### 2.2 水中リンの回収実験

リン回収能力を検討するために、以下の手順で回分実験を行った。リン酸二水素ナトリウムを所定量添加して作成したリン酸水溶液（40 mg-P/L）と、八郎湖の

干拓地大潟村から湧出する高濃度リン含有水（38 mg-P/L）各 500 mL にカルシウム担持珉殻炭を 0.5 g ずつ入れ、攪拌しながら 1 日、2 日後のリン酸イオン濃度を調べた。また、リン回収に及ぼす pH の影響を調べるため、硫酸と NaOH 溶液で pH 調整を行ったリン含有地下水にカルシウム担持珉殻炭を 0.1%w/v 添加し、リン酸イオン濃度の変化を調べた。pH 条件は 4.0、6.0、10.0、12.0、無調整とし、15°C の恒温器で振とうしながら 2 日後、4 日後に採水を行った。水温の影響については、適宜希釈を行ったリン含有地下水 500 mL に珉殻炭を 0.5 g 入れ、水温を 5°C、15°C、25°C とした恒温水槽の中で振とうさせ、1 日、2 日、4 日後採水した。なお、リン酸イオンは島津製作所製のイオンクロマトグラフにより定量した。

## 2.3 表面構造解析

カルシウム担持珉殻炭表面における、リン回収前後の Ca 結晶相などを X 線回折装置（X-ray diffraction、Rigaku SmartLab）を用いて同定した。また、表面構造の分析および元素分布測定はエネルギー分散型 X 線分析装置（Energy dispersive X-ray spectrometry）を装着した電界放出型走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope、JEOL JSM-7500FA）を用いて行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 リン吸着特性

リン酸水溶液と高濃度リン含有地下水を用いたリン除去の効果を図 1 に示す。リン酸水溶液では、2 日後のリン酸態リンが 6.7 mg-P/L と良好な結果が示されたが、リン含有地下水では 26.6 mg-P/L とリン除去効果の低下がみられた。リン濃度の変化から求めたリン回収量でみるとリン含有地下水ではリン酸水溶液の場合より 64% 低下したが、リン回収の試算値は 11.9 mg-P/g と実用化できる水準といえる。リン除去効果の低下原因としては、リン含有地下水中の塩化物イオンの妨害が考えられる。

リン除去に及ぼす pH の影響については図 2 に示し

たように、pH 上昇に伴うリン吸着量の上昇が明らかであった。これはアルカリ消費を伴うアパタイトの生成がリン吸着量の増加に寄与したためと考えられる。

温度影響については、5°C、15°C、25°Cにおける吸着等温線を図3に示す。カルシウム担持粉殻炭によるリン除去は、Freundlich 吸着式に当てはまる化学吸着であることが分かる。

### 3.2 粉殻炭の表面解析

図4にカルシウム担持粉殻炭のXRDパターンを示す。XRDの結果、CaCO<sub>3</sub>、CaO、CaC<sub>2</sub>が確認できたが、CaCO<sub>3</sub>ピークが多いことがわかる。リン除去後の粉殻炭でも同様のXRDパターンがみられたが、CaOピークの消失と若干のCaCO<sub>3</sub>ピークの強度低下がみられたことから、CaCO<sub>3</sub>結晶構造の質的量的変化が示唆された。また、定性分析ではリン酸水素カルシウム水和物-炭酸水素ナトリウム水和物の含有可能性が示唆された。図5に回収材表面のSEMおよびEDXマッピング画像を示した。画像中の(a)、(b)の比較から画像中央部の輪郭が変化しているのがわかる。また、(c)、(d)の比較では、カルシウムとリンの分布が概ね重なっていることから、粉殻炭ではカルシウムと水中のリン酸イオンが反応し、不溶性のリン化合物を形成している

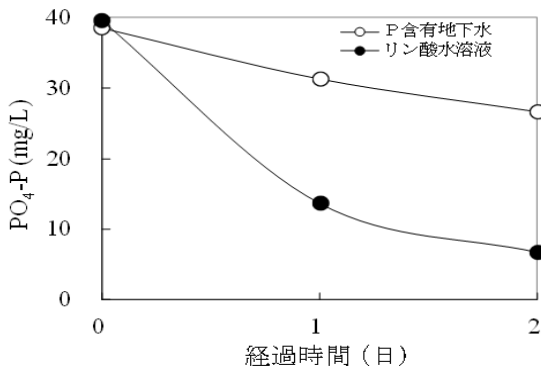


図1 各試験水の比較

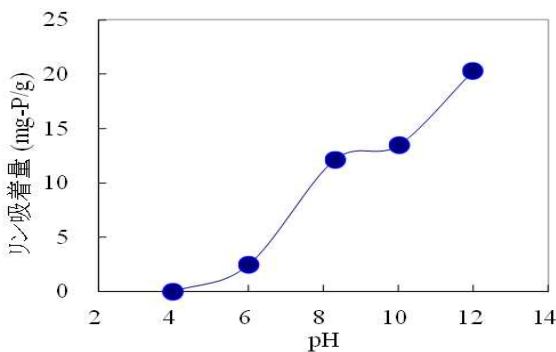


図2 リン除去に及ぼす pH の影響

と考えられる。

### 4. まとめ

リン吸着試験、XRDの結果、SEM-EDX マッピング観察から、カルシウム担持粉殻炭におけるリン除去は不溶性リン化合物の形成に伴うものであることがわかった。

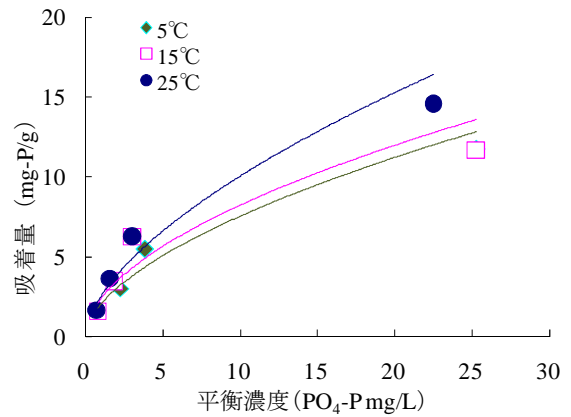


図3 吸着等温線

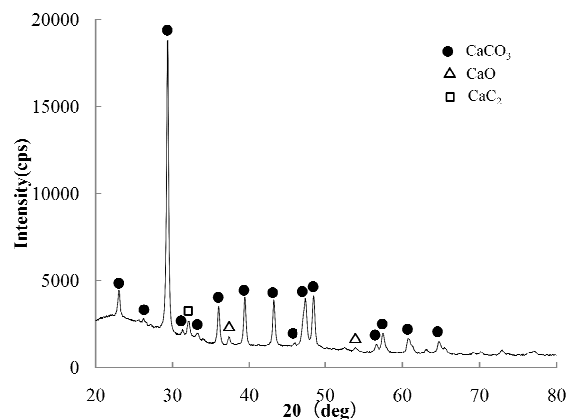
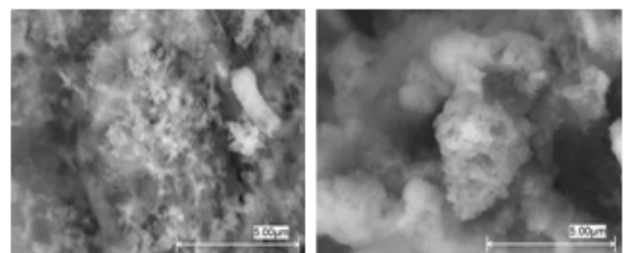
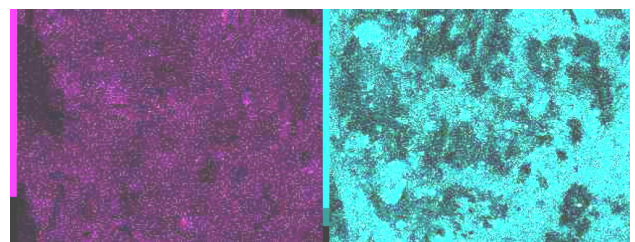


図4 カルシウム担持粉殻炭のXRDパターン



(a)リン吸着前 SEM

(b)リン吸着後 SEM



(c)EDX マッピング(P)

(d)EDX マッピング(Ca)

図5 SEM画像とEDXマッピング