

# カキ殻を用いた水質浄化材のリン吸着能試験

坂本 文秀・本多 邦隆・香月 幸一郎\*・阿部 久雄\*\*

## The Test of Phosphorus Adsorption Ability by the Water Clarification Material Using Oyster Shell (Report No.1)

Fumihide SAKAMOTO, Kunitaka HONDA, Koichiro KATSUKI\* and Hisao ABE\*\*

\* Environmental preservation section of Nagasaki prefecture

\*\* Ceramic industry technical center in Nagasaki prefecture

It is known that the oyster shell(powder) adsorbs the phosphorus, though nitrogen(NH<sub>4</sub>-N,NO<sub>2</sub>-N,NO<sub>3</sub>-N) is hardly adsorbed. To prevent eutrophication of closed water area and to utilize unused resources, the water clarification material made of the mixture of oyster shell(powder) and clay was developed. Phosphorus adsorption ability of the material and the durability were changed by the heating temperature. The clarification material treated with high temperature was easy to deform, and also pH value of the solution after the adsorption ability test greatly became higher than that before the test.

From these results, the clarification material heat-treated at 650 °C was the best, and the amount of adsorbed phosphorus was about 0.15g per 1g.

Using the clarification material, the test of phosphorus adsorption ability was carried out in river water(2), wastewater from business establishment(2) and combined type ZYOKASO(1). The rate of adsorbed phosphorus were 42.8 ~ 85.9% and there was a difference in phosphorus adsorption ability of the clarification material among each water sample.

Key Words : Oyster shell, Water clarification material, Phosphorus adsorption ability

キーワード：カキ殻、水質浄化材、リン吸着能、

### はじめに

閉鎖性水域の富栄養化防止と未利用資源の有効利用を目的としてカキ殻のリン吸着能<sup>1)3)</sup>に着目し、平成 10 年度から「長崎県技術開発委託研究」としてカキ殻を粘土と混焼した水質浄化材の開発<sup>2)</sup>に関する産学官共同研究を実施している。当所では主に開発された浄化材のリン吸着能の評価とフィールド応用についての検討しているが、平成 10 年度までに実施したリン吸着能に関する調査結果について報告する。

### 調査方法

カキ殻の調整は長崎県窯業技術センターで調整したものをを用いた。また、試験方法については、各調査結果の項に示した。

### 調査結果

### 1 未処理カキ殻の吸着能

#### 1-1 粒子径の違いによる吸着能の差

粒子径1~3mmと1mm未満のカキ殻粉末15gを各々直径12mmのガラスラムに充填し、精製水150mlを流した後、リンとして約1mg/lのPO<sub>4</sub>-P水溶液100mlを5ml/minの速度で流した。粒子径の違いによるリン吸着能の違いを表1に示す。

径1~3mmのものは 27.8%の吸着率に対して径1mm 未満のものはほぼ 90%の吸着率であった。

表1 粒子径の違いによるリンの吸着率

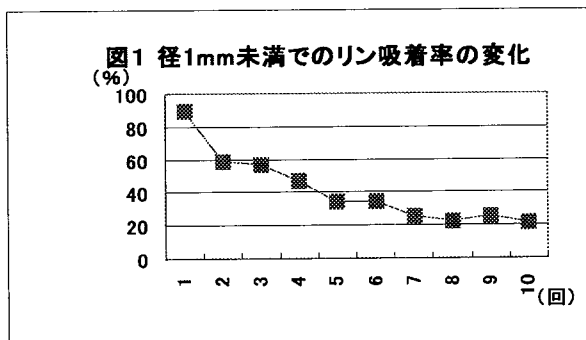
粒子径 (mm)	PO <sub>4</sub> -P 濃度(mg/l)		吸着率 (%)
	通過前	通過後	
1 ~ 3	1.025	0.740	27.8
<1	1.025	0.104	89.9

#### 1-2 吸着能の持続性

粒子径 1mm 未満のものについて吸着能の持続性

\*長崎県環境保全課 \*\*長崎県窯業技術センター

をみるため 1-1 と同様の方法で $PO_4\text{-P}$ 水溶液(約 $1\text{mg/l}$ )を  $100\text{ml}$  ずつ 10 回流した。その結果は図 1 に示すとおり最初の  $100\text{ml}$  ではほぼ 90%の吸着率を示したが、2 回目では約 60%に減少し、その後徐々に低下し 7 回目以降は 20%前後で推移した。



### 1-3 窒素の吸着能

1-2 と同様の方法で  $PO_4\text{-P}:1\text{mg/l}, NH_4\text{-N}:2\text{mg/l}, NO_2\text{-N}:1\text{mg/l}, NO_3\text{-N}:2\text{mg/l}$  の水溶液を各  $100\text{ml}$  ずつ 7 回流しそれぞれの吸着率を求めた。

カラム通過前後のリン濃度及びその吸着率を表 2 に、また、窒素の吸着率を表 3 に示す。リンの吸着率は 89.8 ~ 99.5%と良好であるのに対し、窒素成分はほとんど吸着されなかった

表2 カラム通過前後のリン濃度(mg/l)及び吸着率(%)

Fr. (回)	$PO_4\text{-P}$ (濃度)	$PO_4\text{-P}$ (吸着率)	T-P (濃度)	T-P (吸着率)
通過前	1.023	100.0	1.038	100.0
1	0.008	99.2	0.017	98.4
2	0.006	99.4	0.010	99.0
3	0.006	99.4	0.008	99.2
4	0.007	99.3	0.007	99.3
5	0.005	99.5	0.013	98.7
6	0.014	98.6	0.037	96.4
7	0.067	93.5	0.106	89.8

表3 窒素の吸着率(%)

Fr. (回)	$NH_4\text{-N}$	$NO_3\text{-N}$	$NO_2\text{-N}$	T-N
1	13.2	6.3	5.9	7.6
2	3.9	-3.4	0.0	0.2
3	-3.4	34.5	0.0	0.8
4	-12.3	-3.9	-1.0	1.0
5	3.4	26.7	0.0	1.5
6	-1.5	30.1	0.0	1.0
7	0.0	6.3	1.0	1.1

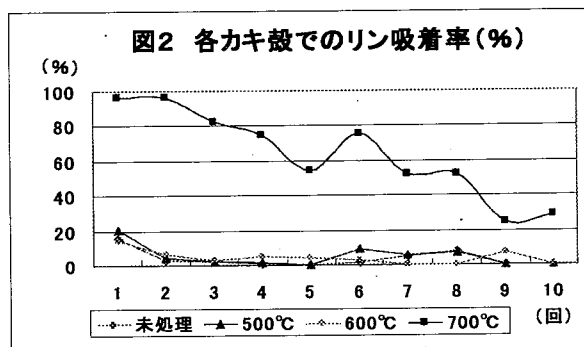
#### まとめ 1

未処理のカキ殻粉末はリン吸着能が認められ、粒子径が小さい程リン吸着能が強く、また、リンの吸着能には試験によってバラツキはあるものの持続性が認められた。窒素成分についての吸着能は認められなかった。

## 2 加熱処理したカキ殻の吸着能

未処理及び加熱処理 (500, 600, 700 °C) した各カキ殻粉末 (1mm 未満) 10g を各々フラスコに取り、 $PO_4\text{-P}$ として約  $5\text{mg/l}$  の水溶液を 1 回につき  $100\text{ml}$  入れ、400rpm の速度で 5 分間攪拌した後回収する方法で各 10 回の実験を行った。

各カキ殻での吸着率の変化を図 2 に示す。700 °C で焼成したカキ殻以外は 1 回目の吸着率が 14.2 ~ 20.4%と低く持続性もなかった。しかし、700 °C で焼成したカキ殻は 1 回目で 96.6%と吸着率も高く、8 回目まで 50%以上の吸着率を示し、他の焼成品と比べて高い持続性がみられた。



#### まとめ 2

カキ殻を 700 °C で加熱処理することによりリンの吸着能及び持続性が向上することが認められた。

## 3 試験開発された水質浄化材による吸着能

### 3-1 水質浄化材の調整方法

1mm 未満に粉碎したカキ殻 70%に粘土 30%を混合し、これに 20wt%の純水を加え混練した。これを造粒機で直径 6mm、長さ 10mm の円柱状に造粒した物を乾燥した後、600,650,700,750,800,850,900 °C の各温度で 1 時間焼成した。

### 3-2 焼成温度のちがいによるカキ殻浄化材のリン吸着能の比較

600 °C 焼成品と 850 °C 焼成品各 50g をガラスカラム ( $\phi$  30mm) に詰め、 $PO_4\text{-P}:1\text{mg/l}$  水溶液  $1000\text{ml}$  を  $3\text{ml/min}$  の速度で流下し、吸着能、崩壊性及び流出液の pH について検討した。また、最適焼成温度を求めるため 650,700,750,800,850,900 °C での焼成品を各々 10g ずつティーバックに詰め、濃度  $1\text{mg/l}$  の  $PO_4\text{-P}$  水溶液  $400\text{ml}$  を入れたビーカーに吊り下げ、マグネチックスターラーで 6 時間 30 分攪拌し、16 時間放置後、 $PO_4\text{-P}$  濃度及び pH を測定した。

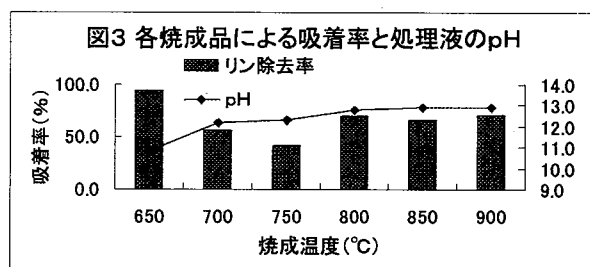
600 °C と 850 °C 焼成品の吸着能 (吸着率)、崩壊

性及び処理液の pH を表 4 に示す。850 °C 焼成品は 600 °C に比べ吸着能は良いが、崩壊しやすく、リン吸着試験後の溶液の pH が 12.6 と高くなった。処理液の pH が高くなる原因としてカキ殻の主成分である炭酸カルシウムは 600 °C 以上では脱炭酸をおこし、酸化カルシウムとなり、さらに水と反応して水酸化カルシウムに変化することによるものと考えられる。

また、各焼成品による吸着率と処理液の pH を図 3 に示す。リン吸着率は 650 °C 焼成品が一番良好で 93.4% であったが、700 ~ 900 °C の焼成品は 40 ~ 70% の吸着率であった。また処理液の pH は処理前の pH(8.3) よりすべての焼成品で高くなり、また焼成温度が高くなるほど pH も高くなる傾向がみられた。

表 4 600 °C と 850 °C 焼成品の比較

焼成温度	吸着能(吸着率)	崩壊性	処理液 pH
600 °C	△	○	○ (8.9)
850 °C	○	×	× (12.6)

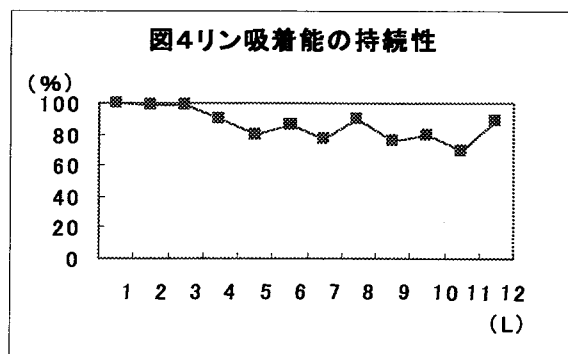


### 3-3 リン吸着能の持続性

これまでの試験結果に基づき、浄化材としては 650 °C 焼成品が一番良好であると考え、以下の試験に用いた。

焼成品 25g をガラスカラム (φ 30mm) に詰め、濃度 5mg/l の PO<sub>4</sub>-P 水溶液を 5ml/min の速度で流し吸着能をみた。

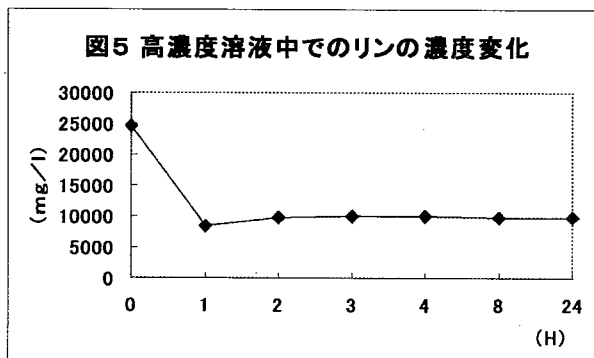
低濃度での吸着能の持続性検証結果を図 4 に示す。通過量が増えるとともに吸着能は徐々に低下するものの、25g という少量でも 10L 以上まで 70 ~ 80% の高い吸着率を有していた。



### 3-4 リン吸着能力

高濃度の PO<sub>4</sub>-P 水溶液(24,000mg/l)2L を入れた 5L の栓付きガラス容器に 650 °C 焼成品 200g を入れ、吸着量をみた。

この溶液の濃度変化は図 5 に示すとおりで、1 時間で約 65% が吸着され、その後はほとんど吸着されなかった。したがって、リン吸着量は約 30g で、焼成品 1g 当たりリン 0.15g の吸着量であった。



### 3-5 実試料への適用

焼成品 50g をガラスカラム (φ 30mm) に詰め、実試料を 5ml/min の流速で 300ml 通過させ 100ml ほどの吸着率の変化を検証した。実試料として、河川水 2 検体 (時津川、西大川)、事業所排水 2 検体 (植物系事業所、動物系事業所) 及び浄化槽排水 1 検体 (家庭用合併浄化槽) を使用した。

河川水、事業所排水、浄化槽排水での吸着率を表 5 及び 6 に示す。河川水では、時津川が 81.6 ~ 94.7%、西大川が 42.2 ~ 43.8% と両河川での吸着率に大きな差がみられた。事業所排水と浄化槽排水においても吸着率に差がみられ、浄化槽排水では流す量が多くなるほど吸着率も悪くなった。

表 5 河川水(時津川、西大川)

分画 (ml)	時津川 吸着率 (%)	西大川 吸着率 (%)
0 ~ 100	81.6	43.8
100 ~ 200	94.7	42.2
200 ~ 300	81.6	42.5

表 6 事業所排水及び浄化槽排水

分画 (ml)	事業所排水		家庭用小型合併浄化槽 吸着率 (%)
	植物系 吸着率 (%)	動物系 吸着率 (%)	
0 ~ 100	46.8	70.7	51.1
100 ~ 200	40.0	70.7	48.9
200 ~ 300	40.8	67.5	33.3

### まとめ 3

浄化材の焼成温度が高いほど、リン吸着試験後の溶液の pH が高くなる傾向がみられた。また、高濃度の  $\text{PO}_4\text{-P}$  水溶液での実験では、使用した浄化材のリン吸着能力は、浄化材 1g 当たりリン 0.15g の吸着量であった。

実試料においてのリン吸着能は試料水によって吸着率に差がみられた。

### 考察及び課題

1. カキ殻の焼成温度によりリン吸着能にかなりの差があること、焼成品の強度や処理液の高 pH 化の問題等があり、最適な焼成温度や焼成品の形状について更に検討する必要がある。
2. 吸着率を上げるには、処理しようとする水と浄化材の接触面積（接触時間）を拡大することなどの工夫が必要である。
3. 実試料での吸着率の差の原因として、濁りや共存物質の影響等が考えられこれらについても更なる検討が必要である。

付記：本研究は長崎県窯業技術センターとの共同で行われたことを付記する。

### 参考文献

- 1) 稲森悠平,他 : 水路直接浄化システムにおける未利用資源接触担体の浄化特性評価,第 32 回日本水処理生物学会,大阪.(1995)
- 2) 阿部久雄,他 : 牡蛎(かき)殻を配合した環境浄化材の開発,長崎県窯業技術センター研究報告 No.44, 60 ~ 66(1997)
- 3) 稲森悠平,他 : 地域の未利用資源を利用した河川等の生物学的浄化システムの開発に関する研究,環境保全研究成果集, No2,96-1 ~ 96-14(1997)