

シジミ貝殻による疑似廃液からのリン除去と副生成物の性質

(材料設計) 松本隆太

1. 緒言

現在、私たちの地球は様々な環境問題に直面している。大気汚染、土壌汚染、水質汚染などの問題は、主に私たちが排出する廃棄物が原因である。そこで廃棄物を資源化することを考えたい。本研究では資源化する素材として先行研究よりシジミ貝殻に着目した。貝類は可食部分が少ないため廃棄量が多く、悪臭、景観悪化などの問題の原因となっている。しかし貝殻はCa含有量が多く、重金属を含まないため資源として利用しやすい。実際にセメントや肥料などとして利用されている例もあり、資源としての可能性を秘めている。

本研究では水質汚染の原因となる工業廃水中に含まれるリンをシジミ貝殻で吸着し、その際の副生成物を利用することを検討した。より工業的にリンの吸着を行うためシジミ貝殻を用いて濾過という形でリンの吸着を行った。また、シジミ貝殻との比較のため、試薬の炭酸カルシウムについても同様の実験を行った。

2. 試料の作製と評価

濾液の試料を採集する場合、洗浄・乾燥の後に粉碎したシジミ貝殻もしくは、炭酸カルシウムを0.2g採取し、ガラスフィルター付きビュレットに投入した。そして、0.07mol/l H_3PO_4 もしくは、疑似廃液（1Lの0.07mol/l H_3PO_4 に4.4gの CH_3COONa が添加されているもの）それぞれ10mlずつを6回、フィルターで濾過した。その様子をFigure1に示す。そして、10mlごとに濾液を採取し高周波プラズマ発光分析装置（ICP）によって組成を評価した。

固体試料を採取する場合、シジミ貝殻・炭酸カルシウムと滴下する0.07mol/l H_3PO_4 ・疑似廃液の容量を共に10倍量にし、Stepごとにフィルターに残っている残渣を採取し高周波プラズマ発光分析装置（ICP）、粉末X線回折装置（XRD）によって組成を評価し、走査型電子顕微鏡（SEM）によって粒子性を評価した。

また、副生成物の機能性評価として悪臭ガス（トリメチルアミン）吸着実験、ヨウ素吸着実験、フッ素吸着実験（測定：国立富山高専）、有機色素（メチレンブルー）吸着実験を行った。

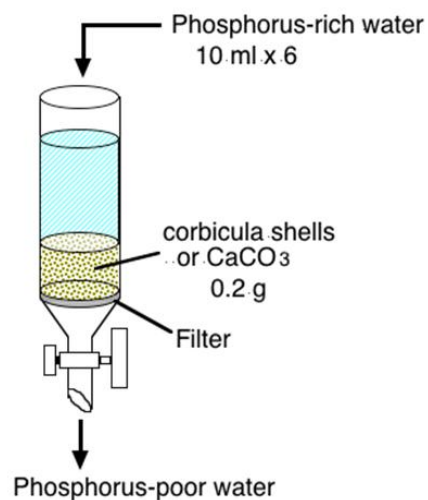


Figure1 Experimental column
to remove phosphorus

3.結果と考察

・濾液での比較

シジミ貝殻との比較のため、炭酸カルシウムを用いて H_3PO_4 を濾過した結果をFigure2に示す。初期では炭酸カルシウムがリンを良く吸着している。しかしながら、理論当量点(28.6ml)以降では導入リン濃度(21.68 ppm)よりも高くなった。この理由として考えられることはリンと共にカルシウムも出てきていることから初期で生成したリン酸カルシウムが微量ではあるがフィルター目の隙間から出てきたことがあげられる。

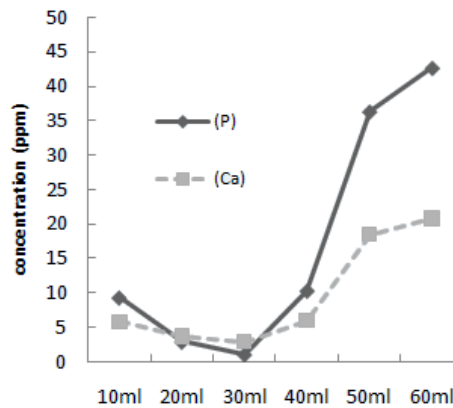


Figure2 Concentrations of calcium and phosphorus from commercial $CaCO_3$ and H_3PO_4

続いて、 H_3PO_4 をシジミ貝殻で濾過した

濾液では常に3割ほど吸着される状況が続いた。また、カルシウムは溶出されやすい部分が減ったため検出される濃度も減少した。

シジミ貝殻に疑似廃液を添加した濾液では、最初しか吸着しておらず20ml以降では全く吸着していなかった。理由としては、酢酸ナトリウムを添加したことによりリンが溶出しやすくなったこと等があげられる。

・残渣での比較

フィルターに残っている残渣をICPで評価した結果をTable1に示す。Table1ではStep数が増加（リン酸滴下量が増加）するとCa/Pにおいてリンの割合が高くなった。また、試薬の炭酸カルシウムを用いた系でのCa/Pではシジミ貝殻を用いた系と比較し、高いリンの割合を示したため、試薬の炭酸カルシウムを用いた系の方がより高い反応性を有することがわかる。

Table1 Ca/P ratio in precipitates

	$CaCO_3$	Corbicula shells	Corbicula shells
	H_3PO_4	H_3PO_4	Resemble P water
Step 1	6.48	11.00	13.28
Step 2	3.44	24.06	17.24
Step 3	1.34	14.81	6.36
Step 4	1.91	5.66	7.21
Step 5	1.62	3.93	4.44
Step 6	1.68	6.51	5.67

しかし、シジミ貝殻を用いた系においても同様にStep数が増加するとリンの割合が高くなった。よって、本研究の実験方法であってもシジミ貝殻に含まれる炭酸カルシウムとリン酸が反応することが示された。

副生成物の材料としての可能性を探るための機能性評価を悪臭ガス（トリメチルアミン）吸着実験、ヨウ素吸着実験、有機色素（メチレンブルー）吸着実験により行った結果、生成された副生成物の吸着特性は非常に小さいものであった。しかし、フッ素吸着実験（測定：国立富山高専）においての副生成物に含まれる $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ はフッ素吸着能を有していた。