

ホタテ貝殻を用いたリン回収剤の開発

北海道大学大学院 環境科学院

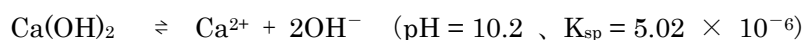
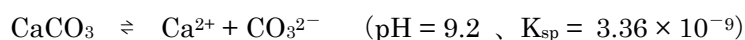
環境起学専攻 先駆コース

竹内 雅美

【緒言】近年、人口の増加および産業の発展に伴い、様々な環境問題が地球規模で起こっている。そのうちの一つである閉鎖性水域の富栄養化は、工業排水、生活排水および農業排水からのリンの排出が原因の一端となっている。またそれと同時に、リンは有用な資源であり、枯渇が懸念されている資源でもある。現在、日本では、高い価格で輸入したリンを環境に放出し、高い環境汚染防止費用を払うという悪循環に陥っている。このような問題を解決するため、リンを回収し、再利用するシステムが必要となる。本研究では、そのリンを回収する材料として、ホタテ貝殻を用いた。北海道では、毎年約20万トンのホタテ貝殻が廃棄されており、野積みの状態で不法投棄されているケースも目立っている。また、ホタテ貝殻が不法投棄されている周辺では、塩害、悪臭および害虫の発生といった環境の悪化が起こっている。最近では、そのようなホタテ貝殻が、細菌抑制剤、ホルムアルデヒド抑制剤や道路の凍結防止剤などに有効利用されている。本研究では、このホタテ貝殻をリンの回収剤として用いるための検討を行った。

【実験】ホタテ貝殻（以下、貝殻）の主成分は CaCO_3 であり、貝殻を焼成処理することによって、 CaCO_3 が Ca(OH)_2 になる。本研究では、貝殻粉砕物、貝殻焼成物、市販されている貝殻由来 Ca(OH)_2 、また、貝殻焼成物に珪藻土やポリウレタンを融合させたものを回収剤として、リンの回収実験を行った。回収剤の評価は、リン溶液に回収剤を添加して振とうさせた後、ろ過し、ろ液の残存リン量を測定することによって行った。リン溶液の初期濃度は $0.3\sim 30 \text{ PO}_4\text{-P mg/L}$ 、添加する回収剤の量は $0.01\sim 1 \text{ g}$ の範囲で条件を変えた。残存リン量の測定には、イオンクロマトグラフとモリブデンブルー法を用いた。また、ろ過後のメンブランフィルターから回収した残渣の形状を調べるために、X線光電子分光法(XPS)を用いた。

【結果と考察】貝殻粉砕物（直径約 $0.5\sim 1 \text{ cm}$ ）を回収剤として用いた場合、リンの除去率が振とう時間の経過とともに増大することが観察された。例えば、振とう時間 0.5 時間の場合、除去率はほぼ 0% であったのに対して、振とう時間を 12 時間、 36 時間と長くした場合、除去率はそれぞれ 59.5% 、 85.8% まで増大した。この貝殻粉砕物をさらに乳鉢にてすり潰して、直径約 $0.03\sim 0.05 \text{ cm}$ の粉末状にしたものを回収剤としたところ、振とう時間 12 時間では 95.3% 、 36 時間では 96.8% のリンの除去を実現した。つまり、振とう時間を長くさせたり、回収剤の表面積を増大させたりすることによって、貝殻の主成分である CaCO_3 がリン酸イオン（除去・回収の対象物質）に接触・反応する機会が増え、その結果、高い除去率を得ることができたと言える。さらに、貝殻を焼成処理し、主成分である CaCO_3 を Ca(OH)_2 に変換してから回収剤とした場合では、振とう時間が 0.5 時間でも、 97.8% という高い除去率が得られた。この貝殻粉砕物と貝殻焼成物の除去率の差は、それぞれの主成分である CaCO_3 と Ca(OH)_2 の溶解度積の差によるものであると考えられる。また、回収した残渣をXPSで分析したところ、 $\text{Ca}2p$ 軌道と $\text{O}1s$ 軌道のピークが、コントロールのサンプルと比べ、高エネルギー結合側にシフトした。このことから、溶液中のリン酸イオンが回収剤と沈殿反応し、沈殿物として固定されていることがわかった。貝殻由来回収剤によるリン酸イオン除去の機構は、以下の式を用いて説明することができる。



以上のことから、ホタテ貝殻によるリンの除去を証明することができた。これを用いてリンを再利用するシステムを作ることが期待できる。