

論文の内容の要旨

論文題目 水質浄化用高性能吸着材の合成と利用に関する研究

氏名 柳田 友隆

環境問題の重要な一側面である水域の富栄養化がリン過剰の水に由来するとの判断に基づいて、リンを効率よく除去する吸着材（高性能吸着材）を合成し、それを用いて水質浄化を容易、安価、効率的に行えるようにして、循環型社会の構築ないしは環境問題の解決に寄与することを本研究の主目的とした。

まず、土壌を主原料として高性能吸着材を合成するために必要な知見を得るために、火山灰土、褐色森林土、赤色土のそれぞれから採取した土壌を、造粒、加熱して、リン酸吸収係数とそれに関与する諸性質が変化する状況を調べ、次の結果を得た。①主原料としては玄武岩質の火山灰土が最も適している。②加熱温度に伴って、焼成物のリン酸吸収係数とそれに関与する諸性質が大きく変動するが、リン酸吸収係数が最も高くなる加熱条件は 500℃、15 分間である。③硫酸第 1 鉄の添加は、土壌焼成物のリン酸吸収係数を高める。硫酸第 1 鉄添加量は、20%程度で良い。この結果火山灰土に硫酸第 1 鉄を 20%添加し、混和造粒後、500℃、15 分間加熱して作られた、粒状の焼成物の吸着性能が高いことを見出した。

原料の範囲を広げるとともに、循環型の生産をするため、土壌類似の各種廃棄物を主原料として、高性能吸着材を合成した。原料として浄水ケーキ、トンネル等を掘削する際に発生する泥土（以下トンネル汚泥という）、浚渫汚泥を用いた。浄水ケーキは重金属含量が低い、有機物含量が高いので、有機物を分解除去し、土壌に準じて処理すれば、高性能吸着材の主原料になると判断した。そこで、有機物分解と加熱条件を調べ、浄水ケーキに過酸化水

素を 1%添加し、600℃、15 分間加熱すれば、高性能吸着材が得られることを明らかにした。

トンネル汚泥や浚渫汚泥のなかには重金属含量の高いものがあるので、この点に注意すれば、これらも高性能吸着材の主原料として使用できると判断した。事実、硫酸第 1 鉄を汚泥に 10%添加し 500℃、15 分間加熱すれば、高性能吸着材が得られた。

ついで、火山灰土から合成された高性能吸着材を検討した。本試料の主要構成成分は酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化カルシウムであった。また、この高性能吸着材のリン吸着特性として、次のことを明らかにした。①高性能吸着材は多孔質で、透水性がよく、しかも、水質浄化用吸着ろ過材として十分な機械的強度を持っていた。②リン酸イオンの吸着は、初期短期間に急速に、その後長時間かけて Freundlich 型の等温吸着平衡を維持しながら、徐々に進行して、多量のリン酸を吸着保持し、平衡溶液のリン酸濃度を著しく低く保つ。例えば、平衡溶液のリン濃度が 0.02mgP L^{-1} の場合には、リン酸吸着量が 10mgP L^{-1} 以上に達した。③高性能吸着材による各種リン酸の被吸着能は、リン酸>トリポリリン酸>亜リン酸>次亜リン酸の順であった。④pH5-9 の範囲では、pH が低いほどリン酸が吸着され易い。⑤リン酸溶液に高性能吸着材を加えると、溶液が酸性側、アルカリ性側のいずれの場合も、時間の経過とともに中性に近付いた。⑥水中に通常共存している物質は、リン酸吸着を殆ど妨害しない。

多孔質で、透水性に優れ、機械的強度が高い高性能吸着材は、優れた（逆洗可能な）水質浄化用ろ過材であることを示すデータが得られた。例えば、高性能吸着材を詰めたカラムに、リン酸濃度 0.12mgP L^{-1} の溶液を空間速度（SV） 1.8hr^{-1} 、 5.0hr^{-1} で通すと、リン除去率が 50%以下になるまでの日数が 63 日あるいは 16 日であって、それぞれの日までの平均リン除去率が 80%以上であった。

高性能吸着材のリン酸吸着機構を次のように推論した。①リン酸の吸収が見かけの等温吸着平衡を維持しながら、時間の経過と共に吸収量が増大した。これは、リン酸の吸収過程が 2 段階から成ることを示唆している。その一つは速やかな表面反応であり、他の一つは粒子内での緩徐な拡散過程である。粒状の高性能吸収剤がリン酸を含む溶液に触れると、先ず、粒子外表面で表面反応が起こり、ついで粒子内の微細孔隙内を拡散で運ばれた物質が微細孔隙表面で反応が起こる。高性能吸着材粒子が多孔質であり、走査型電子顕微鏡写真が示すよ

うに微粒子の集合体である事実は、粒子内での遅い拡散過程があるとする推定を支持している。

②見かけの等温吸着平衡曲線が定数 n が等しく、定数 k が時間と共に増大する Freundlich 式で表された。この事実は、表面反応が粒子外表面と粒子内表面とでほぼ同一であることを示唆している。高性能吸着材のリン酸吸着過程のうちの表面反応は、主として Fe や Al (特に Fe) に配位している OH、 O^- 、 OH_2^+ などの配位子とリン酸などの物質との間で生じる配位子交換と推定される。言い換えれば、表面反応の主要なサイトは、表面に露出している Fe や Al に配位している OH、 O^- 、 OH_2^+ などの活性の高い配位子である可能性が高い。ただし、この配位子の一部はケイ酸である。

リン酸吸着は、粒子の外表面と粒子内の微細孔隙表面で起こる速い表面反応と、これら表面にリン酸が運ばれる遅い拡散反応から成る。

次に、高性能吸着材による水質浄化を下記5分野で実証した。

① 富栄養化した池から採取した試料を円筒に詰め、ヘドロ層と水槽に分離した後にヘドロ層を高性能吸着材で覆ったところ、水層中のリンが 95%除去され、水の透明度が顕著に高まった。

②給餌しながら金魚を飼育している水槽実験では、水量の 0.2%相当量の高性能吸着材を詰めたカラムを通して水を循環させた区は、対照区に比べて、オルトリン酸、硝酸態窒素、アンモニア態窒素の濃度、濁度が、それぞれ 98.7%、59.4%、99.5%、82.3%低下し、金魚の生育が良好だった。

③富栄養化した修景池で、水量の 0.5%相当量の高性能吸着材カラムを通して水を循環させたところ、良好な水質（濁度：2、透明度：50cm 以上、リン酸濃度 0.016PmgL^{-1} ）が4ヶ月間維持された。

④富栄養化した河川に、高性能吸着材カラムを設置し、空間通水速度（SV） 3.5hr^{-1} で水を通したところ、全リン、オルトリン酸態リン、SS が効率よく除去された（それぞれの平均除去率は 66%、76%、73%。）。

⑤合併浄化槽から排出されるリン濃度が高い排水を高性能吸着材カラムで処理（ $SV1.1\text{hr}^{-1}$ ）したところ、1ヶ月程度、排水のリン濃度を 1.0mgP L^{-1} 以下に抑えることができた。

また、使用済み高性能吸着材の再生法ないしは有効利用法に関して調べ、次の結果を得た。使用済み（リン酸でほぼ飽和された）高性能吸着材は、10 倍量の 0.5mol L^{-1} 硫酸溶液で 15 分間処理すれば、吸着されていたリンが殆ど完全に脱着され、吸着材のリン吸着能もほぼ完全に回復した。この方法で再生して、高性能吸着材が 8 回繰り返し水浄化を行っても吸着性能は未使用のもの 80%以上を維持した。

使用済み高性能吸着材は、黒ボク土に約 20%混ぜると、黒ボク土で栽培した二十日大根の生育収量を著しく増大させた。

さらに、砒素とフッ素はリンと類似の機構で土壌や鉱物に吸着されることが知られていたもので、高性能吸着材も砒素やフッ素で汚染された水の浄化に有効と予想された。実験結果は予想を上回るものであった。例えば、吸着が著しく困難とされていた亜砒酸も酸化剤添加等の酸化工程を経ることなく直接高性能吸着材に吸着された。また、亜砒酸や砒酸濃度が高い水を高性能吸着材カラムで処理すると、既存の方法では到達困難な新水質基準値 (0.01mgAs L^{-1}) 以下に砒素濃度を容易に下げることができた。

フッ素イオンはリン酸よりも強く、多量に吸着された。例えば、 13.6mgF L^{-1} 含む液に高性能吸着材を液量の 1%相当量加えると、フッ素イオンの平衡濃度が水質基準値 (0.8mgF L^{-1}) になり、フッ素イオン吸着量が 20gFkg^{-1} になった。

上記のように本研究で新たに開発された高性能吸着材は、土壌だけでなく、浄水ケーキ、トンネル汚泥、浚渫汚泥などの処理・処分が困難な産業廃棄物からも容易に合成でき、リン除去はもとより、砒素、フッ素などの有害元素の除去を、汚泥の発生なしに、安価、容易、高効率に実施でき、しかも使用後には再生や土壌改良材として利用も可能など、循環型社会の構築や環境問題の解決に有用な幾多の特質を備えている。

なお、見方を変えれば、高性能吸着材は高性能土壌の具体例とすることができる。すなわち、高性能土壌は土壌が持つさまざまな特性を活用し、多様な環境上の要求を満足させるため、要求の種類に応じて土壌の性能を強化したものである。

土壌の吸着機能を極限にまで高めた高性能吸着材は、土壌に期待される要求の一つである水質浄化機能が極めて高い高性能土壌の具体的資材の 1 つであると言える。