

鉄被膜で覆われた鉄鋼スラグによる海水からのリンの除去

Removal of phosphate from seawater by iron and steel slag coated with iron hydroxide

湊 太郎*・山崎 正一*・佐藤 義夫**・福江 正治**

Taro MINATO, Shoichi YAMASAKI, Yoshio SATO and Masaharu FUKUE

要旨: 本研究では、水酸化鉄による被膜で覆われた鉄鋼スラグについて実験を行い、それらの結果を基にしてリン吸着能力を検討した。その結果、鉄被膜で覆われた製鋼スラグに比べて、鉄被膜で覆われた水砕スラグのリン吸着能力が高いことがわかった。また、鉄被膜の形成に濃度10%の硫酸第一鉄アンモニウム・六水和物の水溶液を用いた場合、リン吸着が飽和に達するまでに $62.8 \mu\text{g/g}$ のリンが吸着された。リン吸着が飽和に達した時、新たに Fe(II) 水溶液を加えることによって、リン吸着能力がほぼ完全に回復した。さらに、鉄被膜で覆われた水砕スラグのリン吸着能力は、それと接する海水の pH と流速に依存した。これらのことから、閉鎖性海域において、鉄被膜で覆われた水砕スラグを用いることによって、海水中に存在するリンを効率よく回収することが可能であることがわかった。

キーワード: 鉄鋼スラグ, 水酸化鉄, リン, 浄化船

1. まえがき

閉鎖性海域の水質汚濁とそれに伴う生態系の変化は、国際的にも重要な問題であり様々な取り組みがなされている。しかしながら、毎年のように貧酸素水塊が発生し魚介類が大量に斃死するなど、閉鎖性海域の水質汚濁は未だ深刻な状況にある。このような水質汚濁の主な原因物質は、有機物と栄養塩類である。有機物が大量に流入すると、それらが分解する際に海水中の酸素が大量に消費され、海域の溶存酸素量 (DO) が著しく減少する。窒素やリンなどの栄養塩類の濃度が増加し、海域が富栄養化すると藻類の異常増殖が生じる。これは、有機物量の急激な増加を意味しており、これらが枯死して沈降・分解すると、やはり海域の DO の減少を引き起こす。DO が約 1.0mg/l まで低下す

ると、カレイやヒラメなど貧酸素に抵抗性のある底生魚類でさえ生存できなくなる。さらに DO が 0.7mg/l 以下まで減少すると、二枚貝や甲殻類の大部分が死滅し、 0.4mg/l 以下では、イトゴカイのような特別な生物だけとなる¹⁾。つまり、水質汚濁が進行することによって、生態系に大きな変化が生じ、生物の多様性に著しく影響を及ぼすということである。したがって、閉鎖性海域の水質汚濁を早急に改善しなければならず、そのためには、海域内に存在する有機物や栄養塩類を減少させる必要がある。特に、過剰な栄養塩類が藻類の異常増殖の原因となっているため、栄養塩類の濃度をその海域で許容される値まで減少させなければならない。栄養塩類のうち、リンは藻類増殖の制限因子となる場合が多い²⁾。そのため、海水中からリン

* 正会員 青木マリーン (株), ** 非会員 東海大学海洋学部

を除去することによって藻類の増殖を抑制することができると考えられる。また、リンは枯渇資源であるため、それを回収し陸域などで再利用できることが望まれる³⁾。

リンの除去技術として、これまで生物学的除去法、凝集沈殿法、晶析法、造粒脱リン法、鉄電解法などが開発され実用化されている⁴⁾。しかしながら、これらの多くは、主に下水および汚泥からのリンの回収や湖沼などの淡水域でのリンの除去を目的としており、海水からのリンの回収を対象とした手法ではない。また、これらの技術は、50～200mg/lと比較的高い濃度のリンを対象としている。これに対し、大阪湾の湾奥では、リン濃度は0.01～0.2 mg/lの範囲である⁵⁾。さらに、これらの技術は、高度の管理技術や前処理を必要とし、場合によっては広い敷地を用意しなければならない。これらに対し、吸着法は、低濃度のリンを吸着し除去することが可能であり、複雑な前処理などを必要としない。そのため、海水からのリンの回収には、吸着法が適していると考えられる。これまで、ゼオライト、ジルコニウムフェライト、火山灰土などを使用した吸着材が開発されている。しかし、これらも下水や湖沼などにおける使用を目的としており、アルカリ側のpHではリン吸着能力が低下するなど、海水に適用するには問題が残されている。また、これらも含めて、比較的大きな吸着量を有し、再生が可能で安価な吸着材は見受けられない⁴⁾。したがって、吸着法によって海水からリンを除去するためには、アルカリ側のpHであってもリン吸着能力を有し、再生が可能で安価な吸着材を開発しなければならない。

陸域から供給される懸濁物質や海底堆積物では、鉄、アルミニウム、カルシウムが主にリンの保持に関係している。特に、鉄は沿岸域におけるリンの循環に対して重要な役割を演じている⁶⁾。閉鎖性海域における表層堆積物のリン濃度の大部分は、

鉄と結びついたリン酸鉄や鉄吸着態リン酸であり、河口域付近で高濃度を示す⁶⁾。これに比べて、アルミニウムやカルシウムと結合したリンの割合は20～25%以下と非常に小さい⁶⁾。また、堆積物に含まれリンの循環に関係している鉄の水和酸化物の溶解度は、周辺のpHが8～10の範囲の時に最小値を示す⁷⁾。このpHの範囲では、鉄の水和酸化物はリン酸イオンと結晶表面で反応し、リン酸イオンは架橋二核錯体型の化学構造を取って結晶表面に吸着する⁸⁾。一方、gibbsiteや非晶質水酸化アルミニウムの溶解度は、周辺のpHが6～7の範囲の時に最小値を示す⁷⁾。したがって、沿岸域のようにpHが7.0～8.3の範囲にある場合、鉄の水和酸化物がより安定した状態で存在しており、これを吸着材として用いることによって、海水中のリンを効率よく回収することが可能になると考えられる。さらに本研究では、この鉄の水和酸化物による被膜を無機物質の母材の表面に形成させ、海水のリンを吸着させるということを考えて、この被膜を繰り返し形成させることによって、リンの吸着能力を回復させることが可能になると考えられる。無機物質の母材には、廃棄物の有効利用という観点から、鉄鋼生産の副産物である鉄鋼スラグを用いることにした。

本研究では、この鉄の水和酸化物による被膜を表面に形成した鉄鋼スラグについて室内実験を行い、その結果をもとにして、鉄被膜で覆われた鉄鋼スラグのリン吸着能力を検討した。また、実海域では、気象や海況によって海水のpHやリン濃度が著しく変化する。そのため、このような実海域における条件の変化による影響を調べるため、現場実験も行った。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

本研究では、鉄の水和酸化物による被膜を表面

鉄被膜で覆われた鉄鋼スラグによる海水からのリンの除去

に形成させる母材として、廃棄物の有効利用という観点から、鉄鋼生産の副産物である鉄鋼スラグを用いることにした。鉄鋼スラグは、鉄鋼生産の副産物として生じる物質であるが、グリーン調達品目に指定され環境保全に資する材料として広く認知されている⁹⁾。

鉄鋼スラグは、高炉スラグと製鋼スラグに大別される。高炉スラグは、銑鉄を製造する高炉において、熔融された鉄鉱石の鉄以外の成分として分離回収される。この高炉スラグは天然の岩石に類似した成分を有する。高炉から取り出された熔融状態のスラグに加圧水を噴射し、急冷すると粒状のスラグとなる。これを水砕スラグと呼ぶ。この水砕スラグの化学組成を表 1 に示す。水砕スラグは、酸化カルシウム (CaO)、ケイ酸 (SiO₂) および酸化アルミニウム (Al₂O₃) を主成分とするガラス質の固体である。

製鋼スラグは、高炉で製造された溶銑やスクラップから鋼にする工程において、副産物として生成される。製鋼スラグの化学組成を表 1 に示す。製鋼スラグは、鉄やマンガンなどの金属元素が酸化物の形で取り込まれている。また、製鋼スラグは鉄含有量が多いため単位体積重量が大きく、遊離石灰量が多いため水硬性を持つ。

表1 鉄鋼スラグの化学組成

(含有率：%)

	水砕スラグ	製鋼スラグ
CaO	41.7	45.8
SiO ₂	33.8	11.0
Al ₂ O ₃	13.4	1.9
T-Fe	0.4	17.4
MnO	0.3	5.3

2.2 鉄被膜の形成方法

本研究では、鉄鋼スラグの表面に鉄の水和酸化物による被膜を形成させるため、硫酸第一鉄アン

モニウム・6水和物 [FeSO₄(NH₄)₂SO₄・6H₂O] を用いた。これを一般には、モール塩と呼ぶ。これを蒸留水に加えて、所定の濃度の Fe (II) 水溶液を作成した。この水溶液を、カラムに充填した水砕スラグおよび製鋼スラグに浸透させた。その後、自然乾燥によってこれを酸化させ、鉄鋼スラグの表面に Fe(OH)₃あるいは FeOOH などの Fe(III)の被膜を形成させるようにした。

2.3 室内実験の測定項目と実験方法

2.3.1 測定項目

本研究では、試料を通過する前と通過した後に水試料を採取し、リン酸塩の濃度と pH を測定した。リン酸塩の濃度は、海洋観測指針¹⁰⁾に基づいて、モリブデンブルー法によって測定した。pH の測定は、pH メーター (METTLER DELTA340, ±0.01) とガラス電極式水素イオン濃度計 (H-7LD) を用いた。

2.3.2 鉄被膜で覆われた鉄鋼スラグが有するリン除去能力

鉄被膜で覆われた鉄鋼スラグが有するリン除去能力を確認するため、鉄被膜の無い水砕スラグと製鋼スラグ、鉄被膜を有する水砕スラグと製鋼スラグを用いてカラム実験を行った。直径が 2.6 cm、長さが 20 cm のカラムに、約 40 g ずつ試料を充填し、鉄被膜を形成させた後、ペリスターポンプを用いて 5.02~5.96×10⁻⁴ m/s の流速で海水をスラグ層内に浸透させた。本実験で使用した海水は、リン濃度を約 10 μmol/l に調節した地下海水である。また、細粒分による流速の低下を避けるため、全ての実験において粒径が 1.0 mm 以上の試料を用いた。本実験で使用した鉄被膜を有する鉄鋼スラグは、鉄被膜の形成に濃度 10% の Fe (II) 水溶液を使用した。

2.3.3 Fe(II)水溶液の濃度の影響

鉄被膜を形成させるために用いる Fe(II)水溶液の濃度が、リン除去能力に対して与える影響を検討するためカラム実験を行った。本実験では、Fe(II)水溶液の濃度を1%、5%および10%に調整した。直径が2.6 cm、長さが20 cmのカラムに、約40 g ずつ試料を充填し、鉄被膜を形成させた後、ペリスターポンプを用いて $5.02\sim 5.96\times 10^{-4}$ m/sの流速で海水をスラグ層内に浸透させた。海水のリン濃度は、実際の海域におけるリン濃度を想定して、約 $3\mu\text{mol/l}$ に調節した。また、pHの値は7.98～8.19（平均8.07）の範囲で調整した。

2.3.4 リン吸着能力の回復方法

リン吸着が飽和に達したとき、新たに Fe(II)水溶液を浸透させることによって、鉄被膜で覆われた水砕スラグのリン吸着能力を回復させることが可能かどうか実験を行い調べた。本実験では、市販されているプラスチック製の容器（15cm×8 cm）に、厚さが20cmになるように水砕スラグを充填した。この水砕スラグ層に、濃度10%のFe(II)水溶液を浸透させ、水砕スラグに付着した水溶液を自然に酸化させた。その後、 $9.44\times 10^{-4}\sim 2.38\times 10^{-3}$ m/sの流速で、リン濃度およびpHを調整した地下海水を通水させた。このときのリン濃度は、 $1.12\sim 1.38\mu\text{mol/l}$ である。本実験では、約24時間が経過したところで通水を止め、新たに濃度10%のモール塩水溶液を水砕スラグ層に浸透させて、自然に乾燥させることによって鉄被膜を形成させた。

2.4 現場実験の測定項目と実験方法

本研究では、折戸湾最奥部に位置する東海大学臨海実験場において現場実験を行った(図1参照)。清水港は、三保半島に囲まれ、港奥部に折戸湾をもつ天然の良港であるが、湾入口に外防波堤があ

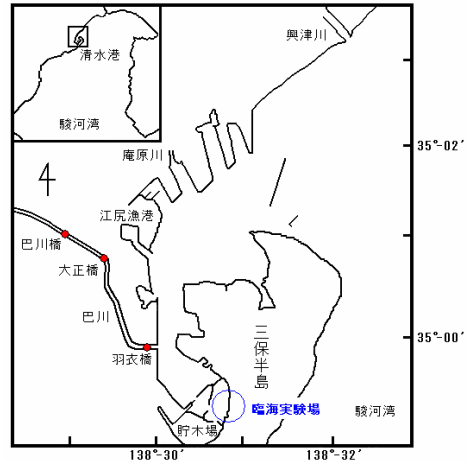


図1 折戸湾および臨海実験場の位置

るため、港内水と港外水の海水交換が行われ難い海域である。特に、江尻港より奥部の折戸湾と呼ばれる海域は非常に狭く、その海域には清水港への淡水供給量の約60%を占める巴川が流入している。

現場実験では、直径が6.5cm、高さが100cmの亚克力パイプに、約20cmの厚さになるように水砕スラグを充填した。本実験では、予め鉄被膜を形成させた試料を用いた。鉄被膜の形成には、濃度10%のモール塩を用いた。水砕スラグの充填が完了した後、 $2.51\sim 8.03\times 10^{-3}$ m/sの流速で水砕スラグ層の内部に海水を流した。このとき、水砕スラグ層を通過する前後で採水を行い、リン酸塩の濃度とpHを測定した。リン酸塩の濃度は、海洋観測指針¹⁰⁾に基づいて、モリブデンブルー法によって測定した。海水のpHの測定には、pHメーター(METTLER DELTA340, ± 0.01)とガラス電極式水素イオン濃度計(H-7LD)を用いた。

3. 結果および考察

3.1 鉄被膜で覆われた鉄鋼スラグが有するリン除去能力

図2に、鉄鋼スラグの種類別に、リン除去率の

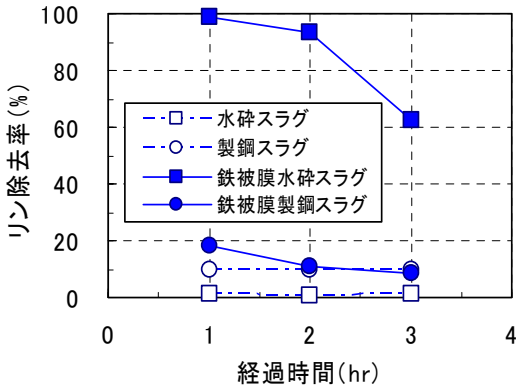


図2 時間の経過に伴うリン除去率の変化

経時変化を示す。本研究では、リン除去率を次式のように定義して求めた。

$$C_R = \left(\frac{C_b - C_a}{C_b} \right) \times 100 \quad (1)$$

ここに、 C_R はリン除去率(%), C_b は通水前の海水中におけるリン濃度 ($\mu \text{ mol/l}$), C_a は通水後の海水中におけるリン濃度 ($\mu \text{ mol/l}$) である。

図2を見ると、モール塩水砕スラグのリン除去率が他の試料に比べて著しく高いことがわかる。また、製鋼スラグと鉄被膜を有する製鋼スラグを比較すると、実験初期において、鉄被膜を有する製鋼スラグのリン除去率が、製鋼スラグより約2倍高い値を示す。しかし、時間の経過に伴って、製鋼スラグのリン除去率は鉄被膜を有する製鋼スラグのそれとほぼ同じ値となる。製鋼スラグは比較的多孔質であり、それ自体に約17%の鉄を含有

表2 リン吸着量の比較

	鉄被膜	吸着量 ($\mu \text{ g/g}$)
水砕スラグ	無	0.25
	有	18.90
製鋼スラグ	無	2.19
	有	2.80

している(表1参照)。このような製鋼スラグの表面に鉄被膜を形成させた場合、孔の部分が鉄被膜を形成する鉄によって埋められ、その結果として表面積が小さくなるということが考えられる。これが、製鋼スラグにおいて、鉄被膜の形成によるリン除去率の増加の程度が小さい理由であると思われる。

表2に、実験終了時における、各スラグの1g当りのリン吸着量を示す。本研究では、リン吸着量を次式のように定義した。

$$A = \frac{Q_b - Q_a}{M} \quad (2)$$

ここに、 A は鉄鋼スラグのリン吸着量 ($\mu \text{ g/g}$), Q_b は通水前の海水中におけるリンの量 ($\mu \text{ g}$), Q_a は通水後の海水中におけるリンの量 ($\mu \text{ g}$), M は鉄鋼スラグの質量 (g) とする。

表2に示したように、水砕スラグと鉄被膜を有する水砕スラグのリン吸着量は、各々 $0.25 \mu \text{ g/g}$ および $18.90 \mu \text{ g/g}$ であった。一方、製鋼スラグとモール塩製鋼スラグのリン吸着量は、それぞれ $2.19 \mu \text{ g/g}$ および $2.80 \mu \text{ g/g}$ であった。これらの結果から明らかなように、製鋼スラグでは鉄被膜の有無によるリン吸着量の差は小さい。しかしながら、水砕スラグでは鉄被膜の有無によるリン吸着量の差が非常に大きく、約75倍の違いが見られた。さらに、鉄被膜で覆われた水砕スラグおよび製鋼スラグのリン吸着量の差は、約7倍であった。これは、水砕スラグの比表面積が製鋼スラグに比べて大きく、より多くの鉄被膜が形成されたためであると考えられる。

表3 水砕スラグのEDS分析結果

鉄被膜	P (%)	Fe (%)	Si (%)
有	0.9	45.0	14.3
無	0.0	0.0	15.6

ここで表 3 に、実験終了時の水砕スラグと鉄被膜で覆われた水砕スラグについて、エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) による分析結果を示す。EDS の分析結果から、鉄被膜で覆われた水砕スラグの鉄分は水砕スラグに比べて多く、それに応じてリンの含有量も大きいことがわかる。ここで、写真 1 (a) に水砕スラグ、(b) に鉄被膜で覆われた水砕スラグの電子顕微鏡写真を示す。写真の倍率は各々 500 倍である。これらの写真から、鉄の水和酸化物による被膜を形成させた水砕スラグの表面には、粒状の結晶が一面に形成されていることがわかる。

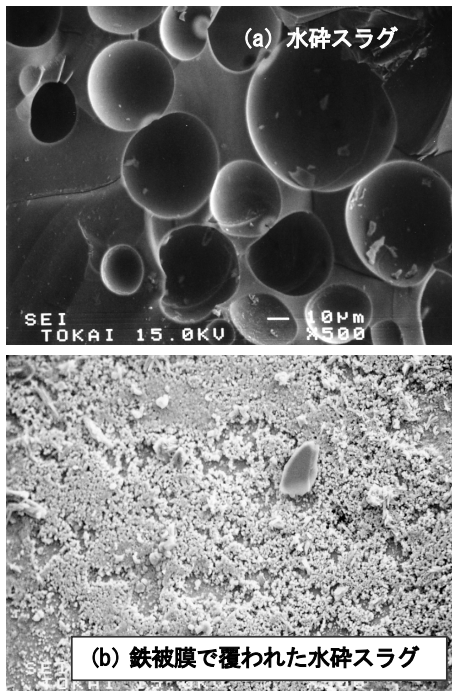


写真 1 水砕スラグの電子顕微鏡写真

これらのことから、鉄の水和酸化物による被膜を鉄鋼スラグの表面に形成させ、それによって海水のリンを吸着させることが可能であることがわかった。また、水砕スラグと製鋼スラグを比較した場合、被膜形成の母材としては、水砕スラグが適していることが判明した。

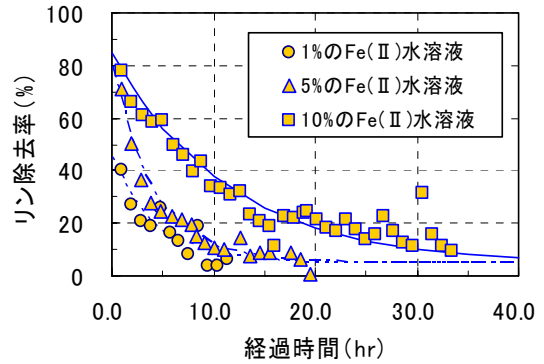


図3 時間の経過に伴うリン除去率の変化

3.2 鉄被膜の形成に用いる水溶液の濃度の影響

図 3 に、リン除去率の経時変化を示す。この図から、使用した水溶液の濃度によらず、時間の経過に伴ってリン除去率がほぼ指数関数的に減少することがわかる。また、これらの減少は、リン除去率が 5% を示す線に収束する傾向が認められる。したがって、リン除去率が約 5% のとき、リン吸着は概ね飽和の状態にあると考えられる。さらに、実験期間中を通じて、濃度 10% の Fe(II) 水溶液を用いた場合に、リン除去率が最も高い。このようなリン除去率と経過時間の関係は、最小二乗法による関数の推定を通じて、次式のような指数関数が最もよく当てはまることがわかった。このときの相関係数は、 $r = 0.90 \sim 0.99$ の範囲であった。

$$C_R = (C_{R0} - C_{R\infty}) \exp(-\gamma \cdot t) + C_{R\infty} \quad (3)$$

ここで、 C_R はリン除去率 (%), C_{R0} は初期のリン除去率 (%), $C_{R\infty}$ はリン吸着が概ね飽和に達した時のリン除去率 (%), t は経過時間 (hr) である。

また、 γ は定数であり、経過時間当りのリン除去率 (%/hr) を意味する。鉄被膜の形成に用いた水溶液の濃度について、(3) 式を用いて、リン吸着が飽和に達するまでに要する時間を求めた。このとき、リン除去率が 5% になった時間をリン吸着

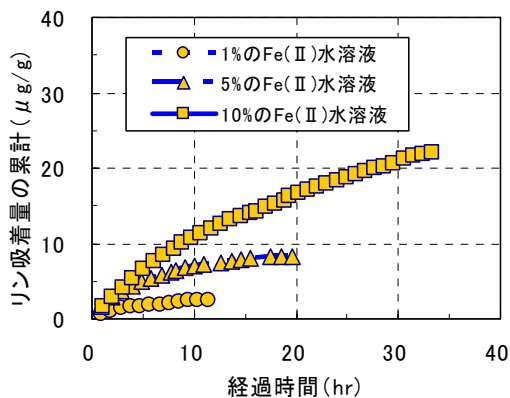


図4 リン吸着量の累計と経過時間の関係

が飽和に達した時間であるとした。水溶液の濃度が1%、5%および10%のとき、リン吸着が飽和に達する時間は、それぞれ25時間、26時間および74時間であった。

図4に、鉄被膜で覆われた水砕スラグのリン吸着量の累計を示す。この図から明らかなように、時間の経過に伴ってリン吸着量の累計が増大する。リン吸着量の累計と経過時間の関係は、最小二乗法による関数の推定を通じて、次式のような対数関数が最もよく当てはまることがわかった。

$$C_T = a \ln(t) + b \quad (4)$$

ここで、 C_T はリン吸着量の累計 ($\mu\text{g/g}$)、 t は経過時間 (hr) である。また、 a および b は定数である。この式に、(3) 式から得たリン吸着が飽和に達するまでに要する時間を代入すると、リン吸着が飽和に達したときのリン吸着の総量が求められる。その結果を表4に示す。この表から明らかなように、リン吸着が飽和に達したときのリン吸着の総量は、6.4~62.8 $\mu\text{g/g}$ であった。また、表4から、鉄被膜の形成に用いる水溶液の濃度の増加に伴って、リン吸着の総量が増大することがわかる。

表4 リン吸着が飽和に達するまでに要する時間とそのときのリン吸着量

濃度 (%)	飽和時間 (hr)	吸着量 ($\mu\text{g/g}$)
1	25	6.4
5	26	19.2
10	74	62.8

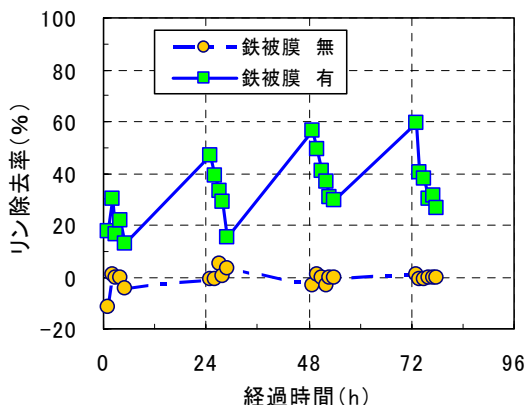


図5 時間の経過に伴うリン除去率の変化

3.3 リン吸着能力の回復方法

図5に、時間の経過に伴うリン除去率の変化を示す。なお、図中には、比較のために鉄被膜を形成していない水砕スラグの結果についても示してある。本実験では、約24時間が経過したところで通水を止め、新たに濃度10%のモル塩水溶液を水砕スラグ層に浸透させて、自然に乾燥させることによって鉄被膜を再生させた。この図から、鉄被膜で覆われた水砕スラグのリン除去率は、時間の経過に伴って減少することがわかる。しかし、新たにFe(II)水溶液を水砕スラグ層に浸透させ、その後、水砕スラグに付着した水溶液を酸化させることによって、鉄被膜で覆われた水砕スラグによるリンの除去が再開する。また、実験の初期に比べて、再開後のリン除去率が大きくなる。このような再開後におけるリン除去率の増加は、Fe(II)水溶液の追加によって、水砕スラグ層内の鉄の量が増大したためであると考えられる。さら

に、図 3 に示す実験結果に比べると、実験の初期およびリン除去の再開時におけるリン除去率が低く、除去率が 20%に低下するまでに要する時間が短い。図 3 に示す実験では 20 時間を要するが、図 5 に示す実験では数時間である。この結果は、水砕スラグ層を通過する海水の流速と pH の違いによるものであると思われる。これらの影響については、別の節で詳しく述べることにする。

何れにしても、鉄被膜によるリン吸着が飽和に達した時、新たに Fe(II)水溶液を浸透させ、その後、水砕スラグに付着した水溶液を酸化させることによって、鉄被膜によるリンの除去が再開されることがわかった。また、図 5 に示す結果から、形成される鉄被膜によって水砕スラグの間隙が埋められるまで、この方法によって、鉄被膜で覆われた水砕スラグによるリン除去を持続させることが可能であると考えられる。

3.4 現場実験

図 6 に、現場実験におけるリン除去率の経時変化を示す。この図から明らかなように、実験初期において、リン除去率は 98%と比較的高い値を示した。その後、リン除去率は、時間の経過に伴って指数関数的に減少する。ここで (3) 式を用いて、リン吸着が飽和に達する時間を求めてみると、それは 24 時間であった。

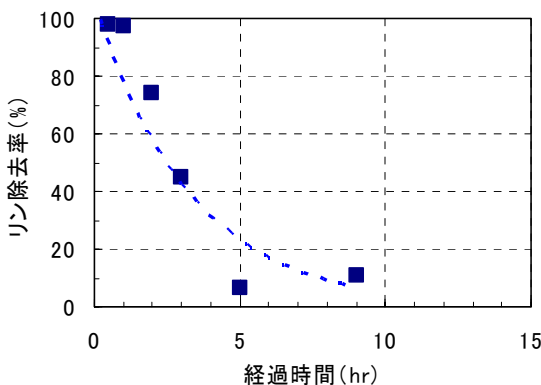


図6 時間の経過に伴うリン除去率の変化

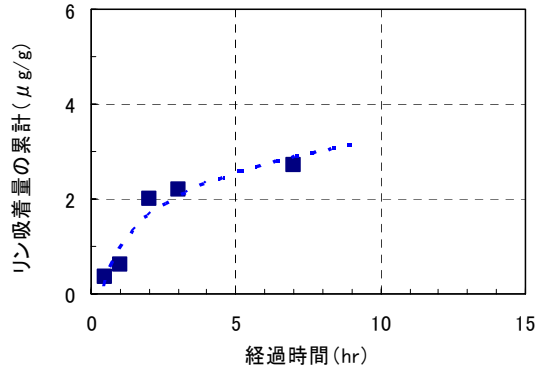


図7 リン吸着量の累計と経過時間の関係

図 7 に、リン吸着量の累計と経過時間の関係を示す。(4) 式を用いてリン吸着の総量を求めると、24 時間後の値は $10.6 \mu\text{g/g}$ であった。

本実験で用いた鉄被膜を有する水砕スラグは、濃度 10%の Fe(II)水溶液で鉄被膜を形成した。しかし、先に述べた室内実験の結果と比較すると(図 3 参照)、現場実験で得られたリン除去能力は低い結果となった。これは、同様に濃度 10%の Fe(II)水溶液で鉄被膜を形成した図 5 に示す実験においても見受けられた。このようなリン除去能力の違いには、水砕スラグ層を通過する海水の流速と pH の変化が関係していると考えられる。そこで、次に、鉄被膜のリン吸着能力に対する流速と pH の影響について検討する。

3.5 鉄被膜のリン吸着能力に影響する要因

3.5.1 水砕スラグ層を通過する海水の流速

図 8 に、リン吸着量と海水の流速の関係を示す。なお、図中のリン吸着量は、室内実験と現場実験の比較を簡単にするため、実験を開始して 5 時間後の値を示してある。また、図中では、図 5 に示した鉄被膜の再生後に関する値を区別して示してある。この図から、流速が増すにつれてリン吸着量が減少することがわかる。図中で流速が最も小さいのは、図 3 に示した実験における値である。

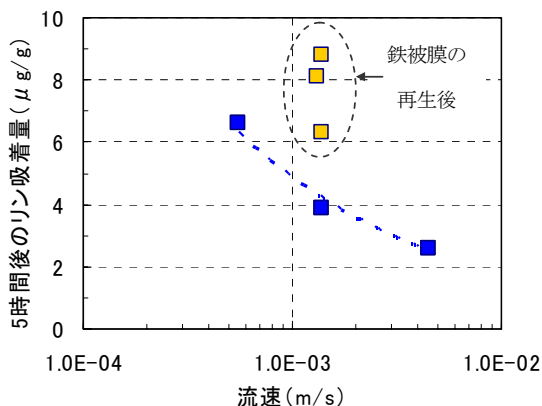


図8 リン吸着量と流速の関係

この流速では、厚さ 20cm の水砕スラグ層を約 7 分で通過する。一方、図中流速が最も大きいのは、図 6 に示した現場実験における値である。この流速では、厚さ 20cm の水砕スラグ層を約 1 分で通過する。つまり、室内のカラム実験に比べて現場実験では、水酸化鉄が海水と接する時間が約 1/7 であったということである。

水酸化鉄が海水と接する時間が長い場合、固-液界面から離れて位置するリン酸イオンが吸着される。しかしながら、水酸化鉄が海水と接する時間が短い場合、固-液界面の近くに位置するリン酸イオンは吸着されるが、遠く離れて位置するリン酸イオンは吸着され難いと思われる。また、図中において、流速がほぼ同じ値であるにも拘らず、鉄被膜の再生後にリン吸着量が増加しているのは、新たに Fe(II) 水溶液を添加することによって、水酸化鉄の量が増大したためであると考えられる。

これらのことから、図 3 に示す実験に比べて、図 5 および図 6 に示す実験においてリン吸着能力が小さいのは、水酸化鉄の海水と接する時間が、それぞれで大いに異なるためであると思われる。

3.5.2 水砕スラグ層を通過する海水の pH

Fe(II) 水溶液を水砕スラグに浸透させることによって形成させた鉄被膜は、主に非晶質水酸化

鉄によって構成されていると考えられる。結晶構造が比較的脆い非晶質水酸化鉄では、リン酸イオンの収着特性が pH によって異なる傾向を示す。pH が酸性を示す場合、結晶表面と反応したリン酸イオンは、結晶内の水酸基とさらに反応して非晶質リン酸鉄類似物質を形成する⁸⁾。一方で、pH がアルカリ性を示す場合、結晶内の鉄と水酸基の結合が安定しているため、リン酸イオンとの反応は結晶表面だけに留まる。このときのリン酸イオンは、架橋二核錯体型の化学構造を取って結晶表面に吸着される⁸⁾。また、吸着体の非晶質水酸化鉄は、零点電荷の pH が 8.5 であり、それよりも酸性側では正に帯電し、アルカリ側では負に帯電する¹¹⁾。通常の海水中で、リン酸イオンは pH に応じて HPO_4^{2-} や H_2PO_4^- の形で存在する (図 9 参照)。そのため、pH の値によって鉄被膜を形成する水酸化鉄の帯電状態に変化が生じれば、それによってリン吸着量も変化する。例えば、海水の pH が 8.5 以上になれば、水酸化鉄は負に帯電するため、リン酸イオンは吸着され難くなると考えられる。さらに、非晶質水酸化鉄の帯電状態や溶解度も pH に依存する。ここで、図 10 に、非晶質水酸化鉄に関する溶解度曲線を示す^{12), 13)}。この図から明らかのように、pH が 7~9 の範囲で非晶質水酸化鉄の溶解度が最小となり、その範囲よりも pH の値が減少あるいは増加するのに伴って溶解度が増大する。ま

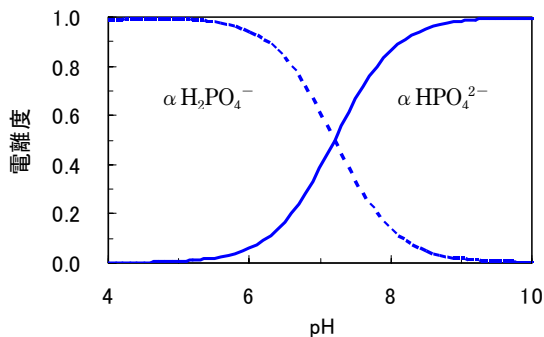


図9 pH によるリンの存在状態

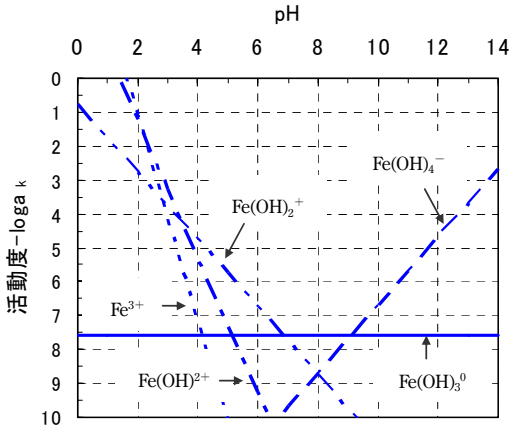


図 10 水酸化鉄の溶解度曲線

た、非晶質水酸化鉄は、pH が 7 以下になると正に帯電し、pH が 9 以上になると負に帯電する。したがって、水砕スラグ表面に形成した鉄被膜のリン吸着能力は、それに接触する海水の pH の値に応じた水酸化鉄の帯電状態および溶解度に依存すると考えられる。

図 11 に、鉄被膜の形成に濃度 10% の Fe(II) 水溶液を用いた水砕スラグに関して、リン除去率と pH の関係を示す。これは、室内実験と現場実験の結果から得た関係である。pH とリン除去率の値は、実験を開始して約 1 時間後に、水砕スラグを通過した海水を採取して求めた。

この図から、 $5.0 < \text{pH} < 7.0$ の範囲では、リン除去率は 100% に近い値を示すが、 $7.0 < \text{pH} < 9.0$ の範囲では pH の増加に伴ってリン除去率の値が減少することがわかる。しかし、pH 8 付近においても、80% 以上のリン除去率が維持されている。

図 10 から明らかなように、 $5.0 < \text{pH} < 7.0$ では、水酸化鉄は正に帯電し、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ が優勢種となる。一方、 $7.0 < \text{pH} < 9.0$ の範囲では、非解離型の $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ が優勢となり、 $9.0 < \text{pH}$ では $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ が優勢種となる。また、図 9 より、 $5.0 < \text{pH} < 7.0$ の範囲では H_2PO_4^- が優勢種であり、 $7.0 < \text{pH} < 9.0$ の範囲では HPO_4^{2-} が優勢種となる。また、 HPO_4^{2-} の

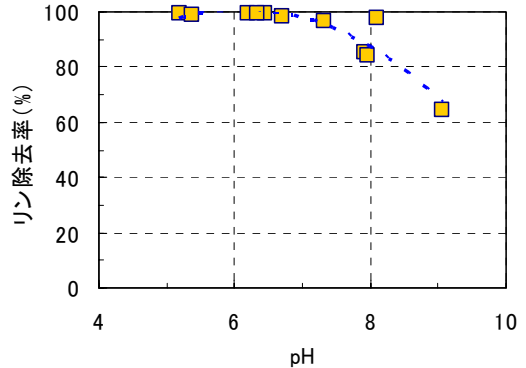


図 11 リン除去率と pH の関係

割合は、pH が 6.5 以上になると急激に増大する。したがって、 $5.0 < \text{pH} < 7.0$ の範囲でリン除去率が最も高い値を示すのは、水酸化鉄が正に帯電して $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ が優勢種になっており、リン酸イオンも H_2PO_4^- が優勢種になっているためであると思われる。一方で、 $7.0 < \text{pH} < 9.0$ の範囲では、 $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ が優勢となり、さらに $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ へと帯電状態が変化し、リン酸イオンも HPO_4^{2-} が増えるため、pH の増加に伴ってリン除去率が減少することが考えられる。

本研究では、室内実験に比べて、現場実験においてリン吸着能力が小さいという結果が得られた。その原因の一つとして、pH の影響が挙げられた。しかし、室内実験での pH の範囲 (7.22~8.19) と現場実験における pH の範囲 (7.26~8.17) が類似していたため、室内実験と現場実験の結果の相違は pH の影響を受けたものではないと判断された。ただし、実際の海域では、周辺環境の変化に応じて海水の pH が著しく増減する場合がある。例えば、赤潮が発生した場合、それらの光合成の結果として海水中の溶存酸素量が過飽和の状態になる。このとき、海水の pH は比較的高い値を示す。大阪湾の湾奥において、2003 年の 9 月中旬に赤潮が発生した時¹⁴⁾、溶存酸素量は 13.7 mg/l まで増加し、pH も 8.9 という高い値を示した。海水の pH は、一般

的に 8.2 ± 0.3 であり²⁾、沿岸域では若干これよりも低い値を示すことがある。したがって、実際に閉鎖性海域において、鉄被膜で覆われた水砕スラグを用いてリンの除去を行う場合には、リン除去率と pH の関係を念頭に置いておく必要がある。

4. 結論

本研究では、鉄被膜で覆われた鉄鋼スラグについて、室内と現場の両方において実験を行いリン吸着能力の検討を行った。その結果、鉄被膜で覆われた製鋼スラグに比べて、鉄被膜で覆われた水砕スラグのリン吸着能力が高いことがわかった。このリン吸着能力は、鉄被膜の形成に用いる Fe(II) 水溶液の濃度が増加するのに伴って増大した。濃度 10% の Fe(II) 水溶液を用いた場合、リン吸着が飽和に達するまでに、約 $62.8 \mu\text{g/g}$ のリンが吸着された。また、鉄被膜によるリンの吸着が飽和に達したとき、新たに Fe(II) 水溶液を水砕スラグ層に浸透させ、水砕スラグに付着した水溶液を自然に酸化させることによって、鉄被膜によるリン吸着が再開した。

これらのことから、鉄被膜で覆われた水砕スラグを用いることによって、海水中のリンを効率よく回収し系外に排出することが可能になると考えられる。ただし、鉄被膜で覆われた水砕スラグのリン吸着能力は、それと接する海水の pH と流速によって変化するため、これらの影響を十分に考慮した上で、海水からのリンの除去を行う必要があると考えられる。

謝辞

本研究を行うに当たり、東海大学海洋学部の海洋科学科に在籍される方々には、多くのご協力またはご支援をいただいた。ここに謝意を表します。

引用・参考文献

- 1) 門谷茂: 富栄養化と海洋生態系の危機, 遺伝, Vol.57, No.2, pp.64-69, 2003
- 2) 角皆静男: 化学が解く海の謎, 共立出版株式会社, pp.117-162, 1985
- 3) 稲森悠平ほか: 循環の時代を踏まえた窒素, リン回収と資源化技術の動向, 資源環境対策, Vol.37, No.2, pp.141-146, 2001
- 4) 柴田雅秀・住田一郎: 晶析法によるリンの除去技術, 環境浄化技術, Vol.2, No.6, pp.11-15, 2003
- 5) 国土交通省近畿地方整備局: 大阪湾環境データベース, <http://www.kkr.mlit.go.jp>.
- 6) 田中勝久: 沿岸・河口域のリン循環過程におよぼす土壌物質の影響, 南西海区水産研究所研究報告, No.28, pp.73-119, 1995
- 7) G. H. Bolt and M. G. M. Bruggenwert: 土壌の化学 (岩田進午, 三輪睿太郎, 井上隆弘, 陽捷行 訳), 学会出版センター, pp.38-42, 1980
- 8) 南條正巳: 土壌とリン酸イオンの化学的反応に関する研究, 農業環境技術研究所報告, 第6号, pp.19-73, 1989
- 9) 環境省: グリーン購入法について, <http://www.env.go.jp/policy/hozen/green/g-law/index.html>
- 10) (財)日本気象協会: 海洋観測指針, 1990
- 11) U. Förstner and G. T. W. Wittmann: Metal Pollution in the Aquatic Environment, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1981
- 12) G. H. Bolt and M. G. M. Bruggenwert: 土壌の化学 (岩田進午, 三輪睿太郎, 井上隆弘, 陽捷行 訳), 学会出版センター, pp.38-42, 1980
- 13) Werner Stumm and James J. Morgan: 一般水質化学 (安部喜也, 半谷高久 訳) 共立出版, pp.159-187, 1974
- 14) 湊太郎ほか: 海水浄化船による閉鎖性海域の水質改善, 沿岸域学会誌, Vol.18, No.2, pp.25-36, 2005

筆者紹介

湊 太郎（正会員）

青木マリン株式会社 技術営業部（兵庫県神戸市東灘区魚崎西町3-4-3），昭和47年生まれ，平成14年3月東海大学大学院博士課程修了，工学博士（東海大学），日本沿岸域学会ほか会員，e-mail：minato@aokimarine.co.jp。

山崎 正一（正会員）

青木マリン株式会社 取締役（兵庫県神戸市東灘区魚崎西町3-4-3），昭和23年生まれ，昭和46年3月東海大学海洋学部海洋工学科卒業，日本沿岸域学会ほか会員。

佐藤 義夫（非会員）

東海大学海洋学部海洋科学科（静岡県静岡市清水折戸3-20-1），昭和22年生まれ，昭和45年東海大学海洋学部海洋科学科卒業，現在同大学教授，理学博士（東海大学），日本海洋学会，日本海水学会，日本地球化学会ほか会員。

福江 正治（非会員）

東海大学海洋学部海洋土木工学科（静岡県静岡市清水折戸3-20-1），昭和23年生まれ，昭和46年3月東海大学海洋学部海洋工学科卒業，昭和52年McGill大学大学院Ph. Dコース修了，現在同大学教授，Ph. D, International Society of Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, 土木学会，地盤工学会，海底環境研究会ほか会員。

Removal of phosphate from seawater by iron and steel slag coated with iron hydroxide

Taro MINATO, Shoichi YAMASAKI, Yoshio SATO and Masaharu FUKUE

ABSTRACT : In this study, the iron and steel slag coated with iron hydroxide was investigated for adsorbing phosphate from seawater by column experiments. From the column experiment results, the phosphate could be removed by the water-granulated slag coated with iron hydroxide. The adsorbed amount of phosphate increased with increasing the concentration of ferrous solution used to form the iron coating. When 10% concentration of ferrous solution was used to form the coating, the maximum adsorption capacity of coated slag for phosphate was 62.8 μ g/g in about 74 hours later. The adsorption capacity of coated slag could be regenerated by repeatedly precipitating iron hydroxide onto the slag surface. The adsorbed percentages for phosphate were dependent on pH and velocity of seawater. The greater adsorption occurred at the range of pH from 5.0 to 7.0. The adsorbed percentage also decreased with increasing pH from 7 to 9. At lower flow rate (5.5×10^{-4} m/s), the phosphate in seawater could be removed efficiently. Consequently, the water-granulated slag coated with iron hydroxide may be suitable for use in adsorption of phosphate from seawater.

KEYWORDS : *iron and steel slag, iron hydroxide, coated media, phosphate*