

鉄被膜で覆われた鉄鋼スラグを用いた 閉鎖性海域におけるリンの除去の可能性

Possibility of Removal of phosphate from an enclosed sea area 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、実海域において実験を行い、それらの結果を基にしてリン吸着能力に及ぼす要因について検討した。その結果、鉄被膜で覆われた水砕スラグを用いることによって、閉鎖性海域の海水から効率良くリンを回収できることがわかった。長期にわたる実験期間を通じて、約 $46 \mu\text{g/g}$ のリンが海水から回収された。このリン除去量は、鉄被膜と接する海水のリン濃度と pH に依存した。すなわち、リン濃度が 0.01 mg/l 以上、 $\text{pH} < 8.0$ のときリン除去量は大きな値を示した。しかしながら、リン濃度が 0.01 mg/l 以下、 $\text{pH} > 8.0$ のときリン除去量はほぼ $0 \mu\text{g/g}$ となった。

キーワード：鉄鋼スラグ，水酸化鉄，リン吸着

1. まえがき

閉鎖性水域の水質汚濁は、赤潮や貧酸素水塊を発生させるなどして、生態系に深刻な影響を与えている。そのため、閉鎖性水域の水質汚濁は、国際的にも重要な問題として取り上げられ、わが国においても様々な取り組みが行われている。閉鎖性水域のこのような水質汚濁の原因として、閉鎖性水域に過剰に存在する栄養塩類などが挙げられる。陸域の特定汚染源からの栄養塩類の流入は、6 次にもわたる水質総量規制などによって確実に削減されているが、非特定汚染源からの流入や底質からの溶出などについては、確実な対策が講じられていない。また、最近では、外海からの栄養塩類の流入が指摘されており¹⁾、太平洋沿岸部における COD の増加についても、その影響が危惧されている²⁾。さらに、東京湾の場合、水質汚濁は流入負荷による一次汚濁型から内部生産による二次汚濁型へと変化していること

が確認され、湾内の栄養塩類濃度を低下させる対策の有効性が指摘されている³⁾。

閉鎖性水域に存在する栄養塩類は、植物プランクトンによって体内に取り込まれ固定される。植物プランクトンに固定された栄養塩類は、食物連鎖などを介して、さらに高位の栄養段階に転送される。生物の体内に固定された栄養塩類は、最終的に鳥類などによる摂餌や人間による漁獲を通して、閉鎖性水域の系外に排出される。しかしながら、現在の閉鎖性水域の多くは、鳥類の生息・生育場が減少し、漁獲などによる取り上げや利用の頻度が減少している。その結果として、栄養塩類は、閉鎖性水域内の物質循環の中に残留することになる。実際に、閉鎖性水域の T-N や T-P 値は、横這いの傾向にあるか、近年再び増加の傾向を示す海域もある⁴⁾。また、赤潮や青潮も未だに頻発する状況にある。これらのことから、閉鎖性水域を正常な状態に回復させるため

* 正会員 青木マリーン(株), ** 非会員 東海大学海洋学部

には、水域内に過剰に存在する栄養塩類などを効率よく系外に排出し、それらの濃度を水域で許容される値まで減少させる必要がある。水中の栄養塩類のうち、リンは藻類の増殖の制限因子となる場合が多い^{5)~8)}。そのため、水中からリンを除去することによって藻類の増殖を制御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することが望まれる⁹⁾。

これまで、海水中のリンを回収するための技術として、鉄の水和酸化物による被膜を形成した鉄鋼スラグの適用性について検討してきた^{10), 11)}。その結果、鉄被膜で覆われた鉄鋼スラグを用いることにより、海水中のリンが効率よく回収されることがわかった¹⁰⁾。さらに、リンの除去量が、鉄被膜に接する海水の pH によって強く影響されることが明らかとなった¹¹⁾。しかしながら、これまでの研究では、室内における小規模な実験が多く、実海域を対象にした現場実験は少なかった。また、現場実験においても、実験期間が 24 時間以内と短いものであった¹⁰⁾。実海域は、気象や海況などによって、水質が著しく変化する。例えば、大阪湾の湾奥では、日中の 8 時間の間に、pH が 7.7 から 8.5 まで増大した¹¹⁾。そのため、実海域において鉄被膜で覆われた鉄鋼スラグを用いてリンの除去を行う場合、著しく変動する水質の影響を長期にわたって詳細に調べておく必要がある。そこで本研究では、鉄の水和酸化物による被膜を形成した鉄鋼スラグを用いて実海域において現場実験を行い、その結果を基にして、鉄被膜で覆われた鉄鋼スラグのリン吸着能力に対して影響を及ぼす要因について検討した。特に、鉄被膜に接する海水のリン濃度と pH について、既往の研究結果を含めて調べた。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

既往の研究¹⁰⁾などから、鉄被膜を形成した水砕ス

ラグがリンの除去に適していることが判明している。また、水砕スラグは、製鋼スラグに比べて水硬性が小さいため、ろ材として適当な材料である。そこで本研究では、既往の研究^{10), 11)}と同様に、鉄被膜を形成させる母材として、水砕スラグを用いることにした。ここで、表 1 に水砕スラグの化学組成を示しておく。

表1 鉄鋼スラグの化学組成(含有率:%)

	水砕スラグ
CaO	41.7
SiO ₂	33.8
Al ₂ O ₃	13.4
T-Fe	0.4
MnO	0.3

2.2 鉄被膜の形成方法

本研究では、既往の研究¹¹⁾と同様の方法で、水砕スラグの表面に鉄被膜を形成した。鉄被膜の形成には、硫酸鉄(II)・七水和物 [FeSO₄・7H₂O] (以下硫酸第一鉄と表記)を用いた。これを蒸留水に加えて、濃度が 10%の Fe(II)水溶液を作成した。この水溶液に水砕スラグを浸した後、これらを取り上げ自然乾燥によって酸化させた。これにより、水砕スラグの表面に Fe(OH)₃ あるいは FeOOH などの Fe(III)の被膜を形成させた。

2.3 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¹²⁾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-7 LD) を用いた。

2.3.2 実験方法

本研究で用いた実験装置の概要を図1に示す。直径が0.1 m、長さ1.2 mのカラムに、約900 gずつ2層になるように鉄被膜に覆われた水砕スラグを充填した。スラグ層の厚さは、1層当たり約0.1 mである。このカラムに、ポンプを用いて $2.12\sim 4.25 \times 10^{-3}$ m/sの流速で海水を加えた。本実験では、スラグ層の目詰まりを抑制するため、予め繊維ろ材を通過した海水をスラグ層に給水した。また、ろ材に含まれる細粒分によって流速が低下することを避けるため、すべての実験において、粒径が1.0 mm以上の水砕スラグを用いた。

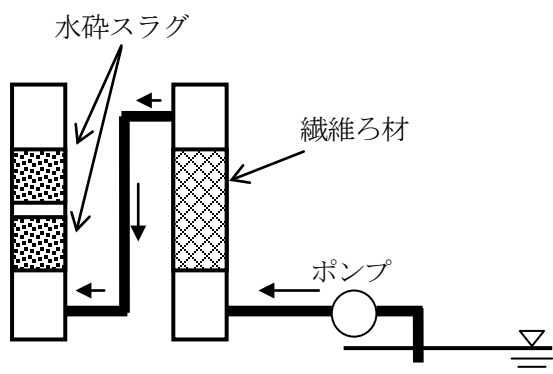


図1 実験装置の概要

2.4 実験位置

本研究では、折戸湾の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2参照)。折戸湾が位置する清水港は、三保半島に囲まれた天然の良港であるが、入口に外防波堤が設けられているため、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。

この臨海実験場において、2008年9月1日～18日の間に現場実験を行った。



図2 実験装置の設置場所

3. 実験結果

図3に、海水のリン濃度の経時変化を示す。なお、図中には、潮位の変動も示してある。この図から、原水のリン濃度が、潮位の変動に対応して変化しており、潮位差が大きい時に高い値を示し、潮位差が小さい時に低い値を示すことがわかる。また、鉄被膜で覆われた水砕スラグを通過した海水のリン濃度は、原水のリン濃度と同じ傾向を示すが、原水のリン濃度に比べて低い値を示す。ここで、図4に原水のリン濃度と鉄被膜で覆われた水砕スラグを通過した海水のリン濃度の関係を示す。この図から、

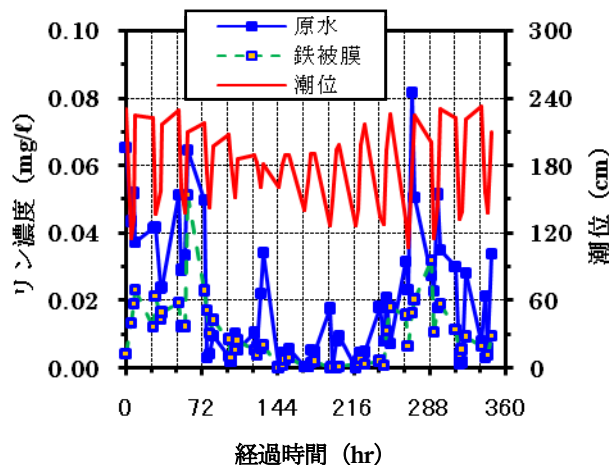


図3 海水のリン濃度と潮位の経時変化

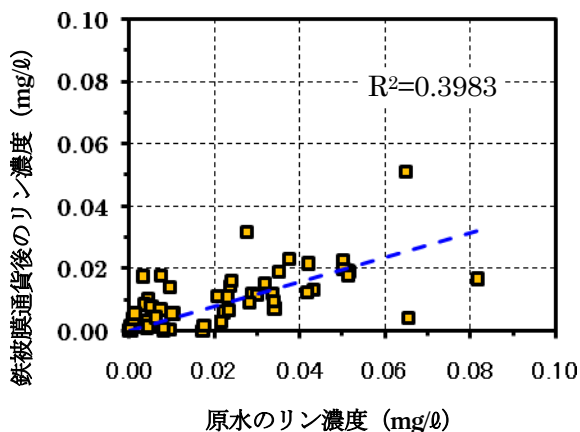


図4 原水のリン濃度と鉄被膜で覆われた水砕スラグを通過した海水のリン濃度の関係

両者の間には良好な相関性が認められ、鉄被膜で覆われた水砕スラグを通過した海水のリン濃度が、原水のリン濃度の約 1/2 まで減少していることがわかる。このとき、相関係数は、 $r = 0.6311$ であった。このことから、鉄被膜で覆われた水砕スラグの層を通過することによって、海水中のリンの約 50% が吸着されていたと考えられる。

図 5 に、リン除去量の経時変化を示す。本研究では、次式から鉄被膜で覆われた水砕スラグによるリン吸着量を求めた。

$$C_{ads} = \int_0^T f(x)dx = \frac{1}{2} \frac{\Delta C}{T} T^2 + C_1 T$$

$$= \frac{1}{2} \Delta C T + C_1 T \quad (1)$$

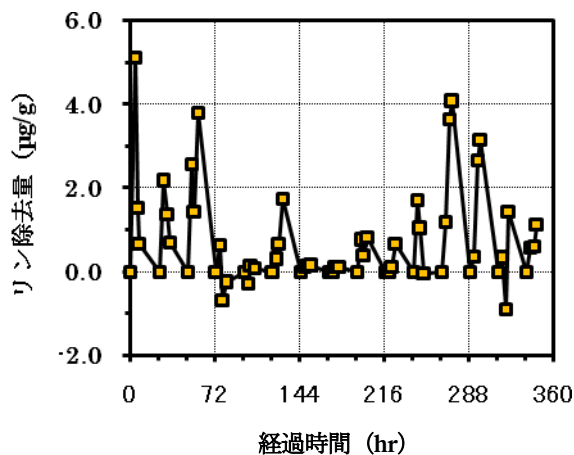


図5 リン除去量の経時変化

ここに、 C_{ads} は鉄被膜で覆われた水砕スラグに吸着されたリンの量 (mg)、 ΔC は測定時間間隔 T におけるリン流量差の増減 $\Delta C = C_2 - C_1$ (mg/min) であり、 T は測定時間間隔 $T = t_2 - t_1$ (min)、 C_1 と C_2 は時間 t_1 と t_2 における鉄被膜を通過する前後のリン流量 (mg/min) の差である。ここで、 C_1 と C_2 は、次式のようにして求めた。

$$C_1, C_2 = (C_{bef} - C_{aft}) \times L \quad (2)$$

ここに、 C_{bef} は鉄被膜で覆われた高炉水砕スラグを通過する前のリン濃度 (mg/l)、 C_{aft} は通過後のリン濃度 (mg/l)、 L は測定時間間隔における単位時間当たりの海水の流量 (l/min) である。

本研究では、約 1,800g の鉄被膜で覆われた水砕スラグを用いた。そこで、(1) および (2) 式から求めたリン吸着量を使用した水砕スラグの量で除し、その値を鉄被膜で覆われた水砕スラグによるリン除去量 R_a ($\mu\text{g/g}$) とした。

図 5 を見ると、リン濃度の経時変化に類似した傾向を示し、潮位差が大きく原水のリン濃度が高い時にリン除去量が大きな値を示すことがわかる。また、潮位差が小さく原水のリン濃度が低い時、リン除去量は 0 あるいは負の値を示す。ここで、図 6 に、リン除去量の累計を示す。この図から明らかなように、本実験の期間中、実験装置に導入された海水から、合計して約 $46 \mu\text{g/g}$ のリンが回収されていた。

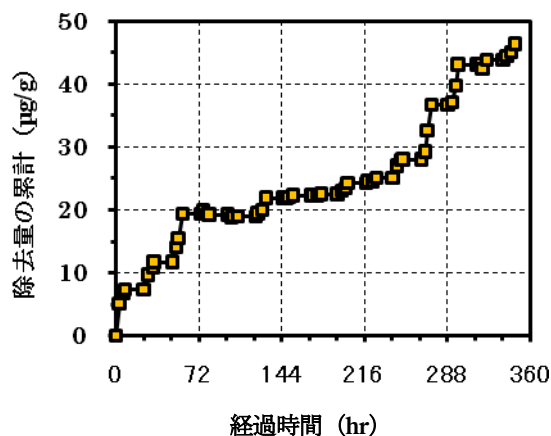


図6 リン除去量の累計

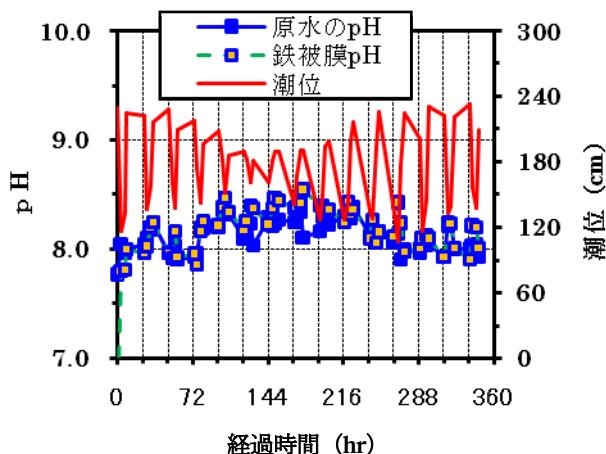


図7 原水の pH と潮位の経時変化

図7に、海水の pH の経時変化を示す。なお、図中には、潮位の変動も示してある。この図から、リン濃度と同様に、海水の pH も潮位の変動に対応して変化し、潮位差が大きい時に pH 8 付近の値を示し、潮位差が小さい時に pH > 8 の値を示すことがわかる。最も高い値は、pH 8.5 であった。pH の場合、鉄被膜で覆われた水砕スラグを通過する前後における値の違いは大きくなかった。

4. 考察

4.1 リン除去量に対する pH の影響

既往の研究^{10),11)}から明らかにされているように、鉄被膜で覆われた水砕スラグのリン吸着能力は、それと接する水溶液の pH によって強く影響される。特に、pH > 8 の範囲では、リン吸着能力が著しく低下する¹¹⁾。

ここで、図8に、原水の pH とリン除去量の関係を示す。この図から、リン除去量と原水の pH の間には、良好な相関性が認められ、原水の pH が増すにつれてリン除去量が減少し、pH > 8.3 では除去量がほぼ 0 になることがわかる。また、pH > 8.0 の範囲では、リン除去量が負の値を示す場合が認められる。なお、原水の pH とリン除去量の間における相関係数は、 $r = 0.629$ であった。

ここで、図9に水酸化鉄の溶解度曲線^{13), 14)}を示

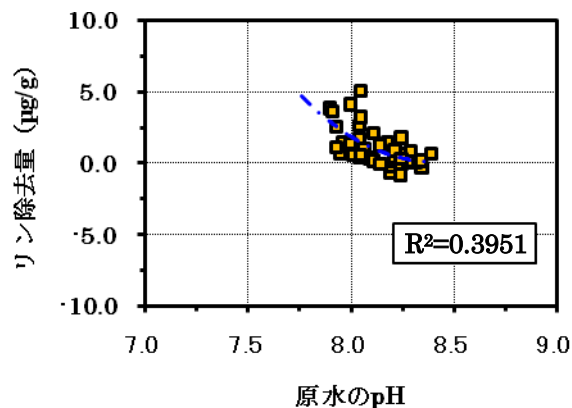


図8 原水の pH とリン除去量の関係

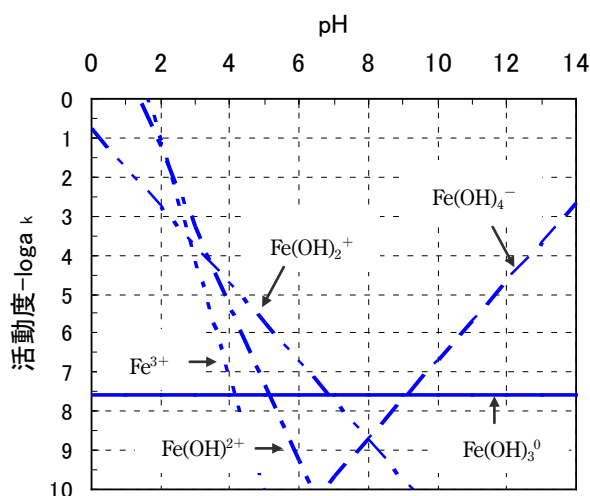


図9 水酸化鉄の溶解度曲線

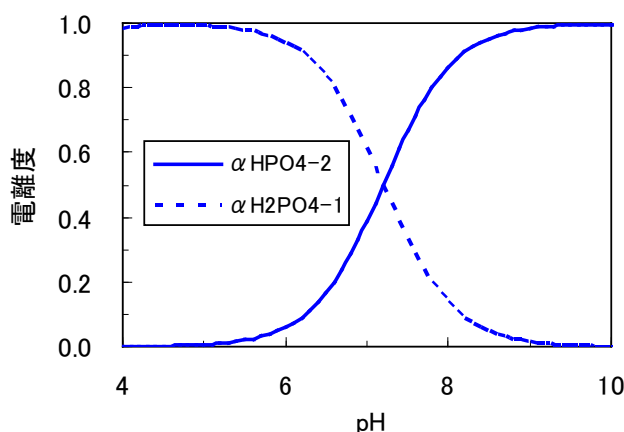


図10 pHによるリンの存在状態

す。この図から明らかなように、pH < 8 の範囲では、水酸化鉄において正に帯電した部分が多いが、pH > 8 の範囲では負に帯電した部分が増える。また、図10に示すリン酸イオンの存在形態を見ると、pH > 8 の範囲では、リン酸イオンの大部分が 2 価の

HPO₄²⁻が優占する。これは、pH が増すにつれて、負に帯電した鉄被膜表面とリン酸イオンの間において、反発力が増大することを意味する。したがって、pH の増加に伴ってリン除去量が著しく減少するのは、このような pH による帯電状態の変化を反映した結果であると思われる。

4.2 リン除去量に対する原水のリン濃度の影響

図 3～5 について述べたように、リン除去量は、原水のリン濃度が高い時に大きな値を示す。そこで、図 11 に、原水のリン濃度とリン除去量の関係を示す。この図から明らかなように、原水のリン濃度が増加するのに伴って、リン除去量が増大する。この原水のリン濃度とリン除去量の間には、非常に良好な正の相関性が認められ、その相関係数は $r=0.823$ であった。また、図 11 をみると、原水のリン濃度が 0.01 mg/l 以下の時、リン除去量が 0 あるいは負の値を示すことがわかる。この負の値は、吸着されたリンが、海水中に脱着していることを意味する。

表面が正負の何れかに帯電している場合、それに反する荷電の物質が引き寄せられる。水酸化鉄では、正に帯電した水酸化鉄の表面に対して、負に帯電しているリン酸イオンが引き寄せられ吸着される。このような吸着が進めば、表面近傍のリン酸イオンの濃度が増大する。このとき、水酸化鉄の表面近傍と

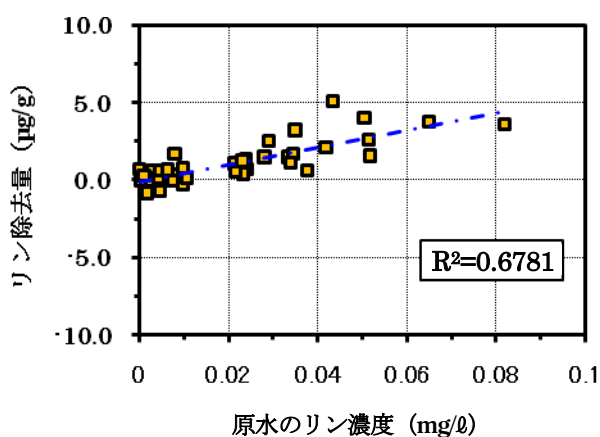


図 11 原水のリン濃度とリン除去量の関係

水溶液の間に濃度勾配が生じる。この濃度勾配に応じて、濃度の高い表面近傍から濃度の低い水溶液の側に向かってリン酸イオンが移動する拡散現象が生じる。

ここで、図 12 に示すように、鉄被膜の表面から Δx 離れた水溶液中におけるリン酸イオンに作用する力を考える。鉄被膜の静電気力によるイオンを引き寄せる電気力 f_e ($J \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$) は、次式のように表わせる¹⁵⁾。

$$f_e = zeN \frac{d\phi}{dx} = zF \frac{d\phi}{dx} \quad (3)$$

ここに、 z は原子価、 e は電気素量、 N は 1mol 当たりのイオン個数、 F はファラデー定数、 ϕ は電位、 x は表面からの距離である。一方、拡散力 f_{dir} ($J \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$) は、次式のように表される¹⁵⁾。

$$f_{dir} = kT \frac{d \ln C}{dx} N = RT \frac{d \ln C}{dx} \quad (4)$$

ここに、 k はボルツマン定数、 R は気体定数 $=kN=8.3144 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 、 T は絶対温度、 C は濃度、 x は表面からの距離である。

1 mol 中のイオンに作用する電気力と拡散力は、定常状態であれば大きさが等しく作用する方向が反対である。したがって、このイオンに作用する総力 f_N は、次式のように表される¹⁵⁾。

$$f_N = f_e + f_{dir} = zF \frac{d\phi}{dx} - RT \frac{d \ln C}{dx} \quad (5)$$

定常状態では、静電気引力と拡散力が平衡する位置 ($f_N=0$) でリン酸イオンは静止する。

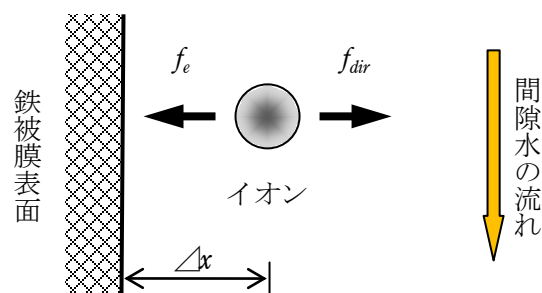


図 12 鉄被膜表面近傍におけるイオンの模式図

鉄被膜表面の帯電状態に変化がなく、海水中のリン濃度が増加する時、界面における濃度勾配が小さくなるため、拡散力が減少し吸着したリン酸イオンは静電気引力によって強く引き寄せられる。一方、海水中のリン濃度が減少する時、界面における濃度勾配が大きくなり拡散力が増大する。このとき、静電気引力よりも拡散力が大きくなれば、吸着していたリン酸イオンが海水中に放出される。

海水中のリン濃度が一定な場合であっても、海水の pH によって鉄被膜表面の帯電状態が変われば、静電気力と拡散力の平衡状態は崩れる。鉄被膜と接する海水の pH が増加した場合、鉄被膜表面の帯電状態が正から負に変化し、負に帯電したリン酸イオンを引き寄せる静電気引力が減少する。これにより、静電気力よりも拡散力が大きくなれば、吸着していたリン酸イオンは海水中に放出される。pH の増加によって、リン酸イオンが 2 価の陰イオンに変化すれば、このような静電気力の減少が促進される。

これらのことから、鉄被膜に吸着されたリンが、原水のリン濃度の低下に伴って放出されるのは、

(5) 式中の濃度勾配の増大によって、静電気引力と拡散力の平衡状態が崩れるためであると考えられる。つまり、静電気力に比べて拡散力が大きくなるため、吸着されていたリンの一部が自由度を増し、間隙水の流れに逆らわず系外に排出されることになる。これは、海水の pH 変化による鉄被膜表面の電位差の減少によっても生じる。

ここで、図 13 に、原水の pH とリン濃度の関係を示す。この図から明らかなように、原水の pH の値が増すにつれて原水のリン濃度が減少する。この原水のリン濃度と原水の pH の間には、非常に良好な正の相関性が認められ、その相関係数は $r=0.7710$ であった。図 11 において、原水のリン濃度が 0.01 mg/l 以下の範囲において、リン除去量が負の値を示した。図 13 を見ると、原水のリン濃度が 0.01 mg/l 以下の範囲では、原水の pH が $\text{pH}>8$ の範囲を示

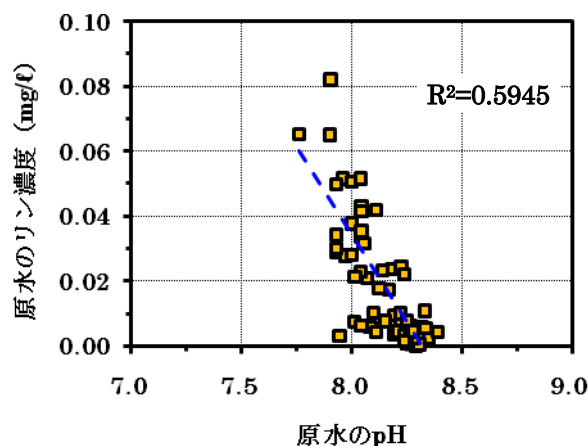


図 13 原水の pH とリン濃度の関係

す。これらのことから、リン酸イオンの脱着は、鉄被膜と接する海水のリン濃度の減少による拡散力の増大および pH の増加に伴う静電気力の減少の両方によって生じていると考えられる。本研究で実験を行った海域では、原水のリン濃度 $C_{\text{bef}} < 0.01 \text{ mg/l}$ 、 $\text{pH} > 8.0$ の条件で、静電気力よりも拡散力が強く働くものと思われる。

4.3 原水の水質変化の要因

上述したように、鉄被膜で覆われた水砕スラグによる海水からのリンの除去は、それと接する海水の水質によって強く影響されることがわかった。

図 2 に示したように、本研究において実験を行った東海大学臨海実験場は、折戸湾の最も奥に位置する。ここは、古くから貯木場として利用されており、波除堤防によって区切られた閉鎖性の強い海域である。このような海域に対する栄養塩類の流入には、次のような経路が挙げられる。

- ① 河川などを経た陸域からの供給
- ② 海底土からの溶出
- ③ 外海水の流入

図 2 に示したように、折戸湾には、巴川、大橋川、浜田川が流入している。巴川は、清水港に対する淡水供給量の 90% 以上を占めており、流入量は約 $10 \text{ m}^3/\text{s}$ である^{16), 17)}。大橋川と浜田川の流量は、それぞ

れ $0.25 \text{ m}^3/\text{s}$ と $0.08 \text{ m}^3/\text{s}$ であり^{16),17)}、巴川に比べて明らかに小さい。このほか、静清浄化センターおよび南部浄化センターによる下水処理水も流入している^{16), 17)}。しかしながら、これら淡水の流入源は、何れも実験海域から見て波除堤防の外側に位置しており、実験海域に直接流入していない。

実験海域の周辺は、1927年から2005年まで、貯木場として利用されていた。そのため、実験海域の周辺には、木材などに起因する有機物に富む物質が堆積している。実験海域周辺に関する調査結果¹⁷⁾によれば、沈降粒子の強熱減量は $Li=15\sim16\%$ 、堆積物の強熱減量は $Li=25.3\%$ であり、この海域では、有機物に富む粒子状物質が多く沈降・堆積していることが明らかにされている。このような有機物に富む堆積物から、有機物の分解に伴って栄養塩類が海水中に溶出していると考えられる。既往の研究¹⁸⁾によれば、堆積物の表面から2cm上の海水のリン濃度は $0.4\sim0.6 \text{ mg/l}$ の範囲であった。

本実験海域には、潮位の変動に対応して、波除堤防の外側の海水が、開口部を通過して流出入していると考えられる。実験期間中における潮位差は、26～122 cm であり、水深3mの実験海域では、10～40%の海水が潮位の変動に応じて流出入していたと思われる。

図3および図7に示したように、原水のリン濃度とpHの値は、潮位の変動に対応して変化することが認められた。そこで、図14に、実験期間中における潮位差と原水のリン濃度の平均値の関係を示す。この図から明らかなように、潮位差が大きくなるのに伴って、原水のリン濃度の平均値が増加する。また、図15に、実験期間中における潮位差と原水のpHの平均値の関係を示す。この図を見ると、潮位差が大きくなるのに伴って、原水のpHの平均値が減少することがわかる。これら原水のリン濃度およびpHの平均値と実験期間中の潮位差の間には、比較的良い相関性が認められ、相関係数はそれぞれ、

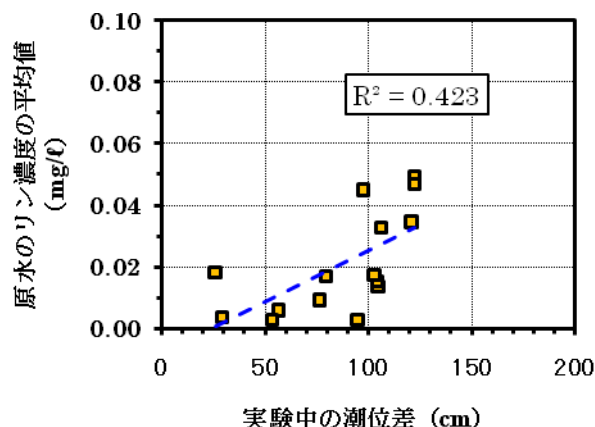


図14 実験期間中における潮位差と原水のリン濃度の平均値の関係

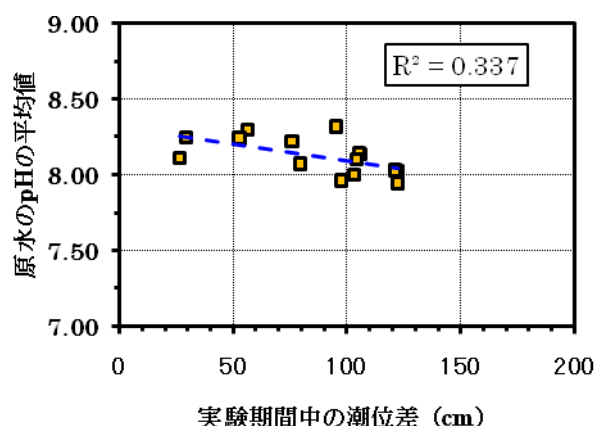


図15 実験期間中における潮位差と原水のpHの平均値の関係

$r = 0.6503$ と 0.5805 であった。

先に述べたように、波除堤防の外側の海域には、河川水や下水処理場から淡水が流入している。平成18年版の静岡県環境白書¹⁹⁾によれば、巴川の河口におけるpHは、7.1～7.4の範囲である。図14と図15に見られるように、潮位差が大きい場合、海水はリン濃度が高くpHも8付近の値を示す。したがって、潮位差が大きい場合、巴川などから流入した淡水の影響を受けた栄養塩類などに富む外海水が、波除堤防の開口部を通過して、実験海域に頻りに流入していたと考えられる。

これとは反対に、潮位差が小さい場合には、外海水の流出入の程度は小さいと思われる。この場合、植物プランクトンによる栄養塩類の消費の影響が顕著に表れると考えられる。

植物プランクトンは、光合成により、代謝に必要なエネルギーと炭水化物を得ている。この炭水化物と栄養塩類や微量元素から、多種多様な有機物を合成し、植物体の構築や代謝活性の駆動に用いている。窒素は、主にタンパク質などの細胞の構成成分として使用され、リンは細胞の構成成分だけでなく、ADP および ATP としてエネルギー代謝過程で絶えず繰り返し利用される。植物プランクトンが光合成を行う際には、海水中の炭酸イオンなどが消費され酸素が生成される。その結果、次式の右から左に向かう反応が進み、海水の pH の値が増大する。

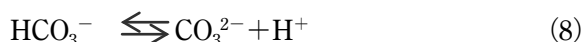
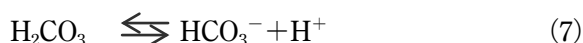
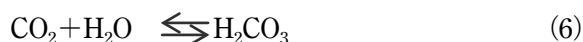


図 14 と図 15 に見られるように、潮位差が小さい場合、海水のリン濃度が極めて低く pH も 8 以上の高い値を示す。したがって、潮位差が小さい場合、植物プランクトンによるリンの消費と光合成による pH の増大の影響が強く表れていると考えられる。

これらのことから、実験海域の水質は、潮位差によって生じる外海水の流出入の影響を強く受けていたと思われる。しかしながら、本実験の結果では認められなかったが、海底土からのリンの溶出が水質に関与していることも十分に考えられる。したがって、今後、堆積物からの溶出についても検討しておく必要がある。

5. 結論

本研究では、鉄の水和酸化物による被膜を形成した水砕スラグを用いて実海域において現場実験を行い、その結果を基にして、鉄被膜で覆われた水砕スラグのリン吸着能力に対して影響を及ぼす要因について検討した。特に、鉄被膜に接する海水のリン濃度と pH について、既往の研究結果を含めて調べた。その結果、次のようなことが明らかとなった。

(1) 鉄被膜で覆われた水砕スラグの層を通過した

海水のリン濃度は、通過する前に比べて半分程度まで減少する。

- (2) 360 時間にわたる実験期間を通じて、実験装置に導入された海水から、合計して約 $46 \mu\text{g/g}$ のリンが回収されていた。
- (3) 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リン濃度と pH によって影響される。特に、リン濃度が 0.01 mg/l 以下、 $\text{pH} > 8.0$ の条件では、鉄被膜で覆われた水砕スラグに吸着していたリンが、海水中に回帰する場合は認められた。
- (4) 実験海域のリン濃度と pH の値は、潮位差に応じて変動した。すなわち、潮位差が大きい場合、リン濃度が高く pH は低い。一方、潮位差が小さい場合、リン濃度は低く pH は高い。

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、実際の閉鎖性海域の海水中からリンを回収し系外に排出することが可能であると考えられる。しかしながら、鉄被膜で覆われた水砕スラグのリン吸着能力は、それと接するリン濃度と pH によって影響される。そのため、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思われる。

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

- 藤原建紀：紀伊水道からのリン・窒素の流入過程，特集 瀬戸内海におけるリン・窒素の挙動，瀬戸内海，No.40，(社) 瀬戸内海環境保全協会，pp.10-16，2004
- 中央環境審議会：第 6 次水質総量規制の在り方について (答申)，2005

- 3) 佐々木直美, 多部田 茂, 北澤大輔：負荷や地形の変化を考慮した東京湾生態系の長期連続シミュレーション, 沿岸域学会誌, Vol.21, No.4, pp.27-38, 2009
- 4) せとうちネット：<http://www.seto.or.jp/seto/>
- 5) 角皆静男：化学が解く海の謎, 共立出版株式会社, pp.117-162, 1985
- 6) 林 美鶴, 柳 哲雄, 橋本俊也：瀬戸内海における窒素・リンの現存量比率, 海の研究, Vol.9, No.2, pp.83-89, 2000
- 7) 林 美鶴, 柳 哲雄：伊予灘南部, 大阪湾における DIN-DIP 濃度と N/P 比の変遷, 海の研究, Vol.9, No.3, pp.133-141, 2001
- 8) D.W. Schindler, R.E. Hecky, D.L. Findlay, M.P. Stainton, B.R. Parker, M.J. Paterson, K.G. Beaty, M. Lyng, S.E.M. Kasian : Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input : Results of a 37-year whole-ecosystem experiment, Proceedings of the Natural Academy of the United States of America, Vol.105, No.32, pp.11254-11258, 2008.
- 9) 稲森悠平, 野田尚宏, 須藤隆一：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
- 10) 湊太郎, 山崎正一, 佐藤義夫, 福江正治：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, 沿岸域学会誌, Vol.19, No.2, pp.29-40, 2006
- 11) 湊太郎, 山崎正一, 佐藤義夫, 福江正治：鉄被膜で覆われた鉄鋼スラグのリン吸着能力に対する pH と海水の影響, 沿岸域学会誌, Vol.20, No.4, pp.11-21, 2008.
- 12) (財) 日本気象協会：海洋観測指針, 1990.
- 13) 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.
- 14) 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.
- 15) 嘉門雅史・浅川美利：土の力学 (I), 新体系土木工学 (土木工学会編), 技法堂出版, 1988.
- 16) Y. Sato, M. Fukue, K. Yasuda, K. Kita, S. Sawamoto, Y. Miyata : Seawater Quality, Suspended Solids, and Settling Particles in the Wood Pool Area of Shimizu Port, Japan, Journal of ASTM International, Vol.3, No.7, pp.19-31, 2006.
- 17) 折戸湾プロジェクト実行委員会：清水港と折戸湾の環境, 海底環境研究会, 2007.
- 18) 佐藤義夫, 福江正治, 上野信平, 沼田哲始, 山崎正一, 湊 太郎：沿岸・浅海域環境保全のための工学的手法について, 日本海水学会誌, Vol.57, No.6, pp.439-448, 2003.
- 19) 静岡県：平成 18 年版 環境白書, 2007.

著者紹介

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 代表取締役 (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

Possibility of Removal of phosphate from an enclosed sea area 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 field experiments on an enclosed sea area. From the results of field experiments, it was found that the ability for phosphate adsorption was mostly influenced by phosphate concentration and pH of seawater. The adsorbed amount of phosphate also decreased with increasing pH and decreasing phosphate concentration of seawater. Particularly, as the phosphate concentration of seawater was less than 0.01 mg/L and pH of seawater was more than 8, the adsorbed phosphate was desorbed from the iron and steel slag coated with iron hydroxide. The seawater quality on the field sea area was changed by hydrographic conditions.

KEYWORDS : *iron and steel slag, iron hydroxide, phosphate adsorption,*