

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

Effects of pH and seawater on ability for phosphate adsorption on 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に対する pH と海水の影響を検討した。その結果、鉄被膜で覆われた水砕スラグのリン吸着能力が、それと接する水溶液の pH によって最も強く影響されることがわかった。また、鉄被膜で覆われた水砕スラグのリン除去率は、水溶液の pH によらず、時間の経過に伴い最小値に達するまで減少し、その後は最小値を長期にわたって維持することが判明した。さらに、海水を通水した場合には、蒸留水を通水した場合に比べて、リン吸着能力が低下することが確認された。その原因としては、吸着部位における陰イオンの競合よりも、フミン酸のような有機物質の影響が示唆された。このほか、自然環境に影響を与えずリン吸着に適した pH の値を維持する方法として、水溶液を曝気する方法が適用できることがわかった。

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とそれに伴う生態系の変化は、国際的にも重要な問題として取り上げられ、様々な取り組みが行われている。わが国においても、これまで6次にわたる水質総量規制により、陸域からの栄養塩類の排出量は着実に削減されている。しかしながら、毎年のように赤潮や貧酸素水塊が発生し、魚介類が大量に斃死するなど、閉鎖性水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次にわたる水質総量規制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⁾。

閉鎖性水域に過剰に存在する栄養塩類は、赤潮と呼ばれる藻類の異常増殖を引き起こす。異常増殖した藻類の大部分は、より高次の生物に利用されず枯死し水底に沈殿する。沈殿した藻類は、微生物による分解を受け、固定されていた栄養塩類が水中に回帰する。また、微生物分解の際には、水中の溶存酸素が大量に消費され、夏季の成層形成期には底層水を貧酸素化させる。このような貧酸素水塊の形成が頻繁に起きれば、底棲生物の組成が変化し、それを起源とする水域の生態系が変わる。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には、水域内に過剰に存在す

* 正会員 青木マリーン(株), ** 非会員 東海大学海洋学部

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^{3)~5)}。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⁶⁾。

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⁷⁾。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⁷⁾。しかしながら、これまでの研究では、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 の影響などについて、より詳細な検討は行われていない。鉄の水和酸化物にリンが吸着する場合、それらの表面特性の pH による変化が強く影響すると考えられる。特に、閉鎖性水域において長期にわたってリンの除去を行う場合、pH による影響を把握しておくことが非常に重要となる。また、海水など数多くの物質が溶解している水溶液を対象とする場合、それらの影響も検討しておく必要がある。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について実験を行い、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する pH や他のイオンなどの影響について検討した。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

既往の研究⁷⁾から、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判明した。また、製鋼スラグに比べて、水砕スラグは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、

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

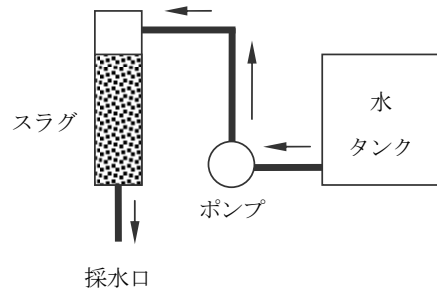


図 1 実験装置の概要

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。

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。この水溶液を、カラムに充填した水砕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は水試料を採取し、リン酸塩の濃度と pH を測定し

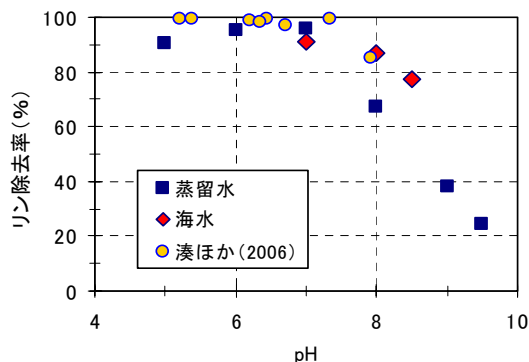


図2 リン除去率とpHの関係

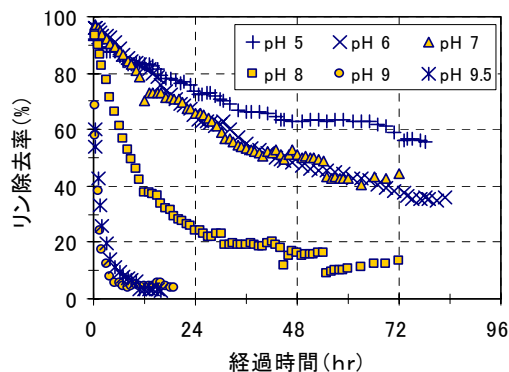


図3 時間の経過に伴うリン除去率の変化(蒸留水)

た。リン酸塩の濃度は、海洋観測指針⁸⁾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 実験方法

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の影響を確認するため、鉄被膜を有する水砕スラグを用いてカラム実験を行った。なお、既往の研究と比較するため、基本的な実験条件は既往の研究と同じものとした。詳細は次の通りである。実験装置の概要を図1に示す。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pHおよびリン濃度を調整した水溶液をスラグ層内に浸透させた。本実験で使用した水溶液は、蒸留水とろ過海水であり、それぞれリン濃度を約 $3 \mu\text{mol/l}$ に調節した。海水は、 $45 \mu\text{m}$ のフィルターで懸濁物質を取り除いた海水を用いた。既往の研究⁷⁾では、海水などのpHを調整せず、自然のpHのまま実験を行った。本研究では、pHによる影響を詳細に検討するため、蒸留水やろ過海水のpHを次に述べる緩衝溶液を用いて調節した。pH<7の場合は酢酸アンモニウム緩衝溶液、 $7 < \text{pH} < 9$ の場合は

塩化アンモニウム緩衝溶液、 $9 < \text{pH}$ の場合はホウ酸ナトリウム緩衝溶液を用いた。本研究では、pHの範囲を5~9.5とした。また、ろ材に含まれる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以上の高炉水砕スラグを用いた。

3. 実験結果

3.1 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の影響

図2に、リン除去率とpHの関係を示す。なお図中には、比較のために、既往の研究結果⁷⁾も示してある。既往の研究結果は、海水を通水した際に得られた値である⁷⁾。図中に示すリン除去率は、次式のように定義して求めた⁷⁾。

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

ここに、 C_R はリン除去率(%), C_b は通水前の水中におけるリン濃度($\mu\text{mol/l}$), C_a は通水後のリン濃度($\mu\text{mol/l}$)である。ここでは、既往の研究と比較するため、通水を開始して1時間後のリン除去率を求めた。図2を見ると、蒸留水と海水の両方において、pH 5~7の範囲では、リン除去率が約100%と高い値を示し、その後はpHの増加に伴ってリン除去率が減少する傾向を示すことがわかる。特に、pH>8の範囲では、リンの除去率が急激に

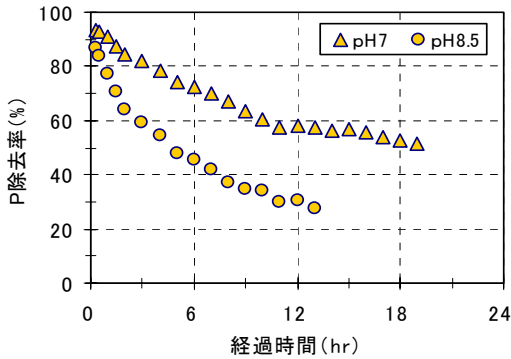


図 4 時間の経過に伴うリン除去率の変化(海水)

減少する。また、同じ pH の値における蒸留水と海水を比較すると、リン除去率の差はあまり大きくない。さらに、一般的な海水の pH 範囲 (8.2 ± 0.3) においても、60%以上のリン除去率が維持されることがわかる。

3.2 時間の経過に伴うリン除去率の変化における pH の影響

3.2.1 蒸留水

図 3 に、蒸留水を通水させた場合の時間の経過に伴うリン除去率の変化を示す。この図から、リン除去率が時間の経過に伴ってほぼ指数関数的に減少することがわかる。また、リン除去率の減少の程度は、pH の値によって大きく異なる。pH < 7 の範囲では、リン除去率は緩やかに減少するが、pH > 7 の範囲では、リン除去率は実験開始直後から急激に減少する。特に pH > 9 の範囲では、実験を開始して 5 時間の間に 4%まで急激に減少する。しかし、図 3 を見ると、何れの pH においても、リン除去率はある一定の値を維持する傾向を示す。例えば、pH 8 の場合には、24 時間後まで急激に減少するが、その後は 10~20%の除去率を維持しながら推移する。

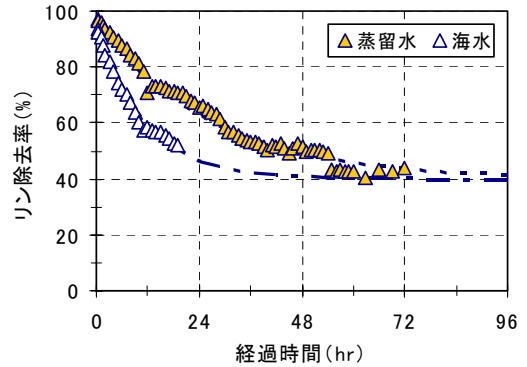


図 5 時間の経過に伴うリン除去率の変化の比較 (pH 7)

3.2.2 海水

図 4 に、ろ過海水を通水させた場合の時間の経過に伴うリン除去率の変化を示す。なお、蒸留水に比べて、実験を行った時間が短いのは、海水の pH を長時間にわたって一定な値で維持することが難しかったためである。この点について、今後実験方法を改善する必要がある。

図 4 から、蒸留水を通水させた場合と同様に、リン除去率が時間の経過に伴ってほぼ指数関数的に減少することがわかる。また、リン除去率の減少の程度は、pH の値が高くなるにつれて増大する。さらに、海水を通水した場合においても、リン除去率は急激な減少を示した後、ある一定の値を維持する傾向を示す。

図 5 に、pH が同じ値の蒸留水と海水を通水した場合について、時間の経過に伴うリン除去率の変化を示す。ここでは、例として pH 7 の場合について示す。この図から、実験初期のリン除去率が同じ値であっても、時間の経過に伴うリン除去率の減少の程度が異なることがわかる。蒸留水を通水した場合に比べて、海水を通水した場合には、実験開始直後からのリン除去率の減少の程度が大きい。12 時間後の値を見ると、蒸留水を通水した場合のリン除去率は 70%であるが、海水を通水した場合のリン除去率は 50%まで低下する。

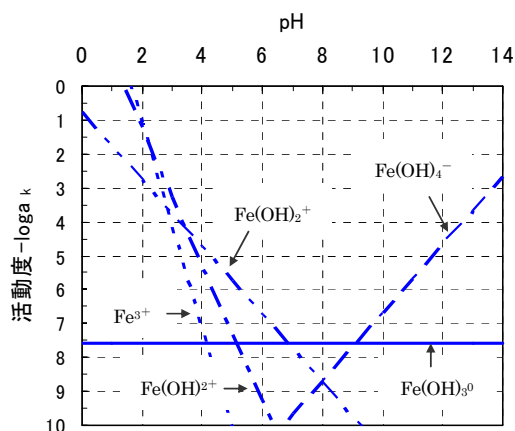


図6 水酸化鉄の溶解度曲線

4. 考察

4.1 水酸化鉄のリン吸着能力に対する pH および接触時間の影響

既往の研究^{7),9)~12)}で明らかにされているように、吸着材が水中の物質を吸着する能力は、その表面の電荷に強く影響される。この表面電荷は、吸着材の表面と接する水溶液の pH によって変化する。ここで、図 6 に、非晶質水酸化鉄に関する溶解度曲線を示す^{13),14)}。この図から明らかなように、pH が 7 以下になると、非晶質水酸化鉄は正に帯電し、pH が 9 以上になると負に帯電する。既往の研究によれば、水酸化鉄や酸化鉄の零点電荷の pH は 7.1 ~ 8.5 の範囲にある^{15)~17)}。

水溶液の pH は、吸着質であるリン酸イオンの電荷も変化させる⁷⁾。すなわち、pH < 7 の範囲では 1 価の陰イオンである H_2PO_4^- が優勢種となり、pH > 7 では 2 価の陰イオンである HPO_4^{2-} が優勢種となる。したがって、図 2 に示したように 5 < pH < 7 の範囲で、海水や蒸留水によらずリン除去率が最も高い値を示すのは、水砕スラグ表面の鉄被膜が正に帯電し、リン酸イオンも 1 価の陰イオンが優勢種になっているためであると考えられる。一方、7 < pH < 10 の範囲では、鉄被膜が負に帯電し、リン酸イオンも 2 価の陰イオンが優勢種になって

いるためリン除去率が減少すると思われる。さらに、南條¹⁸⁾によれば、非晶質水酸化鉄の零点電荷の pH は 7.9 であったが、リン酸イオンの吸着によって pH 6.7 に移動する。このことから、より高い pH の範囲でリン酸イオンの吸着が進むと、それに伴って負に帯電した部位が増加し、その結果として水酸化鉄のリン酸吸着能力が低下することが考えられる。図 3 において、時間の経過に伴って、pH > 8 以上の場合にリン除去率が急激に減少したのは、このような理由によるものと考えられる。

このように、鉄被膜によるリン除去率は、鉄被膜に接する海水の pH によって強く影響を受け、より高い pH の範囲では、図 3 および図 4 に示したように、わずかな時間の経過に伴ってリン除去率が急激に減少する。しかし、時間の経過に伴うリン除去率の減少は、ある値に達すると滞り、一定な除去率を維持したまま推移する。例えば、pH 8 の蒸留水を用いた場合、実験開始後 24 時間でリン除去率が 90% から 20% まで減少するが、その後は 72 時間が経過するまで 10 ~ 20% の除去率を維持したまま推移する。また、pH > 9 の蒸留水の場合でも、5% 前後の除去率を維持している。このような傾向には、蒸留水や海水が鉄被膜と接触する時間が関係していると考えられる。

既往の研究⁷⁾から、鉄被膜のリン吸着能力は、リンを含む水溶液が鉄被膜の表面と接触する時間に依存することがわかっている。鉄被膜が水溶液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、鉄被膜が水溶液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。既往の研究により、流速が増すにつれてリン吸着量が減少することが確認されている⁷⁾。

図 7 に、リン吸着量の累計と pH の関係を示す。なお、図中には、比較のために海水を用いて実験を

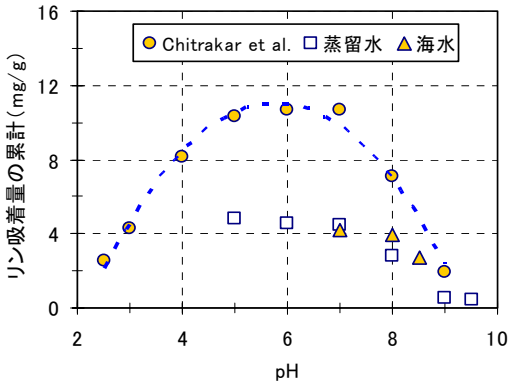


図7 リン吸着量の累計とpHの関係

行った R. Chitrakar *et al.*¹¹⁾ による値も示してある。また、本実験のリン吸着量の累計は、Chitrakar *et al.*¹¹⁾ による結果と比較するために、実験を開始して 24 時間後までの値を求めた。この吸着量の累計は、水酸化鉄 1g 当りのリン吸着量の累計である。本研究では、形状が一定で組成が高炉水砕スラグに近いガラスビーズを用いて、表面に形成される鉄被膜の量を求めた。このとき、直径 2 mm のガラスビーズを用いた。その結果、鉄被膜の量は、母材 1g 当り 8.1 mg であった。高炉水砕スラグにおいても同じ量の鉄被膜が形成されると考えられ、実験で使用した 40 g の高炉水砕スラグには 326mg の鉄被膜が形成されると推定される。ここでは、この値を用いてそれぞれのリン吸着量を算出し、24 時間後までのリン吸着量の累計を求めた。

図 7 から、リン吸着量の累計は、水溶液の種類によらず、pH 5~7 の範囲で大きく、pH > 7 の範囲では pH の増加に伴って減少することがわかる。これは、pH による吸着材と吸着質の帯電状態の変化を反映したものである。また、R. Chitrakar *et al.*¹¹⁾ の結果と比較すると、本研究で得られたリン吸着量の累計は小さい。さらに、pH 5~7 の範囲では、本研究の結果と R. Chitrakar *et al.*¹¹⁾ の結果の差が大きく、pH が増加するのに伴って差が小さくなる。

R. Chitrakar *et al.*¹¹⁾ は、バッチ法によってリン吸

着量を求めた。このとき、吸着材を所定の量の水溶液に 24 時間浸していた。この場合、水酸化鉄と水溶液の接触時間は 24 時間である。これに比べて、本実験における接触時間は非常に短い。本実験で用いた流速は、 $5.02 \sim 5.96 \times 10^{-4}$ m/s である。この流速で水溶液が流される時、直径が 1~2 mm の高炉水砕スラグ表面と水溶液の接触時間は 10~15 s である。厚さ 20 cm のスラグ層を通過する時間も 6~7min である。したがって、図 7 における R. Chitrakar *et al.*¹¹⁾ の結果との差は、このような吸着材の表面と水溶液の接触時間の違いによるものであると考えられる。

図 7 に示す R. Chitrakar *et al.*¹¹⁾ が行った実験では、リン吸着は 24 時間で平衡に達した。一方、本実験では、図 3 や図 4 に示したように、24 時間後も一定の除去率を維持したまま推移しており、24 時間後においてもリン吸着は未だ平衡に達していないと思われる。つまり、本研究による流速では、リン吸着が可能な部位が、24 時間後にも吸着材の表面に多く残されることが考えられる。これは、高いリン吸着能力を示す $5 < \text{pH} < 7$ の範囲において、本研究の結果と R. Chitrakar *et al.*¹¹⁾ の結果の差が大きく、リン吸着能力が低い $\text{pH} > 7$ の範囲で差が小さいことから推測される。

これらのことから、図 3 および図 4 において、リン除去率が時間の経過に伴って減少した後、ある時期から一定な値を長期にわたって維持し始める機構として、次のようなことが考えられる。実験開始とともに、海水や蒸留水と接触する部位でリン吸着が開始される。しかし、鉄被膜と海水あるいは蒸留水の接触時間が短いため、すべての吸着部位が短時間で利用されることはなく、その大部分が利用されずに残される。この残された部位が、時間の経過に伴って徐々に利用され始める。その結果として、ある一定なリン除去率が維持されるようになる。これは、鉄被膜のリン吸着能力

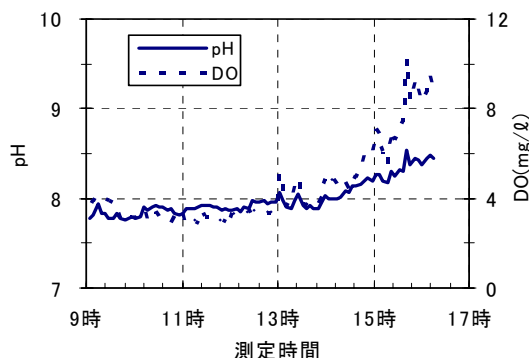


図8 pHとDOの経時変化の例(尼崎西宮芦屋港)

が低いpHの範囲であっても同様である。ただし、鉄被膜と接触する海水あるいは蒸留水のpHの値によって鉄被膜の電荷の変化が生じるため、残される部位の割合はpHの増加に伴って減少する。

pH 8の蒸留水を通水した場合、24時間後までのリン吸着量の累計を求めてみると2.83 mg/gであったが、実験終了時(72時間後)までのリン吸着量の累計は4.55 mg/gであった。今後は、リン吸着が飽和に達するまでに要する時間を明確にする必要があると思われる。

4.2 実際の水域におけるpH変化への対応

閉鎖性海域や湖沼など実際の水域では、周辺環境の変化に応じてpHが著しく増減する場合がある。ここで図8に、1日の間におけるpHの変化の例を示す。これは、大阪湾の湾奥に位置する尼崎西宮芦屋港において、2003年8月30日に連続して測定した結果である。なお図中には、比較のために溶存酸素量(DO)の変化も示してある。この図を見ると、13時まではpHの値は7.7~8.0の範囲で推移するが、13時を過ぎるとpHの値が急激に増加し16時頃にはpH 8.5に達する。このとき、DOも急激に増加しており、このpHの増大が植物プランクトンの光合成の結果であることを裏付けている。また、2003年9月に大阪湾の湾奥で大規模な赤潮が発生した際、溶存酸素量は13.7 mg/lま

で増加しpHの値も同時に8.9という高い値を示した¹⁹⁾。

水酸化鉄によるリン吸着能力は、水溶液のpHの影響を強く受ける。そのため、図8に示すようなpH変化が生じた場合、リン吸着能力が急激に減少することが考えられる。したがって、鉄被膜を形成した高炉水砕スラグのリン吸着能力の著しい低下を防ぐためには、これと接する水溶液のpHを一定な値で維持する必要がある。一般的な海水のpHの範囲は 8.2 ± 0.3 であり、生活環境の保全に関する環境基準(海域)において、C類型(環境保全)に指定される海域では $7.0 < \text{pH} < 8.3$ とされている。図2~図4によれば、 $\text{pH} < 8$ の範囲であれば、リン除去率の著しい低下を防ぎ、20%以上の除去率を長期にわたって維持することが可能である。これらのことから、維持すべきpHの値として、 $7.0 < \text{pH} < 8.0$ が望ましいと思われる。

図8に示すように、植物プランクトンの光合成の結果としてpHが増加するのは、光合成によって水中の CO_2 が減少するためである。このとき、光合成の結果として、酸素が水中に放出される。酸素の溶解度は、水温と塩分によって変わり、次式のように表される²⁰⁾。

$$\ln C = A_1 + A_2(100/T) + A_3 \ln(T/100) + A_4(T/100) + S[B_1 + B_2(T/100) + B_3(T/100)^2] \quad (2)$$

ここに、 C は飽和酸素量(mg/l)、 T は絶対温度(K)、 S は塩分(‰)である。また、 $A_1 = -173.4292$ 、 $A_2 = 249.6339$ 、 $A_3 = 143.3483$ 、 $A_4 = -21.8492$ 、 $B_1 = -0.033096$ 、 $B_2 = 0.014259$ 、 $B_3 = -0.0017$ である。水温が $20 \sim 30^\circ\text{C}$ で塩分が $30 \sim 35\text{‰}$ の範囲にある場合、(3)式から求められる海水の飽和酸素量は $6 \sim 7 \text{ mg/l}$ である。図8を見ると、pHが最も高い値を示す時のDOは、飽和酸素量よりも高い値を示しており、このとき海水中には過剰な酸素が溶存していたことになる。

図9に、閉鎖性海域におけるpHとDOの関係

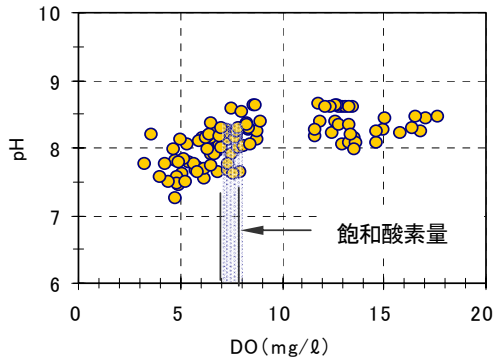


図9 pHとDOの関係

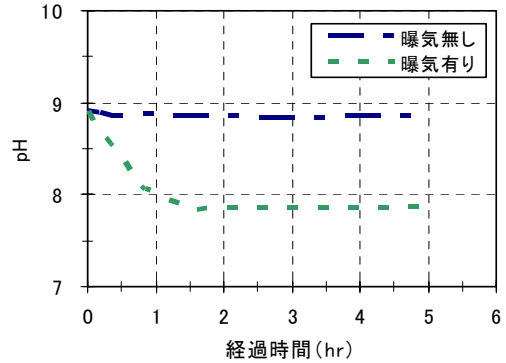


図10 曝気に伴うpHの経時変化

の例を示す。なお、図中には、飽和酸素量の範囲を示してある。これらは、岡山県の笠岡湾で2002年の8～10月、兵庫県の尼崎西宮芦屋港で2003年の8～10月にそれぞれ測定された値である。この図から、DOの値が減少するのに伴ってpHの値が減少することがわかる。図を見ると、DOの値を飽和酸素量の範囲まで低下させれば、pH 8付近まで減少させることができると考えられる。本研究では、このようにDOが過飽和であるためpHが高い値を示す海水あるいは湖水を曝気することによって、過剰に含まれるDOを大気中に放出させ、大気中からCO₂を溶解させることによってpHの値を減少させることを考えた。本研究では、小型真空ポンプ(ULVAC社製DA-30S)の排気(30ℓ/min)を利用した。この真空ポンプの排気口にシリコンチューブを接続し、その先端を二又に分けそれぞれに直径が30mmのガラスボールフィルターを取り付けた。本研究では、佐鳴湖において植物プランクトンが大量に存在しpHが高い値を示した時期に採取した汽水を用いて実験を行った。汽水はろ過したものをを用いた。この結果を図10に示す。この図から、水を曝気することによって、pHが9から8以下にまで減少し、その値が長時間にわたって維持されることがわかる。

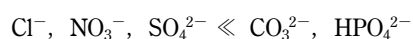
これらのことから、鉄被膜を形成した高炉水砕スラグと接する水溶液を曝気することにより、pH

を適した値(pH 8付近)で維持することが可能であると考えられる。

4.3 水酸化鉄のリン吸着能力に対する海水の影響

海水は非常に多くの物質を含んでおり、水酸化鉄のリン吸着能力は、リン酸以外の陰イオンの影響を受ける。既往の研究¹¹⁾により、鉄を基にした吸着材は、リン酸イオンに対して高い選択性を示すことが判明している。しかしながら、複数の陰イオンが同時に存在すれば、少なからず、それらと吸着可能な部位に対して競合することが考えられる。図5に示したように、実験初期のリン除去率に違いは見られないが、時間の経過に伴って、蒸留水と海水を通水した場合のリン除去率の差が大きくなる。

Goethiteの海水中におけるリン吸着に関する研究²¹⁾によれば、単一の陰イオンを含む場合に比べて、複数の陰イオンが共存する場合にはリン吸着量が減少する。また、海水を希釈すると、リン吸着量は増加した。一方、Goethiteなどの鉄水酸化物は、リン酸イオンに対して高い選択性を示すことが明らかにされている¹¹⁾。複数の陰イオンが共存する海水中(pH 8)のGoethiteによる陰イオンの選択性の順序は次の通りである¹¹⁾。



これらの分配係数を求めると、 HPO_4^{2-} と CO_3^{2-} は 10^4 以上であったが、 SO_4^{2-} や NO_3^- は2~3であった¹¹⁾。

先に述べたように、 $\text{pH} < 7$ の範囲では、リン酸イオンは H_2PO_4^- が優勢種になっているため、この pH の範囲では、静電気引力を介して1価の陰イオンよりも2価の CO_3^{2-} などが選択されることが考えられる。しかし、 $\text{pH} > 7$ の範囲においては HPO_4^{2-} が増えるため、上述の選択性から他の陰イオンの影響は受け難いと思われる。また、 $\text{pH} > 4.5$ の範囲では、2価の SO_4^{2-} の影響がほとんど見られないことが報告されている²¹⁾。さらに、より高い pH の範囲において、海水中の Ca^{2+} と Mg^{2+} の吸着が、より多くの正に帯電した水酸化鉄の表面を作り出し、その結果としてリン酸の吸着量を増大させることが明らかにされた²¹⁾。これらのことから、海水中に存在する陰イオンは互いに競合するが、その影響は小さいものと考えられる。

これらのほかに、水酸化鉄のリン吸着能力に影響を与える物質として、フミン酸のような有機物質が挙げられている²¹⁾。海水中の濃度が、他の主要イオンに比べて低いにもかかわらず、フミン酸のような有機物質が、酸化物の表面への付着を介して酸化物の表面特性を変質させることが知られている²¹⁾。フミン酸は、Goethiteの表面部位においてリン酸と競合する²¹⁾。 $\text{pH} 3 \sim 10$ の範囲において、海水に含まれるフミン酸の濃度が増加するのに伴って、リン吸着量が減少することが明らかにされた²¹⁾。ただし、 $\text{pH} > 8.2$ の範囲では、フミン酸の影響は小さかった。これは、フミン酸が、塩基で溶解し酸で沈殿する性質によるものであると考えられる。

これらのことから、蒸留水を通水した場合に比べて、ろ過海水を通水させた場合にリン除去率が小さくなるのは、他の陰イオンとの競合だけでなく、フミン酸のような有機物質の影響を受けるた

めであると思われる。今後、このような有機物質の影響を検討する必要がある。

5. 結論

本研究では、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 や海水の影響について、室内実験の結果を基にして検討を行った。その結果、鉄被膜を形成した鉄鋼スラグのリン吸着能力は、それと接する水溶液の pH の影響を最も強く受けることがわかった。特に、 $\text{pH} > 8$ の範囲では、リンの除去率は急激に減少する。また、リン除去率は時間の経過に伴い減少し最小値に達した後、その値を長期にわたって維持することが判明した。一般的な海水の pH 範囲(8.2 ± 0.3)では、実験開始後72時間まで10~20%のリン除去率が維持された。さらに、海水や湖水などの pH が高い場合、それらを曝気することによって、適した pH の値にまで減少させ、その値を維持できることが明らかとなった。しかしながら、リン吸着が飽和に達するまでに要する時間が明確にされなかった。また、 pH 以外に、鉄被膜のリン吸着能力に影響する要因として、海水や湖水中に存在する有機物の影響が示唆された。したがって、今後、これらのことについて、さらに詳細な検討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

- 1) 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

- 2) 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) 角皆静男：化学が解く海の謎，共立出版株式会社，pp.117-162，1985
- 4) 林 美鶴ほか：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
- 5) 林 美鶴ほか：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
- 6) 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
- 7) 湊太郎ほか：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
- 8) （財）日本気象協会：海洋観測指針，1990
- 9) R. Chitrakar *et al.*：Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide，*Journal of Colloid and Interface Science*，Vol.297，pp.426-433，2006
- 10) S. Tanada *et al.*：Removal of Phosphate by aluminum oxide hydroxide，*Journal of Colloid and Interface Science*，Vol.257，pp.135-140，2003
- 11) R. Chitrakar *et al.*：Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite，*Journal of Colloid and Interface Science*，Vol.298，pp.602-608，2006
- 12) J. K. Edzwald *et al.*：Phosphate Adsorption Reactions with Clay Minerals，*Environmental Science & Technology*，Vol.10，pp.485-490，1976
- 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) W. Stumm and J.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) U. Förstner and G. T. W. Wittmann：Metal Pollution in the Aquatic Environment，Springer-Verlag，Berlin Heidelberg New York，1981
- 16) O.K. Borggaard：Effect of Surface Area and Mineralogy of Iron Oxides on Their Surface Charge and Anion-Adsorption Properties，*Clay and Clay Minerals*，Vol.31，pp.230-232，1983
- 17) Y. Gao and A. Mucci：Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution，*Geochimica et Cosmochimica Acta*，Vol.65，pp.2361-2378，2001
- 18) 南條正巳：土壌とリン酸イオンの化学反応に関する研究，農業環境技術研究所報告，第6号，pp.19-73，1989
- 19) 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
- 20) 西村雅吉 編：海洋化学，産業図書，1983
- 21) D. Hawke *et al.*：Competitive Adsorption of Phosphate on Goethite in Marine Electrolytes，*Environmental Science & Technology*，Vol.23，pp.187-191，1989
- 22) Y. Gao and A. Mucci：Individual and competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite in artificial seawater，*Chemical Geology*，Vol.199，pp.91-109，2003

著者紹介

湊 太郎（正会員）

青木マリーン株式会社 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

Effects of pH and seawater on ability for phosphate adsorption on iron and steel slag coated with iron hydroxide

Taro MINATO, Shoichi YAMASAKI, Yoshio SATO and Masaharu FUKUE

ABSTRACT : In this study, the effects of pH and seawater were investigated for the ability for phosphate adsorption by column experiments. From the column experiment results, it was found that the ability for phosphate adsorption was mostly influenced by pH of solution. For the seawater, the effect of humic acid was suggested rather than that of other anion. The adsorbed amount of phosphate also decreased with increasing pH of solution. The removal rates decreased to the minimum value with experimental time and then minimum values were maintained for a long time. The more suitable pH value of solution was provided with the aeration method.

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