

天然素材を用いる河川水質浄化の研究 (第3報)

—福井県産ゼオライト質凝灰岩の水質浄化能について—

坊 栄二・宇都宮高栄・加藤賢二

Studies of the River Purification by Natural Materials (3)
-Ability of Purifying Water by Zeoliticuff of Fukui -

Eiji BOH, Takae UTSUNOMIYA, Kenji KATOH

1 はじめに

県内の一部の小河川や湖沼では依然として水質汚濁が改善されていない。また、河川や水路での木炭等の天然素材の水質浄化への利用については多くの報告¹⁾²⁾があるが、定量的な事例はあまり見られない。そこで、平成15年度から、県内産素材を活用するとの観点で、県内産の木炭とゼオライトについて、水質の浄化能力および浄化機構を検討している。

第1報・第2報では、県内産の間伐材から焼成した木炭について水質浄化能の検討を行った³⁾⁴⁾。今回、県内で産出されるゼオライト質凝灰岩について、水質汚濁物質の吸着効果等を検討した。このうち、アンモニウムイオンとリン酸イオンの吸着効果等を検討した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 材料

アンモニウムイオンとリン酸イオンの吸着試験をするに当たり、福井市川西地区で産出されるゼオライト質凝灰岩(以下、ゼオライトと記す)と、それを酸・アルカリ等で化学処理したものをを用いた。

2.1.1 粒径別ゼオライト

福井市川西地区で産出されるゼオライトを粒径ごとに分別したものについて、アイサ商事株式会社から提供を受けた。試験に用いたゼオライトの粒径は、粉末(0.8mm以下)、0.8~1.3mm、1.5~2.5mm、8mm、10mmの5種類である。

2.1.2 化学処理ゼオライト

次の方法によりゼオライトの化学処理を試みた。

(1)酸処理

ゼオライト(1.5mm~2.5mm径)100gずつ入れた300mlビーカー3個に、それぞれ3Nの濃度に調整した塩酸、硝酸、硫酸を200ml添加し、ガラス棒で時々攪拌しながら24時間、静置した。中性になるまで水洗浄した後、105℃の熱風乾燥機で乾燥した。

(2)アルカリ処理

粉末ゼオライト10gずつ入れた100ml耐熱加圧ビン3本に、各々3.5N-NaOH60mlを添加しガラス棒で攪拌した後、定温乾燥機を用いて、それぞれ①140℃、②180℃、③220℃で24時間、加熱した。放冷した後、水洗し、遠心分離機(3000回転、10min)にかけ、上澄みを捨てた。この洗浄操作を5~6回繰り返した後、40℃の熱風乾燥機で乾燥した。

(3)塩化カルシウム処理

粉末、1.5~2.5mm、10mmの3種類のゼオライト100gを入れた500mlネジ口ビン3本に、それぞれCaCl₂水溶液(10%)300mlを入れ、横型振とう機で幅5cm、毎分100回で24時間、振とうした。その後、試料を静置し、上澄みを捨てた。この洗浄操作を3回繰り返した後、40℃の熱風乾燥機で乾燥した。

(4)高分子皮膜処理

粉末、1.5~2.5mm、10mmの3種類のゼオライトと、対照として海砂(敦賀市松原海岸の砂を水洗いしたもの)各20gを入れた100mlビーカー4個に、それぞれ下水汚泥脱水用の高分子溶液(ダイヤニトリックス(株)製ダイヤブロックKP1200B、0.1%)100mlを入れ、攪拌子を用いて6時間攪拌した。その後、蒸発皿に移し換え、100℃のウォーターバスの上に水面に接しないように載せ、水分を蒸発させた後、40℃の熱風乾燥機で乾燥した。

2.2 物理特性試験および陽イオン交換容量測定

粒径別ゼオライト(無処理)3種類と酸・アルカリ処理等により化学処理したゼオライト5種類のあわせて8種類について、細孔分布、比表面積、真密度測定、および、陽イオン交換容量を測定した。

細孔分布、比表面積測定は、試料0.3gを標準セルに採り、90℃で1時間、300℃で10時間以上、脱ガス処理した後、島津マイクロメリテックスASAP-2400およびASAP-2010で測定した。また、真密度測定は、105℃で10時間乾燥した後、マイクロメリテックス社製マルチポリアム密度計で測定した。なお、これら3項目の測定は(株)島津テクノリサーチに委託した。

陽イオン交換容量は、日本土壤学会編「土壌・水質及び植物体分析方法」16.陽イオン交換容量の測定法に準じて測定した。

2.3 吸着試験

和光製アンモニウムイオン標準液およびリン酸イオン標準液(いずれも1000mg/l)を混合し、NH₄-Nとして30mg/l、PO₄-Pとして10mg/lとなるように純水で希釈した液を試験液とした。

ゼオライトを粒径別に10gと試験液500mlをそれぞれ、500mlネジ口試薬ビンに入れ、横型振とう機で、幅5cm、毎分100回で24時間、振とうした。約10分間静置した後、0.45μmのカートリッジフィルターでろ過した。時間経過をみるため、途中1、2、6時間後にも試験液を20mlずつ抜き取り、同様にろ過した後、アルケム社製の窒素・リン自動分析装置でアンモニウムイオンとリン酸イオン濃度を測定した。

ゼオライトを化学処理した後の吸着試験についても同様の方法で試験を行い、24時間後の残存濃度を測定した。

3. 結果および考察

3. 1 物理特性試験および陽イオン交換容量測定結果

表1に、細孔分布、比表面積測定、真密度測定、物理特性試験結果と陽イオン交換容量（CEC）を示した。

表1 ゼオライトの物理特性試験およびCEC測定結果

	細孔容積			平均細孔直径 Å	比表面積 m ² /g	真密度 g/cm ³	CEC me/100g
	10-3000Å	<10Å	全細孔容積				
	mL/g	mL/g	mL/g				
無処理(粉末)	0.087	0.084	0.171	29	235	2.29	91.4
無処理(1.5-2.5mm)	0.065	0.100	0.165	24	277	2.26	81.1
無処理(10mm)	0.044	0.093	0.137	21	256	-	54.0
アルカリ処理(140°C・粉末)	0.048	0.003	0.051	117	17	2.42	28.6
アルカリ処理(180°C・粉末)	0.038	0.002	0.040	151	11	2.33	21.4
塩化カルシウム浸漬(粉末)	0.081	0.078	0.159	28	224	2.23	101.2
高分子皮膜処理(粉末)	0.080	0.071	0.151	29	205	-	102.8
3N-HCl(1.5-2.5mm)	0.058	0.126	0.184	21	346	2.22	83.9

天然ゼオライトのCECは産地によりバラつきがある。良質なものは150me/100g前後である⁵⁾が、今回試験に供したゼオライトは54.0~91.4me/100gと、やや低い値を示した。

粉末、1.5-2.5mm、10mmの粒径別に見ると、粒径が大きくなるにしたがいCECは小さい値を示した。また、粒径が大きくなるにしたがい10~3000Åの細孔容積が小さくなる傾向がみられたが、10Å未満の細孔容積と比表面積についてはほとんど変化が見られなかった。

アルカリ処理した場合、10~3000Åの細孔容積が半減するとともに、10Å以下の細孔容積が激減した。これに伴い平均細孔直径が大きくなり、比表面積が小さくなった。その結果、CECもかなり小さな値を示した。

酸処理(3N-HCl)では、10Å以下の細孔容積がやや増加するとともに、比表面積も増加したが、CECについてはほとんど変化が見られなかった。

これら8種類のゼオライト全体について、CECと細孔容積との相関をみると、10Å未満の細孔容積との相関係数が0.742に対し、10-3000Åの細孔容積との相関係数が0.894とやや高い値を示した。(図1)

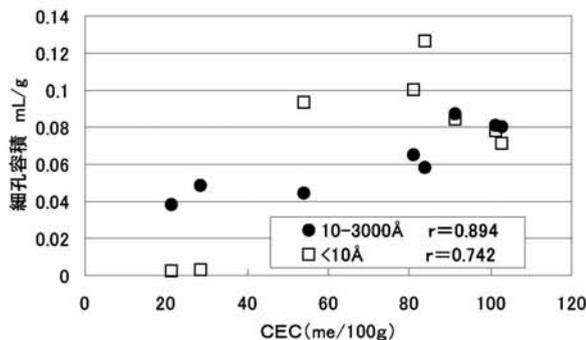


図1 細孔容積とCECの相関

次に、電子顕微鏡（SEM）で観察した結果を、図2-1~図2-3に示した。図2-1は、天然の福井県産ゼオライトで、ところどころに針状の結晶が見られた。図2-2は、図2-1のゼオライトを酸（3N-HCl）で処理したもので、ところどころに針状結晶が見られるが、図2-3のアルカリ

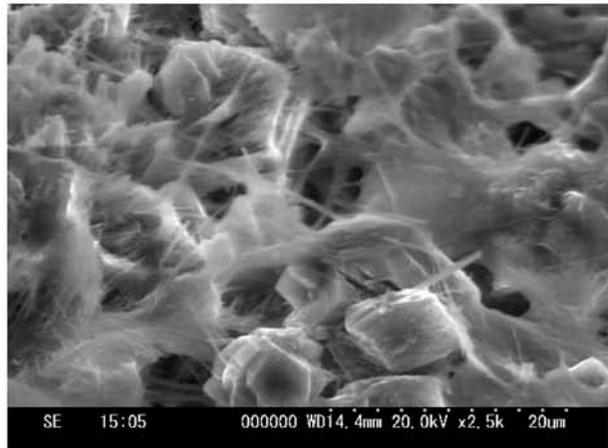


図2-1 ゼオライト質凝灰岩(無処理)

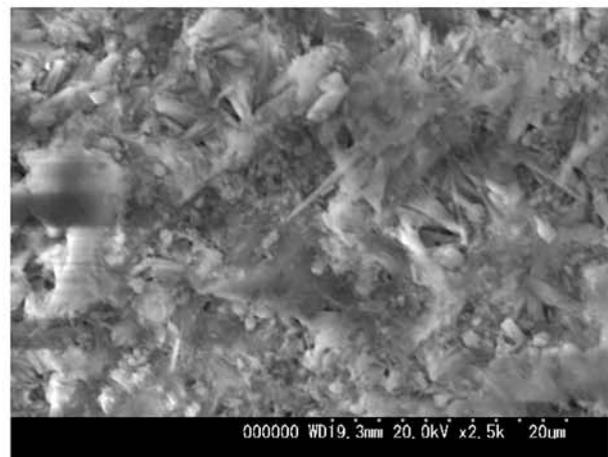


図2-2 酸処理したゼオライト質凝灰岩

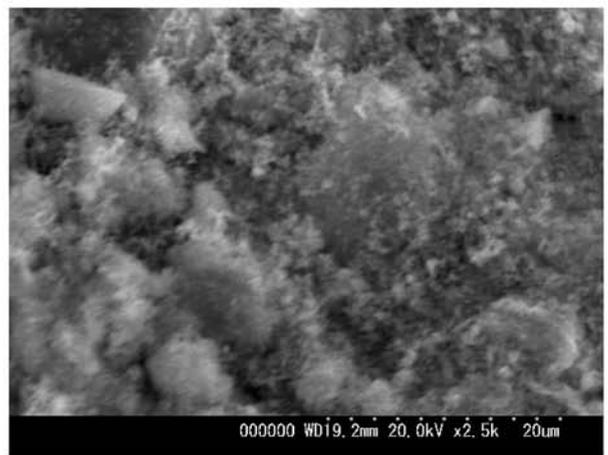


図2-3 アルカリ処理したゼオライト質凝灰岩

処理（NaOH,180°C）したものについては、針状結晶が見られなかった。

3. 2 粒径別吸着試験結果

アンモニウムイオンとリン酸イオンの吸着能について、ゼオライトの粒径別に試験した結果を図3、図4に示す。なお、試験液の濃度はNH₄-Nとして30mg/l、PO₄-Pとして10mg/lである。

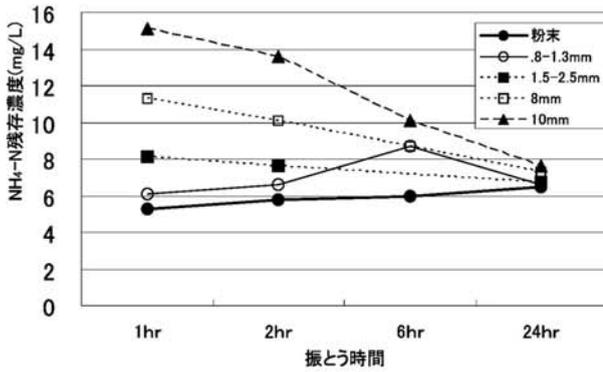


図3 アンモニウムイオン吸着能

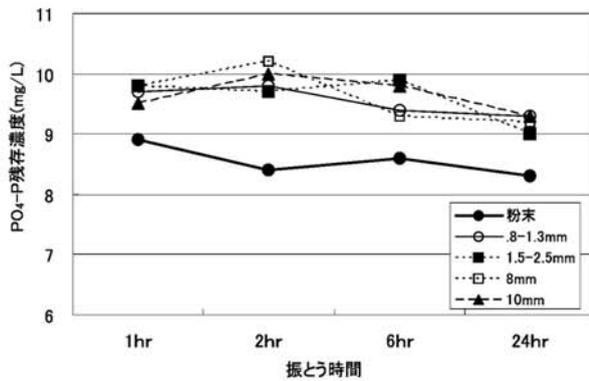


図4 リン酸イオン吸着能

アンモニウムイオンについては、振とうを開始して1時間後に、粒径による吸着の差が顕著に現れ、粒径が小さいほど、吸着量が大きかった。その後、振とう時間が長くなるにしたがって粒径による差が小さくなり、振とう24時間後では、全ての粒径でほぼ同じ吸着量（ゼオライト1gあたりNH₄-Nとして1.2mg）を示した。

一方、リン酸イオンについては、粉末で他の粒径よりもやや残存濃度が低下したが、アンモニウムイオンに比べ吸着量は少なかった。また、振とう時間を長くしても吸着量の増加はほとんど認められなかった。24時間後のPO₄-Pの吸着量は、粉末でゼオライト1gあたり0.085mg、粉末以外では約0.04mgであった。

3.3 化学処理後の吸着試験結果

3.3.1 酸処理

塩酸、硝酸、硫酸のいずれの酸で処理した場合も、無処理に比べ、アンモニウムイオンの吸着量がやや低下したものの、リン酸イオンについては吸着量が増加した。リン酸イオンの吸着量が増加した理由としては、酸処理により、ゼオライト中のFeやAl、Caなどが表面に露出し、リン酸イオンをより多く吸着したためと考えられる。

3.3.2 アルカリ処理

140℃、180℃、220℃のいずれの温度でアルカリ処理した場合も、無処理の時に比べ、アンモニウムイオン、リン酸イオンとも吸着量が低下した。

反応性のよい非晶質シリカ成分は、アルミン酸ソーダを添加し、強アルカリ溶液中で水熱反応によりゼオライトが合成されることが知られている。今回実験でゼオライト量

の増加による性能向上を試みたが、洗浄・中和の過程で微粒子分であるゼオライト鉱物が流出したものと推定され、CEC等の低下をみた。

CECの低下にあわせアンモニウムイオンの吸着量も低下した。CECとアンモニウムイオン吸着量について相関関係があると認められた(図7)。

また、リン酸イオンの除去能力についてはアルカリ処理によって逆に大幅な性能低下をみた。

これは、アロフェンに代表されるように火山灰などはリン酸吸収係数の高い土質であり、アルカリ処理によりリン酸吸収能が低下したことによると考えられる。

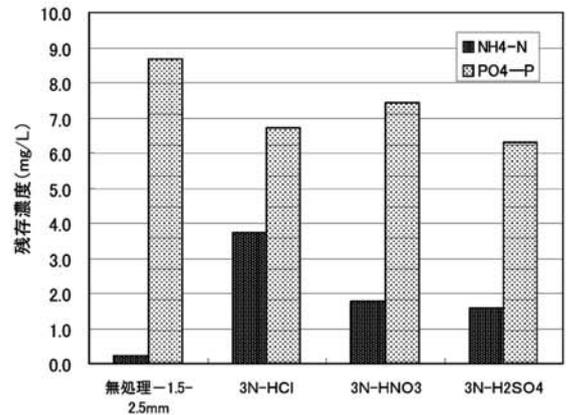


図5 酸処理によるNH₄-N, PO₄-Pの吸着量の変化

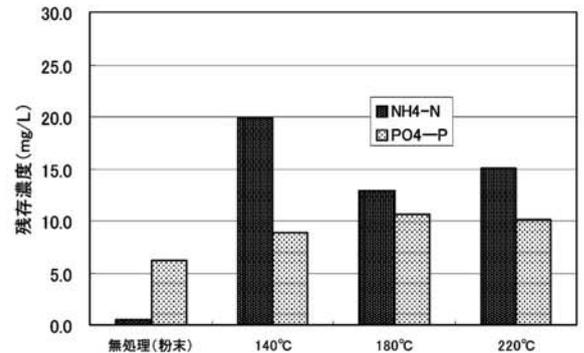


図6 アルカリによるNH₄-N, PO₄-Pの吸着量の変化

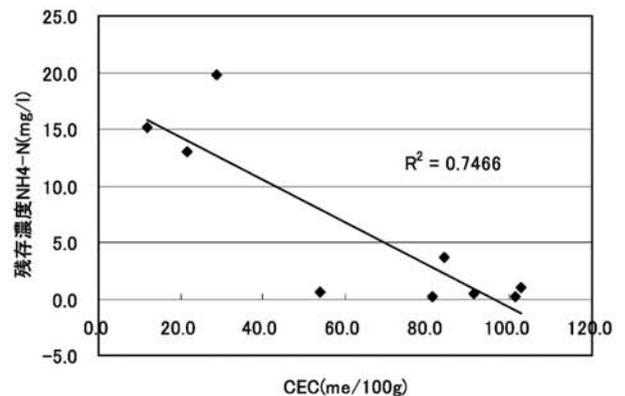


図7 NH₄-N吸着能とCECの相関関係

3. 3. 3 カルシウム処理

塩化カルシウム処理した結果、粉末状ゼオライトでリン酸イオンの吸着量の増加が見られたものの、1.5・2.5mmおよび 10mmについては無処理の場合との差は確認できなかった。

3. 3. 4 高分子凝集剤皮膜処理

粉末、1.5・2.5mm、10mm ゼオライトとも高分子皮膜によるアンモニウムイオン、リン酸イオンの吸着効果の顕著な差は確認できなかった。なお、参考として試験した高分子凝集剤を皮膜した海砂では、アンモニウムイオン、リン酸イオンとも吸着効果が見られなかった。

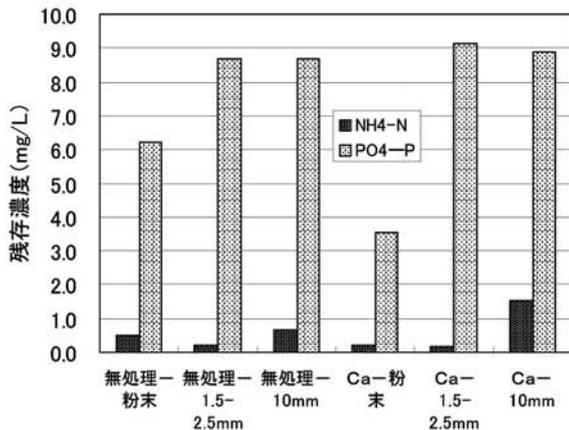


図8 塩化カルシウム浸漬処理による NH₄-N, PO₄-P の吸着量の変化

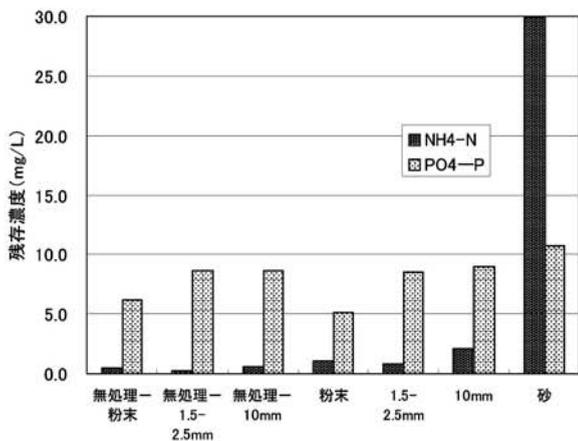


図9 高分子凝集剤皮膜法による NH₄-N, PO₄-P の吸着量の変化

4 まとめ

福井市川西地区で産出されるゼオライト質凝灰岩について、アンモニウムイオンとリン酸イオンの吸着効果等を検討した。

- (1) 今回試験に供したゼオライトの CEC は 54.0～91.4me/100 g と、やや低い値を示し、特に、粒径が大きくなるにしたがい小さい値を示した。
- (2) 24 時間振とう後のゼオライト 1g あたりのリン酸イオ

ンの吸着量は、0.04～0.085mg と低い値であったが、アンモニウムイオンの吸着量は NH₄-N として 1.2mg と高い値を示した。

- (3) ゼオライトを酸処理した場合、無処理に比べ、アンモニウムイオンの吸着量が低下したものの、リン酸イオンについては吸着量が増加した。なお、本報の方法でアルカリ処理した場合、アンモニウムイオンおよびリン酸イオンのいずれも吸着量が低下した。

5 謝辞

本研究を行うにあたり、ゼオライト材料を快く提供いただいたアイサ商事(株)、また、CEC の測定の指導をいただいた県農業試験場生産環境部平井部長を始め土壤・環境研究 G の方々に感謝いたします。

参考文献

- 1) 村上光正：環境用水浄化実例集(2)、パワー社(1996)
- 2) 鹿野厚子 ほか：木炭を用いた水質浄化に関する研究、岩手県林業技術センター研究報告書、No11、2003
- 3) 宇都宮高栄 ほか：天然素材を用いる河川水質浄化の研究(Ⅰ)―木炭材の性能比較試験結果―、福井県衛生環境研究センター年報、2、pp107-110、2003。
- 4) 宇都宮高栄 ほか：天然素材を用いる河川水質浄化の研究(Ⅱ)―スギ炭の焼成条件と性状・性能について―、福井県衛生環境研究センター年報、3、pp160-165、2004。
- 5) 原伸宜、高橋浩：ゼオライト―基礎と応用―、講談社(1975)
- 6) 松中照夫：土壤学の基礎、(社)農山漁村文化協会(2003)