

研究概要書

研究テーマ：CO₂ を吸収・固定するホタテ貝殻を活用した八郎潟干拓地に湧出する高濃度リンの回収に関する研究

秋田大学大学院理工学研究科

齋藤 憲寿

1. はじめに

秋田県の男鹿半島の付け根に位置する八郎潟は、昭和 32 年から始まった干拓事業により八郎潟干拓地および八郎湖となった。そして防潮水門により日本海からの海水の浸入を防ぐことで淡水化し、大潟村をはじめとする隣接市町の農業用水として利用されているほか、ワカサギやシラウオを主な魚種とする漁業が営まれている。しかし八郎湖の水質は干拓事業が完了してから徐々に富栄養化が進行し、図 1 に示すアオコが大量発生するなど水質汚濁の問題が顕在化している。水質汚濁の要因の一つとして、干拓地では高濃度のリンを含む地下水が湧出しており、地下水は複数の排水路を経て八郎湖へ流出している。そのため湖におけるリン負荷の約 25% を占めており、水質汚濁を解決するためには地下水に含まれるリンの削減が課題となっている。

一方、青森県は水産業が盛んであり、令和 2 年における海面漁業・養殖業の総生産は全国第 6 位 (17 万 2,491 t) である。魚種別の生産量を見ると最も多いのはホタテ (7 万 7,908 t) で全体の約 54% を占めるが、生産地から消費地までの距離が離れているため加工品としての出荷の割合が高く、約 3 万 9,000 t の貝殻が図 2 のように青森県内で廃棄されている。廃棄された貝殻は現在、暗渠資材や貝殻粉末製品、養殖用採苗器、土壌改良材などに利用されているが、リサイクル率は約 60% と低く、流通コストが嵩むことや安価な製品と競合するなど採算性の確保が課題となっている。



図 1 八郎湖のアオコ発生状況
(秋田県潟上市)



図 2 廃棄されたホタテ貝殻
(青森県平内町)

そこで本研究は、CO₂を吸収・固定する材料として近年注目されているホタテ貝殻を使用し、粒状のリン回収剤を作製する。そしてリン回収能力を評価し、秋田県の八郎潟干拓地から湧出する高濃度リンの回収を試みる。

2. 実験概要

1) 転動造粒法によるリン回収剤の作製

転動造粒法とは、パンまたはドラム等を造粒容器として水または造粒促進材の液体を使って粉体を造粒する方法である。回収剤の作製は40 rpmで回転する造粒機に粉末状のホタテ貝殻および高炉スラグを投入し、水を霧状にして吹き付ける。すると粒子が造粒機の回転に沿って転動し、別の粒子と衝突する。やがて結合して大きくなり、所要サイズの粒子へと成長する。なお、リン回収剤は図3に示す未焼成ホタテ回収剤（未焼成ホタテ 2：高炉スラグ 2：水道水 1）および図4に示す焼成済ホタテ回収剤（焼成済ホタテ 2：高炉スラグ 2：水道水 1）の2種類となっている。



図3 未焼成ホタテ回収剤



図4 焼成済ホタテ回収剤

2) リン回収実験

2009年に干拓地の南部から採取された地下水の全リン濃度は3.2~17.0 mg/lであり、このリンが全てPO₄³⁻の形態で存在すると仮定した場合9.6~51.0 mg/lとなるため、本研究で用いる模擬水のPO₄³⁻初期濃度を27.1 mg/lとした。図5にリン回収実験の概要を示す。模擬水100 mlにリン回収剤1 gを添加し、マグネチックスターラーを用いて100 rpmの攪拌速度で室温にて24時間攪拌した。実験後はpHメーターを用いてpH、多項目水質計を用いてCa²⁺濃度およびPO₄³⁻濃度をそれぞれ測定した。そして実験前後のPO₄³⁻濃度の差を用いてPO₄³⁻除去率を算出してリン回収能力を評価した。

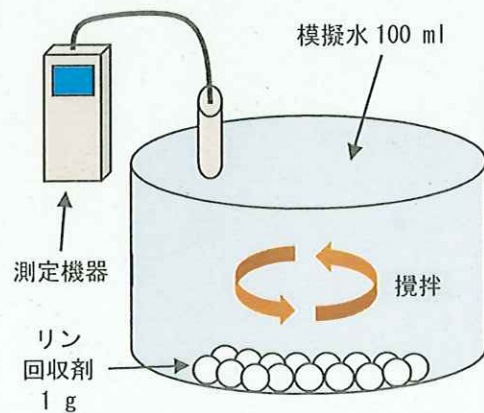


図5 リン回収実験の概要

表 1 使用材料の EDS 分析結果 (原子数%)

使用材料/元素	Si	Al	Ca	Fe	K	Ti	Mg	Na	P	S
高炉スラグ	29.54	13.12	44.66	0.29	0.41	0.42	7.62	0.30	0.16	3.33
未焼成ホタテ	1.05	0.48	96.96	0.13	0.00	0.05	1.06	0.12	0.01	0.00
焼成済ホタテ	0.18	0.11	97.82	0.18	0.00	0.02	1.38	0.08	0.06	0.13

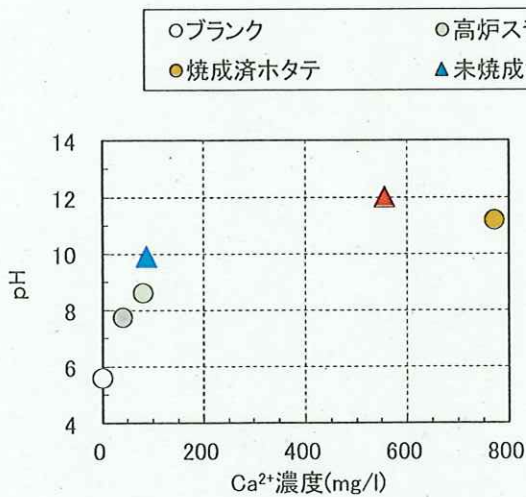


図 6 Ca²⁺濃度と pH の関係

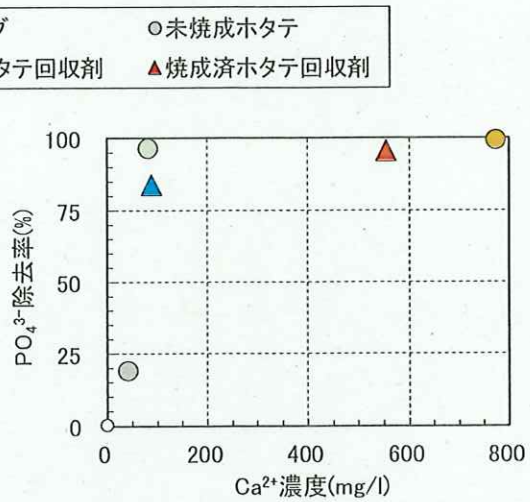


図 7 Ca²⁺濃度と PO₄³⁻除去率の関係

3. 実験結果

リン回収剤から Ca²⁺が溶出させ、模擬水中でリン酸カルシウム化合物を生成することでリンの除去を試みた。表 1 に示す使用材料の EDS 分析結果 (原子数%) を見ると、未焼成ホタテ Ca は 96.96%、焼成済ホタテは 97.82%とどちらも含有率は非常に高いが、未焼成ホタテの主成分は CaCO₃、焼成済ホタテの主成分は Ca(OH)₂と異なっている。

図 6 に模擬水中の Ca²⁺濃度と pH の関係を示す。材料ごとに見ると、Ca²⁺の溶出は未焼成ホタテ<高炉スラグ<焼成済ホタテの順で増加していた。また、未焼成ホタテの Ca²⁺溶出はやや少ないが、高炉スラグと混合して回収剤とすることで Ca²⁺濃度が高くなる傾向であった。これは高炉スラグと未焼成ホタテ (CaCO₃) の化学反応に起因すると考えられる。

図 7 に Ca²⁺濃度と PO₄³⁻除去率の関係を示す。回収剤の種類によらず模擬水中の 80 mg/l 以上になると pH は急激に上昇し、PO₄³⁻除去率が 80%以上となることが明らかとなった。

4. おわりに

本研究はホタテ貝殻を使用してリン回収剤を作製し、PO₄³⁻除去率によりリン回収能力を評価した。その結果、焼成ホタテを用いることで PO₄³⁻除去率は高くなるが、未焼成ホタテに高炉スラグを混ぜることで PO₄³⁻除去率が増加する傾向であることが明らかとなった。