

島根県の未利用資源である廃瓦およびシジミの水質浄化性能の検討

Water purification ability of used tile and shell as unused resources in Shimane prefecture

○ 野中 資博*, 福頼 優**, 木村 暢孝*, 兵頭 正浩***
○NONAKA Tsuguhiko *, FUKUYORI Yu**, KIMURA Nobutaka*
and HYODO Masahiro ***

1. はじめに

平成 12 年に循環型社会形成推進基本法が制定されてから約 10 年が経過し、環境問題や経済不況などが相重なった結果、資源の循環利用に取り組むことが家庭および産業界においても必須の課題となっている。また、各産業界から排出される副産物（これまでの廃棄物）は多種多様であり、それらの特性を利活用した資源循環利用システムを構築することが求められている。例えば、建設産業から排出される建設副産物の処理方法は、建設リサイクル法で制定されている。しかし、建設産業などのように、全国的な産業に関しては法体系の整備などが進められているが、各地域における特徴的な産業については、未だ具体的なシステムが構築されているとは言い難いことが現状である。

例えば、島根県の主要産業として農林漁業や窯業などが挙げられるが、これらの産業から排出される副産物の再利用・再資源化方法が確立されていないものが多い。具体的には、宍道湖のシジミは全国的に有名であるが（年間漁獲量 5,150t）、湖内に蓄積しているシジミの殻は膨大な量といわれており、湖岸部に堆積することで船着場の水深が確保できないなどの問題が生じている。また、日本三大瓦のひとつである石州瓦においても、その製造工程で発生する廃瓦（規格外品）は、年間 42 万 t 発生しており、そのすべてが産業廃棄物として処分されている。

しかし、シジミの殻はカルシウムを主成分としていることから環境水中に溶存しているリン酸イオンを除去する可能性があること、廃瓦は多孔質体でありイオン交換容量が大きいこと、溶存するリン酸イオンを吸着する可能性が考えられた。そこで、本報では、シジミの殻および廃瓦の水質浄化性能について検討した結果を報告する。また、シジミの殻、廃瓦に含まれる炭酸カルシウムを酸化カルシウムへ

酸化すること、および微細ひび割れを生じさせることで環境水との接触面積を拡大することを目的に、焼成工程を加えた材料のリン酸イオンの除去・吸着性能についても検討した結果を併せて報告する。

2. 実験の概要

本研究では廃瓦（20-50mm）、シジミの殻（20-50mm）のリン除去性能を評価するために、リン濃度が 1mg-PO₄-P/L の溶液 2L に上記の材料を 50.0g ずつ投入し、スターラーで攪拌した。材料の浸漬直後を実験開始時間とし、経時的に溶液を 25ml ずつ採取し、モリブデン青吸光度法でリン酸濃度を測定し、リン酸態リン濃度を求めた。このとき、リン酸イオンの除去性能は pH に大きく依存することが考えられたため、比較電極法により pH を測定した。

また、瓦破砕物、シジミの殻に焼成工程を加えることでリン除去性能に及ぼす影響を明らかにするために、マッフル炉で 100, 300, 500, 1000°C で 2 時間焼成した。シジミの殻については、カキの殻を 700°C で焼成することでリン除去性能が向上することが明らかとなっているため¹⁾、600-900°C の間で 100°C 間隔の焼成工程を加え、上述した実験方法で、リン除去性能の変化について検討した。

一方、廃瓦およびシジミの殻は産業副産物として処分されていたことから、安全性を評価する必要がある。そこで、環境庁告示第 13 号「産業廃棄物等に含まれる重金属類の検定」を参考に、溶媒 1L 中に、各試料を 50g ずつ投入し、経時的に採水を行なったものを検水とした。検水は、ICP 発光分光分析装置により分析し、As, Cd, Cr, Mn, Se の濃度を測定した。

3. 結果と考察

廃瓦とシジミの殻のリン酸イオン濃度の経時変化を図-1 に示す。両者ともに大きなリン除去性能は確認されなかったが、168h 経過後の廃瓦では 0.07mg,

*島根大学生物資源科学部, Faculty of Life and Environmental Science, Shimane University **島根県庁, Staff of SIMANE prefecture ***積水化学工業株式会社, SEKISUI CHEMICAL CO. LTD, キーワード: 廃瓦, シジミ, 未利用資源, 水質浄化

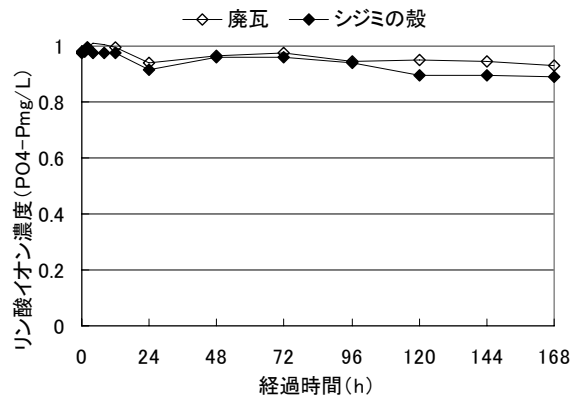
シジミの殻では0.10mgのリン酸イオンを除去もしくは吸着することが明らかとなった。つまり、廃瓦およびシジミの殻ともに未処理で利用した際には水質浄化材としての利用性が低いことが明らかとなった。図—2 に廃瓦に焼成工程を加えた際のリン酸イオン濃度の経時変化を示す。廃瓦に焼成工程を加えても、特に大きな変化は確認されなかった。これは、対象を陰イオンであるリン酸イオンにしたことが理由として挙げられる。しかし、陽イオンであるアンモニウムイオンを対象とした際には異なった結果が得られることが考えられ、今後検討を進めていく。図—3 にシジミの殻に焼成工程を加えた際のリン酸イオン濃度の経時変化を示す。焼成温度が高温になるにつれてリン酸イオン濃度が減少しており、リン除去性能が大きくなることが確認された。また、600℃を境に、リン除去性能が大きく向上しており、実験開始から1時間後には溶液中のリン酸イオンをほぼ除去したことを確認した。これは、シジミの主成分であるCaCO₃が焼成することでCaOからCa(OH)₂に変化したため、凝集沈殿が生じたことが考えられた。これは、pHの変動からも明らかであり、600℃を境に高アルカリ域に変移していた。これらより、シジミの殻を焼成することでリン酸イオンに対して除去性能が向上することが分かった。

また、安全性評価としてシジミの殻および廃瓦の溶出試験を行なった結果、すべての元素において環境基準値以下であることが確認された。このとき、廃瓦の釉薬にはMnが使用されているため溶出の危険性が危惧されたが、本結果から特に問題がないことが確認された。

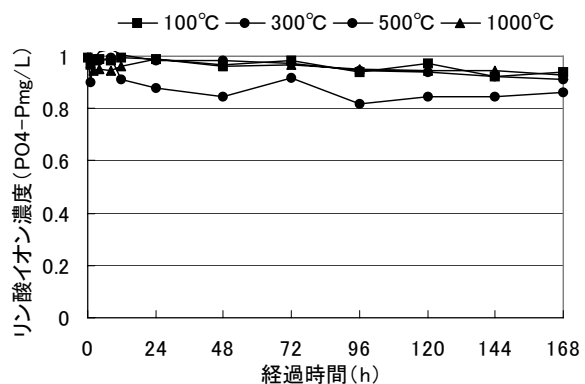
4. まとめと今後の展開

廃瓦およびシジミの殻を水質浄化材として検討した結果、そのままの状態では水質浄化能力は確認されなかった。しかし、シジミの殻に関しては焼成工程を加えることでリン除去性能が発揮され、600℃以上ではその効果は特に顕著となることが明らかとなった。また、溶出する有害物質は確認されず、化学的に安全性を有する材料であることが確認された。

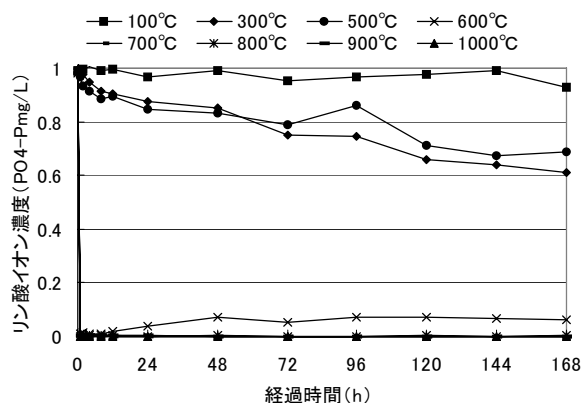
ただし、焼成工程を加えることはLCC (Life Cycle Cost) を大きくすることが予測される。そのため、各地域産業における余熱が利用できるシステムを各地域に応じて構築する必要がある。例えば、本実験



図—1 リン酸イオン濃度の経時変化
Change in concentration of phosphate ion



図—2 リン酸イオン濃度の経時変化 (焼成廃瓦)
Change in concentration of phosphate ion (baked tile)



図—3 リン酸イオン濃度の経時変化 (焼成シジミ)
Change in concentration of phosphate ion (baked shell)

で性能評価したシジミの殻を中海で利用する際には、宍道湖から中海に至る道中において、鋳物産業があり、溶鉱炉の余熱を利用した焼成工程を組み込むことが可能となる場合もある。

参考文献：1) 坂本文秀ら(1998)：カキ殻を用いた水質浄化材のリン吸着の試験，長崎県衛生公害研究所報，No. 44，p. 24-27