

短 報

「だんだんエコ玉」の制作とそのヒ素吸着能力 (予報)

石賀 裕明*・佐野絵里香*・中村 雄二**・島田 勝博**・加芝 誠***

Production of “Dan Dan Eko Dama” and its potential for adsorption of arsenic
(Preliminary Report)

Hiroaki Ishiga*, Erika Sano*, Yuji Nakamura**, Katsuhiro Shimada** and Makoto Kashiba***

Abstract

“Dan Dan Eko Dama”, a ceramic ball made of Kawatsu red clay from Matsue is used for arsenic adsorption from water. The balls are made of a mixture of red clay and sludge from the granite sand widely produced in the Okuizumo district. The red clay is characterized by high contents of Fe₂O₃ (15 wt%) and Al₂O₃ (30 wt%) because it is a weathering product of basalts in the Miocene Matsue Formation. The granite sand sludge also has a high concentration of Al₂O₃ (20 wt%). The sludge is a waste of industrial activities and which previously has not been utilized as a resource. Column experiments showed the potential of adsorption of arsenic from solution. Arsenic content of water (0.1 mg/L) can be declined below the environmental guide line (0.01mg/L) under the high hydraulic conductivity ($k=10^{-2}$ m/s). Ceramic balls of red clay and mixtures of red clay and sludge can be used as an environmental material for removal of arsenic from natural water.

Key words: Dan Dan Eko Dama, ceramic ball, arsenic, adsorption, Kawatsu red clay

はじめに

島根県東部の松江市には川津赤色土とよばれる特徴的な色調の粘土が分布する(石賀ほか, 2002)。この粘土層は第三紀松江層(鹿野ほか, 1994)中の玄武岩が風化して形成されたもので、鉄(15 wt%)やアルミニウム(30 wt%)の含有量が高いことが特徴であるとされている。しかし、環境側面からは粘性土で赤色を呈するところから土木事業では負の側面が強い。一方、同様に粘性土であるため利用方法が確立されていないのが、マサ土の洗い砂を生成する過程で発生する脱水ケーキである。県東部奥出雲地域は花コウ岩が広く分布し、マサ土の採取が盛んな地域である。大量に発生する脱水ケーキはマサ土を採取した凹地に仮置されている。これらの産業副産物の利活用は重要な課題であり、島根大学プロジェクト研究推進機構、重点プロジェクト「地域資源循環型社会の構築を目指して—持続可能で活力ある地域を目指して—」において取り組みを行っているところである。本論では川津赤色土やマサ土の脱水ケーキを焼結してセラミックを生成し、ヒ素吸着剤として用いるため行った試験結果の一部を紹介する。

「だんだんエコ玉」について

「だんだんエコ玉」は川津赤色土を用いて作成したセラミックボールについての商票(商願 2009-71231)である。材料は松江市下東川津町で採取した赤色土である。これは第三紀松江層中の玄武岩が風化して形成されたものである。新鮮なものでは玄武岩の溶岩や火砕岩からなる。先に述べたように CIA (Fedó et al., 1995) 値は極めて高く(CIA=98)、Na, Ca, Kなどはほとんど含まれない。Fe, Alの含有量が高いのが特徴である(第1表)。

「だんだんエコ玉」の製造に関しては、乾燥させた赤色土を浸透機(フルイ)にかけ2 mm以下の粒子に適量の水を加え混合機にて攪拌した(第1図)。その後、ペレットタイザーにかけてペレット化させ(第2図)、これを造粒した。造粒には丸めライザーを用いた(第3図)。粒子径は10 mmとしたが、5 mm径も合わせて作成した(第4図)。その後、造粒物は乾燥して、ガス炉にて650℃で焼結した。

また、赤色土と脱水ケーキの混合物についても同様に造粒、焼結した。脱水ケーキは奥出雲地域のマサ土採取場にて提供を受けた。混合量は乾燥重量で赤色土:脱水ケーキ=50:50および30:70とした。奥出雲地域の脱水ケーキの主元素組成の例を第2表に示す。

* 島根大学総合理工学部地球資源環境学科
Department of Geoscience, Shimane University, Matsue 690-8504, Japan

** 島根マテリアル株式会社 〒695-0001 島根県江津市渡津町 978-8 Shimane Material Co.Ltd., Gotsu 695-0001, Japan

*** 浜田マルキ株式会社 〒697-0062 島根県浜田市熱田町 1456-1 Hamada Marui Co.Ltd., Hamada 697-0062, Japan

ヒ素吸着実験について

ヒ素の吸着能力を測定するために、上方通水のカラム試験を行った。カラムはアクリル製で直径10 cm、長さ30 cmとし



第1図 「だんだんエコ玉」の材料の赤色土と水の混合を示す。



第3図 ペレット状の「だんだんエコ玉」の材料を丸めライザーにて造粒する様子。



第2図 混合された赤色土・脱水ケーキ（マサ土の洗浄時に発生する粘土）をペレットライザーにかけペレットに加工している様子。



第4図 造粒された「だんだんエコ玉」, 乾燥後焼結して製品となる。

第1表 赤色土から形成された「だんだんエコ玉」の主元素組成。

wt%	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CIA
	45.96	2.67	33.98	18.01	0.06	1.45	0.04	nd	0.37	0.07	98.08

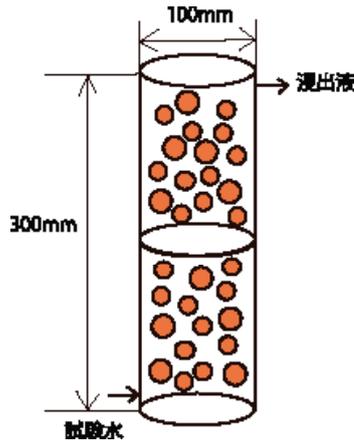
第2表 鳥根県奥出雲地域の花コウ岩のマサ土の洗浄に際して発生する脱水ケーキの主元素組成. アルミニウムが20 wt% 程度含まれている。

試料	wt%	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI
1	68.07	0.45	19.23	2.81	0.12	0.80	1.72	3.38	3.30	0.10	2.38	
2	67.88	0.36	20.00	3.04	0.17	1.02	3.60	3.78	0.04	0.00	3.76	
3	65.28	0.38	23.07	2.88	0.16	0.84	0.94	3.43	3.38	0.05	2.82	
4	66.66	0.61	21.63	2.66	0.16	0.86	1.67	3.64	3.31	0.02	3.07	

た、通水量は吸水パイプのバルブにより調整した(第5図)。カラムの断面と流量から透水係数を求めると、流量が0.5 L/minでは $k=7.0 \times 10^{-2}$ m/s, 流量が0.3 L/minでは $k=4.2 \times 10^{-2}$ m/sとなる。試験水として用いたのは環境水で次に示す実験でそれぞれ濃度調整をした。ヒ素の定量は広中キット(改良グドツアイト法)を用いた。これは実験中に迅速にヒ素濃度の定量が出来、試験の条件を設定しやすいことによる。

1. 試験水のヒ素濃度の違いによる吸着能力

赤色土100%の「だんだんエコ玉」(径10mm)をカラムに充填して、通水試験を行った。試験水のヒ素濃度を $A_s=0.02, 0.03, 0.09, 0.12$ mg/Lとした。通水量は0.1 L/minである。第3表に示すように、試験水のヒ素濃度が0.09 mg/Lの場合、ヒ素の環境基準0.01 mg/L前後まで低下した。



第5図 カラム試験のカラムを示す図。

第3表 ヒ素含有量の異なる試験水を用いた「だんだんエコ玉」(赤色土 100%, 10mm 径)の通水試験の結果。

As (mg/L)		pH	EC (μS/cm)
通水前	通水後		
0.12	0.03	7.1	194
0.09	0.01	7.1	199
0.06	tr	7.2	149
0.02	tr	7.3	190

流量 (0.1L/min)

2. pH 依存性についての試験

異なる pH での吸着能力を検討するために、赤色土 100% の「だんだんエコ玉」(径 10 mm) をカラムに充填して、通水試験を行った。試験水はヒ素濃度 $As=0.086\text{ mg/L}$ である。pH の調整は塩酸および水酸化カルシウムを用いて行った。pH は 3.9 から 11.8 まで 9 段階に分けて試験した。通水試験の結果を第 3 表に示す。通水の流量を調節することによりヒ素濃度は環境基準前後まで低下した。また、 $pH=3.9, 5.0, 5.9, 6.7$ の試験水は通水後にそれぞれ $pH=5.6, 6.0, 7.8, 8.2$ に上昇した。また、pH の高い場合はそれぞれ pH を低下させており、「だんだんエコ玉」では pH の緩衝能力がある。

3. 赤色土と脱水ケーキの混合比を変化させた場合

赤色土と脱水ケーキの混合比を変えて通水試験を行った。試験水の条件を $As=0.15\text{ mg/L}$, $pH=8.1$, $EC=132\text{ }\mu\text{S/cm}$ としして実験した。脱水ケーキの混合量を 100%, 50%, 30% としして実験した。エコ玉の脱水ケーキの混合量が 50% の場合について試験水の流量を 0.14L/min とすると、通水後の試験水のヒ素含有量は環境基準以下に低下できる。

ま と め

「だんだんエコ玉」を用いたヒ素の吸着実験において、川津赤色土からなる試料では試験水の濃度が 0.1 mg/L、透水係数が $k=10^{-2}\text{ m/s}$ レベルでの通水で、ヒ素の環境基準である 0.01 mg/L までの吸着が可能であった。脱水ケーキとの混合の場合は、 $k=10^{-2}\text{ m/s}$ では混合比が 50% においてほぼ同様の吸着能力が認められた。



第6図 カラム試験の様子。「だんだんエコ玉」の赤色土・脱水ケーキの混合比を変えている。左から脱水ケーキの含有量が 100%, 50%, 30% である。

第4表 pH の異なる試験水 ($As=0.086$) を用いた「だんだんエコ玉」(赤色土 100%, 10mm 径)の通水試験の結果。

試験水 pH	3.9	5	5.9	6.7	8	8.4	10	11	11.8
流量 (L/min)	1.1	0.56	0.79	1.6	0.5	0.6	0.6	0.9	0.9
As (mg/L)	0.01	0.01	nd	tr	tr	tr	0.01	tr	tr
通水後 pH	5.9	6	7.8	8.2	7.5	8.4	8.9	9.4	10.9

第5表 「だんだんエコ玉」の脱水ケーキの混合量を 30%, 50%, 100% とし、試験水 ($As=0.15$) を用いた場合の通水試験の結果。

脱水ケーキ量	As (mg/L)	流量 (L/min)	pH	EC (μS/cm)
100%	0.03	0.08		
	0.04	0.08	7.5	126
70%	0.02	0.12		
	0.02	0.12		
50%	0.15	0.12	6.9	153
	0.15	0.14		
30%	0.01	0.14		
	0.01	0.14		
	0.02	0.14	7.1	158
	0.01	0.14		
	tr	0.14		

謝 辞

吸着試験は浜田マルキ株式会社江津支店には実験室を提供いただいた。「だんだんエコ玉」の作成、特に焼結に際して江津市の石州陶苑様には御助言、援助を頂いた。なお経費の一部は、鳥根大学プロジェクト研究推進機構「重点研究部門」地域資源循環型社会の構築 - 持続可能で活力ある地域を目指して - (プロジェクトリーダー 野中資博) を使用した。記して感謝致します。

引用文献

Fedo, C. M., Nesbitt, H. W. and Young, G. N., 1995, Unravelling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, **23**, 921-924.

石賀裕明・山崎静子・宇野敦美・道前香緒里・武蔵野実, 2002, 松江市に分布する「川津赤色粘土」について (予察). 鳥根大地球資源環境学研報, no. 21, 41-47.

鹿野和彦・山内靖喜・高安克己・松浦浩久・豊 遙秋, 1994, 5 万分の 1 地質図幅「松江」及び説明書 (地域地質研究報告). 産業技術総合研究センター. 126 p.

(受付: 2009 年 10 月 26 日, 受理: 2009 年 12 月 4 日)