

26. 製紙スラッジを利用した水質浄化剤の研究

加藤学園高等学校 化学部

2 年 関陽平 木村元春 池ノ谷優太 上田研太郎 大嶽泰斗 奥脇洋樹

1 年 青山大晟 芹澤咲耶 高橋春菜 永田光正 真野恵輔 村山拓海

1 研究の目的

私たち化学部は 38 年前から水質調査を開始し、沼津市内の河川の浄化を目指して、水質汚濁の主な原因である生活排水の浄化をする装置の研究および開発を続けている。

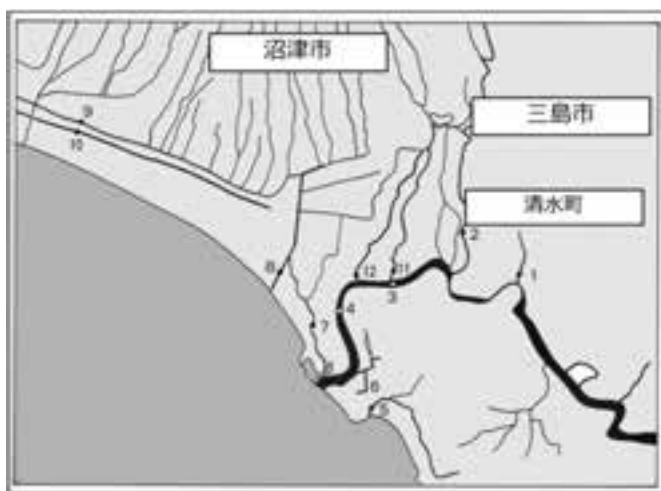
沼津市内の河川は全窒素 1 ppm 以上、全リン 0.1 ppm 以上と、ほとんどの河川が富栄養化の値を越していた。これはプランクトンの大量発生の原因となり、河川や海の酸素不足による魚の減少につながる。

そこで先輩方は生活排水処理装置が必要であると考え、廃材である製紙スラッジを有効活用した吸着剤（KC ストーン）を用いた連続式高度生活排水処理装置を開発し、排水中に含まれる全窒素を 1 ppm 以下、全リンを 0.1 ppm 以下まで減少させることに成功した [1]。その後の研究で、KC ストーンは排水中に含まれるリン酸イオンのみを選択的に除去する効果があることがわかったが、吸着機構は不明であった。リン酸肥料は農作物の肥料として必要不可欠であり、その原料であるリン鉱石を日本はすべて輸入に頼っている。リン鉱石は有限の資源であり、私たち化学部は KC ストーンからリンを脱離させ、リン酸肥料として利用したいと考えている。KC ストーンの吸着機構の解明が、リンの再利用法の研究につながると考え、私たち化学部はリン酸イオン吸着機構の解明を本研究の目的とした。

2 水質調査

（1） 水質調査の河川およびその地点

沼津市内を流れる主要 11 河川 12 地点（狩野川のみ 2 地点）で採水及び分析を行った。（図 1）



- 1 柿田川・柿田橋
- 2 黄瀬川・黄瀬川大橋
- 3 狩野川・黒瀬橋
- 4 狩野川・御成橋
- 5 塚田川・せせらぎ橋
- 6 江川・江川橋
- 7 観音川・緑橋
- 8 新中川・間門橋
- 9 沼川・原小学校前
- 10 前川・原小学校前
- 11 浪人川・ポンプ場
- 12 むじな川・御園橋

図 1 水質調査地点

(2) 分析方法

以下の 11 項目について公定法により調査した。

- ① 気温・水温：アルコール棒温度計、② 水素イオン指数 (pH)：コンパクト pH メータ、③ 化学的酸素要求量 (COD)：酸性高温過マンガン酸法、④ 溶存酸素量 (DO)：ウィンクラー法、⑤ 塩化物イオン (Cl^-)：モール法 [2]、⑥ アンモニウムイオン態窒素 (NH_4^+-N)：インドフェノール法、⑦ 亜硝酸イオン態窒素 (NO_2^--N)：スルファニルアミド・ナフチルエチレンジアミン法、⑧ 硝酸イオン態窒素 (NO_3^--N)：紫外吸光法、⑨ 全窒素 (T-N)：アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解・紫外吸光法、⑩ リン酸イオン態リン ($\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$)：モリブデン青法、⑪ 全リン (T-P)：ペルオキシ二硫酸カリウム分解・モリブデン青法 [3]

(3) 水質調査結果

平成 26 年 7 月 19 日に実施した採水および水質分析の結果について以下に示す。

表 1 水質調査結果

	河川名(橋)	時:分	天候	気温	水温	pH	COD	DO
1	柿田川(柿田橋)	13:47	雨	24	16	7.5	0.2	10.4
2	黄瀬川(黄瀬川大橋)	14:16	雨	23	24	7.4	4.0	9.6
3	狩野川(黒瀬橋)	14:46	雨	22	22	7.3	2.6	9.8
4	狩野川(御成橋)	14:55	雨	22	21	7.1	2.0	10.2
5	塚田川(せせらぎ橋)	9:05	曇り	27	24	7.2	2.9	5
6	江川(江川橋)	9:23	曇り	27	22	7.3	7.1	2
7	観音川(緑橋)	10:03	雨	26	23	8.5	0.9	11.7
8	新中川(間門橋)	10:25	雨	24	23	9.2	2.8	12.9
9	沼川(原小学校前)	10:58	雨	25	23	7	3.0	6.5
10	前川(原小学校前)	11:06	曇り	25	22	7.2	2.3	7.2
11	浪人川(ポンプ場)	15:41	雨雷	22	22	7.2	2.1	6.8
12	むじな川(御園橋)	15:20	雨	22	24	7.4	3.9	7.2
	河川名(橋)	NH_4^+-N	NO_2^--N	NO_3^--N	T-N	$\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$	T-P	Cl^-
1	柿田川(柿田橋)	0.151	0.003	0.830	0.923	0.123	0.197	2.94
2	黄瀬川(黄瀬川大橋)	0.106	0.1914	1.438	1.510	0.134	0.254	13.72
3	狩野川(黒瀬橋)	0.064	0.1757	1.232	1.295	0.113	0.220	9.8
4	狩野川(御成橋)	0.323	0.1622	1.206	1.264	0.112	0.210	9.8
5	塚田川(せせらぎ橋)	1.925	1.0476	1.516	2.858	0.388	0.526	117.6
6	江川(江川橋)	2.510	2.5312	0.459	4.562	0.539	0.721	176.4
7	観音川(緑橋)	0.027	0.0406	1.643	1.625	0.126	0.214	14.7
8	新中川(間門橋)	0.257	0.2974	3.067	2.936	0.131	0.241	16.66
9	沼川(原小学校前)	0.221	1.4701	2.796	2.732	0.134	0.237	13.72
10	前川(原小学校前)	0.802	0.7401	1.390	1.620	0.238	0.399	58.8
11	浪人川(ポンプ場)	0.391	1.0037	1.145	2.905	0.191	0.353	7.84
12	むじな川(御園橋)	0.642	0.8212	1.879	3.073	0.218	0.405	11.76

単位：COD, DO (O₂ ppm) その他 (ppm)

本化学部では毎年3月と7月に河川の調査を行っているが、最近8年間の調査結果からは目立った変化がみられなかった [4]。

3 水質浄化剤の研究

(1) KC ストーンの作製



本化学部では以前に、廃材である製紙スラッジを用いた吸着剤「KC ストーン (図2)」を開発しており、排水中に含まれるリンを選択的に除去することを報告している [1] [4]。KC ストーンは、スラッジ灰、ガラス粉、チョーク粉 (炭酸カルシウム) を原料としており、水で練って直径 3 cm 程度の球状に成形したのちに 10 日ほど乾燥させてから 900 ℃ の電気炉で焼成し作製した。

図 2 KC ストーン なお、スラッジ灰、ガラス粉、チョーク粉の割合は 3 : 6 : 1 とした。

(2) スラッジ灰の種類

本実験を行うにあたって、静岡県内の製紙会社 2 社 (特種東海製紙株式会社、富士製紙協同組合) からスラッジ灰を提供していただいた。表 2 にそれぞれのスラッジ灰の成分を示した。

表 2 スラッジ灰の成分表

製紙工場	特種東海製紙	富士製紙協同組合
含水率	0.03%	0.01%未満
熱灼減量	1.4%	0.3%
不溶残分	71.8%	—
酸化アルミニウム	36%	13.6%
酸化第二鉄	0.61%	0.37%
酸化カルシウム	2.4%	59.5%
酸化マグネシウム	1.1%	2.5%
酸化チタン	0.83%	0.83%
酸化カリウム	0.09%	0.09%
酸化ナトリウム	0.19%	0.14%
ケイ酸 (二酸化ケイ素)	2.4%	19.3%
リン酸全量 (五酸化リン)	0.6%	1.4%

2 社のスラッジ灰で大きく異なっているのは主成分であった。特種東海製紙の主成分は酸化アルミニウム (Al_2O_3) であったが、富士製紙協同組合のものは酸化カルシウムであった。

(3) リン酸吸着試験

リン酸の吸着試験は 200 mL のコニカルビーカー内に 100 mL のリン酸水溶液と KC ストーン 1 つを加えて 20 分間攪拌した後に遠心分離機を用いて溶液を分離し、溶液中に含まれるリン酸イオン濃度の変化を測定して行った。

図 3 はリン酸吸着試験の結果である。特種東海製紙のスラッジ灰を用いた KC ストーンではリン酸イオンがほとんど除去されなかったが、富士製紙協同組合のものでは処理前の半分以下までリン酸イオン濃度を減少させることに成功した。このようなリン酸の処理能力の違いはスラッジ灰の成分によるものだと考えられる。上述の通り、2 社のスラッジ灰はその主成分が大きく異なる。そこで、主成分のみをもちいて同様の試験を行なった。

図 4 は、リン酸水溶液にスラッジ灰に含まれる主な成分を加え、同様の処理実験を行った結果である。酸化アルミニウムではほとんどリン酸イオン濃度が減少しなかったが、酸化カルシウムおよび水酸化カルシウムを使用した際にリン酸イオン濃度が大きく減少している。

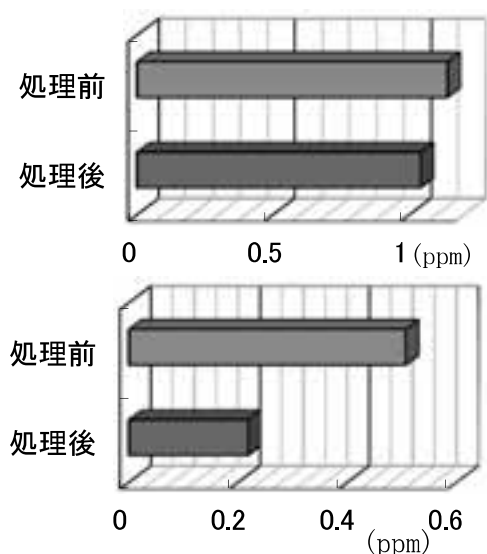


図3 リン酸イオン吸着試験結果

(上) 特種東海製紙 (下) 富士製紙協同組合

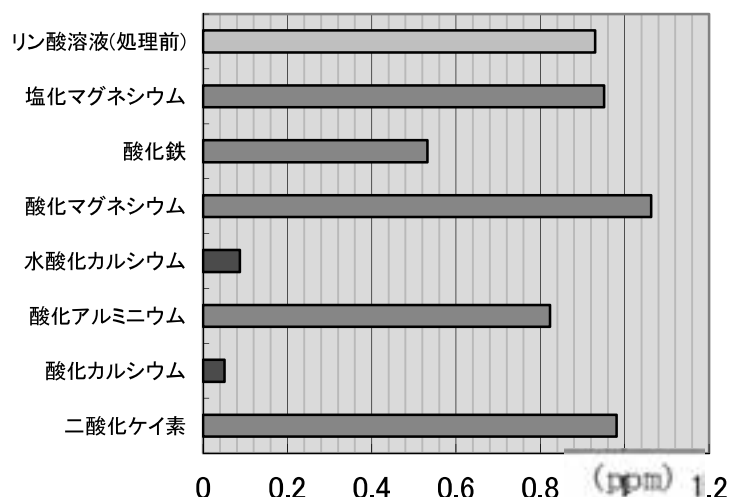
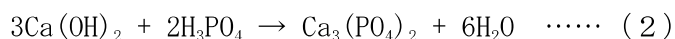
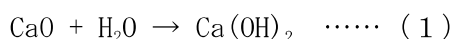


図4 スラッジ灰に含まれる成分のリン酸処理試験

この結果から、KC ストーンがリン酸を吸着する原理の一つに酸化カルシウムや水酸化カルシウムが水と反応してできた水酸化カルシウムが以下のように反応してリン酸を除去していると考えた。



スラッジ灰に含まれる酸化カルシウムは水練りの際に水酸化カルシウムに変化すると考えられるが、高温焼成によって一部が酸化カルシウムとして KC ストーン内に存在していると考えられる。吸着されたリン酸カルシウムからリンの回収及び再利用する方法については今後の研究課題とする。

(4) KC ストーンの表面観察

KC ストーンのリン酸イオンの吸着機構の解明のために、電子顕微鏡を用いた表面観察を行った。

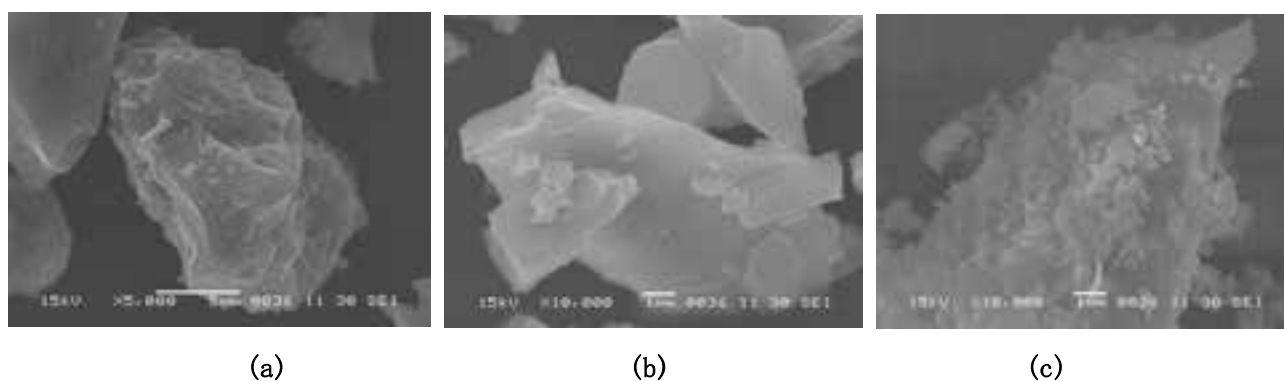


図5 電子顕微鏡を用いた表面観察

(a)活性炭 (b)ガラス粉 (c)KC ストーン

図5に活性炭、ガラス粉、および KC ストーンの電子顕微鏡写真を示した。活性炭表面は非常に粗い様子が観察できるが、イオンを吸着するような細孔の存在は確認できなかった。KC ストーンはガラス粉の表面にスラッジ灰が付着して粗い表面になっており、活性炭に似たような表面構造をして

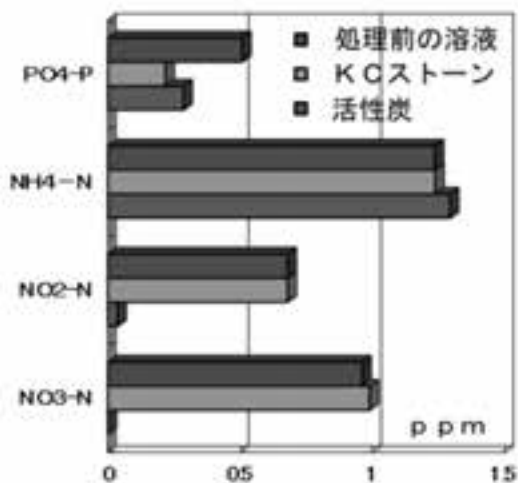


図6 活性炭とKC石の各イオン吸着試験

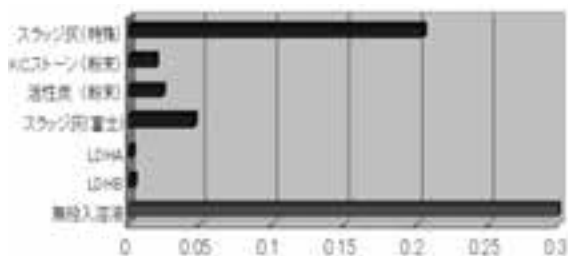


図7 LDHとKC石のリン酸除去効果

この結果から、KC石のリン酸イオン除去効果はスラッジ灰単独よりも大きいことがわかる。単にリン酸イオンがカルシウムイオンと結合するだけならば、ガラス粉末を含まないスラッジ灰の法が大きい吸着効果を示すはずである。KC石によるリン酸イオンの吸着機構について、酸化カルシウムとの結合による化学的吸着以外にも表面の細孔による物理的吸着、またはLDHのようなイオン交換による吸着が考えられる。今後はさらなる調査を行い、リン酸イオンの吸着機構の解明およびリンの再利用について検討する。

4 引用文献

- [1] 加藤学園高等学校化学部, “製紙スラッジを利用した生活排水処理装置 第3報,” 静岡県理科教育協議会他, 2013.
- [2] 半田高久, 水質調査法, 丸善株式会社.
- [3] 日本分析科学会北海道支部, 水の分析 第4版, 化学同人, 1994.
- [4] 加藤学園高等学校化学部, “製紙スラッジを利用した水質浄化剤の研究,” 2015.

5 謝辞

本研究の一部は科学技術振興機構のSPP(サイエンス・パートナーシップ・プログラム)、および全国浄化槽団体連合会による助成のもと行いました。また、電子顕微鏡やLDHを用いた実験をご指導くださった千葉科学大学の手束聡子先生、スラッジ灰を提供してくださった富士製紙協同組合と特種東海製紙株式会社、ガラス粉を提供してくださった株式会社トリムをはじめ、関係各位に深く感謝の意を表します。

いた。細孔の存在の有無については観察や分析手法を改善して今後調べる予定である。

活性炭とKC石は表面状態が非常に似ているが、排水中のイオン除去に関してはまったく異なる結果を示した。図6に示したように、活性炭はリン酸イオンをはじめアンモニウムイオン、亜硝酸イオン、硝酸イオンも除去していることがわかる。一方、KC石はリン酸イオンのみを選択的に除去していることがわかった。

(5) KC石のイオン交換能

KC石によるリン酸イオンの吸着機構の仮説としてKC石がイオン交換能を持つかどうか検討した。比較として用いたのはハイドロタルサイト様化合物(LDH)である。LDHは塩化マグネシウムと塩化アルミニウムを原料とした層状化合物であり、層間に存在する水酸化物イオンとのイオン交換によって各種陰イオンを除去する効果がある[4]。図7にLDHとKC石のリン酸イオン除去効果の比較を示した。LDHを処理剤として用いると、リン酸イオンをほぼすべて除去できることがわかった。さらにその吸着効果は従来の製紙スラッジを用いたKC石よりも大きいことがわかった。さらに