

機能性吸着和紙の応用技術に関する研究

鮎澤 信家

Studies on the Application of Functional Japanese Paper to Adsorption of Toxic Ions in the Waste Water

Nobuie AYUZAWA

要 約

めつき排水中の有害イオン (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}), ならびにリン, さらに染色排水中の酸性染料等の除去に無機系吸着剤とされる, 徳之島産サンゴ, 福島産ゼオライト, 八ヶ岳系火山灰土壌を適用し, 吸着剤として有用であることを明らかにした. そこで, これ等の無機系吸着剤を本県の地場産業の一つである和紙に漉き込み, 有害イオン吸着機能を有する和紙を開発し, 和紙の利用拡大を図った. その結果, 陽イオンである Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 各イオンは, サンゴ, ゼオライト系機能性吸着和紙によって良好に吸着除去され, これ等各イオンの吸着量は両系和紙によって, それぞれ30~40mg/gとなること, また陰イオンとして水溶液中に存在しているリン ($H_2PO_4^-$) ならびに酸性染料は火山灰土壌系和紙によって, それぞれ3.5mg/g, 10mg/g 吸着除去されることが判明した.

1. はじめに

天然のゼオライト, サンゴ等は水溶液中の陽イオンを選択的に置換すること, ¹⁾²⁾³⁾⁴⁾また八ヶ岳系火山灰土壌は従来からの検討によってリンを吸着除去することが明らかにされている. ⁵⁾⁶⁾

そこで本研究では各種めつき系排水中の有害イオンの高度除去剤として, これ等の天然物質の有効利用を図ることとした. すなわち, ゼオライト, サンゴ, 火山灰土壌による各種有害イオンの吸着特性を検討するとともに, これ等を和紙に漉き込み, 有害イオン吸着能を有する和紙としての可能性を検討した.

以下にこれ等の検討結果を報告する.

2. 実験方法

2-1 試 料

実験に供した試料は, 主要鉱物がクリノプロクロライト $\{(Na, K, Ca)Al_2Si_7O_{18} \cdot 6H_2O\}$ である

福島県会津産ゼオライト, 主要鉱物がカルサイトで表1⁷⁾に示した化学組成を有する徳之島産サンゴ, アロフェンを主体とする八ヶ岳系火山灰土壌である.

2-2 有害イオン吸着和紙の作製方法

まずはじめに原料となるリントーパルプ10gをミキサーに入れイオン交換水1,000cm³を加えて後, 10分間攪はんして離解した. さらに離解パルプ1gに対しイオン交換水1,000cm³の割合で混合した系においてビーカーを使用して叩解した. 次に叩解パルプの一定量に, 重量比で50%, 70%となるように試料を添加したそれぞれの浴において, 手抄き抄紙し, 乾燥して完成品とした.

2-3 有害イオン吸着実験方法

1) バッチ法による吸着実験方法

各種有害イオン (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}$)

表1 徳之島産サンゴの化学成分 (%)

Ig-Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
42.8	1.6	0.4	0.3	54.1	0.4	0.07	0.08	0.04

として、50mg/1,000cm³含む250cm³水溶液を作成した。次にこれ等を25℃に設定した恒温水槽中に設置し、各吸着剤を0.5g添加して、スターラで攪はんしながら反応させ一定時間毎にピペットで2cm³ずつ分取し、東洋ろ紙No.5Bでろ過した後、高周波プラズマ発光分光分析装置（以下ICPと略記）で分析して各種有害イオンの吸着量を求めた。また、各種有害イオン濃度を25, 50, 100, 150mg/1,000cm³とした水溶液系に0.5gの吸着剤をそれぞれ添加して2時間反応させた後上澄み液をICPにより分析して各種有害イオンの吸着特性を検討した。

2) 吸着和紙によるカラム法での各種有害イオン吸着実験方法

各種有害陽イオン (Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) についてはサンゴ、ゼオライト漉き込み和紙で、H₂PO₄⁻、酸性染料については火山灰土壌漉き込み和紙で、それぞれの吸着特性を検討した。すなわち、各種有害イオンを10mg/1,000cm³含む溶液を図1に示した実験装置の定量ポンプで、各吸着和紙（直径24mm 10枚）が取り付けられた直径24mmのカラムに流速2cm³で通じて、3.5cm³ずつフラクションコレクターを用いて採取した。流出液中の各種有害イオンはICPにより、また酸性染料は比色法により分析して、それぞれ破過曲線を作成した。

フラクションコレクター

濾過器 定量ポンプ 試料溶液

リン吸着和紙 フィルター

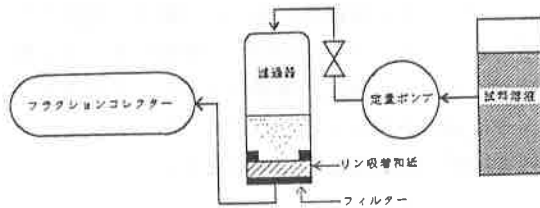


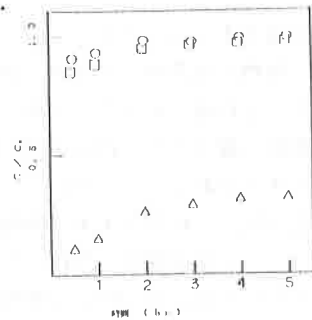
図1 吸着和紙による有害イオン吸着実験装置

3. 結果および考察

3-1 バッチ法による各種有害イオン吸着量の経時変化

図2～3に各イオン、Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cr₂O₇²⁻の各吸着剤に対する吸着量の経時変化を示した。これ等の図から明らかなように、各種有害イオンとも時間の経過とともに吸着量は増加し、

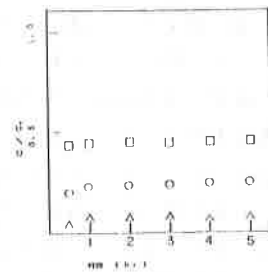
30分程までに急激な立ち上がりが見られ、2時間ほどでほとんど平衡に達することが判明した。すなわち各吸着剤によるこれ等有害イオンの吸着速度は比較的速いことが示唆された。またこれ等の図からゼオライト、サンゴは水溶液中で陽イオンとして存在するPb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺各イオンを良好に吸着除去するが、陰イオンとして存在するCr₂O₇²⁻イオンの吸着除去はほとんど可能性がないこと、火山灰土壌では逆に、Cr₂O₇²⁻のような陰イオンの吸着除去に対して有効であることが明らかにされた。



初期Pb²⁺イオン濃度：50mg/1,000cm³

□：ゼオライト ○：サンゴ △：火山灰土壌

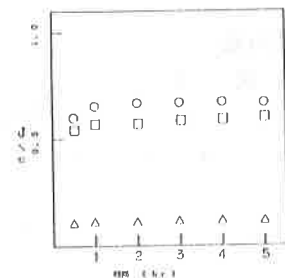
図2 Pb²⁺イオン吸着量の経時変化



初期Cu²⁺イオン濃度：50mg/1,000cm³

□：ゼオライト ○：サンゴ △：火山灰土壌

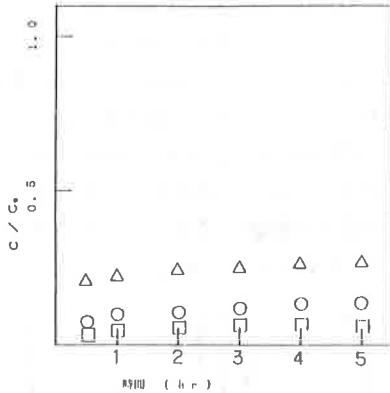
図3 Cu²⁺イオン吸着量の経時変化



初期Zn²⁺イオン濃度：50mg/1,000cm³

□：ゼオライト ○：サンゴ △：火山灰土壌

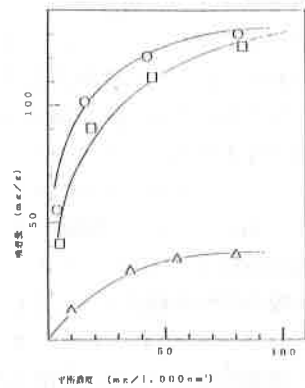
図4 Zn²⁺イオン吸着量の経時変化



初期 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ イオン濃度：50mg/1,000 cm^3

□：ゼオライト ○：サンゴ △：火山灰土壌

図5 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ イオン吸着量の経時変化

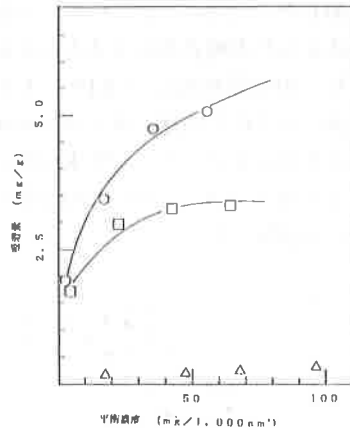


□：ゼオライト ○：サンゴ △：火山灰土壌

図6 Pb^{2+} イオンの吸着等温線

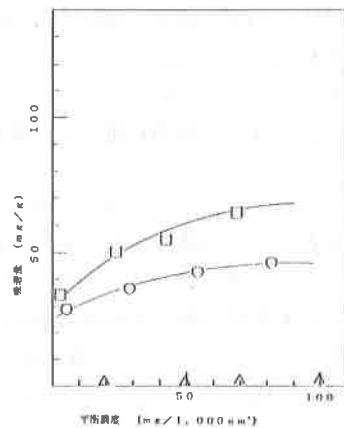
3-2 各吸着による各種有害イオンの吸着等温線

図6～8に各イオン Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} の濃度を変化させ、各吸着剤を0.5g添加し、3-1の結果から反応時間を2時間とした時の吸着等温線を示した。図6に見られるように、各吸着剤によって Pb^{2+} イオンの吸着量は平衡濃度の増加に伴い増加し、平衡濃度が50mg/1,000 cm^3 のとき、サンゴ、ゼオライト、火山灰土壌によってそれぞれ125mg/g、113mg/g、30mg/g吸着除去されることが明らかにされた。また、このような傾向は、図7に示した Cu^{2+} イオンの吸着特性についても同様であって Cu^{2+} イオンに対する吸着量は平衡濃度50mg/1,000 cm^3 のとき、サンゴで5mg/g、ゼオライトで3.0mg/g、火山灰土壌では僅かに0.5mg/gであった。 Zn^{2+} イオンの場合、図8から明らかなようにサンゴとゼオライトの吸着量が逆転しており平衡濃度50mg/1,000 cm^3 のとき、ゼオライトで60mg/g、サンゴでは40mg/g、火山灰土壌ではほとんど吸着除去されないことが判明した。以上の結果から明らかなように各吸着剤によって吸着除去される陽イオンの序列は $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ であること、火山灰土壌での陽イオン吸着除去は Pb^{2+} イオンを除いて期待出来ないことが判明した。



□：ゼオライト ○：サンゴ △：火山灰土壌

図7 Cu^{2+} イオンの吸着等温線



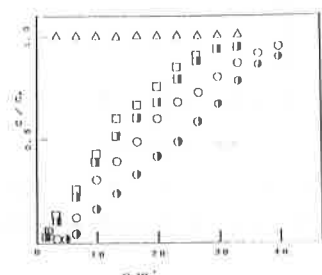
□：ゼオライト ○：サンゴ △：火山灰土壌

図8 Zn^{2+} イオンの吸着等温線

3-3 サンゴ, ゼオライト系吸着和紙による有害陽イオンの吸着特性

3-1, 3-2で示したように, ゼオライト, サンゴは水溶液中の陽イオンを吸着除去するに有用であり, これに反して火山灰土壌は水溶液中の陰イオンを吸着除去するに適していることが判明した訳である. そこでゼオライト, サンゴ系吸着和紙では Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} の各陽イオンを, 火山灰土壌系吸着和紙では $H_2PO_3^-$ イオン, ならびに酸性染料の吸着特性を検討することにした.

図9に Pb^{2+} イオンのゼオライト, サンゴ系吸着和紙による破過曲線を示した. 図から明らかなように吸着剤を漉き込まない和紙では Pb^{2+} イオンの吸着量がほとんど無いこと, また Pb^{2+} イオンの吸着量は両吸着剤とも漉き込み量の増加に伴って増加したことから Pb^{2+} イオンの吸着は和紙に漉き込まれた両吸着剤によるものであることが判明した. 両吸着和紙による Pb^{2+} イオンの吸着の序列はバッチ法と同様, サンゴ>ゼオライトであることも明らかで, サンゴ粉末70%で抄紙した和紙による Pb^{2+} イオンのリークはそれぞれ通液量7 cm^3 , 5 cm^3 から生じた.



初期 Pb^{2+} イオン濃度: 10 $mg/1,000cm^3$

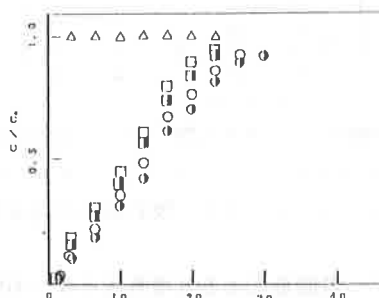
□: 50%ゼオライト □: 70%ゼオライト △: 無添加
○: 50%サンゴ ○: 70%サンゴ

図9 Pb^{2+} イオンの吸着和紙による破過曲線

図10, 11は Cu^{2+} , Zn^{2+} 両イオンのゼオライト, サンゴ系吸着和紙での破過曲線である. 両図から明らかなように, Pb^{2+} イオンと同様, Cu^{2+} , Zn^{2+} 両イオンとも吸着剤の漉き込み量の増加に伴い吸着量は増加した. Cu^{2+} イオンの吸着量はバッチ法での結果と同様, 小さかったが, この結果は両吸着剤系とも Cu^{2+} イオンの捕捉, すなわち吸着剤中のCaと水溶液中の Cu^{2+} イオンとのイオン交換反応において, 溶液中に放出される Ca^{2+} イオ

ンによって溶液中のPH値が上昇する.

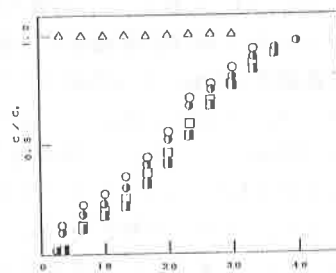
従って Cu^{2+} イオンの存在形態が $Cu(OH)^+$, あるいはさらに $Cu(OH)_2$, $Cu(OH)_3^-$ 等に変化したためと考えられる. さらに各イオン Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} の吸着量の差は, それぞれのイオン半径から説明できず, むしろそれぞれのイオンに配位している水分子の解離エネルギーの大きさの違いに起因する⁸⁾ものと考えられる.



初期 Pb^{2+} イオン濃度: 10 $mg/1,000cm^3$

□: 50%ゼオライト □: 70%ゼオライト △: 無添加
○: 50%サンゴ ○: 70%サンゴ

図10 Cu^{2+} イオンの吸着和紙による破過曲線



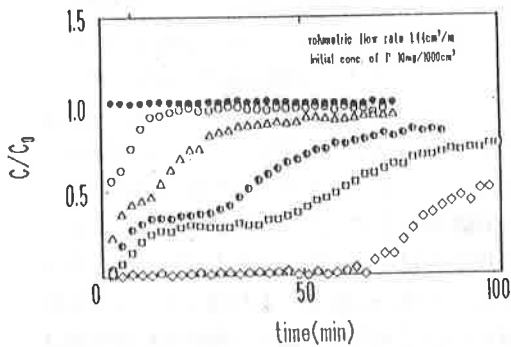
初期 Pb^{2+} イオン濃度: 10 $mg/1,000cm^3$

□: 50%ゼオライト □: 70%ゼオライト △: 無添加
○: 50%サンゴ ○: 70%サンゴ

図11 Zn^{2+} イオンの吸着和紙による破過曲線

3-4 火山灰土壌系吸着和紙による $H_2PO_3^-$ 酸性染料の吸着特性

図12は火山灰土壌を漉き込んだ各種吸着和紙による $H_2PO_3^-$ イオンに対する破過曲線である. 図から明らかなように火山灰土壌を全く含まない和紙の場合, 終始 $C/C_0 = 1$ であり, 従ってこの和紙には $H_2PO_3^-$ イオンを吸着除去する能力が無いことが判明した. また火山灰土壌の漉き込み量の増加に伴って, 破過挙動に変化が見られ, $H_2PO_3^-$ イオンに対する吸着能が向上することが明らかにされた.



● : 秤量0 ○ : 秤量4.9 g/m²
 △ : 秤量14.3 g/m² ○ : 秤量27.0 g/m²
 □ : 秤量41.3 g/m² ◇ : 秤量150.0 g/m²
 図12 H₂PO₃⁻イオンの各種火山灰土壌
 漉き込み和紙による破過曲線

さらに図13, 14, 15にはカラムへ流入させるH₂PO₃⁻イオンの初期濃度, 流入速度, ならびにカラムへ充填する和紙の枚数を变化させた場合のH₂PO₃⁻イオンの吸着挙動を示した. 図13から明らかであるが, H₂PO₃⁻イオン初期濃度を变化させた場合, 濃度に関係なく和紙への火山灰土壌漉き込み量1g当りの吸着量は約3.5mgであった. 図14は流速を0.7~2.9cm³/minと变化させたときのH₂PO₃⁻イオンの吸着挙動であるが, この範囲内においては吸着量に大きな変化が見られず, 漉き込み火山灰土壌1g当り約3.3~3.7mgの吸着量となることが判明した. またこの吸着量は図15に示した充填和紙枚数を变化させた場合でも同じ程度の吸着量であることが明らかとなった.

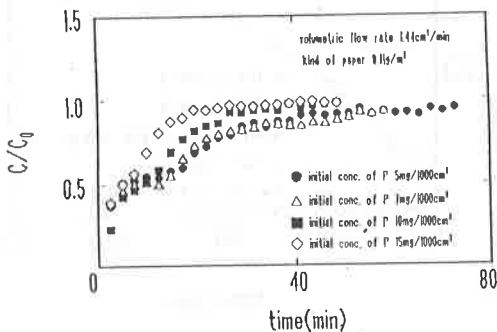


図13 H₂PO₃⁻イオン初期濃度変化での火山灰土壌漉き込み和紙による吸着挙動

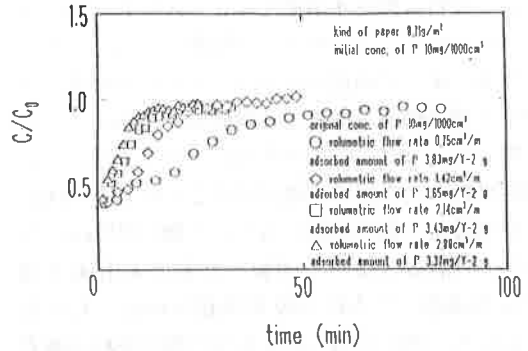


図14 H₂PO₃⁻イオン溶液流入速度変化での火山灰土壌漉き込み和紙による吸着挙動

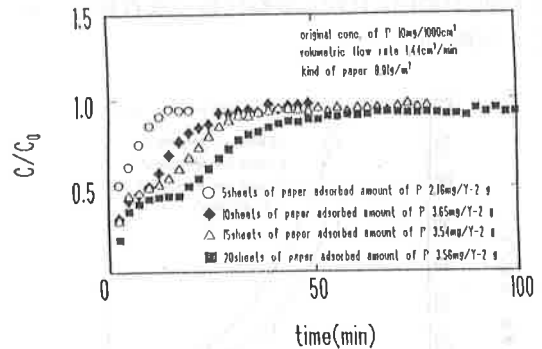


図15 火山灰土壌漉き込み和紙枚数変化によるH₂PO₃⁻イオン吸着挙動

次に, 火山灰土壌系吸着和紙による酸性染料の吸着特性を述べる. 染色排水における色素の規制は近い将来予想される. (和歌山県では既に規制) ことから, 染色排水中に高濃度で含まれている染料の除去を火山灰土壌系吸着和紙により検討した. ここで, 本実験に用いた酸性染料はスルホン基を有するもので, その構造を図16⁹⁾に示した.

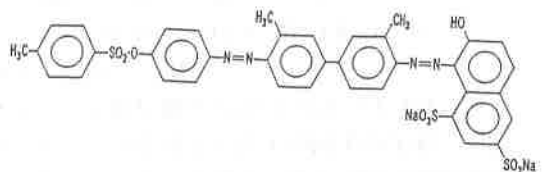


図16 酸性染料RS.125の構造

この染料は酸性水溶液中で $R-SO_3^-Na^+$ が、次式、 $R-SO_3^-+Na^+$ のように解離し¹⁰⁾、陰イオンとなる。従って前述の $H_2PO_4^-$ イオンと同様、火山灰土壌系吸着剤によって吸着除去されることが示唆される。そこでまず始めに、バッチ法による酸性染料の吸着特性を検討することにした。図17に各種濃度の酸性染料に対し、初期PH値を0.1NのNaOH溶液によって調製した系に火山灰土壌0.5gを添加して染料の吸着挙動を検討した結果を示した。図から明らかなように酸性染料の吸着量は初期PH値の増加に伴い減少し、例えば酸性染料初期濃度が 1 mg/cm^3 の場合、初期PH値3では初期PH値10と比較して約12倍の吸着量となることが判明した。

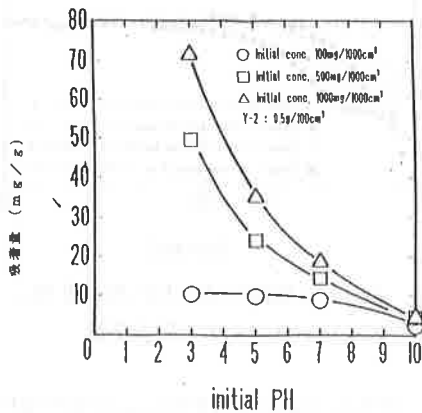


図17 酸性染料吸着量と初期PH値との関係

従って酸性染料の火山灰土壌による吸着機構は次式に示したイオン交換反応によるものと考えられる。

- 1) 溶液のPH値が低いとき

$$=Al-OH+H^+ \rightarrow =Al-OH_2^+$$

$$R-SO_3^-Na^+ + =Al-OH_2^+ \rightarrow R-SO_3^- \cdot OH_2^+ - Al + Na^+ \dots(1)$$
- 2) 溶液のPH値が高いとき

$$=Al-OH+OH^- + Na^+ + R-SO_3^-Na^+ \rightleftharpoons Al-SO_3^- - R + OH^- + OH^- + Na^+ + Na^+ \dots(2)$$

すなわち1)式のようにPH値が低いとき、火山灰土壌中の1個のAl原子と結合しているOH⁻基が溶液中のH⁺イオンを取り込み、正に荷電した部分と酸性染料中のNa⁺イオンとが陽イオン交換し、結果的に酸性染料は火山灰土壌によって吸

着除去されたとして説明できる。またPH値が高いとき、火山灰土壌中のOH⁻基と酸性染料のR-SO₃⁻イオンとのイオン交換反応が主体と考えられるが、このとき一部競争反応が起こり、水溶液中のOH⁻イオンはR-SO₃⁻イオンとの競争対イオンとなること、またNa⁺イオンはR-SO₃⁻Na⁺の解離を阻害する方向に働くこと、等から左方向の反応も起こり、従って右方向の反応を小さくしたものと考えられる。また図示してないが酸性領域における火山灰土壌での酸性染料の吸着速度は非常に迅速であり、反応開始後30秒程で平衡に達することが確認されている。従ってこのような速い反応はカラム法の適用が可能であることから、火山灰土壌漉き込み和紙によって酸性染料の吸着挙動を検討することにした。図18に火山灰土壌を5~40g/m²含有する和紙を直径24mmに切り、カラムに充填し、上部から100mg/1,000cm³の酸性染料を流速2cm³/minで通じたときの破過曲線を示した。図から明らかなように、火山灰土壌を含まない和紙(A)では、染料の吸着が殆ど見られないこと、また火山灰土壌の漉き込み量の増加に伴って、染料の吸着量は増加した。例えば火山灰土壌漉き込み量27g/m²の吸着和紙(D)に見られるように、初期濃度100mg/1,000cm³の試料含有水溶液100cm³を流入させたとき、全量の色素が吸着除去されており、従って火山灰土壌吸着和紙は染料吸着剤として優れた能力を有することが判明した。

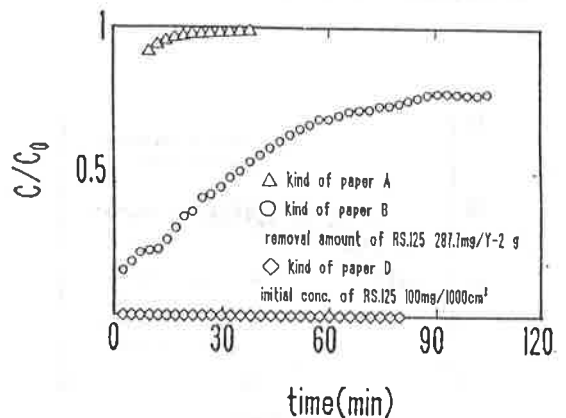


図18 火山灰土壌漉き込み和紙による酸性染料の吸着挙動

4. おわりに

自然にやさしいとされる天然の無機系吸着剤、ゼオライト、サンゴ、火山灰土壌を粉末、ならびに和紙に漉き込み、各種めっき系排水中に含まれる有害イオンの除去剤として適用すべく種々検討した。その結果、水溶液中の各種有害陽イオンは、ゼオライト、サンゴ中のCaと水溶液中の陽イオンとのイオン交換反応によって良好に吸着除去されること、また火山灰土壌は水溶液中のPb⁺イオンを除き有害陽イオンの吸着量は小さく、むしろH₂PO₃⁻イオン、酸性染料など水溶液中の陰イオンに対し良好な吸着剤であることが判明した。さらにこれ等の各種有害イオンは各吸着剤を漉き込んだ和紙によっても同様に吸着除去されることが明らかにされた。従って開発した各種吸着和紙は水圏における環境浄化用フィルターとしての可能性を秘めており、今後実用化が期待できる。

参考文献

- 1) 牧・大久保, 日化, 29年会 (1973)
- 2) 内川・槻山, PPM, 10, p.72 (1975)
- 3) 遠山, PPM, 1, p.33 (1976)
- 4) Marshall Colluid, "Chemistry of the Silicate minerals" (1948)
- 5) 鮎澤・上條, 山梨県工業技術センター研究報告, 1, p.12 (1987)
- 6) 鮎澤・上條, 山梨県工業技術センター研究報告, 2, p.38 (1988)
- 7) 平田・江崎・島田, 窯業協会九州支部秋季研究発表会講演要旨集, p.36 (1984)
- 8) 鈴木義丈, 学位論文 p.153 (1993)
- 9) 有機合成化学協会編, 染料便覧, 丸善, p.433 (1970)
- 10) 近藤一夫, 染色の科学, 建錦社, p.48 (1987)