

石炭灰とカキ殻を原料に用いた ケイ酸カルシウム硬化体の作成とその水質浄化能

友滝 拓也^{†1}, 芦田 利文^{†2}

Calcium Silicate briquettes made from fly ash and oyster shell and its purification capability to waste water

Takuya TOMOTAKI^{†1} and Toshifumi ASHIDA^{†2}

Abstract

Calcium silicate briquette made from fly ash and lime was studied to improve the water purification capability by adding oyster shell powder into the starting materials. Compressive strength of the briquettes was linearly reduced to 75 MPa from 115 MPa with the addition amount of the oyster shell. On the other hand, the bulk density, porosity, and water absorption, did not change significantly. The microorganisms derived from the oyster shell was applied on the surface of the briquettes for a purification test. After 72 hours, BOD value was decreased from 1000 mg/L to 115 mg/L. Since only a little difference of BOD value was observed with adding the oyster shell powder, purification performance is not considered by the capabilities of the microorganism of oyster shell, but by those of the briquette.

Keywords: oyster shell powder, calcium silicate briquette, water purification

1. 緒言

日本国内のカキの年間生産量は、20万トンとされ、広島県はカキの産地として全国一位(約64%)である。カキ一個当たりの平均重量は60g、可食部を15gとすると、主廃棄物であるカキ殻は約75%を占める。そこで、カキ殻の有効利用が積極的に進められている。例えば、カキ殻を粉末状または水溶液に溶解させ、カルシウム源として、飼料・肥料化することも多く検討されている¹⁾。しかし、利用状況は地域によって異なり、多くは埋め立てなどで投棄されている。

カキ殻は主成分が炭酸カルシウムであり、コンキオリンと呼ばれるタンパク質と結合することによって硬化している²⁾。この組織は、海水に溶解しているカルシウムイオンとコンキオリンに捕捉された炭酸イオンとが結合して形成され、貝類の殻に特有の構造である。また、カキ殻は多孔質体であるという特徴も有している。一般に、

多孔質体は、水中で微生物の住処となり、その微生物が有機成分などの汚れを浄化すると考えられている。そのため、カキ殻は化学的に微生物の担持能が優れているだけでなく、構造的にも微生物担持に有利であると考えられる。そこで、カキ殻をコンクリートと混合・硬化させ海洋や河川に投入し、カキ殻に付着する微生物や自然に成育する微生物の担持体として、海底改良や水質浄化する試みを実施されている³⁾⁴⁾。

一方、微生物担持体としては、シリカを主成分とする石炭灰と石灰を混合し、蒸気養生、あるいは水熱処理をすることにより、ケイ酸カルシウム硬化体を作成することも試みられている。石炭灰は、石炭火力発電所などから年間約1000万トン発生しており、有効利用方法の一つとして期待されている。ケイ酸カルシウム硬化体は、常温で反応が進行し硬化したコンクリートに比べて、緻密で頑丈であるため、環境中に長時間さらしても溶解など構

^{†1} 近畿大学大学院システム工学研究科

Graduate School of System Engineering, Kindai University

^{†2} 近畿大学工学部化学生命工学科

Department of Biotechnology and Chemistry, Faculty of Engineering, Kindai University

造が壊れにくい特徴がある。また、緻密であるがケイ酸カルシウムの生成中に硬化体に微細な気孔が発生するため、微生物の担持に優れた特性を持つ⁵⁾。

以上の点から、石炭灰を原料とするケイ酸カルシウム硬化体に、有機成分を含んだカキ殻を混合することにより、微生物の担持にさらに有利になり、水質の浄化能が向上するのではないかと考えた。ただし、海中でかき殻に付着した微生物は、硬化体作成時の水熱処理中に死滅すると考えられる。そこで、カキ殻に付着した微生物を別途培養した上で、作成した硬化体に塗布し、水質浄化能を検討した。

2.実験方法

硬化体の原料には、中国電力 (J-POWER) から提供された分級石炭灰を用いた (Fig.1)。また、Rh を線源とする蛍光 X 線分析装置 (JEOL JSX-3222 30kV) により、石炭灰の化学組成を決定した (Table 1)。一般に石炭灰中のシリカは、結晶性の石英 (α -quartz) と非晶質シリカの混合物であり、その反応性は異なる。そこで、石英の混合量を内部標準試料に Si を用いた粉末 X 線回折法 (XRD 法 Rigaku Rint2000) により決定した。石英の 100 回折線 ($d=0.4260$ nm) および 101 回折線 ($d=0.3343$ nm) と Si の 111 回折線を用い、積分強度から検量線を作成し、石炭灰中の石英の混合量を見積もった。回折線の強度を、対陰極に Cu を用い、36 kV-50 mA で 0.02° 間隔で 2 秒のステップスキャン法で測定した。その結果、石炭灰中の石英は 20wt% と見積もられた。

Table 1. Chemical compositions of fly ash

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
Composition/wt%	62.8	19.9	12.6	4.7

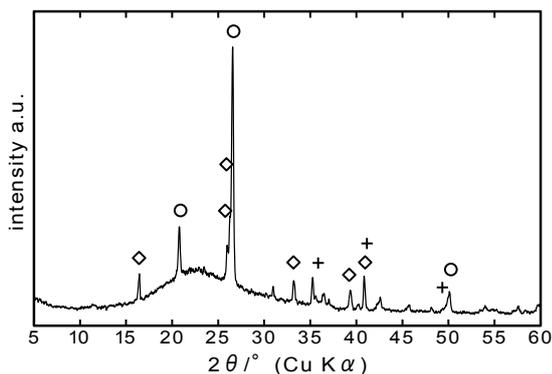


Fig.1 XRD profile of fly ash. Symbols indicate ○: α -quartz, ◇: mullite, and +: hematite.

カキ殻は広島県東広島市安芸津町の漁港で入手した。入手したカキ殻を流水で汚れを取り除いた後、1 週間日陰で乾燥した上で、粗粉碎した。得られたカキ殻片を、遊星ボールミルで 400 rpm、3 時間粉碎した後、75 μ m 以下の粉末を硬化体原料に混合した。硬化体には、石炭灰と試薬水酸化カルシウムとを重量比で 2:1 に混合した。

この比率は、見積もられた石炭灰中の非晶質シリカと水酸化カルシウムが反応すると考え、反応に関与する Ca/Si のモル比がおおよそ 1 となるように設定した。

石炭灰の反応性を検討するため、この原料粉末を成形せずに水と混合し、スラリー状態、200 $^\circ$ C で水熱処理し、生成物を XRD 法で同定した。スラリー法による生成物を考慮した上で、カキ殻粉体は炭酸カルシウムが主成分であり水酸化カルシウムと反応するとは考えられないため、石炭灰に対して重量比で、カキ殻:石炭灰=0.5, 1.0, 1.5 となるように混合した。

原料粉体をバインダーに水を用いてハンドプレスで直径 13 mm、厚さ 14 mm の円柱状に成形した。得られた成形体を、テフロン製の内容器を持つステンレス製の密閉容器に、水を入れたテフロン製の試験管とともに入れ、200 $^\circ$ C で 24 時間水熱処理し、硬化体を得た。得られた硬化体は、80~100 $^\circ$ C の乾燥機で 24 時間乾燥し、以下の物性測定並びに水質浄化能測定に用いた。

硬化体の物性値は、圧縮強度および JIS R2205 に基づく高密度、煮沸吸水率、気孔率から評価した。硬化体の浄化能は、人工廃水 1L に対して硬化体 6 個をテフロン製の網の皿に入れてつるし、空気を 2~3 dm³/min で送り込みながら、所定の時間毎に 72 時間までサンプリングし、BOD 値の変化から評価した。BOD 測定に用いたフラスコ、テフロン製の皿等は、測定ごとにオートクレイブ処理し、容器に付着する微生物が影響を与えないようにした。浄化された廃水の BOD 値は、BOD 測定装置 (BODTrak HACH) で測定した。ここで用いた人工廃水の組成を Table 2 に示す。

硬化体に担持する微生物は、LB 寒天培地を用いて 30 $^\circ$ C の恒温器中でカキ殻から培養した上で、白金耳を用いて硬化体表面に付着させた。カキ殻に特徴的に付着する微生物の性質を調べるため、オートクレイブ処理したカキ殻と、10%の塩水に 16 時間保持したカキ殻から、LB 寒天培地中に繁殖した微生物を顕微鏡観察して検討した。硬化体に塗布した微生物は、この 10%塩水で保持したカキ殻から培養した微生物を用いた。

Table 2. Compositions of artificial waste liquid /mg/L

Dextrin Hydrate	Pepton	Yeast Extract	Fish Extract	NaCl	MgSO ₄	KH ₂ PO ₄	KCl
240	480	480	780	51	30	141	99

3. 結果と考察

スラリー状態で水熱処理した生成物の XRD 図を Fig.2 に示す。スラリー状態では石炭灰と石灰は良好に反応し、1.1nm トバモライトに特徴的な $2\theta=7.8^\circ$ の回折線がはっきりと確認された。また、未反応の石灰は見られていないが炭酸カルシウムの回折線が強く見られ、未反応の石灰は水熱処理中、あるいは試料の濾過、乾燥中に炭酸化されたと考えられる。XRD 図に石灰が残存していたと考えられることから、石炭灰中の非晶質シリカの全てがト

バモライトまで結晶化したわけではないと推察される。さらに、石炭灰中の石英は、相対的にやや強度が低下したが反応性が低く、多くが反応せずに残存していると考えられる。また、石炭灰中のヘマタイト、ムライトも反応せずに試料中に残存した。

カキ殻を石炭灰に対して 1.0 の割合で添加した試料の XRD 図を Fig.3 に示す。スラリー状態で水熱処理した Fig.1 と比較すると、はっきりとしたトバモライトへの結晶化は確認できなかった。しかしながら、下記の Table 3 の硬化体の物性値に示すように一定の強度は有しており、非晶質 CSH が生成し硬化体強度を発現させていると考えられる。

結晶性の主成分は炭酸カルシウムであり、これは添加したカキ殻およびスラリー状態と同様に未反応の石灰が炭酸化したと考えられる。相対的に石英の回折線は小さくなっているが、スラリー状態よりも反応性が向上しているとは考えにくく、スラリー状態と同様にほとんどの石英は未反応のまま残存していると推察される。

Fig.4 に表面の SEI 像を示す。小さい結晶であるが、針状あるいは鱗片状の組織が観察された。この組織は、非晶質 CSH と考えられる。以上のことから、硬化体においても非晶質シリカと石灰とが反応しているが、硬化体内では反応が穏やかであるためトバモライトにまで結晶化していないと判断した。また、添加したカキ殻の炭酸カルシウムは水熱処理中に反応せずそのまま残っている状態と考えられた。

得られた硬化体の物性値を Table 3 に示す。Table 3 には、カキ殻を添加しない場合の硬化体の代表的な物性値も示した。硬化体に添加したカキ殻の主成分は炭酸カルシウムであり、その理論密度は約 2.7~2.9 Mg/m³ である。この値は、水熱処理法で作成したケイ酸カルシウム硬化体のおおよその密度約 1.7~2.0 Mg/m³ より大きい。したがってカキ殻の添加量により構成成分の平均的な密度は一様に増加しているはずであるが、添加量による嵩

密度は、添加量が少ない場合、添加により上昇するが、添加量が多くなると逆に低下する傾向が見られた。これは、添加による炭酸カルシウム成分の増加により密度は増加する一方で、カキ殻に含まれるコンキオリンなどのタンパク質成分が水熱処理中に熱変成、脱水するため重量が低下し、密度があまり低下しなくなったためと考えられる。タンパク質は、セルロースのように水熱処理中

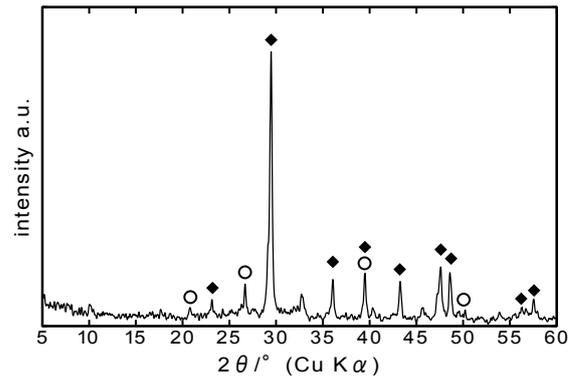


Fig.3 XRD profile of briquette hydrothermally synthesized from mixture of oyster shell and fly ash. The ratio of mixture is oyster shell to fly ash =1:1. Symbols indicate ◆:calcite, and ○: α-quartz. Peak intensities of mullite and hematite is relatively small.

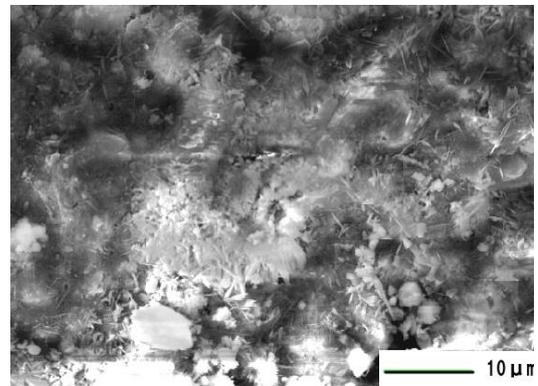


Fig.4 SEI image of surface of briquette. Magnification is ×1500.

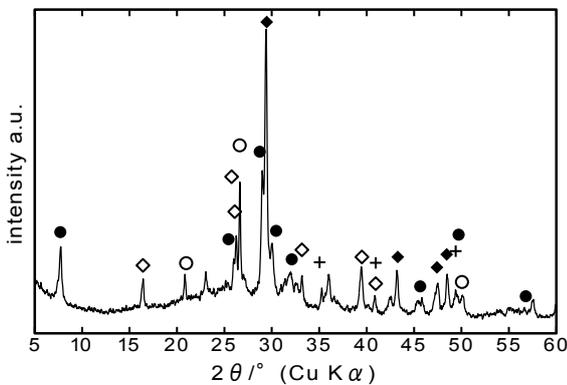


Fig.2 XRD profile of product hydrothermally synthesized from the slurry of fly ash and lime. Symbols indicate ●:1.1nm-tobermorite, ◆:calcite, ○: α-quartz, ◇:mullite, and +:hematite.

Table 3. Physical properties of briquettes

Oyster shell : Fly Ash	0.5:1.0	1.0:1.0	1.5:1.0	0.0:1.0
Compressive strength/MPa	115	91.4	75.0	120
Bulk density /Mg/m ³	1.82	1.76	1.57	1.74
Porosity /%	38.6	41.3	38.2	40.2
Water absorption /%	24.3	27.4	19.5	26.9

に完全に分解するわけではないため、混合により複雑な密度変化を示したと推察した。

一方、気孔率については、タンパク質が、完全には分解しないため、水熱処理後も硬化体内に残存し、大きな影響を与えていないと考えられる。それに対して、煮沸吸水率が低下しているのは、カキ殻の添加により気孔率が大きく変化していないのに対して、密度が低下するためである。このことは、硬化体内に空洞、閉気孔が増加することを意味しており、タンパク質の熱分解により、硬化体内に閉気孔が増加していると考えられる。

一般にケイ酸カルシウム硬化体内部の気孔は、CSHの生成などの反応によって生じると考えられる。しかしながら、カキ殻粉末を添加した場合、硬化体内部の石炭灰-石灰の反応性には大きな変化が見られなかったが、カキ殻に含まれるタンパク質の熱分解により、カキ殻内に閉気孔が増加したと考えられる。

圧縮強度はカキ殻の添加量の増加に伴い減少した。カキ殻粉末は反応性には影響を与えていないが、CSHと結合しているとは考えにくく、強度を向上させる要因ではない。むしろ、破壊の起点となることや、閉気孔が増加することにより、圧縮強度が一様に低下したと考えられる。

微生物の培養実験では、カキ殻をオートクレイブ処理した場合は微生物の繁殖は全く見られなかった。このように、カキ殻の微生物は水熱反応中に完全に死滅すると考えられる。したがって、カキ殻固有の微生物を浄化に利用するためには、硬化体作成後に付加することが必要である。

カキ殻を10%の塩水中に16時間浸した上で、LB寒天培地により培養した結果をFig.5に示す。海水中でカキ殻に付着する微生物は、塩水中で生存できると考えられるため、Fig.5で繁殖した微生物は、カキ殻に固有の微生物であると考えられる。この微生物をグラム染色した顕微鏡写真をFig.6に示す。グラム染色により着色されたことから、カキ殻由来の微生物は、球形のグラム陰性菌であることが分かった。

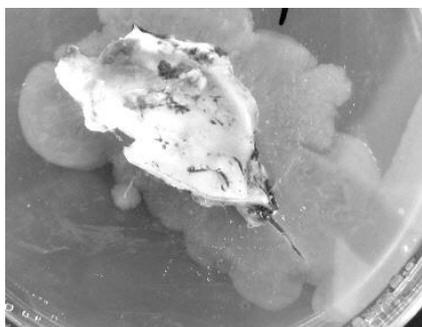


Fig.5 Photograph of the microorganisms cultured from oyster shell. After the oyster shell was immersed for 16 hours in a 10 wt% saline, microorganisms were cultured using LB agar medium.

カキ殻由来の微生物を塗布せずにカキ殻粉末混合硬化体で水質を浄化した結果をFig.7に、塗布して水質を浄化した結果をFig.8に示す。どちらの図においても、図中の点線の曲線は硬化体を投入しなかった場合、すなわちコントロールのBOD値の変化を示している。また、72時間後にほぼ恒量となったBOD値を平均した115 mg/Lを点線の直線で示している。

硬化体を投入しない場合でも、空気を導入しているため、大気中の微生物が排水中に混入し、コントロール曲線のように浄化されたと考えられる。また、条件の異なる5種類の硬化体で72時間後にBOD値がほぼ恒量となったことから、今回の実験条件で微生物を担持できる硬化体を投入した場合の限界値が、BOD値 115 mg/Lと考えられる。

硬化体にカキ殻由来の微生物を担持しない場合 (Fig.7)、カキ殻粉末混合量が1.0, 1.5の場合、良好に水質は浄化された。これは、硬化体を投入するまでに、1日以上実験室内に硬化体を開放した状態で保持したため、硬化体表面に大気中の微生物が付着したためと考えられる。こ

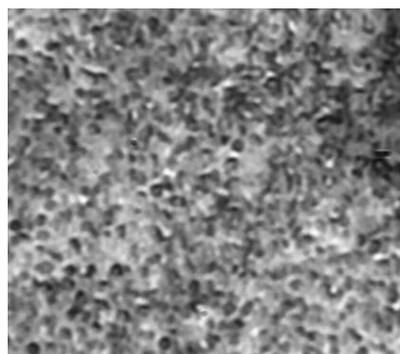


Fig.6 Micrograph of microorganism after Gram-staining.

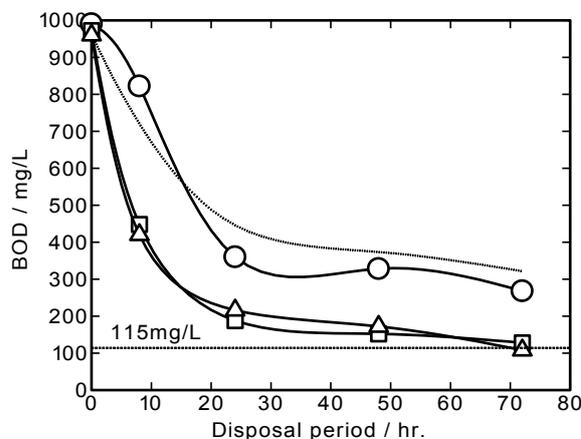


Fig.7 BOD curves of briquettes without microorganisms cultured from oyster shell. Dashed curve indicates BOD curve without briquettes. Open circles, open squares and open triangles indicate BOD

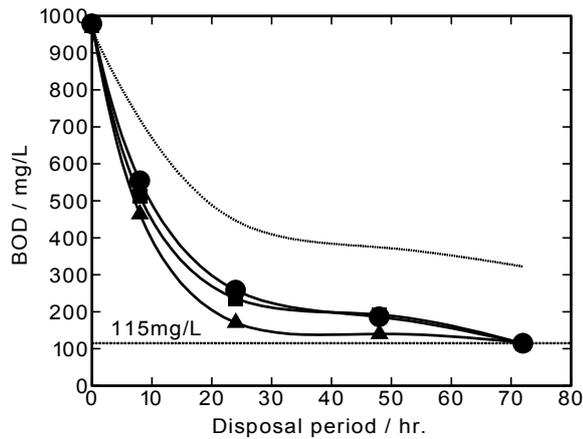


Fig.8 BOD curves of briquettes with microorganisms cultured from oyster shell. Dashed curve indicates BOD curve without briquettes. Closed circles, closed squares and open triangles indicate BOD values using briquettes of oyster shell / fly ash ratio of 0.5:1.0, 1.0:1.0 and 1.5:1.0, respectively. Dashed line indicates averaged final BOD value.

のことは、大気中の微生物に対してもカキ殻粉末を混合した硬化体は、良質の微生物担持体となることを示している。

一方、カキ殻の混合量が0.5の場合はコントロールよりもやや良好な浄化能を示すのに留まった。この値は、カキ殻を混合しないケイ酸カルシウム硬化体と比べても、やや低い浄化能となった。カキ殻の添加量が少ない場合、気孔率や吸水率が、ケイ酸カルシウム硬化体と比較してやや低下していることから、大気中の微生物の担持量が少なくなったためと考えられる。

硬化体にカキ殻由来の微生物を担持した場合(Fig.8), どのカキ殻の添加量においても、ほぼ同様の水質浄化能を示した。BOD曲線の変化を検討すると、最もカキ殻粉末の添加量の多い、カキ殻/石炭灰=1.5の硬化体でBOD値が、24時間後に200 mg/L以下まで低下した。しかしながら、72時間後には、カキ殻の添加量と関係なく、恒量となる115 mg/Lとなった。このことは、カキ殻由来の微生物はカキ殻の混合量の多い硬化体で良好に繁殖するが、時間とともに硬化体全体に繁殖するため、最終的には、硬化体間の差がなくなったのではないかと考えられる。

微生物を塗布しない場合と塗布した場合を比較すると、カキ殻の混合量がカキ殻/石炭灰の割合で1.0以上では、明確な差が見られなかった。これはケイ酸カルシウム硬化体の微細構造のもたらす微生物担持能が、微生物の種類よりも有効に機能していることを示している。さらに、今回実験に用いた人工廃水が、河川水を基準にした廃水であったため、カキ殻由来の微生物が十分にその機能を発揮できなかった可能性も考えられる。

4. 結言

石炭灰とカキ殻粉末を原料に用いて、ケイ酸カルシウム硬化体を作成しその水質浄化能を検討した。その結果、1)カキ殻粉末と石炭灰の比率が、0.5~1.5のケイ酸カルシウム硬化体は、カキ殻の添加量が多い硬化体でも75MPaの圧縮強度を示した。

2)カキ殻中の混合量が多くなると硬化体の嵩密度は緩やかに低下したが、強度は直線的に低下した。これはカキ殻に含まれるタンパク質成分が、水熱処理中に分解するためと考えられる。

3)カキ殻と石炭灰の比率が、1.0以上の硬化体の水質浄化能は良好であった。

4)カキ殻由来の微生物を培養し硬化体に塗布した場合、カキ殻と石炭灰の比率が0.5の硬化体では、浄化能の向上が見られたが、混合量が多いものでは明確な浄化能の向上は見られなかった。これは、ケイ酸カルシウム硬化体の微生物担持能が高く浄化能に優れているため、微生物の塗布の有無によって浄化能が大きく向上しないためと考えられる。

参考文献

- 1) 藤中邦則, 龍田健, 産卵鶏用市販飼料へのかき殻添加が産卵性と収益性に及ぼす影響, 家禽会誌, 36, pp.47-52, 1999.
- 2) Hiroshi NAKAHARA, Mitsuo KAKEI, and Gerrit BEVELANDER, Fine Structure and Amino Acid Composition of the Organic "Envelope" in the Prismatic Layer of Some Bivalve Shells, 貝類学雑誌 Venus, 39(3), pp.167-177, 1980.
- 3) 佐々木長市, 江成敬二郎, 小関恭, 伊藤豊彰, 中山正与, 産業廃棄物としてのかき殻を用いた水質浄化試験, 農業土木学会論文集, No.200, pp.69-77, 1999.
- 4) 藤澤真也, 近藤正美, 岩本俊樹, 鳥井正也, 穴口祐司, 片山真基, 田原実, カキ殻などの二枚貝の貝殻を利用した閉鎖性海域における底質改良技術の開発, 土木学会論文集 B3, Vol.67, No.2, pp.1370-1375, 2011.
- 5) Yasushi HIRASHIMA, Tshihiro MORIGA, Toshifumi ASHIDA, Eiji KANEZAKI, and Ichiro NAKABAYASHI, Performance of Calcium Silicate Hydrate Briquettes Produced from Fly Ash and Slaked Lime in Disposal of Wastewater, Materials Science Research International, Vol.8, No.2, pp.68-73, 2002.