

籾殻を用いた汚染水からの重金属吸着に関する研究

香川大学大学院工学研究科 学生会員 ○谷中 彩寧, 柴田 慶一郎

香川大学創造工学部 フェロー会員 吉田 秀典

香川大学創造工学部 正会員 松本 直通

1. はじめに

かつて鉱山活動が行われていた休廃止鉱山から発生する坑廃水には毒性の強い重金属が環境基準値を超える濃度で含まれている。坑廃水は半永久的に発生し続けるため、その処理も半永久的に行わなければならない。坑廃水の処理方法として、現在はアルカリ薬剤を用いた中和処理が行われている。しかしながら、アルカリ薬剤には、低価格と中和能力を両立するものは少なく、加えて、中和処理の際に発生する中和殿物の処分についても、コスト、貯蔵施設の確保といった課題がある。こうした課題を解決するためには、安価で高い吸着能を有する吸着材であることに加え、廃棄物の減容化を目途とし、重金属を吸着後、吸着材から重金属を分離・回収し、さらに、重金属分離後の吸着材を再利用するという視界を入れることが望ましい。そこで本研究では、低コストと高性能の両立を図るべく、産業廃棄物である籾殻に注目し、籾殻の重金属に対する吸着特性を検証することを目的とする。

2. 吸着材概要

本研究では、吸着材には Fig.1 に示す未加工の籾殻（以降、未加工籾殻）と Fig.2 に示す粉末加工を施した籾殻（以降、粉末籾殻）を使用した。籾殻は、日本では年間約 200 万トン発生しており、そのほとんどが使い道なく廃棄されている。籾殻にはシリカが多く含まれていることから、硬度が高く加工が難しいため、簡便な農業用資材以外は焼却処分されるしかなく、現状、有効な利用法がほとんどない。したがって、例えば、未粉碎処理の籾殻灰をコンクリートの混和材として利用する¹⁾等、様々な利用法の検討がされている。粉末籾殻については、殺菌処理および徹底的な不純物の排除が行われ、粒度が調整された食品用籾殻パウダーとして市販されているが、籾殻炭や籾殻灰の吸着性能に関する研究が多いのに対して、粉末籾殻に関するものは少ないことから、未加工籾殻の吸着性能と比較するための吸着材として、粉末籾殻も採用した。



Fig. 1 Raw Rice Husks



Fig. 2 Powdered Rice Husks

3. 吸着試験（浸漬試験）

多くの休廃止鉱山で存在が確認されている重金属 3 種（Zn, Cu, Cd）をそれぞれ希釈させた溶液内に未加工籾殻を浸漬させ、未加工籾殻の吸着性能を検証した。各重金属の添加量は 1mL とし、初期濃度を 3.3ppm とし、吸着試験を行った。Fig.3 に各浸漬期間ごとの吸着率を示す。浸漬時間は 24 時間、72 時間、120 時間、168 時間とする。なお、各重金属の排水基準は、Zn が 2ppm, Cu が 3ppm, Cd が 0.03ppm である。各重金属の排水基準に照らすと、未加工籾殻は 168 時間で Zn, Cu の残存濃度が排水基準以下になるまで両金属を吸着することができるが、Cd の場合、168 時間では排水基準以下まで吸着することはできないということが分かった。Cd については、本試験で設定した初期濃度である 3.3ppm が排水基準 0.03ppm に対してかなり高濃度であることから、必ずしも試験条件が適しているとは言えず、試験条件の見直しが必要となる。また、Fig.3 から、籾殻は特に Cu に対して高い吸着能力を有するということが分かった。Zn, Cu, Cd の中では Cu のイオン半径が最も小さく、加えて、Cu のみ遷移元素であることから、これらが以上の結果に何らかの影響を及ぼしているのではないと思われる。

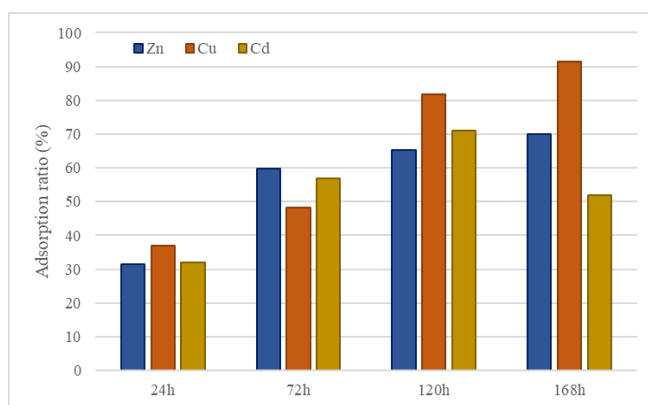


Fig. 3 The adsorption ratio of heavy metals

キーワード 坑廃水処理, 籾殻, 吸着材, 重金属

連絡先 〒761-0396 香川県高松市林町 2217-20 国立大学法人 香川大学工学部 TEL087-864-2000

4. 吸着試験（振盪試験）

Zn, Cu, Cd に対して、未加工籾殻（Raw Rice Husks : RRH）と粉末籾殻（Powdered Rice Husks : PRH）の2種類の吸着材に対して、振盪試験を通してこれらの吸着性能を検証し、比較した。吸着性能を評価する手法の1つである吸着等温線に着目し、吸着等温線を作成するため、各供試体において吸着材の質量と溶液量は一定とし、各溶液は pH 調整をした上で、重金属イオンの濃度を変化させて試験を行った。各供試体における吸着材の質量は、事前に行った試験により **Table 1** のように決定し、各供試体は吸着材投入後から 24 時間、または 72 時間振盪させた。**Fig.4**, **Fig.5** は各振盪時間における吸着等温線であり、試験終了後の各供試体内の濃度（平衡濃度）を横軸に、そのときの重金属の吸着量を縦軸に表したグラフである。グラフ内の点線は各結果についての線形近似であり、 R^2 は決定係数を表している。**Fig.4**, **Fig.5** の R^2 の値から、未加工籾殻を用いて 24 時間振盪させた際の Cd 以外、直線関係が得られ、各吸着等温線の形から、Cd 以外の吸着等温線にそれほど差は見られなかった。このことから、多くの場合は 24 時間振盪で平衡濃度に達すると考えられる。また、吸着材に焦点を当て、結果を比較すると、**Table1** より、用いた質量は未加工籾殻の方が少ないにもかかわらず、高い吸着量を示している。未加工籾殻と粉末籾殻とでは、吸着材の粒径の大きさや粒度、また、振盪時の溶液内での吸着材の動き方等において、異なる点が多いことに起因して、吸着効果に差が生じたのではないと思われる。さらに、未加工籾殻と粉末籾殻の吸着機構を解明するため、実験結果を吸着等温式で知られるラングミュアーとフロイントリッヒに適用させた。ラングミュアーが適用されれば吸着機構は化学吸着であり、フロイントリッヒが適用されれば物理吸着であることが予想される。その結果、振盪時間にかかわらず、未加工籾殻の吸着機構は Zn, Cu に対して物理吸着および化学吸着、Cd に対しては化学吸着のみであり、粉末籾殻の吸着機構は、Zn, Cu, Cd に対して物理吸着および化学吸着であると考えられる。ただし、本実験のような液相吸着では溶媒と吸着質との競争吸着であることや、吸着質の溶解度の違いが吸着量に大きな影響を与えることがあるため²⁾、粉末籾殻を用いた場合に吸着量が少なくなった可能性がある。また、吸着には、未加工籾殻の細孔が影響を及ぼしている可能性もある。両吸着材の吸着機構をより明確にするためには、今後もさらなる検証が必要である。

5. まとめ

本研究の結果から、未加工籾殻は Zn, Cu, Cd に対して吸着能力を有しており、粉末籾殻よりも吸着能力が高いということが確認できた。未加工籾殻を重金属の吸着材として用いることで、低コストと高性能の両立を図ることが可能となり、また、吸着後の吸着材の回収もしやすいことから、未加工籾殻は坑廃水処理に対して有効であると考えられる。今後の課題としては、Cd における浸漬試験では、吸着材の量を増やし、排水基準以下まで吸着できるか否かを検証し、また、振盪試験では、粉末籾殻以外の吸着材と吸着性能を比較するため、ゼオライトや活性炭等、他の吸着材を用いた試験を追加する必要がある。加えて、使用済籾殻の再資源化については、重金属吸着後の籾殻を焼成して籾殻灰とし、コンクリート混和材として再利用することを検討する。

参考文献

- 1) 梶原教裕, 上原匠, 齊藤和秀: 未粉碎処理の籾殻灰を混入したコンクリートの特性, コンクリート工学論文集, 第 28 巻, pp.1-13, 2017
- 2) 近沢正敏, 田嶋和夫: 界面化学, 丸善出版, pp.116-117, 2001

Table 1 The amounts of RRH and PRH

	Zn	Cu	Cd
Raw Rice Husks	20mg	20mg	10mg
Powdered Rice Husks	60mg	20mg	40mg

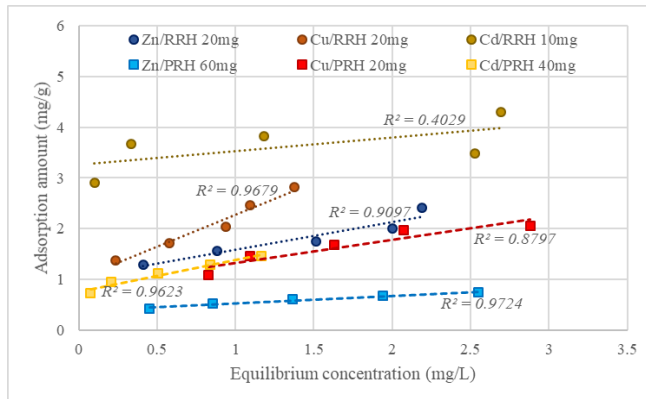


Fig. 4 The adsorption isotherm (shaken for 24h)

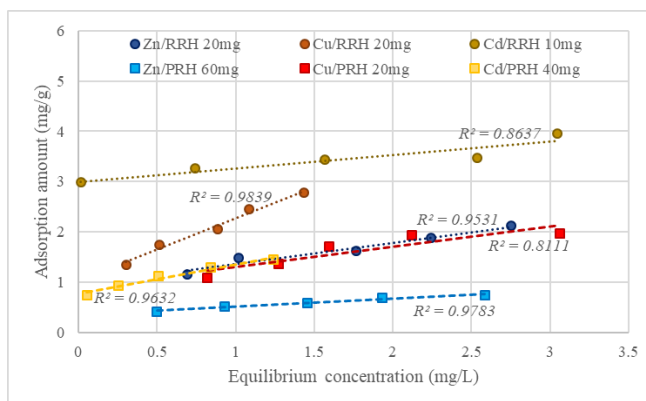


Fig. 5 The adsorption isotherm (shaken for 72h)