

重金属吸着籾殻の再資源化に関する研究

香川大学大学院工学研究科 学生会員 ○谷中 彩寧, 上野 沢斗
香川大学創造工学部 正会員 松本 直通, フェロー会員 吉田 秀典

1. はじめに

休廃止鉱山から流出する坑廃水では、毒性の強い重金属が高濃度で検出されている。坑廃水は、鉱山を一度開削すると半永久的に流出し続けるため、処理し続ける必要がある。また、現行の坑廃水処理方法である中和処理には、坑廃水処理時に発生する中和殿物処分のための処分用地の確保が困難という課題もある。したがって、重金属の浄化コストだけでなく、その後の処分コストも発生する。処理方法として吸着処理を選択し、その後の処分まで考えた場合、材料には安価でありながら高い吸着性能を有し、かつ、再利用できることが望まれる。食品廃棄物である籾殻は低コストで重金属を吸着できる可能性を有しており、また、灰化籾殻はコンクリート材料に適する特性を有する¹⁾。つまり、籾殻は重金属を除去し、さらに、その後に廃棄物を排出しない処分方法を検討する上で有効な材料であると考えられる。そこで本研究では、食品廃棄物である籾殻の重金属に対する吸着特性を検証し、加えて、灰化した重金属吸着籾殻をコンクリート混和材へとして再資源化することの可否を検討する。

2. 吸着試験（振盪試験）

休廃止鉱山から流出する坑廃水では、主として亜鉛、銅、カドミウムが検出されることから、この3種類の重金属を本試験の対象とする。まず、亜鉛、銅、カドミウムに対する振盪試験から得られた吸着等温線に基づいて、加工していない生の籾殻（未加工籾殻, Raw Rice Husk: RRH）の吸着性能を評価した。初期濃度が各々3~7, 30, 60 mg/L, 初期 pH が6になるように調整した硝酸亜鉛溶液, 硝酸銅溶液, 硝酸カドミウム溶液 10 mL をそれぞれ遠沈管に注ぎ、そこに RRH を 20 mg 添加した。これら供試体を 20 °C の温度条件下において 200 rpm で 24 時間振盪後、2000 rpm で 3 分間遠心分離し、各溶液中の重金属の残留濃度を ICP-AES で分析した。Fig.1 に RRH の各重金属に対する吸着等温線を示す。横軸に各重金属の残留濃度（平衡濃度）、縦軸にそのときの吸着量を表す。吸着等温線では、平衡濃度が増加するに従って吸着量が対数関数的に増加する（上に凸の曲線）場合、籾殻表面と重金属の間には吸着を促進させる力が働く、つまり、化学結合のような強い結びつき（化学吸着）が存在し、平衡濃度が増加するに従って吸着量が指数関数的に増加する（下に凸の曲線）場合、籾殻表面と重金属の間の引力は非常に弱い、つまり、ファンデルワールス力のように結びつきが弱い（物理吸着）とされる²⁾。Fig.1 より、平衡濃度が増加するに従って吸着量も増加していることから、RRH はいずれの重金属に対しても吸着性能を有していると言える。特に、カドミウムに関しては、平衡濃度の増加に従って吸着量が対数関数的に増加しているため、籾殻表面とカドミウムの間には化学結合のような強い結びつきが存在すると思われる。一方で、亜鉛に関しては、比較的高濃度域において、平衡濃度の増加に従って吸着量が指数関数的に増加しているため、籾殻表面と亜鉛の間にはファンデルワールス力のような弱い結びつきであると考えられる。

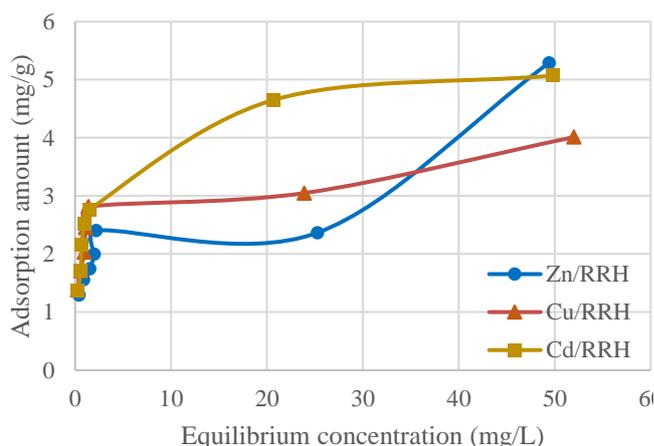


Fig.1 Adsorption isotherm

3. コンクリートの物性ならびに重金属溶出試験

坑廃水処理後に発生する中和殿物のような、重金属除去後に発生する廃棄物を排出しない処分方法として、コン

キーワード 坑廃水, 籾殻, 重金属, 吸着, 再資源化

連絡先 〒761-0396 香川県高松市林町 2217-20 香川大学大学院工学研究科 TEL 087-864-2000

クリート混和材としての再資源化を検討する。圧縮強度試験によって硬化コンクリートの強度特性を把握し、また、環境に与える影響を評価するため、環境庁告示 46 号に準拠し、硬化コンクリートに対する重金属溶出試験を実施する。本試験では、先述の吸着試験で用いた重金属の中で排水基準が最も低く、人体への健康被害が懸念されており、かつ、公害病の原因物質としても知られているカドミウムを対象とする。Table 1 に本試験における配合表を示す。W/C は 55 %，s/a は 46 % として配合設計を実施した。Blank は珪殻灰無混入コンクリート，RHA は珪殻灰混入コンクリート，RHA(Cd) はカドミウムを吸着した珪殻灰（含有濃度約 0.9 mg/L）混入コンクリートをそれぞれ表し，MR は高性能 AE 減水剤，MA は AE 剤を示す。セメントには普通ポルトランドセメント，細骨材には香川県さぬき市産の山砂（表乾密度 2.57 g/cm³），粗骨材には香川県さぬき市産の砕石 2005（表乾密度 2.62 g/cm³）を使用し，珪殻灰のコンクリートへの混合は細骨材と置換する外割混合とし，その置換率は細骨材容積に対して 5 % とした。また，珪殻灰は多孔質材料であり，吸水性が高いという特徴を持つため，ワーカビリティが著しく低下する恐れがある。したがって，混和剤として高性能 AE 減水剤と AE 剤を使用した。高性能 AE 減水剤の添加量はセメント質量に対してそれぞれ 0.9 %（Blank），1.9 %（RHA，RHA(Cd)），AE 剤の添加量はセメント質量に対して全て 0.001 % とした。

Table 1 Concrete mixture proportions (kg/m³)

	W	C	R	S	G	MR	MA
Blank	175	318	0	785	940	2.86	0.003
RHA	175	318	32	746	940	6.05	0.003
RHA(Cd)	175	318	32	746	940	6.05	0.003

Fig.2 に圧縮強度試験の結果を，Fig.3 に各種硬化コンクリートからのカドミウム溶出試験の結果をそれぞれ示す。Fig.2 より，各種供試体の圧縮強度はそれぞれ 26.9 N/mm²（Blank），37.34 N/mm²（RHA），34.63 N/mm²（RHA(Cd)）であり，RHA の圧縮強度は Blank の圧縮強度よりもはるかに高い値を示した。圧縮強度の向上には，珪殻灰に含まれる非晶質シリカが関連していると考えられる³⁾。また，RHA(Cd) の圧縮強度は RHA の圧縮強度と同程度の値を示した。この結果から，珪殻灰に含まれるカドミウムが低濃度の場合，カドミウム吸着の有無はコンクリート強度の向上にそれほど影響を与えないと考えられる。Fig.3 とカドミウムの排水基準 0.03 mg/L と照らし合わせた結果，いずれの供試体からもカドミウムの溶出は確認されなかった。これより，珪殻灰に含まれるカドミウムが低濃度の場合，コンクリート混和材として利用した際に環境に与える影響はほとんどないと考えられる。

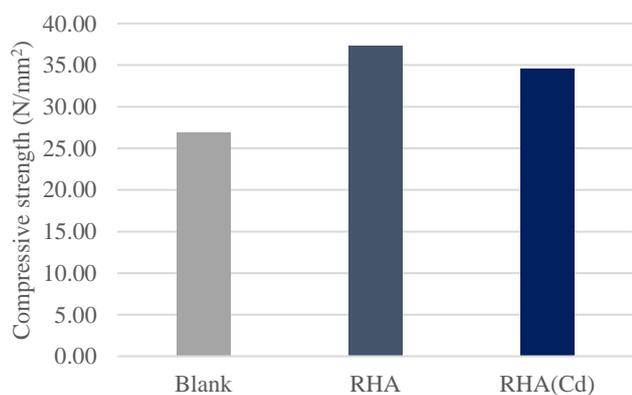


Fig.2 Compressive strength test

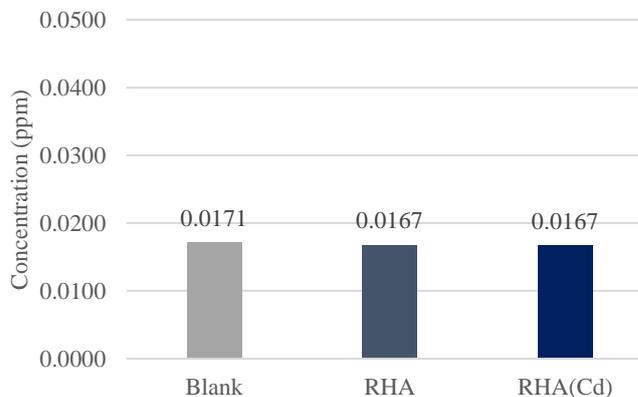


Fig.3 Elution test

4. まとめ

珪殻は重金属を除去し，廃棄物を排出せずに再資源化できるという点において，有効な材料であるということが証明された。加えて，ゼロエミッションを推進し，珪殻の資源循環システムを構築することも可能であるといえる。

参考文献

- 1) 梶原教裕，上原匠，齊藤和秀：未粉碎処理の珪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，Vol.28，pp.1-13，2017
- 2) 安部郁夫：吸着の化学，オレオサイエンス，Vol.2，No.5，pp.275-281，2002
- 3) 森下佳代子，須藤綾華，羽鳥哲矢，宮下貴子，川上勝弥：珪殻灰のコンクリート混和材としての性能評価に関する検討，小工業高等専門学校研究紀要，No.51，pp.16-19，2018