

# 未利用海藻廃棄物を用いた重金属吸着除去剤の製作とその評価

東北大学 学生会員 ○熊谷 翼

東北大学 スティチャック ブンヘン

東北大学 正会員 千葉 信男, 野村 宗弘, 中野 和典, 西村 修

## 1. はじめに

重金属は毒性が強いものが多く、微量であっても繰り返し摂取した場合、体内で蓄積され人体に有害であるため厳しい水質基準が定められている。例えば、鉛の飲料水の水質基準は、WHOにより0.01mg/L以下と厳しく定められている。また、水生生物の保全に係る水質基準として全亜鉛濃度が0.03mg/L以下と厳格化され、環境庁は平成17年12月より亜鉛の排水基準を今までの5mg/L以下から2mg/L以下へと引き下げた。これらの動きにより、高性能で低コストな重金属の除去方法が求められている。

また近年、安価な吸着剤材料として、褐藻類の可能性が報告されている<sup>1)</sup>。宮城県は全国でも有数のワカメの産地であり、年間約17,000トンものワカメ由来廃棄物が生じていることが予測されており、これを重金属吸着剤材料として有効に利用する道が開かれれば、廃棄物としての処分費用が削減されるだけでなく、新たな産業としての可能性も生み出される。

そこで本研究では、未利用廃棄物として多量に生じているワカメの加工残渣を用いて、重金属吸着除去剤を製作し、その性能を評価することを目的とした。

## 2. 実験材料及び実験方法

### (1) 吸着剤の製作

ワカメは、理研食品株式会社から加工残渣として廃棄されるメカブを頂いて使用した。このメカブを90°Cで乾燥後、フードプロセッサーで粉末化した。これを吸着剤Wとし、0.25M CaCl<sub>2</sub>による前処理を行った吸着剤をW-Caとして、鉛および亜鉛の吸着実験に使用した。

### (2) 吸着実験

まず、実験条件を決定するために、吸着平衡に達するまでの時間と重金属溶液のpH(2~8)の影響を検討した。次に、様々な濃度の鉛、亜鉛水溶液に吸着剤を投入して、吸着前後の重金属濃度を測定し、その結果をLangmuirの吸着等温線で関連し、吸着パラメータである最大吸着量Q<sub>max</sub>(mg/g)、およびLangmuir定数bを決定した。重金属濃度の測定にはICP-MSを利用した。

さらに、宮城県の細倉鉱山からの湧水が流れ込む鉛川

の上流河川水(亜鉛濃度4.47mg/L)を用いた場合の亜鉛吸着実験も行い、吸着パラメータを比較した。

### (3) 吸着メカニズムの検討

エネルギー分散形蛍光X線分析装置(EDXRF)を用いた定量分析により、亜鉛吸着前後でのW-Ca中の元素の増減を調べ、重金属吸着メカニズムを検討した。

## 3. 結果および考察

### (1) 吸着パラメータの決定と吸着性能の評価

#### a) 実験条件の決定

鉛水溶液にWを投入した際の鉛吸着量の経時変化を図1に示す。この結果より、吸着剤と重金属水溶液の接触時間が3時間以上のものを吸着平衡に達したものと扱うこととした。また、pHと重金属吸着量の関係を図2に示す。この結果より、吸着剤の性能を十分に発揮させるためには重金属水溶液をpH3以上に調整すればよいことが分かった。

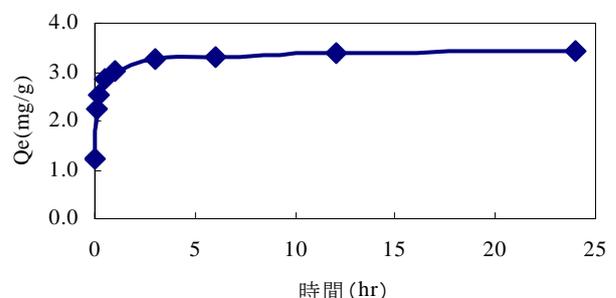


図1 鉛吸着量の経時変化

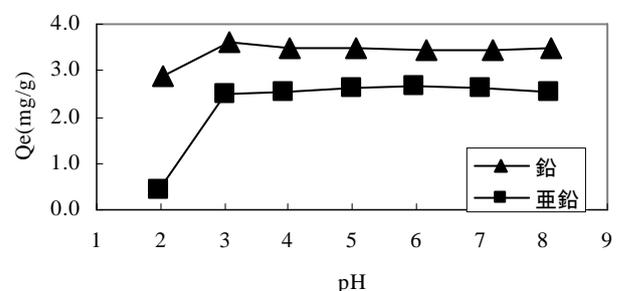


図2 pHと重金属吸着量の関係

#### b) CaCl<sub>2</sub>による前処理の効果

鉛濃度を21.5mg/Lに、亜鉛濃度を100mg/Lに調整した人工水溶液と鉛川河川水を対象として、CaCl<sub>2</sub>による前処理の効果を検討した。2g/Lの吸着剤を用いた際の吸着率

を図3に示す。この結果より、CaCl<sub>2</sub>での前処理により褐藻類の吸着性能をさらに高められることが分かった。

W-Ca の鉛および亜鉛水溶液に対して求めた Langmuir の吸着等温線を図4に示した。得られた吸着パラメータ(表1)に示されるように、本吸着剤は亜鉛よりも鉛に対して優れた吸着性能を示すことが分かった。

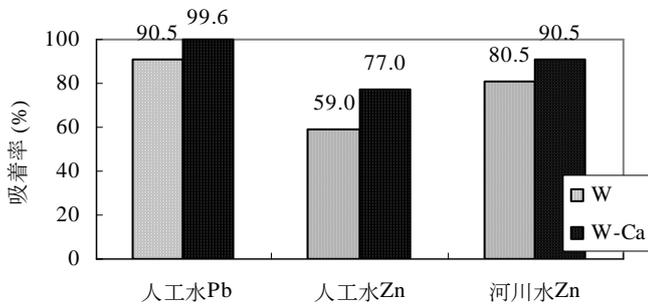


図3 各水溶液に対する重金属吸着率

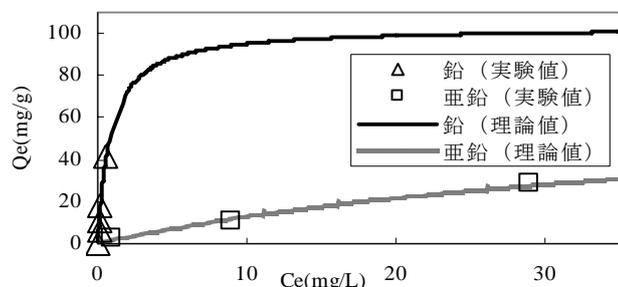


図4 W-Ca の鉛および亜鉛に対する吸着等温線

### c) 人工水と河水水の亜鉛の吸着性能の比較

W-Caについて、鉛川河水水中の亜鉛に対する吸着等温線を求め、吸着パラメータを決定し(表1)、人工的に調整した亜鉛水溶液と比較した(図5)。Q<sub>max</sub>は、亜鉛単成分系である人工水の方が大きかったが、鉛川河水で検出された濃度条件付近(4.47mg/L)では、亜鉛吸着性能に大きな違いは見られなかった。

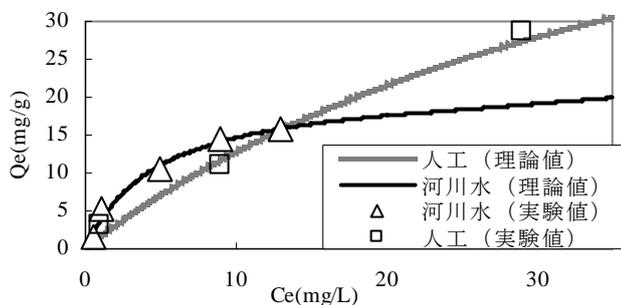


図5 人工水と河水水の吸着等温線の比較

鉛川河水水中の亜鉛に対して求めた吸着パラメータより、W-Ca 使用量と亜鉛残存濃度の関係を予測したものを図6に示す。実河水水中の亜鉛4.47mg/Lを、排水基準である2mg/L以下にするためには、1Lの河水水に対し約0.4gのW-Caが必要である事が分かった。また、本実験

に使用した河水水の採取地点の上下流などで亜鉛濃度が6mg/L又は3mg/Lであった場合にはそれぞれ、約0.7g/L、約0.2g/LのW-Caが必要となる事が予測された。

表1 W-Ca の吸着パラメータ

		Q <sub>max</sub> (mg/g)	b(L/mg)
人工水	Zn	68.97	0.023
	Pb	103.09	1.18
河水水	Zn	21.88	0.20

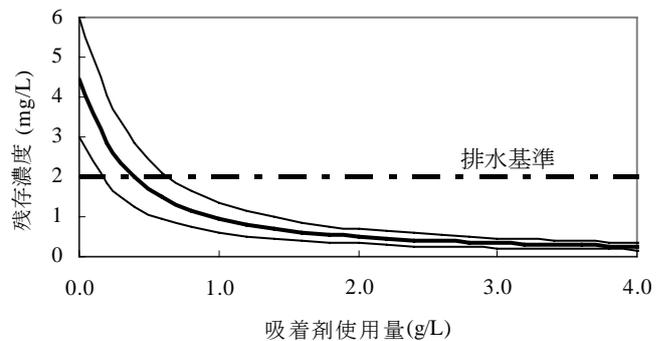


図6 吸着剤使用量と亜鉛残存濃度の関係

### (2) 前処理を行った褐藻への重金属吸着メカニズム

EDXRFでの定量分析により判明した亜鉛吸着前後のW-Caで、含有量に大きな変動があった元素を表2に示す。特に、Caが大きく減少していることから、W-Caに含まれるCa<sup>2+</sup>が水中のZn<sup>2+</sup>とイオン交換され、重金属吸着が起きている可能性が示された。

表2 W-Ca の亜鉛吸着前後の定量分析結果

元素	Zn吸着前(mmol/g)	Zn吸着後(mmol/g)	増減(mmol/g)
S	2.83	2.15	0.68 ↓
K	0.45	—	0.45 ↓
Ca	21.07	15.95	5.12 ↓
Zn	0.04	3.71	3.67 ↑

## 4. まとめ

- ・ 未処理の吸着剤では鉛(初濃度 21.5mg/L)の除去率は90%程度だったが、CaCl<sub>2</sub>で前処理した吸着剤では、除去率は99%以上にまで改善できた。
- ・ 亜鉛においてもCaCl<sub>2</sub>で前処理した吸着剤により吸着率の増加が見られた。
- ・ 得られた吸着パラメータにより、鉛川河水中の亜鉛濃度4.47mg/Lを排水基準の2mg/Lまで低下させるのに必要なW-Caは約0.4g/Lで済む事が予測された。

## 謝辞

本研究は、宮城県環境事業公社及びNEDO(産業技術研究助成事業)の助成を受けたことを記して謝意を表す。

## 参考文献

- 1) Kalyani, S., Srinivasa Rao, P., Krishnaiah, A., 2004. , *Chemosphere*,57,1225-1229