

貝殻廃棄物を利用した重金属含有河川水の吸着処理

東北大学工学部

学生会員○ 東 憲太朗

丸尾 知佳子

東北大学大学院工学研究科

相川 良雄

正会員

西村 修

1. はじめに

重金属は人体に有害であり、希薄な溶液であっても蓄積性があるため、厳しい水質基準が定められている。重金属の1つの供給源である坑廃水の処理は主に水酸化物法により行われており、その費用は年間30億円に上るとされている¹⁾。平成15年に水生生物の保全に係る水質基準が0.03mg/L以下に設定されたことを受け、平成18年に環境省は亜鉛の排水基準を5mg/Lから2mg/L以下へと引き下げた。基準の厳格化により、より効率的に亜鉛を除去する技術開発が求められている。また、自然由来の重金属含有河川水に対しては現状において有効な対策がないため、環境基準レベルでの処理が可能な直接浄化手法の開発も重要であろう。

一方、安価な吸着剤材料としての貝殻の可能性が報告され、特に牡蠣殻は多孔質であり、その吸着性能は優れているとされている²⁾。宮城県は全国第2位の牡蠣の産地であり、多量の牡蠣殻廃棄物が生じている。しかし、その多くが野積みのまま放置され、処理されるものは埋め立てがほとんどという現状がある。

しかし、これまでの牡蠣殻による重金属除去の研究は人工的な重金属汚染水を用いたものがほとんどであり、実環境水を対象とした検討は少ない。そこで本研究では、鉛および亜鉛を対象として、牡蠣殻による実河川水中の重金属除去実験を行い、牡蠣殻の重金属除去性能について検討した。

2. 実験方法

本研究では宮城県栗原市鶯沢に位置する細倉鉱山からの湧水が流れ込む鉛川から採取した重金属含有河川水を対象とした。この河川水には鉛が0.69mg/L、亜鉛が2.10mg/L含まれていた。吸着剤材料としては宮城県沿岸部に野積みになっていた牡蠣殻を粉砕し、ふるいにか

て2.00mm~0.063mmまでの5種類の粒径に分けた。プラスチック製試験管に入れた重金属含有河川水にこの牡蠣殻をそれぞれ1g/L投入して、130rpmの攪拌機にかけた。所定の時間経過後、メンブランフィルターでろ過し、吸着前後でのpHと重金属濃度を測定し、除去率(%)を算出した。実験時の温度は20~25℃、牡蠣殻と河川水の接触時間は1~360minとした。重金属濃度の測定には誘導結合プラズマイオン源発光分析装置(サーモサイエンティフィック社 iCAP6500)を利用した。

3. 結果および考察

(1)pHの経時変化

各粒径のpHの経時変化を図1に示す。全ての粒径において、投入から10minの間で速やかにpHが上昇し、その後緩やかに上昇を続けた。これは牡蠣殻の主成分CaCO₃がpHを上昇させるアルカリ剤として働いたためと考えられる。また、粒径が小さいほどpHが大きく上昇することが分かった。一番小さい粒径では原水のpH6.24からpH7.52まで上昇した。

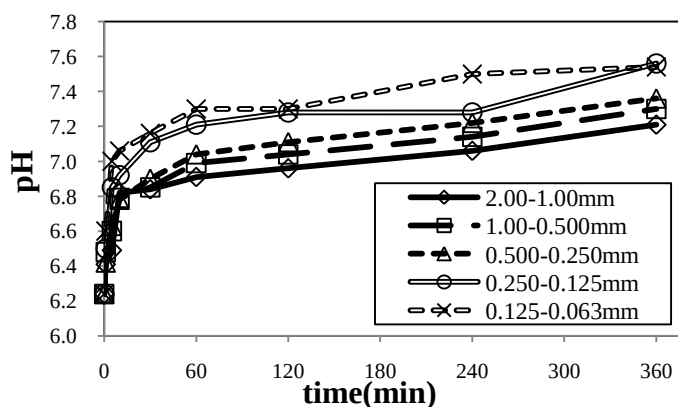


図1 各粒径におけるpHの経時変化

(2)鉛および亜鉛の除去率の経時変化

各粒径における鉛および亜鉛の除去率の経時変化を図

2 に示す。どちらも粒径が小さいほど吸着能力が良いことが分かり、最も優れたもので、鉛は原水濃度 0.69mg/L から 0.06mg/L までの 91%、亜鉛は原水濃度 2.10mg/L から 1.19mg/L までの 41%を吸着できた。

(3)鉛の挙動

既往研究²⁾では、牡蠣殻の粒径が 0.43mm 以下ならば除去率に大きな差はないとあるが、本実験では大きな差があることが分かる。これは使用した水が多成分系の実環境水であることと、初期濃度が希薄であったためと考えられる。また、図 3 に粒径 0.500~0.250mm での pH の変化による理論溶解度と実際の濃度変化を示した。鉛の溶解度は pH6.24 で 7.54mg/L、pH7 で 0.23mg/L であり、理論溶解度と実際の濃度変化が類似していることから、原水濃度 0.69mg/L の鉛は pH の増加に伴い、不溶化し水酸化化物として沈殿したと考えられる。完全に理論溶解度と一致しないのは実験水が多成分系であるためと考えられる。これに吸着による除去も加わって除去率が高くなったと考えられる。

(4)亜鉛の挙動

鉛に比べて亜鉛の除去率が低い理由としては、理論溶解度が大きいことが考えられる。亜鉛の溶解度は pH6.24 で 2582mg/L、pH7 で 78mg/L であり、亜鉛に関しては本実験における pH の増加の影響はほとんどないと考えられる。つまり、亜鉛の除去は不溶化によるものではなく、吸着によるものと考えられる。

4. まとめ

- ・粉砕以外の特別な前処理を行っていない牡蠣殻であっても、水酸化物法で用いられる pH を上昇させるアルカリ剤として働くだけでなく、吸着剤としても働き、多成分かつ低濃度の重金属含有河川水においても有効な重金属除去性能を示すことが分かった。また、粒径が小さいほどアルカリ剤としても吸着剤としても優れた除去性能を示すことが分かった。

- ・本実験において、鉛の除去は pH の増加によって溶解度が減少し、水酸化物として不溶化したことにより起こったため、優れた除去性能となったと予想される。また、亜鉛は pH の影響をほとんど受けず、除去は多孔質の牡蠣殻表面への吸着によるものであったと予想された。

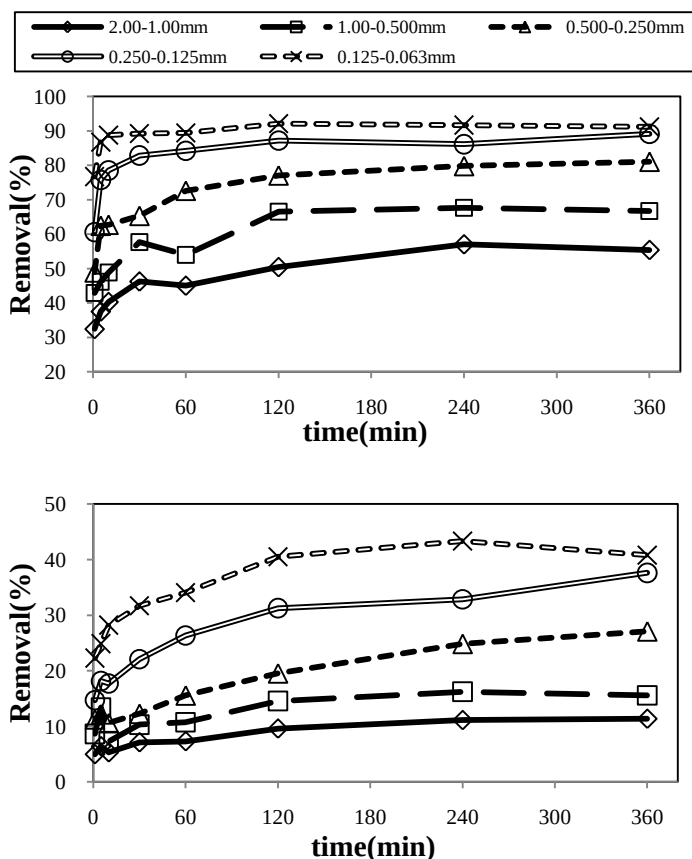


図 2 各粒径における除去率の経時変化 (上)鉛 (下)亜鉛

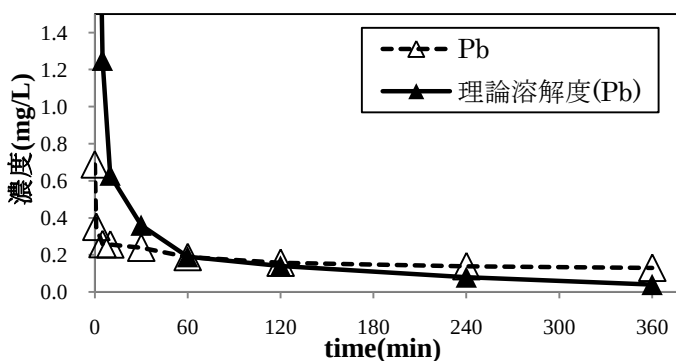


図 3 鉛の濃度と pH 毎の理論溶解度の経時変化

参考文献

- 1) 上田 英之, 増田 信行, 坑廃水処理コストの分析と鉱害防止技術開発, 資源と素材(Shigen-to-Sozai)Vol.121 p.323-329(2005)
- 2) Hideyuki Katsumata et al, Removal of heavy metals in aqueous solution by adsorption onto oyster shell, Photo/Electrochemistry & Photobiology in the Environment, Energy and Fuel, Page, 165-172(2004)
- 3) 熊谷翼, ワカメ廃棄物を原料とした重金属吸着剤の吸着メカニズム, 東北大学修士論文(2009)
- 4) 社団法人 産業環境管理協会, 新・公害防止の技術と法規水質編(2010)