

## 粃殻による重金属の吸着に関する研究

香川大学 学生会員 ○谷中 彩寧 香川大学 学生会員 柴田 慶一郎  
香川大学 正会員 吉田 秀典 香川大学 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、コスト面、貯蔵施設の確保といった面から改善策が求められる。こうした課題を解決するためには、安価な吸着材であることに加え、重金属を吸着後、回収し、そして、処理時に再利用するという視界に入れるのが望ましい。そこで本研究では、低コストと高性能の両立を図るべく、産業廃棄物である粃殻に注目し、粃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** に示す未加工の粃殻と **Fig.2** に示す粉末粃殻を使用した。粃殻については、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。粃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、未粉砕処理の粃殻灰をコンクリートの混和材として利用する<sup>1)</sup>等、様々な利用法の検討がされている。粉末粃殻については、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粃殻パウダーとして市販されているが、粃殻炭や粃殻灰の吸着性能に関する研究が多いのに対して、粉末粃殻に関するものは少ないことから、未加工粃殻の吸着性能と比較するための吸着材として、粉末粃殻を採用した。



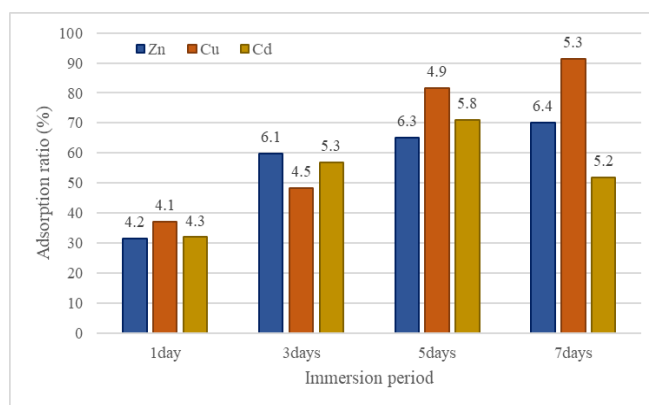
**Fig. 1 Raw Rice Husks**



**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粃殻を 7 日間浸漬させ、未加工粃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。棒グラフ上部の数値は吸着材を取り出した後の溶液で測定した pH の値である。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。**Fig.3** より、粃殻は Zn, Cu, Cd に対して吸着能力を有していることが分かった。また、各重金属の排水基準に照らすと、粃殻は 7 日間で Zn, Cu の残存濃度を排水基準以下まで吸着することができるが、Cd を用いた場合では、7 日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も分かった。Cd については、本試験で設定した初期濃度 3.3ppm が排水基準 0.03ppm に対して高濃度であるため、排水基準に至る前に粃殻の吸着量が限界に達したのではないかとと思われる。さらに、**Fig.3** から、粃殻は特に 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かと予想される。pH 値は、いずれの重金属においても、残存濃度の減少に伴い、上昇していくという傾向が見られた。



**Fig. 3 The adsorption ratio of heavy metals**

### 4. 吸着試験（振盪試験）

Zn, Cu, Cd に対して、未加工粃殻（Raw Rice Husks : RRH）と粉末粃殻（Powdered Rice Husks : PRH）の 2 種類の吸着材を用いて、そ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** を比較すると、各吸着等温線の形と  $R^2$  の値から、**Fig.4** では各吸着材における Zn, Cu について、**Fig.5** では各吸着材における Zn, Cu, Cd について、直線関係が得られた。また、振盪時間に関係なく、いずれの吸着等温線においても線形近似が右肩上がりであることが確認できた。このことから、未加工籾殻および粉末籾殻は Zn, Cu, Cd に対して吸着能力を有しているということが分かった。未加工籾殻の Zn, Cu, Cd に対する吸着能力については、前述の浸漬試験と同様の結果が得られた。しかし、汚染水に吸着材を投入するのみという浸漬試験では、吸着材の周りに存在する重金属イオンしか吸着することができない。一方で、吸着材が溶液内を自由に動き回ることができる振盪試験のような動的な浄化法ならば、より多くの重金属イオンを吸着することが可能となる。加えて、振盪試験の方が用いた吸着材の質量がかなり少ないことから、より少ない吸着材でより多くの重金属を吸着できることから、コスト面を考慮して、振盪試験のような動的な浄化法が有効な手段となり得ると考える。さらに、吸着材に焦点を当て、結果を比較すると、未加工籾殻の方が質量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、異なる部分が多いため、これらが原因で吸着効果に差が生じたのではないと思われる。以上の結果から、未加工籾殻は十分な吸着性能を有しており、坑廃水処理に対して有効な手段となり得ることが明らかになった。

## 5. まとめ

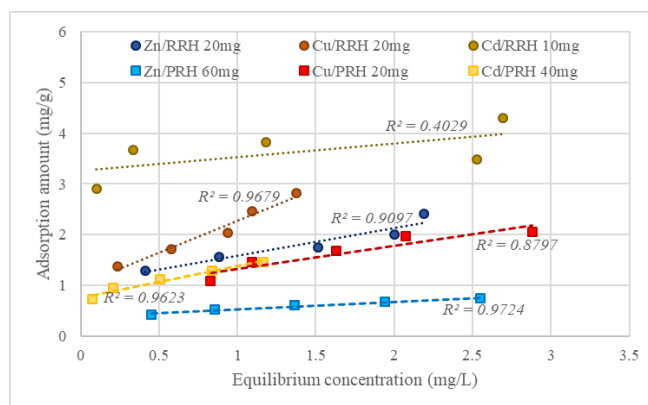
本研究の結果から、未加工籾殻は Zn, Cu, Cd に対して吸着能力を有しており、粉末籾殻よりも吸着能力が高いということが確認できた。これより、低コストと高性能の両立を図ることが可能となり、また、吸着材の回収もしやすくなることから、未加工籾殻は坑廃水処理に対して有効であると考えられる。今後の課題として、Cd における浸漬試験では、吸着材の量を増やし、排水基準以下まで吸着できるか否かを検証し、また、振盪試験では、粉末籾殻以外の吸着材とその吸着性能を比較するため、ゼオライトや活性炭等、他の吸着材を用いて行う必要がある。加えて、使用済籾殻の再資源化に関して、重金属吸着後の籾殻を焼成して籾殻灰とし、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

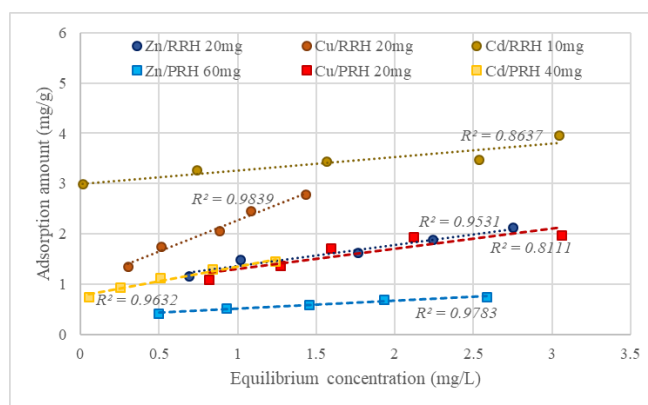
- 1) 梶原教裕, 上原匠, 齊藤和秀: 未粉碎処理の籾殻灰を混入したコンクリートの特性, コンクリート工学論文集, 第 28 巻, pp.1-13, 2017

**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 (24h)



**Fig. 5** The adsorption isotherm (72h)