

籾殻による重金属吸着およびその後の再利用に関する研究

香川大学 学生会員 ○谷中 彩寧, フェロー 吉田 秀典, 正会員 松本 直通

1. はじめに

かつて採掘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含まれている。坑廃水は半永久的に流出し続けるため、その濃度が環境基準値を超えている場合は、処理も半永久的に行わなければならない。現行の坑廃水処理方法として、主に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、低価格かつ高い中和能力という2つを満たすものは少なく、加えて、中和処理の際に発生する中和殿物について、その処理用地の確保が課題である。こうした課題を解決するためには、安価であることに加え、処理用地のことを考えると重金属を吸着後、回収し、そして、処理時に再利用するという視界を入れる必要がある。そこで本研究では、低コストと高性能の両立を図るため、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の検証および吸着後の再利用方法の検討を行うことを目的とする。

2. 吸着材について

本研究において、吸着材には Fig.1 に示す未加工の籾殻を使用した。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、籾殻炭に加工した上で吸着材として利用することや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ことなど様々に検討されている。



Fig. 1 Raw Rice Husks

3. 吸着試験（振盪試験）

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) に対して、未加工籾殻 (Raw Rice Husks : RRH) の吸着性能を検証するため、振盪試験を実施した上で、吸着性能を評価する手法の 1 つである吸着等温線を作成した。各供試体において吸着材の質量を 20mg, 溶液量を 10mL とし、各溶液は pH を 6 に調整した上で、初期の重金属イオン濃度を 3~7, 30, 60ppm と変化させて吸着試験を行った。各供試体は吸着材を投入してから 24 時間振盪させ、2000rpm で 3 分間遠心分離させた後、ICP-AES で濃度測定を行った。Fig.2 は未加工籾殻の各重金属に対す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す。平衡濃度とは、吸着平衡状態における濃度のことである。また、吸着等温線は、グラフの形から、吸着材表面との間に発生する物理あるいは化学的相互作用をある程度判断することができる。一般的に、指数関数的に増加する場合は化学吸着、対数関数的に増加する場合は物理吸着の傾向にあるとされる³⁾。

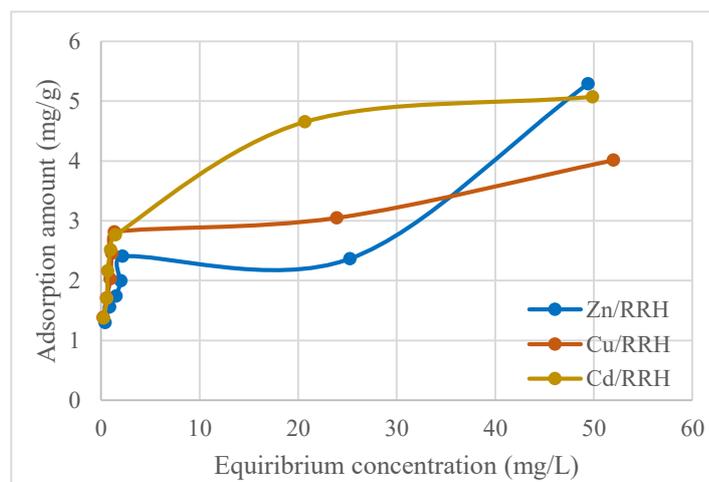


Fig. 2 The adsorption isotherm

Fig.2 より、平衡濃度の上昇に伴い、吸着量も上昇していることから、未加工籾殻はいずれの重金属に対して吸着性能を有していることが分かった。また、吸着等温線の形から、Zn, Cu については、平衡濃度が 0-5ppm の範囲において吸着量が対数関数的に増加しており、5ppm 以降は指数関数的に増加しているため、化学吸着の傾向があり、5ppm 以降は物理吸着の傾向があることが考えられる。

4. 酸性およびアルカリ溶液による抽出試験

吸着させた未加工籾殻 (used Raw Rice Husks : uRRH) から価値ある資源となる重金属の取り出しが可能か確認するため、硝酸溶液を用いて抽出試験を行った。また、本研究では、コンクリート混和材として再利用することを視野に入れていることから、吸着された重金属がコンクリートから溶出ししないか確認する必要がある。よって、コンクリート内部の環境を作り出すことを目的とし、事前試験として水酸化ナトリウム溶

液を用いて抽出試験を行った。初期濃度を 5ppm, pH を 6 に調整した Zn, Cu, Cd の各溶液 50mL に未加工籾殻を 1.0g 投入し, 先述の試験と同様に 24 時間振盪させた後に引き上げたものを吸着済み未加工籾殻とした。抽出用液として, 硝酸溶液は 0.1mol/L, 水酸化ナトリウム溶液は 0.1mol/L で, コンクリート内部の環境に近づけるために pH を 12~13 に調整したものを 50mL 用意し, 先述の吸着済み未加工籾殻 (約 1.0g) を投入してから 6 時間振盪させ, 2000rpm で 3 分間遠心分離させた後, ICP-AES で濃度測定を行った。Fig.3 には 0.1mol/L 硝酸溶液による抽出試験結果を, また, Fig.4 には 0.1mol/L 水酸化ナトリウム溶液による抽出試験結果を示す。before は抽出試験前, after は抽出試験後における各吸着済み未加工籾殻に含まれる重金属濃度であり, before および after の差分が抽出された重金属濃度を表す。

Fig.3, Fig.4 より, 未加工籾殻に吸着された重金属は酸によって抽出することが可能であることが分かった。これは酸のもつ漂白作用により, 未加工籾殻の表面に付着した重金属が洗い流されたためである。重金属によって抽出濃度に差が生じているのは, 吸着メカニズムが異なるためであると考えられる。また, 先述の通り pH12~13 はコンクリート内部の環境に近い状態であるが, Fig.4 から, 吸着済み未加工籾殻をコンクリートに混入した場合においても, いずれの重金属もコンクリートから溶出しにくい可能性が高いことが考えられる。

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いるということが確認できた。また, 重金属によって差はあるものの, 硝酸による重金属の抽出が可能であることも分かった。さらに, 吸着済み未加工籾殻をコンクリートの混入した場合の重金属溶出は低いことも確認できた。これより, 一定期間使用後のコンクリートを路盤材等として再利用しても, 溶出の可能性は低いと考える。今後の課題として, 重金属抽出済みの未加工籾殻は再度吸着材として再利用可能であれば, 吸着後に発生する廃棄物を減容することができるため, 重金属抽出済み籾殻を用いて吸着試験および抽出試験を繰り返し行い, 吸着材としての使用限界を確認する必要がある。加えて, 毒性の強い重金属を排出しない, または, 廃棄物を出さないように, 資源価値の高い重金属を抽出済みの未加工籾殻, あるいは, 毒性の強い重金属を吸着済みの未加工籾殻を籾殻灰にし, 混和材としてコンクリートに混入することで, 籾殻灰を混入しないコンクリートと同等か, それ以上の強度発現が可能か確認し, 建築材料など現場で使用可能なコンクリートとして再利用可能か検討する。

参考文献

- 1) 小野慎也, 野田光祐ほか: 籾殻炭の水溶液中のセシウムおよびストロンチウムの吸着特性, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, vol.67, No.10, pp. 898-903, 2018
- 2) 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
- 3) 安部郁夫: 吸着の化学, *オレオサイエンス*, 第 2 巻第 5 号, pp. 275-281, 2002

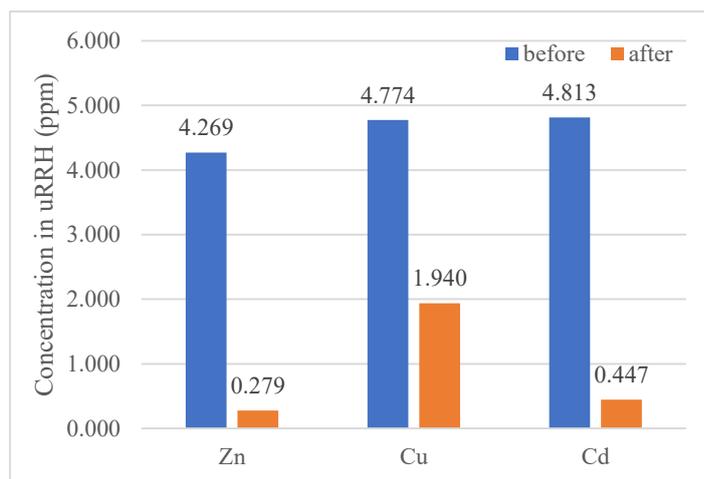


Fig. 3 The result of extractive test (by HNO₃aq)

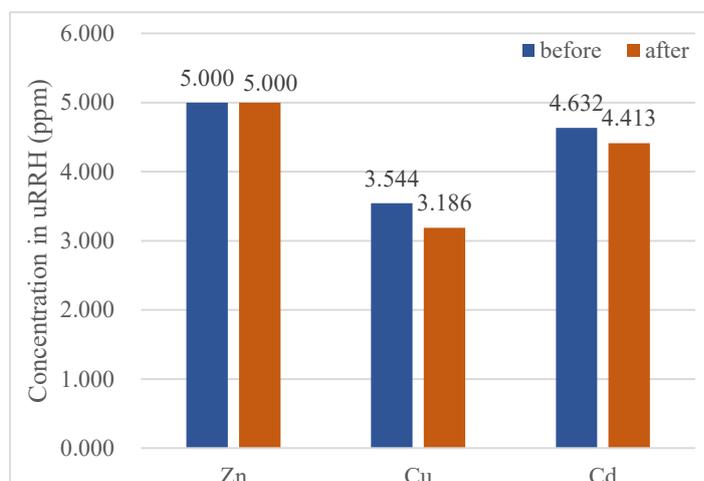


Fig. 4 The result of extractive test (by NaOHaq)