

## アカマツ針葉による 6価クロムの除去

青山 政和 杉山 智昭<sup>\*1</sup> 関 一人  
津田 真由美 Nam - Seok CHO<sup>\*2</sup>

### Removal of Hexavalent Chromium by Japanese Red Pine Leaves

Masakazu AOYAMA Tomoaki SUGIYAMA Kazuto SEKI  
Mayumi TSUDA Nam - Seok CHO

Keywords : Chromium (VI) , adsorption , water treatment, Japanese red pine leaves ,  
Pinus densiflora Sieb . et Zucc .  
6価クロム, 吸着, 水処理, アカマツ針葉

#### 1. はじめに

クロムは耐蝕性, 耐摩耗性, 強酸化性, 発色性などに優れた特徴を有することから, ステンレス, スーパーアロイ, 耐熱鋼などの金属用, クロムメッキ, 有機合成触媒, 酸化剤, 皮なめし剤, 染料, 顔料などの化学用に加えて研磨材や耐火材など幅広く利用されている。とくに耐蝕性, 耐摩耗性, 高温での強靱性に優れ, これらの分野では適当な代替品はないといわれている。

クロムは0, 2, 3, 6価として存在し, このうち0価の金属クロムは生物学的には不活性であり, 毒性を示さない。3価クロムは動物の微量必須元素であり, 欠乏すると耐糖能の低下, 血中脂質の増加, アテローム性動脈硬化症などを引き起こす。一方, 6価クロムは強い酸化作用を示し, 皮膚や粘膜から体内に吸収され, 皮膚炎, 潰瘍, 職業性肺ガン, 肝機能障害などの原因となる。そのため6価クロムの環境基準と排水基準はそれぞれ0.05mg<sup>-1</sup>, 0.5mg

<sup>-1</sup>, 全クロムの排水基準は2mg<sup>-1</sup>と, クロムを

含む産業廃水の排出は厳しく規制されている。

現在, 還元中和沈でん法が6価クロムを含む排水の処理法として最も頻用されている。この処理法は, pH2以下の強酸性下で6価クロムを3価クロムに還元し, その後アルカリを添加し水酸化クロムとして沈でん除去するものである。プロセスが比較的簡便であるが, 大量に生じたスラッジからのクロムの回収に経済性は認められず, スラッジの処理も問題となる。近年, この慣行法に代わるものとして活性炭<sup>1-7)</sup>, 灰珪石<sup>8)</sup>, オガクズ<sup>9)</sup>, 街路樹の樹葉<sup>10-12)</sup> などリグノセルロース廃資源を用いた吸着処理が検討されている。筆者らもこれまでに樹皮<sup>13-16)</sup>, 針葉類<sup>16-20)</sup> の重金属イオンに対する親和性を検討しており, 針葉類がウランニルや3価クロムに対して優れた捕集能を示すことを明らかにしている。本研究では, アカマツ針葉の希薄水溶液からの6価クロム除去, 捕集能について検討したので, その結果を報告する。なお, 本研究は第48回日本木材学会大会(1998年4月, 静岡市)で発表した。

## 2. 実験

### 2.1 試料の調製

気乾アカマツ葉をウイレイミルで粉碎し、P42-R80メッシュの葉末部をクロム捕集実験に供試した。葉末を十分に水洗し、冷暗所で風乾した。市販活性炭は希硝酸で1夜浸せきし、ろ過、水洗し、比較試料として用いた。

### 2.2 回分系での平衡吸着試験

アカマツ葉末0.1gに所定量の6価クロムを含む重クロム酸カリウム水溶液50mlを加え、所定時間振とう接触させた後、葉末をろ別し、ろ液中の6価クロム量をフェニルカルバジド比色法<sup>21)</sup>で定量し、6価クロム除去量を算出した。さらに、ろ液を過マンガン酸カリウムで酸化後、同様に比色定量し溶存全クロム量を測定した。検液中の全クロムと6価クロム量の差から6価クロム還元量を算定した。なお、検液のpHは希硝酸と0.1M水酸化ナトリウム溶液で調整した。

### 2.3 連続系での吸着試験

アカマツ葉末を水中に1時間減圧下で脱気浸せきし、内径13mmのプラスチックカラムに充填した。クロム濃度30mg/l、pH3に調整した重クロム酸カリウム溶液2.4lを毎時15mlの速度 (Space velocity,  $SV=2.5h^{-1}$ ) で流過させ、流過液中のクロム濃度を

フェニルカルバジド比色法で定量した。

## 3. 結果と考察

第1表にアカマツ針葉と市販粉末活性炭の重クロム酸カリウム希薄水溶液からのクロム除去率とクロム吸着能を示す。濃度 $10mg\ l^{-1}$ の6価クロムを含む検液にアカマツ針葉を加えて一昼夜振とう接触すると、検液中の6価クロムは完全に除去されたが、溶存クロムの一部は酸性条件下で還元され3価クロムとして処理液中に残存していた。しかし、処理液中の3価クロムの濃度は $0.5mg\ l^{-1}$ であり、全クロムに対する排水基準値 ( $2mg\ l^{-1}$ ) を大きく下まわっていた。アカマツ針葉の6価クロム吸着能 ( $4.72mg\ g^{-1}$ ) は、重金属含有廃水の処理資材として注目されている活性炭 ( $4.34 \sim 4.45mg\ g^{-1}$ ) のそれよりも優れていた。

アカマツ針葉の6価クロム吸着特性を調べる目的で、検液の初期pH、接触時間、温度、吸着質濃度を变化させて吸着試験を行った。

Huangら<sup>2)</sup>やLeyva - Ramosら<sup>6)</sup>によれば、中～酸性領域において主要なクロムイオンの存在形態はクロム酸水素イオン ( $HCrO_4^-$ ) である。活性炭上でのクロム酸水素イオンの吸着では、炭表面のオキソ基が関与し、(1)、(2) 式で示されるような機構で6価クロムアニオンが捕捉される。その場合、1モルのクロム

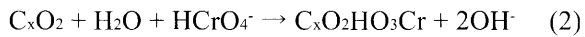
第1表 アカマツ針葉の6価クロム除去率とクロム吸着率  
Table 1. Removal and adsorption of chromium (VI) by *Pinus densiflora* leaves .

担体 Substrate	除去率 (%) Removal		吸着量 Adsorption ( $mg\ g^{-1}$ )
	6 価クロム As Cr(VI)	全クロム As total Cr	
アカマツ針葉 <i>Pinus densiflora</i> leaves	100	95	4.72
市販粉末活性炭 Activated carbon			
一般用 For general use	100	88	4.34
クロマト分離用 For chromatographic application	100	92	4.44

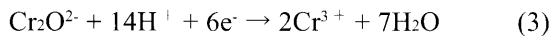
注：担体0.1gをクロム濃度 $10mg\ l^{-1}$ の重クロム酸カリウム溶液 (50ml, pH3) に加え、30分、24時間接触させた。

Note : The substrate (0.1g) was shaken with 50ml of  $K_2Cr_2O_7$  solution (pH3) containing  $10mg\ Cr^{VI}$  at 30 min for 24 h .

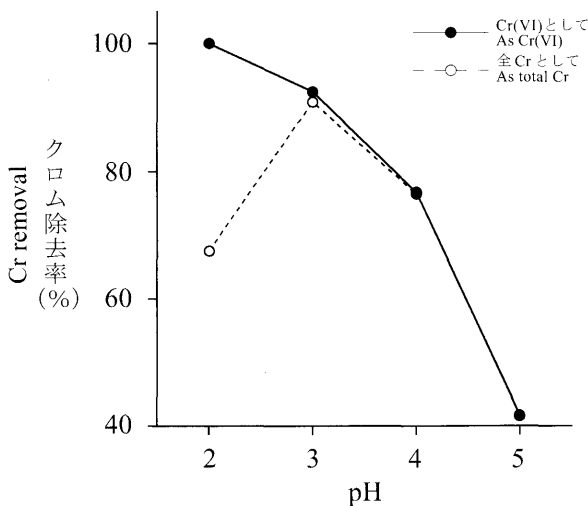
酸水素イオンの吸着ごとに2モルの水酸基が遊離する<sup>2)</sup>。



樹皮、樹葉などのリグノセルロースでは、ヘミセルロースやリグニン、フェノール酸などの不溶性ポリフェノール中に多くのオキシ基が含まれており、活性炭と同様の機構で6価クロムアニオンが化学的に吸着、捕捉されると思われる。また、酸性条件下で6価クロムイオンが有機物あるいは重亜硫酸ナトリウムなどの還元剤と接触すると3価に還元されることはよく知られている。したがって、重クロム酸イオンが酸性条件下でリグノセルロースと接触すると、6価クロムイオンの一部は、(3)式で示すように3価に還元され、その場合も1モルの重クロム酸イオンの還元につき14個のプロトンと6個の電子を消費する。



すなわち、担体中のオキシ基による吸着と酸性条件下での6価クロムの還元の影響で溶液のpHは上昇す



第1図 アカマツ針葉の6価クロム吸着におよぼす溶液のpHの影響

注：担体0.1gを重クロム酸カリウム水溶液(クロム濃度：30mg ℓ<sup>-1</sup>) 50 m ℓに加え、30℃、24時間接触させた。

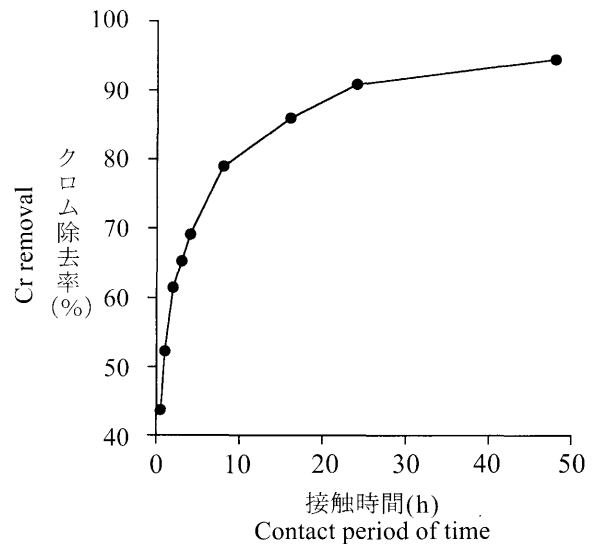
Fig.1. Effect of initial solution pH on the removal of Cr(VI) by *P. densiflora* leaves.

Note : The substrate (0.1g) was shaken with 50m ℓ of K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solution containing 30mg Cr ℓ<sup>-1</sup> at 30℃ for 24h.

ることになり、溶液の初期pHが6価クロムの除去反応に大きく影響することが予想される。そこで検液の初期pHを2~5まで変化させて吸着試験を行った。

6価クロム除去率はpHが上昇するに伴って減少したが、全クロムとしての除去量(クロム吸着量)は、pH2~3の範囲で増加し、pH3で極大値をあたえ、それ以降pHの上昇に伴い急激に減少した(第1図)。pH2では、6価クロムは完全に検液から除去されたが、その約3割が3価クロムとして溶存していた。一方、pHが3以上では、6価クロム除去量は減少したが、クロムイオンの還元反応がほとんど起こっておらず、溶液中の6価クロムがもっぱら吸着によって除去されていることを示している。

第2図にクロム吸着におよぼす接触時間の影響を示す。アカマツ針葉に吸着除去されるクロム量は、最初の5~6時間の間に急激に増加し、その後も徐々に吸着量を増すが、24時間経過しても吸着平衡に達しなかった。このように、吸着平衡に到達するまでに比較的長時間を要することから、アカマツ針葉のクロム吸着メカニズムとして化学的な因子が支配的と

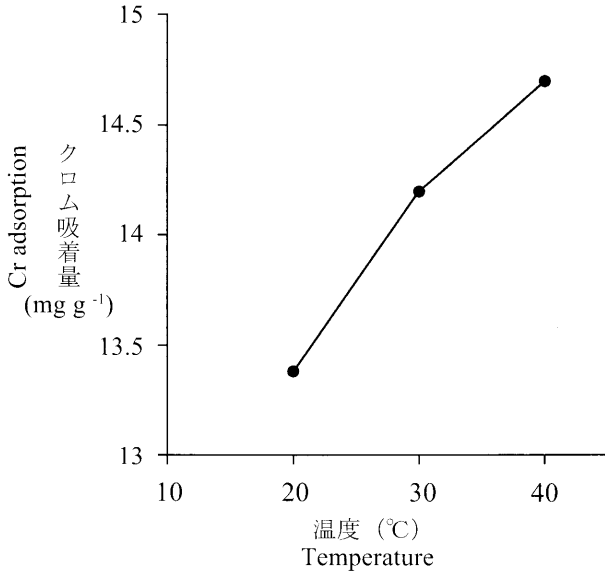


第2図 アカマツ針葉の6価クロム除去速度

注：担体0.1gを重クロム酸カリウム水溶液(クロム濃度：30mg ℓ<sup>-1</sup>, pH3) 50 m ℓに加え、30℃で所定時間接触させた。

Fig.2. Time course of Cr(VI)removal by *P. densiflora* leaves.

Note : The substrate(0.1g)was shaken with 50m ℓ of K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solution(pH3)containing 30mg Cr ℓ<sup>-1</sup> at 30℃.



第3図 アカマツ針葉の6価クロム吸着におよぼす温度の影響

注：担体0.1gを重クロム酸カリウム水溶液(クロム濃度：30mg ℓ<sup>-1</sup>, pH3) 50mlに加え、所定温度で24時間接触させた。

Fig.3. Effect of temperature on Cr(VI)adsorption onto *P.densiflora* leaves.

Note : The substrate (0.1g)was shaken with 50ml of K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solution(pH3)containing 30mg Cr ℓ<sup>-1</sup> for 24h.

思われる。

クロム吸着におよぼす温度の影響を第3図に示す。高温側で吸着量がわずかながら増加(6~10%)しており、クロム酸水素イオンが担体表面の吸着官能基に化学的に捕捉されていることを示唆している。いったんアカマツ葉に吸着されたクロムは、12時間の希硝酸浸せき処理後もその大半(84%)が担体に保持されており、少なくとも強酸性下では吸着が不可逆的であることを示している。

一定のpH条件(pH2~5の範囲)で、吸着質濃度を5~50mg ℓ<sup>-1</sup>に変化させ、単位重量あたりの吸着量( $q$ : mg Cr g<sup>-1</sup>)と平衡クロム濃度( $c$ : mg Cr ℓ<sup>-1</sup>)の関係性を調べた。縦軸に吸着容量の対数、横軸に平衡クロム濃度の対数を取り、各pHでの実測値をプロットすると良好な直線関係が成立し、アカマツ針葉の6価クロム吸着がフロインドリッヒ吸着等温式(4)によく適合することが明らかとなった。

$$q = kc^{1/n} \quad (4)$$

第2表 アカマツ針葉の6価クロム吸着におけるフロインドリッヒパラメーター  
Table 2. Freundlich parameters for the chromium(VI) adsorption onto *P.densiflora* leaves.

pH	k	n <sup>-1</sup>
2	0.966	1.070
3	6.302	0.412
4	3.398	0.380
5	2.556	0.328

注：担体0.1gを所定の濃度の重クロム酸カリウム水溶液 50mlに加え、30°C、24時間接触させた。

Note : The substrate(0.1g)was shaken with 50ml of K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solutions at 30°C for 24h.

(4)式の両辺を対数で表すと、

$$\log q = \log k + n^{-1} \log c \quad (5)$$

(5)式が得られ、ここでkとn<sup>-1</sup>はフロインドリッヒ定数である。この直線の切片log kはおおよそその吸着容量を示し、傾きn<sup>-1</sup>は吸着強度を示すと考えられている<sup>22)</sup>。第2表にそれぞれのpHで得られたフロインドリッヒ定数を示す。k値が大きく、0.1 < n<sup>-1</sup> < 0.5の範囲で吸着が容易といわれており<sup>23)</sup>、pH3がもっとも好ましい条件といえる。

重金属を含む産業廃水処理する場合には、操作性、処理施設、経済性などの点から、吸着層中に廃水を連続的に通過させる方式が回分式よりもより実用的である。そこで、アカマツ針葉を充填したプラスチックカラム(13×70mm)に、濃度30mg Cr ℓ<sup>-1</sup>の重クロム酸カリウム水溶液(pH3)を流速15ml h<sup>-1</sup>(Space velocity, SV=2.5 h<sup>-1</sup>)で通過させた。その結果、吸着層が破過するまでに担体1gあたり7.782mgの6価クロムを吸着除去することができた。

## 文 献

- 1) 川副 東, 松島 眸 : 工業用水, **162**, 35-40 (1972).
- 2) Huang, C.; Wu, M. : *J. Water Pollut. Control Fed.*, **47**, 2437-2446 (1975).
- 3) Huang, C.; Wu, M. : *Water Res.*, **11**, 673 - 679 (1977).
- 4) Alaerts, G.; Jitjaturunt, V.; Kelderman, P. : *Water Sci. Technol.*, **21**, 1701-1704 (1989).

- 5) Shashikanth, R. ; Shantha, G. : *J. Environ. Sci. Health*, **A28**, 2263-2280 (1993).
- 6) Leyva-Ramos, R. ; Juarez-Martinez, A. ; Guerrero-Coronado, R. : *Water Sci. Technol.*, **30**, 191-197 (1994).
- 7) Ouki, S. K. ; Neufeld, R. D.: *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **70**, 3-8 (1997).
- 8) Panday, K. ; Prasad, G. ; Singh, V. : *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **34A**, 367-374 (1984).
- 9) Srivastava, H.; Mathur, R.; Mehrotra, I.: *Environ. Technol. Lett.*, **7**, 55-63 (1986).
- 10) 渡辺紀元, 岸 政美 : 公害と対策, **27**, 211-216 (1991).
- 11) 渡辺紀元, 岸 政美, 対馬正人 : 水, **34**(11), 18-27(1992).
- 12) 渡辺紀元, 対馬正人, 岸 政美 : 用水と廃水, **36**, 390-395 (1994).
- 13) Aoyama, M. *et al.* : *Cellulose Chem. Technol.*, **27**, 39-46 (1993).
- 14) Sakaguchi, T. *et al.* : *Resource Environ. Biotechnol.*, **1**, 129-143 (1996).
- 15) Seki, K.; Saito, N.; Aoyama, M.: *Wood Sci. Technol.*, **31**, 441-447(1997).
- 16) 青山政和 : 月刊エコインダストリー, **3**(10), 11-17(1998).
- 17) Aoyama, M. *et al.* : *Holzforschung*, **45**, 75-77 (1991).
- 18) Saito, N. *et al.* : *Cellulose Chem. Technol.*, **26**, 309-313(1992).
- 19) Cho, N.-S. *et al.* : *J. Wood Sci.*, 印刷中.
- 20) Aoyama, M. *et al.* : *Wood Sci. Technol.*, 印刷中.
- 21) A.P.H.A.: Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Ed., Washington, 1995, p. 3.58-3.60.
- 22) Teles de Vasconcelos, L. A. ; Gonzalez Beca, C. G.: *European Water Control*, **3**, 29-39(1993).
- 23) 国部 進 : “活性炭工業 — 効果的な応用と経済性の研究 —”, 重化学工業通信社, 1974, p.277.

- 利用部 成分利用科 -

- \* 1 企画指導部 普及課 -

- \* 2 元林産試験場招へい研究員 -

(原稿受理 : 99.1.19)