- 資料 -

新聞古紙炭化物による水溶液からの水銀除去

青山　政和

Removal of Mercury from Aqueous Solutions by Carbonized Waste Newsprint

Masakazu AOYAMA

Key words : Mercury, adsorption, waste water treatment, waste newsprint, carbonization
水銀，吸着，廃水処理，新聞古紙，炭化

1. はじめに

水銀はもっとも毒性が強い重金属の一つであり，いったん食物連鎖に取り込まれると動物の体内に蓄積し，おう吐や下痢，中枢神経系や染色体の損傷，肺や腎臓の機能障害など重大な健康障害を引き起こす。そのために水銀を含む産業廃水の排出は，その許容限界が5 μg dm^{-3}と厳しく規制されている。近年，水俣病のような広域水圏での汚染事例は発生していないが，水銀による市街地土壌の汚染が顕在化する傾向にあり，それに伴う地下水や飲料水の汚染も懸念されている。1975～1993年の19年間に延べ136件の重金属類による市街地土壌汚染が発生しているが，その20件が水銀による汚染と報告され，クロムや鉛に次ぐ高い頻度で発生している[1)]。

現在，無機水銀を含む産業廃水の処理法として凝集沈でん法，イオン交換法，活性炭吸着法などが用いられている。しかし，凝集沈でん処理だけでは処理水の水銀濃度を排水基準値以下にすることは困難である[2)]。また，イオン交換法や活性炭吸着法では設備投資や再生経費などの点で課題が残されている[3)]。近年，これらの慣行法に代わるものとして，農産廃棄物[4-9)]，樹皮[3,6,8)]，瀝青炭（れきせい）[10-12)]，廃ゴム[13)]，泥炭[14)]，褐炭[14)]，オガクズ[14)]，肥料工場から排出されるカーボンスラリー[15)]，木炭[16-18)]などを用いた吸着処理が検討されている。本研究では，新聞古紙から繊維状炭化物を調製し，その水銀捕集材としての性能を評価した。なお，本報告は第50回日本木材学会大会（2000年4月，京都市）で発表したものである。

2. 実験

2.1 試料の調製

新聞古紙15 gを磁性るつぼに取り，るつぼ内をチッ素置換後ステンレス容器に収め，電気炉で炭化した。加熱開始後40分で900℃に到達するように昇温速度をプログラムし，900℃で3時間保持した後，自然放冷した。得られた炭化物を振動ミルで粉砕し，粉砕物を希硝酸で1夜浸せき後，アセトンおよび水で十分に洗浄し吸着試験に用いた。市販粉末活性炭も同様に洗浄し比較試料として用いた。なお，試料の比表面積(S)と細孔容積(V)はBET-N_2法で求め，平均細孔径(D)は(1)式より算出した[19)]。

$$D = 4V \cdot S^{-1} \qquad (1)$$

2.2 平衡吸着試験

試料0.1gに所定量の2価水銀を含む塩化第二水銀

第1表　新聞古紙炭化物の細孔特性

Table 1. Surface properties of waste newsprint carbonized at 900℃.

	比表面積 Surface area (m^2 g^{-1})	細孔容量 Total pore volume(cm^3 g^{-1})	平均細孔径 Average pore diameter(nm)
新聞古紙炭化物 Waste newsprint carbonized at 900℃	510	0.25	1.9
市販粉末活性炭 Activated carbon	1,430	1.17	3.2

第2表　水銀吸着におよぼす溶液pHの影響

Table 2. Effect of solution pH on the adsorption of mercury onto carbonaceous adsorbents.

溶液pH Solution pH	水銀吸着量 Hg adsorbed (mg g^{-1})	
	新聞古紙炭化物 Carbonized waste newsprint	市販粉末活性炭 Activated carbon
3	45.9	27.3
5	46.1	38.6
7	46.3	45.6
9	39.3	-*
11	37.3	-

注：*：未測定

Note : * : Not examined.

水溶液50 cm^3を加え，所定時間振とう接触させた後，炭末をろ別し，ろ液中の水銀量を還元気化水銀測定装置（NIC mercury analyzer RA-2A，(株)日本インスツルメンツ）で測定し吸着量を求めた。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。

3．結果と考察

900℃，3時間の条件で得られた新聞古紙炭化物の細孔分布特性を第1表に示す。新聞古紙炭化物の比表面積と細孔容積は市販粉末活性炭のそれらよりも小さく，また，平均細孔径もより小さくなっている。これらの細孔特性から，新聞古紙炭化物は低濃度の低分子物質の吸着に適した繊維状木炭といえる[20]。

試料0.1gに水銀濃度100mg dm^{-3}の塩化第二水銀水溶液50cm^3を加えて30℃，24時間接触させ，水銀吸着に及ぼす溶液pHの影響を調べた（第2表）。新聞古紙炭化物の水銀吸着量は，弱酸性～中性領域ではpHの上昇に伴い緩やかに増加し，pH 7で最大値を与え，さらにpHが上昇すると急激に減少した。Lopez-Gonzalezら[21]やMaら[22]も活性炭の2価水銀吸着において同様のpH依存性を報告している。市販粉末活性炭の2価水銀吸着量も弱酸性～中性領域でpHの上昇に伴い増加したが，その吸着容量は新聞古紙炭化物のそれよりも少なかった。

水溶液中の2価水銀の存在形態は，溶液のpH[10,13]，共存するハロゲンイオンの種類とそれらの濃度[23,24]によって異なることが知られている。塩化第二水銀の酸性水溶液で優勢な水銀種は$HgCl_2$，$HgCl^+$，Hg^{2+}である[13]。それらの水銀種から共存する塩素イオン濃度に応じて相当する塩素錯体，$HgCl_4^{2-}$，$HgCl_3^-$が形成される[23]。しかし，0.01N塩酸中での2価水銀の化学種は，その80%以上が非解離型$HgCl_2$で，残りの大半は$HgCl_3^-$であり$HgCl_4^{2-}$の生成は無視できる[24]。したがって，弱酸性媒体中で新聞古紙炭化物の表面は$HgCl_2(aq)$に高い親和性を示し，より酸性が強くなると$HgCl_4^{2-}$や$HgCl_3^-$などのハロゲノ錯体の形成が促進されるために水銀吸着能が低下す

第3表　新聞古紙炭化物と市販粉末活性炭の水銀吸着速度
Table 3. Time course of mercury adsorption onto carbonaceous adsorbents.

接触時間(h) Contact time(h)	水銀除去率 Removal of Hg(%) 新聞古紙炭化物 Carbonized waste newsprint	市販粉末活性炭 Activated carbon
1	51.2	75.5
4	74.0	84.5
8	84.8	84.8
16	96.0	88.8
24	97.8	91.3
48	97.3	94.8
72	96.3	97.3

第4表　新聞古紙炭化物の水銀吸着におよぼす溶液温度の影響
Table 4. Effect of solution temperature on the adsorption of mercury onto carbonized waste newsprint.

溶液温度 Temperature (℃)	水銀吸着量 Hg adsorbed (mg g^{-1}) pH 3	pH 7
10	48.4	40.4
20	47.2	44.7
30	45.7	46.1
40	44.4	48.3
50	40.1	48.7

ることになる[10,24]。一方，中性～塩基性水溶液での2価水銀の優勢化学種は$Hg(OH)_2$(aq)や$Hg(OH)Cl$(aq)であり[13]，媒体のpHにより吸着質自体が異なっている。また，塩基性溶液中でのpHの上昇に伴う2価水銀吸着量の減少は水酸イオン濃度の増加によって説明される[10,25]。

試料0.1gにpH 7，水銀濃度100mg dm^{-3}の塩化第二水銀水溶液50cm^3を加えて30℃で接触させ，水銀吸着に及ぼす接触時間の影響を調べた（第3表）。新聞古紙炭化物の2価水銀吸着速度は速く，16～24時間後にはほぼ平衡に達し，検液中の水銀の97～98%が吸着除去されていた。市販粉末活性炭では平衡に達するのにいくぶん長時間を要した。

溶液中の溶質の固相への吸着，つまり液-固相界面での物質の状態変化が系の温度に影響されることは容易に理解される。さらに前述したように，2価水銀の場合には溶液のpHによって吸着質そのものも異なってくる。そこで酸性水溶液中での$HgCl_2$(aq)の吸着と中性水溶液中での$Hg(OH)_2$(aq)の吸着に及ぼす溶液温度の影響を検討した（第4表）。

水溶液の初期pHが酸性の場合では，温度を10℃から50℃に上昇させると水銀吸着量は48.4mg g^{-1}から40.1mg g^{-1}に減少し，$HgCl_2$(aq)吸着が発熱系であることを示している。一方，中性水溶液では温度の上昇に伴い水銀吸着量も増加し，$Hg(OH)_2$(aq)吸着が吸熱系であることを示唆している。これらの現象はそれぞれの熱力学パラメータで説明される。

溶液中の溶質の固相への吸着では，固-液相間で平衡状態が成立し，その平衡定数は(2)式で[26]，標準自由エネルギー(ΔG^0)と標準エンタルピー(ΔH^0)はそれぞれ(3)，(4)式から算出される。

$$K_C = C_{Be}/C_{Ae} \quad (2)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \quad (3)$$

$$\Delta H^0 = R\,[T_2T_1/(T_2 - T_1)]\,\ln (K_{C2}/K_{C1}) \quad (4)$$

第5表　FreundlichおよびLangmuirパラメータ
Table 5. Freundlich and Langmuir isotherm constants.

溶液pH Solution pH	Freundlich等温線 Freundlich isotherm			Langmuir等温線 Langmuir isotherm		
	k	n^{-1}	r^*	Q^0	b	r^*
3	16.4	0.485	0.992	250	0.046	0.998
5	14.6	0.530	0.983	250	0.042	0.998
7	23.3	0.477	0.995	333	0.046	0.996

注：*：相関係数
Note : * : Coefficient of correlation.

ここでC_{Be}とC_{Ae}は固相と溶液の吸着質の平衡濃度（mg dm^{-3}），Tは絶対温度，Rは気体定数（8.314 J mol^{-1} K^{-1}）である。初期pH3の場合，20℃と40℃のΔG^0はそれぞれ-20.5，-20.1 kJ mol^{-1} K^{-1}，ΔH^0は-26.9 kJ mol^{-1}と計算され，吸着が自発的に進行し，$HgCl_2$(aq)吸着が発熱プロセスであることが分かる。これに対して初期pH7の場合，20℃と40℃のΔG^0はそれぞれ-18.8，-24.2 kJ mol^{-1} K^{-1}，ΔH^0は59.9 kJ mol^{-1}と計算され，$Hg(OH)_2$(aq)吸着が吸熱プロセスであること，またそのエンタルピー変化の大きさから化学吸着が支配的であることが示唆された。したがって，新聞古紙炭化物の$Hg(OH)_2$(aq)吸着において，エントロピーを上昇させる吸着質の細孔内拡散が重要な吸着因子の一つと考えられる[27]。また，いったん吸着された水銀は，希硝酸や希アルカリ水溶液で24時間浸せき処理してもその大半（93～99%）が担体に保持されていた。このことは，炭表面への2価水銀の吸着が不可逆的であり，吸着質と担体との間に強い化学的相互作用の存在を示すものである。

溶液温度と初期pH条件を一定にして（30℃, pH:3, 5, 7），吸着に及ぼす吸着質濃度の影響を調べた。その結果，2価水銀の初期濃度が増加するのに伴い吸着量は指数関数的に増加した。さらに平衡データはFreundlich等温式(5)およびLangmuir等温式(6)の両者によく適合していた（第5表）。

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

$$c/q = 1/Q^0 b + c/Q^0 \qquad (6)$$

ここでqは水銀吸着量 (mg g^{-1})，cは平衡水銀濃度 (mg dm^{-3})，kとnは吸着容量と吸着強度に関係しているFreundlich定数，Q^0とbは，吸着容量と吸着エネルギーに関係しているLangmuir定数である。第5表のk値とQ^0値から，pH 7が最適pH条件であることが明らかとなった。

4．まとめ

新聞古紙を900℃，3時間，チッ素雰囲気下で熱処理すると，木炭様の表面性状を有するH型炭素物質が得られた。この古紙炭化物は市販粉末活性炭よりも優れた2価水銀捕集能を示したが，その能力は溶液のpH，温度，接触時間，水銀濃度に大きく影響された。Freundlich, Langmuir両等温式および熱力学パラメータから，中性溶液中で，またより高温側が有利な水銀捕集条件であることが明らかにされた。

文　　献

1) 田中修三：用水と廃水, **37**, 854-855 (1995).
2) Macchi, G.; Marani, D.; Majone, M.; Coretti, M.R.: *Environ. Technol. Lett*., **6**, 369-380 (1985).
3) Deshkar, A.M.; Bokade, S.S.; Dara, S.S.: *Water Res*., **24**, 1011-1016(1990).
4) Friedman, M.; Waiss, A.C., Jr.: *Environ. Sci. Technol*., **6**, 457-458(1972).
5) Waiss, A.C., Jr.; Wiley, M.E.; Kuhnle, J.A.; Potter, A.L.; McCready,R.M.: *J. Environ. Qual*., **2**, 369-371 (1973).
6) Masri, M.S.; Reuter, F.W.; Friedman, M.: *J. Appl. Polym. Sci*., **18**,675-681 (1974).
7) Kumar, P.; Dara, S.S.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed*., **19**, 397-402(1981).

8) Kumar, P.; Dara, S.S.: *Agricult. Wastes*, **4**, 213-223 (1982).
9) Macchi, G.; Marani, D.; Tiravanti, G.: *Environ. Technol. Lett*., **7**, 431-444 (1986).
10) Pandey, M.P.; Chaudhuri, M.: *Prog. Water Technol.*, **13**, 697-711(1980).
11) Pandey, M.P.; Chaudhuri, M.: *Water Res*., **16**, 1113-1118 (1982).
12) Karthikeyan, J.; Chaudhuri, M.: *Water Res*., **20**, 275-282 (1986).
13) Knocke, W.R.; Hemphill, L.H.: *Water Res*., **15**, 449-452 (1981).
14) Cullen, G.V.; Siviour, N.G.: *Water Res.*, **16**, 1357-1366 (1982).
15) Srivastava, S.K.; Tyagi, R.; Pant, N.: *Water Res.*, **23**, 1161-1165(1989).
16) Pulido, L.L.; Hata, T.; Imamura, Y.; Ishihara, S.; Kajimoto, T.: *J.Wood Sci*., **44**, 237-243 (1998).
17) Pulido, L.L.; Hata,T.; Kajimoto, T.; Imamura, Y.; Ishihara, S.: **資源処理技術**, **46**, 3-8 (1999).
18) Pulido, L.L.; Kurimoto, Y.; Aoyama, M.; Seki, K.; Doi, S.; Hata, T.;Ishihara, S.; Imamura, Y.: *J. Wood Sci*., **47**, 152-162(2001).
19) **安部郁夫，岩崎 訓，岩田良美，古南 博，計良善也：炭素**, **185**,277-284 (1998).
20) **安部郁夫：色材**, **72**, 388-396 (1999).
21) Lopez-Gonzalez, J. D. ; Moreno-Castilla, C. ; Guerrero-Ruiz, A. ; Rodriguez - Reinoso, F. : *J. Chem. Tech. Biotechnol*., **32**, 575-579(1982).
22) Ma, X.; Subramanian, R. S. ; Chakrabarti, C. L. ; Guo, R.; Cheng, J.; Lu, Y. ; Pickering, W. F. : *J. Environ. Sci. Health*, **A27**, 1389-1404(1992).
23) **吉田久良，亀川克美，有田静児：日化**, 1976, No 5, 808-813.
24) **西 末雄，小林力夫，堀本能之，水戸美和子：日化，** 1978, No.12,1712-1717.
25) Thiem, L.; Badorek, D.; O'Connor, T.: *J. Am. Water Works. Assoc*., **68**, 447-451(1976).
26) Bhattacharya, A.K.; Venkobachar, C.: *J. Environ. Eng., Am. Soc.Civil Engrs*. **110**, 110-122 (1984).
27) Weber, W. J., Jr. : Principles and applications of water chemistry, Faust, S.D. & Hunnter, J.V. (Eds), Wiley, New York, 1967, pp.89-126.

きのこ部 主任研究員

（原稿受理：00.10.10）