

ニセアカシア葉の6価クロム吸着

青山 政和

Cr (VI) Adsorption onto Black Locust Leaves

Masakazu AOYAMA

Key words : Cr(VI), adsorption, waste water treatment, black locust leaves,
Robinia pseudoacacia Linn.
6価クロム, 吸着, 廃水処理, ニセアカシア葉

1. はじめに

水圏における重金属類は地殻, 海水, 大気などの自然からの負荷に加えて, 鉱山, 農地, 工場, 家庭からの排水に由来しているが, 大部分は後者の鉱, 工業からの廃水が発生源であると考えられている。近年, 水俣病やイタイイタイ病のような広域水圏での汚染事例は発生していないが, 市街地土壌の汚染は顕在化する傾向にあり, それに伴う地下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, それらの25%, 34件がクロムによる汚染と報告されている¹⁾。

クロムはほかの遷移元素と同様に数種の酸化状態をとりうるが, 自然水圏ではもっぱら3価と6価の原子価で存在している²⁾。3価クロムは動植物の微量必須元素であり, ブドウ糖代謝やアミノ酸および核酸の合成に関与している。一方, 6価クロムは強い酸化作用を示し, 皮ふや粘膜から体内に吸収され, 皮ふ潰瘍, 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 0.05 mg dm^{-3} , 0.5 mg dm^{-3} , 全クロムの排水基準は 2 mg dm^{-3} 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, 6価クロムを含む排水の処理法として還元

中和沈でん処理が最も頻用されている。この処理法は, 強酸性下で6価クロムを3価クロムに還元させ, 引き続き水酸化物として沈でん除去するものである。この処理プロセスは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, スラッジの後処理も問題となる。近年, この慣行法に代わるものとして活性炭³⁻¹²⁾, 灰珪石^{13, 14)}, オガクズ¹⁵⁾, 街路樹の樹葉¹⁶⁻¹⁸⁾など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針葉類が3価クロムやクロム酸水素イオンに対して優れた捕集能を示すことを明らかにしている¹⁹⁻²²⁾。

ニセアカシアは北米原産のマメ科の高木で, わが国には街路樹, 庭園樹として導入されたが, 今日ではその旺盛な繁殖力のために一部は野生化している。本報では街路樹剪定残さ有効利用の一環として, ニセアカシア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。

なお, 詳細は *Holzforchwng* 誌 54 巻 4 号に掲載されている。

2. 実験

2.1 試料の調製

気乾ニセアカシア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

第1表 ニセアカシア葉の6価クロム除去率とクロム吸着量^{*1}
 Table 1. Removal and adsorption of chromium(VI) by black locust
 (Robinia pseudoacacia Linn.) leaves^{*1}

担体 Substrate	除去率 Removal(%)		吸着量 Adsorption (mg g ⁻¹)
	6価クロム As Cr ⁶⁺	全クロム As total Cr	
ニセアカシア葉 Black locust leaves	100	99.5	16.2
市販粉末活性炭 Activated carbon	99.3	99.4	14.8

注：*1：担体0.1gをクロム濃度30mg dm⁻³の重クロム酸カリウム溶液(50cm³, pH3)に加え, 30, 48時間接触させた。

Note：*1：The substrates(0.1g) were shaken with 50cm³ of a K₂Cr₂O₇ solution(pH3) containing 30mg Cr dm⁻³ at 30 for 48h.

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夜浸せし,ろ過,水洗し,比較試料として用いた。

2.2 平衡吸着試験

風乾葉末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50 cm³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²³⁾で定量し,6価クロム除去率および吸着量を算出した。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0.1 M水酸化ナトリウム溶液で調整した。

3. 結果と考察

第1表にニセアカシア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6価クロム除去率と吸着能を示す。濃度30 mg dm⁻³の6価クロムを含む検液に葉末を加えて48時間振とう接触すると,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溶存していた。しかし,処理液中の3価クロムの濃度は0.15 mg dm⁻³であり,全クロムに対する排水基準値(2 mg dm⁻³)を大きく下まわっていた。また,平衡吸着試験からニセアカシア葉6価クロム吸着能は16.2 mg g⁻¹と算出され,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14.8 mg

g⁻¹)のそれよりも高い値を与えた。

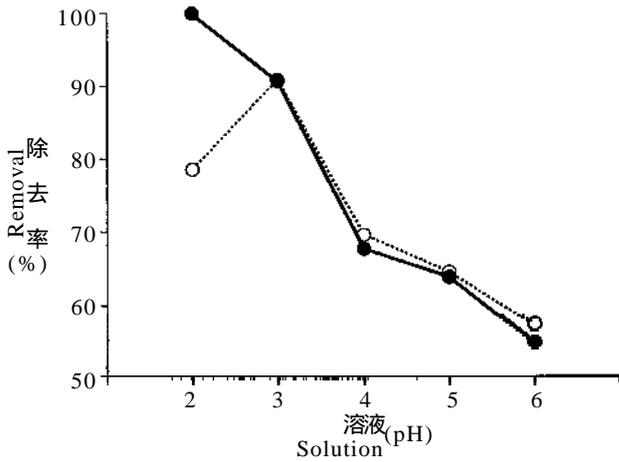
水溶液中6価クロムの存在形態は溶液のpHや酸化電位によって定まるが,クロム酸イオン(CrO₄²⁻),重クロム酸イオン(Cr₂O₇²⁻),クロム酸水素イオン(HCrO₄⁻)などの錯陰イオンとして存在している^{2,8)}。しかし室温下,溶液のpHが弱酸性~中性,酸化還元電位が通常の工場廃水にみられる範囲では,クロム酸水素イオンが支配的である^{8,11)}。Huangら⁴⁾によれば,酸性~中性領域において活性炭上での6価クロムの吸着は炭表面のオキシ基が関与し,(1)あるいは(2)式で示されるような機構でクロム酸水素イオンが捕捉される。その場合,1モルのクロム酸水素イオンの吸着に対して2モルの水酸基が遊離する。



一方,重クロム酸イオンが強酸性下でリグノセルロースなどの有機物質と接触すると,6価クロムの一部は(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個の電子を消費される。



すなわち,担体中のオキシ基による吸着と強酸性条件下での6価クロムの還元,いずれの反応が進行しても溶液のpHは上昇することになり,溶液の初期



第1図 ニセアカシア葉による6価クロムの除去におよぼす溶液pHの影響

注：担体0.1gをクロム濃度50mg dm⁻³の重クロム酸カリウム溶液50cm³に加え、30℃、48時間接触させた。
凡例：○：6価クロムとして、●：全クロムとして

Fig. 1. Effect of initial solution pH on the removal of Cr⁶⁺ by black locust leaves.

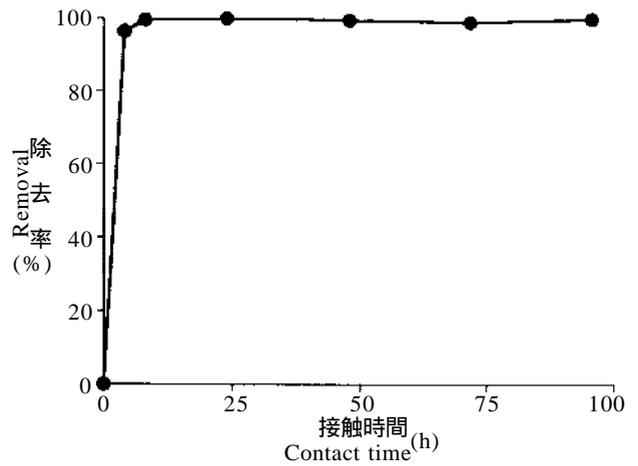
Note : The adsorbent(0.1g) was shaken with 50cm³ of K₂Cr₂O₇ solutions containing 50mg Cr dm⁻³ at 30 for 48 h.

Legend : ○ : As Cr⁶⁺; ● : as total Cr.

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、6価クロムの吸着除去におよぼすpHの影響を調べた。

第1図に示すように、6価クロムの除去率は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、pH 2~3の範囲で増加し、pH 3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。pH 2では、6価クロムは完全に検液から除去されたが、21.4%が3価クロムとして溶存していた。一方、pH 3では、6価クロム除去量は減少したが、還元反応は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。ニセアカシア葉の6価クロム吸着においてpH3で最大吸着能を示すこと、さらに酸性~中性領域でのpH依存性は、アカマツ葉²¹⁾、カラマツ樹皮²⁴⁾、肥料工場から排出されるカーボンスラリー²⁵⁾のそれらと同じ傾向を示した。

第2図に6価クロム吸着におよぼす接触時間の影響を示す。ニセアカシア葉の6価クロム吸着速度は市販粉末活性炭のそれよりも速く、4時間で検液(6価クロム濃度: 30 mg dm⁻³)中の6価クロムの96.5%



第2図 ニセアカシア葉の6価クロム吸着の経時変化

注：担体0.1gをクロム濃度30mg dm⁻³の重クロム酸カリウム溶液(50cm³, pH3)に加え、30℃で所定時間接触させた。

Fig. 2. Time course of Cr⁶⁺ adsorption onto black locust leaves.

Note : The adsorbent(0.1g) was shaken with 50cm³ of a K₂Cr₂O₇ solution (pH3) containing 30mg Cr dm⁻³ at 30

が吸着除去された。その後も徐々に吸着量は増加するが、8時間後には平衡に達した。

吸着熱力学、すなわち界面での状態変化を考慮すれば、溶液中の溶質の固相への吸着が系の温度に影響されることは容易に理解される。そこで葉末0.1gに検液 50 cm³ (6価クロム濃度: 200 mg dm⁻³; 初期pH: 3)を加え、異なる温度で48時間接触させて、6価クロムの吸着に及ぼす温度の影響を検討した。温度条件を30℃から40℃に上げると、吸着量は46.6 mg g⁻¹から51.6 mg g⁻¹に増加した。高温側での吸着量の増加は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(4)式で²⁶⁾、その標準自由エネルギー(-G⁰)と標準エンタルピー(-H⁰)はそれぞれ(5)、(6)式から算出される。

$$K_C = C_{Be} / C_{Ae} \quad (4)$$

$$G^0 = -RT \ln K_C \quad (5)$$

$$H^0 = R [T_2 T_1 / (T_2 - T_1)] \ln (K_{C2} / K_{C1}) \quad (6)$$

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。30℃と40℃のG⁰がそれぞれ-13.34、-14.38 kJ mol⁻¹ °K⁻¹となり、吸着が自発的に進行して

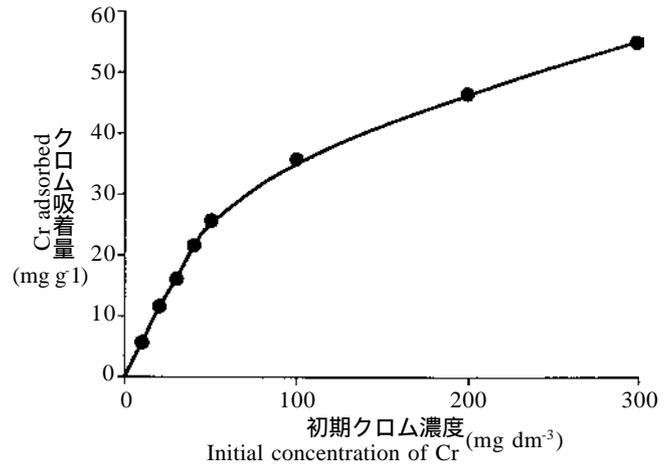
いることが示唆される^{14,25,27}。さらに H^0 は正の値 (18.4 kJ mol⁻¹)を与え,吸着系全体が吸熱プロセスであることを示している。

慶伊²⁸)は,"吸着現象は常に熱発生を伴う",つまり"吸熱現象ではなく発熱現象である"と述べている。溶液中の溶質が担体表面上に吸着されると,吸着質の運動はより狭い空間に束縛されるために,エントロピーは減少する($S^0 < 0$)。前述したように吸着が進行すると G^0 は負の値をとることになるが,いま, $G^0 = H^0 - T S^0$ において $T S^0$ 項が負の値をとるために, H^0 は少なくとも負の値を取らなければならない。すなわち吸着プロセスが発熱系となり,より高温側では吸着は不利となる。しかし液固相吸着系においてプロセスが吸熱反応を伴う事例が数多く報告されている^{11, 25, 29 - 32}。吸着質の物理的束縛に続く細孔内拡散(pore diffusion)段階では,エントロピーは逆に増大し,このプロセスが律則段階である場合,系全体が吸熱系となると考えられている³³。したがって,ニセアカシア葉の6価クロム吸着においても,担体表面での吸着質の細孔内拡散が一つの重要な因子と考えられる。また,いったん吸着されたクロムは,希硝酸や希アルカリ中に48時間浸せき処理してもその大半(80~97%)が担体に保持されていた。このことは,吸着質と担体との間に化学的相互作用が存在することを示唆するものである。

pH条件を一定にして(pH3),吸着におよぼす吸着質濃度の影響を調べた(第3図)。第3図に示すように,6価クロムの初期濃度が増加するのに伴って吸着量は指数関数的に増加したが,その平衡データはアカマツ葉²¹)やカラマツ樹皮²⁴)の場合と異なり, Freundlich および Langmuir 双方の等温式への適合性は低かった。

文 献

- 1) 田中修三: 用水と廃水, **37**, 854-855 (1995).
- 2) Richard, F.C.; Bourg, A. C. M.: *Water Res.*, **25**, 807 - 816 (1991).
- 3) 川副 東, 松島 眸: 工業用水, **162**, 35-40 (1972).
- 4) Huang, C.; Wu, M.: *J. Water Pollut. Control Fed.*, **47**, 2437 - 2446 (1975).
- 5) Huang, C.; Wu, M.: *Water Res.*, **11**, 673 - 679 (1977).
- 6) Kim, J. I.; Zoltek, J. Jr.: *Prog. Water Technol.*, **9**, 143 - 155 (1977).
- 7) 吉田久良, 亀川克美, 有田静児: 日化, No. 3., 387-390 (1977).
- 8) Huang, C.; Bowers, A. R.: *Prog. Water Technol.*, **10**, 45 - 64 (1978).
- 9) Alaerts, G.; Jitjaturunt, V.; Kelderman, P.: *Water Sci. Technol.*, **21**, 1701 - 1704 (1989).
- 10) Shashikanth, R.; Shantha, G.: *J. Environ. Sci. Health*, **A28**, 2263 - 2280 (1993).
- 11) Leyva-Ramos, R.; Juarez - Martinez, A.; Guerrero-Coronado, R.: *Water Sci. Technol.*, **30**, 191-197 (1994).
- 12) Ouki, S. K.; Neufeld, R. D.: *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **70**, 3 - 8 (1997).
- 13) Panday, K.; Prasad, G.; Singh, V.: *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **34A**, 367 - 374 (1984).
- 14) Panday, K.; Prasad, G.; Singh, V.: *Indian J. Chem.*, **23A**, 514 - 515 (1984).
- 15) Srivastava, H.; Mathur, R.; Mehrotra, I.: *Environ. Technol. Lett.*, **7**, 55 - 63 (1986).
- 16) 渡辺紀元, 岸 政美: 公害と対策, **27**, 211-216 (1991).
- 17) 渡辺紀元, 岸 政美, 対馬正人: 水, **34**(11), 18-27



第3図 ニセアカシア葉の6価クロム吸着におよぼす初期6価クロム濃度の影響

注: 担体0.1gを重クロム酸カリウム溶液(50cm³, pH3)に加え, 30℃, 48時間接触させた。

Fig. 3. Effect of initial concentration of Cr⁶⁺ on the Cr⁶⁺ adsorption onto black locust leaves.

Note: The adsorbent (0.1g) was shaken with 50cm³ of K₂Cr₂O₇ solutions(pH3) at 30℃ for 48 h.

- (1992).
- 18) 渡辺紀元, 対馬正人, 岸 政美: 用水と廃水, **36**, 390 - 395(1994).
- 19) 青山政和: 月刊エコインダストリー, **3**, 11-17 (1998).
- 20) Cho, N. - S. ; Aoyama, M. ; Seki, K. ; Hayashi, N.; Doi, S.: *J. Wood Sci.*, **45**, 266-270 (1999).
- 21) Aoyama, M.; Sugiyama, T.; Doi, S.; Cho, N.-S.; Kim, H-E.: *Holzforschung*, **53**, 365 - 368 (1999).
- 22) Aoyama, M. ; Tsuda, M. ; Cho, N. - S. ; Doi, S. : *Wood Sci. Technol.*, **34**, 55 - 63 (2000).
- 23) A.P.H.A. : Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Ed., Washington, 1995, p. 3. 58 - 3. 60.
- 24) Aoyama, M. ; Tsuda, M. : *Wood Sci. Technol.*, 印刷中.
- 25) Singh, V.K.; Tiwari, P.N.: *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **69**, 376 - 382 (1997).
- 26) Bhattacharya, A. K. ; Venkobachar, C. : *J. Environ. Eng., Am. Soc. Civil Engrs.* **110**, 110 - 122 (1984).
- 27) Srivastava, S. K. ; Tyagi, R. ; Pant, N. : *Water Res.*, **23**, 1161 - 1165(1989).
- 28) 慶伊富長: 吸着, 共立全書 157, 共立出版, 1965, p.2.
- 29) Weber, W. J., Jr. ; Morris, J. C.: *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.*, **89**, SA2, 31-59 (1963).
- 30) Pandey, M. P. ; Chaudhuri, M. : *Prog. Water Technol.*, **13**, 697 - 711 (1980).
- 31) Knocke, W. R. ; Hemphill, L. H. : *Water Res.*, **15**, 275 - 282 (1981).
- 32) Leyva - Ramos, R. ; Fuentes-Rubio, L. ; Guerrero-Coronado, R. ; Mendoza-Barron, J. : *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **62**, 64 - 67 (1994).
- 33) Weber, W.J., Jr. : Principles and applications of water chemistry, Faust, S. D. & Hunnter, J. V. (Eds), Wiley, New York, 1967, p.89 - 126.

- きのご部主任研究員 -
(原稿受理: 00.9.21)