

報 文*

活性炭によるクロム(VI)の吸着と溶離

石田 浩介¹, 原田 雅章^{®1}

Adsorption and desorption of chromium(VI) on active carbon

Kousuke ISHIDA¹ and Masaaki HARADA¹¹ Fukuoka University of Education, 1-1, Akamabunkyou-machi, Munakata-shi, Fukuoka 811-4192

(Received 6 May 2004, Accepted 9 August 2004)

The adsorption and desorption of chromium(VI) ion from aqueous solution on active carbons were studied. The adsorption rate of Cr(VI) ion was measured at various pH values, and was proved to be proportional to its concentration. The chemical species and their respective adsorption rate constants were determined from the pH dependence of the adsorption rate. A desorption experiment of adsorbed Cr(VI) was performed by HNO₃ or NaOH. Only Cr(III) ion was desorbed by HNO₃, while both Cr(III) and Cr(VI) ions were desorbed by NaOH. This shows that Cr(VI) adsorbed on active carbon was reduced to Cr(III) and then Cr(III) was desorbed. The results of Freundlich plot supported the adsorption/desorption mechanism presumed from the experimental results mentioned above.

Keywords : chromium; adsorption; desorption; active carbon.

1 緒 言

近年の経済発展に伴い、環境中に排出される有害廃棄物の問題が多々発生している。特に重金属廃液では、水俣病やイタイイタイ病などの公害病などを引き起こし¹⁾、我々の健康を害してきた。中でもクロムは合金の材料や、めっきなどに利用されているが、特に六価クロムは皮膚に付着するとアレルギー皮膚炎や潰瘍を、吸入すると粘膜を冒し鼻中隔穿孔を引き起こす²⁾。このように人体や環境に悪影響を与えるため、水質汚濁防止法(1970年)に基づく排水基準(六価クロム化合物 0.5 mg l⁻¹)が定められている。

水質浄化法としては、活性炭を用いた水処理技術が普及している³⁾。例えば、工業排水処理や下水処理、清涼飲料水の製造、一般家庭での浄水器での使用などに広く利用されている。これは活性炭のもつ吸着力に着目したもので、水に含まれる有機物、金属イオン¹⁾を吸着により取り除く方法である。また、粒状活性炭は再利用できるという利点

もあり経済的でもある。そこで本研究では、六価クロムの活性炭による吸着、溶離、平衡について実験を行い、その吸着速度、吸着化学種、吸着能などについて検討した。

2 実 験

六価クロムの吸着特性について調べるために、1) 吸着速度の pH 依存性と吸着化学種の分析(吸着実験)、2) 溶離液とその溶離化学種の分析(溶離実験)、3) Freundlich 吸着等温式による吸着能の測定(吸着平衡実験)の3種類の実験を行った。

2・1 吸着実験

クロム酸カリウム K₂CrO₄(和光純薬製, 99% 特級)を用いて濃度 20 ppm の六価クロム溶液を調製し、硫酸、水酸化カリウム水溶液により、pH 1~10 の溶液を用意した。この溶液を 40 ml ずつ 100 ml ビーカーに取り、そこに 1 g の活性炭(顆粒状, 和光純薬製特級, 未処理)を加えた。この溶液を室温でスターラーによりかくはん(170 rpm)しながら、30 分までは 5 分ごとに、その後 60 分までは 10 分ごとに上澄み液を 2 ml ずつ抜き取った。このとき、

* 若手研究者の初論文特集

¹ 福岡教育大学: 811-4192 福岡県宗像市赤間文教町 1-1

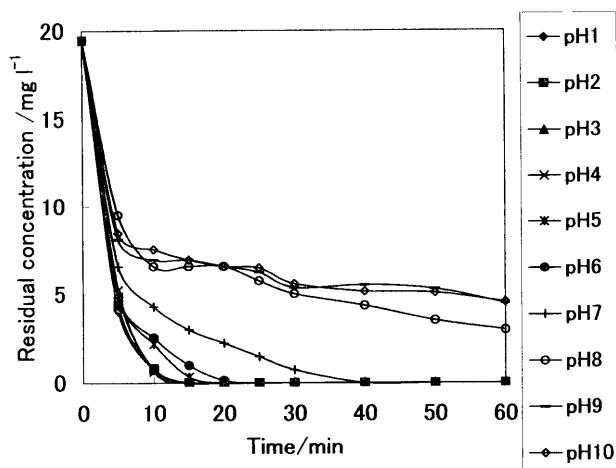


Fig. 1 Time dependence of the adsorption amount of Cr(VI) on active carbon

pH を一定に保つため微量の 0.05 M 硫酸を加えながら実験を行った。

抜き取った溶液を二分し、六価クロム濃度及び三価クロムを含む全クロム濃度をジフェニルカルバジド吸光光度法⁵⁾により求めた。六価クロムは試料溶液 1 ml に 10% 硫酸を 0.6 ml, 10 g l⁻¹ ジフェニルカルバジド溶液 0.3 ml を加え、赤紫色に発色させて波長 540 nm で定量した。また、全クロム濃度を求めるときは過マンガン酸カリウムで三価クロムを六価に酸化し、尿素溶液と亜硝酸ナトリウム溶液を加えて過マンガン酸カリウムの色を消した後、六価クロムの場合と同様にして濃度を求めた。

2・2 溶離実験

2・1 の手順で六価クロムを pH 2 において 1 時間吸着させた活性炭 1 g を汙紙で汉過して取り出し、蒸留水で洗浄した後 100 ml ビーカーに入れた。溶離液 50 ml を加え、室温で 1 時間スターラーによりかくはん (170 rpm) し、活性炭中のクロムを溶離させ、三価クロム及び六価クロムの濃度をジフェニルカルバジド法で求めた。溶離は 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液と 0.1 M 硝酸で行った。

2・3 吸着平衡実験

濃度数 ppm～数十 ppm の六価クロム溶液と三価クロム溶液をそれぞれ用意し、濃硫酸で pH 1 に調整した。三価クロム溶液の調製には塩化クロム(III) 六水和物 CrCl₃・6H₂O (和光純薬製 93% 1 級) を用いた。各溶液 20 ml に 0.1 g の活性炭を加え、30 時間以上放置し、吸着平衡とした。その溶液から 1 ml ずつ抜き取り、吸着平衡後の各クロムの濃度をジフェニルカルバジド法で測定した。また、比較のために二価と三価の鉄でも同様の吸着平衡実験を行った。

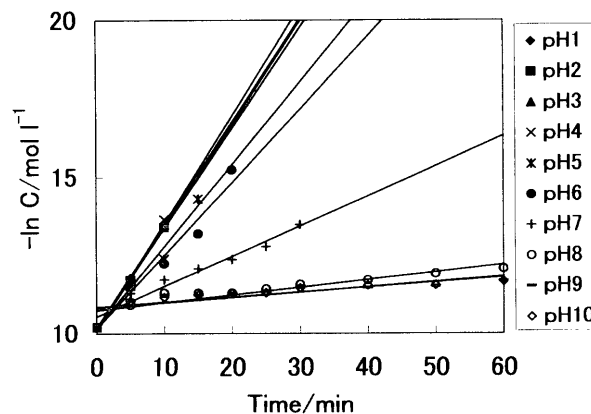


Fig. 2 Time dependence of logarithmic concentrations of Cr(VI)

3 結果と考察

3・1 吸着実験

六価クロムの吸着実験における各 pH での六価クロムの残存濃度の時間変化を Fig. 1 に示す。六価クロムの残存濃度が時間経過とともに減少していることから、活性炭に六価クロムが吸着されていることが分かる。また、六価クロムの吸着速度を見ると pH が高くなるにつれて遅くなっているのが分かる。そこで、六価クロムの吸着速度が六価クロム濃度の一次に比例すると仮定し、吸着速度定数を k_H とすると吸着速度式は次のように表される。

$$-\frac{dC}{dt} = k_H C \quad (1)$$

$$C = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}] \quad (2)$$

式(1)を積分して

$$-\ln C = k_H t - \ln C_0 \quad (3)$$

C_0 : 六価クロム初濃度 (mol l⁻¹)。

これより時間に対して六価クロム濃度の対数をプロットすればその傾きが k_H となる。その結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 から、六価クロムの吸着速度が濃度の一次に比例していることが分かる。その傾きから得られた各 pH での k_H を Fig. 3 に示す。

この吸着速度定数の pH 依存性を六価クロムの吸着化学種から考察した。六価クロムの溶存化学種は、六価クロム錯イオンの平衡定数 K_1 , K_2 ⁶⁾ より Fig. 4 のようになる。

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]} = 10^{-6.45} \quad (4)$$

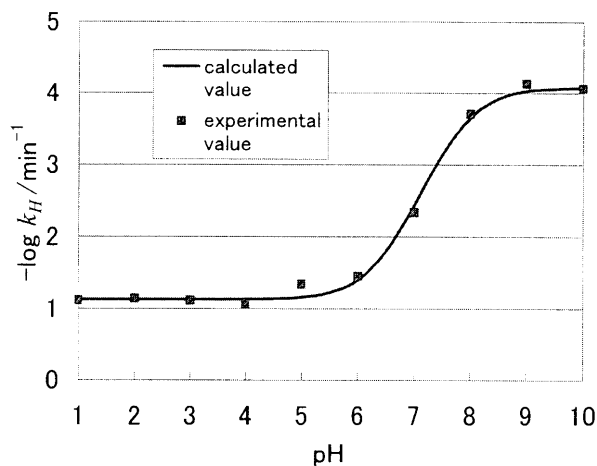


Fig. 3 Experimental and calculated values of the adsorption rate constant

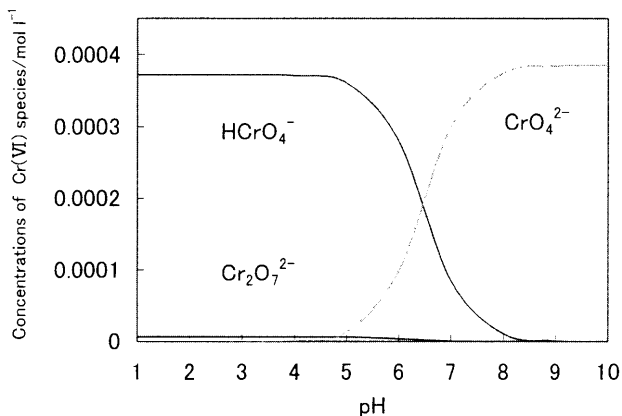


Fig. 4 Distributions of Cr(VI) chemical species at various pH values

$$K_2 = \frac{[\text{HCrO}_4^-]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = 10^{-1.68} \quad (5)$$

Fig. 4 より $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ は微量しか存在しないので, これを無視して, 吸着化学種を HCrO_4^- , CrO_4^{2-} と仮定し, それぞれの吸着速度定数を k_A , k_B とすると,

$$-\frac{dC}{dt} = k_A[\text{HCrO}_4^-] + k_B[\text{CrO}_4^{2-}] \quad (6)$$

となり, 結局 k_H は以下のような式になる.

$$k_H = \frac{[\text{H}^+]k_A + K_1k_B}{[\text{H}^+] + K_1} \quad (7)$$

すなわち, k_H は pH の関数で表すことができる. この

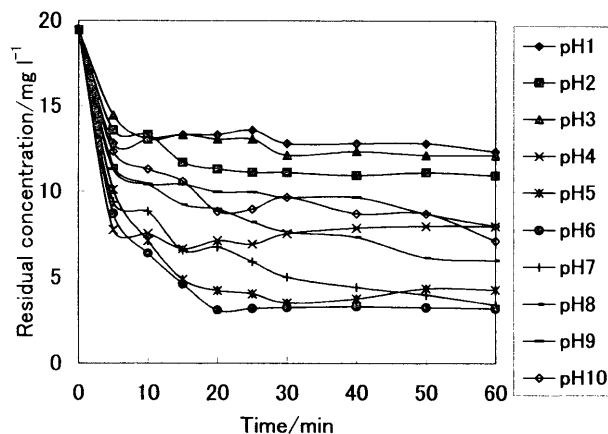


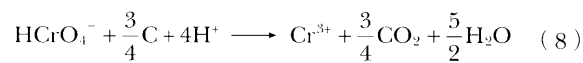
Fig. 5 Time dependence of total concentration of Cr(VI) and Cr(III)

式に実験で求めた各 pH での k_H の値を代入して, 最小二乗法で k_A , k_B の値を求めると次のようになる.

$$k_A = 0.324 \text{ min}^{-1} \quad k_B = 0.0169 \text{ min}^{-1}$$

この値を用いて計算した k_H の値を Fig. 3 に示す. 計算値と実験値がほぼ一致したことから, 吸着化学種は HCrO_4^- と CrO_4^{2-} であり, 各吸着化学種別の吸着速度定数を求めることができた.

次に三価クロムを含めた全クロムの残存濃度の時間変化を Fig. 5 に示す. Fig. 5 を見ると, クロム濃度が 60 分経過後も 0 にはなっていないので, 吸着された六価クロムが活性炭により三価へと還元され, 活性炭から溶離していると推測される. 活性炭上での六価クロムの還元は次の式のように進むと考えられる.



この式に従えば, 六価クロムの還元が起こると H^+ が消費され pH が上昇することになる. 実際に実験中に時間とともに pH が上昇したことから六価クロムの還元が支持される. この還元反応と pH 変化の定量的解析については現在検討中である.

3・2 溶離実験

2・2 の溶離実験の結果を Table 1 に示す. 吸着されたクロムに対して溶離したクロムの割合は 0.1 M 硝酸で 35%, 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液で 32.3% と同程度であった. しかし, 水酸化ナトリウムでは三価と六価の両方のイオンが溶離したのに対して, 硝酸では三価のみの溶離であり, 溶離してくるクロムの価数に違いが出た. 硝酸で溶離

Table 1 Desorption of Cr ion with 0.1 M HNO₃ or 0.1 M NaOH solutions

	HNO ₃ (0.1 M)	NaOH(0.1 M)
Adsorption amount	0.060 mg	0.062 mg
Cr(VI)	0 mg	0.009 mg
Cr(III)	0.021 mg	0.011 mg
Desorption rate	35.0%	32.3%

Table 2 Values of $1/n$ and K_F obtained from Freundlich plot

	$1/n$	$K_F(\text{mg l}^{-1})$
Cr(VI)	0.422	1.76
Cr(III)	1.97	0.0046
Fe(III)	0.392	1.73
Fe(II)	0.991	0.0049

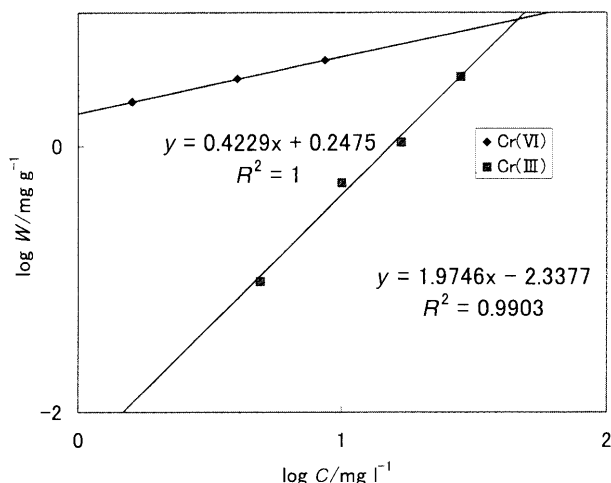


Fig. 6 Freundlich plots for the adsorption of Cr(III) and Cr(VI)

させたときは、式(8)に従って活性炭中の六価クロムが還元されて溶離するため、三価としてのみ溶離したのではないかと考えられる。これに対し水酸化ナトリウムで溶離させたときは、活性炭によって還元された三価クロムのほかに溶液のpH上昇に伴って六価クロムが溶離したのではないかと考えられる。以上のことから、活性炭にはクロムは六価の形で吸着され、活性炭上で還元されると活性炭から三価の形で溶離するものと推測される。

3・3 吸着平衡実験

2・3の吸着平衡実験の結果を Freundlich の吸着等温式(9)を用いて検討した。

$$\log W = \log K_F + (1/n)\log C \quad (9)$$

W: 吸着量 (mg g^{-1}), K_F : 定数 (mg l^{-1}), n : 定数, C: 吸着平衡濃度 (mg l^{-1}).

この式に基づいて $\log C$ に対して $\log W$ をプロットすると直線となり、Freundlich 式によく合致した (Fig. 6). 吸着剤と吸着質との親和力の指標になる $1/n$ の値と吸着容量の指標となる K_F の値を鉄イオンの結果とともに

Table 2 にまとめた。吸着剤と吸着質の親和力では三価クロムのほうが大きい、吸着容量は六価クロムのほうが大きい。このことより、吸着された六価クロムが三価へ還元されると、吸着容量が小さいため活性炭中にとどまりきれずに活性炭より溶離すると言える。

また、鉄の結果はクロムと同様に価数の大きいイオンの親和力が小さく、吸着容量が大きくなっている。このことから鉄の場合においても活性炭によって Fe(III) が還元されて Fe(II) になると吸着容量が小さくなるため、活性炭より溶離されることが予想される⁷⁾。

4 結 言

本研究では、活性炭による六価クロムの吸着と溶離について検討を行った。その結果以下のことが分かった。

- 1) 六価クロムが活性炭に吸着される場合は HCrO_4^- , CrO_4^{2-} の2種類の化学種が関与し、その吸着速度定数は HCrO_4^- のほうが約20倍大きい。
- 2) 六価クロムが吸着されると、活性炭上で一部が還元され、三価クロムとなって溶離する。また、この挙動は酸性で顕著である。
- 3) 活性炭からクロムを溶離する場合、塩基を用いると六価と三価のクロムが溶離するが、酸を用いるとすべて三価で溶離される。
- 4) 三価クロムを六価クロムと比較すると、活性炭との親和力は大きい、活性炭への吸着容量は小さい。

今後の課題としては活性炭によるクロムの還元の定量的解析が挙げられる。

文 献

- 1) 高橋 裕, 綿抜邦彦, 久保田昌治, 和田 攻, 蟻川芳子, 内藤幸穂, 門馬 晋, 平野 喬: “水の百科事典”, p. 323 (1997), (丸善).
- 2) 相賀徹夫: “日本大百科全書”, 第9巻, p. 764 (1986), (小学館).
- 3) 豊田環吉: “改著 工業用水とその水質管理”, p. 190 (1972), (昭晃堂).
- 4) 奥谷忠雄, 鶴澤 惇: 分析化学 (Bunseki Kagaku), **44**, 663 (1995).
- 5) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1964).
- 6) M. Pourbaix: “Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution”, p. 258 (1966), (Pergamon Press, New

York).

- 7) 馬場由成, 牧原孝雄, 中森一誠: 佐大理工集報, **10**, 115 (1982).

要 旨

活性炭による六価クロムの吸着挙動を調べるために吸着実験, 溶離実験, 吸着平衡に関する実験を行った. 六価クロムの吸着実験では, 吸着速度定数の pH 依存性を吸着化学種の違いにより解析し, 吸着化学種の種類と各吸着化学種の吸着速度定数を求めた. 溶離実験では, 水酸化ナトリウム水溶液と硝酸で溶離実験を行ったときの溶離イオンの違いから, 活性炭にはクロムは六価で吸着され, 酸性条件下では還元されて三価クロムとなって溶離することが分かった. また, 吸着平衡実験で得られたデータを Freundlich の吸着等温式により解析した結果は, 活性炭への吸着と溶離に関して得られた上記実験結果を支持するものであった.