一般論文

褐炭による鉛及びカドミウムのイオン交換

村上賢治*, 布田潔

秋田大学工学資源学部環境物質工学科 〒010-8502 秋田市手形学園町 1-1

(受付日: 2007 年 5 月 31 日; 受理日: 2007 年 7 月 9 日)

要 旨

本研究では褐炭の Pb^{2+} 及び Cd^{2+} イオン交換における諸条件（反応時間、溶液 pH、金属イオン初濃度）の影響を調査した。また、褐炭のイオン交換特性を変化させるために褐炭に 300°C までの熱処理を施し、そのイオン交換挙動を検討した。全ての試料において反応開始後、速やかにイオン交換反応は進行し、約 60 分後にはイオン交換平衡に達した。また、溶液 pH が高く、金属イオン初濃度の高い方がイオン交換量は多く、未処理褐炭の Pb^{2+} 及び Cd^{2+} イオン交換量は溶液 pH が 6 の場合、最大でそれぞれ 1.5 mmol/g 、 0.7 mmol/g に達した。 300°C で熱処理した褐炭中に存在するカルボキシル基量は未処理褐炭のカルボキシル基量の 66% であり、そのイオン交換挙動は未処理褐炭と類似していたが、イオン交換量は大きく減少した。 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} を含む 5 種類の金属イオンを混合した溶液からのイオン交換実験の場合、未処理褐炭では 5 種類の金属イオン全てが良く吸着したのに対し、熱処理褐炭では鉛が優先的に吸着した。

キーワード: 褐炭, 低温熱処理, 鉛, カドミウム

1. 緒言

現在、様々な環境問題が重大な社会問題となっており、その中の一つとして水質汚濁という問題がある。これは経済活動及び市民生活の両面から重金属や有機物質などが排水として自然界に排出されていることが原因である。中でも、重金属である鉛やカドミウムは高い毒性を持っていることが知られている。我々は水中に含まれるこれらの重金属を除去するための吸着材としてイオン交換能を有する褐炭に着目した。褐炭は石炭の中でも炭素含有量が少なく、天然に大量に存在（確認可採埋蔵量約 5100 億トン）するため安価である。しかしながら、これまでは採炭地近傍での発電用燃料としてしか使用されておらず、新しい有効利用法の開発が望まれている。

褐炭の最大の特長はその表面に多くの含酸素官能基（カルボキシル基、フェノール性水酸基）を含んでおり、これらがイオン交換能を有することである。これまでの研究によると、重金属の捕集に用いられるカルボキシル基の量はおよそ 3 mmol/g であることが分かっており¹⁻⁵⁾、これは一般的なイオン交換体であるゼオライトやイオン交換樹脂の交換容量に匹敵する。しかし、天然物である褐炭の構造は非常に複雑であるため、イオン交換サイトであるカルボキシル基周辺の構造も種々である。これは(1)褐炭中に存在

するカルボキシル基の空間的な配置に規則性はない、(2)カルボキシル基の酸強度には幅広い分布が存在する、ことを示唆している。もしこれらの空間配置や酸強度分布を制御することができるならば、選択性の高い吸着材料を得ることも可能になると考えられる。我々はイオン交換特性に影響を及ぼすと考えられるこれらの因子を変化させるために褐炭に熱処理を施した。褐炭は前述のように炭素含有量が少ない石炭で、分子量の比較的小さなユニットが非共有結合（水素結合や π - π 相互作用など）を介して巨大な 3 次元構造を形成していると考えられている⁶⁾。褐炭を低温熱処理すると、一部のカルボキシル基や水酸基の分解、架橋結合の生成が起こる。このような構造変化は、カルボキシル基の空間的な位置関係を変えるだけでなく、カルボキシル基周辺の電子密度も変化させる可能性がある。その結果、カルボキシル基の酸強度も変化すると推測される。これまでに多くの褐炭の金属イオン交換特性に関する報告がされてきたが⁷⁻¹⁷⁾、熱処理することによりイオン交換性を制御しようと試みた研究はほとんどない。本研究では、 Pb^{2+} 及び Cd^{2+} イオン交換挙動が諸条件（反応時間、溶液 pH、金属イオン初濃度）に対してどのように変化するか、および褐炭を熱処理することによってイオン交換挙動がどのように変化するかを検討することを目的とした。

* Corresponding author

E-mail: murakami@ipc.akita-u.ac.jp

2. 実験

2.1 試料

褐炭試料として、オーストラリア、ビクトリア州産の Loy Yang 褐炭（以下、LY）を用いた。LY を $250\ \mu\text{m}$ 以下に湿式粉碎し、 50°C で真空乾燥したものを標準試料（以下、LY50）とし、使用するまでデシケーター内で保存した。LY50 の元素分析値は C: 67.6 wt%; H: 5.2 wt%; N: 0.8 wt%; O: 26.4 wt% (diff) であった。

10 g の LY50 を水平型のパイレックス製熱処理炉内に設置し、炉内を真空にした後、窒素を導入した。その後、窒素を $50\ \text{ml/min}$ で流通させ、室温から 200°C 又は 300°C まで 10°C/min で昇温し、所定温度に到達後、5 時間保持した。室温まで冷却後、試料を取り出し、デシケーター内で保存した。以下、熱処理炭を LY200 及び LY300 と表記する。

これらの試料中に存在するカルボキシル基量を推定するために FT-IR (Perkin Elmer FT-IR 2000) 測定を行った。試料 1 mg に KBr 99 mg を加え、粉碎・混合した後、錠剤とした。測定は透過法で、分解能 $2\ \text{cm}^{-1}$ 、走査回数 16 回の条件で行った。

2.2 イオン交換

試料 0.5 g を所定濃度の Pb^{2+} 、 Cd^{2+} を含む水溶液 200 ml 中に入れ、マグネチックスターラーで攪拌した。反応は $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の恒温槽中で行った。攪拌開始後、所定時間ごとに溶液を 1 ml 採取し、1 mol/l 塩酸で希釈した。その後、原子吸光分析（日立 Z-6100 偏光ゼーマン原子吸光分光光度計）し、溶液中に残存する金属イオン濃度を測定した。本研究ではイオン交換時の溶液の pH を一定に保つため、アンモニア水又は塩酸を添加した。また、試料のイオン交換選択性を検討するために (Pb^{2+} 、 Cd^{2+}) 混合溶液や (Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+}) 混合溶液を用いた実験も行った。

3. 結果と考察

3.1 熱処理によるカルボキシル基量の変化

褐炭を熱処理することによって重量は LY200 の場合 4.5%、LY300 の場合 8.5% 減少した。以前の研究より、この温度域では H_2O と CO_2 の発生しか認められなかった^{3,4,18)} こと、及び水素結合した OH 基の赤外吸収が著しく減少したこと¹⁹⁾ から、この重量減少は試料中に吸着していた水の脱離、及び含酸素官能基の分解による脱水、脱炭酸に起因していると考えられる。

Fig. 1 に各試料の FT-IR スペクトルを示す。1715 cm^{-1} 付近に現れるカルボキシル基の吸光度 (A_{COOH}) は熱処理により減少することが分かった。ここで、約 1600 cm^{-1} に現れる C=C 伸縮振動の吸光度 ($A_{\text{C=C}}$) は熱処理しても変化しないと仮定し、これらの吸光度の比 ($A_{\text{COOH}}/A_{\text{C=C}}$) からカルボキシル基の定量を行った。その結果、LY200 及び LY300 のカルボキシル基量はそれぞれ LY50

Fig. 1 IR spectra of (a) LY50, (b) LY200, and (c) LY300.

の 93%、66% であった。以前、Schafer は同じ地方で採取される別の褐炭（Yallourn 褐炭、オーストラリア）のカルボキシル基量を酢酸バリウム水溶液からのイオン交換量によって求めた⁴⁾。彼の結果によると、原炭では 3.3 mmol/g であったカルボキシル基が 200°C では 2.85 mmol/g (86%)、 300°C では 1.77 mmol/g まで減少した。この結果は本実験の IR による定量結果と類似していた。LY50 のカルボキシル基量を滴定法及びバリウムイオン交換によって求めた 3.7 mmol/g とすると¹³⁾、LY200 のカルボキシル基量は 3.4 mmol/g、LY300 では 2.4 mmol/g となる。

3.2 褐炭の鉛及びカドミウムイオン交換特性

種々の初濃度の Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 溶液からの LY50 のイオン交換量の経時変化の典型例を **Fig. 2** に示す。すべての実験条件において、反応開始後、急激にイオン交換量は増加し、60 分後には吸着量がほぼ一定となることが分かった。そこで十分イオン交換平衡に達したと考えられる反応時間 120 分におけるイオン交換量と金属イオン初濃度の関係を **Fig. 3** に示す。また、図中の破線は仕込んだ金属イオンが全てカルボキシル基と結合した場合のイオン交換量を示している。これらの吸着等温線から、以下の Freundlich 式を用いて、吸着相互作用の強さや吸着量に関係したパラメーター K_F 及び $1/n$ を最小二乗法で算出した (**Table 1**)。

Fig. 2 Effect of contact time on (a) Pb^{2+} and (b) Cd^{2+} adsorption from solutions of different concentrations at pH 4 and 6.

Fig. 3 Adsorption isotherms of Pb^{2+} and Cd^{2+} on LY50 at pH 4 and 6. The broken line indicates the maximum amount of M^{2+} adsorbed.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1)$$

ここで、 q_e (mmol/g) は平衡吸着量、 C_e (mmol/l) は平

Table 1 Freundlich isotherm parameters for the adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} onto LY50

Cation	pH	K_F	$1/n$
Pb^{2+}	4	-0.25	0.22
	6	0.38	0.38
Cd^{2+}	4	-0.76	0.15
	6	-0.21	0.17

衡イオン濃度を表す。**Fig. 3** から両金属イオン共に初濃度の増加に伴いイオン交換量の増加が見られ、高濃度では飽和交換量に達したことが分かる。しかし、その飽和交換量は金属イオン種によって明らかに異なり、LY50 の場合、 Pb^{2+} が約 1.5 mmol/g、 Cd^{2+} が約 0.7 mmol/g であった。また、**Table 1** に示した Freundlich パラメーターを見るといずれの pH においても Pb^{2+} 吸着の場合の値は大きく、 Pb^{2+} の方が吸着しやすいことが分かった。Jochova らも種々の褐炭を用いて金属イオンの吸着し易さの検討をしている¹⁷⁾。彼らは吸着し易さの序列が $\text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \geq \text{Cd}^{2+} \geq \text{Co}^{2+} \geq \text{Ni}^{2+}$ であることを示しており、本研究の $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ と一致している。一方、溶液 pH の高い方がイオン交換量は多く、これは次式で示されるように溶液 pH が高いほど、解離カルボキシル基が増加するためと考えられる⁹⁾。

Table 2 に LY50 及び LY300 の Pb^{2+} 、 Cd^{2+} の平衡イオン交換量及び吸着率を示す。尚、ここでは試料を 0.5 g、金属イオン初濃度を 100 ppm (モル濃度では Pb^{2+} : 0.48 mmol/l, Cd^{2+} : 0.89 mmol/l) とした。すなわち、系に存在するカルボキシル基量 (LY50: 1.85 mmol, LY300: 1.2 mmol) に対して、金属イオン量ははるかに少ない (Pb^{2+} : 0.096 mmol, Cd^{2+} : 0.17 mmol)。LY50 の場合、pH 4 における Cd^{2+} 吸着以外は 96% 以上の高い吸着率を示した。一方、LY300 の場合、pH 4 の溶液からのイオン交換においては、両金属イオン共にイオン交換量は 0.01 mmol/g 以下で、仕込んだ金属イオンの 10% も吸着しないことが分かった。溶液の pH を 6 にしても両金属イオン共にあまりイオン交換量は増加しなかった。前述のように、300°C で熱処理してもカルボキシル基量は LY50 の 66% 残るにもかかわらず、イオン交換量が減少したのは、イオン交換反応に寄与できないカルボキシル基が存在しているためと考えられる。その理由として、熱処理に伴う褐炭の構造変化が挙げられる。以前、我々は熱処理褐炭のイオン交換量は溶媒を変えることによって大きく変化することを報告した²⁰⁾。これは熱処理褐炭中には水溶液中では金属イオンが接近できないカルボキシル基が存在していること

Table 2 Amount of M^{2+} adsorbed (mmol/g) and adsorbed percentage of M^{2+} (%) from aqueous solutions at pH 4 and 6 for LY50 and LY300

Cation	Initial conc. (ppm by wt)	pH	LY50		LY300	
			mmol/g	%	mmol/g	%
Pb^{2+}	100	4	0.09	96	0.01	6
	100	6	0.09	96	0.04	45
Cd^{2+}	100	4	0.11	63	0.01	4
	100	6	0.17	98	0.02	8

Fig. 4 Comparison of amount of Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorbed from aqueous solutions containing Pb^{2+} (100 ppm) and Cd^{2+} (100 ppm).

を示している。このように熱処理した褐炭においてはイオン交換量は減少するが、LY50と同様に Pb^{2+} の方が Cd^{2+} よりも吸着しやすいことが明らかとなった。

3.3 混合溶液からのイオン交換特性

Fig. 4 に (100 ppm Pb^{2+} + 100 ppm Cd^{2+}) の混合溶液 (pH 6) からの LY50 及び LY300 の平衡イオン交換量を示す。ここで、図中の破線は仕込んだ金属イオンが全てカルボキシル基と結合した場合のイオン交換量を示している。LY50 では両金属イオン共に仕込んだ金属イオンの約 98% が吸着した。一方、LY300 の場合、 Pb^{2+} 吸着量は約 0.06 mmol/g であるのに対し、 Cd^{2+} のイオン交換量は殆どゼロに等しくなった。更にその他の共存金属イオンが Pb^{2+} や Cd^{2+} の吸着挙動にどのような影響を及ぼすか検討するために、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 以外に Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} を混合した溶液からの平衡イオン交換量を比較した (Fig. 5)。尚、溶液 pH は 6 とし、それぞれの金属イオン初濃度は図中に示されている通りである。LY50 の場合、どの金属イオンも良く吸着し、トータルで約 0.9 mmol/g のイオン交換量を示した。一方、LY200 では Pb^{2+} は仕込んだ金属イオンの 91% が吸着したが、それ以外の金属イオンの吸着率は 5% 以下となった。更に熱処理温度の高い LY300 では Pb^{2+} を 50% 吸着したが、それ以外の金属イ

Fig. 5 Comparison of amount of M^{2+} adsorbed from aqueous solutions containing Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , and Co^{2+} . Initial concentrations of metallic ions: Pb^{2+} , 0.38 mmol/l (79 ppm); Cd^{2+} , 0.66 mmol/l (74 ppm); Ca^{2+} , 3.57 mmol/l (143 ppm); Mn^{2+} , 1.60 mmol/l (88 ppm); Co^{2+} , 1.93 mmol/l (114 ppm).

オンは殆ど吸着しないことが分かった。これは、褐炭を熱処理して残った吸着サイトには Pb^{2+} が吸着しやすいためと考えられる。

以上の結果から、熱処理褐炭は Pb^{2+} に対して高い選択性を有することが分かった。しかしながら、イオン交換量は大きく減少しており、またどのような吸着サイトが金属イオンに対して高い親和性を持つのかは現時点では不明である。イオン交換量を維持したまま、ある特定の金属イオンを選択的に吸着させるためには、褐炭の構造とイオン交換特性の関係を明らかにすることが必要であると考えられる。

4. 結論

本研究では褐炭を吸着剤として用い、有害な重金属である鉛、カドミウムの吸着除去挙動が吸着条件によりどのように変化するかを検討した。その結果、以下の知見を得た。

- 褐炭のイオン交換量は溶液 pH の上昇に伴い増加し、また金属イオン濃度の増加に伴い増加した。
- 褐炭に熱処理を施すことにより、カルボキシル基量は減少するが、300℃で熱処理しても約 66% のカルボキシル基は残存した。
- 褐炭を熱処理することでイオン交換量は大きく減少したが、複数の金属イオンの混合溶液からは鉛を優先的に吸着した。

References

- 1) H. Schafer, *Fuel*, **49**, 197 (1970).
- 2) H. Schafer, *Fuel*, **49**, 271 (1970).
- 3) H. Schafer, *Fuel*, **58**, 667 (1979).
- 4) H. Schafer, *Fuel*, **58**, 673 (1979).
- 5) K. Murakami, R. Kondo, K. Fuda and T. Matsunaga, *J. Colloid Interface Sci.*, **260**, 176 (2003).

- 6) “Sekitan Gijutsu Souran” (Ed. Enerugi Sougou Kougaku Kenkyuusho Sekitan Kenkyukai), 38–42, Denryoku Shimpousha, Tokyo (1993).
- 7) A. Stuart, *Fuel*, **65**, 1003 (1986).
- 8) S. Allen, *Fuel*, **66**, 1171 (1987).
- 9) C. Lafferty and M. Hobday, *Fuel*, **69**, 78 (1990).
- 10) C. Lafferty and M. Hobday, *Fuel*, **69**, 84 (1990).
- 11) M. Baruah and M. Upreti, *Fuel*, **73**, 273 (1994).
- 12) C. Eligwe and N. Okolue, *Fuel*, **73**, 569 (1994).
- 13) K. Murakami, J. Ozaki and Y. Nishiyama, *Fuel Proc. Tech.*, **43**, 95 (1995).
- 14) K. Murakami, T. Yamada, K. Fuda and T. Matsunaga, *Fuel*, **80**, 599 (2001).
- 15) K. Murakami, T. Yamada, K. Kaga, K. Fuda and T. Matsunaga, *Colloids Surf. A*, **193**, 153 (2001).
- 16) J. Lakatos, S. Brown and C. Snape, *Fuel*, **81**, 691 (2002).
- 17) M. Jochova, M. Puncochar, J. Horacek, K. Stamberg and D. Vopalka, *Fuel*, **83**, 1197 (2004).
- 18) K. Murakami, H. Shirato, J. Ozaki and Y. Nishiyama, *Fuel Proc. Tech.*, **46**, 183 (1996).
- 19) K. Murakami, H. Shirato and Y. Nishiyama, *Fuel*, **76**, 655 (1997).
- 20) K. Murakami, T. Yamada, K. Fuda, T. Matsunaga and Y. Nishiyama, *Fuel*, **76**, 1085 (1997).

Article

Ion-Exchange of Lead(II) and Cadmium(II) by Brown Coal

Kenji MURAKAMI and Kiyoshi FUDA

Department of Materials-process Engineering & Applied Chemistry for Environments, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1 Tegatagakuencho, Akita, Akita 010-8502, Japan

(Manuscript submitted May 31, 2007; accepted July 9, 2007)

Abstract

In this study, the influence of experimental conditions (reaction time, solution pH, initial concentration of metallic ion) on ion-exchange properties of Pb^{2+} and Cd^{2+} by an Australian brown coal was investigated. In order to change the cation-exchange properties, brown coal was heated up to 300°C and the behavior of the cation exchange was also examined. In all samples, the adsorbed amount of metallic ions increased with contact time, and after 60 min the amount of M^{2+} adsorbed reached an equilibrium. Moreover, the amount of M^{2+} adsorbed increased with increasing solution pH and initial concentration of M^{2+} . The maximum adsorbed amount of Pb^{2+} and Cd^{2+} from the aqueous solutions at pH 6 was 1.5 and 0.7 mmol/g, respectively. Although the amount of carboxyl groups in the brown coal decreased by heat-treatment, the behavior of cation-exchange for the heat-treated brown coal was similar to that for the untreated brown coal. In the cation-exchange experiment from the solution containing Pb^{2+} , Cd^{2+} and so on, the heat-treated brown coal adsorbed Pb^{2+} preferentially.

Keyword: Brown coal, Heat-treatment, Lead (II), Cadmium (II)