木質系炭化物のカドミウム（Ⅱ）および鉛（Ⅱ）の吸着特性

甲 斐 登起雄*・山 本 晉 平**
石 原 茂 久***

Adsorption Characteristics of Cd (II) and Pb (II) on Wood Charcoal

Tokio KAI, Shimpei YAMAMOTO
and Shigehisa ISHIHARA

To make effective use of waste wood resources from thinning and other waste-producing processes, the possibility of using wood charcoal produced from sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) and hinoki (*Chamaecyparis obtusa*) as a heavy metal adsorbent has been studied. In an acidic solution, the cadmium (II) and lead (II) adsorbent characteristics of sugi and hinoki samples carbonized at the temperature range of 400 to 1100°C was found to increase as the carbonization temperature increased. The adsorption of sugi carbonized at 1100°C showed the greatest capability, exceeding that of commercial activated carbon. The adsorption of cadmium (II) or lead (II) by a sample of sugi carbonized above 800°C reached equilibrium within 30 minutes. The adsorption of cadmium (II) or lead (II) by charcoal in an acidic solution demonstrated no correlation to the specific surface area or surface oxide content of the charcoal. However, adsorption was dependent on the quantity of alkaline components eluted from the charcoal. It is assumed that the increase in the amount of adsorbed cadmium (II) or lead (II) with the higher carbonization temperature is caused by an increase in the alkaline eluted from the charcoal. As for the adsorption mechanism in these systems, we inferred that a high alkaline concentration on the charcoal surface causes hydroxides to form when cadmium (II) or lead (II) in an aqueous solution contacts the charcoal surface, and that the hydroxides are deposited and stabilized on the surfaces and micro pores of the charcoal. After being adsorbed by sugi charcoal carbonized at 1100°C, almost the entire quantity of cadmium (II) and lead (II) was recovered by processing in an aqueous nitric acid solution of pH 1.

概 要

間伐材，製材クズ等の木質未利用資源の有効利用を目的とし，スギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) およびヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*) の炭化物の重金属吸着剤としての応用を検討した。スギおよびヒノキを400～1100°Cの各温度で炭化した試料の酸性溶液中におけるカドミウム（Ⅱ）および鉛（Ⅱ）吸着量は，炭化温度の上昇に伴い増大した。本実験の範囲内では，スギを1100°Cで炭化した試料の吸着量が最も大きく，市販活性炭以上の吸着力を示すことがわかった。また，スギを800°C以上で炭化した試料のカドミウム（Ⅱ）吸着および鉛（Ⅱ）吸着は，30分以内の比較的短時間のうちに吸着平衡に達した。

スギおよびヒノキの炭化物の酸性溶液中におけるカドミウム（Ⅱ）および鉛（Ⅱ）吸着量と炭化物の比表面積および表面酸化物含有量との間には相関性は認められなかったが，炭化物からのアルカリ成分の溶出量に依存することが明らかとなった。炭化温度の上昇に伴うカドミウム（Ⅱ）および鉛（Ⅱ）吸着量の増大は，炭化物からのアルカリ成分の溶出量の増加に起因すると考えられる。このようなことから，吸着メカニズムとしては，水溶液中でカドミウム（Ⅱ）および鉛（Ⅱ）が炭化物表面に接触したときに，炭化物表面の高濃度のアルカリにより水酸化物を形成し，炭化物表面や細孔内に沈着安定するものと推察した。また，カドミウム（Ⅱ）および鉛（Ⅱ）を吸着したスギの1100°C炭化物を pH1 の硝酸酸性水溶液で処理することにより，吸着された重金属のほぼ全量を炭化物から回収することが可能であった。

* 東洋電化工業株式会社 環境事業本部

** 高知大学

*** 京都大学名誉教授

平成12年8月17日受理

1. 緒 言

木材、コンクリート、アスファルトなどの建築系廃棄物は、建築物解体の際に大量に発生し、今後も建て替えなどに伴う建築系廃棄物の増加が予想される。このような廃棄物の最終処分場の処理能力もひっ迫していることから、建築系廃棄物のリサイクル促進が求められている。また、1998年の廃棄物処理法改正により建築系廃棄物の定義が見直され、「建築業に係る木くず」が「産業廃棄物」となったことは、住宅建築、建設、道路工事等に伴って発生する伐採木、伐根材のすべてが産業廃棄物となり、これらのリサイクル促進は緊急の課題と考えられる。木材の炭化は、このような建築系廃木材のみならず、大量放棄されている間伐材などにも応用でき、木質資源を有効利用し、かつ、大気中の二酸化炭素を固定化できるため、廃木材の最終的な利用形態として理想的な方法と考えられる。近年、このような観点から炭化物の開発^{1)~8)}が盛んにおこなわれるようになってきており、炭化温度によって発現する様々な機能についても精力的に研究が進められている^{9)・10)}。

本研究では、未利用木質資源の有効利用を目的とし、一般的な木質系炭化物が生産される1100℃以下の温度に着目し、スギやヒノキなどの木質材料が炭化温度によって発現する機能を明らかにするために、熱分解過程、微細構造、表面酸化物、pHなどに及ぼす炭化温度の影響を検討してきた。その結果、前報¹¹⁾では、炭化物の種々の特性は炭化温度によって、特徴付けられることを報告した。本報では、公害防止および有価資源回収の観点から、木質系炭化物の重金属吸着剤としての応用を検討するために、スギおよびヒノキを原料とした炭化物のカドミウム(Ⅱ)吸着性、鉛(Ⅱ)吸着性に対する炭化温度の影響を調べ、前報で述べた炭化物の物理的、化学的特性との関連性についても検討した。

2. 実験方法

2.1 炭化物試料の調製

炭化装置のシステムの概略を Fig. 1 に示す。本装置は ADVANTEC 社製縦型電気加熱炉 OKT-S 型であり、炉体内部のステンレス製炉心管を外部ヒーターで加熱する構造となっている。原料木材には、高知県産のスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 及びヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*) を 10 mesh 以下の木粉とし、炭化の前に110℃で24時間乾燥したものを使用した。この木粉 650 g を炉心管の中央部に充填し、その両端をセラミックスワールで固定し、窒素ガスを流しながら所定温度で炭化した。昇温速度は 25℃/min、設定炭化温度は400℃から1100℃の範囲で100℃間隔の8段階とし、設定温度到達後の保

Fig. 1. Carbonizing apparatus.

持時間は5時間とした。本実験で用いた電気加熱炉では、設定温度到達後の保持時間が1時間から5時間の範囲において、試料の物理的・化学的性質のばらつきが最も少なかったことから保持時間を5時間と設定した¹²⁾。また、使用した窒素ガスは純度99.99%以上、露点-70℃以下であり、木粉を炉内に充填した状態で窒素ガスを1時間通過させて窒素置換した。炭化処理中の窒素ガス流量は4 l/min とした。窒素ガスは炉心管下部から導入し、炉心管中央部の試料間を通過させて、排ガスとして炉心管上部から排出した。得られた炭化物は、60メッシュ以下のサイズに篩分けし、吸着実験に用いた。試料の保管にあたっては、真空デシケーターを用い、内部を窒素で置換して、試料を大気にさらさないようにした。

2.2 吸着実験

吸着実験には、所定温度で炭化した種々の試料を用い、比較試料として和光純薬工業製の試薬特級活性炭粉末を用いた。試料はあらかじめ110℃で24時間乾燥して用いた。カドミウム(Ⅱ)イオンの水溶液としては、塩化カドミウム(Ⅱ)を蒸留水に溶解し1000 mg/lとしたものを保存液とし、所定濃度に蒸留水で希釈して吸着実験に用いた。鉛(Ⅱ)イオンの水溶液としては、塩化鉛(Ⅱ)を同様の操作で調製したものを吸着実験に用いた。これらの水溶液のpHは、炭化物を添加する前に塩酸でpH 3.0~3.5に調整した。本実験に使用した試薬はすべて

市販特級品を用いた。

吸着速度試験では、100 ml 容共栓付き三角フラスコに 0.2 g の試料を秤り取り、これにカドミウム（Ⅱ）イオンにして 5 mg/l の初期濃度の水溶液 50 ml を加え、200 rpm で所定時間振とうした。鉛（Ⅱ）の吸着も同様の操作で行った。所定時間振とうした後、試験溶液を保持粒径 0.8 μm のメンブランフィルターですみやかに濾過し、濾液についてセイコー電子工業製の原子吸光分光光度計 SAS7500 により測定し、カドミウム（Ⅱ）および鉛（Ⅱ）の残存量を求めた。

吸着等温線を求める実験では、100 ml 容共栓付き三角フラスコに 0.03 g の試料を秤り取り、これにカドミウム（Ⅱ）イオンにして所定濃度の水溶液 30 ml を加え、室温 25°C に保持しながら 200 rpm で 4 時間振とうした。鉛（Ⅱ）の吸着も同様の操作で行った。振とうした後、試験溶液を速やかに濾過し、濾液について原子吸光分光光度計により、カドミウム（Ⅱ）および鉛（Ⅱ）の平衡濃度を測定し、炭化物の単位重量あたりの吸着量に換算した。

また、各濾液について吸着後の pH を東亜電波工業製 pH メーター HM-14P によって測定するとともに、濾液中に存在するカリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウムなどのイオンを原子吸光分光光度計により定量した。

2.3 脱着実験

試料には、スギの 1100°C 炭化物と活性炭を用いた。100 ml 容共栓付き三角フラスコに 0.1 g の試料を秤り取り、これにカドミウム（Ⅱ）イオンにして 5 mg/l の初期濃度の水溶液 50 ml を加え、200 rpm で 4 時間振とうした。振とうした後、前節 2.2 と同じ操作で炭化物のカドミウム（Ⅱ）吸着量を求めた。吸着後の炭化物を 110°C で 24 時間乾燥し、脱着試験に用いた。すなわち、乾燥試料の全量を pH 1.1~8.8 のそれぞれの溶液 50 ml に入れ、200 rpm で 1 時間振とうした後、試験溶液をすみやかに濾過し、濾液について原子吸光分光光度計により測定し、カドミウム（Ⅱ）の溶出量を測定し、脱着量に換算した。pH 1.1~4.8 の溶出溶媒の pH は塩酸で調整し、pH 8.8 の溶出溶媒の pH はアンモニアで調整した。また、pH 6.8 の溶媒には蒸留水を用いた。

2.4 比表面積

比表面積は、液体窒素温度下において窒素ガスを吸着させる BET 法⁽³⁾ により測定した。測定装置には島津製作所製 GEMINI2370 マイクロメリティックス自動比表面積測定装置を用いた。試料には、60 メッシュ以下に篩分けした炭化物粉末を用いた。

3. 結果と考察

3.1 吸着速度

炭化温度 400~1100°C の試料および市販活性炭の鉛（Ⅱ）の吸着速度を Fig. 2 に示す。スギ、ヒノキいずれの樹種でも、800°C 以上で炭化した試料は、30 分以内の比較的短時間のうちに水溶液中に含まれる鉛（Ⅱ）のほとんど全てを吸着し、市販活性炭と同等の吸着速度を示した。これに対して、400°C および 600°C で炭化した試料では、2 時間程度では吸着平衡に達したが、水溶液中に残存する鉛（Ⅱ）濃度は 2 mg/l 以上であった。このことから、600°C 以下で炭化した試料に比べ、800°C 以上の高温で炭化した試料のほうが鉛（Ⅱ）に対する吸着性の良いことが明らかとなった。

一方、同様の条件で測定したカドミウム（Ⅱ）の吸着速度を Fig. 3 に示す。スギの炭化物のカドミウム（Ⅱ）吸着では、鉛（Ⅱ）吸着の場合と同様に、800°C 以上で炭化した試料は 30 分以内の比較的短時間のうちに水溶液中に含まれるカドミウム（Ⅱ）のほとんど全てを吸着したが、400°C および 600°C で炭化した試料では吸着平衡に達した後の水溶液中に残存するカドミウム（Ⅱ）濃度

Fig. 2. Adsorption of Pb (II) on wood charcoal from sugi and hinoki carbonized at different temperatures. Initial concentration of Pb (II): 5 mg/l, sample 0.2 g/Pb (II) solution 50 ml, initial pH: 3.4

Fig. 3. Adsorption of Cd (II) on wood charcoal from sugi and hinoki carbonized at different temperatures. Initial concentration of Cd (II): 5 mg/l, sample 0.2 g/Cd (II) solution 50 ml, initial pH: 3.4

は 2 mg/l 以上であった。ヒノキの炭化物のカドミウム (II) 吸着では、炭化温度による吸着性にスギ炭化物ほどの顕著な違いは見られなかったが、高温の炭化物ほど良い吸着性を示した。スギとヒノキとを比較した場合、鉛 (II) 吸着では樹種による吸着性に大きな違いは見ら

Fig. 4. pH of Pb (II) solution after adsorption by wood charcoal carbonized at different temperatures. Initial concentration of Pb (II): 5 mg/l, sample 0.2 g/Pb (II) solution 50 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 24hr.

れなかったが、カドミウム (II) 吸着ではヒノキに比べ、スギのほうがカドミウム (II) に対して高い吸着性を示した。また、スギの炭化物は市販活性炭と比較しても高い吸着性を示した。

これらのことから、スギを800°C以上で炭化した試料は、カドミウム (II)、鉛 (II) いずれの吸着においても、市販活性炭と同等あるいはそれ以上の吸着性を示し、30分以内の比較的短時間のうちに吸着平衡に達することが明らかとなった。しかしながら、ヒノキの炭化物によるカドミウム (II) 吸着においては800°C以上で炭化した試料であっても吸着性が低く、吸着平衡の到達に2時間を要した。この結果から、以降のスギおよびヒノキの800°C以上の炭化物を用いる吸着実験では十分に吸着平衡に達することを考慮し振とう時間を4時間とした。

3.2 炭化物からの溶出成分

前節3.1の吸着速度の測定において24時間振とうした水溶液の pH を測定した。鉛 (II) の水溶液についての測定結果を Fig. 4 に示す。吸着前の水溶液の pH に比べ、吸着後の水溶液の pH は各温度ともに上昇した。pH の上昇は、炭化温度の高い試料ほど大きく、またヒノキよりもスギのほうが大きかった。市販活性炭を添加した水溶液においても、吸着後の水溶液の pH が3.9まで上昇したが、スギおよびヒノキと比べると pH の上昇幅は小さく、ヒノキの400°Cで炭化した試料と同程度であった。次に、カドミウム (II) 水溶液についての測定結果を Fig. 5 に示す。カドミウム (II) 水溶液においても、スギおよびヒノキの炭化物、あるいは市販活性炭を添加することにより、吸着後の水溶液の pH は上昇し、鉛 (II) 水溶液の場合とほぼ同じ pH を示した。

pH を測定した水溶液について、その中に含まれるナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどの

Fig. 5. pH of Cd (II) solution after adsorption by wood charcoal carbonized at different temperatures. Initial concentration of Cd (II): 5 mg/l, sample 0.2 g/Cd (II) solution 50 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 24hr.

Fig. 6. Concentrations of Na, K, Mg, and Ca released from wood charcoal after adsorption in Pb (II) solution. Samples were carbonized at 400°C or 1100°C from sugi or hinoki. D. W.: distilled water. Initial concentration of Pb (II): 5 mg/l, sample 0.2 g/Pb (II) solution 50 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 24hr.

Fig. 7. Concentrations of Na, K, Mg, and Ca released from wood charcoal after adsorption in Cd (II) solution. Samples were carbonized at 400°C or 1100°C from sugi or hinoki. D. W.: distilled water. Initial concentration of Cd (II): 5 mg/l, sample 0.2 g/Cd (II) solution 50 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 24hr.

アルカリ成分を測定した。鉛（Ⅱ）水溶液についての測定結果を Fig. 6 に示す。図中には、鉛（Ⅱ）水溶液との比較のために、蒸留水に各種炭化物試料を添加して同様の操作をおこなった場合の pH についても示した。吸着操作後の水溶液中に含まれるアルカリ成分の濃度は、市販活性炭に比べて、スギおよびヒノキのほうが高く、特にスギではカリウム濃度が著しく高くなった。炭化温度の違いに着目すると、400°Cで炭化した試料よりも1100°Cのそれがアルカリ成分の濃度は高くなった。比較のために用いた蒸留水中のアルカリ成分濃度は、鉛（Ⅱ）水溶液中のそれとほぼ同じであった。

次に、カドミウム（Ⅱ）水溶液についての測定結果を Fig. 7 に示す。カドミウム（Ⅱ）水溶液においても、スギのカリウム濃度が著しく高くなった。比較のために用いた蒸留水中のアルカリ成分濃度は、カドミウム（Ⅱ）水溶液とほぼ同じであった。

本実験で使用した原料木材中の灰分量は、スギが1.04%、ヒノキが0.90%であった。灰分として木材に含まれるカリウムなどのアルカリ成分は有機酸の塩の形で存在し、炭化過程の熱分解の進行に伴い溶出しやすくなり、水溶液中のアルカリ成分濃度が増加したのと考えられる。したがって、吸着操作後の水溶液の pH 上昇は、炭化物からのアルカリ成分の溶出に起因すると考えられる。また、比較のために用いた蒸留水中のアルカリ成分濃度は、鉛（Ⅱ）水溶液およびカドミウム（Ⅱ）水溶液のそれとほぼ同じであったことから、炭化物からのアルカリ溶出性は水溶液中の重金属の存在あるいはそ

の吸着量などの影響は小さく、樹種や炭化温度の違いに対する依存性が大きいものと考えられる。

3.3 鉛（Ⅱ）およびカドミウム（Ⅱ）の吸着量

吸着速度試験において、800°C以上で炭化した試料の鉛（Ⅱ）およびカドミウム（Ⅱ）に対する吸着性が優れていたことから、スギおよびヒノキの800°Cと1100°Cの炭化物を用いて、pH 3.0 における鉛（Ⅱ）およびカドミウム（Ⅱ）の吸着等温線を求めた。Fig. 8 に示した鉛（Ⅱ）の吸着等温線によると、スギの1100°C炭化物の吸着量が最も大きく、市販活性炭よりも大きい吸着量を

Fig. 8. Adsorption isotherms of Pb (II) on wood charcoal at 25°C. Sample 0.03 g/Pb (II) solution 30 ml, initial pH: 3.0, shaking time: 4hr.

Fig. 9. Adsorption isotherms of Cd (II) on wood charcoal at 25°C. Sample 0.03 g/Cd (II) solution 30 ml, initial pH: 3.0, shaking time: 4hr.

示すことが認められた。ヒノキの炭化物の鉛 (II) 吸着量は、スギの炭化物や市販活性炭のそれより低い値を示した。Fig. 9 に示したカドミウム (II) の吸着等温線によると、カドミウム (II) 吸着においても、スギの1100°C炭化物の吸着量が最も大きく、市販活性炭よりも大きい吸着量を示すことが認められた。ヒノキの炭化物のカドミウム (II) 吸着量は、スギの炭化物や市販活性炭のそれより低い値を示した。

本実験で使用したスギの1100°C炭化物の BET 比表面積は 46.2 m²/g であり、比較試料として用いた市販活性炭の BET 比表面積 989.2 m²/g と比較すると極めて小さいが、カドミウム (II) および鉛 (II) に対する吸着力は同等以上であることがわかった。Lilibeth L. Pulido¹⁴⁾ らは、スギの木粉を窒素気流中で200, 600, 1000°Cの温度で炭化した試料を用い、水銀 (II), 亜鉛 (II), 鉛 (II), ヒ素 (II), カドミウム (II) に対する吸着性を検討した結果、1000°Cの炭化物が最も良い吸着性を示し、比表面積の大きな市販活性炭よりも良い吸着性を示したことを報告している。この結果は、炭化温度の高い試料ほどカドミウム (II) および鉛 (II) に対する吸着量が大きく、また市販活性炭よりも大きな吸着量を示した本実験結果の傾向とよく一致する。

先述の溶出成分の測定結果より、吸着後の水溶液の pH は炭化物からのアルカリ成分の溶出により上昇し、特にカリウムの溶出量が顕著であったことから、吸着後の鉛 (II) 水溶液およびカドミウム (II) 水溶液についてカリウム濃度を測定した。吸着後の鉛 (II) 水溶液中のカリウム濃度を Fig. 10 に示す。Fig. 8 の鉛 (II) 吸着等温線と比較すると、市販活性炭を除くスギおよびヒノキの炭化物については、カリウム濃度が高い試料ほど

Fig. 10. Concentration of K released from wood charcoal after adsorption in Pb (II) solution. Sample 0.03 g/Pb (II) solution 30 ml, initial pH: 3.0, shaking time: 4hr.

吸着量が大きくなる傾向が見られた。市販活性炭はカリウム濃度が最も低かったが、スギの1100°C炭化物に次ぐ吸着量を示した。吸着後のカドミウム (II) 水溶液中のカリウム濃度を Fig. 11 に示す。Fig. 9 のカドミウム (II) 吸着等温線と比較すると、鉛 (II) 水溶液の場合と同様に、市販活性炭を除くスギおよびヒノキの炭化物については、カリウム濃度が高い試料ほど吸着量が大きくなる傾向が見られた。市販活性炭のカリウム濃度は最も低くなったが、スギの1100°Cおよび800°C炭化物に次ぐ吸着量であった。

Fig. 11. Concentration of K released from wood charcoal after adsorption in Cd (II) solution. Sample 0.03 g/Cd (II) solution 30 ml, initial pH: 3.0, shaking time: 4hr.

3.4 カドミウム（Ⅱ）吸着量に及ぼすアルカリ成分の溶出量との関係

試料を繰り返し蒸留水洗浄した場合のスギ炭化物のカドミウム（Ⅱ）吸着では、Fig. 12 に示すように洗浄によりカリウムの溶出量は急激に低減し、それに伴いカドミウム（Ⅱ）の吸着量も低減した。そこで、スギ炭化物のカドミウム（Ⅱ）の吸着において、スギ炭化物中のアルカリ成分量とカドミウム吸着量との関係を調べた。吸着実験に先立ち2種類の方法でスギ炭化物を水洗し、部分的にアルカリ成分の溶出量を抑制した上で、十分に乾燥させた後、吸着実験に用いた。すなわち、スギの1100°C炭化物を蒸留水 50 ml 中に懸濁し直ちに濾過した場合と10分間振とうした後に濾過した場合の2種類の水洗した炭化物を各々 0.1 g ずつ秤量し、4.9 mg/l のカドミウム（Ⅱ）水溶液 50 ml 中に添加し、200 rpm で4時間振とうした後、濾液について液中に存在するカドミウム（Ⅱ）濃度およびカリウム濃度を測定した。水洗していない炭化物についても同様の吸着実験をおこなった。カドミウム（Ⅱ）吸着後に測定した濾液中のカリウム濃度は、高いほうから順に、未洗浄品 (21.7 mg/l) > 濾過洗浄品 (6.8 mg/l) > 振とう洗浄品 (2.1 mg/l) の順位であった。これら未洗浄品および洗浄品のカドミウム（Ⅱ）吸着量とその濾液中のカリウム濃度との関係をFig. 13 に示す。カドミウム（Ⅱ）吸着量は、カリウム濃度の上昇に対応して増加する傾向を示した。このようなことから、スギ炭化物のカドミウム（Ⅱ）吸着量は、水溶液中へのカリウムの溶出量に依存することがわかった。ヒノキ炭化物のカドミウム（Ⅱ）吸着についても、スギの場合と同様にアルカリ成分の溶出量の多い試料ほど吸着量が大きくなることから、アルカリ成分の溶出量にカドミウム（Ⅱ）吸着量が依存するものと考えられる。

また、鉛（Ⅱ）吸着においても、カドミウム（Ⅱ）と同様の傾向を示したことから、スギおよびヒノキの鉛（Ⅱ）吸着量はアルカリ成分の溶出量に依存するものと考えられる。

前報¹¹⁾では、炭化物の性状に及ぼす炭化温度の影響について、このようなアルカリの溶出量の他に、比表面積や表面酸化物含有量などについて報告した。これによると、スギおよびヒノキの炭化物の比表面積は炭化温度の上昇に伴い増加し、600°Cで最大となり、それ以上の温度では炭化物の緻密化の進行により減少した。炭化物の表面積の大きさは吸着量に影響を与えることが多いが、本実験では高温の炭化物ほど吸着量が大きく、カドミウム（Ⅱ）吸着量あるいは鉛（Ⅱ）吸着量と比表面積との間に比例関係が認められないことから、単に物理吸着のみではないと考えられる。一方、水溶液中における炭化物の吸着には表面酸化物の寄与¹⁵⁻¹⁸⁾も考えられる。本実験で使用したスギ炭化物の表面酸化物については、400°C以下では酸性表面酸化物が支配的であり、800°Cで塩基性酸化物含有量が最大であったが¹¹⁾、カドミウム（Ⅱ）吸着量あるいは鉛（Ⅱ）吸着量はこのような表面酸化物の変化とも一致しない。したがって、本実験におけるスギ炭化物およびヒノキ炭化物のカドミウム（Ⅱ）吸着および鉛（Ⅱ）吸着は、比表面積や表面酸化物含有量からの影響が比較的小さいものと考えられる。Lilibeth L. Pulido ら¹⁴⁾は、水溶液中での水銀（Ⅱ）、カドミウム（Ⅱ）、鉛（Ⅱ）などのスギ炭化物の吸着において、その比表面積と表面化学的特性が影響を与えていると考察したが、本実験ではアルカリ成分の溶出量の寄与が最も大きいものと考えられる。

ここで、炭化物のカドミウム（Ⅱ）吸着は、水溶液中のカドミウム（Ⅱ）イオンと炭化物から溶出したアルカ

Fig. 12. Effect of washing cycle on amount of adsorbed Cd and concentration of K. Sample: sugi carbonized at 1100°C, sample 0.1 g/Cd (II) solution 50 ml, initial concentration: 4.9 mg/l, initial pH: 3.4, shaking time: 4hr.

Fig. 13. Relationship between K concentration and amount of adsorbed Cd. Initial concentration of Cd (II): 4.9 mg/l, sample 0.1 g/Cd (II) solution 50 ml, initial pH: 3.0, shaking time: 4hr.

Table 1. Relationship between chemical equivalent of adsorbed Cd and total chemical equivalent of Na, K, Mg, and Ca released from wood charcoal.

Sample name	Chemical equivalent of adsorbed Cd (meq)	Total chemical equivalent of Na, K, Mg and Ca released from wood charcoal (meq)
Sugi carbonized at 1100°C	4.34×10^{-3}	5.60×10^{-2}
Hinoki carbonized at 1100°C	1.22×10^{-3}	3.32×10^{-2}

リイオンとのイオン交換反応の可能性も考えられるため、各々の化学当量を比較した。スギおよびヒノキの炭化物により吸着されたカドミウム（Ⅱ）の化学当量とそのときに炭化物から溶出したナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムの化学当量の総和を Table 1 に示す。吸着されたカドミウム（Ⅱ）の化学当量に比べて、炭化物から溶出したアルカリ成分の化学当量の総和は非常に多く、スギ炭化物の場合は13.0倍、ヒノキ炭化物の場合は27.5倍であった。このようにカドミウム（Ⅱ）吸着量とアルカリ成分の溶出量との間には化学量論関係が成り立たないことから、本実験におけるスギおよびヒノキ炭化物のカドミウム（Ⅱ）吸着はイオン交換反応ではないものと考えられる。

しかしながら、Fig. 13 に見られるように炭化物のカドミウム（Ⅱ）吸着量とカリウム溶出量との間には相関関係があることから、カドミウム（Ⅱ）吸着に対してアルカリ成分の溶出量は深く関与していると考えられる。本実験で用いた炭化物の吸着メカニズムとしては、水溶液中でカドミウム（Ⅱ）イオンあるいは鉛（Ⅱ）イオンが炭化物表面に接触したときに、炭化物表面の高濃度のアルカリ成分により水酸化物を形成し、炭化物表面や細孔内に沈着安定するものと推察される。Brian E. Reed ら¹⁹⁾によれば、数種の市販活性炭のカドミウム（Ⅱ）吸着特性について硝酸あるいは水酸化ナトリウム水溶液により pH 3~10 に調整したカドミウム（Ⅱ）水溶液を用いて調べた結果、カドミウム（Ⅱ）吸着量は水溶液の pH に依存し pH を高くすると吸着量が増加することを報告している。その吸着メカニズムとしては、活性炭へのカドミウム（Ⅱ）の吸着および活性炭上での水酸化カドミウムの表面沈殿を考察しており、カドミウム（Ⅱ）吸着に対する活性炭の表面積の影響は小さいとしている。本実験の結果と Brian E. Reed らの結果を比較すると、炭化物と市販活性炭との違いはあるが、本実験結果と符合する部分があり、この点については今後検討し明らかにしていきたい。

3.5 炭化物に吸着されたカドミウム（Ⅱ）の脱着性

炭化物に吸着されたカドミウム（Ⅱ）の脱着条件を調

べた。スギの1100°C炭化物および市販活性炭の pH に対するカドミウム（Ⅱ）の回収率を Fig. 14 に示す。スギの炭化物に吸着したカドミウム（Ⅱ）は pH 5 以上の水溶液を用いてもほとんど脱着されなかったが、pH 5 以下の水溶液を用いると pH の低下に伴いカドミウム（Ⅱ）の脱着量はした。pH 1 ではスギ炭化物に吸着したカドミウム（Ⅱ）のうちほぼ100%が脱着された。スギ炭化物に吸着されたカドミウム（Ⅱ）は水溶液中で水酸化物を形成しているため、アルカリ性側での脱着はほとんどなかったものと考えられる。市販活性炭に吸着されたカドミウム（Ⅱ）は pH 5 以上の水溶液を用いるとあまり脱着されなかったが、pH 5 以下の水溶液を用いると pH の低下に伴いカドミウム（Ⅱ）の脱着量は増加した。pH 1 では、市販活性炭に吸着したカドミウム（Ⅱ）のうちほぼ100%が脱着された。pH 5 以下の水溶液を用いたときのカドミウム（Ⅱ）の回収率は、市販活性炭に比べスギ炭化物のほうが大きかった。スギ炭化物と市販活性炭のカドミウム（Ⅱ）の脱着性は、アルカ

Fig. 14. Effect of pH on recovery ratio of Cd (II). Adsorption conditions; Sample 0.1 g/Cd (II) solution 50 ml, initial concentration: 4.9 mg/l, initial pH: 3.4, shaking time: 4hr. Desorption conditions; pH 1.1~4.8: HNO₃, pH 6.8: distilled water, pH 8.8: NH₄OH, shaking time: 4hr.

リ性側ではほとんど脱着しないが酸性側では pH の低下に伴い脱着量が増加する点で同様の傾向を示したが、スギ炭化物と市販活性炭の吸着メカニズムが異なっていることから脱着メカニズムも異なっていると考えられる。鉛（Ⅱ）については、炭化物に吸着した鉛（Ⅱ）を pH 1 の硝酸酸性水溶液中で脱着させることにより、吸着されたほぼ全量を炭化物から回収することが可能であった。また、吸着条件と同じ約 pH 3 でのカドミウム（Ⅱ）の回収率は、スギ炭化物が73.8%、市販活性炭が44.0%であり、pH 3 におけるカドミウム（Ⅱ）吸着の可逆性は市販活性炭よりもスギ炭化物のそれが大きいことがわかった。

3.6 脱着後の炭化物のカドミウム（Ⅱ）吸着

前節3.5と同様の条件でカドミウム（Ⅱ）を吸着させ、pH 1 の硝酸酸性水溶液中で脱着させた炭化物を用い、再度同じ条件でのカドミウム（Ⅱ）の吸着性を調べた。比較のために、市販活性炭についても同様の操作でカドミウム（Ⅱ）を吸着させた。Fig. 15 に1回目と2回目のカドミウム（Ⅱ）吸着量の比較とこのときに溶出したカリウム濃度を示す。1回目のカドミウム（Ⅱ）吸着では、スギ炭化物は市販活性炭よりも大きな吸着量を示したが、脱着後の2回目の吸着ではスギ炭化物のカドミウ

ム（Ⅱ）吸着量は1回目の1/2以下に減少し、市販活性炭よりも吸着量が小さくなった。これに対して、市販活性炭は1回目と2回目の吸着において、同程度のカドミウム（Ⅱ）吸着量であった。これはスギ炭化物のカドミウム（Ⅱ）吸着が炭化物からのアルカリ成分の溶出量に依存するためと考えられる。すなわち、1回目の吸着と次の脱着の操作によって炭化物のアルカリ成分が図中のカリウム濃度で示したように除去され、アルカリ成分の溶出量に依存するカドミウム（Ⅱ）吸着量が減少したものと考えられる。また、脱着後もスギ炭化物がある程度の吸着量を示すことから、市販活性炭の吸着メカニズムと同様のメカニズムも基本的に働いているものと考えられる。すなわち、スギ炭化物にも市販活性炭と同様の物理吸着あるいは化学吸着が働いており、その上でアルカリの溶出が関与する吸着メカニズムも働いていると考えられる。しかしながら、スギ炭化物は市販活性炭に比べ表面積が小さいため、活性炭と同様の吸着メカニズムの寄与は小さく、アルカリ溶出の関与するメカニズムの寄与が大きいものと考えられる。鉛（Ⅱ）吸着についても、同様の実験結果が得られたことから、炭化物のカドミウム（Ⅱ）吸着と同様のメカニズムが鉛（Ⅱ）吸着においても働いているものと考えられる。

以上のことから、カドミウム（Ⅱ）および鉛（Ⅱ）の吸着分離を目的とした炭化物の応用においては、カラム方式での使用よりも、溶出したアルカリ成分をある程度炭化物表面に留めることのできるバッチ方式のほうが適していると考えられる。

4. 結 言

スギおよびヒノキの炭化物の酸性溶液中でのカドミウム（Ⅱ）および鉛（Ⅱ）吸着特性について調べた結果、以下のような知見が得られた。スギを800℃以上で炭化した試料は、カドミウム（Ⅱ）吸着においても、鉛（Ⅱ）吸着においても、30分以内の比較的短時間のうちに吸着平衡に達することが確認された。吸着後の水溶液の pH は、炭化物からのアルカリ成分の溶出によって上昇した。このアルカリ溶出性は水溶液中の重金属の存在あるいはその吸着量などよりも、樹種や炭化温度の違いに依存する結果となった。吸着等温線より、カドミウム（Ⅱ）吸着および鉛（Ⅱ）吸着の双方において、スギの1100℃炭化物の吸着量が最も大きく、市販活性炭以上の吸着力を示すことが判明した。スギおよびヒノキの炭化物の酸性溶液中でのカドミウム（Ⅱ）および鉛（Ⅱ）吸着は、炭化物からのアルカリ成分溶出量に依存し、炭化物の比表面積および表面酸化物含有量との相関性は認められなかった。これらのことから、スギおよびヒノキの炭化物の酸性溶液中でのカドミウム（Ⅱ）および鉛（Ⅱ）吸着

Fig. 15. Comparison of amount of adsorbed Cd between first adsorption and second adsorption. Sample: sugi carbonized at 1100℃, sample 0.1 g/Cd (II) solution 50 ml, initial concentration: 4.9 mg/l, initial pH 3.4, shaking time: 4hr.

メカニズムとしては、溶出したアルカリ成分とのイオン交換反応ではなく、水溶液中でカドミウム（Ⅱ）および鉛（Ⅱ）が炭化物表面に接触したときに、炭化物表面の高濃度のアルカリにより水酸化物を形成し、炭化物表面や細孔内に沈着安定するものと推察した。スギ炭化物に吸着されたカドミウム（Ⅱ）は、約 pH 5 以上の水溶液中ではほとんど脱着せず、pH 5 以下の水溶液に対して pH の低下に伴い脱着量は増加し、pH 1 ではほぼ100%が脱着した。吸着条件と同じ約 pH 3 でのカドミウム（Ⅱ）の脱着量は、スギ炭化物のほうが市販活性炭よりも大きく、pH 3 におけるカドミウム（Ⅱ）吸着の可逆性は市販活性炭よりもスギ炭化物のほうが大きいことがわかった。スギ炭化物のカドミウム（Ⅱ）および鉛（Ⅱ）吸着は、アルカリ成分の溶出量に依存するため、吸着前にアルカリ成分が溶出除去されるとその後の吸着量が減少するものと推測された。カドミウム（Ⅱ）および鉛（Ⅱ）の吸着分離を目的とした炭化物の応用においては、カラム方式での使用よりも、溶出したアルカリ成分をある程度炭化物表面に留めることのできるバッチ方式のほうが適していると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 山根健司, 石原茂久, 奥田宏史, 炭素, 1998, No. 182, 95-100 (1998)
- 2) 山根健司, 石原茂久, 畑 俊充, 炭素, 1999, No. 186, 2-6 (1999)
- 3) 樋口光夫, 岡本大亮, 木材学会誌, 44, No. 3, 178-183 (1998)
- 4) Koei Nishimiya, Toshimitsu Hata, Yuji Imamura, Shigehisa Ishihara, J Wood Sci, 44, No. 1, 56-61 (1998)
- 5) 北村寿宏, 松本寿生, 片山裕之, 木材学会誌, 45, No. 2, 171-177 (1999)
- 6) 松井隆尚, 松下洋一, 菅本和寛, 徳田陽之助, 小玉義和, 中田一則, 小田 誠, 山内博利, 日化, 2000, No. 1, 53-61 (2000)
- 7) 本間千晶, 佐野弥栄子, 窪田 実, 梅原勝雄, 駒澤克己, 木材学会誌, 46, No. 4, 348-354 (2000)
- 8) 森美知子, 斉藤幸恵, 信田 聡, 有馬孝禮, 木材学会誌, 46, No. 4, 355-362 (2000)
- 9) 石原茂久, 木材研究・資料, 32, 23-29 (1996)
- 10) 石原茂久, 材料, 48, No. 5, 473-482 (1999)
- 11) 甲斐登起雄, 山本晋平, 石原茂久, 資源処理, 47, No. 3, 132-139 (2000)
- 12) 木質複合材料技術研究組合編: “木質複合材料研究成果報告書”, 272-301 (1998)
- 13) Brunauer, Emmet, and Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)
- 14) Lilibeth L. Pulido, Toshimitsu Hata, Yuji Imamura, Shigehisa Ishihara, Takeshi Kajimoto, J Wood Sci, 44, No. 3, 237-243 (1998)
- 15) 吉田久良, 亀川克美, 有田静児, 日化, 1976, No. 10, 1596-1601 (1976)
- 16) 浦野紘平, 宗内誠人, 中山 隆, 小林義隆, 日化, 1976, No. 11, 1773-1778 (1976)
- 17) 亀川克美, 吉田久良, 日化, 1986, No. 1, 12-18 (1986)
- 18) 吉田久良, 亀川克美, 水処理技術, 24, No. 2, 117-120 (1983)
- 19) Brian E. Reed, Mark R. Matsumoto, Separation Science and Technology, 28, 2179-2195 (1993)