木質系炭化物のカドミウム (II), 鉛 (II), 水銀 (II) の混合水溶液中における吸着特性

甲 斐 登起雄*・山 本 晋 平**

金 川 靖***・石 原 茂 久****

The Adsorption Characteristics of Cadmium (II), Lead (II), and Mercury (II) in Mixed Aqueous Solutions by Wood Charcoal

Tokio KAI, Shimpei YAMAMOTO,

Yasushi KANAGAWA and Shigehisa ISHIHARA

To clarify the differences in the mechanism of adsorption among cadmium (II), lead (II), and mercury (II) by wood charcoal produced from sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don), the adsorption characteristics of these heavy metals in mixed aqueous solutions were examined.

In the case cadmium (II) and lead (II) are present in the same aqueous solution system, the adsorption of each of them by sugi wood charcoal decreases. It is therefore assumed that the same mechanism of adsorption is involved in the adsorption of cadmium (II) and lead (II) by sugi wood charcoal, and that these heavy metals compete for this adsorption. Because the presence of mercury (II) does not affect the adsorption of cadmium (II) and lead (II), it is assumed that a different mechanism of adsorption is involved in the adsorption of mercury (II), and that mercury (II) does not take part in the competitive adsorption of cadmium (II) and lead (II).

Regarding the mechanism of adsorption of cadmium (II) and lead (II) by sugi wood charcoal in an acidic solution, we inferred that when the cadmium (II) and lead (II) ions come in contact with the sugi wood charcoal surface in an aqueous solution, hydroxides are formed by a high concentration of alkali on the charcoal surface and deposited and stabilized on the surface or in the micro pores of the charcoal. It is assumed that the adsorption of mercury (II) by sugi wood charcoal occurs on the basic surface oxide, and that such chemical species of mercury as the complex anions $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ and $[\text{HgCl}_3]^-$ and the non-charged complex $[\text{HgCl}_2]$ are adsorbed by sugi wood charcoal.

Almost the entire quantity of the cadmium (II) and lead (II) adsorbed to sugi wood charcoal was desorbed at pH1.2, the recovery rate being 99% for cadmium (II) and 97% for lead (II). The mercury (II) adsorbed to sugi wood charcoal was not desorbed in the pH range from 1.2 to 9.0; its desorption characteristic was found to be quite different from that of cadmium (II) and lead (II). The difference in desorption characteristic is attributable to a difference in the mechanism of adsorption between mercury (II) and cadmium (II) or lead (II). The adsorption of mercury (II) by sugi wood charcoal is assumed to be much more irreversible than that of cadmium (II) and lead (II).

概 要

窒素気流中でスギ木粉の炭化を行い、得られた炭化物

のカドミウム (II), 鉛 (II), 水銀 (II) に対する吸着特性の違いを明らかにするために、それぞれの重金属の三元素混合水溶液、二元素混合水溶液および単一元素水溶液における吸脱着特性について調べた。

カドミウム (II) および鉛 (II) が同一系に存在すると双方の吸着量が減少することから、カドミウム (II) および鉛 (II) のスギ炭化物への吸着には同じ吸着機構が働いており、競争吸着が起きているものと考えられる。

* 東洋電化工業株式会社 環境事業本部

** 高知大学

*** 高知大学農学部

**** 京都大学名誉教授

平成13年3月1日受理

水銀 (II) の存在は、カドミウム (II) および鉛 (II) の吸着には影響を与えない。

スギ炭化物の酸性溶液中でのカドミウム (II) および鉛 (II) の吸着機構としては、水溶液中でカドミウム (II) イオンおよび鉛 (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。スギ炭化物の水銀 (II) 吸着は、塩基性表面酸化物が吸着サイトと考えられる。

スギ炭化物に吸着したカドミウム (II) および鉛 (II) のほとんど全てが pH1.2 で脱着し、カドミウム (II) は 99%、鉛 (II) は 97% の回収率であった。スギ炭化物に吸着された水銀 (II) は pH1.2 ~ 9.0 の範囲では脱着せず、カドミウム (II) および鉛 (II) の脱着特性とは全く異なることが明らかとなった。

1. 緒 言

建築系廃木材の再資源化および有効利用は、処分場の処理能力の限界や焼却による環境負荷の増大などが深刻な問題となっていることから、廃棄物の削減や環境負荷の低減につながる重要な課題である。また、人工林の適正な維持のために大量に発生する間伐材は、比較的低品質のものが多くことから、山林に放置されている場合が多く、このような間伐材の有効利用は林業を活性化するうえで重要な課題となっている。

近年、このような社会的要請が高まっていることから、建築系廃木材や間伐材・端材などの未利用木質資源の炭化による有効利用が模索されている^{1,2)}。木質系炭化物の用途開発のひとつとしては吸着剤としての利用がある。現在、吸着剤は環境浄化のために使われることが最も多く、そのほとんどを活性炭が占めている。しかしながら、活性炭はその製造に炭化と賦活の二工程が必要なために製造コストが高み、しかも高価な賦活装置を必要とする。これに対して、賦活処理を施さない木質系炭化物は炭化のみでよく活性炭に替わる安価な吸着剤とすることができる。そこで、炭化のみの工程で得られる木質系炭化物について、その炭化条件と吸着性能に関する研究も報告されるようになってきている。安部ら³⁻⁶⁾は、炭化物の細孔構造の評価に関する基礎データとともに、気相でのアンモニアガス吸着、液相でのフェノール・クロロホルムの吸着などをおこない、炭化のみの工程で得られるスギやヒノキの炭化物が炭化条件によっては市販活性炭よりも優れた吸着性能を示すことを報告している。森ら⁷⁾は、建築系廃木材の再利用を目的とし、フェノール樹脂接着剤を使用した市販の木質材料 (針葉樹、パイン) から得られた炭化物とスギやタケの木材素材から得られた炭化物との吸湿性およびホルムアルデヒド吸着性を比較

し、接着剤使用の木質材料から得られた炭化物は木材素材から得られた炭化物に比べてやや比表面積が小さく吸着性能に劣るものの吸湿およびホルムアルデヒド吸着の双方に効果を示したことを報告している。また、最近では 300°C 前後の低温炭化物による油吸着剤の開発についての報告⁸⁾ も見られる。いずれの吸着についても、炭化物の吸着性能は炭化温度によって異なっており、石原^{1,2)}の指摘する炭化温度による選択的吸着性の制御は可能と考えられる。重金属吸着については、Lilbeth L. Pulido ら⁹⁾ や桑垣ら¹⁰⁾ の報告が見られ、炭化温度によって選択性を示すことが述べられているが、その吸着に及ぼす要因についての詳細な検討はほとんどなされていない。

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°C 以下において、スギおよびヒノキを原料とした炭化物の熱分解過程、微細構造、表面酸化物、pH などに及ぼす炭化温度の影響¹¹⁾、カドミウム (II) および鉛 (II) の吸着特性¹²⁾、水銀 (II) の吸着特性¹³⁾ について調べてきた。その結果、既報^{12,13)} では、スギおよびヒノキ炭化物のカドミウム (II) および鉛 (II) の吸着特性は 1100°C スギ炭化物が優れており、炭化物からのカリウムを主体とするアルカリ溶出量が大きな影響を及ぼすことを述べた。一方、水銀 (II) の吸着特性は 800°C スギ炭化物が優れており、炭化物表面の塩基性表面酸化物が寄与していることを報告した。一般的には吸着剤の表面積の大きさが吸着量を決定することが多いが¹⁴⁾、本実験で用いた 400 ~ 1100°C のスギおよびヒノキ炭化物のカドミウム (II)、鉛 (II) および水銀 (II) の吸着量に対してはその表面積の及ぼす影響は小さいことが明らかとなった。本報では、既報^{12,13)} で述べたカドミウム (II)、鉛 (II)、水銀 (II) の吸着機構の違いを明らかにするために、これらの重金属の混合水溶液中における吸着性および脱着性について調べ、吸着機構を推定した。

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周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) を 10 mesh 以下の木粉とし、炭化の前に 110°C 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°C/min、設定炭化温度は 400°C から 1100°C の範囲で 100°C 間隔の 8 段階とし、設定温度到達後の保持時間は 5 時間とした。本実験

Fig. 1 Carbonizing apparatus.

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¹⁶⁾。使用した窒素ガスは純度99.99%以上、露点 -70°C 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、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

既報^{12,13)}では、スギおよびヒノキの炭化物のカドミウム(II)、鉛(II)、水銀(II)吸着特性は、樹種および炭化温度によって選択性を示すことを報告した。その中でカドミウム(II)および鉛(II)に対してはスギの 1100°C 炭化物の吸着性能が良く、水銀(II)に対してはスギの 800°C 炭化物のそれが高かったことから、吸着実験にはこれらの試料を用いた。比較試料としては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°C 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、カドミウム(II)イオンが 1000 mg/l となるように塩化カドミウムを蒸留水に溶解したものを保存液とした。鉛(II)イオンの水溶液としては塩化鉛を用い、水銀(II)イオンの水溶液としては塩化水銀(II)を同様の操作で調整したものを吸着実験に用いた。カドミウム(II)―鉛(II)二元素混合水溶液としては、カドミウム(II)イオンと鉛(II)イオンがそれぞれ同じく 1000 mg/l となるように塩化カドミウムと塩化鉛を蒸留水に溶解し、保存液とした。カドミウム(II)―鉛(II)―水銀(II)三元素混合水溶液としてはカドミウム(II)イオン、鉛(II)イオンおよび水銀(II)イオンがそれぞれ同じく 1000 mg/l となるよう塩化カドミウム、塩化鉛および塩化水銀を蒸留水に溶解し、保存液とした。吸着実験にはこれらの保存液を所定濃度に蒸留水で希釈して用いた。これらの水溶液のpHは、炭化物を添加する前に塩酸で $\text{pH}3\sim4$ 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。

吸着実験では、 100 ml 容共栓付き三角フラスコに炭化物試料を秤り取り、これに重金属水溶液を加え、室温 25°C に保持しながら 200 rpm で4時間振とうした。既報^{12,13)}より、それぞれの重金属は4時間以上で吸着平衡に達したことから、振とう時間を4時間とした。振とうした後、試験溶液を保持孔径 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ のメンブランフィルターですみやかに濾過し、濾液について水銀(II)、カドミウム(II)および鉛(II)の濃度を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、それぞれの残存量から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、炭化物から溶出した濾液中のカリウムイオンを原子吸光分光光度計により定量した。

2.3 吸脱着実験

吸脱着実験の試料には、スギの 800°C 炭化物を用いた。 100 ml 容共栓付き三角フラスコに 30 mg の試料を秤り取り、これにカドミウム(II)―鉛(II)―水銀(II)の三元素混合水溶液 30 ml を加え、 200 rpm で4時間振とうした。混合水溶液中の各々の重金属イオンの初期濃度は 10 mg/l とした。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)、鉛(II)、水銀(II)の各々の吸着量を求めた。脱着の操作は、吸着後の炭化物の全量を $\text{pH}1.2\sim9.0$ のそれぞれの溶液 30 ml に入れ、 200 rpm で4時間振とうした後、試験溶液をすみやかに濾過し、濾液中の各重金属イオンの溶出量を原子吸光分光光度計により測定し脱着量に換算した。 $\text{pH}1.2\sim4.9$

Fig. 2 Amount of absorbed heavy metals in aqueous solution of single heavy metal or mixture aqueous solution of Cd(II), Pb(II) and Hg(II).

Aqueous solution of single heavy metal

Initial concentration of Cd(II): 10 mg/l, sample 30 mg/Cd(II) solution 30 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 4 hr.

Initial concentration of Pb(II): 10 mg/l, sample 30 mg/Pb(II) solution 30 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 4 hr.

Initial concentration of Hg(II): 10 mg/l, sample 30 mg/Hg(II) solution 30 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 4 hr.

Mixture aqueous solution of Cd(II), Pb(II) and Hg(II)

Initial concentration of Cd(II): 10 mg/l, Pb(II): 10 mg/l, Hg(II): 10 mg/l, sample 30 mg/mixture aqueous solution 30 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 4 hr.

の溶出溶媒の pH は塩酸で調整し、pH9.0 の溶出溶媒の pH はアンモニアで調整した。また、pH6.8 の溶媒には蒸留水を用いた。

先の pH1.2 ~ 9.0 の範囲では水銀 (II) が脱着しなかったことから、脱着時間と塩酸濃度を増して水銀 (II) のみの脱着実験をおこなった。試料にはスギの 800°C 炭化物を用いた。100 ml 容共栓付き三角フラスコに 50 mg の試料を秤り取り、これに水銀 (II) イオンにして初期濃度 10 mg/l の水溶液 30 ml を加え、200 rpm で 16 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水銀 (II) 吸着量を求めた。吸着後の炭化物の全量を 0.1 ~ 10N 塩酸溶液 30 ml に入れ、200 rpm で 100 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、水銀 (II) の溶出量を測定し、脱着量に換算した。

3. 結果と考察

3.1 カドミウム (II)、鉛 (II)、水銀 (II) の混合水溶液中の吸着特性

スギ炭化物のカドミウム (II)、鉛 (II)、水銀 (II) の吸着特性の違いを明らかにするために、それらの重金属の混合水溶液中における吸着特性を調べた。すなわち、既報^{12,13)} では単一元素の水溶液中における炭化物の重金属吸着特性について報告したが、三元素あるいは二元素の混合水溶液中における吸着特性と比較することによって、吸着サイトや吸着機構の違いが明らかになってくるものと予想される。

カドミウム (II) —鉛 (II) —水銀 (II) の三元素混合水溶液中における各々の重金属の吸着量および単一元素の水溶液中におけるそれとの比較を Fig. 2 に示す。三元素混合水溶液中での炭化物のカドミウム (II) および鉛 (II) の吸着量は、単一元素水溶液中でのそれと比べ、いずれの試料でも減少した。三元素混合水溶液中での三試料のカドミウム (II) 吸着量は、単一元素水溶液中でのその 43.5 ~ 54.8% の値となりほぼ半減した。鉛 (II) 吸着量はカドミウム (II) 吸着量に比べると減少量は小さく、三元素混合水溶液中での三試料の鉛 (II) 吸着量は、単一元素水溶液中でのその 69.4 ~ 87.9% の値となった。一方、三元素混合水溶液中での炭化物の水銀 (II) 吸着量は、単一元素水溶液中でのそれと比べ、いずれの試料においてもほぼ同じ値を示した。これらのことから、スギ炭化物の三元素混合水溶液中でのカドミウム (II) および鉛 (II) 吸着量は単一元素水溶液中でのそれに比べ減少するが、水銀 (II) 吸着量は三元素混合水溶液中であっても減少しないことがわかった。また、これらの点については市販活性炭も同様の挙動を示すことがわかった。スギ炭化物のカドミウム (II) および鉛 (II) の吸着特性には炭化物からのカリウムを主体とするアルカリ溶出量が大きな影響を及ぼすことから¹²⁾、Fig. 2 の吸着実験における炭化物からのカリウム溶出量を調べた。測定結果を Fig. 3 に示す。いずれの試料においても、カドミウム (II)、鉛 (II)、水銀 (II) の各々の単一元素水溶液と三元素混合水溶液との間のカリウム溶出量の差異は極微量であり、両者のカリウム溶出量はほぼ同じと見なせることがわかった。市販活性炭のカリウム溶出量はスギ炭化物に比べると微量であった。

Fig. 3 Concentration of K eluted from charcoal in aqueous solution of single heavy metal or mixture aqueous solution of Cd(II), Pb(II) and Hg(II).

Aqueous solution of single heavy metal

Initial concentration of Cd(II): 10 mg/l, sample 30 mg/Cd(II) solution 30 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 4 hr.

Initial concentration of Pb(II): 10 mg/l, sample 30 mg/Pb(II) solution 30 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 4 hr.

Initial concentration of Hg(II): 10 mg/l, sample 30 mg/Hg(II) solution 30 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 4 hr.

Mixture aqueous solution of Cd(II), Pb(II) and Hg(II)

Initial concentration of Cd(II): 10 mg/l, Pb(II): 10 mg/l, Hg(II): 10 mg/l, sample 30 mg/mixture aqueous solution 30 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 4 hr.

次に、Fig. 2 において三元素混合水溶液中の吸着量が減少したカドミウム (II) および鉛 (II) について、カドミウム (II) 一鉛 (II) の二元素混合水溶液中での吸着量を調べた。測定結果を Fig. 4 に示す。単一元素水溶液中でのカドミウム (II) 吸着量に比べ、二元素混合水溶液中でのそれは半減し、三元素混合水溶液中の吸着量とほぼ同じ値を示した。鉛 (II) 吸着においても、単一元素水溶液中での吸着量に比べ、二元素混合水溶液中で

Fig. 4 Adsorbed amount of Cd(II) and Pb(II) in the various aqueous solution of heavy metals. Sample was sugi wood carbonized at 800°C for 5 hr. I: Aqueous solution of single heavy metal II: Mixture aqueous solution of Cd(II) and Pb(II) III: Mixture aqueous solution of Cd(II), Pb(II) and Hg(II) Initial concentration of each heavy metals, Cd(II): 10 mg/l, Pb(II): 10 mg/l, Hg(II): 10 mg/l, sample 30 mg/aqueous solution 30 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 4 hr.

のそれは減少したが、カドミウム (II) 吸着における減少量よりも小さかった。また、二元素混合水溶液中での鉛 (II) 吸着量は三元素混合水溶液中でのそれとほぼ同じ値を示した。このことは、カドミウム (II) と鉛 (II) の吸着が同一の水溶液において起こるとき双方の吸着量は減少し、負の影響を及ぼし合うが、水銀 (II) が同一の系に入ってきてカドミウム (II) および鉛 (II) の吸着とは互いに影響を与えないことを示している。Fig. 4 の吸着実験における炭化物からのカリウム溶出量の測定結果を Fig. 5 に示す。単一元素水溶液、二元素混合水溶液、三元素混合水溶液中における炭化物からのカリウム溶出量の間に差異は認められなかった。したがって、混合水溶液中でのカドミウム (II) および鉛 (II) の吸着量の減少にはカリウム溶出量は特に関与していないと考えられる。

カドミウム (II) および鉛 (II) が同一系に存在すると双方の吸着量が減少することから、これら重金属のス

Fig. 5 Concentration of K in the various aqueous solution of heavy metals. Sample was sugi wood carbonized at 800°C for 5 hr.

I: Aqueous solution of single heavy metal

II: Mixture aqueous solution of Cd(II) and Pb(II)

III: Mixture aqueous solution of Cd(II), Pb(II) and Hg(II)

Initial concentration of each heavy metals, Cd(II): 10 mg/l, Pb(II): 10 mg/l, Hg(II): 10 mg/l, sample 30 mg/aqueous solution 30 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 4 hr.

ギ炭化物への吸着には同じ吸着機構が働いており、競争吸着が起きているものと考えられる。水銀 (II) の存在は、カドミウム (II) および鉛 (II) の吸着には影響を与えないことから、水銀 (II) 吸着には別の吸着機構が働いておりカドミウム (II) および鉛 (II) の競争吸着には加わっていないものと考えられる。既報²⁾ ではスギ炭化物の酸性溶液中でのカドミウム (II) および鉛 (II) の吸着機構としては、水溶液中でカドミウム (II) イオンおよび鉛 (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。カドミウム (II) と鉛 (II) が同一の水溶液中に存在する場合、スギ炭化物表面における吸着の優先順位は両元素のイオン化傾向に依存するものと考えられる。すなわち、イオン化傾向の小さい金属のほうがより優先的に安定した水酸化物を形成すると考えられる。式 (1), (2) にカドミウム (II) と鉛 (II) の標準電極電位¹⁶⁾ を示す。

したがって、カドミウム (II) および鉛 (II) のイオン化傾向の順位はカドミウム (II) > 鉛 (II) であり、スギ炭化物表面においてカドミウム (II) よりも鉛 (II) のほうが優先的に安定した水酸化物を形成するため鉛 (II) 吸着量のほうが大きくなったものと考えられる。また、市販活性炭についても、単一元素水溶液中のカドミ

ウム (II) および鉛 (II) 吸着量に比べ、三元素混合水溶液中の吸着量が減少した点ではスギ炭化物と同様の傾向を示したが、市販活性炭の吸着には炭化物からのアルカリ成分の溶出量が影響を与えないことから¹²⁾、スギ炭化物とは主たる吸着機構が異なっていると考えられる。スギ炭化物と市販活性炭との吸着機構の違いについては既報¹²⁾ で検討した結果、洗浄によりアルカリ成分を除去したスギ炭化物であってもある程度のカドミウム (II) 吸着量を示すことから、基本的にはスギ炭化物にも市販活性炭と同様の吸着機構が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機構の寄与は小さく、アルカリ溶出の関与する吸着機構の寄与が大きいものと考えられる。

3.2 吸着機構の検証

カドミウム (II) および鉛 (II) の二元素と水銀 (II) との吸着機構の違いを明らかにするために、カドミウム (II) および鉛 (II) を炭化物に吸着させた後の水銀 (II) 吸着性、また、水銀 (II) を炭化物に吸着させた後のカドミウム (II) および鉛 (II) 吸着性について調べた。試料にはスギの 800°C 炭化物を用いた。まず、試料 30 mg にカドミウム (II) および鉛 (II) の 10 mg/l の二元素混合水溶液 30 ml を添加し 4 時間の振とう時間で吸着させた。次に、この試料の全量に対して 120 mg/l の水銀 (II) 水溶液 30 ml を添加し 4 時間の振とう時間で吸着させた。Control の試料は、上記と同様の操作で水銀 (II) の吸着のみを行った。このようにして求めた水銀 (II) 吸着量を Fig. 6 に示す。試料にカドミウム (II) および鉛 (II) を吸着させた後であっても、Control と比較して水銀 (II) 吸着量は減少することなくほぼ同じ値を示した。このことは、スギ炭化物表面の水銀 (II) の吸着サイトとカドミウム (II) および鉛 (II) の吸着サイトは異なっていることを示している。

次に、先述の吸着操作とは全く逆の順序でスギ炭化物への吸着性を調べた。試料 30 mg に 120 mg/l の水銀 (II) 水溶液 30 ml を添加し 4 時間の振とう時間で吸着させた。この試料の全量に対して 10 mg/l のカドミウム (II) および鉛 (II) の二元素混合水溶液 30 ml を添加し 4 時間の振とう時間で吸着させた。Control の試料は、上記と同様の操作でカドミウム (II) および鉛 (II) の吸着のみを行った。このようにして求めたカドミウム (II) および鉛 (II) の吸着量を Fig. 7 に示す。先に述べたように、カドミウム (II) および鉛 (II) の吸着機構が水銀 (II) のそれと異なるのであれば Fig. 7 の実験では水銀 (II) 吸着後の試料であってもカドミウム (II) および鉛 (II) の吸着量は減少することなくほぼ同じ値を示すはずである。しかしながら、水銀 (II) の吸着操作を行った

Fig. 6 Amount of adsorbed Hg(II) after adsorption of Cd(II) and Pb(II). Sample was sugi wood carbonized at 800°C for 5 hr.

Control

Aqueous solution of Hg(II)

Initial concentration of Hg(II): 120 mg/l, sample 30 mg/Hg(II) solution 30 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 4 hr.

After adsorption of Cd(II) and Pb(II)

(1) Mixture aqueous solution of Cd(II) and Pb(II)

Initial concentration of Cd(II): 10 mg/l, Pb(II): 10 mg/l, sample 30 mg/mixture aqueous solution 30 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 4 hr.

(2) Aqueous solution of Hg(II)

Initial concentration of Hg(II): 120 mg/l, sample 30 mg/Hg(II) solution 30 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 4 hr.

Fig. 7 Amount of adsorbed Cd(II) and Pb(II) after adsorption of Hg(II). Sample was sugi wood carbonized at 800°C for 5 hr.

Control

Mixture aqueous solution of Cd(II) and Pb(II)

Initial concentration of Cd(II): 10 mg/l, Pb(II): 10 mg/l, sample 30 mg/mixture aqueous solution 30 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 4 hr.

After adsorption of Hg(II)

(1) Aqueous solution of Hg(II)

Initial concentration of Hg(II): 120 mg/l, sample 30 mg/Hg(II) solution 30 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 4 hr.

(2) Mixture aqueous solution of Cd(II) and Pb(II)

Initial concentration of Cd(II): 10 mg/l, Pb(II): 10 mg/l, sample 30 mg/mixture aqueous solution 30 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 4 hr.

後のカドミウム (II) および鉛 (II) 吸着量は、Control と比較して双方ともに減少した。水銀 (II) 吸着後の試料のカドミウム (II) 吸着量は Control の 20.0%，同じく鉛 (II) 吸着量は 54.5% であった。そこで、この実験のカリウム溶出量を測定し、その結果を Fig. 8 に示した。水銀 (II) 吸着後の試料のカリウム溶出量は Control の 13.6% まで減少していることがわかった。これは水銀 (II) 水溶液中で 4 時間振とうさせたことによって、スギ炭化物中からアルカリ成分が溶出したためと考えられる。このことから、水銀 (II) 吸着後の試料のカドミウム (II) および鉛 (II) 吸着量の減少は主にカリウム溶出量の減少に起因するものと考えられる。したがって、Fig. 6 の結果が示すように、水銀 (II) の吸着サイトはカドミウム (II) および鉛 (II) の吸着サイトとは異なっており、吸着機構も異なっていると考えられる。

Brian E. Reed ら¹⁷⁾ 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 pH3 ~ 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。その吸着機構としては、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、スギ炭化物と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る。水酸化カドミウムの沈殿の生成と pH との関係については、A. E. Boomhower¹⁸⁾ によって実験的に求められている。これによれば、5 mg/l および 50 mg/l の 2 種類のカドミウム (II) 濃度の水溶液では、各々 pH9.2 および pH8.6 で沈殿が生成し始めることが報告されている。著者らの実験¹²⁾ では、5 mg/l のカドミウム (II) 水溶液 50 ml に 1100°C のスギ炭化物 200 mg を添加するとほぼ 100% 吸着する。このとき、カドミウム (II) 水溶液の吸着前の pH は 3.4 であり、吸着後には溶出したアルカリ成分の影響で pH7.9 まで上昇する。これらのことから、スギ炭化物のカドミウム (II) 吸着ではその初期段階において、炭化物の表面近傍はアルカリ成分の溶出により局部的に pH が上昇し、カドミウム (II) は水酸化物として沈着したものと考えられる。

また、水銀 (II) の吸着機構については、塩基性表面酸化物が最も多い 800°C 炭化物で水銀 (II) 吸着量は最

Fig. 8 Concentration of K after adsorption of Hg(II). Sample was sugi wood carbonized at 800°C for 5 hr.

Control

Mixture aqueous solution of Cd(II) and Pb(II)
Initial concentration of Cd(II): 10 mg/l, Pb(II): 10 mg/l, sample 30 mg/mixture aqueous solution 30 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 4 hr.

After adsorption of Hg(II)

(1) Aqueous solution of Hg(II)

Initial concentration of Hg(II): 120 mg/l, sample 30 mg/Hg(II) solution 30 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 4 hr.

(2) Mixture aqueous solution of Cd(II) and Pb(II)

Initial concentration of Cd(II): 10 mg/l, Pb(II): 10 mg/l, sample 30 mg/mixture aqueous solution 30 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 4 hr.

Fig. 9 Effect of pH on recovery ratio of Cd(II), Pb(II) and Hg(II). Sample was sugi wood carbonized at 800°C for 5 hr.

Adsorption conditions

Sample 30 mg/mixture aqueous solution 30 ml, initial pH: 3.6

initial concentration of Cd(II): 10 mg/l, Pb(II): 10 mg/l, Hg(II): 10 mg/l, shaking time: 4 hr.

Desorption conditions

pH1.2–4.9: HCl, pH6.8: distilled water, pH: 9.0: NH₄OH, shaking time: 4 hr.

大を示すことから¹³⁾, 炭化物の水銀 (II) 吸着性能の向上には塩基性表面酸化物がなんらかの形で寄与しているものと考えられる。吉田ら^{19,20)} は, 塩酸酸性溶液中における活性炭の水銀 (II) 吸着について, 活性炭の塩基性表面酸化物が一種のオキソニウム塩となり, これを吸着サイトとし, [HgCl₄]²⁻ からなる錯陰イオンが吸着種として吸着する機構を提案している。西ら²¹⁾ の報告によれば, 活性炭中の Hg²⁺ および塩化物イオンの分析から, 活性炭へ移行する化学種は [HgCl₂] の無電荷錯体であるとしている。また, 白樫ら²²⁾ は, Br⁻ 共存下の水銀 (II) 吸着において, 酸性条件下での主な吸着種は [HgBr₂] の無電荷錯体, [HgBr₃]⁻ の錯陰イオンであるが, Br⁻ 濃度が高くなると [HgBr₄]²⁻ の吸着も存在することを報告している。これらのことから, スギ炭化物の水銀 (II) 吸着は, 塩基性表面酸化物を吸着サイトとし, これに吸着する化学種としては錯陰イオンの [HgCl₄]²⁻, [HgCl₃]⁻, あるいは無電荷錯体の [HgCl₂] などが考えられる。

3.3 吸脱着特性の比較

カドミウム (II) —鉛 (II) —水銀 (II) の三元素混合水溶液中でスギ炭化物に吸着した重金属の脱着条件を調べた。吸着後のスギ炭化物に pH1.2 ~ 9.0 の水溶液を加え, 4 時間攪拌した後の水溶液に溶出した重金属濃度が

ら回収率を算出した。その測定結果を Fig. 9 に示す。カドミウム (II), 鉛 (II), 水銀 (II) のいずれの重金属も pH6.8 以上のアルカリ性の水溶液にはほとんど脱着しなかった。水溶液の pH が 4.9 以下になるとカドミウム (II) および鉛 (II) が脱着するようになり, pH の低下に伴いそれらの回収率は増加した。pH1.2 では, スギ炭化物に吸着したカドミウム (II) および鉛 (II) のほとんど全てが脱着し, カドミウム (II) は 99%, 鉛 (II) は 97% の回収率を示した。このことから, カドミウム (II) および鉛 (II) の吸着除去にスギ炭化物を用いる場合, 吸着後の炭化物を pH1 程度の塩酸溶液で処理することによりこれらの重金属を回収することが可能であることがわかった。また, pH3 ~ 4 の範囲では, カドミウム (II) および鉛 (II) の回収率の差が比較的大きく, pH4 ではカドミウム (II) が 50%, 鉛 (II) が 12% の回収率であった。これは, 先述したカドミウム (II) と鉛 (II) のイオン化傾向の差に起因するものと考えられる。すなわち, イオン化傾向はカドミウム (II) > 鉛 (II) のため, 鉛 (II) と比較してカドミウム (II) のほうが溶出しやすく回収率が増加したものと考えられる。この回収率の差をうまく利用すれば, スギ炭化物に吸着されたカドミウム (II) と鉛 (II) とを分離しながら回収することも可能と考えられる。

Fig. 10 Relationship between concentration of hydrochloric acid and recovery ratio of Hg(II). Sample was sugi wood carbonized at 800°C for 5 hr. Adsorption

Initial concentration of Hg(II): 10 mg/l, sample 50 mg/Hg(II) solution 30 ml, initial pH: 3.4, shaking time: 16 hr.

Desorption

0.1, 1.0, 3.0, 6.0, 8.0, 10N-hydrochloric acid 30 ml, shaking time: 100 hr.

一方、スギ炭化物に吸着された水銀 (II) は pH1.2 ~ 9.0 の範囲では脱着せず、カドミウム (II) および鉛 (II) の脱着特性とは全く異なることが明らかとなった。この脱着特性の違いは、スギ炭化物の水銀 (II) 吸着機構がカドミウム (II) および鉛 (II) の吸着機構と異なることに起因するものと考えられる。

先の Fig. 9 の条件では水銀 (II) が脱着しなかったことから、脱着時間と塩酸濃度を増して水銀 (II) の脱着実験をおこなった。その回収率を Fig. 10 に示す。0.1N の塩酸溶液 (pH1.2) では、脱着時間を 100 時間まで延ばしても水銀 (II) の脱着は認められなかった。1N の塩酸溶液では微量の脱着が見られるようになり、塩酸濃度の上昇に伴い水銀 (II) 回収率は高くなった。6N 以上の塩酸溶液を用いると回収率は飛躍的に増大した。しかしながら、8.0N 以上の回収率が伸びず、10N の塩酸溶液であっても回収率は 55.6% にとどまった。このことから、スギ炭化物の水銀 (II) 吸着は、カドミウム (II) および鉛 (II) と比べて吸着の不可逆性が極めて大きいといえる。脱着に用いる酸濃度や時間をさらに増加すれば水銀 (II) の回収率は上昇するものと考えられるが、この両方の条件を増加させることは応用においてはコスト高となるため実用的ではないと考えられる。吸着した水銀 (II) を脱着して回収し、炭化物を再生する方法としては、例えば、水銀 (II) を吸着した炭化物を 400°C 程度に加熱し遊離した水銀を過マンガン酸カリウム溶液で捕集する方法、あるいは塩化スズなどの還元剤で金属水銀

に還元し、エアレーションにより気化させ過マンガン酸カリウム溶液で捕集する方法などが考えられる。水銀が遊離する加熱温度については、電気炉で 400°C に加熱することにより、活性炭中の水銀がほぼ 100% 遊離することが報告されている²³⁾。

4. 結 言

スギ炭化物のカドミウム (II)、鉛 (II)、水銀 (II) の吸着特性の違いを明らかにするために、これらの重金属の単一元素水溶液における吸着特性と二元素あるいは三元素の混合水溶液における吸着特性とを比較し吸着サイトや吸着機構を推定した。

カドミウム (II) および鉛 (II) が同一系に存在すると双方の吸着量が減少することから、カドミウム (II) および鉛 (II) のスギ炭化物への吸着には同じ吸着機構が働いており、競争吸着が起きているものと考えられる。水銀 (II) の存在は、カドミウム (II) および鉛 (II) の吸着には影響を与えないことから、水銀 (II) 吸着には別の吸着機構が働いており、カドミウム (II) および鉛 (II) の競争吸着には加わっていないものと考えられる。

スギ炭化物の酸性溶液中でのカドミウム (II) および鉛 (II) の吸着機構としては、水溶液中でカドミウム (II) イオンおよび鉛 (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。カドミウム (II) と鉛 (II) が同一の水溶液中に存在する場合、スギ炭化物表面における吸着の優先順位は両元素のイオン化傾向によって決定付けられ、カドミウム (II) よりも鉛 (II) のほうがイオン化傾向が小さいため、優先的に安定した水酸化物を形成し、鉛 (II) 吸着量のほうが大きくなったものと考えられる。スギ炭化物の水銀 (II) 吸着は、塩基性表面酸化物が吸着サイトと考えられる。

スギ炭化物に吸着したカドミウム (II) および鉛 (II) のほとんど全てが pH1.2 で脱着し、カドミウム (II) は 99%、鉛 (II) は 97% の回収率であった。pH3 ~ 4 の範囲では、カドミウム (II) および鉛 (II) の回収率の差が比較的大きく、回収率の差をうまく利用すれば、スギ炭化物に吸着されたカドミウム (II) と鉛 (II) とを分離しながら回収することも可能と考えられる。

スギ炭化物に吸着された水銀 (II) は pH1.2 ~ 9.0 の範囲では脱着せず、カドミウム (II) および鉛 (II) の脱着特性とは全く異なることが明らかとなった。この脱着特性の違いは、スギ炭化物の水銀 (II) 吸着機構がカドミウム (II) および鉛 (II) の吸着機構と異なることに起因するものと考えられる。1N の塩酸溶液では微量の脱着が見られるようになり、塩酸濃度の上昇に伴い水

銀 (II) 回収率は高くなった。しかしながら、10N の塩酸溶液であっても回収率は 55.6% にとどまった。

参 考 文 献

- 1) 石原茂久, 木材学会誌, 42, No. 8, 717-723 (1996)
- 2) 石原茂久, 材料, 48, No. 5, 473-482 (1999)
- 3) 安部郁夫, 科学と工業, 68, No. 4, 161-169 (1994)
- 4) 人見充則, 計良善也, 立本英機, 幾田信生, 川舟功朗, 安部郁夫, 炭素, 1993, No. 156, 22-28 (1993)
- 5) 人見充則, 計良善也, 立本英機, 安部郁夫, 川舟功朗, 幾田信生, 炭素, 1993, No. 160, 247-254 (1993)
- 6) 安部郁夫, 岩崎訓, 岩田良美, 古南博, 計良善也, 炭素, 1998, No. 185, 277-284 (1998)
- 7) 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)
- 8) 宮内輝久, 佐野弥栄子, 梅原勝雄, 斉藤直人, 木材学会誌, 47, No. 1, 39-43 (2001)
- 9) Lilibeth L. Pulido, Toshimitsu Hata, Yuji Imamura, Shigehisa Ishihara, Takeshi Kajimoto, J Wood Sci, 44, No. 3, 237-243 (1998)
- 10) 木材炭化成分多用途利用技術研究組合: 木炭と木酢液の新用途開発研究成果集, 27-44 (1990)
- 11) 甲斐登起雄, 山本晋平, 石原茂久, 資源処理技術, 47, No. 3, 132-139 (2000)
- 12) 甲斐登起雄, 山本晋平, 石原茂久, 資源処理技術, 48, No. 1, 9-18 (2001)
- 13) 甲斐登起雄, 山本晋平, 金川靖, 石原茂久, 資源処理技術, 48, No. 1, 19-26 (2001)
- 14) 角田光雄: 最新吸着技術, 総合技術センター, 155-167 (1993)
- 15) 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)
- 16) 化学便覧基礎編Ⅱ改訂4版, 日本化学会編, 464 (1993)
- 17) Brian E. Reed, Mark R. Matsumoto, Separation Science and Technology, 28, 2179-2195 (1993)
- 18) A. E. Boomhower; Chemical interactions between Cadmium (II) and activated carbon, M. S. Thesis, University of Delaware (1982)
- 19) 吉田久良, 亀川克美, 有田静児, 日化, 1976, No. 5, 808-813 (1976)
- 20) 吉田久良, 亀川克美, 有田静児, 日化, 1976, No. 10, 1596-1601 (1976)
- 21) 西末雄, 小林力夫, 堀本能之, 水戸美和子, 日化, 1978, No. 12, 1712-1717 (1978)
- 22) 白樫高史, 田中邦明, 田村寿康, 吉原佐知雄, 日化, 1999, No. 2, 137-143 (1999)
- 23) 白樫高史, 柿井一男, 栗山光央, 日化, 1989, No. 4, 750-754 (1989)