

## ウッドチップ混入ポーラスモルタルの銅、カドミウム、鉛の吸着

群馬大学大学院	正会員	○森 勝伸
群馬大学大学院	正会員	半井健一郎
小林工業(株)	非会員	小林 祐介

## 1. 緒言

近年、産業活動の活性化に伴い、環境中に排出される廃棄物の問題がクローズアップされている。その中で廃材は国内で年間370万トンが排出されており、これを是正する策として建設工事に係る資材の再資源化等に関する法律が施行されている。しかしながら、実際の再利用率は約10%にとどまっており、廃材の新たな再利用技術の開発が望まれている。

現在の廃材の再利用技術には、サーマルリサイクルとマテリアルリサイクルに大きく分けられているが、その一つに重金属吸着剤として応用する報告がある [1-3]。これは、木材の成分であるリグニンが重金属を吸着するサイトを有するため、その能力を利用し環境修復材料としての転換が期待されているからである。

当研究室においても群馬県内で排出されるスギの間伐材をチップ化したウッドチップの重金属に対する吸着量を求め、その有用性を実証した [4]。ただし、ウッドチップをそのままの状態を利用すると実用範囲が制限されることから、本研究では、ウッドチップ、砂、セメントを混合したウッドチップ混入ポーラスモルタル(WPM)を作製し、その耐久性 [4] 及び重金属吸着能について検討している [5]。

今回は、1) WPMの陽イオン交換容量(CEC)、2) Cu, Cd, Pbに対する飽和吸着量、3) コンクリートの崩壊の指標であるカルシウム(Ca)を溶脱させた劣化状態のWPMの重金属吸着性能、4) WPMに吸着した重金属の再溶出の可能性を予測するため、逐次抽出法 [6,7]による溶出のしやすさに基づいた化学形態別分析を行ったので報告する。

## 2. 実験概要

## 2-1. 試薬

重金属溶液の調製及び重金属の吸着試験での水は脱イオン化した蒸留水を、供試体の Ca 溶脱での水は水道水を用いた。重金属イオンの保存溶液は硝酸酸性 (pH < 1) とした。水酸化ナトリウム及び硝酸は、水により 0.1 mol/L 溶液

を調製し、重金属溶液の pH 調整に用いた。陽イオン交換容量(CEC)の測定に用いる塩化バリウム二水和物、硫酸マグネシウム七水和物及び硝酸ランタン六水和物は、脱イオン化した蒸留水に溶解してそれぞれ 0.1 mol/L, 0.02 mol/L, 10 mg/L に調製した。

## 2-2. WPMの作製方法

WPM は、川砂(粒径 < 1.0 mm)、ウッドチップ(粒径 < 5.0 mm)、セメント、水道水を攪拌混合したものを円形の塩化ビニルに投入し、プレス後、直径 10 cm、高さ 5 cm に切り出したものを用いた。

ここで、砂:セメントを体積比 4:1 の割合で配合したものを供試体 1、砂:セメント:ウッドチップを 2:1:2 の割合で配合したものを供試体 2 とした。

## 2-3. 劣化状態ポーラスモルタルの作製

ウッドチップ混入ポーラスモルタル(WPM)から Ca 溶脱を行うため、WPM の上部から水道水を透水し、1 日ごとに WPM を通過した水溶液を採取し、試料水中の Ca を原子吸光光度計(AAS)により測定し、その濃度から溶出率を算出した。これより、Ca 溶脱率が 25、50 及び 75% になったものを供試体とし、重金属吸着試験に用いた。

## 2-4. WPMに吸着した重金属の化学形態別分析

WPMにCu, Cd及びPbを吸着させたものを風乾し、これを乳鉢によって均質化したものを供試体とした。供試体に吸着した重金属の化学形態を分別するため、逐次抽出法 [6]により、溶解度別に次の5つにフラクションに分類した。

フラクション1は中性条件下で溶出する形態(主に塩化物)、2は弱酸性条件下で溶出性を示す形態(主に炭酸塩)、3は還元剤によって溶出する形態(主に酸化物)、4は酸化剤によって溶出する形態(主に硫化物)、5は強酸性条件下で溶出する形態(主にケイ酸塩)であり、フラクション1から5に行くに従い溶出しにくい形態となっている。分級操作は、中野らの方法 [7]に従って行い、各フラクションの溶出液は遠心分離で分取し、重金属の濃度をAASで測定した。

キーワード ウッドチップ 重金属 カルシウム 吸着 ポーラス フラクション

連絡先 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1 群馬大学大学院工学研究科 TEL/FAX 0277-30-1271

### 3. 結果及び考察

#### 3-1. WPMの陽イオン交換容量

はじめに、供試体1及び2の陽イオン交換容量(CEC)を調べた。その結果、供試体1は8.5~16.2 cmol/kgに対し供試体2は22.6~36.6 cmol/kgとなり、ウッドチップを含む供試体2は供試体1の約2倍程度高い値を示した。また、供試体2よりもウッドチップ量を2倍にした供試体のCECは、供試体2の約1.8倍に増加したことから、供試体のCECはウッドチップ量に依存すると考えられる。

#### 3-2. WPMの重金属吸着

供試体の重金属の吸着性能を調べるため、 $1.0 \times 10^{-6}$  mol/LのCu<sup>II</sup>、Cd<sup>II</sup>及びPb<sup>II</sup>を含む水溶液をそれぞれ通水したときの供試体への吸着率を求めた。このとき、通水する試料溶液のpHは5、流速は約100 mL/minとした。その結果、供試体1は、3つの重金属イオンに対しほぼ定量的な吸着を示し、供試体2(WPM)は、CdとPbに対しほぼ定量的な吸着を示したが、Cuに対しては77%にとどまることが分った。

そこで、供試体2への通水溶液の流速を変化させたときのCuの吸着率を調べたところ、流速を減少させるに伴いCuに対する吸着率が増加し、最終的に50 mL/minの流速でほぼ定量的に吸着することができた。逆に流速を上昇させると、Cuの吸着率は大きく減少し、流速200 mL/min以上になると、ほとんど吸着することができなくなった。

これより、CuはCd及びPbと比べWPMへの吸着速度が遅いものと予想される。

#### 3-3. 飽和吸着量

次に、WPMの飽和吸着量を調べた。ここでは、重金属溶液の通水量とWPMへの重金属の吸着率との関係から、飽和吸着量を求めた。通水する溶液の重金属の初期濃度は $1.0 \times 10^{-3}$  mol/Lとし、溶液のpHは酢酸緩衝液によってpH 5に調整し、通水速度は50 mL/minとした。ここでは、各重金属イオンの吸着率が0%を示す点を飽和吸着点とし、それぞれの重金属の飽和吸着量を求めた。その結果、Cuは $4.0 \times 10^{-4}$  mol/g、Cdは $9.9 \times 10^{-4}$  mol/g、Pbは $4.8 \times 10^{-4}$  mol/gとなった。また、同じ方法により、供試体1の重金属に対する飽和吸着量を求めたところ、Cuは、 $1.7 \times 10^{-4}$  mol/g、Cdは、 $3.2 \times 10^{-4}$  mol/g、Pbは、 $2.8 \times 10^{-4}$  mol/gであった。

このことから、WPMのCdに対する吸着効果は、ウッドチッ

プ、セメント及び砂との複雑な相互作用により、強く保持されるものと考えられる。

#### 3-4. 劣化状態のWPMの重金属吸着

供試体のCaを強制的に溶脱させた劣化状態のWPMの重金属吸着能を調べた。その結果、供試体1においてCa溶脱前では、いずれも重金属を定量的に吸着していたが、Ca溶脱割合が増加するにしたがって重金属の吸着率が急激に減少することがわかった。これは、供試体内のCaの溶出によって、密度が小さくなり、重金属イオンとの接触効率が減少したためと予想される。

一方、供試体2においては、Ca溶脱率に関わらず、重金属をほぼ定量的に吸着できることが分った。Ca溶脱率75%の供試体2でも重金属イオンに対し高い吸着率を維持できることから、ウッドチップの存在が重金属吸着に寄与していると考えられる。

#### 3-5. WPMに吸着した重金属の化学形態別分析

最後に、逐次抽出法によってWPMに吸着した各重金属の化学形態別分析(フラクション分析)を行った。その結果、Cuはフラクション2、3及び4に、Cdはフラクション2及び3に、Pbはフラクション3に多く存在することが分かった。従って、フラクション2の割合が多いCdは、CuやPbと比べてWPMから再溶出する可能性が高いことが示唆された。一方、Cu及びPbに関してはフラクション3~5の割合が多く、WPMから再溶出する可能性は低いものと考えられる。

これより、WPMは重金属イオンの種類によって吸着力が異なることを示した。

### 参考文献

- [1] M.S. Rahman, et al., Chem. Eng. J., 149, 273 (2009).
- [2] D. Bozic, et al., J. Hazard. Mater., 171, 684 (2009).
- [3] A.K. Meena, et al., J. Hazard. Mater., 150, 604 (2008).
- [4] 原 尚子 他, 日本分析化学会講演要旨集, 54, p. 32 (2005).
- [5] 鈴木裕二 他, コンクリート工学年次論文集, 印刷中 (2012).
- [6] A. Tessier, et al., Anal. Chem., 51, 844 (1979).
- [7] 中野浩司 他, 分析化学, 59, 829 (2010).

謝辞 本研究は、文部科学省科学研究費補助金「各種骨材の潜在特性を生かした高機能ポーラスコンクリートの開発」(課題番号23656276)にて実施された。