

氏 名	リリベス プリド ノビシオ Lilibeth Pulido Novicio
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)
学 位 記 番 号	農 博 第 1132 号
学位授与の日付	平 成 12 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	農 学 研 究 科 森 林 科 学 専 攻
学位論文題目	CHARACTERIZATION OF CARBONIZED WOOD AND ITS APPLICATION TO THE ADSORPTION OF HEAVY METALS (木質炭化物の特性と重金属吸着への応用)

論文調査委員 (主 査) 教 授 今 村 祐 嗣 教 授 則 元 京 教 授 川 井 秀 一

論 文 内 容 の 要 旨

近年、廃水中の有害物質、特に重金属による汚染が社会的な問題となっており、それらを除去して水質を浄化することは重要な課題である。一方で、林業・林産業では間伐材や廃材の効率的利用が求められており、その一つとして木質炭化物、すなわち木炭の環境浄化材料としての利用が考えられる。本論文は、木質を焼成することによって得られる木炭の吸着性能に關係する化学的、物理的、組織構造的な特性を解明し、それを踏まえて、水中に溶解する重金属の吸着材料としての利用を検討したもので、内容は以下のように要約される。

1. 窒素雰囲気中で従来方式によって熱処理を行う1段階炭化法(以下1段法)で木材(スギ材)を処理した場合、重量減少は200℃までは少なく、300℃にかけて急激に起こり、その後徐々に進行し700～1000℃では安定した。一方、600℃で通常の炭化後再び高温域で熱処理を行う2段階炭化法(以下2段法)では、重量減少はやや生じるものの800℃以上ではほとんど認められなかった。

2. 1段法で処理した場合、窒素吸着法から求めた比表面積および空隙体積は炭化温度の上昇に伴って大きくなり、700から800℃でピークに達し、その後900℃付近から再び減少する傾向を示した。一方、2段法では、比表面積および空隙体積の値がより大きくなり、かつピークが高温側にシフトして1000℃付近で最大に達した後、再び減少した。

3. 環境制御型走査電子顕微鏡を用い、加熱下での動的直接観察を行ったところ、20～400℃まではほとんど変化がみられなかったが、400から500℃にかけて顕著な細胞の収縮が認められた。しかし、細胞形状や配列に著しい変化は観察されず、この様子は1000℃以上の炭化温度でも同様であった。この傾向は、昇温速度を変化させてもほぼ同じであったが、速度を上げる程やや早材部での収縮が顕著になった。

4. スギ木炭の吸着性能をヨウ素吸着法によって検討したところ、1段法では700から800℃で炭化した試料が最大の飽和吸着量を示したが、この値は2段法で調製した試料の場合とほぼ同等であった。一方、2段法では、900から1000℃で調製した試料が、最大の飽和吸着量を示した。しかしながら、1段法では1000℃以上、2段法では1200℃以上からは飽和吸着量は低減する傾向を示した。また、これらの吸着性能は、試料の比表面積および空隙体積の傾向と対応していた。

5. 塩化水銀の単一水溶液を用いた吸着実験では、スギの炭化木粉がすぐれた吸着性能を示した。すなわち、1000℃付近の炭化温度で焼成した材料はほぼ1時間で初期濃度1から10 ppmの溶液中のすべての水銀を吸着し、高い吸着能力を発揮した。複数の重金属(水銀、亜鉛、ヒ素、鉛、カドミウム)を含む水溶液中でも、1000℃炭化物は溶液の初期濃度にかかわらず、水銀を優先的に吸着した。

6. 2段法で調製した1000℃炭化物の吸着特性を塩化水銀水溶液を試料として検討したところ、溶液の初期pHと温度条件が吸着特性に影響を及ぼすことが明らかになった。pH3から9までの場合、水銀吸着量はほとんど変わらなかったが、pH10以上では顕著に減少した。また、温度の上昇によって吸着量は減少する傾向を示し、エンタルピーを計算した結果、吸着

過程は発熱反応であることが示唆された。さらに、pH 6 に調整した水銀溶液を用い、30℃ 下での吸着等温線を得て、Freundlich 吸着式に適用し吸着定数を求めた結果、1000℃ スギ炭化物の吸着性能は市販の標準ヤシガラ活性炭と同等以上であることが明らかとなった。

7. 木炭の水質浄化材料としての実証的な応用を、熱帯造林木であるアガシアマンギウムの炭化木粉を用いて、フィリピン・マニラ圏にある汚染された湖水で試みたところ、木炭が水銀を含む多くの重金属の水系の浄化に有用であるとの見通しを得た。

論文審査の結果の要旨

木質炭化物、すなわち木炭は、林業・林産業における間伐材や廃材の効率的な利用法であるが、また、そのすぐれた吸着性能の点から環境浄化材料としての利用が考えられている。本論文は、木質を焼成することによって得られる木炭の吸着性能に関係する化学的、物理的、組織構造的な特性を解明し、それを踏まえて、水中に溶解する重金属の吸着材料としての利用を試みたもので、評価できる点は以下のとおりである。

1. 従来方式による1段階炭化法（以下1段法）では、水中に存在する重金属の吸着に関与すると考えられる木炭の比表面積および空隙体積は、炭化温度の上昇に伴って大きくなり、700 から 800℃ でピークに達し、その後、900℃ 付近から再び減少する傾向を示すことを明らかにした。

2. 600℃ で通常の炭化後、再び高温域で熱処理を行う2段階炭化法（以下2段法）を用いることによって、表面積および空隙体積の値がより大きくなり、かつピークが高温側にシフトして1000℃ 付近で最大に達した後、再び減少することを明らかにした。

3. 木材細胞の形状変化は、20 ～ 400℃ の範囲ではほとんど認められないが、400 から 500℃ にかけて顕著な細胞の収縮が認められることを、環境制御型走査電子顕微鏡を用いた動的直接観察によって明らかにした。

4. ヨウ素吸着法によって評価した木炭の吸着能は、1段法では700 から 800℃ の炭化温度で調製した試料が、2段法では900 から 1000℃ で処理した試料が最大の飽和吸着量を示すが、1段法では1000℃ 以上、2段法では1200℃ 以上からは飽和吸着量はむしろ低減する傾向を示すことを明らかにした。また、調製した木炭の吸着現象には Freundlich 式が適合し、比表面積および空隙体積の傾向と対応することを提示した。

5. スギの炭化木粉、特に1000℃ 付近の炭化温度で焼成した材料は水中に溶解する水銀に対してすぐれた吸着性能を示し、複数の重金属（水銀、亜鉛、ヒ素、鉛、カドミウム）を含む水溶液中でも、水銀を優先的に吸着することを明らかにした。

6. 水中に溶解する水銀の吸着に関しては、溶液の pH と温度条件が吸着特性に影響を及ぼし、吸着定数を求めた結果では、1000℃ でスギ炭化物の吸着能は市販の標準ヤシガラ活性炭と同等以上であることを明らかにした。

以上のように、本論文は、木質を焼成することによって得られる木炭の水質浄化材料としての利用開発に新たな知見を加えたものであり、木質複合材料学及び木質物性制御学の発展に寄与するところが多い。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成12年2月14日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。