

竹炭によるセシウムイオンの吸着能の向上 ～pH 調整及び洗浄処理の影響～

九州大学大学院 学生会員 ○内川祐志 九州大学大学院 正会員 久場隆広
九州大学大学院 学生会員 藤田琳太郎

1. 序論

2011年3月11日に発生した福島第一原子力発電所での事故は甚大な被害をもたらし、放射性物質の放出は今尚続いている。特に、 ^{137}Cs の半減期は非常に長く、環境中から効率的に回収していくことが重要である。また、全国の里山では放置竹林の増加が問題となっている。しかしながら現代では竹材の資源としての利用価値は低く、何らかの形で有効に活用する方法が求められている。

そこで本研究は、 Cs^+ の吸着材としての竹炭の利用を目指した。また、その吸着能の向上のために、溶液の初期 pH の調整を行うこと、竹炭に対して酸・塩基による洗浄処理を行うこと、以上の2点が吸着能に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 炭化方法

本研究では、5年生程度の孟宗竹を窒素雰囲気下、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、炭化温度 400°C 、設定炭化温度での保持時間を3時間として炭化させ、粉末状 ($<150\mu\text{m}$) にした竹炭を用いた。炭化温度を 400°C としたのは藤田らの研究¹⁾によって炭化温度の低い 400°C の竹炭 (BC400) が Cs^+ の吸着に有効であると判明しているためである。

2.2 pH の異なる溶液中の Cs^+ の吸着

Cs^+ 吸着実験は BC400 を対象としたバッチ方式で行った。 Cs^+ として CsCl (和光純薬工業株式会社) を使用し、 $20\text{mgCs}/\text{l}$ 水溶液を作成した。この溶液の初期 pH を $0.1\text{mol}/\text{l}$ の HCl もしくは NaOH 溶液を用いて pH3, 5, 7, 9, 11 に調整した。これらの Cs^+ 溶液 30ml に 0.3g の BC400 を加え、 20°C の恒温下で3時間振とう接触させた。振とう後の溶液を $0.45\mu\text{m}$ メンブレンフィルターでろ過した後、 Cs^+ の濃度を原子吸光分光光度計 (SHIMADZU, AA-7000) を用いて定量した。

2.3 洗浄処理竹炭による Cs^+ 吸着

BC400 と $20\text{mmol}/\text{l}$ の HCl または NaOH 水溶液を固液比 1:100、 20°C 条件下において24時間以上振とう接触させて濾過した後、その竹炭を純水で数回洗浄し乾燥させた。同様の手順で純水のみによって洗浄処理を行った竹炭を用意した。以後、 HCl による洗浄、 NaOH に

よる洗浄、純水による洗浄処理を行った竹炭を順に BC400HC, BC400Na, BC400W と呼ぶ。これら3種の竹炭各 0.3g ずつについて $20\text{mg-Cs}/\text{l}$ 溶液 30ml と振とう接触を行った。

2.4 洗浄処理竹炭による pH 調整 Cs^+ 溶液の吸着

BC400Na について初期 pH11 に調整した種々の濃度の Cs^+ 溶液と接触を行い (BC400Na-pH11)、Langmuire 型の吸着等温線を作成した。また、BC400 と pH 無調整の溶液、BC400 と初期 pH11 の溶液、BC400Na と pH 無調整の溶液の条件で行った吸着実験についても吸着等温線の作成を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 溶液の pH 調整が Cs^+ 吸着に与える影響

竹炭と接触前後の Cs^+ 溶液の pH 及び、初期 pH の調整の違いによる単位質量竹炭あたりの Cs^+ の吸着量を図1に示す。

図1を見ると、初期 pH3 の溶液では吸着量は約 $0.2\text{mg}/\text{g}$ と他の pH 帯に比べ非常に低い値となっている。一方で初期 pH11 の溶液では吸着量約 $1.8\text{mg}/\text{g}$ と、中性付近の溶液と比べ吸着量が増加した。これは BC400 による Cs^+ の吸着メカニズムが、物理的吸着よりも化学的吸着や静電氣的吸着に大きく依存しているためと考えられる。

市川らの研究によると²⁾、炭化温度の低い BC400 は表面に酸性官能基を多く保持していると述べられており、この酸性官能基のプロトンと、水溶液中の Cs^+ の交換が吸着に大きな影響を与えていると予想される。そのため水溶液中にプロトンが過剰に存在する低 pH 下では、竹炭表面のプロトンが脱着しにくく、 Cs^+ の吸着量が減少し、逆に水溶液中のプロトンが少ない高 pH 下では、 Cs^+ の吸着量が増加したと考えられる。また、竹炭の表面は元来負に帯電しており、陽イオンであるプロトンや Cs^+ を引きつける力を持つ。前述したように溶液の pH が上昇した場合には水溶液中のプロトンは減少するために、静電気力による吸着の競合要素が減ったことで Cs^+ の吸着量が増加した、といったことも考えられる。pH の変化はこのように化学的吸着、静電氣的吸着の両方に大きな影響を与えたと予想される。

キーワード：セシウム 竹炭 吸着 洗浄処理 pH

〒819-0385 福岡県福岡市西区元岡 744 番地ウエスト 3 号館 917 号室 Tel:092-802-3423 Fax:092-802-342

3.2 竹炭への洗浄処理がCs⁺吸着に与える影響

図2に、各洗浄竹炭と接触前後のCs⁺溶液のpH及び単位質量竹炭あたりの吸着量を示す。図2を見るとpHが中性付近に維持されていたにも関わらず、も関わらず、BC400NaのCs⁺吸着能が最も高く、溶液中のほぼ全てのCs⁺を吸着していた。BC400HC, BC400Wについては未処理のBC400よりもむしろ吸着量は低下した。これらの事から吸着量の変化は水溶液中のプロトン濃度の変化よりもむしろ、表面処理による影響が大きいと考えられる。特に無処理の竹炭よりもBC400Naの吸着量が増加した要因としては、竹炭表面の酸性官能基が持つプロトンがCs⁺との交換能の高いNa⁺に置き換わった事で、Cs⁺の吸着が起りやすくなった事が挙げられる。

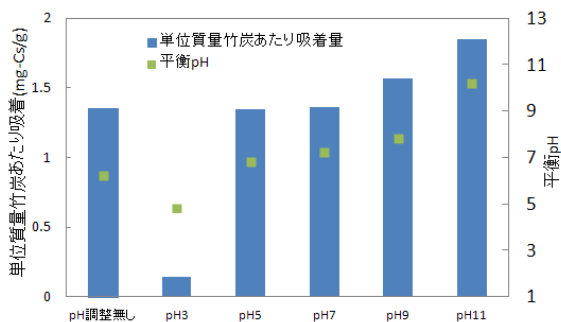


図1 pH毎の単位質量竹炭あたりCs⁺吸着量及び平衡pH

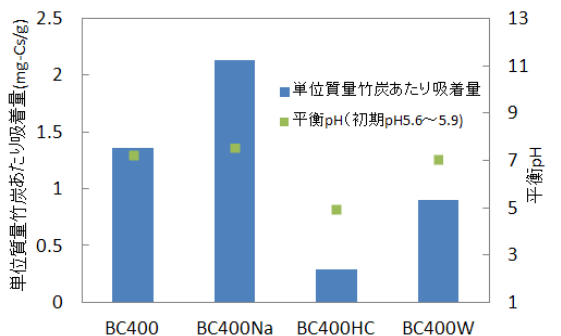


図2 洗浄処理竹炭毎のCs⁺吸着量及び平衡pH

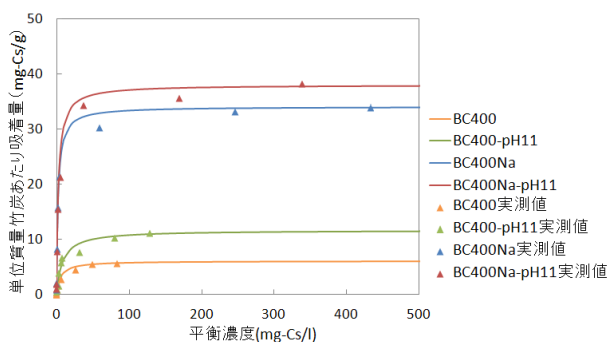


図3 各吸着実験のLangmuir型吸着等温線及び実測値

実験条件	Langmuir定数		r
	Q ₀	b	
BC400	6.04	0.19	0.997
BC400-pH11	11.68	0.12	0.996
BC400Na	34.01	0.47	1.000
BC400Na-pH11	38.02	0.41	0.999

表1 吸着実験毎のLangmuir定数

3.3 竹炭への洗浄処理及び溶液のpH調整がCs⁺吸着に与える影響

BC400, BC400-pH11, BC400Na, BC400Na-pH11によるセシウムイオン吸着の実測値及び、Langmuir型吸着等温線を図3に示す。また、これらの吸着等温線のLangmuir定数を表1に示す。

BC400NaはpH調整の有無に関わらず、Cs⁺初期濃度が低濃度であっても高い吸着能を持つ事が分かる。また、洗浄処理の有無に関わらず溶液のpHを上昇させることでもCs⁺吸着量は増加した。しかしながら、Cs⁺吸着能の向上には前者、すなわち、NaOHによる洗浄の寄与の方が圧倒的に大きかった。

4. 結論

炭化温度400℃の竹炭によるCs⁺の吸着実験について、溶液の初期pHを調整、または竹炭を洗浄処理することにより以下の結果を得た。

- 炭化温度400℃の竹炭についてCs⁺溶液の初期pHを高くする事でCs⁺吸着量が増加した。これは溶液中のプロトン濃度が減少したことで竹炭表面の酸性官能基が持つプロトンとCs⁺との交換が起りやすくなったためと考えられる。
- 竹炭をNaOHで洗浄処理する事によりCs⁺の吸着量は大きく増加した。また、溶液のpHを上げることで吸着量は更に増加した。
- 初期pHを高く設定したCs⁺溶液においてもNaOHによる洗浄処理によって吸着能の向上効果は得られたが、その影響は洗浄処理の方が遥かに大きかった。

参考文献

- 藤田琳太郎、久場隆広、首藤悠歩(2013) "炭化度と共存陽イオンが竹炭によるセシウムイオン吸着能に及ぼす影響"、第68回土木学会年次学術講演会、VII-127
- 市川瞬平(2011) 竹炭を利用したアンモニウムイオンの吸着除去に関する研究 第65回土木学会年次学術講演会、VII-019