

熱硝酸酸化竹炭のセシウムイオン吸着における最適な賦活処理条件の解明

九州大学 学生会員 ○豊原悠作 九州大学大学院 正会員 久場隆広
(株)建設技術研究所 正会員 上田聖也 九州大学大学院 非会員 Shahjalal Khandaker

1.序論

福島第一原発の事故により、多量の放射性物質が環境中に放出された。特にセシウム 137 は長い半減期を持ち、長期的に環境を汚染し続けることから早急な対策が求められている。また、日本各地で竹林化が進行している。竹は単一な種による生態系を形成し、また地盤の強度を弱めて土砂災害を引き起こしやすくする。したがって伐採による継続的な管理が必要であるが、現状では、竹材の利用価値は低く、有効活用することが難しい。

藤田ら¹⁾は竹炭の炭化温度を変えることによってCs⁺の吸着能が変化することを明らかにした。また、竹内ら²⁾は活性炭に熱硝酸処理を施すことでCs⁺の吸着能が向上することを明らかにした。KhandakaerらはX線光電子分光法(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)を用いて熱硝酸処理前後の竹炭粒子表面の組成分析を行い、賦活処理によってグラファイトが71.1%から40.2%に減少し、カルボキシル基が2.70%から6.86%に、カルボニル基が0.52%から6.79%に増加することを明らかにした。Cs⁺の吸着は主に竹炭表面の酸性官能基におけるイオン交換現象が担っているといわれており、熱硝酸処理によって酸性官能基を導入し、Cs⁺吸着能を向上させることができる。そこで本実験では様々な条件を変えて竹炭の熱硝酸酸化を行い、各処理条件がCs⁺吸着能の向上に与える影響を解明した。

2.実験方法

2-1.炭化処理

5年生孟宗竹を窒素雰囲気下、昇温速度5°C/min、炭化温度500°C、炭化温度保持時間3時間として炭化させ、粉碎して粉末状(<150μm)にした竹炭を作成した。この竹炭をBC500とする。

2-2.熱硝酸酸化処理

BC500について硝酸濃度と酸化時間、酸化温度をそれぞれ変えて賦活を行った。硝酸濃度を変えた実験では、1,2,4,8mol/Lの硝酸を用意し、温度100°C、24時間、固液比1:10の条件でBC500の賦活処理を行った。酸化時間を変えた実験では、硝酸濃度8mol/L、酸化時間をそれぞれ3,6,9,12,24時間とし、酸化温度100°C、固液比1:10で賦活処理を行った。温度を変えた実験では、硝酸濃度8mol/L、酸化時間9時間、酸化温度20,50,80,100°Cに設定し、固液比1:10で賦活処理を行った。それぞれの処理の後に、ろ過分離し純水洗浄を行った。その後110°Cで6時間以上乾燥させ、試料の完成とした。

2-3.Cs⁺吸着実験

2-2.で作成した竹炭に対し、400mg-Cs/LのCsCl溶液を用いてバッチ式で25°C恒温下、固液比1:100、6時間の振とう接触を行った。また、吸着後の溶液に存在するCs⁺の濃度を、原子吸光分光光度計(SHIMADZU, AA-7000)を用いて測定し、吸着量を算出した。

2-4.吸着等温線の作成

吸着特性を分析するため、2-3.と同様の手法により、2-2.で作成した試料のうち、以下のものに対し10,20,50,100,200,400mg-Cs/Lの塩化セシウム溶液を用いて吸着実験を行った。得られたデータから縦軸に竹炭単位質量当たりのCs⁺吸着量を、横軸に平衡Cs⁺濃度をとってLangmuirの吸着等温線を作成した。

対象試料を以下に示す(右に略称を添える)。

- ・硝酸8mol/L,100°C9時間接触・・・BC500N8-9h
- ・硝酸8mol/L,100°C6時間接触・・・BC500N8-6h
- ・硝酸4mol/L,100°C9時間接触・・・BC500N4-9h
- ・硝酸8mol/L,80°C9時間接触・・・BC500N8-9h(80°C)

Langmuirの吸着式は以下の式で表され、最小二乗法を用いて実験値との近似を行った。

$$W = \frac{aW_s C}{1+aC}$$

ここで、Wは竹炭単位質量当たりのCs⁺吸着量(mg/g)、W_sは飽和Cs⁺吸着量(mg/g)、Cは平衡濃度(mg/L)、aは平衡吸着定数である。

3.実験結果と考察

硝酸の濃度を変えた場合のCs⁺吸着能(竹炭単位質量当たりのCs⁺吸着量とCs⁺吸着率)の変化を図1に、酸化時間を変えた場合を図2に、酸化温度を変えた場合を図3に、また、作成した吸着等温線を図4に示す。

3-1.硝酸濃度が吸着能に及ぼす影響

図1より、Cs⁺吸着能は硝酸濃度に大きく依存することが分かった。硝酸8mol/Lで酸化を行った場合に関しては、竹炭単位質量当たりのCs⁺吸着量は36mg/g、Cs⁺吸着率は80%となり、未処理のBC500に比べ約9倍に向上した。硝酸4mol/Lと8mol/Lの場合を比較すると、あまり大きな差はみられないため硝酸濃度が8mol/L程度で最大になると考えられる。

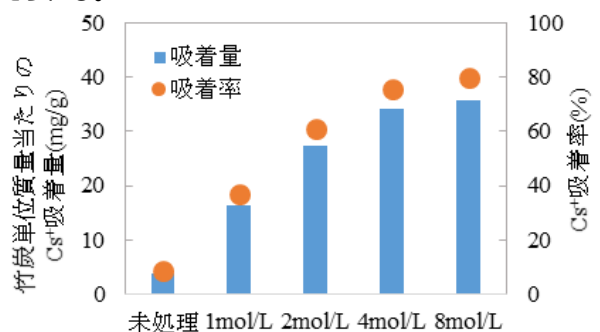


図1.硝酸濃度がCs⁺吸着に及ぼす影響

キーワード: 竹炭、セシウム吸着、熱硝酸賦活

住所:福岡県福岡市西区元岡 744

電話番号:092-802-3423

3-2.酸化時間が吸着能に及ぼす影響

図 2 より、酸化時間に関して、未処理から 9 時間までは試料の Cs⁺吸着能が向上し、以降は吸着能の向上は止まった。9 時間処理を行った竹炭試料の竹炭単位質量当たりの Cs⁺吸着量は 34mg/g、吸着率は 79%となり、未処理の試料の吸着能の約 9 倍となった。竹炭試料の熱硝酸処理は 9 時間程度で最大に達すると考えられる。

3-3.酸化温度が吸着能に及ぼす影響

図 3 より、酸化温度に関して、温度が高ければ高いほど処理竹炭の Cs⁺吸着能が向上した。100°Cで処理を行った竹炭試料の場合、竹炭単位質量当たりの Cs⁺吸着量は 34mg/g、Cs⁺吸着率は 77%となった。硝酸の酸化力は、温度が高くなるにつれ強くなると考えられる。50°Cで温度を設定した場合は未処理の BC500 とあまり変わらない吸着能を示したことから、竹炭表面を酸化処理するには 50°C以上の熱硝酸の酸化力が必要であることがわかった。また 80°Cで処理を行った場合と比較しても、100°Cで処理を行った試料は 1.5~2 倍の吸着率を持つことから、酸化温度は 100°Cが望ましいと言える。

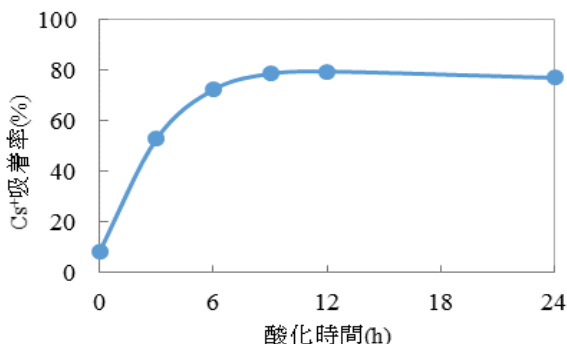


図 2.酸化時間が Cs⁺吸着に及ぼす影響

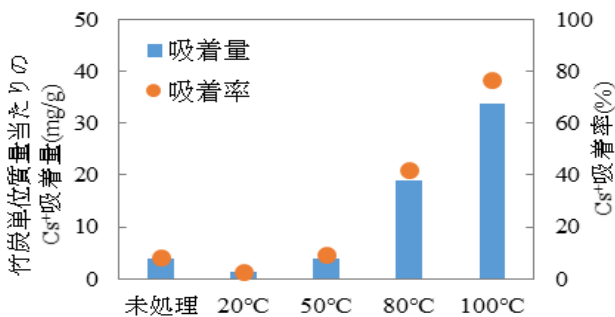


図 3.酸化温度が Cs⁺吸着に及ぼす影響

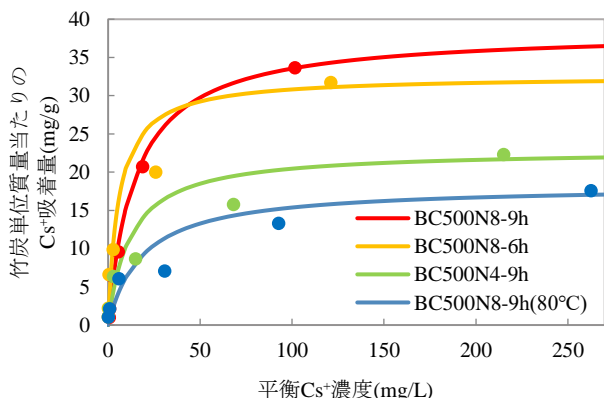


図 4.Langmuir の吸着等温線

表 1.各 Langmuir 吸着等温線における吸着定数

	W _s (mg/g)	a	R ²
N8-9h	38.46	0.068	0.99
N8-6h	32.57	0.175	0.99
N4-9h	22.88	0.084	0.98
N8-9h(80°C)	18.25	0.053	0.97

3-4.Langmuir 吸着等温線の考察・比較

各吸着等温線を図 4 に、吸着式への近似に用いた吸着定数を表 1 に示す。等温線の形状は実験値から予測される傾向を良く表現できており、また、Langmuir の吸着等温線における決定係数 R² の値はどれも 1 に近かったため、硝酸処理した竹炭の吸着は Langmuir 型であると言える。

吸着等温線は上に凸になる場合、吸着剤表面と吸着質の間に吸着を促進させる引力が働いている状態であり、下に凸になる場合、吸着剤と吸着質間の引力が非常に弱い状態であることが推測される。図 4 より熱硝酸酸化処理を行った竹炭は基本的に上に凸の吸着等温線を持ち、Cs⁺が低濃度の場合でも十分に吸着でき、強い吸着状態であることが分かる。

また表 1 より飽和吸着量 W_s について、N8-9h>N8-6h>N4-9h>N8-9h(80°C)という結果が得られた。最も吸着能の高かった BC500N8-9h の竹炭単位質量当たりの飽和 Cs⁺吸着量は約 38mg/g となり、Cs⁺が高濃度の場合でも高い吸着能を発揮できることが分かった。また、BC500N8-9h と BC500N8-9h(80°C)の飽和 Cs⁺吸着量と比べると 2 倍以上であったため、熱硝酸酸化処理における温度条件の重要性が示された。

4.結論

500°Cで炭化し作成した竹炭試料に対し、硝酸濃度、酸化時間、酸化温度を変えて処理を行い、各条件が Cs⁺吸着能に及ぼす影響を評価した。

- (1)硝酸濃度について、接触温度 100°C、接触時間 24 時間において、硝酸 0~8mol/L の間では、濃度が高くなるほど竹炭の Cs⁺吸着能が向上した。
- (2)酸化時間について、硝酸 8mol/L、温度 100°Cでは、9 時間程度で Cs⁺吸着能は最大になり、以降は向上がみられなかった。
- (3)酸化温度について、硝酸 8mol/L、8 時間で酸化温度 20°C~100°Cの間では、温度が高くなるほどに Cs⁺吸着能が向上した。
- (4)熱硝酸処理した竹炭の飽和 Cs⁺吸着能は 8mol/L 硝酸で 100°C9 時間の処理を行ったものが最大となった。また熱硝酸賦活竹炭は Cs⁺低濃度の場合でも高い吸着能を発揮した。

参考文献

- 1) 藤田琳太郎ら 炭化温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(2013) 第 36 回土木学会年次学術講演会講演概要集 No.VII-127
- 2) 竹内宏拓ら 活性炭の酸化条件がカドミウムイオンの吸着に及ぼす影響(2013) 化学工業論文集 第 39 巻 第 6 号 pp.508-513