

# 塩基処理を施した竹炭による Cs<sup>+</sup>吸着への共存イオンの影響

九州大学工学部 学生会員 ○上田聖也 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 九州大学大学院 学生会員 内川祐志

## 1. 序論

2011年に発生した福島第一原子力発電所での事故により、環境に多量の放射性物質が放出された。この事故により汚染水の処理、放射性物質の海や地下への流出など環境に与える影響が懸念されている。特に <sup>137</sup>Cs の半減期は長く、長期間に渡り放射能を放出するため環境中から Cs<sup>+</sup>を回収するための新たな方法が必要とされている。また現在全国の里山では放置竹林の増加が問題となっている。放置竹林は土砂災害や生態系破壊の原因となるため、定期的な伐採などの適正な管理が必要となる。しかしながら現在ではその伐採した竹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。

そこで竹を炭化させることで竹炭とし、その竹炭を Cs<sup>+</sup>吸着材として利用することを目指した。藤田ら<sup>1)</sup>は、低温(400°C)で炭化した竹炭が Cs<sup>+</sup>吸着に有効であり、その主な吸着メカニズムは、竹炭表面に存在する酸性官能基によるものであることを明らかにした。また、内川ら<sup>2)</sup>は竹炭を NaOH で前処理し、酸性官能基に Na を担持させることにより吸着能が向上することを明らかにした。以上の研究を踏まえ、本研究では、濃度及び種類の異なる塩基による竹炭の前処理、及び Cs<sup>+</sup>溶液中に共存させた 1 価の陽イオン、この 2 点が竹炭による Cs<sup>+</sup>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°C/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(<150µm)にした竹炭を用いた。また、この竹炭を BC400 とする。

### 2.2 洗浄処理強度の違いによる Cs<sup>+</sup>の吸着

BC400 と NaOH(1,0.2,0.02mol/L)を固液比 1:100、20°C 恒温下においてバッチ式で 24 時間振とう接触させた後、その竹炭を純水で 2 回洗浄し、乾燥させたものを吸着材として使用した。CsCl を用いて Cs<sup>+</sup>濃度を調製し、予備実験を踏まえ条件ごとの吸着能の差を検討するため

初期濃度を 400mg/L(3mmol/L)とした。竹炭とこの溶液を固液比 1:100、20°C 恒温下でのバッチ式で 24 時間振とう接触を行い、吸着前後の Cs<sup>+</sup>濃度を原子吸光分光光度計(SHIMADZU, AA-7000)で測定し吸着量を算出した。

### 2.3 陽イオン共存下での Cs<sup>+</sup>吸着

Cs<sup>+</sup>は 1 価の陽イオンであるため、同じ 1 価の陽イオンである Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は Cs<sup>+</sup>吸着において競合を起こすことが予想される。本実験では、Cs<sup>+</sup>濃度 400mg/L(3mmol/L)に対し共存イオンのモル比が 0, 0.1, 1, 10 倍、Cs<sup>+</sup>濃度 10mg/L(0.075mmol/L)に対し共存イオンのモル比が 10, 100, 1000 倍となるように Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>をそれぞれ混合した溶液を使用して吸着実験を行った。なお、この溶液は各イオンの塩化物を使用して調製した。吸着材については BC400 を NaOH(20mmol/L)で洗浄処理したものを使用した。竹炭 0.3g を溶液 30mL と混合し 20°C 恒温下で 3 時間振とう接触させ、吸着前後の各イオンの濃度を定量した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 洗浄処理強度が異なる竹炭の Cs<sup>+</sup>吸着

図 1 に、前処理に用いた NaOH, KOH の濃度変化が竹炭の Cs<sup>+</sup>吸着能に与える影響を示す。図 1 に示すように、洗浄液の濃度に関わらず KOH より NaOH を用いた前処理竹炭の方が Cs<sup>+</sup>吸着能が高かった。また、NaOH, KOH のどちらでも濃度が高くなるにつれ吸着量は増加し、1mol/L の塩基で前処理を行った場合は 0.02mol/L の塩基で前処理を行った場合と比較し吸着量が 5mg/g 程度増加した。NaOH での前処理による吸着能の向上は、竹炭表面の酸性官能基が持つ H<sup>+</sup>が Cs<sup>+</sup>との交換性の高い Na<sup>+</sup>に置き換わったことで Cs<sup>+</sup>の吸着が起りやすくなった事が原因だと考えられている。また、電荷の等しいイオンであれば水和イオン半径が小さい Cs<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup>の順に吸着されやすくなることから<sup>3)</sup>、K<sup>+</sup>と比べて Na<sup>+</sup>の方が Cs<sup>+</sup>との交換性が高い。そのため、NaOH による前処理の方が Cs<sup>+</sup>吸着能の向上に大きな影響を与えたと考えられる。

### 3.2 共存イオンによる Cs<sup>+</sup>吸着への影響

Cs<sup>+</sup>濃度 10mg/L(0.075mmol/L)時の 1 価の陽イオンの共存が竹炭の Cs<sup>+</sup>吸着能に与える影響を図 2 に、Cs<sup>+</sup>濃度 400mg/L(3mmol/L)時の総吸着量を図 3 に示す。

図 2 より共存イオンのモル比が大きくなるほど Cs<sup>+</sup>吸着量は減少した。Cs<sup>+</sup>に対し多量の共存イオンが Cs<sup>+</sup>吸着を阻害したと考えられる。また Cs<sup>+</sup>吸着量は共存イオンが Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の順で小さくなる。これは吸着の選択性が NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>K<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>の順であるため、Cs<sup>+</sup>吸着の阻害もこの順で影響が大きくなったと考えられる。

図 3 を見ると、どの共存イオンにおいてもモル比が

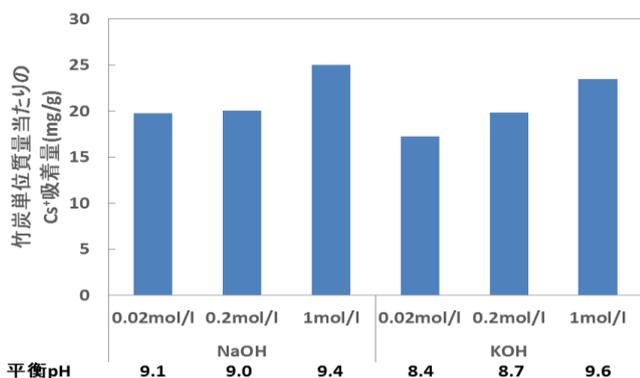


図 1 BC400 の洗浄濃度毎の竹炭単位質量当たりの Cs<sup>+</sup>吸着量(mg/g)

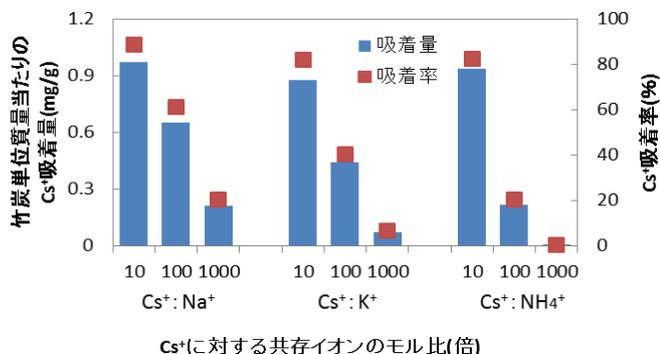


図 2 共存イオンのモル比毎の竹炭単位質量当たりの Cs<sup>+</sup>吸着量(mg/g), Cs<sup>+</sup>吸着率 (Cs<sup>+</sup> 10mg/L)

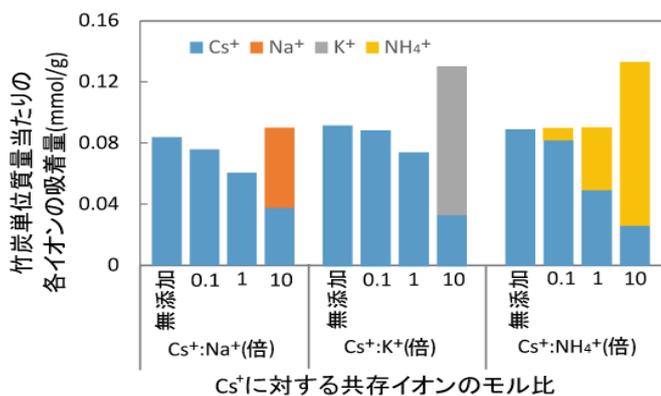


図 3 共存イオンのモル比毎の竹炭単位質量当たりの Cs<sup>+</sup>, 共存イオンの総吸着量(mmol/g)(Cs<sup>+</sup> 400mg/L)

大きくなるほど Cs<sup>+</sup>吸着量は減少した。モル比 10 倍の時は陽イオン未添加に比べ Cs<sup>+</sup>吸着量が 1/4~1/2 ほどに減少し、モル比 10 倍の時の Cs<sup>+</sup>吸着量は 0.03~0.04mmol/g(3.5~5.0mg/g)となった。また、Na<sup>+</sup>及び K<sup>+</sup>をモル比 0.1 倍(6.9mg-Na/L, 11.7mg-K/L), 1 倍(69mg-Na/L, 117mg-K/L)で添加した吸着実験では、図 3 に示すように Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>を吸着しなかった。今回対象としているイオンでは Cs<sup>+</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>K<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>の順に吸着されやすい。つまり Cs<sup>+</sup>と Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>が同程度以下含まれる場合は Cs<sup>+</sup>が優先的に酸性官能基に吸着されるため、塩基処理によって担持された Na<sup>+</sup>や、竹炭が元来保持していた Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>の脱着とみられる現象が起きたと考えられる。したがって、見かけ上これらのイオンの吸着が生じていない可能性がある。また、吸着は濃度の高いイオンほど優先して吸着されやすい。モル比 10 倍の Na<sup>+</sup>(690mg/L), K<sup>+</sup>(1170mg/L)が含まれる時は、Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>が Cs<sup>+</sup>と比較して多量に存在するため優先的に吸着され、Cs<sup>+</sup>の吸着を阻害したと考えられる。同様に NH<sub>4</sub><sup>+</sup>でもモル比 10 倍(540mg/L)の時は Cs<sup>+</sup>吸着を阻害した。また、モル比 0.1 倍(5.4mg/L), 1 倍(54mg/L)の時に吸着が確認されたのは、竹炭に NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は元来含まれていないため、Cs<sup>+</sup>と同様に吸着されたと考えられる。なお、Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>を添加した時それぞれで総吸着量が変化しているのは、溶液中のイオン濃度の変化により各イオンの平衡濃度が変化したためだと考えられる。

### 4. 結論

炭化温度 400°C の竹炭による Cs<sup>+</sup>の吸着実験について、洗浄処理強度、共存イオンの種類、モル比を変えることにより以下の結果を得た。

- (1) NaOH を用いた前処理は、Cs<sup>+</sup>との交換性の高い Na<sup>+</sup>が酸性官能基の H<sup>+</sup>と置き換わったことにより Cs<sup>+</sup>吸着能が向上した。
- (2) モル比が大きくなるほど Cs<sup>+</sup>吸着量は減少した。混合溶液中の Cs<sup>+</sup>と共存イオンの濃度の大小、共存イオンの吸着選択性が Cs<sup>+</sup>吸着能に影響を与えていた。

#### 参考文献

- 1) 藤田琳太郎ら：竹炭による Cs<sup>+</sup>吸着における炭化温度および共存する K<sup>+</sup>と Na<sup>+</sup>の影響，土木学会西部支部 VII-35(2013)
- 2) 内川祐志ら：初期 pH 調整および洗浄処理が竹炭のセシウムイオン吸着能に与える影響，土木学会西部支部 VII-20(2014)
- 3) 中尾淳：セシウムの土壌吸着と固定，学術の動向 2012 年 10 月号 p.4