

熱硝酸処理木炭の Cs⁺吸着能及び焼却減容化率について

九州大学工学部 学生会員 ○山田悠斗 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 豊原悠作 九州大学工学部 学生会員 藤川勇太
九州大学大学院 非会員 Shahjalal Khandaker

1. 序論

東北地方太平洋沖地震により福島第一原発で事故が起きた。この事故により環境中に多量の放射性物質が放出され、いまだ海や地下水への漏えいや土壤汚染が問題となっている。放射性物質の中でも特に、¹³⁷Cs の半減期は約 30 年と長く、長期的に環境へ影響を与え続けるため、環境中の Cs⁺を除去する技術が必要とされている。

また、現在日本ではスギやヒノキなどの放置人工林が問題になっている。手入れのされていない人工林は生態系の単一化や地盤強度の低下による土砂崩れなどを引き起こす。福島県は森林資源が豊富であり、スギ人工林の面積が非常に大きい。そこで、活性炭の陽イオン吸着能に着目し、豊富なスギ材を環境中の Cs⁺回収に活かすことができると考え、また、樹種による吸着能力の比較を行うため、スギ、ブナによる木炭を用いて実験を行った。

2. 実験方法

2-1. 炭化処理

スギ角材、ブナ角材をそれぞれ 1cm 片のチップ状にしたものを窒素雰囲気下、昇温速度 5℃/min、炭化の温度を 500℃、その保持時間を 3 時間として炭化させた後、粉碎し粉末状 (<75μm) にした木炭を作成した。

2-2. 熱硝酸賦活処理

スギ炭、ブナ炭に対して、酸化時間を変えて賦活処理を行った。木炭粉末と 8mol/L の硝酸を固液比 1:10、酸化温度 100℃、酸化時間 3, 6, 9, 12 時間として熱硝酸処理を行い、処理を終えたものはろ過分離を行い、リトマス紙を用いて中性になったことが確認できるまで純水洗浄を行った。洗浄後、乾熱滅菌器を用いて 110℃で 6 時間以上乾燥させて、試料の完成とした。

2-3. Cs⁺吸着実験

2-2. で作成した賦活処理木炭を対象に、400mg-Cs/L の塩化セシウム溶液を用いてバッチ方式で吸着実験を行った。実験条件は、固液比 1:100、25℃恒温下、140rpm、振とう接触時間を 1 時間とした。振とう接触後の溶液中の Cs⁺濃度を、原子吸光分光光度計(SHIMADZU、AA-7000)を用いて測定し、得られた結果から吸着率や吸着量を求めた。

2-4. 吸着等温線の作成

吸着特性を分析するため、2-3. と同様の手法で、2-2. で作成した試料の一部に対し、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 Langmuir 吸着等温線を作成した。

対象試料について以下に示す。(略称を右に示す)

- ・未処理スギ炭 ……スギ(未)
- ・未処理ブナ炭 ……ブナ(未)
- ・賦活化スギ炭(熱硝酸処理 6 時間) ……スギ 6h
- ・賦活化ブナ炭(熱硝酸処理 6 時間) ……ブナ 6h

Langmuir の吸着理論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。

$$W = \frac{aWsC}{1 + aC}$$

ここで、 W は木炭単位質量当たりの Cs⁺吸着量(mg/g)、 Ws 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。

2-5. 木炭の減量化に関する実験

電気マッフル炉(ADVANTEC、FUL220FA)を用いて未処理ブナ炭粉末を燃焼させて灰化させた。温度や加熱時間、試料質量を変化させて繰り返し実験を行い、木炭粉末が完全に灰化する条件を検討した。また、蒸発皿(丸底)にうつぼふたを被せたものを容器として、容器全体の質量、加熱前後の試料込み容器質量を測定し、燃焼による試料の質量変化を求めて減量化率を計算した。減量化率は以下の式で求められる。

$$\text{減量化率} = (\text{燃焼前質量} - \text{燃焼後質量}) / \text{燃焼前質量}$$

3. 実験結果及び考察

3-1. 酸化時間が Cs⁺吸着能に及ぼす影響

図 1 にスギ炭の、図 2 にブナ炭の熱硝酸賦活処理の酸化時間を変化させた場合の Cs⁺吸着能の変化を示す。図 1、図 2 よりスギ炭とブナ炭両者とも熱硝酸処理を行うことにより Cs⁺吸着能が向上することが分かる。未処理の場合はブナ炭よりもスギ炭の吸着量が大きいが、熱硝酸処理を施すとブナ炭の吸着量の方が大きくなった。最大の吸着能を示したのは、スギ炭は酸化時間 9 時間、ブナ

炭は酸化時間 12 時間であった。しかし、図 1 よりスギ炭は酸化時間 6 時間、図 2 よりブナ炭は酸化時間 3 時間でほぼ最大吸着量に近い値を示している。よって、熱硝酸処理時間はスギ炭では約 6 時間、ブナ炭では約 3 時間程度で十分であると考えられる。

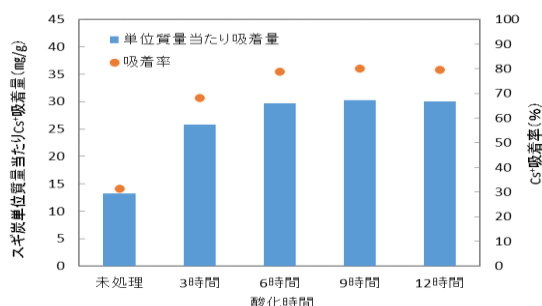


図 1. 酸化時間がスギ炭の Cs⁺吸着能に及ぼす影響

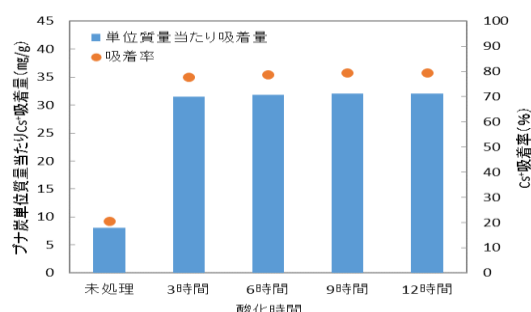


図 2. 酸化時間がブナ炭の Cs⁺吸着能に及ぼす影響

3-2. 吸着等温線についての考察

それぞれの試料に対する吸着等温線を図 3 に、吸着式における吸着定数、決定係数 R^2 の値を表 1 に示す。表 1 より、吸着等温線の決定係数 R^2 の値は 1 に近い値、スギ炭とブナ炭の Cs⁺ 吸着は本実験の濃度領域では Langmuir 式にあてはまると言える。また、図 3 より、熱硝酸処理を施したスギ炭とブナ炭は Cs⁺濃度が低い場合でも高い吸着能を示すことが分かる。

また、表 1 より飽和吸着量 W_s について、熱硝酸処理を行った試料の値は未処理の試料と比べスギ炭では約 2.8 倍の 30.6mg/g、ブナ炭では約 7.2 倍の 32.4mg/g を示しており、Cs⁺吸着能の向上における熱硝酸処理の有用性が示された。また、同じ熱硝酸処理条件での賦活処理竹炭の飽和吸着量は 32.6mg/g であり²⁾、熱硝酸賦活処理を施したスギ炭やブナ炭の値は竹炭と同程度であった。

表 1. Langmuir 吸着等温線における吸着定数

	W_s (mg/g)	a	R^2
スギ(未)	11.01	0.062	0.995
ブナ(未)	4.512	0.048	0.998
スギ6h	30.58	0.195	0.983
ブナ6h	32.36	0.137	0.985

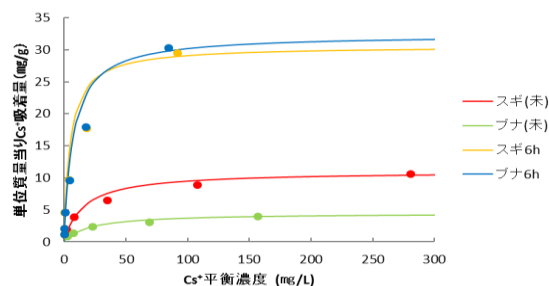


図 3. Langmuir の吸着等温線

3-3. 未処理ブナ炭粉末の減量化

温度や加熱時間、試料質量を変化させて燃焼実験を行った結果、500℃、加熱時間 6 時間、試料質量約 1g の条件で木炭粉末の完全な灰化が確認できた。この際のブナ炭粉末の減量化率は約 98%であった。また、本実験と同様に Cs⁺吸着済木炭粉末も減量化することが可能であると考えられる。通常、放射性物質を吸着した後の吸着剤の処理・処分が問題となるが、竹炭や木炭では焼却により大幅な減量化が可能であるため、処分に要する費用や保管時の負担の軽減が期待される。

4. 結論

500℃炭化スギ炭、ブナ炭に熱硝酸処理を行い、酸化時間が Cs⁺吸着能に及ぼす影響を評価した。また、電気マッフル炉による木炭の灰化を行い、その際の減量化率について評価した。

- (1) 酸化時間について、最大の Cs⁺吸着能を示したのは、スギ炭は 9 時間、ブナ炭では 12 時間であったが、熱硝酸処理時間はスギ炭では 6 時間、ブナ炭では 3 時間程度で十分であると言える。
- (2) 飽和 Cs⁺吸着量について、熱硝酸処理前後でスギ炭の場合約 2.8 倍、ブナ炭では約 7.2 倍となった。その値は 30~32mg/g 程度であり、熱硝酸賦活竹炭の場合と同程度であった。また、熱硝酸賦活木炭は Cs⁺濃度が低い場合でも高い吸着能を示した。
- (3) 木炭の減量化に関して、条件次第であるが電気マッフル炉を用いた木炭粉末の完全な灰化は可能であり、その際の減量化率は約 98%であった。

参考文献

- 1) 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
- 2) 豊原悠作ら 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(2017) 第 72 回土木学会全国大会 年次学術講演会講演概要集 No.VII-108