

大気圧非平衡プラズマによる竹炭の賦活処理が及ぼす Cs⁺吸着能への影響

九州大学工学部 学生会員 ○石田直也 九州大学大学院工学研究院 正会員 久場隆広
九州大学大学院工学部 学生会員 豊原悠作 藤川勇太 山田悠斗

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発生した。この事故により環境中に多量の放射性物質が放出された。特に、¹³⁷Cs の半減期は約 30 年と長く、長期的に環境へ負荷を与え続けるため、環境中の Cs⁺を除去する技術が必要とされている。また現在日本では放置竹林が増加しており、環境面だけでなく防災面にも悪影響を及ぼすため、竹林の適切な管理を持続的に行いつつ、竹資源の循環的な利用の実現を目指す必要がある。

豊原ら¹⁾は、熱硝酸による酸化を行うことで竹炭の吸着能が約 9 倍となることを示し、Cs⁺吸着能の非常に高い吸着剤を開発した。しかし熱硝酸等の賦活処理は取り扱いが難しく長時間を要する。一方で、小玉ら²⁾は活性炭に大気圧下での非平衡プラズマ処理を行うことでその表面に陽イオン吸着に有効とされる酸性官能基が導入されることを明らかにした。大気圧下でのプラズマ処理は減圧などの操作が必要なく簡便なこと、試料の比表面積にほとんど影響を与えないなどの利点を持つ。

以上のことより、本研究では大気圧非平衡プラズマを用いた竹炭のプラズマ賦活処理による Cs⁺吸着能の変化を評価した。また、酸性官能基量をプラズマ賦活前後で測定した。

2. 実験方法

2-1. 試料について

5 年生モウソウチクを乾燥させ 1cm 片のチップ状にしたものを窒素雰囲気下、昇温速度 5°C/min、炭化温度 500°C と 800°C、その保持時間を 3 時間として炭化させた後、粉碎し粒状 (300~850μm) にした竹炭を作成した。炭化温度 500°C の竹炭を BC500、800°C の竹炭を BC800 とする。

また、比較のため市販のヤシ殻活性炭を用意し、これを AC とする。AC はヤシ殻を 700~800°C で炭化後、900°C で水蒸気賦活を施されている。水蒸気賦活を行うと試料内部に微細孔が生成され比表面積が増大する³⁾。

2-2. プラズマ賦活処理

BC500、BC800、AC を対象として、プラズマ賦活を行った。プラズマ賦活装置はガラスを誘電体とした誘電体バリア放電によりプラズマを発生させる仕組みである。酸素雰囲気下、放電電圧 15kV、処理時間 10 分、30 分、60 分の 3 条件でそれぞれ試料に対し放電を行った。

2-3. Cs⁺吸着実験

2-2. で作成した賦活処理試料を対象に、100mg-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°C 恒温下、130rpm、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と吸着量を求めた。

2-4. 酸性官能基量測定

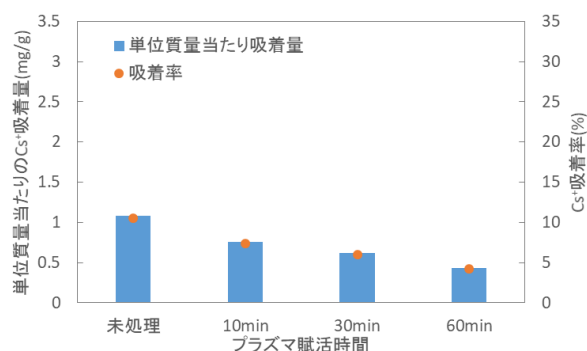
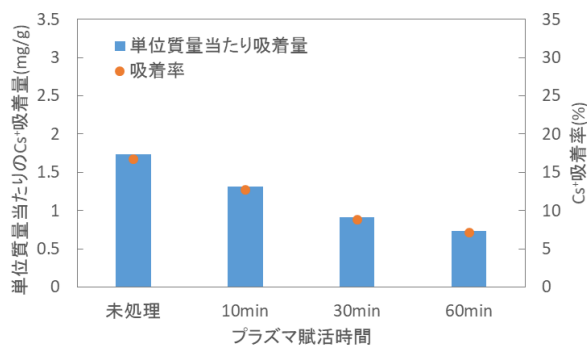
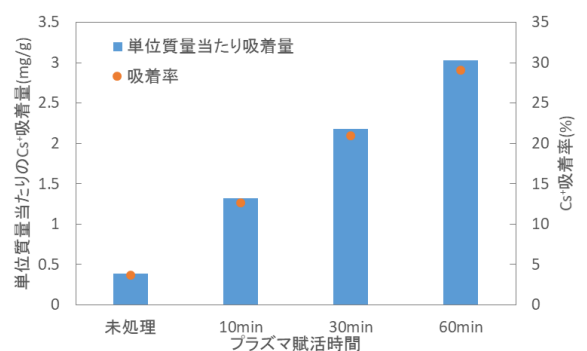
酸塩基滴定法を応用した Boehm らの方法を用いて試料表面の酸性官能基量を測定した。BC500 と AC の未処理、プラズマ賦活 60 分の試料を対象とした。0.1mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 20ml に試料 0.1g を添加して 25°C、100rpm で 4 日間振とうし、各溶液 10ml を 0.1mol/L の塩酸で滴定した。中和に要した塩酸の量から酸性官能基量を算出した。

3. 実験結果

3-1. 各試料の吸着能の変化

図 1 に BC500、図 2 に BC800、図 3 に AC のプラズマ賦活前後の Cs⁺吸着能を示す。

図 1、図 2 より BC500 と BC800 はプラズマ賦活を行うことにより Cs⁺吸着能が低下することが分かる。竹炭は炭化温度が高いほど比表面積は大きくなり酸性官能基量は減少することが分かっている⁴⁾。BC500 と BC800 を比較すると、同賦活条件においては BC800 の吸着能の方が高いが、プラズマ賦活による吸着能の影響は両試料同様である。対して、図 3 より AC の Cs⁺吸着能はプラズマ賦活により向上した。

図 1. プラズマ賦活前後の BC500 の Cs⁺吸着能図 2. プラズマ賦活前後の BC800 の Cs⁺吸着能図 3. プラズマ賦活前後の AC の Cs⁺吸着能

3-2. 酸性官能基量の変化

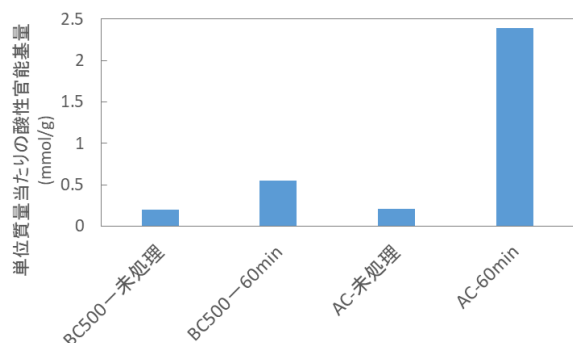


図 4. 試料表面の酸性官能基量

図 4 に BC500 と AC の未処理、プラズマ賦活 60 分の試料の酸性官能基量を示す。

BC500、AC とともにプラズマ賦活処理により酸性

官能基量が増加した。AC に関しては 10 倍以上になっているのに対し、BC500 は約 2.5 倍の増加にとどまった。

4. 考察

BC500 と AC の酸性官能基の増加量の差の原因として水蒸気賦活の有無が挙げられる。AC は炭化後に水蒸気賦活を行っており、それによって微細孔が生成されたことが関係している可能性がある。

AC の Cs⁺吸着能が向上したのは、試料表面の酸性官能基の大幅な増加が原因であると考えられる。

BC500 の吸着能低下の原因の一つとして、Cs⁺吸着に有効な酸性官能基種(カルボキシル基等)が増加しなかったことが挙げられる。また、酸性官能基の増加が少量であり、それを上回る Cs⁺吸着を阻害する別の要因によって吸着能が低下したことも考えられる。

5. 結論

炭化温度 500℃、800℃の竹炭と市販活性炭にプラズマ賦活処理を行い、Cs⁺吸着能に及ぼす影響を評価した。また、炭化温度 500℃の竹炭と市販の活性炭のプラズマ賦活処理前後の表面酸性官能基量を測定した。

- (1) 市販の活性炭はプラズマ賦活により Cs⁺吸着能が大きく向上した。
- (2) 炭化温度 500℃、800℃の竹炭はプラズマ賦活により Cs⁺吸着能が低下した。
- (3) プラズマ賦活後の酸性官能基量は竹炭、活性炭ともに増加した。
- (4) 竹炭の Cs⁺吸着能が低下したのは、Cs⁺吸着に有効でない酸性官能基種が増加した、または酸性官能基以外の要因が存在したためと考えられる。

参考文献

- 1) 豊原悠作ら 熱硝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 回土木学会年次学術講演概要集 No.VII-108
- 2) S. Kodama et al, Surface modification of adsorbents by dielectric barrier discharge (2002), Thin Solid Films Vol.407 pp.151-155
- 3) 安部郁夫 活性炭の製造方法 (2006) 炭素 Vol.2006 No.225 pp.373-381
- 4) 市川瞬平 竹炭の炭化条件及び前処理がイオン吸着に与える影響 (2011) 九州大学修士論文