

安価で高効率なセシウム吸着剤としての賦活化竹炭・木炭・汚泥熔融スラグの開発

研究代表者 九州大学大学院工学研究院 教授 久場 隆広

1. 序論

1.1 福島第一原子力発電所事故に伴うセシウム汚染

東日本大震災にともない発生した東京電力福島第一原子力発電所の事故により放出された大量の放射性物質 (^{89}Sr 、 ^{90}Sr 、 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{131}I など) は様々な環境汚染を引き起こし、東日本に深刻な問題をもたらした。

福島第一原子力発電所での事故により、多量の放射性物質が環境中に放出されると同時に、この事故により発電所内及び周辺で放射性物質を含む大量の汚染水が発生した。その汚染水が海や地下へ流出し、特に ^{137}Cs の半減期は 30.2 年と長期間に渡り悪影響を周囲に及ぼすことから、環境や生態系への悪影響が懸念される。今現在、福島第一原子力発電所付近の海水、地下水、排水路の放射性物質濃度を見てみると¹⁾、法令告示濃度や WHO 飲料水水質ガイドライン基準値を満たしている地点が多いものの、地下水においては基準値を超える数値を出している地点が幾つかある。2011 年 3 月の事故から 9 年が経過しようとしているが、今でも福島第一原子力発電所には高濃度の放射性物質が存在したままとなっている。

一方、望郷の念、帰郷の要望を満たすために、放射性物質の移染作業が行われ、結果として、膨大な量の汚染土壌がフレキシブルコンテナバッグを用いて仮置きされたままとなっている。大雨などの影響でプレコンバッグが流出する事故も起きており、速やかに中間貯蔵施設、最終管理施設への搬入が求められている。しかしながら、搬入すべき量が膨大であると同時に、正確なその量自体が未だに不明であり、中間貯蔵施設の容量を決めることさえ困難な状況にある。現状では、施設容量が不足することは明白であり、搬入物の減容化が求められる。そのためには、仮置き土砂から放射性物質を抽出し、高濃度で少量の吸着材などに移し取り、それを土砂から分離し、中間貯蔵施設への搬入物を減容化する手法を開発することが求められるが、それはかなりの困難を伴うことが予想される。

1.2 セシウム吸着材の開発

当研究室では、 Cs^+ 吸着材として竹炭の利活用を目指し、賦活化の手法についての研究を行ってきた。西日本の各地で、特に九州に於いて、森林や里山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て森林の生物多様性を著しく低下させ、さらに、根の張りが浅いために地盤の強度を弱めて土砂災害を引き起こしやすくなるといった問題の要因となっている。したがって、伐採による継続的で適正な管理が必要であるが、現状では、管理者の高齢化や竹材の利用価値の低さから、その有効活用が困難である。そこで、未利用バイオマス資源としての竹材を炭化し、さらに、賦活化処理を施し、農業排水や道路排

水といった非点源汚染対策のための浄化材としての活用についての研究を行ってきた。福島第一原子力発電所での事故以降は、Cs⁺吸着材としての研究を進め、低濃度の Cs⁺汚染にも活用でき、また、46 [mg-Cs⁺/g-竹炭] 程度の吸着能を持つ Cs⁺吸着材を開発した^{2)~4)}。さらに、福島県で賦存量の多いスギやブナに対して同様な炭化・賦活化を施したところ、同程度の Cs⁺吸着能を有することを明らかにした。また、新たな物理的賦活化手法としてプラズマ処理についての検討を開始した。

一方、未利用バイオマス資源の一つであり、下水処理場において日々生成される余剰汚泥に着目し、焼却灰のより一層の減容化のための溶融化プロセスを経て産生される下水汚泥溶融スラグを Cs⁺吸着材として利活用することを提案している。

産業廃棄物としての鉄鋼スラグ、廃棄物スラグ、下水汚泥溶融スラグは、建設資材としてコンクリートやアスファルト等に利用されるとともに、工場などにおける廃液中の重金属イオンや有害物質の吸着除去にも利用されてきた^{5)~7)}。下水汚泥資材としての下水汚泥溶融スラグについては、路盤材・埋戻材・アスファルト骨材・インターロッキングブロック・コンクリート二次製品・コンクリート骨材などとして有効利用され、コンクリート用溶融スラグ骨材および道路用溶融スラグについては JIS 規格が制定されている⁸⁾。溶融スラグは産業廃棄物であるために非常に単価が安く、スラグ化によって安定しているため、非常に扱いやすい吸着材と言える。しかし、このような吸着材として使用されるスラグは鉄鉱石由来のスラグが多く、下水汚泥溶融スラグを用いた Cs⁺の吸着除去に関する研究はほとんど報告されていない^{9), 10)}。福島第一原子力発電所での事故直後においては、下水道を介して放射性物質が下水処理場に集約され、活性汚泥が汚染されたために、その余剰汚泥の処理・処分上の大きな問題となった。もし、排ガスとしての放射性物質の拡散を防止可能な余剰汚泥の焼却施設あるいは溶融化施設の建設が実現できれば、汚泥の減容化が可能となり、さらに、放射性物質の吸着材としての汚泥溶融スラグの利活用に道を開くことができる。

国土交通省のデータによると、2004 年度における発生汚泥量は 217 万 [DS・トン] であり、「下水道管理者による下水汚泥の処理・処分状況」は、焼却灰 61%、脱水汚泥 26%、溶融スラグ 9%、乾燥汚泥 3%、コンポスト 2%となっている¹¹⁾。2014 年度における発生汚泥量は 234 万 [DS・トン] となっている。

1.3 研究の目的

本研究は、プラズマ処理のような新たな賦活化手法を検討すると同時に、Cs⁺を吸着除去した賦活化竹炭・木炭を焼却処理することで、最終処分される放射性廃棄物の減容化を目指すものである。また、ゼオライトを表面に形成させることで、Cs⁺吸着能の高い下水汚泥溶融スラグを開発するものである。

ここでは、以下の 3 つの成果について紹介する。

- (1) 大気圧非平衡プラズマ処理が竹炭および活性炭の Cs⁺吸着能に及ぼす影響
- (2) 賦活化木炭の Cs⁺吸着能とその焼却時の減容化率及び Cs⁺回収率について

(3) 下水汚泥溶融スラグを用いて合成したゼオライトによる Cs⁺吸着能について

2. 大気圧非平衡プラズマ処理が竹炭および活性炭の Cs⁺吸着能に及ぼす影響

2.1 はじめに

当研究室では、Cs⁺吸着剤として竹炭や木炭、活性炭などの炭化試料に着目してきた。竹炭や木炭は熱硝酸処理を施すことで、カルボキシル基などの酸性官能基量が大幅に上昇し、Cs⁺吸着に有用となることを明らかにしてきた^{2)~4)}。一方、活性炭に大気圧非平衡プラズマ処理を施すことで、試料の酸性官能基量が増加し、Cu や Zn などの吸着容量を向上させられることが報告されている^{12), 13)}。

大気圧非平衡プラズマとは、大気圧下において電子温度とガス温度が熱非平衡な状態で発生する低温度でソフトなプラズマのことで、プラズマ処理により形成される電子、イオン及びラジカルを利用して試料の表面改質や濡れ性の改善などの応用に用いられている^{14), 15)}。この処理は減圧等の操作が必要なく、簡便に処理が可能で、薬品を用いた化学的処理を行わないため、環境への負荷が少ないなど、多くの利点が存在する。しかしながら、大気圧非平衡プラズマを利用した活性炭および竹炭の Cs⁺吸着特性は不明である。ここでは、一般的な竹炭、活性炭に対して現在の科学技術で幅広く応用される大気圧非平衡プラズマ処理を様々な条件で施し、各条件が試料の Cs⁺吸着能に与える影響について検討した。

2.2 実験方法

プラズマ処理を行う試料として、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、保温時間を 3 時間として炭化させ、粉碎し粒状 (300~850µm) にした竹炭 (BC) と、ヤシ殻を 700~800°C で炭化後、900°C で水蒸気賦活を施した市販活性炭 (AC) を用いた。

AC、BC に対して、誘電体バリア放電によるプラズマ処理を行った。自作の装置は電極を誘電体で覆い、交流電圧をかけることでプラズマが発生する仕組みである。酸素ガス雰囲気下、放電電圧 15kV、処理時間 10 分、30 分、60 分の 3 条件でそれぞれの試料に対して放電を行った。

用意したそれぞれの AC、BC と 100 [mg-Cs/L] の CsCl 溶液を固液比 1:100、25°C 恒温下で 1 時間振とう接触を行った後、原子吸光光度計を用いて Cs⁺吸着量を算出した。

2.3 実験結果及び考察

図 1 に BC、図 2 に AC に対してそれぞれプラズマ処理を行った場合の Cs⁺吸着能の変化を示す。

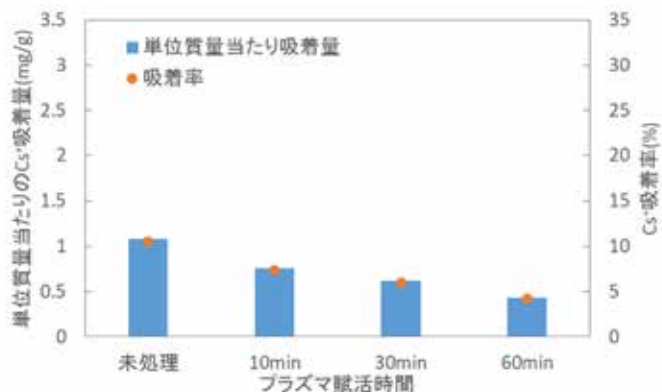


図 1 プラズマ賦活前後の BC の Cs⁺吸着能

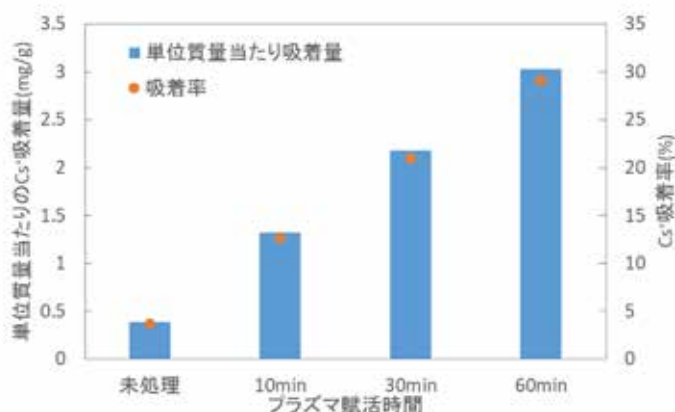


図 2 プラズマ賦活前後の AC の Cs⁺吸着能

図 1 より、BC にプラズマ処理を施した場合、予想に反して、BC の Cs⁺吸着能は処理時間の増加に伴って低下した。一方、図 2 の AC にプラズマ処理を施した場合では、Cs⁺吸着能は処理時間の増加に伴って向上する結果となった。AC の場合、プラズマ処理によって陽イオン吸着を促進させるカルボキシル基などの酸性官能基量はその表面で増加したと考えられる。このことは、表 1 に示すように、XPS (X 線光電子分光、X-ray photoelectron spectroscopy) による解析結果からも裏付けられた。AC においては、カルボキシル基 (-COO⁻) の量が有意に増加していた。

それに対して、BC は AC よりも硬度が低く、試料表面のハニカム構造が崩壊したことが FE-SEM (電界放出型走査電子顕微鏡) で確認された。図 3 に、プラズマ賦活化処理前

後の FE-SEM 画像を示す。AC では、表面性状に大きな変化は観察されていない。一方、BC では、プラズマ処理によりハニカム構造およびマクロ孔・メソ孔が崩壊していた。プラズマ処理中に生じた激しい振動による BC 粒子間の摩擦による表面の摩耗であると考えられた。このことが、Cs⁺吸着能の低下の原因であろう。

さらに、比表面積・細孔分布測定装置 (MicrotracBEL, BELSORP-MiniX) を用いた BET 法と DA 法による細孔容積分析を行ったところ、AC では、プラズマ処理によって比表面

表 1 プラズマ処理 (60 分) 前後の酸性官能基量についての XPS による解析結果 (上: AC、下: BC)

Sample	graphite	C-C	C-O	COO	π - π^*
Peak(eV)	284.5	284.8	286.5	288.1	290.3
AC-raw(%)	46.06	35.71	9.63	3.57	5.03
AC-60min(%)	50.7	25.92	8.09	12.36	2.93

Sample	graphite	C-C	C-O	C=O	COO	π - π^*
Peak(eV)	284.6	285.1	286.3	287.9	288.9	-
BC-raw(%)	24.92	59.46	12.32	0.89	2.41	-
BC-60min(%)	5.26	71.56	13.75	2.98	2.28	4.18

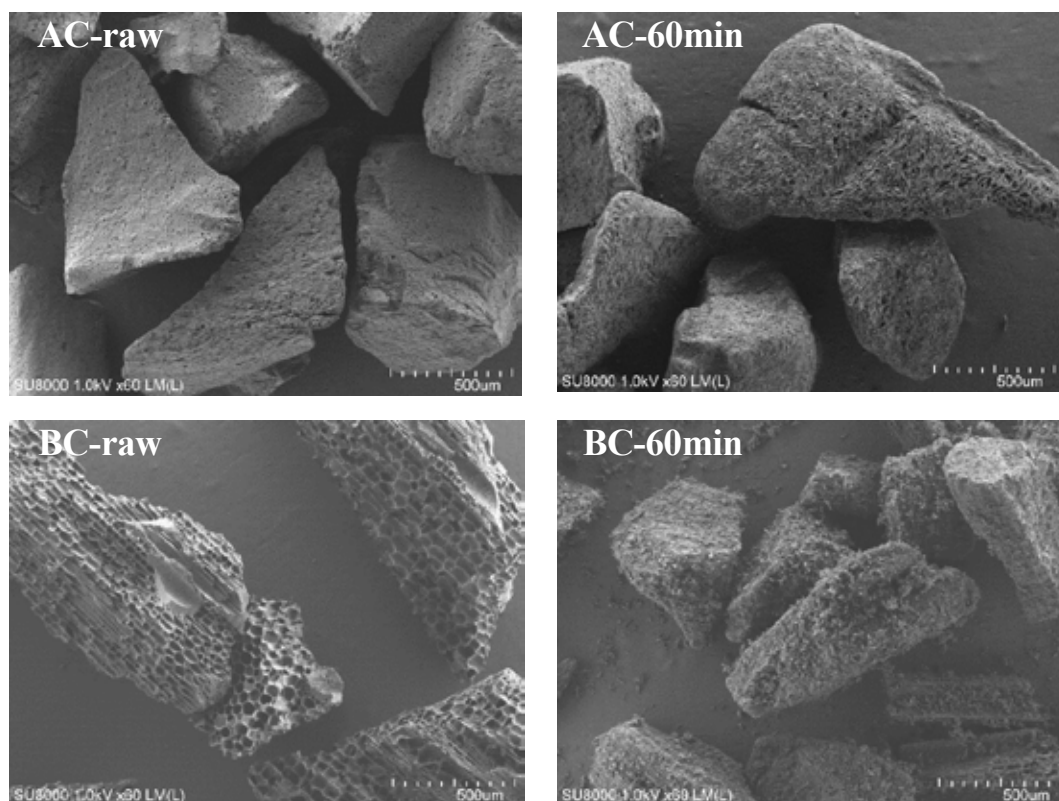


図 3 プラズマ賦活処理前後の FE-SEM 画像 (上: AC、下: BC)

積と細孔容積ともにほぼ変化しないことが確認された。

2.4 おわりに

大気圧非平衡プラズマ処理が竹炭および活性炭の Cs^+ 吸着能に及ぼす影響を検討したところ、以下の結論が得られた。

- (1) プラズマ賦活化処理竹炭では、 Cs^+ 吸着能は処理時間の増加に伴い低下した。プラズマ処理時間 60 分の場合、 Cs^+ 吸着能は約半分に低下した。
- (2) プラズマ処理活性炭では、 Cs^+ 吸着能は処理時間の増加に伴い向上した。プラズマ処理時間 60 分の場合、 Cs^+ 吸着能は約 6 倍に向上した。

3. 賦活化木炭の Cs^+ 吸着能とその焼却時の減容化率及び Cs^+ 回収率について

3.1 はじめに

ここでは、炭化物や活性炭の陽イオン吸着能に着目して、国内で豊富な森林資源を炭化させて木炭とし、環境中の Cs^+ 回収に利活用することを目指した。試料としてスギとブナの未処理木炭とそれらに熱硝酸処理^{2)~4)}を施した賦活化木炭を用いて Cs^+ 吸着能の評価を行った。

また、炭化された竹炭や木炭は焼却により大幅な減容化が可能であり、焼却灰の処分に要する費用や保管時の負担軽減が期待される。よって、 Cs^+ 吸着後の木炭に対し電気マッフル炉を用いて焼却を行い、その際の木炭の減容化率と焼却灰中の Cs^+ 回収率、さらに、保管時に地下水等に接するリスクを想定し、水中での焼却灰からの Cs^+ 溶出率を評価した。

3.2 実験方法

スギ材、ブナ材 (1cm 片のチップ状) を窒素雰囲気下、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、炭化温度 500°C 、保持時間 3 時間として炭化した後、粉碎して粉末状 ($<75\mu\text{m}$) にした。次に、硝酸による酸化時間を変えて賦活化処理を行った。木炭粉末と 8mol/L の硝酸を固液比 1:10、酸化温度 100°C 、酸化時間 3, 6, 9, 12 時間として熱硝酸処理を行った後、ろ過分離、純水洗浄を行った。洗浄後、乾熱滅菌器を用いて 110°C で 6 時間以上乾燥させ、吸着実験に供した。

作製した賦活化木炭を対象に、 $400 [\text{mg-Cs}/\text{L}]$ 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、140rpm、振とう接触時間を 1 時間とした。振とう接触前後の溶液中の Cs^+ 濃度を、原子吸光光度計 (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。

電気マッフル炉 (ADVANTEC、FUL220FA) を用いて Cs^+ 吸着木炭を燃焼させて灰化させた。得られた灰に対して、硝酸を用いた酸分解を行うことで Cs^+ を灰から抽出し、液中のセシウム濃度を測定した。焼却前後の試料質量や保持 Cs^+ 量から、木炭の焼却減容化率や焼却時の Cs^+ 回収率を計算した。減容化率及び Cs^+ 回収率は以下の式から求められる。

$$[\text{減量化率}] = ([\text{燃焼前質量}] - [\text{燃焼後質量}]) / [\text{燃焼前質量}] \times 100 \dots\dots [1]$$

$$[\text{Cs}^+\text{回収率}] = [\text{灰中の Cs}^+\text{量}] / [\text{燃焼前試料中の Cs}^+\text{量}] \times 100 \dots\dots [2]$$

さらに、焼却後の灰に対して、蒸留水中で溶出実験を行った。ここで用いた電気マッフル炉では、ほとんど対流が生じず、坩堝（るつぼ）内では主灰と飛灰を区別することが困難である。実際のゴミ焼却炉内では、激しい対流を生じながら、主灰に加えて、飛灰を生じる。ゴミ焼却灰の場合、主灰では非晶質中に Cs が存在して難溶性であるとされ、一方、飛灰では CsCl 鉱物として存在して水溶性が高いと報告されている。地下水との接触のリスクに加えて、溶出実験を行った目的は、水溶性か難溶性かを調べることで、便宜的に、焼却灰中の Cs の存在形態を推定することである。

3.3 実験結果及び考察

図 4 及び図 5 に、スギ炭及びブナ炭の熱硝酸賦活処理の酸化時間を变化させた場合の Cs⁺吸着能の変化を示す。

これらの図より、スギ炭とブナ炭両者とも熱硝酸処理を施すことにより Cs⁺吸着能が向上することが分かる。最大の吸着能を示したのは、スギ炭は酸化時間 9 時間程度、ブナ炭は酸化時間 12 時間程度であった。しかし、図 4 よりスギ炭は酸化時間 6 時間程度、図 5 よりブナ炭は酸化時間 3 時間程度ではほぼ最大吸着量に近い値を示している。熱硝酸処理時間としては、3～6 時間程度で十分であると考えられる。

表 2 に、賦活化ブナ炭の焼却減量化率と焼却時の Cs⁺回収率を示す。また、蒸留水中での焼却灰からの Cs⁺溶出率も示した。賦活化スギ炭及びその焼却灰も同様な傾向を示した。

燃焼条件については、温度 500, 700, 800℃で、焼却

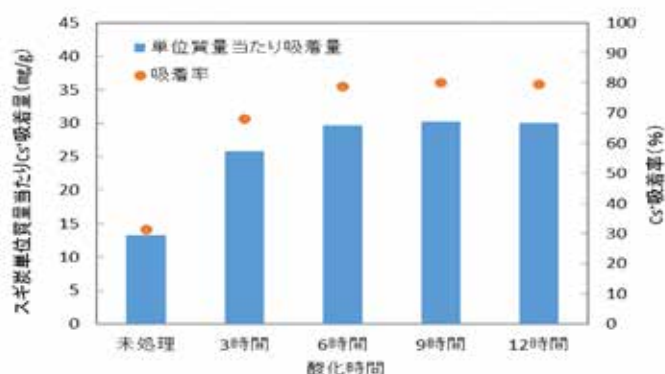


図 4 酸化時間がスギ炭の Cs⁺吸着能に及ぼす影響

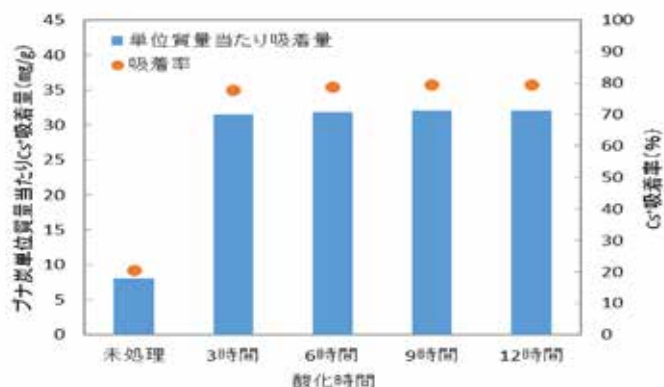


図 5 酸化時間がブナ炭の Cs⁺吸着能に及ぼす影響

時間 6 時間である。焼却時の Cs⁺回収率は、500℃では、ほぼ 100%だった。Cs の沸点は約 670℃である。燃焼温度がそれを越える 700℃、800℃の場合、Cs 回収率が低下した。実際のゴミ焼却施設ではバグフィルターにより排ガス中の煤塵が回収されるため、気化した Cs が大気中に排出される危険性は低いと考えられる。

表 2 賦活化ブナ炭の焼却減量化率と焼却時の Cs⁺回収率、蒸留水中での焼却灰の Cs⁺溶出率

Beech	500℃		700℃		800℃	
	sample-1	sample-2	sample-1	sample-2	sample-1	sample-2
吸着Cs量 (mg-Cs)	25.64	25.89	25.64	25.89	25.64	25.89
Cs抽出量 (mg-Cs)	25.82	-	23.34	-	14	-
Cs溶出量 (mg-Cs)	-	23.92	-	11.58	-	10.16
灰化時のCs回収率 (%)	100.70		91.03		54.60	
Cs溶出率 (%)	92.64		49.61		72.57	
減量化率 (%)	99.10	99.41	98.63	98.62	98.76	98.84

焼却時の減量化率は、いずれの焼却温度においても、約 99%となった。焼却温度 500℃程度であれば、吸着した Cs の大部分を焼却灰中に残しながら、焼却前後において大幅な減容化が可能であった。

焼却灰からの Cs⁺の溶出率は、燃焼温度の上昇に伴い、低下する傾向がうかがえた。燃焼温度が上がるにつれて、水溶性が改善され、難溶性が増しているように思われる。

3.4 おわりに

賦活化木炭の Cs⁺吸着能とその焼却時の減容化率及び Cs⁺回収率について検討したところ、以下の結論が得られた。

- (1) 熱硝酸処理における酸化時間について、最大の Cs⁺吸着能を示したのは、スギ炭では 9 時間、ブナ炭では 12 時間であったが、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 30~32 [mg/g] 程度であった。
- (3) 燃焼温度 500℃では、Cs⁺回収率はほぼ 100%であり、燃焼温度が増加するにしたがって回収率は低下した。いずれの燃焼温度でも、減量化率は約 99%であった。一方、Cs⁺溶出率から、燃焼温度の増加に伴い、難溶性が増す傾向がうかがえた。

4. 下水汚泥溶融スラグを用いて合成したゼオライトによる Cs⁺吸着能について

4.1 はじめに

下水汚泥溶融スラグをケイ素・アルミニウム源として、熱アルカリ処理を施すことで、その表面にゼオライトが合成される^{9), 10)}。図 6 に、熱アルカリ処理による賦活化処理前後のスラグ表面の FE-SEM 画像を示す。両者は、明確な違いを示している。未処理スラグの表面は非孔質で滑らかであり、微細な粒子が付着している。一方、賦活化スラグの表面は多孔性で、ハニカム構造を有している。比表面積や全細孔量、N₂吸・脱着等温線に加えて、この FESEM 画像からも、熱アルカリ賦活化処理により Cs⁺吸着能の向上が予想された。実際に、吸着実験を行ったところ、飽和吸着量は 53 [mg-Cs⁺/g-slag] 程度に達していた。

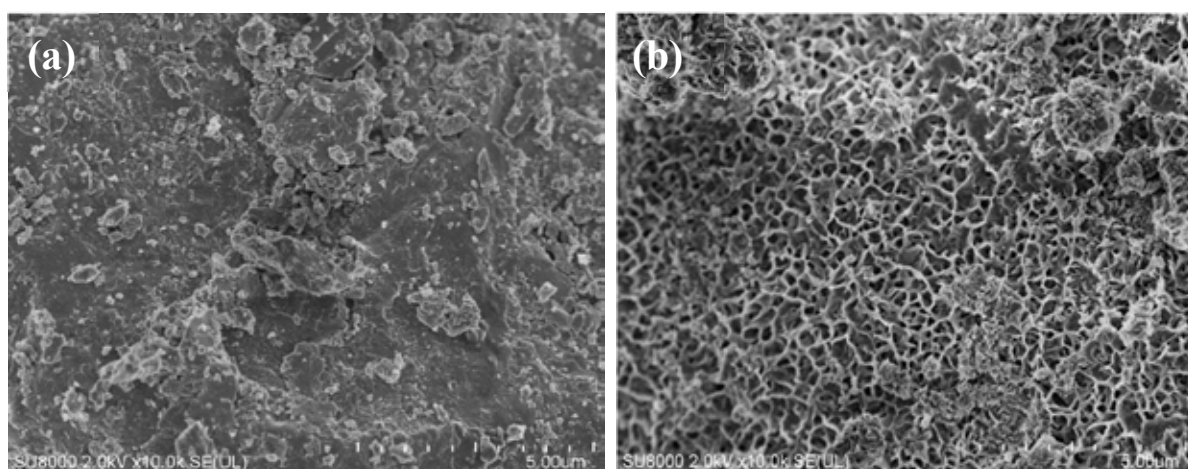


図 6 (a)未処理スラグ、および、(b)賦活化スラグの FE-SEM 画像

XRD (X 線回折) の結果を図 7 に示す。未処理スラグでは、アルミン酸塩 (aluminate) およびムライト (mullite)、石英 (quartz)、カルサイト (calcite)、アルバイト (albite)、ヘマタイト (hematite)、酸化カルシウム (calcium oxide)、マグネタイト (magnetite) から構成されており、高炉スラグや石炭飛灰で一般的に見られる成分である。ムライトや石英は、下水汚泥の高温での溶融時に見られる成分である。しかしながら、熱アルカリ処理による賦活化スラグでは、X 型ゼオライト (zeolite X) および Y 型ゼオライト (zeolite Y)、A 型ゼオライト (zeolite A)、ソーダライト (sodalite)、ケイ酸水和物 (sodium-calcium-magnesium-aluminum-silicate hydrate) といったゼオライト相が形成されていた。しかしながら、Cs 選択吸着性の高いモルデナイトは形成されていなかった。

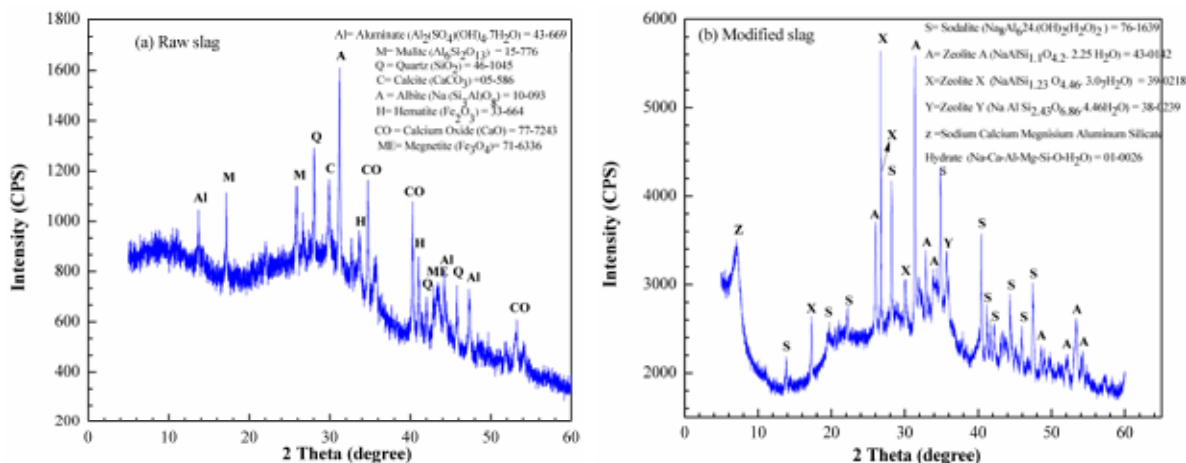
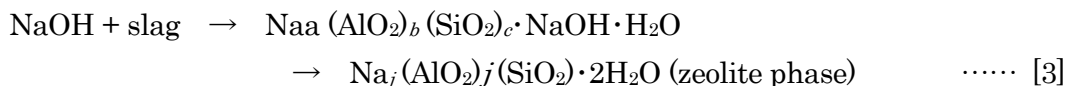


図7 (a)未処理スラグ、および、(b)賦活化スラグのXRDパターン

スラグと水酸化物間で、以下のような反応が生じているものと思われる^{16), 17)}。



このように、熱アルカリ処理により形成されたゼオライト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) が Cs^+ の吸着を促進するものと思われる。

よって、当研究室では、下水汚泥溶融スラグを熱アルカリ処理することで高い Cs^+ 吸着能を発揮するゼオライトを合成してきた。これにより、 Cs^+ 吸着能は約 9 倍となる一方で、 Na^+ や K^+ などの高濃度の陽イオンが共存する場合には、 Cs^+ 吸着が著しく阻害され、吸着能が低くなることも分かってきた。

ここでは、下水汚泥溶融スラグを用いて、モルデナイトのような高い Cs^+ 吸着能を発揮するゼオライトの合成条件を明らかにするため、処理温度やスラグの産地などの条件を検討した。また、吸着能評価として CsCl 溶液及び陽イオン共存 CsCl 溶液からの Cs^+ 吸着実験を行った。

4.2 実験方法

まず、スラグの熱アルカリ処理の温度が Cs^+ 吸着能に及ぼす影響について検討した。製造場所 F（表 3）のスラグ粉末 5g を高圧用反応分解容器（HU-100、三愛科学株式会社）に取り、1 [mol/L] の NaOH 水溶液を固液比 1:8 となるよう加

えた。次に、反応分解容器を密封し、乾熱滅菌機を用いて 120℃・150℃・180℃でそれぞれ 24 時間の加熱を行なった。メンブレンフィルターと吸引ろ過装置を用いてろ過し、pH が 7～8 となるまで純水を加えて賦活化スラグを洗浄した。次いで、スラグを蒸発皿に移し、110℃で 6 時間乾燥を行い、その後、乳鉢中ですり潰した。最後に、分級を行って粒径が 75 μm 以下の処理スラグ試料を得た。

次に、国内のスラグの製造場所の違いに着目した。表 3 より、下水汚泥溶融スラグの成分は産地により異なっている。そこで、産地別のスラグが Cs^+ 吸着能に与える影響を検討した。乾熱滅菌器を用いた加熱温度を 180℃として、上述と同様の処理を施した。

このように作製した賦活化スラグを対象に、100 [mg- Cs^+ /L]・400 [mg- Cs^+ /L] の塩化セシウム溶液（それぞれ Cs100、Cs400 とする）を用いて吸着実験を行った。また、陽イオン共存下における Cs^+ 吸着能の検討のため、Na または K が 100・500・1000mg/L の濃度となる塩化ナトリウムまたは塩化カリウム溶液を 40 [mg/L] の塩化セシウム溶液にそれぞれ混合して（Na100、Na500、Na1000、K100、K500、K1000 とする）吸着実験を行った。

実験条件は、固液比 1:100、25℃恒温下、130 rpm、振とう接触時間を 2 時間とした。振とう接触前後の溶液中の 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量を求めた。

表 3 各種のスラグの成分組成

製造場所	成分(モル%)					Al/Si比
	Fe	Si	P	Ca	Al	
F	48.0	9.05	13.1	17.1	4.09	0.45
H	17.0	32.2	6.06	30.8	3.37	0.10
S	5.29	12.3	22.0	29.8	23.7	1.93
O	43.2	15.1	14.5	10.4	7.87	0.52
T	25.8	16.9	11.4	27.3	7.98	0.47

4.3 実験結果及び考察

図 8 に、熱アルカリ処理温度を変えた製造場所 F（表 1）のスラグの Cs⁺吸着能を、図 9 に陽イオン共存下における Cs⁺吸着能を示す。図 8 より、Cs100 の場合、吸着率はどの温度においても 100%となった。Cs400 では、温度が高くなるにつれ Cs⁺吸着量が上昇した。Cs100 の吸着率がどの温度でも 100%となったことから、陽イオン共存実験に用いた 40 [mg-Cs/L] の塩化セシウム溶液に対する吸着率も 100%となると考えられる。また、図 9 より、Na⁺共存下と K⁺共存下の吸着能を比較すると、Na⁺共存下の Cs⁺吸着能の方が高くなっており、吸着阻害の影響は K⁺の方が大きくなることが分かる。これは、イオン半径の関係から、ゼオライトの吸着選択性が Cs⁺>K⁺>Na⁺の順で大きく、同濃度であればこの順番で優先的に吸着されやすいことから説明できる。

次に、処理温度 180℃における産地別スラグの Cs⁺吸着能や、Na⁺共存下あるいは K⁺共存下での Cs⁺吸着能は、F スラグと同様な傾向を示した。Cs⁺吸着能は、F スラグが最も高くなり、S スラグが最も低くなった。Na⁺共存下においては O スラグと T スラグはほとんど同じ挙動を示したが、K⁺共存下においては、K⁺濃度が 500mg/L 以上の時、O スラグが最も低い Cs⁺吸着能を示した。

ゼオライトの性質を表す指標に Al/Si 比がある。モルデナイトのような Cs 選択吸着性が高いゼオライトを作る場合、処理前のスラグの Al/Si 比（モル比）が 0.085~0.120 程度になることが望ましいと考えられている¹⁸⁾。表 1 より、H スラグが最も Cs 選択吸着性が高いゼオライトを合成できると予想したが、実際には高い吸着能は示さなかった。下水汚泥溶融スラグには Fe や P、Ca がゼオライトの基本構造となる Si や Al よりも多く含まれて

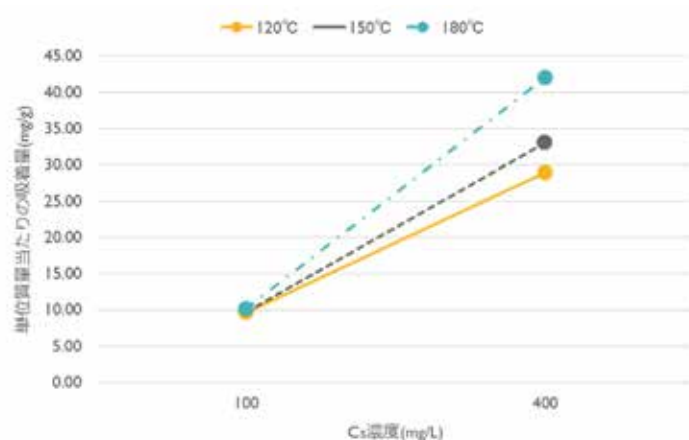


図 8 処理温度が Cs⁺吸着能に与える影響

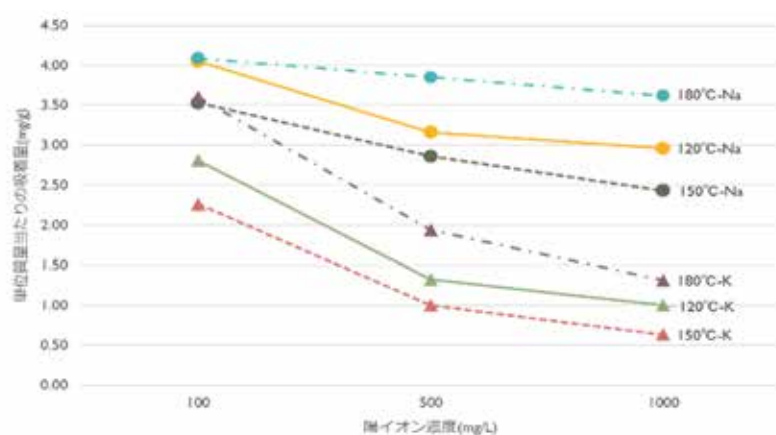


図 9 陽イオン共存下における処理温度が Cs⁺吸着能に与える影響

いるため、それらが Cs⁺吸着に影響を与えていると考えられる。また、表 1 より、Fe の含有率は F、O、T、H、S の順で大きくなっており、多少の誤差はあるものの Cs⁺吸着能もほぼ同じ順になっていた。これより、Fe が Cs⁺吸着に与える影響は比較的少なく、P や Ca といった不純物が与える影響を検討する必要がある。

4.4 おわりに

スラグに 120℃・150℃・180℃で熱アルカリ処理を行い、処理温度が Cs⁺吸着能に及ぼす影響を評価した。また、F・H・S・O・T スラグに対して 180℃で熱アルカリ処理を行い、産地別のスラグが Cs⁺吸着能に与える影響を評価し、以下の結論を得た。

- (1) 熱アルカリ処理の温度を上げることで吸着能は向上した。
- (2) 熱アルカリ処理スラグの陽イオン共存下での Cs⁺吸着能は、共存イオン濃度の上昇に伴い低下した。また、吸着阻害の影響は Na⁺より K⁺が大きくなった。
- (3) スラグは産地により吸着能にばらつきがあった。このうち、吸着能は F スラグが最も高くなり、S スラグが最も低くなった。しかし、K⁺濃度が 500mg/L 以上の時は、O スラグが最も低くなった。今後、P や Ca などの不純物が与える影響を検討する必要がある。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団より技術研究助成（2019 年）の支援を受けて実施されました。心より感謝申し上げます。本研究を遂行するにあたり、大学院工学府都市環境システム工学専攻博士課程の Shahjalal Khandaker（現ダッカ工科大学）、修士課程の豊原悠作（現環境省）・藤川勇太・山田悠斗・石田直也、工学部地球環境工学科建設都市工学コース 4 年の山崎絢の各氏に実験および結果のとりまとめを実施してもらいました。また、各種の分析にあたり、九州大学中央分析センターの渡辺美登里氏、および、九州大学「分子・物質合成プラットフォーム」（文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業（分子・物質合成））の藤ヶ谷剛彦氏に様々な助言・支援を頂きました。ここに、記して謝意を表します。

参考文献

- 1) TEPCO 東京電力ホールディングス（2020）
福島第一原子力発電所周辺の放射性物質の分析結果、
<http://www.tepco.co.jp/decommission/data/analysis/index-j.html>
- 2) Shahjalal Khandaker, Takahiro Kuba, Seiya Kamida, Yuji Uchikawa (2017)
Adsorption of cesium from aqueous solution by raw and concentrated nitric acid-modified bamboo charcoal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol.5, pp.1456-1464

- 3) Shahjalal Khandaker, Takahiro Kuba, Yusaku Toyohara, Seiya Kamida, Yuji Uchikawa (2017) Development of ion-exchange properties of bamboo charcoal modified with concentrated nitric acid, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Vol.82,
<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/82/1/012002/pdf>
- 4) Shahjalal Khandaker, Yusaku Toyohara, Seiya Kamida, Takahiro Kuba (2018) Adsorptive removal of cesium from aqueous solution using oxidized bamboo charcoal, *Water Resources and Industry*, Vol.19, pp.35-46
- 5) 藤田幸生、中島孝、見目誠造 (2008) 熔融スラグを利用したアンモニウムイオンの吸着除去について、第 29 回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集、pp.147-149
- 6) 永石雅基、山口典男、木須一正、池田攻、中邑義則 (2010) 低温反応プロセスを用いた無機系廃棄物からの機能性材料の開発ー熔融スラグとフライアッシュの有効活用技術の開発ー、長崎県窯業技術センター研究報告 (平成 22 年度)、No.58、pp.1-6
- 7) 永石雅基 (2010) 熔融スラグ、廃ガラス等を活用した水熱反応による吸着材の開発、長崎県窯業技術センター研究報告 (平成 22 年度)、No.58、pp.43-45
- 8) 日本下水道事業団 (2011) 下水汚泥熔融スラグの有効利用、
<https://www.jswa.go.jp/g/g01/g4g/pdf/og04.pdf>
- 9) Shahjalal Khandaker, Yusaku Toyohara, Seiya Kamida, Takahiro Kuba (2018) Effective removal of cesium from wastewater solutions using an innovative low-cost adsorbent developed from sewage sludge molten slag, *Journal of Environmental Management*, Vol. 222, pp.304-315
- 10) Shahjalal Khandaker, Yusaku Toyohara, Ganesh Chandra Saha, Md. Rabiul Awual, Takahiro Kuba (2020) Development of synthetic zeolites from bio-slag for cesium adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Journal of Water Process Engineering*, Vol.33, 101055
- 11) 国土交通省 資源のみち委員会 (2006) 下水汚泥資源利用の現状と課題、
<http://www.mlit.go.jp/crd/sewerage/shingikai-iinkai/shigen/sigen1st.html>,
<http://www.mlit.go.jp/crd/city/sewerage/gyosei/sigen1st/04.pdf>
- 12) Satoshi Kodama, Hiroaki Habaki, Hidetoshi Sekiguchi, Junjiro Kawasaki (2002) Surface modification of adsorbents by dielectric barrier discharge, *Thin Solid Films*, Vol.407, pp.151-155
- 13) Xin Wang, Xiaoyan Zhou, Weimin Chen, Minzhi Chen, Chaozheng Liu (2019) Enhancement of the electrochemical properties of commercial coconut shell-based activated carbon by H₂O dielectric barrier discharge plasma, *Royal Society open science*, Vol.6(2), 180872
- 14) K. Esumi, S. Nishina, S. Sakurada, K. Meguro, H. Honda (1987) Plasma

treatment of heat-treated meso-carbon microbeads, *Carbon*, Vol.25(6), pp.821-825

- 15) J.P. Boudou, A. Martinez-Alonzo, J.M.D. Tascon (2000) Introduction of acidic groups at the surface of activated carbon by microwave-induced oxygen plasma at low pressure, *Carbon*, Vol.38(7), pp.1021-1029
- 16) R. Shawabkeh, A. Al-Harabsheh, M. Hami, A. Khlaifat (2004) Conversion of oil shale ash into zeolite for cadmium and lead removal from wastewater, *Fuel*, Vol.83, pp.981-985
- 17) M. Visa, C. Bogatu, A. Duta (2010) Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash, *Appl. Surf. Sci.*, Vol.256, pp.5486-5491
- 18) Hiromichi Aono, Noriaki Kaji, Yoshiteru Itagaki, Erni Johan, Naoto Matsue (2016) Synthesis of mordenite and its composite material using chemical reagents for Cs decontamination, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.124(5), pp.617-623