

令和 6 年 5 月 28 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18833

研究課題名（和文）減容性・バックアップ性を備えたCs吸着材のための粒状体プラズマ処理装置の開発

研究課題名（英文）Development of plasma treatment apparatus for granular active carbide as Cs adsorbent with volume-reducing ability and backup performance

研究代表者

久場 隆広（KUBA, Takahiro）

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：60284527

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：廃水や自然環境中のセシウム(Cs)を除去する技術が必要とされている。活性炭に大気圧非平衡プラズマ処理を施すことでその表面に酸性官能基が導入される。プラズマ賦活化処理を行った活性炭では未処理の活性炭に比べCs吸着能が向上する。しかし、他の吸着材と比べるとその吸着能は劣っているため、吸着能を向上させるための新たな工夫が必要である。化学的な賦活化法ではCs吸着能は高いものの、処理に時間を要し、新たに生じる廃水の問題もある。本研究では、活性炭の材質および比表面積、粒径、さらに、プラズマ処理装置の電極間距離等の検討を行った。結論として、比表面積を除き、その他のパラメータはCs吸着能に影響を及ぼした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

当研究室では、多くの実績を有するゼオライトのCs吸着能に匹敵し得る竹炭・木炭の化学的賦活化手法を確立したことから、竹炭・木炭・活性炭といった炭化物の持つメリット、すなわち、焼却により最終処分量の大幅減容化に応用できる。一方で、化学的賦活化の欠点（長時間・高コスト・比表面積減少、ウェットプロセスであるが故に廃水の処理費が必要）を補う新たな手法として、大気圧非平衡プラズマによる賦活化手法に着目した。これはドライプロセスであることから、緊急時のバックアップ吸着剤として長期保存が可能であること、また、再度の賦活化も容易であることが予想され、実際に、それを実験的に証明した。

研究成果の概要（英文）：Researchers are looking to find an effective adsorbent for the Cs (cesium) removal from wastewater or natural environment. Among the different adsorbents, functional activated carbon (AC) demonstrated a significant result for Cs removal. However, chemical treatment on AC is always difficult and environmentally unfriendly. Therefore, plasma treatment on AC to make it functionalized is one of the alternative choices.

In this study, AC was treated with plasma under oxygen atmosphere by changing effect of its material, specific surface area and particle size, and also distance between electrodes of plasma processor, followed by Cs adsorption batch test. This study concludes that the adsorbent material and particle size, and also distance between electrodes and voltage are critical parameters in plasma treatment for utilizing Cs adsorption and that the specific surface area of the sample has no effect on the amount of Cs adsorption.

研究分野：水環境工学

キーワード：セシウム プラズマ処理 炭化物 活性炭 吸着 ドライ賦活化プロセス

## 1. 研究開始当初の背景

2011年3月の東京電力福島第一原発の事故以降、広範に飛散した放射性物質は長い半減期であるが故に、今後、長期にわたり生態系に甚大な影響を及ぼす。一方、発電所内では、日々大量の放射性廃水が発生しており、その処理にはゼオライトが利用されている。しかしながら、その最終処分量は膨大であり、最終処分地の決定もままならない現状においては、将来の道筋は全く見えていない。

化学的な吸着材の賦活化には薬品などにコストを要し、一般に長時間が必要となる。さらには廃水処理が必要となる。ここでは、短時間でローコストな賦活化手法として、大気圧非平衡プラズマの適用を試みる。竹炭や木炭は、賦活化処理により、ゼオライトに匹敵するセシウム吸着能に期待でき、一方で、使用後に、焼却・灰化することで、大幅な最終処分量の削減が期待できる。竹炭の焼却・灰化時のセシウムの挙動についての研究はこれまでほとんど無く、さらに、バックアップ性等を評価した例も無い。

## 2. 研究の目的

原子力災害時に発生する汚染水を緊急に処理するために、セシウム吸着剤をストックしておくことを提案する。そのために、竹炭や活性炭といった粒状炭化物に酸性官能基を効率的に導入できるプラズマ処理装置の開発を目指す。同時に、平常時は、福島第一原子力発電所で日々大量に発生する廃水の吸着処理に伴う、非減量性・非減容性のゼオライトなどの放射性廃棄物が最終処分地を圧迫している。

化学的賦活化とは異なり、吸着剤の比表面積を低下させることなく、ドライプロセスであり、酸性官能基量を増加させる大気圧非平衡プラズマ処理法を検討する。プラズマ処理装置に改良を加えるなど、酸性官能基量を増すための装置開発を目指す。吸着剤の材質等や、電極間距離や電圧等を最適化してゆく。セシウム吸着実験により、吸着量の改善性を検証する。

また、ドライ状態でプラズマ賦活化竹炭を保持し、大気条件下で経時的にその吸着能の変化を検証する。維持性とバックアップ性を評価し、再賦活の必要性を検討する。

## 3. 研究の方法

●吸着材として使用した活性炭試料： 使用した試料は、市販のヤシ殻活性炭 (OCS-L, UCS, OCS-H) と石炭系活性炭 (OCB) であり、比表面積が分かっている。

●活性炭の材質に関する実験： プラズマ賦活処理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 (Kodama *et al.* 2002, 石田ら 2019, 藤川ら 2021, 鈴木ら 2022)。高い硬度を有するヤシ殻活性炭 (UCS) と石炭系活性炭 (OCB) を対象としてプラズマ賦活処理を行った。

●比表面積に関する実験： 比表面積の異なるヤシ殻活性炭を用いて実験を行った。試料として OCS-L, UCS, OCS-H を使用し、プラズマ処理を施した。

●粒径に関する実験： 試料の粒径を変えた実験を行った。試料として UCS を使用し、粒径は 150~300 $\mu$ m, 300~500 $\mu$ m, 500~850 $\mu$ m である。

●プラズマ賦活処理と電極間距離との関係についての実験： 電極間距離を短くすることでプラズマの密度が大きくなり、活性炭の Cs 吸着能が向上すると考えた。試料として UCS を使用し、放電電圧 5, 10, 15kV、電極間距離 3mm, 4mm, 6mm とし、プラズマ処理を施した。

●Cs 吸着実験： Cs 吸着実験についてはバッチ方式で行った。フラスコに作成した賦活処理試料 0.2g と 100mg-Cs/L の塩化セシウム溶液 20mL を投入した。25 $^{\circ}$ C 恒温下で 1 時間の振とう接触を行った後、濾別して上澄み液をとり、原子吸光分光光度計 (SHIMADZU, AA-7000) を用いて Cs 濃度を測定し、得られた結果から吸着率と吸着量を求めた。

## 4. 研究成果

●活性炭の材質に関する実験結果と考察： 石炭系活性炭 (OCB) との比較において、ヤシ殻活性炭 (UCS) の Cs 吸着能の方が高かった。SEM (走査電子顕微鏡、日本電子株式会社、JSM-IT700HR) を使って石炭系活性炭の表面を観察したところ、処理時に発生する物理的なダメージが原因で表面の大きな劣化が確認された。そのため石炭系活性炭では Cs 吸着に有効な酸性官能基の導入量が低下したと考えられる。一方、ヤシ殻活性炭では表面の劣化が小さく、酸性官能基の導入に影響を与えなかったと考えられる。

結論として、プラズマ処理における賦活化においては、ヤシ殻活性炭は石炭系活性炭、竹炭・木炭より Cs 吸着能が高かった。

●比表面積に関する実験結果と考察： 比表面積の大きさは Cs 吸着能に影響を与えなかった。その原因として、原理上、現在の装置では細孔の深部までプラズマ賦活処理が施されていないかつ

たことが考えられる。

結論として、比表面積の異なるヤシ殻活性炭を用いてプラズマ賦活を行ったが、Cs 吸着能に変化は生じなかった。

●**粒径に関する実験結果と考察：** 図1より、予想に反して、粒径が大きくなるにつれて Cs 吸着能も高くなった。平板表面への処理に比べ、粉体は付着・凝集性を持つため粒状体を形成し、一般にプラズマ処理による表面改質の難しさが知られている。臨界粒子径 (10-30 $\mu\text{m}$ ) に近いほど粉体的性質が発現するため、粒径が小さい活性炭ではプラズマ処理時に発生する振動で大きな粒状体を形成し、酸性官能基の導入を妨げたと考えられる。粉体に対しても有効なプラズマ処理装置の開発が求められ、流動化させつつプラズマ処理可能な装置により、粒径が小さな活性炭でも Cs 吸着能を向上させることが期待できる。

結論として、150-850  $\mu\text{m}$  の範囲では粒径が大きくなるにつれて Cs 吸着能がむしろ高くなった。

●**電極間距離に関する実験結果と考察：** 図2より、5kV ではプラズマが生成されず、未処理の活性炭と Cs 吸着能の差はほとんどなかった。明確な傾向は読み取れないが、10kV の電圧において距離を短くすると Cs 吸着能が向上した。しかし、15kV の電圧において距離を短くすると Cs 吸着能が予想に反して低下した。電極間距離を短くすることで、15kV の電圧では試料同士の衝突が多くなり、表面の劣化も引き起こし、Cs 吸着能が低下したと考えられる。SEM による観察結果からもこの傾向がうかがえた。

結論として、電圧 10kV で電極間距離を 6mm から 3mm に短くすると、Cs 吸着能は向上した。しかし、電圧 15kV 条件下では Cs 吸着能は逆に低下した。

●**プラズマ処理装置に関する研究の今後の方向性：** 活性炭の粒径に関する検討を継続し、印加電圧と電極間距離の関係についてのさらなる検討が必要である。一方、本研究では、銅電極を用いたが、ニッケルなどの他の電極を用いて Cs 吸着能を検証する予定である。また、誘電体 (絶縁体) としてガラスを用いているが、絶縁性に優れたアルミナセラミクスなど他の誘電体を用いることを検討している。緩やかな流動化と共に、プラズマ処理を施すような装置の構造の改善を検討する。

●**Cs 吸着能の維持性とバックアップ性：** 炭化物への熱硝酸処理といった化学的賦活化の欠点 (長時間・高コスト・比表面積減少、ウェットプロセスであるが故に廃水の処理費が必要) を補う新たな手法として、大気圧非平衡プラズマによる賦活化手法に着目した。これはドライプロセスであることから、緊急時のバックアップ吸着剤として長期保存が可能であること、また、再度の賦活化も容易であることが予想され、実際に、それを実験的に証明した。

ほぼ1年間にわたり、経時的に Cs 吸着能を実測した。予想に反して、吸着能の低下は見られなかった。少なくとも1年間は、Cs 吸着能は維持された。また、Cs 吸着能を測定する際に、同時に、同じプラズマ賦活化活性炭の一部に対して再賦活化を施した。Cs 吸着能はプラズマ再賦活化により増加し、理由の解明は出来てはいないが、経時的に、再賦活化により Cs 吸着能はむしろ増加した。

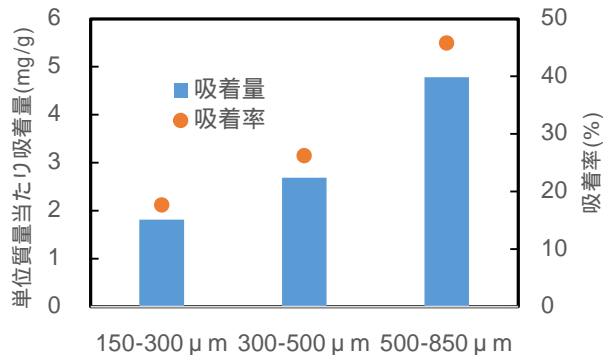


図1 粒径別の Cs 吸着能

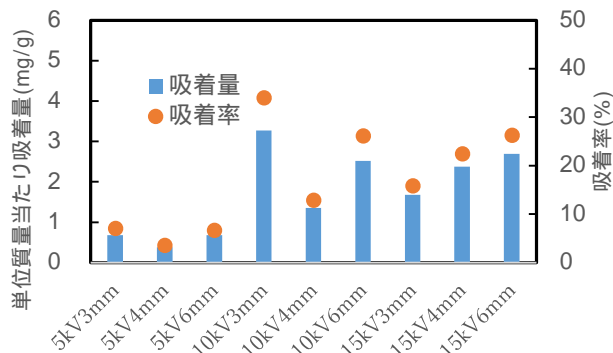


図2 電極間距離別の Cs 吸着能

#### < 引用文献 >

- ① S. Kodama *et al.*, Surface modification of adsorbents by dielectric barrier discharge (2002), Thin Solid Films, Vol.407, pp.151-155
- ② 石田直也ら、大気圧非平衡プラズマによる竹炭の賦活化処理が及ぼす Cs<sup>+</sup>吸着能への影響 (2019)、VII-57、土木学会西部支部研究発表会講演概要集
- ③ 藤川勇太ら、大気圧非平衡プラズマ賦活化処理が活性炭及び竹炭 Cs 吸着能に及ぼす影響 (2021)、環境放射能除染学会誌、9巻1号、pp.17-23
- ④ 鈴木俊資ら、大気圧非平衡プラズマ処理が活性炭の Cs 吸着能に与える影響について (2022)、VII-23、土木学会西部支部研究発表会概要集

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Md.TofazzalHossain, ShahjalalKhandaker, M Mahbubul Bashar, Aminul Islam, Minhaz Ahmed, Rabeya Akter, Abdulmohsen K.D. Alsukaibi, Md. Munjur Hasan, Hamed M. Alshammari, TakahiroKuba, Md. RabiulAwualhj	4. 巻 368
2. 論文標題 Simultaneous toxic Cd(II) and Pb(II) encapsulation from contaminated water using Mg/Al-LDH composite materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 120810-120822
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.molliq.2022.120810	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 紙永大輔・頼雨桐・久場隆広・藤林恵・Shahjalal Khandaker
2. 発表標題 Cs吸着能の向上のための大気圧非平衡プラズマ処理条件についての実験的検討
3. 学会等名 令和5年度 土木学会西部支部研究発表会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	藤林 恵 (FUJIBAYASHI Megumu) (70552397)	九州大学・工学研究院・助教  (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------

バングラデシュ	ダッカ工科大学			
---------	---------	--	--	--