

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26511008

研究課題名(和文) 自然素材を活用する農業用水中の低濃度放射性セシウムの除去とその吸着機構の解明

研究課題名(英文) Removal of low concentrations of radioactive cesium in agricultural water utilizing natural materials and elucidation of its adsorption mechanism

研究代表者

三浦 麻 (Miura, Asa)

福井大学・学術研究院教育・人文社会系部門(教員養成)・准教授

研究者番号：70585257

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：水環境中に拡散した低濃度放射性セシウムを除去することを目的に、吸着実験によって現場適用可能なCs吸着機能をもつ自然素材を選定し、その吸着機構の解明について実験的研究を行った。自然素材の物理的および化学的特性、吸着等温線、および吸着速度を検討した結果、2種の自然素材を選定した。選定されたクン炭およびオガクズ(ブナ)は、それぞれCsに対して高い吸着率、吸着速効性をもつことが示された。また、破過実験によって両者のCs吸着機構は素材から溶出するKとのイオン交換作用であると考えられ、その吸着プロセスは自然素材の特性により特異なものであることが示された。

研究成果の概要(英文)：This study aims to select natural materials with the capability for Cs adsorption, and experimentally investigate the adsorption mechanism in order to remove low-concentration Cs from water bodies. Physical and chemical properties, adsorption isotherms, and adsorption processes of the natural materials were examined to exploit their Cs adsorption characteristics in situ. Based on the findings, carbonized rice hull and beech sawdust were selected as effective Cs adsorbents, which exhibited continuous or stable Cs adsorption rates. It was found that the Cs adsorption mechanism of both the materials involved ion exchange with K present in these adsorbents. It was revealed that the mechanism of Cs adsorption is derived from the characteristics of the natural materials.

研究分野：農業工学

キーワード：自然素材 セシウム 吸着 吸着速度 破過曲線 農業地域

1. 研究開始当初の背景

震災に伴う東京電力第一原子力発電所の事故により放射性物質が福島県を中心とした地域に沈着し、広域に放射能汚染がもたらされた。高濃度汚染対策については早急の対策が実施されているが、農業用水の水源地である森林やため池などの除染は進まない状況である。特に、多量の灌漑水を導入する水田では農地の再汚染や作物への影響が重大であり、喫緊の対応が求められる。

Cs(セシウム)吸着材に関しては、現在様々な素材の吸着試験が行われている。プルシアンブルーやゼオライトは高濃度Csに対して吸着能が確認されており、現地で活用が試みられている。農地から放出される自然素材を用いた研究では、モミガラおよび稲ワラのCs吸着機構の検討などがある。このようにCs除去に関しては緊急の課題として多くの研究者が取り組んでいる。しかし、農業地域において広く継続的に安定した除染対策を行うためには、低濃度Cs吸着材としての吸着機構の解明やその他の自然素材の吸着材としての検討など未解決な課題も多い。

2. 研究の目的

放射性物質の降下によって汚染された水源地・溪流から導入される農業用水中に含まれる低濃度Csに対して、農業地域で調達可能な自然素材によるCs吸着材を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

自然素材(モミガラ、クン炭等)を吸着材として、吸着実験、高吸着能をもつ自然素材を抽出し、吸着速度、化学特性等に基づいて現場適応評価を行う。以下の4項目について研究を行った。

バッチ(回分)式吸着試験によって自然素材の溶存態Cs吸着能発現実験により、Cs吸着材として現地適用の可能性をもつ自然素材を抽出する。

自然素材の物理特性(比表面積、粒度分布)を解析し、表面化学特性をゼータ電位測定により表面電位陰性度に基づいてCsイオンの自然素材表面への誘因性を明らかにする。

抽出した自然素材のCs吸着における吸着等温線を作成し、フロイドリッヒ式、ラングミュラー式によるモデル解析を行う。また、吸着過程を吸着反応速度論モデルおよび吸着モデルに基づき評価する。

固定吸着層を含むカラムを用いた吸着破過実験により、自然素材のCs吸着における破過曲線を作成し、Cs吸着機構の解明を行う。

4. 研究成果

Cs吸着材としての自然素材の抽出

5種の自然素材(クン炭、モミガラ、木炭、オガクズ(ナラおよびブナの2種)を用いた。

回分式吸着実験により水中のCs除去に効果を持つ可能性について見当をつけ、初期Cs濃度の違い(2ppm, 1ppm, 5ppm)による素材のもつ吸着挙動の再現性を確認し、安定した吸着効果をもつ自然素材として抽出した。いずれの吸着実験においても、素材の適用量は、溶液量の10%の重量を添加した。

5種の中から吸着材として、最も吸着率が低くなったモミガラを除く4種が抽出された。いずれも実験時には4, 50%以上の吸着率を示し、各素材の吸着挙動により即効性または持続性が示唆された図1から、クン炭および木炭は時間とともに上昇し、実験終了までに80%か90%の吸着率を示した。一方、オガクズのナラ材およびブナ材は実験開始後1時間までに吸着率が70%もしくは50%に到達した。また、自然素材1gに対するCs吸着量はクン炭がもっとも多かった。さらに、初期Cs濃度の違いにより吸着能の再現性については、クン炭およびオガクズ(ブナ)において、時間経過に対するCs吸着率に再現性がみられ、処理されるCs濃度によらず安定した吸着率が得られることが示された(図2)。

高い吸着能と安定性の観点から、特にクン炭(Carbonized rice hull)とブナのオガクズ(Beech sawdust)の二種類の自然素材について詳細に検討することとした。

本成果は、発表論文(1)および学会発表(5)によって公表した。

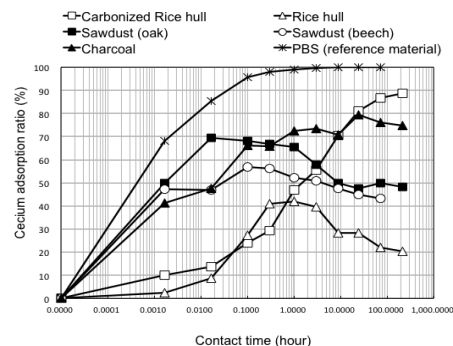


図1 回分式吸着実験における5種の自然素材による初期濃度に対するCs吸着率の時間変化

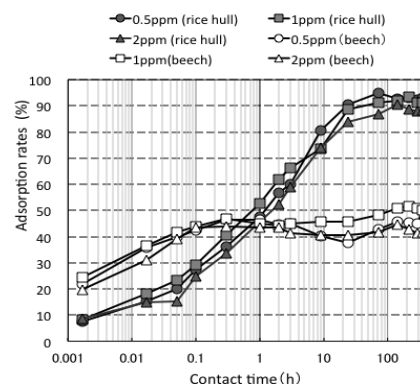


図2 クン炭およびオガクズ(ブナ)による初期Cs濃度を変えた場合の初期濃度に対する吸着率の比較
素材の物理特性および化学特性

吸着効果が安定して得られる吸着材としてクン炭およびオガクズの物理特性を測定した。表 1、図 3 および図 4 に比表面積、表面構造 SEM 画像および粒度分布を示す。クン炭の比表面積はオガクス(ブナ)それよりも 10 倍大きいことが確認された。また、実験に使用した各素材の粒度分布は、両者間で大きな相違はなかった。現場では、加工の手間とコストを下げるために、ふるい分けをせずに粒状の材料を適用した。

また、化学特性では、ゼータ電位測定により、素材の表面電位を測定した結果、いずれも負の電荷を帯びており、その絶対値はクン炭のほうが大きくなった。したがって、クン炭のほうが Cs イオンの自然素材表面への誘因性をもつといえる。

さらに、自然素材を含む溶液の pH を測定した。pH は吸着プロセスに強い影響を及ぼす (Madhava Rao ら 2006)。例えば Lee et al. (2001) は、表面官能基による金属イオンの結合が pH 依存性であると報告されている。本研究では、溶液中の炭化初穀 (pH 7.25) の pH 値は、ブナのおがくず (pH 6.42) の pH 値よりも高くなった。これらの pH 値の差は、単位重量当たりの吸着量の差に寄与する 1 つの要因になると推測した。

本成果の一部は、発表論文 (1) によって公表した。

表 1 クン炭とオガクス(ブナ)の比表面積

	Carbonized rice hull	Sawdust (beech)
Specific surface area A ($m^2 g^{-1}$)	3.4	0.35

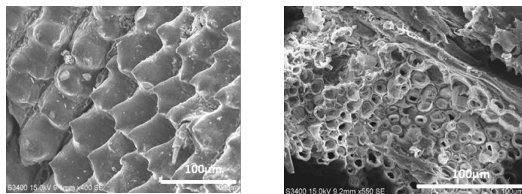


図 3 自然素材の表面 SEM 画像
(a)クン炭、(b)オガクス(ブナ)

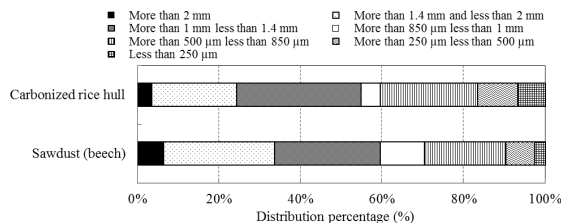


図 4 実験に使用したクン炭およびオガクス(ブナ)の粒度分布

吸着等温線解析および吸着速度評価
吸着効果が安定して得られる吸着材としてクン炭およびオガクス(ブナ)について、吸

着等温線を作成し、フロインドリッヒおよびラングミュラーの理論式の適応を試みた。その結果、クン炭についてはフロインドリッヒおよびラングミュラーの両式に適応することが示された。またオガクス(ブナ)はフロインドリッヒ式に適応することを確認した(図 5)。

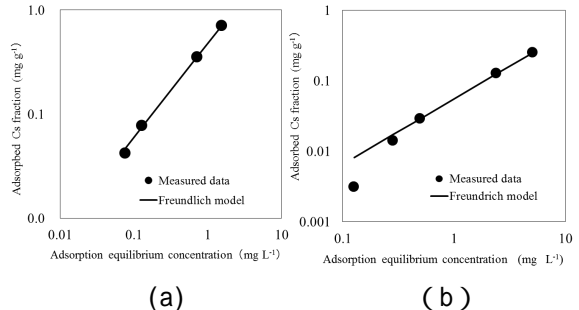


図 5 実測値とフロインドリッヒ式による計算値との相関関係

(a)クン炭、(b)オガクス(ブナ)

表 2 フロインドリッヒ定数および図 5 の相関係数

Adsorbent	Freundlich isotherm		Correlation coefficient
	K	$1/n$	R
Carbonized rice hull	0.476	0.904	0.999
Sawdust (beech)	0.055	0.926	0.999

クン炭およびオガクス(ブナ)において、吸着容量を表す定数 K および吸着親和性を表す $1/n$ は、それぞれ 0.06 および 0.926 または 0.480 および 0.904 であった。すなわち、クン炭の吸着容量 (K) は、比較的大きな値を示した。一方、両方の材料において Cs 吸着の親和性 ($1/n$) が大きいことが示された。

また、吸着反応速度論モデル (Eq.1) (Karaca et al., 2004) および吸着モデル (Eq.2) (Miura et al., 2008) によって吸着過程を検討した。

$$\frac{dq}{dt} = k_a(q_e - q)^m \quad (\text{Eq.1})$$

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{A}{V} k_f(C - C_e) \quad (\text{Eq.2})$$

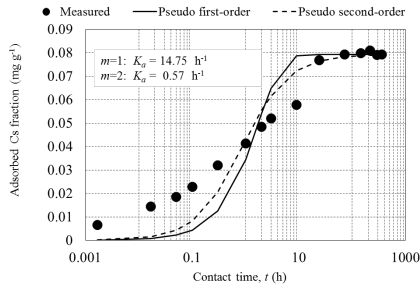
ここで、 q : Cs 吸着量 ($mg g^{-1}$), q_e : 平衡時の吸着量 ($mg g^{-1}$), k_a : 吸着速度係数, k_f : 質量輸送係数 ($m h^{-1}$), A : 吸着材の比表面積 ($m^2 g^{-1}$), V : Cs 溶液量 (m^3), m は反応次数である。なお、Eq.1 は Cs 吸着量 q の時間変化を表し、Eq.2 は溶液中の Cs 濃度 C の時間変化を表す。

モデルへの適合の結果を図 6 および図 7 に示す。また、Eq.1 の 1 次反応式 ($m = 1$) と 2 次反応式 ($m = 2$) を用いて得られた計算値のうち、 $m = 2$ の測定結果と比較した。両式への適合結果は、オガクス(ブナ)はクン炭のデータよりもより一致した(図 6 および 7)。オガクス(ブナ)の計算値は、平衡状態に向かう経時的変化をより緊密に再現できた。したがって、Eq.1 および Eq.2 はオガクス(ブナ)の吸着過程(図 6 (b) および図 7 (b))

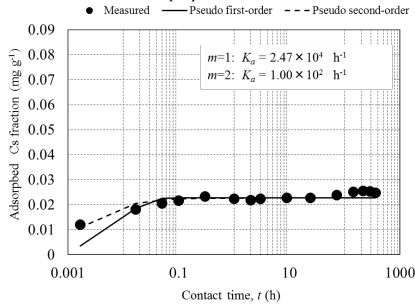
に、より有効性を示した。

オガクズ(ブナ)の速度定数(K_a, K_f)の値は、クン炭の速度定数(K_a, K_f)の値よりも大きく計算された。すなわち、オガクズ(ブナ)のCs吸着には、比較的Cs吸着に速効性をもつことが示唆された(図6,7)。クン炭のCs吸着に関しては、吸着速度モデルの式を確立するために物理的吸着以外の現象を考慮する必要がある。

本成果は発表論文(1)および学会発表(4)、(5)によって公表した。

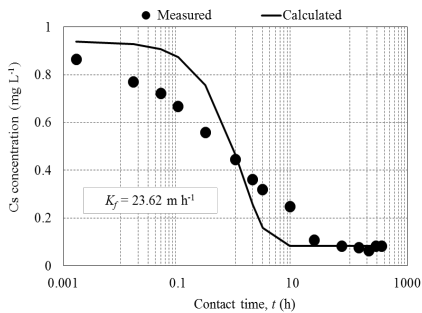


(a)クン炭

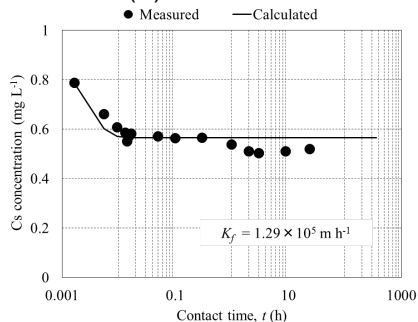


(b)オガクズ(ブナ)

図6 吸着速度論モデル(Eq.1)における実測値の適合解析



(a)クン炭



(b)オガクズ(ブナ)

図7 吸着モデル(Eq.2)における実測値の適合解析

固定吸着層を用いた吸着破過実験による吸着機構の解明

クン炭およびオガクズ(ブナ)によるCs吸着破過実験を行った。

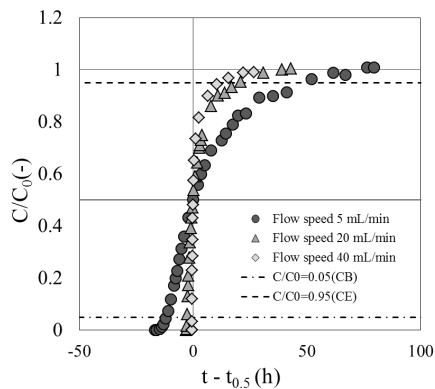
カラムに充填する自然素材の量を変化させた(図省略),またはCs溶液の通水速度を変化させて(図8)破過実験を行い,得られた破過曲線から吸着層高および吸着帯の厚さ,または吸着プロセスを検討した。実験ではCsCl₂溶液を10mgL⁻¹に調整し,カラム入口から一定速度で通水し,出口において採水した溶液中のCs濃度を測定した。

破過曲線の軌跡は,各素材について充填量の違いによって類似していたが,素材の相互では顕著に異なった。グラフの縦軸は入口濃度に対する出口濃度の比(C/C_0),横軸は $C/C_0 = 0.5$ に達するときの時間で補正した時間を示す。

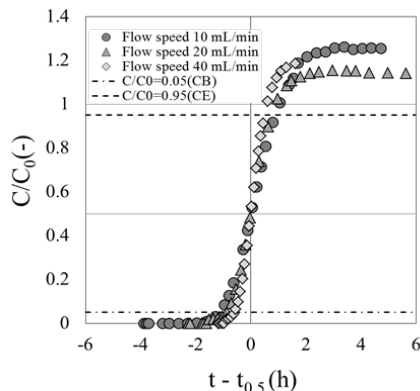
クン炭の場合,図8(a)より,カラム出口における溶液中Cs濃度の初期上昇率は,充填床高さおよび通水速度にかかわらず,高くなった。また,曲線が平衡に近づくときには, $C/C_0 = 1$ に接近した。これらの結果から,クン炭は実験開始後,Cs溶液の通水初期では吸着速度が遅いため,出口からCsが急速に流出したが,実験の終盤にかけて,吸着作用によりゆっくりとCsを吸着したことが示唆された。

一方,オガクズ(ブナ)では,得られた破過曲線は,典型的な破過曲線に見られるS字曲線を描いた。しかしながら,平衡に達する前に $C/C_0 = 1$ を超過し,平衡に達した。実験開始後の通水初期では,出口におけるCs濃度の上昇は,クン炭と比較して,顕著に緩やかであり,Cs溶液とオガクズ(ブナ)との接触によって吸着現象が生じていることが示唆される(図8(b))。

ここで吸着層高の内部の吸着帯について検討を行った。吸着帯は濃度,温度,流量一定の下で吸着層内に一定の長さで形成され,吸着部分を表す。Michaels(1952)によって提案されているモデルによって,本実験で用いた各自然素材における吸着層内部に形成される吸着帯を推算した。その結果,クン炭については吸着層高を超過した吸着帯が形成される見積もりとなった。また,オガクズ(ブナ)については吸着高が20cm以上のときに吸着層内部に吸着帯が形成される結果となった。ここで,Michaelsのモデル式は,典型的な破過曲線に適用するものであるため,本実験で得られた各素材の破過曲線に対する適用は信頼しがたいと思われる。つまり,クン炭では,曲線の軌跡は,原点对称とはならないS字曲線ではなかった(図8(a))こと,またオガクズ(ブナ)では $C/C_0 = 1$ を超過した(図8(b))。したがって,両素材のCs吸着現象について理論解析を行うには,流量,吸着層高,流入濃度等の条件を変えて実験データを蓄積する必要がある。ここまでの成果は学会発表(3)において公表した。



(a) クン炭



(b) オガクズ(ブナ)

図 8 CsCl₂ 溶液の通水速度の違いによる破過曲線

吸着機構については、破過実験の結果から、各素材から溶出する K との相互関係が示唆された。破過によるカラム出口からの Cs 濃度および K 濃度の時間変化データに基づいて、両物質濃度の相関関係を調べた。その結果、両自然素材において、相関係数 0.99 以上の高い負の相関が得られた。(図省略)このことから、実験開始後、Cs 溶液を通水して $C/C_0=0.05$ になる破過点 (t_B) から $C/C_0=0.95$ (t_E) になる終末点までの間に、両素材は Cs と K のイオン交換反応によって、素材表面における K のサイトに Cs が吸着したと考えられる。

ここまでの成果は、学会発表 (1) および (2) において公表した。

さらに、オガクズ(ブナ)の破過曲線において、 $C/C_0=1$ を超過する現象について検討した。通水溶液の Cs 濃度が変化するときにおいても、同様の現象が生じるかについて、CsCl₂ 溶液中の Cs 濃度を 1, 10, 20 mgL⁻¹ と変化させて破過実験を行った。これによると、Cs 濃度を減少させるにつれて、 $C/C_0=1$ を超過する割合が上昇することが確認できた。すなわち、Cs 濃度 1 mg L⁻¹ で通水した場合にはピーク時では $C/C_0=2$ を示し、Cs 濃度 20 mgL⁻¹ ではほぼ超過することなく、 $C/C_0=1$ に収束し平衡状態となった。いずれも超過した後にはゆっくりと $C/C_0=1$ に再び収束した。

なお、この間のカラム内の圧力にはほぼ変化がみられなかった。

このようにオガクズ(ブナ)が Cs 吸着に対して示した特徴的な破過曲線は、他の物質の吸着においても同様の現象が生じるかについて調べた。交換性塩基である Ca を含む溶液で破過実験を行った。その結果、Cs 吸着で見られた現象は Ca 吸着では見られず、破過曲線の形状はクン炭の場合に得られた曲線に類似した。したがって、本実験で得られたオガクズ(ブナ)における Cs 吸着破過曲線は、Cs とオガクズ(ブナ)との相互関係で生じる特異な現象であると推測した。

これらの成果は、投稿中のため図は省略した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

(1) Miura A., Kubota T., Hamada K. and Hitomi T. (2016) Adsorption efficiency of natural materials for low-concentration cesium in solution. Water Science and Technology, 73(10), 2453-2460. (査読有)

〔学会発表〕(計 5 件)

(1) 三浦麻, 久保田富次郎, 濱田康治, 人見忠良, セシウム吸着における自然素材が持つ特性の検討, 日本水環境学会年会(熊本大会) 2017.03.16.

(2) Miura A., Kubota T., Hamada K. and Hitomi T. Characteristics of adsorption of cesium (Cs) in solution using carbonized rice hull and beech sawdust. IWA World Water Congress & Exhibition, Brisbane, 9-13 October, 2016. (査読有)

(3) 三浦麻, 久保田富次郎, 濱田康治, 人見忠良, 自然素材のセシウムの吸着特性の検討, 日本水環境学会年会(徳島大会) 2016.03.17.

(4) Miura A., Kubota T., Hamada K. and Hitomi T. Adsorption efficiency on low-concentration cesium in solution using natural materials. 17th IWA International Conference on Diffuse Pollution and Eutrophication, Belrin, 13-18 September, 2015. (査読有)

(5) 三浦麻, 久保田富次郎, 濱田康治, 人見忠良, 自然素材を活用した水中の低濃度セシウムの除去実験, 日本水環境学会年会(石川大会) 2015.03.16.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三浦麻 (MIURA Asa)

福井大学・学術研究院教育・人文社会系部門(教員養成)・准教授

研究者番号: 70585257