

研究背景

自然由来材料の炭化と利用

自然由来材料

炭化

エネルギー利用

炭



可溶ケイ酸
カリウム

肥料効果
酸性土壌改善
セシウム吸収抑制

土壌改良

保水性
通気性
排水性
団粒構造
微生物の活性化

炭素固定

吸着材

消臭
調湿

籾殻 約200万トン / 年発生

野焼き；大気汚染・悪臭などにより規制

有効利用の例

- ①バイオマス燃料. 東南アジアでは籾殻の燃焼時に発生する熱を利用し発電. 圧縮成形した籾殻を燃料としてガス機関を運転した場合, ガソリン使用時の約1/2の最大出力を示す. 籾殻を熱分解することでバイオオイルを生成し, 評価
- ②炭素材料. 脱臭, 水質浄化, 土壌改良剤. 燐炭は作物を栽培する土の材料
- ③籾殻に含まれるケイ素を資源として活用.

籾殻データ

表1 籾殻の組成

	C	H	N	O*	ASH
籾殻(T136)	37.0	5.1	0.9	34.6	22.4
籾殻(日本晴)	39.9	5.4	0.5	38.1	16.1
籾殻(コシヒカリ)	31.9	4.4	0.5	40.9	22.3
籾殻(キヌヒカリ)	31.1	4.2	0.6	41.8	22.3

*O= 100-(C+H+N+ASH)

経路: アルビン D, グロバ, 吉崎智; 農林産物の熱分解速度, 農業機械学会誌, 55(2), pp.77-84, (1993).

表2 木炭・竹炭の灰分中の微量元素元素 (µg/g)

	千葉県スギ炭	和歌山県ウバメガシ炭	カンボジア炭	アフリカ黒炭	福井県モウソウチク炭	千葉県モウソウチク炭
Na	8.01×10 ⁴	3.65×10 ⁴	1.73×10 ⁴	1.06×10 ⁴	1.49×10 ⁴	1.36×10 ⁴
Mg	3.69×10 ⁴	6.93×10 ⁴	1.25×10 ⁴	5.82×10 ⁴	7.80×10 ⁴	6.45×10 ⁴
Al	3.44×10 ⁴	5.46×10 ⁴	8.85×10 ⁴	2.18×10 ⁴	8.90×10 ⁴	1.36×10 ⁴
K	4.89×10 ⁴	4.01×10 ⁴	3.26×10 ⁴	1.10×10 ⁴	2.38×10 ⁴	1.49×10 ⁴
Ca	4.24×10 ⁴	6.35×10 ⁴	6.39×10 ⁴	5.50×10 ⁴	2.03×10 ⁴	1.19×10 ⁴
Si	1.62×10 ⁴	-	3.25×10 ⁴	1.74×10 ⁴	5.95×10 ⁴	1.24×10 ⁴
P	1.03×10 ⁴	1.09×10 ⁴	1.86×10 ⁴	6.41×10 ⁴	1.42×10 ⁴	5.09×10 ⁴
Fe	1.53×10 ⁴	1.11×10 ⁴	5.81×10 ⁴	3.34×10 ⁴	9.61×10 ⁴	9.90×10 ⁴
Ti	8.80×10 ⁴	-	7.86×10 ⁴	-	2.71×10 ⁴	9.30×10 ⁴

山根博司; 木炭および竹炭の灰分に含まれる微量元素のPIXE分析, NMCC共同利用研究成果集9, pp.132-135, (2001).

表3 籾殻灰の化学組成(wt%)

	鳥栖産籾殻灰	札幌産籾殻灰	タイ産籾殻灰	ブラジル産籾殻灰
SiO ₂	92.26	92.46	91.50	93.85
Al ₂ O ₃	0.14	0.65	0.34	0.11
Fe ₂ O ₃	0.05	0.48	0.19	0.08
TiO ₂	0.01	0.03	0.03	-
CaO	0.45	0.89	0.74	0.99
MgO	0.19	0.14	0.54	0.30
Na ₂ O	0.29	0.30	0.06	0.08
K ₂ O	2.38	2.81	1.85	1.86
P ₂ O ₅	0.29	0.35	0.49	0.70

原高道; もみから灰を利用した軽量建材の開発, 鉱物学雑誌, 18(6), pp.405-415, (1988).

表4 炭化温度の異なる籾殻炭の物性と吸着率

	400°C炭化した籾殻炭	600°C炭化した籾殻炭	800°C炭化した籾殻炭	1000°C炭化した籾殻炭
収率(%)	47.5	36.8	31.6	23.0
pH	6.59	9.41	9.59	9.68
比表面積(m ² /g)	4.78	92.2	220	211
酸性官能基(meq/g)	4.50	0.30	0.00	0.00
カリウム溶出量(mg)	2.94	3.70	3.88	3.82
100ppmセシウム吸着率(%)	64.5	62.4	52.3	34.9
100ppmストロンチウム吸着率(%)	32.9	58.2	80.0	73.2

重金属, 放射性物質

水・土壌・大気汚染

人体に対して微量でも有害

放射性物質

放射線量と半減期の観点から¹³⁴Cs(半減期:約2年)と¹³⁷Cs(半減期:約30年), ⁹⁰Sr(半減期:約30年)の除染が重要課題. ナトリウムやカルシウム等, 干渉物質の共存下でのCs, Sr等の放射性物質を選択的に吸着除去できる吸着材が求められている.

重金属類の吸着

重金属イオンは水環境中で消滅することはなく, 除去するまでその場にとどまり水中の動植物を始めとする生態系にとって有害性が持続する. 重金属類は人体に対して微量でも有害なものがい, 重金属イオンの除去は極めて重大な課題となっておりそれに対する対策は不可欠である.

表5 重金属類の種類と基準値

	土壌溶出基準(mg/L)	土壌含有量基準(mg/kg)	一律排水基準(mg/L)	水道水質基準(mg/L)
カドミウム及びその化合物	0.01以下かつ農用地においては米1kgにつき0.4mg以下	150以下	0.03	0.003
六価クロム化合物	0.05以下	250以下	0.5	0.05
シアン化合物	検出されないこと	(遊離シアンとして)50以下	1	0.01
水銀及びその化合物	水銀:0.0005以下 アルキル水銀:検出されないこと	15以下	0.005	0.0005
セレン及びその化合物	0.01以下	150以下	0.1	0.01
鉛及びその化合物	0.01以下	150以下	0.1	0.01
砒素及びその化合物	0.01以下かつ農用地においては土壌1kgにつき15mg未満	150以下	0.1	0.01
フッ素及びその化合物	0.8以下	4000以下	海域以外の公共用水域に排出されるもの:8 海域に排出されるもの:15	0.8
ホウ素及びその化合物	1以下	4000以下	海域以外の公共用水域に排出されるもの:10 海域に排出されるもの:230	1

環境省; 「自治体職員のための土壌汚染に関するリスクコミュニケーションガイドライン(案)」 参考資料3 特定有害物質及び基準値, <https://www.env.go.jp/water/dojo/guide/pdf/ref03.pdf>.

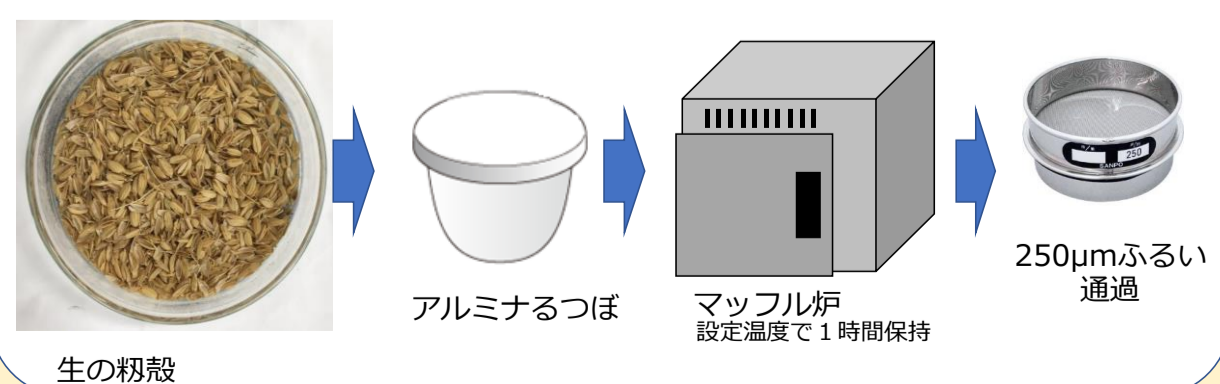
表6 各吸着材のセシウム・ヨウ素酸の吸着率

吸着材	セシウム		ヨウ素酸	
	添加量/ppm	吸着量/%	添加量/ppm	吸着量/%
アンチモン酸・酸化ビスマス	10	-	10	80.8
含水酸化ジルコニウム	10	-	10	72.2
含水酸化ビスマス	10	-	10	9.9
合成雲母	10	-	10	-
チタン酸樹脂-炭酸化処理	10	2	10	96
フェロシアン化鉄+凝集剤(0.01g)	10	99.9	10	9
フェロシアン化コバルト-チタン酸担持樹脂	10	99.6	10	97
含水酸化ジルコニウム担持EVA樹脂	10	3.0	10	77
含水酸化セリウム担持EVA樹脂0.7mm	10	3.0	10	99.96
含水酸化セリウム担持EVA樹脂-フッ素処理	10	0.0	10	99
含水酸化チタン担持PAN樹脂	10	3.0	10	98
酸化アルミニウム	10	-	10	9
KBr含浸活性炭+鉱物系活性炭	1.0	24	0.1	17

日本原子力学会バックエンド部会; 福島第一原子力発電所内汚染水処理技術のための基礎データ収集, <https://nuce.aesi.or.jp/clwt:start>, (2011).

実験方法

籾殻炭の作製



検討事例1

未処理

検討事例2

アルカリ処理(1~3時間攪拌)

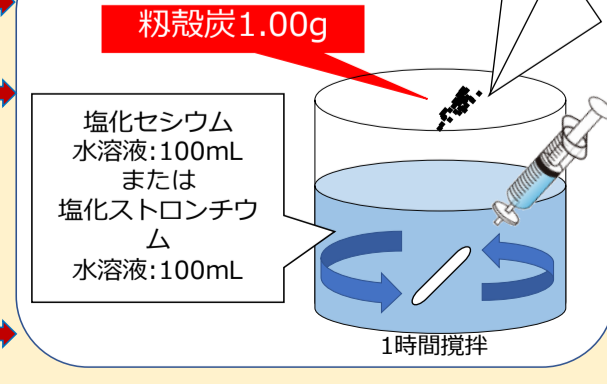
- 1) 強アルカリ(pH 11.7) 処理
0.1mol/L, NaOH, 30mL+籾殻炭 1.00 g
- 2) 弱アルカリ(pH 12.5) 処理
0.1 mol/L, NaHCO₃, 30mL+籾殻炭 1.00 g

検討事例3

溶出処理(1~3時間攪拌)

水300 ml+籾殻炭3.00 g

金蔵イオン吸着実験

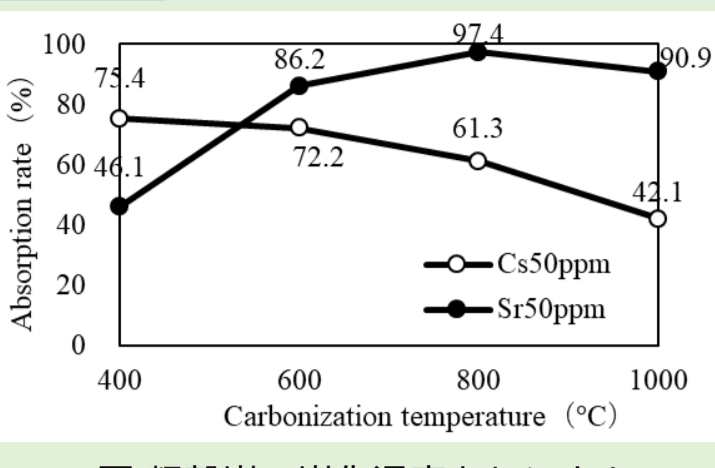


検討事例 1

自然由来炭素化合物の水溶液中のセシウム・ストロンチウムの吸着特性

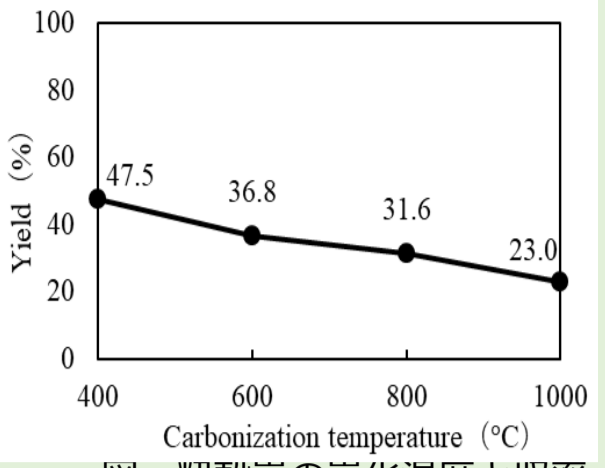
小林 慎也, 野田光祐, 柴田浩史, 松原隆一郎, 河村 典久, 野浪 亨*
 「粉殻炭の水溶液中のセシウムおよびストロンチウムの吸着特性」 材料, 第67巻, 第10号, 898-903

結果 セシウム・ストロンチウム吸着

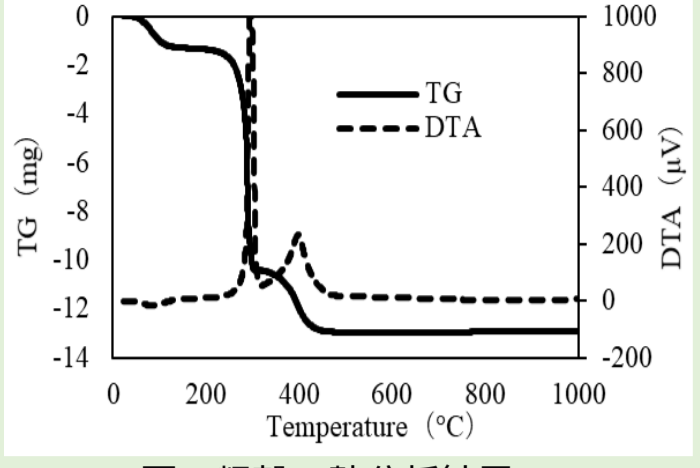


セシウムは炭化温度が低いほうが吸着能が高い傾向がある。ストロンチウムの吸着結果はセシウムと大きく異なり、炭化温度が高いほうが吸着能が高い傾向にある。

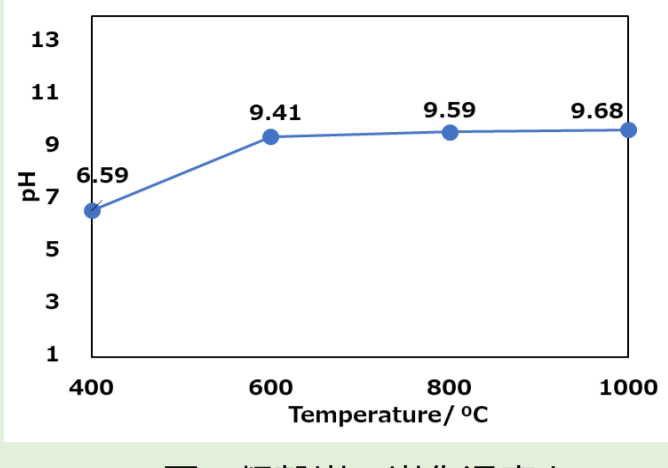
収率



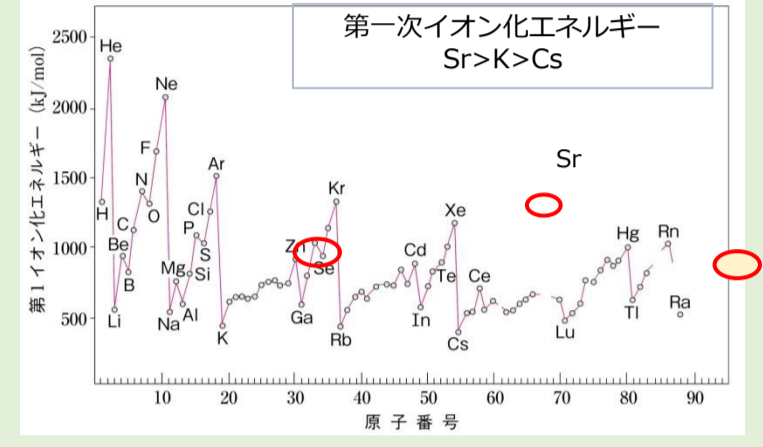
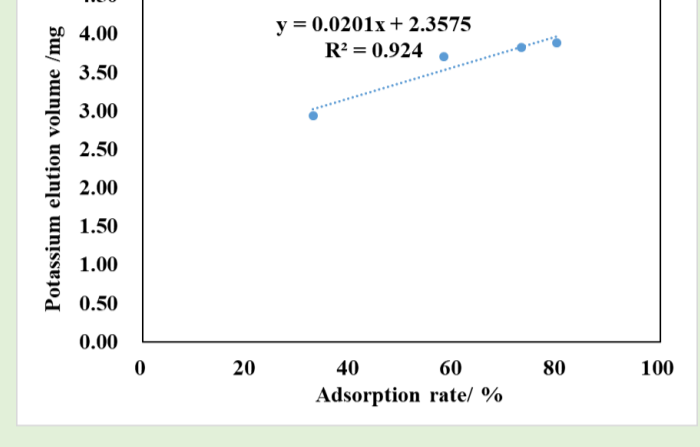
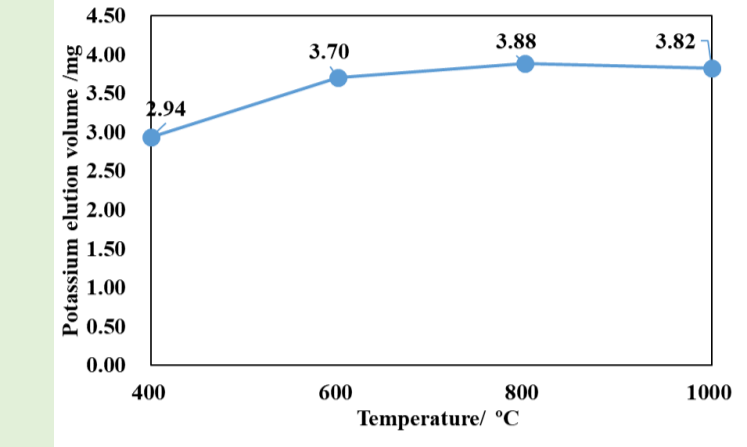
熱分析



pH



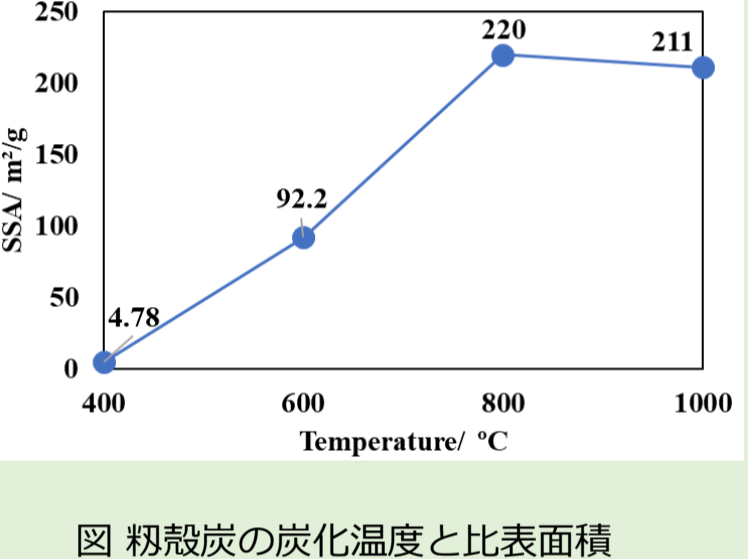
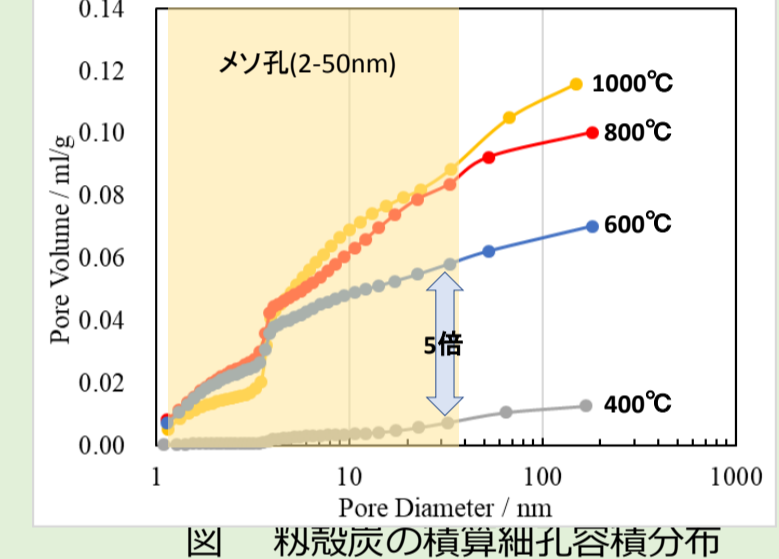
カリウム溶出



炭化温度が高いとカリウム溶出量が増加。第一イオン化エネルギーはSr>K>Cs。粉殻炭に含まれているカリウムイオンとストロンチウムイオンがイオン交換された可能性がある。一方、カリウムイオンとセシウムイオンはイオン化エネルギーの関係から起こりにくいと考えられる。

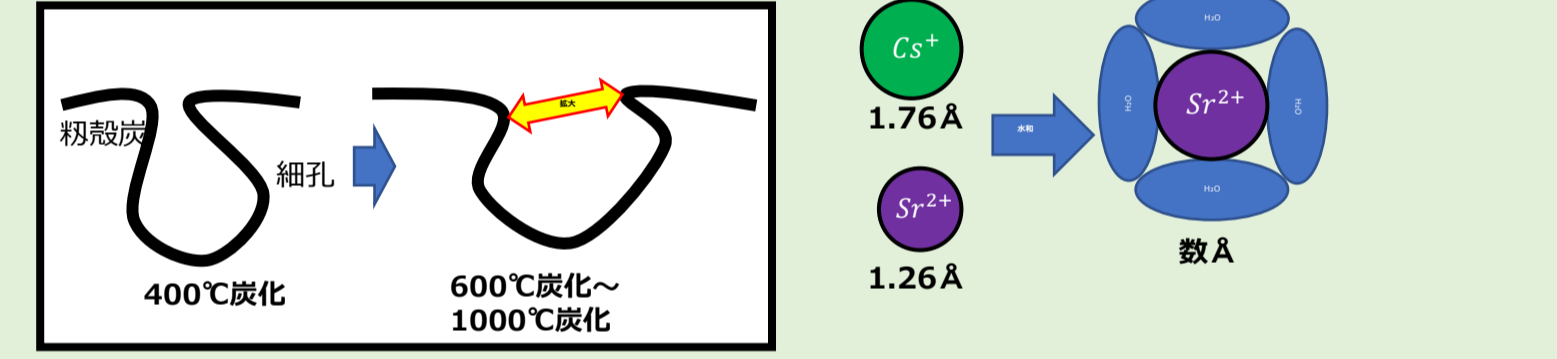
原子番号と第一イオン化エネルギー
 長島弦三、富田功：一般化学（四訂版）裳華房

細孔分布・比表面積

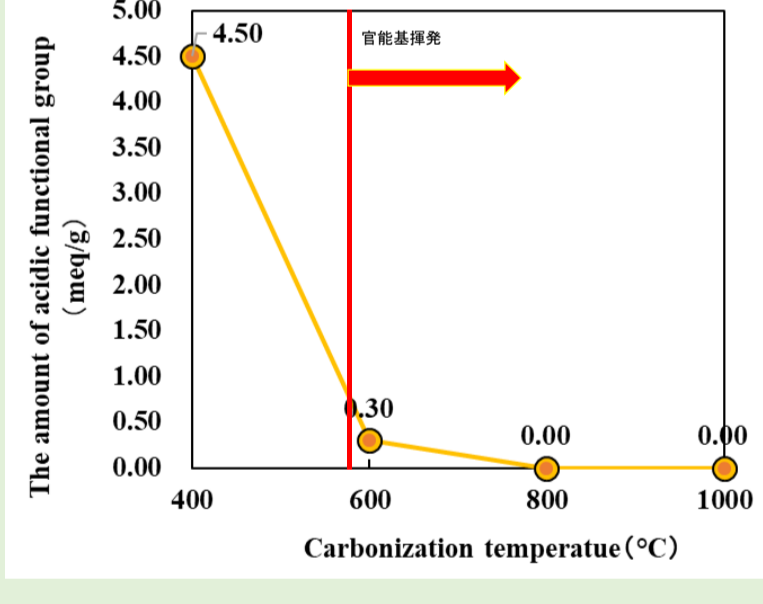
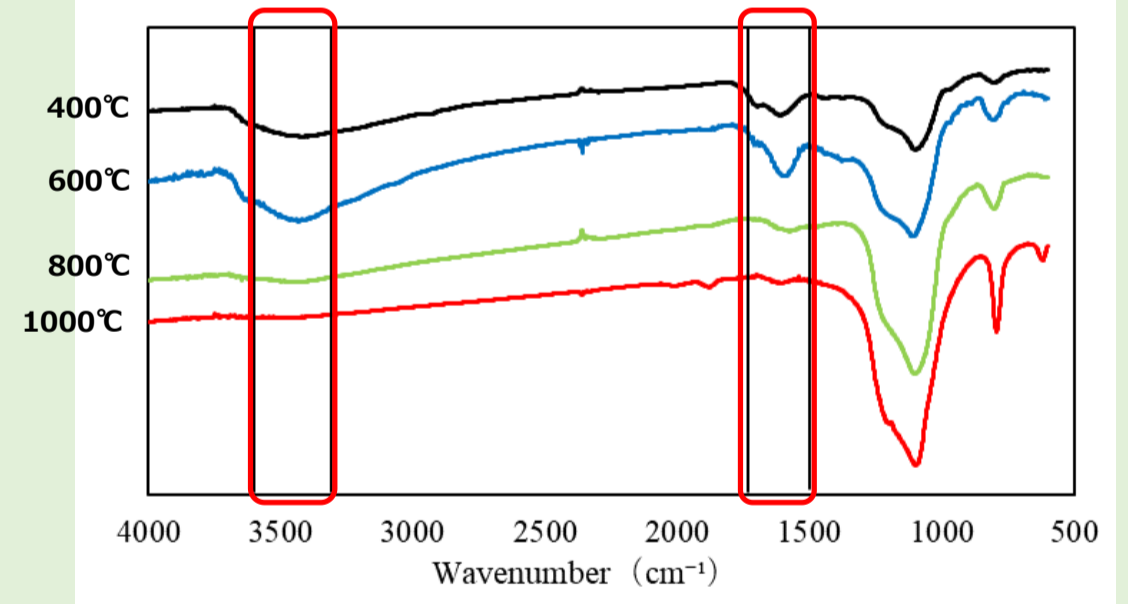


600°C炭化において、メソ孔の細孔容積が5倍近く増大。メソ孔によって800°C、1000°C炭化した粉殻炭もセシウムを吸着。炭化温度が高いと有機物の燃焼にともなう孔の生成により比表面積は増大する傾向がある。1000°C炭化で比表面積が減少しているのはシリカとカリウムの化合物の生成と熱収縮による細孔の縮小

水和されたストロンチウムは水分子と結合し数Åの大きさ。細孔分布結果より、粉殻炭は炭化温度を上げることで細孔が大きくなり、セシウムや水和したストロンチウムを吸着できる孔が増大した。



酸性官能基



カルボキシル基由来と思われるCO二重結合およびフェノール性ヒドロキシル基と思われるO-Hの結合が確認できる。粉殻炭には酸性官能基の存在が示唆された。炭化温度が高くなるにつれて1700, 3400 cm⁻¹付近の吸収と考えられる。

炭化温度の上昇に伴い酸性官能基の量が減少、800°C、1000°C炭化では酸性官能基が検出されなかった。しかし、酸性官能基を失ってもセシウムは吸着されている。

吸着メカニズム

400°C炭化	800°C炭化
酸性官能基：4.5mg/g	酸性官能基：無し
メソ孔の細孔容積：0.01ml/g	メソ孔の細孔容積：0.08ml/g
カリウム溶出量：2.94mg/g	カリウム溶出量：3.88mg/g
比表面積：4.78m²/g	比表面積：220m²/g

8倍 (メソ孔の細孔容積)
 1.3倍 (カリウム溶出量)
 50倍 (比表面積)

酸性官能基、カリウム、メソ孔が、セシウム・ストロンチウムの吸着に寄与している可能性がある。
 ●400°C炭化；酸性官能基が存在するがメソ孔の細孔容積やカリウム溶出量が少ない。
 ↓
 酸性官能基によるセシウム吸着、イオン交換によりストロンチウム吸着が行われている。
 ●800°C炭化；酸性官能基が揮発により減少するが、メソ孔の細孔容積が400°C炭化の8倍、またカリウム溶出量が1.5倍、比表面積が50倍。
 ↓
 細孔吸着によるセシウム・ストロンチウム吸着、イオン交換でストロンチウム吸着が行われている。
 ↓
 炭化温度が異なると吸着機構が異なる。

まとめ

- 比表面積は炭化温度が高いと大きい傾向。シリカとカリウムが反応し化合物を生成し細孔をふさいでいる可能性。熱収縮による細孔の縮小も。
- 粉殻炭のpHは炭化温度が高いと大きい。粉殻表皮に含まれるすカリウムなどの溶出が原因。
- 400°Cで炭化した粉殻炭がセシウムを最も吸着した。陽イオンの吸着に有効な酸性官能基が多く残存している。高温炭化では酸性官能基の減少によりセシウム吸着量は少なくなった。
- 400°C～800°Cまでは炭化温度が高いとストロンチウム吸着率は向上する。カリウムとストロンチウムのイオン交換およびメソ孔への吸着が考えられる。1000°C炭化ではカリウム溶出量が減少し吸着率は低下。

背景 ストロンチウムイオンの吸着

籾殻炭の無機成分であるケイ素やカリウムとのイオン交換に着目

↓

溶出処理を行い吸着能評価

結果 細孔分布・比表面積

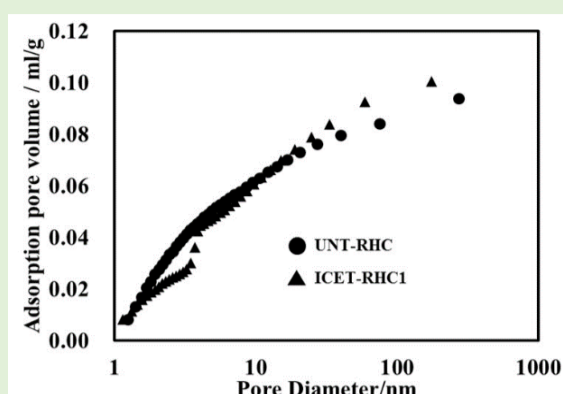


図 溶出処理した籾殻炭の細孔分布

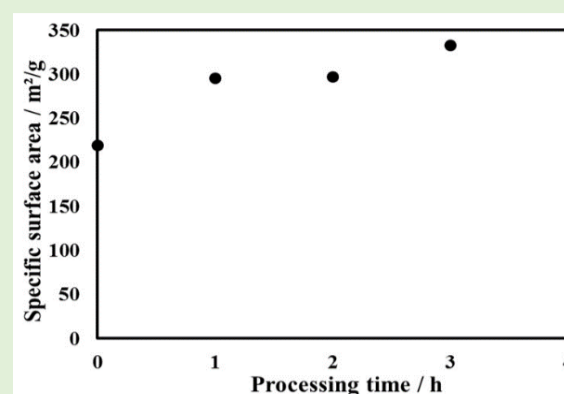


図 溶出処理した籾殻炭の比表面積

● 150 nm以上の細孔が増加
● 炭化時に生成したポリケイ酸カリウムが溶解

比表面積増加

カリウム・ケイ素溶出量

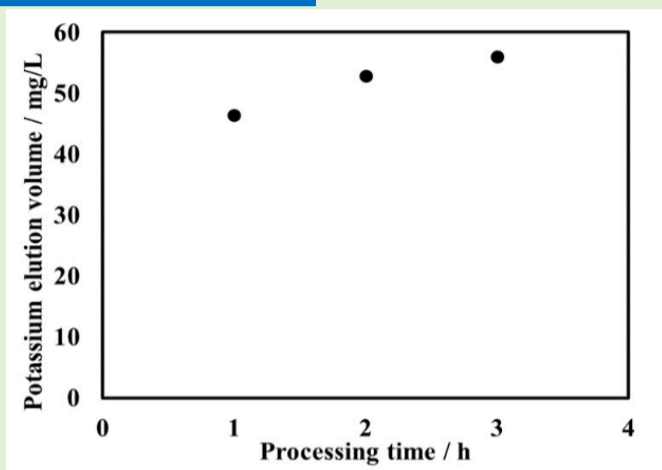


図 溶出処理した籾殻炭のカリウム溶出量

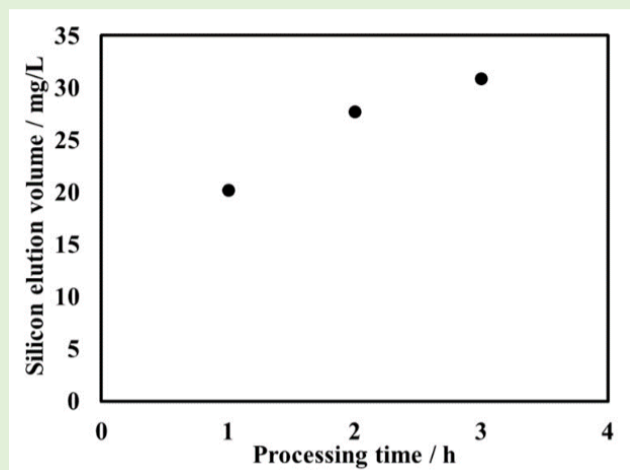


図 溶出処理した籾殻炭のケイ素溶出量

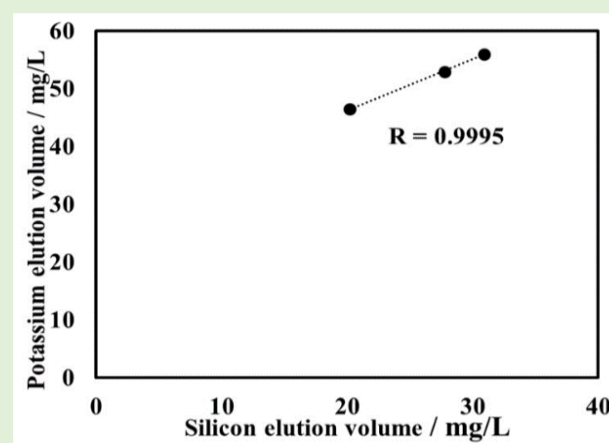


図 溶出処理による籾殻炭からのカリウムとケイ素溶出量の関係

籾殻炭に含まれるケイ素・カリウムが溶出し、含有量が減少

ケイ素に対して約2倍のカリウムが溶出しており、R = 0.9995と高い正の相関が見られた。

ストロンチウム吸着

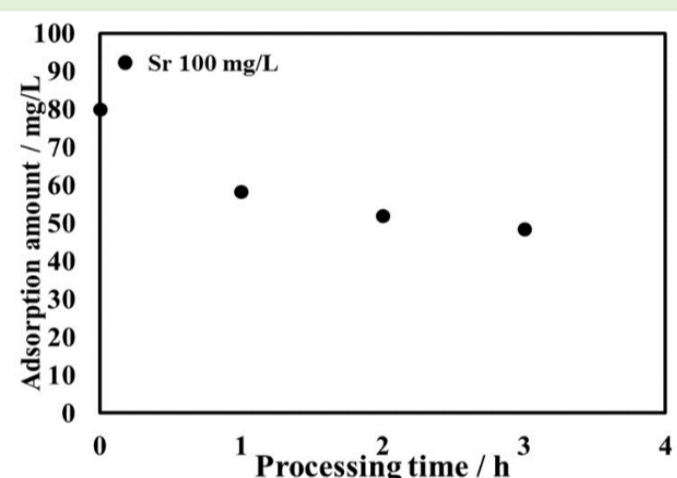


図 籾殻炭の溶出処理時間とストロンチウム吸着率

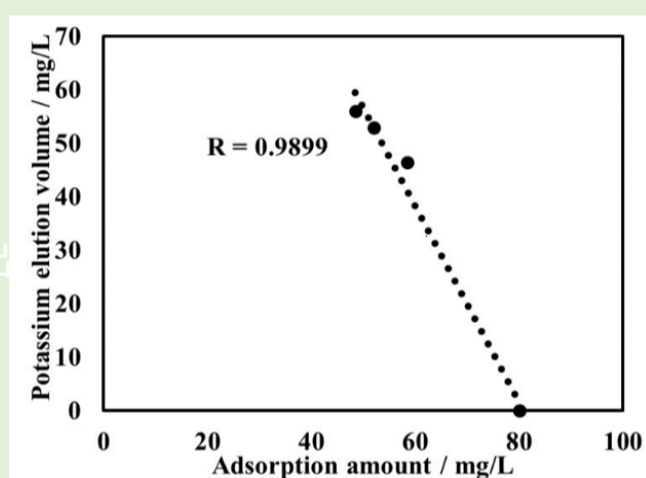


図 溶出処理による籾殻炭からのカリウム溶出量とストロンチウムの吸着量の関係

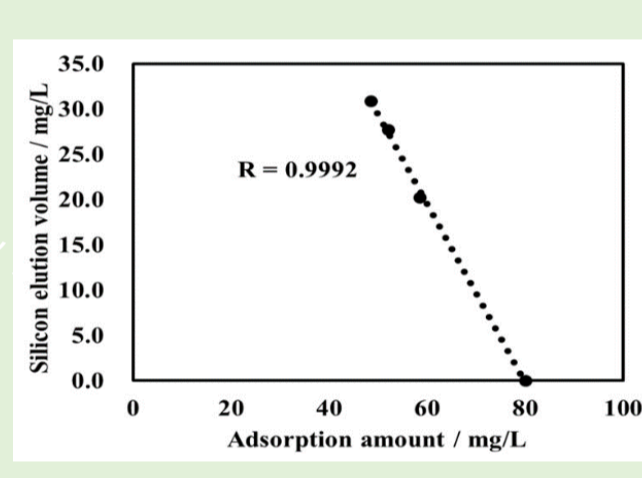


図 溶出処理による籾殻炭からのケイ素溶出量とストロンチウム吸着量の関係

溶出処理による籾殻炭からのカリウム溶出量、ケイ素溶出量と、ストロンチウムイオンの吸着量には相関がある。

ストロンチウムイオンの吸着には籾殻炭に含まれるカリウムやケイ素とのイオン交換が重要な役割を占めている

まとめ

溶出処理をした籾殻炭のストロンチウムイオン吸着能を評価した。1. 籾殻炭は水のなかでケイ素とカリウムを溶出し、比表面積が増大する。ストロンチウム吸着量は溶出時間が長くなるにつれて、減少した。籾殻炭に含まれるケイ素・カリウムが溶出してしたことにより、ストロンチウムとのイオン交換量が減少した。以上の事から、籾殻炭に含まれるケイ素・カリウムとストロンチウム吸着には高い相関性がある。ストロンチウム以外の陽イオンに関しても同様の傾向を示す可能性があり、吸着原理の解明に役立つであろう。

セシウムの吸着

● 酸性官能基が有効

580℃以上加熱で酸性官能基は減少



酸性官能基が多く残存している400℃炭化の籾殻炭が最も吸着率が高い。

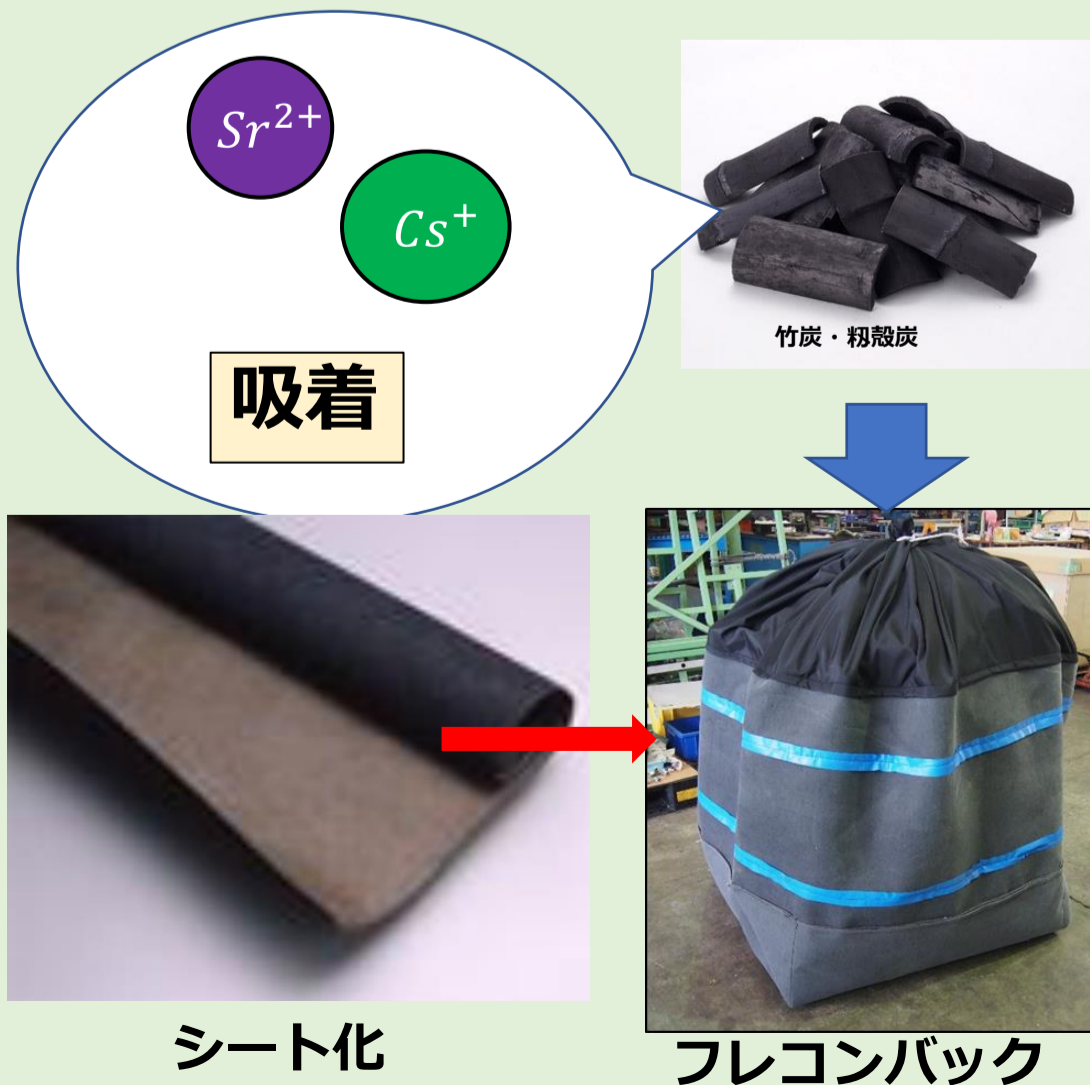
ストロンチウムの吸着

● 灰分中カリウム等との陽イオン交換
● 細孔への吸着



● 灰分が多い高温の炭化温度で吸着率が向上する。
● 1000℃以上の炭化では細孔が減少したため吸着率が低下。

今までの研究成果



今後の検討

- 減容化の可能性の検討
- 重金属の吸着能の評価
- 土壌改良
- その他

共同研究・委託研究

- 最適処理方法の検討
- 他の炭化物（ヤシ殻、コーヒー殻、）
- 最適炭化条件
- シート化等応用検討
- 炭のキャラクタリゼーション等

