

平成30年 5月24日現在

機関番号：16101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14461

研究課題名（和文）磁力分離可能な高機能放射性セシウムイオン吸着剤の創製

研究課題名（英文）Preparation of the spherical adsorbent containing PB and magnetite for cesium ion adsorption

研究代表者

堀河 俊英 (Horikawa, Toshihide)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部（理工学域）・准教授

研究者番号：90380112

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：放射性セシウムイオンの吸着除去にはプルシアンブルー（PB）が有効であることがチェルノブイリ原発事故後に示され、福島原発事故においてもその利用が期待された。しかし、一般的に合成されるPB粒子サイズがナノオーダーであることから放射性セシウムイオンを吸着し、吸着飽和に達したPB粒子を効率良く汚染水から分離回収することが大変困難なため実際の適用には至っていない。そこで申請者が有する磁性ナノ粒子の固定化技術を応用し、PBナノ粒子の固定化と融合させることで、磁力により容易に回収可能な球状PB含有吸着剤の創製を試み、高いセシウムイオン吸着能を有し、かつ、磁力により回収可能な機能性吸着剤の創製に成功した。

研究成果の概要（英文）：Prussian blue (PB) was shown to be effective for the adsorption removal of radioactive cesium ions from radioactive contaminated water after the Chernobyl nuclear accident, and its use was also expected in the Fukushima nuclear power plant accident. However, since generally synthesized PB particles are nano-order size, it is very difficult to separate the PB particles that have adsorbed radioactive cesium ions and then have reached adsorption saturation efficiently from contaminated water, so they have not been applied to practical applications. Therefore, in this study, we applied our immobilization technique of magnetic nanoparticles, and attempted to prepare a spherical adsorbent containing PB and magnetite which could be easily separated by magnetic force. We have succeeded in preparing a functional adsorbent having high cesium ion adsorbability and recoverable by magnetic force.

研究分野：化学工学

キーワード：セシウム吸着 プルシアンブルー 磁性体 磁性分離 放射性セシウム 吸着剤 磁力分離 福島第一原発事故

1. 研究開始当初の背景

福島第一原発事故から 2016 年春で 5 年が経過したが、依然として放射性物質を含む汚染水は増加し続け、その処理法などが議論されている。汚染水には放射性セシウムイオンが大量に溶存しており、この除去を効率的に行う必要がある。

チェルノブイリ原発事故後に多くの研究者が放射性セシウムイオンの吸着にプルシアンブルー(PB)が有効であることを報告していたことから、福島第一原発事故後にも大変大きな期待がされた。しかしながら、一般的に合成される PB 粒子サイズがナノオーダーであることから放射性セシウムイオンを吸着し、吸着飽和に達した PB 粒子を効率良く汚染水から分離回収することが大変困難であることから実際に適用するには至っていない。実際に放射性セシウムイオン吸着分離に適用するためには、PB 粒子の何らかの固定化技術が求められ、ポリマーに PB 粒子を練り込み吸着布などとして使用する方法が現在取られている。しかし、それらの方法も吸着飽和に達した吸着布の処理法が問題となる；吸着布が布状であるため含水性が高く脱水の際に吸着したセシウムイオンも脱着する恐れがある、ポリマーに含有できる PB 量が小さいため高効率非常に低い、など挙げられる。

本研究では、申請者が有する磁性ナノ粒子の炭素材料への固定化技術を応用し、PB ナノ粒子の固定化と融合させることで、磁力により容易に回収可能な球状 PB 含有吸着剤の創製を試みる。

この材料は、吸着布に比べ球状粒子であるため水切れが良く、また、溶液からの粒子回収に磁力を利用するため機械的な遠隔操作が可能となり、作業員の被曝の危険性を大幅に下げることが期待できる。

2. 研究の目的

セシウムイオンを選択的に吸着する能力を有するプルシアンブルー (PB) ナノ粒子と磁性体ナノ粒子を同時に固定化することで、磁力により容易に回収可能な球状 PB 含有磁性吸着剤の創製を試みた。さらに、調製した吸着剤のセシウムイオン吸着能を評価し、その結果を吸着剤調製にフィードバックすることで、調製条件の最適化を図り高性能機能的吸着剤を調製することを目的とした。

3. 研究の方法

吸着剤の母材としてレゾルシノール - ホルムアルデヒド(RF)樹脂を適用した。RF 樹脂は、乳化重合により容易に球状成形、サイズ制御が可能であることが Horikawa らのこれまでの知見により分かっている。RF 樹脂への PB ナノ粒子の導入方法として、(1)別途調製した PB ナノ粒子を RF 樹脂合成時に導入、

(2)PB ナノ粒子を RF 樹脂内で反応により調製する導入、の方法を試みた。磁性体にはマグネタイトナノ粒子(別途調製)を RF 樹脂合成時に導入した。

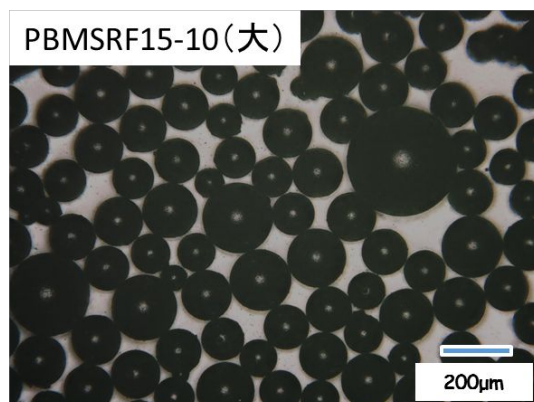
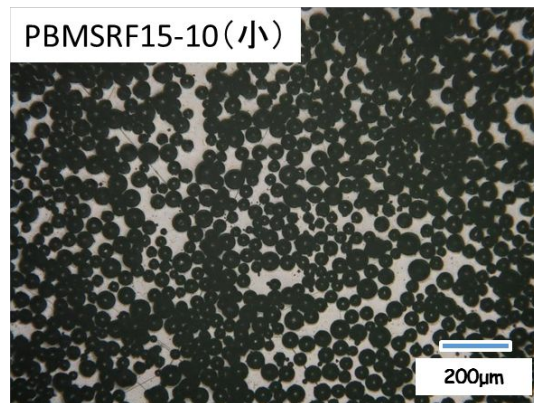
得られた PB およびマグネタイト(Fe_3O_4)を含有 RF 球状吸着剤のセシウム吸着試験を行い吸着能評価を行った。

4. 研究成果

本研究では、本研究課題の目的である PB ナノ粒子と Fe_3O_4 ナノ粒子を同時に複合化吸着剤の合成のために様々な条件、手順により実験を重ね PB ナノ粒子と Fe_3O_4 ナノ粒子の同時複合化に最適な調製条件を見出した。その最適条件で調製した吸着剤の光学顕微鏡像およびそれら顕微鏡像から得られた粒度分布図を Fig. 1 に示す。図から明らかのように、調製した吸着剤は真球状に成形されていることがわかる。顕微鏡像に示す吸着剤はそれぞれ $37.6\mu\text{m}$ および $141\mu\text{m}$ のメジアン径を有した。

このように PB ナノ粒子と Fe_3O_4 ナノ粒子の同時複合化に最適な調製条件で、申請者の既往技術[1]により吸着剤を真球状に成形可能であり、さらに、粒度分布を $10\mu\text{m}$ 程度から数 $100\mu\text{m}$ の範囲で制御することに成功した。

調製した吸着剤によるセシウムイオン吸着試験を行った。その結果を Fig. 2 に示す。ただし、縦軸は PB 粒子 1g あたりの吸着量に換算している。この図より、調製した吸着剤の吸着能は同手法で調製した PB ナノ粒子単体の吸着能の 8 倍程度あり、本研究で調製し



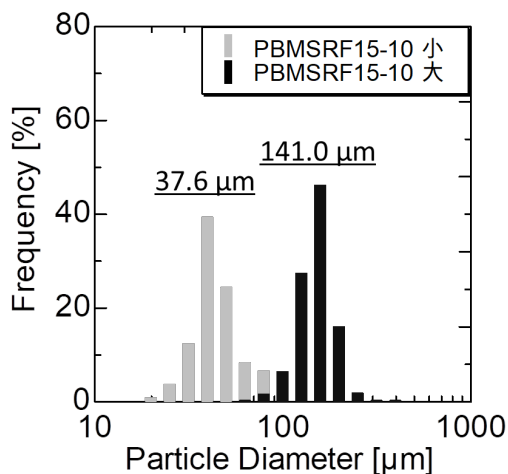


Fig. 1 PBおよびFe₃O₄を同時固定し調製した球状吸着剤の光学顕微鏡像およびそれら粒度分布図

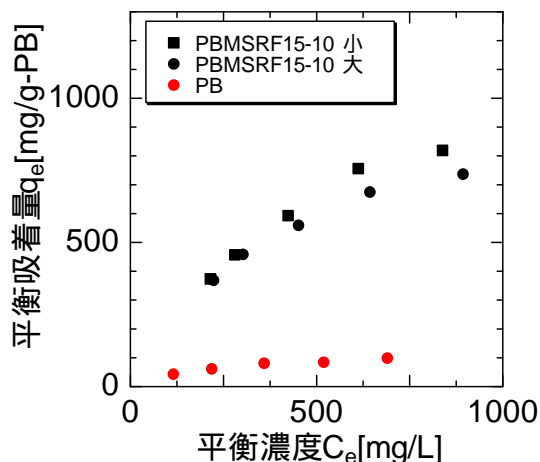


Fig. 2 PBおよびFe₃O₄を同時固定し調製した球状吸着剤のセシウム吸着等温線



Fig. 3 PBおよびFe₃O₄を同時固定し調製した球状吸着剤のネオジウム磁石による回収試験

た試料が非常に高効率にセシウムイオンをPB粒子内へ吸着することが示唆された。

次に、セシウムイオン吸着後の調製吸着剤の磁力による回収試験を行った。その結果のスナップショットを Fig. 3 に示す。ネオジ

ウム磁石により水溶液中から調製した吸着剤を数秒で回収可能であることを確認した。

以上の結果、本研究で目的としたセシウムイオンを選択的に吸着する能力を有するプルシアンブルー（PB）ナノ粒子と磁性体ナノ粒子を同時に固定化することに成功し、そのPB粒子のセシウムイオン吸着能を本手法による複合化により向上させることに成功した。さらに、セシウムイオンの吸着飽和に達した調製吸着剤を磁力により水溶液中から容易に分離回収することに成功した。

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）

〔学会発表〕(計 11 件)

- (1) 黒木 彩加, 堀河 俊英, 外輪 健一郎, アルカンタラ アビラ ヘスース ラファエル, 活性炭に対する2価金属イオンの吸着メカニズム, 日本海水学会若手会第9回学生研究発表会, 2018年3月9日
- (2) Ayaka Kuroki, Toshihide Horikawa, Ken-Ichiro Sotowa and Jesus Rafael Alcantara Avila, Metal ions adsorption on activated carbon, *The 30th International Symposium on Chemical Engineering*, Daejeon, 2-3 Dec. 2017
- (3) 白井 大輝, 堀河 俊英, 外輪 健一郎, アルカンタラ アビラ ヘスース ラファエル, プルシアンブルー複合球状磁性吸着剤の調製とそのCsイオン吸着特性, 第31回日本吸着学会研究発表会, 2017年11月16日
- (4) 黒木 彩加, 漆原 克友, 堀河 俊英, 外輪 健一郎, アルカンタラ アビラ ヘスース ラファエル, 活性炭に対する2価金属イオンの吸着特性, 第4回海水・生活・化学連携シンポジウム, 2017年10月27日
- (5) 白井 大輝, 堀河 俊英, 外輪 健一郎, アルカンタラ アビラ ヘスース ラファエル, セシウムイオン吸着用PB複合球状磁性吸着剤の調製, 第11回中四国若手CE合宿, 28, 2017年8月31日
- (6) 黒木 彩加, 漆原 克友, 堀河 俊英, 外輪 健一郎, アルカンタラ アビラ ヘスース ラファエル, 活性炭に対する金属イオン吸着, 第11回中四国若手CE合宿, 34, 2017年8月31日
- (7) 漆原 克友, 黒木 彩加, 堀河 俊英, 外輪 健一郎, アルカンタラ アビラ ヘスース ラファエル, 活性炭に対する金属イオンの競争吸着特性, 第11回中四国若手CE合宿, 24, 2017年8月31日
- (8) 白井 大輝, 小西 駿介, 堀河 俊英, 外輪 健一郎, アルカンタラ アビラ ヘスース ラファエル, プルシアンブルー固定化球状吸着材の調製方法の検討およびその

セシウム吸着特性, 第30回 日本吸着学会研究発表会, 2016年11月10日

- (9) 白井 大輝, 小西 駿介, 堀河 俊英, 外輪 健一郎, アルカンタラ アビラ ヘスースラファエル, プルシアンブルー固定化球状粒子の調製方法の検討, 第3回 海水・生活・化学連携シンポジウム, 63, 2016年10月13日
- (10) 白井 大輝, 小西 駿介, 堀河 俊英, 外輪 健一郎, アルカンタラ アビラ ヘスースラファエル, PB@RF resin の調製およびそのセシウム吸着特性, 第10回中四国若手CE合宿, 25, 2016年9月28日
- (11) 白井 大輝, 小西 駿介, 堀河 俊英, 外輪 健一郎, アルカンタラ アビラ ヘスースラファエル, プルシアンブルー固定化吸着剤の調製およびそのセシウム吸着特性, 化学工学会 第48回秋季大会, 2016年9月7日

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/C2/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀河 俊英 (Horikawa Toshihide)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部

(理工学域)・准教授

研究者番号: 90380112