

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04316

研究課題名(和文)無機イオン交換体を用いた有害物質拡散防止材料の開発

研究課題名(英文)Development of diffusion barrier materials using inorganic ion exchanger for hazardous ions.

研究代表者

苑田 晃成 (SONODA, Akinari)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・四国センター・連携主幹

研究者番号：90357335

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：マンガン-鉄系イオン交換体(セシウムやヒ素を選択的に吸着)と安価な担体(寒天など)を用い、ゲル状成形を行い、有害物質の拡散防止剤の開発を行った。
汚染物質の拡散防止に有効なゲル化材料の選定を行った結果、汚染物質としてヒ素、イオン交換体として、マンガン-鉄複合水酸化物の場合、寒天が有効であることを明らかにした。セシウムに対して、プルシアンブルーなど用いたイオン交換体では十分な除去性能が発現出来な無かったが、イオン交換体を含まない寒天のみでも希釈効果が認められた。そのため、有害物質の拡散防止剤として、ゲルを形成する材料のみでも、十分な効果を期待できる事がわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

合成方法の簡単な沈殿法で製造したMn-Fe系吸着剤をスラリー状のまま、ゲル化剤を用いて成形した成形体においても、As吸着性能を維持出来る事がわかった。ゲル化剤を変える事で、様々な用途への適用が考えられる。一方、ゲル化剤のみでも、十分な遮水効果が得られ、福島第一原子力発電所の地下水流入による有害物質拡散においても、十分な効果が期待できる事が分かった。

研究成果の概要(英文)：I investigated "Anti-diffusing agent" for the toxic substance. It was molded into a gel form using Mn-Fe hydroxides (Cs or As selective adsorbents) and cheap substrate (Agar, etc.). In the case of As for the toxic substance and Mn-Fe hydroxide as the adsorbent, an agar was the effective gel substrate for "Anti-diffusing agent". In the case of Cs, Prussian blue nano particles were not worked effective in an agar. But an only agar without adsorbent has dilute effects for Cs in batch test. Therefore, only gel materials expected to work effective "Anti-diffusing agent" for the toxic substance.

研究分野：化学

キーワード：有害物質 拡散防止材料 ヒ素 セシウム 吸着 イオン交換体 ゲル 寒天

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 福島第一原子力発電所の汚染水や東京豊洲市場の地下水汚染など、後発的に発生する地下水汚染に対し、管理型最終処分場で使用される遮水シートや粘土鉱物による天然バリアでは、充分な対応が出来ず、新たな技術開発が求められている。

(2) 無機イオン交換体に関する研究を25年以上前から行っており、中でもリチウム選択的吸着剤に関しては世界トップクラスの実績を有している。また、ヒ素 [1] やセシウム [2-4] など地下水汚染物質の除去に有効なマンガン系無機イオン交換体の既に開発している。

例えば、鉄マンガン複合含水酸化物 (アモルファス構造) は、非常に高性能なヒ素吸着剤 [1] であり、水溶液の pH を調整するのみで、沈殿として簡単に製造することができる。また、バーネサイト型マンガン酸化物 (層構造) [2,3] も、同様の方法で簡単に合成できるセシウム吸着剤である。

(3) これまで開発した多くの無機イオン交換体は、微粉末であるため、その適用範囲がラボレベルに限定され、これらを実環境で使用するために、成形方法および固液分離方法を研究している。粒内拡散係数および空隙率の高い材料として開発したマイクロカプセル型リチウム吸着材 (乾燥体) では、高い吸着速度が得られることを明らかにした。しかしながら、吸着後、空隙内のナトリウムイオンを洗浄するために大量の純水が必要になる点、脱着時には、空隙に溜まった水により、脱着液が希釈され、そのままでは高濃度化できない点も明らかにした。

(4) このような経験より、欠点とも云える特性の見方を変えることによって、活用できる分野として、有害物質拡散防止材料を開拓するものである。多孔性の吸着材が粒子内に水を保持できる点、粒内拡散係数が粒外拡散係数に比べ小さい点を逆に利用し、粉末無機イオン交換体を含むゲル状に成形したイオン遮閉方法を考案した。外から来る水は、ゲル内部に入り難くゲル内部の有害物質 (セシウムおよびヒ素など) は、無機イオン交換体のナトリウム等とイオン交換し、拡散防止剤の内部に閉じ込める。環境中のセシウムやヒ素などは、極めて微量なため、有害物質拡散防止材料 (無機イオン交換体のゲル状成形体) の中にある無機イオン交換体の吸着容量で保持できる。

2. 研究の目的

本研究では、無機イオン交換体のゲル状成形体を検討し、ヒ素やセシウムなど、低濃度有害物質の拡散防止材料を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) Mn-Fe 系吸着剤を用いたヒ素拡散防止剤の開発

沈殿法による Mn-Fe 系吸着剤 (Mn/Fe 4/6.3) の調整

既報 [1] に従って、沈殿法で Mn-Fe 系吸着剤は調整した。

1M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 16 cm^3 と 1M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 24 cm^3 と H_2O 60 cm^3 の混合液を 0.3M NaOH - 3% H_2O_2 混合液 200 cm^3 にマグネティックスターラーで攪拌しながら、約4分かけて滴下した。30分後に攪拌を停止し、静置後、上澄みを捨て、中性付近になるまで水洗いした。

ゲル化成形

ゲル化成形のために、寒天及びアルギン酸について検討した。市販の寒天 (和光純薬、細菌培地用) 及びアルギン酸ナトリウム (和光純薬、80-120 cP 及び 500-600 cP) の粉末を所定の濃度に調整し、スラリー状の Mn-Fe 系吸着剤と混合した。

寒天の場合は、0.3g 及び 0.6g を 19 cm^3 の水に加熱溶解し、Mn-Fe 系吸着剤のスラリー 1 cm^3 を添加。凝固する前に、容器に移すと、そのまま室温で凝固した。(1.5%寒天、3.0%寒天)。

アルギン酸ナトリウムの場合、各 1%水溶液 10 cm^3 に Mn-Fe 系吸着剤のスラリー 1 cm^3 と 10% CaCl_2 1 cm^3 を加えた。カルシウムイオンを入れると、相分離し、「もずく」に似たゲル化成形体となった。

得られたゲル化成形体について、As 除去性能について、評価した。

(2) Mn 系吸着剤を用いたセシウム拡散防止剤の開発

沈殿法による Na バーネサイトの調整

既報 [2] に従って、沈殿法で Na バーネサイトを調製した。

1 dm^3 ビーカーに、5M NaOH 水溶液 80 cm^3 (0.4 mol) と 6%過酸化水素水 384g を混合し、超純水で 600 cm^3 に希釈した。2 dm^3 平底フラスコに、2M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 50 cm^3 (0.1 mol) を入れ、超純水で 300 cm^3 に希釈した。平底フラスコにメカニカルスターラーをセットし、攪拌しながら、ビーカーのアルカリ溶液を加えた。反応初期には、激しい発泡が起きたが、15分程度で、泡の発生は収まった。1時間ほど攪拌した後、攪拌を停止し、静置した。

スラリーを 10cm³ 分取し、吸引ろ過、水洗、乾燥し、スラリー中の Na バーネサイト含量を求めた。乾燥したサンプルを用いて、XRD 測定し、Na バーネサイトの生成を確認した。

ゲル化成形

ゲル化剤には、市販の寒天を用いた。50cm³ 遠沈管に細胞培養用粉寒天(0.6 g)を秤量し、超純水 38cm³ を加え、電子レンジを用い、加熱溶解させた。これに、Na バーネサイトスラリー 2cm³ を加え、混合した。三方コックを付けた 24cm³ 注射筒 (4 本) に Na バーネサイト寒天溶液(1.5 %)を、3, 6, 9, 12cm³ ずつ入れた。寒天溶液は、室温程度まで温度が下がると凝固した。

セシウム除去性能評価

セシウム濃度測定は、パーキンエルマー製原子吸光度計 AA200 に、高輝度ランプ (Cs-EDL) を装着して行った。セシウム濃度が 1.25 - 5.0 ppm の検量線範囲に入る様、2 %硝酸で希釈して測定した。セシウム以外の元素については、アジレント社製 ICP 発光分析装置 5110VDV で分析した。粉末エックス線回折パターン(XRD)は、リガク製エックス線回折装置 Mini Flex600 で測定した。

Na バーネサイト寒天ゲル(1.5 %)の入った注射筒上部に、1mM 塩化セシウム水溶液を 10cm³ 添加し、注射筒下部に接続した三方コックを解放し、14 日後と 27 日後に上部液のセシウム濃度を原子吸光で測定した。

(3) プルシアンブルーを用いたセシウム拡散防止剤の開発

プルシアンブルーナノ粒子、KFe(III)[Fe(II)(CN)₆] (PBNP)の調整

既報[5]に従って、10mM Fe(III)Cl₃ 2cm³ と 10mM K₄Fe(II)(CN)₆ 10cm³ を混合し、プルシアンブルーナノ粒子を調製した。ナノ粒子のため、沈殿せず、ろ過もできなかった。

ゲル化成形

ゲル化剤には、寒天溶液(4.75%, 3.0%, 1.5 %)を用いた。寒天溶液は、室温程度まで温度が下がると凝固した。

遮水性能評価

寒天溶液(4.75%, 3.0%, 1.5 %)をアクリル管に入れ、室温で凝固させた。ゲルの上部にプルシアンブルーナノ粒子を滴下し、拡散防止性能を評価した。

4. 研究成果

(1) Mn-Fe 系吸着剤のスラリー 2cm³ を採取し、水分蒸発後の重量を測定したところ、48mg であった。

XRD 測定を行ったところ、 α -FeOOH のピークはなく、不定形、アモルファス状であった (図 1)。

寒天を用いた場合、モノリス状の成形体が得られた。この状態の場合、遮水効果は高い。しかしながら、機械的に一旦破壊すると、再結合されず、粒子間に水が流れ、カラム処理可能な形状となった。添加する吸着剤のサイズ、比重、量により、均一に成形出来ない事も考えられるが、今回用いた吸着剤の場合、見た目には均一分散したゲル状成形体が得られた。

一方、アルギン酸ナトリウムを用いた場合、濃度とカルシウム添加量を最適化すると「モズク」の様な成形体が得られた (図 2)。この状態の場合、遮水効果は期待できないが、無機イオン交換体の担体としては有望であった。ヒ素吸着実験後、塩酸処理でヒ素を脱着することもできた。しかしながら、濃度の高い塩酸(0.5M)で処理した場合、Mn-Fe 系吸着剤の溶出による変色も見られた (図 3)。

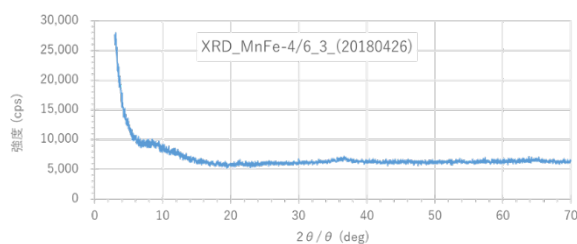


図 1 Mn-Fe 系吸着剤の XRD パターン

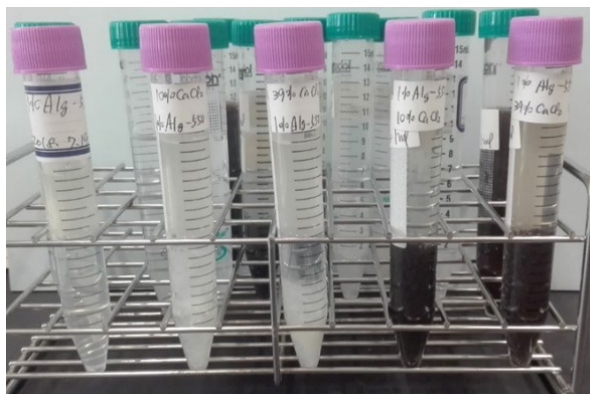


図 2 脱着処理後のアルギン酸ゲル化物

表 1. ゲル化剤の種類と As 処理性能

ゲル化剤	Mg-Fe 系吸着剤	1.09ppm As の処理濃度
1% Alg-550	なし	1.07ppm
	あり	0.02ppm
1% Alg-100	なし	1.05ppm
	あり	0.03ppm
3.0% 寒天	あり	0.40ppm
1.5% 寒天	あり	0.19ppm

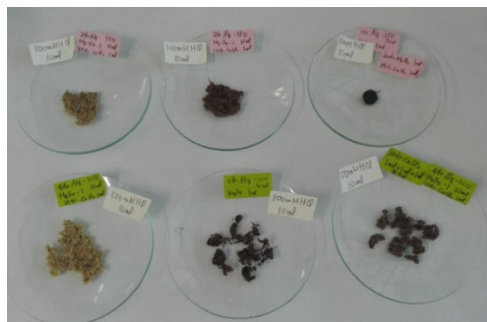


図 3 アルギン酸ナトリウムのゲル化

いずれのゲル化剤においても、Mn-Fe 系吸着剤の性能を維持できることが判った (表 1)。合成方法の簡単な沈殿法で製造した Mn-Fe 系吸着剤をスラリー状のまま、ゲル化剤を用いて成形した成形体においても、As 吸着性能を維持出来る事がわかった。

(2) XRD パターンより、結晶性の低い Na バーネサイトが生成していることが確認出来た (図 4)。

10cm³ スラリー中の Na バーネサイトは、0.15g であった事から、Na バーネサイト寒天ゲル(1.5%)1cm³ 当りの Na バーネサイト含量は、0.75mg と計算された。遮水性について、ゲル量 3cm³ を除いて、3 日経過後も透過は見られなかった。ゲル量 3cm³ の場合、3cm³ 程度の透過液があった。上部の組成を分析したところ、ゲル量に関係なく、Na が 6.5 mM、Mn が 0.7 mM 程度観測され、界面付近での溶解、イオン交換反応が示唆された。

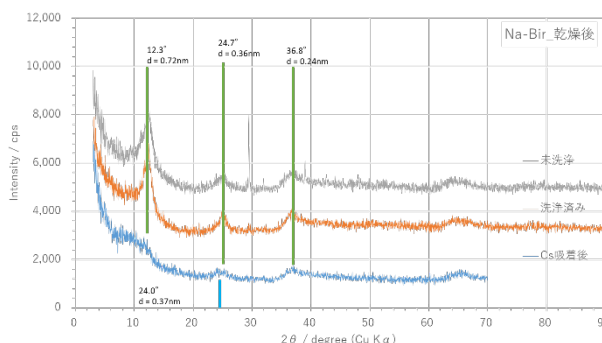


図 4. マンガン系吸着剤の XRD パターン (未洗浄、洗浄済み、Cs 吸着後)

セシウム拡散防止性能については、結果を表 2 にまとめた。ゲル量が多いほど、セシウム濃度が減少し、ナトリウム濃度が上昇したことから、吸着剤とのイオン交換反応で、セシウムを除去している事がわかる。14 日後と 27 日後の残存率を比較した場合、セシウムの除去が進んでいない事がわかる。ゲル内の Na バーネサイトに対し、溶液中のセシウムが過剰であったことが示唆される。

表 2 異なる Na バーネサイト寒天ゲル量におけるセシウム濃度と残存率の関係

Na バーネサイト 寒天ゲル(1.5%)	14 日後の上部溶液			27 日後の上部溶液		
	[Cs]/mM	Cs 残存率	[Na]/mM	[Cs]/mM	Cs 残存率	[Na]/mM
1mM CsCl	1.05	100%	-	1.14	100%	-
3cm ³	0.93	89%	0.30	1.12	98%	0.26
6cm ³	0.69	67%	1.35	0.87	75%	1.52
9cm ³	0.55	53%	3.13	0.66	58%	3.87
12cm ³	0.48	46%	4.87	0.60	52%	6.61

異なる濃度(1, 2, 3, 4 %)の寒天ゲルを作成し、破断応力の測定を行った。濃度と共に約 10 から 80 kPa まで増加した。Na Bir スラリーを当量添加した 2%寒天ゲルは、約 20 kPa に低下した。

溶液中のセシウムイオンが、寒天ゲル内部を移動し、Na バーネサイトとイオン交換していることが考えられる。寒天ゲルは、加熱することにより、液状化し、任意の形となった後、温度が下がると凝固するため、遮水性がある。そのため、Na バーネサイト寒天ゲルは、セシウムの拡散防止剤として期待できる。

合成方法の簡単な沈殿法で製造した Na バーネサイト型マンガン水酸化物をスラリー状のまま、寒天をゲル化剤に用いて成形した成形体において、遮水性を有しながら、セシウム吸着性を維持し、拡散防止剤として使用出来る事がわかった。

(3) プルシアンブルーナノ粒子溶液は、濃度の異なるいずれの寒天ゲルの遮水効果で、17日経過後もアクリル管から漏れることはなかった(図5)。

遮水性評価した寒天ゲルを加熱すると、PBNP溶液は均一に混合し、冷却すると凝固した。上部に1mM塩化セシウム水溶液を10cm³添加し、1、5、7日後に上部液のセシウム濃度をサンプリングし、原子吸光でセシウム濃度を測定した結果を図6に示した。Naバーネサイトと比べ、PBNPのセシウムイオン選択性が高いため、セシウム濃度が低減した事がわかる。市販のプルシアンブルーを懸濁させた寒天の場合、Naバーネサイトと同様、寒天ゲルによる希釈効果と同程度の吸着力しか無かった。また、長時間接触させると、PBNPは水溶液中に拡散した。

PBNPが水溶液中に拡散することを抑制するため、PBNPゲルの表面を寒天ゲルで覆い2層系での吸着実験を行った結果を表3および図7に示した。短期的に2層化の効果でPBNPのセシウム除去効果は見られたが、長期的にPBNPを寒天ゲル中に固定することは困難で、水溶液中への拡散を防ぐことはできなかった。しかしながら、寒天のみでも、セシウムイオンに対する拡散防止効果に有効なことがわかった。

表3 2層系におけるCs濃度変化と逆抽出結果

Cs Ads.	5時間後	3日後	10cm ³ 純水逆抽出液
PBNP_0cm ³	11.0ppm	7.4ppm	4.9ppm
PBNP_1cm ³	9.7ppm	2.4ppm	3.2ppm
PBNP_2cm ³	9.2ppm	2.1ppm	2.9ppm
PBNP_4cm ³	8.7ppm	3.0ppm	0.6ppm

[Cs]₀ = 0.1mM = 13.3 ppm (mg/dm³)

<謝辞> 破断応力の測定に関しては、香川大学農学部 合谷祥一教授にご助力頂いた。ここに記して、謝意を示す。

参考文献

- [1] Li J., Gyoten H., **Sonoda A.**, Feng Q., and Xue M. (2017): Removal of trace arsenic to below drinking water standards using a Mn-Fe binary oxide. *RSC Advances* **7**(3): 1490-1497. <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA26806D>
- [2] Chitrakar R., Makita Y., and **Sonoda A.** (2011): Cesium Ion Exchange on Synthetic Birnessite (Na_{0.35}MnO₂ · 0.6H₂O), *Chemistry Letters*, **40**, pp.1118-1120. <https://doi.org/10.1246/cl.2011.1118>
- [3] Chitrakar R., Makita Y., and **Sonoda A.** (2013): Cesium Ion Uptake by Synthetic K-birnessite K_{0.30} (Mn⁴⁺_{0.90}Mn³⁺_{0.03}□_{0.07}O₂ · 0.50H₂O), *Chemistry Letters*, **42**, pp.1032-1034. <https://doi.org/10.1246/cl.130331>
- [4] Chitrakar R., Makita Y., and **Sonoda A.** (2014): Cesium Adsorption by Synthetic Todorokite-Type Manganese Oxides, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **87**, pp.733-739. <https://www.journal.csj.jp/doi/abs/10.1246/bcsj.20140017>
- [5] 山口悟、村上寛樹、須藤駿、(2017)、Fe²⁺とFe³⁺から構成されるシアニド架橋鉄錯体に関する研究、*化学と教育*, **64**(7): p.350-353. https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/64/7/64_350/_pdf/-char/ja.

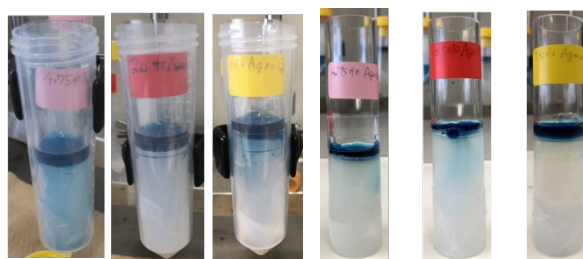


図5 寒天ゲル(4.75%, 3.0%, 1.5%)とPBNP溶液の遮水性評価試験。左:混合直後(遠心管内)、右:17日後(アクリルカラム)

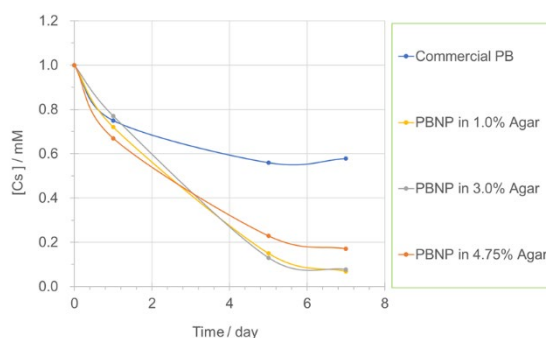


図6 PBNPによるCs除去試験結果

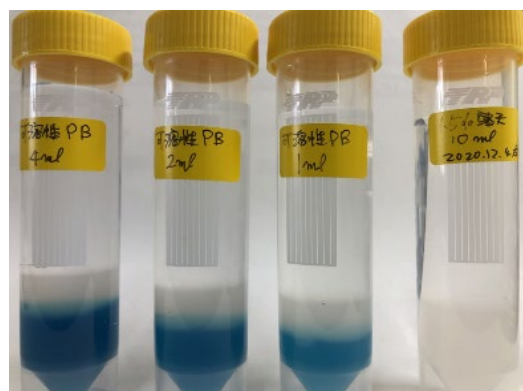


図7 PBNP寒天ゲルの表面を寒天ゲルで覆い2層系での吸着実験

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Akinari SONODA
2. 発表標題 Development for As anti-diffusing agent containing Mn-Fe hydroxide
3. 学会等名 Japan Adsorption 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 苑田晃成
2. 発表標題 マンガン系吸着剤を用いたセシウム拡散防止剤の開発
3. 学会等名 第25回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 苑田晃成
2. 発表標題 Mn-Fe系吸着剤を用いたAs拡散防止剤の開発 (ポスター: P-23)
3. 学会等名 第32回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 苑田晃成
2. 発表標題 マンガン-鉄系吸着剤を用いたヒ素拡散防止剤の開発 (口頭)
3. 学会等名 産総研 水プロジェクトセミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akinari SONODA
2. 発表標題 Cesium Adsorption Properties of Prussian Blue Nano Particle Dispersed in Agar Gel
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021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

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