

令和 6 年 5 月 16 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04755

研究課題名(和文) 新規なセシウムイオン吸着剤の合成と汚染水処理プロセスの開発

研究課題名(英文) Synthesis of novel adsorbents for cesium ion and development of a process for treating polluted water

研究代表者

山本 拓司 (Yamamoto, Takuji)

兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究者番号：30358288

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：セシウムイオン(Cs⁺)に対して高い吸着性能を示すレゾルシノール・ホルムアルデヒド(RF)湿潤ゲルをビーズ状に成型してRF湿潤ゲルビーズ(RFGBs)を合成し、水中のCs⁺を連続的に吸着除去するための固定層吸着プロセスを構築した。RFGBsを充填した固定層に重力のみで通液する場合を想定し、圧力損失をもとに目標粒子径を450 μ mと決定した。RFGBsの粒子径分布には原料水溶液の粘度が最も大きいことを明らかにし、目標粒子径のRFGBsを合成した。合成したRFGBsは先行研究より高い吸着容量を示し、固定層吸着破過曲線を測定した結果、51.1 mg-Cs⁺/g-RFGBsの吸着容量を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エネルギー安全保障の観点から脱原発は未だ困難であり、不安定な世界情勢を鑑みても更なる放射能汚染のリスクは拭えない状況が続いている。広範囲の土壌や水圏が汚染された場合の除去技術としては吸着が最も効果的な方法であり、安価で高機能な吸着剤の開発は今後ますます重要度を増すと考えられる。本研究成果は未だ小規模ながら、汚染水除去のための実用的な吸着剤とその使用方法を提案・実証するものであり、上で述べたような社会的要請に応えるものと考えている。

研究成果の概要(英文)：First, we synthesized resorcinol-formaldehyde gel beads (RFGBs) with great adsorption capacity for cesium cation (Cs⁺), then we evaluated the adsorption performance of RFGBs in a packed bed for trapping aqueous Cs⁺. The target particle size of RFGBs was determined as 450 μ m based on the pressure drop when an aqueous solution of Cs⁺ was introduced by the gravity to the bed packed with uniform RFGBs of the size. Of the examined synthesis conditions, the effect of the viscosity of the resorcinol-formaldehyde (RF) solution as the starting material was found to be the greatest, and we could obtain the RFGBs with the target size by adjusting the viscosity of the RF solution. The RFGBs showed the greater adsorption performance than those reported in the previous study. The adsorption capacity of the bed packed with RFGBs was 51.1 mg-Cs⁺/g-RFGBs.

研究分野：単位操作(化学工学)

キーワード：イオン交換樹脂 吸着剤合成 セシウムイオン 固定層吸着

1. 研究開始当初の背景

- (1) レゾルシノール・ホルムアルデヒドゲル(以下、**RF**ゲル)のイオン交換樹脂としての機能が注目されており、セシウムイオン(**Cs⁺**)に対する選択的な吸着性能も最近報告されているが、吸着容量と吸着速度を両立させるための要素技術の確立が課題となっていた。
- (2) **Cs⁺**を含む土壌や焼却灰の洗浄水の処理には固定層吸着が最も簡便な手法の一つだが、**Cs⁺**の固定層吸着による回収事例は限られており、**RF**ゲルによる**Cs⁺**の固定層吸着は報告されていなかった。一般に、吸着容量と吸着速度とはトレードオフの関係になることが多く、**RF**ゲルの場合も高い吸着容量を維持したままでの吸着速度の向上が期待されていた。

2. 研究の目的

RFゲルを吸着剤として用いた汚染水の固定層吸着処理プロセスを構築するため、以下の目標を設定した。

- (1) 平均粒子径が **450 μ m** 以上で、均一な(粒子径分布の変動係数 **20%**以下の)ビーズ状の**RF**ゲル(**RF gel beads: RFGBs**)を作製するための新規合成法を確立する。
- (2) **RFGBs**を吸着剤として用いて、水溶液中の**Cs⁺**を**99%**以上の回収率で吸着除去するための固定層吸着プロセスを構築する。
- (3) 実験データ(固定層吸着破過曲線など)を数値解析して、吸着プロセスのスケールアップのための速度論的パラメーターを決定する。

3. 研究の方法

研究期間(2021~2023年度)内に研究計画調書に記載した以下の課題 ~ について、研究代表者(山本)研究分担者(田口)修士課程学生2名・学部卒研究生4名で実施した。研究期間を通じて、研究協力者であるクロード・ベルナルド・リヨン第一大学の**Tayakout-Fayolle**教授と情報交換しながら進めた。同教授は研究代表者の所属機関(兵庫県立大学)に客員研究員として2023年3月~5月に滞在し、課題 および で得られた結果についてディスカッションするとともに、課題 で用いる数値計算プログラムについて助言を行った。

【課題 セシウムイオンの吸着に適した**RFGB**の細孔構造設計】(2021年度)

- (1) **RF**ゲルを凍結乾燥して作製した多孔体を窒素ガス吸着法(自動窒素ガス吸脱着装置)で測定し、窒素ガスの吸脱着等温線をもとに解析プログラムを用いて、**RFGB**の細孔特性(比表面積、細孔径分布、マイクロ孔・メソ孔の比容積)を評価した。**RFGBs**の細孔構造と**Cs⁺**の**RFGB**への吸着速度との因果関係を考察した。
- (2) 合成条件を変えて作製した**RFGBs**を用いて、水溶液中における**Cs⁺**とナトリウムイオン(**Na⁺**)との吸脱着に関する実験データをイオン分析計を用いた定量分析によって収集し、クロマトグラムを解析することで、**RFGBs**に反応原料として最初から含まれている**Na⁺**と**Cs⁺**とのイオン交換機構について物質収支をもとに考察した。

【課題 均一粒子径を有する**RFGB**の新規合成方法の開発】(2021~2022年度)

- (3) 固定層吸着への充填に適した形状である均一なビーズ状の**RFGBs**を合成した。本研究開始前の予備実験で検討していた逆相乳化重合法に加えて、新たな方法として市販のセルローズビーズを吸着相である**RF**ゲルの支持体として用いる方法を検討した。作製した**RFGBs**は光学顕微鏡で観察し、市販の画像解析ソフトを用いた面積計算の結果をもとに粒子径分布と平均粒子径をそれぞれ求めた。
- (4) 塩化セシウム(**CsCl**)水溶液に**RFGBs**を投入してバッチ吸着実験を実施し吸着等温線を決定するとともに、固定層吸着破過曲線を測定するための装置を構築した。**RFGBs**を充填した固定層に**CsCl**水溶液を送液しながら、固定層出口での流出液中の**Cs⁺**の濃度変化をイオン分析計を用いて測定し、固定層吸着破過曲線を決定した。
- (5) 境膜物質移動係数と粒子内有効拡散係数を考慮した動的吸着モデルをもとにした固定層吸着破過曲線の計算結果と、実験データとを比較してパラメーターフィッティングすることで**RFGBs**における**Cs⁺**の粒子内有効拡散係数を決定した。

【課題 **RFGB**のセシウムイオン吸着性能の圧力応答性の解明】(2022~2023年度)

- (6) **Cs⁺**を吸着した**RFGBs**を**NaCl**水溶液に浸漬し、吸着した**Cs⁺**を脱着させることで**RFGBs**の再生を試みた。予備実験で実証済みのペレット状の**RF**ゲルの再生方法を適用し、**RFGBs**の機械的な耐久性(耐摩耗性)も検討した。
- (7) 超音波照射下での**RF**ゲルの合成を試み、合成した**RF**ゲルの細孔特性を課題 と同じ方法で評価した。超音波の照射強度を変えて実験を行い、超音波照射が**RF**ゲルのゲル化反応や細孔特性に与える影響について考察、検討した。**RF**ゲルのゲル化反応の評価は、動的光散乱法を用いて測定した自己相関関数を、数値計算プログラムを用いて解析して実施した。

4. 研究成果

前頁の課題 ~ に記載した項目(1)~(7)について、成果を順に記載する。

- (1) **RF** ゲルは従来からゾル ゲル反応を経て合成され、反応触媒として用いる炭酸ナトリウムの量によって架橋構造の形成過程は影響を受ける。本研究では原料水溶液中の炭酸ナトリウムの濃度（原料水溶液中のレゾルシノールと炭酸ナトリウムのモル比：**R/C** [-]を、炭酸ナトリウムの濃度を調節するためのパラメーターとして用いた）を変えて**RF** ゲルを合成し、**Cs⁺**を含む水溶液中でのバッチ吸着実験によって平衡吸着量と**Cs⁺**の吸着速度をそれぞれ求めた。**R/C**の下限値は、炭酸ナトリウムの飽和溶解度をもとに、従来研究よりも小さい**2.5**に設定した。**R/C**が小さい、すなわち炭酸ナトリウムの濃度が高い条件では、ゲル化反応の速度は迅速であり、**RF** ゲルの細孔特性をもとに緻密な架橋構造が形成されていることを確認した。**R/C**が大きい条件ではゲル化反応の速度は緩慢であり、**RF** ゲルの粒子内部にはマクロ孔やメソ孔が多数形成されていることが示唆された。これらのマクロ孔やメソ孔は**RF** ゲル内での**Cs⁺**の拡散には有効であり、**R/C**の比率が増加するにともなって**RF** ゲル内部の平均細孔径は増加するため、**Cs⁺**の見かけの吸着速度は大きくなる傾向が得られた。一方、**R/C**の比率の増加に伴い、**Cs⁺**の平衡吸着量は減少した。**R/C**比率の**RF** ゲルの細孔構造への影響については従来の知見を再確認するものではあったが、**RF** ゲルの細孔構造と**Cs⁺**の吸着量・吸着速度との相関について新たな知見を得ることができ、特に今回検討した合成条件のうち、**R/C=2.5**という炭酸ナトリウムの飽和溶解度に近い（従来検討されていない）合成条件では、**RF** ゲルの**Cs⁺**に対する吸着容量が大幅に向上することが判明した。この原因については次項目で報告する。
- (2) 異なる**R/C**比で合成した**RF** ゲルを**CsCl**水溶液中に浸漬し、攪拌しながら水溶液中での**Na⁺**と**Cs⁺**の各濃度の経時変化を測定した。ゲル中からの**Na⁺**の溶出量の経時変化を測定した結果、いずれの**RF** ゲルからも**Na⁺**の溶出が確認されたが、溶出した**Na⁺**の量は**R/C**比が大きいほど増加した。水溶液中の**Cs⁺**濃度は減少する一方で、**Na⁺**の濃度は増加した。イオン分析計による定量分析の結果、**Na⁺**は**Cs⁺**とほぼ等モルでイオン交換されていたことから、水溶液中の**Cs⁺**が**RF** ゲルの吸着剤粒子内部へと拡散していき、架橋構造中に取り込まれて**Na⁺**と1：1の比率でイオン交換したと解釈した。**Na⁺**はゲル化反応の触媒として**RF** ゲルの原料水溶液に添加した炭酸ナトリウムに由来し、ゲル化反応の過程で置換レゾルシノールの縮合反応によって形成される架橋構造中の負電荷を有する部位に固定化され、カチオン交換サイトとして機能すると推測した。**RF** ゲル中のカチオン交換サイトの密度は、**R/C**比率を変化させることで制御可能である。各種の1価カチオンに対する**RF** ゲルのイオン交換選択性を比較するため、リチウム、カリウム、ルビジウム、セシウムの各塩化物水溶液中でのバッチ吸着実験（溶液の体積 **200 mL**、**RF** ゲルの乾燥質量 **0.089 g**、初期濃度 **C₀ = 0.38 mmol/L**、温度 **25**、攪拌速度 **300 rpm**）を実施し、各イオン濃度の経時変化を測定した。本実験条件でのイオン交換における分配係数を求めた結果、上記のカチオンの中で**Cs⁺**に対するイオン交換選択性が最も大きく、分配係数は**1.6 × 10⁴ mL/g**以上の値を示した。分配係数はこれらのカチオンのイオン半径と相関を示した。**Cs⁺**の吸着速度に対する**R/C**比率の影響についても検討した結果、**R/C**比が小さくなるに伴って**Cs⁺**の吸着速度は減少した。これは前述したように、**R/C**比が小さい合成条件では**RF** ゲル中の架橋構造密度が大きくなるためと考えられる。
- (3) 逆相乳化重合法（従来法：方法1）とセルロースビーズを担体とする方法（方法2）で、それぞれ合成した**RFGBs**の光学顕微鏡像を下図1に示す。方法1では、**RF**水溶液を油相と混合する際の**RF**水溶液の粘度が**RFGBs**の粒子径分布に最も影響の大きい因子であることを確認した。**R/C = 2.5**の条件ではゲル化反応の速度が最も大きく、**10min**程度の短時間でゲル化するため、**RF**水溶液の粘度の制御・調整が困難であり再現性が得られにくかった。**RFGBs**の粒子径分布を測定した結果、平均粒子径は**500μm**以上の粒子が得られたが、粒子径分布の変動係数は**30%**以上であり、目標とする基準（**20%**未満）の粒子を得ることは困難であった。これに対して方法2では、目標とする平均粒子径が約**500μm**で変動係数が**20%**未満の**RFGBs**が得られた。担体の形状に起因して滑らかな表面を有する**RFGBs**が現時点

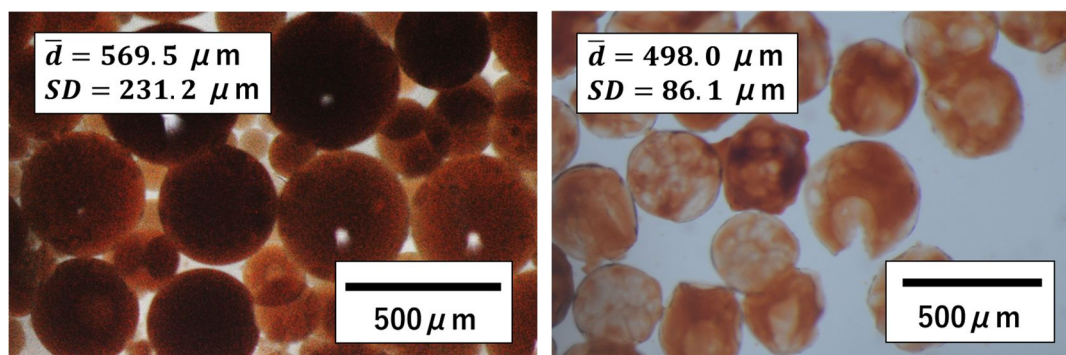


図1 合成した**RFGBs**の光学顕微鏡像（左：方法1，右：方法2）

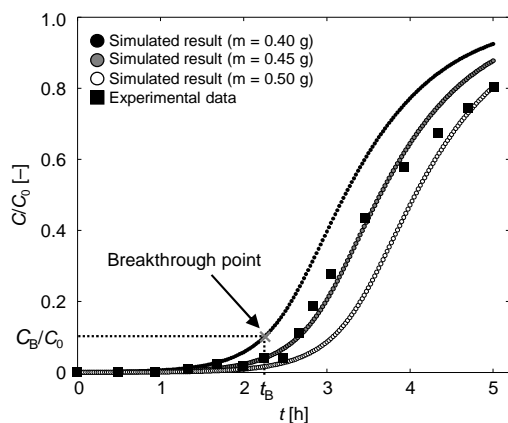


図2 RFGBsを充填した固定層への吸着破過曲線の測定結果と計算結果の一例

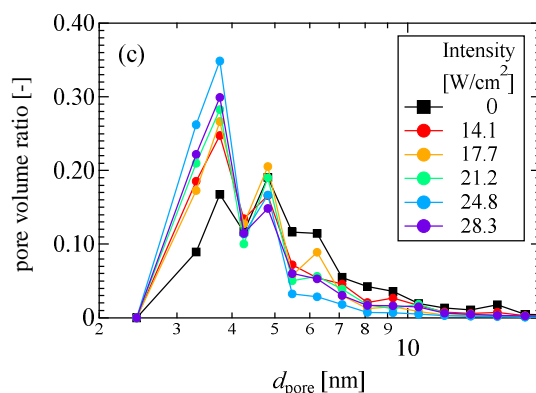


図3 RFゲルの細孔径分布に及ぼす超音波の照射強度の影響

では得られていないが、担体の形状を選択することで目的とする粒子径のRFGBsが合成可能であると考えられる。RFGBsの乾燥質量をもとに、粒子の見かけ密度を見積もったところ、約 0.30 g/cm^3 であった。

- (4) RFGBsを初期濃度の異なるCsCl水溶液中に投入して測定した平衡吸着量をもとにCs⁺の吸着等温線を作成し、LangmuirモデルとFreundlichモデルのモデル式を用いてそれぞれフィッティングして解析した。両モデルとも吸着等温線に良好に適合したが、Freundlichモデルの方が実験データとの相関が比較的高い結果となり、パラメーターフィッティングの結果、吸着定数 $n = 0.239$ 、フロインドリッヒ定数を $K_F = 59.7 \text{ mg/g-ads (L/mg)}^n$ とそれぞれ決定した。
- (5) 内径10 mmのガラス管にRFGBsを高さ20 mmに充填した固定層に、入口濃度50 mg/LのCsCl水溶液を平均体積流量 $0.074 \text{ cm}^3/\text{s}$ で通液し、固定層出口からの流出液中のCs⁺濃度の経時変化を測定した。また出口濃度が入口濃度の10%に達した時間を破過時間 t_b [h]と定め、カラムに充填したRFGBsの乾燥質量 m [g]をモデルフィッティングにより求めた。 m と破過時間 t_b より、RFGBsの吸着容量は $51.1 \text{ mg-Cs}^+/\text{g-RFGBs}$ と見積もられ、破過時間までは99%のCs⁺の回収率を達成した。この実験条件での境膜物質移動係数 k_f を、Churaらが提案した推算式を用いて $4.0 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ と求めた。吸着破過曲線の測定結果を図2に示す。線形推進力(LDF)近似に基づく物質移動モデルを用いた計算によるフィッティングの結果、粒子内有効拡散係数(粒子内拡散は表面拡散と仮定)を $D_s = 5.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ と決定した。この値は、RFゲルを用いたCs⁺の液相吸着に関するDwivediらによる先行研究で報告されている値($D_s = 1.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)と同じオーダーであり、妥当な値と判断した。上述した k_f と D_s は固定層吸着プロセスを設計する上で有用で、スケールアップにも用いることができる。以上のようにRFGBsを充填した固定層吸着プロセスの設計指針を作成した。
- (6) $R/C = 2.5$ の条件で合成したRFGBsを初期濃度 0.38 mmol/L のCsCl水溶液200 mL中に浸漬し、300 rpmで24 h攪拌した後、Cs⁺でイオン交換した使用済みRFGBsを濃度 0.18 mol/L のNaCl水溶液500 mL(RFGBs中に含まれるCs⁺に対して100倍のNa⁺を含む)中で攪拌しながらCs⁺の脱着再生を行った。1回目のCs⁺吸着量を100%とすると、脱着再生後の2回目のCs⁺吸着量は98.3%に低下し、3回目、4回目、5回目ではそれぞれ93.3%、90.2%、86.3%と徐々に低下した。これ以上の回数での再生は現時点では検討できていないが、再生液(NaCl)の濃度または体積をより大きくすることが効果的ではないかと考えている。ペレット状のRFゲルは攪拌操作中のペレット同士の接触によって破砕され微粉末状になりやすかったため、再生処理におけるハンドリングにはペレットを攪拌翼と接触させず、流動させないようにするための工夫を要した。一方、RFGBsは破砕が比較的小さく、ペレットに比較してビーズは耐摩耗性に優れていることを確認した。
- (7) 本研究の開始当初は、高圧力下でRFゲルを合成し、吸着性能や再生効率の向上を図る計画であったが、装置の構造的な制約上、固定層吸着実験を実施するのに十分な量のサンプルを合成することができなかった。そこで高圧力に代わる方法を鋭意調査し、超音波をRF水溶液に直接照射する方法を検討することとした。超音波照射中におけるRF水溶液中での構造形成過程を動的光散乱法で検討した結果、超音波照射によって溶液中に形成されるコロイド粒子の成長が促進され、ゲル化反応が加速されることを確認した。この結果は、RF水溶液中での構造形成に及ぼす超音波の影響が、高圧力の影響(本研究開始前に論文発表済み)と類似することを示す。超音波の照射強度を変えて合成したRFゲルを凍結乾燥して作製した多孔体のミクロ孔-メソ孔領域での細孔径分布を図3に示す。照射強度にも依存するが、超音波によってミクロ孔領域に細孔がより発達することが示唆された。超音波はゲル化反応を促進しRFゲルの架橋構造を緻密化する効果がある。一方で、超音波照射下で作製したRFゲルへのCs⁺の吸着速度も評価したが、Cs⁺の見かけの吸着速度はほとんど変化しなかった。

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 0件）

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Yamamoto Takuji, Tayakout-Fayolle Melaz, Browning Barbara, Taguchi Shogo, Satone Hiroshi, Maeda Kouji | 4. 巻 59 |
| 2. 論文標題 Effect of ultrasound irradiation on the growth of colloidal particles in resorcinol-formaldehyde solutions as precursors to porous adsorbents | 5. 発行年 2024年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Materials Science | 6. 最初と最後の頁 3168 ~ 3176 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10853-024-09390-1 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 大内 脩平・田口 翔悟・佐藤根 大士・前田 光治・山本 拓司 |
| 2. 発表標題 酸性白土ノ寒天ゲルの作製と吸着特性評価 |
| 3. 学会等名 化学工学会第53回秋季大会 |
| 4. 発表年 2022年～2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 山本拓司, Melaz Tayakout-Fayolle, 知花美咲, 田口翔悟, 前田光治 |
| 2. 発表標題 Effect of Ultrasound Irradiation on Growth of Colloidal Particles in Resorcinol-Formaldehyde Solution |
| 3. 学会等名 Asian Crystallisation Technology Symposium (Oral presentation #44) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年～2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 櫻木隆次, 田口翔悟, 伊藤和宏, 前田光治, 山本拓司 |
| 2. 発表標題 レゾルシノール・ホルムアルデヒドを原料とする新規なセシウムイオン吸着剤の創製 |
| 3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会(PA214) |
| 4. 発表年 2021年～2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 櫻木隆次, 田淵莉帆, 田口翔悟, 佐藤根大士, 山本拓司 |
| 2. 発表標題 レゾルシノール・ホルムアルデヒドを原料とする新規なセシウムイオン吸着剤の創製 ~吸着剤の成形加工~ |
| 3. 学会等名 兵庫県立大学 知の交流シンポジウム |
| 4. 発表年 2021年~2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 櫻木隆次, 伊藤和宏, 田口翔悟, 前田光治, 山本拓司 |
| 2. 発表標題 RFゲルを用いた新規なセシウムイオン吸着剤の創製 |
| 3. 学会等名 分離技術会年会2021(S3-P2) |
| 4. 発表年 2021年~2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 櫻木隆次, 田口翔悟, 佐藤根大士, 伊藤和宏, 前田光治, 山本拓司 |
| 2. 発表標題 セシウムイオンの新規吸着剤としてのRFゲルビーズの創製と吸着性能評価 |
| 3. 学会等名 化学工学会関西大会2021(A105) |
| 4. 発表年 2021年~2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 山本拓司, 櫻木隆次, 田口翔悟, 佐藤根大士, 前田光治 |
| 2. 発表標題 レゾルシノール・ホルムアルデヒド湿潤ゲルビーズのセシウムイオン吸着剤としての性能評価 |
| 3. 学会等名 化学工学会第54回秋季大会(PA283) |
| 4. 発表年 2023年~2024年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 山本拓司, 田口翔悟, 櫻木隆次, 佐藤根大士, 前田光治 |
| 2. 発表標題 セシウムイオン吸着剤としてのレゾルシノール・ホルムアルデヒド湿潤ゲルビーズの固定層吸着特性 |
| 3. 学会等名 化学工学会 第89年会(PC268) |
| 4. 発表年 2023年～2024年 |

〔図書〕 計1件

| | |
|------------------------------------|-----------------|
| 1. 著者名 山本拓司, 田口翔悟ら (共著, 川本克也監修) | 4. 発行年 2023年 |
| 2. 出版社 シーエムシー出版 | 5. 総ページ数 336 |
| 3. 書名 脱炭素と環境浄化に向けた吸着剤・吸着技術の最新動向 | |

〔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 | 田口 翔悟 (Taguchi Shogo) (40844270) | 兵庫県立大学・工学研究科・助教 (24506) | |

| | 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 協力者 | タヤコート・ファヨル メラズ (Tayakout-Fayolle Melaz) | | |

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 | | | |
|---------|------------------------------------|--|--|--|
| フランス | Universite Claude-Bernard Lyon1 | | | |