

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：17201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656551

研究課題名(和文) バイオマス廃棄物を利用したセシウムの吸着・除去剤の開発

研究課題名(英文) Development of adsorbents for the removal of cesium using biomass wastes

研究代表者

井上 勝利 (Inoue, Katsutoshi)

佐賀大学・工学(系)研究科(研究院)・客員研究員

研究者番号：90039280

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：市販の柿渋粉末、粉茶、並びに柿渋抽出後の残渣廃棄物、およびバイオディーゼル油抽出後の微細藻類残渣廃棄物を原料としてセシウム(I)イオンに対して選択性を示す吸着剤を開発した。これらはいずれもゼオライトA程ではないが、それに近い吸着容量を発現した。さらにミカン搾汁残渣を原料としたストロンチウム(II)イオンに対して選択性を有する吸着剤も開発した。これらを用いて最初にストロンチウム(II)を吸着・除去し、次にセシウム(I)の吸着・除去を行うプロセスを提案した。

研究成果の概要(英文)：Novel biomass adsorbents which exhibit high selectivity for cesium(I) were prepared from commercially available persimmon tannin extract, powdered green tea leaves and persimmon waste after extracting persimmon tannin as well as microalgal waste after extracting bio-diesel oil. All of these adsorbents exhibit high adsorption capacity for cesium(I) close to zeolite A, commercially available adsorbent for cesium(I). Further, also new adsorbent which exhibited high selectivity for strontium(II) was prepared from orange juice residue. New removal process consisting of strontium(II) removal followed by cesium(I) removal was proposed employing these new bio-adsorbents.

研究分野：分離工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：放射性元素 除去 吸着 バイオマス セシウム ストロンチウム 水溶液 廃棄物の利用

1. 研究開始当初の背景

セシウム 137 等の放射性物質で汚染された土壌、建物、道路等に対して、水洗による簡単な除染が提案され、実施されている。これに伴い希薄濃度のセシウムを含む洗浄水が大量に発生している。このような水中のセシウムを効果的に除去することにより無害化し、放流することが望まれている。このため、希薄濃度のセシウムを選択的に吸着・除去する機能を有する吸着剤が求められている。特にナトリウム、カルシウム等のセシウムと共存する比較的高濃度のアルカリ金属やアルカリ土類金属に対抗しての高い選択性を有し、かつ安価で後処理の容易な吸着・除去剤が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、当初 pH=6-7 の中性領域においてセシウムに対して高い選択性を発現する新規の吸着剤を震災被災地の木質廃棄物、稲藁、籾ガラ、茶葉等のバイオマス廃棄物を原料として開発することを目指した。しかしその後、セシウムに加えてストロンチウムの除去技術の開発も要望されるようになった。このような背景下、本研究ではセシウムに加えてストロンチウムを選択的、効果的に吸着・除去可能な吸着剤をバイオマス廃棄物を原料として開発することを目指した。

すなわち本研究では、各種バイオマス廃棄物由来の吸着剤によるセシウム、ナトリウム、ストロンチウム、カルシウム等のアルカリおよびアルカリ土類金属の吸着に及ぼす pH の効果を明らかにすることにより、セシウムに対しての選択性を評価する。また中性領域におけるセシウムやストロンチウムの吸着等温線から当該の吸着剤の吸着容量を明らかにすることにより、これらの吸着剤の吸着挙動を明らかにすることを目的とした。

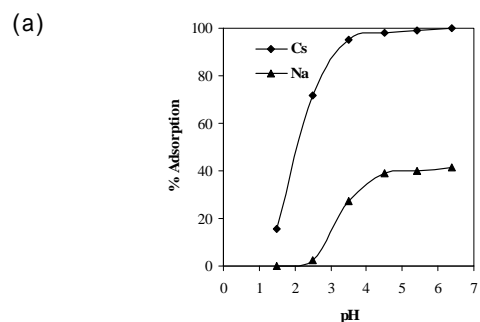
3. 研究の方法

当初は吸着剤の出発原料のバイオマス廃棄物として木質廃棄物、稲藁、籾ガラ、茶葉等を考えていたが、吸着剤の製造コスト、入手の容易さ、実際の製造の容易さ等を考慮して以下のものを利用した。すなわち、セシウム吸着剤の原料としては市販の柿渋粉末、市販の粉茶、柿渋抽出後の渋柿廃棄物、バイオディーゼル燃料抽出後の微細藻類搾油残渣を用いた。またストロンチウム吸着剤の原料としてはミカン搾汁残渣を用いた。これらの内 ~ については濃硫酸中、100 で 24 時間加熱・攪拌して脱水・縮合反応により吸着剤の粉末に調製した。また ~ についてはミカン搾汁残渣を pH=12 の水酸化カルシウム水溶液中で攪拌し、ケン化反応により含まれるペクチン酸の官能基を活性化した吸着剤を調製した。

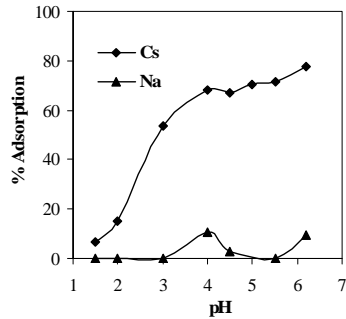
これらの吸着剤の吸着挙動に関する基礎的知見を得るため、バッチ実験により目的の金属イオンに対しての吸着の pH 依存性、吸着等温線、吸着速度の評価を行った。またセシウム/ナトリウムならびにストロンチウム/セシウムの分離特性を評価するため、カラムによる通液実験も行った。

4. 研究成果

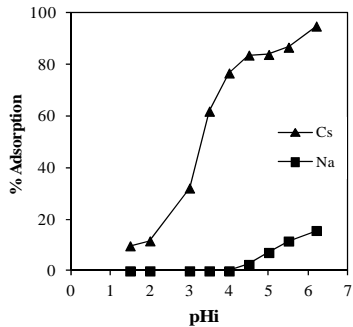
下図(a)-(c)にそれぞれ柿渋抽出物、茶葉および微細藻類の搾油残渣の吸着剤へのセシウム(I)およびナトリウム(I)イオンの吸着に及ぼす pH の影響を示す。



(b)



(c)



(a)セシウム(I)イオンとナトリウム(I)イオンの吸着百分率に及ぼす pH の効果 .

いずれの吸着剤においても吸着は pH の増加と共に増加しており，これらが陽イオン交換反応により吸着されていることが分かる .すなわちセシウム(I)イオンやナトリウム(I)イオンは吸着剤のフェノールやカルボキシル基の水酸基に由来する水素イオンとの陽イオン交換反応により吸着されると考えられる . いずれの吸着剤においてもセシウム(I)イオンの吸着はナトリウム(I)イオンを大きく上回っており，これらの吸着剤はいずれもセシウム(I)イオンに対して高い選択性を有していることが分かる .

これら 3 種の吸着剤についてセシウム(I)とナトリウム(I)イオンの吸着等温線を調べたところ、いずれの場合も Langmuir 型の吸着を示した .そこで Langmuir の吸着等温式に従って各金属イオンの飽和吸着量 q_{max} と吸着平衡定数 b を求めた .これらの値を下の表に示す .

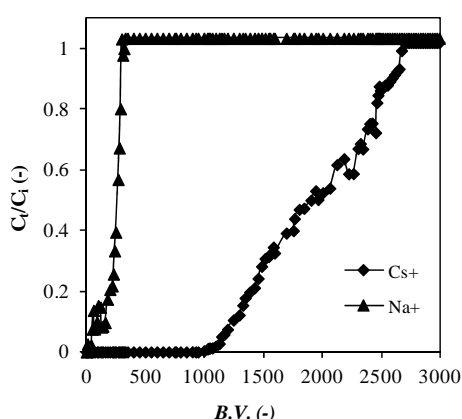
吸着剤 の原料	Cs(I)		Na(I)	
	$q_{max}(\text{mol/kg})$	$b \times 10^{-3}(\text{l/mol})$	$q_{max}(\text{mol/kg})$	$b \times 10^{-3}(\text{l/mol})$
柿 渋 抽 出物	1.33	4.16	0.45	2.77
茶葉	1.19	1.52	0.29	0.79
微 細 藻 類 搾 油 残渣	1.36	2.19	0.34	0.43

またセシウム(I)イオンに関して、これらの 3 種の吸着剤への飽和吸着量の他の吸着剤との比較を下の表に示す . これら 3 種の吸着剤の値は他の吸着剤と比較すると zeolite A 程ではないが，それに迫る程の値であることが分かる .

吸着剤	q_{max} (mol/kg)	pH
zeolite A	1.57	6.0
Phosphate-modified monmorilonite (PMM)	0.70	5.0
Ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN)	0.61	6.5
Copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica	0.12	7.8
Prussian blue alginate bead	1.07	7.8
<i>Pseudomonas Fluorescence C-2</i>	0.24	7.0
Natural clinoptilolite (zeolite)	0.37	6.5
Brewery waste biomass	0.07	4.0
Arca shell biomass	0.03	5.5
茶葉吸着剤	1.22	6.5
柿渋抽出物吸着剤	1.34	6.5
微細藻類搾油残渣吸着剤	1.36	6.5

上記のバッチ実験の結果に基づき、充填カラムを用いてセシウム(I)とナトリウム(I)イオンの分離実験を行った .

下図に1例として柿渋抽出物の吸着剤を充填したカラムからの両金属イオンの破過曲線を示す。バッチ実験の結果より予想されるようにナトリウム(I)イオンは吸着されずに通液後直ちに破過するがセシウム(I)イオンは吸着層に効果的に吸着されるため、ある一定時間後に破過が始まる。この結果より両者が効果的に分離できることが明らかである。他の2種の吸着剤についても良好な分離が達成された。



柿渋抽出物の吸着剤を充てんしたカラムにそれぞれ0.1および0.6mMの濃度のセシウム(I)およびナトリウム(I)イオンを含むpH=6.5の混合水溶液を通液した場合の両金属イオンの破過曲線。

また1Mの濃度の塩酸を通液して吸着されたセシウム(I)イオンの溶離を行ったところ、いずれの吸着剤においても短時間で溶離が進行することが分かった。この操作によりセシウム(I)イオンは原料供給液の濃度と比較して数10~100数100倍に濃縮された。また溶離液中にはナトリウム(I)イオンは検出されず、セシウム(I)イオンのみが得られた。

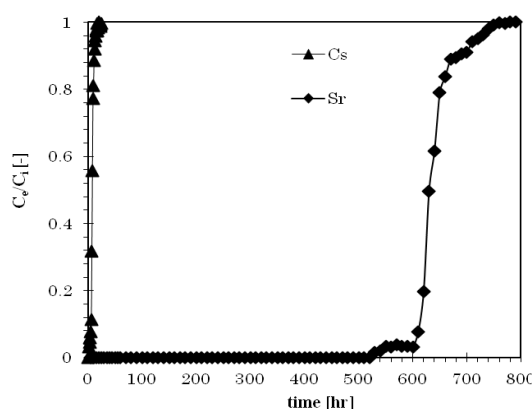
しかしこれらの吸着剤が500以下の温度で容易に可燃であることを考慮すると、溶離を行って高濃度に濃縮されたセシウム水溶液を得るよりも、焼却によりセシウムを含む焼却灰に変換する方が

放射性物質の貯蔵施設を要する後処理のためには有利と考えられる。

ミカン搾汁残渣の吸着剤へのストロンチウム(II)イオンの吸着に及ぼすpHの効果調べたところ、この場合も吸着はpHの増加と共に増加し、ストロンチウム(II)イオンは本吸着剤中のカルボキシル基由来の水素イオンやケン化処理に用いたカルシウム(II)イオンとの陽イオン交換反応により吸着されていることが分かった。

また吸着等温線を調べたところ、この場合もLangmuir型の吸着を示した。そこでセシウム(I)イオンの場合と同様にLangmuirの式に従ってストロンチウム(II)イオンの飽和吸着量と吸着平衡定数を求めたところ、それぞれ0.833 mol/kgおよび2.40 l/mmolと求められた。他の吸着剤の飽和吸着量と比較したところ、本吸着剤の値が他の吸着剤と比較しても大きいことが分かった。

下図にカラムに本吸着剤を充填してセシウム(I)イオンとストロンチウム(II)イオンとを含む液を通液した場合の両イオンの破過曲線を示す。



ミカン搾汁残渣の吸着剤を充填したカラムにそれぞれ0.2mMの濃度のセシウム(I)とストロンチウム(II)イオンを含む水溶液を通液した場合の両者の破過曲線。

セシウム(I)イオンは本吸着剤には吸

着されず、通液後直ちに破過するのに対してストロンチウム(II)イオンは効果的に吸着されるため、ある一定時間後の破過が始まる。この結果より本吸着剤を充てんしたカラムを用いることにより、両金属イオンが効果的に分離できることが分かる。

0.5 M の濃度の塩化カルシウム水溶液を通液して溶離を行ったところ、ストロンチウム(II)イオンは短時間で高濃度に濃縮されて溶離が進行することが分かった。またセシウム(I)イオンは殆ど検出されない。このように塩化カルシウム水溶液や酸水溶液を用いることにより、これらの吸着剤に吸着されたストロンチウム(II)イオンは容易に溶離可能である。しかし本吸着剤も500以下の温度で容易に可燃であることを考慮すると、溶離を行って高濃度に濃縮されたストロンチウム水溶液を得るよりも、焼却によりストロンチウムを含む焼却灰に変換する方が放射性物質の貯蔵施設を要する後処理のためには有利と考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

“Development of low cost adsorbents from agricultural waste biomass for the removal of Sr(II) and Cs(I) from water”, Bimala Pageni, Hari Paudyal, Katsutoshi Inoue, Hidetaka Kawakita, Keisuke Ohto, Waste and Biomass Valorization, in print

(DOI:10.1007/s12649-014-9309-4) (査読有)

“Adsorptive removal of strontium from water by using chemically modified orange juice residue”, Hari Paudyal, Bimala Pageni, Katsutoshi Inoue, Keisuke Ohto, Hidetaka Kawakita, Kedar Nath Ghimire, Hiroyuki Harada, Shafiq

Alam, Separation Science & Technology, 49, 1244-1250 (2014) (査読有)

“Adsorptive removal of cesium using bio-fuel extraction microalgal waste”, Katsutoshi Inoue, Manju Gurung, Birendra Babu Adhikari, Shafiq Alam, Hidetaka Kawakita, Keisuke Ohto, Minoru Kurata, Kinya Atsumi, Journal of Hazardous Materials, 271, 196-201 (2014) (査読有)

“Preparation of natural cation exchanger from persimmon waste and its application for the removal of cesium from water”, Bimala Pageni, Hari Paudyal, Katsutoshi Inoue, Keisuke Ohto, Hidetaka Kawakita, Shafiq Alam, Chemical Engineering Journal, 242, 109-116 (2014) (査読有)

“Adsorptive removal of Cs(I) from aqueous solution using polyphenol enriched biomass-based adsorbents”, Manju Gurung, Birendra Babu Adhikari, Shafiq Alam, Hidetaka Kawakita, Keisuke Ohto, Katsutoshi Inoue, Hiroyuki Harada, Chemical Engineering Journal, 231, 113-120 (2013) (査読有)

〔学会発表〕(計 8 件)

“バイオマス廃棄物を利用した放射性元素の吸着・除去”、井上勝利、グルング マンジュ、パンゲニ ビマラ、パウディアール、ハリ、渥美欣也、第24回廃棄物資源循環学会研究発表会 (2013年11月2~4日、北海道大学)

“Development of low cost and environmentally benign removal technology for cesium and strontium”, Bimala Pageni, Hari Paudyal, Katsutoshi Inoue, Keisuke Ohto, 第24回廃棄物資源循環学会研究発表会 (2013年11月2~4日、北海道大学)

“Adsorptive removal of cesium and strontium by using biomass wastes”, Bimala Pageni, Katsutoshi Inoue, Keisuke Ohto, 資源・素材 2013 (札幌) (2013年9月3~5日、北海道大学)

“Adsorptive removal of cesium and strontium by using low cost adsorbents prepared from biomass wastes”, Hari Paudyal, Katsutoshi Inoue, Hidetaka Kawakita, Shintaro Morisada, Keisuke Ohto, The 9th Asia Pacific Conference on Sustainable Energy & Environmental Technologies (APCSEET 2013) (2013年7月5~8日、東横イン成田空港)

“バイオマスによるセシウムの吸着・除去”, 井上勝利、グルング マンジュ、パンゲニ ビマラ、大渡啓介、川喜田英孝、清水東、資源素材学会 平成25年度春季大会 (2013年3月28~30日、千葉工業大学)

“Adsorptive removal of cesium by using microalgal waste after extracting biofuel”, Katsutoshi Inoue, Manju Gurung, Shafiq Alam, Hidetaka Kawakita, Keisuke Ohto, Minoru Kurata, Kinkya Atsumi, The 12th Expert Meeting on Solid Waste Management in Asia and Pacific Islands (SWAPI) (2013年2月26~28日、中央大学)

“柿渋抽出物や茶葉による水中からのセシウムの除去”, 井上勝利、Manju Gurung, Bimala Pageni, 川喜田英孝、大渡啓介、第28回日本イオン交換研究発表会 (2012年10月18~19日、東京工業大学) “ポリフェノール化合物を含む「バイオマスによるセシウムの分離・除去”、井上勝利、Manju Gurung、川喜田英孝、大渡啓介、第1回環境放射能除染研究発表会 (2012年5月19~21日、パルセイ

ざか)

〔図書〕(計 1件)

“バイオマスを利用したセシウム、ストロンチウムの吸着・除去”、井上勝利、「放射線遮蔽、放射性物質吸着・分離、除染に関する材料、設備、測定 最新技術便覧」出版(株)技術情報協会 (本書は平成26年1月末に発刊予定であったが、出版社の事情により発刊が遅延している)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称: 水中からのセシウムの吸着・除去方法およびセシウムの吸着材

発明者: 大渡啓介、井上勝利、清水東

権利者: 国立大学法人 佐賀大学、ヒフミ産業株式会社

種類: 特許

番号: 特願2012-252320

出願年月日: 2012年11月16日

国内外の別: 国内

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井上 勝利 (INOUE, Katsutoshi)

佐賀大学・工学系研究科・客員研究員

研究者番号: 90039280

(2) 研究分担者

川喜田 英孝 (KAWAKITA, Hidetaka)

佐賀大学・工学系研究科・准教授

研究者番号: 30367114

(3) 連携研究者 なし