

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 15 日現在

機関番号：32714

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340063

研究課題名(和文)チキソトロピーゲルによるセシウムの浄化

研究課題名(英文)Purification of Cs using a thixotropic gel

研究代表者

齋藤 貴 (Saito, Takashi)

神奈川工科大学・工学部・教授

研究者番号：10186942

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：外部環境の刺激に応じて固相と液相に変化するチキソトロピーゲルを開発し、これを吸着剤とした迅速なCs回収技術を確立した。このゲルは、攪拌時の振動によりゲルが抽出効率の高い液相に変化し(液々抽出)、静置後、再度固相(沈殿物)に戻る性質を持っている。

2014年～2016年において、Cs廃水濃度1.0～10mg/LにおけるCsの回収率は70～90%であった。特に低濃度(1.0～5.0mg/L)における回収率はほぼ90%であった。

また10mg/Lの高濃度域の場合、回収率が低下したが(70%)、ゲルと活性炭の混合系では、回収率は90%に向上した。本法は実用的な回収法であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Thixotropic gel which causes change of the phase corresponding to the stimulus of an external environment was developed, and the rapid Cs recovery technique using the thixotropic gel was established. The gel changed to liquid phase with an extraction efficiency by vibration in stirring, and after stand, the gel returned from liquid phase to solid phase again. The recovery rate of Cs in a waste water in concentration of 1.0 to 10 mg/L was 70 - 90 %. Especially, the recovery rate of Cs in low concentration (1.0 to 5.0 mg/L) was about 90 %. Though a recovery rate decreased to 70 % in case of a high concentration of 10 mg/L, the recovery rate improved in 90 % by addition of activated carbon. In this study, it became clear that the thixotropic gel is useful as a practical way for recovery of Cs.

研究分野：環境保全

キーワード：汚染物質除去技術 セシウム チキソトロピーゲル 廃水処理技術 環境刺激応答 回収剤

1. 研究開始当初の背景

東北地域に大震災及び津波が発生して多大なる被害が発生し、福島第一原子力発電所の津波被害による放射性物質の飛散は大きな問題となった。現在でも放射性セシウム(Cs)の大気及び水質汚染が続く、原子力発電所に隣接する放射性セシウムを含む廃水の一時貯蔵タンクは現在も増加しつつある。そのため、放射性物質の処理とその回収は緊急の課題である。

放射性物質を回収する手法の一つとして吸着剤が挙げられる。水中の放射性 Cs を回収するには固体粒子による吸着法が簡便で、ゼオライトに比べ吸着能が高いプルシアンブルーをナノ粒子化したものや直径 1mm 程度の微細粒子化に成功した例もあり、市販化までに至っている。しかしながら、これらの吸着剤の使用後の回収も未だに不十分であり、実際に活用していくには、効率の良い凝集・沈殿及び回収が要求される。

そこで、廃水中の放射性 Cs の浄化手法として、下記の視点で新しい吸着・回収法を提案したい。

(1) 廃水中の Cs の迅速な抽出と浄化された排水と吸着剤との相分離を容易にし、浄化時間の迅速化を目指す浄化法としてチキソトロピーゲルを用いることを提案する。

これを用いた迅速な吸着と相分離が期待できる新規な放射性物質の回収システムを考案したい。すなわち、吸着時は攪拌により疎水性ゲルが流動化して液々系となり、ゲル媒体に放射性物質(Cs など)が吸着され、その後、静置して再度固体にゲル化させて固液系とし、相分離後、浄化水の排出とゲルの容易な回収が実現される。

(2) 通常使用されている固体粒子状吸着剤であるゼオライトやプルシアンブルー等の吸着剤と本法のゲルとの併用法も検討する。

2. 研究の目的

本研究は廃水中の放射性 Cs の浄化法として、外部環境に応じ固体-液体の相変化を生じるチキソトロピーゲルによる新規な浄化法を開発することにある。このゲルを金属成分の浄化に利用すると、廃水への投入前はゲルは固体のため固液系、投入後、攪拌などの物理的な作用により流動化して抽出・吸着効率の高い疎水性液体となり液々系、Cs 吸着後は静置により固体に再び戻り、相分離に優れる固液系に変化する新規な回収システムが構築できる。

研究期間内において明らかにする目標は、次のようである。

(1) 室温で動的及び静的環境場で、固体-液体の相変化を生じるチキソトロピーゲルを合成する。

(2) チキソトロピーゲルによる Cs の吸着・回収挙動を明らかにする。

(3) 通常使用されている固体吸着剤との併用利用法の検討もを行い、評価を行う。

(4) ゲルを用い、廃水中の Cs を対象に抽出・回収を試み、他の吸着剤との回収率の比較評価を行う。

(5) 本法のチキソトロピーゲルによる Cs の回収法の確立を行う。

3. 研究の方法

(1) チキソトロピーゲルの調製と Cs の定量

①ゲルの調製

N-ラウロイル-L-グルタミン酸- α - γ -ジブチルアミド(LGBA) 0.4 g と *o*-ジクロロベンゼン 50 mL を加えた。このゲル溶液を 80°C で 1 分間加熱して溶解させ、その後、室温で冷却した。放冷後、透明な固形ゲルが得られた。

②Cs 標準水溶液の調製と検量線の作成及び Cs 濃度の定量

種々の濃度の Cs 水溶液 (1~10 mg/L) を調製し、この Cs 水溶液 20 mL にチキソトロピーゲル 2 g を加え、1 分間激しく振とうした。振とう後、静置することで固体のゲルに戻ったのち、ろ過を行った。このろ液に 10 g/L の KCl 溶液を 3 mL 添加し、原子吸光度計または ICP 発光分光分析計により Cs の吸光度または発光強度を測定した。そして、Cs 濃度と吸光度または発光強度の関係を示した Cs の検量線を作成した。Cs 濃度は、この検量線を用いて定量を行った。

③吸着剤含有ゲルの調製

プルシアンブルー含有ゲルは、0.1~1 wt% のプルシアンブルー濃度のものを調製し、活性炭及びゼオライト粒子では、0.5 wt% の条件でゲルに混合して、回収率に与える影響について調査検討を行った。

4. 研究成果

(1) チキソトロピーゲルによる Cs の回収

チキソトロピーゲルの Cs 回収能は、各 Cs 濃度 (1, 3, 5, 10 mg/L) で測定を行った。ただし、Cs 溶液とチキソトロピーゲルの体積比の影響を調べるため、Cs 溶液とゲルの体積比 (v/v) を 1:10, 1:20, 1:80, 1:100 の 4 種に設定し、各 Cs 濃度溶液において、Cs の回収率を測定した。

各 Cs 濃度溶液 (1, 3, 5, 10mg/L) 20 mL にゲルを指定量を加え、手順に従って振とうしてゲル相に Cs を抽出し、静置後、水中の残存 Cs 量を定量した。なお、Cs 濃度の設定領域は、原子力発電所事故で想定された排水処理中の平均的な濃度 1 mg/L の領域も含めて検討を行った。

図 1 に各体積比条件での Cs の回収率を示

したものが図1である。Csの低濃度域では回収率88~90%であり1分程度の振とうで高回収率を示すことが分かった。一方、高濃度域では65~68%程度までCsの回収量が低下することが明らかとなった。

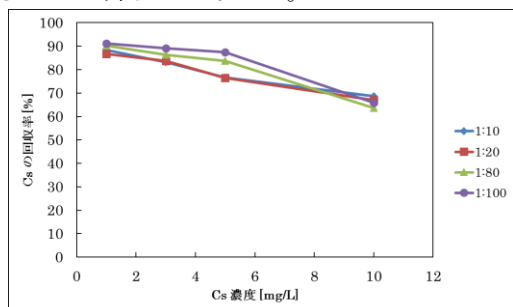


図1 ゲルによるCsの回収

一方、ゲルとCs溶液の体積比の影響に関しては、Cs回収率へは体積比の影響は及ぼさないことが認められた。すなわち、これは抽出回収時に、Cs廃水に利用するゲルの量は厳密に調整する必要が無く使用量の変動があっても回収には大きな影響を与えないことを意味する。従って、技術者でなくとも誰でも容易に利用できる回収法になり得るものと判断される。

(2) プルシアンブルーのゲルへの添加効果

プルシアンブルーは、一般に高いCs回収能として知られているが、水中では分散して拡散するため、Csを含んだ汚染水からのCs回収後には、凝集剤や沈降剤などが別途、新たに必要となる。このとき回収が不完全な場合が生じると、捕捉されたCsが粒子状吸着剤とともに環境中に取り残され、2次汚染の問題が危惧される。

そこで、プルシアンブルーをチキソトロピーゲルに添加することによって凝集剤が不要なCsの固体回収剤への適用の検討も同時に行った。

プルシアンブルーの添加量はゲル質量に対して0.1, 0.5, 1, 3 wt%とし、ゲルとCs溶液の体積比は1:10 (v/v)とした。対照としてゲルを使用せず、プルシアンブルー粒子単体でのCs回収も検討に加えた。添加量は0.1, 0.5, 1 wt%とした。

図2に4種の濃度のプルシアンブルーを添加したゲルによるCsの回収率を示した。

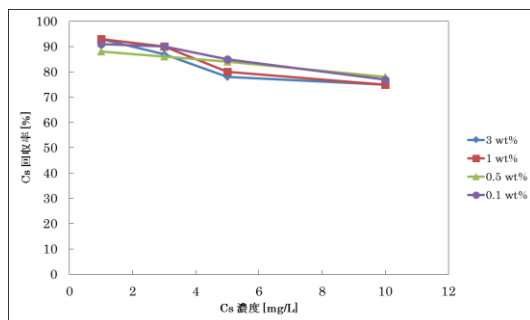


図2 プルシアンブルー添加ゲルによるCsの回収

Cs濃度域は、図1と同様である。その結果、10mg/LのCs高濃度域において、回収率の向上が見られ、約75%の回収率に向上し、約10%の改善が見られた。ただし、プルシアンブルー単体での回収率と比較すると、全濃度域で7~10%程度高い傾向にあった。このときのゲルは使用せずにプルシアンブルー単体によるCsの回収率を図3に示した。

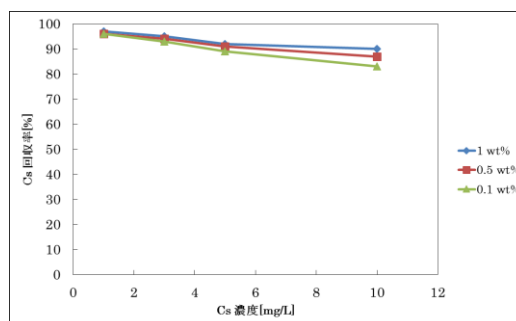


図3 プルシアンブルーによるCsの回収

この要因は、プルシアンブルーの結晶構造の周囲にゲル分子が吸着し、結晶格子中にCsが取り込まれるのを阻害しているものと推測される。

(3) 活性炭のゲルへの添加効果

活性炭を添加したゲルによるCs回収率と活性炭単体でのCs回収率を比較した。活性炭の添加量はゲルに対して0.5 wt%とし、ゲルとCs溶液の体積比は1:10 (v/v)とした。

図4に活性炭を添加したゲルと活性炭粒子のみでのCsの回収率をそれぞれ示した。

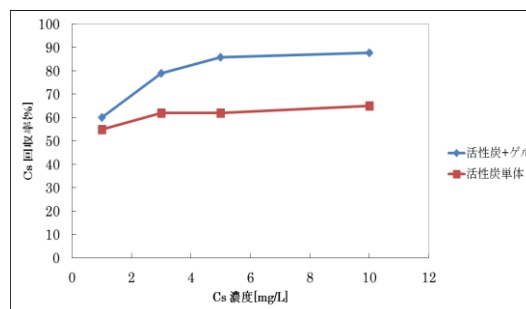


図4 活性炭添加ゲルによるCsの回収

1mg/Lの低濃度域では、いずれもCs回収率は約60%となっており、高い回収率は期待できない。また、活性炭のみでは全濃度域に涉り60%程度となり吸着剤として利用するには性能面で劣りすぎている。しかしながら、活性炭と本法のゲルを併用すると回収率の傾向が大きく変化し、3mg/L以上になると、80~90%の回収率の向上が見られ、ゲルとの相乗効果が期待できることが分かった。すなわち、Cs濃度が比較的高濃度領域の場合、活性炭を併用することでゲルのみによる場合より回収率が改善され有効であることが分かった。従って、通常よりやや高濃度域のCs廃水までも回収対照とすると、利便性の面で期待が持てると言える。

(4)ゼオライトのゲルへの添加効果

ゼオライト粒子は高い Cs 吸着能で知られているが、前述同様に使用後の回収には凝集剤等が必要となる。

ゼオライトを添加したゲルによる Cs 回収率とゼオライト単体での Cs 回収率を比較した。ゼオライトの添加量はゲルに対して 1 wt% とし、ゲルと Cs 溶液の体積比は 1:10 (v/v) とした。

図 5 にゼオライトを添加したゲル及びゼオライト単体での Cs 回収率を示した。

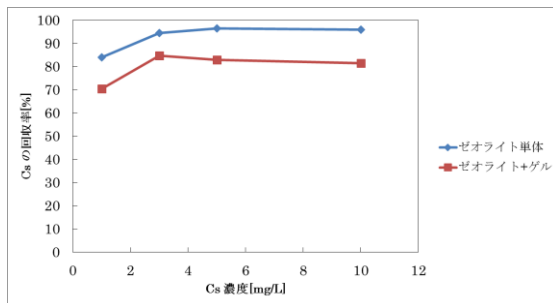


図 5 ゼオライト添加ゲルによる Cs の回収

ゼオライトを添加したゲルによる Cs 回収率は 70~85%、ゼオライト単体における回収率は 85~95%であった。Cs 溶液の低濃度(1mg/L)では、1 mg/L 濃度では Cs 回収率はやや低い傾向にあるが、3mg/L 以上では、ほぼ一定の回収率を維持していることが明らかとなった。しかし、これまでの吸着剤の添加した場合の挙動とは明らかに異なり、ゲルとの混合系では、単体で使用する場合より 10%程度の低下が生じた。この要因は、添加した多孔性ゼオライトの表面の細孔にゲル分子が吸着し、見かけ上、比表面積が減少した結果か、あるいはゲル中の σ -ジクロロベンゼン分子が吸着され、吸着サイトが減少して Cs 回収率の低下につながったものと考えられる。

ゼオライトには一般に複数の類似体物質が存在するが、代表的なゼオライトのほかにもモルデナイトなども含め回収率の比較を行った。Cs 濃度は原子力発電所事故で想定されている排水濃度 1 mg/L、さらに高濃度域の 10 mg/L に設定した。その結果を図 6 に示した。

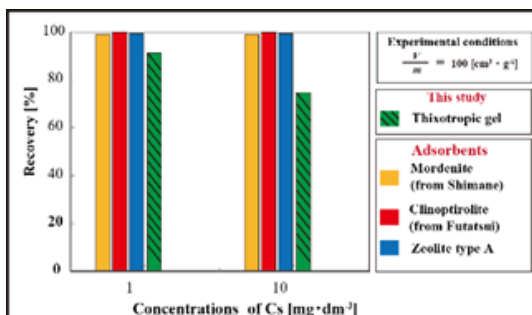


図 6 ゼオライトとゲルによる Cs の回収率

本法のゲルは、10 mg/L などの高濃度域では、前述のように付随的な吸着剤の添加など

で回収率を補うことで利用性が高まるが、低濃度域の 1 mg/L では広く利用されるゼオライトの吸着性能にほぼ匹敵する回収能を示しており、使用における簡易性や迅速性、回収における容易性、などの面を考え合わせると特筆すべきメリットがあり、今後の回収法の 1 つの手法として、大いに期待できるものである。

(5)総合評価

現在の原子力発電所事故に関わる Cs 廃水中の 1 次処理水の濃度は 1 mg/L であることを指していることから、Cs を吸着した吸着剤の回収を第 1 に考えると、従来の固体吸着剤のような添加剤を加えることなくゲルを使用することで複雑な処理が不要となり、且つコストも抑えられ、回収率を 90%以上を確保しつつ回収が可能であることが明らかとなった。今後は、さらなる利便性を考慮して、浮上式のチキソトロピーゲルを開発し、Cs を吸着したゲルのより回収性の向上した浄化手法を開発していく方針である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

- ①Takaaki Watanabe and Takashi Saito, Recovery method of Cs using a thixotropic gel, 日本化学会第 97 春季年会、2017 年。
- ②渡邊 誉章、斎藤 貴、原子力発電所より放出された Cs の浄化・回収法の開発、平成 28 年度神奈川県ものづくり技術交流会、2016 年。
- ③Takaaki Watanabe and Takashi Saito, Recovery of cesium using a thixotropic gel, 2015 Interbational Chemical Congress of Pacific Basin Societies、2015。
- ④Takashi Saito, Visual measurement of contaminants using a thixotropic gel, 2015 Interbational Chemical Congress of Pacific Basin Societies、2015。
- ⑤渡邊 誉章、斎藤 貴、チキソトロピーゲルを利用した Cs の回収、第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、2015 年。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：

種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

斎藤 貴 (SAITO Takashi)
神奈川工科大学・工学部・応用化学科・
教授
研究者番号：10186942

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

①渡邊 誉章 (WATANABE Takaaki)
神奈川工科大学・工学研究科・応用化学・
バイオサイエンス専攻・博士前期課程
②土井 祐樹 (DOI Yuki)
神奈川工科大学・工学部・応用化学科