

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420532

研究課題名(和文) マイクロバブル浮選による放射性セシウムナノ吸着剤の高効率回収

研究課題名(英文) Fundamental study on the recovery of nanoparticulate Cs adsorbents

研究代表者

日下 英史 (KUSAKA, Eishi)

京都大学・エネルギー科学研究科・

研究者番号：60234415

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)：放射性Csを含む汚染水の浄化においては、微細吸着剤により濃縮されるが、同吸着剤の回収が課題となっている。本研究では、マイクロバブルフローテーション(MBF)をゼオライト超微粉末あるいは各種フェロシアン化金属塩に対して適用し、水中から浮上回収することを試み、その分離挙動を界面化学的に解析した。まず、各吸着剤のゼータ電位のpH変化が緩やかであることを見出し、Kイオンの陽イオン交換により同電位の負電荷が低下していると考えられた。このような吸着剤を陽イオン性捕収剤を用いてMBFにより浮上回収することを試み、回収率の高い範囲は負電位の大きな範囲と一致することから静電的相互作用が支配的であると指摘した。

研究成果の概要(英文)：In the purification of the contaminated water containing the radioactive Cs, it is condensed by absorption/adsorption using a nano-particulated adsorbent such as ultrafine zeolite and ferrocyanide metal salt, but the collection of the ultrafine adsorbent becomes the problem. Therefore, in this study, applicability of microbubble flotation (MBF) for recovering nano-particulated adsorbent was investigated and the separation behavior was discussed in terms of surface chemistry. At first it was found that a pH variation of in zeta potential of each adsorbent was not significant, and it was thought that a negative charge of the electric potential decreased by the cation exchange of the K ion. Next, the microbubble flotation tests using the adsorbents were carried out using a cationic collector by MBF. It was pointed out that electrostatic interaction was dominant because the pH range obtained high recoveries accorded with the pH range in which the particle possesses highly negative charge.

研究分野：資源エネルギー学

キーワード：除染 マイクロバブル 浮選 Cs吸着剤 フェロシアン化金属塩 ゼオライト 超微粒子

## 1. 研究開始当初の背景

東日本大震災に由来する福島第一原子力発電所の水素爆発事故により拡散された放射性物質、特にその影響が大きいとされている半減期の長い Cs で汚染された市街地土壌、農地、森林等の表土の除染が、バックホー等を使用した表土剥ぎ取り、高圧水洗浄、手作業等の機械的手法で着々と進行している。しかしながら、それら除染で発生した大量の低レベル放射性二次廃棄物の量は政府試算よりも遙かに多く発生することが見込まれている。過去にも管理型廃棄物処分場で騒動となったように、この中間貯蔵施設の逼迫が必至となっている。これを運搬する極低レベルとはいえ放射性廃棄物の輸送コストも膨大になっている。したがって、これら放射性廃棄物の容積をオンサイトで減らし(減容化し)、低レベル放射性廃棄物の発生量を中間貯蔵施設に搬入する前に抑制することが課題となっている。

福島県域の市街地土壌には粘土が多く含まれ、Cs はこの粘土微粒子にのみ吸収されていることが分かっている。これを基に、市街地土壌あるいは比較的粘土分の少ない農地の除染方法として、アトリッション(表面摩砕・解砕)により土を水洗してスラリー(泥水)化して分級し、その微粒を含むスラリーを固液分離することにより除染・減容化が達成できることが数多く提案されている。申請者らも平成 23 年度福島県除染技術実証事業において MBF の有効性を確認し、その後も研究成果を広く社会・国民に発信してきた。申請者らの方法も含めて上記除染・減容化工程においては、溶解性 Cs の完全除去を目的にゼオライトなど粘土鉱物由来の微粉末状吸着剤が投与されている。しかし、除染する土壌中の粘土分が増大するとスラリーの発生量も膨大となり、泥水を凝集沈殿処理しようとする、Cs 吸着剤や粘土スラリーを沈降分離する凝集剤の添加量も多くなる傾向にあり、一般の土壌浄化におけるコストよりも遙かに高くなっている。東北地方の除染エリア全域を処理していくには非現実的な予算規模となり、コスト圧迫により除染が進められないことが危惧されている。そこで、この粘土のような数 $\mu\text{m}$ 以

下の微粒子を多く含有する土壌を低コストで除染する技術(省資源・省エネルギー型除染技術)の開発が急務となっている。

一方、農地の除染技術として、農作物への Cs 吸収を抑制する手法の提案も数多くあるが、減容化という観点から粘土分の多い農地土壌に含まれる粘土粒子から Cs を抽出して土を非放射性として埋め戻すような除染・減容化技術が数多く提案されている。Cs 抽出剤として有機酸、カリウム塩、アンモニウム塩等が使用されているが、いずれの抽出液においても Cs を含む塩濃度の高い処理水が発生し、その処理にフェロシアン化金属塩のような Cs 選択性の高いナノ粒子吸着剤と高分子凝集剤の添加が必須となっている。そこで、この Cs を含む抽出液から添加剤等を極力加えずにナノ粒子吸着剤を効率よく回収する技術の開発が求められている。

また、森林等から発生する可燃性除染廃棄物の減容化は専ら焼却処理によることが予定されている。塩化物共存下では塩化 Cs の融点  $640^{\circ}\text{C}$  以上に加熱すると Cs は顕著に飛散し始めるため、焼却により Cs は飛灰に濃縮することが各社報道等で報告されている。この焼却灰の除染方法の一つとして水洗浄が提案されているが、飛灰中に共存するアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩により、洗浄液の塩濃度は海水と同等かそれ以上に高くなる。この洗浄液中に含まれる Cs を除去するには、現在、Cs 選択性の高いプルシアンブルーなどのフェロシアン化金属系ナノ粒子吸着剤しかなく、高塩濃度溶液中のナノ粒子吸着剤をいかに安価に効率よく回収するかが技術開発の重要ポイントとなっている。

また、森林等から発生する可燃性除染廃棄物の減容化は専ら焼却処理によることが予定されている。塩化物共存下では塩化 Cs の融点  $640^{\circ}\text{C}$  以上に加熱すると Cs は顕著に飛散し始めるため、焼却により Cs は飛灰に濃縮することが各社報道等で報告されている。この焼却灰の除染方法の一つとして水洗浄が提案されているが、飛灰中に共存するアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩により、洗浄液の塩濃度は海水と同等かそれ以上に高くなる。この洗浄液中に含まれる Cs を除去するには、現在、Cs 選択性の高いプルシアンブルーなどのフェロシアン化金属系

ナノ粒子吸着剤しかなく、高塩濃度溶液中のナノ粒子吸着剤をいかに安価に効率よく回収するかが技術開発の重要ポイントとなっている。

## 2. 研究の目的

以上のような社会背景の下、除染工程においてサブミクロン以下ナノメートル領域の超微粒子を安価に効率よく回収する技術が求められている。そこで、鉱山技術として発展を遂げているカラム浮選（マイクロバブル浮選、MBF）の導入を本研究により提案する。介在物や不純物の多い土壌や飛灰の洗浄水中のナノ粒子の挙動については未知な部分が多いため、本研究により浮選工学の分野で構築した複雑多成分系分離工学の基礎資料に界面化学・コロイド化学の知見を加味して解析を行い、最適な浮選試薬と処理条件を提案し、除染中間処理技術としてMBFを利用した省資源・省エネルギー型除染システム構築を試みる。

## 3. 研究の方法

上記の背景およびこれまでの研究経過をもとに、本研究では粘土系サブミクロン吸着剤あるいはフェロシアン化金属系ナノ粒子吸着剤の水中での界面動電学的挙動とMBF浮上特性との因果関係を明らかにし、様々な除染排水にカスタマイズし、省資源・省エネルギー型処理技術あるマイクロバブル浮選をコア技術とした除染・減容化システムの構築を目指す。

### (1) 粘土系サブミクロン吸着剤の界面動電学的特性とMBF浮上特性の相関性の把握

ゼオライト、ベントナイトなど粘土微粒子系Cs吸着剤のいくつかを選定し、それらの水中での界面動電学的挙動を明らかにする。MBFで用いる浮選剤を添加する系でも検討し、MBFで用いられる浮選剤の吸着メカニズムについて解明する。MBF基礎試験により浮上特性との相関性について検討する。以上の結果を踏まえ、非放射性Csを吸着させた粘土微粒子を対象としてMBFを行い、Csの吸着・収着が進行した場合におけるMBF浮上特性の変化についても解明する。

### (2) フェロシアン化金属系ナノ粒子吸着剤の界面動電学的特性とMBF浮上特性の相関性の把握

プルシアンブルー等のフェロシアン化金属系ナノ粒子吸着剤をいくつか選定し、上記1.項と同様に、それらの浮選剤添加および無添加の水中での界面動電学的挙動の解明とMBF浮上特性との相関性について検討し、ナノ粒子吸着剤のMBF浮上メカニズムについて明らかにする。同様に、これらナノ粒子吸着剤のCs吸着・収着の影響についても検討を行い、そのMBF浮上機構に及ぼす影響について解明する。

### (3) Cs吸着剤微粒子の海水あるいは高塩濃度排水中の界面化学的挙動と浮上特性との関係の解明

上記で得られた知見をもとに、処理水中に塩が大量に含まれる高塩濃度排水を擬似したMBF試験を行う。その擬似排水中の界面動電学的挙動との相関性を把握し、存在する塩の種類と除染効率、浮上特性との因果関係について明らかにしていく。

## 4. 研究成果

### (1) マイクロバブル浮選によるゼオライト超微粒子の浮上回収

#### ①はじめに

福島第一原子力発電所の事故により、放射性物質が河川等に拡散され、水質を汚染しており、迅速な汚染水の処理が迫られている。現在、放射性Csを含む汚染水の除染方法として、カチオン交換能を持つフェロシアン化鉄やゼオライトといったCs吸着・収着剤の微粒子によってCsをイオン交換吸着し、固定化する方法が一般的に行われているが、これらナノメートルサイズに及ぶ微粒子を完全回収することは極めて困難とされており、安価にかつ迅速に完全回収する手法の開発が望まれている。そこで本研究では、微粒吸着剤としてゼオライト微粉砕物を選定し、超微粒子の分離に有効なマイクロバブル浮選(MBF)により同粒子の回収を目指すと共に、その浮遊挙動を界面化学的に検討した。

## ②実験方法

本研究では、Cs 吸着剤としてゼオライト粉末（ジークライト（株）提供）を選定し 5  $\mu\text{m}$  以下に粉砕した物を用いた。ゼータ電位測定は、顕微鏡電気泳動法（マイクロテックニチオン（株）提供 ZEECOM）により測定し、MBF 試験は直径 50 mm、高さ 500 mm の円筒形セル底部から孔径 0.5  $\mu\text{m}$  の SPG 膜モジュールを通じて通気することによって行った。-5  $\mu\text{m}$  ゼオライト 100 ppm 懸濁液 1 L に対し pH を調節した後、捕収剤を添加し、20 min コンディショニングを行い浮選を開始した。浮選開始 0 min および 15 min で起泡剤を所定量添加し、浮選時間は 30 min とした。また、Cs を添加して MBF を行った際には、MBF 前後での Cs の濃度を原子吸光法を用いて計測した。なお、実験試薬は、捕収剤として一級アミンのドデシルアミンヒドロクロライド（以下 DAC）、起泡剤として Triton X-100、pH 調節剤として KOH と HCl、放射性 Cs の代替として CsCl を用いた。

## ③実験結果及び考察

Fig. 4-1-1 は、-5  $\mu\text{m}$  ゼオライトのゼータ電位と pH の関係を示す。pH 2~12 の領域において -5  $\mu\text{m}$  ゼオライト表面は pH に関係なく負に帯電していることが確認できる。よって陽イオン性捕収剤である DAC を用いて MBF により浮上分離を試みた。Fig. 4-1-2 に、-5  $\mu\text{m}$  ゼオライトに対して、DAC を捕収剤として pH を変化させて MBF を行った結果と Cs を添加して MBF を行った結果を示す。DAC 30 ppm では、pH 2.4~12.2 において回収率は 85~99% でほぼ一定であったが、DAC 5 および 10 ppm では、強アルカリ性領域において浮上率が低下する傾向が確認された。一般的にドデシルアンモニウムイオン ( $\text{DA}^+$ ) は pH 12 付近の pH 領域においては非解離のドデシルアミン分子の状態であるため、この pH 領域においては DAC の界面活性作用は消失し浮上率は低下すると考えられる。したがって、DAC 30 ppm 添加時、pH 12 付近の pH 域において高い回収率を示す原因について、 $\text{DA}^+$  の静電的な相互作用以外の相互作用が働いているためと思われる。また、DAC 30 ppm

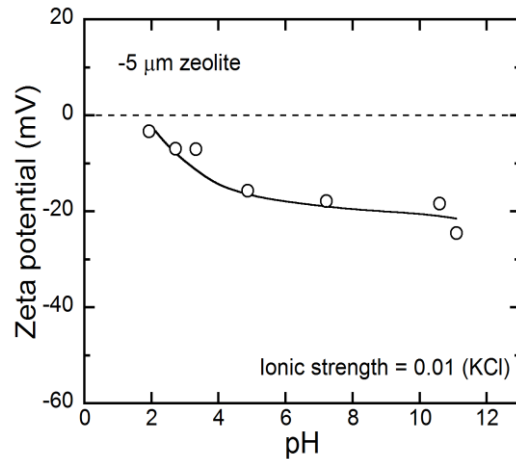


Fig. 4-1-1 Zeta potential of -5  $\mu\text{m}$  zeolite as a function of pH

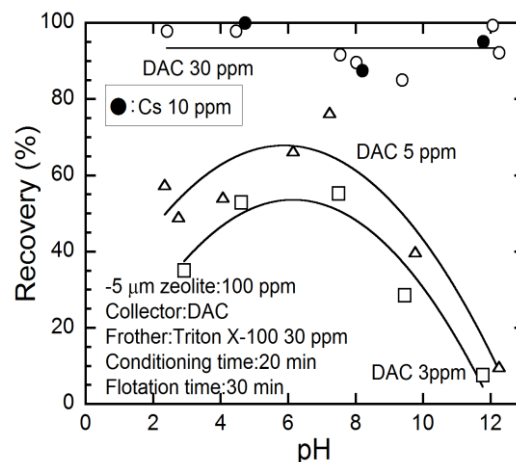


Fig. 4-1-2 Effect of pH on the recovery of -5  $\mu\text{m}$  zeolite by MBF at 5, 10, and 30 ppm of DAC.

において予め Cs 10 ppm を添加し -5  $\mu\text{m}$  ゼオライトに吸着させて MBF を行った際には pH 4.7~11.78 において MBF 前後で Cs が再溶出しないこと、また Cs がゼオライトの浮上率に影響を与えないことが確認された。

(2) 各種フェロシアン化金属塩 Cs ナノ吸着剤のマイクロバブル浮選による回収に関する基礎的研究

### ①はじめに

東日本大震災による福島第一原子力発電所事故で様々な放射性物質が環境に放出され、その汚染が問題になっている。その中でも事故で多量に放出され、半減期が30年と比較的長い放射性セシウム-137の除染が急務である。この汚染によって生じる草木類のごみや上下水道汚泥等の放射性廃棄物は全て焼却の後、洗浄され、

セシウムイオンを多量に含む焼却飛灰水となる。溶存セシウムイオンの回収は、粘土系鉱物との凝集沈殿法や繊維・磁性体に担持させた吸着剤を用いた吸着法によるのが一般的であるが、凝集沈殿法では凝集がスラリー状になり完全回収が難しいこと、繊維・磁性体に担持させる方法ではそれ自身が二次廃棄物になることから新しい回収方法が必要とされている。この吸着剤を効率よく後工程で回収できれば迅速な汚染水処理や減容化も可能になると考えられる。本研究においては、飛灰洗浄水のような高塩濃度の条件下においても、セシウム吸着選択性が高いと考えられ、比較的安価で作製できる各種フェロシアン化金属塩吸着剤（フェロシアン化鉄（Fe-FeCN）、フェロシアン化ニッケル（Ni-FeCN）、フェロシアン化銅（Cu-FeCN））を用い、これらの吸着剤の一次粒子が数十nmであることから、回収方法として近年、超微粒子の分離にも有効とされているマイクロバブル浮選（MBF）の適用可能性を明らかにすることを目的とし、各種フェロシアン化金属塩Csナノ吸着剤のMBF浮遊挙動について界面化学的に考察した。

## ②実験方法

各種フェロシアン化金属塩はフェロシアン化カリウム（ $K_4 [Fe(CN)_6]$ ）を塩化第二鉄（ $Fe(III)Cl_3$ ）、塩化ニッケル（ $NiCl_2$ ）、塩化第二銅（ $CuCl_2$ ）の各塩化物塩溶液から合成し、ナノ吸着剤分散系模擬試料として用いた。捕収剤としてドデシルアミン塩酸塩（DAC）及びドデシル硫酸ナトリウム（SDS）、起泡剤として Triton X-100、4-メチル-2-ペンタノン（MIBK）、いずれも市販特級試薬を用い、支持塩として KCl を予め投入し HCl 及び KOH で pH 調節を行った。ZEECOM（マイクロテックニチオン（株）製）を用いて粒子のゼータ電位を測定し、容量 900 mL、高さ 500 mm の円筒形セル底部から口径  $0.5 \mu m$  外圧式 SPG 膜モジュールを通じて、空気流量  $25 \text{ ml/min}$  で所定時間通気することにより MBF を行った。回収率は浮選後のカラム内の濁度を OPTEX 製ポータブル濁度センサー TD-M500 で測定することにより濁度と濃度の線形性を確認した後、浮選前後の溶液の濃度

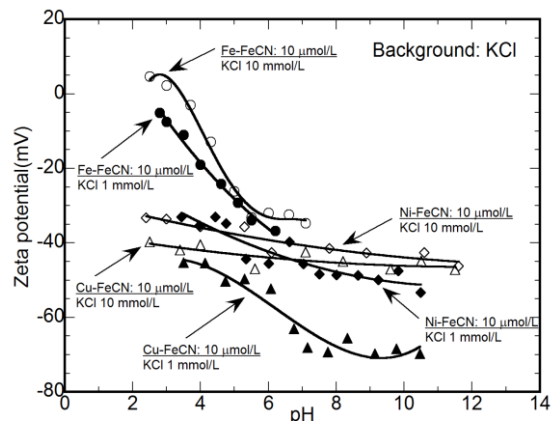


Fig. 4-2-1 各種フェロシアン化金属塩のゼータ電位

差から算出した。

## ③実験結果及び考察

各種フェロシアン化金属塩吸着剤のゼータ電位と pH の関係を Fig. 4-2-1 に示す。フェロシアン化鉄に関して pH が酸性から中性に向かってゼータ電位が負にシフトし、その曲線が緩やかになることが分かる。またフェロシアン化ニッケル、フェロシアン化銅に関して幅広い pH 領域で負の値を示している。そして、塩濃度の小さな試料の方が全体的にゼータ電位の負の値が大きいことが各吸着剤について認められる。一般に、金属酸化物粒子等は解離性表面水酸基の存在により  $H^+$  と  $OH^-$  が電位決定イオンとして作用するためゼータ電位の pH 変化は顕著であるが、KOH を添加するほど、また支持塩の KCl 濃度が大きいほど、吸着剤の持つ陽イオン交換能により  $K^+$  が吸収されることで粒子の表面負電荷、つまりゼータ電位の負への増大が緩和されているものと考えられる。

以上の界面動電学的特性を有する各吸着剤に対して陽イオン性捕収剤 DAC を用いて MBF により浮上回収することを試みた。各吸着剤の回収率と pH の関係を Fig. 4-2-2 に示す。フェロシアン化鉄について、回収率の高い範囲はゼータ電位の負の絶対値の大きな範囲と一致した。また陰イオン性捕収剤である SDS では吸着剤は全く回収できなかった。これらの結果からフェロシアン化鉄の MBF で捕収剤の親水性陽イ

オンと吸着剤粒子の表面負電荷の静電的吸着が優勢となり、高い回収率が得られたと考えられる。更に、塩濃度を高くすると、回収可能 pH 域が右にシフトしている。これは粒子の負電荷が小さくなったことに加え、 $K^+$ の増大により  $DA^+$ の吸着が阻害されてしまったためと考えられる。次にフェロシアン化ニッケル、フェロシアン化銅では幅広い塩基性 pH 条件下で一定の回収率が得られた。そして高塩濃度条件下において幅広い pH 域で 100%に近い回収率が得られた。この事実は海水程度の高い塩濃度条件下においても MBF で吸着剤を回収できることを示唆するものである。また、どの条件においても強塩基性で回収率が低下しているが、これは DAC が非解離のドデシルアミン分子になり、静電的吸着が阻害されたためと考えられる。

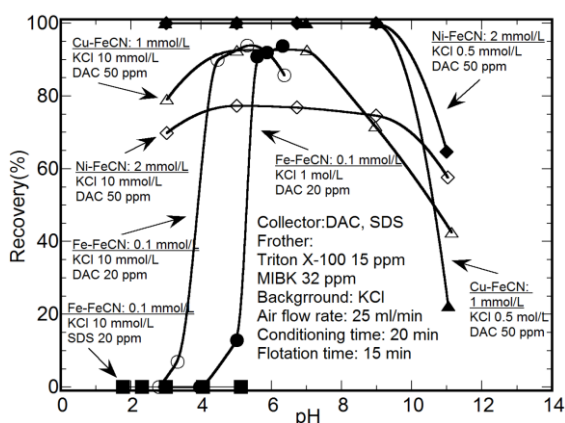


Fig. 4-2-2 各種フェロシアン化金属塩の MBFによる回収率

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 6 件)

- 橋本志帆・目下英史・陳 友晴・楠田 啓・馬淵 守: マイクロバブル浮選によるゼオライト超微粒子の浮上回収, 第 4 回環境放射能除染研究発表会要旨集, p.77 (2015 年 7 月 8 日)
- 目下英史・橋本志帆・陳 友晴・楠田 啓・馬淵 守: 粘土系 Cs 吸着剤超微粒子のマイクロバブル浮選による迅速回収, 第 4 回環境放射能除染研究発表会要旨集, p.38 (2015 年 7 月 8 日)
- 石野翔大・目下英史: マイクロバブルフローテーション法における各種フェロシアン化金属の浮上特性に関する基礎的研究, 第 5 回環境放射能除染研究発表会要旨集, p.92 (2016 年 7 月 6 日)
- 橋本志帆・目下英史・陳 友晴・楠田 啓・馬淵 守: マイクロバブル浮選による Cs ナノ吸着剤の回収, 平成 26 年度 資源・素材関係学協会合同秋季大会/資源・素材 2014 (熊本) 要旨集, PY-31 (2014 年 9 月 15 日)
- 橋本志帆・目下英史・陳 友晴・楠田 啓・馬淵 守: マイクロバブル浮選による粘土系微粒 Cs 吸着剤の回収, 平成 27 年度 資源・素材関係学協会合同秋季大会/資源・素材 2015 (松山) 要旨集, PY-51 (2015 年 9 月 8 日)
- 石野翔大・目下英史: 各種フェロシアン化金属塩 Cs ナノ吸着剤のマイクロバブル浮選による回収に関する基礎的研究, 平成 28 年度 資源・素材関係学協会合同秋季大会/資源・素材 2016 (盛岡) 要旨集, PY-35 (2016 年 9 月 13 日)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

目下 英史 (KUSAKA, Eishi)  
 京都大学・大学院エネルギー科学研究科・助教  
 研究者番号: 60234415