

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成30年 5月14日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06674

研究課題名(和文)放射線による高度水処理法への固相抽出併用効果の研究

研究課題名(英文) Combined use of ionizing radiation and solid-phase extraction for water treatment

研究代表者

熊谷 友多 (Kumagai, Yuta)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター・研究職

研究者番号：70455294

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：放射線を利用した水処理法の吸着剤併用による高度化を目指して、水溶性有機物の放射線分解に対するゼオライトによる固相抽出併用の効果を調べた。芳香族塩素化合物を水溶性の環境負荷物質のモデル物質として、各種ゼオライト共存下での放射線誘起反応を研究した。3種のゼオライトを比較した結果、Si/Al比率の高い疎水性ゼオライトの併用が効果的であることが分かった。疎水性のゼオライトは水溶液中の有機物の吸着に優れた性能を示し、有機物をその細孔構造の中に濃縮できることが分かった。これを利用して有機物をゼオライトの細孔内に濃縮してからガンマ線を照射することで、有機物の分解が高効率で進むことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We studied effect of adsorption and condensation by zeolites on radiation-induced degradation of chlorinated aromatic compounds. This study aims to demonstrate that the solid-phase extraction using zeolites has potential for improving the efficiency of radiolytic treatments of aqueous organic pollutants. Among three zeolites examined in this study, a mordenite type zeolite (HMOR) that has a high Si to Al ratio exhibited high performance as the matrix for the degradation of chlorinated aromatics. The irradiation of HMOR induced degradation of adsorbed chlorinated aromatics and produced chloride ion. We found a significant increase in chloride ion production by HMOR. The increased chloride ion production indicates that the high concentration of adsorbed 2-ClPh led to effective use of the adsorbed energy of HMOR.

研究分野：放射線化学

キーワード：ゼオライト 有機塩素化合物 放射線分解 吸着

1. 研究開始当初の背景

放射線による物質へのエネルギー付与がイオン化・励起を通じて物質を分解する作用は放射線の基本的な性質であり、これを有害物質の分解に応用することはシンプルな発想である。そのため、これまでも水処理への適用を目指して、各種水溶性有機物の放射線分解が研究されてきた。しかし、工学規模での実用化は韓国での染色廃液処理プラントなどわずか数例に限られている。課題はコストであり、分解効率向上が望まれてきた。特に、分解の対象となる物質が低濃度である場合には、放射線照射による分解反応の効率は顕著に低下する。対象物質の濃度が低い場合には多くの副反応が生じてしまうため、水の放射線分解で生じる高活性なラジカルが有機物を分解する反応の収率が低下するためである。

そこで本研究では、ハイシリカゼオライトを用いた固相抽出の併用を提案する。ゼオライトはアルミニウム (Al) とケイ素 (Si) の複合酸化物であり、ナノスケールの細孔構造を持った物質である。ゼオライトのうち、組成に占める Si の比率を高めたものがハイシリカゼオライトと呼ばれる。ゼオライトは吸湿剤として知られているが、Si の比率を高めると、疎水性を示すようになる。そのため、ハイシリカゼオライトを水からの有機物の吸着に利用する研究がなされている。ハイシリカゼオライトを用いて対象物質を細孔内に濃縮することができれば、低濃度の物質に対して反応効率を改善することが期待できる。

さらに、ゼオライトを含め、様々な多孔質材料や微粒子について放射線照射による吸着水の分解が報告されており、固体に放射線を照射すると表面で吸着質の反応が誘起されることが知られている。この表面反応を効率よく誘起するためにはナノサイズの構造が要求される。ゼオライトの細孔はナノスケールであり、固相に付与された放射線のエネルギーを効率的に表面反応に利用することが期待できる。

2. 研究の目的

放射線による水中有機化合物の分解に対する固相抽出の併用効果について研究する。疎水性の無機材料という特徴に注目して、固相抽出の吸着剤にはハイシリカゼオライトを用いる。ハイシリカゼオライトによる吸着を併用することで、固相に付与されたエネルギーによる高効率な表面反応の誘起、分解対象物の表面への濃縮による反応効率の改善、さらに放射線反応に対する選択性の付与が期待できる。本研究ではこれらの利点を実験により検証するとともに、基盤となる多孔質

材料中の放射線誘起現象の理解を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、環境負荷物質のモデル物質として水溶性の4種の芳香族塩素化合物を用いた。具体的には、2-chlorophenol (2-ClPh)、4-chlorophenol (4-ClPh)、4-chlorobenzoic acid (4-ClBAC)、4-chlorobenzylamine (4-ClBAm) について、放射線による分解反応を調べた。固相抽出にはケイ素含有率および構造の異なるゼオライトとして、ナトリウム (Na) 置換 Y 型 (NaY, FAU 構造, Si/Al=2.68 ± 0.05)、Na 置換モルデナイト型 (NaMOR, MOR 構造, Si/Al=9.0 ± 0.3) および水素 (H) 置換モルデナイト型 (HMOR, MOR 構造, Si/Al=127 ± 3) を用いた。

各ゼオライトの固相抽出剤としての性能を評価するため、上記の芳香族塩素化合物の水溶液とゼオライトを混合し、吸着挙動を測定した。水溶液中の芳香族塩素化合物を測定し、ゼオライトとの混合による濃度の減少量から吸着量を求め、吸着量の平衡濃度依存性を取得した。

放射線による分解反応の実験には (国研) 量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所の ⁶⁰Co 照射施設を利用し、芳香族塩素化合物の水溶液とゼオライトとの混合物にガンマ線を照射した。照射後に生成物分析を行い、芳香族塩素化合物の分解効率を評価するとともに、分解過程で生じる中間生成物を調べた。分解効率の評価には塩化物イオン (Cl⁻) の生成量を用いた。これは、Cl⁻は無機陰イオンであるため、ゼオライトへの吸着を無視して溶液分析から生成量の定量評価ができるためである。

水溶液中の有機物の分析には高速液体クロマトグラフィを用いた。Cl⁻など無機イオンの分析にはイオンクロマトグラフィを用いた。ゼオライトの組成は、アルカリ融解法にて溶液化した後、誘導結合プラズマ発光法を用いて分析した。

4. 研究成果

(1) ゼオライトの吸着性能

吸着で反応効率の向上を狙うためには、優れた吸着性能を持つゼオライトを選定することが重要であると考えられる。そこで、3種のゼオライトの吸着性能を確認するために、2-ClPh を用いて吸着挙動の比較を行った。その結果、図1に示す通り、Si/Al 比と対応して吸着性能が高まることが確認された。

次に、Si/Al 比が高く、最も優れた吸着能

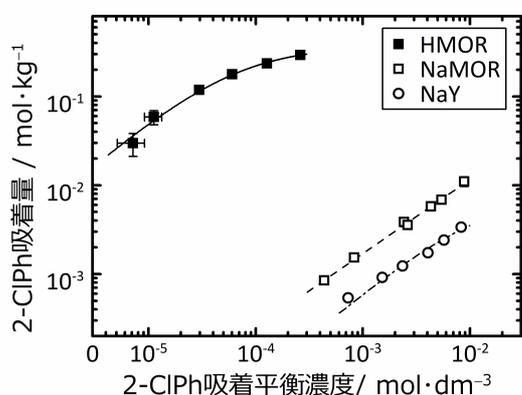


図1. NaY、NaMOR および HMOR への 2-CIPh の吸着挙動

を示した HMOR を用いて、各種芳香族塩素化合物での吸着挙動の違いを調べた。その結果、HMOR の吸着性能は 2-CIPh および 4-CIPh に対して高く、これに比べて 4-CIBAc に対しては劣っていた。これは 2-CIPh および 4-CIPh の溶存形態が中性分子であるのに対して、4-CIBAc は陰イオンとして溶存するため、HMOR との疎水性相互作用が低下したためと考えられる。一方で 4-CIBAm に対しては、吸着容量は 4-CIPh、2-CIPh に劣るが、低濃度での吸着に優れることが分かった。これは 4-CIBAm が陽イオンとして溶存するため、HMOR 骨格に含まれる Al の負電荷との静電相互作用が吸着を促進したと考えられる。

(2) 吸着分子分解反応の誘起

ゼオライトへの放射線によるエネルギー付与が吸着分子の分解を誘起することを検証するため、芳香族塩素化合物の水溶液とゼオライトとの混合物に放射線を照射し、分解効率を調べた。実験には、優れた吸着性能が観測された HMOR を用いた。図 2 に 2-CIPh での結果を示すが、同等濃度の水溶液に比べて高濃度の塩化物イオンの生成が観測された。この結果から、放射線によってゼオライ

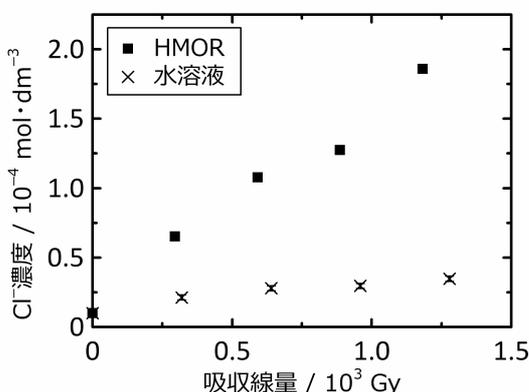


図2. HMOR 混合物中 (固液比 2/3 g·cm⁻³) での 2-CIPh (初期濃度 6.1 × 10⁻⁵ mol·dm⁻³) の分解による Cl⁻ の生成

トに吸着した芳香族塩素化合物の分解反応が誘起されることが明らかとなった。

(3) 分解生成物

この吸着分子の分解では、水溶液中の分解反応とは異なる反応過程をたどる可能性がある。この可能性を検証するため、照射後の中間生成物の分析を行った。2-CIPh を用いて実験を行った結果、ゼオライト混合物と水溶液との間で中間生成物に定性的な違いは認められず、主な中間生成物としては、カテコールやフェノール、ヒドロキノンなどが観測された。しかし、HMOR 混合物では定量的な違いが観測され、水溶液を照射した場合と比べて、上記のような芳香族の中間生成物の濃度を低減できることが明らかになった。一方で、水溶性の高い生成物の濃度が高くなることも観測された。これは、HMOR の疎水性が高いため、芳香族の生成物は 2-CIPh などと同様に HMOR に吸着し、溶出してこなかったためと考えられる。この中間生成物を保持する作用は、放射線による水処理にとって有益なものと考えられる。水処理をフロープロセスで行う場合、ゼオライトが中間生成物を保持し照射野に留めることで、分解が促進されることが期待できる。

(4) 濃縮による分解効率の向上

吸着分子の分解反応は細孔内で進行すると考えられることから、吸着濃度が高いほど分解効率が向上すると考えられる。この吸着濃度と分解効率の関係を明らかにするため、2-CIPh の分解反応の効率を Cl⁻ 生成量から評価し、NaY、NaMOR および HMOR の間で比較した。表 1 に示すように、同等濃度の水溶液と比較した場合、NaY および NaMOR では吸着による分解効率の向上は見られず、細孔内での吸着分子の分解は水中での溶存分子の分解と同等の効率であった。一方で、HMOR を用いた場合には、分解効率は倍増し、10 倍濃度水溶液に相当する分解効率が観測された。この結果から、細孔内への濃縮が 2-CIPh の分解効率を顕著に増加させることが明らかになった。

表1. ゼオライト混合物 (固液比 2/3 g·cm⁻³) および水溶液での Cl⁻ 生成効率の比較

ゼオライト	2-CIPh 濃度 / mol·dm⁻³	Cl⁻ 生成効率 / mol·J⁻¹	
		混合物	水溶液
NaY	6 × 10⁻⁴	1.2 × 10⁻⁷	1.1 × 10⁻⁷
NaMOR	4 × 10⁻⁴	7.7 × 10⁻⁸	8.2 × 10⁻⁸
HMOR	2 × 10⁻⁴	1.2 × 10⁻⁷	6.1 × 10⁻⁸

(5) 反応選択制の付与

水溶液中での放射線による有機物の分解反応は様々な溶存物質に阻害されることが知られている。特に、水の放射線分解で生じるヒドロキシルラジカル(OH ラジカル)は、有機物と反応し分解する作用が強いため、このOH ラジカルの反応を阻害する物質の影響は大きい。そこで、OH ラジカルの反応を阻害する臭化物イオン(Br⁻)を含む条件で、2-ClPh の分解に対する HMOR の効果を調べた。その結果、10mM の Br⁻によって水溶液中では分解効率が半減するのに対して、HMOR と水溶液との混合物では 10%程度しか効率が低下しなかった。また、イオンクロマトグラフィ分析の結果から、Br⁻は HMOR に有意に吸着しないことも確認された。したがって、Br⁻は溶液中に留まり、細孔内では吸着した 2-ClPh の分解が選択的に進行したと考えられる。この結果により、吸着の選択制を利用して放射線分解反応に選択制を持たせることが可能であることを示すことができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

1. Y. Kumagai, A. Kimura, M. Taguchi, M. Watanabe, "Radiation-induced degradation of aqueous 2-chlorophenol assisted by zeolites" J. Radioanal. Nucl. Chem., 査読有, 316 (2018) 341-348.
DOI: 10.1007/s10967-018-5762-z
2. Y. Kumagai, A. Kimura, M. Taguchi, M. Watanabe, "Hydrogen production by γ -ray irradiation from different types of zeolites in aqueous solution" J. Phys. Chem. C, 査読有, 121 (2017) 18525-18533.
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b03532
3. 熊谷友多, "固体と水との界面での放射線化学" Radioisotopes, 査読有, 66 (2017) 537-541.
DOI: 10.3769/radioisotopes.66.537

[学会発表](計 2 件)

1. 熊谷友多, 菅原敦, 瀬川優佳里, 渡邊雅之, "ゼオライト-水混合物中での 2-クロロフェノールの放射線分解反応" 第1回 QST 高崎シンポジウム, 2017年1月26日, 高崎量子応用研究所(群馬県高崎市)
2. Y. Kumagai, A. Kimura, M. Taguchi, "Hydrogen and hydrogen peroxide production by γ -irradiation of A-, X-, Y- and mordenite type zeolite in aqueous solution" 15th International Congress of Radiation Research, May 25 – 29, 2015, Kyoto.

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
熊谷 友多 (KUMAGAI, Yuta)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・原子力基礎工学研究センター・研究職
研究者番号: 70455294
- (3) 連携研究者
木村 敦 (KIMURA, Atsushi)
国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所・先端機能材料研究部・主幹研究員
研究者番号: 60465979