

令和元年6月10日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00582

研究課題名(和文)放射性金属の除去を目的とした泡沫分離法の確立

研究課題名(英文) Establishment of foam separation method for removal of radioactive metals

研究代表者

松岡 圭介 (MATSUOKA, Keisuke)

埼玉大学・教育学部・准教授

研究者番号：90384635

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：泡沫分離は陰イオン性界面活性剤と金属イオンの静電相互作用に基づいて、水溶液からアルカリ金属やアルカリ土類金属の除去を可能とした。その両系列を除去するために最適な界面活性剤濃度は臨界ミセル濃度以下であった。ドデシル硫酸ナトリウム界面活性剤系では、アルカリ金属の除去率はLi < K < Rb < Csの順に増大した。一方、アルカリ土類金属の除去率はMg < Ca < Srの順に増大した。その順番は原子番号順である。除去に関する一次の反応速度定数は結晶イオン半径と比例関係である。泡沫分離法は水溶液中の金属を効果的に除去できることから、原子力発電所の汚水や工場排水の浄化に応用できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

汚水や水溶液中に溶解している金属を、微小気泡を用いた泡沫分離を用いて効果的に除去することが可能であることを証明した。その方法は高価な除去剤(樹脂系、酸化チタン系吸着剤)を使用する必要がない。最終処理物が金属と界面活性剤の結晶だけであり、減容化が可能である。最終的に水溶液から界面活性剤は泡沫として除去されるため、水は純水に近づく。

研究成果の概要(英文)：Foam separation could be used to remove a series of alkali metals and alkali earth metals from aqueous solutions based on electrostatic interactions between the anionic surfactant and metals. The most suitable concentration of the surfactant for which the alkali ions were selectively adsorbed was less than the CMC. The microbubble generator apparatus used in this study was effective in removing the alkali metals. The order of removal rate of the alkali metal was almost Li < K < Rb < Cs for the sodium dodecylsulfate surfactant system. On the other hand, the order of removal rate of the alkali earth metal was almost Mg < Ca < Sr for the sodium decylsulfate surfactant system. The order is lined up atomic number. The first order of removal rate constants with crystal ion radius were showed linear relationships in respective series. This method may be applied in the purification of the contaminated water from nuclear power plants and in industrial drainage.

研究分野：コロイド及び界面化学

キーワード：泡 泡沫 気泡 界面活性剤 泡沫分離 放射性金属

### 1. 研究開始当初の背景

2011年の東日本大震災並びに福島原発の壊滅的事故、それに伴う放射性物質の飛散は環境へ甚大な被害をもたらした。今日に至るまで、環境中に飛散した放射性物質は生態系及び人体への影響を考慮して除染され、一次的に管理区域に保管されている。今後、中間貯蔵施設に保管されるものは減容化のため、焼却されると推測される。しかし、その濃縮される灰の処理問題が残る。また、今後、増加することが予測される原子力発電所から発生する放射性物質の廃液を低コストで処理する必要がある。これら問題は、日本国において緊急の課題である。更に、原子力エネルギーから再生可能エネルギーへの移行は世界的な流れであり、この流れは継続され、原子炉閉鎖に伴う放射性汚染水の総排出量は莫大になることは必定である。この莫大な放射性廃液を効率的に且つ廉価に浄化する技術の確立は今後、重大な課題となっている。

### 2. 研究の目的

日本国内で原子力発電所の廃炉が進み、中間貯蔵施設への汚染物質の保管が行われると、汚染水処理や減容化問題は避けられない課題となる。その問題を解決する一つとして、泡沫分離法を用いた放射性金属化合物の除去方法を研究する。今回、研究を行う泡沫分離法とは汚染水に陰イオン性界面活性剤を添加し、エアバブリングすることで気泡界面に陰イオン界面活性剤の分子膜を形成し、正電荷をもつ金属を選択的に泡沫中に吸着させ、除去する方法である。実験室レベルであるが、5時間の実験で約70-80%のセシウムを水溶液中から除去できることを確かめている。その特徴として水は1%程度の減少しかなく、残液はそのまま排水できる特徴をもつ。その最適な条件を、化学的・物理的に検討し、新しい泡沫分離のシステムを確立する。

### 3. 研究の方法

(1) 泡沫分離装置 泡沫分離法を説明するために、実験用の泡沫分離装置を図1に示す。ガロン瓶から出てきた空気は流量調節装置と流量計を通り、更に気泡発生装置を通り抜け、気泡となって泡沫分離筒の原液中に放出される(図1a)。一方、マイクロバブル装置(株式会社アスプ製品)で微小気泡を用いても実験を行った(図1b)。泡沫分離筒は内径4cm、長さ90cmである。用いる原液の体積は250mLであるので、液柱の高さは20cmとなる。発生した泡沫は排水しながら管を上昇し上部の細管より大型ピーカーに導かれる。排水された泡沫はピーカーの中で時間と共に破泡し破泡液となる。泡沫分離時間は5時間で行ったウッドストーンとマイクロバブルを用いてそれぞれ3回から5回実験を行った。

#### (2) 実験系 アルカリ金属類の除去

溶液に添加した界面活性剤はドデシル硫酸ナトリウム( $C_{12}H_{25}SO_4Na$ )、除去する金属はアルカリ金属塩化物(Li, K, Rb, Cs)を使用した。

#### アルカリ土類金属類の除去

溶液に添加した界面活性剤はデシル硫酸ナトリウム( $C_{10}H_{23}SO_4Na$ )、除去する金属はアルカリ土類金属の塩化物(Mg, Ca, Sr)を使用した。

#### (3) 金属濃度定量

30分間隔で採取したバルク水溶液をICP分析装置(Optima 5300 DV)で分析し、ターゲットの金属と界面活性剤の対イオンであるNaの除去率の変化を計測した。今回定量した発行波長は、Na: 330.2 nm、Li: 610.3 nm、K: 404.7 nm、Rb: 780.0 nm、Cs: 455.5 nm、Mg: 285.2 nm、Ca: 317.9 nm、Sr: 232.2 nmであり、最終的に校正サンプルから濃度を決定した。

### 4. 研究成果

#### (1) 泡沫分離実験に関して

気泡発生装置としてマイクロバブル装置を購入して使用することができた。その有用性として、マイクロサイズ以下の泡の数が多くなり、吸着数や吸着面積が増加する。また、容易に一定数の泡を発生させることができることである。家庭用の水槽で魚を飼育するために使用されるウッドストーン気泡発生装置と今回のマイクロバブル発生装置による気液界面での気泡サ

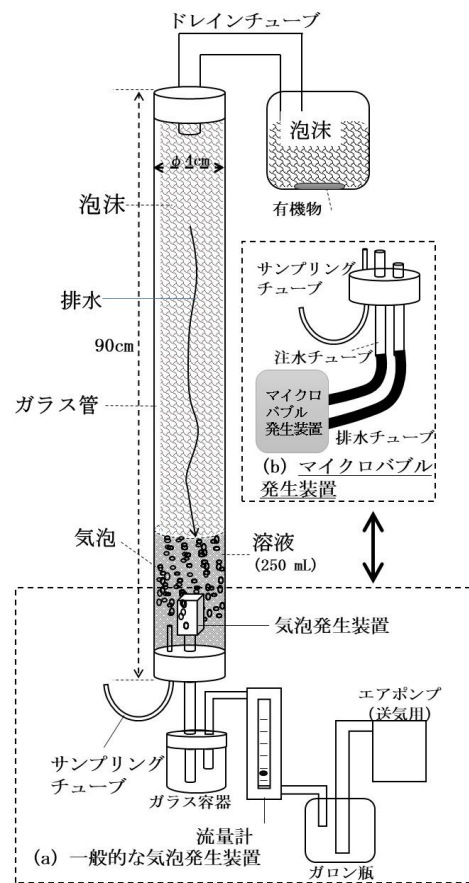


図1. 泡沫分離装置の概略.

イズの写真を図 2(a)と(b)にそれぞれ示す。

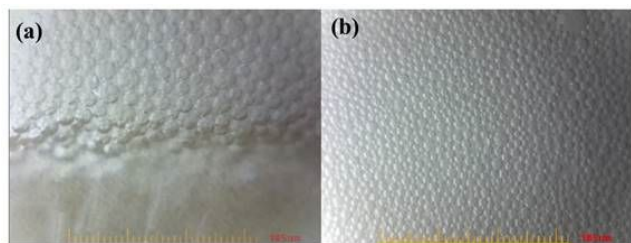


図 2. 気泡サイズのイメージ画像。(a) ウッドストーン気泡発生装置, (b) マイクロバブル発生装置。

図 2 に示すように、その気液界面での気泡サイズはウッドストーン装置で約 300 $\mu$ m、マイクロバブル装置で約 100 $\mu$ m であった。また、バルク中の気泡サイズは DLS 測定によると、マイクロバブル装置で半径 300-600nm 程度であった。そのため、実験の効率化およびセシウム除去に関して飛躍的に向上させることができた。

(2) Cs 除去に SDS 濃度が及ぼす影響

泡沫分離装置を用い、Cs 濃度を 2.5mM 固定し、SDS(2-16mM)の濃度を変化させて、Cs 除去率及び Na イオンとの吸着除去に関する選択性を測定した。実験結果は図 3 に示した。図 3 に示すように Cs の除去率は SDS 4mM のとき、最も高くなった。この理由は臨界ミセル濃度前後で溶液物性が大きく変化していることと関連がある。SDS 分子がミセルを形成すると、会合数 60 程度の大きな電荷のミセルに Cs も Na も吸着し、界面ではなく、バルク中に Cs が存在する。ゆえに、気液界面に効果的にセシウムが吸着せずに、臨界ミセル濃度以降では除去率が極端に低下する。ミセル形成前では比較的 Cs の除去率が高いため、SDS がモノマー状態であることが重要であると考えられる。

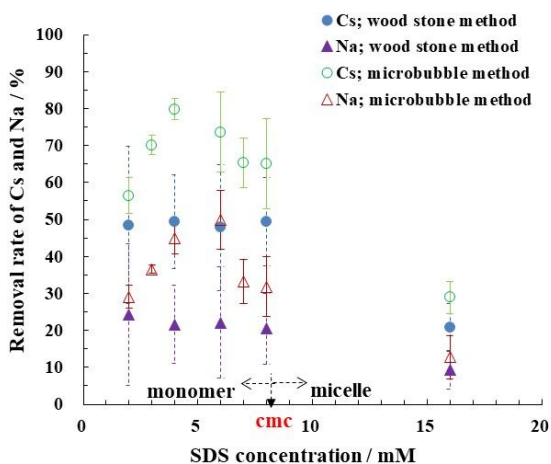


図 3. Cs 除去の界面活性剤濃度依存性

(3) Cs 除去に関する Cs 初濃度依存性

今回の研究では金属濃度を定量する ICP 発光分析装置の下限濃度を考慮して、実験溶液中の Cs 濃度を mM オーダーに設定している。福島放射性金属を含む溶液の濃度は  $\mu$ mol/L 程度であると報道されているが、泡沫分離測定に関して Cs 初濃度(0.5-2.5 mM)との関係を研究した。図 3 より決定した SDS 濃度を 4 mM に固定して実験した結果を図 4 に示した。

Cs の除去率は、Cs の初濃度が変化しても、大きく変化しなかった。しかし、Cs の初濃度が低いほど除去率が微増しているのは事実である。Na 除去率は、Cs 濃度が高いほど低くなり、選択性も増した。反応速度の解析では、積分法を用いると、泡沫分離法では 1 次反応で Cs が減少することが分かった。初濃度依存性がないことから、矛盾のない結果であるといえる。つまり、除去する Cs は初濃度には関係がなく、泡沫分離の時間に従い確実に減少していくことが分かった。

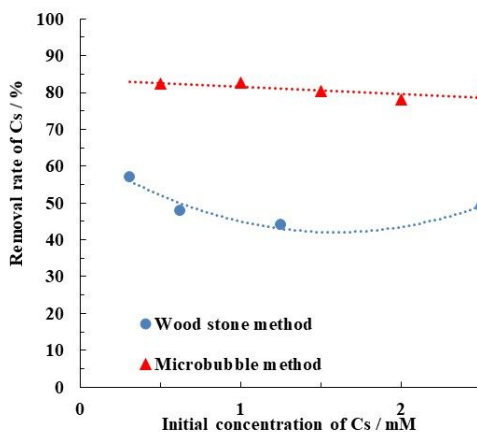


図 4. Cs 除去の初濃度依存性

(4) 泡沫分離法によるアルカリ金属の除去

図 3 で示したように、泡沫分離法は効果的に Cs を Na より除去できることを示した。しかし、その選択的吸着が 2 つの金属種の比較だけでは定かではない。そこで、アルカリ金属系列を用いて、ドデシル硫酸イオンに対する吸着の選択性を決定した。図 5 はウッドストーン装置(a)とマイクロバブル装置(b)でアルカリ金属が除去されることを表した図である。初期条件は SDS 濃度 4mM、アルカリ塩濃度 2.5mM、5 時間の除去時間である。その結果を表 1 にまとめた。その

アルカリ金属の除去率は  $\text{Li} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$  の順であった。最大の除去率は Cs の 80% でマイクロバブル装置を使用した場合である。表 1 に示すように、イオン半径が小さいほど除去率が小さくなる。以上により、アルカリ金属の除去率はイオン半径に依存すると考えられる。

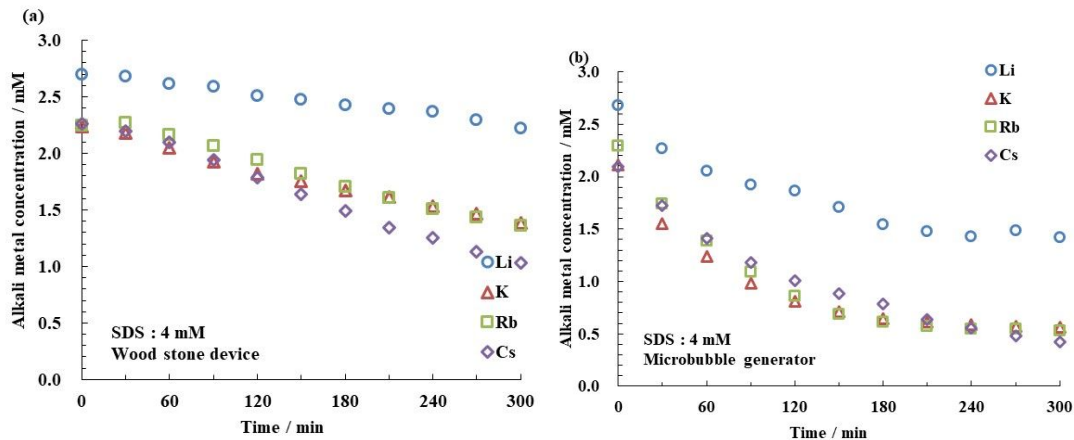


図 5. アルカリ除去の泡沫分離除去. (a) ウッドストーン装置使用 (b) マイクロバブル装置使用.

表 1. アルカリ金属の泡沫分離による除去結果：イオン半径依存性

Metal	Crystal ion radius (nm)	Hydration radius (nm)	Wood stone device	Microbubble generator
			Removal rate [%]	
$\text{Li}^+$	0.068	0.38	$18 \pm 9$	$47 \pm 10$
$\text{Na}^+$	0.095	0.36		
$\text{K}^+$	0.133	0.33	$38 \pm 5$	$73 \pm 2$
$\text{Rb}^+$	0.148	0.33	$40 \pm 6$	$77 \pm 2$
$\text{Cs}^+$	0.169	0.33	$49 \pm 13$	$80 \pm 3$

#### (5) 泡沫分離法によるアルカリ土類金属の除去

水溶液のアルカリ土類金属 (Mg, Ca, Sr) の初濃度を 2.5 mM とし、クラフト温度が低いデシル硫酸ナトリウムを 8 mM とし、泡沫分離装置を用いてアルカリ土類金属イオンの吸着除去に関する選択性を測定した。図 6 に示すように 5 時間後の Mg, Ca, Sr の除去率は 46%、58%、77% であった。一方、対応する溶液でのデシル硫酸ナトリウムの対イオンである Na は殆ど除去されなかった。(4) の研究結果からアルカリ金属の場合の SDS

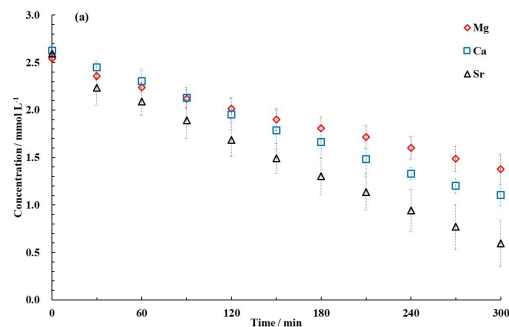


図 6. アルカリ土類金属の泡沫分離による除去結果.

界面活性剤を用いた時の泡沫分離による除去率は  $\text{Li} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$  の順であり、金属イオ

ンのイオン半径の増加とともに大きくなるのが分かっている。今回のアルカリ土類金属類においても同様の結果であった (図 7)。そのイオン半径と除去速度は各系列において、直線関係が得られることが分かった。すなわち、イオン半径は硫酸基への吸着の選択性と比例関係があり、イオンサイズが吸着の選択性を決めていることが分かった。ゆえに、このイオンサイズに伴う選択性を利用すると、混合金属水溶液中において、選択的な金属の抽出にも利用可能である。

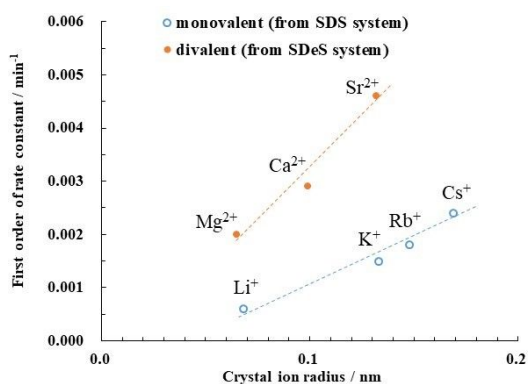


図 7. 結晶イオン半径と除去速度の関係.

#### (6) 結論と今後の展望

今回の最大の研究成果は、溶液中から Cs を大幅に除去することに成功した。この泡沫分離法は特殊なイオン交換樹脂を必要とせず、ゼオライトなどの吸着材も必要としない。また、界面活性剤も併せて除去されるため、時間が経過すれば、理論的には純水が得られるはずである。5 時間のエアバブリングで、溶液中から 80%以上の Cs を除去することに成功しており、実験の条件を最適化し、装置にいくつかの工夫を組み込めば、さらなる発展が見込まれる。これから、日本に数か所以上存在する原子力発電をたとえ廃炉にしたとしても、放射性物質を含む汚染水は今後の環境問題になるに違いない。今後の社会問題を見据えて研究したテーマであるが、研究者個人としては、将来的に実用化されることを目指して研究に取り組んでいる。

#### 5 . 主な発表論文等

##### 〔雑誌論文〕(計 1 件)

Keisuke Matsuoka, Hiroaki Miura, Shiho Karima, Chiharu Taketaka, Shota Ouno, Yoshikiyo Moroi, Removal of alkali metal ions from aqueous solution by foam separation method. 査読有 Journal of Molecular Liquids, 263, 88-95, 2018.  
DOI: 10.1016/j.molliq.2018.04.136

##### 〔学会発表〕(計 4 件)

松岡圭介、泡沫分離法によるアルカリ土類金属の除去、第 57 回日本油化学会年会、2018 年 9 月 6 日、神戸学院大学(神戸)。

Keisuke Matsuoka, Removal of alkali metals by using foam separation (I), Elsevier, 8th International Colloids Conference, 2018 年 6 月 10 日、Fudan University (Shanghai)。

Keisuke Matsuoka, Removal of alkali metals by using foam separation, The Asian Conference on Oleo Science, 2017 年 9 月 13 日、東京理科大学(東京)。

松岡圭介、泡沫分離法によるドデシル硫酸ナトリウム水溶液からセシウムの除去、第 55 回日本油化学会年会、2016 年 9 月 7 日、奈良女子大学(奈良)。

##### 〔その他〕

ホームページ等

<http://park.saitama-u.ac.jp/~matsuokakem/index.html>

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。