

令和 7 年 5 月 2 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2022～2024

課題番号：22K05185

研究課題名（和文）イオン性ポリマーをベシクルキャリアに吸着させた新しい泡沫分離法による金属の除去

研究課題名（英文）Metal removal by novel foam separation method in which ionic polymers are adsorbed on vesicle carriers

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） 2,600,000円

研究成果の概要（和文）：多くのイオン官能基をもつポリアクリル酸を泡沫分離系に添加することにより、セシウムの除去速度を向上させる研究を行った。代表的な界面活性剤であるSDS系にポリアクリル酸を添加した場合、セシウムの除去を妨げる結果となった。一方、水溶液中にベシクルを形成するdiSLSS系では、ベシクル表面にポリアクリル酸が吸着することで、セシウムの除去速度が増加した。低分子量のポリアクリル酸は除去効率がやや高いことを示した。イオン性polymerの添加は界面活性剤との組み合わせしだいで、金属除去に影響を与えることを示した。泡沫分離法を発展させることは、環境問題の解決のひとつの方法として発展が見込まれる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

泡沫分離は水に溶解している物質を吸着除去できる数少ない方法であるが、時間を要することが欠点である。多数の吸着サイトをもつイオン官能基をもつポリアクリル酸ポリマーを界面活性剤とともに汚水に添加して、Csの除去速度を増加させる研究を行った。ポリマー分子の性質上、表面への吸着に有利でないため、一般的な界面活性剤（SDS）と併用した場合、効果が低いことが判明した。そこで、水溶液中でベシクル形成をする界面活性剤（Disodium lauryl sulfosuccinate）を用いて、粒子間にポリマーを吸着させることで、除去速度が増加することを確かめた。

研究成果の概要（英文）：The foam separation method can remove substances dissolved in a water solution by generating gas bubbles in a solution containing surfactants. We conducted research to improve the removal rate of Cs by adding polyacrylic acid with many ion functional groups to the foam separation system. When polyacrylic acid was added to the SDS system, it resulted in hindering the removal of Cs. On the other hand, in the diSLSS system that forms vesicles in aqueous solution, the adsorption of polyacrylic acid onto the vesicle surface increased the removal rate of Cs. The low molecular weight polyacrylic acid showed a slightly higher removal efficiency. Additionally, the effectiveness of polyacrylic acid decreases beyond proper concentration. The addition of ionic polymers showed to affect metal removal depending on the combination with surfactants. Developing foam separation methods is expected to be one of the approaches to solving environmental problems.

研究分野：界面化学

キーワード：泡沫分離 界面活性剤 セシウム 除去速度

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

日本国内で原子力発電所の廃炉が進むと、汚染水処理や吸着剤等の廃棄物の減容化問題が生じる。また、産業排水の重金属の除去は環境問題につながる。現在、一般的に使用されている放射性金属や重金属の除去技術は固体のイオン交換樹脂を用いた有機性官能基と金属イオン間の錯体形成反応を利用しており、多段のプロセスを要することからコストの面や廃棄物の減容化の点で問題が残る。これに対し、今回の研究で使用する泡沫分離では污水に少量の除去剤を添加し、連続的にマイクロサイズのバブル発生を行うのみである。分離後は、濃縮された金属と界面活性剤のみを含む少量の泡沫結晶と浄化された元の液が残るだけである。また、費用が小額であることが特徴である。

これまでの自身の研究で泡沫分離法は溶液(汚染水)へ界面活性剤を添加し、セシウム、コバルト、ストロンチウムのような多種の金属イオンや化合物を選択的に気泡界面に吸着させ、汚染水の界面から泡沫として排除できることを確かめた。

2. 研究の目的

こまでの泡沫分離法では、約5時間の実験で約2 mmol/LのCsの除去ができるレベルであり、除去速度が遅い問題が残った。その欠点を大きく改良するために、界面活性剤の吸着膜ではなく、ベシクルを金属とポリマーのキャリアとした泡沫分離の研究を行う。その機構は污水中で吸着サイトを多数もつイオン性ポリマーと陰イオンベシクルの両方へ対象金属を効果的に吸着させる。次に、気泡界面に吸着しにくいイオン性ポリマーは陰イオン性ベシクルの粒子効果と吸着を利用し、気泡と共に浮遊させ、金属を除去する。イオン性ポリマーの種類や条件を研究によって決定し、除去速度が速く、ベシクルキャリアを利用した新しい泡沫分離のシステムを確立する。原子力発電所の廃炉が進み、中間貯蔵施設への放射性金属を含む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。金属の污水からの除去に関して、多数の陰イオン基をもつイオン性ポリマーを気泡界面上のベシクルキャリアに吸着させ、除去速度を各段に向上させる。

3. 研究の方法

金属の気泡界面への吸着速度を増加させるには、金属の吸着サイトを増加させればよい。多数の陰イオン基をもつイオン性ポリマーは吸着サイトの増加に効果的な物質である。一般的な界面活性剤の一分子は一つの陰イオン官能基しかもたないが、イオン性ポリマーは一分子で数百から数千オーダーの官能基を分子内にもつ。しかし、水に溶解したイオン性ポリマーはその大きな分子量と安定性から、気泡界面には吸着せず、水バルク中に存在する。吸着分子に一般的な界面活性剤分子ではなく、二分子膜で形成された陰イオン性ベシクル(リポソーム)を使用する。数百nm直径のベシクル会合体の粒子効果と浮遊効果でイオン性ポリマーを気泡とともに気-液界面へ浮遊させて、対象金属を吸着させて除去する。一般的にベシクル会合体は両性のリン脂質や、もしくは、イオン性界面活性剤の混合系で形成される。しかし、今回の研究では、陰イオン基を有するベシクル会合体のほうが金属の除去には有利である。そこで、新規の天然物を出発物質としたスルホコハク酸の陰イオン性界面活性剤を合成し、その物質がベシクルを形成することを確認した。単鎖の陰イオン性界面活性剤がベシクルを形成している報告例はデータベースの検索をした限り、存在していない。そのため、この新規の界面活性剤は新しいベシクル形成物質である。また、そのスルホコハク酸系の陰イオン性界面活性剤は水の表面張力を23 mN m⁻¹(一般的な界面活性剤は40mN m⁻¹前後)まで低下させることができるため、気泡の界面に吸着できる。泡沫分離の装置を図1に示す。

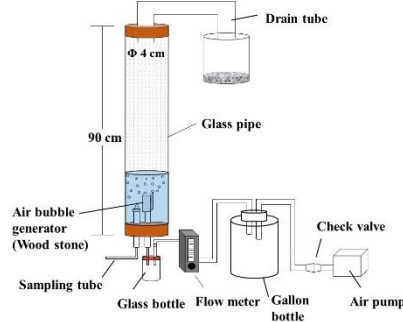


図1. 泡沫分離装置の概略

4. 研究成果

(1) 泡沫分離で使用するポリマーと界面活性剤の選択

アニオン性 polymer は分子内に多くの吸着サイトをもち、主にイオン交換樹脂として使用される。そこで、イオン性ポリマーを界面活性剤とともに添加することにより、泡沫分離系で、金属(セシウム)の結合サイトが増加する。界面活性剤とポリマーが含まれる泡沫を除去することで、金属のセシウムの除去速度が増加することが予想される。試薬として使用されるアニオン性ポリマーはイオン官能基の種類が限られている。その代表例としては、ポリアクリル酸やポリスチレンスルホン酸、また、そのナトリウム塩があげられる。今回はポリマーの分子量を変えて実験を行うために、種類が豊富なポリアクリル酸系のアニオン性 polymer を候補とした(図2)。

一方、セシウム除去を目的とした場合、金属と反対の電荷をもつ陰イオン性界面活性剤を使用

する。今回の研究では、代表的な界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウム (SDS) をアニオン性界面活性剤として選択した (図 2)。SDS の臨界ミセル濃度は約 8 mmol L^{-1} 、また、水溶液の最小表面張力値は $\text{min}=40\text{mNm}^{-1}$ である。SDS の場合は通常の気泡界面への界面活性剤分子の吸着機構を利用したセシウム除去である。また、水溶液中でベシクルを形成することができる Disodium lauryl sulfosuccinate (diSLSS) も比較のために選択した (図 2)。diSLSS を選択した理由はイオン性 polymer をベシクル表面に吸着させてセシウムを除去するためである。また、diSLSS は水溶液の最小表面張力値が $\text{min}=26\text{mNm}^{-1}$ であるため、優れた界面活性能力をもつ。

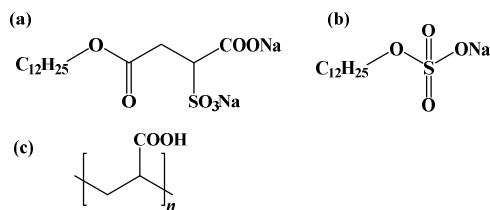


図 2. 界面活性剤とポリマーの分子構造 (a) diSLSS, (b) SDS, (c) ポリアクリル酸

セシウム除去を行うために必要なポリアクリル酸の化学型を検討した。ポリアクリル酸はポリアクリル酸ナトリウム塩の化学型としても使用することができる。泡沫分離の標準溶液は、塩化セシウム (2.5 mmol L^{-1}) と界面活性剤である diSLSS (4 mmol L^{-1}) とする。その標準溶液に 3 種類の 0.06% のイオン性ポリマー (ポリアクリル酸 (1800 g mol^{-1})、ポリアクリル酸ナトリウム (2100 g mol^{-1})、ポリアクリル酸ナトリウム (5100 g mol^{-1}) をそれぞれ添加した場合の、セシウムとナトリウムの濃度変化を測定した (図 3)。図 3 に示すように、セシウムの除去率は分子型のポリアクリル酸のほうが、ポリアクリル酸ナトリウム塩より高い。そのセシウムの除去率は下記の通りである； ポリアクリル酸を添加した場合 (33%)、ポリアクリル酸ナトリウム (7% と 3%)。泡沫分離系で、セシウムと競争的な関係にある同電荷のナトリウムイオンの濃度が高い場合、量的な問題でセシウムの除去に不利に働く。ゆえに、以降の実験ではイオン性ポリマーとして平均分子量が異なるポリアクリル酸を使用した。

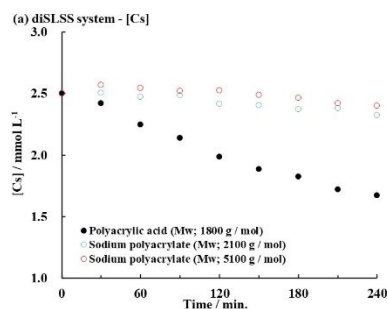


図 3. ポリアクリル酸とポリアクリル酸 Na を用いた Cs 除去の違い

(2) ポリアクリル酸の初濃度がセシウム除去に与える影響 一般的な泡沫分離の水溶液は除去を目的とする物質と気泡剤である界面活性剤を含んでいる。このセクションでの泡沫分離の標準溶液は、塩化セシウムの初濃度を 2.5 mmol L^{-1} 、気泡剤として働く 2 種類の界面活性剤の初濃度を 4 mmol L^{-1} から開始した。この標準溶液に分子量 1800 g mol^{-1} のポリアクリル酸の初濃度が与える影響を測定した。ポリアクリル酸は界面活性剤と同様にセシウムの吸着剤としての働きが期待される。図 4 に泡沫分離にともなう diSLSS 系におけるセシウムの濃度変化を示す。図 4 に示すように、diSLSS 界面活性剤系では、ポリアクリル酸の添加に伴い、セシウムが効果的に除去されていることが判明した。一方、図 5 は SDS 系でのセシウムの濃度変化を示している。対照的に、SDS 系ではポリアクリル酸を加えると、セシウムが効果的に泡沫中に濃縮されなかったことを示している。以上の結果を用いて、セシウムの水溶液からの除去速度を求める。

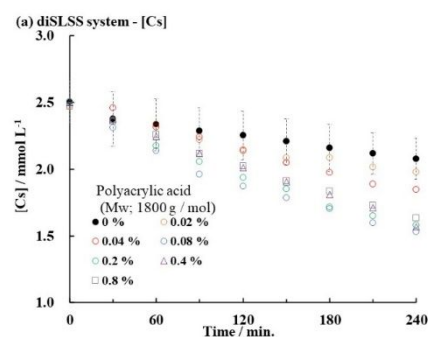


図 4. diSLSS を用いた Cs 除去 ポリアクリル酸の初濃度依存性

表 1 に 4 時間の泡沫分離後の diSLSS 系におけるポリアクリル酸の初濃度と金属の除去速度の関係を表した。表 1 に示すように、ポリアクリル酸の添加は除去速度定数と除去率の増加をもたらす。この系ではポリアクリル酸の初濃度が 0.08% の時に、セシウムの除去速度定数や除去率が最大値を示し、その後、ポリアクリル酸の濃度が上昇すると速度定数はやや減少傾向を示した。一方、図 5 と表 1 に泡沫分離後の SDS 系におけるポリアクリル酸の初濃度と金属の除去速度の関係を示す。図 5 に示すように、SDS 系ではポリアクリル酸の添加は金属除去に関して阻害効果を示した。例えば、ポリアクリル酸フリーの時はセシウムの除去速度は $2.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (除去率 50%) であったが、ポリアクリル酸の初濃度が 0.2% の時はセシウムの除去速度は $1.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (除去率 33%) まで低下した。この結果は一般的な界面活性剤を気包剤や吸着剤として使用するときは、ポリアクリル酸の添加は不利に働くことを示している。以上の結果より、ポリアクリル酸の添加効果は、2 種類の界面活性剤の系で異なる傾向を示す結果となった。

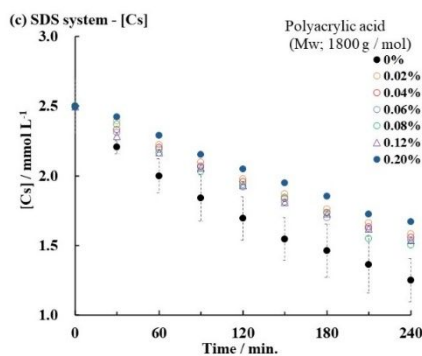


図 5. SDS を用いた Cs 除去 ポリアクリル酸の初濃度依存性

(3) ポリアクリル酸の分子量がセシウム除去に与える影響

イオン性 polymer は親水性であり、分子量の増加とともに分子鎖長が長くなる。低分子量 1800 g mol⁻¹ のアクリル酸であっても、界面活性剤の分子鎖長は数倍程度の長さをもつことが予想される。その親水的な性質と分子の大きさから気泡界面への吸着には適していないことが考えられる。しかし、セクション 3.2 で示したように、diSLSS 界面活性剤を使用した場合は、ポリアクリル酸を添加がセシウムの除去に効果を示している。このセクションではポリアクリル酸の分子量がセシウム除去に与える影響を示す。

実験の条件として、界面活性剤濃度の初濃度は 4 mmol L⁻¹、塩化セシウムの初濃度は 2.5 mmol L⁻¹ から泡沫分離を開始する。ポリアクリル酸の初濃度は 0.2 % とし、3 種類の分子量が異なるポリアクリル酸を添加した; 1800 g mol⁻¹, 5000 g mol⁻¹, and 25000 g mol⁻¹。

図 6 に泡沫分離による diSLSS 系の Cs の時間に伴う濃度変化をそれぞれ示した。図 6 に示すように、ポリアクリル酸の添加により、Cs は効果的に除去されている。一方、図 7 に示すように、SDS 系の場合、ポリアクリル酸の分子量にかかわらず、金属の除去に対して有効ではない。むしろ、ポリアクリル酸がない場合のほうが最も効果的に Cs が除去されている。これらの結果を除去に関する速度定数と除去率を計算した表 1 にアクリル酸の分子量に伴う速度定数と除去率の結果を示す。表 1 に示すように、Cs と Na の除去速度定数はポリアクリル酸の分子量が 1800 g mol⁻¹ の時ピークを示し、その後はほぼ一定の値を示した。この結果はポリマーの分子サイズが増加しても、Cs の除去に大きな影響を与えないことを意味している。一方、SDS 系では diSLSS 系と反対の傾向を表した。ポリアクリル酸フリーの時はセシウムの除去速度は 2.8 × 10⁻³ min⁻¹ (除去率 50%) であったが、ポリアクリル酸の分子量が 25000 g mol⁻¹ の時は、セシウムの除去速度は 1.8 × 10⁻³ min⁻¹ (除去率 36%) まで低下した。イオン性ポリマーの添加は界面活性剤の種類によって、セシウム除去に関して異なる影響を与えることが示された。つまり、2 つの系の間では、セシウムの吸着および除去の機構が違うことを意味している。

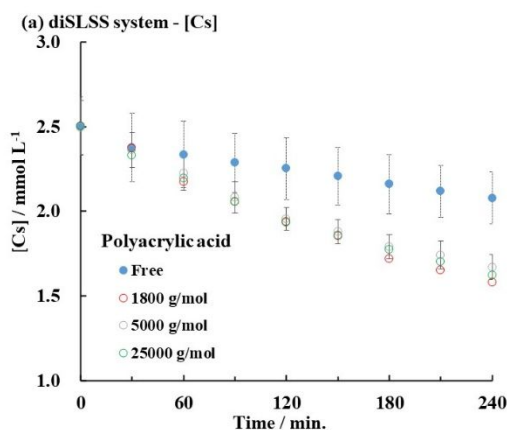


図 6. diSLSS を用いた Cs 除去ポリアクリル酸の分子量依存性

表 1. diSLSS および SDS 溶液を使用した泡沫分離によるポリアクリルからの Cs の除去の一次速度定数 (*k*) と除去速度。

Surfactant	diSLSS		SDS	
	<i>k</i> for Cs removal min. ⁻¹	Removal rate for Cs %	<i>k</i> for Cs removal min. ⁻¹	Removal rate for Cs %
Polyacrylic acid				
Free (0)	7 × 10 ⁻⁴	17	2.8 × 10 ⁻³	50
1800 g/mol				
0.02	9 × 10 ⁻⁴	20	1.9 × 10 ⁻³	37
0.04	1.3 × 10 ⁻³	26	2.0 × 10 ⁻³	37
0.06	-	-	2.0 × 10 ⁻³	39
0.08	2.0 × 10 ⁻³	39	2.1 × 10 ⁻³	40
0.12	-	-	2.0 × 10 ⁻³	38
0.2	1.9 × 10 ⁻³	37	1.7 × 10 ⁻³	33
0.4	1.9 × 10 ⁻³	37	-	-
0.8	1.7 × 10 ⁻³	34	-	-
5000 g/mol (0.2)	1.7 × 10 ⁻³	33	1.6 × 10 ⁻³	33
25000 g/mol (0.2)	1.8 × 10 ⁻³	35	1.8 × 10 ⁻³	36

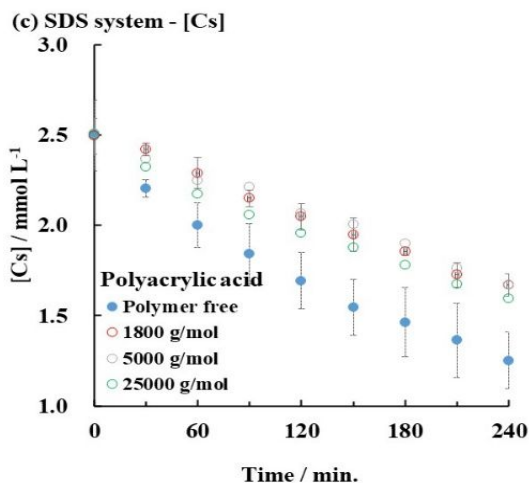


図 7. SDS を用いた Cs 除去ポリアクリル酸の分子量依存性

(4) アニオン性ポリマーを添加した泡沫分離によるセシウムの除去機構

泡沫分離システムにアニオン性ポリマーを添加することで、セシウムの除去速度を増加させる研究を行ってきた。diSLSS 系ではアニオン性ポリマーの添加でセシウムの除去率が増加したが、SDS 系では逆に減少する結果となった。この除去機構の違いをこのセクションで議論する。図 8(a) にポリアクリル酸フリーの時、水溶液中の界面活性剤濃度の時間変化を示す。図に示すように、界面活性剤である diSLSS と SDS の濃度は単調に減少している。SDS のほうが diSLSS より、やや早く排出されていることが読み取れる。表 1 に示すように、界面活性剤のみで泡沫分離を行うときは、SDS を用いたほうがセシウム除去に有利であることがわかる。diSLSS と SDS はイオン官能基の違いもあり、硫酸基がセシウムを選択的に除去しやすいことが、これまでの泡沫分離の結果からも判明している。

図 8(b)に泡沫分離で使用した泡沫分離溶液中（界面活性剤初濃度 4mM，塩化セシウム 2.5mM，ポリアクリル酸（1800g/mol，0.2%）のポリアクリル酸濃度と時間の関係を表した。図に示すように、ポリアクリル酸は SDS 系より diSLSS 系のほうが水溶液から効果的に排出されている。つまり、界面活性剤の種類に応じて、ポリアクリル酸のバルクから界面への吸着の機構が異なることが示されている。

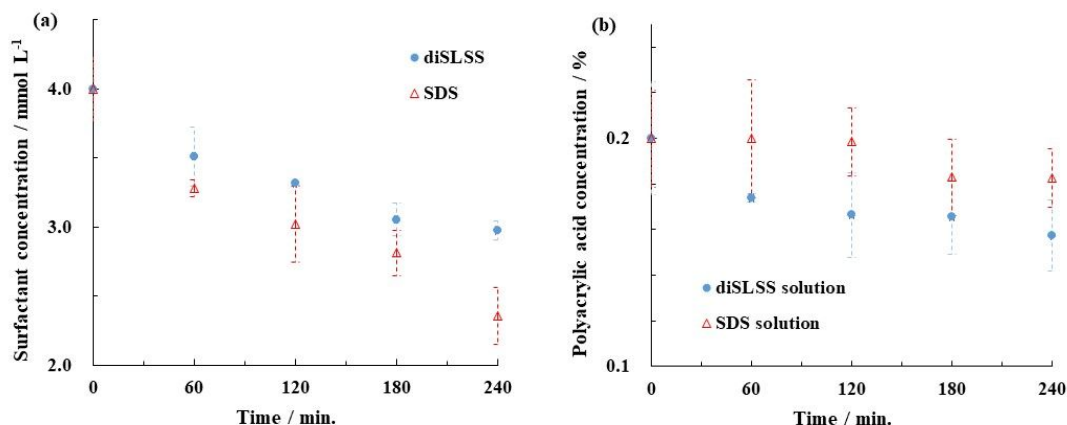


図 8. 泡沫分離システム（diSLSS および SDS）におけるバルク溶液中の（a）界面活性剤および（b）ポリアクリル酸（1800 g/モル）濃度の時間の関数としての変化。

diSLSS 界面活性剤は一般的な界面活性剤とは異なる水溶液物性をもっている。diSLSS は水溶液中で直径 200 nm 程度のベシクルを形成する。この diSLSS の水溶液中でのベシクルに関する物性は過去に著者らのグループで報告した。ポリアクリル酸の添加により、ベシクルの直径が 220 nm 程度まで増加することが分かった。この粒子サイズの増加はポリアクリル酸の粒子表面への吸着、または、会合体の構造が変化と関連している。固体微粒子やベシクルを含むような泡沫を、特別にピッカリングフォームとよぶ場合がある。今回の泡沫分離の場合も同様に diSLSS が形成するベシクルが泡沫とともに排出されている。diSLSS 系の場合はポリアクリル酸の添加によって、セシウムの除去速度と除去率が $7 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}$ と 17% から $2 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ と 39% まで増加させることができた(表 1)。

この泡沫中に含まれるベシクル粒子がポリアクリル酸との間に分子間力が働き、ともにセシウム除去の役割を果たしていることが分かった。

結論

泡沫分離法は界面活性剤を含む水溶液に気泡を発生させることで、水溶液中に溶解している物質を除去することができる。私たちは多くのイオン官能基をもつポリアクリル酸を泡沫分離系に添加することにより、セシウムの除去速度を向上させる研究を行った。代表的な界面活性剤である SDS 系にポリアクリル酸を添加した場合、セシウムの除去を妨げる結果となった。一方、水溶液中にベシクルを形成する diSLSS 系では、ベシクル表面にポリアクリル酸が吸着することで、セシウムの除去速度が増加した。低分子量のポリアクリル酸は除去効率がやや高いことを示した。また、ポリアクリル酸の濃度は適量以上では効果が減少していく。イオン性 polymer の添加は界面活性剤との組み合わせしだい、金属除去に影響を与えることを示した。今後、環境問題を考える上で、水溶液中に溶解した物質を除去することは、ますます重要になってくる。泡沫分離法を発展させることは、環境問題の解決のひとつの方法として発展が見込まれる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Keisuke Matsuoka and Daichi Asamoto	4. 巻 72
2. 論文標題 Preferential Removal of Alkali Metal Using Dodecanoic Acid and Sodium Dodecyl Sulfate in Foam Separation System	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Oleo Science	6. 最初と最後の頁 543-548
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5650/jos.ess22422	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 松岡圭介	4. 巻 24
2. 論文標題 泡沫分離による水溶液からの物質の除去	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 オレオサイエンス	6. 最初と最後の頁 305-310
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5650/oleoscience.24.305	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松岡 圭介, 齋藤 希美香
2. 発表標題 ビッカリングフォームとイオン性高分子を用いた泡沫分離
3. 学会等名 第61回日本油化学会年会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 河野 千里, 松岡 圭介
2. 発表標題 界面活性剤を用いた泡沫分離法による墨汁の除去
3. 学会等名 2023年度色材研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松岡圭介, 高島董, 鈴木大成, 高橋恩, 塩田光
2. 発表標題 ポリアクリル酸を用いた泡沫分離によるセシウム除去
3. 学会等名 第73回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松岡圭介
2. 発表標題 イオン性ポリマーと界面活性剤を含む泡沫分離法によるセシウムの除去
3. 学会等名 分離技術会年会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

特になし

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------