

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360324

研究課題名(和文)セシウムの選択分離が可能な固体酸の開発とそのモルフォロジー制御による分離の高速化

研究課題名(英文)Development and Morphology Controlling of a Solid Acid for the Fast and Selective Separation of Cesium

研究代表者

向井 紳 (Mukai, Shin)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70243045

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではCsと選択的に不溶性塩を形成するヘテロポリ酸や、共存カチオン存在下においてもCs+に対する高い選択性を示す不溶性金属フェロシアン化物をシリカやシリカアルミナのゲル中に凍結を利用して分散固定化することで、希薄な状態で存在するCsを高い選択性で回収可能な分離材の開発を目指した。また、凍結の方法を工夫することで、固定化と同時に材料を流体抵抗の低いマイクロハニカム等に成型し、吸着に対する応答性を高めることで分離の高速化を図った。

研究成果の概要(英文)：In this work, heteropoly acids which form insoluble salts with Cs+ and Prussian blue analogues which selectively adsorb Cs+ were respectively dispersed and immobilized in silica gels and silica-alumina gels using freezing in order to obtain materials which allow the selective recovery of Cs+ existing in an extremely dilute state. Such materials were also molded into the form of microhoneycombs by controlling the direction of freezing in order to reduce the resistance they cause against fluid flows, and to significantly enhance their response speed towards Cs+ recovery.

研究分野：工学

キーワード：化学工学 反応・分離工学 環境技術 環境材料 セラミックス

1. 研究開始当初の背景

2011年3月11日の東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所事故により、大量の放射性物質が環境中に放出された。特に¹³⁷セシウムは水溶性で約30年と長い半減期を有するため、人体や環境に与える影響が懸念されている。現在、セシウムを土壌から酸で抽出し、セシウムイオン(Cs⁺)の形で分離回収する手法が検討されているが、生じた処理水に含まれるCs⁺は希薄で、かつ大量の共存イオンとともに存在すると考えられる。よって、Cs⁺のみを連続的かつ選択的に処理できる分離材料が必要とされている。

2. 研究の目的

本研究ではCsと選択的に不溶性塩を形成するヘテロポリ酸や、共存カチオン存在下においてもCs⁺に対する高い選択性を示す不溶性金属フェロシアン化物をシリカやシリカアルミナのゲル中に凍結を利用して分散固定化することで、希薄な状態で存在するCsを高い選択性で回収可能な分離材の開発を目指した。また、凍結の方法を工夫することで、固定化と同時に材料を流体抵抗の低いマイクロハニカム等に成型し、吸着に対する応答性を高めることで分離の高速化を図った。さらに、得られた材料の固体酸としての利用、開発した技術の他方面への利用の可能性についても検討を実施した。

3. 研究の方法

(1) 12-モリブドリン酸三アンモニウム(AMP)を固定化したシリカマイクロハニカムによるセシウムの連続分離

水ガラスを脱イオン水で希釈して、シリカ濃度が $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ のケイ酸ナトリウム水溶液を調製した。この水溶液をイオン交換樹脂に通すことで、シリカゾルを得た。シリカゾルに所定量(AMP/SiO₂ = 0.5 (w/w))のAMPを加えてPPチューブに移し、30℃でゲル化、エージングを行った。シリカゲルをPPチューブごと、一定速度で-196℃の液体窒素に挿入して、一方向凍結を行った。凍結した試料を切断して、-10℃で2日間の凍結乾燥を行った。乾燥後のモノリス状試料をAMP-SMHとした。試料のモルフォロジーは走査型電子顕微鏡(SEM)、構造はフーリエ変換型赤外分光装置(FT-IR)および粉末X線回折装置(PXRD)により解析した。

AMP-SMHの流体抵抗は、AMP-SMHに22の水を一定速度で流通させて生じた圧力損失の値により評価した。

AMP-SMHのCs⁺分離選択性はバッチ式での試験により評価した。粉碎したAMP-SMHを100 ppmのCs⁺水溶液(炭酸セシウム水溶液)に加え、平衡に達した段階でのCs⁺濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定した。Cs⁺水溶液には共存イオン源として、一価カチオン(H⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺)の塩化物を所定量(最大 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)加えた。

長さ約1cmのAMP-SMHに、100 ppmのCs⁺水溶液を $5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ の流速で通過させることで破過実験を行った。AMP-SMHを通過した溶液のCs⁺濃度をイオンクロマトグラフィーで測定した。

(2) 不溶性金属フェロシアン化物(KMFC)を固定化したシリカアルミナマイクロハニカムによるセシウムの連続分離

水ガラスを脱イオン水で希釈して作製したケイ酸ナトリウム水溶液をイオン交換樹脂に通すことで、シリカゾルを得た。シリカゾルに所定量の硝酸アルミニウムとヘキサシアノ鉄(II)カリウム三水和物を加え均質になるまで攪拌した。得られたゾルに硝酸鉄(II)、硝酸ニッケル(II)、塩化銅(II)、硝酸亜鉛(II)のいずれかを加えて、ゾル内で不溶化を行なった。それぞれの二価金属塩から合成した不溶性フェロシアン化物の名称を、KMFC(M = Fe, Ni, Cu, Zn)とする。KMFCを含むゾルをポリプロピレンチューブに移して60℃でゲル化させた後、液体窒素に $6 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ の速度で挿入した(一方向凍結)。凍結したゲルを脱イオン水中で解凍・洗浄し未反応物をゲルから除いた。洗浄後のゲルを2-メチル-2-プロパノールに浸漬した後、-10℃で凍結乾燥を行なった。乾燥後のモノリス状試料をKMFC-SAMHとした。試料のモルフォロジーは走査型電子顕微鏡(SEM)および粉末X線回折装置(PXRD)により解析した。KMFC-SAMHの流体抵抗は、試料に22℃の水を流通させ生じた圧力損失の値により評価した。KMFC-SAMHのCs⁺吸着能は回分式・流通式で評価した。また、流通式での吸着試験は、KMFC-SAMHモノリス体(L = 2 cm, D = 1 cm)に、 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ のHNO₃を含む100 ppmのCs⁺水溶液を $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ で流通させ、破過実験を行った。流通させた水溶液のCs⁺濃度はイオンクロマトグラフィーで測定した。

(3) マイクロハニカム型セシウム分離材の性能評価

本研究でその高効率な分離法の確立を目指しているCs⁺は非常に希薄な状態で存在しているため、分離材には高いスループットでの処理が求められる。そこでAMPを固定化したシリカマイクロハニカムの性能を評価し、このような高速な処理が可能かどうかについて調べた。

SiO₂濃度が $1.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の水ガラス水溶液をイオン交換樹脂に通すことでシリカゾルを得た。シリカゾルに所定量のAMPを添加してチューブに移し、30℃でゲル化・エージングを行った。ゲルをチューブごと液体窒素(-196℃)に $6 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ の速度で挿入し、ゲルを凍結させた。凍結ゲルをtert-butyl alcoholに2日間浸漬した後、-10℃で2日間の凍結乾燥を行った。乾燥後のモノリス状試料をAMP-SMHとした。AMP-SMHのCs⁺処理能は回分式および流通式での吸着試験により

評価した。

4. 研究成果

(1) 12-モリブドリン酸三アンモニウム(AMP)を固定化したシリカマイクロハニカムによるセシウムの連続分離

図1にAMP-SMHの外観と断面SEM画像を示す。得られたAMP-SMHは試料の調製に用いたPPチューブの形に由来する円柱状のモノリス体であった(図1-a)。また、氷柱成長方向に垂直および平行な断面のSEM像から、AMP-SMHは約25 μm のマクロポアと直線的な流路を有するハニカム構造を有していることが確認された(図1-b,1-c)。また、AMP-SMH中のAMPはシリカマイクロハニカム構造の表面に数 μm の凝集体として析出していることが分かった(図1-d)。加えて、XRDおよびFT-IRによる構造解析の結果から、AMの構造が保たれていることが確認された。

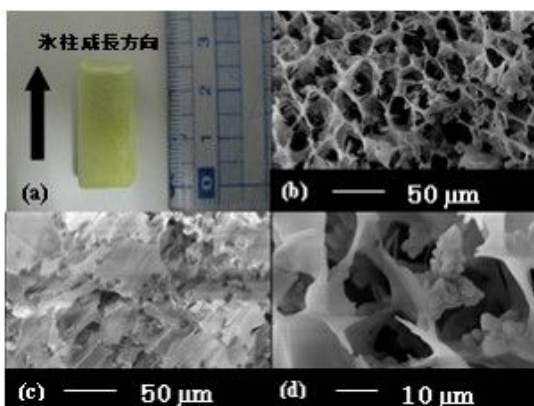


図1. (a)AMP-SMHの外観写真、(b)氷柱成長方向に垂直な断面、(c)氷柱成長方向に平行な断面、(d)ハニカム構造の拡大図

次に、得られたAMP-SMHの流体抵抗を流体の線速度に対してプロットした結果を図2に示す。AMP-SMHの流体抵抗は、線速度の上昇に伴って直線的に増加した。AMP-SMHのハニカム構造をキャピラリーの集合体であるとモデル化し、Hagen-Poiseuilleの式により理論的な流体抵抗を計算したところ、理論値よりも実測値が平均で約30%高い値を示した。この差は、AMP-SMHが理想的なキャピラリーではなく分岐や合流を持っていること、および、流路上AMP粒子が析出していることが原因であると考えられる。一方で、Kozeny-Carman式を用いた計算から、AMP-SMHの流体抵抗は粒子径が約130 μm の粒子を充填した場合の流体抵抗に相当することが判明した。AMP-SMHに固定化されたAMPの拡散距離は数 μm (図1-d)程度であることを考慮すると、AMP-SMHは粒子を充填した場合に比べて短い拡散距離を有する点で有利であると言える。

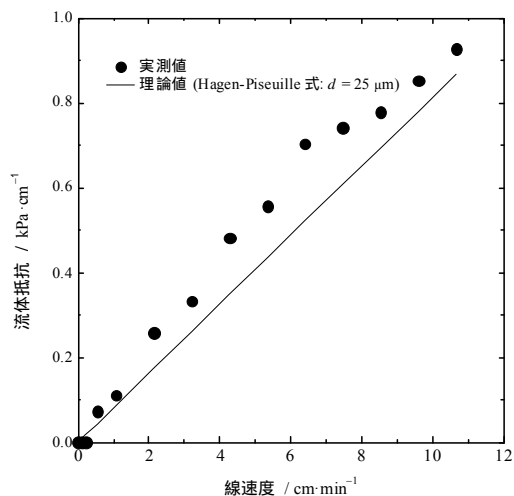


図2. AMP-SMHの流体抵抗

続いて、AMP-SMHの Cs^+ に対する分配係数(K_d)と共存イオン濃度の関係を図3に示す。 K_d の値は、 H^+ および Na^+ の濃度によらず一定であったが、 NH_4^+ および K^+ の濃度が高くなるに従って、 K_d の値は減少する傾向が見られた。よって、AMP-SMHは高濃度の H^+ 、 Na^+ の存在下でもセシウム分離能を発揮できるが、高濃度の NH_4^+ 、 K^+ を含む条件での使用は困難である可能性が示唆された。

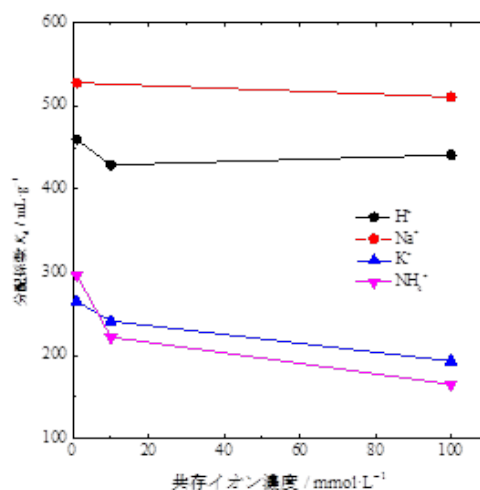


図3. 様々な共存イオン濃度におけるAMP-SMHの Cs^+ に対する分配係数

AMP-SMHの Cs^+ に対する破過曲線を図4に示す。破過曲線より、分離された Cs^+ の流出などは起こっていないことが示された。また、AMP-SMHの5%破過容量は約24 mLであった。この破過容量は、複数のAMP-SMHを連結することでさらに大きくすることが可能であると考えられる。

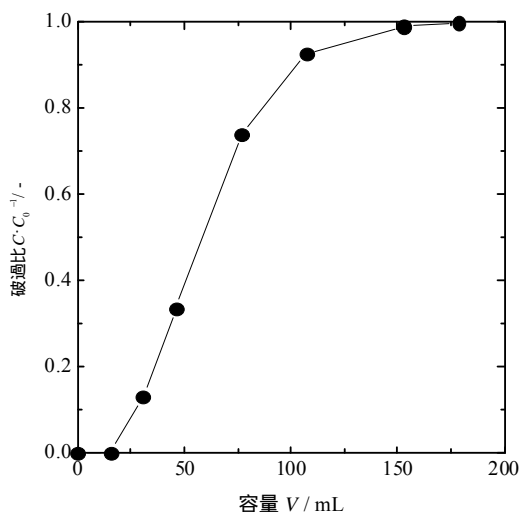


図 4. AMP-SMH の Cs^+ に対する破過曲線

(2) 不溶性金属フェロシアン化物を固定化したシリカアルミナマイクロハニカムによるセシウムの連続分離

KMFC-SAMH の外観写真と断面 SEM 像を図 5 に示す。KMFC-SAMH は、固定化された KMFC に由来する色の円柱状のモノリス体であった。また、断面 SEM 像より、KMFC-SAMH はマクロ細孔直径が数十 μm のマイクロハニカム構造を有していることが確かめられた。さらに、それぞれのサンプルの XRD パターンより、構造体内部での KMFC の生成が確認された。

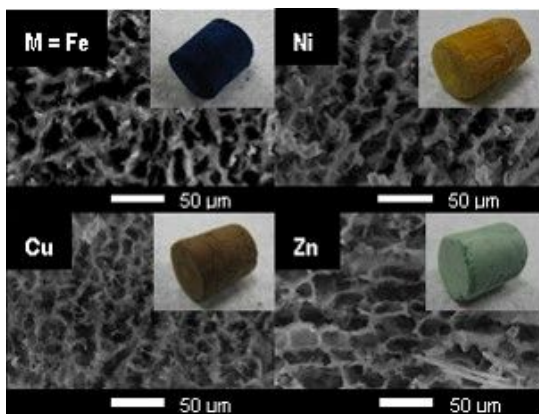


図 5. KMFC-SAMH の外観(挿入図)と断面 SEM 像

図 6 に KCuFC-SAMH の流体抵抗測定の結果を示す。流体抵抗は空塔速度に対して直線的に増加した。また、KCuFC-SAMH に生じる流体抵抗は、Hagen-Poiseuille の式により求めた、マクロ細孔の直径に相当する約 $11 \mu m$ のキャピラリー集合体に生じる流体抵抗と良く一致した。他の KMFC-SAMH についても同様の結果が得られたことから、KMFC-SAMH は実質的にキャピラリーの集合体であると言える。続いて、KCuFC-SAMH の壁の厚み (= 拡散距離) に相当する直径約

$3 \mu m$ の球形粒子を充填したカラムに生じる流体抵抗を Kozeny-Carman 式により算出した。その結果、KCuFC-SAMH は同一拡散距離の粒子充填カラムと比べて、約 $1/35$ の流体抵抗しか生じないことが明らかとなった。流体抵抗測定の結果より、KCuFC-SAMH は粒子充填カラムに比べて低い流体抵抗で迅速に流体を処理できることが判明した。

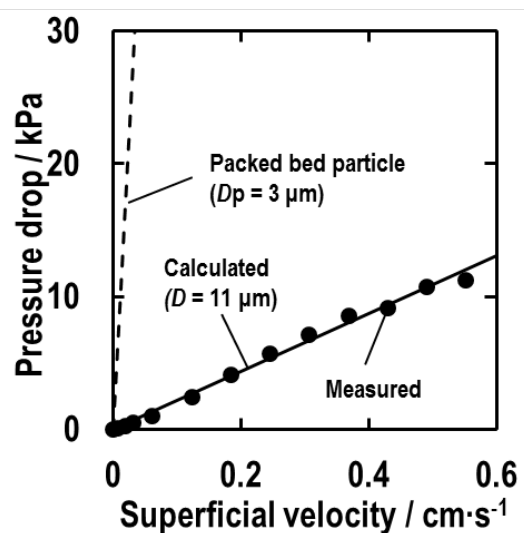


図 6. KCuFC-SAMH の流体抵抗 (実測値 (●)、計算値(実線、Hagen-Poiseuille 式)、粒子充填カラムの計算値(破線、Kozeny-Carman 式))

続いて、KMFC-SAMH の Cs^+ に対する破過実験を行った結果を図 7 と表 1 に示す。KFeFC-SAMH の場合は溶液を流通させた直後に破過が起こったが、KNiFC-SAMH と KCuFC-SAMH では破過容量が 13 mL 、KCuFC-SAMH では約 42 mL の sigmoidal な曲線が得られた。破過曲線を固定層吸着の解析解である Klinkenberg の式によりフィッティングし、総括物質移動容量係数(Ka)を計算したところ、KFeFC-SAMH の場合は 3.1 h^{-1} 、それ以外の場合は約 14 h^{-1} という値を示した。これは、イオン半径が Fe^{2+} に比べて大きな Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} で合成された MFC の方が、格子間隔が大きく Cs^+ のアクセス性が高いためと考えられる。以上の結果より大きな破過容量と Ka を有する KCuFC-SAMH が、流通系において優れた性能を有する Cs^+ 吸着材料といえる。

表 1. KMFC-SAMH の破過試験の結果

KMFC-SAMH	破過容量 / mL	Ka / h^{-1}
M = Cu	42	13.7
Zn	13	14.1
Ni	13	14.4
Fe	1	3.1

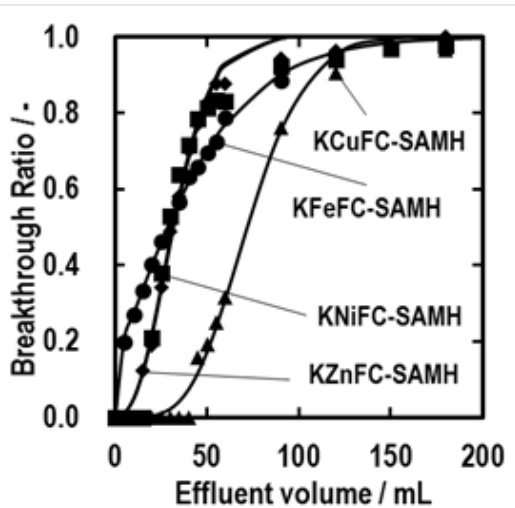


図 7. KMFC-SAMH の破過曲線(Cs^+ の初濃度 100 ppm、流量 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、充填体積 1.0 cm^3 、実測値(Fe(●)、Cu(□)、Ni(△)、Zn(◇))、計算値(実線、Klinkenberg 式))

(3) マイクロハニカム型セシウム分離材の性能評価

性能評価のために作製した AMP-SMH は黄色のモノリス体であり、その流路直径は約 $15\text{-}25 \mu\text{m}$ 程度であった。AMP は直径 $10 \mu\text{m}$ 程度の凝集体として流路表面に固定化されていた。また、XRD および FT-IR 測定により、AMP の結晶構造がシリカへの固定化により変質していないことを確認した。

図 8 に AMP-SMH の Cs^+ 吸着等温線を示す。吸着等温線はイオン交換反応に典型的な Langmuir モデルに従い、その最大交換容量は AMP の含有量から計算された理論容量 ($0.34 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) と同等であった。よって、シリカへの固定化後も AMP の Cs^+ 吸着能が維持されていることが確認された。

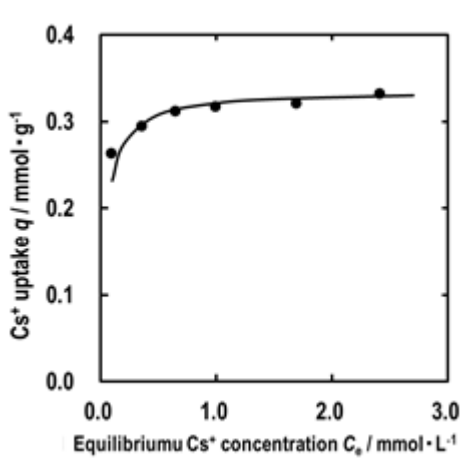


図 8. AMP-SMH の液相 Cs^+ 吸着等温線 (回分式、粉碎した AMP-SMH を使用、 25°C)

空塔速度を 3.1 から $11.2 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ まで変えて測定された破過曲線を図 9 に示す。得られた破過曲線の形状は空塔速度によらずほぼ同一で、計算された吸着圏長さは 0.8 cm 程度で一定であった。よって、AMP-SMH は Cs^+ を高い空塔速度で迅速に処理できると考えられる。

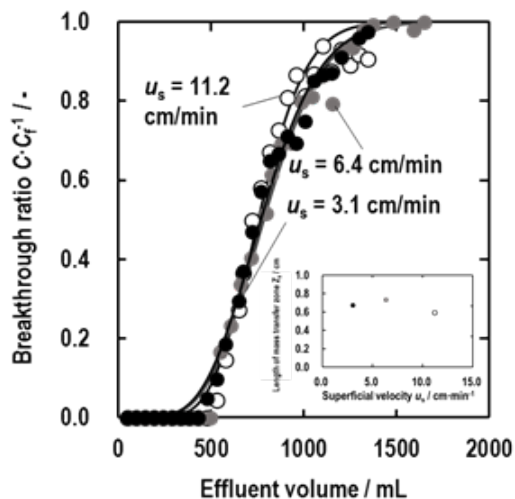


図 9. 種々の空塔速度における Cs^+ 破過試験 (空塔速度 u_s : $3.1\text{-}11.2 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 、モノリス長 L : 1.0 cm 、供給濃度 C_f : 10 ppm 、 25°C)

続いて、モノリス長を 1.0 から 2.7 cm まで変えて測定された破過曲線を図 10 に示す。得られた破過曲線は、モノリス長が長くなるに従って、相似形を保ったまま高通液量側にシフトした。また、吸着圏長さは 0.8 cm 程度で一定であり、AMP-SMH 内部で吸着圏が定型に達していることが示された。よって、スケールアップ後も材料全体を効率的に利用可能であると考えられる。

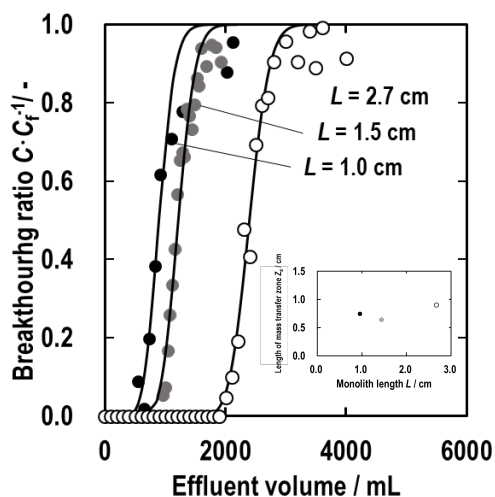


図 10. 種々のモノリス長における Cs^+ 破過試験 (空塔速度 u_s : $10.0 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 、モノリス長 L : $1.0\text{-}2.7 \text{ cm}$ 、供給濃度 C_f : 10 ppm 、 25°C)

また、供給 C_s^+ 濃度を 10 から 100 ppm まで変えて測定された破過曲線を図 11 に示す。計算された吸着圏長さは供給 C_s^+ 濃度が増加するに従って長くなったことから、AMP-SMH は 10 ppm 程度の低濃度の C_s^+ を含む廃液の処理に適していると考えられる。

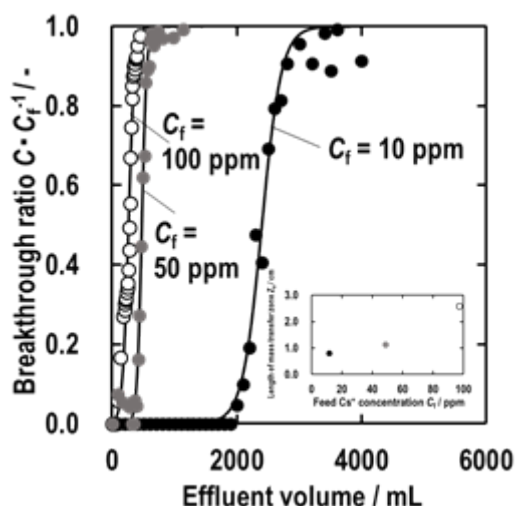


図 11. 種々の供給濃度における Cs^+ 破過試験 (空塔速度 u_s : $10.0 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 、モノリス長 L : 2.7 cm 、供給濃度 C_f : 10-100 ppm、 25°C)

以上の検討の結果、AMP-SMH は低濃度の Cs^+ を迅速かつ効率的に処理できることが示された。本研究により、マイクロハニカム構造を有する吸着剤が、ハイスループットでの微量物質の回収に適していることが示された。

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 6 件)

S. R. Mukai, Y. Kimura, S. Yoshida and I. Ogino, “Development of a Novel Cesium Adsorbent Which Causes Minimal Hydraulic Resistance through the Immobilization of Prussian Blue Analogues in a Monolithic Silica-alumina Microhoneycomb,” *Chemical Engineering Transactions*, **42**, 181-186 (2014) (査読有)

S. Yoshida, Y. Kimura, I. Ogino and S. R. Mukai, “Synthesis of a Microhoneycomb-Type Silica-Supported Ammonium Molybdophosphate for Cesium Separation,” *J. Chem. Eng. Jpn.*, **46**, 616-619 (2013) (査読有)

K. Murakami, Y. Satoh, I. Ogino and S. R. Mukai, “Synthesis of a Monolithic Carbon-Based Acid Catalyst with a Honeycomb Structure for Flow Reaction Systems,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 15372-15376 (2013) (査読有)

[学会発表](計 25 件)

吉田誠一郎, 岩村振一郎, 荻野勲, 向井紳, “ヘテロポリ酸塩を固定化したマイクロハニカム状シリカによるセシウム的高速処理とその性能評価,” 第 24 回化学工学・粉体工学研究発表会(北見工業大学、(北海道北見市)) (2015 年 1 月 30 日), (学術奨励賞受賞)

S. Yoshida, Y. Kimura, I. Ogino and S. R. Mukai, “Continuous Cesium Separation Using a Silica Microhoneycomb Supporting Ammonium Molybdophosphate,” *AICHE 2014 Annual Meeting (Atlanta, (U.S.A))*, 4170 (2014 年 11 月 18 日)

S. R. Mukai, Y. Kimura, S. Yoshida and I. Ogino, “Development of a Novel Cesium Adsorbent Which Causes Minimal Hydraulic Resistance through the Immobilization of Prussian Blue Analogues in a Monolithic Silica-alumina Microhoneycomb,” *8th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (Dubrovnik, (Croatia))*, SDEWES2013-0279 (Keynote), (2013 年 9 月 25 日)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://mde-cp.eng.hokudai.ac.jp/outline.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

向井 紳 (MUKAI, Shin)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 7 0 2 4 3 0 4 5

(2)研究分担者

荻野 勲 (OGINO, Isao)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 6 0 6 2 5 5 8 1

岩村 振一郎 (IWAMURA, Shinichiro)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 1 0 7 0 6 8 7 3