

N-5 新規コンポジット吸着体を用いた 都市下水からのセシウム回収技術の開発

○小沼 晋^{1*}・大西 真平¹・
村上 雅彦²・平野 壮哉²・伊藤 賢一²・齋藤 利晃¹

¹ 日本大学理工学部土木工学科 (〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台1-8-14)

² 日本大学理工学部一般教育化学教室 (〒274-8501 千葉県船橋市習志野台7-24-1)

* E-mail: konuma@civil.cst.nihon-u.ac.jp

1. 緒言

東日本大震災にともなう原発事故により、大量に放出された放射性物質による環境汚染が深刻な問題となっている。水処理分野においても、複数の下水処理場の汚泥や焼却灰から無視できない濃度の放射性セシウム（以下Cs）が検出され、現行の下水処理・汚泥リサイクルシステムを根幹から揺るがす事態となっている。下水中に流入したCsを回収除去し、汚泥への移行を防ぐことは緊要な課題である。一方、現在、Csは触媒原料や電子材料として不可欠な、白金に匹敵する希少元素であり、排水からのCs回収は資源確保の観点からも重要である。

以上の点に鑑み、下水からの実用的なCs回収技術の確立を目的として、Csを選択的に捕集するりんモリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 以下AMP) を、ポリウレタンフォーム（以下PUF）に混練した新規コンポジット吸着体を開発した。AMPは微粉末状であるため、固液分離の際に濾過が必要となるなどハンドリング性に劣り、実用的でないことが指摘されている¹⁾。今回開発したコンポジット吸着体は利用形態に応じたサイズで調製できる利点を有し、ハンドリング性の点で著しい改善が期待できる。よって本研究では、りんモリブデン酸アンモニウム含有ポリウレタンフォーム（以下AMP-PUF）コンポジット吸着体のCs捕集挙動について基礎的検討を行うと共に、捕集性能とハンドリング性を両立させるための様々な試みを行った。

2. 実験方法

(1) AMP-PUFコンポジット吸着体の作成

AMP-PUFコンポジット吸着体の作成には、変性ポリオールを主剤、ジイソシアネートを硬化剤として含む硬質ポリウレタンフォーム（新発泡ウレタンハード²⁰倍型

（日新レジン））とAMP（和光一級（和光純薬工業））を用いた。それぞれ重量比1:1:1（AMP添加率33.3%）、1:1:2（50%）及び1:1:3（60%）で混練し、黄色スポンジ状固体を得た。これを約5mm角に切断または粉碎・分級し、粒径別の吸着体とした。

ティーバッグ型捕集体は、市販のポリプロピレン製メッシュ（目開き105 μm ）を袋状（一辺約2cm）に成形し、AMP-PUFコンポジット吸着体（添加率33%、粒径210 - 149 μm ）0.05gを入れテトラパック型に封じることで作成した。また、フェライト混練AMP-PUFコンポジット吸着体は、吸着体調製の際に市販のフェライト粉末（未着磁（二六製作所））をりんモリブデン酸アンモニウムに対し重量比で0.5（主剤および硬化剤は各1）となるように混合し、混練して調製した。得られた黒褐色発泡体は粉碎・分級した。

(2) Cs回収効率の検討

Csを含むサンプル溶液に作成したAMP-PUFコンポジット吸着体に加え、マグネチックスターラを用いて攪拌した。所定時間経過後メンブレンフィルタ（0.45 μm ）で濾過し、残存Cs濃度が高濃度（ppmオーダー）の場合は誘導結合プラズマ発光分光分析法（710-ES型ICP-AES（Varian））、低濃度（ppbオーダー）の場合は黒鉛炉原子吸光分析法（contrAA 600型GF-AAS（Analytik Jena））を用いて測定した。

3. 実験結果および考察

(1) AMP粉末とAMP-PUFコンポジット吸着体のCs除去効率の比較

Cs⁺及び共存イオン（Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）各50mg/Lを含む溶液10mLに、AMP粉末0.1gまたはAMP-PUFコンポジット吸着体（5mm角）0.2gを加え、各イオンの捕集

挙動について比較検討した。粉末の場合（図1），Csは5分間でほぼ全量回収除去されることがわかった。一方AMP-PUFコンポジット吸着体の場合（図2），Csは開始後5分間で約40%が回収されたが，全量の回収にはかなりの時間を要し，本吸着体は十分な捕集能を有する一方，内部へのイオンの浸透が律速となり吸着効率が制約されると考えられた。また，Csが定量的に回収された時点でもその他の元素は殆ど捕集されおらず，コンポジット化により共存イオンの排除能力が向上することを見出した。

(2) Cs吸着効率への粒径の影響

コンポジット化によりCs捕集効率が低下する理由として溶液との接触効率の低下が考えられる。そこでAMP-PUFコンポジット吸着体を粉砕後210-149 μm ，149-74 μm に分級し，Cs捕集への粒径の影響について検討した（図3）。その結果，粒径を小さくすることによりCs捕集効率が大幅に向上し，149-74 μm では10分間で40mg/L以上のCsが捕集されるなど粉末に近い効率が得られることを見出した。一方，微細化後もCs以外のイオンは殆ど捕集されず，共存元素の排除効率は粒径に依存しないことがわかった。

(3) AMP添加率の影響

AMP-PUFコンポジット吸着体でのCs捕集に対するAMP添加率の影響について検討した。AMPの添加率を上げるほど除去効率は向上したが，添加率60%の場合，樹脂の含有量が少なくなるため脆化し，溶液に著しい懸濁が生じた。強度を考慮し添加率33-50%までが適当と考えられた。

(4) 捕集容量の測定

Cs溶液100mL，AMP-PUFコンポジット吸着体（強度を考慮して添加率33%，粒径210-149 μm ）0.05gを用いて吸着体1gあたりのCs捕集容量を測定した。初濃度と捕集量の関係を図4に示す。飽和状態での捕集容量は41.5-42.9mg/gであり，AMP-PUFコンポジット吸着体は理論捕集容量の45.4mg/gとほぼ等しい十分な捕集能力を持っていることを見出した。

(5) 低濃度における捕集効率の検証

3.(4)と同様の実験条件で実際の排水に近いCs濃度（ $\mu\text{g/L}$ レベル）での捕集効率の検証を行った（図5）。その結果，50 $\mu\text{g/L}$ という低濃度であっても180分で92%回収除去し，高濃度の場合と同様に高い吸着効率で捕集が可能であることがわかった。加えて，捕集効率とハンドリング性を両立させる為の試みとして，ティーバッグ方式およびフェライトを混練したAMP-PUFコンポジット

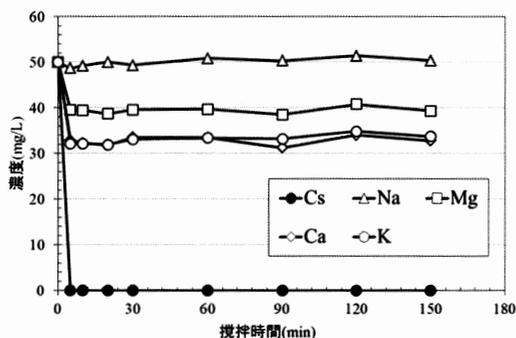


図1. AMP粉末によるCs及び共存イオンの吸着挙動

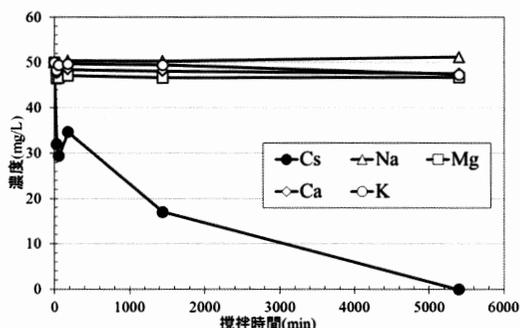


図2. AMP-PUFコンポジット吸着体（添加率33%，5mm角）によるCs及び共存イオンの吸着挙動

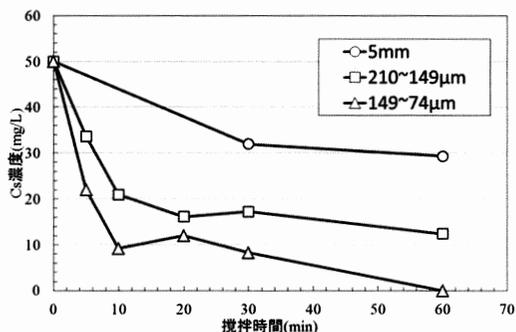


図3. AMP-PUFコンポジット吸着体（添加率33%）における粒径によるCs吸着効率への影響

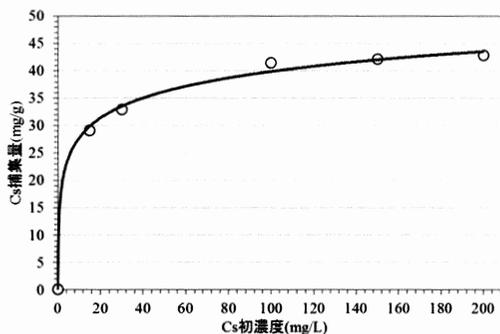


図4. 初濃度と平衡時捕集量の関係

表 1 実排水を想定した場合の各種 Cs 吸着体の分配係数

	吸着剤量[g]	溶液量[mL]	初期濃度[ppb]	捕集後[ppb]	分配係数 Kd [mL/g]
AMP-PUF (本報)	0.02	500	50	3.7	3.1×10^5
モンモリロナイト ²⁾	0.30	30	1000	11	9.1×10^3
パーミキュライト ²⁾	0.30	30	1000	44	2.2×10^3
ゼオライト(愛子) ²⁾	0.30	30	1000	5.1	1.9×10^4
ゼオライト(仁木) ²⁾	0.30	30	1000	10.1	9.8×10^3
ゼオライト(羽幌) ²⁾	0.30	30	1000	13.3	7.4×10^3
水砕スラグ ²⁾	0.30	30	1000	780	2.8×10^1

表 2 海水を想定した場合の各種 Cs 吸着体の分配係数

	吸着剤量[g]	溶液量[mL]	初期濃度[ppb]	捕集後[ppb]	分配係数 Kd [mL/g]
AMP-PUF (本報)	0.10	10	1000	24.3	3.1×10^3
AMP-PUF (本報) *	0.10	10	1000	4.35	2.3×10^4
A型ゼオライト-1 ²⁾	0.30	30	1000	470	2.6×10^2
A型ゼオライト-2 ²⁾	1.00	100	1000	890	1.2×10^1
X型ゼオライト-1 ²⁾	0.30	30	1000	610	6.4×10^1
X型ゼオライト-2 ²⁾	0.30	30	1000	660	5.2×10^1
Mn 砂 ²⁾	0.30	30	1000	750	3.3×10^1
KBr 含浸活性炭 ²⁾	0.30	30	1000	760	3.2×10^1
ヤンガラ炭 ²⁾	0.30	30	1000	770	3.0×10^1

*海水 10%の時の参考値。他は海水 100%。

吸着体を用いる磁気回収方式について検討した。吸着体単体と比べて初期の除去速度に差が見られるがほぼ粉末と同様の時間でCsを除去できることを見出した。また、 $50 \mu\text{gCs/L}$ 500mL サンプルに対してAMP-PUFコンポジット吸着体 0.02g を添加した場合の分配係数は $3.1 \times 10^5 \text{ mL/g}$ であった。この値を含め、本吸着体の分配係数は、共存イオンの有無にかかわらず、既に報告されている他の捕集体の分配係数よりも大きいと考えられた(表1, 表2)。

処理後の吸着体はいずれもろ過することなく容易に回収できた。特にフェライト混練AMP-PUFコンポジット吸着体の場合、吸着体が溶液中に分散した状態においても、小型のネオジム磁石を投入することにより微細化した粉末も含めて吸着体を効率よく固液分離し、溶液中から回収できることを確認した。

(6) AMP-PUFコンポジット吸着体からのCsの溶離

Cs 0.02mg を吸着させたAMP-PUFコンポジット吸着体 0.1g の場合、 5mol/L 硝酸アンモニウム 20mL を添加することにより、6日間で捕集Csを約50%まで溶離できることがわかった。また、溶離液の濃度や酸性度を上げるなど、捕集Csの溶出条件を検討したが、どちらも60%程度の回収率であった。

4. 結言

今回開発したAMP-PUFコンポジット吸着体はCsイオンに対し優れた選択的捕集能を有することを明らかにし

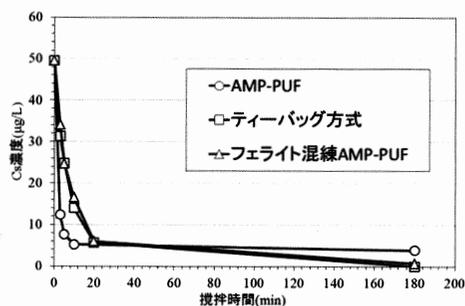


図 5. 低濃度における捕集能

た。捕集能とハンドリング性の両立を考慮した場合、現段階では粒径 $149 - 74 \mu\text{m}$ 、AMP添加率33 - 50%が最適と考えられた。

廃水処理分野においては、微生物を担持させたポリウレタンフォームを処理層に投入し、浮体流動床として利用するシステムが既に実用化されているが、ポリウレタンフォームを基材とした本吸着体は現行の廃水処理システムにそのまま適用可能であると期待される。

本研究は日本大学理工学部シンボリックプロジェクト形成支援事業研究費の助成により実施された。

5. 参考文献

- 1) Smit, J. van R. (1958) Ammonium Salts of the Heteropolyacids as Cation Exchangers, *Nature*, **181**, 1530-1531.
- 2) (独)物質・材料研究機構, 放射性物質の除去・回収技術のためのデータベース.
- 3) (社)日本原子力学会バックエンド部会, 汚染水処理技術のための基礎データ.