

H4-7

放射能除去及び資源回収を目的とした都市下水からのセシウム回収技術の開発 りんモリブデン酸アンモニウムを含む新規コンポジット吸着体の開発と Cs 捕集挙動についての基礎的検討

Development of technique for Cs recovery from wastewater applicable to radioactive decontamination and rare metal recycle: preparation of ammonium molybdophosphate-based novel composite sorbent and its Cs sorption behavior

○大西真平¹, 村上雅彦², 平野壮哉², 伊藤賢一², 齋藤利晃³
Shimpei Ohnishi¹, Masahiko Murakami², Masaya Hirano², Ken-ichi Itho², Toshiaki Saito³

Abstract: Aiming to recover Cs⁺ from wastewater, “AMP-PU composite sorbent” was prepared by dispersing 33 - 60 % (w/w) of ammonium molybdophosphate (AMP) into polyurethane resin foam (PU). The sorbent is highly selective for Cs⁺; by using 0.2 g of the sorbent (33% (w/w) of AMP content, 5 mm cube), 500 µg of Cs⁺ was quantitatively removed from 10 ml of sample solution (ca. pH 4.5) whereas coexisting Na⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺ were little removed. Rate of Cs removal strongly depends on particle size of the sorbent. By using the large (5 mm cube) sorbent quantitative recovery of 500 µg of Cs⁺ needed ca. 5200 min of processing, whereas it was achieved within 60 min by decreasing the size of the sorbent to 149~74 µm.

1. はじめに

東日本大震災による原子力発電所の被災に伴い、漏出した放射性物質による環境汚染が問題となっている。水処理分野においても複数の下水処理場の汚泥および溶融スラグから無視できない濃度の放射性セシウム (¹³⁷Cs) 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ことから、下水中に流入した ¹³⁷Cs を回収除去し、汚泥への移行を防ぐことは喫緊の課題と言える。一方、Cs は現在触媒原料や電子材料として不可欠な白金に匹敵する稀少元素であり、排水からの Cs 回収は資源確保の観点からも重要である。しかしその実用化のためには、アルカリ及びアルカリ土類金属イオン等排水中に高濃度で含まれる種々の共存イオン中から Cs を選択的に捕集できる処理技術に加え、現行排水処理施設の大きな変更を伴わずに回収を実施可能とするシステムの構築が求められる。

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 に優れた選択的吸着能を示すりんモリブデン酸アンモニウム (AMP) をポリウレタンフォーム (PUF) に混練した新規コンポジット吸着体を開発した。AMP は通常微細な粉体であるため、処理後の溶液からの回収にはろ過が必要となるなどハンドリング性に劣り、実用面で問題があることが指摘されている。これに対し、今回開発したコンポジット吸着体は簡便に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。さらに、排水処理分野においては微生物を担持させた PUF を処理槽に投入し、浮体流動床の形態で利用する方法が既に実用化されていることから、本吸着体も同様の形態で簡便に排水処理システムに適用可能であると期待される。本研究では、AMP-PUF コンポジット吸着体による 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種々の試みを行った。

2. 実験方法

2-1 りんモリブデン酸アンモニウム(AMP)ーポリウレタンフォーム(PUF)コンポジット吸着体の調製

AMP-PUF コンポジット吸着体は、以下の方法で調製した：日新レジン製新発泡ウレタンハード 20 倍型の主剤、硬化剤及び市販の特級 AMP 粉末をそれぞれ重量比 1:1:1 (AMP 添加率 33%)、1:1:2 (50%)及び 1:1:3 (60%)で混練し、AMP 添加率の異なる 3 種の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、所定の粒度とした。

2-2 Cs 回収効率の検討

Cs⁺及び共存イオン (Na⁺, K⁺, Ca²⁺及び Mg²⁺) 各 50 mg/L を含む溶液 10 mL (pH 約 4.5) に AMP 粉末 0.1g または各種 AMP-PUF 吸着体 0.2 g を添加し、マグネチックスターラを用いて任意の時間攪拌した。処理後の溶液をメンブランフィルター (0.45µm) でろ過し、ろ液中に残存する各元素の濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) を用いて測定した。

1:日大理工・学部・土木 2:日大理工・教員・一般 3:日大理工・教員・土木

3. 結果及び考察

3-1 AMP 粉末とコンポジット吸着体の Cs 除去効率の比較

AMP 粉末及び AMP-PUF コンポジット吸着体 (約 5mm 角) での各イオンの捕集挙動について比較検討した。粉末の場合 (Fig. 1), Cs は 5 分間でほぼ定量的に回収・除去されたのに対し, Na は 150 分間後でも殆ど回収されておらず, また Ca 及び K でも 60%ほどが残存しており, Cs が AMP に選択的に吸着されることが判った。

一方, AMP-PUF 吸着体 (Fig. 2) の場合, 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る。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ておらず, 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事を見いだした。

3-2 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碎後 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 (Fig.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 400 μg 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いだした。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。

3-3 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 (Fig.4)。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, 処理後の溶液に著しい懸濁が生じた。これは樹脂の含有率が少なくなることで吸着体が脆化し, 処理中に吸着体の一部が崩れたためと見られる。処理中の吸着体微細片の脱落は実質的な Cs 回収・除染効率低下の原因となるため, 強度を考慮し添加率 50%程度までが適当と考えられる。

4. 総括

以上の結果, 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 μm 程度, AMP 添加率 50%程度が最適と考えられる。

なお, より実際の排水に近い Cs 濃度 ($\mu\text{g/L}$ レベル) での検討や, 本吸着体の特性を活かした新規 Cs 回収システム構築に向けての試みについても報告する予定である。

5. 謝辞

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行われた。

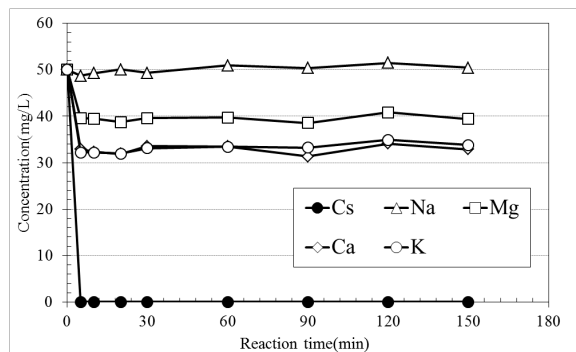


Fig. 1. Sorption behavior of Cs and various matrix ions on AMP powder.

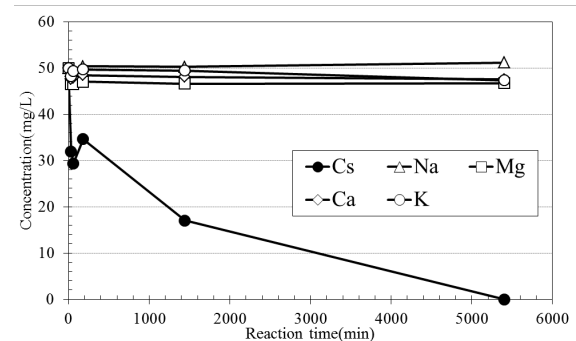


Fig. 2. Sorption behavior of Cs and some matrix ions on AMP-PUF composite sorbent (AMP content; 33%, ca. 5-mm cube).

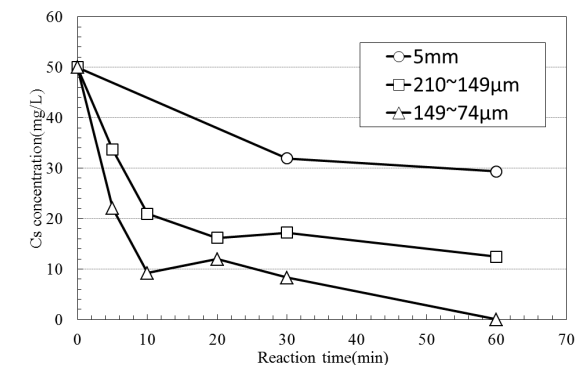


Fig. 3. Effect of particle size of AMP-PUF composite sorbent (AMP content; 33%).

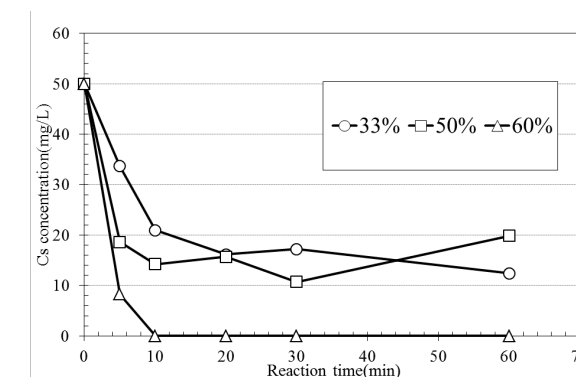


Fig. 4. Effect of AMP content in AMP-PUF composite adsorbent (210~149 μm).