

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5658097号
(P5658097)

(45) 発行日 平成27年1月21日 (2015. 1. 21)

(24) 登録日 平成26年12月5日 (2014. 12. 5)

(51) Int. Cl.

F 1

G 2 1 F 9/12 (2006. 01)

G 2 1 F 9/12 5 0 1 B

B 0 1 J 20/02 (2006. 01)

B 0 1 J 20/02 A

G 2 1 F 9/12 5 0 1 J

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2011-131989 (P2011-131989)
 (22) 出願日 平成23年6月14日 (2011. 6. 14)
 (65) 公開番号 特開2013-2865 (P2013-2865A)
 (43) 公開日 平成25年1月7日 (2013. 1. 7)
 審査請求日 平成25年6月27日 (2013. 6. 27)

(73) 特許権者 000002820
 大日精化工業株式会社
 東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号
 (74) 代理人 100098707
 弁理士 近藤 利英子
 (74) 代理人 100135987
 弁理士 菅野 重慶
 (74) 代理人 100161377
 弁理士 岡田 薫
 (74) 代理人 100169812
 弁理士 阿部 寛志
 (72) 発明者 服部 俊雄
 東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号
 大日精化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸着剤組成物、放射性セシウム吸着剤及びそれを用いた放射性セシウムの分離方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

紺青と、鉄及び酸化鉄の少なくともいずれかの磁性体と、キチン、キトサン、セルロース、及びポリ乳酸からなる群より選択される少なくとも一種の生分解性物質と、前記生分解性物質以外の高分子化合物とを必須成分として含有し、

前記生分解性物質の含有割合が、1～40質量%である吸着剤組成物。

【請求項 2】

前記高分子化合物が、熱可塑性樹脂、ゴム状弾性体、又は親水性ポリマーである請求項 1 に記載の吸着剤組成物。

【請求項 3】

前記高分子化合物が、分子内に水酸基、アミノ基、及びカルボキシル基からなる群より選択される少なくとも一種の官能基を分子内に有する親水性ポリマーの架橋体又は水不溶性金属塩である請求項 1 に記載の吸着剤組成物。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか一項に記載の吸着剤組成物を用いて得られる放射性セシウム吸着剤。

【請求項 5】

粒径 1 μm～5 cm の粒状物である請求項 4 に記載の放射性セシウム吸着剤。

【請求項 6】

汚染物に含まれる放射性セシウムを、請求項 4 又は 5 に記載の放射性セシウム吸着剤に

吸着させた後、

前記放射性セシウムが吸着した前記放射性セシウム吸着剤を、前記汚染物から磁力により分離することを含む放射性セシウムの分離方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、放射性物質により汚染された汚染物を浄化するのに好適な吸着剤組成物及び放射性セシウム吸着剤、並びに放射性セシウムの効果的な分離方法に関する。

【背景技術】

【0002】

10

従来、原子力発電所等の放射性物質を取り扱う施設から発生する放射性物質を含む廃液から、放射性物質を自然環境中に排出させないことが要求されている。例えば、 γ 線を放射する放射性セシウム137 (^{137}Cs 、半減期：約30年)は、蓄積性及び水溶性の高い放射性物質である。このため、放射性セシウムが自然環境中に飛散したような場合には、体内被曝等の生体に対する悪影響が懸念される。

【0003】

吸着剤である活性炭やゼオライトは、幅広い分野において汚染物質の吸着や浄化に活用されている。例えば、汚染物質が含まれる汚染水を活性炭やゼオライトで処理し、汚染物質を活性炭やゼオライトに吸着させて除去し、浄化水を得ることが一般的に行われている。また、活性炭やゼオライトは、放射性物質を吸着する性能をも有することが知られている。このため、活性炭やゼオライトは、原子力発電所等の施設から発生する放射性物質を含む汚染水を浄化するための材料としても有用である。

20

【0004】

例えば、活性炭を充填した濾過槽に放射性物質を含有する汚染水を通過させ、放射性物質を活性炭に吸着させる浄化方法が開示されている(特許文献1参照)。さらに、放射性物質が溶解又は懸濁した汚染水にゼオライトを含む粒子を接触させ、放射性物質を粒子に吸着させる浄化方法が開示されている(特許文献2参照)。

【0005】

また、電極材や金属吸着剤等に顔料として用いられる紺青(フェロシアン化金属化合物)は、放射性セシウムの吸着剤として知られている。例えば、フェロシアン化金属化合物を添着したゼオライトを吸着剤として用いる、放射性セシウムを含有する廃液の処理方法が開示されている(特許文献3参照)。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-232773号公報

【特許文献2】特開2005-177709号公報

【特許文献3】特公昭62-43519号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0007】

活性炭やゼオライトは、一般的には可能な限り微細化して比表面積を増大させ、その吸着能力を向上させた状態で使用される。このため、汚染水を濾過して汚染物質を吸着した活性炭やゼオライトを除去しようとするすると圧力損失が増大してしまい、処理効率が上がらないといった課題がある。

【0008】

また、活性炭やゼオライトは、吸着能力が高い一方で選択性が若干乏しい。このため、本来除去する必要のない物質までも吸着してしまう場合がある。このように、除去を必要としない物質まで吸着した活性炭等を処理するには、多大な労力とコストが必要とされるといった課題がある。さらに、カラム等に充填して放射性セシウム等を吸着させた微粒

50

子状の吸着剤は、それ自体が微粒子状の放射性廃棄物である。このため、浄化処理後の吸着剤の回収方法や処理方法に課題がある。

【0009】

本発明は、このような従来技術の有する問題点を鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、放射性セシウムを高選択的に吸着して、優れた効率で汚染水を浄化可能であるとともに、吸着後の処理が容易な放射性セシウム吸着剤を製造することができる吸着剤組成物を提供することにある。また、本発明の課題とするところは、放射性セシウムを高選択的に吸着して、優れた効率で汚染水を浄化可能であるとともに、吸着後の処理が容易な放射性セシウム吸着剤を提供することにある。

【0010】

さらに、本発明の課題とするところは、放射性セシウムの効率的で簡易な分離方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

すなわち、本発明によれば、以下に示す吸着剤組成物、放射性セシウム吸着剤、及び放射性セシウムの分離方法が提供される。

(1) 紺青と、鉄及び酸化鉄の少なくともいずれかの磁性体と、キチン、キトサン、セルロース、及びポリ乳酸からなる群より選択される少なくとも一種の生分解性物質と、前記生分解性物質以外的高分子化合物とを必須成分として含有し、前記生分解性物質の含有割合が、1～40質量%である吸着剤組成物。

(2) 前記高分子化合物が、熱可塑性樹脂、ゴム状弾性体、又は親水性ポリマーである前記(1)に記載の吸着剤組成物。

(3) 前記高分子化合物が、分子内に水酸基、アミノ基、及びカルボキシル基からなる群より選択される少なくとも一種の官能基を分子内に有する親水性ポリマーの架橋体又は水不溶性金属塩である前記(1)に記載の吸着剤組成物。

【0012】

(4) 前記(1)～(3)のいずれかに記載の吸着剤組成物を用いて得られる放射性セシウム吸着剤。

(5) 粒径1 μm ～5 cmの粒状物である前記(4)に記載の放射性セシウム吸着剤。

【0013】

(6) 汚染物に含まれる放射性セシウムを、前記(4) 又は (5) に記載の放射性セシウム吸着剤に吸着させた後、前記放射性セシウムが吸着した前記放射性セシウム吸着剤を、前記汚染物から磁力により分離することを含む放射性セシウムの分離方法。

【発明の効果】

【0014】

本発明の吸着剤組成物を用いれば、放射性セシウムを高選択的に吸着して、優れた効率で汚染水を浄化可能であるとともに、吸着後の処理が容易な放射性セシウム吸着剤を容易に製造することができる。

【0015】

また、本発明の放射性セシウム吸着剤を用いれば、放射性セシウムを高選択的に吸着して、優れた効率で汚染水を浄化可能である。さらに、本発明の放射性セシウム吸着剤は、磁力によって分離可能なものである。このため、本発明の放射性セシウム吸着剤を用いれば、効率的かつ安全に放射性セシウムを汚染水から分離して回収することができる。さらに、本発明の放射性セシウムの分離方法によれば、効率的かつ安全に放射性セシウムを汚染水から分離して回収することができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。

【0017】

1. 吸着剤組成物

本発明の吸着剤組成物は、紺青、鉄又は酸化鉄、及び高分子化合物を必須成分として含有する。以下、その詳細について説明する。

【0018】

(紺青)

紺青は、フェロシアン化第二鉄を主成分とする青色顔料である。フェロシアン化第二鉄は、下記一般式(1)で表される化合物である。なお、下記一般式(1)中、MはK、NH₄、Na、又はFeを示し、nはMの価数を示す。



【0019】

10

紺青は、工業的に量産される、極めて微細な粒子状の顔料である。紺青は、一般的にはインキ、絵の具、化粧品等に広く使用されており、安全性の高いものである。そして、紺青は、その結晶構造が立方晶形であり、1価の陽イオン、なかでもセシウムイオン(Cs⁺)をその格子内に選択的に取り込むことができる。また、紺青は、安定同位体であるセシウム133(¹³³Cs)だけでなく、放射性同位体であるセシウム137(¹³⁷Cs)も吸着しうる。

【0020】

吸着剤組成物に含まれる紺青の量は、高分子化合物100質量部に対して1~200質量部であることが好ましく、10~50質量部であることがさらに好ましい。紺青の量が少な過ぎると、吸着能が低下する傾向にある。一方、紺青の量が多過ぎると、コスト面や

20

【0021】

(磁性体)

磁性体は、鉄と酸化鉄の少なくともいずれかである。いずれの磁性体であっても、微粉末、粉末、又は粒子の状態のものをを用いることが好ましい。鉄としては、微鉄粉(Fe)が好ましい。また、酸化鉄としては、酸化第一鉄(FeO)、酸化第二鉄(Fe₂O₃)、及び四酸化三鉄(Fe₃O₄)の微粉末が好ましい。これらの磁性体含有させることで、吸着剤組成物及びこれを用いて得られる放射性セシウム吸着剤に磁性を付与することができる。このため、電磁分離機、超伝導磁気分離装置等を使用すれば、放射性セシウムを吸着させた後の放射性セシウム吸着剤を、簡易かつ安全に分離及び回収することができる。また、これらの磁性体は、顔料としての着色効果を有する成分である。このため、黒色、赤色、紫色、及びこれらを混合した色に吸着剤組成物及び放射性セシウム吸着剤を色分けすることが可能である。このため、色分けにより吸着剤としての効果の強弱等の分類が可能である。さらに、鉄や酸化鉄は比較的安価な磁性体である。このため、本発明の吸着剤組成物は、経済的な面でも利点がある。

30

【0022】

吸着剤組成物に含まれる磁性体の量は、高分子化合物100質量部に対して1~200質量部であることが好ましく、10~50質量部であることがさらに好ましい。磁性体の量が少な過ぎると、得られる放射性セシウム吸着剤の磁性が不足し、磁力による分離が困難になる傾向にある。一方、磁性体の量が多過ぎると、コスト面や、紺青の分散性の面で

40

【0023】

(高分子化合物)

高分子化合物としては、粒子状、繊維状、フィルム状、シート状、円筒状、及び金型にて賦形された所定形状を有する成形体に成形可能なものであれば特に限定されない。ただし、紺青の熱変性温度が180℃付近であることから、180℃以下の温度で成形可能な高分子化合物であることが好ましく、140℃以下の温度で成形可能な高分子化合物であることがさらに好ましい。なお、成形温度を好ましい温度(例えば180℃以下)とすべく、吸着剤組成物に可塑剤を含有させることも好ましい。

【0024】

50

高分子化合物としては、熱可塑性樹脂、ゴム状弾性体、セルロース系材料、及びその他の親水性ポリマー等を使用することができる。なお、これらの高分子化合物を、目的に応じて選択し、組み合わせて使用することもできる。高分子化合物としては、コスト、成形性、耐薬品性、及び機械強度等の面ではポリオレフィンが好ましい。また、汎用性面では塩化ビニルポリマー、及びポリウレタンが好ましい。さらに、繊維形成性の面ではレーヨン、及びビニロンが好ましい。

【0025】

熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、ポリメチルメタクリレート、ビニロン等を挙げることができる。ゴム状弾性体の具体例としては、天然ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、スチレンゴム、ニトリルゴム、エチレンープロピレンゴム、ブタジエンゴム、スチレンーブタジエンゴム、ブチルゴム、エピクロルヒドリンゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム等を挙げることができる。また、セルロース系材料の具体例としては、銅アンモニアレーヨンやビスコースレーヨン等のレーヨン、テンセル（登録商標）、ポリノジック等を挙げることができる。

【0026】

親水性ポリマーとしては、タンパク質や多糖類等の天然高分子化合物、セルロース誘導体、その他合成高分子化合物を用いることができる。また、親水性ポリマーは、その主鎖、側鎖、及び置換基の少なくともいずれかに親水性基を有するものが好ましい。親水性基としては、例えば、水酸基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基又はその塩、スルホン酸基又はその塩、リン酸基又はその塩、ポリオキシアルキレン基等を挙げることができる。このような親水性ポリマーを構成する単量体としては、メタクリル酸及びその塩、マレイン酸及びその塩、イタコン酸及びその塩、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-モノメチロールメタクリルアミド、スチレンスルホン酸及びその塩、ビニルスルホン酸及びその塩、ポリオキシエチレングリコールモノメタクリレート、アリルアミン、ヒドロキシプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン等を挙げることができる。

【0027】

親水性ポリマーは、親水性付与等の観点から、水酸基、アミノ基、及びカルボキシル基からなる群より選択される少なくとも一種の官能基を分子内に有するポリマーの架橋体であることが好ましい。このような親水性ポリマーを構成する重合性単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸；フマル酸、イタコン酸及びその無水物、シトラコン酸及びその無水物等の不飽和ポリカルボン酸；アリルアミン、アミノアルキルアクリレート、アミノアルキルアクリルアミド、アミノアルキルアクリレート等のアミノ基含有単量体等を挙げることができる。

【0028】

また、上記の重合性単量体とともに、架橋性単量体を用いることもできる。このような架橋性単量体の具体例としては、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、N, N'-エチレンビスアクリルアミド、N, N'-エチレンビスメタクリルアミド、1, 2-ジアクリルアミドエチレングリコール、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジアリルフタレート、ジアリルアジペートの他、エチレングリコール、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、トリメチロールプロパン等のジ（メタ）アクリル酸エステル又はトリ（メタ）アクリル酸エステル等を挙げることができる。

【0029】

架橋方法には特に限定はなく、公知の架橋方法であればよい。例えば、一般的なラジカル重合開始剤を使用し、光、紫外線、温度、放射線、電子線等の照射下で架橋させることができる。重合開始剤としては、硫酸第一鉄等の還元剤、過酸化水素、アゾ系重合開始剤等を使用することができる。これら重合開始剤は、一種単独で又は二種以上を組み合わせ

10

20

30

40

50

て用いることができる。

【0030】

なお、親水性ポリマーとともに、親水性ポリマー中の官能基と反応しうる官能基を有する多官能性の架橋剤（多塩基酸、多価アルコール類、ジイソシアネート類、ジエポキシ類等）や、無機塩類（カルシウム、マグネシウム、リン酸等の塩）を添加することも好ましい。

【0031】

（生分解性物質）

本発明の吸着剤組成物には、生分解性物質を含有させることが好ましい。生分解性物質を含有する吸着剤組成物を用いて得られる放射性セシウム吸着剤を汚染物（土壌、水等）に施工すると、放射性セシウムの吸着能が経時的に向上する。このように経時的に吸着能が向上する機構については、以下のように推測される。例えば、放射性セシウム吸着剤に含まれる生分解性物質が微生物により徐々に分解されると、生分解性物質が存在した箇所に微細な穴（空洞）が形成される。形成された微細な穴（空洞）が、水が流通しうる流通路として機能し、吸着成分である紺青と放射性セシウムとの接触部位が広がるためであると推測される。また、回収後の保管期間中に樹脂が分解し、全体の体積が減少しやすくなるといった利点もある。

10

【0032】

生分解性物質としては、キチン、キトサン、セルロース、でんぷん及びポリ乳酸等を挙げることができる。これらの生分解性物質は、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。特に、これらの生分解性物質は、人体や環境に対する影響を考慮しても好適である。また、吸着剤組成物に含まれる生分解性物質の割合は、吸着剤組成物の全体に対して1～40質量%とすることが好ましく、5～20質量%とすることがさらに好ましい。生分解性物質の含有割合を上記の数値範囲内とすることで、得られる放射性セシウム吸着剤の吸着能をより効率的に発揮させることができる。

20

【0033】

（その他の成分）

本発明の吸着剤組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて「その他の成分」を添加することができる。「その他の成分」としては、可塑剤、界面活性剤、低級・多価アルコール、グリセリン、無機フィラー、金属石鹸、無機・有機顔料、紫外線吸収剤、防腐剤、酸化防止剤、キレート剤、増粘剤、香料、油分等を挙げることができる。

30

【0034】

可塑剤の具体例としては、パラフィンワックス、モンタンワックス、カルナバワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等のワックス類；エチレングリコール、グリセリン、ヘキサンジオール等の脂肪族多価アルコール；ソルビトール、マンニトール、ペンタエリスリトール等の糖アルコール；流動パラフィン；鉱物油等を挙げることができる。

【0035】

界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

40

【0036】

アニオン性界面活性剤の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；ジ2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、ジイソトリデシルスルホコハク酸ナトリウム等のジアルキルスルホコハク酸塩；ジ（ポリオキシエチレン2-エチルヘキシルエーテル）スルホコハク酸ナトリウム、ジ（ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル）スルホコハク酸ナトリウム等のジポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホコハク酸塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、高級アルコール硫酸ナトリウム、ラウリ

50

ル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸塩；オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム等の脂肪酸塩等を挙げることができる。

【0037】

カチオン性界面活性剤の具体例としては、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、臭化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム等のアルキルトリメチルアンモニウム塩；塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ラウリルジメチルベンジルアンモニウム塩等のアルキルジメチルベンジルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0038】

ノニオン性界面活性剤の具体例としては、ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、ラウリル酸ジエタノールアミド等のアルキロールアミド；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のポリオキシアルキルフェニルエーテル；ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル；ジステアリン酸ポリエチレングリコール等のポリエチレングリコール脂肪酸エステル；モノカプリン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、ジステアリン酸ソルビタン等のソルビタン脂肪酸エステル；モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル；グリコールエーテル等を挙げることができる。

【0039】

両性界面活性剤の具体例としては、ヤシ油アルキルベタイン等のアルキルベタイン；ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン等のアルキルアミドベタイン； γ -アルキル-N-カルボキシメチル-N'-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン等のイミダゾリン類；ポリオクチルポリアミノエチルグリシン等のグリシン類等を挙げることができる。

【0040】

無機フィラーの具体例としては、軽質炭酸カルシウム、重質又は微粉化炭酸カルシウム、霞石閃長石微粉末、モンモリロナイト、ベントナイト、シラン改質クレー、タルク、溶融シリカ、結晶シリカ、ケイ藻土、軽石粉、軽石バルーン、スレート粉、雲母粉、アルミナ、アルミナコロイド（アルミナゾル）、アルミナ・ホワイト、硫酸アルミニウム、沈降性硫酸バリウム、リトポン、硫酸カルシウム、二硫化モリブデン、グラファイト、ガラスフレーク、フライアッシュ球、カーボンナノチューブ、石炭粉末、石炭灰粉末、人造水晶石（クリオライト）、酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、チタン酸カリウム、亜硫酸カルシウム、マイカ、ケイ酸カルシウム、アルミニウム粉、鉄黒、ガラスバルーン、プラスチックバルーン、硫化モリブデン、ゼオライト、ベンガラ、カーボンブラック等を挙げることができる。

【0041】

金属石鹸の具体例としては、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ストロンチウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸バリウム、ラウリン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸バリウム、2-エチルヘキサン酸亜鉛、リシノール酸バリウム、リシノール酸亜鉛等を挙げることができる。

【0042】

（マスターバッチ）

本発明の吸着剤組成物を用いれば、放射性セシウム吸着剤を製造することができる。なお、各成分の分散性を向上させるべく、マスターバッチを調製することが好ましい。マスターバッチは、例えば、紺青、磁性体、及び樹脂等の高分子化合物と、各種の結着剤とを、押出機やロール等の混練機を使用して混練することで得られる。結着剤としては、金属石鹸、無機フィラー、界面活性剤、及びワックス等を用いることができる。なかでも、結着剤としてはワックスが好ましい。なお、これらの結着剤は、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

【0043】

ワックス等の結着剤の量は、高分子化合物100質量部に対して2～50質量部とすることが好ましく、10～40質量部とすることが好ましい。結着剤の量が少な過ぎると、混練中に発生するせん断低減の効果が発揮され難くなる場合がある。一方、結着剤の量が多過ぎると、コストアップとなり実用的でない場合がある。

【0044】

マスターバッチの形状は、例えば、粉末状やペレット状等である。なかでも、マスターバッチの形状はペレット状であることが、取り扱いやすいために好ましい。また、マスターバッチを製造するにあたり、酸化防止剤、難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤、離型剤、染料や顔料等の着色剤、潤滑剤、可塑剤、結晶化促進剤、耐熱安定剤、耐候性安定剤、紫外線吸収剤、防錆剤、充填剤等の各種添加剤を添加してもよい。

10

【0045】

(分散液)

また、本発明の吸着剤組成物は、結着剤をさらに含有させて分散液とすることもできる。分散液とすることで、例えば支持基材等を含浸させ、又は支持基材等に塗布することにより、支持基材の表面上に吸着層を設けた放射性セシウム吸着剤を容易に製造することができる。結着剤としては、液状重合体、液状重合性モノマー、バインダー樹脂、金属石鹼、界面活性剤、及びワックス等を用いることができる。なかでも、結着剤としては液状重合体、液状重合性モノマーが好ましい。これらの結着剤は、一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

20

【0046】

分散液に含まれる紺青の割合は、紺青と結着剤の合計を100質量%とする場合に、0.01～80質量%であることが好ましく、0.1～50質量%であることがさらに好ましい。紺青の含有割合0.01質量%未満であると、汚染物質の吸着効率が低下する傾向にある。一方、80質量%を超えると、紺青が支持基材から剥離又は離脱しやすくなる傾向にある。また、分散液に含まれる結着剤の割合は、紺青と結着剤の合計を100質量%とする場合に、20～99.9質量%であることが好ましく、50～99.9質量%であることがさらに好ましい。

【0047】

なお、分散液に含まれる磁性体の割合は、磁性体と結着剤の合計を100質量%とする場合に、0.01～80質量%であることが好ましく、0.1～50質量%であることがさらに好ましい。磁性体の含有割合0.01質量%未満であると、磁力による放射性セシウム吸着剤の分離・回収が困難になる傾向にある。一方、80質量%を超えると、磁性体が支持基材から剥離又は離脱しやすくなる傾向にある。

30

【0048】

分散液を調製するには、必要に応じて分散媒が使用される。分散媒としては、例えば水、及び有機溶媒を挙げることができる。有機溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ブチルセロソルブ、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、キシレン、トルエン、酢酸ブチル、酢酸エチル、エトキシエチルプロピオネート、メトキシプロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブタノール等を挙げることができる。これらの分散媒は、一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。なお、結着剤が分散媒としての役割を有する場合には、分散媒を用いなくてもよい。なお、分散液に配合される分散媒の量は、紺青と結着剤の合計100質量部に対して、0～900質量部とすることが好ましく、0～400質量部とすることがさらに好ましい。

40

【0049】

2. 放射性セシウム吸着剤

上述の吸着剤組成物を用いることで、本発明の放射性セシウム吸着剤を製造することができる。吸着剤に放射性セシウムを吸着させた場合には、吸着剤自体が強い放射線を発することが想定されるので、人が直接取り扱うこと等が困難となる。しかしながら、本発明

50

の放射性セシウム吸着剤には磁性体が含有されているので、磁力を利用した遠隔操作等による分離及び回収が可能である。このため、作業等者の被曝の危険性を低減させることができる。

【0050】

放射性セシウム吸着剤の形状は限定されないが、粒子状、繊維、フィルム状、シート状、又は円筒状や塊状等の成形体とすることができる。これらの形状とすることで、放射性セシウムの吸着能がより有効に発揮される。なかでも、粒径 $1\mu\text{m}$ 以上の微粒子、又は最大径 20cm 以下の塊状体であることが好ましく、粒径 $1\mu\text{m}$ 以上 5cm 以下の粒状物であることがさらに好ましい。粒径が $1\mu\text{m}$ 未満であると、回収作業や取り扱いが困難であるとともに、製造面での課題が多くなる傾向にある。一方、最大径が 20cm を超えると、回収作業、表面積、及び製造の面で不利な場合がある。

10

【0051】

放射性セシウム吸着剤に含まれる紺青の割合は、 $0.01\sim 50$ 質量%であることが好ましく、 $0.1\sim 10$ 質量%であることがさらに好ましい。また、放射性セシウム吸着剤に含まれる磁性体の割合は、 $0.01\sim 50$ 質量%であることが好ましく、 $0.1\sim 10$ 質量%であることがさらに好ましい。

【0052】

放射性セシウム吸着剤を製造するには、前述のマスターバッチを使用することが好ましい。具体的には、マスターバッチを樹脂等の高分子化合物に添加及び混合して得られた組成物を用いることで、放射性セシウム吸着剤を容易に製造することができる。使用する樹脂（高分子化合物）に特に限定はなく、熱可塑性樹脂、親水性樹脂、及びこれらの組み合わせ等を挙げることができる。水中の汚染物質の除去を目的とする場合には、高分子化合物として親水性樹脂を 100% 用いることも好ましい。なお、射出成形等の従来公知の成形方法によって、所望とする形状の放射性セシウム吸着剤を製造することができる。

20

【0053】

紡糸機、射出成形機、押出成形機、プレス成形機等の成形機を使用して吸着剤組成物を成形すれば、繊維やシート等の所定形状を有する放射性セシウム吸着剤を製造することができる。繊維とするには、例えば、ペレット状のマスターバッチに高分子化合物や添加剤を加え、紡糸機で紡糸すればよい。繊維の繊維径は、 $1\sim 1000\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\sim 500\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $5\sim 200\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。繊維径を小さくする、或いは高延伸することで、繊維の表面に紺青が露出し、吸着能がさらに向上するために好ましい。繊維状の放射性セシウム吸着剤は、適宜の長さに裁断して使用してもよいし、束ねて繊維束として使用してもよいし、布や不織布に加工して使用してもよい。

30

【0054】

放射性セシウム吸着剤をシート状に成形するには、ペレット状のマスターバッチに高分子化合物や添加剤を加え、一般的なフィルム成形方法やシート成形方法によって成形すればよい。成形方法としては、押出成形法、中空成形法、真空成形法、圧空成形法、圧縮成形法、カレンダー成形法等を挙げることができる。シートの厚みは、 $1\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ であることが好ましく、 $1\sim 500\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $5\sim 200\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。シートの厚みを薄くする、或いは高延伸することで、シートの表面に紺青が露出し、吸着能がさらに向上するために好ましい。シート状の第一の汚染物質吸着剤は、適宜の大きさに裁断して使用することができる。

40

【0055】

なお、成形温度は、紺青の変性温度が 180°C 付近であることから、 180°C 以下とすることが好ましい。このため、比較的低い温度で成形可能な高分子化合物を用いることが好ましく、分子量を適宜選択して使用することが好ましい。ただし、紺青の変性速度は比較的遅いので、成形加工機中での滞留時間が短時間であるならば、 180°C 前後の成形温度とすることも可能である。

【0056】

50

また、放射性セシウム吸着剤を、支持基材と、支持基材の少なくとも一部の表面上に配置された、紺青、磁性体、及びこれらを担持する高分子化合物からなる吸着層とを備えた構成とすることも好ましい。すなわち、支持基材の表面上に、吸着剤組成物からなる吸着層を結着させた構成とすることも好ましい態様である。このような態様の放射性セシウム吸着剤を製造するには、前述の吸着剤組成物の分散液を使用することが好ましい。具体的には、まず、分散液に支持基材を含浸させる、或いは分散液を支持基材に塗布して支持基材の表面上に吸着剤組成物からなる層を形成する。次いで、必要に応じて乾燥等の処理を行うことで、支持基材の表面上に放射性セシウムの吸着層が形成された放射性セシウム吸着剤を容易に製造することができる。支持基材の種類や大きさ等を適宜設定することで、放射性セシウム吸着後の回収を容易にすることができる。支持基材の形状は、用途等に応じて適宜選択すればよいが、粒状、繊維状、フィルム状、又はシート状であることが好ましい。また、支持基材の構成材料は、その表面上に吸着層を配置しうるものであればよい。支持基材の構成材料としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム状弾性体、天然木、セルロース系材料、無機材料、及び金属材料等を挙げることができる。

10

【0057】

熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、ポリメチルメタクリレート、ビニロン等を挙げることができる。熱硬化性樹脂の具体例としては、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等を挙げることができる。ゴム状弾性体の具体例としては、天然ゴム、イソ

20

【0058】

また、レーヨン等のセルロース系材料やビニロンを支持基材の構成材料として使用する場合には、これらの構成材料の原液に樹脂組成物（分散液）を添加して得られた成形材料を紡糸することによって、繊維状の成形体である放射性セシウム吸着剤を得ることができる。本発明の放射性セシウム吸着剤は、例えば、フィルター付容器に入れて汚染物を濾過処理することもできるし、そのまま廃液や排ガス中に入れて吸着処理することもできる。

30

また、汎用マスクや防毒マスク等のマスクに装着する、或いは繊維状にしたもので防護服を製造することも好ましい。

【0059】

3. 放射性セシウムの分離方法

本発明の放射性セシウムの分離方法は、汚染物に含まれる放射性セシウムを、前述の放射性セシウム吸着剤に吸着させた後、放射性セシウムが吸着した放射性セシウム吸着剤を、汚染物から磁力により分離することを含む方法である。前述の通り、本発明の放射性セシウム吸着剤は鉄等の磁性体を含有するものである。このため、放射性セシウムを吸着させた後の放射性セシウム吸着剤を、磁力により簡易に汚染物から分離及び回収することができる。すなわち、本発明の放射性セシウムの分離方法によれば、磁力を利用した遠隔操作等による放射性セシウム吸着剤の分離及び回収が可能であるので、作業者等の被曝の危険性を低減させることができる。

40

【0060】

また、鉄及び酸化鉄は、顔料としての着色効果を有する成分であるため、用いる放射性セシウム吸着剤は様々な色に着色されている。このため、例えば汚染水等に放射性セシウム吸着剤を投入して用いるような場合には、放射性セシウム吸着剤の存在箇所等を遠隔監視することも可能である。

50

【実施例】

【0061】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0062】

(参考例1)

紺青20質量部、酸化鉄20質量部、分子量4000のポリエチレンワックス20質量部、低密度ポリエチレン40質量部、及びフェノール系酸化防止剤0.2質量部をヘンシェルミキサーで混合した。二軸押出機を使用して140℃の成形温度でペレットを造粒し、マスターバッチを得た。得られたマスターバッチ5部、及びポリプロピレン45部を混合した後、熔融紡糸機を使用し、成形温度（熔融紡糸温度）140℃の条件で紡糸して太さ20μmの繊維を得た。得られた繊維には、2.0質量%の紺青が含有されていることを確認した。得られた繊維を長さ10mmに切断し、内径12mmのカラムに30質量部充填した。硝酸セシウム70mg/L、及び硫酸ナトリウム200g/Lを含有する硝酸セシウム水溶液（中性）500mLを、2mL/分の速度でカラムに通過させた。カラムから流出した流出液のセシウム濃度を原子吸光分析装置（検出限界：0.006mg/L）を使用して測定した。下記式（2）に従って算出した除染係数は「3.5」であった。

除染係数＝硝酸セシウム水溶液のセシウム濃度／流出液のセシウム濃度

・・・（2）

【0063】

(参考例2)

低密度ポリエチレンに代えて、アクリル酸エチル単位の含有割合が10質量%のエチレンアクリル酸エチル共重合体40質量部を用いたこと以外は、前述の参考例1と同様にしてマスターバッチを得た。また、参考例1と同様にして繊維を得た。参考例1と同様にして測定及び算出した除染係数は「5.5」であった。

【0064】

(実施例3)

ポリ乳酸10質量部、コーンスターチ70質量部、モノステアリン酸ソルビタン0.1、紺青10質量部、及び酸化鉄10質量部をヘンシルミキサーで混合して吸着剤組成物を得た。得られた吸着剤組成物を二軸押出機に投入し、シリンダー温度を180℃として押出成形して成形体を得た。また、得られた成形体を切断して試験用成形体を得た。得られた試験用成形体を使用し、前述の参考例1と同様にして測定及び算出した除染係数は「127.3」であった。

【0065】

(比較例1)

紺青を用いなかったこと以外は、前述の参考例1と同様にしてマスターバッチを得た。また、参考例1と同様にして繊維を得た。参考例1と同様にして測定及び算出した除染係数は「1.2」であった。

【0066】

以上の結果から、実施例及び参考例で得た放射性セシウム吸着剤は、セシウムを効率よく吸着可能であることが分かった。なお、実施例及び参考例で得た放射性セシウム吸着剤は、磁力で容易に分離することができる。

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明の放射性セシウム吸着剤は、原子力発電所等の放射性物質取扱施設から発生するセシウムを含む廃液や排ガスからセシウムを効率よく除去できる材料として好適である。また、防毒マスク等に用いれば、大気中に含まれるセシウムを効率的に除去することができる。なお、一般用マスク等にも好適に使用することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 松崎 悟
東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社内
- (72)発明者 山南 隆徳
東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社内
- (72)発明者 吉田 明男
東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

審査官 鳥居 祐樹

- (56)参考文献 特開2007-014841 (JP, A)
特開平05-066295 (JP, A)
特開2012-237735 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-------------------------|
| G 2 1 F | 9 / 1 2 |
| G 2 1 F | 9 / 0 6 |
| B 0 1 J | 2 0 / 0 0 - 2 0 / 2 8 1 |
| B 0 1 J | 2 0 / 3 0 - 2 0 / 3 4 |