

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K20058

研究課題名(和文) 汚染土壌からのCs脱着及び濃縮手法の開発

研究課題名(英文) Development of a process for the removal and condensation of cesium from radiation contaminated soil

研究代表者

吉岡 敏明 (Yoshioka, Toshiaki)

東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：30241532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：2011年の東日本大震災の際起きた原発事故により放出された $^{137}\text{Cs}$ が土壌に付着することにより膨大な量の汚染土壌が発生し、その減容化は重要な課題である。本研究は、土壌から $\text{Cs}^+$ を脱着し、イオン会合体相として濃縮する手法を実用化を見据えつつ開発する、汚染土壌減容化に大きな意義のある研究である。

本研究ではまず、アルミノケイ酸塩鉱物であるモルデナイトとA型ゼオライトの $\text{Cs}^+$ 吸着能を検討した後、 $\text{NaTPB}$ および $\text{NaTFPB}$ を用いて $\text{Cs}^+$ 吸着鉱物からの $\text{Cs}^+$ 脱着について検討し、脱着可能であることが示唆された。さらに、水相の $\text{Cs}^+$ 捕捉およびイオン会合体相へ濃縮する種々の反応条件について検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究代表者らは水溶液中の $\text{Cs}^+$ を除去・濃縮する手法の有効性について報告しているが、汚染土壌に吸着された金属イオンを脱着しイオン会合体相へと濃縮する手法は確立されていない。本研究は $\text{Cs}^+$ を吸着した土壌の減容化を目指し、水系からではなく土壌から $\text{Cs}^+$ を脱着、その後イオン会合体相へと濃縮可能とする手法を開発するものである。本手法の着想には、今まで前例のない土壌から対象の金属を脱着、イオン会合体相へ濃縮するという学術的な視点と、本プロセスの実用化により汚染土壌の減容化を実現するという実践的な視点の2つを含んでおり、本研究成果は学術的にも社会的にも大きな意義を有する。

研究成果の概要(英文)：The nuclear accident following the Great East Japan Earthquake in 2011 contaminated an enormous amount of soil owing to the  $^{137}\text{Cs}$  emitted from the nuclear plant. To resolve this problem, this study developed a method for desorbing the  $\text{Cs}^+$  strongly adsorbed in the soil using a complexing substance and then concentrating it as an ion-aggregate phase. To demonstrate this method, mordenite and A-type zeolite were selected as  $\text{Cs}^+$  adsorption minerals, and the results of an adsorption investigation revealed that these minerals, along with sodium tetraphenylborate ( $\text{NaTPB}$ ) and sodium tetrakis(4-fluorophenyl) borate hydrate ( $\text{NaTFPB}$ ), resulted in significant  $\text{Cs}^+$  desorption. We also elucidated the desorption reaction mechanism. Furthermore, we investigated a method for trapping the desorbed  $\text{Cs}^+$  in an aqueous phase and concentrating it to form an ion-aggregate phase. These findings have the potential to significantly contribute to reducing the volume of contaminated soil.

研究分野：環境プロセス工学

キーワード：セシウム 脱着 テトラフェニルほう酸ナトリウム イオン会合体

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

東日本大震災時の原発事故によって放出した放射性<sup>137</sup>Csは、汚染水や汚染土壌等、様々な汚染廃棄物を生み出した。除染により発生する廃棄物量は約2800万m<sup>3</sup>(「除染等の措置等に伴って生じる土壌等の量の推定について」(2011年9月12日))と量が膨大であるため、適切な管理・保管のためには汚染土壌の減容化が不可欠である。研究代表者はこれまで、イオン会合体の優れた濃縮能力に着目し、水溶液中に遊離したCs<sup>+</sup>を錯形成物質とイオン会合体を用いてCs<sup>+</sup>を除去・濃縮することによる減容化の有効性を報告してきた(吉岡敏明ら、環境放射能除染学会誌、4、239-245、2016)。この手法は、水溶液中のCs<sup>+</sup>を錯形成物質により捕捉した後、適した有機イオン及び有機陰イオンによりイオン会合体相を形成させ、その相へCs<sup>+</sup>を濃縮する方法である。これにより水相からのCs<sup>+</sup>抽出率97%、イオン会合体相への濃縮率300倍を達成している。この手法の特徴として、生成する相の体積が非常に小さいことが挙げられる。この手法を用いることにより、吸着しているCs<sup>+</sup>を汚染土壌から脱着させ、イオン会合体相として濃縮することで、汚染土壌と汚染水を大幅に減容化させることが期待できる。

### 2. 研究の目的

上述の通り、研究代表者らは水溶液中のCs<sup>+</sup>を除去・濃縮する手法の有効性について報告している。しかし、汚染土壌に吸着された金属イオンを脱着し、イオン会合体相へと濃縮する手法は確立されていない。従って、本研究はCs<sup>+</sup>を吸着した土壌の減容化を目指し、先の手法をさらに発展させ、水系からではなく土壌からCs<sup>+</sup>を脱着、その後イオン会合体相へと濃縮可能とする手法を開発することを目的とする。さらに本研究手法の実用化に向け、土壌を構成する鉱物種の差異を始めとする、種々の影響を考慮したCs<sup>+</sup>脱着・濃縮のプロセスを開発する。

本手法を用いて様々な汚染土壌から対象となる金属を脱着し、その後イオン会合体相へと濃縮することで、土壌の汚染除去と同時に発生するスラッジ等の二次廃棄物の大幅な減容化が可能となる。従って、本プロセスによって濃縮するという本手法の着想には、全ての汚染土壌の減容化という実践的な視点と、今まで前例のない土壌から対象の金属を脱着、イオン会合体相へ濃縮するという学術的な視点の2つを含んでおり、本研究はこれらの視点を包摂した挑戦的研究開発と言える。

### 3. 研究の方法

本研究課題の研究方法は、大きく以下の二つ、すなわち、一つ目は、アルミノケイ酸塩鉱物のCs<sup>+</sup>吸着能およびテトラフェニルほう酸ナトリウム(NaTPB)・テトラキス(4-フルオロフェニル)ほう酸ナトリウム(NaTFPB)を用いたCs<sup>+</sup>脱着の検討、二つ目は水相のCs<sup>+</sup>捕捉およびイオン会合体相への濃縮である。

#### (1) Cs<sup>+</sup>を吸着したゼオライトからの脱着能の検討

本研究では始めにアルミノケイ酸塩鉱物のCs<sup>+</sup>吸着能について検討した。その後、作製したCs<sup>+</sup>吸着アルミノケイ酸塩鉱物からNaTPBおよびNaTFPB、溶媒にはニトロベンゼンを用いてCs<sup>+</sup>脱着の検討を行った。さらに、アルミノケイ酸塩鉱物からのCs<sup>+</sup>脱着反応において、速度論的解析を行い、本手法による脱着機構の考察を行った。これら本研究手法の前半の流れを示したのが図1である。

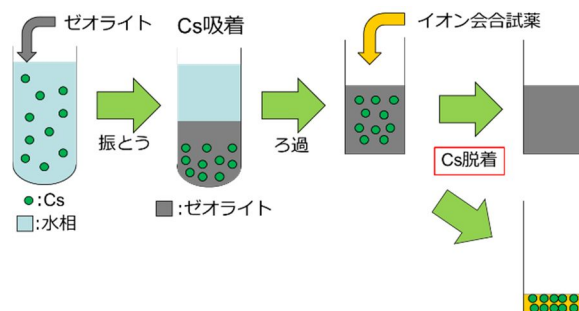


図1 Cs<sup>+</sup>吸着および脱着能の検討手法

#### (2) 水相のCs<sup>+</sup>捕捉およびイオン会合体相への濃縮

続いて本研究手法の後半部分を示したのが図2である。本研究手法を実土壌・実排水に適用するためには、汚染水中の共存金属イオンや、分離操作、使用試薬について検討する必要がある。まずアルカリ金属種の塩を用いることで、Cs<sup>+</sup>吸着ゼオライトから水相へのCs<sup>+</sup>脱着の検討を行った。次に水相のCs<sup>+</sup>捕捉およびイオン会合体相への濃縮技術について、実排水を想定した条件での濃縮実験として、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>の影響や相分離操作に関して検討した。また、PFOA・PA<sup>+</sup>のイオン会合体の代替イオン会合体の探索を行いCsTPBの濃縮に関して検討した。さらに土壌、植物、焼却飛灰由来の放射能Cs<sup>+</sup>含有排水を作製し、放射能Cs<sup>+</sup>含有排水からのCs<sup>+</sup>捕捉およびイオン会合体相への濃縮について検討を行った。

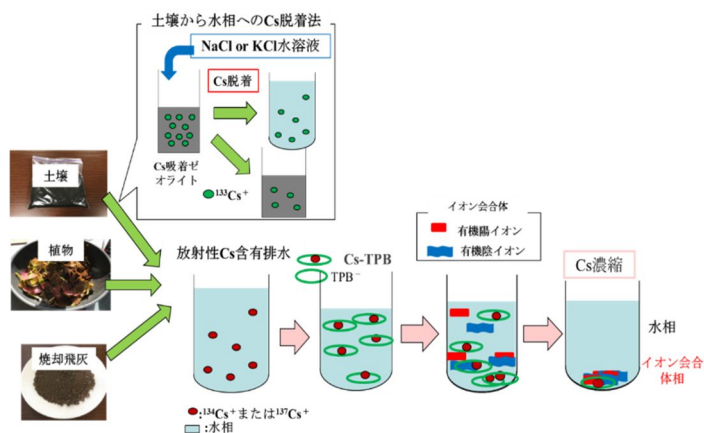


図2 Cs<sup>+</sup>捕捉およびイオン会合体相への濃縮手法

#### 4. 研究成果

本研究の成果について以下にまとめる。

##### (1) Cs<sup>+</sup>を吸着したゼオライトからの脱着能の検討

本研究ではアルミノケイ酸塩鉱物の代表例として A 型ゼオライトとモルデナイトを選択し、まずこれらのゼオライトの Cs<sup>+</sup>吸着挙動を検討した。ゼオライトを用いた Cs<sup>+</sup>吸着実験では、A 型ゼオライト及びモルデナイトのどちらも Cs<sup>+</sup>吸着が確認された。実験により得られた Cs<sup>+</sup>吸着等温線及び Langmuir プロットから、今回の実験条件において A 型ゼオライトの Cs<sup>+</sup>最大吸着量は 270 mg/g、モルデナイトでは 222 mg/g と求められた。

次に、NaTFPB および NaTPB を用いて、Cs<sup>+</sup>を吸着したゼオライトからの Cs<sup>+</sup>脱着率の検討および反応機構の検討を行った。Cs<sup>+</sup>脱着実験により、Cs<sup>+</sup>吸着ゼオライトから NaTFPB および NaTPB を用いることで、Cs<sup>+</sup>を強く吸着する物質であるゼオライトからも Cs<sup>+</sup>脱着可能であることが確認された。NaTFPB と NaTPB を比較した際、どちらのゼオライトからの Cs<sup>+</sup>脱着においても NaTFPB の方が NaTPB を用いた場合よりも非常に大きい Cs<sup>+</sup>脱着率を示した。これは、NaTFPB に NaTPB にはない F 基が各ベンゼン環の先についており、その F 基が持つ疎水性によりアルカリ金属の中では疎水性が高い Cs<sup>+</sup>と疎水性相互作用によって、より強く Cs<sup>+</sup>を NaTFPB が引き付けることができたためと考えられる。そこで高い脱着率を示した NaTFPB を用いて、更なる脱着率向上のために、ゼオライトの粒径や温度、NaTFPB 量等が Cs<sup>+</sup>脱着率に及ぼす影響について検討した。結果としてモルデナイトの粒径を小さくし、

NaTFPB と吸着された Cs との接触性を向上させることで、Cs<sup>+</sup>脱着率を 97%にまで向上させることができた(図 3)。さらに本研究では Cs<sup>+</sup>吸着ゼオライトからの NaTFPB を用いた Cs<sup>+</sup>脱着について速度論的解析を行った。A 型ゼオライトにおいて、速度モデル式へのフィッティング結果から NaTFPB による Cs<sup>+</sup>吸着 A 型ゼオライトからの Cs<sup>+</sup>脱着反応は擬二次速度式に当てはまることが示唆された。また、擬二次速度式の結果をもとにアレニウスプロットを作成し、活性化エネルギーを算出した結果 5.9 kJ/mol となり、物質移動律速として妥当な値と判断した。

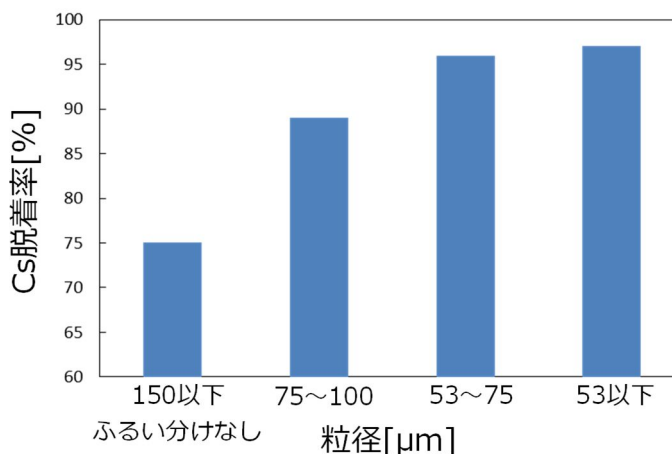


図 3 モルデナイトの粒径による脱着率の変化  
(NaTFPB/Cs=3, 振とう時間 6 hr)

##### (2) 水相の Cs<sup>+</sup>捕捉およびイオン会合体相への濃縮

TPB<sup>-</sup>による水相の Cs<sup>+</sup>捕捉およびイオン会合体 (PFOA<sup>-</sup>PA<sup>+</sup>) 相への濃縮

実際の Cs<sup>+</sup>含有排水処理を想定した TPB<sup>-</sup>による水相の Cs<sup>+</sup>捕捉及びイオン会合体相への濃縮を検討した。具体的には、Cs<sup>+</sup>と同じアルカリ金属種の Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、イオン会合体相の着色、静置による相分離・相分離後の静置時間の Cs<sup>+</sup>抽出への影響を検討した。モル比 Na<sup>+</sup>/Cs<sup>+</sup>の増加に伴い、Cs<sup>+</sup>抽出率は増加した一方、水相とイオン会合体相中の TPB<sup>-</sup>量は大きく変化せず、イオン会合体相中の TPB<sup>-</sup>量は、CsTPB 理論量とほぼ一致したことから、Na<sup>+</sup>は Cs<sup>+</sup>と TPB<sup>-</sup>の反応において競合しないことが示唆された。一方、モル比 K<sup>+</sup> / Cs<sup>+</sup>が増加することで、イオン会合体相中の TPB<sup>-</sup>量は増加し、水相の TPB<sup>-</sup>量は減少した。また、K<sup>+</sup> / Cs<sup>+</sup> モル比ともにイオン会合体相中の TPB<sup>-</sup>量と Cs-TPB 理論量と真逆の傾向を示したことから、K<sup>+</sup>は Cs<sup>+</sup>と TPB<sup>-</sup>の反応において競合していることが示唆された。

次に水相から相分離するイオン会合体相は無色透明であるため、水相との分離操作を容易にすることを目的とし、イオン会合体の着色について検討した。クルクミン、アゾ染料のオイルレッド O、スタンブラック B を選択した結果、すべての物質でイオン会合体相を着色可能であることがわかったが、pH を変化させるとクルクミンは弱アルカリ側で分解され無色透明となった。一方、アゾ染料の 2 種は pH を変化させても着色可能であり、Cs<sup>+</sup>抽出率への影響はなかった。

イオン会合体 (PFOA<sup>-</sup>PA<sup>+</sup>) の代替イオン会合体の探索および Cs-TPB のイオン会合体相への濃縮

当初有機陰イオンとして選択した PFOA<sup>-</sup>が使用削減傾向にあることから、これに代わる代替イオンの探索し、得られた代替イオン会合体を用いて CsTPB のイオン会合体相への濃縮を検討した。有機陰イオン PFHA<sup>-</sup>、DBS<sup>-</sup>、TPB<sup>-</sup> に対して、今回行った条件では相分離不可能であった。PFHA<sup>-</sup> はより大きな疎水性を持つ有機陽イオンをカウンターカチオンにしなければ相分離しないこと、DBS<sup>-</sup> は界面活性を持つためイオン会合体相が相分離し難いこと、TPB<sup>-</sup> はアンモニウム塩と多量の沈殿を生成することが示唆された。

CsTPB の代替イオン会合体 TS<sup>-</sup>Ben<sup>+</sup>相への濃縮に関しては、TPB<sup>-</sup>量とともに Cs<sup>+</sup>抽出率は増加

した。初期水相モル比  $TS^- / Ben^+$  を変化させても、 $Cs^+$  抽出率はほとんど変化しなかった。pH を変化させた結果、pH 7.0 で最大  $Cs^+$  抽出率を示した。

一方、有機イオン存在率は、どの条件においてもほとんど変化なく、 $Ben^+$  と  $TPB^-$  はすべてイオン会合体相に存在することが分かった。また  $TS^-$  はほとんど水相に存在し、イオン会合体相中には  $Ben^+$  のモル量と同等の  $TS^-$  が含まれることから、イオン会合体相  $TS^- / Ben^+$  の構成モル比  $TS^- / Ben^+ = 1$  が維持されていることが分かった。相分離後の静置時間経過とともに  $Cs^+$  抽出率は減少した。しかし存在率の結果から、静置時間経過とともに  $Cs^+$  抽出率が減少しても  $TPB^-$  はすべてイオン会合体相に存在したことが分かった(図4(a), (b))。この結果から、静置時間経過により一度イオン会合体相に抽出された  $Cs^+$  が静置時間経過とともに解離し、水相中に  $Cs^+$  を放出することが示唆される。なお、図4(a), (b)の条件は、( $C_{w0} = 3.6 \times 10^{-5}$  M,  $V_{w0} = 42$  ml,  $V_{IA} = 0.2$  mL,  $TPB^- / Cs^+ = 5.0$ )であった( $C_{w0}$ : 初期の水相  $Cs^+$  濃度(M)、 $V_{w0}$ : 初期水相体積 (mL)、 $V_{IA}$ : イオン会合体相 (mL))。

土壤、植物、焼却飛灰由来の放射能  $Cs^+$  含有排水からの  $Cs^+$  捕捉およびイオン会合体相への濃縮

土壤、植物、焼却飛灰由来の放射能  $Cs^+$  含有排水を作製し、放射能  $Cs^+$  含有排水からの  $Cs^+$  捕捉およびイオン会合体相への濃縮を検討した。土壤由来の放射性  $Cs^+$  含有排水の作製にあたり、 $Cs^+$  吸着ゼオライトからの NaCl、KCl 水溶液による水相への  $Cs^+$  脱着を検討した。NaCl 濃度を変化させ  $Cs^+$  脱着実験を行った結果、 $Cs^+$  脱着率は濃度に伴い増加し、最大 NaCl 濃度(4.51M)における  $Cs^+$  脱着率は A 型ゼオライトでは 57.4 %、モルデナイトでは 51.8 %となった。続いて、放射性  $Cs^+$  を含有した土壤から NaCl 水溶液を用いて放射性  $Cs^+$  脱着実験を行った結果、脱着が確認され 2.3 ~ 50 Bq/kg の排水を得ることができたが、その脱着率は 0.92 ~ 1.6 % の非常に低い値となり、 $Cs^+$  吸着ゼオライトとは大きく異なる結果となった。得られた土壤からの放射性  $Cs^+$  含有排水及び、植物、焼却飛灰由来の放射性  $Cs^+$  含有排水からの  $Cs^+$  捕捉およびイオン会合体相への濃縮を検討した結果、すべての排水で放射性  $Cs$  抽出率は低い値となった。これは排水中に  $Cs^+$  に対して  $10^{10}$  倍以上の  $Na^+$  や  $K^+$ 、または植物色素が含まれており、これらの影響が無視できないためと考える。また、モル濃度が極めて小さい放射性  $Cs^+$  含有排水において、他の物質( $Na^+$ 、 $K^+$ 等)の影響が少ない放射性  $Cs^+$  含有排水を作製することは難しいことが示唆された。

図5に黒ボク土壤を用いた実験結果を示す。放射性  $Cs$  を含む3種類の黒ボク土壤から 10 w% または 20 w% の NaCl 水溶液を用いて放射性  $Cs^+$  を脱着させ、そのろ液を放射性  $Cs^+$  含有排水 (No.1 ~ No.3) とした。そこに、 $TPB^-$  及びイオン会合体 ( $PFOA^- / PA^+$ ) を加えて濃縮実験を行った。 $Cs^+$  抽出率は、最大でも 28 % にとどまった。これは、 $Cs^+$  脱着に用いた  $Na^+$  が放射性  $Cs^+$  に対して約  $10^{12}$  倍含むためと考える。

以上、本研究の成果についてまとめた。本研究では、テトラフェニルホウ酸による水相の  $Cs^+$  捕捉およびイオン会合体相への濃縮技術について、実排水への適用化を目的として、実排水処理を想定した条件

および、代替イオン会合体の探索をし、代替イオンを用いた濃縮を試みた。さらに土壤、植物、焼却飛灰から放射能  $Cs^+$  含有排水を作製し、放射能  $Cs^+$  含有排水からの  $Cs^+$  捕捉およびイオン会合体相への濃縮を検討した。本研究によりテトラフェニルホウ酸による水相の  $Cs^+$  捕捉およびイオン会合体相への濃縮について多くの学術的知見を得ることができた。本研究の成果は将来的に実排水・実土壤の減容化処理への適用に向けて大きく寄与するものと考えられる。

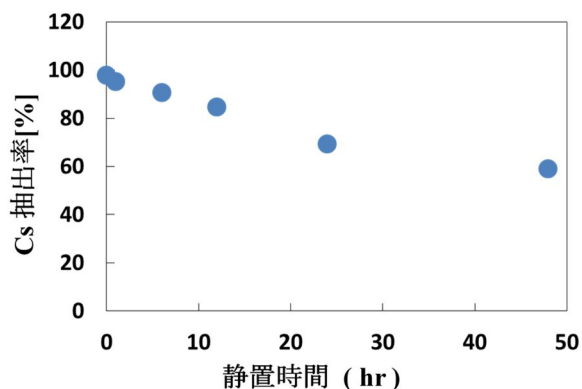


図4(a) 相分離後静置時間の  $Cs^+$  抽出率への影響

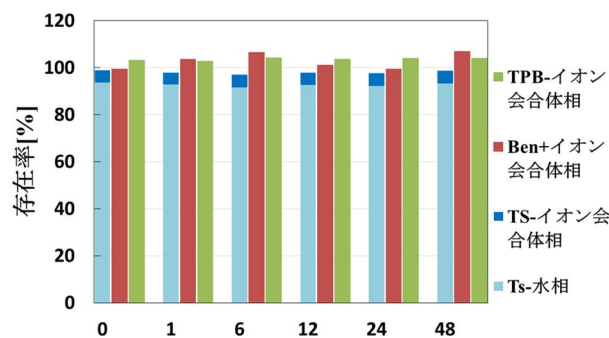


図4(b) 静置時間 (hr)

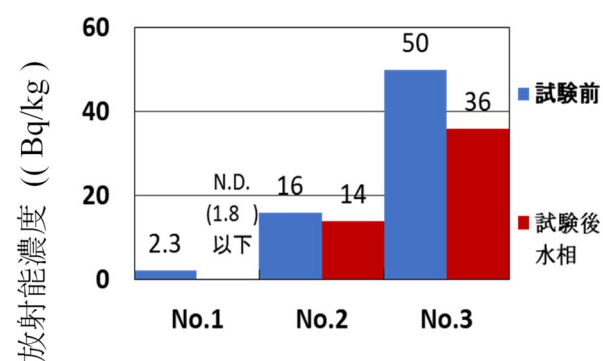


図5 黒ボク土壤由来の  $Cs^+$  含有排水の放射能濃度

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1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 0件）

1. 著者名 Shogo Kumagai, Kotaro Hayashi, Tomohito Kameda, Naoya Morohashi, Tetsutaro Hattori, Toshiaki Yoshioka	4. 巻 197
2. 論文標題 Identification of number and type of cations in water-soluble Cs(+) and Na(+) calix[4]arene-bis-crown-6 complexes by using ESI-TOF-MS	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemosphere	6. 最初と最後の頁 181-184
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.chemosphere.2018.01.040	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大平早希, 齋藤優子, 熊谷将吾, 亀田知人, 吉岡敏明
2. 発表標題 Cs捕捉物質及びイオン会合体を用いた水相中のCs濃縮
3. 学会等名 第7回環境放射能除染学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大平早希, 熊谷将吾, 齋藤優子, 亀田知人, 横塚亨, 田邊大次郎, 吉岡敏明
2. 発表標題 アルカリ金属塩を用いた粘土鉱物からのCs脱着
3. 学会等名 平成29年度第6回環境放射能除染研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大平早希, 熊谷将吾, 齋藤優子, 亀田知人, 横塚亨, 田邊大次郎, 吉岡敏明
2. 発表標題 アルカリ金属塩を用いたA型ゼオライトからのCsの脱着
3. 学会等名 平成29年度第26回廃棄物資源循環学会研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大平早希, 熊谷将吾, 齋藤優子, 亀田知人, 横塚享, 田邊大次郎, 吉岡敏明
2. 発表標題 Desorption of cesium from zeolite by using typical chelating agents and alkali metal salts
3. 学会等名 平成29年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大平早希, 齋藤優子, 熊谷将吾, 亀田知人, 吉岡敏明
2. 発表標題 イオン会合体を用いた水溶液中のセシウム濃縮
3. 学会等名 平成29年度第8回廃棄物資源循環学会東北支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 須藤れな, 熊谷将吾, 齋藤優子, 亀田知人, 吉岡敏明
2. 発表標題 錯形成物質を用いた水相からイオン会合体相へのSr <sup>2+</sup> 及びCs <sup>+</sup> の抽出
3. 学会等名 第8回環境放射能除染研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 須藤れな, 熊谷将吾, 齋藤優子, 亀田知人, 吉岡敏明
2. 発表標題 水相からイオン会合体相へのSr <sup>2+</sup> およびCs <sup>+</sup> 同時抽出プロセスの検討
3. 学会等名 第30回廃棄物資源循環学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 須藤れな, 熊谷将吾, 長洲亮佑, 横塚享, 田部智保, 齋藤優子, 亀田知人, 吉岡敏明
2. 発表標題 キレート剤を用いた汚染土壌からの鉛除去
3. 学会等名 第12回廃棄物資源循環学会東北支部・第7回日本水環境学会東北支部合同研究発表会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----