

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：32675

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K12226

研究課題名（和文）粘土鉱物/アパタイト複合体によるCsとSrの同時回収・安定化に向けた基盤構築

研究課題名（英文）Development for simultaneous recovery and fixation of Cs and Sr using clay minerals/apatite composites

研究代表者

渡辺 雄二郎（WATANABE, Yujiro）

法政大学・生命科学部・教授

研究者番号：60410297

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、Cs137とSr90に対して高選択性を有する粘土鉱物（ゼオライト・雲母）/アパタイト複合体を作製し、核燃料デブリ由来の汚染水中のCs137とSr90の同時回収・安定化の検討を行った。その結果、アパタイトを介した黒雲母とゼオライトの複合体（黒雲母/アパタイト/ゼオライト複合体）が作製できること、本複合体がCs⁺に加え、Sr²⁺を同時に回収可能なことを明らかにした。また、雲母にアルミニウムを導入した複合体を作製でき、アパタイトのSr²⁺吸着性能を保持したままCs⁺選択性を向上させることに成功した。さらに、Cs⁺回収後の複合体が高い溶液安定性を示すことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

福島第一原発の廃炉作業では燃料デブリの早期取り出しが緊急課題となっている。しかし取り出しには30年以上の長期間を要し、炉内環境中での長期的な安全保管対策と共に、環境中への核種移行遅延対策が必要となる。本研究により、アパタイトを介した風化黒雲母/ゼオライト/アパタイト複合体をイオン交換を駆使した新規手法により作製でき、得られた複合体はCs⁺とSr²⁺の高選択性と高い溶液安定性を示すことを明らかにし、燃料デブリ由来の汚染水中の¹³⁷Cs、⁹⁰Sr同時回収・安定化法を提案できた。本複合体は原子炉建屋付近において広範囲の¹³⁷Csと⁹⁰Sr濃度域で利用できる吸着材（核種移行遅延材）として期待される。

研究成果の概要（英文）： In this study, we prepared clay minerals (zeolite/mica)/apatite composites with high selectivity for Cs137 and Sr90, and investigated the simultaneous recovery and fixation of Cs137 and Sr90 in contaminated water derived from nuclear fuel cycle debris. It was found that a composite of biotite and zeolite via apatite (biotite/apatite/zeolite composite) can be fabricated and that this composite can simultaneously recover Sr²⁺ and Cs⁺. In addition, we were able to fabricate an aluminum-incorporated mica composite and succeeded in improving the Cs⁺ selectivity while maintaining the Sr²⁺ adsorption performance of apatite. Furthermore, the composite after Cs⁺ recovery was found to have high solution stability.

研究分野：環境材料化学

キーワード：セシウム ストロンチウム ゼオライト 雲母 アパタイト 複合体 吸着 放射性物質

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

福島第一原発の廃炉に向けたロードマップでは、燃料デブリの取り出しは2021年内に開始され、その後30年以上を要することが予想され、長期間の炉内環境中での安全保管対策や環境影響評価と共に、環境中への核種移行遅延対策が必要となる。これまで我々は自然に多産する粘土鉱物（雲母、ゼオライト）とアパタイト(HAp)に着目し、 Cs^+ と Sr^{2+} の特異吸着サイトの解明や多価カチオン導入及びこれらのナノ領域での複合化による高機能化に関する研究を推進してきた。雲母は、福島土壌中において ^{137}Cs を選択的に吸着することが明らかになっている。また、その端面のフレイドエッジサイトやくさび型空間(HIVサイト)において ^{137}Cs を特異的に吸着することが報告されている。さらに Al^{3+} などの多価カチオンを層間導入することでHIVサイトを有する風化雲母を人工的に作製でき、低濃度域で高い Cs^+ 選択性を示すことを明らかにしている。ゼオライトは、 ^{137}Cs に対して高選択性を示し、粒状物質としてカラム吸着分離に使用できることから現場で使用するには大変優れている。その中でもモルデナイト(MOR)は、吸着容量が大きく、高濃度域で高い Cs^+ 選択性を有することが明らかになっている。一方、HApは、構造中の Ca^{2+} と似た化学的性質を有する Sr^{2+} を置換し、構造内に安定保持できる。これらの吸着材は地質学的年代スケールの長期にわたり物理・化学的に極めて安定な化合物であり、安価に大量合成することが可能なため、安全性・経済性の点でも優れている。しかし、風化雲母では Cs^+ 吸着容量と Sr^{2+} 選択性が低いこと、ゼオライトでは低濃度域での Cs^+ や Sr^{2+} 選択性が低いこと、HApでは Cs^+ 選択性が低いことから、そのままでは燃料デブリ由来の広範囲の濃度の汚染水中からの ^{137}Cs と ^{90}Sr の同時回収・安定化はできない。また単にこれらの物質を混合するだけでは粒子サイズや比重が異なるため相分離し、長期間の安定な同時吸着は見込めない。もしこれらの材料の機能を生かしたまま、ナノ領域で複合化できれば、上記欠点を補う汚染水中の ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 同時回収・安定化法として有効である。本研究では雲母とゼオライトが持つ「陽イオン交換能」を利用した新規合成法によりナノ領域でHApと複合化し、上記課題を検討した。

2. 研究の目的

本研究では環境中で使用できる安価な Cs^+ 吸着材として粘土鉱物（雲母とMOR）、 Sr^{2+} 吸着材としてHApに着目し、これまで蓄積してきた雲母及び無機ナノ複合体（ゼオライト/HAp複合体）を用いた ^{137}Cs の回収・長期安定化システムに関する技術を基に、粘土鉱物/HAp複合体を作製し、燃料デブリ由来の汚染水中の ^{137}Cs と ^{90}Sr の安定化法を確立する。本研究に先立ち Ca^{2+} 型ゼオライトとリン酸アンモニウム水溶液をアルカリ条件下で反応させるゼオライトが持つ陽イオン交換能を生かした独自の手法で、ゼオライト表面に均一にHApを形成することに成功している。本方法は陽イオン交換体である雲母にも適用できるため、HApを介した雲母とゼオライトのナノ領域での複合化が期待できる。さらにHIVサイトを有する風化雲母を人工的に作製する我々独自の技術を用いることにより、雲母の機能を十分に生かした ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 同時回収・安定化材となり得る（図1 本研究における複合体作製方法 参照）。

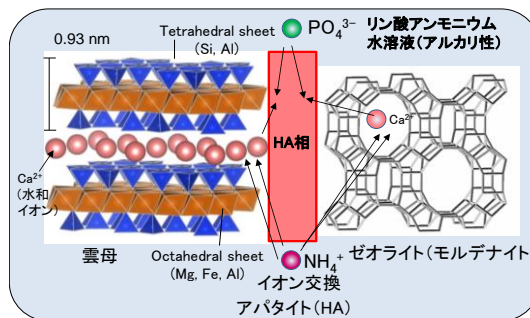


図1 本研究における複合体作製方法

3. 研究の方法

(1) 雲母／アパタイト／ゼオライト複合体の作製

0.5 mol/L のリン酸アンモニウム水溶液 40 mL に Ca 型雲母 (Mica) 0.3 g、Ca 型 MOR 0.3 g またはその両方(Mica 0.15 g, MOR 0.15 g)を入れ、80°C で 24 h 反応させた。反応後、吸引ろ過により固液分離し、乾燥機を用いて 60°C で乾燥させた。得られた固相は粉末 X 線回折装置 (XRD)、走査型顕微鏡(SEM)、及びエネルギー分散型 X 線分析装置(EDX)で評価した。

(2) Cs⁺及び Sr²⁺の吸着・溶出試験

得られた試料 0.1 g を 10 mL の塩化セシウム水溶液(Cs⁺濃度を 0.1~10 ppm に調製)、または塩化ストロンチウム水溶液(Sr²⁺濃度を 0.1~10 ppm に調製)に入れ、室温で 24 h 接触させた。その後、ろ過により固液分離し、液相中の Cs⁺と Sr²⁺濃度を ICP 質量分析計(ICP-MS)で定量した。溶出試験は、10 ppm の Cs⁺、Sr²⁺吸着試験後の試料 0.05 g と 0.6 mol/L の塩化ナトリウム溶液 10 mL を 168 h 接触させることにより行った。固液分離後の Cs⁺と Sr²⁺濃度は ICP-MS で定量した。

(3) リン酸ナトリウム処理による風化雲母／アパタイト／ゼオライト複合体の作製と Cs⁺及び Sr²⁺の吸着試験

上記(1)の処理をリン酸ナトリウム処理に変えて合成した。Cs⁺、Sr²⁺の吸着は、4種の試料(Mica、天然 MOR、Mica/MOR 複合体(リン酸水素二ナトリウム処理、リン酸アンモニウム処理))各 0.1 g を Cs⁺と Sr²⁺の混合溶液 10 mL に入れ、室温で 24 時間接触させた。その後、シリンジを用いて固液分離し、得られた液相中の Cs⁺と Sr²⁺濃度を ICP-MS で定量し、吸着率を算出した。なお混合溶液の濃度は、Cs⁺: 1000 ppm, Sr²⁺: 1 ppm と、Cs⁺: 10000 ppm, Sr²⁺: 1 ppm とした。

(4) 雲母／アパタイト／ゼオライト複合体の風化処理(Al 導入)と Cs⁺及び Sr²⁺の吸着試験

Al 導入 Na⁺型 Mica 2 g、天然 MOR(宮城県愛子産)2 g をそれぞれ 0.5 mol/L 塩化カルシウム水溶液 500 mL に入れ、室温、260 rpm の条件で縦型振とう機を用いて 1 日間攪拌し、吸引ろ過を行った後 60°C で乾燥させ、Al 導入 Ca²⁺型 Mica(Na+Al 処理)と Ca²⁺型 MOR を得た。また、Na⁺型 Mica (塩化ナトリウム処理を 4 回行ったもの) 2 g を 0.5 mol/L 塩化カルシウム水溶液 400 mL、0.1 mol/L 塩化アルミニウム水溶液 100 mL の混合溶液に入れ、同様に攪拌・吸引ろ過を行い、Al 導入 Ca²⁺型 Mica(Ca+Al 処理)を得た。得られた Al 導入 Ca²⁺型 Mica 0.5 g と、Ca²⁺型天然 MOR 0.5 g を、0.5 mol/L のリン酸アンモニウム水溶液またはリン酸水素二ナトリウム水溶液 40 mL に入れ、80°C で 24 時間接触させ、吸引ろ過を行った後 60°C で乾燥させ、Al 導入 Mica/HAp/MOR 複合体を作製した。Al を導入していない複合体、Al 導入 Ca²⁺型 Mica(Na+Al 処理)を用いた複合体、Al 導入 Ca²⁺型 Mica(Ca+Al 処理)を用いた複合体(リン酸アンモニウム処理、リン酸水素二ナトリウム処理)の計 6 試料各 0.1 g を K⁺:1000 ppm, Cs⁺,Sr²⁺:1 ppm 混合溶液もしくは Cs⁺:1000 ppm, Sr²⁺:1 ppm 混合溶液 10 mL に入れ、室温で 24 時間接触させた後シリンジフィルタを用いて固液分離し、得られた液相中の Cs⁺、Sr²⁺濃度を ICP-MS で定量した。

4. 研究成果

図 2 にリン酸アンモニウム処理前後の Ca 型 Mica、Ca 型 MOR 及びリン酸アンモニウム処理後のこれらの混合物の XRD パターンを示す。リン酸アンモニウム処理後の試料では、処理前には見られなかった 32°付近に緩やかな HAp のピークが見られ、その強度は MOR を含む複合体で最も高く HAp 形成量が多いことが示唆された。また、リン酸アンモニウム処理後の Mica は、高角度側にシフトしており、Mica が Ca²⁺型から NH₄⁺型に変化したことを示してい

る。図3にリン酸アンモニウム処理後のMica、MOR及びMicaとMORの混合物のSEM像を示す。Mica板状結晶表面、MOR柱状結晶表面に100~300nmのHAp微結晶が観察された。また混合物においては、Mica板状結晶表面にHAp微結晶とHApを表面に有するMOR柱状結晶が観察された。これらのHAp形成は、MicaとMOR中のCa²⁺がリン酸アンモニウム中のNH₄⁺と陽イオン交換後、リン酸イオンと反応することによって起こると考えられる。

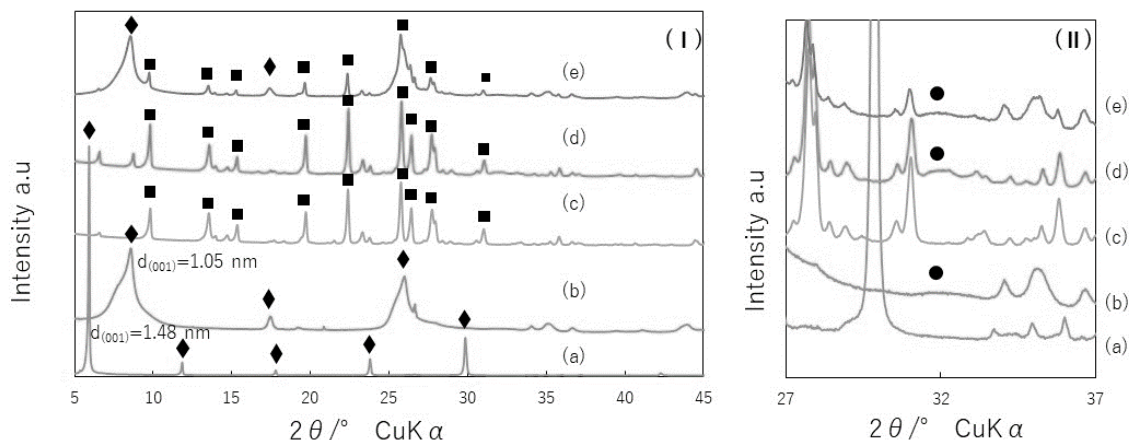


図2 リン酸アンモニウム処理前後の各試料のXRDパターン
(I:5~45°II:27~37°) ●:HAp,■:MOR,◆:Mica
(a)Ca型Mica,(b)Mica/HAp,(c)Ca型MOR,(d)MOR/HAp,(e)Mica/HAp/MOR

針状結晶のEDX分析結果から求めたCa/Pモル比は1.66と、HApの理論値1.67に近い値を示した。図4に各複合体の初期濃度とCs⁺、Sr²⁺吸着率の関係を示す。MOR/HAp複合体とMica/HAp/MOR複合体のCs⁺吸着率はいずれの濃度域においても85%以上と高く、Mica/HAp複合体の吸着率はそれより低い吸着率を示した。低濃度(0.1ppm)ではいずれの複合体もCs⁺吸着率が減少した。Cs⁺吸着容量が高いMORを含む複合体では、Cs⁺吸着率が高くなる傾向が見られた。一方、Cs⁺選択性の高いMicaを含む複合体では、吸着率が減少し、低濃度域における吸着率の向上が見られなかった。この結果は、Mica層間に比較的选择性の高いNH₄⁺が存在していることによる影響が考えられる。Sr²⁺低濃度(0.1ppm)ではいずれの吸着率も低く、高濃度では30%

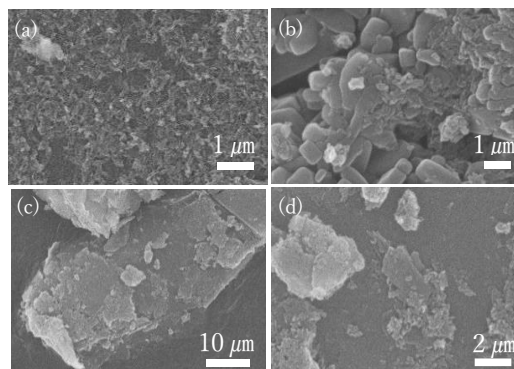


図3 リン酸アンモニウム処理後の試料のSEM(a)Mica/HAp,(b)MOR/HAp,(c)Mica/HAp/MOR,(d)(c)の拡大図

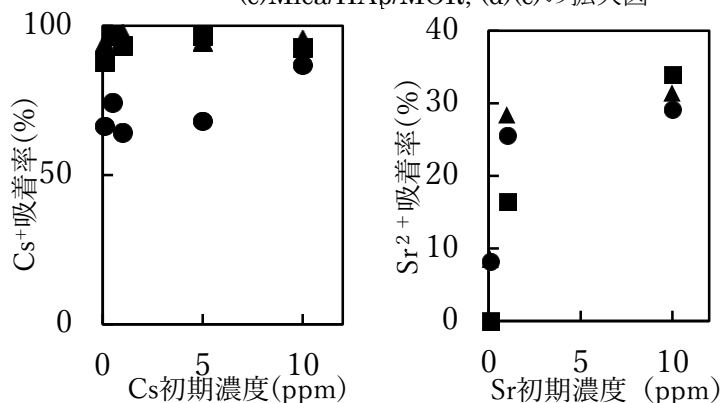


図4 各複合体のCs⁺、Sr²⁺吸着率(%)
(●:Mica/HAp,■:Mica/HAp/MOR,▲:MOR/HAp)

程度の吸着率を示した。またHAp形成量が多いMOR/HAp、Mica/HAp/MOR複合体はMica/HAp複合体と比較して若干吸着量が高かった。この結果は、HApの形成量の増加により吸着率が向上すること、本条件では低濃度のSr²⁺を吸着しにくいことを示している。Cs⁺、Sr²⁺吸着後のMica/HAp/MOR複合体の0.6mol/Lの塩化ナトリウム溶液を用いた溶出試験の結果

は、Cs⁺溶出率が 0.4%未満、Sr²⁺溶出率が 0.1%未満と低い値を示した。

Cs⁺、Sr²⁺吸着能の向上を目的に、Na 型の Mica/HAp/MOR 複合体の作製を行った。図 5 にリン酸ナトリウム処理後の XRD パターンを Ca 型 Mica、天然 MOR、リン酸アンモニウム処理後の複合体の XRD パターンと共に示す。Ca 型 mica で見られたピークが、2 種の複合体では高角側にシフトしていた。これは Mica 層間のイオンが、リン酸アンモニウム処理では NH₄⁺、リン酸水素二ナトリウム処理では Na⁺に置換されているためである。また、天然 MOR で見られたピークが、2 種の複合体についても同様に見られたことから、Mica と MOR が複合化されたことが示唆された。リン酸ナトリウム処理後の Mica/HA/MOR 複合体の SEM 像から Mica 表面に約 500 nm の柱状の MOR 結晶が確認されたことから、HAp を介して雲母と MOR が複合化されたことが示唆された。また、約 100 nm の針状の HAp 結晶が確認された。EDX 分析では、複合化前に検出されなかったリンが検出され、複合体全体では、Na が多く検出されたことから、Mica 層間と MOR 細孔に Na⁺が置換されていると考えられる。

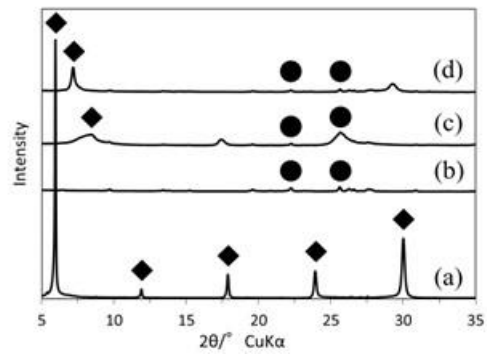


図 5 各試料の XRD パターン
(a)Ca 型雲母 (b)天然 MOR
(c) NH₄⁺型複合体 (d) Na⁺型複合体
◆ : 雲母 ● : MOR

図 6 に各試料 (天然黒雲母、天然 MOR、Na⁺型・NH₄⁺型雲母/HAp/MOR 複合体)の Cs⁺、Sr²⁺吸着率を示す。Na⁺型複合体が最も Cs⁺の吸着率が高かった。これは、Mica 層間、MOR 骨格内のいずれにも Na⁺が含まれていることで、Cs⁺に対する選択性が向上したためと考えられる。また、Sr²⁺についても、Na⁺型複合体が最も吸着率が高かった。これは、複合体中の HAp が Sr²⁺を選択的に吸着したためと考えられる。

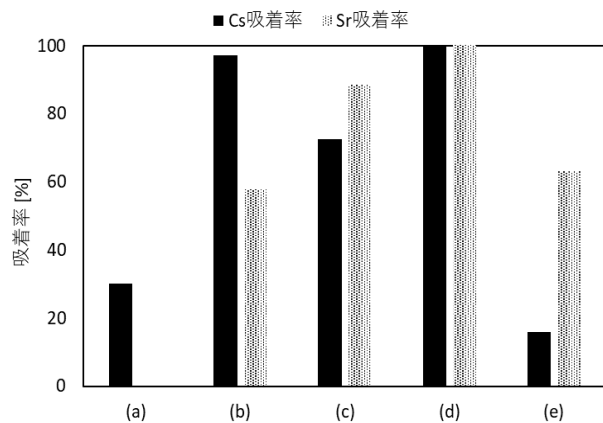


図 6 各試料の Cs⁺、Sr²⁺吸着率
(a)天然雲母, (b)天然 MOR, (c)NH₄⁺型複合体,
(d)Na⁺型複合体, (e)Na⁺型複合体
(a)~(d) Cs⁺: 1000 ppm, Sr²⁺: 1 ppm
(e) Cs⁺: 10000 ppm, Sr²⁺: 1 ppm

これは、複合体中の HAp が Sr²⁺を選択的に吸着したためと考えられる。

Na⁺型複合体の Cs⁺過剰条件における実験では (図 6(e))、Cs⁺の吸着率は大きく低下するものの、Sr²⁺の吸着率は大きく低下しないということが分かった。このことから、Mica 層間、MOR 骨格内が Cs⁺に占有された状態でも、HAp の働きにより、Sr²⁺が選択的に吸着されると考えられる。

複合体の風化処理については、塩化アルミニウム水溶液を Mica の処理時に加えることで、Mica に Al を導入した複合体(風化処理した複合体)を作製できることが明らかになった。また、Mica に Al を導入することで、HAp の Sr²⁺吸着能を保持したまま Cs⁺の選択性を向上できることが分かった。さらに、Cs⁺回収後の複合体が高い溶液安定性を示すことを明らかにした。

本研究により、アパタイトを介した風化黒雲母/ゼオライト/アパタイト複合体をイオン交換を駆使した新規手法により作製でき、得られた複合体は Cs⁺と Sr²⁺の高選択性と高い溶液安定性を示すことを明らかにし、燃料デブリ由来の汚染水中の ¹³⁷Cs、⁹⁰Sr 同時回収・安定化法を提案できた。本複合体は原子炉建屋付近において広範囲の ¹³⁷Cs と ⁹⁰Sr 濃度域で利用できる吸着材(核種移行遅延材)として期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Y. Watanabe, R. Kawabata, N. Taoka, T. Kaneda, S. Oshima, K. Tamura	4. 巻 33
2. 論文標題 Hydrothermal modification of chabazite for the fixation of cesium ions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Ion Exchange	6. 最初と最後の頁 122-126
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5182/jaie.33.122	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 -

1. 著者名 渡邊雄二郎	4. 巻 76
2. 論文標題 多孔質ケイ酸塩を用いた環境水中のセシウムイオン等金属イオン回収	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.	6. 最初と最後の頁 18-24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11457/swsj.76.1_18	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4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 浅野裕大, 高橋伶奈, 金田健, 田村堅志, 渡邊雄二郎
2. 発表標題 アパタイトを介した黒雲母/ゼオライト複合体の作製とセシウム及びストロンチウムイオン吸着挙動
3. 学会等名 第147回無機マテリアル学会学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊雄二郎
2. 発表標題 ゼオライトを用いたセシウムイオンの回収・安定化に関する研究
3. 学会等名 第12回環境放射能除染学会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊雄二郎, 田村堅志, 森山里咲, 田岡奈那子, 金田健, 小暮敏博
2. 発表標題 汚染土壌中のセシウム固定化機構の解明と減容化技術の開発(2) -放射性セシウムの回収と固定化-
3. 学会等名 第11回環境放射能除染学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊雄二郎, 安藤光輝, 森山里咲, 金田健, 田村堅志
2. 発表標題 ゼオライトを用いた福島土壌中の放射性セシウムの回収と固定化
3. 学会等名 第35回日本イオン交換研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

法政大学渡邊雄二郎研究室（環境材料化学研究室）ホームページ https://watanabelab.ws.hosei.ac.jp/wp/

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
研究分担者	田村 堅志 (TAMURA Kenji) (80370310)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー (82108)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------