

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24360285

研究課題名(和文) 粘土質(層状珪酸塩) 土壌中セシウムのマイクロ波加熱除去に関する物質工学的基礎研究

研究課題名(英文) Fundamental Research Using Materials Engineering Methods on Removal of Cesium in Clay (Layered Silicates) Soil by Microwave Heating

研究代表者

吉川 昇 (Yoshikawa, Noboru)

東北大学・環境科学研究科・准教授

研究者番号：70166924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究においては、層状珪酸塩としてパーミキュライトを水に懸濁し、Csをドーブした。種々の塩を添加した上で固体(粉末)状態でマイクロ波加熱を行なう事により、Csを有効に除去できる事を見出した。特にKCl、CaCl₂の添加がCsのイオン置換に効果がある事が分かった。また電気炉に比較し、700℃以下の加熱でマイクロ波加熱による効果がある事も分かった。上記の塩をパーミキュライトに添加する事により、誘電率や導電率が上昇し、マイクロ波加熱が起こり易くなる事も分かった。上記塩にCaCO₃を複合添加する事により、更に除去率を向上できる事が分かったが、マイクロ波加熱は困難になる事が分かった。

研究成果の概要(英文)：In this research, vermiculite was selected for a specimen as one of layered silicate salts. Vermiculite was suspended in water and Cs was doped. Various salts were mixed with the Cs-doped vermiculite in solid (powder) state and microwave was irradiated, which was found effective for Cs removal.

Addition of KCl and CaCl₂ was effective for the ion exchange of Cs. And it was found that microwave heating has better removal effect than by an electric furnace below 700°C. It was also found that addition of these salts increases the permittivity and electric conductivity, which is related with the better microwave heating characteristics. Further addition of CaCO₃ improves the removal effect, however, microwave heating became less easy.

研究分野：循環材料プロセス学

キーワード：マイクロ波 層状珪酸塩 セシウム パーミキュライト イオン置換 誘電率 導電率 加熱

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災後により生じた広範囲に及ぶ放射性セシウム汚染土壌の処理は最も深刻な問題の1つである。これに関しマイクロ波加熱によるセシウム除去に関する基礎研究を行う。降雨により土壌に入った放射性セシウムは粘土質の層間化合物中に取り込まれ、そこに固定されてしまうため除去が困難である[1]。

マイクロ波は個々の原子分子に対し直接の振動を与える事が可能であると共に、オンサイトでの加熱処理が可能である。本研究は、この方法をセシウム除去に適用するための基礎研究であり、これまでに行われた結晶水含有化合物のマイクロ波脱水研究成果を発展させ、物質工学的手法を応用する。

2. 研究の目的

本研究は、物質工学的な基礎研究であるが、層状無機化合物中に固定されたセシウムをマイクロ波加熱を利用し、種々の化合物(塩)を添加し、イオン置換反応を起こす事により、粘土中水分への移行可能性について調べる事である。このため汚染土壌の誘電的性質を明らかにした上で、マイクロ波印加によるセシウム含有粘土質の応答に付いて検討する。(本実験研究は非放射性的のセシウムを用いる。)

3. 研究の方法

(1) 試料：本研究においては、層状珪酸塩の典型例であるパーミキュライトを選択した。市販園芸用パーミキュライトを粉碎後水に懸濁し、ICP 分光分析用の Cs 標準試料水溶液を用いて Cs をドーブした。濾過分離後、乾燥し、粉末状態で種々の塩と混合し、固体状態でマイクロ波加熱を行なった。

(2) 加熱処理：5.8GHz シングルモードマイクロ波アプリケーションを用い、電場強度最大位置において最大 800W で照射した。温度は、サファイヤライトパイプを用いて、光学的な手法により計測した。

(3) 除去率測定：Cs をドーブしたパーミキュライトを水に浸しても、ほとんど Cs は溶出しないが、塩添加マイクロ波加熱を行なうと、イオン置換に依り、Cs が溶出するようになる。ドーブ量と、水への溶出量の差から算出した。溶出量は ICP-MS を用いた微量分析により計測した。

(4) 誘電率測定：パーミキュライトおよび塩を添加したパーミキュライトの室温および高温(<900°C)誘電率を、同軸伝送線法(室温)および、空洞共振摂動法(高温)を用いて計測を行なった。

(5) 導電率測定：パーミキュライト及び塩混合試料の室温での電気抵抗をインピーダンスアナライザを用いて 4Hz~5MHz の範囲において計測した。

4. 研究成果

(1) 層状珪酸塩中 Cs の基本的性質

3 において述べたように、層状珪酸塩の典型例としてパーミキュライトを実験に使用する事にした。これを粉碎後、水に懸濁し Cs の ICP 標準液を適量(1000ppb 以下)加え、Cs をドーブした。この際、Cs は迅速にパーミキュライトに吸収され、液の攪拌時間に拘わらず、図 1 に示すようにほぼ吸収される事が分かった。

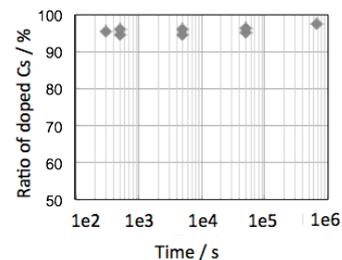


図 1：パーミキュライト懸濁水中への Cs イオン吸収量に対する攪拌数依存性

このドーピング処理の後、沈殿したパーミキュライトを乾燥し、これを新たに用意した水に投入してもそこから Cs の溶出はほとんど(3wt%以下)生じない事が分かった。これは、層間に十分強固に吸着されてためであり、これを実証することができた。

次に、層状珪酸塩の層間には相当量の層間水が存在しているが、これはパーミキュライトの場合についてもこれを確認した。

図 2 には、as-received 状態のパーミキュライトの TG-DTA 曲線を示す。

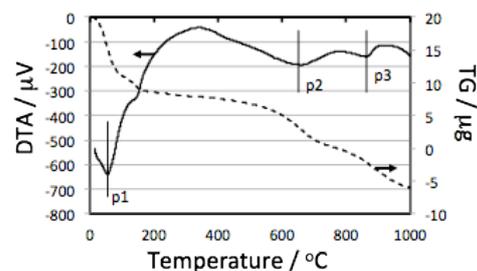


図 2：パーミキュライトの昇温における TG-DTA 曲線

図から分かるように、100°C 近傍での大きな重量減少は附着水の蒸発、600°C 付近では化学吸着した水の脱水に依るものと考えられる。一方重量減少は 1000°C 近くまで生じる事が分かった。吸熱ピーク (p1, p2, p3) も観測されているが、それらのうち p1, p2 は上記脱水に寄与すると考えられるのに対し、p3 に対応する吸熱反応や重量減少については、今後の検討が必要である。

(2) マイクロ波印加イオン置換による Cs 除去

微量の Cs をドープしたバーミキュライトに、種々の塩を添加し、混合粉末状態でマイクロ波を印加し、Cs の除去率を求めた。種々の塩の添加を試みたが、この中で KCl と CaCl₂ の添加がイオン置換に有効である事を見出した。これは、K⁺、Ca²⁺イオンの CEC (Cation Exchange Capacity) が大きい事とも合致している。

これらの塩を 67wt% 添加し、マイクロ波により種々の加熱に昇温したときの除去率を求めた。図 3 には、それらのデータを示す。

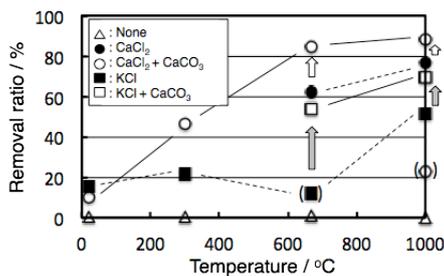


図 3：塩添加(無添加)バーミキュライトのマイクロ波加熱温度と Cs の除去率の関係
白丸, 白四角は、33wt%KCl (CaCl₂) + 33wt%CaCO₃ を添加したバーミキュライト試料

この図より分かるように、塩無添加の場合、ほとんど Cs 除去が生じないのに対し KCl や CaCl₂ を添加し、マイクロ波加熱を行なうと、Cs の除去が進行する事が分かった。

次にマイクロ波加熱による効果を示すために、バーミキュライト 67wt%CaCl₂ 添加試料の電気炉加熱との比較を行なった。図 4 に示すように、670°C においてマイクロ波加熱による Cs 除去の効果が大きい事が分かったが、1000°C においてはその結果が逆転していた。

この原因を検討する目的から、加熱後の試料の SEM 観察を行なった。図 5 には SEM 写真を示すが、マイクロ波加熱の場合、バーミキュライト粉末の焼結が進み、緻密になり Cs の溶出量が低くなり、1000°C 加熱で除去率が低下した可能性がある。

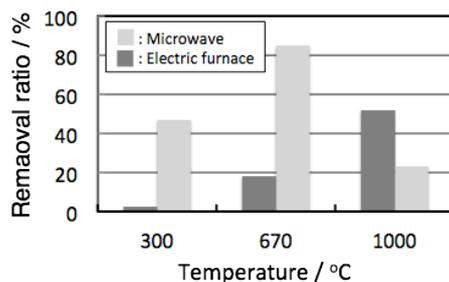


図 4：Cs 除去率のマイクロ波、電気炉加熱の比較

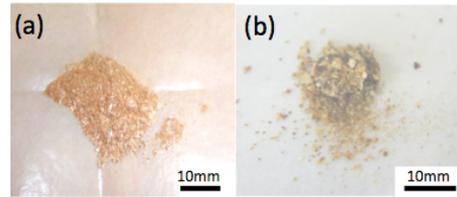
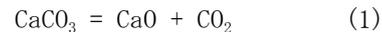


図 5：(a)電気炉、(b)マイクロ波加熱したバーミキュライト 67wt%CaCl₂ 試料の SEM 写真

またマイクロ波加熱においては局所的な加熱を避ける事が難しく、このため試料の焼結度合いの不均一が原因となり、除去率データのバラツキが生じている。これは、図 3 において KCl 添加の 670°C 加熱、CaCl₂ 添加の 1000°C 加熱において、除去率データが低くなっており、括弧で囲んで示している。

バーミキュライトに KCl や CaCl₂ を添加する事により、イオン置換を起こし Cs の除去が可能になったが、更に CaCO₃ を添加すると、除去率が向上する事が分かった。図 3 においてその変化を矢印で示している。CaCO₃ 添加に依る除去率向上効果の原因に関しては、現在検討中であるが、一因として、式 1 で示すように 600 から 800°C において生じる分解反応が関係している可能性がある。



しかしながら KCl や CaCl₂ と共に CaCO₃ を複合添加し、マイクロ波加熱により Cs 除去を行なう事は (3) で述べるように限界がある事も分かっている。

(3) 層状珪酸塩および塩添加によるマイクロ波物性

バーミキュライトをマイクロ波加熱する際に、塩を添加するとマイクロ波吸収が促進し、加熱温度が上昇する事が分かった。表 1 には、KCl の添加量に対し最高加熱温度を示している。これによると 50wt% までの添加では添加量と共に、加熱温度が上昇する事が分かったが、KCl 自体はマイクロ波をほとんど吸収せず、加熱が十分生じない事が分かった。

表 1：バーミキュライトへの KCl 添加量と最高加熱温度

KCl / wt%	Temperature attained / °C
0	434
25	919
50	1057
100	lower than detection limit

バーミキュライトのような非磁性物質の場合、マイクロ波加熱においては、式 2 で示されるように、誘電損失もしくは導電性に依るジュール損失が重要であると考えられるため、その基本物性である誘電率と導電率の測定を行なった。ここで P は単位体積、単位時間当りのマイクロ波吸収 ($\text{Wm}^{-3}\text{s}^{-1}$)、 $\omega = 2\pi f$ 、f: マイクロ波周波数、 ϵ'' : 誘電損失率、 σ : 導電率、 \mathbf{E} : 電場ベクトルである [2]。

$$P = (\omega\epsilon'' + \sigma) |\mathbf{E}|^2 / 2 \quad (2)$$

バーミキュライト及び 33wt%KCl を添加した試料の誘電損失率の温度依存性を図 6 に示す。400°C 程度までは両者はほとんど変わらないが、それ以上の温度になると KCl 添加試料において誘電損失率が上昇し、マイクロ波吸収が促進される事が予想される。これは 2.45GHz での測定であるが、本研究での加熱周波数 5.8GHz においても同様の傾向であると考えられる。

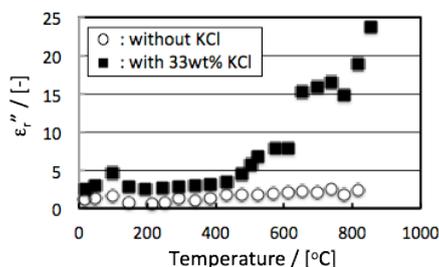


図 6: 33wt% KCl 添加バーミキュライト及び無添加試料の誘電損失率の温度依存性

次に、図 7 には同様のバーミキュライト及び KCl などの添加試料のインピーダンス測定結果を示す。交流抵抗であるインピーダンスの逆数が導電率に対応するが、曲線中の高周波部での変曲点以降は、誘電性が影響しているが、低周波数部における水平部分においては直流の導電性が影響している。バーミキュライトに対し、KCl を添加すると導電率が高くなる(インピーダンスが低くなる)事が分かった。一方 KCl だけでは導電率は低く、KCl も 33wt 程度の添加が 67wt 添加よりも良く、

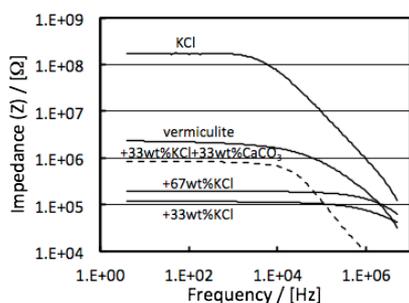


図 7: バーミキュライト及び種々物質のインピーダンス測定結果

更に CaCO_3 添加は、導電率の低下に繋がる事が明らかになった。これは KCl や CaCO_3 の添加量の最適値が存在する事を示しており、今後の研究課題と考えられる。

バーミキュライトにおいては、図 8 に示すように、層間に層間水が存在する。バーミキュライトに KCl 等の塩を添加すると、塩が層間水において解離し、イオンが導電率に影響していると考えられる。これは、KCl 自体では導電性が低いのに対し、バーミキュライト添加により、導電性が向上した結果(図 7)と一致する。

更に、層の表面には、シリケート 4 面体ネットワークが作る SDC (Siloxane Ditrigonal Cavity) と呼ばれる孔が有る。この径が Cs のイオン径に合致しているため、Cs が強固に吸着されている。

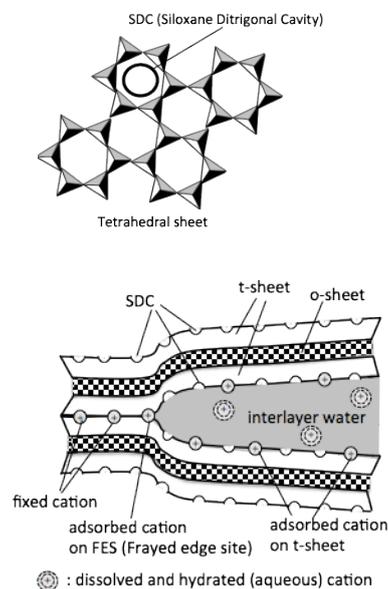


図 8: バーミキュライト層状珪酸塩の構造モデル図

層間には開口した部分と閉じている部分が存在するが、開口した表面に顔を出している吸着イオンは、イオン置換に依る出入りが起こり易い。その中でも特に両部の境の位置が FES (Frayed Edge Site) と呼ばれる反応活性な場所であり、このサイトにおいては、イオンの置換すなわち Cs イオンの吸脱着が容易に生じる事が示されている [3]。マイクロ波加熱による 670°C 程度の温度上昇による Cs の除去促進の原因の一つとして、マイクロ波印加に依る、層間水や層結晶の振動等が誘起され、FES を通したイオン置換反応が励起された可能性がある。このようなメカニズムに関しては、今後の詳細な研究が必要であると考えられる。

<引用文献>

1. <http://www.city.sendai.jp/soumu/kouhou/bousai/0311jishin/kouenpeper.pdf> (H28.5.17 browse)
2. 吉川昇、材料マイクロ波プロセッシングの基礎、コロナ社(2014) p. 21
3. B.L.Sawhney, Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: A review, *Clays and Clay Minerals*, **20**, (1972), 93-100.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2件)

1. N.Yoshikawa, T.Sumii, S.Mikoshiha, Y.Itagaki and S.Taniguchi, Exchange and Removal of Cs Ion in Clay Minerals by Microwave Application, Proc. 8th Int. Conf. on Electromagnetic Processing of Materials (EPM2015), 査読有り、2015, 481-488.
2. N.Yoshikawa, T.Sumii, S.Mikoshiha and S.Taniguchi, Exchange of Cs Ion in Clay Minerals by Microwave Application, *Ceramic Transaction*, 査読有り、vol. 249, 2014, 347-335
DOI:10.4028/www.scientific.net/AST.88.21

[学会発表] (計 3件)

1. 吉川昇、角剛、御子柴駿、板垣勇司、谷口尚司、コマロフセルゲイ、層状珪酸塩(粘土)鉱物中 Cs のマイクロ波印加イオン置換反応に及ぼす添加物の影響、日本鉄鋼協会、日本金属学会共同セッション、2016年3月25日、東京理科大学葛飾キャンパス(東京都)
2. 吉川昇、角剛、御子柴駿、谷口尚司、層状珪酸塩(粘土)鉱物中の Cs イオン置換に及ぼすマイクロ波印加効果、日本鉄鋼協会、2015年3月20日、東京大学駒場キャンパス(東京都)
3. M.Sato, N.Yoshikawa and K.Kashimura, Containment of Fukushima Radio Active Pollutions in Microwave Sintered Clay and Glasses, 2nd Global Congress of on Microwave Energy Application (2GCMEA), 2012年7月26日、Long Beach CA, USA

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

名称：
発明者：
権利者：

種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉川 昇 (YOSHIKAWA, Noboru)
東北大学・大学院環境科学研究科・准教授
研究者番号：70166924

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：