

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：87107

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25281041

研究課題名(和文) 活性化雲母鉱物を用いた新たな放射性物質吸着材の研究開発

研究課題名(英文) Research and development of new radiological adsorption materials using the activated mica mineral

研究代表者

榎崎 幸範 (narazaki, yukinori)

福岡県保健環境研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：00446866

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,400,000円

研究成果の概要(和文)：雲母鉱物中のKを水和Naに置換したCs吸着材AM2を開発した。AM2によるCsの分配係数は精製水中で100,000 mL/gであり、Cs飽和吸着量は、粉末状AM2で61 mg/g、フレーク状AM2で19 mg/gを示した。AM2はCs選択性が極めて高く、海水中でもCs吸着力が低下しにくい特徴を有する。また、AM2に吸着したCsは海水中120分、30分の厳しい条件下でも脱着は少なく、Cs固定化材としても実用性に優れていた。さらに、A型ゼオライトを配合した顆粒状ハイブリッドAM2は、カラム試験において実汚染水相当濃度下でCs及びSrの両方を吸着する実用的な同時吸着材となり得ることを示した。

研究成果の概要(英文)：We have developed new adsorbent for Cs (Activated Micaceous Minerals : AM2), which have expanded interlayer spacings by replacing the interlayer K by hydrated Na. The distribution coefficient of Cs for both the powder form and the flake form of the AM2 were 100,000 mL/g using deionized water. A maximum saturated adsorption capacity of the powder form and the flake form was 61 mg/g, 19 mg/g respectively. This AM2 was featured by an extremely high selectivity of Cs and not showing to tend lowering in adsorption of Cs even in sea water. A desorption of Cs once adsorbed was little in a harsh condition such as for 30 min. at 120°C in sea water. These features will show us good properties in actual use for fixation of Cs. A granular form of hybrid of the AM2 and A-zeolite revealed to be able to adsorb Cs and Sr by column test from the practical levels of the contaminated water, this will lead us to use simultaneous adsorption Cs and Sr dynamically.

研究分野：環境学

キーワード：放射性物質 放射性セシウム 吸着材 雲母鉱物 原子力防災 復興支援

様式 C - 19、F - 19、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災に伴って発生した東京電力(株)福島第一原子力発電所の事故は、現在も事後対応に苦心しており、原子炉冷却に用いた放射能汚染水の処理は、解決すべき喫緊の課題である。

原子炉の冷却に利用する循環注水冷却のための汚染水処理の要とも言える吸着材には、天然鉱物のゼオライトや合成ゼオライトが用いられている。一般にゼオライトはセシウム(Cs)吸着の選択性が弱く、吸着容量に一定の限界を生じるため、塩分除去を目的とした脱塩装置が必要になる。このことが汚染水処理装置の稼働率を一層低下させる事態を招いている。1000基を越す汚染水貯蔵用のタンクは既に満杯であり、高度な浄化能力を持つ汚染水処理方法の検討と廃棄汚泥の総量を減らすための新たな吸着材の開発が廃炉に向けて絶対条件となる。

2. 研究の目的

福島第一原子力発電所1~3号機における原子炉の安定的な冷温停止状態の維持と安全な廃炉作業に向け、放射能汚染水処理システムに不可欠な新しいCs吸着材(活性化雲母鉱物 = Activated Micaceous Mineral: AM²)を開発する。オンサイトでの原子炉への海水注入や地下水の流入で増え続ける放射能汚染水の浄化と発生する汚泥の削減はもちろん、オフサイトにおけるCsの固定化技術を早急に確立し、放置されている汚染土壌や焼却灰中から漏出する放射性Csの拡散・移動の防止技術を提案する。これらは、原発事故の終息に加えて、放射能で被災した地域の除染、環境修復並びに再生と復興に広く寄与するものである。

3. 研究の方法

新しいCs吸着材の開発・改良を押し進めつつ、吸着性能評価・適用性評価を実施した。

(1) 吸着評価法

吸着評価は、吸着材と試験溶液[精製水、人工海水及び希釈人工海水中にCs(100 µg/L)、Sr(100 µg/L)または¹³⁷Cs(50 mBq/L)+Cs(1 µg/L)を含む。]を1:100(w/v)で混合した。室温にて平衡状態(4日間)まで振とう後、0.45 µmのメンブランフィルターでろ過し、Cs及びSrの濃度をICP-MS、¹³⁷Csの濃度をGe半導体検出器で、それぞれ測定した。

吸着材によるCsまたはSrの吸着量Q(µg/g)は、次式により求めた。

$$Q = (C_0 - C) \times \frac{v}{m}$$

C₀: 初期のCs、Sr濃度(µg/mL)または¹³⁷Csの濃度(mBq/L)、C: 平衡状態後のCs、Sr濃度(µg/mL)または¹³⁷Csの濃度(mBq/L)、v: 試験溶液体積(mL)、m: 吸着材質量(g) 吸着能力の指標として用いた分配係数K_d(mL/g)は次式により求めた。

$$K_d = \frac{C_0 - C}{C} \times \frac{v}{m}$$

(2) 脱着評価法

Csの脱着評価は、精製水中でCsを吸着させた吸着材に人工海水または1/20希釈人工海水を1:100(w/v)で混合して、室温にて24時間振とう後、溶液のCs濃度をICP-MSで測定して行った。また、加熱下でのCs脱着の評価は、上記と同様な混合溶液をオートクレーブで120、30分間加熱後、溶液のCs濃度をICP-MSで測定して行った。

4. 研究成果

(1) AM²の合成法

AM²の合成は金雲母[KMg3Si3AlO10(OH)2]を原料に用い、Scott and Smithの方法¹⁾を参考にし、金雲母層間のKに対して2種類の脱K法(K-Na交換)を新規に考案して行った。

テトラフェニルホウ酸ナトリウムリサイクル式合成法

粉末状金雲母(粒径30 µm)にNaCl、テト

ラフェニルホウ酸ナトリウム (TPB-Na)、EDTA-2Na 及び精製水を加え、攪拌しながら 40 ~ 50 で 1 時間反応を行った。その後、反応混合物にアセトン及び NaCl を加えて攪拌後、静置して二相分離させた。

分離した水相中の沈殿物を遠心分離した後、2:1 アセトン水で 1 回、精製水で 2 回洗浄して、粉末状 AM^2 を得た。

アセトン相と上記の沈殿物を洗浄した 2:1 アセトン水のアセトン相を合わせ、飽和 NaCl 水溶液で 2 回洗浄したものを蒸発乾固した。乾固物を精製水で再生成して TPB-Na を回収した。

このように脱 K によって生成する不溶性の TPB-K を TPB-Na として回収する新たな方法を考案して AM^2 の生成に組み込む合成法を開発した。これによって AM^2 製造の簡素化と高コストな TPB-Na が再利用可能となった。

ワンバスカラム式合成法

60 保温カラム管 (46mm × 1200mm) 内に 1 ~ 2mm 角のフレーク状金雲母を湿式充填した後、60 に加温した 1 mol/L NaCl 水溶液を 25 mL/分 で 200 L 通液した。1 回の通液で金雲母端面の層間から K が水和 Na と置換していくことで層間が拡張されたフレーク状 AM^2 が得られた。作業の手間がかからず、大量に合成するのに適した方法である。

(2) AM^2 の性状

AM^2 のラインナップ

金雲母を用いた形態が異なる 2 種類の AM^2 (粉末状 AM^2 , フレーク状 AM^2) の開発・改良を行い、ラボスケールでの合成法から kg 単位の生産ベースへとスケールアップを行った。

また、カラム試験に使用する顆粒状ハイブリッド AM^2 を製造した。

顆粒状ハイブリッド AM^2 は、 AM^2 及び Sr に高吸着性を示す A 型ゼオライトを 1 : 1 で混成し、シリカ系バインダー (日揮触媒化成製 S-30H) を配合させて、0.8 ~ 2 mm 粒径に顆粒化を行った。

さらに、600 で 3 時間焼成固化し、機械的

強度を $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上に向上させた顆粒状ハイブリッド AM^2 を作製した。それらの形状を Fig.1 に示す。



Powder (30 μm) Flake (1~2mm) Granule (0.8~2mm)

Fig. 1 Various forms of AM^2 adsorbent for Cs.

粉末 X 線解析

原料の金雲母と合成した粉末状 AM^2 の層間距離を粉末 X 線回折 (XRD) で調べた。Fig.2 に XRD パターンを示す。金雲母の層間距離 10 が AM^2 の層間では 14.8 へ拡張していた。これは、層間の K (イオン直径 2.7) の代わりに Na が水和水を配位した形で層間に入り込んだ構造に変化したことを示している。この構造は、水和 Na (水和直径 3.7) と雲母の単位層間の結合が弱く、他のイオンと交換しやすくなっており、Cs (イオン直径 3.3) と容易に置換が可能となる。

フレーク状 AM^2 についても同様な層間の拡張を確認した。

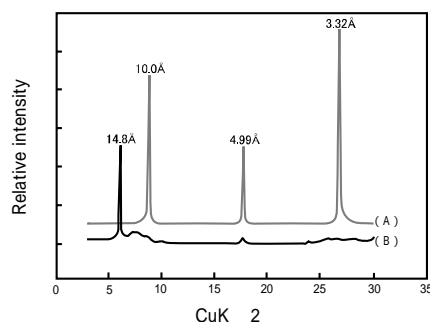


Fig.2 XRD pattern for the phlogopite (A) and AM^2 : K-depleted phlogopite (B).

(3) AM^2 による Cs の吸着特性

AM^2 による Cs 吸着の詳細について検討した。

吸着時間の影響

粉末状 AM^2 による Cs 海水溶液中での吸着実験を時間毎に行った結果を縦軸に K_d を用いて Fig.3 に示す。

Cs は 1 時間で全体量の 96% が吸着され、ほぼ平衡に達した。その時の K_d は 2.1×10^3

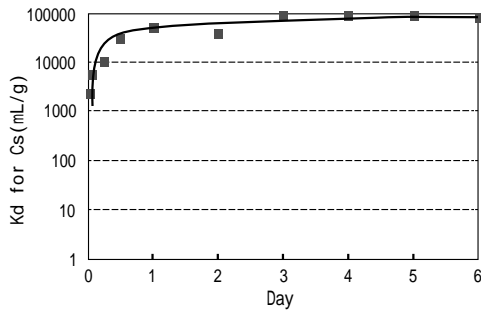


Fig.3 Effect of mixing time on K_d for Cs. mL/g であった。その後も、時間の経過とともに4日までは僅かだが徐々に吸着量は増加し、 K_d は $1.0 \times 10^5 \text{ mL/g}$ となった。これより吸着試験は4日間で平衡状態とした。

pH 依存性

粉末状 AM^2 による各 pH の Cs 水溶液中で吸着実験を行った結果を縦軸に K_d を用いて Fig.4 に示す。 K_d は pH 4.1 以上で $3.7 \times 10^5 \text{ mL/g}$ を示した。 pH 3.4 以下の酸性領域では水素イオンの影響が見られ、 K_d は減少しており、吸着力は低下傾向を示した。このように AM^2 の Cs 吸着は溶液の pH に依存することが認められる。なお、 pH 4 からアルカリ領域 (pH8~10) ではほとんど K_d に変化はなかった。したがって、試料水の pH は 4 以上で使用することが望ましい。

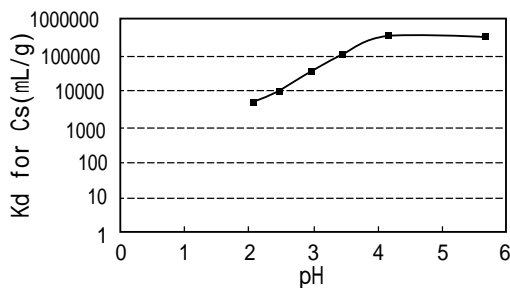


Fig.4 Effect of pH on K_d of Cs adsorption.

吸着等温線

粉末状 AM^2 による水溶液中での Cs 吸着において、各種初期濃度 (1~1000 $\mu\text{g/mL}$) での Cs の平衡濃度と平衡吸着量を測定して吸着等温線を Fig.5 に作成した。吸着等温線は上に凸であり、Cs に対する高吸着性を示唆している。

この条件での AM^2 による Cs 吸着のラングミュアプロットを Fig.6 に示す。両軸の

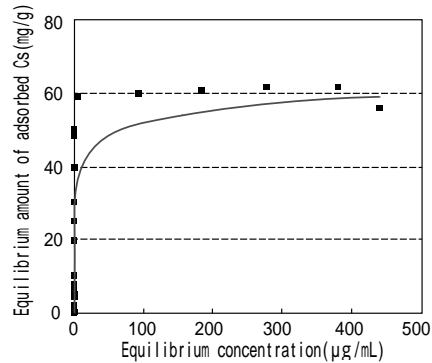


Fig.5 Cs adsorption isotherm for AM^2 .

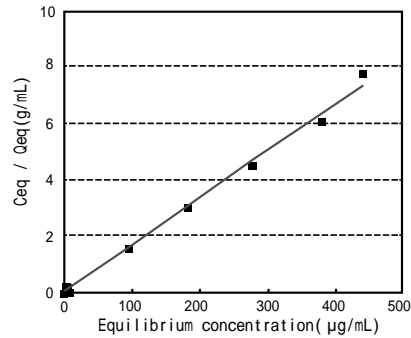


Fig.6 Langmuir plot in adsorption of Cs.

C_{eq} : Equilibrium concentration ($\mu\text{g/mL}$)

Q_{eq} : Amount of adsorbed Cs ($\mu\text{g/g}$)

項目には良好な直線関係が得られ、吸着形式はラングミュア型吸着であることが分かった。

(4) AM^2 の性能評価

精製水中における Cs 及び Sr の吸着能
精製水中での AM^2 による Cs または Sr の吸着等温線から求めた最大吸着量を Table 1 に示す。粉末状 AM^2 による Cs の最大吸着当量は 0.46 meq/g で、これは AM^2 の Na 保持量に相当する理論的陽イオン交換容量の 18% であった。Sr の最大吸着当量は 0.70 meq/g で、これは理論的陽イオン交換容量の 28% に相当した。 AM^2 による Sr の吸着は、海水中ではイオン直径が類似する共存 Ca 等の影響を受けやすいが、妨害イオンの影響を受けない精製水中では、最大吸着当量は Cs よりも大きかった。

Table 1 Adsorption abilities for Cs and Sr using powdered and flaked AM^2 .

| Adsorbent | Amount of adsorbed Sr (mg/g) | Equivalent amount of adsorbed Sr (meq/g) | Amount of adsorbed Cs (mg/g) | Equivalent amount of adsorbed Cs (meq/g) | K_d for Cs (mL/g) |
|------------------------|------------------------------|--|------------------------------|--|---------------------|
| Powdered AM^2 | 31 | 0.70 | 61 | 0.46 | 1.0×10^5 |
| Flaked AM^2 | 6.8 | 0.15 | 19 | 0.14 | 1.0×10^5 |

フレーク状AM²によるCsの最大吸着量は、粉末状AM²の61 mg/gに比べて、19 mg/gと少なかった。フレーク状AM²の場合、粉末状AM²よりも脱K量が少なく、表面積も小さいためと考えられる。

AM²によるCs水溶液中でのK_dは1.0×10⁵ mL/gであり、粉末状とフレーク状ではK_dに差がなく、両AM²とも十分な吸着能を示した。

海水中における吸着能の比較

粉末状AM²を用いてCsまたはSrの海水濃度環境下での吸着効果を比較した。各種吸着材のバッチ試験において、海水中で測定されたCs及びSrのK_dをFig.7に示す。AM²以外の吸着材のK_dは、日本原子力学会有志チームの報告値²⁾である。

海水中でのAM²によるCs吸着のK_dは1.0×10⁵ mL/gを示し、ゼオライトよりも格段にCs吸着能は高かった。AM²によるSr吸着のK_dは18 mL/gであり、海水中でのSr吸着能は高くなかった。

海水中でCs吸着能が高いものにフェロシアン化物があるが、アルカリ溶液中では不安定である。また、放射能崩壊に伴う熱発生時にシアン化水素を生成する可能性があるため、放射性Csの吸着材としては適さない。同じく海水中でCs吸着能が高い結晶性シリコチタネート(CST)の場合は、K_dがAM²の1/10程度であり、吸着材としてはAM²の方が優れていると考えられる。

また、¹³⁷Csを使用した実験では、実汚染水相

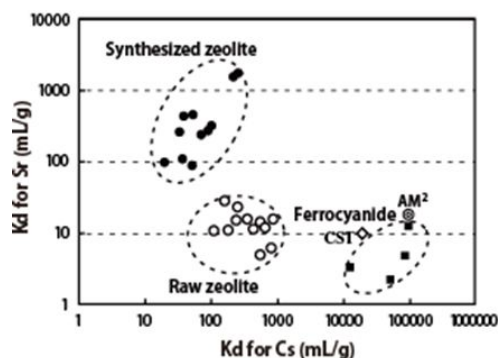


Fig.7 K_d for Cs vs. K_d for Sr in seawater using various adsorbents.

当の塩濃度(CI濃度1000 μg/mL)に希釈した海水でのK_dが6.0×10⁵ mL/gであり、放射性CsでもAM²による吸着能や選択性が高いことが証明された。

脱着評価

A型ゼオライトに吸着したCsは、海水中で50%以上が脱着した。一方、AM²ではほとんど脱着は認められなかった。また、海水中120、30分の加熱下でのAM²によるCs脱着率は10%であった。以上のような厳しい条件下でもCs脱着が少なかったことから、AM²はCs固定化材としても実用性に優れていると考えられる。

(5) 顆粒状ハイブリッドAM²を用いたCs及びSrのカラム試験

顆粒状ハイブリッドAM²のカラム適用性評価を行った。プラスチック製カラム(10mm×160mm)に0.6cm³の顆粒状ハイブリッドAM²を充填し、実汚染水の塩濃度に近い1/20希釈人工海水中Cs(1 μg/L)及び1/20希釈人工海水自体に含まれるSr(445 μg/L)を含む溶液を通液速度9 mL/h(SV=15 BV/h)で通液させて、流入溶液中のCs及びSrの濃度に対する流出液中のそれらの濃度の割合と流出量を記した破過曲線をFig.8に示す。顆粒状ハイブリッドAM²は、動的条件下でCs及びSrを同時に吸着した。いずれも流出量440 mL(吸着材体積の730倍)から漏出が開始し、Srは1.1 L(1800倍)、Csは1.7 L(2800倍)の流出量では20%の漏出が認められた。

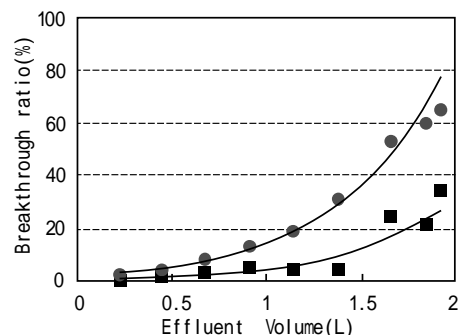


Fig.8 Breakthrough curves for Cs() and Sr() in column of hybrid of AM² and zeolite.

その後は流出量に応じて漏出率は増加していった。実汚染水塩濃度条件下でCsとSrを80%除去する処理設備の規模を試算すると、顆粒状ハイブリッドAM²を1m³使用することにより1800 m³以上の汚染水が処理できる計算となる。

引用文献

A.D.Scott and S.J. Smith, Susceptibility of interlayer potassium in micas to exchange with sodium, *Clays Clay Miner.*, 14,1966, 69-81

日本原子力学会バックエンド部会 (2011)
福島第一原子力発電所内汚染水処理技術のための基礎データ収集

<http://www.nuce-aesj.org/projects:clwt:start>

5. 主な発表論文〔雑誌論文〕(計10件)

榎崎幸範(1/2), 福岡県下の水域堆積物中放射性核種の分布と特徴, 保健物理, 査読有, 51, 2016, 98-106

Yukinori Narazaki(2/2), Fast descent routes from within or near the stratosphere to the surface at Fukuoka, Japan, studied using ⁷Be measurements and trajectory calculations, *Atmos. Chem. Phys.*, 査読有, 16, 2016, 1-21

榎崎幸範(1/5), 福岡県における福島第一原子力発電所事故初期の放射線影響評価, *RADIOISOTOPES*, 査読有, 62, 2013, 847-85

Sinichirou Wada(3/3), Optimization of the preparation method of K-selective Manganese oxide for assessing the availability of soil K, *J. Fac. Agr., Kyushu Univ.*, 査読有, 61, 2015, 189-193

Noriyuki Momoshima(2/5), Analysis of ¹³⁴Cs distribution in soil of Fukushima prefecture and their specific adsorption on clay minerals, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 査読有, 303, 2015, 1485-1489

Noriyuki Momoshima(5/7), Historical occurrence of the short-neck clam, *Ruditapes philippinarum* (Adams & Reeve, 1850), on the sandy flats of Ariake Bay,

Kyushu, Western Japan Plankton Benthos Res., 査読有, 10, 2015, 202-214

百島則幸(1/1), 放射性物質の基礎, 放射能と放射線; 海洋と生物, 査読有, 36, 2014, 264-268

Noriyuki Momoshima (7/8), Organically bound tritium (OBT) behavior and analysis :outcomes of the seminar held in Balaruc-les -Bains in May 2012, *Radioprotection*, 査読有, 48, 2013, 127-144

Hikaru Amano(3/3), Determination of ¹²⁹I/¹²⁷I in environmental water before and after the 2011 Fukushima Daiichi nuclear power plant accident with a soil extraction disk, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 査読有, 301, 2014, 75-80

天野光(3/3), 金の放射化を利用した環境中漏洩中性子線量の評価, *分析化学*, 査読有, 163, 2014, 867-871

6. 研究組織

- (1) 研究代表者: 榎崎 幸範 (NARAZAKI Yukinori) 福岡県保健環境研究所・専門研究員 研究者番号: 00446866
- (2) 研究分担者: 鳥羽 峰樹 (TOBA Mineki) 福岡県保健環境研究所・専門研究員 研究者番号: 60523438
- (3) 研究分担者: 平川 周作 (HIRAKAWA Syusaku) 福岡県保健環境研究所・研究員 研究者番号: 90527623
- (4) 研究分担者: 大石 興弘 (OHISHI Okihiro) 福岡県保健環境研究所・研究員 研究者番号: 90446857
- (5) 研究分担者: 和田 信一郎 (WADA Sinichirou) 九州大学農学研究院・教授 研究者番号: 60108678
- (6) 研究分担者: 百島 則幸 (MOMOSHIMA Noriyuki) 九州大学アイソトープ統合安全管理センター・教授 研究者番号: 80128107
- (7) 研究分担者: 天野 光 (AMANO Hikaru) (財)日本分析センター・技術参事 研究者番号: 80354851
- (8) 連携研究者: 石川 徹夫 (ISHIKAWA Tetsuo) 福島県立医科大学・教授 研究者番号: 10260233