

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25550050

研究課題名(和文)分相性ポーラスガラスを用いた放射性セシウム除染システム

研究課題名(英文)Treatment of radioactive cesium using phase separation porous glass

研究代表者

伊藤 公紀(Itoh, Kiminori)

横浜国立大学・環境情報研究科(研究院)・教授

研究者番号：40114376

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：放射性汚染物質の処理を念頭に置き、分相ポーラスガラスによるアルカリ金属およびアルカリ土類金属に対するイオン吸着特性と濾過特性を評価した。CsイオンやSrイオンに対する吸着率は高く、ゼオライトに匹敵した。濾過性能はゼオライトと比較して極めて高かった。焼結による固定化の温度は900 程度で十分であり、1200 程度が必要なゼオライトと比較して有利である。放射性セシウム等に対して、効果的な吸着システムが構築できる可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：Bearing in mind the treatment of radioactive pollutants, the adsorption and filtration properties of phase-separation porous glass (PG) were examined for alkali- and alkali earth metal ions. Adsorption rates for Cs ions and Sr ions were quite high, comparable to that for zeolite. The filtration property was extremely higher than that for zeolite. Sintering temperature needed for immobilization was around 900 , which is considerably lower than 1200 for zeolite. Thus, the PG was found to be an effective adsorption material for radioactive Cs ion etc.

研究分野：環境物理化学

キーワード：分相性ポーラスガラス 放射性セシウム 吸着 イオン交換

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災によって引き起こされた原発事故により、大量の放射性物質が放出され、広範囲の国土を汚染したが、その対策は依然として困難である。土壤汚染を引き起こしている放射性セシウムや放射性ストロンチウムは吸着剤によって処理することが望まれるが、例えば、良く知られ、多用もされるゼオライトは、吸着特性には優れるものの、水に浸漬された際に膨潤し、濾過特性が悪い。また、融点が高いために、焼結や溶融固化による固定化が困難であり、吸着後の処理に大きな難点がある。そこで、放射性セシウム等に対する適当な吸着剤の選択・開発が課題になっていた。

一方、本研究グループでは、種々の用途に展開可能性のある材料として分相性ポラスガラス(以下 PG)に着目してきた。PG は、ホウ珪酸ガラスをガラス転移点と軟化点の間の温度で熱処理すると起きるスピノーダル分解によって、連続するシリカ骨格と、やはり連続する可溶相が生じる現象に基づいて作成される。可溶相を酸処理で除去すると、ジャングルズム構造のシリカ骨格のみが残り、径が数十 nm ~ 1 μm の細孔を持った多孔質ガラス材料が得られる。細孔直径が数十 nm の PG では、数百 m²/g と極めて大きな表面積になることから、セシウムイオンの吸着に優れた材料となる可能性があるかと判断し、予備的な実験によりその性能を確かめつつあった。

2. 研究の目的

本研究では、PG のセシウムやストロンチウムのイオン吸着・交換性能を評価すると共に、その性能の要因を明らかにすることを目的とした。主に、従来型の吸着剤であるゼオライトとの比較を行うこととした。また、吸着後の処理として、焼結による閉じ込めの妥当性を検討した。

なお、当初は福島での現地での土壤等に対する吸着実験も予定していたが、行政等の対応状況から今回の目的から結果的には除外せざるを得なかった。しかし、事故原発の現場における汚染水からの放射性セシウムや放射性ストロンチウムの除去に適する吸着剤・吸着システムの開発は大きな目標である。

3. 研究の方法

PG については、研究協力者(長澤)が異なる成分のガラス原料から、熱処理によるスピノーダル分解を利用して調整した。特に、PG 細孔内部にゲルが残存する試料と残存しない試料、またアルミニウムの含有量が異なる試料を作成した。

PG 細孔内のゲルのモデル系として、ゾルゲル法によってシリカゲルおよびアルミナシリカゲルを作成した。また PG をゾルへ浸漬することにより、ゲル非残存 PG の細孔内部にゲルを堆積させた試料を作成した。

作成した PG 試料は、一定濃度のセシウムイオンを含む水溶液、および種々の妨害イオンを共存させた水溶液を用いて、等温吸着線、吸着率の pH 依存性など、種々の吸着特性を評価した。また、カラムに充填した粉末状 PG を用い、濾過特性を評価した。さらに、吸着用 PG 試料を加熱し、焼結特性を評価した。

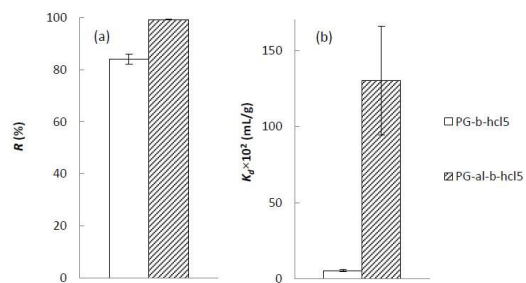
環境中で重金属を吸着することが知られる苔・地衣類を PG と組み合わせることにより、吸着性能の高いシステムができる可能性があるため、予備的検討を開始することとした。

4. 研究成果

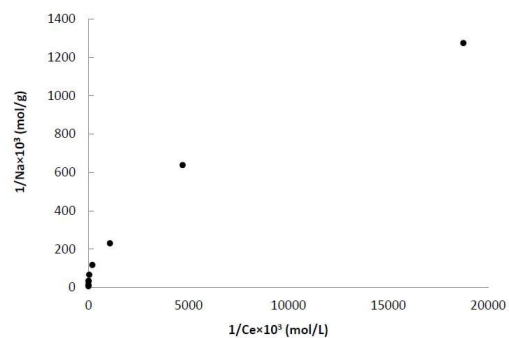
1) PG のセシウムイオン吸着特性

セシウムイオンの PG への吸着率は、PG の原材料の成分に依存した。また、PG 細孔内にゲルが残存しているかどうかにも依存した。

特に、アルミニウムを含む母材から作成した PG で、ゲルが残存する試料の吸着率が高く、下図左に示すように、ほぼ 100%に達した。



等温吸着線の測定によれば、PG 上へのセシウムイオンの吸着は、ラングミュア型ではな



く、次図に示すようにフロイントリッヒ型であった。

これは、アルミノホウ珪酸系 PG の吸着材表面には何種類かの吸着サイトが存在するためであると考えられた。

吸着率の pH 依存性測定によれば、pH3 以下では各イオンで吸着率が減少した。しかし、セシウムイオンは他のイオンに比べて吸着率の減少が小さかった。

海水からの吸着を想定した 500 倍濃度の妨害イオン共存化においては、セシウムイオン(1 ppm)の吸着率は 20-25%となった。

全般として、ゼオライトに近い吸着性能が得られることが分かった。

2) アルミニウムおよびホウ素の影響

PG中のアルミニウムは本来、分相性を抑制して細孔径を小さくする働きを持っているが、細孔に残存するアルミニウム含有ゲルがPGのセシウム吸着性能を向上させていると考えられたので、この点を詳しく調べた。アルミニウムとホウ素の含有量が異なるPGを用いた検討により、アルミニウムとホウ素は共にガラス表面の酸性度を挙げることによって吸着量の増加に寄与すると結論した。

これらの結果は、同型置換効果を示す微量元素を用いてPGの酸性度とイオン交換性能を制御できる可能性を示している。

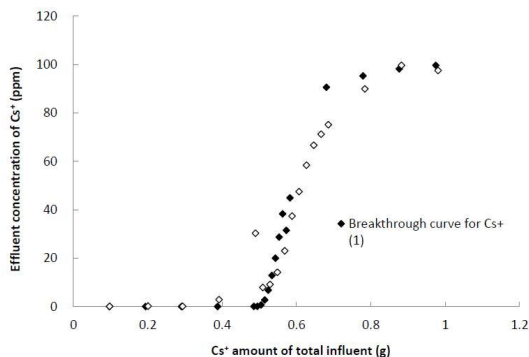
3) PG細孔内ゲルのモデル系による検討

ゾルゲル法で作成したシリカゲルと純粋シリカから成るPGを比較すると、シリカゲルのセシウムイオン吸着はPGよりも格段に低かった。これにより、PGの高い吸着能に対する細孔の寄与が重要であることが示唆された。純粋シリカPGの細孔内にゾル溶液を浸透させ、乾燥させて得た「ゲル残存PG」のモデル系では、シリカゲルよりも吸着が大きく増加した。ゲルが細孔壁面に固定化されることにより、溶液中のイオンが効果的に細孔内部のゲルに接触できるようになったと考えられる。従って、PGにおいても細孔の立体作用が重要であると考えられた。

アルミニウムを含むゲルを作成し、シリカゲルとの吸着特性比較を行ったところ、PG細孔中に充填した試料において、アルミニウム量と吸着活性に正相関が見出された。これにより、アルミニウムを含むゲルが堆積したPGの高い吸着性能に対する説明が可能であると考えられた。

4) 通液特性

カラムに装填した粉末状あるいは顆粒状のPGおよびゼオライトを用いて、通液特性を比較した。ゼオライトでは試料の膨潤により自然落下による濾過は実用性がないことが判明した。これに対して、PGでは速やかに濾液が落下し、高い濾過性能を示した。通液時間の比は、PG:ゼオライト=1:1000程度であると計算された。



上図の破過曲線によれば、セシウムイオンに対する破過点は50 g/kgである。破過が50%に達した時点で最大吸着量を評価すれば、60 g/kgとなる。

最大量吸着後、蒸留水を通液して溶出が起きないかどうかを調べた結果、溶出は無視できる程度であった。

5) ストロンチウム吸着

ストロンチウムイオン単独では、1 ppm水溶液から、PGを用いてほぼ100%の吸着率を観測した。しかし、500倍濃度の妨害イオンの存在下では、セシウムイオンの時よりも吸着率が低かった。これは、1価-2価の異価同士の交換の為、イオン強度の影響を受けた感応性もあると考えられる。ストロンチウム吸着性能の高いPGの開発は、今後の課題の一つである。

6) PGの焼結特性

放射性セシウム等を吸着したPGを900程度の温度下で加熱することにより、焼結体を得られることを確認した。ゼオライトの焼結温度が1200程度であることを考えると、操作性が格段に向上する。これにより、環境中の放射性物質のみならず、原発運転および燃料再処理に伴って発生する高レベル放射性廃棄物の固定化処理に展望が開けたと考えられる。

7) PGと地衣類の複合システムの予備的検討

重金属を吸着する地衣類として、銅汚染地帯に繁殖するもの等を選び、植物体への汚染の影響を調べた。また、地衣類菌体の培養に適したPGの検討を行った。

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 3件)

H. Nakajima, K. Hara, Y. Yamamoto, K. Itoh, Effects of Cu on the content of chlorophylls and secondary metabolites in the Cu-hyper accumulator lichen *Stereocaulon japonicum*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 113 (2015) 477-482

K. YAMASAKI, H. NAGASAWA, H. NAKAJIMA, T. AMEMIYA, and K. ITOH, Ion-exchange of Cs⁺ Ions on Phase-separating Porous Glass: Effect of Residual Sol in Pores, *Electrochemistry*, 82 (3), 162-164 (2014) J01:DN/JST.JSTAGE/electrochemistry/82.162

H. Nakajima, Y. Yamamoto, A. Yoshitani, and K. Itoh, Effect of metal stress on

photosynthetic pigments in the Cu-hyperaccumulating lichens *Cladonia humilis* and *Stereocaulon japonicum* growing in Cu-polluted sites in Japan, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 97 (2013) 154-159

〔学会発表〕(計 3 件)

H. Nakajima, K. Hara, Y. Yamamoto and K. Itoh, Effects of copper on pigments and lichen substances of *Stereocaulon japonicum* growing in copper-polluted environments, The 13th Annual Meeting of the Japanese Society for Lichenology and The International Symposium (July 12th to 13th, 2014, Akita Pref. University in Akita City)

平川優、山崎和子、長澤浩、中島啓光、雨宮隆、伊藤公紀、分相性ポーラスガラス骨格担持シリカゲルにおける Cs イオン交換反応機構の解明、日本化学会、2014 年 3 月 27 日～30 日、名古屋大学

中島啓光、山本好和、原光二郎、吉谷梓、伊藤公紀、銅汚染環境に生育する地衣類への金属ストレスの影響、日本地衣学会第 12 回大会(2013 年 7 月 6 日～7 日、京都)

〔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〕

長澤浩(協力研究者)、分相法ポーラスガラスのセンサへの応用、*Chemical Sensors*, 31, 10-20 (2015)

博士論文：山崎和子、「分相ポーラスガラスの応用研究とキャラクターゼーション」、横浜国立大学、2015 年 3 月

6 . 研究組織

(1)研究代表者

伊藤 公紀 (ITOH KIMINORI)
横浜国立大学・環境情報研究院・教授
研究者番号：40114376

(2)研究分担者

雨宮 隆 (AMEMIYA TAKASHI)
横浜国立大学・環境情報研究院・教授
研究者番号：60344149

中島啓光 (NAKAJIMA HIROMITSU)
横浜国立大学・環境情報研究院・助教
研究者番号：60399409

(3)研究協力者

長澤 浩 (NAGASAWA HIROSHI)
(株)環境レジリエンス・社長