

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：16301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630294

研究課題名(和文)放射性セシウム除染を目的としたゼオライト-マグネタイト複合材料の開発

研究課題名(英文)Development of zeolite-magnetite composite materials for radioactive Cs decontamination

研究代表者

青野 宏通(AONO, HIROMICHI)

愛媛大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：00184052

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ゼオライトは選択的にセシウムイオンを吸着する機能性をもっており、マグネタイトとの複合材料(磁化ゼオライトとする)としたものは、吸着後に磁力選別機による回収が可能となることより、土壤除染のための画期的な材料となる。

本研究では、まず石炭焼却灰を原料とするNa-P1型人工ゼオライトを基本とする磁化ゼオライトについて、その合成方法の検討を行ないセシウム吸着能の向上に成功した。さらに、ゼオライトの一種であるモルデナイトがより優れたセシウム選択性を有することを確認した。水中におけるセシウム吸着および磁石による回収を行なったところ90%以上除染できることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Zeolite is known as an alkali aluminosilicate having various nano-sized pores in its crystalline structure with Cs⁺ exchange ability. A new composite material of zeolite and magnetite (Magnetic zeolite) is possible for the magnetic collection after radioactive Cs⁺ adsorption in soil.

We synthesized the magnetic zeolite of Na-P1-type zeolite from fly-ash and the magnetite, and improved Cs⁺ adsorption ability. Among three kinds of zeolites such as chabazite, clinoptilolite and mordenite exist in nature, the mordenite has a high selectivity for Cs⁺ ion. The synthesis of mordenite was succeeded by a hydrothermal method using a diatomite of Na, Al and Si sources. The total Cs decontamination rates using magnetic collection after the Cs⁺ adsorption in water were larger than 90% for the 20 and 30 wt% magnetite-containing composite materials.

研究分野：無機材料工学

キーワード：放射性セシウム 除染 ゼオライト Na-P1型 モルデナイト マグネタイト 磁性化 複合材料

1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所から飛散した放射性 Cs の除染方法として、汚染された土壌の表面を重機で削り取ったり、水で洗浄して汚染物質を移動させる手段などが用いられており、放射性セシウムを選択的に除染する本質的な除染方法が求められている。これに用いる Cs 吸着剤としてゼオライトを用いる方法が検討されている。溶液中の放射性 Cs は比較的容易に回収でき、例えば汚染された水をゼオライト充填したカラムに通すことにより除染することは容易である。しかし、土壌からの除染は、ゼオライトを水田などに散布して Cs 吸着させてもそれを回収する方法がない。そこで、申請者らが発明したゼオライト-マグネタイト複合材料（以下、磁化ゼオライトとする）を用いれば、Cs 吸着後の磁場回収が可能となる。図1に実際に作製した磁化ゼオライトが磁石に引きつけられる様子の写真を示す。この磁化ゼオライトは、陽イオン交換能 (CEC) がきわめて大きい Na-P1 型人工ゼオライトとマグネタイトナノ微粒子の同時合成により一体型の複合材料を合成し、これが全く新しい材料であることから、平成24年4月に愛媛大学から特許申請（発明者：青野ら）をしている。

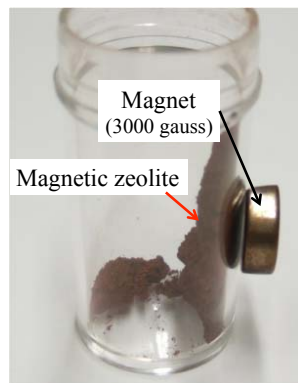


図1 磁石に引きつけられる合成した磁化ゼオライト

2. 研究の目的

本研究では、人工合成が可能で CEC が大きい Na-P1 型ゼオライトとモルデナイトの2つに吸着材料を絞り、マグネタイトとの複合材料を人工合成する。しかし、このような磁性材料との複合材料は報告がなく、合成条件（反応時間や組成）によりどのように Cs⁺捕獲能が影響するかなど、十分に明らかになっていない。本研究では、合成条件を確立すると同時に、非放射性 ¹³³Cs を用いた Cs 吸着能の実験によりゼオライトの性能を確認し、さらに福島の汚染土壌を用いた放射性 ¹³⁷Cs と ¹³⁴Cs の除染実験を行なうことにより、実際の除染効果について検証を行なう。

3. 研究の方法

(1) まず、これまで我々が合成方法を確立した、石炭灰を原料とした“Na-P1 型人工ゼオライト”，珪藻土を原料とした“人工モルデナイト”の2種類の人工ゼオライトに関してそれぞれの Cs 吸着特性を評価するとともに両者の比較を行なった。

(2) (1)の実験で優れた Cs⁺選択性が得られたモルデナイトについて研究を行った。比較的安価な珪藻土を原料としたモルデナイトの人工合成において、マグネタイトを含む混合溶液を水熱処理することで複合材料の合成を行い、その性能について検討した。

(3) モルデナイトの水熱合成法において、不純物を含まない試薬を原料として、合成温度と Al/Si 比を変えてモルデナイトの単相を試薬から合成できる合成条件の確立と海水中での Cs⁺吸着性能について検討した。これにより、純粋なモルデナイトの性能を得る。

4. 研究成果

(1) 図2に実験によって得られた種々の初期 Cs 溶液濃度における各人工ゼオライトの Cs に対する分配係数 (K_d) を示す。両者を比較すると初期の Cs 濃度が高濃度の場合、Na-P1 型人工ゼオライトの方が分配係数は大きく、低濃度の場合、人工モルデナイトの方が分配係数は1桁以上大きいことがわかった。このことから、放射性 Cs のような非常に低濃度領域に用いる人工ゼオライトとして両者を比較すると人工モルデナイトの方がより優れた Cs 吸着材料であると示唆された。一方、高い Cs 濃度では差がみられなかった。これは Na-P1 型ゼオライトの方が CEC が大きいことによると考えられる。

また、図2より得られた結果を用いた吸着等温線としての評価及び、Cs 吸着への影響因子として pH、共存イオン (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) に関しても検討を行った。その結果、共存イオンが存在する条件についてもモルデナイトの方が Cs 吸着性能が優れていた。また、pH. 3 以下の酸性条件において、双方のゼオライトにおいて吸着性能が低下するが、モルデナイトの方の低下が小さく、耐性が高いということが明らかになった。

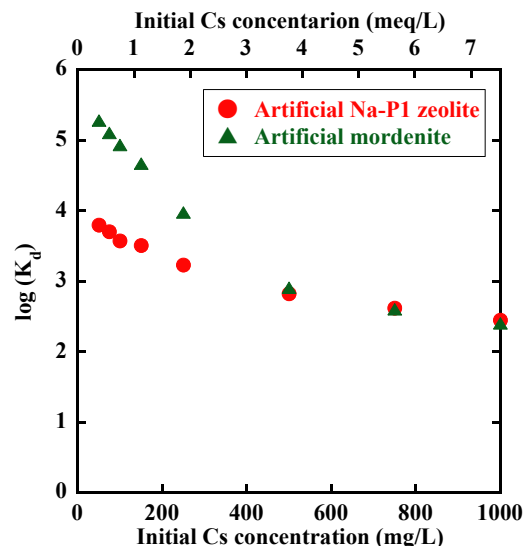


図2 2種のゼオライトの吸着能力の比較

(2) (1)の結果により、吸着材料をモルデナイトに絞りマグネタイトとの複合材料化を行なった。図3に合成した人工モルデナイト及び複合材料(マグネタイトの割合: 10, 20, 30wt%)のXRD測定結果を示す。マグネタイトを含まないモルデナイト合成では、ピーク強度の高い結晶性の優れたモルデナイトを合成できた。マグネタイトを含む場合、双方のピークが観察できたことから、モルデナイトとマグネタイトを含む複合材料となったことが確認できた。またマグネタイトの添加量が増加するにつれて、モルデナイトのピーク強度は減少した。この場合、複合材料(20wt%)以外では不純物であるアナルサイムの生成が確認された。

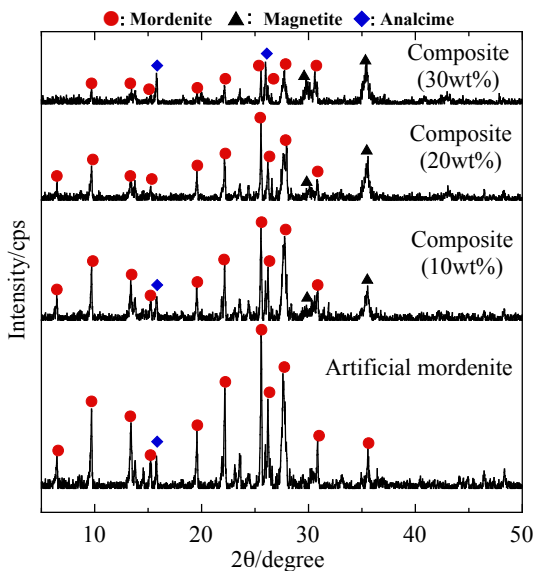


図3 モルデナイト-マグネタイト(0, 10, 20, 30 wt%)複合材料のXRD結果

図4に複合材料(0, 10, 20, 30wt%)のFe量(mol)に対するCEC(cmol/kg)と海水中におけるCs⁺吸着率(%)を示す。複合材料において、0, 10, 20, 30wt%はマグネタイトの仕込み量であるため、蛍光X線でFe量を実際に測定し横軸とした。珪藻土にもFeが数%含まれているため0wt%の試料でもFeが5%程度含まれていた。複合材料中のマグネタイトの量が増加するにつれてCEC及びCs⁺吸着率共に減少する結果となった。複合材料(20wt%)の海水中でのCs⁺吸着率は約70%であり、十分な性能を有していることがわかった。

図5にSEM写真を示す。モルデナイトは細いヌードル状のものを束ねたような形状をしており、その上にマグネタイトの微細粒子が観察された。この複合材料を用いてCs吸着および磁場回収実験を行なったところ、淡水中では、どの試料もほぼ100%の吸着性能を示し、磁場回収により吸着および磁場回収でのCs除染率を求めたところ10wt%では85.5%, 20wt%では92.7%, 30wt%では97.2%と、きわめて優れた除染性能をもっていること

が明らかになった。このことより、SEM写真で観察したマグネタイトは、強固にモルデナイトに固着していることがわかった。

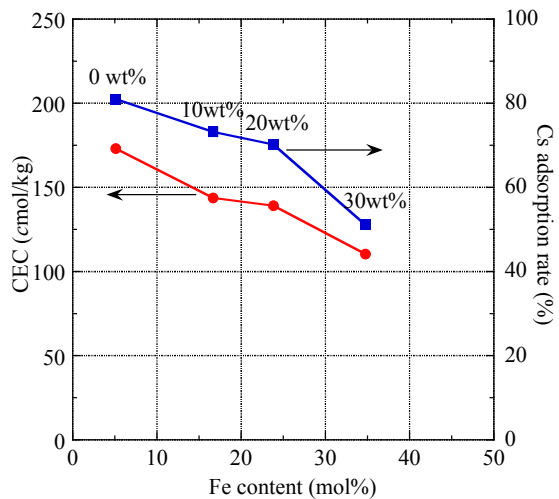


図4 モルデナイト-マグネタイト(0, 10, 20, 30 wt%)複合材料におけるFe量に対するCECおよび海水中におけるCs⁺吸着率

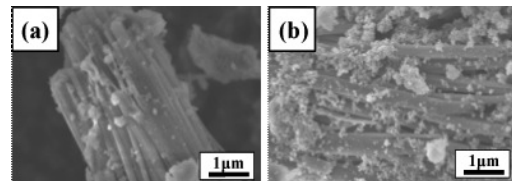


図5 モルデナイト-マグネタイト(20wt%)複合材料のSEM観察画像

(3) 最後に、試薬からのモルデナイトおよび複合材料の合成を行なった。合成試料の一例としてAl/Si=0.1066・熱処理温度180°Cの条件で合成した試料と天然モルデナイトのXRD測定結果を図6に示す。珪藻土を用いた場合と同様に、SDA及び種結晶を用いず、オートクレーブによりモルデナイトの単相を合成することに成功した。

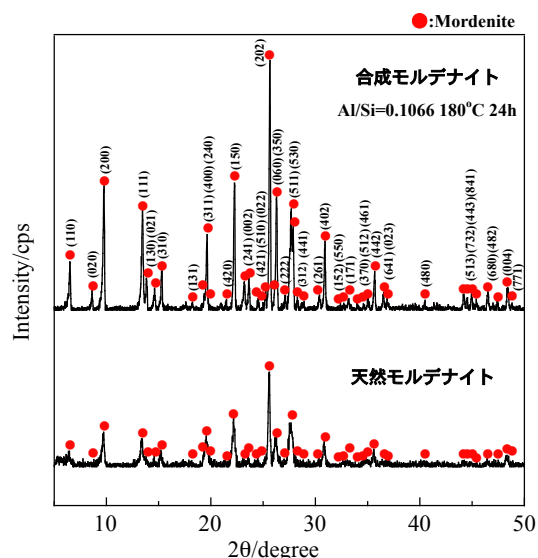


図6 試薬から合成したモルデナイトのXRD比較

仕込み量 $Al/Si=0.1066\sim 0.20$ と熱処理温度 $160\sim 200^{\circ}C$ の範囲で合成した生成物を図7に示す。全ての条件下でモルデナイトを合成することができたが、 $Al/Si=0.15$ 以上では主にアナルサイムを含む混合相、低温処理ではアモルファス相がみられた。

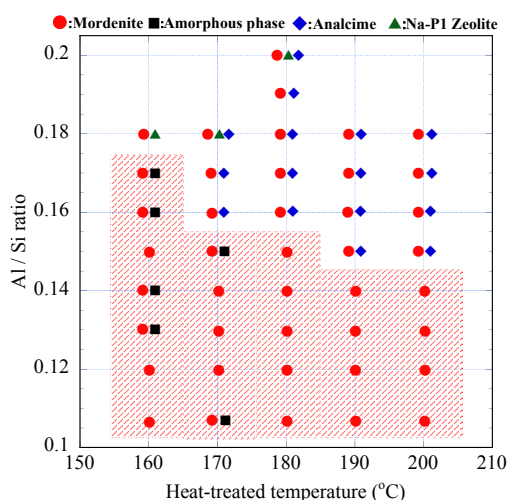


図7 試薬からのモルデナイト合成における合成温度と Al/Si 比の影響

CEC については、 Al/Si 比が増加するに伴い高い値となり、最大のもので天然のモルデナイトよりも高い値を示した。また合成したモルデナイトの Cs^{+} の吸着性能については、淡水中ではほぼ 100%、海水中でも 80% 以上であり、磁場回収率については、(2) の珪藻土を用いて合成したものとほぼ同じであった。

(2) で、珪藻土から合成したモルデナイト-マグネタイト (20wt%) と、0.5% シュウ酸アンモニウム-0.5% シュウ酸混合溶液を溶出助剤として、約 2,000Bq 汚染土壌の除染を行なったところ、約 50% の除染性能であることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

- ① K. Yamada, E. Johan, N. Matsue, Y. Itagaki, and H. Aono, Preparation of mordenite and its composite material with nano-sized magnetite from diatomites for radioactive Cs decontamination, *J. Ceram. Soc. Jpn.* (査読有り), 123[3], (2015), pp. 129-135, <http://doi.org/10.2109/jcersj2.123.129>
- ② 吉田昂平, エルニ ジョハン, 松枝直人, 板垣吉晃, 青野宏通, バーミキュライトを模擬土壌としたセシウム除染条件の検討, 環境放射能除染学会誌 (査読有り), Vol. 2, No. 3, (2014), pp. 165-173, http://khjosens.org/journal/abstract/V2N3_Japanese/V2N3-Aono_J.pdf

〔学会発表〕 (計 11 件)

- ① 鍛冶紀彰, 國本太歩, Erni Johan, 松枝直人, 板垣吉晃, 青野宏通, モルデナイト-マグネタイト複合材料の合成とセシウム吸着及び磁場回収能, 日本セラミックス協会春季大会, 平成 27 年 3 月 19 日, 岡山大学 (岡山県岡山市)
- ② 吉田昂平, Erni Johan, 松枝直人, 板垣吉晃, 青野宏通, 人工合成により得た Na-P1 型ゼオライト及びモルデナイトの Cs 吸着評価, 日本セラミックス協会春季大会, , 平成 27 年 3 月 19 日, 岡山大学 (岡山県岡山市)
- ③ K. Yamada, E. Johan, N. Matsue, Y. Itagaki, H. Aono, Evaluation of Cs adsorption for artificial Na-P1 zeolite and mordenite, 第 24 回日本 MRS 年次大会, 平成 26 年 12 月 12 日, 横浜市開港記念館 (神奈川県横浜市)
- ④ K. Yamada, E. Johan, N. Matsue, Y. Itagaki, H. Aono, Preparation of the composite material from diatomite for Cs decontamination and its immobilization using heat treatment, 第 24 回日本 MRS 年次大会, 平成 26 年 12 月 12 日, 横浜市開港記念館 (神奈川県横浜市)
- ⑤ 青野宏通, 機能性を有する人工ゼオライトの開発, 環境・材料セミナー, 平成 26 年 11 月 25 日, 長崎県産業技術センター (長崎県東彼杵郡)
- ⑥ Erni Johan, Toshio Yamada, Moses Munthali Wazlingwa, Ponyadira Kabwadza-Corner, Hiromichi Aono, Naoto Matsue, Natural Zeolites as Potential Materials for Decontamination of Radioactive Cs, The 5th International Conference on Sustainable Future for Human Security (SUSTAIN 2014), 平成 26 年 11 月 19 日, Sanur Paradise Plaza Hotel & Suites (Bali, Indonesia)
- ⑦ 青野宏通, モルデナイト-マグネタイト複合材料の人工合成とセシウム吸着特性, 人工ゼオライトフォーラム, 平成 26 年 11 月 19 日, キャンパス・イノベーションセンター (東京都港区)
- ⑧ 溝口裕己, Erni Johan, 松枝直人, 板垣良晃, 青野宏通, Na-P1 型ゼオライト-マグネタイト複合材料の作製条件による除染性能への影響, 第 21 回 ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国, 平成 26 年 11 月 15 日, 島根大学 (島根県松江市)

- ⑨ 吉田昂平, 板垣吉晃, 青野宏通, バーミキュライトを模擬土壌とした最適なセシウム除染条件の検討, 第3回環境放射能除染研究発表会, 平成26年7月3日, 郡山市民文化センター (福島県郡山市)
- ⑩ 山田啓三, Erni Johan, 松枝直人, 板垣吉晃, 青野宏通, 磁選回収を目的としたモルデナイト-マグネタイト複合材料の開発とセシウム吸着能力, 第3回環境放射能除染研究発表会, 平成26年7月3日, 郡山市民文化センター (福島県郡山市)
- ⑪ 青野宏通, 磁性化ゼオライトによる土壌除染, 人工ゼオライトフォーラム, 平成26年5月19日, キャンパス・イノベーションセンター (東京都港区)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0件)
- 取得状況 (計 0件)

[その他] なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

青野宏通 (AONO, Hiromichi)
愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 00184052