

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410249

研究課題名(和文)セシウムイオン選択性捕捉剤の開発

研究課題名(英文)Development of the cesium selective adsorbent

研究代表者

槇田 洋二 (Makita, Yoji)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・健康工学研究部門・研究グループ長

研究者番号：80357988

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：炭酸ルビジウムと酸化ニオブの混合物を500 または600 で加熱して得られたサンプルの酸処理物は、Csイオンに対して高い親和性を示した。また、ニオブの一部をジルコニウムに置換すると、Csイオンに対する親和性はさらに高くなることがわかった。これらのサンプルは、海水中のCsイオンを吸着することができた。一方、カラムクロマトグラフィーでは、良好な破過曲線は得られなかった。

研究成果の概要(英文)：The acid treatment sample of the sintered material was obtained by heating a mixture of rubidium carbonate and niobium oxide at 500 or 600 degrees C. The distribution coefficient of cesium on the acid treatment sample was higher than those of other alkali metal ion. This result indicates that the sample have high affinity toward cesium ion. The distribution coefficient was increased by replacing about 10 % of niobium oxide with zirconium oxide in the mixture. These samples adsorbed about 90 % of cesium from seawater diluted 2 times. On the other hand, the column chromatography using the diluted sea water contaminating 1ppm-Cs didn't show good breakthrough curve of cesium.

研究分野：無機化学

キーワード：イオン交換 無機イオン交換体 セシウム

1. 研究開始当初の背景

2011年3月11日の東北地方太平洋沖地震を端緒に発生した原子力発電所事故に起因する放射性物質(ヨウ素、セシウム、ストロンチウム、プルトニウム等)が人の健康に影響を及ぼすことが懸念されている。特に、セシウム-137は半減期が30年と長いこと、大きな健康リスク因子となる。現在、放射能汚染された野菜、肉、魚、穀物等の摂取に伴う内部被ばくを防止するために、厚労省や農水省では食品や肥料等の指標値を定めている。また、その原因となる土壌等の放射性物質の除染作業を国の施策として進めているが、現時点では、汚染土壌を放射性廃棄物として埋め立て処分する以外に有効な手立てはなく、その多くは処分地確保の問題で一時的保管場所に山積されている状況である。汚染土壌の一時的保管場所は現在も増え続けているため、汚染土壌の減容化技術の確立が強く要望されている。

汚染土壌の減容は、大量の汚染土壌中に低濃度で吸着した放射性セシウムを化学処理等によって溶出させた後、少量の吸着剤で放射性セシウムを高濃度で捕捉する工程で行われる。ただし、土壌の汚染レベルによってその対処法は異なり、原発事故周辺の高レベル汚染地域の土壌は、減容せず、セメント等によって固化した後に埋め立てて隔離する方法が最も安全かつ効率的である。一方、中レベル汚染土壌(100,000Bq/kg以下)は、埋め立てて隔離する方法が最も安全であるが、埋め立て地確保の観点から非現実的であり、水洗浄や化学処理による除染が好適とされる。放射性セシウムは土壌中の層状粘土鉱物(主に層状アルミノケイ酸塩)中に強く吸着しているため、現時点では、効率的かつ経済的な放射性セシウムの抽出技術は開発されていないが、多くの公的研究機関や民間企業において薬品処理等による除染技術の開発が進められている。

放射性セシウムを捕捉(減容)する吸着剤は、セシウムの吸着能が極めて高い不溶性フェロシアン化物が最も有名であり、原発事故の際に原子炉の循環注水冷却システムにおける除染装置に組み込まれ使用された。しかし、不溶性フェロシアン化物は粉体で扱いにくく、また、熱分解してセシウムが揮発しやすいため、現在の除染装置では、熱安定性の高い無機イオン交換体(チャバサイト(ゼオライト)およびケイチタン酸塩)が使用されている。セシウム選択性が比較的高いこれらの無機イオン交換体は、処理対象溶液中に含まれるセシウム濃度が高い場合には有効であるが、セシウム濃度が低く、かつ、夾雑イオン(ナトリウムやカリウム等)の濃度が極めて高い溶液系では、放射性セシウムを選択的に捕捉することは困難である。中レベル以下の放射能汚染土壌からの除染廃液は、このような溶液組成になると予想される。そのため、セシウムイオンに比べて夾雑イオン濃度

が高い溶液中からセシウムを選択的に捕捉するためには、セシウムイオンに対して極めて高い選択性を示す無機イオン交換体の開発が必要不可欠となる。

2. 研究の目的

イオン鑄型反応法を利用して、セシウムイオンに対して極めて高い選択性を示す新規な無機イオン交換体を開発するとともに、各種陽イオンに対する交換特性や、イオン交換サイトの結晶構造とイオン選択性の関連性を明らかにする。また、開発した無機イオン交換体の成形技術を確立し、放射能汚染土壌の除染廃液に含まれる放射性セシウムの捕捉技術への応用について検討する。

3. 研究の方法

(1) セシウムイオン選択性の高い無機イオン交換体の開発

炭酸ルビジウムまたは炭酸セシウムと酸化ニオブを主原料、その他の金属酸化物(酸化ジルコニウム)を副原料として使用し、原料の混合物を加熱処理してRbまたはCsイオンを鑄型とする新規多孔体を合成する。得られたイオン鑄型多孔体を酸処理してRbまたはCsイオンを抽出した後、各種陽イオンの交換容量およびイオン交換反応における分配係数を調べ、イオン交換特性を評価する。原料の混合比や第3成分となる金属酸化物の種類、加熱処理温度や時間等の合成条件を変えて合成するとともに、結晶構造解析および組成分析等を行い、Csイオン選択性に大きな影響を及ぼす要因や合成因子の抽出を試みる。

また、Csイオン選択性は、異なる陽イオン濃度条件下で吸着試験を行い、分配係数をバッチ法で調べ評価する。

(2) セシウムイオン選択性捕捉剤の開発

原料を加熱処理して得られる無機イオン交換体は粉体であるため、実用的な方法で用いるためには粒や膜、チューブ状に成型する必要がある。本検討項目では、安価な造粒方法として知られる転動造粒法について検討し、粒状のセシウムイオン選択性捕捉剤を開発する。セシウムイオン選択性捕捉剤の製造に最適な造粒条件を明らかにする。

(3) 模擬除染廃液からのセシウムイオンの低減

模擬除染廃液を調整し、Csイオン選択性捕捉剤によるCsイオンの捕捉性能をカラムクロマトグラフィーで検討する。Csイオン選択性捕捉剤を充填したガラスカラムに、1ppmのCsイオンを含む模擬除染廃液を送液し、カラム出口からの排出液の陽イオンの濃度変化を調べ、カラムクロマトグラフィーにおける陽イオンの吸着挙動を明らかにする。

4. 研究成果

(1) ニオブ酸化合物 (Rb-Nb 系) の合成

イオン交換性を示す金属酸化物結晶の $\text{Rb}_8\text{Nb}_{22}\text{O}_{59}$ は、通常、合成原料 (Rb_2CO_3 と Nb_2O_5) を 900 以上の温度で焼成して得られる。これを酸処理すると Rb^+ が H_3O^+ と交換し、六方晶型のニオブ酸化合物 ($\text{H}_3\text{O})_8\text{Nb}_{22}\text{O}_{59}$ になる[1]。 ($\text{H}_3\text{O})_8\text{Nb}_{22}\text{O}_{59}$ のアルカリ金属イオンに対する選択性は、溶液の平衡 pH が酸性の条件において $\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, Cs^+ となり、 K^+ に対して著しく高い選択性を示す[1,2]。このようなイオンふるい作用は、強固な骨格構造を持つ金属酸化物結晶のイオン交換体で多く観察される。また、イオン交換サイトの空隙は高選択性を示すイオンがぴったりと収まる構造になっていると考えられる。そこで、イオン選択性の異なるニオブ酸化合物を得るために、通常よりも低い焼成温度で結晶構造の異なる Rb 型ニオブ酸化合物の合成を試み、その酸処理物の結晶構造およびアルカリ金属イオンに対する交換特性を調べた。

Rb_2CO_3 と Nb_2O_5 のモル比が 4:11 の混合物を、異なる温度 (400, 500, 600, 700, 800) で 24 時間焼成して Rb 型ニオブ酸化合物 (Rb-400, Rb-500, Rb-600, Rb-700, Rb-800) を得た。次に、Rb 型サンプル 5 g を 2M HNO_3 500 cm^3 中で 3 日間酸処理して H 型ニオブ酸化合物 (H-400, H-500, H-600, H-700, H-800) を得た。

Rb 型および H 型ニオブ酸化合物の結晶構造は、粉末 X 線回折 (XRD) 法により調べた (図 1)。いずれのサンプルも Rb 型と H 型サンプルの XRD パターンはほぼ同じであることから、骨格構造は変化していないと考えられる。H-800 では、900 ° 以上の加熱温度で合成した場合に得られる単一相の ($\text{H}_3\text{O})_8\text{Nb}_{22}\text{O}_{59}$ に比べて、結晶性が低かった。H-700、H-600、H-500、H-400 では、合成温度が低いほど ($\text{H}_3\text{O})_8\text{Nb}_{22}\text{O}_{59}$ の結晶性はさらに低下し、 Nb_2O_5 が未反応のまま残存した。また、H-600、H-500 では、 $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ の生成が部分的に確認された。

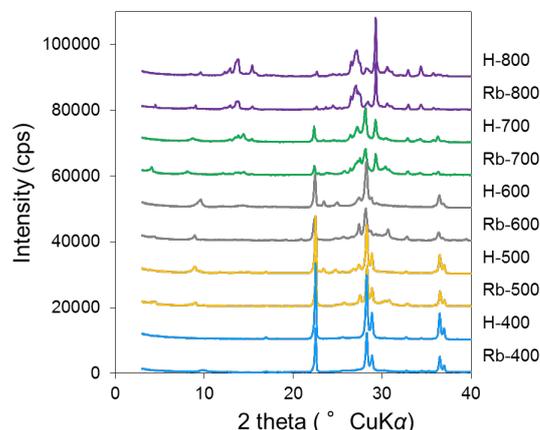


図 1 Rb 型および H 型ニオブ酸化合物の XRD パターン

(2) ニオブ酸化合物 (Rb-Nb 系) のアルカリ金属イオンに対する交換特性

H 型ニオブ酸化合物のアルカリ金属イオンに対する交換容量を調べた。0.1 M MeCl + 0.1 M MeOH (Me: Li, Na, K, Rb or Cs) 溶液 5 cm^3 中に H 型ニオブ酸化合物 50mg を添加し、7 日間振とう後、吸着実験前後の各イオンの濃度変化から交換容量を求めた (図 2)。

H-400 のイオン交換容量は、H-500, 600, 700, 800 に比べていずれのイオンに対しても低かった。H-500 および H-600 ではイオン交換容量は約 1.5 mmol/g となった。H-700 および H-800 では Cs イオンの交換容量が減少し、H-700 の Cs イオン交換容量は 0.7 mmol/g となり、H-800 では 0.4 mmol/g となった。

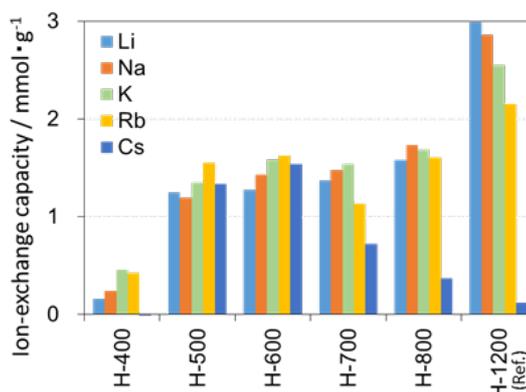


図 2 H 型ニオブ酸化合物のアルカリ金属イオンに対する交換容量

アルカリ金属イオンに対する選択性は、アルカリ金属イオンの混合溶液を用いた吸着実験における分配係数により評価した。吸着実験は、バッチ法で行い、1mM および 0.1mM MeCl (Me: Li, Na, K, Rb, Cs) 10 cm^3 中に H 型ニオブ酸化合物 0.1 g をそれぞれ添加し 1 日間振とうした。分配係数は次式より得た。

$$K_d (\text{cm}^3/\text{g}) = \frac{\text{吸着剤}1\text{gあたりの吸着量}(\text{mmol/g})}{\text{溶液}1\text{cm}^3あたりの濃度}(\text{mmol}/\text{cm}^3)$$

1mM 系での分配係数の結果を図 3 に示した。H-500 および H-600 の分配係数は、800 ~ 1500 となり、その他のイオンの値に比べて高かった。このことから、H-500 および H-600 は Cs イオンに対して高い親和性を示すことがわかった。一方、H-700 および H-800 は、K イオンに対する分配係数が高いことから K イオンに対して高い親和性を示すことがわかった。

0.1mM 系での分配係数の結果を図 4 に示した。1mM 系での結果と同様に、H-500 および H-600 の分配係数は、その他のイオンの値に比べて高かった。特に、H-600 の分配係数は 10^5 を超えており、高い Cs 選択性の吸着剤であることが示唆される。H-700 および H-800 は、高濃度系での結果と同様に、K イオンに対する分配係数が高かった。

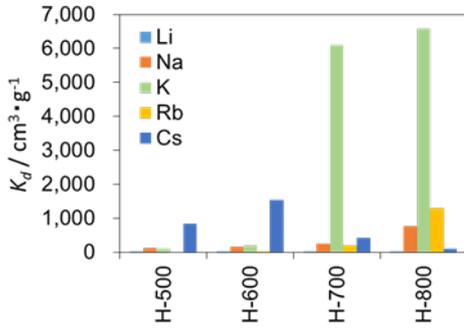


図3 H型ニオブ酸化合物 (Rb-Nb系) の分配係数 (1mM系)

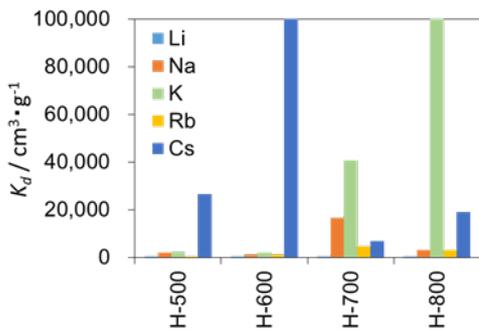


図4 H型ニオブ酸化合物 (Rb-Nb系) の分配係数 (0.1mM系)

(3) ニオブ酸化合物 (Cs-Nb系) の合成および酸処理物の分配係数

RbをCsに置換した以外は(1)と同じ条件でCs型ニオブ酸化合物およびその酸処理物を合成した。

Cs₂CO₃とNb₂O₅のモル比が4:11の混合物を、異なる温度(500, 600, 800)で24時間焼成してCs型ニオブ酸化合物(Cs-500, Cs-600, Cs-800)を得た。次に、Cs型サンプル5gを2M HNO₃ 500 cm³中で3日間酸処理してH型ニオブ酸化合物(CsH-500, CsH-600, CsH-800)を得た。

Cs型ニオブ酸化合物の酸処理物のCsイオンに対する分配係数は(2)と同じ方法で測定した(図5)。

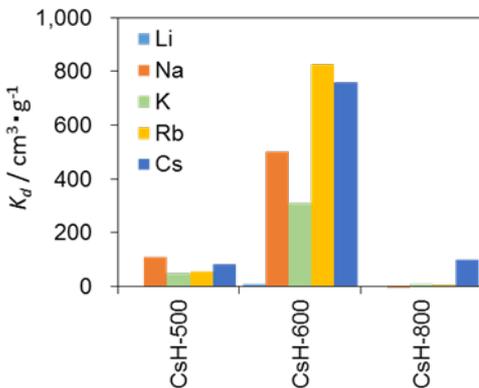


図5 H型ニオブ酸化合物 (Cs-Nb系) の分配係数 (0.1mM系)

その結果、いずれのサンプルにおいてもCsの分配係数はRb-Nb系の酸処理物の分配係数に比べて低い値を示した。CsH-600では、Na、K、Rbの分配係数がCsの分配係数に近い値を示しており、RbをCsに変えて合成したことでCsイオンの選択性は低下した。これは、Rbイオンよりも大きなCsイオンを用いたため、良好なイオン交換サイトが形成できなかったと推測される。

(4) ニオブ酸化合物 (Rb-Nb-Zr系) の合成および酸処理物の分配係数

Rb₂CO₃、Nb₂O₅、ZrO₂のモル比が5:10:2の混合物を、異なる温度(400, 600, 800)で24時間焼成し、ジルコニウム置換Rb型ニオブ酸化合物(RbZr-400, RbZr-600, RbZr-800)を得た。次に、Rb型サンプル5gを2M HNO₃ 500 cm³中で3日間酸処理してH型ニオブ酸化合物(RbZrH-400, RbZrH-600, RbZrH-800)を得た。

Rb型ニオブ酸化合物の酸処理物のCsイオンに対する分配係数は(2)と同じ方法で測定した(図6)。その結果、RbZrH-600およびRbZrH-800は、Csイオンに対して高い分配係数を示した。

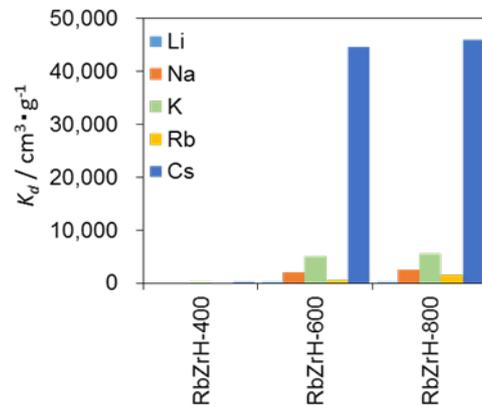


図6 H型ニオブ酸化合物 (Rb-Nb-Zr系) の分配係数 (0.1mM系)

(5) 海水からのCsイオン吸着

Rb型およびH型ニオブ酸化合物の海水系でのCs吸着性をバッチ法で調べた。Cs濃度を1ppmに調整した1/2希釈海水25cm³にサンプル250mgを添加し1日間振とうし、吸着実験前後のCs濃度から吸着率を求めた(表1)。その結果、Rb型よりもH型の方が高いCsイオン吸着率を示した。特に、実験に使用した溶液には、Csイオンに対してNaイオンがモル量で312,000倍、Mgイオンが3500倍、Caイオンが680倍溶存しているにもかかわらず、H-700およびH-800では約90%の高い吸着率を示した。H型サンプルでは、Csイオンの吸着に伴ってプロトンがリリースされるため、溶液pHは低下した。上記の結果より、海水系からのCsイオン吸着においては、H型サンプルを用い、低いpH条件下で処理することが好ましいことがわかった。

海水系で Cs 吸着率の高かった H-700 および H-800 は、分配係数の結果（図 3 および 4）では、K イオンに対して親和性が高い材料であった。分配係数測定では、アルカリ溶液を使用しているため、平衡 pH が高かったと考えられる。これらの結果から、Cs 吸着には H 型サンプルを用いて吸着後の溶液 pH が低くなる条件で吸着処理を行うことが、Cs イオンを効率よく吸着除去できると示唆された。

表 1 1/2 希釈海水からの Cs イオン吸着率

サンプル	Cs 吸着率	平衡pH
H-500	22 %	2.8
H-600	76 %	2.7
H-700	86 %	2.5
H-800	95 %	2.2
H-1200	36 %	1.9
Rb-500	0 %	9.2
Rb-600	28 %	7.9
Rb-700	52 %	7.8
Rb-800	66 %	8.2
Rb-1200	10 %	8.4

(6) セシウムイオン選択性捕捉剤の開発

Rb₂CO₃、Nb₂O₅、ZrO₂ のモル比が 5 : 10 : 2 の混合物を 750 °C で 24 時間焼成し、ジルコニウム置換 Rb 型ニオブ酸化合物 (RbZr-750) を得た。この R 型ニオブ酸化合物を用いて、安価な成形方法の一つである転動造粒法を用いて造粒について検討した。RbZr-750 20g に対して塩化ビニル系のバインダー 8cm³ 添加したところ、若干粉落ちが生じた。バインダーの密度、固形成分率から乾燥物のバインダー量を計算すると、成形体中のバインダー固形成分は 11.1 重量%となった。そこでバインダー量を 9.1 cm³ としたところ粉落ちしない造粒体が得られた。この条件における成形体中のバインダー固形成分量は 12.4 重量%であった。

(7) 模擬除染廃液からの Cs イオンの低減

模擬除染廃液として、1ppm の Cs イオンを含む 1/2 希釈海水を調整した。(6) で作製した RbZr-750 造粒体は、粒の大きさに分布があるため、ふるいを用いて 0.25 ~ 1mm の大きさにふるい分けた。さらに、ふるい分けした造粒体を 2M HNO₃ で酸処理した (RbZrH-750 造粒体)。この RbZrH-750 造粒体をガラスカラムに充填し、1ppm の Cs イオンを含む 1/2 希釈海水を下向流で通水した。カ

ラムからの溶出液はフラクションコレクターで回収し、回収液中の Cs 濃度は ICP 質量分析計を用いて定量した。

その結果を図 7 に示した。横軸は通水した溶液量をガラスカラムに充填した湿潤吸着剤体積を 1 BED として表した。通水直後のカラム溶出液には Cs がほとんど検出されなかったものの、通水量の増加に伴い Cs 濃度が緩やかに増加し、80BED 体積を超えると急激に増加した。溶出液の pH は、Cs 濃度変化より少し遅れて追従することがわかった。溶液 pH が上昇すると、Cs 吸着率が低下することは、バッチ法での結果と一致した。

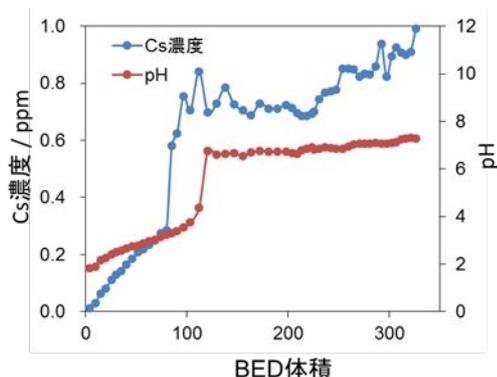


図 7 1ppm-Cs 添加 1/2 希釈海水のカラムクロマトグラフィー

< 引用文献 >

X. Yang, Y. Makita, J. Hosokawa, K. Sakane, and K. Ooi, *Chem. Mater.*, **17**, 5420-5427 (2005).

N. Kumada, M. Takagi, and N. Kinomura, *Chem. Lett.* **1996**, 5420-5427.

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)

[学会発表](計 3 件)

榎田 洋二, Ramesh Chitrakar, 苑田 晃成、層状ペロブスカイト型 HCa₂Nb₃O₁₀ · 1.5H₂O によるセシウムイオンの除去方法、第 3 回環境放射能除染研究発表会、2014 年 7 月 3 日、郡山市民センター(福島県・郡山市)

苑田 晃成、榎田 洋二, Ramesh Chitrakar、トドロカイト型マンガン酸化物のセシウムイオン選択性、第 3 回環境放射能除染研究発表会、2014 年 7 月 3 日、郡山市民センター(福島県・郡山市)

榎田 洋二、苑田 晃成、ニオブ酸化合物のアルカリ金属イオンに対する交換特性、第 31 回日本イオン交換研究発表会、2015 年 10 月 24 日、金沢工業大学扇が丘キャンパス(石川県・野々市市)

[図書](計 1 件)

榎田 洋二, Ramesh Chitrakar, 苑田 晃成 (分担執筆) 株式会社エヌ・ティー・エス、

放射性物質対策技術-除去、モニタリング装置、システム開発-、2015年2月19日発行、PP.59-70

〔産業財産権〕

出願状況（計1件）

名称：セシウム選択的吸着剤の製造方法
発明者：榎田洋二、苑田晃成
権利者：国立研究開発法人産業技術総合研究所
種類：特許
番号：特願 2015-202260
出願年月日：2015年10月13日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

榎田 洋二 (MAKITA, Yoji)
産業技術総合研究所・健康工学研究部門・
研究グループ長
研究者番号：80357988