

ゼオライト／アパタイト複合体による放射性セシウムの回収・長期安定化技術の開発

渡辺, 雄二郎 / WATANABE, Yujiro

---

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

5

(発行年 / Year)

2018-06-04

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：32675

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2017

課題番号：26820308

研究課題名(和文)ゼオライト/アパタイト複合体による放射性セシウムの回収・長期安定化技術の開発

研究課題名(英文)Development of recovery and long-term fixation technology of radioactive cesium using a zeolite / apatite composite

研究代表者

渡辺 雄二郎 (WATANABE, Yujiro)

法政大学・生命科学部・准教授

研究者番号：60410297

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)：本研究はゼオライト/アパタイト複合体を用いた放射性Csの回収及び安定化技術の開発を目的に行った。80℃でのリン酸アンモニウムを用いたアルカリ水熱処理によって合成モルデナイト(MOR)/アパタイト複合体を作製した。得られた複合体はMORと同等の高いCs吸着能を保持していることが明らかになった。またCs吸着後の複合体とアパタイトマトリックスとの950℃及び1050℃におけるパルス通電加圧焼結及び1200℃での常圧焼結では、割れのない緻密な焼結体が得られ、0.6MNaCl中におけるCs溶出率は、いずれの焼結体も1.0%以下の低い値を示した。本技術は、放射性Csの回収および安定化法として期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study we have developed a technology for recovery and long term stabilization of radioactive cesium using zeolite / apatite composite. The synthetic mordenite / apatite composite was prepared from calcium type synthetic mordenite by an alkaline hydrothermal treatment with ammonium phosphate solution at 80℃. The composite prepared was retained high cesium adsorption ability as synthetic mordenite. The zeolite/apatite composite with apatite matrix sintered using PECS method at 950℃ and 1050℃ and that sintered using pressureless sintering method at 1200℃ were dense sintered bodies without cracking. The cesium elution percentage of those sintered bodies were less than 1.0% in 0.6 M NaCl. Therefore this technology can be expected as a recovery and long-term stabilization of radioactive cesium.

研究分野：環境材料化学

キーワード：セシウム ゼオライト アパタイト モルデナイト 焼結 放電プラズマ焼結 複合体 安定化

## 1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所の事故に伴い飛散した放射性物質による水や土壌等の汚染は、その周辺の生活環境に甚大な影響を与えている。様々な放射性核種が放出されたが、現在は放射線量と半減期の観点から、放射性セシウム(Cs-137 半減期 30 年)が除染・回収作業の対象となっている。また原子炉には海水等冷却材が注入され、原子炉及びタービン建屋内の地下の溜まり水や敷地内のトレンチなどに放射性物質を多く含んだ数万トン規模の高レベル汚染水がすでに発生している。今後その量は原子炉が冷温停止するまでの長期にわたり、20 万トン以上になると予想されている。発電所内に滞留する高レベル汚染水の浄化には「循環注水冷却システム」が稼働し、放射性セシウム由来の放射能濃度の低減には成功している。しかし、注水に再利用されている以外の汚染水は、貯水タンクに保管されている。それに加え 1 日あたり約 400 トンの地下水が発電所建屋内に漏えいしており、貯水タンクは増大する一方である。汚染水漏れの問題も発生しているため、効果的な回収材等を利用した固相中への安定化方法の開発が早急に必要である。さらに高汚染水の処理に伴い発生する約 2000 m<sup>3</sup> の高レベル放射性廃棄物の安定な処理方法は未定であるため、用いる回収材は土壌排水・雨水・海水など多くの共存イオン種を含む溶液から放射性セシウムを効率よく分離できる材料であるとともに、その後の放射性セシウムの長期安定化も考慮した回収材の開発が必要不可欠である。

以上のような緊急性の極めて高いニーズを鑑み、本研究ではこれまでに蓄積してきた無機ナノ複合体(ゼオライト/アパタイト複合体)を用いた一連の放射性ヨウ素回収・長期安定化システムに関する基盤技術を、放射性セシウムに適した材料システムとして応用し、福島第一原子力発電所及びその周辺の汚染水からの放射性セシウムの回収・長期安定化技術を構築する。

## 2. 研究の目的

本研究ではこれまでに蓄積してきた無機ナノ複合体(ゼオライト/アパタイト複合体)を用いた一連の放射性ヨウ素回収・長期安定化システムに関する基盤技術を、放射性セシウムに適した材料システムとして応用し、福島第一原子力発電所及びその周辺の汚染水からの放射性セシウムの回収・長期安定化技術を構築する。

一連のヨウ素回収・長期安定化プロセスを水溶液中で陽イオン態で存在する Cs へ応用するため、以下 4 項目を実施し、Cs 長期安定固化体を作製する。

### (1) 一連の Cs 回収・安定化技術の試行

緊急性を有する本研究は、まず過去のヨウ素回収・長期安定化システムの研究成果を基に、それぞれのプロセスを一定条件で行い、Cs 長期安定固化体を作製する。

### (2) モルデナイト表面への水酸アパタイト形成とその Cs 吸着能の評価

多くのゼオライト種の中でモルデナイトが Cs に対して高選択性を示すことは実証済みである。本項目ではモルデナイト表面へのアパタイト形成を、従来のイオン交換プロセスを用いた溶液法で行う。得られた複合体を Cs 回収材に利用するため、モルデナイト表面にアパタイトを均一かつ多孔質に形成する最適な条件を決定する必要がある。反応時間、反応温度、処理回数などの条件検討を行い、最適化された材料に対して海水を想定したナトリウムイオンを含む汚染水からの Cs 吸着能を評価し、複合体の有用性を明らかにする。

### (3) Cs 吸着モルデナイト表面への水酸アパタイト形成

すでに放射性 Cs の吸着に使用されたゼオライトを想定した実用性の高い研究を推進する。そのため、Cs 吸着モルデナイトを用いたアパタイト形成を行う。本項目ではモルデナイト細孔に吸着した Cs が溶出しにくい条件でアパタイトを形成する技術が必要となる。そこで、従来のイオン交換プロセスを用いた溶液法でのアパタイト形成の最適化に加えて、リン酸カルシウム飽和溶液や交互浸漬法による検討を行い、Cs が溶出しにくい最良なアパタイト形成方法を確立する。

### (4) アパタイトマトリックス材との焼成による Cs 固化体の作製

上記(2)、(3)の工程により、Cs 吸着モルデナイト表面にアパタイトが形成した複合体が得られ、アパタイトマトリックスとの親和性は大きく向上していると予想される。アパタイトマトリックス材として溶解度積が最も小さいフッ素アパタイトを用いて、従来の研究成果を基にパルス通電加圧焼結法と常圧焼結法での固化体作製を行う。得られた固化体の各種溶液中における Cs 浸出挙動を評価し、Cs の長期安定性を実証する。

本研究により研究期間内に汚染水からの Cs 回収率 75%以上の複合体の作製、Cs 溶出率 0.01%以下の複合体作製条件の決定、相対密度 95%以上の緻密固化体の作製、汚染水中での Cs 保持率 99%以上を実現し、実用性の高い安心・安全な放射性 Cs 回収・長期安定化技術を構築する。

## 3. 研究の方法

平成 26 年度と 27 年度以降の計画について記述する。

#### 平成 26 年度

(1) 一連の Cs 回収・長期安定化技術の試行蓄積してきた研究成果を基盤にそれぞれのプロセスを一定条件で行い、一連の Cs 回収・長期安定化技術を構築する。具体的な研究手順を以下に示す。

Ca 型合成モルデナイトの作製（イオン交換法）

Ca 型合成モルデナイト表面へのアパタイト形成（反応温度：80、反応時間：8 時間、反応溶液：1 M リン酸アンモニウム水溶液）

2000 ppm の非放射性 Cs を含む汚染水（模擬海水）を用いた Cs 吸着能の評価

焼成による複合体中の Cs 安定性評価（浸出試験）

アパタイトマトリックス材（フッ素アパタイト）との複合焼結（パルス通電加圧焼結法：焼結温度：1000、圧力：50 MPa）、常圧焼結法（有機バインダー 5 % 含有粉末を使用し 50 MPa で一軸成型、反応温度：1200）

固化体を用いた Cs 浸出試験（純水・模擬海水中）

上記の検討を行うことによりプロセスの問題点を明確化する。

#### 平成 27 年度

(2) モルデナイト表面への水酸アパタイト形成とその Cs 吸着能の評価

本項目では天然および合成モルデナイト表面へのアパタイト形成を、従来のイオン交換プロセスを用いた溶液法で行い、アパタイトを均一かつ多孔質に形成する最適な条件を下記の検討により決定する。

反応時間依存性（1h～168h）

反応温度依存性（25～120）

最適化した複合体に対して海水を想定した汚染水からの Cs 吸着能を濃度依存性により評価する。なお比較として天然及び合成モルデナイト単体についても同様の実験を行う。

(3) Cs 吸着モルデナイト表面への水酸アパタイト形成

実用性の高い研究を実施するため、すでに使用されたゼオライトを想定した Cs 吸着ゼオライト（10 ppm, 2000 ppm を吸着させたモルデナイト）の水酸アパタイト形成を下記方法で行う。

イオン交換法

リン酸カルシウム飽和水溶液を用いた溶液法

交互浸漬法

#### 平成 28 年度

(4) アパタイトマトリックス材との焼成による Cs 固化体の作製

アパタイトマトリックス材として溶解度積が最も小さいフッ素アパタイトを用いて、従来の研究成果を基に、低温かつ迅速な焼結が可能なパルス通電加圧焼結法（PECS 法）と、低エネルギーかつ簡易プロセスである常圧焼結法を用いた緻密固化体の作製を、下記条件を検討することにより行う。

焼結温度（950、1050、1200（常圧焼結））

焼結圧力（PECS:50 MPa）

焼結速度（PECS:50 /min. 10 分保持、常圧焼結: 10 /min.）

複合体の混合率（15 wt%）

得られた緻密固化体の Cs 浸出実験を純水・模擬海水中で行い Cs 浸出率を評価する。

#### 平成 29 年度

(5) Cs 及び Sr 吸着モルデナイト / 水酸アパタイト複合体の溶液安定性評価（追加課題）

複合体の溶出実験は、焼成処理前および、800～1200 で常圧焼成した複合体及びパルス通電加圧焼結法を用いて 1000 で焼成した複合体（2.0g）と 0.6 M NaCl 水溶液を 1～168 時間接触させることで行った。

#### 4. 研究成果

図 1 に C 各温度で合成した合成モルデナイト / アパタイト複合体の SEM 像を示す。

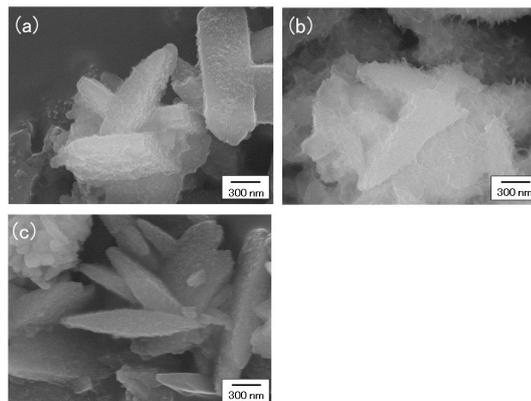


図 1 各温度で合成した合成モルデナイト / アパタイト複合体の SEM 像 (a) 40、(b) 80、(c) 120

いずれの温度においても合成モルデナイト柱状結晶表面に約 50 nm の HA リン片状結晶が多孔質かつ均一に形成されていることが明らかになった。また処理温度により水酸アパタイトの形成量に大きな差は見られなかった。上記結果より以下の Cs 吸着や焼結実験には、80 で合成した合成モルデナイト / アパタイト複合体を用いた。

なお、1 時間処理において合成モルデナイ

ト表面に約 5%の水酸アパタイトが形成し、その後処理時間が経過しても形成量に変化は見られなかった。処理回数依存では、処理回数の増加と共に水酸アパタイト形成量は増加した(5 回処理水酸アパタイト形成率:約 17%)。このように水酸アパタイト形成は処理回数により増加させることができ、反応温度と反応時間には大きく影響しないことが明らかになった。

図 2 に得られた複合体の Cs 吸着率を比較試料の合成モルデナイト( $\text{NH}_4^+$ -MOR)とゼオライト A の Cs 吸着率と共に示す。

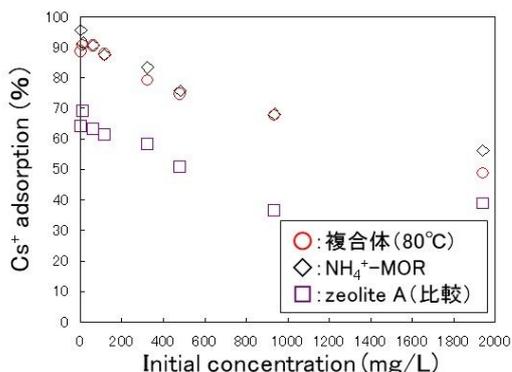


図 2 複合体の Cs 吸着率

0.6 M NaCl 中における複合体の Cs 吸着率は、合成モルデナイトと比較して減少するものの高い値を保持していた。特に 100 mg/L 以下では、合成モルデナイトと同等の吸着率を保持した(純水中 99 %以上、0.6 M NaCl 中 85 %以上)。また吸着等温線はラングミュア型と一致し、その最大吸着量は 0.89 mmol/g と高い値を示した。

なお、すでに使用されたモルデナイトを想定した Cs 吸着モルデナイトのリン酸カルシウム飽和水溶液 (SBF 溶液) や交互浸漬法による処理では、SBF 溶液中において水酸アパタイト化でき、低い Cs 溶出率を示した(4.6%)。しかし Cs 溶出率 0.01% 以下は達成できず、使用済みの Cs 吸着モルデナイトの水酸アパタイト化に伴う Cs 溶出の大幅な抑制は困難なことが明らかになった。あらかじめ焼成するなどの改善が必要である。

図 3 に PECS 法を用いて 950 焼結した複合体/フッ素アパタイト焼結体の写真(図 3)を示す。

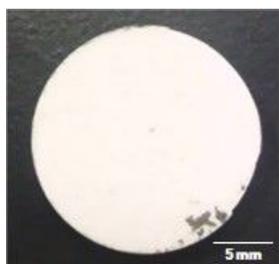


図 3 複合体/フッ素アパタイト複合焼結体

PECS 法では 950 と 1050 での 50MPa の焼結において割れのない緻密な焼結体を得られ、常圧焼結においても PECS 法と比較して密度が低いものの割れのない焼結体を得られた。

また PECS 法の焼結体(950 )の STEM 像は合成モルデナイト周辺を緻密化した(焼結した)フッ素アパタイトが覆っている様子が観察され空隙は見られなかった。

0.6 M NaCl 中における Cs 溶出実験では、いずれの焼結体も 1.0% 以下の低い Cs 溶出率を示し、純水中では検出限界以下となった。

以上より、汚染水中での Cs 保持率 99% 以上を達成でき、実用性の高い安心・安全な Cs 回収・安定化技術を構築できることが明らかになった。

本研究を踏まえて、本複合体の Cs と Sr の吸着実験を行った結果、Cs と Sr の同時吸着が可能なが明らかになった。そのため Cs 及び Sr 吸着合成モルデナイト/アパタイト複合体の常圧焼結と PECS 焼結を行った。

PECS 法を用いて 1000 で作製した焼結体は、常圧焼結体と比較して加圧焼結の効果により低温で緻密な焼結体を得られた。常圧焼結体の XRD パターンから、900 まではモルデナイトの構造を保持し、1000 ではモルデナイトの回折線が減少しブロードな回折線(非晶質化)が見られ、さらに水酸アパタイト由来と思われる -TCP の回折線が見られた。1100 及び 1200 ではモルデナイトの回折線は消滅し、クリストパライト及び長石の回折線が見られた。TEM-EDX 分析結果からは 1200 で作製した常圧焼結体は多数の結晶が局在し、Cs は長石または非晶質相、Sr は -TCP 相に保持されていた。1000 で作製した PECS 焼結体では、Cs はモルデナイト相(一部非晶質化)、Sr は表面の -TCP 相に保持されていた。

Cs および Sr 溶出実験は、焼成処理前、800 ~ 1200 で常圧焼成した複合体及び PECS 法で 1000 で焼成した複合体と 0.6 M NaCl 水溶液を 1 ~ 168 時間接触させることで行った。焼成処理前では、短時間で Cs は 33%、Sr は 57% の溶出率を示した。800 ~ 1000 の常圧焼結体は、焼成温度の増加に伴い Cs 溶出速度は遅くなった。Cs 溶出率は 800 と 900 の常圧焼結体では、焼成処理前と比較して高くなり、900 で最大値(51%)を示した。また 1000 の常圧焼結体では、13% まで低下した。1100、1200 の常圧焼結体及び 1000 の PECS 焼結体では 1.0% 以下の溶出率となった。これらの結果はモルデナイト構造を保持している焼成前では、イオン交換反応による Cs 溶出が起こり反応速度は速いが、800、900、1000 では一部非晶質化しておりイオン交換と溶出が起き、反応速度が遅くなったことに起因すると考えられる。また Cs 溶出率は、非晶質化が進んだ 900 で最も高くなり、 $\text{SiO}_2$  や長石への再結晶化が進むにつれて溶出率は低下し、1100、1200 の常圧焼

結体ではほとんど溶出しなかったと考えられる。さらに PECS 焼結で 1000 で得られた焼結体は、常圧焼結体と比較して緻密化が進み、Cs 溶出を抑制できたと考えられる。一方 Sr 溶出は、水酸アパタイトの粒成長および -TCP への相転移が進む 900 以上でいずれの焼結体も 1.0 %以下に抑制できることが明らかになった

以上の結果は常圧焼結体では 1100 以上の焼結で、PECS 焼結では 1000 の焼結で得られた複合焼結体が Cs と Sr の溶出を大幅に抑制でき、Cs と Sr の固定化に有用であることを示している。放射性 Cs だけでなく Sr の長期固定化法として本技術の利用が期待できる。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

Y. Watanabe, "Cesium-ion adsorption of zeolite and evaluation of desorption and stability of cesium-ion in zeolites after heat treatment" Journal of technical association of refractories, Japan 査読有 38, 2018, 3-9.

田村堅志、渡邊雄二郎、汚染土壌からの放射性セシウムの除去技術、J. Soc. Inorg. Mater. Japan、査読有、25、2018、115-121.

渡邊雄二郎、ゼオライトのセシウムイオン吸着と熱処理による脱着と安定化、耐火物、査読有、68、2016、238-244.

渡邊雄二郎、セシウムおよびストロンチウムイオン吸着材としてのゼオライトの安定性、J. Soc. Inorg. Mater. Japan、査読有、23、2016、403-410.

渡邊雄二郎、各種ゼオライトを用いた放射性物質の回収と固定化方法、電気学会 フィジカルセンサ研究会資料、査読有、PHS-15-58、2015、5-8.

〔学会発表〕(計 12 件)

川畑莉恵子、信田遥香、藤永薫、田村堅志、石垣隆正、渡邊雄二郎 “各種ゼオライトのポルサイト転換を利用したセシウムイオンの安定化” 第 135 回無機マテリアル学会、熊本、2017 年 11 月

信田遥香、渡邊雄二郎、大嶋俊一、小松優、藤永薫 “セシウム回収材としてのポルサイト生成条件の検討” 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017、東京、2017 年 10 月

H. Ishibashi, T. Sasakura, H. Yamada, T. Yaita, K. Fujinaga, Y. Komatsu, S. Oshima, Y. Watanabe “Desorption and Immobilization of cesium ion in synthetic mordenite with various cations by heat treatment” Zhujiang Hotel, The 3rd Asian Clay Conference, 2016, 11.

石橋光、山田裕久、藤永薫、大嶋俊一、小松優、渡邊雄二郎 “Cs および Sr 吸着合成モルデナイト/アパタイト複合体の焼成による緻密固化” 第 133 回無機マテリアル学会、

宮城、2016 年 11 月。

石橋光、山田裕久、藤永薫、大嶋俊一、小松優、渡邊雄二郎 “合成モルデナイト/アパタイト複合体の作製とそのセシウム及びストロンチウム吸着挙動” 第 60 回粘土科学討論会、福岡、2016 年 9 月。

石橋光、山田裕久、藤永薫、大嶋俊一、小松優、渡邊雄二郎 “天然クリノプチロライト/アパタイト複合体によるセシウムイオン及びストロンチウムイオンの回収と固定化” 日本セラミックス協会 2016 年会、東京、2016 年 3 月。

渡邊雄二郎 “各種ゼオライトを用いた放射性物質の回収と固定化方法” 電気学会フィジカルセンサ研究会、金沢、2015 年 11 月。

Y. Watanabe, H. Yamada, H. Ishibashi, S. Oshima, K. Fujinaga, H. Yamada, Y. Komatsu, “Immobilization of cesium ions by hydrothermal synthesis of analcime from natural zeolite” STAC-9, Ibaraki, 2015, 10.

渡邊雄二郎、北中康揮、蓮川真人、大嶋俊一、藤永薫、小松優、山田裕久 “ケイ素及びアルミニウム含有廃棄物のゼオライト転換を利用したセシウムイオンの安定化” 第 59 回粘土科学討論会、山口、2015 年 9 月。

Y. Watanabe, K. Kitanaka, K. Fujinaga, S. Oshima, H. Yamada, Y. Komatsu “Long-term immobilization method for radioactive cesium 137 using hydrothermal synthesis of zeolite from coal fly ash” Edinburgh, EURO CLAY 2015, 2015, 7.

北中康揮、山田裕久、大嶋俊一、藤永薫、小松優、渡邊雄二郎 “アルカリ水熱合成法による石炭飛灰のゼオライト転換を利用したセシウムイオンの安定化” 日本セラミックス協会北陸支部第 18 回秋季研究発表会、富山、2014 年 11 月。

T. Sasakura, Y. Watanabe, S. Oshima, K. Fujinaga, H. Yamada, Y. Komatsu, “Elution behavior of cesium ion in synthetic mordenite after a heat treatment” Okinawa convention center, ICIE2014, 2014, 11.

〔その他〕

ホームページ等

<http://chem.ws.hosei.ac.jp/wp/faculty>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 雄二郎 (WATANABE, Yujiro)

法政大学・生命科学部・准教授

研究者番号：6 0 4 1 0 2 9 7