

研究ノート

地域資源を活用したセシウム吸着材料の開発

伊藤賢次^{*1}

Development of Cesium Removal Material with Regional Resources

Kenji ITO^{*1}Seto Ceramic Research Center^{*1}

地域資源である瀬戸の陶土（瀬戸産粘土）のセシウム吸着能力の測定と瀬戸産粘土のゼオライト化によるセシウム吸着能力の向上について検討した。瀬戸産粘土を 600℃で仮焼して水酸化ナトリウム溶液と水熱反応させることによって、A type ゼオライト、Na-P1 type ゼオライトを生成でき、Na-P1 type ゼオライトでは 10mg/L セシウム溶液の吸着、固液重量比 1:100 という限定した条件ではあるが、95%以上の吸着率を有することが確認できた。

1. はじめに

2011年3月に発生した福島第一原発事故により広範囲かつ大量に放射性セシウムが飛散・降下し、地域住民の避難や農水産物への影響など、生活基盤に係る甚大な影響・被害が生じている。本県に原発はないものの、近隣県に原発が立地しており、同様の災害・事故が発生した場合の被害が懸念され、県民の不安要素となっている。

放射性セシウムの除去には、ゼオライト、粘土、フェロシアン化鉄、イオン交換樹脂などが検討、使用されている¹⁾。そのうち、ゼオライト、粘土は天然に産出し安価でありながらセシウム吸着除去効果が高く、有力な材料として注目されている。一方、瀬戸地域は高品位な粘土を産出する鉱山を有するが、主たる用途である陶磁器関連産業は需要の減退や生活スタイルの変化などから生産・出荷が低迷しており、新たな需要の掘り起こしが強く求められている。

そこで、地域資源である瀬戸の陶土（瀬戸産粘土）のセシウム吸着、除去能力の評価、水熱反応による粘土のゼオライト化による除去効果の向上について検討した。

2. 実験方法

2.1 原材料

実験に供する瀬戸産粘土として、入手の容易さ、価格面から粘土きら、水簾蛙目粘土の2種を選定した。また、比較材料として、島根県産ゼオライト2種（クリノプシロライト： $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2) [\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; <5mm、モルデナイト： $(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2) [\text{AlSi}_5\text{O}_{12}]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; <5mm)を入手し、セシウム吸着実験を行った。

2.2 セシウム吸着実験

セシウム吸着実験は、(独)物質・材料研究機構(NIMS)の「福島第一原子力発電所事故によって放出された放射性物質の除去・回収技術のためのデータベース」²⁾において用いられた方法に準拠した。実験方法は、10mg/L セシウム溶液(CsCl 溶液, ^{133}Cs) 30ml に試料 0.3g を入れて混合し、室温下で 24 時間程度攪拌した後、遠心分離機で固液分離して液相中のセシウム濃度を、原子吸光分析装置(日立製作所; Z-8200)を使用して蛍光分析法で定量し、セシウム吸着率を算出した。

2.3 水熱合成

イオン交換によりセシウム吸着能力を高めるため、水熱反応法による瀬戸産粘土のゼオライト化を行った。三角フラスコに粘土 10g をはかり取り、粘土の定量分析結果を元に、Na/Si 比が 1.0、2.0 となるように水酸化ナトリウム溶液(1N、3N)を加えて、ホットプレート上で攪拌しながら混合加熱して水熱合成した。反応液の温度は、20℃、60℃、86℃の各条件で行った。なお、ゼオライト化反応を促進するため粘土を 600℃で仮焼して無定形としたものを系列に加えた。

反応物の同定は、3h、24h、48h、72h にサンプリングを行って、遠心分離機による固液分離と精製水による混合洗浄を繰り返して乾燥し、粉末 X 線回折(XRD)により結晶相を調べた。

3. 結果と考察

3.1 セシウム吸着能力

図1に瀬戸産粘土及び島根県産ゼオライトのセシウム吸着率を示す。セシウム吸着率は、粘土きら<水簾蛙

^{*1}瀬戸窯業技術センター 製品開発室（現企画連携部 企画室）

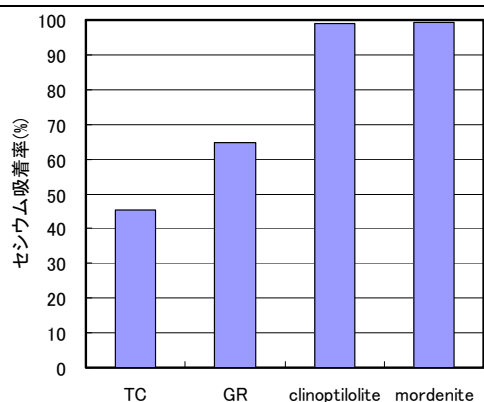


図1 各種材料のセシウム吸着率
(TC: 粘土きら、GR: 水簾蛙目粘土)

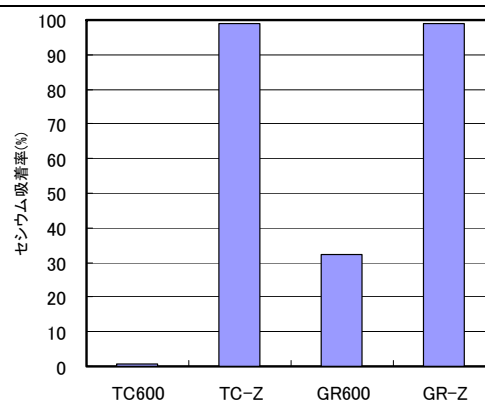


図3 粘土仮焼物及び水熱反応物のセシウム吸着率
(TC600: 粘土きら仮焼物、TC-Z: TC600 水熱反応物)
(GR600: 水簾蛙目粘土仮焼物、GR-Z: GR600 水熱反応物)

目粘土<ゼオライト 2 種の順であった。粘土きら、水簾蛙目粘土の主成分であるカオリナイトは、 SiO_4 四面体からなる四面体シートと Al^{3+} に 6 つの OH^- が配位した八面体シートが結合した 1:1 型である。1:1 型では同型置換が少なく層電荷はほとんど 0 であり、このため 2:1 型粘土鉱物で層電荷の大きいスメクタイトやバーミキュライトより陽イオンであるセシウムの吸着率は劣る。今回の実験条件では粘土きらで 45%、水簾蛙目粘土で 65% 程度の除去率であったが、粘土粒子及び含有する有機物表面への吸着であり、結合力が小さいと考えられる。一方、ゼオライトは SiO_4 あるいは AlO_4 の四面体構造が三次元的に繋がった 0.2~1.0nm の細孔径を持つ多孔体であり、高い陽イオン交換能によるセシウム吸着を示した。

3.2 水熱反応によるゼオライト化及びセシウム吸着性能

XRD の結果から、粘土きら、水簾蛙目粘土に水酸化ナトリウムを加えた系ではいずれも 48 h 経過後に Na-P1 type ゼオライトの生成が認められた。しかし、未反応の石英、カオリナイトも残留している。一方、粘土きら、水簾蛙目粘土を 600℃ で仮焼処理した系では、3h 後には A type ゼオライトが生成し、48 h 後には無定形に変化、

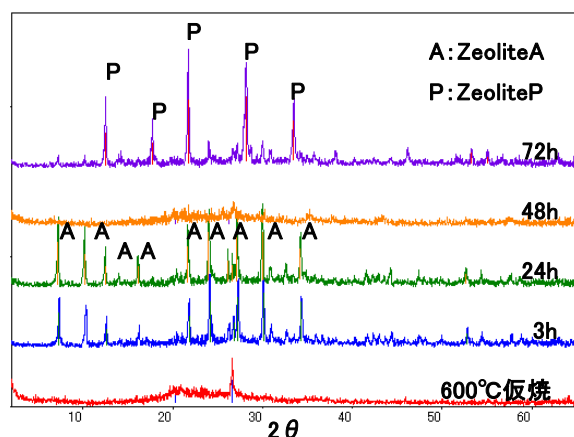


図2 水熱反応生成物の XRD パターン
(水簾蛙目粘土、3N NaOHaq、86℃)

72h 後に Na-P1 type ゼオライトが生成した。図2に水簾蛙目粘土仮焼物を水熱反応させたときの結晶相変化を示す。図3に粘土きら仮焼物、水簾蛙目粘土仮焼物のセシウム吸着率、及びそれらに 3N 水酸化ナトリウム溶液を加えて、86℃で 72h 水熱反応させた Na-P1 type ゼオライトのセシウム吸着率を示す。仮焼処理によって、有機物が分解し、カオリナイトの構造が無定形となり、セシウム吸着率は仮焼前より低下する。しかし、水熱反応によってゼオライト化させることによって、セシウム吸着率を 95% 以上に向上できた。

4. 結び

瀬戸産粘土のセシウム吸着実験を行った結果、今回の実験条件では島根県産ゼオライトには及ばないものの瀬戸産粘土がセシウム吸着能力を有することが確認できた。

10mg/L セシウム溶液を用いた吸着実験では、粘土きら、水簾蛙目粘土のセシウム吸着率はそれぞれ 45%、65% 程度であった。瀬戸産粘土のセシウム吸着能力向上を目的に、水熱反応によるゼオライト化を試みた。瀬戸産粘土を 600℃ で仮焼して水酸化ナトリウム溶液と水熱反応させることによって、A type ゼオライト、Na-P1 type ゼオライトを生成でき、Na-P1 type ゼオライトでは 10mg/L セシウム溶液の吸着、固液重量比 1:100 という限定した条件ではあるが、95%以上の吸着率を有することが確認できた。これらのゼオライトはセシウム吸着材料としてばかりでなく、イオン交換剤や乾燥剤、肥料及び飼料添加物などへの利用も期待できる。

文献

- 1) 山田裕久：粘土科学，50(2)，33-36(2011)
- 2) 山田ら：「福島第一原子力発電所事故によって放出された放射性物質の除去・回収技術のためのデータベース」, <http://reads.nims.go.jp/>