# 土壌からの Cs 除染を目的とした磁化 Na-P1 型ゼオライト

# の合成

 青野 宏通<sup>1)\*</sup>, 横田 彩子<sup>1)</sup>, 溝口 裕己<sup>1)</sup>, 田村 一将<sup>1)</sup>, 渡部 祐輔<sup>1)</sup>, エルニ ジョハン<sup>2)</sup>, 山内 理恵<sup>2)</sup>, 松枝 直人<sup>2)</sup>, 山本 徹<sup>2)</sup>, 逸見 彰男<sup>2)</sup>
<sup>1)</sup>愛媛大学大学院理工学研究科(790-8577 松山市文京町3)
<sup>2)</sup>愛媛大学農学部(790-8566 松山市樽味3-5-7)

# Preparation of Composite Materials of Na-P1 Type Zeolite and Magnetite for Cs Decontamination in Soil

Hiromichi AONO<sup>1</sup> Ayako YOKOTA<sup>1</sup> Yuki MIZOGUCHI<sup>1</sup> Kazumasa TAMURA<sup>1</sup> Yusuke WATANABE<sup>1</sup> Erni JOHAN<sup>2</sup> Rie YAMAUCHI<sup>2</sup> Naoto MATSUE<sup>2</sup> Toru YAMAMOTO<sup>2</sup>, and Teruo HENMI<sup>2</sup>
<sup>1</sup>Ehime University, Graduate School of Science and Engineering (790-8577 Matsuyama Bunkyo-cho 3)
<sup>2</sup>Ehime University, Faculty of Agriculture (790-8566 Matsuyama Tarumi 3-5-7)

#### Summary

The reaction time and the concentration of NaOH solution were studied for the preparation of Na-P1 type zeolite using fly-ach. Addition of NaAlO<sub>2</sub> is effective for the improvement of cation exchange capacity (CEC) value. A new composite material consisting of the Na-P1 type zeolite and magnetite was synthesized from the waste fly-ash of thermal power stations and iron chlorides for the decontamination of radioactive <sup>134</sup>Cs and <sup>137</sup>Cs. The magnetic collection was possible using this composite material after Cs<sup>+</sup> ion adsorption. The existence of nanosized magnetites in the polycrystalline zeolite (several micrometers) was confirmed by TEM observations. Decontamination test of the radioactive Cs<sup>+</sup> ion using the magnetic Na-P1 type zeolite and the soil was succeeded.

Key Words: Fly-ash, Na-P1 Type Zeolite, Magnetic, Magnetic Zeolite, Radioactive Cs Decontamination

# 1. はじめに

報 文

福島第一原子力発電所の事故により排出された放射性Cs による土壌の汚染が深刻な問題となっている。<sup>1,2)</sup> この除 染方法としてゼオライトを用いる方法が検討されており、 我々は石炭火力発電所から排出される石炭灰を原料として アルカリ処理により合成した Na-P1 型人工ゼオライト

(Na<sub>6</sub>A1<sub>6</sub>Si<sub>10</sub>0<sub>32</sub>·12H<sub>2</sub>0) が安価かつ高い陽イオン交換容量 (CEC)をもつことに注目し検討を進めてきている。Na-P1型 ゼオライトは構造中に Cs<sup>+</sup>とほぼ同じ 0.36nm の空隙をもつ ことから優れた選択捕獲特性を持つことが注目される。<sup>3-7)</sup> 除染方法として、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が可能である。しかし、土壌の 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。 一方、磁石の原料であるマグネタイト(Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>)のナノ微粒 子も鉄の塩化物のアルカリ処理により合成することができ、 この合成法は Na-P1 ゼオライトと酷似している。<sup>8)</sup>

そこで、筆者らは、同じ容器内に原料を入れ同時にアル カリ処理することによりゼオライト-マグネタイト複合材 料(以下、磁化Na-P1型ゼオライトとする)が合成できる ことを見いだした。これにより水田などに散布し、Cs吸着 後の磁場回収が可能となる。これまでに、ゼオライトを合 成する際に市販のマグネタイトを混合したり、マグネタイ トを合成する際に市販のゼオライトを混合したりといった 方法の報告があるが、同時に合成する方法については報告 がない。<sup>9,10)</sup>本研究のゼオライト粒子中にマグネタイトナ ノ微粒子が入った一体型の複合材料とすることがきわめて 重要であり、著者らは、現場の実証試験において、混合物 を用いた場合では土壌と撹拌した際にゼオライトとマグネ タイトが分離するという失敗をすでに経験している。<sup>11)</sup> 本研究では、石炭灰を原料とした Na-P1 型ゼオライトの 合成条件について検討し、さらには、磁化 Na-P1 型ゼオラ イトの合成方法、その複合材料の材料組織と陽イオン交換 容量について検討を行った。

## 2. 実験方法

# 2.1 Na-P1 型ゼオライトの合成

石炭火力発電所焼却飛灰は四国電力 JIS-II 種を用いた。 Na-P1 型人工ゼオライトは、石炭焼却灰をアルカリ水熱処理す ることにより作製した。原料の石炭灰 10g に 2M NaOH 溶液 80ml 添加し 100℃で加熱還流を 24h 行った。反応後、遠心分離を用 いて上澄み液を除いた後、沈殿物を乾燥させ粉体を得た。

#### 2.2. 磁化ゼオライトの合成

Na-P1 型ゼオライトの作製は、石炭灰と FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>0 と FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>0 の混合溶液に 2M NaOH 溶液を入れ 100℃で 24h 加熱 還流することにより得た。合成後のゼオライトとマグネタイ トの重量比が変化するように調整をおこなった。

#### 2.3. 分析方法

試料の分析は、粉末 X 線回折測定 (Rigaku RINT2000) を用 いて確認した。Cu-K  $\alpha$  を X 線源として用い、管電圧 40kV、管 電流 20mA、走査速度 2°/min の条件で行った。また、試料の 元素分析は蛍光 X 線分析測定 (XRF) (Rigaku RINT-2100)を用い て行った。陽イオン交換容量 (CEC) (cmol/kg)の測定は、塩 化カリウム溶液を用いて完全に K<sup>+</sup>イオン置換させた後、塩化 アンモニウムで K<sup>+</sup>イオンを脱離させて得られた液を希釈し、 この溶液の K<sup>+</sup>濃度を原子吸光光度計 (Z-5000 HITACHI)で測定 し決定した。

#### 3. 実験結果

#### 3.1 Na-P1 型ゼオライトの合成条件の検討

石炭灰の種類の影響を調べるために、四国電力 JIS-II 種石 炭灰、中部電力石炭灰、東北電力石炭灰を用いて 2M NaOH を 用いたアルカリ処理を 100℃ 24 時間行ない、ゼオライト合成 を試みたところ、どの石炭灰を用いても Na-P1 型ゼオライト が主たる相であり、不純物相としてムライトがみられること が XRD により確認できた。以下、四国電力 JISII 種を原料と して実験を行なった。

図1にNaOH 濃度を変えて合成を行なった結果を示す。1M、 2M、4M、6Mの濃度で行ない、液量はそれぞれ160、80、40、 26.7mlと、使用したNaOHのモル数は全て同じである。その結 果、2Mの場合が最もNa-P1型ゼオライトのピーク強度が大き く、濃度の小さい1Mではムライトのピーク強度が上昇し、4M ではムライトのピークは小さいものの、Na-P1型ゼオライトの ピーク強度も小さくなった。6MNaOHでは、ヒドロキシソーダ ライトNa<sub>4</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(0H)のピークが現れた。



Fig. 1 Na-P1 型ゼオライト合成における NaOH 濃度の影響

これら生成物の CEC を調べたところ、1M、2M、4M、6M の濃 度で、それぞれ 360、433、354、377cmol/kg という値であり、 2M の場合が最も高く、XRD の結果と一致している。この 433cmol/kg という値は様々なゼオライトの中でも格段に高い。

NaOH 濃度を 2M に固定し、反応時間を、1h, 6h, 24h, 48h, 72h と変化させた結果を図 2 示す。1h ではほとんど Na-P1 型ゼオ ライトのピークがみられず、6h ではムライトのピーク強度が 大きい。時間を長くするに従いムライトのピーク強度は小さ くなった。



Fig. 2 Na-P1型ゼオライト合成における反応時間の影響

図3に反応時間に対する CEC の結果を示す。2M が最も高い値 をとり、それ以外の濃度ではやや小さくなった。また 2M だけ を比較すると、反応時間の増加にともない CEC は向上し 72h では 503cmol/kg と、さらに高い値が得られた。



Fig. 3 合成した Na-P1 型ゼオライトの CEC 値の変化

これらの結果を総合すると 2M NaOH を用い 24h 反応させる ことで不純物の少ない Na-P1 型ゼオライトが得られることが わかった。

ゼオライトの骨格は4価のSiによるSiO<sub>4</sub>四面体と3価の AlによるAlO<sub>4</sub>四面体から成り、Al量が多い程、すなわちSi/Al 比の小さい程骨格がマイナスに帯電し、電荷のバランスを保 つため吸着する陽イオン量が増す。この2M-24h で合成した試 料のSi/Al 比を調べたところ0.493 であった。さらにCECを 高めるためNaAlO<sub>2</sub>を石炭灰に加えて原料とし、ゼオライト中 のSi/Al 比を小さくする試みを行なった。

図4に10gの石炭灰にNaA10<sub>2</sub>を添加して得られた合成試料 のXRDピークを示す。2M NaOH 80mlを用いて24h反応を行な った。添加量を変化させてもムライトのピーク強度比はほと んど変化しなかったが、添加量の増大に伴いNa-P1型ゼオラ イトのピーク強度が減少した。1.64g(0.02mol)添加ではヒド ロキシソーダライトのピークが現れ、添加量を増すとピーク 強度も大きくなった。これはA1量が過剰となったためと考え られる。

表1に合成試料のSi/Al比とCECの結果を示す。添加量の 増大に伴いSi/Al比は減少した。CECについては、XRDにヒド ロキシソーダライトのピークがみられなかった0.82g添加試 料が最大のCEC 483cmol/kgを示した。過剰の添加はNa-Pl型 ゼオライト中のAl量を最大限まで高めるものの、ピーク強度 比の低下より結晶性の低下や不純物としてのヒドロキシソー ダライトの生成がCECの低下をもたらすと考えられる。この ように、NaA10<sub>2</sub>の添加により Na-P1 型ゼオライトの性能をコ ントロールすることも可能である。



Fig. 4 NaAlO<sub>2</sub>を添加して合成した Na-P1 型ゼオライトの XRD 結果(石炭灰 10g に対する添加量を図中に示す)

表1 NaAlO<sub>2</sub>添加量に対する Si/Al 比と CEC (cmol/kg)の変化

添加量(g)	0	0.82	1.64	2.46	3.28
Si/Al	2.03	1.75	1.75	1.60	1.40
CEC	433	483	443	398	367

#### 3.2 磁化 Na-P1 型ゼオライト

Na-P1 型ゼオライトの合成条件として 2M NaOH を用いて 100℃ 24h 反応とし、コストを抑えるため NaA10<sub>2</sub> 試薬の添加 を行なわずに磁化 Na-P1 型ゼオライトの合成を行なった。図 5に得られた磁化 Na-P1 型ゼオライトの XRD 結果を示す。図 中には仕込み量から見込まれる試料中のマグネタイトの含有 率を示す。マグネタイト量の増大にともないマグネタイトナ ノ微粒子のブロードなピークの強度も増大することがわかる。 同時に NaCl のピークが現れ、これは原料として使用した鉄の 塩化物と NaOH により形成されたものである。

図6に得られた試料の蛍光 X 線分析結果を示す。横軸は仕 込み量から見込まれる試料中のマグネタイトの含有率である。 Si、Al、Na、Cl、Ca、Fe、Cl に元素種を絞って測定を行なっ た。0wt%の試料は、全く Fe 塩を入れていないが Fe が約7% 含有することがわかった。これは石炭灰に含まれる Fe 分が合 成したゼオライト中に残留したためと考えられる。また、Ca も同様に約5%含まれていた。マグネタイト量の増大にとも ない Fe 量が直線的に増大し、一方、ゼオライトの成分である Si、Al、Na は減少した。NaCl が不純物として生成するためCl









Fig. 6 磁化 Na-P1 型ゼオライトの蛍光 X 線分析結果

図7に30%wt マグネタイトを含む複合材料のTEM 写真を示 す。磁化ゼオライトの粒径は数μm程度であり、マグネタイト やムライトが凝集した部分も見られたが、矢印で示す部分に は約10nmのマグネタイトのナノ微粒子が分散し一体型の複合 材料になっていることを確認した。また粒界部に凝集したマ グネタイト微粒子もみられた。図2で示したようにゼオライ トの生成には1~6時間を要し、一方マグネタイトナノ微粒 子はアルカリ投入後すぐに生成する。従って、ゼオライト粒 子の生成中に粒子内に取り込まれたり、粒界に閉じ込められ たりして結果的に一体型の複合材料となったことが考えられ る。



Fig. 7 磁化 Na-P1 型ゼオライト(30wt%)の TEM 観察図

図8に磁化 Na-P1 型ゼオライト中のマグネタイト量に対す る CEC と飽和磁化についてプロットした。マグネタイトを含 まないときの CEC は 433cmol·kg<sup>-1</sup>と高く、マグネタイト量の 増加に伴いほぼ直線的に低下した。仕込み量から 40wt%のマグ ネタイトが含まれるように作製した磁化 Na-P1 型ゼオライト (図8の約30%Fe)のCECは250cmol/kg以上であることから、 マグネタイトを多く含むもので十分な除染能力を有している ことが考えられる。



Fig. 8 磁化 Na-P1 型ゼオライトの Fe 量と CEC の関係

この磁化 Na-P1 型ゼオライト(30wt%)1g と福島の土壌1g を1%KC1 溶液100ml に入れ、1h 振とうし、3000 ガウスのネオ ジム磁石を投入した後に1hの振とうしたところ、磁石に付着 した磁化 Na-P1 型ゼオライトの乾燥重量は1.005g であった。 土壌も巻き込んでいると考えられるが、XRD にて確認したとこ ろほぼ磁化 Na-P1 型ゼオライトであることが確認された。そ して、放射線量から回収磁化ゼオライトに 61%の放射性セシウ ムが移行したことがわかった。従って、本研究で得られた磁 化 Na-P1 型ゼオライトは放射性セシウムの除染能力を有して いる。

### 4. 結論

- Na-P1 型ゼオライトの合成条件は、2M NaOH を用いて 100℃24h 反応させることにより、433cmol/kg の CEC を有 する性能の良い材料を得ることができた。さらには、 NaA10<sub>2</sub>を添加して Si/A1 比を減ずることにより性能を高 めることが可能である。
- 2) 石炭灰と鉄塩化物を原料としたアルカリ処理により磁化 Na-P1型ゼオライトを得ることができた。ゼオライト粒子 中にマグネタイトナノ微粒子が分散していることを確認 した。
- 3) 磁化Na-P1型ゼオライトを用いた土壌の除染試験により 本材料は除染能力を有していることが確認できた。

#### 謝 辞

本研究は環境研究総合推進費(ZB-1206, H24-25, 研究代表 者:逸見彰男)の支援の下で実施した。愛媛大学大学院理工 学研究科小林千悟博士には TEM 観察をしていただいた。ここに 記して謝意を表す。

#### 参考文献

1) K. Akahane, S. Yonai, N. Miyahara, H. Yasuda, K. Iwaoka, M.

Matsumoto, A. Fukumura, M. Akashi, Environmentalist, 32(2) 136–143 (2012).

- T. J. Yasunaria, A. Stohlb, R.S. Hayanoc, J.F. Burkhartb, S. Eckhardtb, and T. Yasunarie, Proc. of the National Academy of Sciences of the United States, 108(49), 19530–19534 (2011).
- 3) Teruo HENMI: Clay Science, 6, 277-282 (1987)
- 4) 逸見彰男:日本土壤肥料学雑誌、58(3)、378-380 (2006)
- 5) 稲田 幹、北條純一:材料の科学と工学、10、14-19 (2006)
- 6) C. Amrhein, G. H. Haghnia, T. S. Kim., P. A. Mosher, R. C. Gagajena, T. Amanios, and L. Torre, Environmental Science and Technology, 30(3), 735–742 (1996).
- X. Querol, F. Plana, A. Alastuey, and A. López–Soler, Fuel, 76(8), 793–799 (1997).
- H. Aono, H. Hirazawa, T. Naohara, H. Maehara, H. Kikkawa, Y. Watanabe: Mat. Res. Bull., 40, 1126–1135 (2006)
- L.C.A. Oliveira, D.I. Petkowicz, A. Smaniotto, S.B.C. Pergher; Water Research, 38(17), 3699–3704 (2004)
- J.-L. Cao, X.-W. Liu, X.-W., R. Fu. Z.-y. Tan; Separation and Purification Technology, 63(1), 92–100 (2008)
- 11) 逸見彰男, 青野宏通, 田村一将, 松枝直人, エルニ ジョハン, 山内理恵, 山本 徹, 福垣内 暁、環境放射能除染学会誌、印刷中

2013年2月18日受付 2013年5月11日受理

#### 和文要約

石炭灰を原料とする Na-P1 型ゼオライトの反応時間や NaOH 濃度について研究した。また、NaAlO<sub>2</sub>を添加して Si/Al 比を減 ずることにより CEC 性能を高めることが可能である。新しい、磁化 Na-P1 型ゼオライトを石炭灰と鉄塩化物を原料としたア ルカリ処理により得ることができた。これにより放射性セシウムを吸着させた後に磁選回収が可能となる。TEM 観察により、 ゼオライト粒子中にマグネタイトナノ微粒子が分散していることを確認した。磁化 Na-P1 型ゼオライトを用いた土壌の除染 試験により本材料は除染能力を有していることが確認できた。