

(0086) 天然ゼオライトのセシウム吸着現象に関する考察と利用方法についての提言

○武島俊達¹・森本辰雄¹・川村真由子¹・武田都¹・村井貞人²

¹株式会社アステック東京・²株式会社間組

1. 背景

2011年3月11日に発生した東北地方太平洋沖地震では、福島県双葉郡大熊町にある東京電力(株)所有の福島第一原子力発電所が被災し、大量の放射性物質が環境中に放出され、福島県を中心に広範囲にわたる環境汚染を引き起こした。2012年3月現在、政府・地方自治体、大学・研究機関、民間企業、NPO等を中心に放射性物質による環境汚染の修復技術の開発が行われている。その一つとして、天然ゼオライト(以下、ゼオライト)の利用が注目されている。本稿では、ゼオライト概説、結晶構造とセシウム吸着現象の関係、室内実験結果、ゼオライトの利用方法を記す。

2. ゼオライト概説

既存資料^{1)~3)}を基に、ゼオライトに関する基礎資料を概説として以下にまとめる。また、ゼオライトのセシウムの吸着現象について考察を記述する。

2.1 名称

鉱物類の特殊定性分析法の一種である吹管分析法で加熱した場合、含有された水分の放出に因る発泡現象にちなみギリシャ語で沸騰する石=沸石(zeolite)に由来。1756年にスウェーデンの鉱物学者・クロンステッドにより命名。実用的には、沸石を主要構成物とするケイ酸塩鉱物混合体の総称を指す。

2.2 研究史

国際的には合成ゼオライトの生成と利用法が欧米の石油工業分野で先行してきた。天然ゼオライトは、湊ほか(1967)⁴⁾や湊(1991)⁵⁾など、国内各地に産する天然ゼオライトの調査や測定方法など、国際的にも先駆的な研究を積み重ねた。近年は、環境修復資材としての研究や利用報告^{6)~9)}がある。

2.3 産状と種類

ゼオライト鉱物の生成する地質的環境は比較的低温低圧の熱水環境である。酸性火山岩源の凝灰岩が埋没続成変質作用による変成を受け沸石凝灰岩を形成する産状が上げられるがこの場合は沸石の含有量も良好であり、埋蔵量も豊富な場合が多くゼオライト資源として最も適する産状である。国内資源の大半はこの状態である。現在天然に産する沸石鉱物は60種類以上の種が知られている。この中で資源とされて利用されている種は極めて限られており、国内では斜輝沸石とモルデン沸石の二種が主である。しかし、場合によっては少量の他の種類のゼオライトが伴う。

2.4 工業的利用

1990年代初頭には約15万トン/年間程度であったが、年々減少し、2009年は5.1万トン/年間となった。主な使用用途は、①農園芸用、②畜産用、③建築用等となる¹⁰⁾。

2.5 化学組成

アルカリ金属とアルカリ土類金属を含有する含水アルミノケイ酸塩に属する。化学式は、モルデン沸石は $(Ca, K_2, Na_2)[AlSi_3O_{12}]_2 \cdot 7H_2O$ 、斜輝沸石は $(Ca, Na_2)[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 16H_2O$ と示す。

2.6 結晶構造と吸着現象

結晶構造は、ケイ素原子(Si)を中心に4つの酸素原子(O)を配列した正四面体(SiO₄四面体)を基本構造とし、隣り合う四面体が頂点でOを共有し、重合している。また、Siの一部をアルミニウム原子(Al)で置換しており、SiO₄四面体とAlO₄四面体とが網目構造を形成したものである。ゼオライト類は、この立体網目状構造の網目の孔の一部に他の鉱物種に比較して著しく大きい孔を持つものがある事が特徴である。図1は、モルデン沸石の単位胞のモデル図であるが、小さい環(五員環)に囲まれて中央の大きな環(十二員環)を形成しており、これらの空洞が伸長方向(c軸側)に長く伸びている(図2)。電荷としては、Si⁴⁺とAl³⁺の価数の違いから、Alと結合するOが陰電荷(-)に帯電しており、その電荷の不均衡を補って、アルカリ金属及びアルカリ土類金属を保持する事によって、結晶構造を形成している(図3)。

Study of cesium adsorption and proposal for utilization on natural zeolite

Toshikatsu Takeshima¹, Tatsuo Morimoto¹, Mayuko Kawamura¹, Miyako Takeda¹, Tadahito Murai²

(¹ Astec Tokyo Co., Ltd. ² Hazama Co., Ltd.)

連絡先: 〒132-0035 東京都江戸川区平井5-21-3-2F (株) アステック東京

TEL 03-5631-2171 FAX 03-5631-2172 E-mail takeshima@astec-geo.co.jp

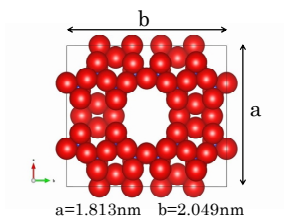


図 1. モルデン沸石単位胞 ab 充填図¹¹⁾

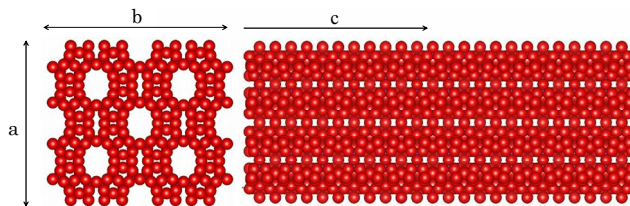


図 2. モルデン沸石 c 軸方向伸延モデル図¹¹⁾

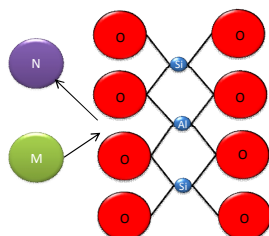


図 3. 陽イオン交換作用と沸石の結晶構造³⁾

自然状態におけるゼオライト結晶中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属は、ゼオライト種によって異なるが、モルデン沸石の場合、ナトリウム (Na^+)、カリウム (K^+)、カルシウム (Ca^{2+}) である。これらは交換性陽イオンとして水溶液中で他の陽イオンに交換される（イオン交換反応）。陽イオンの交換量は、ショーレンベルジャー法などの試験方法で測定し、陽イオン交換容量（Cation Exchange Capacity : C.E.C）として示す。通常、単位重量あたり（100 g）のミリグラム当量数（meq）で示し、イオン交換体としてのゼオライトの性能の指標となる。陽イオン交換容量は、イオン種によって異なる。1価の陽イオンに対する選択性は、 $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+ \gg \text{K}^+ > \text{Na}^+, \text{Li}^+$ の序列となり、1価の陽イオンの中ではセシウムイオン (Cs^+) の選択性は高い。さらにモルデン沸石における Cs イオンの高い選択性については、Cs イオンの大きさ（直径 0.338 nm）が他の 1 価の陽イオン（Rb, NH_4 , K, Na, Li）と比較して、図 4 の矢印で示すゼオライト結晶構造の孔の大きさ（約 0.4～0.8 nm）に最も近く、篩効果による作用が影響して吸着されると考察する。Cs イオンが吸着される位置は、図 4 に示した箇所に限らないが、この箇所は K, Rb 等の比較的イオン径の大きなイオンが入る位置とされており、Cs イオンが入り、吸着される位置としては妥当である。

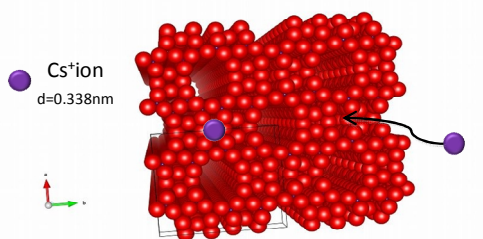
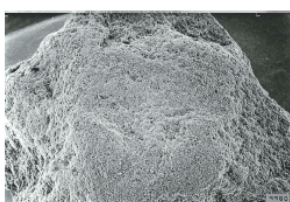
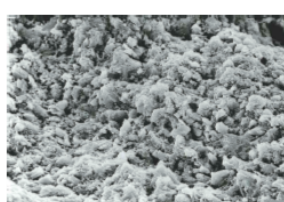


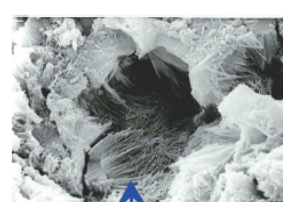
図 4. モルデン沸石へのセシウムイオンの吸着モデル図¹¹⁾



(×35)



(×1000)



(×5000)

約 $\phi 0.3 \mu\text{m} = 300 \text{ nm}$

図 5. ゼオライトの走査電子顕微鏡写真¹²⁾

モルデン沸石の巨視的構造は、針状又は繊維状構造である（図 5）。ある繊維状物質の断面を円に見立てると直径約 300 nm が計測できる為、断面積は 70,650 nm² である。これは、モルデン沸石単位胞（図 1）の断面積が 3.71 nm²（=a×b）であるから、単位胞結晶の約 19,000 倍分の断面積である。この無数とも言える結晶構造に存在する微細孔と結晶表面の陰電荷により、ゼオライトの高い陽イオン交換容量は維持される。さらに Cs イオンに対する高い選択性を考慮すれば、優れた Cs 吸着資材であると言える。

3. 吸着実験報告

ゼオライトの Cs 吸着特性を確認する為に、①pH 条件を変化、②ゼオライトの粒径を変化、③繰り返し吸着試験の 3 種の室内吸着実験を行った。以下にその結果を示す。

3.1 pH 変化の影響によるゼオライトのセシウム吸着特性

ゼオライトの Cs 吸着特性が pH を変えた条件下でどのように変化するかを確認する。

- ① pH の調整には、塩酸（HCl）及び水酸化ナトリウム（NaOH）を使用した。
- ② 使用ゼオライト：国内産天然ゼオライト（モルデン沸石を主とする）φ0.2 mm 以下サイズ
- ③ 使用試薬：以下の試薬を調整して Cs¹³³（非放射性）を使用した。
セシウム標準液（和光純薬工業株式会社CASNo.7647-17-8、CsCl 塩化セシウム、Cs 1,000 mg/L）
- ④ 試験条件：Cs 濃度 10 mg/L に調整した対象水（原水）150 mL を pH 調整（pH≒2～12）し、ゼオライト試料 1.5 g を添加した。縦型振とう機（振幅 4 cm、振とう回数 200 r.p.m）で 6 時間振とう後、遠心分離機（3,000r.p.m）に 5 分間かけた。試料の上澄液を 0.45 μm のフィルターでろ別し、ろ液（処理水）の Cs 濃度を測定した。
- ⑤ 吸着率の計算方法：ゼオライトの Cs 吸着率を以下の方法で求めた。
吸着率（%）=100× {原水 Cs 濃度 C_0 （mg/L）－処理水 Cs 濃度 C （mg/L）} / 原水 Cs 濃度 C_0 （mg/L）
- ⑥ 結果：試料②～⑤は、pH5.5～6.8 で Cs 吸着率が 99.93～99.95% であり、高い吸着効果が得られた。試料①は、pH2.3 の酸性条件下で吸着率が 99.79%、試料⑥は pH11.8 のアルカリ性条件下で吸着率が 99.69% であり、試料②～⑤と比較してやや吸着率が下がるが、高い吸着効果が得られた。従って、ゼオライトの Cs 吸着特性は、pH2.3～11.8 の広い pH 範囲において殆ど影響が無い事が判った。

表 1. pH 変化に対するゼオライトのセシウムの吸着実験結果一覧表

試料	原水				処理水				吸着率
	pH	EC (mS/m)	ORP (mV)	Cs (mg/L)	pH	EC (mS/m)	ORP (mV)	Cs (mg/L)	
①	1.9	583.0	480	10.0	2.3	411.0	561	0.021	99.79%
②	4.0	3.9	326	10.0	5.5	9.3	392	0.007	99.93%
③	5.6	7.3	390	10.0	6.3	4.1	354	0.005	99.95%
④	6.1	4.2	274	8.8	6.5	3.8	347	0.004	99.95%
⑤	9.3	6.4	139	11.0	6.8	5.2	326	0.005	99.95%
⑥	11.9	288.0	14	10.0	11.8	212.0	26	0.031	99.69%

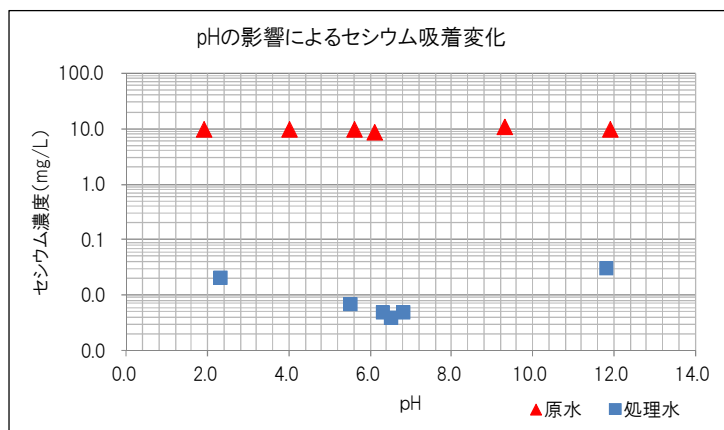


図 6. ゼオライトに対するセシウムの吸着実験結果グラフ

3.2 ゼオライト粒径によるゼオライトのセシウム吸着特性

粒径の異なる同一種のゼオライトが吸着速度にどのような差を生じるか確認する。

- ① 使用ゼオライト：国内産天然ゼオライト（モルデン沸石を主とする）φ800 μm 及び φ5 μm サイズ
- ② 使用試薬：以下の試薬を調整して Cs¹³³（非放射性）を使用した。
セシウム標準液（和光純薬工業㈱CASNo.7647-17-8、CsCl 塩化セシウム、Cs 1,000 mg/L）
- ③ 試験条件：Cs 濃度 20 mg/L に調整した対象水（原水）150 mL にゼオライト試料 0.5 g を添加した。縦型振とう機（振幅 4 cm、振とう回数 200 r.p.m）で 1 分間、5 分間、30 分間、1 時間、3 時間振とうを行った後、遠心分離機（3,000 r.p.m）に 5 分間かけた。試料の上澄液を 0.45 μm のフィルターでろ別し、ろ液（処理水）の Cs 濃度を測定した。
- ④ 吸着率の計算方法：ゼオライトの Cs 吸着率を以下の方法で求めた。
吸着率（%）＝100× {原水 Cs 濃度 C_0 (mg/L)－処理水 Cs 濃度 C (mg/L)} / 原水 Cs 濃度 C_0 (mg/L)
- ⑤ 結果：φ800 μm ゼオライトは、振とう開始 1 分後では Cs 吸着率 89.50%と比較的低い吸着率であったが、振とう時間が長くなる程に Cs 吸着率が高まり、振とう開始 180 分後には Cs 吸着率 99.65%と高い吸着率となった。5 μm ゼオライトは、振とう開始 1 分後で Cs 吸着率 99.90%と高い Cs 吸着率を示し、振とう開始 180 分後でも Cs 吸着率 99.93%と高い Cs 吸着率を維持していた。特筆すべきは、φ800 μm ゼオライトの振とう開始 180 分後の吸着率 99.65%よりも φ5 μm ゼオライトの振とう開始 1 分後の吸着率 99.90%の方が高いという事である。この事は、粒子径が大きい試料（φ800 μm ゼオライト）に比べ粒子径が小さい試料（φ5 μm ゼオライト）の方が、比表面積が大きい為、ゼオライトと Cs イオンの反応速度が速く、その差を時間スケール（分）で示すと 180 倍以上の差が出たと言える。

表 2. ゼオライト粒径毎のセシウム吸着実験結果一覧表

	振とう時間 (min)	原水 (mg/L)	溶液量 (ml)	試料量 (g)	pH	処理水 (mg/L)	吸着量 (mg/g)	除去率
ゼオライト φ 800μm	1	20.0	150	0.500	5.9	2.1	5.37	89.50%
	5	20.0	150	0.500	5.6	1.6	5.52	92.00%
	30	20.0	150	0.500	5.7	0.24	5.93	98.80%
	60	20.0	150	0.500	5.9	0.13	5.96	99.35%
	180	20.0	150	0.500	6.0	0.07	5.98	99.65%
ゼオライト φ 5μm	1	20.0	150	0.500	6.5	0.021	5.99	99.90%
	5	20.0	150	0.500	6.3	0.041	5.99	99.80%
	30	20.0	150	0.500	6.3	0.027	5.99	99.87%
	60	20.0	150	0.501	6.1	0.031	5.98	99.85%
	180	20.0	150	0.500	6.3	0.014	6.00	99.93%

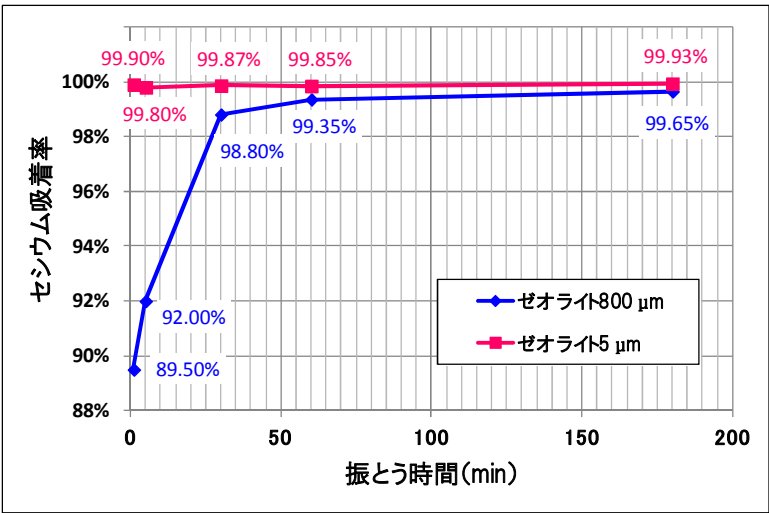


図 7. ゼオライト粒度毎のセシウム吸着実験結果グラフ

3.3 ゼオライトのセシウム吸着破過実験（繰り返し吸着実験）

ゼオライトにCs吸着実験を繰り返し、Cs破過量を確認する。

- ① 使用ゼオライト：国内産天然ゼオライト（モルデン沸石を主とする）φ5 μm サイズ
- ② 使用試薬：以下の試薬を調整してCs¹³³（非放射性）を使用した。
セシウム標準液（和光純薬工業株式会社CASNo.7647-17-8、CsCl塩化セシウム、Cs 1,000 mg/L）
- ③ 試験条件：Cs濃度 100 mg/Lに調整した対象水 200 mLに対し、ゼオライト試料 2.0 gを添加した。縦型振とう機（振幅 4 cm、振とう回数 200 r.p.m）で30時間振とうし、振とう後、遠心分離機（3,000 r.p.m）に5分間かけた。試料の上澄液を0.45 μmのフィルターでろ別し、ろ液中のCs濃度を測定した。遠沈管及びろ紙に残った試料を回収し、これに新しく作成したCs濃度 100 mg/Lの溶液 200 mLを添加し、以上と同じ操作を繰り返した。ろ過後のろ液中のCs濃度が初期濃度（100 mg/L）と同じ濃度となった時点で、試験を終了する。
- ④ ゼオライトのCs吸着量の計算方法を以下に示す。
（ア）Cs濃度 100 mg/Lの水溶液 200 mL中には20 mg {=100 (mg/L) × 200 / 1,000 (mL)}のCsが存在する。
（イ）1回目の振とう・ろ過後のろ液のCs濃度が0.099 mg/Lであるので、200 mL中は0.0198 mg {=200 (mL) × 0.099 (mg/L) ÷ 1,000}のCsが存在する事になる。
（ウ）2.0 gのゼオライトが吸着したCsは20 mg - 0.0198 mg = 19.9802 mg。即ちゼオライト1 g当り9.9901 mg {= 19.9802 (mg) / 2.0 (g)}のCsが吸着したことになる。この1回目の吸着量を d_1 とする。
（エ）吸着実験を繰り返してゼオライトが破過するまで行い、その吸着量の総計をゼオライトの破過吸着量とする。ゼオライトに吸着したCsの合計量 (mg/g) = $d_1 + d_2 + d_3 + \dots + d_n$

⑤ 結果

現時点で破過点に至っていない。ゼオライト1 g当りの累積吸着量は137.9 mg/gである。吸着量合計量が横這いとなりつつある（図8）ので破過点は近いと推測する。使用したゼオライトのC.E.Cは、ショーレンベルジャー法を用いた測定結果で160~180 meq/100gである。従って、計算上はCs吸着量212.8~239.4 mg/g {=価数(1) × 原子量(133) × C.E.C(160~180) ÷ 100 g}が見込める。この計算値を本結果と比較すると、計算値の57.6~64.8%程度の吸着量である。しかし、測定方法が異なる為、C.E.Cからの計算値と本結果を比較して評価する事は難しく、目安値として取り扱う方が妥当である。

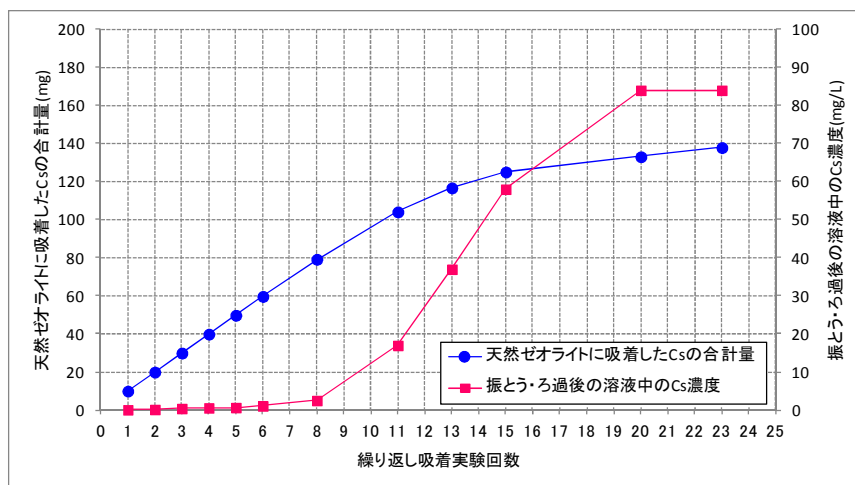


図8. 繰り返し吸着実験結果グラフ

4. ゼオライトの利用方法についての提言

ゼオライトのセシウム吸着資材としての有効性をまとめ、ゼオライトの利用方法について提言する。

4.1 ゼオライトの有効性

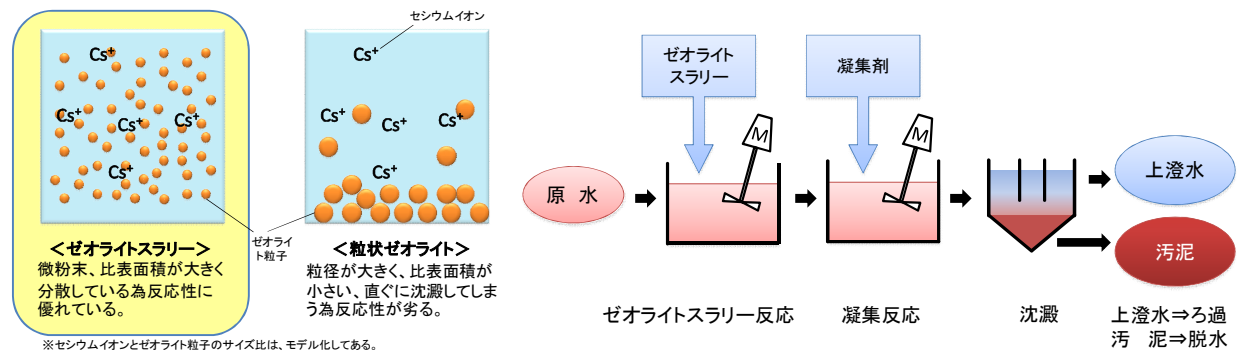
ゼオライトの放射性物質セシウム吸着資材としての有効性について以下にまとめる。

- ① 国内で良質かつ多産する鉱物資源であり、環境修復資材として多くの研究成果と実績を有している。
- ② 高い陽イオン交換容量とセシウムに対する高い選択性を有している。
- ③ pHに影響を受けず、セシウム吸着特性を維持する。
- ④ 粒径の異なる同種ゼオライトの比較では、粒径が細かい程反応速度が速い。

4.2 ゼオライトの利用方法の提言

以上の有効性を踏まえ、ゼオライトを微粉末状にし、水中に分散させたゼオライトスラリー材を開発した。本材の特徴は、セシウム吸着特性を有する天然ゼオライトを微粉末化させている為、比表面積が大きく対象物質に対する反応性が高い。さらに、水中に分散をさせている為、汚染水と接触させた時に沈降し難く水中に漂う為、反応時間が長い。この事により、粒状に加工されたゼオライトを用いる場合に比べてセシウムとの反応性に優れている（図 9）。即ち、ゼオライトスラリーをセシウム含有水の水処理材として使用する事で、従来の粒状ゼオライトを使用する技術と比べてゼオライトの使用量を少なくする事ができ、単位時間あたりの水処理量を増やす事が可能となる事ができると予想する。

図 10 には、ゼオライトスラリーの使用例を示す。従来の凝集沈澱法のプロセスにおいて、凝集剤を添加する前段階でゼオライトスラリーを添加・反応する事で、放射性物質セシウムを凝集沈澱法にて処理する事が可能となる。



(左) 図 9. ゼオライトスラリーと粒状ゼオライトの効果比較概念図

(右) 図 10. ゼオライトスラリーを用いた水処理フロー

5. 引用資料

- 1) ゼオライトとその利用編集委員会『ゼオライトとその利用』（技報堂, 1967）
- 2) 日本学術振興会第 111 委員会『天然ゼオライトの特性と利用』（東京大学出版会, 1994）
- 3) 日本学術振興会第 111 委員会・天然ゼオライト利用研究分科会『天然ゼオライトー利用にあたっての品質評価基準ー』（日本学術振興会第 111 委員会天然ゼオライト利用研究分科会, 2006）
- 4) 湊秀雄, 歌田実：特定鉱床開発促進調査報告（北海道開発局）（1967），15-28
- 5) 湊秀雄：ゼオライトの鉱石鉱床：Gypsum & Lime, No.235（1991），49-64
- 6) 湊秀雄, 和田信彦, 森本辰雄：天然鉱物資源による重金属類の不溶化 2—原理と理論—：第 10 回環境地質学シンポジウム講演論文集（2000），245-248
- 7) 湊秀雄, 森本辰雄：汚染水および汚染地質の鉱物類を使用した処理技術—日本における事例：2001 年国際シンポジウム環境地質工学における天然資源の活用「環境対策技術交流会」（2001），12
- 8) 和田信彦, 湊秀雄, 森本辰雄：天然鉱物資源による重金属類の不溶化 1—実験と実績—：第 10 回環境地質学シンポジウム講演論文集（2000），241-244
- 9) 和田信彦, 武島俊達, 小原英之：カラム試験による天然ゼオライトの重金属吸着特性：第 14 回環境地質学シンポジウム講演論文集（2004），241-244
- 10) ゼオライト工業会：天然ゼオライト出荷量統計調査結果（2009）
- 11) 図 1、図 2、図 4：和田信一郎提供資料（結晶構造図）に加筆
- 12) 図 5 ゼオライト（モルデナイト）走査電子顕微鏡写真：日東粉化工業㈱より提供