

## ヒドロキシアパタイトにおける放射性物質の吸着性能に関する研究

Study on adsorptive property of radioactive material by hydroxyapatite

香川大学 教授 吉田 秀典

### (研究計画ないし研究手法の概略)

#### (1) 研究の目的

放射性物質の除染については、現在、高圧水による洗浄、土壌の置き換えあるいは剥ぎ取りなどが行われている。高圧水による洗浄では、単に放射性物質が他に移動し、逆に、湖沼、河川、海洋にて汚染が進む。福島第一原子力発電所付近だけでなく、信濃川の河口の底泥においても高い濃度の放射性物質が検出されており、今後、広い範囲において河川や海洋の底泥などの汚染が問題となる可能性がある。土壌を置き換えても、放射性物質が土壌にて陽イオンとして存在することを考えると、物質は容易に移動するため、除染の観点からすれば抜本的な手法とは言えない。土壌を剥ぎ取る場合、汚染土壌は東京ドーム23杯分にも及ぶとも言われており、これらをすべて処分する場所を確保することは困難である。したがって、放射性物質を拡散させることなく、かつ、放射性物質のみを除去することが望まれる。そこで本研究では、セシウムやストロンチウムといった放射性同位体が水に溶けやすく、かつ、陽イオンの形で存在するという点に着目し、電気力でこれらを移動させ、ヒドロキシアパタイト（以降、HApと称する）というカルシウムを主体とした材料に吸着させることを念頭に、その吸着特性について検討を行った。

#### (2) 実験概要

本研究では豊浦標準砂にセシウムCsまたはストロンチウムSrを添加し、汚染土壌に見立てて実験を行った。吸着材としては、主としてHApについて検討を行うが、その吸着性能を客観的に評価するためには、放射性物質の吸着などに関して実績のある他の吸着材との比較が必要になると考え、HApの他に、ゼオライトとスメクタイトを追加した。実験容器（写真1中央）に豊浦標準砂を入れ、底部に電極の陽極側となる炭素棒を埋め込み、標準砂の上に各吸着材50 g（表1）を設置し、電解液の酢酸アンモニウム溶液を投入した。吸着材上に陰極側となるアルミ板を置いて、0.05 Aの定電流で通電した（写真1）。電解液に酢酸アンモニウム溶液を用いた理由は、単に電気伝導性を確保できるだけでなく、酢酸アンモニウムは土壌の取り込まれたCsやSrなどを抽出する効果が高いからである。理論的には、電気泳動により自身が持つ性質とは反対の極に向かって移動するため、豊浦標準砂に吸着していたCs<sup>+</sup>とSr<sup>2+</sup>は陰極側へ移動し、吸着材の持つ陽イオン交換特性により吸着材へ取り込まれる（図1）。なお、粒度の違いなどが吸着に与える影響も評価するために、粒径の異なる

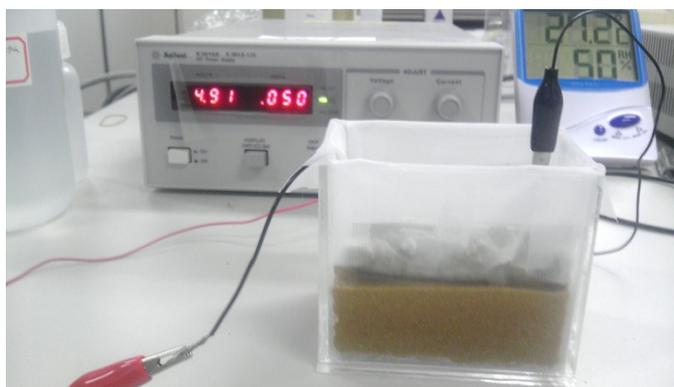


写真1. 電気泳動実験の様子

した。実験容器（写真1中央）に豊浦標準砂を入れ、底部に電極の陽極側となる炭素棒を埋め込み、標準砂の上に各吸着材50 g（表1）を設置し、電解液の酢酸アンモニウム溶液を投入した。吸着材上に陰極側となるアルミ板を置いて、0.05 Aの定電流で通電した（写真1）。電解液に酢酸アンモニウム溶液を用いた理由は、単に電気伝導性を確保できるだけでなく、酢酸アンモニウムは土壌の取り込まれたCsやSrなどを抽出する効果が高いからである。理論的には、電気泳動により自身が持つ性質とは反対の極に向かって移動するため、豊浦標準砂に吸着していたCs<sup>+</sup>とSr<sup>2+</sup>は陰極側へ移動し、吸着材の持つ陽イオン交換特性により吸着材へ取り込まれる（図1）。なお、粒度の違いなどが吸着に与える影響も評価するために、粒径の異なる

るHAp，ゼオライト，スメクタイトを用いて実験している。

実験終了後，豊浦標準砂に蒸留水を加え，攪拌（10分間×4回）を行った。洗い出し溶液に対し，原子吸光分析装置，またはICP発光分析装置を用いて，それぞれCsとSrを測定した。測定されたCs，Srの量は砂中に残存していた量であるので，初期投入量と比較し，その差が吸着材に吸着された量とした。

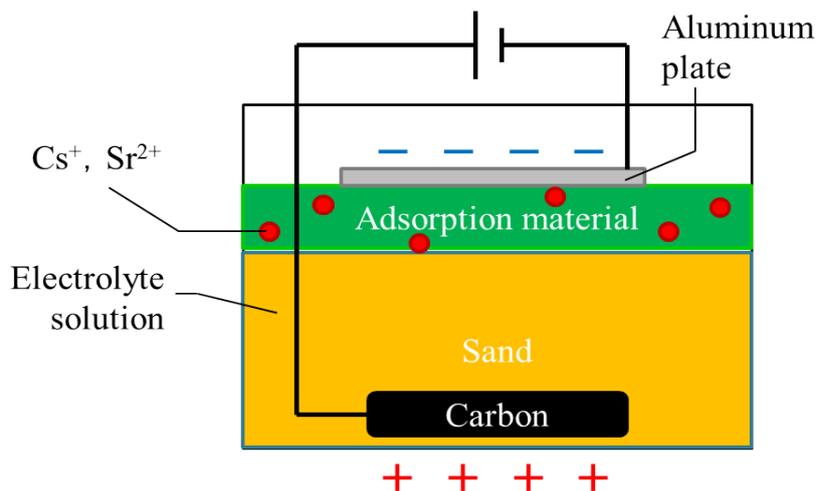


図1. 電気泳動実験概要図

表1. 吸着材一覧

吸着剤名	実験項目	粒径
スメクタイト	粉末スメクタイト	約63 μm
	スメクタイト	20 mm以下
ゼオライト	粉末ゼオライト	0.4 mm以下
	ゼオライト	4.0～6.0 mm
ハイドロキシアパタイト (HAp)	粉末HAp	57 μm以下
	細粒HAp	5.0 mm以下
	中粒HAp	10 mm以下
	粗粒HAp	20 mm以下

### (3) 実験結果及び考察

ここでは，吸着材ならびに吸着材の粒径を変化させて実施したCsあるいはSrの吸着試験について，下記に記す。図2，3，4より3種の吸着材では，通電時間が長いほど，より高い吸着効果があり，48時間通電の場合，3種の吸着材の平均残存率が，約9 %（砂中残留Csは約4.0 mg）となった。つまり除去率は約90 %であり，非常に高い吸着効果が出ていることがわかる。

また，粒径比較試験における24時間以前の通電では，ゼオライト，スメクタイトについては，粒径の細かい方が砂中に残存するCs量が少なくなり，HApについては，差がほとんどなかった。また，24時間以前の通電では，吸着材によって吸着量は大きく異なった。特に，粉末ゼオライトについては24時間通電の時点でCs 5.34 mg，除去率86 %と高い吸着能を示した。小さい粒径ほど吸着能が高い理由として表面積の影響が考えられる。Cs<sup>+</sup>と吸着材のイオンとで陽イオン交換が行われやすい上にCs<sup>+</sup>が粒子内部まで入り込み易いため，粒径が大きいものと比べて短時間で吸着が進むと考えられる。また，吸着材によって24時間通電時点の結果が大きな差になる理由として，吸着材の持つ陽イオン交換優先順位が挙げられる。ゼオライトの陽イオン交換優先順位は，Cs>Rb>K>NH<sub>4</sub>>Ba>Sr>Na>Ca>Fe>Al>Mg>Li，また，

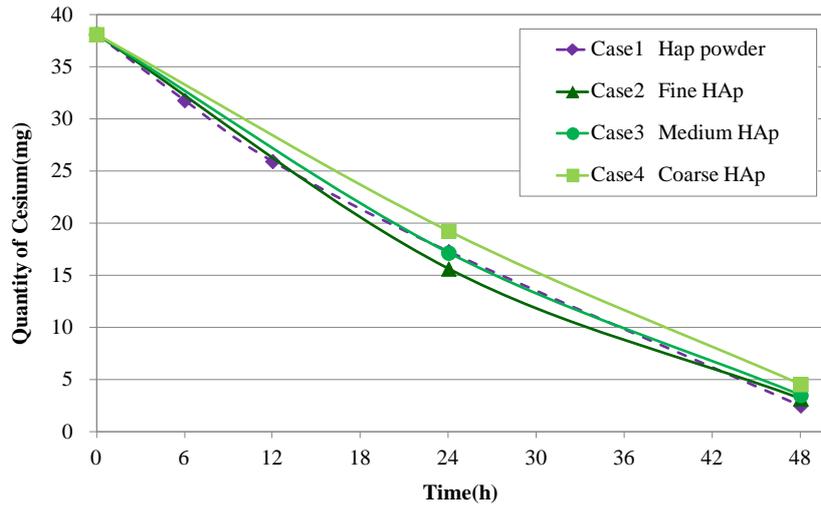


図2. HAp粒径比較 (Cs残存量の変化)

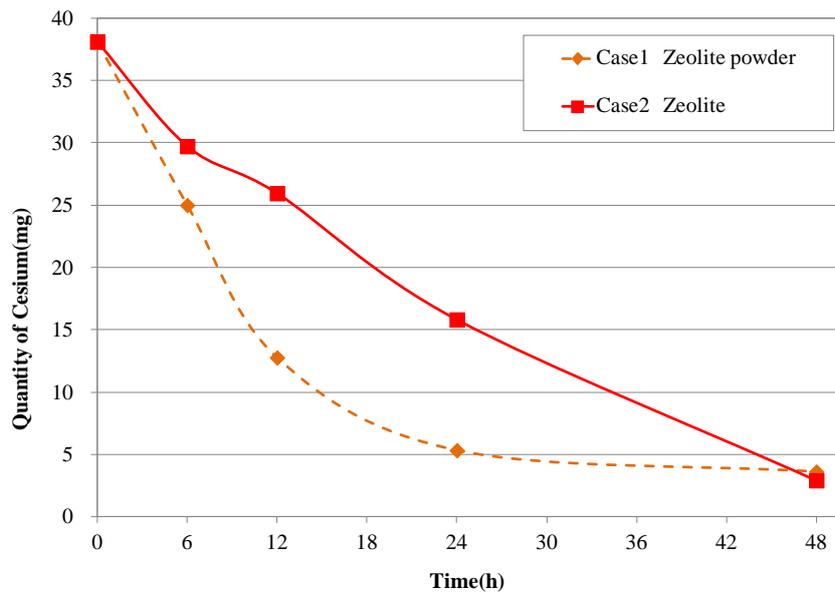


図3. ゼオライト 粒径比較 (Cs残留量の変化)

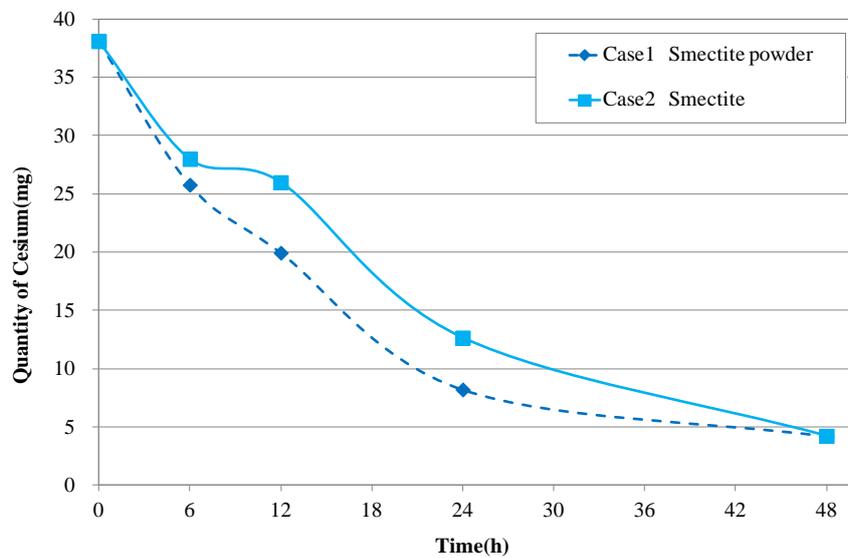


図4. スメクタイト 粒径比較 (Cs残存量の変化)

スメクタイトの主成分であるモンモリロナイトの陽イオン交換優先順位は、 $H > Fe > Al > Ba > Ca > Mg > K > Na > Li$ となっている。モンモリロナイトの場合、水素イオンを除けば価数の大きな金属イオンから順にイオン交換が生じているため、 $Cs^+$ は $Mg^{2+}$ と $K^+$ の間に位置すると類推される。HApについては、汚染水の改善等に用いられているという実績より、Pd, Cd, Cu, Zn, Mg等の金属イオン交換に優れていると考えられる。以上のことより、スメクタイト、HApにおける $Cs^+$ 交換優先順位は低い、ゼオライトでは優先順位が1番であるため、短時間でも効果的にCsを吸着したものと考えられる。

Sr に対する吸着試験の吸着材としては、ゼオライトとHApの2つのみを用いた。これは、スメクタイトは水を吸収して膨潤する性質を持ち、減容化を目的としている本実験では適当でないと判断したからである。また、Csにおける吸着試験より、通電時間は48時間程度を要すると判断されることから、Srに対する実験では、48時間の通電試験のみを実施した。試験後のSrの残存量について、ゼオライトは表2に、HApについては表3に示す。これより、粒径が小さいほど砂中のSrの残存量は少なく、これらの吸着材の範囲では、粉末ゼオライトが最も吸着能が高くなった。粉末が優れている理由としては、Csの場合と同様、粒径が小さいほど表面積が大きく陽イオン交換が頻繁に起こったからであると思われる。また、HApよりもややゼオライトの吸着性能が優れていた理由としては、陽イオン交換優先順位の違いによるものと考えられる。

#### (4) まとめ

吸着材の種類と粒径の違いにより、電気泳動法によるCs, Srの吸着量が異なることが判明した。しかしながら、電流値/電圧値の違いや、電解質である酢酸アンモニウム水溶液の濃度の違いなどによる吸着効果については調べていない。また、Srについては実験回数が不十分のため、今後実験を重ね、さらなる検証を行う必要性がある。

表2. ゼオライト 粒径比較 ( Sr, 48時間通電)

試行回数	砂中ストロンチウム残存量 (mg)	
	粉末ゼオライト	ゼオライト
1st	2.70	3.82
2nd	4.16	15.67
3rd	3.31	—
平均	3.39	9.74

表3. HAp粒径比較 ( Sr, 48時間通電)

試行回数	砂中ストロンチウム残存量 (mg)	
	粉末HAp	HAp
1st	10.83	18.44
2nd	6.50	13.82
3rd	2.23	13.12
平均	6.52	15.13

#### (実験調査によって得られた新しい知見)

本研究では、CsおよびSrが可溶性であるという点に着目し、電気泳動法を用いることで、それらをHAp, ゼオライト, スメクタイトという3種類の吸着材に吸着させる実験を行った。いずれに吸着材についても、通電時間が増加するにともって、吸着量も増大していたが、48時間通電においては、その吸着量はほぼ変わらない結果となり、今回の実験条件の下では、いずれの吸着材でも、十分な通電時間を確保することにより、Csを吸着できるという知見が

得られた。

また、Csを添加した豊浦標準砂をそのまま蒸留水で洗い出してもCsは抽出できないが、これまでの知見を活かして、Csを添加した豊浦標準砂に酢酸アンモニウム添加して6時間以上放置し、その後に蒸留水で洗い出すと、ほとんど全てのCsを抽出できることが判明した。

上記のように、電解質でもあり、かつ、土壌からCsやSrなどの放射性物質を抽出するために酢酸アンモニウムを用い、電気泳動法による通電を行うことで、原理的には、CsやSrを取り除けることが判明した。また、ある一定以上の時間による通電を行えば、HApにもゼオライトやスメクタイトとほぼ同程度の吸着性能があることが判明した。

HApは魚骨からも作製が可能なので、リサイクル材料で環境に優しい上に価格が極めて安い。特に、東北地方には大型の漁港が多数あり、そこでは、少なからず魚骨の処理に頭を悩ませていると思われる。HApはこうした廃棄物を再利用できることから、東北地方にて新しいビジネスを興せるチャンスにも繋がるほか、製品化された場合には、経済的な貢献にもなると考えている。

### **( 発 表 論 文 )**

論文等を投稿した場合、知的財産が保護されなくなることから、論文投稿に先んじて、以下の通り、特許の出願を行った。

特許出願番号：特願2013-239439

発明名称：放射性物質を含む土壌の除染装置、および除染方法

発明者：吉田秀典，松本直通

出願者：国立大学法人香川大学