

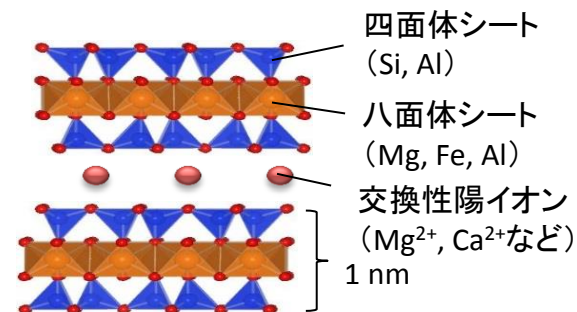
# 汚染土壌の減容化実現に向けた 粘土化学的手法の開発

佐藤久子  
(愛媛大院理工)

分担者  
金子芳郎(鹿児島大学)

山岸皓彦(環境測定品質管理センター)

森田昌敏  
(環境測定品質管理センター)



バーミキュライト(粘土鉱物)の構造

# 何をを目指すか

- 中間貯蔵施設の負担削減：  
貯蔵施設内の汚染土壌の減容化  
オンサイトによる汚染土壌の浄化

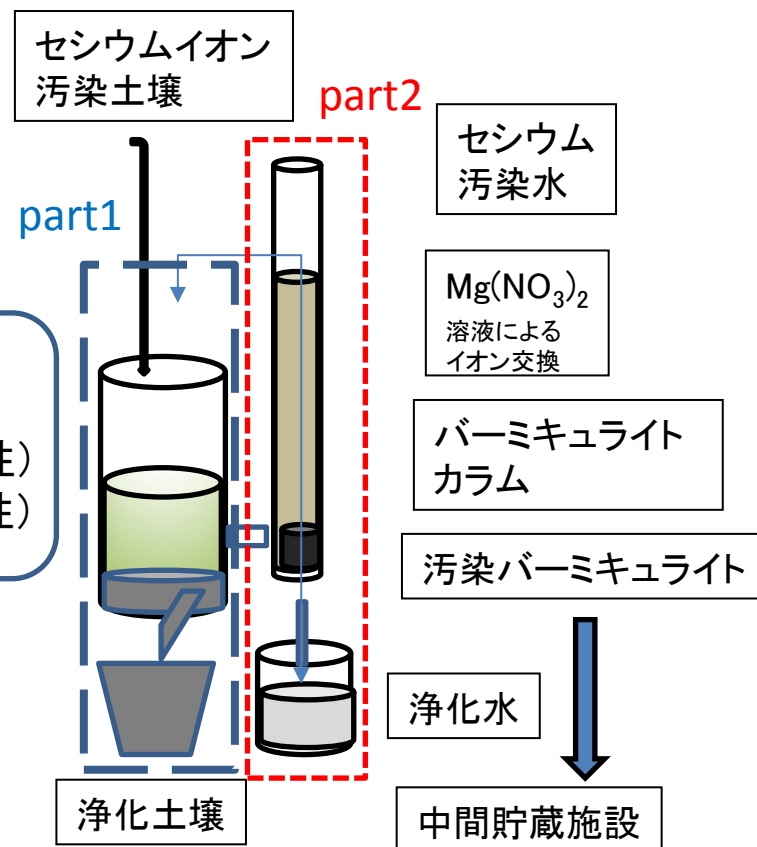
- ← **湿式方式による放射性セシウム脱離法の開発**

目標値	100 Bq/kg 以下	(再利用)
	1000 Bq/Kg 以下	(土木資材への活用)
	3000 Bq/Kg 以下	(土木資材への活用の可能性)
	8000 Bq/Kg 以下	(土木資材への活用の可能性)

- 提言：

“土壌診断”の必要性

- ← **実験結果(多段階除染法)に基づいて**



湿式モデル浄化システム

# 研究体制

Part 1

## モデル土壌作成

乾式方式  
湿式方式  
減容化検討

森田昌敏  
NPO法人  
環境測定品質管理センター  
理事長

## 土壌からの各種処理溶液による 放射性セシウム脱離の検討

山岸皓彦  
東邦大学訪問教授  
環境測定品質管理センター  
特任研究員

愛媛大学  
山下浩准教授  
ラボ装置、粉碎効果

モデルシステムの  
検討  
H27-H28

化学プラント

ダイキアクシス

佐藤久子  
愛媛大学  
理工学研究科  
教授

金子芳郎  
鹿児島大学  
理工学研究科  
准教授

H26年度  
捕獲用カラムの設計  
安定同位体セシウムを  
用いた脱離の基礎研究  
極微量セシウムの  
定量分析法の開発  
放射性セシウム形態

ミニフィールド装置  
実地における処理作業

実施の総括  
バーミキュ  
ライトカラム  
方式

セシウム捕獲無機  
リガンド合成と評価

研究協力者 小松正孝氏

島根大学  
笹井亮准教授  
NIMS  
田村堅志  
主幹研究員

H28年度

ミニフィールド装置  
実地における処理作業  
最終的減容化案の検討

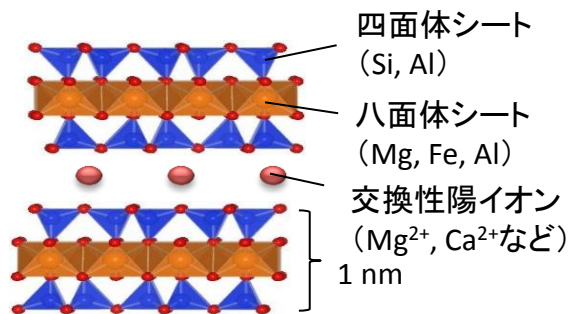
H27年度

モデルシステムの構築  
汚染土壌を用いた湿式  
方式の検討

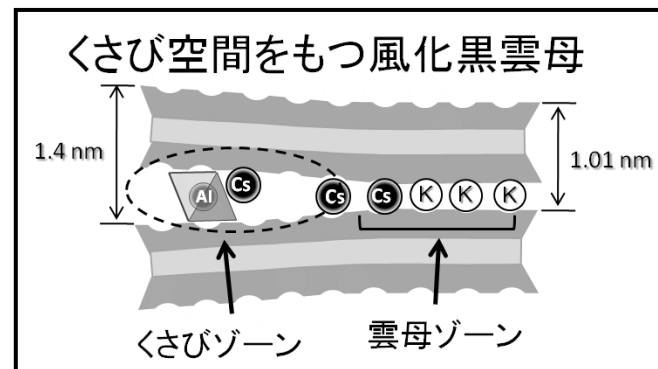
Part 2

# 本研究より得られた主な成果

- 土壌中の放射性セシウムの存在形態
- 湿式処理による放射性セシウムの除去法
- ミニプラントを用いた土壌処理試験(福島)



バーミキュライト(粘土鉱物)の構造



モデル汚染  
土壌の採取

(1) 2014年8月～11月、採取地: 合計11地点  
空間線量:  $0.13 \mu Sv/h \sim 10 \mu Sv/h$ 以上に分布

福島県内で採取した表面土壌11試料

放射能濃度 500 Bq/kgから700,000 Bq/kg

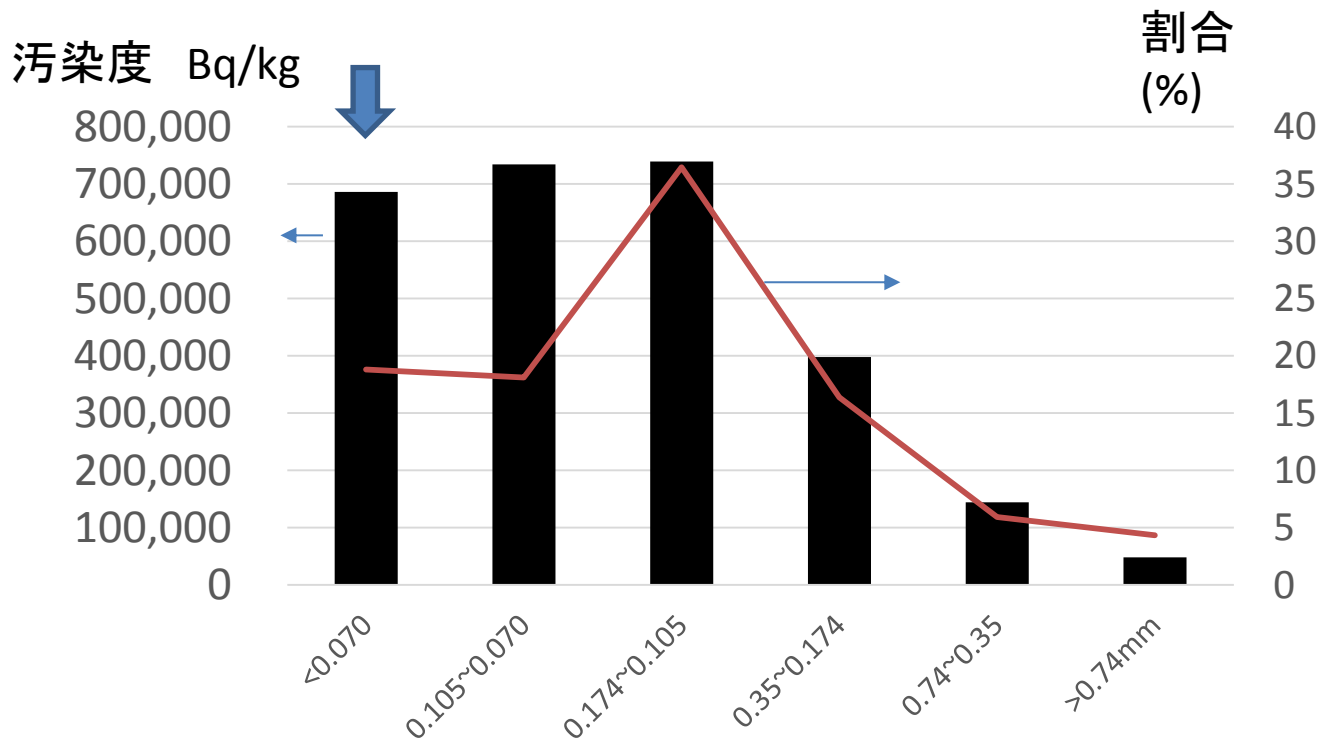
(2) 2016年11月 2回採取 5地点

# 汚染土壌試料の分級効果

一般に言われているように粒径の小さいものほど汚染度は高い。

分級のみでは放射能は全体の20%程度の削減

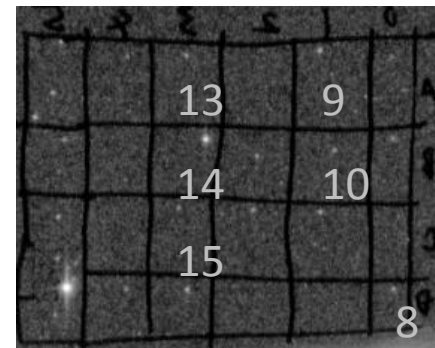
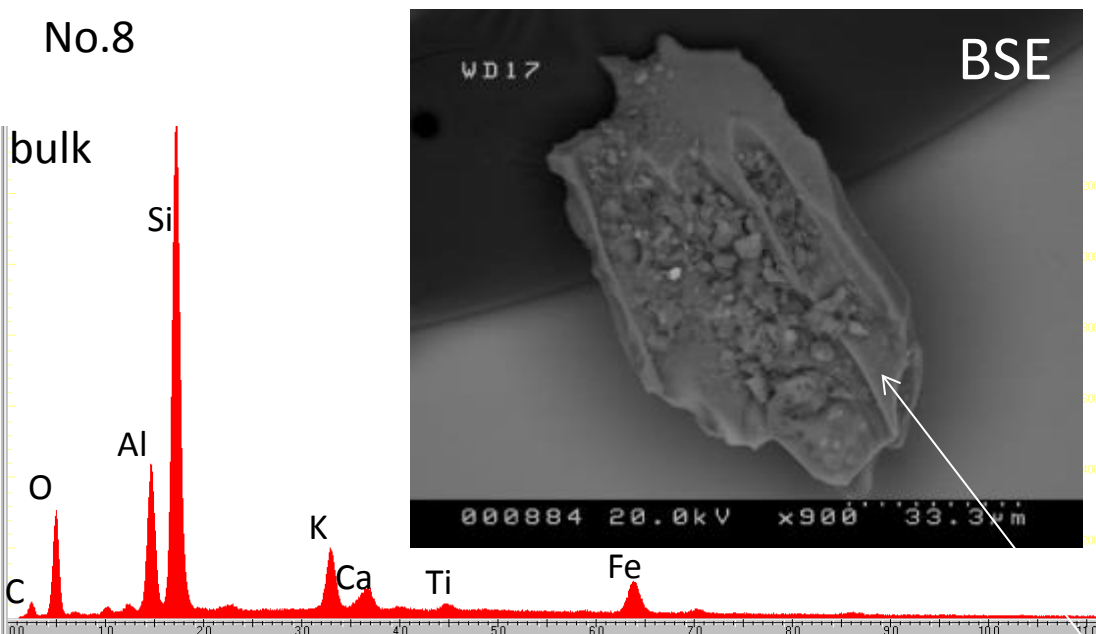
→ 化学処理の必要性



土壌の分級のための篩

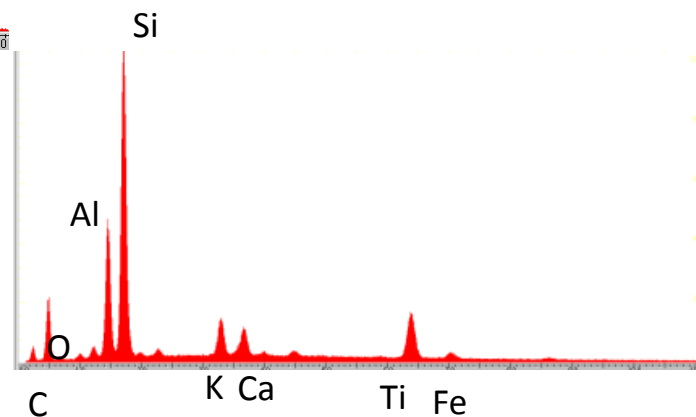
# 汚染土壌粒子の分析: EDS測定

No.8



Imaging Plate (IP) を用いて放射能粒子を検知する

元素分析から、シリカ微粒子に吸着した  
バイオタイト(黒雲母)や風化したバーミキュライト  
の可能性(Feを含む)



# イオン交換除去法の検討： セシウム同位体交換率

試料(特徴、経過年数)	交換率	
B1-1(黒ぼく)(3年)	16%	全平均 20%
B3-1(山林)3年)	12.5%	
B1-1焼却物	18%	
B3-1焼却物	28%	
C3-1(黒ぼく)(3年)	17%	
FL-8(黒ぼく)(3年)	15%	
FL-19(黒ぼく)(3年)	26%	
FL-26(黒ぼく)(3年)	26%	

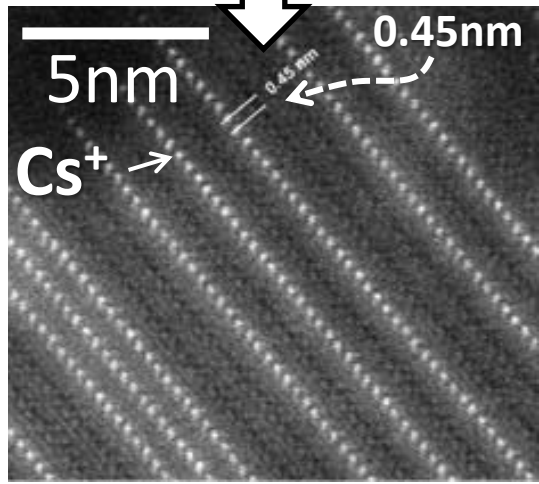
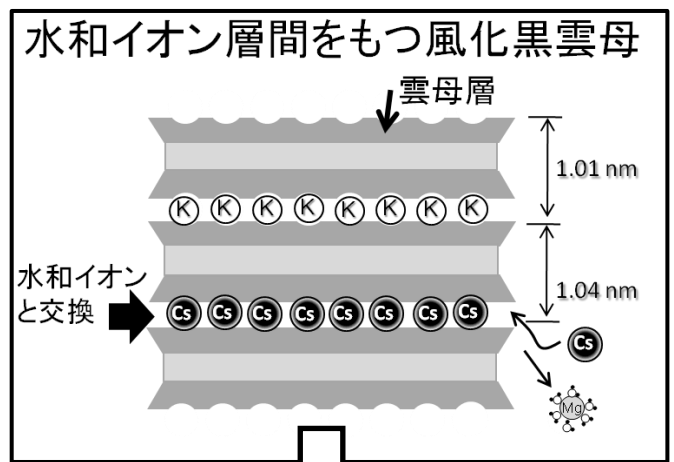
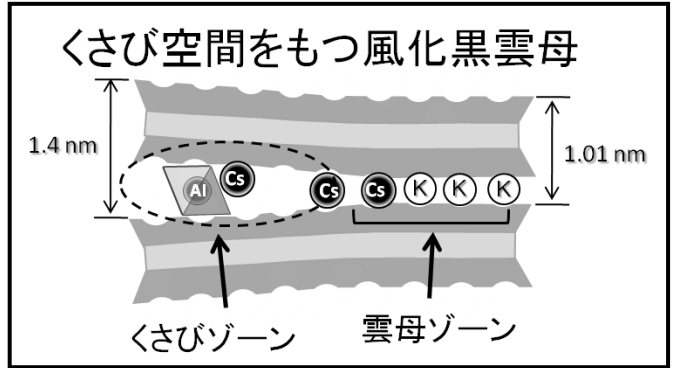
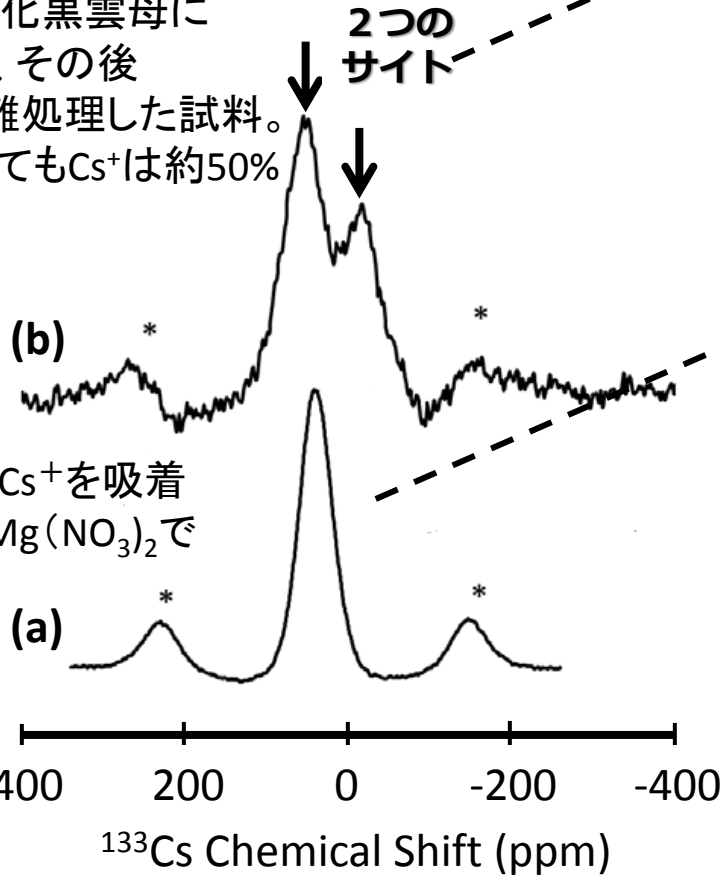
(実験：塩化セシウム溶液(1M)を固液比1:12で加えて分散し、70℃に加熱し4時間保つ)

経過年数(5年)とともにイオン交換率が減少(14%~6%:平均9%)、  
→ セシウムの吸着構造がイオン交換しにくい形態に変わっている？

# 風化黒雲母に吸着したCsイオンのMg<sup>2+</sup>による脱離: NMRによる研究

## 133Cs MAS NMRスペクトル

Al<sup>3+</sup>処理した風化黒雲母にCs<sup>+</sup>を吸着させ、その後Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>で脱離処理した試料。この処理によってもCs<sup>+</sup>は約50%程度残っている



(a)試料のHAADF-STEM像



# イオン交換しないセシウムの処理

---

## ◆部分的効果

- 弱酸性 (PH2)
- 高濃度の $Mg^{2+}$ を加えて、層間距離を広げる

## ◆全面的効果

- 粉碎による物理的効果
- フッ酸によるシリケートシートの破壊
- 硫酸、シュウ酸によるアルミナシートおよび $[Al(OH)_n]^{3-n}$ による層架橋部分の破壊

# マグネシウムイオンによるセシウムの脱離 (長時間加温)

抽出液	1回目	2回目	3回目	4回目
Mg(SO <sub>4</sub> ) 2.8 M	12.1 %	24 %	28%	33%
Mg(SO <sub>4</sub> ) 2.8 M 弱 酸性(PH2)	21 %	36 %	40%	49%
CsCl	11%	13%	11%	14%

\* 加温(80°C)しながら、土壌5gに対して、各溶液50 mlを6時間かけて通液、ろ過

\* \* MgSO<sub>4</sub> 2.8 M溶液に1/300量の希塩酸(7.2 %)をくわえて PH2とする

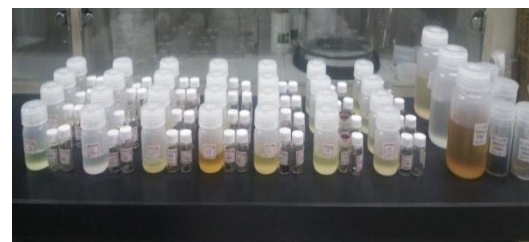
マグネシウム塩はセシウム塩より効果的  
PHが低いほど有効

# 湿式処理による放射性セシウムの除去

除去剤	処理条件	除去率	効 率	環 境 負 荷
硫酸	攪拌法	60-90%	○	○
塩酸	攪拌法	84%	○	×
シュウ酸	攪拌法	32-71%	△	○
クエン酸	攪拌法	50%	△	○
フッ化水素アンモニウム	マイクロ波処理	70-95%	○	×
塩化マグネシウム	攪拌法	15-23%	△	○

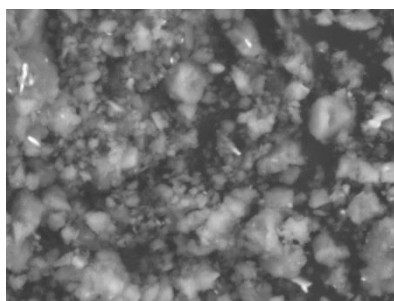
試料スケール: 0.3 g ~ 50 g

ラボ装置: ディスクミルで粉碎後攪拌  
マイクロ波照射 (700W)



# ボールミルによる粉砕効果： SEM観察および粒径分布、抽出効率

ボールミル



2016/08/04 L D2.4 x5.0k 20 μm

ミル挽き 粒径分布  
粉砕条件：18 mmボール18個、200rpm、30 min



粒径  
ボールミル：1.22 μm

湿式処理	A(土壌) 除去率 (%)	B(土壌) 放射能 高土壌	ボールミル 粉砕
3M Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1ℓ	25	21	あり
2.5M Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1ℓ	27	26	あり
シュウ酸 1M 1ℓ	33.7	52	あり
フッ化水素アンモニウム 1M 1ℓ	83.5	90	あり
硫酸 3M 120 ml	72	79	あり

ラボ実験

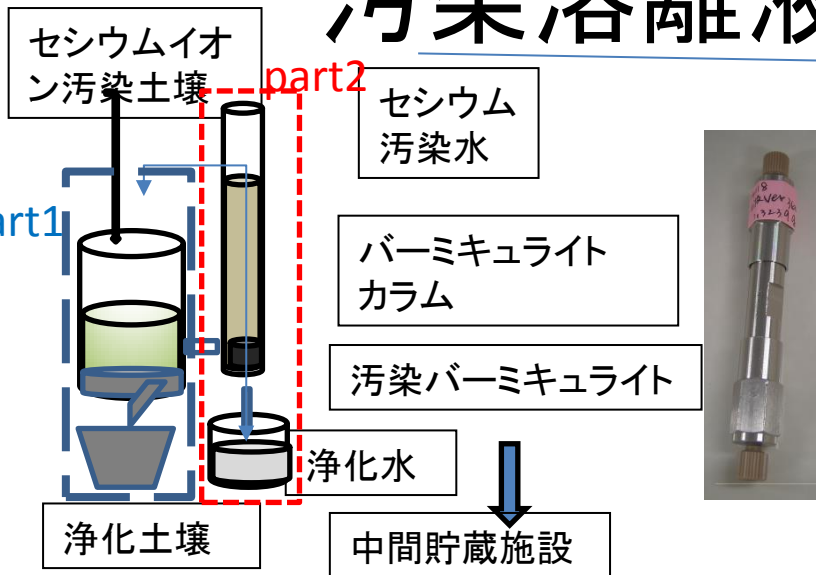
50 g 使用

# 熱処理による減容化効果

表 I -4		
土壌サンプル	重量変化	密度*変化 (焼却前／ 焼却後)
B1-1	84%	0.84／0.80
B1-2	90%	0.915／0.94
B3-1	68%	0.46／0.53
B3-2	65%	0.28／0.53
B3-3	51%	0.26／0.49
A1-1	90%	0.95／1.05
C2-1	80%	0.68／0.81

土壌診断(分級)により減容化がはかれる。特に植物片の多い土壌は熱処理による減容化を達成できる(50～60%)

# バーミキュライトカラム方式による 汚染溶離液の浄化法の開発



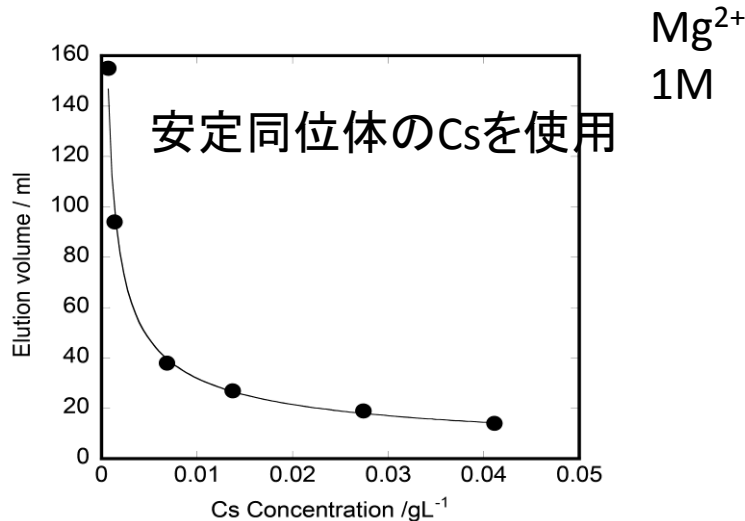
湿式モデル浄化システム



約2 gのバーミキュライトカラム(内径0.6 cm 長さ5 cm)におけるセシウムイオンの選択的除去可能体積:  
セシウムイオン濃度依存性(圧力、流速制御)

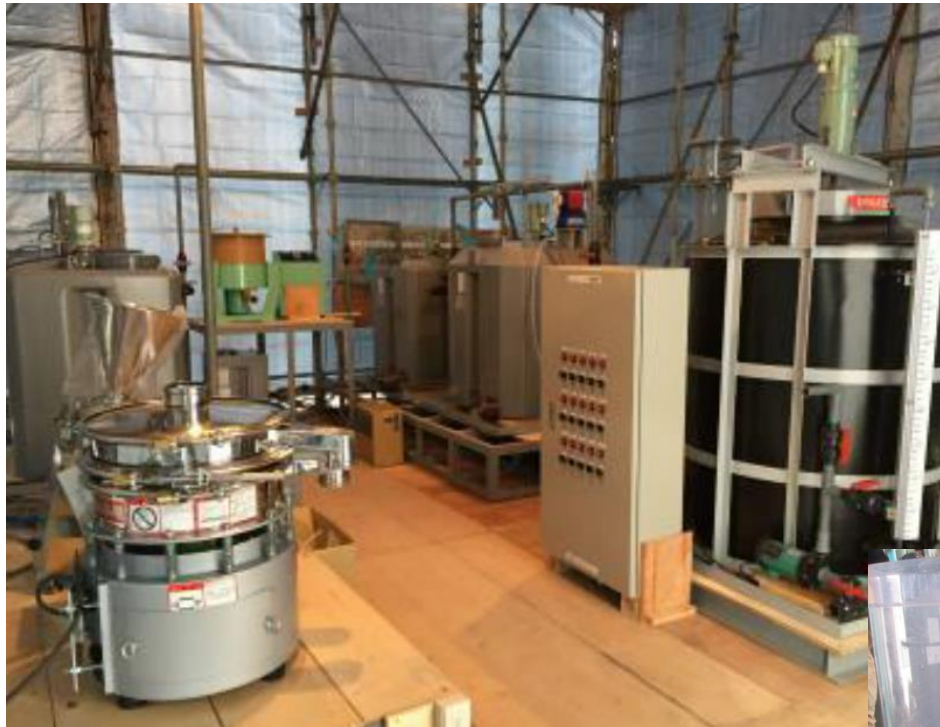
3000 Bq /kg 汚染溶離液  
( $10^{-6}$  g /ℓ のセシウムと1Mの硝酸マグネシウムを含む) では4.8ℓ まで処理できる

**試算: バーミキュライト2 kgを用いたカラム(内径6 cm X長さ50 cm)では約5 トンの汚染水の処理が可能(汚染土壌 1トンに相当)**



H. Sato et al. Clay Science, 20, 7-11 (2016)

# ミニプラント装置による汚染土壌の浄化



## 福島ダイキアクシス内で実施

- 実施期間: 2016年10月～11月
- 汚染土壌: 1～3kg
- 使用溶液: 30 ℓ程度



概観



現地土壌採取  
分級(ふるい)



Part 1



Part 2

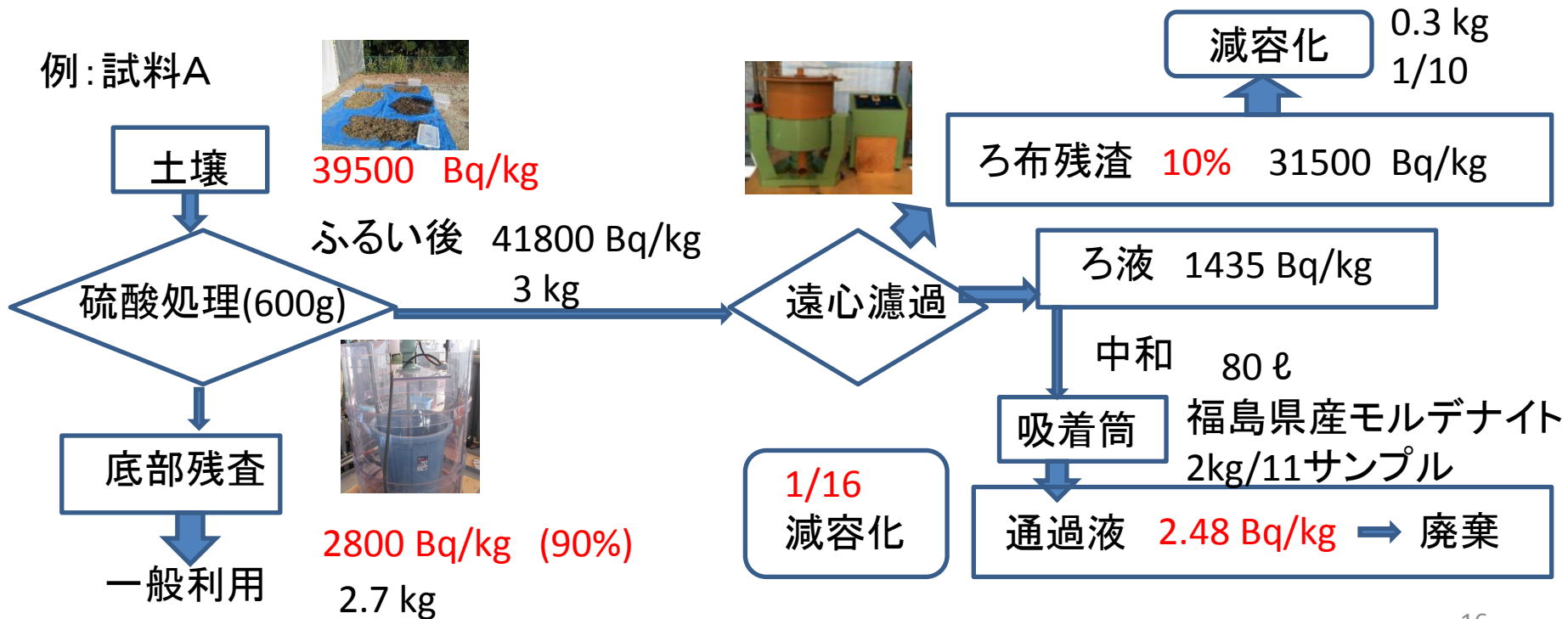


# ミニプラントにおける土壌処理試験結果

採取した土壌に対する各種除去法の除去率(%)

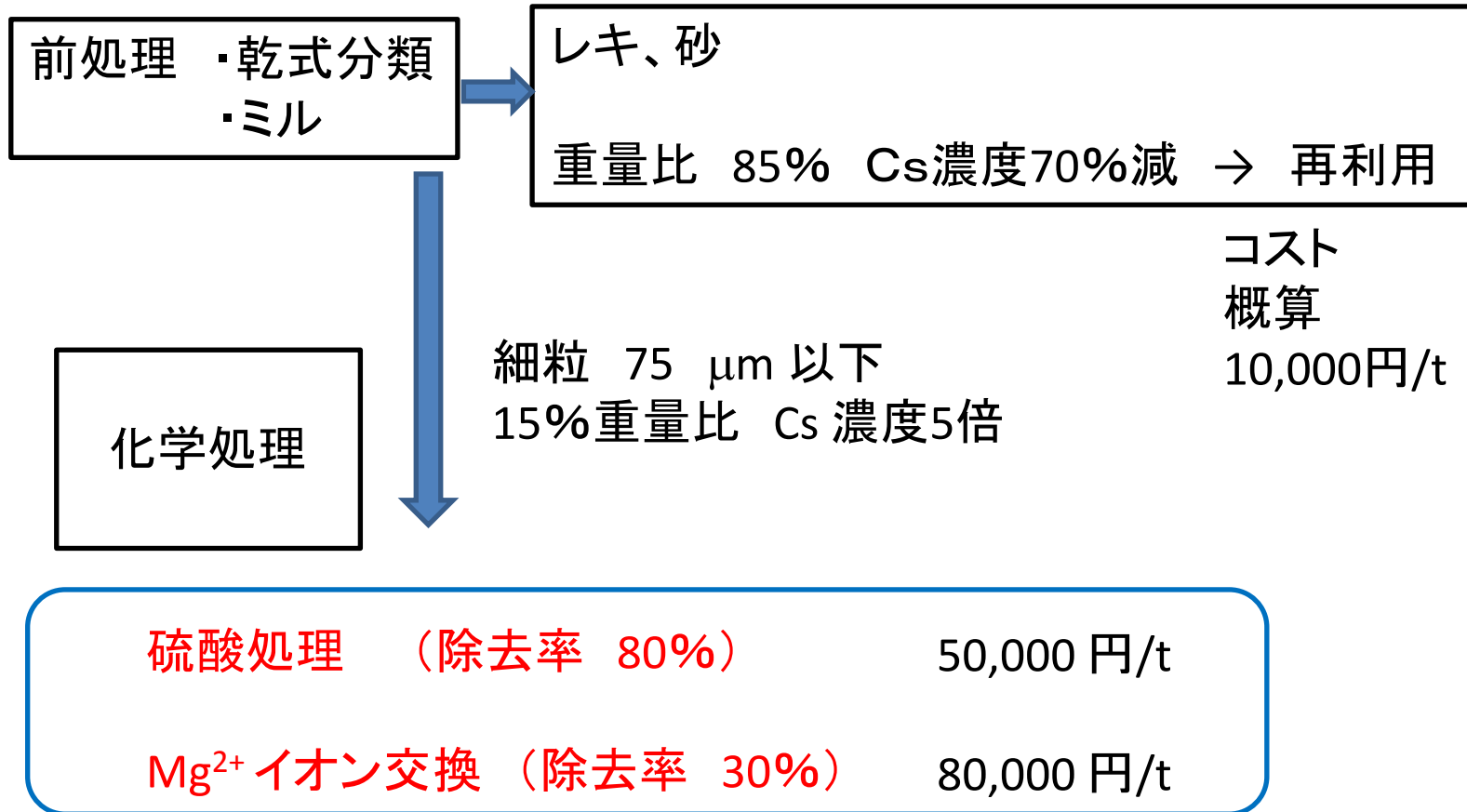
試料	硫酸	塩化マグネシウム	シュウ酸
A	80.6	33.9	
B	82.2		62.5
C	66.5	38.5	50.7
D	86.1		

採取試料に対して  
11種類の検討を  
行った





# コスト評価

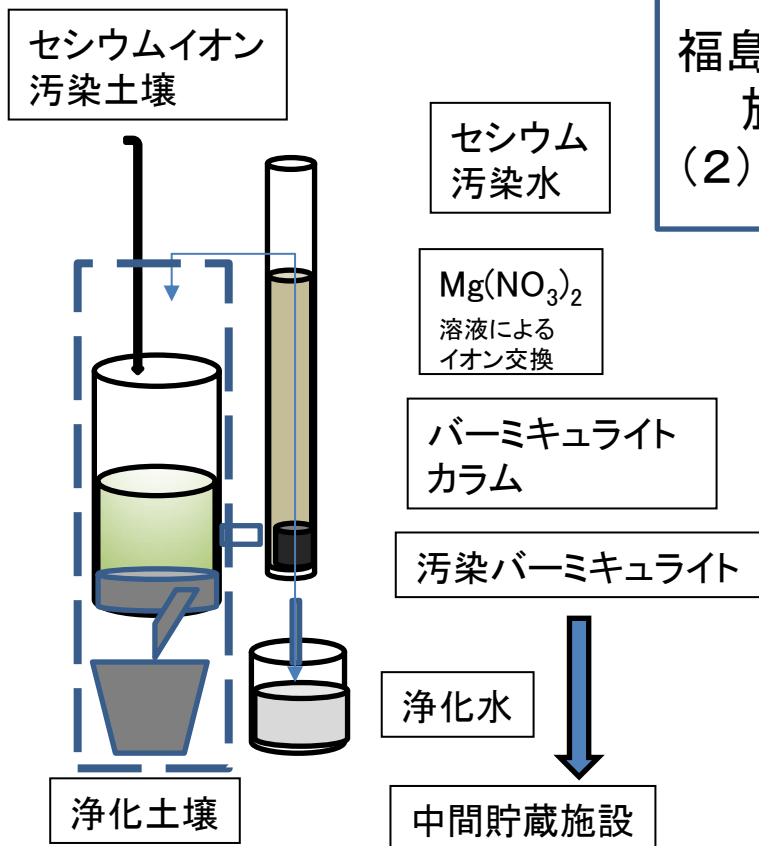


# まとめ

---

- 土壌中の放射性セシウムはある種の風化雲母粘土と強く結合しており、時間経過とともにより抽出されにくくなっている。
- 土壌を粉砕することにより、イオン交換できなかったセシウムイオンが抽出されてくる。
- マグネシウム塩処理も部分的に可能である。
- しかし、より効果的な方法は希硫酸処理であり、相対的に低コストの方法である。これらを前処理としての分級分離と組み合わせることにより、再利用、安全保管に役立つと思われる。

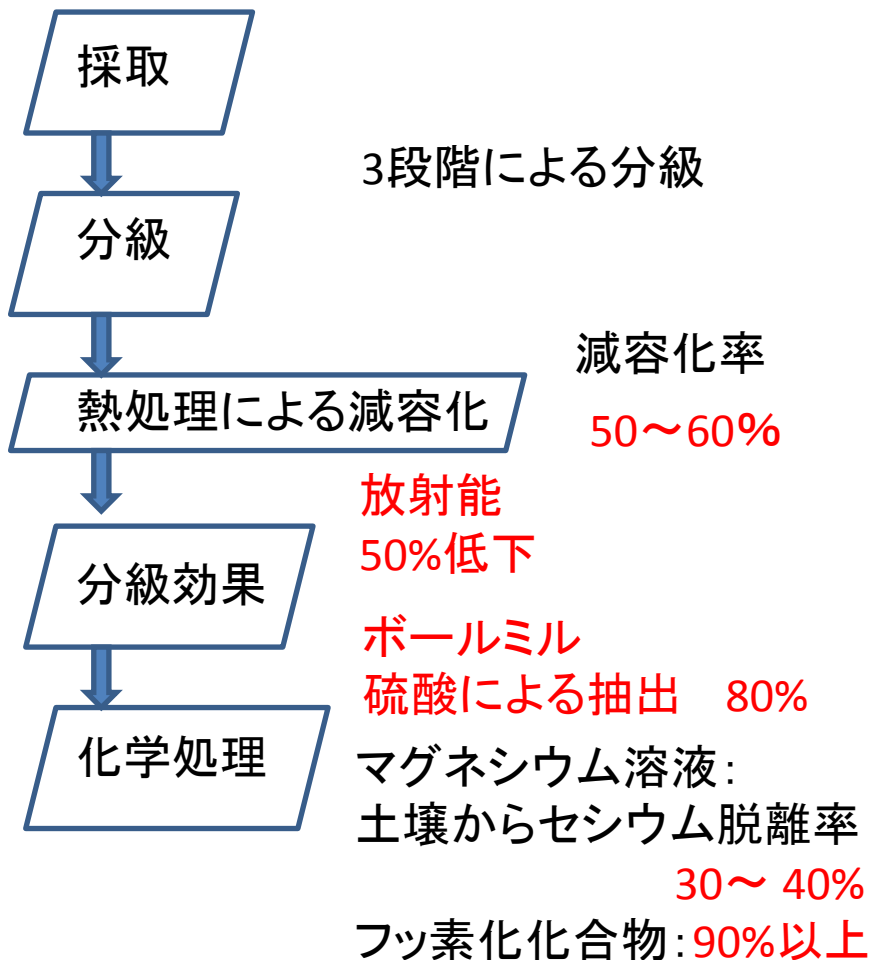
(1) 2014年8月～11月、採取地: 合計11地点  
 空間線量:  $0.13 \mu\text{Sv/h}$ ～ $10 \mu\text{Sv/h}$ 以上に分布  
 福島県内で採取した表面土壌11試料  
 放射能濃度  $500 \text{ Bq/kg}$ から $700,000 \text{ Bq/kg}$   
 (2) 2016年11月 2回採取 5地点



### 湿式モデル浄化システム

試算 1/500 (1トンの土壌 2 kg)

福島での実地: 減容化率 湿式  
1/16



# Csイオンが吸着したバーミキュライト(モデル汚染土壌)からのCsの脱離の検討

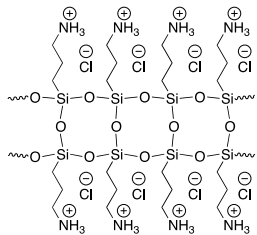
無機リガンド(アンモニウム基含有ラダー状ポリシルセスキオキサン: PSQ-NH<sub>3</sub>Cl)

Csが吸着したバーミキュライト

1N-NaCl 1 mL(1 mmol) or  
PSQ-NH<sub>3</sub>Cl 0.0293 g(0.2  
mmol)+  
1N-NaCl 1 mL (1 mmol)

超音波 2 h

吸引濾過



可溶部

不溶部

ホットプレート  
ca. 60 °C

水で洗浄

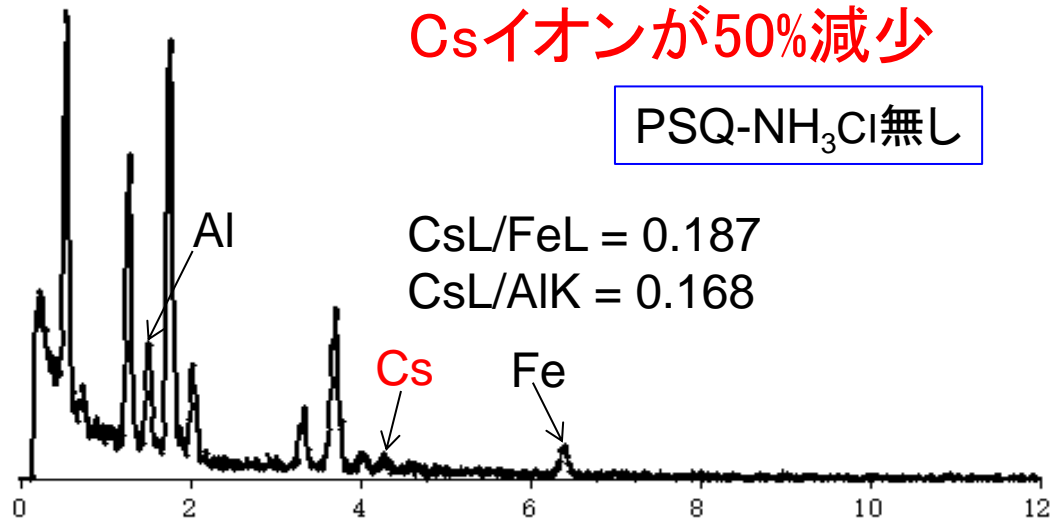
凍結乾燥

EDX

Csイオンが50%減少

PSQ-NH<sub>3</sub>Cl無し

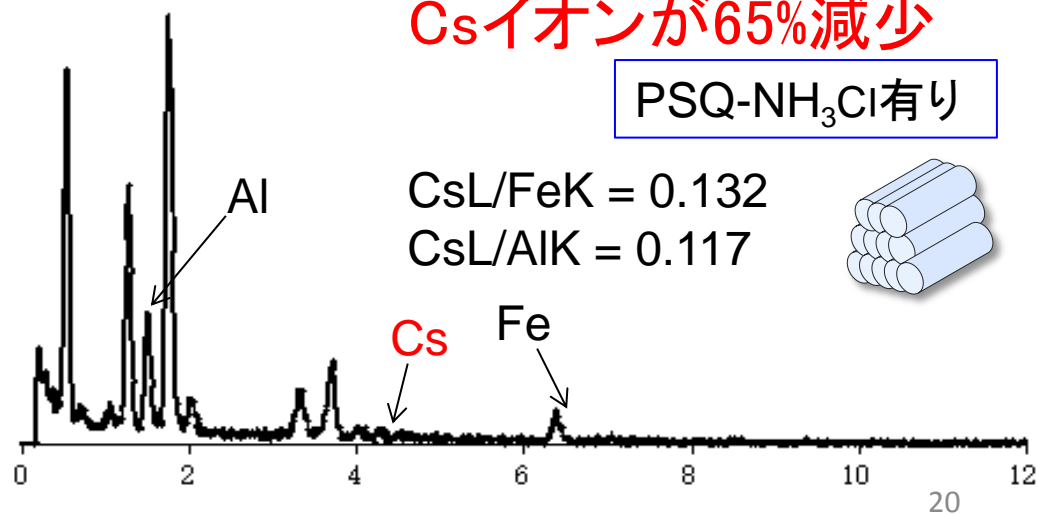
CsL/FeL = 0.187  
CsL/AlK = 0.168



Csイオンが65%減少

PSQ-NH<sub>3</sub>Cl有り

CsL/FeK = 0.132  
CsL/AlK = 0.117



# 研究成果を用いた、日本国民との科学・科学技術対話の活動(研究開始～プレゼン前日まで)

## ④一般市民を対象としたシンポジウム、博覧会、展示場での研究成果の講演・説明

実施日	主催者名	シンポ名	開催地	参加者数	講演した「研究成果」、「参加者との対話の結果」等
H27.10.9	愛媛大学大学院理工学研究科(主催) 環境研究総合推進費	土壌中のセシウムイオンの挙動解明と除染にむけての討論	愛媛県	100名	<ul style="list-style-type: none"> <li>・以下の題目で講演を行った。</li> <li>小暮敏博 准教授(東京大学大学院理学系研究科) 福島の土壌中で放射性セシウムを吸着している物質は何か</li> <li>高木慎介 教授(首都大学東京都市環境科学研究科) 粘土鉱物による特異なCs+吸着メカニズムの解明</li> <li>田村堅志 主幹研究員(独立行政法人物質材料研究機構) 雲母鉱物を利用したCs吸着材料の開発</li> <li>松枝直人 教授(愛媛大学農学部) 粘土、ゼオライト等付着シートによる除染</li> <li>佐藤久子 教授(愛媛大学大学院理工学研究科) 汚染土壌の減容化実現に向けた粘土化学的手法の研究</li> <li>・参加者からCsの吸着構造などにつき活発な質問があった。</li> </ul>

## ⑤インターネット上での研究成果の継続的な発信

開始日	種類	アクセス/参加者数	発信した「研究成果」等
H28.10.21	ホームページ	トータル名	<ul style="list-style-type: none"> <li>・福島におけるミニフィールド装置のたちあげという成果につき発信。</li> <li>・</li> </ul>

## 本課題の成果に係る「査読付」論文(国際誌・国内誌)の発表

執筆者名	発行年	論文タイトル	ジャーナル名等
Hisako Sato <i>et al.</i>	2015	Desorption of Cs <sup>+</sup> ions from a vermiculite by exchanging with Mg <sup>2+</sup> ions: Effects of Cs <sup>+</sup> -capturing ligand	<i>Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry</i> 303 2205-2210
Hisako Sato <i>et al.</i>	2016	Application of Vermiculite Clay for Selective Adsorption of Cesium Ions by High Performance Liquid Chromatography	<i>Clay Science</i> 20, 7-11

他3報。以上は全て、脚注又は謝辞に「環境省」・「環境研究総合推進費」・「課題番号」を記載。

## 本課題の成果に係る「査読付論文に準ずる成果発表」論文の発表 又は 本の出版

執筆者名	発行年	タイトル	ジャーナル・出版社名等
山岸皓彦	2016	原発事故による環境放射能汚染と粘土鉱物	Earth Vol.20 Clay& Soil 009-012

他0本・冊。

## マスコミ発表(プレスリリース、新聞掲載、TV出演、報道機関への情報提供等)

種類	年月	概要	その他特記事項(あれば)
プレスリリース	2015.7.1	環境新聞 環境放射能除染学会開催(森田昌敏理事長コメント)	
プレスリリース	2016.7	環境新聞 環境放射能除染学会開催(森田昌敏理事長コメント)	

他0件。以上は全て「環境省」・「環境研究総合推進費」・「課題番号」の掲載を情報提供先に依頼。

## 国内外における口頭発表(学会等)

学会等名称	年月	発表タイトル	その他特記事項(あれば)
第4回環境放射能除染学会	2015.7	バーミキュライトカラムを用いた水溶液中のセシウムイオンの分離	
第5回環境放射能除染学会	2016.7	汚染土壌の減容化実現に向けた粘土化学的手法の検討	

他11件。 以上は全て「環境省」・「環境研究総合推進費」・「課題番号」を明示。

## 知的財産権

知的財産権の種類	概要(簡潔に)	その他特記事項(あれば)
特許権	放射性セシウム汚染土壌の除染方法および除染装置	

他0件。

## 行政ニーズに即した 環境政策への貢献事例

概要(簡潔に)	その他特記事項(あれば)
該当なし	

他0件。

## 行政ニーズに即した 今後の環境政策への貢献「見込み」

概要(簡潔に)	その他特記事項(あれば)
成果の一つである湿式方式にはセシウム除去は今後の除染に貢献できる可能性がある。	