- 課題名 5ZB-1206 放射能汚染土壤の除染実用化技術の開発
- 課題代表者名 逸見 彰男 (愛媛大学農学部 特命教授)
- 研究実施期間 平成24~25年度
- 累計予算額 72,320千円(うち25年度36,160千円) 予算額は、間接経費を含む。
- 本研究のキー 土壌除染、放射性セシウム、磁化ゼオライト、Na-P1型人エゼオライト、モルデナイト、 ワード 磁選機

研究体制

- (1) 磁性化高CECゼオライトの製造技術の開発 (愛媛大学)
- (2) 放射性土壌分離用磁選機の開発(愛媛大学)

研究概要

1. はじめに(研究背景等)

2011年3月11日の東日本大震災において福島原子力発電所から発生した放射性物質が飛散したことによる 土壌汚染、水質汚染等の環境汚染が深刻な問題となっている。特に放射性セシウム(Cs)は周期律表において カリウム(K)と同じ族に属しているため植物や生体は同様に吸収し内部被曝の原因となる。Csは他の放射性同 位体と比べ多くの量が放出されており、また¹³⁷Csの半減期も長いことから汚染土壌での農業の生産に大きな打 撃となっている。これらのことより、放射性Csの土壌からの除染が緊急課題である。しかし、土壌からの除染はき わめて難しく、本研究におけて開発した磁化ゼオライトを用いた磁選による除染技術は新しい除染方法として期 待できる。

2. 研究開発目的

放射性 Cs 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きており、我々は石炭火力発電所から排 出される石炭焼却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(Na₆Al₆Si₁₀O₃₂·12H₂O) 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⁺よりわずかに大きい 0.38nm 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。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(Fe₃O₄)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。

そこで、我々は、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磁性を有するゼオライトーマグネ タイト複合材料(以下、磁化ゼオライトとする)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。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、我々は、現場の実証試験において、混合物を顆粒状にしたもの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。

本研究では土壌中に存在する放射性Csを除去する方法としてNa-P1型ゼオライト-マグネタイト複合材料の作 製を行なった。さらに汚染土壌と磁化ゼオライトを混合し、放射性Csを吸着させた後、磁石選別により磁化ゼオ ライトのみ回収することで除染することを目的として、磁選機の開発、現場実証試験、溶出助剤の開発などにつ いての研究を行なった。

3.研究開発の方法

(1) 磁性化高CECゼオライトの製造技術の開発

Na-P1 型人工ゼオライトとマグネタイトの作製方法はアルカリを入れて加熱するという点で類似しており、同時 に作製することが可能である。本研究では、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、 NaAIO2の添加効果などについて研究した。また、磁化 Na-P1 型ゼオライトの合成条件を検討し、その性能を評 価した。さらには、水田に応用するために、企業に依頼し約 50kgの大量合成条件について検討を行ない、水田 における除染に用いる磁化ゼオライトの最適合成条件を見出した。

また、Na-P1型ゼオライトよりもセシウム除染能力の高いモルデナイトNa₈[Al₈Si₄₀O₉₈]・24H₂Oの人工合成について合成条件の決定を行ない、さらに磁化モルデナイトを合成しその性能評価を行なった。

(2) 放射性土壤分離用磁選機の開発

サブテーマ(1)で合成した磁化 Na-P1 ゼオライトと水田の土壌を混合した後、放射性セシウム吸着後の磁化 ゼオライトを磁選回収するための装置の開発を行なった。また、その装置を用いて、土壌から放射性 Cs を取り 除く実証実験を福島で実施した。具体的には、平成24年度では、土壌に1割の磁化 Na-P1 型ゼオライトを混 入し、K⁺塩や NH₄⁺塩などの溶出助剤を加えてミキシングを1回行ない、磁選操作を繰り返し除染実験を行なっ た。平成25年度では、磁選機の改良も行ない、引き続き土壌の除染実験を行なった。さらに、溶出助剤の検討 についても行なった。また、除染に使用した磁化ゼオライトの再使用により磁化ゼオライトの使用量を削減する ことが可能であるかどうかの検討を行なった。

4. 結果及び考察

(1) 磁性化高CECゼオライトの製造技術の開発

図1は磁化ゼオライト(マグネタイト30wt%)のTEM結果である。(a)のTEM写真から磁化ゼオライトの粒子サイズ は数μm程度であった。(b)のTEM写真からゼオライト粒子内にナノサイズのマグネタイトと凝集したマグネタイト がゼオライトにとりこむように存在していることが観察された。TEM写真内の物質は電子回折パターンにより Na-P1型ゼオライトとマグネタイトであると判断した。ゼオライト粒子内にマグネタイトは取り込まれるように存在し ておりこれはゼオライトがマグネタイトの生成より遅く生成したため包み込むような形で合成されたためではないか と考えられる。従って、一体型の複合材料を形成していることが確認できた。



図1 磁化ゼオライト(マグネタイト30wt%)のTEMによる明視野像結果(a)低倍率(b)高倍率

また、性能の優れた磁性化Na-P1型ゼオライトの製造条件を見出した。大量・安価な製造条件も検討しほぼ確立した。

さらに、よりCs⁺捕獲能の優れたモルデナイトの人工合成と磁性複合化を行なった。大量・安価な製造条件については、装置の温度を高温にできれば可能であり、安価な原料によるコスト減が必要である。

(2) 放射性土壤分離用磁選機の開発

1) 磁選機の開発

平成24年度に磁選機メーカーとともに土壌から磁化Na-P1型ゼオライトを分離する磁選機の開発をおこない 磁選機の第1号を作製した。さらに、現場実証試験の結果を基に、平成25年度では磁化ゼオライトの吸着部で あるネオジム磁石とスクレーパーを改良した2号機を作製した(図2)。



図2 除染の流れと磁選機の構成(平成25年度に開発した2号機)

2)現場における除染結果

a. 除染結果(平成24年度)

平成24年度(平成24年7月~11月)に福島にて磁選機の1号機を用いて行なった結果を示す。図3に飯館 村の土壌(12000~16000Bq/kg)を用い磁選操作を行なった場合の磁選段数による放射能濃度(¹³⁴Csと¹³⁷Csの 合計値)の変化を示す。「回数」ではなく「段数」としたのは、溶出助剤の混合が最初の1回のみであり、磁選機の 構造は1段の磁選であり、これを複数回繰り返すことにより実験を行なうが、磁選機に3つの磁石を取り付けて3 段としても同じであるため「段数」として表記した。放射能濃度とは、最初の放射能量を100%とした値である。磁 化Na-P1型ゼオライトの混合量は土壌に対して10%に統一し、溶出助剤を変化させたときの放射能濃度の変化 を示す。初回に磁化Na-P1型ゼオライトと溶出助剤を添加し、ミキシング及び磁選操作を行ない、分離された土 壌を再度磁選し2段目の操作とし、再々度3段目の操作を行なった。

結果として溶出助剤の濃度に対してほとんど依存性がなかった。全ての操作について3段目の磁選により約20%まで放射能濃度が低下し、80%の放射性Csを除

去できた。1段目の低下が小さいのは土壌に含まれ る砂鉄類の影響を受けたものである。

図4に各種土壌を用いて磁選操作を行なった場合 の磁選段数による放射能濃度変化の例を示す。この 場合、溶出助剤を4%シュウ酸アンモニウム+0.1% KCI混合溶液に統一した。放射能の減衰率が大きい のは川俣、飯館、南相馬の順であった。これは表 (2)-2で示した天然のゼオライトの一種であるバーミキ ュライトの含有率が多い程除染が困難であるというこ とを示している。川俣町の土壌について磁化Na-P1ゼ オライトの混合量を5%と10%の2種で行なったが大き な差はみられなかった。飯館の高濃度汚染土壌と川 俣や南相馬の低濃度汚染土壌の除染結果を比較し て、いずれにでも本除染技術が適用可能であること がわかった。

これまで述べたように平成24年度の現場実証試験 では、磁化ゼオライトを用い、土壌から平均80%もの 優れた除染結果が得られた。様々な磁化ゼオライト の合成法が試みられ、そのうちのマグネタイトナノ微 粒子を合成し、その懸濁液と石炭灰を混ぜて合成す る、「16%マグネタイト-ゼオライト時間差合成複合材



図3 飯館村の土壌に磁化ゼオライト10%を混合し除染 を行なったときの磁選段数による放射能濃度の変 化(溶出助剤の濃度を変えた4種類の結果)。

料」(磁化ゼオライト③とよぶ)が最も除染性能が高い ことがわかった。平成25年度についても川俣町の水 田にて4月から1号機及び2号機(2号機が導入され たのは6月頃)を用いて現地実証試験を再開した。

b. 除染結果(平成25年度)

平成24年度と平成25年度について、川俣の土壌 と磁化ゼオライト③を用い、溶出助剤を4%シュウ酸 アンモニウム+0.1%KCI混合溶液に統一して、1号機 により磁選実験を行なった結果を比較したのが図5で ある。なお用いた土壌は、平成24年度と同じ水田か ら取り出したものであり、この水田は稲作を行なってい ないため、ゼオライトやカリウム塩などの散布を全く行 なっていない。川俣土壌について、平成24年の結果 は5%および10%の磁化ゼオライトの混合量であるが、 いずれにしても2回の磁選で約50%程度の除染結果 を示していた。しかし、平成25年度では、3段の実験 結果を示しており、約70~85%程度土壌に残存して いることより、15~30%の除染効率にとどまっている ことがわかる。3段の磁選でより確実に磁化ゼオライト を磁選したのにもかかわらず、明らかに平成24年度 の結果より平成25年度の除染効率が下回っている。 6月からは2号機を用いて同様の実験を行なった。



図4 各種土壌における磁化ゼオライトを用 いた選回数による放射能濃度の変化(磁化 ゼオライトの混合%を図内に示した)

その比較を図6に示す。3回の除染では、2号機でもほぼ同様の結果であることがわかる。従って、実験のバラツキの範囲内の結果であることより、平成25年度に行なった磁選機の改造効果を明確に示すことはできなかった。 ただし、1段目の立ち下がりが2号機の方が大きい傾向があることより磁選機の吸着性能は向上していることが わかる。

既に述べたように、平成25年度については平成24年度と比べて土壌からの除染効率が低い。試験した川俣 土壌の放射能の値(¹³⁴Csと¹³⁷Csの合計)は約1600~2000Bq/kgの範囲の値を保っていることより、全ての放射 性Csのうち除染し易い放射性Csのみ洗い流されたということは考えにくい。この除染効率低下の原因として最も 疑われるのは放射性Csの土壌への固着状態の変化である。すなわち、土壌に含まれる粘土鉱物の中でも最も





図6 川俣土壌における磁化ゼオライトを用 いた磁選回数による放射能濃度変化における 1号機と2号機の比較

放射性Csを強く取り込んでいると考えられるバーミキュライトの層間へより深く入り込むことにより脱離しにくくなっているということである。

c.使用済み磁化ゼオライトの再使用による除染効率の向上

図7に磁化ゼオライトを用いた土壌からの除染方法をまとめた図を示す。



図7 土壌からの放射性Cs除染による減容化技術

- ① 溶出助剤による土壌からの放射性 Cs 溶出
- ② 磁化ゼオライト混合による放射性 Cs 移行
- ③ 磁選による磁化ゼオライト取り出し(減量化1)
- ④ 使用済み磁化ゼオライトによる再利用(減量化2)
- ⑤ 溶出助剤による磁化ゼオライトからの溶出過程
- ⑥ 溶出した放射性 Cs の乾燥などによる固形化 (減量化3)

の過程により減容化を繰り返し除染・濃縮を行なう。 これまで現場で行なってきた除染過程は①から③まで である。仮に土壌に対し10%の磁化ゼオライトを使用 し、100%磁化ゼオライトに放射性Csが移行したとす ると1/10の減量化ということになる。さらに磁選回 収した放射性Csを含む磁化ゼオライトを同様の除染 に使用し、放射性Csを磁化ゼオライトに吸着したまま 再使用できたとすると、2倍の土壌に対し除染ができ たことになり、トータル1/20の減量化であり、5回繰 り返すことができれば1/50ということになる。ゼオラ イトの放射性Cs吸着サイト数と比べ、土壌に含まれる 放射性Csの量はきわめて微量であることから、この繰 り返し使用は可能である。ここでは、この繰り返し使用 の可否について実験により検討した。さらに、磁化ゼ オライトに濃縮された放射性Csを磁化ゼオライトに対 する溶出助剤にて溶出させ、その液を乾燥・固化する ことにより著しい減量化が可能となる。この⑤以下の 過程については本研究では行っていないが将来の重 要な試みであると考えられる。



図8 川俣の土壌を用いた磁化ゼオライトによる土 壌のCs除染効果試験(同じ操作を5回行い再現 性を確認した)

図8に磁性化ゼオライトの再利用を試みた結果を示す。この場合、除染実験で使用し磁選により回収された放 射性Csを含む磁化ゼオライトを、試料を室温で放置して乾燥し、再度①から③の実験における無使用の磁化ゼ オライトの代わりに使用した。また、従来は最初に磁化ゼオライトと溶出助剤を混合し、ミキシングを行なった後に 磁選段数を2~3回行なっている。この実験では、再生磁化ゼオライトの性能を確認し、かつより除染効果の高 い条件ということで、磁選を1回する毎に磁化ゼオライト10%と溶出助剤として2%しゅう酸アンモニウム溶液を 加え、ミキシングを行ない実験をした。その結果、使用済みであるため磁化ゼオライトには土壌の2~5倍程度の 放射性Csを吸着している。それにも関わらず、1回目で約10~20%、2回目で約50%の放射性Cs濃度の減衰 を確認することができた。図にあるように再現性を確認するため5回同じ実験を行なったがほぼ同じような結果で あった。これにより、使用済み磁化ゼオライトの再使用が可能であることを確認した。この理由としては、土壌中 の放射性Csがきわめて少ないため、磁化ゼオライトに十分なイオン吸着性能を有していることと、磁選回収で回 収された磁化ゼオライトを使用していることから、回収が困難な磁化ゼオライトが最初の使用で除去されたことも 大きな要因であると考えられる。

5. 本研究により得られた主な成果

(1)科学的意義

性能の優れた磁性化Na-P1型ゼオライトの製造条件を見出した。大量・安価な製造条件も検討しほぼ確立した。さらに、よりCs⁺捕獲能の優れたモルデナイトの人工合成と磁性複合化を行なった。大量・安価な製造条件については、装置の温度を高温にできれば可能。安価な原料によるコスト減が必要である。

さらに、平成24年度中に磁選機の1号機を完成させ、福島における除染実験をおこなった。その結果、土壌から約80%の放射性Csを取り除くことに成功した。平成25年度では、磁化ゼオライトの磁石への吸着率と、吸着した磁化ゼオライトをスクレーパーにより回収する回収率双方についての改良を行った2号機を完成させた。除染性能評価を行なったが、平成24年度と比較して、その性能の向上を示す結果は得られなかった。これは、土壌への放射性Csの固着状態が変化したためであり、今後さらなる検討が必要である。また、除染実験で使用済み磁化ゼオライトの再使用が可能であることがわかった。これにより、使用磁化ゼオライトの減量化が可能となる。

(2)環境政策への貢献

く行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

まだ改良点は多いが、磁選機の性能は向上しており、いくつかの改良点について検討を行っているところである。この磁化ゼオライトを用いる除染技術については経済産業省から打診があり、現在南相馬の中小企業と共同で磁選機製造の実用化を進めることを検討しているところである。

6. 研究成果の主な発表状況(別添.作成要領参照)

(1)主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) H. AONO, K. TAMURA, E. JOHAN, R. YAMAUCHI, T. YAMAMOTO, N. MATSUEa, and T. HENMI: Chemistry Letters, Vol.42(No.6), 589-591(2013).
 - "Preparation of Composite Material of Na-P1 Type Zeolite and Magnetite for Cs Decontamination"
- 2) 青野宏通, 横田彩子, 溝口裕己, 田村一将, 渡部祐輔, エルニ ジョハン, 山内理恵, 松枝直人, 山本 徹, 逸見彰男:環境放射能除染学会誌, Vol.1(No.1), 3-7 (2013).

「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」

3) 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, Vol.1(No.1), 9-13 (2013)

「磁化Na-P1型ゼオライトによる土壌Csの除去技術の開発」

 H. AONO, K. TAMURA, E. JOHAN, R. YAMAUCHI, T. YAMAMOTO, N. MATSUE, and T. HENMI: Journal of the American Ceramics Society, 96[10], 3218-3222 (2013).

"Preparation of Na-P1 Type Zeolite and its Composite Material with Nanosized Magnetite"

(2)主な口頭発表(学会等)

- 1) 青野宏通、山本 徹、松枝直人、逸見彰男: 第1回環境放射能除染学会(2012) 「磁化ゼオライトによる放射能汚染土壌の除染実用化技術の開発」
- 2) 青野宏通、渡部祐輔、田村一将、山本 徹、松枝直人、逸見彰男:第25回日本セラミックス協会秋季シンポ ジウム(2012)
 - 「Cs除染を目的としたゼオライトーフェライト複合材料の開発」
- 3)田村一将、青野宏通、渡部祐輔、山本 徹、松枝直人、逸見彰男: 第19回ヤングセラミストミーティングin中 四国(2012)
 - 「Cs除染を目的としたゼオライトーフェライト複合材料の開発」
- 4) 青野宏通、山本 徹、松枝直人、逸見彰男: 第2回環境放射能除染学会(2013) 「磁化Na-P1 型ゼオライトによる土壌からの放射性Cs除去技術の開発」
- 5) 櫻木健司、佐藤雅人、森 博、荻田富美幸、青野宏通、逸見彰男、山本 徹: 第2回環境放射能除染学会 (2013)

「放射能土壌除染・水系除染を可能にする磁選機の開発」

- 6) 青野宏通:愛媛大学-総合地球環境学研究所共同国際シンポジウム 「福島の放射性セシウム除染を目的とする機能性ゼオライトの開発」(招待講演)
- 7) 青野宏通、山本 徹、松枝直人、逸見彰男: 第26回日本セラミックス協会秋季シンポジウム(2013) 「ゼオライト-マグネタイト複合材料の開発と放射性セシウム除染への応用」(招待講演)
- 8) 山田啓三、板垣吉晃、Erni Johan、山本 徹、松枝直人、逸見彰男、青野宏通: 第26回日本セラミックス協会秋季シンポジウム (2013)

「放射性セシウム除染を目的とした珪藻土からのモルデナイト及びその複合材料の合成」

- 9) 溝口裕己、板垣吉晃、Erni Johan、山本 徹、松枝直人、逸見彰男、青野宏通: 第26回日本セラミックス協 会秋季シンポジウム (2013)
- 「土壌からの放射性セシウム除染を目的としたNa-P1型ゼオライト-マグネタイト複合材料の合成条件」 10)田村一将、青野宏通、山本 徹、松枝直人、逸見彰男:第26回日本セラミックス協会秋季シンポジウム (2013)

「ゼオライト-マグネタイト複合材料を用いた汚染土壌からの放射性セシウム除去」

- 11) 青野宏通:第49回ナノバイオ磁気工学専門研究会 (2013) 「磁選による土壌からの放射性セシウム除染を目的としたゼオライト-マグネタイト複合材料の開発」(招待 講演)
- 12) 山田啓三、板垣吉晃、Erni Johan、山本 徹、松枝直人、逸見彰男、青野宏通: 第20回ヤングセラミストミ ーティングin中四国(2013)

「除染を目的としたモルデナイトの人工合成」

- 13) 溝口裕己、板垣吉晃、山本 徹、松枝直人、逸見彰男、青野宏通: 第20回ヤングセラミストミーティングin中 四国(2013)
 - 「除染を目的としたNa-P1型ゼオライト-マグネタイト複合材料の開発」
- 14)田村一将、青野宏通、山本 徹、松枝直人、逸見彰男:第20回ヤングセラミストミーティングin中四国(2013) 「ゼオライト-マグネタイト複合材料を用いた福島土壌からの放射性セシウム除染」
- 15) 山田啓三、板垣吉晃、Erni Johan、逸見彰男、青野宏通:日本セラミックス協会春季大会(2014) 「放射性セシウム除染を目的としたモルデナイト-マグネタイト複合材料の合成」
- 16) 鍛治紀彰、板垣吉晃、Erni Johan、逸見彰男、青野宏通:日本セラミックス協会春季大会(2014) 「モルデナイトの人工合成とセシウム吸着特性」
- 17) 青野宏通: 日本地球惑星科学連合 連合大会(2014)
- 「土壌からの放射性セシウム除染を目的としたゼオライト-マグネタイト複合材料の開発」

7.研究者略歴

課題代表者:逸見 彰男 九州大学農学研究科修了、農学博士、現在、愛媛大学農学部特命教授

研究分担者:

1) 松枝 直人

九州大学農学研究科修了、博士(農学)、現在、愛媛大学農学部教授

2) 青野 宏通

愛媛大学工部卒業、博士(工学)、現在、愛媛大学大学院理工学研究科准教授

5ZB-1206 放射能汚染土壌の除染実用化技術の開発

(1) 磁性化高CECゼオライトの製造技術の開発

愛媛大学 農学部

愛媛大学 大学院理工学研究科

逸見彰男

青野宏通

平成 24~25 年度累計予算額: 7,780 千円 (うち、平成 25 年度予算額: 2,153 千円) 予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

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。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 (Na₆A1₆Si₁₀0₃₂·12H₂0)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た。 一方、磁石の原料であるマグネタイト(Fe₄0₄)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ことから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。

本研究では、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、NaA10,の添加効 果などについて研究した。また、磁化 Na-P1 型ゼオライトの合成条件を検討し、その性能を評価 した。さらには、水田に応用するために、約 50kgの大量合成条件について検討を行ない、水田に おける除染に用いる磁化ゼオライトの最適合成条件を見出した。

また、Na-P1 型ゼオライトよりもセシウム除染能力の高いモルデナイト Na_s[Al_sSi₄₀0_{as}]・24H₂0 の人工合成について合成条件の決定を行ない、さらに磁化モルデナイトを合成しその性能評価を 行なった。

[キーワード]

土壌除染、放射性セシウム、磁化ゼオライト、Na-P1型人工ゼオライト、モルデナイト

1. はじめに

(1) 放射能汚染について

平成23年3月11日に発生した東日本大震災の影響により発生した津波によって、東京電力福 島第一原子力発電所の1~4号機は全ての電源を失った。そのため、電力が得られない状態と地震 発生時に運転中だった原子炉では燃料を冷やすことができない状態が長時間にわたって続いたこ とにより2号機では原子炉圧力容器が破損、1、3号機では原子炉で発生した水素爆発により建屋 が大きく破損、定期検査中で運転していなかった4号機では3号機から流入した水素により建屋 が破損し、大量の放射性物質が環境中に放出された。放射性物質は風の影響により福島県だけで はなく近隣の東北南部や関東地方を含む広い範囲で土壌,水道水,牧草,農産物,畜産物など様々な 場所で環境汚染を引き起こしている。¹⁾放射性物質の中に半減期が長いものがあるため残留汚染 により福島県の人々は現在も多くの放射能にさらされており、除染作業などの処置を取らなけれ ば今後何十年も放射能におびえた生活が強いられる。²⁾

今回の事故により排出した放射性物質は多量であり種類も多い。福島原子力発電所から排出された放射性物質は¹³⁴Cs,¹³⁷Cs,¹³¹I,⁹⁰Srなどがある。表(1)-1の福島原子力発電所事故における放射性物質の量は、平成23年6月までに大気中に放出された放射性物質の総量(水素爆発による原子炉建屋損傷部からの放出を含む)を試算したものである。減衰に要する時間は放射性物質によって異なり放射線量が元の半分に減衰するのに要する時間(半減期)は、それぞれ¹³⁴Cs(2.06年),¹³⁷Cs(30.1年),¹³¹I(8.04日),⁹⁰Sr(29.1年)である。事故から約3年経ち¹³¹Iはもう存在せず¹³⁴Csは徐々に濃度が低くなってきているが、減衰に要する時間が約30年と長い¹³⁷Cs,⁹⁰Srはその影響も長期におよぶ。Cs,Srは周期表においてK,Caとそれぞれ同じ族に属しているため植物や生体はK,Caと間違え吸収してしまう。Csは特に多量に放出されておりKと間違えた植物が吸収するため汚染土壌での農業の生産に大きな打撃となり大きく減退した。Srはガンマ線を出さないため現在の分析方法では早期の検出が難しく、体内に摂取されると骨の無機質部分に取り込まれ生物学的半減期が約50年と非常に長く危険である。

これらのことより、排出量の最も多い放射性 Cs の除染が最も重要であり、次いで放射性 Sr についても検討する必要がある。

表(1)-1 解析で対象とした期間での大気中への放射性物質の放出量の試算値(Bq)

出典:原子力安全に関する IAEA 閣僚会議に対する日本国政府の報告書-東京電力福島原子力発 電所の事故(平成23年6月)-原子力災害対策本部

放射能核種	1 号機	2 号機	3 号機	放射能合計
¹³⁴ Cs	7.1×10^{14}	1.6×10^{16}	8.2×10^{14}	1.8×10^{16}
^{137}Cs	5.9×10^{14}	1.4×10^{16}	7.1×10^{14}	1.5×10^{16}
¹³¹ I	1.2×10^{16}	1.4×10^{17}	7.0×10^{15}	1.6×10^{17}
⁹⁰ Sr	6.1×10^{12}	4.8×10^{13}	8.5×10^{13}	1.4×10^{14}

(2) 除染方法

国際放射線防護委員会ではすべての被爆は社会的、経済的要因を考慮に入れながら合理的に達成可能な限り低く抑えるべきであるという ALARA (As Low As Reasonably Achievable)の考えを もっており、放射能に汚染された環境で生活する場合には被ばく量が1-20mSvの範囲に収まるように考えられており長期的には1mSv以下にするべきだと提案している。除染作業を計画するに あたっては①1mSv以下におさえられるか?②除染コストがリーズナブルであるか?③発生する 廃棄物は安全に処分しやすいものであるか?などを考慮する必要がある。³⁾作物や人体への影響 を軽減する目的で現在でも除染作業が行われている。

特に農業大国である福島県の土壌における除染は緊急の問題である。土壌除染の研究は多方面 で行われておりファイトメディエーションという植物を使って汚染土壌などに含まれる有害物質 を分解するなど、無害化する研究がある。しかしファイトレメディエーションは根が届く範囲で しか効果がなく、廃棄物の処理が難しいといった課題がある。⁴⁾ 通常、土壌の除染方法として主 に表土の削り取りがなされている。この方法は作物が存在しないときに表土 2~5cm をミニブル ドーザーで削り、汚染土壌の大部分を除去することができる。しかし廃棄物量が多量となり大規 模に除染することが難しい。また表土を剥いだ後の土壌浸食リスク,土壌生物への影響,生物多様 性のロス,肥沃度の高い土壌のロスなど副次的な影響が大きい。そこで農地としての価値を失わな い除染方法を検討する必要がある。

(3) 土壌除染について

原子力発電所から飛散したCsは土壌に降下し雨水などで水に溶けると1価の陽イオン(Cs⁺)と なる。Cs⁺はNa⁺やK⁺と同様に土壌中の粘土鉱物に固着するため、土壌表層に留まっている。Cs⁺は ほとんど移動せず表層から10cm以内にほとんど存在したままである。^{5),6)} しかしSr²⁺はアルカリ金 属と比較すると粘土鉱物への固着が弱いため表層にはほとんど留まっていない。^{7),8)}Cs⁺の場合土 壊への吸着の強さや様式で分けると、K⁺,NH₄⁺等の陽イオンと置き換わることができる置換態が 10%、有機物との結合態が20%、粘土鉱物等との強固な結合態が70%との報告がある。⁹⁾つまり 土壤中の大部分は強固な結合体でありその強固な結合態からCs⁺を取り除く方法を考える必要が ある。強固な結合体部分のCs⁺は植物に吸収されずその場に留まる。¹⁰⁾1価の陽イオンであるCs⁺ は土壌中の負電荷をもつ粘土鉱物,土壌有異物などに吸着される。土壌中の負電荷は、土壌有機物 や1:1型層状ケイ酸塩鉱物などpHにより電荷の発現量が異なる変異荷電と、2:1型層状ケイ 酸塩鉱物などpHによって電荷量が変化しない永久荷電に大別できる。変異荷電サイトでは、土壌 pHが変異荷電サイトの電荷ゼロ点よりも高い場合にのみ負電荷を生じる。変異荷電は、土壌有機 物中の解離したカルボキシ基あるいはカルボキシレート基(R-COO)、金属水酸化物や層状ケイ 酸塩鉱物の構造末端に存在する表面水酸基に発現する。土壌有機物や1:1型層状ケイ酸塩鉱物 などはCs⁺の吸着サイトとなりうるが、他の陽イオンに比べ、Cs⁺に対する選択性は低い。したがっ て、Ca²⁺ などが多量に存在する場合は吸着が阻害され、一度吸着したとしても容易に他の陽イオ

ンによって追い出されてしまう。一方、永久荷 電サイトのCs⁺の選択性はNa⁺ やK⁺ など他の陽 イオンと比較して非常に高い。Cs⁺のようにイ オンサイズが大きく水和しにくい性質をもつイ オンほど、イオンの正電荷の中心と粘土の負電 荷との距離が近くなり、相互作用が強くはたら くことで吸着されやすいためである。さらに図 (1)-1のように永久荷電をもつ2:1型粘土鉱物 で層間に面したケイ素四面体シートには、ケイ 素四面体6個で構成されるリングの中央部に出 来る空間的くぼみがある。層間が閉じ、ケイ素 四面体シートどうしが密着すると、上下の層の 空孔が合わさった直径0.26nmの空洞ができるこ とになるが、ここに入り込めるのは、水和力が 小さく、水を配位しないCs⁺,K⁺,NH4⁺ のみでNa⁺、



 図(1)-1 2:1型層状ケイ酸塩鉱物の同形置 換由来の負電荷へのCs⁺の吸着 (バーミキュライト,イライトなど)
 参考:土壌-植物系における放射性セシ ウムの挙動とその変動要因 Ca^{2+} のイオンサイズは小さいが水を配位するため空間的くぼみにはいらない。これらの Cs^+ 、 K^+ 、 NH₄⁺が層間に閉じられることによって土壌中に Cs^+ が固着される。しかし2:1型粘土鉱物でもア ルミニウム八面体シートに負電荷をもつモンモリナイトのような鉱物は層間の陽イオンと負電荷 の発現位置が離れており Cs^+ 、 K^+ 、NH₄⁺を固着できない。雲母類は K^+ を占有しているため Cs^+ を固 着しないが風化により端面付近から K^+ を放出し膨張しそこに Cs^+ が入り込み層間が閉じることで 固着する。この部分をフレイドエッジサイトといい Cs^+ の選択性が K^+ の選択性より1000倍高いとい う報告もある。土壌中で Cs^+ を固着するのは雲母類(黒雲母,白雲母,イライト),バーミキュライト などでありこれらから Cs^+ を除去しなければならない。¹¹⁾

(4) 放射性核種を吸着する材料

Cs⁺や Sr²⁺などの放射性核種を吸着する材料には主にゼオライト,活性炭, プルシアンブルーな ど多く存在するが除染材料として用いられることが検討されているのはゼオライトとプルシアン ブルーが主である。プルシアンブルーは Na⁺や K⁺など類似のイオンが存在している環境でも Cs⁺ を選択的に吸着する能力を持っておりチェルノブイリ事故時に大量に使用され現在も除染材料と しての研究が盛んにされている。¹²⁾ しかしプルシアンブルーは高価(約千円/kg 大日精化製) で水質汚濁防止法における排出基準や耐アルカリ性に弱くシアン化水素を発生させるなどの問題 があり土壌のように大規模な除染事業には向いていない。一方、ゼオライトは土壌改良剤,脱臭剤, 水質浄化剤など幅広い用途で用いられているおり,吸着,イオン交換機能,分子ふるい機能,触媒,固 体酸性などの特性を持っている。ゼオライトには①天然ゼオライト②合成ゼオライト③人工ゼオ ライトがある。火山灰などが何百万年という長い年月をかけて結晶化した天然ゼオライトは低価 格で多量に存在するが品質が一定ではない。試薬を用いて作製する合成ゼオライトは高純度で高 性能であるが作製コストが高いため大規模な用途には適していない。廃棄物などを原料として作 製する人工ゼオライトは低コストで一定の品質に保つことが可能であり大規模で確実な吸着が可 能である。そこで本研究では大規模な汚染土壌の除染を想定しており火力発電所から排出される 石炭灰を原料とし安価で作製可能なゼオライトを用いることを検討した。

(5) ゼオライトの構造と特性

ゼオライトは、図(1)-2 で示すようにケイ素 (Si)とアルミニウム(Al)が酸素(O)を介して結合 した構造をしている。構造の基本単位は Si,Al を中心として形成される4つのOが頂点に配置 した SiO4四面体,AlO4四面体で頂点のOを介し て Si-O-Al-O-Siの構造が三次元的に組合わさる ことによって形成される。この陽イオンの種類 によって、ゼオライトに機能性をもたせること ができるようになる。この三次元的な組合せに よってさまざまな形態の骨格ができ、数百種類 のゼオライトの仲間が世の中には存在する。ア ルミニウム(+3価)とケイ素(+4価)が酸素(-



図(1)-2 ゼオライトの一般的な結晶構造

2価)を互いに共有するため、ケイ素の周りは電気的に中性となり、アルミニウムの周りは-1価 となる。この負電荷を補償するために、骨格中に陽イオン(例えば Na⁺)が必要となる。この陽イオ ンは、他の金属イオン(H⁺, K⁺, Ca²⁺・・・など)と容易に交換でき、骨格中には分子レベルの穴(細孔) が開き、水や有機分子などいろいろな分子を骨格中に取り込み吸着することができる。^{13),14)} こ のようにゼオライトには多くの特性があり吸着材料,イオン交換剤,触媒など多方面に用いられて いる。

(6) 石炭焼却灰を原料として合成される Na-P1 型人工ゼオライト

本研究の原料となる石炭灰は石炭の燃焼やガス化に伴って生じる残物である。平成 23 年度の石 炭灰の発生量は全体で1157万tであった。平成3年には「資源有効利用促進法(リサイクル法)」 が制定され、電気事業の石炭灰は利用促進をすべき指定副産物に定められた。リサイクル法にお いて、指定副産物となった石炭灰は排出者である電力会社が速やかに有効利用技術を開発し、リ サイクルの推進に努めるべきであることを意味するものである。これにより石炭灰は多くの分野 で再利用されておりセメント分野,土木分野,建築分野,農林・水産分野でセメント,コンクリート, 地盤改良材,建築ボード,融雪剤などに使われている。¹⁵⁾石炭灰の中には酸化物が含まれており主 に SiO₂(シリカ),Al₂O₃(アルミナ)があり、他に Fe₂O₃(鉄),CaO(カルシウム),MgO(マグ ネシウム),SO₄²⁻(硫黄),Na₂O(ナトリウム),K₂O(カリウム)などが含まれている。また溶融 物が急冷して生じた非晶質の部分が多くこれに結晶性鉱物の石英(SiO₂),ムライト(2SiO₂・Al₂O₃) が存在する。石炭灰の形状は石炭に含まれる無機質成分が高温燃焼によって溶融し、温度が低下 していくことにしたがって再凝固するときに表面張力の作用を受けほぼ球状の形になっている。 本研究で用いる JIS 石炭灰は節炭器や空気予熱下で少量だが採取されるシンダアッシュと混ぜ合 わせて原粉にしたあと粒子径によって分級したものである。¹⁶⁾石炭灰は多量のシリカ,アルミナ を含むため、アルカリ処理によりゼオライトに転換できる。廃棄物である石炭灰は安価で貴重な 資源である。本研究では大規模な徐染を想定しており、安価な原料を用いる必要があるため石炭 灰に注目し石炭灰からゼオライトを合成しその特性,除染効果を検討した。

石炭灰を NaOH,KOH を用いてアルカリ処理することによりゼオライトを合成することができ る。この合成法により Na-P1 型ゼオライト,アナルサイム,グメリナイトゼオライト,チャバザイト など多くのゼオライトの合成が可能である。^{17),18)}石炭灰からゼオライトへの生成機構は①石炭 灰のアルカリ溶液への溶解②中間体アルミノシリケート水和ゲルの形成③ゼオライトの結晶化の 3 段階から生成されていると考えられる。¹⁹⁾しかし石炭灰中に存在するムライトは簡単に溶解し ないためムライト含有量が多い石炭灰の場合はゼオライトの化反応が阻害されるので原料には注 意が必要である。²⁰⁾また Na⁺自体が土壌中などに混在することで土壌中の pH 値が高くなり植生 に悪影響を及ぼす可能性があるので pH にも注意しなければならない。²¹⁾本研究では Cs⁺吸着特 性がある Na-P1 型人工ゼオライトを用いて除染することを想定している。

Na-P1型ゼオライトは平均細孔径が約3.8Åであり図(1)-3のような結晶構造,細孔径をしている。 Na-P1型ゼオライトは Cs⁺,Sr²⁺や重金属の吸着に優れており吸着材料として用いることができる。 ²²⁾⁻²⁴⁾石炭灰からの Na-P1型ゼオライトの最適合成条件として各石炭灰からの合成, NaOH 濃度, 反応時間, CEC(陽イオン交換量)の変化, Al/Si 比の検討を行った。



図(1)-3 Na-P1型ゼオライトの結晶構造,細孔径

(7) Na-P1 型ゼオライト-マグネタイト複合材料

軟磁性材料であるマグネタイトは化学式 FeFe₂O₄ または Fe₃O₄ で表されるスピネル型フェライトである。結晶構造は立方晶であり Fe イオンが4個の酸素イオンが形成する四面体の中心(Aサイト)あるいは6個の酸素イオンが形成する八面体の中心(Bサイト)に位置する。AサイトとBサイトの磁気モーメントは逆向きになっており、その磁気モーメントの差分がスピネル型フェライトの磁気モーメントとなる。このような磁性材料はフェリ磁性体という。

マグネタイトは、

$\mathrm{Fe}^{2^+} + 2\mathrm{Fe}^{3^+} + 8\mathrm{OH}^- \rightarrow \mathrm{Fe}\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_4 + 4\mathrm{H}_2\mathrm{O}$

上記のような反応を塩化鉄混合溶液を100℃以下でアルカリ処理することで行うことにより、ナ ノサイズのマグネタイト粉末を得ることができる。^{25),26)}

土壌中に散布したゼオライトは単独では陽イオンを吸着後回収することができない。これでは 放射性 Cs⁺吸着したゼオライトはその場に残るので除染したことにはならない。回収するために は顆粒状にしたゼオライトを用いるなどの方法もあるが表面積が小さくなり接触効率が悪いため 吸着能力が劣ると考えられる。そこでゼオライトに磁性体としての機能を持たせる目的で磁性材 料であるマグネタイトと複合化させることにした。これより磁石による回収が可能となり粉末状 のゼオライトを用いることもできる。合成方法としてゼオライトとマグネタイトの作製方法は類 似しており同時に作製することが可能で簡単に合成できると考えた。磁性化ゼオライトは他の研 究でも考えられているが除染工程における激しいミキシングにも耐えうる材料を開発する必要が ある。^{27),28)}

本研究では様々な作製方法により Na-P1 型ゼオライト-マグネタイト複合材料(以下、磁化ゼオ ライトとする)を作製し除染により有効な磁化ゼオライトについて詳細な研究を行った。

2. 研究開発目的

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。^{29),30)} 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 (Na₆Al₆Si₁₀0₃₂·12H₂0) 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⁺とほぼ同じ 0.38nm 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。³¹⁾⁻³⁴⁾ 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(Fe₃0₄)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。

そこで、我々は、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ーマグ 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。^{35),36)}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。

本研究では土壌中に存在する放射性 Cs を除去する方法として Na-P1 型ゼオライト-マグネタイト 複合材料の作製を行なった。さらに汚染土壌と磁化ゼオライトを混合し、放射性 Cs を吸着させた後、磁石選別により磁化ゼオライトのみ回収することで除染することを目的として研究を行なった。

3. 研究開発方法

(1) 試料の合成

実験室レベルでは、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。磁化 Na-P1 型ゼオライトの作製は、石炭灰と FeCl₂・4H₂0 と FeCl₃・6H₂0 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行なった。

また、それ以外の合成方法の詳細については結果のところにそれぞれ記述した。

(2)分析方法

1) XRD による粉末 X 線回折 (XRD)

Cu-K α (波長 λ = 1.5405 Å) を X 線源とした粉末 X 線回折を行った。Cu の波長は λ = 1.5405 で粉末 X 線回折装置は Rigaku Rint 2000 を使用した。測定条件はスキャンスピードを 2°/min、管 電圧 40kV、走査範囲を 10~60°とした。

2) 波長分散型蛍光 X 線分析測定(XRF)

理学電機製の RINT-2100 を用いて分析を行った。蛍光 X 線分析により各磁化ゼオライト、マグ ネタイト粉末試料の構成元素(Si、Al、Fe、Cl、Ca、Na)比率を分析した。軽元素は正確に測定 できないため O などは測定しなかった。

3) 走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX)

日本電子株式会社制の SEM-EDX (JSM-6510LA)を用いて磁化ゼオライトの元素マッピングと 粒子の状態を確認した。スポットサイズは約 60 とした。小さいほうがより粒子の微細な表面状態 を見られるがあまり小さくすると 2 次電子が減り、画像がざらついた感じになる。また、元素マ ッピングのカウント数が減るためこの大きさにした。加速電圧は 20kV で測定した。加速電圧が 高くなると波長が短くなり、分解能が向上するためこの値にした。元素マッピングした元素は磁 化ゼオライトに含まれる元素 (Si、Al、Fe、Cl、Ca、Na、O)を分析した。

4)磁場回収率

100mlの純水と乾燥した約 1gの磁化ゼオライト(精密天秤で正確な質量を測っておく)を 300ml の三角フラスコに入れ振とう機にて1時間攪拌した。その後、ネオジム磁石(Φ12×5mm 3000gauss) を三角フラスコの中に入れ、磁化ゼオライトが磁石によく触れるように2時間振とう機にて攪拌 した。(磁石の重量は測っておく)磁化ゼオライトが付着した磁石を回収し、100mlビーカーに 入れ乾燥をした。(ビーカーの重量は測っておく)乾燥した磁化ゼオライトと付着した磁石とビ ーカーの重量を一緒に測定した。磁場回収前後での磁化ゼオライトの重量変化から磁場回収率を 測定した。

5) 原子吸光光度計

a. 陽イオン交換容量(CEC)の測定

i. 飽和過程

1gのゼオライト試料を量り 50ml 遠心管に入れる。30ml 塩化カリウム 1M を加え 4 時間以上振 とうした。その後 3000rpm 遠心分離をかけて、上澄み液を除去した。これを 2 回繰り返した。但 し 2 回目以降の振とう時間は 30 分程度で十分であった。

ii. 洗浄過程

飽和したゼオライトに 30ml エタノール 80%を加え、手で振って遠心分離し、上澄み液を除去 した。これを5回繰り返した。5回目終わったら上澄み液 1ml 程度遠心管に入れて、硝酸銀 0.01 Mを加え、白い沈殿(AgCl)が生成されるか確認した。白い沈殿があったら下の式のような反応 がおこるため塩化カリウムが洗浄されてないことを意味するので再度洗浄した。洗浄出来ている ことが確認出来たら上澄み液を除去した。

$KCI + AgNO_3 \rightarrow AgCl + KNO_3$

iii. 交換過程

洗浄したゼオライトに 30ml 塩化アンモニウム 1M を加え、30 分程度振とうした。その後、遠 心分離して、上澄み液を 100mL のメスフラスコに入れた。これを 3 回繰り返し上澄み液を入れた メスフラスコを 100ml になるように純水を入れた。

iv. CEC 測定

100mlの2つのメスフラスコに硝酸を1.45ml入れた。用意した CEC 測定用溶液を硝酸を入れ たメスフラスコを用いて1000倍に希釈した。希釈した液体を原子吸光光度計により K 濃度を測 定した。測定値から下の計算式により CEC を求めた。

CEC (cmol/kg) = $\frac{K(ppm)}{39.1 \times 10} \times 希釈濃度 \times \frac{100}{1000} \times \frac{1000}{ {\mbox{gf} \mbox{gf} \m$

b. Cs 吸着能

i. 淡水中の Cs 吸着試験

純水と CsCl を用いて 100ppm の Cs 溶液を作り三角フラスコに 100ml の Cs 溶液を入れた。その 中にゼオライトを1g入れた。1時間振とうさせた。 遠心分離をして上澄み液を回収した。 回 収した上澄み液:1%硝酸カリウム:純水=1ml:10ml:9mlの割合で希釈した。(Cs⁺はイオン化 傾向が高いため)希釈した液体と元の Cs 溶液を原子吸光光度計により Cs 濃度を測定した。希釈 した液体と元の Cs 溶液の値から計算により Cs 吸着率を求めた。

ii. 他イオン共存下での Cs 吸着試験

Cs100ppm に対して KCl,NaCl,NH₄Cl を用いて K,Na,NH₄100,1000,10000ppm の共存溶液を作製した。共存溶液を三角フラスコに 100ml の Cs 溶液を入れた。その中に ゼオライトを1g入れた。1時間振とうさせた。遠心分離をして上澄み液を回収した。 回収した上澄み液:1%硝酸カリウム: 純水=1ml:10ml:9mlの割合で希釈した。希釈した液体と元の Cs 溶液を原子吸光光度計により Cs 濃度を測定した。希釈した液体と元の Cs 溶液の値から計算により Cs 吸着率を求めた。

iii. 海水中の Cs 吸着試験

1,10,50,100 倍希釈した海水に Cs100ppm になるように CsCl を入れ三角フラスコに 100ml の Cs 海水溶液を入れた。ゼオライトを1g入れた。1時間振とうさせた。遠心分離をして上澄み液を回 収した。 回収した上澄み液:1%硝酸カリウム:純水=1ml:10ml:9mlの割合で希釈した。希釈 した液体と元の Cs 溶液を原子吸光光度計により Cs 濃度を測定した。希釈した液体と元の Cs 溶 液の値から計算により Cs 吸着率を求めた。

iv. pH 変化における Cs 吸着能

塩酸を用いて pH1,2,3,4,5 の Cs100ppm 溶液を作製し三角フラスコに 100ml の Cs 溶液を入れた。 その中にゼオライトを 1g 入れた。24 時間振とうさせた。 遠心分離をして上澄み液を回収した。 回収した上澄み液:1%硝酸カリウム:純水=1ml:10ml:9mlの割合で希釈した。希釈した液体 と元の Cs 溶液を原子吸光光度計により Cs 濃度を測定した。希釈した液体と元の Cs 溶液の値か ら計算により Cs 吸着率を求めた。

6) 試料振動型磁力計 (VSM)

VSM によりゼオライト、磁化ゼオライト、マグネタイトの磁化履歴(ヒステリシス曲線)を測定した。測定磁場は-8000Oe~8000Oeの範囲で 60Oe/sec の外部磁場の変化割合で測定した。Ni

は結晶磁気異方性が小さいために磁気トルクによる試料の回転・移動が少ないために用いる。また、常温で強磁性の Fe,Co に比べて飽和磁化が小さい。そのため Ni により校正した。

7) 電界放出形走查電子顕微鏡(FE-SEM)

電界放出形走査電子顕微鏡(日立製 S-5500)により石炭灰ゼオライト、磁化ゼオライトの表面 状態を加速電圧 3kV,10 万倍の倍率で観察した。

8)透過型電子顕微鏡(TEM)

透過型電子顕微鏡 (TEM) によりマグネタイト-ゼオライト複合材料である磁化ゼオライトのゼ オライト相にマグネタイト相がどのように入り込んでいるか観察した。観察は、愛媛大学大学院 理工学研究科 小林千悟准教授に依頼した。

4. 結果及び考察

(1) 磁化 Na-P1 ゼオライトの合成方法と性能

1) Na-P1 型ゼオライトの合成条件の検討

Na-P1型人工ゼオライトは原料の石炭灰を NaOH 溶液でアルカリ処理することにより合成できる。文献では石炭灰を NaOH 溶液でアルカリ処理することにより Na-P1型人工ゼオライトを作製している。^{37),38)}しかし合成条件により Cs⁺吸着には有効ではないと考えられるアナルサイム,ホージャサイトなどの他のゼオライトやヒドロキシソーダライトなどの不純物が生成される。また火力発電所から排出される石炭灰は発電所により組成などの差異が生じるため Na-P1型人工ゼオライトの合成条件を明確にする必要がある。

作製方法は石炭灰,NaOH 溶液を丸型フラスコにいれ 100℃で加熱還流し反応させた。その後、 遠心分離し乾燥,粉砕することで作製した。石炭灰 10g に対し 2M NaOH 溶液 80ml を用いてアル カリ処理することにし濃度の変化とともに NaOH 溶液に含まれる NaOH 量が均一になるように NaOH 溶液量を変化させた。表(1)-2 に各 NaOH 濃度における NaOH 溶液量を示す。

本研究では、東北電力,中部電力,四国電力の石炭灰を用いて各石炭灰における変化を評価し磁 化ゼオライト作製のための指標とした。また、水酸化ナトリウム濃度(1,2,4,6 M),反応時間(1,6,12, 24,48,72 h)における変化を考察するため四国電力 JIS II 種石炭灰を用いて Na-P1 型人工ゼオライ トを作製し検討を行った。

A(1)-2 日 Naon 液及(2,457) S Naon 符版存重					
	1M	2M	4M	6M	
NaOH 溶液量	160ml	80ml	40ml	26.7ml	

表(1)-2 各 NaOH 濃度における NaOH 溶液容量

a. 各石炭灰の XRD、XRF 結果

ゼオライト合成における原料である 石炭灰の組成などの違いにより合成さ れる物質に差異が生じると考え各火力 発電所の石炭灰を分析した。である。 どの石炭灰にも石英(SiO₂)ムライト

(Si₂Al₆O₁₃)のピークが確認できた。 ほかにも非晶質の部分があると考えら れるが石炭灰の種類による結晶構造の 違いはほぼないと考えられる。表(1)-3 は各石炭灰における XRF 結果である。 すべての石炭灰において大部分が Si, Al で構成されており他に少量の Na, Ca, Fe の酸化物の存在が確認できる。 ゼオライトの合成には Al/Si 比が重要 になってくるが特に大きな違いはみら れなかった。



図(1)-4 各種石炭灰の XRD 結果

	•••() =			
	四国 JIS I 種	四国 JISⅡ種	中部	東北
Si(mol)	1	1	1	1
Al(mol)	0.415	0.388	0.459	0.461
Na(mol)	0.024	0.015	0.016	0.021
Ca(mol)	0.095	0.087	0.132	0.095
Fe(mol)	0.129	0.117	0.119	0.101
Al/Si	0.415	0.388	0.459	0.461

表(1)-3 XRF で評価した各石炭灰の化学組成

b. 各石炭灰から合成した Na-P1 型人工ゼオライトの XRD、XRF、CEC 結果

Na-P1型人工ゼオライト(石炭灰ゼオライト)の作製は 2MNaOH 溶液を用いて 24 時間 100℃で 熱環流により合成した。図(1)-5 は各石炭灰から合成した Na-P1 型人工ゼオライトの XRD 結果で ある。すべての試料において Na-P1 型ゼオライト、ムライト、石英のピークが確認でき大きな違 いはみられなかった。2MNaOH 溶液のアルカリ処理では石炭灰に元々含まれるムライト、石英は 溶解せず残っている。表(1)-4 は各石炭灰から作製したゼオライトの XRF、CEC(陽イオン交換容 量)結果である。東北石炭灰から作製したゼオライトの CEC が最も高く AI 含有量が多いことに起 因していると考えられる。原料である東北石炭灰は AI 含有量が他の石炭灰に比べて多く原料の組 成がゼオライトの特性に影響を及ぼしたと考えられる。



図(1)-5 各石炭灰から合成した石炭灰ゼオライトの XRD 結果

	四国 JIS I 種	四国 JISⅡ種	中部	東北
	ゼオライト	ゼオライト	ゼオライト	ゼオライト
Si(mol)	1	1	1	1
Al(mol)	0.546	0.544	0.543	0.608
Na(mol)	0.532	0.364	0.498	0.460
Ca(mol)	0.123	0.111	0.149	0.122
Fe(mol)	0.168	0.151	0.126	0.132
Al/Si	0.546	0.544	0.543	0.608
CEC (cmol/kg)	479	433	415	489

表(1)-4 XRFで評価した各石炭灰から作製したゼオライトの化学組成、CEC結果

c. 各 NaOH 濃度で合成した Na-P1 型人工ゼオライトの XRD、XRF、CEC 結果

bの結果からどの石炭灰を用いて合成しても大きな違いがないことより最も入手しやすい四国 JISII種を用いて実験することにした。図(1)-6 は各 NaOH 濃度で合成した Na-P1 型人工ゼオライ トの XRD 結果である。すべての濃度において Na-P1 型ゼオライトのピークが存在しているが 6MNaOH 溶液を用いた石炭灰ゼオライトは不純物としてヒドロキシソーダライト(Na₄Al₃Si₃O₁₂) が生成している。ヒドロキシソーダライトはゼオライト郡には含まれず、細孔径は 2.2 Å しかな いため Cs⁺吸着には不向きである。また 1MNaOH 溶液を用いた石炭灰ゼオライトは石英のピーク が比較的大きいためあまり石炭灰が溶解されてないと考えられる。表(1)-5 は各 NaOH 濃度から合 成した石炭灰ゼオライトの XRF、CEC 結果である。1M,6M は Al 含有量が比較的多いが CEC は高 くない。これは不純物の影響が大きい と考えられる。2M NaOH 溶液を用いた 石炭灰ゼオライトは CEC が高く最適 条件とした。



の XRD 結果

	'で評価した各NaOH濃度から合成した石炭灰ゼオライトの化学組成、CEC結!
--	--

	1 M24h	2M24h	4M24h	6M24h
Si(mol)	1	1	1	1
Al(mol)	0.525	0.493	0.452	0.532
Na(mol)	0.388	0.484	0.478	0.383
Ca(mol)	0.108	0.109	0.0938	0.113
Fe(mol)	0.140	0.147	0.117	0.148
Al/Si	0.525	0.493	0.452	0.532
CEC (cmol/kg)	360	433	354	377

d. 各反応時間における Na-P1 型人工ゼオライトの XRD、XRF、CEC 結果

図(1)-7 は反応時間変化における石炭灰ゼオライトの XRD 結果である。1h ではゼオライトの生成はみられなかった。また 6h は石英のピークが大きく検出されており石英があまり溶解されていないと思われる。24h 以降はあまり変化がみられなかった。表(1)-6 は反応時間変化における石炭灰ゼオライトの XRF、CEC 結果である。1h はゼオライトが生成していないのにもかかわらず 215 (cmol/kg)の CEC 値を示した。これは中間体として SiO4 骨格構造中に Al が組み込まれたアルミノシリケートゲルが生成されたものと考えられる。6h 以降 CEC 値は増加傾向にあるが一定の値を示していることから作製の容易さ、不純物の少なさを考慮し最適条件は 24h とした。



図(1)-7 反応時間変化における石炭灰ゼオライトの XRD 結果

表(1)-6 XRF で評価した反応時間変化における石炭灰ゼオライトの化学組成および CEC 結果

	2M1h	2M6h	2M24h	2M48h	2M72h
Si(mol)	1	1	1	1	1
Al(mol)	0.456	0.530	0.493	0.419	0.424
Na(mol)	0.218	0.423	0.484	0.366	0.368
Ca(mol)	0.111	0.104	0.109	0.106	0.103
Fe(mol)	0.154	0.139	0.147	0.086	0.082
Al/Si 比	0.456	0.530	0.493	0.419	0.424
CEC (cmol/kg)	215	439	433	477	503

2) 磁化ゼオライトの合成

a. 実験室での磁化ゼオライト合成

前にも述べたが Na-P1 型人工ゼオライトとマグネタイトの 作製方法は類似しており、同時に作製することが可能である。 作製方法は右に示すように丸型フラスコに 2FeCl₃・6H₂O と FeCl₂・4H₂O を純水で溶解させた塩化鉄混合溶液と石炭灰を いれ、その後 NaOH 溶液をいれ 100℃で 24 時間熱還流させ同



時にゼオライトとマグネタイトを合成することにより磁化ゼオライトを作製した。磁化ゼオライト中のマグネタイトの重量比は 10,20,30,40,50,75wt%になるように秤量した。作製に必要な各物質の量を表(1)-7示す。磁化ゼオライトの合成における水酸化ナトリウム濃度は Na-P1 型人工ゼオライトの結果から石炭灰 10g に対し 2MNaOH 溶液 80ml の割合で合成することにした。

マグネタイト	0	10	20	30	40	50	75	
(wt%)								
Na-P1 型人工ゼオライトの合成に必要な各物質量								
石炭灰(g)	10	9	8	7	6	5	2.5	
2MNaOH 溶液(ml)	80	72	64	56	48	40	20	
	$\overline{\mathbf{A}}$	・グネタイ	トの合成に	必要な各物	質量			
マグネタイト	\setminus	1	2	3	4	5	7.5	
生成量(g)	\setminus							
2FeCl ₃ · 6H ₂ O(g)	\setminus	2.335	4.670	7.005	9.340	11.674	17.512	
$FeCl_2 \cdot 4H_2O(g)$	\setminus	0.859	1.717	2.576	3.435	4.293	6.440	
純水の量(ml)	\setminus	8.638	17.276	25.914	34.552	43.190	64.786	
2MNaOH 溶液(ml)	\setminus	18.140	36.280	54.420	72.560	90.700	136.050	
2MNaOH 溶液(ml)		90.140	100.280	110.420	120.560	130.700	156.05	
合計								

表(1)-7 磁化ゼオライト合成に必要な各物質の量

b. 同時合成磁化ゼオライトの XRD 結果

図(1)-8 はマグネタイト含有量変化における同時合成磁化ゼオライトの XRD 結果である。主な

ピークは Na-P1 型ゼオライトでありマ グネタイトのピークも確認できること から同時に合成することにより磁化ゼ オライトができることがわかった。不 純物として原料の石炭灰に存在する石 英、ムライトが溶解せず存在している。 また NaCl のピークも存在しておりこ れは塩化鉄混合溶液中に含まれる Cl とゼオライトとマグネタイトの合成に 余分であった NaOH 溶液の Na が反応 したためと考えられる。NaCl は洗浄に より容易に取り除けるので Cs⁺吸着の 大きな障害にはならない。マグネタイ トのピークはブロードであり微粒子に なっていることがわかる。マグネタイ トのピーク強度はマグネタイト含有量 が増加するに伴い高くなり、Na-P1型 ゼオライトのピークは逆に減少してい る。





c. 同時合成における磁化ゼオライトの XRF 結果

図(1)-9 はマグネタイト含有量変化における各磁化ゼオライトの各含有元素(Si,Al,Fe,Na,Ca,Cl)の割合を示している。ゼオライトの骨格構成元素である Si,Al はマグネタイト含有量の増加に伴

い減少しているが、ほぼ均一に減少して いるため Al/Si 比は約 0.5 であった。マグ ネタイト含有量の増加に伴い Fe は増加 しており、それとともに Cl が増加してい る。また Na は Si,Al の減少に比べあまり 減少しないのは Cl と反応し NaCl 生成量 が増加しているためと考えられる。



図(1)-9 マグネタイト含有量変化における各磁化ゼオライトの各含有元素(Si,Al,Fe,Na,Ca,Cl)

d. 同時合成における磁化ゼオライトの SEM-EDX 結果

図(1)-10 は磁化ゼオライト(マグネタイト 30wt%)の SEM-EDX 結果である。Na-P1 型ゼオラ イトが形成しているため Si,Al,Na の分布はほぼ一致していた。Fe は Si,Al,Na の分布箇所以外にも 分布しているが同じ粒子内に分布されており骨格構造中には Fe は入り込んでおらずゼオライト とマグネタイトが複合化していると考えられる。Cl が分布されている箇所は NaCl が生成されて いると考えられる。



図(1)-10 磁化ゼオライト(マグネタイト 30wt%)の元素マッピング

e. 同時合成における磁化ゼオライトの FE-SEM 結果

図(1)-11 は石炭灰ゼオライトと磁化ゼオライト(マグネタイト 10wt%,20wt%)の FE-SEM 結果 である。10 万倍でゼオライト表面の細部を観察しており石炭灰ゼオライトは丸みをおびた粒子が 多数存在していた。また磁化ゼオライトはマグネタイトとの同時合成の影響のためか角状の粒子 に変化していた。また磁化ゼオライト粒子の表面にはナノサイズの微粒子が存在しておりこれは マグネタイトであると考えられる。磁化ゼオライト(マグネタイト 20wt%)は磁化ゼオライト(マ グネタイト 10wt%)に比べ顕著にマグネタイト粒子が表見に存在しているためマグネタイト含有 量の増加に伴いゼオライト中に存在しないマグネタイトが増加しているのではないかと考えられ る。



石炭灰ゼオライト

10wt%マグネタイト含有 磁化ゼオライト

20wt%マグネタイト含有 磁化ゼオライト

図(1)-11 磁化ゼオライト(石炭灰ゼオライト,マグネタイト 10wt%,20wt%)の FE-SEM 結果

f. 同時合成における磁化ゼオライトの TEM 結果

図(1)-12 は磁化ゼオライト (マグネタイト 30wt%) の TEM 結果である。(a)の TEM 写真から磁 化ゼオライトの粒子サイズは数 µm 程度であった。(b)の TEM 写真からゼオライト粒子内にナ ノサイズのマグネタイトと凝集したマグネタイトがゼオライトにとりこむように存在しているこ とが観察された。TEM 写真内の物質は (c)の電子回折パターンにより Na-P1 型ゼオライトとマ グネタイトであると判断した。(d)はゼオライト粒子内のマグネタイト分布モデルを示している。 ゼオライト粒子内にマグネタイトは取り込まれるように存在しておりこれはゼオライトがマグネ タイトの生成より遅く生成したため包み込むような形で合成されたためではないかと考えられる。





図(1)-12 磁化ゼオライト (マグネタイト 30wt%)の TEM 結果 (a)(b)明視野像, (c)電子回折図, (d)マグネタイト分布モデル

g. 同時合成における磁化ゼオライトの磁場回収率、CEC、飽和磁化結果

表(1)-8 は各マグネタイト含有量における磁化ゼオライトの磁場回収率を示しておりマグネタ イト含有量が 10wt%では 52%と半分程度しか回収することができない。マグネタイト含有量が 20wt%以降では 70%以上の回収率があり、除染に用いる場合マグネタイト含有量が 20,30wt%程度 が最適なのではないかと考えられる。

図(1)-13は各マグネタイト含有量における磁化ゼオライトの CEC と飽和磁化の関係を示している。Na-P1 型人工ゼオライトは CEC が 434cmol/kg でありマグネタイト含有量の増加に伴い減少していった。飽和磁化はマグネタイト含有量の増加に伴い増加していった。飽和磁化が高いほど回収が容易である。

	350						60	
	300	•		I	I	Ι	50	
م	250	 -	•			/	- 40	
/ cmol • k	200			•	L.		- 30	mu •g ⁻¹
CEC	150	_			$\mathbf{\mathbf{X}}$	•	→ - 20	I / e
	100 50		ı				- 10	
	0	0	20	40	60	80	0	
		•		Magnet	ite /wt%	00	100	
wiagnetite / wi%								
		図(1)-13	3 磁化	ゼオラィ	、ト中の	マグネタ	'イト	
			含有量	と CEC	、飽和碩	磁化の関	係	

主(1) 0	磁ルガナラノ	しの磁相同応
衣(1)-8	1021ビイノイ	下仍磁场凹収

率結果

1 /18/14	
マグネタイト含有量	磁場回収率
(wt%)	(%)
10	52
20	72
30	74
40	85
50	78
75	81

(2) 大量合成ゼオライトの合成方法と性能

1)企業大量合成磁化ゼオライトの合成

a. 合成方法

除染実験において土壌2kgに対して磁化ゼオライト200gを用いるため多量の磁化ゼオライトが 必要になる。そのため企業に委託し(永井機械鋳造株式会社に委託)磁化ゼオライトの大量合成 を行なった。図(1)-14に使用した装置の写真と性能を示す。企業委託した磁化ゼオライトは3種 類の合成方法で磁化ゼオライトを作製した。企業では丸型フラスコを用いた常温合成は出来ない のでオートクレーブを用いた高温,高圧化の水熱合成により合成した。企業での作製に用いた機械 を下記に示す。また合成手順3種類を下記に記す。磁化ゼオライト①はゼオライトとマグネタイ トを同時合成により作製したものでありマグネタイト含有量は10wt%である。磁化ゼオライト② は市販マグネタイトを用いて作製したものであり、マグネタイト含有量は10wt%である。磁化ゼ オライト③は先に共沈法により作製したマグネタイトを用いて作製したものであり、マグネタイ ト含有量は16wt%である。

オートクレーブ	脱水、洗浄用フィルタプレス	排水処理設備
容量: 0.5 m ³	濾板寸法:1000×1000 × 6 室/18 室	処理能力:1m³/時、16m³/日
材質: SUS316L	濾室容積:20.08 lt/1室	
設計圧力:1.0 MPa	濾過圧力:0.39 MPa	
攪拌装置:インラインミキサー	圧搾圧力:0.69 MPa(MAX)	
加熱方式: ジャケット加熱	容量: 0.5 m ³	
蒸気ボイラ:500 kg/hr、1.6 MPa	材質: SUS316L	

図(1)-14 合成で使用した装置(永井機械鋳造株式会社(埼玉県川口市))

<合成手順>

● 磁化ゼオライト① (2012 年 No.①~③,及び⑥)

マグネタイト粉末を使用し、磁化ゼオライト合成した

- 1. 2MNaOH 溶液中に、マグネタイト粉末、石炭灰を投入、攪拌、混合
- 2. オートクレーブに投入し、所定温度加熱
- 3. 約80℃まで冷却し、上澄み液を排出
- 4. 室温まで冷却後、フィルタプレスにて脱水、工業水で洗浄

● 磁化ゼオライト② (2012 年 No.④5)

ゼオライトとマグネタイトの同時合成により磁化ゼオライト合成した

- 1. 2FeCl₃・6H₂O と FeCl₂・4H₂O を攪拌混合し塩化鉄混合溶液を作製
- 2. 2MNaOH 溶液中に、石炭灰,塩化鉄混合溶液を投入し攪拌混合
- 3. ホースポンプにてオートクレーブに圧送,投入し、所定温度まで加熱
- 4. 約80℃まで自然冷却後、上澄み液を排出
- 5. 室温まで冷却後、フィルタプレスにて脱水、工業水で洗浄

● 磁化ゼオライト③ (2012 年 No.⑦~⑪ 2013 年 No.①~⑭)

別工程でマグネタイトを生成し、ゼオライトとは時間差で磁化ゼオライトを合成した マグネタイト生成

1. 2FeCl₃・6H₂O と FeCl₂・4H₂O を攪拌混合し塩化鉄混合溶液を作製

2. NaOH 溶液にいれマグネタイトを晶出させ 100℃で加熱し充分に熟成

磁化ゼオライト合成

- 3. 石炭灰を NaOH 溶液に投入し、充分に攪拌
- 4. マグネタイトも投入し攪拌、混合
- 5. ホースポンプにてオートクレーブに圧送、投入し、所定温度まで加熱
- 6. 約80℃まで自然冷却後、上澄み液を排出
- 7. 室温まで冷却後、フィルタプレスにて脱水、工業水で洗浄

b. 企業大量合成磁化ゼオライトの XRD 結果

図(1)-15と図(1)-16は、それぞれ 2012 年度(中部電力石炭灰使用)と 2013 年度(四国電力石 炭灰使用)において作製してきた企業大量合成磁化ゼオライトの XRD 結果である。これまでの 結果から NaOH 濃度が 2M より濃ければヒドロキシソーダライトが生成され、温度を高めるとア ナルサイムが生成された。また反応時間をのばすことにより石英は溶解されることがわかった。 磁化ゼオライト③の最適条件として NaOH 溶液の濃度は 2M で加熱温度 120~140℃が良いと考え た。表(1)-9 は企業大量合成磁化ゼオライトの CEC 結果である。不純物の存在により CEC が低下 する傾向が見られた。

図(1)-17は3種類の合成方法で作製した2012-1,2012-4,2012-7のXRD結果である。それぞれの 作製方法による違いを考察するために2012-1(磁化ゼオライト②),2012-4(磁化ゼオライト ①),2012-7(磁化ゼオライト③)で考察した。各磁化ゼオライトにおいて主なピークはNa-P1型 ゼオライトであり第2相としてマグネタイトが存在した。磁化ゼオライト②のマグネタイトピー クは粒径の大きい市販ゼオライトを用いているためシャープであり、磁化ゼオライト③のマグネ タイトピークはブロードで微粒子になっていることがわかる。磁化ゼオライト①は不純物のNaCl のピークが存在していた。また磁化ゼオライト①②は原料の石炭灰に存在するムライトと石英の ピークが確認できたが磁化ゼオライト③は石英のピークが存在せず溶解したものと考えられる。 磁化ゼオライト③は最も不純物の少ないためCs⁺吸着能が高いと考えられる。 一方、2013 年度に合成した試料につ いては、四国電力の石炭灰を用いたが、 表(1)-3 で示すように Al/Si 比がやや小 さいため NaAlO₂を添加して性能の向 上を図ろうとしたものである。しかし、 2012 年度と同じ反応条件ではアナル サイムの生成が確認でき、最終的にア ナルサイムを含まない単相に近い試料 を得たのは 2013-14 であった。

図(1)-15 各磁化ゼオライト(ロッド番号: 2012-1~15)の XRD 結果

ĺ	●; Z	eolite N	↓a-P1 く	\$;M	ullite 🔺	; FeF	¹ e ₂ O ₄ □ ;	NaCl ∇;Quartz	
		- ŵn				Ĵ.		2012-1	.
					.			2012-2	
		\$ <mark>1</mark> .		R		ţĹ.		2012-3	•
S	•		•	<u></u>				2012-4	
ty/cp:	•	\$.		_∞		•		2012-5	
ntensi	Ţ	\$1		~	A	L.L.		2012-6	
Iı	•	\$	•	¢		• ^		2012-7	
				<u></u>		. .		2012-8	
	•	•	•					2012-9	
	•	•		_~~ ^)			>	2012-10	
			•	2			>2012-1	1~2012-15	
1	0				20		40	50	
1	U	4	20		2θ	/degi	ree	50	00
	(;	Analci	me ●:H	Iydrox	ysodal	ite			

●; Zeolite Na-P1	🔷 ; Mullite 🔺	; FeFe ₂ O ₄	🛛 ; NaCl	abla ; Quartz
------------------	---------------	------------------------------------	----------	---------------

•		• •	.	• •	2013-1	
		AL			2013-2	
		_لم		<u> </u>	2013-3	
				<u> </u>	2013-4	_
				♦ □	2013-5	
	.	1.	a.t.	<u> </u>	2013-6	
		L	ant.		2013-7	
		ki		\$	2013-8	
		k			2013-9	
	•	P •	Å .	. <u></u> ¢ ₽	2013-10	
•		∑ •		¢	2013-11	
•		Z,	▲ ┦ ↑	\$ <u>-</u>	2013-12	
•				♦ □	2013-13	
•	••	<u>ک</u> ړ		¢ п	2013-14	
10	20	3	30	40	50	二 60
		,	$2 \theta / degr$	ee		

Intensity/cps

図(1)-16 各磁化ゼオライト (ロッド 番号:2013-1~14)の XRD 結果

表(1)-9	各磁化ゼオ	ライ	トの	CEC 結果
----	------	-------	----	----	---------------

2012年度に作製した試料(2012-1~11)

	2012-1	2012-2	2012-3	2012-4	2012-5	2012-6	2012-7
CEC	279	184	279	204	253	246	343
(cmol/kg)							
	2012-8	2012-9	2012-10	2012-11			
CEC	368	364	369	344			
(cmol/kg							

2013年度に作製した試料 (2013-1~14)

	2013-1	2013-2	2013-3	2013-4	2013-5	2013-6	2013-7
CEC	332	272	286	208	269	230	167
(cmol/kg)							
	2013-8	2013-9	2013-10	2013-11	2013-12	2013-13	2013-14
CEC	243	292	145	285	241	290	294
(cmol/kg							



図(1)-17 各作製方法における磁化ゼオライトの XRD 結果

c. 企業大量合成磁化ゼオライトの XRF、CEC 結果

表(1)-10 は各磁化ゼオライトにおける XRF、CEC 結果である。磁化ゼオライト②③は非常に AI 含有量が多く優れた CEC を持っている。磁化ゼオライト②に比べ磁化ゼオライト③はマグネ タイト量が多いが磁化ゼオライト②より CEC が大きい。図(1)-17 で述べたように磁化ゼオライト ③は不純物が少ないためだと考えられる。また磁化ゼオライト③は Fe 含有量が多く優れた磁場回 収率が得られると期待できる。磁化ゼオライト①は磁化ゼオライト②③に比べ CEC が低い。これ は同時合成することによりゼオライトとマグネタイトの生成が阻害されたためではないかと考え られる。

	磁化ゼオライト①	磁化ゼオライト②	磁化ゼオライト③
Si(mol)	1	1	1
Al(mol)	0.462	0.809	0.781
Na(mol)	0.343	0.384	0.515
Ca(mol)	0.079	0.112	0.123
Fe(mol)	0.495	0.445	0.783
Cl(mol)	0.080	0.000	0.006
Si/Al	2.165	1.236	1.280
CEC (cmol/kg)	204	279	343

表(1)-10 各磁化ゼオライトにおける XRF、CEC 結果

d. 企業大量合成磁化ゼオライトの FE-SEM 結果

図(1)-18 は各磁化ゼオライトの FE-SEM 結果である。10 万倍でゼオライト表面の細部を観察している。磁化ゼオライトはマグネタイトの影響のためか角状の粒子に変化していた。また磁化ゼ オライト②③の表面にはナノサイズの微粒子が存在しておりこれはマグネタイトであると考えられる。



磁化ゼオライト①

磁化ゼオライト②

磁化ゼオライト③

図(1)-18 各磁化ゼオライトの FE-SEM 結果

e. 企業大量合成磁化ゼオライトの磁場回収率、飽和磁化結果

表(1)-11 は各磁化ゼオライトの磁場回収率を示す。磁化ゼオライト③が 93%と最も高い磁場回 収率を示した。これはマグネタイト含有量がほかに比べ多いのとゼオライトとマグネタイトが分 離しにくいためではないかと考えられる。図(1)-19 は各磁化ゼオライトにおける VSM 結果である。 磁化ゼオライト①は飽和磁化が低い。ピーク位置が重なっており存在を確認できなかったが磁性 としての能力が低いへマタイトなどが生成しているためと思われる。また磁化ゼオライト②③は 磁化ゼオライト①に比べ高い保磁力を持っており磁石による回収が容易であると考えられる。

	磁場回収率(%)
磁化ゼオライト①	44
磁化ゼオライト②	78
磁化ゼオライト③	93

表(1)-11 各磁化ゼオライトの磁場回収率



図(1)-19 各磁化ゼオライトにおける VSM 結果

2) Cs 吸着能

a. 企業大量合成磁化ゼオライトの淡水および他イオン共存の Cs 吸着能

表(1)-12 は各磁化ゼオライトにおける淡水中の 100ppmCs 濃度における Cs 吸着能を示している。 すべての磁化ゼオライトにおいて 90%以上の Cs 吸着率を得られた。しかし実際の除染では淡水 ではなく様々なイオンが混在する中で磁化ゼオライトを用いる。そこで前述までの結果より磁化 ゼオライト③は磁石選別による除染において優れた特性をもっていると判断し磁化ゼオライト③ の他陽イオン共存中溶液、海水溶液、pH 変化溶液における Cs 吸着能を調べた。図(1)-20~(1)-22 は石炭灰ゼオライトと磁化ゼオライト③における Na⁺, K⁺,NH₄⁺共存した Cs⁺100ppm 溶液の吸着能 を示している。どれも他のイオンが多く存在すると Cs 吸着率は減少していく。特に K,NH₄共存 溶液はほとんど吸着しなくなるため溶出助剤内の陽イオン量を考慮していく必要がある。

	Cs 吸着率(%)
磁化ゼオライト①	98.6
磁化ゼオライト②	98.6
磁化ゼオライト③	93.9

表(1)-12 各磁化ゼオライトにおける淡水中の Cs⁺100ppm の吸着能



図(1)-20 磁化ゼオライト③における Na が共存した Cs⁺100ppm 溶液の吸着能



図(1)-21 磁化ゼオライト③における K が共存した Cs⁺100ppm 溶液の吸着能



図(1)-22 磁化ゼオライト③における NH₄⁺が共存した Cs⁺100ppm 溶液の吸着能

b. 企業大量合成磁化ゼオライトの海水中の Cs 吸着能

図(1)-23 は磁化ゼオライト③に おける海水中の Cs⁺100ppm 溶液の 吸着能を示している。海水濃度が 増加するにつれて Cs 吸着能が減 少していった。海水中にある Cs 濃度は他の Na⁺などと比べごく微 量であり海水中の放射性 Cs 除染 において磁化ゼオライトは有効で はない。これは Na-P1 型ゼオライ トの Cs 吸着選択性があまり高く ないためと考えられる。





c. 企業大量合成磁化ゼオライトの pH 変化溶液における Cs 吸着能

図(1)-24 は磁化ゼオライト③におけ る pH 変化 Cs100ppm 溶液の吸着能で ある。横軸の pH は磁化ゼオライト投 入前の原液の pH を示している。pH1 ではほぼ吸着しておらず pH1.5 以上で は 90%以上の Cs 吸着率を示した。図 (1)-25 は pH 変化溶液による Cs 吸着後 の磁化ゼオライト③の XRD 結果であ る。pH1 では磁化ゼオライト③の Na-P1 型ゼオライトの結晶構造が破壊 されている。このため pH1 では Cs 吸 着することができないことがわかった。 pH1.5 以降は Na-P1 型ゼオライトのピ ークが存在しており Cs 吸着可能であ った。

図(1)-26 は磁化ゼオライト③におけ る pH 変化 Cs⁺100ppm 溶液の吸着能で ある。横軸の pH は磁化ゼオライトに よる Cs 吸着後の溶液の pH を示してい る。Cs 吸着後イオン交換により Na を 放出するため溶液中の pH が上昇した。 アルカリ性領域では植物が育ちにくい 環境になるためゼオライト投入量を制 御するなど考慮する必要がある。



(磁化ゼオライト投入前の原液)



図(1)-25 pH 変化溶液による Cs⁺吸着後の磁化 ゼオライト③の XRD 結果





(3)より性能の高い磁化ゼオライトの開発

1) 珪藻土からモルデナイトの人工合成

a. モルデナイトについて

これまで石炭灰を原料とする Na-P1 型ゼオライトについて、その性能と磁性化の試みを述べて きた。Na-P1 型ゼオライトの組成は Al/Si 比は 0.6 の Na₆Al₆Si₁₀O₃₂·12H₂O であり、石炭灰の Al/Si 比もそれに近いため安価な合成が可能である。しかし、Cs⁺吸着能については Na-P1 型ゼオライト よりもモルデナイトの方が優れていることを確認している。例えば、海水 100ml 中に 100ppmCs⁺ を含む溶液に、1gのゼオライト粉末を入れた場合、図(1)-23 で示したように Na-P1 型人工ゼオ ライトでは約40%の Cs⁺がゼオライトに吸着されるが、これをモルデナイトで行なうと約8 0%吸着除去することができる。

モルデナイトは約 200 種類あるゼオライトのうちの 1 種であり天然に産出する。モルデナイト は、斜方晶形(格子定数:a=18.11Å, b=20.51Å, c=7.53Å)の高シリカゼオライトで組成は Na₈[Al₈Si₄₀O₉₈]・24H₂O である(図(1)-27)。z 軸方向に 12 員環構造で直線状の細孔(7.0×6.0Å)と y 軸方向に 8 員環の細孔(5.7×2.6Å)を持ち、これらが交差して 2 次元細孔を形成しているが、8 員 環細孔は途中で歪みが生じているため、一般的には 12 員環の 1 次元細孔と考えられている。^{39),40)}

このゼオライトを人工合成することができれば、既に述べた磁化 Na-P1 型ゼオライトと同様な 複合材料とすることができる。しかし、モルデナイトの Al/Si は 0.2 であるため石炭灰から合成す るためには安価な Si 源が必要となる。そこで、Al/Si 比が比較的小さく、比較的安価な珪藻土を 原料としてモルデナイトの人工合成およびマグネタイトの複合化について検討を行った。



b. モルデナイトの人工合成

ゼオライトの多くは"水熱合成法"と呼ばれる高温高圧の水の下で行われる合成方法により合成 される。³⁹⁾ 試薬からのモルデナイトの合成も 1948 年の Barrer の報告以後、多くの研究者によっ て行なわれてきており、その多くは水熱合成法で行われている。その水熱合成で代表的なモルデ ナイトの合成法として原料となる試薬以外に添加物を加えて成長を促進させる構造規定剤 (structure-directing agent, SDA)を使用したものと種結晶(Seed)を用いて合成する方法がある。⁴¹⁾⁻⁴³⁾

まず、構造規定剤添加法であるが、その合成手順を図(1)-28 に示す。ゼオライトの原料となる 混合液中に SDA を加えて水熱合成を行い、SDA で目的となるゼオライトの結晶構造を決定させ る。そして、ゼオライトを合成した後に焼成を施し、SDA を除去してゼオライトの細孔を形成す る方法である。モルデナイト合成で使用される SDA にはいくつかあり、主に四級アンモニウムが 使われている。この方法を用いることで、ゼオライトの構造や細孔を変更させることができ、天 然には存在しないゼオライトの合成も可能である。しかし、この方法には大きな問題点がある。 それは、SDA に用いる化合物が比較的高価であること、そしてそれにも関わらず SDA は消耗品 であるため、多量に使用すると合成コストが高くなってしまうという点である。さらに、SDA を 除去するために焼成工程も必要であり、その過程で大量のエネルギーを使用するので製造コスト もかかり、環境負荷も伴うという点である。そのため、SDA を用いない合成方法が望まれてきて いる。



図(1)-28 構造規定剤添加法でのゼオライト合成
次に、種結晶添加法であるがその合成方法を図(1)-29 に示す。まず、Seed として主に用いられ るものは採掘された天然のゼオライトである。この Seed をゼオライトの原料となる混合物に添加 しておくことで、水熱合成中にその Seed を核として生成反応が起こり、そのゼオライトが合成さ れる。この方法を使用すれば、先の SDA 添加法のように焼成を行う必要はなく環境負荷も少ない。

この Seed 添加法により合成されたゼオライトの特徴としては、粒子径は例外なく種結晶よりも 大きくなることがあげられ、結晶成長も早い。しかし、この合成法は最初の Seed 自体に不純物を 多く含むので純粋な生成物を得にくいという問題がある。また、この合成方法では天然に存在す るゼオライトでなければ合成できないことも多くあり、まだプロセスの解明が十分ではない。



図(1)-29 種結晶添加法でのゼオライトの合成

これらのほかにも、原料自体に特別な処理を施しゼオライト合成の反応性を高めたり、水熱合 成時に混合液を撹拌させながら処理を行ったりなどという方法もある。⁴³⁾⁻⁴⁵⁾しかしそれらの方 法にも種々問題が存在する。

本研究では、SDA も Seed も用いずモルデナイトの人工合成を試みた。

c. モルデナイトの人工合成と性能

6 種類の市販珪藻土 5g(和光、ハナワ化学、キシダ化学、関東化学、富山、ナカライ)と、1M 水酸化ナトリウム溶液をオートクレーブのテフロン容器内に入れて混合し、乾燥器中で熱処理 70℃・6h 前処理後、170℃・72h で行った。熱処理を終えた試料は遠心分離・乾燥・粉砕し、粉末 状にして XRD 測定を行った。また、各試料について原子吸光光度計により CEC(陽イオン交換容 量)を測定した。 図(1)-30に各珪藻土から合成した試料と、比較のため天然モルデナイトのXRD測定結果を示す。 全ての珪藻土で天然モルデナイトと同じピークが確認でき、人工合成に成功した。しかし、和光

珪藻土以外は不純物の石英が析出した。 モルデナイトの合成には珪藻土の Si に対する Al 含有比が大きく影響して おり、原料の珪藻土の Al/Si 比が 0.2 に近い和光のものではほぼ単相となっ たと考えられる。図(1)-31 に各珪藻土 で合成した人工モルデナイトの Al/Si 比に対する CEC(陽イオン交換容量)を プロットした。この結果から、各珪藻 土で合成したモルデナイトで Al/Si 比 が増加することによって CEC も増加 し、「和光珪藻土」を原料としたものが 不純物がなく、Al/Si 比が高いことによ り最も高い CEC を持つことがわかっ た。

Na-P1型人工ゼオライトと人工合成 したモルデナイトのCs⁺吸着特性を比 較したところ、淡水中に100ppmのCs⁺ を含む場合ではどちらもほぼ100%吸 着するが、濃いアルカリ塩溶液であ る海水中に含む場合では、Na-P1型 人工ゼオライトでは約40%。人工 合成したモルデナイトでは約80% と遥かにモルデナイトが優れていた。

珪藻土では不純物を多く含んで いるため、合成条件をより明確にす るために試薬からの合成条件を検討 した。モルデナイト 1.474×10⁻³モル (生成できるモルデナイトが約 5g)に 相当する原料を用いてモルデナイト 合成を行い、合成手順は以下の手順 で行った。

水酸化ナトリウム 1.328g を純水 7.9mL 入れたビーカーに溶かし、二酸化ケイ素(非晶質)6.867g を加えて 30min 撹拌させた。



図(1)-30 各珪藻土から合成した試料と比較のた め天然モルデナイトの XRD 測定結果



図(1)-31 各珪藻土で合成した人工モルデナイトの Al/Si 比に対する CEC(陽イオン交換容量)

- ② 撹拌後、H₂O 20mL を加えた。
- ③ 別のビーカーに純水 20mL を入れ、アルミン酸ナトリウムを溶解させた。溶解させたアル ミン酸ナトリウム量は表(1)-13 に示す。

Al/Si 比	0.1066	0.12	0.13	0.14	0.15	0.16	0.17	0.18	0.19	0.20
NaAlO ₂ (g)	1.000	1.126	1.220	1.313	1.407	1.501	1.595	1.689	1.782	1.876

表(1)-13 各 Al/Si 比のアルミン酸ナトリウム量

④ ③の溶液を②の溶液にゆっくり加えて 30min 撹拌させた。

- ⑤ 撹拌後、溶液をテフロンビーカーに移しステンレス製のオートクレーブ容器内に設置して、 乾燥機の中に入れ 24h 熱処理を行った。
- ⑥ 熱処理を終えた試料は遠心分離を行って 70℃で約 24h 乾燥させて粉砕し、粉末状にして保存した。

図(1)-32 に加熱温度と Al/Si 比を変えたときの生成相を示す。水熱合成の熱処理時間を 24h として、 Al/Si 比の範囲を 0.1066~0.20、熱処理温度の範囲を 160~200℃でモルデナイト単相ができる条件の確定を行った。ただし、Al/Si=0.19 及び 0.20 は反応温度を 180℃のみで行った。作製した試料の特定には XRD 測定で判別を行い、1 つの分布図にまとめた。その結果を Fig.3-7 に示す。ただし、各条件下でのメインピークにおける最大強度より 10%未満のピークが出た生成物に関しては表記しなかった。生成物の分布は大きく分けて、モルデナイト相(非晶質も含む)の単相、モルデナイト相とアナルサイム相の混合相、NaP1 型ゼオライトを含む相の 3 グループに分けられた。

モルデナイト相は、一部ハロー パターンが見られ非晶質相が見ら れる条件もあったが比較的高い強 度比を持つモルデナイトが作製で きた。しかし、Al/Si 比が高くなる につれて強度のピークは小さくな っていった。モルデナイト相とア ナルサイム相の混合相が確認でき たグループは、Al/Si 比が高くなる につれてアナルサイムが顕著に出 現するようになった。3つ目の Na-P1 型ゼオライトを含む相のグ ループは、Na-P1 型ゼオライトが 顕著に出現し、モルデナイト・ア ナルサイムともに強度ピークが減 少する結果となった。



図(1)-32 に加熱温度と Al/Si 比を変えたときの生成相

2) 磁化モルデナイトの合成

モルデナイトの原料である珪藻土とマグネタイトを含む混合溶液を水熱処理することで複合材料の合成を行い、その性能について検討した。マグネタイトナノ微粒子は、FeCl₂・4H₂O, FeCl₃・6H₂Oを純水に溶解し、80℃の温浴中のNaOH 6(mol/L)中に滴下する逆共沈法によって合成し、この懸

濁液を一定の温度で 30 分間熟成、デカ ンテーションにより NaCl などの除去 を溶液が pH8以下になるまで繰り返し 行った。モルデナイトの原料としての 珪藻土(和光純薬)とマグネタイト 10, 20,30wt%を珪藻土に対しての合成前 重量比で調整した。その混合物に 1mol/L の濃度となるように NaOH を 入れてオートクレーブにて 170℃熱処 理を 24h 行った。その反応物を遠心分 離・濾過・乾燥・粉砕し粉末試料にし て XRD 測定を行った。また、各試料 を用いて原子吸光光度計により CEC(陽イオン交換容量)及び海水中に おける Cs 吸着率を測定した。

図(1)-33 に合成した人工モルデナイ ト及び複合材料(10, 20, 30wt%)の XRD 測定結果を示す。その結果から、モル デナイトとマグネタイトを含む複 合材料となったことが確認できた。 またマグネタイトの添加量が増加 するにつれて、モルデナイトのピ ーク強度は減少した。複合材料 (20wt%)以外では不純物であるア ナルシムの生成が確認された。

図(1)-34 に複合材料(0, 10, 20, 30wt%)の Fe 量(mol%)に対する CEC(cmol/kg)と海水中における Cs⁺吸着率(%)を示す。珪藻土にも Fe が含まれているため 0wt%の試 料でも Fe が 5%程度含まれていた。 複合材料中のマグネタイトの量が 増加するにつれて CEC 及び Cs⁺吸 着率共に減少する結果となった。 複合材料(20wt%)の海水中での



図(1)-34 複合材料(0, 10, 20, 30wt%)の Fe 量(mol%)に対 する CEC(cmol/kg)と海水中における Cs⁺吸着率(%)

Cs⁺吸着率は約70%であり、十分の性能 を有していることがわかった。図 (1)-35 にマグネタイトを20wt%含むモ ルデナイト複合体のTEM観察結果を 示す。Na-P1型の図(1)-12 で示したよ うな粒子中にマグネタイトナノ微粒子 を含んでいるような組織は得られてい ない。

しかし、ネオジム磁石による複合材 料回収実験では90%以上の磁場回収 率が得られていることより、見た目で は表面上に凝集しているだけのように みえるが、実際は合成モルデナイトの 粒界や凝集モルデナイトの隙間にマ グネタイトが入り込んだ一体型の複 合材料を形成していると考えられる。 従って、放射性セシウムを磁選によ り回収できる材料としての使用が可 能であると考えられる。

そこで、大量合成するために永井 機械鋳造株式会社での大量合成を試 みた。しかし、装置の最大使用温度 が160℃であり、反応時間も最大4 時間までであり、その最大条件での 合成を試みた。得られた試料のXRD 結果を図(1)-36に示す。やはり、不 純物を多くむ試料しか合成できなか った。今後は、大量合成における合 成条件の確立と、安価に大量に合成 するという点で課題が残った。



図(1)-35 複合材料(20wt%マグネタイト)の TEM 写真





5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

性能の優れた磁性化 Na-P1 型ゼオライトの製造条件を見出した。大量・安価な製造条件も検討しほぼ確立した。

さらに、より Cs⁺捕獲能の優れたモルデナイトの人工合成と磁性複合化を行なった。大量・ 安価な製造条件については、装置の温度を高温にできれば可能。安価な原料によるコスト減が 必要である。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

磁化ゼオライトの合成技術は確立しており、磁化ゼオライトを用いる除染技術については経済 産業省から打診があり、現在南相馬の中小企業と共同で実用化を進めることを検討しているとこ ろである。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

1) H. AONO, K. TAMURA, E. JOHAN, R. YAMAUCHI, T. YAMAMOTO, N. MATSUE, and T. HENMI: Chemistry Letters, Vol.42(No.6), 589-591(2013).

"Preparation of Composite Material of Na-P1 Type Zeolite and Magnetite for Cs Decontamination" 2) 青野宏通, 横田彩子, 溝口裕己, 田村一将, 渡部祐輔, エルニ ジョハン, 山内理恵, 松枝直

人, 山本 徹, 逸見彰男: 環境放射能除染学会誌, Vol.1(No.1), 3-7 (2013).

"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"

3) H. AONO, K. TAMURA, E. JOHAN, R. YAMAUCHI, T. YAMAMOTO, N. MATSUE, and T. HENMI: Jorunal of the American Ceramics Society, 96[10], 3218-3222 (2013).

"Preparation of Na-P1 Type Zeolite and its Composite Material with Nanosized Magnetite"

<その他誌上発表(査読なし)>

- 青野宏通、月刊愛媛ジャーナル、5月号,82-85 (2013)
 「放射性セシウムを吸着した後に磁場回収が可能なゼオライト-マグネタイト複合材料の開発」
- 2) 青野宏通, 逸見彰男、技術情報協会(7月発刊), 627-631 (2013)

「第15章-第1節 人工ゼオライトを活用した研究開発テーマの発掘」

3) 青野宏通,逸見彰男、「放射線遮蔽」,「放射性物質吸着・分離」,「除染」 に関する材料,設備,測定 -最新技術便覧- (仮題)印刷中

「磁化ゼオライトによる放射性セシウム吸着技術について」

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 青野宏通、山本 徹、松枝直人、逸見彰男: 第1回環境放射能除染学会(2012) 「磁化ゼオライトによる放射能汚染土壌の除染実用化技術の開発」
- 2) 青野宏通、渡部祐輔、田村一将、山本 徹、松枝直人、逸見彰男: 第25回日本セラミック ス協会秋季シンポジウム (2012)
- 「Cs 除染を目的としたゼオライト-フェライト複合材料の開発」
- 3) 田村一将、青野宏通、渡部祐輔、山本 徹、松枝直人、逸見彰男:第19回ヤングセラミス トミーティング in 中四国 (2012)

「Cs 除染を目的としたゼオライト-フェライト複合材料の開発」

- 4) 青野宏通、山本 徹、松枝直人、逸見彰男: 第2回環境放射能除染学会(2013) 「磁化 Na-P1 型ゼオライトによる土壌からの放射性 Cs 除去技術の開発」
- 5) 青野宏通:愛媛大学-総合地球環境学研究所共同国際シンポジウム

「福島の放射性セシウム除染を目的とする機能性ゼオライトの開発」(招待講演)

- 6) 青野宏通、山本 徹、松枝直人、逸見彰男: 第26回日本セラミックス協会秋季シンポジウム (2013)
- 「ゼオライト-マグネタイト複合材料の開発と放射性セシウム除染への応用」(招待講演)
- 7)山田啓三、板垣吉晃、Erni Johan、山本 徹、松枝直人、逸見彰男、青野宏通:第26回日 本セラミックス協会秋季シンポジウム(2013)

「放射性セシウム除染を目的とした珪藻土からのモルデナイト及びその複合材料の合成」

- 8) 溝口裕己、板垣吉晃、Erni Johan、山本 徹、松枝直人、逸見彰男、青野宏通:第26回日本セラミックス協会秋季シンポジウム(2013) 「土壌からの放射性セシウム除染を目的とした Na-P1型ゼオライト-マグネタイト複合材料の
- 合成条件」
- 9) 田村一将、青野宏通、山本 徹、松枝直人、逸見彰男: 第26回日本セラミックス協会秋季 シンポジウム (2013)

「ゼオライト-マグネタイト複合材料を用いた汚染土壌からの放射性セシウム除去」

10) 青野宏通: 第49回ナノバイオ磁気工学専門研究会 (2013)

「磁選による土壌からの放射性セシウム除染を目的としたゼオライト-マグネタイト複合材 料の開発」(招待講演)

11) 山田啓三、板垣吉晃、Erni Johan、山本 徹、松枝直人、逸見彰男、青野宏通: 第20回 ヤングセラミストミーティング in 中四国(2013)

「除染を目的としたモルデナイトの人工合成」

12) 溝口裕己、板垣吉晃、山本 徹、松枝直人、逸見彰男、青野宏通: 第20回ヤングセラミ ストミーティング in 中四国(2013)

「除染を目的とした Na-P1 型ゼオライト-マグネタイト複合材料の開発」

13) 田村一将、青野宏通、山本 徹、松枝直人、逸見彰男: 第 20 回ヤングセラミストミーティング in 中四国(2013)

「ゼオライト-マグネタイト複合材料を用いた福島土壌からの放射性セシウム除染」

14) 山田啓三、板垣吉晃、Erni Johan、逸見彰男、青野宏通:日本セラミックス協会春季大会 (2014)

「放射性セシウム除染を目的としたモルデナイト-マグネタイト複合材料の合成」

- 15) 鍛治紀彰、板垣吉晃、Erni Johan、逸見彰男、青野宏通:日本セラミックス協会春季大 会(2014)
- 「モルデナイトの人工合成とセシウム吸着特性」
- 16) 青野宏通: 日本地球惑星科学連合 連合大会(2014)

「土壌からの放射性セシウム除染を目的としたゼオライト-マグネタイト複合材料の開発」

(3) 出願特許

- 1) 青野宏通、逸見彰男、山本 徹、松枝直人: 「ゼオライト及びその製造方法並びにセシウムの選択特異的捕獲方法」、PCT 国際出願 PCT/JP2013/56085、平成 25 年 3 月 7 日
- 2) 青野宏通、逸見彰男、山本 徹、松枝直人: 「磁化ゼオライト及びその製造方法並びにセシウムの選択特異的捕獲方法」、特願 2013-83772、平成 25 年 4 月 12 日
- 3) 逸見彰男、山本 徹、松枝直人、エルニ・ジョハン、青野宏通、松岡 寛、宍戸真美:「磁 性ゼオライト製造装置」、特願 2013-123104、平成 25 年 6 月 11 日

(4) シンポジウム、セミナー等の開催(主催のもの)

「特に記載すべき事項はない」

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 愛媛新聞(24年7月6日)
- 2) 愛媛朝日放送 スーパーJチャンネルえひめ(24年8月9日磁化ゼオライトの除染方法について7分程度放送)
- 3) あいテレビ Newsキャッチあい(24年8月9日磁化ゼオライトについて7分程度放送)
- 4) 朝日新聞(24年8月18日 愛媛県地方版)
- 5) あいテレビ Newsキャッチあい(24年9月8日磁化ゼオライトの除染方法について7分程度放送)。
- 6) BS-TBS News21サタデースコープ(24年11月21日磁化ゼオライトの除染方法について7分 程度放送)
- 7) NHK松山放送局 いよ×イチ(24年12月11日磁化ゼオライトの現地除染方法について9分 程度放送)
- 8) NHK おはよう日本(24年12月20日 磁化ゼオライトの現地除染方法について8分程度放送)

- 9) あいテレビ Newsキャッチあい(25年2月9日除染状況及び環境活動に関する表彰について8 分程度放送)
- 10) 愛媛新聞(25年3月8日)
- 11) あいテレビ Newsキャッチあい(25年4月17日福島除染成果について7分程度放送)
- 12) 読売新聞・愛媛新聞・産経新聞・朝日新聞・日本経済新聞・毎日新聞・福島民報・福島民 友(25年4月18日)
- 13) あいテレビ Newsキャッチあい(25年6月7日磁化ゼオライトによる福島除染について4分程 度)
- 14) TBS 夢の扉+ (25年6月9日 磁化ゼオライトによる福島除染について24分程度)
- 15) BS-TBS 夢の扉+ (25年6月13日 磁化ゼオライトによる福島除染について24分程度)
- 16) あいテレビ Newsキャッチあい (25年6月12日磁化ゼオライト除染実験の様子について8 分程度)
- 17) あいテレビ Newsキャッチあい (25年6月25日福島除染について8分程度)
- 18) 愛媛新聞 (25年10月7日)

(6) その他

 第9回 三浦保環境賞(大賞) 三浦保環境賞実行委員会主催、あいテレビ共催(平成25年2 月8日)

8. 引用文献

- 大原利、森野悠、田中敦: 保健医療科学, Vol.60 No.4, pp.292-299 (2011).
 「福島第一原子力発電所から放出された放射性物質の大気中の挙動」
- 2) 武田邦彦:朝日新聞 pp.120-129 (2011).
- 「原発事故残留汚染の危険性」
- 3) 佐藤努:粘土科学,第50巻第2号pp.26-32(2011).
 「福島第一原発事故による放射能汚染の背景と課題」
- 4) 王効挙、李法雲、杉崎三男:全国環境研会誌, Vol.29 No.2 pp.13-22 (2004). 「ファイトレメディエーションによる汚染土壌修復の現状と展望」
- 5) H. KATO, Y. ONDA, M. TERAMAGE : Vol.111 pp.59-64 (2012).

"Depth distribution of ¹³⁷Cs, ¹³⁴Cs, and ¹³¹I in soil profile after Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident" Journal of Environmental Radioactivity"

 N. HARADA, M. NONAKA: Science of the Total Environmental Radioactivity, Vol.111 pp.59-64 (2012).

"Soil radiocesium distribution in rice fields disturbed by farming process after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident"

7) G. ARAPIS, E. PETRAYEV, E. SHAGALOVA, O. ZHUKOVA, G. SOKOLIKB, T. IVANOVAB: J. Environ Radioactivity, Vol. 34 No. 2 pp. 171-185 (1997).

"Effective Migration Velocity of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr as a Function of the Type of Soils in Belarus "

8) 津村昭人、駒村美佐子、小林宏信:農技研報 B36 p.57-113(1984).

「土壌及び土壌-植物系における放射性ストロンチウムとセシウムの挙動に関する研究」

- 9) H. TSUKADA, A. TAKEDA, S. HISAMATSU, J. INABA: Journal of Environmental Radioactivity, Vol.99 pp.875-881 (2008).
- " Concentration and specific activity of fallout ¹³⁷Cs in extracted and particle-size fractions of cultivated soils"
- 10) 武田晃、塚田祥文、高久雄一、久松俊一:環境科学技術研究所年報, p.21-23 (2008). 「土壌に添加された Cs 及び I の形態変化と植物吸収」
- 11) 山口紀子、高田裕介、林健太郎、石川覚、倉俣正人、江口定夫、吉川省子、坂口敦、朝田景、 和頴朗太、牧田知之、赤羽幾子、平舘俊太郎:農環研報,31 p.75-129 (2012). 「土壌-植物系における放射性セシウムの挙動とその変動要因」
- 12) C. THAMMAWONG, P. OPAPRAKASIT, P. TANGBORIBOONRAT, P. SREEARUNOTHAI: Journal of Nanoparticle Research, Vol.15 pp.1-10 (2013)."Prussian blue-coated magnetic nanoparticles for removal of cesium from contaminated

environment"

13) 小野嘉夫、八嶋建明:講談社, pp.1-3 (2000).

「ゼオライトの科学と工学」

- 14) 原伸宜、高橋浩:講談社, pp.1-2 (1975). 「ゼオライトの基礎と応用」
- 15) R.S. Blissett, N.A. Rowson : Fuel, Vol. 97, pp.1-23 (2012).
- "Areview of the multi-component utilization of coal fly ash"
- 16) 逸見彰男、坂上越朗:健友館, p.33-43 (1998). 「灰から生まれる宝物のはなし」
- 17) X. QUEROL, F. PLANA, A. ALASTUEY, A. L.-SOLER: Vol.76 No.8 pp793-799 (1997)."Synthesis of Na-zeolites from fly ash" Elsevier Science"
- 18) X. QUEROL, N. MORENO, J. C. UMANA, A.ALASTUEY, E.HERNANDEZ, A.L-SOLER, F.PLANA: International Journal of Coal Geology, 50 pp.413-423 (2002).
 - "Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview"
- 19) 稲田幹、北條純一:材料の科学と工学,43巻 No.1 p.14-19 (2006). 「石炭灰からのゼオライト合成」
- 20) 村山憲弘、山川洋亮、小川和男、山本秀樹、芝田隼次:資源と素材, Vol.117 p.501-505 (2001). 「石炭灰および焼却灰のゼオライト原料としての評価」
- 21) 村山憲弘、山川洋亮、小川和男、芝田隼次:資源と素材, Vol.116 p.279-284 (2000). 「石炭灰フライアッシュからのゼオライトのアルカリ水熱合成と生成物の陽イオン交換特性」
- 22) H. MIURA, K. ALIRA: Journal of Nuclear Science and Tecnology, Vol.30 pp.436-443 (1993). "Adsorption Behavior of Cesium and Strontium on Synthetic Zeolite P"
- 23) R. Juan, S. Hernandez, X. Querol, J.M. Andres, N. Moreno: Chem Technol Biotechnol, Vol.77 pp.299-304 (2002).
 - "Zeolitic material synthesized from fly ash:use as cationic exchager"

- 24) C. AMRHEIN, G. H. HAGHNIA, T. S. KIM, P. A. MOSHER, R. C. GAGAJENA, T. AMANIOS, L. de la TORRE: Environmental Science & Technology, Vol.30 No.3 pp.735-742(1996).
 "Synthesis and Properties of Zeolites from Coal Fly Ash"
- 25) H. AONO, H. HIRAZAWA, T. NAOHARA, T. MAEHARA, H. KIKKAWA, Y. WATANABE, Materials Research Bulletin, Vol.40 pp.1126-1135 (2005).
 "Synthesis of fine magnetite powder using reverse coprecipitation method and its heating properties by applying AC magnetic field"
- 26) H.El GHANDOOR, H. M. ZIDAN, M. M.H. KHALIL, M. I. M. ISMAIL: International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE, Vol.7 pp. 5734-5745 (2012).

"Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles "

- 27) T. A. SALAH E.-DIN, A. A. ELZATAHRY, D. M. ALDHAYAN, A. M. A.-ENIZI, S. S.
 A.-DEYAB: International Journal of Electrochemical Science, Vol.6, Issue 12, pp.6177-6183 (2011).
 "Synthesis and characterization of magnetite zeolite nano composite"
- 28) H. FAGHIHIAN, M. MOAYED, A. FIROOZ, M. IRAVANI: Journal of Colloid and Interface Science, 393 pp.445–451(2013).

"Synthesis of a novel magnetic zeolite nanocomposite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies"

- 29) K. AKAHANE, S. YONAI, N. MIYAHARA, H. YASUDA, K. IWAOKA, M. MATSUMOTO, A. FUKUMURA, M. AKASHI, Environmentalist, 32(2) pp.136-143 (2012).
- 30) 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), pp.19530-19534 (2011).
- 31) Teruo HENMI, Clay Science, 6, pp.277-282 (1987).
- 32) 逸見彰男:日本土壤肥料学雑誌, 58(3), pp.378-380 (2006).
- 33) C. AMRHEIN, G. H. HAGHNIA, T. S. KIM, P. A. MOSHER, R. C. GAGAJENA, T. AMANOIS, and L. TORRE,: Environmental Science and Technology, 30(3), pp.735-742 (1996).
- 34) X. QUEROL, F. PLANA, A. ALASTUEY, and A. L.-Soler: Fuel, 76(8), pp.793-799 (1997).
- 35) L.C.A. OLIVEIRA, D.I. PETKOWICZ, A. SMANIOTTO, S.B.C. PERGHER; Water Research, 38(17), pp.3699-3704 (2004).
- 36) J.-L. CAO, X.-W. LIU, X.-W., R. Fu. Z.-y. TAN, Separation and Purification Technology, 63(1), pp.92-100 (2008).
- 37) 逸見彰男、成田美加:愛媛大学農学部紀要,第32巻 第1号 pp.1-7 (1987). 「石炭フライアッシュのゼオライト化」
- 38) Wanbok Kim, Seung-Hoon Jung, Byoung Joon Ahn "Synthesis of Na-P1 Zeolite from Coal Fly Ash" Journal of Ind, & Eng Chemistry, Vol.3 No.3 pp.185-190 (1997).
- 39) 小野嘉夫・八嶋建明、『ゼオライトの科学と工学』、講談社、p.7、p.30-31 (2000).
- 40) McCusker, L.B., OLSON, D.H., BAERLOCHER, C.: "Atlas of Zeolite Framework Types"p.218, 219(sixth revised edition 2007 published on behalf of the structure Commission of the international Zeolite Association).

- 41) 上田 智、福島利久、小泉光恵:日本粘土学会、粘土科学 Vol: 22 (1) pp.18~28 (1982). 「シリカ成分に富むモルデナイトの合成とその性質」
- 42) V. SANHUEZA, U. KELM, R. CID: Journal of Chemical Technology and Biotechnology 78 (5) pp. 485-488, (2003).

"Synthesis of mordenite from diatomite: a case of zeolite synthesis from natural material"

43) M. L. MIGONI, D. I. PETKOWICZ, N.R.C. FERNANDES MACHADO, S. B.C. PERGHER: Applied Clay Science 41 (1-2) , pp. 99-104 (2008).

"Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source"

44) L. ZHANG, S. XIE, W. XIN, X. LI, S. LIU, L. XU: Materials Research Bulletin 46 (6), p. 894-900 (2011).

"Crystallization and morphology of mordenite zeolite influenced by variousparameters in organic-free synthesis"

45) H. M. ALY, M. E. MOUSTAFA, E. A. ABDELRAHMAN: Advanced Powder Technology 23 (6), p. 757-760 (2012).

"Synthesis of mordenite zeolite in absence of organic template",

(2) 放射性土壤分離用磁選機の開発

愛媛大学	農学部	松枝直人
愛媛大学	大学院理工学研究科	青野宏通

平成 24~25 年度累計予算額:64,540 千円(うち、平成 25 年度予算額:34,007 千円) 予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

サブテーマ(1)で合成した磁化ゼオライトと水田の土壌を混合し、放射性セシウム吸着後の磁化 ゼオライトを磁選回収するための装置の開発を行なった。また、その装置を用いて、土壌から放 射性 Cs を取り除く実証実験を福島で実施した。平成24年度では、土壌に1割の磁化 Na-P1型ゼ オライトを混入し、K⁺塩や NH₄⁺塩などの溶出助剤を加えて10分間のミキシングを1回行ない、 3段程度の磁選操作により概ね8割以上の Cs が土壌より取り除かれることが判明した。成否の決 め手は、ミキシングによりマグネタイトが分離しない磁化 Na-P1型ゼオライトの作製、土壌から 磁化 Na-P1型ゼオライトを分離する磁選機の構造、溶出助剤の条件であった。平成25年度では、 磁選機の改良も行ない、引き続き土壌の除染実験を行なった、平成24年度と比べ除染の効率は やや低い値となった。その理由としては、放射性 Cs の土壌中の粘土鉱物との固着状態の変化など が考えられた。さらに、溶出助剤の検討についても行なった。また、除染に使用した磁化ゼオラ イトの再使用により磁化ゼオライトの使用量を削減することが可能であることが明らかになった。

[キーワード]

土壌除染、放射性セシウム、磁化ゼオライト、Na-P1 型人工ゼオライト、磁選機

1. はじめに

(1) 福島における放射能汚染

2011 年 3 月 11 日の東日本大震災での福島原子力発電所から発生した放射性物質が飛散したこ とによる土壌汚染、水質汚染等の環境汚染が深刻な問題となっている。¹⁾ この放射性物質の原子 核が α 崩壊、 β 崩壊等の核分裂を起こすときに放射線が放出される。そして、このような放射性 物質は大気や河川、海域、土壌へ飛散することで外部被曝を引き起こす。また、これらの汚染さ れたものが人体へ取り込まれることで内部被曝を引き起こす。また、今回の震災を通して飛散さ れた放射性物質は多種多様である。そのため、様々な環境からの早急な放射性物質への対策が必 要とされている。

今回の研究では、特に Cs の放射性同位体である ¹³⁴Cs、¹³⁷Cs の除染について検討した。原子力 発電の燃料である ²³⁵U の核分裂生成物の中でも比較的多く生成され、他の放射性物質と比較して 沸点が低く比重が小さいため広範囲に飛散されやすい。特に、 ¹³⁷Cs は半減期が約 30 年と長期で ある。90%以上の ¹³⁷Cs は β 崩壊により ^{137m}Ba へ核分裂後、 γ 崩壊を起こし、 ¹³⁷Ba となり安定と なる。この核分裂で発生する γ 線は、核分裂によって発生する放射線の中でも透過力が強く、土 壊や大気中では鉛や厚い鉄でないと透過を防ぐことができず、人体へ影響を及ぼすため除染方法の確立必要となる。²⁾

既にサブテーマ(1)で述べたように、¹³⁴Cs、¹³⁷Csを除去する材料として、構造中に持つ交換 性陽イオンをCsと選択的に交換できると考えられている「Na-P1型ゼオライト」と磁石に強く引 き付けられる強磁性の性質を持つ「マグネタイト」を複合化させた「磁化 Na-P1型人工ゼオライ ト」を合成した。この材料を用いて土壌中のCsを吸着させた後、磁選によって回収する除染方 法を提案した。

(2) ゼオライトの構造とイオン交換作用

ゼオライトは結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称のことを指す。その構造の基本単位としては四面体構造の(SiO₄)⁴⁻及び(AlO₄)⁵⁻単位である。これらの基本単位となる構造が4つの頂点酸素 をそれぞれ隣の基本単位構造と共有することにより、3次元的に連結し、結晶を形成する。この ような構造を持つゼオライトには様々な種類があるが、構造の骨格のAl/Si比、組成、細孔径等 により分類分けされ、現在約200種類のゼオライトが存在する。³⁾

これらのゼオライトに特異な性質として各ゼオライトに特有な細孔径を利用した分子ふるい作 用や構造中の陽イオンの可逆的な反応を利用したイオン交換作用がある。本研究では特にゼオラ イトの中でも Na-P1 型ゼオライトのイオン交換作用に着目している。

ゼオライトは基本単位が(SiO₄)⁴、(AIO₄)⁵⁻で構成される 3 次元網目構造であり、この隙間に様々 な形状の細孔が存在している。この細孔の空隙に結晶水や陽イオンが取り込まれる。そして、ゼ オライトの構造において Si⁴⁺の部分に Al³⁺が同形置換されることによって電荷のバランスが不安 定となる。これを安定的にするために Al 近傍に陽イオンとしてアルカリ金属イオン、アルカリ土 類金属イオン、有機カチオンなどが存在する。そして、このようなゼオライト空隙中の陽イオン は比較的自由(可逆的)に交換することができるため液相中でこのようにイオンが交換することを イオン交換作用と呼ぶ。

本研究の Na-P1 型ゼオライトはゼオライト分類の中の GIS(Gismondine)型の一つである。そして、 Na-P1 型ゼオライトは正方晶(偽立方晶)系(a=b=c=10.0430Å、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$)で、組成は Na₆[Al₆Si₁₀O₃₂]・12H₂O である。⁴⁾ また、ゼオライトの種類に特有の細孔径としては、[100]に 3.1 Å×4.5Å、[010]に 2.8Å×4.8Åの 2 種類の 8 員環を持ち、GIS 型ゼオライトの骨格構造は非常に 柔軟であるため変化しやすい。⁵⁾ これらの細孔径が Cs のイオン半径(約 1.74Å)と比較的近いため Cs を取り込むことができると考えられている。 さらに、この Na-P1 型人工ゼオライトの合成時 にマグネタイトを同時に合成(同時合成)することで粒界にマグネタイトを取り込むことができ、 ゼオライトによる Cs 吸着能力を有し、かつマグネタイトによる磁石に引きつけられる能力を有 する、ゼオライト-マグネタイト複合材料を合成している。そして、この磁化 Na-P1 型人工ゼオラ イトに関しては大量生産が可能となっている。また、Na-P1 型ゼオライトにおける液相中での吸 着作用は本研究で研究されている Cs の他にも Cu、Cd、Pb、Ni、Mn 等の重金属元素に対しても 特異的な吸着作用を持つことが報告されている。^{6),7)}

(3) 土壌中の粘土鉱物の構造

粘土鉱物とは、主に Si、Al、Fe、Mg、Ca、Na、K などの酸化物で形成される含水層状珪酸塩 から成るとされている。また、典型的な粘土鉱物と他の一般鉱物と比較すると、大きな表面積と 表面機能によって様々な化学的、物理学的性質を示す。例えば、イオン交換性、吸着性、触媒能、 膨潤性などが性質として挙げられる。その分類を表(2)-1 に示した。⁸⁾ そして、粘土鉱物の中でも 層状珪酸塩に関して以下に述べる。

層状珪酸塩の層には大きく分けて四面体シート、八面体シートの2種類の層が存在する。四面 体シートは主に Si-O 四面体が2次元的に連続した網状のつながりによって形成されるシートの ことである。また、八面体シートは主に Al-O(-OH)などの八面体が2次元的に連続した網状の つながりによって形成されるシートのことである。

また、四面体シートは通常 Si⁴⁺あるいは Al³⁺と 4 つの O²⁻が囲んだ四面体が、4 つの頂点の内 3 つを隣の四面体と共有し、残りの 1 つの頂点は同じ方向を向いて、シート状に広がったもので、 (Si,Al)₂O₅の組成を持つ。このような四面体シート中に Si⁴⁺の代わりに Al³⁺が入ることで O との結 合距離が約 1.62 Å から約 1.77 Å に変化し、それに加えてシート全体の電荷のバランスに変化が起 き、負電荷が 1 個過剰となる。このように Si⁴⁺の代わりに Al³⁺が入ることを同形置換という。こ の同形置換がなされている粘土鉱物では四面体シートに層電荷を有する。

そして、八面体シートは通常 Al³⁺、Mg²⁺、Fe²⁺などの陽イオンと6 個の OH⁻もしくは O²⁻が囲 んだ八面体が稜を共有することによって 2 次元的に拡がったもので、Al₂(OH)₆ または Mg₃(OH)₆ の組成を持っている。前者を 2 八面体、後者を 3 八面体と呼ぶ。以上のような四面体シートの頂 点酸素位置と八面体シートの表面の陰イオン位置とを共有することで四面体シートと八面体シー トは連結することができる。このようにして、2 種類のシートが組み合って、1:1 層あるいは 2: 1 層と呼ばれる複合層が形成され、これらの層の積層によって、様々な層状珪酸塩の 3 次元構造 が形成される。

層の型	族(x は構造単位の層電荷)	亜族	種(2,3の例)
1:1			カオリナイト
		カオリナイト	ディッカイト
	カオリナイト-蛇紋石		ハロイサイト
	x~0		クリソタイル
		蛇紋石	リザーダイト
			アメサイト
	パイロフィライト-タルク	パイロフィライト	パイロフィライト
	x~0	タルク	タルク
			モンモリロナイト
	7 1 4 4 7 1	2八面体型スメクタイト	バイデライト
	x > 0 > -0 6		サポナイト
	x = 0.2 0.0	3八面体型スメクタイト	ヘクトライト
			ソーコナイト
	バーミキュライト x~0.6-0.9	2 八面体型バーミキュライト	2八面体バーミキュライ
			ŀ
		3 八面体型バーミキュライト	3 八面体バーミキュライ
			F
		2八面体型雲母	白雲母
$2 \cdot 1$	雲母 x~1		パラゴナイト
2,1			イライト
			金雲母
		3 八面体型雲母	黒雲母
			レピドライト
	脆雲母	2八面体型脆雲母	マーガライト
	$x \sim 2$	3 八面体型脆雲母	クリントナイト
			アナンダイト
		2 八面体型緑泥石	ドンバサイト
	緑泥石 x~変動する	2·3 八面体型緑泥石	クッケアイト
			スドーアイト
			クリノクロア
		3 八面体型緑泥石	シャモサイト
			ニマイト

表(2)-1 粘土鉱物に関係ある層状珪酸塩の分類

1:1層は1枚の四面体シートと1枚の八面体シートが組み合う場合の複合層であり、2:1層は 2枚の四面体シートが頂点を向かい合わせて1枚の八面体シートを挟んで組み合う場合の複合層 である。

1:1層は層面に垂直な方向に対して非対称であるため、その構造において極性を持つ。そのため、バランスを保つことが困難である。

一方、2:1層は層面に垂直な方向に対して対称であるため、その構造に置いて極性はない。そのためバランスを保つことが比較的容易である。バーミキュライトはこの2:1層に属する。そして、この2:1層中のシートで同形置換が起き、シートが層電荷を帯びているものがあるため、こ

のシート同士で層間に陽イオンを挟み込むことができる。そして 2:1 層は鉱物の種類によって層 電荷が異なる(表(2)-2)。⁸⁾

鉱	物	層電荷
パイロフィライト、タル	ク	0
雲母、 雲母粘土 鉱	物	$1.2 \sim 2.0$
脆	母	$\sim \! 4.0$
禄 泥	石	$1.6 \sim 2.4$
バーミキュライ	\mathbb{P}	$1.2 \sim 1.8$
スメクタイ	ŀ	$0.4 \sim 1.2$

表(2)-2 2:1 層鉱物の層電荷

(4) バーミキュライトの構造とイオン交換作用

これらの粘土鉱物のうち福島の土壌で最も強く Cs⁺を吸着しているのはバーミキュライトであ ると考えられる。バーミキュライトの構造は先述したように 2:1 層である。⁹⁾ その組成式は M_{x/n}ⁿ⁺[Mg₆][Si_{8-x}Al_x]O₂₀(OH)₄·nH₂O(1.2≦x≦1.8)である。また、このような層状珪酸塩鉱物は通常、 X線回折装置で測定することによって層面による回折すなわち底面反射が強く表す回折図形を示 す。ただし、前処理を行わないと正確な回折図形を得ることが困難であるため通常、K 飽和・Mg 飽和・Mg 飽和後にエチレングリコール(もしくはグリセロール)処理を行った試料のそれぞれ 3 つ の処理を施した試料を作製し、X 線回折装置で測定を行い、比較を行うことで同定を行う。また、 この結果から、バーミキュライトは K 飽和によって約 10Å、同様に Mg 飽和では 14.3Å、Mg 飽 和後にエチレングリコール処理をすることでも 14.3Åの位置に回折ピークを発生することが知ら れている。そして、このような底面反射は鉱物の種類特有のものであることが知られている。¹⁰⁾

また、各シートの構造に関しては、一般的に Si、Al から成る四面体シートにその他の元素として、Fe が存在し、Mg もしくは Al から成る八面体シートではその他の元素として、Fe、Li、Mn、Ni、Ti が存在することがある。¹⁰⁾

ー般的な粘土鉱物に対するアルカリ金属(および NH₄⁺)・アルカリ土類金属それぞれのイオン選 択性(イオン交換力)は Li⁺<Na⁺<(K⁺,NH₄⁺)<Rb⁺<Cs⁺、Mg²⁺<Ca²⁺≦Sr²⁺≦Ba²⁺と言われ、1 価イ オンと 2 価イオンの混合系では、K⁺と Mg²⁺とは同程度のイオン選択性を示すことが知られている。 つまり、一般に原子価が大きい方がイオン選択性は大きく、同じ原子価のイオンでは原子量が大 きいほど選択性は大きい。これは、同じ原子価のイオンは原子量が大きくてイオン半径の大きい イオンの方が表面電荷密度は小さいので水和数は小さく、このようなイオンの方がイオンと粘土 との間の距離が近くなるため静電的相互作用は強くなると考えられるためである。

そして、バーミキュライトの層間にも同様に $K^+ \cdot Na^+ \cdot Cs^+$ などのアルカリ金属イオンの他にも $Mg^{2+} \cdot Ca^{2+}$ などのアルカリ土類金属等を挟み込むことができる。しかし、他の粘土鉱物に無い特 異な性質として K^+ 、 NH_4^+ 、 Cs^+ が四面体シートの底面酸素の六員環にサイズが適合する。さらに、 バーミキュライトの強い層電荷とあいまって層間は閉じ、水中でも水分子は排除されてしまう。 このように、バーミキュライトには特徴的なインターカレーションが存在する。このために層間 に入った K^+ 、 NH_4^+ 、 Cs^+ を水和力の小さなイオンで交換することが困難となってしまう。この現 象をイオンの固定と言う。この現象のため、バーミキュライト中で固定された Cs の溶出は非常 に難解な問題であるとされている。^{8),11),12)}

バーミキュライトの Cs 吸着に対する特性には他の粘土鉱物と比較して非常に特異性を持って いることが知られている。横山、中田から、バーミキュライトの Cs 吸着量は Ca と K を吸着の共 存イオンとした場合に K によって Cs の吸着が阻害されやすいこと、非常に低濃度(4ng/L)の放射 性セシウムと 500mg/L の共存イオン(H、NH₄、K、Na、Mg、Ca)を含む 25ml の各溶液に 0.2g バー ミキュライトを加えた場合、H を除いて 88%以上(ほとんどの場合で 95%以上)の吸着率を示し、 放射性セシウムと共存イオンの濃度比が約 1:10⁹の条件でも放射性セシウムを吸着すること、な

どいくつかのバーミキュライトによる放 射性セシウムの吸着に関する特異性が報 告されている。¹³⁾また、本研究でも市販 バーミキュライト 1g に対して Cs イオン (100ppm)と NH₄ イオン(100ppm or

1000ppm or 10000ppm)を共存させた溶液 100ml で吸着試験を行った結果、図(2)-1 のような結果が得られた。この実験は他 にも天然モルデナイト、人工モルデナイ ト、Na-P1型人工ゼオライトでも行われ、 市販バーミキュライトは NH₄+が共存し ない純水中では約 90%の Cs 吸着能力を 有し、Na-P1型人工ゼオライトに次ぐ Cs 吸着率を示す結果となっている。このた めバーミキュライトは Cs に対して特異 な吸着特性を持つと考えらる。



図(2)-1 NH₄⁺イオン(100ppm、1000ppm、10000ppm) 共存下での Cs 吸着率

(5) 土壌除染について

サブテーマ(1)において様々な磁化ゼオライトについて検討を行ってきた。サブテーマ(2) は、実際に福島の土壌を用いた除染の研究であるが、サブテーマ(1)で作製した磁化ゼオライ トを用いた土壌除染を行ない、問題点を洗い出し、磁化ゼオライトの合成方法を修正することを 繰り返した。従って、これらの2つのサブテーマは密接に関係しており、サブテーマ(1)の記 述と関連づけながら磁化ゼオライトの作製方法に関連づけながら結果を述べる。

実際の実験において、土壌中における Cs⁺は非常に強固に固着しており、取り除くのが難しい とされている。土壌から放射性 Cs⁺を液中に溶出させるために用いる溶出助剤として低濃度の酸 性溶液だけでは土壌粒子から完全に Cs⁺を取りだすことは不可能であり、酸性溶液とアンモニウ ムやカリウムを含んだ陽イオン溶液を用いることによって Cs⁺と他の陽イオンを交換することで 除染の効率を向上することが出来ると考えられる。^{14),15)} したがって溶出助剤とゼオライトを組 み合わせて用いることで効率的に除染できることができる。本研究では溶出除剤として有効な酸 性溶液及び陽イオンについて検討した。

2. 研究開発目的

サブテーマ(2)の目的は、サブテーマ(1)で合成した磁性Na-P1ゼオライトを用いた放 射性Cs除染を行なうことにある。具体的には、汚染土壌と溶出助剤を混合し、放射性Csを吸着 させた後、磁石選別により磁化ゼオライトのみ回収することで除染することを目的として、磁選 機の開発、現場実証試験、溶出助剤の開発などについての研究を行なった。

3. 研究開発方法

サブテーマ(1)で合成した磁化 Na-P1 ゼオライトと水田の土壌を混合し、放射性セシウム吸着 後の磁化ゼオライトを磁選回収するための装置の開発を行なった。また、その装置を用いて、土 壌から放射性 Cs を取り除く実証実験を福島で実施した。具体的には、平成24年度では、土壌に 1割の磁化 Na-P1型ゼオライトを混入し、K⁺塩や NH₄⁺塩などの溶出助剤を加えて10分間のミキ シングを1回行ない、磁選操作を繰り返し除染実験を行なった。平成25年度では、磁選機の改 良も行ない、引き続き土壌の除染実験を行なった。さらに、溶出助剤の検討についても行なった。 また、除染に使用した磁化ゼオライトの再使用により磁化ゼオライトの使用量を削減することが 可能であるこかどうか検討を行なった。

磁選機の開発方法、や現地実証試験、溶出助剤などの実験方法など、全て「4.結果及び考察」 の中で述べる。

4. 結果及び考察

(1) 磁選機の開発

1) 1号機(平成24年度)

実用試験用の磁選機製作は、埼玉 県所沢市にある株式会社マグネティ ックジャパンに委託した。平成24 年度に磁選機メーカーとともに土壌 から磁化 Na-P1型ゼオライトを分離 する磁選機の開発をおこない磁選機 の第1号を作製した。開発のポイン トは連続処理が可能な構造とするこ とで、磁選機メーカーがこれまで培 ってきた生産物からの不純物除去技 術を基盤に開発を行なった。試行錯 誤して考えられた磁選機の構造とし て、ペアシェイブラウンド式からマ グネットプーリー式へ、磁極配置は 回転軸に対し縦型から横型へとする

方が、より磁選条件に適合すること



図(2)-2 磁選機の磁石部の構造と写真

が判明した。図(2)-2にその図と写真を示す。ネオジム磁石の写真で中央部の黒色は実験により 付着した磁化ゼオライトである。 磁化 Na-P1型ゼオライト投入量の削減は、磁選機の磁選効率をアップさせることによっても可 能である。磁選機の磁選効率をアップする方法としては、一つは、磁選部分であるマグネットプ ーリーの大型化である。すなわち、直径ないし長さを大きくすることにより、磁選効率をアップ することが期待できる。もう一つは、磁選機のスクレーバー部分の改良である。試作した磁選機 に土壌 2kg と磁化 Na-P1型ゼオライト 198g を 2Lの水と混合し開発した磁選機にかけたところ、 磁化 Na-P1型ゼオライトに対し、1回目の磁選操作により 59%、2回目 11%、3回目 7%と、3回 の操作で 151g の磁化 Na-P1型ゼオライト(合計 76%)の回収率と低かった。これはネオジム磁石 に強固に付着した磁化 Na-P1型ゼオライト(合計 76%)の回収率と低かった。これはネオジム磁石 に強固に付着した磁化 Na-P1型ゼオライトが金属製のスクレーバーで完全にはぎ取れないためで ある。後で述べる現場の除染実験では、平成24年度については土壌から約8割の除染に成功し ているが、スクレーバーを手で押さえるなど、応急処置を行ないながら磁化ゼオライトの回収を 行なっている。その装置を福島県川俣町の農家に設置し現場実証試験を行った。図(2)-3 にその写 真を示す。



図(2)-3 平成24年度に使用した磁選機(1号機)

2) 2号機(平成25年度)

a. 磁選機の構成と改善点

図(2)-4 に除染の流れと平成25年度に作製した装置(2号機)の写真を示す。まず、①非処理 品(土壌)の調整は、前処理として、土壌に水を入れ混合することにより水田とし、土壌を採取 して次の除染工程で邪魔になる石や木材などの夾雑物(きょうざつぶつ)を除去する行程である。 次に、②被処理品から Cs の移行(吸着)として、その土壌と磁化ゼオライトと溶出助剤をタン ク内で混合し、土壌中の放射性 Cs を磁化ゼオライトに移行させる行程である。さらに③として、 図(2)-2 で示した強力な磁石により磁化ゼオライトを磁選回収し、放射能測定装置で除染状態をチ ェックする。①については、既存の水田を利用し、篩などにより大きい石や木材などを除去する ことにより対応が可能である。最も、このプロセスで重要なのが②であり、土壌から磁化ゼオラ イトへ放射性 Cs が移行することがこの除染方法の可否の大前提となり、これはサブテーマ(1) で述べた磁化ゼオライトの性能と、後で述べる溶出助剤の種類や濃度などにより最適条件を見出 すことができる。さらに磁石に磁化ゼオライトを吸着させ、③により回収するが、この吸着及び 回収過程、すなわち:

(1) [磁選機吸着部]磁化 ゼオライトの吸着部への 吸着量(率)を高められるか

(2) [磁選機回収部]吸着部に吸着した磁化ゼオライトの回収量(率)を高められるかの2点こそがこの磁選機に求められる最重要課題である。



図(2)-4 除染の流れと磁選機の構成(平成25年度に開発した2号機)

これらの点を踏まえ、平成25年度には磁選機(2号機)が開発された。その改良点としては、 図(2)-5に磁選機の最重要課題である[磁選機吸着部]と[磁選機回収部]の図と写真を示す。この吸 着部のネオジム磁石が回転し、土壌と放射性Csを吸着した磁化ゼオライトが混ざった水田の泥水 をこの磁石にかけると、磁化ゼオライトは磁石に着いて回転し回収部のスクレーパーにより磁石 から引き離され回収され、磁石に着かなかった土壌は重力で下に落ちる。この土壌は、放射性Cs が吸着された磁化ゼオライトが除去されておればもとの水田に戻すことができるが、実際は回収 が十分ではなく、この磁選操作を繰り返すことになる。図の写真は、上はスクレーパーを取り外 した磁石部であり、下はスクレーパーを取り付けて磁化ゼオライトの回収試験を行なっていると ころである。

この平成25年度における吸着部(ネオジム磁石)と回収部(スクレーパー)の改良について さらに詳しく述べる。



図(2)-5 磁選機における吸着部(マグネタットプーリー)と回収部(スクレーパー)

b. 吸着部(ネオジム磁石)の改良

図(2)-6にネオジム磁石の改良点を示す。図中に示すように主な改良点は、(1)マグネットプー リーの直径を大きくする、(2)扇形磁石を製作して外周との隙間を無くす、の2点である。



図(2)-6 ネオジム磁石の改善点

c. スクレーパーの改良

回収部であるスクレーパーの改善を行なった。磁石に吸着されることにより安定化した磁化ゼ オライトにエネルギーを与えて引きはがす必要がある。その方法としては、(1)吸着部に対してス クレーパーを突き立てるように角度を与える、(2)材質として、吸着部の材質となじみ硬度が低い 「りん青銅」を用いる、(3)吸着部に対して2kgの加重で吸着部を押し付けるように調整する、 の3点である。

d. 検証実験

図(2)-7 に、改善前の磁選機(左)と、b.とc.で述べたように磁石とスクレーパーを改善した 磁選機との性能実験について示す。図中に示すように、水4Lに、磁化ゼオライト400gを混合し、 ハンドミキサーで10分間撹拌した後、流量4L/min.で投入してたときの磁化ゼオライト回収量 の平均値を比較した。左の改善前では、水を含んでいるため元の磁化ゼオライト量400gよりも大 きい量となっているが、1回目で476g、2回目で95gで、合計571gの回収量であった。左の改 善後は1回目で519g、2回目で337gと、合計856gの回収量となり、かなり改善されていること がわかる。





図(2)-7 改善前(左)と改善後(右)の性能比較実験

以上のように平成24年度に磁選機の開発(1号機)及び平成25年度では大幅な改良が加え られた2号機の開発がなされた。

(2) 現地実証試験の結果

1)実験室における土壌から磁化ゼオライトへ放射性 Cs 移行確認実験

磁選機の1号機が完成し、福島の水田に設置される前に、実験室での確認実験を行なった。 放射性 Cs を含む福島県の土壌 1,10g(63000Bq/kg)と溶出助剤として 1.0%KCl100ml を三角フ ラスコ 300ml 中に入れ、1週間振とうした。振とうした土壌に磁化ゼオライト 0.1,1,10g を入れ

(30wt%マグネタイトを含む)1時間程振とう、その後ネオジム磁石(Φ12×5mm 3000gauss)により磁化ゼオライトを回収した。そして回収した磁化ゼオライトと磁化ゼオライト回収後の溶出助剤の放射性 Cs 濃度を Accuflex7010(日立アロメディカル製)を用いて分析した。土壌:磁化ゼオ ライトの比率は1:1,10:1,10:0.1にした。

表(2)-3 は実験室で合成した磁化ゼオライト(マグネタイト 30wt%)の土壌からの除染実験結果である。土壌と磁化ゼオライトの比率が 1:1 の場合溶液中の放射性 Cs⁺をほとんど吸着し土壌中からも放射性 Cs⁺を約 60%吸着することができた。この結果は、もともと何も放射性 Cs が含まれていない磁化ゼオライトへの移行が可能であることを示すものであり非常に重要な結果である。

しかし 10:1,10:0.1 の比率では溶液中,土壌中からもあまり放射性 Cs を吸着できていなかった。 土壌中より溶液中の方が比較的吸着能が高く溶液中からの放射性 Cs 除去の方が容易であると考 えられる。大規模な除染を想定しているため 1:1 の比率の結果が良好でも現場で用いることは難 しい。

土壌:磁化ゼオライトの	溶液中の磁化ゼオライトの	土壌中の磁化ゼオライトの
比率	Cs 吸着能(%)	Cs 吸着能
1:1	99%	61%
10:1	32%	12%
10:0.1	22%	8%

表(2)-3 磁化ゼオライト(マグネタイト 30wt%)の土壌からの除染実験結果

2) 磁選機を用いた福島における除染実験

a. 実証試験地の土壌

対象土壌として、1000~2000Bq/kg レ ベルの比較的低い放射能汚染土壌として 川俣町を、10000Bq/kg 以上の高放射能汚 染土壌として南相馬市を借り上げたが、 南相馬市の土壌が低かったため、急遽、 10000Bq/kg 以上ある飯館村の土壌を取 り上げた。図(2)-8 に使用した3種の試 験土壌の組成分析データー(粘土・シル ト・砂の割合)を示す。飯館、南相馬、 川俣の粘土成分の割合は、それぞれ17%、 14%、16%とほぼ同じであった。表(2)-4 に粘土鉱物の組成を示す。土壌の粘土の 割合で特徴的なのは、除染の際、Cs を固 く吸着することで問題となるバーミュキ



図(2)-8 試験に使用した土壌

ュライトが多いことである。特に、南 相馬市の土壌では粘土成分の約半分が バーミュキュライトで占められていた。 これは生産者が肥料・水もちを良くす るために、土壌改良材として投入して いたことを物語るもので、不幸にも、 今回除染の妨げとなっている。

b. 除染の手順

図(2)-9 は平成24年度で 1号機を利用して実施した現 場実証試験の手順を示してい る。実際の除染に際して、直 ちに現場に導入できる方法と するため、できるだけ簡便で 誰もが使えることを視点にお き概略図のような手順とした。 即ち、土壌2kgと溶出助剤2L

(1:1の割合)を入れ、ハ ンドミキサーで10分間混合 する。磁選装置を傷めないた め 3mm 程度の穴のあいたメ ッシュで粒径の大きい砂や草 を取り除く(放射性 Cs は土 壌中の粘土鉱物にほとんど固 着しており粒径の大きい砂や 草にはあまり含まれていな い)。その後、直ちに磁選機 にかけて Cs 吸着磁化 Na-P1 型ゼオライトと土壌の分離を行っ た。ミキシングの際に、Cs のイオ ン交換と粘土からの溶出助剤とし て、KC1 とシュウ酸ないしシュウ 酸アンモニウムをそれぞれ 0.1%、 2%濃度など(実施例)になるよう 入れている。分離した土壌はマリ ネリ型放射能モニターで放射能測 定を行なった。図(2)-10は実験の 流れを示す写真などである。

表(2)-4 各土壌における粘土鉱物の組成

飯館	南相馬	川俣
63% カオリナイ	50% カオリナイ	84% カオリナイ
ト及び 1:1 粘	ト及び 1:1 粘	ト及び1:1粘土
土鉱物	土鉱物	鉱物
33% バーミキュ	48% バーミキュ	10% バーミキュ
ライト	ライト	ライト
4% 雲母	1% 雲母	7% 雲母



図(2)-9 除染手順の概略図



図(2)-10 磁選機を用いた除染実験

c. 磁化ゼオライトの種類による影響

サブテーマ(1)の(2)大量合成ゼオライトの合成方法と性能の中で、大量合成を行なった 磁化ゼオライトには、①同時合成、②市販マグネタイト使用、③時間差合成、の3種類あること を既に述べた。これらについて、現地実証試験に使用したところ、磁化ゼオライト①②は除染効 果があまりなく、除染効果が高いのは③の試料であることがわかった。②については、市販のマ グネタイトが 200nm と大きいために土壌との激しい撹拌によりマグネタイトが分離してしまう ことが原因であった。①と③については、マグネタイトのナノ微粒子を使用していることからほ ぼ同じような複合材料であるが、磁化ゼオライト①は同時合成による合成をしているため双方の 生成によりアルカリ分を消費するため、マグネタイトの生成量や、特にゼオライトの性能に影響 を及ぼすのではないかと考えられる。それぞれの性能については既に示しているように、磁化ゼ オライト中の陽イオン交換能力は③の方が高く、マグネタイトの量が①は 10wt%であるのに対し ③は 16wt%と、磁場回収能力が高いことも大きな理由である。これらのことより、以下に述べる 現場実証試験に用いたのは③磁化ゼオライトである。なお磁化ゼオライトに相当するのは図 (1)-15 と図(1)-16 におけるロット番号の 2012-7~2012-15 及び 2014-14 に相当する。

d. 除染結果(平成24年度)

平成24年度(平成24年7月~11月)に福島にて磁選機の1号機を用いて行なった結果を 示す。図(2)-11に飯館村の土壌(12000~16000Bq/kg)を用い磁選操作を行なった場合の磁選段数 による放射能濃度(¹³⁴Csと¹³⁷Csの合計値)の変化を示す。「回数」ではなく「段数」としたのは、 溶出助剤の混合が最初の1回のみであり、磁選機の構造は1段の磁選であり、これを複数回繰り

返すことにより実験を行なうが、磁選機 に3つの磁石を取り付けて3段としても 同じであるため「段数」として表記した。 放射能濃度とは、最初の放射能量を100% とした値である。磁化 Na-P1 型ゼオライ トの混合量は土壌に対して10%に統一し、 溶出助剤を変化させたときの放射能濃度 の変化を示す。初回に磁化 Na-P1 型ゼオ ライトと溶出助剤を添加し、ミキシング 及び磁選操作を行ない、分離された土壌 を再度磁選し2段目の操作とし、再々度 3段目の操作を行なった。

結果として溶出助剤の濃度に対してほ とんど依存性がなかった。全ての操作に ついて3段目の磁選により約20%まで放 射能濃度が低下し、80%の放射性Csを除 去できた。1段目の低下が小さいのは土 壌に含まれる砂鉄類の影響を受けたもの である。



 図(2)-11 飯館村の土壌に磁化ゼオライト 10%を 混合し除染を行なったときの磁選段数によ る放射能濃度の変化
 (溶出助剤の濃度を変えた4種類の結果)。

図(2)-12に各種土壌を用いて磁選操 作を行なった場合の磁選段数による放射 能濃度変化の例を示す。この場合、溶出 助剤を4%シュウ酸アンモニウム+ 0.1%KC1 混合溶液に統一した。放射能の 減衰率が大きいのは川俣、飯館、南相馬 の順であった。これは表(2)-2で示した 天然のゼオライトの一種であるバーミキ ュライトの含有率が多い程除染が困難で あるということを示している。川俣町の 土壌について磁化 Na-P1 ゼオライトの混 合量を5%と10%の2種で行なったが大 きな差はみられなかった。飯館の高濃度 汚染土壌と川俣や南相馬の低濃度汚染土 壌の除染結果を比較して、いずれにでも 本除染技術が適用可能であることがわか った。

e. 除染結果(平成25年度)

これまで述べたように平成24年度の現 場実証試験では、磁化ゼオライト③を用い、 土壌から平均80%もの優れた除染結果が 得られた。平成25年度についても川俣町 の水田にて4月から1号機及び2号機(2 号機が導入されたのは6月頃)を用いて現 地実証試験を再開した。

平成24年度と平成25年度について、 川俣の土壌と磁化ゼオライト③を用い、溶 出助剤を4%シュウ酸アンモニウム+ 0.1%KC1混合溶液に統一して、1号機によ り磁選実験を行なった結果を比較したのが 図(2)-13である。なお用いた土壌は、平成 24年度と同じ水田から取り出したもので あり、この水田は稲作を行なっていないた め、ゼオライトやカリウム塩などの散布を 全く行なっていない。川俣土壌について、 平成24年の結果は5%および10%の磁 化ゼオライトの混合量であるが、いずれに しても2回の磁選で約50%程度の除染結



いた選回数による放射能濃度の変化(磁化 ゼオライトの混合%を図内に示した)



図(2)-13 川俣土壌における磁化ゼオライトを用 いた磁選回数による放射能濃度変化における 平成24年度と25年度の比較(磁化ゼオラ イトの混合%は全て10%であるが、平成24 年度には5%の結果も示した)

果を示していた。しかし、平成25年度 では、3段の実験結果を示しており、約 70~85%程度土壌に残存しているこ とより、15~30%の除染効率にとど まっていることがわかる。3段の磁選で より確実に磁化ゼオライトを磁選したの にもかかわらず、明らかに平成24年度 の結果より平成25年度の除染効率が下 回っている。

6月からは2号機を用いて同様の実験 を行なった。その比較を図(2)-14 に示す。 3回の除染では、2号機でもがほぼ同様 の結果であることがわかる。従って、 実験のバラツキの範囲内の結果であるこ とより、平成25年度に行なった磁選機 の改造効果を明確に示すことはできなか った。ただし、1段目の立ち下がりが2 号機の方が大きい傾向があることより磁 選機の吸着性能は向上していることがわ かる。



1号機と2号機の比較

既に述べたように、平成25年度については平成24年度と比べて土壌からの除染効率が低い。 試験した川俣土壌の放射能の値(¹³⁴Csと¹³⁷Csの合計)は約1600~2000Bq/kgの範囲の値を保っ ていることより、全ての放射性Csのうち除染し易い放射性Csのみ洗い流されたということは考 えにくい。この除染効率低下の原因として最も疑われるのは放射性Csの土壌への固着状態の変 化である。すなわち、土壌に含まれる粘土鉱物の中でも最も放射性Csを強く取り込んでいると 考えられるバーミキュライト(図(1)-1)の層間へより深く入り込むことにより脱離しにくくなっ ているということである。

ここまで述べてきた除染実験では、溶出助剤として比較的濃度の高いしゅう酸としゅう酸アン モニウムを用いてきた。しかし、溶出助剤は土壌の脱離を促す役割を担うが、特にアンモニウム 塩の濃度の高い場合は逆に磁化ゼオライトに吸着した放射性 Csの脱離も促すことになる。また、 塩害の原因となるため濃度の低い溶出助剤の使用が求められる。磁化ゼオライト③は図(1)-22 で 示されたように NH₄の存在量の増加とともに Cs⁺吸着率が低下していた。つまり存在量を減少さ せることにより除染効果を高めることができることが期待できる。

図(2)-15 は飯舘村の土壌を用いた溶出助剤中のしゅう酸アンモニウム量を 0.1%から 2%に変 えた場合における除染結果である。 2%に固定したしゅう酸はイオン交換作用に関与せず土壌の 破砕効果があると考えられる。しゅう酸アンモニウムを 2%としたときよりも 0.1%や 0.5%の方 がわずかに優れた除染効果を示した。最初から肥料としてアンモニウムは土壌中に既に存在し、 実際の存在量は各土壌により異なり確認することができないのでアンモニウムの必要量は判断す ることはできなかった。今回の磁選実験の結果は、やはり図(2)-12 や図(2)-13 で示したようにか なり除染効率が悪いことがわかる。も う1点気がついた点は、土壌と溶出助 剤の混合比をこれまで1:1で実験を 行なってきているが、今回の実験では 磁選前の混合懸濁液の粘土が高く、磁 選操作時に磁化ゼオライトと供に磁選 機に付く土壌の量が多い点である。こ の原因としては使用した土壌中の水分 が少ないためであると考えられる。こ れは、土壌と磁化ゼオライトとの分離 を阻害するものであるため、できるだ け水に近い性状であることが高い除染 効果が臨まれる。

そこで、溶出助剤を2%しゅう酸+ 0.1%しゅう酸アンモニウムに固定し、 土壌に対する液量をこれまでは1:1 であったのに対し、2倍、3倍、5倍 と変化させ、除染性能を比較した。図 (2)-16 にその結果を示す。従来の1: 1と比べ、溶出助剤量の増加により除 染効率は高くなることが明らかになっ た。この実験では3倍量で約65%ま で放射能が減衰した。土壌によりバラ ツキが生じるため適切な溶出助材量を 決定するのは難しいが、従来の1:1 よりも量を増すことは効果的であるこ とが明らかになっ。最適条件を検討し ていくことでさらに除染効果の高かめ ていくことができると考えられる。



(3) 使用済み磁化ゼオライトの再使用による除染効率の向上

図(2)-17に磁化ゼオライトを用いた土壌からの除染方法をまとめた図を示す。

- ① 溶出助剤による土壌からの放射性 Cs 溶出
- ② 磁化ゼオライト混合による放射性 Cs 移行
- ③ 磁選による磁化ゼオライト取り出し(減量化1)
- ④ 使用済み磁化ゼオライトによる再利用(減量化2)
- ⑤ 溶出助剤による磁化ゼオライトからの溶出過程
- ⑥ 溶出した放射性 Cs の乾燥などによる固形化(減量化3)

の過程により減容化を繰り返し除染・濃縮を行なう。これまで現場で行なってきた除染過程は① から③までである。仮に土壌に対し10%の磁化ゼオライトを使用し、100%磁化ゼオライト に放射性 Cs が移行したとすると1/10の減量化ということになる。さらに磁選回収した放射 性 Cs を含む磁化ゼオライトを同様の除染に使用し、放射性 Cs を磁化ゼオライトに吸着したまま 再使用できたとすると、2倍の土壌に対し除染ができたことになり、トータル1/20の減量化 であり、5回繰り返すことができれば1/50ということになる。ゼオライトの放射性 Cs 吸着 サイト数と比べ、土壌に含まれる放射性 Cs の量はきわめて微量であることから、この繰り返し 使用は可能である。この節では、この繰り返し使用の可否について実験により検討した。さらに、 磁化ゼオライトに濃縮された放射性 Cs を磁化ゼオライトに対する溶出助剤にて溶出させ、その 液を乾燥・固化することにより著しい減量化が可能となる。この⑤以下の過程については本研究 では行っていないが将来の重要な試みであると考えられる。



、美歌は1」なうていない

図(2)-17 土壌からの放射性 Cs 除染による減容化技術

図(2)-18 に④の磁性化ゼオライトの再利用を試みた結果を示す。この場合、除染実験で使用し 磁選により回収された放射性 Cs を含む磁化ゼオライトを、試料を室温で放置して乾燥し、再度 ①から③の実験における無使用の磁化ゼオライトの代わりに使用した。また、従来は最初に磁化 ゼオライトと溶出助剤を混合し、10分間ミキシングを行なった後に磁選段数を2~3回行なっ ている。この実験では、再生磁化ゼオライトの性能を確認し、かつより除染効果の高い条件とい うことで、磁選を1回する毎に磁化ゼオライト10%と溶出助剤として2%しゅう酸アンモニウ ム溶液を加え、10分間ミキシングを行ない実験をした。その結果、使用済みであるため磁化ゼ

オライトには土壌の2~5倍程度の 放射性 Cs を吸着している。それに も関わらず、1回目で約10~2 0%、2回目で約50%の放射性Cs 濃度の減衰を確認することができた。 図(2)-18 にあるように再現性を確認 するため5回同じ実験を行なったが ほぼ同じような結果であった。これ により、使用済み磁化ゼオライトの 再使用が可能であることを確認した。 この理由としては、土壌中の放射性 Cs がきわめて少ないため、磁化ゼオ ライトに十分なイオン吸着性能を有 していることと、磁選回収で回収さ れた磁化ゼオライトを使用している ことから、回収が困難な磁化ゼオラ イトが最初の使用で除去されたこと も大きな要因であると考えられる。



(4) 溶出助剤の影響についての実験結果

1) 溶出助剤による土壌からの Cs⁺溶出方法

a. 実験方法

これまで、溶出助剤としてしゅう酸とシュウ酸アンモニウムを用いている。しかし、溶出助剤 の種類や濃度による影響については詳細に調べていない。実験方法を図(2)-19に示す。放射性 Cs を含む飯館村の土壌200gに対してしゅう酸、クエン酸などの酸性溶液や塩化カリウム、しゅ う酸アンモニウムなどの陽イオン溶液を用いた溶出助剤10を10分間ハンドミキサーで撹拌し 24時間放置した。上澄み液をマリネリ型放射能モニターにより放射能を測定した(放射能分析 ①)。また上澄み液は土壌の微粒子が混合しているため、5Cの定量ろ紙を用いてろ過し、ろ過 液を再びマリネリ型放射能モニター(マグネテックジャパン製)で放射能測定した(放射能分析 ②)。マリネリ型放射能モニターの検出器には NaI(Ti)を使用しており半導体検出器よりエネルギ ー分解能は劣るが大体積の結晶では非常に高い効率を持つガンマ検出器であるため本実験に最適 であった。また、溶出助剤の効果を調査するためろ過液の pH やろ紙に残った土壌の重量を測定 した。



図(2)-19 飯館村土壌からの放射性 Cs 溶出試験

b. 上澄み液への放射性 Cs の脱離

図(2)-20 と図(2)-21 は溶出助剤(上澄み液)による土壌中からの放射性 Cs の脱離率を放射能分

析①から計算し示している。それ ぞれの図で横軸は添加した陽イオ ンを含む試薬の濃度(図(2)-20), イオン濃度(図(2)-21)を示して いる。上澄み液の結果において、 溶出助剤の濃度を高めれば脱離率 は増大する。しかし、溶出助剤の 種類によって値がかなりばらつい た。特に、酸を含む場合(○や△ などの白抜きの点)に高い脱離率 が得られた。これは、酸を含む場 合、土壌が微細化し、上澄み液に 土壌粒子が混ざりやすいためであ ると考えられる。純水、シュウ酸 及びクエン酸などの酸のみの場合、 放射能はほぼゼロであった。この ことより、土壌から液中への Cs⁺ 溶出にはカリウム塩やアンモニウ ム塩が必ず必要であることがわか った。



図(2)-20 溶出助剤(上澄み液)による土壌中からの放射性 Csの脱離率

図(2)-22 は上澄み液を濾過 したときの土壌の重さ (g) に 対する放射能分析比(土壌+ 溶出助剤/上澄み液)をプロ ットした(シュウ酸やクエン 酸などの酸を加えた場合は〇 の白抜きの点)。実験途中で 上澄み液中の土壌重量との関 係に気がついたためすべての 溶出助剤のデータではないが 上澄み液中の土壌の量と放射 能値には依存性があることと 考えられる。この結果は、「上 澄み液」中に分散している土 壌の量が放射能値に強く影響 を与えていると考えられる。 しかし、元の土壌の量は 200g であり、その内の 20g の土壌 が「上澄み液」に含まれてい たとしても脱離率は10%とな るはずであるが、実際は約40% であり約4倍高い値となってい る。これは、微細化した土壌中 に放射性セシウムが多く含まれ ていることを示している。



図(2)-21 溶出助剤(上澄み液)による土壌中からの放射性 Cs の脱離率(イオン濃度)



図(2)-22 上澄み液を濾過したときの土壌の重さ(g)に対す る放射能分析比

放射能分析比=(土壌+溶出助剤/上澄み液)

c. ろ過液への放射性 Cs の脱離

図(2)-23 と図(2)-24 は溶出助剤(ろ 過液)による土壌中からの放射性 Cs⁺の脱離に示す。それぞれの図で横 軸は添加した陽イオンを含む試薬の 濃度(図(2)-23),イオン濃度(図 (2)-24)を示している。また上澄み液 よりもかなり小さいが確かに Cs⁺が 液中に存在していることがわかる。 イオン濃度で比較することによりさ らにバラつきが小さくなっている。 これは陽イオン量が土壌中の Cs⁺放 出に大きく起因しているためと思わ れる。硝酸カルシウムではあまり脱 離しないのは土壌中の Cs⁺を吸着し ているサイトに水和しやすい Ca²⁺が 入り込みにくいためと考えられる。 よって植物の栄養源として吸収され る K⁺,NH₄⁺を用いるのがベストでは ないかと思われる。また、バラツキ はあるものの酸を入れたものと入れな いものではほとんど同程度の値を示し た。従って、低濃度の酸の存在は、Cs⁺ の液中への遊離にはほとんど影響しな いことが考えられる。しかし酸の存在 により土壌粒子が微粒子になり磁化ゼ オライトとの接触効率が向上する可能 性もあるため酸性溶液を用いた除染実 験も考慮する必要がある。



図(2)-23 溶出助剤(ろ過液)による土壌中からの放射性 Csの脱離率



射性 Csの脱離率(イオン濃度)

d. 除染の反応機構

これらのことを総合して溶出助剤と土壌や磁化ゼオライトとの反応機構を以下のようにまとめた (図(2)-25)。

- ① 磁化ゼオライトが存在する場合、Cs⁺と K⁺のイオン交換が起こり、CEC の大きい磁化ゼオ ライトへ移行したと考えられる。
- ② 微細粒子へ Cs⁺が移行し磁選機の巻き込みにより除染率が高まった可能性もある。(磁化 ゼオライトの種類によっては除染できないことより、主な機構とは考えにくい)



図(2)-25 除染の反応機構(溶出助剤と土壌及び磁化ゼオライトとの関わり

e. 試験後の溶出助剤の pH

表(2)-5 は実験後の溶出助剤(ろ過液)の写真と pH を示している。酸を含む溶出助剤ではろ液 に着色しているものも多くみられる。これは土壌粒子を破壊しているもしくは土壌中の物質と反 応したためではないかと考えられる。図(1)-26 から磁化ゼオライトは pH1.5 以下では構造が破壊 され、吸着することができないため溶出助剤の pH は考慮する必要がある。酸を含む溶液は比較 的 pH が低くなっている。しかし酸を含んでいる場合でもしゅう酸アンモニウムを用いた場合、 pH が比較的高い。これはしゅう酸アンモニウムが緩衝溶液のような役割をしているのではないか と思われる。従って、これまで実験を行なってきたしゅう酸としゅう酸アンモニウムの混合溶液 を用いるのが最適であることがわかる。

pH5.03	pH1.77 しゅう蔵	pH2.68 チェン酸
pH5.41 0.1%塩化カリウム	pH5.56 1%塩化カリウム	単本 198 塩化カリウム からの 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10
pH5.68 0.1% しゅう酸アンモニウ ふ	pH8.75 1%しゅう酸アンモニウム	pH5.74 4%しゅう酸アンモニウム
pH6.76 0.1%塩化セシウム	pH8.57 1%塩化セシウム	
pH1.70 1%しゅう酸+ 0.1%塩化カリウム	рH2.36 1%しゅう酸+ 1%塩化カリウム	pH1.71 1%しゅう酸+ 4%塩化カリウム

表(2)-5 溶出助剤(ろ過液)の写真とpH(次のページに続く)

pH1.70	pH2.36	pH1.71
1%しゅう酸+	1%しゅう酸+	1%しゅう酸+
0.1%塩化カリウム	1%塩化カリウム	4%塩化ガリウム
pH7.75 1%しゆう酸+ 0.1%しゆう酸アンモニウ ム	pH6.51 1%しゆう酸+ 1%しゆう酸アンモニウム	pH8.46 1%しゆう酸+ 4%しゆう酸アンモニウム
pH6.76 1%しゅう酸+ 0.1%塩化セシウム	pH1.89 1% しゅう酸+ 1%塩化セシウム	
pH2.63	pH2.57	pH2.51
1%クエン酸+	1%クエン酸+	1%クエン酸+
0.1%塩化カリウム	1%塩化カリウム	4%塩化カリウム


2) 模擬土壌からの Cs⁺溶出実験

a. 本実験の目的

土壌中に吸着した放射性 Cs を溶出し、磁化ゼオライトによって回収した結果について述べて きたる。しかし、土壌に対しての除染の研究は、土壌が均一でないため困難である。そこで、本 研究の目的は、土壌からの除染をより効率的に行うために、土壌からの放射性 Cs の除染を困難 にしている要因と考えられているバーミキュライトを模擬土壌として用い、バーミキュライトか ら磁化 Na-P1 型人工ゼオライトを用いた最適な除染条件、特に溶出助剤として使用するしゅう酸 としゅう酸アンモニウムの比率を検討することである。

b. 実験方法

本研究で使用したバーミキュライトは市販バーミキュライト(PROTLEAF 製)であり、工業的製 法によって作製されたもの(通常、ひる石を約 800℃で焼結処理を行い膨張させる)であるため表面 上への不純物や層間の膨潤が不十分であることが懸念されるため、まず、以下のような洗浄過程 を前処理として行った。50ml遠心管に乳鉢によって粉砕された市販バーミキュライト 3gを量り、 さらに純水 50mlを加え、30min 恒温振とう水槽機(トーマス化学機器社製)で振とうさせ、5min 遠 心分離を行った。上澄み液を除去し、沈殿物を 70℃で一晩以上乾燥させて粉砕し、粉末状にして 保存した。これにより作製した試料を以降の実験に用いた。この試料を以降、「洗浄バーミキュ ライト」として取り扱う。

三角フラスコに洗浄バーミキュライト 1gを量り、あらかじめ調製しておいた 0.020M CsClを 50ml 加え、lh 恒温振とう水槽機(トーマス化学機器社製)で振とうし、三角フラスコ内の懸濁液を 50ml 遠心管に移し 5min 遠心分離した。そして上澄みを以降の測定のため回収した。

続けて 50ml の純水を加え、30min 恒温振とう水槽機で振とうし、洗浄を行い、5min 遠心分離 した。同様に上澄み液を回収した。この操作をもう1回繰り返した。この操作を行った後に以降 の溶出試験及び模擬除染試験を行った。

c. 実験結果

Cs 飽和過程を行った洗浄バーミキュライトからの Cs 溶出試験をしゅう酸(COOH)2としゅう 酸アンモニウム(NH4),C,O4の2種類の溶液を用いて溶出試験を行った。また、それぞれを組み合 わせた溶出助剤による溶出試験に関しても一部行った。表(2)-6に試験を行った溶出助剤の濃度お よびその組み合わせを示す。

$(\text{COOH})_2 \rightarrow$	0.0%	0.1%	0.5%	1.00/	2.0%
$(NH_4)_2C_2O_4 \downarrow$	0.0%	0.1%	0.3%	1.0%	2.0%
0.0%	0	0	0	0	0
0.1%	0	0	0	×	×
0.5%	0	0	0	×	×
1.0%	0	0	0	×	×
4.0%	0	0	0	×	×

表(2)-6 溶出試験を行った溶出助剤の組み合わせ

※〇:溶出試験を行った ×:溶出試験を行わなかった

そして、図(2)-26からどちらの溶出 助剤及び組み合わせを行った溶出助剤 でも最大で約25%程度の溶出を確認 することができた。また、各溶出助剤 も濃度が大きくなるほど溶出率の増加 を示す結果となった。

また、この図の結果をまとめると図 (2)-27のようになる。これより同じ濃 度の(NH₄)₂C₂O₄溶液でも(COOH)₂溶液 を組み合わせた溶出助剤とすることで 溶出率が増加する傾向にあり、このこ とから双方が混在することによって Cs の溶出の促進もある程度なされて いると推測できる。

図(2)-26 溶出助剤の濃度変化による溶出試験の結果



図(2)-27 溶出試験におけるバーミキュライト中からの Cs 溶出割合

3) 各種ゼオライトの放射性セシウム吸着能

ここでは、放射性セシウムを吸着する母体であるゼオライトに関し、Na-P1型以外のゼオライト種の放射性セシウム吸着能力を Na-P1型人工ゼオライトのそれと比較検討した。これは、Na-P1型人工ゼオライトよりも放射性セシウム吸着能力が高く、かつ安価なゼオライト資材があれば、 それを活用することによって、より効率的な除染に貢献することができるからである。

まず、いくつかのゼオライト種について、水溶液中からのセシウム吸着能を調べた。用いたゼオ ライト試料の陽イオン交換容量(CEC)の値を表(2)-7に示した。セシウムなどの陽イオンの吸 着容量を示す CEC の値は、230 cmol kg⁻¹(天然モルデナイト)から 615 cmol kg⁻¹(合成ゼオライ トA)までと幅広かった。安定セシウム同位体の試薬を用い(¹³³CsNO₃)、10 ppm のセシウム水 溶液を調製した。これに、0.045 M あるいは 0.45 M の NaCl または NH₄Cl を共存させ、各種ゼオ ライト試料を量を変えて添加した。

試料	CEC 測定値(cmol/kg)		
ゼオライト A(合成)	615		
ゼオライト P(合成) ゼオライト P(人工)	543 248		
ゼオライト X (合成)	556		
ゼオライト Y (合成)	347		
モルデナイト (天然)	230		

表(2)-7 各種ゼオライト試料の陽イオン交換容量(CEC)

図(2)-28 と図(2)29 に NaC1 と NH₄C1 についての吸着等温線をそれぞれ示す。すべてのゼオライト種の場合で、共存塩濃度の増大と共に吸着量が低下した。また、その低下の程度は同一濃度の場合、NaCl 共存の場合よりも NH₄Cl 共存の場合で大きかった。これらのことは、ゼオライトに対するセシウムイオンの吸着は、共存陽イオンの影響を受けること、また、その影響はナトリウムイオンよりもアンモニウムイオンにおいて大きいことを示している。

吸着等温線をゼオライト試料間で比較すると、すべての場合で、天然モルデナイト試料が最も 高いセシウム吸着能を示した。表(2)-7に示した通り、このモルデナイト試料の CEC は 215 cmol kg⁻¹と、用いた試料の中では最小である。このことは、除染に際してのゼオライトのセシウムイ オン吸着能力においては、ゼオライトの CEC (容量)ではなく、吸着選択性(強度)が大きな要 因であることを示している。





図(2)-28 塩共存下での各種ゼオライトのセシウムイオン吸着等温線



図(2)-29 塩共存下での各種ゼオライトのセシウムイオン吸着等温線

用いた天然モルデナイト試料は福島県産で、価格は 1kg 当たり 30~50 円と安価である。なおこの天然モルデナイトは、分級後、粒径の異なる幾つかの製品として販売されており、この実験で用いたものは最も粒径が小さいものである。以上のことから、放射性セシウムの除染に用いるゼオライト種として、モルデナイトが、吸着能的にも、価格的にも、最も優れていると判断した。

なお、参考のため、セシウムと同じ放射性元素であるストロンチウムについてもセシウムと同様の実験を行なった。NaCl と NH₄Cl の結果を図(2)-30 と図(2)-31 にそれぞれ示す。各ゼオライト 試料の吸着能の順序は、セシウムの場合とは大きく異なり、CEC が最大のゼオライト A で最も吸 着能が大きかった。セシウムイオンの吸着能力が最も大きかったモルデナイトのストロンチウム 吸着能は、用いたゼオライト種の中では最小であった。以上のことは、汚染水や汚染土壌がセシ ウムとストロンチウムの両者を含んでいる場合には、2種類のゼオライト種(モルデナイトとゼ オライト A)を組合せて用いることが有効であることを示している。



図(2)-30 塩共存下での各種ゼオライトのストロンチウムイオン吸着等温線



図(2)-31 塩共存下での各種ゼオライトのストロンチウムイオン吸着等温線

4) セシウム汚染土壌の磁性化ゼオライトによる除染のメカニズム

既往の研究成果から、セシウムによって汚染された土壌から、常温・中性 pH 条件下での洗浄 法によっては、セシウムイオンは溶脱し難いことが示されている。それにも拘らず、磁性化ゼオ ライトを用いた除染方法が一定の成果をあげている理由は、汚染土壌とゼオライトが、懸濁状態 で「共存」していることにある。ここでは、除染すべきもの(汚染土壌など)と吸着材(ゼオラ イトなど)が、水溶液中を介して共存していることを利用する方法を「共存法」と呼ぶことにす る。

共存法において、効率的にセシウムなどの汚染物質が除去されるメカニズムは、いわゆる平衡 移動の原理によるものである。セシウム汚染土壌をある洗浄液で処理すると、僅かではあるがセ シウムイオンが脱着し、水溶液中に存在するようになる。セシウムイオンの土壌成分、特に、バ ーミキュライトや雲母などの2:1型層状ケイ酸塩粘土鉱物の frayed Edge に対する吸着力は非常 に強いため、ほんの僅かにセシウムイオンが脱着した状態で平衡状態となる。すなわち、通常の (常温、中性付近の pH 条件下)では、現在の福島県付近の汚染土壌からは、セシウムイオンは ほとんど脱着しない。しかし、ここにゼオライトなどの吸着剤が近傍に存在すると、水溶液中の セシウムイオンを吸着する結果、水溶液中のセシウムイオン濃度が減少し、平衡移動の原理によ って、さらにセシウムイオンが土壌から脱着する。これが繰り返される結果、土壌からセシウム イオンが除去される。以上のメカニズムを図(2)-32に示した。なお、このような平衡移動は、洗 浄液を更新する繰り返し洗浄法でも同様に起こる。

共存法には、下に示すようにい くつかの種類があり、磁性化ゼオ ライトを用いる方法はそのひとつ である。

①磁性化ゼオライト法
②篩分け法、沈降法
③ティーバッグ法
②は、土壌粒子とゼオライト粒子の粒径が異なるような条件下で用いることができる。
③は、土壌とゼオライトを膜によって隔てる方法で、外圧を掛けることによって、より効率性が増大する。



図(2)-32 共存法の概念図

5) 天然モルデナイトを用いた除染試験

次に、ゼオライト種のうちでセシウムイオンの吸着能が最も高かった天然産のモルデナイトの、 共存法によるセシウム汚染土壌除染試験を行った。天然モルデナイトの磁性化が達成されていな いため、上記の②篩分け法によって試験を行った。ここで用いた篩分け法は、大きく2つに分類 される。②A:細粒土壌あるいは細粒化土壌と粗粒モルデナイト、②B粗粒土壌と細粒モルデナ イト、である。予備試験を含め、種々の試験を行った結果、セシウム汚染土壌を細粒化し、硝酸 鉄水溶液で前処理の後、洗浄液として蒸留水を用い、粗粒のモルデナイトと混合し、攪拌の後、 篩分けする、という方法が最も効果的であった。その結果を図(2)-33に示す。図に示したように、 洗浄液としては、シュウ酸アンモニウムや塩化カリウム水溶液よりも、水のみの方が除染効果は 大きかった。これは、共存法においては、土壌とモルデナイトとの吸着能の差が大きい条件下の 方が、より除染効果が大きいためである(図(2)-34)。すなわち、モルデナイトを用いる場合に は、洗浄液として水道水を用いることができ、コストの低下につながる。

6) 天然モルデナイトの磁性化

以上のように、天然モルデナイトはセシウム汚染土壌の除染においては、Na-P1型人工ゼオラ イトよりも有効であることが示されたため、次に、天然モルデナイトの磁性化を試みた。モルデ イト存在下でマグネタイトを合成 しても、十分な強度の複合体は得 られなかった。そこで、モルデナ イトを水酸化ナトリウムで処理し てその表面を一部溶解しながら、 細粒のマグネタイトと混合するこ とで、現状で最も強固な複合体を 得た。この複合体を用いた福島汚 染土壌の除染試験では、対照とし て用いた磁性化 Na-P1 型人工ゼオ ライトよりも高い除染率を示した が、モルデナイトとマグネタイト の解離が一部認められた。天然モ ルデナイトの磁性化は現在も検討 中である。

ナイトはすでに結晶化しているため、これに単にマグネタイトを混合したり、あるいはモルデナ



図(2)-33 福島の汚染土壌を用いた篩分け法による除染試験



図(2)-34 土壌(バーミキュライト)とモルデナイトのセシウム吸着能の比較

5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

まず、磁選機については、平成24年度中に磁選機の1号機を完成させ、福島現地で除染実験 をおこなった。その結果、土壌からのきわめて優れた除染結果が得られた。平成25年度では、 磁化ゼオライトの磁石への吸着率と、吸着した磁化ゼオライトをスクレーパーにより回収する回 収率双方についての改良を行った2号機を完成させた。これは、今後この方法により土壌除染を 行なうためには重要な技術開発であると考えられる。

問題点としては、平成25年度に行なった除染性能評価において、平成24年度と比較して、 その性能の向上を示す結果は得られなかったことである。これは、土壌への放射性 Csの固着状 態が変化したためでると考えられ、その原因の究明も今後の除染において重要である。また、除 染実験で使用済み磁化ゼオライトの再使用が可能であることがわかった。これにより、使用磁化 ゼオライトの減量化が可能となる。

この磁化ゼオライトを用いて磁選機により回収する方法は、土壌からの除染が可能である画期 的な方法であり、磁化ゼオライトを用いる除染方法は土壌からの除染方法として有望である。現 在の研究結果では、磁化ゼオライトの混合量を増やし、再使用を行なうことにより土壌からの除 染効率の向上を十分達成できると考えられる。

(2)環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

まだ改良点は多いが、磁選機の性能は向上しており、いくつかの改良点について検討を行って いるところである。この磁化ゼオライトを用いる除染技術については経済産業省から打診があり、 現在南相馬の中小企業と共同で磁選機製造の実用化を進めることを検討しているところである。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

1) 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, Vol.1(No.1), 9-13 (2013)

"磁化 Na-P1 型ゼオライトによる土壌 Cs の除去技術の開発"

<その他誌上発表(査読なし)>

1) 青野宏通、月刊愛媛ジャーナル、5月号, 82-85 (2013)

「放射性セシウムを吸着した後に磁場回収が可能なゼオライト-マグネタイト複合材料の開 発」

- 2) 青野宏通, 逸見彰男、技術情報協会(7月発刊), 627-631 (2013)
- 「第15章-第1節 人工ゼオライトを活用した研究開発テーマの発掘」
- 3) 青野宏通,逸見彰男、「放射線遮蔽」,「放射性物質吸着・分離」,「除染」 に関する材料,設備,測定 -最新技術便覧-(仮題)印刷中
- 「磁化ゼオライトによる放射性セシウム吸着技術について」

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 青野宏通、山本 徹、松枝直人、逸見彰男: 第1回環境放射能除染学会(2012) 「磁化ゼオライトによる放射能汚染土壌の除染実用化技術の開発」
- 2) 青野宏通、渡部祐輔、田村一将、山本 徹、松枝直人、逸見彰男: 第25回日本セラミック ス協会秋季シンポジウム (2012)

「Cs 除染を目的としたゼオライト-フェライト複合材料の開発」

- 3) 田村一将、青野宏通、渡部祐輔、山本 徹、松枝直人、逸見彰男: 第19回ヤングセラミス トミーティング in 中四国 (2012)
- 「Cs 除染を目的としたゼオライト-フェライト複合材料の開発」
- 4) 青野宏通、山本 徹、松枝直人、逸見彰男: 第2回環境放射能除染学会(2013) 「磁化 Na-P1 型ゼオライトによる土壌からの放射性 Cs 除去技術の開発」
- 5) 櫻木健司、佐藤雅人、森 博、荻田富美幸、青野宏通、逸見彰男、山本 徹: 第2回環境放 射能除染学会 (2013)

「放射能土壤除染・水系除染を可能にする磁選機の開発」

- 6) 青野宏通:愛媛大学-総合地球環境学研究所共同国際シンポジウム
- 「福島の放射性セシウム除染を目的とする機能性ゼオライトの開発」(招待講演)
- 7) 青野宏通、山本 徹、松枝直人、逸見彰男: 第26回日本セラミックス協会秋季シンポジウム (2013)

「ゼオライト-マグネタイト複合材料の開発と放射性セシウム除染への応用」(招待講演)

8) 山田啓三、板垣吉晃、Erni Johan、山本 徹、松枝直人、逸見彰男、青野宏通: 第26回日 本セラミックス協会秋季シンポジウム (2013)

「放射性セシウム除染を目的とした珪藻土からのモルデナイト及びその複合材料の合成」

- 9) 溝口裕己、板垣吉晃、Erni Johan、山本 徹、松枝直人、逸見彰男、青野宏通: 第26回日 本セラミックス協会秋季シンポジウム (2013)
- 「土壌からの放射性セシウム除染を目的とした Na-P1 型ゼオライト-マグネタイト複合材料の 合成条件」
- 10)田村一将、青野宏通、山本 徹、松枝直人、逸見彰男:第26回日本セラミックス協会秋 季シンポジウム (2013)

「ゼオライト-マグネタイト複合材料を用いた汚染土壌からの放射性セシウム除去」

11) 青野宏通: 第49回ナノバイオ磁気工学専門研究会 (2013)

「磁選による土壌からの放射性セシウム除染を目的としたゼオライト-マグネタイト複合材 料の開発」(招待講演)

12) 山田啓三、板垣吉晃、Erni Johan、山本 徹、松枝直人、逸見彰男、青野宏通: 第20回 ヤングセラミストミーティング in 中四国(2013)

「除染を目的としたモルデナイトの人工合成」

13) 溝口裕己、板垣吉晃、山本 徹、松枝直人、逸見彰男、青野宏通: 第 20 回ヤングセラミ ストミーティング in 中四国(2013)

「除染を目的とした Na-P1 型ゼオライト-マグネタイト複合材料の開発」

- 14) 田村一将、青野宏通、山本 徹、松枝直人、逸見彰男: 第 20 回ヤングセラミストミーティング in 中四国(2013)
- 「ゼオライト-マグネタイト複合材料を用いた福島土壌からの放射性セシウム除染」
- 15) 青野宏通: 日本地球惑星科学連合 連合大会(2014) 「土壌からの放射性セシウム除染を目的としたゼオライト-マグネタイト複合材料の開発」

(3) 出願特許

- 1) 青野宏通、逸見彰男、山本 徹、松枝直人: 「ゼオライト及びその製造方法並びにセシウムの選択特異的捕獲方法」、PCT 国際出願 PCT/JP2013/56085、平成 25 年 3 月 7 日
- 2) 青野宏通、逸見彰男、山本 徹、松枝直人: 「磁化ゼオライト及びその製造方法並びにセシウムの選択特異的捕獲方法」、特願 2013-83772、平成 25 年 4 月 12 日
- 3) 逸見彰男、山本 徹、松枝直人、エルニ・ジョハン、青野宏通、松岡 寛、宍戸真美:「磁 性ゼオライト製造装置」、特願 2013-123104、平成 25 年 6 月 11 日

(4)シンポジウム、セミナー等の開催(主催のもの)

「特に記載すべき事項はない」

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 愛媛新聞(24年7月6日)
- 2) 愛媛朝日放送 スーパーJチャンネルえひめ(24年8月9日磁化ゼオライトの除染方法について7分程度放送)
- 3) あいテレビ Newsキャッチあい(24年8月9日磁化ゼオライトについて7分程度放送)
- 4) 朝日新聞(24年8月18日 愛媛県地方版)
- 5) あいテレビ Newsキャッチあい(24年9月8日磁化ゼオライトの除染方法について7分程度放送)。
- 6) BS-TBS News21サタデースコープ(24年11月21日磁化ゼオライトの除染方法について7分 程度放送)
- 7) NHK松山放送局 いよ×イチ(24年12月11日磁化ゼオライトの現地除染方法について9分 程度放送)

- 8) NHK おはよう日本(24年12月20日 磁化ゼオライトの現地除染方法について8分程度放送)
- 9) あいテレビ Newsキャッチあい(25年2月9日除染状況及び環境活動に関する表彰について8 分程度放送)
- 10) 愛媛新聞(25年3月8日)
- 11) あいテレビ Newsキャッチあい(25年4月17日福島除染成果について7分程度放送)
- 12) 読売新聞・愛媛新聞・産経新聞・朝日新聞・日本経済新聞・毎日新聞・福島民報・福島民 友(25年4月18日)
- 13) あいテレビ Newsキャッチあい(25年6月7日磁化ゼオライトによる福島除染について4分程 度)
- 14) **TBS** 夢の扉+ (25年6月9日 磁化ゼオライトによる福島除染について24分程度)
- 15) B S T B S 夢の扉+ (25年6月13日 磁化ゼオライトによる福島除染について24分程度)
- 16) あいテレビ Newsキャッチあい (25年6月12日磁化ゼオライト除染実験の様子について8 分程度)
- 17) あいテレビ Newsキャッチあい (25年6月25日福島除染について8分程度)
- 18) 愛媛新聞 (25年10月7日)
- (6) その他

 第9回 三浦保環境賞(大賞) 三浦保環境賞実行委員会主催、あいテレビ共催(平成25年2 月8日)

8. 引用文献

- 原子力規制委員会:原子力規制委員会ホームページ (http://radioactivity.nsr.go.jp/ja/contents/8000/7480/24/362_0513_11.pdf) (2013). 「放射線モニタリング情報」
- 2) 大木 久光:技報堂出版、pp.2-20 (2012). 「イラストでわかる原発と放射能」
- 3) 小野 嘉夫・八嶋 健明/編:講談社、pp.1-7,及び pp.33-35 (2000). 「ゼオライトの科学と工学」
- 4) ICDD(Internationak Centre for Diffraction Data)PDF カード番号「00-039-0219」
- 5) C. BAERLOHER, L. B. MCCUSKER, D. H. OLSON: The Structure Commission of the International Zeolite Association, pp146-147 (2006).

"ATLAS OF ZEOLITE FRAMEWORK TYPES"

6) W. YANXIN, G. YONGLONG: Jounal of Science in China, pp.967-976 (2003).

"Synthesis of zeolites using fly ash and their application in removing heavy metals from waters"

- MUSYOKA N. M., PETRIK L. F: Journal of International Mine Water Association, pp.680-687 (2009).
 - " Removal of toxic elements from brine using zeolite Na-P1made from a South African coal fly ash"
- 8) 白水晴雄:朝倉書店、pp.7-19 (1988).

「粘土鉱物学ー粘土科学の基礎」

- 9) G. SPOSITO, N. T. SKIPPER, R. SUTTON, S. PARK, A. K. SOPER, and J. A. GREATHOUSE: Jounal of the National Academy of Sciences colloquium,96, pp.3358–3364 (1999).
 "Surface geochemistry of the clay minerals"
- R.J.M.J. VLOGELS, J.T. KLOPROGGE, J.W. GEUS: Jonal of Microporous and Mesoporous Materials 77, pp. 159-165 (2005).

"Synthesis and characterization of boron and gallium substituted saponite clays below 100°C atone atmosphere",

11) B. L. SAWHNEY: Journal of Clays and Clay Minerals, pp. 93-100 (1972).

" Selectine sorption and fixation of cations by clay minerals : A REVIEW"

12) T. KOGURE, K. MORIMOTO, K. TAMURA, H. SATO, and A. YAMAGUCHI: Chem. Lett. 41, pp. 380-382 (2012).

"XRD and HRTEM Evidence for Fixation of Cesium Ions in Vermiculite Clay"

13) 横山信吾、中田弘太郎:粘土科学 pp. 37-40 (2011).「バーミキュライトによる放射性セシウムの吸着に関するレビュー」

14) 佐藤健二、瀧内 上、角田美里、鈴木龍馬、佐々木秀明、坂本直道:分析化学 Vol.62 No.6 pp.535-540 (2013).

「福島第一原子力発電所事故による汚染土壌からの放射性セシウムの除去と吸着」

 K. SATO, K. FUJIMOTO, W. DAI, M. HUNGER: The journal of physical chemistry pp.14075-14080 (2013).

"Molecular Mechanism of Heavily Adhesive Cs: Why Radioactive Cs is not Decontaminated from Soil"

Research Development of New Practical Technology on Removal of Radioactive Materials from Radiation-contaminated Soils

Principal Investigator: Teruo HENMI Institution: Ehime University 3-5-7 Tarumi Matsuyama-City, Ehime 790-8566, JAPAN Tel: +81-89-946-9681 / Fax: +81-89-977-4364 E-mail: henmi@agr.ehime-u.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Decontamination in soil, Radioactive Cs, Magnetic zeolite, Na-P1 type artificial zeolite, Mordenite

The decontamination of radioactive Cs from the accident at the Fukushima No.1 nuclear power plant is an urgent problem. An Na-P1 type artificial zeolite $(Na_6Al_6Si_{10}O_{32} \cdot 12H_2O)$ having a high cation exchange capacity (CEC) is able to be synthesized at a low cost using alkali from the waste coal fly ash of thermal power stations. We mainly synthesized the composite material (magnetic zeolite) of the Na-P1 type zeolite and nano-sized magnetite by alkali processing from a mixed solution of the fly-ash and iron chlorides for the magnetic collection of the zeolite after Cs⁺ ion adsorption.

For the material without the magnetite, the main peaks for the XRD were the Na-P1 type zeolite with mullite ($Al_6Si_2O_{13}$) as the second phase. The peak intensity of the magnetite increased with an increase in the magnetite content. These particles of the magnetic zeolite were easily attracted by the neodymium magnet. For the TEM observation, the Na-P1 zeolite, the magnetite, and amorphous phases were confirmed using the electronic diffraction of the center of the particle. The nano-sized and aggregated magnetite particles were observed in the bright-field image. Due to the slow formation of the zeolite crystals after formation of the nano-sized magnetite, the magnetite particles existed at the grain boundary between the polycrystalline zeolites. Furthermore, we investigated synthesis of composite material of mordenite ($Na_8Al_8Si_{40}O_{98}\bullet 24H_2O$) from diatomite and nano-sized magnetite for radioactive Cs⁺ decontamination.

Decontamination of radioactive Cs from soils in Fukushima was tested using composite material of Na-P1 type zeolite and nano-sized magnetite with the NH_4^+ ion

containing solution for the ion exchange. We developed the machine for the sepration of the magnetic zeolite in the soil using neodymium magnet (8000 gauss) After mixing of soil and K^+ (or NH_4^+) containing solution for 10 min, the magnetic zeolite with radioactive Cs collected using neodymium magnet (8000 gauss). In 2012, we succeeded more than 80% of radioactive Cs was removed by the magnetic collection (in three times). The existence of clay minerals such as a vermiculite made to be difficult for the Cs decontamination in soil. We suggested that the adsorption of the radio active Cs⁺ in clay minerals becomes strong year by year.