

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：25406

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24310059

研究課題名(和文) ナノスマート材料による土壌中放射性元素の迅速濃縮及び不溶化

研究課題名(英文) Immobilization and decontamination of radioactive substances in soil using nano-sized smart material

研究代表者

三苦 好治 (Mitoma, Yoshiharu)

県立広島大学・生命環境学部・准教授

研究者番号：20301674

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：2011年3月11日に発生した東日本大震災は福島第一原発の事故を引き起こし、そこから漏れ出た放射性物質(特に、 $^{137}\text{Cs}$ )による深刻な土壌汚染をもたらした。我々は常温常圧かつ乾燥条件下、ナノ粒子化した鉄/金属カルシウム/酸化カルシウムからなる分散体(Fe-nCa)が重金属類の不溶化や汚染土壌の減容化に効果があることを見出し、本手法を放射性セシウムの除染技術として応用を試みた。様々な検討の結果、放射性セシウムによる実汚染土壌に対して、同条件下で90%以上の除染率と50～60%程度の土壌減容化率を達成した。

研究成果の概要(英文)：In Japan, the major concern on radioactive cesium deposition and soil contamination due to the emission from the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant showed up after a massive quake on March 11, 2011. Soil contamination with radioactive cesium has a long-term radiological impact due to its long physical half-life (30 years for  $^{137}\text{Cs}$ ) and its high biological availability. Therefore, much attention has been paid to decontaminate Cs-polluted soil with washing and/or extraction by adopting solvents. However, such wet methods have some disadvantages, i.e. forming of secondary effluents and additional cost for their treatment. We have recently shown that the nano-size metallic calcium/calcium oxide/iron dispersing (Fe-nCa) mixture is most effective for heavy metals immobilization and volume reduction method under dry condition. Simple stirring of the contaminated soil with Fe-nCa achieved about above 90% of radioactive Cs recovery and the volume reduction level also reached around 50-60%.

研究分野：環境化学

キーワード：セシウム 除染 ナノカルシウム 不溶化 放射性物質

## 1. 研究開始当初の背景

東日本大震災に端を発する福島第一原発事故により、原発周辺地域への放射性物質の飛散が深刻な環境問題を引き起こした。原発から放出された放射性セシウム（放射性 Cs）は主に降雨により土壌表層に沈着し、フミン物質などの有機物にイオン吸着した形態、土壌粒子表面に交換性イオンとして吸着した形態、あるいは、層状構造をもつ粘土内部に捕捉された形態に移行したと予想されている。上述のやの吸着形態にある放射性 Cs も、いずれの形態として安定化されるが、その移行速度は共存する有機物質量などに依存するため明確には予測できない。このような状況のなか、汚染の拡大を確実に防ぐためには、放射性 Cs を強く吸着した比較的微粒子の汚染土壌対策が有効とされ、多くの除染技術が提案されている。既存技術としては、向日葵によるファイトレメディエーション、あるいは、セメントやセルロース系ポリイオン（PIC）による固化技術があった。しかしながら、事故後の除染実証試験の結果、前者は今回の汚染に対して殆ど除染効果が認められず、また、後者は津波被害による塩や油汚染を伴う汚染土壌の固化には課題も多い。他方、重金属処理技術などの転用も図られており、なかでも水洗/分級技術【石井, 2013/日下ら, 2013】が先行例として挙げられる。また、改良もなされ、酸抽出/紺青吸着技術【八瀬ら, 2013】や水洗/粘土吸着技術【有富, 2013】が提案されている。このように土壌中放射性 Cs に対する有効な除染技術の特徴は、“表土の剥離除去”あるいは“土壌洗浄による濃縮分離と排水処理を組み合わせた方法”である。しかしながら、吸着剤を用いる場合、環境中で代謝された微小有機物残渣と放射性 Cs との会合体が吸着能に影響を与えることが指摘されている。加えて、一般的に湿式処理では、排水処理の際に分散土壌に対して凝集剤を再追加するた

め廃棄物量が増すことなどの新たな克服すべき課題が生じている。

さらに先進的な技術として、溶存した放射性 Cs を磁性吸着剤で吸着分離する技術が開発された。最も早く報告された研究成果の一つに、磁性物質を導入した紺青に水溶液中の放射性 Cs を吸着後、磁力選別する技術【並木, 2013】がある。その他にも、石炭灰から合成した磁性ゼオライトを水溶液中で土壌と混合し放射性セシウムを濃縮する技術【第1回環境放射能除染研究発表会 要旨集, 2012】が開発された。これらのケースでは、溶液中の放射性 Cs 除去については十分な効果が認められるものの、土壌に吸着した放射性 Cs を吸着剤側へ高効率に移行するための周辺技術の高度化が待たれる。一方、除染率を大幅に向上させた技術として、全く水を利用しない乾式除染技術も開発された。この乾式除染技術は、カルシウム系助剤存在下、1360 で土壌中放射性 Cs を加熱分離【第1回環境放射能除染研究発表会 要旨集, 2012】する機構である。皮肉なことに、処理後、極めて高濃度に濃縮された放射性 Cs の取り扱いが課題の一つとされ、また、処理土壌に対してほぼ等量のカルシウム系助剤を加える必要があり、廃棄物量の増加も克服すべき課題である。また、敢えて追加の課題を挙げれば、投入エネルギー量が多いこと、さらに一部ガス化した放射性 Cs を完全に捕集したことを実証する必要があることなどである。今後は、除染効率を維持しつつ、可能な限り投入エネルギー量の最小化を図り、かつ、廃棄物量を一層削減できる新技術の開発が切望されている。

## 2. 研究の目的

このような状況下、我々はこれまでに、金属カルシウムと酸化カルシウムからなるナノサイズの複合体（以下、ナノカルシウム、nCa とする）を用いると、乾式処理であるに

もかわらず土壤中の重金属類の不溶化処理に有効であることを見出しており【*Chemosphere*, 2012】、さらに、ナノ粒子調製時に鉄粉を加えることで乾式磁選の追加機能を複合体に付与することも容易であること【*Environ. Chem. Lett.*, 2013】を見出した。我々は改良を重ね、常温常圧下で乾式磁力選別が可能な鉄添加系 nCa (以下, Fe-nCa) を開発した。そこで論文では, Fe-nCa を利用した実汚染土壌の除染の取り組み (株御池鐵工所グループを中心として)、及び、処理能力向上を目指した高度化研究 (株奥村組を中心として) について紹介する。

### 3. 研究の方法

#### (1) Fe-nCa の調製法と実汚染土壌処理

市販の金属Ca ( $\phi$  2.0-2.5 mm, 0.43-0.48 m<sup>2</sup>/g), 酸化Ca (850 , 2時間乾燥), 及び鉄粉 (99%純度, 100 mesh) を金属Ca / 酸化Ca / 鉄粉 = 2 / 5 / 2の混合比とし、不活性ガス雰囲気下、遊星ボールミル (レッツェ製: 型式PM-400) を用いて400 rpmで1時間粉碎処理を行った。得られた粉碎混合物の粒子径や組成を走査型電子顕微鏡 / エネルギー分散型X線分析装置 (JEOL製, 6510ASEM-EDS) を用いて分析した。また、金属Ca量は水上置換法により水素ガス発生量から求めた。次に、放射性Cs含有汚染土壌を乾燥後、一定量 (50 g ~ 90 kg) を計り取り、ミキサー内で粒々研磨を行いバグフィルターにより集塵した。続いて、7 mmオーバーの残土を篩で分離し、7 mmアンダー土壌に対して所定量 (通常, 10 wt%) のnCaを加えた後に30 rpmで0.5 ~ 1時間攪拌し、混合物を12,000ガウスの磁石棒ユニット (5段) 間を通過させて磁着物と残渣に分離した。各土壌の放射性Cs濃度は、ATOMTEX社製ポータブル放射線モニター (型式: AT1125) による簡易分析と、千代田メンテナンス(株)への外注分析により評価した。

#### (2) 模擬汚染土壌の調製法と迅速除染への取り組み

10 ppmの塩化Cs土壌 (マサ土) を風乾して目開き2 mmの篩でふるい、篩下の2 mmアンダー土壌50 kgと5 kgのFe-nCaをパン型ミキサーに投入した。このミキサーは、遊星回転する多段混練羽根を複数軸備え、材料をドラム内で対流混合させながら、せん断混合することにより均一な混合を短時間で行うことができる。せん断混合の働きをする羽根 (ロータ) を低速 (20 Hz) で3分間、多段混練羽根の全体を回転させるアームを低速 (35 Hz) で3分間、両者を同時に運転して攪拌した。攪拌後、試料10 kgを2段に重ねた格子型マグネット (10,000 ガウス) で磁力選別した。磁着した試料および磁着しなかった残渣試料の重量とCs濃度 (ICP-MS分析) と粒度分布 (ふるい分析および沈降分析) を計測した。比較として、Fe-nCaを半量の2.5 kgで試験した。

### 4. 研究成果

#### (1) Fe-nCaによる除染の原理

Fe-nCaは土壌の間隙水や表面付着水を利用して、あらゆる土壌表層に対して一定の厚みで被膜を形成することができるため、その被膜内に取り込まれた鉄粉濃度と外部磁力を制御すれば乾式処理で土壌微粒子のみを選択的に分離することが可能となる。Fe-nCa処理の際、外部から過剰の水を供給する必要はなく常温常圧で固着が完了することが特長である。さらに追加効果として、Fe-nCaにNaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を固化助剤として加えると、土壌の交換性Csの不溶化効果もほぼ100% (ICPでの検出下限以下) まで高めることに成功【*Environ. Chem. Lett.*, 2012】した。

被膜形成の補強データとして、Fig.1には処理土壌のEPMAを紹介した。処理土壌の表層にカルシウムによるコーティングが確認でき、その被膜中にはFe成分が固着した様子が観察された。

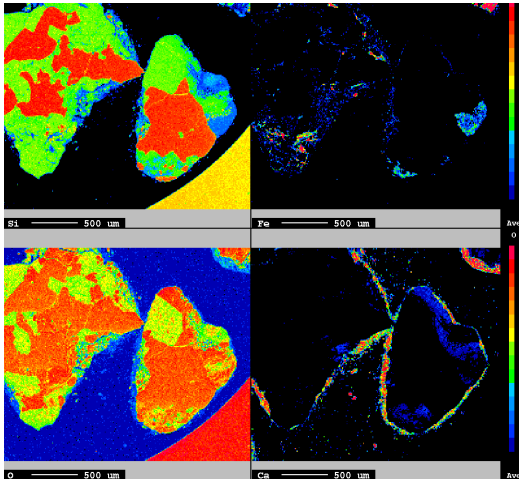


Fig. 1 EPMA of soil treated with Fe-nCa.

左上：Si 分布，右上：Fe 分布，左下：O 分布，  
右下：Ca 分布。

以上により，フレイド・エッジ近傍の放射性 Cs が本処理工程により一部研削したとしても，被膜の形成により，その再溶出を抑える効果が期待でき，環境中に残す土壤（残土）についても安全性を担保可能である。本技術のセシウム分離の原理は主に土壤粒子サイズの違いによる吸着サイト数の差に関係するため，ゼオライトなどと異なり金属イオン種の選択性を発揮することは困難であるが，逆に土壤に吸着した多種の放射性物質の分離・不溶化が原理的に可能となる。また，本法は花崗岩風化土（含水率 7%，有機物 1%，組成分析済）や畑土（含水率 16%，有機物 17%，組成分析済）などでも，土壤に含有する無機成分の不溶化及び高濃度汚染域の磁選回収を達成【*J. Hazard, Toxic, Radioactive*, 2012】した。使用した模擬汚染土壤は，20 wt% の 20 μm 以下の土壤と 80 wt% の 20 μm を超える土壤粒子（但し，～250 μm の粒子径範囲）とした。次いで，0.09～0.1 wt% の鉄粉を含む Fe-nCa を 0.6 g の模擬汚染土壤に対して添加混合を行うと，20 μm 以下の粘土粒子を選択的に磁着分離可能であることが重量比や顕微鏡観察（磁着土壤を希酸で洗浄後に観察）により判明した。同様にターゲットサイズを 75 μm 以下とすることも可能である。このよ

うに，一様の鉄濃度及び厚みをもつ被膜が形成することで，磁着量を制御可能であることを実証した。

## (2) 実汚染土壤の処理

福島県内の汚染土壤を地元地権者及び財団法人原子力研究バックエンド推進センター（RANDEC）の協力の下，福島県内の試験場へ搬送し除染実証実験を行った。初期濃度は 6,201 Bq/kg，含水率 14.3% の実汚染土壤を試験に供した。用いた Fe-nCa の粒子径は数十 nm～サブミクロン程度であり，金属 Ca 及び鉄含有量はそれぞれ 5.2 mmol/g-(Fe-nCa) 及び 1.94 wt% であった。

作業手順は，「乾燥」→「土壤表面研削」→「篩分級」→「磁力選別」の順に進めた。土壤表面部分に沈着した高濃度放射性 Cs の剥離のために土壤粒子同士を攪拌容器内で接触させる粒々研削工程及び風力選別工程によって微粉土壤を分離除去した後，低濃度の放射性 Cs が付着した礫を篩により分離し，続いて，篩下土壤に対して 10 wt% の Fe-nCa を加えて磁着部分と残土（未磁着）部分に分離した。なお，汚染土壤の性状によっては，「土壤研削」と「篩分級」工程の順序を入れ替えても差し支えない。

次に，マスバランスの一例を紹介する。粗粒礫（7 mm オーバー）は，全放射性 Cs 量のわずか 0.7% であり，ここでも粒子径と汚染濃度の相関が認められた。そこで当初の戦略に従って粒々研削を行うと，全体のわずか 3.2 wt% の土壤剥離量であるが，その放射性 Cs 量は全体の 13.6% に上った。このように土壤粒子同士の衝突による表面研削工程で除染率を大きく向上させることが可能であった。次に，篩下土壤に対して Fe-nCa 処理を施すと，46.2 wt% の磁着土壤に 74.5% の放射性 Cs が存在しており，およそ 3.77 倍濃縮したことが明らかとなった。磁着分離を行う際に，ドラム磁選機を利用してもほぼ同様の分離効果を示した。除染率は 88% 以上，及び，減量率

は 50 %程度を達成【第 1 回環境放射能除染研究発表会 要旨集, 2012】した。

### (3) 迅速除染への高度化

ミキサータイプの攪拌では、薬剤と汚染土壌の接触効率が不十分でと考え、アームによる混練機能を強化した装置での除染を試みた。本試験では、模擬汚染土壌を利用している。粒径 2 mm に近い土壌粒子の表面に吸着している Cs に対して、土壌粒子表面全体を削り取る（表面研削）ことで Cs を削り取られた細粒分に移行させることを目的に、Fe-nCa 投入前に塩化 Cs 土壌をアームで高速（55 Hz）10 分間運転して試験した。また、同じ目的で Fe-nCa 投入前に塩化 Cs 土壌をロータで低速 5 分間、アームで低速 5 分間、両者を同時に運転して試験した。磁着量と残渣量はおよそ 35:65 の割合で、Fe-nCa 量が 1/2 だった磁着量は他の試験ケースの約 80%であった。分級前の試料の Cs 濃度は 10.5 mg/kg 前後であったが、磁着した試料の Cs 濃度は 17~25 mg/kg となり、凡そ 2 倍の濃度になっていた。

磁着試料および残渣試料の粒度分布から各試験ケースの試料を粘土 (<0.005 mm)、シルト (0.005 mm ~ 0.075 mm)、砂 (0.075 mm ~ 2 mm)、に区分し、試料 10 kg に対しての区分毎の重量を算出した。全ての試験ケースで残渣試料の粘土分の重量が小さかったことから、試料中の粘土分はほぼ全量磁着されたことが分かった。残渣試料にシルト分が残っていたが、磁気選別機の形状などを工夫することによって磁着できるようになれば、磁着した試料の Cs 濃度はさらに高くなると思われる。

### (4) 磁着 / 分離土壌の除染率向上の試み

ナノカルシウムによる乾式除染技術では、迅速に除染が可能であるものの、1,000 Bq/kg を下回る濃度を達成するためには長い処理時間を要する。そこで、より高い除染効率を達成することに力点を置いた取り組みも検

討している。具体的には、ナノカルシウム法により除染を済ませた残渣土壌 (= 比較的低濃度となっている土壌) に対して、加熱工程を追加した。具体的な処理温度、薬剤添加方法、及びその添加量等は特許出願準備中であるため、公開を差し控えたが、処理効率について Table 1 にまとめた。セシウムの初期残存量に対して、加熱処理後はさらに 94 %の分離効率を達成した。従って、磁力選別により残った残渣土壌は、最終的には 99 % (ナノカルシウムによる除染効率: 88 % + 加熱分離による除染効率: 94 %) 以上を達成できる技術へとブラッシュアップ中である。

**Table 1 Removing of Cs in soil by heating.**

処理条件	Cs 含有量 / mg/kg	Cs 除去率 / %
処理前 <sup>a</sup>	22	-
nCa 処理 at T <sup>b</sup>	1	94
900 °C	22	0

<sup>a</sup> <sup>133</sup>CsCl 添加 . <sup>b</sup> 900 °C < T °C < 1260 °C.

## 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 10 件)

Y. Mitoma (他 3 名, 2 番目), Dynamic immobilization of simulated radionuclide <sup>133</sup>Cs in soil by thermal treatment/vitrification with nanometallic Ca/CaO composites, *Journal of environmental radioactivity*, 査読有, 139 巻, 2015, pp. 118-124

Y. Mitoma (他 4 名, 2 番目), Preferential removal and immobilization of stable and radioactive cesium in contaminated fly ash with nanometallic Ca/CaO methanol suspension, *Journal of hazardous materials*, 査読有, 279 巻, 2014, pp. 52-59

Y. Mitoma (他 4 名, 2 番目), Simultaneous decontamination of cross-polluted soils with heavy metals and PCBs using a nano-metallic Ca/CaO dispersion mixture, *Environmental science and pollution research international*, 査読有, 21 巻, 2014, pp. 9270-9277

三苦好治(他 1 名, 1 番目), ナノカルシウム鉄による放射性セシウム汚染土壌の乾式除染技術, ケミカルエンジニアリング, 査読無, 59 巻 4 号, 2014, pp. 22-28

Y. Mitoma (他 4 名, 2 番目), Cesium Immobilization in Soil by Ball-Milling Treatment with Nanometallic Ca/CaO Additive, *Journal of Hazardous Toxic and Radioactive Waste*, 査読有, 17 巻 1 号, 2013, pp. 2-8

Y. Mitoma (他 4 名, 2 番目), Total immobilization of soil heavy metals with nano-Fe/Ca/CaO dispersion mixtures, *Environ. Chem. Lett.*, 査読有, 11 巻 2 号, 2013, pp. 119-125

Y. Mitoma (他 5 名, 1 番目), Decontamination of radioactive cesium in soil using nano-size metallic calcium dispersing, *デコミッシュニング技報 特別号*, 査読有, 2013, pp. 24-29

Y. Mitoma (他 4 名, 2 番目), High immobilization of soil cesium using ball milling with nano metallic Ca/CaO/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; implications for the remediation of radioactive soils, *Environ. Chem. Lett.*, 査読有, 10 巻, 2012, pp. 201-207

三苦好治 (他 2 名, 2 番目), ナノカルシウムによる土壤中放射性セシウムの乾式迅速分離及び不溶化, *産業と環境*, 査読無, 41 巻 4 号, 2012, pp.63-66

Y. Mitoma (他 4 名, 2 番目), Enhanced heavy metal immobilization in soil by grinding with addition of nanometallic Ca/CaO dispersion mixture, *Chemosphere*, 査読有, 89 巻 6 号, 2012, pp. 717-723

〔学会発表〕(計 10 件)

三苦好治 (他 3 名, 4 番目), 金属カルシウムナノ粒子によるセシウム汚染土壌の分別および溶出抑制, 第 25 回廃棄物資源循環学会, 2014 年 9 月 23 日発表, 「広島工業大学五日市キャンパス (広島県)」

三苦好治, ナノ磁性鉄分散法による放射性汚染土壌の無排水式減容化技術, *イノベーションジャパン 2014*, 2014 年 9 月 11 日発表, 「東京ビックサイト東 1 ホール (東京都)」

三苦好治 (他 1 名, 1 番目), ナノ金属紛体による放射性汚染土壌の減容化技術, 第 3 回環境放射能除染研究発表会, 2014 年 7 月 3 日発表, 「福島市民文化センター (福島県)」

Y. Mitoma (他 4 名, 3 番目), Hybrid-remediation with nano-size metallic calcium and iron dispersion for detoxification of multi-pollutants containing radioactive cesium, heavy metals and POPs in contaminated soil, *Nanotek-2013(招待講演)*, 2013 年 12 月 4 日発表, 「Las Vegas (USA)」

三苦好治 (他 3 名, 1 番目), ナノカルシウムを利用する放射性セシウムの磁力選別及び不溶化による除染技術, 第 25 回「原子力施設デコミッシュニング技術講座」, 2012 年 10 月 30 日発表, 「石垣記念ホール (東京)」, 招待講演

Y. Mitoma (他 4 名, 2 番目), Solidification and Immobilization of Heavy metals in Soil using with nano-metallic Ca/CaO Dispersion Mixture, *International Conference on Heavy Metals in the Environment (ICHMET-2012)*, 2012 年 9 月 25 日発表, 「Angelicum Congress Center (Italy)」

Y. Mitoma (他 3 名, 1 番目), Novel Approach for the Remediation of Radioactive Cesium Contaminated Soil with nano-Fe/Ca/CaO Dispersion Mixture in Dry Condition, *International Conference on Heavy Metals in the Environment (ICHMET-2012)*, 2012 年 9 月 25 日発表, 「Angelicum Congress Center (Italy)」

Y. Mitoma (他 3 名, 1 番目), Solidification, Immobilization and Separation of Heavy Metals in Soil with Nano-Fe/Ca/CaO Dispersion Mixtures, *6th International Conference on Environmental Science and Technology (ICEST 2012)*, 2012 年 6 月 28 日発表, 「Houston (USA)」

三苦好治 (他 8 名, 1 番目), ナノカルシウムによる放射性セシウム含有汚染土壌の乾式除染技術, 平成 24 年度第 1 回環境放射能除染研究発表会, 2012 年 5 月 21 日発表, 「パルセイ いざか (福島県)」

三苦好治, ナノカルシウムによる複合汚染土壌浄化への挑戦～PCB から放射性セシウムまで～, 平成 24 年度広島地区化学講演会, 2012 年 5 月 15 日発表, 「広島大学学生会館 レセプションホール (広島)」, 招待講演

〔図書〕(計 1 件)

三苦好治 (編: 藤本登), 技術情報協会, 放射性物質の吸着・除染および耐放射線技術における材料・施工・測定の新技術, 2014 年, pp. 520-525

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 4 件)

名称: 放射性物質汚染物の処理方法及び処理装置, 発明者: 三苦好治, 小林秀匡, 松江英彰, 福岡猛三, 権利者: 公立大学法人県立広島大学, 株式会社御池鐵工所, 種類: 特許, 番号: 特許願 2013-084802 号, 出願年月日: 2013 年 4 月 15 日, 国内外の別: 国内

名称: 放射性物質汚染土壌の処理方法及び放射性物質不溶化剤, 発明者: 三苦好治, 崎田省吾, 奥田哲士, 権利者: 公立大学法人県立広島大学, 国立大学法人広島大学, 種類: 特許, 番号: 特許願 2013-108913 号, 出願年月日: 2013 年 6 月 6 日, 国内外の別: 国内

名称: 放射性物質汚染物の処理方法, 発明者: 三苦好治, 小林秀匡, 松江英彰, 福岡猛三, 権利者: 公立大学法人県立広島大学, 株式会社御池鐵工所, 種類: 特許, 番号: 特許願 2012-115085, 出願年月日: 2012 年 5 月 18 日, 国内外の別: 国内

名称: 放射性物質含有粉粒体の処理方法, 発明者: 三苦好治, 崎田省吾, 小林秀匡, 権利者: 公立大学法人県立広島大学, 株式会社御池鐵工所, 種類: 特許, 番号: 特許願 2012-271155, 出願年月日: 2012 年 12 月 12 日, 国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://researchmap.jp/read0083908>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三苦 好治 (MITOMA, Yoshiharu)  
県立広島大学・生命環境学部・准教授  
研究者番号: 20301674

(2) 研究分担者

河地 貴利 (KAWAJI, Takatoshi)  
和歌山工業高等専門学校・物質工学科・准教授  
研究者番号: 30290779

奥田 哲士 (OKUDA, Tetsuji)  
広島大学・環境安全センター・助教  
研究者番号: 60343290