

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420507

研究課題名(和文) 各種吸着材料における放射性物質の吸着特性に関する研究と除染マットの開発

研究課題名(英文) Study on adsorption performance of adsorbent material and development of decontamination sheet

研究代表者

吉田 秀典(yoshida, hidenori)

香川大学・工学部・教授

研究者番号：80265470

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、セシウム(Cs)やストロンチウム(Sr)が可溶性であるという点に着目し、電気泳動法を用いることで、それらをヒドロキシアパタイト(HAp)、ゼオライト、スメクタイトという3種類の吸着材に吸着させる実験を行った。いずれに吸着材についても、通電時間が増加するにともって、吸着量も増大していたが、48時間通電においては、その吸着量はほぼ変わらない結果となり、今回の実験条件の下では、いずれの吸着材でも、十分な通電時間を確保することにより、Csを吸着できるという知見が得られた。一定以上の時間による通電を行えば、HApにもゼオライトやスメクタイトとほぼ同程度の吸着性能があることが判明した。

研究成果の概要(英文)：Large amounts of radioactive materials were spread over a wide range by the accident of Fukushima Daiichi nuclear power plant occurred. Currently, the decontamination of radioactive materials discharged by this accident is urgently needed. However, the efficient and effective decontamination technology is not established. It is necessary to achieve the extraction of the cesium that firmly fixed to the clay mineral in soil and the volume reduction of disposal materials so as to base our prediction on the decontamination. In this study, the test was conducted to examine the extraction characteristic of cesium and the adsorption property of an adsorbent material. From the test, it is turned out that there is not most changes in extraction characteristics even if the passage of time is changed, and that the used adsorbent has a very high adsorption ability.

研究分野：地盤環境学

キーワード：除染 放射性セシウム 放射性ストロンチウム 電気泳動法 汚染土壌 汚染水

### 1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所の事故を受け、土壌や河川の底泥に含まれる放射性物質を除去することが課題となっている。環境省は、(1) 取り除く（除去）、(2) さえぎる（遮蔽）、(3) 遠ざける、という3つ、あるいはこれらの組み合わせを除去方法として挙げている。一般的には、汚染物質を取り除いて処分場に持ち込み、生活圏より遠ざける、あるいは、通常の高レベル放射性廃棄物と同様、コンクリートピット処分などを行うことになるが、問題は、その量とコストである。年間5ミリシーベルト以上の地域を除去すると約118兆円、年間1ミリシーベルト以上を除去すると約689兆円の費用がかかるとされており、土壌などを剥ぎ取って、その全量を処分することは、コストだけでなく、処分場の規模を考えると現実的ではなく、また、放射性物質が水溶性に富み、土壌中で陽イオンとして存在し、容易に土壌中を移動できることを考えると、土壌の入れ替えは抜本的な手法とは言えない。

国外の事情に目を向けると、同様の事故を起こしたチェルノブイリにおける除去が参考となる。2012年4月25日付の毎日新聞によれば、事故から26年が経過した現在、現地では効果が薄いとして既に大規模な除去を断念し、避難した住民の帰還も進んでいない。特に、土壌の除去は、事故当時と状況はほとんど改善されていない状態で、国内外を通して、効果的、合理的、かつ経済的な除去方法が確立されていない状況である。

このようなことから、如何にして汚染土壌や河川の底泥に留まる放射性物質のみを移動させ、かつ、これらを吸着させるかが課題となる。

### 2. 研究の目的

流体と異なり、土壌に吸収された放射性物質の除去については、土壌中の水分あるいは地下水の動きが緩慢であることから、その除去には困難をとまなう。つまり、如何にして汚染土壌に留まる放射性物質のみを移動させ、かつ、これらを適切に除去するかが課題となる。セシウム（以降Csと記載）はアルカリ金属、そしてストロンチウム（以降Srと記載）はアルカリ土類金属に属し、溶液中で陽イオンとして存在することから、電気的な力を利用することで、これらの移動は可能であるということ、また、ゼオライト鉱石に代表されるような高い陽イオン交換能力を有する材料を用いることで、放射性物質を電気的な力を利用して移動させた後に、こうした材料への吸着が可能となる。本研究では、電気泳動法と高い陽イオン交換能力を有する材料の組み合わせで、放射性物質のみの除去を目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) 電気泳動試験

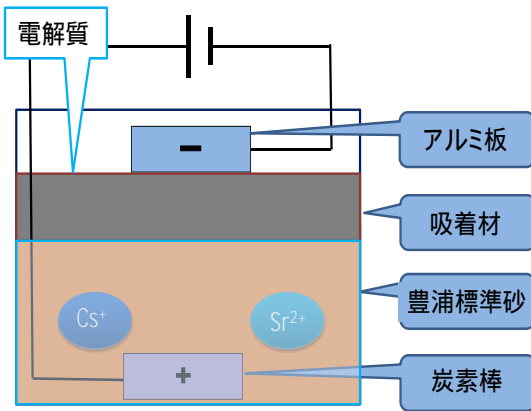


図1 実験装置の概要

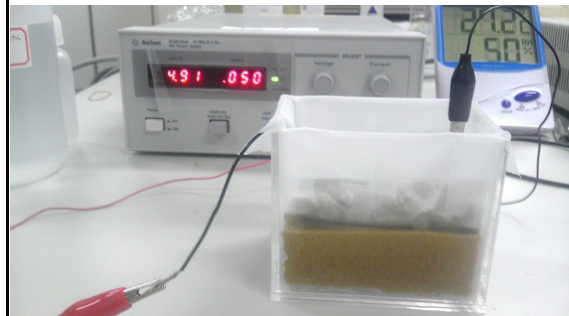


写真1 電気泳動試験の様

土壌中に陽イオンの形として存在する放射性物質を除去する場合、吸着材の吸着性能が高くとも、放射性物質が移動しない限り、これらを取り除くことができない。そこで本研究では、放射性物質が水溶性であり、土壌中の水分に溶け込んでイオンとして存在することに着目し、電気泳動法を用いて、これらの陽イオンを陰極側に強制的に移動させ、陰極の手前に置かれた吸着材に吸着させる。これを達成するために図1および写真1のような装置を作製した。この容器の最下部に、炭素棒（陽極）を設置し、これに導線をつなぐ。その上に、土壌に見立てた標準砂に水酸化セシウム/水酸化ストロンチウム溶液を添加し、さらに、電解質（酢酸アンモニウム溶液）を投入する。標準砂の上に吸着材(50g)を設置し、最終的に、吸着材の上にアルミ板（陰極）を敷いて、これも導線を繋ぎ、0.05 A の定電流で通電した。電解液に酢酸アンモニウム溶液を用いた理由は、単に電気伝導性を確保できるだけでなく、酢酸アンモニウムは土壌の取り込まれたCs/Srなどを抽出する効果が高いからである。理論的には、電気泳動により自身が持つ性質とは反対の極に向かって移動するため、豊浦標準砂に吸着していたセシウムイオン( $Cs^+$ )/ストロンチウムイオン( $Sr^{2+}$ )は陰極側へ移動し、吸着材の持つ陽イオン交換特性により吸着材へ取り込まれる(図1)。

#### (2) Cs/Srの定量分析

実験終了後、豊浦標準砂に蒸留水を加え、攪拌(10分間×4回)を行った。洗い出し溶液に対し、Csについては原子吸光分析装置を、

また, Sr については ICP 発光分析装置を用いて測定した。測定された Cs / Sr の量は砂中に残存していた量であるので, 初期投入量と比較し, その差分が吸着材に吸着された量とした。

#### 4. 研究成果

##### (1) 粒径比較試験

本研究では, 吸着材として, ゼオライト, スメクタイト, ならびにヒドロキシアパタイト(以降, HAp と称する)を用いて各種試験を行った。本報告書に全ての結果を掲載することは, 紙面の関係上難しいことから, 本報告書では, HAp に関する試験結果のみをする。

まず, HAp の量や粒径などの違いによって, どの程度, Cs の吸着量が異なるのかを検証した。表 1 に用いた HAp の粒径を示す。また, 図 2 には, 6 時間, 12 時間, 24 時間ならびに 48 時間通電後の Cs の残存量を示す。図より, 通電時間が長いほどより高い吸着効果があり, 48 時間通電の場合, いずれの粒径についても平均残存率が約 9% (砂中残留 Cs は約 4.0mg) となった。つまり除去率は約 90% であり, 非常に高い吸着効果が出ていることがわかる。粒径については, どの通電時間においても, 粒径による差は顕著ではなかった。

表 1. 吸着材一覧

実験項目	粒径
粉末 HAp	57 μm 以下
細粒 HAp	5.0 mm 以下
中粒 HAp	10 mm 以下
粗粒 HAp	20 mm 以下

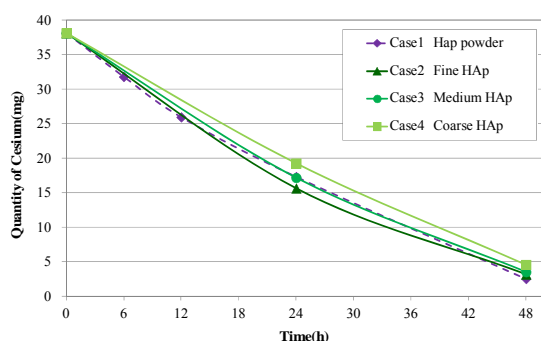


図 2. HAp 粒径比較 (Cs 残存量の変化)

##### (2) 土壌環境下における Sr 吸着試験

Sr に対する吸着試験では, 上記の実験結果を受け 48 時間の通電試験のみを実施した。試験後の Sr の残存量を表 2 に示す。Sr については Cs と異なり, 粒径の細かい粉末 HAp の方が中粒 HAp よりも残存量が少なく, 吸着

効果が高いことが判明した。

表 2. HAp 粒径比較 (Sr, 48 時間通電)

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

##### (3) 吸着シートの開発

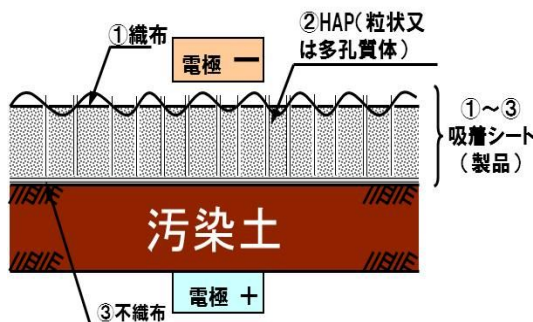


図 3 除染シートのイメージ

HAp の性能が評価されたことから, HAp を用いた有害物質吸着シートを開発した。上述の通り, 本研究において開発された除染方法は, 吸着性能に優れる(効果大), 放射性廃棄物の減量化を図れる(合理的), かつコストが安い(経済的)という側面を有する。現時点では, トータルでバランスのよい除染方法が確立されていないことから, 除染分野, 特に土壌の除染に関しては, プレイクスルーとなりうるが, 室内レベルの試験では, 吸着量などの定量評価を行うことを目的としており, 実際の除染にあたって問題となる「吸着材料の設置と回収」ということまでは念頭においていない。この問題を解決するために, 本研究では, HAp を用いて新材料(有害物質吸着シート, 図 3 参照)の開発を行った。ここで言う有害物質吸着シートとは, 通常は, 絨毯ロールのようにロール状にて保管するが, 除染する場合は, 対象地盤にそれを広げて設置し, 除染後は, 再びロール状に巻き取って回収することが可能なマット状の材料である。除染マットは, 図 3 に示す通り, 織布と不織布の間に吸着材(HAp)を挟んでおり, その厚さはわずか 4mm 程度である。なお, 除染の対象とされている土壌は表層より 5cm 程度とされているが, HAp シートはその 10 分の 1 の厚さであることから, 単純に計算しても, 処分する量は 10 分の 1 となり, 大幅に減容化が図られる。これによって, 中間貯蔵施設は, 政府が想定しているよりも少な

くなり、事業が円滑に進むことが期待される。

#### (4) 開発吸着シートを用いた水圏環境下における Sr の吸着試験

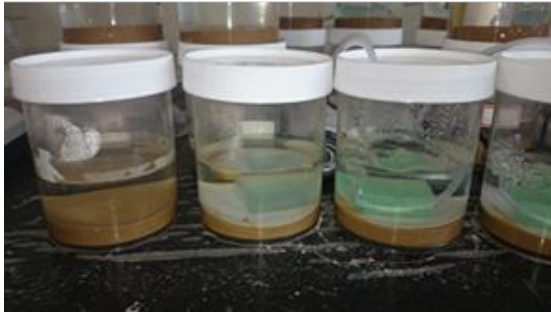


写真2 水圏環境下における Sr 吸着試験

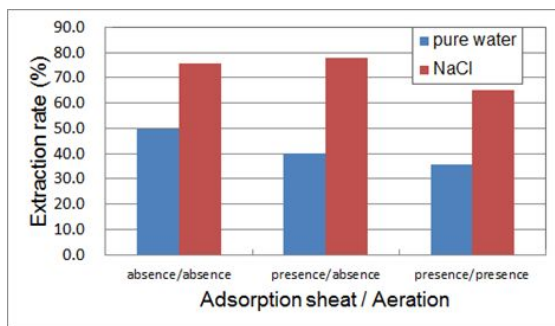


図4 Srの抽出率(吸着率)

海洋、湖沼、河川等の水圏においては、電気泳動法のような手法で底泥等から有害物質を取り除くことは困難である。底泥中の有害物質を移動させるために、本研究ではエアレーション、つまり空気力で液体中に水の循環(対流)を生じさせることとした。エアレーションによって底泥中の物質を浮揚させ、底泥の上に置いたHApシートでそれを吸着させるというものである(写真2)。図4は、写真2のようにして実施したエアレーション試験の後に、容器に残るSrの残留量をICPS分析装置にて計測した結果である。湖沼や河川を想定した試験(蒸留水を使用)と海洋を想定して試験(塩化ナトリウム(NaCl)水溶液を使用)を実施している。一般に、 $\text{Na}^+$ を多く含む環境下では、Srは溶液中に遊離することが知られているので、蒸留水の環境下とNaCl溶液の環境下では、Srの抽出と吸着は異なるものと考えられる。図4の左2つの棒グラフは、吸着量を調べるための比較試験で、有害物質吸着シートもエアレーションも施されていない。この場合、抽出できるSrの量は、上記の見解通り、蒸留水の環境下とNaCl溶液の環境下では異なり、NaCl溶液の環境下では抽出量が多い。抽出できないSrは底泥中に残存しているものと考えられる。図4の中央2つの棒グラフは、有害物質吸着シートは使用しているが、エアレーションは施されていない。この場合、蒸留水の環境下では、添加量

に対して10%ほどのSrが有害物質吸着シートに吸着していると考えられるが、NaCl溶液の環境下では、有害物質吸着シート無と大きな差がなく、Srはシートに吸着されていないということになる。この点については、今後、さらに実験の回数を増し、より詳細な検討が必要である。図4の右2つの棒グラフは、HApシートもエアレーションも施したもので、エアレーション無の試験と比較して、蒸留水の環境下ではさらに4%、NaCl溶液の環境下では10%程度の残留量の減少が計測された。つまり、この分はHApシートに吸着されたと考えられる。この水圏環境下における有害物質吸着試験は、平成26年度に考案し、試験装置の作製ならびに吸着試験を平成27年度実施したばかりなので、今後も試験を実施し、より普遍的な結論を得る必要があるが、HApシートとエアレーションの組み合わせは有用であると思われる。

#### (5) まとめ

本研究では、CsおよびSrが可溶性であるという点に着目し、土壌の浄化について電気泳動法を用いることで、それらをHApに吸着させる実験を行った。実験より、通電時間が増加するにともって、吸着量も増大していたが、48時間通電においては、その吸着量はほぼ変わらず、また、Csについては粒径ごとで吸着量に差がほとんどなく、他方、Srについては粒径が細かい方が吸着量も多いことが判明した。

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

このように、電解質でもあり、かつ、土壌からCsやSrなどの放射性物質を抽出するために酢酸アンモニウムを用い、電気泳動法による通電を行うことで、原理的には、CsやSrを取り除けることが判明した。

HApに有害物質を吸着する機能があることは判明したが、実際の除染などでは粉末あるいは粒状体のHApでは使い勝手が悪いこと、また、水圏環境下では拡散してしまうことから、HApを包含した吸着シートを開発した。HApは魚骨からも作製が可能なので、リサイクル材料で環境に優しい上に価格が極めて安い。特に、東北地方には大型の漁港が多数あり、そこでは、少なからず魚骨の処理に頭を悩ませていると思われる。HApはこうした廃棄物を再利用できることから、東北地方にて新しいビジネスを興せるチャンスにも繋がるほか、製品化された場合には、経済的な貢献にもなると考えている。

水圏環境下における試験では、まだ試験期間等が短いことから普遍的なことを把握できていないが、ある程度、水圏環境下におい

ても Srなどを吸着できる可能性があることが判明した。試行を多数重ねることで、より高い吸着性能を確保できる条件を見つめることが可能であると考えている。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計4件)

1. Keiichiro Shibata, Hidenori Yoshida and Naomichi Matsumoto: Study on Removal of Cesium and Strontium from Marine and Lake Mud, International Journal of GEOMATE, Vol.1, Issue 24, pp.2259-2266, 2016
2. K. Shibata, H. Yoshida and N. Matsumoto: Study on removal of radioactive material from marine and lake mud, Japanese Geotechnical Society Special Publication, Vol. 1, No. 4, pp.7-10, 2015
3. A. Tanaka, H. Yoshida and N. Matsumoto : Fundamental study on extraction of cesium from soil, Japanese Geotechnical Society Special Publication, Vol. 1, No. 4, pp.11-14, 2015
4. 吉田秀典, 松本直通, 宮崎俊, 柴田慶一郎, 田中絢人: 土壌からのセシウム抽出に関する基礎的研究, 環境地盤工学シンポジウム論文集, Vol.11, pp.453-460, 2015

### 〔学会発表〕(計7件)

1. Keiichiro Shibata, Hidenori Yoshida and Naomichi Matsumoto: Study on Removal of Cesium and Strontium from Marine and Lake Mud, Japan First International Conference on Science, Engineering and Environment (SEE), November 19-21, 2015, Tsu, Mie, Japan
2. A. Tanaka, H. Yoshida and N. Matsumoto: Fundamental study on extraction of cesium from soil, 6th Japan-China Geotechnical Symposium, August 31, 2015, Sapporo, Hokkaido, Japan
3. K. Shibata, H. Yoshida and N. Matsumoto: Study on removal of radioactive material from marine and lake mud, 6th Japan-China Geotechnical Symposium, August 31, 2015, Sapporo, Hokkaido, Japan
4. 吉田秀典, 田中絢人, 松本直通: 電気泳動法を利用した土壌中のセシウムの吸着に関する基礎的研究, 第4回環境放射線除染研究発表会, 2015年7月8日, 東京都江戸川区
5. 宮崎俊, 吉田秀典, 松本直通: 土壌からのセシウム抽出に関する基礎的研究, 平成27年度土木学会四国支部技術研究発表会, 2015年5月23日, 高知県香美市
6. 柴田慶一郎, 吉田秀典, 松本直通: 海洋や湖沼における放射性物質の除染に関する研究, 平成27年度土木学会四国支部技術研究発表会, 2015年5月23日, 高知

県香美市

7. 田中絢人, 吉田秀典, 松本直通: 土壌中のセシウムの抽出と吸着に関する研究, 平成27年度土木学会四国支部技術研究発表会, 2015年5月23日, 高知県香美市

### 〔図書〕(計0件)

#### 〔産業財産権〕

##### ○出願状況(計1件)

名称: 魚骨由来のヒドロキシアパタイト  
発明者: 末永慶寛, 吉田秀典, 本城凡夫, 多田邦尚, 一見和彦, 松山哲也, 亀山剛史, 山地功二  
権利者: 国立大学法人香川大学, 日本興業株式会社  
種類: 発明  
番号: 特願 2014-58267, 特開 2015-182901  
出願年月日: 2014年3月20日  
公開年月日: 2015年10月22日  
国内外の別: 国内

##### ○取得状況(計0件)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

吉田 秀典 (YOSHIDA, Hidenori)  
香川大学・工学部・教授  
研究者番号: 80265470

### (2)連携研究者

掛川 寿夫 (KAKEGAWA, Hisao)  
香川大学・工学部・教授  
研究者番号: 50325320

末永 慶寛 (SUENAGA, Yoshihiro)  
香川大学・工学部・教授  
研究者番号: 00284349

### (3)研究協力者

松本 直通 (MATSUMOTO, Naomichi)

柴田 慶一郎 (SHIBATA, Keiichiro)