

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26248045

研究課題名(和文) 福島汚染土壌からの放射性核種除染技術の実用化

研究課題名(英文) Practical application of radionuclide decontamination technology from polluted soil in Fukushima

研究代表者

青野 宏通 (Aono, Hiromichi)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・教授

研究者番号：00184052

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,800,000円

研究成果の概要(和文)：土壌や液中の放射性核種(主にCs)除染を目的に研究を行なった。土壌の放射性核種を開発したゼオライト-マグネタイト複合材料に吸着させ、磁選機により回収を行うが、土壌からゼオライトに移行する除染率が年々著しく低下したことから、磁選機の高コストを改善できず、実用化は困難であることが明らかになった。ゼオライトのシート化については不織布ゼオライトシートを試作し、福島の水田での除染を試みた。しかし、十分な除染率は得られず、実用化は困難であった。除染後のガラス固化については優れた固化体が得られた。さらに、炭酸ナトリウムの添加は、焼成温度を低下させることと、セシウムの気化を抑制する点で非常に有効であった。

研究成果の概要(英文)：We studied for the purpose of decontamination of radionuclides (Cs) in soil and liquid. The radionuclide of the soil is adsorbed to the developed zeolite-magnetite composite material and recovered by the magnetic separator. The practical application is difficult, because the decontamination rate from the soil to the zeolite has decreased considerably year by year and the high cost of the magnetic separator can not be improved. For sheeting of zeolite, a nonwoven fabric zeolite sheet was prototyped and tried to decontaminate in rice fields in Fukushima. However, the practical application was difficult, because a sufficient decontamination rate was not obtained. Good results was obtained for glass solidification after decontamination. Furthermore, the addition of sodium carbonate was very effective in reducing the firing temperature and suppressing the vaporization of cesium.

研究分野：無機材料工学

キーワード：ゼオライト 放射性核種 セシウム除染 磁化ゼオライト 磁石選別機 除染シート モルデナイト

## 1. 研究開始当初の背景

### (1) 従来の技術

福島第一原子力発電所から飛散した放射性セシウム (Cs) やストロンチウム (Sr) などの放射性核種の除染方法として、汚染された土壌の表面を重機で削り取ったり、水で洗浄して汚染物質を移動させる手段が用いられており、放射性核種を選択的に除去する本質的な除染方法が求められている。これに用いる Cs 吸着剤としてゼオライト等を用いる方法が検討されている。

しかし、原発から放出された放射性 Cs や Sr のほとんどは土壌中に吸着されているため除染が困難である。簡便に農作物の汚染を避ける方法として、ゼオライトを水田に散布して放射性 Cs や Sr を吸着させ、農作物への移行を制御することは可能であるが、Cs や Sr を吸着させたゼオライトを回収する方法がない。

### (2) 申請者らが開発した技術

申請者らはゼオライト-マグネタイト複合材料 (以下、磁化ゼオライトとする) を発明し、放射性核種吸着後の磁場回収が可能とした。さらにネオジム磁石ローラーを有する磁選機を開発し、福島川俣町の水田に据えて現場実証試験を行なったところ、磁化ゼオライト混合土壌を磁石ローラーに3回程度通すことにより平均約80%の放射性Csの除染に成功しており、土壌除染が可能であるという結論が得られている。

## 2. 研究の目的

申請者らが開発した磁化ゼオライトを用い、除染技術の実用化を目指すのが本研究の目的であり、具体的には、磁化ゼオライトの研究及び生産方法の検討、福島の水田に吸着した放射性CsおよびSr溶出助剤の研究、除染効率の優れた磁石選別機の開発、などを主に研究する。さらには、低コストで除染、および回収がきわめて容易である除染シートの開発も並行して行い、安価なゼオライトシートの開発、福島の水田に吸着した放射性CsおよびSr溶出助剤の研究 (この研究は磁化ゼオライトの研究と同じ)、を行う。

## 3. 研究の方法

### (1) 磁化ゼオライトの研究

様々なゼオライトのうち、最もCsに対する選択吸着性が高いモルデナイトに着目し検討を行った。このモルデナイトを珪藻土、純粋な試薬、籾殻焼却灰や石炭焼却灰などの天然資源から合成し、マグネタイトとの複合体化により磁化ゼオライトを作製した。これらの複合材料について、Cs や Sr の吸着性能や磁場回収能について検討を行った。

さらにはゼオライトおよび磁化ゼオライトの処分方法について検討を行った。これは、

ゼオライトの成分が Si, Al, Na 等の酸化物であり、これらは加熱によりガラス化することが期待できることから、このゼオライトのガラス化により放射性セシウムを閉じ込める簡便な方法について検討した。

### (2) 磁石選別機の開発

磁石選別機については、既に平成 24~25 年度の環境省「環境研究総合推進費」の研究で試作機を作製している。本研究では福島の水田に仮留置しているこの試作機を基本として低コスト化および除染の高効率化を目指した研究を行った。

### (3) 除染シートの開発

除染シートについては、不織布 (PE & PP) にゼオライトを加熱により一体化させたゼオライトシート (ゼオライト含量約 50%) を作製し、また企業にも同様のシートの作製を依頼した。双方のシートについて、福島の水田における現地実証試験を行った。使用したゼオライトとしては日本でも産出する低コストの天然モルデナイトとした。

## 4. 研究成果

### (1) 磁化ゼオライトの研究

磁化ゼオライト (モルデナイト) については、珪藻土、純粋な試薬、籾殻焼却灰や石炭焼却灰などの天然資源を原料にして試み、全てから合成が可能であり、それぞれの合成条件については、多数の学術論文および学会発表により報告している。さらに性能の良いゼオライトを目指して、試薬からチャバサイトを合成したところ、モルデナイトよりも海水中における吸着率がやや高い結果が得られた。しかし、チャバサイトの合成は単相を得る条件の再現性に問題があることと、日本では安価な天然のものが産出しないなどの問題点がある。

図1に磁化ゼオライトを用いた土壌からの放射性Cs除染の手順を示す。福島の水田はパーミキュライトなどの粘土鉱物を比較的多く含んでおり、土壌の平均の陽イオン交換容量 (CEC) 値が 20 amol/kg 程度であるといわれている。実際に、この純粋なパーミキュライトについてCs吸着試験を行なったところ、モルデナイトの次にCs選択性が優れていた Na-P1 型人工ゼオライトに匹敵する性能が得られた。他のアルカリ金属イオンと比べ、汚染土壌中の放射性Cs<sup>+</sup>イオン量はきわめて微量であり、土壌中の放射性Cs<sup>+</sup>は粘土鉱物などに固定されて存在している。この放射性Csをイオンとして液中に遊離させるための溶出助剤溶液の混合が必要となる。その溶出助剤はKClなどのカリウム塩 (COONH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>などのアンモニウム塩である。あるいは、シュウ酸などの酸を用いて土壌を破碎して溶出させることも可能である。しかし、この溶出助剤については、塩害による農作物への影響が無い濃度や種類を選出する必要がある。溶出

助剤の種類については、カリウムおよびアンモニウム塩のどちらを用いても大差はなく、濃度は  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  程度が適当であった。しかし、この濃度は海水よりも濃厚な溶液であり、土壤除染後の塩害を防止するためには、 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  以下の低濃度が望ましい。

溶出助剤と同時に混合した磁化ゼオライト粉末（土壤に対し約 10%）は土壤よりも遥かに高い CEC を有しており、 $\text{Cs}^+$  イオン選択性も優れているため、放射性セシウムは高い割合で磁化ゼオライトに移行する。最後は磁選機により放射性  $\text{Cs}^+$  を多く吸着した磁化ゼオライトが取り除かれ、浄化土壤は農地に戻す。

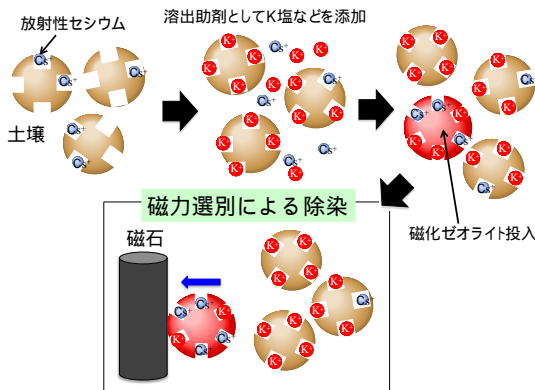


図1 磁化ゼオライトを用いる土壤除染手順

本研究により、土壤からの放射性 Cs 除染実験を福島の複数の水田で行ない、平成 24 年度の実験では約 80% の除染率が得られていたが、次年度以降低下し、最大で約 50% となり、この除染率は本研究の研究期間である平成 26 年度以降も、いかなる実験条件でも向上することはなかった。この原因については直接的には明らかになっていないが、土壤から玄米に移行する放射性 Cs 量も同様に減少している（本研究の実験）ことから、震災の翌年程度までは Cs の土壤への固定化はあまり進んでいなかったが、粘土鉱物相の深いところに Cs が固定化され、溶出助剤による液中への移行ができなくなったと考えられる。

除染後のガラス固化体については、純水の振とう条件下でもほとんど Cs が溶出しにくい条件を見出した。図 2 に Cs を部分吸着した天然モルデナイトの焼成 (1h) 試料の、純水中での 14 日間振とう条件下における後の溶出率を示す。焼成しない場合、3~4% の Cs の溶出がみられるが、焼成することにより Cs の溶出が減少し、1000 以上では  $\text{SiO}_2$  の結晶が XRD にて検出されるものの、試料のガラス化が起こり、Cs の溶出は検出されなかった。SEM で観察したところ、これらの試料の表面は滑らかであり、一旦溶融したガラス化および低表面積化により Cs の溶出が抑えられたと考えられる。

また、低温で固化するためには約 10wt% の炭酸ナトリウムの添加によりガラス化温度を低減することができ、さらには Cs の揮発を大幅に低減することができ、きわめて有効であることを明らかにした。

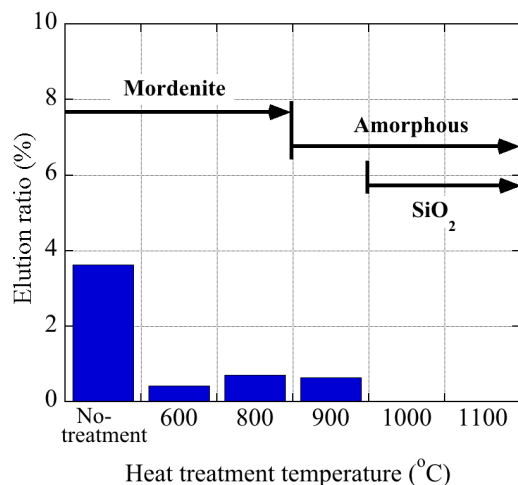


図2 Cs 吸着した天然モルデナイトの各温度小生体における純水による Cs の溶出率 (14 日間)

### (2) 磁石選別機の開発

磁選機の低コスト化および除染の高効率化については、筒型のネオジウム磁石の性能の向上や磁石から磁化ゼオライトを剥ぎ取るスクレーパーの改良を行ない、土壤との混合物からの磁化ゼオライトの回収率を向上させることができた。しかし、磁選機そのもののコストを低減させること、および磁選速度を向上させることは困難であり、(1) で述べた土壤中への放射性セシウム固定化の 2 点の問題点から、現在のところ実用化は難しいという結論に達した。

### (3) 除染シートの開発

天然モルデナイトを用いた不織布シートの作製は容易であり、不織布の原料である PE や PP のガラス転移温度近くの温度で軟化させ、天然モルデナイトを付着させることにより得ることができた。実験室レベルの研究では、福島の汚染土壤 10g に  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  の塩化カリウム溶液 200mL を溶出助剤として入れ、2.0g の除染シートを入れて 16h 振とう機により混合し土壤の除染率を求めた。その結果、実験室内では 15~36% の除染率となり、除染シートを倍量の 4.0g とした実験では 49% の除染率となった。これらの除染率の値が (1) の磁化ゼオライトを用いる実験よりも小さいのは、磁化ゼオライトが土壤と混合して直接接するため、土壤からの移行がし易いものと考えられる。

企業で同様の不織布除染シートを作製し、福島の水田で試験（2 週間程度水田に沈め放置）を行なったが、除染率は最大で 10% 程度と小さかった。この理由としては、シートと土壤はよく接するようにはしていたが、実験室のような振とう条件でないため、Cs の移行が困難であるためと考えられる。

従って、シートによる除染は、まだまだ改善の余地はあるものの、福島の水田に適用した場合の低い除染率を考えると実用化は困難である。

## 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 7件)

H. Aono, R. Takahashi, Y. Itagaki, E. Johan, N. Matsue, Cs immobilization using the formation of the glassy phase by the heat-treatment of natural, *Journal of Nuclear Materials*, 508, (2018) pp.20-25, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.05.027>

青野宏通, 放射性核種除染を目的とした磁化ゼオライトの開発, *J. Soc. Powder Technol., Japan*(粉体工学会誌), 54, (2017) pp.524-526, 10.4164/sptj.54.524

H. Aono, N. Kaji, Y. Itagaki, E. Johan, N. Matsue, Synthesis of Mordenite and its Composite Material Using Chemical Reagents for Cs Decontamination, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 125, (2016) pp.617-623, <http://doi.org/10.2109/jcersj2.15317>

E. Johan, K. Yoshida, M. W. Munthali, N. Matsue, Y. Itagaki, H. Aono, Adsorption Characteristics of Cs<sup>+</sup> onto Artificial Zeolites Synthesized from Coal Fly Ash and Diatomite, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 123, (2015)pp.1065-1072, <http://doi.org/10.2109/jcersj2.123.1065>

M. W. Munthali, E. Johan, H. Aono, N. Matsue, Adsorption Selectivity of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> by Zeolites Affected by Coexistence Cation in Relation to Radioactive Decontamination, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3, (2015) 245-250, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jascer.2015.04.002>

E. Johan, T. Yamada, M. M. Wazingwa, P. K.-Corner, H. Aono, N. Matsue, Natural Zeolites as Potential Materials for Decontamination of Radioactive Cs, *Procedia Environmental Sciences* (査読有り), 28 (2015) pp.52-56, <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2015.07.008>

K. Yamada, E. Johan, N. Matsue, Y. Itagaki, and H. Aono, Preparation of mordenite and its composite material with nano-sized magnetite from diatomites for radioactive Cs decontamination, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 123[3], (2015) pp.129-135, <http://doi.org/10.2109/jcersj2.123.129>

[学会発表](計 27件)

Erni Johan, 青野宏通, 松枝直人, 土壤

中の放射性セシウムの除染除去のためのシート化ゼオライト, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 2018

高橋龍一郎, Erni Johan, 松枝直人, 板垣吉晃, 青野宏通, ゼオライトによる Cs および Sr の固定化の焼成条件, 第 27 回日本 MRS 年次大会, 2017

Erni Johan, Lester Botoman, Hikomichi Aono, Naoto Matsue, Industry of zeolites and its nanocomposites and their application in soils and environment, Secretariat of The 3rd International Conference of Green Agro-Industry(3rd ICGAI 2017), 2017

Erni JOHAN, Lester BOTOMAN, Hikomichi AONO, Naoto MATSUE, Zeolites Embedded Sheets for Removing Toxic Metals from Water, The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (J-K Ceramics 34), 2017

竹内優太, Erni Johan, 板垣吉晃, 青野宏通, チャバザイトの人工合成と Cs 吸着特性, 第 24 回ヤングセラミストミーティング in 中四国, 2017

高橋龍一郎, Erni Johan, 松枝直人, 板垣吉晃, 青野宏通, ゼオライトによる Cs および Sr 固定化における焼成温度の低温化, 第 30 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2017

松枝直人, Botoman Lester, Erni Johan, 青野宏通, 森田昌敏, セシウムの簡便・低コスト除染:天然モルデナイト付着シートの利用, 環境放射能除染学会 第 5 回研究発表会・国際シンポジウム, 2016

T. Kunimoto, E. Johan, N. Matsue, Y. Itagaki, H. Aono, Synthesis of mordenite using natural resources and their adsorption properties of Cs<sup>+</sup> and heavy metals, 第 26 回日本 MRS 年次大会, 2016

高橋龍一郎, Erni Johan, 松枝直人, 板垣吉晃, 青野宏通, ゼオライトによる Cs および Sr の固定化における焼成条件の影響, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2016

松枝直人, M. M. Wazingwa, 青野宏通, Erni Johan, 吸着剤付着シートによるセシウム汚染土壤の除染, 2015 年度(第 111 回)日本土壤肥料学会関西支部講演会, 2015

鍛冶紀彰, Erni Johan, 松枝直人, 板垣吉晃, 青野宏通, 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試薬を用いた合成, 第 25 回日本 MRS 年次大会, 2015

吉田昂平, Erni Johan, 松枝直人, 板垣吉晃, 青野宏通, 人工ゼオライトの Cs 吸着特性と固定化挙動, 第 25 回日本 MRS 年次大会, 2015

- 田中雄大, 吉田昂平, Erni Johan, 板垣吉晃, 青野宏通, Cs 吸着を目的としたサポナイトの合成と評価, 第 22 回ヤングセラミストミーティング in 中四国, 2015
- E. Johan, K. Ogami, N. Matsue, Y. Itagaki, H. Aono, FABRICATION OF HIGH PURITY SILICA FROM RICE HUSK AND ITS CONVERSION INTO ZSM- 5, STECHNOVA 2015 -International Energy Conference- , 2015
- 青野宏通, 國本太歩, 鍛冶紀彰, Erni Johan, 板垣吉晃, 尾上清利, 松枝直人, 天然資源を原料とするモルデナイトの人工合成とセシウム吸着評価, 平成 27 年度資源・素材学会関係学協会合同秋季大会, 2015
- 國本太歩, 鍛冶紀彰, Erni Johan, 尾上清利, 松枝直人, 板垣吉晃, 青野宏通, 天然資源を用いたモルデナイトの人工合成とセシウム吸着評価, セラミックス協会秋季シンポジウム, 2015
- 青野宏通, モルデナイト-マグネタイト複合材料の人工合成とセシウム吸着特性 (2), 人工ゼオライトフォーラム(招待講演), 2015
- 鍛冶紀彰, 國本太歩, Erni Johan, 松枝直人, 板垣吉晃, 青野宏通, モルデナイト マグネタイト複合材料の合成とセシウム吸着及び磁場回収能, 日本セラミックス協会春季年会, 2015
- 吉田昂平, Erni Johan, 松枝直人, 板垣吉晃, 青野宏通, 人工合成により得た Na-P1 型ゼオライト及びモルデナイトの Cs 吸着評価, 日本セラミックス協会春季年会, 2015
- K. Yamada, E. Johan, N. Matsue, Y. Itagaki, H. Aono, Evaluation of Cs adsorption for artificial Na-P1 zeolite and mordenite, 第 24 回日本 MRS 年次大会, 2014
- 21 K. Yoshida, E. Johan, N. Matsue, Y. Itagaki, H. Aono, Preparation of the composite material from diatomite for Cs decontamination and its immobilization using heat treatment, 第 24 回日本 MRS 年次大会, 2014
- 22 溝口裕己, Erni Johan, 松枝直人, 板垣吉晃, 青野宏通, Na-P1 型ゼオライト マグネタイト複合材料の作製条件による除染性能への影響, 第21回 ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国, 2014
- 23 E. Johan, T. Yamada, M. M. Wazingwa, P. K.-Corner, H. Aono, N. Matsue, Natural Zeolites as Potential Materials for Decontamination of Radioactive Cs, The 5th International Conference on Sustainable Future for Human Security (SUSTAIN 2014), 2014
- 24 青野宏通, 機能性を有する人工ゼオライトの開発(除染材料および蛍光材料を例として), 長崎県窯業技術センター環境・材料セミナー(招待講演), 2014
- 25 青野宏通, モルデナイト-マグネタイト複合材料の人工合成とセシウム吸着特性, 人工ゼオライトフォーラム(招待講演), 2014
- 26 山田啓三, Erni Johan, 松枝直人, 板垣吉晃, 青野宏通, 磁選回収を目的としたモルデナイト-マグネタイト複合材料の開発とセシウム吸着能力, 第3回環境放射能除染研究発表会, 2014
- 27 吉田昂平, 板垣吉晃, 青野宏通, パーミキュライトを模擬土壌とした最適なセシウム除染条件の検討, 第3回環境放射能除染研究発表会, 2014
- 〔図書〕(計 0 件)
- 〔産業財産権〕
- 出願状況(計 0 件)  
取得状況(計 0 件)
- 〔その他〕なし
6. 研究組織
- (1)研究代表者  
青野 宏通 (Aono, Hiromichi)  
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 0 0 1 8 4 0 5 2
- (2)研究分担者  
板垣 吉晃 (Itagaki, Yoshiteru)  
愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号: 3 0 3 2 5 1 4 6
- (3)研究分担者  
松枝 直人 (Matsue, Naoto)  
愛媛大学・農学部・教授  
研究者番号: 9 0 1 9 9 7 5 3