

土壤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  
Development of Composite Materials with Zeolite and  
Magnetite for Radioactive Cs Decontamination in Soil

愛媛大学 大学院理工学研究科  
青野宏通

Hiromichi Aono (Ehime University )

# 現在の除染方法

福島第一原子力発電所から飛散した放射性Csについて様々な除染方法が検討されている。



校庭表土の削り取り(環境省HPより)



建物の屋根の洗浄(環境省HPより)

**本質的な除染方法がない**

文部科学省及び米国DOEによる航  
(福島第一原子力発電所から80km圏内のセシウム



The accident at the Fukushima No.1 nuclear power plant



# 館内の放射線量

ロビー

0,12

$\mu$ SV/h

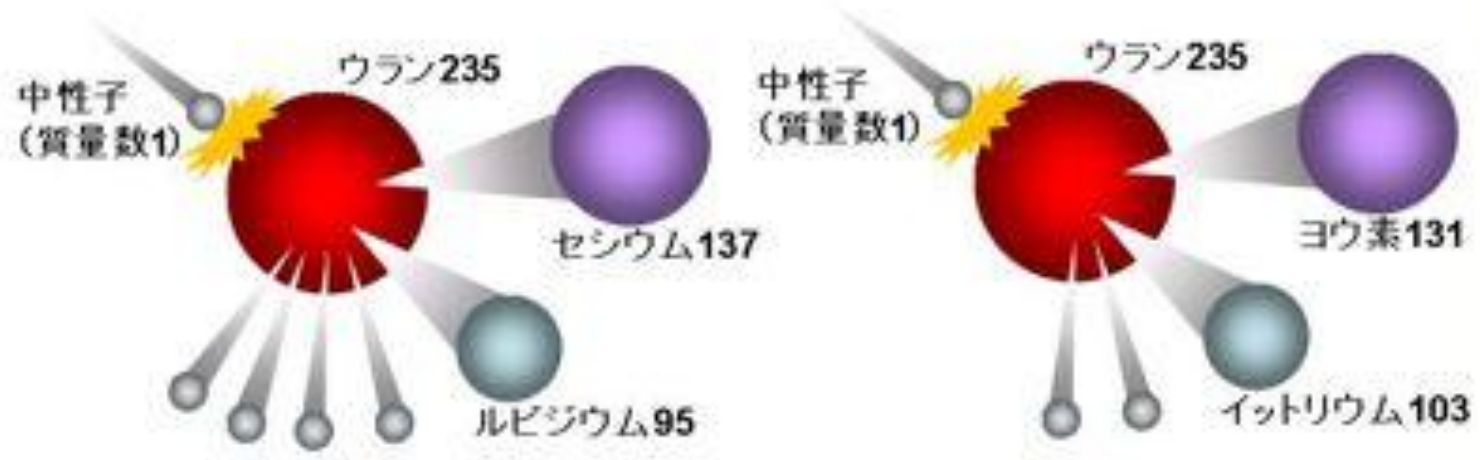
客室

0,17

$\mu$ SV/h



# $^{235}\text{U}$ の核分裂



日本科学未来館HPより

- $^{133}\text{Cs}$  • • • Stable
- $^{134}\text{Cs}$  • • • Radioisotope (Half-life 2.1y)
- $^{137}\text{Cs}$  • • • Radioisotope (Half-life 30.1y)  $1.5 \times 10^{16}\text{Bq}$
- $^{131}\text{I}$  • • • Radioisotope (Half-life 8.0 day)
- $^{90}\text{Sr}$  • • • Radioisotope (Half-life 28.9 y)  $1.4 \times 10^{14}\text{Bq}$

Caと同じアルカリ土類  
 (骨に蓄積される)

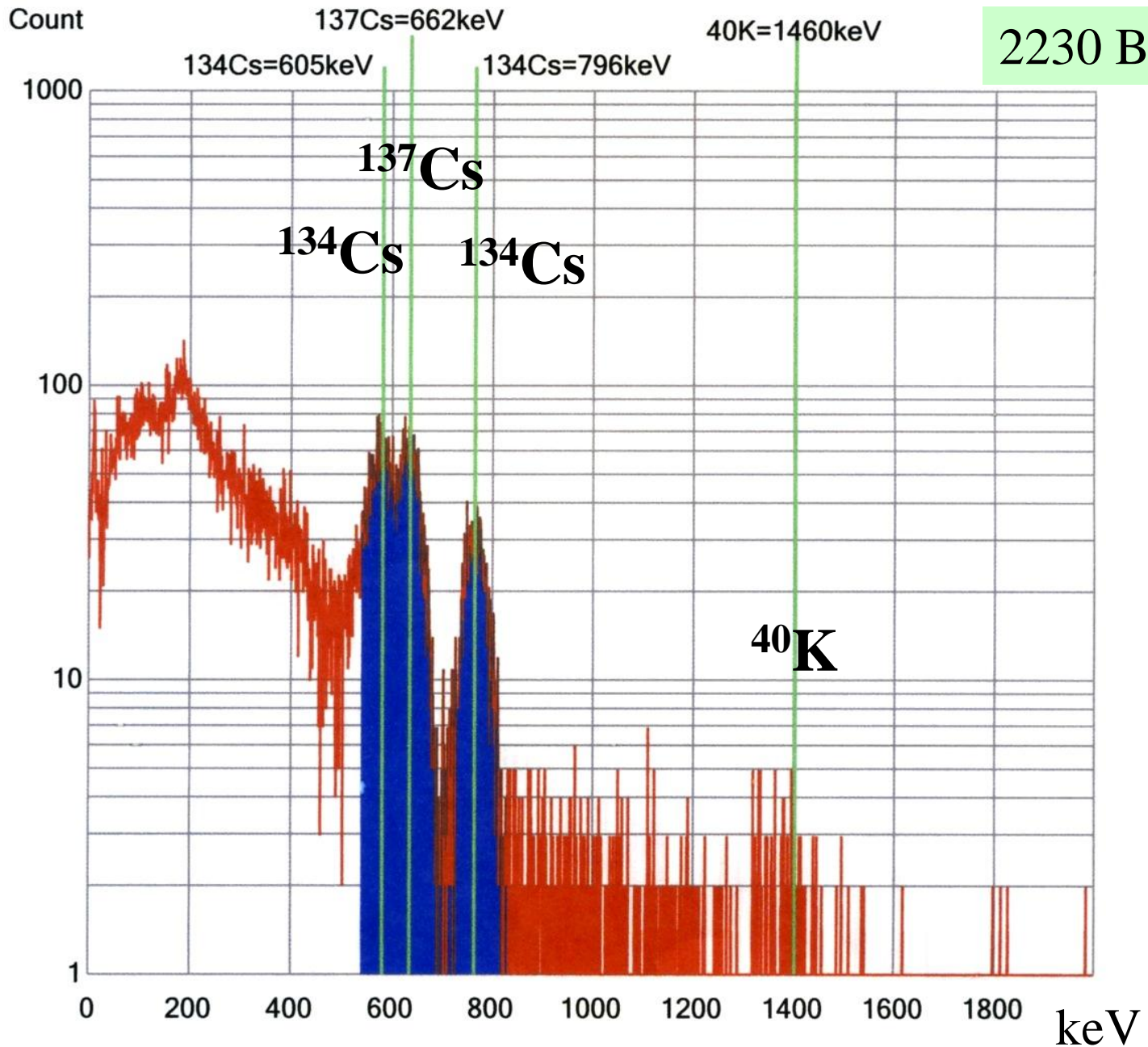
# 元素の周期表

							8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0			
1	H																	
2	Li	Be																
3	Na	Mg																
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	A															
	L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
	A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

甲状腺に蓄積される  
 (ヨウ素剤を服用)

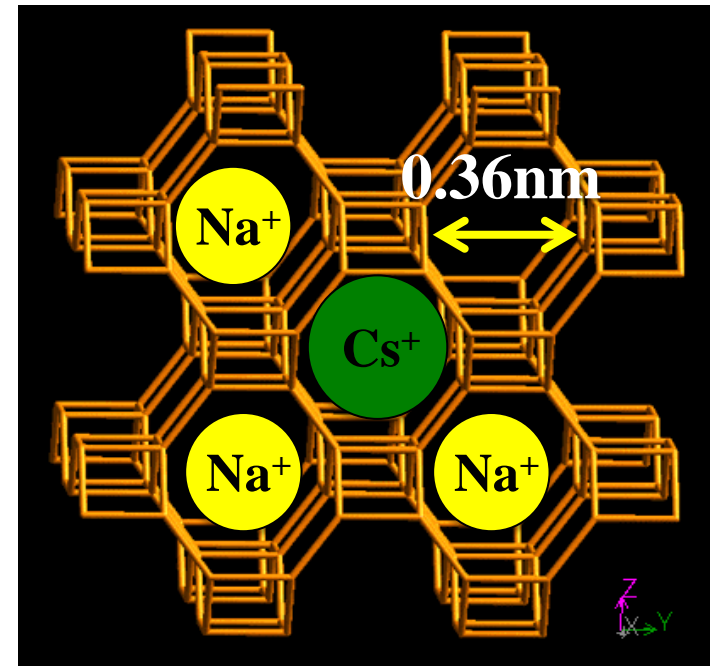
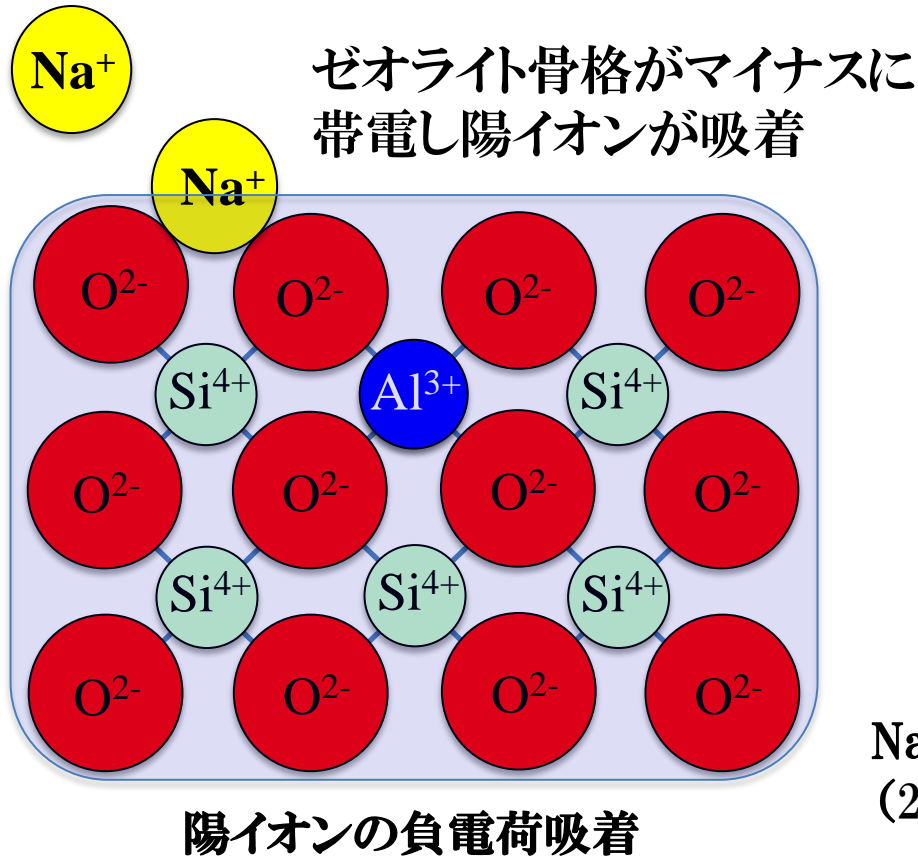
NaやKと同じアルカリ金属  
 (土壌に吸収される)

典型金属元素  
 半金属元素  
 非金属元素  
 遷移金属元素  
 希ガス



# ゼオライト・・・アルミノ珪酸塩の中で結晶構造中に 大きな空隙をもつものの総称(多くの種類がある).

1. ゼオライト骨格はAl-Si-Oから構成され、負電荷によりNa<sup>+</sup>などの陽イオンを吸着する
2. 結晶中に空隙をもつ
3. イオン交換能力をもつ  $Cs^+ > K^+ > Na^+$   放射性Csの除染に有効



Na-P1型人工ゼオライト( $Na_6Al_6Si_{10}O_{32} \cdot 12H_2O$ )  
(250 cmol/kg以上の陽イオン交換容量(CEC))

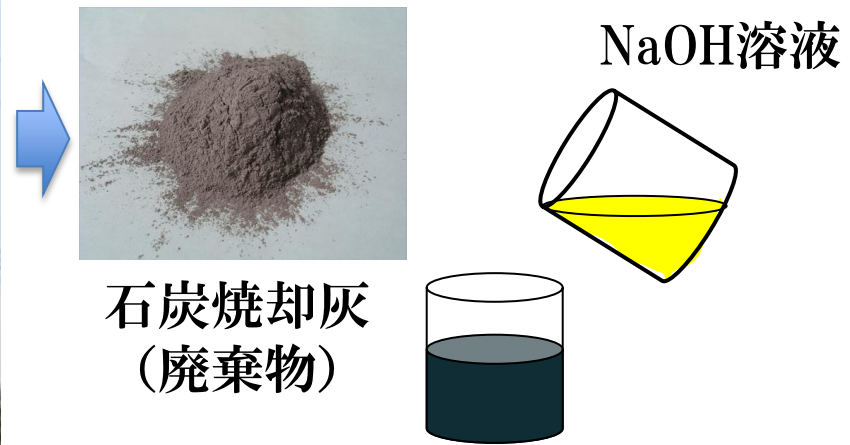


# Na-P1型ゼオライトの合成方法

石炭火力発電所焼却灰(国内800万t/年)を原料として**安価**な合成が可能である。



石炭火力発電所（愛媛県西条市）



100°C24時間加熱還流

**Na-P1ゼオライト**

CEC : 250cmol/kg以上  
粒径 : 数マイクロ  
コスト : 150円/kg

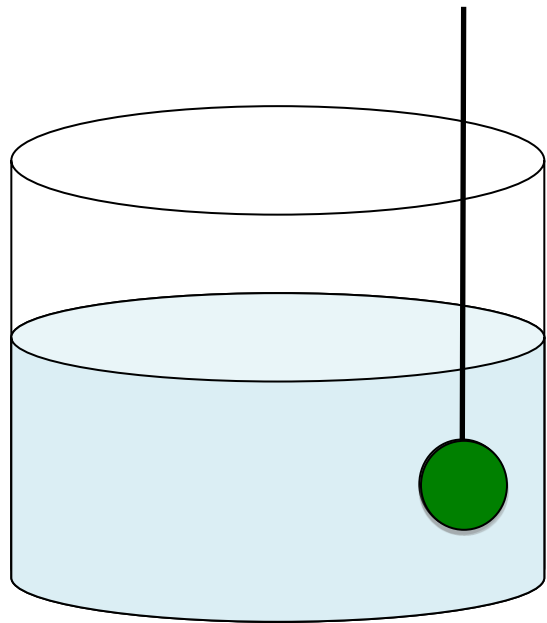
# 本講演

- (1) Na-P1型人工ゼオライトによる農作物への放射性セシウム移行制御
- (2) 磁化Na-P1型ゼオライトの作製とその性能
- (3) 磁化Na-P1型ゼオライトによる汚染土壌からの放射性セシウム除去効果
- (4) より性能の優れたゼオライトの人工合成

# 本講演

- (1) Na-P1型人工ゼオライトによる農作物への放射性セシウム移行制御
- (2) 磁化Na-P1型ゼオライトの作製とその性能
- (3) 磁化Na-P1型ゼオライトによる汚染土壌からの放射性セシウム除去効果
- (4) より性能の優れたゼオライトの人工合成

# < 使用例 1 >



Cs汚染された水

1. 汚染された液中に投入
2. Cs吸着
3. 回収



回収ゼオライト

## <使用例 2 >

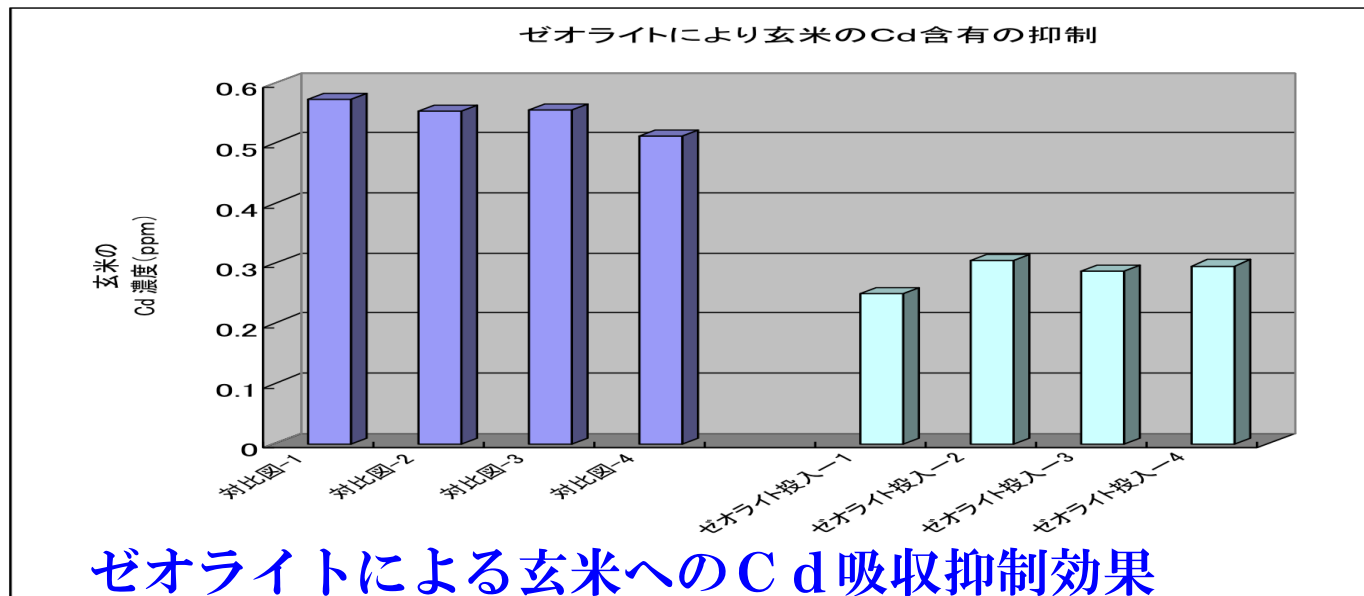


1. 土壤に散布
2. Csをゼオライトに固定



農作物への吸収を制御

作物根のCs吸収阻害率 = 50%以上と予想

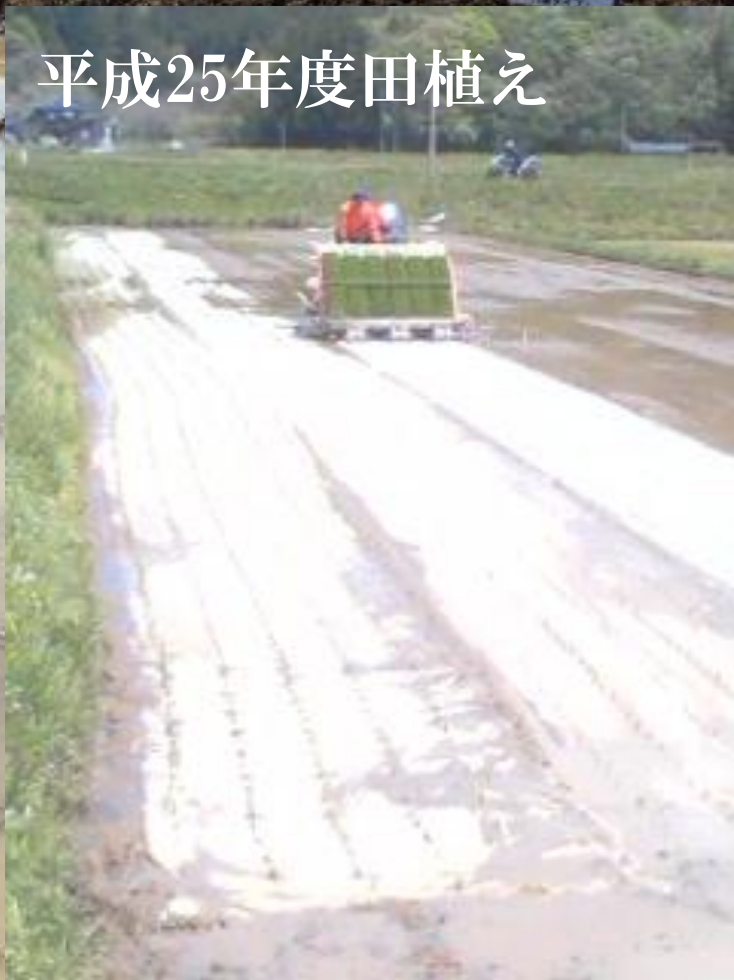


# 平成24年度田植え

-ゼオライトを含む紙シート(リンテック株式会社製)の  
放射性セシウム移行制御効果-

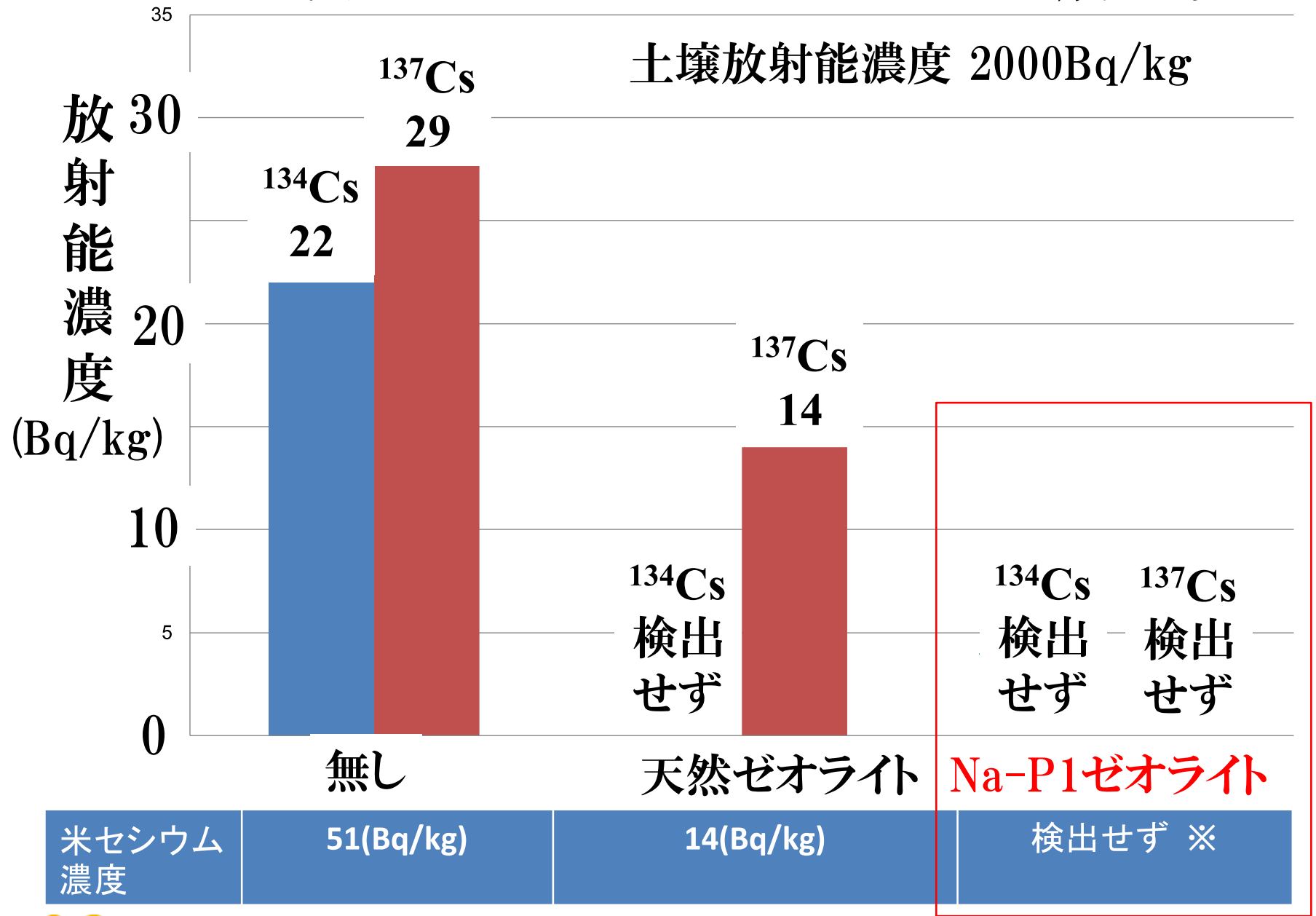


# 平成25年度田植え



# 福島水稲栽培の除染効果の比較 (平成24年)

土壌放射能濃度 2000Bq/kg



※検出限界7Bq/kg

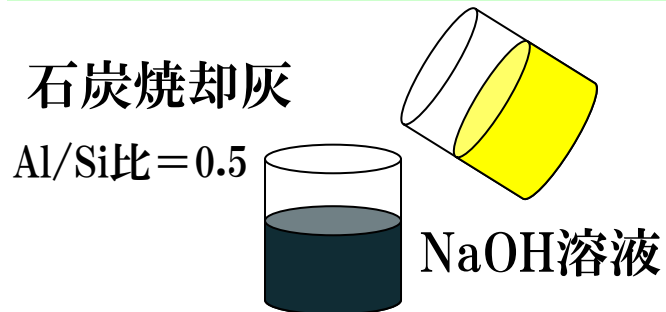
# 本講演

- (1) Na-P1型人工ゼオライトによる農作物への放射性セシウム移行制御
- (2) 磁化Na-P1型ゼオライトの作製とその性能
- (3) 磁化Na-P1型ゼオライトによる汚染土壌からの放射性セシウム除去効果
- (4) より性能の優れたゼオライトの人工合成



# ゼオライト-マグネタイト複合材料の合成

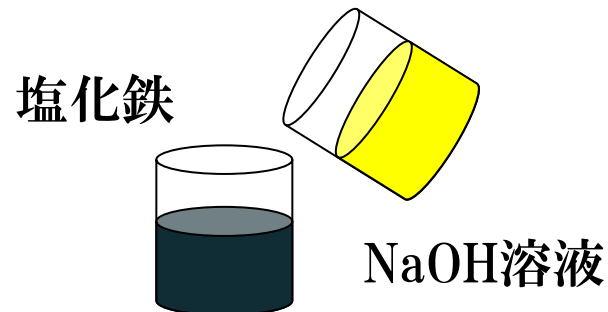
## Na-P1型ゼオライトの合成



100°C 24時間加熱還流

Na-P1ゼオライト

## マグネタイト(磁石)の合成



100°Cで混合

マグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )ナノ微粒子

ほとんど同じ合成法

同時合成

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)の生成

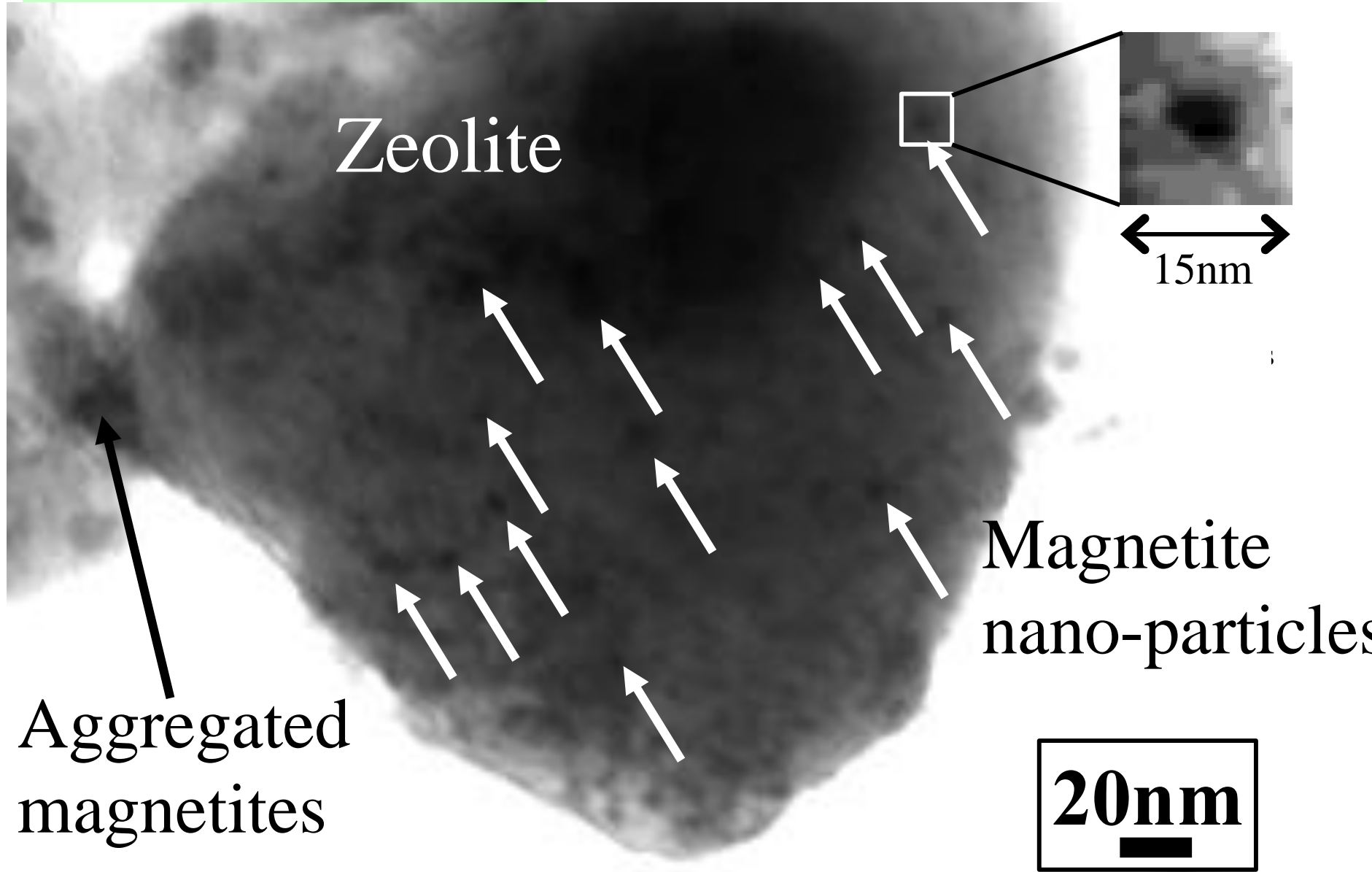


図1 磁化ゼオライトのTEM観察

## <使用例 3 >



回収磁化ゼオライト

1. 土壌(水田)に散布
2. Csをゼオライトに固定



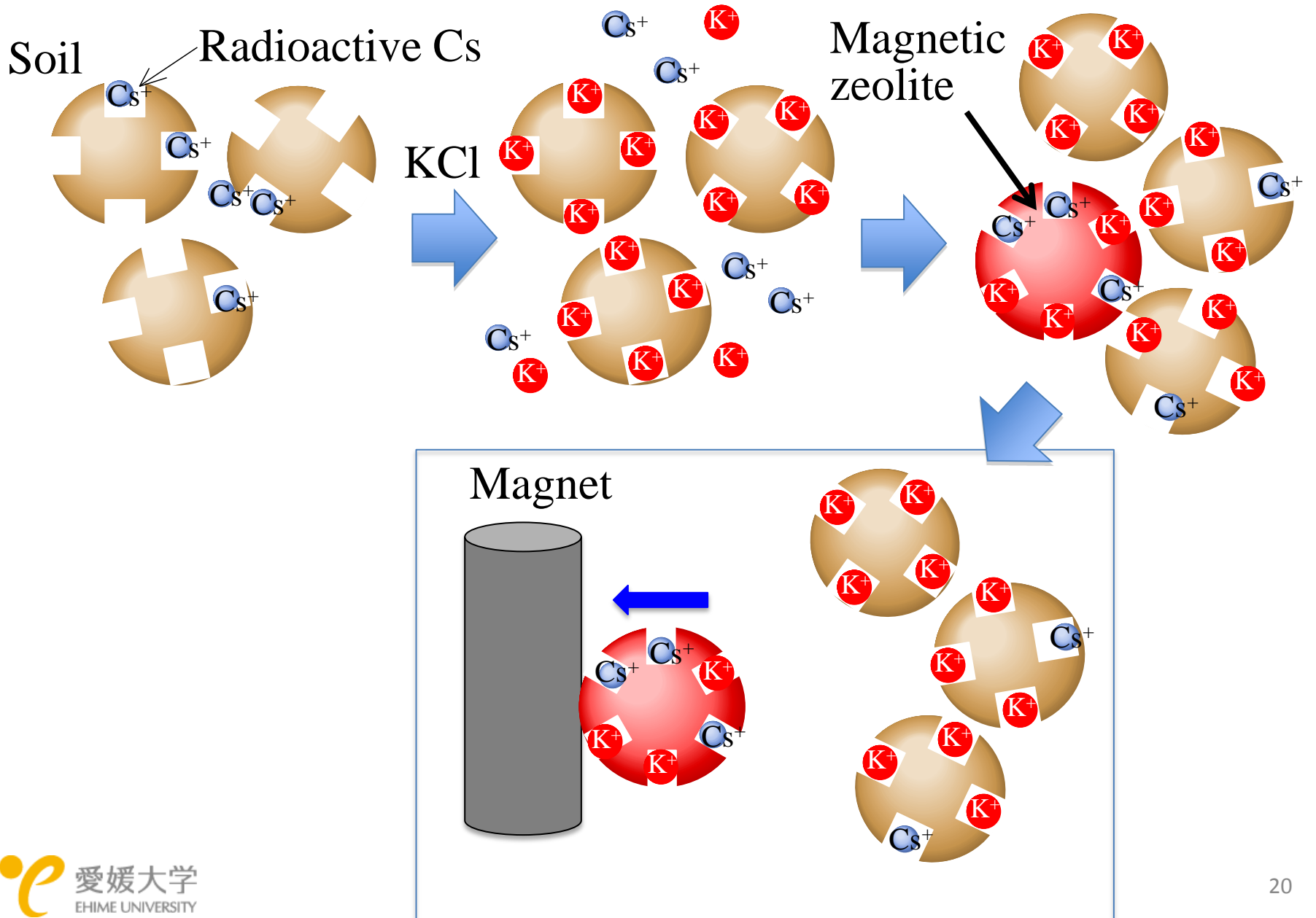
農作物への吸収を制御



3. Cs吸着磁化ゼオライトを回収



# 除染の流れ



# 本講演

- (1) Na-P1型人工ゼオライトによる農作物への放射性セシウム移行制御
- (2) 磁化Na-P1型ゼオライトの作製とその性能
- (3) 磁化Na-P1型ゼオライトによる汚染土壌からの放射性セシウム除去効果
- (4) より性能の優れたゼオライトの人工合成

# 汚染土壤に使用した磁化ゼオライト



オートクレープ



脱水・洗浄用フィルタプレス



排水処理設備

各50～100kg製造(永井機械鑄造株式会社)



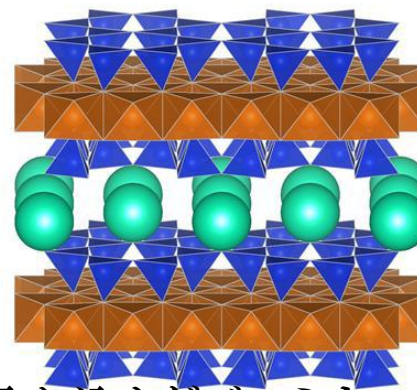
大量合成による性能確認及び製造方法の確立を行なった

優れた陽イオン交換能及び磁場回収率を有する、16%マグネタイト-ゼオライト時間差合成複合材料にて現地実証試験を行なった

# 現地実証試験

## 使用した各種土壌の組成

	川俣	飯館	南相馬
放射能 (Bq/kg)	1000～2000	12000～16000	1000～2000
粘土鉱物の割合(%)	16	17	14
粘土鉱物の組成	84% カオリナイト 及び1:1粘土鉱物 10% バーミキュラ イト 7% 雲母	63% カオリナイト 及び1:1粘土鉱物 33% バーミキュラ イト 4% 雲母	50% カオリナイト 及び1:1粘土鉱物 48% バーミキュラ イト 1% 雲母



Csを完全に取り込んだバーミキュライトの構造  
(東邦大学 山岸皓彦 先生)

# 水田の土壌

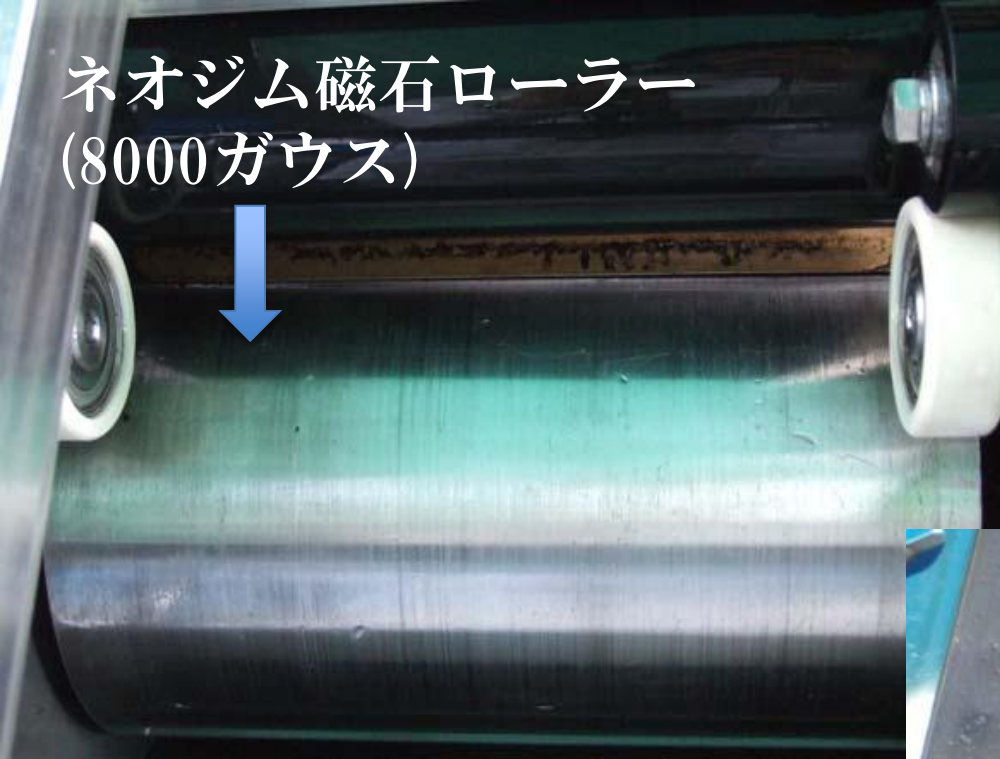
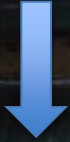


土壌と磁化ゼオライト混合



# 磁力選別機（1号機）

ネオジム磁石ローラー  
(8000ガウス)



磁石選別行程

# 磁選ユニット(磁選機)

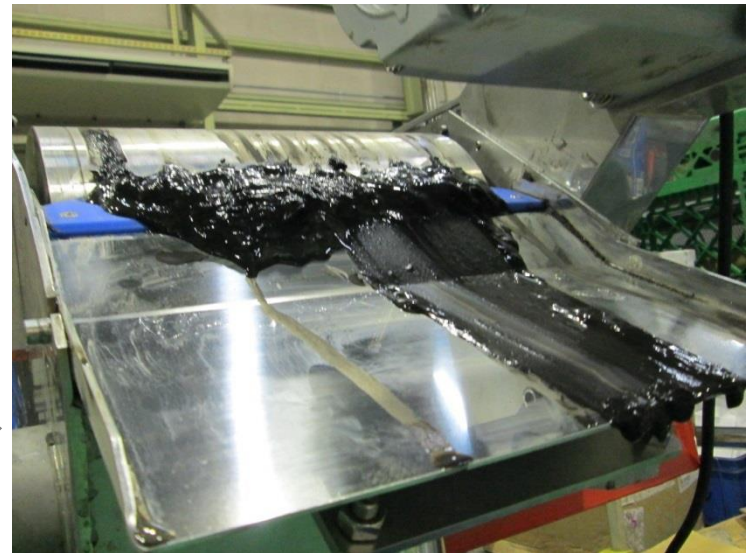
放射性Csを吸着した  
磁性化ゼオライトが  
混じった水田の泥水

放射性Csを  
吸着した  
磁性化ゼオライト

回収部  
(スクレーパー)

吸着部(回転する  
マグネットプーリー)

放射性Csの含有量が  
少なくなった泥水



# 磁力選別



複数回磁選操作を繰り返すことにより放射性セシウムは約80%除去

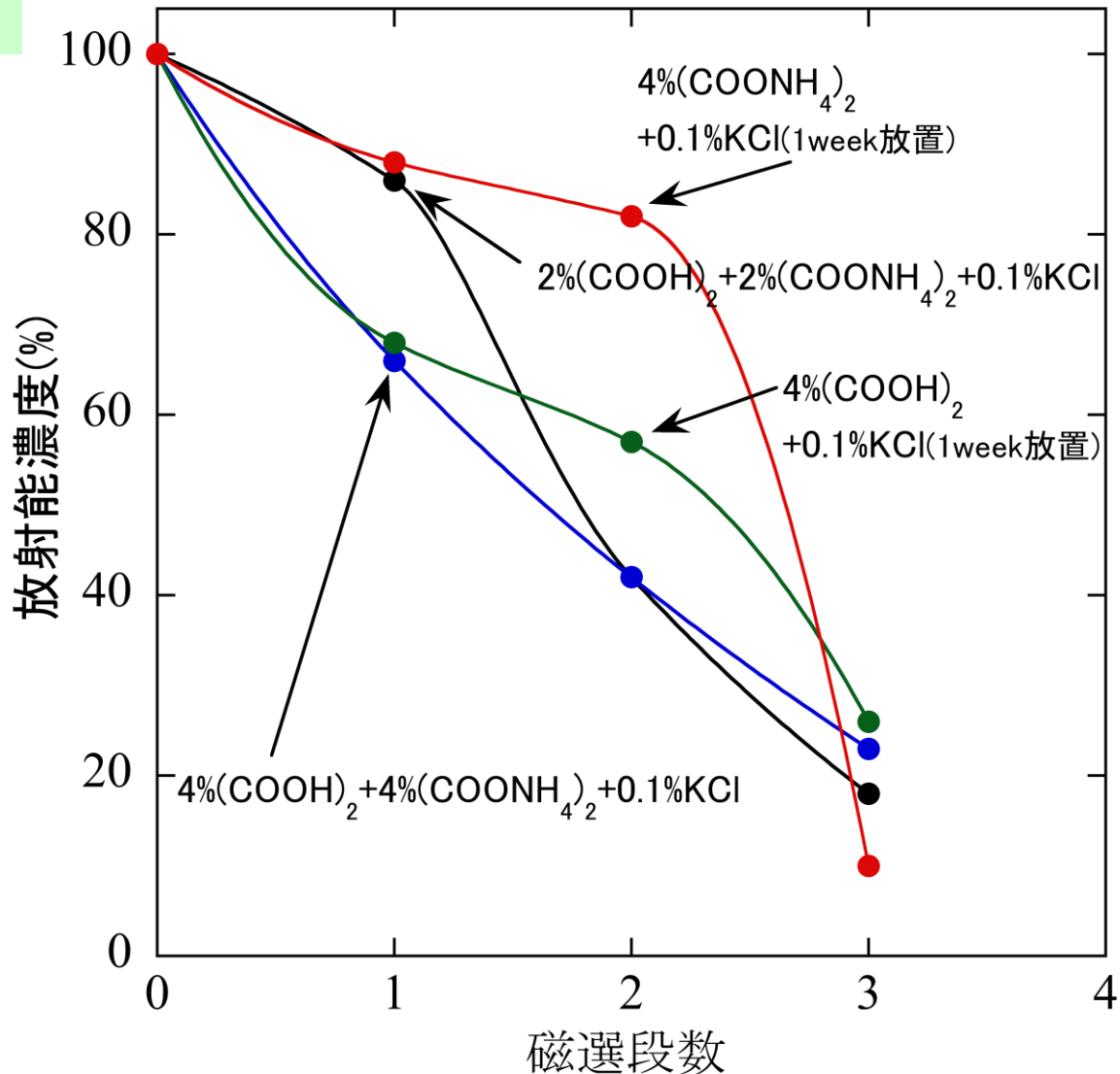


セシウム吸着磁化ゼオライト



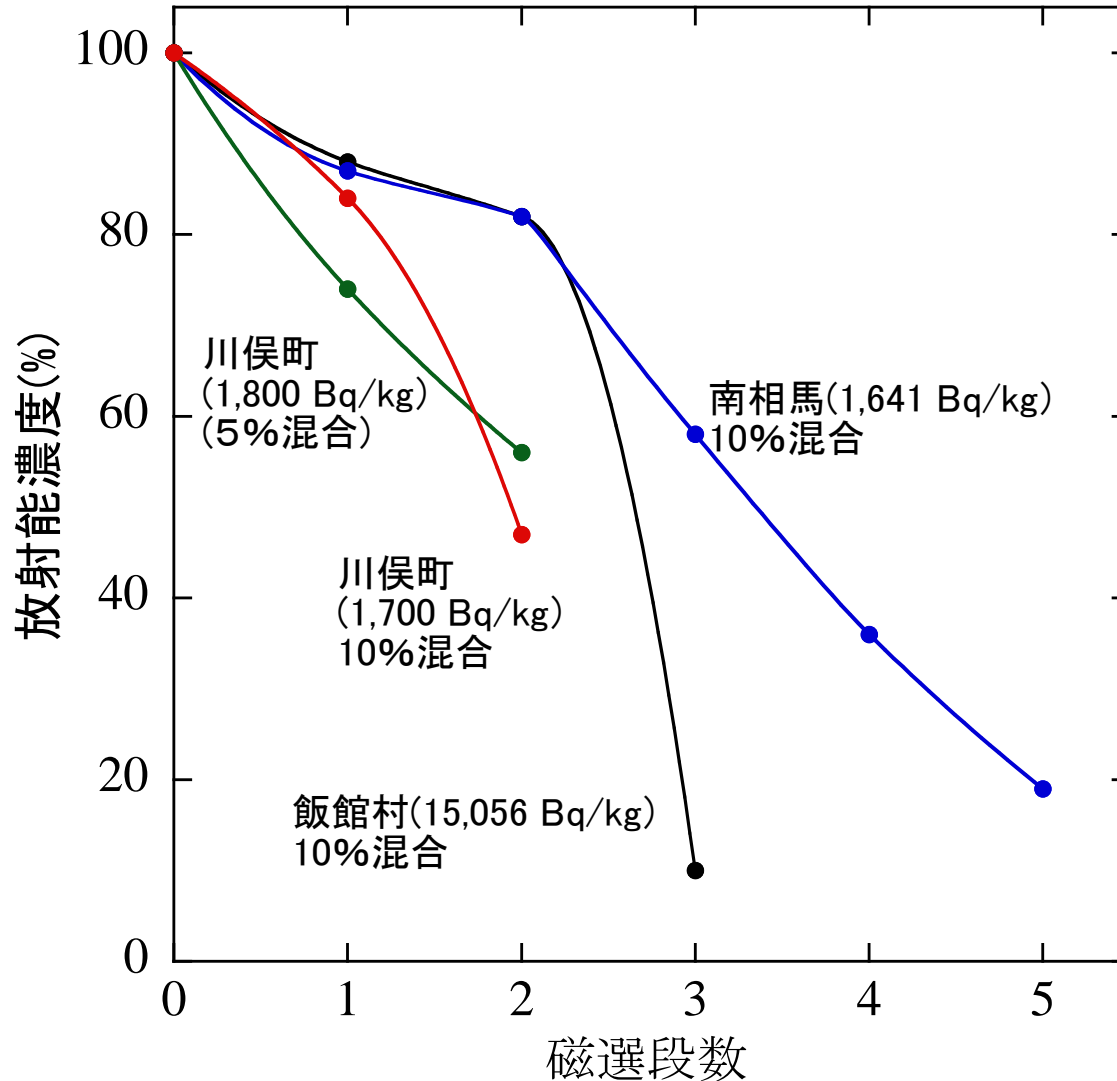
浄化土壌

平成24年度



福島県飯館村の土壌(12,000~16,000 Bq/kg)における、磁化ゼオライトを用いた磁選段数による放射能濃度変化 (溶出助剤の種類を図内に示した)

平成24年度

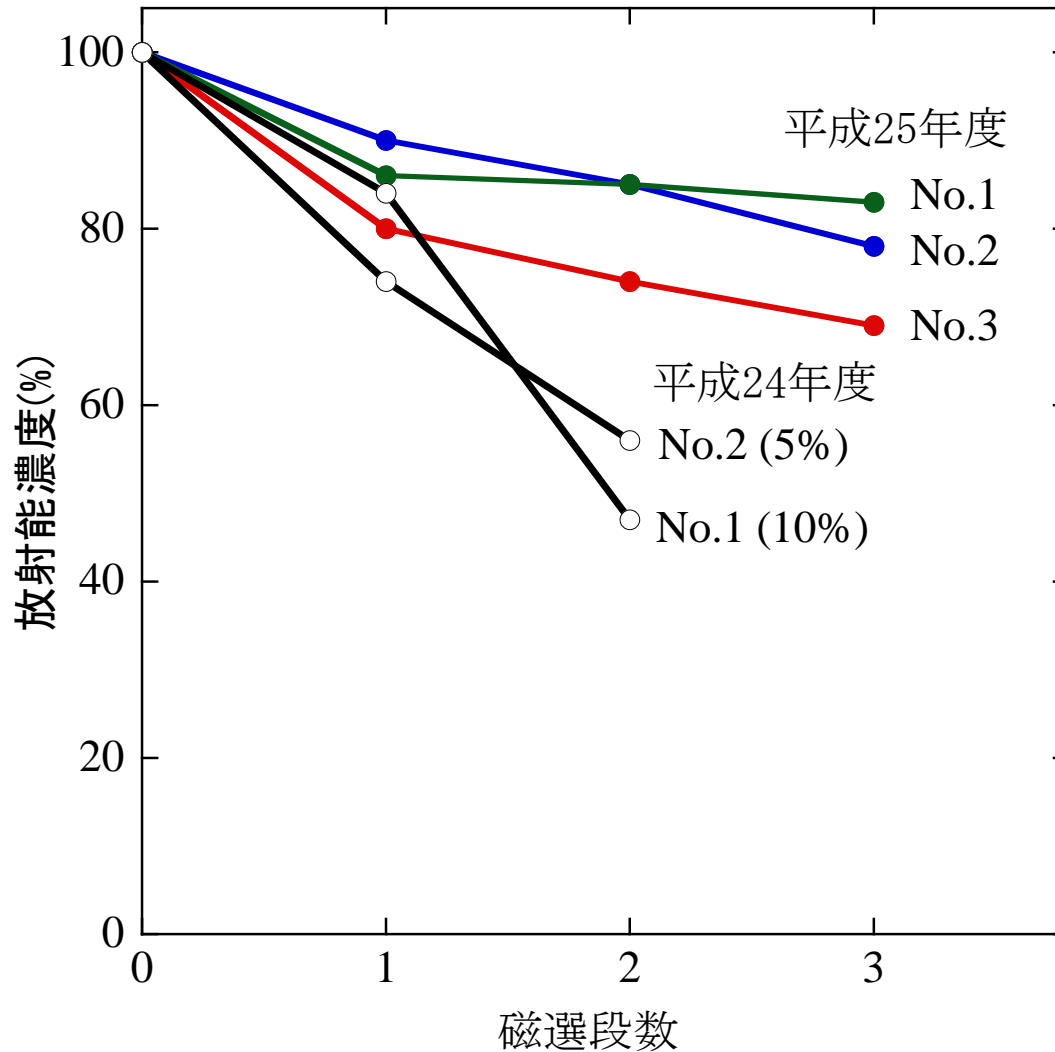


バーミキュライト  
を多く含む土壌程  
除染が困難

川俣 < 飯館 < 南相馬

各種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  
(溶出助剤は4%(COONH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+0.1%KClに統一) (磁化ゼオライトの混合%を図内に示した)

# 平成25年度



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）

# 本講演

- (1) Na-P1型人工ゼオライトによる農作物への放射性セシウム移行制御
- (2) 磁化Na-P1型ゼオライトの作製とその性能
- (3) 磁化Na-P1型ゼオライトによる汚染土壌からの放射性セシウム除去効果
- (4) より性能の優れたゼオライトの人工合成

# 4. より性能の高い磁化ゼオライトの開発

[Na-P1型]

組成： $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

細孔径が約**0.38nm**

人工的に合成される

CEC: **300** cmol/kg以上

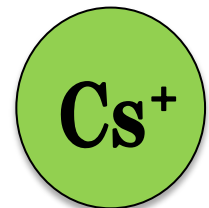
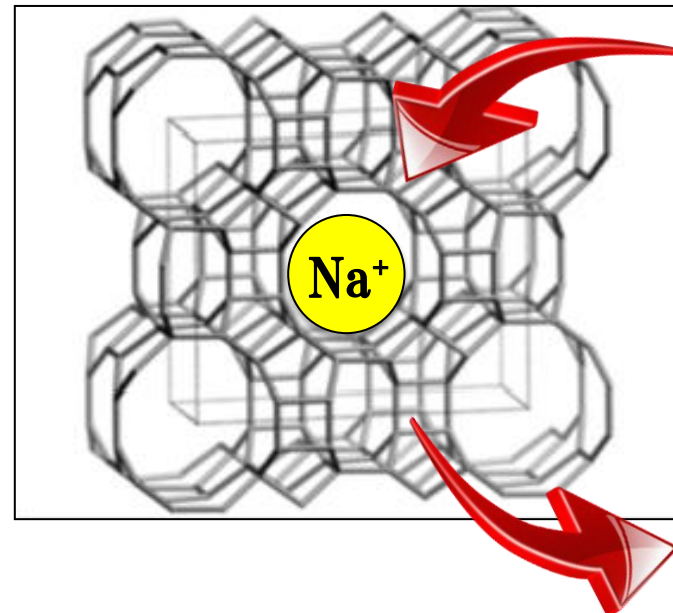
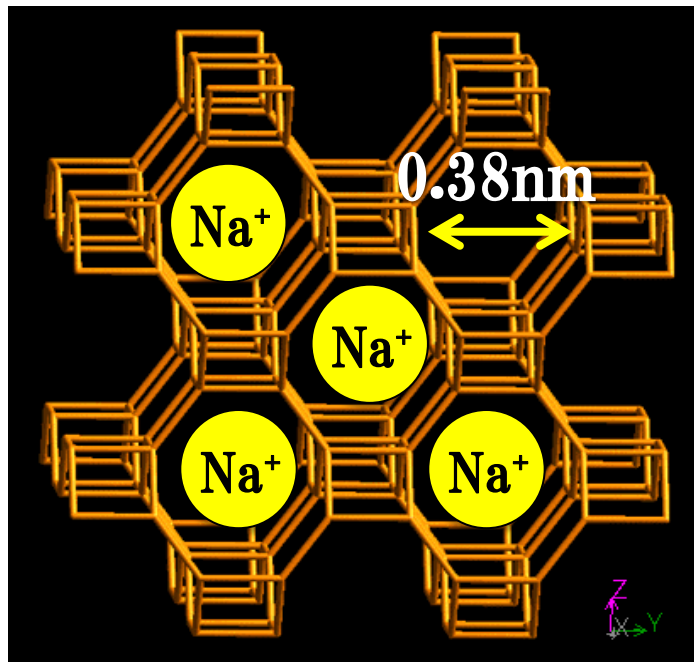
[モルデナイト]

組成： $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

細孔径が約**0.65nm**

天然で産出される

CEC: 約**200** cmol/kg





# 合成した磁化モルデナイトの性質

## セシウム吸着率

淡水

磁化モルデナイト  
磁化Na-P1ゼオライト

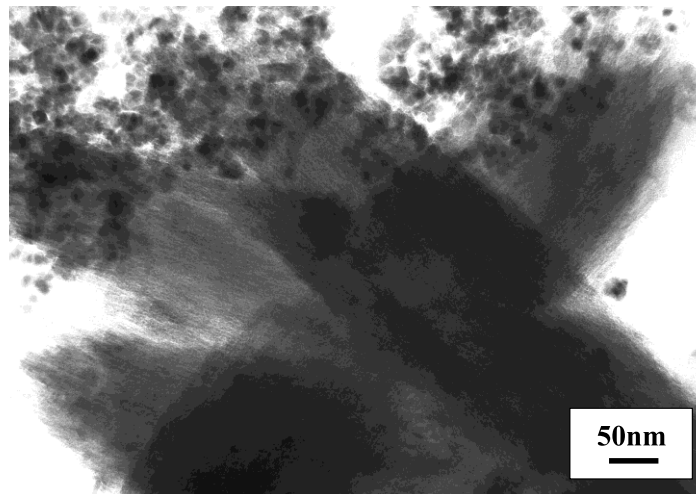
ほぼ100%

海水

磁化モルデナイト →  
磁化Na-P1ゼオライト →

約80%

約40%



磁化モルデナイトのTEM写真

## 磁選回収

磁選回収前

磁選回収後

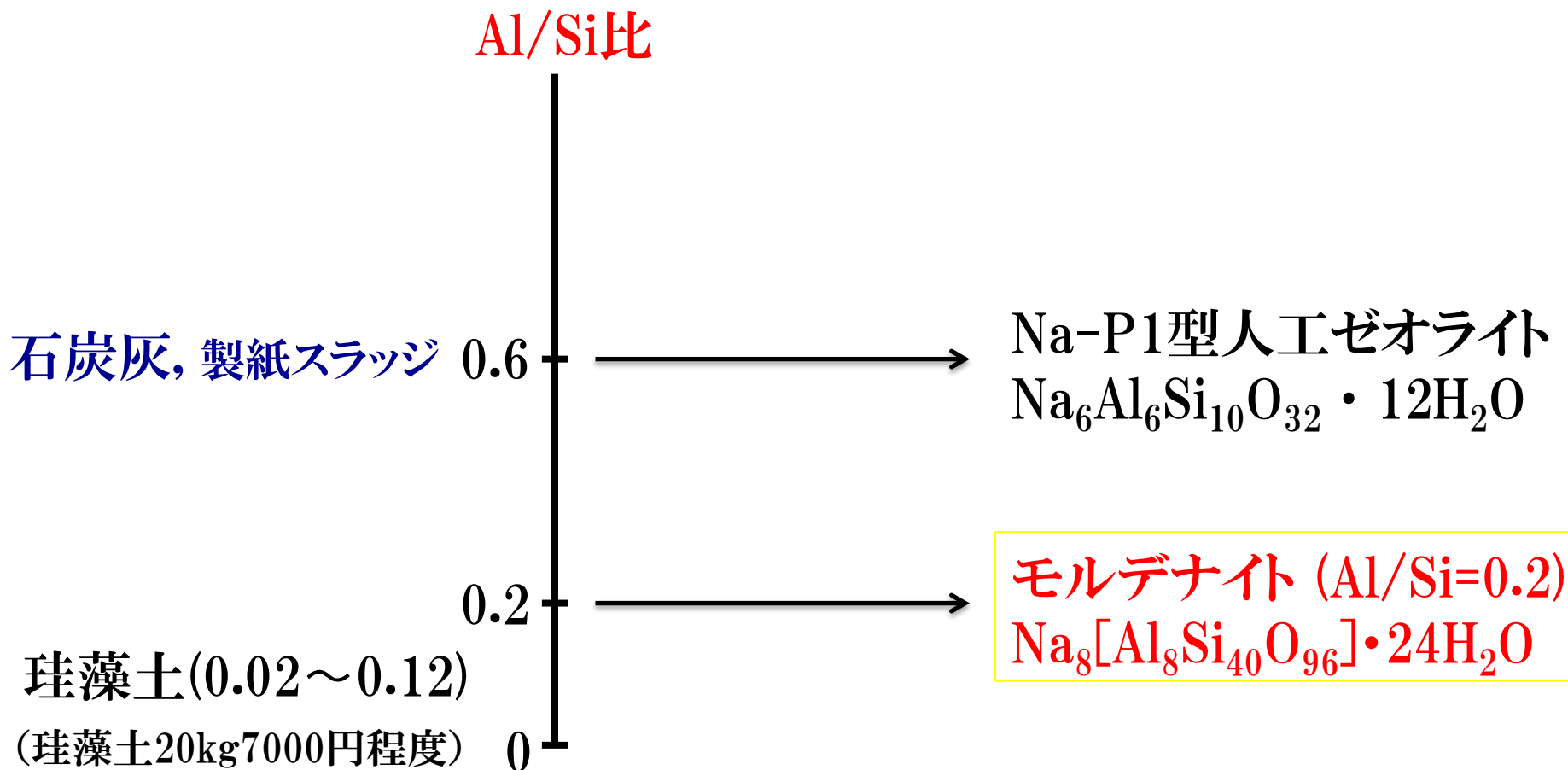
ネオジム磁石投入

複合材料

複合材料

磁場回収率90%以上

# 各種ゼオライトの合成方法

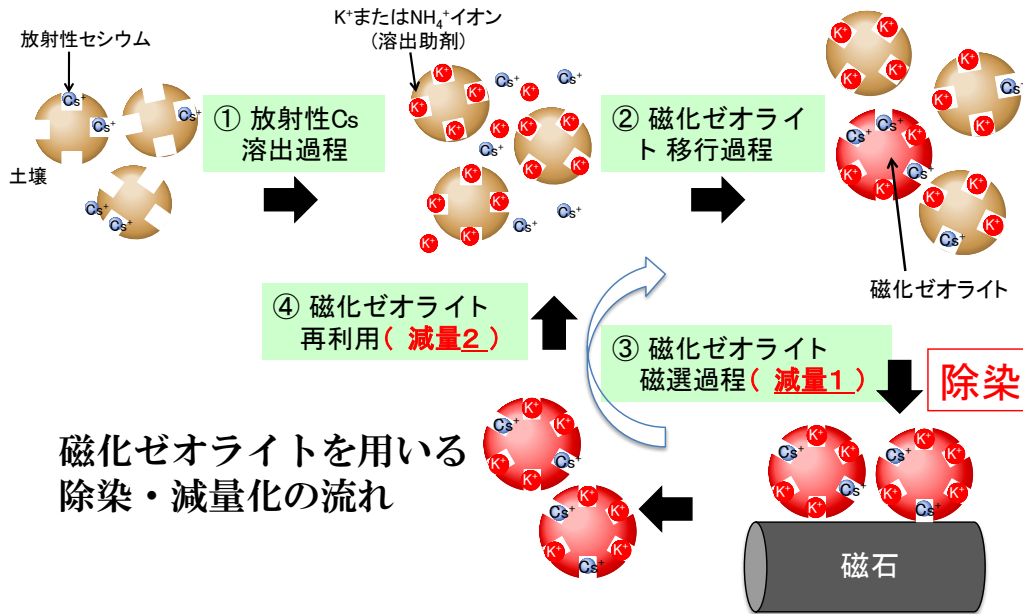


より安価な原料が求められる

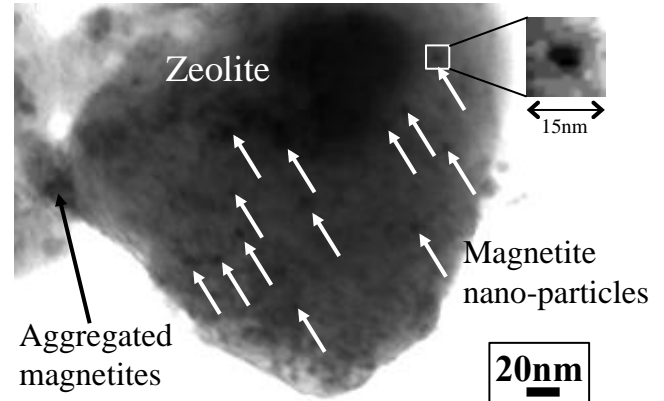


石炭灰や粉殻焼却灰の使用?

# 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



磁化ゼオライトを用いる  
除染・減量化の流れ

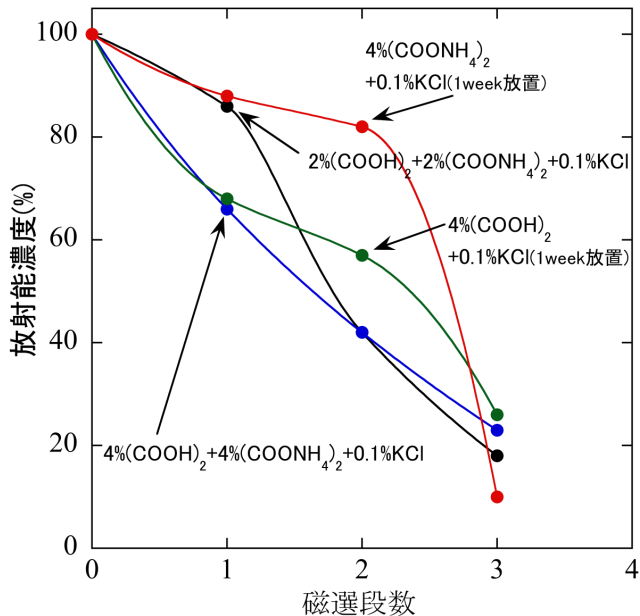


磁化Na-P1型人工ゼオライトのTEM写真

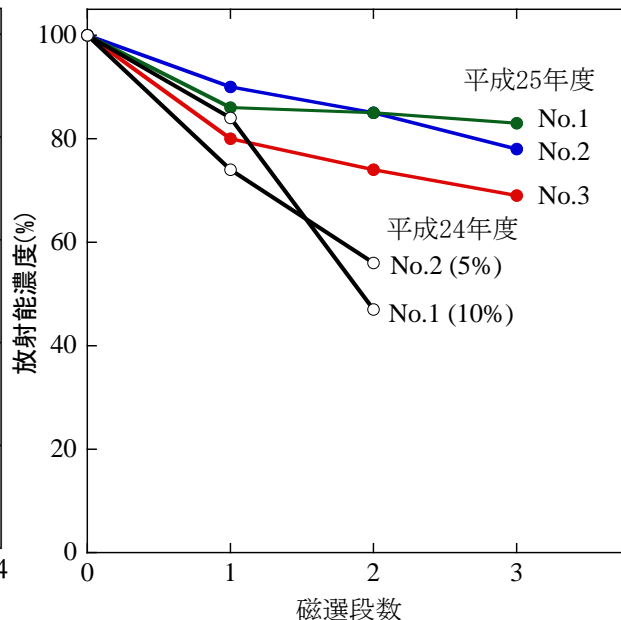


開発された磁選機

- 1) 磁化Na-P1型ゼオライトについて、ゼオライトとマグネタイトナノ微粒子が一体型複合材料となっていることを確認した。
- 2) 磁化Na-P1型ゼオライトにより、優れた汚染土壌からの放射性セシウム除去効果が確認できた。また、再使用による減量化も可能であることがわかった。しかし、平成25年度では除染効率が低下した。放射性Csの土壌への固着状態の変化が懸念される。
- 3) セシウム選択性がより優れたモルデナイトの人工合成及びマグネタイト複合化に成功した。



平成24年度の現地実証試験において約80%の除染性能を確認



川俣土壌における平成24年度と25年度の比較

# 総括

- (1) 磁化Na-P1型ゼオライトについて、ゼオライトとマグネタイトナノ微粒子が一体型複合材料となっていることを確認した。
- (2) 磁化Na-P1型ゼオライトにより、優れた汚染土壌からの放射性セシウム除去効果が確認できた。しかし、平成25年度では除染効率が低下した。放射性Csの土壌への固着状態の変化が懸念される。
- (3) セシウム選択性がより優れたモルデナイトの人工合成及びマグネタイト複合化に成功した。これを用いた土壌からの除染実験を行なう予定である。