

# バーミキュライトを模擬土壌としたセシウム 除染条件の検討

吉田 昂平<sup>1</sup>、エルニ ジョハン<sup>1</sup>、松枝 直人<sup>2</sup>、板垣 吉晃<sup>1</sup>、青野 宏通<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>愛媛大学大学院理工学研究科 (〒790-8577 松山市文京町 3)

<sup>2</sup>愛媛大学農学部 (〒790-8566 松山市樽味 3丁目 5番 7号)

## Studies of Cs Decontamination Condition Using Vermiculite as Simulated Soil

Kohei YOSHIDA<sup>1</sup>, Erni JOHAN<sup>1</sup>, Naoto MATSUE<sup>2</sup>, Yoshiteru ITAGAKI<sup>1</sup>, and Hiromichi AONO<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science and Engineering, Ehime University

(3 Bunkyo-cho, Matsuyama, Ehime 790-8577 Japan)

<sup>2</sup>Faculty of Agriculture, Ehime University

(3-5-7 Tarumi, Matsuyama, Ehime 790-8566 Japan)

### Summary

A large amount of radioactive Cs in soil and water from the accident of Fukushima No.1 nuclear power plant is a serious problem. The fixation of Cs<sup>+</sup> by clays such as vermiculite in soil made difficult the decontamination of Cs. Suitable condition for the Cs decontamination in soil was studied using a vermiculite as a simulated soil. Cs<sup>+</sup> adsorption rates in distilled water and seawater for the vermiculite were 99.4% and 31.6%, respectively. Higher concentration of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and (COOH)<sub>2</sub> was effective for Cs<sup>+</sup> desorption from the vermiculite. Magnetic Na-P1 zeolite and magnetic mordenite were utilized as a Cs adsorbent materials after desorption of Cs<sup>+</sup> from the vermiculite. The magnetic mordenite showed higher Cs adsorption ability than that of the magnetic Na-P1 zeolite. Magnetic collection rate using a neodymium magnet in solution trended to decrease with increase of (COOH)<sub>2</sub> concentration due to decomposition of the magnetic zeolite.

**Key Words:** Cesium, Vermiculite, Na-P1 zeolite, Mordenite, Magnetite

### 1. 緒言

東日本大震災の発生に伴う福島第一原子力発電所の事故により、様々な放射性同位体が広範囲に飛散することによる土壌汚染及び水質汚染が深刻な問題となっている。放射性同位体の中でも<sup>134</sup>Cs及び<sup>137</sup>Csは飛散した量が多く、特に<sup>137</sup>Csの半減期が30.1年と長いこと、その汚染は長期に渡る<sup>1)</sup>。我々は特に土壌に飛散した放射性Csに着目し土壌からの除染を検討してきている。しかし、土壌からのCs除染は、土壌中に含まれる粘土鉱物へCsが強く吸着され、その中でも土壌中のバーミキュライト[(Mg,Fe,Al)<sub>3</sub>(Al,Si)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O]が除染を困難とする要因と示唆されている<sup>2)</sup>。汚染土壌を用いた実験により除染の検討をすることは容易であるが土壌が均質でなく、サンプリングをした場所によって土壌の粒度分布や組成が異なるため除染の評価が難しい。また、実験従事者の被曝の問題も避けることができない。そのため、本研究は土壌からの除染を困難としているバーミキュライトそのものを模擬土壌

とし、試薬の非放射性Csを吸着させ、そのCsを溶出させるための溶出助剤に関する研究を行った。

バーミキュライトは通常、層間にMg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>などの2価の陽イオンを含んだ層状粘土鉱物である。この層間にK<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>などの1価の陽イオンとイオン交換されると層間に1価の陽イオンが固定化されることが知られている<sup>3,4)</sup>。また、バーミキュライトは低濃度のCs<sup>+</sup>と高濃度の種々の陽イオンを共存させた場合でも非常に高いCs<sup>+</sup>への選択性を持つことも報告されている<sup>5)</sup>。

一方、我々はCs吸着材料としてゼオライトに着目している。ゼオライトはNa、K、Caなどのようなアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素を交換性陽イオンとして含む多孔質アルミノシリケートの総称である。現在、天然物、合成物を合わせて200種以上が存在し、陽イオン交換能、触媒機能、分子ふるい機能など様々な性質が知られている。特にゼオライトの陽イオン交換能は液相中からのCs、Srのような放射性物質、Hg、

\*Corresponding author: TEL(FAX): 089-927-9856, E-mail: aono.hiromichi.mf@ehime-u.ac.jp

Pbのような重金属元素及び有機物などの吸着性能が注目され、広く研究されている<sup>6,7)</sup>。我々はこれまでに石炭焼却灰を原料としたNa-P1型ゼオライト( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )、珪藻土を原料としたモルデナイト( $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ )をそれぞれマグネタイトと複合材料化させた磁化Na-P1型ゼオライト、磁化モルデナイトを用いた除染実験を検討してきている<sup>2,8-10)</sup>。また、Csを吸着させたバーミキュライトからCsを溶出させる溶出助剤として、シュウ酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ 、シュウ酸 $[(\text{COOH})_2]$ 及び2種の混合溶液を使用した。それぞれ、 $\text{NH}_4^+$ のイオン交換による $\text{Cs}^+$ 溶出効果、及び酸によるバーミキュライト破碎効果を期待している。

以上のことから、本研究の目的は、土壤除染を困難とする要因と示唆されているバーミキュライトそのものを模擬土壌として使用し、Csを吸着させたバーミキュライトからCsを溶出させる溶出助剤として $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $(\text{COOH})_2$ 及び2種の混合溶液を用いてCs溶出率を測定することである。加えて、溶出させたCsにCs吸着材料として我々が研究を行っている磁化Na-P1型ゼオライト及び磁化モルデナイトを使用した場合の最適なセシウム除染条件の検討及び2種のゼオライトの比較である。

## 2. 実験方法

### (1) バーミキュライトの作製方法及び分析方法

本研究の研究対象であるバーミキュライトは市販のガーデニング用のPROTOLEAF製を用いた。このバーミキュライトは粘土鉱物の蛭石(Vermiculite)を800℃程度に焼成して膨張させたもの(Expanded Vermiculite)であり、粉末状に粉碎して、得られた試料3.00gに対して純水50mlを加え、恒温振とう水槽機(トーマス科学機器株式会社製)で振とうすることで洗浄を行った。その後、乾燥したものを粉碎し試料として用いた。また、本研究で使用したバーミキュライトはネオジム磁石(3000 Gauss)によって引き寄せられるほどの磁性物質は含まれていなかった。

作製した試料を同定するため、試料、K飽和处理を行った試料、Mg飽和处理を行った試料、そして本研究で用いるCs飽和处理を行った試料それぞれを粉末X線回折装置(株式会社リガク、型式RINT 2000; CuK $\alpha$ ; 40 kV, 20 mA)で測定を行った。

陽イオン交換容量(CEC)の測定は、JGS0000の方法を用いて行った<sup>11)</sup>。

Cs<sup>+</sup>吸着能評価では、純水もしくは海水中にCsが100 ppmに相当するようCsClを溶解させた溶液を調製した。バーミキュライト1.00gをこの溶液100 mLに加え、恒温振とう水槽機で室温にて1時間振とう後、遠心分離(3000 rpm, 5 min)により上澄み溶液を回収した。回収した上澄み溶液及び、使用した溶液の原液を原子吸光光度計でCs濃度を測定し、バーミキュライトへのCsの吸着率の算出を行った。

Cs飽和吸着量の測定では、CsClの溶解、希釈により任意のCs濃度(100, 500, 1000, 2000, 3000 mg/L)の溶液を調製した。バーミキュライト1.00gをこの溶液100 mlに加え、恒温振とう水槽機で室温にて1時間振とうして遠心分離により上澄み溶液を回収した。回収した上澄み溶液及び、各Cs溶液の原液を原子吸光光度計(株式会社日立製作所、型式Z-5000 HITACHI)でCs濃度を測定し、各Cs溶液のバーミキュライトへのCsの吸着量の算出を行った。飽和吸着量の算出は吸着等温線をラングミュア型と近似して算出した。

ラングミュアモデルは式(1)で表され、 $q_e$ は吸着材料への平衡吸着量(mg/g)、 $q_{\text{max}}$ は飽和吸着量(mg/g)、 $C_e$ は溶液中の平衡濃度(mg/L)、 $K_L$ は吸着平衡定数を示す。このモデルを変形することで、式(2)が与えられ、これをラングミュア直線式という。 $C_e$ 、 $q_e$ は実験値より得られるため、これらを線形的な近似線で近似することで、得られた傾きから $q_{\text{max}}$ が算出でき、また得られた切片より、 $K_L$ が算出できる<sup>12,13)</sup>。

$$q_e = q_{\text{max}} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\text{max}}} + \frac{1}{K_L q_{\text{max}}} \dots\dots\dots (2)$$

### (2) 溶出試験

溶出試験及び模擬除染試験のフローチャートをFig.1に示す。

#### a) バーミキュライトへのCs飽和過程

バーミキュライト1.00gに0.020 M CsCl溶液を50 mL加え、1時間振とう後、遠心分離し、上澄みを以降の測定のため回収した。続けて50 mLの純水を加え、30分振とう後、遠心分離

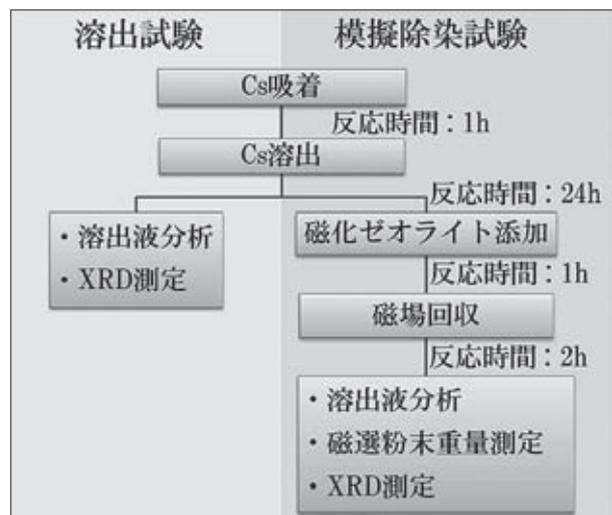


Fig.1 溶出試験及び模擬除染試験のフローチャート

し、同様に上澄み液を回収した。この純水での洗浄操作をもう1回繰り返した。(洗浄過程の考察) この操作後に以降の溶出試験及び2-(3)の模擬除染試験を行った<sup>14)</sup>。

**b) 溶出試験**

a)の操作でCs吸着させたバーミキュライト1gに指定の濃度の(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>及び(COOH)<sub>2</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と(COOH)<sub>2</sub>の混合溶液、いずれかの溶出助剤50 mLを加え、24時間振とうした<sup>15)</sup>。Table 1に使用した溶出助剤の組み合わせを示す。その後、遠心分離し、上澄み液を回収した。回収した溶液のCs濃度は原子吸光光度計で測定した。そして、各溶出助剤によるバーミキュライトからのCs溶出率を式(3)により算出した。

$$\text{Cs 溶出率 (\%)} = \frac{\text{④}}{\text{①} - \text{②} - \text{③}} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

- ① 0.020 M CsCl 溶液中の Cs 量 (mg)
- ② Cs 飽和操作後の上澄み中の Cs 量 (mg)
- ③ 純水での洗浄溶液中の Cs 量 (mg)
- ④ 回収した溶出助剤中の Cs 量 (mg)

また、溶出試験後の沈殿物は乾燥したものを粉砕し、粉末X線回折装置で測定を行った。

**(3) 模擬除染試験**

2-(2)-a)の方法によりCsをバーミキュライトに吸着させた後に、溶出助剤を用いて24時間振とうし、磁化Na-P1型ゼオライトもしくは磁化モルデナイト0.5 gを加え、続けて1時間振とうした。磁化Na-P1型ゼオライトは永井機械铸造株式会社で委託生産されたマグネタイト含有率が16 wt%の試料を使用した<sup>2)</sup>。また、磁化モルデナイトは研究室で作製し、マグネタイト含有率が20 wt%の試料を使用した<sup>10)</sup>。そして、あらかじめ重量を量ったネオジム磁石を加え、2時間振とうした。これにより、Csを吸着した磁化Na-P1型ゼオライトもしくは磁化モルデナイトの回収を行った。その後、回収したネオジム

Table 1 使用した溶出助剤の組み合わせ一覧  
○…溶出試験を行った溶出助剤  
×…溶出試験を行わなかった溶出助剤

(COOH) <sub>2</sub> → (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ↓	0.0%	0.1%	0.5%	1.0%	2.0%
0.0%	○	○	○	○	○
0.1%	○	○	○	×	×
0.5%	○	○	○	×	×
1.0%	○	○	○	×	×
4.0%	○	○	○	×	×

磁石は乾燥させ、ネオジム磁石を取り出した後の溶液は遠心分離し上澄み液を回収した。そして、この沈殿物も乾燥させた。また、回収した溶液のCs濃度は原子吸光光度計で測定した。

そして、バーミキュライトから各磁化ゼオライトへのCs移行率を2-(2)と同様に、式(4)により算出した。

$$\text{Cs 移行率 (\%)} = \frac{\text{④} - \text{⑤}}{\text{①} - \text{②} - \text{③}} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

- ① 0.020 M CsCl 溶液中の Cs 量 (mg)
- ② Cs 飽和操作後の上澄み中の Cs 量 (mg)
- ③ 純水での洗浄溶液中の Cs 量 (mg)
- ④ 2-(2) で回収した溶出助剤中の Cs 量 (mg)
- ⑤ 2-(3) で回収した溶出助剤中の Cs 量 (mg)

また、Csを溶出させた溶出液から各磁化ゼオライトへのCs移行率を式(5)により算出した。

$$\text{溶出液中からの Cs 移行率 (\%)} = \frac{\text{④} - \text{⑤}}{\text{④}} \times 100 \dots\dots (5)$$

磁場回収され、乾燥された磁化ゼオライトが付着した磁石は、重量を測定し、その重量の変化から磁化ゼオライトの磁場回収率を算出した。また、回収した磁化ゼオライト粉末を粉末X線回折装置で測定を行った。この操作によって得られた試料は、「磁選粉末」として取り扱った。そして、ネオジム磁石によって磁場回収されなかった沈殿物についても同様に乾燥後、粉末X線回折装置で測定を行った。この操作によって得られた試料は、「残留粉末」として取り扱った。

**3. 実験結果及び考察**

**(1) 使用したバーミキュライトの特性評価**

**a) 粉末 X 線回折装置による同定**

Fig.2に測定結果を示す。陽イオンを吸着させることによって回折パターンが変化していることがわかる。バーミキュライトのX線回折パターン(XRDパターン)は、K飽和後に8.8°(約10 Å)に(001)反射に起因する回折ピークを持ち、同様にMg飽和後に6.2°(約14.2 Å)に回折ピークを持つことが知られている<sup>16)</sup>。このため本研究で使用したバーミキュライトはほぼバーミキュライト特有のXRDパターンを示す物質であることが明らかになった。また、Mg飽和後には7.0°(約12 Å)に回折ピークも持っていることから、バーミキュライトと雲母の混合層鉱物が含有されていると推定できる。また、Cs飽和处理を行った試料はK飽和处理を行った試料と同様の回折ピークを持つが、イオン半径の違いからやや低角にシフトしていた。

**b) CECの測定**

測定結果から使用したバーミキュライトのCECは120.24 [cmol(+)/kg]であり、一般的なバーミキュライトの

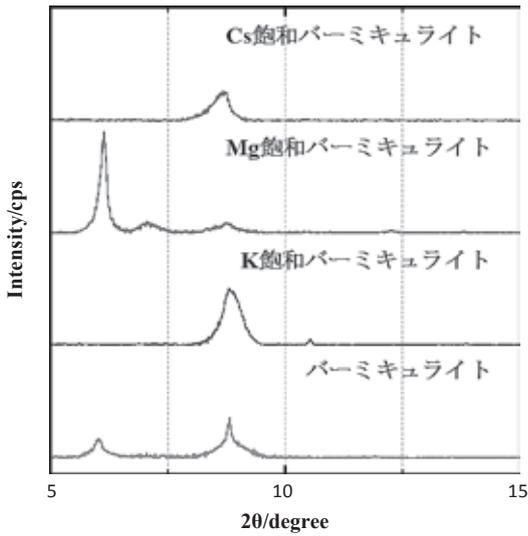


Fig.2 各処理後のバーミキュライトのXRDパターン

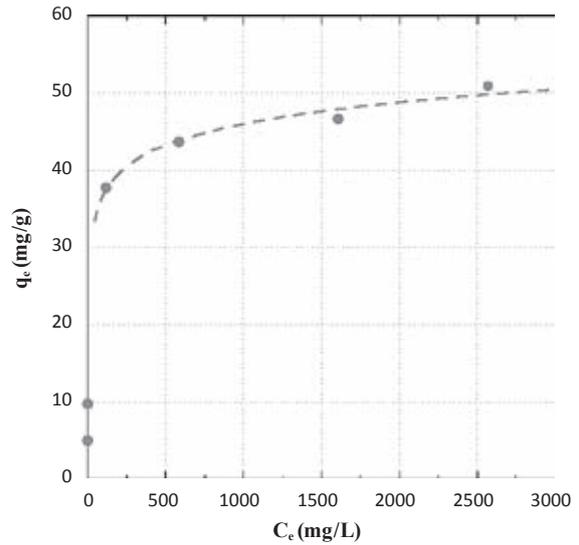


Fig.4 バーミキュライトのCs吸着等温線

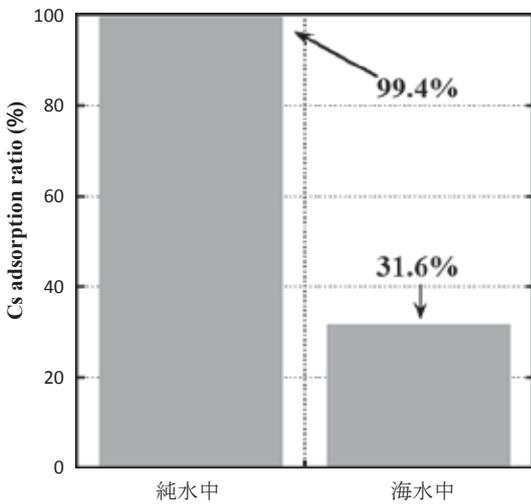


Fig.3 純水中及び海水中に含まれる100 ppm Cs<sup>+</sup>に対する吸着能評価試験の結果

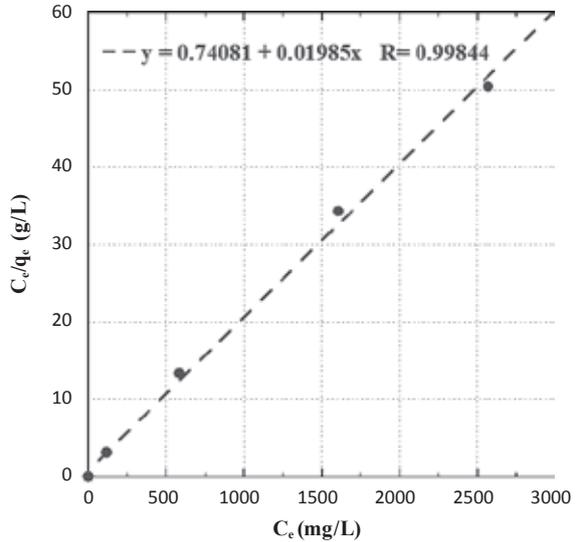


Fig.5 ラングミュア直線式

CECの値である100 ~ 150 cmol(+)/kgの範囲に存在することがわかる<sup>3)</sup>。

c) Cs<sup>+</sup> 吸着能評価

Fig.3に純水及び海水におけるバーミキュライトのCs吸着率を示す。この結果より、純水中では99.4%であり、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>などの共存するイオン濃度が高い海水中でも31.6%のCs<sup>+</sup>イオン吸着能力を有することが確認された。

d) Cs飽和吸着量の測定

Fig.4にCs吸着等温線を、Fig.5にLangmuir直線式を示した。このLangmuir直線式からTable 2に本研究におけるバーミキュライトのCs飽和吸着量及び吸着定数を示した。Table 2よりCs飽和吸着量はバーミキュライト1.00 g当たり約

Table 2 ラングミュアパラメーター

	q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)
バーミキュライト	50.4	0.0268

50.4 mgであった。この結果から以降の溶出試験、模擬除染試験でのCs飽和過程においてバーミキュライトが吸着するCs<sup>+</sup>は約50 mg程度であると推測できる。

(2) 溶出試験

Fig.6及びTable 3に式(3)より得られた溶出試験におけ

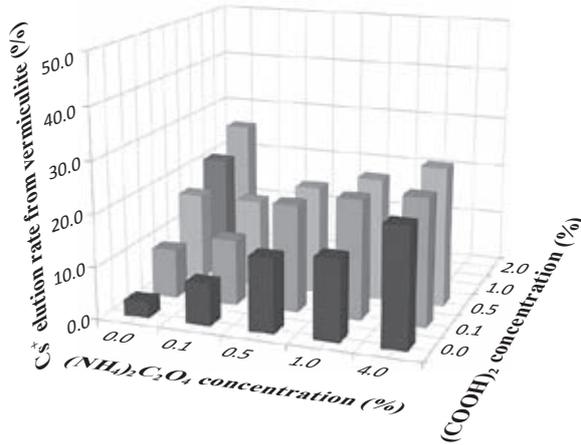


Fig.6 溶出助剤の濃度に対するバーミキュライトからのCs 溶出率

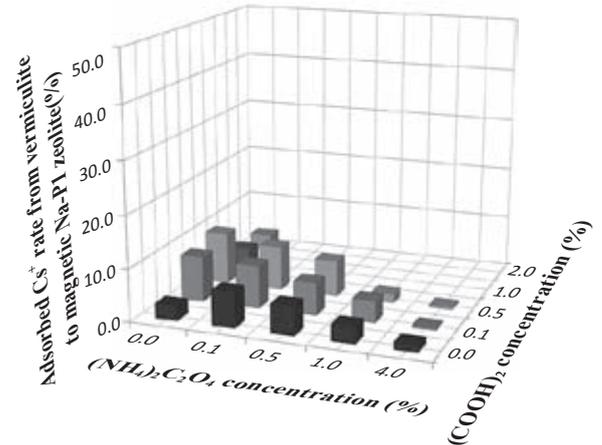


Fig.7 溶出助剤の濃度に対するバーミキュライトから磁化 Na-P1 型ゼオライトへのCs 移行率

Table 3 溶出助剤の濃度に対するバーミキュライトからのCs 溶出率 (%)

(COOH) <sub>2</sub> → (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ↓	0.0%	0.1%	0.5%	1.0%	2.0%
0.0%	3.1	9.4	17.1	21.8	25.8
0.1%	8.0	12.6	17.0	×	×
0.5%	14.3	20.6	20.8	×	×
1.0%	15.5	22.9	23.6	×	×
4.0%	22.8	24.5	26.9	×	×

Table 4 溶出助剤の濃度に対するバーミキュライトから磁化 Na-P1 型ゼオライトへのCs 移行率 (%)

(COOH) <sub>2</sub> → (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ↓	0.0%	0.1%	0.5%	1.0%	2.0%
0.0%	2.9	8.7	10.0	3.5	3.2
0.1%	6.8	8.1	8.5	×	×
0.5%	5.6	6.2	6.9	×	×
1.0%	3.3	4.2	1.7	×	×
4.0%	1.8	0.4	0.5	×	×

るバーミキュライトからのCs 溶出率を示した。これらから、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び (COOH)<sub>2</sub> の濃度が高くなるほど溶出割合が大きくなるのがわかる。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の濃度変化によるCs 溶出率の変化はCs<sup>+</sup> とNH<sub>4</sub><sup>+</sup> のイオン交換により生じていると推測される。また、(COOH)<sub>2</sub> の濃度変化によるCs 溶出率変化は過去の報告から、シュウ酸によってバーミキュライトそのものが分解され、これにより取り込んでいたCs が溶出したためと示唆される<sup>17,18)</sup>。

### (3) 模擬除染試験

#### a) 磁化 Na-P1 型ゼオライト

Fig.7 及び Table 4 に各溶出助剤を用いた場合のバーミキュライトから磁化 Na-P1 型ゼオライトへのCs 移行率 (式 4) をまとめたものを示す。Table 3 で示した溶出Cs を磁化ゼオライトで捕まえるため、Table 4 の値はこれよりも小さくなる。このように、バーミキュライトからゼオライトへCs が移行するのは、ゼオライトの方が共存イオンの存在する環境下で優れたセシウム吸着特性 (高い CEC および優れたCs 選択性) を有するためであると考えられる。この結果から、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> では0.1%

の濃度での移行率を最大として、それ以上の濃度では減少し、(COOH)<sub>2</sub> では0.5% の濃度での移行率を最大としてそれ以上の濃度では減少しているのがわかる。また、Fig.8 に各模擬除染試験における磁選粉末の磁場回収率を示す。図中の x は変化させた溶出助剤の濃度である。磁場回収率が100% より大きい値となっているのは、Cs が吸着して重量が大きくなっていること、バーミキュライトの一部を巻き込んで磁化ゼオライトが磁石についているためである。また、(COOH)<sub>2</sub> の濃度が高くなると磁場回収率の減少率が小さくなる傾向にあるのがわかる。特に、(COOH)<sub>2</sub> 単独では著しい磁場回収率の減少が生じていた。

これらの要因として、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> では、Cs<sup>+</sup> に対してNH<sub>4</sub><sup>+</sup> が共存イオンとなって存在しているためであると考えられる。過去の報告にもゼオライトを用いたCs, Sr 吸着実験でNa<sup>+</sup> の共存する濃度が高いほどCs, Sr 吸着率が低下することが報告されている<sup>19)</sup>。このために(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の濃度が高いとCs 移行率が減少していると推測される。次に(COOH)<sub>2</sub> では、磁選粉末の粉末 X 線回折装置での測定結果から、(COOH)<sub>2</sub> の濃度が高いと Na-P1 型ゼオライトのピークが消滅している

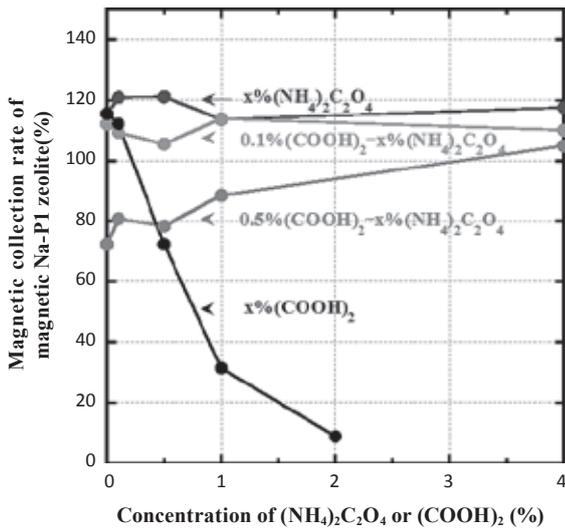


Fig.8 各種溶出助剤における磁化 Na-P1 型ゼオライトの磁場回収率

ことが挙げられる。これはゼオライトには Al/Si が高いものほど酸耐性が弱く、結晶構造が壊れやすいという性質を有しているためである<sup>20)</sup>。さらに、Na-P1 型ゼオライト自身がゼオライト中でも非常に酸耐性が弱いということが知られている<sup>21)</sup>。それだけでなくマグネタイトは (COOH)<sub>2</sub> によって分解されることが報告されている<sup>22)</sup>。これらのために、Cs 移行率が減少するだけでなく、磁場回収率が減少したと推測される。

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と (COOH)<sub>2</sub> が共存する場合には、(COOH)<sub>2</sub> の濃度に対して、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の濃度が高くなると (COOH)<sub>2</sub> の影響による磁場回収率の減少率が小さくなる傾向にあり、これは両者の緩衝作用により pH の低下が抑えられ、(COOH)<sub>2</sub> による Na-P1 型ゼオライト及びマグネタイトの分解を抑制する効果があると推測される。

b) 磁化モルデナイト

Fig.9 及び Table 5 に各溶出助剤を用いた場合のパーミキュライトから磁化モルデナイトへの Cs の移行率の推移をまとめたものを示す。この結果から、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> では 0.5% の濃度での移行率を最大として、それ以上の濃度では減少していることがわかる。また、(COOH)<sub>2</sub> では濃度の上昇に伴って Cs の移行率は上昇し続けていることがわかる。Fig.7 の磁化 Na-P1 型ゼオライトと比較すると、明らかに磁化モルデナイトの方が優れた Cs 移行率を示している。この吸着特性の違いの要因はゼオライトそのものの性質と考えられる。ゼオライトはそれぞれの結晶構造により様々な Al/Si を有しているが、一般的に 1 価の陽イオンの吸着のためには Al/Si はより小さい値の方が選択性を持つと考えられるためである<sup>23)</sup>。さらに、Cs 吸着特性の違いはゼオライトの結晶構造そのものの違いによるものとも考えられている<sup>24)</sup>。

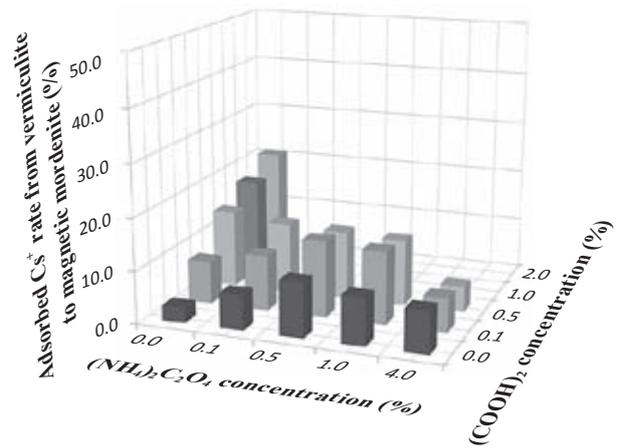


Fig.9 溶出助剤の濃度に対するパーミキュライトから磁化モルデナイトへの Cs 移行率

Table 5 溶出助剤の濃度に対するパーミキュライトから磁化モルデナイトへの Cs 移行率 (%)

(COOH) <sub>2</sub> → (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ↓	0.0%	0.1%	0.5%	1.0%	2.0%
0.0%	2.9	8.1	14.7	17.8	21.0
0.1%	6.7	10.5	13.4	×	×
0.5%	10.5	14.6	13.0	×	×
1.0%	9.0	13.9	12.6	×	×
4.0%	8.0	6.4	4.9	×	×

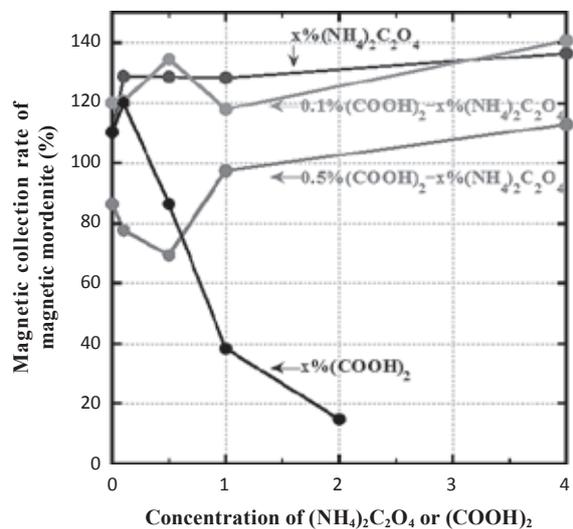


Fig.10 各種溶出助剤における磁化モルデナイトの磁場回収率推移

また、Fig.10 に各模擬除染試験における磁選粉末の回収割合を示す。磁場回収率が 100% より大きい値となっているの

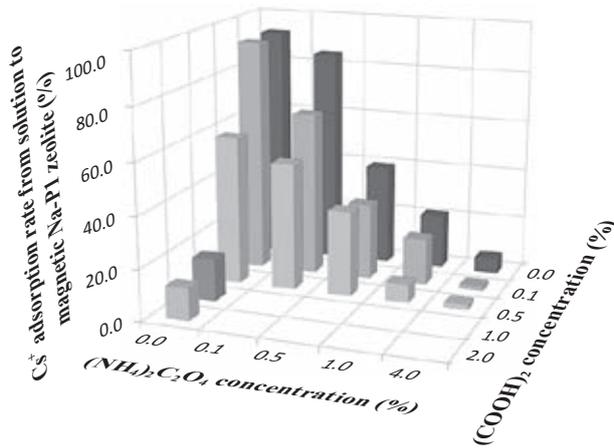


Fig.11 磁化 Na-P1 型ゼオライトでの溶出液中からの Cs 移行率

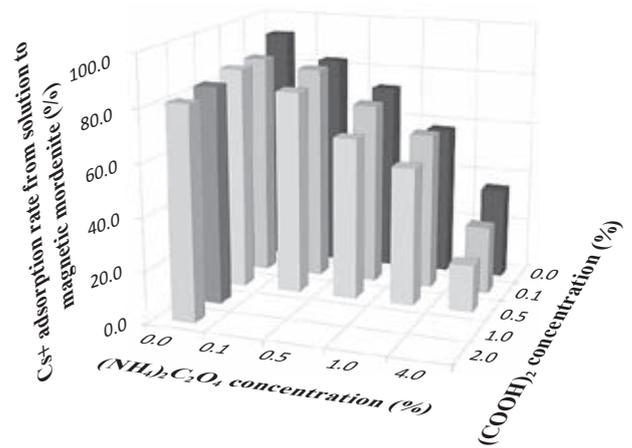


Fig.12 磁化モルデナイトでの溶出液中からの Cs 移行率

Table 6 磁化 Na-P1 型ゼオライトでの溶出液中からの Cs 移行率 (%)

(COOH) <sub>2</sub> → (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ↓	0.0%	0.1%	0.5%	1.0%	2.0%
0.0%	92.6	92.0	58.4	16.5	12.6
0.1%	84.8	64.5	49.9	×	×
0.5%	39.5	29.8	33.3	×	×
1.0%	21.2	18.1	7.1	×	×
4.0%	5.9	1.7	1.9	×	×

Table 7 磁化モルデナイトでの溶出液中からの Cs 移行率 (%)

(COOH) <sub>2</sub> → (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ↓	0.0%	0.1%	0.5%	1.0%	2.0%
0.0%	92.6	86.3	85.9	83.4	81.4
0.1%	83.2	83.4	78.7	×	×
0.5%	73.2	70.7	62.6	×	×
1.0%	57.9	60.7	53.2	×	×
4.0%	35.2	26.3	18.2	×	×

は先ほどの磁化 Na-P1 型ゼオライトと同様の要因のためである。この結果から (COOH)<sub>2</sub> の濃度が高い場合に磁場回収率が減少する傾向であることがわかる。

これらの要因として、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> では、先ほどの磁化 Na-P1 型ゼオライトと同様の要因である。次に、(COOH)<sub>2</sub> では、残留粉末の粉末 X 線回折装置の測定結果より、(COOH)<sub>2</sub> の濃度が高い場合で顕著に Al/Si 比が小さく酸耐性が高いモルデナイトのピークの存在が確認され、その際、磁場回収率が減少することから、特にマグネタイトが酸により分解され、モルデナイトが分離、沈殿していることが示唆される。そのために Cs 移行率が増加する一方で磁場回収率が減少したと推測される。

また、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と (COOH)<sub>2</sub> が共存する場合は、(COOH)<sub>2</sub> の濃度に対して、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の濃度が高くなる場合には (COOH)<sub>2</sub> の影響による磁場回収率の減少率が小さくなる傾向にあり、磁化 Na-P1 型ゼオライトと同様の緩衝作用により、(COOH)<sub>2</sub> によるマグネタイトの分解を抑制する効果があると推測される。

Fig.11 及び Fig.12、Table 6 及び Table 7 には式 (5) による

溶出液から各磁化ゼオライトへの Cs 移行率を示す (この 2 つのグラフは棒グラフの重なりを避けるため (COOH)<sub>2</sub> の濃度の軸を Fig.6、7、9 と逆にして示してある)。Fig.11、Fig.12 より、ほとんどの領域で明らかに磁化モルデナイトの方が溶出液中からの大きい Cs 移行率を示すことがわかる。

#### 4. 結言

本研究では、市販のパーミキュライトに非放射性 Cs を吸着させたものを模擬土壌として取り扱った。パーミキュライトの Cs<sup>+</sup> 吸着評価から純水中ではほぼ 100 % の吸着率、海水中では 30 % 程度の吸着率であり、優れた Cs<sup>+</sup> 吸着性能を有することが確認できた。

このパーミキュライトに (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、(COOH)<sub>2</sub> 及び 2 種の混合溶液を用いた溶出試験を行った結果、最大で 25 % 程度であり、パーミキュライトに取り込まれた Cs<sup>+</sup> の溶出は困難であった。また、いずれの溶液でも濃度が上昇するほど、溶出率が増加する傾向にあった。

また、模擬除染試験では磁化 Na-P1 型ゼオライトと磁化モルデナイトを比較した場合、多くの溶出助剤で磁化モルデナ

イトの方が大きいCs移行率を示すことが確認された。しかし、シュウ酸濃度が高い場合、磁化ゼオライトが分解されるため、磁場回収率の著しい減少を示した。

今回の研究では、マグネタイトと複合材料化させた磁化ゼオライトは(COOH)<sub>2</sub>と共存することでマグネタイト及びゼオライトが分解されるために、(COOH)<sub>2</sub>の濃度の高い溶出助剤を用いた条件での土壤除染に用いることには注意が必要である。しかし、実際の土壤を用いる場合は土壤に対する溶出助剤の割合が小さく、pHがこれほどは酸性を示さないため磁化ゼオライトが酸により容易に分解することは考えにくく、高濃度の溶出助剤でも使用可能であると考えられる。

### 謝 辞

本研究はJSPS 科研費 25630294 の助成を受けたものです。厚く御礼申し上げます。

### 参 考 文 献

- 1) 経済産業省、東京電力株式会社の事故に係る1号機、2号機及び3号機の炉心の状態に関する評価について、2011年10月。http://www.meti.go.jp/press/2011/10/20111020001/20111020001.html
- 2) 逸見 彰男、青野 宏通、松枝 直人、Erni Johan、山内 理恵、山本 徹、福垣内 暁：磁化 Na-P1 型ゼオライトによる土壤 Cs の除去技術の開発。環境放射能除染学会誌 **1**, 9-14 (2013)
- 3) 白水 晴雄：「粘土鉱物学—粘土科学の基礎—」(朝倉書店)、3章 粘土の化学的物理的性質、イオン交換とイオンの固定。pp. 38-42 (1988)
- 4) B. L. Sawhney: Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: A review. *Clay Miner.*, **20**, 93-100 (1972)
- 5) 横山 信吾、中田 弘太郎：パ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。粘土科学 **50**, 2, 37-40 (2011)
- 6) A.M. El-Kamash: Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. *J. Hazard. Mater.*, **151**, 432-445 (2008)
- 7) S. Wang, Y. Peng: Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.*, **156**, 11-24 (2010)
- 8) 青野 宏通、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：土壤からの Cs 除染を目的とした磁化 Na-P1 型ゼオライトの合成。環境放射能除染学会誌、**1**, 1, 3-7 (2013)
- 9) H. Aono, K. Tamura, E. Johan, T. Yamamoto, N. Matsue, T. Henmi: Preparation of Na-P1-Type zeolite and its composite material with nanosized magnetite. *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, [10] 3218-3222 (2013)
- 10) 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 2014 年年会講演予稿集。3B09 (2014)
- 11) 地盤工学会基準 (JGS0000)：土の陽イオン交換容量 (CEC) の試験方法。http://www.jiban.or.jp/organi/bu/kijyunbu/kouji/jgs\_ccc.pdf
- 12) 吉田 弘之：「多孔質材料ハンドブック」(フジテクノシステム)、1編 多孔質吸着剤の基礎、1章 構造と吸着材特性、吸着に働く諸力と吸着現象。pp.3-15 (2005)
- 13) G. Zhao, X. Wu, X. Tan, X. Wang: Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: A review. *The Open Colloid Science Journal.*, **4**, 19-31 (2011)
- 14) R. D. Rani, P. Sasidhar: Sorption of cesium on clay colloids: kinetic and thermodynamic studies. *Aquat. Geochem.*, **18**, 281-296 (2012)
- 15) P. N. Chiang, M. K. Wang, P. M. Huang, J. J. Wang: Effects of low molecular weight organic acids on <sup>137</sup>Cs release from contaminated soils. *Appl. Radiat. Isotopes*, **69**, 844-851 (2011)
- 16) 日本粘土学会編：「粘土ハンドブック 第2版」(技報堂出版)、II 分析・試験編、1 粘土鉱物分析法。pp. 355-484 (1987)
- 17) J.I. Drever, L.L. Stollings: The role of organic acids in mineral weathering. *Colloids Sur., A*, **120**, 167-181 (1997)
- 18) L. A. Wendling, J. B. Harsh, C. D. Palmer, M. A. Hamilton, M. Flury: Cesium sorption to illite as affected by oxalate. *Clay Clay Miner.*, **52**, 375-381 (2004)
- 19) H. Miura, K. Akiba: Adsorption behavior of cesium and strontium on synthetic zeolite P. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **30**, 436-443 (1993)
- 20) 宇田川 重和、柳田 博明、須藤 儀一：「ファインケミカルズとしての無機ケイ素化合物」(講談社)、6章 ケイ素化合物材料、触媒及び吸着剤。pp. 274-292 (1982)
- 21) J. Cama, C. Ayora, X. Querol, J. Ganor: Dissolution kinetics of synthetic zeolite Na-P1 and its implication to zeolite treatment of contaminated waters. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 4871-4877 (2005)

- 22) M.Taxiarchou, D. Panias, I. Douni, I. Paspaliaris, A. Kontopoulos: Dissolution of magnetite in acidic oxalate solutions. *J. Inst. Min. Metall.*, **107**, C37-C41 (1998)
- 23) S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta: Chapter 21. Ion Exchange, in “Handbook of Zeolite Science and Technology”, CRC Press, pp. 1007-1062 (2003)
- 24) E. Johan, T. Yamada, M. M. Wazingwa, P. K. Corner, H. Aono, and N. Matsue: Natural Zeolites as Potential Materials for Decontamination of Radioactive Cs. Proc. of The 5<sup>th</sup> International Conference on Sustainable Future for Human Security (SUSTAIN 2014), in press.

2014年7月18日受付

2014年8月8日受理

### 和文要約

福島第一原子力発電所での事故による、土壌や水中の大量の放射性Csが深刻な問題となっている。土壌中のバーミキュライトのような粘土鉱物に固定された放射性Csが土壌除染を困難としている。本研究では、模擬土壌としてバーミキュライトを用いた土壌中のCs除染の最適条件を検討した。また、バーミキュライトへの純水中、海水中からのCs<sup>+</sup>吸着率はそれぞれ99.4%、31.6%であった。そして、溶出試験では(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、(COOH)<sub>2</sub>の濃度が高いほどCs溶出に効果的であった。磁化Na-P1型ゼオライト、磁化モルデナイトをバーミキュライトからCs<sup>+</sup>溶出後のCs吸着材料として用いた。模擬除染試験から、磁化モルデナイトの方が磁化Na-P1型ゼオライトより優れたCs吸着特性を有していた。液相中からのネオジム磁石を用いた磁場回収率は、磁化ゼオライトの分解のために、(COOH)<sub>2</sub>濃度の増大につれて減少する傾向にあった。



