



Title	化学的動態制御と物理的処理を組み合わせた有害物質除去に関する研究
Author(s)	野村, 直希
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61719
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

化学的動態制御と物理的処理を組み合わせた
有害物質除去に関する研究

野 村 直 希

2016 年 12 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

1. 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 本論文の構成	3
1.3 参考文献	3
2. 酸化鉄を用いた水中の無機ヒ素の除去	4
2.1 2章の構成	4
2.2 水中に存在するヒ素の除去	4
2.2.1 ヒ素の毒性	4
2.2.2 ヒ素除去のための従来の手法	5
2.3 マグネタイトの調製	7
2.4 マグネタイトの添加条件の検討	8
2.4.1 マグネタイトの添加方法	8
2.4.2 粒度分布測定	9
2.4.3 マグネタイト添加方法の比較実験	10
2.4.4 結果と考察	10
2.4.5 マグネタイトの添加濃度の検討	11
2.4.6 反応時間の検討	12
2.5 磁気分離実験の条件の検討	12
2.5.1 マグネタイトの磁化率	12
2.5.2 磁場中における粒度分布	13
2.5.3 高勾配磁気分離	14
2.5.4 対向型永久磁石	14
2.5.5 分離条件の決定	14
2.5.6 強磁性体粒子の磁気分離実験	15
2.6 結言	17
2.7 参考文献	17
3. 土壌中放射性セシウムの物理化学的処理による常磁性粘土鉱物への移行	19
3.1 3章の構成	19
3.2 放射性セシウムによる土壌汚染の背景	19
3.3 土壌の構成	20
3.4 土壌のCs吸着特性	22
3.5 土壌中放射性セシウム除去方法の提案	26
3.6 鉱物間におけるセシウムの移行	27
3.6.1 移行処理の検討	27

3.6.2	移行実験	28
3.6.3	結果と考察.....	29
3.7	福島県内の土壌を用いた常磁性粘土鉱物への物理・化学的な Cs 移行処理.....	32
3.7.1	使用した土壌.....	32
3.7.2	湿式分級による各粒径区分のセシウム存在量の調査.....	33
3.7.2.1	実験方法.....	33
3.7.2.2	結果と考察.....	34
3.7.3	土壌表面の研磨効果の検討（物理的移行）	35
3.7.3.1	実験方法.....	35
3.7.3.2	結果と考察.....	35
3.7.4	カリウム肥料溶液を用いた鉱物間でのセシウムの移行（化学的移行）	38
3.7.4.1	実験方法.....	38
3.7.4.2	結果と考察.....	38
3.7.5	物理的移行・化学的移行による前処理の効果.....	39
3.7.6	異なる土壌についての前処理効果の検討.....	41
3.7.6.1	湿式分級による各粒径区分のセシウム存在量の調査.....	41
3.7.6.2	物理的移行・化学的移行による前処理の効果.....	41
3.8	結言	42
3.9	参考文献	43
4.	常磁性体の高勾配磁気分離による土壌中有害物質の分離.....	45
4.1	4章の構成	45
4.2	磁気分離実験の条件の検討.....	45
4.2.1	超電導ソレノイド磁石.....	45
4.2.2	磁場解析と流体解析.....	46
4.3	常磁性粘土鉱物の磁気分離実験.....	48
4.3.1	実験条件	48
4.3.2	実験結果と考察.....	49
4.4	粘土鉱物混合試料の磁気分離.....	50
4.4.1	実験方法	50
4.4.2	実験結果と考察.....	51
4.5	汚染土壌を用いた高勾配磁気分離法による粘土鉱物分離実験.....	51
4.5.1	実験条件	51
4.5.2	結果と考察.....	52
4.6	結言	53
4.7	参考文献	53
5.	水中・土壌中有害物質の除去システム構築に向けた検討.....	54

5.1	本章の構成	54
5.2	水中のヒ素の除去システムの設計.....	54
5.3	土壌中放射性物質の除去システムの設計.....	55
5.4	参考文献	59
6.	結論	60
付録	磁気アルキメデス法を用いた土壌中有害物質の高度分離.....	62
1	付録の構成	62
2	磁気アルキメデス法の原理.....	62
3	1:1 型粘土鉱物と 2:1 型粘土鉱物の分離	65
3.1	分離条件の検討.....	65
3.2	粒子軌跡シミュレーションの手法と結果.....	65
4	粘土鉱物の磁気アルキメデス分離.....	66
4.1	実験条件	66
4.2	結果と考察.....	67
5	磁気アルキメデス法による汚染土壌の分離.....	68
5.1	実験方法	68
5.2	結果と考察.....	68
6	結言	69
7	参考文献	69
謝辞		71

1. 序論

1.1 研究背景

人間活動において水資源は極めて重要な要素であり，飲料を含む生活用水，灌漑による農作物生産のための農業用水のほか，工業用水，エネルギーの供給などさまざまな用途が存在する．人間活動における水資源の重要性は，水資源の汚染が人間活動に対し多大な影響を与えることを意味する．OECD の報告書¹⁾では，2000 年から 2050 年までの 50 年間にかけて世界の水需要は 55 %増加するとの予測を示しており，健全な水需要は今後ますます高まっていくことが予想される．水資源の汚染を引き起こす要因としては，生活排水や農業排水に含まれる窒素やリン，化学工場跡地などの見受けられる有機化合物，鉱山などに代表される土壤環境中に存在する重金属，原子力施設からの放射性物質の系統外漏えいなどさまざまであり，表層水に汚染物質が流入するケースや土壤の汚染を介して地下水が汚染されるケースなど，汚染にいたる経路もまた複雑である．したがって，水および土壤に対する多様な有害物質に対応するため，対象や汚染の程度などに応じた浄化および封じ込め技術が必要となる．土壤・地下水汚染浄化技術としては in-situ での浄化と ex-situ での浄化の 2 つに大別されるが，環境省においては図 1-1 に示すような分類が示されている．実際の対策方法は有害物質の種類や汚染の程度，範囲などさまざまな要素を元に決定される必要がある．本研究では，浄化手法のうち汚染地から除去された土壤や利用時における水の処理方法として，物理・化学的に有害物質の移行処理を実施したのち高勾配磁気分離法により効率的に回収する手法について検討を行う．高勾配磁気分離法を用いて有害物質を選択的に除去する場合，まず常磁性体あるいは強磁性体に有害物質を移行すなわち濃縮させる前処理を行い，そののちに高勾配磁気分離を行う手法が有効である．水中に存在する有害物質の場合は，吸着法や共沈法を利用して強磁性体に化学的に移行させる手法が考えられる．一方で土壤中に存在する有害物質の場合は，物理的移行と化学的移行が考えられる．前者の方法としては，土壤中の粗粒分の表面に吸着した有害物質を研磨により剥離させて細粒分に移行させる手法，後者の方法としては，イオン交換によって弱い吸着サイトに吸着した有害物質を一旦水中に脱離させ，強い吸着サイトを持つ強磁性体あるいは常磁性体に再度吸着させる手法が考えられる．これらの物理的移行と化学的移行を組み合わせることによって，磁気分離法による効率的な分離が可能と考えられる．

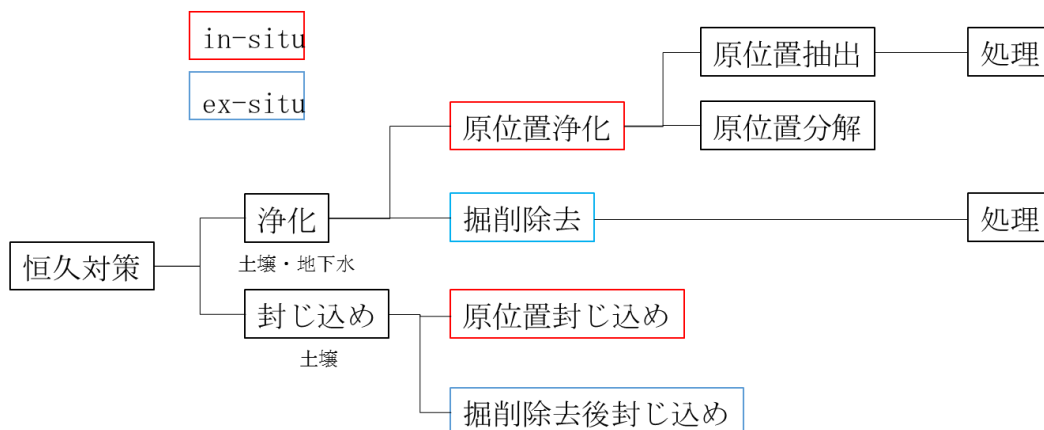


図 1-1 土壌・地下水汚染対策の分類

次に、本研究で対象とする水・土壌中の無機有害物質について述べる。

まず、水中の有害物質として、日本国内においてイタイイタイ病の原因となった工場排水中のカドミウムや水俣病の原因となった工場排水中の水銀などが挙げられるが、近年最も大きな問題となっているものに、東南アジア、とりわけインド・西ベンガル地方、バングラデシュなどに代表されるヒ素による地下水汚染があげられる²⁾。これらの地域における地下水中のヒ素は自然の地質的原因および大量の地下水揚水によると推察されている。³⁾ 汚染の規模としては、バングラデシュ国内においては、存在する井戸のうち 1500-2500 万本がヒ素濃度 50 $\mu\text{g/L}$ を超える汚染状況にあり、利用者数は 3500 万人に及ぶとの報告があるなど、広範囲かつ高濃度の汚染が確認されている。³⁾ このような自然要因による広範囲の汚染の場合、in-situ での土壌浄化による地下水質の改善は困難であり、利用時における水質浄化処理による対策が必要となる。そこで、本研究においては ex-situ での水中有害物質除去として、還元雰囲気中の地下水中の三価ヒ素を対象とし、化学的な移行処理による酸化鉄へのヒ素濃縮処理後に磁気分離法により除去することで汚染水を浄化する技術について検討することとした。

また、土壌中の有害物質としては、自然由来のほか工場・鉱山からの排水や廃棄物の埋め立て、原子力施設からの放射性物質の漏えいなどによる重金属・有機化合物・放射性物質などが挙げられるが、近年生じた最も深刻な汚染としては、2011 年 3 月の東京電力福島第一原子力発電所の事故による放射性セシウムによる土壌・表層水の汚染が挙げられる。これにより、居住の制限や農林水産物の出荷制限など数多くの健康被害防止対策が実施されるとともに、居住地域の空間線量率の低減のため、除染活動が実施されている。特に汚染の範囲や程度が大きかった福島県においては大規模な除染活動の結果、現在 1000 万 m^3 を超える放射性物質を含んだ汚染土壌が生じており、環境省は除染活動を含む環境修復活動の結果今後発生する量とあわせると、汚染土壌は最大 2200 万 m^3 程度となる見通しを示している。これらの汚染土壌は放射性廃棄物であり、最終処分のためには可能な限り減容

する必要がある。そこで、本研究では、汚染土壌を減容するため土壌中放射性セシウムを物理・化学的移行処理により濃縮し除去する手法について検討する。上記の検討を元に、物理・化学的な移行処理および磁気分離法を用いた有害物質の除去方法のさまざまな有害物質に対する適用可能性について論じる。

1.2 本論文の構成

1.1 で述べた背景に基づき 2 章においては、水中の有害物質の除去技術として、アジア地域における地下水のヒ素汚染を念頭に、強磁性を持つ酸化鉄の 1 つであるマグネタイト粒子への無機ヒ素の吸着実験および磁気分離法によるヒ素吸着後のマグネタイトの回収実験を行うことで、水中の無機ヒ素の除去について検討した。3 章から 4 章にかけては、原発事故による放射性セシウムにより汚染された土壌を対象に、3 章においてはさまざまな鉱物間における非放射性セシウムを用いた化学的移行実験によりセシウムの鉱物間の移行方法を明らかにするとともに、研磨および分級処理による物理的なセシウム移行およびカリウムイオンを用いた化学的なセシウム移行について福島県内の汚染土壌を用いた実験を行い、土壌中放射性セシウムを常磁性粘土鉱物であるバーミキュライトへ濃縮する方法について検討した。4 章においては、粘土鉱物間の磁化率の違いを利用した高勾配磁気分離法によるバーミキュライトの分離方法を提案し、カオリナイトおよびバーミキュライトを用いて作成したモデル土壌を対象に粒子軌跡シミュレーションによる分離条件の決定および分離実験により高効率にバーミキュライトの分離が可能であることを示した。さらには上記実験結果を元に、福島県内の汚染土壌を対象とした高勾配磁気分離法による放射性セシウムを高濃度に含む粘土鉱物の分離実験を現地において実施し、放射性セシウムが濃縮された常時生粘土鉱物であるバーミキュライトの分離技術について検討した。5 章においては、2 章から 4 章において検討した水・土壌中有害物質除去方法について、システム化に向けたプロセス設計について検討し、6 章において本論文を総括した。

1.3 参考文献

- 1) OECD, OECD Environmental Outlook to 2050, The Consequences of Inaction, Chapter5,2012
- 2) 安藤正典, インド・バングラディッシュにおける地下水ヒ素汚染と健康影響, J. Natl. Inst. Public Health, 49 (3) : 2000
- 3) JICA 報告書 国際協力事業団 : 国際航業 : 三井金属資源開発, バングラデシュ国砒素汚染地域地下水開発計画調査最終報告書,2002

2. 酸化鉄を用いた水中の無機ヒ素の除去

2.1 2章の構成

2章では、水中の有害物質の除去技術として、アジア地域における地下水のヒ素汚染を念頭に、2.2においてヒ素の化学形態に応じた毒性や従来の除去方法について整理し、2.3において鉄水酸化物であるマグネタイト粒子への無機ヒ素の吸着実験および磁気分離法によるヒ素吸着後のマグネタイトの回収実験を行うことで、水中の無機ヒ素の除去について検討した。2.4において本章のまとめを述べる。

2.2 水中に存在するヒ素の除去

2.2.1 ヒ素の毒性

ヒ素は大きく分けて有機ヒ素と無機ヒ素に分けられる。また、それぞれについてⅢ価のヒ素とⅤ価のヒ素に分けられ、それぞれ異なる性質を持つ。本研究の対象である地下水中のヒ素は主にⅢ価の無機ヒ素の状態で存在している。¹⁾ 表2-1に無機ヒ素の性質をまとめた。Ⅲ価の無機ヒ素の毒性はⅤ価の25-60倍²⁾との報告もあり、飲用におけるⅢ価の無機ヒ素の除去は重要である。

表 2-1 無機ヒ素の毒性と除去

	性質
無機ヒ素(Ⅲ)	・Ⅴ価よりさらに毒性が強い ・除去が困難
無機ヒ素(Ⅴ)	・毒性は強い ・除去が容易

溶液中のⅢ価とⅤ価の無機ヒ素は亜ヒ酸塩、ヒ酸塩の状態それぞれ存在している。図2-1にそれぞれの構造を示した。

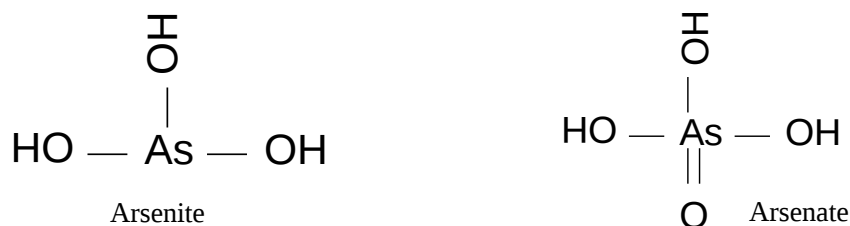


図 2-1 無機ヒ素の化学式

2.2.2 ヒ素除去のための従来の手法

現在実用化，または研究が行われているヒ素除去法はイオン交換樹脂法，共沈法，逆浸透膜法，生物ろ過法，吸着法などが挙げられる．²⁾ 表 2-2 にこれらのヒ素除去法の特徴をまとめた．

表 2-2 従来のヒ素除去方法

	原理	特徴
イオン交換樹脂法	結合イオンの選択性の違いを利用する	(短所) ・ 定期的なフィルターの交換が必要 ・ ヒ素の酸化過程が必要 (長所) ・ 処理工程が簡易 ・ スラッジが発生しない
共沈法	溶解度積の違いを利用	(短所) ・ 添加剤の量が多く，処理後の廃棄物が大量に発生する (長所) ・ 処理工程が簡易
逆浸透膜法	加圧による逆浸透と水分子のみを通すフィルターを利用する	(短所) ・ ミネラル分を含まない純水が精製される ・ 定期的な膜のメンテナンスが必要 (長所) ・ ヒ素除去率が非常に高い ・ スラッジが発生しない
生物ろ過法	鉄と鉄酸化細菌の働きを利用する	(短所) ・ システム導入に時間がかかる (長所) ・ 添加剤が少ない
吸着法	静電気力や化学反応を利用する	・ 大量処理が困難 (長所) ・ ヒ素除去率は高い ・ 低コストで可能

除去の容易さは価数及び化学種によって異なり，Ⅲ価と比較してⅤ価のほうが容易に除去できるといわれている．³⁾ これは図 2-2 および図 2-3 に示すように，溶液中の無機ヒ素の価数及び化学種が酸化還元電位及び pH に応じて定まることが関係する．Ⅴ価のヒ素の除去

方法は共沈法が一般的であり、鉄（Ⅲ）塩やアルミニウム塩等が水酸化物を形成する際に共沈させることで除去する方法である。しかし、Ⅲ価ヒ素に対して共沈法を適用するには、ヒ素（Ⅲ）からヒ素（Ⅴ）へ酸化処理を施す必要がある。地下水汚染への適用を考える場合、Ⅲ価の無機ヒ素として存在する割合が高いことを考慮すると、前処理なしに効率的なⅢ価ヒ素の除去を行う方法が望ましい。したがって、ここではⅢ価のヒ素の処理方法として、吸着法による除去を検討する。

吸着法において、吸着力には静電気力や化学結合などがある。図 2-4 に示すように一般的な金属酸化物の表面電荷は、低 pH では正に、高 pH では負に帯電している。しかし、亜ヒ酸は pH1~8 までは電荷を持たないため、この領域で静電気力は発生しない。また、pH9~14 の領域では負の電荷をもつため、金属酸化物の表面と同一の電荷に帯電したことによる斥力が発生する。このため、静電気力による亜ヒ酸の吸着は困難である。そこで、本研究では表面に多くの水酸基を持つコロイド状のマグネタイトを吸着剤として用い、静電的相互作用ではなく、金属酸化物の表面水酸基を介した化学結合による亜ヒ酸の吸着を試みた。

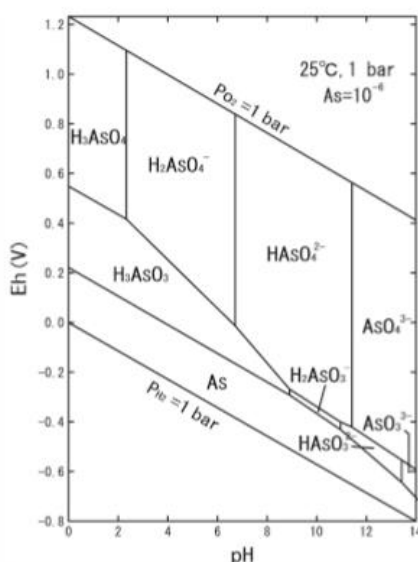


図 2-2 ヒ素を含む水（As-H₂O 系）の Eh-pH 図⁴⁾

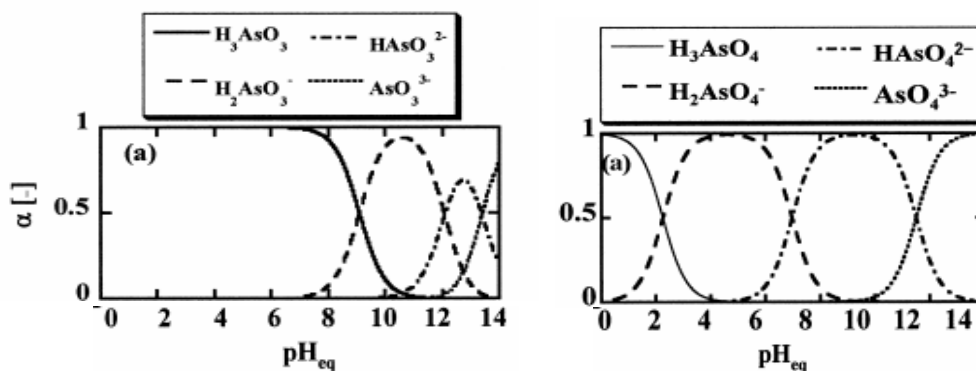


図 2-3 珪酸および亜珪酸の pH による化学種割合の変化⁵⁾

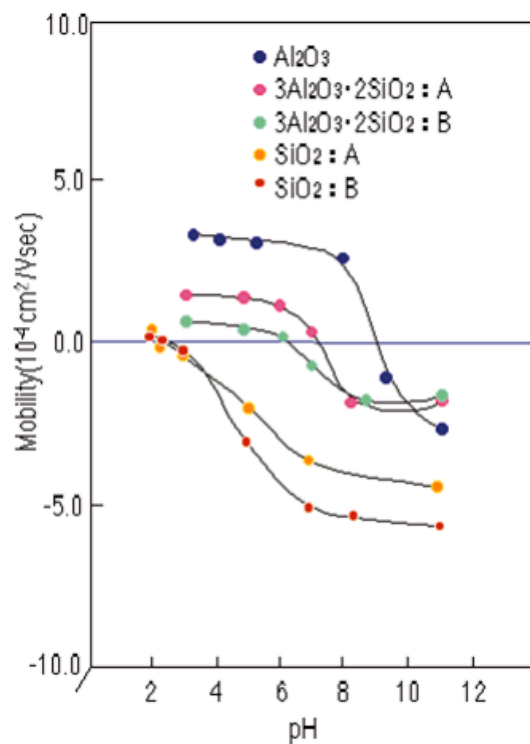


図 2-4 金属酸化物の表面電化 pH 依存性⁶⁾

2.3 マグネタイトの調製

ヒ素は酸化鉄に対し吸着することが知られている．本研究では酸化鉄としてヒ素吸着能を有し，かつ磁気分離法により回収が容易である強磁性を示すマグネタイトをヒ素吸着剤として用いることを検討した．図 2-5 にマグネタイトに対する無機ヒ素の吸着形態を示す．

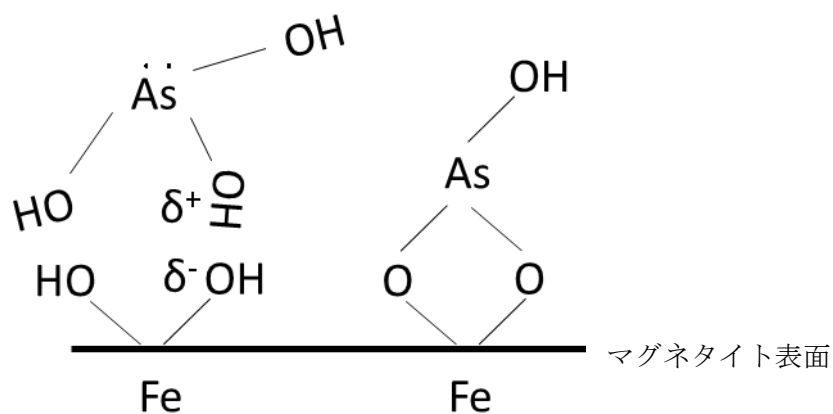


図 2-5 マグネタイトに対するヒ素の吸着

次に，本研究で用いたマグネタイトの調製方法について述べる．まず，塩化鉄(II)4 水和

物 1 g を蒸留水 50 ml に溶解した後，4 N の水酸化カリウム水溶液 2.5 ml を加えた後，空気酸化によって黒色のマグネタイトの生成が確認されるまで，マグネティックスタラーを用いて 20 分間攪拌した．また攪拌中は塩酸を用いて pH を中性付近に調整した．マグネタイト生成時の化学反応式を式(2-1)~(2-5)に示した．

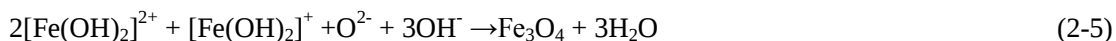


図 2-6 に本手法で調製したマグネタイトスラリーを示す．この手法で調製したマグネタイトは市販のものとは異なり，コロイド状になっている．そのため，市販のマグネタイト粒子と比べ，比表面積が大きく吸着力が強いという特徴を有する．また，このコロイド粒子はラングミュア型の吸着等温線を示すことが報告されている．⁷⁾



図 2-6 スラリー状のマグネタイト

2.4 マグネタイトの添加条件の検討

2.4.1 マグネタイトの添加方法

マグネタイトの添加方法を変えることでヒ素吸着能に変化が起これと考えられるため，調製したスラリー状のマグネタイトを乾燥し粉末状にした後添加する方法，スラリー状のマグネタイトを添加する方法，ヒ素汚染水中においてマグネタイトを調製する方法の 3 つの添加方法について検討した．表 2-3 にそれぞれの特徴を示した．

表 2-3 マグネタイト添加方法の特徴

手法	粉末添加	スラリー添加	試料内調製
長所	長期保存が可能 pH制御の必要がない	粒径が小さい (200-300nm)	Asが結晶中に取り 込まれるため再脱離 が起こりにくい
短所	粒径が大きい(1 μ m以上)	長期保存に適さない	pH制御が必要

2.4.2 粒度分布測定

一般的に吸着剤の比表面積が大きいほど吸着量は大きくなる．そのため，添加粒子の表面積が吸着量に大きく影響すると考えられる．そこで，それぞれの添加状態におけるマグネタイト粒子の大きさを調べるため，粉末状のマグネタイトを蒸留水に加えた溶液とスラリー状のマグネタイトの粒度分布を FOQELS (Fiber Optics Quasi Elastic Light Scattering：準弾性光ファイバー光散乱方式)により測定した．結果を図 2-7 に示した．

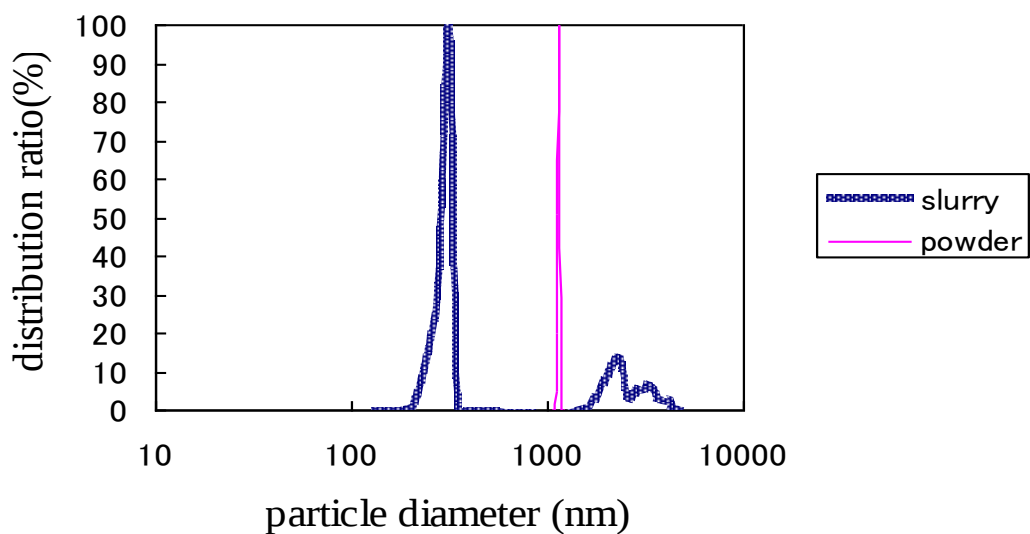


図2-7 マグネタイトの粒度分布

測定結果からスラリー状のマグネタイトは粒子径が 200~300 nm のものが主要であるのに対し，粉末状のマグネタイトは粒子径が 1100~1200 nm のものが大部分を占めることがわかった．一般的に比表面積が大きいほど吸着量は大きく，吸着能が比表面積に比例すると仮定するとスラリー状のマグネタイトは 20 倍程度ヒ素吸着容量が大きくなると考えられる．

2.4.3 マグネタイト添加方法の比較実験

2.2.1 で示した 3 つの方法でマグネタイトをヒ素汚染水に添加した。ヒ素汚染水は実汚染水を模擬してⅢ価のヒ素濃度が 268 ppb となるよう調製した。マグネタイトの添加量はヒ素汚染水 10 ml に対し、粉末に換算して 10 mg とした。粉末状のマグネタイトを添加する方法とスラリー状のマグネタイトを添加する方法については、それぞれヒ素の吸着時間を 1 分間、温度を 293 K とした。

ヒ素をマグネタイトに吸着させた後、永久磁石を用いてマグネタイトを牽引し、上澄み液を採取した。その後ICP-AES(Inductivity coupled plasma atomic emission spectrometry : ICP-AES島津製作所 ICPS-7500)を用いて、処理水中の残留ヒ素濃度を測定した。

2.4.4 結果と考察

得られた結果を表 2-4 および 図 2-8 に示した。まず粉末状のマグネタイトを添加した場合とスラリー及び試料内でマグネタイトを調製した場合で吸着能に差が見られた。粉末状のマグネタイトを用いた場合、上澄み溶液中のヒ素濃度は 116 ppb と高く、44 % のヒ素がマグネタイトに吸着されず残存した。しかし、スラリー状のマグネタイトを添加した場合と汚染水中でマグネタイトを調製した場合については、それぞれ 15 ppb、20 ppb と残留ヒ素濃度を低く抑えることができた。

表 2-4 マグネタイトの添加方法とヒ素分離率の関係

	汚染飲料水	粉体添加	スラリー添加	試料内調製
ヒ素濃度(ppb)	268	116	15	20
分離率(%)	0	56.7	94.2	92.5

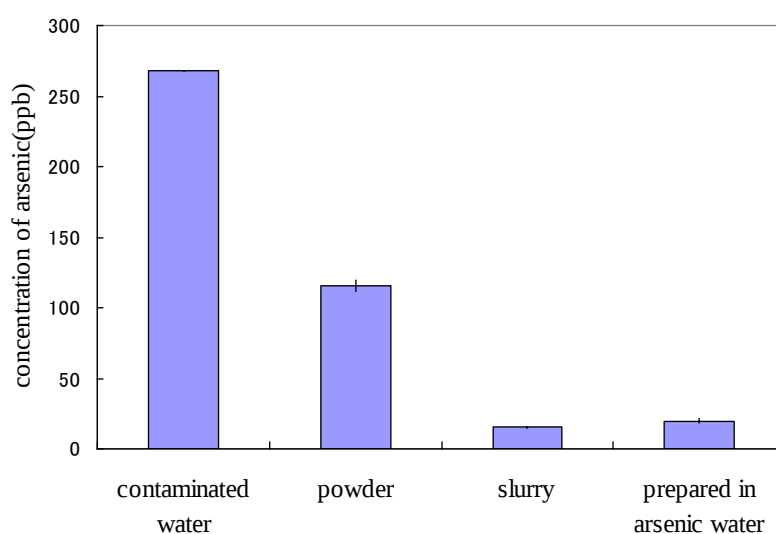


図 2-8 吸着実験後の上澄み溶液中無機ヒ素濃度

まず、スラリー状のマグネタイトを添加した場合とヒ素汚染水中でマグネタイトを調製した場合に関して、残留ヒ素濃度が 10~20 ppb まで低くなる結果が得られた。

粉末のマグネタイトを添加した場合に十分なヒ素の吸着が確認されなかったことについては、添加したマグネタイトの粒子径が大きいことが原因として考えられる。図 2-7 に示した FOQELS を用いた粒度分布測定の結果から、粉末状のマグネタイトの平均粒子径が 1100 – 1200 nm 程度であるのに対し、スラリー状のマグネタイトの平均粒子径が 200 – 300 nm 程度であることが分かっている。粉末のマグネタイトは、スラリー状のマグネタイトと比較して比表面積が小さく、吸着サイトが十分に確保できなかったためヒ素の吸着量が少なかったのではないかと考えられる。また、スラリー状のマグネタイトは粉末状のものと異なり乾燥の工程がないことから、表面の水酸基が豊富であることが予想され、これが両者の吸着能の差に寄与していると考えられる。

2.4.5 マグネタイトの添加濃度の検討

2.2 節で得られた実験結果において、最もヒ素吸着量の多かったスラリー状のマグネタイトを添加する方法に関して、マグネタイトの添加濃度を变化させて同様の実験を行うことでマグネタイト添加濃度の最適化を行った。

処理対象として、Ⅲ価のヒ素濃度が 200 ppb のサンプル 200 ml を用いた。マグネタイトは 2.1 と同様の方法で調製し、添加濃度が 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm となるよう添加量を調整し、添加を行った。実験に用いたサンプル溶液はヒ素標準溶液を希釈し調製した。吸着条件は、温度 293 K, 吸着時間 30 分とし、マグネティックスタラーにより 300 rpm で攪拌した。ヒ素吸着後は 2.2.3 と同様の手順により、残留ヒ素濃度を測定した。結果を図 2-9 に示す。

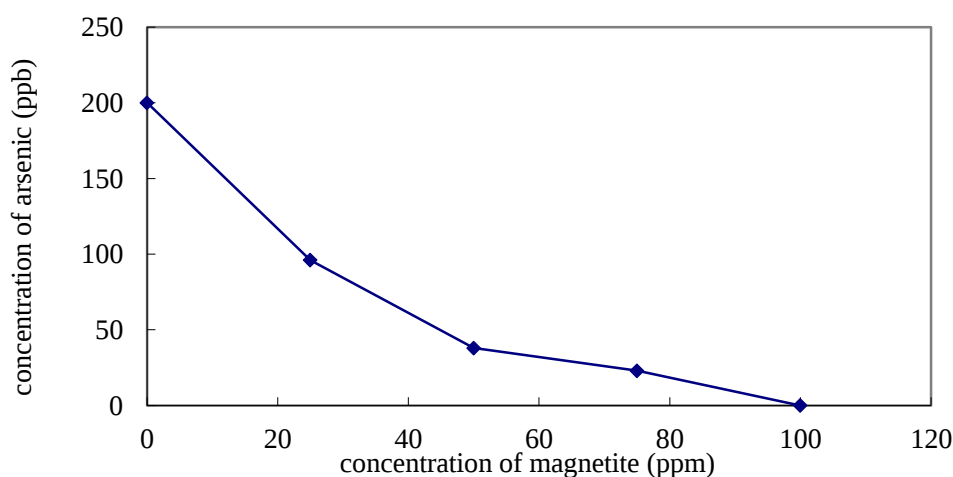


図 2-9 マグネタイトの添加濃度と上澄み溶液中のヒ素濃度との関係

まず、マグネタイトの添加濃度が 100 ppm の場合、上澄み溶液中のヒ素は検出限界以下となったことから十分なヒ素の除去が達成された。しかし、マグネタイトの添加濃度が下がるにつれ上澄み溶液中に残存するヒ素が確認され、その濃度が増加している。したがって、処理対象に含まれるヒ素の濃度に応じてマグネタイトの添加量を適切に設定することが重要である。

2.4.6 反応時間の検討

今後、処理体系を設計するためにはマグネタイトスラリーへのヒ素の吸着に要する反応時間を明らかにする必要がある。そこで、0.1 g のマグネタイトを含むスラリーを 10 ppm の濃度でヒ素(III)を含む溶液 100 ml へ添加し、300 rpm の条件でマグネティックスターにより攪拌しながら室温条件下で 12 時間反応させた。この際に、15 分、30 分、120 分、1440 分の計 4 回上澄み液をサンプリングし、ヒ素溶液の濃度を測定することで、反応時間を調査した。得られた結果を図 2-10 に示す。

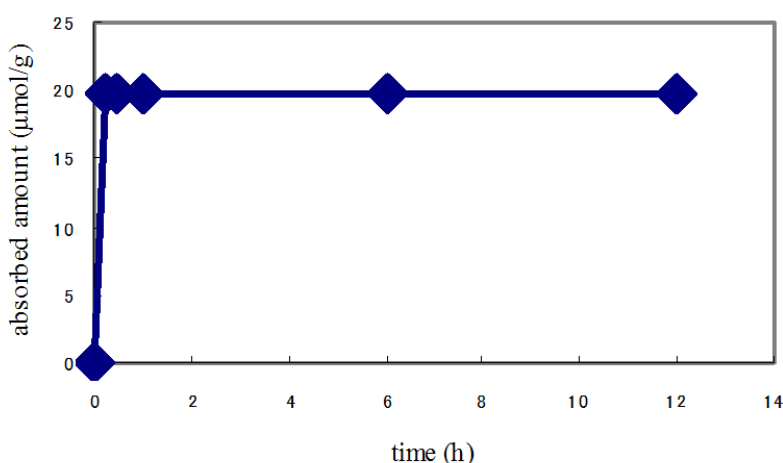


図 2-10 反応時間と吸着量との関係。

図 2-10 に得られた結果から、最初の 15 分における吸着量がそれ以降の測定結果とほとんど変化ないことがわかった。したがって、マグネタイトスラリーへのヒ素の吸着反応は 15 分以内には完了していることが示唆された。

次に 2.5 以降において、連続処理によるマグネタイトの回収の可能性を検討するため、マグネタイトの磁化率及び粒度分布を測定した。また、得られたマグネタイトの物性を基に磁気分離条件を検討し、対向型永久磁石を用いた連続処理実験を行った。

2.5 磁気分離実験の条件の検討

2.5.1 マグネタイトの磁化率

磁気分離条件の検討のため、本章で調製したマグネタイトの磁化率を PPMS(Physical

Property Measurement System, Quantum Design)を用いて測定した。図 2-11 に測定結果を示す。一般に、マグネタイトは外部印加磁場が 0.3 T 程度で 0.4 - 0.5 T の飽和磁化を示すことが知られている。図 2-11 に示すように、得られた磁化カーブから強磁性体を示すことが確認され、外部印加磁場を 0.4 T としたときに飽和磁化 0.42 T を示すことが確認された。

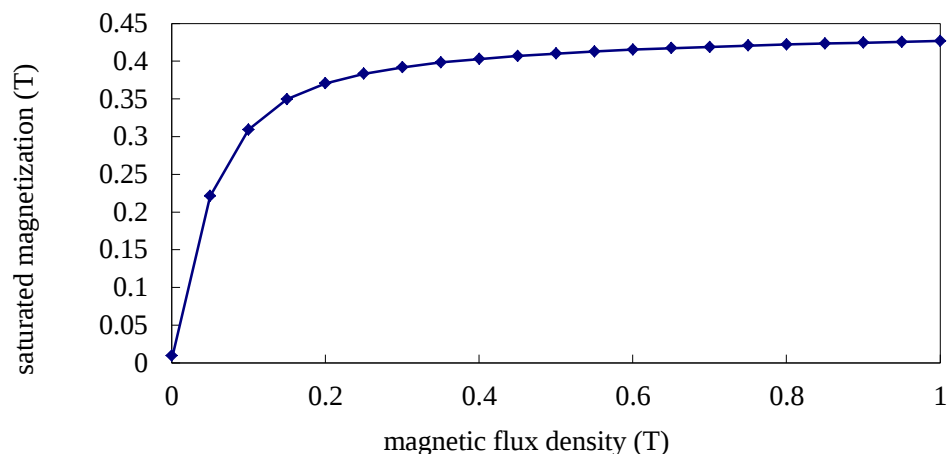


図2-11 調製したマグネタイトの磁化曲線

2.5.2 磁場中における粒度分布

本論文で示した方法で調製したマグネタイトはおよそ 300-400 nm の粒子が大部分であることが確認されている。しかし、強磁性体であるマグネタイト粒子は磁場中において粒子間の磁氣的牽引力に伴う磁気凝集が生じうる。分離条件を決定するうえで粒度分布は重要な要素であることから、マグネタイトの磁気凝集が粒度分布に及ぼす影響を確認した。調製したマグネタイトスラリーに最大磁場強度 0.4 T を有するネオジム磁石を近づけて磁気凝集を起こし、FOQELS を用いて粒度分布を測定した。結果を図 2-12 に示す。得られた結果から、磁気凝集により 1400-1500 nm の 2 次粒子が生成されていることが確認された。得られた結果を基に、2.5.5 において磁気分離条件について検討する。

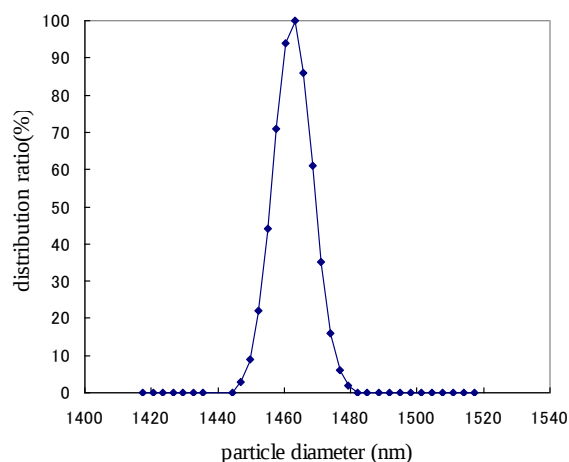


図 2-12 磁気凝集後のマグネタイト粒子の粒度分布

2.5.3 高勾配磁気分離

高勾配磁気分離(HGMS, High Gradient Magnetic Separation)とは、磁場中に強磁性材料で出来た磁気フィルターを配置することで強磁性材料に磁化を誘起してその近傍の磁場勾配を大きくすることで、強い磁気力を発生させる方法である。この手法の長所として①磁気力の増大により分離効率が向上する点、②条件の調整により、強磁性物質だけでなく常磁性物質の分離も可能となる点、③外部磁場のオン・オフにより、フィルターの洗浄・再利用が容易である点などが挙げられる。

ここで、本研究における分離対象であるマグネタイトは本来、強磁性の性質を示す物質であるが、今回用いたマグネタイトの粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 程度と小さいため、発生する磁気力が弱いという欠点がある。処理量を減らさずに、マグネタイトを分離するためには、マグネタイトに加わる磁気力を増大させる必要がある。そのための手法として、HGMS を用いた磁気分離システムは適していると言える。

2.5.4 対向型永久磁石

強磁性体の分離を高速・大量に行うためには、粒子の磁化が飽和磁化となる磁場強度を設定することが重要である。そのため、最大磁束密度 $0.7\ \text{T}$ の磁場を有し、磁石間においてほぼ均一な磁場が形成されるのが対向型永久磁石の利用を検討する。対向型永久磁石は $120\ \text{mm} \times 120\ \text{mm} \times 75\ \text{mm}$ のサイズのネオジウム磁石を対向配置したものである。均一磁場が形成されている領域は $120\ \text{mm} \times 120\ \text{mm} \times 50\ \text{mm}$ であり、ここが磁気分離に利用可能な領域となる。図 2-13 に対向型永久磁石の写真を示す。



図 2-13 対向型永久磁石の外観

2.5.5 分離条件の決定

ここでは被分離対象物質であるマグネタイトを連続的に分離することが可能な磁気分離条件について 2.5 に示したマグネタイトの物性値を用いて検討を行う。媒質中のマグネタイトには、外部印加磁場による磁気力、流体からのドラッグ力、重力および拡散力が加わる。

式(2-6)～(2-9) にそれぞれの算出式を示す.

$$\mathbf{F}_M = \frac{4}{3} \pi r_p^3 (\mathbf{M} \cdot \nabla) \mathbf{H} \quad (2-6)$$

ここで, $\mathbf{F}_M$ [N]は磁気力, r_p [m] は粒子半径, $\mathbf{H}$ [m]は磁場強度, $\mathbf{M}$ [T]はマグネタイトの磁化を表す.

$$\mathbf{F}_D = 6 \pi \mu r_p \mathbf{U} \quad (2-7)$$

ここで, $\mathbf{F}_D$ [N]はドラッグ力, μ [Pa·s]は粘性率, $\mathbf{U}$ [m/sec]は流速を表す.

$$\mathbf{F}_G = \frac{4}{3} \pi r_p^3 \rho \mathbf{g} \quad (2-8)$$

ここで, $\mathbf{F}_G$ [N]は重力, ρ [m³/kg]は粒子密度, $\mathbf{g}$ [m²/s]は重力加速度を表す.

$$\mathbf{F}_D = \rho C_D A |\mathbf{R}| \mathbf{R} \quad (2-9)$$

ここで, $\mathbf{F}_D$ [N]は拡散力, C_D [m²/s]は拡散係数, A [m²]は粒子の運動方向への投影面積, $\mathbf{R}$ [m]は位置ベクトルを表す.

しかし, 重力および拡散力は磁気力およびドラッグ力と比較して, 無視できるほど小さい. したがって, ここでは, 磁気力およびドラッグ力のみを考慮する. したがって, 磁気力がドラッグ力を上回る実験条件を設定する必要がある. 強磁性体の分離を高速・大量に行うためには, 粒子の磁化が飽和磁化となる磁場強度を設定し, かつ磁気フィルターを用いて高い磁場勾配を得ることが重要である. 磁場発生源は 2.5.4 に示す対向型永久磁石の利用を想定した. 次に, 磁気フィルターの検討を行う. ここでは, 10000-20000 T/m の磁場勾配を生み出すことが可能との報告がある SUS430 をフィルターに利用する.⁸⁾

以上の実験体系を基に磁気力およびドラッグ力を算出するために必要なパラメータを表 2-5 にまとめた.

表 2-5 計算条件

計算条件	
フィルター材料	SUS430
フィルターの線形	0.1 mm
印加磁場	0.7 T
マグネタイトの飽和磁化	0.42 T
流体の粘性計数	1.0 mPa·s

2.5.6 強磁性体粒子の磁気分離実験

2.5.6.1 実験条件

ヒ素濃度 200 ppb の模擬汚染水に対し, マグネタイトを添加濃度 100 ppm の条件で添加し, ヒ素吸着処理を行った処理水を用意した. 磁気フィルターを設置したチューブに処理水を流し, 対向型永久磁石の磁場領域に設置することで, 磁気分離実験を行った. 磁気フィル

ターには、メッシュ数:80, 篩目:0.1 mm の SUS430 を用い、筒状にたたんで流路に設置した。流路の管径は 7 mm, 流速は 5, 10, 20 mm/sec の条件で行った。実験後、回収した処理水 3 ml に 18 N の塩酸を 3 ml 加え、蒸留水によって 10 倍希釈した後、溶液に含まれる Fe 濃度を ICP-AES を用いて測定した。実験の模式図および実験体系を図 2-14 に示した。

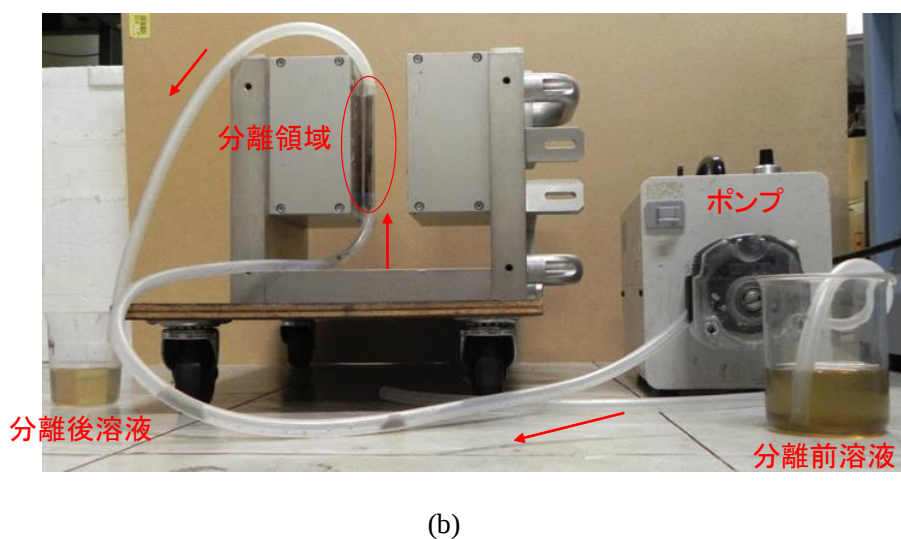
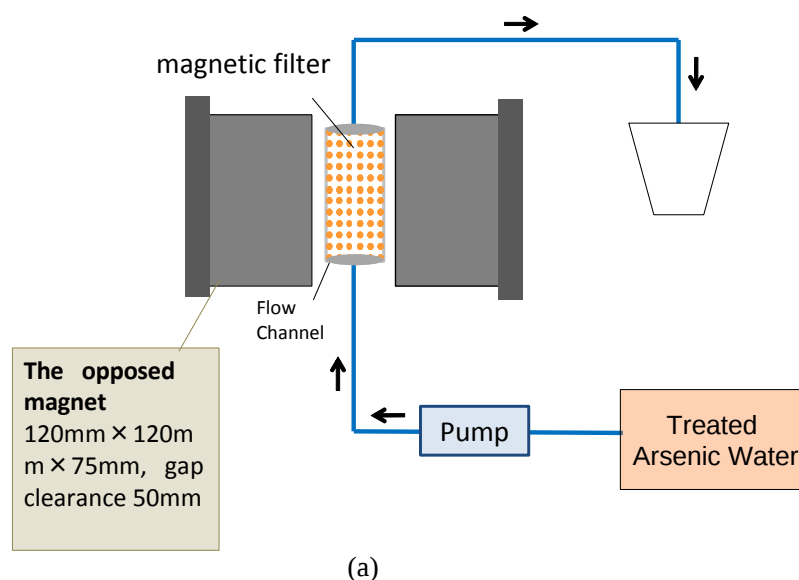


図 2-14 対向型永久磁石によるヒ素除去(a)模式図(b)実験写真

2.5.6.2 結果と考察

ICP-AES による残留 Fe 濃度を図 2-15 に示す。飲料水中に含まれる鉄イオンの基準濃度は 0.3 ppm であることから、全ての条件において、マグネタイトが飲料水基準以下まで除去されている。しかし、分離実験前の上澄み液中のヒ素濃度が 12 ppb であったのに対し、流速

20 mm/s の条件での分離実験後のヒ素濃度は 26 ppb となっており, 分離実験前の上澄み液中のヒ素濃度からの増加が確認された. これは分離されずに残ったマグネタイトに含まれるヒ素が検出されたと考えられる. したがって, 処理後の水中のヒ素の濃度を低く保つためにはマグネタイトの回収率を高く保つことが重要である.

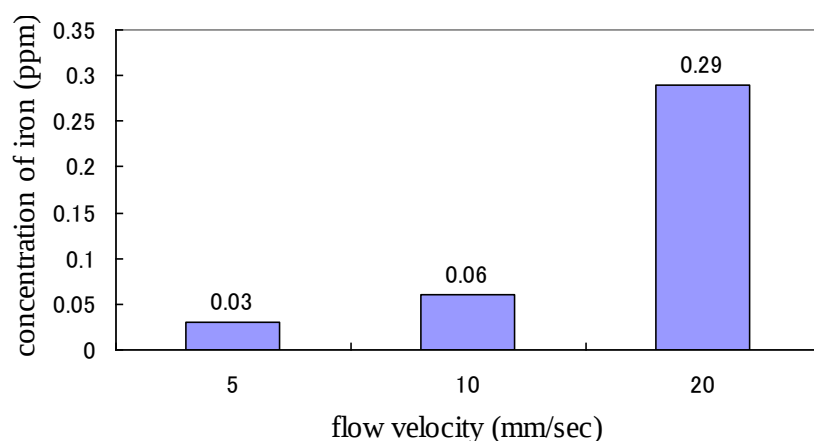


図 2-15 流速を変化させた際の残留鉄濃度の変化

2.6 結言

本章では, 強磁性を示す酸化鉄であるマグネタイトを用いた水中の三価の無機ヒ素除去について, 高効率なヒ素の除去のためのマグネタイトの添加条件およびヒ素吸着後のマグネタイトの磁気分離条件について検討した. その結果, スラリー状のマグネタイトを吸着剤として利用することで高効率なヒ素の吸着が可能であることを示した. また, 永久磁石を用いた高勾配磁気分離法により吸着剤であるマグネタイトの回収が可能であることを示した.

2.7 参考文献

- 1) T. A. Thu, “Research polluting sources of arsenic in groundwater in the district An Phu, An Giang Province” Conference of Science and Technology in 2009.
- 2) 井出哲夫, 「水処理工学」, 技報堂出版株式会社, 1999.
- 3) 藤川 陽子, 水環境中での砒素の挙動・特性に対応した除去方法の選択-吸着法を中心に-, JECE Vol. 35 No. 4, P 270-276, (2006)
- 4) K.Ohe et al: Adsorption Behavior of Arsenic(III) and Arsenic(V) Using Magnetite, JCEJ.Vol38,No8,671-676,2005.
- 5) 島田允堯, 自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質: ヒ素, 応用地質技術年報, No.29, 2009

- 6) 大塚電子株式会社, 「 ζ 電位の測定データいろいろ」, [http:// www.photal.co.jp](http://www.photal.co.jp)
- 7) 塚田 岡, 「表面における理論Ⅱ-吸着と動的過程-」, pp.1-16,111-116,1995.
- 8) F. Mishima, T. Terada, Y. Akiyama and S. Nishijima, “High Gradient Superconducting Magnet Separation for Iron Removal From the Glass Polishing Waste,”IEEE Tans Appl Supercond, VOL. 21, NO. 3, (2011).

3. 土壌中放射性セシウムの物理化学的処理による常磁性粘土鉱物

への移行

3.1 3章の構成

本章では原発事故由来の放射性セシウムで汚染された土壌を対象に物理化学的処理により、土壌中の放射性セシウムを特定の鉱物に移行させる手法について検討した。まず、3.2において放射性セシウムにより汚染された土壌の発生量やこれまでの減容化技術の検討状況を踏まえた本研究の位置づけについて述べる。次に、3.3-3.4において土壌への放射性セシウムの吸着特性について文献を基に整理し、これを基に3.5-3.7において物理化学的処理によるセシウムの鉱物間の移行の可能性についてモデル土壌および実際の土壌を用いた実験を行い調査した。

3.2 放射性セシウムによる土壌汚染の背景

2011年3月の東日本大震災において、福島第一原子力発電所から大量の放射性物質が広範囲に拡散した。事故後、表土剥ぎ取りなどの除染作業が汚染された地域において行われており、中でも原発立地県であり汚染された面積が広い福島県での除染作業に伴って発生する除去土壌は最大2800万 m^3 にも及ぶと試算されている。¹⁾ 環境省は発生したすべての汚染土壌を中間貯蔵施設で保管することを計画しているが、施設設置のための用地確保の難航、中間貯蔵施設の建設のためのコスト、汚染土壌の運搬にかかる時間やコスト等の課題がある。そのため、大量の汚染土壌を効率的に減容化する手法の確立が求められている。

大量の除去土壌を減容化するためには、再利用可能な大量の放射能濃度の低い土壌と、安全な保管管理が求められる少量の放射能濃度の高い土壌に分離する手法が必要となる。これまでに分級・化学処理・熱処理などの減容化技術が検討されている。²⁾ それぞれの技術の特徴をコストと減容率の観点から定性的に図3-1に示す。この中でもっとも有力とされている技術が分級であるが、粘性土に不適であることや、放射能濃度の低減率が他の技術と比較すると低いなどの短所がある。したがって、分級法の短所を補完する技術開発を行うことで汚染土壌の減容化のさらに効率化を図ることが有用である。

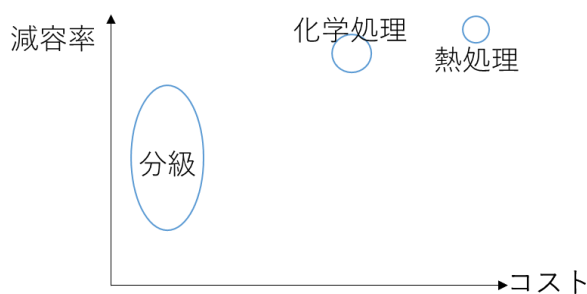


図 3-1 既存の土壌減容化技術の特徴

3.3 土壌の構成

土壌を構成する成分には、固相（無機物、有機物）、液相、気層の 3 相が存在している。本論文では Cs 吸着への寄与が大きい固相の無機物を取り扱う。無機物は粒径によって 4 種類に分類され、地盤工学会による基準を図 3-2 に示す。³⁾

~0.005	~0.075	~0.25	~0.85	~2	~4.75	~19	~75	~300	300~
粘土	シルト	細砂	中砂	粗砂	細礫	中礫	粗礫	粗石	巨石
		砂			礫			石	
細粒分		粗粒分						石分	

図 3-2 土壌の粒径による分類³⁾

粒径によって構成する鉱物が異なり、シルト区分以上は一次鉱物から構成されており、粘土区分には二次鉱物である粘土鉱物が主である。⁴⁾ 一次鉱物とは母岩に含まれている状態から変質を受けずに土壌構成成分となったものである。Nebitt と Young らの先行研究により調査された 5 種類の土壌の一次鉱物組成の一部を表 3-1 に示す。⁵⁾ この調査結果から石英や長石類の存在割合が高いことが確認できる。

表 3-1 一次鉱物組成⁵⁾

一次鉱物	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)
石英	21	25.4	24.4	23.2	20.3
斜長石	41	39.3	39.3	39.9	34.9
正長石	21	4.6	8.6	12.9	11.3
黒雲母	4	15.3	11.2	8.7	7.6
白雲母	0	9.8	7.6	5	4.4

それに対して、一次鉱物が変質を受けたことにより化学的性質が変化したものが二次鉱物である。一次鉱物から二次鉱物への変質の概要を図 3-3 に示す。⁶⁾ 二次鉱物は主にケイ素と 4 つの酸素から構成されるケイ素四面体シートとアルミニウムと 8 つの酸素から構成されるアルミニウム八面体シートの組み合わせから成る。ケイ素四面体シートとアルミニウム 8 面体シートが 1 枚ずつ組み合わさった構造が繰り返されるものを 1:1 型粘土鉱物という。それに対して、2 枚のケイ素四面体シートの間に 1 枚のアルミニウム八面体シートを挟んだ構造から成るものを 2:1 型粘土鉱物という。それらの概念図を図 3-4 に示す。⁷⁾

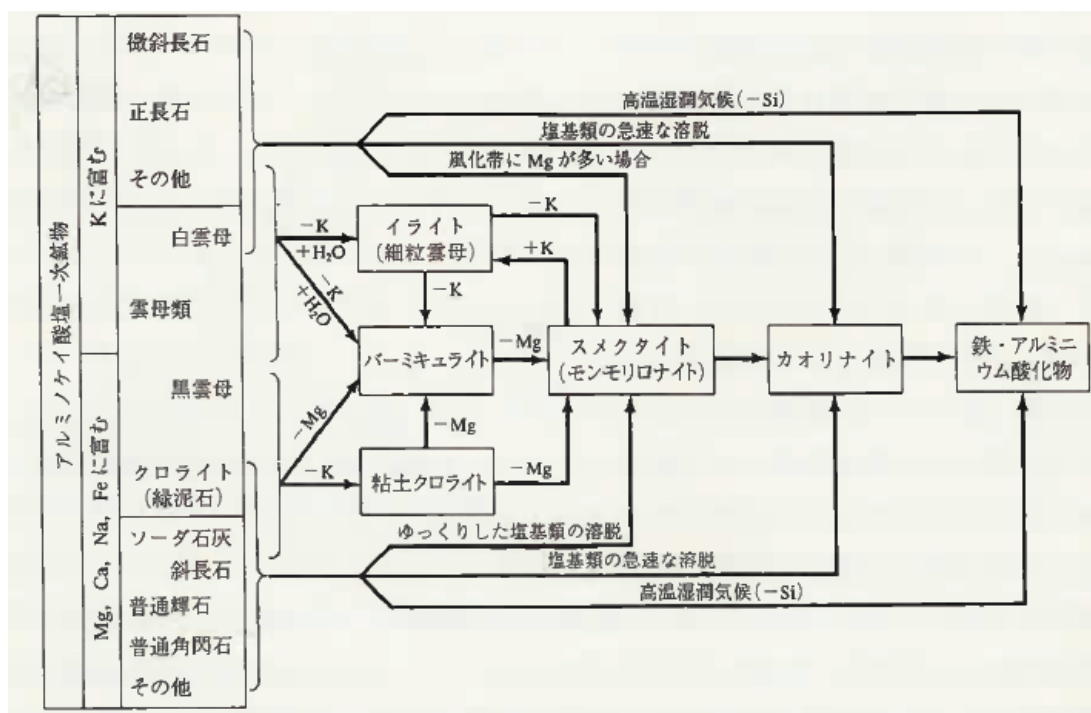


図 3-3 一次鉱物から二次鉱物への変質過程⁶⁾



図 3-4 粘土鉱物の概念図⁷⁾

2種類の粘土鉱物は異なる性質を持つが、その原因として同形置換の有無が挙げられる。同形置換とは粘土鉱物の生成過程において、ケイ素四面体シート中の4価の陽イオンであるケイ素イオンが3価の陽イオンであるアルミニウムイオン、アルミニウム八面体シート中の3価の陽イオンであるアルミニウムイオンが2価の陽イオンである鉄イオンやマグネシウムイオンに置き換わることを指す。この同形置換は2:1型粘土鉱物では発生するが、1:1型粘土鉱物では確認されていない。⁸⁾

同形置換の影響として、2種類の粘土鉱物は磁氣的性質が異なる。土壌粒子の無機物は主

にケイ素とアルミニウムの酸化物から構成されており、それらは外部磁場と逆方向に磁化され、磁石に反発する力が生じる反磁性体の性質を示すことから、一般的に鉱物は反磁性体である。そのため 1:1 型粘土鉱物も反磁性体である。それに対して、同形置換により磁化率の高い鉄を取り込んだ 2:1 型粘土鉱物は外部磁場の方向と同じ方向に磁化し、磁石に引き付けられる常磁性の性質を示す。このように 2 種類の粘土鉱物は磁場に対する応答が異なり、磁気分離によって分離することが可能である。

3.4 土壌の Cs 吸着特性

土壌中の Cs は様々な土壌構成成分に対して均質に吸着されているわけではない。毛利らによって測定された土壌粒子の粒径毎の放射能の結果を図 3-5 に示す。⁹⁾ この先行研究の結果から、Cs は特に 75 μm 未満のシルトや粘土等の粒径の小さい土壌粒子に多く吸着されていることが確認できる。

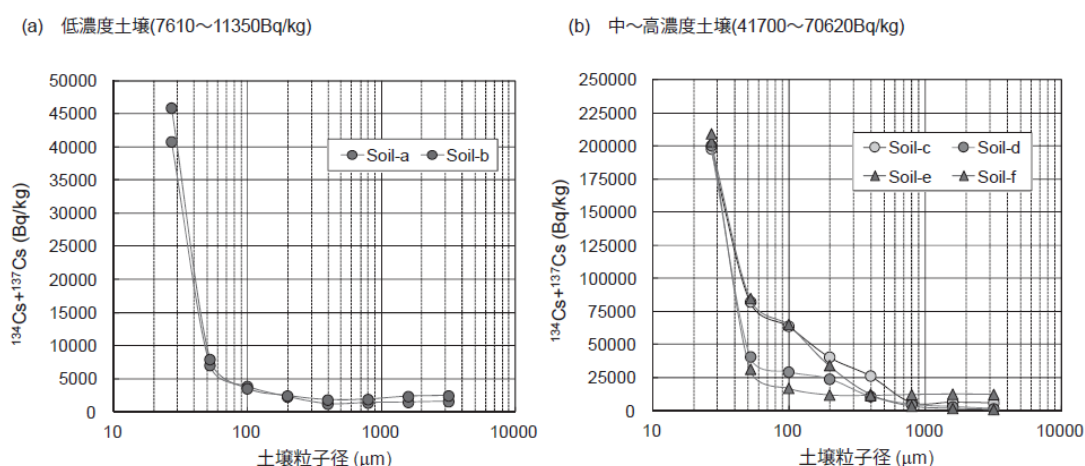


図 3-5 土壌の粒径毎の放射能

図 3-5 にあるように、土壌深部まで Cs が移動せず、粒径の小さな土壌に多く吸着している原因としては、基本的には粒径の小さい粒子ほど比表面積が大きいことが理由である。Cs は土壌中で、一価の陽イオンとして存在し、土壌粒子が持つ負電荷によって粒子表面に吸着されるが、比表面積の大きい粒子の方が多く Cs を吸着することが理解できる。一方、土壌の負電荷の発生機構により、Cs の吸着機構が異なり、それにより吸着力に差異が表れている。その吸着機構の分類を図 3-6 に示す。

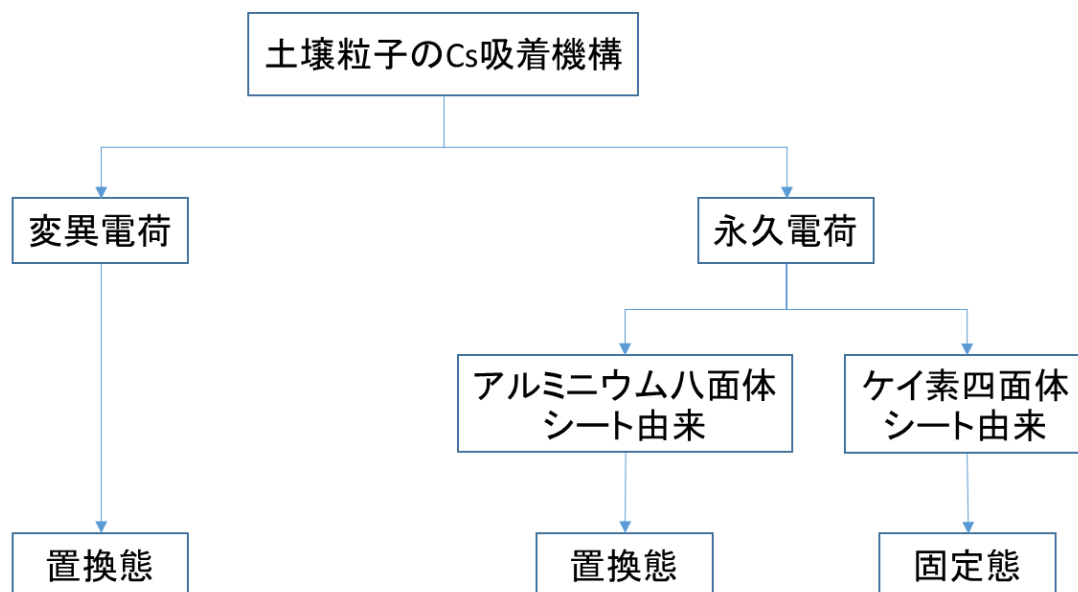


図 3-6 土壌の Cs 吸着機構の分類

土壌粒子が帯びている負電荷には、変異電荷と永久電荷の 2 種類が存在している。変異電荷とは土壌の表面にある水酸基や有機物のカルボキシル基などの官能基などが持つ電荷であり、その発生機構を図 3-7 に示す。変異電荷は溶液の pH に依存して発生する電荷であり、pH が低下した場合には、官能基が H^+ と結びつくことで正に帯電する。それに対して、pH が上昇した場合では電離により H^+ を放出することで負に帯電し、Cs の吸着サイトとなる。変異電荷には K^+ や Na^+ 等の一価の陽イオン、 Mg^{2+} や Ca^{2+} 等の様々な陽イオンが吸着されるが、吸着の選択性は低い。そのため土壌の変異電荷により吸着された Cs は、他の陽イオンを含む溶液中でイオン交換により容易に脱離される。このように可逆的に吸着された Cs を置換態の Cs という。砂礫や 1:1 型粘土鉱物は主にこの変異電荷により Cs を吸着しているため、Cs の吸着力が弱い。

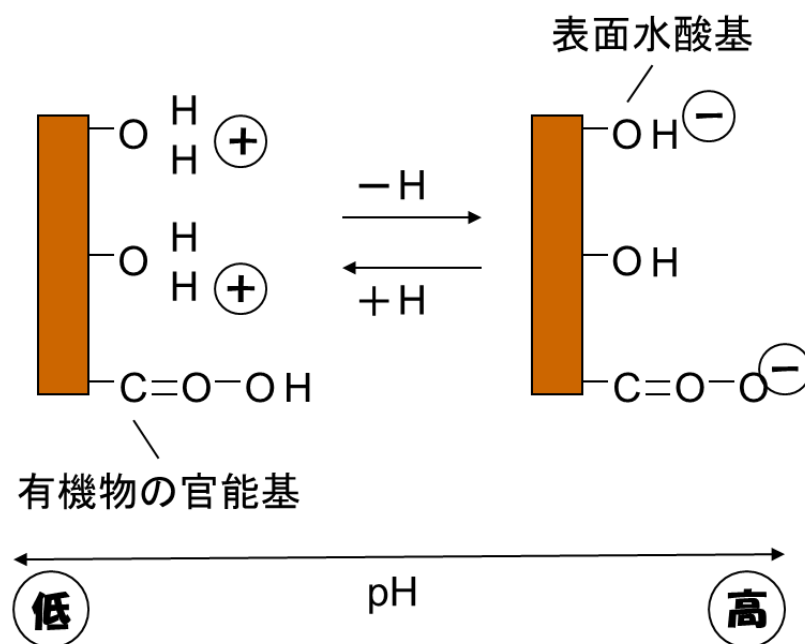


図 3-7 土壌表面における変異電荷の発生機構

永久電荷は溶液の pH 等に依存せず, 層間に生じる負電荷のことである. その発生機構は, 前項で記述した同形置換によりケイ素 4 面体シート中の Si^{4+} が Al^{3+} , アルミニウム 8 面体シート中の Al^{3+} が Mg^{2+} や Fe^{2+} など価数の低い陽イオンと置き換わり正電荷が不足することで層間に負電荷が生じる. アルミニウム 8 面体シートでの同型置換により生じた永久電荷は, 層間と近接していないため, Cs^+ や K^+ などの陽イオンが吸着された場合でも, 相互作用が小さく層間が閉じられない. そのため, この負電荷により吸着された Cs は他の陽イオンとのイオン交換により脱離可能な置換態である. それに対して, ケイ素 4 面体シートの同形置換由来の場合では, 層間で吸着する陽イオンと近接しているため, 静電的相互作用が強いので層間が閉じられ, 陽イオンを強固に吸着する. その上, Cs^+ ($r=0.133 \text{ nm}$) や K^+ ($r=0.133 \text{ nm}$), NH_4^+ ($r=0.143 \text{ nm}$) 等はイオン半径が図 3-8 に示す粘土鉱物のケイ素 4 面体シートにある六員環構造の空孔の大きさ ($r=0.12 \text{ nm}$) と近いので, これらのイオンとは不可逆的に吸着する.

¹⁰⁾ 同形置換は 2:1 型粘土鉱物のみが起こる現象であるため, 特に 2:1 型粘土鉱物は Cs を強固に吸着する. そのため, 溶液による洗浄等で Cs を 2:1 型粘土鉱物から液相に脱離することは困難である. ¹¹⁾

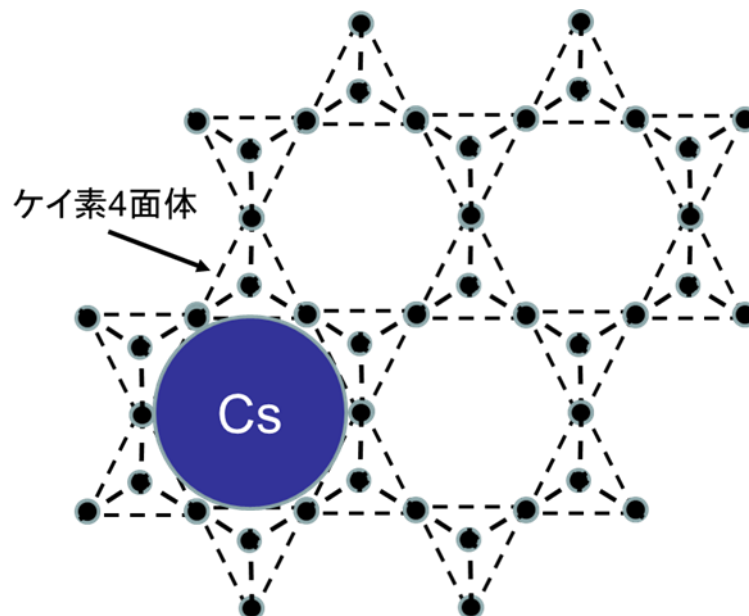


図 3-8 2:1 型粘土鉱物の六員環構造の概念図

このように層間で Cs を固定する吸着サイトとして、フレイドエッジサイトと呼ばれるものが知られている。¹²⁾ フレイドエッジサイトは、図 3-9 に示すように層間に元来含まれている K^+ イオンと風化により開いた層間に吸着された水和イオンとの間に生じる吸着サイトである。

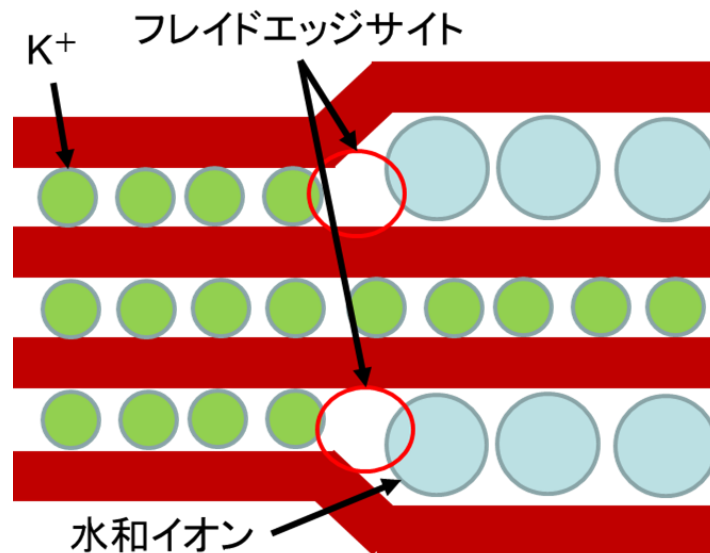


図 3-9 フレイドエッジサイトの概念図

フレイドエッジサイトは特に水和エネルギーが低く、イオン半径が近い非水和の Cs^+ イオ

ンに対する選択性が高く、性質の似た K^+ に対して 1000 倍、 NH_4^+ に対して 200 倍の親和性を持つとされている。¹³⁾ フレイドエッジサイトの吸着容量は陽イオン交換容量(10~100 cmol/kg) の 2 % に満たない程度しか存在していないとされているが、原子力発電所由来の Cs の土壌への吸着量は 10^{-9} cmol/kg であるため、フレイドエッジサイトの容量が不足することはないと考えられる。

土壌の持つフレイドエッジサイトへの Cs 吸着量を示し指標として広く用いられているものが、RIP (Radiocesium interception potential) であり、式(3-1)で表示される。¹³⁾

$$RIP \text{ (mol/kg)} = K_C^{FES(Cs-K)} \times FES = K_D^{Cs} \times mK \quad (3-1)$$

($K_C^{FES(Cs-K)}$: フレイドエッジサイトへの K^+ に対する Cs^+ の選択係数, FES : フレイドエッジサイトの容量, K_D^{Cs} : 土壌-溶液系での Cs 分配係数, mK : 溶液中の K^+ 濃度)

中尾らの先行研究による代表的な粘土鉱物の RIP の測定結果を表 3-2 に示す。¹⁴⁾ この結果から、2:1 型粘土鉱物はフレイドエッジサイトを多く持ち、Cs を層間で強固に吸着しているという事実と一致することが確認された。

表 3-2 RIP の測定値¹⁴⁾

鉱物名	陽イオン交換容量 (cmol/kg)	RIP (mol/kg)
カオリナイト(1:1 型)	5.0	0.006
モンモリロナイト(2:1 型)	91.0	0.1
イライト(2:1 型)	25.0	11.8
バーミキュライト(2:1 型)	88.7	25.9

3.5 土壌中放射性セシウム除去方法の提案

3.4 に述べた土壌への放射性セシウムの吸着特性および放射性セシウムと親和性の高い鉱物の特徴を元に、土壌中放射性セシウムの除去方法について提案する。まず、比表面積の差および親和性の差から粒径の大きい砂礫分へのセシウムの吸着量は低いことから、これらの画分については粒径の違いを利用した分級法により除去手法が有効である。しかし、国内における放射性セシウム(^{134}Cs および ^{137}Cs)のクリアランスレベルである 100 Bq/kg¹⁵⁾ や再利用基準^{16, 17)}を達成し、より多くの土壌を最終処分の対象から除外するためには、分級後の砂礫分中にわずかに残存するセシウムも除去されることが望ましい。したがって、二つの工程を導入する。一つは研磨による物理的なセシウム移行工程であり、砂礫表面に吸着した放射性セシウムを細粒分へと移行させる。もう一つは、化学処理によるセシウム移行工程であり、砂礫表面に存在する変異電荷に吸着していたイオン交換態の放射性セシウムを 2 : 1 型の粘土鉱物が有する FES へと移行する。また、このとき細粒分中のシルトや粘土が有するイオン交換態の放射性セシウムについても同様に FES への移行が生じる。以

上の処理により，砂礫分の放射性セシウム濃度はより低下し，細粒分中の FES を有する 2:1 型粘土鉱物の放射性セシウム濃度が増加する．2:1 型粘土鉱物は前述のとおり同型置換により常磁性を示すことから，磁気分離法による分離が可能である．図 3-10 に一連の処理工程を示す．

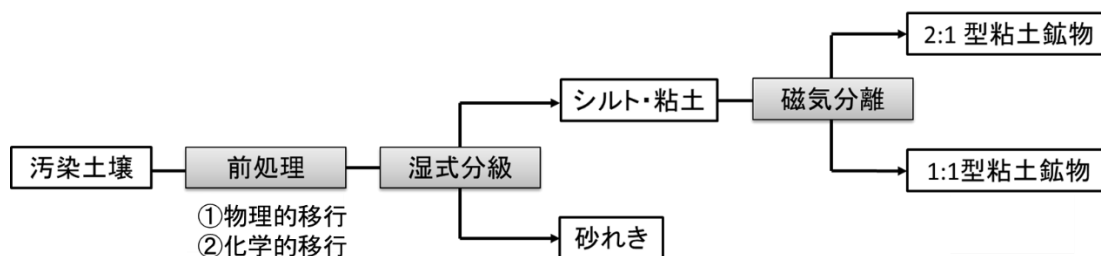


図 3-10 提案する汚染土壌の減容化手法の流れ

3.6 鉱物間におけるセシウムの移行

3.6.1 移行処理の検討

土壌粒子では砂礫と 2 種類の粘土鉱物のそれぞれで Cs 吸着機構，吸着力に明確な違いがあり，特に 2:1 型粘土鉱物からの Cs 脱離は困難である．前項で述べた通り，これらの同型置換を生じた 2:1 型粘土鉱物は常磁性を示すことから，吸着力の弱い砂礫，1:1 型粘土鉱物から脱離した Cs を回収する吸着剤として 2:1 型粘土鉱物を利用した．2:1 型粘土鉱物への Cs 移行の概念を図 3-11 に示す．

3.3 で述べたように，砂礫と 1:1 型粘土鉱物では変異電荷により Cs を吸着しているため吸着力が弱く，他の陽イオンとのイオン交換が可能である．一方で，2:1 型粘土鉱物は主に永久電荷により Cs を層間で不可逆的に吸着しており，イオン交換等では脱離されない．そのため汚染土壌を K^+ イオンを含む溶液により洗浄することで，変異電荷に吸着された Cs のみを脱離できる．2:1 型粘土鉱物が持つフレイドエッジサイト等の吸着サイトには空きがある状態であり，その上 K との共存下でも選択的に Cs を吸着できるため，砂礫と 1:1 型粘土鉱物から脱離された Cs は，2:1 型粘土鉱物に再吸着される．このように K^+ イオン等の陽イオンを含む溶液により洗浄を行うことで，吸着力の強い 2:1 型粘土鉱物へ Cs を移行でき，吸着力の弱い砂礫と 1:1 型粘土鉱物中の放射性セシウムの除去が可能となる．

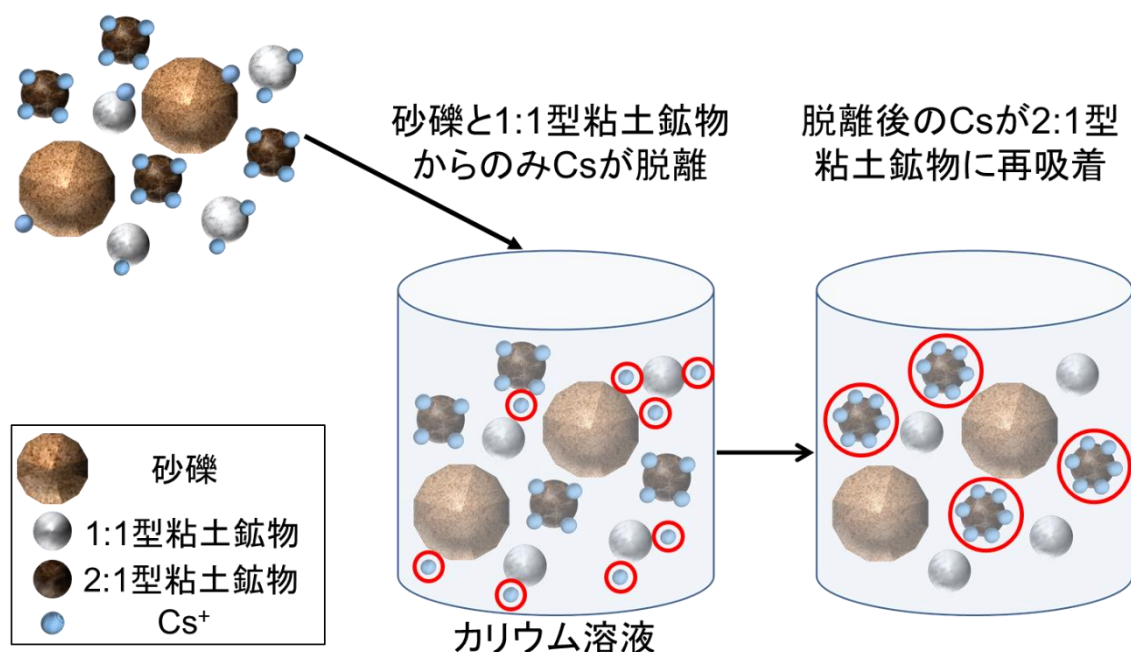


図 3-11 2:1 型粘土鉱物への Cs 移行原理の概念図

3.6.2 移行実験

上記の概念に基づき、下記の鉱物間セシウム移行処理を行った。まず、モデル実験として、セシウムを吸着させた様々な鉱物間におけるセシウムの移行について調査した。

初めに非放射性 Cs を用いて調製した模擬汚染土壌で実験を行った。75~2000 μm にふるい分けした砂 1 g を 100 mg/L で Cs を含む塩化セシウム溶液 100 ml に固液比 100 で添加し、振とう器(SHK-101b, IWAKI)にて 120 rpm で 1 時間振とうを行った。振とう後に 0.45 μm のメンブレンフィルターを用いて吸引濾過を行い、ろ過後の砂を漏斗上で蒸留水により洗浄した。洗浄後の砂は風乾し、模擬汚染土壌として使用した。砂への Cs 吸着量は、ろ液の Cs 濃度を ICP-MS (Agilent, Agilent 7700) を測定することで算出した。模擬汚染土壌として調製した砂と Cs を吸着していない 1:1 型粘土鉱物のカオリナイト(kln)と 2:1 型粘土鉱物のバーミキュライト(vrm)を用いて Cs の移行動態を検討した。実験手順の概念図を図 3-12 に示す。砂 0.8 g と 75 μm 未満にふるい分けしたカオリナイトまたはバーミキュライト 0.2 g を混合し、洗浄液として用いた 5 mmol/L の炭酸カリウム溶液 20 ml に固液比 20 で添加した。炭酸カリウム溶液は、Cs とイオン交換を起こす K を含み、環境負荷が低い溶液であるという理由から、洗浄液として使用した。懸濁液を 1 時間振とうした後、75 μm のふるいに通して砂と粘土鉱物とに分離し、0.45 μm のメンブレンフィルターを用いて吸引濾過を行った。それぞれの Cs 吸着量については、ろ液の Cs 濃度と乾燥後の砂から 0.1 mol/L の酢酸アンモニウム溶液により抽出した Cs の量を ICP-MS で測定することにより算出した。

次に放射性 Cs を用いて同様の実験を行い、砂礫からの Cs 脱離挙動と粘土鉱物に対する吸着挙動について詳細に検討を行った。75~2000 μm にふるい分けした砂 40 g、75 μm 未満

にふるい分けしたカオリナイト、バーミキュライト 10 g を各々 10 kBq/L で ^{137}Cs を含む塩化セシウム溶液 100 ml に添加し、振とう後にろ過を行った。ろ過後の土壌試料を蒸留水で洗浄して風乾後、0.05 mol/L の炭酸カリウム溶液を洗浄液として使用し、図 3-12 に示した手順と同様に実験を行った。炭酸カリウムの濃度については、予備実験の結果により非放射性 Cs を用いた場合よりも濃度の高い溶液を用いた。各土壌への Cs 吸着量については Ge 半導体検出器(GC 4019,CANBERRA) を用いて測定を行い、その線量率(cps)を放射能の測定時に使用した土壌の重量(g)で割り、放射能(cps/g)を算出した。

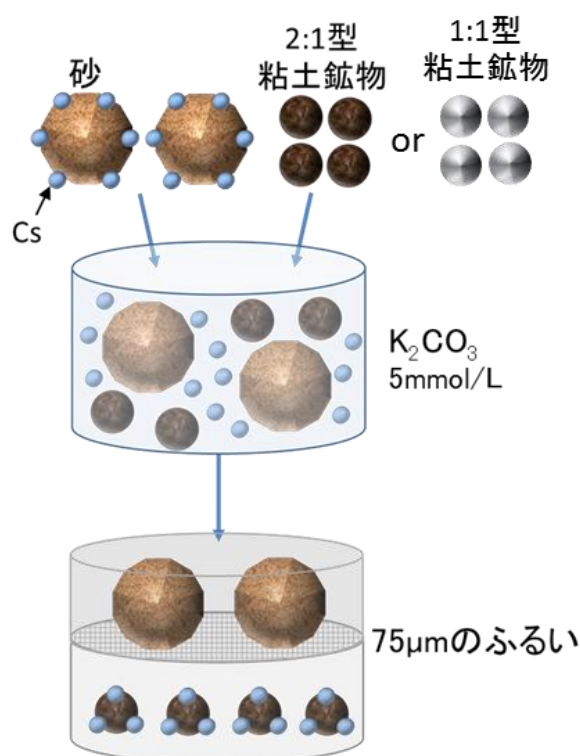


図 3-12 実験のフロー図

3.6.3 結果と考察

非放射性 Cs を吸着した模擬汚染土壌を使用した実験の結果を図 3-13 と図 3-14 に示す。砂と共存する粘土鉱物としてカオリナイトを用いた場合の結果を図 3-13 に示した。縦軸の Cs 存在割合は、放射能(cps/g)と重量比を掛け合わせた値であり、処理前に砂に含まれる Cs の量を 100 %として表示している。カオリナイトと砂を混合した実験においては、炭酸カリウム溶液を用いた洗浄によって砂から 60 %の Cs が脱離された。脱離後の Cs は共存するカオリナイトと溶液中のそれぞれに 30 %程度移行したことが読み取れる。

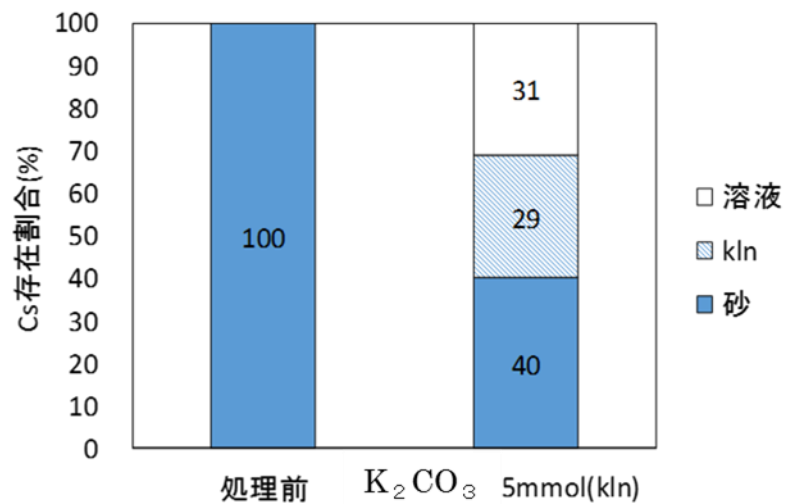


図 3-13 砂とカオリナイトの Cs 存在割合の変化

砂と共存する粘土鉱物としてバーミキュライトを用いた場合の結果を図 3-14 に示す。カオリナイトと共存した場合の結果と比較して、バーミキュライトと砂を混合した実験では、炭酸カリウム溶液を用いた洗浄により砂から 75 %の Cs が脱離され、そのうち 68 %はバーミキュライト、7 %は溶液に移行するという結果になった。

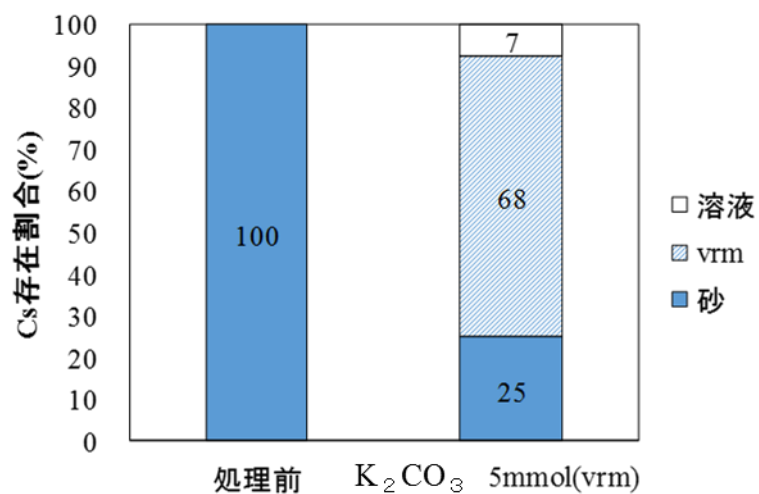


図 3-14 砂とバーミキュライトの Cs 存在割合の変化

二種類の粘土鉱物を用いた実験の結果では、粘土鉱物への Cs 移行量と砂からの Cs 脱離量に差が見られた。粘土鉱物への Cs 移行量については、鉱物間の Cs 吸着能の違いから推察できる結果となった。バーミキュライト等の 2:1 型粘土鉱物は、Cs に対する選択性が高

いため、吸着競合を起こす K との共存下でも比較的多くの Cs を吸着した。一方でカオリナイト等の 1:1 型粘土鉱物の持つ陽イオン吸着サイトは、特定の陽イオンに対して高い選択性を持っていないため、低い吸着率を示した。磁気分離対象物でない 1:1 型粘土鉱物にも Cs が移行されたが、実汚染土壌では存在する Cs の量が非常に微量であり、かつ砂と 1:1 型、2:1 型粘土鉱物の 3 種類が共存している状態であるため、2:1 型粘土鉱物に選択的に吸着され、1:1 型粘土鉱物への Cs 移行は起きないと考えられる。

砂からの Cs 脱離量が異なった原因としては、溶液中の Cs 濃度の変化によると考えられる。カオリナイトと砂を混合した場合では、カオリナイトの Cs 吸着容量や選択性が低いために、溶液中に 31 %の Cs が残留したが、バーミキュライトは Cs 吸着能が高いため 7%の Cs しか溶液に残らなかった。このようにバーミキュライトと共存している場合の方が、溶液中の Cs 濃度が低くなったため、固相と液相に対する Cs の分配係数を考慮すると、砂から溶液中に脱離される Cs の量が増加したことが説明できる。

放射性 Cs を用いた模擬実験の結果を図 3-15 と図 3-16 に示す。図 3-15 は ^{137}Cs を吸着したカオリナイトと砂を用いた実験の結果である。縦軸の Cs 存在割合は、洗浄処理の前に砂と粘土鉱物のそれぞれが吸着している ^{137}Cs の量の和を 100 %として算出したものである。図 3-15 の結果から、砂からは初期吸着量の 62 %脱離され、非放射性 Cs を用いた実験と同じ傾向の結果が得られた。カオリナイトからも初期吸着量の 77 %の Cs が脱離され、非放射性 Cs を用いた場合と異なり、砂から 1:1 型粘土鉱物への Cs 移行が起きないことが確認された。

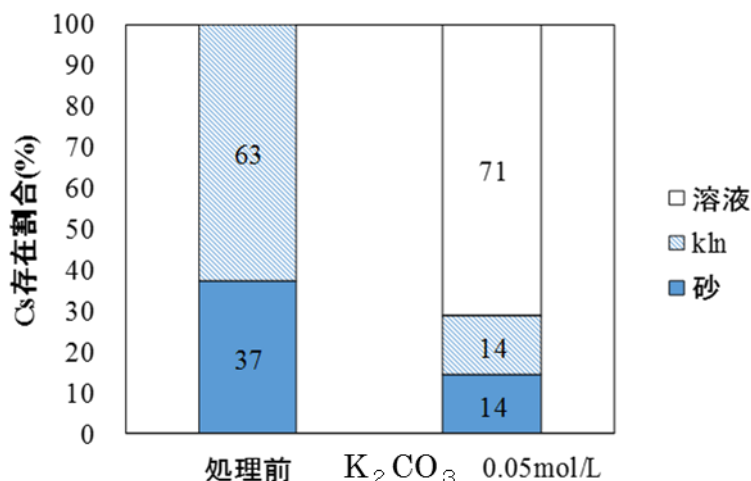


図 3-15 砂とカオリナイトの ^{137}Cs 存在割合の変化

砂とバーミキュライトを用いた場合の結果を図 3-16 に示す。砂とバーミキュライトを用いた場合では、砂からは初期吸着量の 77 %の Cs が脱離され、カオリナイトが共存している場合よりも多くの Cs が脱離された。一方で、バーミキュライトの Cs 吸着量は洗浄前より

も増加し、砂から脱離された Cs の約 70 %が移行されたという結果が得られた。

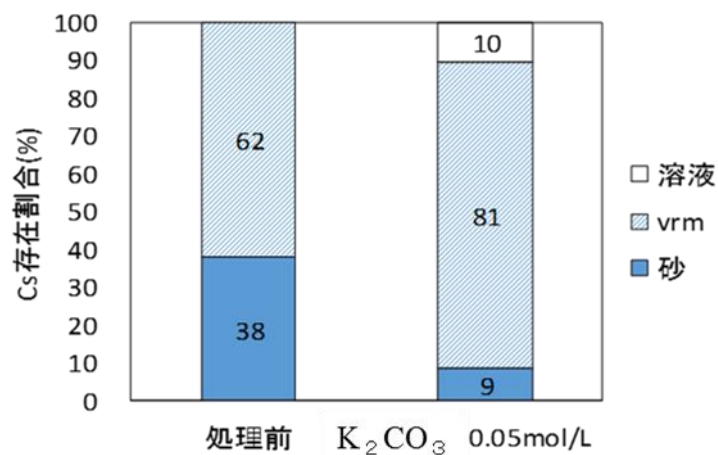


図 3-16 砂とバーミキュライトの ¹³⁷Cs 存在割合の変化

非放射性 Cs と放射性の ¹³⁷Cs を用いた実験での結果から、砂と 1:1 型粘土鉱物間および砂と 2:1 型粘土鉱物間のセシウム吸着選択性について以下のことが確認された。まず、砂と 1:1 型粘土鉱物を用いた実験では、どちらの条件においても溶液中にイオンとして残存するセシウムの存在が確認されており、これはどちらの鉱物もセシウムに対し選択性の高い吸着サイトを有していないことを示すと考えられる。一方で、2:1 型粘土鉱物を用いた実験では溶液中にイオンとして残存するセシウムはほとんど確認されなかったことから、セシウムを不可逆的に吸着する吸着サイトが 2:1 型粘土鉱物に多く存在していることが確認された。すなわち、砂および 1:1 型粘土鉱物と 2:1 型粘土鉱物間のセシウム吸着選択性は異なり、化学的動態制御による放射性セシウムの鉱物間の移行が可能であることが示唆された。

以上のモデル実験から、様々な鉱物が混在する実際の土壌中においてもイオン交換性のセシウム脱離溶液として機能を有する K₂CO₃ を加えることで、砂および 1:1 型粘土鉱物から 2:1 型粘土鉱物に移行することが推察され、本論文において提案している特定の鉱物への濃縮が可能であることが示唆された。

次に、3.7 において福島県内の放射性セシウムを含む汚染土壌を用いて、モデル実験で示したセシウム移行処理の適用性を調査した。

3.7 福島県内の土壌を用いた常磁性粘土鉱物への物理・化学的な Cs 移行処理

3.7.1 使用した土壌

実験に用いた実汚染土壌は、いずれも福島県本宮市内の仮置場にて自治体の許可を得て、2014 年 11 月に採取した宅地土壌である。フレコンバッグ 10 袋からそれぞれ土壌を採取し、後述する NaI (TI)シンチレーション検出器を用いた測定、および目視での土壌の性状観察に

より、放射能濃度が極端に低くなく、かつ砂礫分を含む代表的な宅地土壌として 2 つの土壌 (A, B) を選定した。土壌 A は粒径の大きな礫分に富む、放射能濃度が約 2300 Bq/kg の宅地土壌である。一方土壌 B は土壌 A に比較して礫分が少なく、放射能濃度が約 1200 Bq/kg の宅地土壌である。それぞれの土壌に対し、以下に示す方法で各 1 回ずつ試験を行い、細粒分中の常磁性粘土鉱物への Cs 移行について調査した。

3.7.2 湿式分級による各粒径区分のセシウム存在量の調査

3.7.2.1 実験方法

まず、それぞれの土壌の各粒径区分の放射能濃度を調査するため、上記のそれぞれの土壌について、ふるいを用いて湿式分級実験を行った。図 3-17 に実験の様子を示す。なお本実験における放射能濃度は、 ^{137}Cs 濃度のみを対象とした。本実験は土壌分級工程にあたる。

土壌 1 kg を水道水 2 L に添加し、75 μm 未満、75~250 μm 、250~850 μm 、850~2000 μm 、2000 μm 以上の 5 区画にふるいを用いて湿式分級し、60 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間以上乾燥後に質量と ^{137}Cs の放射能濃度を測定した。放射能濃度測定には NaI (TI) シンチレーション検出器 (EMF211 型ガンマ線スペクトロメータ, EMF ジャパン(株)) を用い、計測誤差が 5% 以下となるように計測時間を 600 秒とした (計測誤差 0.4 - 4.2 %)。今回放射能測定に用いた土壌の量は数十 g であったため、計測器のキャリブレーションが行われている 900 mL マリネリ容器ではなく、ねじ口 U 型容器 (U-8, 容量 100 ml) を用いた。そのため、まず分離前の土壌 A を、まず 900 mL マリネリ容器に満たして放射能濃度 (cps/g, Bq/kg) を測定した。次に同じ土壌 A を今度はねじ口 U 型容器 (U-8, 容量 100 ml) に満たして放射能濃度 (cps/g) を測定した。これらのデータからねじ口 U 型容器を用いた場合の換算係数を算出し、ねじ口 U 型容器で計測した計数率 (cps/g) から放射能濃度 (Bq/kg) の概算値の推定を行った。そのため、放射能濃度の測定結果の全てのグラフにおいて、縦軸は cps/g の単位で示し、その計測誤差をエラーバーとして示した上で、それぞれの棒グラフの上に Bq/kg の単位での放射能濃度の概算値を示した。



図 3-17 実験の様子；(a)土壌のサンプリング，(b)土壌研磨・Cs 移行処理，(c)湿式分級

3.7.2.2 結果と考察

湿式分級を行い，得られた各粒径区分の重量割合，放射能濃度および Cs 存在割合を表 3-3 に示した．

表 3-3 各粒径区分の重量比および放射能濃度（土壌 A）（放射能濃度は概算値である．）

粒径区分	重量比(%)	放射能濃度 (Bq/kg)	Cs 存在割合(%)
75 μ m 未満	3.3	39600	53.2
75～250 μ m	2.6	8700	9.4
250～850 μ m	4.5	3700	6.8
850～2000 μ m	4.8	1800	3.5
2000 μ m 以上	84.8	800	27.1
土壌全体	100	2300	100

湿式分級後の放射能濃度は 2000 μ m 以上の粒径区分において 800 Bq/kg と最も低く，75 μ m

未満において 39600 Bq/kg と最も高い結果が得られ、粒径が小さい区分ほど放射能濃度は大きくなる傾向がみられた。また重量比で 3 %程度を占めるに過ぎない 75 μm 未満の土壤成分に 50 %以上の Cs が存在していることが明らかになった。また、粒径区分毎の重量割合は、2000 μm 以上の区分が 84.8 %と高く、その他の区分は全て 5 %未満であった。したがって土壤 A は分級による高い減容効果が期待できる土壤であることが言える。しかし、表 3-3 において 75 μm 以上の土壤粒子をすべて合わせた放射能濃度は 1200 Bq/kg であり、そのまま 75 μm 以上の粒子とそれ以下の粒子に分級した場合、粒径 75 μm 以上の砂礫分全体としての放射能濃度は元の放射能濃度 2300 Bq/kg の半分程度にしかない。

3.7.3 土壤表面の研磨効果の検討（物理的移行）

3.7.3.1 実験方法

初めに、土壤の減容化処理フローのうち土壤の表面研磨について検討した。上記の通常の湿式分級を基準に比較を行うことで、その効果の検討を行った。分級によって砂礫分の放射能濃度が十分に低減されない理由として、砂礫表面にシルト・粘土粒子が付着したまま分級されている場合、あるいは砂礫そのものの表面にセシウムが吸着していることが考えられる。ここでは、砂礫表面の研磨を行うことで、これらの原因である砂礫表面に付着したシルト・粘土、砂礫表面に直接吸着したセシウムを除去するため、土壤の表面研磨を行った。実用的な土壤の表面研磨の手法は、解さい機¹⁸⁾、キャビテーション¹⁸⁾、スクラビング¹⁰⁾などの方法があるが、ここでは小規模な装置で数 kg の土壤の処理が可能なボールミルを用いて土壤表面の研磨を行った。湿潤状態の実汚染土壤 1 kg を水道水 2 L に添加し、直径 30 cm、容量 10 L のポットミル容器に投入した。これをポットミル架台（㈱タナカテック製 RBD-1）に設置して 60 rpm の速さで 2 時間処理を行った。この際、研磨用のアルミナボールを投入した場合は砂礫分の破碎が生じたという著者らのこれまでの予備検討結果に基づき、本実験ではボールを用いず、粒子どうしの接触のみによる土壤研磨効果を用いた。上記の条件で土壤研磨処理を行った後、3.6.2 と同様に懸濁液を 5 画分にふるいを用いて湿式分級し、乾燥後に質量と放射能濃度を測定した。

3.7.3.2 結果と考察

土壤 A について研磨処理を行った後の各粒径の土壤の重量比を処理前のものと比較して図 3-18 に示す。75 μm 未満の粒子の重量割合が、土壤表面の研磨処理によって、土壤全体の重量のおよそ 10 %分増加していることが分かる。また、この増分は 2000 μm 以上の粒子の減少分とほぼ同じである。一方、それ以外の 75~250 μm 、250~850 μm 、850~2000 μm の粒径区分に関しては土壤重量全体に対する比率としては大きな増減が確認されなかった。したがって、研磨処理により、主として 2000 μm 以上の粒子表面が摩耗、あるいは表面に付着していた細粒分が剥離されることで、2000 μm 以上の粒径区分の重量割合が減少し、これが研磨粉として細粒分に移行することで、75 μm 未満の粒径区分の重量割合が増えたと考えられる。

図 3-18 において、粗粒分から細粒分へ移行した重量割合は、見かけ上土壌全体の約 10 %であったことから、粒径 2000 μm 以上の粒子からの摩耗粒子発生率(Rate of Abrasion Loss; RAL)は約 10 %であるといえる。75~2000 μm の粒径区分でも研磨粉の発生は起こっていると考えられるが、図 3-18 における見かけの重量変化は、その粒径区分より大きい粒径の粒子の摩耗粒子の付加による重量増加、およびその粒径区分の粒子自体の摩耗による重量減少の差引の結果を示しているため、他の各粒径区分における摩耗粒子の発生率の推測はできないが、ここでは重量比率として 80 %以上を占め、最も減容化率に寄与する粒径 2000 μm の粒子の摩耗率に着目して考察する。毛利らの論文において摩耗粒子発生率 10 %は、それ以上研磨しても放射能濃度減少率が 80 %で飽和する閾値であると報告されている。研磨の手法と土質は異なるが、今回の研磨条件における粒径 2000 μm 以上の粒子に対しての研磨処理効果は毛利らの報告と同等の研磨効果であるといえる。また球形粒子の表面が均一に研磨されたと仮定した場合、摩耗後の半径の減少率は約 4 %であり、例えば粒径 2000 μm の粒子は、表面から約 40 μm が剥離されたと推算される。しかし、毛利らの報告における飽和値は実験的な値であり、適切な剥離厚さを求めるためには、粒子表面からどの程度の深さまで高濃度のセシウムが分布しているかを調査する必要がある点に留意する必要がある。

上記の研磨条件で放射能濃度が低下しているかどうかを調べるため、研磨処理を行った場合の各粒径成分の放射能濃度の変化を、処理前のものと比較して図 3-19 に示す。全ての粒径区分において放射能濃度が 40~80 %減少しており、本手法によって効果的に高濃度土壌と低濃度土壌とに分離できていることが確認できる。なお、土壌の重量比と放射能濃度の積の合計値の処理前後の差は 10 %以内であり、放射能収支がほぼ取れていることを確認している。各粒径区分において放射能濃度の低下が起こった理由は 2 つ考えられ、1 つは放射性セシウムを高濃度に吸着した粒子表面が研磨されたこと、もう 1 つは該当の粒径区分よりも大きな粒子の摩耗による摩耗粉の混入によって、元の粒子よりも放射能濃度の低い粒子が加わったことである。図 3-17 では 75~2000 μm の粒径区分においては研磨処理による重量変化の土壌全体に対する比率は数%にとどまったが、図 3-19 ではいずれの粒径区分においても放射能濃度の明らかな低下がみられている。したがって、重量変化には表れていないが、全ての粒径区分において、研磨による表面付着粒子の剥離あるいは粒子表面の摩耗が生じたと考えられる。上記に述べた通り、75~2000 μm の粒径区分における摩耗粒子の発生率については図 3-18 からは特定できないが、土質によってはこれらの粒径区分の研磨が重要になる場合もあると考えられる。

図 3-18 から、放射能濃度の低下率は最大 80 %であり、粒径 250~850 μm の粒子が最も放射能濃度の低減率が大きかった。これはこの粒径区分が今回の研磨条件で最も効率的に表面研磨されていることを示している。顕微鏡観察の結果から、250~850 μm の粒子は長辺と短辺の比が小さく形状が球形あるいは立方体に近い傾向を示したのに対し、それ以上の粒径区分の粒子は長辺と短辺の比が大きい傾向があり、凹凸を持つ形状の粒子も多く見られたことから、850 μm 以上の粒子では、上記の推算のように表面を均一に研磨できていない

可能性が高い。今後の課題として、75～2000 μm の粒径区分における研磨の度合いについて調査することで、研磨したい粒径区分に適した研磨条件の検討も必要である。また単に研磨時間の増加、回転速度の増加などによる更なる研磨も可能であるが、摩耗粒子発生率が増加することで細粒分が増加して減容率が低下することから、減容率も考慮する必要がある。したがって、本研究では上記の物理的研磨条件において粗粒分の放射能濃度をさらに低減させる手法を検討するため、カリウム肥料溶液を用いた化学的移行処理を行った。

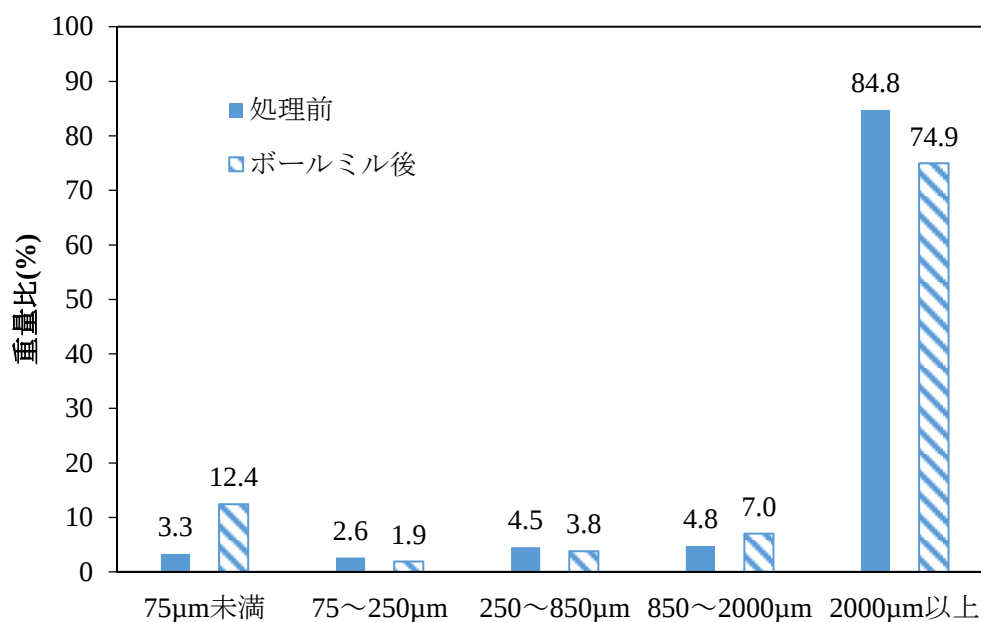


図 3-18 土壌表面研磨処理による各粒径区分の重量比の変化

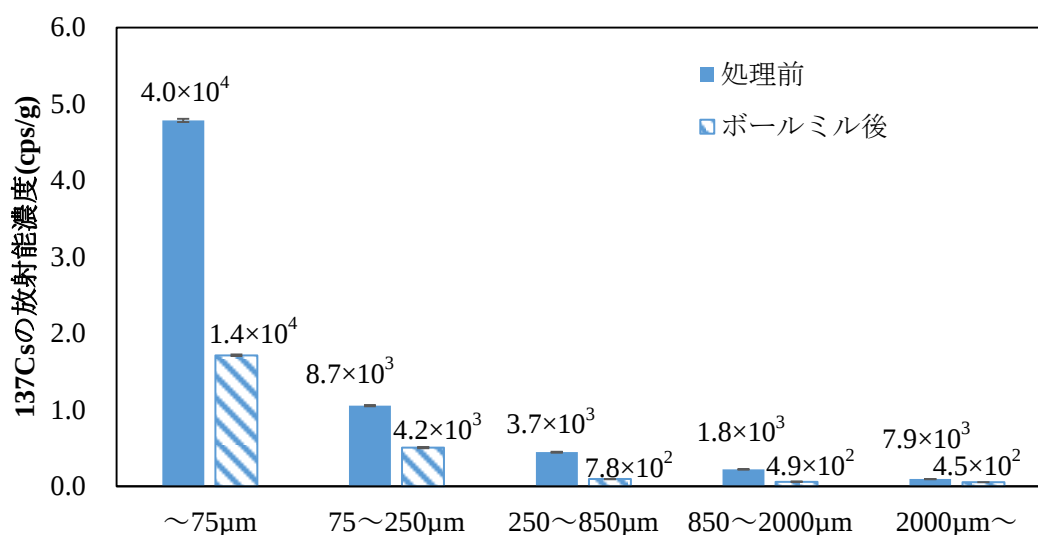


図 3-19 土壌表面研磨処理による各粒径区分の放射能濃度(cps/g)の変化(計測誤差をエラーバーとして示している。また棒グラフの上の数値は放射能濃度(Bq/kg)への換算値(概算値)である。)

3.7.4 カリウム肥料溶液を用いた鉍物間でのセシウムの移行（化学的移行）

3.7.4.1 実験方法

次に、土壤の減容化処理フローのうちカリウム肥料溶液を用いた鉍物間でのセシウムの移行工程の有用性について検討した。イオン交換により、砂礫分等に弱く吸着したセシウムイオンを一旦水相に溶出させ、粘土鉍物に移行することができれば、分級による放射能濃度低減効果をさらに向上させることができると考えられる。このような化学的移行の効果について調査するため、3.7.3の実験における媒質を、カリウム溶液に変更した条件で、鉍物間のセシウム移行処理および土壤表面の研磨を同時に行った。ここでは使用時の環境負荷低減を考慮し、カリウム源としては農業用肥料として用いられている、塩化カリウムを主成分とするカリ肥料を用いた。このことにより、一般的な酸や塩基などの洗浄液の使用により土質が大きく変化したり、排水が環境負荷を与えるという従来手法における課題を解決することができると考えられる。原料が海水や岩塩、花崗岩などであり、水溶性カリウムを60%含む塩化カリウム肥料(たまごや製)を水道水に溶かした肥料溶液を用いた。 K^+ 濃度が0.1 mol/Lになるように、水道水2 Lに対してカリ肥料13 g添加して洗浄液として用いた。その溶液に湿潤状態の実汚染土壌1 kgを添加し、ボールミル装置に投入して60 rpmの速さで2時間処理を行った。その後、懸濁液を5画分にふるいを用いて湿式分級し、乾燥後に質量と放射能濃度を測定した。

3.7.4.2 結果と考察

化学的移行処理によってさらに放射能濃度を低減させるため、研磨処理の際に、媒質として0.1 mol/Lで K^+ イオンを含むカリ肥料溶液を使用した場合の土壤の放射能濃度の概算値の変化を研磨処理のみの結果と比較して図3-20に示す。75 μm 以上の4つの粒径区分の土壌からは K^+ とのイオン交換によりCsが脱離され、放射能濃度が低下した。それに対して、75 μm 未満の土壌の放射能濃度が増加したことが確認された。処理前後での土壌全体の放射能の合計を重量比と放射能濃度から化学的移行処理前後の放射能収支を計算した結果、その差は小さく、また液相中のCsは検出限界以下であったことから、粒径の大きな土壌から脱離されたCsが液相に脱離したのではなく、75 μm 未満の土壌に移行したことが確認された。このことから、研磨処理と化学的移行を組み合わせることによって、さらに砂礫分の放射能濃度を低減でき、砂礫分からいったん溶出したセシウムは75 μm 以下のシルト・粘土分に確かに移行していることが確認できた。

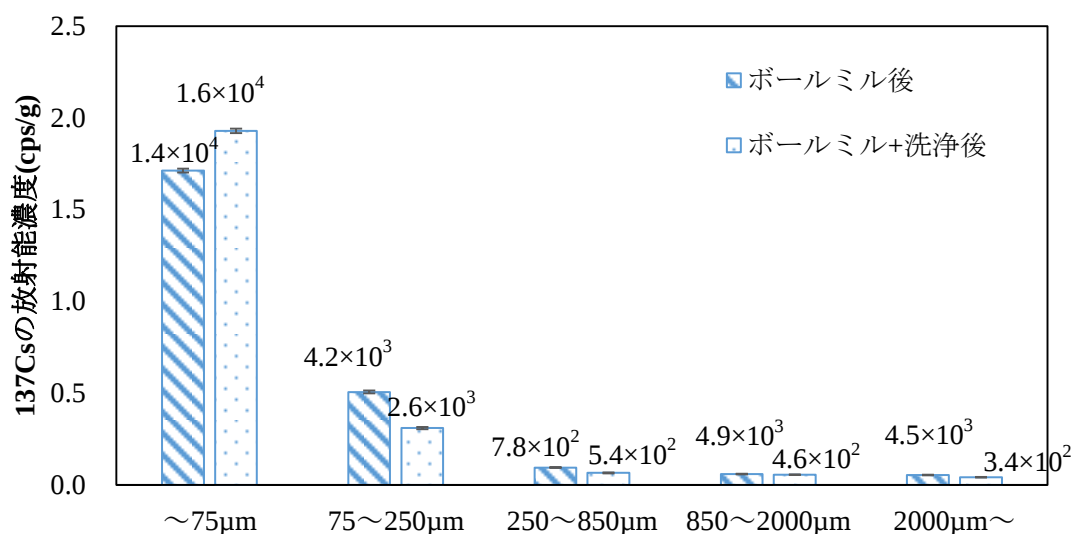


図 3-20 化学的移行処理による放射能濃度(cps/g)の変化 (測定誤差をエラーバーとして示している. また棒グラフの上の数値は放射能濃度(Bq/kg)への換算値(概算値)である.)

3.7.5 物理的移行・化学的移行による前処理の効果

以上の結果をもとに、土壌 A に関して研磨処理のみを行った場合と、研磨処理と移行処理を同時に行った場合の粒径 75 μm 未満の土壌と 75 μm 以上の土壌の放射能濃度の概算値と重量比の変化を図 3-21 に示す。これは、実際の土壌分級処理装置により、75 μm 以上とそれ以下の粒子に分級することで減容化を行うことを想定している。75 μm 以上の土壌の放射能濃度は、処理前の 1200 Bq/kg から Cs 移行処理により、400 Bq/kg と低下した。環境影響の少ない肥料のみを添加物と使用し、クリアランスレベルである 100 Bq/kg に近づけることができたため、非汚染の土壌と混合して希釈して再利用することが可能である。75 μm 以上の土壌の重量比は、研磨処理により 97 %から 88 %に低下しているが、それらの土壌を再利用することで除去土壌を元の土壌重量の 12 %程度に減量できる可能性が示された。

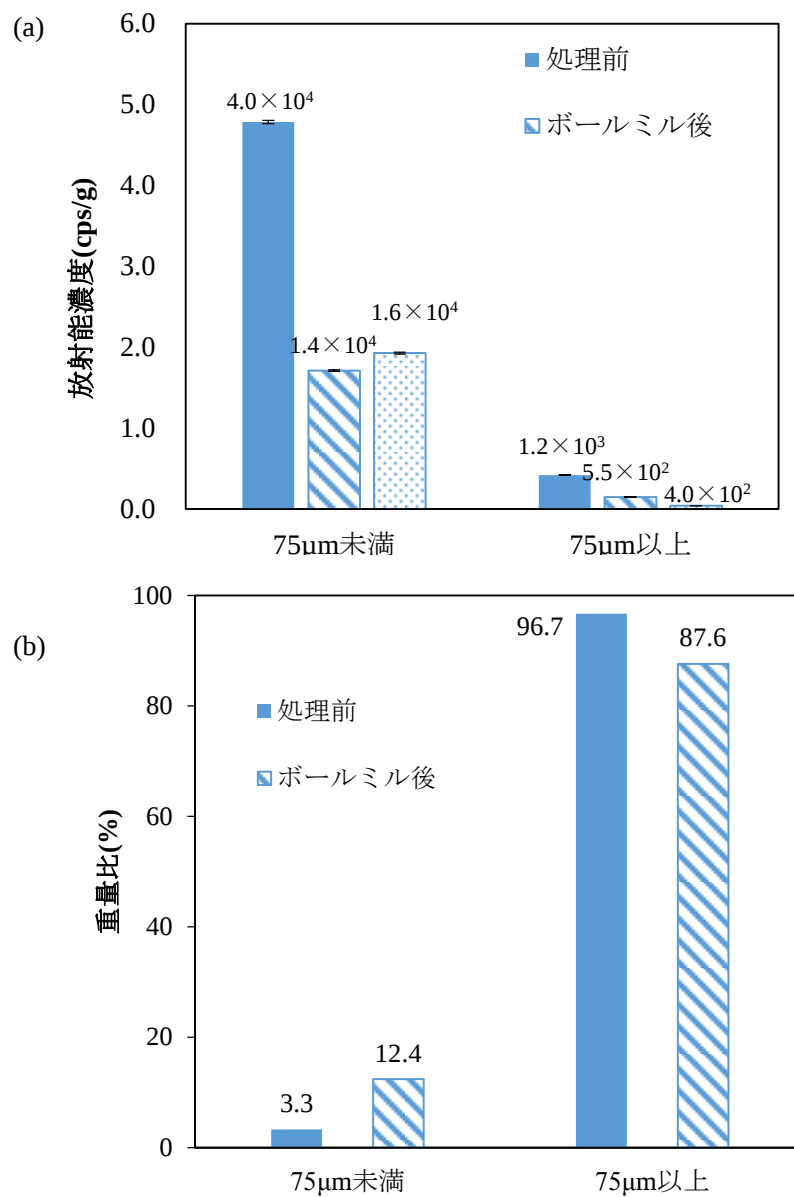


図 3-21 Cs 移行処理による土壌成分の(a)放射能濃度(cps/g)および(b)重量比の変化(土壌 A)
 ((a)のグラフでは計測誤差をエラーバーとして示している. また棒グラフの上の数値は放射能濃度(Bq/kg)への換算値(概算値)である.)

3.7.6 異なる土壌についての前処理効果の検討

3.7.6.1 湿式分級による各粒径区分のセシウム存在量の調査

次に、3.7.1-3.7.5の実験で使用した土壌 A よりも粒径の大きな礫分が少ない土壌 B に対しても Cs 移行処理が有効であるかどうかを調査した。処理前の実汚染土壌の各粒径区画の土壌の重量比と放射能濃度の概算値を表 3-4 に示す。土壌 A と比較すると、75 μm 未満の土壌の重量比が多く、2000 μm 以上の粒径の大きな土壌が少ない土壌であることがわかる。また土壌全体の放射能濃度を比較した場合では、いずれの粒径区分についても比較的低いことが確認できる。

表 3-4 各粒径区分の重量比および放射能濃度（土壌 B）（放射能濃度は概算値である。）

粒径区分	重量比(%)	放 射 能 濃 度 (Bq/kg)	Cs 存在割合(%)
75 μm 未満	6.4	10500	59.8
75～250 μm	7.8	1700	11.9
250～850 μm	12.2	800	8.3
850～2000 μm	6.1	380	2.0
2000 μm 以上	67.5	300	18.0
土壌全体	100	1200	100

3.7.6.2 物理的移行・化学的移行による前処理の効果

研磨処理と洗浄処理を同時に行った場合の粒径 75 μm 未満の土壌と 75 μm 以上の土壌の放射能濃度と重量比の変化を図 3-22 に示す。土壌 A の放射能濃度変化を示した図 3-19 と比較して、今回の土壌試料を用いた場合でも同様の結果が得られていることが確認できる。粒子径 75 μm 以上の粒子は土壌 A、B とも初期放射能濃度の約 1/3 となり、摩耗粒子発生率は重量変化から全体で約 10%以上と推定される。土壌中の Cs 濃度が低い方が溶液中に抽出するのが困難になると考えられたが、処理前の放射能濃度が低い場合でもその低減率は同様であった。具体的には、2000 μm 以上の土壌の放射能濃度は、処理前で 300 Bq/kg 程度であったが、研磨処理とカリウム肥料による洗浄処理により、50 Bq/kg 程度まで低下した。75 μm 以上の土壌全体の放射能濃度も Cs 移行処理後では、180 Bq/kg とクリアランスレベルである 100 Bq/kg に近い値まで放射能濃度が低下し、重量比で 84 %存在する土壌を減容化できる可能性が示された。

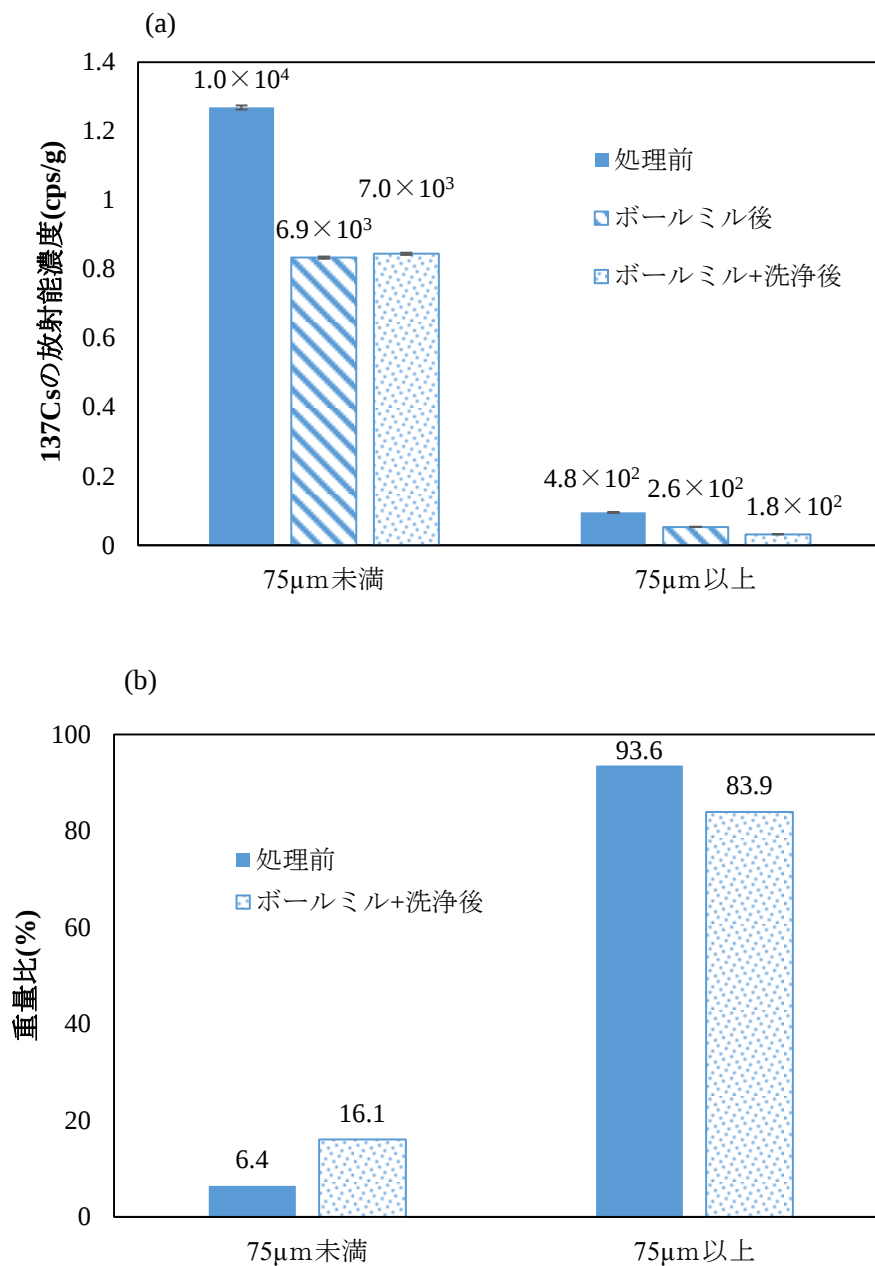


図 3-22 Cs 移行処理による土壤成分の(a)放射能濃度(cps/g)および(b)重量比の変化(土壤 B)
 ((a)のグラフでは計測誤差をエラーバーとして示している. また棒グラフの上の数値は放射能濃度(Bq/kg)への換算値(概算値)である.)

3.8 結言

事故後の時間経過により, 比較的弱く土壤に吸着したセシウムは雨水等によって溶出していると考えられ, 一方で強固に土壤に吸着したセシウムが土壤中に残存しているため, 放射能濃度の低い土壤は濃度低減が困難と考えられたが, 物理的・化学的移行処理はこのような土壤にも有効であることが分かった. このことは, 事故後の時間が経過しても, 2 : 1

型粘土鉱物のようなセシウムを強固に吸着した細粒分のみにセシウムが存在するのではなく、砂礫、シルトや1:1型粘土鉱物などの比較的弱くセシウムを吸着する成分にも未だセシウムが存在していることを示唆するものである。これらの結果から、成分比や放射能濃度の異なる実汚染土壌に対しても物理的・化学的セシウム移行処理が有効であり、土壌の減容化手法としての可能性が示された。

3.9 参考文献

- 1) 環境省：東京電力福島第一原子力発電所事故に伴う放射性物質による環境汚染の対処において必要な中間貯蔵施設等の基本的考え方について,2011
- 2) 環境省中間貯蔵施設情報サイト,'<http://josen.env.go.jp/chukanchozou/facility/effort/>'2017 年2月閲覧
- 3) 地盤工学会：地盤材料の工学的分類方法
http://www.jiban.or.jp/organi/bu/kijyunbu/kouji/200807/JGS_0051_080411.pdf
- 4) 白水晴雄：粘土鉱物学-粘土科学の基礎-, 朝倉書店, 2010
- 5) H.W. Nesbitt, G.M. Young : Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations, *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol.48 pp.1523-1534
- 6) 久馬 一剛: 最新土壌学, 朝倉書店, 1997
- 7) M.F. Brigatti, E. Galán, B.K.G. Theng : Structure and Mineralogy of Clay Minerals, *Developments in Clay Science*, Volume 5, P21-81, 2013
- 8) 取出伸夫：土の粒子, 三重大学生物資源学部 土壌圏物理学 資料
- 9) Hiroaki Kato, Yuichi Onda, Mengistu teramage : Depth distribution of ¹³⁷Cs, ¹³⁴Cs, and ¹³¹I in soil profile after Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident, *Journal of Environmental Radioactivity* vol.111, p59-64, 2012
- 10) 毛利 光男：スクラビング・フローテーションを用いた土壌洗浄法による放射性物質汚染土壌の効率的な浄化と減容化,建設の施工企画 '12. 12,2012
- 11) 中尾淳：セシウムの土壌科学, 日本学術会議土壌科学分科会シンポジウム 放射能除染の土壌科学-森・田・畑から家庭菜園まで-, 2012
- 12) A. D. Koning, R. N. J. Comans : Reversibility of radiocaesium sorption on illite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, No. 13, pp. 2815–2823, 2004.
- 13) 山口 紀子, 高田裕介, 林健太郎, 石川覚, 倉俣正人, 江口定夫, 吉川省子, 坂口敦, 朝田景, 和穎朗太, 牧野知之, 赤羽幾子, 平舘俊太郎：土壌斬植物系における放射性セシウムの挙動とその変動要因, 農業環境技術研究所報告 vol.31, p75-129,2012
- 14) A. Nakao, Y. Thiry, S. Funakawa, T. Kosaki : Characterization of the frayed edge site of micaceous minerals in soil clays influenced by different pedogenetic conditions in Japan and northern Thailand, *Soil Sci Plant Nutr* vol.54, pp. 479–489, 2008

- 15) IAEA : Application of the Concepts of Exclusion, Exemption and Clearance, SAFETY GUIDE, No.RS-G-1.7
- 16) 環境省：再生資材化した除去土壌の安全な利用に係る基本的考え方について, 2016
- 17) 公益社団法人地盤工学会：災害廃棄物から再生された復興資材の有効活用ガイドライン, 2014
- 18) 中島卓夫ほか：放射性セシウム汚染土壌の洗浄処理に関する検討, 鴻池組技術研究報告 2012,1-8, 2012

4. 常磁性体の高勾配磁気分離による土壌中有害物質の分離

4.1 4章の構成

4章では,3章に述べた鉱物間のセシウム移行処理により,放射性セシウムを濃縮した常磁性体の磁気分離について述べる. ここで分離対象として, 常磁性の粘土鉱物としては, 福島第一原発由来の土壌の放射能汚染において放射性セシウムの吸着サイトとして寄与の高いと考えられるバーミキュライト¹⁾を用い, その他の土壌構成鉱物として, 1:1 型の粘土鉱物であるカオリナイトを用いた. 4.2 では, 土壌中鉱物の磁氣的性質と磁場発生源として用いる超電導ソレノイド磁石 JMTD-10T100ES (ジャパン・マグネット・テクノロジー株式会社製) の磁場解析と流体解析を用いた粒子軌跡計算によって常磁性体の分離率を粒径に応じて算出した結果を基に磁気分離条件を設定した. 4.3 では, 4.2 の条件設定を基に, 外部印加磁場強度を変化させて, 常磁性体の磁気分離実験を行い, 分離率を求めた. 分離対象は, まず常磁性粒子のみの条件で実験を行い, 次に常磁性体と反磁性体を混合したモデル土壌に対して, 常磁性体の選択的分離の可能性について検討を行った.

4.2 磁気分離実験の条件の検討

4.2.1 超電導ソレノイド磁石

土壌汚染への適用を考えた場合, 分離対象は大量の土壌中に存在する. したがって, 磁場発生源として, 分離領域が広く大量処理が可能である超電導ソレノイド磁石 JMTD-10T100ES (ジャパン・マグネット・テクノロジー株式会社製) を用いることを検討した. 超電導磁石の外観を図 4-1 に示す. 超電導ソレノイド磁石はボア径 100 mm, 最大中心磁束密度が約 10 T のソレノイドコイルであり, ボア内の鉛直方向に緩やかな勾配を持ち, 水平方向に一様な磁場分布を持つ. 超電導ソレノイド磁石の磁場勾配は小さいため, 常磁性体の 2:1 型粘土鉱物を分離するためには, 高い磁場勾配を発生させるために強磁性体材料を利用する高勾配磁気分離法を用いる必要がある.



図 4-1 超電導ソレノイド磁石の外観

4.2.2 磁場解析と流体解析

粒子軌跡計算を用いて、各粒径ごとのバーミキュライトの分離率を算出した。粒子軌跡計算を行ううえで、磁気力とドラッグ力を求める必要がある。そのために磁場解析と流体解析を有限要素法解析ソフト ANSYS10.0 を用いて求めた。磁場解析と流体解析の解析体系を図 4-2 に示す。

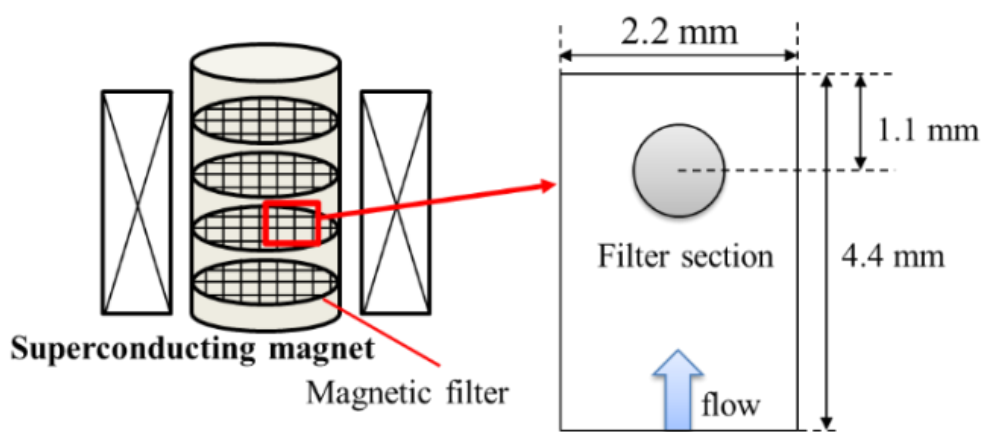


図 4-2 磁場解析と流体解析のモデリング

この結果を利用して、磁気力とドラッグ力より粒子に対する運動方程式を立て、オイラー法を用いて計算を行った。分離対象として、常磁性のバーミキュライト粒子を想定しており、解析条件を表 4-1 に示す。

本計算ではバーミキュライト粒子の粒度分布として、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置 (LA-920, HORIBA) を用いた粒度分布の測定値を用いて、各粒径ごとの分離率の理論値

の算出を行った。その結果を図 4-3 に示す。7 T を印加した場合、粒径 1.3 μm 以上の粒子を、また 2 T では 3.0 μm 以上の粒子を、磁気力によって捕捉することが可能であることが分かった。また図 4-3 で求めた分離率をもとにフィルターを 30 枚重ねて磁気分離実験を行ったときの全体の分離率を計算した結果を表 4-2 に示す。これより、2 T で 82 %、7 T で 93 % のバーミキュライトを磁気力によって捕捉できることが予測される。

また粒子軌跡計算によって求めた分離率について 7 T の磁場を印加した場合の捕捉分と通過分を算出し、体積頻度を求めた結果を図 4-4 に示す。これより粒径 1.5 μm 以下の粒子の 50 %は通過するため、これらの粒子を分離するためには多段階式磁気分離を行うことが考えられる。例えば、2 段目に線形の細いフィルターを用いて磁気分離を行うことで、さらなる分離が可能になる。

表 4-1 粒子軌跡計算における解析条件

解析条件	
フィルター材料	SUS340
フィルターの線形	0.34 mm
印加磁場	2 T, 5 T, 7 T
流体の流入速度	3.0 cm/s
磁化率	7.0×10^{-4}

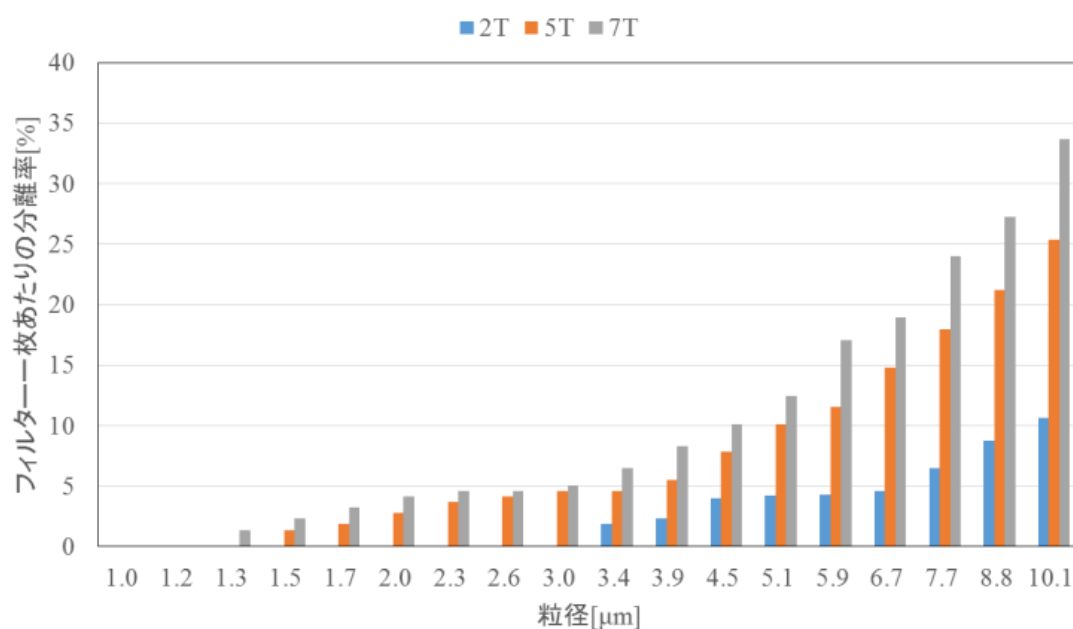


図 4-3 粒径ごとのバーミキュライトの分離率

表 4-2 印加磁場と分離率について

	2 T	5 T	7 T
Separation rate[%]	81.6	92.0	93.8

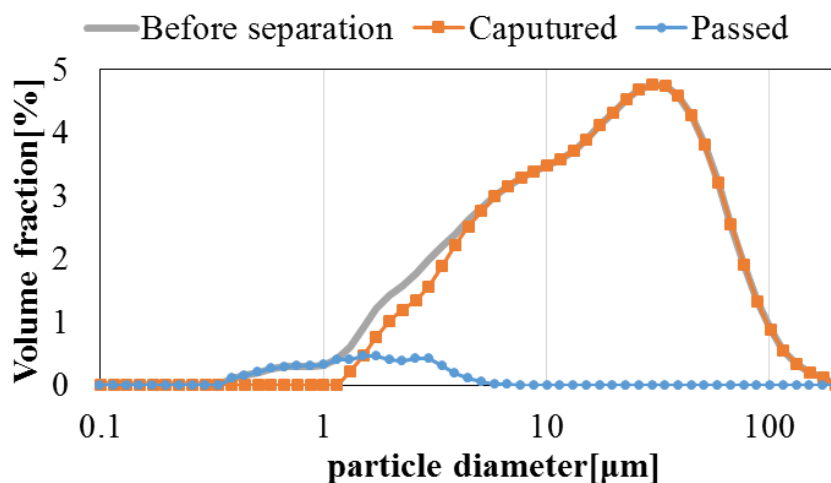


図 4-4 7 T の磁気分離後の粒度分布の変化（計算）

4.3 常磁性粘土鉱物の磁気分離実験

4.3.1 実験条件

A で求めた分離率を実験的に確かめるために，高勾配磁気分離実験を行った．

粒径が 75 μm 未満のパーミキュライト 5.0 g（巴工業株式会社）に蒸留水 1.5 L 加え，固液比 1:300 の土壌懸濁液を調製した．超電導ソレノイド磁石 JMTD-10T100ES（ジャパン・マグネット・テクノロジー株式会社製）を用いて，最大中心磁束密度 2 T，5 T，7 T を印加し，送液ポンプを用いて流速を 3 cm/s として高勾配磁気分離を行った．磁気フィルターとして SUS430（線径 0.34 mm，外径 36 mm，メッシュ数 20）のものを 5 mm 間隔で 30 枚設置した．それぞれについて 3 分間懸濁液を循環させた．その実験体系の概要図を図 4-5 に示す．分離後の粒子は吸引ろ過，乾燥後に質量を測定した．

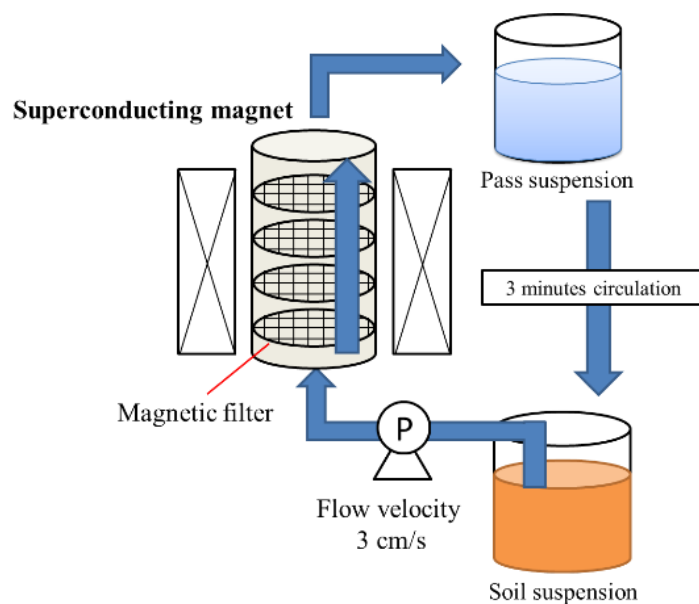


図 4-5 磁気分離実験の概要図

4.3.2 実験結果と考察

式 (4-1)を用いて求めたそれぞれの印加磁場と分離率の関係と、粒度分布装置を用いてそれぞれの試料について、分離後の試料の捕捉分と、通過分のそれぞれのメジアン径を測定した結果を表 4-3 に、また 7 T の磁気分離実験後の粒度分布の変化について図 4-6 に示す。表 4-3 より磁場 7 T, 流速 3 cm/s で高勾配磁気分離法を用いることで、高い分離率を達成できることが分かった。またⅢ-A で求めた表 4-2 の計算結果と比較して、実験結果が類似した値となった。

表 4-3 は各試料のメジアン径を表しており、分離前の粒子のメジアン径は 15.6 μm である。印加磁場を大きくすると、通過分の粒径が小さくなっており、より細かい粒子を捕捉することができていることを示している。また印加磁場を大きくすると、捕捉分のメジアン径が小さくなっているのは、より粒径の小さな粒子まで捕捉することができているためであると考えられる。そのため粒径の小さい粒子をさらに分離するためには、磁気力を大きくする、例えば印加磁場を大きくすることやフィルターの線形を細かくすることが必要である。

計算結果の粒度分布（図 4-4）と実験結果の粒度分布（図 4-6）を比較すると、ほぼ一致していると言える。これより粒子軌跡計算によって、粒度分布の変化を予測できると考えられる。また図 4-6 を見ると、捕捉分の割合が分離前の割合より多くなっている部分があるが、これは分離実験に用いたバーミキュライトの量が少ないことの影響であると考えられ、バーミキュライトの量を増やすことで、解消されると思われる。

今後は、バーミキュライトの Cs 吸着特性について検討を行い、線量を十分に低減させるために分離が必要な粒径の調査を行い、磁気分離条件の検討を行う。

$$\text{Separation rate}(\%) = \frac{\text{Captured}[g]}{\text{Captured}[g] + \text{Passed}[g]} \times 100 \quad (4-1)$$

表 4-3 磁気分離後のメジアン径の変化と分離率

	捕捉分[μm]	通過分[μm]	分離率[%]
2 T	19	4.2	75
5 T	15	3.4	90
7 T	12	2.9	97

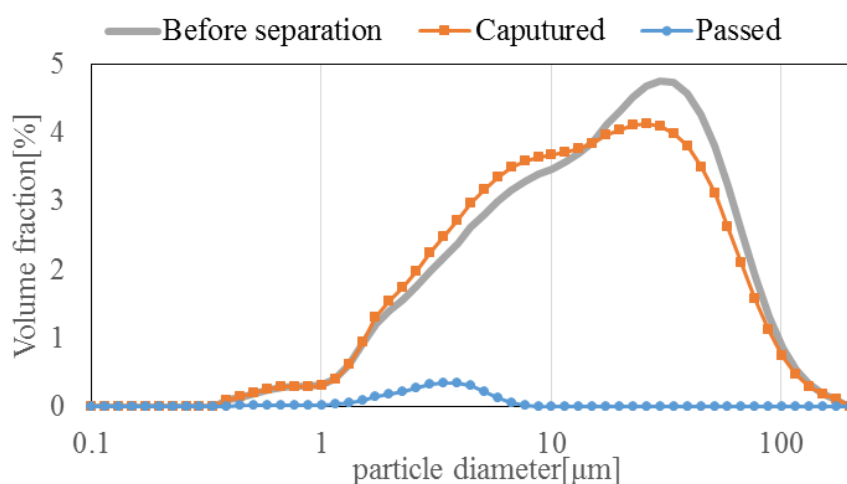


図 4-6 7 T の磁気分離後の粒度分布の変化（実験結果）

4.4 粘土鉱物混合試料の磁気分離

4.4.1 実験方法

次にバーミキュライトとカオリナイトの混合系からのバーミキュライトの選択的分離を試みた。

バーミキュライト 5.0 g（巴工業株式会社）とカオリナイト 5.0 g（日本粘土学会）を混合した模擬土壌に、蒸留水を 1.5 L 加え、模擬土壌懸濁液を調製した。超電導ソレノイド磁石を用いて、7 T を印加し、流速 3 cm/s で高勾配磁気分離を 3 分間行った。4-3 で示した方法と同様に吸引ろ過、乾燥後に質量と、捕捉した成分及び、通過した成分に含まれる粘土鉱物の割合を評価するため、体積磁化率を磁気天秤（Sherwood scientific, Ltd, MSB-AUTO）を測定した。バーミキュライトとカオリナイトの質量割合を 0:100, 20:80, 40:60, 60:40, 80:20, 100:0 の試料を調製し、同様に体積磁化率を測定した結果から検量線を作成することで、捕捉分と通過分に含まれる粘土鉱物割合を評価した。

4.4.2 実験結果と考察

検量線から計算した結果，通過分に含まれるバーミキュライトの割合は重量で 2.7 %，捕捉分に含まれるバーミキュライトの割合は重量で 93 %まで濃縮されていることが分かった．また測定した質量からそれぞれの土壌中に含まれる粘土鉱物の質量を図 4-7 に示す．

本実験では，投入したバーミキュライト 5.0 g のうち約 97 %が磁気力によって捕捉され，約 3 %が通過した．これは第 3 章で述べたバーミキュライトの分離実験と比較して，同様の分離率となった．これよりバーミキュライトとカオリナイトの相互作用による磁気分離への影響はほとんど無いと考えられる．実土壌では有機物も存在するのでその影響について検討する必要があるが，実土壌からバーミキュライトなどの常磁性体を磁気力によって選択的な分離の可能性が示された．

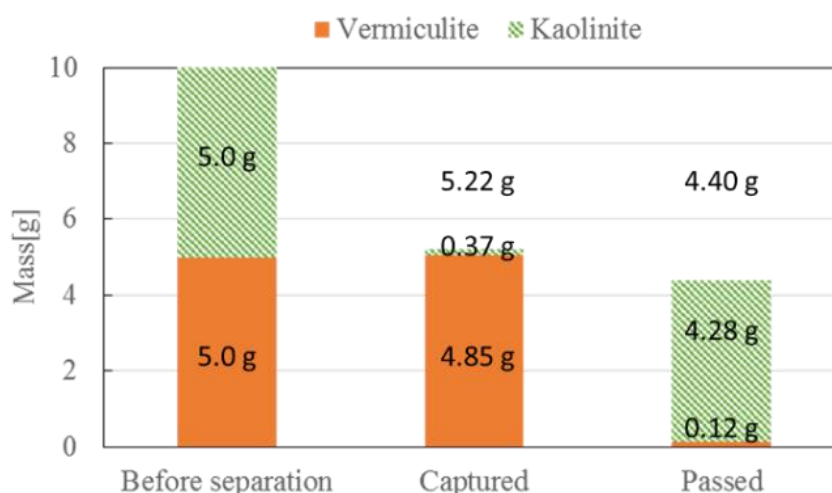


図 4-7 磁気分離後の粘土鉱物割合

4.5 汚染土壌を用いた高勾配磁気分離法による粘土鉱物分離実験

4.5.1 実験条件

磁気分離法による汚染土壌減容化効果を調査するため，高勾配磁気分離法による細粒分の磁気分離を行った．実験試料には，福島県伊達市の側溝から採取した土壌を湿式分級した後得られる懸濁液を用いた．磁場発生源には，対向型永久磁石を用いた．本永久磁石は，図 4-8 に示すように分離領域は内径 1 cm × 10 cm と狭いが，表面最大磁束密度 3.0 T の強磁場を有することから，ラボスケールの検証として採用した．磁気フィルターには，鉄球(SUS440C，直径 2 mm)を用い，流路の分離領域に充填した．(充填率：57 %) 実験の模式図および実験写真を図 4-8 に示す．土壌懸濁液 100 ml を図に示したように磁石上方から投入した．フィルター部分の懸濁液の流速は 1~2 cm/s 程度の速度で，自然落下によって懸濁液を流した．磁石を通過した懸濁液を吸引濾過し，得られた粒子をフィルター通過粒子とし，鉄球に捕捉された粒子をフィルター捕捉粒子として回収し，重量測定および放射線測

定を行った。

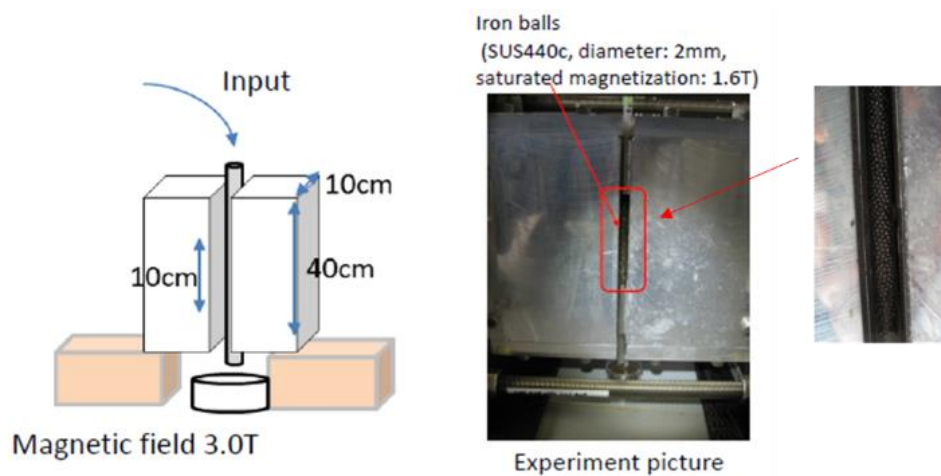


図 4-8 実験体系および実験写真

4.5.2 結果と考察

実験試料とした懸濁液中の粒子および回収した粒子の放射能測定の結果を図 4-9 に示す。

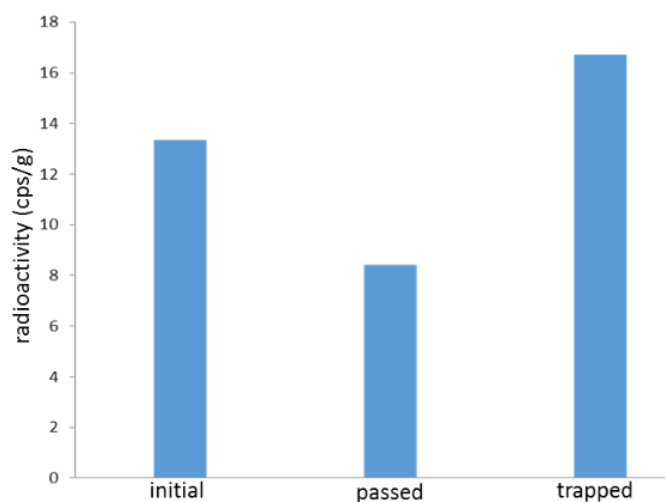


図 4-9 磁気分離後に得られた試料の放射能

図 4-9 に示す結果から、磁気フィルター通過した石英や長石および 1 : 1 型粘土鉱物が主要な成分と予想される反磁性物質は初期試料と比較して約 40%程度放射能が低減されていた。一方、磁気フィルターに捕捉された粒子は初期試料と比較して 25%程度放射能が増加していた。この結果から、永久磁石を用いた本条件において、セシウムを高濃度に含む粘土鉱物の分離がなされたと考えられる。しかし、フィルターを通過した粒子とフィルターに捕捉された粒子の重量割合はそれぞれ 38 %, 62 %であった。

以上の永久磁石を用いた高勾配磁気分離法による土壌減容化の検討を踏まえ、福島県南相馬市に超電導磁石を導入した。導入した超電導磁石の写真を図 4-10 に示す。これにより

今後は処理効率のさらなる改善や処理量の増大に関する検討が可能となる。



図 4-10 現地に導入した超電導磁石の写真

4.6 結言

本章では，土壤中においてバーミキュライトなどの常磁性を示し，セシウムを強固に吸着する 2:1 型粘土鉱物を分離するため，大量高速処理が可能である超電導ソレノイド磁石を用いて磁気分離実験を行った．その結果，5 T～7 T の磁場を印加すると，流速 3 cm/s では十分に分離できることが分かった．また，2:1 型粘土鉱物と 1:1 型粘土鉱物を混合した模擬土壌から 2:1 型粘土鉱物の選択的分離に成功した．得られた結果を基礎データとし，5 章において処理システムの設計を行う．

4.7 参考文献

- 1) 小暮敏博,福島で放射性セシウムを吸着・固定している鉱物は何か,地球化学 49,195–201 (2015)

5. 水中・土壌中有害物質の除去システム構築に向けた検討

5.1 本章の構成

2 章において水中の無機ヒ素を対象に鉄酸化物であるマグネタイトをヒ素吸着剤として利用し高勾配磁気分離法により回収する方法について検討を行い、3, 4 章において土壌中の放射性セシウムを対象に分級工程に研磨およびカリウムイオンによる物理化学的な移行処理を追加することで土壌中に元来存在する 2:1 型粘土鉱物をセシウム吸着剤として利用し高勾配磁気分離法および磁気アルキメデス法により回収する方法を検討した。本章では、今回検討を行った二つのケースについて除去システム構築に向けたプロセス設計を行う。

5.2 水中のヒ素の除去システムの設計

2 章において水中に含まれるⅢ価ヒ素について、酸化鉄粒子への吸着及び酸化鉄粒子の磁気分離によるヒ素の除去を行った。本手法の用途として、バングラデシュにおいてヒ素により汚染された地下水が利用される農村部地域¹⁾での適用を想定した場合、農村部の集落が数世帯ごとに形成された集団が集まることで形成される²⁾ことを鑑み、日当たりの処理量を 500L と設定する。次に、日あたり 500L を処理するために所要する吸着工程および磁気分離工程において検討する。

吸着工程においては、2.4.6 に示す実験結果から、吸着時間は 15 分以上であれば問題ない。したがって、500 L の処理タンクを用意し、ここにマグネタイトスラリーを添加し攪拌することでヒ素の吸着処理は、短時間に完了する。また、添加量はヒ素の初期濃度が 200 ppb の条件に対しマグネタイトの添加濃度を 100 ppm とした場合、処理後溶液中のヒ素濃度は 10 ppb 未満の検出限界以下となり、マグネタイトの添加濃度を 50ppm とした場合、処理後溶液中のヒ素濃度は 50 ppb 以下となった。ヒ素の飲用水基準は、国や機関ごとに異なり、WHO の勧告では 10 ppb とされ、現在日本でもこれを採用している一方、50 ppb の濃度基準を設けた国も存在する。基準値の設定は各国の飲用水基準を参照することとし、決定した処理後のヒ素濃度の目標値およびヒ素の初期濃度に応じたマグネタイトの添加条件を決定することが重要である。

次に磁気分離工程であるが、まず、今回使用した対向型永久磁石を利用した場合に得られる処理能力が必要であることから、以下の通りに算出する。今回使用した対向型永久磁石は、磁石間に 0.7 T のほぼ均一な磁場が磁石間の磁場印加領域全体に形成されている。磁場領域を最大限に利用できるよう、分離体系は直方体型 (100 mm × 100 mm × 40 mm) の管内に磁気フィルターを配置する系を考える。これを基に処理量を算出した場合、流速 10 mm/sec の条件において、144 L/h の処理量が見込まれる。したがって、3.5 h で 500 L のヒ素吸着処理後の溶液を処理することが可能である。

以上のことから、残留ヒ素濃度を 25 ppb にまで低下させ、かつ処理量の目標値である 500

L/日を十分に達成できると考えられる．上記を基にシステムの全体図および処理条件をそれぞれ図 5-1 および表 5-1 にまとめる．

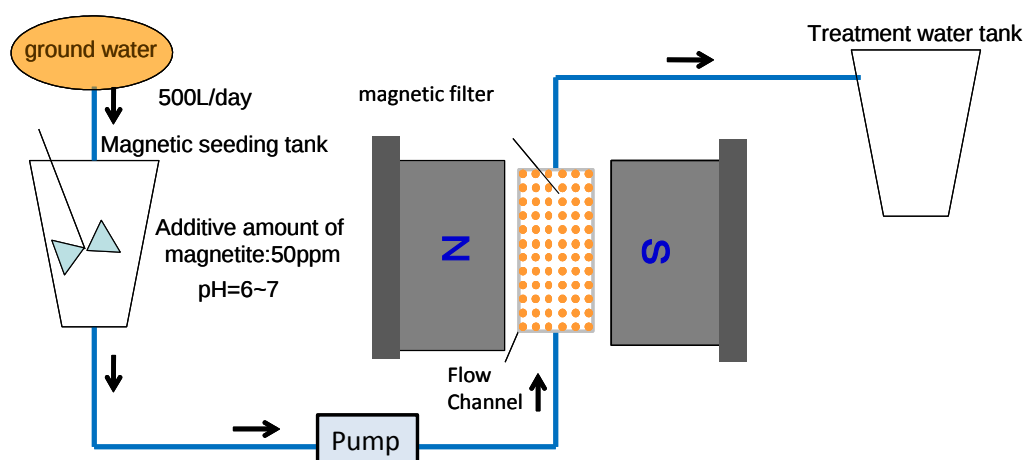


図 5-1 対向型永久磁石によるヒ素除去システム．

表 5-1 ヒ素汚染水の処理のための主要な条件

処理対象	ヒ素濃度 200 ppb 体積：500 L/day
マグネタイト添加量	50 g
吸着反応条件	温度：常温（室温） 反応時間：30 min
磁気分離条件	流速：10 mm/sec 流路断面積：400 mm ²
全体の処理能力	144 L/h

5.3 土壌中放射性物質の除去システムの設計

3, 4 章において，有害物質である放射性セシウムを含む土壌の減容化方法の検討を行った．3 章では，①土壌の表面研磨，②カリウム肥料溶液を用いた鉱物間でのセシウムの移行，③土壌分級の工程について検討を行い，各工程における放射性 Cs が細粒分へ濃縮させることが可能であることを示すとともに，前後における粒度画分毎の放射能濃度の推移を明らかにした．また，4 章において，高勾配磁気分離法を用いた 2;1 型粘土鉱物の分離工程について検討し，本工程において放射能濃度の高い 2;1 型粘土鉱物を細粒分中から選択的に分離することが可能であることを示すとともに，分離後の各試料の放射能濃度の割合を示した．本章においては，得られた結果を基に，処理前の放射能濃度の違いに応じて土壌中放射性物質の除去システムを設計した．

まず，一連の処理工程について図 5-2 に示す．湿式分級工程においては，これまで環境省

および福島県において、実証試験がなされてきた技術を基に、除去土壌等を保管している仮置場にて物理化学的な移行処理および分級を同時に行う装置を設置することを想定する。ここで、得られた細粒分のみを中間貯蔵施設へ輸送したのち、磁気分離工程へと移行する。4章で検討した磁気分離条件を基に表 5-2 に実用を想定した磁石および分離条件を示した。

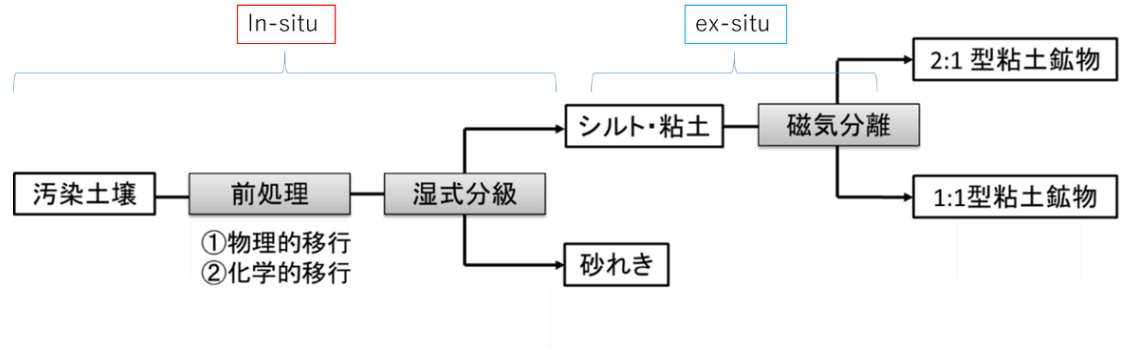


図 5-2 提案する汚染土壌の減容化手法の流れ

表 5-2 磁気分離条件

流速	3 cm/sec
流路断面積	2800 cm ² 引用 MRI 用超電導
固液比	10
磁場強度	3 T
処理能力	流量：31 m ³ /h 固体体積：3.1 m ³ /h（固液比 1：10）

また、処理に伴う粒度画分毎の重量比および放射能濃度比を表 5-3 および表 5-4 にまとめた。

表 5-3 重量割合の変化

	初期条件※1	研磨処理※1	研磨処理＋ Cs 移行処理※1	高勾配磁気分離	
-75 um	4.9%	13.3%	14.0%	高濃度	5.3%
				低濃度	8.7%
75-250 um	5.2%	7.6%	7.5%	-	
250-850 um	8.4%	4.7%	5.1%	-	
850-2000 um	5.4%	5.9%	6.6%	-	
2000 um-	76.1%	68.4%	66.8%	-	

表 5-4 ^{137}Cs 濃度の変化※2

	初期条件※1	研磨処理※1	研磨処理＋ Cs 移行処理 ※1	高勾配磁気分離 ※3	
-75 μm	16.1	6.3	7.1	高濃度	15.1
				低濃度	2.2
75-250 μm	3.5	1.9	1.1	-	
250-850 μm	1.5	0.3	0.2	-	
850-2000 μm	0.7	0.2	0.2	-	
2000 μm -	0.3	0.2	0.2	-	

※1 2 章に示した 2 種の土壌 A の実験結果から得た放射能濃度比を基に算出した。

※2 処理前の試料の放射能濃度を 1 とした場合の比率を示した。

※3 図 3-14, 15 で示した砂と 1:1 型粘土鉱物および 2:1 型粘土鉱物との比率を基に鉱物中の放射能濃度比を決定した。また、図 4-7 に示した分離率から、高濃度試料および低濃度試料に含まれる 1:1 型粘土鉱物と 2:1 型粘土鉱物の重量比を決定した。これらの数値から高濃度試料および低濃度試料の放射性セシウム濃度の比率を算出した。

上記の濃度比率となるとした場合、実際に最終処分量をどの程度まで低減できるか検討する。まず、汚染土壌の発生量とおおよその濃度区分について環境省の資料を基に図 5-3 に示す。³⁾ 図 5-3 に示すとおり、発生した汚染土壌の濃度は幅があるものの約半分が 8000 Bq/kg 以下で残りの半分が 8000-10 万 Bq/kg とされている。まず、8000 Bq/kg 以下の土壌について、表 5-4 に示す通り、物理・化学的移行処理を施すことで、75 - 250 μm の粒度における放射能濃度が約 40% 低減されるため、資材として再利用できる土壌の増加が見込まれる。また、-75 μm の粒度についても磁気分離後の低放射能濃度分については、処理により放射能濃度が約 70% 低減される。これは、初期濃度と比較すると 2.2 倍となっているため、この粒度の土壌のみでの利用は困難であるが、土壌改良剤としての利用など低濃度の試料と混合する用途であれば利用が見込める。したがって、初期の放射能濃度が 8000 Bq/kg 程度の土壌については、本論文で示した物理化学的移行処理と磁気分離法を組み合わせることで廃棄物量が全体の 5% にまで低減できると考えられる。また、初期の放射能濃度が 10 万 Bq/kg 以下の土壌についても、250 μm 以上の約 80% の土壌については十分に再利用可能なレベルまで放射能濃度を低減できることから、全体の汚染土壌のうちの約 90% について再利用が期待できる。また、実際には、さらに物理減衰による放射能濃度の低下が期待でき、これらの要素を考慮した再利用戦略を立てることで、最終処分量の減少を達成しなくてはならない。

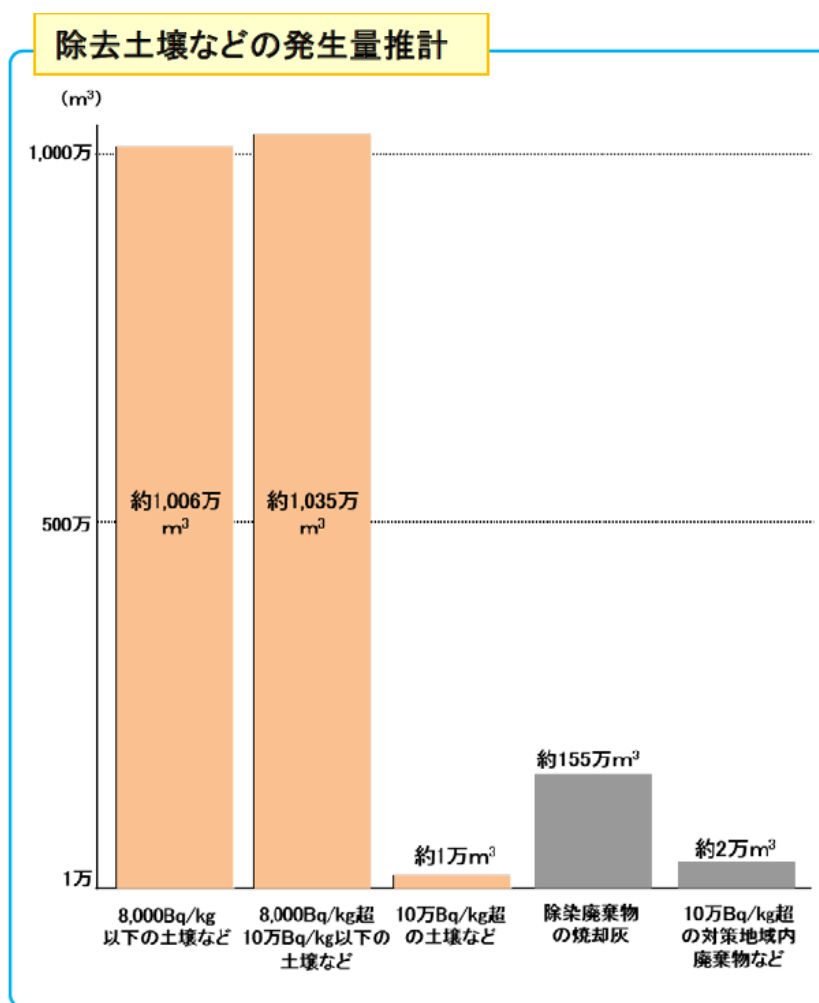


図 5-3 発生した除去土壌の発生量および濃度

以上の水中の無機ヒ素および土壌中放射性セシウム の物理化学的移行処理および磁気分離法による除去について検討した結果を元に本手法の汎用性について考察する。

有害物質の存在形態は、水中において多くの場合イオン状態で存在することから、水中の有害物質の除去には、イオンを取り除くための処理が必要となる。本論文では水中の有害物質としてヒ素を扱っており、マグネタイト粒子表面の水酸基へのヒ素の吸着を利用し強磁性体により有害物質に磁性を付与し、高勾配磁気分離法による処理を行った。本論文においては、目標処理量を 500 L/day と設定しているため、磁場発生源として永久磁石を用いた高勾配磁気分離法によって達成できる条件を示した。処理量においては、超電導磁石を利用することでより処理量は増加するが、装置の運用には相応の設備と運用に係る知識が要求される。技術の利用先として主に想定される開発途上国における導入を考慮すると、イニシャルコストや保守管理の容易さから永久磁石の利用が望ましいと考えられる。

一方、土壌中においては土壌水中に残存するものを除き、水溶性、イオン交換性、非交換性などの吸着状態の違いはあるものの、すべて土壌構成成分に吸着された形で存在して

いる。一般的に、物理化学処理により汚染物質を除去するためには、有害物質を抽出溶液を用いて抽出したのち、新たに吸着材に吸着させる方法が一般的である。一方、本論文で取り扱った放射性セシウムのように、環境中の鉱物等を吸着剤として利用することで、新たに吸着剤を添加することなく、効率的な有害物質の分離が可能な場合がある。福島県における土壌中の放射性セシウムは、2:1 型粘土鉱物に極めて安定的に固定されることが明らかとなっており⁴⁾、これらの鉱物の有するセシウム固定サイトである FES の量は土壌中に存在する放射性 Cs 量に対し十分な容量であること⁴⁾がわかっていることから、土壌中に存在する粘土鉱物を吸着剤として利用することが可能である。また、これらの鉱物は、同型置換により鉄元素を含む⁵⁾ことが報告されており常磁性を示すことから、高勾配磁気分離法あるいは磁気アルキメデス法による選択的分離が可能である。本手法は、上記の条件に合致すれば、他の有害物質に対しても同様に適用可能であり、新たに添加剤を加えないこと、また有害物質を強固に固定し、溶出の可能性が低い物質へ濃縮できる点で新規性を有した新たな処理方法である。

5.4 参考文献

- 1) 安藤正典, インド・バングラディシュにおける地下水ヒ素汚染と健康影響, J. Natl. Inst. Public Health, 49 (3) : 2000
- 2) 萩原良巳, バングラデシュにおける飲料水ヒ素汚染の代替技術整備に関する研究, 京都大学防災研究所年報, 第 52 号 B, 平成 21 年 6 月
- 3) 環境省 HP 中間貯蔵除去土壌等の減容・再生利用技術開発戦略検討会 (第 1 回) 資料 http://josen.env.go.jp/chukanchozou/facility/effort/investigative_commission/pdf/proceedings_150721_07.pdf
- 4) 山口紀子, 高田裕介, 林健太郎, 石川覚, 倉俣正人, 江口定夫, 吉川省子, 坂口敦, 朝田景, 和穎朗太, 牧野知之, 赤羽幾子, 平舘俊太郎: 「土壌 - 植物系における放射性セシウムの挙動とその変動要因」, 農業環境技術研究所報告 第 3 号 (2012)
- 5) 毛利光男, 表面吸着モデルによる土壌中の放射性 Cs 分布特性の解析, 土木学会論文集 G(環境), Vol.71, No.1, 26-38, 2015

6. 結論

水および土壌環境の保全は人間活動において重要であり、水の需要が世界的な増加にある中で、水やそれを取りまく土壌に汚染が生じた際の浄化技術の需要は今後さらに高まっていくと予想される。本論文では、水・土壌中の有害物質として、ヒ素による地下水汚染、福島県およびその周辺地域における福島第一原子力発電所事故由来の放射性セシウムによる土壌汚染を対象に、物理・化学的な移行処理による有害物質除去方法を提案した。

第1章においては本論文における研究背景として、国内外の水・土壌環境の汚染の現状、および本論文の目的および構成について述べた。

第2章においては、水中の有害物質の除去技術として、アジア地域における地下水のヒ素汚染対策への応用を念頭に置き、酸化鉄の一つであるマグネタイト粒子への無機ヒ素の吸着実験、および磁気分離法によるヒ素吸着マグネタイトの回収実験を行った。静電的相互作用等による無機ヒ素イオンのマグネタイト表面への吸着により、水中の無機ヒ素を強磁性体表面に移行させて磁気力によって回収することで水中の無機ヒ素の除去を行うための吸着・分離条件を明らかにした。

第3章から第4章にかけては、原発事故に伴って放射性セシウムにより汚染された土壌を対象に、セシウムの化学的・物理的移行による除去を試みた。まず第3章においては、非放射性セシウムを用いたさまざまな鉱物間における化学的移行実験により、セシウムの鉱物間の移行方法を明らかにした。その結果をもとに、研磨および分級処理による細粒分への物理的なセシウム移行、およびカリウムイオンを用いた化学的なセシウム移行について、福島県内の実汚染土壌を用いた実験を行い、土壌中放射性セシウムを土壌中に存在する常磁性粘土鉱物であるバーミキュライトへ移行・濃縮する方法について検討した。

第4章においては、粘土鉱物間の磁化率の違いを利用した磁気分離法による土壌細粒分からのバーミキュライトの分離方法を提案し、カオリナイトおよびバーミキュライトを用いて調製したモデル土壌の高勾配磁気分離法実験により、バーミキュライトの分離効率の検討を行った。さらに上記実験結果を元に、福島県内の汚染土壌を対象として、放射性セシウムを高濃度に含む粘土鉱物の高勾配磁気分離法による分離実験を現地において実施し、放射性セシウムが濃縮された常磁性粘土鉱物であるバーミキュライトの分離技術について検討した。

第5章においては、第2章から第4章において検討した水・土壌中有害物質除去方法について、実用的なシステムに向けたプロセス設計について検討した。

第6章において本論文を総括した。

以上の結果から、水・土壌中の有害物質の除去方法として、物理・化学的な移行処理による除去方法を提案し、水中における無機ヒ素および土壌中の放射性セシウムについてそれぞれの有害物質の物理化学的な特徴に応じた処理方法を構築し、本手法の適用可能性について論じた。

業績リスト

論文

- 1) Study on Volume Reduction of Cesium Contaminated Soil by Magnetic Separation, K. Yukumatsu, N. Nomura, F. Mishima, Y. Akiyama, S. Nishijima, IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY, VOL. 26, NO. 4, Page(s)3700604, 2016 年 06 月, 学術論文
- 2) Development of volume reduction method of cesium contaminated soil with magnetic separation, K. Yukumatsu, N. Nomura, F. Mishima, Y. Akiyama, S. Nishijima, Progress in Superconductivity and Cryogenics, Vol.18, No.1, pp.10~13, 2016 年 03 月, 学術論文
- 3) “Study on Volume Reduction of Contaminated Soil by Radioactive Cesium Using Magnetic Separation”, Y. Yoshida, K. Sekiya, N. Nomura, F. Mishima, Y. Akiyama, S. Nishijima, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 25, No. 3, Page(s)3700505 (2015.6)
- 4) “Study on magnetic separation for decontamination of cesium contaminated soil by using superconducting magnet”, S. Igarashi, N. Nomura, F. Mishima, Y. Akiyama, S. Nishijima, Physica C: Superconductivity and Its Application, Vol.504, p.144-147 (2014.2).
- 5) “Study on Decontamination of Contaminated Soils by Magnetic Separation”, K. Sekiya, H. Kuwahara, Y. Yoshida, S. Igarashi, N. Nomura, F. Mishima, Y. Akiyama, S. Nishijima, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol.24, No.3, Page(s)3700205 (2014.6)
- 6) “Fundamental study of cesium decontamination from soil by superconducting magnet”, S. Igarashi, N. Nomura, F. Mishima, Y. Akiyama, S. Nishijima, Physica C: Superconductivity and Its Application, Vol.494, pp.221–224 (2013.11)
- 7) “Fundamental Study on Removal of Arsenic by Magnetic Separation”, N. Nomura, F. Mishima, Y. Akiyama, S. Nishijima, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, VOL. 22, NO. 3, Page(s)3700304 (2012.6)
- 8) “Cs の物理的・化学的移行による土壌の減容化に関する研究”, 野村 直希 関谷一輝, 三島史人, 秋山庸子, 西嶋茂宏, 環境放射能除染学会誌, Vol4, No4, pp337-346, 2016

著書

- 9) 「放射性物質対策技術～除去, モニタリング, 装置・システム開発～」分担共著, 第1編 除去技術, 第4章 その他注目される技術, 第1節 高勾配磁気分離法を用いた汚染土壌の減容化技術, 野村直希, 西嶋茂宏, pp.121-129, ㈱エヌ・ティー・エス, 2015 年 2 月発行

付録 磁気アルキメデス法を用いた土壌中有害物質の高度分離

1 付録の構成

付録では、粘土鉱物の高効率な分離方法として磁気アルキメデス法の適用を検討した。高勾配磁気分離法の適用の際には、1:1 型粘土鉱物と 2:1 型粘土鉱物の凝集が生じうる。¹⁾ 通常、磁気分離では、分離対象を水中に懸濁させた状態で、磁場を印加する。^{2, 3)} そのため、2:1 型粘土鉱物と凝集した 1:1 型粘土鉱物を、磁気力によって捕捉する可能性がある。そこで、分離対象物質の分離率をさらに向上させる手法として、常磁性、反磁性物質の磁化率の違いを利用した磁気アルキメデス法を用いた磁気分離法の検討を行った。まず、2 章に磁気アルキメデス法の原理を示し、3 章において粒子奇跡シミュレーションによる分離条件の検討を行った。4 章では、3 章の検討を基にモデル実験として、超電導磁石を用いた磁気アルキメデス法による 1:1 型粘土鉱物と 2:1 型粘土鉱物の分離を行った。次に、5 章において、福島汚染土壌に対し、磁気アルキメデス法を適用し、高線量土壌と低線量土壌への分離を試みた。

2 磁気アルキメデス法の原理

磁気アルキメデス法の原理について述べるため、磁場の印加された静止媒質中に存在する粒子に作用する垂直方向、水平方向の力を考える。まず、垂直方向には、磁気力 (F_M)、重力 (F_G)、浮力 (F_B) の 3 力が作用する。垂直方向上向きを正の方向とすると、磁気力、重力はそれぞれ式 (1)、(2) で表わされる。

$$F_M = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\chi_p}{\mu_0} \left(B_r \frac{\partial B_z}{\partial r} + B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \right). \quad (1)$$

$$F_G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_p g. \quad (2)$$

ここで、 r 、下付き文字 p 、 χ 、 μ_0 、 B 、 ρ 、 g はそれぞれ、粒子半径 (m)、粒子、体積磁化率 (-)、真空の透磁率 (N/A^2)、磁束密度 (T)、密度 (kg/m^3)、重力加速度 (m/s^2) を意味する。

磁気アルキメデス法の特徴は、粒子に作用する浮力にある。今、媒質は磁場中に存在するため、媒質には、重力と磁気力が作用する。そのため、アルキメデスの原理により、粒子に作用する浮力は、粒子が押しのけた媒質に作用する重力と磁気力の合力となる。ゆえに、粒子に作用する浮力は以下の式 (3) で表わされる。

$$F_B = -\left\{ \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\chi_m}{\mu_0} \left(B_r \frac{\partial B_z}{\partial r} + B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \right) - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_m g \right\}. \quad (3)$$

ここで、下付き文字 m は媒質を意味する．同様の理論より、水平方向には、磁気力 (F_m) と浮力 (F_b) が作用する．

$$F_m = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\chi_p}{\mu_0} \left(B_r \frac{\partial B_r}{\partial r} + B_z \frac{\partial B_r}{\partial z} \right). \quad (4)$$

$$F_b = -\left\{ \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\chi_m}{\mu_0} \left(B_r \frac{\partial B_r}{\partial r} + B_z \frac{\partial B_r}{\partial z} \right) \right\}. \quad (5)$$

式 (3), (5)より、磁場の印加された媒質中に存在する粒子に作用する浮力は、媒質の磁化率を制御することで、大きさ、方向を制御可能であることがわかる．

そこで、具体例として、磁場の印加された媒質中に存在する粒子に作用する垂直方向の力について検討する．粒子としては、福島県に多く存在する 1:1 型粘土鉱物の一種であるカオリナイトと 2:1 型の一種で、特に高いセシウム吸着能を有するバーミキュライトを、媒質としては水と 5 wt% の塩化マンガンを考える．5 wt% 塩化マンガンを選定した理由については、III 章で述べる．また、磁場印加源には、図 1(a)に示すような、超電導体として $\phi 60 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ の Gd-Ba-Cu-O を使用した高温超電導バルク磁石 (Nippon Steel & Sumitomo Metal Co., Ltd.) を検討した．バルク超電導体は、クライオスタット内で 30 K 程度に冷却されており、クライオスタット上部での表面最大磁束密度は 3.2 T である．カオリナイト、バーミキュライト、水、塩化マンガンの磁化率、密度を TABLE I に示す．粒子に作用する合力 (F_R) は、式 (6) で表わされる．

$$F_R = \frac{4}{3} \pi r^3 \left\{ \frac{\chi_p - \chi_m}{\mu_0} \left(B_r \frac{\partial B_z}{\partial r} + B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \right) - (\rho_p - \rho_f) g \right\}. \quad (6)$$

半径 2.5 μm (地盤工学会の基準(JGS-0051)) のカオリナイト、バーミキュライトがクライオスタット表面から鉛直方向上向き 1 mm の位置に存在する場合、カオリナイト、バーミキュライトに作用する力は、それぞれ表 2 のように計算できる．ここで、クライオスタット表面から鉛直方向上向き 1 mm の位置での磁束密度 ($-8 \times 10^2 \text{ (T}^2/\text{m)}$)は、有限要素法に基づくシミュレーションソフト ANSYS10.0 (ANSYS, Inc) により計算した．表 2 より、塩化マンガ

ン中のカオリナイトに上向きに作用する力の大きさは、水中の 10 倍であることがわかる。これは、水と塩化マンガンの磁化率が 10 倍程度異なることに由来する。一方、バーミキュライトに作用する下向きの力は、どちらの媒質においても同程度の大きさであることがわかる。図 2 には、本条件で実験した際の結果を示しているが、カオリナイトに作用する力の大きさの違いは明らかである。

本研究では 3 章において、1:1 型粘土鉱物と 2:1 型粘土鉱物の分離を検討するが、上記のように、互いに逆向きの大きな力を加えられることは、粘土同士の凝集状態の解消につながる。これは、1 章で述べた磁気分離が抱える問題点の解決に寄与すると期待される。

以上のように、磁気アルキメデス法とは、媒質の磁化率を制御することで、粒子に目的に応じた力を作用させ、粒子同士の効果的な分離を可能にする手法である。

表 2 カオリナイトおよびバーミキュライトへ加わる磁気力

The magnitude of the force (N)		
medium	kaolinite	vermiculite
water	10^{-12}	-10^{-11}
manganese chloride	10^{-11}	-10^{-11}

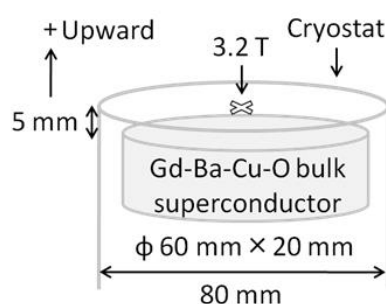


図 1 高温超電導バルク磁石

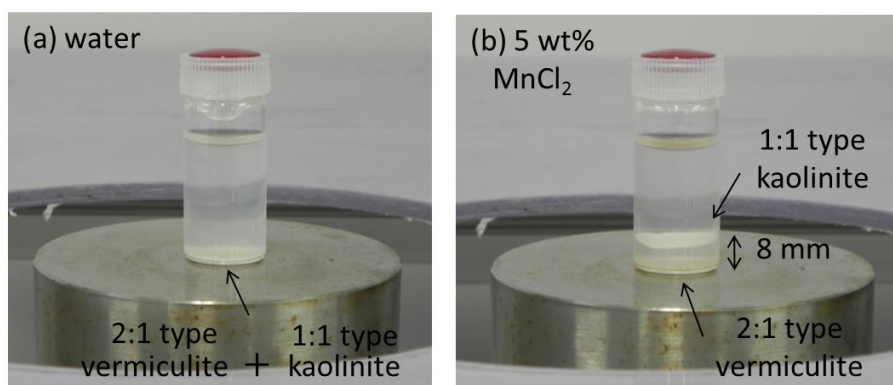


図 2 磁場が印加された (a) 水、(b) 5 wt% の塩化マンガン溶液中に存在するカオリナイトとバーミキュライトの様子

3 1:1 型粘土鉱物と 2:1 型粘土鉱物の分離

3.1 分離条件の検討

磁気アルキメデス法による、1:1 型粘土鉱物と 2:1 型粘土鉱物の分離について検討した。以下、実施した実験の手順を述べる。図 3 に実験体系を示す。試料には、1:1 型粘土鉱物としてカオリナイト、2:1 型粘土鉱物としてバーミキュライトを用いた。

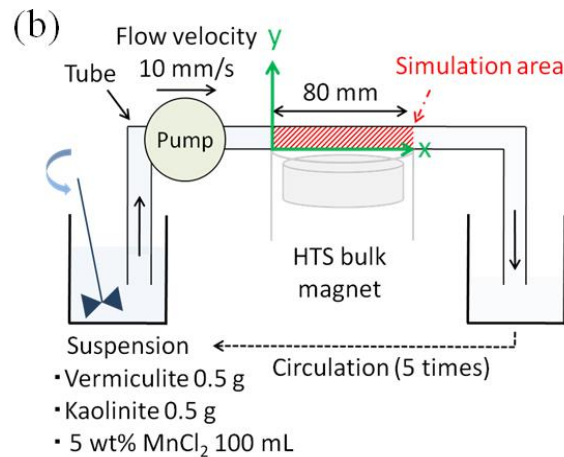


図 3 1:1 型粘土鉱物と 2:1 型粘土鉱物の分離実験体系と粒子軌跡シミュレーションのシミュレーション領域

3.2 粒子軌跡シミュレーションの手法と結果

図 3 に示した実験体系を基 x 軸, y 軸, シミュレーション領域を図 4 に示すように定めた。バーミキュライト、カオリナイト粒子の半径を $2.5 \mu\text{m}$, 初期配置を $(x, y) = (0 \text{ mm}, 2 \text{ mm})$, $(0 \text{ mm}, 4 \text{ mm})$, $(0 \text{ mm}, 6 \text{ mm})$, $(0 \text{ mm}, 8 \text{ mm})$ の 4 点とし、流速 5 mm/s , 10 mm/s , 20 mm/s での、粒子軌跡を計算した。この際、超電導バルク磁石による磁場とチューブ内の流速は、有限要素法 (ANSYS10.0) により算出した。粒子軌跡は、磁気力、重力、浮力、抗力を考慮した運動方程式を Euler 法により解いた。

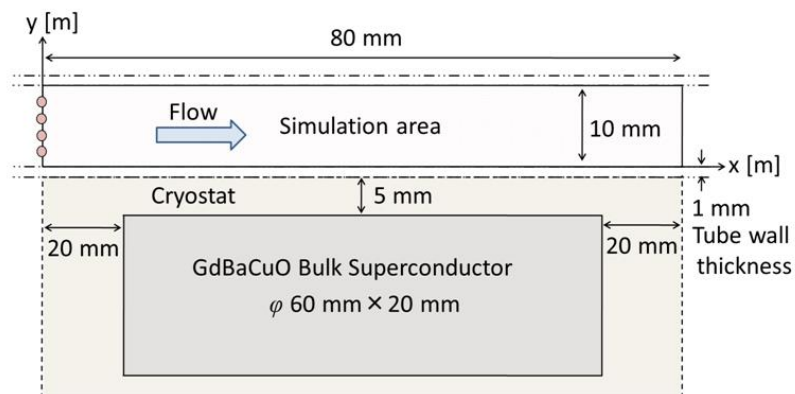


図 4 シミュレーション領域の詳細

計算結果を図5に示す。結果より、流速 5 mm/s, 10 mm/s において、 $y=2$ mm 以下のバーミキュライトを捕捉できると同時に、全ての高さのカリナイトを通過できることを確認した。したがって、分離実験における流速を 10 mm/s に決定した。また本結果より、一度の循環で、チューブ高さ 5 分の 1 以下のバーミキュライトを捕捉できることを確認した。そこで、大まかな近似ではあるが、チューブを高さ方向に 5 等分した場合、バーミキュライトが一度の循環で各高さ領域を流れる確率が 5 分の 1 と仮定し、全てのバーミキュライトを捕捉できる条件として、循環回数を 5 回に設定した。

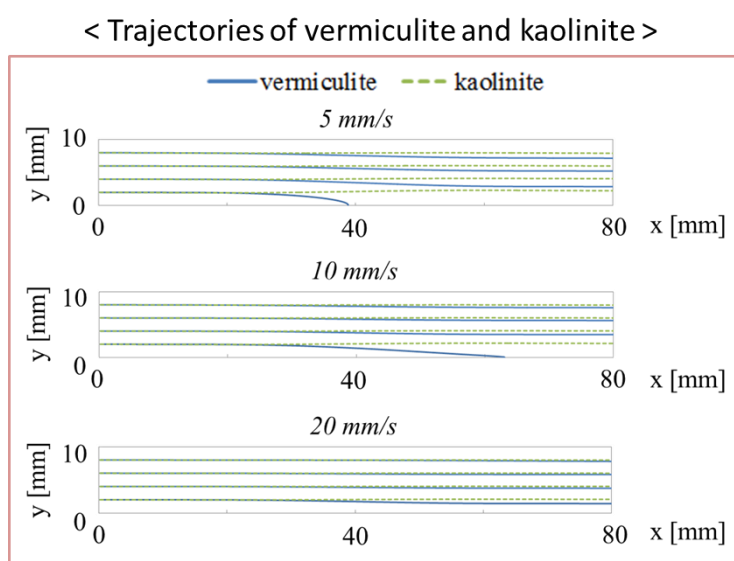


図5 粒子軌跡計算の結果。

(a), (b), (c)はそれぞれ流速 5 mm/s, 10 mm/s, 20mm/s の場合の結果

4 粘土鉱物の磁気アルキメデス分離

4.1 実験条件

カオリナイト 0.50 g とバーミキュライト 0.50 g を 5 wt% の塩化マンガン溶液 100 mL に添加した。この懸濁液を攪拌しながら、定量送液ポンプによって、内径 10 mm のチューブ内に流した。チューブの一部は、高温超電導バルク磁石上に配置した。本過程において、常磁性であるバーミキュライトが磁石上に捕捉され、反磁性であるカオリナイトが通過することが期待される。しかしながら、10 wt% 以上の濃度を有する塩化マンガン溶液 (磁化率 3×10^{-4} 以上) を使用した場合、カオリナイトに作用する上向きの力が増加し、カオリナイトがチューブ上部に捕捉されることを確認した。

そのため、本研究では塩化マンガン濃度を 5 wt% と設定した。懸濁液は循環させることにより、磁石上を 5 回通過させた。この際、流速と循環回数は粒子軌跡シミュレーションによって決定した。その後、捕捉分と通過分の試料中に存在するバーミキュライト、カオリナイトの量を紫外可視近赤外分光光度計 (V-570, Jasco Co.) により測定した。この結果から、1:1 型と 2:1 型の分離効率について検討した。

4.2 結果と考察

流速 10 mm/s, 循環回数 5 回で, 分離実験を実施した. 以下, 実験結果について述べる. 図 6 に示すように, 分離前のバーミキュライト, カオリナイトの重量 0.50 g に対し, 捕捉分に含まれていたバーミキュライトは 0.35 g, カオリナイトは 0.02 g, 通過分に含まれていたバーミキュライトは 0.14 g, カオリナイトは 0.44 g であった. この結果より, 96 %のカオリナイトを通過させることに成功した. 一方, 29 % のバーミキュライトを捕捉することができなかった. しかし, 本実験結果は, 媒質として水を用いた場合の先行研究の分離効率 (通過カオリナイト 86 %, 通過バーミキュライト 43 %) を上回ることができた.⁴⁾ したがって, 超電導磁石を用いた磁気アルキメデス法によって, 1:1 型粘土鉱物と 2:1 型粘土鉱物を高効率に分離できることが示されたと言える. また, さらに高い分離率を得るためには, より強い磁場を発生可能な超電導磁石の使用や循環回数を増やすことが重要である. これについて, 本実験結果から得られる循環回数あたりのバーミキュライト分離率を元に考察する.

磁気分離による分離効率は循環回数あたりの分離効率を元に式(7)と示すことができる.

$$e_{\text{total}} = (1-e)^n \quad (7)$$

ここで, e_{total} は分離対象物の分離率(-), e は分離対象物質が磁気分領域を一回通過することで得られる分離率(-), n は循環回数(-)である. 実験結果から $n=5$ のときの e_{total} が 0.71 であることから今回の流速および磁場条件における $e=0.22$ が求められる. したがって, $n=10$ とした場合, $e_{\text{total}}=0.92$ となり, 高い分離率が得られる. このように, 実験条件を変更することでより高い分離率を得ることができるが, これにより処理時間や処理量も変化することから, 実際には両者を考慮した分離条件を設定しなければならない.

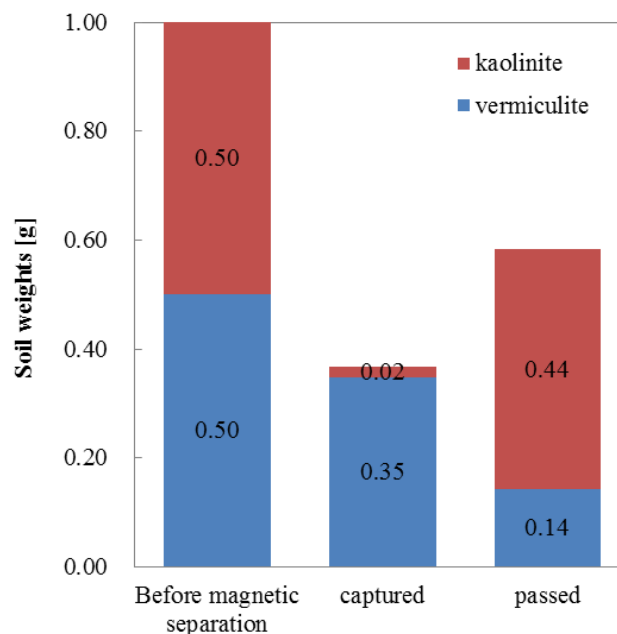


図 6 1:1 型と 2:1 型の粘土鉱物の分離結果

5 磁気アルキメデス法による汚染土壌の分離

5.1 実験方法

福島汚染土壌に対し、磁気アルキメデス法を適用し、高線量土壌と低線量土壌への分離を試みた。本実験は、現地実験の制約から、5.4で行った実験と条件が異なる。土壌には、福島県内で採取したものを使用した。まず、分級によって、汚染土壌から $75\ \mu\text{m}$ 以下の土壌を取り出した。次に、取り出した土壌を 20 wt% の塩化マンガン溶液（磁化率 6×10^{-4} 、密度 $1 \times 10^3\ \text{kg/m}^3$ ）100 mL に添加することで、固液比 1:200 の懸濁液を用意した。この懸濁液を、ポンプを用いて、流速 $5\ \text{mm/s}$ でチューブ内に流した。チューブの内径は $8\ \text{mm}$ であり、III 章の実験と同様に、一部を永久磁石上に配置した。この磁石は長さ $230\ \text{mm}$ 、平均磁束密度 $0.3\ \text{T}$ 、最大表面磁束密度 $1.2\ \text{T}$ のハルバツハ磁石 (NEOMAX Engineering, Co., Ltd.) である。懸濁液は 5 回循環させた。その後、磁石によって捕捉された土壌と、通過した土壌を回収し、乾燥させた。最後に、それぞれの重量、放射線量を NaI シンチレーション検出器によって測定した。本実験において、15 wt% 以下の塩化マンガン溶液（磁化率 4×10^{-4} 以下）を使用した場合、本磁石の磁気力では、カオリナイトに作用する上向きの力が小さく、バーミキュライトとの分離が困難であることが確認された。そのため、1:1 型と 2:1 型を分離できる塩化マンガン溶液の濃度として、20 wt% を採用した。

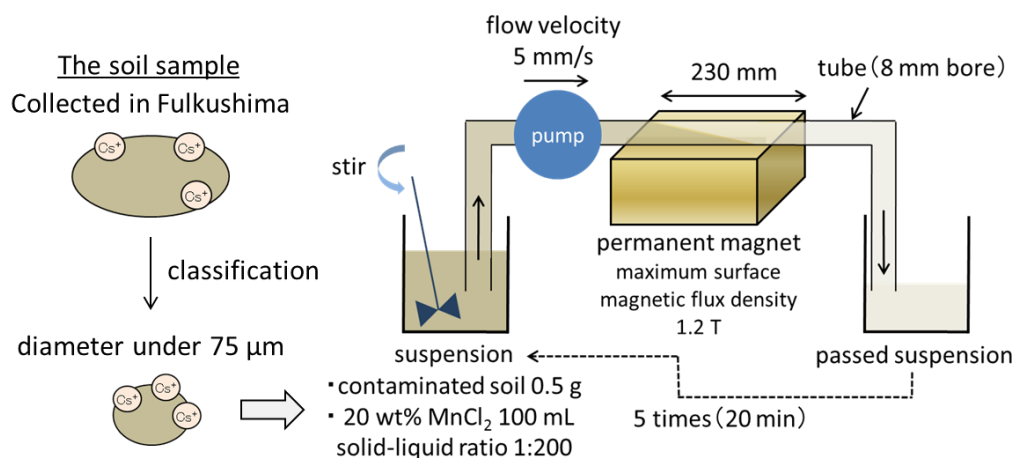


図7 ハルバツハ磁石を利用した磁気分離実験体系

5.2 結果と考察

図8に示すように、分離前の土壌の線量、重量はそれぞれ $14\ \text{cps/g}$, $0.50\ \text{g}$ 、捕捉分は $17\ \text{cps/g}$, $0.07\ \text{g}$ 、通過分は $11\ \text{cps/g}$, $0.39\ \text{g}$ となった。分離前の土壌線量に対し、捕捉分の土壌線量は 20 % 程度増加し、通過分の土壌線量は 20 % 程度低下した。この結果より、高線量土壌と低線量土壌への分離に成功したことを確認した。一方、通過した低線量土壌の重量は捕捉された高線量土壌の重量の 6 倍程度となった。

以上より、磁気アルキメデス法によって、汚染土壌を高線量土壌と低線量土壌に分離できることが確認できた。そして本結果より、磁気アルキメデス法を用いた磁気分離法によっ

て、汚染土壌を減容化できる可能性が示された。今後は、強磁場を生成可能な超電導磁石の使用、循環回数の最適化や、用いる媒質の選定を行い、本技術の実用化に向けた検討を進める予定である。

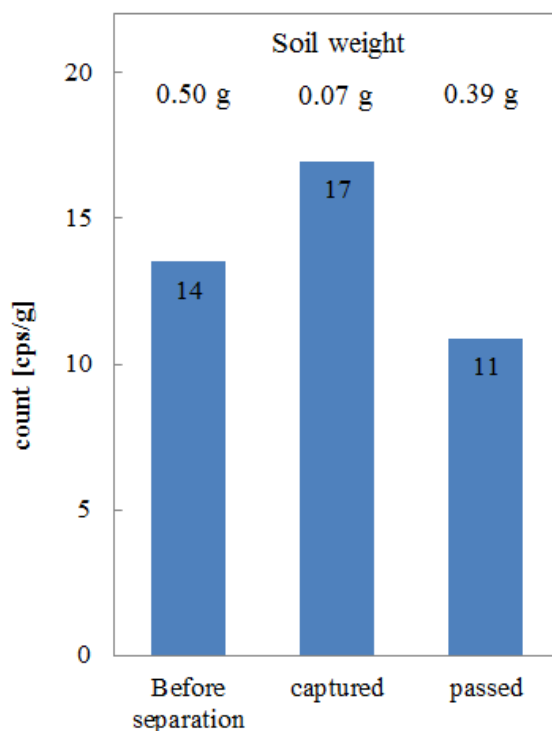


図 8 汚染土壌の分離結果

6 結言

本研究は、放射性セシウムによって汚染された土壌に対する減容化技術の開発を目的とし、磁気アルキメデス法を用いた磁気分離法についての検討を行った。土壌中には、セシウム吸着能が低い反磁性の 1:1 型粘土鉱物と、セシウム吸着能が高い常磁性の 2:1 型粘土鉱物が存在するため、超電導磁石を用いて、これらを分離することで、汚染土壌の減容化が実現できると考えられる。

まずモデル実験として、1:1 型粘土鉱物と 2:1 型粘土鉱物の分離を検討した。その結果、磁気アルキメデス法によって、1:1 型と 2:1 型を高効率に分離できることを確認した。次に、福島汚染土壌に対し、磁気アルキメデス法を適用した。その結果、高線量土壌と低線量土壌への分離に成功した。そして本結果より、汚染土壌を減容化できる可能性が示された。

7 参考文献

- 1) X. Guichet, M. Fleury, E. Kohler, “Effect of clay aggregation on water diffusivity using low field NMR”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 327, pp. 84-93, 2008.

- 2) J. D. Russell, A. Birnie and A. R. Fraser, "High-Gradient-Magnetic-Separation (HGMS) in soil clay mineral studies," *Clay Minerals*, vol. 19, pp. 771-778, 1984.
- 3) N. Feng, G. Bitton, P. Yeager, J. Bonzongo and A. Boularbah, "Heavy Metal Removal from Soils Using Magnetic Separation: 1. Laboratory Experiments," *Clean*, vol. 35, pp. 362-369, 2007.
- 4) S. Igarashi, N. Nomura, F. Mishima, Y. Akiyama and S. Nishijima, "Study on magnetic separation for decontamination of cesium contaminated soil by using superconducting magnet," *Physica C*, 2014.
- 5) F. Fujishiro, K. Ishii, S. Matsuyama, H. Arai, A. Ishizaki, N. Osada, H. Sugai, K. Kusano, Y. Nozawa, S. Yamauchi, M. Karahashi, S. Oshikawa, K. Kikuchi, S. Koshio, K. Watanabe, Y. Suzuki, "Micro-PIXE evaluation of radioactive cesium transfer in contaminated soil samples," *Nucl. Instr. Meth. B*, 2013.

謝辞

本研究を進めるにあたって、研究方針や実験での検討事項に関して自主性を尊重していただきながらも、多くの有意義な議論と助言をして下さった西嶋茂宏教授に心から感謝申し上げます。

博士論文の執筆にあたって副査を御担当していただいた共生環境評価領域の近藤明教授、量子線生体材料工学領域の秋山庸子准教授に厚く御礼申し上げます。秋山庸子准教授におかれましては、学部生のころから研究のいろはについて基礎からご教示いただきましたこと、重ねてお礼申し上げます。

学会への引率や磁気分離に関する装置の使い方や実験方法のご指導をしていただいた三島史人准教授に深く感謝いたします。

Cs⁺イオン濃度測定のために、ICP-MS を貸して下さった薬学部の平田収正教授、原田和生助教授に心より御礼申し上げます。豊中のRIセンターでの使用手続きや実験方法のご指導をしていただいた高橋成人講師に厚く御礼申し上げます。Ge 半導体検出器による放射線測定器の使用方法を丁寧にご指導してくださった誉田義英准教授に深く感謝いたします。

福島大学の研究施設の使用等でご協力していただいた福島大学の樋口良之教授に深謝申し上げます。福島県での現地実験の際に、実験場所を提供していただいたプレオ・エコロジーファーム霊山町店の皆様、本宮市役所の皆様、菊池製作所の皆様に心から感謝致します。

除染グループに所属した歴代の学生の皆様には、日ごろの議論からシミュレーションや現地の実験等において、数多くのご協力をいただきました。感謝いたします。

お忙しい中、福島県での現地実験に帯同していただき、実験の手配や補助をしていただいた豊田亘博氏、大槻宗司氏、日頃から気軽に声をかけていただいた大河原賢一氏、堀出文男氏に厚く御礼申し上げます。実験で使用する容器の加工等を指導していただいた岩本謙一氏、実験室の実験器具の保全や備品の整備などで研究環境を整えて下さった森達也氏に深く御礼申し上げます。

私たちが研究活動を円滑に行えるように、様々な方面から支えて下さった鈴木一代さん、斉藤由美さんに、心から御礼申し上げます。

本研究の一部は環境省総合推進費「セシウムの動態解析に基づく除染シナリオの構築と磁気力制御型除染法の開発」(5Z-1301)によって行われました。