

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 2 日現在

機関番号：34419

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26550071

研究課題名(和文)イオン液体電極を用いた電気化学反応による放射性セシウム汚染土壌再生技術

研究課題名(英文)Reproduction technology of radioactive cesium contaminated soil by the electrophoresis reaction using an ionic liquid electrode

研究代表者

井原 辰彦 (IHARA, Tatsuhiko)

近畿大学・工学部・教授

研究者番号：50133541

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：川俣町山木屋小学校校庭のセシウム汚染土壌を予めキレート剤であるクエン酸とともに、遊星ボールミルによって粉碎し、洗浄後、電気泳動を行うことで60%程度の除染率を達成できた。現地実験で行ったパイロットスケール実験では、汚染土壌5kgに対して70%の除染率を得た。また、電気泳動装置に用いた多孔質アルミニウム電極について、電極内部へのセシウム吸蔵能力を、安定同位体セシウム塩化物を用いた擬似汚染水を対象に調べた。その結果、セシウムは電圧の印加とともに速やかに電気吸蔵され、一旦吸蔵したセシウムは電極の極性を逆にしても放出されることはなく、セシウム汚染水対策技術として期待できることを発見した。

研究成果の概要(英文)：The decontamination rate of about 60% has attained for the cesium contamination soil of the Yamakiya Kawamatamachi Elementary School schoolyard by electrophoresis method at which the soil was ground preliminary with the citrate using the planet ball mill. In the pilot scale experiment conducted in the local experiment, the decontamination rate of 70% was obtained against 5 kg of contaminated soil. About the porous aluminum electrode used for the electrophoresis apparatus, the cesium occlusion capability inside an electrode was investigated for the pseudo-contaminated water which used the stable isotope cesium chloride. As a result, electric occlusion of the cesium is promptly carried out with application of voltage, and even if the occluded cesium makes polarity of an electrode reverse, it is not released, and it can be expected as cesium contamination water treatment technology.

研究分野：無機工業化学

キーワード：セシウム汚染土 除染 電気泳動 イオン液体

### 1. 研究開始当初の背景

筆者らが所属する近畿大学は川俣町から震災復興アドバイザーを受諾し、オール近大福島県川俣町支援プロジェクト(オール近大プロジェクト)を、川俣町が抱える様々な問題に対応しながら町の復興を支援する目的で2013年に立ち上げ、原子力研究所、医学部、農学部、薬学部、理工学部、工学部、文芸学部等から多くの研究者が様々な活動を展開している。我々除染チームはオール近大プロジェクトに先駆けて2012年3月に活動を開始した。中でも近畿大学原子力研究所所員は2011年4月から放射線測定による放射線環境の把握を開始した。除染チームが川俣町を視察したのは活動開始に当たる2012年3月のことで、広大な大地を廻りながら仮置き場にオレンジ色のフレコンバッグがクレーンで次々と積み上げられている様子を視察した際、仮置き場や中間貯蔵施設に保管されている汚染土壌の減容化に繋がるラジオセシウム(Cs)汚染土壌の再生技術開発の必要性が窺えた。すなわち、除染作業で集められた大量のCs汚染土壌の再生技術である。その場合、農地の土壌については再利用可能な技術が望まれる。

### 2. 研究の目的

川俣町山木屋小学校校庭のセシウム汚染土壌の除染を目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) イオン液体

イオン液体はその名前の通り広い温度範囲で液体として存在する塩で、蒸気圧が低く、熱安定性に優れており、電気伝導性が高い。電位窓が広く、燃料電池やスーパーキャパシタの電解質をはじめ、化学合成やバイオテクノロジー分野でも新たな用途を生んでいる<sup>3)</sup>。ここでは、イオン液体そのものを電極とするイオン液体電極を提案し、電気泳動の原理を利用した土壌からの放射性Cs除去について検討した。本実験で使用したイオン液体はイミダゾリウム塩系を中心に4種類を選び、担当の研究室で合成した。

#### (2) サンプル土壌

ラジオセシウム汚染サンプル土壌は川俣町の山木屋小学校の校庭表土の粒子径125 $\mu\text{m}$ 以下の篩取分を使用した。なお、サンプル土壌はイオン交換水で煮沸してもCsイオンの溶出は認められないことをあらかじめ確認した。

#### (3) 電気泳動装置

##### ① ラボ用電気泳動セル

ラボ実験で使用した電気泳動セル(ラボ用セル)の概略を図1に、また、ラボ用セ

ルの下部電極の様子と全容の写真を図2に示す。

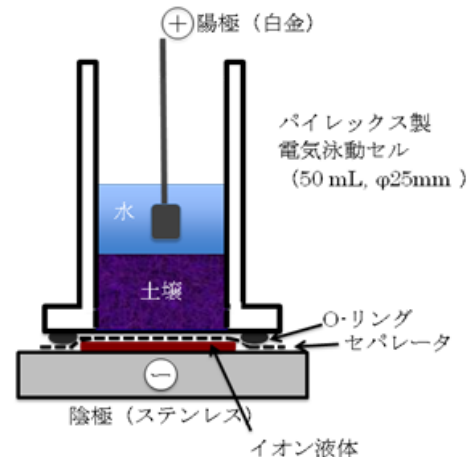


図1 ラボ用電気泳動セルの概略図



図2 ラボ用セルの下部電極(写真左)と組み立てたセルの全容(写真右)。

##### ② フィールド実験用泳動電極

現地でのフィールド実験ではラボ実験での汚染土15g規模に対して数kg規模を想定し、容量は62.5Lにスケールアップしたタイプのセル(柵型泳動セル、図3)を提案した。

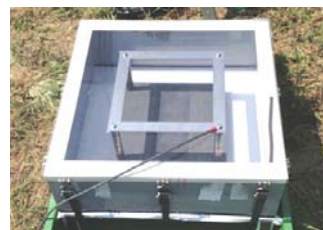


図3 フィールド実験用柵型泳動セル

##### (4) 測定

電気泳動処理後の放射能は特に断らない限り放射能測定モニターRAD IQ FS200(千代田テクノル製)によるカウント測定をルーチンとして行い、特に重要と思われるサンプルについては近畿大学原子力研究所においてGe半導体検出器IGC1619(PGT製)とガンマ線スペクトロメトリ用ソフトウェアガンマスタジオ(SEIKO EG&G製)による測定を実施し、処理前後の比放射能(Bq/g)を比較した。

ルーチン測定は処理後のサンプル土壌8gを容量100mLのプラ壺容器に採取し、本体のマリネリ容器の中央に設置し、行っ

## 4. 研究成果

### (1) 汚染土壌の経年変化

図4に示したように、本法による除染率は時間の経過とともに低下し、本研究を開始した2012年度当初は80%近い除染能力を発揮していたが、2年経過後の2014年度においては20%を切る程度まで低下することが明らかになった。これは、セシウムイオンの土壌中での安定化が原因で、時間経過とともにより安定に吸着できる粘土質成分の吸着サイトに移動する結果と判断される。実験に用いた土壌は密閉容器に閉じ込めた状態で実験室に保管した状態であるが、その状態でもこのような安定化が確認された。

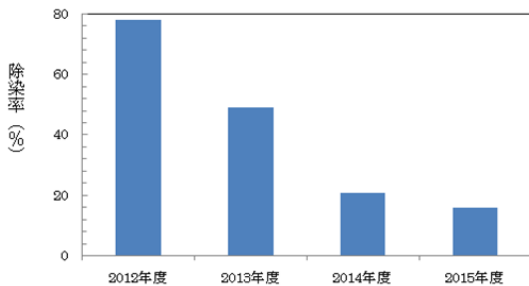


図4 電気泳動的手法によるセシウム汚染土壌の除染率とその経年変化

したがって、セシウム汚染土壌の除染手法としては、除染が最も困難な粘土成分を対象とした検討を進めるのが重要と思われる。また、その除染が困難な粘土質成分中に取り込まれたセシウムイオンを電気泳動法によって除去するために、電気泳動法を適用前の前処理として土壌の混合粉碎処理について検討した。

### (2) 粘土質成分の分取方法

粒子径125 $\mu\text{m}$ 以下のサンプル土壌から粘土質成分を分取し、使用した。分取の方法は以下のとおりである。

サンプル土壌をビーカーに取り、土壌を激しく攪拌した後、静置し、沈降速度の違いによって砂質と粘土質を分離・分取する方法を検討した。攪拌方法は超音波を使用する方法とペイントシェーカーを使用する方法の2通りについて検討した。図5は100Wの出力で30分間超音波を照射し、静置後、粘土質成分吸引分離する一連の操作を示したものである。

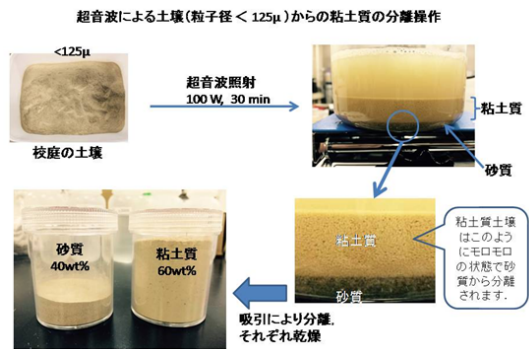


図5 超音波照射による沈降によるサンプル汚染土壌の砂質成分と粘土質成分の分離の様子

この操作によって、元の粒子径125 $\mu\text{m}$ 以下の篩取分のうちの約60%が粘土質成分であることがわかった。これら元のサンプル土壌と砂質および粘土質成分の放射能を測定したところ、それぞれ915.0 cpm/g, 411.6 cpm/g, 1489.1 cpm/gを示した。以上の結果より、粘土質成分の比放射能が最も高いことが明らかになった。以後の除染実験は分離操作を行い、分取した粘土質成分、すなわち、除染が最も困難な成分を対象に行うこととした。

図6は攪拌羽根を使用したペイントミキサーで4時間攪拌し、静置後、粘土質成分吸引分離する一連の操作を示したものである。



図6 超音波照射による沈降によるサンプル汚染土壌の砂質成分と粘土質成分の分離の様子

図7は超音波照射法とペイントミキサー法でのサンプル土壌から分離される砂質および粘土質成分それぞれの割合と非放射能を示したものである。ペイントミキサー法と超音波照射法を比較すると、ペイントミキサー法で回収できた粘土質成分は37%であるのに対し、超音波照射法では60%と高い値を示し、それぞれの比放射能も1228 cpm/gから1489 cpm/gと、より高濃度にセシウムイオンを含む粘土成分が分取されていることが示されている。



分離方法の違いによる砂質、粘土質各成分の比放射能の比較

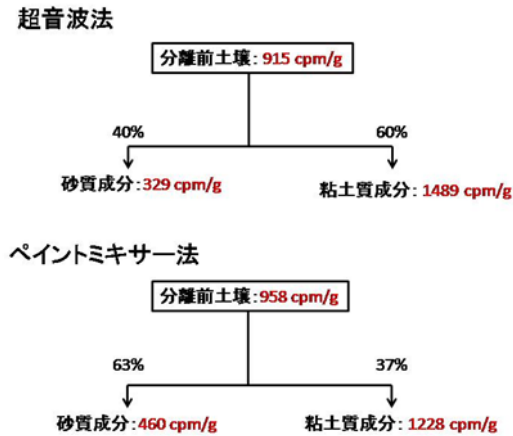


図 7 分離方法の違いによる砂質、粘土質各成分の比放射能の比較

一方で、砂質成分においてはペイントミキサー法で分取した成分の比放射能は 460 cpm/g であるのに対して超音波照射法での分取成分は 329 cpm/g と分離前のサンプル土壌と比べると 1/3 程度に低下しており、超音波照射法を採用することでより確実な砂質成分と粘土成分の分離ができていることが確認された。

### (3) 塩+キレート添加系の粉砕処理と除染の効果

4の(2)で明らかになった超音波照射法による砂質成分と粘土質成分の効率的な分離操作によって分取された粘土質土壌を対象に、吸着しているセシウムイオンを置換させる目的で粘土質土壌に各種アルカリ金属イオン共存下で粉砕し、その後電気泳動での除染を試みた。粉砕処理は容量 500 mL のジルコニアポットを最大 4 個セットできる遊星ボールミル（フリッチュ製）を使用した。粉砕方法は、粘土質土壌 15 g に所定量の塩を加え、直径 10 mm のジルコニア製ボールを 1 ポットあたり 150 個装填し、水を 50 mL 加えた後、所定の時間粉砕した。粉砕処理後、試料を取り出し、十分な水で洗浄し、添加した塩類を除去した。洗浄後の土壌を電気泳動セルに装填し、100 V、60 分間電気泳動処理を行った。

予備実験よりアルカリ金属イオンの添加が有効であることがわかったので、次により安価に入手できる塩類として塩化カルシウムを選んだ。また、錯体形成能を持つ試薬としてクエン酸（CA）、クエン酸三アンモニウム（ACT）および EDTA を選び、土壌+塩+キレート剤の 3 成分を混合粉砕することで除染効率を高める効果を狙った。なお、粉砕処理後の試料は添加した塩類およびキレート剤を十分に除去後、電気泳動実験に供した。

結果より、土壌+塩+キレート剤の 3 成分を混合粉砕し、その後電気泳動による除

染を行うことによって、更に高い除染率を実現できることを見出した。特に試料名 H の CaCl<sub>2</sub> を 3g、ACT を 4 g を添加した系の除染率が最も高い 60.7% を発揮することがわかった。

表 1 土壌+塩+キレート剤の 3 成分を混合粉砕条件と除染率

試料名 <sup>a)</sup>	CaCl <sub>2</sub> (g) <sup>b)</sup>	CA(g) <sup>c)</sup>	EDTA(g) <sup>d)</sup>	ACT <sup>e)</sup>	除染率* (%) <sup>f)</sup>
E <sup>o)</sup>	4 <sup>o)</sup>	4 <sup>o)</sup>	- <sup>o)</sup>	- <sup>o)</sup>	52.2 <sup>o)</sup>
F <sup>o)</sup>		- <sup>o)</sup>	4 <sup>o)</sup>	- <sup>o)</sup>	43.1 <sup>o)</sup>
G <sup>o)</sup>	3 <sup>o)</sup>	4 <sup>o)</sup>	- <sup>o)</sup>	- <sup>o)</sup>	59.3 <sup>o)</sup>
H <sup>o)</sup>		- <sup>o)</sup>	- <sup>o)</sup>	4 <sup>o)</sup>	60.7 <sup>o)</sup>

\*除染率：

100 - (除染後の粘土質成分の比放射能(cpm/g) / 除染前の粘土質成分の比放射能(cpm/g)) × 100

\*\*：土壌に対する混合割合

### (4) フィールド実験

4の(3)のラボ実験で最も高い除染率を示した土壌+塩+キレート剤の 3 成分を混合粉砕後、電気泳動による除染についてフィールド実験を行った。

フィールド実験においては除染対象土壌は超音波を利用する方法で分取した粘土成分のみではなく、125 mm 以下の粒子サイズの土壌全体を対象とした。分級した土壌は 4の(3)において最も効果が確認された G（クエン酸）および H（クエン酸三アンモン）の条件で混合粉砕処理を行い、粉砕後の土壌は添加した塩類およびキレート剤を十分に除去した後、電気泳動実験を行った。なお、電気泳動実験は 1 バッチ 5 kg の土壌を対象に実験を行い、回収した試料について Ge 半導体検出器による測定を行った。電気泳動条件は 100 V、1 時間である。

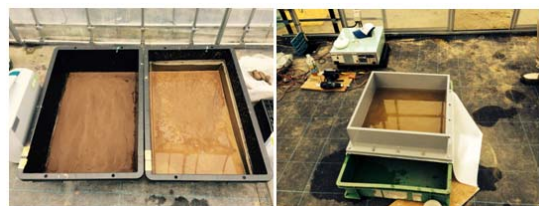


図 8 左は<125 mm 以下に分給された土壌（左：農園土壌、右：校庭土壌）。右は電気泳動実験装置と電気泳動実験の様子。

クエン酸を使用した場合の試料を I、クエン酸三アンモンを使用した場合の試料を J として Ge 半導体検出器での測定結果を表 2 に示した。

クエン酸およびクエン酸三アンモンのいずれを用いた場合もほぼ 70% の除染率が得られた。この結果はラボ実験の結果と比べるとより高いことがわかる。これはラボ実験で対象とした土壌は超音波を使用し 125 μ 以下の土壌から粘土質成分のみを分取したサンプルであったのに対して、フィ

ールド実験では 125  $\mu$  以下のすべての成分を対象としたことによる数値と判断される。

表 2 土壌+CaCl<sub>2</sub>+キレート剤の3成分を混合粉砕条件と除染率

試料	重量 (g)	測定器	係数時間 (s)	Cs-134 (Bq/g)	Cs-137 (Bq/g)	除染率 (%)
Control	10.216	Ge No.2	1800	6.89 $\pm$ 0.15	30.21 $\pm$ 0.32	-
I	11.685			2.04 $\pm$ 0.08	9.27 $\pm$ 0.16	69.3
J	10.290			2.27 $\pm$ 0.09	9.43 $\pm$ 0.18	68.8

除染率\* : Cs-137 で計算

なお、実験に使用した多孔質アルミニウム自体、水中に溶存する金属イオンに対して良好な電気吸蔵特性を示すことが明らかになったので、これについてはスマートプロセス学会誌, Vol. 4, No. 6 (2015) に投稿 (特許出願済) を行ったので参照されたい。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

井原辰彦, 田中尚道, 山西弘城, 野間 宏, “多孔質アルミニウム電極への電気吸蔵に依る水溶液中セシウムイオンの回収”, スマートプロセス学会誌, 査読有, Vol. 4, No. 6 (2015), 298-302

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 多孔質アルミニウム電極を用いる金属イオン含有水溶液中の金属イオンの電気化学的吸蔵除去方法及び装置

発明者: 井原辰彦, 山西弘城, 田中尚道, 野間宏, 山下義晴

権利者: 学校法人近畿大学, 株式会社ア・アトムテクノ近大, イー・アンド・イー株式会社

種類: 特許 (通常出願)

番号: 特願 2015-028788 号

出願年月日: 平成 27 年 2 月 17 日

国内外の別: 国内

名称: 金属イオンの電気化学的吸蔵除去方法  
発明者: 井原辰彦, 山西弘城, 田中尚道, 野間宏, 星谷隆嗣

権利者: 学校法人近畿大学, 株式会社ア・アトムテクノ近大, 東洋アルミニウム株式会社

種類: 特許 (通常出願)

番号: 特願 2016-027321 号

出願年月日: 平成 28 年 2 月 16 日

国内外の別: 国内  
○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

[http://bio-chemi.hiro.kindai.ac.jp/?page\\_id=178](http://bio-chemi.hiro.kindai.ac.jp/?page_id=178)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

井原 辰彦 (IHARA, Tatsuhiko)

近畿大学・工学部・教授

研究者番号: 50133541

(2) 研究分担者

田中 尚道 (TANAKA, Naomichi)

近畿大学・バイオコークス研究所・教授

研究者番号: 20257984

北岡 賢 (KITAOKA, Satoshi)

近畿大学・工学部・講師

研究者番号: 50457602

(3) 連携研究者

山西 弘城 (YAMANISHI, Hirokuni)

近畿大学・原子力研究所・教授

研究者番号: 10240061