



# 展 TENBO 望

## 磁気分離による汚染土壌の減容化の試み



西嶋 茂宏  
Nishijima Shigehiro  
(大阪大学大学院工学科)

### 1 まえがき

福島第一原子力発電所事故に伴い、発電所周辺地域に大量の放射性物質が放出された。中でも放射性セシウム（134あるいは137）が、現在の放射性物質による被害の主要因となっている。住民の生活の安全の確保や被災地域の復興のためには、土壌の除染が必要と考えられる。土壌に関する除染は2つの段階に分けられ、ここでは“除染”と“減容化”という言葉を使用する。現在、除染現場では、“除染”とは線量の高い汚染地域の表土剥ぎ取りや下枝の伐採を意味しているため、本稿でもこの定義に従う。一方、ここで報告する磁気分離技術は減容化の一手法であり、汚染土壌の低線量化である。減容化は見方を変えると、放射性セシウムの濃縮された少量の土壌（あるいはセシウムを吸着した吸着剤）と低線量化された多くの土壌に分けることを意味しており、当然であるが、濃縮されたセシウムの安定した管理保管も視野に入れておかなければならない。その辺りも視野に入れながら、本技術は開発されつつある。

さて、次に除染に伴って発生する汚染土壌の量を考える。1  $\mu\text{Sv/h}$  以上の土地面積の表土5 cmの剥ぎ取り処理を行った場合、約1.2億  $\text{m}^3$

となり、これは日本全国の一般廃棄物の最終処分場の残余容量に相当する<sup>1)</sup>。農地だけが除染対象となる場合でも1,000万  $\text{m}^3$ を超える大量の汚染土壌が発生する。そのため、今後、汚染土壌の減容化が必須となると考えられる。この問題を解決するための有力な手法として、筆者らは磁気分離法による新たな土壌減容化法を検討している。

### 2 磁気分離技術の概略

図1に当該磁気分離法を使用した減容化技術の概略を示した。まず土壌を分級し粒子径の小さな粘土（あるいはシルト）と砂礫に分ける。そして、粒子径の小さな粘土分に磁気分離を施し、1:1及び2:1型粘土鉱物に分離するのである。以下、このような手法で減容化が期待で

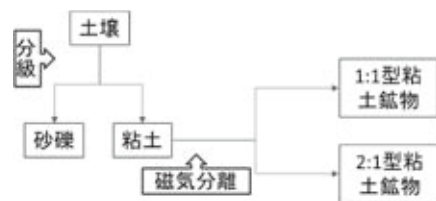


図1 磁気分離法を利用した土壌減容化プロセスの概略

きる理由及び現在までの経過について述べる。

### 3 土壌中でのセシウム (分級を行う理由)

除染を行うに当たり、まず汚染土壌中でセシウムがどこに、どのような状態で存在するかということを知ることが必要である。土壌を構成する粒子成分には有機物と無機物があり、更にそれぞれは細く分類されている。まず、それぞれの成分とセシウムの吸着状態について考察し、分級する意味について考える。

土壌の構成成分を図2に示した<sup>2)</sup>。図中、土壌空気が25%、土壌水が25%、無機物45%、有機物が5%程度である。

有機物の中で粗大有機物とは未分解の動植物の遺骸などがこれに当たり、分解が進むことで腐植物質となる。腐植物質は官能基を多く持つため、高い陽イオン交換容量を示し、1価の陽イオンであるセシウムは吸着される。イオン交換による吸着は選択性が低く、有機物への吸着態は粘土鉱物に吸着されるまでの中間体とされている。土壌全体における20%程度のセシウムがこの有機物に吸着されていると報告されている<sup>3)</sup>。一方、無機物は国際法において、粒径の大きい順に砂礫(粒径2~0.02 mm)、シルト(0.02~0.002 mm)及び粘土(0.002 mm以下)

に分けられる<sup>3)</sup>。粒径の小さいシルト・粘土分では、セシウムを吸着できる表面積が大きい<sup>4)</sup>。実際に、福島県内の土壌ではシルト・粘土分に80%程度の放射性セシウムが吸着していることが報告されている<sup>5)</sup>。福島県内の土壌中のシルト及び粘土の割合はともに10%程度であるため<sup>6)</sup>、シルト・粘土分のみを選択的に取り除くことで、汚染土壌の減容化が可能であると考えられる。これが土壌分級を実施する理由である。なお、シルトは碎屑物で岩石が壊れてできた破片や粒子を意味しており、これらへのセシウムの吸着は砂礫と同じものと考えられる。

さて、シルト・粘土の中でも、特にセシウムを強く吸着する粘土鉱物である2:1型粘土鉱物について述べる。粘土鉱物とは層状ケイ酸塩鉱物を意味し、その構造によって、1:1型と2:1型に分類される。

1:1型粘土鉱物は、主にケイ素と酸素からなる四面体シート(シリカのシート)と主にアルミニウムと酸素からなる八面体シート(アルミナのシート)により単位層が構成される。四面体シート表面には酸素原子、八面体シート表面には水酸基が存在するため、単位層同士の層間は水素結合によって結合している<sup>7)</sup>。一方、2:1型粘土鉱物の単位層は1枚の八面体シートを2枚の四面体シートが挟み込むようにして構成される。この場合、単位層同士の層間は四面体シート表面の酸素原子同士が接しているため、水素結合は生じず、層間はファンデルワールス力により結合している<sup>8)</sup>。

土壌中存在するセシウムの多くは土壌中で負電荷を有する粘土鉱物に吸着される。吸着形態は、粘土層間への吸着及びFrayed edge site (FES) への固定に大別できる<sup>9)</sup>。前述したがセシウムは水溶性で陽イオンとなるので、粘土鉱物に負の電荷が生じている場合に吸着される。粘土鉱物の電荷に

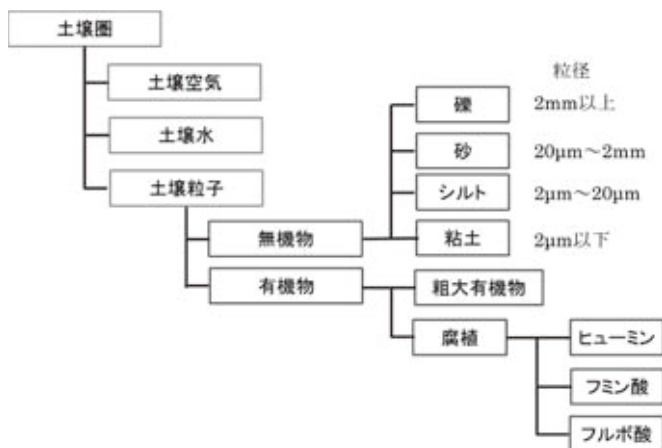


図2 土壌の構成成分

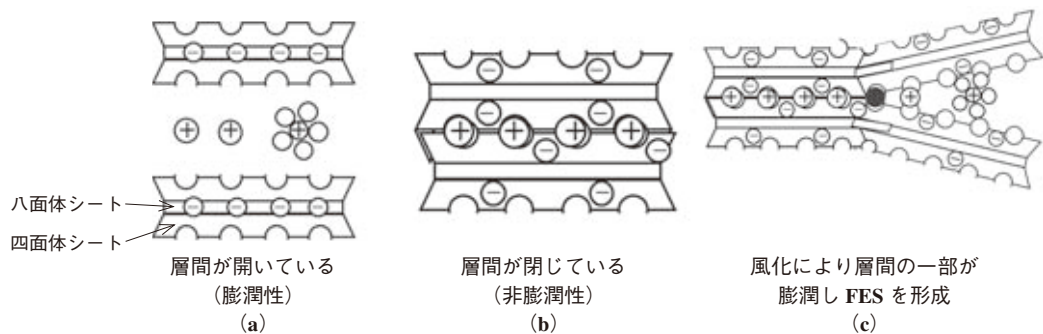


図3 2:1型粘土鉱物の永久電荷へのセシウムの吸着形態

は、大きく分けて変異電荷と永久電荷とからなっている。

変異電荷は周囲の pH の変化により、粘土鉱物表面や腐植に存在する水酸基やカルボキシル基のプロトンの出入りにより正負が変化する電荷である。塩基性環境では粘土表面は負に帯電しているため、セシウムがクーロン力により吸着する（前述の粘土鉱物表面への吸着に相当）。ただし、この電荷にはほかの陽イオンも吸着するので、陽イオン交換（例えば、 $K^+$ 、 $NH_4^+$  など）によりセシウムは脱離する。一方、酸性の溶液の中では粘土は正に帯電するので、セシウムは脱離する。これが理由で土壌を酸あるいはアルカリで洗浄してセシウムを洗い出すことができる。つまり洗浄できるセシウムは変異電荷により吸着しているものである。

一方、粘土は永久電荷と呼ばれる電荷を持つ場合がある。これは、2:1型構造粘土に特徴的な電荷であるが、その生成過程において、四面体シートの  $Si^{4+}$  の一部が  $Al^{3+}$  等のイオンに、八面体シートの  $Al^{3+}$  の一部が、 $Fe^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  等のイオンに置き換わっている。これを同形置換と呼び、その結果各シートの正電荷が不足し、結果としてシート内に負の電荷が生じる（置換率によってシートの電荷は変化する）。この電荷を永久電荷と呼ぶ。この電荷が原因で2:1型粘土は負に帯電するため、陽イオンであるセシウムが吸着される。この電荷は環境の変化によって不変なので、基本的に脱離は困難であ

る。永久電荷によるセシウムの吸着は、粘土構造内部の負電荷の発生位置や同型置換率、風化の程度によって変化する。その代表例を図3に示す。永久電荷を八面体シートに有する場合（図3(a)）、層間へ入り込んだ陽イオン（セシウム）と粘土鉱物中の負電荷との距離が遠いため、クーロン相互作用はそれほど強くなく、層間に入り込んだセシウムは固定されない。このセシウムは  $K^+$  や  $NH_4^+$  等と置換することが可能である。永久電荷を四面体シートに有する場合（図3(b)）、層間へ入り込んだセシウムイオンと粘土鉱物中の負電荷との距離が近いので、相互作用は強く、また、四面体シートの六員環の空隙にセシウムイオンが入り込み、その結果、層間が閉じる。そのため、層間に入り込んだセシウムは固定される（前述、粘土層間への吸着に相当）。また、四面体シートに負電荷を有する粘土鉱物で既に陽イオン（カリウムイオン）で層間が閉じている粘土（雲母等）が風化することで FES と呼ばれるセシウム選択性の高いイオン吸着サイトが生じる（図3(c)）。これは、陽イオンにより既に閉じていた層間が風化により陽イオンが除去されることで膨潤した場合に生じる吸着サイトである。セシウムが FES に吸着されることで層間が再び閉じ、セシウムは固定される。このタイプのセシウムの吸着も安定で容易に脱離しない。なお、1:1型粘土鉱物の層間へのセシウムの吸着・固定は、ほとんど生じないことが報告されている<sup>10)</sup>。

ここまでで、2:1型粘土鉱物にセシウムが強く吸着していること、逆に1:1型粘土鉱物にはセシウムはあまり強く吸着しないことが明らかになった。ただし、2:1型粘土鉱物にも変異電荷による吸着したセシウムは存在する。

この粘土へのセシウムの吸着機構の考察から、2:1型粘土鉱物のみを土壌より分離することができるならば、土壌の減容化に大いに資すると予測される。しかしながら、両者の粘土が混合している状態から、特定の粘土、2:1粘土鉱物のみを大量高速に分離する手法は今まで存在していない。そこでこの分離手法として新たに高勾配磁気分離法を検討することにした。以下、2:1型粘土鉱物の磁気分離について述べる。

#### 4 高勾配磁気分離

磁気分離の可否はそれぞれの粘土鉱物の磁化率に依存する。粘土鉱物の主な構成分子は $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ 、 $\text{Al}_4\text{O}_{12}$ であり、シリカ、アルミナとも磁化率は負であり反磁性を示す<sup>11)</sup>。つまり、同型置換が生じていない粘土鉱物は反磁性を示すと考えられる。一方、同型置換が生じた場合、粘土鉱物の構造内にマグネシウムや鉄が入り込むため、磁化率は置換が起こっていない粘土鉱物とは異なると考えられる。これを実証するため、それぞれの粘土鉱物の代表である、カオリナイト(1:1型粘土鉱物)とパーミキュライト(2:1型粘土鉱物)の磁化測定を行った。図4に測定結果を示す。この結果から、パーミキュライトは磁場強度が増すと磁化が増すため常磁性体であることが分かる。一方、カオリナイトは磁化が減少し負の磁化を増すようになるため反磁性体である。つまり、セシウムを強く吸着するメカニズム(同型置換)が粘土鉱物を

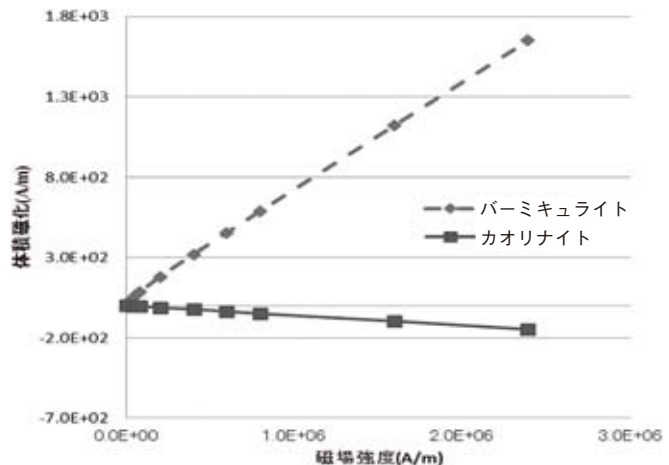


図4 カオリナイト(1:1型粘土鉱物)とパーミキュライト(2:1型粘土鉱物)の磁化曲線

常磁性にすることが明らかになったのである。したがって、物質の磁化率の違いを利用した磁気分離法による減容化が可能であると考えられたのである。さらに、2:1型粘土鉱物は永久電荷によりセシウムを安定に吸着するので、吸着剤の代替品として使用が可能である。特に磁氣的に制御可能な特徴を有する吸着剤となる。

次に、磁気分離について述べる。磁気分離は、流体に分散している粒子に磁気力を作用させ、その粒子を分離する方法である。粒子に働く力は、磁気力とドラッグ力(流体の流れに伴って粒子に働く力)である。磁気力は対象物質の磁化率及びその体積と外部磁場や磁場勾配により決定される。媒質への磁気力や粒子への浮力は通常は無視される。磁気力がドラッグカを上回ると、粒子を制御することができることになる。粒子に働く磁気力は(1)式で表される。

$$F_m = V(m \cdot \nabla) B \quad (1)$$

ここで $V$ は対象物の体積、 $m$ は粒子の磁化、 $B$ は粒子の位置における磁束密度である。常磁性と反磁性材料の磁化は外部磁場に比例する。(1)式を一次元表示し、磁化を外部磁場(磁束密度)と磁化率で表わすと(2)式が導出

される。

$$F_x = V \frac{\chi}{\mu_0} B \frac{dB}{dx} \quad (2)$$

ここで $\chi$ は磁化率であり、 $\mu_0$ は真空の透磁率である。(2)式から分かるように、常磁性材料あるいは反磁性材料に働く磁気力は磁場と磁場勾配の積に比例する。このため磁気力を大きくするには強い磁場を利用するとともに高い勾配磁場を発生させる必要がある。高勾配磁場を発生させるためには、磁気フィルターを使用する。細い強磁性材料を磁場内に配置すると、その周辺に高い磁場勾配が発生する。この強磁性材料は磁気フィルターと呼ばれ、磁気フィルターを使用した磁気分離システムを、高勾配磁気分離と呼んでいる。対象物は、この磁気フィルターに吸引されることになる。通常のフィルターと異なることは、磁気フィルターの目開きが大きいことである。通常、対象物より小さな目開きのフィルターでしか対象物を捕えることができないが、高勾配磁気分離では、対象物よりはるかに大きな目開きのフィルターを利用することができ、このため圧力損失が小さく、高速処理が可能となる特徴を持っている。

磁気分離に重要なパラメーターは、(2)式にも示されているように、対象物質の体積と磁化率である。高勾配磁気分離は、磁化率の絶対値の比較的大きい範囲に適用可能である。図4のデータから磁化率はパーミキュライトは $7.0 \times 10^{-4}$ 、カオリナイトは $-6.0 \times 10^{-5}$ であった。粘土粒子を粒子径 $5 \mu\text{m}$ の球体として計算すると、パーミキュライトは容易に磁気分離可能であるが、カオリナイトの分離は困難であることが示される(磁場を強くし流速を落とすなどの条件を整えれば、カオリナイトも磁気分離が可能であるが、工業的に利用できる条件では磁気分離は難しい)。

## 5 高勾配磁気分離法による汚染土壌の減容化

福島県の汚染土壌の減容化を実施した。まず、図1に示したように湿式分級によりセシウムが濃縮されているシルトや粘土鉱物のみを分離した。その後、高勾配磁気分離法により土壌懸濁液中の2:1型粘土鉱物の分離を行った。高勾配磁場を形成するため磁気フィルターとして、フィルターの洗浄が容易である理由で、鉄球(直径2 mm)を使用し、磁場発生源に永久磁石を利用して分離を試みた。実験体系と実験風景を図5に示す。湿式分級した後の、水に分散している粘土鉱物を磁気分離装置にポンプで誘導し、磁気分離を実施した。

除染効果は磁気分離前後の放射線測定により評価し、結果を図6に示す。フィルターに吸着した粘土(鉄球補足)と流出した分散粘土(鉄球通過)を回収し、放射線測定を実施した。図から分かるように物理的手法(磁気分離)のみにより約40%の放射線量の低減率が得られ、本実験により基本原理は実証されたと言える。

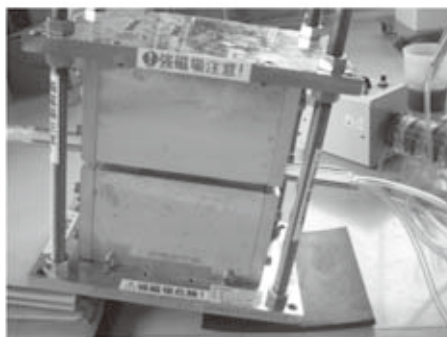
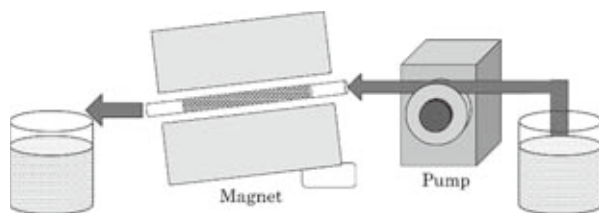


図5 磁気分離を用いた汚染土壌減容化実験のフロー図と実験風景

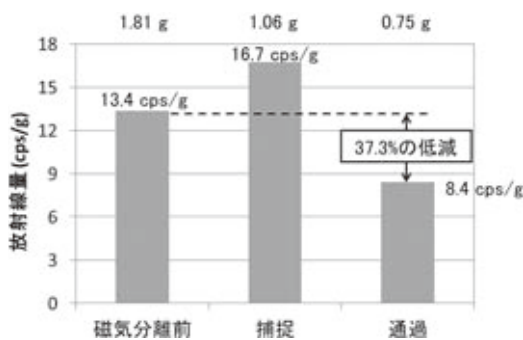


図6 汚染土壌の磁気分離結果  
 図中鉄球補足が磁気分離された成分

本手法を実際に利用できる技術として発展させるためには、更なる除染率の向上が必要であるが、このため、分離できなかった土壌成分の詳細な分析を実施している。

具体的には、有機成分の影響、礫（あるいはシルト，1：1型粘土鉱物）等変異電荷からのセシウムの脱離，2：1型粘土鉱物の分離率向上，を中心に調査している。有機成分には水酸基やカルボキシル基が存在し，変異電荷によりセシウムが吸着している。また，礫表面にも有機成分が付着している。これら有機成分の現実的な処理（除染現場で使用可能な処理）の手法も検討している。一方，磁気分離の分離効率も詳細に検討する必要がある。粘土鉱物の分離率評価に関して，現在はX線回折法による粘土鉱物の定量評価を検討している。有機物の存在も粘土鉱物の分散性を低下させ，磁気分離の効率を低下させていることも明らかになっている。さらに磁気フィルター，磁場強度，懸濁媒の流速等の最適化を図り小規模システムの設計を行っている。

## 6 吸着剤としての粘土

ここまで2：1型粘土鉱物はセシウムを安定に吸着することを示し，その磁氣的性質を利用した減容化法について述べてきた。この議論を

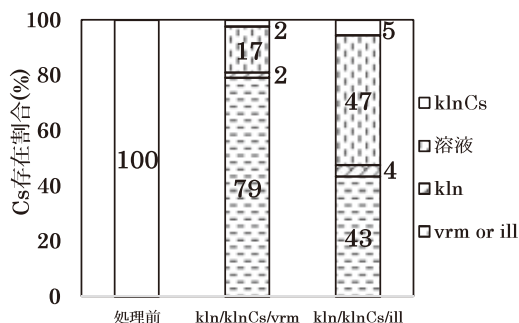


図7 洗浄液中でのセシウムの移行結果  
 kln：カオリナイト，vrm：パーミキュライト，  
 ill：イライト，klnCs：カオリナイト吸着セシウム

更に進めると，2：1型粘土鉱物の性質を利用した吸着剤の代替品としての可能性に至る。さらには，安定な保管・管理のための吸着剤としても利用の可能性も視野に入ってくる。そこで，まず吸着剤としての可能性を評価するため，1：1粘土鉱物のカオリナイトに吸着したセシウムをヨウ化カリウム溶液（0.01 mol/L）で洗浄しつつ，同時に2：1型粘土鉱物のパーミキュライト，あるいはイライトに吸着できるかどうかの検討を行った。つまり変異電荷による吸着セシウムを洗浄液で脱離し，その脱離したセシウムをそのまま同じ洗浄液中に存在する2：1型粘土鉱物に移行させる試みである。実験では非放射性的のセシウムを利用した。結果を図7に示す。実験では，セシウムを吸着したカオリナイトと，吸着していないカオリナイト，パーミキュライト（あるいはイライト）を同時に同量洗浄液に投入し，洗浄後のセシウムの存在場所を調べたものである。パーミキュライトの場合は79%が移行し洗浄液中には17%のセシウムが残存した。イライトの場合は43%が移行し，洗浄液中には47%のセシウムが残存することが明らかになった。いずれの場合も，カオリナイトに残存するセシウムは少量であった。実験から，ヨウ化カリウムの洗浄液中でも2：1粘土鉱物，特にパーミキュライトを利用すれば，セシウムを洗浄液中でもパーミキュラ

イトに移行でき、吸着剤として利用することができることが明らかになった。

## 7 今後の展開

これまで磁気分離法は、主として水の浄化や資源リサイクルの分野を対象として研究されてきたが、現在、その技術が汚染土壌の減容化に展開できる可能性が見いだされた。特に、セシウムの吸着・脱離特性が異なる2種類の粘土鉱物、1:1型粘土鉱物と2:1型粘土鉱物の磁化率の違いを利用した分離法は減容化のみにとどまらず、セシウムを選択的に強く吸着する吸着剤の製作になる可能性が示された。このため、これまで必要とされてきた吸着剤を利用せず、安定的にセシウムの保管ができると考えられる。この吸着剤は磁氣的に制御可能である特徴を有することになる。すなわち保管中の飛散事故に対して容易に対処可能であると考えられる。

これまでの結果から、磁気分離を用いた汚染土壌の減容化は、その原理を実証することができたと言える。今後は実用化を目指し、工業技術として展開する段階に至っている。

### 参考文献

- 1) 森口祐一，環境省環境回復検討会（第2回）－資料7「空間線量別・土地利用別面積の推計結果（汚染土壌量，廃棄物量推計の基礎データとして）」(2011)
- 2) 小田原孝治，和田信一郎，土壌診断のための土壌科学の基礎（2011）
- 3) 塚田祥文，土壌から作物への放射性核種の移行，第34回農業環境シンポジウム（講演要旨集）(2011)
- 4) 文部科学省原子力災害対策本部，放射線量等分布マップ関連研究に関する報告書（第2編）(2012)，[http://radioactivity.mext.go.jp/old/ja/distribution\\_map\\_around\\_FukushimaNPP/5600\\_201203131000\\_report2-1.pdf](http://radioactivity.mext.go.jp/old/ja/distribution_map_around_FukushimaNPP/5600_201203131000_report2-1.pdf)
- 5) 保高徹生，三浦俊彦，大山将，張銘，駒井武，放射性物質の土壌中の深度方向の分布および土壌洗浄法の適用性試験結果について(2011)，[http://staff.aist.go.jp/t.yasutaka/Aist-Risk/110927\\_files/20110927Rad-Depth-washfinal.pdf](http://staff.aist.go.jp/t.yasutaka/Aist-Risk/110927_files/20110927Rad-Depth-washfinal.pdf)
- 6) 農林水産省，農地土壌の放射性物質除去技術（除染技術）について(2011)，<http://www.aec.go.jp/jicst/NC/iinkai/teirei/siryos2011/siryos37/siryos1.pdf>
- 7) 長沢敏之助，粘土鉱物と生命の起源，静岡大学地球科学研究報告，**14**，27（1988）
- 8) 白水春雄，粘土鉱物学（新装版）－粘土科学の基礎一，p.108，朝倉書店（2011）
- 9) 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，農業技術研究報告書，**31**，75（2012）
- 10) Sposito, G., Skipper, N.T., Sutton, R., Park, S-H., Soper, A.K., Greathouse, J.A., Surface geochemistry of the clay minerals, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 3358 (1999)
- 11) Lide, D.R., Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (2008-2009)