

新機能紙產品 — 去除放射性污染物質用途之吸著型沸石機能紙及彈性包裝袋的開發

蘇裕昌*

New Functional Paper Products — Development of Decontamination Paper of Radioactive Substances Incorporating Adsorbent Zeolite and Flexible Container Bags

Yu-Chang Su*

一、背景

2011 年 3 月 11 日在日本東北地方在發生之太平洋海邊的地震及海嘯致使位於福島縣双葉郡大熊町之東京電力公司的福島第一核能發電所發生核災，導致大量的放射性物質在環境中釋出、以福島縣為中心之寬廣範圍的地區均變為放射性物質環境污染區。自 2012 年 3 月起日本政府與地方自治體、大學、研究機關、民間企業、非營利團體 (NPO) 等積極的進行放射性物質環境污染的修復技術的開發與研究。其中之一為天然沸石的利用極受到重視。

本報告內容包含沸石的概說、沸石的結晶構造與沸石機能紙處理條件對對鈾的吸著現象的影響、實驗室內的實驗結果、沸石機能紙或袋的利用方法進行說明及介紹。

二、沸石的概說

(一)、沸石的化學組成

沸石是屬於鹼金屬與鹼土類金屬類含有結晶水的鋁矽酸

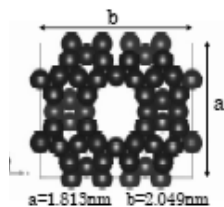


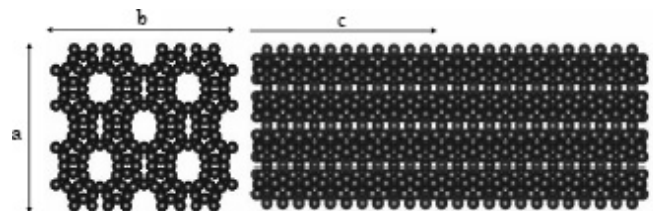
圖 1 為沸石單位胞的模式與分子構造圖(武島 et al., 2012)

自然狀態時沸石結晶中隨配對離子的鹼金屬及鹼土類的金屬種類的不同、沸石種類的不同等、而由所不同。馬爾登沸石(Malden zeolite)中有、鈉 (Na⁺)、鉀 (K⁺)、鈣 (Ca²⁺)。以這些離子做為交換性陽離子與水溶液中其他的陽離子交換 (離子交換反應) (圖 2)。陽離子的交換量採用

鹽。化學式分別為馬爾登沸石(Mordenite) : (Ca, K₂,Na₂) [AlSi₅O₁₂]₂ · 7H₂O、斜沸石(Clinoptilolite) : (Ca, Na₂) [Al₂Si₇O₁₈] · 16H₂O。

(二)、沸石的結晶構造與吸著現象

沸石的結晶構造是以矽原子 (Si) 為中心以 4 個氧原子 (O) 配位之正四面體 (SiO₄ 四面體) 為其基本構造、由隣接四面體的共用頂點的氧原子聚合而成。另外，一部分的 Si 被鋁原子 (Al) 置換，形成 SiO₄ 四面體與 AlO₄ 四面體的網目構造。這種沸石類立體網目狀構造的網目孔洞的一部分遠較其他礦物顯著的大的孔洞為其特徵。圖 1 為構成沸石單位胞的模式圖，由小環 (五圓環) 圍繞形成中央的大環 (十二圓環)、沿空洞的伸長方向 (c 軸側) 延伸 (圖 1)。由於 Si⁴⁺ 與 Al³⁺ 的電荷的價數不同、與 Al 結合的氧原子帶陰電荷 (-)，為了補充電荷的不均衡而與鹼金屬或鹼土類金屬配對離子形成結晶構造 (圖 2)。



Schollenberger 法等試驗方法測定、以陽離子交換容量 (Cation Exchange Capacity : C.E.C) 表示之，一般，以單位重量 (100 g) 的微當量數 (meq) 作為沸石離子交換体的性能指標。陽離子交換容量依離子種類不同而異。對 1 價的陽離子的交換選擇性依

$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Sr^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Li^+$

順列遞減，在 1 價的陽離子中以對鉯離子 (Cs^+) 的交換選擇性最高。對 鉯 (Cs) 離子對馬爾登沸石具高吸著選擇性是由於鉯離子的尺寸 (直徑 0.338 nm) 較其他的 1 價陽

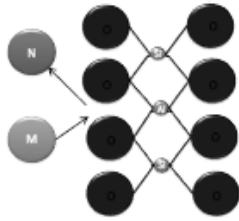


圖 2 沸石結晶構造與陽離子交換作用 (武島 et al., 2012)

離子 (Rb^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+) 與沸石結晶構造的孔洞大小 (約 0.4~0.8 nm) 最為接近，影響過濾作用而有吸著效果。 Cs 離子的吸著位置雖不限於在如 圖 3 所示的位置，而且在這些位置 K 、 Rb 等離子徑較大的離子也可進入吸著，但仍可說是最為適合 Cs 鉯離子進入吸著的位置。

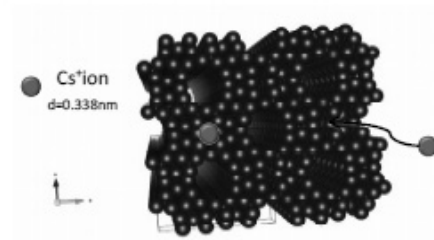


圖3 馬爾登沸石對鉯離子的吸著模式圖 (武島 et al., 2012)

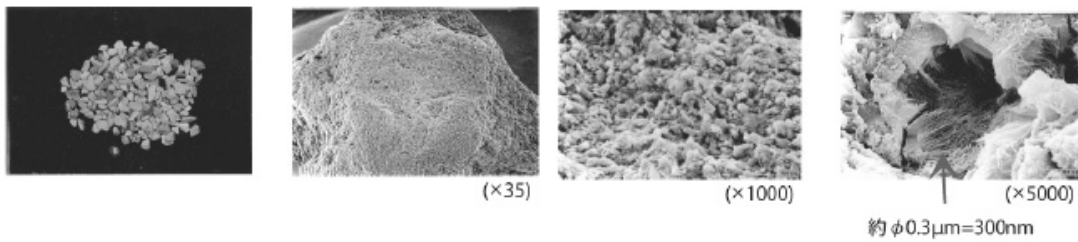


圖 4 沸石的外觀形態及掃描電子顯微鏡照片 (武島 et al., 2012)

馬爾登沸石的巨視構造為針狀或為纖維狀構造 (如圖 4)。由纖維狀物質的斷面設定為圓形則直徑約為 300 nm、因此其斷面積為 $70,650\text{ nm}^2$ 。由馬爾登沸石單位胞 (圖 1) 的斷面積為 $3.71\text{ nm}^2 (=a \times b)$ 之故，因此單位胞結晶約具 19,000 倍的斷面積。這可以說是結晶構造存在有無數的微細孔與結晶表面的陰電荷之故，因此，沸石能維持高陽離子換容量，考量其對鉯離子的高選擇性可以說是為一種優良的鉯吸著資材。

(三)、沸石吸著試驗

為了確認沸石對鉯 (Cs) 的吸著特性，①. 變化處理時的 pH、②. 變化鉯的粒徑、③. 重複吸著試驗等 3 種室內吸著試驗。試驗方法及處理結果如下。

(1). 試驗方法

- ① pH 的調整：以鹽酸 (HCl) 及氫氧化鈉 (NaOH) 進行之。
- ② 沸石：使用國內產天然沸石 (馬爾登沸石為主) 尺寸：粒徑粒徑 0.2 mm 以下
- ③ 使用試藥：使用 Cs133 (非放射性) 鉯 (Cs) 標準液 (和

光純藥工業株) CASNo.7647-17-8、氯化鉯 $CsCl \cdot Cs$ 1000 mg/L)

- ④ 試驗條件：調整 Cs 濃度 10 mg/L 後加入原水 150 mL 並調整 pH ($pH \approx 2 \sim 12$) 後、添加沸石試料 1.5g。縱型振盪機 (振幅 4 cm、振盪次數 200 r.p.m)
 - a. 在進行 6 小時後振盪後進行離心分離機 (3,000 r.p.m) 離心 5 分鐘
 - b. 分別振盪 1 分鐘、5 分鐘、30 分鐘、1 小時、3 小時振盪後分別進行離心分離機 (3,000 r.p.m) 離心 5 分鐘。
- ⑤ 將試料的上澄液以 $0.45\ \mu\text{m}$ 過濾器過濾，並測量濾液 (處理水) 中 Cs 的濃度。
- ⑥ 吸著率的計算：鉯的吸著率以下式計算之。

$$\text{吸著率} (\%) = 100 \times \{ \text{原水 } Cs \text{ 濃度} (\text{mg/L}) - \text{處理水 } Cs \text{ 濃度} (\text{mg/L}) \} / \text{原水 } Cs \text{ 濃度} (\text{mg/L})$$

(2). 試驗結果：

1. 變化 pH 對鉯吸著特性的影響

變化處理時的 pH 對鉯的吸著特性的影響，試料在 $pH=5.5 \sim 6.8$ 時 Cs 吸著率為 99.93~99.95%，顯示有高吸著效果。試料在 $pH=2.3$ 的酸性條件下吸著率為 99.79%、試料在 $pH=11.8$ 的鹼性條件下吸著率為 99.69%。對鉯的吸著

特性在 pH=2.3~11.8 的 pH 範圍下幾乎沒有影響(如表 1, 圖 5)。

2. 沸石粒徑對沸石的鉅吸著特性的影響

為了確認不同粒徑的同種沸石之吸著速度所產生的影響, 使用粒徑 800 μm 的沸石在振盪開始 1 分後其對 Cs 吸著率為 89.50%, 吸著率稍低, 但是振盪時間增長則 Cs 吸著率越高, 振盪開始 180 分鐘後則 Cs 吸著率提高到 99.65%。粒徑 5 μm 沸石在振盪處理開始 1 分鐘後對 Cs 吸著率 99.90% 振盪開始 180 分後業仍維持 Cs 吸著率在

99.93%。粒徑 800 μm 沸石在振盪處理開始 180 分鐘後其吸著率 99.65% 較粒徑 5 μm 沸石開始振盪 1 分後的吸著率 99.90%(如表 2, 圖 6)。粒徑小的沸石(粒徑粒徑 5 μm)較粒徑大的沸石(粒徑 800 μm)比表面積較大之故, 因而沸石對 Cs 離子的反應速度較快其差異在分鐘為單位則其差異可能在 180 倍以上。

另外, 由 JAEA (Japan Atomic Energy Agency) 的研究沸石即使在 Na⁺及 Cl⁻的存在下也對 Cs⁺具吸附的效果 (伴 et al., 2011)。

表 1 變化處理時的 pH 對鉅吸著特性的影響(武島 et al., 2012)

試樣	原水				處理水				吸著率 %	
	測定項目	pH	EC ms/m	ORP mV	Cs Mg/L	pH	EC ms/m	ORP mV		Cs Mg/L
A		1.9	583.0	480	10.0	2.3	411.0	561	0.021	99.79
B		4.0	3.9	326	10.0	5.5	9.3	392	0.007	99.93
C		5.6	7.3	390	10.0	6.3	4.1	354	0.005	99.95
D		6.1	4.2	274	10.0	6.5	3.8	347	0.004	99.95
E		9.3	6.4	139	11.0	6.3	5.2	328	0.005	99.95
F		11.9	288.0	14	10.0	11.8	212.0	26	0.031	99.69

表 2 沸石粒徑對鉅吸著特性的影響(武島 et al., 2012)

	振盪時間 min.	原水 mg/L	溶液量 mL	試樣量 g	pH	處理水 mg/L	吸著量 mg/g	去除率 %
沸石粒徑 800 μm	1				5.9	2.1	5.37	89.50
	5				5.6	1.6	5.52	92.00
	30	20.0	150	0.500	5.7	0.24	5.93	98.80
	60				5.9	0.13	5.96	99.35
	180				6.0	0.07	5.98	99.65
沸石粒徑 5 μm	1				6.5	0.021	5.99	99.90
	5				6.3	0.041	5.99	99.80
	30	20.0	150	0.500	6.3	0.027	5.99	99.87
	60				6.1	0.031	5.99	99.85
	180				6.3	0.014	6.00	99.93

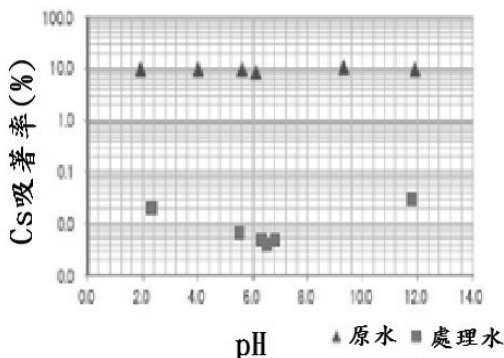


圖 5 處理時的 pH 對鉅吸著的影響 (武島 et al., 2012)

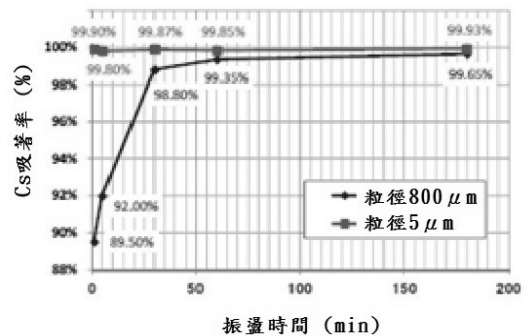


圖 6 沸石粒徑對鉅吸著的影響 (武島 et al., 2012)

三、去除放射性污染物質用吸著型沸石機能紙及彈性包裝袋的開發

(一)、開發背景(開發廠商：凸版印刷株式会社)(凸版印刷,2012)

沸石被用為吸著放射性銫的吸著劑以為已知的事實(凸版印刷 2012)，以往對被污染農地或森林、水田等之去除污染作業是採用以沸石粉散布的方法等進行之。與這些散布沸石的方法相對的，沸石機能紙可以提供卷筒原材料之故，在處理被污染土地時能均一的、且簡單的鋪設、或裝填，大幅降低施工的作業。而且，以卷筒紙狀態儲存，緊急狀態發生時可以迅速的加工及施工。除此之外，希望能活用上述的卷筒原材料狀的沸石機能紙，應用在高壓洗淨去除污染作業時所飛散之污染水的下墊使用後，能容易將其捲取回收的需求。另外，應用在最終處理場的下墊時，重機具等在軟弱地盤上的沸石機能紙上通行時不會破斷的需求，因而更提高沸石機能紙的強度。

在紙中高密度的填充沸石以用來吸著放射性銫(Caesium)的沸石機能紙「FS-ZEO」。沸石機能紙「FS-ZEO」在東北地區的最終處理場正是全量採用、對含有放射性物質之煤塵，及不慎發生放射性物質滲漏時，為了防止土壤污染之鋪墊之應用。在福島県川内村進行之含有放射性銫泥土、砂石、或水等的擴散防止實証試驗也使用本沸石機能紙。由於所採用的材料為卷筒狀，因此施工非常容易，含有沸石重量比 80%以上具吸著性能，且機能紙為沸石粉與紙漿所構成，是屬於數與對環境溫和的製品。

「FS-ZEO」被確認具有與沸石單體同樣的可以将放射性物質吸著的性能。在應用實例中，對於污染污泥的去除可以將 99% 以上的放射性物質去除，對於處理水可以降低到可排放水的基準。日本凸版印刷公司新開發兩種可以吸著放射性物質之沸石機能紙「FS-ZEO」輕基重型與高強度型 2 種提升回收性可在軟弱地盤上之鋪設。薄片型之貼合特殊紙張，且具高回收性之輕量型鋪設用的沸石機能紙、與高強度特殊紙貼合、耐重壓、提高強度高強度型之 2 種產品。適合應用在最終處理場、或高壓洗淨，以作為去除污染之下墊、集裝袋等內袋的用途，在 2012 年 10 月下旬開始正式上市。

(二)、沸石機能紙「FS-ZEO」的種類(凸版印刷,2012)

因應處理的需求在沸石機能紙上與特殊紙張(或膜)貼合，開發生產輕量型(FS-ZEO-NW)、高強度型(FS-ZEO-TE)等 2 種類新製品。

①. 輕量型「FS-ZEO-NW」沸石機能紙

使用舊型沸石機能紙與薄片狀型特殊紙(膜)貼合、以提升耐水性、及捲取回收性。因應需求分為單面、雙面貼合。

主要的規格(雙面貼合型)

尺寸：約 1000mm 寬 的卷筒狀、厚度：約 0.75mm

特色：較 FS-ZEO 單體捲取時沸石脫落極少，又已經提升耐久性，即使經長期間放置後回收也容易。

②. 沸石機能紙 高強度型 「FS-ZEO-TE」

舊型沸石機能紙上以高強度特殊紙(或膜)貼合、提高耐加重強度等、在軟弱地盤上鋪設上鋪設時，放在乘重機在其上沸石機能紙也不會破斷。因應需求分為單面、雙面貼合。

主要的規格(雙面貼合型)

尺寸：約 1000mm 寬 的卷筒狀、厚度：約 1.4mm

特色：較 FS-ZEO 單體抗張強度(約提升 6 倍)與提升撕裂強度、耐久性。

③.價格

輕量型、高強度型 兩者皆

單片面貼加工 800 円/m²

雙面貼合加工 1000 円/m²

(參考：一般沸石機能紙的價格大約 500 円/m²)

四、去除放射性污染物質用吸著型彈性包裝袋(Flexible container bag)的開發

(辰野株式会社, 2013)

(一)、開發背景

福島第一核能發電所事故所飛散之放射性物質的去除污染作業時使用完全防水型彈性包裝袋、袋內也可能密裝水之故，因此被指出可能有 ①. 體積大。②. 污染水的可能漏出的問題。③. 腐敗性廢棄物的氣體發生等，多數可能發生的。因此，以沸石機能紙裝設作為內袋，而將有害物質銫密閉入袋中，水不會因此密閉在袋中，即使在發生漏水時也利用過濾機能，防止銫的擴散，開發出之『ZEOCON』。使用沸石機能紙「FS-ZEO」作為內袋可以降低 99%以上的放射線量(自污染水：放射線量 16,800Bq/L 經過濾而達到過濾水的放射線量降低至 62Bq/L)。

除此之外、彈性包裝袋『ZEOCON』的開發販賣的同時、也進行製備簡易去除污染用土的沙袋『ZEODONO』的商品化。比一般的沙袋更能安全將放射性物質保持在沙袋內。

彈性包裝袋『ZEOCON※』產品的特色(開發公司社名：日本辰野株式会社)

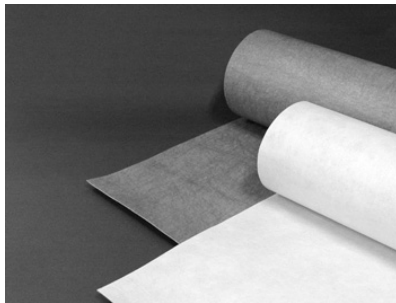
使用黑色聚丙烯耐候性高。

內袋使用【FS-ZEO】沸石機能紙具有鉍吸著的機能，排出水的安全性高。

非密閉性的布製型之故、可以規避有機物產生氣體發生事故。

合 JIS 規格 (JIS-Z-1651)。

外觀或形狀等與現有的布製型沒差異與現有產品相同使用。



照片1 沸石機能紙
前：輕量型 「FS-ZEO-NW」、
後：高強度型 「FS-ZEO-TE」
(凸版印刷,2012)

型式	耐候性布製容器(Cloth cotainer)
材質	外袋 聚丙烯布 (PP Cloth)
內袋	FS-ZEO 與 雙面不織布貼合
尺寸	粒徑 1100 mm×H1100 mm
販売予定價格：19,000 円 (税別)	

※文中的『ZEOCON』之放射性鉍吸著性能業經辰野及凸版印刷公司之實証實驗結果，但不能完全保証性能。隨使用環境及條件性能會有差異。

※本製品具對污水之過濾機能但不適將污水注入過濾為目的的製品。請將其用在裝填低劑量的土壤用途上使用。



照片2 去除放射性污染物質用吸著型彈性包裝袋
使用凸版印刷開發之「FS-ZEO」製造之具放射性物質吸著性能之彈性包裝袋『ZEOCON』
(辰野株式会社,2013)

表 3 沸石機能紙對鉍(安定同位體)的吸著特性試驗的試驗條件(梅崎 et al., 2013)

	沸石機能紙的尺寸 質量、添加量	起始離子濃度	溶液量	試驗方法 試驗時間
A	5x4 cm, 0.6g 10g/L	Cs ⁺ : 0.1mg/L, Na ⁺ ,K ⁺ , Ca ²⁺ : 1mg/L	50mL	振盪、浸漬 120 min
B	10x10 cm,3g 10g/L	Cs ⁺ : 3.2mg/L, Na ⁺ :29.4mg/L K ⁺ , Ca ²⁺ :28.8 mg/L	250mL	振盪 60 min

試驗在恆溫室 (24±0.5°C) 中進行

五、沸石機能紙對鉍(安定同位素體) 離子的吸著試驗

(一)、試驗方法

在含鉍 (安定同位體) 離子 (Cs⁺), 鈉離子 (Na⁺), 鉀離子 (K⁺), 鈣離子 (Ca²⁺) 之水溶液中加入沸石機能紙 (天然沸石的添加量 10g/L) 進行振盪吸著試驗。在時間系列中每經過一定時間採水後經過濾器 (1 μm 左右) 過濾後所得

濾液經 ICP (Inductively Coupled Plasma) 分析測定各離子的離子濃度。另外，不經振盪只經浸漬的樣品也進行同樣。試驗條件如表 3(梅崎 et al., 2013)。

(二)、試驗結果與討論

1. 沸石機能紙對鉍(安定同位體)的吸著特性

圖 7 (a)に顯示試驗時間與鉍離子 (Cs⁺) 去除率的關係。

銫離子在沸石機能紙上的吸著在兩個條件下均能在短時間內發生。在振盪的條件下，在 15 分鐘及 60 分鐘後的去除率，分別為 90 及 98% 左右。在浸漬的條件下其去除率分別只有 50 及 80% 左右。振盪者較浸漬有較快的吸著速度但兩者均能在短時間吸著銫離子。圖 7 (b)為振盪 60 分鐘後各離子的去除率，對各種離子的去除率銫離子 (Cs⁺) > 鉀離子 (K⁺) > 鈣離子 (Ca²⁺)。對銫離子的去除率最高，在 60 分鐘後幾乎會完全被吸著而去除 (98%)。

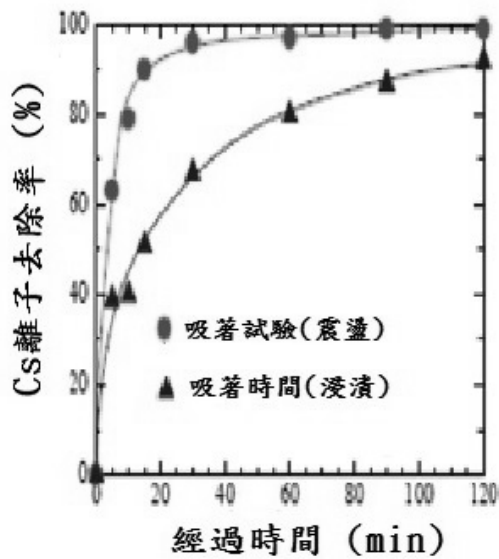
一般，沸石對陽離子的交換順序如下式：
Cs⁺ > Rb⁺ > K⁺ > NH⁴⁺ > Sr²⁺ > Na⁺ > Ca²⁺ > Fe³⁺ > Al³⁺ > Mg²⁺ > Li⁺

福島第一核能發電廠事故時所產生的問題銫離子 (Cs⁺) 的吸著優先順位高，一旦吸著則不會被其他的陽離子交換，具有對吸著之銫具強力保持。

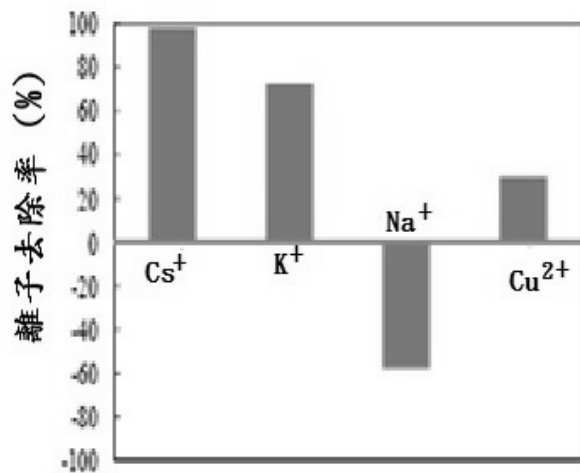
六、參考文獻

1. 凸版印刷 2012 放射性物質を吸著するゼオライト機能紙「FS-ZEO」で輕量型と高強度型の 2 製品を開發。

2. 辰野株式会社 2013 除染用放射性物質吸著型フレキシブルコンテナバックを開發。
<http://www.toppan.co.jp/news/2012/11/newsrelease1433.html>
3. 伴 康俊、山岸 功、森田 泰治 2011 無機吸著劑による塩化ナトリウム水溶液中の Cs 吸著特性 JAEA (Japan Atomic Energy Agency) Research 2011-037
<http://www.tatuno.co.jp/news/pdf/20130329.pdf>
4. 武島俊達、森本辰雄、川村真由子、武田都、村井貞人 2012 天然ゼオライトのセシウム吸著現象に関する考察と利用方法についての提言。第 21 回 環境地質學シンポジウム要旨集 Pp.27-32
5. 梅崎健夫、河村 隆、西田健吾、早川 典、石井大悟、志賀信彦 2013 多孔質担持機能紙の適用性と窒素・リン・セシウムに対する吸著特性。信州大學環境科學年報 35 号 65-75
6. 野田修司 1980 天然銫の簡易塩基交換容量測定法。粘土科學 vol.20, p.78-82.



沸石機能紙: 5X4cm
天然沸石添加量: 10g/L
起始離子濃度
Cs⁺: 0.1mg/L
Na⁺、K⁺、Ca²⁺: 1/L



起始離子濃度
Cs⁺(3.2mg/L)、Na⁺(29.4mg/L)
K⁺(28.8/L)、Ca²⁺(28.8mg/L)
吸著試驗(震盪 60 分鐘)
沸石機能紙 10X10cm
天然沸石添加量: 10g/L

圖 7 天然沸石機能紙吸著試驗對銫離子 (安定同位素體) 的去除效果(梅崎 et al., 2013)

*蘇裕昌 國立中興大學森林學系教授
*Dr. Yu-Chang Su, Professor, Dept. Of Forestry,
National Chung Hsing University.