



銀ゼオライトを用いた 空气中ラドン除去性能の研究

第1回 学術変革「地下稀事象」若手研究会

神戸大学 理学研究科
曾根貴将, 竹内康雄

文部科学省 科学研究費助成事業 学術変革領域研究(A)

極稀事象で探る宇宙物質の起源と進化

新たな宇宙物質観創生のフロンティア

Supported by JSPS KAKENHI Grant Number 24H02243

目次

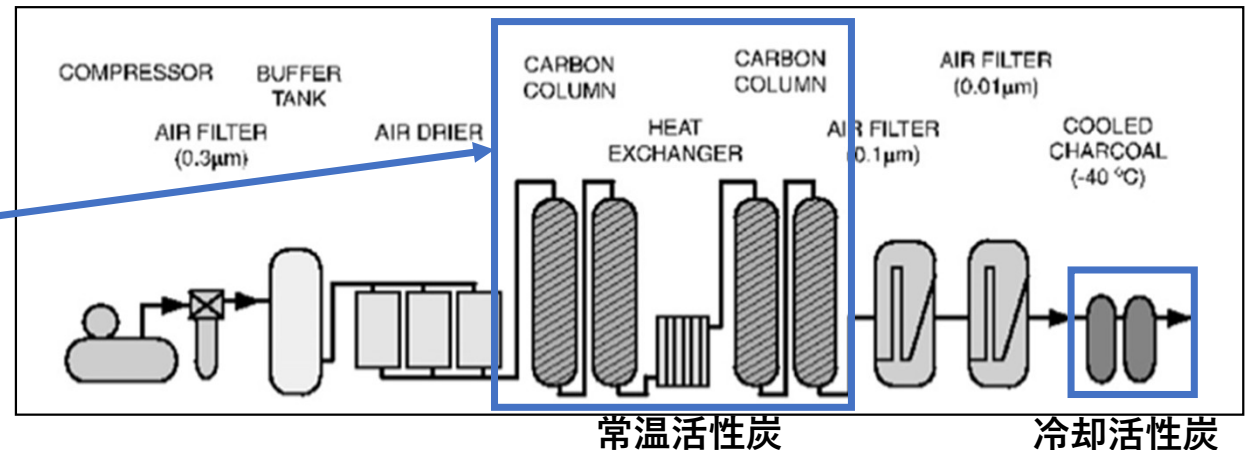
- Introduction
- 循環試験
- 1-pass試験
- まとめ(と今後について)

- Introduction
- 循環試験
- 1-pass試験
- まとめ(と今後について)

Motivation

- 地下実験ではラドン-222(Rn)が主なバックグラウンドになる
- **スーパー(ハイパー)カミオカンデ**: $<1\text{mBq/m}^3$ のRn除去空気の供給が必要
 - SK: 活性炭を用いたラドン除去システム[1]
 - HK: 実験装置の巨大化(有効体積**約8倍**)に伴いRn除去システムの増強が望ましい

SKの空気純化システム：
常温活性炭(～8m³)でRn
を吸着して空気中から除
去する。



SKの装置をそのままスケールすると大きくなりすぎる
もっとコンパクトにしたい

Introduction

[2] [J. Phys. Chem. C 2014, 118, 24811 – 25290.](#)

[3] [Sci Rep 13, 6811 \(2023\).](#)

[4] [Kobe-u, Takagi Mthesis \(2024\).](#)

[5] [Y.Takeuchi et al./ Physics Letter B 452 \(1999\) 418-424](#)

[6] [Nuclear Inst. and Methods In Physics Research, A 867 \(2017\) 108-114](#)

銀ゼオライト

➤ 非常に高い空气中Xe, Rn吸着特性を示す報告がある。[2,3]

➤ 吸着能力の評価: Rn吸着係数(K)[3]を使う

➤ $K = \frac{FR \times RT}{m}$ [m^3/kg] (FR :空気流量, RT :保持時間, m :質量)

試料	m [kg]	RT [day]	K [m^3/kg]
Ag-ZSM-5 [3]	8.85×10^{-3}	10.69	3500
Ag-ETS-10 [3]	16.3×10^{-3}	19.16	3400
活性炭繊維 [4]	4.65	1.9	6.47
粒状活性炭 [4]	26.9	10.16	4.96
冷却活性炭(SK) [5,6]	18.8	16.5	379

銀ゼオライトは常温で粒状活性炭の約700倍以上SKの冷却活性炭の約9倍

SKの粒状活性炭と近いものを使用した

➤ 先行研究ではRn濃度が高い状況($\sim \text{kBq}/\text{m}^3$)で試験していた。

➤ 低放射能環境($\sim 1\text{mBq}/\text{m}^3$)でも高いRn吸着能力が確認できればSK, HKで銀ゼオライトを使用できる

本研究で確かめたい

Introduction

本研究での銀ゼオライト

➤ゼオライト専門家・業者の協力を得て空气中Rn吸着性能に優れている可能性がある銀ゼオライトを新規製作した

➤共同研究グループ(staff)

竹内康雄(神戸大学)、小川洋(日本大学)、中野祐樹(富山大学)、
脇原徹(東京大学)、伊與木健太(東京大学)、松倉実(東京大学)、
谷口明男(シナネンゼオミック)、平野茂(東ソー)

研究連携：市瀬(QST)、永津(QST)

銀ゼオライトペレット



U字カラム(銀ゼオライト)



以下の5種類の循環試験を実施した↓

Ag添加率(%)

露点温度

Ag添加方法

サンプル名	8AgFER-B (-90℃)	3AgFER (-70℃)	3AgFER (-90℃)	8AgFER-B (-90℃)	8AgFER-D (-90℃)
<i>m</i> [kg]	0.044	0.020	0.020	0.020	0.020

フェリエライト型
(ゼオライトの種類)

目次

➤ Introduction

➤ 循環試験

➤ 1-pass試験

➤ まとめ(と今後について)

論文の結果を紹介する
DOI: [10.1093/ptep/ptae181](https://doi.org/10.1093/ptep/ptae181)

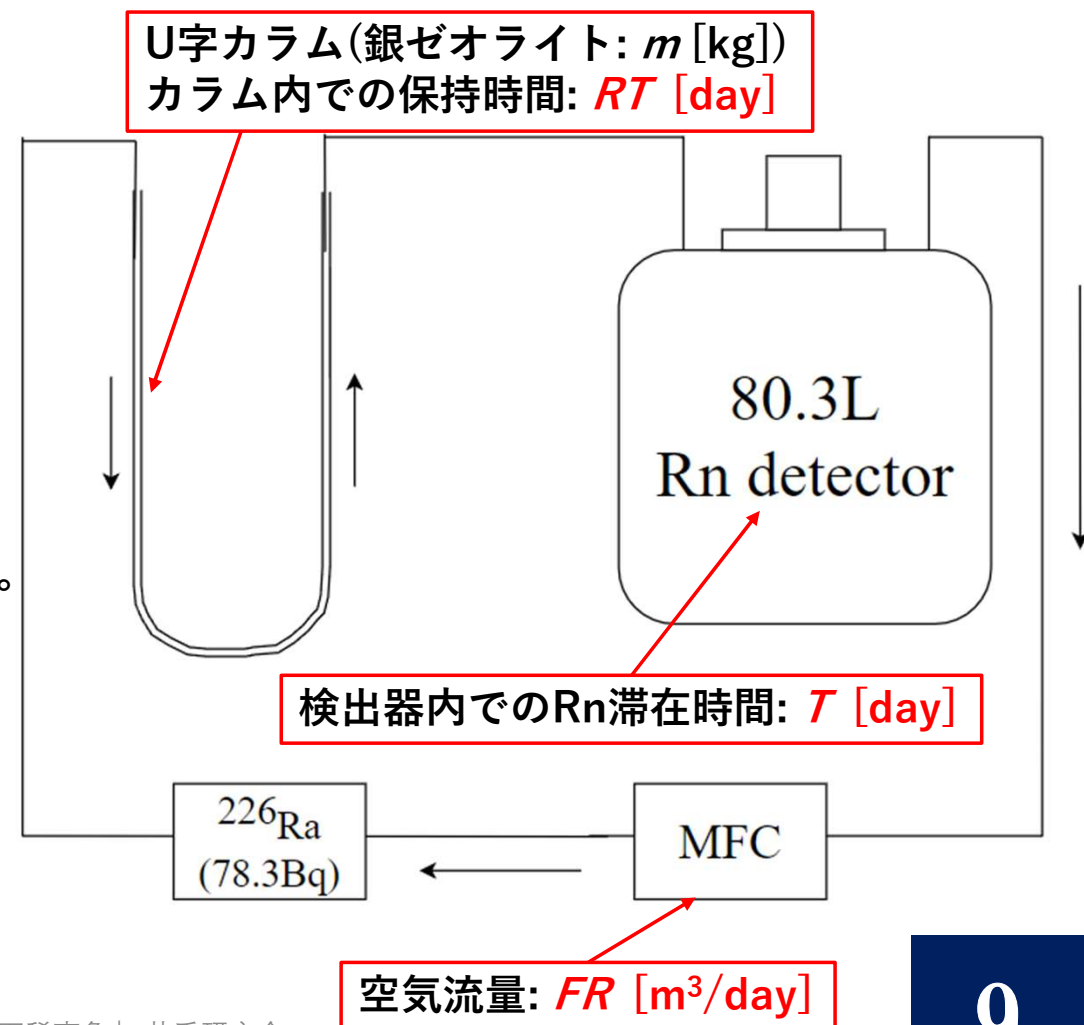
循環試験

解析方法

$$K = \frac{FR \times RT}{m} \text{ [m}^3\text{/kg]} \quad (FR: \text{空気流量}, RT: \text{保持時間}, m: \text{質量})$$

- Rn線源を接続し、空気を循環させているため、放射平衡では系内に78.3BqのRnが一様に分布する。
- U字カラム内とRn検出器内のRn量の比がそれぞれのRn滞在時間の割合と一致していると仮定する。(配管の体積は無視)
 - Rn検出器内のRnの割合(Rn濃度比)
 - Rn濃度比 = $\frac{T}{RT+T}$
- 一方、Rn濃度比 = $\frac{\text{カラム経由Rn濃度}}{\text{Rn線源放射平衡の線}}$ で測定できる。

Rn濃度比からRT, RTからKを評価

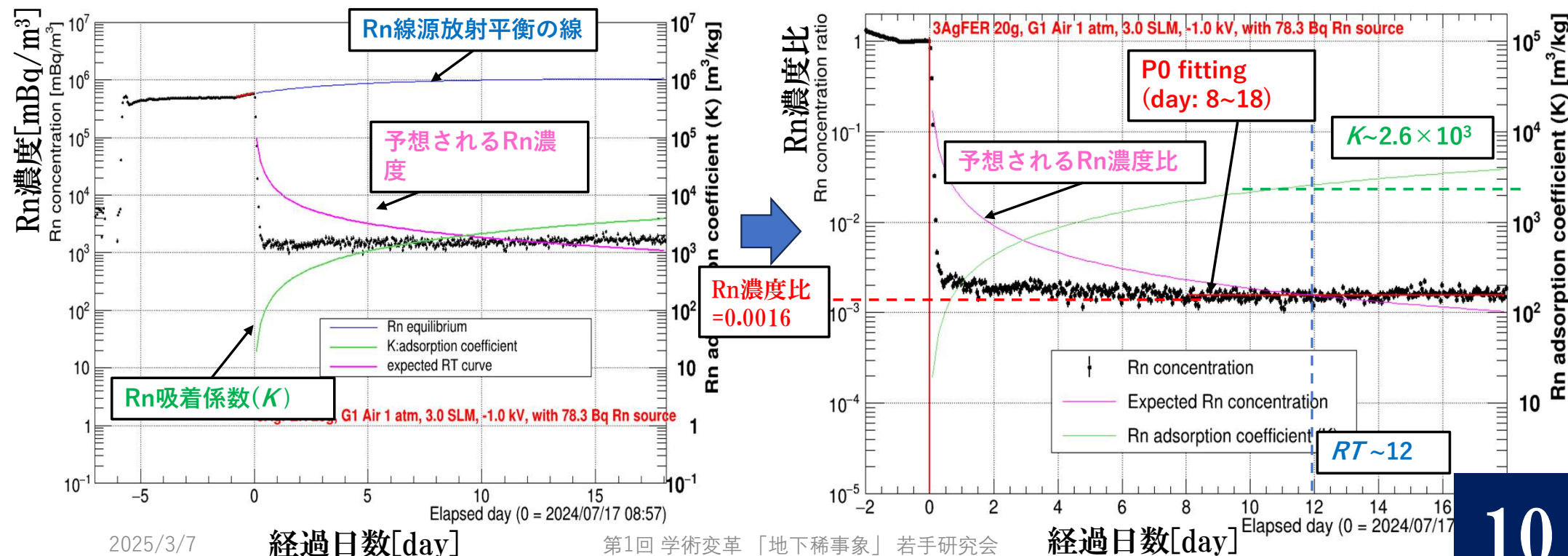


循環試験

吸着試験の例

- 銀ゼオライト接続後のカラム経由Rn濃度測定が可能になった。
- Rn濃度比の測定値を $\text{Rn濃度比} = \frac{\text{カラム経由Rn濃度}}{\text{Rn線源放射平衡の線}}$ で求める。
- 安定なところの平均(P0 fitting)をとって、Rn濃度比からRTとKを求める。

3AgFER, 20g, 3.0SLM, -90°C



2025/3/7

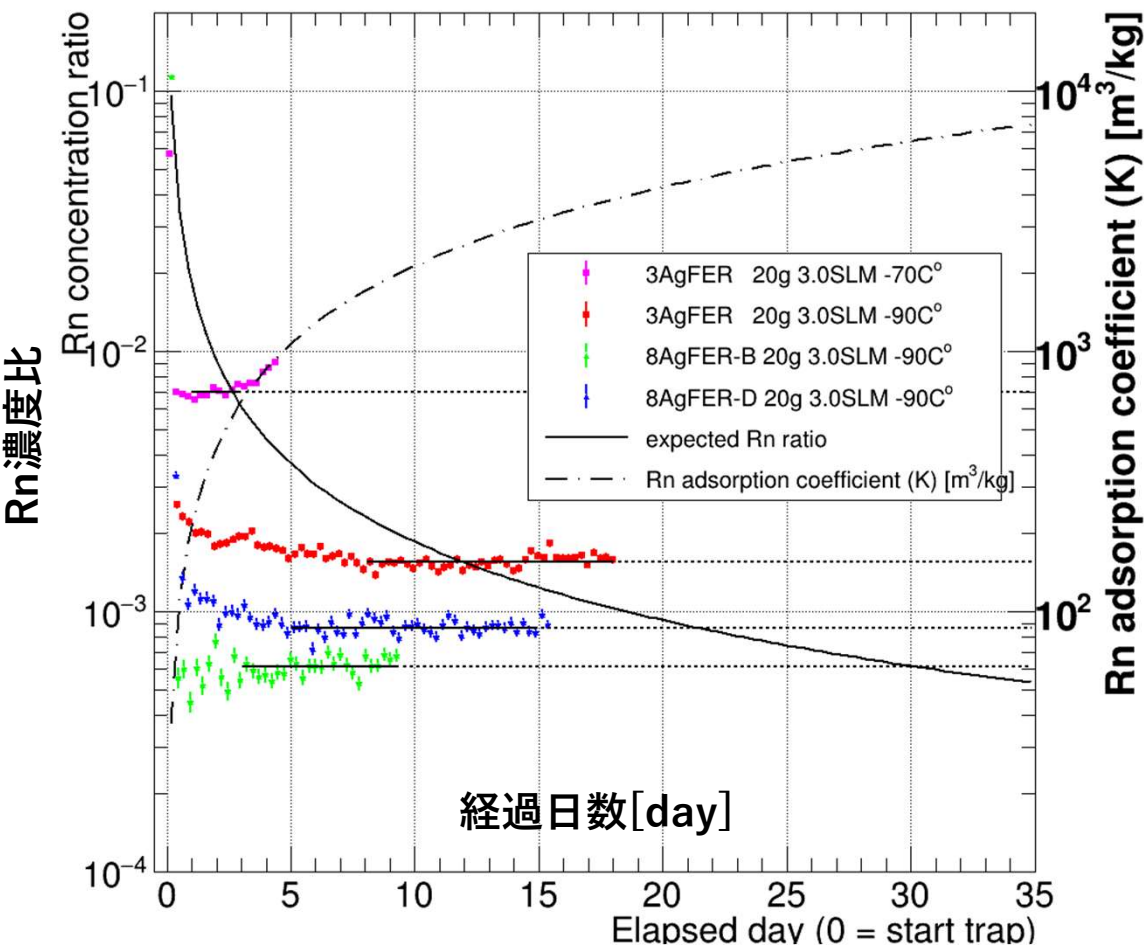
経過日数[day]

第1回 学術変革「地下稀事象」若手研究会

経過日数[day]

循環試験

結果($m = 0.020$ kg, 3.0 SLM)

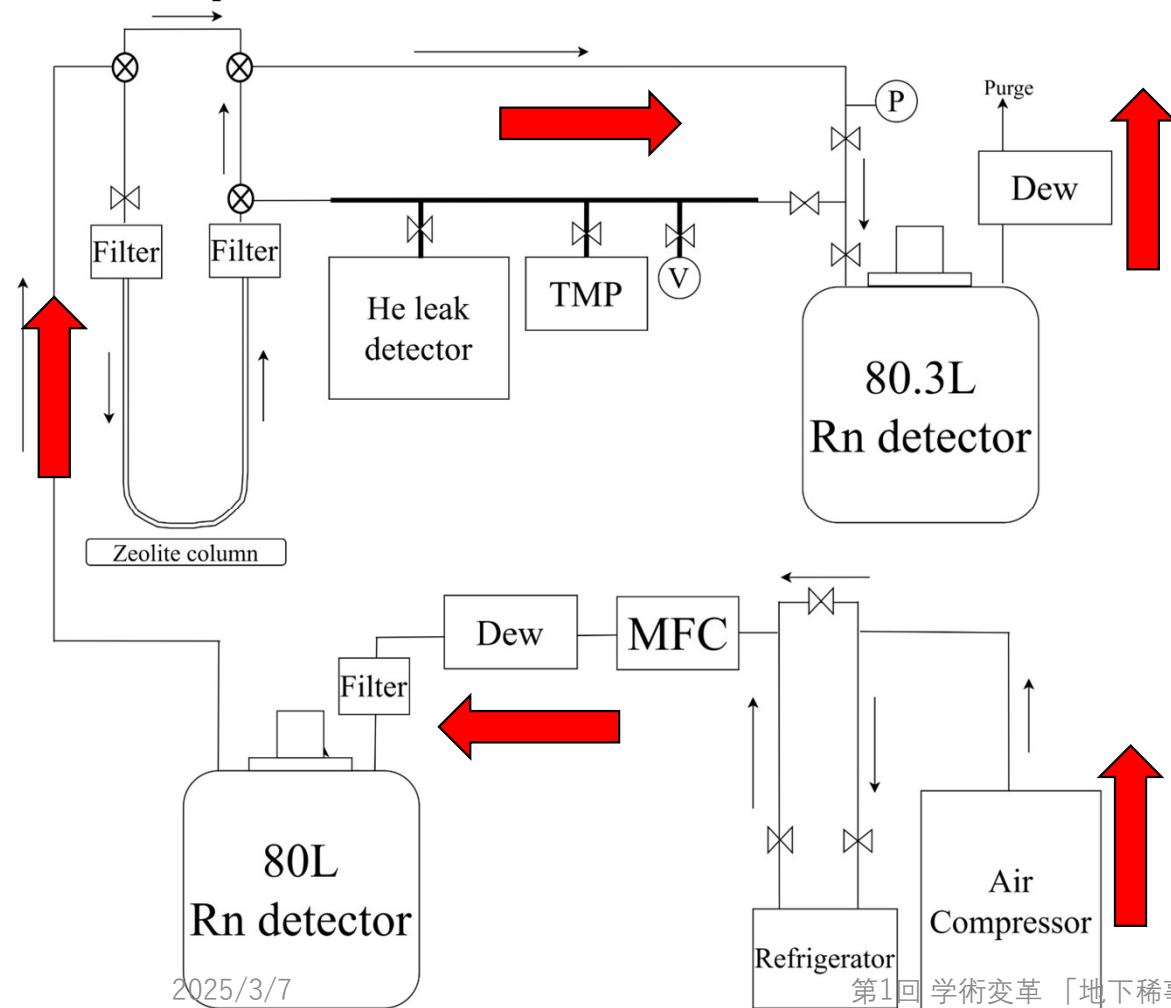


試料	RT[day]	K [m^3/kg]
3AgFER (-70°C)	2.65 ± 0.02	573 ± 4
3AgFER (-90°C)	11.97 ± 0.06	2563 ± 14
8AgFER-B (-90°C)	30.12 ± 0.37	6506 ± 81
8AgFER-D (-90°C)	21.38 ± 0.16	4618 ± 35

- 露点温度-90°C程度が必要
(-70°Cでは不十分。湿度に敏感)
- 8AgFER-Bが最も良い結果を示した
 - 銀添加率が高い試料がより高い吸着力をもつ
 - B型添加が良い
- 8AgFER-B,Dは先行研究よりもRn吸着能力が高い
(SKの冷却活性炭の12倍以上)

目次

- Introduction
- 循環試験
- **1-pass試験**
- まとめ(と今後について)

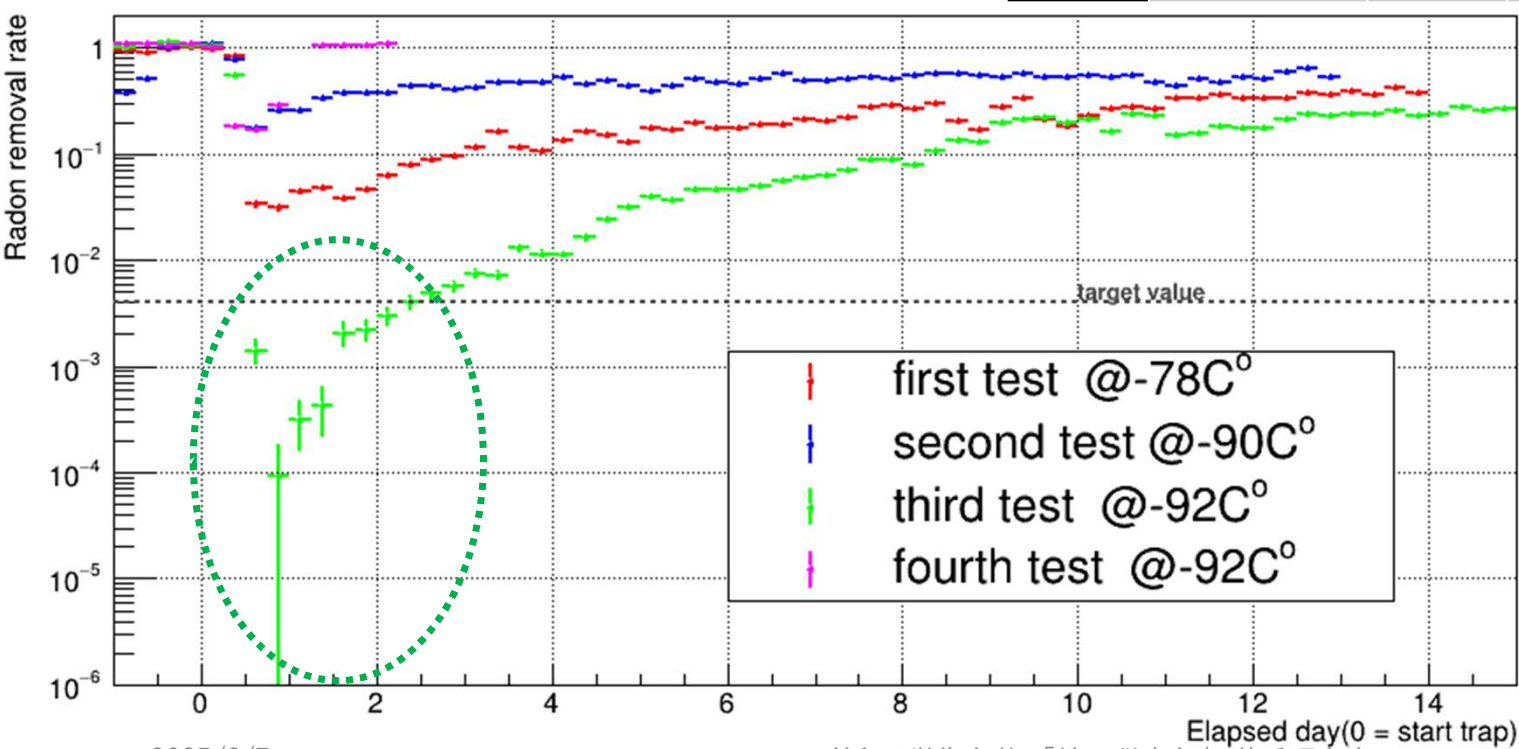


1-pass試験

結果($m = 0.020$ kg, 3.0 SLM)

前段と後段のRn濃度比を取って
Rn除去率を評価

1-pass	Baking degrees[°C]	Baking time[h]	degree of vacuum[Pa]	Dew point[°C]	Rn removal rate(Max)
1回目	200	21	1.2×10^{-4}	-78	3.14×10^{-2}
2回目	200	25	1.4×10^{-4}	-90	1.30×10^{-1}
3回目	300	114	4.3×10^{-5}	-92	9.52×10^{-5}
4回目	200	120	4.9×10^{-5}	-92	1.66×10^{-1}



- 十分なBaking温度(300°C)と時間が必要
- 目標達成期間は約2日
→ 入力露点温度をもっと下げる
- 2,4回目が悪い原因は調査中

2025/3/7

第1回 学術変革「地下稀事象」若手研究会

目次

- Introduction
- 循環試験
- 1-pass試験
- **まとめ(と今後について)**

まとめ

循環試験

試料	RT[day]	K[m ³ /kg]
3AgFER(-70℃)	2.65 ± 0.02	573 ± 4
3AgFER(-90℃)	11.97 ± 0.06	2563 ± 14
8AgFER-B(-90℃)	30.12 ± 0.37	6506 ± 81
8AgFER-D(-90℃)	21.38 ± 0.16	4618 ± 35



1-pass試験

1-pass	Baking degrees[℃]	Baking time[h]	degree of vacuum[Pa]	Dew point[℃]	Rn removal rate(Max)
1回目	200	21	1.2×10^{-4}	-78	3.14×10^{-2}
2回目	200	25	1.4×10^{-4}	-90	1.30×10^{-1}
3回目	300	114	4.3×10^{-5}	-92	9.52×10^{-5}
4回目	200	120	4.9×10^{-5}	-92	1.66×10^{-1}

- 湿度に敏感→ 露点温度-90℃程度が必要
- 8AgFER-Bが最も良い結果を示した
→ 今後はこれを使用
- SKの冷却活性炭(K=379)の12倍以上

- 十分なBaking温度(300℃)と時間が必要
- 3回目試験
➢目標達成期間は2日
→ 入力 of 露点温度を下げる(-90℃では不足)



- 上流に除湿用のゼオライトを使用する(実験中)
- HK実装に向けて4kgでの試験を予定

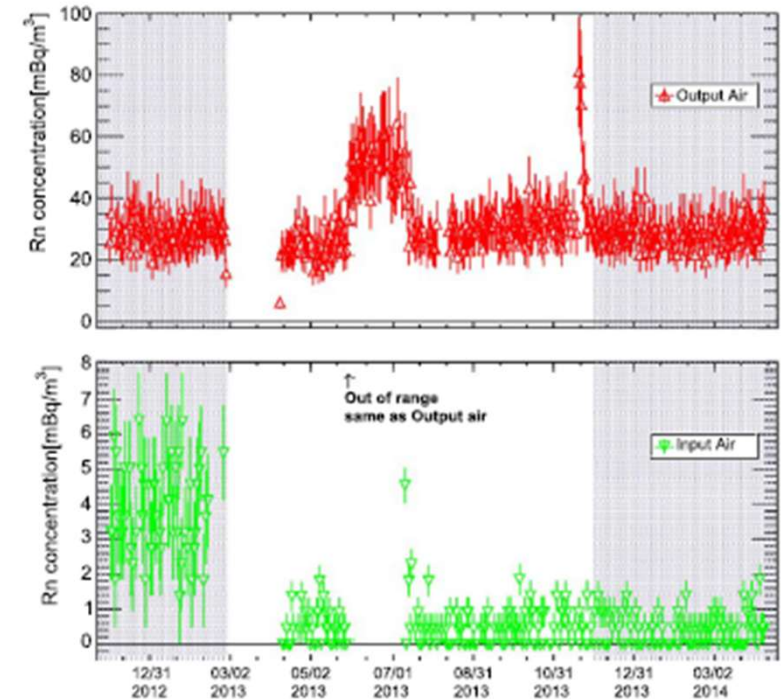
Appendix

現行のRn除去システム(2013upgrade後)

- SKの水面とタンク上部の間へRn除去空気を供給
- 内部へRn含有空気が流入しないように圧力が高い
- 常温活性炭(8m³) + 冷却活性炭(50L, -40°C)
- 流量: 18m³/h
- 露点温度: -65°C



<1mBq/m³のRn除去空気



place	Input air	Output air	Dome air	Mine tunnel Warm season	Mine tunnel Cold season
Rn濃度 [Bq/m ³]	0.08 ± 0.07	28.8 ± 0.07	30 - 50	2000 - 3000	100 - 300

HK-Rn除去システムの見積もり

HKの仕様

- 空気流量: $54 \text{ Nm}^3/\text{h} = 1296 \text{ Nm}^3/\text{day}$
- 露点温度: $-70^\circ\text{C} \rightarrow \text{-90}^\circ\text{C}$ 必要
- 想定されるRn濃度: $50 \text{ Bq}/\text{m}^3$
- 要求されるRn濃度: $\sim 1 \text{ mBq}/\text{m}^3$
- 必要な保持時間
 - $2^{-\frac{RT}{\tau}} = \frac{1}{R} \rightarrow RT = \ln(R) \cdot \frac{\tau}{\ln 2} = 59.68 \text{ day}$
 - Rn半減期: $\tau = 3.8235 \text{ [day]}$, 保持時間: $RT \text{ [day]}$
- 必要な銀ゼオライトの量
 - $m \text{ [kg]} = t \cdot \frac{F}{K} = 59.68 \cdot \frac{1296}{K}$
 - $K = 6500 \text{ m}^3/\text{kg}(\text{8AgFER-B}) \rightarrow m = 11.899 \dots = \text{約} 12 \text{ kg}$

今後確認すること

- 露点温度 -90°C に除湿する手段(進行中)
- 露点温度 -70°C でのRn除去性能(○)
- ワンパスでのRn除去性能測定(進行中)
- 高圧($0.3 \sim 0.7 \text{ MPa}$)でのRn除去性能
- 銀ゼオライトの再生利用可能性(○)

1/3scaleの $4 \text{ kg}-18 \text{ Nm}^3/\text{h}$ で試験予定

吸着能の温度依存性

➤ 活性炭における R_n 吸着係数は温度に指数関数的に依存することが知られている

➤ $K = K_0 \exp\left(\frac{Q}{R \cdot T}\right) [\text{m}^3/\text{kg}] \left(= \frac{FR \cdot RT}{m}\right)$

- K_0 : the nature of frequency factor $[\text{m}^3/\text{kg}]$,
- Q : the adsorption heat $[\text{J}/\text{mol}]$
- R : the molar gas constant $8.314 [\text{J}/\text{mol}/\text{K}]$
- T : the temperature of activated charcoal $[\text{K}]$

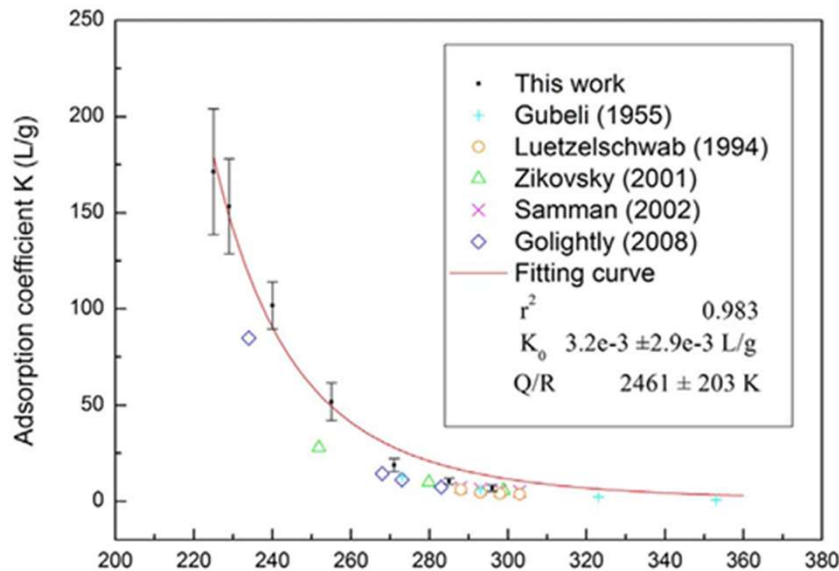


Table 1
Experiment measurement of adsorption coefficient at different temperatures.

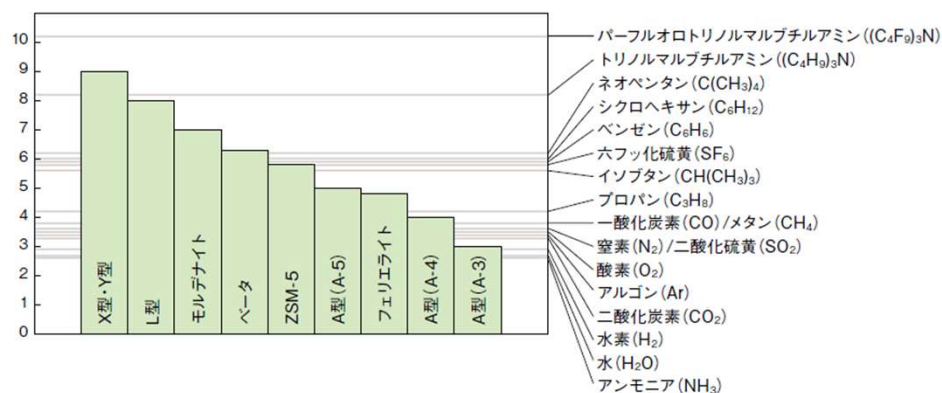
Temperature °C	Temperature K	Mass of charcoal g	Flow rate L/min	Breakthrough time min	Adsorption coefficient L/g
23	296.15	181.0	8.3	150	6.9 ± 1.7
12	285.15				10.4 ± 1.6
-2	271.15	90.4	18.0	95	18.9 ± 3.4
-18	255.15	14.6	28.0	27	51.8 ± 9.8
-33	240.15	15.0	32.5	47	102 ± 12
-44	229.15	5.1	46.0	17	153 ± 25
-48	225.15	4.2	45.0	16	171 ± 33

-48°C is nearly 25 times higher than 23°C

➤ゼオライト

- 結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称
- 人工的に多種多様なゼオライトが合成されておりイオン交換体、排ガスの分解、吸着作用を利用した土壌改良剤など様々な用途で使用されている。
- 最小単位は四面体構造の $(\text{SiO}_4)^{4-}$ および $(\text{AlO}_4)^{5-}$

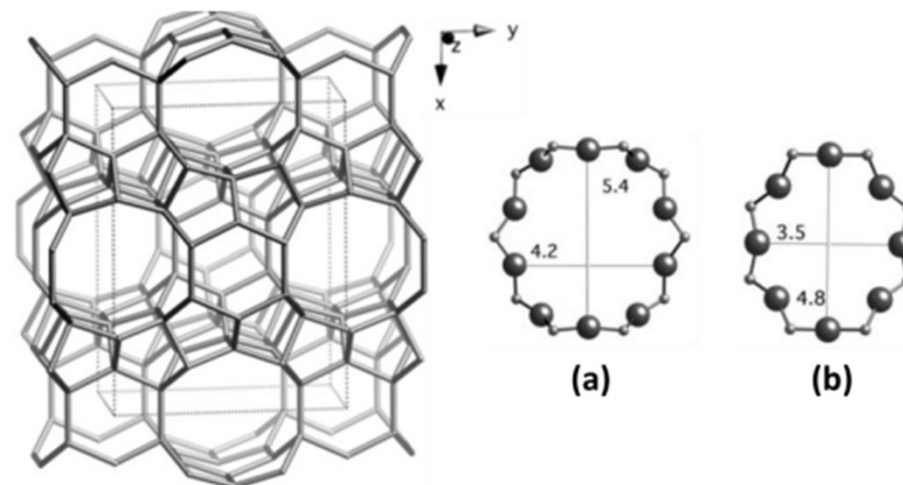
細孔径一覧図



吸着したい物質によって細孔径を選べる。

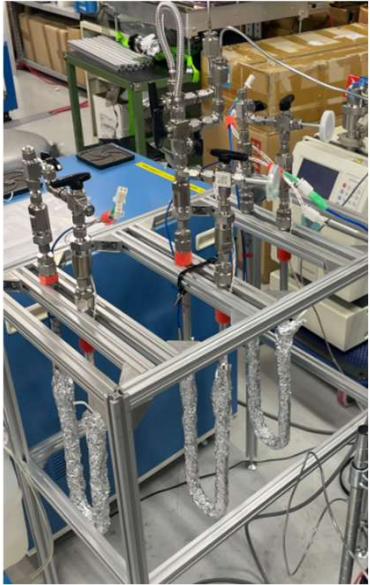
➤フェリエライト(FER)

- 斜方晶系のゼオライトで単位胞の組成は $\text{Na}_2\text{Mg}_2[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
- Z方向に10員環($5.4 \times 4.2 \text{ \AA}$)、Y軸方向に8員環($4.8 \times 3.5 \text{ \AA}$)の細孔を持ち、10員環と8員環の細孔が直行することにより細孔を形成する。
- ベンゼン環の細孔内への侵入は、10員環の断面が楕円形に歪んでいるため制限される。



神戸大でのsetup

U字カラム(銀ゼオライト)



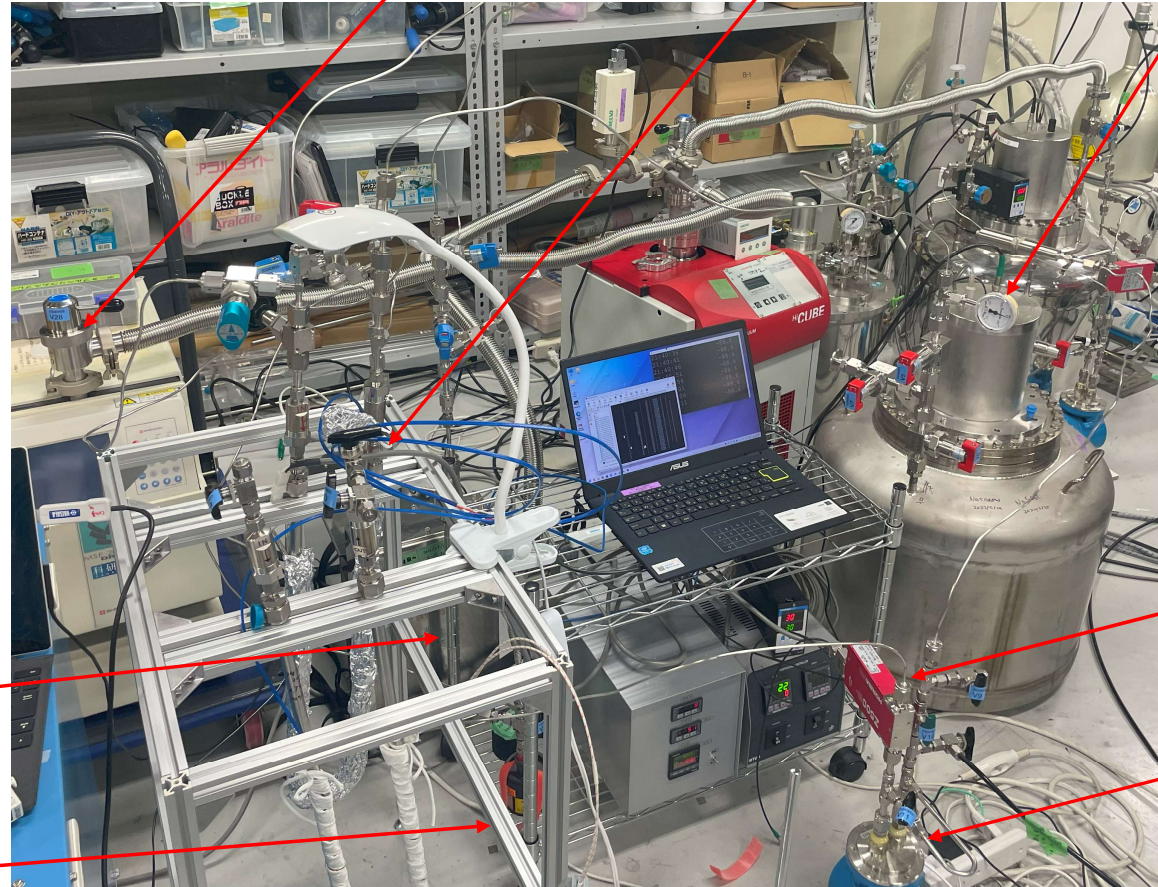
冷凍機

Rn源
(^{226}Ra 78.3Bq)

Heリーク検出器

U字カラム(銀ゼオライト)

80.3L Rn検出器



MFC

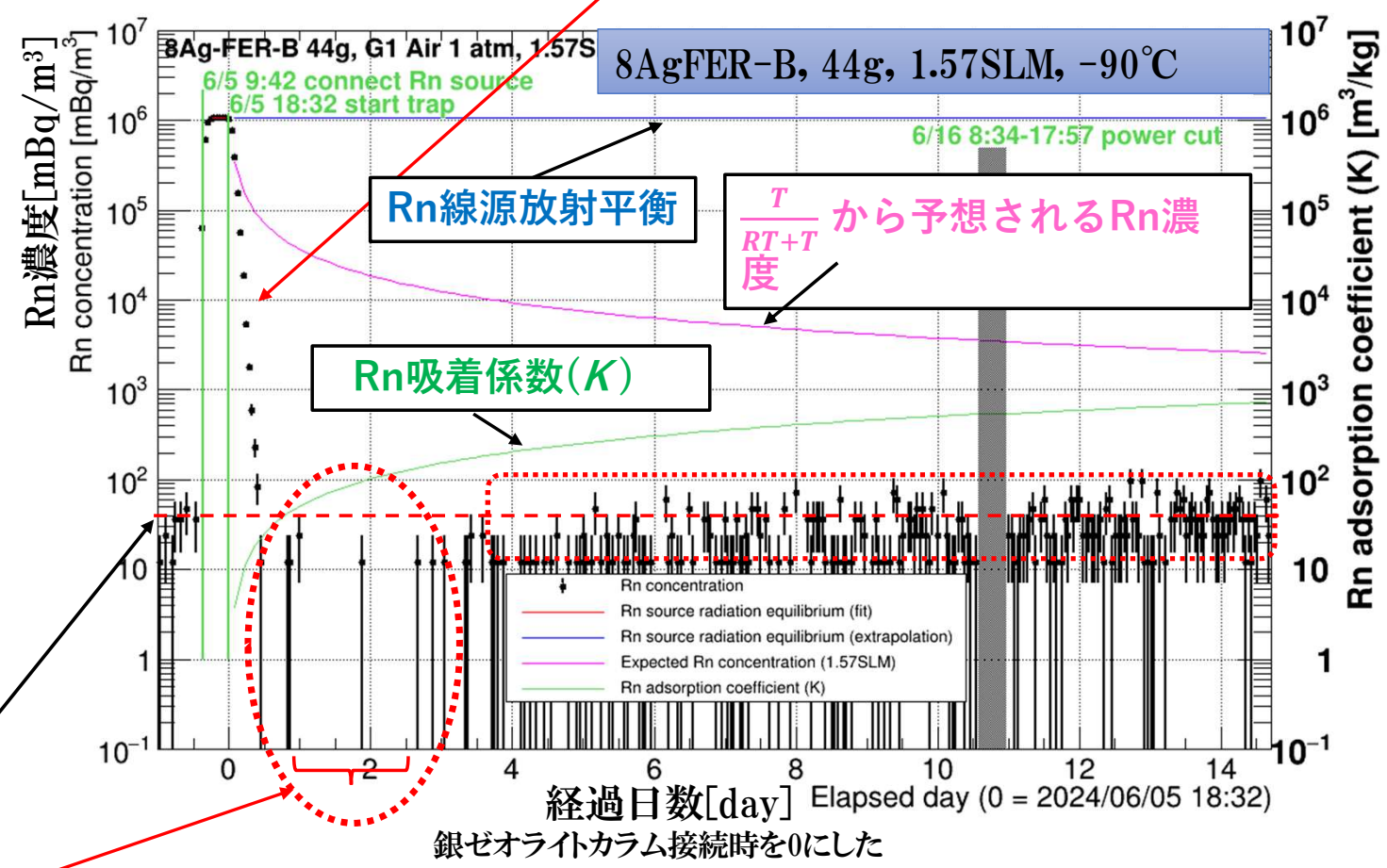
ポンプ(エノモト)

循環試験

最初の吸着試験

- 8Ag-FER-B
 - 質量: 44 g
 - 流量: 1.57 SLM
- Rn吸着能力が高すぎてRTの測定(Rn濃度の測定値と予想されるRn濃度が一致するまで)に数か月がかかりそう
→ 中断
- 条件を変えて(厳しくして)試験をした→ 次のページ

カラム接続後、**常温**の銀ゼオライトでRn吸着確認



測定システムのバックグラウンドレベル(数十mBq/m³)

カラム接続後、1~2日程度は**1mBq/m³**程度($\frac{1}{10^6}$)になった。その後、2週間程度**銀ゼオライト**から**有意なRn放出なし**

1-pass試験

3回目の試験

強力な断熱を巻いた

300°C baking



1-pass

露点温度

冷凍機設定: -110°C (102°C)

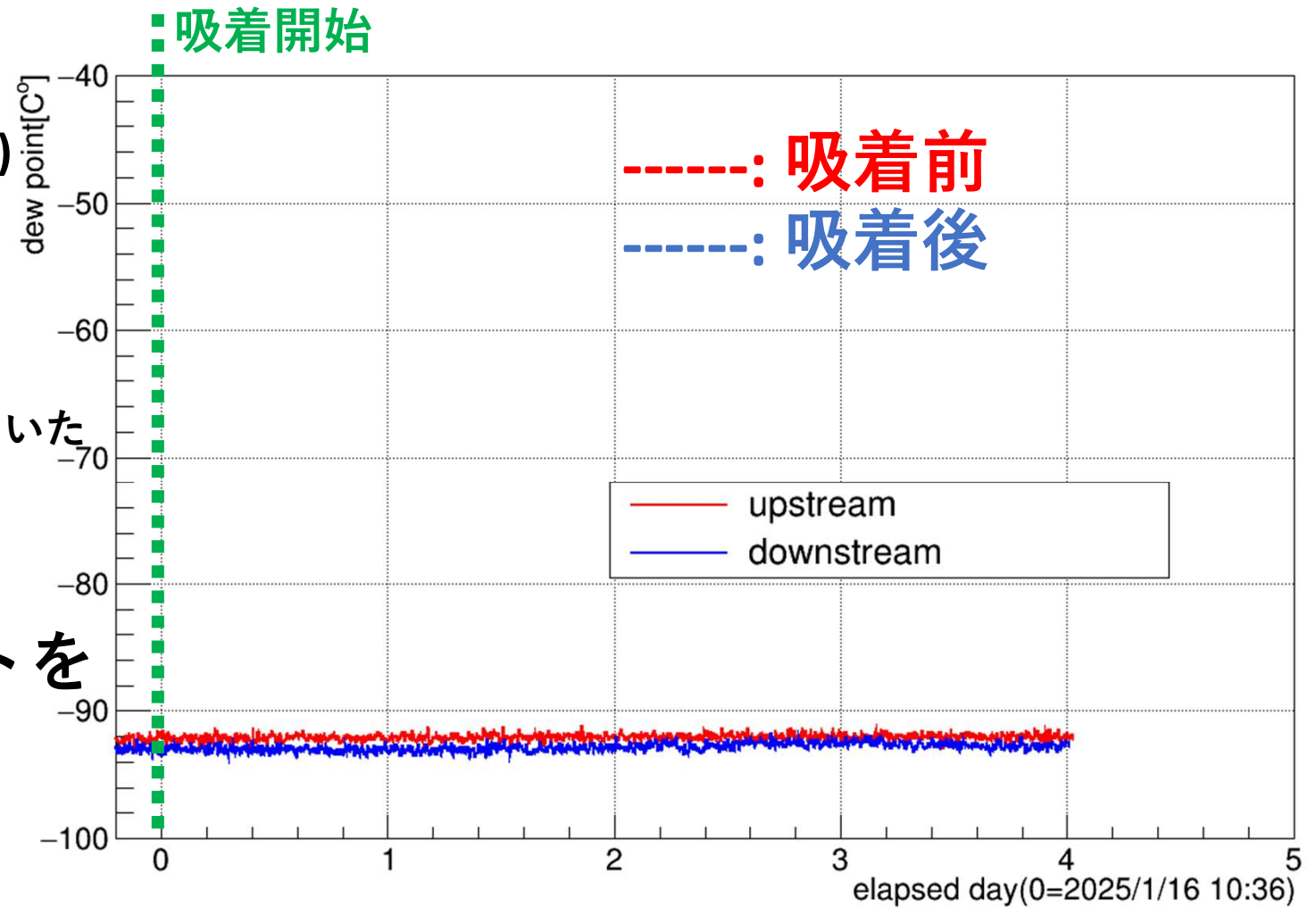
入口: -92.09°C

出口: -92.85°C

水分吸着にリソースが割かれないために入口露点を下げる

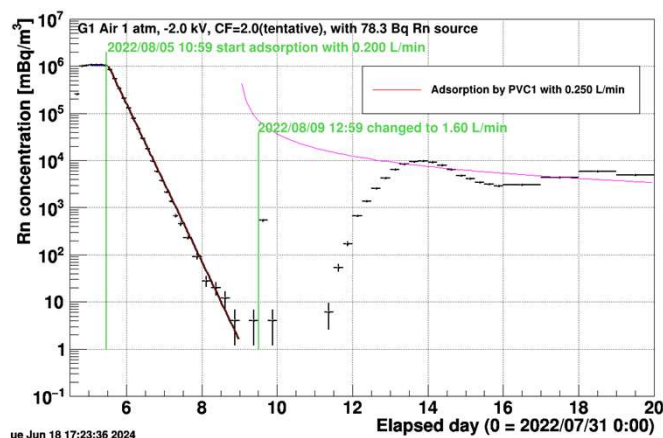
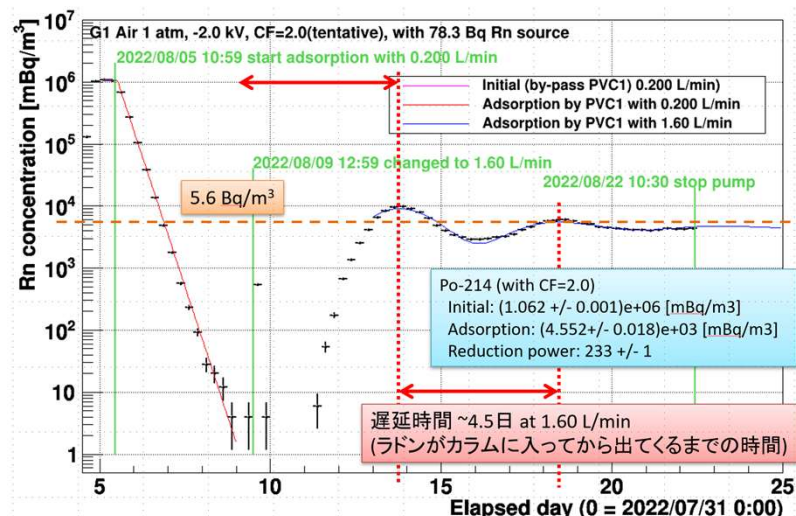


除湿用のゼオライトを使用



神戸大-これまでの試験

高木修論



カラム保持時間:

4.5 day = 108 hour

流量 1.60 L/min

ラドン検出器通過時間:

$80.3 \text{ [L]} / 1.6 \text{ [L/min]} = 50 \text{ min.}$
 $= 0.836 \text{ h}$

ラドン検出器にラドンが滞在する割合:

$0.836 / (108 + 0.836) \text{ --- ①式}$
 $= 7.68 \times 10^{-3} = \mathbf{1/130}$

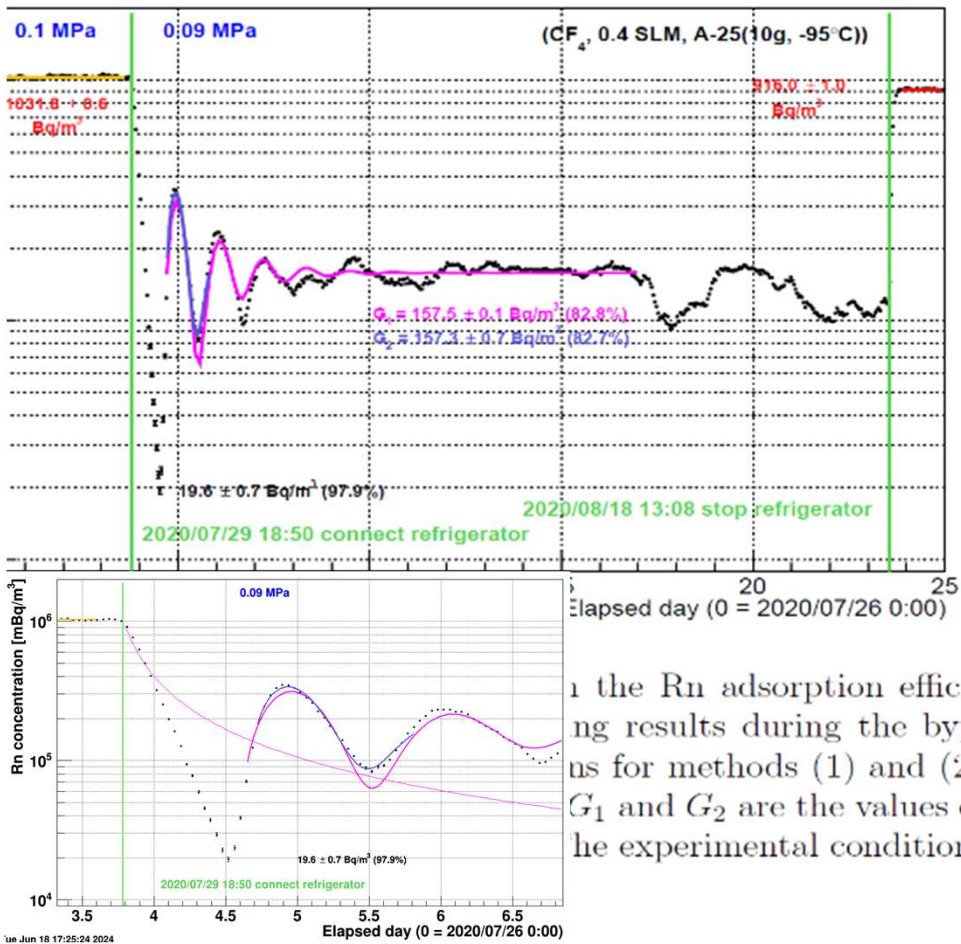
ラドン濃度がこの比になっていると仮定すると、測定値は、 $\mathbf{1/233}$

→ ほぼあっている

紫線: ①式(startをX=9.0にずらした)から見積もったラドン濃度

神戸大-これまでの試験

Y. Kotsar修論



2025/3/7

第1回 学術変革「地下稀事象」若手研究会

カラム保持時間:
 $3.5/3 \text{ day} = 28 \text{ hour}$

流量 0.4 L/min
ラドン検出器通過時間:
 $80 \text{ [L]} / 0.4 \text{ [L/min]} = 200 \text{ min.}$
 $= 3.33 \text{ h}$

ラドン検出器にラドンが滞在する割合:
 $3.33 / (28 + 3.33) \text{ --- ①式}$
 $= 0.106 = 1/9.4$

ラドン濃度がこの比になっていると仮定すると、測定値は、
 $157 / 916 = 0.171 = 1/5.8$
 $\sim 157 / 1031 = 0.152 = 1/6.6$

→ ほぼあっている

Ref.

1. [The Super Kamiokande detector](#)
2. [Adsorption of radon on silver exchanged zeolites at ambient temperatures](#)
3. [Role of Silver Nanoparticles in Enhanced Xenon Adsorption Using Silver-Loaded Zeolites](#)
4. [高木修論](#)
5. [Y.Takeuchi et al./ Physics Letter B 452 \(1999\) 418-424](#)
6. [Nuclear Inst. and Methods In Physics Research, A 867 \(2017\) 108-114](#)
7. [フェリエライト](#)
8. [Applied Radiation and Isotopes 125 \(2017\) 185-187](#)
9. [Development of high sensitivity radon detector for purified gases](#)
10. [Y.Kotsar修論](#)
11. [DOI: 10.1093/ptep/ptae181](#)