

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 26 日現在

機関番号：57701

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24246158

研究課題名(和文)放射性セシウム汚染土壌を炭酸ガスのみで洗浄・修復する安全安心な可搬型装置の構築

研究課題名(英文)On-site treatment system for polluted soil containing radioactive cesium by using carbon dioxide

研究代表者

丁子 哲治 (Chohji, Tetsuji)

鹿児島工業高等専門学校・校長・その他

研究者番号：80092790

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,300,000円

研究成果の概要(和文)：福島原発事故で発生した放射性セシウム汚染土壌の対策技術の開発を目的に、炭酸ガスを通液した水を用いた除染技術に関する基礎的検討を行った。また処理装置中の土壌から発生する放射線を測定しながら、除染効率をリアルタイムで評価できる装置を開発した。これらの装置を用いて検討を行った結果、安定同位体のセシウム133を添加した模擬汚染土壌を用いると炭酸ガスを通気した水で除染が行えること、福島県内で採取した実汚染土壌を用いた場合にはpH 2 まで液のpHを下げることで、放射性セシウムの除去が可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：This research focused novel treatment technique for soil polluted by radioactive cesium from accident of Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. In this research, water mixed with carbon dioxide was used for soil treatment. We developed on-site treatment and monitoring system for the polluted soil. In case of artificial polluted soil added by cesium 133, cesium was removed by mixed with containing water. However, water of pH 2 was required for remove radioactive cesium 134 and 137 from polluted soil collected at Fukushima area.

研究分野：環境化学工学

キーワード：セシウム汚染土壌 除染システム オンサイトモニタリング 炭酸ガス

1. 研究開始当初の背景

2011年3月に発生した東日本大震災によって起因された福島第一原子力発電所の事故により、東北・関東地方では放射性セシウムにより広大な土壌が汚染された。

これらの汚染土壌は、早急に除染されるべきであるが、2016年の現在でもほとんど除染されていないのが現状である。汚染土壌の放射性セシウムを洗浄・除去する技術的方法の開発のために多くの研究が行われてきた。

2. 研究の目的

既存の洗浄・除去方法としては限定された狭い範囲では可能であっても今回のような広大な土壌に対しては殆ど有効な方法は見出されてはいない。その問題点を整理すると下記ようになる。

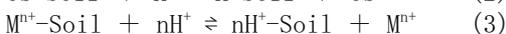
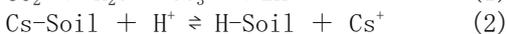
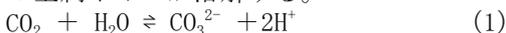
1. 土壌を洗浄する際に溶媒抽出法が考えられるが、この場合には高濃度の酸性溶液やキレート剤を使用することとなり、これらの処理後の薬剤処理が2次的に大きな問題となりえる。
2. 洗浄・除去速度を上げるために、高圧・高温の条件下で行われることから、これらの環境に耐えうるような処理装置の安全対策のためにかなり高コストになり、実現可能性が低い。
3. 一旦汚染土壌から抽出された放射性セシウムを濃縮する際に、共存イオンの妨害反応が起こるなど、放射性セシウムの回収方法に課題が残る。
4. 汚染土壌中に残存する放射性セシウム量を連続的に逐次モニタリングすることが想定されていないために、洗浄工程の最適化が困難な状況である。

以上の現状から、福島第一発電所から放出された放射性セシウムにより汚染された土壌の洗浄・除去方法として、除染速度をある程度犠牲にしながらも、後処理がほとんど不要な安全安心な除染システムを構築することを試みた。

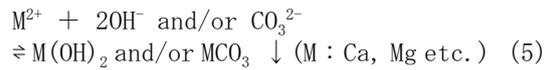
3. 研究の方法

3.1. 除染のメカニズム

本研究では除染後のセシウム以外の薬剤の処理を不要とする方法として、炭酸ガスを溶解させた水での除染を試みた。炭酸ガスを溶解させた水を用いると、以下の(1)から(3)式で土壌中のセシウムイオンおよび他の金属イオンが溶解する。



処理後の溶液中に大気通気等を行って炭酸ガス分圧を下げると、(4)、(5)式のようにカルシウムイオン等の金属イオンは炭酸塩や水酸化物として沈殿分離が可能となる。



この反応を用いたセシウム汚染土壌の除染を行うため、以下の手順で検討を進めた。

- 1) 模擬汚染土壌を用いた除染効果の評価
- 2) 除染効率を連続的に評価できるシステムの構築
- 3) 実汚染土壌を用いた溶出試験
- 4) 液中カルシウムイオン等の晶析プロセスの検討

なお、セシウム汚染土壌の処理においては、安定同位体であるセシウム 133(133Cs)を添加した模擬汚染土壌を用いて炭酸ガスによる処理効果の検討を富山高専にて行ったが、セシウム 134(134Cs)、137(137Cs)を含む実汚染土壌の処理については、汚染土壌を富山まで運ぶことは望ましくないと考え、福島県内での試験場所の確保を進めた。

当初、原子力発電所保守管理・放射性物質関連業務を専門とする企業である(株)アトックスの協力を得て、福島県いわき市四ツ倉町の現地事務所内に除染装置を設置して実験を開始した。しかしながらこの種の事務所は時限付きの仮設事務所であり、2013年度中に業務を終了することになったことから、2014年度は除染業務に従事している清水建設(株)の協力を得て、福島県双葉郡広野町の現地事務所内に装置を設置して検討を進めた。

検討の中で、除染装置周辺の温度変化がきわめて大きく、炭酸ガスの水への溶解に大きな影響を与えることがわかったことから、研究分担者の福島高専の鈴木が、同高専内のレンタルラボ中に装置設置のエリアを確保し、2014年度後期から図1のように装置を設置して検討した。上記の福島県内での実験場所確保に関する事情より、当初計画である2014年度までの研究期間を1年間延長し、2015年度前半で処理効率の評価を行った。



図1 福島高専での除染実験

除染実験で得られた処理水中の放射性セシウム量は、処理液中の 134Cs、137Cs の量を測定するため、液体シンチレーションカウンタ(LSC、アロカ社 LSC-LB5)及び Ge 半導体検出器(セイコーEG&G 社 SEG-EMS)による測定を行った。LSC 及び Ge 半導体検出器の特徴は下の通りであり、LSC によるβ線測定、Ge 半導体検出器によるγ線測定によって 134Cs、137Cs の濃度測定を試みた。

4. 研究成果

4.1. 模擬汚染土壌を用いた除染効率の評価

実際の汚染土壌の処理に先立ち、炭酸ガスによる土壌からのセシウム除去効果を確認するため、土壌に安定同位体である ^{133}Cs を添加して検討を行った。富山県内で採取した土壌 (Lithosols) に対し ^{133}Cs の添加を行い、添加量は 20 mg/kg とした。

調製した模擬汚染土壌を 50 倍量の純水および炭酸ガスを通気した純水に浸漬して液中のセシウム濃度を ICP 質量分析装置にて分析した。結果純水のみで処理した場合には土壌からのセシウムの溶出が見られなかったが、炭酸ガスを通気した系では、土壌中のセシウムの溶出ができることを見いだした。炭酸ガスを通液した純水で繰り返し模擬汚染土壌を処理した結果、図 2 に示すとおり、積算値で土壌中の 10% 近い量のセシウムを炭酸ガスだけで溶出できることを見いだされた。

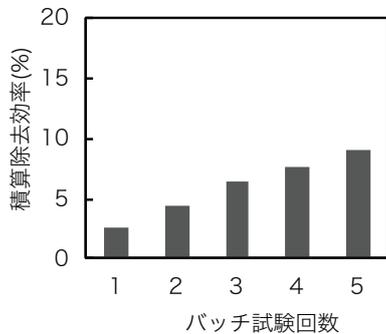


図 2 模擬汚染土壌からのセシウム除去効率

4.2. 除染効率を連続的に評価できるシステムの構築

放射線計測には別項のようなシステムを用意し、それを組み込んだ装置として、図 3 に示す除染装置を設計、製作した。炭酸ガスを溶解させた水をタンク中に充填し、連続的に汚染土壌を充填したカラムに通液する。通液に伴う土壌の充填状態の変化が生じると、土壌密度の変化に伴い放射線量の変動する。それを抑制するために、土壌の上部に網を設置して土壌を押さえるようにして土壌の充填状態を制御した。

汚染土壌に含まれる放射線セシウムである ^{134}Cs は 658keV , 89keV の β 線と 605keV , 796keV の γ 線を放出し、 ^{137}Cs は 514keV の β 線と 662keV の γ 線を放出する。除染効果をリアルタイムで測定するため、NaI(Tl) シンチレーション検出器を用いた γ 線連続測定システムを構築した。測定体系の様子を図 4 に示す。汚染土壌の周囲は可能な限り鉛ブロックで囲い、バックグラウンド γ 線の影響を除くように努めた。出力信号を前置増幅器、主増幅器によって処理した後、マルチチャンネルアナライザ (MCA) によってパルス波高分布を測定した。

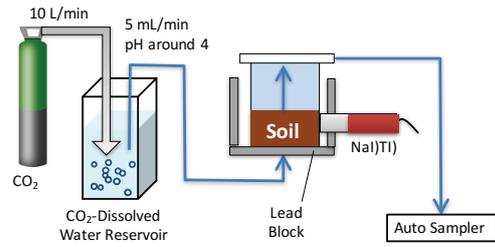


図 3 除染装置の概略図 (上) と外観 (下)



図 4 放射線測定体系

温度変化等により光電子増倍管の増幅度が変化してパルス波高分布におけるピークの位置が変動することがある。今回の測定では常にピーク位置を評価し、増幅度変化の影響を受けないように処理した。また、 ^{134}Cs および ^{137}Cs から発生する γ 線はエネルギーが近いので、パルス波高分布上のピークが重なって測定される。そこで、これらのピークを正規分布と仮定し、EM アルゴリズム (Expectation-Maximization algorithm) に基づき、2 つの正規分布でフィッティングするプログラムを開発し、各ピークの面積を評価し、図 5 のように ^{134}Cs からの 605keV の γ 線および ^{137}Cs からの 662keV の γ 線の測定結果に対し、混合正規分布によってフィッティングを行うことができた。

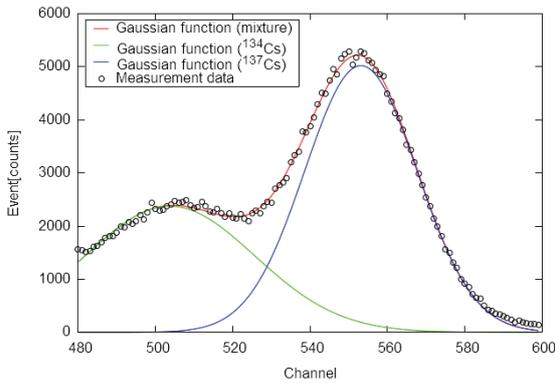


図5 汚染土壌の放射線の測定結果例

4.3. 実汚染土壌を用いた溶出試験

汚染土壌は福島県内で採取した灰色低地土を用いた。

汚染土壌中の放射性セシウム量は、 ^{134}Cs が 6840 Bq/kg、 ^{137}Cs が 22000 Bq/kg であった。

前項の模擬汚染土壌のバッチ試験の結果に基づき、福島県内で採取したセシウム汚染土壌を用いて、上記と同様の手法で炭酸ガスを通気させながら 72 時間処理を行うと、図 6 のようにわずかではあるが土壌中放射性セシウム (^{134}Cs) 含有量の低下が見られた。

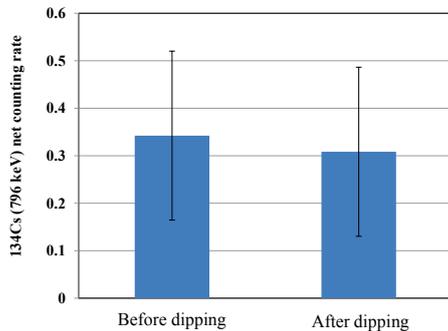


図6 実汚染土壌を用いたバッチ処理による除染効果

この結果を用いて、図 3 の装置で炭酸ガスを吹き込んだ水を通液することにより連続的に放射性セシウムの除去を試みた結果、図 7 に示すように放射性セシウムの減少量はごくわずかなものとなった。

そこで通液する溶液の pH の影響を確認するため、液の pH を硝酸で下げることにより同様の除染実験を試みた。結果、pH 2 の硝酸溶液を通液することにより、図 7 に示すように実汚染土壌中の放射性セシウムを土壌から除去できることが見いだされた。抽出液中の放射性セシウム量を Ge 半導体検出器で測定した結果、図 8 のように汚染土壌中の放射性セシウムを液中に抽出できていることが確認できた。

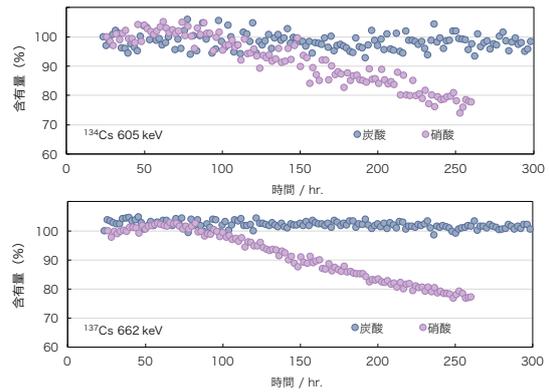


図7 実汚染土壌を用いたカラム処理による除染効果 (炭酸ガスと硝酸の比較)

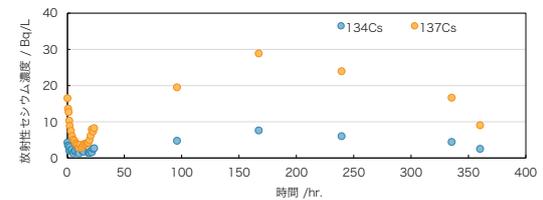


図8 硝酸で溶出させた液中の放射性セシウム量の変化

以上の結果より、大気解放下での炭酸ガス通液で得られる pH では実汚染土壌に含まれるごく微量の放射性セシウムを除去することはできなかったが、炭酸ガスの圧力を高めることにより pH 2 から 3 程度まで低下させれば、土壌中の放射性セシウムの除去が可能であると考えられた。炭酸ガスの液内圧を上昇させる方法として、微小気泡としてガスを系内に導入することによりラプラス圧で内圧を向上させる方法などが適応できると期待される。

放射性セシウム (^{137}Cs) の半減期は 30 年であり、福島県内のフィールドから除去された汚染土壌は今後 100 年程度にわたって保管する必要があるとされているが、本法で土壌中の放射性セシウムをある程度取り除くだけでも、土壌の保管期間の短縮につながる効果が期待される。

4.4. 液中カルシウムイオン等の晶析プロセスの検討

汚染土壌を処理した処理液中には微量の放射性セシウムとともに、土壌から溶出した多量の金属イオンが混入する。特にカルシウムイオン等は、処理液からの放射性セシウム回収の妨害因子となるばかりでなく、フィルターへのスケール付着による目詰まり等の原因となる。その対策として、液中のカルシウムイオンを炭酸カルシウムとして除去する技術を検討した。その技術の参考として、温泉地や地熱発電所の配管中で生成する炭酸カルシウム系スケールに関する研究開発を参考とした。模擬温泉水を用いたスケール

生成に対し、炭酸カルシウムを含む晶析材を加えて液中カルシウムイオンの減少速度を評価した。食品廃棄物として発生する貝殻（あさり）を加熱処理して有機物を除去した材を用いることにより、図9に示すように系内のカルシウムイオン濃度の減少速度を加速できることが見いだされた。

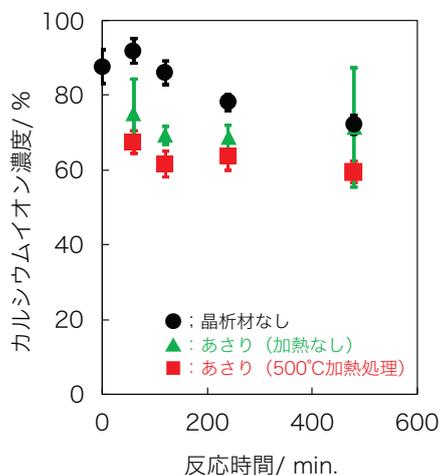


図9 加熱したあさりを用いた炭酸カルシウムの晶析促進効果

この技術を導入することにより、処理水からのスケール成分の除去、および後段の放射性セシウムの濃縮回収の効率向上が可能となると期待される。

4.5. まとめ

本研究で得られた成果は以下の通りである。

- 1) 放射性セシウムを含む実汚染土壌に対し、pH 2 程度の酸性溶液を通液することにより、汚染土壌中の放射性セシウムを抽出できることを確認した。
- 2) 汚染土壌から放出されるγ線のエネルギー値および強度を連続計測することにより、除染中の汚染土壌中の放射性セシウムである¹³⁴Csおよび¹³⁷Cs量を逐次モニタリングしながら除染効果を確認することができた。
- 3) 除染後の液中のスケール対策として、炭酸カルシウムを晶析材として用いることにより、液中のカルシウムイオンの除去速度を向上させることができた。

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)

- ① 原正憲, 片山知香, 中山将人, 松山政夫, 廣上清一, 高田英治, 袋布昌幹, 丁子哲治, “積分法を用いた³⁵Sの液体シンチレーションカウンタによる放射能測定”, 富山大学水素同位体科学研究セン

ター研究報告, 33巻, 33-7 (2013)

〔学会発表〕(計12件)

〔招待講演〕

- ① 丁子哲治, 袋布昌幹, 高田英治, 原正憲, “環境材料工学における科学技術論:放射線セシウムによる汚染土壌の除染に関する研究”, 日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム, 鹿児島大学, 2014年9月11日(招待講演)

〔主な発表〕

- ② M. Tafu, E. Takada, Y. Takemura, K. Halada, M. Hara, T. Chohji, T. Chinen, T. Nakamura, Y. Tamae, “Radiation shielding and heavy metal emission of waterproof sheet made from waste lead glass”, 2nd International Symposium on Inorganic and Environmental Materials, Rennes, France, 2013年10月27日
- ③ 丁子哲治, 高田英治, 袋布昌幹, 原正憲, “放射性セシウム汚染土壌を炭酸ガスのみで洗浄・修復する安心安全な可搬型装置の構築”, 第1回環境放射能除染研究発表会, 福島県郡山市, 2012年5月19~21日
- ④ E. Takada, A. Takada, K. Fujii, Y. Namito, T. Nakamura, “A Study to Enhance X-ray Measuring Efficiency of Organic Photodiode”, 2012IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, Anaheim, USA.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丁子 哲治 (CHOHJI, Tetsuji)
鹿児島工業高等専門学校・校長
研究者番号: 80092790

(2) 研究分担者

高田 英治 (TAKADA, Eiji)
富山高等専門学校・電気制御システム工学科・教授
研究者番号: 00270885

袋布 昌幹 (TAFU, Masamoto)
富山高等専門学校・物質化学工学科・教授
研究者番号: 80092790

高松 さおり (TAKAMATSU, Saori)
富山高等専門学校・物質化学工学科・助教
研究者番号: 10547855

鈴木 茂和 (SUZUKI, Shigekazu)
福島工業高等専門学校・機械工学科・准教授
研究者番号: 40399359

原 正憲 (HARA, Masanori)
富山大学・水素同位体科学研究センター・准教授
研究者番号: 00334714