

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：25406

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25550058

研究課題名(和文) ナノメタルコーティング剤による焼却飛灰中放射性セシウムの不溶化

研究課題名(英文) Immobilization of radioactive cesium in fly ash using nano-sized metallic coating dispersing

研究代表者

三苦 好治 (Mitoma, Yoshiharu)

県立広島大学・生命環境学部・准教授

研究者番号：20301674

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ナノ粒子化した金属カルシウムと酸化カルシウムを含む低級アルコール溶液を用いて、放射性セシウム(Cs)で汚染した焼却灰の洗浄を行い、放射性Csの抽出と不溶化を同時に行うことが可能な新規除染薬剤の開発を目的とした。初期濃度14,040 Bq/kgの放射性Csを含む焼却灰を処理したところ、処理後残渣には3,583 Bq/kgが含有しており、その残渣の溶出試験結果は、廃水のクリアランスレベルである100 Bq/Lを下回ることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this work, the capability of nanometallic Ca/CaO methanol suspension in removing and/or immobilizing stable cesium ( $^{133}\text{Cs}$ ) and radioactive cesium species ( $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$ ) in contaminated fly ash was investigated. After a first methanol and second water washing yielded only 45% of  $^{133}\text{Cs}$  removal. While, after a first methanol washing, second solvent with nanometallic calcium Ca/CaO methanol suspension yielded simultaneous enhanced removal and immobilization about 99% of  $^{133}\text{Cs}$ . SEM-EDS analysis revealed that the mass percent of detectable  $^{133}\text{Cs}$  on the fly ash surface recorded a 100% decrease. When real radioactive Cs contaminated fly ash (containing the initial 14,040 Bq/kg  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  cumulated concentration) obtained from burning waste from Fukushima were reduced to 3,583 Bq/kg after the treatment with nanometallic Ca/CaO methanol suspension. Elution test conducted on the treated fly ash gave 100 Bq/L total  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  concentration in eluted solution.

研究分野：環境化学

キーワード：環境材料 廃棄物処理 焼却灰 セシウム ナノカルシウム 放射性物質

### 1. 研究開始当初の背景

被災地の復興が急がれるなか期待通りの進展が認められない現状がある。特に、一般ごみ(家庭の庭先から収集される枯葉等)や木質系瓦礫の焼却により生じた焼却飛灰に放射性 Cs が濃縮されていることが明らかとなり、飛灰の埋め立て処分が困難な状況に至っている。当初、焼却飛灰中の放射性 Cs の安定化にも既存の重金属類対策技術(キレート処理やセメント固化)が有効であると期待されたが、残念ながら安定化できないことが明らかとなった。その原因として、土壌(バーミキュライトなどの層状構造をもつ粘土など)と異なり焼却飛灰では放射性 Cs を捕捉できる化学組成や構造を表面に有していないことが挙げられ、加えて固化剤も Cs に対応した材料がこれまで開発されていなかった経緯がある。さらに、ダイオキシン類発生抑制対策として、500 近辺の温度域を急速に冷却することから飛灰表面には微細なクラッキングが無数に生じており、放射性 Cs がクラッキングを通して飛灰内部から徐々に溶出するために一層不溶化を困難なものとしていると考えられる。

### 2. 研究の目的

東日本大震災に端を発した放射性セシウム(以下、放射性 Cs)による環境汚染によって、焼却飛灰中に放射性 Cs の濃縮が確認され、埋め立て処分不可の状況が続いている。本研究では、NEDO 助成金で開発し、現在、科研費基盤研究 B で土壌中放射性 Cs 処理技術として高度化を行っている“磁力選別能力及び不溶化効果を併せもつ高機能ナノカルシウム(=高機能 nCa, 金属 Ca: 鉄粉: 酸化 Ca = 10 : 2 : 88 からなるナノ混合物)”を転用し、焼却灰中からの放射性 Cs の溶出量を **常時  $^{134}\text{Cs}$ : 60 Bq/L 以下,  $^{137}\text{Cs}$ : 90 Bq/L 以下とする新技術**を開発し、その不溶化機構を明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

焼却灰は 30t/d 規模の一般ゴミ焼却施設から入手した。金属カルシウム(97%)及び酸化カルシウム(99%)は市販品を利用した。はじめに 20 g-30 g の酸化カルシウムに 10 wt% の金属カルシウムを加え、遊星ボールミル装置(Retch 製 PM-100)で 1 時間粉碎処理を行い、ナノ粒子化を行った。得られた粉碎物をメタノール溶液に添加し、懸濁物質濃度が 25-30 wt%となるよう調整した(新規開発薬剤)。以下に、モデル試験の手順を示す。汚染灰に対して所定量の新規開発薬剤を加えて一定時間攪拌混合し、吸引濾過を行った。得られた残渣を真空乾燥した後に添加薬剤量を加味した上で放射性物質の濃度を求めた。いずれも 2 段抽出とし、使用した溶媒は蒸留水、メタノール、2 M NaOH 水溶液、及びナノカルシウムメタノール溶液である。一方、安定同位体 Cs を用いた試験では、入手した焼却灰に塩化 Cs 試薬を水溶液として加えて攪拌混合を行って試験した。焼却灰からの Cs の全量抽出は、1 g の焼却灰を HF(5 mL, 60 %)-HNO<sub>3</sub>(2 mL, 30 %)-HClO<sub>4</sub>(2 mL, 30 %)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(5 mL, 60 %)混合液で加熱分解処理を行って分析溶液を調製し、続いて初期濃度及び処理後のセシウム濃度測定を原子吸光装置(SHIMADZU 製 AA 6800, 検出波長 852.1 nm)を用いて行った。

次に溶出試験は、pH 5.8-6.3 の範囲とした水に焼却灰を 10 wt%懸濁させ、室温で 200 rpm で 6 時間振盪した。その後、混合溶液を 20 分間遠心分離(3000 rpm)し、0.45 μm のフィルターでろ過した。また、放射性 Cs の分析は、ガンマ線測定を肯定法に準じて行った。

### 4. 研究成果

塩化 Cs を含む焼却灰から Cs を全量抽出した際、溶出量は 1.92 mg/L となった。この焼却灰を水で洗浄すると 0.232 ± 0.02 mg/L となり、全体の僅か 12.1 %が溶出したのみであっ

た。即ち、この場合、焼却灰の表面に付着した Cs のみが洗浄されたと考えられる。一方、アルコール系溶媒で洗浄した際、一層多くの Cs を溶出することが明らかとなった(最大で 2.4 倍の溶出促進効果)。処理前後の焼却灰表面の SEM 観察から、アルコール系溶媒では焼却灰中の未燃カーボンが膨潤し、表面の欠陥数を増大させたことが明らかとなった(報告論文)。したがって、表層欠陥が増すと、溶媒の浸潤が容易となり内部の Cs 溶出効果を促進させてと考えられる。勿論、Cs の各種溶媒に対する溶解度は、使用した溶媒の中では水が最大であるが、残留する Cs 量が極微量であるために、溶解度の差はほとんど無視できるものと考えられた。比較のために、焼却灰の表層を改質する能力をもつアルカリ溶液で処理した場合においても、アルコール溶液の処理結果に及ばないことが明らかとなった。

次に、各溶媒で 1 次処理した後に 2 段階目の洗浄処理を施した。水で複数回洗浄しても、どうしても微量な Cs 溶出を止められず、また、Cs 全量が溶出することもない。

これに対してアルコール系溶媒を用いると、先ほどと同様に効果的に Cs 溶出を促進することが明らかとなった。

さらに、ナノカルシウム溶液を用いて処理すると、焼却灰表層のクラッキングにナノカルシウムが回り込み、そこに固着することで、Cs 溶出量をほぼゼロにすることに成功した。最適化した数値については特許申請しており、現在、公開前であるために詳細については掲載を控えた。

得られたデータを基に、実汚染焼却灰の処理を行った。宮城県内の一般灰(含有量: 20,000 Bq/kg, 溶出量: 1,500 Bq/L)及び福島県内の産廃灰(8,000 Bq/kg, 溶出量: 1,000 Bq/L)を用いて実験を行った。ナノカルシウムメタノール懸濁液を焼却灰に加え攪拌処理し、その後、溶出試験に供したところ、共に 60~100 Bq/L まで Cs 溶出が抑えられた。単にアルコール液で洗浄しても 500 Bq/L の溶出が認められたことから、不溶化はナノカルシウムに由るものであり、先に説明した無数のクラッキングにナノカルシウムが付着して封をすることで不溶化されたと考えられる。

**Table 1 Simple or cross extraction of <sup>133</sup>Cs-contaminated fly ash<sup>a,b</sup>**

1 <sup>st</sup> extraction (mg/L) <sup>c</sup>		2 <sup>nd</sup> extraction (mg/L) <sup>c,d</sup>		
solvent	concentration	Water	methanol	nMCA <sup>e</sup>
Water	0.232 ± 0.02	0.255 ± 0.01	NA <sup>f</sup>	NA <sup>f</sup>
Methanol	0.554 ± 0.01	0.873 ± 0.12	1.867 ± 0.11	1.900 ± 0.2
Methanol	0.472 ± 0.03	0.690 ± 0.04 <sup>g</sup>	1.806 ± 0.22	NA <sup>f</sup>
nMCA <sup>e</sup>	0.455 ± 0.07	0.513 ± 0.001	NA <sup>f</sup>	1.889 ± 0.1
2M NaOH	0.312 ± 0.02	0.310 ± 0.01	NA <sup>f</sup>	NA <sup>f</sup>

<sup>a</sup>Total concentration of <sup>133</sup>Cs in the solution, after acid digestion of untreated fly ash was 1.92 mg/L.,

<sup>b</sup>Extraction time: 4 h, <sup>c</sup>Mean ± standard deviation(n = 3), <sup>d</sup>Cumulative 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> extraction, <sup>e</sup>nMCA<sup>e</sup>: nano-metallic calcium solution, <sup>f</sup>NA: not accounted, <sup>g</sup>Extraction time: 2 h.

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2件)

Y. Mitoma (他4名, 2番目), Preferential removal and immobilization of stable and radioactive cesium in contaminated fly ash with nanometallic Ca/CaO methanol suspension, *Journal of Hazardous Materials*, 査読有, 279 巻, 2014, pp. 52-59

Y. Mitoma (他5名, 1番目), Decontamination of radioactive cesium in soil using nano-size metallic calcium dispersing, *デコミッションング技報 特別号*, 査読有, 2013, pp. 24-29

〔学会発表〕(計2件)

三苫好治, ナノ磁性鉄分散法による放射性汚染土壌の無排水式減容化技術, *イノベーションジャパン 2014*, 2014年9月11日発表, 「東京ビックサイト東1ホール(東京都)」

Y. Mtioma (他4名, 3番目), Hybrid-remediation with nano-size metallic calcium and iron dispersion for detoxification of multi-pollutants containing radioactive cesium, heavy metals and POPs in contaminated soil, *Nanotek-2013*(招待講演), 2013年12月4日発表, 「Las Vegas (USA)」

〔図書〕(計1件)

三苫好治(編:藤本登), 技術情報協会, 放射性物質の吸着・除染および耐放射線技術における材料・施工・測定の新技術, 2014年, pp. 520-525

〔その他〕

ホームページ等

<http://researchmap.jp/read0083908>

6. 研究組織

(1)研究代表者

三苫 好治 (MITOMA, Yoshiharu)

県立広島大学・生命環境学部・准教授

研究者番号: 20301674