

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K20987

研究課題名(和文) 農林系・廃棄物系バイオマスを用いた汚染土壌からの放射性セシウム新規分離技術の開発

研究課題名(英文) Development of New Separation Technique of Radioactive Cesium from Contaminated Soil Using Agricultural Forest Biomass and Waste Biomass

研究代表者

高橋 秀治 (Takahashi, Hideharu)

東京工業大学・科学技術創成研究院・特任助教

研究者番号：50625960

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、「農林系・廃棄物系バイオマス」を添加して水熱分解処理を行うことで有用な「有機酸」を得て、亜臨界状態の水および得られた有機酸により汚染土壌からCsを分離する手法を開発することを目的とした。バイオマスを添加した条件において土壌中の構成成分の粘土鉱物に対して水熱分解処理を施した場合に高いCs分離性が得られることが確認された。さらに、そのCs分離メカニズムの推察、Cs分離に有効な装置内の攪拌条件の検討、また、実用性の観点からの本技術の評価がなされた。

研究成果の概要(英文)：In this research, the purpose is the development of separation technique of Cs from contaminated soil by the use of organic acids produced from agricultural forest biomass and waste biomass and subcritical water. Experimental results showed that the hydrothermal treatment with the biomass can be effective for the promotion of Cs separation from the contaminated clay component in the soil. Moreover, the clarification of the Cs separation mechanism, the investigation of effective mixing condition and the evaluation of this technique from the view point of practical use were conducted.

研究分野：原子力熱流動工学、廃止措置工学、原子力安全工学、計測工学、廃棄物処理・処分、除染、分離工学

キーワード：セシウム 汚染土壌 減容化 バイオマス 亜臨界水 水熱分解 有機酸 流動計測

## 1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所の事故により放射性セシウム Cs が環境中に大量放出され、国が主体となり除染作業が進められてはいるものの、汚染土壌などの廃棄物は莫大な量（福島県内だけでも 1000 万 m<sup>3</sup> を超える）となることが試算されており、中間貯蔵施設の保管容量のひっ迫が心配されている。土壌中の粘土鉱物に Cs が吸着される性質を利用して土壌を分級することで汚染土壌を減容化する方法が検討されているが分級するだけでは粘土鉱物に強く吸着した Cs については分離できず Cs は土壌とともに保管されることになる。中間貯蔵ならびに最終処分へ向けた汚染土壌の大幅な減容化、また、土壌の再生利用を鑑みると、汚染土壌からの Cs 分離は不可欠である。高温高压条件の「亜臨界状態の水」は高い加水分解作用（水熱分解）を持つため、申請者らはこの「亜臨界状態の水」に従来、ゴミとして捨てられてきた「農林系・廃棄物系バイオマス」を添加することで有用な「有機酸」を得ることで、その有機酸を利用して汚染土壌から Cs を分離する新規手法を開発することを試みた（Fig.1）。

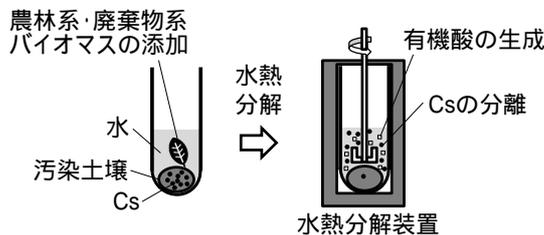


Fig.1 農林系・廃棄物系バイオマス利用型水熱分解技術による Cs 新規分離法

## 2. 研究の目的

本研究では、農林系・廃棄物系バイオマスから有機酸を得ることで、その有機酸を利用して汚染土壌から Cs を分離する手法を開発する。農林系・廃棄物系バイオマスのモデルとして木屑・稲わら・生ごみ（果物屑）を選択し、模擬汚染土壌からの Cs 分離試験を実施することで、以下 4 課題を検討する。

### (1) Cs 分離に有効な水熱分解条件の検討

農林系・廃棄物系バイオマスの種類や添加量（液固比 L/S [mL/g]）、処理温度（圧力は飽和蒸気圧程度）、処理回数などの水熱分解条件と Cs 分離率の関係を調べることで、高 Cs 分離性を示す水熱分解条件を実験的に明らかにする。

### (2) 農林系・廃棄物系バイオマスから生成される有機酸の同定

農林系・廃棄物系バイオマスから生成される有機酸を明らかにする。

### (3) 土壌からの Cs 分離メカニズムの検討

農林系・廃棄物系バイオマスから生成される有機酸による土壌からの Cs 分離メカニズムを検討する。

### (4) 実規模のバッチ式プロセスを想定した実

## 用性の評価

以上の結果を踏まえて、最後に、実規模のバッチ式プロセスを想定し実用性の観点から本技術を評価する。

## 3. 研究の方法

本研究では、「農林系・廃棄物系バイオマス」から有用な「有機酸」を得ることで、その有機酸を利用して汚染土壌から Cs を分離する手法を開発する。研究目的で述べた 4 つの研究課題を展開し、農林系・廃棄物系バイオマスの種類や添加量、処理温度、処理回数などの水熱分解条件と Cs 分離率の関係を調べることで、高 Cs 分離性を示す水熱分解条件を実験的に明らかにした。その後、農林系・廃棄物系バイオマスから生成される有機酸を実験から同定した。そして、同定された有機酸による土壌からの Cs 分離メカニズムを検討した。以上の結果を踏まえて、最後に、実規模のバッチ式プロセスを想定し実用性の観点から評価した。

## 4. 研究成果

### (1) Cs 分離に有効な水熱分解条件の検討

本研究では農林系・廃棄物系バイオマスのモデルとして木屑・稲わら・生ごみ（果物屑）などを選択し、模擬汚染土壌からの Cs 分離試験を実施した。模擬汚染土壌作成にあたっては、Cs が特に強く吸着されることで知られている粘土鉱物であるパーミキュライトに単純化しこれを用いた。既設の水熱分解装置（MMJ-500、容量 500mL、オーエムラボテック株式会社製、Fig.2 (a) 参照）および、压力容器・ヒーター分離式の水熱分解装置（平成 27 年度に本課題予算にて新規購入、容量 120mL、TPR1-N2-120、耐圧硝子工業株式会社製、Fig.2 (b) 参照）を用いて実験を行った。

パーミキュライト（南アフリカ産）は乳鉢で粉砕後、粒子径 < 75 $\mu$ m となるよう篩で分級し、約  $1 \times 10^3$  mgCs/L の塩化セシウム CsCl 水溶液と液固比 100 mL/g で接触させ Cs を吸着させたのち、試料表面の Cs を洗い流す目的から液固比 32 mL/g にて蒸留水で 2 回洗浄し加熱乾燥（40 $^{\circ}$ C）させ模擬汚染土壌（Cs 吸着量 56 mgCs/g）としてこれを用いた。模擬汚染土壌の写真を Fig.3 に示す。

木屑は福島県の森林地帯で物量の多い針葉樹の杉（福島県奥会津産）と広葉樹のコナラ（産地は福島県南部、栃木県北部、茨城県北部）の幹の部分の木屑を使用した。杉の木屑は板材採取のためのカンナ掛け、コナラの木屑はチェーンソーによる伐採で発生した木屑である。木屑は 10 mm 程度に裁断・粉砕し風乾しこれを用いた。また、稲わら（宮城県登米市産）は 10 mm 程度の長さの長さに裁断しこれを風乾し試験に用いた。生ごみ（果物屑として広島産のレモンの果実部分を取り除いた後の皮の部分を選定）は 60 $^{\circ}$ C にて加熱乾燥後に粉砕しこれを用いた。農林系・廃棄



(a) 既設装置 (b) 新規装置

Fig.2 水熱分解装置



Fig.3 模擬汚染土壌

物系バイオマスのモデルとして添加した木屑・稲わら・生ごみ(果物屑)の写真を Fig.4 に示す。



(a) 杉の木屑 (b) コナラの木屑

(c) 稲わら (d) 生ごみ(果物屑)

Fig.4 使用した農林系・廃棄物系バイオマス

農林系・廃棄物系バイオマスの種類や添加量、処理温度、処理回数などの水熱分解条件と Cs 分離率(=水熱分解処理後の液相への移行 Cs 量/固相初期 Cs 量×100[%])の関係を調べることで、「高 Cs 分離性を示す水熱分解条件」を実験的に明らかにした。模擬汚染土壌作成時に添加した CsCl 水溶液中の Cs 濃度や水熱分解処理後に液相に移行した Cs 濃度および他の金属の濃度は原子吸光分光光度計(AA-6200、島津製作所製)誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES、ICPE-9000、島津製作所製)で分析した。ICP-AES では In を内標準元素として内部標準法により金属濃度を定量した。固相初期 Cs 量は模擬汚染土壌作成時(吸着操作前後)の液相 Cs 濃度の差から算出した。

また、超音波流速分布計測計(超音波パルスドップラー式、UVP-DUO、Met-Flow 製)を用いることで、装置内の水の流れに伴われる土壌およびバイオマスの流動状態を可視化し、最適な流れ場の条件(攪拌翼の攪拌

速度など攪拌条件)について検討した。

添加バイオマスとしてコナラの木屑を使用し、処理温度を室温から 250 までと変えた場合において Cs 分離率を調べた結果を Fig.5 に示す。水熱分解試験に使用する水の添加量は 200mL とし、バイオマスの添加量は水に対して液固比 50 mL/g、模擬汚染土壌の添加量は液固比 500 mL/g とした。水熱分解処理後に予め加熱しておいた 50 の蒸留水 200 mL で上記と同様の液固比で表面に付着した Cs を追加洗浄した。蒸留水による追加洗浄で分離した Cs も含めて Cs 分離率を算出した(以下、Cs 分離試験では室温条件 25 の場合を除いて、すべて蒸留水による追加洗浄操作を行い Cs 分離率の算出を行った。室温条件では 25 の水を用いて追加洗浄を行った。)結果として、処理温度を高くすることで Cs 分離率は増加する傾向を得た。

添加バイオマスの種類による影響をみるために杉の木屑、コナラの木屑、稲わら、生ごみ(果物屑)を使用し、処理温度を 250 とした場合において Cs 分離率を調べた結果を Fig.6 に示す。水熱分解試験に使用する水の添加量は 200mL とし、バイオマスの添加量は水に対して液固比 50 mL/g、模擬汚染土壌の添加量は液固比 500 mL/g とした。結果として、広葉樹のコナラの木屑を添加した場合において最も高い Cs 分離率を得た。

添加バイオマスの量による影響をみるためにバイオマスとしてコナラの木屑を選び、木屑の量を液固比で 50 mL/g から 16.7 mL/g と変えて水熱分解試験を行った場合において Cs 分離率を調べた結果を Fig.7 に示す。処理温度は 250 とした。水熱分解試験に使用する水の添加量は 200mL とし、模擬汚染土壌の添加量は水に対して液固比 500 mL/g とした。結果として、バイオマスの添加量を増加させることで Cs 分離率が増加する傾向を得た。

添加バイオマスとしてコナラの木屑を使用し、水熱分解処理を繰り返した場合において Cs 分離率(積算)を調べた結果を Fig.8 に示す。水熱分解試験に使用する水の添加量は 200mL とし、バイオマスと水の添加量は液固比 16.7 mL/g、模擬汚染土壌の添加量は液固比 500 mL/g とした。結果として、水熱分解処理を繰り返すことで Cs 分離率が増加する傾向を得た。

また、超音波流速分布計測計を用いて水熱分解装置内の模擬汚染土壌およびバイオマスの流動状態の可視化を行った結果、少なくとも下記で定義される水相の攪拌レイノルズ数  $Re$  が  $Re > 930$  の条件であれば、水熱分解装置内の底面から上部の液面付近に至るまで十分に攪拌されることが確認された。

$$Re = \rho n d^2 / \mu$$

ここで、 $\rho$ : 水の密度 [kg/m<sup>3</sup>]、 $n$ : 攪拌翼攪拌(回転)速度 [s<sup>-1</sup>]、 $d$ : 攪拌翼直径 [m]、 $\mu$ : 水の粘度 [Pa·s]である。

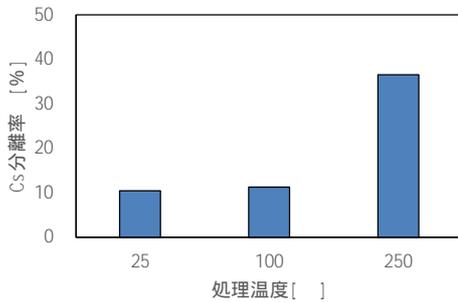


Fig.5 処理温度と Cs 分離率の関係

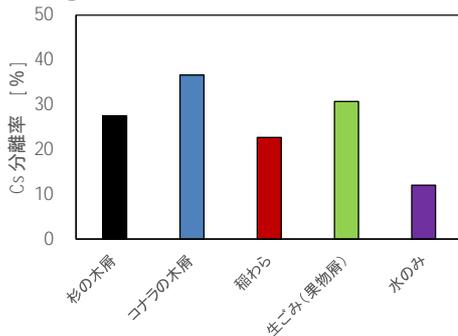


Fig.6 バイオマスの種類と Cs 分離率の関係

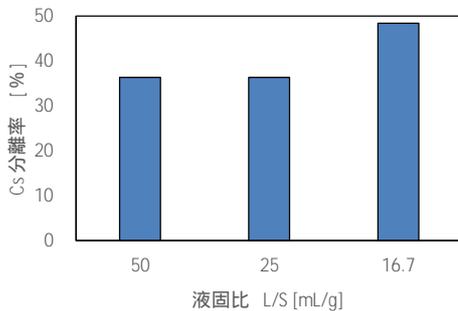


Fig.7 バイオマス添加量と Cs 分離率の関係

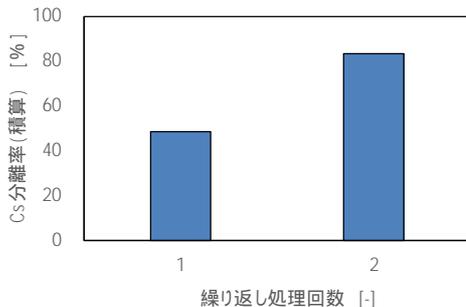


Fig.8 繰り返し水熱分解処理の影響

## (2) 農林系・廃棄物系バイオマスから生成される有機酸の同定

模擬汚染土壌を添加せずにバイオマスと水の液固比を 50mL/g として、処理温度 250 にて水熱分解処理を行い、処理後の液相中の有機酸を高速液体クロマトグラフ (Nexera X2、島津製作所製) 液体クロマトグラフ質量分析計 (LCMS-8040、島津製作所製) で同定および同定されたものは半定量した (蒸留水による追加洗浄操作はこの試験では行わなかった)。結果として、コナラの木屑を水熱分解した際に最も多量の有機酸が生成されていることがわかった (Fig.9)。

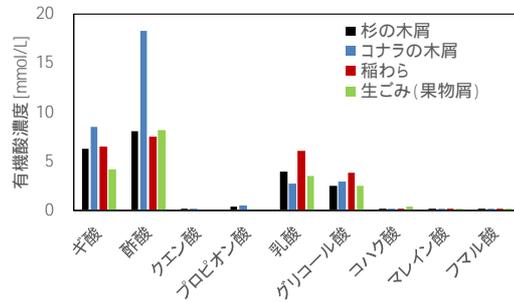


Fig.9 農林系・廃棄物系バイオマスから生成された有機酸の同定・半定量分析結果

## (3) 土壌からの Cs 分離メカニズムの検討

4. (1)(2) の結果をうけて、Cs 分離率は有機酸の総生成量が多いバイオマスの場合に最も高くなる傾向を得た (コナラの木屑)。また、多価のカルボン酸を多く含むバイオマスにおいても Cs 分離率は高くなる傾向が得られた (生ごみ (果物屑))。ICP-AES による処理後液相中の Cs 以外の他金属の分析結果も考慮すると、Cs 分離メカニズムはバイオマスの水熱分解によって生成された有機酸による粘土鉱物の溶解と生成された金属イオンによるイオン交換作用の両方が示唆される結果を得た。これらの結果は申請者らの先行研究の結果を支持するものとなった<sup>1,2)</sup>。

## (4) 実規模のバッチ式プロセスを想定した実用性の評価

本基礎試験結果を基に高濃度 10 万 Bq/kg の Cs 汚染土壌 1 万 m<sup>3</sup> (土壌密度は 1200 kg/m<sup>3</sup> と仮定) を対象としてバッチ式処理 (液固比 500 mL/g、繰り返し処理) を鑑みると分離した Cs を申請者らが別途開発を進める方法<sup>3)</sup> で吸着・固化すれば、およそ数千分の 1 から数万分の 1 まで高減容化が期待できるが、必要な総水量が 6×10<sup>9</sup> m<sup>3</sup> 以上と莫大であり、加熱コストは高額となる。そのため、水の再利用も含め水熱分解処理の連続化 (流通式) の研究開発が今後の課題である。

## <引用文献>

- 1) 高塚伊万里, 高橋秀治ら, 環境放射能除染学会誌, Vol.4 ,No.3 ,pp231-238 ,2016 .
- 2) X. Yin, H. Takahashi et al., Chemistry Letters, 45, 256-258 (2016).
- 3) 東京工業大学, 平成 28 年度除染土壌等の減容等技術実証事業報告書(その 5), JESCO .

## 5 . 主な発表論文等

〔その他〕ホームページ

<http://www.nr.titech.ac.jp/~takeshita/>

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

高橋 秀治 (TAKAHASHI, HIDEHARU)  
東京工業大学・科学技術創成研究院・特任助教  
研究者番号：50625960