

令和元年6月6日現在

機関番号：33910

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02983

研究課題名(和文)ハロゲン化揮発法による固体廃棄物に含まれる有害微量元素の高度分離除去技術の開発

研究課題名(英文) Development of advanced separation and removal technology of harmful trace elements contained in solid waste by halogenation volatilization method

研究代表者

二宮 善彦 (NINOMIYA, Yoshihiko)

中部大学・工学部・教授

研究者番号：10164633

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、ハロゲン化揮発法による固体廃棄物に含まれる有害微量元素の高度分離除去技術の開発を行うことを目的に実施した。燃焼灰に含まれるCs、Co、Euなど約30元素について、塩化および臭素化揮発法による分離除去を検討した。福島県内で採取された放射性セシウム(137-Cs)を含む土壌試料およびクリンカーに塩化揮発法を適用した。その結果、処理温度が1100 以上において、試料に含まれる137-Csの値を、元の値の約10%まで低減できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

東日本大震災に伴う原子力発電所の事故以降、放射性同位体を持つ半減期が比較的長い有害元素類を含む放射性物質に汚染された可燃性廃棄物から、これらの元素を分離除去する技術の開発が急務になっている。さらに、近年、福島原発の事故を契機に築40年以上の福島原発以外の原子力発電所の廃炉決定が相次いでなされ、廃炉にあたって放射性廃棄物や放射化したコンクリートの処理が大きな課題になっている。Ppbからppmレベルの有害元素を含む廃棄物を塩化・臭素化揮発法によって分離除去し、有害元素含有率を環境許容レベルまで低減できる手法を開発することが求められている。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to develop advanced separation and removal technology of harmful trace elements contained in solid waste by halogenation volatilization method. Removal by chlorine or bromide volatilization was examined for about 30 elements such as Cs, Co and Eu contained in combustion ash. Chlorinated volatilization was applied to the contained radioactive cesium (137-Cs) soil samples and clinker collected in Fukushima Prefecture. As a result, it was shown that the value of 137-Cs contained in the sample decreased to about 10% of the original value when treated at a temperature above 1100 .

研究分野：環境化学工学

キーワード：ハロゲン化揮発法 放射性セシウム 希土類元素 アルカリ金属 遷移金属 塩化カルシウム 臭化カルシウム 分離除去技術

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災に伴う原子力発電所の事故以降、放射性同位体を持つ半減期が比較的長い有害元素類を含む放射性物質に汚染された可燃性廃棄物から、これらの元素を分離除去する技術の開発が急務になっている。さらに、近年、福島原発の事故を契機に築40年以上の福島原発以外の原子力発電所の廃炉決定が相次いでなされ、廃炉にあたって放射性廃棄物や放射化したコンクリートの処理が大きな課題になっている。発生する廃棄物は放射能レベルが高いものから順にL1、L2、L3、クリアランス物に分類され、クリアランス物は道路や建造物などに再利用可能であるが、L1~L3 廃棄物はそれぞれ処分方法が定められている。減容化処理によりレベルを1ランク下げることができれば、処分場の負担軽減ができる。このため、ppbレベルの有害元素を含む廃棄物を塩化・臭化揮発法によって分離除去し、有害元素含有率を環境許容レベルまで低減できる手法を検討することが重要となっている。

2. 研究の目的

ppbレベルの有害元素を含む廃棄物を塩化・臭化揮発法によって分離除去することを目的に、本研究では下記の内容を実施した。

- (1) Cs、Co、Euなどのアルカリ金属、遷移金属、希土類元素（ランタノイド）などの元素について、非放射性燃焼灰を使用して塩化および臭化揮発実験を行い、揮発条件と揮発率の関係。Csの塩化揮発に対するCaOの添加効果、Euの臭化揮発に関するAl₂O₃の添加効果の検討。
- (2) 分子線質量分析装置(MBMS)を使用して塩化揮発に対するガス状化学種の直接測定を行い、ガス側からの揮発挙動の検討。
- (3) 福島県内で採取された土壌試料とクリンカーに塩化揮発法を適用し、試料に含まれる放射性セシウムの濃度低減の確認。

3. 研究の方法

(1) 塩化揮発および臭化揮発実験

アルミナるつぼに燃焼灰(表1)と添加剤を加えて、図1に示す環状電気炉の中心に置いた。塩化揮発実験では、燃焼灰(BA)に10~40wt%のCaCl₂・2H₂Oを加え、空气中で室温から200°C/hの速度で昇温し、1000~1500°Cの所定の温度で30分保持して、燃焼灰に含まれる元素を揮発させた。また、燃焼灰にCaOの添加により、塩化カルシウムの添加量を減らすことができるため、CaOの添加効果についても調べた。一方、臭化揮発実験では、希土類元素の酸化を抑えることが必要であることを予備実験および平衡計算から確認されていたため、試料に炭素を加え、1400°Cの窒素雰囲気臭化揮発実験を行った。また、臭化揮発に及ぼすCaOおよびAl₂O₃の影響も確認するため、BAにCaOあるいはAl₂O₃も添加した実験も行った。実験条件を表2に示す。実験終了後の固体試料はフッ酸+硝酸の混酸に溶解し、原子吸光分析装置、ICP発光分析装置およびICP質量分析計を用いて元素分析を行った。

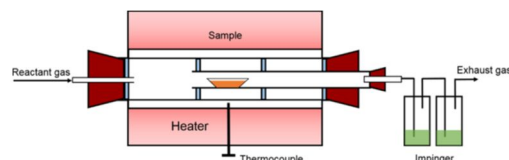


図1 塩化および臭化揮発実験装置

表1 実験に使用した燃焼灰(BA)の化学分析値 [wt%]

Elements	Concentration	Elements	Concentration
SiO ₂	47.8	P ₂ O ₅	0.76
Al ₂ O ₃	36.1	TiO ₂	3.1
Fe ₂ O ₃	5.6	MnO ₂	0.028
CaO	2.5	Cl	0.044
MgO	0.86	K	0.33
SO ₃	0.63	Na	0.75

表2 臭化揮発実験における試料の混合比率

	混合比率 [wt%]				
	Ash	CaO	Al ₂ O ₃	CaBr ₂ ・6H ₂ O	C
BA	66.7	0.0	0.0	26.7	6.7
BA+CaO	47.6	19.0	0.0	26.7	6.7
BA+Al ₂ O ₃	60.6	0.0	6.1	26.7	6.7

(2) 塩化揮発に対するガス状化学種の分子線質量分析装置(MBMS)による直接測定

ドイツのユーリヒ総合研究機構(Forschungszentrum Jülich GmbH)にある高温電気炉とMBMS(Molecular Beam Mass Spectrometry)を連結させた分析装置を使用し、1100°CでO₂5%-ヘリウム雰囲気下で、Csをドーブした燃焼灰(Cs含有率0.42%)を使用して測定した。測定したガス状化学種は²³Na⁺、³⁵Cl⁺、³⁶HCl⁺、³⁹K⁺/³⁹NaO⁺、⁵⁸NaCl⁺、⁷⁴KCl⁺、¹³³Cs⁺、¹⁶⁸CsCl⁺である。燃焼灰にCaCl₂を5%添加、あるいはCaCl₂5%+CaO10%を添加した試料で測定を行い、CaOの添加効果についても調査した。

(3) 塩化揮発法を用いた土壌および焼却灰からの放射性セシウム濃度の測定

福島県内で採取された放射性セシウムを含む試料（土壌試料と稲わらを燃やして得られたクリンカー）の塩化揮発実験を筑波大学アイソトープ環境動態研究センターで実施した。試料を添加剤と一定の重量比で混ぜ合わせ、電気炉を用いて900~1200°Cの各温度で30分間加熱した。空冷した試料の放射能測定およびイメージングプレート(IP)像の撮影を行った。これにより、¹³⁷Csの濃度低減率と¹³⁷Csの分布の変化を明らかにした。添加剤にはCaCl₂、CaOおよびこれらの混合物を用いた。

4. 研究成果

(1) 臭化揮発法を用いた種々の元素の揮発測定結果

BAに炭素を加え、1400°Cの窒素雰囲気臭化揮発実験を行った結果を図2に示す。実験終了後の固体試料はフッ酸+硝酸の混酸に溶解した後、ICP質量分析計を用いて元素分析を行った。図からわかるように、Euを8.3ppm含む焼却灰を表2に示す条件で臭化揮発したところ、ほとんど揮発しなかった。そこで、モデル物質を使用したEu揮発に関する検討で、Euが高温下で熔融スラグに溶け込み、臭素と接触しにくいことを突き止めた。そこで、事前に焼却灰にAl₂O₃あるいはCaOを加えて1100°Cで仮焼し、AlEuO₃、EuCaAl₃O₇、CaEuAlO₄にして臭化揮発した方がよいことがわかり、表2に示す条件で臭化揮発を実施した。この結果、塩化揮発法や臭化揮発法でほとんど揮発しなかったEuが、Al₂O₃あるいはCaOの添加により、50±20%の精度で臭化揮発することが確かめられた。なお、塩化揮発法では元素の70~90%揮発したCoやNiは、Al₂O₃を添加した臭化揮発条件では25±15%、0±20%の揮発となり、希土類元素の揮発には、事前に焼却灰にAl₂O₃あるいはCaOの添加して仮焼させる本法が優れていることが確かめられた。また、Csなどのアルカリ金属はほぼ100%揮発した。

(2) Csの塩化揮発に及ぼすCaOの効果

CaCl₂添加剤の節約と粒状試料への適用について検討した結果を図3および4に示す。図3には焼却灰にCaCl₂ 5%およびCaCl₂ 5%-CaO 20%を添加したときのCs、K、Naの揮発率の比較結果を示す。揮発率はNa、K、Csの順に高くなる傾向にあり、さらに同じ塩素含有率においてもCaOの添加によって揮発率が格段に高くなることが明らかになった。この理由は、CaOを併用したときの化学反応過程に着目すると、5% CaCl₂ + 20% CaOを混ぜ合わせ、1100~1200°Cで加熱したスラグからは、wadalite (Ca₆Al₅Si₂O₁₆Cl₃) / igumnovite (Ca₃Al₂(SiO₄)₂Cl₄)が検出された。一方、5% CaCl₂のみを添加して熱処理したスラグにはCaAl₂Si₂O₈しか検出されなかった。したがって、CaO存在下での1段目の反応として、Si-Al-O + CaO + CaCl₂ → wadalite (Ca₆Al₅Si₂O₁₆Cl₃) / igumnovite (Ca₃Al₂(SiO₄)₂Cl₄)反応が考えられる。CaOがなければ、CsCaCl₃を形成する

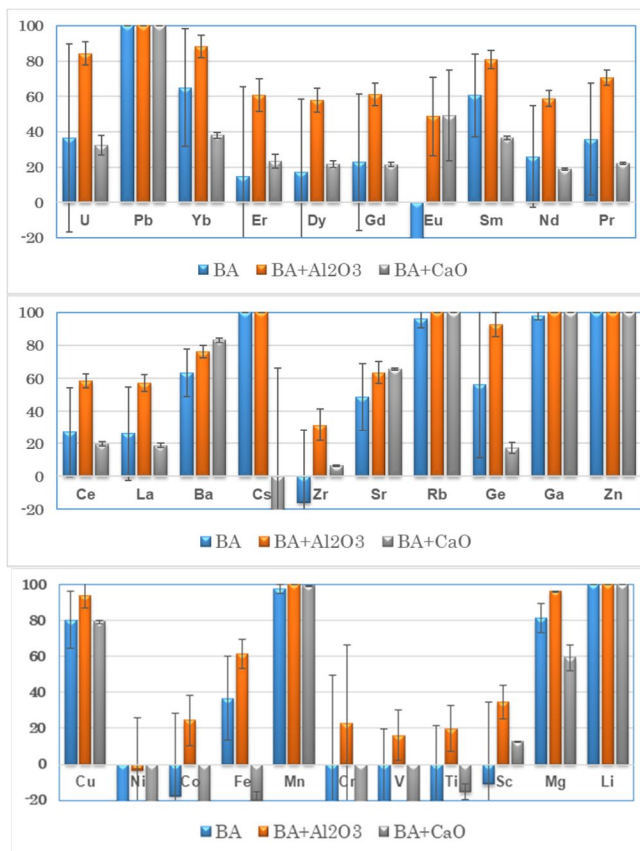


図2 BAに炭素を加え、1400°Cの窒素雰囲気における臭化揮発実験の測定結果

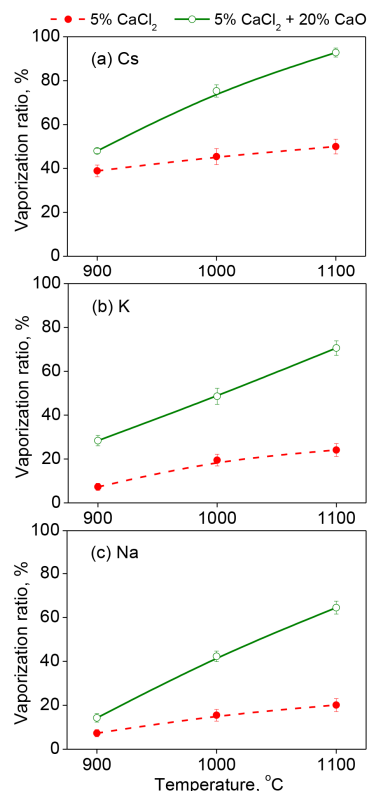


図3 焼却灰にCaCl₂ 5%およびCaCl₂ 5% - CaO 20%を添加したときのCs、K、Naの揮発率の比較

が、CaO 存在下ではCsCaCl₃ は確認されなかった。上記の化学反応により生じたClを含む生成物が、熱分解によりClとCaAl₂Si₂O₆に分解し、Clと化学反応したCsが揮発しているものと考えられる。

図4には0.5~1.4mmにふるい分けしたドープ灰をCaCl₂とCaOの混合物を用いて熱処理したときのCsの揮発率を示す。1400以上で5%CaCl₂-20%CaOを用いた場合は95%、10%CaCl₂-20%CaOを用いた場合は99%のCsが揮発した。より高濃度のCaCl₂を用いた方が、Cs揮発率は高い傾向が見られた。5%のCaCl₂のみを添加した場合は、1400以上で20~40%の揮発率であり、CaOを併用することで、格段に揮発率が向上することを見いだした。

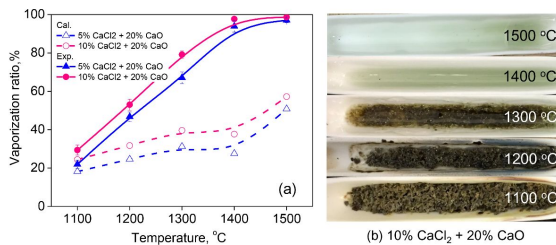


図4 粒状燃焼灰に添加剤を加えたときのCs揮発率に及ぼす揮発温度の影響

(3) 塩化揮発に対するガス状化学種の分子線質量分析装置(MBMS)による直接測定

図5には、1100°CでMBMSにより測定したガス状アルカリ金属および塩素イオン強度の経時変化を示す。5%CaCl₂-20%CaOと混合したCsドープ灰中試料からCl(³⁵Cl⁺および³⁶HCl⁺)が完全に揮発されるのに約400秒かかったが、5%CaCl₂のみを含む試料からのCl(³⁵Cl⁺および³⁶HCl⁺)の放出はほぼ200秒で終了した。この結果は、CaCl₂-CaOの混合物の添加により、CaCl₂単独の場合に比べて、Clの放出速度を遅らせることが確認された。試料中にClが残存する時間が長くなることによって、塩化揮発されるガス状Cs、KおよびNa元素の揮発される時間も長くなり、結果としてCs、KおよびNaの揮発率が高くなったと考えられる。

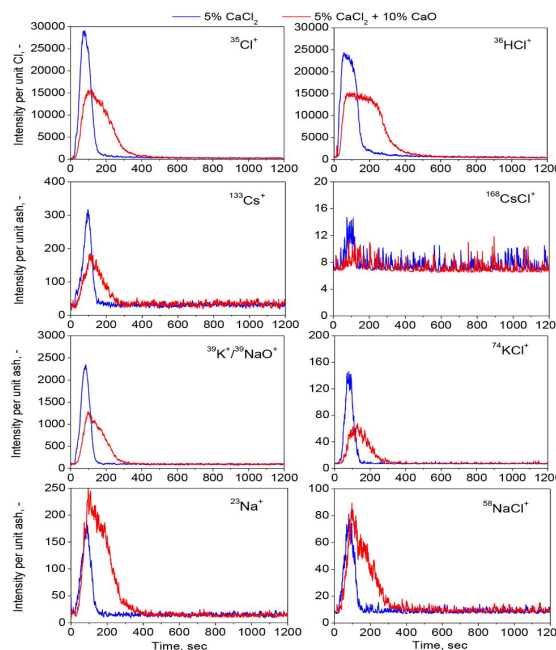


図5 1100°CでMBMSにより測定したガス状アルカリ金属および塩素イオン強度の経時変化

(4) 塩化揮発法を用いた土壌および焼却灰からの放射性セシウム濃度の測定結果

図6には、土壌試料に5~20wt%のCaCl₂と20wt%のCaOを添加、または5~20wt%のNaClと20wt%のCaOを添加し、熱処理したときの¹³⁷Cs濃度低減率を示す。20wt%のCaCl₂と20wt%のCaOを添加したクリンカーを熱処理したときの¹³⁷Cs濃度低減率も示した。図7には、CaCl₂とCaOを20wt%ずつ添加して熱処理した時のスラグのIP像を示した。処理温度1000以下では塩素の添加量と増加と共にセシウムの濃度低減率は低下する関係が見られた。1100以上では塩素の添加量の増加と共に濃度低減率は高くなった。IP像より、粒子状に分布したセシウムは熱処理により均一な分布になり、その後揮発していることが明らかになった。1100以上で熱処理すれば、土壌からは95%以上、クリンカーからは90%の濃度低減が達成できた。添加剤にCaOを混合する場合は、塩素源としてCaCl₂とNaClのどちらを使用しても濃度低減率に大きな差は見られなかった。

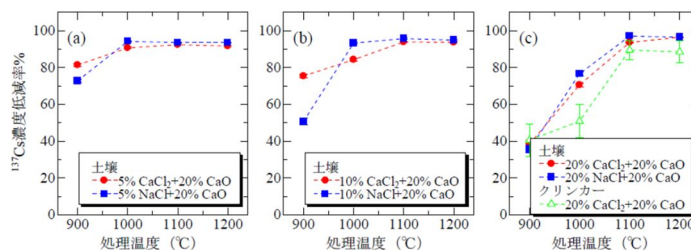


図6 各種添加剤を用いたときの土壌とクリンカーからの¹³⁷Cs濃度低減率

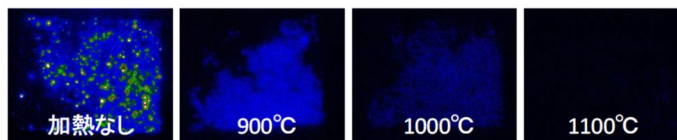


図7 20wt%のCaCl₂と20wt%のCaOを添加して各温度で熱処理した時のスラグのIP像

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

Jiao, F. C., N. Kinoshita, M. Kawaguchi, M. Asada, M. Honda, K. Sueki, Y. Ninomiya, D. Sergeev, M. Bläsing and M. Müller, "Synergistic mechanisms of CaCl₂ and CaO on the vaporization of Cs from Cs-doped ash during thermal treatment," *Energy & Fuels*, 32, 5433-5442 (2018) DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b00620, 査読有

Jiao, F., N. Kinoshita, M. Kawaguchi, M. Asada, M. Honda, K. Sueki and Y. Ninomiya, "Enhancement of Cs vaporization from simulated granular ash through thermal treatment in N₂ atmosphere with the addition of a mixture of CaCl₂ and CaO," *Fuel*, 214, 409-415 (2018) DOI: 10.1016/j.fuel.2017.11.018, 査読有

Jiao, F. C., N. Kinoshita, M. Kawaguchi, M. Asada, M. Honda, K. Sueki, Y. Ninomiya, D. Sergeev, M. Bläsing and M. Müller, "Vaporization behavior of Cs, K, and Na in Cs-containing incineration bottom ash during thermal treatment with CaCl₂ and CaO," *Energy & Fuels*, 31, 14045-14052 (2017) DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02930, 査読有

Jiao, F. C., N. Kinoshita, M. Kawaguchi, M. Asada, M. Honda, K. Sueki and Y. Ninomiya, "Role of CaCl₂ and MgCl₂ addition in the vaporization of water-insoluble cesium from incineration ash during thermal treatment," *Chemical Engineering Journal*, 323, 114-123 (2017) DOI: 10.1016/j.cej.2017.04.086, 査読有

Jiao, F., N. Iwata, N. Kinoshita, M. Kawaguchi, M. Asada, M. Honda, K. Sueki and Y. Ninomiya, "Vaporization mechanisms of water-insoluble Cs in ash during thermal treatment with calcium chloride addition," *Environmental Science & Technology*, 50, 13328-13334 (2016) DOI: 10.1021/acs.est.6b03635, 査読有

〔学会発表〕(計 6 件)

Facun Jiao, Norikazu Kinoshita, Masato Kawaguchi, Motoyuki Asada, Maki Honda, Keisuke Sueki, Yoshihiko Ninomiya, Dmitry Sergeev, Marc Bläsing, Michael Müller, Vaporization of alkali metals (Cs, K, Na) in incineration ash during thermal treatment with additives, Impacts of Fuel Quality on Power Production and the Environment, 2018, Canada

木下哲一、焦発存、浅田素之、川口正人、本多真紀、末木啓介、二宮善彦、塩化揮発法を用いた土壌および焼却灰からの放射性セシウム濃度低減、2018 日本放射化学学会年会・第 62 回放射化学討論会、2B03 (2018)

木下哲一、焦発存、二宮善彦、本多真紀、末木啓介、浅田素之、川口正人、塩化揮発法を用いたセシウム濃度低減処理における化学反応と状態変化、2017 日本放射化学学会年会・第 61 回放射化学討論会、2B01 (2017)

焦発存、二宮善彦、木下哲一、浅田素之、本多真紀、末木啓介、焼却灰中に含まれるセシウムの Ca 系添加剤による塩化揮発、化学工学会年会研究発表講演要旨集(CD-ROM)、L221 (2017)
二宮善彦、浮貝実希、岩田倫枝、焦発存、木下哲一、川口正人、浅田素之、塩化揮発法を用いた焼却灰からのセシウムの低減、化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集(CD-ROM)、I207 (2015)

木下哲一、浅田素之、川口正人、浮貝実希、岩田倫枝、焦発存、二宮善彦、本多真紀、末木啓介、塩化揮発法を用いた焼却灰からのセシウムの低減、日本原子力学会秋の大会予稿集(CD-ROM)、M11 (2015)

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：末木 啓介

ローマ字氏名：(SUEKI, Keisuke)

所属研究機関名：つくば大学

部局名：数理物質系

職名：教授

研究者番号 (8 桁) : 90187609

(2)研究協力者

研究協力者氏名：木下 哲一

ローマ字氏名：(KINOSHITA, Norikazu)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。