

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：34407

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26241022

研究課題名(和文)セシウム等の放射性物質を含む指定廃棄物等の新処理システムの構築

研究課題名(英文)Development of Innovative Treatment Technology for Removal of Radioactive Cesium in Designated Wastes

研究代表者

尾崎 博明(OZAKI, HIROAKI)

大阪産業大学・工学部・教授

研究者番号：40135520

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 28,700,000円

研究成果の概要(和文)：福島第一原発事故由来の指定廃棄物(下水汚泥や廃棄物等)中の放射性セシウムを適切に処理する方法として「溶媒(水やシュウ酸)によるセシウム抽出とフェロシアン化法によるセシウムの共沈」により、放射性セシウムを含む下水汚泥溶融飛灰や焼却灰の実処理試験を行った。溶融飛灰のセシウム除去率として96%～100%が得られた。一方、焼却主灰からの溶媒によるセシウム抽出率は90%程度が得られたが、焼却飛灰については30～70%にとどまり、分画分子量5,000Daを超える非イオン性の放射性セシウムの存在が原因であることがわかった。生成フェロシアン化物が微細な場合は高分子凝集剤の使用が固液分離に有効であった。

研究成果の概要(英文)：In the aftermath of the accident of 2011 Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant, sewage sludge and municipal solid waste contaminated with radioactive cesium (rad-Cs hereafter) has been produced in 12 Prefectures. We have investigated a technique that can reduce the volume of fly ash from melting furnace and incinerator of sewage sludge by extracting and co-precipitating and concentrating rad-Cs in a small amount of hexacyanoferrate precipitate. We have conducted on-site tests at a sewage treatment plant in north of the Kanto district. Notably, fly ash from melting furnace contained more water soluble rad-Cs than that of incinerator. The removal of Cs from the extract by hexacyanoferrate co-precipitation was high (>95 %) except for oxalic acid extract of incinerator fly ash. We conducted ultra-filtration of the extract at one of the on-site tests, and found that part of rad-Cs in the extract was colloid, and therefore could not be coprecipitated by hexacyanoferrate.

研究分野：環境工学

キーワード：放射性セシウム除去 指定廃棄物 下水汚泥 フェロシアン化法 非イオン性放射性セシウム シュウ酸抽出 共沈除去 オゾン/過酸化水素添加

1. 研究開始当初の背景

福島第一原発事故由来の放射性セシウム (Cs) 8,000Bq/kg 超を含む上下水道汚泥や廃棄物焼却灰は、東日本大震災後に定められた「放射性物質汚染対処特措法」では「指定廃棄物」として国の責任で処分することになっている。これらの指定廃棄物の内、10万 Bq/kg 以下のものは管理型処分場へ、また 10万 Bq/kg 超のものは中間貯蔵施設を経て最終処分に付されることになっているが、実際には処理場に保管されており、今後も増加し続けると予想される。福島県に保管されている下水汚泥は、下水道事業団によると平成 25 年 3 月には約 6 万 6 千トンにのぼった。平成 25 年度 9 月より環境省主導で漸く下水汚泥の焼却処理試験が福島県内の下水処理場で開始された。将来的には処分場確保の観点から、焼却灰から放射性物質をさらに抽出・濃縮し、減量化した上で封じ込め処理を行い、中間貯蔵を経て厳重に最終処分する安全性が高い手法を開発していくことが緊要な課題である。しかし、大量の指定廃棄物を適切に処理・処分する技術は確立されていない。

このような状況の下で当研究グループでは、当該研究の申請前から種々の放射性セシウム等の処理方法を比較検討し、実用化しやすい方法の 1 つとして、フェロシアン化物共沈法に着目した。安定セシウムを添加した浄水汚泥や下水汚泥、放射性セシウムを含む廃棄物焼却灰等からセシウムを溶媒で抽出し、フェロシアン化鉄やフェロシアン化ニッケルにより共沈させる方法が一定程度有効であることを確認し、下水汚泥およびその焼却灰等への同法の適用についての研究を計画した。

2. 研究の目的

福島第一原子力発電所事故由来の放射性セシウム等で汚染された上下水道汚泥や廃棄物焼却灰 (指定廃棄物) は、福島県をはじめ各所で保管されたまま増加し続けている。本研究では、下水汚泥については減容化やセシウム濃縮を旨として一部について溶融や焼却が進められているが、本研究では汚泥の溶融飛灰や焼却灰等のさらなる減容化、安定化、安全化と放射性物質の除去・濃縮を目指した研究を行う。具体的には、「下水汚泥飛灰や焼却灰等からのセシウムを主とする放射性

物質の抽出」、「フェロシアン化物共沈生成による処理 (濃縮) の最適手法と操作条件の開発」、「フェロシアン化物の分離方法の検討」のほか、「残余の物質 (抽出に用いたシュウ酸等とフェロシアン) のオゾン等による分解」などに関する一連の研究に基づく、放射能からの安全性と実用性とを旨とせず指定廃棄物新処理システムの構築について研究を推進する

3. 研究の方法

本研究では、下水汚泥焼却灰と廃棄物焼却灰を主たる対象として、これら固相からの放射性物質の除去・濃縮処理に関して、セシウム等の固相からの抽出とフェロシアン化物共沈法による処理を以下の方法により試みた。

(1) 高濃度のセシウム (Cs) を含む実試料を取扱う前に、放射性物質を含まない各種汚泥やその焼却灰の組成と共存物質、放射性物質を含む焼却灰の組成やセシウムの存在形態についてまず検討した。その上で、放射性物質を含まない廃棄物抽出液に Cs-137 トレーサーまたは非放射性セシウム (安定セシウム) を添加する室内試験により、抽出液 (水やシュウ酸) 中のセシウムを難溶性フェロシアン化物と共沈させ、分離除去する方法の基礎実験を行った。

(2) 以上の基礎実験結果に基づき、放射性セシウムを含む廃棄物焼却灰について同様の検討を行い同法の有効性と問題点を明らかにした。さらに、関東以北の自治体で下水汚泥の焼却試験が行われていたことから、国と当自治体の了承のもと現地の下水処理場において下水汚泥の溶融飛灰と焼却主灰・飛灰等を対象に上記方法による実証試験を行い、処理法の適用性と最適操作条件について知見を得ることとした。また、フェロシアン化金属錯塩の結晶微粒子の沈降促進や抽出に使用した残余のシュウ酸の分解等について検討した上で、一連の成果に基づき、下水汚泥焼却灰や廃棄物焼却灰等の指定廃棄物からの新規なセシウム除去プロセスの構築をめざした。

4. 研究成果

(1) 汚泥焼却灰等 (放射性物質含有及び無含有) からのセシウム等の抽出方法の検討

放射性物質を取り扱う前段階のコールド

試験として、放射性物質を含まない下水汚泥焼却灰に非放射性セシウムを最終的に 100 µg/L となるように添加し、純水あるいは熱シュウ酸による抽出を行った。純水によるセシウム抽出率は数%以下にとどまり、熱シュウ酸による抽出率は高いもので 66%に達した。また、シュウ酸抽出による方がより多くの金属 (Al、Fe、Mn、Cu、Zn 等) が溶出し、フェロシアン化物共沈生成によるセシウム除去に有利であると推定された。

一方、関東以北の下水処理場の現地試験において実試料 (下水汚泥の溶融飛灰) からのセシウム抽出試験を行ったところ、純水による抽出率はコールド試験よりも高く 40%以上となった。さらに 0.5M 熱シュウ酸抽出ではほぼ 100%の放射性セシウムが抽出できた。これらの結果から、実試料からのセシウム抽出はセシウムの化学形態によって異なる可能性が示唆された。

(2) セシウム等のフェロシアン化物生成による共沈と固液分離

放射性セシウムを含まない各種の廃棄物 (上・下水汚泥焼却灰や廃棄物焼却灰) を用いて純水または 1M シュウ酸による抽出液に 100 µg/L の安定セシウムを添加し、pH を 3 から 10、フェロシアン化カリウム添加濃度を 0.1 から 1mM の範囲で変化させてフェロシアン化物共沈のコールド試験を行ったところ、抽出液中に元々含まれる遷移金属とフェロシアン化物イオンの反応による沈殿が形成されることを確認した。セシウム除去率は、抽出液中の亜鉛濃度が高い場合を除きいずれも 92%以上 (多くは 96%以上) となったが、pH 5 以上では水酸化物などの沈殿量が増加し、pH 3-4 での共沈が適切と考えられた。

(3) 放射性物質を含む廃棄物焼却灰の実処理試験

放射性物質を含まない廃棄物焼却灰等を用いるコールド試験 (安定セシウムを添加) および ^{137}Cs を添加する実験結果を参考にして、放射性物質を含む実廃棄物焼却灰を用いる試験を行った。「純水抽出 - 0.1M フェロシアン化カリウム添加 - Fe^{2+} の添加 (亜鉛濃度が高いため)」により pH 3 あるいは pH 5 の条件でセシウム (^{137}Cs と ^{134}Cs) の除去率 90~100%を得ることができ、亜鉛濃度が高い場

合は共存重金属の添加が有効であることを示した。

(4) 放射性物質を含む下水汚泥焼却灰等の実処理試験

フェロシアン化物生成による下水汚泥焼却灰中の放射性物質除去試験

セシウムを含む下水汚泥の溶融飛灰と焼却灰 (飛灰と主灰) からの放射性物質の除去試験を試みた。試験はすべての機器 (ゲルマニウム半導体検出器や重金属測定用可搬型ポルタンメトリー装置のほか試験用器具など) を関東以北の下水処理場に搬入し、「セシウム抽出 - フェロシアン化物共沈法」により行った。様々な操作条件下での試験により、溶融飛灰の放射性セシウム除去率として 96% (純水抽出、フェロシアン化物濃度 0.1mM、pH 5、Ni 添加) と 100% (0.1M シュウ酸抽出、フェロシアン化物濃度 0.2mM、pH 5、Ni 添加) を得た。また、焼却主灰からのシュウ酸によるセシウム抽出率については 90%程度が得られたが、焼却飛灰については 60%弱にとどまった

この原因を探るために焼却飛灰抽出液 (5M 塩酸) の限外ろ過試験を行ったところ、分画分子量 5,000Da を超える非イオン性の放射性セシウムが最大 46%存在することがわかり、これがフェロシアン化物共沈法による共沈効果を悪くしている可能性があった。

一方、下水汚泥溶融飛灰抽出液 (0.1M シュウ酸) を分画分子量 5,000Da の膜によりクロスフロー式限外ろ過を実施したところ、分画分子量 5,000Da 超のコロイド状放射性セシウムは存在しないことが明らかになった。上述のように溶融飛灰からの Cs 共沈率は高く、5000 Da 超のような比較的高分子の非放射性セシウムの存在が共沈率低下と関係があると結論付けられた。

また、実際の下水汚泥ではキレート剤による前処理が行われることが多いが、溶融飛灰ではキレート処理による放射性セシウムの抽出率低下は見られなかった。しかし、フェロシアン化鉄の沈降とセシウム共沈率の低下が起こる事例が見られ、キレート処理後の下水汚泥についてはさらに処理の最適が必要と考えられた。

セシウム等のフェロシアン化物によ

る共沈除去における共存元素の影響

項目(1)でも一部記述したが、関西地域で採取した放射性セシウムを含まない各種の廃棄物(上・下水汚泥焼却灰や廃棄物焼却灰)を用いて純水により抽出試験を行ったところ、K、Ca、Mgのほか微量の重金属類が検出された。さらに1Mシュウ酸による抽出では、各試料からFe、Cu、Znなどの重金属類が検出され、このような溶出挙動は放射性物質を含む試料でも同様であった。塩濃度の影響を調べるために塩水中でフェロシアン化物生成によるセシウム除去率を調べたところ、フェロシアン化鉄やフェロシアン化ニッケルについては純水中と著しく異ならなかったが、フェロシアン化亜鉛のセシウム除去率は低下した。廃棄物抽出液中でも亜鉛濃度が高い場合はセシウム除去率が低下し、セシウム分配比の小さいフェロシアン化亜鉛が形成したためと考えられた。また、フェロシアン化ニッケルは比較的容易に沈降し、ニッケルの共存や添加はセシウムの共沈に効果的であると考えられた。

フェロシアン化物の固液分離

生成したフェロシアン化物のうち、微細なものをより効率的に分離するための高分子凝集剤の選定について検討した。フェロシアン化鉄のゼータ電位を測定したところ負であったので、カチオン系の高分子凝集剤が効果的と考えられたが、下水汚泥中セシウムのシュウ酸抽出液ではカチオン系だけでなく、ノニオン系、アニオン系の高分子凝集剤によっても凝集が可能であり、フェロシアン化鉄の微細結晶に対して過大に大きな分子量を持つ強カチオン性高分子凝集剤は不適であった

(5) 抽出液中のシュウ酸及び未反応のフェロシアンのオゾン法及び促進酸化法による分解

放射性セシウムを汚泥からシュウ酸により抽出し、その液からフェロシアン化物錯塩として共沈分離する技術において、抽出液中に過剰のシュウ酸が存在する場合には、共沈の効率が低下する。このため、抽出液中のシュウ酸を低減する必要がある。そのシュウ酸濃度の低下法として、オゾン/過酸化水素の促進酸化処理をシュウ酸によるセシウム抽

出条件である pH3 と通常のオゾン処理条件である pH7 の条件下で行った。

結果として、シュウ酸は pH3 の条件下で、効率的に除去されることがわかった。初期に一度に過酸化水素を添加する様式では、反応器でのオゾン吸収効率を 95% とすると、TOC 除去あたりの必要オゾン量は 3.42 mgO₃/mgTOC 除去となった。連続的に過酸化水素を 1mg/(L/分) で添加する様式では、反応器でのオゾン吸収効率を 95% とすると、TOC 除去量あたりの必要オゾン量は、2.37 mgO₃/mgTOC 除去となった。

(6) 放射性物質を含む指定廃棄物の処理システムの構築

セシウム等の放射性物質を含む下水汚泥焼却灰等の廃棄物からの放射性物質の除去について、関東以北の下水汚泥焼却灰(飛灰と主灰)等の実試料を対象に試験した。様々な結果から、「シュウ酸によるセシウム抽出」「フェロシアン化鉄(第2候補としてはフェロシアン化ニッケル)添加によるフェロシアン化物沈殿の生成とセシウムの共沈除去」「高分子凝集剤添加による沈殿の固液分離」が最も有効であることを見出した。

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7件)

(1) 藤川陽子, 竹田健, 森下かなた, 尾崎博明: 廃棄物抽出液中の放射性セシウム除去のための高分子凝集剤の選定, 環境浄化技術, Vol 17(1), pp.67-77, 2018 査読無

(2) 藤川陽子, 尾崎博明, 藤田達也, 谷口省吾, 高浪龍平, 藤長愛一郎, ポールルータス, 藤原慶子, 田中良明, 櫻井伸治: 指定廃棄物から抽出される放射性セシウムの特性 限外ろ過および凝集試験, Proceedings of the 16th workshop on environmental, radioactivity, 印刷中, 2016 査読無

(3) Y. Fujikawa, H. Ozaki, X. Chen, S. Taniguchi, R. Takanami, A. Fujinaga, S. Sakurai, P. Lewtas: Extractability and Chemical Forms of Radioactive Cesium in

Designated Wastes Investigated in an On-Site Test , Radiological Issues for Fukushima 's Revitalized Future, Springer , Vol 1, pp.89-107, 2015 査読有

(4) 藤川陽子, 尾崎博明, 陳霞明, 谷口省吾, 高浪龍平, 藤長愛一郎, 櫻井伸治, ポール ルータス : 指定廃棄物中の放射性セシウムの抽出特性, Proceedings of the 16th workshop on environmental radioactivity, Vol 16, pp.124-131, 2015 査読無

(5) 藤川陽子, 尾崎博明, 津野洋, 藤長愛一郎, 谷口省吾, 高浪龍平, 藤原慶子, 櫻井伸治, ポールルータス : 放射性物質汚染対処特措法の指定廃棄物除染技術の検討ー現場試験の手法等, 環境衛生工学研究, pp.127-134, 2015 査読無

(6) Y.Fujikawa, H.Ozaki, H.Tsuno ,P.Wei, A.Fujinaga, R.Takanami, S.Taniguti, S.Kimura,R.R.Giri,P.Lewta : Volume reduction of municipal solid wastes contaminated with radioactive cesium by ferrocyanide coprecipitation technique,Nuclear Back-end and Transmutation Technology for Waste Disposal:Beyond the Fukushima Accident, Springer Open, pp.329-341, 2014 査読有

(7) 藤川陽子, 尾崎博明, 魏ホウヒ, 津野洋, 藤長愛一郎, 谷口省吾, 高浪龍平, ポール ルータス, 櫻井伸治 : 指定廃棄物抽出液中の重金属オンサイト測定技術ならびにセシウム除染技術の検討, Proceedings of the 15th Workshop of Environmental Radioactivity.KEK,Tsukuba, pp.277-286, 2014 査読有

〔学会発表〕(計 14 件)

(1) 谷口省吾, 谷智大, 尾崎博明, 山田修 : 過熱水蒸気を用いた炭化処理法によるセシウムを含む下水汚泥の減量化 日本水環境学会, 2018

(2) 藤川陽子, 尾崎博明, 谷口省吾, 高浪龍平, 藤原慶子, 安野恒喜, 櫻井伸治 : 指定廃棄物除染方法の現場試験 2013 - 2016

度の総括, 日本原子力学会, 2017

(3) 藤川陽子, 尾崎博明, 森下かなた, 谷口省吾, 高浪龍平, 安野恒喜, 藤原慶子, 中森輝, 飯沼勇人 : 指定廃棄物中の放射性セシウムの特性同定の現場試験 最終処分 of 安全性に関する考察, 保健物理学会研究発表会, 2017

(4) 藤川陽子, 福島県環境創造センター研究部廃棄物グループ : 福島県における資材リサイクルの状況 福島県環境創造センターにおける各種廃棄物焼却灰に関する研究, 保物セミナー, 2017

(5) 藤川陽子, 森下かなた, 尾崎博明, 竹田健 : 廃棄物抽出液中の放射性セシウムの除去のための高分子凝集剤の選定, 第 51 回日本水環境学会年会, 2017

(6) 藤川陽子, 尾崎博明, 藤田達也, 谷口省吾, 高浪龍平, 藤長愛一郎, ポール ルータス, 藤原慶子, 田中良明, 櫻井伸治 : 指定廃棄物除染方法の現場試験-廃棄物抽出液中コロイド成分の組織等の考察, 日本原子力学会 2016 年秋の大会, 2016

(7) 藤川陽子, 尾崎博明, 藤田達也, 谷口省吾, 高浪龍平, 藤長愛一郎, ポールルータス, 藤原慶子, 田中良明, 櫻井伸治 : 指定廃棄物廃棄物から抽出される非イオン性の放射性セシウムに関する考察, 「震災と下水道」セミナー, 2016

(8) オウケイ, 高浪龍平, 谷口省吾, 林新太郎, 尾崎博明, 藤川陽子 : 水溶液中で形成される難溶性フェロキシアニオン錯体の組織と Cs の最大共沈量, 水環境学会全国大会, 2015

(9) 藤川陽子, 尾崎博明, 陳霞明, 谷口省吾, 高浪龍平, 藤長愛一郎, 櫻井伸治, ポールルータス : 下水汚泥焼却物中の放射性セシウムの溶出特性と除去性への影響の検討, 水環境学会全国大会, 2015

(10) 藤川陽子, 尾崎博明, 陳霞明, 谷口省吾, 高浪龍平, 藤長 愛一郎, ポールルータス

ス：指定廃棄物除染方法の現場試験による
検討 続報，日本原子力学会秋の大会，2015

(11) 藤川陽子，尾崎博明，陳霞明，谷口省吾，高浪龍平，藤長愛一郎，ポールルータス：下水汚泥焼却灰等のセシウム除染試験 II，保健物理学会第 48 回研究発表会，2015

(12) 藤川陽子，尾崎博明，魏ホウヒ，津野洋，藤長愛一郎，谷口省吾，高浪龍平，ポールルータス，櫻井伸治，藤原慶子：下水汚泥焼却灰等のセシウム除染試験，2014

(13) 藤川陽子，尾崎博明，高浪龍平，谷口省吾，藤長愛一郎，藤原慶子，櫻井伸治，ポールルータス：指定廃棄物除染方法の現場試験による検討，原子力学会秋の大会，2014

(14) 藤川陽子，魏鵬飛，津野洋，尾崎博明，藤長愛一郎，谷口省吾，高浪龍平，櫻井伸治：放射性セシウム汚染固体廃棄物の除染にフェロシアン化物共沈法を利用した時の減容率，土木学会年次学術講演会，2014

〔その他〕

ホームページ

<http://www.osaka-sandai.ac.jp/fc/en/ce/>

6．研究組織

(1)研究代表者

尾崎 博明 (OZAKI HIROAKI)
大阪産業大学・工学部・教授
研究者番号：40135520

(2)研究分担者

藤川 陽子 (YOKO FUJIKAWA)
京都大学 原子炉実験所 准教授
研究者番号：90178145

高浪 龍平 (TAKANAMI RYOUHEI)
大阪産業大学・デザイン工学部・講師
研究者番号：00440933

山田 修 (YAMADA OSAMU)

大阪産業大学・工学部・教授
研究者番号：10140203

藤長 愛一郎 (AIICHIROU FUJINAGA)
大阪産業大学・工学部・教授
研究者番号：40455150

李 玉友 (GYOKUYU RI)
東北大学・工学研究科・教授
研究者番号：30201106

谷口 省吾 (TANIGUCHI SHOUGO)
大阪産業大学・工学部・契約助手
研究者番号：40425054

櫻井 伸治 (SHINJI SAKURAI)
大阪府立大学・生命環境科学研究科
・助教
研究者番号：30531032