セルロース系バイオマスを利用した水熱処理による バーミキュライトからの Cs 溶離技術に関する基礎研究

高塚 伊万里、 高橋 秀治*、 福田 達弥、 針貝 美樹、 稲葉 優介、 竹下 健二

東京工業大学 科学技術創成研究院 原子燃料サイクル研究ユニット (〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1-N1-2)

Fundamental Study on Cs Elution Technique from Vermiculite by Hydrothermal Treatment Using Cellulose-based Biomass

Imari TAKATSUKA, Hideharu TAKAHASHI^{*}, Tatsuya FUKUDA, Miki HARIGAI, Yusuke INABA, and Kenji TAKESHITA

Advanced Nuclear Fuel Cycle Unit, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology (2-12-1-N1-2 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan)

Summary

A large amount of contaminated waste was generated by the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident. The separation technology of Cs (Cesium) from the waste and its volume reduction are required, considering the capacity of temporary storage site. We have developed the waste volume reduction process by combining the hydrothermal treatment and coagulation-sedimentation, and evaluated the applicability of this process on various kinds of wastes. Through the applicability evaluation, we found that Cs elution by hydrothermal treatment can be effective as for the waste containing organic components, on the other hand, in the case of containing much inorganic components, the elution performance tends to be insufficient.

For the promotion of Cs elution in the latter case, we considered the use of organic acids produced from cellulosebased biomass under subcritical water. In this paper, we used the simulated contaminated clay (vermiculite) containing non-radioactive Cs, and discussed the elution characteristics of Cs to the liquid phase by the hydrothermal treatment, adding the cellulose-based biomass. Further we discussed the elution characteristics of Cs using some organic acids and the applicability of ferrocyanide adsorbent on the recovery process of the eluted Cs. Experimental results showed that the hydrothermal treatment with cellulose-based biomass can be effective for the promotion of Cs elution from the contaminated clay. Moreover, we found that Cs elution by hydrothermal treatment can be promoted by adding some organic acids, and the eluted Cs can be recovered by ferrocyanide adsorbent.

Key Words: Cesium, Volume reduction, Hydrothermal treatment, Subcritical water, Cellulose-based biomass

1. 諸言

2011年3月11日三陸沖を震源とする東北地方太平洋沖地震 の発生により東日本一帯に甚大な被害がもたらされた。東京電 力福島第一原子力発電所では津波による影響で炉の冷却機能 を喪失し崩壊熱の除去ができずに炉心溶融・建屋外への放射 性物質の放出等を伴う過酷事故に至ってしまった。福島第一 におけるこの一連の事故に伴い、¹³¹I(半減期:約8日)や¹³⁴Cs (約2年)、¹³⁷Cs (約30年)などの揮発性放射性物質が大気中 に放出され、福島県を中心に東日本一円が放射性物質で汚染さ れた。現在では半減期の短い¹³¹Iは崩壊し、Csが主な汚染源 となっている。¹³⁴Csの物理的減衰やウェザリング効果による放 射性物質の流出・流下、また、国の除染作業等により、2011 年当時と比較して高線量地帯は縮小したものの、依然として放 射線量が高い地域もみられる。今後、除染廃棄物は仮置き場

*Corresponding author: TEL(FAX): 03-5734-3846, E-mail: takahashi.h.av@m.titech.ac.jp

から福島第一原発の敷地周囲に整備が進められている中間貯 蔵施設に貯蔵されることになっているが、汚染土壌および廃棄 物の総量は福島県内で約 1,500 ~ 2,800万m³、その他地域で 約 140 ~ 1,300万m³と推定されており¹⁰、安全性、経済性の いずれを考えても減容化の検討は不可欠である。

これまでに、Cs (あるいはCsが吸着している部位)を分離 回収し放射能濃度を低減化することで汚染土壌を減容化する 方法として、Csが粘土等の細粒分に吸着し易い性質を踏まえ て土壌から細粒分をフルイなどで分離する「分級処理」、土壌 を加熱し気化したCsを冷却し固体として分離回収する「熱処理 (焼却・溶融など)」、酸やアルカリの溶媒などを使用し土壌中 のCsを溶液中に溶離させ吸着剤等で回収する「化学処理」等 が試みられてきた2)。環境省の「中間貯蔵除去土壌等の減容・ 再生利用技術開発戦略検討会 | における資料³⁾によると、減容 化の1つのシナリオとして、県外最終処分までのあいだに中間 貯蔵施設や仮置き場等に集積・保管される大量の汚染土壌は、 まずは、「分級処理」により減容化されることが検討されてい る。減容化の初期段階で、まずは大量の汚染土壌を処理する ためにはプロセスが単純かつ実用段階の技術の多い分級処理 が有効であると考えられる。Csが吸着し易い土壌の細粒分か ら、さらにCsを分離回収することを鑑みると、熱処理や化学 処理は優位性がみられる。熱処理はプロセスが単純で大量の 廃棄物を短時間で処理できるため有効ではあるが、対象土壌 の性状によっては1000~1300℃以上の高温を維持するための 設備や多量の反応促進剤の添加が必要となることや、炉内耐火 物へCsが吸着・蓄積する点に注意をする必要がある^{4,5)}。化学 処理は加熱に要するコストが熱処理よりも抑えられるため、使 用する薬剤によってはエネルギーやコストの面から優位性がみ られる。

著者らは、200~260℃(飽和蒸気圧 1.6~4.7 MPa)の亜 臨界状態の水によって汚染物を洗浄することでCsを液相へと 溶離させ、溶離させたCsをフェロシアン化物吸着剤で回収・濃 縮することで汚染物を減容化するプロセスを開発してきた(以下、 亜臨界状態の水による洗浄処理を「水熱処理」と呼ぶことにす る。)6,7。水熱処理法では高温・高圧に対応した「金属製」の配 管・圧力容器が使用されるため、処理装置へのCsの吸着・蓄 積が生じ難く、洗浄・メンテナンスが比較的容易である。 ま た、常温・常圧に戻れば亜臨界状態の水は普通の水に戻るた め、二次廃棄物が少ないことも本手法の利点である。亜臨界 状態の水は高いイオン積を有していることから汚染物に含まれ る主に有機成分を迅速に分解・可溶化することで汚染物中の 有機成分に吸着しているCsは液相へ溶離される。 しかしなが ら、様々な汚染物を対象として水熱処理によるCs溶離効果を 確認していくなかで、無機成分を多く含む土壌の場合にはCs の溶離が困難となる傾向がみられた。

そこで、本研究では上述の化学処理による減容化法のうち、 有機酸を利用したCs溶離技術に着目した。水のみではなく有 機酸による効果も併用することで、無機成分を多く含む土壌 の場合における水熱処理によるCsの溶離特性の向上を目指し た。亜臨界条件よりも低い温度や圧力条件において有機酸を 利用した土壌からのCs溶離技術の例については、株式会社東 芝が開発したシュウ酸を利用したCs遊離技術に関する報告⁵¹や 村上らによる根酸構成成分を利用したCs分離技術に関する報 告⁸⁵などいくつかの事例がある。

かかる状況下、著者らは、除染作業により大量に現場保管 されている稲わら・剪定枝・腐葉土などのセルロース系バイオ マスの利用を鑑み、セルロース系バイオマスは水熱処理される ことで糖や有機酸が生成される特性が一般に知られているた め⁹⁾、水熱処理時にセルロース系バイオマスを添加することで その分解により得られる有機酸を利用することで水熱処理によ る土壌からのCs溶離効果を促進させることを考えた。そこで、 本報では、土壌の無機成分、特に、バーミキュライトを対象と して模擬汚染粘土鉱物試料を作製し、セルロース系バイオマス (本報では広葉樹の落ち葉)を添加した場合における水熱処理 による模擬汚染粘土鉱物からのCs溶離特性に関して実験的に 調べた結果について報告する。

バーミキュライトは福島県の土壌に多く含まれていることが 知られており¹⁰、Csは粘土鉱物のなかでは特にバーミキュライ トのような2:1型層状ケイ酸塩粘土鉱物に強固に吸着されるこ とが報告されている^{10,11}。将来的に土壌の初期段階の減容化 技術として分級処理が採択されるとすれば、分級後の細粒土壌 (粘土鉱物を含む)の更なる減容化や再生利用の可能性を探索 する目的から、バーミキュライトからのCs溶離への水熱処理の 適用可能性を調べることは特定の鉱物のみを対象とした実験 ではあるが重要な意義があると考えている。

また、本報では、セルロース系バイオマスから生成される有 機酸が汚染粘土鉱物からのCs溶離に与える影響を調べるため に、水熱処理時に発生する複数の有機酸を同定し、それぞれ の有機酸を単独で添加した場合において、模擬汚染粘土鉱物 からのCsの溶離特性、さらに、そのCs回収法について実験 的に調べ検討したのであわせてこれを報告する。

2. 実験

(1) セルロース系バイオマス添加を伴う水熱処理による 模擬汚染粘土鉱物からの Cs 溶離試験

a)試験装置

装置写真と装置内の反応容器概要図を図1に示す。水熱処 理を行う装置として高圧マイクロリアクター(オーエムラボテッ ク株式会社製、型番:MMJ-500、反応容器(圧力容器):ス テンレス金属製(SUS-316製、実容量521 mL)、内筒(試料 設置用):石英製、最高使用可能温度:300℃、最大使用可能 圧力:20 MPa)を用いた。温度は反応容器の周囲のヒーター により昇温され、熱電対により反応容器内の温度は測定され、 PID方式制御により任意温度に制御される。反応容器内圧力



(a) 装置写真



(b)反応容器概要図

図1 水熱処理装置

は試料溶液の温度の上昇に伴い蒸気圧曲線に沿って上昇する。

b) 模擬汚染粘土鉱物試料およびセルロース系バイオマス 試料の作製

バーミキュライト(ベルミテック株式会社製、南アフリカ産、 未焼成品、0号品(粒子径 0.25 ~ 0.71 mm))1gをCs濃度約 100 mg/Lの塩化セシウム水溶液 0.1 L (固液比約1 wt%) に 添加し、48時間浸漬・攪拌し、非放射性Csを人工的に吸着さ せ、これを模擬汚染粘土鉱物試料として用いた。粘土鉱物へ のCsの吸着挙動は水分の乾燥・湿潤状態によっても作用され るが、本報では、固液分離操作時の試料の質量損失を防ぐ観 点と乾燥の影響を含まない条件でその基礎特性を調べるとい う観点から、湿潤状態のスラリー状のままこれを使用した。吸 着されていないCsが水熱処理装置に入ることを防ぐ目的から、 事前に、スラリーの水分にCsが含まれていないことを原子吸光 分光光度計(株式会社島津製作所製、型番:AA-6200)による Cs濃度分析を通して確認した。添加物であるセルロース系バイ オマス試料は広葉樹の落ち葉(Prunus科、東京都目黒区にある 東京工業大学大岡山キャンパス内にて採取)を細かく裁断・粉 砕したものを用いた(図2参照)。裁断・粉砕後のバイオマス試 料の平均的な大きさは約0.5~1mmであった。 バイオマス 試料の含水率は7wt%であった。

c) Cs 溶離試験方法

水熱処理装置の反応容器に前述 b)項の模擬汚染粘土鉱物 試料とセルロース系バイオマス試料を投入し密閉したのち、反 応容器内雰囲気を窒素で置換し、撹拌しながらヒーターで処理 温度*Ts* [℃]まで昇温し、処理温度*Ts* で 30分間保持した(図 3参照)。自然冷却後、70℃以下になった時点で中の生成物を 回収した。回収後は吸引ろ過操作により固液分離し、液相中の Cs濃度を原子吸光分光光度計にて測定した。 粘土鉱物からのCs溶離率D[%]は以下の式より算出した。 水熱処理後に粘土鉱物から液相に溶離されたCs重量w[mg] は、固液分離後に得られた液相中のCs濃度c[mg/L]と液相の 体積V[L]を乗じることで算出した。 w_0 [mg]は水熱処理前(模 擬汚染粘土鉱物試料作製時)に粘土鉱物に吸着されたCsの重 量である。本試験における水熱処理前の模擬汚染粘土鉱物中 のCs吸着量は約10 mg-Cs/gであった(w_0 は約10 mg)。

Cs溶離率
$$D[\%] = \frac{(w[mg])}{(w_0[mg])} \times 100$$
(1)



図2 裁断・粉砕後のセルロース系バイオマス試料



模擬汚染粘土鉱物中のCs吸着量は天然のCsより3桁程度 多く、福島第一原子力発電所の事故により環境中に放出された 放射性Csで汚染された濃度に比べて高濃度のCsが吸着された 模擬汚染粘土鉱物を用いて実験を行った。安定同位体の¹³³Cs を使用して、極低濃度のCsの粘土鉱物に対する吸着挙動やそ の脱離挙動を把握することは、Cs濃度の分析装置の検出下限 の観点から課題となっている(本論文の実験に用いた原子吸光 分光光度計におけるCsの検出下限濃度値は1 ppmからサブ ppm 程度)。そのため、本研究では、粘土鉱物に対するCsの 正確な吸着挙動や脱離挙動を把握するために、信頼性の高い 定量性が得られる高濃度のCsの濃度領域にて実験を行った。 d) セルロース系バイオマスから生成された有機酸の同定

水熱処理によりセルロース系バイオマス試料から生成され る有機酸を同定することを目的として、模擬汚染粘土鉱物試 料は水熱処理装置に投入せずに、セルロース系バイオマス 試料のみ2g(湿潤重量)と蒸留水100 mLを処理装置に投 入し、前述c)項のCs溶離試験と同様の昇温条件で処理温 度Tsまで昇温し水熱処理をした。水熱処理後の溶液を回収 し、吸引ろ過操作により固液分離を行い、液相を分析試料と した。分析には超高速液体クロマトグラフ(株式会社島津製 作所製、型番:NEXRA X2)を使用した。カラムはSynergi 2.5 μ m Hydro-RP100A(100 mm×3.0 mm、I.D. 2.5 μ m) (Phenomenex社製)を用いた。カラム温度は 30°C、移動相 は 10 mMリン酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 2.6)、注入量は 3 μ L、流速は0.3 mL/minとした。また、検出器はフォトダイオー ドアレイ検出器 (株式会社島津製作所製、型番:SPD-M20A、 検出波長 λ = 210 nm)を使用した。

(2) 有機酸添加を伴う水熱処理による模擬汚染粘土鉱物 からの Cs 溶離試験・Cs 回収試験

a) Cs 溶離試験方法

前節 2.(1) d) に述べた方法で同定されたバイオマスから生成される複数の有機酸が汚染粘土鉱物からのCsの溶離に与え

る個々の影響を調べるために、それぞれの有機酸の単独での 添加を伴う場合において水熱処理による模擬汚染粘土鉱物試 料からのCsの溶離試験を行った。処理装置は前節2.(1)a) で述べた装置を用いた。 また、模擬汚染粘土鉱物試料の作製 は前節 2.(1)b) で述べた方法で行った。前節 2.(1)c) で述べ た方法とほぼ同様の試験手順で、模擬汚染粘土鉱物試料に濃 度 0.3 Mとなるように有機酸試薬を水熱処理装置の反応容器 に投入し密閉したのち、処理温度Tsまで昇温し、処理温度Ts で30分間温度を保持し、自然冷却後、70℃以下になった時点 で反応容器内の生成物を回収した。処理後の溶液は吸引ろ過 操作により固液分離し、ろ過後の液相中のCs濃度を原子吸光 分光光度計にて測定した。Cs溶離率D[%]は前述の式(1)よ り算出した。また、単数回(1回の水熱処理)だけではなく、繰 り返しの水熱処理が模擬汚染粘土鉱物からのCsの溶離に与え る影響を調べた。繰り返し処理の場合、処理後の残存物は、 毎回、固液分離され、固体は24時間以上風乾されたのち、反 応容器に投入され、新たな 0.3 Mの有機酸溶液 100 mLが添 加され、単数回の処理と同様の処理条件で水熱処理された。 b) Cs 回収試験方法

前項2.(2) a)に述べた方法で模擬汚染粘土鉱物から溶離させたCsをフェロシアン化物吸着剤によって回収するプロセスの 適用性について評価・検討した。水熱処理後の溶液10 mLに対して、フェロシアン化物吸着剤を50 mg加え、1時間振とうし て、溶液中のCsをフェロシアン化物吸着剤に吸着させた。フェ ロシアン化物吸着剤としてアンモニウム紺青NH₄Fe[Fe (CN)₆] (大日精化工業株式会社製)を使用した。振とう後、試料を固 液分離し、液相を回収した。フェロシアン化物吸着剤による回 収試験前後の液相中のCs濃度を原子吸光分光光度計にて測定 しフェロシアン化物吸着剤によるCs回収プロセスの妥当性を評 価・検討した。Cs回収率E[%]は以下の式のように定義した。 c[mg/L]、 c_0 [mg/L]、それぞれ、回収処理後の液相中のCs 濃度、回収処理前の液相中のCs濃度とする。

Cs 回収率
$$E[\%] = (1 - \frac{c}{c_0}) \times 100 \cdots (2)$$

3. 実験結果および考察

(1) セルロース系バイオマス添加を伴う水熱処理による 模擬汚染粘土鉱物からの Cs 溶離試験

a) Cs 溶離特性

セルロース系バイオマス試料2.0g(湿潤重量)を添加して水 熱処理試験を実施した際の模擬汚染粘土鉱物からのCs溶離 率と処理温度の関係を図4に示す。比較として、バイオマス試 料を添加せず水のみで水熱処理した場合の結果を併せて図4 に記載する。図4で示すように、水のみの水熱処理と比べて、 バイオマス試料を添加することでCsの溶離率が向上することが明ら



Cs 溶離率 *D* [%] の関係

かになった。今後、Csの溶離メカニズムの解明に関しては、よ り詳細な調査を進める必要はあるが、200℃以上での亜臨界状 態における水のイオン積の上昇(常温に比べて約3桁オーダー で増加)に伴って加水分解能が向上したことや⁹、処理温度が 高温になるほどバイオマスが分解され⁹、生じた有機酸濃度が 高くなるため、汚染粘土鉱物試料からのCsからの溶離が促進 されたのではないかと推測される。ちなみに、バイオマスの主 成分であるへミセルロースやセルロースは、それぞれ、180℃ 以下の亜臨界領域、230℃以上で分解すると言われている⁹。 したがって、水熱処理温度180℃ではへミセルロース由来の有 機酸が、また、250℃以上ではへミセルロースおよびセルロー ス両方により生成された有機酸が支配的となり、これらがCs 溶離に寄与したと考えられる。Cs溶離の促進効果については 主にバイオマスから生成された何機酸によるものだと推測され るが、バイオマスから生成された他の生成物がCs溶離を促進 している可能性もあり、今後、バイオマス添加によるCs溶離の 促進メカニズムの解明の観点から、バイオマスの分解過程や 分解生成物とCs溶離の関係性に関して詳しく検討を進める必 要がある。

本研究では模擬汚染粘土鉱物の水熱処理前のCs吸着量は 約10 mg-Cs/gと高濃度であるため、極微量濃度の現実の汚染 物の場合でも同様の傾向が得られるか懸念される。しかしなが ら、著者らの研究グループでは、過去に、粘土鉱物に対する Cs吸着量が水熱処理による粘土鉱物からのCs溶離特性へ与え る影響について調べており、水熱処理前における粘土鉱物に対 するCsの吸着量が低濃度の条件のほうがCsの脱離率が向上す る結果を得られている¹²⁾。この結果から、Csが粘土鉱物(バー ミキュライト)に対して高濃度に吸着されている場合における結 果が極低濃度の条件でも有効である可能性が類推される。た だし、その実証については、今後、極低濃度のCsを実際に吸 着させた粘土鉱物や土壌を用いた試験、あるいは、実汚染土 壌を用いた試験により実証され得るものだと考えている。

b)生成された有機酸の同定

本研究のCs溶離試験で用いたセルロース系バイオマス試料 単独での水熱処理後(250℃)の溶液を超高速液体クロマトグラ フで分析した結果を図5に示す。計13種の有機酸が同定され た。定量結果を表1に示す。有機酸の濃度はマロン酸>酢酸 >乳酸>ギ酸>グリコール酸>クエン酸>リンゴ酸>マレイン 酸>フマル酸>シュウ酸>アクリル酸の順で高い値を示した。 ピルビン酸とコハク酸は同定できたものの、ピークの分離が不 十分で定量することができなかった。

(2) 有機酸添加を伴う水熱処理による模擬汚染粘土鉱物 からの Cs 溶離試験・Cs 回収試験

a) Cs 溶離特性

i)単数回処理試験(1回の処理)

3.(1)b)で同定された有機酸のうち、いくつかの有機酸を単 独で添加した場合の水熱処理における模擬汚染粘土鉱物試料





定量された有機酸	濃度[M]
マロン酸	0.0163
酉年酸	0.0102
乳酸	0.0077
ギ酸	0.0048
グリコール酸	0.0045
クエン酸	0.0028
リンゴ酸	0.0014
マレイン酸	0.0003
フマル酸	0.0002
シュウ酸	0.0002
アクリル酸	0.0001

表1 超高速液体クロマトグラフによって定量された 有機酸とその濃度



図6 水熱処理時に添加した有機酸と模擬汚染粘土鉱物からの Csの溶離率 D[%]の関係 (処理温度 250℃、各有機酸濃度 0.3 M)

からのCs溶離特性を調べた結果を図6に示す。ここでは処理 温度250℃、有機酸濃度0.3 Mの場合の結果を示す。

セルロース系バイオマス添加を伴う水熱処理による模擬汚染 粘土鉱物からのCs溶離試験における有機酸濃度(表1)に比べ て、有機酸添加を伴うCs溶離試験においては、各有機酸の影 響が明確となるように有機酸が高濃度の条件(0.3 M)となるよう にしてCsの溶離試験を行ったため、バイオマス添加を伴う場 合の結果(図4)に比べて、有機酸添加を伴う場合における結 果(図6)では全体的に溶離率が高くなる傾向が得られる結果と なった。 また、図6より、いずれの有機酸を添加した場合に もCs溶離促進効果があることが確認された(水のみの場合、D =9.2%)。今回の試験結果では、フマル酸において最も高い Cs溶離率が得られた。本試験で使用したカルボン酸について いえば、概ね、多価のカルボン酸の場合にCs溶離率が高くな る傾向が見られた。亜臨界条件下における有機酸の構造と粘 土鉱物からのCs 溶離現象の関係性は、Cs 溶離メカニズム解明 の観点から重要であり、今後、詳細に検討する必要があると思 われる。

ii)繰り返し処理試験

水熱処理の繰り返し処理がCs溶離に与える影響をみるため に、ここでは、例として、本研究で使用したセルロース系バイ オマスにおいて水熱処理によりバイオマスから生成される生成 量が多く、かつ、単数回処理試験で高いCs溶離率を示したク エン酸を添加物として選定し水熱処理を繰り返すことがCs溶離 に与える影響を調べた結果について報告する。図7は繰り返し 処理後の積算溶離率D'[%](棒グラフ)および処理後固体残存 物の重量の変化(プロット)を表している。ここでは水熱処理温 度 250℃、クエン酸濃度 0.3 Mの場合での結果を示す。処理 後固体残存物の重量は繰り返し水熱処理のたびに風乾してから 重量を測定した。積算溶離率D'はその処理回数までの積算の 溶離率を示している。繰り返し2回目で既にD'=90.7%と高 い溶離率が得られ、5回の処理でD'=97.0%のCsを溶離する ことができた。これに伴い、処理後固体残存物の重量は徐々 に減少する結果となった。また、処理後の溶液は淡黄色に呈色 しており、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(株式会社島津 製作所製、型番:ICPE-9000)を用いて処理後溶液を分析した ところ、粘土鉱物由来のAl、Fe、Mg、Siなどの元素の溶出が 確認され、有機酸を伴う水熱処理により粘土鉱物が溶解してい ることがわかった。固体残存物重量の変化、および、粘土鉱 物由来元素の溶出の傾向から、Csの溶離は粘土鉱物の溶解に より引き起こされているものと推測される。添加したクエン酸の 濃度や形態が水熱処理前後でどのように変化したか調べるこ





回収処理前 Cs 濃度	回収処理後 Cs 濃度	Cs 吸着率
<i>c</i> ₀ [mg/L]	c [mg/L]	<i>E</i> [%]
106.4	2.1	98.0

表 2 フェロシアン化物吸着剤を用いた Cs 回収処理前後における 液相中の Cs 濃度と Cs 吸着率

とは粘土鉱物と有機酸の相互作用を考えるうえで重要ではあ るが、本報では有機酸が汚染粘土鉱物からのCsの溶離に与 える影響を調べることを目的としていたため現状では調べてい ない。今後、汚染粘土鉱物からのCsの溶離特性だけではなく、 水熱処理前後における有機酸の濃度や形態についても調べて いきたいと考えている。

b) Cs 回収特性

模擬汚染粘土鉱物から溶離させたCsのフェロシアン化物吸 着剤による回収プロセスの適用性について評価・検討した。水 熱処理後の溶液(単数回処理後、水熱処理温度 250°C)に対し て、フェロシアン化物吸着剤を添加し、振とうして、溶液中の Csをフェロシアン化物吸着剤に吸着させた。回収処理前後の<math>Cs濃度を表 2 に示す。水熱処理後に溶離された<math>Csはフェロシ アン化物吸着剤にほぼ全て吸着回収され (E=98.0%)、水熱 処理後溶液中であってもCsを回収可能であることがわかった。

4. 結言

Csが強固に吸着されることで知られる2:1型層状ケイ酸塩粘 土鉱物であるバーミキュライトを対象として模擬汚染粘土鉱物 試料を作製し、セルロース系バイオマス(広葉樹の落ち葉)ある いはセルロース系バイオマスによって生成され得る有機酸を添 加した場合における水熱処理による粘土鉱物からのCs溶離特 性について調べた。その結果、水熱処理時にセルロース系バイ オマスを添加することで模擬汚染粘土鉱物からCsの溶離を促 進させることができることがわかった。また、セルロース系バイ オマスを水熱処理することで少なくとも13種の有機酸が得られ ることを確認した。同定された複数の有機酸を単独でそれぞ れ添加して水熱処理をした結果、各有機酸で異なる溶離率が 得られた。また、有機酸を添加して水熱処理を繰り返すこと で徐々に模擬汚染粘土鉱物は溶解しCs溶離率が向上する傾 向が得られた。さらに、溶離したCsの回収方法について検討 した結果、液中に溶出したCsはフェロシアン化物吸着剤でほ ぼ完全に吸着させることができた。

本報では特定の鉱物のみを対象とした実験について報告したが、今後、バーミキュライト以外の他の粘土鉱物、さらには、有機物や土壌を対象とした実験について検討していく必要があると考えている。本研究が提案するプロセスに特有の課題として放射性Cs以外の溶解した物質の処理といった課題がある。本研究の廃液の処理としては蒸留による水の回収を考えて

いる。溶解した物質は水の回収後に固体として回収されること になり、その固体は、放射能濃度や物理化学的な特性に応じ て適切に処理される必要がある。一方で、放射性Csは取り除 かれてはいるものの、溶解した粘土鉱物の成分が二次次廃棄物 となってしまう問題を解決するために、現在、イオン交換を利 用し、土壌をできるかぎり溶解させずにCsを溶離させる水熱処 理技術を開発している¹²。この新しい水熱処理技術との併用に より、Cs溶離率が高く二次廃棄物の少ないCs脱離法を開発す ることを検討している。

模擬汚染土壤作成における湿潤環境やエイジングがCs溶 離に与える影響の評価、処理装置の連続化やスケールアッ プ、処理コストの評価、処理後の残物の再利用など、実際の 汚染土壌を含む廃棄物の処理への適用性を評価するためには まだまだ多くの課題があるものの、今回の事例ではセルロー ス系バイオマス(広葉樹の落ち葉)添加による水熱処理時の Cs溶離の促進効果、有機酸添加が水熱処理によるCs溶離に 与える影響について報告ができた。今後、よりCs溶離効果 の高い有機酸を高収率で得られる添加セルロース系バイオマ スの選定や水熱処理条件の最適化についてさらに検討を進め る予定である。

謝 辞

本研究は、文部科学省より東京工業大学へ委託された英知 を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業「廃止措置工 学高度人材育成と基盤研究の深化」の研究成果の一部を含む ものであり、ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 「除染に伴って生じる除去土壌等の試算について」環 境省HP(http://www.env.go.jp/jishin/rmp/attach/ roadmap111029_a-6.pdf), 2016年1月閲覧.
- 「減容技術の現状と課題について」環境省 HP(https://josen.env.go.jp/chukanchozou/ facility/effort/investigative_commission/pdf/ proceedings_150721_05_02.pdf), 2016年1月閲覧.
- 「今後の減容・再生利用技術開発の方向性について(案)」、 中間貯蔵除去土壌等の減容・再生利用技術開発戦略 検討会(第1回)配布資料、環境省HP(http://josen. env.go.jp/chukanchozou/facility/effort/investigative_ commission/pdf/proceedings_150721_07.pdf)、2016年 6月閲覧。
- 「放射能汚染廃棄物処理施設の長期管理手法に関する 研究,平成25年度環境研究総合推進費補助金研究事 業総合研究報告書」環境省HP(http://www.env.go.jp/ policy/kenkyu/suishin/kadai/syuryo_report/h25/ pdf/3K122103.pdf),2016年1月閲覧.

5) 「福島第一原子力発電所事故に係る避難区域等におけ

る除染実証業務【除染技術実証試験事業編】報告書」 独立行政法人日本原子力研究開発機構HP(http:// fukushima.jaea.go.jp/initiatives/cat01/pdf/report_3. pdf),2016年1月閲覧.

- 6) 竹下健二,尾形剛志:福島原発事故で発生した汚染水処理へのイオン交換技術の適用.日本イオン交換学会誌, 23,1-5 (2012).
- 竹下健二:福島第一原子力発電所事故による放射性降下 物で汚染された生活環境の回復技術.表面科学,34(3), 108-118(2013).
- 8) 村上 英樹,江橋 勝弘,吉原 康夫,揃 政敏,白鳥 雄介, 小田野 直光,大西 世紀,浅見 光史,近内 亜紀子.中 村 知基,新井 直樹,川嶋 孝宜,宇津野 恭子:根酸構成 成分を用いた土壌からのセシウム及びストロンチウムの抽 出とその濃縮・減量方法.第1回環境放射能除染学会研 究発表会要旨集,119 (2012).
- 安藤 浩毅,古川 郁子,神野 好孝,坂木 剛,上村 芳
 三,幡手 泰雄:加圧熱水を用いた木質バイオマスの分

解挙動. 鹿児島県工業技術センター研究報告, **14**, 45-52 (2000).

- R. Motokawa, H. Endo, S. Yokoyama, S. Nishitsuji, T. Kobayashi, S. Suzuki, T. Yaita: Collective structural changes in vermiculite clay suspensions induced by cesium ions. *Sci. Rep.*, 4, Article #6585 (2014).
- 11) 山口 紀子,高田 裕介,林 健太郎,石川 覚,倉俣 正人, 江口 定夫,吉川 省子,坂口 敦,朝田 景,和穎 朗太,牧 野 知之,赤羽 幾子,平舘 俊太郎:土壌-植物系における 放射性セシウムの挙動とその変動要因.農業環境技術研 究所報告,**31**,75-129 (2012).
- X. Yin, H. Takahashi, Y. Inaba, K. Takeshita: Desorption of cesium ions from vermiculite with sea water by hydrothermal process. *Chem. Lett.*, **45**, 256-258 (2016).

2016年4月7日受付 2016年7月13日受理

和文要約

従来、著者らは水熱処理を利用してCsを溶離することで福島事故由来の汚染物を減容化するプロセスを開発してきた。しかしな がら、様々な汚染物を対象として水熱処理によるCs溶離効果を確認していくなかで、無機成分を多く含む土壌の場合にはCsの溶離 が困難となる傾向がみられた。そこで、著者らは水熱処理時にセルロース系バイオマスを添加することでその分解により得られる有 機酸を利用することで水熱処理による土壌からのCs溶離効果を促進させることを考えた。本報ではバーミキュライトを対象として模 擬汚染粘土鉱物試料を作製し、セルロース系バイオマスを添加した場合における水熱処理による模擬汚染粘土鉱物からのCs溶離特 性に関して実験的に調べた結果、また、バイオマスから水熱処理時に発生する有機酸を同定し、それぞれの有機酸を単独で添加し た場合における模擬汚染粘土鉱物からのCsの溶離特性、さらに、そのCs回収法について実験的に調べた結果について報告する。 結果として、セルロース系バイオマス添加による水熱処理時のCs溶離の促進効果、有機酸添加が水熱処理によるCs溶離に与える影 響、また、フェロシアン化物吸着剤を用いたCs回収法の適用性が明らかになった。

+_^____

