

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

京都大 正会員 ○藤川 陽子 大阪産業大 魏 鵬飛、正会員 津野 洋、尾崎 博明、藤長愛一郎
谷口 省吾、高浪 良平 (大阪府立大) 正会員 櫻井 伸治

1. 本研究の経緯と目的

福島第一原発事故以後、一部地域の下水処理後の汚泥あるいはその焼却物等の中に、放射性セシウムが比較的高濃度で検出されるケースが見られるようになった。これは事故に伴って放出され地表面・建造物や樹木に降下した放射性セシウムが、土壌粒子などと吸着した懸濁物状で徐々に流出して特に合流式の下水道に流入し、下水処理過程において汚泥中に濃縮された結果である。また、事故直後は、各種の生活ごみにも放射性セシウムが混入し焼却処理に伴って焼却灰（特に飛灰）中に濃縮され問題となった。なお、このような廃棄物中のCs-134+Cs-137について放射能濃度 8000-10 万 Bq/kg および 10 万 Bq/kg 超の範囲のものはそれぞれ国が管理型処分場や中間貯蔵施設に処分することとなっている。しかし、処分場・中間施設の立地やそこへの廃棄物搬入は難航している。処理施設によっては東日本大震災以来、場内に汚泥や焼却物などの廃棄物を保管しているケースもある。低コストで汚泥を減容あるいは放射性セシウムを除去する技術が求められている。例えば下水汚泥については脱水汚泥の乾燥と団粒化を組み合わせた技術、塩基度を調整しながら汚泥を高温で焼却し放射性セシウムの大部分を飛灰に濃縮する技術、下水汚泥を熱シュウ酸で抽出し、抽出液中の放射性セシウムをゼオライトで除去する方法等が提案されている。

著者らは、放射性セシウムはゴミや下水汚泥の焼却過程において飛灰に濃縮され、特に飛灰では水だけでも抽出されるセシウムの割合が高いこと、シュウ酸を用いればさらにセシウム抽出率が上がることに着目した。水やシュウ酸等の溶媒で焼却物等の固体状廃棄物から放射性セシウムを溶出し、抽出溶液中のセシウムを選択的に微量の物質に濃縮すればセシウム汚染廃棄物の大幅な減容に結びつく。溶液中のセシウムの回収に関しては天然ゼオライト吸着材によるセシウム吸着の分配係数（吸着材への濃縮係数）は 10^3 [L/kg] のオーダーだが、難溶性フェロシアン化物塩へのセシウムの分配係数は 10^4 から 10^6 [L/kg] で、より有効性が高いと考えられた。そこで各種の廃棄物の抽出液に、フェロシアン化物 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) と遷移金属の難溶性錯塩によるセシウム除去法を用いるときの条件の最適化について検討を行ってきた。まず放射性セシウムを含まない各種の廃棄物の抽出液等を用いて基本的な試験を行ったうえで、放射性セシウムを含む廃棄物の発生現地にてフェロシアン化物共沈法による放射性セシウム除染試験を行った。本報告では、特に廃棄物減容率の最大化のために適切な共沈条件を明らかにすることを目的とした。

2. フェロシアン化物共沈法によるセシウム除去の原理と試験操作

可溶性のフェロシアン化物塩と Fe, Cu, Zn, Ni, Cd, Mn, Co 等のイオンを溶液中で反応させることで難溶性のフェロシアン化物錯塩を生成させることができる。A⁺をアルカリ金属イオン、M²⁺を2価の遷移金属イオンとすると、生成される錯塩は A⁺や M²⁺の濃度に応じて $\text{A}_2\text{M}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{A}_2\text{MFe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ あるいはそれらの混合物の形態をとる。用いる可溶性のフェロシアン化物塩の種類（カリウム塩、ナトリウム塩、リチウム塩）と重金属塩の種類（塩化物塩、硝酸塩、硫酸塩）の種類によって形成される難溶性錯塩の元素組成や結晶構造は変化する²⁾。なお、Fe³⁺等の3価の金属もフェロシアン化物錯塩の沈澱を形成しうる。難溶性のフェロシアン化物錯塩は、溶液中のセシウムをイオン交換、同形置換、吸着など様々なメカニズムで高い選択性を持ってその構造内に取り込む特性がある。ただし、その取り込みの程度は、溶液の pH や難溶性のフェロシアン化物錯塩の種類・化学特性に依存する。

キーワード 放射性セシウム, フェロシアン化物, 共沈, 廃棄物, 下水汚泥

連絡先 〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西 京都大学原子炉実験所 TEL072-451-2447

試験においては関西地域で収集した放射性セシウムに関して非汚染の下水汚泥焼却飛灰 A, B に対して固液比 1 対 2.5 で 1M 熱シュウ酸抽出および純水抽出を実施し、遠心分離・0.45 μm 孔径メンブレンフィルターによるろ過で上澄み液を得た。同様に非汚染の下水汚泥の溶融飛灰洗浄液 C をろ過した。A, B, C 液の一部をとり非放射性セシウムが最終的に 100 μg/L となるように添加し、pH を調整 (3 から 10 の範囲で変化させた) したうえで、フェロシアン化カリウムを所定の濃度 (0.1mM から最大 1mM) になるように添加して 50mL にメスアップした。溶液中にもともと含まれる下水汚泥由来の遷移金属とフェロシアン化物イオンの反応による沈殿等が形成されることを確認の上、遠心分離して上澄み液を採取、ICP-MS による分析に供しセシウムその他の共沈率の変化を観測した。沈殿物は真空凍結乾燥し、重さを測定した。放射性セシウムを含む廃棄物試料については、廃棄物発生現地で同様な手順による試験に供した。ただし、現場試験のシュウ酸抽出においてはシュウ酸濃度 0.1M とし、抽出液への非放射性セシウムの添加は行わず、セシウムの除去率はゲルマニウム半導体検出器による核種分析で、その他金属の除去率については可搬型のストリッピング・ボルタンメトリ装置による分析で算出した。沈殿物生成量は目視により観測した。

3. 実験結果 および考察

ここでは非汚染の下水汚泥焼却物試料に関する結果の一部を示す。表 1 は、焼却飛灰試料 A, B の 1M シュウ酸抽出液および溶融飛灰洗浄液 C からの共沈操作時の系の金属組成である。この表中の A, B については原液の百倍希釈、C については 2 倍希釈の状態で行っている。表 2 に示すのは、共沈操作の結果得られたセシウム除去率および廃棄物の減容率 ((共沈に供した廃棄物量 - 生成沈殿量) / 共沈に供した廃棄物量 × 100),

ならびに共沈系 1L あたりの沈殿物濃度の実測値である。なお、たとえば 0.1mM の濃度のフェロシアン化カリウムを添加した時に 1L あたり生成しうるフェロシアン化鉄・フェロシアン化ニッケル・フェロシアン化亜鉛の重

さは理論的には 35mg 前後 (ただし無水の結晶の重さ、実際には n 水和物となりもう少し重くなるが、それを考慮しても 1L あたり 50mg 前後) である。特に金属濃度の高いシュウ酸抽出の系においては pH が 5 程度以上では沈殿物の生成量が大幅に上記理論値を超えており、原液中金属が水酸化物あるいはシュウ酸塩などとして沈殿していることを示唆している。沈殿物生成量が増えることは廃棄物減容率の低下を意味するため当初金属濃度の高い系ではやや低め (pH3-4) での共沈が適切と考えられた。

	共沈時金属濃度 (mmol/L)					
	Al	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni
飛灰A シュウ酸抽出液 ^{*1}	3.50	0.53	0.04	0.01	0.10	0.00
飛灰B シュウ酸抽出液 ^{*1}	4.70	3.37	0.20	0.04	0.11	0.00
飛灰洗浄液C ^{*2}	0.05	0.05	0.03	0.03	0.48	0.00

*1 : 1M シュウ酸抽出液を百倍希釈、*2 : 2倍希釈

フェロシアン化物濃度	pH	飛灰A シュウ酸抽出液 ^{*1}			飛灰B シュウ酸抽出液 ^{*1}			飛灰洗浄液C ^{*2}		
		Cs除去率	減容率%	沈殿物重さ mg/L	Cs除去率	減容率%	沈殿物重さ mg/L	Cs除去率	減容率%	沈殿物重さ mg/L
0.1	pH 3	100	98.7	53.8	100	82.3	707.0	98	n.a.	n.a.
0.1	pH 5	97	90.3	539.7	95	71.1	1038.4	96	99.994	32.5
0.1	pH 6	98	86.6	536.8	94	78.6	854.2	96	99.999	7.5
0.1	pH 7	96	83.7	652.5	96	70.6	1174.0	98	n.a.	n.a.
0.1	pH 8	93	77.8	887.3	96	63.4	1462.8	97	99.995	27.5
0.1	pH 10	92	76.8	928.2	92	76.1	955.8	98	99.995	n.a.
0.5 mM	pH5	100	97.7	463.8	98	69.3	1226.1	98	n.a.	n/a/
1 mM	pH5	99	88.1	477.4	93	69.7	1210.5	99	99.969	157.5

n.a. は欠測を意味する。*1 共沈時のシュウ酸濃度の名目値 0.01M *2 シュウ酸を含まない

参考文献 1) Fujikawa Y, et al (2013) Removal of cesium from the extract of municipal water treatment sludges by precipitation with ferrocyanide solids. In : Proc. of the 15th International conference on environmental remediation and radioactive waste management, Sep 8 -12, 2013, Belgium, ICEM2013-96320 2) Haas PA (1993) A review of information on ferrocyanide solids for removal of cesium from solutions. Separ Sci Technol 28(17&18): 2479-2506