

# ごみ焼却灰・下水汚泥中の 放射性セシウム —指定廃棄物の特性と除染試験

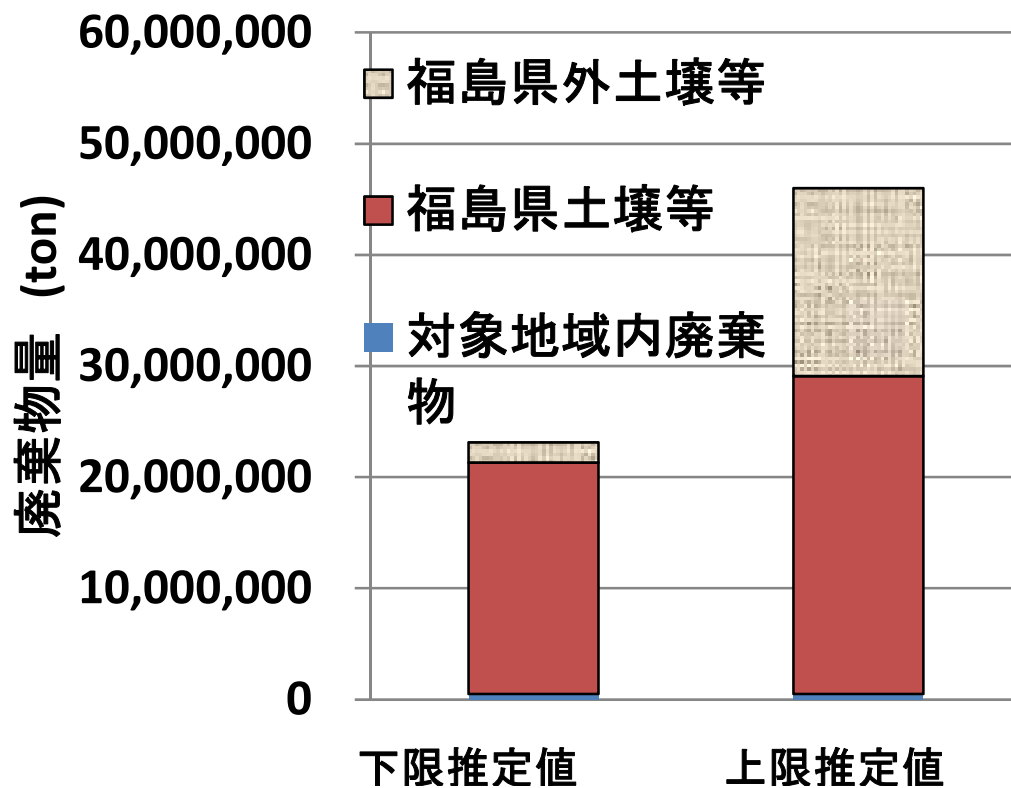
報告者： 京大炉 藤川陽子

# 放射性物質汚染対処特措法と指定廃棄物

対策地域内廃棄物 除去土壌

指定廃棄物(上下水道汚泥・焼却灰・農林業系副産物)

汚染廃棄物等



除去土壌等の発生量予測

左記は除去土壌と対策地域内廃棄物(数千万トン)

これ以外に**指定廃棄物**が発生  
2014/3/31時点:**12都県に14万トン**

焼却物中のセシウムについては

- 主灰よりは飛灰に濃縮
- 飛灰からは**溶出しやすい**

# 資材・食品・廃棄物中の放射性セシウムの濃度基準値

政府による中間貯蔵、その後福島県外で最終処分  
(福島県内の除去土壌・植物および100,000 Bq/kg 超の  
指定廃棄物)

↑  
低レベル放射性廃棄物相当 (>100,000 Bq/kg)

政府による管理型処分場での処分

↓  
指定廃棄物 (>8,000 Bq/kg)

↓  
自治体による管理型処分場での処分  
30 cm 以深の路盤材(3000 Bq/kg)

肥料 (400 Bq/kg)

木炭 (280 Bq/kg)

家禽の飼料(160Bq/kg)

クリアランスレベル (100Bq/kg)

豚の飼料(80Bq/kg)

牛乳、乳幼児用食物&きのこ栽培原木 (50Bq/kg),

魚飼料 & 調理用木材 (40Bq/kg)

飲料水 (10Bq/kg)

放流水 (unit: Bq/L)

$^{134}\text{Cs}/60 + ^{137}\text{Cs}/90 < 1$

100,000

10,000

1,000

100

10

1



# 下水処理場の下水汚泥（指定廃棄物） 保管状況（写真は：合流式）



震災以来の汚泥が搬出できず、  
処理場内に堆積  
焼却・溶融で減容

# 指定廃棄物処分場・中間貯蔵施設の建設

- ▶ 栃木県：紛糾
- ▶ 福島県：民間の処分場想定
- ▶ 双葉・大熊町：中間貯蔵施設受け入れへ

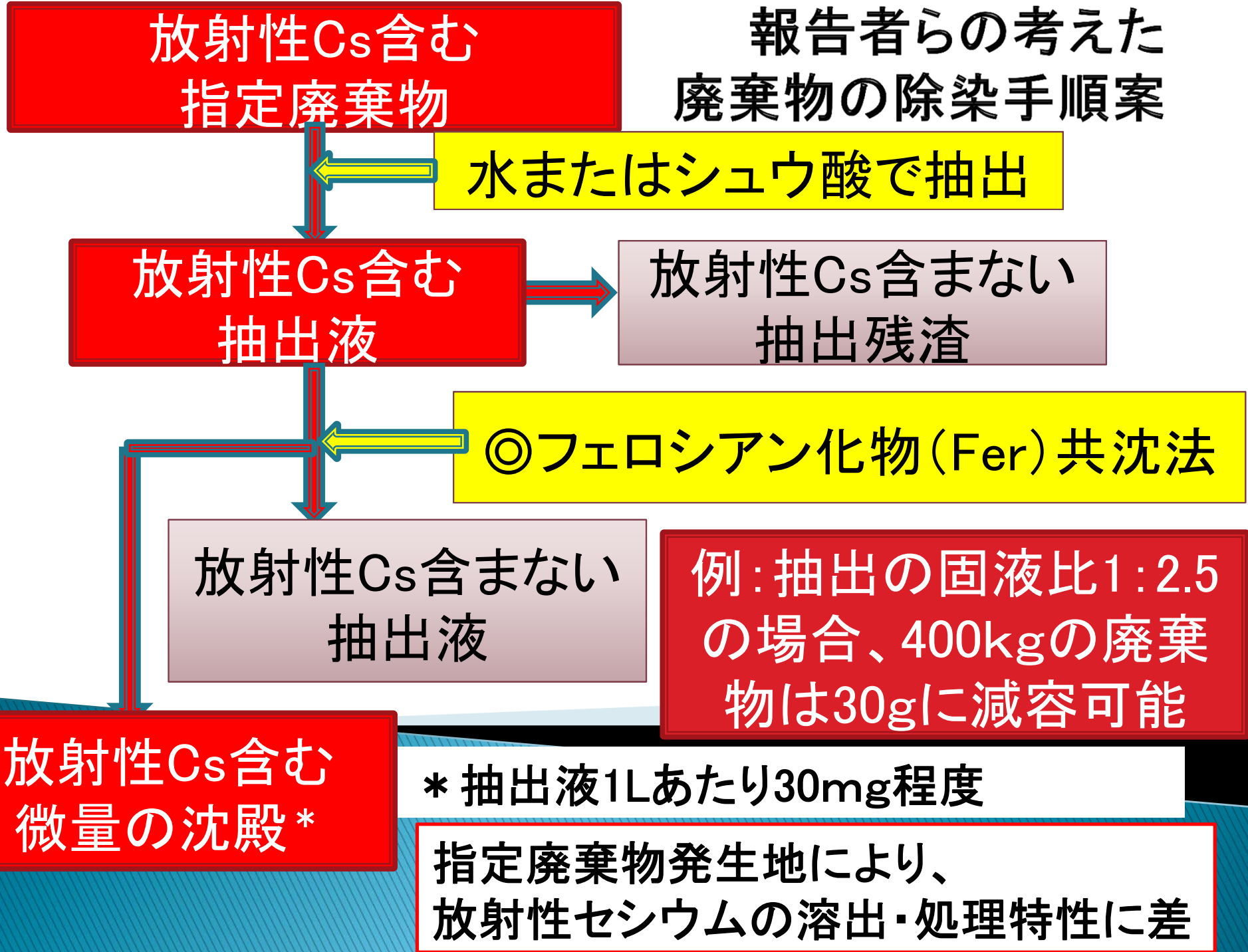
放射性セシウム濃度が低くても紛糾は同じこと

例) 岩手県の災害廃棄物の広域処理:

関西では大阪のみ受け入れ

(ただし、1年余の紛糾後)

# 報告者らの考えた 廃棄物の除染手順案



## 本発表の経緯

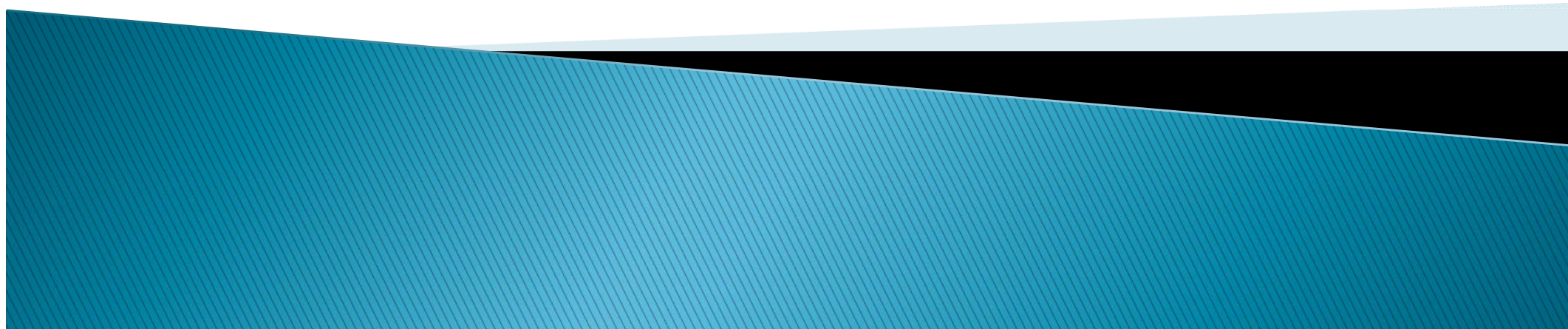
- ▶ 指定廃棄物の減容技術の研究実施
- ▶ コールド試験、Cs-137トレーサ試験、**現場試験(指定廃棄物発生現場で)**を実施

## 今回の発表の概要と結論

- ▶ 現場試験の実施方法 & 現場試験を行う上で必要性が高いと考えられる研究ツールを整理→試験許可の書類 + 可搬型ゲルマ + 可搬型重金属分析器
- ▶ セシウムの共沈除去がうまくいかない時は何が起っている？ → 講演途中で紹介
- ▶ 発電所廃棄物(放射性)処分から見た特措法の指定廃棄物の処分場のスペックの評価→指定廃棄物処分場の構造は発電所廃棄物の処分場と同等以上の仕様



# フェロシアン化物共沈法を用いた 廃棄物からの放射性セシウム 回収・濃縮の研究





# 大学で実施してきた試験内容

## 事前確認事項

純水と塩化ナトリウム溶液からの $^{133}\text{Cs}$ の共沈実験

Cs-137 トレーサ試験  
純水と塩化ナトリウム溶液から  
無担体 $^{137}\text{Cs}$ 等の共沈実験

コールド試験

非汚染下水汚泥焼却灰の抽出操作  
抽出液からの $^{133}\text{Cs}$ 共沈実験

現場試験

指定廃棄物からの  
セシウム抽出・共沈

# 報告者らの考えた 廃棄物の除染手順案

放射性Cs含む  
指定廃棄物

水またはシュウ酸で抽出

放射性Cs含む  
抽出液

放射性Cs含まない  
抽出残渣

◎フェロシアン化物 (Fer) 共沈法

放射性Cs含まない  
抽出液

例：抽出の固液比1:2.5  
の場合、400kgの廃棄物  
物は30gに減容可能

放射性Cs含む  
微量の沈殿\*

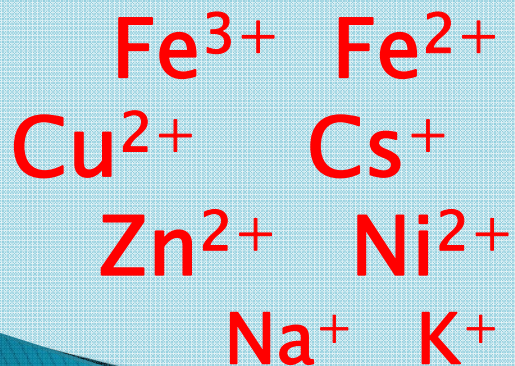
\* 抽出液1Lあたり30mg程度

指定廃棄物発生地により、  
放射性セシウムの溶出・処理特性に差

# 共沈法の原理

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$   
の可溶性塩を  
投入  
*In-situ*形成法

廃棄物抽出液



1. 鉄その他の金属とフェロシアン化物が微量の沈殿形成
2. 沈殿にセシウムが選択的に取り込まれる



## セシウム除去率を左右する要因

- 形成される沈殿の種類と共存塩、pH → Cs分配比に影響
- 沈殿の固液分離特性
- 沈殿の濃度および溶解度

$$\text{Cs分配比} = \frac{\text{Fer錯塩沈殿中Cs濃度}}{\text{共沈系上澄み中Cs濃度}}$$



# フェロシアン化物沈殿へのセシウム分配比 (セシウム濃縮係数)

フェロシアン化亜鉛	$10^3$
フェロシアン化銅	$10^5 - 10^6$
フェロシアン化ニッケル	$10^6 - 10^7$
フェロシアン化鉄*	$10^6 - 10^7$

\* 固液分離の問題で分配比がこの値より低下することも

共沈時の溶液中のフェロシアン化物沈殿濃度：  
我々の場合、基本は  $10^{-4} \text{ M}$  (数十mg/L)

# 廃棄物抽出液の特徴 : 多様な金属を含む・セシウム除去率に変動

実汚染ゴミ焼却灰

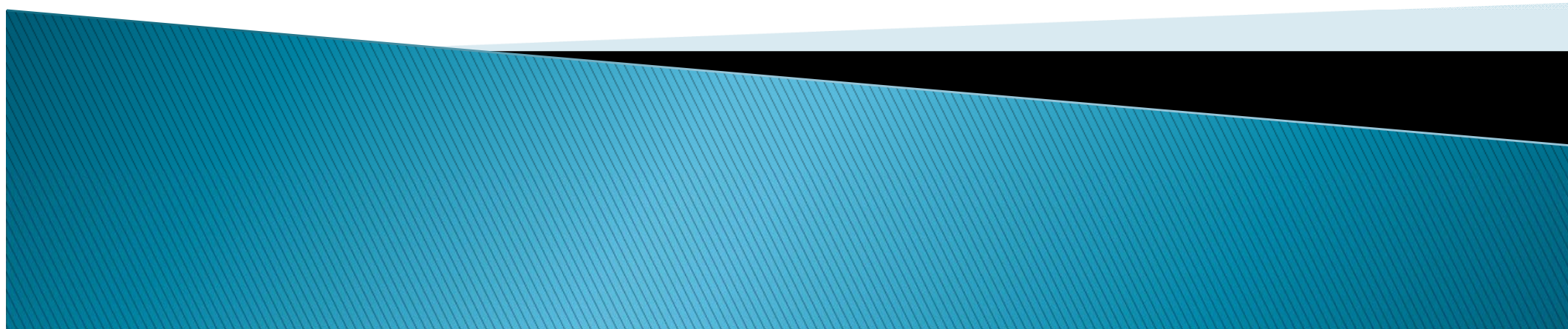
	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Cs除去率 *
	mmol/L					
下水/焼却飛灰洗浄液	0.1	0.1	0.1	1.0	0.0	96% ややbad
下水/溶融飛灰 純水抽出液	0.1	0.4	0.3	11	0.0	89-93% bad
上水汚泥 1mol/L シュウ酸抽出液	33	3.8	0.1	0.2	0.1	97% ただし100 倍希釈時
下水/溶融スラグ 1mol/L シュウ酸抽出液	37	0.6	0.0	0.1	0.0	99% ただし100 倍希釈時
ゴミ溶融飛灰(安定化 後)水抽出液	0	0	0	0	NA	Fe(III) 0.4mM 100%
ゴミ焼却飛灰(安定 化後)水抽出液	0	0.0	0	1.3	NA	金属添加せず 23% bad Fe(II) 1.8mM 100% **

除去率不良の理由は？

\* pH 5 or 3 (Fe使用時) Fe濃度 0.1mmol/L

\*\* 硫酸第一鉄の凝集沈殿効果+フェロシアン化鉄(II)生成?

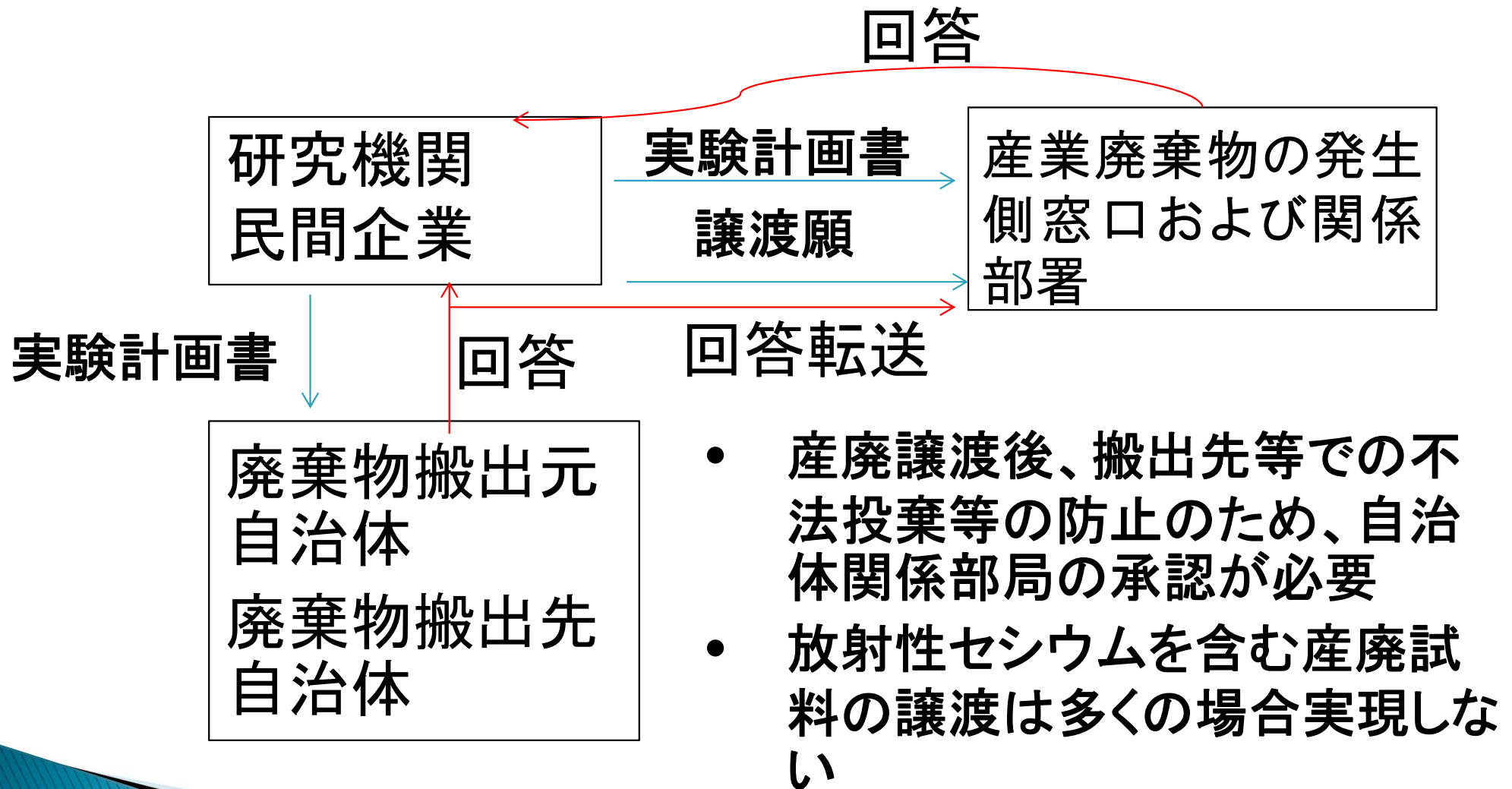
# 現場試験の手順と結果





# 産業廃棄物を使用した試験研究に係る規制について

## 環廃産発060331001号 (H18/3/31)



# 廃棄物発生地から試料を持ち出さない現場試験

## モバイルラボラトリ による現場試験(4-5日間)



指定廃棄物試料受領  
(省庁・自治体認可後)

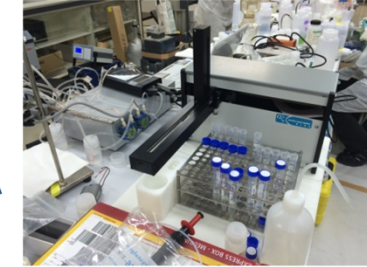
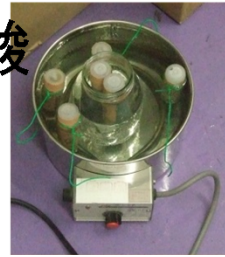


現場で試料小分け



水抽出

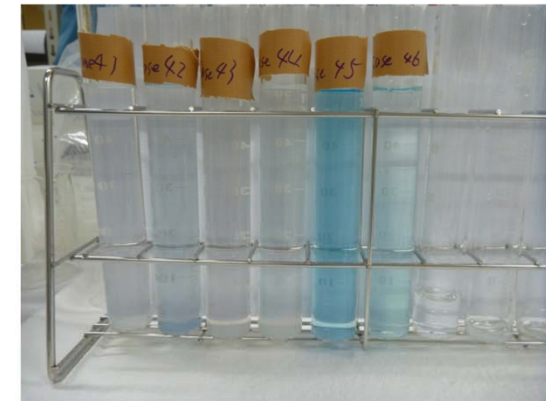
シュウ酸  
抽出



重金属等分析  
(voltammetry+A/S)



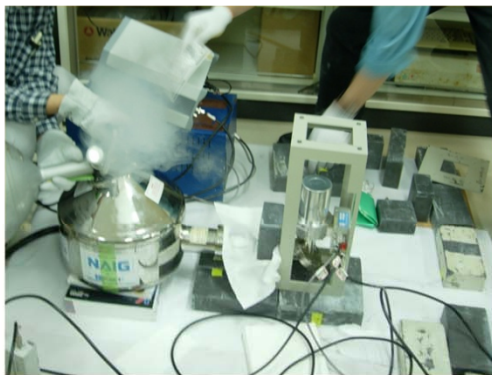
フェロシアン化物共沈法  
を抽出液に適用



共沈物



遠心分離で固液分離

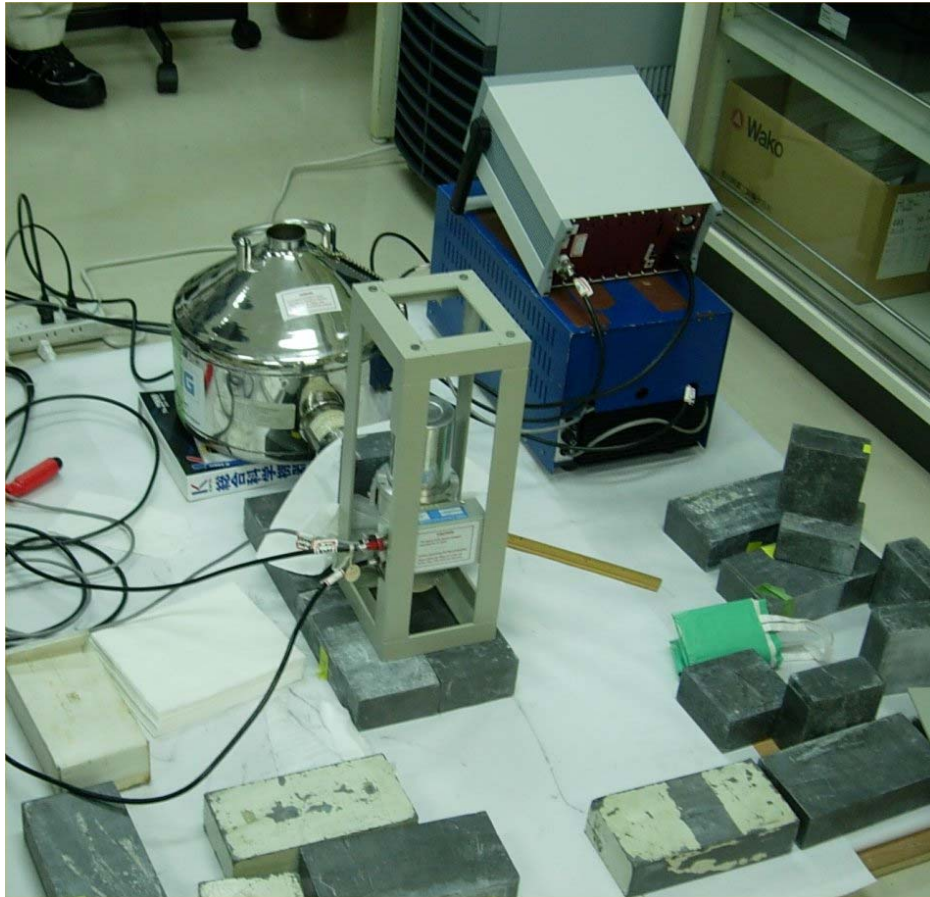


可搬型ゲルマによる核種  
分析で除染率測定

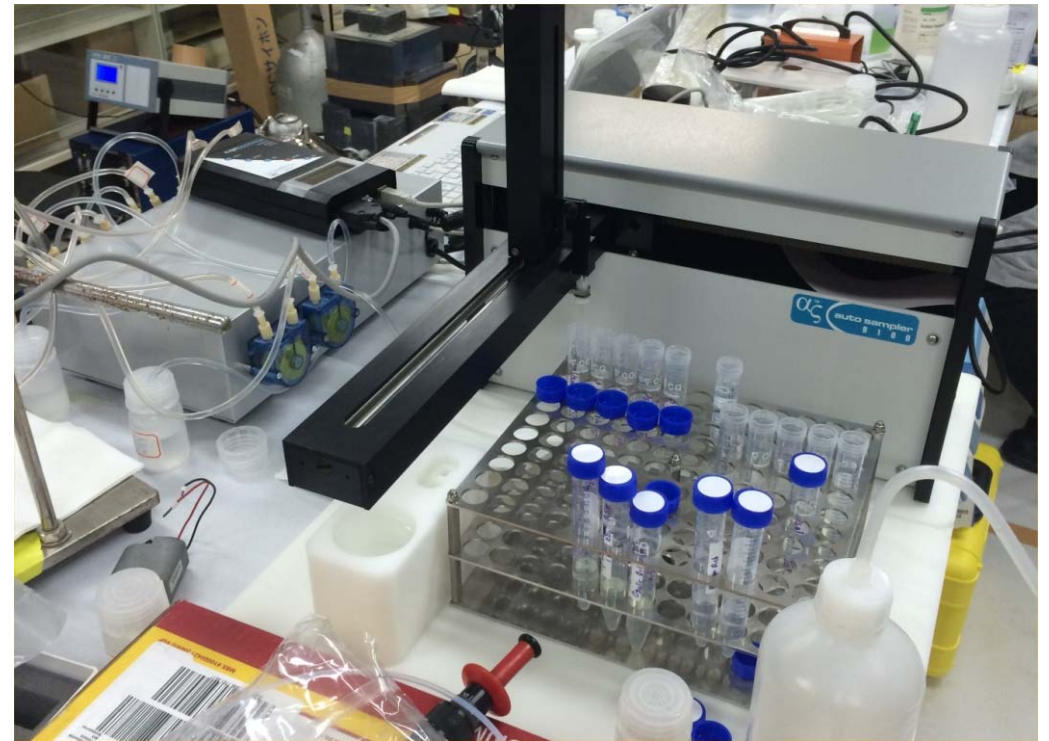


# 現場試験で必要性の高いツール

- ▶ 現場・自治体・関係省庁等の事前の許可受け
- ▶ 可搬型の分析器（下図）



可搬型ゲルマニウム半導体  
検出器



可搬型重金属分析器  
(アノードック・ストリッピング・  
ボルタンメトリにオートサンプラ  
を接続する技術開発を実施)



# 可搬型の核種分析装置の要件 (報告者らの場合)

- ▶ 設置・維持・撤収が容易 (防災機器のような扱い)
- ▶ 現場で遮蔽の組み立てが可能
- ▶ Cs-137濃度 百から数百 Bq/L程度以下、30mL容(1試料=数十Bq)の試料を多数分析
- ▶ 多数: 実働24時間で94試料
- ▶ Cs-137の90Bq/L 等は定量可能が必要
- ▶ NaI(Tl)か? ゲルマか? の分かれ目



2014年度は電子冷却式のGe半導体検出器を使用

# 現場試験での放射性セシウム抽出率

40分程度の抽出(下水汚泥焼却物)で

- 溶融飛灰純水抽出 60%超
- 溶融飛灰0.1Mシュウ酸抽出 80%超
- 焼却飛灰純水抽出 10% \*
- 焼却飛灰0.5Mシュウ酸抽出 40%

# 最近の現場試験でのCs-137の共沈除去率

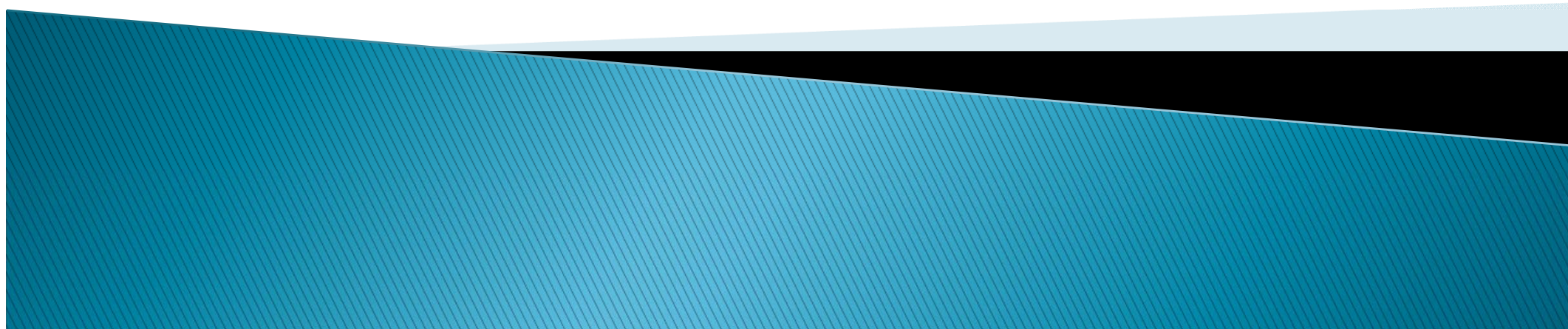
	mmol/L		
	Fe	Cu	Zn
下水汚泥・溶融飛灰・純水抽出	n.a.	0.2	4.3
下水汚泥・溶融飛灰・0.1M シュウ酸	7.7	0.2	6.5
下水汚泥・焼却飛灰・0.1M シュウ酸	0.6	0.0	0.0
下水汚泥・焼却飛灰・0.5M シュウ酸	4.5	0.0	0.1
	Cs除去率%		
下水汚泥・溶融飛灰・純水抽出	92-96%		
下水汚泥・溶融飛灰・0.1M シュウ酸	92-c.a.100%		
下水汚泥・焼却飛灰・0.1M シュウ酸	60-80%		
下水汚泥・焼却飛灰・0.5M シュウ酸	60-80%		

← 95%に達しない

その理由について検討中(ほぼ判明)



# 放射性物質汚染対処特措法の 指定廃棄物と 発電所廃棄物の処分概念の比較



# 放射性物質汚染対処特措法・指定廃棄物の処分



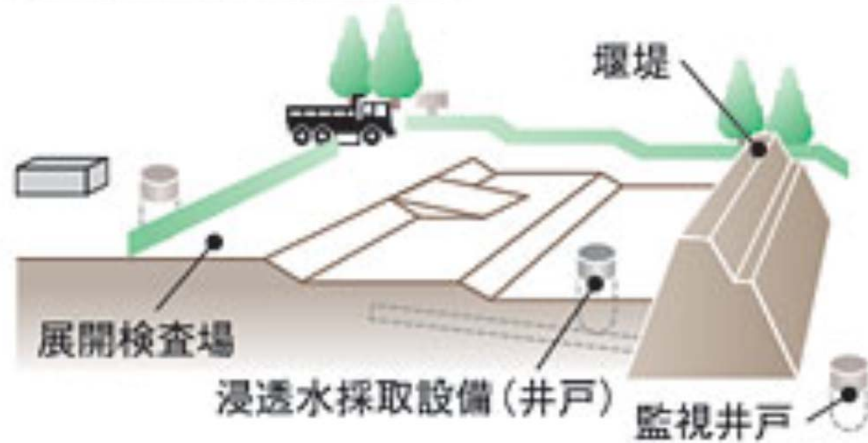
## 指定廃棄物処分場の構造例

廃棄物はコンテナに格納  
コンクリート止水壁  
ベントナイト混合覆土

# 非放射性の一般・産業廃棄物処分場

重金属・窒素・有機物・微量有害物質の溶出問題

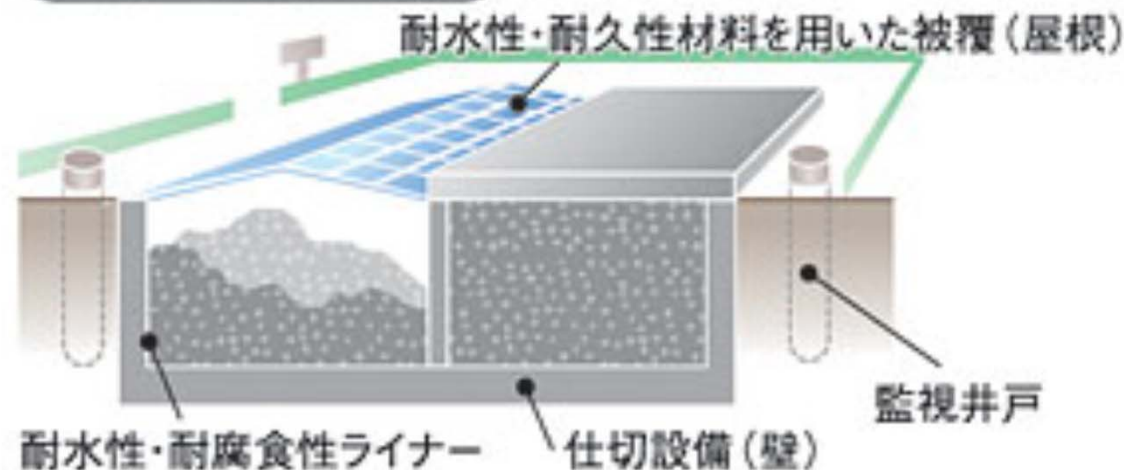
安定型最終処分場



管理型最終処分場



遮断型最終処分場



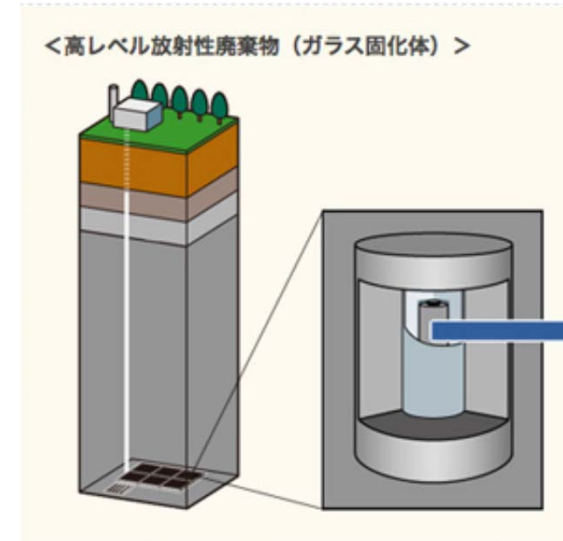
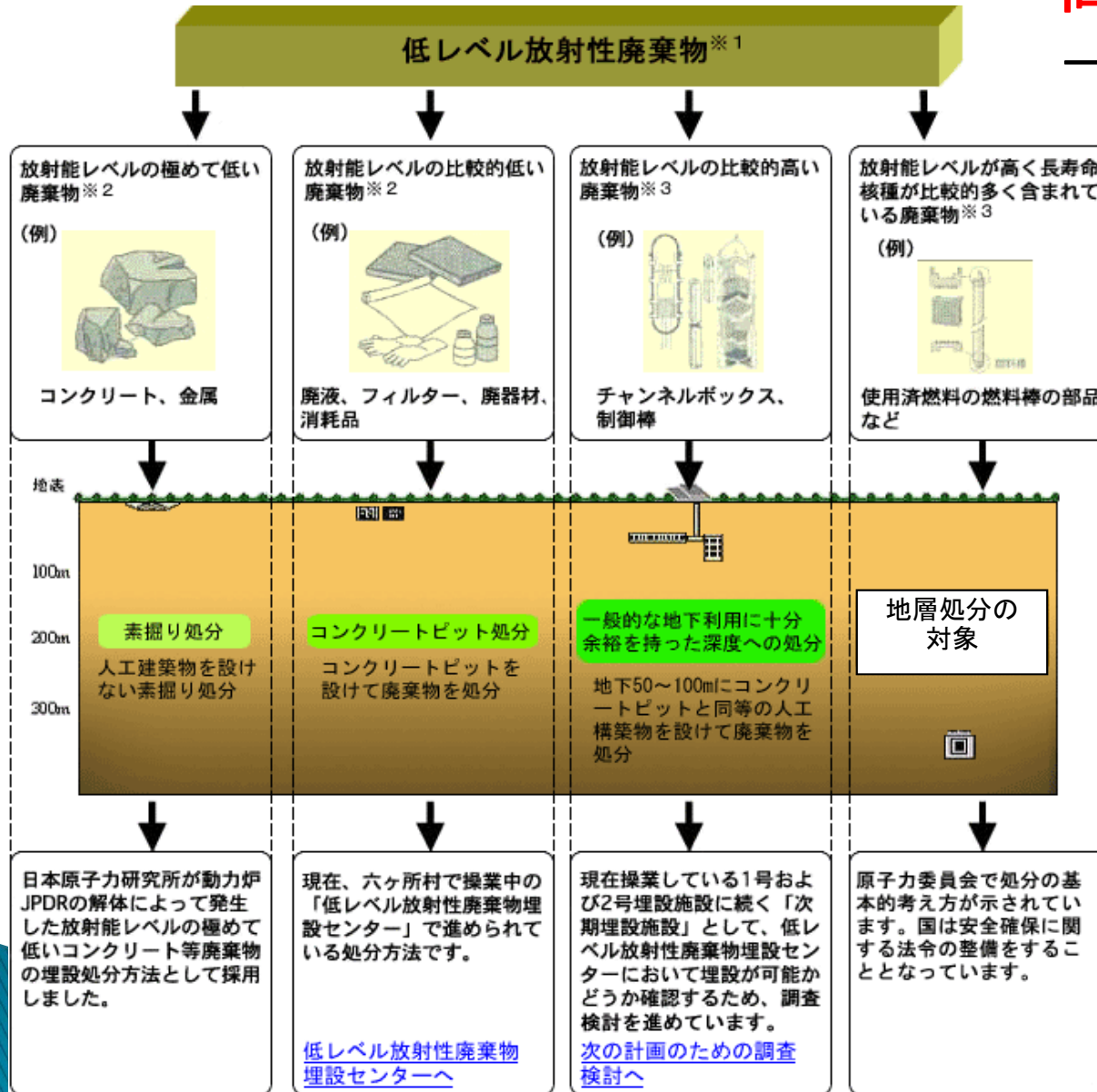


# 低レベル放射性廃棄物

# 放射性廃棄物(発電由来)の処分概念

- ①素掘りトレンチ、②コンクリートピット、③余裕深度処分、④地層処分

高レベル放射性廃棄物  
→地層処分(300m以深)



# 放射性廃棄物の処分形態毎の濃度上限値

	Cs-137の例	Sr-90の例
トレンチ処分	$10^5$ Bq/kg	$10^4$ Bq/kg
コンクリート ピット処分	$10^{11}$ Bq/kg	$10^{10}$ Bq/kg
	Tc-99の例	I-129の例
余裕深度処分	$10^{11}$ Bq/kg	$10^9$ Bq/kg

注) 高レベル放射性廃棄物(ガラス固化体)中の核種の濃度例  
Cs-137 やSr-90:  $10^{12}$  Bq/kg <, Pu-239:  $10^7$  Bq/kg

現在提案されている指定廃棄物処分場の構造は、同程度の放射能濃度の発電所廃棄物と同等以上のスペック

# 今回の発表のまとめ

- ▶ 現場試験で有用な核種分析装置  
設置・維持・撤収が容易（防災機器のような扱い）  
現場で遮蔽の組み立てが可能  
Cs-137濃度 百から数百Bq/L程度以下、30mL  
容(1試料=数十Bq)の試料を多数分析可能
- ▶ セシウムの共沈除去がうまくいかない時は何が  
起っている？ → 検討中(ほぼ判明)。
- ▶ 特措法の指定廃棄物の処分場のスペックの評価→  
指定廃棄物処分場の構造は発電所廃棄物の処分  
場と同等以上の仕様