

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-40910

(P2013-40910A)

(43) 公開日 平成25年2月28日(2013.2.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G 2 1 F</b> 9/30 (2006.01)	G 2 1 F 9/30	5 6 1 F
<b>B 0 9 C</b> 1/02 (2006.01)	B 0 9 B 3/00	3 0 4 K
<b>B 0 9 C</b> 1/08 (2006.01)	G 2 1 F 9/30	Z A B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2011-179982 (P2011-179982)	(71) 出願人 301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(22) 出願日 平成23年8月19日 (2011.8.19)	(71) 出願人 505374783 独立行政法人日本原子力研究開発機構 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(出願人による申告) 平成23年度 経済産業省委託研究「ブルシアンブルーを利用した環境からの放射性物質回収・除去技術等の開発」産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願	(74) 代理人 100076439 弁理士 飯田 敏三
	(74) 代理人 100131288 弁理士 宮前 尚祐
	(72) 発明者 川本 徹 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 土壌からのセシウムの脱離方法及び土壌の処理方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高濃度の酸によらず土壌土を処理してそこから迅速にセシウムを脱離させることができる方法、並びに土壌の処理方法を提供する。

【解決手段】土壌の土(福島県飯舘村、褐色森林土)を0.1gと、0.5モル/リットルの硝酸水溶液を混合、95にて45分静置した。硝酸水溶液の量を10ml、15ml、20mlとしたところ、それぞれ硝酸水溶液中のセシウムは2.58ppb, 1.75ppb, 1.56ppbであった。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

3 モル/リットル以下の濃度の強酸水溶液と土壌とを接触させることによる、セシウムを土壌から脱離させる方法。

## 【請求項 2】

前記強酸水溶液として、硝酸もしくは硫酸を使用する請求項 1 に記載の脱離方法。

## 【請求項 3】

前記接触時の温度を 90 以上とする請求項 1 又は 2 に記載の脱離方法。

## 【請求項 4】

前記接触時において、圧力容器や他薬剤の添加による沸点上昇を使用することにより、100 を超える温度とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の脱離方法。 10

## 【請求項 5】

前記強酸水溶液と土壌との重量比を 1 : 10 以上とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の脱離方法。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 に記載の方法により土壌からセシウムを抽出した後に、土壌を水もしくは水蒸気と接触させることにより土壌中の酸濃度を低減させる土壌の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、土壌からセシウムを脱離し必要により抽出する方法、並びに土壌の処理方法に関する。 20

## 【背景技術】

## 【0002】

原子力発電所の事故の際には、大量の放射性物質が環境に飛散することがある。中でも、放射性であるセシウム 134 とセシウム 137 は遠距離まで飛散することが知られており、その対策が大きな課題となる。実際、2011年3月に起こった福島第一原子力発電所の事故でも、ある程度距離が離れた地域では、ある程度時間が経った後に問題となっているのはこの二つの放射性物質だけである。

特に、農地や校庭、空き地などの土壌に落下した放射性セシウムは、粘土鉱物などの成分に強く吸着することが知られている。これらの対策としては、表層土を剥離し、客土を入れることなどが提案されている。しかしながら、このようにして生じる表層土は放射性廃棄物として取り扱う必要がある一方、その量は膨大となり、その処理法の検討が課題である。 30

このような放射性廃棄物である土壌の処理法として、セシウムを土壌から抽出し、別の吸着材等に吸着させることで、その土自体を再利用可能もしくは一般の産業廃棄物としての処理を行うということが考えられる。現在知られている土壌からのセシウムの抽出法としては、電気泳動法を使用する方法（非特許文献 1）、酸による洗浄（非特許文献 2）が知られている。

## 【0003】

電気泳動を使用する方法は、土壌を電極間に配置し、電圧を印可しながら水または弱酸で洗浄する方法である。この場合、ほぼ全てのセシウムを抽出することが可能であるが、15日など、長期の時間を要することが課題である。一方、酸による洗浄では、6モル/リットルなどの加熱した硝酸、王水、塩酸などの高濃度の酸の利用が報告されている。これらの場合も70~95%程度のセシウムを抽出することが可能である。しかしながら、実用的には大量の土壌を処理するためには、加熱した高濃度の酸は、使用する容器などの課題がある。また、要する時間は報告によると1時間しんとう後、一晚静置であり、やはり時間を要する。 40

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【 0 0 0 4 】

【非特許文献 1】Development of electrokinetic-flushing technology for the remediation of contaminated soil around nuclear facilities、Gye-Nam Kim, Yun-Ho Jung, Jung-Joon Lee, Jei-Kwon Moon, Chong-Hun Jung、Journal of Industrial and Engineering Chemistry 14(2008)732-738.

【非特許文献 2】農技研報 B、36、57 - 113 (1984)

## 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 5 】

大量の土壌を処理するためには、短時間に、高濃度の酸を使用せず、高効率にセシウムを抽出できる必要がある。また高濃度の酸を使用した場合、土壌自体も大きな影響を受け、抽出液中にアルミニウムイオン、鉄イオンなどの他のイオンの溶出も促進されるため、その後の吸着材によるセシウムイオンの吸着時に阻害要因となる恐れがある。さらには、酸のコストも高濃度の酸を使用する際には大きな問題となる。

そこで本発明は、高濃度の酸によらず土壌土を処理してそこから迅速にセシウムを脱離させることができる方法、並びにその土壌の処理方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 6 】

前記の課題は下記的手段により解決された。

[ 1 ] 3 モル / リットル以下の濃度の強酸水溶液と土壌とを接触させることによる、セシウムを土壌から脱離させる方法。

[ 2 ] 前記強酸水溶液として、硝酸もしくは硫酸を使用する [ 1 ] に記載の脱離方法。

[ 3 ] 前記接触時の温度を 90 以上とする [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の脱離方法。

[ 4 ] 前記接触時において、圧力容器や他薬剤の添加による沸点上昇を使用することにより、100 を超える温度とする [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の脱離方法。

[ 5 ] 前記強酸水溶液と土壌との重量比を 1 : 10 以上とする [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかに記載の脱離方法。

[ 6 ] [ 1 ] ~ [ 5 ] に記載の方法により土壌からセシウムを抽出した後に、土壌を水もしくは水蒸気と接触させることにより土壌中の酸濃度を低減させる土壌の処理方法。

【発明の効果】

## 【 0 0 0 7 】

本発明の方法によれば、土壌土から迅速にセシウムを脱離させることができる。また、必要により、セシウムを所定の回収方法に適した形で脱離処理したり、土壌土を再生利用もしくは一般の産業廃棄物として扱うことができる形で処理したりすることができる。

本発明の方法によれば、使用する酸水溶液を低濃度とすることにより、浄化に必要な酸や、容器のコストを低減することが可能となる。また、本発明の土壌の処理方法により、セシウム抽出後の土壌を再度使用することも可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 0 8 】

本発明のセシウムの脱離方法においては、強酸水溶液と土壌土（本明細書では土壌の土を地層そのものと区別して土壌土もしくは土壌の土ということがある。）とを接触させる。このときの温度としては、90 以上が好ましく、95 以上がより好ましい。さらには、他の材料を酸水溶液に添加することによる沸点上昇や、加熱時に圧力容器を利用するなどにより、100 以上に上昇させることができれば、セシウム抽出に関してはさらに有効である。さらには、加熱水蒸気の利用など、蒸気などを利用した高温処理も利用できる。この場合も、他の溶媒を、加熱のために併用することなどもできる。上限は特にないが、1200 以下であることが実際的である。

## 【 0 0 0 9 】

固液比については、水溶液中の水素イオン量を上げることが好ましく、そのため、土壌に対する強酸水溶液のことで、効果的なセシウムイオンの脱離が実現できる。固液比とし

10

20

30

40

50

ては、土壌と強酸水溶液の比が 1 : 10 以上が望ましく、1 : 20 がさらに望ましく、1 : 100 以上にすることでより有効な効果が得られる。上限は特にはないが、1200 以下であることが実際的である。

#### 【0010】

使用する酸水溶液は、酸と水を含んでいればよく、それらが主たる構成物である必要もない。例えば沸点の制御のため、塩を添加することや、他の溶媒との混合液とすることも効果的である。酸については、電離度の高い強酸であることが好ましい。具体的には、硫酸、硝酸、塩酸、過塩素酸、臭化水素などが好ましく、特に硫酸、硝酸が好ましい。中でも硫酸は電離することにより一分子あたり二つの水素イオンを供給できるため、特に効果的である。酸水溶液の濃度はセシウム脱離の効果としてはより濃度が高いことが望ましいが、実用性を考えると3モル/リットル以下とすることも可能である。また、1モル/リットル以下とすることも固液比及び温度を適切に選択することで可能となる。また、このように酸濃度を低くすることで、土壌への影響が低減され、アルミニウムイオン、鉄イオン、各種有機物由来の分解物などの水溶液への溶出を抑えることができる。これは、後述する水溶液からのセシウムイオンの回収時に効果を発揮する。また、酸濃度を低減することにより、土壌の劣化を低減させることができ、結果として処理後の土壌を再度採取した場所に復元することも可能となる。酸の濃度に下限値は特にはないが、0.01モル/リットル以上とすることが実際的である。

10

処理時間は特に制限されないが、本発明の好ましい実施形態によれば2時間以内の処理でセシウムを十分に脱離することができる。下限値は特にはないが5分以上が実際的である。

20

土壌と水溶液の接触方法に特に制限はないが、バッチ法、フロー法などが使用できる。また、酸濃度は常に一定である必要はなく、処理により酸濃度が低下した場合には、酸の追加などで適宜調整をおこなってもよい。

#### 【0011】

このようにして得られたセシウム水溶液の処理法は特に問わないが、何らかの形式で濃縮を行うことで、放射性廃棄物の量をより軽減させることが可能である。濃縮の方法に制限はないが、例えば吸着材に吸着させる方法、水分等の溶媒を蒸発させる方法などが利用出来る。吸着材に吸着させる場合には、さらにビーズ、フィルム等の形状を持った吸着材をカラム等に詰め、セシウム水溶液を通すことでセシウムを吸着させる方法、セシウムを吸着する微粒子や分子などを沈殿剤と共に添加し、沈殿物としてセシウムを水溶液から抽出する凝集沈殿法などが利用できる。

30

#### 【0012】

この場合も、酸濃度を低減させることで、吸着材や、処理容器に要求される耐酸性が変わるため、本発明により、使用できる材料が広がる。この耐酸性を満たせば吸着材、処理容器共に特に制限はないが、例えば、吸着材としてはブルシアンプルーなどのフェロシアン化物、ゼオライト、パーミキュライト、雲母などの天然鉱物などが利用できる。処理容器としては、ステンレスなどの合金鋼材、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、テフロン(登録商標)などの樹脂などで、使用する酸に対する適切な耐久性を持つものが利用できる。

40

#### 【0013】

さらに、温度についても十分な耐熱性を持つ吸着材を準備すれば、土壌からのセシウム抽出と、吸着材によるセシウム回収を同時に行うことが可能である。吸着材に十分な耐熱性が無い場合にも、セシウムを抽出させた酸水溶液を逐次的に吸着材に接触させることで処理が可能である。

#### 【0014】

この手法では、温度、土壌及び酸水溶液の固液比、酸の種類が効果的な要素となる。温度を上昇させることにより、低濃度の酸水溶液によっても、より迅速にセシウムを土壌から脱離させることが可能となる。また、土壌に対する水溶液中の水素イオンの比を上げることにより、より迅速に多くのセシウムイオンを土壌から抽出することができる。このた

50

め、高濃度の酸を使用せずとも、土壌に対する酸水溶液の固液比を上げることにより、効率的なセシウムの抽出が可能となる。

【0015】

セシウム抽出後の土壌は、適切な処理を追加することも可能であり、その内容に制限はない。例えば、土壌中酸濃度を下げするために、水洗、酸を含まない加熱水蒸気などを使用した処理などを行うことができる。廃棄することを目的として、加熱、焼却などの処理を行い、重量、体積を低減することもできる。

【実施例】

【0016】

以下に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより限定して解釈されるものではない。

10

【0017】

(実施例1)

土壌の土(福島県飯舘村、褐色森林土)を0.1gと、0.5モル/リットルの硝酸水溶液を混合、95にて45分静置した。硝酸水溶液の量を10ml、15ml、20mlとしたところ、それぞれ硝酸水溶液中のセシウムは2.58ppb、1.75ppb、1.56ppbであった。これらが全て土壌から抽出されたと考えられる。これらが土壌中に存在した際の濃度はそれぞれ、1.18ppm、1.28ppm、1.42ppmと計算される。

【0018】

20

(実施例2)

土壌の土(福島県飯舘村、褐色森林土)を0.1gと、0.5モル/リットルの硫酸水溶液を混合、95にて45分静置した。硫酸水溶液の量を10ml、15ml、20mlとしたところ、それぞれ硝酸水溶液中のセシウムは3.31ppb、2.44ppb、1.96ppbであった。これらが全て土壌から抽出されたと考えられる。これらが土壌中に存在した際の濃度はそれぞれ、1.63ppm、1.80ppm、1.92ppmと計算される。

【0019】

(実施例3)

土壌の土(福島県飯舘村、褐色森林土)を1.0gと、1.0モル/リットルの硝酸及び硫酸水溶液10.0mlを混合、90にて45分静置した。静置後、硝酸水溶液中のセシウム濃度を測定したところ、硝酸の場合は67.5ppb、硫酸の場合は116.9ppbとなった。これらのセシウムが全て土壌から抽出されたとすると、これらが土壌中に存在した際の濃度はそれぞれ、0.67ppm、1.17ppmと計算される。

30

実施例1～実施例3より、土壌に対する酸水溶液の量を増やすことで、より低い酸濃度でもより効果的なセシウムの抽出が可能であることがわかる。

【0020】

(実施例4)

0.1グラムの土壌の土(福島県飯舘村、褐色森林土)と、0.5モル/リットルの硝酸水溶液20mlを混合し、30、60、95にて45分静置した。静置後の硝酸水溶液中のセシウムは0.18ppb、0.65ppb、2.45ppbであった。これらが全て土壌から抽出されたと考えられる。これらが土壌中に存在した際の濃度はそれぞれ、0.10ppm、0.38ppm、1.35ppmと計算される。

40

【0021】

(実施例5)

0.1グラムの土壌の土(福島県飯舘村、褐色森林土)と、0.5モル/リットルの硫酸水溶液20mlを混合し、30、60、95にて45分静置した。静置後の硝酸水溶液中のセシウムは0.27ppb、0.93ppb、3.29ppbであった。これらが全て土壌から抽出されたと考えられる。これらが土壌中に存在した際の濃度はそれぞれ、0.15ppm、0.55ppm、1.93ppmと計算される。

50

## 【 0 0 2 2 】

( 実施例 6 )

0.27グラムの土壌の土(福島県飯舘村、褐色森林土)と、0.5モル/リットルの硝酸水溶液20mlを混合し、圧力容器に封入した。その圧力容器をオープンにて約37分かけて200℃に加熱し、その状況で10分間静置した。静置後の硝酸水溶液中のセシウムは4.42ppbであった。これらが全て土壌から抽出されたと考えられる。これらが土壌中に存在した際の濃度は2.45ppmと計算される。

実施例4~実施例6により、温度を上昇させることにより、より効率的にセシウムの土壌からの抽出が可能となることがわかる。また、100℃以上の温度とすることにより、より効果的にセシウムを抽出することが可能となる。

10

## 【 0 0 2 3 】

( 実施例 7 )

酸濃度の低減は、吸着材の吸着能にもよい効果をもたらす。1、3、5モル/リットルの硝酸及び硫酸を利用し、土壌からセシウムを抽出した酸性のセシウム抽出液を作成した。それらのセシウム濃度 $C_i$ (ppb)を測定したその抽出液2mlに、0.1重量%プルシアンブルーナノ粒子(WOによって作成)水溶液10mlを添加し、遠心分離器にてナノ粒子を沈殿させ、上澄みを採取した。採取した上澄みのセシウム濃度 $C_f$ (ppb)を測定した。これらから、分配係数 $K_d$ を計算した。 $K_d$ は、吸着材の吸着能を示すものであり、大きい方がより吸着能が高い。

20

## 【 0 0 2 4 】

【表1】

酸の種類及び濃度	吸着前濃度(ppb)	吸着後濃度(ppb)	吸着率(%)	分配係数(mL/g)
硝酸 1モル/L	78	9	88	15361
硝酸 3モル/L	169	94	44	1606
硝酸 5モル/L	203	158	22	593
硫酸 1モル/L	109	16	84	11318
硫酸 3モル/L	199	58	70	4835
硫酸 5モル/L	231	82	64	3607

30

## 【 0 0 2 5 】

これより、酸濃度が高いほど分配係数が小さく、プルシアンブルーのセシウム吸着が抑えられていることがわかる。よって、本発明により酸濃度を低減させることは、廃棄物処理の観点からも重要である。

## 【 0 0 2 6 】

( 実施例 8 )

本法により、土壌からセシウムを抽出することで、処理後の土壌利用が可能となる。0.1モル硝酸を用いて土壌からのセシウムの抽出を行い、その土壌サンプル15グラム(14.13ml)を40mlの純水で洗浄した。その後、pHを土壌サンプルに80mlの純水を加え攪拌した後、測定した。土壌に残留する酸濃度は、洗浄により、pH3程度となり、土壌中に残留する硝酸量は、394ppmと計算される。これは、5センチ作土1平方メートル(50リットル)あたり、0.33モルに相当し、これを中和するための消石灰(水酸化カルシウム)は、13gと計算される。通常消石灰施肥が1平方メートルあたり60g~120gであるため、残留酸を十分に中和可能である。

40

## 【 0 0 2 7 】

【表 2】

純水洗浄後の 土壌の pH	硝酸含有量 ppm	Ca(OH) <sub>2</sub> 必要量 g
2.9	394	13

【産業上の利用可能性】

【0028】

放射性セシウムに汚染された土壌は、農地、校庭、空き地など、多様にわたる。本発明は、これらの除染に大きな効果を発揮すると期待される。また、汚泥やその焼却灰なども、各種土壌由来の酸化物にセシウムが吸着していると考えられ、同様の利用が可能である。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 田中 寿  
茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
- (72)発明者 ドゥルガ パラジュリ  
茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
- (72)発明者 渡邊 雅之  
茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 独立行政法人日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター 原子力科学研究所内
- (72)発明者 有阪 真  
茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 独立行政法人日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター 原子力科学研究所内