

加熱化学処理法による土壌・粘土鉱物からのセシウム揮発除去と揮発メカニズムの推定

竹田 尚弘^{1*}、小倉 正裕¹、藤原 大²、倉持 秀敏²、大迫 政浩²

¹ 株式会社神鋼環境ソリューション (〒 651-2241 兵庫県神戸市西区室谷 1-1-4)

² 国立研究開発法人国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター

(〒 305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2)

Decontamination of Radioactive Cesium from Contaminated Soil and Clay Mineral by a Thermal-chemical Treatment Method and Prediction of its Decontamination Mechanism

Naohiro TAKEDA^{1*}, Masahiro OGURA¹, Hiroshi FUJIWARA²,
Hidetoshi KURAMOCHI², and Masahiro OSAKO²

¹Kobelco Eco-Solutions CO., LTD. (1-1-4 Murotani, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651-2241, Japan)

²National Institute for Environmental Studies (16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, Japan)

Summary

A thermal treatment in the presence of sodium chloride (NaCl) and calcium carbonate (CaCO₃) at a middle temperature of 1000 to 1100 °C is useful for decontamination and volume reduction of radioactively contaminated materials. This method is different from the conventional chloride volatilization using calcium chloride. Therefore, the volatilization mechanism of radioactive cesium (r-Cs) is not clarified. In this study, we applied the thermal-chemical treatment to a model of contaminated soil, which was mainly composed of vermiculite (one of clay minerals) containing stable Cs. In addition, we investigated its volatilization mechanism based on X-ray diffraction analysis of treated samples and TG-DSC-MS analysis of the thermal treatments. Heating up to more than 1000 °C and addition of NaCl and CaCO₃ are required to diminish key mineral phases in the model, resulting in volatilizing Cs sufficiently. We suggested the possibility that Cs was volatilized together with NaCl gas from its molten salt. Furthermore, we applied this thermal-chemical treatment to actual soil contaminated by r-Cs. The relevant removal ratio for r-Cs was obtained. This demonstrated that r-Cs was successfully decontaminated by the thermal-chemical treatment even though the soil included only a small amount of vermiculite.

Key Words: Radioactive cesium, Clay mineral, Thermal treatment, Volume reduction, Decontamination technique

1. はじめに

2011年3月11日に発生した東日本大震災は、東京電力福島第一原子力発電所での事故に伴う、放射性物質による汚染問題を引き起こした。除染に伴い、放射性物質に汚染された除去土壌や除染廃棄物(以下、除去土壌等)が発生しているが、現時点でこれらの最終処分場の選定及び処分方法を明らかにすることは困難であるため、最終処分するまでの間、最長30年間中間貯蔵施設で保管することとなっている。しかし、その量は最大2,200万m³(東京ドーム18杯分)と見積

もられており¹⁾、30年後の県外最終処分を考慮すると、安全性、経済性の観点からも処分量低減のため除去土壌等の減容が求められている。国は、2015年7月に「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」を設置し、除去土壌等の減容・再生利用に関する技術開発ならびに減容処理後の浄化物の再生利用を推し進めており、処理後に得られる8,000 Bq/kg以下の浄化物を管理主体や責任主体が明確となっている一定の公共事業等に限定し再生利用する方針を打ち出している²⁾。

*Corresponding author: TEL: 078-992-6525, FAX: 078-992-6504, E-mail: n.takeda@kobelco-eco.co.jp

除去土壌を対象とした主な減容技術としては、放射性セシウム（以下Cs）を多く含む細粒分と粗粒分を分離する「分級技術」、土壌自体から放射性Csを分離する「化学処理技術」、「熱処理技術」などが挙げられる。

分級技術は放射性Csが細粒分に吸着しやすいという特性を利用してCs濃度が高い細粒分を分別し放射性Csを除去する技術である。本技術は重金属汚染土壌等での処理実績があり、安価で大量処理が可能であるが、細粒分自体の減容処理はできないため、細粒分の割合が多い粘性土では除去率の低下の課題があり細粒分を多く含む土壌への適用は難しい³⁾。

また、化学処理技術は、土壌を酸などの液体を使用して処理することで放射性Csを液体中へ抽出し除去する技術であり、分級処理と比較して分離の効率が高く、砂質土に加え粘性土にも効果が期待されるが、分離後の土壌に含まれる溶媒の処理や土壌中粘土鉱物の種類、Csが吸着してからの経過時間等によって放射性Cs除染効果に差があることが課題である⁴⁻⁷⁾。

土壌の性質の影響を受けにくい減容処理技術としては熱処理技術が開発されており、土壌に薬剤を添加の上、加熱処理して放射性Csを揮発させる焼成法、溶融法⁸⁾や、放射性Csを揮発させず抽出と水洗浄により除去する方法などがある。これまで開発された技術としては、技術の提案者による呼称に基づき、昇華法⁹⁾、加熱化学処理法¹⁰⁻¹²⁾、低圧昇華法¹³⁾（以上、焼成法に分類）、溶融法¹⁴⁾（同溶融法）、溶融塩法^{15,16)}（抽出・水洗浄）などが挙げられる。

昇華法は、薬剤を添加し土壌の溶融温度を上昇させ、1300℃の高温下で溶融させずに放射性Csを揮発させる技術であり、一方で溶融法は1350℃の高温下で土壌を溶融させて放射性Csを揮発分離させる技術、また、低圧昇華法は薬剤を添加の上14 Paの真空下700℃で放射性Csを揮発分離させる技術である。溶融塩法は、塩化物の共晶組成溶融塩の存在下、比較的低温である700～800℃で放射性Csを抽出させ水洗浄で分離させる技術であり、加熱化学処理法は、塩化ナトリウムと炭酸カルシウムを組み合わせた薬剤を使用し、前述のそれぞれの処理法の間温度である1000℃で放射性Csを揮発分離させる技術である。

著者らはこれまでに、放射性Csが含まれる土壌を対象とした加熱化学処理によるCs除去・減容技術を開発してきたが、使用している薬剤が塩化揮発法で一般的に使用される塩化カ

ルシウムとは異なっており、そのCs揮発除去メカニズムは詳しく解明できていない。土壌中の放射性Csは粘土鉱物の層間に現れるフレイド・エッジ・サイト(Frayed Edge Site、以下FES)と呼ばれる部位に選択的に吸着し固定化され、特にパーミキュライトや風化雲母等の2:1型層状ケイ酸塩鉱物に偏在すると考えられている¹⁷⁻¹⁹⁾。このため、実汚染土壌とは異なり構造や性状等が明らかなこれらの粘土鉱物に対象を絞り、安定性Csを添加した模擬粘土鉱物に対して加熱化学処理を適用し、結晶構造変化ならびにCs揮発挙動を解析することで、Csの揮発除去メカニズムについて推定した。また、これらの結果を基に実汚染土壌に対して加熱化学処理を適用した結果について報告する。

2. 試験方法

(1) 試料

粘土鉱物試料は、南アフリカ・パラボラ産パーミキュライト（昭和KDE株式会社製）を使用した。同試料は水和黒雲母（Hydrobiotite）、苦土蛭石（Vermiculite）、その他雲母族（Mica group）等の混合物であることから、試料の均一性を確保するため粉碎したものを使用した²⁰⁾。

この粘土鉱物の陽イオン交換容量(Cation Exchange Capacity、以下CEC)の分析を実施した。分析法はセミマイクロショーレンベルガー法を用いた。

放射性Cs汚染土壌においては放射性Cs濃度が10万Bq/kgでもCsは30 ng/kg(30 ppt)と極少量しか含まれていないが、同濃度では種々の分析が困難であるため、粘土鉱物中のCs濃度が1%となるように安定性Cs試薬を添加し、Cs模擬汚染試料を調製した。すなわち、安定性Cs試薬としては、水酸化セシウム・一水和物(Rockwood Lithium GmbH, 99.95%)を添加した。Cs濃度200 mg/Lの水溶液を調製し、粘土鉱物10gとCs水溶液を固液比1:50の割合で室温にて24時間、スターラーを用いて攪拌混合し、Csを吸着させた。混合後、遠心分離、減圧ろ過にて固液分離し、得られたろ過残渣を熱変性に配慮して90℃で24時間乾燥させた後、団粒化した試料を解砕してCs模擬汚染試料（以下、模擬試料）とした。得られた模擬試料ならびにろ液のCs濃度を分析し、式1に従いCs吸着率を算出した。

$$Cs \text{ 吸着率 } [\%] = \left(1 - \frac{\left(\frac{\text{ろ液回収量 [mL]}}{1000} + \frac{\text{ろ過残渣回収量 [g]}}{1000} \times \frac{\text{ろ過残渣含水率 } [\%]}{100} \times \frac{1}{\text{ろ液密度 [g/mL]}} \right) \times \text{ろ液のCs濃度 [mg/L]}}{\frac{\text{Cs水溶液量 [mL]}}{1000} \times \text{Cs水溶液のCs濃度 [mg/L]}} \right) \times 100$$

..... (式1)

(2) Cs 吸着固定化確認

粘土鉱物中Csの吸着固定化形態ならびに水洗浄や化学洗浄によるCs除去効果を確認するため、模擬試料の逐次抽出試験を行った。試験は水溶態抽出試験(純水による抽出)およびイオン交換態抽出試験(1M酢酸アンモニウムによる抽出)を実

$$\text{Cs 溶出率}[\%] = \frac{\frac{\text{各溶出液量 [mL]}}{1000} \times \text{各溶出液の Cs 濃度 [mg/L]}}{\frac{\text{模擬試料量 [g]}}{1000} \times \text{模擬試料の Cs 濃度 [mg/kg]}} \times 100 \quad \dots\dots\dots \text{(式 2)}$$

(3) 加熱化学処理試験

a) 試験方法

模擬試料にCs揮発補助剤として塩化ナトリウム(和光純薬工業株式会社、一級、以下NaCl)を、Cs脱着促進剤として炭酸カルシウム(丸尾カルシウム株式会社、重質、以下CaCO₃)の2種類の添加剤を加え、容器に入れて十分に混合し処理対象試料を調製した。

加熱試験装置は写真1に示す小型管状炉を用いた。所定温

度に加熱した石英管(内径φ28mm)中にキャリアガスとして空気を0.5L/minで導入し、処理対象試料(3g/バッチ)を入れ重量を測定した磁性ポート(16×12×80mm)を石英管中央に導入し、60分保持した。60分経過後磁性ポートを取り出し、デシケータ中で常温まで自然冷却後、処理後試料の重量を測定した。

得られた溶出液のCs濃度を分析し、式2に従い各Cs形態におけるCs溶出率を算出した。

度に加熱した石英管(内径φ28mm)中にキャリアガスとして空気を0.5L/minで導入し、処理対象試料(3g/バッチ)を入れ重量を測定した磁性ポート(16×12×80mm)を石英管中央に導入し、60分保持した。60分経過後磁性ポートを取り出し、デシケータ中で常温まで自然冷却後、処理後試料の重量を測定した。

得られた処理後試料はCs濃度を分析し、式3よりCs除去率を算出した。

$$\text{Cs 除去率}[\%] = \left(1 - \frac{\frac{\text{処理後試料量 [g]}}{1000} \times \text{処理後試料の Cs 濃度 [mg/kg]}}{\frac{\text{模擬試料量 [g]}}{1000} \times \text{模擬試料の Cs 濃度 [mg/kg]}} \right) \times 100 \quad \dots\dots\dots \text{(式 3)}$$

b) 試験条件

試験条件を表1に示す。まずは模擬試料単独(添加剤無し)ならびに模擬試料:CaCO₃:NaCl=70:30:5(乾燥重量ベース)で混合した処理対象試料で、1000℃、60分間加熱処理を実施した(No.1)。なお、この添加剤量の条件は既報¹⁰⁾によ

表1 試験条件

試験 No.	混合割合			加熱条件		試験内容	
	試料	CaCO ₃	NaCl	追加薬剤	温度 (℃)		時間 (分)
1-1	70	0	0	-	1000	60	添加剤有無の影響
1-2	70	30	5	-	1000	60	
2-1	70	30	0	-	1000	60	CaCO ₃ の効果 NaClの効果
2-2	70	0	5	-	1000	60	
3-1					600		温度の影響
3-2					700		
3-3					800		
3-4	70	30	5	-	850	60	
3-5					900		
3-6					1100		
3-7					1200		
4-1	70	0	0		1200		Cs除去率向上を指向
4-2	50	50	10	-	1100	60	
5-1				CaCl ₂ ·2H ₂ O ^{*1}			CaCl ₂ の効果
5-2	70	0	0	44.06 CaCl ₂ ·2H ₂ O ^{*2} 6.28	1000	60	



写真1 小型管状炉

*1: CaCO₃中のCaが等モル量になるようにCaCO₃の代わりにCaCl₂·2H₂Oを添加
*2: NaCl中のClが等モル量になるようにNaClの代わりにCaCl₂·2H₂Oを添加

Na-Cs-Cl-O, 1000 C
 $0 < Cs/(Na+Cs) < 1$

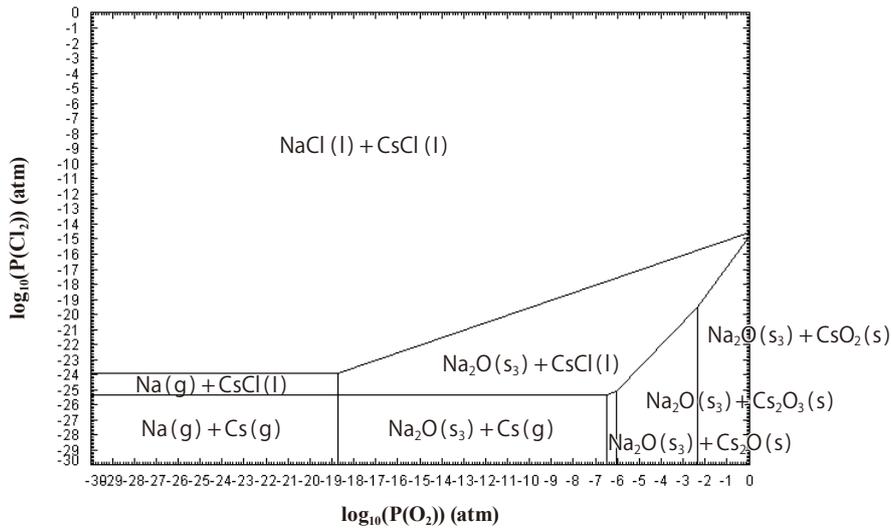


図 1-1 Na-Cs-Cl-O 系ポテンシャル図(1000°C)

Ca-Cs-Cl-O, 1000 C
 $0 < Cs/(Ca+Cs) < 0.5$

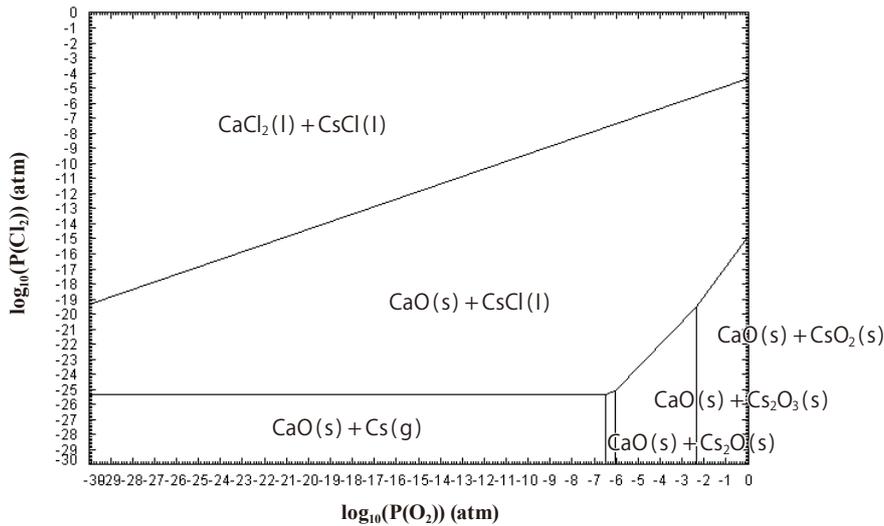


図 1-2 Ca-Cs-Cl-O 系ポテンシャル図(1000°C)

り放射性Cs実汚染土壌にて放射能(放射性Cs)除去率90%以上を達成している条件である。次に添加剤としてCaCO₃、NaClのそれぞれ単独での効果を確認する条件(No.2)、処理温度の影響を確認する条件(No.3)を実施し、最後にCs除去率向上を指向した条件として、加熱温度を上昇(1100°C、1200°C)し添加剤を増量した条件で試験を実施した(No.4)。

また、CaCO₃、NaCl以外の薬剤として、一般的に塩化揮発法で使用される塩化カルシウム(以下CaCl₂)を添加剤として用いた試験を実施した。試験にはCaCl₂・2H₂O(和光純薬工業株式会社製、特級)を用い、その添加量は、CaCO₃中のカルシ

ウムと等モルになる量、ならびにNaCl中の塩素と等モルになる量とし、CaCO₃とNaClを組み合わせた条件との結果を比較した(No.5)。

なお、塩化揮発法とは、CaCl₂を重金属等と反応させて塩化物を形成し、低沸点化して揮発させやすくする方法であり²²⁾、アルカリ金属であるCsも同様の反応により塩化揮発法が適用可能であると想定した。

ここで、熱力学平衡計算ソフトウェアFactsage 6.4を用いて計算したCsと、NaClならびにCaCl₂とのポテンシャル図を図1に示す。これらの結果から、NaClがNaもしくはNa₂Oに変換

表2 模擬試料のCs吸着挙動評価

試料名	基礎特性	Cs 模擬試料調製		Cs 溶出試験	
	CEC (cmol_e/kg)	Cs 吸着率 (%)	模擬試料 Cs 濃度 (ppm)	水溶性 Cs 溶出率 (%)	イオン交換態 Cs 溶出率 (%)
パーミキュライト	21.3	98.2	10,000	1.3	10

される塩素ポテンシャル(P_{Cl_2})の平衡線と、 CaCl_2 が CaO に変換される P_{Cl_2} の平衡線を比較すると、後者の P_{Cl_2} の方が前者よりも高く、 CaCl_2 の方が NaCl よりも塩素化反応の自由エネルギーは低いことがわかり、塩化揮発が起きやすいと考えられる。

(4) 分析

a) Cs 濃度分析

固体試料(模擬試料、処理後試料)は試料を乳鉢で粉碎後、硝酸、過塩素酸ならびにフッ化水素酸の混酸を添加して140～200°Cで加熱して酸分解・蒸発乾固させ、硝酸で溶解・定容し、溶解液を調製した。この溶解液を適宜希釈してICP-MS(アジレント・テクノロジー株式会社、7700)に導入し、内部標準物質として ^{103}Rh を使用して ^{133}Cs 量を定量した。

液体試料(Cs溶出液)は上述の溶解液と同様の方法によりCs濃度を分析した。

b) XRD 分析(X線回折分析)

加熱化学処理による粘土鉱物の結晶構造変化を確認するため、XRD分析を行った。分析試料は模擬試料ならびに加熱化学処理試験(試験No.1, 2, 3)により得られた処理後試料を対象として行った。

XRD測定は、分析試料を乳鉢で粉碎後、株式会社リガク製のMultiFlexを用い、測定角度 $2\theta=3\sim 90^\circ$ 、スキャンスピード $2^\circ/\text{min}$ で行った。X線源はCu-K α 線であり、40 kV、26 mAの条件で測定した。

c) TG-DSC-MS 分析

(熱重量 - 示差走査熱量測定 - 質量分析)

加熱化学処理中の重量および熱量変化、揮発成分を特定す

るため、TG-DSC-MS分析を実施した。

TG-DSC-MS測定は、NETZSCH製のSTD409 CD-Skimmerカップリングシステムを用いた。測定試料は、模擬試料10 mgを試料パン(アルミナ製)に秤量し、その上に所定の混合割合になるように添加剤を秤量して、試料パンの中で薬さじを用いて混合し、調製した。He雰囲気下で、室温から1100°Cまで $20^\circ/\text{min}$ で昇温した。

3. 試験結果と考察

(1) 模擬試料のCs吸着量と溶出量

表2にパーミキュライトに対するCEC分析結果、模擬汚染試料調製におけるCs吸着量評価、模擬試料のCs溶出試験結果を示す。本試験で添加したCs濃度10,000 ppmは、Csモル量は $7.5 \text{ cmol}_e/\text{kg}$ に相当する。パーミキュライトのCEC量は添加したCs量に比較して十分量あり、パーミキュライトは添加したCsの98%以上を吸着していた。

溶出試験の結果、水溶性Cs、イオン交換態Csともに溶出率は低かった。イオン交換態Cs量が少ないことから、FESのようなCs選択性が高くアンモニウムイオンにより容易に交換されない部位に吸着・固定化されたものと推定された。すなわち、模擬試料中のCsは粘土鉱物中に強固に固定化されており、洗浄技術や化学処理では除去が困難であると考えられる。

(2) 加熱化学処理によるCs除去

図2、図3に加熱化学処理における添加剤ならびに加熱温度とCs除去率との関係をそれぞれ示す。

添加剤を添加しない場合のCs除去率は11.1%となり、水溶

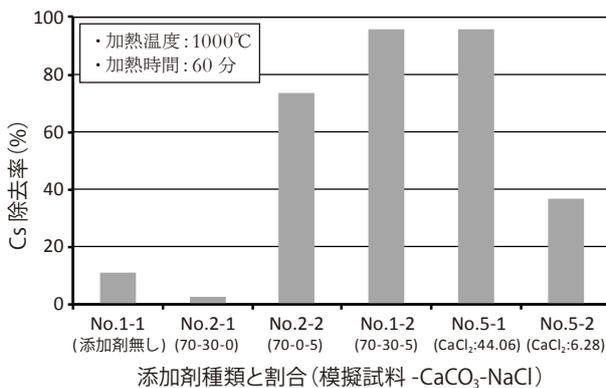


図2 添加剤とCs除去率の関係

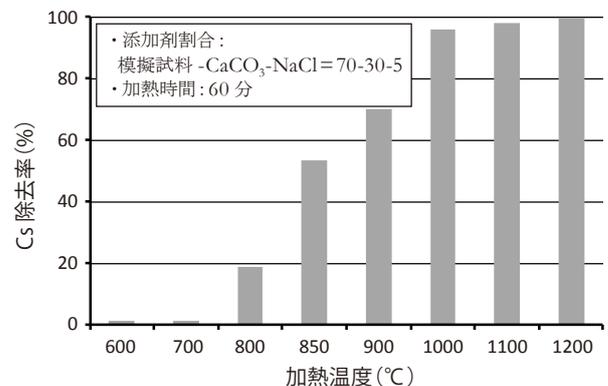


図3 加熱温度とCs除去率の関係

態Csならびにイオン交換態Cs溶出率と同等であったことから、これらの強固に吸着されていないCsが揮発したと考えられる。一方、CaCO₃のみを添加した場合はCs除去率は2.6%と低く、全く添加しない場合よりもCs除去率は低下した。NaClを添加することで73.6%とCsの揮発が確認され、CaCO₃とNaClを組み合わせた結果95.9%のCs除去率が得られた(図2)。この結果から、Csを特に吸着・固定化するバーミキュライトに対して加熱化学処理技術が有効であることを確認した。

加熱温度の影響については、800～900℃の温度域にてCs除去率が向上し、これはNaClの揮発に伴いCsが揮発していることが示唆された。1000℃で90%以上のCs除去率となったが、さらに1200℃まで昇温することで99.9%のCs除去率を達成した(図3)。また、1200℃の高温下で添加剤無しの場合にて試験(No.3-8)を実施したが、Cs除去率は13%と低く、加熱処理だけでは無く2種類の添加剤が必要であることを確認した。

NaClの代わりにCaCl₂・2H₂Oを用いた条件において、塩素が等モルとなる量を添加した場合(No.5-2)ではCs除去率が低かった。塩化揮発法では塩化物イオンが金属と反応し塩化物として揮発するが、CaCl₂より塩素化反応が起こりにくいNaClを用いた場合の方がCs除去率が高くなることから、Csの揮発形態は添加剤から脱離した塩素とCsが反応し塩化セシウムとなり揮発するものではない可能性が示唆された。CaCl₂・2H₂Oを用いる場合は、塩素量として単純に7倍以上のモル量を添加しなければ(No.5-1)、NaClと同等のCs除去率を確保できなかった(図2)。

(3) 加熱化学処理による結晶構造の変化

模擬試料ならびに試験No.1、2で得られた処理後試料のXRD分析結果(添加剤の影響評価)を図4に、試験No.3で得られた処理後試料のXRD分析結果(加熱温度の影響評価)を図5に示す。

添加剤を添加せず、模擬試料を単独で1000℃まで加熱した場合は、VermiculiteとHydrobiotiteのピークは消失しForsteriteが生成したが、Mica groupは残存していた。CaCO₃のみを添加した場合は、添加剤を添加しない場合と同様のピークとなり、添加したCaCO₃がPortlanditeとして残存していた。NaClを添加した場合はMica groupのピークも大きく低下し、ForsteriteやHematiteに変換された。CaCO₃とNaClを組み合わせた場合は、Mica groupのピークは完全に消失し、MonticelliteやMelilite等のカルシウムシリケートが生成された(図4)。結晶構造は主にNaClの効果により変換されると考えられるが、CaCO₃を添加してカルシウムシリケート化を促進させることで、完全に結晶構造を変換することが可能であるとえられる。

また、添加剤を添加した場合においても、加熱温度が900℃以下ではMica groupのピークが残存しておりCs除去率は70%と低いが、1000℃以上でMica groupのピークは完全に消失しており、添加剤存在下にてMica groupの結晶構造を変換するためには1000℃の温度が必要であることを確認した。また、1000℃以上の温度ではMonticelliteやMeliliteが主成分であるが、より高温になるにつれMeliliteが主に生成した(図5)。

これらの結果から、Cs除去率はMica groupのピーク強度

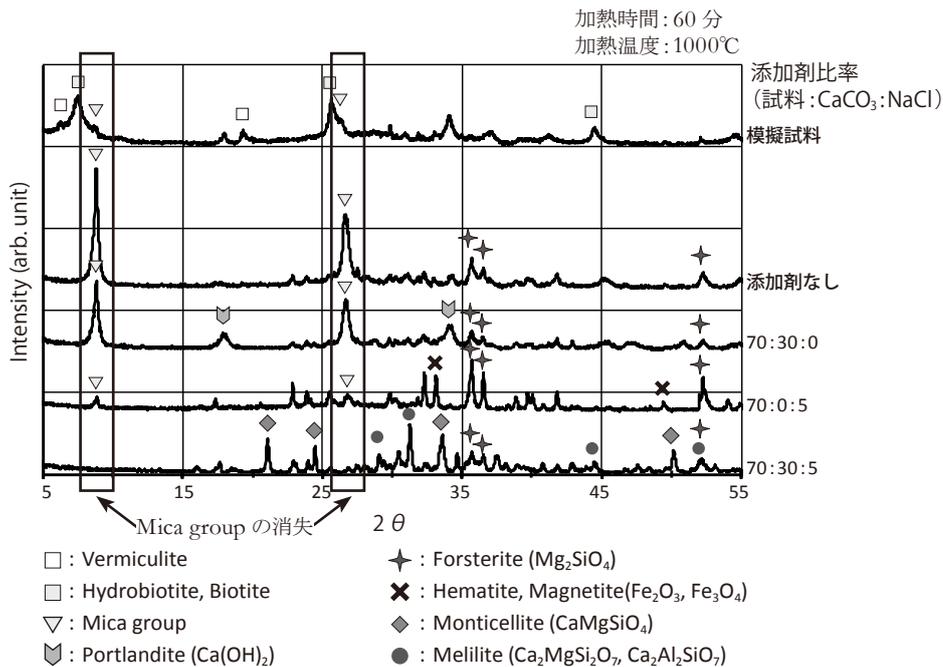


図4 添加剤の違いによる処理後試料の結晶構造比較

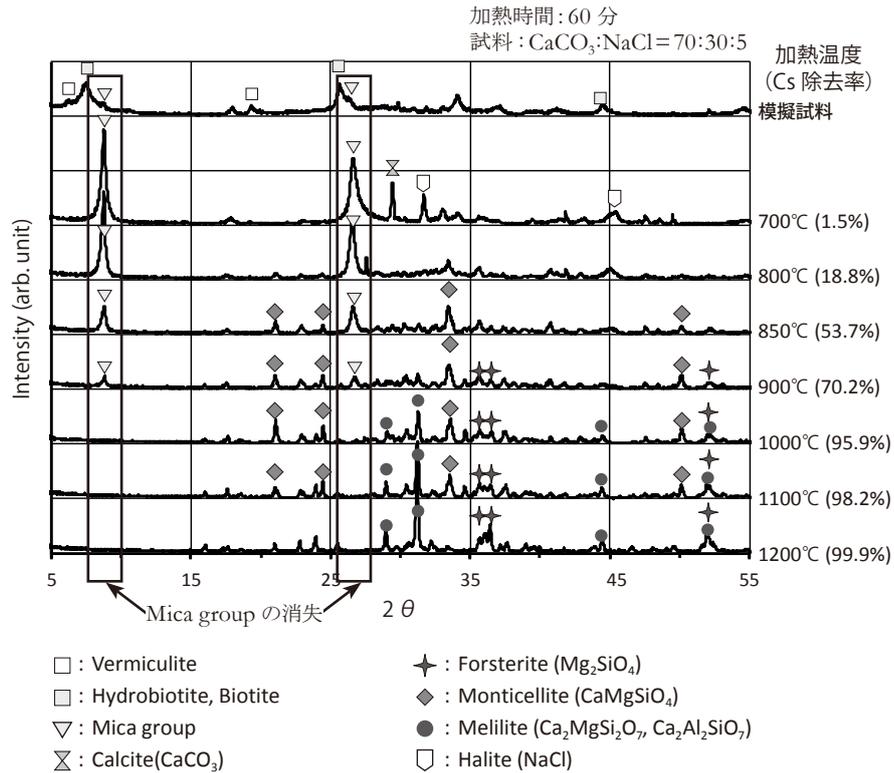


図5 加熱温度の違いによる処理後試料の結晶構造比較

(残存量)と相関があり、Mica groupの結晶構造を完全に変換するためには、1000°C以上の温度域でかつCaCO₃とNaClを組み合わせる必要があることを確認した。

これらの結果から、加熱化学処理の特徴である比較的低温でのCs揮発除去が確認できた。

(4) Csの揮発挙動

高いCs除去率が得られた試験No.1-2の添加剤条件にて、TG-DSC-MS分析を行った。TG-DSCならびに揮発した成分の質量電荷比ごとのMS測定結果を図6に示す。

TG-DSCチャートから二段階で重量減が確認された。600~720°Cの重量減(12.3%)は添加剤のCaCO₃の脱炭酸による重量減少量(12.6%)とおおむね一致した。また720~900°Cの重量減(4.9%)は添加したNaCl量(4.8%)と同量であると共に、DSCチャートから吸熱反応が確認され、MSチャートから800~900°Cでm/z=58(NaCl)の揮発が確認されていることから、NaClの揮発による重量減であると考えられる。さらに、m/z=58(NaCl)の揮発ピークとあわせてm/z=133(Cs)の揮発ピークが確認されており、NaClの揮発がCsの揮発を誘引していると推測された。

この結果から、NaClを用いた場合は800~900°Cの温度域にてNaClの熔融塩が形成され、この熔融塩とCsがともに揮発している可能性が示唆された。また、図3の加熱化学処理の結果と比較すると、800~900°Cの温度域はCs除去率の向上が見られる温度域であり、TG-DSC-MS分析結果と一致した。

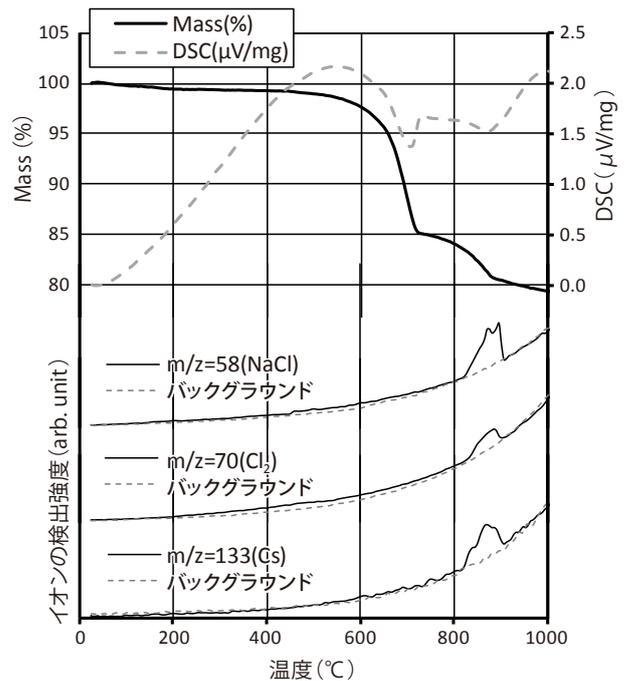


図6 TG-DSC-MSチャート(上: TG-DSC、下: MS)

表3 実汚染土壌の性状

土壌種類	放射能濃度 (Bq/kg-dry)	有機物 (wt%)
除去土壌 A	10,000	0 (土壌のみ)
除去土壌 B	9,300	3.8 (芝生・根)
除去土壌 C	20,100	4.5 (枯葉・草木・根)
除去土壌 D	17,100	0.5 (木片・根)

4. 実汚染土壌への加熱化学処理の適用

(1) 実汚染土壌試料

福島県の土壌には粘土鉱物が10～20%、粘土鉱物中にはパーミキュライトが20～30%含まれている^{23,24)}。これまで、粘土鉱物としてパーミキュライトを対象に加熱化学処理の適用を検討してきたが、実汚染土壌ではパーミキュライトは数%しか含まれていない。そこで、福島県での除染作業で発生した除去土壌を実汚染土壌として用い、加熱化学処理の適用を検討した。実汚染土壌には、放射能濃度や有機物含有量の異なる4種類の除去土壌を用いた(表3)。

(2) 試験方法

写真2に示す小型の回転式加熱試験装置を用い、耐火物被覆したステンレス鋼製の炉心管(内径φ127×300mm)に、汚



写真2 回転式加熱試験装置

染土壌200gに所定の割合で添加剤を混合した混合土壌を装入し、バッチ方式により加熱化学処理を実施した。室温にて試験装置に炉心管を設置後、キャリアガスとして空気を7L/minで流しながら所定温度まで昇温し、所定温度にて60分間保持した後、室温まで冷却して処理後土壌を回収した。排ガスは集じんフィルターおよびガス吸収水を通して放射性物質を捕集した。

試験後、処理前の実汚染土壌ならびに処理後土壌の重量と放射能濃度を測定し、放射能除去率を算出した(式4)。なお、

$$\text{放射能除去率}[\%] = \left(1 - \frac{\frac{\text{処理後土壌量}[\text{g}]}{1000} \times \text{処理後土壌の放射能濃度}[\text{Bq/kg}]}{\frac{\text{実汚染土壌量}[\text{g}]}{1000} \times \text{実汚染土壌の放射能濃度}[\text{Bq/kg}]} \right) \times 100 \dots\dots\dots (式4)$$

放射能濃度はゲルマニウム半導体検出器(ORTEC製 GEM-35、GEM-30、GMX-40)を用いて測定し、¹³⁴Csと¹³⁷Csの合計値を放射能濃度とした。

(3) 試験結果

種々の条件下で実施した加熱化学処理における放射能除去率を表4に示す。

試験No.1-2とNo.6-2、ならびにNo.4-1とNo.6-6を比較した結果、実汚染土壌における放射能除去率は粘土鉱物におけるCs除去率と比較して若干低下するものの、ほぼ同等の除去率を確保できた。また、除去土壌の放射能濃度、ならびに除去土壌に混入する草木等の有機物有無は、加熱化学処理に影響は無いことも確認した。

これらの結果から、パーミキュライトを含む実汚染土壌においても加熱化学処理を適用可能である。

5. おわりに

除染・減容技術の一種である加熱化学処理技術の、粘土鉱物への適用検討ならびに処理物の性状解析を実施した。この結果得られた主要な知見を下記に示す。

- ① 粘土鉱物のうち、Csを特に吸着・固定化するパーミキュライトに対して、加熱化学処理技術が効果的に適用できる。焼成法や熔融法に分離される減容技術と比較して低い処理温度である1000℃にて95.9%、添加剤量増量・高温化(1200℃)により最大99.9%のCs除去率を得た。
- ② Csを十分に除去するためには、パーミキュライト中のMica groupピークが消失する条件が必要であり、加熱温度は最低1000℃必要であること、添加剤としてNaClだけで無くCaCO₃と併用する必要があることが明らかとなった。
- ③ 加熱化学処理によるCsの揮発メカニズムは、NaClから脱離した塩素とCsが反応し塩化セシウムとなり揮発する

表4 試験条件と結果

試験 No.	土壌	混合割合			加熱条件		放射能除去率 (%)
		土壌	CaCO ₃	NaCl	温度 (°C)	時間 (分)	
6-1	除去土壌 A	80	20	5	1000	60	85.8
6-2		70	30	5			91.4
6-3		50	50	5			94.2
6-4		70	30	10	1100		97.3
6-5		50	50	5			97.3
6-6		50	50	10			98.3
7	除去土壌 B	70	30	5	1000	60	91.0
8	除去土壌 C	70	30	5	1000	60	88.8
9	除去土壌 D	70	30	5	1000	60	93.4

ものではなく、NaClの溶解塩とCsがともに揮発している可能性が示唆された。

また、実汚染土壌に加熱化学処理技術を適用した結果、パーミキュライトにおけるCs除去率とほぼ同等の放射能除去率が得られ、パーミキュライトを含む実汚染土壌においても加熱化学処理が適用可能であることを確認した。

参考文献

- 「除去土壌等の中間貯蔵施設の案について」環境省 HP (http://josen.env.go.jp/chukanchozou/action/acceptance_request/pdf/draft_131214.pdf), 2016年5月閲覧.
- 「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」環境省 HP (https://josen.env.go.jp/chukanchozou/facility/effort/investigative_commission/), 2016年5月閲覧.
- 中島 卓夫, 田澤 龍三, 小竹 茂夫, 中島 広志, 宮越 靖宏: 除去土壌の再生利用とその効果に関する検討. 第21回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, 291-296 (2015).
- 阿部 紘子, 井上 由樹, 下田 千晶, 中村 秀樹, 田嶋 直樹, 金子 昌章, 三倉 通孝, 福島 正, 高倉 恵太, 藤原 俊六郎, 竹迫 紘: 粘土鉱物組成と化学的除染による放射性セシウム除去率の関係. 第4回環境放射能除染研究発表会要旨集, 40 (2015).
- 竹下 健二, 高橋 秀治, 稲葉 優介: 高効率・高減容セシウム回収システムの構築. 第4回環境放射能除染研究発表会要旨集, 19 (2015).
- 高橋 勇介, 藤井 隆夫, 島 長義, 石井 和之, 工藤 一秋, 立間 徹, 藤田 洋崇, 佐藤 理夫, 迫田 章義: 汚染土壌からの放射性セシウムの除去・回収. 生産研究, **66**, 403-409 (2014).
- 佐藤 理夫, 佐藤 諒, 菅野 大樹, 島 長義: 薬品を用いた熱処理による汚染土壌の放射性セシウム除去の検討. 化学工学会第80年会研究発表講演要旨集, XD303 (2015).
- 国立環境研究所: 「放射性Csを含む除去土壌等の熱処理に関する技術評価」, 国立研究開発法人 国立環境研究所 HP (http://www.nies.go.jp/shinsai/cs_heat-treatment_201510.pdf), 2016年5月閲覧.
- 本間 健一, 高野 博幸, 三浦 啓一, 佐々木 忠志, 木村 武, 万福 裕造: 放射性セシウムで汚染された土壌からの熱処理によるセシウム除去. 粘土科学, **52**, 71-73 (2014).
- 竹田 尚弘, 藤原 大, 小倉 正裕, 井出 昇明, 倉持 秀敏, 野村 和孝, 大迫 政浩: 除去土壌からのセシウム揮発除去と減容化. 第3回環境放射能除染研究発表会要旨集. 135 (2014).
- 大山 将, 中島 卓夫, 松生 隆司: 放射性セシウム含有土壌の加熱処理に関する基礎検討(その2). 第20回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, S2-23 (2014).
- B. P. Spalding: Volatilization of cesium-137 from soil with chloride amendments during heating and vitrification. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1116-1123 (1994).
- 下山 巖, 平尾 法恵, 馬場 祐治, 和泉 寿範, 岡本 芳浩, 矢板 毅, 鈴木 伸一: 低圧昇華法による粘土鉱物からのCs除去. 第4回環境放射能除染研究発表会要旨集, 31 (2015).
- 釜田 陽介, 阿部 清一, 川本 克也, 由井 和子, 倉持 秀敏, 大迫 政浩: 溶解技術による土壌等からのセシウム熱分離に関するプラント実証試験評価. 環境放射能除染学会誌, **3**, 49-64 (2015).

- 15) 原田 幸明：溶融塩法による土壌からのセシウムの抽出。ケミカルエンジニアリング, **59**, 84-89 (2014).
- 16) 西崎吉彦, 市川誠吾, 濱利雄, 福土静治, 伊藤貴康, 高橋俊之：低融点塩化物を利用した分離促進剤のセシウム除去効果 (第2報). 第26回廃棄物資源循環学会研究発表会講演原稿 2015, 379-380 (2015).
- 17) A. Nakao, Y. Thiry, S. Funakawa, T. Kosaki: Characterization of the frayed edge site of micaceous minerals in soil clays influenced by different pedogenetic conditions in Japan and northern Thailand. *Soil Sci. Plant Nutr*, **54**, 479-489 (2008).
- 18) 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).
- 19) 小暮 敏博: 土壌中で放射性Csはどのような物質に固定されているのか. *Isotope News*, **734** (6), 29-33 (2015).
- 20) 宮脇 律郎, 佐野 貴司, 門馬 鋼一, 小暮 敏博, 菊池 亮佑, 大橋 文彦, 上原 誠一郎, 佐藤 努, 鈴木 正哉, 山田 裕久, 八田 珠郎, 後内 貴胤, 山崎 淳司: 南アフリカ・パラボラ産蛭石 (粘土学会参考資料候補). 粘土科学討論会講演要旨集, **59**, 40-41 (2015).
- 21) 肴倉 宏史, 石森 洋行: 廃棄物等からの放射性セシウムの溶出特性と溶出試験. 廃棄物資源循環学会誌, **24**, 274-280 (2013).
- 22) 村田 徳治: 「廃棄物のやさしい化学, 第I巻有害物質の巻」, pp. 50, 日報, 東京 (1989).
- 23) 鈴木 創三, 光山 拓実, 田中 治夫: 「バーミキュライト固定態セシウムのMg-有機酸による溶出」. 国立大学法人東京農工大学 科学技術展 2014 HP (http://web.tuat.ac.jp/~kagiten/2014/pdf/program/fuchu/E/E_suzuki.pdf). 2016年5月閲覧.
- 24) 農業環境研究成果情報「第13集: わが国の低地土壌における粘土鉱物組成の類型化と地域的特徴」, 国立研究開発法人 農業環境技術研究所 HP (http://www.niaes.affrc.go.jp/sinfo/result/result13/result13_02.html), 2016年5月閲覧.

2016年5月31日受付

2016年8月1日受理

和文要約

除去土壌を対象とした減容技術の一つである加熱化学処理技術は、薬剤として塩化ナトリウムと炭酸カルシウムを添加し1000～1100℃の中温域にて加熱処理する技術であるが、使用している薬剤が塩化揮発法で一般的に使用される塩化カルシウムとは異なっており、そのCs揮発除去メカニズムは解明されていない。そこで、土壌中に存在する粘土鉱物の一種であるバーミキュライトに安定性Csを添加して加熱化学処理を適用し、X線回折分析ならびにTG-DSC-MS分析にて結晶構造変化とCs揮発挙動を解析して揮発除去メカニズムを推定した。その結果、Csを十分に除去するためには粘土鉱物の結晶構造が消失する必要があり、その温度として最低1000℃が必要であること、塩化ナトリウムと炭酸カルシウムの併用が必要であることが明らかとなった。さらに、Csの揮発メカニズムは一般的な塩化揮発法ではなく塩化ナトリウムの溶融塩とともに揮発している可能性が示唆された。また、実汚染土壌に加熱化学処理を適用した結果、粘土鉱物と同等の放射能除去率が得られ、Csは環境中で実汚染土壌中に数%存在すると考えられるバーミキュライトに移行し、これを加熱化学処理することで放射能を除去できたと考えられた。

