

焼成技術を活用した汚染土壌の再利用に関する研究

常世田 和彦^{1*}、山田 一夫¹、本間 健一²、市村 高央²、
石田 泰之²、高野 博幸²、万福 裕造³、大迫 政浩¹

¹ 国立研究開発法人 国立環境研究所 福島支部 (〒 963-7700 福島県田村郡三春町深作 10-2)

² 太平洋セメント株式会社 中央研究所 (〒 285-8655 千葉県佐倉市大作 2-4-2)

³ 国立研究開発法人 農業・食品産業技術総合研究機構 農業環境変動研究センター
(〒 305-8604 茨城県つくば市観音台 3-1-3)

Study on Reuse of Soil Contaminated with Radio-Cesium Using Calcination Technology

Kazuhiko TOKOYODA^{1*}, Kazuo YAMADA¹, Kenichi HONMA², Takao ICHIMURA²,
Yasuyuki ISHIDA², Hiroyuki TAKANO², Yuzo MANPUKU³, and Masahiro OSAKO¹

¹ National Institute for Environmental Studies (10-2 Fukasaku, Miharu, Fukushima 963-7700, Japan)

² Taiheiyo Cement Corporation (2-4-2, Osaku, Sakura, Chiba 285-8655, Japan)

³ National Agriculture and Food Research Organization (2-1-18, Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8604, Japan)

Summary

By using a calcination technology, the thermal volume reduction of contaminated soil by radio-cesium (r-Cs) and its recycle as cement of clearance level less than 100 Bq/kg has been investigated. For the experiments, actual contaminated soil removed for decontamination (removed soil) was used and the evaporation properties were investigated. The chemical composition of removed soil was adjusted as that of Portland cement and calcium chloride was added in order to evaporate r-Cs and calcined. When the calcination temperature was increased over 1300°C, the concentration of r-Cs in calcined product was lowered than the clearance level and became non-detective and more than 99% was successfully removed. The remained amount of free lime that is an indicator of the formation of Portland cement components decreased with temperature increase and at over 1450°C, it was reduced to an acceptable level less than 1%. The phase composition of calcined material was confirmed to be normal Portland cement clinker mineral by X-ray diffraction / Rietveld analysis. Furthermore, it was found that the r-Cs concentration in the clarified material can be volatilized to the clearance level even without the addition of calcium chloride and this suggests the possibility of reduction of the amount of fly ash by-products being concentrated by r-Cs. Based on this finding, 100 kg order of Portland cement clinker was produced from imitated soil by using a pilot scale kiln. As a result, the similar level of Cs removal ratio was obtained to the case of actual removed soil. From the calcined products, Portland cement was produced by adding gypsum and grinding. The performance of produced Portland cement was evaluated and satisfied every specification of relating JIS.

Key Words: Radio-cesium, Calcination technology, Reuse

1. はじめに

2011年3月11日に発生した東日本大震災に伴う東京電力福島第一原子力発電所の事故は、放射性物質による環境汚染を引き起こした。政府の環境中の放射線量率を低減する方針により、種々の除染が実施されてきた。この除染により放射性物質に汚染された土壌等が除去され除染廃棄物（以下、除去

土壌）となり、放射性物質に汚染された可燃物は焼却され放射性物質が濃縮した焼却灰（以下、除去土壌等）が発生した。除去土壌等は、30年以内（2047年まで）の福島県外最終処分に向け中間貯蔵施設に一時保管されるが、県外最終処分を考慮し減容化が求められている。減容化は、異物除去、分級、高度分級、洗浄選別、可燃物の焼却等の様々な手法により行

*Corresponding author: TEL: 0247-61-6114, E-mail: tokoyoda.kazuhiko@nies.go.jp

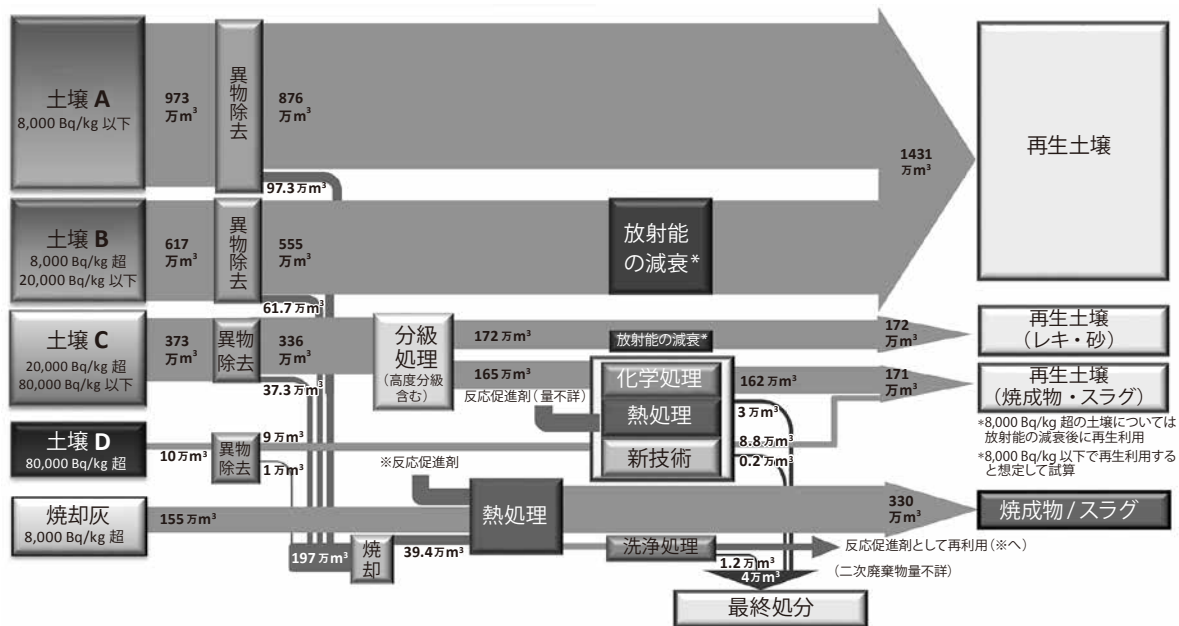


図1 各種減容化による最終処分量の試算結果（環境省報告）

出典：「中間貯蔵施設における可燃性除染廃棄物等の減容化施設検討会（第1回）」の資料（環境省）
http://josen.env.go.jp/chukanchozou/action/investigative_commission/pdf/volume_reduction_170424.pdf
 転載許可済み

われるが、更なる効果的な減容化技術として熱処理が考えられている。環境省の試算ではすべての除去土壌等を熱処理した場合、2128万 m^3 を10万 m^3 まで減容可能と報告されており、特に放射線量率の高い土壌や焼却灰の減容化については、熱処理技術を適用することで大きな減容効果があることが示されている（図1）。なお、福島第一原子力発電所外においては、汚染源となる放射性物質として、放射性Cs（以下、r-Cs）のみを考慮すればよいことが分かっている。さらに減容化とは、r-Csを含有し廃棄する対象となる物質の量を減らすことであるが、減容化処理によって浄化された焼成物やスラグは増加することもある。

熱処理技術としては、除去土壌等に反応促進剤を添加し、加熱処理してr-Csを揮発させる焼成法や溶融法などがある。これまでに開発されてきた技術として、焼成法に分類される昇華法¹⁾、加熱化学処理法²⁾、低圧昇華法³⁾や溶融法に分類される表面溶融法⁴⁾、ガス化溶融法⁵⁾などが挙げられる。昇華法は、除去土壌等を高温で溶解しないようカルシウム（以下、Ca）源および塩素（以下、Cl）源を添加し1300℃以上で熱処理することによりr-Csを揮発、分離させる技術である。加熱化学処理法は、塩化揮発剤として塩化ナトリウム（以下、NaCl）と炭酸カルシウム（以下、 CaCO_3 ）を添加し、1000～1200℃と昇華法に比べ低い温度でr-Csを揮発、分離する方法である。また低圧昇華法は、薬剤を添加し、14 Paの減圧下700℃でr-Csを揮発、分離する方法である。表面溶融法は、1350℃以上の高温下で除去土壌等を溶融させてr-Csを揮発、分離させる技術であり、ガス化溶融法は、Cs揮発促進剤とし

て塩化カルシウム（以下、 CaCl_2 ）を添加し、1300～1650℃の高温還元雰囲気中でガス化溶融させることで揮発、分離させる方法である。これら熱処理技術はr-Csを塩化揮発させ、高温ガス中の気体から凝縮させ、固体の塩化セシウム（以下、 CsCl ）として回収する方法であり、各熱処理による生成物は、土工資材としての利用が見込まれている。なお、熱処理により除去されるのはr-Csだけではなく、除去土壌等に0.1～10 mg/kg程度含有すると推定される安定Cs、さらにはカリウム（以下、K）などのアルカリ金属も一緒に除去される。これらは塩化カリウム（以下、 KCl ）を主体とし、微量の CsCl を含有する飛灰として回収される。少なくとも当面、副産する飛灰は廃棄することになると考えられるため、その量は少ないことが望ましい。

一方で、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生成物の再生利用を推し進めている。処理後に得られる8,000 Bq/kg以下の生成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て再利用する方針であり、実証事業も開始された⁶⁾。

土壌や焼却灰中のr-Csには水溶性成分と非水溶性成分があり、非水溶性成分は、土壌中では雲母類の風化に伴う膨潤層およびフレイド・エッジ⁷⁾に、焼却灰中では（アルミノ）珪酸塩⁸⁾に含有されていると推定される。熱処理によりここからr-Csを除去するには、イオン交換しえるカチオンとしてCaを添加し、その上で、Csを揮発させるClを添加することが有効

であると推定される。この観点からは、より多量のCaを添加することが有効であると考えられ⁹⁾、その究極の形がポルトランドセメント(以下、セメント)である。セメントはセメントクリンカと呼ばれる焼成物に適量の石膏を添加、粉碎して製造することができる。そこで本研究では、焼成技術を用い、除去土壌等の成分を調整し、焼成による生成物、すなわちセメントクリンカとし、r-Csを除去することを目指した。研究は二つのシリーズの実験により実施した。一つは、焼成技術の一つである昇華法に着目し、焼成物をクリアランスレベルのセメントクリンカとすることを目的に、実除去土壌を用いr-Csの揮発特性に関して小型回転式電気炉による検討を行った基礎実験である。基礎実験では、r-Csを除去できる条件の検討とともに、セメントクリンカが生成する条件の検討も行った。小型回転式電気炉による実験では試料量が10 g程度に留まるため、セメントクリンカの特性評価は行ったが、セメントの性能を確認ができる量のセメントクリンカを製造することはできない。そこでもう一つ、これらの結果を基に100 kg単位のセメントクリンカを製造して、セメントとしての性能評価を試みた。この際、必要な量の実汚染物を利用することは周辺環境の汚染防護の観点から困難であるため、安定Csを添加した模擬除去土壌を用いた。

2. 実汚染物を用いた基礎実験

(1) 実験条件

a) 試料

実験に用いた試料は、福島県内で発生した宅地土壌とため池除去物である。いずれの試料も、100℃で24時間乾燥後、目開き5.6 mmの篩で粗粒の岩石粒子等を除去した後、振動カップミル(フリッチュ製、P-9)にて粉碎したものを使用した。これはr-Csが微粒分に濃縮していると考えられるためである。

表1 宅地土壌およびため池除去物中の水分量およびCs濃度

	水分 (%)	r-Cs濃度(Bq/kg-乾)			安定Cs濃度 (mg/kg-乾)
		¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs	合計	
宅地土壌	16.4	334	2,184	2,482	4.4
ため池 除去物	64.2	1,265	8,028	9,293	5.5

表2 宅地土壌およびため池除去物の化学組成

	乾燥後の化学組成(mass%)											合計
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	強熱減量	
宅地土壌	67.34	15.95	5.26	3.02	1.45	0.01	2.52	2.37	0.16	0.00	1.11	99.18
ため池 除去物	43.50	19.87	9.84	2.06	1.59	0.46	1.01	1.49	0.50	0.00	17.80	98.12

注1) セメントの材料科学においては、C=CaO、S=SiO₂、A=Al₂O₃、F=Fe₂O₃という略号を用いる慣習である。

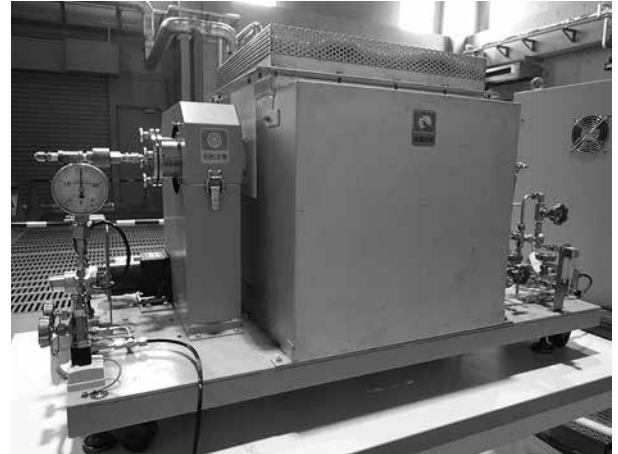


写真1 小型回転式電気炉

粉碎後試料は、Cs濃度と主要な化学組成を測定し、セメント化試料に供した。表1に水分量およびCs濃度、表2に乾燥後の化学組成を示す。

これにCa源として酸化カルシウム(和光純薬工業、生石灰、98+%、以下CaO)、Cl源としてCaCl₂(和光純薬工業、95+%)を添加し、セメントクリンカの化学組成とするために珪石粉末(秩父鉱業)を適宜添加し調整した。

b) 焼成

セメント化実験装置は写真1に示す小型回転式電気炉を用いた。均熱帯は内径50 mm、長さ120 mmである。処理対象試料(10 g/バッチ)を秤量し入れた磁性容器(φ40 mm×L55 mm)をアルミナ管中央に置き、キャリアガスとして空気を1 L/minで導入しながら所定温度まで5℃/分で昇温した。所定温度に到達後60分間温度を保持した後、室温まで自然冷却し(約7時間)、磁性容器を取り出し処理後試料の重量を測定した。排ガスは集塵フィルターおよびガス吸引管を通過させてr-Csを捕集した。

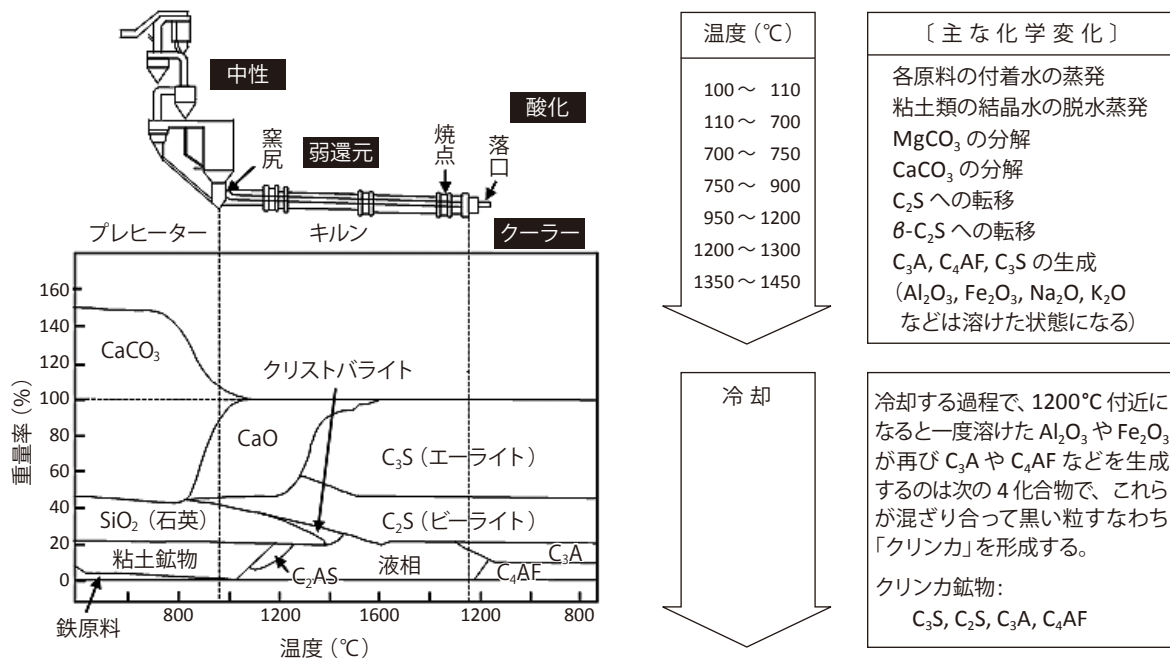
実験条件および各原料の混合割合を表3、4に示す。一般に、セメントクリンカは、図2に示すようにCaCO₃またはCaOと、粘土、酸化鉄(以下Fe₂O₃)、珪石を混合し焼成することで得られる。しかしその組成は複雑で、セメントクリンカの主要鉱物組成であり短期的強度発現の主体をなす珪酸三カルシウム(3CaO・SiO₂、以下C₃S^{注1)}、長期的強度に貢献する

表 3 実験条件

実験 No.	原料組成					焼成条件		検討要因
	C/S (mol)	SM (mass%)	Cl/K (mol)	C ₃ S (mass%)	C ₃ A+C ₄ AF (mass%)	温度 (°C)	時間 (分)	
1	3.0	3.0	1.0	60	17	1300	60	既報の条件
2-1	3.0	3.0	1.0	60	17	1200	60	焼成温度の影響
2-2						1250		
2-3						1350		
2-4						1400		
2-5						1450		
3-1	3.0	3.0	0	60	17	1400	60	反応促進剤量の影響
3-2			0.2					
3-3			0.5					
4-1	3.0	2.6	1.0	60	18	1200	60	ため池除去物を使用
4-2						1250		
4-3						1300		
4-4						1350		
4-5						1400		
4-6						1450		

表 4 各原料の混合割合 (mass%)

実験 No.	宅地土壌	ため池除去物	CaO	CaCl ₂	珪石
1	31.03	---	67.98	0.99	0
2-1 ~ 2-5	31.03	---	67.98	0.99	0
3-1	31.13	---	68.38	0.50	0
3-2	31.18	---	68.62	0.20	0
3-3	31.22	---	68.78	0	0
4-1 ~ 4-4	---	20.26	65.24	1.08	13.42



珪酸二カルシウム ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、以下 C_2S)、 C_3S 生成促進の役割を持つアルミン酸三カルシウム ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、以下 C_3A) と鉄アルミン酸四カルシウム ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、以下 C_4AF) が主成分となる。これらが所定の割合になるように CaO/SiO_2 モル比(以下 C/S)、 $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 重量比

$$\left. \begin{aligned} \text{C}_3\text{S}(\text{mass}\%) &= (4.071 \times \text{CaO}) - (7.600 \times \text{SiO}_2) - (6.718 \times \text{Al}_2\text{O}_3) - (1.430 \times \text{Fe}_2\text{O}_3) - (2.852 \times \text{SO}_3) \\ \text{C}_2\text{S}(\text{mass}\%) &= (2.876 \times \text{SiO}_2) - (0.7544 \times \text{C}_3\text{S}) \\ \text{C}_3\text{A}(\text{mass}\%) &= (2.650 \times \text{Al}_2\text{O}_3) - (1.692 \times \text{Fe}_2\text{O}_3) \\ \text{C}_4\text{AF}(\text{mass}\%) &= 3.043 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \end{aligned} \right\} \dots\dots (式1)$$

本実験では主要鉱物である C_3S が 60 mass%、高温での原料の溶解易さに影響する C_3A と C_4AF の合計量が 20 mass% 以下になるように、宅地土壌に Ca 源を添加した。さらに K に対する Cl のモル比(以下、 Cl/K) が 1.0 となるように Cl 源を添加し、化学組成を調整した後、 1300°C で 60 分間焼成した(No.1)。 Cl/K および焼成温度は、既報¹⁾で r-Cs 除去率 90% 以上を達成している条件である。この調合条件、焼成条件を基準とし、No.2 では焼成温度の影響を、No.3 では Cl/K の影響について検討した。No.1 ~ 3 の検討において得られた結果を基に、最適条件を選定し、ため池除去物についても同様の実験を実施した(No.4)。

c) 分析・評価

処理対象試料および得られたセメントクリンカの化学組成は、JIS R5204 に準拠し蛍光 X 線分析により測定した。 r-Cs 濃度は、ゲルマニウム半導体検出器 (ORTEC 製、GMX-45) を用いて測定し、 ^{134}Cs と ^{137}Cs の合計値から式 2 より r-Cs 除去率を算出した。

$$\text{r-Cs 除去率}(\%) = \left(1 - \frac{\text{処理後試料の r-Cs 濃度 (Bq/kg)}}{\text{処理対象試料の r-Cs 濃度 (Bq/kg)}} \right) \times 100$$

..... (式 2)

また、セメントクリンカの鉱物組成が想定どおり生成しているかを確認するため、XRD 分析 (ブルカー製、D8) を用い、リートベルト解析^{注2)}により生成鉱物の定量分析を行った。

さらに、セメントクリンカ鉱物反応の進行度合いを、滴定法により残存する遊離石灰(以下、 f-CaO)量を測定して評価した。

(2) 結果および考察

a) 宅地土壌

図 3 に焼成温度と r-Cs 除去率および f-CaO 量の関係を示す。図中の数値はセメントクリンカ中の r-Cs 量実測値を示し

(ケイ酸率、以下 SM) 等を調整した後、焼成することによりセメントクリンカが得られる。上記に示した主要鉱物組成は、調合原料中の化学組成値を用い、式 1 のボーグ式から求めることができる。

ており、検出下限値はゲルマニウム半導体検出器での測定時間に依存するものの、本研究の範囲では 10 Bq/kg 程度である。焼成温度の影響に着目すると、 $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度領域で r-Cs 除去率は増加した。 1300°C 以上では、セメントクリンカ中の r-Cs 濃度は検出限界以下となり、 Cs 除去率は 99.4% 以上となった。また、 f-CaO 量は焼成温度の上昇に伴い減少し、 1450°C でセメントの品質管理値の目安である 1.0% 以下となった。XRD/リートベルト解析でも想定どおりセメントクリンカ鉱物である C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF (図 4) が所定量(表 5) 生成していることも確認できた。さらに得られたセメントクリンカの外観を写真 2 に示す。

図 5 に焼成温度 1400°C における Cl/K と r-Cs 除去率の関係を示す。塩化揮発により r-Cs を安定 Cs と共に揮発させるために Cl を添加しているが、過剰の Cl は他のアルカリ元素の揮発も促す。揮発の序列は $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na}$ であることが知られているが、実際には、 Cs が全量揮発した後に K が揮発し始めるのではなく、比率は Cs の方が高いものの、 K も同時に揮発する。

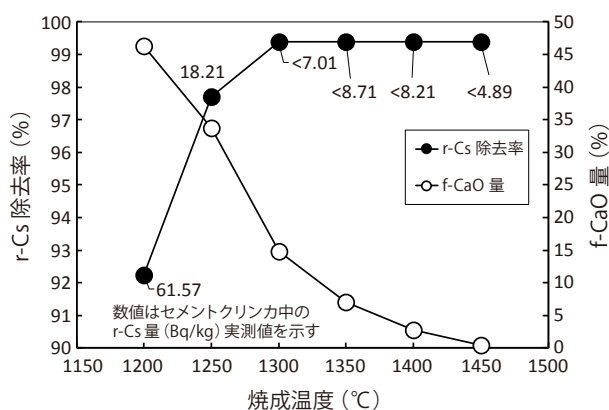


図 3 焼成温度と r-Cs 除去率および f-CaO 量の関係

注2) リートベルト解析は結晶構造の精密解析に用いられることが多いが、セメント分野においてはリートベルト解析の機能を用いて相組成分析が広く行われている。一定の定量精度を持って分析が可能であることが示されており、非晶質含有量の定量を含め、XRD/リートベルト解析による相組成分析は、研究においても実製造においても汎用的に用いられている。

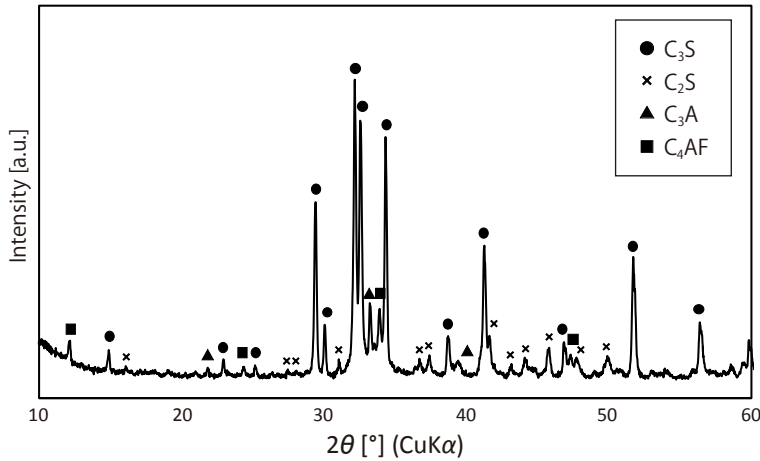


図4 1450℃におけるセメントクリンカのXRD スペクトル

表5 リートベルト解析による各生成鉱物の割合

	セメントクリンカ鉱物			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
割合 mass (%)	62.3	21.2	5.97	9.88



写真2 1450℃で得られたセメントクリンカの外観

また、Kの濃度は、Csの1万倍程度あるため、微量のCsを揮発させるために多量のClが必要となることが想定される。

したがって、Csの揮発率を損なうことなくCl量を低減できれば、飛灰中に含まれるNaClやKClを削減することができるため、より減容化が可能となることが推測できる。また、Cs揮発は、Clの導入だけではなく、珪酸塩もしくはアルミノ珪酸塩に結合できる金属イオンの添加により促進することも重要と考えられる。この観点では、CaOを多量に加え、焼成物をセメントクリンカとすることは金属珪酸塩として金属イオンが最大限に添加される系とも考えられ、Csの揮発はよりCa含有率の低い系よりも効率的に行われると推定できる。

そこで、既報¹⁾の条件(No.1)であるCl/K=1.0に対し、Cl/K=0.2～1.0の範囲で検討を行った。その結果、セメントクリンカ中のr-Cs濃度は測定限界の10 Bq/kg未満となり、r-Cs除去率は99.4%以上となった。また、未添加のCl/K=0でもr-Cs除去率は97.1%であった。その際のセメントクリンカ中のr-Cs濃度は22.7 Bq/kgであり、クリアランスレ

ベルを達成したものの、r-Cs除去率は低下した。これまでの報告では、CsはCaCl₂のClと反応しCsClとして揮発すると推定されているが、Clが存在しなくてもCs揮発したことから、本実験ではCsCl以外の化学形態で揮発している可能性が示唆された。これは、小型回転式電気炉を用いた実験では、気相が焼成物量に対して過剰であり、かつ1 L/minという流速では速やかに除去されるが、実際のセメントキレンなどでは焼成装置内の焼成物量はより多く、気相の移動はより遅いと考えられ、気相中のアルカリ塩化物濃度が高まることで、揮発が抑制される可能性も考えられる。したがって、CaOをセメントクリンカ製造に適するように増量したとしても、実規模設備でCl源を添加せず、高効率にr-Cs除去が必ずしもできるとは限らない。実験によると、Cl源を少なくとも1/5と相当程度減少させることができると考えられ、飛灰量を抑制することも可能と想定される。ただし、その程度については、より大規模な検証、たとえば実証事業が必要と考えられる。

上記のように塩化揮発では、Csと同じアルカリ金属であるNaやKも同時に揮発するため、セメントクリンカ中の化学組成を分析し、NaおよびKの除去率を求めた。図6にCl/K=1.0における焼成温度とNaおよびK除去率の関係を示す。

焼成温度の影響については、Na、K共に焼成温度の上昇により除去率は高くなり、Kは1350℃以上で90%以上の除去率となった。添加したCl量は、NaClおよびKClとして揮発した量よりも化学量論的に少なく、塩化揮発以外の酸化物の形態で揮発している可能性が示唆された(図6)。なお、揮発は硫酸アルカリ(特にK₂SO₄)としても起きえるが、表1に示したように宅地土壌中のSO₃の影響は無視しえる。また、磁製容器との反応によるアルカリの吸収も可能性としては考えられる。小規模試験では、処理物に対して容器が大きく、接触面積も増えるが、実規模製造においては、炉の耐火物への移行は相対的に無視しえるレベルになる可能性も考えられる。

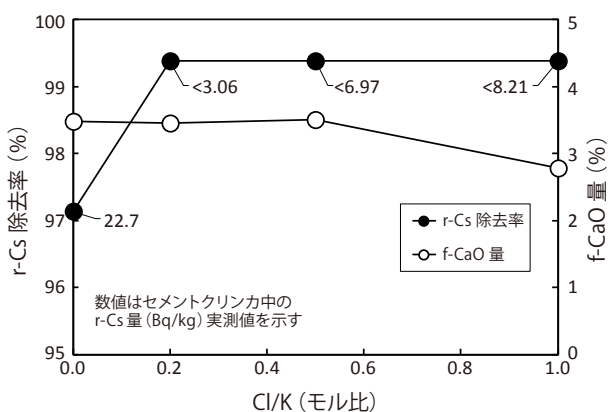


図5 1400℃におけるCl/Kとr-Cs除去率およびf-CaO量の関係

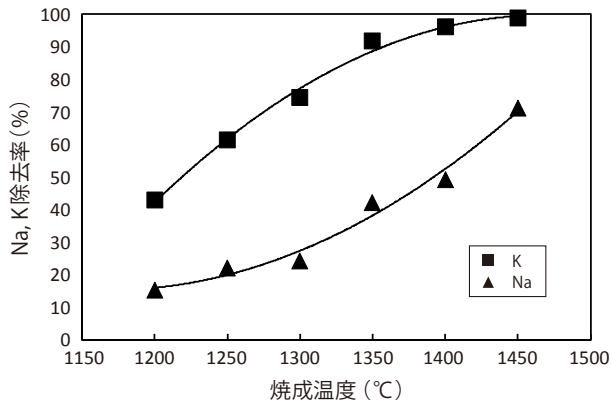


図6 Cl/K = 1.0 における焼成温度と Na および K 除去率の関係 (宅地土壌)

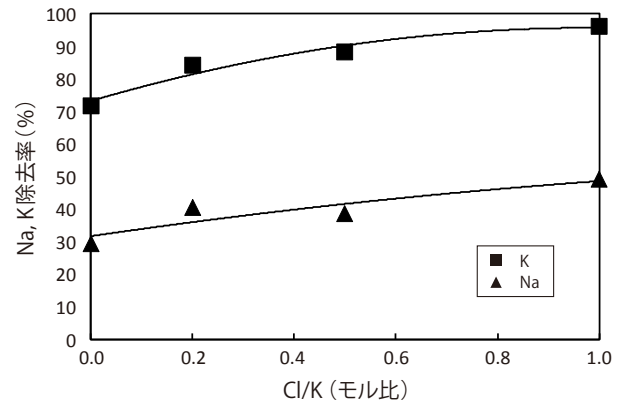


図7 1400°Cにおける Cl/K と Na および K 除去率の関係

1400°Cにおける Cl/K が Na と K の揮発に及ぼす影響を図7に示す。反応促進剤の増加により除去率は高くなるが、焼成温度の影響よりも効果は小さいことが確認できた。

b) ため池除去物

宅地土壌を用いた検討の結果、1300°C以上で r-Cs 除去率 99.4%以上となり、さらにセメントクリンカ中の r-Cs 濃度は定量下限値の 10 Bq/kg以下であった。また、f-CaO量は焼成温度の上昇に伴い減少し、1450°Cでセメントの品質管理値の目安である 1.0%以下となった。本結果を基に、処理対象試料をため池除去物とし検討を行った。図8に、焼成温度と r-Cs 除去率および f-CaO 量の関係を示す。

ため池除去物中の r-Cs 濃度は 9,293 Bq/kg-乾と、宅地土壌の 2,482 Bq/kg に対して4倍程度高いが、1400°C以上で r-Cs 除去率 99.7%以上を達成し、セメントクリンカ中の r-Cs 濃度は定量下限値の 10 Bq/kg以下であった。また、f-CaO 量も 1450°Cでセメントの品質管理値の目安である 1.0%以下となった。本結果は宅地土壌を用いた場合と同様であり、同一条件での減容化が可能であることが示唆された。

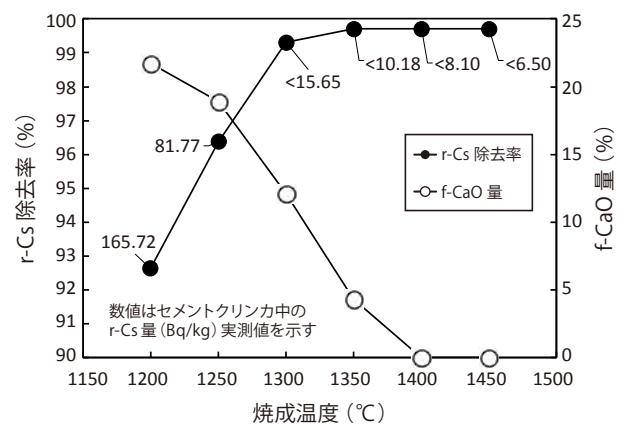


図8 焼成温度と r-Cs 除去率および f-CaO 量の関係 (ため池除去物)

3. 模擬除去土壌を用いた実証実験機による減容化

(1) 模擬除去土壌試料

模擬除去土壌は、笠岡粘土(カネサン工業)に対し炭酸セシウム(和光純薬工業、99.5+%, 以下Cs₂CO₃)を 2.5 mass% 添加し、ヘンシェルミキサーで混合後、内燃式ロータリーキ

ルン(φ 370 mm×L 3,200 mm)を用い 1000°Cで焼成した。この処理により、Cs₂CO₃を酸化、粘土に吸着させることで非水溶性Csとした。焼成後粘土をボールミルで粉碎し、安定Cs濃度が 0.1%程度になるように笠岡粘土と混合し模擬除去土壌を得た。模擬除去土壌中の安定Cs濃度および化学組成を表6に示す。

表7～9に実験条件、各原料の混合割合および調合原料の化学組成を示す。No.5-1はC3S量の目標値を 60 mass%とし、模擬除去土壌を最大限使用できるように調合した試料

表6 模擬除去土壌の安定Cs量および化学組成

	安定Cs濃度 (mg/kg-乾)	乾燥後の化学組成 (mass%)											
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	強熱減量	合計
模擬 除去土壌	756	59.80	17.80	4.84	0.90	0.57	0.01	0.65	2.49	0.05	0.00	11.36	98.47
想定した 除去土壌	---	57.57	17.01	5.69	1.88	1.51	0.25	1.20	1.97	0.24	0.00	11.94	99.26

表 7 実験条件

試験 No.	原料組成						焼成条件	
	C/S (mol)	SM (mass%)	Cl/K (mol)	C ₃ S	C ₃ A (mass%)	C ₄ AF	温度 (°C)	原料送入手量 (kg/h)
5-1	3.0	2.6	1.0	60	11	8	1450	30
5-2	3.0	2.5	1.0		7	11		
5-3	2.9	2.6	0.05					

表 8 各原料の混合割合(mass%)

実験 No.	模擬除去土壌	CaO	CaCl ₂	珪石	リン酸石灰	K ₂ CO ₃	Fe ₂ O ₃
5-1	25.12	63.65	1.50	5.20	3.21	0.46	0.86
5-2	18.62	63.72	1.51	10.23	3.17	0.44	2.31
5-3	17.48	67.46	0.06	11.97	0.67	0	2.36

表 9 調合原料の化学組成

実験 No.	安定 Cs 濃度 (mg/kg-乾)	乾燥後の化学組成 (mass%)											
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	強熱減量	合計
5-1	200	20.03	5.19	2.38	60.18	0.67	0.05	0.31	0.58	1.34	0.36	7.65	98.75
5-2	198	20.67	4.70	3.43	60.81	0.66	0.05	0.22	0.41	1.34	0.04	6.79	99.12
5-3	31.9	20.81	4.50	3.40	62.52	0.64	0.05	0.21	0.41	0.29	0.01	6.16	98.98

である。No.5-2はC₃S量を60 mass%とし、さらに水和熱^{注3)}等セメントの品質に悪影響を及ぼすC₃A量を市販されているセメントクリンカと同程度になるように減らし、C₄AFが増えるように調整した試料である。いずれもCl/K=1.0とし、原料中の安定Cs量は200 mg/kgになるように設定した。No.5-3は比較用に設計した市販されているセメントクリンカと同程度の鉱物組成になるように設計した原料である。なお、No.5-3では少量の安定Csでの揮発を確認するため、安定Cs量は約30 mg/kgとなるように調整し、Cl量も下げたCl/K=0.05とした。なお、本実験に用いた模擬除去土壌は処理を想定している除去土壌や焼却灰と比較して、鉄含有量、アルカリ金属量、リン酸量が少ないことから、適宜炭酸カリウム(和光純薬工業、99.5+%, 以下K₂CO₃)、Fe₂O₃(テツゲン、99+%)、リン酸石灰(小野田化学)を添加した。

(2) 実験方法

内燃式ロータリーキルン(φ450 mm×L8,340 mm)を用い、表7に示した焼成条件で原料を送入し、連続処理して焼成物を得た。セメントとしての性能(主には強度発現)には、焼成

後の冷却速度が高いことが必要で、本装置には回転ドラム式の冷却機構も装備されている。一方、揮発した安定Csは冷却後バグフィルターで飛灰として回収した。

連続処理にて回転式ドラムに排出された焼成物は1時間毎に回収し、回収したサンプルから約200 gを振動カップミルで粉砕した。安定Cs量の定量は粉砕したサンプル約0.5 gを秤量し、過塩素酸-フッ酸処理後、硝酸にて全量を完全溶解後、ICP-MS(アジレント・テクノロジー製、7700x)にて定量し、安定Cs除去率は式3から算出した。安定Csの定量下限値は0.03 ppmである。

$$\text{安定Cs除去率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{処理後試料の安定Cs濃度 (mg/kg)}}{\text{調合原料の安定Cs濃度 (mg/kg)}} \right) \times 100$$

..... (式3)

(3) 実験結果

表10にNo.5-1～3の実験結果を示す。得られた焼成物中の鉱物組成は、XRD/リートベルト解析から算出した。

試験No.2-5と同等のNo.5-1を比較した結果、f-CaO量

^{注3)} セメントは水和反応により硬化するが、この際発熱する。ダムや長大橋などの大規模コンクリートではこの発熱によりコンクリートが膨張し、冷却し収縮する際に、温度が比較的上昇しない地面などに拘束されることで、温度応力が発生し、コンクリートに数mm～数cmの幅のひびが発生する可能性がある。

表 10 Cs 除去率と生成鉱物組成

実験 No.	調査原料中の含有量	焼成物中の含有量	除去率		鉱物組成			
	安定 Cs (mg/kg-乾)	安定 Cs (mg/kg)	f-CaO (%)	Cs (%)	C3S	C2S	C3A	C4AF
5-1	200	<0.03	1.24	>99.99	58	20	11	8
5-2	198	<0.03	1.15	>99.98	61	19	8	11
5-3	31.9	<0.03	1.19	>99.91	61	19	8	11

は若干多いものの、安定Csは定量下限以下となり、Cs除去率は99.9%以上と同等であった。また、No.5-2ではC₃Aが市販されているセメントクリンカと同等になるように原料の混合割合を変化させたが、熱処理に影響がないことを確認した。さらに、Cl/Kを低減させても、Cs除去率は99.9%以上となった(No.5-3)。

また、いずれの水準においても焼成時間による安定Cs除去率に変動は見られなかった。以上の結果から、内燃式ロータリーキルンによる連続処理においても熱処理可能であり、効率的なCs除去が可能であることを確認した。実汚染物を用いた場合、生成するセメントクリンカがクリアランスレベルとなる確証はないが、本実験の結果から、スケールアップした焼成においても、セメントクリンカ中のr-Csは検出限界以下となる可能性は高いものと推定できる。

(4) セメント性能評価

前記の実験で得られたセメントクリンカを用いてセメントを試製し、性能評価を行った。セメントはセメントクリンカをロールクラッシャーによる粗粉碎および篩(目開き10 mm)による篩分けを行い、粉碎原料とした。粉碎はボールミルを用い1.2 mm以下になるまで行った。粉碎後の試料に対し、全

SO₃量が2.0%となるように二水石膏を混合し、ボールミルで比表面積が3,100±100 cm²/gになるまでさらに仕上げの粉碎を行った。

表11にセメント性能評価結果を示す。比較用となる市販されているセメントを用いた場合に比べやや圧縮強さが低いものの、すべての水準で、いずれの実験項目もJIS規格値を満足している。圧縮強さは比表面積を増加させる等により改善できると考えている。また水和熱が低減されるようNo.5-1よりもC₃A量を減らしたNo.5-2では効果が確認できた。

4. 結論

減容化技術のひとつである昇華法に着目し、焼成物をクリアランスレベルのセメントとすることを目的に、実除去土壌を用いr-Csの揮発特性に関する検討を行った。この結果から得られた知見を以下に示す。

- ① 実汚染物である宅地土壌(r-Cs濃度は2,482 Bq/kg)を用い、r-Cs除去率とセメントクリンカとしての品質確保の観点からf-CaO量に及ぼす焼成温度の影響を小型回転式電気炉により調べたところ、Cl/K=1.0の条件では、1300℃以上でr-Csは検出限界以下となり、1450℃でf-CaO量は目標値である1%を下回った。

表 11 各水準のセメントクリンカを用いたセメント性能評価結果

実験項目	水準	JIS 規格値	No.5-1	No.5-2	No.5-3	市販されているセメントクリンカ (文献値*)
密度 (g/cm ³)		---	3.16	3.18	3.17	3.16
比表面積 (cm ² /g)		≥ 2,500	3,150	3,020	3,200	3,340
凝結 ** (h:min)	始発	≥ 1:00	1:35	1:35	1:40	2:15
	終結	≤ 10:00	3:00	3:05	2:20	3:20
圧縮強さ (N/mm ²)	3d	≥ 12.5	20.7	18.5	24.6	30.3
	7d	≥ 22.5	30.6	29.0	36.6	45.1
	28d	≥ 42.5	48.5	51.0	54.0	61.6
水和熱 (J/g)	7d	----	332	301	321	332
	28d	----	386	364	383	384

* 出典：太平洋セメント株式会社 HP (http://www.taiheiyo-cement.co.jp/service_product/cement/syouhin_i.html) 中の「普通ポルトランドセメント」に記載

** ここでいう凝結とは、セメントと水を練り混ぜ、そのセメントペーストが徐々に流動性を失い、硬化を始めるまでの時間の指標で、それぞれ始発、終結として表現される。

- ② Cl/K=1.0 から低減したところ、0.2 まではセメントクリンカ中の r-Cs は検出限界以下であり、0.0 においても 22.7 Bq/kg を検出したのみであった。
- ③ r-Cs に加え、Na と K も相当の揮発率を示し、r-Cs に比べ、明確に焼成温度依存性が認められた。Cl/K 比への依存性も認められたが、温度の影響よりは小さかった。
- ④ ため池除去物 (r-Cs 濃度は 9,293 Bq/kg) についても宅地土壌と同様に、r-Cs を検出限界以下かつ f-CaO 量は 1% 以下とできた。
- ⑤ セメントとしての性能の実証実験として、内径 450 mm の内燃式ロータリーキルンを用いた実験を行ったところ、セメントクリンカにおいて安定 Cs は検出限界以下となり 99.9% 以上の除去率となった。また、得られたセメントクリンカのセメントとしての基本性能を調べたところ、セメントの JIS 規格を満たした。

セメントクリンカを焼成物組成とする昇華法は、室内実験と実証実験においては、99.9% 以上という高い効率で安定的に Cs を検出限界以下に除去でき、汎用のセメントとしての性能を満たすことが示された。一部、アルカリの揮発特性については、化学量論量よりも少ない Cl 量で Cs に加え Na と K も揮発しており、揮発形態については説明しにくい点もあるが、従来の方法と比較して、飛灰の生成量を 1/5 程度まで減少させることができる可能性が示唆された。

参 考 文 献

- 1) 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).
- 2) 竹田 尚弘, 小倉 正裕, 藤原 大, 倉持 秀敏, 大迫政

浩: 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. 環境放射能除染学会誌, **4**, 303-312 (2016).

- 3) 下山 巖, 平尾 典恵, 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)
- 4) 釜田 陽介, 阿部 清, 倉持 秀敏, 大迫 政浩: 熔融技術による除染廃棄物の減容化に関する基礎研究. 第 5 回環境放射能除染研究発表会要旨集, 10 (2016).
- 5) 倉持 秀敏, 大迫 政浩, 野田 康一, 伊藤 康平, 鈴木 浩, 吉本 雄一, 吉元 直子, 永田 俊美, 越田 仁: シャフト式ガス化熔融施設における放射性 Cs の挙動と Cs 揮発促進剤の添加効果. 第 6 回環境放射能除染研究発表会要旨集, 5 (2017).
- 6) 「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 5 回)」環境省 HP (http://josen.env.go.jp/chukanchozou/facility/effort/investigative_commission/pdf/proceedings_161212_02.pdf), 2017 年 11 月閲覧.
- 7) 中尾 淳: セシウムの土壌吸着と固定, 学術の動向. 17 (10), 40 ~ 45 (2012).
- 8) 放射性物質の挙動からみた適正な廃棄物処理処分. (国研) 国立環境研究所技術資料, 第四版, 62 ~ 94 (2014).
- 9) 山田 一夫: 減容・再生利用技術に関する減容・再生利用技術に関する研究開発状況と今後の課題. 環境放射能除染学会第 12 回講演会, 2017 年 1 月 27 日.

2017 年 12 月 1 日受付

2018 年 2 月 13 日受理

(第 6 回研究発表会座長推薦論文)

和 文 要 約

焼成技術を活用し、汚染土壌を熱的に減容化し、クリアランスレベル (100 Bq/kg 未満) のセメントとして再利用することを検討した。実験には、実際の除染のために除去された汚染土壌 (除去土壌) を用い、放射性セシウム (r-Cs) の揮発特性を調べた。ポルトランドセメントに相当する化学組成となるように除去土壌の化学成分を調整し、r-Cs を除去することを目的に塩化カルシウムを添加し、焼成した。焼成温度を 1300℃ 以上に高めると、r-Cs 濃度はクリアランスレベルを下回り、検出限界以下となり、99% 以上の除去に成功した。ポルトランドセメント成分の生成の指標である残存遊離石灰量は 1450℃ 以上で 1% 以下となった。焼成物の相組成は、X 線回折/リトベルト解析により、通常のセメントクリンカ鉱物であることを確認した。さらに、塩素源未添加でも焼成物中の r-Cs 濃度はクリアランスレベル以下まで揮発でき、副産する r-Cs が濃縮した飛灰の量を低減できる可能性があることがわかった。これらの知見に基づき、実証実験機を用い模擬汚染物を原料とし、100 kg オーダーのポルトランドセメントクリンカを製造した。その結果、実汚染物における r-Cs 除去率と同等の結果が得られた。焼成物に二水石膏を加え粉碎して得られたポルトランドセメントの性能を評価したところ、関連 JIS のすべての性能を満たした。