

セシウム汚染土壌を対象とした加熱化学処理パイロット実証

Pilot Scale Experiment for Cesium Contaminated Soil by a Thermal-Chemical Treatment Method



竹田尚弘*
Naohiro Takeda



小倉正裕*
Masahiro Ogura

除染に伴い発生した除去土壌に対して、中間貯蔵施設に搬入された後、30年後の最終処分に向けて減容処理が検討されている。当社がこれまで開発してきた加熱化学処理技術は、ラボスケール、ベンチスケールにて実汚染土壌を用いた実証試験で最大98%のCs除去率を達成している。本報では、パイロットスケールでの実証試験を実施し、加熱化学処理試験結果の再現性の確認、ならびに得られた浄化物の再生利用評価を行った。その結果、パイロットスケールでも加熱化学処理は適用可能であり、得られた浄化物は後処理を行なうことでコンクリート骨材、覆土材、盛土材、路盤材として再利用可能であることを確認した。

It has been studied that volume reduction process of soil and wastes generated from decontamination activities toward the final disposal outside Fukushima Prefecture within 30 years from the start of interim storage. In the previous reports, the thermal-chemical treatment for radioactively contaminated soil has been demonstrated a removal efficiency 98 percent for r-Cs by the laboratory and bench scale test in Fukushima prefecture.

In this report, pilot scale demonstrations were conducted in order to confirm consistency of experiment and possibility for recycling of decontaminated products. This experiment indicate high removal rate of r-Cs at 3 ton per day scale plant and the decontaminated products are able to use for concrete aggregate, cover soil, banking material and subbase material.

Key Words :

放射 性 セ シ ウ ム	Radioactive cesium
汚 染 土 壌	Contaminated soil
熱 処 理	Thermal treatment
減 容 処 理	Volume reduction process
再 生 利 用	Recycling

【セールスポイント】

3 t/d 規模のパイロットプラントにて、汚染土壌への加熱化学処理技術の適用が可能であることを実証し、さらなるスケールアップが可能である。処理により得られた浄化物はコンクリート骨材、覆土材、盛土材、路盤材への再生利用が可能である。

まえがき

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での事故により、大量の放射性物質（セシウム-134、セシウム-137等）が放出され、周辺環境を汚染した。国はこの事故由来放射性物質による汚染問題の解決を目的に、2011年8月に「平成二十三年三月十一日に発生した東北地方太平洋沖地震に伴う原子力発電所の事故により放出された放射性物質による環境の汚染への対処に関する特別措置法」を定め、除染作業を進めている。

除染に伴い発生する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）は、中間貯蔵・環境安全事業株式会社法に基づき、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 m^3 （東京ドーム18杯分）と見積もられており、¹⁾ 県外最終処分に向け、安全性、経済性の観点から処分量低減のため除去土壌等の減容技術開発が進められている。

国は研究・技術開発および最終処分の方向性を検討するため、2015年7月、有識者からなる「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」（以下、検討会）を設置した。²⁾ この中で将来的に活用可能性のある技術の小規模実証・評価を行う公募型実証事業と、分級処理および分級以外の技術開発を行う直轄型システム技術実証を通じ、2024年までに減容・再生利用技術の基盤技術開発を完了する計画としている。

あわせて、検討会では減容処理で得られた浄化物の再生利用の方針として、利用先を管理主体や責任

体制が明確となっている公共事業等において、人為的な形質変更が想定されない盛土材等の構造基盤の部材に限定した使用を検討している。その際の品質基準として、放射能濃度は8,000 Bq/kg以下、放射能以外の品質は通常の土木構造物に求められる要求品質^{3), 4)}を満足することが示された。

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」、ならびに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。この中で、熱処理技術は、分級処理により発生する微粒子等の濃縮汚染物や高濃度汚染土壌を対象に用いる技術である。

当社はこれまで、熱処理技術の一種である加熱化学処理技術を開発しており、安定性Csを添加した模擬汚染土壌ならびに放射性Csで汚染されている除去土壌を対象に、ラボスケール（g規模）でのポット加熱試験、ならびにベンチスケール（kg規模）での小型回転炉を用いた加熱化学処理試験を実施した結果、最大でCs除去率98%を達成した。^{5), 6)}

本報では、検討会で将来的に実施が予定されている直轄型システム技術実証を想定し、ベンチ試験からのスケールアップを目的に、3 t/d規模のロータリーキルンによるパイロット実証を実施し、ベンチ試験結果の再現性を確認して加熱化学処理技術の有用性を実証した。また、得られた浄化物を対象に各種再生利用用途ごとの品質分析を実施し、再生利用可能であることを確認したので、報告する。

1. 当社加熱化学処理プロセスとその特徴

図1に当社の加熱化学処理プロセスフローを示す。本プロセスは(1)添加剤混合工程、(2)加熱処理工

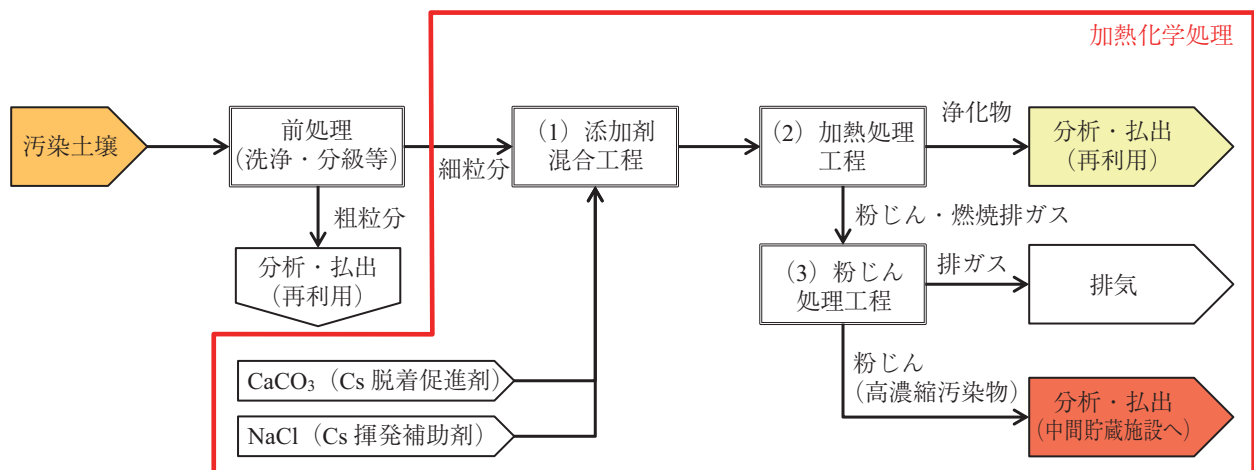


図1 加熱化学処理プロセスフロー

程、そして(3)粉じん処理工程の3つの工程から成る。

まず、添加剤混合工程にて、Csを土壌から脱着させるCs脱着促進剤として炭酸カルシウム(以下、CaCO₃)と、脱着したCsを揮発させる揮発補助剤として塩化ナトリウム(以下、NaCl)の2種類の添加剤を添加混合する。その後、加熱処理工程にて、添加剤混合土壌を1000℃以上の温度域で加熱処理を行い、Csを揮発分離する。揮発したCsは粉じん処理工程にてバグフィルタにより捕捉し、高濃縮汚染物として回収する。

回収した高濃縮汚染物は、遮蔽容器に入れて保管、もしくは飛灰洗浄技術⁷⁾等を用いてCs吸着剤等へのさらなる高濃縮化を行い、遮蔽容器に入れて保管し、最終処分する。

Csは汚染土壌中の粘土鉱物に吸着し固定化され、とくにバーミキュライトや風化雲母等の2:1型層状けい酸塩鉱物に偏在すると考えられており^{8), 9), 10)}、添加剤を混合しない場合は1000℃でも放射性Csは揮発除去されない。ところが上記添加剤を混合することで、土壌が熔融する温度域(1200℃以上)より低温である1000℃の温度域にて、粘土鉱物の結晶構造を変換し、Csを揮発除去することが可能となる¹¹⁾。

本処理技術の特徴は以下のとおりである。

- ① 土壌が熔融しない低温域での加熱処理であるため、土壌の結晶構造を破壊せず、造粒・溶融のない土砂状の処理物を得ることができる。
- ② 汚染土壌中のCsが粉じん中に濃縮されることにより、元の汚染土壌量と比較して大幅な減容が可能となり、最終処分量の低減に寄与できる。

2. 試験方法

2.1 試験試料

土壌試料は、福島県の実汚染土壌における細粒分(<2mm)を模擬するため、砂(0.075~2mm)、粘土・シルト(<0.075mm、以下粘土)および粘土鉱物の混合物とした。砂にはコンクリート細骨材用の砂(含水率5~10%)を用いた。粘土には、減容処理の一種である分級処理(湿式分級)により排出される細粒分を想定し、採石場の泥水から固液分離して得られる脱水ケーキ(同25~30%)を用いた。粘土鉱物には、とくにCsを吸着固定化するバーミキュライト(昭和KDE株式会社、南アフリカ産、同5%<2mm)を用いた。

これらの成分を、福島県の実汚染土壌の成分組成を参考に、砂を71.4%、粘土/バーミキュライトを

28.6%の割合(共に乾燥重量として)で混合し、土壌試料とした。

添加剤には、NaCl(株式会社日本海水、食塩)とCaCO₃(丸尾カルシウム株式会社、重質)の2種類を使用した。

2.2 Cs吸着処理

Cs模擬汚染土壌を作製するためのCs吸着処理は、Csを吸着固定化しやすい粘土ならびに粘土鉱物を対象に行った。

粘土には脱水ケーキを用いているため、まずは200Lのタンクにて脱水ケーキ50kgを50kgの水に解砕・分散し、スラリーを作製した。そこに安定性Cs(水酸化Cs・一水和物、Rockwood Lithium GmbH, 99.95%)を添加し、十分に混合攪拌後、ろ過分離にて再度ケーキ状にし、模擬汚染粘土を調製した。

粘土鉱物に対しては、ドラムミキサに20kgのバーミキュライトを入れ、安定性Csを溶解した水溶液2Lを振りかけながら回転混合し、得られた模擬汚染粘土鉱物を90℃で一晩乾燥して調製した。

それぞれのCs模擬汚染試料に対して、吸着固定化されていることを確認するため、水溶性Cs抽出試験を実施した。水溶性Cs抽出試験は、模擬汚染試料10gに純水100gを添加し、室温にて4時間スターラで攪拌し、その後遠心分離、減圧ろ過にて固液分離し、得られたろ液のCs濃度を分析した。

2.3 添加剤混合工程

混合処理には、水平単軸ローター混合機(攪拌槽容量0.6m³、モータ45kW)を用い、充填率50%にて380kg/バッチの処理規模で混合を行った。ベルトコンベヤに所定量の砂、粘土/バーミキュライト、添加剤を載せ、攪拌装置に供給し、3分間混合攪拌を行った。混合物の安定性Cs濃度を分析した。

2.4 加熱処理・粉じん処理工程

2.4.1 パイロット試験装置

試験は、3t/d規模の内熱式ロータリーキルン(キルン内径1000×長さ5000mm)を用いて行った。プラント全体のフローを図2に、主要設備の仕様を表1に示す。添加剤を混合した試験試料をスクリーフィーダによりロータリーキルンへ定量供給しA重油燃焼バーナにて加熱処理し、処理後の浄化物を二重ダンパを通して排出した。加熱処理時のキルン内部を誘引送風機により負圧制御し、揮発・飛散物の漏洩を防止した。キルン排ガスは、二次燃焼室、冷却塔およびバグフィルタを通過後、煙突から排出した。

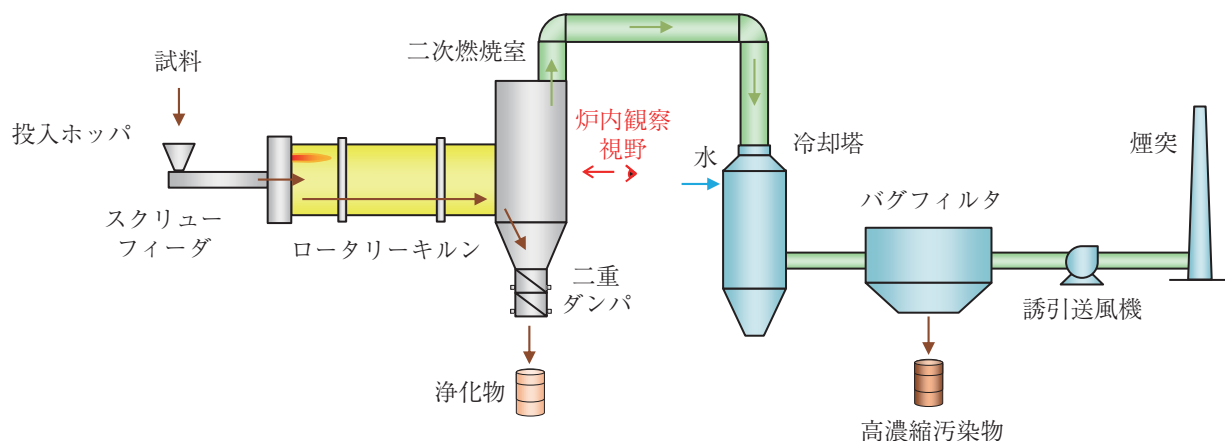


図2 パイロットプラントフロー

表1 プラント主要設備の仕様

装置名	主仕様
キルン	φ1 300×L5 000 mm キャストブル150 mm
バーナ	最大100 L/h, A 重油
二次燃焼室	φ2 000×H7 500 mm (有効2 552 mm) キャストブル150 mm
バグフィルタ	187 m ² (バグ本数200本)
誘引送風機	120 m ³ /min (180℃) 22 kW

加熱処理の過程でCs揮発補助剤と共に揮発したCsを含む粉じんはバグフィルタにより捕捉し、集じんホッパおよびエレメント付着粉じんを高濃縮汚染物として回収した。

浄化物、粉じんについて、回収量および安定性Cs濃度、含水率を分析し、Cs収支を確認した。

2.4.2 試験条件

表2に土壌と添加剤の混合割合を示す。

試験No.1では、既報のラボ実験にて良好なCs除去率が得られる標準的な条件として見出した土壌70:CaCO₃-30:NaCl-5の条件にて実施した。試験No.2では、より実土壌に近い性状を模擬するため粘土にバーミキュライトを混合し、またCs除去率の向上を指向しNaClを増量して土壌70:CaCO₃-30:NaCl-10の条件にて実施した。

2.4.3 運転条件

表3に加熱処理運転条件を示す。既報のラボ実験結果を基に、加熱温度1 000℃以上、加熱時間60分以上の処理条件を想定し、キルン内において1 000℃以上の温度帯を60分以上保持する条件に設定した。

表2 土壌と添加剤の混合割合

加熱試験No.	混合割合 (dry%)	
	No.1	No.2
砂	71.4	71.4
粘土	28.6	22.9
バーミキュライト	—	5.7
炭酸カルシウム	42.9	42.9
塩化ナトリウム	7.1	14.3

表3 加熱処理運転条件

試料供給量	120 kg/h
総試料量	1 000 kg
キルン内滞留時間	2時間以上
加熱時間 (1 000℃以上)	1時間以上
バーナ燃焼空気比	1.2

試料供給量と排出量、ならびにキルン内の温度分布を測定し、加熱温度、加熱時間を推算した。温度分布は、試料供給口側から800 mm, 1 600 mm, 3 200 mmの位置に設置したテレメータR熱電対により試料温度を測定した。また、供給口側から6 mのK熱電対を挿入し、500 mm毎に試料温度を測定した。さらに、図2の炉内観察視野から、サーモグラフィ観察を行った。

2.5 分析

2.5.1 Cs濃度分析

固体試料(模擬試料, 処理後試料等)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℃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 Rh-103 を使用して Cs-133 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。

Cs 濃度分析結果から式(1)に示す計算式により Cs 除去率を算出した。

Cs 除去率 [%] =

$$\left(1 - \frac{\frac{\text{処理後試料量 [g]} \times \text{処理後試料の Cs 濃度 [mg/kg]}}{1000}}{\frac{\text{処理前試料量 [g]} \times \text{処理前試料の Cs 濃度 [mg/kg]}}{1000}} \right) \times 100 \dots (1)$$

2.5.2 品質分析

浄化物の再生利用の用途として, コンクリート骨材, 盛土材, 覆土材, ならびに路盤材への使用を想定し, 各種再生利用用途ごとに放射能濃度以外の品質分析を実施した。分析項目ならびに分析方法を表 4 に示す。分析には試験 No.1 にて得られた浄化物を使用した。

3. 結果と考察

3.1 模擬試料作製

安定性 Cs を吸着させた粘土, バーミキュライトの水溶態 Cs 溶出率を表 5 に示す。Cs 溶出率は粘土 12.2 %, バーミキュライト 1.3 % となり, 添加した Cs は水では容易に抽出されず, 粘土またはバーミキュライトに吸着されていることを確認した。

3.2 添加剤混合

添加剤混合処理前後の外観を写真 1, 2 に示す。混合後試料は目視にて脱水ケーキは解砕され, 添加剤と均一に混合されていた。なお, 写真 2 で粒状の塊が見受けられるが, これは解砕されずに残った脱水ケーキではなく, 均一混合された造粒物であった。

表 5 模擬試料の水溶態 Cs 溶出率

模擬試料	水溶態 Cs 溶出率 (%)
粘土	12.2
バーミキュライト	1.3

表 4 品質分析項目

再生利用用途	分析項目	分析方法
コンクリート骨材	粒度分布	JIS A 1204
	粘土塊量	JIS A 1137
	微粒分量	JIS A 1103
	有機物含有量	JIS A 1105
	絶乾密度	JIS A 1109
	吸水率	JIS A 1109
	安定性損失量	JIS A 1122
	塩化物量	JIS A 5308
	アルカリシリカ反応性試験 (モルタルバー法)	JIS A 1146
覆土材	粒度分布	JIS A 1204
	有機物含有量	JIS A 1105
盛土材	重金属溶出量	H15 環告 18 号溶出試験
	重金属含有量	H15 環告 19 号含有試験
	強熱減量	JIS A 1226
	粒度分布	JIS A 1204
	コーン指数	JIS A 1228
	液性限界・塑性限界	JIS A 1205
	塩化物含有量	JGS 0241
	電気伝導度	JGS 0212
	水素イオン濃度 (pH)	JGS 0211
路盤材	修正 CBR	JIS A 1210 JIS A 1222
	安定性損失量	JIS A 1122
	微粒分量	JIS A 1103



写真1 添加剤混合前の試料外観



写真2 添加剤混合後の試料外観

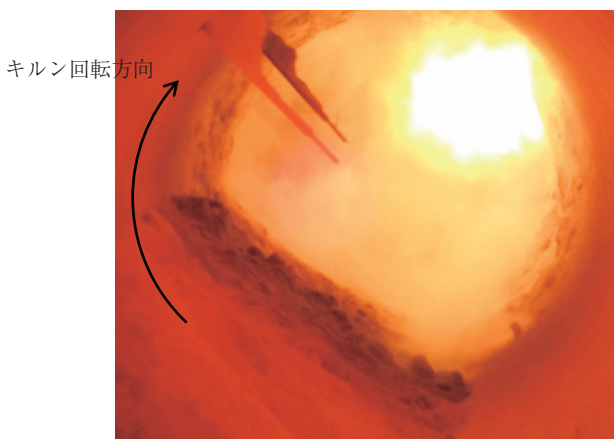


写真3 ロータリーキルン内の状況

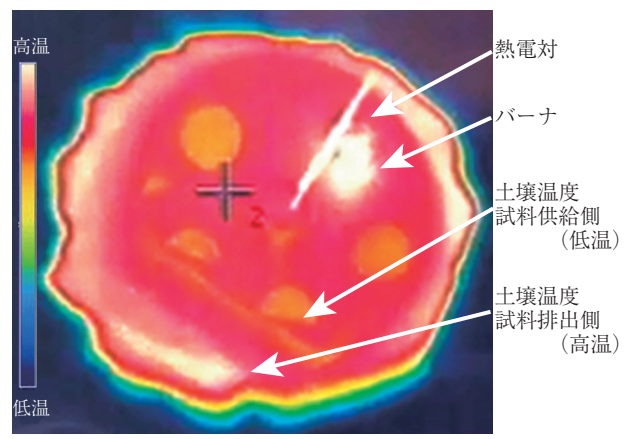


写真4 サーモグラフィ温度分布画像

表6 加熱試験条件毎の添加剤混合試料のCs濃度

加熱試験 No.	No.1	No.2
Cs 濃度 (平均値)	128 mg/kg	540 mg/kg
標準偏差	8.3	8.2

混合処理は、各加熱試験の混合条件に基づいて複数バッチ実施した。各バッチ毎に得られた添加剤混合試料のCs濃度分析を行い、そのCs濃度(平均値)と標準偏差を表6に示す。試験No.1, 2のCs濃度はそれぞれ128 mg/kg, 540 mg/kg, 標準偏差は8.2~8.3となり、混合処理のバッチ間のばらつきはほとんど見られず、安定して均一混合できていることを確認した。

3.3 加熱処理試験

加熱処理中のロータリーキルン内の状況を写真3

に、同視野におけるサーモグラフィ温度分布画像を写真4に示す(図2に記載の炉内観察視野から見た写真)。写真3より、キルンの奥側(試料供給側)には水蒸気が発生している様子が観察できる。写真4より、キルン奥側の土壌は黄色(低温)である一方で、手前側(試料排出側)は白色(高温)になっており、徐々に加熱されて温度が上昇している様子が観察できる。

図3に試料の供給量ならびに排出量の積算値を示す。この結果から、試料のキルン内の滞留時間は、試験No.1では120分間、試験No.2では140分間となった。試験No.2で滞留時間が延びた理由は、バーミキュライトおよびNaCl混合割合が異なり試料の安息角が変化したためと考えられる。従って、滞留時間を一定に保つためには、添加剤条件により、滞留時間を制御する必要があることが分かった。

図4にキルン内における試料の温度分布を示す。キルン全長5 mの内、試料供給口から2 m以降の部分で試料温度は1 000℃以上となっていた。この結果、1 000℃以上の加熱時間が試験No.1では66分間、試験No.2では84分間となり、目標とする60分間以上の加熱時間を確保することができた。

表7にCsの物質収支を示す。加熱処理の結果、Cs除去率は90%以上を達成し、ベンチ試験結果の再現性を確認した。また、NaClを増量することにより、Cs除去率が向上する(91.5→94.3%)ことも確認した。一方で、試験No.1においては、浄化物、粉じんからのCs回収率は約40%に留まった。このため、試験No.2においてはバグフィルタからの抜取りエレメント本数を増すことでサンプリング誤差の減少を図ると共に、二次燃焼室出口から冷却塔入口までのダクト内に付着した粉じんも回収した結果、9割のCsを回収した。本パイロット設備では、設置場所の制約から二次燃焼室と冷却塔の距離が通常より長いダクト内付着物が増加し、また二次燃焼室および冷却塔への接続継手など試験設備特有の制約から未回収Csが生じたと考えられるが、実処理設備においてはダクト設計の最適化によりバグフィルタでの回収率向上が見込まれる。

3.4 浄化物の品質評価

表8に加熱化学処理浄化物の品質評価結果を示

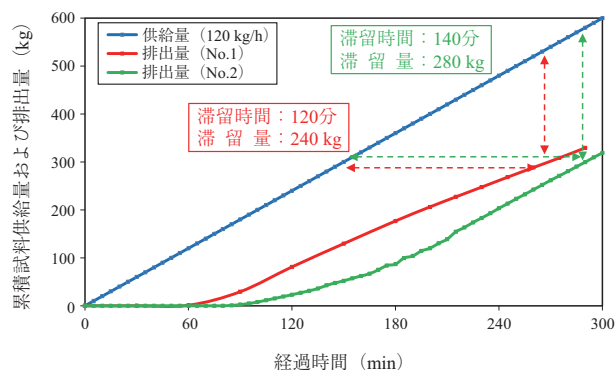


図3 試料供給量と排出量の推移

す。この結果、微粒分量と六価クロムの溶出量が基準値の範囲外となった。

微粒分量については、本試験において加熱化学処理の対象を2 mmアンダーの細粒分を想定して原料を調製しており、本処理においては造粒や溶融等の物質の性状が変化することなく、原料由来の粒径がそのまま反映されるため、基準値の範囲外となる。実際の再生利用時には、分級処理等により発生する粗粒分と混合することで、基準内に粒度調整が可能である。

六価クロムの溶出量については、既存の重金属抑制技術を使用することで、追加の後処理が必要となるものの、再生利用が可能である。

むすび

加熱化学処理技術のパイロットスケール(3 t/d規模)実証を実施し、ベンチ試験結果の再現性の確認、ならびに得られた浄化物を対象に各種再生利用用途ごとの品質評価を実施した。その結果、ベンチ試験結果と同等以上の高いCs除去率達成し、スケールアップした場合の加熱化学処理技術の有用性を実証した。また、得られた浄化物は後処理を要するものの再生利用可能であることを確認した。

今後、中間貯蔵施設に搬入される除去土壌等の最終処分に向けた減容・再利用に本技術を活用し、復興に貢献していきたい。

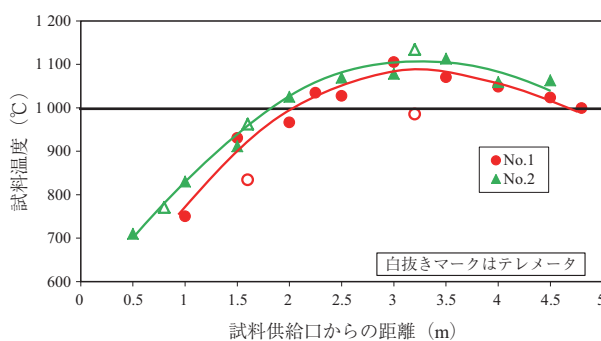


図4 キルン内における試料の温度分布

表7 Csの物質収支(1時間あたり)

試験 No		No.1			No.2			
対象物質		供給試料	浄化物	粉じん	供給試料	浄化物	ダクト付着物	粉じん
重量	kg	120	89	5.0	120	79	2.7	5.9
Cs濃度	mg/kg	128	17	905	540	47	6 100	6 100
Cs割合	%	100	9.5	29.2	100	5.7	25.2	55.8
Cs除去率	%	—	91.5	—	—	94.3	—	—

表8 加熱化学処理浄化物の品質評価結果

再生利用用途	分析項目	品質評価結果
コンクリート骨材	粒度分布	○
	粘土塊量	○
	微粒分量	微粒分超過 ⇒ 粒度調整で対応可
	有機物含有量	○
	絶乾密度	○
	吸水率	○
	安定性損失量	○
	塩化物量	○
	アルカリシリカ反応性試験（モルタルバー法）	○
覆土材	粒度分布	微粒分超過 ⇒ 粒度調整で対応可
	有機物含有量	○
盛土材	重金属溶出量	Cr (VI) が若干超過 ⇒ 既存技術で対応可
	重金属含有量	○
	強熱減量	○
	粒度分布	(第2種建設発生土の 第2b種もしくは 第2種改良土相当)
	コーン指数	
	液性限界・塑性限界	
塩化物含有量	○	
電気伝導度	○	
水素イオン濃度 (pH)	○	
路盤材	修正 CBR	○
	安定性損失量	○
	微粒分量	微粒分超過 ⇒ 粒度調整で対応可

[参考文献]

- 1) 「除去土壌等の中間貯蔵施設の案について」環境省ウェブサイト (http://josen.env.go.jp/chukanchozou/action/acceptance_request/pdf/draft_131214.pdf), 2016年7月閲覧
- 2) 「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」, 環境省ウェブサイト (https://josen.env.go.jp/chukanchozou/facility/effort/investigative_commission/), 2016年7月閲覧
- 3) (国研) 土木研究所編著: 「建設発生土利用技術マニュアル 第3版」, (2004)
- 4) (公社) 地盤工学会: 「災害廃棄物から再生された復興資材の有効活用ガイドライン」, (2014)
- 5) 竹田尚弘ほか: 「放射性物質に汚染された土壌の除染・減容化技術」, 神鋼環境ソリューション技報, Vol.9, No.2 (2013), pp.15-20
- 6) 竹田尚弘ほか: 「放射性物質に汚染された土壌の除染・減容化技術—第2報」, 神鋼環境ソリューション技報, Vol.10, No.2 (2014), pp.2-9
- 7) 谷田克義ほか: 「放射性セシウム含有飛灰の洗浄技術」, 神鋼環境ソリューション技報, Vol.10, No.2 (2014), pp.10-17
- 8) Atsushi NAKAO, etc.: 「Characterization of the frayed edge site of micaceous minerals in soil clays influenced by different pedogenetic conditions in Japan and northern Thailand.」, Soil Science and Plant Nutrition, 54, (2008), pp.479-489
- 9) 山口紀子ほか: 「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, (2012), pp.75-129
- 10) 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), pp.24-33
- 11) 竹田尚弘ほか: 「加熱化学処理におけるセシウム揮発メカニズムの検証」, 第5回環境放射能除染研究発表会要旨集, (2016)