

土壤の汚染回復と回収・固化技術

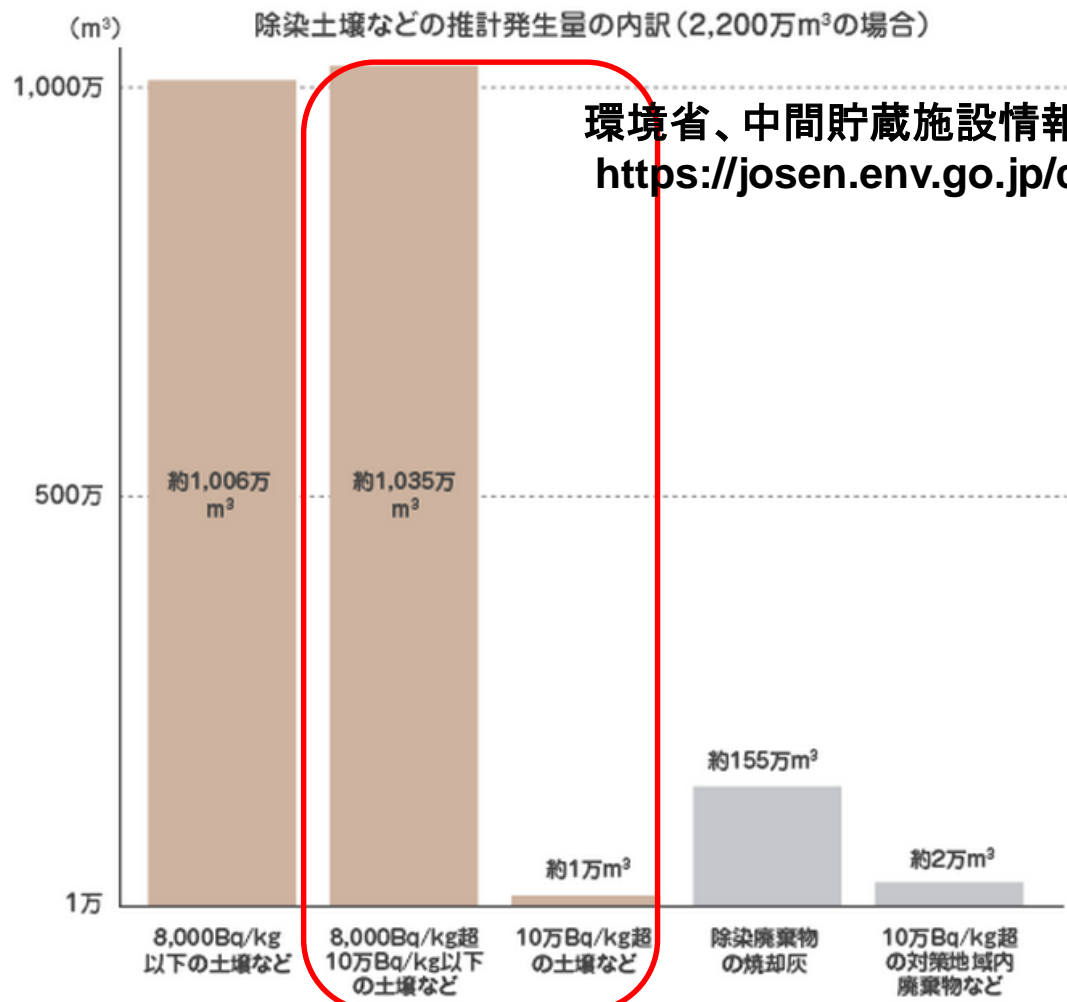
東京工業大学 原子炉工学研究所
竹下 健二

廃止措置技術・人材育成フォーラム
2016年1月22日

中間貯蔵施設で貯蔵される廃棄物量の推計

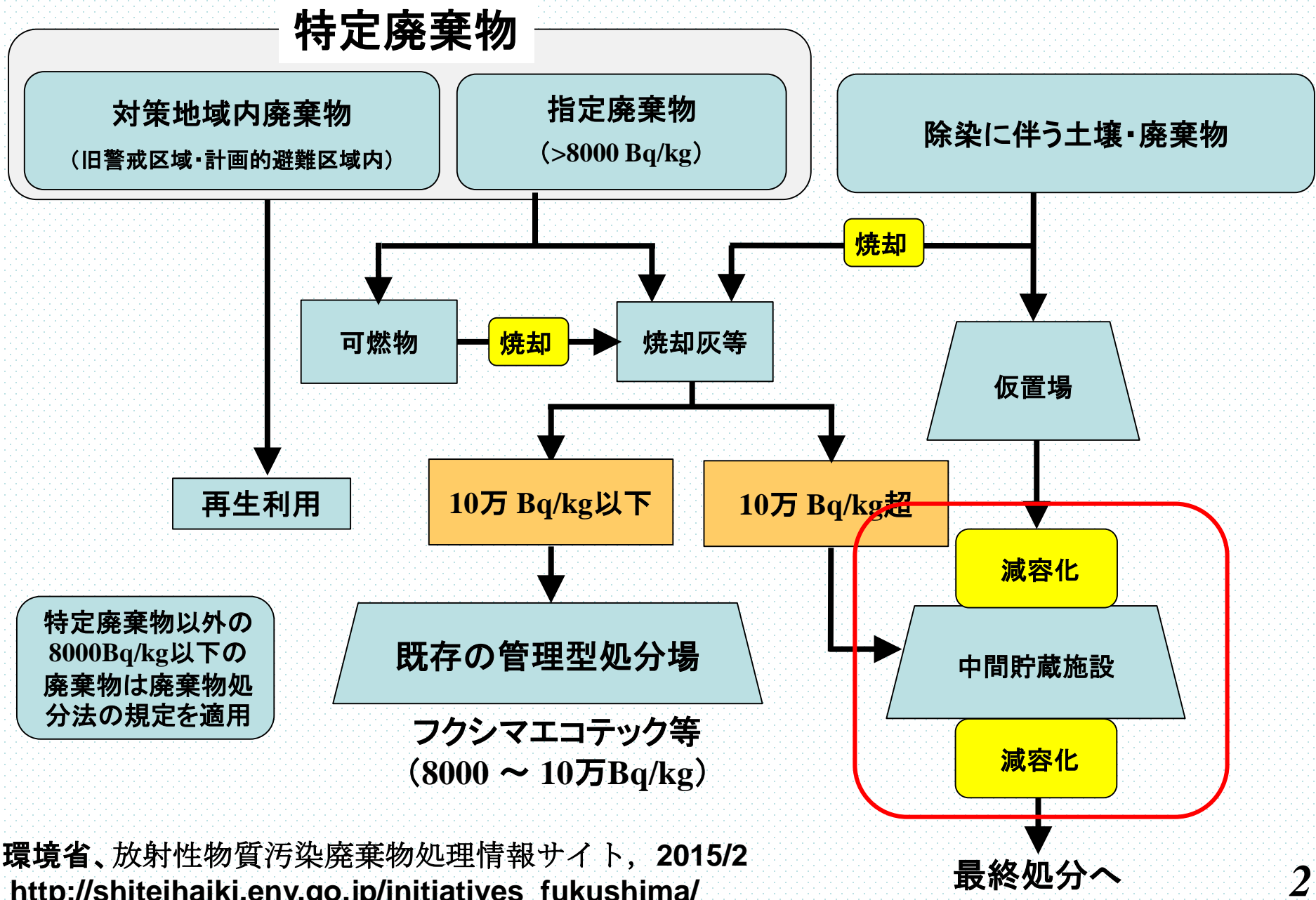
3 福島県内の除染土壤などの発生量は、減容化（焼却）した後で、約1,600万 m^3 ～2,200万 m^3 ※と推計しています。
※約1,600万 m^3 ～2,200万 m^3 は東京ドーム（約124万 m^3 ）の約13～18倍に相当

中間貯蔵施設の検討に当たっては、上記の他、追加的な除染など、現時点で推計が困難な分野の貯蔵も考慮しています。

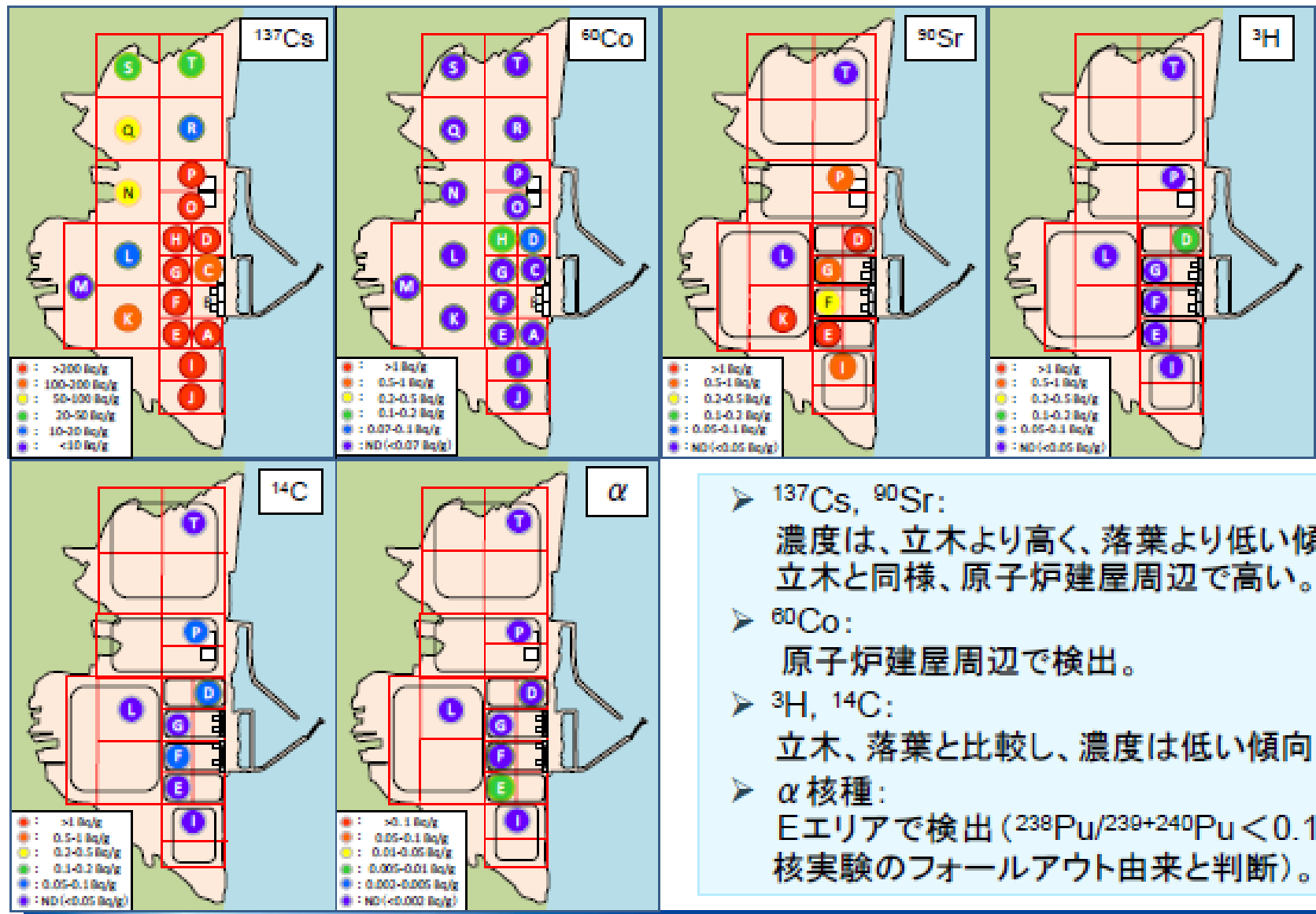


環境省、中間貯蔵施設情報サイト、2015年4月現在
<https://josen.env.go.jp/chukanchozou/about/>

特定廃棄物及び除染土壌等の処理フロー(福島県内)



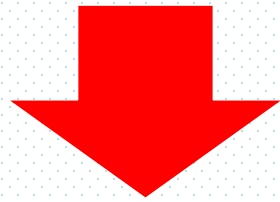
核種濃度の分布(土壌)



- **137Cs, 90Sr:**
濃度は、立木より高く、落葉より低い傾向。
立木と同様、原子炉建屋周辺で高い。
- **60Co:**
原子炉建屋周辺で検出。
- **3H, 14C:**
立木、落葉と比較し、濃度は低い傾向。
- **α核種:**
Eエリアで検出 ($^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu} < 0.18$ のため核実験のフォールアウト由来と判断)。

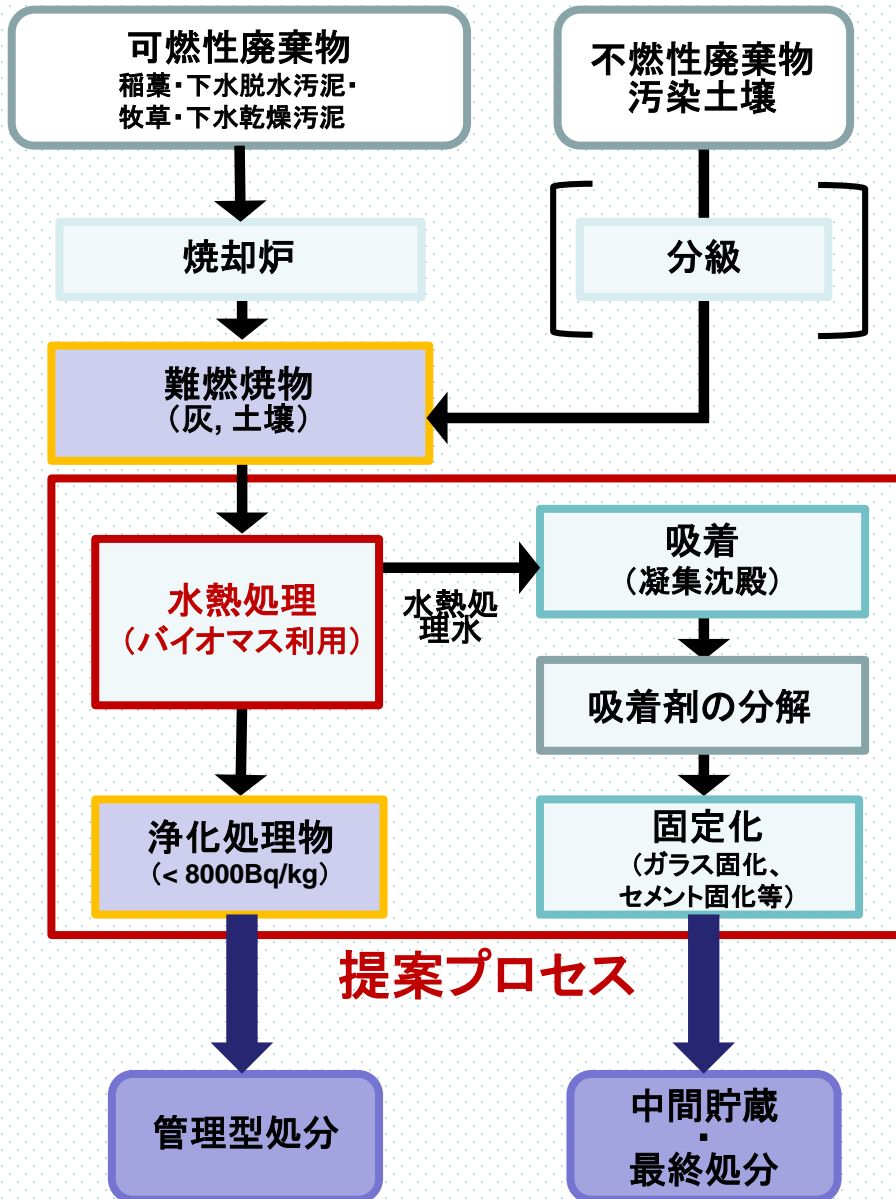
既存の土壤減容化技術

	開発者	対象	減容方式	処理温度 (°C)	放射性Csの初期濃度 (Bq/kg)	Cs除去率 (%)
湿式	東芝	土壤	シュウ酸洗浄	95	5,000	93% (5回洗浄)
	東工大	土壤	水熱分解 + 凝集沈殿	200	55,000	75% (+ 爆砕: 85%)
乾式	太平洋セメント	土壤	昇華 反応促進剤添加	1300	60,000	99%



汚染土壤減容化のための新規水熱分解プロセス
最近の開発成果

Cs-汚染物の減容化技術



合理的な中間貯蔵や最終処分を促進するために、新しいCs汚染物の減容化プロセスを提案する。
このプロセスは次の4つのステップで構成される。

(1) 水熱処理→土壤からCs完全脱離

(2) 吸着→水熱処理水からのCs回収

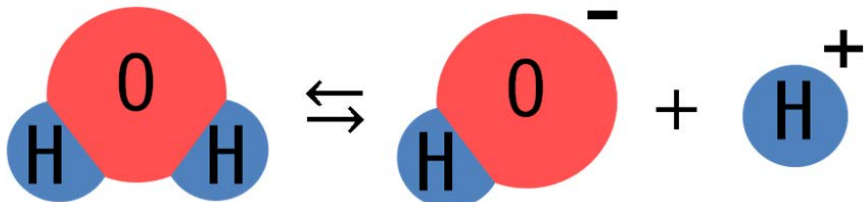
(3) 分解→吸着剤の熱分解

(4) 固定化→Csのガラス・セメント固化

従来型の水熱分解・凝集沈殿プロセスの欠点は完全に克服され、Cs汚染物の大幅な減容化が期待される。

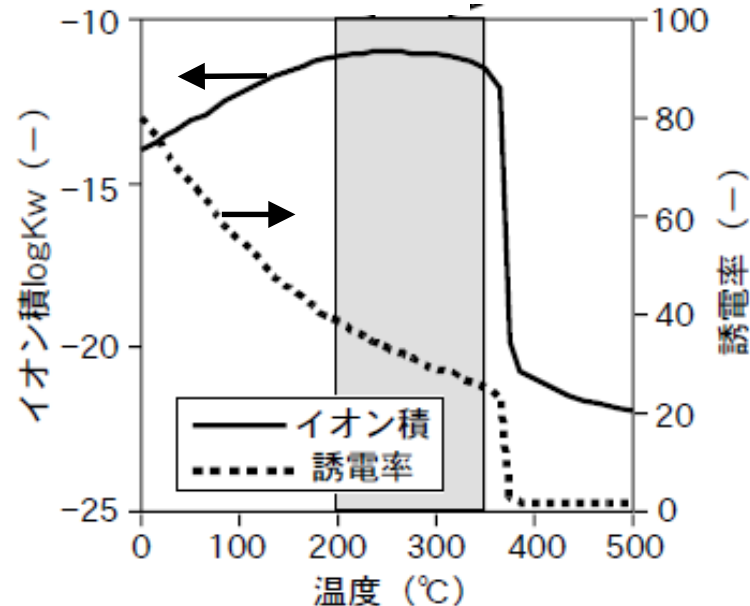
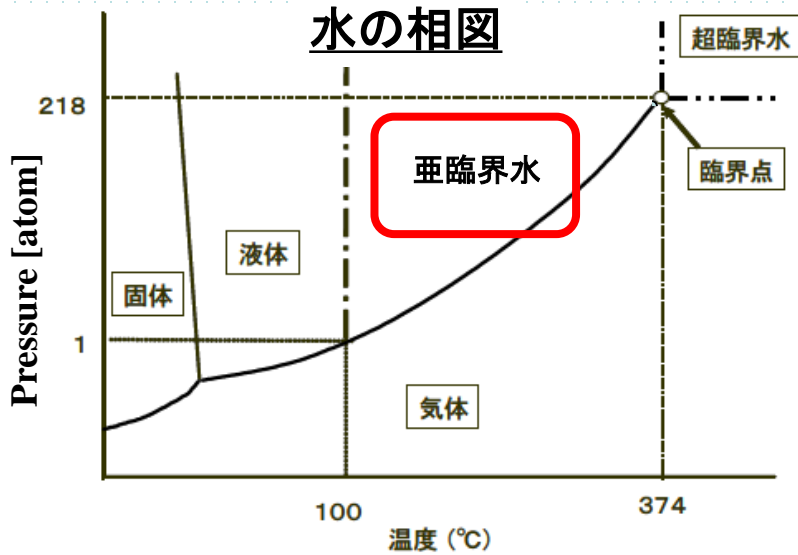
亜臨界水領域の化学的特異性

亜臨界水を用いた水熱分解により汚染物質の水への可溶化を促進



高温(240~280°C) 高圧(3~4Mpa)の亜臨界状態で水中のイオン性物質の量が最大になる。

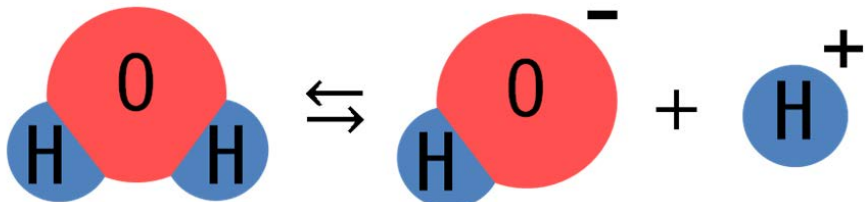
- 有機物、無機物の分解を促進(水熱分解)
- 高速物質移動(高い反応速度、イオン交換速度)
- 水熱分解プロセスでは水しか用いていないので、運転過程で生成される二次廃棄物はほとんどない。



水のイオン積と誘電率の変化 6

亜臨界水領域の化学的特異性

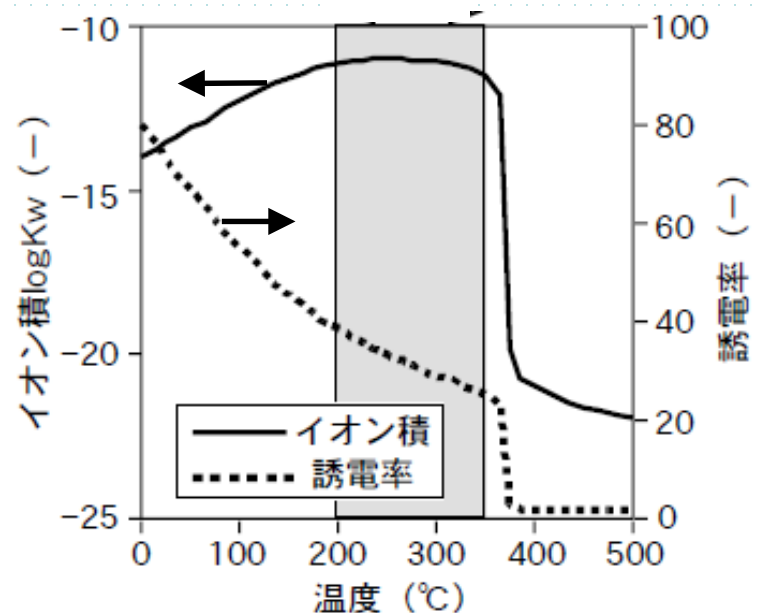
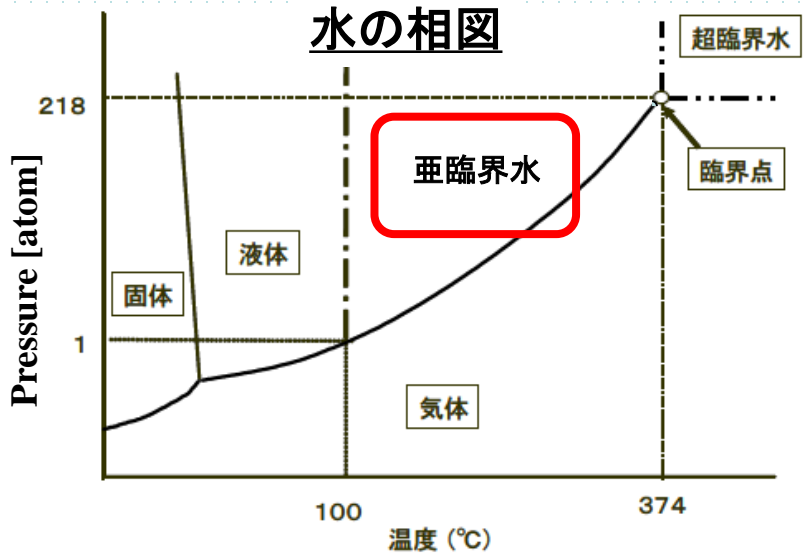
亜臨界水を用いた水熱分解により汚染物質の水への可溶化を促進



高温(240~280°C) 高圧(3~4Mpa)の亜臨界状態で水中のイオン性物質の量が最大になる。

→ 有機物、無機物の分解を促進 (水熱分解)

- 高速物質移動(高い反応速度、イオン交換速度)
- 水熱分解プロセスでは水しか用いていないので、運転過程で生成される二次廃棄物はほとんどない。



水のイオン積と誘電率の変化 6

植物体の水熱分解処理

＜水熱分解法＞

- (1) 細断したヒマワリの2倍の重量の水を加える
- (2) 水熱分解炉で、 200°C ・ 14atm で30分保持する
- (3) 170°C でガスを抜く
- (4) 70°C でサンプルを取り出す



分解前

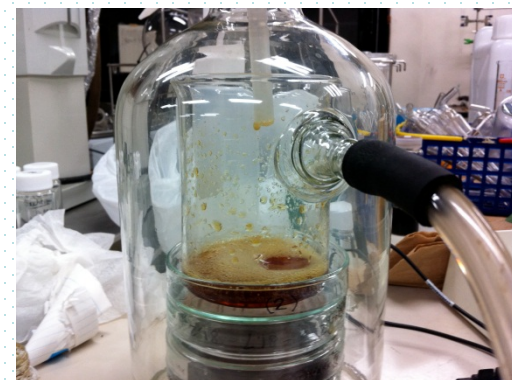
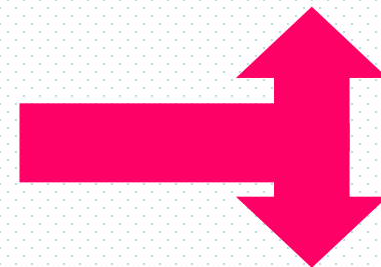


分解後

水熱分解操作

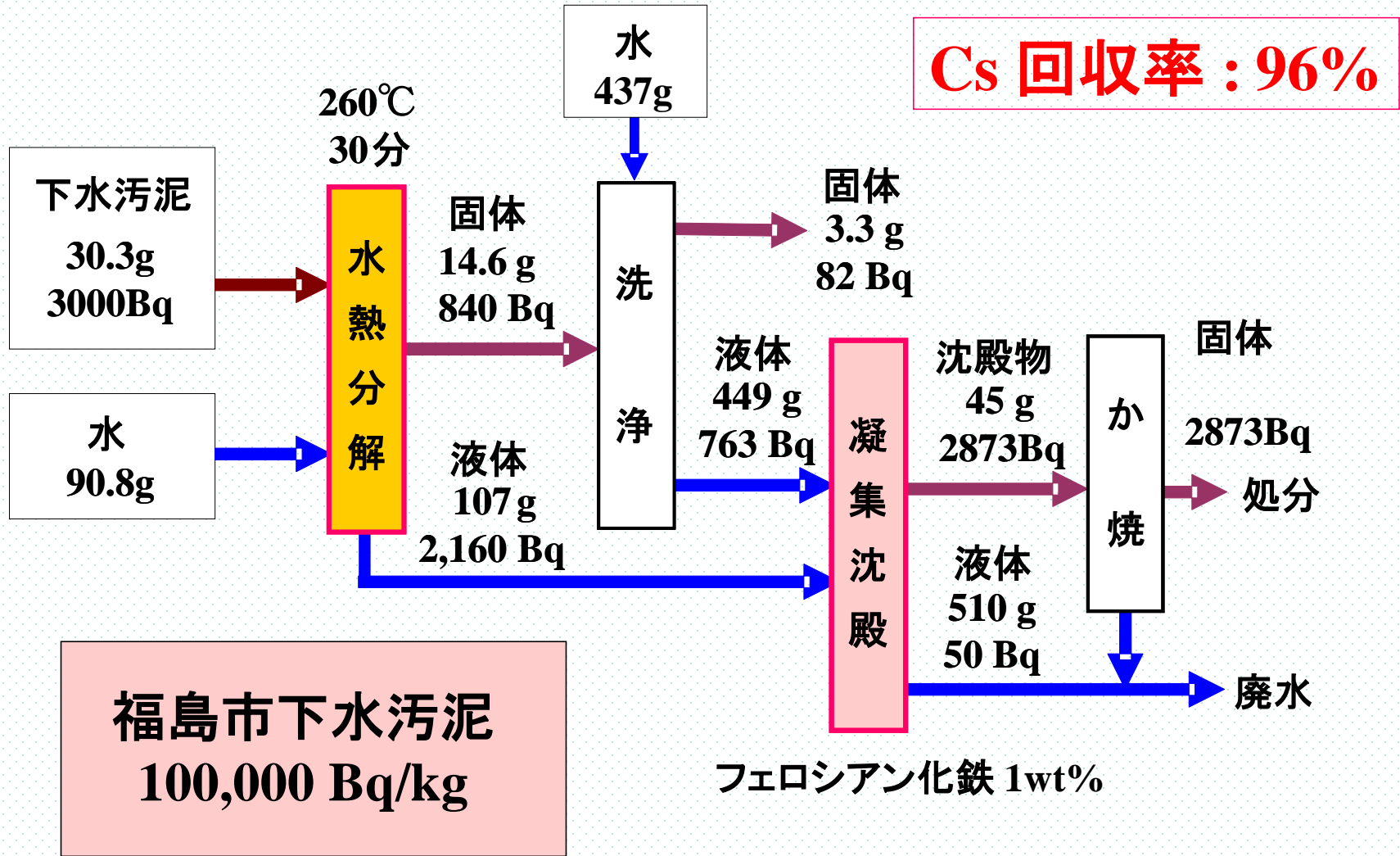


残渣



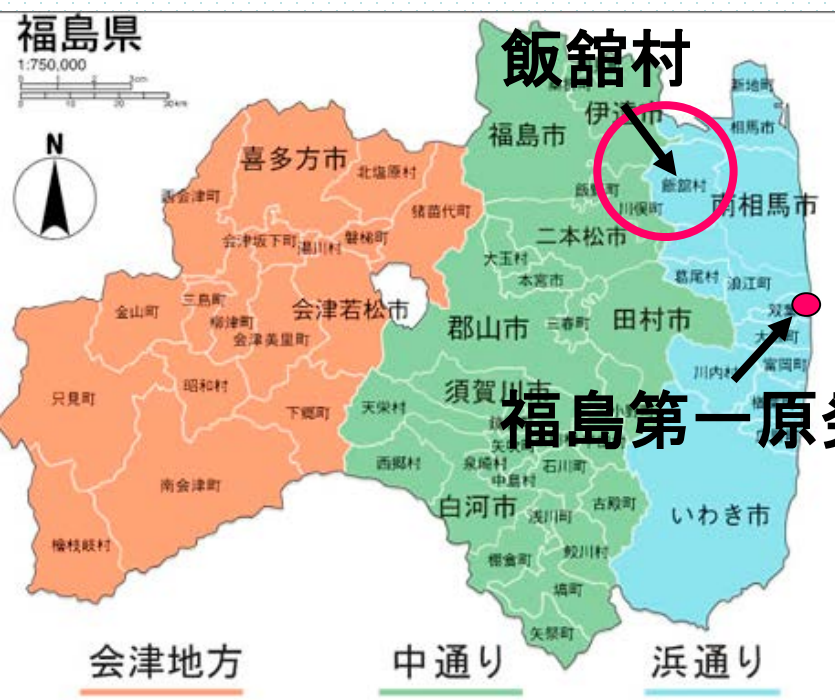
濾液

福島市下水汚泥からのセシウム回収

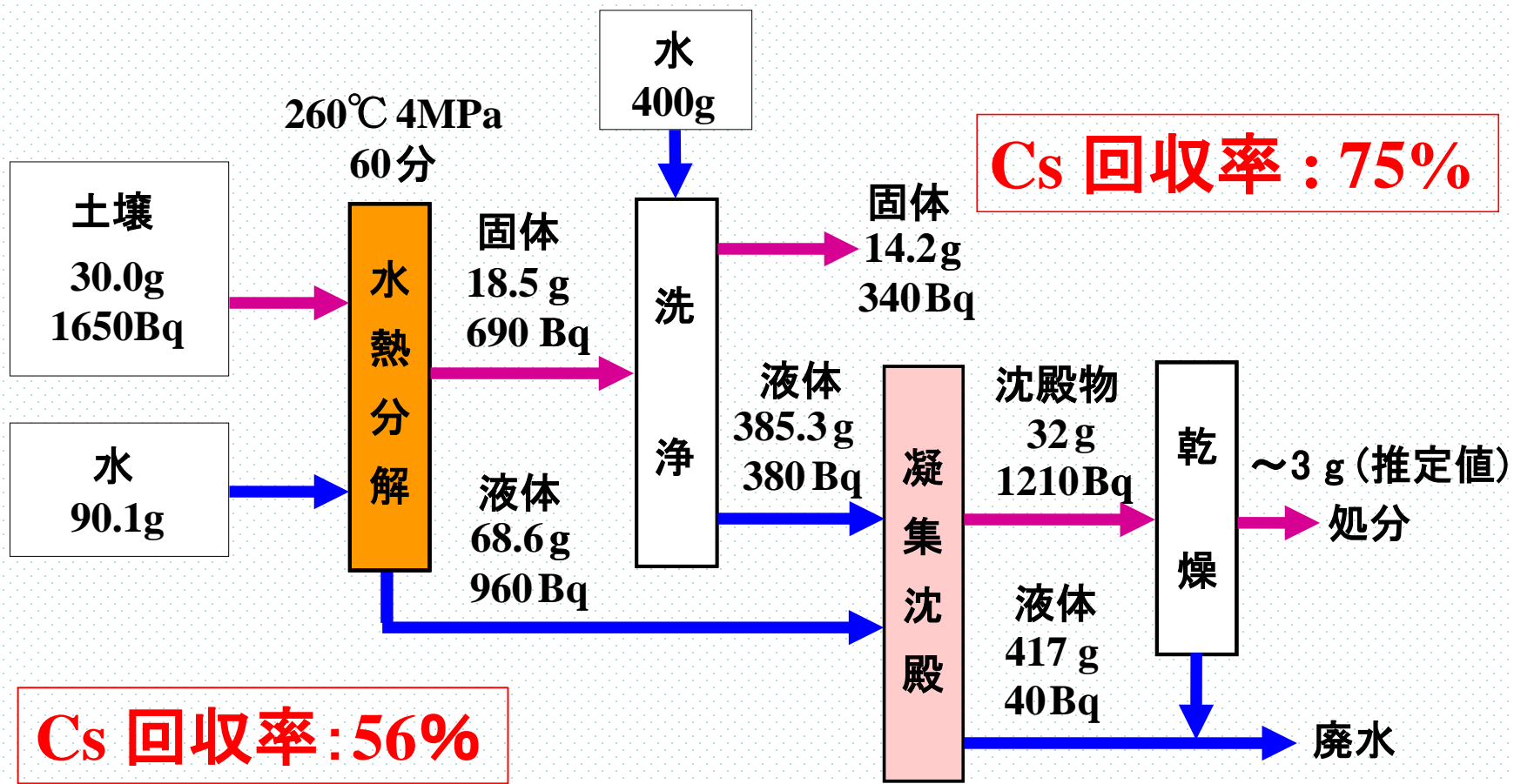


飯舘村での汚染土壌の採取

土壌 A 23,600 Bq/kg
土壌 B 55,000 Bq/kg



土壌BからのCs回収試験



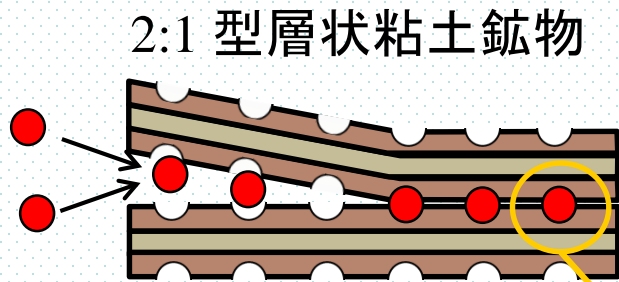
土壌 B
55,000 Bq/kg

フェロシアン化鉄 0.2wt%
イオンリアクションP 0.2wt%

粘土鉱物への Cs(I) 吸着

Cs-137(半減期 : 30yr)を含む汚染土壌

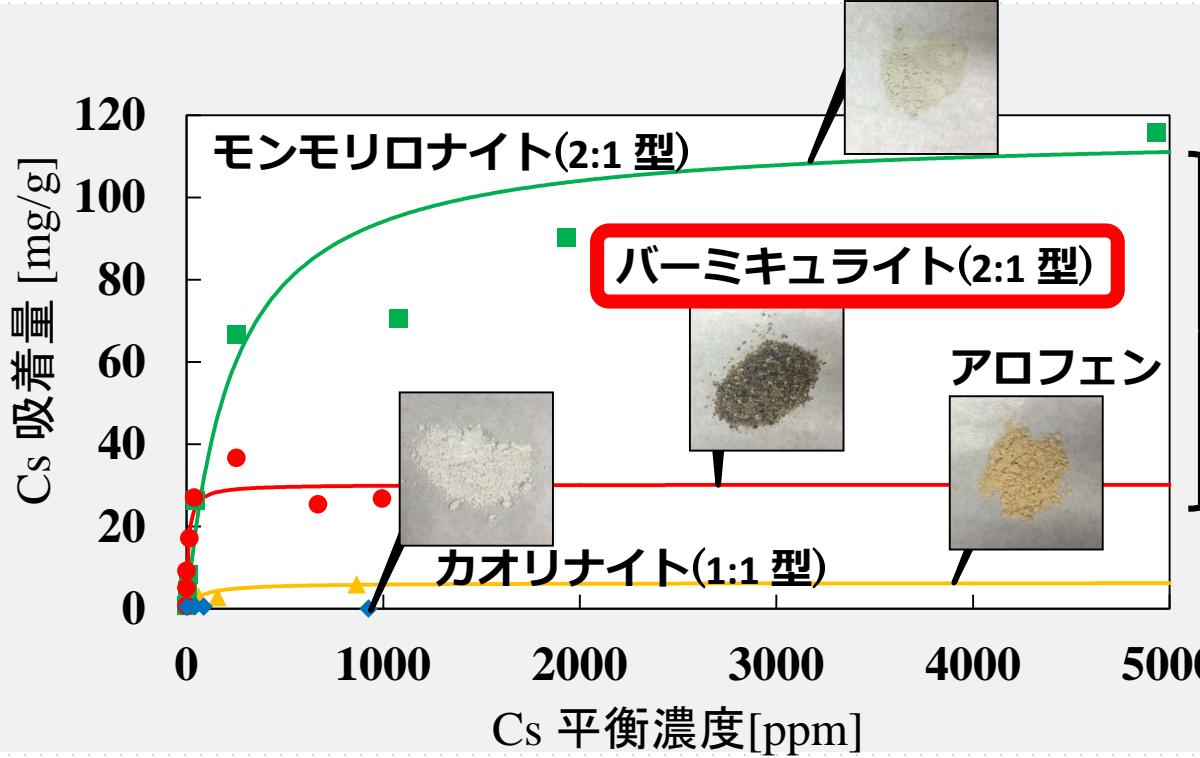
Cs は土壌中の 2:1型層状粘土鉱物に強固に吸着される



2:1 型層状粘土鉱物

- 4面体層 (Si, Al)
- 8面体層 (Al, Mg, Fe)
- Cs⁺

【主要粘土鉱物に対する Cs の吸着等温線】



高吸着量

モンモリロナイト :
吸着した Cs の回収は容易

バーミキュライト :
Cs の脱離は非常に難しい

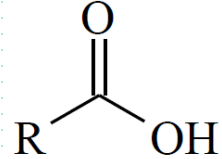
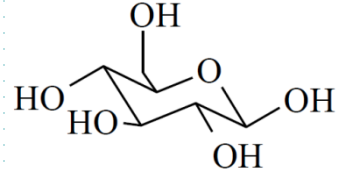
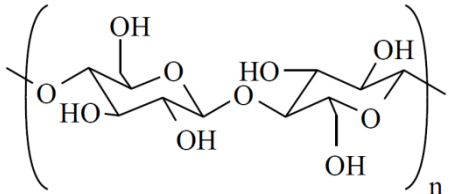
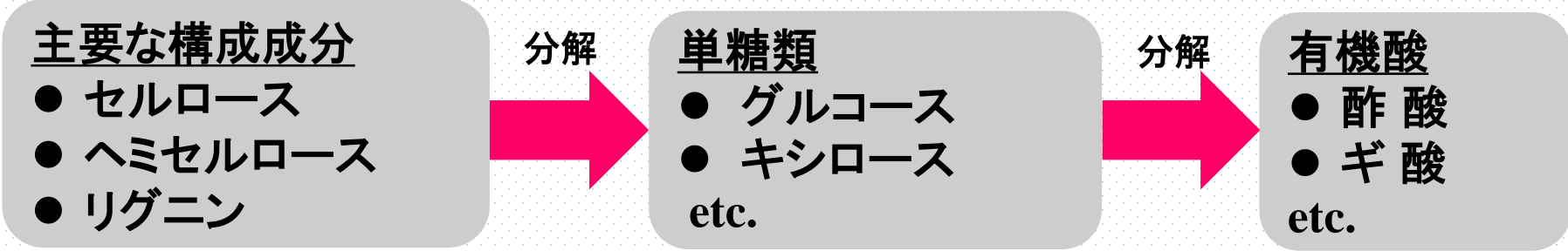
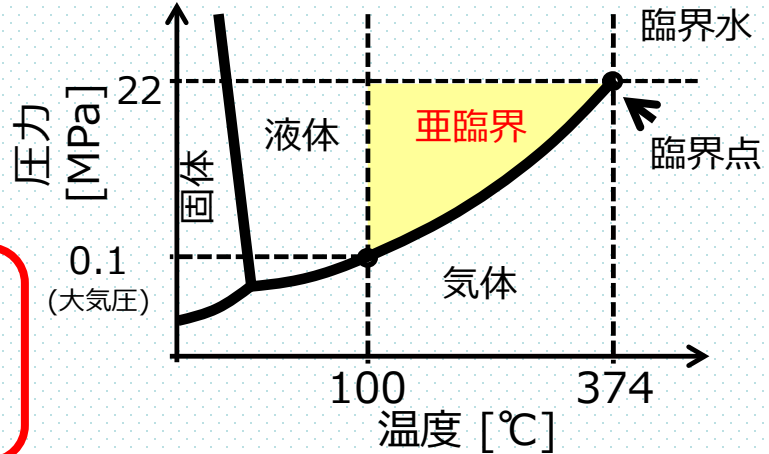
Cs をバーミキュライトから脱離できれば、汚染土壌からの Cs 回収は改善される。11

有機酸を利用した水熱分解プロセス

- ・ 有機酸の利用により高効率で Cs 回収が可能
→ シュウ酸を用いた土壌洗浄プロセス(東芝)
- ・ 亜臨界条件下の水により有機物は分解する



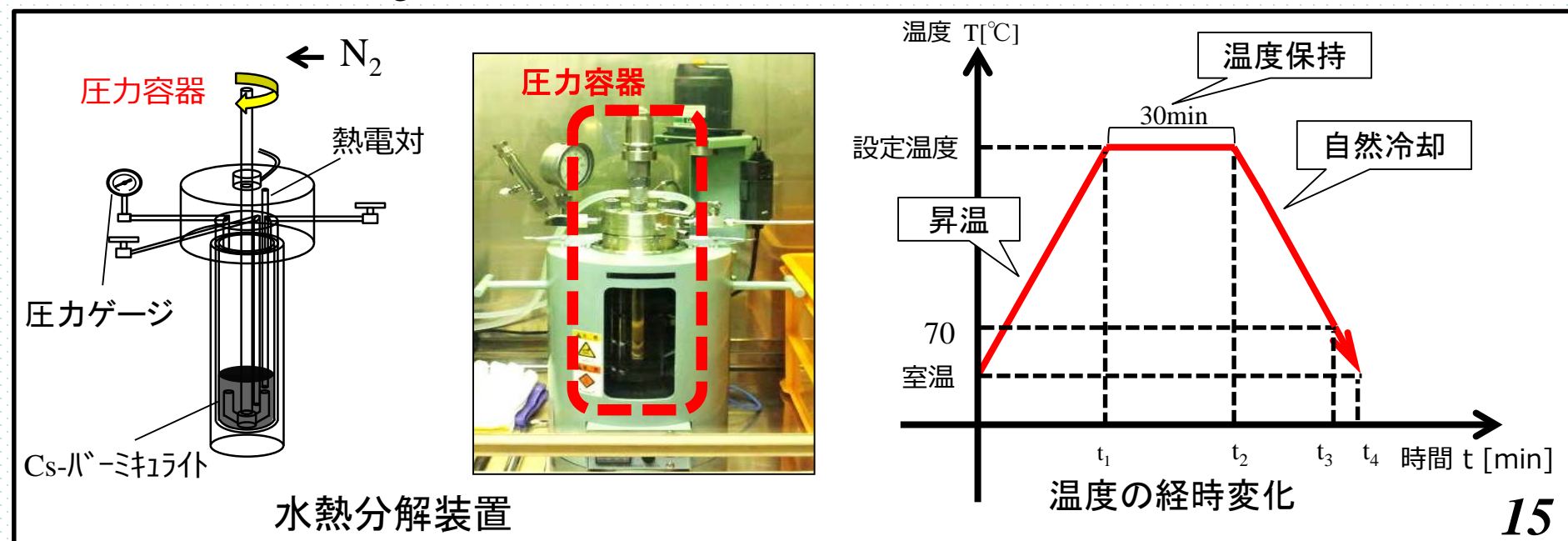
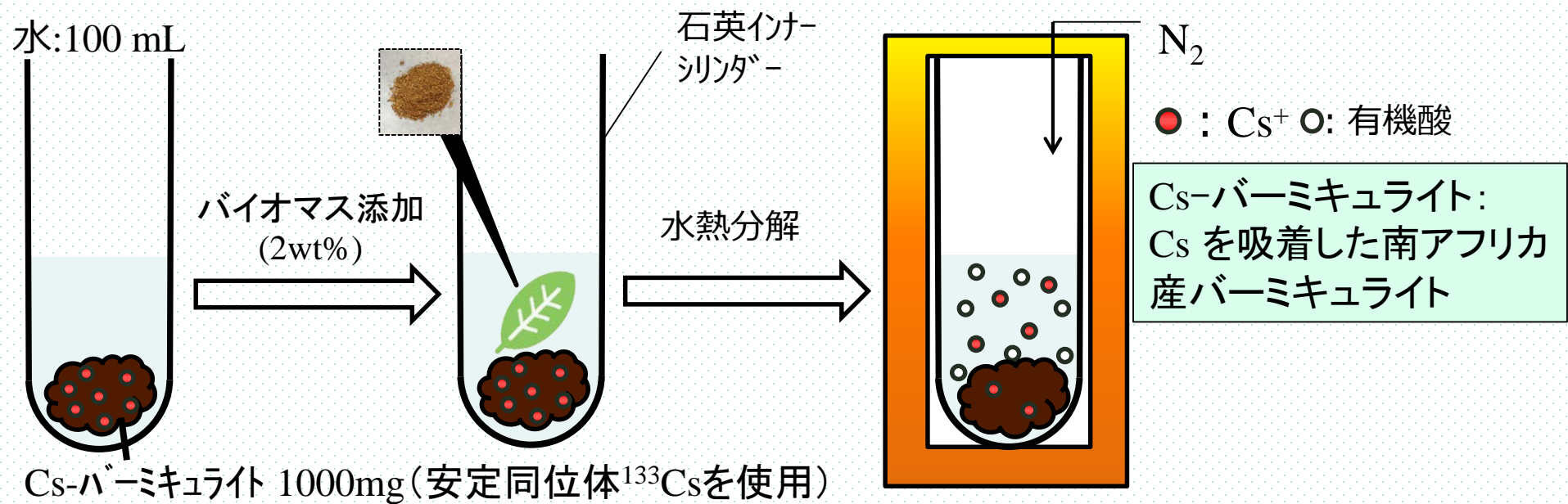
亜臨界条件下の水により、植物バイオマスの構成成分は分解され、糖類や有機酸が生成されることが知られている。



➤ 有機酸による高効率 Cs 除染効果が期待される

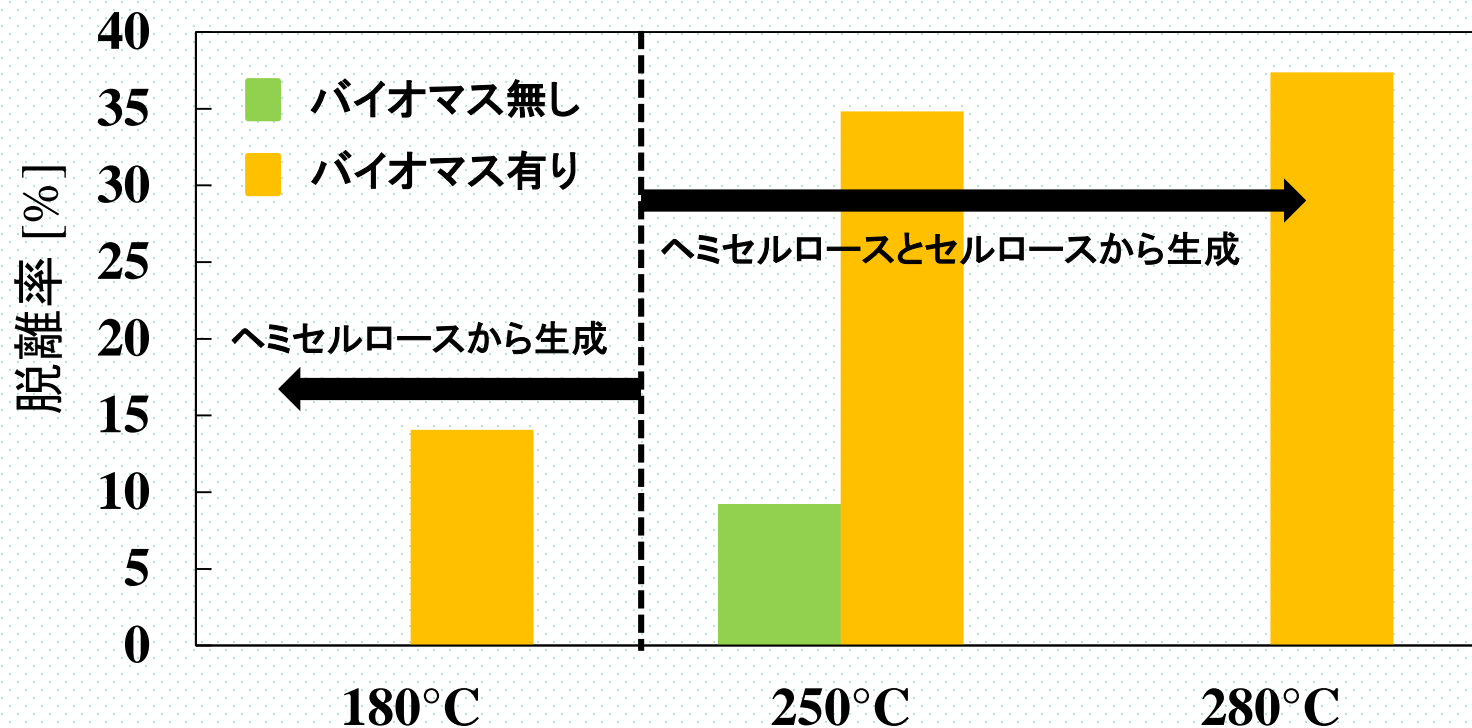
引用文献) 安藤浩毅、古川郁子、神野好孝、坂木剛、上村芳三、幡手泰雄：加圧熱水を用いた木質バイオマスの分解挙動。鹿児島県工業技術センター研究報告、14、45-52 (2000)

植物バイオマスを用いた水熱分解試験



Cs-バーミキュライトからの Cs 脱離

$$\text{脱離率}[\%] = \left(1 - \frac{\text{水熱分解後のバーミキュライト内の Cs 吸着量}}{\text{水熱分解前のバーミキュライト内の Cs 吸着量}}\right) \times 100$$



- バイオマスの添加量が増えるほど Cs 除染効果が向上した。
- 処理温度が高くなるほど Cs 脱離が増加した。
- ヘミセルロースは180°C以上、セルロースは230°C以上で分解した。
 - バイオマスの分解により生成される有機酸の量が増すほど Cs の脱離は増加する。

HPLCによる水熱水中の有機酸の同定

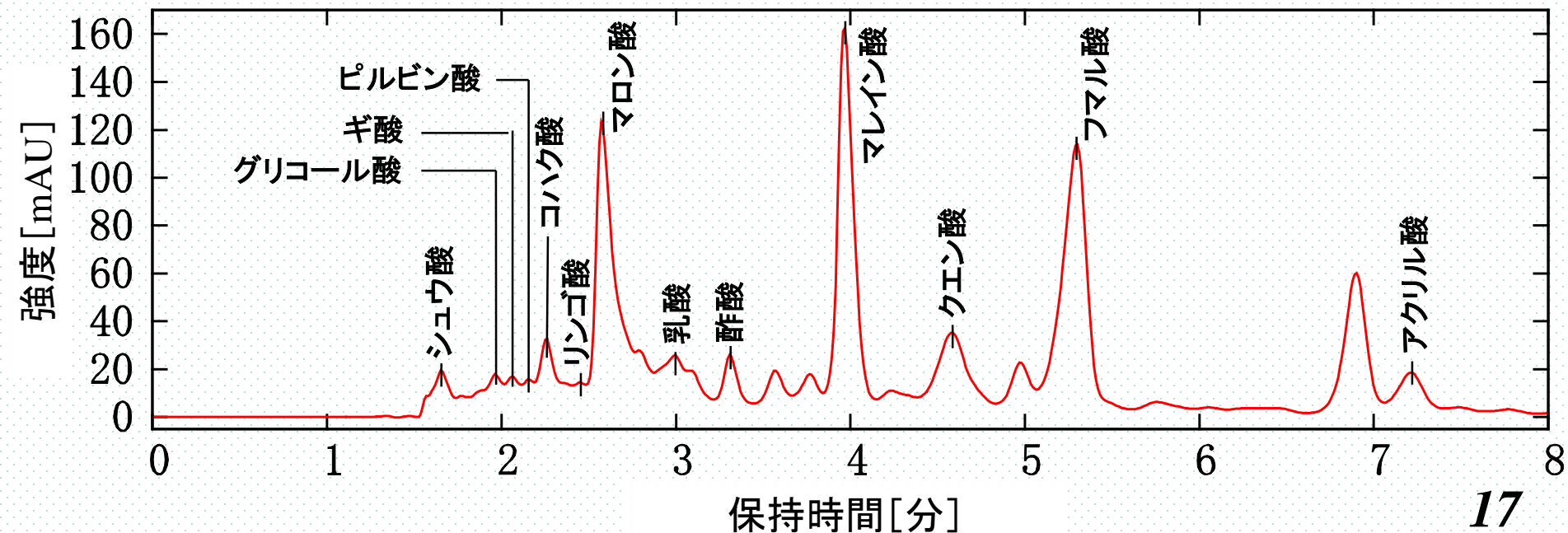
水熱水中でどのような有機酸が生成されているか？

固液比2.0wt%で植物バイオマス(*Prunus*科広葉樹落ち葉、東京都目黒区にある東京工業大学大岡山キャンパス内にて採取)を水熱処理(250°C, 30分)し、得られた溶液を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析した。



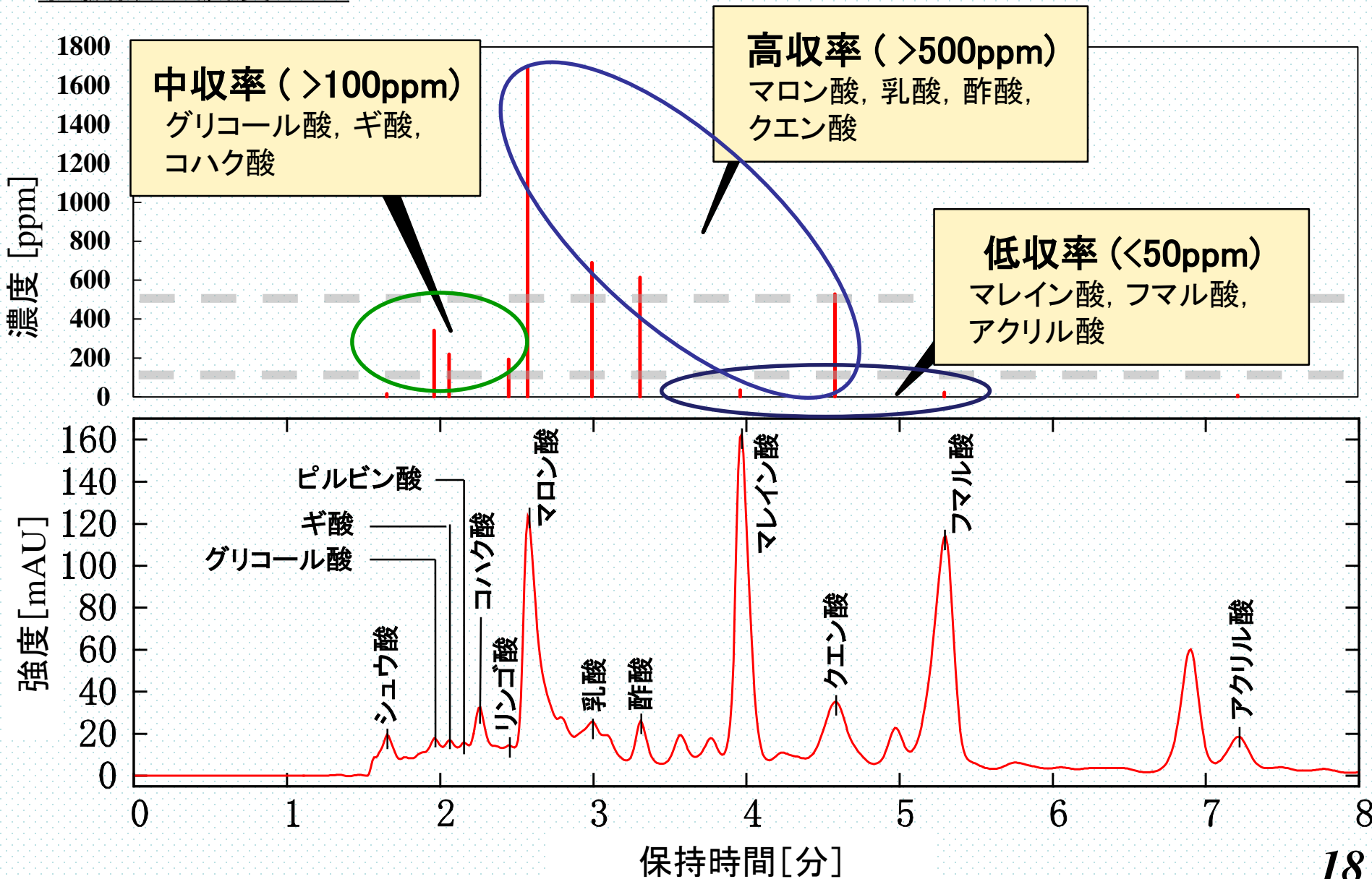
【分析条件】
カラム：逆相カラム
(Phenomenex Synergi 2.5 um Hydro-RP 100 Å) 温度：30°C
移動相：10mM リン酸ナトリウム 緩衝溶液：pH 2.6
検出器：UV @210 nm

→ 13 の有機酸を検出



HPLCによる水熱水中の有機酸の同定

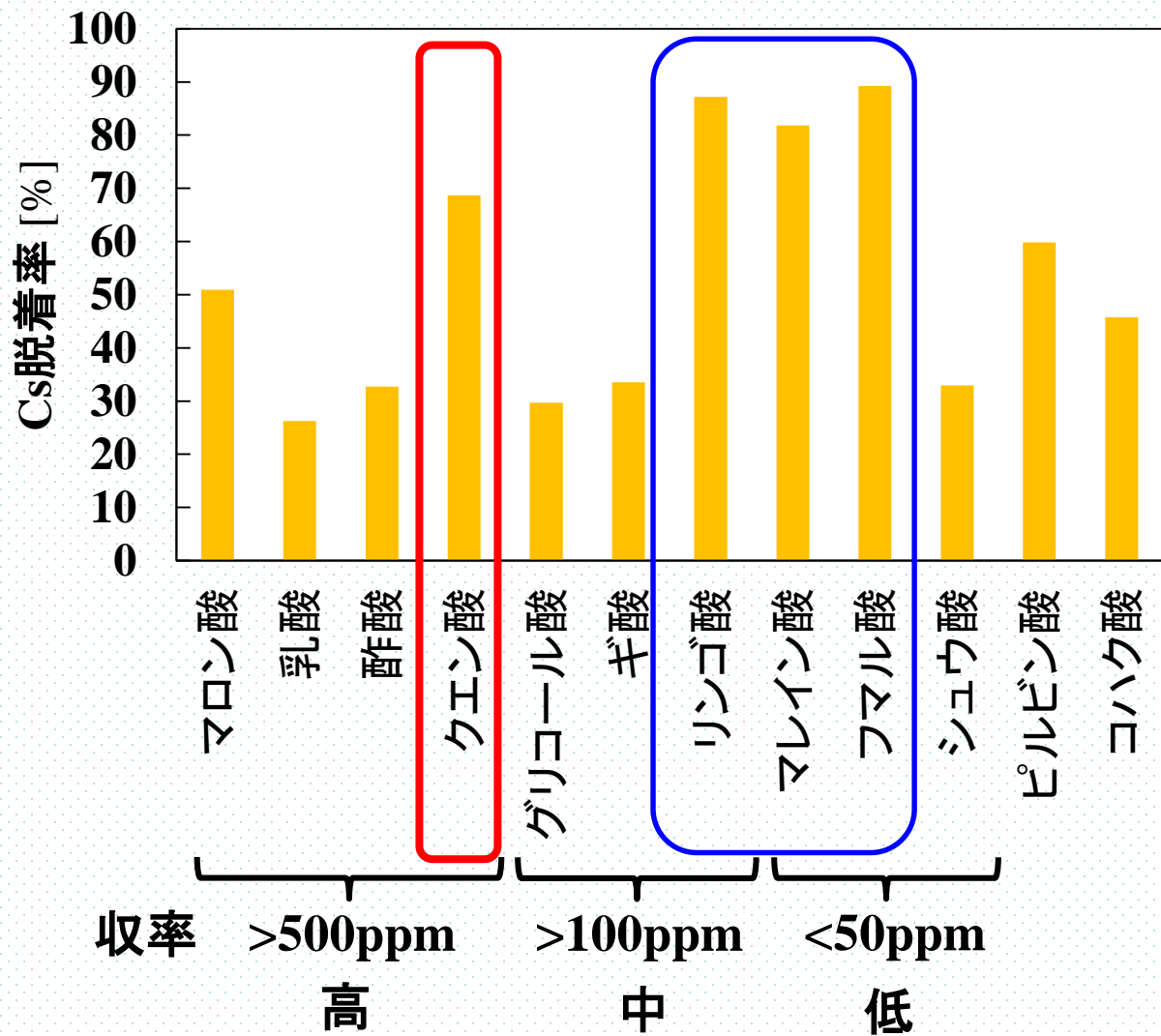
有機酸の濃度は？



有機酸によるバーミキュライトからの Cs の脱着

有機酸はどの程度 Cs 脱着に有効か？

水熱分解温度: 250°C
有機酸濃度 : 0.3M



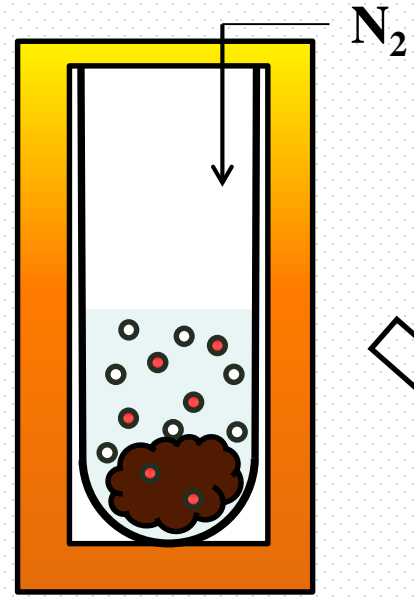
- バーミキュライトからの Cs 脱着はすべての有機酸から観察された。
- 脱着性能は使用した有機酸に依存する。
- リンゴ酸、マレイン酸、フマル酸の脱着性能は高かったが、水熱分解によるバイオマスからの収率は少なかった。
- クエン酸はバイオマスからの生成が容易で収率も高くバーミキュライトからの Cs 脱着に適している。

水熱分解工程の繰り返し試験

水熱分解条件
温度: 250°C
クエン酸濃度: 0.3M

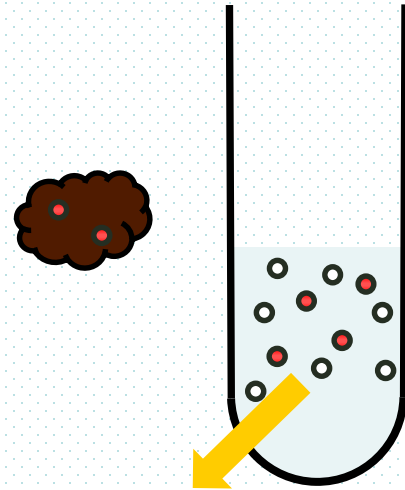
クエン酸溶液に Cs-
バーミキュライトを添加

クエン酸溶液
: 100 ml
Cs-バーミキュライト
: 1000 mg



水熱分解
プロセス

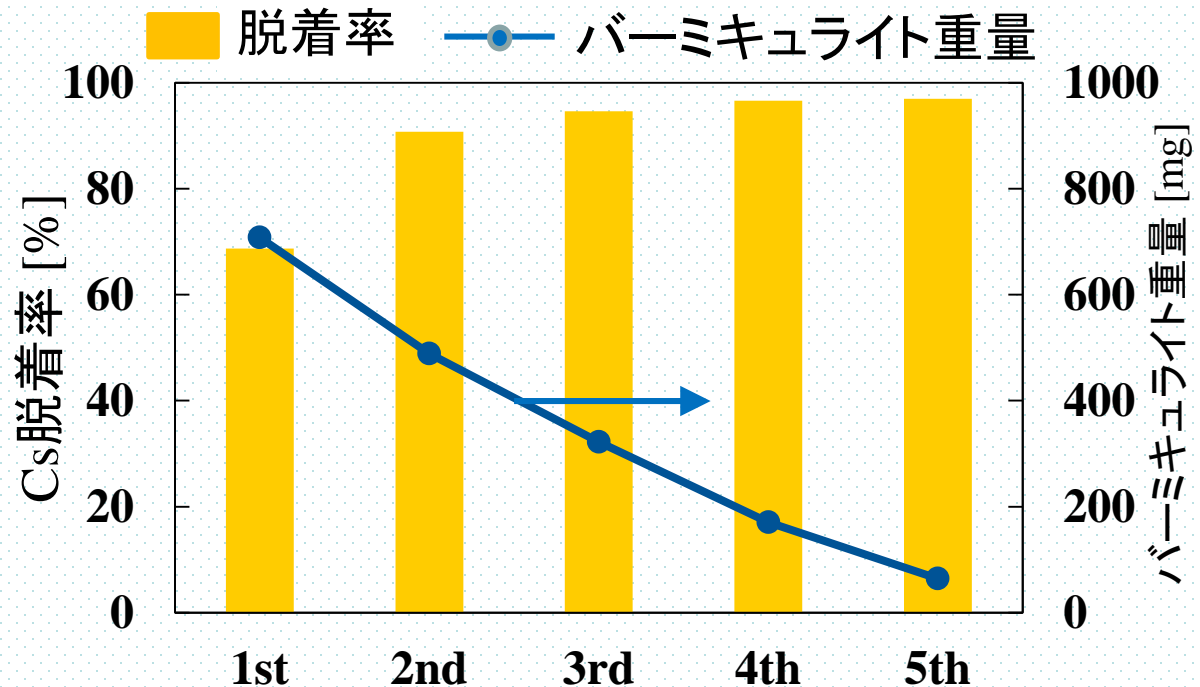
← 空気乾燥 (24 時間)



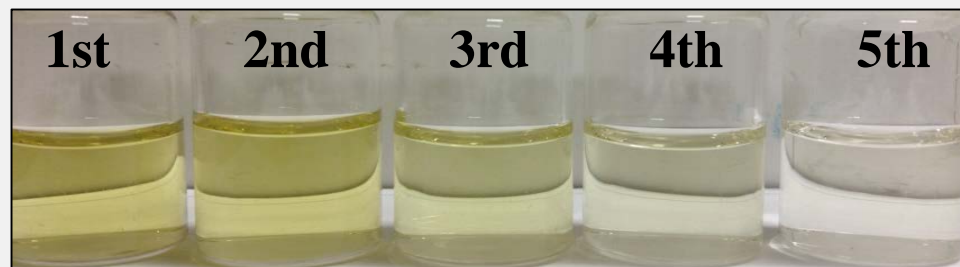
固液分離:
吸引ろ過
(pore: 0.2μm)

原子吸光光度計による
Cs 濃度測定

繰り返し試験結果



- 繰り返し試験の2回目でCsの90%以上が脱着された。
- 水熱処理の繰り返しでバーミキュライト重量が減少した。



水熱水の分析

バーミキュライトの構成元素 (Mg, Al, Si, Fe) を ICP-AES で分析

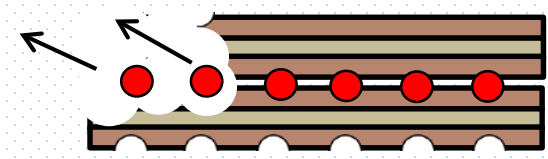
- バーミキュライトは有機酸により水熱水中で分解し、吸着していたCsが水熱水に溶離する。

回収されたバーミキュライト

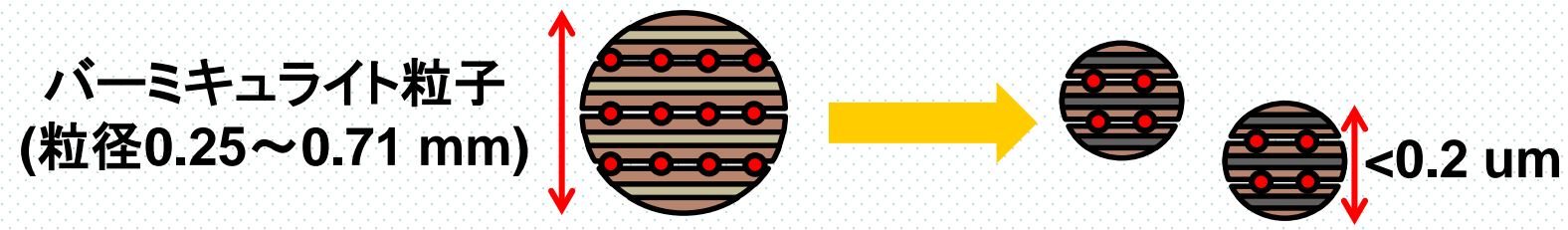
バーミキュライト回収量減少

クエン酸を添加し水熱処理することにより,

- バーミキュライト層構造が溶解, Csは溶出?

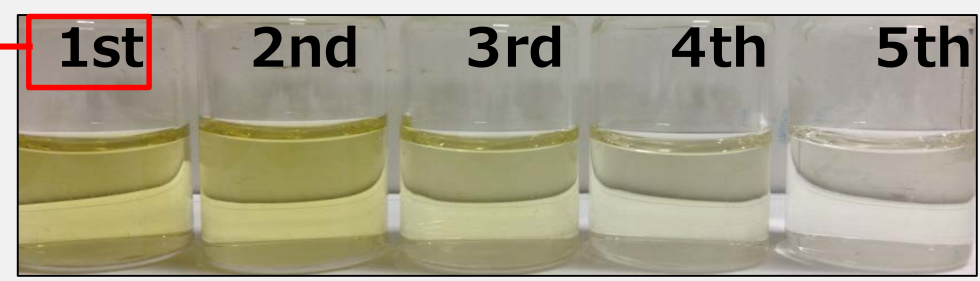


- 粒径0.2 μm 以下まで微粒化, Csは保持されたまま?



これらを確認するため,

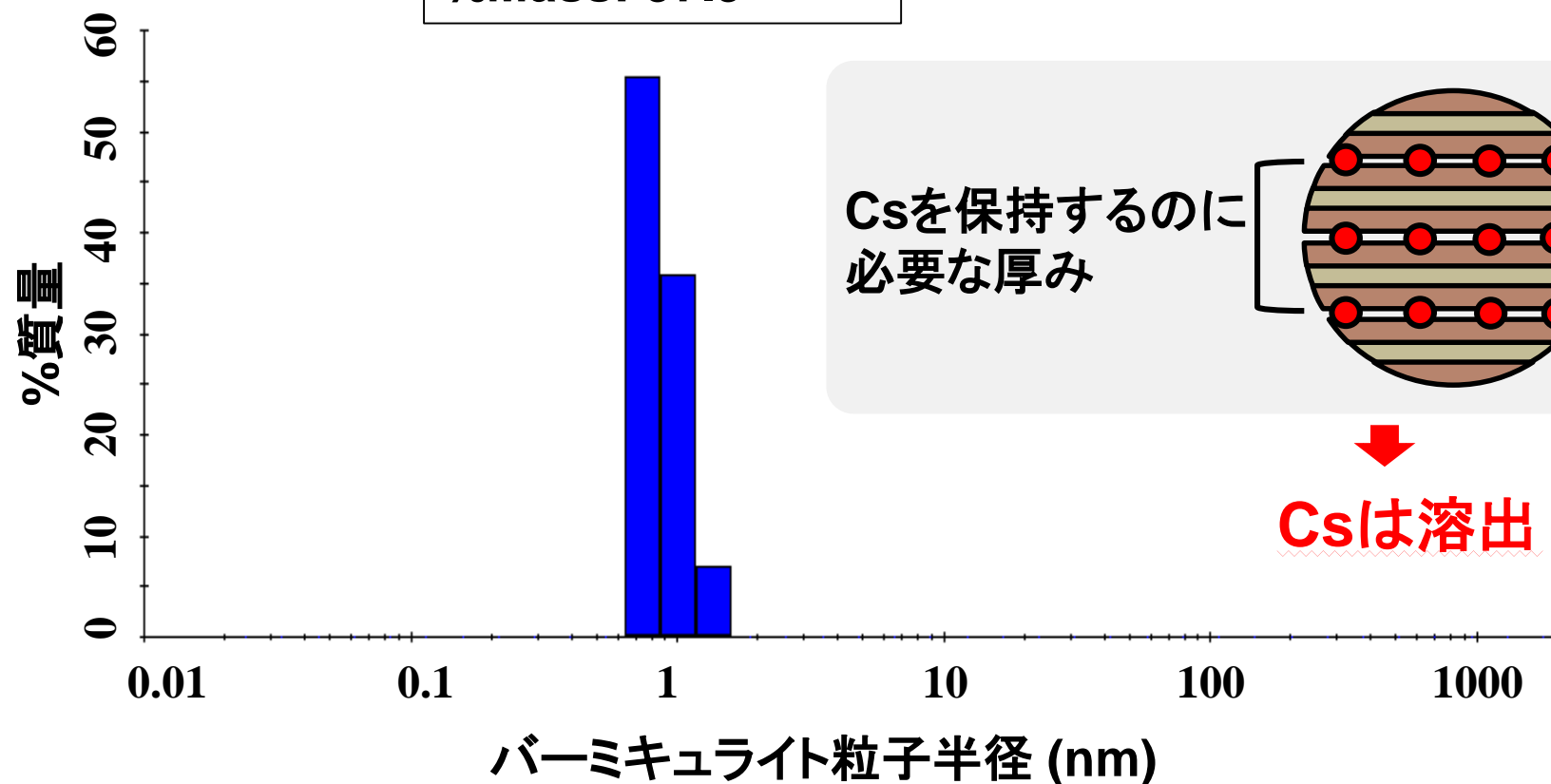
DLSで粒径分布測定



動的光散乱装置 (DLS) による粒径分布測定

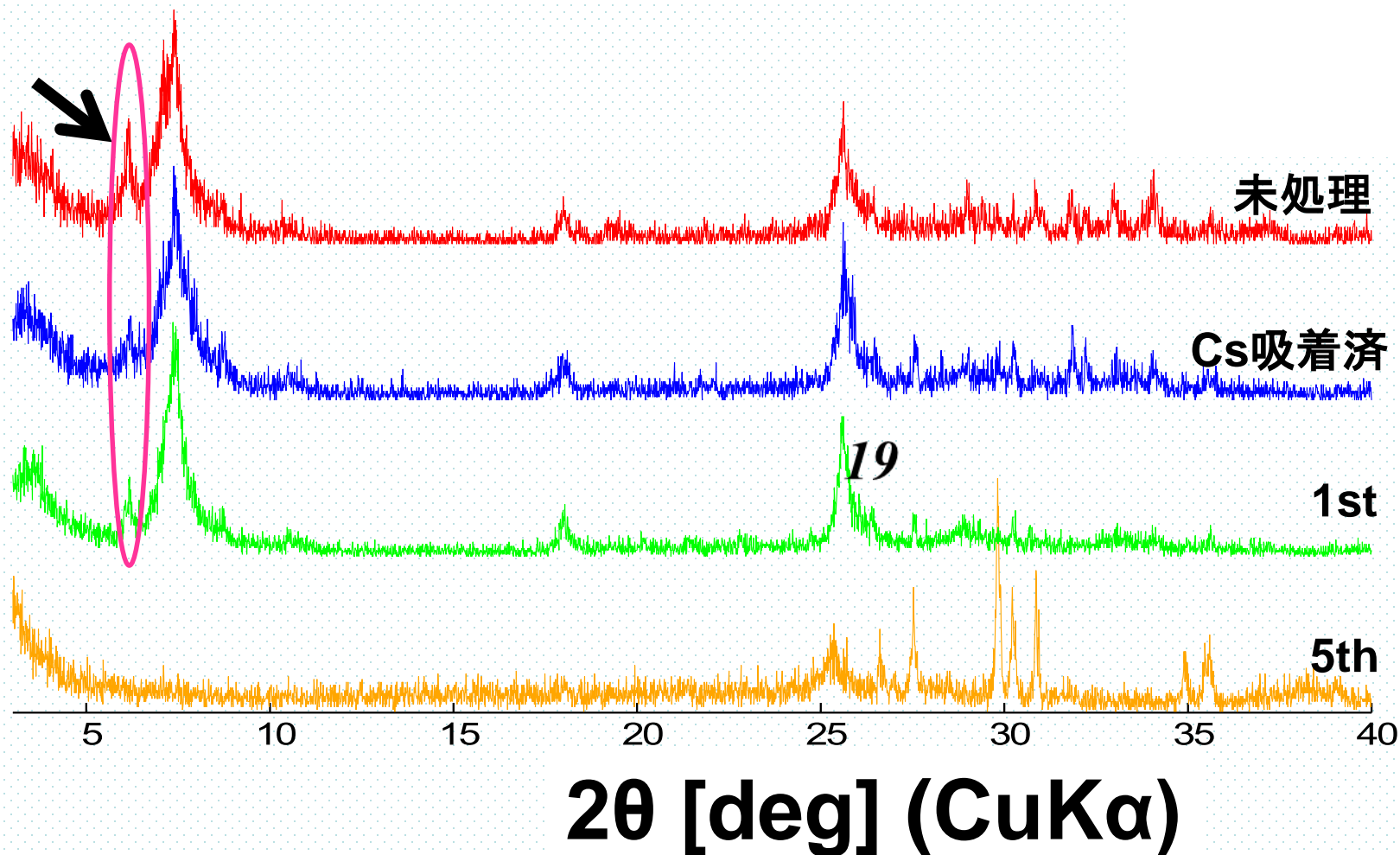
Radius(nm): 0.866
%Mass: 97.9

単位層の厚さ(約1 nm^[1])以下



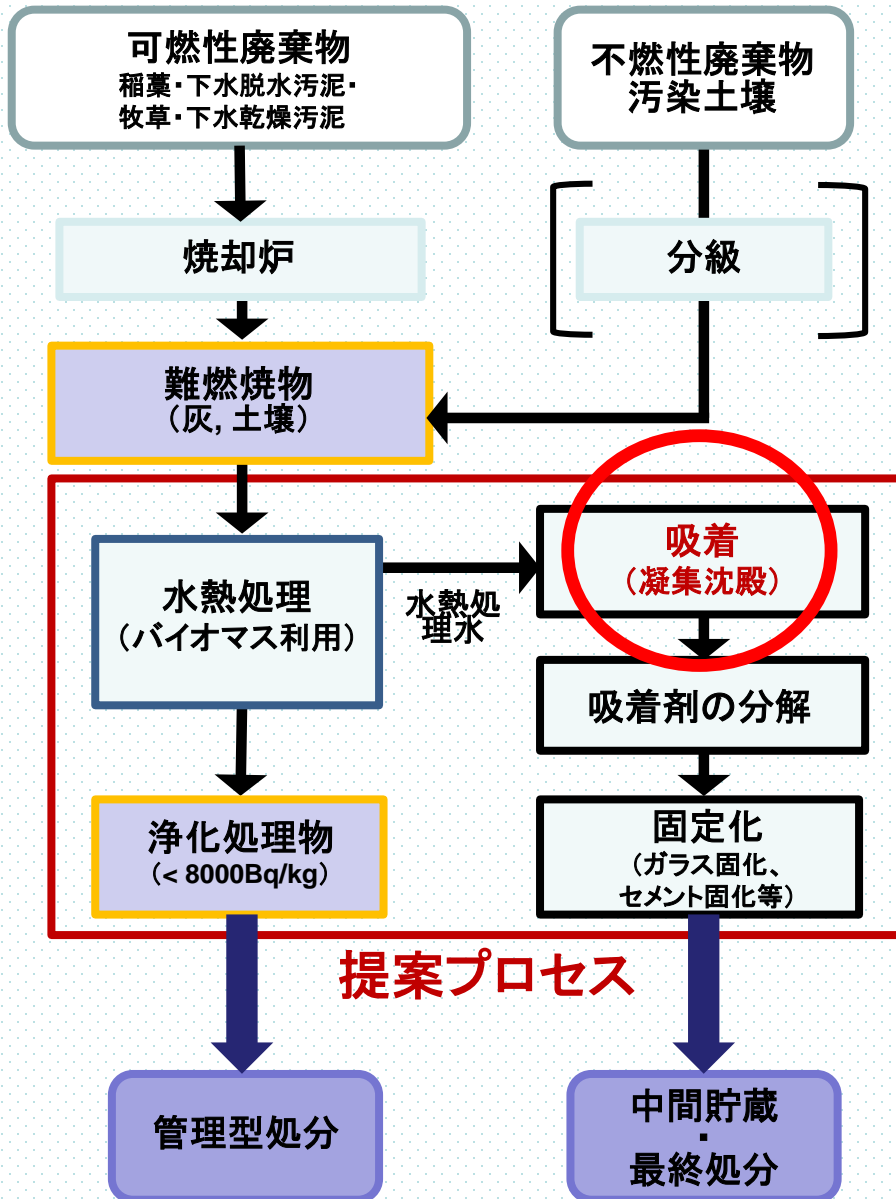
[1] T. Kogure, K. Morimoto, K. Tamura, H. Sato and A. Yamagishi, "XRD and HRTEM Evidences for Fixation of Cesium Ions in Vermiculite Clay" Chem. Lett. 2012, 41, 380-382

XRDによる構造分析



- Cs脱離が見られた
- 層状粘土鉱物に特有のピークが繰り返し水熱処理により消失
- クエン酸と水熱処理によりバーミキュライトの層構造は溶解

Cs-汚染物の減容化技術

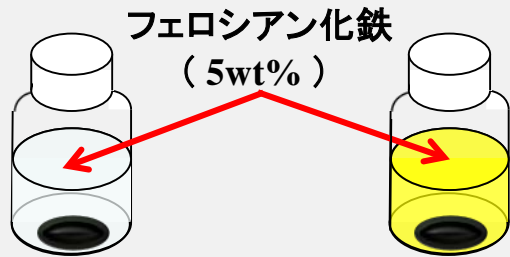


合理的な中間貯蔵や最終処分を促進するために、新しいCs汚染物の減容化プロセスを提案する。
このプロセスは次の4つのステップで構成される。

- (1) 水熱処理→土壌からCs完全脱離
- (2) 吸着→水熱処理水からのCs回収
- (3) 分解→吸着剤の熱分解
- (4) 固定化→Csのガラス・セメント固化

フェロシアン化鉄による吸着試験

水熱水に溶離した Cs をフェロシアン化鉄で回収



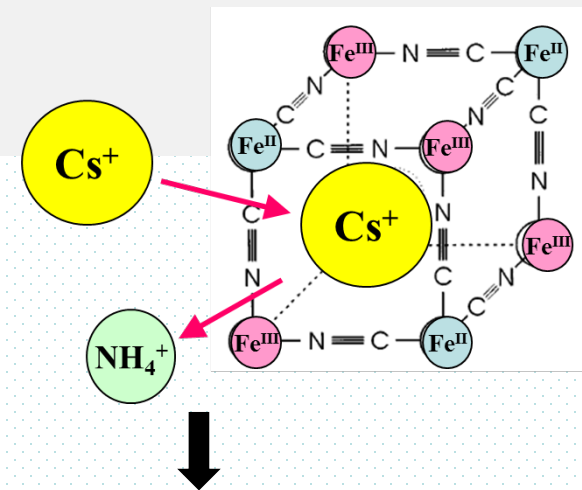
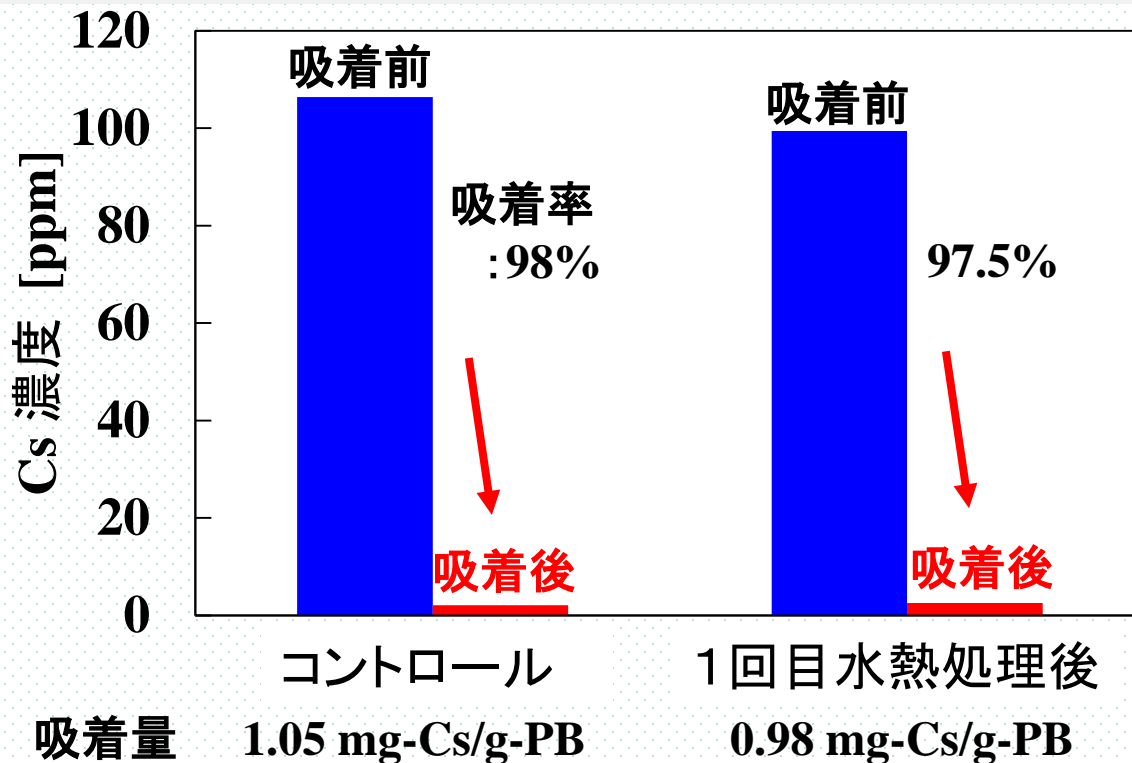
① コントロール

② 1回目水熱
処理後

① 100ppm CsCl 溶液 (調製)

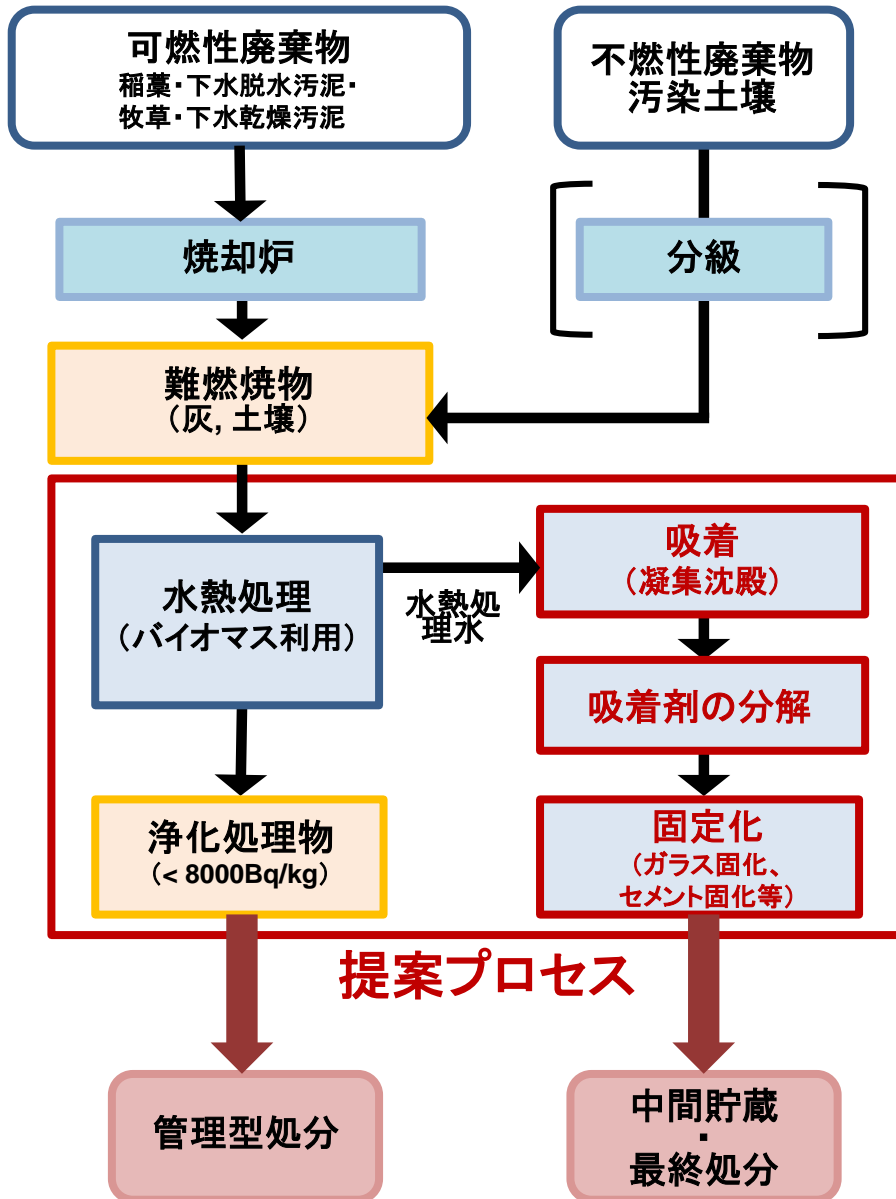
② 水熱水 (1回目水熱処理後)

- ・ 各溶液に5wt% フェロシアン化鉄を添加
- ・ 攪拌 (24時間)



- 水熱水中のCsはフェロシアン化鉄により効果的に吸着される。
- Csは既存の吸着剤で容易に回収できる

Cs-汚染物の減容化技術



合理的な中間貯蔵や最終処分を促進するために、新しいCs汚染物の減容化プロセスを提案する。
このプロセスは次の4つのステップで構成される。

- (1) 水熱処理→土壤からCs完全脱離
- (2) 吸着→水熱処理水からのCs回収
- (3) 分解→吸着剤の熱分解
- (4) 固定化→Csのガラス・セメント固化

従来型の水熱分解・凝集沈殿プロセスの欠点は完全に克服され、Cs汚染物の大幅な減容化が期待される。

- 水熱処理・吸着・吸着剤分解・ガラス固化の4ステップで構成される汚染土壌の高減容化プロセスを提案。
- 水熱分解法による粘土鉱物に強固に吸着している Cs の水への溶離が可能。PBによる濃縮、熱分解、ガラス固化を行えば、廃棄物を**2万分の1以下**に高減容可能。
- 高速イオン交換法により簡単にCsを粘土鉱物から脱離可能。HTT条件では低濃度の交換イオンがあればCsを高速回収できる。

謝 辞

本報告は、文部科学省「平成26年度、平成27年度国家課題対応型研究開発推進事業「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業(廃止措置研究・人材育成等強化プログラム)」の研究成果の一部を含む。