

除染技術の高度化—セシウムの濃縮分離 (放射性物質で汚染された土壌からの熱処理によるセシウム除去)

万福裕造

キーワード 農地除染, セシウム除去, 減容化, 資材化

1. はじめに

2011年(平成23年)3月11日, 東北地方太平洋沖地震及びそれに伴う津波によって発生した東京電力福島第一原子力発電所の事故(以下, 原発事故という)により, 福島県を中心に放射性物質が拡散した。その結果, 我が国の国土が広範囲に放射性物質に汚染される事態となり, 食料生産の基盤である農地等を除染する技術開発等が進められた。原発事故当初, 農林水産省は水稻の作付け制限を $5,000 \text{ Bq kg}^{-1}$ (農地土壌)以下とした。平成25年度からは, 食品中の放射性物質の含有量として 100 Bq kg^{-1} (一般食品)以下の基準を示し, 農産物を生産する際の目安となっている。

飯館村は地震動そのものによる被害は他地域に比べ極めて軽微であり, 事故当初は双葉郡内の被災者の受け入れを行っていた。しかし, 事故から1ヶ月経過した4月11日に計画的避難区域に指定され, 村からの全員避難が行われた。6月22日に村民の9割が避難を終えるなか, 飯館村役場は福島市の飯野支所に「飯館村役場飯野出張所」を開設した。飯館村における除染の状況は, 環境省が事業主体となって既存の除染技術を活用し進めているが, モデル除染事業や農地除染実証事業の他, 本格的除染は20行政区中5行政区の宅地周辺を実施しているに留まり, 除染工事の進捗は順調にすすんでいるとは言い難い。

また, 除染のための, 剥取作業による土壌, 有機物残渣, 都市ごみの焼却灰, 稲わら, 剪定枝葉及び下水汚泥等, 放射性セシウムを含む廃棄物が大量に発生している。これらの大量汚染廃棄物の仮置き場は既に飽和状態にあり, 除染事業全体の障害ともなりえる問題であり, 廃棄物の一次処理としての減容化は喫緊の課題となっている。

減容化の方法として, 熱処理によるセシウムの揮発除去があげられる。揮発したセシウムを冷却して固体化した後にバグフィルターで回収することにより, 放射性セシウムを大気に放出させることなく, 放射性セシウム汚染物を大

幅に減容化できる。しかし, セシウムは土壌中の粘土と強固に結合し, $1,300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ の高温で熱処理しても揮発せずに土壌中に残留することが報告されている(福島支援本部環境支援部他, 2011)。

$1,300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ の高温でもセシウムが揮発しない原因として, 土壌が高温で熔融ガラス化するため, セシウムの拡散が著しく阻害されることが考えられる。そこで高温下で熔融させず, セシウムを安定して拡散させるために, 土壌を成分調整して熱処理したところ, セシウムの揮発率は大幅に向上し, 土壌中に数万 Bq kg^{-1} 含まれる放射性セシウムが, クリアランスレベル(100 Bq kg^{-1})以下まで低減されることを確認した。

本報告では土壌中の放射性セシウムをクリアランスレベル以下に揮発除去させる方法について報告する(本間ら, 2013)。なお, 本技術開発は, 太平洋セメント(株), 日揮(株), 東京電力(株), (株)太平洋コンサルタント, (独)農業・食品産業技術総合研究機構と共同で, 内閣府委託業務「福島第一原子力発電所に係る避難区域等における除染実証業務」の中の平成23年度「除染技術実証試験事業」の成果である。

減容化の手法については, これだけということはないが, これらの技術により, 一日も早く現地の除染が完了し, 現地住民が農業に前向きに取り組めることを願ってやまない。

2. 実験方法

1) 実験概要

はじめに, 粘土に非放射性セシウムを吸着させた, 非放射性セシウム吸着粘土(以下, 吸着粘土と称す)を用いて, 各条件で熱処理を行い, 吸着粘土中のセシウムが揮発除去される条件を検討した。次に, 放射性セシウム実汚染土壌(以下, 実汚染土壌と称す)を対象として, 吸着粘土の試験結果に基づき, これを成分調整して熱処理試験を実施し, 熱処理後の放射性セシウム濃度がクリアランスレベル以下に揮発除去される条件を検討した。実汚染土壌を用いた試験は, 日揮(株)技術研究所内に管状電気炉を設置した。

2) 試料

(1) 吸着粘土

吸着粘土は, 塩化セシウム試薬(非放射性)の水溶液に市販粘土(ベントナイト, ホーゲン社製)を表1に示す

Yuzo MANPUKU: Removal of Cs from the soil contaminated with radioactive materials by heat treatment

国際農林水産業研究センター (305-8686 つくば市大わし 1-1)

日本土壤肥料学雑誌 第85巻 第2号 p.138~140 (2014)

割合で混合し、24時間静置後、遠心分離して粘土を回収し、さらに蒸留水で洗浄して水溶性のセシウム、塩素を除去した後、100℃で乾燥することにより作製した。粘土および吸着粘土の化学組成を表2に示す。

得られた吸着粘土に対し、カルシウム源、塩素源を適宜添加して、CaO/SiO₂、Cl/Cs（いずれもモル比、以下同様）を調整した。

(2) 実汚染土壌

試験は飯館村長泥地区等、飯館村内の3箇所の実汚染土壌を用いた。放射性セシウム濃度および化学組成を表3に示す。これにカルシウム源、塩素源を適宜添加して、CaO/SiO₂、Cl/Kを調整し昇華前の処理を行った。

3) 熱処理条件

管状電気炉を用いて、最高温度800~1,350℃で熱処理した。初期温度を600℃とし、昇温速度10℃/分で昇温した。なお、最高温度1,200℃以上の場合には、1,200℃

から所定の温度までは30分間で昇温した。最高温度に達した後、60分間保持した。熱処理中、炉内に150 mL/分の空気を流した。

4) 評価項目

熱処理前の試料の化学組成はXRF-FP法（中井編, 2005）、塩素濃度は試料を硝酸で分解後、電位差滴定法で測定した。熱処理前後の試料の非放射性セシウム濃度は試料を硝酸、フッ化水素酸、過塩素酸で分解後、ICP-MSで測定した。熱処理前後の試料の放射性セシウム濃度をゲルマニウム半導体検出器で測定した。

3. 試験結果

1) 吸着粘土を用いた熱処理試験結果

図1に吸着粘土を種々の条件で成分調整し、熱処理した場合の熱処理温度とセシウム揮発率の関係を示す。揮発率は次式より算出した。

表1 吸着粘土の混合割合

	ベントナイト量 (g)	CsCl 溶液量 (l)	溶液中の CsCl 濃度 (mg L ⁻¹)
吸着粘土①	200	1	1,270
吸着粘土②	500	2	635

表2 ベントナイトおよび吸着粘土の組成

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl	Cs	CaO/SiO ₂	Cl/Cs
	wt. %								mg kg ⁻¹		モル比	
ベントナイト	70.8	15.1	2.9	4.0	2.3	2.2	3.5	0.22	—	—	0.1	—
吸着粘土①	64.9	11.3	2.3	4.0	1.5	1.8	3.1	0.13	79	6,080	0.1	0.1
吸着粘土②	66.5	12.2	2.5	3.9	1.7	2.0	3.8	0.15	175	2,400	0.1	0.3

表3 熱処理試験に用いた実汚染土壌の放射性セシウム濃度および化学組成

	放射性セシウム含有量			化学組成						
	Cs134	Cs137	合計	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
	Bq kg ⁻¹			wt. %						
実汚染土壌①	1,600	4,200	5,800	41.3	26.0	13.1	2.5	3.9	1.5	1.5
実汚染土壌②	8,900	23,400	23,400	37.0	22.6	16.6	6.5	3.8	1.6	2.0
実汚染土壌③	6,700	17,900	24,600	40.2	25.2	13.7	3.1	4.2	1.6	1.4

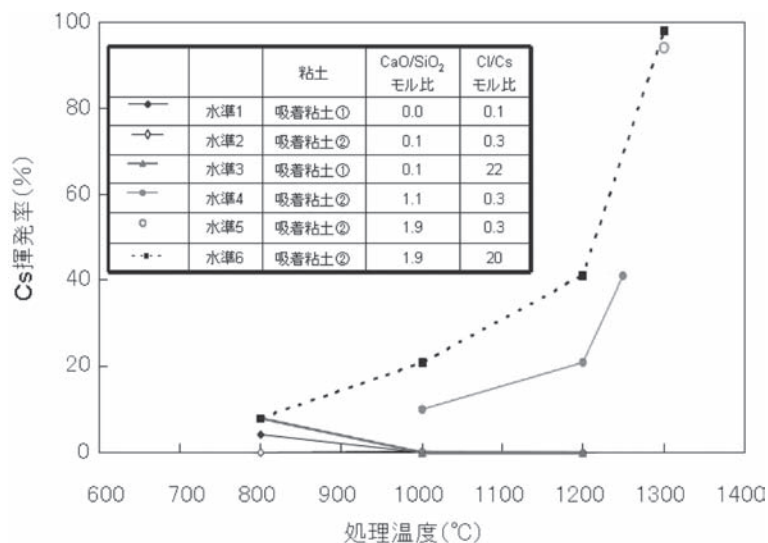


図1 処理温度とセシウム除去率の関係
横軸：処理温度、縦軸 Cs 揮発率

表4 実汚染土壌の熱処理試験結果

	調製条件		温度 ℃	浄化処理物の放射能濃度			浄化処理物生成量*
	CaO/SiO ₂	Cl/K		Cs134	Cs137	合計	
	モル比	モル比	Bq kg ⁻¹			—	
実汚染土壌①	1.9	1.0	1300	20	60	80	1.14
実汚染土壌②	1.9	1.0	1300	90	230	310	1.16
実汚染土壌③	1.9	1.0	1300	40	140	180	1.16
	1.9	1.0	1350	70	510	580	1.16
	2.1	1.0	1350	20	30	50	1.62

*汚染土壌の量を1とした場合の浄化処理物の生成量

揮発率 (%) =

$$100 \times (1 - \text{熱処理後の Cs 濃度} / \text{熱処理前の Cs 濃度})$$

既往の研究(福島支援本部環境支援部他, 2013)と同様, 成分調整をしていない水準1, 2ではセシウムはほとんど揮発していなかった. セシウムの塩化揮発を促進する目的で塩化物(塩化カルシウム)を添加した水準3においても, セシウムはほとんど揮発しなかった. 図2に示すように, これらの試料は1,200℃で熱処理した場合に大部分が溶融した.

高温で熱処理してもセシウムが揮発しない原因として, 試料が高温で溶融ガラス化し, セシウムの拡散が著しく阻害されることが考えられた. そこで試料が溶融しないようにCaO/SiO₂の調整を行なった. CaO/SiO₂は試料の溶融性に影響を与え, 共存する元素の量にもよるが, 概ねCaO/SiO₂が0.8程度まではCaO/SiO₂が大きいほど試料は溶融しやすくなり, それを超えるとCaO/SiO₂が大きいほど試料は溶融しにくくなる. そこで, 試料のCaO/SiO₂を1.1および1.9に調整後, 熱処理を行なった. その結果, CaO/SiO₂を1.1とした水準4では, 1,200℃で溶融せず, 揮発率が向上した. さらにCaO/SiO₂を1.9まであげた水準5では1,300℃でも試料は溶融せず, 揮発率は94%となった.

さらにセシウムを, 沸点が1294℃と低い塩化セシウムにするために, 水準6ではCaO/SiO₂の調整に加えて, 塩素源を添加した. 塩素を過剰に添加すると試料が溶融しやすくなり, セシウムの揮発を阻害すると考えられたことから, 添加量はCl/Csが1となる量, すなわちセシウムをすべて塩化セシウムにすることができる量とした. その結果, 温度上昇に伴いセシウム揮発率は向上し, 1,300℃での揮発率は99%となり, 塩素源添加の効果が確認された. このとき図2に示すように試料は溶融していなかった.

2) 実汚染土壌を用いた熱処理試験結果

上記結果に基づき, 実汚染土壌に対し, CaO/SiO₂を1.9に調整し, さらに塩素源を添加した. なお, 土壌中のセシウム量が少ないことから, 塩素添加量の指標としてセシウ

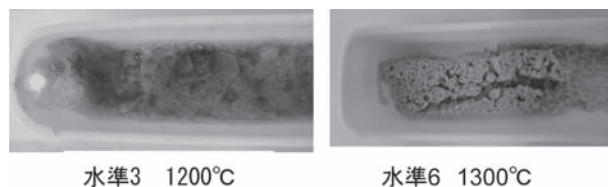


図2 熱処理後の試料の外観

ムと同じアルカリ金属であるカリウムを用い, Cl/Kが1となる量の塩素源を添加した. 結果を表4に示す. 成分調整して1,300℃で熱処理することにより, 土壌中の放射性セシウム濃度は大幅に低減された. しかしながら, 実汚染土壌①ではクリアランスレベルである100 Bq kg⁻¹以下まで低減できたが, 実汚染土壌②, ③ではクリアランスレベルには達しなかった. そこで実汚染土壌③について温度を1,350℃まで上げたが放射性セシウム濃度はむしろ増加した, しかし, CaO/SiO₂を2.1まで増加させ, かつ温度を1,350℃に上げることにより, クリアランスレベル以下とすることができた.

熱処理後の生成物の量は, 元の汚染土壌の1.1~1.6倍となった.

4. 結 論

放射性セシウムで汚染された土壌を単純に熱処理した場合, 放射性セシウムは揮発せず, 土壌中に残留する. しかし, 1,300℃で土壌が溶融しないようにCaO/SiO₂を調整し, さらに塩素源を少量添加することにより, 揮発率を大幅に向上させることが可能となり, 土壌中に放射性セシウムが数万 Bq kg⁻¹含まれる場合でもクリアランスレベル(100 Bq kg⁻¹)以下を達成できた.

文 献

福島支援本部環境支援部他 2011. 土壌の原位置加熱による放射性セシウムの除去可能性の検討. JAEA Research2011-026, 日本原子力研究開発機構, 74.
 本間健一・木村 武・万福裕造 2013. 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 (2), 印刷中.
 中井泉編 2005. 蛍光 X 線分析の実際, p.91-3. 朝倉書店, 東京.