

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

1-1805 汚染土壌浄化・再利用と廃棄物高減容化を目指した
亜臨界水処理システムの開発

(JPMEERF20181005)

平成30年度～令和2年度

Development of Subcritical Water Washing System for Cleanup and
Reuse of Contaminated Soil and Volume-reduction of Radioactive Waste

〈研究代表機関〉

国立大学法人東京工業大学

〈研究分担機関〉

三菱マテリアル株式会社

令和3年7月

目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	1
2. 研究開発目的	2
3. 研究目標	3
4. 研究開発内容	4
5. 研究成果	5
5-1. 成果の概要	5
5-2. 環境政策等への貢献	11
5-3. 研究目標の達成状況	12
6. 研究成果の発表状況	14
6-1. 査読付き論文	14
6-2. 知的財産権	14
6-3. その他発表件数	14
7. 国際共同研究等の状況	14
8. 研究者略歴	14
II. 成果の詳細	
II-1 亜臨界水イオン交換による福島土壌からのCs脱離 (国立大学法人東京工業大学)	15
要旨	15
1. 研究開発目的	15
2. 研究目標	15
3. 研究開発内容	15
4. 結果及び考察	17
5. 研究目標の達成状況	22
6. 引用文献	22
II-2 カラムを用いた亜臨界水イオン交換プロセスによる連続処理 (国立大学法人東京工業大学)	23
要旨	23
1. 研究開発目的	23
2. 研究目標	23
3. 研究開発内容	23
4. 結果及び考察	25
5. 研究目標の達成状況	30
6. 引用文献	31
II-3 亜臨界水イオン交換処理装置システムの開発 (三菱マテリアル株式会社)	32
要旨	32

1. 研究開発目的	32
2. 研究目標	32
3. 研究開発内容	32
4. 結果及び考察	33
5. 研究目標の達成状況	45
6. 引用文献	45
II-4 土壌から回収したCsの高減容固定化技術 (国立大学法人東京工業大学)	46
要旨	46
1. 研究開発目的	46
2. 研究目標	46
3. 研究開発内容	46
4. 結果及び考察	47
5. 研究目標の達成状況	51
6. 引用文献	51
II-5 汚染土壌の高減容処理処分システムの評価 (国立大学法人東京工業大学)	52
要旨	52
1. 研究開発目的	52
2. 研究目標	52
3. 研究開発内容	52
4. 結果及び考察	53
5. 研究目標の達成状況	63
6. 引用文献	64
III. 研究成果の発表状況の詳細	65
IV. 英文Abstract	68

I. 成果の概要

課題名 1-1805 汚染土壌浄化・再利用と廃棄物高減容化を目指した亜臨界水処理システムの開発

課題代表者名 竹下 健二（国立大学法人東京工業大学 科学技術創成研究院 先導原子力研究所 所長・教授）

重点課題 主：【統合領域 重点課題④】災害・事故に伴う環境問題への対応に貢献する研究・技術開発「除去土壌の減容化・再生利用」

副：【安全確保領域 重点課題⑮】大気・水・土壌等の環境管理・改善のための対策技術の高度化および評価・解明に関する研究

行政要請研究テーマ（行政ニーズ）（1-2）南海トラフ巨大地震等の大規模災害を想定した処理困難物の適正処理システムの開発

研究実施期間 平成30年度～令和2年度
但し、新型コロナウイルスの影響のため、令和3年5月まで延長

研究経費 (千円)

	契約額	実績額 (前事業年度繰越分支出額含む)
平成30年度	25,177	25,177
令和元年度	27,970	27,970
令和2年度	27,880	31,692
令和3年度	0	0
合計額	81,027	84,839

※令和2年度の実績額は実際の支出額。赤字部分については自己充当の予定。

※令和3年度の実績額は見込み額

本研究のキーワード 汚染物質除去技術、排水・排ガス・廃棄物等発生抑制、適正処理処分、環境技術・環境負荷低減、除染技術

研究体制

- （サブテーマ1）亜臨界水イオン交換による福島土壌からのCs脱離（国立大学法人東京工業大学）
- （サブテーマ2）カラムを用いた亜臨界水イオン交換プロセスによる連続処理（国立大学法人東京工業大学）
- （サブテーマ3）亜臨界水イオン交換処理装置システムの開発（三菱マテリアル株式会社）
- （サブテーマ4）土壌から回収したCsの高減容固定化技術（国立大学法人東京工業大学）
- （サブテーマ5）汚染土壌の高減容処理処分システムの評価（国立大学法人東京工業大学）

研究協力機関

研究協力機関はない。

1. はじめに（研究背景等）

東京電力福島第一原子力発電所事故により、放射性核種が環境へと放出され、平成28年度までに除染作業により汚染土壌及び草木や汚泥などの廃棄物が約1,600万m³発生している。これだけの量を中間貯蔵施設で保管し、30年以内に県外へ最終処分することは大変難しく、汚染土壌の大幅な減容化が求められている。土壌中の放射性物質は大部分がセシウム（Cs）であり、Csは主に粘土鉱物に選択吸着されることから、土壌からの細粒物の分級（一次減容）と粘土鉱物を含む細粒物からのCs脱離・濃縮・固定化（二次減容）ができれば

ば、最終処分までにコンパクトかつ経済的な最終処分が可能となる。特に、二次減容技術は最終処分が可能となり小規模で行えるように放射性Cs廃棄物を高減容化・安定固化する必要があること、減容過程において二次廃棄物の発生が殆どなく、処理後の土壌は再生利用（8,000Bq/kg以下）できることが求められている。

この課題を解決するために、これまで環境省の除去土壌等の減容等技術実証事業を中心に湿式、乾式の各種の処理技術が開発されてきた。湿式技術としてアルカリ洗浄による粘土鉱物の溶解（H28大成建設）、硫酸やアルカリ金属イオンを含む溶液を用いた土壌細粒物の洗浄法（H27大阪大学）、土壌細粒物の凝集沈殿技術（H26 日立機械）などが検討されたが、実汚染土壌でのCs除去率は20～60%前後と低く、20,000Bq/kg以下の低汚染土壌でなければ再利用へ回すことができない。乾式法としては、熔融技術による土壌細粒物の高度減容化処理（H28 クボタ環境サービス）が挙げられるが、熔融飛灰中にCsを99%以上濃縮できるものの、土壌細粒物重量の4割に相当する大量の揮発促進剤を加えた高温操作が必要であり、再利用可能といっても建築素材等に用途が限られた大量の熔融スラグが残される。このように、現在提案されている処理技術では、Csの高率回収・高減容化、及び処理土壌の高度再利用を同時に実現することは難しいのが実情である。

2. 研究開発目的

本研究では、従来研究の問題点や弱点を解消し、3つの技術的特長、①土壌からCsを高速脱離できること、②処理後も土壌として再利用できること、③Cs廃棄物の高い減容化率を、同時に達成できる実用性の高い土壌処理・廃棄物減容技術を開発することを目的とする。

図1に本研究で提案する土壌処理・廃棄物減容システムを示す。本システムは2工程からなり、亜臨界水中の高速イオン交換現象を利用した土壌細粒物からのCs高速脱離工程（第1工程）と固体酸含有多孔質ガラスによるCsの高減容固定化工程（第2工程）から成る。我々は平成28年度環境省除染・減容等技術実証事業で本システムの性能を実証している。2つの厳しい目標（（i）汚染した土壌細粒物からの放射性Cs脱離率が95%以上であること、（ii）ガラス固化体の体積が土壌細粒物の5千分の1以下に減容されていること）を設定し、その結果、250℃のMg²⁺含有亜臨界水を使って、実汚染土壌の分級細粒物からCs脱離率98%を達成しており、さらにアルミノシリケート（固体酸）含有多孔質ガラスを用いてCsの選択吸着・ガラス内閉じ込めに成功し、土壌細粒物の体積に対して最終廃棄物（ガラス固化体）の体積が5千分の1以下の高減容化に成功している。以上の実績を踏まえ、提案システムの開発を実施する。

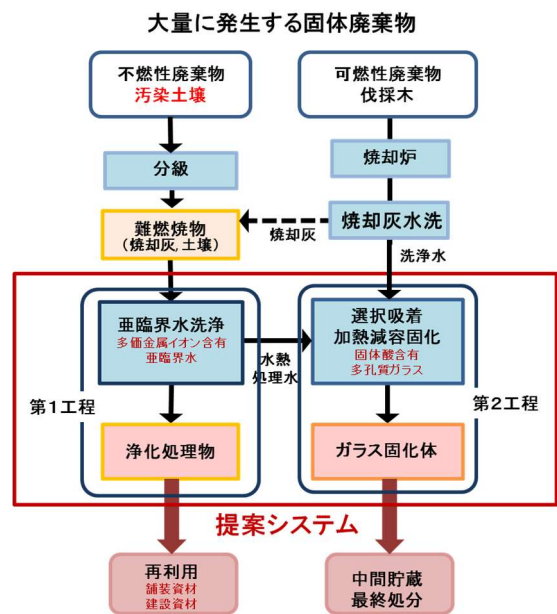


図1 土壌処理・廃棄物減容システム

3. 研究目標

全体目標	高度汚染土壌（環境省汚染土壌分類カテゴリC、D）を対象に、汚染土壌からのCsの高速脱離、処理土壌の再利用、最終廃棄物の高減容化を同時に達成できる連続土壌処理・廃棄物減容システムを開発する。
サブテーマ1	亜臨界水イオン交換による福島土壌からのCs脱離
サブテーマリーダー/ 所属機関	竹下 健二 / 東京工業大学
目標	福島の汚染土壌に含まれる多種類の粘土鉱物（2:1型のバーミキュライト等）からの亜臨界水イオン交換によるCs脱離に対応できるように、粘土鉱物の層状構造に対する亜臨界水中でのイオン交換現象の速度論・平衡論の解析とその理論化を進め、亜臨界水イオン交換プロセスの設計法を確立する。
サブテーマ2	カラムを用いた亜臨界水イオン交換プロセスによる連続処理
サブテーマリーダー/ 所属機関	稲葉 優介 / 東京工業大学
目標	小型カラム試験装置を用いた亜臨界水イオン交換による福島土壌細粒物（75 μm以下）からのCs脱離挙動を測定し、カラム法により土壌細粒物からのCsの回収率99%以上を達成する。さらに、連続処理プロセスの設計を可能にするため、サブテーマ1で構築した亜臨界水イオン交換理論を拡張して、連続処理プロセスの解析モデルを構築する。
サブテーマ3	亜臨界水イオン交換処理装置システムの開発
サブテーマリーダー/ 所属機関	近沢 孝弘 / 三菱マテリアル
目標	「要素試験装置」試験により、多室平板カラム型連続処理装置を用いた土壌細粒物の処理が可能であることを明らかにする。また、連続処理の結果を模擬できるように平板カラムを数理モデル化し、実機におけるプロセス設計を実施する。さらに、プロセス設計に基づき、実機装置システム及び実機構成の概念を明らかにし、合理的に連続処理が可能となる多室平板カラム型の実用装置の全体像を構築する。
サブテーマ4	土壌から回収したCsの高減容固定化技術
サブテーマリーダー/ 所属機関	稲葉 優介 / 東京工業大学
目標	固体酸含有多孔質ガラスを用いて福島土壌細粒物処理水からのCsのガラス固化を実施し、Csの選択吸着性とガラス固化体作製に伴うCs揮発率や耐水性試験により、ガラス固化体へのCsの安定固定化について評価する。実機規模のガラス固化プロセスを想定し、物質収支を計算する。土壌細粒物体積に対するガラス固化体体積比から、廃棄物減容率1万分の1以下を達成する。
サブテーマ5	汚染土壌の高減容処理処分システムの評価
サブテーマリーダー/ 所属機関	竹下 健二 / 東京工業大学
目標	亜臨界水イオン交換プロセスと回収Csの高減容固定化プロセスを統合化した土壌処理・廃棄物減容システムに対して、装置規模、物質収支、熱収支、放射能収支、二次廃棄物発生量、経済性を評価し、提案システムの実用性を明らかにする。

4. 研究開発内容

(1) 亜臨界水イオン交換による福島土壌からのCs脱離

福島土壌を構成する粘土鉱物類（バーミキュライト等）を準備し、回分式の亜臨界水接触装置（50mL試験管を伴う圧力容器）を用いて、亜臨界水条件におけるイオン交換平衡、交換速度を測定する。また、実汚染土壌を篩分けした細粒分（ $<75\mu\text{m}$ ）を準備し、回分式亜臨界接触装置を用いてイオン交換平衡・速度、Cs連続脱離率を測定し、土壌細粒物からのCs脱離率99%以上を達成する。さらに、細粒物を構成する粘土鉱物に対するXRDなどの化学分析結果、及び粘土鉱物のイオン交換特性から、亜臨界水中における粘土鉱物の層間構造のイオン交換現象の理論（平衡論、速度論）を構築する。

(2) カラムを用いた亜臨界水イオン交換プロセスによる連続処理

亜臨界水中でのイオン交換速度は大変速く、カラムを用いた連続回収が適応可能である。カラム法にすれば連続的に溶離剤を流すため、バッチ処理のような繰り返し洗浄操作は不要で、土壌細粒物（粘土鉱物）からのCs回収技術の一層の高速化・高効率化・低コスト化を図ることができる。

本研究では、内径5mm、高さ10 cmの小型カラム試験装置を製作し、福島土壌を構成する粘土鉱物及び実汚染土壌を分級して得られた細粒物を充填し、色々な交換イオンを含む亜臨界水を使ったイオン交換法でCsの脱離過程を測定する。また、亜臨界水イオン交換によって得られるカラムからのCs連続脱離挙動を調べ、99%以上のCs脱離率を得るのに必要な運転条件を明らかにする。さらにサブテーマ1で構築したイオン交換理論をカラム解析用に拡張して、カラムの動的挙動を記述できるCs輸送方程式を明らかにし、土壌細粒物のイオン交換挙動（平衡、速度）を支配している土壌構成成分及びプロセス操作条件を明らかにするとともに、亜臨界水イオン交換プロセスの設計法を確立する。

(3) 亜臨界水イオン交換処理装置システムの開発

多室平板カラム型連続処理装置の成立性評価のための「要素試験装置」を設計・製作し、まず土壌等を使った試運転・調整を行い、試験装置を健全な状態に整備する。次に、要素試験装置にCsを吸着したスラリー状の粘土鉱物を充填し亜臨界状態にしてCs脱離試験を行い、多室平板カラム型連続処理装置を用いた土壌細粒物の連続処理が可能であることを明らかにし、実機装置システム実現のための工学的な課題と対応策を整理する。また、サブテーマ2で開発したカラムの一次元Cs輸送方程式を使って連続処理の結果を模擬できるように数学モデル化を行い、プロセス設計を可能にする。

(4) 土壌から回収したCsの高減容固定化技術

固体酸としてアルミノシリケート等を含む多孔質ガラスを準備し、亜臨界水イオン交換で得られたCs含有水からのCs回収を試験し、高選択回収が可能な固体酸を選択する。また、ガラス成分構成を制御して多孔質ガラスの低温軟化（700～800℃）を可能にする。

ガラス固化体作製に伴うCs揮発率やガラス固化体中のCs分布を測定し、固定化されたCsの水への溶解性を標準的耐水性評価法（MCC-1法）で評価してガラス固化体のCs保持安定性を調べる。

以上の結果に基づき、実機規模のガラス固化プロセスを想定して物質収支を計算し、土壌細粒物体積に対するガラス固化体体積比から廃棄物減容率を求める。

(5) 汚染土壌の高減容処理処分システムの評価

実機規模の「カラム法による亜臨界水イオン交換プロセス（第1工程）」と「Cs廃棄物の高減容固定化プロセス（第2工程）」を連結した実機規模の「土壌処理・廃棄物減容システム」を想定し、実機規模の第1工程、第2工程のプロセス設計を行い、物質・エネルギー・放射能の各収支、二次廃棄物発生量、実機システム構造、処理した土壌細粒物の性状評価と再利用可能性、Cs廃棄物の減容効果、システムの経済評価など総合的なシステム評価を行う。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

本研究の目的は、高度汚染土壌（環境省汚染土壌分類カテゴリーC、D）を対象に、亜臨界水イオン交換法と固体酸含有機能性ガラスによるCs高減容固定化法により汚染土壌からのCsの高速脱離、最終廃棄物の高減容化を同時に達成できる連続土壌処理・廃棄物減容システムを開発することである。以下の5つのサブテーマを実施し、この目的を達成した。

(1) サブテーマ1 亜臨界水イオン交換による福島土壌からのCs脱離

亜臨界水中の高速イオン交換現象を利用したCs高速脱離工程の有効性及び実用性を実証するため、Csを選択吸着させた粘土鉱物（バーミキュライト）を用いて、回分式亜臨界水処理装置によるCs脱離試験を行った。150℃（4MPa）と250℃（6MPa）の亜臨界水条件においてバーミキュライトからのCs脱離挙動を調べた。Cs脱離挙動の速度解析をするためにイオン交換平衡を表す選択係数

$$K_S = \frac{q_{AEq} C_{BEq}^2}{C_{AEq} q_{BEq}^2} \quad (1)$$

と非定常挙動を表す物質移動方程式

$$\frac{dq_A}{dt} = k_{SA}(q_A^* - q_A) \quad (2)$$

からなる解析モデルを構築した。Csの脱離はバーミキュライトの層間にMg²⁺のような水和した多価の交換イオンがバーミキュライト層間を押し広げながら移動し、Cs⁺とイオン交換される現象であることから、交換イオンの物質移動速度を表わす式(2)でイオン交換速度を表現することは妥当性がある。図1に示すように実験結果に解析結果を一致させ、総括物質移動係数 k_{SA} を評価した。評価結果を表1、2に示す。交換イオン（Mg²⁺）濃度及び操作温度が高いほど効率的にCsを脱離回収できることが分かった。

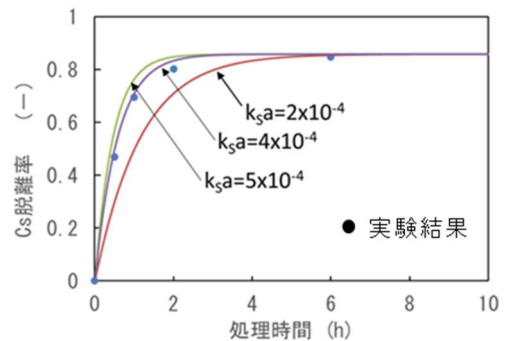


図1 Mg²⁺初期濃度0.1M, 温度250℃における総括物質移動係数 k_{SA} の決定

表1 総括物質移動係数 k_{SA} の温度影響 (Mg 初期濃度0.01M)

温度 (°C)	250	200	150
k_{SA} (1/s)	2.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	8.0×10^{-5}

表2 総括物質移動係数 k_{SA} のMg²⁺初期濃度の影響 (温度250℃)

Mg 初期濃度 (M)	0.1	0.01
k_{SA} (1/s)	4.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}

さらに図2には1価～3価の各種交換イオンを用いた場合のCs脱離平衡におけるCs脱離率を示す。イオン交換条件は固液比2g/200mL、初期交換イオン濃度0.1M、温度250℃、圧力4MPaとした。多価の交換イオンほどCs脱離が促進されることが分かった。非定常過程の測定結果から求めた k_{SA} を表3に示す。試験前後バーミキュライトのXRD分析結果から、多価の交換イオンほど水和され易く、バーミキュライト層間の距離を拡げることが明らかにされており、これらの試験結果は交換イオンの水和錯体がバーミキュライトの層間を押し広げて侵入することでCs脱離が促進されるというCs脱離機構を裏付けている。

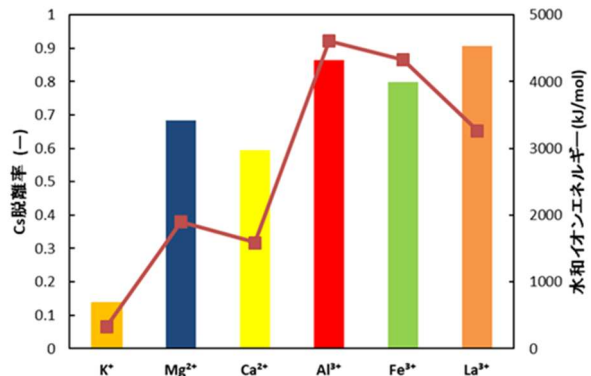


図2 各種交換金属イオンに対するバーミキュライトからのCsイオン交換脱離

表3 各種交換イオンに対する250℃での総括物質移動係数 k_{SA}

	Mg ²⁺	Al ³⁺	La ³⁺
k_{SA} (1/s)	2.00×10^{-4}	2.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}

また、実汚染土壌（15,000 Bq/kg）について1~3価の交換イオンを用いて回分試験を行ったが、コールド試験と同様の傾向が得られ、交換カチオンの価数が大きいほどCs脱離率が高く、水和イオン半径が大きいほどCs脱離率が増すことが確認できた。

(2) サブテーマ2 カラムを用いた亜臨界水イオン交換プロセスによる連続処理

土壌細粒物（75μm以下）からCsを脱離させるイオン交換プロセスを連続的に行うことが可能な小型カラム試験装置（カラム型連続水熱処理装置）を製作した。カラムに非放射性Csを飽和吸着させたバーミキュライト粉末を充填し、交換イオン(Mg²⁺)を含む亜臨界水を通液してCs脱離試験（コールド試験）を行ったところ、150℃以上の亜臨界水条件では交換イオンとしてMg²⁺を含む溶離剤をカラムに流してCsの完全脱離（回収率100%）を達成できた。結果を図4に示す。また、カラム試験前後のバーミキュライトのXRD分析の結果を図5に示す。Cs吸着に同定されるピークがカラム試験後には消失し、Mg吸着に同定されるピークのみとなり、これらの結果はCsの完全脱離を支持している。カラム温度を高くすること、溶離剤中の交換イオン濃度を高くすること、溶離剤流速を低下させることで溶離剤の滞留時間を長くすることで、水和水を多く配位する多価金属イオンを用いることによってCs脱離は促進され、必要な溶離剤量を減らすことができた。また、実汚染土壌（15,000 Bq/kg）の土壌細粒物にはバーミキュライトが含まれており、亜臨界水イオン交換によるCs脱離挙動はコールド試験と同等の傾向を示すことが分かった。

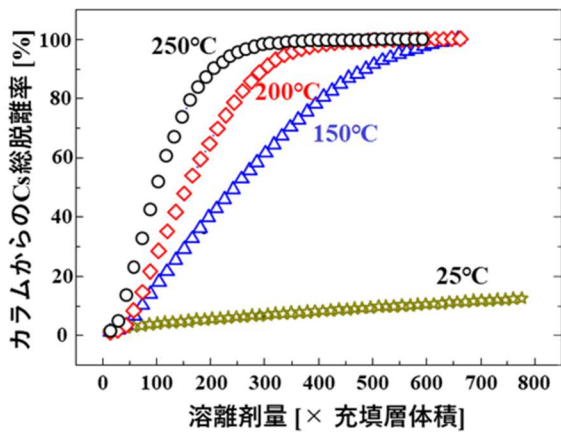


図4 カラムのCs脱離挙動に対する温度の影響 (溶離剤中のMg²⁺濃度0.01M, 流速0.5mL/min)

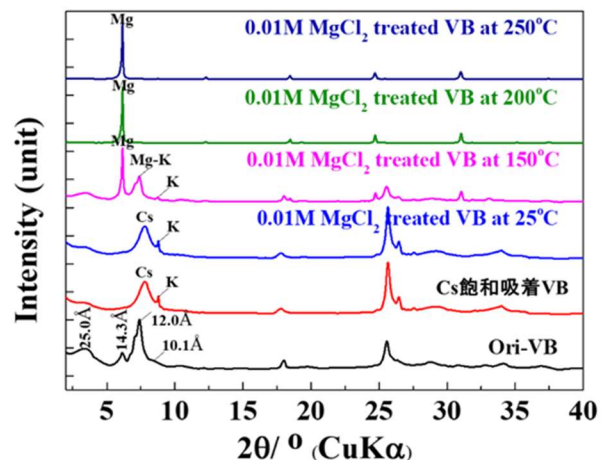


図5 カラム試験使用前後のバーミキュライトのXRD分析

サブテーマ1で構築した亜臨界水イオン交換理論にカラムの物質収支式

$$\epsilon \frac{\partial C_{Mg}}{\partial t} + u \frac{\partial C_{Mg}}{\partial z} + (1-\epsilon)\rho_a \frac{\partial q_{Mg}}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C_{Mg}}{\partial z^2} \quad (3)$$

を加えて、カラムによるCs連続回収プロセスの解析モデルを構築した。このモデルを用いてカラム試験結果からイオン交換速度を表わす総括物質移動係数k_{sa}を決定した。解析結果の一例を図6に示す。表4、5にはカラム試験、回分試験で決定されたk_{sa}の値を比較した。両者はよく一致し、1つの速度因子であるk_{sa}を使ってカラムのCs脱離挙動が評価でき、Cs連続回収プロセスが設計可能であることを明らかにした。

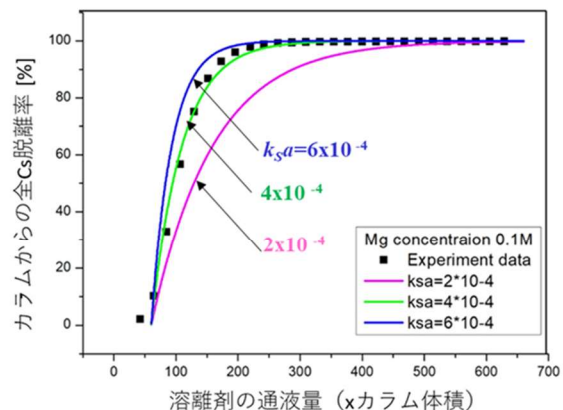


図6 カラム温度250℃, 溶離剤供給速度0.5mL/min, 溶離剤中のMg²⁺濃度0.1M/Lにおける実験結果と解析結果の比較

表4 カラム試験から求めた総括物質移動係数k_{sa}

溶離剤供給速度 [ml/min]	溶離剤中のMg濃度 [mol/L]	k _{sa} [1/s]
0.5	0.1M Mg	4.0x10 ⁻⁴
0.5	0.01M Mg	1.5x10 ⁻⁴
0.2	0.1M Mg	4.0x10 ⁻⁴

表5 回分試験で求めた総括物質移動係数 k_{sa}

溶離剤中のMg濃度 [mol/L]	k_{sa} [1/s]
0.1M Mg	4.0×10^{-4}
0.01M Mg	2.0×10^{-4}

サブテーマ1で得られた実汚染土壌 (15,000 Bq/kg) の75 μ m以下の細粒土壌をカラム装置に充填し、各種交換カチオン (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+}) 0.1Mを含む溶離剤 (50mL) を150 $^{\circ}$ C、4MPaの亜臨界水条件で流して細粒土壌に吸着している放射性Csの脱離試験を行った。その結果、1価カチオン (K^+ , Na^+) では放射性Csをあまり脱離できなかったが、2価以上の交換イオンを用いることで放射性Csは脱離され、交換イオンの価数が大きいほど放射性Csの脱離率は向上した。さらに、カラム温度を250 $^{\circ}$ Cまで高くすると、0.1M $MgCl_2$ を含む溶離剤50mLを流すことで、放射性Cs脱離率は増加し、95%以上のCsを脱離できた。これらの結果はパーミキュライトを用いたCs脱離試験 (コールド試験) と同様の結果であり、実土壌でもパーミキュライトの存在がXRD分析で確認されたことから、250 $^{\circ}$ C、4MPaの亜臨界水条件下で5十分な量の溶離剤を流せば、Csの全量回収は可能であると思われる。

(3) サブテーマ3 亜臨界水イオン交換処理装置システムの開発

フィルタープレスを用いた多室平板カラム型連続処理装置の概念を図7に示す。①汚染土壌をスラリー状で平板型カラムに輸送し、②土壌ケーキを形成させ、③亜臨界水条件で交換イオンの入った溶離液を流して土壌中のCsを回収し、④処理済土壌を排出する。

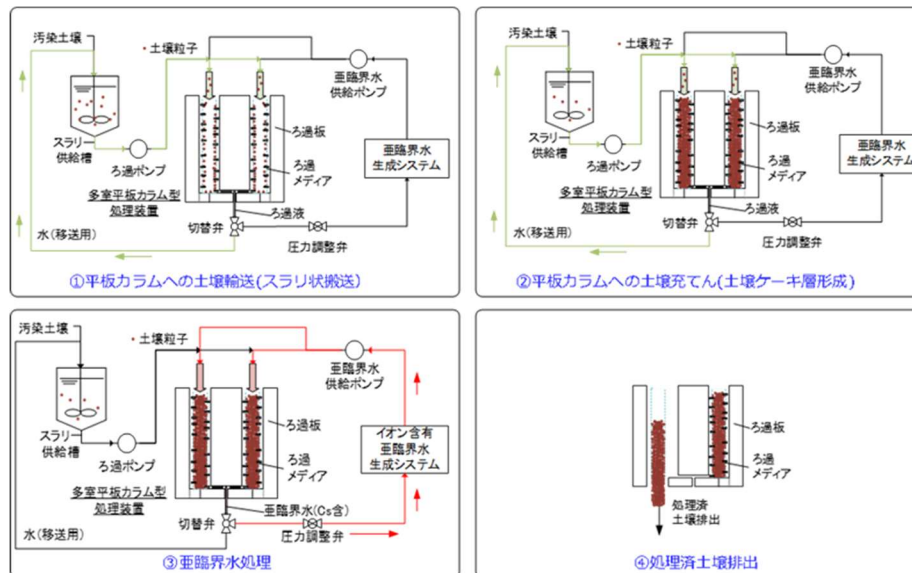


図7 多室平板カラム型連続処理装置概略フロー

この概念を基に図8に示す試験装置を設計・製作して図7の手順で模擬土壌 (パーミキュライト粉砕物: メディアン径22 μ m) からのCs脱離試験を行った。処理温度200 $^{\circ}$ C、溶離剤中の交換イオン (Mg^{2+}) 濃度 1M、初期の溶離剤供給流量20mL/minの条件で得られた試験結果を表6に示す。これらの試験では、平板カラムを用いて $MgCl_2$ を含む亜臨界水をケーキに通液することでCsが脱離回収できることが確認できたが、スラリーの打ち込み圧が高く (2MPa) かつ強い打ち込み (固いケーキを作る) 条件では土壌は圧密を起し、溶離液が平板カラムの隅々まで行きわたらず、Cs脱離率は低かった。それに対して、スラリーの打ち込み圧を低く (1MPa) し、かつ弱い打ち込み (やわらかいケーキ・水路を確保する) 条件では、Cs脱離率は増加し、60%以上の値が得られた。



図8 要素試験装置の外観

表6 平板カラム型要素試験装置を用いたCs脱離試験

スラリー 打ち込み圧力	打ち込み程度	Cs脱離率
2 MPa	強（固いケーキ）	27%
1 MPa		35%
1 MPa	弱（やわらかいケーキ）	63%

次いで平板カラムによるCs脱離の数理モデル化を検討した。サブテーマ1とサブテーマ2で構築されたバーミキュライトからのCs脱離平衡と物質移動方程式に脱離効率を表す脱離効率係数 E_f ($0 \leq E_f \leq 1$ 、平板カラム中の均質な流れからの逸脱を表す)を用いてCs脱離効率を

$$V(E_f) = V(1) / E_f \quad (4)$$

[但し、 $V(E_f)$ ：脱離効率 E_f 時の必要溶離液量、 $V(1)$ ：脱離効率が1の場合に必要な溶離液量]

で表して圧密など悪い流動状態を考慮した物質移動解析を可能にした。図9は E_f を変化させたときの必要溶離剤量とCs脱離率の関係を示す。図中の×印は実験結果を表わしている。 E_f 値を低下させるに従って通液時間が長くなる。実験値は初期に $E_f=0.02$ 位であっても圧密が進むに従って E_f 値が低下し、圧密による水流の抑制、不均質化が起こることを意味している。図10には平板カラムのケーキ内のCs脱離率の変化を示す。溶離剤が供給されるケーキ中央部では90%程度の高いCs脱離率を示しているが、ケーキの外側では60%程度のCs脱離率であり、土壌の打ち込みを弱くして軟らかいケーキ構造にすることで圧密を回避することでCs脱離率の改善は可能である。また、この試験では $74 \mu\text{m}$ 以下の微細なバーミキュライト粉砕物が使われており、圧密という観点から最も厳しい条件下での試験になっており、実際の土壌であればシルトや砂の混入があり、圧密を回避して水路を確保しやすくなり、平板カラム内に溶離剤を満たすことができることから、Cs脱離率を向上できるものと思われる。

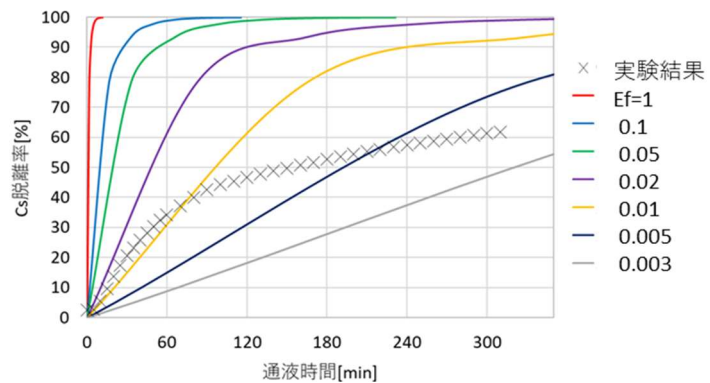


図9 数理モデルによる解析結果とCs脱離試験結果の比較

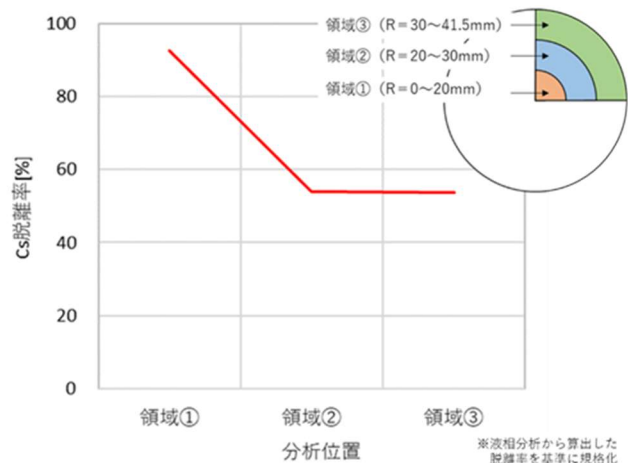


図10 ケーキ内Cs脱離率分布（スラリー打ち込み圧力：1MPa, 打ち込み程度：弱）

(4) サブテーマ4 土壌から回収したCsの高減容固定化技術

固体酸含有機能性多孔質ガラスによるCsの高減容固定化工程の有効性及び実用性を実証するため、機能性多孔質ガラス (FPG: Functional Porous Glass) として、Cs吸着の実績があるアルミノシリケートを高分散した多孔質ガラスを選定した。このFPGに対するCsの吸着試験を行った結果を図11に示す。全体としては図11(a)に示すようにラングミュア型吸着等温線が得られたが、サブテーマ5で検討している「実亜臨界水イオン交換プロセス」で想定される土壌C細粒物と土壌Dの処理済み液中のCs濃度は、それぞれ 7.5×10^{-3} mmol/L、 2.9×10^{-3} mmol/Lとかなり低濃度と評価される。この領域のCs吸着は図11(b)に示すようなヘンリー型吸着等温線（直線平衡）であり、FPGへのCs吸着量は土壌C細粒分、土壌Dに対してそれぞれ 0.066 mmol/g (8.8 mg/g)、 0.026 mmol/g (3.4 mg/g)と評価された。次に、11元素 (Cs、Na、Mg、Al、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、Ba) を含む多成分模擬処理液に対するFPGの吸着選択性を調べた。吸着率の結果を図12に示す。試

験は、金属イオン濃度：2mmol/L、溶液量：10mL、液固比：100（10mL/0.1g-glass）、温度：室温、振とう時間：6時間で行った。CsおよびFeの吸着率は、約50%であり、これらの元素を選択的に吸着していることが分かった。FeはFPG表面に沈殿したものであり、Csがガラス内部に選択的に吸着されていた。

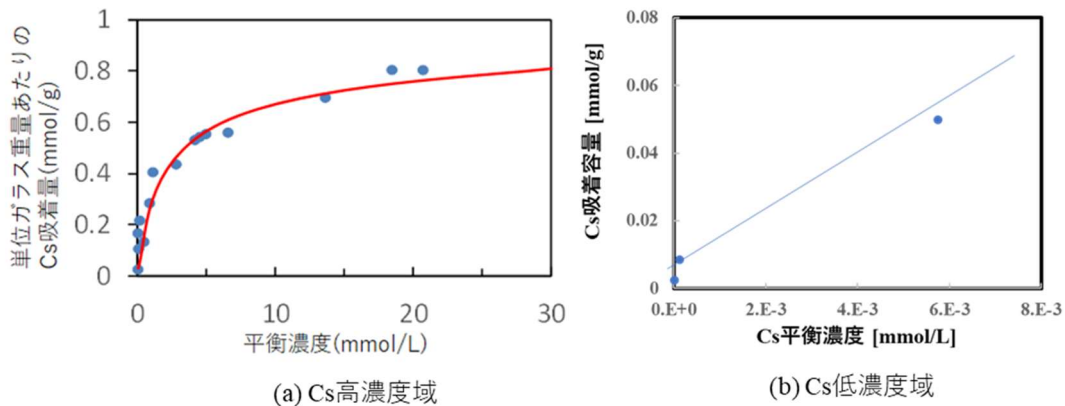


図11 FPGに対するCs吸着等温線

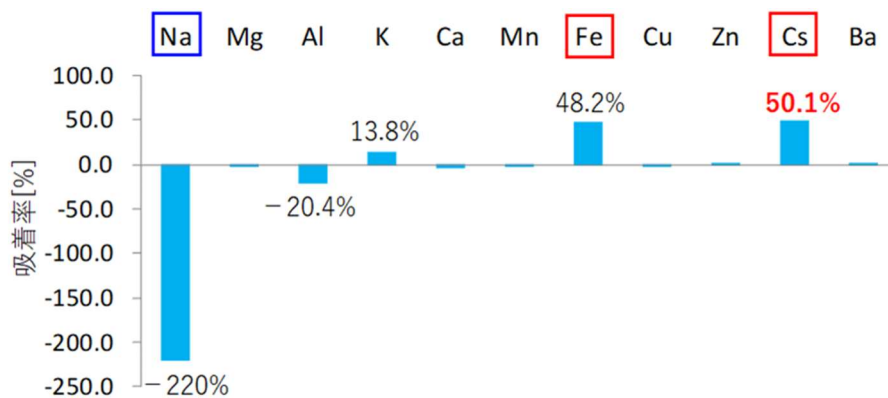


図12 11成分模擬処理液に対する吸着試験結果

FPGにCsを10wt%添加させた試料(A)およびガラスの融点を下げるためにCsを10wt%、Naを10wt%加えた試料(B)を作製し、TGによる熱分析及びXRFによるCs固定化率算出を行った。作製した固化体の写真を図13に示す。FPGの融点が高く、Naを加えない固化体Aでは、1200℃においてもFPGは完全に融解していない。一方で、Naを添加した固化体Bでは、1200度で完全に融解しガラス化した。Cs固定化率を測定したところ、加熱温度が1200℃まではCsの揮発は起こらず、安定的にCsを固定化できることを確認した。また、同じガラス固化体に対するCs浸出試験を行ったところ、Cs浸出率が約1~2%という高耐水性を示し、通常の高レベル放射性廃棄物用ガラス固化体と同等のCs保持性能を示した。

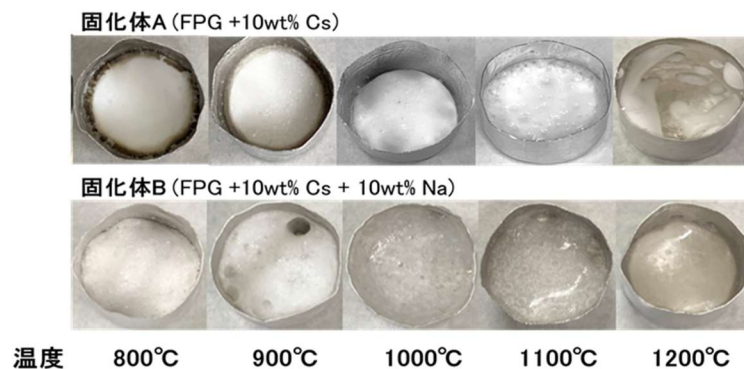


図13 800~1200℃で作製したガラス固化体
(試料A：FPG+10wt%Cs，試料B：FPG+10wt%Cs+10wt%Na)

亜臨界水イオン交換法とFPGガラス固化法を組み合わせた汚染土壌処理システムを想定し、サブテマ5で提案システムの物質収支を計算した。その結果から発生するガラス固化体量と元の土壌量より廃棄物の減容率を計算したところ、体積比で2000分の1という高い廃棄物減容率を達成できた。減容率をさらに向上するにはFPGへのCsの吸着量を増加させる必要がある。そのためにはCs脱離工程からのCs回収水中のCs濃度を増加するために、蒸発工程を加えることが最も簡単である。サブテマ3の平板カラム試験ではCs脱離を確実にを行うために交換イオンであるMg²⁺濃度を1MとしているためにMgCl₂の溶解度の制限から2倍濃縮しかできなかった。サブテマ2で実施した交換イオン濃度に対するカラム試験結果を図14に示す。Mg²⁺濃度の増加に従って速いCs脱離が起こるが、0.05M以上ではあまり改善は見られず、Mg²⁺濃度は0.1M程度で十分である。更に、図15には亜臨界水イオン交換処理後のバーミキュライトのXRD分析結果を示す。溶離剤中のMg²⁺濃度0.1M以上で亜臨界水イオン交換を行うと、Cs⁺吸着に帰属するピーク（層間距離10.7Å）は消失し、Mg²⁺吸着に帰属するピーク（層間距離14.3Å）のみになり、バーミキュライト中のCs⁺が全てMg²⁺に置き換わったことを示唆している。これらの結果を考えれば、溶離液中のMg²⁺濃度を0.1M程度に調整しておけば10倍以上濃縮してもMgCl₂の溶解度の制限にかかることはなく、FPGへのCs吸着量の増加が見込まれ、結果として目標の減容率10000分の1の達成は十分可能である。

(5) サブテマ5 汚染土壌処理・高減容システムの評価

実規模汚染土壌処理システムは、高圧フィルタープレス装置を応用した「多室平板型処理装置」を用いたCs脱離工程とFPGによるCs固定化工程からなる。システムフローを図16に示す
システムフロー図に基づいてフローダイアグラムを作成し、提案システムの物質収支・放射能収支・熱収支を算出した。Cs脱離工程の物質収支と放射能収支の計算結果を図17に示す。

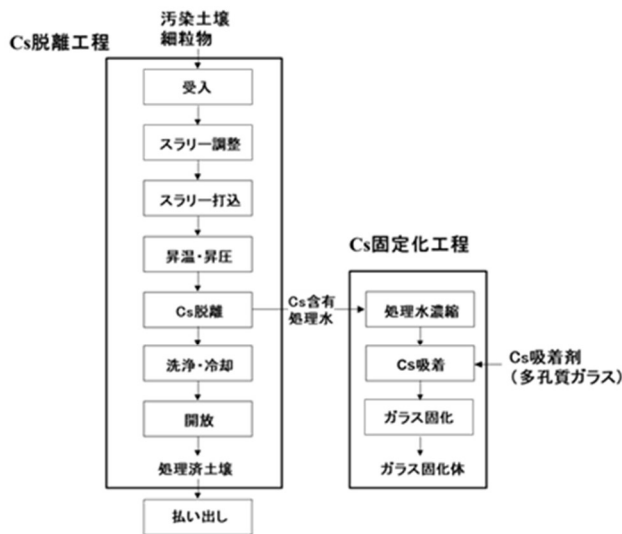


図16 亜臨界水イオン交換によるCs脱離工程とFPGによるCs固定化工程からなる実規模汚染土壌処理システム

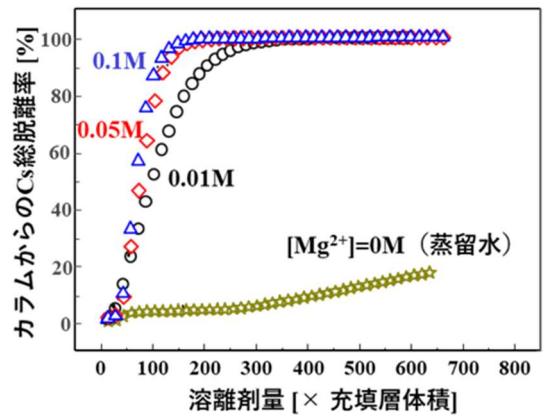


図14 サブテマ2におけるカラムのCs脱離挙動に対する交換イオン (Mg²⁺) 濃度の影響 (温度250℃, 溶離剤流速0.5mL/min)

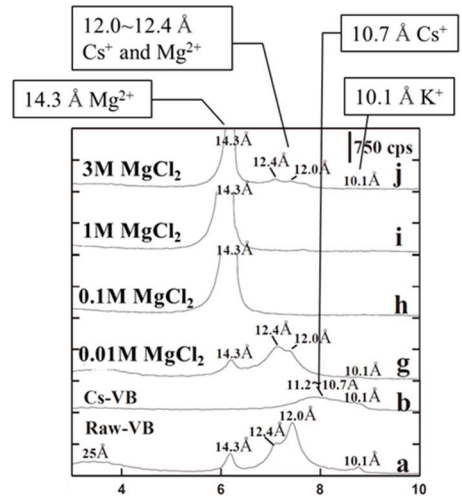
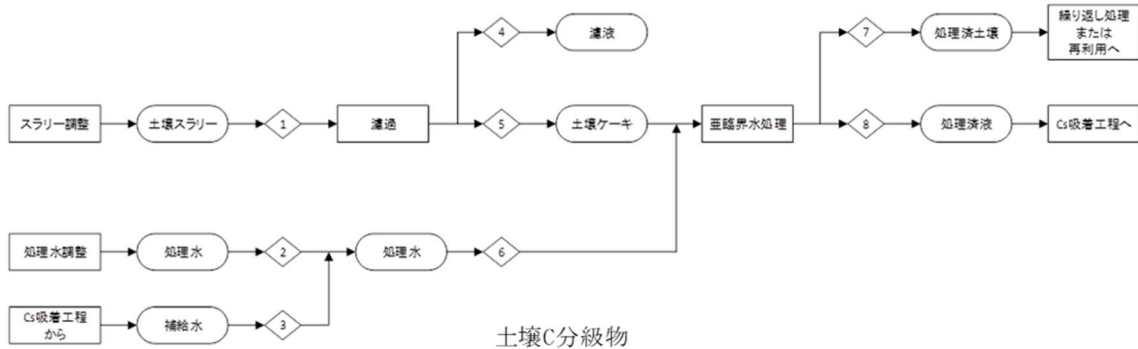


図15 溶離剤中のMg²⁺濃度を変化させた亜臨界イオン交換処理前後のバーミキュライトのXRD分析結果



		Cs脱離工程							
		1	2	3	4	5	6	7	8
		土壌スラリー	処理水	補給水	濾液	土壌ケーキ	処理水	処理済土壌	処理済液
土壌	[t-wet/day]	28.8				28.8		28.8	
水	[t/day]	48.0	204.6	167.4	36.0	12.0	372.0	12.0	372.0
塩化マグネシウム	[t/day]		2.7	24.7			27.4		27.4
【放射能】									
初期土壌放射能：30,000Bq/kg		[Bq/day]	8.6E+08			8.6E+08		1.7E+08	6.9E+08

土壤D

		Cs脱離工程							
		1	2	3	4	5	6	7	8
		土壌スラリー	処理水	補給水	濾液	土壌ケーキ	処理水	処理済土壌	処理済液
土壌	[t-wet/day]	28.8				28.8		28.8	
水	[t/day]	48.0	297.0	243.0	36.0	12.0	540.0	12.0	540.0
塩化マグネシウム	[t/day]		2.7	24.7			27.4		27.4
【放射能】									
初期土壌放射能：62,000Bq/kg		[Bq/day]	1.8E+09			1.8E+09		1.8E+08	1.6E+09

図17 Cs脱離工程の概略物質収支および概略放射能収支

次にCs脱離工程とCs固定化工程の経済性評価を実施した。実規模システムの運転に必要とされる主要機器、運転人員、ユーティリティを検討し、処理コストを算出した。表7に物質収支から求めた廃棄物の減容率及び処理コストをまとめた。

表7 システム評価まとめ

対象	減容率	Cs脱離工程 処理コスト (千円/t)	Cs固定化工程 処理コスト (千円/t)	合計処理コスト (千円/t)
土壤C分級物	1/1000～ 1/2000程度	102	102	204
土壤D	1/1000～ 1/1500程度	148	157	305

本ケースでは溶離剤中のMg²⁺濃度が1Mと高いためにCs含有処理水の蒸発濃縮が2倍程度しかできなかったが、廃棄物減容率は最大1/1500から1/2000と大きな減容効果が得られた。サブテーマ4で示した通り、溶離剤中のMg²⁺濃度を低下させれば、Cs含有処理水の更なる蒸発濃縮が可能で、FPGへのCs吸着量を大きくできることから、より大きな廃棄物減容率が期待できる。Cs固定化まで含めた処理コストは土壤C分級物が約20万円/ton、土壤Dが30万円/tonとなり、燃焼法などの他の処理技術と比較しても十分に競争力のある結果となった。

5-2. 環境政策等への貢献

<行政等が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政等が活用することが見込まれる成果>

本研究で提案されている土壌処理・廃棄物減容システムは、平成27年8月に中央環境審議会から答申された「環境研究・環境技術開発の推進戦略について」において示された“今後5年間で取り組むべき15項目の重点課題”のうち、「1. 統合領域 - 【重点課題④】 災害・事故に伴う環境問題への対応に貢献する研究・技術開発」の中の「除去土壌等の減容化・再生利用」に貢献する技術である。

また、平成28年3月に中間貯蔵除去土壌等の減容・再生利用技術開発検討会から提示された「中間貯蔵除去土壌等の減容・再生利用技術開発戦略工程表」によれば、「減容・再生利用技術の開発」における令和元年度は、先行して進められていた分級処理の技術開発から分級処理以外の技術開発への移行期となっている。さらに「最終処分の方角性の検討」では、令和元年度より減容技術の絞り込み及び最終処分の方式に係る検討を開始することになっている。提案システムは、同検討会において分級後の除去土壌の高度処理法として位置付けられている化学処理の1つであるとともに、処理後の浄化土壌は再生が容易であり、回収したCsをガラスに固定化して最終処分までを可能とする一貫システムの実現を目指しているため、上記工程表に沿って迅速に技術開発を進めていく上で、特に高放射能濃度の除去土壌の減容化・再生利用・最終処分を早期に実現する有力な技術の1つとして技術開発戦略に貢献することができる。さらに、この技術開発で得られた成果は、現在検討が進められている南海トラフ巨大地震等を想定した大規模災害廃棄物対策において、原発事故が発生した場合の特別な処理困難物に対する対策の1つとして組み込まれ得ると期待している。

5-3. 研究目標の達成状況

5つのサブテーマに掲げた目標に対する達成状況を以下に示す。

(1) サブテーマ1 亜臨界水イオン交換による福島土壌からのCs脱離

目標 福島の汚染土壌に含まれる多種類の粘土鉱物（2:1型のバーミキュライト等）からの亜臨界水イオン交換によるCs脱離に対応できるように、粘土鉱物の層状構造に対する亜臨界水中でのイオン交換現象の速度論・平衡論の解析とその理論化を進め、亜臨界水イオン交換プロセスの設計法を確立する。

達成状況 亜臨界水中の高速イオン交換現象を利用したCs高速脱離工程の有効性及び実用性を実証するため、Csを飽和吸着させた粘土鉱物（バーミキュライト）を用いて、回分式亜臨界水処理装置によるCs脱離試験を行った。温度、交換イオン（ Mg^{2+} ）濃度、交換イオンの種類を変化させてCs脱離速度の測定を行った結果、亜臨界水中のイオン交換機構はCsの脱離はバーミキュライトの層間に Mg^{2+} のような水和した多価の交換イオンがバーミキュライト層間を押し広げながら移動し、 Cs^+ とイオン交換される現象であることを明らかにした。この結果を基にバーミキュライト層間に Mg^{2+} が侵入する速度を表わした物質移動方程式

$$\frac{dq_A}{dt} = k_s a (q_A^* - q_A)$$

とイオン交換平衡を表わす選択係数 K_s

$$K_s = \frac{q_{AEq} C_{BEq}^2}{C_{AEq} q_{BEq}^2}$$

を使ってCs脱離速度を総括物質移動係数 k_{sa} で評価し（「5-1 成果の概要」：表1～3）、亜臨界水イオン交換プロセスの設計法を確立した。

(2) サブテーマ2 カラムを用いた亜臨界水イオン交換プロセスによる連続処理

目標 小型カラム試験装置を用いた亜臨界水イオン交換による福島土壌細粒物（75 μm 以下）からのCs脱離挙動を測定し、カラム法により土壌細粒物からのCsの回収率99%以上を達成する。さらに、連続処理プロセスの設計を可能にするため、サブテーマ1で構築した亜臨界水イオン交換理論を拡張して、連続処理プロセスの解析モデルを構築する。

達成状況 土壌細粒物（75 μm 以下）からCsを脱離させるイオン交換プロセスを連続的に行うことが可能な小型カラム試験装置（カラム型連続水熱処理装置）を製作した。カラムに非放射性Csを飽和吸着させたバーミキュライト粉末を充填し、交換イオン（ Mg^{2+} ）を含む亜臨界水を通液してCs脱離試験（コールド試験）を行ったところ、150 $^{\circ}C$ 以上の亜臨界水条件では交換イオンとして Mg^{2+} を含む溶離剤をカラムに流してCsの完全脱離（回収率100%）を達成できた（図4）。

さらにサブテーマ1で構築した亜臨界水イオン交換理論にカラムの物質収支式

$$\varepsilon \frac{\partial C_{Mg}}{\partial t} + u \frac{\partial C_{Mg}}{\partial z} + (1 - \varepsilon) \rho_a \frac{\partial q_{Mg}}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C_{Mg}}{\partial z^2}$$

を加えて、カラムによるCs連続回収プロセスの解析モデルを構築した。カラム試験によるCs脱離挙動はイオン交換速度を表す総括物質移動係数 k_{sa} を使った1パラメータモデルで表現でき、連続処理プロセスの解析モデルを構築できた(図6、表4～5)。

(3) サブテーマ3 亜臨界水イオン交換処理装置システムの開発

目標 「要素試験装置」試験により、多室平板カラム型連続処理装置を用いた土壤細粒物の処理が可能であることを明らかにする。また、連続処理の結果を模擬できるように平板カラムを数理解析モデル化し、実機におけるプロセス設計を実施する。さらに、プロセス設計に基づき、実機装置システム及び実機構成の概念を明らかにし、合理的に連続処理が可能となる多室平板カラム型の実用装置の全体像を構築する。

達成状況 フィルタープレスを用いた亜臨界水処理に適用した平板カラム型連続処理装置を製作し(図8)、土壤細粒物模擬物質(バーミキュライト粉砕物:メディアン径 $22\mu\text{m}$)からのCs脱離試験を行った。平板カラムにバーミキュライト粉砕物スラリーを導入してケーキを形成させ、塩化マグネシウムを含む亜臨界水をケーキに通液することによりCsが回収できること(Cs回収率63%)を確認した(表6)。サブテーマ1で構築したCs脱離速度モデルを応用した平板カラムの数理解析モデルを構築し、カラム内の流動状態とCs脱離挙動の関係を評価した(図9)。Cs脱離率向上のために必要なプロセス操作条件(スラリー打ち込み圧、ケーキの固さ)を明らかにし、装置改造のための工学的課題を整理した(図10)。連続処理が可能となる多室平板カラム型実用装置の実機イメージを示した。

(4) サブテーマ4 土壌から回収したCsの高減容固定化技術

目標 固体酸含有多孔質ガラスを用いて福島土壌細粒物処理水からのCsのガラス固化を実施し、Csの選択吸着性とガラス固化体作製に伴うCs揮発率や耐水性試験により、ガラス固化体へのCsの安定固定化について評価する。実機規模のガラス固化プロセスを想定し、物質収支を計算する。土壤細粒物体積に対するガラス固化体体積比から、廃棄物減容率1万分の1以下を達成する。

達成状況 アルミノシリケートを高分散した機能性多孔質ガラス(FPG:Functional Porous Glass)を用いてCsの吸着試験を行った。高Cs濃度域ではラングミュア型、低濃度域ではヘンリー型(直線平衡)の吸着等温線が得られた(図11)。11元素(Cs、Na、Mg、Al、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、Ba)を含む多成分模擬処理液に対するFPGの吸着選択性を調べた結果、Csが選択的に吸着された(図12)。さらに、Cs:10w%を吸着させたFPGからガラス固化体を作製し、Cs固定化率を測定したところ、加熱温度が 1200°C まではCsの揮発は起こらず、安定的にCsを固定化できることが確認された(図13)。また、 50°C 、36日間のCs浸出試験を行ったところ、Cs浸出率が約1～2%という高耐水性を示し、通常の高レベル放射性廃棄物用ガラス固化体と同等のCs保持性能を示した。

亜臨界水イオン交換によるCs脱離工程とFPGによるCs固定化工程を有する汚染土壌処理システムに対して、Cs脱離工程に多室平板カラム型連続処理装置を用いることを想定して物質収支を計算した(結果はサブテーマ5に記載)。その結果から元の土壌量とガラス固化体量より廃棄物減容率(体積比)を計算したところ、2000分の1の高い減容率が得られた。但し、サブテーマ3の平板型カラム試験で1Mという高い交換イオン(Mg^{2+})濃度を用いたために MgCl_2 の溶解度の制限からCs回収液の蒸発濃縮が十分できないことから廃棄物減容率は2000分の1に止まったが、サブテーマ2のカラム試験結果から Mg^{2+} 濃度は0.1M程度でも十分であり、実プロセスでは10倍以上のCs回収液の蒸発濃縮ができるため、目標の廃棄物減容率10000分の1は十分に達成可能である。

(5) サブテーマ5 汚染土壌処理・高減容システムの評価

目標 亜臨界水イオン交換プロセスと回収Csの高減容固定化プロセスを統合化した土壌処理・廃棄物減容システムに対して、装置規模、物質収支、熱収支、放射能収支、二次廃棄物発生量、経済性を評価し、提案システムの実用性を明らかにする。

達成状況 亜臨界水イオン交換プロセスと回収Csの高減容固定化プロセスを統合化した土壌処理・廃棄物減容システムに対して、実規模を想定したCs脱離工程とCs固定化工程の処理フローや装置規模等を設定し(図15)、物質収支・放射能収支・二次廃棄物発生量及び熱収支を算出した(図16)。その結果からシステムのコストを試算し経済性を評価した結果、土壌C分級物が204千円/t、土壌Dが305千円/tとなり、提案システムが性能的にも経済的にも実用性を有することが明らかになった(表7)。

(6) 全体目標

目標 高度汚染土壌（環境省汚染土壌分類カテゴリーC、D）を対象に、汚染土壌からのCsの高速脱離、処理土壌の再利用、最終廃棄物の高減容化を同時に達成できる連続土壌処理・廃棄物減容システムを開発する。

達成状況 以上のように、当初設定した研究目標を達成できた。亜臨界水イオン交換機構の理論的な解明から、装置設計に必要な解析モデルを構築するとともに、それを要素試験装置試験や実規模システムの物質収支等の検討に用い、さらには実規模システムの経済性評価も行い、提案システムの実用化に向けての開発の方向性を示すことができた。理論構築から応用研究、実用化研究、経済性評価までの研究を一貫して実施できたことについては、アドバイザーの専門家から高い評価をいただいている。

6. 研究成果の発表状況

6-1. 査読付き論文

特に記載すべき事項はない。

6-2. 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	0件
その他誌上発表	3件
口頭発表（学会等）	23件
「国民との科学・技術対話」の実施	0件
マスコミ等への公表・報道等	0件
本研究に関連する受賞	3件

7. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

8. 研究者略歴

研究代表者

竹下 健二

東京工業大学 理工学研究科 卒業、工学博士、産業創造研究所・主任研究員、
現在、東京工業大学 科学技術創成研究院 先導原子力研究所・所長・教授

研究分担者

1) 稲葉 優介

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 卒業、奈良先端科学技術大学院大学・産学官連携研究員、神戸大学・特命助教、現在、東京工業大学 科学技術創成研究院 福島復興・再生研究ユニット・研究員

2) 近沢 孝弘

茨城工業高等専門学校 工業化学科卒業、現在、三菱マテリアル株式会社 エネルギー事業センター 那珂エネルギー開発研究所・主任研究員

II. 成果の詳細

II-1 亜臨界水イオン交換による福島土壌からのCs脱離

国立大学法人東京工業大学

科学技術創成研究院 先導原子力研究所

同研究院 福島復興・再生研究ユニット

同研究院 福島復興・再生研究ユニット〈研究協力者〉

竹下 健二

内海 和夫

殷 祥標

[要旨]

亜臨界水中の高速イオン交換現象を利用したCs高速脱離工程の有効性及び実用性を実証するため、Csを選択吸着させた粘土鉱物（バーミキュライト）を用いて、回分式亜臨界水処理装置によるCs脱離試験を行った。150℃、4MPaと250℃、6MPaの亜臨界水条件においてバーミキュライトからのCs脱離挙動を調べた。それらの実験結果に、イオン交換平衡を表す選択係数と非定常挙動を表す物質移動方程式から計算される解析結果を一致させ、総括物質移動係数 k_{sa} を評価した。Mg²⁺を交換イオンとする場合、 k_{sa} は250℃で $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、150℃で $8.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ であり、高温ほど効率的にCsを脱離回収できることが分かった。更に1価～3価の各種交換イオンを用いた回分試験により多価の交換イオンほどCs脱離が促進されることが分かった。物質移動解析から得られる k_{sa} 及び試験前後バーミキュライトのXRD分析結果から、バーミキュライトからのCs⁺の脱離が交換イオンの水和錯体がバーミキュライトの層間を押し広げて侵入することで促進されるというCs脱離機構を明らかにした。また、実汚染土壌（15,000 Bq/kg）について、1～3価の交換イオンを用いて回分試験を行ったが、バーミキュライトを用いたコールド試験と同様の傾向が得られ、交換カチオンの価数が大きいほどCs脱離率が高く、水和イオン半径が大きいほどCs脱離率が増すことが確認できた。

1. 研究開発目的

本サブテーマでは、本研究で提案する土壌処理・廃棄物減容システムのうち、亜臨界水中の高速イオン交換現象を利用したCs高速脱離工程の有効性及び実用性を、回分式（1つの亜臨界水処理容器で、土壌充填・亜臨界水洗浄（Cs脱離）・Cs含有処理水回収を繰り返す方式）の亜臨界水処理装置で確認するとともに、そのCs脱離試験結果に基づき、粘土鉱物の層状構造に対する亜臨界水中でのイオン交換現象を理論化し、亜臨界水イオン交換プロセスの設計法確立に資することを目的とする。

2. 研究目標

福島の汚染土壌に含まれる多種類の粘土鉱物（2:1型のバーミキュライト等）からの亜臨界水イオン交換によるCs脱離に対応できるように、粘土鉱物の層状構造に対する亜臨界水中でのイオン交換現象の速度論・平衡論の解析とその理論化を進め、亜臨界水イオン交換プロセスの設計法を確立する。

3. 研究開発内容

① 回分式亜臨界水処理装置を用いた亜臨界水中のイオン分析

a) Csを吸着させた粘土鉱物の調製

バーミキュライト粉末（100～800 μm）10 gを、1000ppmの塩化セシウム水溶液 1 L中に浸漬し、室温中で振盪させた。9ヶ月後、固液分離を行い、バーミキュライト粉末を恒温器に入れ、40℃で3日間乾燥させた。振とう後の溶液中のCs濃度を、原子吸光光度計（AA）を用いて定量し、バーミキュライト粉末中のCs量を算出した。

b) 回分式亜臨界水処理装置を用いたCs脱離試験

Cs吸着後のバーミキュライト粉末 2 gと0.1 M MgCl₂水溶液 200 mLを压力容器（図1.1）に入れ、密閉後、図1.2の回分式亜臨界水処理装置にセットした。压力容器内を窒素ガスで置換し、圧力が2 MPaになるまで窒素ガスを注入した。予め窒素ガスで加圧した理由は、亜臨界水取り出し時の沸騰現象を抑制するためである。加熱開始後30分後に、亜臨界水の取り出しを開始した。温度は、150℃（4 MPa）と250℃（6 MPa）の2つの条件で行った。亜臨界水を冷却後、フラクシオンコレクターを用いて約1 mLずつ、計10サンプルを回収した。その後、1、2、6、12時間後に、同様の方法で10サンプルずつ、冷却後の亜臨界水を回収した。原子吸光分光光度計を用いて回収した溶液中のCs濃度を定量し、Cs脱離率を算出した。

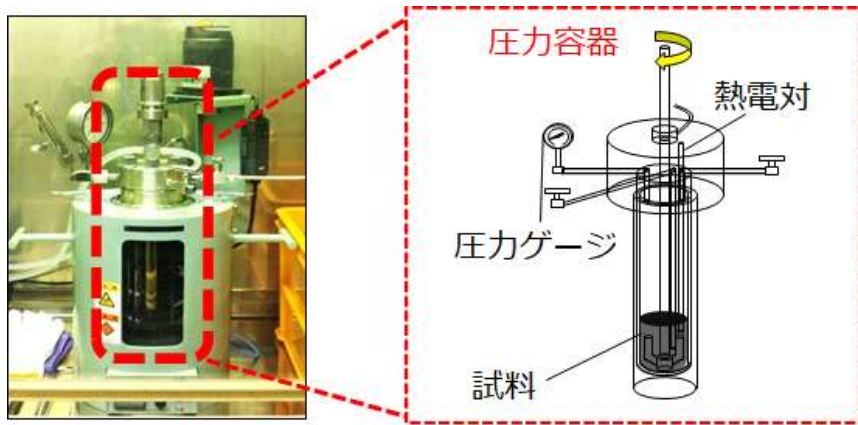


図1.1 回分式亜臨界水処理装置の圧力容器

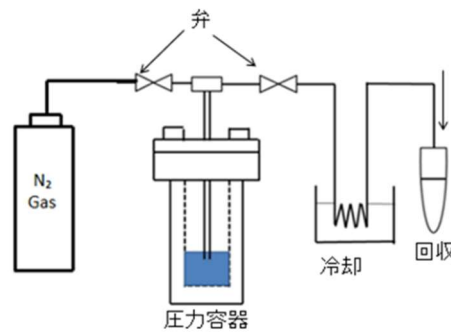
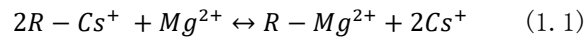


図1.2 亜臨界水採取のための回分式亜臨界水処理装置の構成

② イオン交換現象の理論解析

提案している亜臨界水処理システムでは、バーミキュライトの層間構造に吸着されている放射性Cs⁺を亜臨界水中の交換イオン（主にMg²⁺）でイオン交換することにより脱離している。この時のイオン交換反応は



で記述される。イオン交換過程の平衡関係は選択係数 K_S により記述できる。式(1)の選択係数 K_S は

$$K_S = \frac{q_{AEq} C_{BEq}^2}{C_{AEq} q_{BEq}^2} \quad (1.2)$$

で定義され、添え字のA, BはそれぞれMg²⁺とCs⁺を意味する。ここで C_{AEq} , C_{BEq} は平衡時における水溶液中のMg²⁺濃度[mol-Mg/m³-aq]とCs⁺濃度[mol-Cs/m³-aq]を表し、 q_{AEq} , q_{BEq} はバーミキュライト中に吸着されているMg²⁺濃度[mol-Mg/m³-verm]とCs⁺濃度[mol-Mg/m³-verm]を表す。前項の① b) 回分式亜臨界水処理装置を用いたCs脱離試験により選択係数 K_S を求めるには、初期に装荷された水溶液中のMg²⁺濃度を C_{A0} とし、バーミキュライト中に吸着されたCs⁺濃度を q_{B0} としてイオン交換平衡時の水溶液中のMg²⁺濃度 C_{AEq} とCs濃度 C_{BEq} 、バーミキュライトに吸着されているMg²⁺濃度 q_{AEq} とCs⁺濃度 q_{BEq} を求めることにより決定できる。この時、バーミキュライト層間の金属イオンの吸着サイトには次のバランス式

$$q_{B0} = q_{BEq} + 2q_{AEq} \quad (1.3)$$

即ち、2つのCs⁺イオンの脱離により1つのMg²⁺イオンが吸着されるものと仮定した。

また、イオン交換速度の評価については、未だ詳細なイオン交換過程が知られていないことから、バーミキュライトの層間構造中のイオン移動過程が律速であるとして、固相側の総括物質移動係数 k_{sa} で評価する。この時、イオン交換速度は

$$\frac{dq_A}{dt} = k_{sa}(q_A^* - q_A) \quad (1.4)$$

で記述される。ここで q_A^* は水溶液中のMg²⁺濃度 C_A に対して平衡な吸着Mg²⁺濃度を表している。従って、 $(q_A^* - q_A)$ は水相から固相に輸送されるMg²⁺の推進力を表している。前項の① b) 回分式亜臨界水処理装置を用いたCs脱離試験で得られるCs⁺の固相から水相への輸送による水相中のCs⁺濃度の時間変化のデータを使って初期条件 $t=0$, $C_b=0$, $C_A=C_A^0$ を用いて式(1.4)の微分方程式をRunge-Kutta-Gill数値解法を用いて解き、実験結果と解析結果をフィッティングすることにより k_{sa} を決定する。

③実汚染土壌を用いた回分式亜臨界水処理試験

福島県で採取した実汚染土壌（15,000 Bq/kg、粒径150 μm以下）を用いて、回分式亜臨界接触装置による放射性Csの脱離試験を行った。また、固液比を2g/200ml（一定）とし、溶離剤として0.1MのKCl、CsCl₂、LaCl₃、AlCl₃水溶液を用いて回分試験を行い、Cs脱離率を測定した。また、採取された土壌を篩分けし、イメージングプレートオートラジオグラフィとX線回折、XRFで分析した。さらに、7.6mg-Cs/g-soilの非放射性Csを追加吸着させた75 μm以下の細粒土壌を準備し、0.01MのMgCl₂溶液を用いて200℃、6MPaの亜臨界水条件で回分試験装置によりCs脱離速度を測定した。

4. 結果及び考察

① 回分式亜臨界水処理装置を用いた亜臨界水中のイオン分析

a) Csを吸着させた粘土鉱物の調製

3.① a)項に記載された方法で、準備したバーミキュライト粉末にCs⁺を吸着させた。Cs吸着容量は43.3 mg=Cs/g-vermiculiteであった。

b) 回分式亜臨界水処理装置を用いたCs脱離試験

亜臨界水は高温高压下で水として存在しているため、圧力変化が起きると気相～液相に容易に相状態は変化し、採取したサンプル水に沸騰状態が起こると採取したサンプル中のCs濃度は一般に低下してしまい、図1.3(a)に示すようにCs濃度が正確に測定できない。そのため、圧力容器を飽和蒸気圧以上に加圧

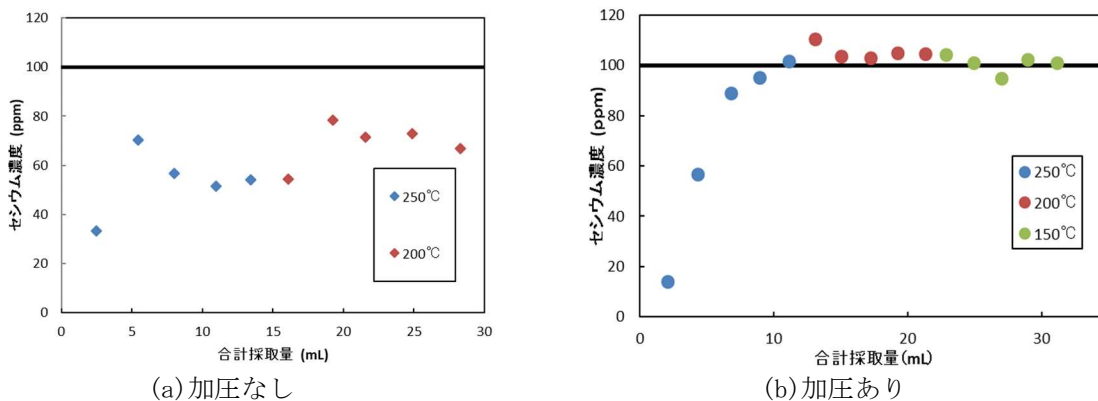


図1.3 亜臨界水採取によるサンプル中のCsの濃度変化

(250℃で3.8→6MPa、200℃で1.5→3.5MPa、150℃で0.5→3MPa)して亜臨界水を採取したところ、沸騰現象は起こらず、図1.3(b)のようにサンプル中のCs濃度は安定していた。この方法を用いて回分装置から決められた時間で亜臨界水をサンプルし、溶液中のCs濃度の時間変化を測定した。

② イオン交換現象の理論解析

亜臨界水中におけるバーミキュライトに吸着したCs⁺と水溶液中のMg²⁺のイオン交換反応に対する平衡関係について検討した。Cs⁺を43.3 mg=Cs/g-vermiculite吸着したバーミキュライト2gにMgCl₂水溶液200 mLを加えて、バーミキュライトからのCs脱離率の時間変化を評価した。温度及びMgCl₂濃度を下表のように変化させてCs脱離に与える影響を調べた。

表1.1 回分試験条件

(a) 温度影響		(b) Mg濃度影響	
Mg濃度 (mol/L)	0.01	Mg濃度 (mol/L)	0.01, 0.1
バーミキュライト (g)	2.0	バーミキュライト (g)	2.0
溶液量 (mL)	200	溶液量 (mL)	200
処理温度 (°C)	250, 200, 150	処理温度 (°C)	250
Cs吸着量 (mg/g-verm)	33.8	Cs吸着量 (mg/g-verm)	33.8
処理時間 (h)	0.5, 1, 2, 6, 12	処理時間 (h)	0.5, 1, 2, 6, 12

Cs 脱離試験の結果を図1.4に示す。バーミキュライトに吸着されているCs⁺はMg²⁺によりイオン交換され、処理時間に対してCs脱離率が増加している。各条件とも4~6時間で脱離平衡に到達している。この結果から先ずイオン交換平衡を解析した。

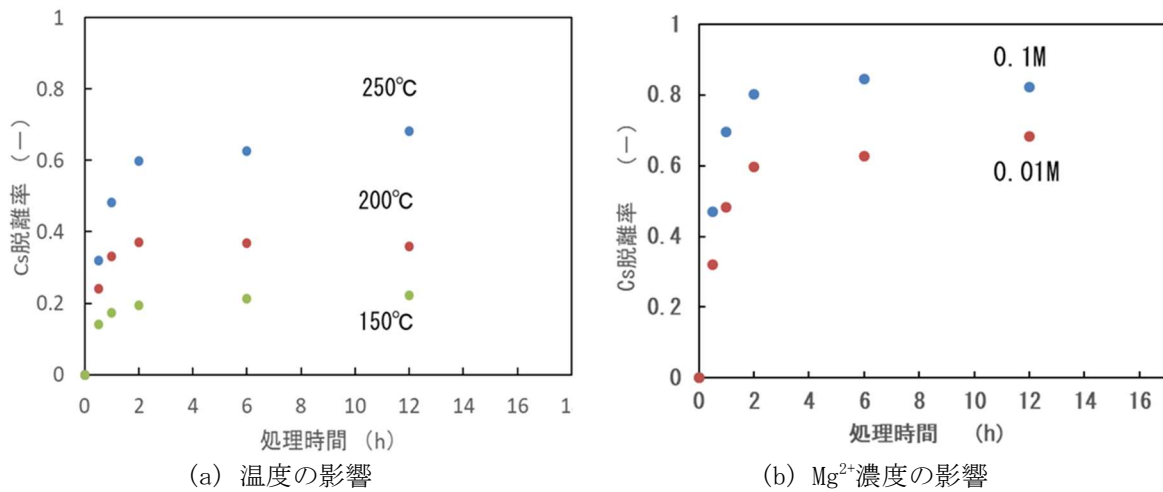


図1.4 バーミキュライトからのCs脱離率の時間変化

図1.4の結果から選択係数 K_s を求めると、表1.2、表1.3のように与えられる。

表1.2 選択係数 K_s の温度変化 (図1.4(a)から算出) *

温度 (°C)	250	200	150
K_s	2.61×10^{-3}	9.08×10^{-5}	1.14×10^{-5}

表1.3 選択係数 K_s のMg²⁺初期濃度の影響 (図1.4(b)から算出) *

Mg ²⁺ 濃度 (mol/L)	0.1	0.01
K_s	2.77×10^{-3}	2.61×10^{-3}

選択係数 K_s は 10^{-3} 以下の小さな値である。Cs⁺がバーミキュライト中に安定に吸着されており、Mg²⁺でイオン交換するには高濃度Mg²⁺を用いる必要がある。Mg²⁺濃度を変化させても 2.7×10^{-3} 程度で一定であり、温度の上昇に伴って増加した。高温処理するほどCsの脱離が促進されやすくなることを示している。

次いで、式(1.4)の物質移動方程式を用いて図1.4の実験結果からイオン交換速度の評価インデックスとして総括物質移動係数 k_{sa} を決定した。式(1.4)は物質輸送の推進力項が $(q_A^* - q_A)$ で与えられているが、これは、ある時刻の液相のMg²⁺濃度 C_A に平衡なバーミキュライト中のMg²⁺吸着量 q_A^* と実際のMg²⁺吸着量 q_A の差 $(q_A^* - q_A)$ を物質移動の推進力としている。イオン交換過程はバーミキュライトの10~15Å程度開いた層間をMg²⁺の水和錯体 $Mg(H_2O)_6^{2+}$ がバーミキュライトの層間に侵入し、層間距離を拡げることでCs⁺が拡散(ランダムウォーク)して脱離される。従ってMg²⁺の拡散過程を律速として仮定することは、イオン交換機構からも理にかなっている。

図1.5ではCs⁺吸着量33.8mg-Cs/g-vermiculiteのバーミキュライトに対してMg²⁺初期濃度0.1M、温度150°CとMg²⁺初期濃度0.01M、温度150°Cでイオン交換をさせた時の実験結果に対して式(1.4)の解析解とを比較し、実験結果と解析解が一致する k_{sa} を求めた。

* 本研究で用いたバーミキュライトは黒雲母(バイオタイト)が風化して形成された天然物である。従ってイオン交換容量などは風化条件によって大きく影響を受ける。 K_s 値は表1.2、1.3に示したが、これらは使用したバーミキュライト固有の値であり、サンプルによって多少異なってくる。

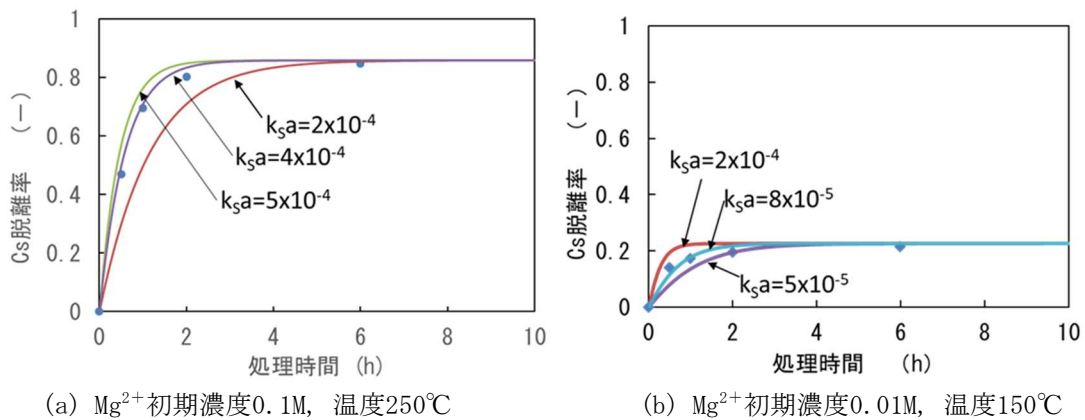


図1.5 回分試験結果からの総括物質移動係数 k_{sa} の評価

解析結果と実験結果の比較により Mg^{2+} 初期濃度0.1M、温度150°Cでは $k_{sa}=4 \times 10^{-4}$ 、 Mg^{2+} 初期濃度0.01M、温度150°Cでは $k_{sa}=8 \times 10^{-5}$ と評価できる。同様に他の実験結果から k_{sa} を評価した。その結果を表1.4、1.5に示す。

表1.4 総括物質移動係数 k_{sa} の温度影響 (Mg 初期濃度0.01M)

温度 (°C)	250	200	150
k_{sa} (1/s)	2.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	8.0×10^{-5}

表1.5 総括物質移動係数 k_{sa} の Mg^{2+} 初期濃度の影響 (温度250°C)

Mg 初期濃度 (M)	0.1	0.01
k_{sa} (1/s)	4.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}

温度が上昇するに従ってイオン交換速度は速くなる傾向がある。 Mg^{2+} の初期濃度に対しても濃度増加に従ってイオン交換速度が高くなった。 Mg^{2+} は大きな水和錯体としてバーミキュライトの層間に侵入するため、Mg濃度の増加により層間が広げられるために Cs^+ は脱離しやすくなったものと思われる。

ここで求めた物質移動係数 k_{sa} は Mg^{2+} の水和錯体がバーミキュライトの層間を押し広げて輸送される速度を表しているとして、バーミキュライト層間を Mg^{2+} の水和錯体が拡散する現象に見立てれば、式 (1.5) を用いて有効拡散係数 D_e を評価できる。

$$k_s a = \frac{15 D_e}{R_p^2} \quad (1.5)$$

ここで、 D_e 、 R_p はそれぞれ有効拡散係数 (見かけの拡散係数) とバーミキュライト粒子の平均粒子半径である。バーミキュライトの平均粒子直径は0.5mmである。例えばMg初期濃度0.1M、温度250°Cの条件では $k_{sa}=4 \times 10^{-4}$ なので $D_e=1.7 \times 10^{-12}$ m²/sと評価でき、この値は液相分子拡散係数の1/10以下であることから、イオン交換の律速過程はバーミキュライト中の Mg^{2+} 水和錯体の移動過程である考えることができる。このことから、バーミキュライトのMg物質移動を律速と仮定した式 (1.4) を使って亜臨界水イオン交換過程を評価することは妥当である。この考え方は次節のカラムプロセスの評価に利用できる。

金属イオンの水和錯体がバーミキュライトの層間を輸送することで Cs^+ とのイオン交換が起こるとするならば、金属イオンの水和錯体が大きいものほど Cs^+ 脱離が促進すると考えられる。そこで水和されやすい金属イオン (水和イオンエネルギーが高い) として3価の金属イオン Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 La^{3+} を、逆に水和され難い金属イオン (水和イオンエネルギーが低い) として K^+ を用いて Cs^+ 吸着バーミキュライトからの Cs^+ のイオン交換脱離を試験した。図1.6には1価～3価の金属イオンに対するCs脱離率と水和イオンエネルギーの関係を示す。イオン交換条件は交換金属イオン初期濃度0.1M、温度250°C (圧力4MPa) である。

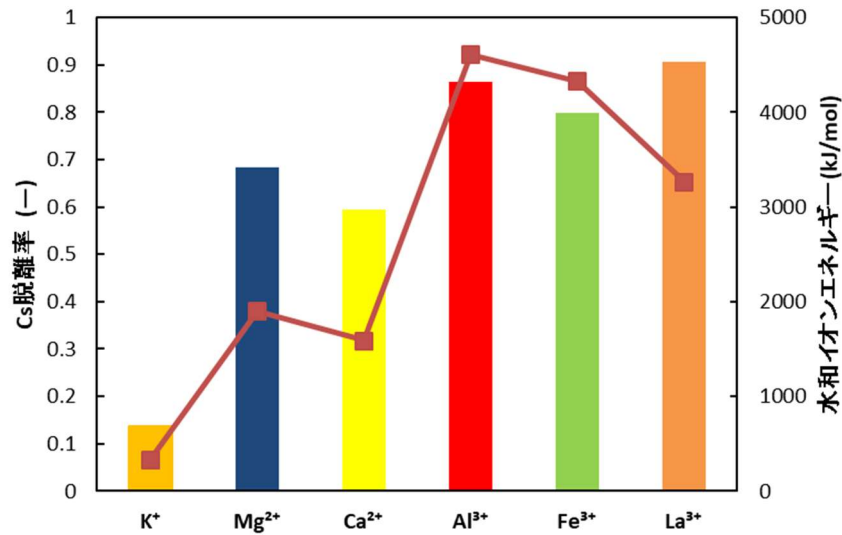
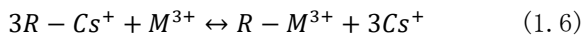


図1.6 各種交換金属イオンに対するバーミキュライトからのCsイオン交換脱離

実験結果は、バーミキュライトからのCs脱離は、2価、3価の水和されやすい交換金属イオンを用いることで促進されることを示唆している。水和イオン半径は、ほとんど水和されないK⁺で1.2Å、Mg²⁺で3Å、La³⁺で4Åであり、水和イオン半径が大きいほどCs⁺は脱離され易い。

図1.7には1価から3価の交換イオンでCs⁺をイオン交換したバーミキュライトのXRD分析結果を示す。オリジナルのバーミキュライトにはMg²⁺の吸着 (14.3Å)、Mg²⁺と1価イオンとの共吸着 (12.4Å、11.9Å) が観察された。バーミキュライト層間のMg²⁺と1価イオンをCs⁺で置き換えると、Cs-VBに見られるような11.2~10.7ÅにブロードなCs吸着を表わす回折ピークが観察された。NH₄⁺、Na⁺、K⁺などの1価イオンではほとんどCs⁺はイオン交換されず、Cs⁺吸着のブロードなピークが残されている。2価のMg²⁺ではMg²⁺吸着ピーク (14.3Å) とMg²⁺とCs⁺の共吸着ピーク (12.4Å、12Å) が観察される。3価イオンでは水和錯体が層間に導入され、14~15Åと大きく層間広がっていることが分かる。これらの結果から多価イオンを交換イオンに用いれば水和錯体がバーミキュライトに導入され、層間距離が大きく広げられたことが分かる。

回分式亜臨界処理装置 (図1.2) を用いて3価交換イオン (Al³⁺、La³⁺) によるCs⁺吸着バーミキュライトからのCs⁺のイオン交換脱離を測定した。3価の交換イオンを用いる場合は、イオン交換反応は



で表され、このイオン交換反応の選択係数 K_S は

$$K_S = \frac{q_{M^{3+}} C_{Cs^{+}}^3}{C_{M^{3+}} q_{Cs^{+}}^3} \quad (1.7)$$

で表される。上記の平衡関係を用いて式 (1.4) を解くことによってCs脱離率の時間変化を求めた。実験結果と解析結果をフィッティングすることにより総括物質輸送係数 k_{sa} を評価した。図1.8に交換イオンとして0.01M La³⁺を用いた250°Cでの試験結果と解析結果を示す。

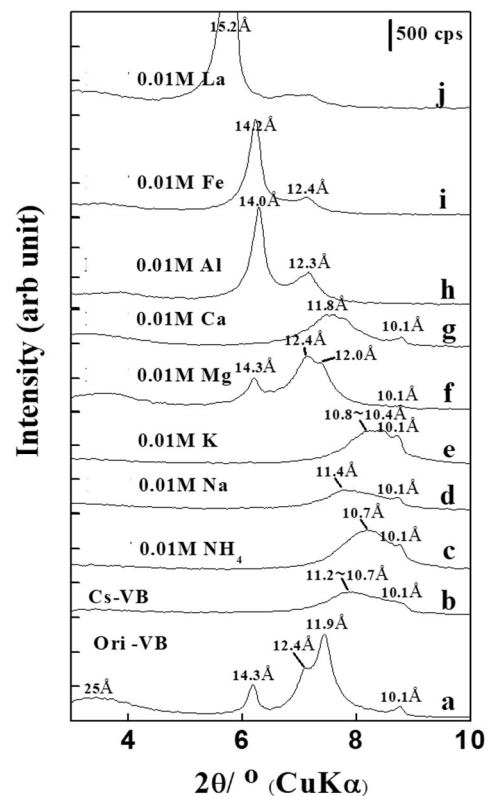


図1.7 各種交換イオンでイオン交換後のバーミキュライトのXRD分析

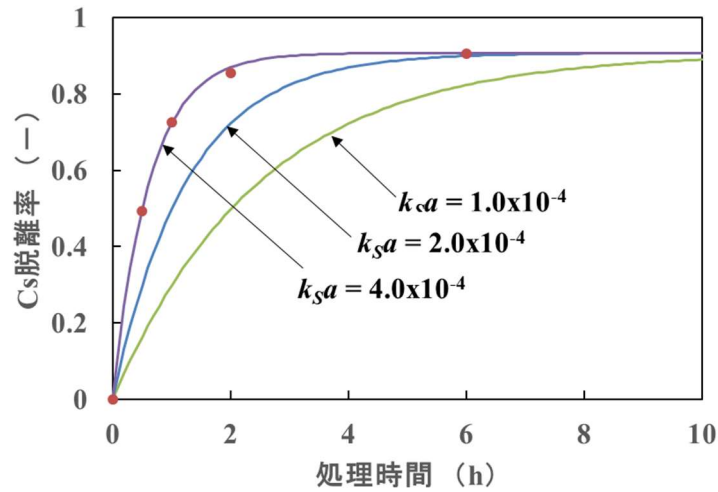


図1.8 250°C、0.01M La³⁺での回分試験結果と解析結果の比較

表1.6 250°Cでの総括物質移動係数 k_{sa}

	Mg ²⁺	Al ³⁺	La ³⁺
k_{sa} (1/s)	2.00×10^{-4}	2.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}

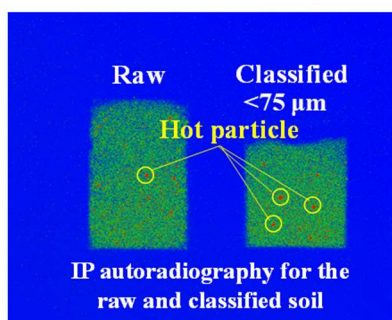
表1.7 150°Cでの総括物質移動係数 k_{sa}

	Mg ²⁺	Al ³⁺	La ³⁺
k_{sa} (1/s)	8.00×10^{-5}	1.50×10^{-4}	2.00×10^{-4}

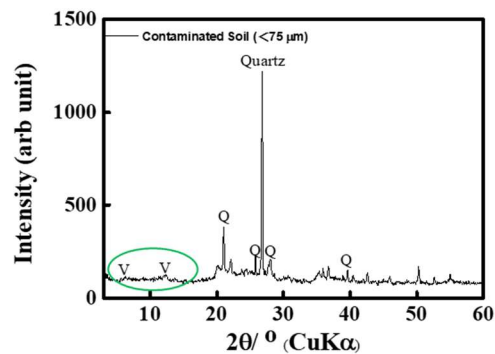
解析結果を実験結果にフィッティングすることにより総括物質移動係数 k_{sa} を決定した。表1.6、1.7には、250°Cと150°Cにおける Mg²⁺、Al³⁺、La³⁺の k_{sa} を比較した。 k_{sa} は、Mg²⁺~Al³⁺<La³⁺の順であった。総じて3価イオン、特に8~9個の水分子の配位が可能な La³⁺のような水和水の多い金属イオンを用いて、より高温で処理すれば、高効率な Cs 脱離が期待できる。

③実汚染土壌を用いた回分式亜臨界水処理試験

実汚染土壌 (15,000 Bq/kg、粒径150 μm以下) を用いて、回分式亜臨界接触装置による放射性Csの脱離試験を行った。篩分けした実汚染土壌をイメージングプレートオートラジオグラフィとX線回折、XRFで分析した。その結果を図1.9に示す。75 μm以下の細粒土壌に粘土鉱物 (パーミキュライト: 図中 v と表示) と放射性Csが存在し、パーミキュライトが存在していることを確認した。



(a) IP オートラジオグラフィ



(b) XRD分析

図1.9 実汚染土壌のIPオートラジオグラフィとXRD分析結果

固液比を2g/200ml（一定）とし、溶離剤として0.1MのKCl、CsCl₂、LaCl₃、AlCl₃水溶液を用いて回分試験を行ったところ、交換カチオンの価数が大きいほどCs脱離率は高く、3価のLa³⁺を用いると一回の回分試験で60%以上のCsを脱離できた（図1.10）。Cs脱離速度は総括物質移動係数 k_{sa} で 10^{-4} s^{-1} 程度と評価され、脱離率、脱離速度はCs吸着バーミキュライトを用いたコールド試験と同等の値であった。図1.11に交換イオンの水和半径とCs脱離率の関係を示した。水和イオン半径とCs脱離率の間には直線的な関係があり、前節で議論した通り、Cs脱離を促進するためには水和水の多いカチオンが交換イオンとして適しており、実土壌においてもCs⁺は土壌中の粘土鉱物に蓄積されており、コールド試験と同様、粘土鉱物の層間距離を広げることが効率的なCs脱離に有効であることが分かった。

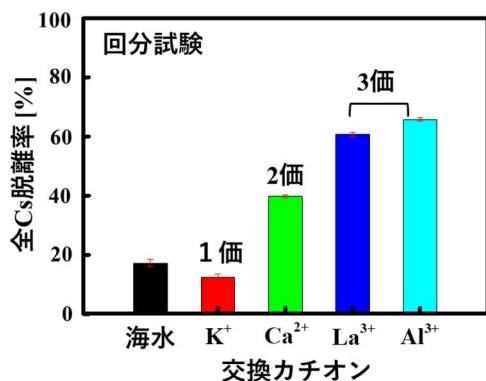


図1.10 実土壌からのCs脱離に対する交換カチオンの影響（温度250℃、カチオン濃度0.5M、固液比2g/200ml）

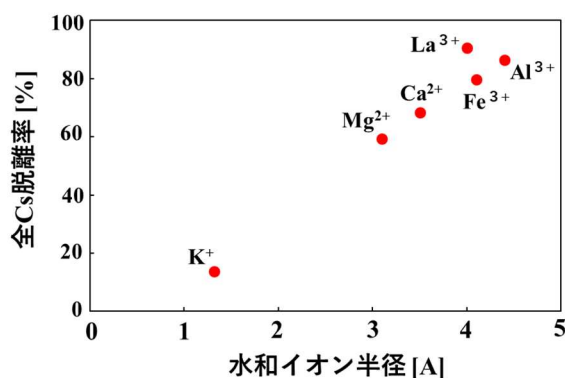


図1.11 Cs吸着バーミキュライトからのCs脱離率と交換イオンの水和イオン半径の関係（温度250℃、カチオン濃度0.5M、固液比2g/200ml）

5. 研究目標の達成状況

Csを選択吸着させた粘土鉱物（バーミキュライト）を用いて回文式亜臨界水処理装置によるCs脱離試験を、非放射性的模擬汚染土壌及び実汚染土壌に対して行った。また、イオン交換平衡を表す選択係数と非定常挙動を表す物質移動方程式からなる解析モデルを構築し、実験結果から総括物質移動係数 k_{sa} を評価し、表1.6、表1.7のような結果を得た。この結果から、高温ほど効率的にCsを脱離回収できること、また多価の交換イオンほどCs脱離が促進されることが分かった。これは、模擬汚染土壌及び実汚染土壌を用いた回文式亜臨界水処理試験の結果と一致しており、交換カチオンの価数が大きいほどCs脱離率が大きく、水和イオン半径が大きいほどCs脱離率が増すことを確認することができた（図1.10、図1.11）。このことから、この解析モデルをCs脱離率：100%に近づけるための工学設計に適用できることが実証され、研究目標の達成を確認した。

6. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

II-2 カラムを用いた亜臨界水イオン交換プロセスによる連続処理

国立大学法人東京工業大学

科学技術創成研究院 先導原子力研究所

福島復興・再生研究ユニット

同ユニット

同ユニット〈研究協力者〉

竹下 健二

稲葉 優介

針貝 美樹

殷 祥標

【要旨】

土壌細粒物（75 μm 以下）からCsを脱離させるイオン交換プロセスを連続的に行うことが可能な小型カラム試験装置（カラム型連続水熱処理装置）を製作した。カラムに非放射性Csを吸着させたバーミキュライト粉末を充填し、交換イオン(Mg)を含む亜臨界水を通液してCs脱離試験（コールド試験）を行ったところ、150 $^{\circ}\text{C}$ 以上の亜臨界水条件では交換イオンとしてMg $^{2+}$ を含む溶離剤をカラムに流してCsの完全脱離（回収率100%）を達成できた。更にカラム温度を高くすること、溶離剤中の交換イオン濃度を高くすること、溶離剤流速を低下させることで溶離剤の滞留時間を長くすること、水和水を多く配位する多価金属イオンを用いることによってCs脱離は促進され、必要な溶離剤量を減らすことができた。また、実汚染土壌（15,000 Bq/kg）の土壌細粒物にはバーミキュライトが含まれており、亜臨界水イオン交換によるCs脱離挙動はコールド試験と同等の傾向を示すことが分かった。

サブテーマ1で構築した亜臨界水イオン交換理論を拡張し、カラムによるCs連続回収プロセスの解析モデルを構築した。このモデルを用いてカラム試験結果からイオン交換速度を表わす総括物質移動係数 k_{sa} を決定したところ、回分試験から決定された k_{sa} とよく一致し、1つの速度因子である k_{sa} を使ってカラムのCs脱離挙動が評価でき、Cs連続回収プロセスが設計可能であることを明らかにした。

1. 研究開発目的

本サブテーマでは、本研究で提案する土壌処理・廃棄物減容システムのうち、亜臨界水中の高速イオン交換現象を利用したCs高速脱離工程の有効性及び実用性を、カラム式（カラム型反応容器で、土壌充填・亜臨界水通液（Cs脱離）・Cs含有処理水回収を行う方式。実用システムでは複数のカラムを連結して連続的に処理する。）の亜臨界水処理装置で確認するとともに、そのCs脱離試験結果に基づき、サブテーマ1で構築した亜臨界水イオン交換理論を拡張し、連続処理プロセスの解析モデルの構築に資することを目的とする。

2. 研究目標

小型カラム試験装置を用いた亜臨界水イオン交換による福島土壌細粒物（75 μm 以下）からのCs脱離挙動を測定し、カラム法により土壌細粒物からのCsの回収率99%以上を達成する。さらに、連続処理プロセスの設計を可能にするため、サブテーマ1で構築した亜臨界水イオン交換理論を拡張して、連続処理プロセスの解析モデルを構築する。

3. 研究開発内容

① 小型カラム試験装置の作製

福島土壌を構成する粘土鉱物あるいは実汚染土壌を分級して得られる細粒物を小型カラムに充填し、交換イオンを含む亜臨界水を通液することにより、細粒物からCsを脱離させるイオン交換プロセスを連続的に行うことが可能な小型カラム試験装置（カラム型連続水熱処理装置）を設計した（図2.1、図2.2）。装置の作製は、有限会社エヌエスデザインに委託し、完成品（研究室用連続式水熱装置 NSA-330）を購入した。

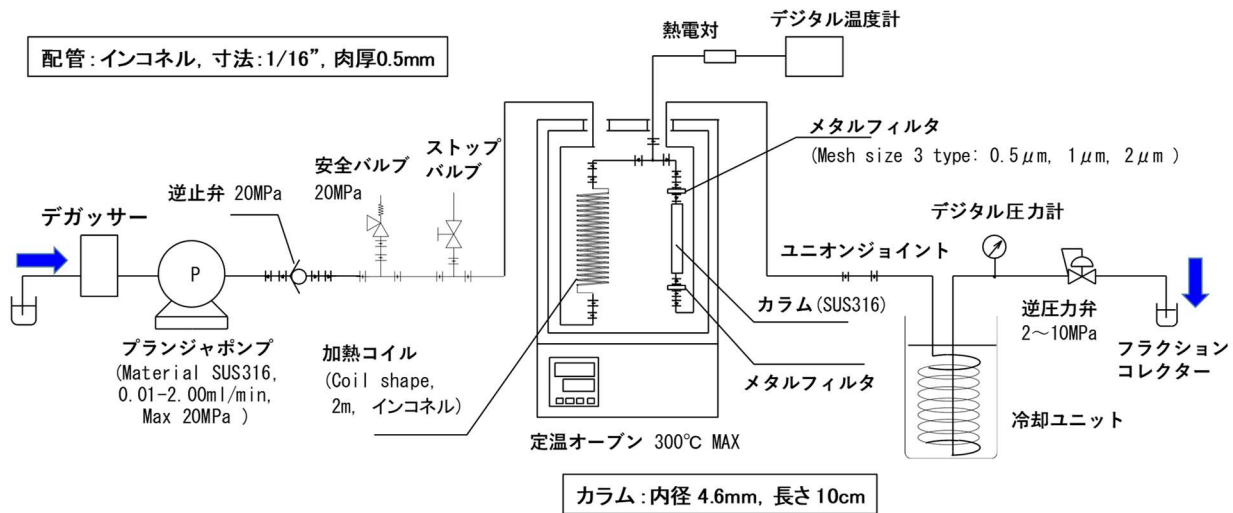


図2.1 小型カラム試験装置（カラム型連続水熱処理装置 NSA-330）の概略図

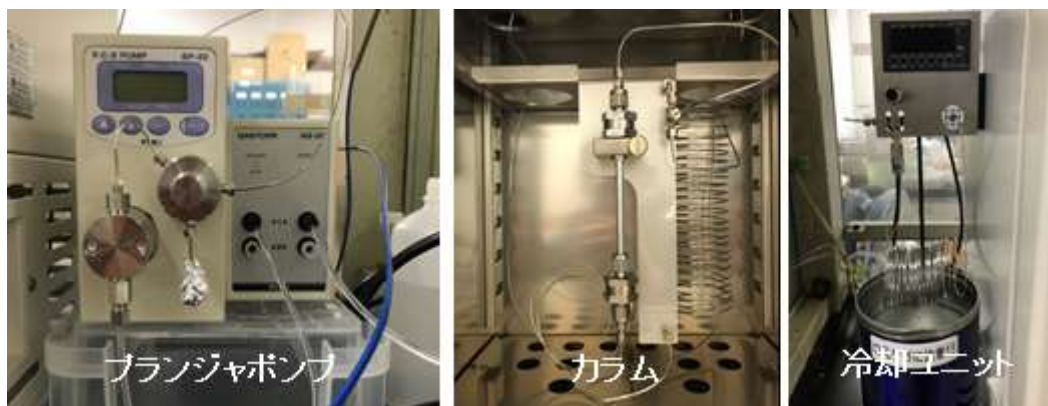


図2.2 小型カラム試験装置の外観

② 小型カラムを用いた連続亜臨界水処理による粘土鉱物からのCs脱離試験

a) Csを吸着させた粘土鉱物の調製

バーミキュライト粉末（100～800 μm ）10 gを、1000ppmの塩化セシウム水溶液 1 L中に浸漬し、室温中で振盪させた。3ヶ月後、固液分離を行い、バーミキュライト粉末を恒温器に入れ、40℃で3日間乾燥させ、Cs吸着バーミキュライトをして実験に用いた。

b) 小型カラム試験装置を用いたCs脱離試験

小型カラム（径4.6 mm、高さ40 mm）内に、Csを吸着させたバーミキュライト粉末 0.50 gを充填し（高さ27 mm、ベッド体積(BV)：0.45 mL）、装置の恒温器内の温度を25、150、200、250℃に保ち、蒸留水、もしくは、0.01、0.05、0.1 MのMgCl₂水溶液を流速0.5もしくは0.2 mL/minで通液させた。装置配管内の圧力は、4 MPaに調整した。溶出液をフラクションコレクターにより約10 mLずつ回収し、溶液中のCs濃度を、AAを用いて定量した。

③ 実汚染土壌を用いた小型カラム試験

サブテーマ1で得られた実汚染土壌（15,000 Bq/kg）の75 μm 以下の細粒土壌をカラム装置に充填し、各種交換カチオン（K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Al³⁺、La³⁺、Ce³⁺）0.1Mを含む溶離剤を150℃、4MPaの亜臨界水条件で流して、細粒土壌に吸着している放射性Csの脱離試験を行った。更に、カラム温度を25℃～250℃に変化させて（カラム圧力は4MPa一定）、0.1MMgCl₂を含む溶離剤（50mL）を0.25mL/minで流し、放射性Csの脱離試験を行った。

④ カラムの動的挙動の解析

カラム試験ではカラムにCs⁺を飽和吸着させたバーミキュライトを充填してMg²⁺とのイオン交換で脱離させている。Mg²⁺の微分カラム内の輸送に注目すると、この現象を解析するための基礎方程式は、

$$\varepsilon \frac{\partial C_{Mg}}{\partial t} + u \frac{\partial C_{Mg}}{\partial z} + (1-\varepsilon)\rho_a \frac{\partial q_{Mg}}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C_{Mg}}{\partial z^2} \quad (2.1)$$

で表される。ここで C_{Mg} ：水相中の Mg^{2+} 濃度 $[mol/m^3]$ 、 ε ：空隙率、 u ：空筒速度 $[m/s]$ 、 D_z ：カラムの混合拡散係数である。第1項はバーミキュライトへの Mg^{2+} の移動による亜臨界水中の Mg^{2+} の蓄積・減少速度（蓄積項）を、第2項はカラムを流れる亜臨界水の流動により輸送される Mg^{2+} 量（対流項）を、第3項は水相からバーミキュライトへの移動速度（吸着項）を、第4項はバーミキュライトの充填層を亜臨界水が流動する時の混合拡散効果（逆拡散項）を表している。ここでは逆拡散はゼロとして解析する。

第3項の吸着項はサブテーマ1の回分試験で用いた物質移動方程式を用いる。

$$\frac{\partial q_{Mg}}{\partial t} = k_s a (q_{Mg}^* - q_{Mg}) \quad (2.2)$$

ここで q_{Mg} はバーミキュライトに吸着している Mg^{2+} の濃度を、 q_{Mg}^* は亜臨界水相中の Mg^{2+} 濃度 C_{Mg} に平衡なバーミキュライトへの Mg^{2+} 吸着量を表わしている。 $k_s a$ は Mg^{2+} の亜臨界水相からバーミキュライト相への移動に対する総括物質移動係数であり、 Mg^{2+} と Cs^+ のイオン交換速度係数を表わしている。バーミキュライトは Cs^+ で飽和されているとし、1価イオンの単位体積当たりの吸着サイト数を Cs^+ 飽和吸着量 q_{B0} と仮定する。2価イオンの Mg^{2+} の吸着には2つの吸着サイトが使われるとすると、吸着サイトバランスは

$$q_{Cs0} = q_{Cs} + 2q_{Mg} \quad (2.3)$$

で表される。 q_{Mg}^* の評価にはイオン交換反応 $2R - Cs^+ + Mg^{2+} \leftrightarrow R - Mg^{2+} + 2Cs^+$ の平衡関係が必要であり、 Cs^+ と Mg^{2+} の選択係数 K_s

$$K_s = \frac{q_{Ai} \cdot C_{Bi}^2}{C_{Ai} q_{Bi}^2} \quad (2.4)$$

で表すことができる。式(2.1)～(2.4)の4つの方程式の連立微分方程式を解くことでカラムの動的挙動を評価する。

4. 結果及び考察

① 小型カラム試験装置の作製

まず始めに、既存の小型カラム試験装置（配管及び加熱コイルの素材：SUS316）を用いた予備試験を行った。交換イオン溶液として0.1M $MgCl_2$ 水溶液を用い、250°C、4MPa、流速 0.5 mL/minで試験を行った。その結果、加熱コイルに亀裂が生じ、イオン溶液が漏洩した。加熱コイルの素材であるSUS316は、 $MgCl_2$ に対する耐食性が低いため、高温高压の亜臨界水条件下で腐食が進行したと考えられる。この予備試験の結果を踏まえ、配管及び加熱コイルの素材を、 $MgCl_2$ に対する耐食性が高いインコネル600とした新しい小型カラム試験装置（図2.1）を作製した。試験期間中、配管及び加熱コイルの破損は見られなかった。

② 小型カラムを用いた連続亜臨界水処理による粘土鉱物からのCs脱離試験

a) Csを吸着させた粘土鉱物の調製

3か月振盪後の溶液中のCs濃度を、原子吸光光度計（AA）を用いて測定し、バーミキュライトに吸着されているCs量を算出した。その結果、バーミキュライト1g中のCs吸着量は41.3 mgであった。このCs吸着バーミキュライトをカラム試験に用いた。図2.3にはCs吸着前後のバーミキュライトのXRD分析結果を示す。Cs吸着前のバーミキュライトに観察される $2\theta=6^\circ$ 付近の Mg^{2+} 吸着に帰属するピークはCs吸着後に消失し、 $2\theta=8^\circ$ 付近のCs吸着に帰属ピークとバイオタイトへのK吸着に帰属する $2\theta=8.5^\circ$ 付近の小さなピークのみが見えている。バーミキュライトの層間はCsで飽和されているものと思われる。

b) 小型カラム試験装置を用いたCs脱離試験

Cs吸着バーミキュライト（Cs吸着量 41.3 mg-Cs/g-vermiculite）を充填した小型カラムを用いて温度と溶離剤中の交換イオン（ Mg^{2+} ）濃度、溶離剤流速、溶離剤中の交換イオンを変化させて、カラムからのCs脱離挙動を調べた。

温度の影響 溶離剤を交換イオン濃度0.01M $MgCl_2$ 、流速0.5 mL/minで通液させ、カラム温度を25、150、200、250°Cに変化させた。試験結果を図2.2に示す。25°Cでは、650VB（VB: bed volume 充填層体積の意）の溶離剤を流してもCs脱離率は10%程度と低く、常温ではイオン交換速度が遅いためCsを効率的に脱離できなかった。それに対して、150～250°Cの亜臨界水条件下ではイオン交換速度が向上し、Csを効率的に脱離回収できた。150°Cでは約650BV、200°Cでは約450BV、250°Cでは約350VBの溶離剤を流すと、Csは100%脱離できた。高い温度ほど、Csを効率的に回収できた。更に必要な溶離剤量を減らすには、溶離剤中の交換イオン（ Mg^{2+} ）濃度を高めることや溶離剤流速を落として溶離剤のカラムでの滞留時間を大きくするなどの検討が必要である。

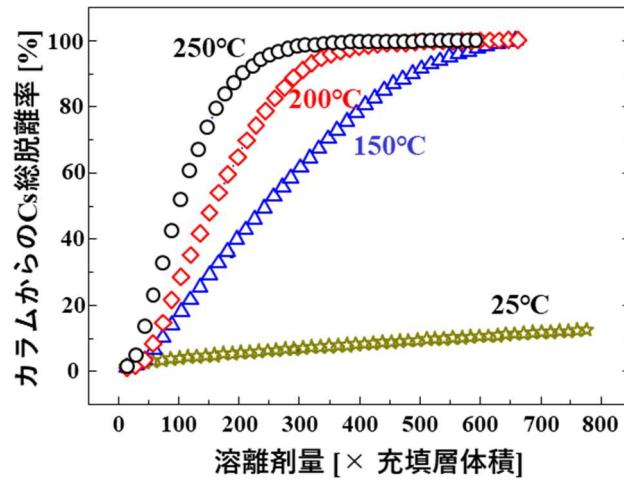


図2.2 カラムのCs脱離挙動に対する温度の影響（溶離剤中の Mg^{2+} 濃度 0.01M、流速0.5mL/min）

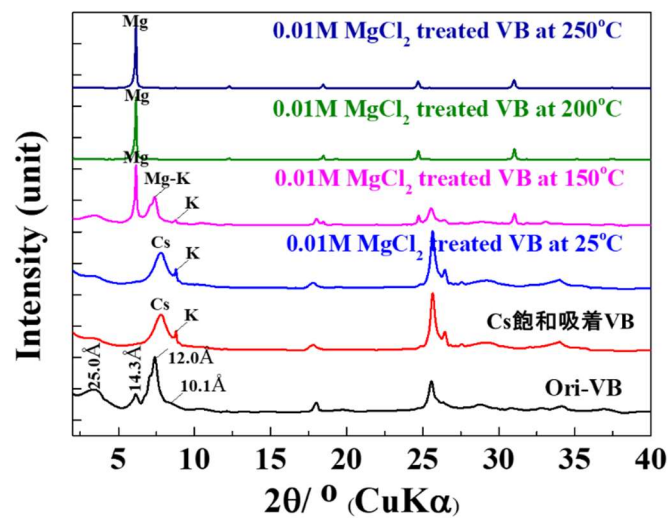


図2.3 カラム試験使用前後のバーミキュライトのXRD分析

図2.3にはカラム試験使用前後のバーミキュライトのXRD分析結果を示す。Cs吸着したバーミキュライトはバーミキュライトの層間がCsで飽和されているものと思われる。常温（25°C）でのカラム試験ではピーク的位置は変わらず、Cs脱離は殆ど起きていない。それに対して、150～250°Cの亜臨界水条件では Cs^+ は全て Mg^{2+} に交換され、Mg吸着に帰属する $2\theta=6^\circ$ 付近の回折ピークのみ観察された。

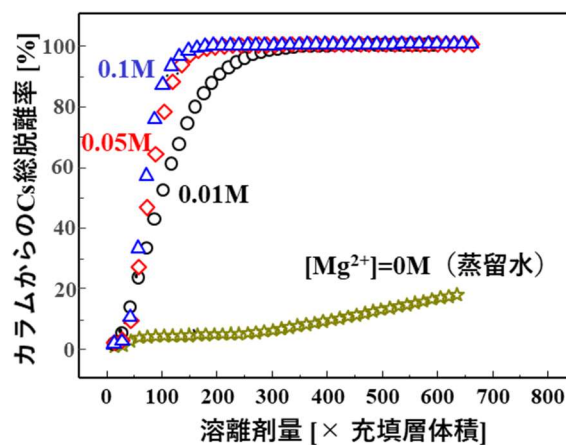


図2.4 カラムのCs脱離挙動に対する交換イオン(Mg^{2+})濃度の影響（温度 250°C、溶離剤流速0.5mL/min）

交換イオン濃度の影響 カラム温度は250℃、溶離剤の流速は0.5 mL/minで一定とし、溶離剤中の交換イオン (Mg^{2+}) 濃度を变化させてCs脱離挙動を調べた。溶離剤中の交換イオン濃度は0 (蒸留水)、0.01、0.05、0.1 Mに変化させた。試験結果を図2.4 に示す。 Mg^{2+} を含まない蒸留水 (0M) では亜臨界水条件の250℃で処理しても、Csはほとんど脱離されなかった。250℃の亜臨界水では水の解離定数が常温の1000倍ほど大きく、 H^+ 濃度が高くなっているため一部 Cs^+ が H^+ をイオン交換される (650VBで脱離率約20%)。一方、 Mg^{2+} を含む亜臨界水では、Csが効率的に脱離され、 Mg^{2+} 濃度が高いほど、Cs脱離が早く進行した。0.01 Mでは約350BV、0.05 Mでは約200BV、0.1 Mでは約150BVでCsはほぼ100%脱離した。

流速の影響 溶離剤中の交換イオン濃度を0.1 M Mg^{2+} 、カラム温度を250℃で一定として、溶離剤の流速を变化させた。試験結果を図2.5 に示す。流速0.5 mL/minでは約150BV、0.2 mL/minでは約100BVでCsがほぼ100%脱離した。流速を低下させ、カラム内の溶離剤の滞留時間を長くすることで、少ない溶離剤量でCsを100%回収できた。

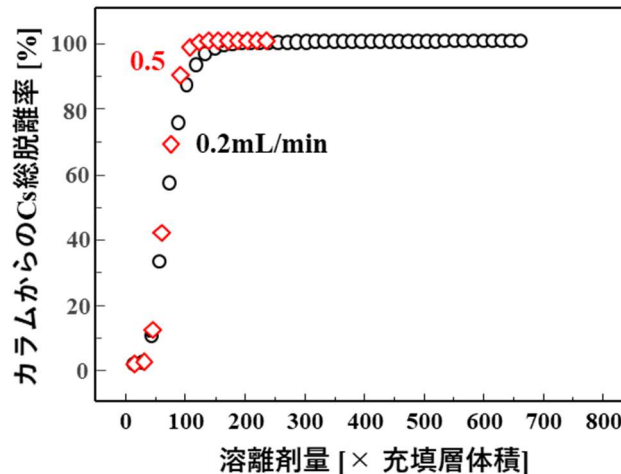


図2.5 カラムのCs脱離挙動に対する溶離剤流速の影響 (温度 250℃、 Mg^{2+} 濃度0.1M)

交換イオンの影響 交換イオン溶液として、0.1 M KCl、NaCl、 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $LaCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $Cs(NO_3)_3$ の7種類の水溶液を用い、Cs脱離挙動への交換イオンの影響を調べた。カラム温度は150℃、溶離剤流速は0.25 mL/minで一定とした。溶離剤を50 mL供給し、カラムからの流出液中のCs濃度を測定し、脱離されたCs量を計算した。試験結果を図2.6 に示す。Cs脱離率は1価 (K^+ 、 Na^+) < 2価 (Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) < 3価 (Al^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+}) の順であった。サブテーマ1の回分試験でも、水和され易い多価金属イオンがバーミキュライト層間を押し広げて侵入し、高いCs脱離速度を示すことから、カラムにおいても多価イオンが高いCs脱離速度を示したものである。

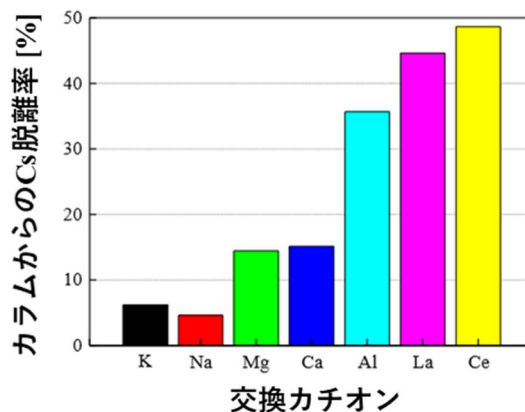


図2.6 カラムのCs脱離挙動に対する交換カチオンの影響 (250℃、Cation濃度0.1M、流速0.25mL/min)

③ 実汚染土壌を用いた小型カラム試験

サブテーマ1で得られた実汚染土壌 (15,000 Bq/kg) の75 μm 以下の細粒土壌をカラム装置に充填し、各種交換カチオン (K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+}) 0.1Mを含む溶離剤 (50mL) を150℃、4MPaの亜臨界水条件で流して細粒土壌に吸着している放射性Csの脱離試験を行った。その結果、1価カチオン (K^+ 、 Na^+) では放射性Csを脱離できなかったが、2価以上の交換イオンを用いることで放射性Csは脱離され、交換イオンの価数

が大きいほど放射性Csの脱離率は向上した(図2.7)。更に、カラム温度を25℃~250℃に変化させて(カラム圧力は4MPa一定)、0.1M MgCl₂を含む溶離剤(50mL)を0.25mL/minで流したところ、カラム温度が高いほど放射性Cs脱離率は増加し、150℃で40%、200℃で82%、250℃では95%以上のCsを脱離できた(図2.8)。これらの結果はこれまでのバーミキュライトを用いたCs脱離試験と同等であったことから、実土壌においても図1.9のXRD分析結果からバーミキュライトの存在が確認されており、そこが主なCs吸着部位であろう。250℃、4MPaの亜臨界水条件下で十分な溶離剤を流せば、Csの全量回収は可能であると思われる。

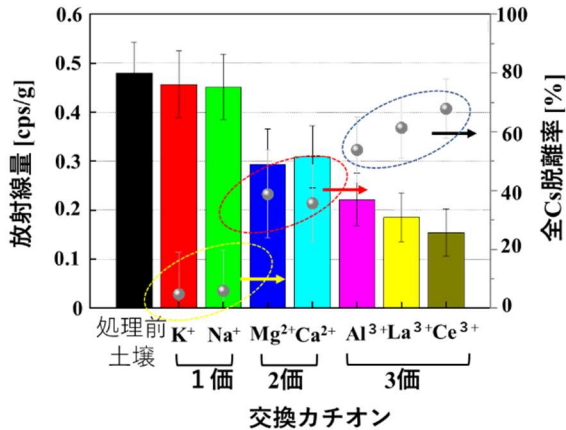


図2.7 実土壌充填カラムのCs脱離率に対する交換カチオンの影響

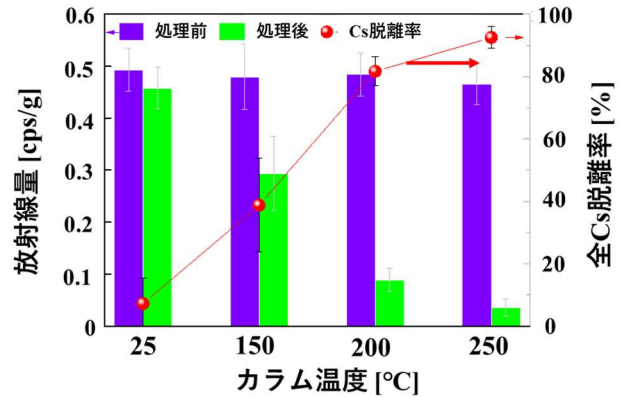


図2.8 実土壌充填カラムからの全Cs脱離に対する温度の影響

④ カラムの動的挙動の解析

式(2.1)~(2.4)を数値解析することで亜臨界水イオン交換に対するカラムの動特性をシミュレーションした。Cs⁺を飽和吸着させたバーミキュライトに対してMg²⁺を交換イオンとした溶離剤をバーミキュライトの充填カラムに流して、流出してくる溶離剤中のCs⁺濃度の時間変化を計算した。計算条件を表2.1に示す。

表2.1 計算条件

<u>バーミキュライトの特性</u>	
バーミキュライトへのCs ⁺ 吸着量 (mg/g)	41.93
バーミキュライトの使用量 (g)	0.5
<u>カラムの構造パラメータ</u>	
カラム長 (mm)	27
カラム内径 (mm)	4.5
カラム外径 (mm)	5.0
カラム断面積 (m ²)	1.59×10 ⁻⁵
充填層体積(ml)	0.66
<u>カラムの動的パラメータ</u>	
溶離剤流量 (ml/min)	0.5, 0.2, 0.05
溶離剤中のMg濃度(mol/L)	0.01, 0.1
カラム圧力(MPa)	2~4
カラム温度(°C)	250
イオン交換選択係数(K _s)	4.92×10 ⁻²

カラム試験結果と解析結果の比較 カラムへの溶離剤供給量(0.5、0.2、0.05 mL/min)と溶離剤中の交換イオン(Mg²⁺)濃度を変化させたCs脱離試験結果に対して、解析結果との比較を行った。

図2.9にはカラム温度250℃、溶離剤供給速度0.5mL/min、溶離剤中のMg²⁺濃度0.1 mol/Lにおける実験結果と解析結果を示す。式(2.2)の物質移動方程式の総括物質移動係数 k_{sa} を $2 \times 10^{-4} \sim 6 \times 10^{-4}$ に変化させた。 k_{sa} が 4×10^{-4} の時、試験結果を解析結果がよく一致した。

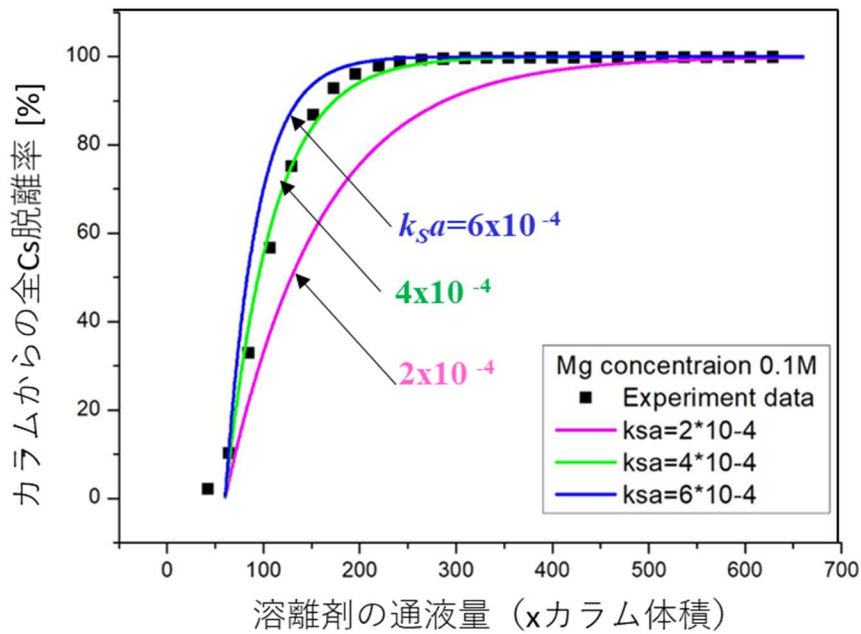


図2.9 カラム温度250℃、溶離剤供給速度0.5mL/min、溶離剤中の Mg^{2+} 濃度0.1 mol/Lにおける実験結果と解析結果の比較

図2.10には溶離剤供給速度を変化させた場合（カラム温度250℃、溶離剤供給速度0.2mL/min、溶離剤中の Mg^{2+} 濃度0.1 mol/L）、図2.11には溶離剤中の Mg^{2+} 濃度を変化させた場合（カラム温度250℃、溶離剤供給速度0.2mL/min、溶離剤中の Mg^{2+} 濃度0.01 mol/L）における実験結果と解析結果を比較した。図2.9と同様に k_{sa} を変化させて試験結果と一致する k_{sa} 値を求めた。その結果、図2.10では $k_{sa}=4 \times 10^{-4}$ 、図2.11では $k_{sa}=1.5 \times 10^{-4}$ の時に実験結果と解析結果がよく一致した。

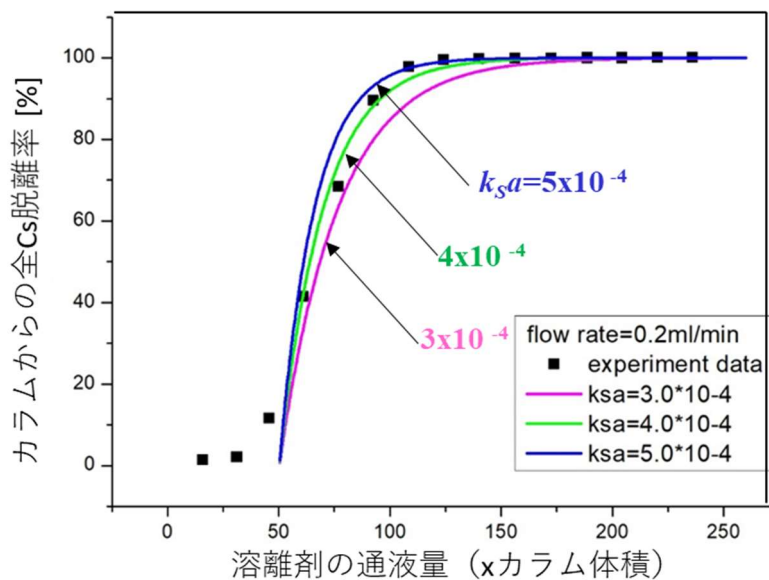


図2.10 カラム温度250℃、溶離剤供給速度0.2mL/min、溶離剤中の Mg^{2+} 濃度0.1 mol/Lにおける実験結果と解析結果の比較

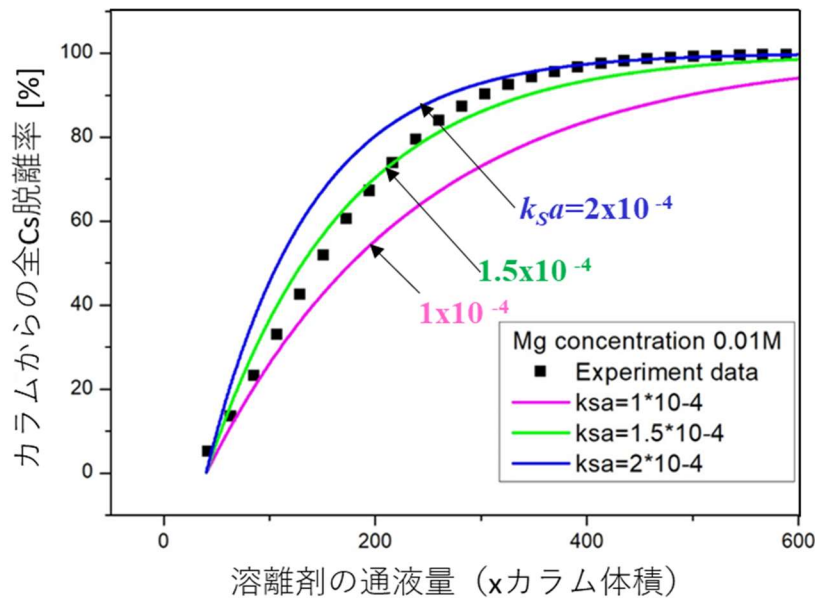


図2.11 カラム温度250℃、溶離剤供給速度0.5mL/min、溶離剤中のMg²⁺濃度0.01 mol/Lにおける実験結果と解析結果の比較

表2.2にはカラム試験で求めた総括物質移動係数 k_{sa} をまとめた。表2.3はサブテーマ1で求めた k_{sa} の値を示す。カラム試験で求めた k_{sa} 値は、溶離剤中のMg濃度の条件が決まれば、ほぼ回分試験で求めた k_{sa} と一致している。式(2.1)の基礎方程式の第3項(吸着速度)に対して、式(2.2)のようなバーミキュライト内部のCsと交換イオン(Mg²⁺)の相互拡散(粒子内拡散)でイオン交換速度を表わすことができる仮定したが、この仮定が正しいことをこれらの試験結果は示唆している。従って、溶離剤の供給速度を変化させても同じ k_{sa} でイオン交換速度を表わすことができる。

以上の結果から、本研究の提案した輸送モデルを用いることで亜臨界水イオン交換法による汚染土壌からのCs⁺脱離回収プロセスを構築することは可能であると結論できる。

表2.2 カラム試験から求めた総括物質移動係数 k_{sa}

溶離剤供給速度 [ml/min]	溶離剤中の Mg 濃度 [mol/L]	$k_s a$ [1/s]
0.5	0.1M Mg	4.0×10^{-4}
0.5	0.01M Mg	1.5×10^{-4}
0.2	0.1M Mg	4.0×10^{-4}

表2.3 回分試験で求めた総括物質移送係数 k_{sa}

溶離剤中の Mg 濃度 [mol/L]	$k_s a$ [1/s]
0.1M Mg	4.0×10^{-4}
0.01M Mg	2.0×10^{-4}

5. 研究目標の達成状況

Csを脱離させるイオン交換プロセスを連続的に行うことが可能な小型カラム試験装置を製作し、それを用いた亜臨界水イオン交換による模擬汚染土壌細粒子(75μm以下)からのCs脱離挙動を測定し、カラム法による土壌細粒子からのCsの完全回収(回収率100%)を達成できた(例えば、図2.2)。また、カラム温度を高くすること、溶離剤中の交換イオン濃度を高くすること、水和水を多く配位する多価金属イオンを用いること等によりCs脱離は促進され、必要な溶離剤量を減らせることが分かった。この傾向は実汚染土壌でも同様であった(図2.7、図2.8)。

さらに、連続処理プロセスの設計を可能にするため、サブテーマ1で構築した亜臨界水イオン交換理論

を拡張して、カラムによるCs連続回収プロセスの解析モデルを構築した。このモデルを用いてカラム試験結果からイオン交換速度を表わす総括物質移動係数 k_{sa} を決定したところ、回分試験から決定された k_{sa} とよく一致し（表2.2、表2.3）、1つの速度因子である k_{sa} を使ってカラムのCs脱離挙動が評価でき、Cs連続回収プロセスが設計可能であることを明らかにした。

以上より、研究目標にあげたカラム法による土壤細粒物からのCsの回収率：99%以上、及びサブテーマ1で構築した亜臨界水イオン交換理論を拡張による連続処理プロセスの解析モデルの構築を達成することができた。

6. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

II-3 亜臨界水イオン交換処理装置システムの開発

三菱マテリアル株式会社

エネルギー事業センター 那珂エネルギー開発研究所
エネルギー事業センター 原子力安全設計部

近沢 孝弘・堀内 伸剛
福田 達弥

【要旨】

サブテーマ3では、要素試験装置による模擬土壌洗浄試験、平板カラムの数理モデル化、実機装置システムの検討を行った。検証すべき要素を抽出し、当該要素の成立性を示すための要素試験装置の設計製作および亜臨界水による模擬土壌の洗浄試験を実施した。試験では、塩化マグネシウムを含む亜臨界水をケーキに通液することで、Csを回収できることを確認した。試験条件の設定や結果の解析では、平板カラムの数理モデルによるシミュレーションにより、カラム内の流動状態の推測を行い、本プロセス実現に向けた課題を明らかにした。実機装置システムの検討では、一連の要素試験装置による試験結果より、将来的な実規模装置設計において考慮すべき事項について整理し、工学的課題を明確にした。本工学的課題を考慮した改造を施すことで多室平板カラム型連続処理装置が実現可能であることを示した。

1. 研究開発目的

本サブテーマでは、亜臨界水イオン交換による土壌からのCs回収の実用化を目的として、多室平板カラム型連続処理装置の開発を行う。具体的には、多室平板カラム型連続処理装置の概念を構築し、その要素技術を試験により確認し、実用化に係る課題及び方向性を明確にする。

2. 研究目標

「要素試験装置」試験により、多室平板カラム型連続処理装置を用いた土壌細粒物の処理が可能であることを明らかにする。また、連続処理の結果を模擬できるように平板カラムを数理モデル化し、実機におけるプロセス設計を実施する。さらに、プロセス設計に基づき、実機装置システム及び実機構成の概念を明らかにし、合理的に連続処理が可能となる多室平板カラム型の実用装置の全体像を構築する。

3. 研究開発内容

サブテーマ3では、亜臨界水イオン交換処理装置の成立性確認のため、図3.1に示すフローで開発を行う。まず、実機装置システム実現のために工学的な課題を整理し、「要素試験装置」の必要要件を明らかにする。次に、選定した必要要件を備える装置を設計・製作・調整する。完成した試験装置を用いて多室平板カラム型連続処理装置を用いた土壌細粒物の連続処理が可能であることを明らかにする。また、カラムの連続処理の結果を模擬できる数学モデル化を行い、プロセス設計を可能にする。

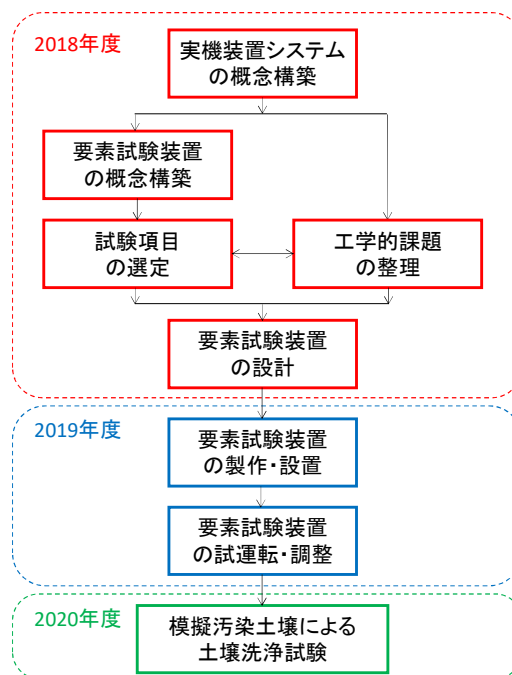


図 3.1 開発フロー図

4. 結果及び考察

① 実機装置システムの概念構築

実機装置として考える「多室平板カラム型連続処理装置」はフィルタープレスのろ室を亜臨界水処理のためのカラムとして使用するもので、図3.2に示すフローで土壌浄化をする。本実機装置の要素技術を表3.1にまとめる。調査結果より、高压フィルタープレス技術を高温に適用する技術の実現可能性を見出すことが本開発において必要であることが明らかになった。

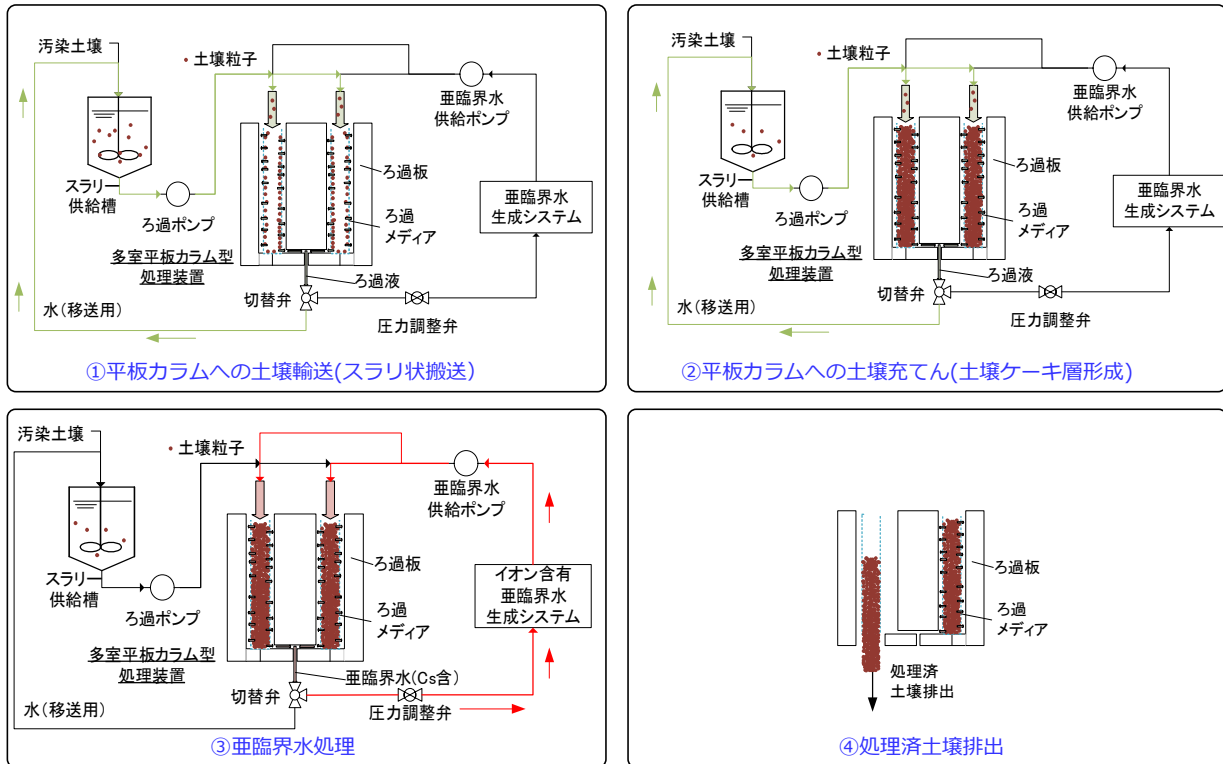


図 3.2 多室平板カラム型連続処理装置（実機装置）概略フロー

表 3.1 多室平板カラム型連続処理装置（実機装置）要素技術一覧

要素技術	調査結果
高压フィルタープレス	<ul style="list-style-type: none"> 5MPaの高压打ち込みを実現するフィルタープレスを調査 高压フィルタープレスは1990年代に新日本製鐵株式会社（現：日本製鐵株式会社）にて開発済。現在は伊藤忠建機（株）が技術を継承しており、多くの実績、高い信頼性を持つ 図記載のうち、「①土壌輸送」, 「②土壌充填」, 「④処理済土壌排出」については当該技術により実用化済み 本技術を適用するには、図記載の「③亜臨界水処理」実施のため、高压フィルタープレスを高温対応する必要がある
亜臨界水供給システム	<ul style="list-style-type: none"> 吐出圧が5MPa以上のポンプを調査 プランジャー式ポンプが実験室規模からプラント規模まで存在する（最大吐出圧60MPa, 最大流量5m³/hのものが存在）
熱供給・熱交換・熱回収システム	<ul style="list-style-type: none"> プレート式熱交換器, 多管式熱交換器を用いることで、加圧された水を昇温・冷却することが可能

② 要素試験装置の設計・製作

i)の表より、高圧フィルタープレスの高温対応により亜臨界水処理ができる見通しを立てる必要があることが分かった。本要素の成立性を示すため、図3.3に示す機器類から構成される要素試験装置を設計した(図3.4)。本設計および試験は高圧フィルタープレス処理に関する知見を有するりんかい日産建設株式会社殿によるご協力のもと実施した。

要素試験装置はスラリー打ち込み操作を図中の「スラリー打ち込みフロー」にて実施し、溶離液等通液操作を図中の「通液フロー」にて実施できる設計となっている。また、温度は配管およびカラムに設置したヒーターにて調整し、圧力は排圧調整弁にて調整する。

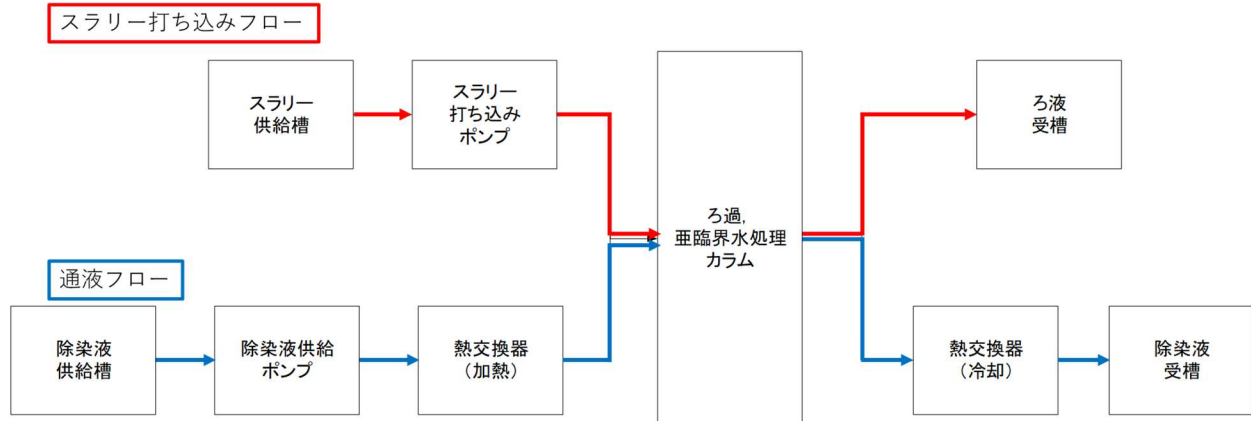


図 3.3 要素試験装置ブロックフロー図



図 3.4 要素試験装置の外観

③ 要素試験装置による亜臨界水通水試験

亜臨界水通液時のケーキの健全性および差圧の変化を確認するため、亜臨界水通液試験を行った。試験手順は前項にて示した通りとし、試験条件は表3.2のとおり設定した。

表 3.2 亜臨界水通水試験条件

工程	パラメータ	条件
共通	使用した土壌	バーミキュライト粉砕物 代表粒子径（メディアン径）：22 μm （粒径分布：図3.5）
スラリー打ち込み	設定最大圧力	2 MPa
	打ち込み終了条件	単位時間当たりのろ液流出量が設定値を下回った時点で打ち込み終了。
水通液	液の種類	MgCl ₂ 水溶液（1M）
	温度	常温～250℃
	流量	3～12 mL/min

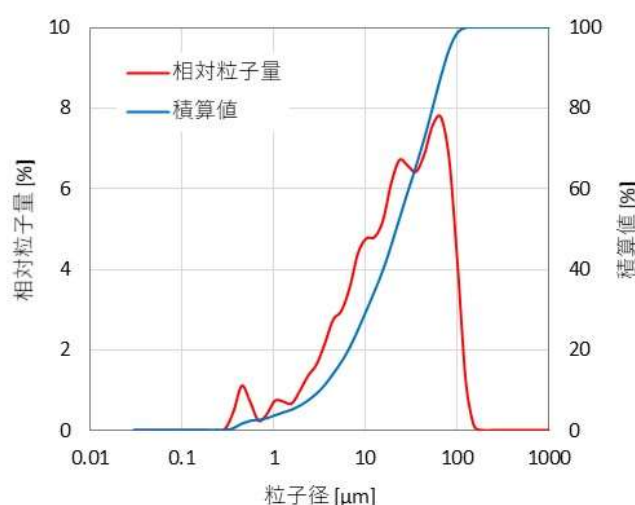


図 3.5 バーミキュライト粉砕物の粒径分布

試験後のケーキの様子を図3.6に示す。明らかなスラリーの流出やケーキのクラック等が無く、亜臨界水通液時においてケーキが健全な状態を維持できることを確認した。しかし、試験後に少量ではあるがカラム後段に微粒子が流出しラインフィルターに捕捉されていることが確認できた。本現象は実規模装置においても想定される現象である。装置後段の保護のために、実規模装置においてはカラム処理装置の下流側にラインフィルター等を設置する必要があることが明らかになった。

亜臨界通液時の液温度と差圧の関係を図3.7に示す。結果から、温度の上昇に伴いケーキ前後の差圧が減少していることが確認できる。水は温度が上がると粘性率が減少することが知られており、特に温度を常温から100℃まで上昇させると粘性率が急激に低下する。本結果においても供給液温度が常温から100℃程度まで上昇する際に急激に差圧が減少していることから、液温上昇による粘性率低下による差圧の低下が原因であると考えられる。

通液時の差圧が小さくなることは装置全体への機械的負荷が低減されることを示しており、本現象は装置の運転上好ましい現象であると言える。

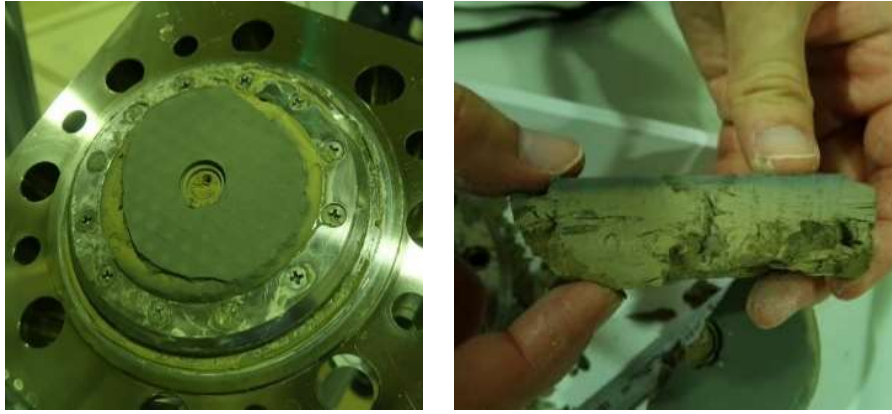


図 3.6 亜臨界水通液試験後のケーキの様子

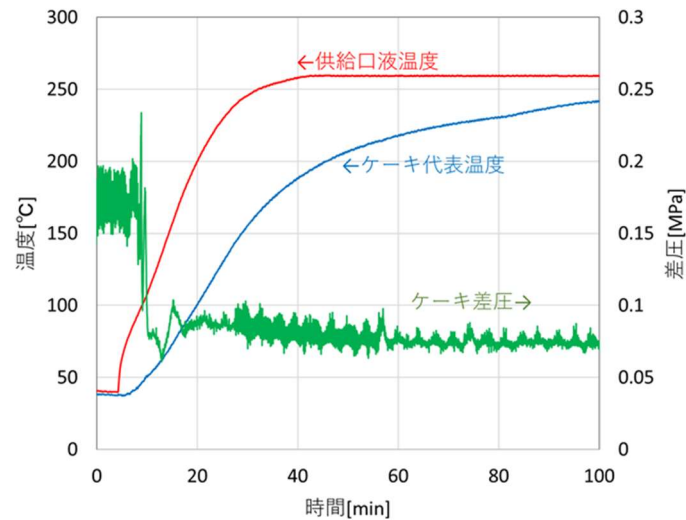


図3.7 亜臨界水通液時の温度とケーキ差圧の関係

④ 要素試験装置によるCs脱離のモデル化

高圧フィルタープレス装置にてろ室内にスラリーを供給すると、まずはろ過が進展することでケーキを形成し、ろ室内がケーキで満たされるとろ過圧密が進展する（図3.8）。ろ過過程では、ろ室中心部から供給されたスラリーが円周方向に均一に広がったのちにろ過面に対して垂直な流れによりろ過、ケーキ形成が進展し、この過程ではケーキの形成および液圧力はろ過面に垂直方向の1次元のみに分布を持つ。これに対し、ろ過によりろ室内がケーキで満たされるとろ過圧密過程になり、やがてケーキろ過がスラリー供給口付近のみで行われるようになる。このため、ケーキ形成および液圧力は円周方向およびろ過面に垂直な方向に分布を持つようになる¹⁾。各ろ過圧密進展時においてスラリー供給口から水を供給すると、図3.9のようにろ過圧密が進展していない場合は全体に効率よく液が流れるが、ろ過圧密が進展した場合は円周方向への流れが少なくなることが推測される。

高圧フィルタープレスの機構を応用した亜臨界水イオン交換法処理装置では本形状のカラムを用いるため、溶離液の通液をカラム全体に効率よく行うことが求められる。

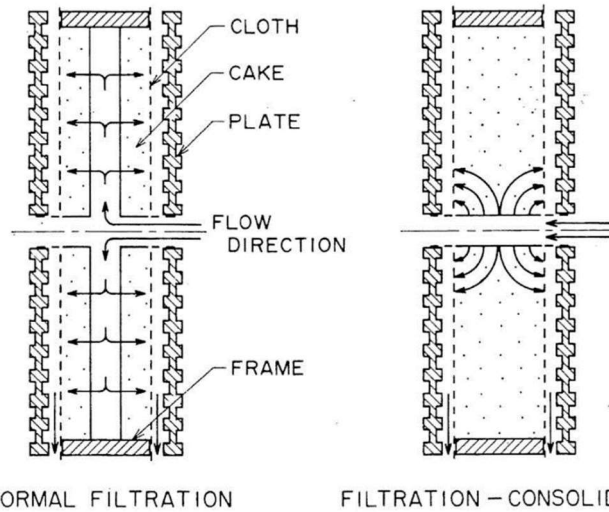


図 3.8 ろ過およびろ過圧密時のカラム内の流れ（左：ろ過，右：ろ過圧密）

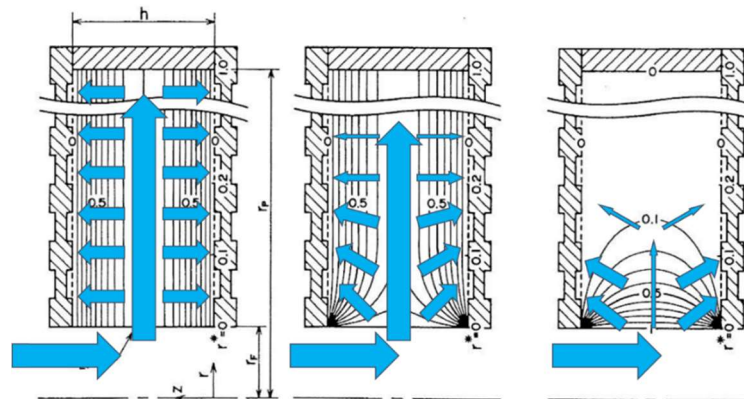


図 3.9 ろ過圧密の進展による通液時の影響の予想

⑤ 数理モデル化

亜臨界水処理の要素試験の標準条件を検討するにあたり、表3.3の通りカラム内Cs脱離の数理モデル化を実施した。Cs脱離速度は本研究サブテーマ1および2にて作成した一次元Cs輸送方程式を使用する。カラム内流動は均一な理想流れとしたうえで、実装置を用いた試験における理想流れからの乖離の程度を示すパラメータとして脱離効率係数 E_f を導入した。

本モデルを使用したCs脱離解析条件を表3.4に、本条件による解析結果を図3.10に示す。本結果では $E_f=1$ の場合における処理温度の影響を確認し、その結果を用いて E_f を変更した際のCs脱離に必要な溶離液量を算出している。 $E_f=1$ の場合の必要溶離液量の温度影響を見ると、250, 200, 150℃条件においてそれぞれ2, 4, 6Bed Volume分の溶離液を通液することによりCs脱離率90%以上を達成できることが確認できる。このため、150℃以上の条件においてカラム内流れを理想的なものに近づけることで少量の溶離液量で高い脱離率を達成することがわかる。処理温度は高いほど脱離効率が高いことがわかるが、実規模装置の製作を見据えるとシール材等で樹脂材を利用できる温度範囲での処理が望ましいことから、以降ではこれらが使用可能な最大温度である200℃を処理温度として想定することとした。

表 3.3 平板型カラム内 Cs 脱離の数理モデル

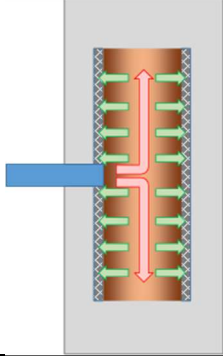
項目	設定値	設定根拠
カラム内の流れに係る条件		—
ろ過面に垂直な流れ	全てこの流れとする。 半径方向に流量の分布は無く均一な流れとする。	理想的な条件として
ケーキを通過しないショートパス	ショートパスは起きないものとする。	
脱離速度に係る条件	$\frac{\partial q_{Mg}}{\partial t} = k_s a (q_{Mg}^* - q_{Mg})$ q_{Mg} : バーミキュライトに吸着している Mg^{2+} の濃度 q_{Mg}^* : 水相中の Mg^{2+} 濃度 C_{Mg} に平衡なバーミキュライトへの Mg^{2+} 吸着量 k_{sa} : Mg^{2+} の亜臨界水相からバーミキュライト相への移動に対する総括物質移動係数	サブテーマ1, 2で得られた脱離速度式の表記
	選択係数 K_s $4.92e-3$ (250℃) $1.25e-5$ (150℃)	サブテーマ1と同様の方法で取得
平板型カラム使用による脱離効率に係る条件	脱離効率を表す係数を使用する。 $V(Ef) = V(1) / Ef$ Ef : 脱離効率係数 ($0 \leq Ef \leq 1$) $V(Ef)$: 脱離効率 Ef 時の必要溶離液量 $V(1)$: 脱離効率が1の場合に必要な溶離液量	

表 3.4 数理モデルを用いた解析条件

項目	設定値	設定根拠
カラム内の流れに係る条件	全体の流量 カラム容積に対して10BedVolume/hとする	実規模装置の想定条件として
脱離速度に係る条件	Mg濃度 1M	実規模装置の想定条件として
	粒子径 粘土の分類となる75 μm とする	実際の処理対象を想定
	その他 処理温度200℃における溶離液量は、150℃および250℃の処理条件にて算出した溶離液量の間値を採用する	

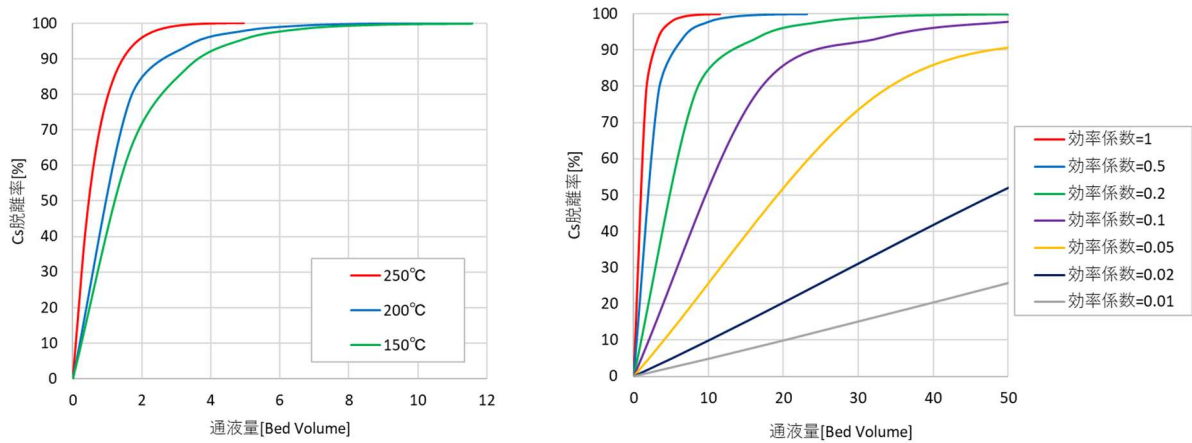


図 3.10 数値モデルによる解析結果 (左：脱離効率係数 $E_f=1$ の場合の温度影響，右：処理温度 200°C の場合の E_f を考慮した解析)

⑥ 要素試験装置によるCs脱離試験

・試験手順

本試験では、所定の圧力にてスラリーを打ち込むことでケーキを形成，常温の水を通液しながら任意の圧力に昇圧後任意の温度に昇温，所定温度に到達後供給液を水から任意の濃度のMg水溶液に切り替えることでCs脱離を実施した。

・試験条件

本試験ではスラリー打ち込み圧力およびろ過圧密の進展をパラメータとして3種の試験を実施する。試験条件を表3.5にまとめる。実際の試験にてろ過圧密の進展を正確に制御することは困難であるため、表3.6に示す条件にてスラリー打ち込み終了条件を設定した。

表 3.5 Cs 脱離試験条件一覧

工程	パラメータ	条件	
共通	使用した 模擬汚染土壌	バーミキュライト粉砕物 (メディアン径：22 μm)	
ろ過圧密	スラリー 打ち込み圧力	2 MPa	1 MPa
	打ち込み程度	強	弱
溶離液通液	処理温度	200 °C	
	溶離液中Mg濃度	1 M	
	溶離液供給流量	20 mL/min	
	通液時間	330 min	

表 3.6 スラリー打ち込み程度と打ち込み終了条件

打ち込み程度	期待される圧密程度	打ち込み終了条件
強	ろ過圧密が進展している	単位時間当たりのろ液流出量が設定値を下回った時点で打ち込み終了。脱水を目的とした目安。
弱	ほとんどろ過圧密されていない	設定圧力到達後ただちに打ち込み終了

・試験結果

各条件における試験結果を表3.7に示す。結果より、平板カラムへの亜臨界水通液によるCs脱離が可能であることが示された。ただし、今回実施した3条件では最大の脱離率が63%程度であり実用装置ではさらに高い脱離率が求められる。図3.11示すように、ケーキ中心部の脱離率は高く、円周部は低くなっており、溶離液が十分ケーキにいきわたっていないことが推測された。表7の結果より、スラリー打ち込み圧力を下げること、ろ過圧密を抑えることでCs脱離率が向上していることが示されており、この対策により60%以上のCsが脱離されることが確認できた。

本結果を数理モデルにて解析した結果と比較する（図3.13）。本試験結果は溶離液通液初期は $E_f=0.02$ と同程度の傾きで脱離が進んでいるが、時間の経過とともに $E_f=0.02$ の場合よりも効率が悪くなっていることがわかる。これは、通液初期は溶離液供給口付近のCs脱離により比較的効率よく脱離できていたが、その後円周方向端部への通液量が少ないことの影響により脱離効率がより低い $E_f=0.005$ 等と同程度となったと推測できる。

処理対象となっている土壌は土壌の粒径は $74\mu\text{m}$ 以下のシルト及び粘土であるため、得られるろ過ケーキのろ過抵抗は高く溶離液の通液に不利な条件であると言える。一般的にろ過抵抗が大きい難濾過性の物質をろ過する場合には、ろ過助剤をスラリー原液に混合（ボディーフィード）してろ過することで、適切なるろ過抵抗となるケーキが得られることが知られている。本プロセスにおいても、対象土壌の性状に合わせてろ過助剤を添加し、溶離液の通液を改善することでCs回収率を向上できると思われる。

また、今回製作した要素試験装置では、既存の高圧フィルタープレスを参考に溶離液の通液方法として「直接洗浄」方法を採用した。この方式は、ケーキ形成後にスラリーを送液するものと同じ流路にて洗浄液を送る方法である。通液方法には、他に「貫通洗浄方法」と呼ばれるろ液出口から洗浄液を送液する方法がある。装置構造が複雑になるものの、直接洗浄方法と比較してより効率的に洗浄液を流すことができる可能性がある。

以上より、実際の処理対象土壌の性状を踏まえたうえで、ろ過圧密の程度の適正化、ろ過助剤の適用、ケーキ洗浄方法の変更などを組み合わせることで、実機においては効率的に溶離液を流すことができ、必要とされるCs脱離率を実現できると判断できる。

表 3.7 平板カラムを用いた Cs 脱離試験結果一覧

スラリー 打ち込み圧力	打ち込み程度	Cs脱離率
2 MPa	強	27%
1 MPa		35%
	弱	63%

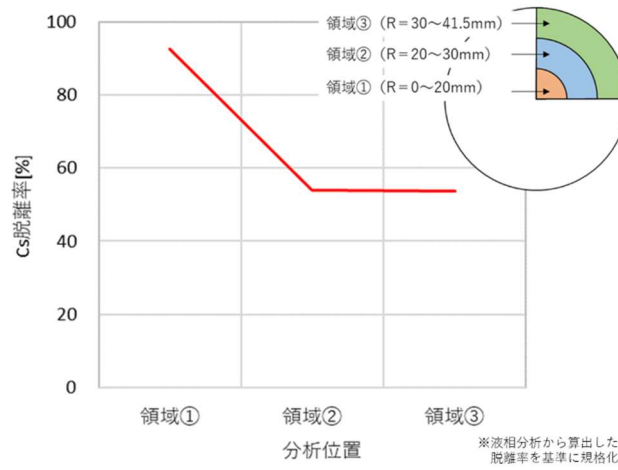


図 3.11 ケーキ内 Cs 脱離率分布 (スラリー打ち込み圧力：1MPa, 打ち込み程度：弱)

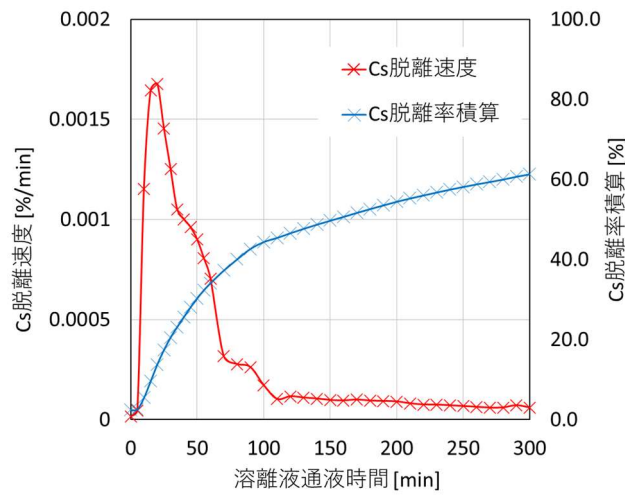


図 3.12 装置出口における処理済み液中の Cs 濃度 (スラリー打ち込み圧力：1MPa, 打ち込み程度：弱)

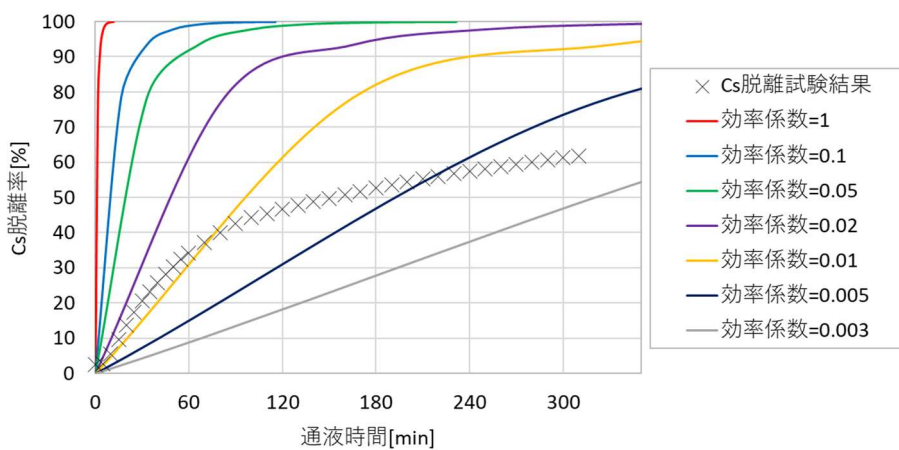


図 3.13 数理モデルによる解析結果と Cs 脱離試験結果の比較 (スラリー打ち込み圧力：1MPa, 打ち込み程度：弱)

⑦ 要素試験結果から抽出された課題の整理

一連の要素試験装置による試験結果より、将来的な実規模装置設計において考慮すべき事項について表3.8および表3.9に示す通り整理した。表に示す通り、亜臨界水通液を想定した機械設計を行うことで、本プロセスは実現できる見通しである。特に、表中の6)に示すように亜臨界水を通液できればCsを回収できる見通しであるため、ケーキ全体への亜臨界水通液が可能な圧密が進行前のケーキ形成条件を、処理対象土壌の性状に合わせて見出すことが重要であることが明らかになった。また、通常のフィルタープレスと比較して高圧でスラリーや液体を通液すること、熱の影響を受けることを念頭にシール性を確保できる適切なる板構造の採用が必要であることが分かった。これらについては、高圧フィルタープレスメーカーのノウハウに基づき適切な設計が可能と思われる。

表 3.8 実規模装置設計において考慮すべき事項 (1/2)

No.	課題	内容	要素試験装置による確認結果	実規模装置設計において考慮すべき事項
1)	積層型圧力容器の成立の確認	圧力容器（第1種圧力容器）および高圧ガス保安法（特定設備）の適用について、規制当局との調整を行う	規制当局との相談の結果、沸点を超える水を扱う場合は高圧ガス保安法が適用されることを確認。	設置予定先の規制当局と、高圧ガス保安法適用範囲を見極め設計する。円形のろ室、2重のシール構造により高圧ガスに係る要件を満足する方向で検討する。
2)	ろ板材質の選定	亜臨界水によるろ板金属の腐食、シール材劣化が懸念される	ろ板腐食状況：顕著な腐食はなし。適切な腐食しろの設定で対応可能。腐食及びヒートサイクル、高圧による負荷によりろ板の歪みが生じる シール材の適用性：FKMは使用不可。FFKMは使用可能。	シール材は交換を前提に設計。ろ板に歪み等が生じることを前提にろ室及びシール構造を設計する
3)	ろ材の選定	高温高圧環境下に耐えるろ材を選定する	金属メッシュの適用性：300meshサイズのSUS製金網を使用可能。ただし、スラリーの性状を確認する必要有。シール面の工夫が必要。	SUS製の金属メッシュ（綾畳織）を採用。 ろ板に歪みが生じることを前提にろ室の構造に合わせた金属メッシュの製作が必要 ろ過助剤の適用（Cs除去への影響要確認） 運転温度が低い場合は耐熱性のろ布を選定

表 3.9 実規模装置設計において考慮すべき事項 (2/2)

No.	課題	内容	要素試験装置による確認結果	実規模装置設計において考慮すべき事項
4)	土壌ケーキ相形成方法の最適化	亜臨界水の通液を適切にできるように、土壌ケーキ形成方法（ろ過圧力等）を確立する	ろ過ケーキ形成後の高圧水通液時の差圧は、ろ過圧力とほぼ同等となることを確認。 高圧水通液において後段への致命的な漏洩が発生しないことを確認。 亜臨界水通液において、差圧が低下することを確認 ケーキの圧密が進行するとケーキ内の通液は不均等になることを確認	高圧フィルタープレスの標準設計圧力を考慮して、以下の設計要件とする。 設計圧力：6MPa ろ過時圧力：1MPa 亜臨界水通液時圧力 入口圧力：5MPa 出口圧力を4Mpa スラリー性状に合わせて、圧密が進行しないケーキ生成方法を事前に確認する。
5)	平板カラムの温度維持	亜臨界水通液により土壌ケーキ層を所定の温度に昇温・維持する	亜臨界水(流量1/10 Bed Volume、予備ヒーター及び断熱材有)により、1.5hrで250℃に昇温できることを確認。	亜臨界水の通液による昇温・温度維持を想定。実機では空気による断熱を想定し、装置を覆う等の対応を検討する。
6)	平板カラムによるCs回収	平板カラムによる土壌からのCs回収を確認する	平板カラムへの亜臨界水通液によるCs脱離が可能であることを確認。 ケーキ内における溶離液の流動の改善により効率のよい脱離が可能となることを確認。	ケーキ洗浄機能の応用やろ過助剤の使用等によりさらにケーキ内の流動を改善する。
7)	除染液の回収	亜臨界状態を維持して除染液を平板カラムから回収する	ケーキ状態やフィルターのシール性が適切でない場合、後段に微粒子が流出する場合有	後段への微粒子の漏洩に備え、フィルターを適切に配置する。 スラリー通液を前提とした配管設計を行う
8)	熱回収	加熱・冷却サイクルの効率化を図る	装置を単純化し、試験項目から除外	熱回収機を設置 熱回収機の高温側出口温度：120℃程度を目安（伝熱面積を考慮）

⑧ 実用規模装置イメージ

上記成果より、多室平板カラム型連続処理装置を用いた土壌細粒物の処理が可能であることを明らかにした。得られた工学的課題より、図3.14に示すプロセスフローを構築した（サブテーマ5にて詳述）。多室平板カラム型連続処理装置は既存の高圧フィルタープレス装置を改造することで製作することを想定している。高圧フィルタープレス装置は図3.15に示すような大型装置が既に実用化されており（最大 6m^3 /バッチの装置が存在）、既存の大型高圧フィルタープレス装置に対し表3.8および表3.9に示す工学的課題を考慮した改造を施すことで多室平板カラム型連続処理装置が実現可能であると言える。

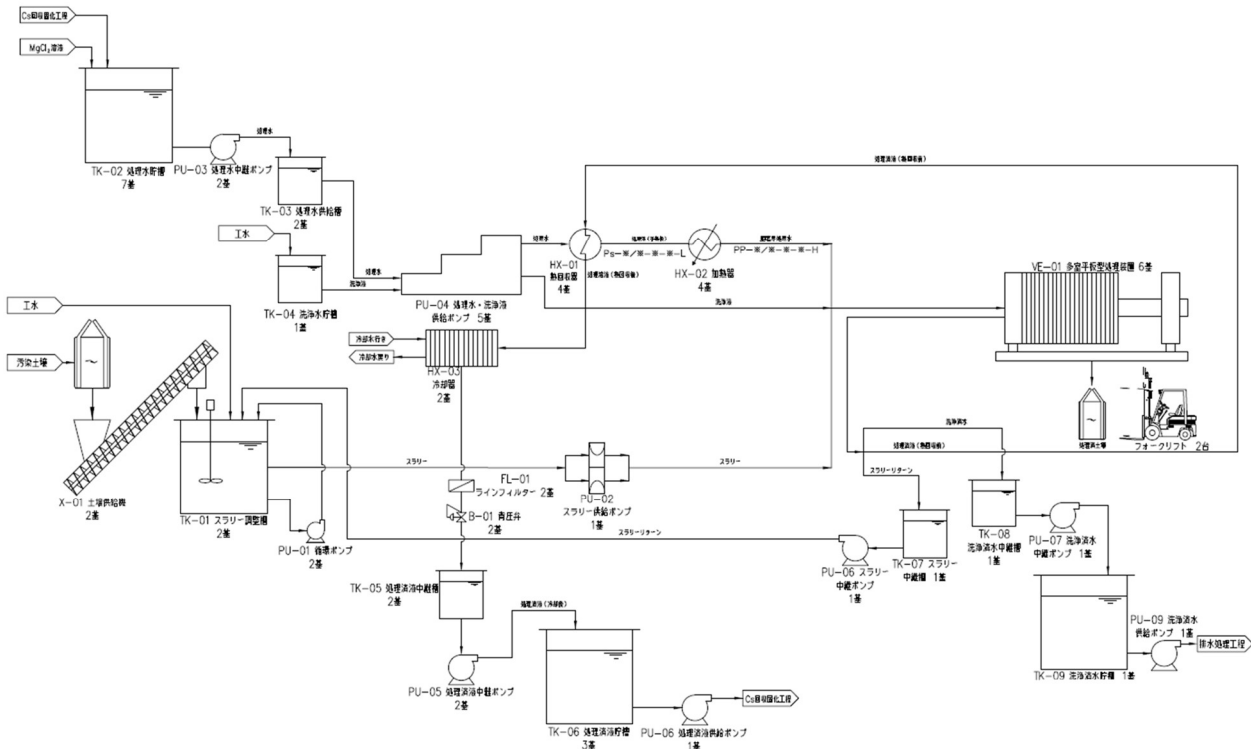


図 3.14 Cs 脱離工程のプロセスフロー図



図 3.15 ろ室容量 1m^3 の高圧フィルタープレス（りんかい日産所有テスト機）

5. 研究目標の達成状況

図3.4に示すような多室平板カラム型要素試験装置を製作し、亜臨界水による模擬汚染土壌の洗浄試験を実施し、塩化マグネシウムを含む亜臨界水を平板カラムのケーキに通液することで、Csを回収できることを確認した。ただし、表3.7に示すように、今回実施した3条件では最大の脱離率が63%程度であり実用装置ではさらに高い脱離率が求められる。

試験条件の設定や結果の解析では、平板カラムの数理モデルによるシミュレーションにより、カラム内の流動状態の推測を行い、本プロセス実現に向けた課題を明らかにした。その結果、実際の処理対象土壌の性状を踏まえたうえで、ろ過圧密の程度の適正化、ろ過助剤の適用、ケーキ洗浄方法の変更などを組み合わせることで、実機においては効率的に溶離液を流すことができ、必要とされるCs脱離率を実現できると判断できた。

実機装置システムの検討では、一連の要素試験装置による試験結果より、将来的な実規模装置設計において考慮すべき事項について整理し、工学的課題を明確にした（表3.8、表3.9）。本工学的課題を考慮した改造を施すことで多室平板カラム型連続処理装置が実現可能であることを示した。さらに、実機装置システム及び実機構成の概念を明らかにし（図3.14）、合理的に連続処理可能な多室平板カラム型の実用装置の全体像を明らかにした。

6. 引用文献

- 1) 杉本泰治著「ろ過 メカニズムとろ材・ろ過助剤」 地人書館

II-4 土壌から回収したCsの高減容固定化技術

国立大学法人東京工業大学

科学技術創成研究院 先導原子力研究所
 科学技術創成研究院 福島復興・再生研究ユニット
 科学技術創成研究院 福島復興・再生研究ユニット
 科学技術創成研究院 先導原子力研究所〈研究協力者〉

竹下 健二
 稲葉 優介
 針貝 美樹
 原 卓飛

【要旨】

固体酸含有機能性多孔質ガラスによるCsの高減容固定化工程の有効性及び実用性を実証するため、機能性多孔質ガラス (FPG: Functional Porous Glass) として、Cs吸着の実績があるアルミノシリケートを高分散した多孔質ガラスを選定し、Csの吸着試験を行った。高Cs濃度域ではラングミュア型、低濃度域ではヘンリー型 (直線平衡) の吸着等温線が得られた。11元素 (Cs、Na、Mg、Al、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、Ba) を含む多成分模擬処理液に対するFPGの吸着選択性を調べた結果、Csの選択吸着が確認された。さらに、Cs10w%を吸着させたFPGからガラス固化体を作製し、Cs固定化率を測定したところ、加熱温度が1200℃まではCsの揮発は起こらず、安定にCsを固定化できた。また、50℃、36日間のCs浸出試験を行ったところ、Csガラス固化体は高耐水性を示し、通常の高レベル放射性廃棄物用ガラス固化体と同等のCs保持性能を示した。

亜臨界水イオン交換によるCs脱離工程とFPGによるCs固定化工程を有する汚染土壌処理システムに対して、Cs脱離工程に多室平板カラム型連続処理装置を用いることを想定して物質収支を計算した (結果はサブテーマ5に記載)。その結果から元の土壌量とガラス固化体量より廃棄物減容率 (体積比) を計算したところ、最大2000分の1の高減容率を達成できた。但し、サブテーマ3の平板型カラム試験では溶離剤に1Mという高い交 Mg^{2+} 濃度を用いたために $MgCl_2$ の溶解度の制限から、Cs脱離工程からのCs含有処理液の蒸発濃縮が十分できないために廃棄物減容率が2000分の1にとどまった。サブテーマ2のカラム試験結果から溶離液中の Mg^{2+} 濃度は0.1M程度でも十分であり、この濃度域では10倍以上のCs含有処理液の蒸発濃縮ができるため、FPGへのCs吸着量を増加できることから、目標の廃棄物減容率10000分の1は十分に達成可能である。

1. 研究開発目的

本サブテーマでは、本研究で提案する土壌処理・廃棄物減容システムのうち、固体酸含有機能性多孔質ガラスによるCsの高減容固定化工程の有効性及び実用性について、機能性多孔質ガラスのCs吸着性能試験、Cs吸着ガラスからのガラス固化体作製試験、及びガラス固化体のCs保持性能試験により確認し、機能性多孔質ガラスを利用したCsの高効率選択吸着・ガラス閉じ込めによる最終廃棄物 (ガラス固化体) の高減容化に資することを目的とする。

2. 研究目標

固体酸含有多孔質ガラスを用いて福島土壌細粒物処理水からのCsのガラス固化を実施し、Csの選択吸着性とガラス固化体作製に伴うCs揮発率や耐水性試験により、ガラス固化体へのCsの安定固定化について評価する。実機規模のガラス固化プロセスを想定し、物質収支を計算する。土壌細粒物体積に対するガラス固化体体積比から、廃棄物減容率1万分の1以下を達成する。

3. 研究開発内容

① FPGの吸着性能

本サブテーマでは、まず機能性多孔質ガラス (FPG: Functional Porous Glass) として、すでにCs吸着の実績があるアルミノシリケートを高分散した多孔質ガラスを選定した (図4.1)。このFPGは、Csとの共存イオン成分が高濃度 (Cs濃度の数百倍から数十万倍の総イオン濃度) の溶液条件下においても、微量のCs回収が可能であることが確認されている¹⁾。FPGの構造及び構成成分の分析結果を表4.1に示す。

このFPGの吸着性能を確認するために、まずさまざまなCs濃度でのCs吸着率を測定し、吸着等温線を求めた。試験条件は、FPG固体: 20mg、温度: 室温、Cs含有溶液: 10ml、Cs平衡濃度: 50、100、250、500、750、1,000、2,000、3,000ppm等、振とう時間: 6時間である。

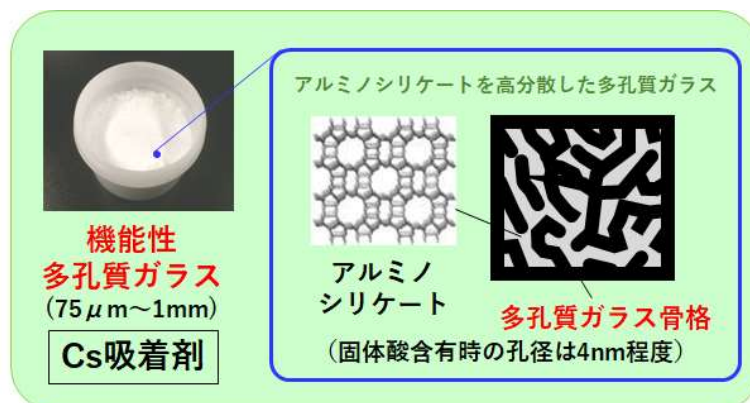


図4.1 本研究で用いた機能性多孔質ガラスの概要

また、FPGのCs吸着選択性を調べるために、水熱処理液に含まれる11元素（Cs、Na、Mg、Al、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、Ba）を含む模擬処理液を作製して吸着試験を行い、各元素の吸着率を測定した。試験条件は、金属イオン濃度：2mmol/L、溶液量：10mL、液固比：100（10mL/0.1g-glass）、温度：室温、振とう時間：6時間、pH：約3である。また、吸着試験後に得られた固体を80℃で乾燥後、EPMA（電子線マイクロアナライザー）によりFPG断面の面分析を行い、金属元素の分布状態を調べた。

② Csを吸着したFPGから作製したガラス固化体の特性

次に、FPGに吸着されたCsをそのままガラスに固定化するために、Cs吸着FPGのガラス固化体を作製した。試料としては、FPGにCs（CsCl）を10w%添加した混合物と、ガラスの融点を下げるために、さらにNa（Na₂CO₃）を10w%添加した混合物を準備した。次いで混合物を粉砕し、蒸留水を加えてCsを吸着させ、80℃で2時間乾燥して、粉末試料をTG（熱重量測定）用の白金セル（50mmφ、50mmH）に充填し、熱分析を行った。TGでは、試料を窒素雰囲気にして、20℃/minで300℃まで昇温して30分保持し、さらに10℃/minで800、900、1000、1100、1200、1350℃まで昇温し、2時間保持して降温するという温度条件を設定した。各保持温度の試料を目視による観察、及びXRF（蛍光分析）によるCsとSiの測定強度比からCs固定化率を算出した。

最後に上記の2種類のガラス固化体の浸出試験を行った。ガラス固化体を粉砕し、蒸留水10mLを入れた容器にその粉末試料20mgを投入して温度50℃で36日間静置し、その上澄み液のCs濃度をICP-MSにより測定した。また、粉末試料の比表面積をBET法で測定し、Cs浸出量等を規格化した。

4. 結果及び考察

① FPGの吸着性能

Cs吸着の実績があるアルミノシリケートを高分散した多孔質ガラス（FPG）を選定した。FPGの細孔構造及び構成成分の分析結果を表4.1に示す。細孔構造として比表面積、平均細孔径、細孔容量を窒素吸着法で測定した。構成成分についてはXRFによる表面分析法で測定した。十分な表面積があり、固体酸としてアルミノシリケートが存在するのに必要な構成成分になっていることが確認できた。

表4.1 試験に用いたFPGの構造と構成成分

Sample name	窒素吸着法			XRF 成分分析		
	比表面積 (m ² /g)	細孔直径 (nm)	細孔容量 (cm ³ /g)	Na (%)	Al (%)	Si (%)
FPG	166	1.9	0.09	1.7	3.3	95

FPGのCs吸着性能については、平成28年度環境省「除染土壌等の減容等実証事業」において、Cs含有水（初期Cs濃度：6.6mg/L、Mg濃度：0.5mol/L、室温、吸着時間：3時間、液固比：10mL/g）に対する吸着試験で、94%のCs吸着率を得ている。まず、Cs吸着特性を把握するためにFPGのCs吸着等温線を測定した。結果を図4.2に示す。サブテーマ5では実汚染土壌を想定して亜臨界水イオン交換プロセスの物質収支が計算されているが、土壌C細粒物と土壌Dの処理済み液のCs濃度は、それぞれ7.5x10⁻³ mmol/L、2.9x10⁻³ mmol/Lであり、この条件でのFPGへのCs吸着量を求める必要がある（表5.10）。図4.3には低濃度域の吸着等温線を示す。FPGへのCs吸着量は土壌C細粒分、土壌Dに対してそれぞれ0.066mmol/g（8.8mg/g）、0.026mmol/g（3.4mg/g）と評価される。

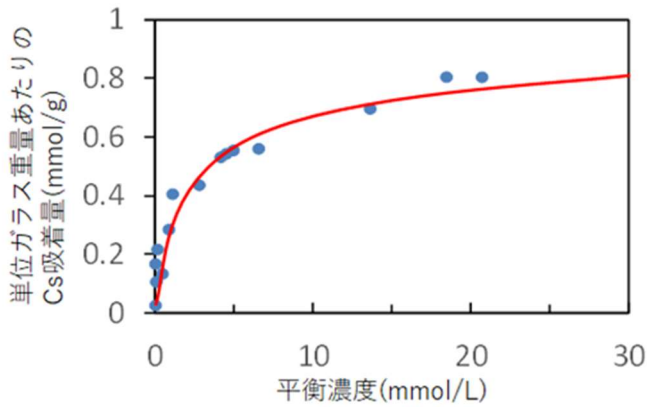


図4.2 Cs平衡濃度と単位ガラス当りCs吸着量の関係

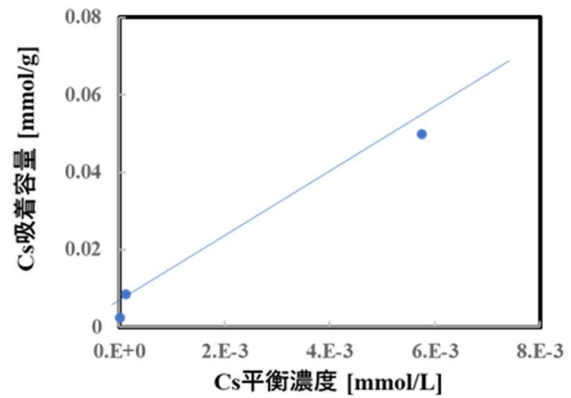


図4.3 低濃度域のCs吸着平衡

次に、11元素 (Cs、Na、Mg、Al、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、Ba) を含む多成分模擬処理液に対するFPGの吸着選択性を調べた。吸着率の結果を図4.4に示す。試験は、金属イオン濃度：2mmol/L、溶液量：10mL、液固比：100 (10mL/0.1g-glass)、温度：室温、振とう時間：6時間で行った。CsおよびFeの吸着率は、約50%であり、これらの元素を選択的に吸着していることが分かった。一方で、NaおよびAlの溶出が確認された。Naの溶出は、同じアルカリ金属であるCsが、FPG中のNaとのイオン交換により吸着することで溶出していると考えられる。Csが単一サイトでラングミュア型吸着をしている結果と一致する。さらに、Kも約14%吸着していることから、Csの吸着に対する競合元素となり得るが、吸着率はCsのほうが約3.6倍高く、それらの吸着サイトはCsの取り込みに適している。一方で、Feの吸着は、後述するEPMAの結果から、表面吸着であることがわかり、EPMAの結果と合わせて後述する。

Cs吸着機構について確認するために、FPG量を0-100mgまで変化させて実施した吸着試験結果を図4.5に示す。グラフの縦軸は、液相残存イオンの濃度を示す。FPG添加量を増やし、Cs吸着量が増加することで液相に残存するCs量が低下することに伴って、Na溶出量が多くなっていることがわかる。このことから、CsはNaとイオン交換により吸着している可能性がある。

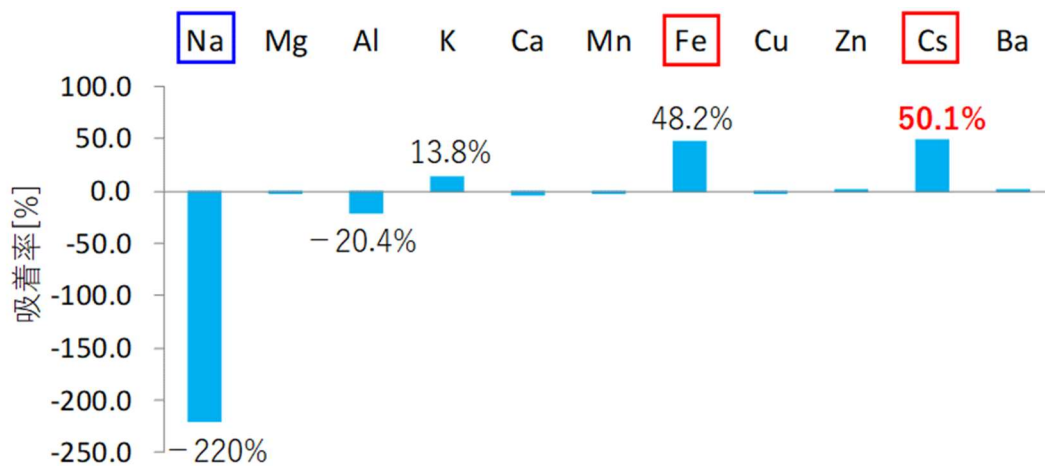


図4.4 11成分模擬処理液に対する吸着試験結果

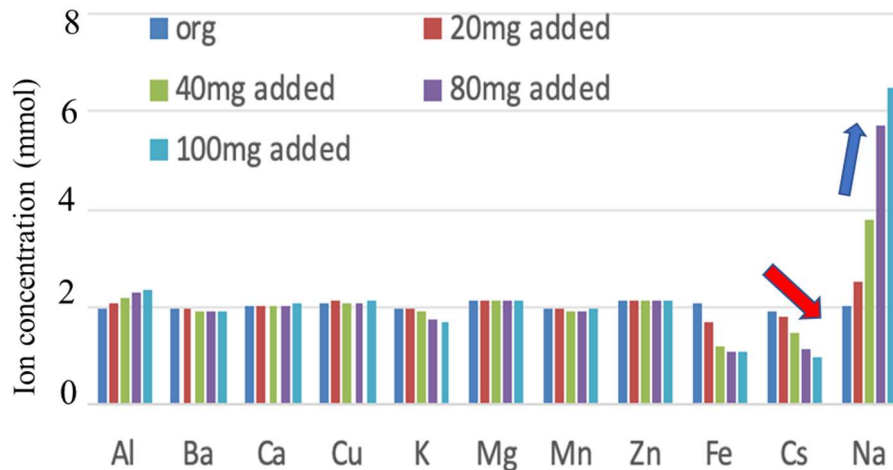


図4.5 FPG量を変化させた際の11成分模擬処理液に対する吸着試験結果
(FPG量：青：0mg，赤：20mg，緑：40mg，紫：80mg，水色：100mg)

次に、吸着CsのFPG内での分布状態を調べるために、模擬処理液による吸着試験後に得られた固体粒子の断面の4種類の元素（Cs、Si、Fe、Al）について、EPMA測定を行った。元素分布マッピング図を図4.6に示す。Csは、Si、Alと同様にFPG内部に分布しており、FPG内部に吸着されていることが分かった。一方で、FeはFPG表面のみに分布していることがわかった。Csは内部まで均質に分布していることから、内部への拡散がおり、Naが存在していたサイトにおいて、Naとのイオン交換が起こると考えられる。これらのことは、より多くのCs吸着を可能として最終廃棄物の減容化およびCs安定固化を実現するのに重要な特性である。

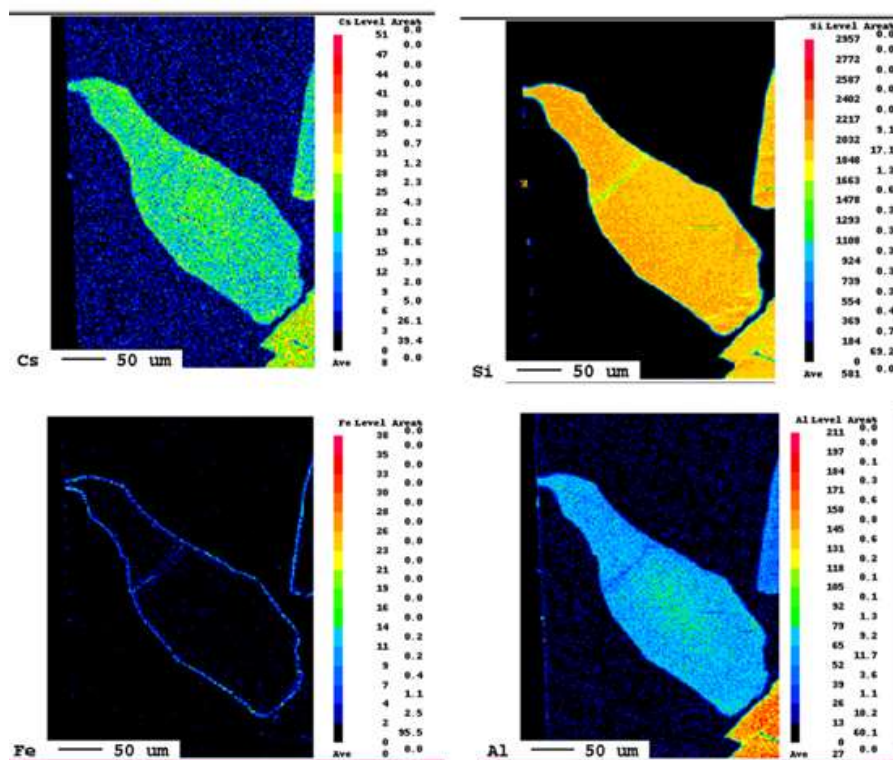


図4.6 吸着試験後のFPG断面のEPMAによる元素分布

一方で、Feは表面吸着をしており、内部への拡散は確認されなかった。このことは、Feは、表面吸着サイトで表面酸素との結合等で吸着していると考えられる。また、Alが溶出していることから、模擬液にFPGが浸漬されることで、表面Alの脱離、Feの吸着が想定され、表面構造の再構成等が起こっている可能性がある。以上のことから、Csは、イオンサイズに起因したNaとのイオン交換による単一サイトへの吸着、Feは価数および表面酸素との相互作用等による表面サイト吸着であると考えられる。

上述したとおり、内部拡散を経たCsの吸着は、吸着量の増加と脱離のしにくさの観点から、高減容化およ

び安定固化に有利に働くものと考えられる。

② Csを吸着したFPGから作製したガラス固化体の特性

FPGにCsを10wt%添加させた試料(A)およびガラスの融点を下げるためにCsを10wt%、Naを10wt%加えた試料(B)を作製し、TGによる熱分析及びXRFによるCs固定化率算出を行った。作製した固化体の写真を図4.7に示す。FPGの融点が高く、Naを加えない固化体Aでは、1200°CにおいてもFPGは完全に融解していない。一方で、Naを添加した固化体Bでは、1200°Cで完全に融解しガラス化した。

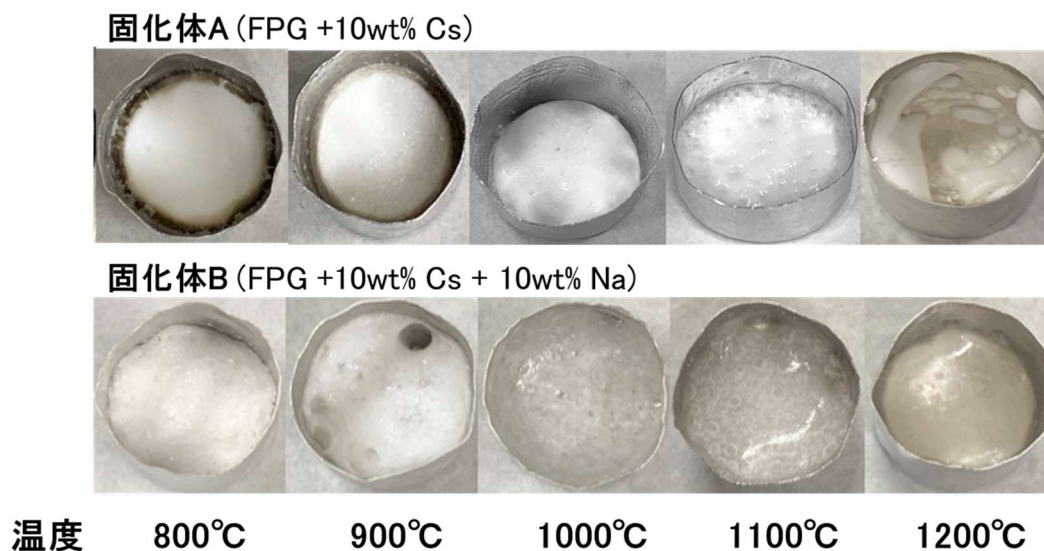


図4.7 800–1200°Cで作製したガラス固化体
(試料A:FPG+10wt% Cs, 試料B:FPG+10wt% Cs + 10 wt% Na)

表4.2にCsの担持量および浸出試験結果の一覧を示す。固化体(A) [Na添加なし]では、1200°CまでCsの揮発はほとんどない。一方で、固化体B [Na添加あり]では、800°CでもCs担持量が90%程度となり、ガラスの軟化点・融点低下に伴いCs揮発量も増加する結果となった。また、Cs吸着における競合元素であるNaが増えることでCs吸着量が減少していることも考えられる。

浸出試験は、試料を粉碎し粉末化した後、粉末試料20mgを10mlの超純水に加え、50°Cで36日間行った。固液分離後、液相のCs量をICP-MSで測定し、溶出Cs量を定量した。固化体(A) [Na添加なし]では、加熱温度が高いほどCs浸出量や浸出速度が大きくなる傾向がみられた。しかしながら、Csの浸出量は少なく、十分安定固化が可能であると言える。このことは、FPGが完全溶解しない状態においても、ある程度の温度で熱処理することにより、細孔が閉じることで、Csの閉じ込めが可能であることを示唆している。一方で、固化体(B) [Na添加あり]では、完全溶解によるガラス化が可能となるが、固化体(A)に比べてCs浸出量や浸出速度が大きくなる傾向がみられた。

以上より、Na非添加の場合、FPGを完全に溶解することは難しいが、Cs保持性能および耐水性は非常に高いと言える。一方で、Na添加の場合、FPGを完全に溶解することが可能となるが、Cs担持量の低下とCs浸出量の増加をまねく。FPGが完全溶解しない状態においても、熱処理により、FPGの細孔が閉じ、それによりCsの閉じ込め性能は十分に保たれることから、高減容化およびCsの安定固化の観点からは、Na非添加で、1200°C以下の固化が望ましいと結論付けられる。

表4.2 固化体(A)・(B)のCs担持量および浸出試験結果

加熱温度[°C]	ガラス固化体(A) (Na添加無し)				ガラス固化体(B) (10wt%Na添加)			
	Csの担持量 (XRF)	比表面積 [m ² /g]	36d規格化浸 出量[g/m ³]	平均浸出速度 [g/cm ² d]	Csの担持量 (XRF)	比表面積 [m ² /g]	36d規格化浸 出量[g/m ³]	平均浸出速 度 [g/cm ² d]
800	100	0.22	0.076	2.11E-07	90	0.12	0.918	2.55E-06
900	98	0.3	0.09	2.50E-07	80	0.17	0.687	1.91E-06
1000	99	0.28	0.161	4.47E-07	84	0.19	0.337	9.36E-07
1100	100	0.32	0.212	5.89E-07	77	0.19	0.371	1.03E-06
1200	99	0.38	0.118	3.28E-07	68	0.41	0.058	1.61E-07

③ Cs固定化プロセスの評価

提案している土壤処理システムは、第一工程で亜臨界水イオン交換法による汚染土壌からのCs脱離と第二工程で機能性多孔質ガラス（FPG）による回収したCsのガラス固化からなる。システムの機器構成はサブテーマ5の表5.3に脱離工程、表5.11にCs固定化工程が示されており、それを基に物質収支、放射能収支、熱収支が計算されている。元の土壌体積に対するガラス固化体体積の比を廃棄物減容率と定義すると、サブテーマ5の表5.15に示される用地土壌Cに対して1/2000程度、土壌Dに対して1/1500程度の大きな廃棄物減容率が達成できた。但し、サブテーマ3の平板型カラム試験では溶離剤に1Mという高い交 Mg^{2+} 濃度を用いたために $MgCl_2$ の溶解度の制限から、Cs脱離工程からのCs含有処理液の蒸発濃縮が十分できないために廃棄物減容率が最大2000分の1にとどまっている。これ以上に廃棄物減容率を向上させるには、更なる蒸発濃縮操作でCs含有処理液中のCs濃度を増加させて、FPGへのCs吸着量を大きくする必要がある。

サブテーマ2で実施した交換イオン濃度に対するカラム試験結果を図4.8に示す。 Mg^{2+} 濃度の増加に従って速いCs脱離が起こるが、0.05M以上ではあまり改善は見られず、 Mg^{2+} 濃度は0.1M程度で十分である。更に、図4.9には亜臨界水イオン交換処理後のパーミキュライトのXRD分析結果を示す。溶離剤中の Mg^{2+} 濃度0.1M以上で亜臨界水イオン交換を行うと、 Cs^+ 吸着に帰属するピーク（層間距離10.7Å）は消失し、 Mg^{2+} 吸着に帰属するピーク（層間距離14.3Å）のみになり、パーミキュライト中の Cs^+ を全て Mg^{2+} に置き換えることができたことを示唆している。これらの結果を考えれば、溶離液中の Mg^{2+} 濃度を0.1M程度に調整しておけば10倍以上濃縮しても $MgCl_2$ の溶解度の制限にかかることはなく、FPGへのCs吸着量の増加が見込まれ、結果として目標の減容率10000分の1の達成は十分可能である。

5. 研究目標の達成状況

本サブテーマでは、本研究で提案する土壤処理・廃棄物減容システムのうち、固体酸含有機能性多孔質ガラス（固体酸含有FPG）によるCsの高減容固定化工程の有効性及び実用性について、機能性多孔質ガラスのCs吸着性能試験、Cs吸着ガラスからのガラス固化体作製試験、及びガラス固化体のCs保持性能試験により確認し、機能性多孔質ガラスを利用したCsの高効率選択吸着・ガラス閉じ込めによる最終廃棄物（ガラス固化体）の高減容化を目的とした。

アルミノシリケートを高分散したFPGへのCsの吸着は、ラングミュア型吸着であり、Naとのイオン交換により内部まで均質に拡散吸着していることを示した（図4.2）。このFPGに対するCs吸着は、高い選択吸着性を示し（図4.4）、その吸着量は約10wt%と非常に多い結果となった。これらのことから、FPGへの選択的吸着によるCs濃縮が可能となり、高減容化が可能であると言える。

また、模擬固化体の作製によるCs担持量測定および浸出試験結果から、Na非添加FPGが完全溶解しない状態においても、熱処理により、FPGの細孔が閉じることで、Csの閉じ込め性能は十分に保たれることが分かった（表4.2）。これにより、Csの安定固化が実現可能であると考えられる。以上のことから、高減容化およびCsの安定固化の観点からは、Na非添加で、1200°C以下の固化が望ましいと結論付けられる。

以上の結果から、土壤細粒物体積に対する廃棄物減容率を評価すると、1/1000～1/2000程度まで達成可能である（表5.15）。サブテーマ3の平板型カラム試験では溶離剤に1Mという高い交 Mg^{2+} 濃度を用いたために $MgCl_2$ の溶解度の制限から、Cs脱離工程からのCs含有処理液の蒸発濃縮が十分できないために廃棄物減容率が2000分の1にとどまった。サブテーマ2のカラム試験結果から溶離液中の Mg^{2+} 濃度は0.1M程度でも十分であり、この濃度域では10倍以上のCs含有処理液の蒸発濃縮ができるため、FPGへのCs吸着量を増加できることから、目標の廃棄物減容率10000分の1は十分に達成可能である。

6. 引用文献

- 1) 長澤浩, 「多孔質ガラスによるセシウム・ストロンチウム除去ーナノ材料による環境浄化と新プロセスの構築ー」, 日本化学会秋季事業 第6回CSJ化学フェスタ2016, (2016)

II-5 汚染土壌処理・高減容システムの評価

国立大学法人東京工業大学

科学技術創成研究院 先導原子力研究所

同研究院 福島復興・再生研究ユニット

三菱マテリアル株式会社

エネルギー事業センター 那珂エネルギー開発研究所<研究協力者>

エネルギー事業センター 原子力安全設計部<研究協力者>

竹下 健二

内海 和夫

堀内 伸剛

福田 達弥

【要旨】

サブテーマ5では、実規模システムの検討、経済性評価を行い、総合評価を実施した。実規模システムの検討では、高圧フィルタープレス装置を応用した装置（以下、「多室平板型処理装置」と言う）を用いたCs脱離工程及び多孔質ガラスによるCs固定化工程の処理フローの決定および物質収支・放射能収支・熱収支の算出を実施した。経済性評価では、実規模システムの検討結果に基づきプロセスフローを構築し、本プロセスに必要な主要機器、運転人員、ユーティリティの検討を実施し、処理コストを算出した。算出された処理コストは、Cs脱離工程とCs固定化工程による処理の合計で土壌C分級物が約20万円/ton、土壌Dが30万円/tonとなった。

1. 研究開発目的

本サブテーマでは、前項までの研究結果を踏まえ、本研究で提案する土壌処理・廃棄物減容システムの実規模プロセスを想定し、物質収支・放射能収支・熱収支等の結果に基づき経済性評価を行い、実規模システムの実用化に向けての開発方策策定に資することを目的とする。

2. 研究目標

亜臨界水イオン交換プロセスと回収Csの高減容固定化プロセスを統合化した土壌処理・廃棄物減容システムに対して、装置規模、物質収支、熱収支、放射能収支、二次廃棄物発生量、経済性を評価し、提案システムの実用性を明らかにする。

3. 研究開発内容

サブテーマ5では、図5.1に示すようなシステムフローの実規模システムの検討、経済性評価を行い、総合評価を実施した。実規模システムの検討では、亜臨界水によるCs脱離工程及び多孔質ガラスによるCs固定化工程の構成を検討した。経済性評価では、実規模システムの検討結果に基づき処理コストの算出を実施した。以下に、各種算出方法・評価手法も含めた実規模システムの評価結果及び考察について述べる。

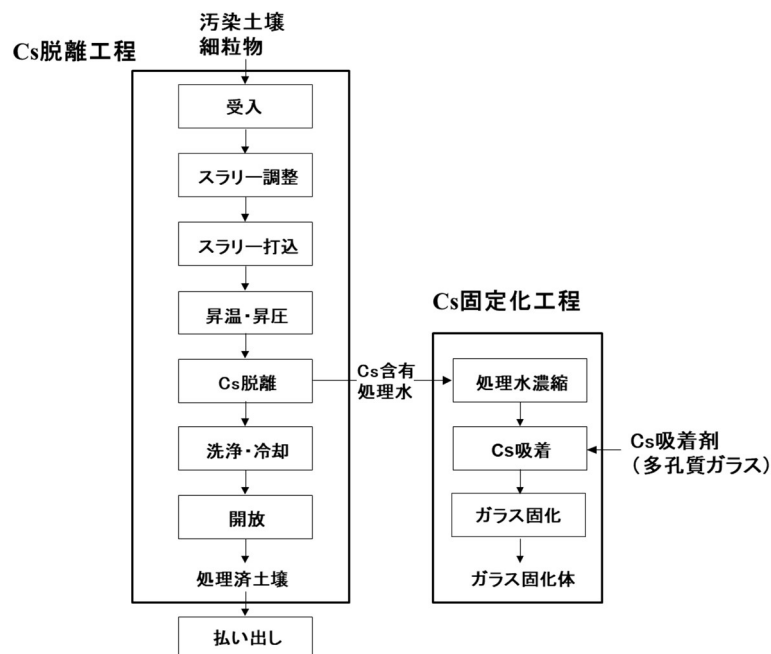


図5.1 イオン含有亜臨界水によるCs脱離に係る全体システムフロー

4. 結果及び考察

① 全体システムフロー

本システムは汚染土壌から亜臨界水によりCsを脱離するCs脱離工程と、脱離したCsを多孔質ガラス吸着剤により回収しガラス固化をするCs回収工程から構成される（図5.1）。なお、Cs脱離工程では、一般産業にて利用されている高圧フィルタープレス装置を応用した装置（以下、「多室平板型処理装置」と言う）を用いることを前提としている。

② 処理対象物

本サブテーマにおける評価の対象は、環境省が定めた除去土壌の分類のうち、化学処理または熱処理を行う可能性のある土壌Cの分級処理物と土壌Dである。本検討では、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において検討された減容処理ケースのうち、ケースIVの物質収支から、土壌Cを分級処理/高度分級して得られる濃縮物（高度処理対象物）：64.5万m³及び土壌Dの異物除去後の土壌：10.4万m³を採用した¹⁾。これらを重量で示すと、密度：1.7g/cm³を乗じて、土壌C：約110万トン、土壌D：約18万トンとなる。

次に上記土壌中のCs量を算出する。土壌中におけるCs含量（非放射性Csを含む）は文献²⁾より4mg/kgを採用した。また、土壌Cの分級後のCs含量を分級前の2倍：8mg/kgと設定した。以上から、土壌中のCs量は、土壌C中のCs量：110万トン×8mg/kg=8.8トン、土壌D中のCs量：18万トン×4mg/kg=0.7トン、合計：9.5トンとなった。

③ Cs脱離工程の各種収支と経済性評価

(a) Cs脱離工程の処理フローと前提条件

Cs脱離工程は表5.1に示すフローとした。

表 5.1 Cs脱離工程の処理フロー

操作	内容
受入	処理対象土壌を受け入れる。
スラリー調整	処理対象土壌と水を混合し、スラリーを調整する。スラリー濃度は20%程度を想定する。
スラリー打ち込み	スラリー打ち込みポンプを用いて、調整したスラリーを多室平板型処理装置に打ち込む。本操作により処理装置内平板型カラムにて脱水およびケーキの形成をする。
昇温, 昇圧	高圧ポンプを用い、平板型カラム内に水を通液しながら所定の値まで昇温・昇圧する。
Cs脱離	通液を水からMg水溶液に切り替えCs脱離を行う。
洗浄, 冷却	加熱を停止し、通液をMg水溶液から水に切り替えることで、ケーキを洗浄, 冷却する。
開放	高圧フィルタープレスの機構を用い、平板型カラムを開放しケーキを取り出す。

本工程の処理システムにおける処理対象の汚染土壌および処理の前提条件を表5.2の通り設定した。

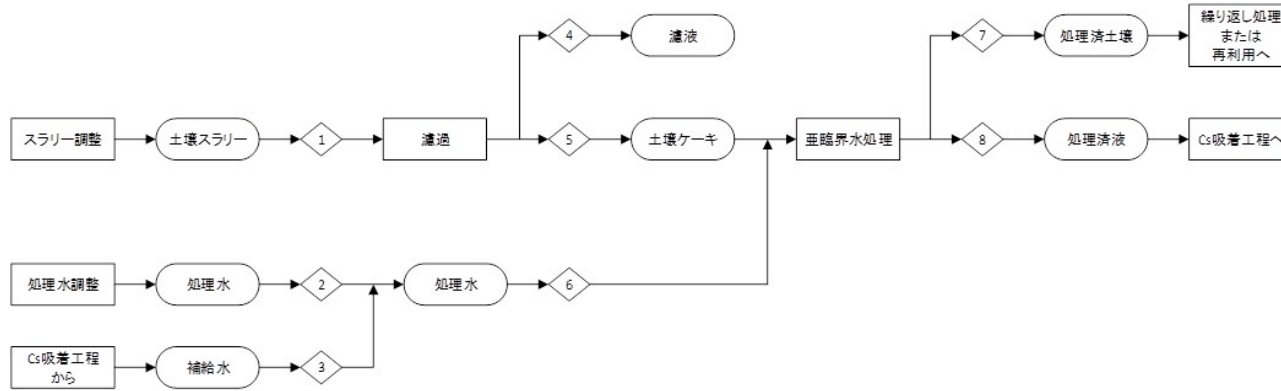
表 5.2 Cs 脱離工程における処理の前提条件

対象土壌名称	土壌C分級物	土壌D	
説明	土壌Cの分級処理/高度分級して得られる濃縮物	土壌Dの異物除去後の土壌	
密度	1.7 g/cm ³	1.7 g/cm ³	
物量	109.7万ton	17.7万ton	
想定する放射能濃度 [Bq/kg]	30,000 Bq/kg	62,000 Bq/kg	
Cs脱離後の放射能濃度設定値[Bq/kg]	8,000 Bq/kg以下		
Cs脱離率設定値	80%	90%	
処理水のMg濃度	1 M		
処理水温度	200℃	230℃	
処理水通液速度	カラム容積に対して0.1 Bed Volume/min		
処理時間	スラリー打込	0.5時間	0.5時間
	昇温・昇圧	0.5時間	1.5時間
	亜臨界Mg溶液通液	2.0時間	2.0時間
	冷却	0.5時間	1.5時間
	取り出し	0.5時間	0.5時間
	1バッチあたり	4.0時間	6.0時間

多室平板型処理装置では、既存の高圧フィルタプレス装置に亜臨界水処理が可能となるよう加熱・保温および高温でのシール性能強化等の機能を付加する必要がある。既存の高圧フィルタプレス装置は最大で1基あたりのろ室容積が6m³を超えるものも存在するが、大きくなるほど保温、シール性に係る機能の付加が困難になる。以上を加味し、現時点の工学的な知見から1基あたりのろ室容積が1m³の処理装置の開発を前提とすることとした。以降では1基あたりのろ室容積1m³の処理装置による検討を実施する。

打ち込み後のケーキの含水率を50%と想定すると、1バッチあたりの処理量が1.7tonとなり、1日当たり4バッチ、年間操業日数を250日と想定すると、1基当たりの年間処理量は1,700 ton/年となる。本システムでは、基数増加による加熱、送液等付帯設備の共用化等によるシステムの効率化を考慮、多室平板型処理装置6基を1ユニットとした処理システムとする。このため、1ユニット当たりの処理量は10,200 ton/年となる。

上記検討を踏まえ、本システム1ユニットあたりの処理にかかる概略物質収支および放射能収支を計算し、結果を図5.2に示す。



土壌C分級物

		Cs脱離工程							
		1	2	3	4	5	6	7	8
		土壌スラリー	処理水	補給水	濾液	土壌ケーキ	処理水	処理済土壌	処理済液
土壌	[t-wet/day]	28.8				28.8		28.8	
水	[t/day]	48.0	204.6	167.4	36.0	12.0	372.0	12.0	372.0
塩化マグネシウム	[t/day]		2.7	24.7			27.4		27.4
[放射エネルギー]									
初期土壌放射エネルギー: 30,000Bq/kg	[Bq/day]	8.6E+08				8.6E+08		1.7E+08	6.9E+08

土壌D

		Cs脱離工程							
		1	2	3	4	5	6	7	8
		土壌スラリー	処理水	補給水	濾液	土壌ケーキ	処理水	処理済土壌	処理済液
土壌	[t-wet/day]	28.8				28.8		28.8	
水	[t/day]	48.0	297.0	243.0	36.0	12.0	540.0	12.0	540.0
塩化マグネシウム	[t/day]		2.7	24.7			27.4		27.4
[放射エネルギー]									
初期土壌放射エネルギー: 62,000Bq/kg	[Bq/day]	1.8E+09				1.8E+09		1.8E+08	1.6E+09

図 5.2 Cs 脱離工程の概略物質収支および概略放射能収支

以下ではイオン含有亜臨界水によるCs脱離工程を中心として本プロセスに係るコストについて評価する。

(b) プロセスフローおよび構成機器

Cs脱離工程のプロセスフロー図を図5.3に示し、本工程を構成する主要構成機器表5.3に示す。また、これらCs脱離工程を構成する機器に対して機器配置を概略検討し、必要な敷地寸法を決定した。図5.4に概略配置図を示す。図に示すように50m×60m程度の敷地を要することがわかる。

表 5.3 Cs 脱離工程 主要構成機器

主要機器	目的、概略仕様、基数
スラリー調整槽	土壌と処理水を混合しスラリーを調整する。10m ³ ×2
スラリー供給ポンプ	調整したスラリーを打ち込む。1基
処理水供給槽	処理水のMg濃度等を調整する。5m ³ ×2
処理水供給ポンプ	処理水および冷却、洗浄水を送液する。5基
処理液貯槽	Csを含む処理液を貯留する。30m ³ ×3
熱回収器	カラム通液後処理水の熱を回収、有効利用する。4基
加熱器	処理水を加熱する。4基
冷却器	熱回収後の処理液を冷却する。2基
多室平板型処理装置	ケーキ形成および処理液通液によりCsを脱離する。 1m ³ /バッチ規模装置×6基

(c) ユーティリティおよび試薬

Cs脱離工程の運転に必要な主なユーティリティおよび試薬は、燃料、電力、水および塩化マグネシウムである。表5.4に概略の熱収支、表5.5に主なユーティリティおよび試薬のコストを示す。なお、評価においては、エネルギー効率を高めるため亜臨界処理後の冷却時のエネルギー回収を考慮する。

表5.4 Cs脱離工程の概略熱収支

	亜臨界水加熱 [MJ/ton]	熱回収	
		回収率	回収熱量[MJ/ton]
土壌C	6.8E+03	35%	2.4E+03
土壌D	1.1E+04	42%	4.7E+03

表 5.5 Cs 脱離工程で使用する主なユーティリティおよび試薬

	コスト
液化天然ガス	土壌C分級物： 12千円/ton 土壌D： 18千円/ton
電力	
水	
塩化マグネシウム	

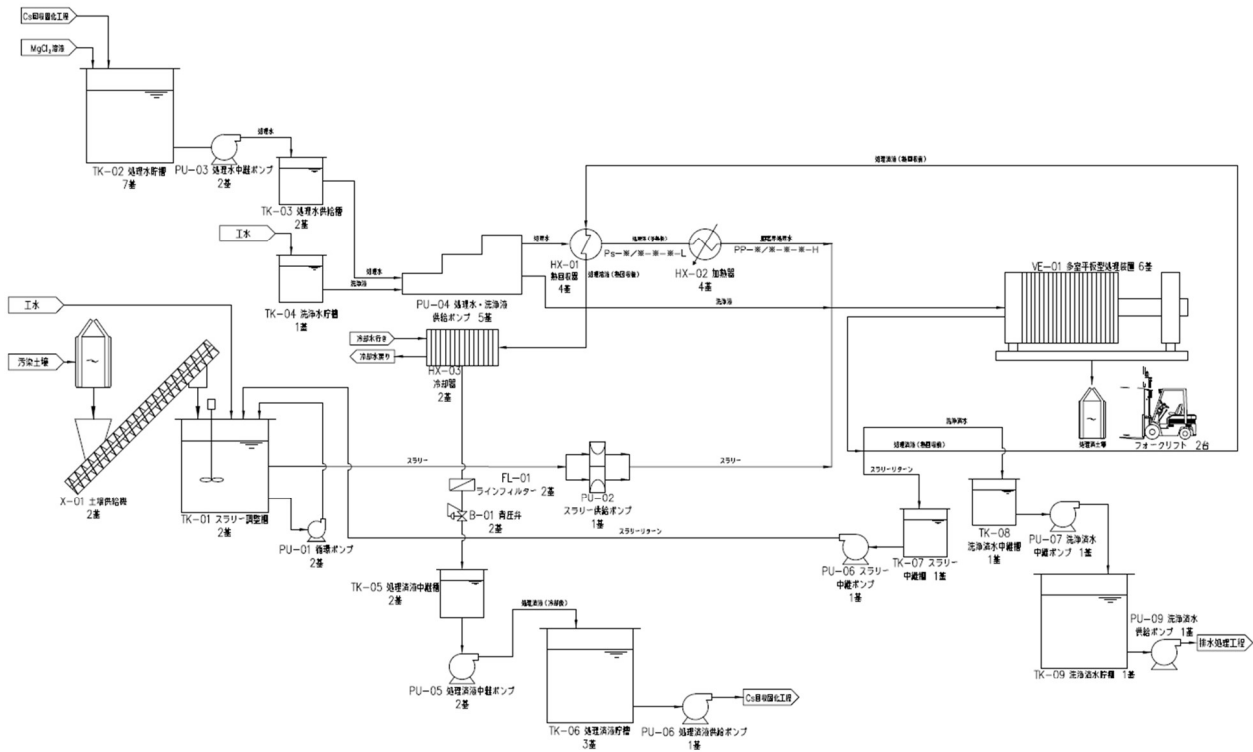


図 5.3 Cs 脱離工程のプロセスフロー図

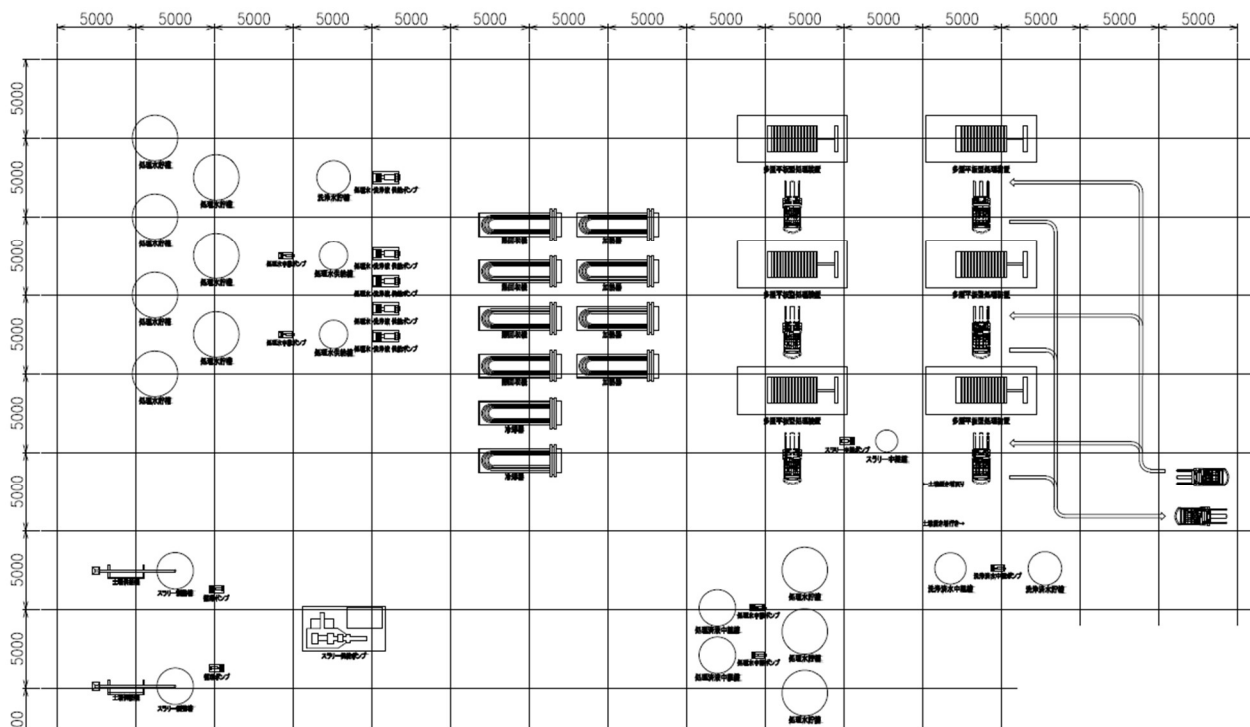


図 5.4 Cs 脱離工程 概略機器配置図

(d) 作業人員

Cs脱離工程の運転に必要な人員を表5.6に示す。ここでは、主工程の運転・設備維持管理・放射線管理に必要な人員に加え、管理職や事務員についても想定した。24時間操業のため、3直4交代にて運転することを想定した。

表 5.6 Cs 脱離工程の人員設定

項目	役割	人数	勤務形態	シフト数
管理職	部課長	1	日勤	1
班長	品質管理	1		
班長	運転	1	3直	4
作業員	受入	1		
作業員	払出	1		
作業員	設備管理	1		
作業員	放管員	1		
作業員	補助	2		

(e) コスト試算

上記のCs脱離工程を構成する要素に対し、コスト試算を実施した。試算範囲は、設備建設費（設備費、設備設計費、設備工事費、一般管理費）、建屋建設費（設計費、換気空調設備費等含む）、ユーティリティおよび試薬費、人件費とした。なお、建屋・設備の償却費の算出は、化学工業用設備の法定耐用年数に基づき8年とし、定額法を用いた。また、積算に用いた人件費の単価を表5.7に示す。

表5.8にコストの試算結果を示す。処理単価は土壌C分級物で約10万円/t、土壌Dで約15万円/tとなり、除去土壌を高度処理する際のコストに対して一定の競争力がある結果となった。また、結果に示した通り処理コストの大半は償却費である。償却費は一定期間内に処理可能な土壌の量に反比例するため、さらに処理コストを下げる場合は処理に要する時間を短くし処理速度を向上させること、もしくは、より大規模な多室平板型処理装置（1基当たりの容積6m³規模等）を用いることで1バッチ当たりの処理量を増加させることが効果的であることがわかった。

表 5.7 コスト試算に用いた人件費単価一覧

項目	単価	備考
管理職	11,125千円/年	総合エネルギー調査会コスト等小委員会報告書
班長	9,300千円/年	管理職と作業者の中間値
作業員	7,475千円/年	総合エネルギー調査会コスト等小委員会報告書

表 5.8 Cs 脱離工程の処理単価

対象	償却費 (千円/t)	ユーティリティ および試薬費 (千円/t)	人件費 (千円/t)	合計 (千円/t)
土壌C分級物	75	12	15	102
土壌D	107	18	23	148

⑤ Cs固定化工程の各種収支と経済性評価

(a) Cs固定化工程の処理フローと前提条件

Cs固定化工程は表5.9に示すフローとした。

表 5.9 Cs 固定化工程の処理フロー

操作	内容
受入	Cs脱離工程からCs含有処理水を受け入れる。
処理水濃縮	Cs含有処理水を2倍に濃縮する
Cs吸着	濃縮後Cs含有処理水を多孔質ガラス吸着材を充填したカラムに通液することで、処理水内のCsを吸着除去する
ガラス固化	吸着済みの多孔質ガラス吸着材を交換，溶融し固定化する

Cs固定化工程の処理システムにおける処理対象の汚染土壌および処理の前提条件を表5.10の通り設定した。

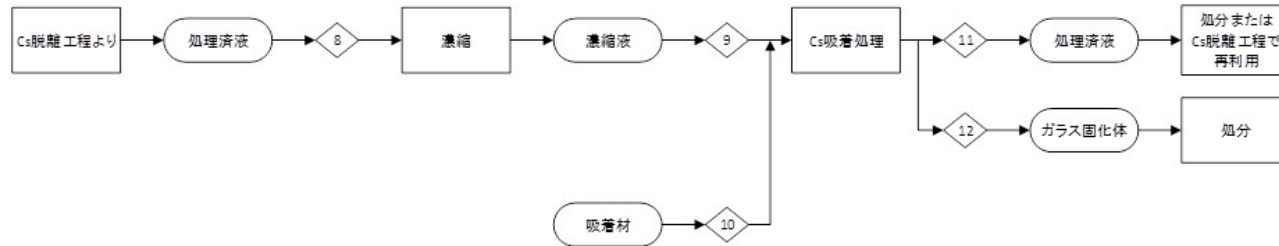
表 5.10 Cs 固定化工程における処理の前提条件

対象処理水	土壌C分級物処理水	土壌D処理水	備考
説明	Cs脱離工程にて土壌C分級物を処理したCs含有処理水	Cs脱離工程にて土壌Dを処理したCs含有処理水	-
液量	399ton/日	567ton/日	-
濃縮倍率	2倍		多孔質ガラス吸着材への吸着量増加のため実施
濃縮後処理液中のCs濃度	7.5E-3 mmol/L	2.9E-3 mmol/L	Cs脱離工程における処理の前提条件より算出
多孔質ガラス吸着材によるCs吸着量	8.8mgCs/g	3.4mgCs/g	サブテーマ4にて取得した吸着量の式より算出
Cs吸着後の処理液中Cs濃度[Bq/m ³]	検出下限以下		-
処理水通液時間	2 h		-

Cs脱離工程1ユニットに対してCs固定化工程は1つのユニットを設置することを想定する。

Cs脱離工程にて発生する処理水のうち、昇温昇圧，亜臨界Mg水溶液通液および冷却に使用した液対象としてCs固定化工程にて処理を行うことを想定する。この場合、処理液量は土壌C分級物処理水が399ton/日、土壌D処理水が567ton/日となる。

上記検討を踏まえ、本システム1ユニットあたりの処理にかかる概略物質収支および放射能収支を計算し、結果を図5.5に示す。



土壤C分級物処理水

		8	9	10	11	12
		処理対象水	濃縮処理水	補充用吸着材	処理済み水	ガラス固化体
水	ton/day	372.0	186.0		186.0	
塩化マグネシウム	ton/day	27.4	27.4		27.4	
ガラス	ton/day			0.022		0.022
[放射エネルギー]						
初期土壤放射エネルギー：30,000Bq/kg	[Bq/day]	6.9E+08	6.9E+08			6.9E+08

土壤D処理水

		8	9	10	11	12	13
		処理対象水	濃縮処理水	補充用吸着材	処理済み水	ガラス固化体	凝縮水
水	ton/day	540.0	270.0		270.0		270.0
塩化マグネシウム	ton/day	27.4	27.4		27.4		
ガラス	ton/day			0.027		0.027	
[放射エネルギー]							
初期土壤放射エネルギー：62,000Bq/kg	[Bq/day]	1.6E+09	1.6E+09			1.6E+09	

図 5.5 Cs 固定化工程の概略物質収支および概略放射能収支

以下ではイオン含有垂臨界水によるCs脱離工程を中心として本プロセスに係るコストについて評価する。

(b) プロセスフローおよび構成機器

Cs脱離工程のプロセスフロー図を図5.6に示し、本工程を構成する主要構成機器を表5.11に示す。また、これらCs脱離工程を構成する機器に対して機器配置を概略検討し、必要な敷地寸法を決定した。図5.7に概略配置図を示す。図に示すように60m×40m程度の敷地および30m×30m程度の建屋を要することがわかる。

表 5.11 Cs 固定化工程 主要構成機器

主要機器	目的、概略仕様、基数
Cs含有処理水供給槽	Cs脱離工程からCs含有処理液を受け入れる。30m ³ ×2
処理水供給ポンプ	処理水を送液する。2基
蒸発器	処理水を蒸発・濃縮する。4基
多孔質ガラス吸着材 充填カラム	処理水中のCsを吸着・除去する。0.5m ³ ×直列10本×20系統
天井クレーン	使用済み多孔質ガラス吸着材充填カラムの交換等に使用する。1基
加熱炉	使用済み多孔質ガラス吸着材を熔融しガラス固化体にする。1基

(c) ユーティリティおよび試薬

Cs固定化工程の運転に必要な主なユーティリティおよび試薬は、燃料、電力、水および多孔質ガラス吸着材である。表5.12に概略の熱収支、表5.13に主なユーティリティおよびコストを示す。

表5.12 Cs固定化工程の概略熱収支

	処理水濃縮[MJ/ton 土壌]
土壌 C	1.4E+04
土壌 D	2.3E+04

表 5.13 Cs 固定化工程で使用する主なユーティリティおよび試薬

	コスト
液化天然ガス	土壌C分級物： 41千円/ton
電力	
水	土壌D： 65千円/ton
多孔質ガラス吸着材	

(d) 作業人員

Cs固定化工程はCs脱離工程と同程度の規模のプロセスであるため、運転に必要な人員はCs脱離工程と同じとした(表5.6)。に示す。

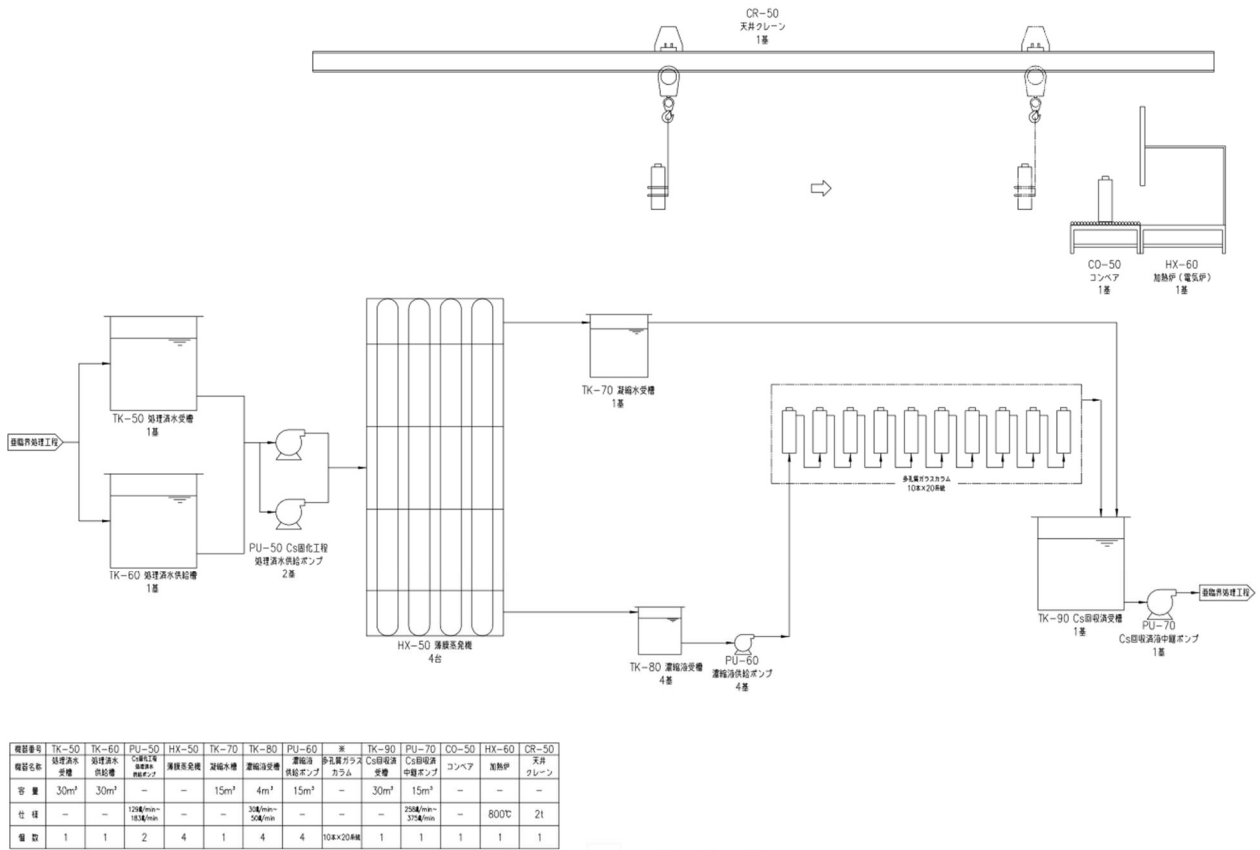


図 5.6 Cs 固定化工程のプロセスフロー図

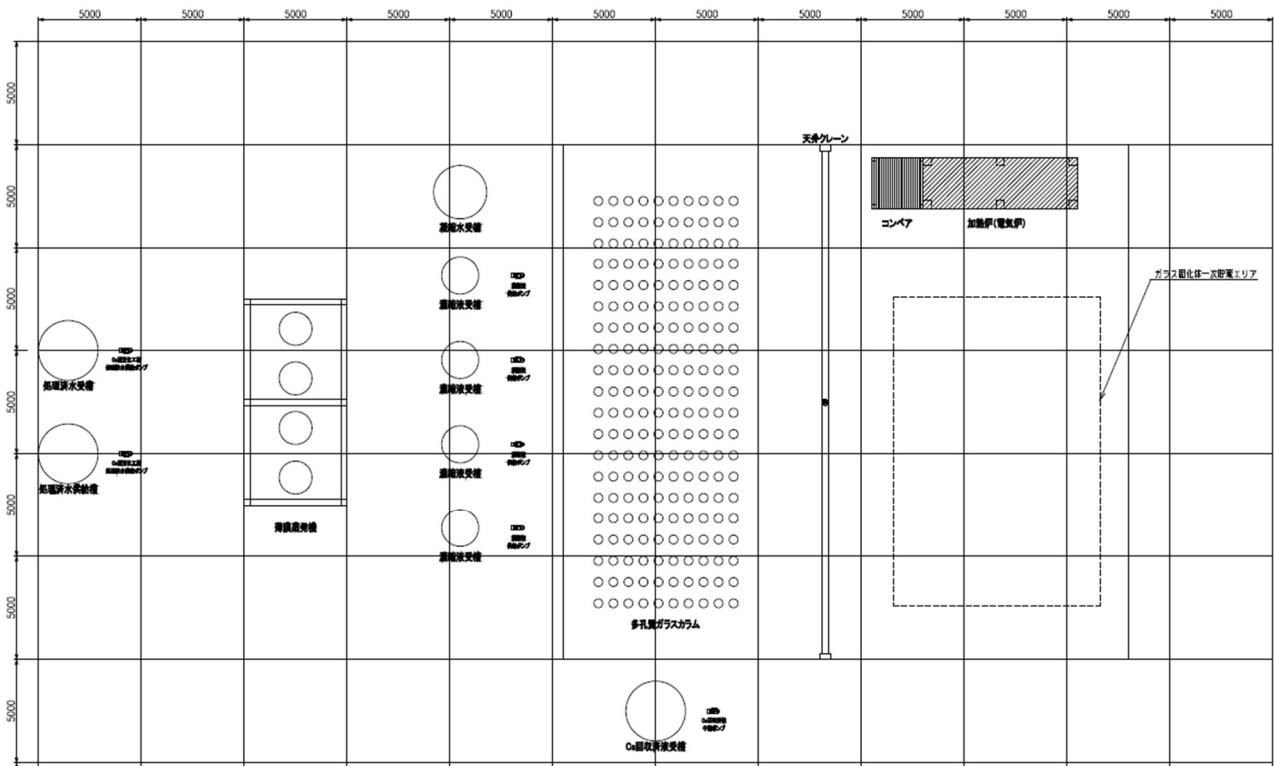


図 5.7 Cs 固定化工程 概略機器配置図

(e) コスト試算

上記のCs固定化工程を構成する要素に対し、コスト試算を実施した。試算範囲および建屋・設備の償却費の算出等の条件はCs脱離工程と同様とした。

表5.14にコストの試算結果を示す。処理単価は土壌C分級物で約10万円/t、土壌Dで約16万円/tとなった。また、処理コストの大半は処理液濃縮に係る償却費およびユーティリティ費であった。蒸発・濃縮をすることで多孔質ガラス吸着材のCs吸着量を増加させ高い減容率を達成できるため、処理コストと減容率の対比により処理方法を調整することが求められる。

表 5.14 Cs 固定化工程の処理単価

対象	償却費 (千円/t)	ユーティリティ および試薬費 (千円/t)	人件費 (千円/t)	合計 (千円/t)
土壌C分級物	46	41	15	102
土壌D	69	65	23	157

⑥ システム全体評価

以上の評価より、本システムにより達成可能な減容率および処理コストを表5.15にまとめる。減容率は、処理対象土壌の体積に対する二次廃棄物、すなわちガラス固化体の体積とした。ガラス固化体の発生量は、操業終了時にシステム内に残留する吸着材の処理も考慮する必要があり、残存する吸着材の量は構築するユニット数の影響を受ける。これらを考慮すると、土壌Cの場合の減容率は1/1000～1/2000程度、土壌Dの場合は1/1000～1/1500程度になることが分かった。

表 5.15 システム評価まとめ

対象	減容率	Cs脱離工程 処理コスト (千円/t)	Cs固定化工程 処理コスト (千円/t)	合計処理コスト (千円/t)
土壌C分級物	1/1000～ 1/2000程度	102	102	204
土壌D	1/1000～ 1/1500程度	148	157	305

5. 研究目標の達成状況

亜臨界水イオン交換プロセスと回収Csの高減容固定化プロセスを統合化した土壌処理・廃棄物減容システムに対して、実規模を想定したCs脱離工程とCs固定化工程の処理フローや装置規模等を設定し（Cs脱離工程：表5.1～3、Cs固定化工程：表5.9～11）、物質収支・放射能収支・二次廃棄物発生量（Cs脱離工程：図5.2、Cs固定化工程：図5.5）、熱収支（Cs脱離工程：表5.4、Cs固定化工程：表5.12）、を算出するとともに、システムのコストを試算し経済性を評価した結果、システム全体の処理コストは、土壌C分級物が204千円/t、土壌Dが305千円/tとなった（表5.15）。以上の結果は、提案システムが性能的にも経済的にも実用性を有することを示している。但し、サブテーマ4でも述べたように、減容率（1/1000～1/2000）については、当初目標としていた1万分の1には達しなかったが、サブテーマ3の平板型カラム試験では溶離剤に1Mという高い交 Mg^{2+} 濃度を用いたために $MgCl_2$ の溶解度の制限から、Cs脱離工程からのCs含有処理液の蒸発濃縮が十分できなかったためである。サブテーマ2のカラム試験結果から溶離液中の Mg^{2+} 濃度は0.1M程度でも十分であり、この濃度域では10倍以上のCs含有処理液の蒸発濃縮ができるため、FPGへのCs吸着量を増加できることから、目標の廃棄物減容率10000分の1は十分に達成可能である。

6. 引用文献

- 1) 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9回），資料4「減容・再生利用技術開発戦略進捗状況について」，2018年12月17日
- 2) 山田紀子，高田裕介，林健太郎，石川寛，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）

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

特に記載すべき事項はない。

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表>

【サブテーマ1】

- 1) Masahiko Nakase, Tatsuya Fukuda, Ryo Takahashi, Kenji Takeshita: Bull. Lab. Adv. Nucl. Energy, Vol.5, p.34 (2020), “Study of Cs desorption from vermiculite by in-situ observation of soil in subcritical condition”

【サブテーマ2】

- 1) Xiangbiao Yin, Lijuan Zhang, Chenrui Meng, Yusuke Inaba, Xinpeng Wang, Ayako Nitta, Yoshikazu Koma, Kenji Takeshita: J. Hazard. Mater., Vol.387, (2020) 121677, “Selective removal of radiocesium from micaceous clay for post-accident soil decontamination by temperature-controlled Mg-leaching in a column”

【サブテーマ3】

- 1) Tatsuya Fukuda, Ryo Takahashi, Takuhi Hara, Koji Ohara, Kazuo Kato, Daiju Matsumura, Yusuke Inaba, Masahiko Nakase, Kenji Takeshita: J. Nucl. Sci. Technol., Vol.58, Issue 4, pp.399-404, “Mechanistic study on the removal of Cs from contaminated soil by rapid ion exchange in subcritical water”

(2) 口頭発表 (学会等)

【共通】

- 1) 竹下健二：環境放射能除染学会第15回講演会（2019年1月28日）〔招待講演〕「金属イオン含有亜臨界水による土壌分級物からのCsの高速イオン交換回収と高減容固定化」
- 2) 竹下健二：第17回同位体科学研究会（2019年3月8日）〔招待講演〕「土壌の汚染除去と放射性セシウムの回収・固化技術」
- 3) 竹下健二：化学工学会第84年会（2019年3月15日）〔招待講演〕「福島第一原子力発電所事故で発生したCs汚染土壌の浄化技術」
- 4) 福田達弥、高橋亮、殷 祥標、稲葉優介、針貝美樹、中瀬正彦、竹下健二：日本原子力学会2019春の年会（2019年3月21日）「亜臨界水環境における汚染土壌からのCs脱離反応速度解析」
- 5) Kenji Takeshita, Yin Xiangbiao: International Conference on Materials Research and Nanotechnology (2019.6.27) 【Keynote Lecture】 “Recovery of Radioactive Cesium from Clay Minerals in Soil contaminated by Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident”
- 6) 福田達弥、高橋亮、原卓飛、渡邊真太、中瀬正彦、竹下健二、尾原幸治、加藤和男、松村大樹：日本溶媒抽出学会第39回溶媒抽出討論会（2020年12月1日）「福島第一原発事故で発生した汚染土壌からの放射性セシウムの回収 (2)放射光XRD, EXAFS測定による亜臨界水環境中のバーミキュライトのその場観察」

- 7) 福田達弥、高橋亮、原卓飛、渡邊真太、殷祥標、尾原幸治、加藤和男、松村大樹、中瀬正彦、竹下健二：日本原子力学会2021年春の年会（2021年3月19日）「放射性セシウムで汚染された土壌浄化のための亜臨界水イオン交換システムの開発（2）放射光XRD，EXAFSによる亜臨界水環境中のバーミキュライト，層間イオンのその場観察」

【サブテーマ1】

- 1) 竹下健二、稲葉優介、内海和夫、Yin Xiangbiao、堀内伸剛、近沢孝弘：第7回環境放射能除染研究発表会（2018年7月3日）「金属イオン含有亜臨界水による土壌分級物からのCsの高速イオン交換回収」
- 2) 竹下健二、Yin Xiangbiao、稲葉優介：化学工学会第50回秋季大会（2018年9月20日）「福島第一原発事故で発生した汚染土壌からの放射性セシウムの回収」
- 3) 竹下健二、殷祥標、稲葉優介、針貝美樹、渡邊真太、尾上順：環境放射能除染学会 第8回研究発表会（2019年7月10日）「汚染土壌浄化・再利用と廃棄物高減容化を目指した亜臨界水処理システムの開発 1. 亜臨界水イオン交換によるCs脱離速度と平衡」
- 4) 竹下健二、稲葉優介、殷祥標、駒義和：日本原子力学会2019年秋の大会（2019年9月11～13日）「亜臨界水イオン交換法によるバーミキュライトからのCs脱離」
- 5) 竹下健二、殷祥標、渡邊真太：第38回溶媒抽出討論会（2019年11月20～21日）「放射性Csで汚染された土壌の浄化のための亜臨界水イオン交換プロセスの開発」
- 6) 竹下健二、殷祥標、渡邊真太、福田達弥、中瀬正彦：日本溶媒抽出学会第39回溶媒抽出討論会（2020年12月1日）「福島第一原発事故で発生した汚染土壌からの放射性セシウムの回収（1）バーミキュライトからのCs脱離速度解析」
- 7) 渡邊真太、殷祥標、福田達弥、針貝美樹、中瀬正彦、竹下健二：日本溶媒抽出学会 第39回溶媒抽出討論会（2020年12月1日）「福島第一原発事故で発生した汚染土壌からの放射性セシウムの回収（3）理論計算によるバーミキュライトからのCs脱離機構の解析」
- 8) 竹下健二、殷祥標、渡邊真太、福田達弥、中瀬正彦：日本原子力学会2021年春の年会（2021年3月19日）「放射性セシウムで汚染された土壌浄化のための亜臨界水イオン交換システムの開発（1）亜臨界水中の土壌からのCs+のイオン交換脱離」
- 9) 渡邊真太、福田達弥、殷祥標、針貝美樹、中瀬正彦、竹下健二：日本原子力学会2021年春の年会（2021年3月19日）「放射性セシウムで汚染された土壌浄化のための亜臨界水イオン交換システムの開発（3）分子動力学計算と第一原理計算によるバーミキュライトからのCs脱離機構の解析」

【サブテーマ2】

- 1) Xiangbiao Yin, Yoshikazu Koma, Yusuke Inaba, Kenji Takeshita：日本原子力学会2019春の年会（2019年3月21日）「Rapid Removal of Cesium from Vermiculite by Collapsing the Interlayers with Hydrothermal Column System」
- 2) 竹下健二、殷祥標、稲葉優介、針貝美樹：環境放射能除染学会第8回研究発表会（2019年7月10日）「汚染土壌浄化・再利用と廃棄物高減容化を目指した亜臨界水処理システムの開発 2. カラム法による汚染土壌の連続処理」
- 3) 殷祥標、駒義和、稲葉優介、竹下健二：日本原子力学会2019年秋の大会（2019年9月11～13日）「Removal of Radioactive Cesium from Fukushima Contaminated Soil by Hot-pressing Water Extraction in a Column」

【サブテーマ4】

- 1) 稲葉優介、原卓飛、針貝美樹、竹下健二：環境放射能除染学会第8回研究発表会（2019年7月

- 10日) 「機能性多孔質ガラスによるセシウムの回収と固定化」
- 2) T. Hara, K. Yamashita, H. Takahashi, M. Harigai, Y. Inaba, M. Nakase, K. Takeshita: The 5th China Japan Academic Symposium on Nuclear Fuel Cycle (China, 2019.7.24-27) “Recovery and immobilization of Cesium using functional porous glass”
 - 3) 稲葉優介、竹下健二、殷祥標、張麗娟、原卓飛、針貝美樹：第55回X線分析討論会（2019年10月30～31日）「福島汚染土壌からの放射性Cs回収及び固定化におけるX線分析の利用」
 - 4) 原卓飛、中瀬正彦、渡邊真太、針貝美樹、稲葉優介、竹下健二：日本原子力学会2021年春の年会（2021年3月19日）「土壌廃棄物の減容化を目指した放射性セシウムの回収及び機能性多孔質ガラス、ストルバイトを用いた安定固定プロセスの構築」

(3) 「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

(4) マスコミ等への公表・報道等>

特に記載すべき事項はない。

(5) 本研究費の研究成果による受賞

- 1) 環境放射能除染学会 学会賞（学術賞）、一般社団法人 環境放射能とその除染・中間貯蔵および環境再生のための学会、2019年7月10日、竹下健二
- 2) 環境放射能除染学会 第8回研究発表会 優秀口頭発表賞（発表タイトル「機能性多孔質ガラスによるセシウムの回収と固定化」）、一般社団法人 環境放射能とその除染・中間貯蔵および環境再生のための学会、2019年10月31日、稲葉優介
- 3) 第39回溶媒抽出討論会 学生講演賞、日本溶媒抽出学会、2020年12月1日、福田達弥

IV. 英文Abstract

Development of subcritical water washing system for cleanup and reuse of contaminated soil and volume-reduction of radioactive waste

Principal Investigator: Kenji TAKESHITA

Institution: Tokyo Institute of Technology,

2-12-1, Ohokayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan

Tel: +81-3-5734-3845 / Fax: +81-3-5734-3845

E-mail: takeshita.k.ab@m.titech.ac.jp

Cooperated by: Mitsubishi Materials Corporation

[Abstract]

Key Words: Pollutant removal technology, Waste prevention, Proper treatment and disposal, Environmental loading reduction, Decontamination technology

The purpose of this study is to develop a contaminated-soil cleaning system that can achieve simultaneously the high-speed desorption of Cs from contaminated soil and the high volume-reduction of final waste by combining the ion exchange method using subcritical water and the Cs solidification method using functional porous glass (FPG) containing alminosilicate. The following five subtopics were implemented to achieve this objective.

In subtopic 1, Cs desorption tests were performed by a batch-type subcritical water treatment apparatus using a clay mineral (vermiculite) with the saturated adsorption of Cs, in order to demonstrate the effectiveness and practicality of the Cs desorption step using the high-speed ion exchange phenomenon in subcritical water. An analytical model consisting of a selection coefficient representing ion exchange equilibrium and a mass transfer equation representing non-steady-state behavior was constructed, and an overall mass transfer coefficient, k_{sa} , was evaluated from the experimental results. The ion-exchange desorption of Cs^+ from vermiculite was promoted by the increase of temperature and the use of multivalent metal ions with many hydrated water molecules. From the results of the rate analysis and the XRD analysis, we made clear the Cs desorption mechanism, that is, the hydration complex of the exchange ion made an invasion by expanding the intercalation of the vermiculite and the ion-exchange desorption of Cs was promoted.

In subtopic 2, a small column apparatus packed with vermiculite saturated with Cs^+ was prepared, and continuous ion-exchange desorption of Cs was tested by flowing subcritical water with Mg^{2+} into the column. Complete desorption of Cs^+ (100% recovery) from vermiculite packed in the column was achieved under subcritical water condition above 150°C. The rate analysis model constructed in subtopic 1 was extended, and the analysis model of the Cs continuous recovery process by the column was constructed. By using the model, the overall mass transfer coefficient k_{sa} representing the ion exchange rate was determined from the results of column tests. These results agreed well with those from the batch tests. The Cs desorption behavior of the column can be evaluated by the one-parameter model using k_{sa} .

In subtopic 3, simulated soil cleaning using flat-plate column type continuous treatment apparatus was performed. Both mathematical modeling of flat plate column and tests of small-scale flat-plate column system were carried out. In the tests, it was confirmed that Cs in the simulated soil could be recovered effectively by allowing subcritical water containing MgCl_2 to pass through the soil cake. The flowing state in the flat plate column was calculated by the equation of consolidation and the Cs desorption rate in the flat-plate column was analyzed by a mathematical model using the ion-exchange equilibrium between Cs^+ and Mg^{2+} and the Cs desorption rate formula from vermiculite, which was constructed by subtopics 1 and 2. From these results, the device structure to further promote the Cs desorption was proposed.