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)

<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

本研究の達成目標

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。

技術的な達成目標

- ①土壌からCsを高速・高効率脱離
- ②処理後に土壌として再利用
- ③Cs安定固定化と廃棄物高減容化

数值目標

- ①亜臨界水イオン交換技術で 99%以上のCsを土壌より回収
- ②最終廃棄物(ガラス固化体)の 元土壌に対する体積減容率 1万分の1以下

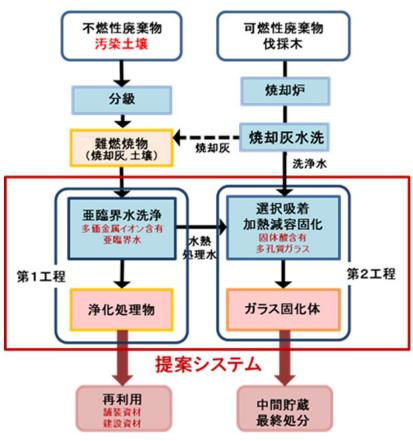


図1 土壌処理・廃棄物減容システム

本研究の研究目標

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

①バーミキュライトからのCs脱離に対する亜臨界水イオン交換現象の速度論・平衡論の解析・理論化、②亜臨界水イオン交換プロセスの設計法の確立

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

①カラム法により土壌細粒物からのCs の回収率99%以上の達成、②サブテーマ1で確立した亜臨界水イオン交換理論拡張による連続処理プロセス解析モデル構築、③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 脱離挙動測定(実土壌試験)

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(新規プロセス概念)

①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、②平板カラムの数理モデル 化とプロセス設計、③実機装置システム及び実機構成の概念の確立、④多室平板カラム型の 実用装置の全体像の構築

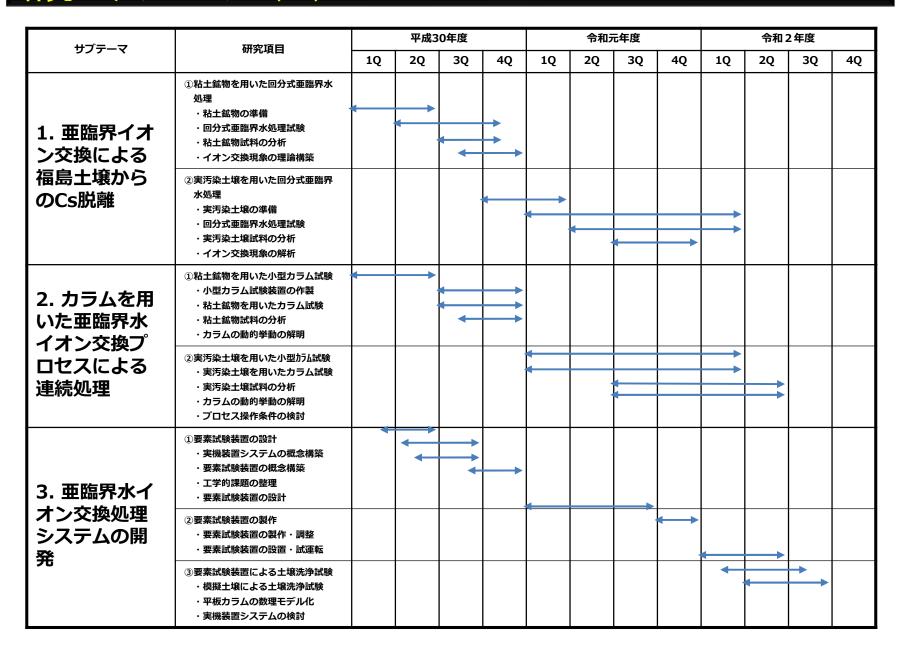
サブテーマ4 土壌から回収したCsの高減容固定化技術

①固体酸含有多孔質ガラスを用いた土壌細粒物処理水からのCsガラス固化の実施、②Cs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、③実機規模のガラス固化プロセスを想定した物質収支の計算と廃棄物減容率1万分の1以下の達成

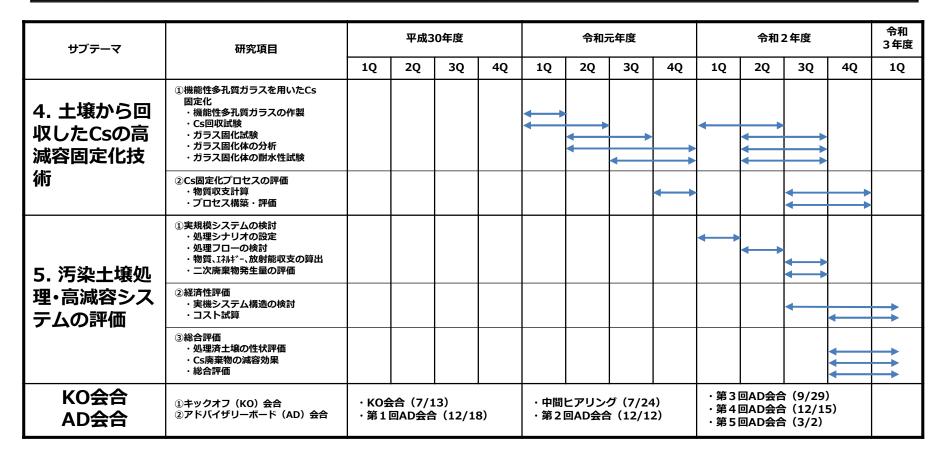
サブテーマ5 汚染土壌の高減容処理処分システムの評価

①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する装置規模、物質収支、熱収支、放射能収支、二次廃棄物発生量、 経済性の評価

研究スケジュール(1)

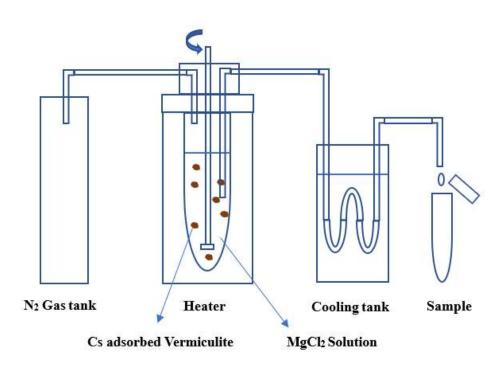


研究スケジュール(2)



亜臨界水イオン交換による福島土壌からのCs脱離

- ①バーミキュライトからのCs脱離に対する亜臨界水イオン交換現象の速度論・平衡論の解析・理論化
- ② 亜臨界水イオン交換プロセスの設計法の確立

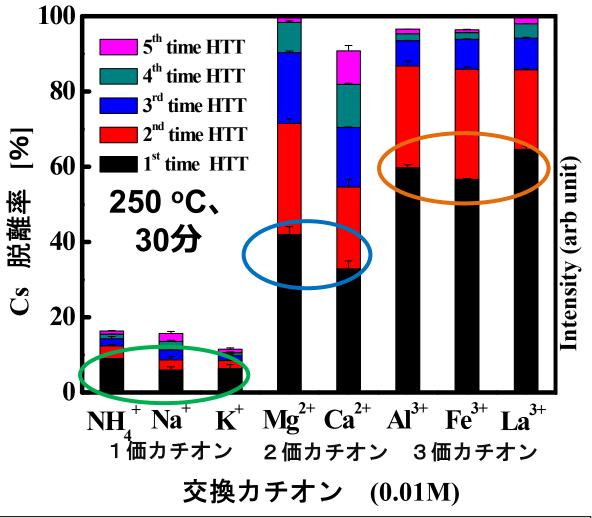


バーミキュライト物性					
粒子径(um)	100-710				
密度(kg/m3)	850~1050				
空隙率(-)	0.4				
Cs+ 吸着量 (mg/g)	39.40				

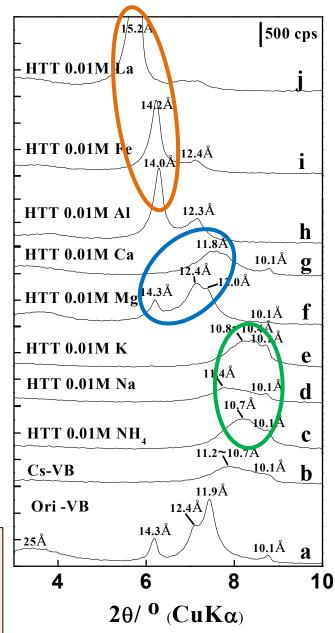
実験条件					
温度 (℃)	250				
压力(MPa)	2~6				
液量(ml)	200				
バーミキュライト量(g)	1.8				
初期Mg ²⁺ 濃度(mol/L)	0.1, 0.05, 0.01				

回分試験装置

- 異なったMg²⁺濃度の水溶液を用いてVermiculiteに吸着したCsをイオン交換法で脱離させる。脱離速度とイオン交換平衡を測定する。
- 初期Mg²⁺ 濃度: 0.1, 0.05, 0.01 mol/L



- ✓ 3価カチオンM³+ (Al³+/Fe³+/La³+) は 1、2価のカチオンに比べて高いCs脱離性能を示す。
- ✓ XRD によってイオン交換過程を確認



Cs脱離に対する各種カチオンの影響

亜臨界水イオン交換条件

バーミキュライト:2g

• 溶離液: KCI, MgCl₂, CaCl₂, AlCl₃

FeCl₃, LaCl₃ (10 mM) 200 mL

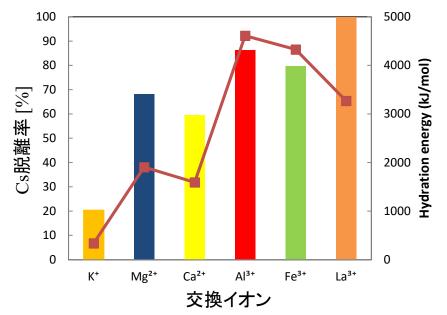
• 操作時間:8h

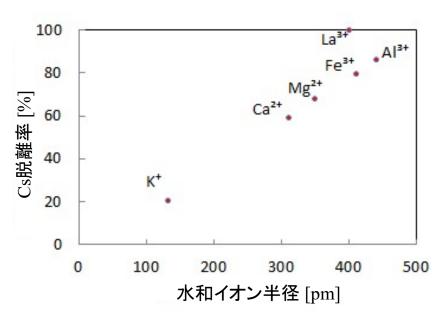
• Cs 吸着量: 33.6 mg/g-dry

Measurement : AAS



水和イオンの水和エネルギーと 水はイオン半径に対するCs脱離 率の関係を調べる。





- ✓ 亜臨界水カチオン交換によってVermiculiteからCs を脱離できる。
- ✓ Cs の脱離率は交換カチオンの水和イオン半径に比例する。

イオン交換体固定基のCs+と水溶液中のMg²⁺との交換反応は

$$2R - Cs^{+} + Mg^{2+} \rightleftharpoons R - Mg^{2+} + 2Cs^{+}$$
 (1)

イオン交換過程の平衡関係は選択係数Ksにより記述できる。選択係数Ksは

$$Ks = \frac{q_{A_{Eq}} C_{B_{Eq}}^{2}}{C_{A_{Eq}} q_{B_{Eq}}^{2}}$$
 (2)

 C_{AEq} 、 C_{BEq} : 平衡時における水溶液中の Mg^{2+} 濃度[mol- Mg/m^3 -aq]と Cs^+ 濃度[mol- Cs/m^3 -aq] q_{AEq} 、 q_{BEq} : バーミキュライト中に吸着されている Mg^{2+} 濃度[mol- Mg/m^3 -verm]と Cs^+ 濃度[mol- Mg/m^3 -verm]

イオン交換体中のイオン移動過程(拡散過程)が律速であると仮定すると、イオン交換速度は

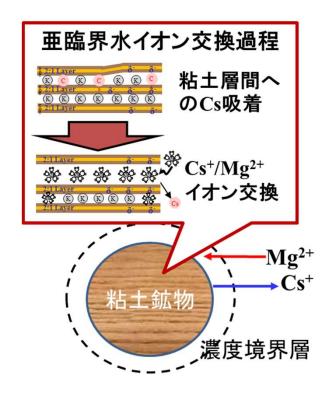
$$\frac{\partial q_{Mg}}{\partial t} = k_s a (q^*_{Mg} - q_{Mg}) \qquad (3)$$

q:イオン交換体中の平均交換量

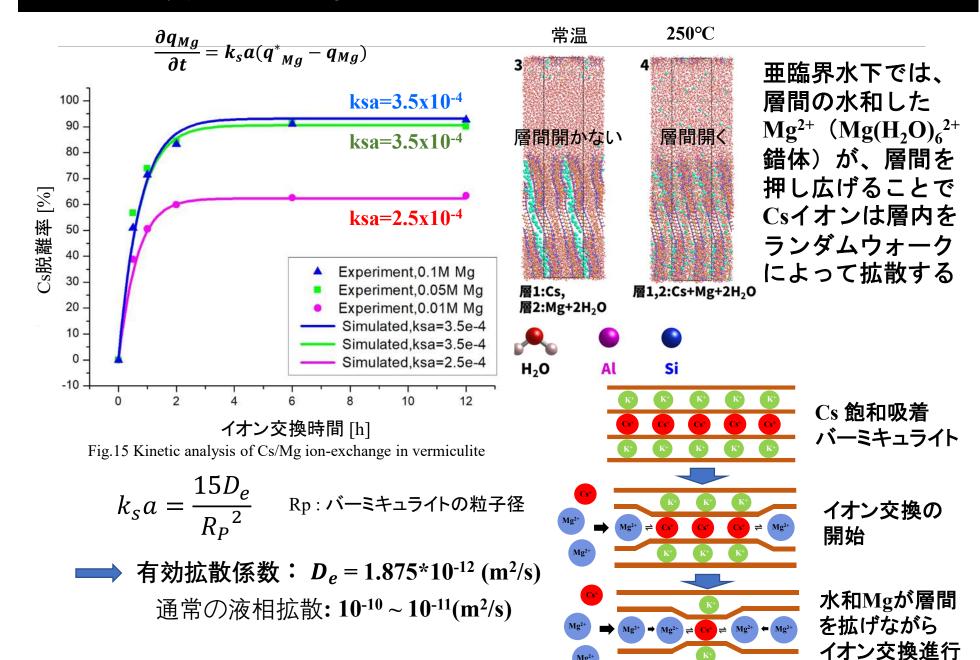
 q^* :溶液中のMg濃度 C_{Mg} と平衡な交換容量

 k_Sa :イオン交換体側の総括物質移動係数[1/s]

a:比表面積[m²/m³]



Cs脱離速度の評価結果



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

- ①カラム法により土壌細粒物からのCs の回収率99%以上の達成
- ②サブテーマ1で確立した亜臨界水イオン交換理論拡張による連続処理プロセス解析モデル構築
- ③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 脱離挙動測定(実土壌試験)

Cs吸着VBの準備及びカラム試験装置の作製

Vermiculitized biotite



粒子径: 100-800μm

Cs 濃度: 1000ppm

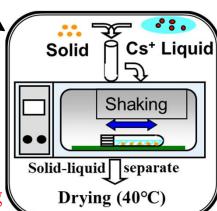
固液比: 0.1g/10ml

温度: 25°C

吸着時間: 3か月

乾燥: 40°C, 3d

Cs吸着量:41.93mg/g









Edge site

カラムサイズ: 内径4.6mm x 長さ27mm

Cs-VB 充填量: 0.5g

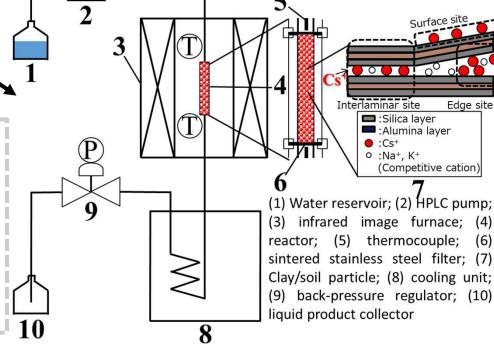
溶離剤中Mg²⁺濃度: 0, 0.01, 0.05, 0.1M

温度: 25°C, 150°C, 200°C, 250°C

圧力: 0.1, 1.0, 2.0, 4.0MPa

流量: 0.5mL/min

流出液の分画量: 10mL



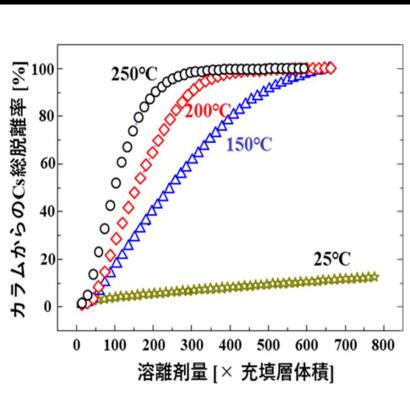


図4 カラムのCs脱離挙動に対する温度の影響 (溶離剤中のMg2+濃度 0.01M、流速0.5mL/min)

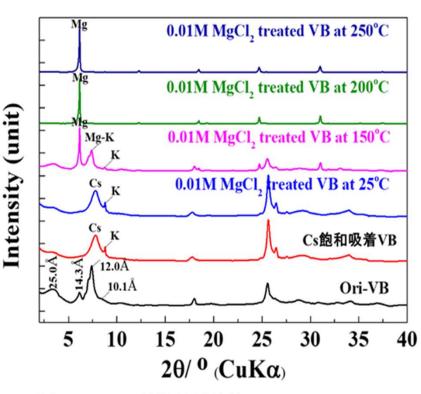


図5 カラム試験使用前後のバーミキュライト のXRD分析

- 150°C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(Cs回収率100%)を達成できた。
- カラム試験前後のバーミキュライトのXRD分析より、Cs吸着に同定されるピークがカラム試験後には消失しており、Mg吸着に同定されるピークのみとなり、Cs完全脱離(Cs回収率100%)を裏付けている。

カラムからのCs脱離挙動解析モデルの構築

1. カラム物質収支:

2. バーミキュライトのMg²⁺/Cs⁺イオン交換(サブテーマ 1):

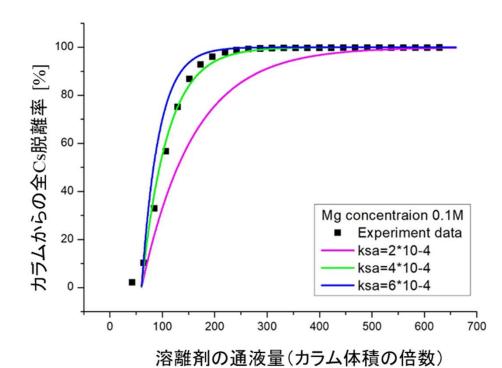
$$\frac{\partial q_{Mg}}{\partial t} = k_s a (q_{Mg}^* - q_{Mg})$$

3. 電荷バランス:

$$2(C_{Mg0}-C_{Mg}^{*})=C_{Cs}^{*}$$

$$q_{Cs0}-q_{Cs}^{*}=2q_{Mg}^{*}$$

4. 吸着サイトバランス:
$$q_{Cs0} - q_{Cs}^* = 2q_{Mg}^*$$
 $K' = \frac{q_{Mg} \cdot C_{Cs}^2}{C_{Mg} \cdot q_{Cs}^2}$



カラム試験から得られらたksa

Flow rate (ml/min)	Mg concen- tration(mol/L)	k _s a
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

回分カラム試験から得られらたksa

Mg concentration	K _s a(1/s)
0.1M Mg	3.5*10-4
0.05M Mg	3.5*10-4
0.01M Mg	2.5*10-4

実汚染土壌細粒物(15,000 Bq/kg、75μm以下)カラムからのCs脱離

試験1

各種交換カチオン(K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Al³⁺、La³⁺、Ce³⁺)0.1Mを含む溶離剤(<mark>50mL</mark>)を150°C、4MPaの亜臨界水条件で流し、放射性Cs脱離試験を実施



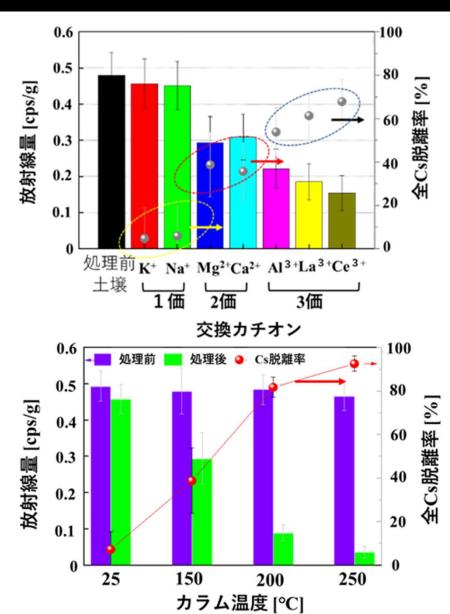
2価以上の交換イオンを用いることで放射性Cs は脱離され、交換イオンの価数が大きいほど放 射性Csの脱離率は向上した。

試験2

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(<mark>50mL</mark>)を0.25mL/minで流し、Cs脱離



カラム温度が高いほど放射性Cs脱離率は増加し、 150°Cで40%、200°Cで82%、<mark>250°Cでは95%以</mark> 上のCsを脱離できた

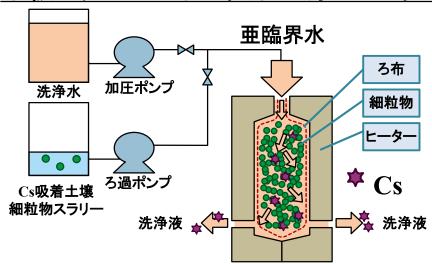


250°C、4MPaの亜臨界水条件下で十分な溶離剤を流せば、Cs全量回収可能

亜臨界水イオン交換処理システムの開発

- ①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
- ②平板カラムの数理モデル化とプロセス設計
- ③実機装置システム及び実機構成の概念の確立
- ④多室平板カラム型の実用装置の全体像の構築

平板カラムによるCs回収の原理:フィルタープレスのケーキ洗浄機能

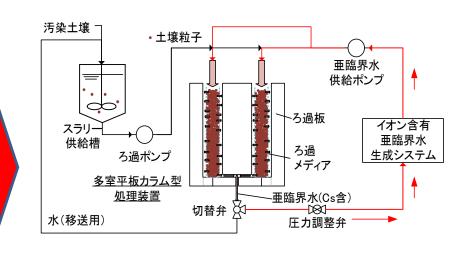


- スラリーで土壌分級細粒物を濾過メディアとして投入
- 交換イオン入った洗浄液を濾過メディアに加熱・加圧投入する。
- ・ 土壌細粒物中のCsを亜臨界水イオン交換によって洗浄液に回収する

高圧フィルタープレス:伊藤忠建機Webサイトより



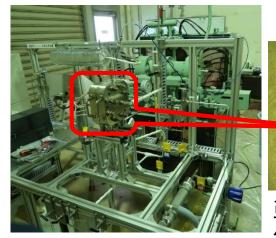
フィルタープレスは多数の 平板カラムが並んだ構造



多室平板カラム型連続処理装置

実証が必要な要素は亜臨界水通液によるCs脱離のみ

120ccスケールの平板カラムによるCs脱離試験を実施



円盤形状ケーキ



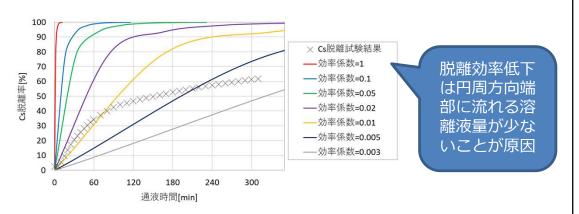
亜臨界水通液後の ケーキの健全性を確認

試験条件および結果一覧

Run No.	スラリー 打ち込み圧力	ケーキの圧密 の程度	Cs脱離率
1	2 MPa	強	27%
2	1 MPa	強	35%
3	1 MPa	弱	63%

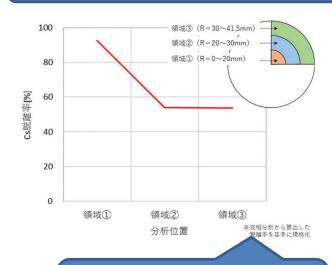
圧密の程度を弱くすることで亜臨界水の流動が改善し、Cs脱離の脱離効率が向上する

数理モデル化を実施(サブテーマ1,2から得られた数式を利用)



端部への通液が課題

⇒通液方法改善・ろ過助剤の利用等により解決可能と判断



溶離液供給口付近は脱離良好 円周方向端部は溶離液流量が少な いため脱離不足

No	課題	内容	要素試験装置 による確認事項	スケールアップ に向けて(実機設計)
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)及び高圧ガス保 安法(特定設備)の適 用について、規制当局 との調整を行う。	高圧ガス保安法が適用されるこ とを規制当局に確認済	設置予定先の規制当局との相談・調整のうえ、設計を 進める必要有 円形のろ室、2重のシール構 造の採用により高圧ガスの 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。	シール材は交換必要 ろ板に歪みが生じることを 前提にろ室やシール構造を 設計する必要有
3	ろ材の選定	高温高圧環境下に耐えるろ材を選定する。	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)を採用する。 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する

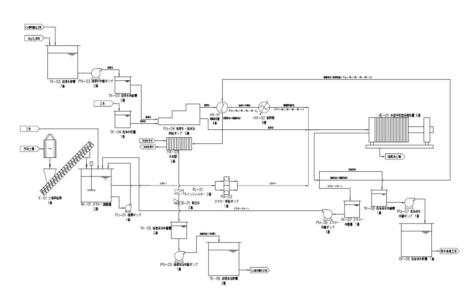
No	課題	内容	要素試験装置 による確認事項	スケールアップ に向けて(実機設計)
4	土壌ケーキ層形成方法の適性化	亜臨界水の通液を適切にできるように、 土壌ケーキ層形成方法を(ろ過圧力等)を確立する。	ろ過ケーキ形成後の高圧水通液時の差 圧は、ろ過圧力とほぼ同等となること を確認。 高圧水通液において致命的なショート パスが発生ししないことを確認。 亜臨界水通液において、差圧が低下す ることを確認 ケーキの圧密が進行するとケーキ内の 通液は不均等になることを確認	高圧フィルタープレスの標準設計圧力を考慮して、以下の設計要件とする。設計圧力:6MPa ろ過時圧力:1MPa 亜臨界水通液時圧力 入口圧力:5MPa 出口圧力を4MPa
(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・温度維持を基本とする。実機では空気による 断熱を想定する。
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)

• 工学的課題を考慮した設計により実機スケール装置が実現可能



ろ室合計容量1m³の試験機 (りんかい日産建設)

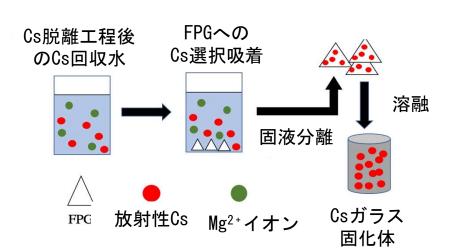
最大6m3/バッチスケールの高圧フィル タープレス装置がすでに存在 既存装置をベースに改造で対応可能



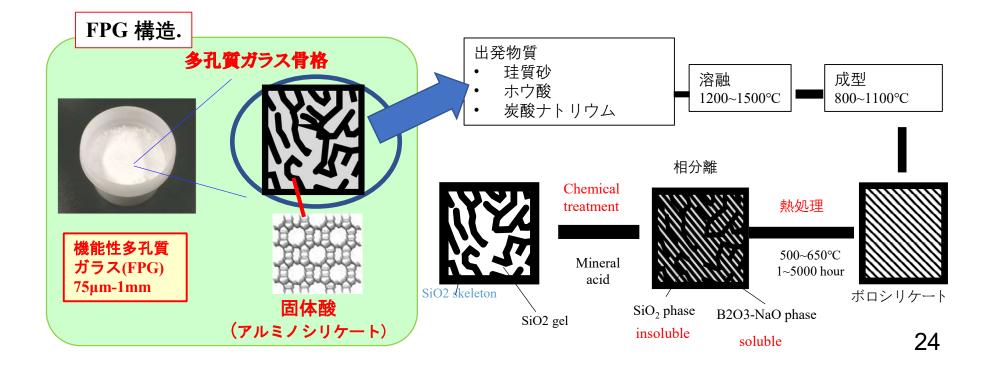
多室平板処理装置を用いた プロセスフローを構築

汚染土壌処理・高減容システムの評価

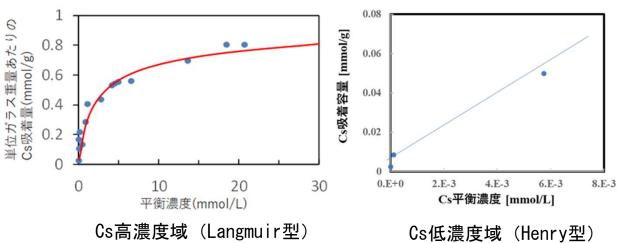
- ①固体酸含有多孔質ガラスを用いた土壌細粒物処理水からのCsガラス固化の実施
- ②Cs選択吸着性とガラス固化体作製に伴うCs揮発率・耐水性試験
- ③実機規模のガラス固化プロセスを想定した物質収支の計算と廃棄 物減容率1万分の1以下の達成



	<u> </u>	窒素吸着法	XRI	₹組成:	分析	
サンプ ル名	比表 面積 (m²/g)	細孔径 (nm)	細孔 体積 (cm³/g)	Na (%)	Al (%)	Si (%)
FPG	166	1.9	0.09	1.7	3.3	95



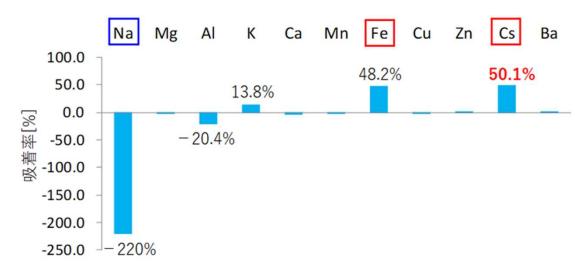
Cs吸着等温線



実土壌処理システム

	土壌C細粒物	土壌D
Cs脱離工 程のCs 回収液	7.5x10 ⁻³ mmol/L	2.9x10 ⁻³ mmol/L
FPGへの Cs吸着量	0.066mmol/g (8.8mg/g)	0.026mmol/g (3.4mg/g)

Cs選択吸着(11成分試験)



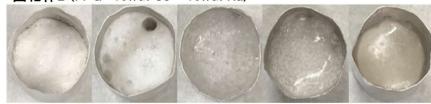
金属イオン濃度: 2mmol/L、溶液量: 10mL、液固比: 100 (10mL/0.1g-glass)、温度: 室温、振とう時間: 6時間

- 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。
- CsおよびFeの吸着率は、 約50%であり、これらの 元素を選択的吸着してい ることが分かった。

固化体A(FPG +10wt% Cs)



固化体B(FPG +10wt% Cs + 10wt% Na)



800℃ 900℃ 1000℃ 1100℃ 1200℃ 800°C~1200°Cで作成したガラス固化体

- Cs10w%を吸着させたガラス固化体を作製した。Na添加なしのガラス固化体が Cs保持率が高く、水への浸出率が低い。
- 加熱温度が1200℃まではCsの揮発は起こらず、安定的にCsを固定化できた。
- Na添加なしのガラス固化体の水へのCs 浸出率は低く(高耐水性)、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。

カラス固化体のCs保持率と水へのCs規格化浸出率

	ガラス固化体(A) (Na添加無し)							
加熱温度[℃]	Csの担持量 (XRF)	比表面積 [m²/g]	36d規格化浸 出量[g/m³]	平均浸出速度 [g/cm² d]	Csの担持量 (XRF)	比表面積 [m²/g]	36d規格化浸 出量[g/m³]	平均浸出速 度 [g/cm² 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

最終廃棄物(ガラス固化体)の体積減容率

- 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 (Mg²⁺) 濃度を用いたためにMgCl₂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ために廃棄物減容率は2000分の1に止まった。
- 下図のカラム試験結果及びX線回折 分析結果からMg²⁺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。
- 目標の廃棄物減容率10000分 の1は十分に達成可能

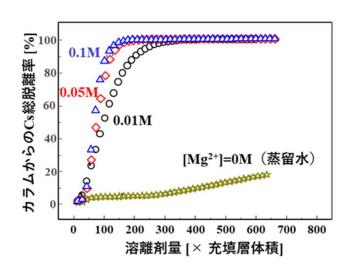
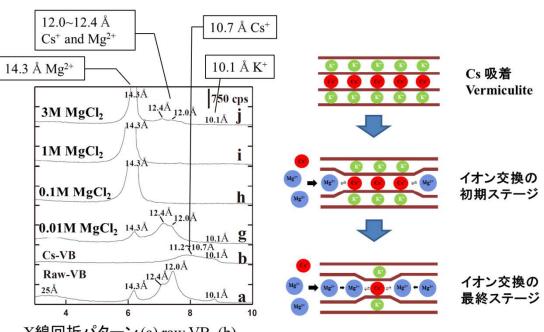


図14 サブテーマ 2 におけるカラムのCs脱離挙動に対する交換イオン(Mg²⁺)濃度の影響 (温度 250°C、溶離剤流速0.5mL/min)



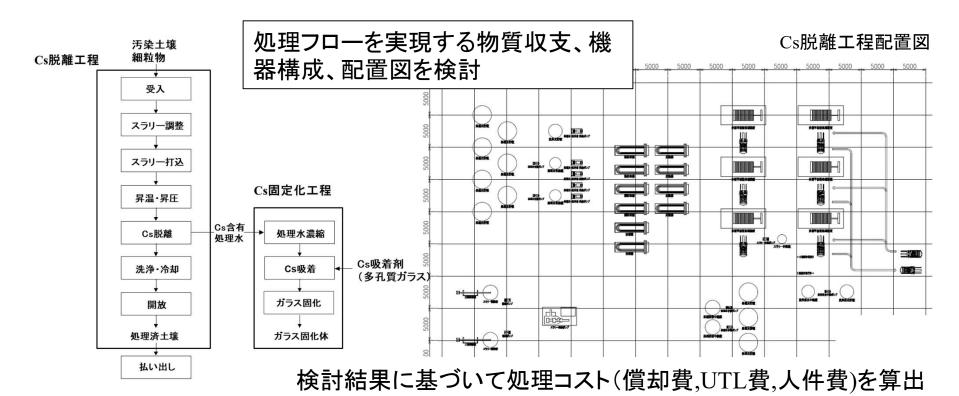
X線回折パターン(a) raw VB, (b) Cs-VB,(g)0.01M 処理, (h)0.1M 処理, (i) 1M 処理, (i) 3M 処理

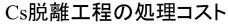
Vermiculite(Micro)

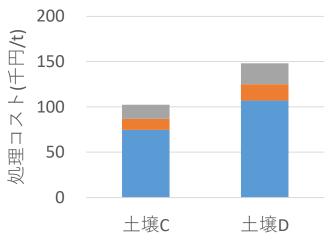
汚染土壌処理・高減容システムの評価

① 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する装置規模、物質収支、熱収支、放射能収支、二次廃棄物発生量、経済性の評価

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	



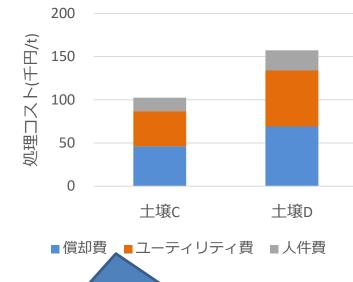




償却費が大半⇒処理速度向上、 装置大規模化により低減

■ユーティリティ費 ■人件費

Cs固定化工程の処理コスト



償却費と濃縮に係るユー ティリティ費が大半

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

他の除去土壌高度処理方法に対して一定の競争力のある処理コスト