

# スクラビング・フローテーションを用いた土壌洗浄法による放射性物質汚染土壌の効率的な浄化と減容化

毛利 光 男

福島県内の校庭と運動場の表層土壌を用いて、スクラビング・フローテーションを強化した土壌洗浄法による浄化と減容化に関する実験的な検討を行った。放射性Csは、砂～細砂分よりも土壌粒子径が小さく比表面積が大きい粘土・シルト分に偏在していた。分級処理（2段湿式フルイ＋サイクロン）のみによる除去率は試料によってバラツキが大きく66～87%であった。分級処理に加えて化学的な洗浄処理（スクラビング・フローテーション）を行った場合の除去率は試料間のバラツキが小さく90～96%であった。放射性物質汚染土壌についてもスクラビング・フローテーションを行うことで安定して90%以上の高い除去率が得られることが確認された。

キーワード：放射性物質汚染土壌，放射性セシウム（Cs），土壌洗浄，スクラビング・フローテーション，減容化，浄化

## 1. はじめに

2011年3月11日に発生した東北地方太平洋沖地震とそれに引き続いて発生した津波により、福島第一原子力発電所が大きな損傷を受け、大量の放射性物質が環境中に放出された。現在、環境放射能のほとんどを占めているのは、放射性Cs（ $^{134}\text{Cs}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ ）である。原子力発電所から放出された放射性Csはエアロゾルなどの形で広域に移流拡散し、降雨に溶けてイオンの形で降り注いだものと考えられている。降雨に伴って地上に降下した放射性Csは、市街地や農耕地の土壌と草木類、道路舗装面、森林・緑地の樹木の葉や樹皮、地表の落葉や腐葉土など雨に接触する媒体へ吸着・蓄積された。

環境省は、除染とは環境中にある放射性物質による被曝量を低減させる方法である「取り除く」、「遮蔽する」、及び「遠ざける」を組み合わせて対策を行うことであると定義し、除染によって人への追加被曝線量を年間1mSv以下にすることを長期的目標としている。広範囲な地域で放射性Csを含む表層土壌、側溝の汚泥、草木類や落葉を取り除くため、膨大な量の汚染土壌と廃棄物（環境省の試算によると福島県内で2800万 $\text{m}^3$ ）が集積することが予想される。除染によって発生する汚染土壌等は、各市町村の仮置き場で3年間保管された後、中間貯蔵施設へ搬出され、そこで30年間保管される。膨大な汚染土壌等を保管する中

間貯蔵施設の建設には、膨大な施設用地と莫大な建設費用が必要となる。このため、膨大な量の汚染土壌等を効率的に減容化する技術が強く望まれている。筆者は重金属類や鉱物油による汚染土壌を対象としたオンサイト型土壌洗浄プラント（処理実績：累積240万ton）の技術開発に従事してきたが、今まで培ってきた洗浄技術は放射性物質汚染土壌に対しても十分に適用可能であると考えている。

本稿では、放射性物質汚染土壌の効率的な浄化と減容化を目的として、福島県内の校庭と運動場の表層土壌を用いて、スクラビング・フローテーションを強化した土壌洗浄法の事前適用性試験を行った結果について報告する。実験に先立って、土壌における放射性Csの保持機構に関する文献を基に、土壌中の放射性Csの存在形態に関する考察を行った。これより、放射性Cs汚染土壌に対してはスクラビング・フローテーションを強化することが効果的であると考えた。事前適用性試験では最初にロードカーブ試験を行い、土壌粒子径と含有放射エネルギーの関係性を調べた。次にスクラビングと超音波による土壌粒子の表面摩擦による含有放射エネルギーの低減効果を調べた。この基礎的な知見を基に一連の土壌洗浄試験を実施し、スクラビング・フローテーションを用いた洗浄法が放射性物質汚染土壌の効率的な浄化と減容化にどのように寄与しているのかについて評価を行った。

## 2. 土壌における放射性 Cs の保持機構, 存在形態

土壌中では粘土鉱物や有機物の表面が負に荷電しているため、Cs<sup>+</sup>は、K<sup>+</sup>やCa<sup>2+</sup>などの陽イオンと同様に、この負電荷を中和する形で土壌表面に吸着する性質を有する<sup>1)</sup>。複数の文献<sup>2)~10)</sup>より考察された土壌における放射性 Cs の保持機構を図一1 (A) に、放射性 Cs 吸着粒子の存在形態を図一1 (B) に示す。

塚田ら<sup>5)</sup>は、土壌中の<sup>137</sup>Csをイオン交換画分、有機物結合画分、強固な結合画分(抽出残渣)に分類した。土壌中の<sup>137</sup>Csは、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>等の陽イオンと置き換わることができるイオン交換態が全体の10%、有機物結合態が20%、粘土鉱物等との強固な結合態が70%であると報告している。

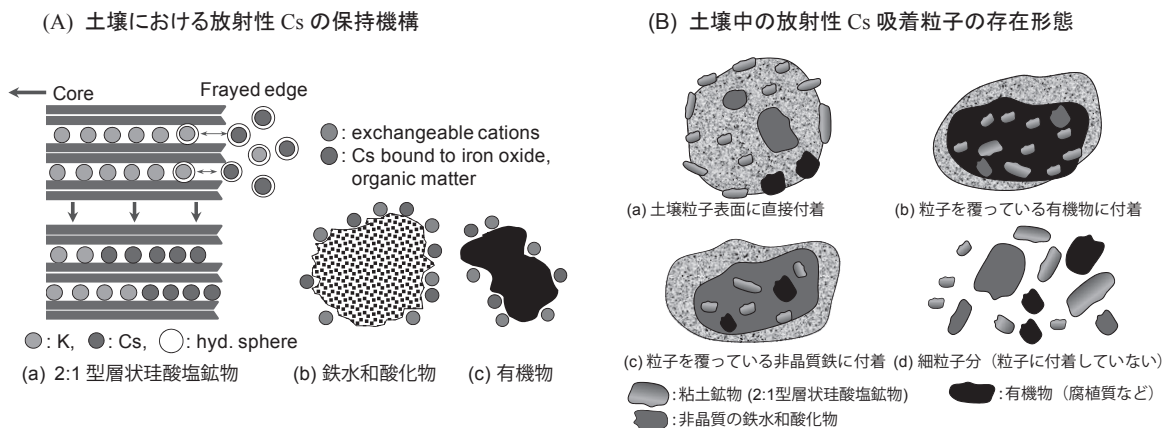
2:1型の粘土鉱物である雲母類による放射性 Cs の特異吸着に関しては、多数の研究が行われてきた<sup>2)~10)</sup>。

放射性 Cs は雲母類の風化によって部分的に膨潤した末端部 (frayed edge) の層荷電に特異的かつ非可逆的に吸着されること、土壌中の雲母類の含有量が少量 (1~2%) であっても大量の放射性 Cs を強く吸着できることがよく知られている<sup>7)</sup>。このため、強く吸着された放射性 Cs は、雨が降っても土壌表層に止まって下方へ移動しない。

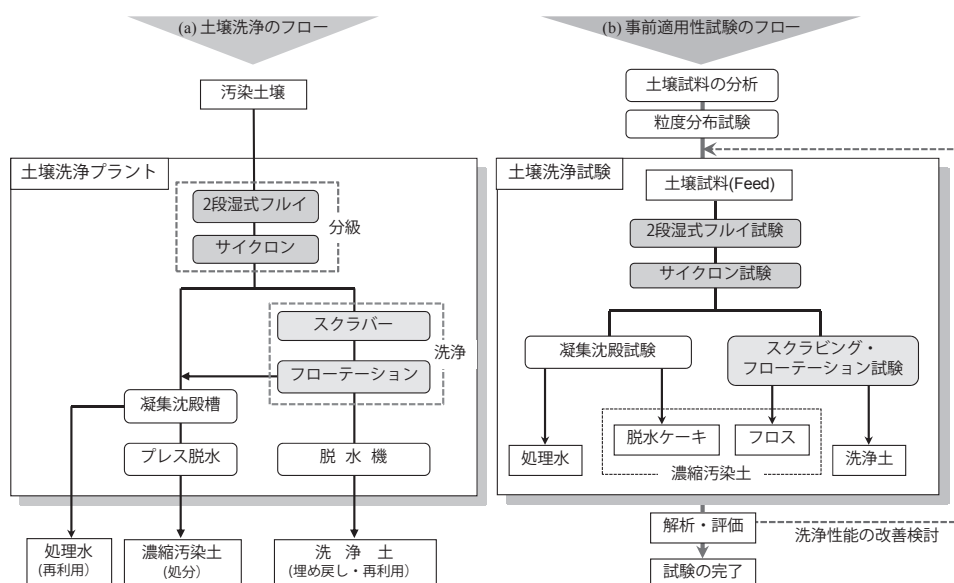
雲母類以外での放射性 Cs の土壌への吸着は、粘土鉱物による陽イオン交換、水和酸化鉄や腐植質などへの吸着等によって起きると考えられている。水和酸化鉄は、雲母類と異なり、Cs を固定ではなく吸着する<sup>7)</sup>。Cs の腐植質への吸着は一般的に弱い<sup>7)</sup>。

## 3. 土壌洗浄の処理フローとスクラビング・フローテーションの概要

土壌洗浄法は重金属類、鉱物油などの汚染物質の多



図一1 土壌における放射性 Cs の保持機構と土壌中の放射性 Cs 吸着粒子の存在形態



図一2 土壌洗浄と事前適用性試験の概要

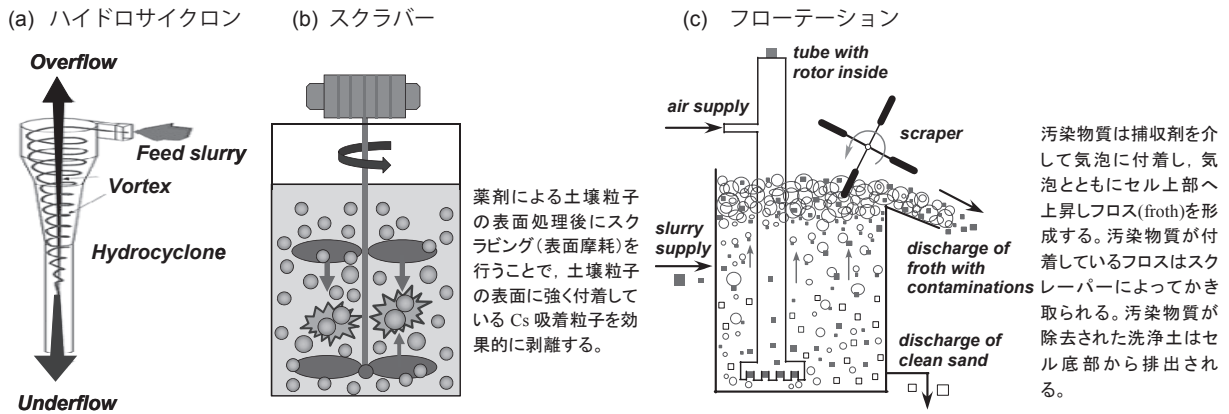


図-3 ハイドロサイクロン、スクラビング・フローテーション（スクラバー+フローテーション）の概要

くが砂～粗砂よりも細粒子分（粘土，シルト）に付着しやすいという性質を利用して，土壤から汚染物質を含有する細粒子分を分離，除去することによって土壤を浄化する技術である。放射性物質汚染土壤の場合も同様である。図-2 (a) に示した土壤洗浄法は鉱山技術と化学工学を基にしたものであり，主に2段湿式フルイとサイクロンによる分級プロセスと，スクラバーとフローテーションによる化学的な洗浄プロセスから構成されている。汚染土壤は，湿式フルイによって2 mm 以上の礫・粗砂を取り除いた後，サイクロン（図-3 (a)）によってオーバーフロー（細粒子分，概ね  $63\mu\text{m}$  以下）とアンダーフロー（砂・細砂分，概ね  $63\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ ）に分離される。アンダーフロー（砂・細砂分）は，スクラバー（図-3 (b)）において複数の薬剤により表面処理された後，スクラビング（表面摩耗）によって土壤粒子表面から汚染粒子が効果的に剥離される。続くフローテーション（図-3 (c)）において土壤中の汚染物質は，清浄な土壤粒子との表面性状の違いを利用して洗浄・分離される。フローテーションによって洗浄された砂・細砂分は，脱水機を経て再利用が可能な洗浄土となる。汚染物質が濃縮され

ている濃縮汚染土は脱水ケーキとして処分場（放射性物質汚染土壤の場合は中間貯蔵施設での保管後に最終処分施設）へ搬出される。

#### 4. ロードカーブ試験，表面摩耗試験

放射性物質汚染土壤の基礎的な知見を得るために，ロードカーブ試験とスクラビング・超音波による表面摩耗試験を行った。

##### (1) ロードカーブ試験

ロードカーブ試験とは，ステンレス製の金網篩いを用いて土壤試料を湿式で分級し，土壤粒子径と汚染物質の含有量（乾燥土）の関係を求める試験のことである。福島県内の校庭土壤に対してロードカーブ試験を行い，土壤粒子径と放射性Cs含有量（乾燥土の $^{134}\text{Cs} + ^{137}\text{Cs}$ ）の関係を調べた。元土の放射性Cs含有量が低濃度（7610～11350 Bq/kg）である2試料のロードカーブを図-4 (a) に，中～高濃度（41700～70620 Bq/kg）である4試料のロードカーブを図-4 (b) に示す。どの土壤試料についても放射性Csは，砂～

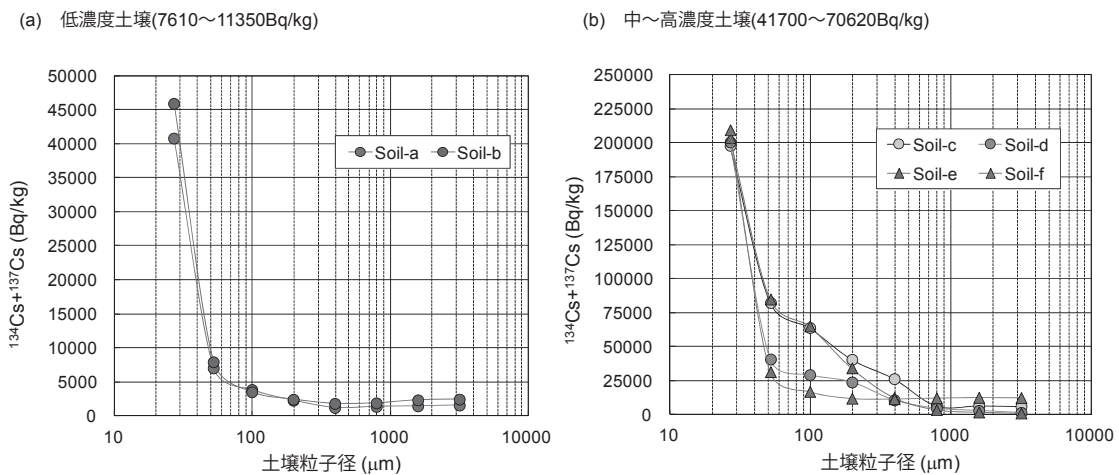


図-4 校庭土壤試料の含有放射エネルギーのロードカーブ

細砂分よりも土壌粒子径が小さく比表面積が大きな細粒子分（粘土・シルト）に偏在していることが認められた。前述したように、放射性Csの保持に寄与するのは、雲母類、粘土鉱物、水和酸化鉄、腐植質などであり、これらは粘土・シルト分によく含まれている。既往の知見と今回のロードカーブ試験の結果とは良く合致していると考えられる。

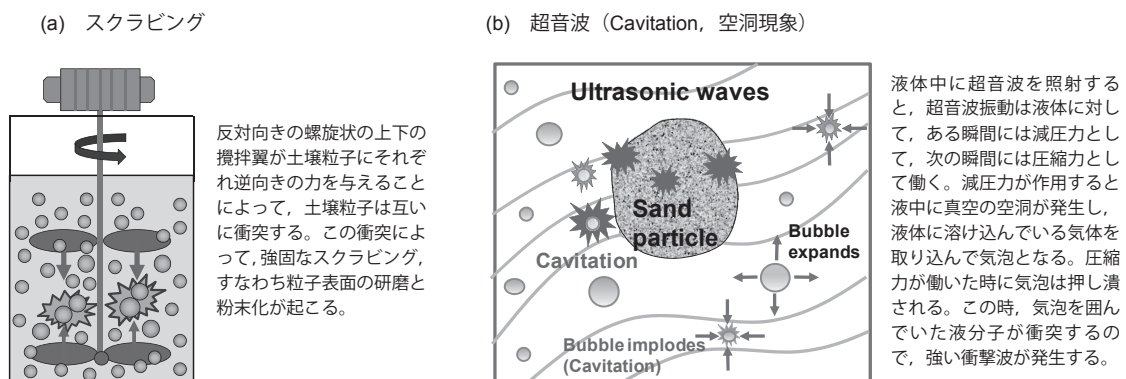
以上より、土壌洗浄の有効性、すなわち放射性Cs量の大部分を含有する粘土・シルト分を効率的に分離・除去することによって汚染土壌の含有放射エネルギーを大幅に低減できることが示唆された。

## (2) スクラビング・超音波による表面摩耗試験

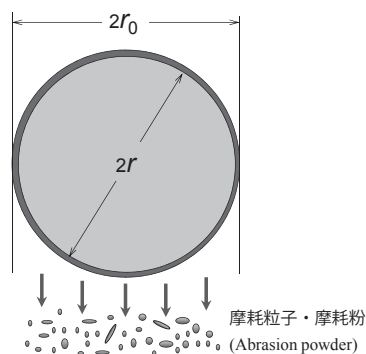
図一1 (b) からは、土壌粒子表面に付着している放射性Cs吸着粒子を土壌粒子表面から剥離させると、土壌粒子の含有放射エネルギーが大幅に低減することが期待される。この効果を把握するため、薬剤を用いないでスクラビングと超音波を用いて土壌粒子表面を摩耗し、粒子表面から放射性Cs吸着粒子を物理的に剥離する試験を行った。スクラビングでは、図一5 (a) に示すように土壌粒子を互いに衝突させることによって粒子表面を擦り合わせ、土壌粒子表面の摩耗、研磨を行った。超音波では、図一5 (b) に示すように超

音波のキャビテーション（空洞現象、超音波振動によって発生する小さな気泡（空洞）が潰れる時に強力な衝撃波を発生）によって土壌粒子表面の摩耗を行った。今回は湿式振動フルイ機を用いて、校庭土壌試料を $250\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ の粒子分に篩い分けた。スクラビング試験では、スクラバー試験機を用いて $250\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ の粒子分500 gr-dryに水330 mLを加えたセル内の試料に対して1400 rpm × 10分間のスクラビング（表面摩耗）を行った。超音波試験では、超音波発信機を用いて $250\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ の粒子分100 gr-dryと水1000 mLを入れた1Lガラス瓶に対して40 kHzの超音波を100分間照射した。

摩耗粒子発生率の定義、および摩耗粒子発生率と摩耗前後の粒子径との関係を図一6に示す。この関係式では、土壌粒子が球形であること、表面摩耗が均等に行われることを仮定している。スクラビング・超音波を用いた土壌粒子の表面摩耗（薬剤は無添加）による放射性Csの低減効果を図一7 (a) に示す。表面摩耗前後の土壌粒子径の比率と含有放射エネルギー低減率の関係を図一7 (b) に示す。図一7 (a) より、粒子量の5%を摩耗すると含有放射エネルギー低減率は約45%、10%を摩耗すると低減率は約70%であった。また、粒子量の15%以上を摩耗しても含有放射エネルギー低減率は80%



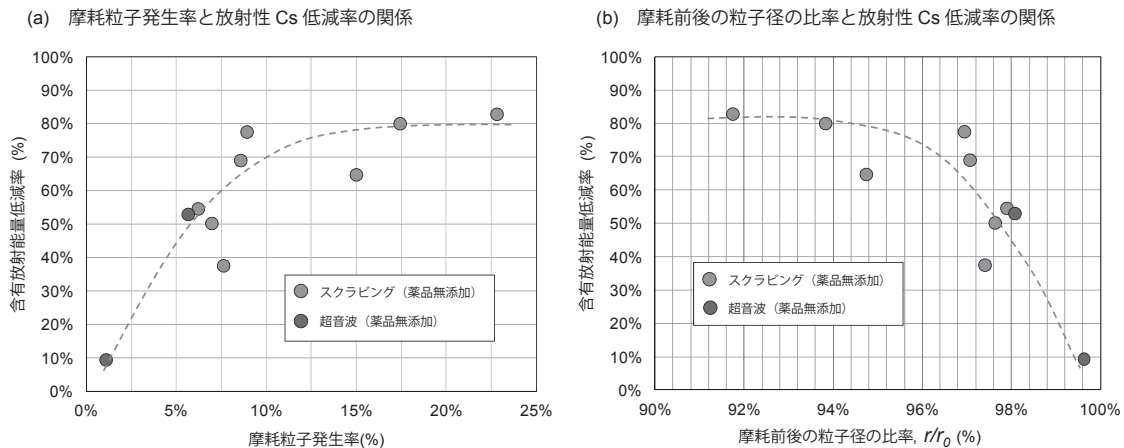
図一5 スクラビング、超音波による表面摩耗



$$\begin{aligned} \text{RAL} &= \frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{4/3\pi(r_0^3 - r^3)}{4/3\pi r_0^3} \\ &= 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \\ \therefore \frac{r}{r_0} &= \sqrt[3]{1 - \text{RAL}} \end{aligned}$$

摩耗粒子発生率：Rate of Abrasion Loss (RAL)  
 摩耗前の粒子径： $r_0$ 、 摩耗前の粒子体積： $V_0$   
 摩耗後の粒子径： $r$ 、 摩耗後の粒子体積： $V$

図一6 摩耗粒子発生率と摩耗前後の粒子径の関係



図一七 表面摩耗による放射性 Cs の低減効果

で止まった。図一七 (b) より、粒子量の 5% の摩耗は粒子径が元の 98% に、10% の摩耗は粒子径が元の 96.5% になることに相当する。これは、直径  $500\mu\text{m}$  の粒子の場合には表面の  $5\mu\text{m} \sim 8.8\mu\text{m}$  厚が削り取られるということを意味する。

以上より、土壤粒子表面を物理的（薬剤は無添加）に摩耗し、粒子表面から放射性 Cs 吸着粒子を剥離させることは、放射性 Cs の低減に効果的であることが認められた。一方、物理的な表面摩耗のみで放射性 Cs を大幅に低減させる場合には、多量の摩耗粒子が発生するという問題があることもわかった。このため、図一三 (b) に示したように、薬剤による土壤粒子の表面処理後にスクラビングを行うことで、土壤粒子表面に付着している放射性 Cs 吸着粒子を効果的に剥離し、かつ摩耗粒子の発生量を抑制することが合理的であると考えた。

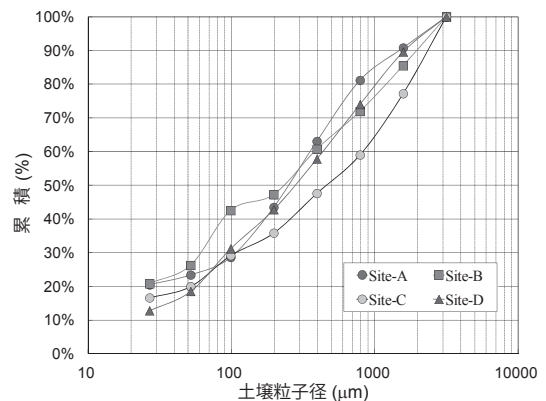
以下の土壤洗浄試験におけるスクラビング・フローテーションは、全て薬剤を添加して実験した。

### 5. 事前適用性試験

今回は 4 試料（小学校校庭土壤 × 3 試料，運動場土壤 × 1 試料）の事前適用性試験を行った。事前適用性試験のフローを図一二 (b) に示す。土壤洗浄試験は、主要プロセスである 2 段湿式フルイ，サイクロン，スクラビング・フローテーションのミニプラント試験機を用いて行った。本試験では、スクラビング・フローテーションを強化した土壤洗浄法の浄化と減容化の特性を実験的に把握することを目的とした。サイクロンのオーバーフローを主体とする洗浄排水を循環再利用するためには、良質な処理水を得る必要がある。このため、凝集沈殿試験を行い処理水の放射性 Cs 濃度の検討を行った。

### (1) 粒度分布試験

4 試料の粒度分布試験の結果を図一八に示す。4 試料の  $63\mu\text{m}$  以下の細粒子分の割合は 18 ~ 26% ，  $63\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$  の砂分の割合は 57 ~ 71% ，及び  $2 \sim 4\text{mm}$  の粗粒子分の割合は 9 ~ 23% であった。これらの 4 試料は、 $63\mu\text{m}$  以下の細粒子分の割合が小さいため、土壤洗浄に適した粒度構成であると判断された。



図一八 土壤試料の粒度分布（累積加積曲線）

### (2) 土壤洗浄試験

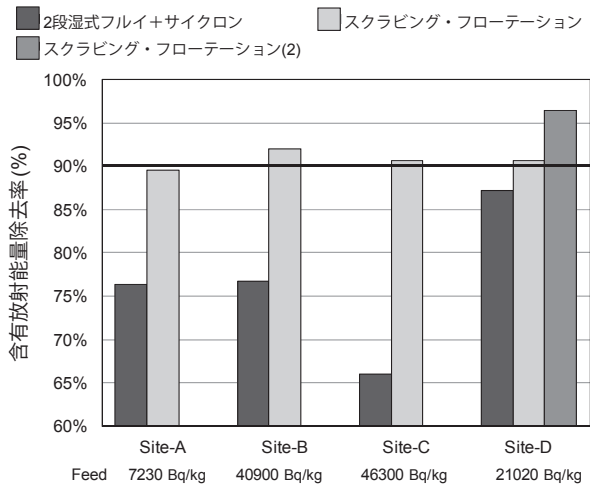
4 試料の洗浄試験の結果を表一に示す。表一には、分級処理（2 段湿式フルイ + サイクロン）のみの場合と分級処理に続いて洗浄処理（スクラビング・フローテーション）を行った場合の浄化効果と減容率を比較するために、それぞれの場合の含有放射能，除去率，及び減容率を示した。除去率は、元土（Feed）の含有放射能に対する除去された含有放射能の割合を示している。減容率は、元土（Feed，乾燥重量）に対する洗浄土（乾燥重量）の割合を示している。

図一九に分級処理のみの場合と分級処理に続けて洗浄処理を行った場合の含有放射能の除去率を示す。分級処理のみによる除去率は試料によってバラツキが大きく Site-A 試料で 76% ， Site-B 試料で 77% ，

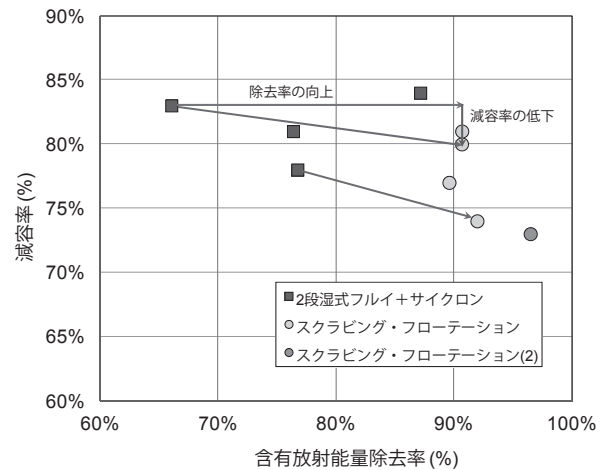
表一 放射性物質汚染土壌の土壌洗浄試験の結果

| 試料名        | Feed<br>$^{134}\text{Cs} + ^{137}\text{Cs}$<br>(Bq/kg) | 分級処理<br>(2段湿式フルイ+サイクロン)                        |            |            | 洗浄処理<br>(スクラビング・フローテーション)                      |            |            | 凝集沈殿処理   |           | 採取場所 |
|------------|--|--|------------|------------|--|------------|------------|--|-----------|------|
|            |  | $^{134}\text{Cs} + ^{137}\text{Cs}$<br>(Bq/kg) | 除去率<br>(%) | 減容率<br>(%) | $^{134}\text{Cs} + ^{137}\text{Cs}$<br>(Bq/kg) | 除去率<br>(%) | 減容率<br>(%) | $^{134}\text{Cs} + ^{137}\text{Cs}$<br>(Bq/kg) | pH<br>(-) |      |
| Site-A     | 7200   | 1710   | 76%        | 81%        | 750  | 90%        | 77%        | < 10   | 7.5       | 小学校  |
| Site-B     | 40900  | 9520   | 77%        | 78%        | 3290   | 92%        | 74%        | < 10   | 7.6       | 小学校  |
| Site-C     | 46300  | 15730  | 66%        | 83%        | 4330   | 91%        | 80%        | < 10   | 7.8       | 小学校  |
| Site-D (1) | 21000  | 2700   | 87%        | 84%        | 1960   | 91%        | 81%        | < 10   | 7.8       | 運動場  |
| Site-D (2) | 〃  | 〃  | 〃          | 〃          | 740  | 96%        | 73%        | -  | -         | 〃    |

※ Site-D (2) のスクラビング・フローテーションは、Site-D (1) よりもフロスの発生量が大きくなる条件で行った。



図一 9 分級処理のみの場合と洗浄処理を追加した場合の含有放射エネルギーの除去率



図一 10 含有放射エネルギー除去率と減容率の関係

Site-C 試料で 66%，Site-D 試料で 87% であった。分級処理に加えて洗浄処理を行った場合の除去率は試料間のバラツキが小さく 4 試料とも 90～92% であった。Site-A～Site-C の土壌試料については化学的な洗浄処理を追加することによって、含有放射エネルギー除去率は 66～77% から 90～92% へと 14～25% も大幅に改善された。一方、Site-D の土壌試料については通常の洗浄処理を追加しても、除去率は 87% から 91% へと 4% しか改善されなかった。Site-D の土壌試料については、フロス発生量が大きくなる条件での洗浄処理を別途行ったところ、除去率は 87% から 9% 向上し 96% となった。

以上より、放射性物質汚染土壌についても分級処理だけでなく、スクラビング・フローテーションを行うことで安定して 90% 以上の高い除去率が得られることが確認された。

図一 10 に含有放射エネルギー除去率と減容率との関係を示す。分級処理 (2 段湿式フルイ+サイクロン) のみよりも洗浄処理 (スクラビング・フローテーション) を追加することによって除去率が大幅に向上する反面、減容率が多少低下することが認められた。今回の 4 試料については、分級処理のみの減容率は 78～

84% であり、分級処理+洗浄処理の減容率は 73～81% であった。薬剤を用いない物理的な表面摩擦 (4. (2) を参照) に比べて、洗浄薬剤を使用するスクラビング・フローテーションでは、濃縮汚染土となる摩擦粒子の発生量が少ないこと、すなわち減容率の低下が僅かであることが認められた。

さらに減容化を進めるためには、スクラビングによって発生する剥離粒子や摩擦粒子の中から、放射性 Cs 吸着粒子を選択的に分離する「フローテーションの選択性」を一段と強化する必要がある。フローテーションの選択性が良好な場合には、放射性 Cs の高い除去率と高い減容率の両方を満足させることが可能となる。この検討結果については、別途報告する予定である。

フローテーション試験の一例を写真一 1 に示す。写真表面に見えるのはフロス (汚染粒子を表面に付着した気泡) であり、このフロスには放射性 Cs が高濃度で含まれていた。フロス付着物を X 線回折 (XRD) で分析したところ、放射性 Cs を強く吸着することが知られている金雲母 (phlogopite) が多く含まれ、他に蛭石 (vermiculite)、石英 (quartz)、カオリナイト (kaolinite)、インド石 (indialite) などが含まれて



写真-1 フローテーション試験の状況

いた。約6%含まれている鉄 (Fe) は非晶質の化合物形態で含まれていると考えられた。

### (3) 凝集沈殿試験

サイクロンのオーバーフローの凝集沈殿試験を行ったところ、無色透明の清澄感のある処理水が得られた。凝集剤には、無機凝集剤 (PAC, 硫酸バンド) と高分子凝集剤 (ノニオン系, アニオン系) の両方を用いた。表-1 に示すように、4 試料とも処理水の放射性 Cs 濃度は定量下限値未満 (< 10 Bq/kg) であった。凝集沈殿試験から、放射性物質汚染土壌の洗浄処理において土壌中の放射性 Cs が水にほとんど溶出しないこと、および処理水の循環再利用が十分可能であることが確認された。

## 6. おわりに

今回の一連の実験的検討より、土壌洗浄によって放射性物質汚染土壌の浄化・減容化が効率的に行えること、単なる分級処理だけではなく、スクラビング・フ

ローテーションを行うことで安定して90%以上の高い含有放射線除去率が得られることが判明した。

今後は、放射性物質汚染土壌の洗浄処理の取り組みを推進し、放射性物質汚染土壌の浄化・減容化に貢献する所存である。

JCMA

#### 《参考文献》

- 1) ㈱日本土壌肥科学会：土壌・農作物等への原発事故影響 WG, セシウム (Cs) の土壌でのふるまいと農作物への移行, <http://jssspn.jp/info/nuclear/cs.html>, pp.1-2.
- 2) Bostick, B. C., Vairavamurthy, M. A., Karthikeyan, K. G., and Chorover, J.: Cesium adsorption on clay minerals: An EXAFS Spectroscopic investigation, *Environmental Science & Technology*, Vol.36, No.12, pp.2670-2676, 2002.
- 3) Sawhney, B. L.: Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: A review, *Clays and Clay Minerals*, Vol.20, pp.93-100, 1972.
- 4) 山口紀子ら：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, Vol.31, pp.75-129, 2012.
- 5) Tsukada, H., Takeda, A., Hisamatsu, S., and Inaba, J.: Concentration and specific activity of fallout <sup>137</sup>Cs in extracted and particle-size fractions of cultivated soils, *Journal of Environmental Radioactivity*, Vol.99, No.6, pp.875-881, 2008.
- 6) Schulz, R. K., Overstreet, R., Barshad, I.: On the Soil Chemistry of Cesium 137, *Soil Science*, Vol.89, Issue 1, pp.16-27, 1960.
- 7) US EPA: Understanding variation in partition coefficient, K<sub>d</sub>, values, Volume II: Review of geochemistry and available K<sub>d</sub> values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (<sup>3</sup>H), and Uranium, EPA 402-R-99-004B, pp.2.1-2.3, pp.5.16-5.21, pp.D.9-D.19, 1999.
- 8) Cornell, R. M.: Adsorption of cesium on minerals: a review, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol.171, No.2, pp.483-500, 1993.
- 9) Rosso, K. M., Rustad, J. R., and Bylaska, E. J.: The Cs/K Exchange in Muscovite interlayers, An ab initio treatment, *Clays and Clay Minerals*, Vol.49, No.6, pp.500-513, 2001.
- 10) Jackson, M. L.: Interlayering of Expansible Layer Silicates in Soils by Chemical Weathering, *Clays and Clay Minerals*, Vol.11, pp.29-46, 1962.

#### 【筆者紹介】

毛利 光男 (もうり みつお)

清水建設㈱

エンジニアリング事業本部 土壌環境事業部

主査



この報文は「平成24年度 建設施工と建設機械シンポジウム」において、論文賞を授与されました (JCMA 報告…p.84 参照) が、原文とは一部異なる表現をしてあります。