2. 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

清水建設株式会社	○ 毛利	光男
11	土田	充
11	中嶋	卓磨

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 (¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs)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 策を行な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が集積 することが予想される。このため、これらの除去 物を効率的に減容化する技術が強く望まれている。

土壌洗浄法は重金属類,鉱物油などの汚染物質 の多くが砂〜粗砂分よりも細粒子分(粘土・シル ト)に付着しやすいという性質を利用して,土壌 から汚染物質を含有する細粒子分を分離,除去す ることによって土壌を効率的に浄化・減容化する 技術である。同様に,放射性 Cs が砂〜細砂分より も粘土・シルト分に偏在している場合には,土壌 洗浄法によって放射性物質汚染土壌の浄化と減容 化をかなり効率的に行えると考える。

本論文は、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浄化と減容化の特性を実験的 に検討したものである。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 の存在形態について考察した。 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。

土壌洗浄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能量の関係を調べた。 次にスクラビングと超音波による土壌粒子の表面 摩耗による含有放射能量の低減効果を調べた。こ の基礎的な知見を基に一連の洗浄試験を行ない, 本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を評価した。

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^+ は、 K^+ や Ca^{2+} 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¹⁾。複数の文献^{2)~10)}より考察 された土壌における放射性 Cs の保持機構を図-1 に、放射性 Cs 吸着粒子の存在形態を図-2 に示す。



塚田ら⁵⁾は、土壌中の¹³⁷Cs 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¹³⁷Cs は、K⁺、NH₄⁺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、多数の研究が行なわれて きた $^{2)\sim10}$ 。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 $^{7)}$ 。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⁷⁾。Cs の腐植質への吸着は一般的に弱 い⁷⁾。有機物に由来する負電荷に保持された Cs⁺ は他の陽イオンによって置換される場合がある。

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

従来の洗浄フローの一部を強化した処理フロー を図-3 に示す。土壌洗浄プラントへ運ばれた汚染 土壌は、ストックヤードに仮置きされる。汚染土 壌は重機によってストックヤードから受け入れバ ンカーへ順次投入される。受け入れバンカーに投 入された汚染土壌は、湿式フルイにより 2mm 以上 の礫・粗砂を取り除いた後、ハイドロサイクロン (図-4(a))によって細粒子分(粘土・シルト)と 砂・細砂分に分離される。一般的に汚染物質はそ の多くが細粒子分に付着・吸着しているため、細 粒子分を分級することによって、砂・細砂分から 汚染物質を効率良く分離、除去することができる。 砂・細砂分は、スクラバー(図-4(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)によって土壌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 -4(c))において土壌中の汚染物質は,清浄な土壌 粒子との表面性状の違いを最大限利用して洗浄・ 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,スパイラルと脱水サイクロンを 経て再利用が可能な洗浄処理土となる。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(放射性物質汚染土壌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。



図-4 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

4. ロードカーブ試験,表面摩耗試験

放射性物質汚染土壌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 よる表面磨耗試験を行った。

4.1 ロードカーブ試験

今回は、福島県内の校庭土壌に対して、湿式分 級によるロードカーブ試験を行い、土壌粒子径と 含有放射能量(乾燥土の¹³⁴Cs+¹³⁷Cs)の関係を調べ た。元土の含有放射能量が低濃度(7610~11350 Bq/kg)である2試料のロードカーブを図-5(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-5(b)に示す。どの土壌試料につい ても放射性 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な粘土・シルト分に偏在し 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・シルト分に多く含まれて 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,放射性物質汚染土壌の浄化・減容化に 対して土壌洗浄法が十分に適用可能であることが 判明した。

4.2 スクラビング・超音波による表面摩耗試験

図-2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能量が大幅に低減することが 期待される。このため、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。

湿式振動フルイ機を用いて,校庭土壌試料を 250µm~2mm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 250µm~ 2mmの粒子分 500gr-dry に水 330mL を加えたセル 内の試料に対して 1400rpm×10 分間のスクラビン グ(表面摩耗)を行なった。超音波試験では,超 音波発信機を用いて 250µm~2mmの粒子分 100gr-dryと水1000mLを入れた1L ガラス瓶に対し て 40kHz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-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 耗が均等に行な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-7(a)に示す。表面摩耗前後の土壌粒子径の比 率と含有放射能量低減率の関係を図-7(b)に示す。

図-7(a)より, 粒子量の 5%を摩耗すると含有放射能量低減率は約 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能量低減率は 80%で止まった。

図-7(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 500µm の粒子の場 合には表面の 5µm~8.8µm 厚が削り取られるとい うことを意味する。





(b) 中~高濃度土壌(41700~70620Bq/kg)







図-6 摩耗粒子発生率と摩耗前後の粒子径の関係



以上より、土壌粒子表面を物理的(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 を大幅に低減する場合には、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-4(b)に示したように、薬剤に よる土壌粒子の表面処理後にスクラビングを行う ことで、土壌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。

以下の土壌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. 土壤洗浄試験

土壌洗浄試験は、主要プロセスである2段湿式 フルイ、ハイドロサイクロン、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 なった。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壌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。ハイド ロ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。

5.1 土壤洗浄試験

今回は4試料(小学校校庭土壌×3試料,運動場 土壌×1試料)の土壌洗浄試験を行なった。

4 試料の粒度分布試験の結果を図-8 に示す。4 試料の 63µm 以下の細粒子分の割合は 18~26%, 63µm~2mm の砂分の割合は 57~71%,及び 2~ 4mm の粗粒子分の割合は 9~23%であった。これ らの 4 試料は、細粒子分の割合が小さいため、土 壌洗浄に適した粒度構成であると判断された。

4 試料の洗浄試験の結果を表-1 に示す。表-1 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 有放射能量、除去率、及び減容率を示した。

図−9 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放射性 Cs の除去率を示 す。除去率は、元土(Feed)の含有放射能量に対する 除去された含有放射能量の割合を示している。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%, 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、放射性 Cs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なったところ、 除去率は87%から9%向上し96%となった。



試料名	Feed	eed 分級処理(₂ 段湿式フルイ+サイクロン)		洗浄処理(スクラビング・フローテーション)			凝集沈殿処理			
	134Cs+137Cs	¹³⁴ Cs+ ¹³⁷ Cs	除去率	減容率	¹³⁴ Cs+ ¹³⁷ Cs	除去率	減容率	¹³⁴ Cs+ ¹³⁷ Cs	pH	採取場所
	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(%)	(%)	(Bq/kg)	(%)	(%)	(Bq/kg)	()	
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%			"

90%

表-1 放射性物質汚染土壌の土壌洗浄試験の結果

※ 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なった。





図-9 分級処理のみの場合と洗浄処理を追加した場合 の含有放射能量の除去率



写真-1 フローテーション試験の状況

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

図-10 に含有放射能量除去率と減容率との関係 を示す。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。分級処 理(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耗(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耗粒 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耗粒子の中から、 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-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)が主成 分であり,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。

5.2 凝集沈殿試験

ハイドロサイクロンのオーバーフローの凝集 沈殿試験を行なったところ,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(<10Bq/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. まとめ

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 洗浄法の浄化効果と減容率に関する実験的な検討 を行った。主要な結果を以下に要約する。

- (1) 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な粘土・シルト分に偏 在していた。
- (2) 土壌粒子表面を物理的(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 った。しかし,物理的な表面摩耗のみで放射 性 Cs を低減する場合には,多量の摩耗粒子が 発生するという問題があることも判明した。
- (3) このため,薬剤による土壌粒子の表面処理後 にスクラビングを行うことで、土壌粒子表面 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判断した。
- (4) 分級処理(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。放射能汚染土壌に ついてもフローテーションを行なうことで安 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。
- (5) 分級処理のみよりも洗浄処理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(減容率は,元土(乾燥重量)に対する洗浄土(乾燥重量)の割合)が多少低下した。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。

(6) ハイドロサイクロンのオーバーフローの凝集 沈殿処理水の含有放射能量は定量下限値未満 (<10 Bq/kg)であった。放射性物質汚染土壌の 洗浄処理において,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。

参考文献

- (社)日本土壌肥料学会: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.
- 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.
- Sawhney, B. L. : Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: A review, *Clays and Clay Minerals*, Vol.20, pp.93-100, 1972.
- 石川奈緒,内田滋夫,田上恵子:放射性セシウムの水田 土 壌 への 収着 挙動における粘土鉱物の影響, Radioisotopes, Vol.56, No.9, pp.519-528, 2007.
- Tsukada, H., Takeda, A., Hisamatsu, S., and Inaba, J. : Concentration and specific activity of fallout ¹³⁷Cs in extracted and particle-size fractions of cultivated soils, *Journal of Environmental Radioactivity*, Vol.99, No.6, pp.875-881, 2008.
- 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, Kd, values, Volume II : Review of geochemistry and available Kd values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium(³H), and Uranium, EPA 402-R-99-004B, pp.2.1-2.3, pp.5.16-5.21, pp.D.9-D.19, 1999.
- Cornell, R. M. : Adsorption of cesium on minerals: a review, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol.171, No.2, pp.483-500, 1993.
- 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.
- 11)毛利光男,土田充,保坂幸一,馬場直紀,中嶋卓磨:土 壌洗浄による放射性物質汚染土壌の浄化・減容化,第18 回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 (CD-ROM), S1-12, pp.55-58, 2012.
- 12)毛利光男,貫上佳則:改良BCR逐次抽出法による鉛・フ ッ素汚染土壌の形態分析と土壌洗浄の処理特性解析,土 木学会論文集G, Vol.64, No.4, pp.314-326, 2008.