

土壌浄化に貢献する汚染物質の除去・分解・封じ込め技術

Soil Remediation Technologies for Removal, Decomposition, and Confinement of Contaminated Materials

三倉 通孝

金子 昌章

竹内 努

■ SASOH Michitaka

■ KANEKO Masaaki

■ TAKEUCHI Tsutomu

環境への様々な化学物質の影響が顕在化しているなかで、汚染された環境の回復技術が求められている。

東芝は、これまで原子力分野で培ってきた放射性廃棄物処理の技術を活用し、新たな土壌浄化技術として汚染物質の除去・分解・封じ込め技術の開発を進めている。除去技術では、福島第一原子力発電所の事故に伴う放射性核種であるセシウム (Cs) の汚染土壌に対し、シュウ酸溶液を用いた放射性Csの除去技術 SARRY-Soil™を開発し、オフサイト除染に有効であることを実証した。分解技術では、工場などで洗浄用溶剤として用いられていた揮発性有機炭素化合物 (VOC: Volatile Organic Compounds) に汚染された土壌や地下水に対し、過硫酸塩と鉄系触媒を用いた分解技術を開発し、短時間でVOCを分解できることを確認した。封じ込め技術では、広範囲の汚染土壌に対してフッ素やヒ素などの地下水への溶出を封じ込める技術を開発し、酸化マグネシウム系鉱物が有効であることを確認した。

The effects of various chemical substances on the Earth's environment have become a critical issue in recent years, giving rise to a strong need for technologies to restore contaminated sites.

Toshiba is promoting the development of soil remediation technologies for the removal, decomposition, and confinement of contaminated materials, taking advantage of its radioactive waste disposal technologies cultivated through its experience in the nuclear field. These include (1) SARRY-Soil™, a technology using an oxalic acid solution to remove radioactive cesium (Cs) from soil, whose effectiveness in offsite decontamination work has been verified through the treatment of soil contaminated as a result of the accident at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station; (2) a technology to decompose volatile organic compounds (VOCs) in contaminated soil and groundwater using a persulfate compound and an iron-based catalyst, which makes it possible to perform processing within a short time; and (3) a technology using magnesium oxide minerals as insolubilizing agents to confine fluoride and arsenic in widely contaminated soil so that they are not eluted into groundwater.

1 まえがき

東芝はこれまで、原子力発電所などから発生する放射性廃棄物の最終処分を見据えた減容処理や固化処理に関する技術開発を行ってきた。

減容処理では、放射性核種に汚染された配管などから放射性核種を除去する除染技術や、廃液中の有機物を二酸化炭素 (CO₂) などに無機化する分解技術などを開発してきた。また固化処理では、放射性廃棄物の放射性核種を固化体中に閉じ込めるための吸着材及びその固定化機構について技術的な知見を深めてきた。

福島第一原子力発電所の事故により、放出された放射性核種であるセシウム (Cs) で汚染された土壌が福島県内外で大量に発生した。現在、汚染土壌を剥ぎ取って、フレキシブルコンテナバックに保管する除染作業が進められている。しかし、汚染土壌からの放射性Csそのものの除去や、回収、減容など、最終処分を見据えた処理が求められている。

一般の化学物質の環境汚染としては、揮発性有機炭素化合物 (VOC: Volatile Organic Compounds) や重金属などによる土壌や地下水などへの汚染がある。VOCの土壌や地下水

への汚染に対する対策としては、地下水をくみ上げて曝気 (ばっき) させる揚水工法が多く用いられている。しかし、この工法では浄化期間が長く掛かることから、できるだけ早く浄化できる技術が求められている。また、重金属などの汚染土壌への対策は、剥ぎ取りや土壌交換が多く行われているが、処理コストの観点から、現地での封じ込め技術が有利と考えられる。

当社は、これまで原子力分野で培ってきた放射性廃棄物処理の技術を活用し、新たな環境浄化技術として“放射性Cs汚染土壌の除去技術”、“土壌・地下水中のVOC分解技術”、及び“土壌中の重金属などの封じ込め技術”の開発を進めている。ここでは、これら三つの技術に対する研究開発の成果について述べる。

2 放射性Cs汚染土壌の除去技術

2.1 放射性Cs汚染土壌とシュウ酸処理

土壌中の放射性Csは、これまでの研究の成果から、特に細粒の粘土鉱物に多く吸着していることが明らかになった⁽¹⁾。また、放射性Csは、粘土の層状構造の表層や層間に取り込ま

れていると推察されている。

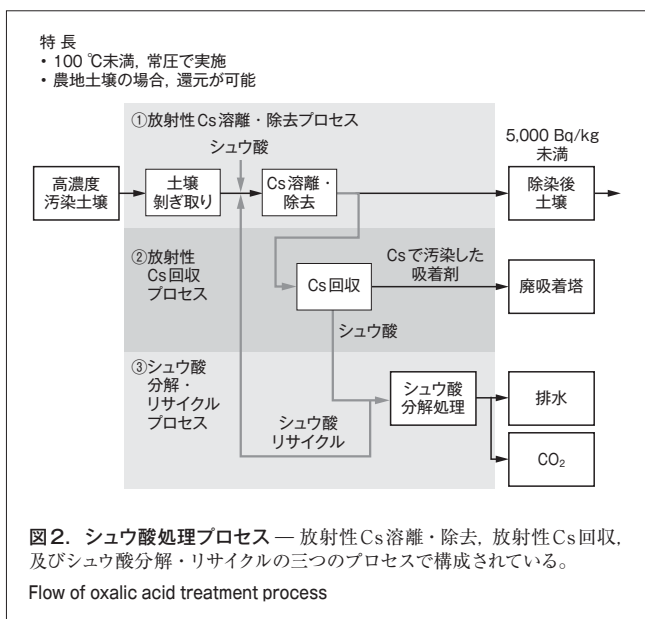
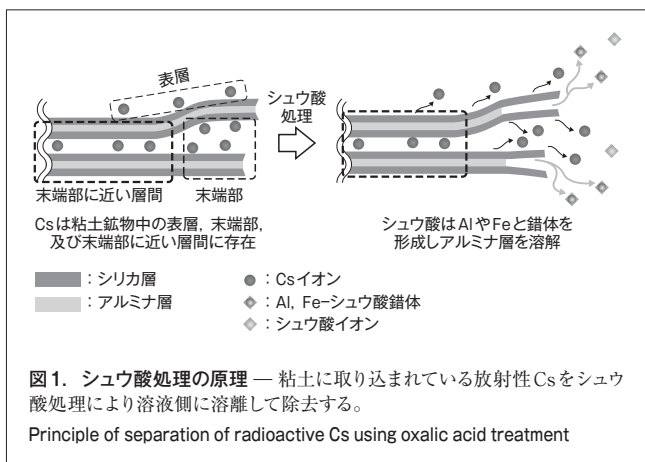
当社は、常圧及び100℃未満のシュウ酸を用いて放射性Csを汚染土壌から溶離、回収するとともに、シュウ酸をリサイクルすることで2次廃棄物の発生量を低減させる放射性Cs除去技術を開発してきた。

シュウ酸処理の原理を図1に示す。シュウ酸処理は、粘土の構成元素であるアルミニウム (Al) や、鉄 (Fe) などと錯体を形成しやすいシュウ酸を用い、粘土鉱物の層状構造を壊すことで表層や層間に吸着している放射性Csを溶液側に溶離する方法である。

2.2 シュウ酸処理プロセス^{(2), (3)}

シュウ酸処理プロセスを図2に示す。シュウ酸処理プロセスは、土壌からの放射性Cs溶離・除去、放射性Cs回収、及びシュウ酸分解・リサイクルから構成されている。

放射性Csを回収した後のシュウ酸溶液の量は有限であるが、再度汚染土壌からの放射性Csの溶離液としてリサイクル

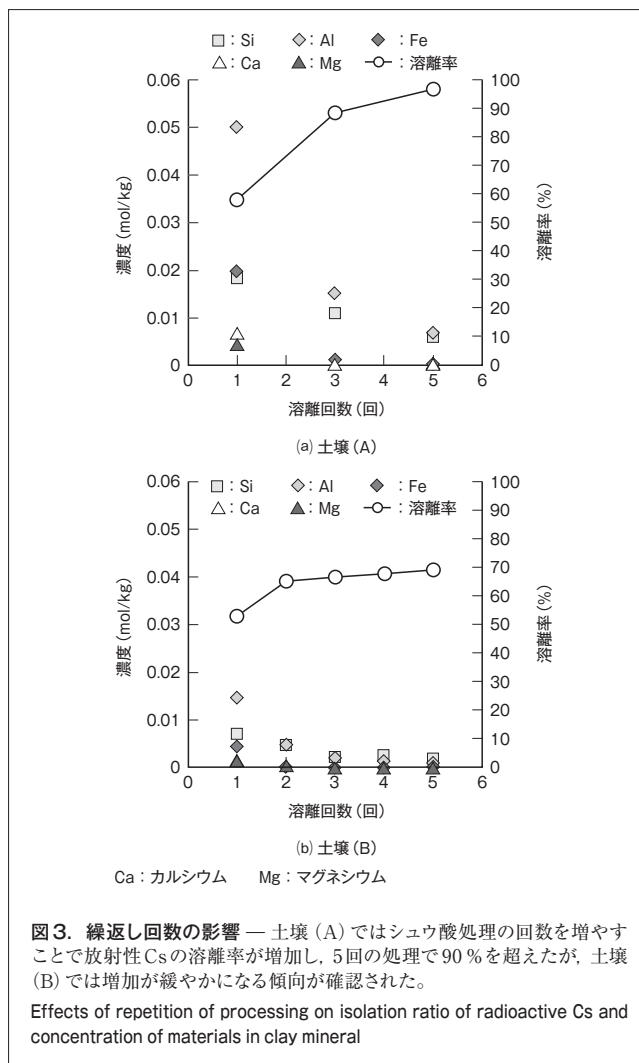


することができる。また、土壌中に残存するシュウ酸は土壌中の微生物によって分解されるため、シュウ酸処理後の土壌は、放射能濃度が規制基準濃度以下であれば、再利用も可能である。

シュウ酸濃度0.5 mol/L、温度95℃、液固比50 mL/g、及び溶離時間1 hの条件で、シュウ酸処理回数をパラメータとした場合の放射性Csの溶離率変化を図3に示す。

シュウ酸処理回数を増やすことによって、放射性Csの溶離率が増加する傾向を確認したが、土壌 (A) では処理回数5回で溶離率が90%に達するのに対し、土壌 (B) では処理回数2回以上から溶離率の増加が緩やかになる傾向にあった。また、土壌 (B) に比べ、土壌 (A) のほうがシュウ酸処理溶離液中のケイ素 (Si) や、Al、Feの溶解濃度が2倍以上高いことを確認した。

これらのことから、シュウ酸処理による粘土鉱物層の溶解率が高い傾向にある土壌は、放射性Csの溶離率も高くなると推察される。また、土壌の採取場所や種類によっては、シュウ酸処理回数を増加しても溶離率はあまり増加しない土壌もあることが確認できた。





(a) モバイル型 SARRY-Soil™



(b) 実証実験の様子

図4. モバイル型 SARRY-Soil™ — トレーラ2台に積載できる装置で、1回当たり数十kgから百kg程度の汚染土壌を処理できる。

Mobile type SARRY-Soil™ system

2.3 シュウ酸処理装置の概要

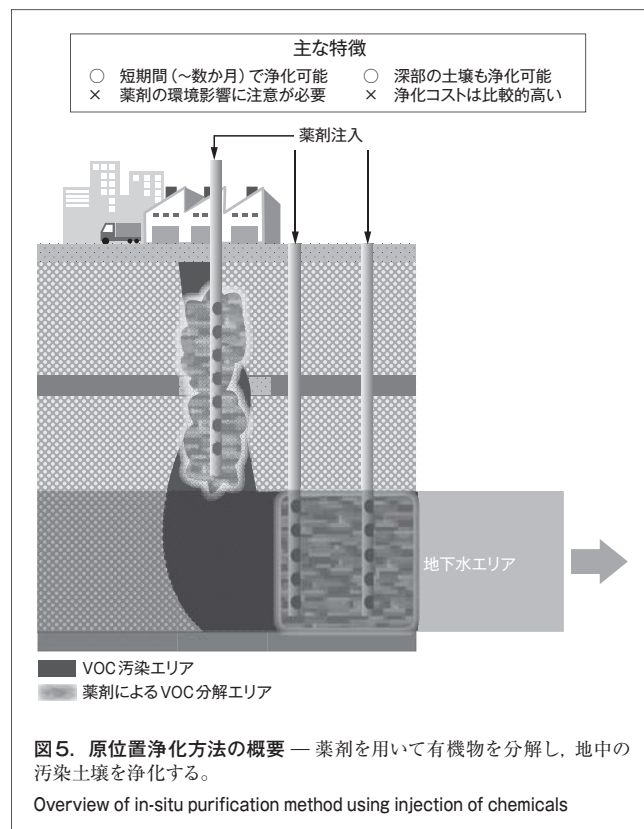
農林水産省のプロジェクト「高濃度汚染地域における農地汚染土壌除染技術体系の確立（化学的汚染土壌処理技術の開発）」の実証試験で用いたシュウ酸処理装置のモバイル型 SARRY-Soil™ を図4に示す。シュウ酸サージタンクと溶離槽を2系列備え、シュウ酸ドレンタンクや、ゼオライトの一種である天然モルデナイトを充填した放射性Cs吸着塔、シュウ酸分解ループサージタンクなどの機器をスキッド化し、トレーラ2台に積載した装置である。

この装置では、1回の処理で数十kgから百kg程度の汚染土壌を処理することができる。また、溶離槽を2系列化しているため、放射性Csの溶離工程の並列処理ができる。

3 土壌・地下水中のVOC分解技術

3.1 VOCの分解方法

VOCは、常温常圧で容易に大気中に揮発する有機化学物質の総称である。具体例として、トリクロロエチレン (TCE: trichloroethylene) は、機械部品や電子部品などの加工段階での洗浄用溶剤として、金属製品製造業や機械器具製造業、半導体の製造工場などで1980年代頃まで広く用いられていた。しかし、発がん性が指摘され、代替物質への移行が行われて



いる。

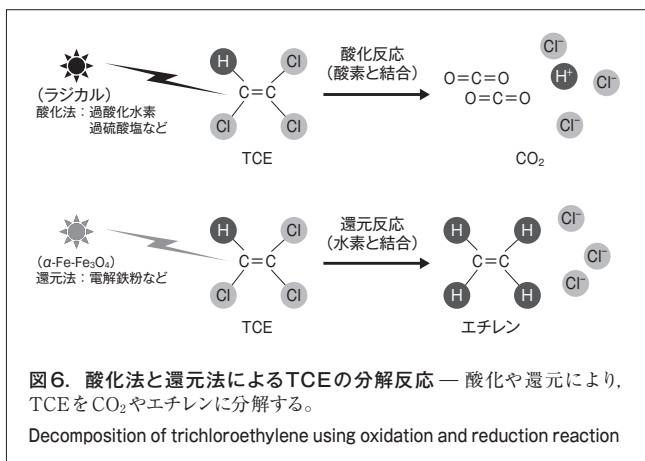
TCEは、水よりも重く、土壌への吸着性が弱いいため原液のまま土壌中に排出された場合は、地下に浸透して地下水を汚染する可能性がある。地下水中のVOCに対しては、主に揚水工法による回収や浄化を行っている。しかし、長期間の処理が必要なことから、その場で浄化できる原位置浄化方法が求められている⁽⁴⁾。

土壌や地下水に有効な原位置浄化方法としては、薬剤を注入する方法がある。原位置浄化方法の概要を図5に示す。原子力分野では、薬剤を用いて有機物を分解し、無機化する技術（酸化法及び還元法）を開発してきた。

酸化法及び還元法によるTCE分解のイメージを図6に示す。酸化法は、過酸化水素や過硫酸塩などから生成するラジカルを利用し、炭素 (C)、水素 (H)、及び塩素 (Cl) から成るTCEを、水素イオン (H⁺)、塩化物イオン (Cl⁻)、及びCO₂に分解する。また、還元法は、電解鉄粉の α -Fe-Fe₃O₄などの還元力を利用し、TCEをCl⁻とエチレンに分解する。両方法とも途中の生成物がほとんど発生せず、かつ反応が速いので、原位置浄化方法として有効であると考えられる。

3.2 酸化法及び還元法によるVOC分解

TCEを50 mg/L溶解した模擬地下水を用い、酸化法及び還元法の効果を検証した。酸化法では、酸化剤として1 wt%の過硫酸ナトリウムを用いた。また、分解反応の促進を目的として、これに触媒として硫酸第一鉄を加えたものも、促進酸化



法として検討した。還元法では、還元剤として1 wt%の α -Fe-Fe₃O₄を用いた。

VOC分解率は式(1)を用いて求めた。

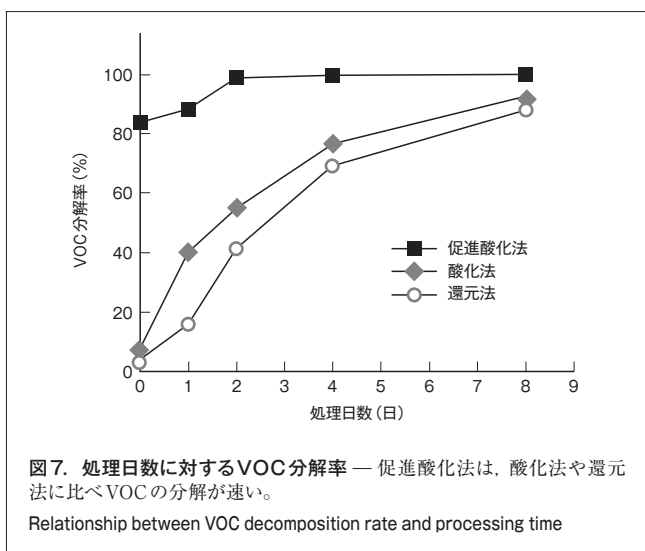
$$\text{VOC分解率} = ((C_0 - C_t) / C_0) \times 100 \quad (1)$$

C_0 : 初期の液相TCE濃度

C_t : t 時間後の処理液の液相TCE濃度

処理日数に対するVOC分解率を図7に示す。酸化法及び還元法ともにVOCの分解が進むことが確認された。特に促進酸化法では、短期間で99%以上のVOCの分解が期待できることを確認した。

また、模擬汚染土壌として粘土性土壌に飽和TCE濃度の溶液を混練したものをを用いた検証も行った。模擬汚染土壌に地下水を10 mL/gの比で加え、酸化剤及び触媒として1 wt%の過硫酸ナトリウム及び0.5 wt%の硫酸第一鉄をそれぞれ添加し、密閉し攪拌(かくはん)した試験でのVOC溶出濃度低減効果を確認した。促進酸化法を用いることで、VOC溶出濃度を環境基準値⁽⁵⁾の0.01 mg/L以下にできることを確認した。



また、溶出試験後の模擬汚染土壌の再溶出試験を行った結果、土壌中のVOCも99%以上分解されていることを確認した。

これらの結果から、VOCの分解では促進酸化法が有効である見通しを得た。今後は、原位置での浄化技術への適用に向け、環境リスクも考慮した薬剤注入条件などの最適化を進める予定である。

4 土壌中の重金属などの封じ込め技術

4.1 重金属などへの対策

重金属などによる汚染土壌の対策としては、主に掘削除去や土壌入れ替えが行われている。しかし、広範囲の汚染土壌が対象の場合には多額の搬出費用を要することから、よりコストが低い原位置の封じ込め技術が求められている。

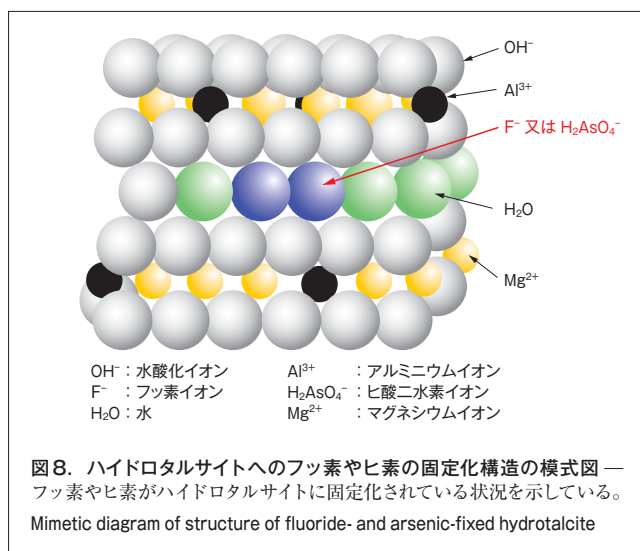
封じ込め技術としては、薬剤により重金属などの地下水への溶解を抑制する不溶化がコスト的に有効であると考えられる。しかし、重金属などのフッ素や、ヒ素、カドミウム、水銀などによる複合汚染に対する最適な不溶化剤が見いだされておらず、また長期的な不溶化効果を評価することもできていない。

フッ素やヒ素は地下水中で陰イオンの形態をとる可能性が高い。原子力分野では、放射性核種の処分に対する安定性評価を行うために、陰イオンの吸着性の高い鉱物やその安定性について10年以上の期間を予測する長期的な評価を行ってきた。

陰イオンを閉じ込める鉱物としては、マグネシウム系鉱物のハイドロタルサイトが有効であることが知られている。固定化構造の模式図を図8に示す。マグネシウム系鉱物の層間に陰イオンが入り込むことで固定化される。また、酸化マグネシウムも、地下水の成分と反応してドロマイトやハイドロタルサイトなどを生成し、多種の元素を取り込むことが知られている。

4.2 酸化マグネシウム系鉱物による重金属などの封じ込め

マグネシウム系鉱物としてハイドロタルサイト及び酸化マグネ



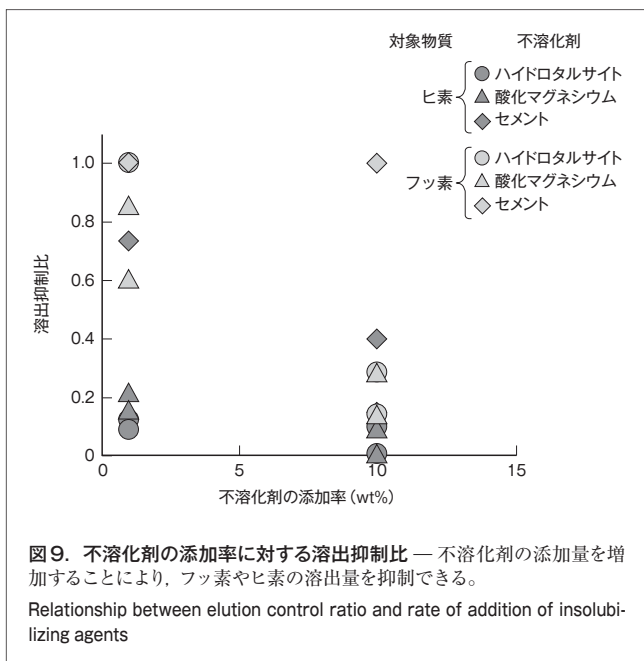


図9. 不溶化剤の添加率に対する溶出抑制比 — 不溶化剤の添加量を増加することにより、フッ素やヒ素の溶出量を抑制できる。

Relationship between elution control ratio and rate of addition of insolubilizing agents

シウムを不溶化剤として用い、効果を検証した。模擬汚染土壌には、フッ素とヒ素を混合したものを用いた。模擬汚染土壌にマグネシウム系不溶化剤を1～10 wt%添加し、溶出試験を行った。また、比較不溶化剤としてセメントを用いた試験も行った。

不溶化剤の添加率に対する溶出抑制比を図9に示す。マグネシウム系鉱物であるハイドロタルサイト及び酸化マグネシウムの不溶化効果が高いことを確認した。

今後は、長期的な不溶化の安定性を試験と解析により評価し、原位置の封じ込め技術への適用を進める予定である。

5 あとがき

原子力分野で培ってきた技術を活用し、放射性Cs汚染土壌の除去技術、土壌・地下水中のVOC分解技術、及び土壌中の重金属などの封じ込め技術を開発した。これらの中で、VOCや重金属など一般の化学物質汚染の浄化技術については、東芝環境ソリューション(株)と協力して開発を進めている。

今後は、福島県内外の環境回復に貢献するとともに、一般の化学物質汚染の浄化に向け、更に技術開発を進めていく。

文 献

- (1) 矢板 毅. “Cs 脱離機構解明と脱離法の開発”. 研究開発成果報告会 ～環境回復に向けての取り組み～ 要旨集. 福島, 2013-03, 日本原子力開発機構, 2013.
- (2) 井上由樹 他. “汚染土壌からのセシウム溶離回収技術の開発：(2)溶離試験”. 日本原子力学会「2012年春の年会」. 福井, 2012-03, 日本原子力学会, 2012, L09.
- (3) 福島 正 他. “汚染土壌からのセシウム回収技術の開発”. 第1回環境放射能除染研究発表会 要旨集. 福島, 2012-05, 環境放射能除染学会, 2012, P-38.
- (4) 東芝. 環境レポート 2014. 2014, 76p.
- (5) 中央環境審議会. 中環審第783号 平成26年9月11日 水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の見直しについて(第4次 答申). 中央環境審議会, 2014.



三倉 通孝 SASOH Michitaka

電力システム社 電力・社会システム技術開発センター 原子力化学・サイクル技術開発部長。放射性廃棄物処理・処分、核燃料再処理、及び環境修復に従事。日本原子力学会会員。Power and Industrial Systems Research and Development Center



金子 昌章 KANEKO Masaaki

電力システム社 電力・社会システム技術開発センター 原子力化学・サイクル技術開発部グループ長。放射性廃棄物処理・処分、長期劣化評価、及び核種移行挙動評価に従事。日本機械学会会員。Power and Industrial Systems Research and Development Center



竹内 努 TAKEUCHI Tsutomu

電力システム社 原子力事業部 原子力化学システム設計部長。放射性廃棄物処理・処分、廃止措置、核燃料再処理、福島汚染水処理、及び環境修復に従事。日本原子力学会会員。Nuclear Energy Systems & Services Div.