

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5246818号
(P5246818)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(51) Int. Cl. F 1
G 2 1 F 9/28 (2006.01) G 2 1 F 9/28 Z
G 2 1 F 9/30 (2006.01) G 2 1 F 9/30 5 1 1 A

請求項の数 14 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2011-255628 (P2011-255628)	(73) 特許権者	507234438 公立大学法人県立広島大学
(22) 出願日	平成23年11月23日(2011.11.23)		広島県広島市南区宇品東1丁目1番71号
(65) 公開番号	特開2013-108913 (P2013-108913A)	(73) 特許権者	504136568 国立大学法人広島大学
(43) 公開日	平成25年6月6日(2013.6.6)		広島県東広島市鏡山1丁目3番2号
審査請求日	平成24年11月29日(2012.11.29)	(74) 代理人	100128277 弁理士 専徳院 博
早期審査対象出願		(72) 発明者	三苫 好治 広島県東広島市西条町助実1507番地37
		(72) 発明者	崎田 省吾 広島県庄原市七塚町562番地 県立広島大学庄原キャンパス内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放射性物質汚染土壌の処理方法及び放射性物質不溶化剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

放射性物質汚染土壌と、強磁性粉末と、前記放射性物質汚染土壌に含まれる水分と反応し固化する固化剤とを攪拌混合し、前記放射性物質を不溶化する不溶化工程を含むことを特徴とする放射性物質汚染土壌の処理方法。

【請求項2】

前記不溶化工程において、さらに前記強磁性粉末と前記固化剤とに親和な金属粒子を添加し、前記放射性物質を不溶化することを特徴とする請求項1に記載の放射性物質汚染土壌の処理方法。

【請求項3】

予め、前記強磁性粉末と前記固化剤と前記金属粒子との混合物を前記金属粒子の少なくとも一部がナノサイズとなるように粉碎し、前記強磁性粉末及び前記金属粒子が前記固化剤に分散したナノ分散体とし、

前記不溶化工程において、放射性物質汚染土壌と該ナノ分散体とを攪拌混合し、前記放射性物質を不溶化することを特徴とする請求項2に記載の放射性物質汚染土壌の処理方法。

【請求項4】

前記不溶化工程において、前記金属粒子の少なくとも一部がナノサイズとなるように粉碎混合しつつ前記放射性物質を不溶化することを特徴とする請求項2に記載の放射性物質汚染土壌の処理方法。

【請求項 5】

さらに前記不溶化工程後の土壌を磁力選別し、放射性物質を濃縮分離する濃縮分離工程を含むことを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 に記載の放射性物質汚染土壌の処理方法。

【請求項 6】

さらに、前記不溶化工程後の土壌に固化助剤を添加、混合し、土壌を固化する固化工程を含み、

前記濃縮分離工程では、前記固化工程後の土壌を磁力選別することを特徴とする請求項 5 に記載の放射性物質汚染土壌の処理方法。

【請求項 7】

さらに、前記濃縮分離工程で磁力吸着した土壌に固化助剤を添加、混合し、土壌を固化する固化工程を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の放射性物質汚染土壌の処理方法。

【請求項 8】

前記不溶化工程において、さらに固化助剤を添加し、前記放射性物質を不溶化することを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 に記載の放射性物質汚染土壌の処理方法。

【請求項 9】

放射性物質汚染土壌と、前記放射性物質汚染土壌に含まれる水分と反応し固化する固化剤と、前記固化剤に親和な金属粒子と、固化助剤とを攪拌混合し、前記放射性物質を不溶化する不溶化工程を含むことを特徴とする放射性物質汚染土壌の処理方法。

【請求項 10】

前記固化助剤がリン酸塩であることを特徴とする請求項 6 から 9 のいずれか 1 に記載の放射性物質汚染土壌の処理方法。

【請求項 11】

前記金属粒子は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、第 3 族元素、鉄及びこれらを含む合金のうち少なくともいずれか 1 を含むことを特徴とする請求項 2 又は 9 に記載の放射性物質汚染土壌の処理方法。

【請求項 12】

前記金属粒子が金属カルシウムであることを特徴とする請求項 2 又は 9 に記載の放射性物質汚染土壌の処理方法。

【請求項 13】

前記固化剤が酸化カルシウムであることを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれか 1 に記載の放射性物質汚染土壌の処理方法。

【請求項 14】

放射性物質汚染土壌に添加、混合し、前記放射性物質を不溶化する、鉄粒子及び少なくとも一部がナノサイズの金属カルシウムが酸化カルシウムに分散した放射性物質不溶化剤

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セシウム汚染土壌などのような放射性物質に汚染された土壌の処理方法及び該放射性物質汚染土壌の処理方法で使用可能な放射性物質不溶化剤に関する。

【背景技術】

【0002】

東日本大震災に端を発する福島第 1 原発事故により、原発周辺地域への放射性物質の拡散が深刻な社会問題となっている。放出された放射性物質は主としてヨウ素 (I) 131、セシウム Cs 134、Cs 137 である。但し、I 131 は、半減期が 8 日と短いため、長期的問題となるのは半減期が約 2 年の Cs 134 と半減期が約 30 年の Cs 137 と考えられる。

【0003】

10

20

30

40

50

原発から排出直後の放射性Cs（零価）は瞬時に酸化物や炭酸化物となり、それら潮解性のため徐々に水酸化物へ変化する。アルカリ金属であるCsの溶解性に、対アニオンの種類は影響しない。そのため大気中の放射性Csはいずれの形態でもCs⁺として雨粒等の水相へ移行し、降雨により土壤汚染を引き起こす。

【0004】

他方、土壤中の放射性Csの存在形態は、大別して、（1）フミン物質等の有機物にイオン吸着、（2）土壤粒子表面にイオン吸着、（3）粘土などの層状鉱物内部に捕捉されるものに分類される。要するに、土壤表面に吸着、あるいは、土壤の層状構造内部に吸着した状態となる。上記（1）や（2）の放射性Csも、いずれ（3）として安定化されるが、その移行速度は共存する有機物質等に依存するため明確には予測できない。事実、

10

【0005】

また、層状構造内部の放射性Csは比較的安定であるが、施肥による高濃度K⁺やNH₄⁺及び2価の陽イオン（融雪剤や酸性雨水中の弱酸性下のCa²⁺等）の供給等の複合要因下では、放射性Csの再溶出の可能性がある。溶出した放射性Csは人に吸収されるリスクが高まるため、可能な限り放射性Csを長期間安定に不溶化することが望まれる。

【0006】

既存の土壤処理技術としては、向日葵によるファイトレメディエーションやセメント固化があったに過ぎない。実証試験の結果、前者は殆ど効果が認められず、また、後者は津波被害による塩や油汚染を伴う汚染土壤の固化には課題も多い。

20

【0007】

最近、既存の重金属処理技術の転用が図られ、その代表例として、水洗／篩分け法（京都大：豊原准教授ら、朝日新聞2011.8.17、例えば非特許文献1参照）、セルローズ系ポリイオンによる固化（PIC）法（チェルノブイリ事故で利用）、酸抽出／紺青吸着法（産総研：八瀬 ナノシステム研究部門長ら、プレス発表2011.8.31、例えば非特許文献2参照）、水洗／粘土吸着法（東北大：石井教授ら、原子力委員会定例会議資料2011.9.6）、紺青直接吸着法（東工大：有富教授ら、日テレ 2011、4.20、例えば非特許文献3参照）等がある。

【先行技術文献】

30

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】<http://www.asahi.com/science/update/0816/OSK201108160253.html>

【非特許文献2】http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2011/pr20110831/pr20110831.html

【非特許文献3】www.news24.jp/articles/2011/04/20/07181347.html

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら前記処理方法も課題が多い。例えば、水洗／篩分け法、PIC法、及び粘土吸着法では、土壤中のCs洗浄に多量の水を必要とし、かつ、廃液処理を要すること、さらに含水粘土の篩分けが困難であり、分離に凝集剤を添加するため廃棄物が増すこと、酸抽出法では耐腐食性の高い装置部材の使用や中和等で高コストとなること、紺青直接散布法では、紫外線分解等でシアンガスを発生する可能性があること等である。

40

【0010】

本発明の目的は、余分な廃棄物を発生させることなく簡単な操作で土壤に含まれる放射性物質を不溶化させる放射性物質汚染土壤の処理方法を提供することである。さらに不溶化させた土壤に含まれる放射性物質を濃縮分離可能な放射性物質汚染土壤の処理方法、及び該放射性物質汚染土壤の処理方法において好適に使用可能な放射性物質不溶化剤を提供することである。

50

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、放射性物質汚染土壌と、強磁性粉末と、前記放射性物質汚染土壌に含まれる水分と反応し固化する固化剤とを攪拌混合し、前記放射性物質を不溶化する不溶化工程を含むことを特徴とする放射性物質汚染土壌の処理方法である。

【0012】

本発明の放射性物質汚染土壌の処理方法は、前記不溶化工程において、さらに前記強磁性粉末と前記固化剤とに親和な金属粒子を添加し、前記放射性物質を不溶化することを特徴とする。

【0013】

また本発明の放射性物質汚染土壌の処理方法は、予め、前記強磁性粉末と前記固化剤と前記金属粒子との混合物を前記金属粒子の少なくとも一部がナノサイズとなるように粉碎し、前記強磁性粉末及び前記金属粒子が前記固化剤に分散したナノ分散体とし、前記不溶化工程において、放射性物質汚染土壌と該ナノ分散体とを攪拌混合し、前記放射性物質を不溶化することを特徴とする。

【0014】

また本発明の放射性物質汚染土壌の処理方法は、前記不溶化工程において、前記金属粒子の少なくとも一部がナノサイズとなるように粉碎混合しつつ前記放射性物質を不溶化することを特徴とする。

【0015】

また本発明の放射性物質汚染土壌の処理方法は、さらに前記不溶化工程後の土壌を磁力選別し、放射性物質を濃縮分離する濃縮分離工程を含むことを特徴とする。

【0016】

また本発明の放射性物質汚染土壌の処理方法は、さらに、前記不溶化工程後の土壌に固化助剤を添加、混合し、土壌を固化する固化工程を含み、前記濃縮分離工程では、前記固化工程後の土壌を磁力選別することを特徴とする。

【0017】

また本発明の放射性物質汚染土壌の処理方法は、さらに、前記濃縮分離工程で磁力吸着した土壌に固化助剤を添加、混合し、土壌を固化する固化工程を含むことを特徴とする。

【0018】

また本発明の放射性物質汚染土壌の処理方法は、前記不溶化工程において、さらに固化助剤を添加し、前記放射性物質を不溶化することを特徴とする。

【0019】

また本発明は、放射性物質汚染土壌と、前記放射性物質汚染土壌に含まれる水分と反応し固化する固化剤と、前記固化剤に親和な金属粒子と、固化助剤とを攪拌混合し、前記放射性物質を不溶化する不溶化工程を含むことを特徴とする放射性物質汚染土壌の処理方法である。

【0020】

また本発明の放射性物質汚染土壌の処理方法は、前記固化助剤がリン酸塩であることを特徴とする。

【0021】

また本発明の放射性物質汚染土壌の処理方法は、前記金属粒子が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、第3族元素、鉄及びこれらを含む合金のうち少なくともいずれか1を含むことを特徴とする。

【0022】

また本発明の放射性物質汚染土壌の処理方法は、前記金属粒子が金属カルシウムであることを特徴とする。

また本発明の放射性物質汚染土壌の処理方法は、前記固化剤が酸化カルシウムであることを特徴とする。

【0023】

10

20

30

40

50

また本発明は、放射性物質汚染土壤に添加、混合し、前記放射性物質を不溶化する、鉄粒子及び少なくとも一部がナノサイズの金属カルシウムが酸化カルシウムに分散した放射性物質不溶化剤である。

【発明の効果】

【0024】

本発明の放射性物質汚染土壤の処理方法を用いることで、余分な廃棄物を発生させることなく簡単な操作で土壤に含まれる放射性物質を不溶化させることができる。さらに不溶化させた土壤に含まれる放射性物質を濃縮分離することができる。また本発明の放射性物質不溶化剤は、本発明の放射性物質汚染土壤の処理方法に好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明の第1の放射性物質汚染土壤の処理手順を示すフロー図である。

【図2】本発明の第1の放射性物質汚染土壤の処理方法における不溶化・分離プロセスを説明するための模式図である。

【図3】本発明の第1の放射性物質汚染土壤の処理方法における不溶化・分離プロセスを説明するための模式図である。

【図4】本発明の第2の放射性物質汚染土壤の処理手順を示すフロー図である。

【図5】本発明の実施例で使用したナノFe/CaOの粒径分布を示す図である。

【図6】本発明の実施例で使用したナノFe/Ca/CaOの粒径分布を示す図である。

【図7】本発明の実施例の磁力選別の測定結果を示す図である。

【図8】本発明の実施例の溶出試験結果を示す図である。

【図9】本発明の実施例の溶出試験結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

図1は、本発明の第1の放射性物質汚染土壤の処理手順を示すフロー図である。図2及び図3は、本発明の第1の放射性物質汚染土壤の処理方法における、不溶化・分離プロセスを説明するための模式図である。本発明の放射性物質汚染土壤の処理方法は、種々、変形して使用することができるが、最初に、基本的な放射性物質汚染土壤の処理方法を説明し、その後、他の放射性物質汚染土壤の処理方法を説明する。

【0027】

本発明の第1の放射性物質汚染土壤の処理方法は、第1ステップ(S1)として、放射性物質を含む土壤から放射性物質が溶出しないように不溶化処理する(不溶化工程)。具体的には、放射性物質汚染土壤と、放射性物質汚染土壤に含まれる水分と反応し固化する固化剤と、強磁性粉末と、強磁性粉末と固化剤とに親和な金属粒子と、さらに固化助剤とを攪拌混合し、放射性物質汚染土壤を固化すると共に放射性物質を不溶化させる。

【0028】

被処理物である放射性物質汚染土壤は、特定の土壤に限定されるものではない。また汚染物質である放射性物質も特定の物質に限定されるものではなく、セシウムCs、プルトニウムPu、ウランU、ラジウムRaなど幅広い放射性物質を対象とすることができる。

【0029】

固化剤は、放射性物質汚染土壤に含まれる水分と反応し、自身が固化する過程で放射性物質汚染土壤の粒子表面をコーティングする。固化剤は、固化した後は水に不溶である。このような機能を発揮する固化剤であれば、特定の固化剤に限定されないが、少量で固化しかつ安価なものが好ましく、酸化カルシウム(CaO)を好適に使用することができる。この他、固化剤として酸化マグネシウム(MgO)が例示される。

【0030】

強磁性粉末は、第2ステップ(S2)の磁力選別を行うために添加される。強磁性粉末は、混合操作の過程で固化剤に取り込まれ又は付着し、又は放射性物質汚染土壤に付着し、最終的には、固化した放射性物質汚染土壤に含まれる。このような強磁性粉末は、特定の強磁性粉末に限定されず公知の強磁性粉末、例えば鉄粉を使用することができる。強磁

10

20

30

40

50

性粉末は、安価なものが好ましく、この点において鉄粉は好ましい。なお、被処理物である放射性物質汚染土壌が礫、砂を含まず、シルト、粘土のような小さい粒子からなる場合は、磁力選別を行うメリットが小さいので、必ずしも強磁性粉末を添加する必要はない。

【0031】

金属粒子は、強磁性粉末と固化剤とに親和性を有する金属粒子であり、強磁性粉末と固化剤との結び付きを高める。金属粒子は、少なくとも一部がナノサイズの金属粒子を使用する。全部がナノサイズの金属粒子であってもよい。ここでナノサイズとは、粒径が数 nm ~ 1 μm の大きさをいう。金属粒子は、強磁性粉末と同様に、混合操作の過程で固化剤に取り込まれ又は付着し、又は放射性物質汚染土壌に付着し、最終的には、固化した放射性物質汚染土壌に含まれる。また金属粒子は、化学的作用により放射性物質を不溶化させる。本発明における放射性物質の不溶化メカニズム（想定）については、後述する。

10

【0032】

強磁性粉末と固化剤との結び付きを高めると共に、放射性物質に対して化学的に作用する金属粒子としては、アルカリ金属、金属カルシウムなどのアルカリ土類金属、アルミニウムなどの第3族元素、鉄及びこれら元素を含む合金が例示される。これらは単独で使用してもよく、混合して使用してもよく、金属カルシウムを好適に使用することができる。

【0033】

固化助剤は、放射性物質汚染土壌の固化を助長すると共に放射性物質の溶出を防止する機能を備える。ここで使用可能な固化助剤としては、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウムなどのリン酸二水素塩、その他リン酸塩が例示され、リン酸二水素ナトリウムを好適に使用することができる。リン酸二水素ナトリウムを使用し固化した放射性物質汚染土壌は、表面が中性に近づき、水溶液の pH が中性であることを確認済である。このため最終処分場等での長期保管前に他の場所で仮置きされる場合の、溶出や飛散による拡散や生物・植物への取り込みを減少させられる可能性がある。

20

【0034】

上記固化剤、強磁性粉末及び金属粒子は、予め、これら混合物を金属粒子の少なくとも一部がナノサイズとなるように粉碎し、強磁性粉末及び金属粒子が固化剤に分散したナノ分散体とし、このナノ分散体と固化助剤と放射性物質汚染土壌とを攪拌混合し、放射性物質を不溶化させることができる。ナノ分散体の具体的な調製方法については、実施例の欄に記載した。このように薬剤を予め調製しておけば、放射性物質の不溶化処理を簡単に行うことができる。

30

【0035】

ナノ分散体は、ナノサイズの金属粒子を含む金属粒子が、固化剤に分散した分散体であり、ナノサイズの金属粒子の表面は固化剤でコーティングされている。一般的に金属をナノサイズまで微細化すると、環境中では酸化し失活するが、このナノ分散体においては、ナノサイズの金属粒子の表面を覆う固化剤が、該金属粒子の大部分が酸素、二酸化炭素又は水と直接接触することを阻止するので、ナノサイズの金属粒子は、大気中においても高い活性を維持することができる。このようなナノ分散体、又はナノ分散体と固化助剤との混合物は、本発明の放射性物質汚染土壌処理方法の不溶化剤として好適に使用することができる。

40

【0036】

ナノ分散体を使用する代わりに、放射性物質汚染土壌、固化剤、強磁性粉末、金属粒子及び固化助剤の混合物を、金属粒子の少なくとも一部がナノサイズとなるように粉碎混合しつつ放射性物質を不溶化させてもよい。

【0037】

放射性物質汚染土壌に対するナノ分散体、又は強磁性粉末 + 金属粒子 + 固化剤の添加量は、土壌中の放射性物質濃度によって異なるが、後述の実施例で示すように放射性物質汚染土壌の10重量%程度とすることができる。各薬剤の比率は、強磁性粉末 / 金属粒子 / 固化剤を重量比で2 / 2 / 5とすることができる。ナノ分散体として添加する場合は、この比率の混合物を出発原料としナノ分散体を調製し、得られたナノ分散体を使用すればよ

50

い。固化助剤の添加量は、放射性物質汚染土壌に対して5重量%程度とすることができる。

【0038】

攪拌混合操作は、特定の条件に限定されるものではない。固化剤、強磁性粉末及び金属粒子をナノ分散体として添加する場合には、金属粒子を粉砕する必要がないため、ナノ分散体と固化助剤と放射性物質汚染土壌とを均一に攪拌混合できればよい。一方、金属粒子の少なくとも一部がナノサイズとなるように粉砕混合しつつ放射性物質を不溶化させる場合には、ミルを使用すればよい。但し、この場合も金属粒子の少なくとも一部がナノサイズとなるように粉砕できればよく、必要以上に高いエネルギーを加えて粉砕、攪拌混合する必要はない。

10

【0039】

攪拌混合時間は、被処理物である放射性物質汚染土壌の量により異なるが、後述の実施例に示すように1～2時間程度とすることができる。また攪拌混合操作は、常温、大気圧下で行えばよい。

【0040】

上記操作により、放射性物質は不溶化される。

【0041】

第2ステップ(S2)では、第1ステップで得られた不溶化された放射性物質汚染土壌を磁石(マグネット)を用いて分離する(磁力選別工程)。第1ステップにおいて、強磁性粉末を添加しているため、磁石を用いて選別することができる。強磁性粉末が多く含まれる固化した土壌は、磁石に吸着するので磁石を用いて吸着分離することができる。

20

【0042】

後述の実施例に示すように、市販の磁石を用いて吸着させると、約56重量%の土壌が磁石に吸着された。また実験の結果、土壌に含まれる放射性物質の約80%は、磁石に吸着された方の土壌に含まれていた。これは、土壌に含まれる放射性物質の多くが、比表面積の大きいシルト、粘土に付着しており、さらに粒径の小さいシルト、粘土は、比表面積が大きいため強磁性粉末を含む薬剤が付着し易いためと考えられる。このため第2ステップの磁力選別工程は、放射性物質を濃縮分離する濃縮分離工程でもある。

【0043】

本法における放射性物質の濃縮・不溶化・分離プロセスは次のように考えられる。以下、放射性物質をセシウムCs、強磁性粉末を鉄Fe、金属粒子を金属カルシウムCa、固化剤を酸化カルシウムCaO、固化助剤をリン酸二水素ナトリウムとし説明する。図2は、化学的作用により放射性物質が不溶化されるメカニズム(想定)を説明するための模式図であり、図3は、不溶化処理された放射性物質汚染土壌に含まれる放射性物質を物理的に濃縮分離するメカニズム(想定)を説明するための模式図である。

30

【0044】

先ずCa²⁺が土壌表面に存在するCs⁺と置換し(Ca²⁺は、極少量であるが放射性元素量に比べれば過剰量)、次いで2次粒子中へCs⁺が水と共に吸収され、さらに水に不溶な水酸化カルシウム被膜が形成し2次粒子全体も固化される。

【0045】

固化された2次粒子に磁石を近づけると、2次粒子に内包された鉄粒子により磁石に吸着される。粒径の小さいシルト、粘土は、比表面積が大きく鉄粒子を多く含み、さらに自重も軽いため磁石に吸着される。一方、礫、砂は、比表面積が小さく鉄粒子の含油量も相対的に少なく、さらに自重も重いため磁石に吸着されない。土壌に含まれる放射性物質の多くが、比表面積の大きいシルト、粘土に付着しているため磁力選別より汚染土壌(=Csを濃縮・吸着した2次粒子が主成分)を濃縮・分離可能とすることができる。

40

【0046】

以上のように本発明の第1の放射性物質汚染土壌の処理方法を用いることで、余分な廃棄物を発生させることなく簡単な操作で土壌に含まれる放射性物質を不溶化させることができる。さらにセメント固化では困難だった土壌中の放射性物質を濃縮分離することがで

50

きる。

【 0 0 4 7 】

上記処理手順では、固化助剤を他の薬剤と一緒に攪拌混合し、放射性物質を不溶化及び固化させているが、固化助剤は、不溶化工程の最初から添加せず、不溶化工程の途中、あるいは不溶化工程終了後でかつ磁力選別工程の前に添加、攪拌混合し、放射性物質汚染土壌を固化させてもよい。

【 0 0 4 8 】

図4は、本発明の第2の放射性物質汚染土壌の処理手順を示すフロー図である。本発明の第2の放射性物質汚染土壌の処理方法は、本発明の第1の放射性物質汚染土壌の処理方法と同一の技術的思想に基づくものであり、作用効果も基本的に同じであるが、固化助剤の添加時期が異なる。本発明の第2の放射性物質汚染土壌の処理方法では、不溶化工程の段階では、固化助剤を添加せず、磁力選別後の磁石に吸着された方の土壌に固化助剤を添加、混合し、土壌を固化させる（第3ステップ（S3））。

10

【 0 0 4 9 】

ここで磁石に吸着された方の土壌のみに固化助剤を添加し固化するのは、磁石に吸着された方の土壌に放射性物質が濃縮されているからである。固化助剤を添加することで、放射性物質の溶出を完全に防止することができる。また磁石に吸着された方の土壌は、粒径が小さいので固化助剤で固化させることで取扱いが容易となる。

【 0 0 5 0 】

磁石に吸着されなかった方の土壌も同様に、固化助剤を添加、混合し固化させてもよい。但し、（1）土壌に含まれる放射性物質の約80%は、磁石に吸着された方の土壌に含まれている、（2）磁石に吸着されなかった方の土壌は、粒径が比較的大きく取扱いも容易である、（3）磁石に吸着されなかった方の土壌も表面が固化剤でコーティングされるため放射性物質は溶出し難い、ので磁石に吸着されなかった方の土壌は、溶出試験結果などに基づき、必要に応じて固化助剤を使用した固化を行えばよい。これにより固化助剤の使用量を抑制することができる。

20

【 0 0 5 1 】

本発明の第3の放射性物質汚染土壌の処理方法を説明する。第1及び第2の放射性物質汚染土壌の処理方法では、不溶化工程において金属粒子を添加している。これは上述のように、強磁性粉末と固化剤との結び付きを高め、さらに化学的作用により放射性物質の不溶化率を高めるためである。不溶化工程において金属粒子を添加することが好ましいが、後述の実施例に示すように、不溶化工程において金属粒子を添加しなくても放射性物質を不溶化させることができる。この方法は、金属粒子を使用しないので薬剤のコストを下げることができる。土壌に含まれる放射性物質の濃度、目的などに応じて適宜、上記処理方法を選択すればよい。

30

【 0 0 5 2 】

本発明の第4の放射性物質汚染土壌の処理方法を説明する。第1から第3の放射性物質汚染土壌の処理方法では、不溶化工程に強磁性粉末を添加している。これは放射性物質が粒径の小さいシルト、粘土などに多く付着しており、このシルト、粘土は、不溶化工程において強磁性粉末を取り込み凝集固化し易いため、これを利用し磁力選別により放射性物質を濃縮分離するためである。

40

【 0 0 5 3 】

被処理物である放射性物質汚染土壌に礫、砂が殆ど含まれず、粒径の小さいシルト、粘土からなるような場合は、磁力選別により放射性物質を濃縮分離することが難しい。よって放射性物質汚染土壌に礫、砂が殆ど含まれず、粒径の小さいシルト、粘土からなるような場合には、第1から第3の放射性物質汚染土壌の処理方法において強磁性粉末を添加することなく不溶化処理を行えばよい。この場合には、磁力選別の工程も不要である。

【 0 0 5 4 】

強磁性粉末を添加しない不溶化処理の一例を示す。初期濃度100ppm～1.61重量%のセシウムを含む土壌に対して、重量比で1/10のナノ金属カルシウム分散体を添

50

加し、室温下、ローター式攪拌装置で2時間攪拌混合を行うと、94%以上の不溶化率が認められた。ナノ金属カルシウム分散体とは、金属粒子である金属カルシウムと固化剤である酸化カルシウムとをミルで、少なくとも一部が数百nmに粉碎した粉碎物である。

【0055】

本発明の第5の放射性物質汚染土壌の処理方法を説明する。第1から第4の放射性物質汚染土壌の処理方法では、固化助剤を使用して不溶化された放射性物質汚染土壌を固化、又は不溶化しつつ放射性物質汚染土壌を固化させている。固化助剤を使用して不溶化された放射性物質汚染土壌を固化、又は不溶化しつつ放射性物質汚染土壌を固化させる方法は、放射性物質の溶出を確実に防止することができ好ましい方法であるが、固化助剤が必要である。放射性物質の含有量、目的によっては、固化助剤を使用することなく放射性物質汚染土壌を処理することができる。固化助剤を使用しない場合であっても、放射性物質の溶出を十分に抑えることができる。

10

【0056】

本発明の放射性物質汚染土壌の処理方法を利用した処理プロセスの一例を説明する。土壌には、無機物の他に有機物も含まれている。放射性物質汚染土壌をそのまま不溶化処理できることは既に説明したところであるが、放射性物質汚染土壌の不溶化処理を効率的に行うために、放射性物質汚染土壌を有機物と無機物に分けて処理する。

【0057】

放射性物質汚染土壌を、水を使用して有機物と無機物に分離する。分離した有機物は、燃焼させ灰の中に放射性物質を閉じ込める。この焼却灰と無機物とを一緒にし、本発明の放射性物質汚染土壌の処理方法を利用すれば、処理量が低減し、さらに有機物が不溶化処理に悪影響を与える心配もなく好ましい。

20

【実施例】

【0058】

< 供試土壌の調製 >

土壌には、真砂土（岡山県産）を使用した。粒径は、75 μ m～2.0mm、水分は1%であった。表1に無機成分の組成を示した。無機成分の組成は、JIS M 8856-1998により、水分は、JIS A 1203-1999により求めた。プラスチック容器に1kgの土壌を入れ、これに5mlの水に溶解させた0.001gの塩化セシウムをスプレーした後、密閉状態で24時間攪拌し供試土壌とした。供試土壌の水分が、1～10%の範囲内であれば、以下に示す結果と同様の結果が得られることは、別の実験で確認済である。

30

【0059】

【表1】

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	強熱減量
比率	74.97	13.62	1.45	0.20	0.87	0.28	3.97	3.60	—*	1.09

*検出下限以下

40

【0060】

< ナノFe/CaO分散体の調製 >

強磁性粉末として、粒径0.15mmの鉄粉（キシダ化学株式会社）を使用した。825で2時間焼成した酸化カルシウムCaOと鉄粉FeとをFe/CaO=2/5の重量割合とし、これを遊星ボールミルで、アルゴンガス雰囲気下、600rpmで60分間、常温粉碎処理を行った。得られたナノFe/CaO分散体の粒径分布を図5に示した。ナノFe/CaO分散体の粒径は、ナノ粒子解析装置NANO SIGHT LM-20（ブラウン運動を測定し粒子径を測定）を用いて測定した。粒径は、概ね20～650nmの範囲内であり、約50～350nmのものが多く、中でも約200～300nmのもの

50

が多かった。

【0061】

<ナノFe/Ca/CaO分散体の調製>

強磁性粉末として、粒径0.15mmの鉄粉(キシダ化学株式会社)を使用した。金属粒子として、純度99%、粒径2~2.5mm、表面積0.43~0.48m²/gの金属カルシウム(キシダ化学株式会社)を使用した。825で2時間焼成した酸化カルシウムCaOと金属カルシウムCaと鉄粉FeとをFe/Ca/CaO=2/2/5の重量割合とし、これを遊星ボールミルで、アルゴンガス雰囲気下、600rpmで60分間、常温粉碎処理を行った。得られたナノFe/Ca/CaO分散体の粒径分布を図6に示した。ナノFe/Ca/CaO分散体の粒径は、ナノ粒子解析装置NANO SIGHT LM-20(ブラウン運動を測定し粒子径を測定)を用いて測定した。粒径は、概ね20~500nmの範囲内であり、約60~300nmのものが多く、中でも約120~210nmのものが多かった。

10

【0062】

<実施例1>

攪拌混合装置には、転動ボールミルを使用した。セラミック製容器に供試土壌、ナノFe/CaO分散体を重量比で1:0.11の割合で仕込み、さらにセラミックボールを10個充填し、大気雰囲気下、150~200rpmで2時間、攪拌混合した。その後、土壌を取出し、プラスチック性のフィルムを介して市販の磁石を接触させ吸着させた。得られた土壌の溶出試験は、環境省告示第46号に基づき行った。

20

【0063】

<実施例2>

ナノFe/CaO分散体に代え、ナノFe/Ca/CaO分散体を用いて実施例1と同様の要領で実験を行った。

【0064】

<実施例3>

セラミック製容器に、供試土壌、ナノFe/Ca/CaO分散体、さらにリン酸二水素ナトリウムを重量比で1:0.11:0.05の割合で仕込み、実施例1と同様の要領で実験を行った。

30

【0065】

<比較例1>

セラミック製容器に、供試土壌のみ充填し、実施例1と同様の要領で実験を行った。

【0066】

<磁力選別試験結果>

磁石で吸着分離した磁力選別の結果を図7に示した。図7中の数字は、磁石に吸着された土壌、又は吸着されなかった土壌の割合を示す。供試土壌を単純に攪拌混合した、比較例1の場合、土壌に磁石を接触させても全く分離することはできなかった。実施例1の場合、22重量%の土壌が吸着した。ナノ分散体に金属カルシウムを加えた実施例2及び実施例3では、55重量%、56重量%の土壌が吸着した。金属カルシウムを同時に添加することで、磁石に吸着される土壌の量が増加した。

40

【0067】

<溶出試験結果>

溶出試験結果を図8及び図9に示した。図8は、セシウムの溶出量を、図9は、セシウムの不溶化率を示す。不溶化率は、(供試土壌からのセシウム溶出量-処理後の土壌からのセシウム溶出量)/供試土壌からのセシウム溶出量とした。図8及び図9の横軸において、は、磁力選別前の土壌、Magは、磁石に吸着された土壌、Non-Magは、磁石に吸着されなかった土壌を示す。

【0068】

供試土壌からのセシウムの溶出量は、202.6mg/kgであった。供試土壌を単純に攪拌混合した比較例1の土壌からのセシウムの溶出量は49.57mg/kgであった

50

【 0 0 6 9 】

実施例 1 の磁力選別前の土壌、磁石に吸着された土壌、磁石に吸着されなかった土壌からのセシウムの溶出量は、各々 46.65 mg / kg、44.47 mg / kg、45.46 mg / kg であった。これを不溶化率で表すと、77.0%、78.1%、77.6% であった。

【 0 0 7 0 】

実施例 2 の磁力選別前の土壌、磁石に吸着された土壌、磁石に吸着されなかった土壌からのセシウムの溶出量は、各々 35.07 mg / kg、13.15 mg / kg、12.45 mg / kg であった。これを不溶化率で表すと、82.7%、93.5%、93.9% であった。

【 0 0 7 1 】

実施例 3 の磁力選別前の土壌、磁石に吸着された土壌、磁石に吸着されなかった土壌からのセシウムの溶出量は、全て 0.00 mg / kg (検出下限以下) であり、不溶化率は 100% であった。

【 0 0 7 2 】

以上の結果から、磁石に吸着された土壌と吸着されなかった土壌とでセシウムの溶出量に差がないことが分かる。またナノ Fe / Ca / CaO 分散体 + リン酸二水素ナトリウムを添加して処理することでセシウムの溶出を完全に防止できることが分かった。

【 0 0 7 3 】

< 土壌表面の元素 >

表 2 は、実施例 1 から実施例 3 で得られた磁力選別前の土壌の表面を SEM - EDS 解析し得られた、元素割合である。表 2 から不溶化工程を経ることで、土壌表面のセシウムの量が大幅に低減する一方で、カルシウムの量が大幅に増えている。ナノ Fe / Ca / CaO 分散体を使用した実施例 2 及び実施例 3 では、土壌表面のセシウムの量が非常に少なく、逆にカルシウムの量が非常に多い。このデータから図 2 及び図 3 に示した本発明の不溶化メカニズム (想定) の妥当性が伺える。また金属カルシウムを含まないナノ Fe / CaO 分散体を使用した実施例 1 においても、土壌表面は水酸化カルシウムでコーティングされていることが分かる。

【 0 0 7 4 】

【表 2】

	供試土壌 割合(%)	実施例 1		実施例 2		実施例 3	
		割合(%)	増減率(%)	割合(%)	増減率(%)	割合(%)	増減率(%)
Si	70.56	17.13	75.7	14.96	78.8	15.91	79.7
Ca	1.92	69.48	△97.2	78.65	△97.6	71.73	△97.3
Fe	26.47	13.04	82.8	6.36	76.0	12.35	85.1
Cs	1.05	0.35	66.7	0.03	97.1	0.0	100.0
Total	100	100	—	100	—	100	—

△：増加を示す

【 0 0 7 5 】

< 磁力選別された土壌中のセシウム濃度 >

表 3 は、処理後の土壌に含まれるセシウムの量を調べるため 1 M の塩酸を土壌 3 に対して 100 倍加え、土壌に含まれるセシウムを溶出させ分析した結果である。実施例 1 において磁石に吸着されなかった土壌に含まれるセシウムの濃度は、初期濃度 202.6 mg

/ kg に対して 64.6 mg/kg に低下した。実施例 2 においては、初期濃度 612.0 mg/kg に対して 54.6 mg/kg と大幅に低下した。この結果から磁石に吸着された土壤にセシウムが多く含まれ、不溶化処理及び磁力選別によりセシウムを濃縮・分離できることが分かる。

【0076】

【表 3】

		セシウム濃度 (mg/kg)
供試土壤 + ナノ Fe/CaO 分散体		202.6
実施例 1	磁石に吸着された土壤	107.2
	磁石に吸着されなかった土壤	64.7
供試土壤 + ナノ Fe/Ca/CaO 分散体		612.0
実施例 2	磁石に吸着された土壤	524.2
	磁石に吸着されなかった土壤	54.6

10

20

【0077】

< 処理後の土壤中の鉄濃度 >

表 4 は、実施例 2 で得られた不溶化処理後の土壤及び、磁力選別後の土壤に含まれる鉄の濃度を測定した結果である。磁石に吸着された方の土壤に含まれる鉄の量は、磁石に吸着されなかった方の土壤に含まれる鉄の量の約 8 倍であった。

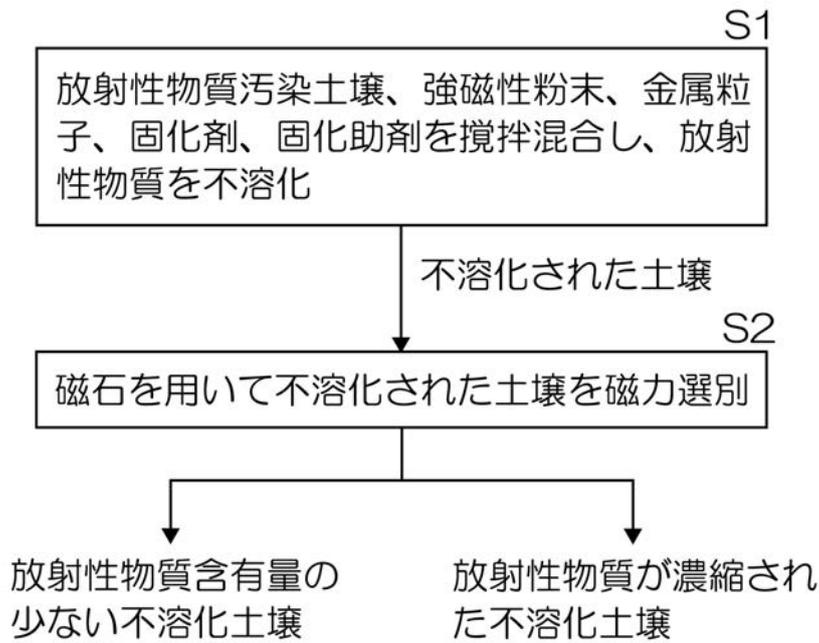
【0078】

【表 4】

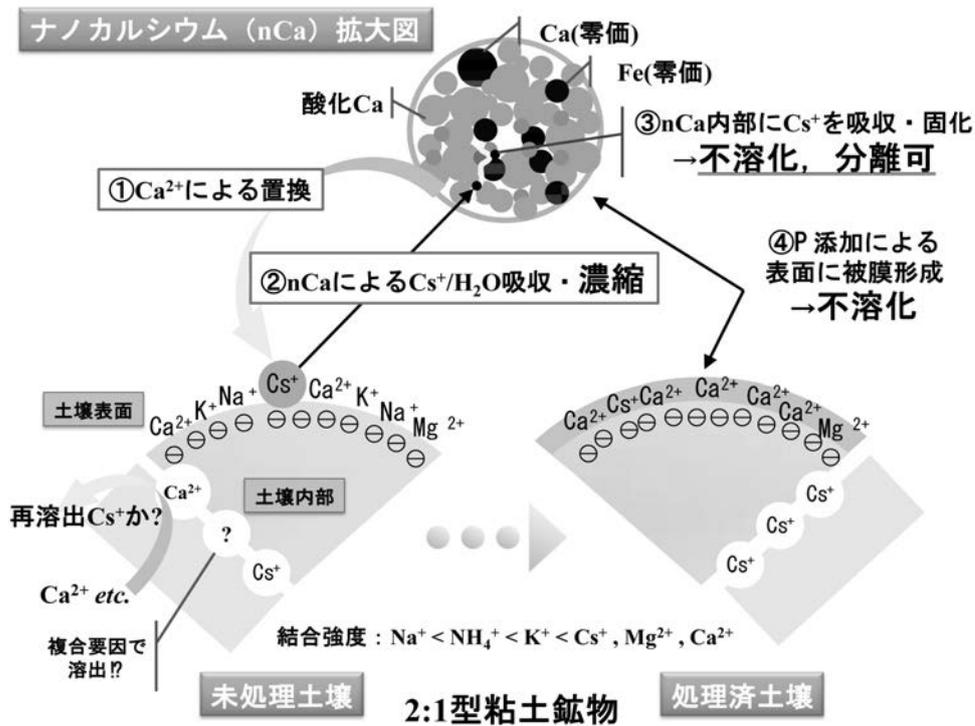
	鉄濃度 (mg/l)
不溶化処理後	772
磁石に吸着された土壤	890
磁石に吸着されなかった土壤	111

30

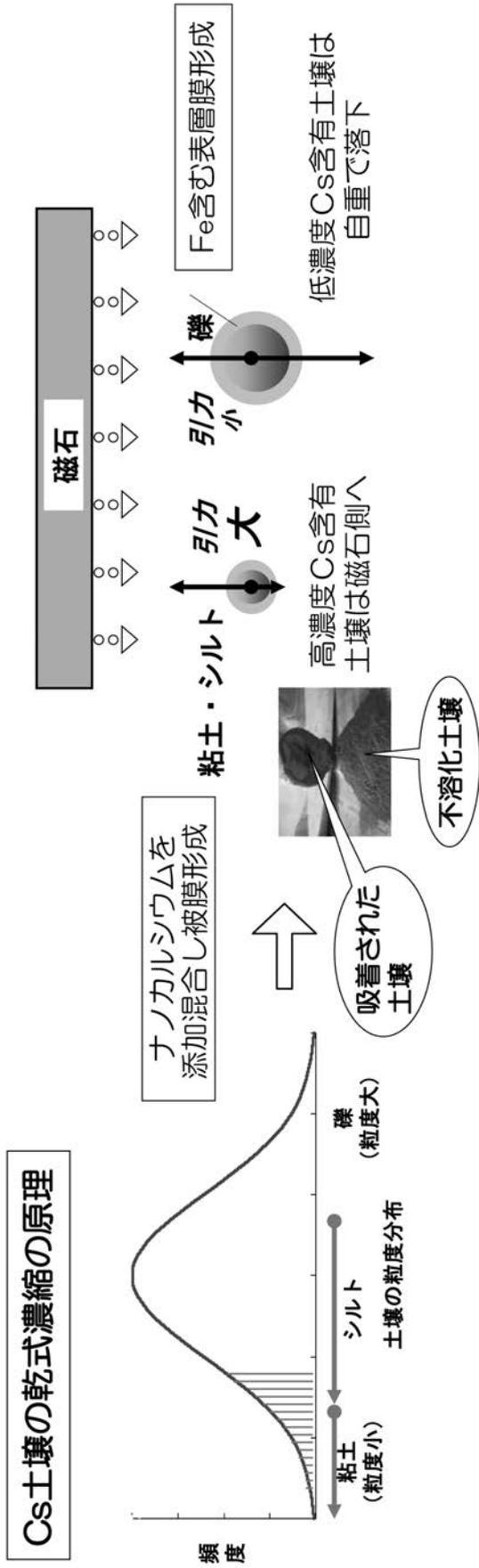
【 図 1 】



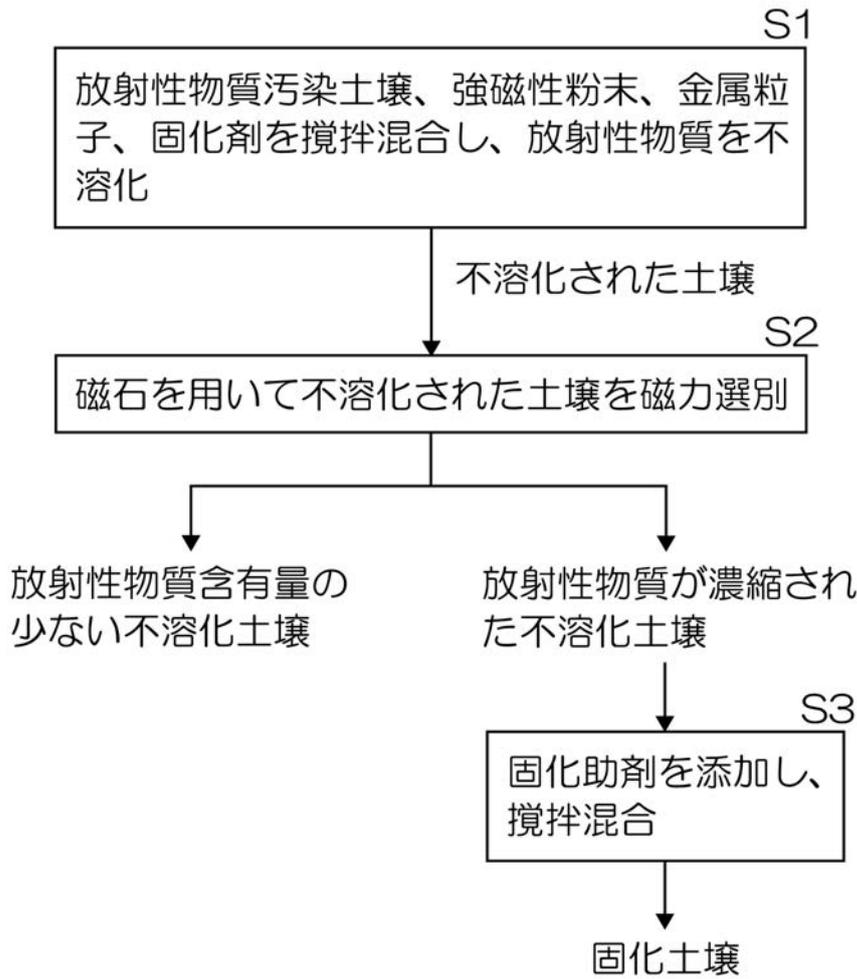
【 図 2 】



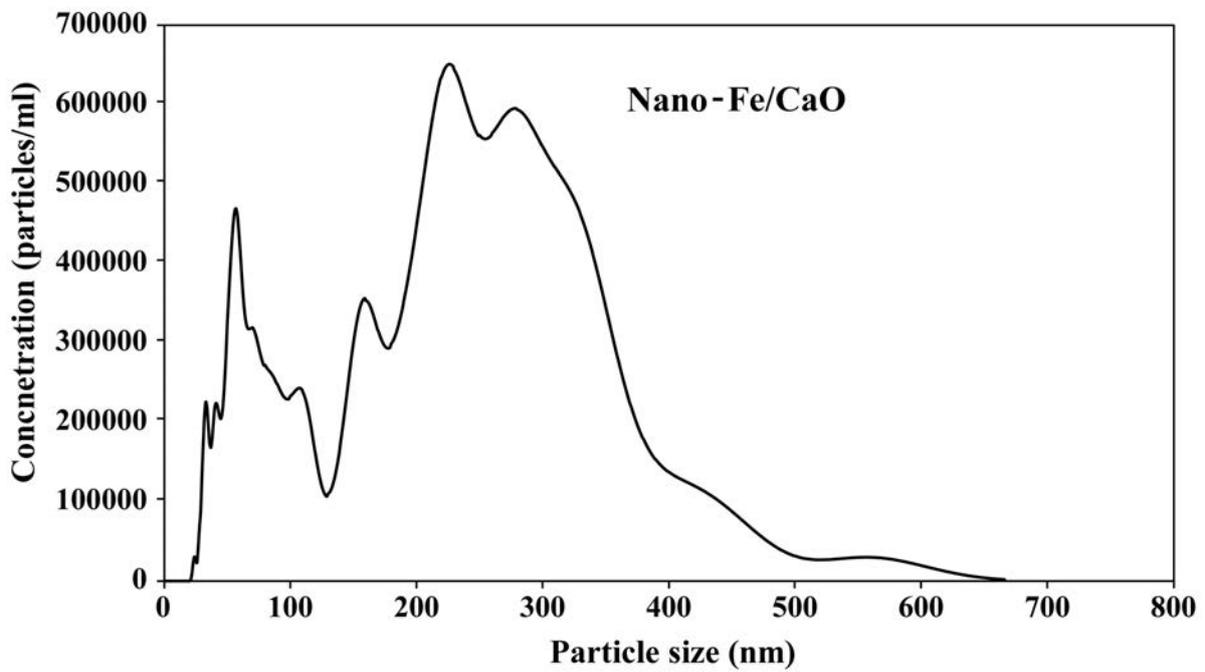
【 図 3 】



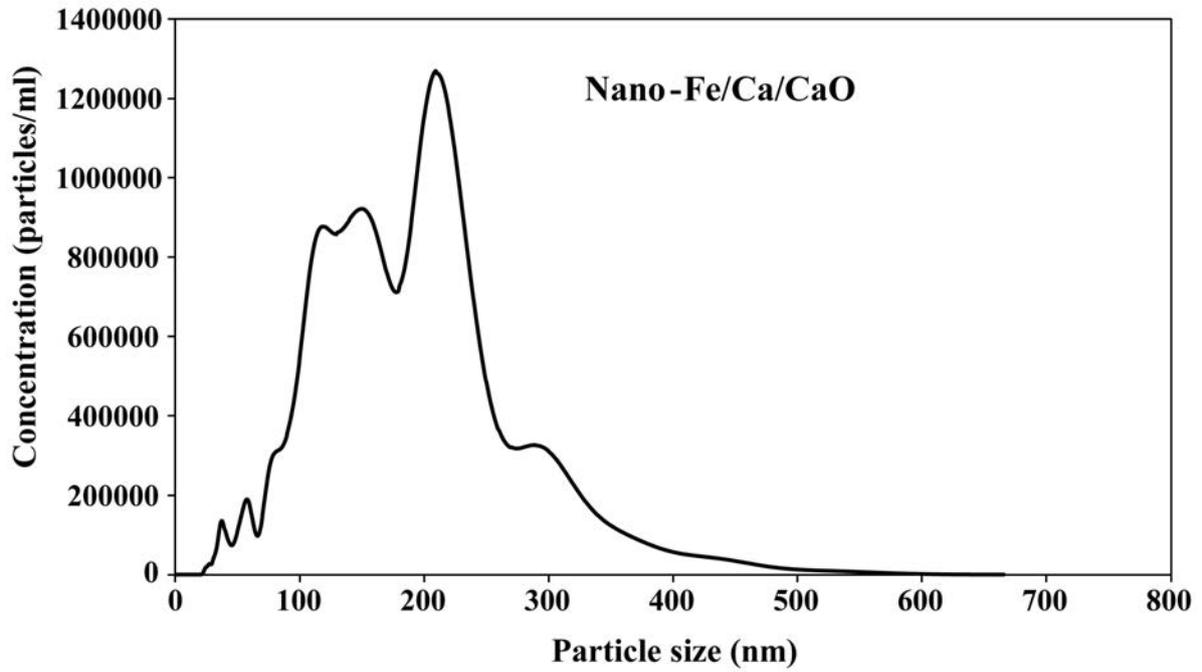
【 図 4 】



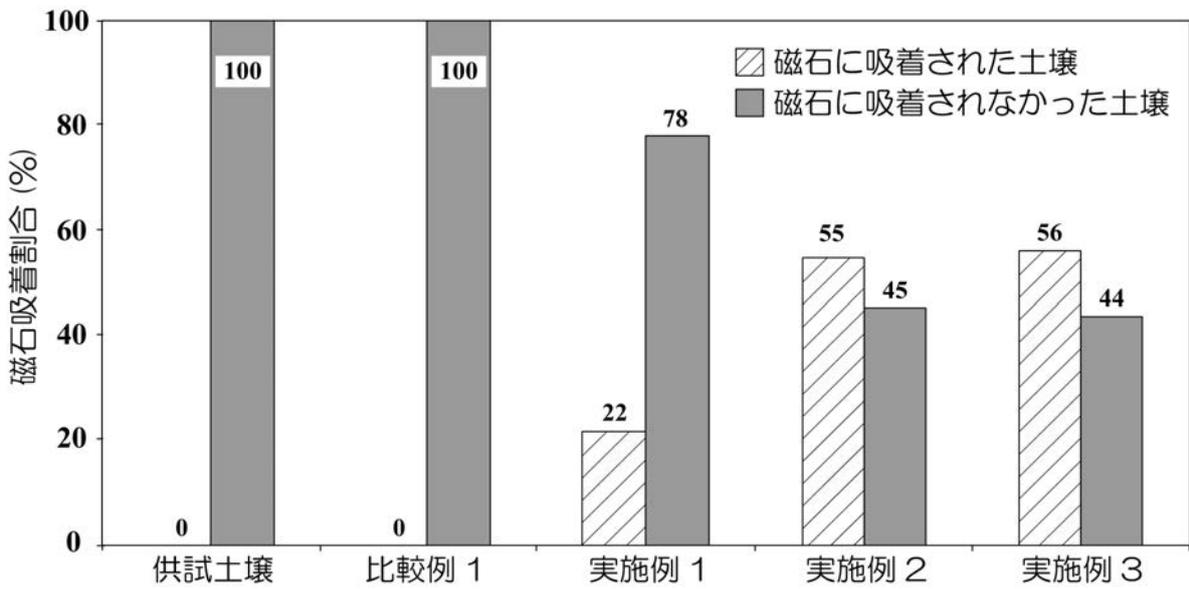
【 図 5 】



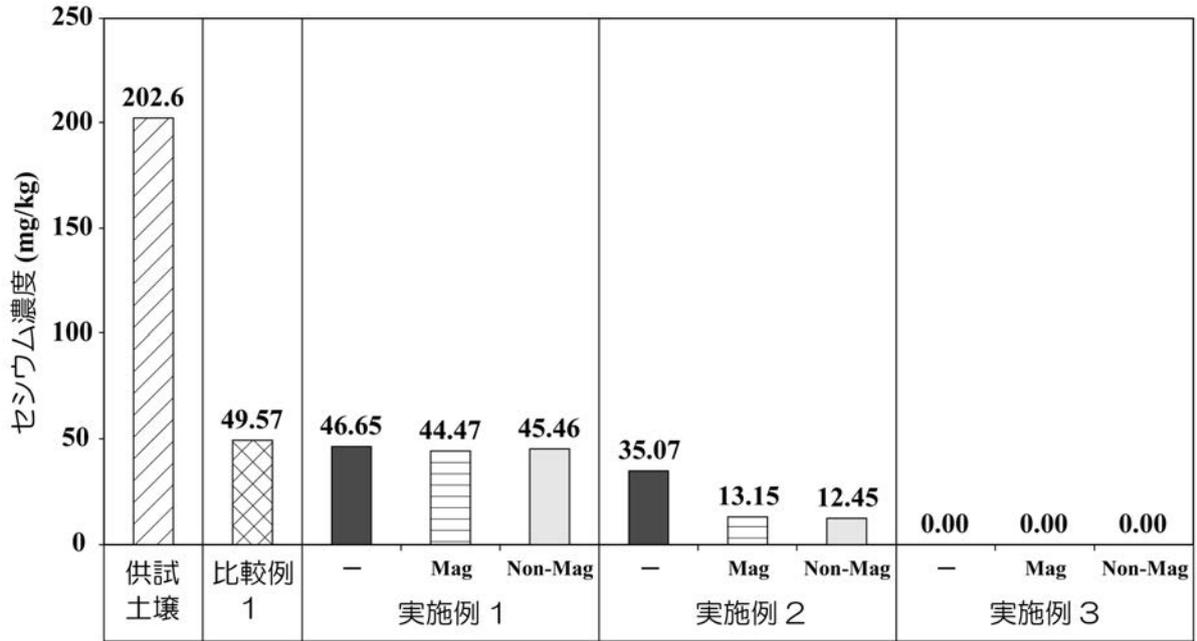
【 図 6 】



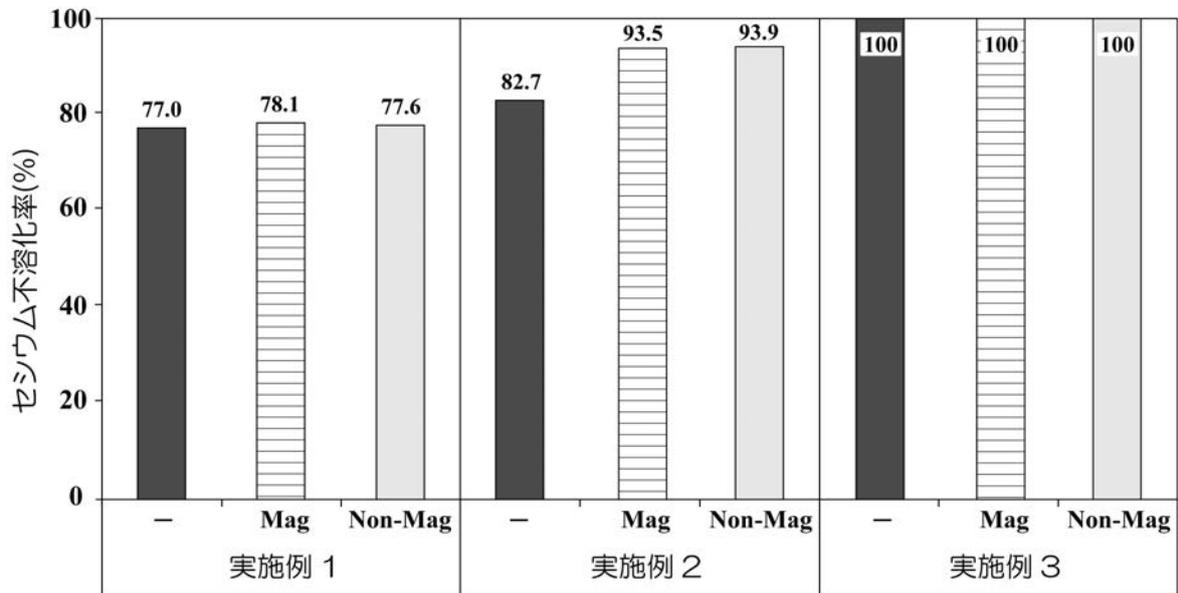
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(72)発明者 奥田 哲士

広島県東広島市鏡山一丁目5番3号 広島大学環境安全センター内

審査官 村川 雄一

(56)参考文献 特許第5032713(JP, B2)

奥田哲士 外3名, 「ナノ粒子化した金属カルシウムによる重金属の溶出抑制」, 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, 独立行政法人科学技術振興機構, 2011年 7月 7日, 29頁, CD-ROM

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G21F 9/00 - 9/36