

令和 4 年 5 月 5 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05565

研究課題名（和文）土壌の熔融に伴う有害元素の揮発挙動の解析と選択的除去プロセスの設計指針の構築

研究課題名（英文）Analysis of volatilization behavior of toxic elements during soil melting and development of guidelines for the selective removal processes

研究代表者

難波 徳郎（Nanba, Tokuro）

岡山大学・環境生命科学学域・教授

研究者番号：80218073

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：市販の真砂土に、非放射性CsであるCs₂CO₃、PbO、CdO、Cr₂O₃を添加し高温で熔融し模擬汚染土壌を作製した。熔融条件（容器の形状、熔融温度、添加する融剤や塩化物の種類）を系統的に変化させ、各元素の揮発挙動を調べた。その結果、開口部の大きな容器ほど、また高い熔融温度ほど各元素の揮発率が高くなることが明らかとなった。塩化物はMgCl₂あるいはCaCl₂を添加した場合が最も高い揮発率を示した。Cs揮発の場合、融剤の添加効果が見られたが、重金属元素の場合は融剤無添加の方が高い揮発率となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の最終的な目標は、有害廃棄物や汚染土壌などから有害元素を選択的に分離回収し、無害化するための最適処理プロセスの設計指針を得ることである。従来のように、廃棄物や土壌毎に最適処理条件を試行錯誤的に探索するのではなく、様々な組成、つまり異なる性状を有する基材に対して、処理条件に対する揮発・溶出挙動を構成元素ごとに予測可能とするシステムの構築に必要な知見を得ることにある。本研究により、各処理条件の依存性を明らかにすることができた。本研究により得られた成果は、学術面のみならず、社会的にも大きな意義をもつと考える。

研究成果の概要（英文）：The non-radioactive Cs₂CO₃, PbO, CdO, and Cr₂O₃ were added to a commercially-available soil and melted at high temperatures to prepare a simulated contaminated soil. The melting conditions (container shape, melting temperature, and types of fluxes and chlorides added) were systematically varied to investigate the volatilization behavior of each element. The results showed that the volatilization rate of each element was higher in vessels with larger openings and at higher melting temperatures. Chlorides of MgCl₂ or CaCl₂ showed the highest volatilization rates. In the case of Cs volatilization, the addition of the flux was effective, but in the case of heavy metal elements, the addition of no flux resulted in higher volatilization rates.

研究分野：環境無機材料科学

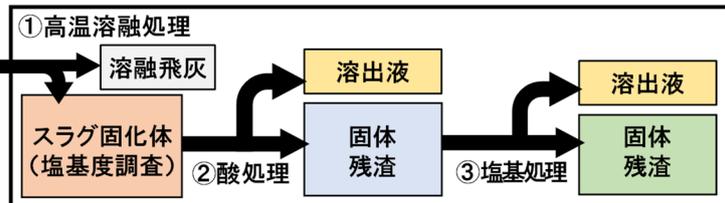
キーワード：汚染土壌 放射性セシウム 重金属元素 熔融揮発処理 塩化物添加効果

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災により原発から放射性物質が漏出・飛散した。放射性物質に汚染された地域の環境を回復する除染作業が各地で進められた。汚染水については処理方法がほぼ確立されたようであるが、表土の剥ぎ取りによって大量に発生した汚染土壌の処理については未だに目途が立っていないのが現状である。セシウム Cs は、土壌構成成分の雲母類の風化により生成したフレイド・エッジと呼ばれる吸着サイトに固定化されるが、水和陽イオンはこのサイトに侵入できないため、溶液中でのイオン交換処理では除去することができない。一方、鉛に代表される重金属化合物は、クリスタルガラスや蛍光灯、ブラウン管、塩化ビニル樹脂の安定剤、ガソリンの添加剤などにかつて広く利用されており、工場跡地に重金属を高濃度で含む土壌や廃棄残渣が確認されている。申請当時は、豊洲市場の地下空洞に溜まった水に環境基準値以上のヒ素が検出されるなど、社会問題ともなっていた。現状の対策としては、カルシウム系化合物などを用いた不溶化処理により、重金属の溶出を防ぎ土壌中に固定化している。しかし、重金属が土壌中から除去されたわけではなく、形態が変化しただけで依然として土壌中に存在していることには変わりはない。有害元素の分離回収処理が本来あるべき解決策であるものの、有効な処理法の開発が待たれていた。

2. 研究の目的

本研究の最終的な目標は、下図に示したような有害廃棄物や汚染土壌などから有害元素を選択的に分離回収し、無害化するための最適処理プロセスの設計指針を得ることである。従来のように、廃棄物や土壌毎に最適処理条件を試行錯誤的に探索するのではなく、様々な組成、つまり異なる性状を有する基材に対して、処理条件に対する揮発・溶出挙動を構成元素ごとに予測可能とするシステムの構築に必要な知見を得る。これにより、分離・回収する対象元素毎に最適処理プロセスを迅速に設計できるようにすることを目指す。



(模擬)汚染土壌, 有害廃棄物
 ・ (非)放射性元素(Cs)
 ・ 重金属元素(Pb, Cd, Cr)
 再資源化物
 ・ 溶融スラグ, 下水処理汚泥

① 高温溶融処理

- 土壌と再資源化物の混合比
- 揮発促進剤の種類や添加量
- ⇒ ②③の結果も含めて、
元素の揮発・溶出挙動を調査

② 酸処理プロセス

- ③ 塩基処理プロセス
- 固相, 液相への元素の分配率と
処理条件の関係を調査
- 分光法による存在状態の解析

3. 研究の方法

(1) Cs 揮発実験

粒径を 75 μm 以下に分級した市販の真砂土に、非放射性 Cs である Cs₂CO₃ を内割で 0.5 mass% 添加し 1350°C で 60 min 溶融した。これにより、真砂土中の水分、有機分を取り除き、水洗では除去できない化学的に固定化された Cs を含んだ模擬汚染土壌を作製した。本実験では、開口部面積の異なる B1 るつぼ (15.9 cm²) と 5B ボート (20.4 cm²) を使用し、Cs 揮発が起こる界面の表面積の違いによる Cs 揮発挙動を調べた。B1 るつぼを用いた場合、模擬汚染土壌 6g に対して融剤 (Li₂CO₃) を 0.04 mol, 【5B ボートは、Ca(OH)₂, Na₂CO₃ を追加】、塩化物 (NaCl, KCl, MgCl₂・6H₂O, CaCl₂・2H₂O) を塩素換算で 0.02 mol 添加した。5B ボートの場合は容積の関係で添加量を全て半分にした。溶融は 1350°C で 15 min で統一した。溶融後 B1 るつぼ, 5B ボートに残った固体残渣 (スラグ) を回収した。回収したスラグを粉碎し、ビードサンプラーを用いてガラスビードを作製し、蛍光 X 線分析装置 (XRF) で Cs の定量分析を行い、揮発率を算出した。

(2) 重金属元素 (Pb, Cd, Cr) の揮発実験

市販の真砂土 19.7 g, CdO 0.1 g, PbO 0.1 g, Cr₂O₃ 0.1 g を秤量してアルミナるつぼに入れ、1350°C, 60 min で溶融した。溶融後、るつぼを取り出し、空冷した後、中身を粉碎し 150 μm 以下に分級し、模擬汚染土壌を作製した。次に揮発操作を行った。融剤、塩化物及を添加して高温で溶融する事で、模擬汚染土壌中の各重金属元素の揮発を促した。この際、模擬汚染土壌は 6.0 g, 溶融時間 30 min, 融剤 Li₂CO₃ を 0.01 mol, 塩化剤 MgCl₂・6H₂O を 0.08 mol-Cl で固定し、実験を行った。

4. 研究成果

(1) Cs 揮発実験

揮発促進剤の添加量を変え、1350°C で溶融処理をした際の Cs 揮発率を図 1 に示す。Cl を 0.02 mol 添加した場合、どの系も約 9 割の Cs 揮発率となり、土壌に対しある一定量の塩化物を加えることで土壌中の Cs を揮発させることができると言える。

次に、試料中のアルカリ金属が塩化物として揮発すると想定した場合に十分量と考える 0.02

mol-Cl で統一して各塩化物を添加し、溶融温度を変化させて Cs 揮発率を求めた。図 2 に示すように溶融温度が高いほど Cs 揮発率は上昇した。また、Cs 揮発促進効果の高い方から、CaCl₂、NaCl、MgCl₂ となった。これは、各塩化物の飽和蒸気圧とは逆順である。飽和蒸気圧の高い塩化物は溶融時に揮発しやすいのに対し、飽和蒸気圧の低い塩化物は試料中に留まり模擬汚染土壌などの反応時間が長くなり、Cs の揮発率を高めたと考える。

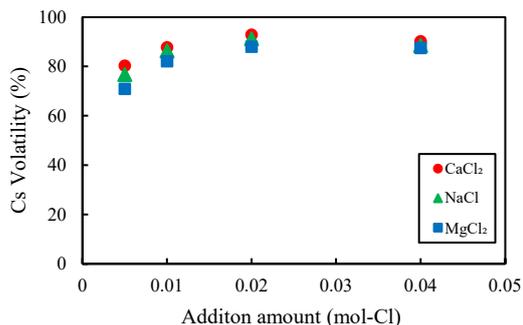


図 1 種々の揮発促進剤の添加量を変化させ 1350°C で加熱溶融した際の Cs 揮発率

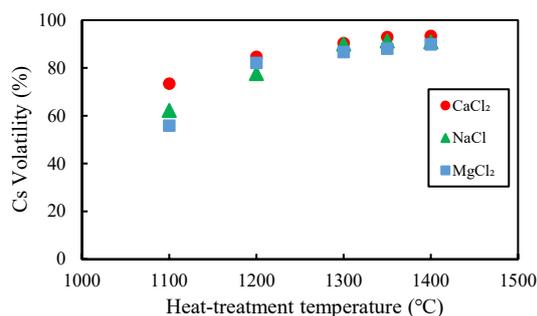


図 2 種々の揮発促進剤を 0.02 mol-Cl 添加し 溶融温度を変化させた際の Cs 揮発率

図 3 に、B1 りつぼと 5B ポートを用いた際の Cs 揮発率を示した。Cs 揮発が起こる界面の表面積が大きな 5B ポートを用いた場合の方が、どの塩化物を添加した場合においても、より高い Cs 揮発率を示した。B1 りつぼを用いた際、塩化物として CaCl₂・2H₂O を添加した場合が、他の 3 種類の塩化物と比較して、5%以上高い Cs 揮発率を示した。4 種の塩化物の飽和蒸気圧は CaCl₂ が最も低く揮発しにくいことから、蒸気圧差の大きな CsCl の揮発に効果的であると推察される。

図 4 に、添加した融剤の影響を示した。Cs 揮発効果は、Li₂CO₃ > Na₂CO₃ > Ca(OH)₂ となり、融点や融体の粘性の影響が考えられる。

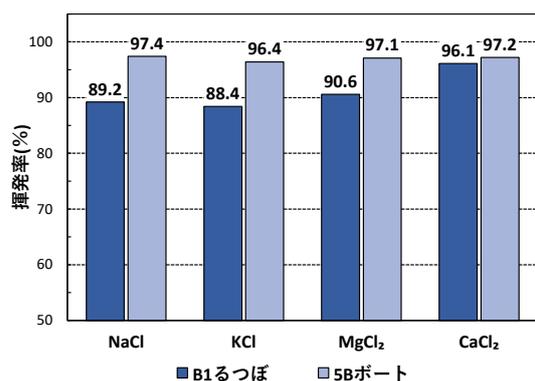


図 3 B1 りつぼと 5B ポートでの Cs 揮発率

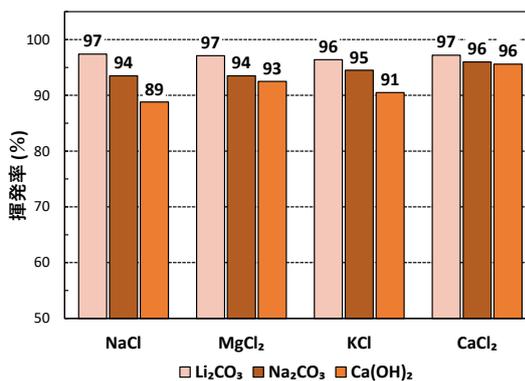


図 4 各添加物での Cs 揮発率 (5B ポート)

以上の結果から、Cs 揮発率がより高くなる条件を以下にまとめる。

- ・ 塩化物 (B1 りつぼの場合) : CaCl₂ > MgCl₂ > NaCl > KCl
- ・ 溶融時に用いる容器 : 5B ポート > B1 りつぼ
- ・ 融点降下剤 : Li₂CO₃ > Na₂CO₃ > Ca(OH)₂
- ・ 溶融温度 : 1350°C > 1200°C

(2) 重金属元素 (Pb, Cd, Cr) の揮発実験

Pb の揮発率を図 5 に示す。全体的な傾向として、融剤の添加量が少なくなると、また、塩化物の添加量が多くなると揮発率が高くなった。しかし、融剤として Li₂CO₃、塩化物として MgCl₂ や CaCl₂ を添加した場合には、揮発率は融剤の添加量による影響を受けにくかった。融剤としては Li₂CO₃ を使用した場合の方が Na₂CO₃ の場合よりも揮発率が高くなった。また、揮発促進効果の高い塩化物は順に MgCl₂ > CaCl₂ > NaCl となった。

Cd の揮発率を図 6 に示す。Cd は Pb の場合と似た揮発挙動を示した。全体的な傾向として、融剤の添加量が少なくなると、また、塩化物の添加量が多くなると揮発率が高くなった。しかし、融剤として Li₂CO₃、塩化物として MgCl₂ や CaCl₂ を添加した場合には、揮発率は融剤の添加量による影響を受けにくかった。融剤としては、Li₂CO₃ を使用した場合の方が Na₂CO₃ の場合よりも揮発率が高くなった。また、揮発促進効果の高い塩化物は順に MgCl₂ > CaCl₂ > NaCl となった。

Cr の揮発率を図 7 に示す。揮発率が全体的に低いことに加え、揮発挙動の傾向がつかみづらい結果となった。Cd 及び Pb において効果的であった融剤 Li₂CO₃、塩化物 MgCl₂ を用いた場合でも揮発率は高くならなかった。Cr は 3 価の他に 6 価の状態も取りうるが、揮発時には塩化物になっていることが想定されるため、6 価の Cr を揮発させるためにはより多くの塩素が必要になる。そこで、6 価の Cr が含まれた場合にも対応できるように、還元剤を原料に添加し、6 価の

Cr の生成を抑制することを試みた。FeSO₄・7H₂O を還元剤として添加した場合、Cr 揮発率はわずかに上昇したものの、Pb や Cd 等のように 90% を超える揮発率を得ることはできなかった。

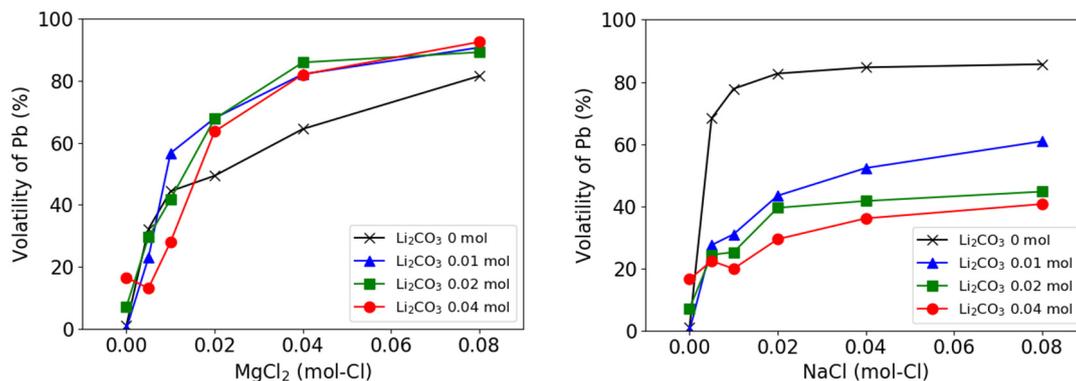


図 5 Pb 揮発率 左：融剤=Li₂CO₃，塩化物=MgCl₂，右：融剤=Li₂CO₃，塩化物=NaCl

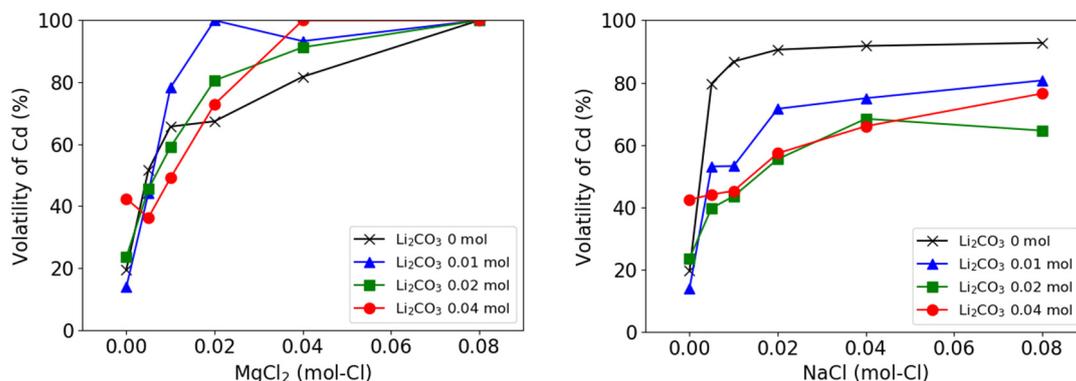


図 6 Cd 揮発率 左：融剤=Li₂CO₃，塩化物=MgCl₂，右：融剤=Li₂CO₃，塩化物=NaCl

以上の結果より、以下の知見が得られた。

- 重金属元素(Pb, Cd)は、塩化物添加による揮発促進効果が得られる。
- 添加する融剤は少ないときほど、また塩化物は多いときほど、揮発率が高くなる。
- Pb, Cd 揮発促進効果の高い塩化物は順に MgCl₂ > CaCl₂ > NaCl であった。
- Cr は塩化物添加による揮発促進効果が低いことが分かった。

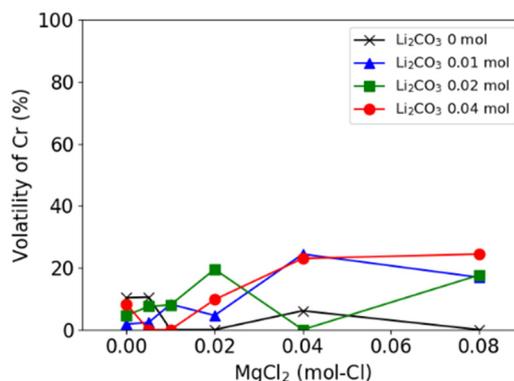


図 7 Cr 揮発率 融剤=Li₂CO₃，塩化物=MgCl₂

(3) 当初予期していなかった事象、新たな研究課題の発見

Cs 揮発実験において、1100℃で溶融した場合のみ、溶融処理後の試料の表面に白い固形物が見られた。図 8 はその一例であり、揮発促進剤として MgCl₂ を添加して溶融処理を行った試料の外観である。1200℃では白い固形物は見られなかった。試料は表面と下部に容易に分離できたため、表面の白色固形物を回収し組成分析を行ったところ、白色固形物の大部分は Cl であり、残りをアルカリ金属が占めていた。Cl は揮発促進剤として添加した MgCl₂ に由来するものであるが、白色固形物から Mg は検出されなかった。これより、揮発促進剤として添加した MgCl₂ は溶融時に分解され、Mg²⁺は試料中のアルカリとイオン交換する形で試料に取り込まれ、Cl はイオン交換されたアルカリ金属と反応してアルカリ塩を形成したと考えられる。

ここで、白色固形物には添加した Cs の大部分が含まれていたことに着目した。白色固形物は、融液の相分離により析出した塩化物相であるが、この相に土壌中の Cs のほとんどが取り込まれたことは、本研究により初めて見出した事象であり、新たな Cs の分離回収プロセスとなる可能性を有していると考えられる。つまり、Cs や Pb などを揮発させることなく、相分離により水に可溶性塩化物相に選択的に取り込み、溶融後の試料全体を水に浸漬することで、水に溶出させることで分離回収が可能になると考えられる。本研究では、1350℃の溶融温度で多くの実験を行ってきた。しかし 1100℃において塩化物相の析出を見出したことから、1100℃あるいはより低温での溶融処理が可能になると考えられる。これより、従来法に比べて 200℃以上低温での溶融・

相分離が可能であり、処理プロセスの省エネルギー化も期待できる。本研究は最終年度を迎えたため、令和4年度より新たに採択された科学研究費補助金により、相分離を利用した汚染土壌の無害化処理技術の開発研究に取り組むこととなった。



図8 試料外観写真 溶融温度：1200°C(左)，1100°C(中)，1100°C溶融試料表面の白色固形物(右)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 澤田順弘, 紅野安彦, 中尾文彰, 郷津知太郎	4. 巻 10
2. 論文標題 炭酸塩岩のガラスビードを用いた蛍光X線分析	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 地質技術	6. 最初と最後の頁 33-40
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 T. Nanba, Y. Benino, S. Sakida
2. 発表標題 Development of new chemical recycling method of inorganic wastes by using property of glass
3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 14) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤堂元喜, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎
2. 発表標題 土壌中のセシウムの揮発挙動に及ぼす溶融条件の影響評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会 ガラス及びフォトニクス材料討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松葉和哉, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎
2. 発表標題 塩化物添加による土壌中の有害元素 (Pb, Cd, Cr) の揮発挙動
3. 学会等名 日本セラミックス協会セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中尾文彰, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎
2. 発表標題 溶融処理による土壌中のセシウムの揮発挙動
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第1回資源・環境関連材料部会討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	崎田 真一 (Sakida Shinichi) (50379814)	岡山大学・環境管理センター・准教授 (15301)	
研究分担者	紅野 安彦 (Benino Yasuhiko) (90283035)	岡山大学・環境生命科学学域・准教授 (15301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------