

セシウムの粘土鉱物に対する存在状態と脱着機構の解明

矢板 毅¹、向井広樹²、小暮敏博²、池田隆司¹、松村大樹¹、小林徹¹、元川竜平¹、鈴木伸一¹、塩飽秀啓¹、下山巖¹、町田昌彦¹、奥村雅彦¹、山田裕久³、D.K. Shuh⁴

日本原子力研究開発機構量子ビームセンター¹・東京大学²・物質材料研究機構³・LBNL⁴



1. 概要

本研究は、膨大な土壌廃棄物の安全な保管および再利用の検討を含む処理法(減容化法)の開発を目的とし、福島土壌における放射性セシウムの粘土鉱物との吸着機構を解明、湿・乾式分級に関する現地試験、化学処理に必要な吸着メカニズムの解明、再利用も考慮した新しいアルカリ溶融法の開発などを実施しています。

2. 目的

除染活動により生じた膨大な汚染土壌等の処理は、今後約30年後までに実施しなければならない課題。この処理法は、本研究チームにおいては現在、1)放射性のセシウムを吸着している粒子を取り除く、2)化学処理によりセシウムを取り除く、3)吸着粒子の構造を破壊し、放射性セシウムを完全分離することにより処理する方法の開発を目的とした研究開発を行っている。さらに本研究では、処理後土壌の再利用についても詳細検討を目指した研究開発も実施している。

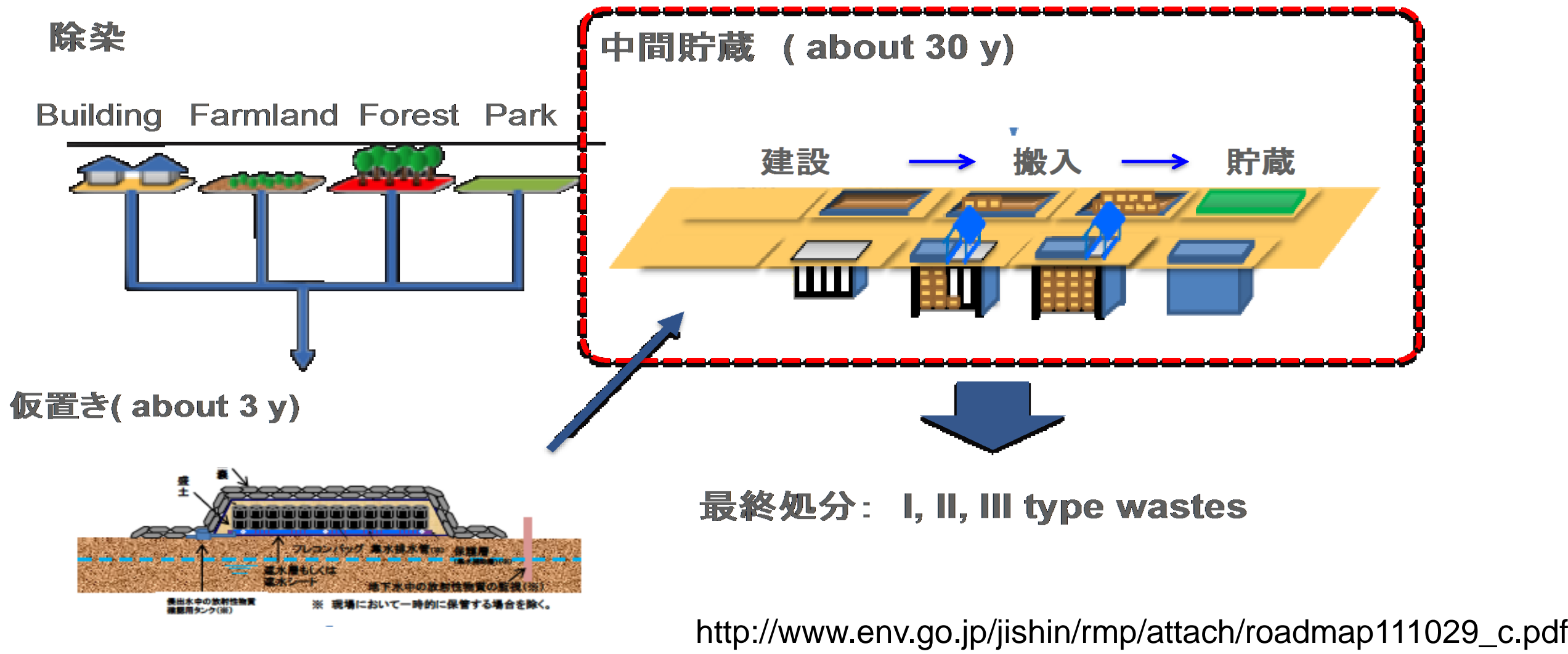


図1 土壌廃棄物のパイロット輸送から減容化処理までのシナリオ

3. 福島土壌で取り除くべき微粒子は?

イメージングプレート、電顕およびμXRD (Spring-8) によるアプローチ

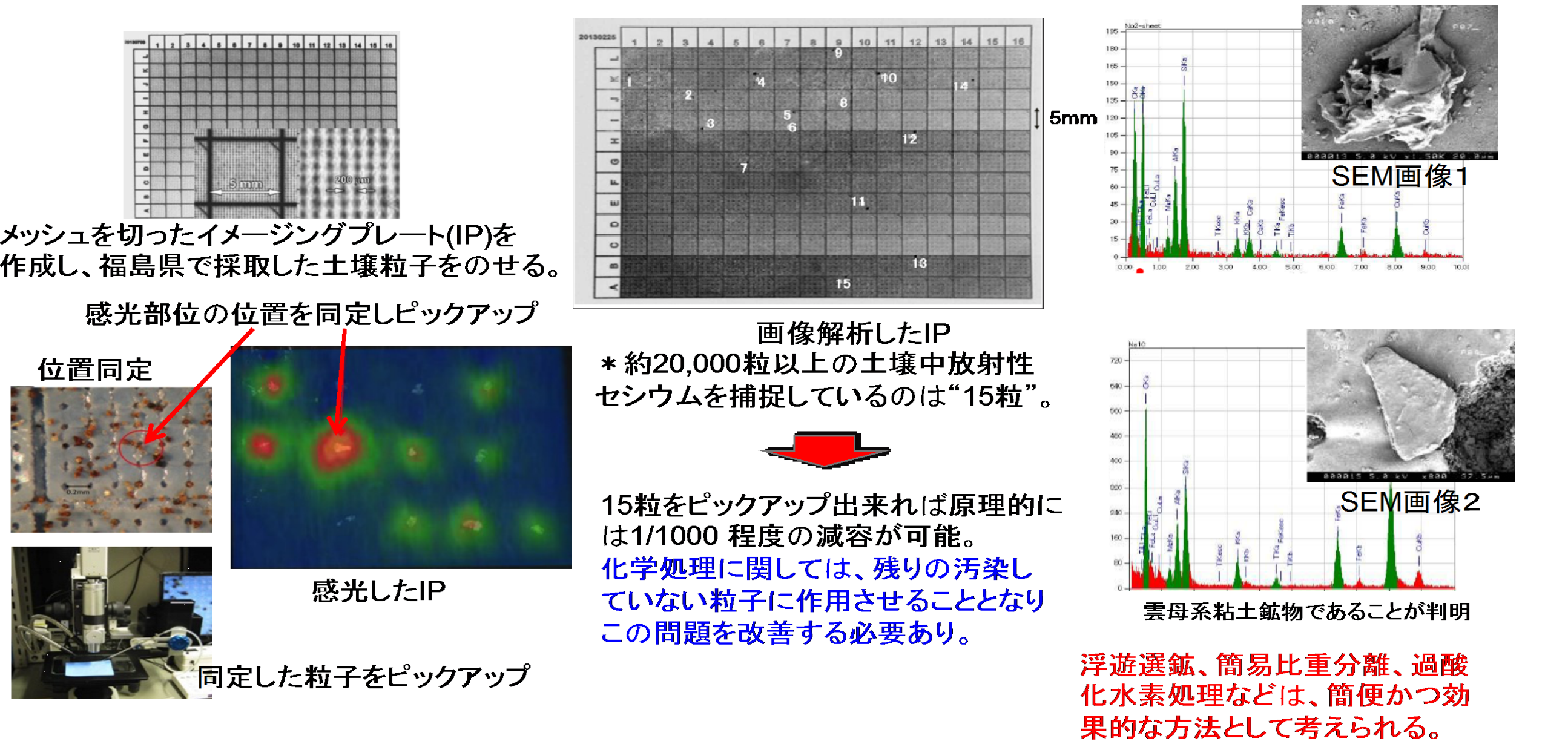


図2 IPおよび電顕を用いるCs濃縮鉱物の同定 (Mukai et al, 2014, Press released)

種々の粘土鉱物のCs吸着特性の比較

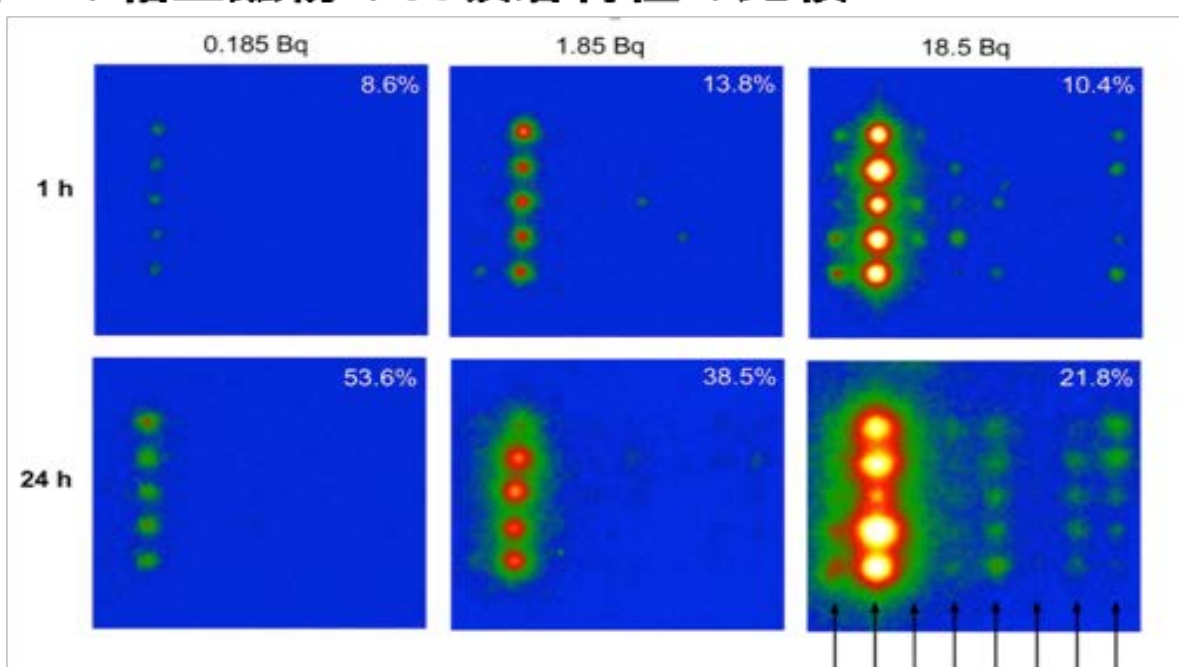


図3 種々の粘土鉱物存在下でのCs吸着挙動

福島土壌においては、特にパーミキュライト化(風化)した黒雲母が共存すると放射性セシウム選択的に集まる事がわかった。すなわち、部分的に風化した雲母、パーミキュライトなどの吸着特性を理解することが極めて重要。

この知見の反映先および期待される成果?

風化黒雲母が共存する土壌では、80-90%の放射性セシウムが集まる事がわかる。分級などにより風化黒雲母を除去することが、極めて効果的。また、風化黒雲母への吸着特性、風化黒雲母の物性の詳細な理解は、分級の高度化、化学除染法の開発に有効であることが分かる。浮遊選鉱、磁気分離などの分離技術の高度化に貢献可能。

4. 風化黒雲母へのセシウムの吸着メカニズム?

放射光EXAFS (Spring-8) および第一原理計算によるアプローチ

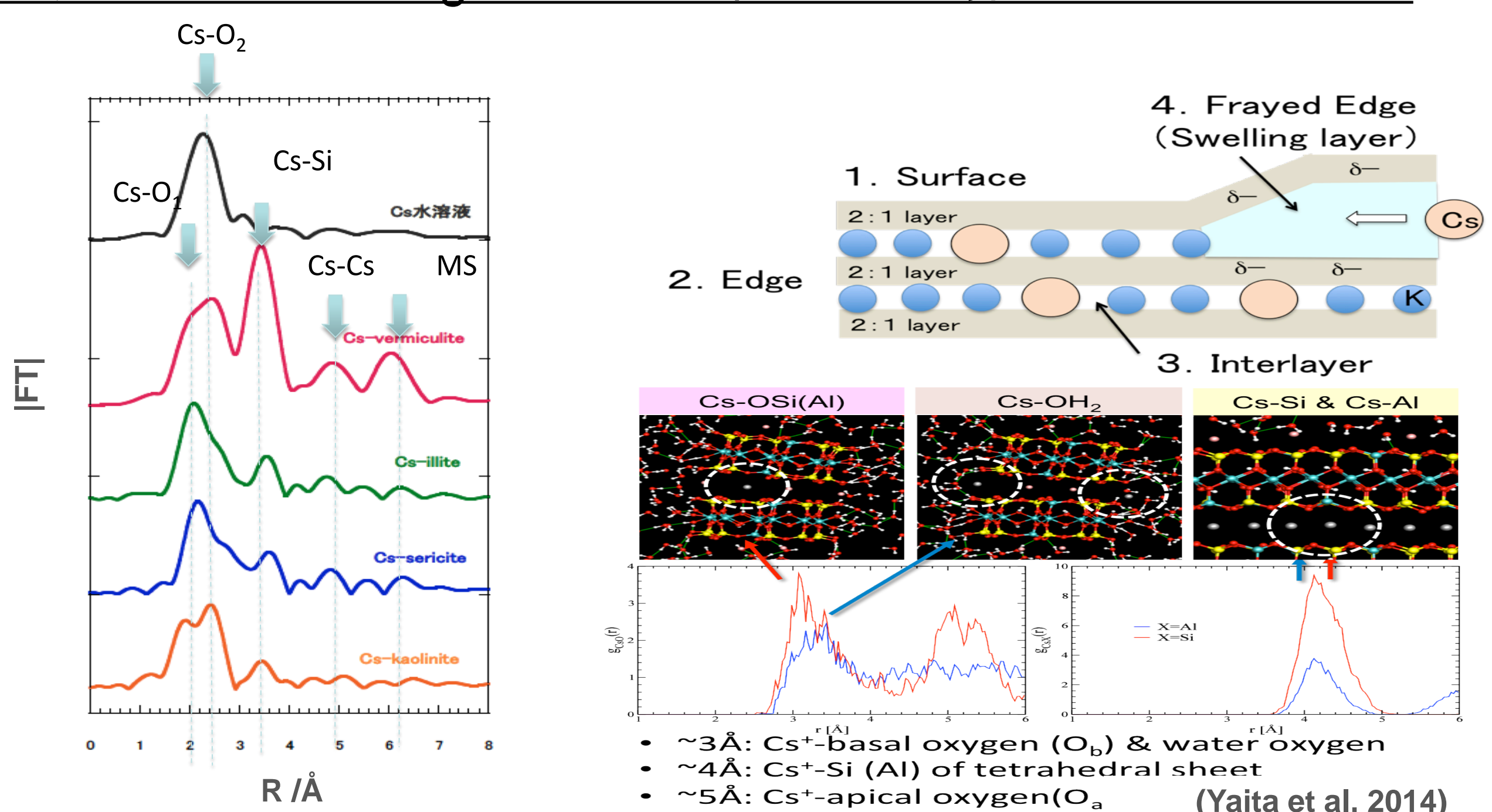


図4 EXAFSによる粘土鉱物の違いによる吸着サイトの違い

* EXAFS動径構造に関するCs-Siの強度のちがいに、主に吸着サイトの違いを判定できる。パーミキュライト(風化黒雲母)は、相関内部にCsが取り込まれていることが分かる。

放射光DXAFS (Spring-8) および小角散乱によるアプローチ

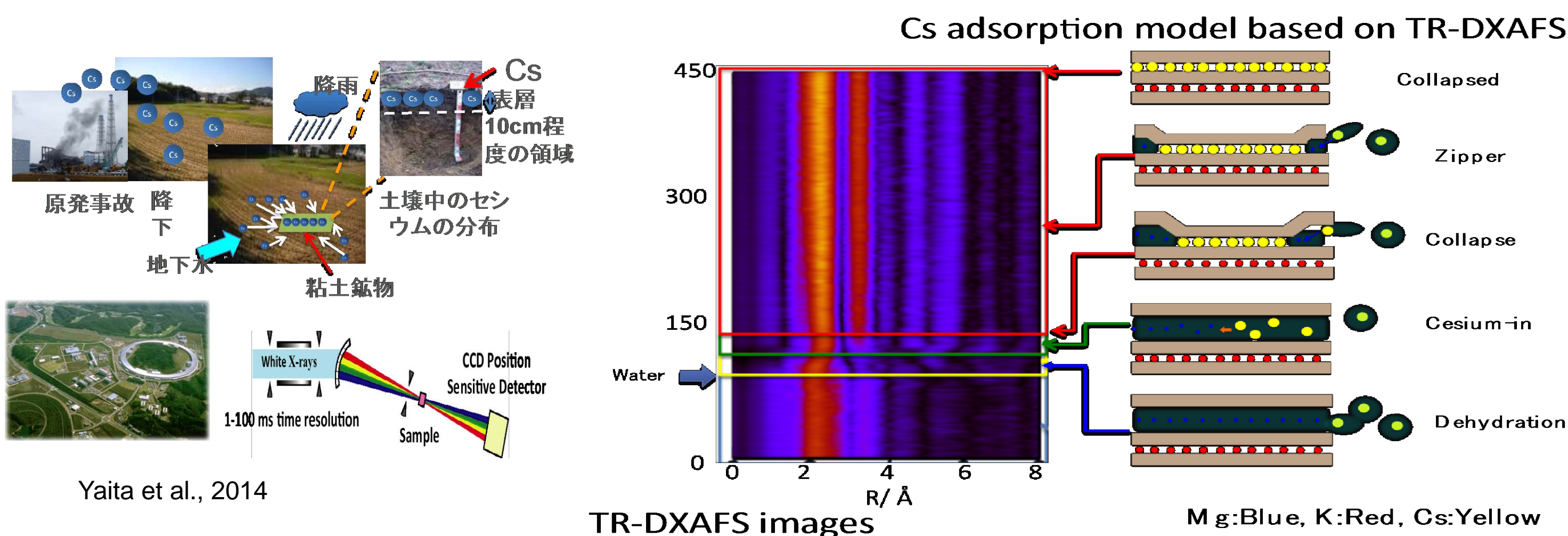


図5 原発事故から粘土吸着までのシナリオと時間分解EXAFSによる粘土への吸着過程解明

* 粘土によるCsの取り込みプロセスの可視化に成功。Csはある程度まとまった数で粘土内部に侵入し、一気に併走する傾向がある。

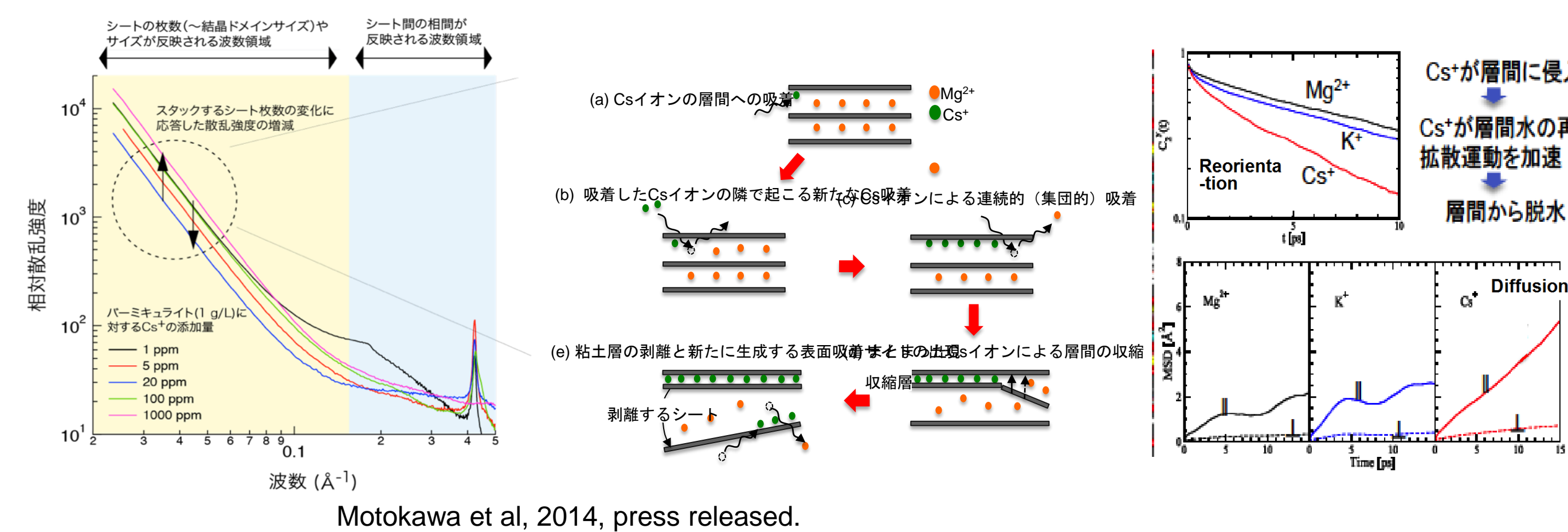


図6 Csの取り込み過程での粘土層間の状態変化(左)と第一原理計算による粘土層間でのイオンの拡散

* 一つのCsが取り込まれると、ドミノ倒しのように連続的にCsを取り込む傾向がある。これは、層間水の構造を破壊しやすいCsの性質に由来。

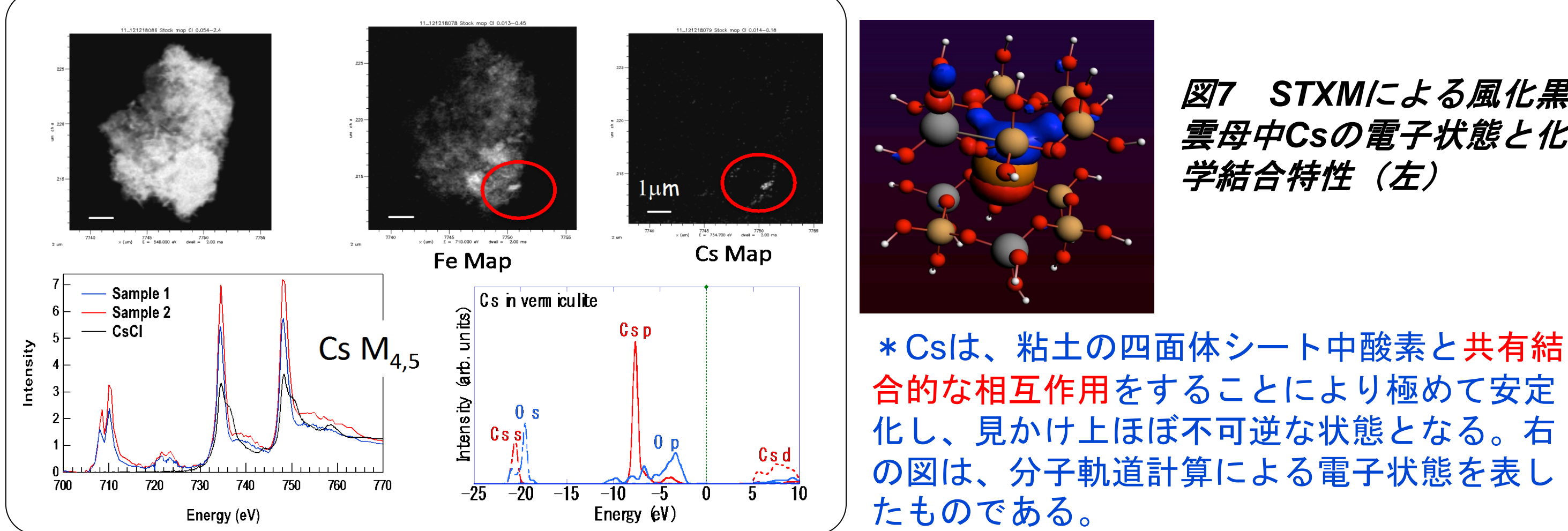


図7 STXMによる風化黒雲母中Csの電子状態と化学結合特性(左)

* Csは、粘土の四面体シート中酸素と共有結合的な相互作用をすることにより極めて安定化し、見かけ上ほぼ不可逆な状態となる。右の図は、分子軌道計算による電子状態を表したものである。

5. 取り込み過程から逆算した新しい化学除染法およびアルカリ除染法の開発

水構造破壊的なCsを超えるLiNO₃系水溶液で層間を開いてCsの脱離法の開発

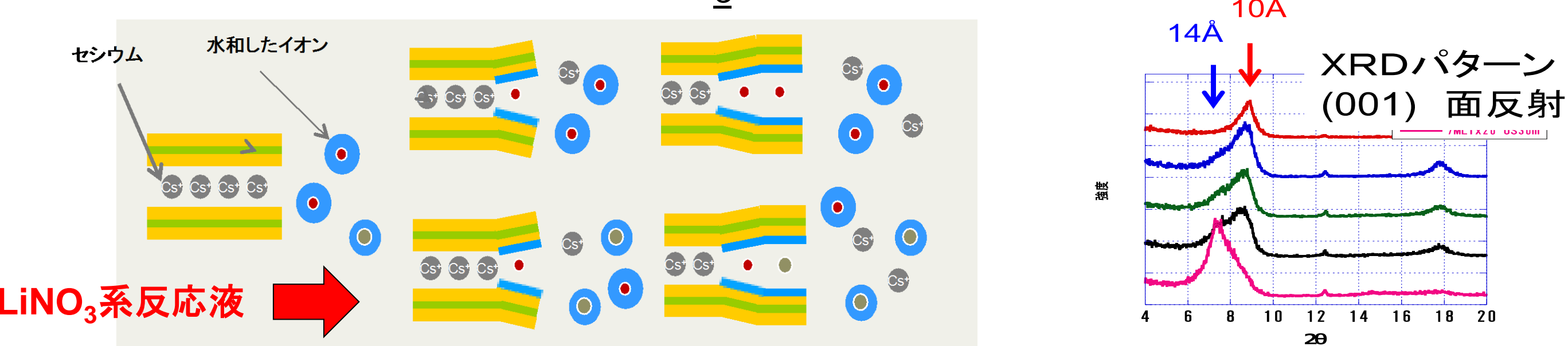


図8 LiNO₃系反応液を用いる化学処理による放射性セシウム除染法の開発概念(左)と反応前後でのXRDパターン *これまで最大30%程度だった風化黒雲母からの脱離が60-90%まで向上することに成功。

オペランド測定を用いるアルカリ溶融法の高度化および再利用に関する研究

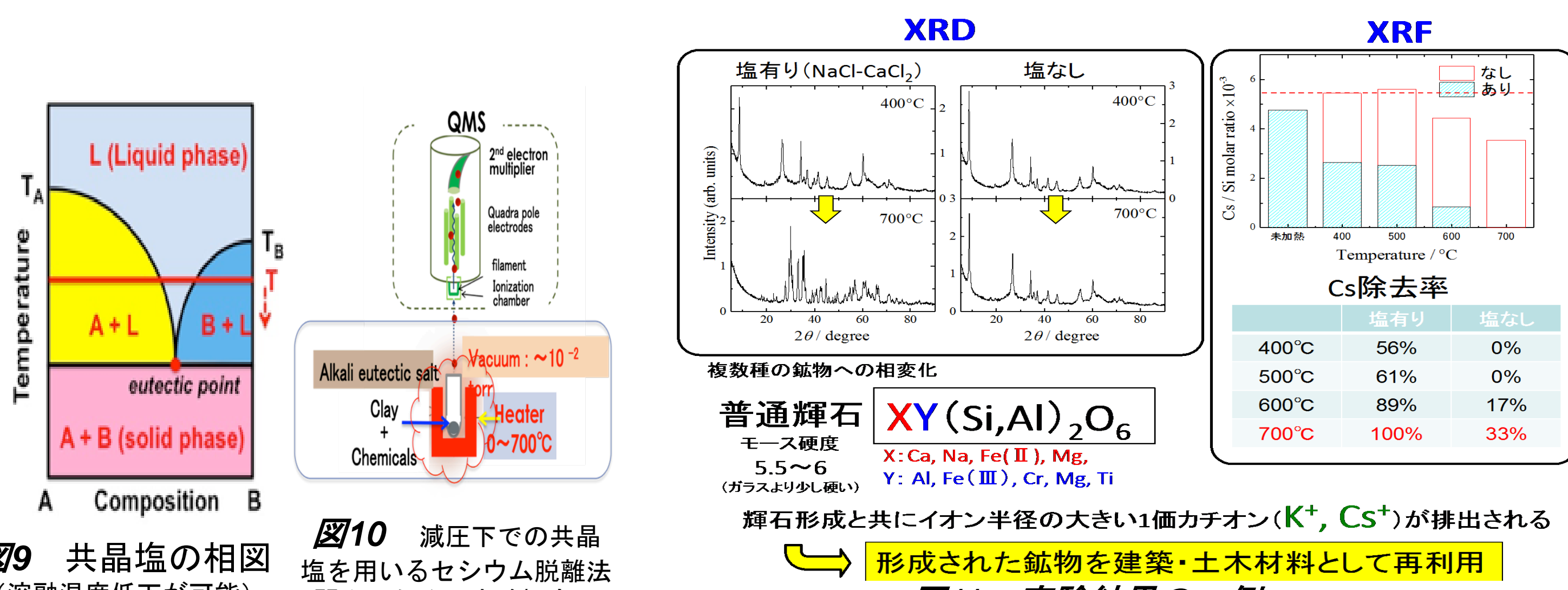


図9 共晶塩の相図(溶融温度低下が可能) 図10 減圧下での共晶塩を用いるセシウム脱離法開発のための実験概念図

形成された鉱物を建築・土木材料として再利用

図11 実験結果の一例

6. これまでの実績と今後の計画

- 福島土壌で選択的に放射性セシウムを吸着する微粒子は風化黒雲母であることを解明。
- 詳細な吸着メカニズム解明から、風化黒雲母への吸着メカニズムを明らかにした。(2件のプレス発表)
- 2.の結果は、水産庁外交フリーフィングで利用され、水産物の輸出解禁に貢献。
- 2.の結果を基に、粘土に対してマイルドな条件での化学脱離法を提案し、予備的試験に成功。
- アルカリ溶融法では、溶融温度700度程度でCsの100%脱離に成功し、処理消費電力を半分にする見通しを得るとともに、主灰を普通輝石とする条件を見だし、建築資材への再利用に関する見通しを得た。

今後は、2.のメカニズム解明の一般化を進めると共に、4, 5の処理法の高度化に必要な要素技術を開発し民間企業など施工団体への技術移転を目指す。

7. 参考文献

H. Mukai, T. Hatta, H. Kitazawa, H. Yamada, T. Yaita, and T. Kogure, Environ. Sci. Technol., 48, 13053-13059 (2014); T. Yaita, T. Ikeda, D. Matsumura, ATOMOS, 56, 366-371, (2014); D. Matsumura, T. Kobayashi, Y. Miyazaki, Y. Okajima, Y. Nishihata, T. Yaita, Clay Science, 18, 99-105 (2014); T. Tsuji, D. Matsumura, T. Kobayashi, S. Suzuki, K. Yoshii, Y. Nishihata, T. Yaita, Clay Science, 18, 93-97 (2014); R. Motokawa, H. Endo, S. Yokoyama, H. Ogawa, T. Kobayashi, S. Suzuki, T. Yaita, Langmuir, 30, 15127-15134 (2014); T. Yaita, Petrotech, 37, 329-333 (2014) ほか