

Cs フリー鉱化法による汚染土壌減容化と再利用

下山 巖

日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター 放射光分析技術開発グループ

1. はじめに

福島における大量の放射性汚染土壌は中間貯蔵及び最終処理の社会的コストが大きな問題となっており、減容化に向けた取り組みが進められている。しかし、土壌中の粘土鉱物に強く固定された Cs は除去が困難であり、除染法が確立していない。これに対し、アルカリ塩を添加して 1000~1400°C の加熱処理を行うと 99% 以上の Cs が除去されることが報告され¹⁾、土壌除染の手法として期待されている。ただし、現時点でこの手法は他に比べて処理コストが一般的に高く、処理温度の低下が課題となっている。そこで我々は低圧環境での昇華促進効果を利用する手法を提案し、アルカリ塩を添加した粘土鉱物に 14Pa, 650°C の加熱処理を行ったケースでは収着した Cs がほぼ全て脱離することを報告した²⁾。この結果は加熱処理における低圧環境の有効性を示すものであったが、そのメカニズムについては不明な点が多い。我々は処理前後の試料に対し放射光分析を含む幾つかの分析手法で得られた結果に基づいて Cs フリー鉱化法という新たな除染法を提案し、その開発を進めている。本講演では Cs フリー鉱化法のアイデアについて紹介すると共に、今後の研究課題についても述べる。

2. Cs フリー鉱化法

福島の風化黒雲母 (WB) に非放射性 Cs を飽和収着させた試料に対し、WB のみ、もしくは NaCl-CaCl₂ 混合塩を重量比 1/1 で添加して 14Pa の低圧環境下で 400、500、600、700°C の各温度について 2 時間加熱処理を行った。自然冷却後、試料を蒸留水で洗浄した試料について遠心分離し、乾燥させた沈殿物について分析を行った。図 1 に塩添加試料の XRD の結果を示す。WB のみを加熱した場合 XRD パターンはほとんど変化しなかったが、塩添加時は WB の底面反射成分である 8.7° 付近のピークが 700°C で消滅し、新たなピークが複数観測された。

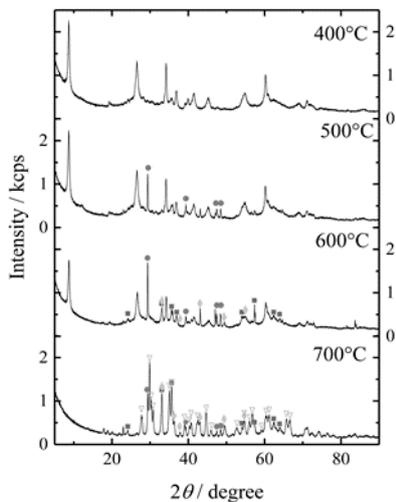


図 1. WB に NaCl-CaCl₂ 添加して低圧加熱処理と水洗浄後の XRD パターンの変化。

この結果は粘土鉱物の層状構造が失われると共に新たな結晶相が形成されたことを示している。XRF 分析から Cs/Si、K/Si、Na/Si、Ca/Si 原子比を各処理温度に対して求めたところ。塩添加の場合、700°C では Cs が 100% 除去されることがわかった。さらにこの際、K も 99% 脱離することがわかった。Na/Si 比は 400°C で大きく増加しその後減少した。塩は水洗浄により除去されているため、この結果は塩由来の Na が WB 中に一旦取り込まれ、その後構造変化と共に脱離したことを示している。それに対し Ca/Si 比は加熱温度と共に増加した。さらに TEM による分析から 700°C では普通輝石やワダライトといったケイ酸塩化合物が形成されたことを確認した。これらは結晶中にイオン半径の大きい 1 価イオンである Cs⁺ と K⁺ を取り込むことができないため、普通輝石やワダライト形成により Cs や K は排出されることになる。筆者らはこれら結果に基づき

「汚染土壌中の放射性 Cs を吸着・固定している鉱物を Cs が構造中に取り込まれない別の物

質に変換することで Cs を除去し、生成物を産業利用する」という Cs フリー鉱化法の着想に至った。

3. EXAFS による Cs 脱離過程の観察

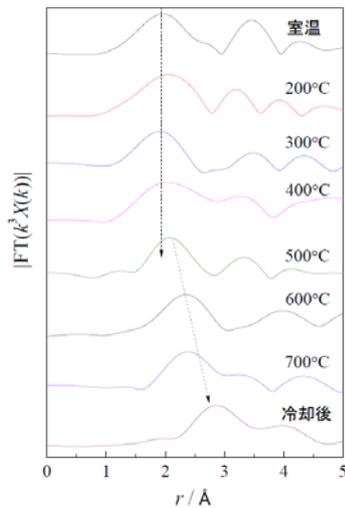


図2. WB に NaCl-CaCl₂ 添加して加熱した際の Cs K 端 EXAFS スペクトルの動径分布関数変化。

Cs 除去率と巨視的な結晶構造変化の関係は Cs フリー鉱化反応の重要な部分であるが、構造変化が小さい 400~500°C の温度領域でも 5 割以上の Cs が除去されていることが XRF の結果から分かっており、より低温での土壌除染のためにこの温度領域での Cs 脱離過程を調べるのが重要である。そこで筆者らのグループでは SPring-8, BL11XU において *in situ* EXAFS による高温時の Cs の分析を行った。Cs K 端 EXAFS スペクトルをフーリエ変換して得られた動径分布関数を図 2 に示す。室温での 2Å 付近のピークは WB 層間における Cs-O 結合に起因しており、400~500°C 付近まで結合距離はほとんど変わらない。しかし 600~700°C の温度領域でこのピークは長距離側にシフトし、冷却後は Cs-Cl 結合に一致する距離まで変化した³⁾。この結果は Cs が 700°C 加熱により粘土鉱物から NaCl-CaCl₂ 混合塩中に溶出したことを示しており、XRD の変化と整合性のある結果と言える。一方 400°C では殆どの Cs が WB 中に存在したにも関わらず処理

後に半分以上の Cs が WB から除去されたことから、低温と高温の領域では異なる Cs 脱離過程が存在することを示唆している。その詳細はまだよくわかっていないが、さらに冷却過程における Cs の構造変化について今後検討する予定である。

4. XANES による Cl の分析

XRD は巨視的な結晶構造変化を調べる上で最も基本的な手段だが、各元素の結合状態に関する知見は XRD では得られないため、XAFS と XRD を相補的に用いることは反応の全体像

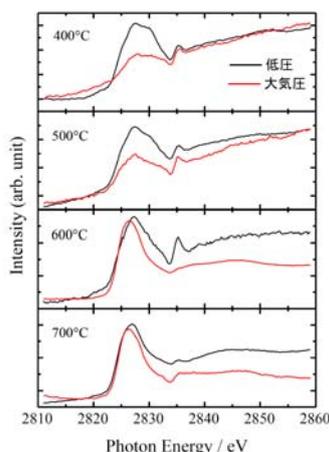


図3. WB に NaCl-CaCl₂ 添加して加熱した際の Cl K 端 XANES スペクトル。黒線と赤線は加熱時の圧力条件 (低压・大気圧) の違いを示す。

を明らかにする上で極めて有効である。我々は 400~700°C の温度領域で加熱処理を行った試料の Cl K 端 XANES スペクトルが加熱時の圧力 (大気圧と低压) に依存することを見いだした (図 3)。スペクトルの詳細に関しては現在解析中であるが、低温域で観測されたスペクトルはアルカリ塩標準試料とは異なる形状を示しており、アルカリ塩由来の Cl が粘土鉱物と反応する際に、Cl の結合状態が圧力条件により異なることを示している。ただしこのような反応は空間的に不均一であり、KEK 放射光の低エミッタンス X 線を用いた顕微 XAFS によりさらに詳細な情報が得られることが期待できる。

参考文献

- 1) B. P. Spalding, *Environ. Sci. Tech.* 28, 1116-1123 (1994).
- 2) I. Shimoyama *et al.*, *Clay Science* 18, 71-77 (2014).
- 3) 本田充紀 他, 日本原子力学会 2016 年秋の大会, 久留米, 2J21.