

減容化と再利用を目指した粘土鉱物 へのCs 吸脱着機構解明

—異分野とのコラボレーションによる未解明だったセシウムの挙
動解明による除染廃棄物の減容化への貢献—

平成28年11月8日

原子力科学研究部門 物質科学研究センター
放射光エネルギー材料研究ディビジョン

矢板 毅

異分野交流による開発研究、人材育成 福島事故からの回復

研究開発(必要な2つの要素と協力分野)

物質地球科学的研究

除染化学プロセス開発

先端分析・解析

物質材料、
物理、化学

JAEA, NIMS, 米国LBNL
PNNL QST, 東大, KEK

社会学

国際農研、長崎大

原子力科学

JAEA, 北大, 電中研

環境科学

宮崎大, 北大
国環研, 金沢工大

農学

国際農研、農研

土木学

京大, 国環研

化学反応学

JAEA, 電中研, 東工大

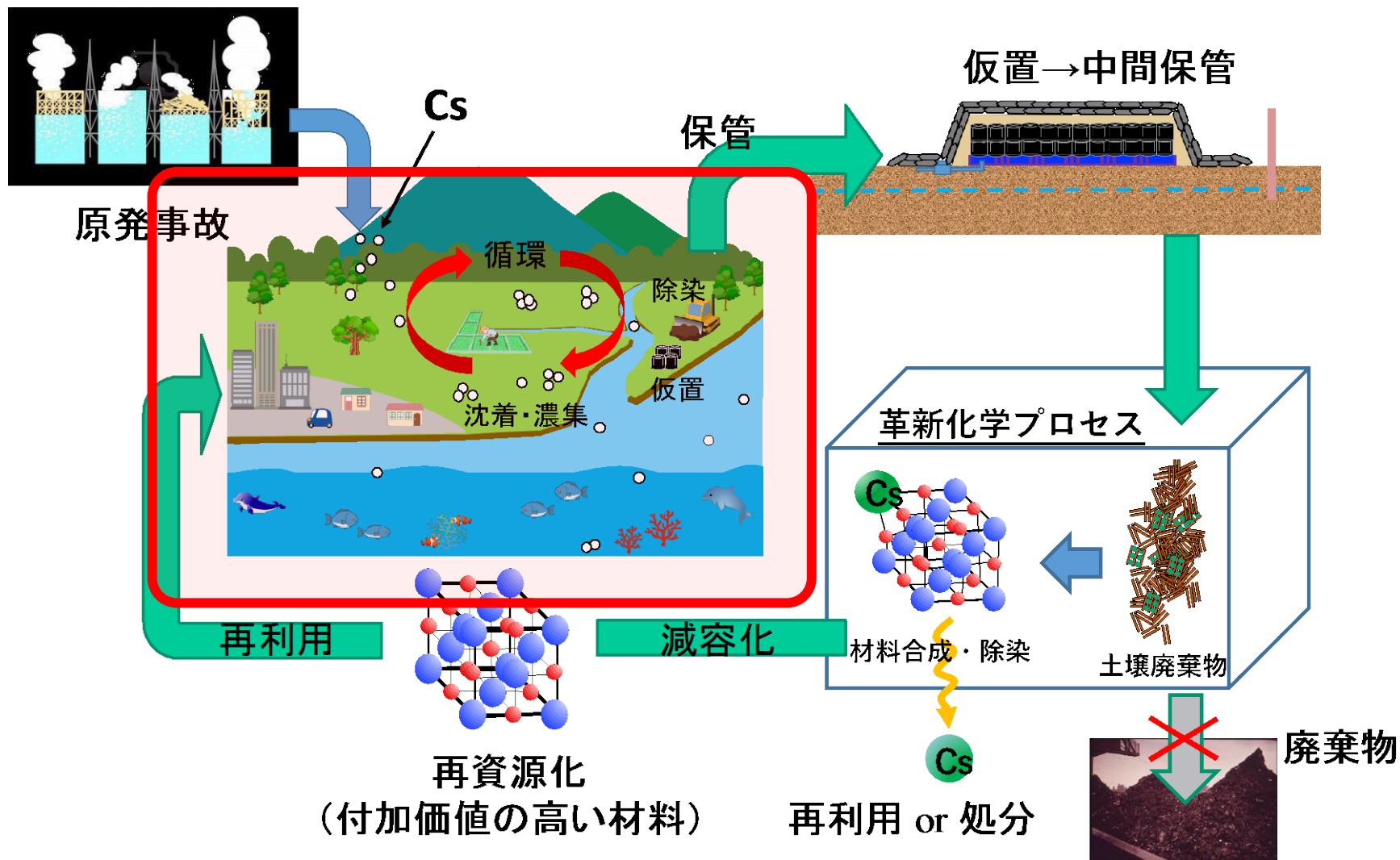
鉱物・土壌学

産総研、東北大、首都大学、東大

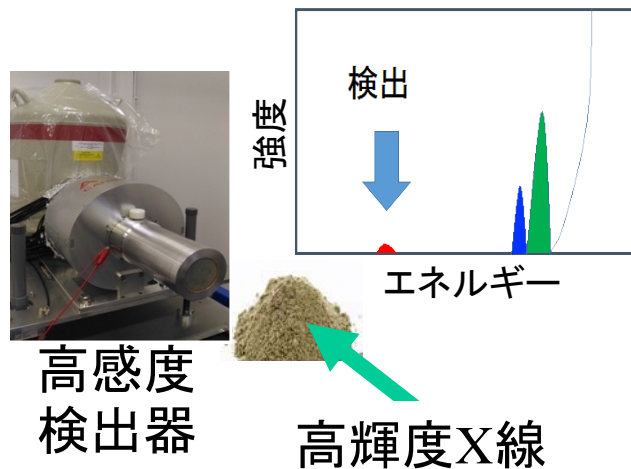
新分野の開拓(次世代へ)、人材育成

複雑系制御を通じた物質循環システムの開発(イノベーション)
原子力発電所事故からの回復

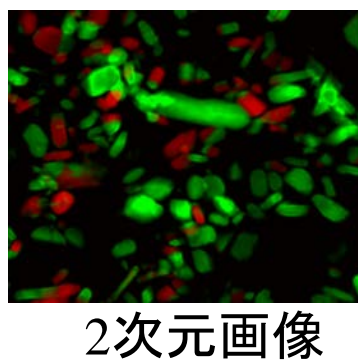
福島原発事故からの回復と物質循環



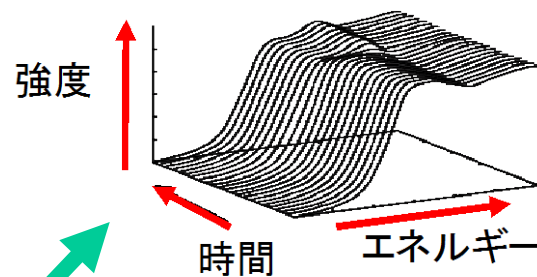
高感度分析
(極微量物質)



空間分解
(何が、何処に、どのように)



時間分解反応測定
時間分解XAFS
(ミリ秒での状態変化を観察)



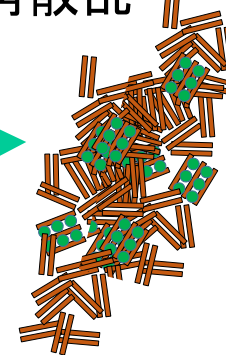
SPring-8(放射光)



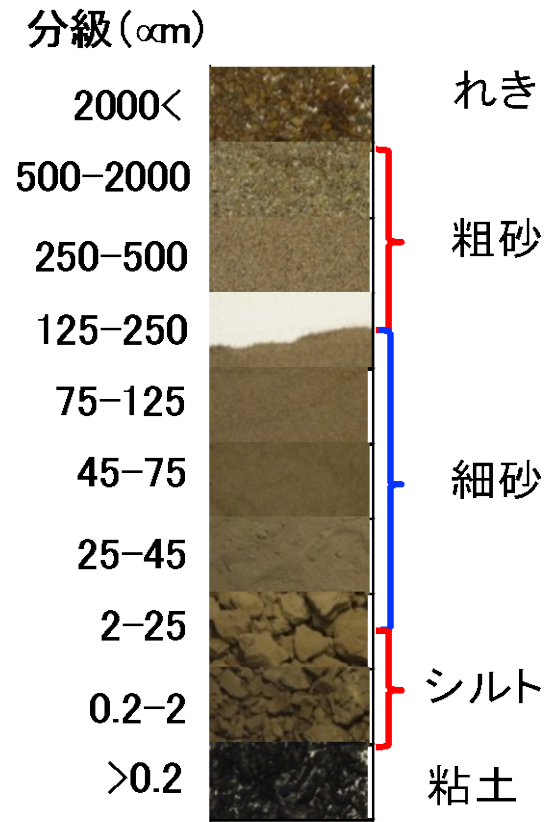
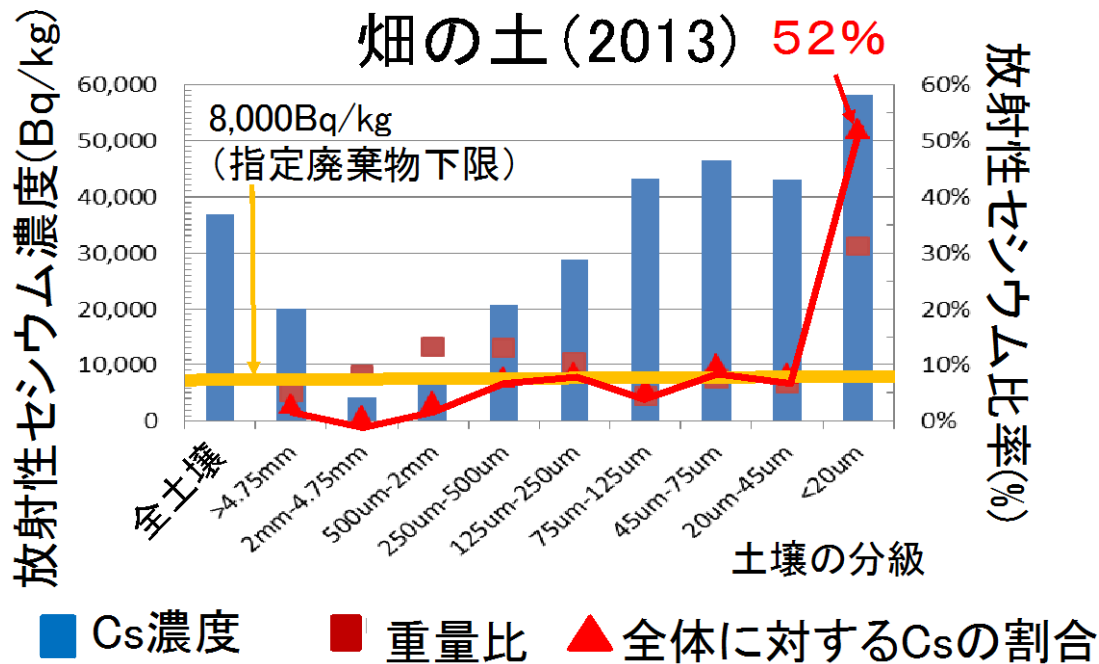
J-PARC(中性子)

凝集状態解析

小角散乱



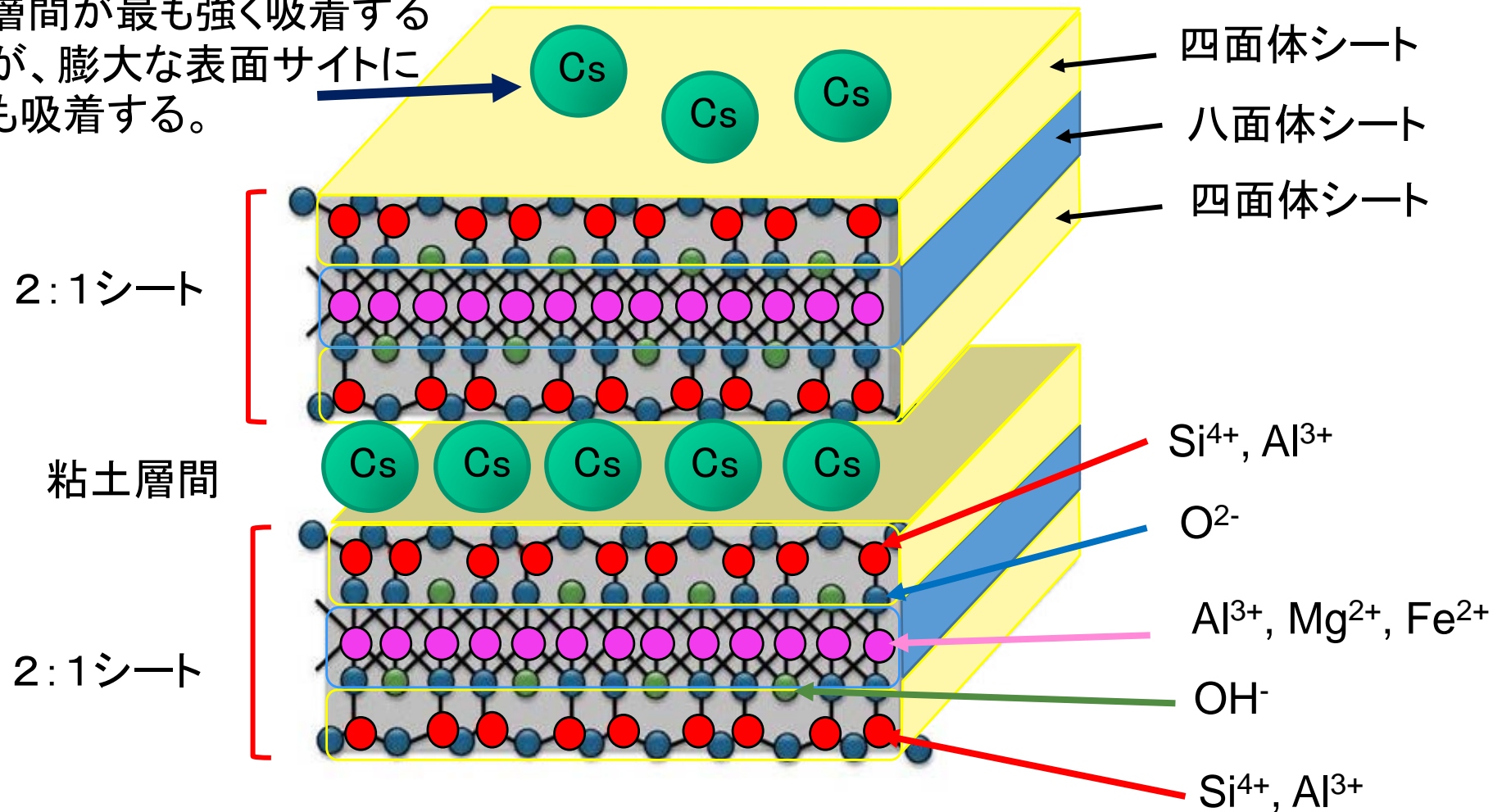
土壌構成物質とセシウムの存在



粘土に50%以上程度の放射線セシウムが濃縮.

セシウムをよく吸着する粘土の構造

層間が最も強く吸着するが、膨大な表面サイトにも吸着する。



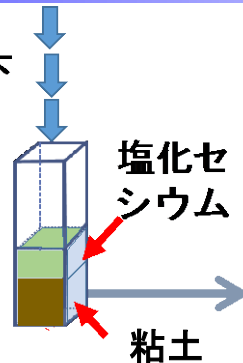
吸着部位は、表面などが圧倒的に多いが、粘土層間にセシウムが取り込まれた場合、特に安定化する。

粘土へどのようにセシウムが侵入し、安定化するのか？

時間分解DXAFS 水滴下

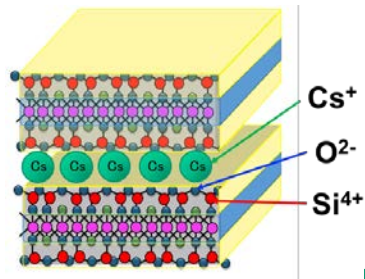


X線



塩化セシウム

粘土



粘土によるセシウムの取り込み

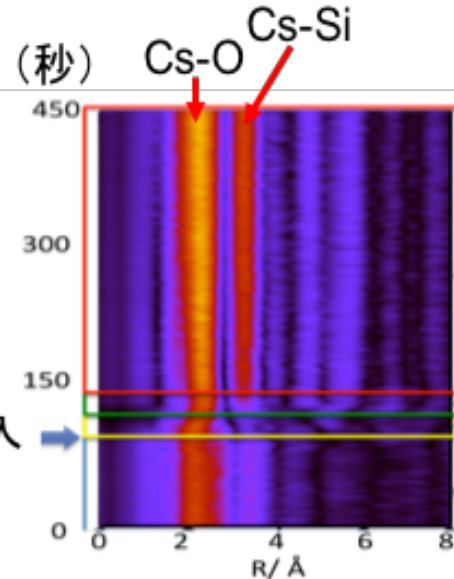
安定化

ジッパ型閉層

層間が閉じる

脱水と進入

水と結合



水注入

セシウムから周りの元素への距離

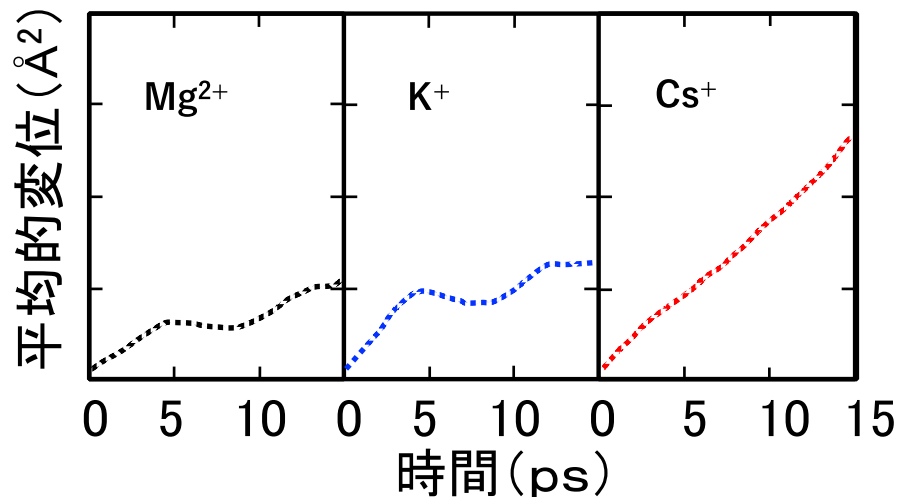
青: マグネシウム、赤: カリウム、黄: セシウム

右図でCs-Siの出現(赤)で粘土の層間が、Cs-Oで何と結合しているかが分かる。

約50秒程度で粘土に取り込まれ安定化する。

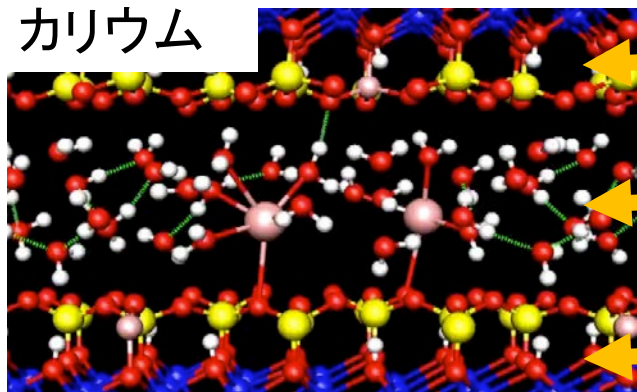
粘土になぜ濃縮するのか？

セシウムなどの粘土膨潤層中での拡散



第一原理計算によるシミュレーション

カリウム

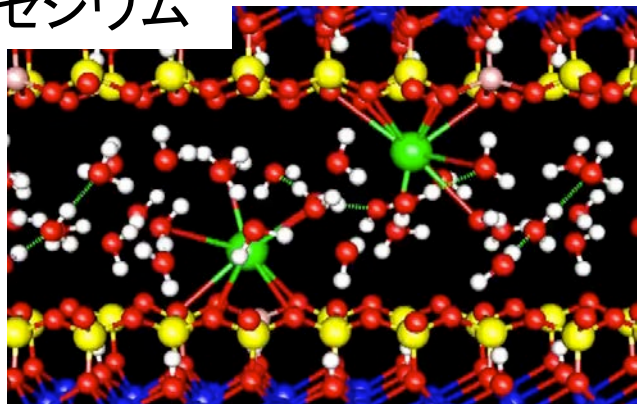


粘土層

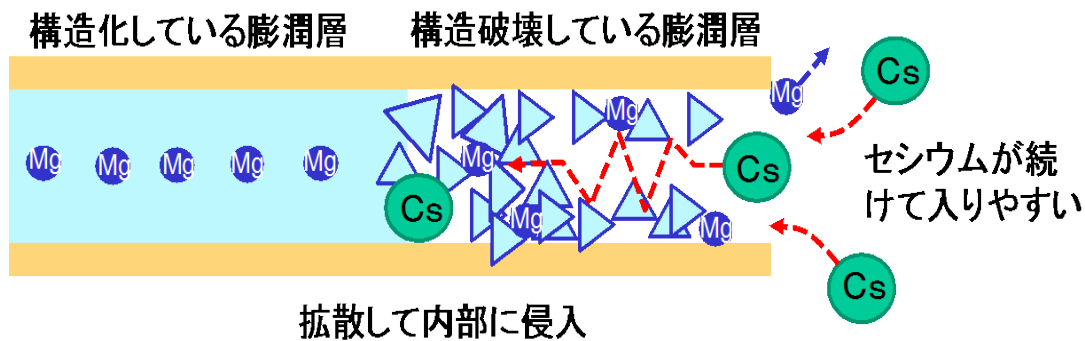
膨潤層

粘土層

セシウム



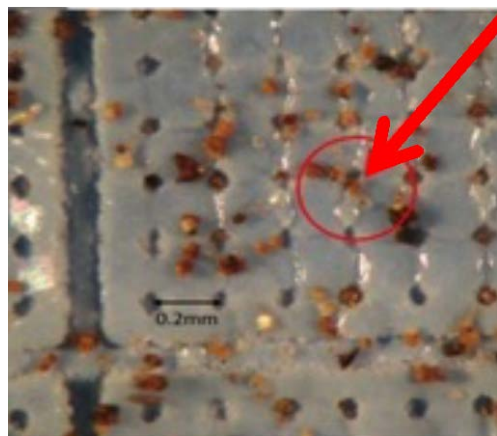
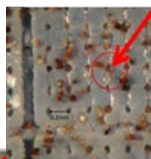
セシウムの粘土侵入モデルと濃縮原理



一つのセシウムが侵入すると、セシウムが入りやすい環境を作り、**連続的にセシウムが入りやすくなる。**

福島での実土壌で濃縮は見られるか？

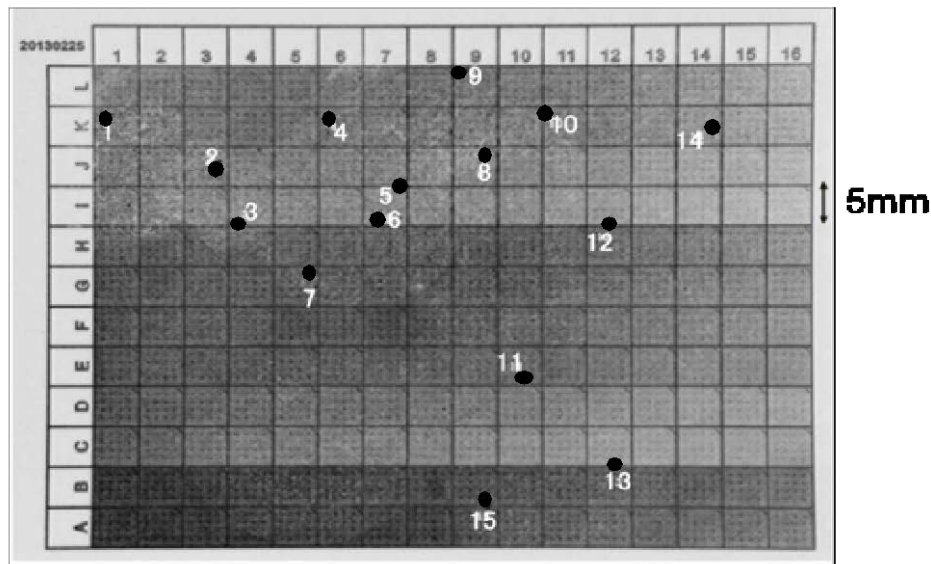
メッシュを切ったイメージングプレート



感光



イメージングプレートでの実験



約20,000粒の
土壌微粒子

放射性セシウムを含むのは約15粒

*ここで言う土壌粒子はリター層から分離した土壌をいう

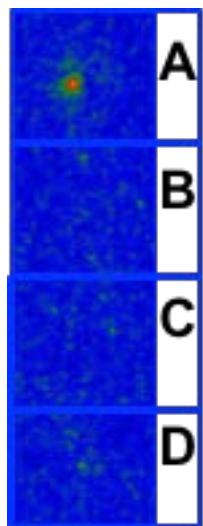
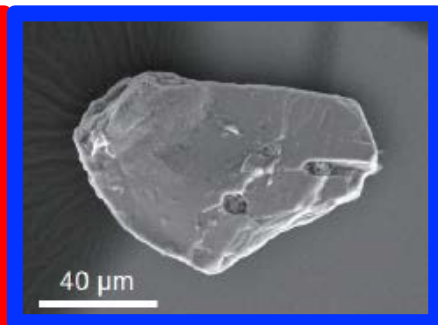
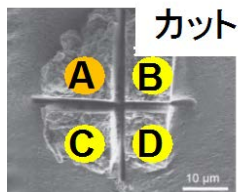
濃集現象は、実試料でも観察された。これより**原理的に**
約1/1000程度の減容化が可能。

どのような鉱物に濃縮するか？

団粒構造(いろいろな物質のお団子)

風化黒雲母(均一に放射能検出)

分割実験例



A:風化黒雲母

B:緑泥石

C:石英

D:カオリナイト

有機物を主成分とする。

A:風化黒雲母

Organic(matrix)

B:長石

C:石英

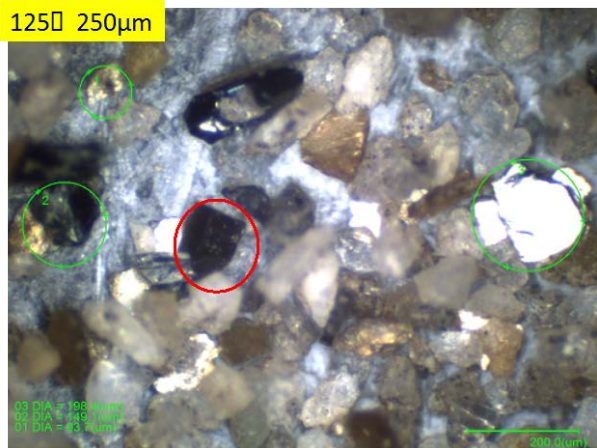
Aのみ放射能検出

Aのみ放射能検出

“風化黒雲母”はセシウム吸着において極めて重要な鉱物である。

風化黒雲母 選択的な吸着特性

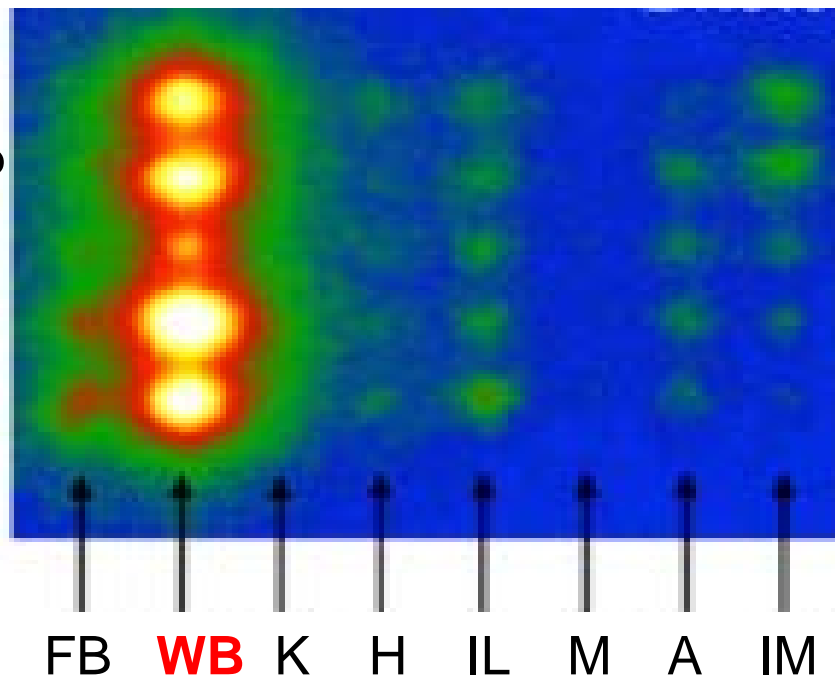
イメージングプレートを使った吸着実験



鉱物毎
縦に並べる



Cs 溶液と
接触



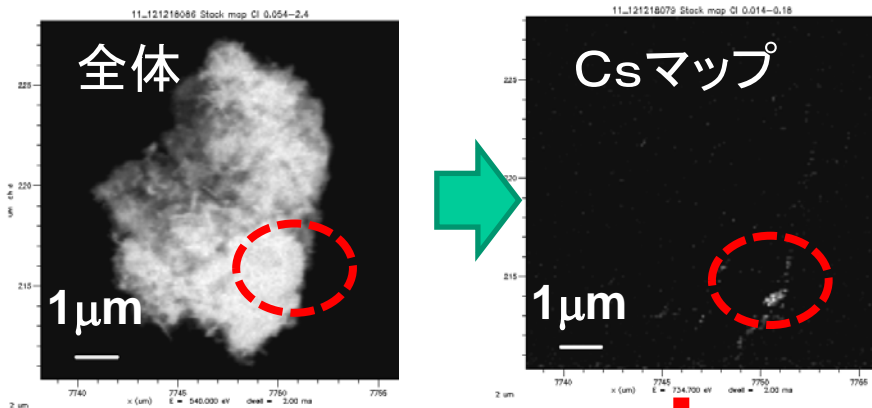
福島県で産出するCs
を良く吸着する鉱物

FB:未風化黒雲母, **WB:風化黒雲母**, K:カオリナイト, H:
ハロサイト, IL:イライト, M:モンモリロナイト, A:アロフェン,
IM:イモゴライト

風化黒雲母は、特異的な吸着サイトを有することで、特にセシウムに
対する高い吸着特性を示す。

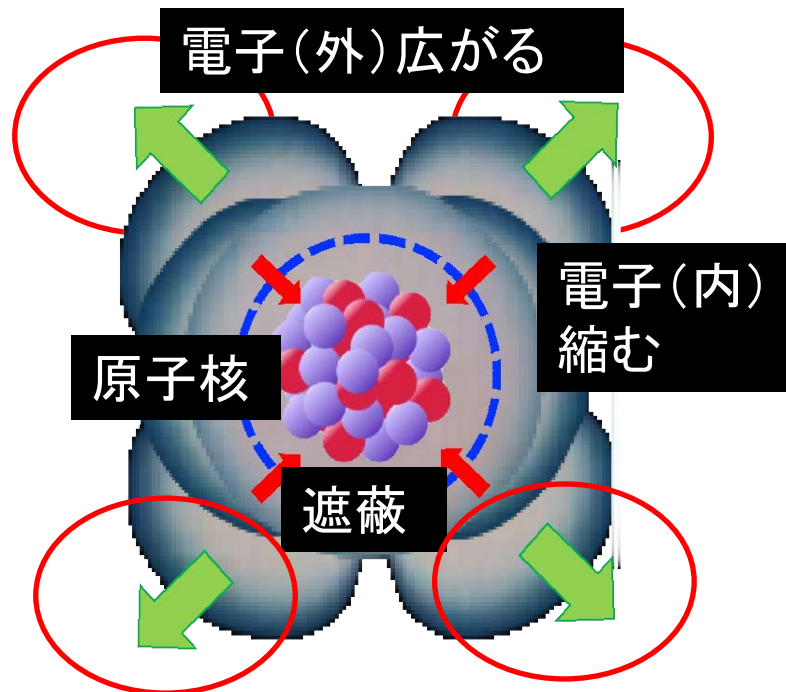
風化黒雲母など粘土中における特異吸着サイトで引き出されるセシウムの性質

重い元素としての安定化(X線顕微鏡)

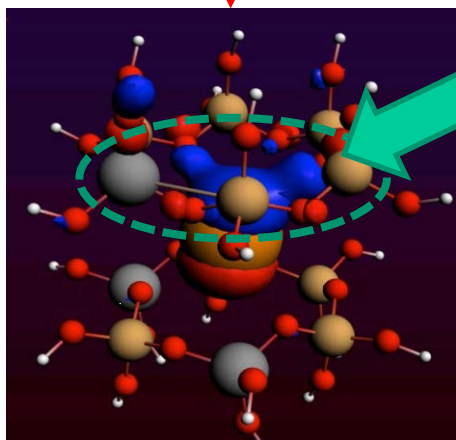


相対論効果に基づく解釈

(重元素の電子は重い)



共有結合の形成

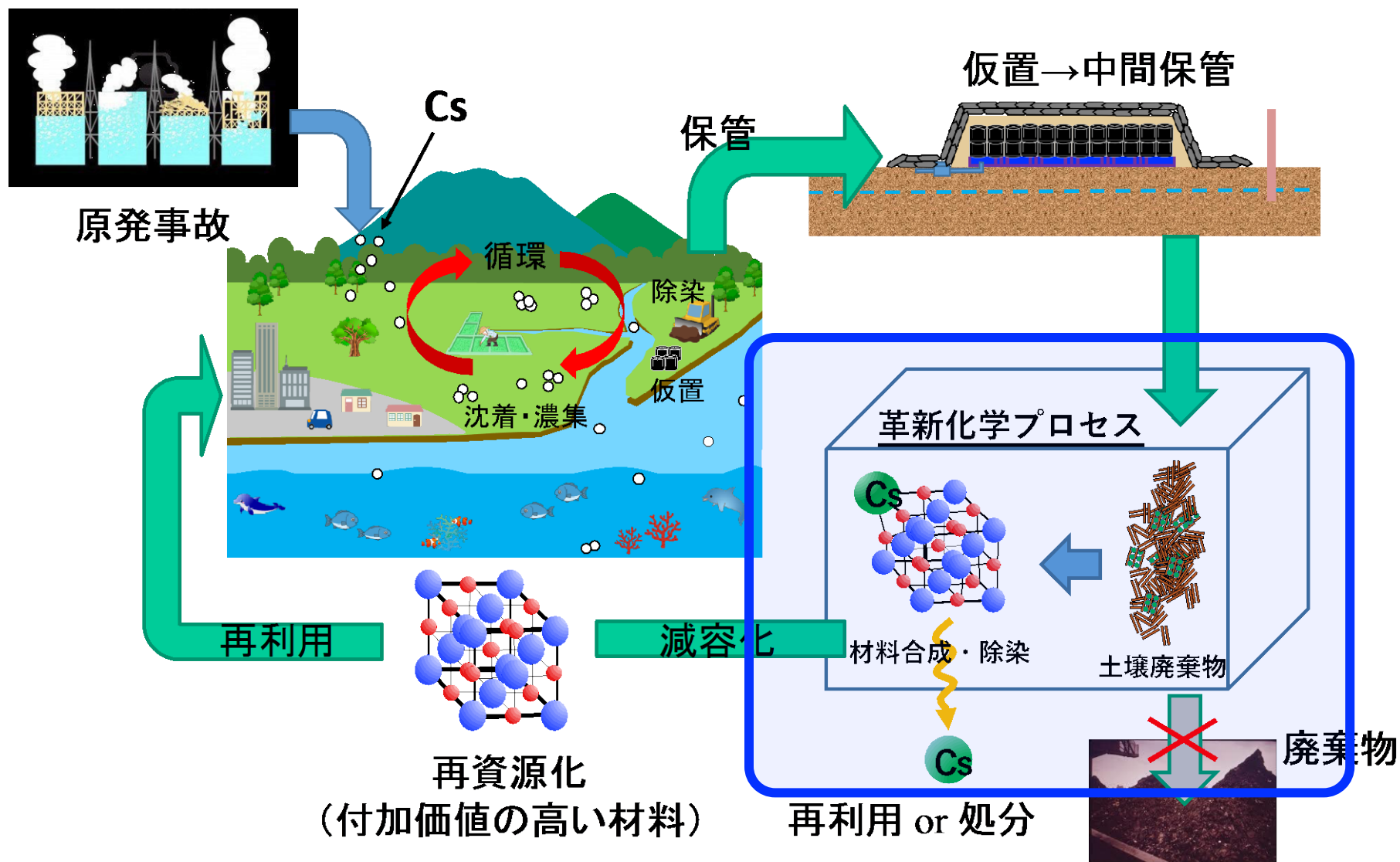


セシウムと粘土の結合

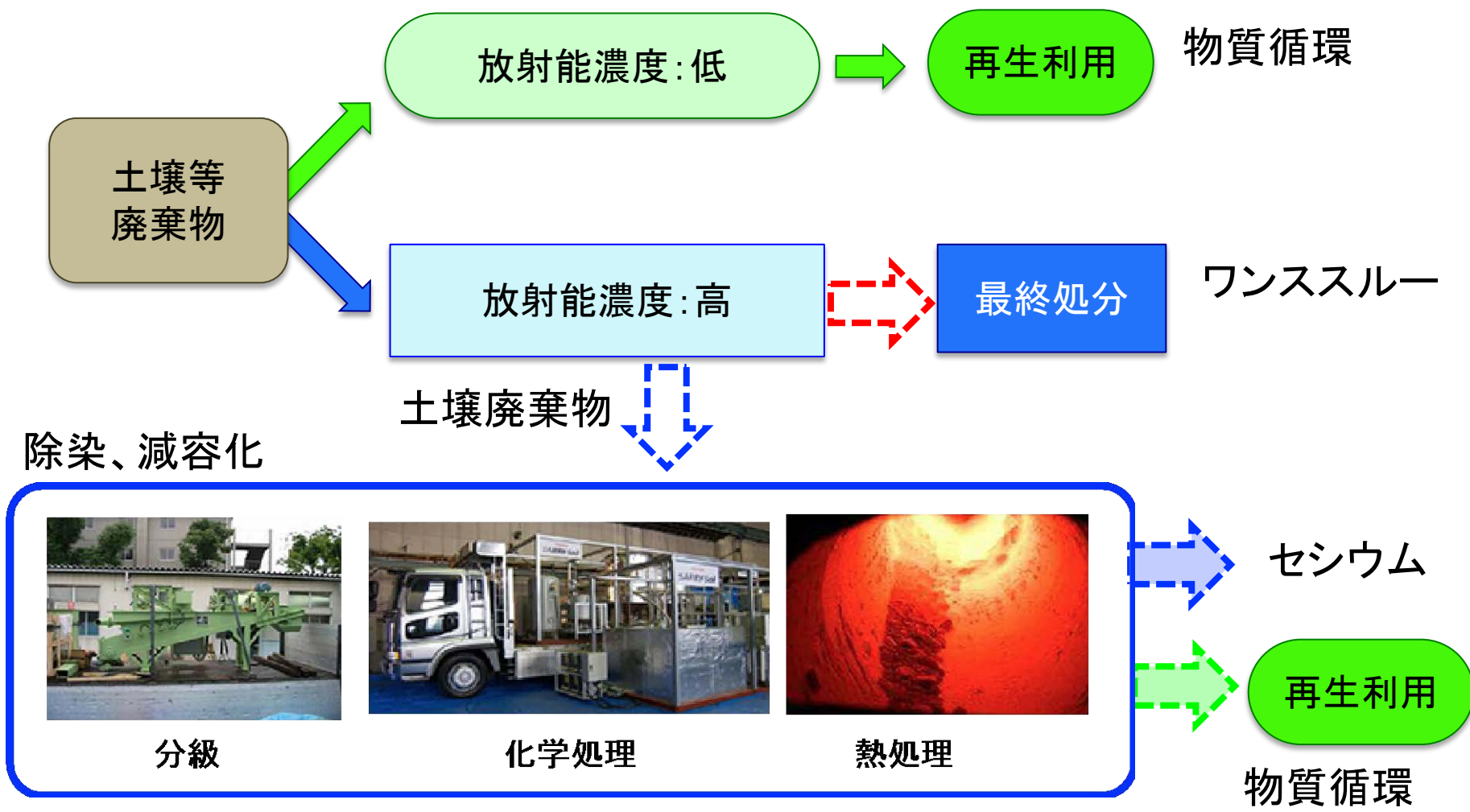
赤丸部分: 粘土と強い結合を作りやすくなる

重元素であるセシウムは粘土層間で特に安定化しやすく、化学的に不可逆(粘土から外れない状態)になる。

福島原発事故からの回復と物質循環

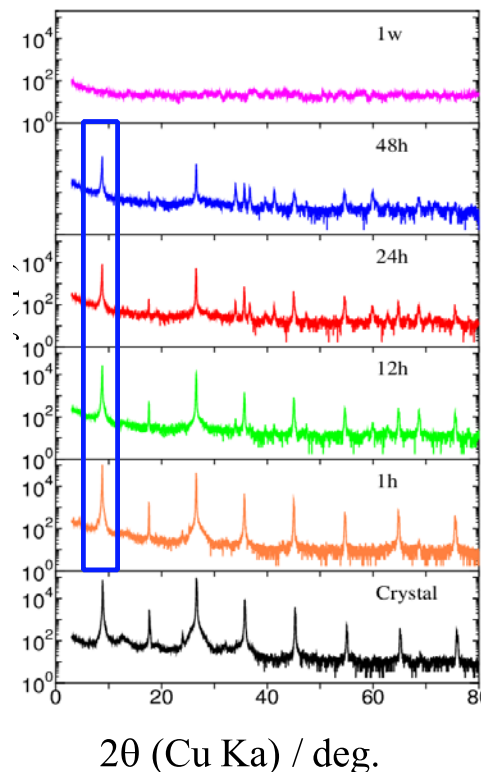


減容化にむけたシナリオ検討



物理除染に向けて 粉碎

粘土の構造を物理的に破壊しセシウムを取り出す。



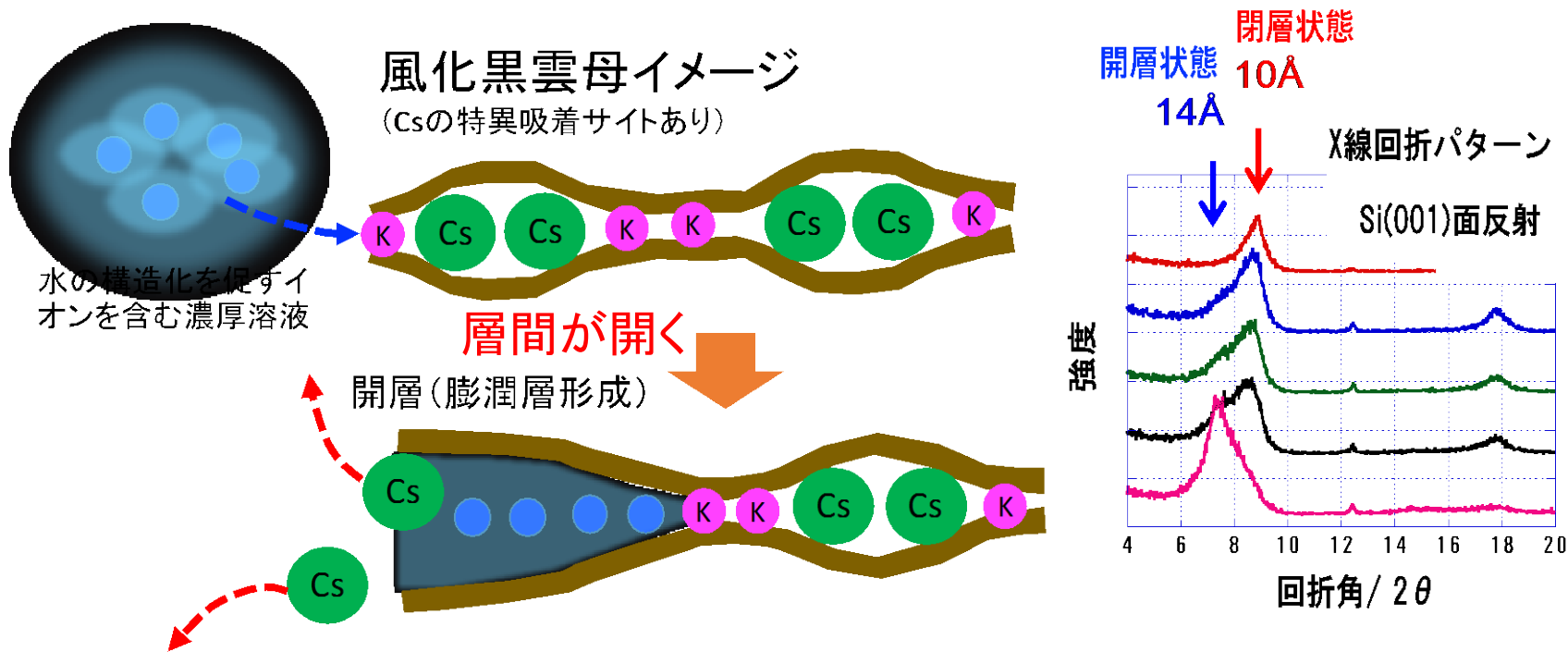
簡単に溶出



層状構造が破壊によってセシウムの溶脱が容易になる事から、十分なミリングは有効。

化学除染に向けて 化学処理

純粋な風化黒雲母から化学的にセシウムを取り出す。
 (粘土への取り込み過程を逆算した方法の提案)

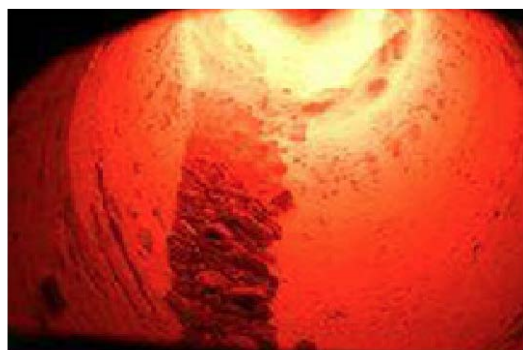


酸処理で5-6%程度だった溶脱率が、90%になった例もある。中間貯蔵の観点からは、濃度の高い塩水的作用に注意が必要であることを示唆。

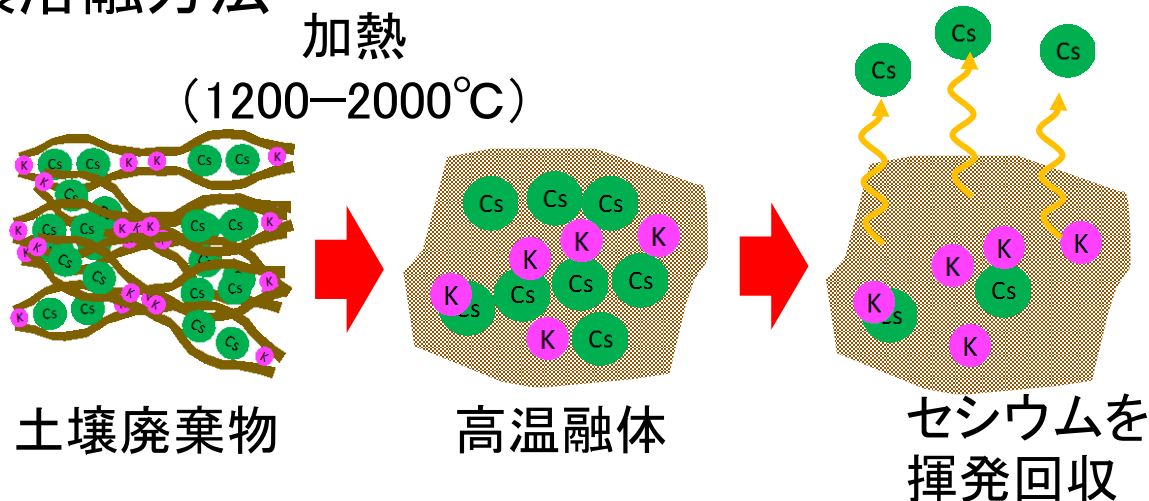
“土壤”の減容化に向けて 現行溶融法

団粒構造などセシウムを含む粒子包含土壤全てに適用可能。

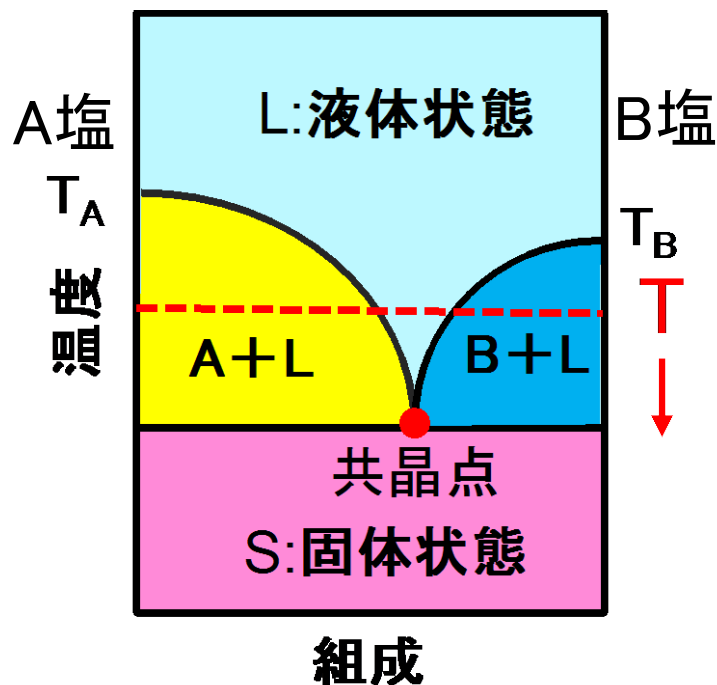
現在考えられている土壤溶融方法



溶融処理



溶融法は、最終的に除染効率の高い有効な方法である。高温処理における電気代等低減、セシウムを効率よく回収、主灰の再利用の可能性を広げるなどの高度化が可能か？



- ✓ 低温での土壤溶融が可能
- ✓ 塩の配合で主灰の組成を制御できる(物作りが可能)

固体では混ざり合わない2成分による共融点降下の関係

* 低温溶融が可能となる。

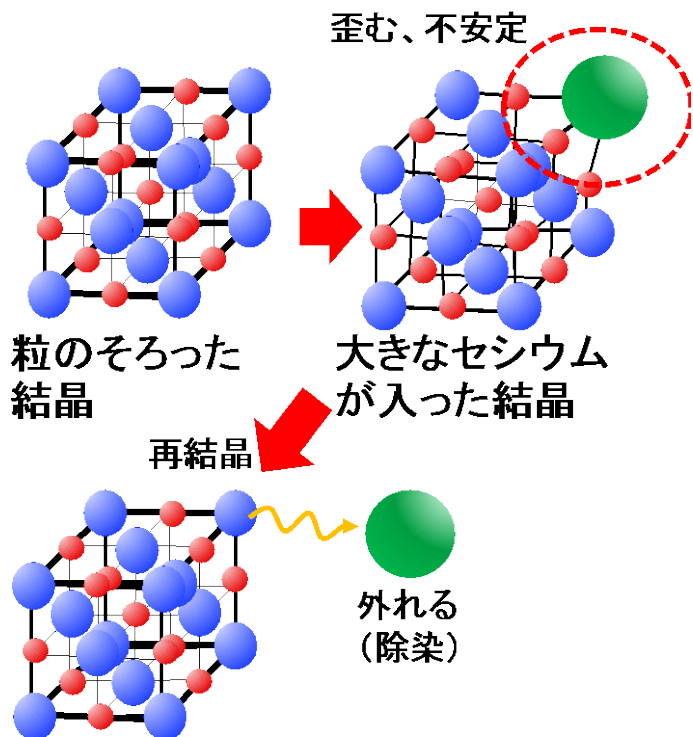


SPring-8でのその場反応解析でファインチューン

低温溶融(経済性、安全性で有利)による処理は可能か？

冷却、結晶化過程で除染

添加塩 : $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$



目的とする結晶を合成し、除染する

Cs/Siの比, 任意

塩の添加

塩有り	塩なし
-----	-----



経済コスト(温度低減化)削減と環境負荷低減(再利用)を可能とする技術開発の基礎試験に成功.

まとめ

物質地球科学的研究において、

物質科学的アプローチによる地球・環境物質への吸着メカニズム解明研究により、セシウムが、

- 1) 粘土に取り込まれる過程の直接観察に成功した
- 2) 粘土鉱物(風化黒雲母)に濃集することを解明した
- 3) 粘土鉱物中で安定化するメカニズムの解明に成功した。

除染化学プロセス開発において、

湿式分級、粉碎、化学処理などの適用、有効性について指摘すると共に、熱処理法に関しては、経済性、環境負荷低減可能な革新的プロセスの開発の基礎的試験に成功した。

End of Talk

ご静聴有り難うございました。