

課題番号 : 1-1906

汚染土壌中のセシウム固定化機構の解明 と実用減容化技術の開発

体系的番号: JPMEERF20191006

主:【重点課題④】災害・事故に伴う環境問題への対応に貢献する研究・技術開発

副:【重点課題③】環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用

研究代表機関: 国立研究開発法人物質・材料研究機構

研究代表者 : 田村堅志

研究実施期間: 2019年度～2021年度

(研究分担機関)

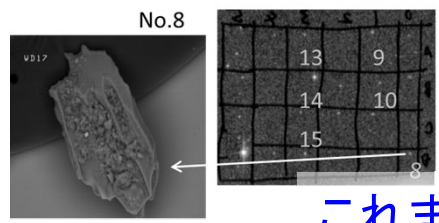
サブテーマ1: 東京大学, 法政大学,

サブテーマ2: 愛媛大学, NPO法人環境測定品質管理センター

1. はじめに(研究背景)

■ 減容化技術としては、高温焼却法が確立されている。

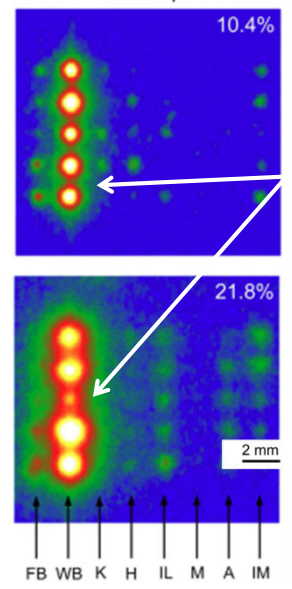
✓ 放射性セシウム(RCs)汚染土壤中のどこで安定化しているのか明確な回答はまだない。



これまでに明らかになっている事

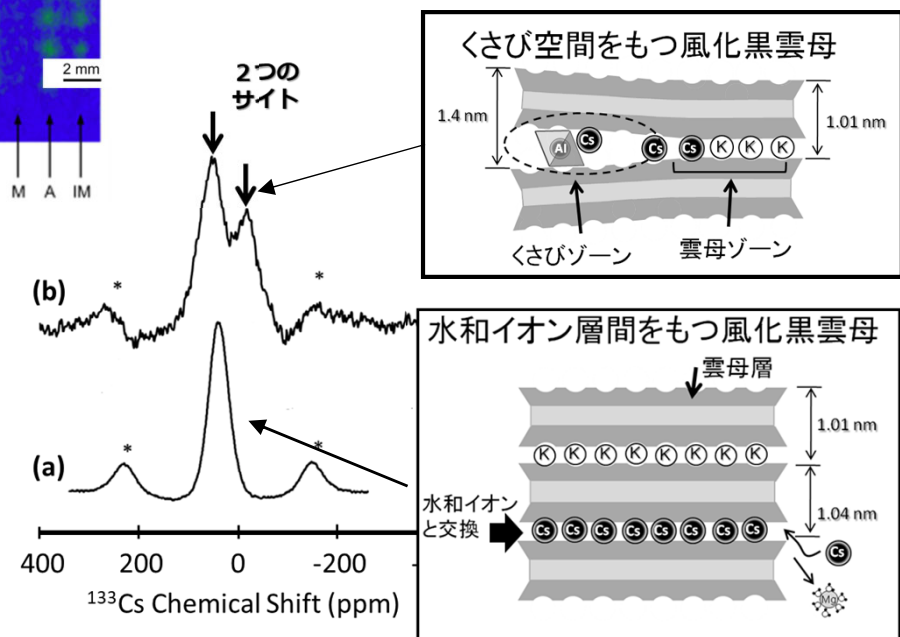
- 土壤中の風化雲母に吸着 (福島土壌の調査)
- 風化雲母のどこに安定吸着するか？ 層間のくさび型空間の可能性

風化雲母



RCsの安定吸着サイトが原子のレベルで明らかになれば、効率的な除染プロセスも提案できる。

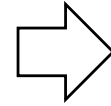
✓ RCs脱離プロセスから発生したRCsを濃縮し、安全性まで立証した保管技術は殆どない。



濃縮できる技術、濃縮率が制御できければ最終処分方法も提案可能である。

2. 研究開発目的

粘土鉱物のRCs固定化機構を究明



選択肢となる減容化技術

効率的にRCsを脱離して、濃縮・安定保管システムの考案

- i. 処理された汚染土壌は放射能濃度8,000Bq/kg以下に除染する。
- ii. 放射性セシウムを安定な鉱物中に濃縮し、1/100以上の汚染土壌の減容化が可能な手法を確立する。
- iii. 汚染土壌中に相当量含まれている低放射性レベルの植物成分と礫の除去法、処理過程で生じる物質のリサイクル方法を検討する。
- iv. 各プロセスはできる限り環境負荷の低い条件を選定し、全体のプロセスフローを提案する。

3. 研究目標

<p>【全体目標】</p>	<p>放射性セシウム (RCs) が土壌に安定吸着する機構を明らかにするとともに、処理副産物のリサイクルを含め、環境に配慮した手法で効率的に汚染土壌の減容化を実現する湿式プロセスを開発する。</p>
<p>【サブテーマ1】 セシウム固定化機構の 解明</p>	<p>モデル土壌（風化雲母のくさび型空間）による再現実験により、粘土鉱物中のセシウム周辺の安定構造の詳細および安定化機構の本質を原子レベルで明らかにする。</p> <p>RCsを湿式で脱離する処理条件を確立するとともに、脱離後のセシウムを安全に保管する方法としてポルサイト化プロセスを確立する。</p>
<p>【サブテーマ2】 各種湿式方式による汚 染土壌の減容化と処理 後環境対策</p>	<p>サブテーマ1 から提供された安定化機構の情報をもとに、粉碎処理、マイクロ波照射処理等の汎用工程を導入し、汚染土壌の放射能レベルを8000Bq/kg以下にまで低減する短時間で高効率の湿式処理法を確立する。</p> <p>研究期間終了時における本提案プロセスは、処理能力 10 ton/day、処理費用10万円/ton 以下を目標とし、発生した副産物の再利用を含めた全プロセスの環境適合性向上の方策を提示する。</p>

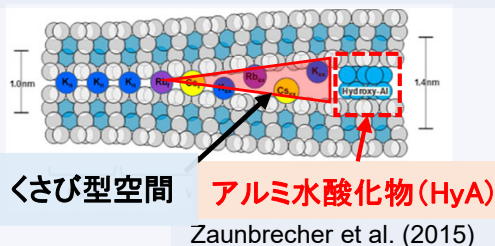
4. 研究開発内容

(サブテーマ1) セシウム固定化機構の解明

HIVへのRCs吸着機構の解明

HIV: Hydroxy-aluminium interlayered vermiculite

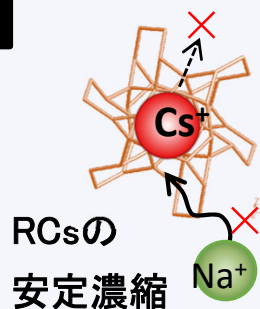
くさび型空間をもつ風化雲母(HIV)へのRCs吸着サイトの推定



- 福島土壌の実態調査
 - モデル土壌調製と機構解明
 - 化学的処理法の最適化
- 高分解能TEM解析
 - 強磁場NMR解析
 - 理論計算 etc

脱離Csの安定保管技術開発

- 一次吸着材への濃縮条件
- ポルサイト(POL)転換技術開発
- 濃縮率(減容化率)の実証と安定化技術の検討



(サブテーマ2) 各種湿式方式による汚染土壌の減容化と処理後環境対策

有効な土壌処理技術の検証

- 低放射性レベルの植物成分と礫を分離
- 粉碎によるRCs脱離への効率化
- 各化学処理技術の比較
- 製造設備の選定・評価
- リサイクル化技術の検討

湿式技術開発

- 湿式処理の効率化(マイクロ波処理)
- 低コスト処理システムの検討～連続方式
- システムフローの提案

実用化に向けた諸検討を実施

実用的な汚染土壌減容化技術の確立

5-1. 成果の概要

(1)福島汚染土壌におけるRCsの安定吸着の実態

- 福島土壌の実態～RCsを安定吸着する鉱物～
- モデル土壌によるCs吸着特性の再現と微細構造の解明

(2)RCs脱離法の確立

- 各種化学処理効果の解析
- 溶融塩-酸洗浄法の開発

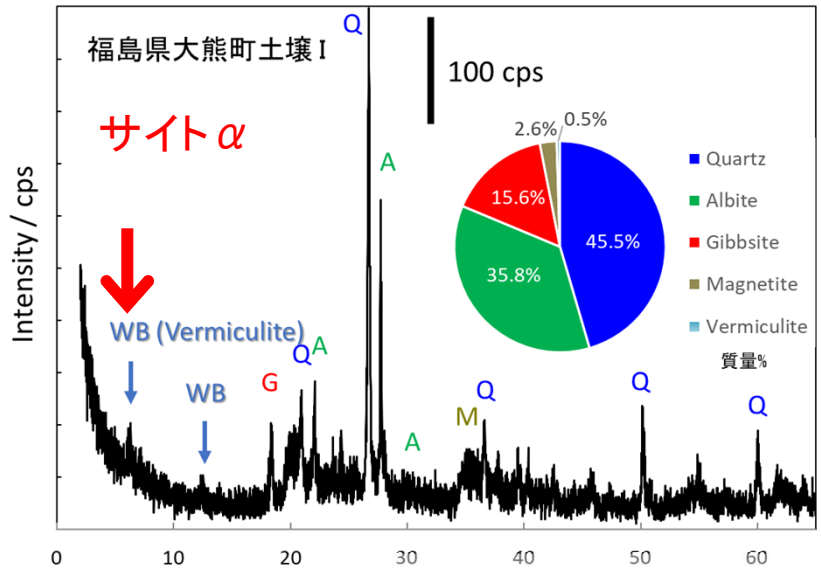
(3)脱離RCsの濃縮・安全保管技術の確立

- 吸着剤の探索とPOL変換技術の確立
- 高度安定化技術(アパタイト被覆、焼結)

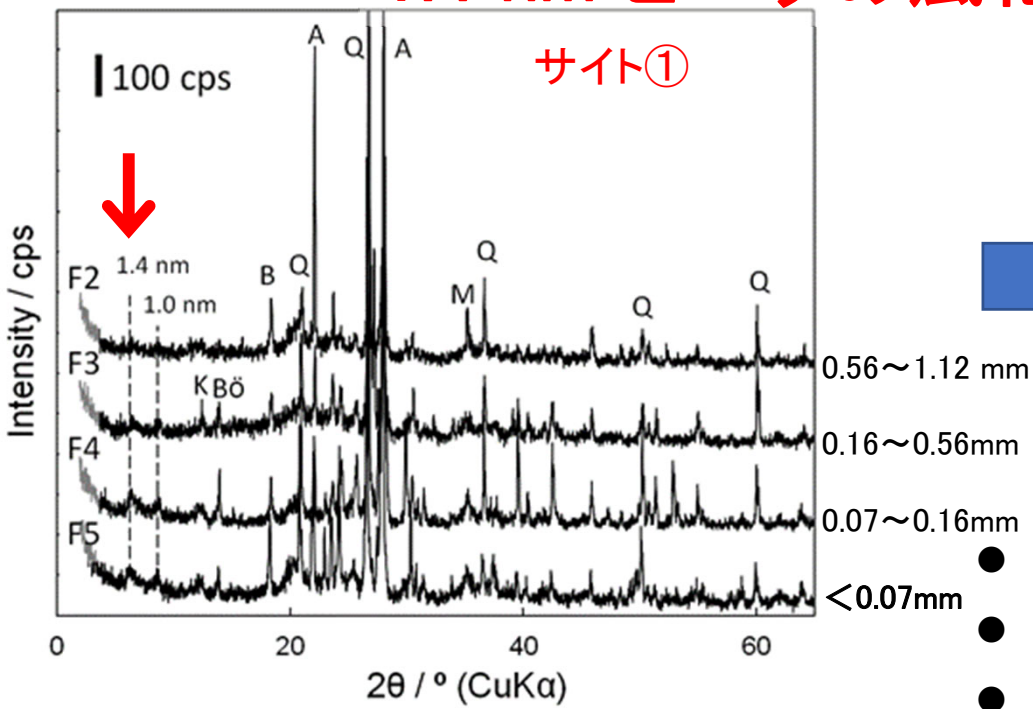
(4)処理対策技術の確立

- 物質フローと資源再利用、リサイクル技術
- プロセスフローと高効率化の提案(連続処理)

福島高濃度汚染土壌の鉱物組成と特徴



1.4 nm ピークの風化雲母の微細構造は？

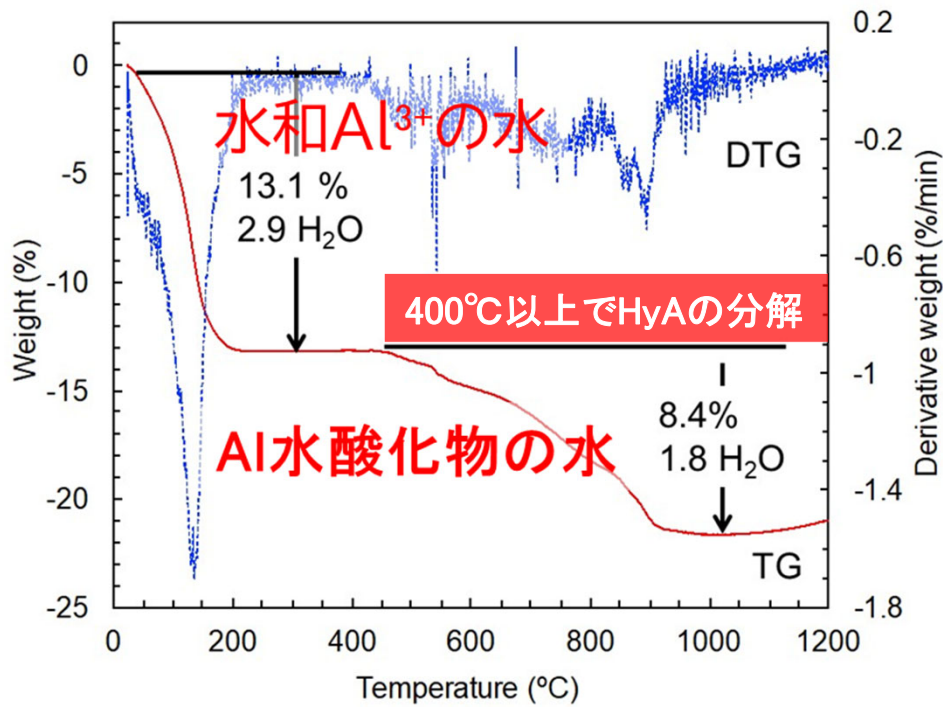


- 高濃度土壌には、**風化雲母 (1.4 nm層)**が含まれている。
- 高濃度土壌は分級だけでは減容化にならない。
- 微粒子成分にRCsが多く含まれる傾向がある。

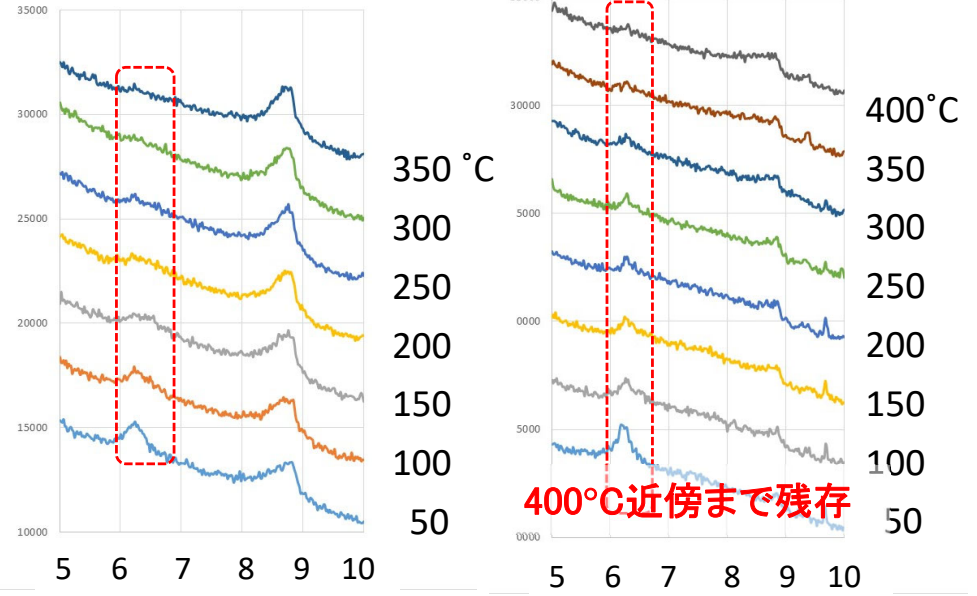
福島土壤中のRCsを安定吸着する鉱物



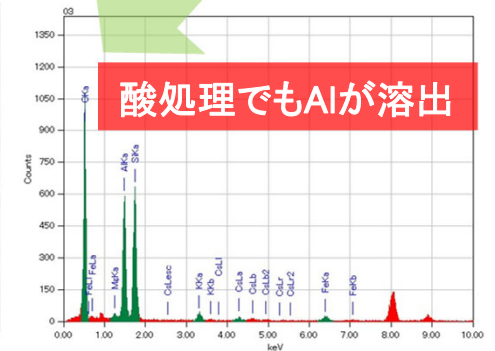
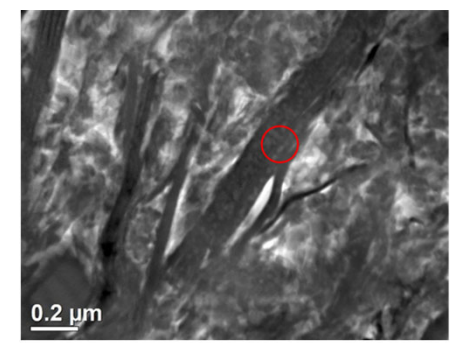
表土を採取した飯館村の丘陵: 低地(水田)から頂上付近までは数十mの厚い砂質の真砂土が形成



1.4 nm層の熱安定性: Vermiculite層かHIV層か?



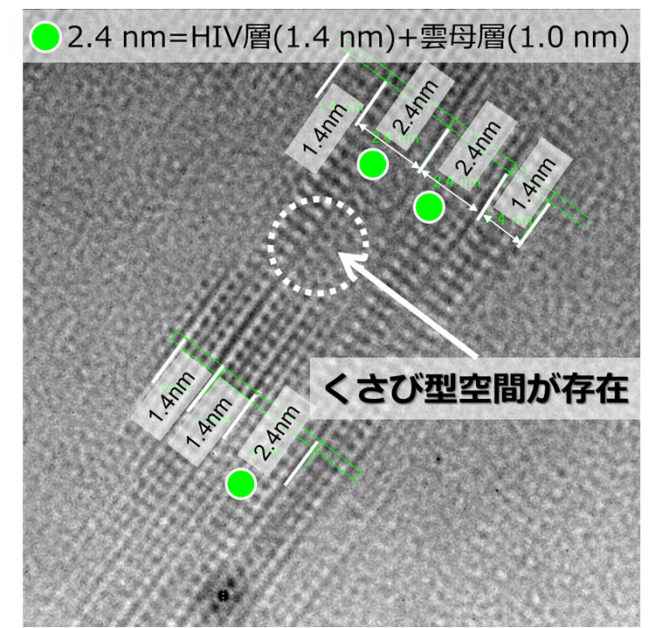
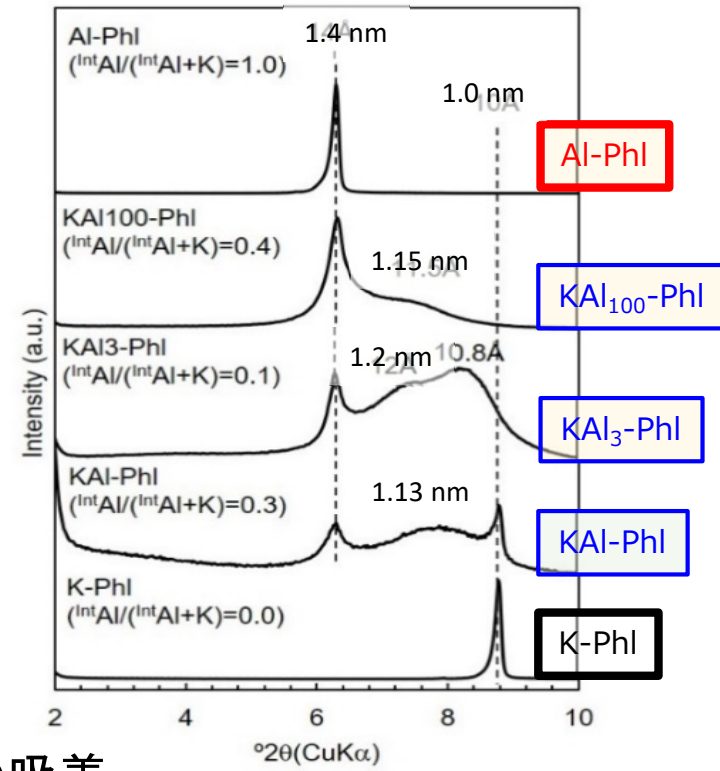
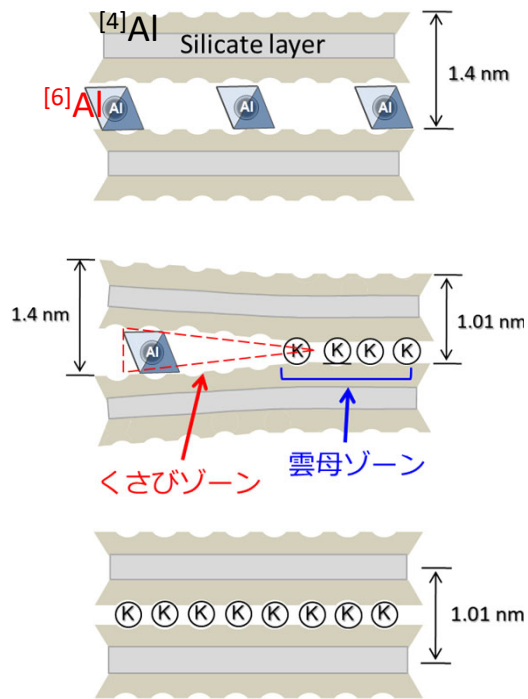
(左) 飯館村丘陵近くの水田土壤と(右)大熊町から採取された土壤の昇温XRD



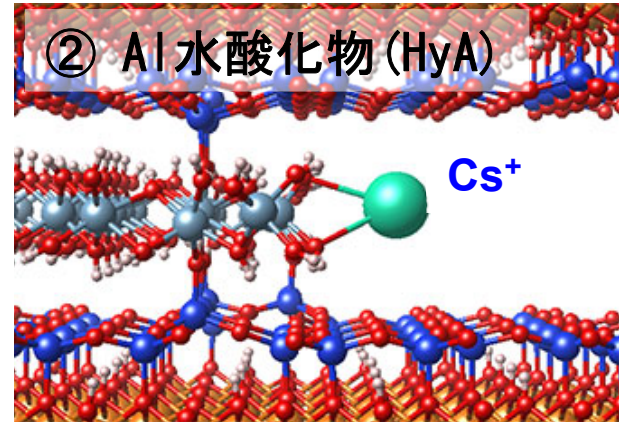
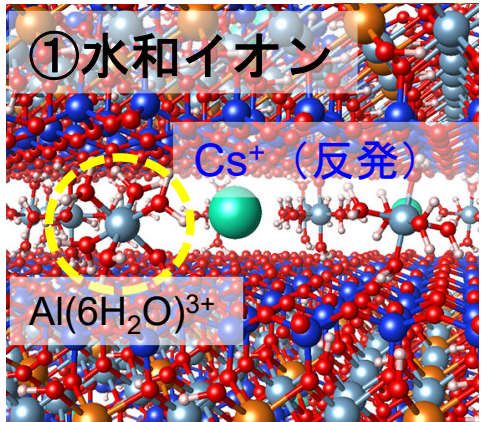
TEM観察の真空状態で脱水しない1.4 nm層はAl水酸基シート/不完全なオリゴマーが形成されている(くさび型空間を有するHIV)

モデル土壌の調製と解析

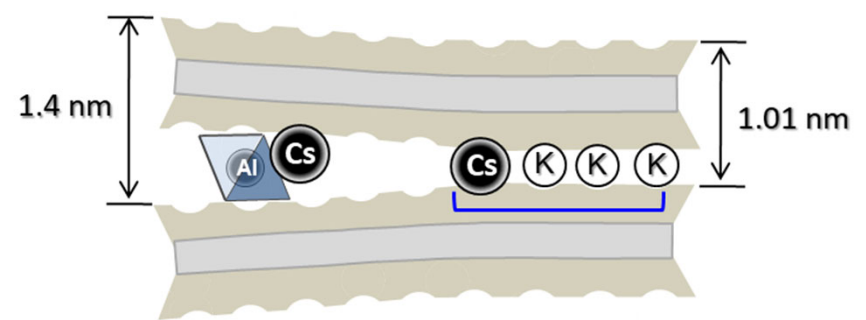
調製方法を確立

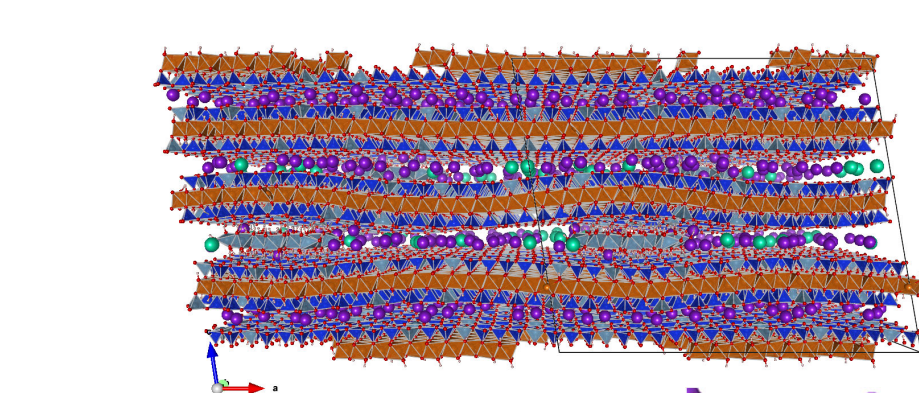


Csの吸着

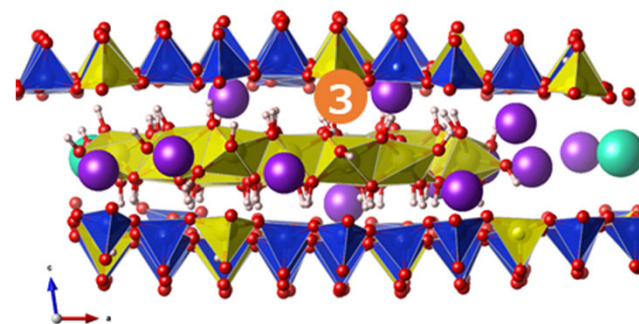
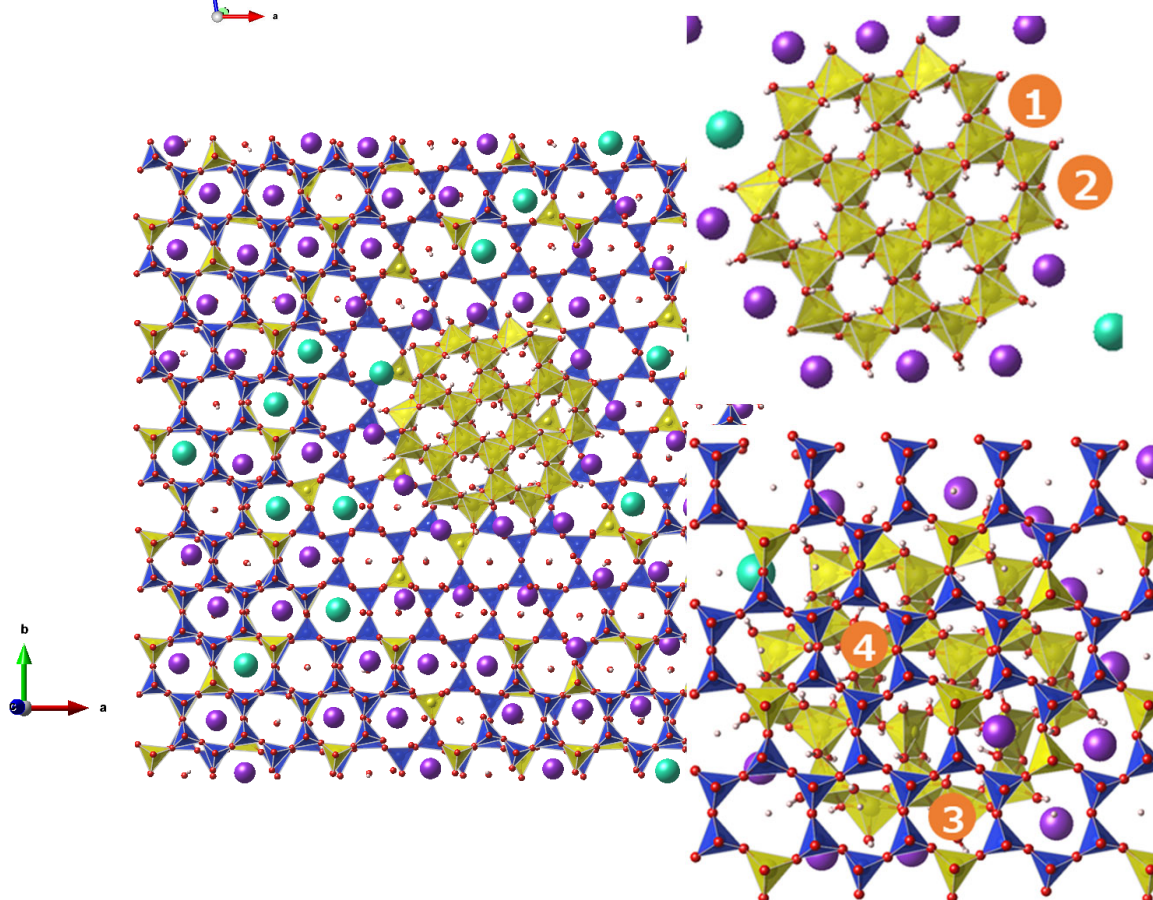
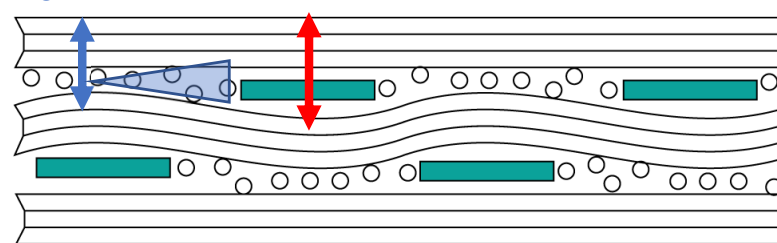


- ¹³³Cs MAS NMR解析より2つ以上の安定Cs⁺吸着サイト
- HyA近傍とイオン交換サイト





1.0 nm 楔型 1.44 nm



Side view

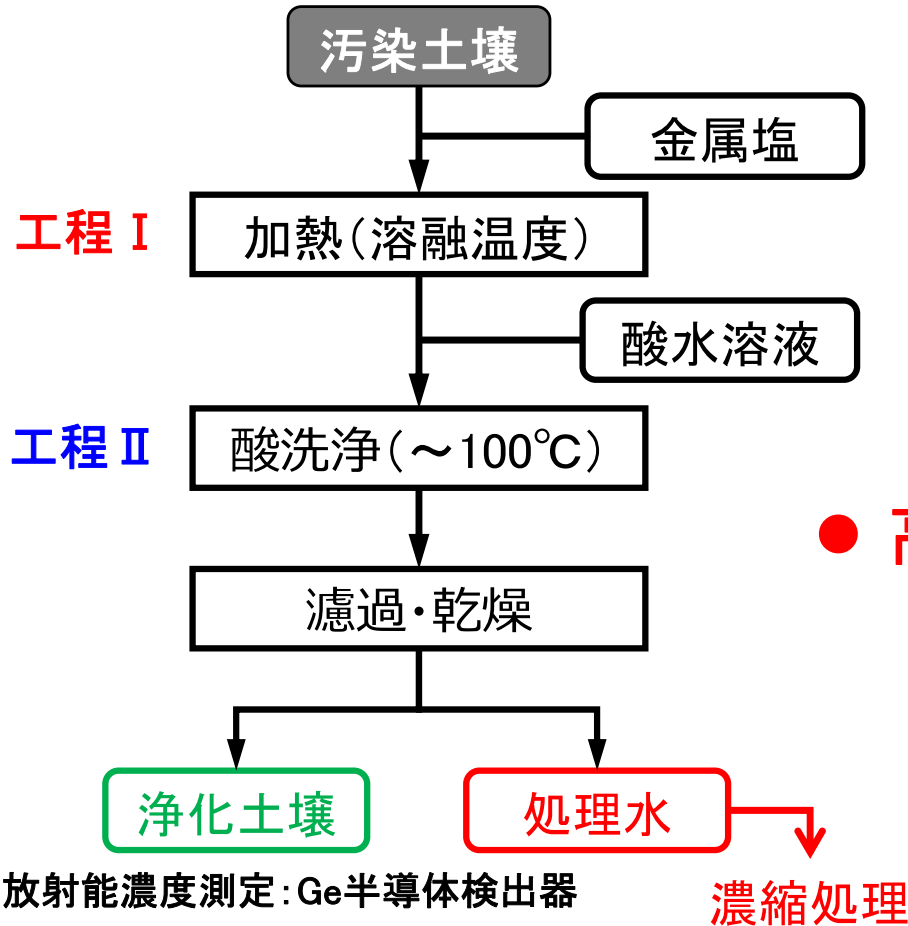
- ① 4つのOに囲まれた広いエッジサイト
- ② 3つのOに囲まれた狭いエッジサイト
- ③ ケイ酸塩層の六員環に入りながら、HyAのエッジにも半分以上入る
- ④ HyAとケイ酸塩層に挟まれたサイト



イオン交換 + **HyAの溶解**
両立する処方がRCs脱離の鍵

吸着サイトからのRCs脱離法（溶融塩－酸洗浄）

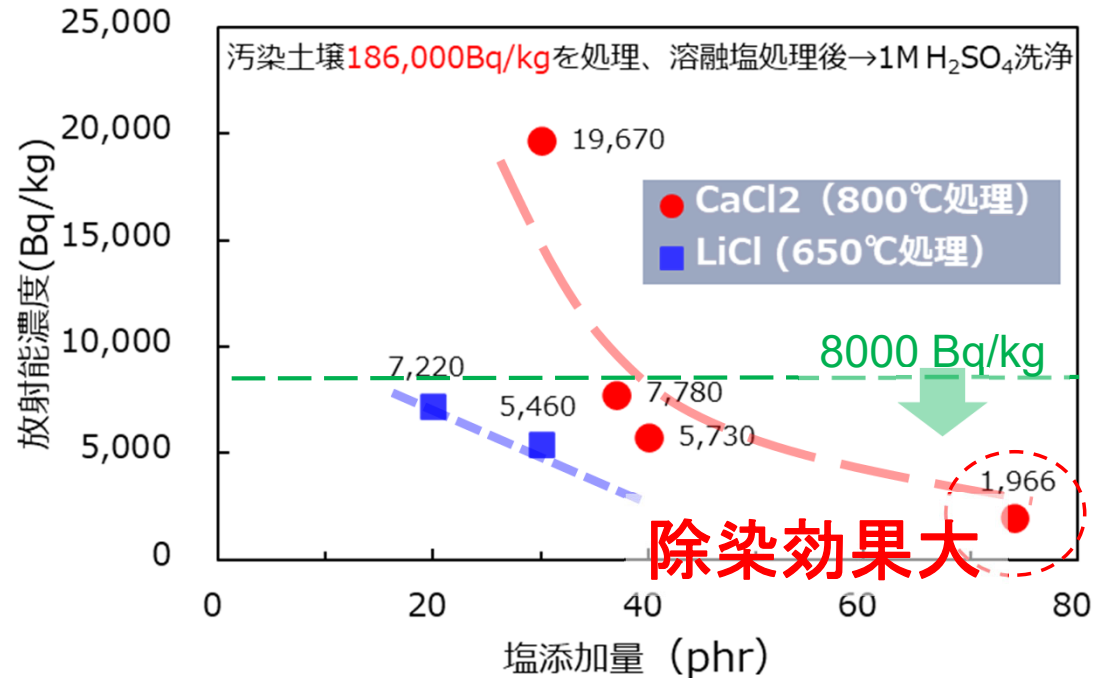
土壌サイト②F5: 186300 Bq/kg



金属ハロゲン化物の融点と沸点

塩化物	融点(°C)	沸点(°C)	臭化物	融点(°C)	沸点(°C)
LiCl	605	1382	LiBr	552	1265
NaCl	800	1465	NaBr	747	1396
KCl	776	1420	KBr	734	1435
RbCl	717	1390	RbBr	693	1352
CsCl	645	1297	CsBr	636	1300
BeCl ₂	440	482	BeBr ₂	508	520
CaCl ₂	772	1935	CaBr ₂	730	1935
MgCl ₂	714	1412	MgBr ₂	711	1250
SrCl ₂	874	1250	SrBr ₂	643	2146
BaCl ₂	962	1560	BaBr ₂	857	1835

● 高濃度土壌で目標8000Bq/kg以下を達成

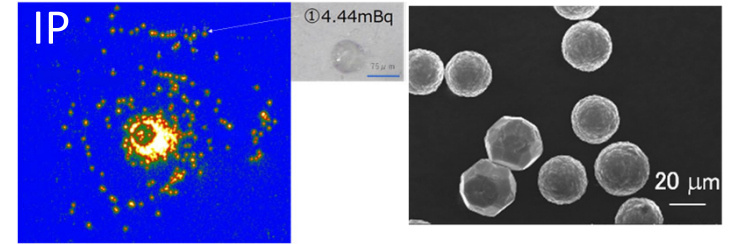


放射能濃度測定: Ge半導体検出器

濃縮処理

高速化の検討
(工程 II)
マイクロ波800W × 3min

濃縮・保管技術：POL変換による安定化



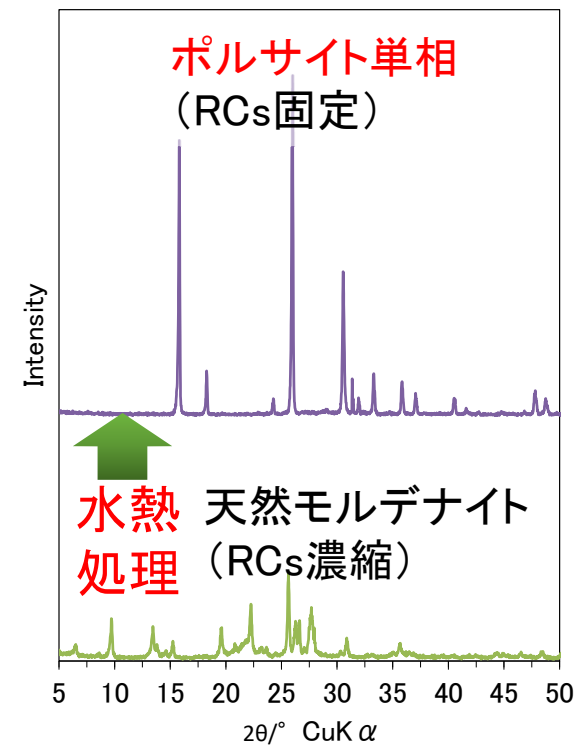
- 検証**
- POL粒子にRCsを安定保持(初めての検証)。
 - 処理液中の**ほぼ全RCs**を取り込む。

	反応前(ポルサイト化) Bq/kg	反応後(ポルサイト化) Bq/kg	濃縮倍率
天然モルデナイト (Si/Al 5)	557750	632390	1.13
合成モルデナイト (Si/Al 9.5)	477115	1831230	3.84

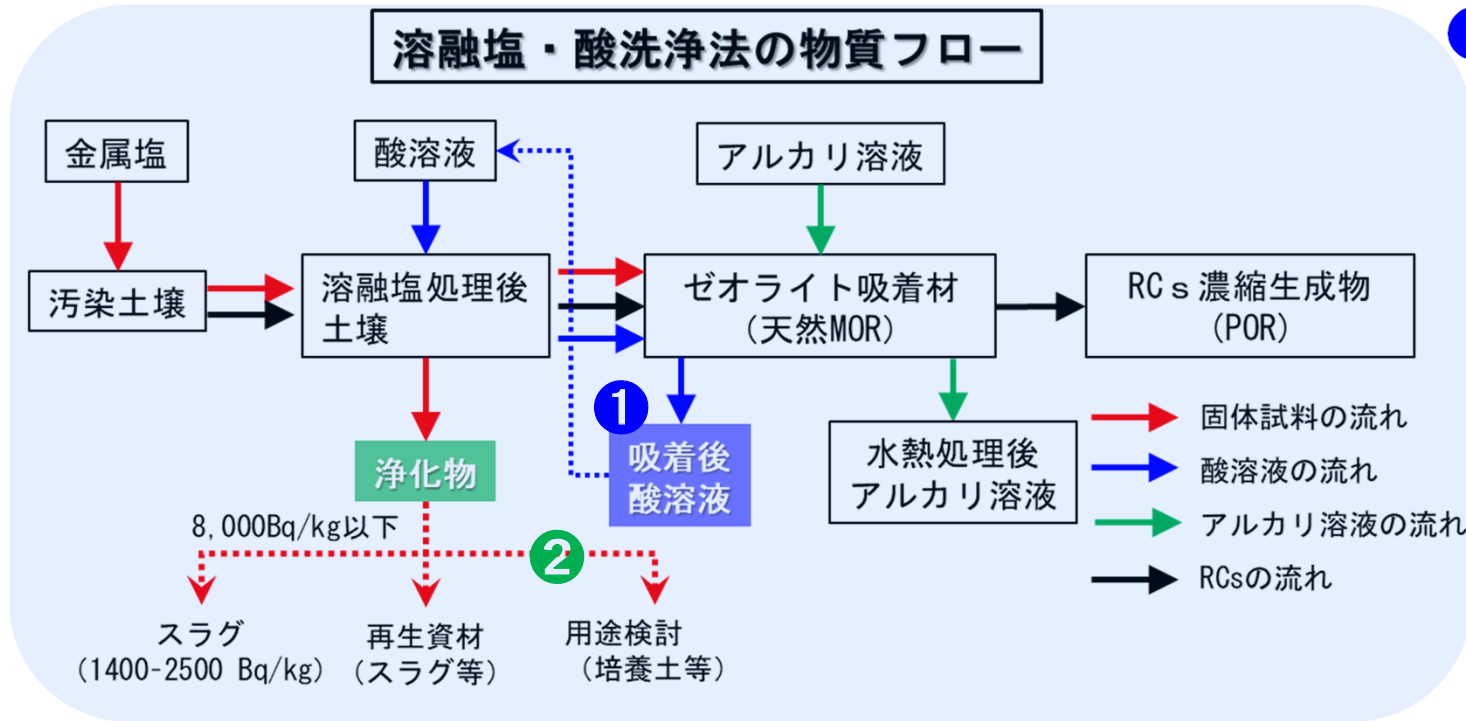
測定：ゲルマニウム半導体検出器で再測定

● POL安定化体中のRCs濃縮は可能(十分な容量をもつ)

最終処分：遮断型処分場
 ピット処分(1E+14Bq/tまで推奨)
 トレンチ処分(1E+8Bq/tまで推奨)



本処理法の物質フローとリサイクル・再生資源化



① 1M HCl洗浄

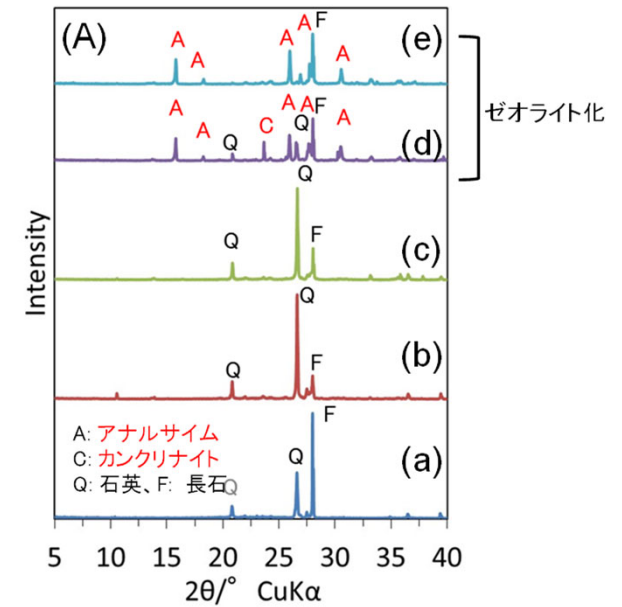
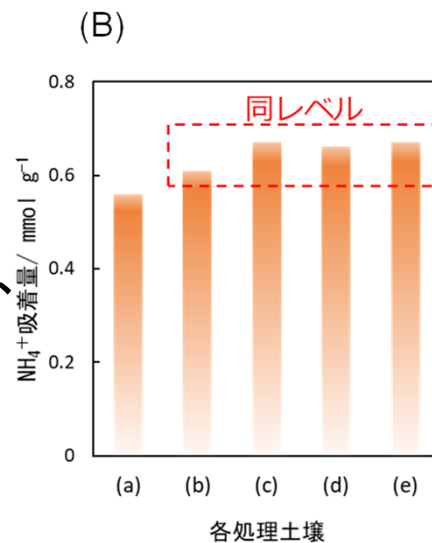


図15. 汚染土壌の各化学処理後のXRDパターン:
 (a) 汚染土壌, (b) 1M HCl処理土壌, (c) 溶融CaCl₂処理+1M HCl処理土壌, (d) (a)をアルカリ水熱処理, (e) (c)をアルカリ水熱処理

② 浄化物(土壌)

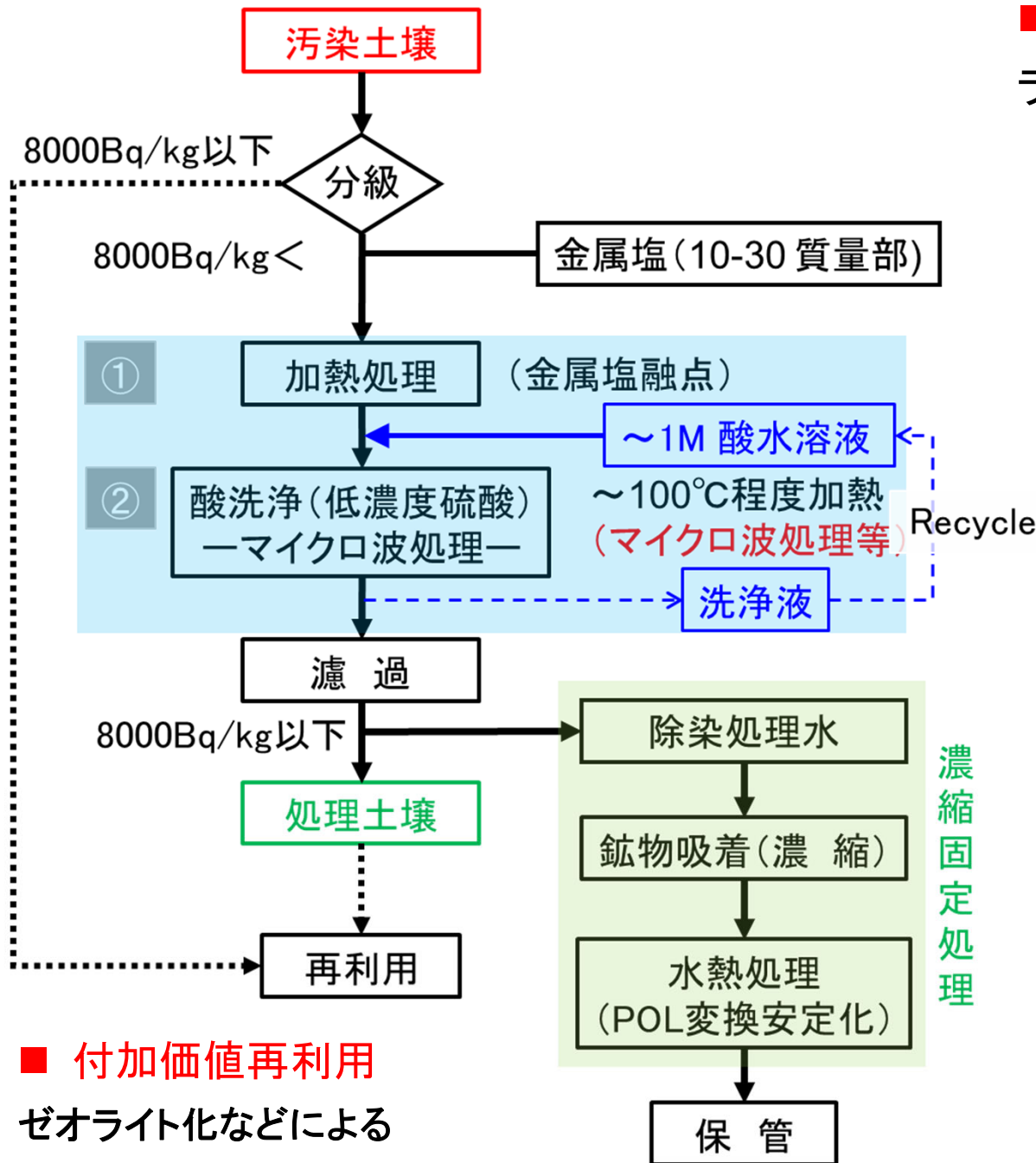
- 土壌鉍物組成
- 浄化物のNH₄⁺吸着能は、ゼオライトと同レベル。
- 培養土などへの応用も



- 酸処理液は、少量の酸追添で繰り返し使用可能である。
- 浄化物のアルカリ処理でゼオライトができる。
- CaCl₂加熱、0.5M H₂SO₄洗浄では、石膏(CaSO₄)が沈殿する。セメント化も容易。

用途に応じ希釈再利用の検討も必要である。

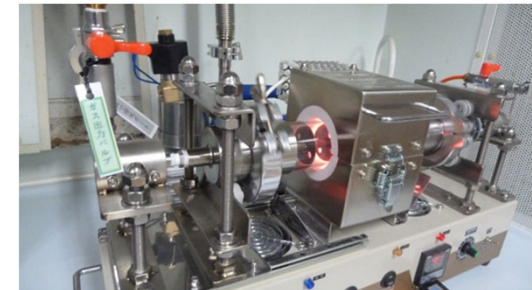
プロセスフローと高効率化の提案



■ 連続プロセスを用いたコスト低減の検討

ラボ実験による可能性を確認

連続回転加熱処理(ロータリーキルン)



マイクロ波装置への土壌連続供給システム



■ 濃縮(POL化による減容化)

(最終処分: 遮断型処分場への適応性)

トレンチ処分 1E+8 (Bq/t) レベル

ピット処分 1E+14 (Bq/t) レベル

5-2. 環境政策への貢献

行政が活用することが見込まれる成果

1. **福島におけるRCsの実態解明**: 汚染土壌処理技術の開発、その有効性を政策者に説明するための根拠、理解に役立つ。
2. **高温焼却処理(1300°C)以外の土壌処理プロセスの確立**: 新たな選択肢として**熔融塩-酸洗浄法**は、比較的ソフトな処理条件で8000Bq/kg以下を実現でき、環境適合性に優れている。
3. **RCsの濃縮・安全保管技術**: この技術は100tの汚染土壌からRCsをグラムオーダーのPOLに濃縮(汚染土壌の減容化効果の最大化)できる。**水中(1M程度の酸も可)のCsを濃縮安定化するので、この技術単独でも有効**。アパタイト被覆や焼結化でより安全な保管が可能。
4. **技術パッケージ**: 処理資源の再利用(スラグ以外にもゼオライト化、土壌改質剤等)可能性を示した。

6. 研究成果の発表状況

6-1. 主な査読付き論文(8件)

- 森田昌敏他: *環境放射能除染学会誌*, 7, 115-121 (2019), 福島において採取された放射能汚染土壌の物理化学的特性.
- T. Kogure: *Clay Minerals*, **55**, 3, 203-218 (2020), Visualization of clay minerals at the atomic scale.
- K. Tamura et al.: *Clay Science*, **25**, 7-11 (2021), Removal of cesium ions from radioactively contaminated soils using microwave treatment.

6-2. 知的財産権(1件)

- 田村堅志、山岸皓彦：物質・材料研究機構，「汚染土壌から放射性セシウムを除去する方法」特願2021-142049（令和3年9月1日）

6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	1 件
その他誌上発表(査読なし)	4 件
口頭発表(学会等)	31 件
「国民との科学・技術対話」の実施	5 件
マスコミ等への公表・報道等	0 件
本研究に関連する受賞	2 件