

土壤の汚染除去と回収・固化技術

東京工業大学科学技術創成研究院
先導原子力研究所
竹下 健二

平成30年度 東京工業大学廃止措置技術・人材育成フォーラム
2018年12月26日



**日本原子力研究開発機構 廃炉国際共同研究開発センター（CLADS）
における共同研究**

実験室をいただき、ポスドク1名を博士研究員として専属

本研究では土壌処理・減容技術に求められる3つの要件

- ①土壌からのCsの高速脱離
- ②処理後土壌として再利用可能
- ③Cs廃棄物の高減容化

を同時に達成できる実用性の高い土壌処理・減容技術を開発する。

(第1工程) 亜臨界水中の高速イオン交換現象を利用した土壌細粒物からのCs高速脱離

(第2工程) 固体酸含有多孔質ガラスによるCsの高減容固定化

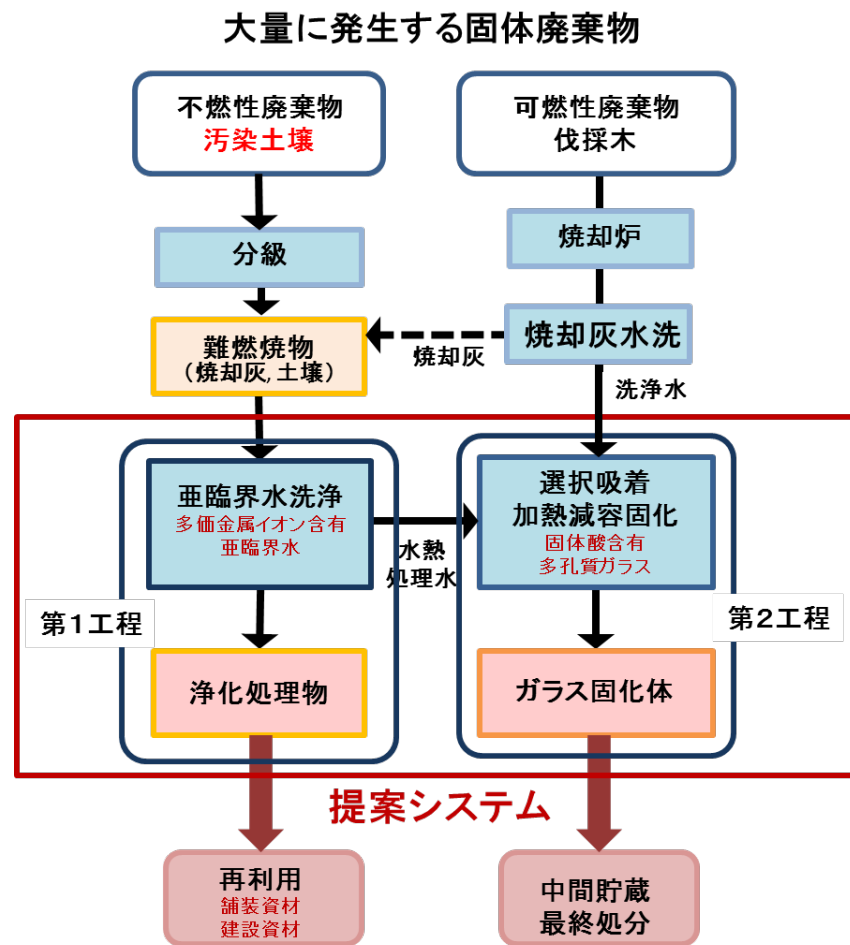
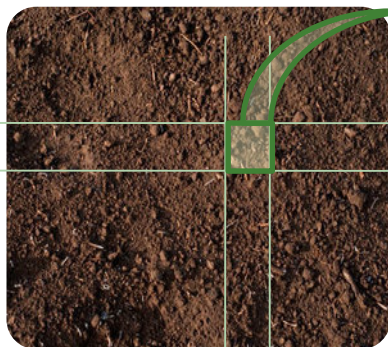


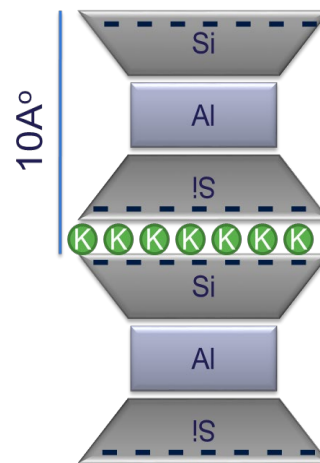
図1 土壌処理・減容システム

土壌

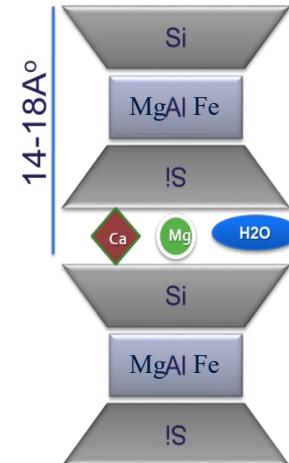
土壌には数々の粘土鉱物



2:1 dioctahedral type
イライト/バイオタイト



2:1 trioctahedral type
バーミキュライト



膨潤性



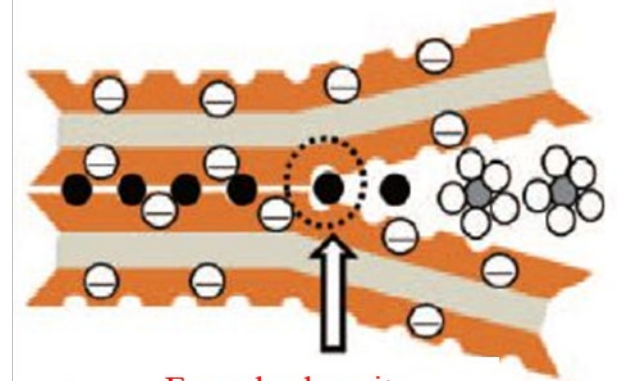
Csを強力に吸着する粘土鉱物

福島土壌に含まれる粘土鉱物

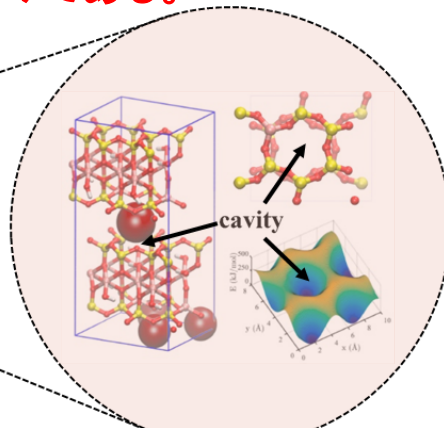
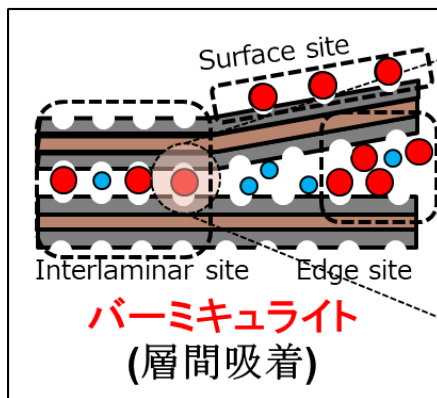
- 2:1型粘土鉱物で層間に面したケイ素四面体シートには、ケイ素四面体6個で構成されるリングの中央部にできる空間的くぼみ(Siloxane Ditrigonal Cavity :SDC)がある。
- 層間が閉じ、ケイ素四面体シートどうしが密着すると、上下の層の空孔が合わさった直径0.26nmの空洞ができることになるが、ここに入り込めるのは、Cs⁺、K⁺、NH₄⁺のみである。

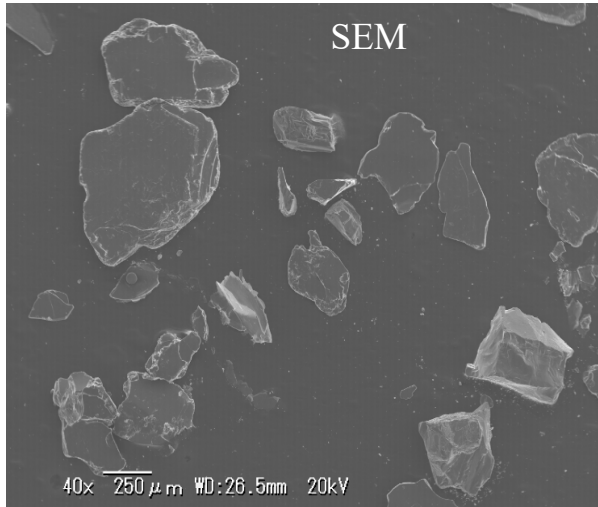
風化

バーミキュライト、イライト

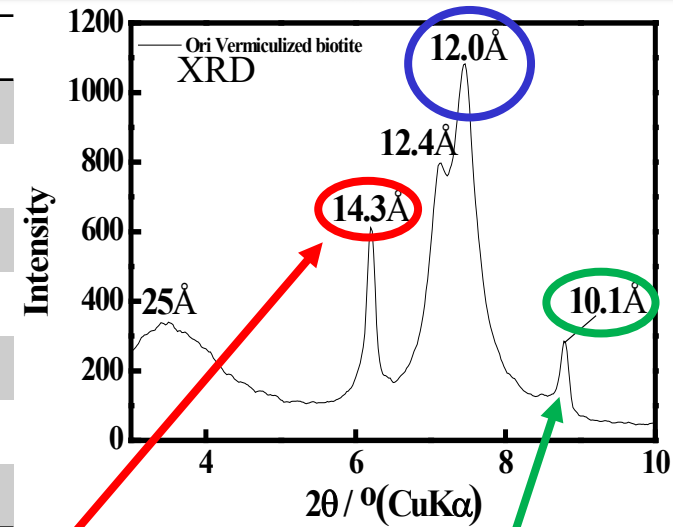


Frayed edge site (10.7 Å)





組成	(wt. %)
SiO ₂	46.1
MgO	24.9
Fe ₂ O ₃	8.61
Al ₂ O ₃	13.0
K ₂ O	5.55
CaO	0.57
TiO ₂	1.25



化学構造式

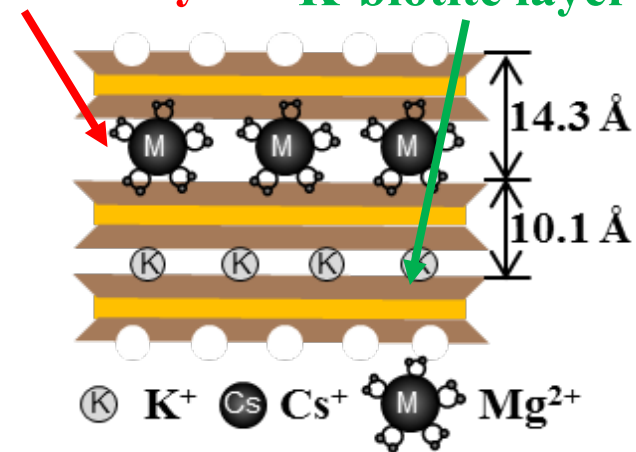


XRDピークの同定

XRD (X線回折装置) で結晶構造を解析できる

- ◆ 14.3Å: 水和Mg²⁺層
- ◆ 12.4 Å: 部分的な水和 Mg²⁺層
- ◆ 12.0 Å: Mg²⁺層とK⁺層のランダムな混合状態
- ◆ 10.0 Å: K⁺-biotite層

Mg-vermiculite layer K-biotite layer



Cs⁺吸着量増加

Vermiculitized biotite (VB)へのCs⁺吸着量の増加により以下の構造変化が観察されます

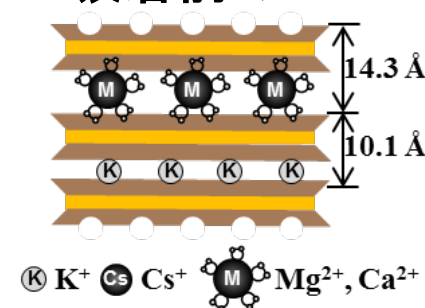
- ① 水和Mg層のピークはCs吸着量の増加に従って徐々に消えていきます
- ② K⁺-biotite層はCs吸着量で変化しません。
- ③ Cs吸着量の増加に従って水和Mg²⁺層のMg²⁺がCs⁺に置き換えられ、水和Mg²⁺層がCs⁺層に変化する過渡的な過程が観察されます。

XRD ピークの同定

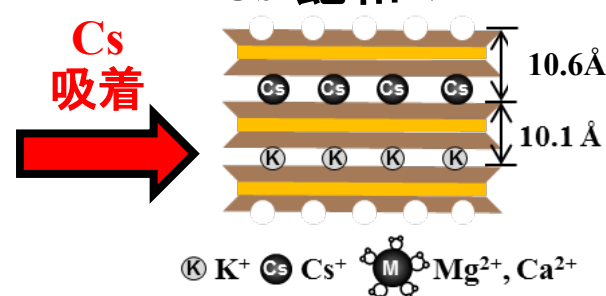
- ◆ 14.3Å: 水和Mg²⁺層
- ◆ 12.4 Å: 部分的な水和 Mg²⁺層
- ◆ 12.0 Å: Mg²⁺層とK⁺層のランダムな混合状態
- ◆ 10.6Å: Csで飽和されたvermiculite層
- ◆ 10.0 Å: K⁺-biotite層

Cs吸着量の増加に伴うVBの層間構造の変化

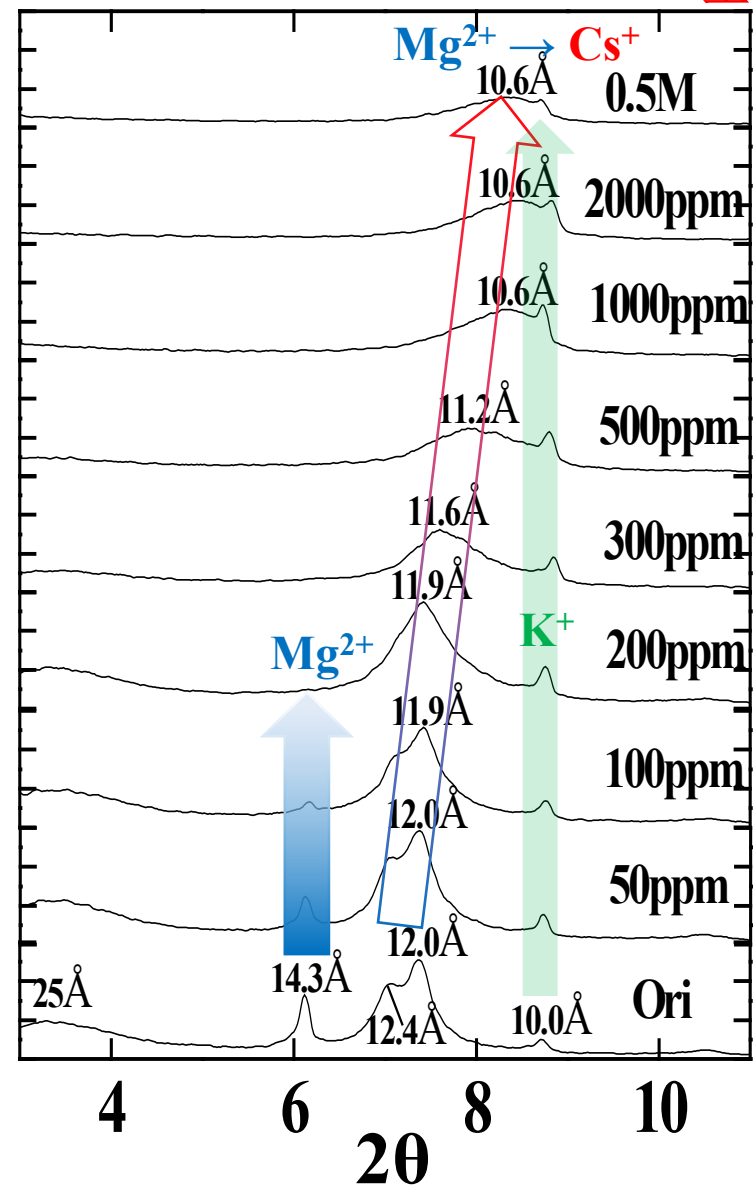
Cs吸着前の VB



Cs-飽和 VB

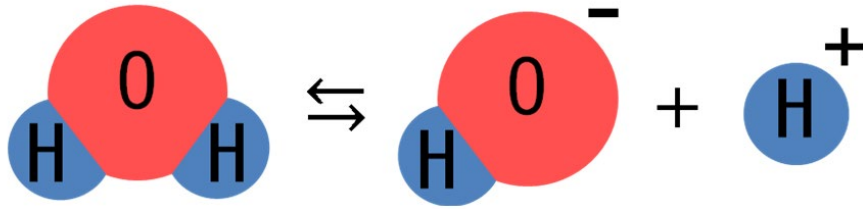


Cs
吸着



亜臨界水について

亜臨界水条件では水のイオン積が大きくなります。200°C以上では室温の水に比べて1000倍近く大きくなります。



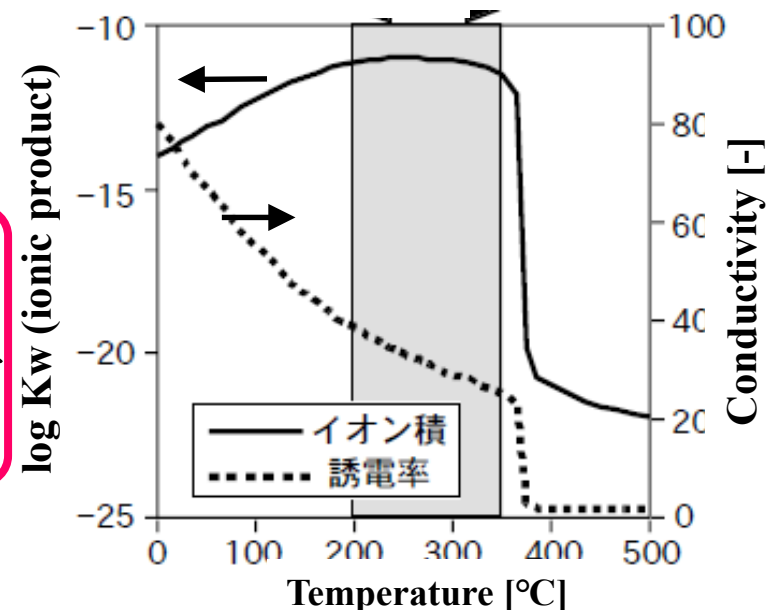
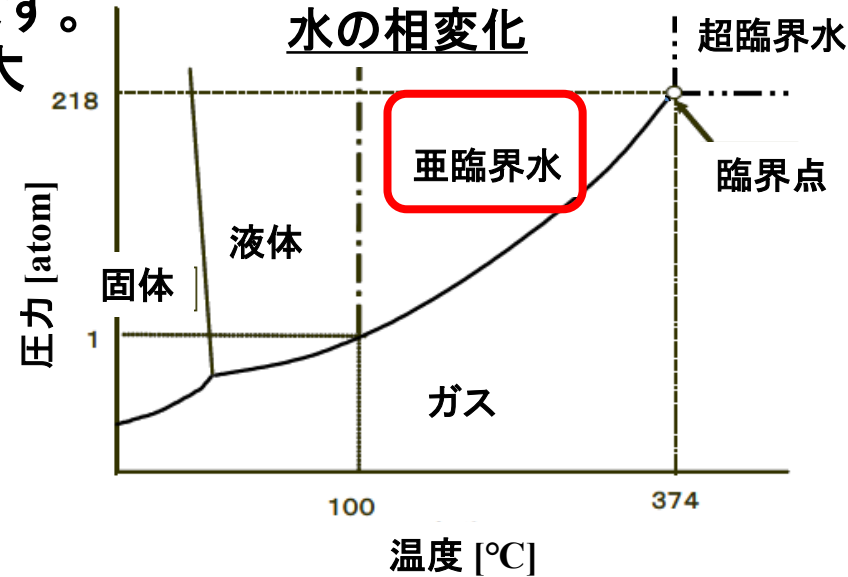
亜臨界水の物理化学的特徴

① 高速加水分解

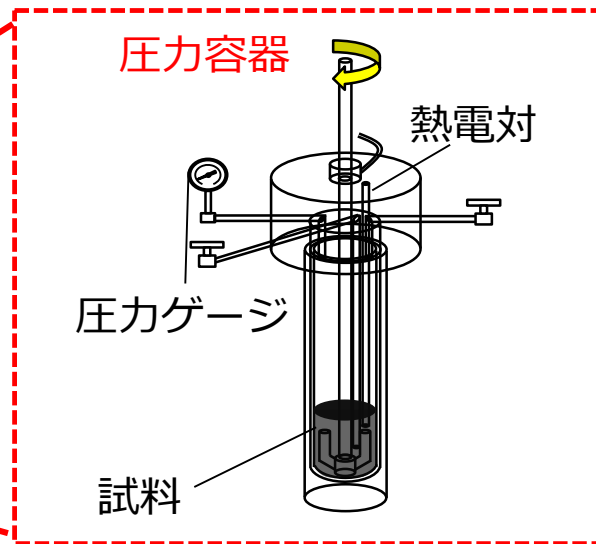
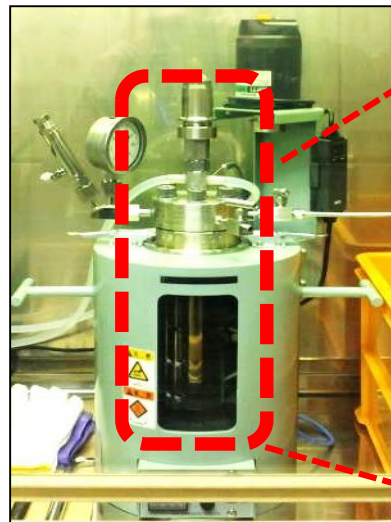
有機物に吸着されているCsは、有機物の加水分解によって水相に回収できます。

② 高速イオン交換

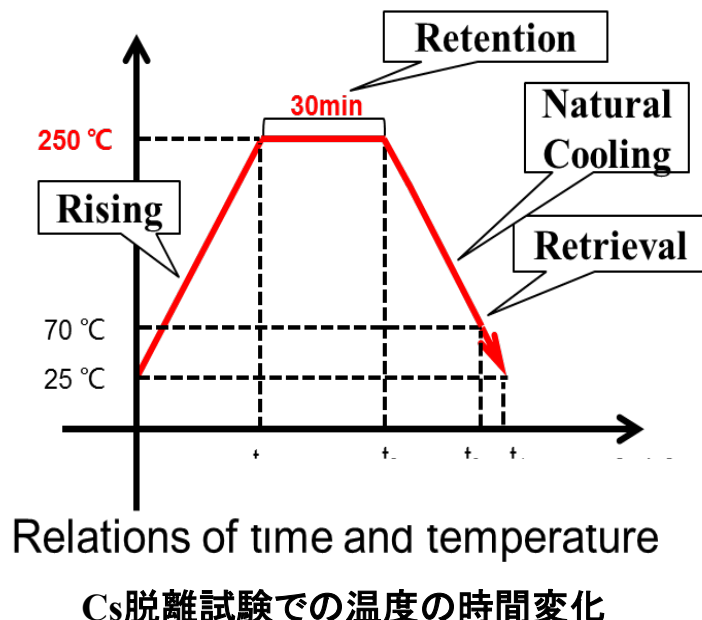
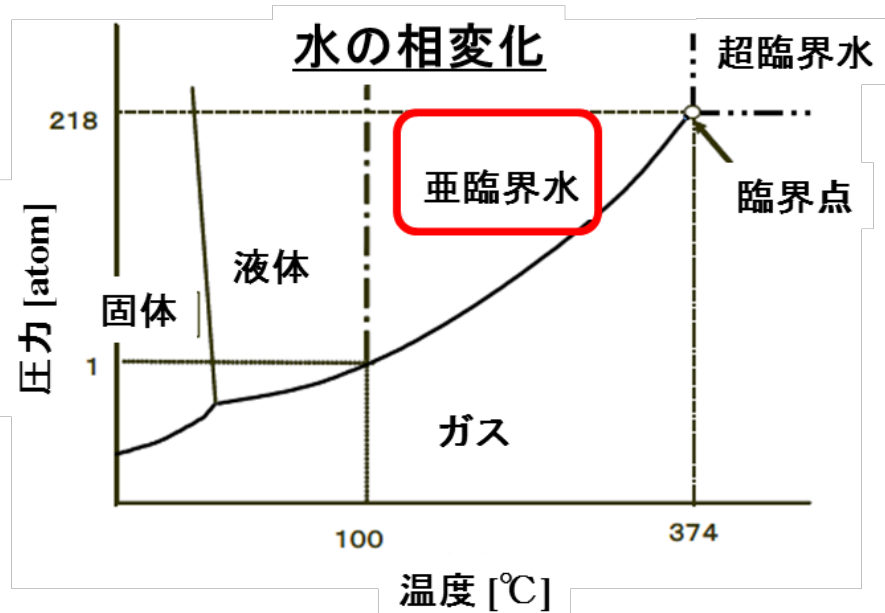
無機物に吸着されているCsはアルカリ金属やアルカリ土類金属などの交換イオンによってイオン交換され、水相に回収できます。



Ionic Product and Conductivity of Water

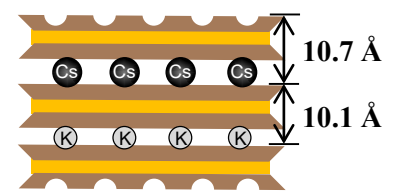


亜臨界水条件におけるCs脱離試験(100-250 °C, <4 Mpa)



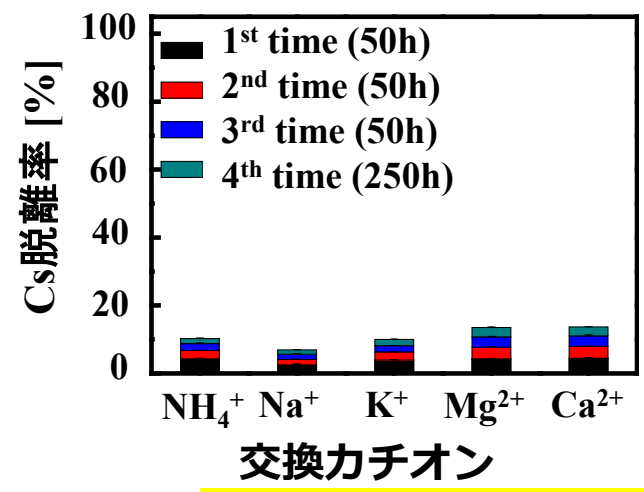
液固比L/S=100
温度=25°C

Csで層間が飽和されたVB

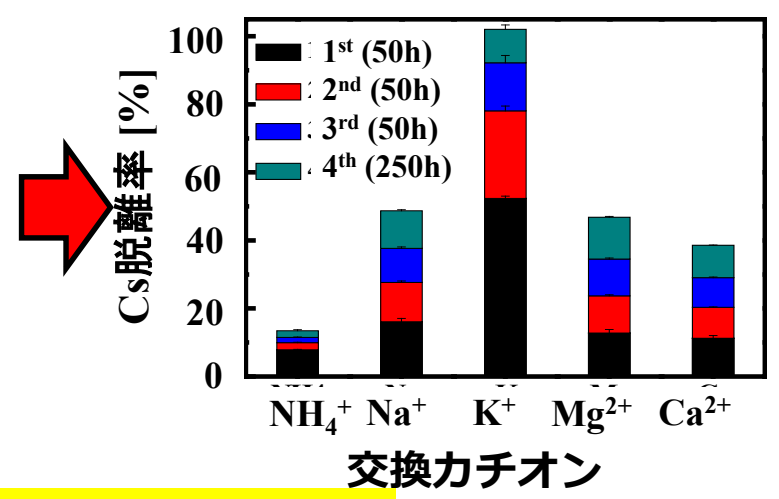


VBの層間はCsの吸着によって閉じた構造になっている。

低イオン強度(0.01M)

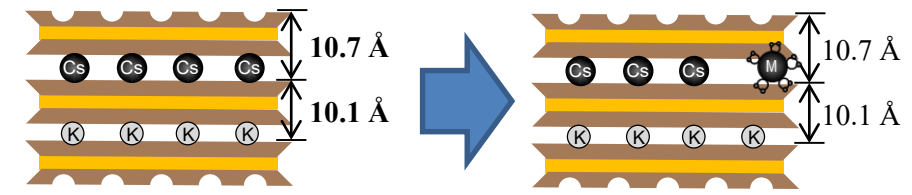


高イオン強度(1M)



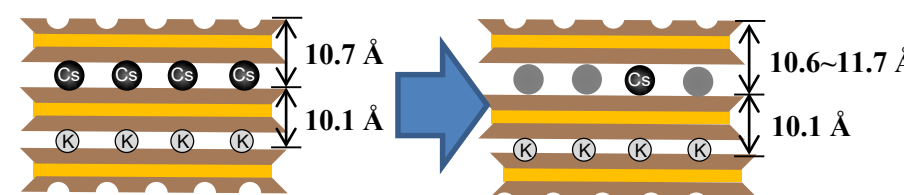
第1~4回のイオン交換時間: 50時間
第5回 のイオン交換時間: 250時間

2価カチオン(Ca²⁺ Mg²⁺) 交換



完全なイオン交換はできない。

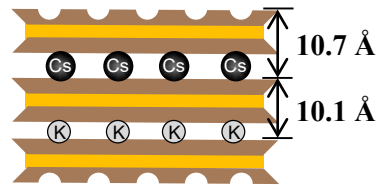
1価カチオン(K⁺) 交換



イオン交換はできるが、交換速度が遅い。

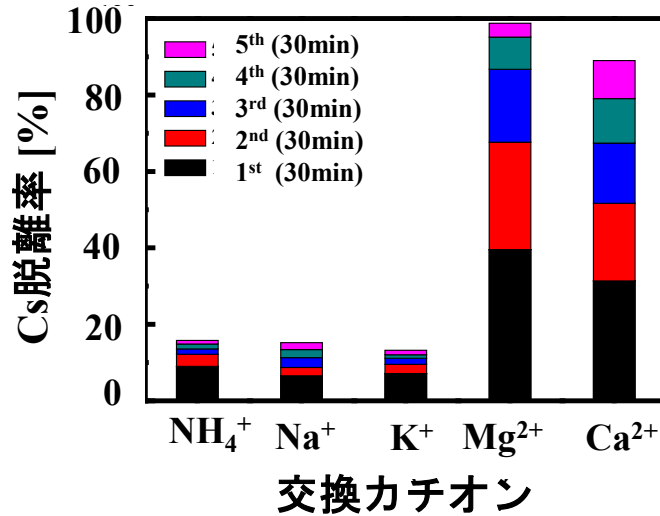
液固比L/S=100
温度=250°C

Csで層間が飽和されたVB



VBの層間はCsの吸着によって閉じた構造になっている。

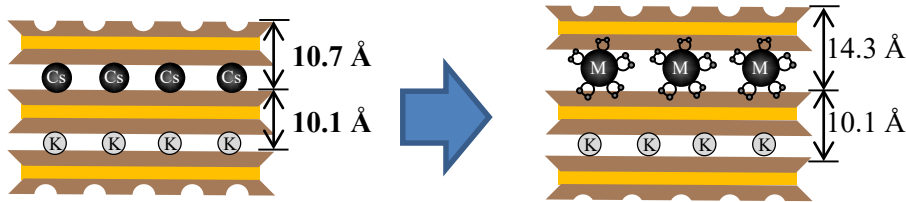
低イオン強度 (0.01M)



1回当りの処理時間:30分

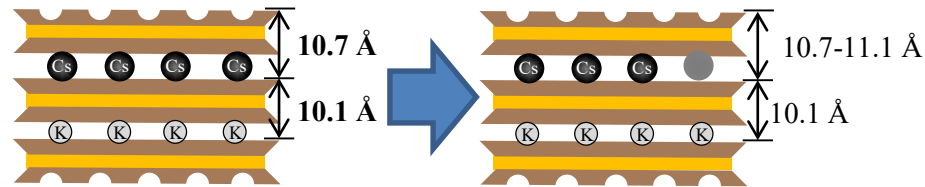
- Cs脱離試験の結果は室温(25 °C)の場合と逆の傾向を示した。
- Cs 脱離は、Mg²⁺ や Ca²⁺ のような2価カチオンを使った亜臨界水イオン交換により促進される。
- 高速イオン交換が可能。

2 価カチオン (Ca²⁺ Mg²⁺) 交換



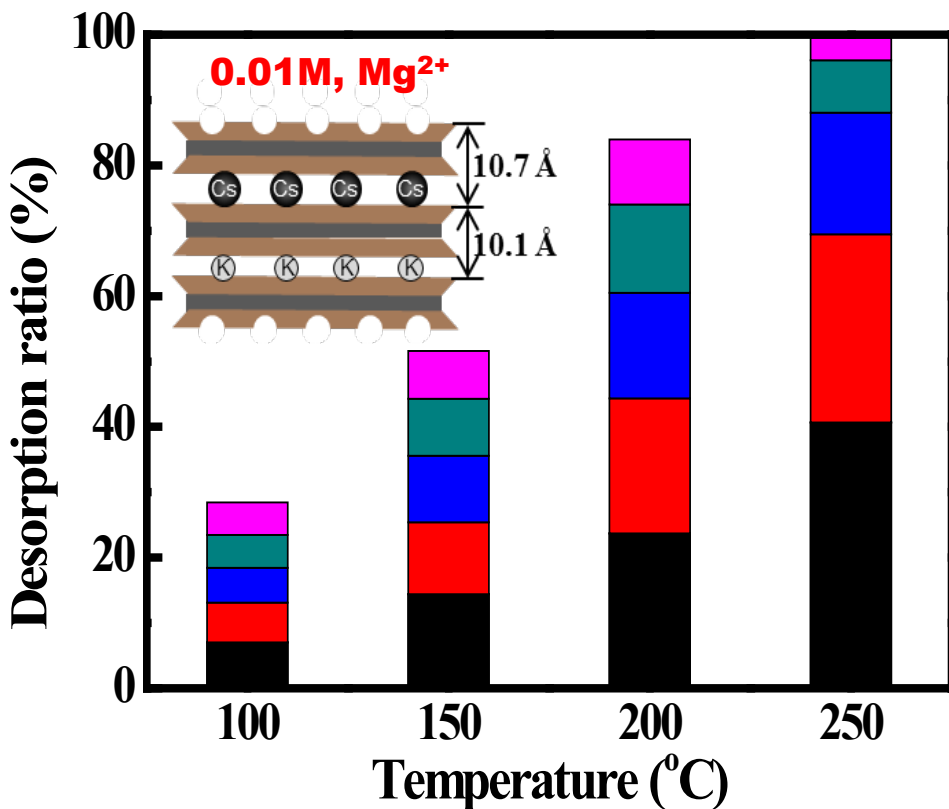
30分程度で高速イオン交換が可能

1 価カチオン (K⁺) 交換

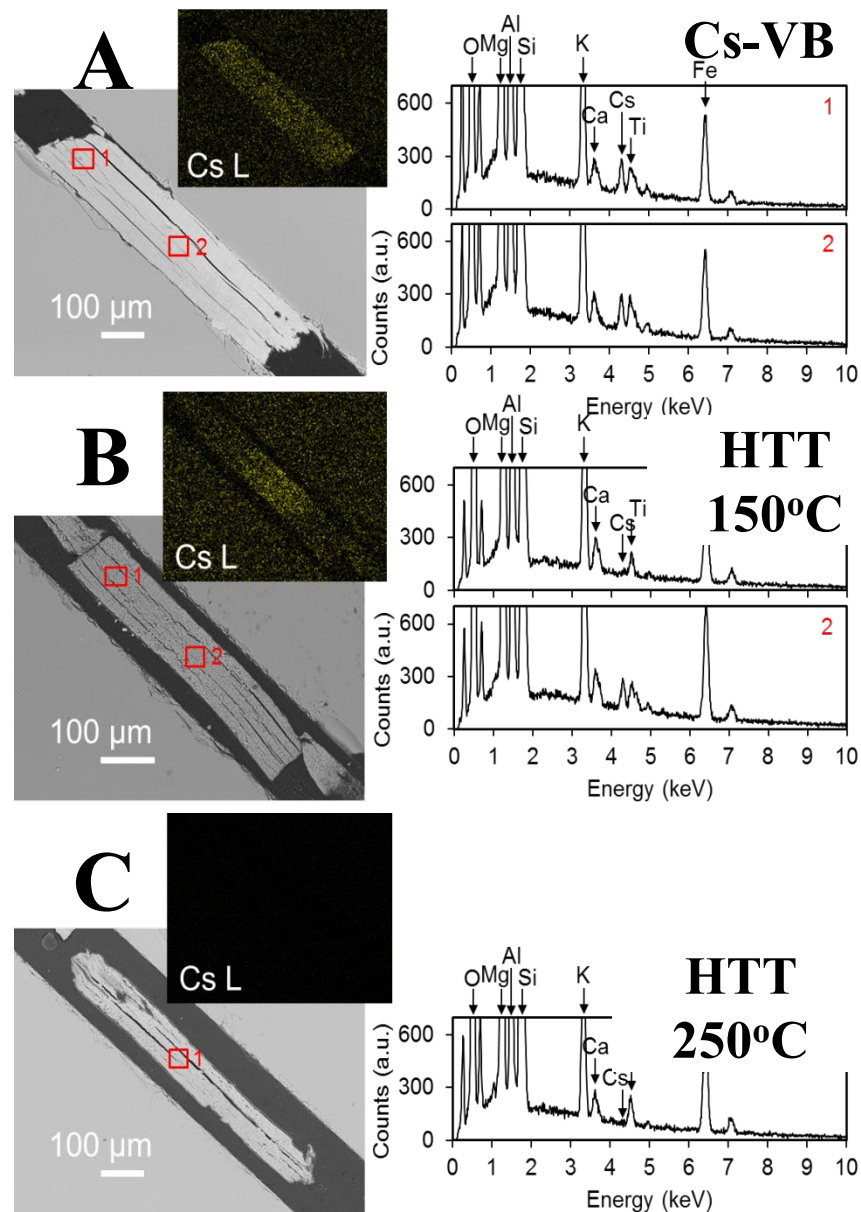


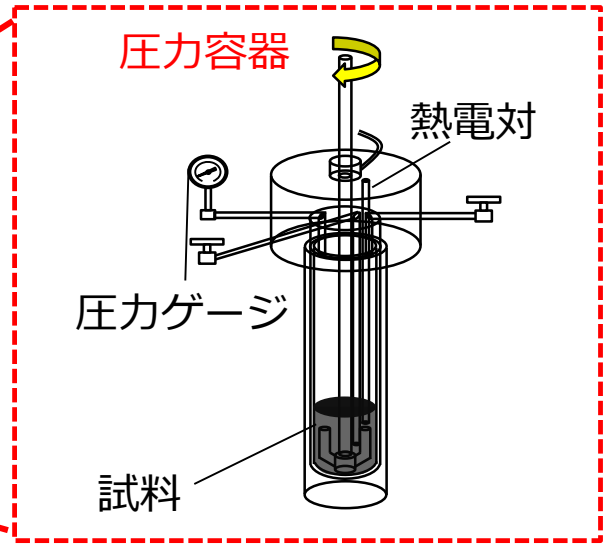
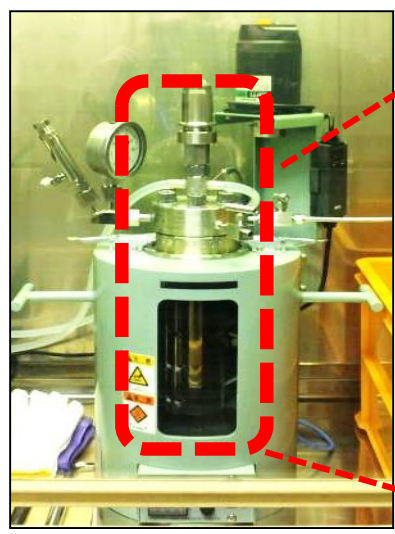
短時間ではイオン交換できない。

脱離温度に対するVBからのCs 脱離

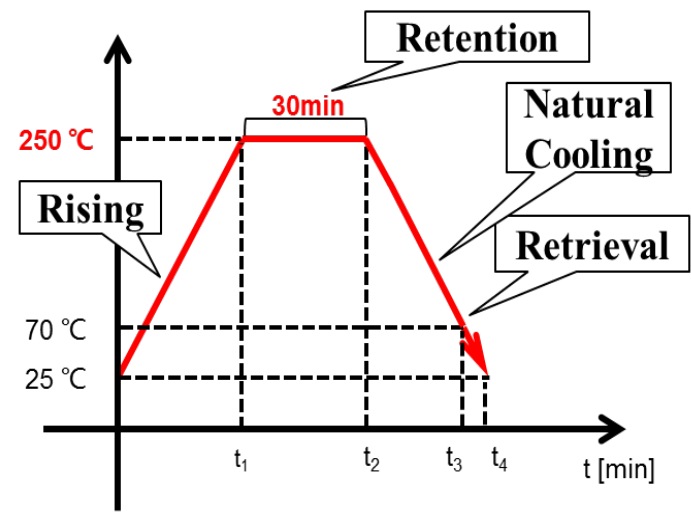


- Cs脱離量は処理温度に依存する。
- 高温であるほど閉じた層間へのMg²⁺拡散は促進される。
- 温度が上がるほど層中央からのCsがより脱離される。





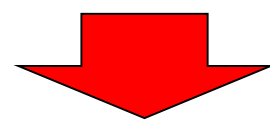
亜臨界水条件におけるCs脱離試験(100-250 °C, <4 Mpa)



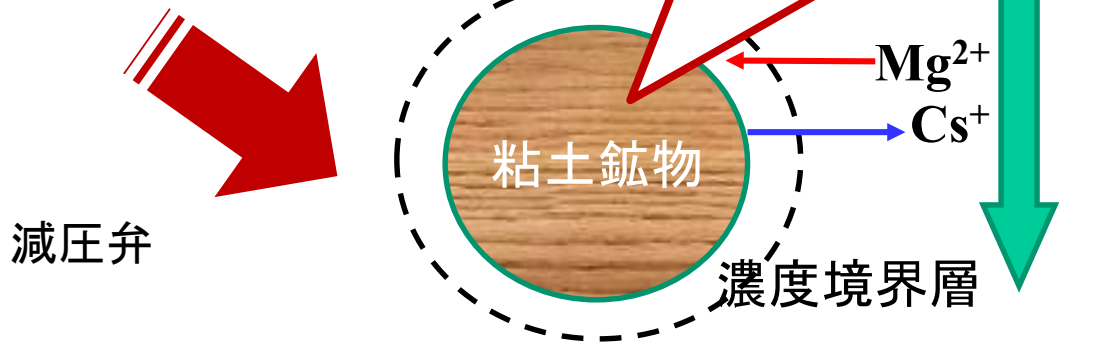
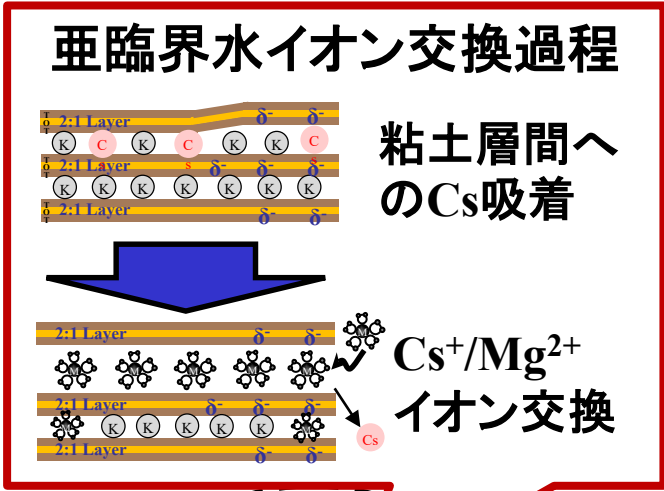
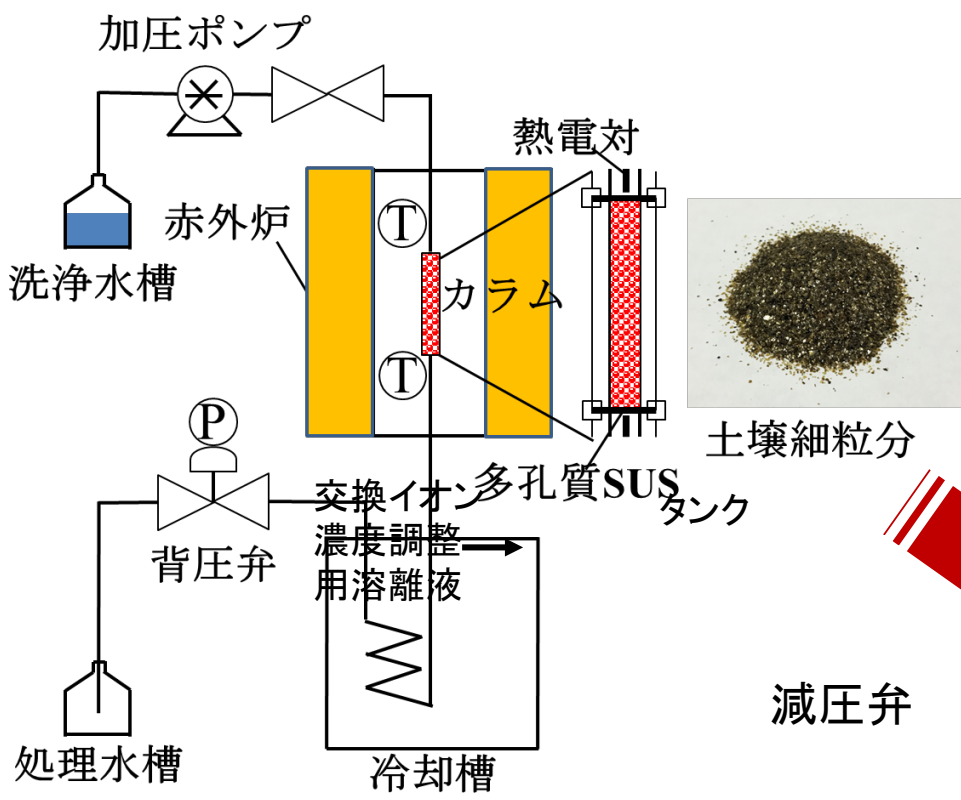
Relations of time and temperature

Cs脱離試験での温度の時間変化

回分型プロセスでは昇温・降温を繰り返して複数回処理する必要がある。

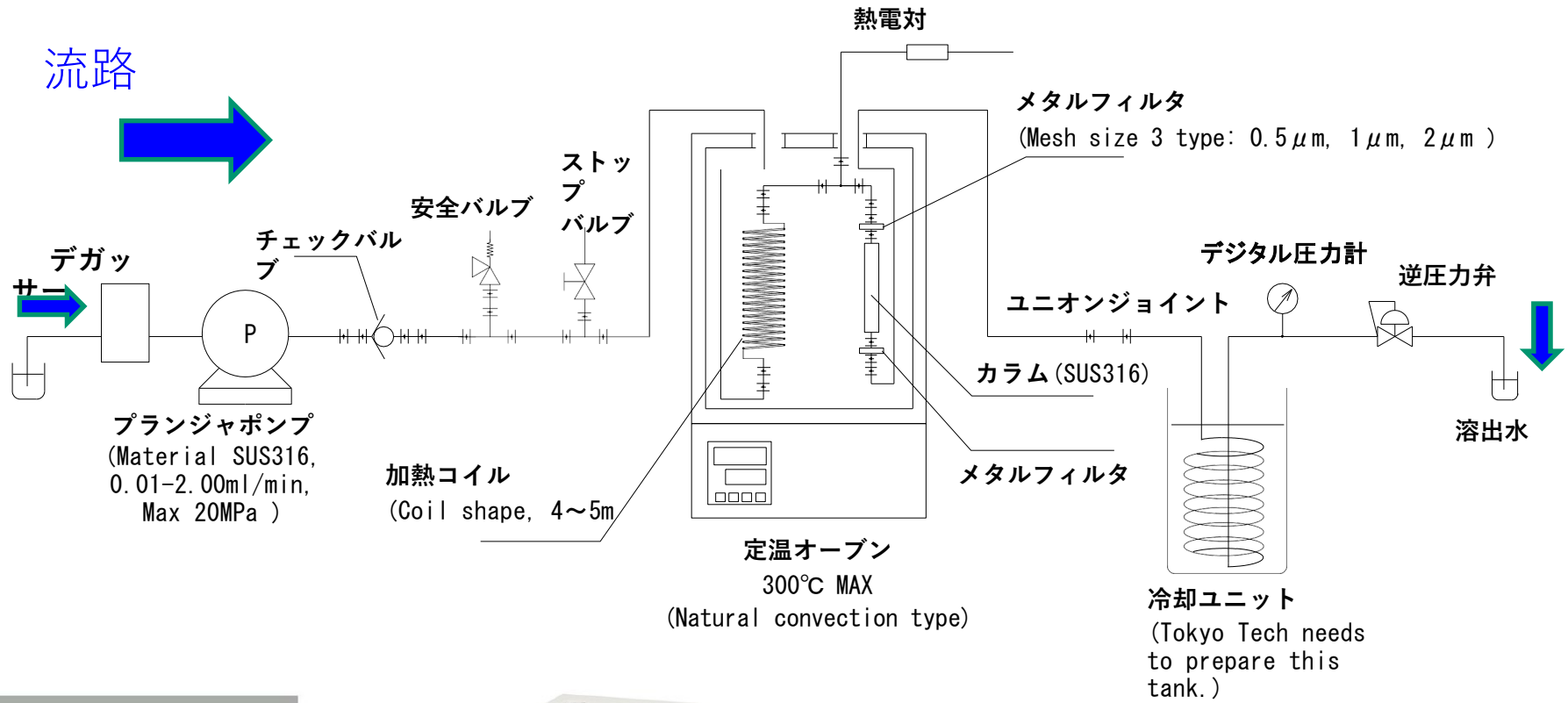


連続処理を可能にする必要がある。



イオン交換による粘土鉱物からのCs脱離過程

- 小型カラム試験装置を用いた亜臨界水イオン交換による粘土鉱物及び汚染土壌細粒物(75 μm以下)からのCs脱離挙動を測定する。
- カラム法で粘土鉱物及び土壌細粒物からのCs回収率99%以上を達成する。

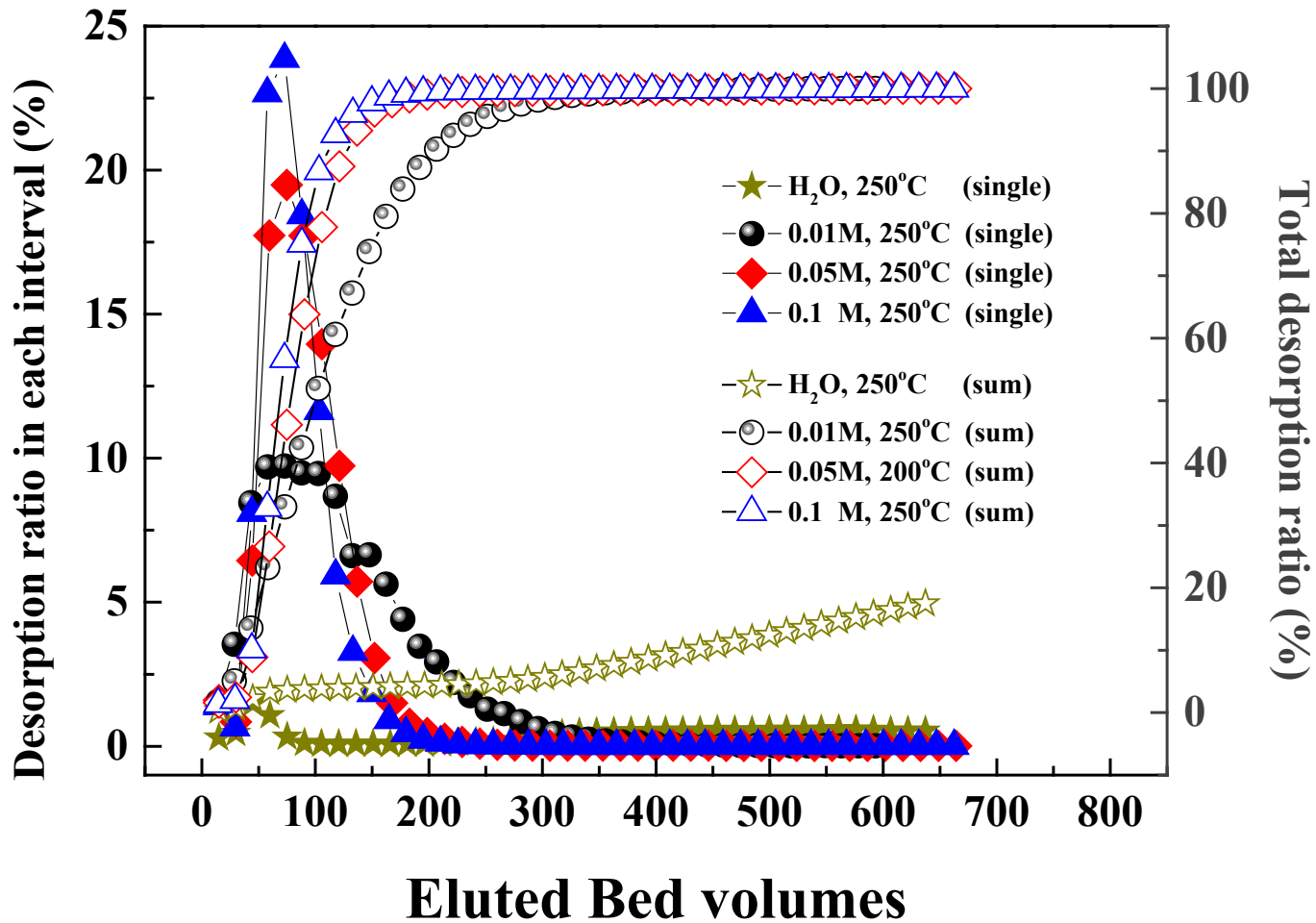


プランジャーポンプ



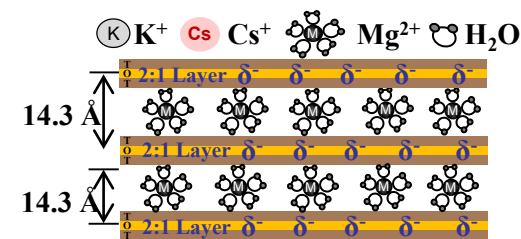
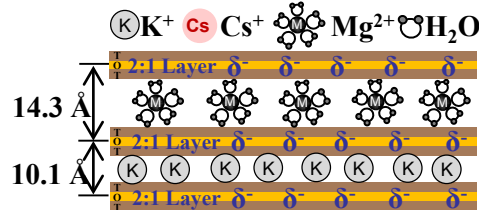
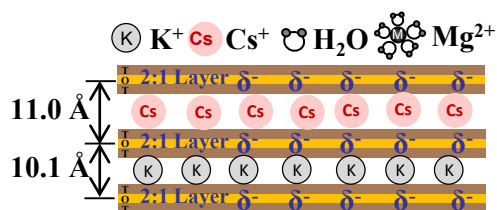
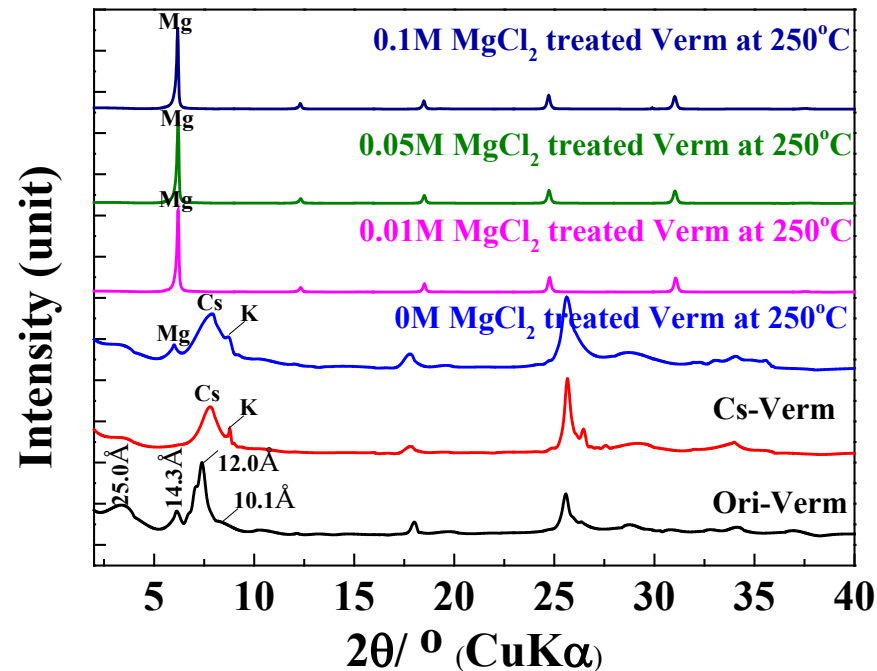
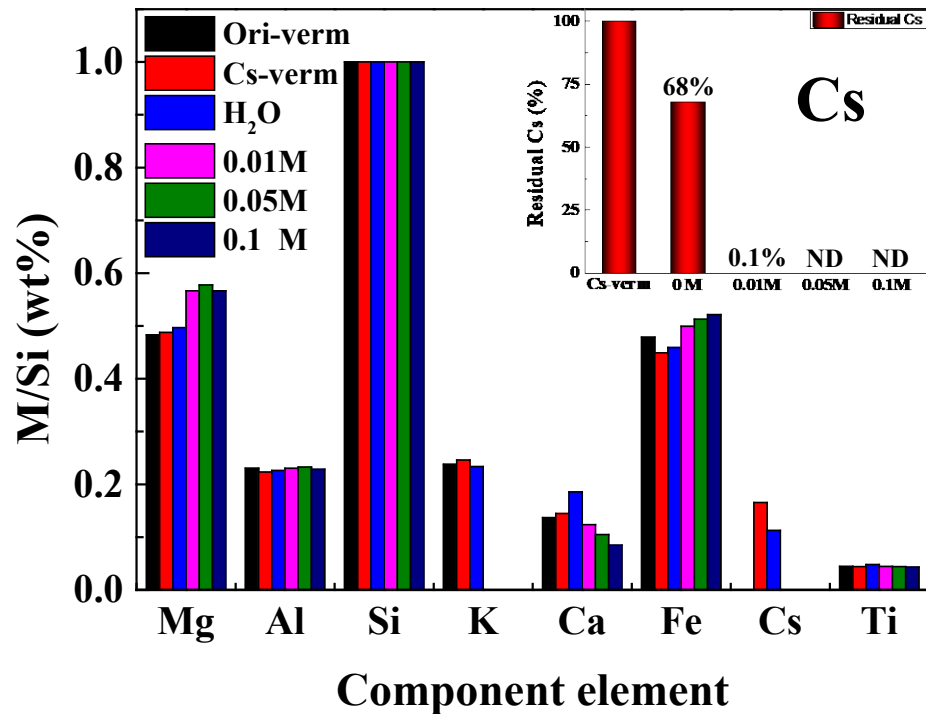
定温オープン

カラム (材質:インコネル)
内径4.6mm x 長さ 10cm.
Small quartz fiber will be provided
as the support material inside the
column.



- ✓ 250°CでMg²⁺を含まない亜臨界水で処理してもCs⁺はあまり流出してこない。
- ✓ 250°Cで0.01MのMg²⁺を含む亜臨界水でCs⁺は効率的に脱離される。
- ✓ Mg²⁺濃度が高いほどCs⁺脱離は早く進行する。

カラム試験結果 – Cs脱離サンプルのXRF/XRD分析



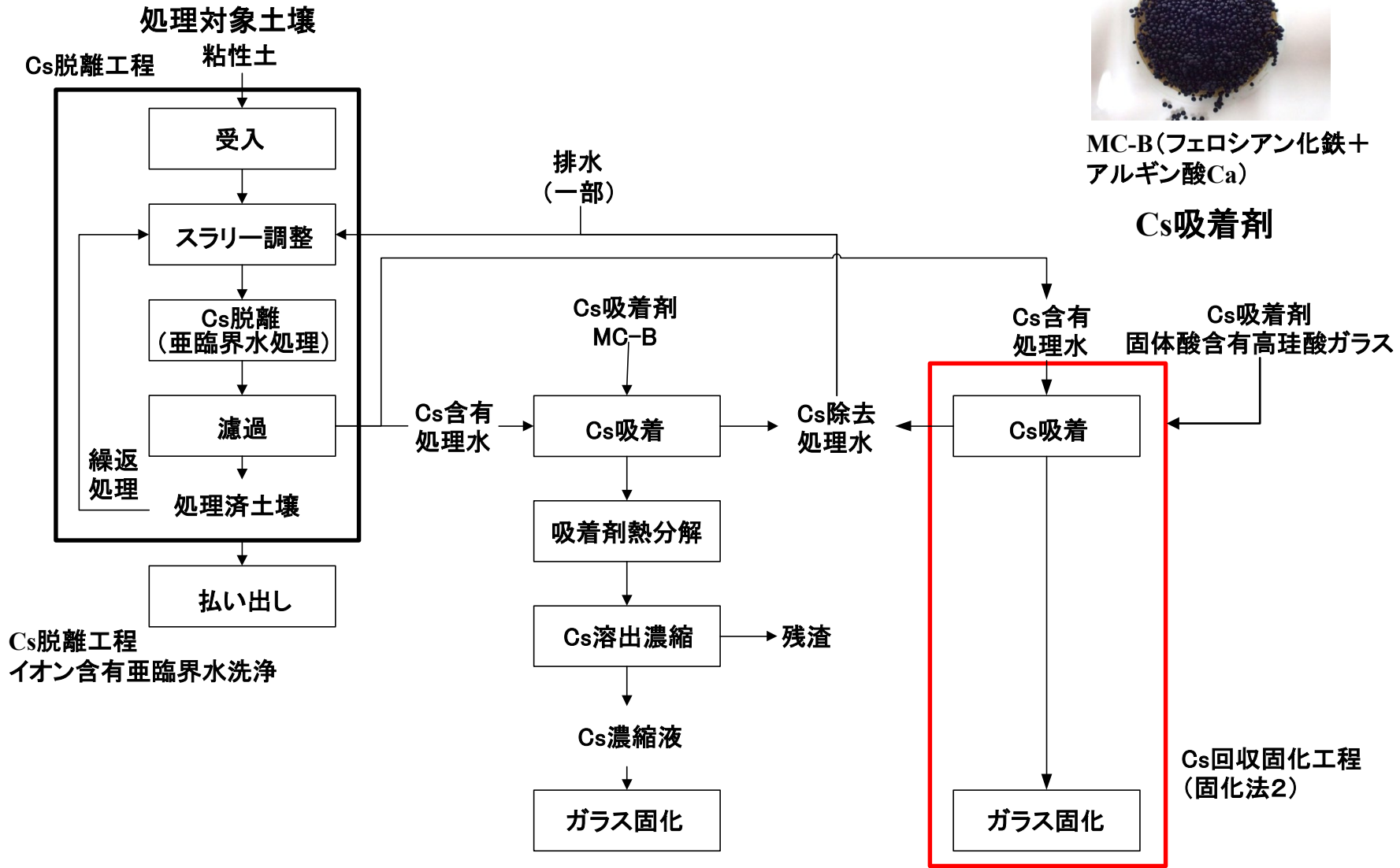
- ✓ 亜臨界水だけで処理したVBにはCs層とK層が残される。
- ✓ Mg²⁺ を含む亜臨界水で処理したVBには、水和Mg²⁺層が観察される。
- ✓ Mg²⁺ を含む亜臨界水で処理したVBからは層間のCs⁺とK⁺がMg²⁺に交換される



MC-B(フェロシアン化鉄+アルギン酸Ca)

Cs吸着剤

Cs吸着剤
固体酸含有高珪酸ガラス



固化法-1 (フェロシアン化鉄を用いたCs選択回収によるCsガラス固化)

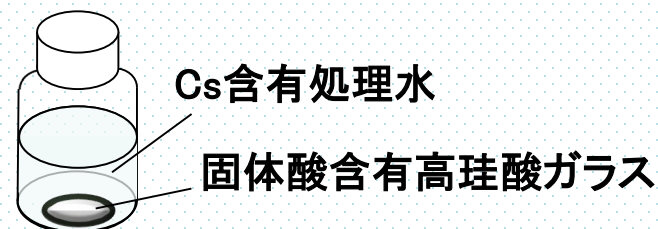
固化法-2 (固体酸含有高珪酸ガラスへのCsガラス固化)

固化法-2 固体酸含有高珪酸ガラスによるCsの吸着

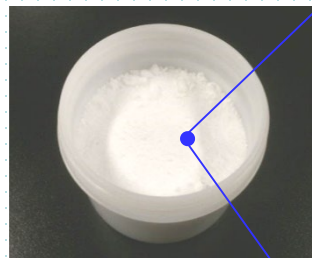
試薬の非放射性Csを含む水溶液を用いて、Cs水溶液と**固体酸含有高珪酸ガラス**とを接触させてどの程度のCs吸着量を有するかなど**種々のCs吸着特性を把握**したのち、Cs脱離試験で得られた**亜臨界処理水中のCs**を固体酸含有高珪酸ガラスで**吸着させガラス固化**しガラス固化体へのCsの固定化率を明らかにする。
(本吸着試験・固化試験はコールド試験のみ)

Cs脱離工程(イオン含有亜臨界水洗浄)

↓ Cs含有処理水

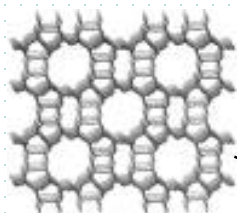


固体酸含有高珪酸ガラスによるCsの吸着



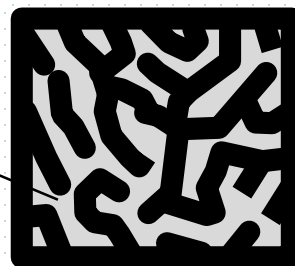
固体酸含有
高珪酸ガラス
(粉末: $75\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$)

Cs吸着剤



固体酸

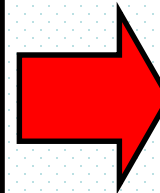
(固相抽出剤:
アルミノケイ酸塩)



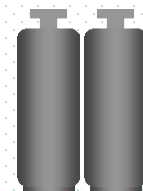
多孔質高珪酸
ガラス骨格
(固体酸含浸後の
孔径は4nm程度)

多孔質ガラスへの固体酸の含浸

加熱
処理



安定廃棄体



ガラス固化体

(ただし、ガラス固化試験ではCsの**吸着後模擬塩**を使用した。)

○試験条件

固体酸含有高珪酸ガラスはCsに対して高い吸着選択性を有するため、ガラスに吸着後のCsをCsCl単体の試薬で簡略化して模擬し固化試験に用いた。

固化対象物	Cs混合割合 [wt%]	ガラス固化保持温度 [°C]	保持時間 [h]
吸着後模擬Cs塩 (CsCl)	10	850、950、1200°C	2



1. 吸着後模擬Cs塩 (CsCl)、固体酸含有高珪酸ガラス、融剤 (Na₂CO₃) をメノウ乳鉢で混合



2. 白金容器に上記混合物を設置する。



3. 小型ガラス溶融装置 (TG) で保持温度まで 10°C/min で昇温し保持温度で2時間保持する。
※1,000°C以上の場合はTGの仕様上の制限から、電気炉 (マッフル炉) を使用した。

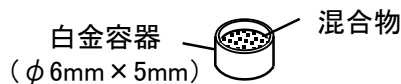


4. 自然冷却後、固化体を回収する。

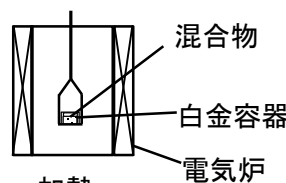
吸着後模擬Cs塩 固体酸含有高珪酸ガラス 融剤



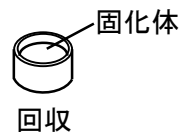
混合



白金容器に設置



加熱



模擬Cs塩 (Cs10wt%) と融剤 (Na₂CO₃、酸化物換算10wt%)、固体酸含有高珪酸ガラスの混合物

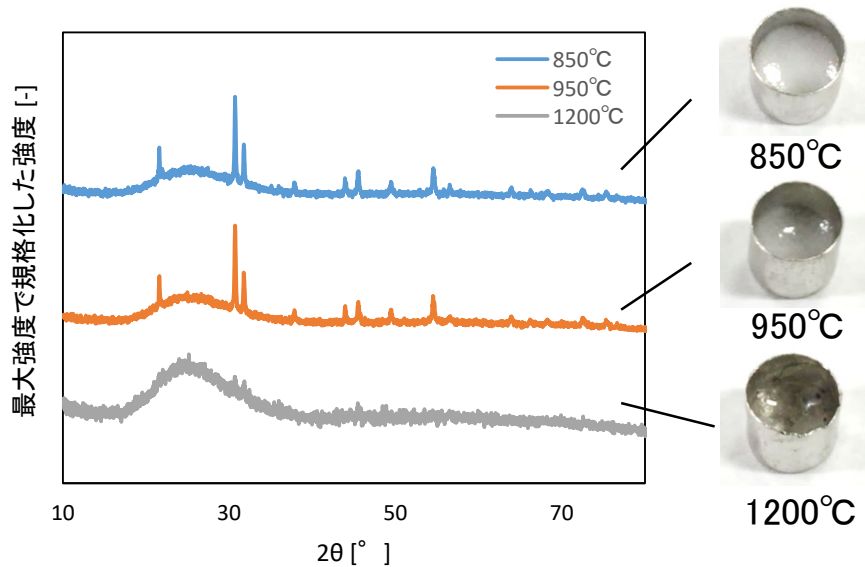


小型ガラス溶融装置 (TG) の外観

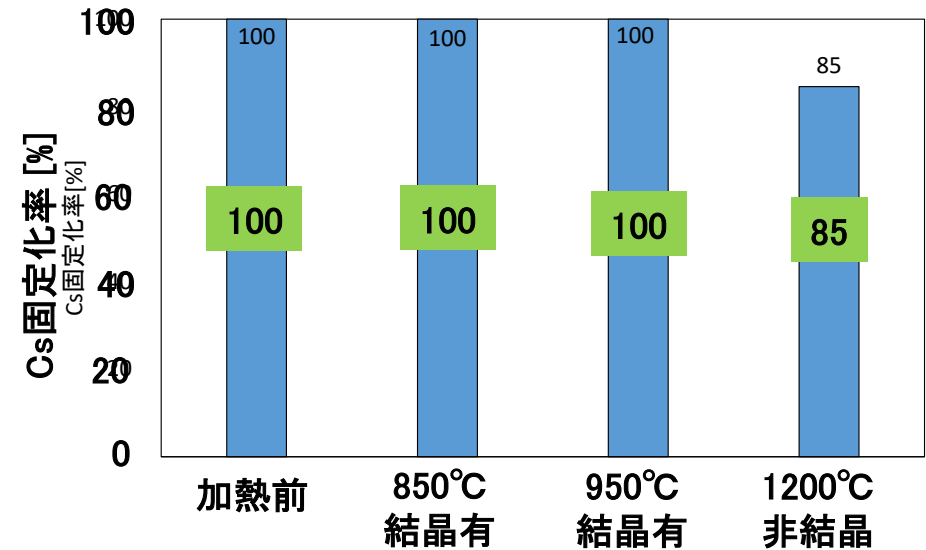
ガラス固化体の作製方法の概要 (固化法-2)

固化法-2 ガラス固化試験結果

○試験結果



各保持温度において作製された
ガラス固化体のXRD分析結果



ガラス固化体作成温度とCs固定化率
(XRFによる分析結果)

- 試験の結果、すべての保持温度(750~1200°C)において、混合物は溶融しガラス固化体が作製できた。950°C以下ではガラスと混在してCsCl、NaClの結晶ピークが確認された。1200°Cでは結晶ピークは消失し均一な非晶質となった。850°C、950°CのCs固定化率は100%、1200°CにおけるCs固定化率は85%であった。
- 1200°Cでは一部のCsが揮発したと考えられるが実際のプラントプロセスでは揮発した一部のCsは従来のオフガス系処理で回収可能であると思われる。全体で均一な非晶質のガラス固化体を低温度で作製することを鑑みると、添加融剤(Na₂CO₃)の増量や、より低温で溶融する固体酸含有ガラスの開発が今後必要であると思われる。

土壌処理・減容システムの物質収支と放射能収支

[汚染土壌の供給条件]

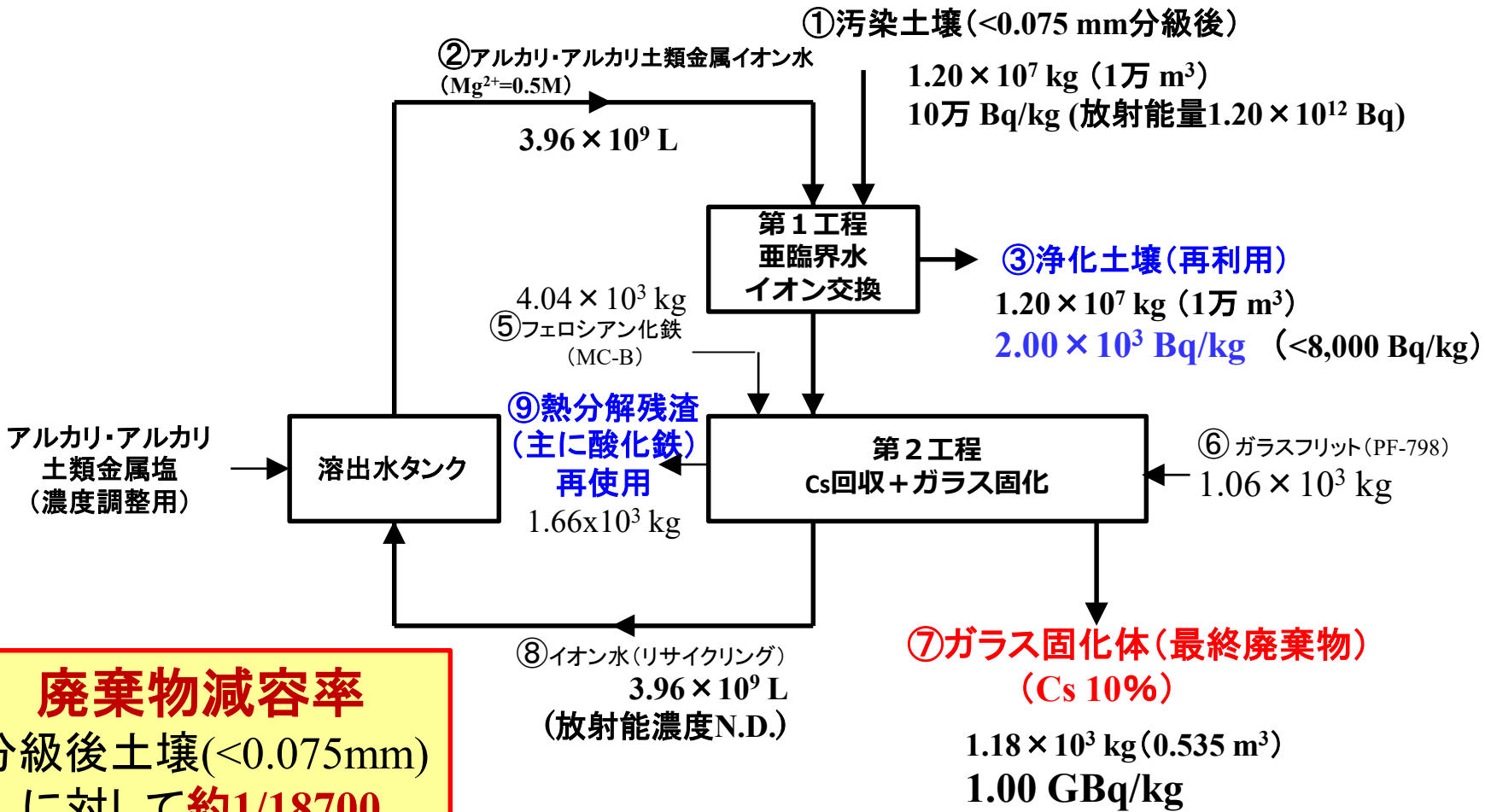
- ・量: 1万 m^3 ($1.2 \times 10^7\text{ kg}$ 、土壌密度 1.2 g/cm^3)
- ・放射能濃度 10万 Bq/kg

[第1工程: 亜臨界水洗浄の仮定条件]

- ・分級後土壌におけるCs回収率: 98%

[第2工程: Cs回収+ガラス固化条件]

- ・Cs吸着率: 100% (リサイクルフローやカラム使用を想定)
- ・Cs溶出率: 100% (N.D.まで水洗浄+硝酸洗浄)
- ・Cs混合割合: 10% (Cs固定化率 100%)



廃棄物減容率
 分級後土壌(0.075mm)
 に対して約**1/18700**

提案システムの土壌・飛灰処理への適用

本研究では土壌処理・減容技術に求められる3つの要件

- ①土壌からのCsの高速脱離
- ②処理後土壌として再利用可能
- ③Cs廃棄物の高減容化

を同時に達成できる実用性の高い土壌処理・減容技術を開発する。

(第1工程) 亜臨界水中の高速イオン交換現象を利用した土壌細粒物からのCs高速脱離

(第2工程) 固体酸含有多孔質ガラスによるCsの高減容固定化

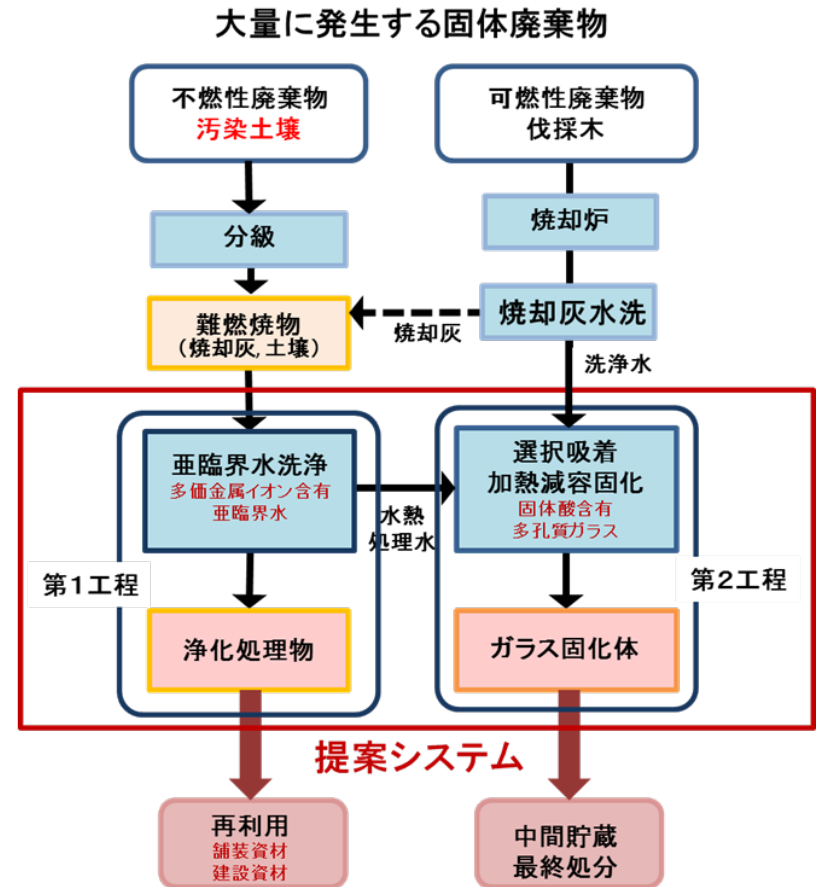


図1 土壌処理・減容システム

本研究の成果は以下の研究事業に展開しています。

「平成28年度環境省除染土壌等減容等技術実証事業」

「平成30年度科学研究費補助金 基盤(B)」 → MDによるイオン交換機構

「平成30年度環境省環境研究総合推進費」 → 広域汚染問題の解決