

令和元年6月6日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06965

研究課題名(和文) 溶融塩処理法を用いた汚染土壌からのセシウム脱離とその構造解析

研究課題名(英文) Cs removal and structural analysis from Cs-contaminated soil using molten salt treatment

研究代表者

本田 充紀 (Honda, Mitsunori)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究副主幹

研究者番号：10435597

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：福島環境回復へ向けた研究開発として、福島のCs汚染土壌から溶融塩法を用いたCs除去および構造解析を行った。

溶融塩法(NaCl-CaCl<sub>2</sub>混合塩)を用いて、土壌と塩が質量比で1:1になるよう添加した後に700度で加熱処理し、その後水洗いすることにより、Csを100%除去(蛍光X線分析による検出限界以下)することに成功した。またCs除去後の土壌についてX線回折法等により構造解析を行った結果、元の土壌の結晶構造から普通輝石、和田石、赤鉄鉱、方解石になることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

東日本大震災により発生した福島第一原子力発電所事故により大量の汚染土壌が発生した。事故後8年を経過した現在も汚染土壌の減容および再生利用は解決すべき重要な課題である。今回セシウムが土壌から除去されるメカニズムを放射光X線を用いたその場分析により明らかにした。これは効果的にセシウムを除去する方法として有効であり、減容再生利用へ向けた研究開発の促進へむけた研究成果である。

研究成果の概要(英文)：As research and development for Fukushima environment recovery, Cs removal and structure analysis from Cs contaminated soil of Fukushima using molten salt method were investigated. As a result, Cs 100% removal (less than detection limit by the fluorescence X-rays analysis) was achieved using molten salt method. In addition, we clarified that the soil after the Cs removal, Augite, Wadalite, hematite, and calcite formations from original soil were confirmed.

研究分野：X線構造解析、粘土鉱物、その場分析、溶融塩、電気化学

キーワード：粘土鉱物 X線分析 溶融塩

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所事故に伴い放出された大量の放射性セシウム(以下:Cs)の減容化は喫緊の課題である。放射能汚染土壌は粘土鉱物に収着していることが分かってきており、その減容処理が必要である。減容化へ向けた処理方法は「焼成」が有効な処理法の一つである。我々は焼成方法の一つ「熔融塩処理による Cs 脱離」を推進している。最近得られた結果として、NaCl と CaCl<sub>2</sub> の混合塩を用いて、減圧下(1.4Pa)、700 °C 加熱処理を行うことで、100%の[Cs]脱離に成功した。またその際、粘土鉱物は加熱過程において段階的に構造が転移し、複数の結晶(輝石)に変化することがX線回折法(XRD)等による構造解析により分かってきた。しかしながら Cs が加熱過程で脱離するメカニズムおよび構造変化は分かっていない。そこで今回、[Cs]脱離過程のその場X線吸収分光法(XAFS)を行うことで、Cs 近傍の局所構造を脱離過程でその場構造解析する事によりメカニズム解明する方法を提案する。本課題では、熔融塩処理法を用いたセシウム脱離過程を“実試料を減容するその場で”分析する手法として展開することを目標とし、その場 XAFS 測定による Cs 脱離過程の構造解析からメカニズム解明を行う。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、放射能汚染土壌の減容および再利用化へ向け、熔融塩処理を用いた Cs 脱離過程において、これまで未解明であった脱離過程のその場 X 線吸収分光法(XAFS)測定を行うことにより、Cs 脱離過程の構造変化を決定する。

### 3. 研究の方法

非放射性 Cs を福島風化黒雲母(以下:WB)に飽和収着し、モル比 1:1 の NaCl-CaCl<sub>2</sub> 混合塩を重量比 1:1 で WB 粉末に添加した。この試料に対して室温から 700 °C の温度範囲で 100 ごとに *in situ* XAFS を行い、混合塩の有無によるスペクトルの違いを比較検討した。また加熱処理後に混合塩を除去した試料に対して通常の(*ex situ*) XAFS 測定と蛍光 X 線分析(XRF)を行い Cs 除去率の温度依存性を調べた。XAFS 実験は SPring-8 BL-11XU において実施した。

### 4. 研究成果

*In situ* XAFS 測定により得られたスペクトルについて、フーリエ変換により得られる動径分布関数を比較した。混合塩無添加の場合一連の加熱処理において変化が見られず、Cs は WB 中に保持されている事が分かった。一方混合塩添加の場合、室温から 400 °C までは 2.0 Å のピーク(Cs-O)に変化が見られなかったが、500 °C から 700 °C まで徐々に長距離側へのシフトを確認し、加熱後室温に戻した時、その距離が 2.9 Å となり完全に異なる構造を観測した。このピークについて、CsCl+NaCl-CaCl<sub>2</sub> 試料と比較したところ 2.9 Å とよく一致する事から、Cs-Cl 結合の形成を確認した。加熱後に混合塩を除去した試料の *ex situ* XAFS 測定と XRF 測定から得られた結果をもとに Cs 除去率を算出した結果と合わせて検討したところ、Cs は高温過程で WB から除去され、除去された Cs は塩中に取り込まれる事が分かった。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

1. M. Honda, T. Goto, Y. Sakanaka, T. Yaita, and S. Suzuki, “Electrochemical Cs removal and crystal formation from Fukushima weathered biotite in molten NaCl-CaCl<sub>2</sub>” *AIMS ElectronEng.*, 3(2), pp.102-110 (2019) (査読有) DOI: 10.3934/ElectrEng.2019.2.102
2. S. Entani, M. Honda, I. Shimoyama, S. Li, H. Naramoto, T. Yaita, S. Sakai “Effective adsorption and collection of cesium from aqueous solution using graphene oxide grown on porous alumina”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 04FP04 (2018) (査読有) DOI: 10.7567/JJAP.57.04FP04
3. M. Honda, I. Shimoyama, T. Kogure, Y. Baba, S. Suzuki, and T. Yaita, “Proposed Cesium-free Mineralization Method for Soil Decontamination: Demonstration of Cesium Removal from Weathered Biotite”, *ACS Omega*, 2, 12, pp.8678 - 8681 (2017) (査読有) DOI: 10.1021/acsomega.7b01304
4. M. Honda, Y. Okamoto, I. Shimoyama, H. Shiwaku, S. Suzuki, and T. Yaita, “Mechanism of Cs removal from Fukushima weathered biotite by heat treatment with NaCl - CaCl<sub>2</sub> mixed salt”, *ACS Omega*, 2, 2, pp.721 - 727 (2017). (査読有) DOI: 10.1021/acsomega.6b00372
5. M. Honda, I. Shimoyama, Y. Baba, Y. Okamoto, S. Suzuki, and T. Yaita, “X-ray

Absorption Fine Structure at the Cesium L3 Absorption Edge for Cesium Sorbed in Clay Minerals", J. Phys. Chem. C, 120, pp.5334 - 5338 (2016). (査読有) DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12378

[学会発表](計 19 件)

1. 本田 充紀, 後藤 琢也, 坂中 佳秀, 矢板 毅, 鈴木 伸一, 熔融塩電気化学法を用いた汚染土壌からのセシウム除去と放射光 XAFS 分析による電解還元効果の解明, 日本原子力学会 2019 年春の年会, 水戸(口頭) 2019 年 3 月
2. 圓谷 志郎, 本田 充紀, 下山 巖, 滝沢 優, 李 松田, 馬場 祐治, 榎本 洋, 境 誠司, 酸化グラフェンに吸着したアルカリ金属の XAFS による研究, 応用物理学会, 東京(口頭) 2019 年 3 月
3. 本田 充紀, 福島環境回復; 汚染土壌からの除染とエネルギー材料創製への挑戦, 第 13 回紀州吉宗セミナー, 和歌山, (招待講演) 2019 年 2 月
4. 長谷川 友里, 本田 充紀, 鈴木 伸一, 矢板 毅, NaCl-CaCl<sub>2</sub>の混合比による雲母からの Cs 脱離と結晶成長の変化, 日本分析化学会関東支部第 15 回茨城地区分析技術交流会, 水戸(ポスター) 2018 年 12 月
5. 本田 充紀, 後藤 琢也, 坂中 佳秀, 矢板 毅, 鈴木 伸一, 熔融塩 NaCl-CaCl<sub>2</sub>を用いた粘土鉱物からの Cs 除去とその電解還元効果, 第 50 回熔融塩化学討論会, 東京(口頭) 2018 年 11 月
6. 本田 充紀, 後藤 琢也, 坂中 佳秀, 長谷川友里, 鈴木 伸一, 矢板 毅, 熔融塩電気化学法を用いた粘土鉱物からの Cs 除去と電解還元効果, 第 29 回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会, 勝田(ポスター) 2018 年 11 月
7. 長谷川 友里, 本田 充紀, 鈴木 伸一, 矢板 毅, 熔融塩の混合比による黒雲母からの Cs 脱離と結晶成長の変化, 第 29 回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会, 勝田(ポスター) 2018 年 11 月
8. 長谷川友里, 本田 充紀, 矢板 毅, 鈴木 伸一, アルカリ塩によるケイ酸塩鉱物からの Cs 脱離と結晶成長過程の解明, 2018 年日本表面真空学会学術講演会, 神戸(ポスター) 2018 年 10 月
9. Mitsunori Honda, Takuya Goto, Y. Sakanaka, Tsuyoshi Yaita, and Shinichi Suzuki, Electrochemical control of multi crystal formation from clay mineral in molten NaCl-CaCl<sub>2</sub>, AiMES2018, Cancun Mexico (Oral) 2018 年 10 月
10. 長谷川友里, 本田 充紀, 矢板 毅, 鈴木 伸一, アルカリ塩を用いた黒雲母結晶からの Cs 除去と結晶創成, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋(ポスター) 2018 年 9 月
11. 河 侑成, 岩田 景子, 高見澤 悠, 岡本 芳浩, 下山 巖, 本田 充紀, 埴 悟史, 西山 裕孝, イオン照射した原子炉压力容器鋼溶接熱影響部の X 線吸収を用いた微細組織分析, 日本原子力学会 2018 年秋の大会, 岡山, (口頭) 2018 年 9 月
12. 本田 充紀, 後藤 琢也, 坂中 佳秀, 下山 巖, 岡本 芳浩, 鈴木 伸一, 矢板 毅, 熔融塩電気化学法を用いた汚染土壌からのセシウム除去とその構造解析, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, (ポスター) 2018 年 3 月
13. 本田 充紀, 後藤 琢也, 坂中 佳秀, 岡本 芳浩, 鈴木 伸一, 矢板 毅, 汚染土壌からのセシウム除去と熔融塩電気化学法を用いた電界効果, 2017 年度量子ビームサイエンスフェスタ, 第 9 回 MLF シンポジウム/第 35 回 PF シンポジウム, (ポスター) 2018 年 3 月
14. 本田 充紀, 後藤 琢也, 坂中 佳秀, 下山 巖, 岡本 芳浩, 鈴木 伸一, 矢板 毅, 熔融塩を用いた福島風化黒雲母からのセシウム除去と電気化学的分離・回収, 第 49 回熔融塩化学討論会, (口頭) 2017 年 11 月
15. 本田 充紀, 下山 巖, 小暮敏博, 岡本 芳浩, 鈴木 伸一, 矢板 毅, 熔融塩電気化学法を用いた福島風化黒雲母からのセシウム除去と分離, 日本原子力学会 2017 年秋の大会, (口頭) 2017 年 9 月
16. Mitsunori Honda, Yoshihiro Okamoto, Iwao. Shimoyama, Hideaki Shiwaku, Shinichi Suzuki, and Tsuyoshi Yaita, In situ XAFS analysis for Cs removal from Fukushima

weathered biotite by heat treatment with NaCl-CaCl<sub>2</sub> mixed salt, Euroanalysis2017, Stockholm Sweden (Poster) 2017年9月

17. Mitsunori Honda, Yoshihiro Okamoto, Iwao. Shimoyama, Hideaki Shiwaku, Shinichi Suzuki, and Tsuyoshi Yaita, Mechanism of Cs removal from Fukushima weathered biotite by heat treatment with NaCl-CaCl<sub>2</sub> mixed salt, ICMAT2017, Singapore Singapore(Poster) 2017年6月
18. 本田 充紀, 岡本 芳浩, 下山 巖, 塩飽秀啓, 鈴木 伸一, 矢板 毅, その場観察高温 XAFS 測定による反応促進剤を用いた熱処理による福島風化黒雲母からの Cs 除去過程の解明, 第30回日本放射光学会年会, (口頭)2017年1月
19. 本田 充紀, 岡本 芳浩, 下山 巖, 塩飽秀啓, 鈴木 伸一, 矢板 毅, 福島における汚染土壌の除染と再利用を目指したセシウムフリー鉱化法(2)その場観察 EXAFS 分析を用いた混合塩(NaCl-CaCl<sub>2</sub>)添加および加熱処理による Cs 収着風化黒雲母からの Cs 除去過程の解明, 2016年日本原子力学会秋の大会, (口頭)2016年9月

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。