

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 12 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2013

課題番号：24686105

研究課題名(和文)セシウム汚染土壌の塩化揮発法による除染に関する研究

研究課題名(英文) Study on decontamination for cesium polluted soils by a chlorination-volatilization method

研究代表者

平林 大介 (Hirabayashi, Daisuke)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00402397

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,600,000円、(間接経費) 3,180,000円

研究成果の概要(和文)：原子力事故により発生した汚染土壌の除染のため、塩化揮発法によるセシウムの除去に関する実験研究を行った。塩化揮発実験に先立って、本研究では福島県下で採取した実汚染土壌の土壌粒径区分に対するセシウムの分布状況について調べた。土壌はナノスケールまで精密に分級し、高純度ゲルマニウム検出器を用いてセシウム137と134の比放射能について評価した。この知見に基づき、塩化揮発法の適用性を土壌へのセシウム吸着に最も寄与した、5マイクロメートル以下の粒子からなるベントナイトサンプルを用いて評価した。その結果、900℃以上の温度によって、塩化剤なしの場合の100倍以上にセシウム揮発量を増加できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：The experimental studies on removal of cesium by a chlorination-volatilization method were carried out for the decontamination of the polluted soils generated in the nuclear accident. Before the chlorination experiments, we tried to investigate the properties of cesium distribution towards particle sizes classifications of the sample soils collected in Fukushima prefecture. The soil particles were highly precisely classified into nano-meter sizes, and evaluated the radioactivities of cesium 137 and 134 using high purity germanium detector. On the base of the results, the applicability of the chlorination-volatilization method was evaluated employing bentonite sample composed of particles smaller than 5 um which was contribute most to cesium adsorption onto soils. As the result, it was found that the higher temperature over 900 C was effective that it may enhance the volatilization amount of cesium larger than 100 times larger than without its chlorination.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・バックエンド

キーワード：汚染土壌 セシウム 塩化揮発法 乾式除染 実土壌 模擬土壌 粘土鉱物

1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所の原子力事故に起因して、環境中に広範囲に飛散した放射性セシウムは、雨水などとともに沈降したのち、土壌中の鉱物や有機物との相互作用により表層土に強固に固定され、長期間とどまることが報告されている。今回の事故による汚染地域は広大であり、土木工学的な排土工事や化学的な水洗や薬剤抽出処理などによる除染が、実用可能な手段として実施に向けて検討されているものの、現状策では相当量の廃棄物が発生することが予想されている。

アルカリ金属であるセシウムは塩素と反応し塩化物を形成しやすい。今回の事故後、一般廃棄物のごみ焼却場の飛灰から高濃度の放射性セシウムが検出したことが問題となっている。これは焼却炉内でごみに含まれる塩素分と反応し塩化物を形成し、高い蒸気圧により炉内で揮発し、結果として煙道の集塵装置に堆積した飛灰上に凝集したと考えられる。塩化物の揮発特性を利用した原理は、工業手法としては精錬分野や半導体製造において、分離、濃縮や、固体気相成長のための手段として利用され、この目的において工学的にすでに確立した優れた技術である。しかしながら、セシウム汚染土壌など放射性廃棄物を含む大量の汚染土壌や粘土の特殊なサイトに吸着したセシウムを対象として適用実績はなく装置設計に必要な基礎データに不明確な点が多い。

2. 研究の目的

今回の事故でセシウムは国土のきわめて広範囲に飛散したため対象土壌は広範で莫大となる。処理物の中間貯蔵が予定されるため減量化が必須要件であり、処理にあたって汚染物と非汚染物を明確に区分していくことが重要となる。本研究の目的は、汚染土壌の減量化のため土壌からセシウムを塩化揮発分離し非汚染化するための基礎データを得ることである。

3. 研究の方法

東京電力(株)福島第一原子力発電所より北西約 60 km の地点で採取した実土壌を原土として用いた。この原土を、湿式ふるい法により **Table 1** 中、4 種の粒径区分(i)-(iv)に分級した。ふるいを通じた微粒子を含む懸濁液は、遠心沈降法により多段分級を行った。操作にあたって超遠心分離機(日立工機 CP70MX)の遠心加速度を3段階に変え、懸濁液から沈降粒子をカットオフしながら4種の粒径区分(v)-(viii)を得た。分級した粒子の粒度分布は、動的光散乱測定装置(大塚電子 DLS-600DL)を用いて計測した。区分別に得られた粒子の重量組成は、乾燥重量法により測定した。粉

末試料の単位質量あたりの ^{134}Cs , ^{137}Cs による放射能は、HPGe 半導体検出器を用いて計測した。

塩化揮発実験に用いた反応装置を Fig. 3 に示す。



Fig. 3 塩化揮発装置

土壌サンプルは、白金製サンプルホルダに所定量(約 1.0g)導入した。サンプルホルダは図中管状炉にて加熱された石英管内に設置され、所定温度、所定濃度の塩化水素ガス雰囲気においた。

4. 研究成果

(1) 粒径区分別粒子の比放射能への寄与

塩化揮発実験に先立って、本研究では福島県下で採取した実汚染土壌の土壌粒径区分に対するセシウムの分布状況について調べた。粒径区分別の重量組成および、原土の有する放射能に対する寄与率を、 ^{134}Cs と ^{137}Cs による放射能の単純和の百分率として **Table 1** に示す。原土の重量組成のうち 92.4 wt% が 5 μm 以上の沈降性粒子であり、残る 7.6 wt% は土質分類上「粘土」に区分される浮遊性の微粒子であった。粒径区分の放射能への寄与率は、沈降性粒子が 35.3 %、浮遊性の微粒子が 64.7 %であった。

粒径区分の算術平均径と単位質量あたりの

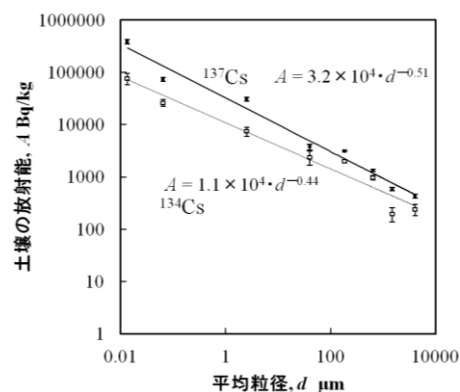


Fig. 1 平均粒径と比放射能の関係

Table 1 粒径区別の重量組成と放射能への寄与

粒径区分	重量組成 (wt%)	原土放射能への寄与率 (%)
(i) 2.0-6.2 mm	12.8	1.0
(ii) 1.0-2.0 mm	20.1	1.9
(iii) 0.3-1.0 mm	19.4	5.3
(iv) 75-300 μm	16.9	10.3
(v) 5-75 μm	23.3	16.9
(vi) 105 - 5,000 nm	5.2	23.6
(vii) 25 - 105 nm	2.1	24.8
(viii) <25 nm	0.3	16.4

放射能の関係を、両対数プロットしたものを Fig.1 に示す. 相関を指数関数でフィッティングすると ^{134}Cs について $A=1.1 \times 10^4 \cdot d^{-0.44}$, ^{137}Cs について $A=3.2 \times 10^3 \cdot d^{-0.51}$ とナノメートルオーダーまで連続した実験式を得た. ここで両核種とも直線の傾きの絶対値は、おおよそ 0.44, 0.51 となり, 単位質量あたりの幾何学的表面の寄与を示す次元が 1 より小さい. これは, 粘土粒子のシート構造が原因として考えられる.

(2) 塩化揮発法によるセシウム除去

塩化揮発実験では, バーミキュライトおよび, 愛知県内で採取した川砂, 水田泥 2 種を用いて評価を行った. バーミキュライトは粘土鉱物の一種でありベントナイト同様に層状の結晶構造を有する. Table 2 は, 各土壌サンプルの陽イオン交換特性を示す. 一方, Table 3 は, 土壌サンプルをセシウムイオン濃度 1ppm とした塩化セシウム溶液に 24 時間浸せし, 振盪器にて振盪した土壌を乾燥後に, アルカリ融解にて溶液化し, ICP-MS で測定した土壌への Cs 吸着量を示している.

Table 2 評価土壌の陽イオン交換特性

	陽イオン交換容量		交換性カチオン量		
	CEC cmol(+)/kg	K cmol/kg	Mg cmol/kg	Ca cmol/kg	
バーミキュライト	7.4	0.3	0.9	5.7	
川砂	2.6	0.2	0.2	2.3	
水田泥(中央)	11.5	0.8	1.1	6.4	
水田泥(隅)	9.9	0.1	0.9	5.6	

Table 3 評価土壌のセシウム吸着特性

	Cs 吸着量	
	AgTUマスク無 cmol/kg	AgTUマスク有 cmol/kg
バーミキュライト	0.40	0.35
川砂	0.18	0.17
水田泥(中央)	0.68	0.64
水田泥(隅)	0.69	0.65

Table 3 では, 土壌サンプルを Cs 吸着に先立って, 0.1 mol/L チオ尿素銀(AgTU) 錯体溶液で処理したものと, 処理を行わなかったものの双方を示した. チオ尿素銀錯体は土壌の特定の陽イオン交換サイトに, 選択的に吸着することが知られており, 粘土鉱物とチオ尿素銀錯体を反応(マスク)させると, セシウムイオンは土の大半の陽イオンサイトには吸

着することができず, 嵩高いチオ尿素銀錯体の接近吸着できないようなサイト(非膨潤性の粘土層間など)にのみ吸着されることが知られている. 本表では, マスクを行った土壌のセシウム吸着量に, 行わなかったものと比べて若干の減少が認められたが, 減少分は全セシウム吸着量の 3~13%に相当するわずかな量であった. このため, 土壌へのセシウム吸着は, 87~97%が土壌に含有または付着した粘土鉱物による層間吸着によるものと見積もられた.

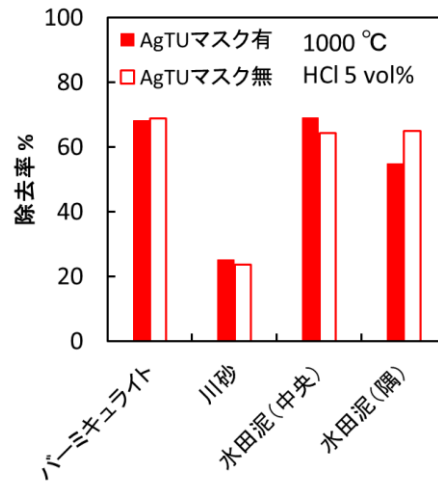


Fig. 2 塩化揮発法による各土壌からのセシウム除去率

Fig.2 に 1000°C, 濃度 5vol%の塩化水素ガスを用いて塩化揮発実験を行った場合のセシウム除去率を示している. 本実験では塩化剤として 5vol%の塩化水素ガスを用いた. 本図より, チオ尿素のマスクの有無(層間, 非層間の吸着サイトの違いと考えられる)に関わらず, 1000°Cの操作ではセシウム除去率は変化しないことがうかがわれた.

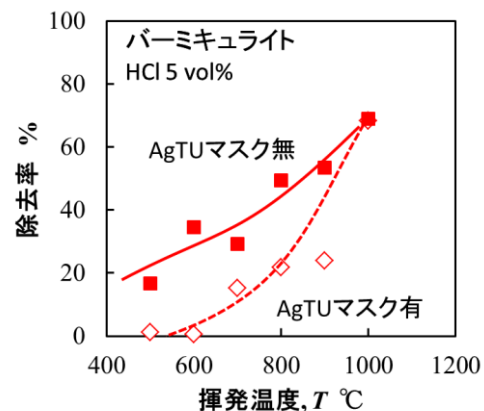


Fig.3 塩化揮発温度がセシウム除去率に与える影響

そこで, セシウム除去率に与える温度の影響について調べた結果を Fig.3 に示す. 塩化揮

発操作では、高温ほど除去率が高くなることがわかった。一方、マスク有（セシウムの層間吸着のみ）の場合、マスク無（全吸着サイトによるセシウムの吸着）と比べて、セシウムの除去率が、低温で 20-30%程度減少している様子が確認できる。これは結晶構造の熱変性がおこらない 900℃以下の低温操作では、粘土層間の物質移動抵抗の影響を受けるためと考えられる。高温操作では、結晶構造そのものが変性し消滅、非晶化するため、マスクの有無による差異は減少することがわかった。

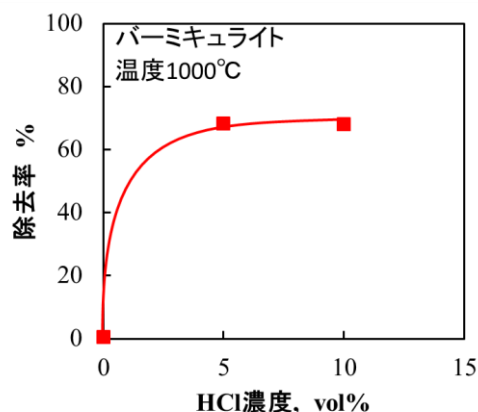


Fig.4 塩化水素濃度がセシウム除去率に与える影響

セシウム除去率に与える塩化水素ガス濃度の影響について調べた結果を Fig.4 に示す。塩化水素ガスを導入しなかった場合（塩化水素濃度 0%）のセシウム除去率は 0.65%であったが、5%の塩化水素を導入すると 68%と、非導入の場合と比べて、およそ 100 倍の揮発量を得ることが出来た。塩化水素を導入した場合、5%と 10%の濃度の結果に差異はほとんど見られ無かった。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕（計 1 件）

- ① 平林大介, 澤田佳代, 杉山貴彦, 榎田洋一, “汚染土壌の粒径区分と放射性セシウム濃度の評価”, 第 44 回日本原子力学会中部支部大会研究発表会, 平成 24 年 12 月 13 日, 名古屋

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平林大介 (HIRABAYASHI, Daisuke)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：00402397

(3) 連携研究者

榎田洋一 (ENOKIDA, Youichi)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：40168795

澤田佳代 (SAWADA, Kayo)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号：90372531