報 文

真空加熱による粘土鉱物からのセシウム脱離挙動： 放射光を用いた X 線光電子分光法及び昇温脱離法による分析

平尾 法恵^{*1,3}, 下山 巖¹, 馬場 祐治², 和泉 寿範¹,
岡本 芳浩¹, 矢板 毅¹, 鈴木 伸一¹

福島第一原子力発電所の事故による汚染の主な原因である放射性セシウム (Cs) は土壌中の粘土鉱物に強く固定されており、土壌からの Cs 除染法の開発が重要となっている。廃棄物の減容化を目指した除染法の一つとして、粘土鉱物を加熱することにより Cs を蒸発させる研究が試みられているが、1000 °C 以上の高温加熱が必要という問題がある。本研究ではより低温で Cs を蒸発させるため、高真空中で加熱することによって粘土鉱物から Cs を脱離させる除染法について検討した。非放射性 Cs を吸着させたバーミキュライトを真空中で等速に加熱し昇温脱離スペクトルを測定したところ 680 °C に Cs の脱離ピークが認められた。次に NaCl/CaCl₂ 混合塩をバーミキュライトと等量添加したところ、脱離ピークは 500 °C に低下し、さらに 400 °C にも脱離ピークが認められた。それぞれの試料について加熱前後の X 線光電子分光スペクトルを測定した結果、Cs 吸着したバーミキュライトのみの場合、800 °C で 3 分間の加熱により全吸着量の 40 % の Cs が脱離することが分かった。また、NaCl/CaCl₂ 混合塩を等量添加した場合は、450 °C で 3 分間の加熱により 70 % の Cs が脱離することを見いだした。以上の結果により真空加熱及び、混合塩の添加が低温での Cs の脱離に対して有効であることが分かった。

1 緒 言

2011 年 3 月に発生した福島第一原子力発電所の事故により環境中へ ¹³³Xe, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ¹³²Te, ¹³¹I, ¹³³I などの放射性物質が放出された。4 年以上経った現在、残存する放射性物質のほとんどは半減期約 30 年の ¹³⁷Cs である¹⁾²⁾。環境中の放射性 Cs は土壌にいったん取り込まれると、強く土壌中に固定され、容易に除染することができない。これらの Cs は、土壌中の粘土鉱物に取り込まれていると考えられているので³⁾、粘土鉱物に固定された Cs 除去法の開発が現在の課題となっている。

粘土鉱物に固定された Cs の除去法としては大きく分けて二つの方法がある。一つは、溶液で洗って脱離させる湿式法であり^{3)~10)}、もう一つは加熱によって Cs を蒸発させる乾式法である^{11)~15)}。

湿式法では、水溶液で洗浄する方法以外に、酸溶液を用いて洗浄する方法も試みられている^{3)7)~10)}。しかしながら、

酸溶液を用いた洗浄には限界がある。例えば酢酸アンモニウム水溶液により洗浄した場合、土壌中の ¹³⁷Cs の数 % ~ 30 % 程度が除去されるにとどまる³⁾。また、硝酸マグネシウムを用いることで 70 ~ 90 % の Cs が除去できる例も報告されるが⁶⁾、この方法では大量の放射性廃液が発生するという問題があり、湿式法では Cs の除去と廃棄物の減容化に限界があると考えられる。さらに、酸溶液で洗浄すると、土壌中の鉄やマンガンを溶かしてしまうため¹⁰⁾、Cs 除去後の土壌の再利用を考えた場合、粘土鉱物の骨格構造が壊れ、土壌特性が失われるという問題を抱えている。

一方、乾式法は加熱により Cs を蒸発させて除去する手法であり、脱離した放射性 Cs をフィルターへ吸着させることにより土壌の除染を行う。この手法は湿式法と異なり、大量の放射性廃液が出ないため、放射性廃棄物の減容化が期待できるという利点がある。しかしながら、これまでの研究では、大気中で土壌を 1300 °C まで加熱しても Cs が脱離しないことが分かってきた^{11)~13)}。その理由は、高温で粘土鉱物の構造が変化し、安定なセシウムケイ酸塩化合物として Cs が取り込まれてしまうためと考えられる¹²⁾。

この問題を解決するために、乾式法において何らかの反応促進剤を添加することにより、土壌中の Cs を除去させる方法が試みられている。Spalding は、数種類の塩化物と炭酸カルシウム (石灰石) を反応促進剤として土壌中に添

* E-mail: hirao.norie@chem.nagoya-u.ac.jp

¹ 日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究センター: 319-1195 茨城県那珂郡東海村白方 2-4

² 日本原子力研究開発機構福島研究開発部門: 960-8031 福島県福島市栄町 6-6 ユニックスビル 1F

³ 現在所属 名古屋大学物質科学国際研究センター: 464-8601 愛知県名古屋市中種区不老町

Fig. 1 Schematic illustration of the experimental setup for thermal desorption spectroscopy

加することにより, 1000 °C 以上の温度で 99 % 以上の Cs が除去されると報告している¹⁴⁾. 実際の福島の汚染土壌についての研究も進められており, 本間らは, カルシウム化合物と塩化物を用いた独自の反応促進剤を添加し, 1300 °C 以上に加熱することで 99 % 以上の Cs が除去されることを報告している¹³⁾. しかしながら, これらの報告の加熱温度は高く, 加熱に要するエネルギーコストが大きいという問題と, 粘土鉱物の構造が破壊されてしまい, たとえ放射性 Cs を除去できたとしても土壌を再利用できないという問題がある. NaCl と CaCl₂ の熔融塩を反応促進剤に用いた場合, 比較的低温の 700 °C で 3 時間保持することで 95 % 以上の Cs 除去が可能との報告もあるが¹⁵⁾, 粘土鉱物の構造を壊さずにエネルギーコストを低減するためには, より低い加熱温度で Cs を脱離させる必要がある.

そこで著者らは, 真空中における物質の昇華温度が大気中に比べて低いという点に着目し, 真空中で土壌を加熱することにより Cs を除去する方法を考えた. 前述の乾式法はすべて大気圧中で行われており, 真空を利用した例は報告されていない. 本研究では非放射性 Cs (同位体組成は¹³³Cs: 100 %) を吸着させた粘土鉱物に対して, 真空中で昇温脱離ガス分析を行い, 脱離する Cs の直接観察を行った. そこで, 反応促進剤無しでも Cs が粘土鉱物から脱離することを見いだした. また, Cs の脱離量及び粘土鉱物中の Cs の化学結合状態を観察するため, 加熱前後の試料について X 線光電子分光法 (XPS) によりその場測定を行った. 粘土鉱物試料には, Cs を固定する能力が高いと考えられているバーミキュライトを用いた. また, 反応促進剤として NaCl と CaCl₂ の混合塩を添加した試料についても真空加熱を行い, 大気中での加熱より低温で Cs が脱離することを見いだしたので報告する.

2 実験

2.1 試料

本研究では, 粘土鉱物試料として福島県小野町で産出したバーミキュライトを用いた. 放射性 Cs は数 μm という微

細な粘土鉱物に選択的に固定していることが分かっている. このため, 水簸^ひと呼ばれる湿式分級法によりパーミキュライトの粒径分離を行った¹⁶⁾. 動的光散乱法 (ダイナミック光散乱光度計: 大塚電子製, DLS8000) で評価した粒径は 1.2 ~ 1.8 μm であった. 1 mM の非放射性 CsCl 水溶液中でパーミキュライトを 24 時間^{かくはん}攪拌浸漬し, これを数回繰り返して, Cs を飽和吸着させた. 余剰の CsCl を除去するため, 遠心分離後, 上澄み液を廃棄し, エタノールで洗浄する操作を数回繰り返した. 試料を 24 時間凍結乾燥させたのち, 蛍光 X 線分析 (XRF: リガク製, ZSX Primus II) により Cs 組成を求めた. その結果, 粘土鉱物中の Cs の含有量は, 4.7 wt% であった. この試料を Cs 吸着バーミキュライトとして本研究に用いた.

反応促進剤には, NaCl と CaCl₂ をモル比 1 : 1.1 で混ぜた混合塩を反応促進剤として用いた. この比率は NaCl と CaCl₂ の二元系における共晶組成に相当している¹⁷⁾. 反応促進剤の量は, バーミキュライトに対して重量比で 1/10 及び 1/1 の 2 種類を用いた.

2.2 昇温脱離ガス分析

昇温脱離ガス分析の装置概略図を Fig. 1 に示す. 排気は磁気浮上型空冷ターボ分子ポンプ 255 L s⁻¹ とロータリーポンプ 150 L min⁻¹ により行い, リーク量: 2×10^{-6} (Pa · L s⁻¹) 以下の高真空チェンバーを用いた. 試料の加熱はクヌーセン・セル (大和機器工業製) を用いた. 試料は容量 5 mL のアルミナ製のつぼに入れ加熱した. 試料温度はアルミナ製のつぼ底部に接触させた K 熱電対により測定した. 試料を 0.5 °C/秒の等速で室温から 800 °C まで加熱した条件で脱離種を四重極質量分析計 (Pfeiffer Vacuum 製 PrismaPlus QMG220M3) で検出した. 質量分析計の汚染を極力防ぐために ϕ 3.4 mm のアパーチャーをのつぼ上部に設置した. 脱離種はイオン化室 (IC) で 80 eV の電子によりイオン化され, 四重極で質量分離されたのち, 2 次電子増倍管 (SEM) により検出した.

2.3 XPS 測定

真空加熱及び XPS 測定は高エネルギー加速器研究機構放射光施設 (KEK-PF) の BL-27A で行った. 試料は Cs 吸着させたバーミキュライトのみ, Cs 吸着させたバーミキュライトに混合塩を 1/10 添加したもの, 及び Cs 吸着させたバーミキュライトに混合塩を 1/1 添加したものの 3 種類を用いた. 測定試料 15 mg を Mo 基板に挟み込み, 0.3 GPa で 30 分加圧することにより固定し測定した. 真空度が 1×10^{-6} Pa のチェンバーに試料を導入し, XPS スペクトルを半球型アナライザー (VSW 製, CLASS100) により測定した. X 線のエネルギーは 3000 eV で測定した. X 線の入射角は表面に対して 35 度, 光電子の取り出し角は 90 度であ

Fig. 2 Thermal desorption spectra for Cs-adsorbed vermiculite

(a) Cs-adsorbed vermiculite, (b) NaCl-CaCl₂ mixed salts added to the Cs-adsorbed vermiculite with a 1/10 weight ratio, (c) NaCl-CaCl₂ mixed salts added to the Cs-adsorbed vermiculite with a 1/1 weight ratio

る。測定時間は Si 1s 領域については 10 分, Cs 3d 領域については 23 分である。

Cs の光電子ピーク強度は Mo 基板上に担持した粘土の量に依存するため, 粘土鉱物の主要元素である Si の 1s ピーク強度も同時に測定し, 式(1)を用いて [Cs]/[Si] 比を求めた。

$$\frac{[\text{Cs}]}{[\text{Si}]} = \frac{I_{\text{Cs } 3d_{3/2}} / (\sigma_{\text{Cs } 3d_{3/2}} \times \lambda_{\text{Cs } 3d_{3/2}} \text{ in clay})}{I_{\text{Si } 1s} / (\sigma_{\text{Si } 1s} \times \lambda_{\text{Si } 1s} \text{ in clay})} \quad (1)$$

ここで $I_{\text{Cs } 3d_{3/2}}$ と $I_{\text{Si } 1s}$ は Cs 3d_{3/2} と Si 1s の光電子ピーク強度 (cps), $\sigma_{\text{Cs } 3d_{3/2}}$ と $\sigma_{\text{Si } 1s}$ は 3000 eV の X 線における Cs 3d_{3/2} と Si 1s 準位の光イオン化断面積 (barn), $\lambda_{\text{Cs } 3d_{3/2}}$ と $\lambda_{\text{Si } 1s}$ は粘土鉱物中の Cs 3d_{3/2} と Si 1s 光電子の非弾性平均自由行程 (nm) である。Cs 3d の光電子ピークは, Cs 3d_{5/2} と Cs 3d_{3/2} に分裂するが, 本研究では, 強度の大きい Cs 3d_{5/2} はバーミキュライトに含まれる鉄の Fe 2p_{1/2} と重なるため, 式(1)の計算では Cs 3d_{3/2} を用いた。

本研究では X 線のエネルギーは 3000 eV で測定したが, このエネルギーは一般的な XPS 装置に用いる実験室光源 (たとえば Al K_α 線: 1486.6 eV) に比べて光電子の運動エネルギーが 1.5 keV 程度高くなるため, 試料の深い領域の測定が可能であり, 表面汚染の影響が小さいという利点を持っている。粘土鉱物は絶縁体であるため電子中和銃 (VSW 製, LEG51-453) を用いて測定を行った。

XPS スペクトル測定後, 真空チェンバー内の試料表面に YAG レーザー (IB レーザー製, DiNY cwQ-300) を照射し, 約 25°C/分の昇温速度で試料加熱を行った。温度測定にはパイロメーター (LEC 製, IGA250/2000) を使い, YAG レーザーの散乱光を避けるため試料背面から Mo 基板の測温を行った。加熱温度は, バーミキュライトに対しては, 400°C, 600°C 及び 800°C, 混合塩添加バーミキュライトに対しては 300°C, 450°C 及び 600°C である。それぞれの温度で 3 分間保持したのち, 室温に冷却し再度 XPS 測定を行った。また, 混合塩添加バーミキュライトについては, 加熱後真空中から試料を一旦取り出して, 30 mL の蒸留水に 1 時間浸漬させて塩を洗い流したのち, 大気中で 60°C 加熱乾燥させて再度 XPS 測定を行った。

3 結果と考察

3・1 バーミキュライトからの Cs の昇温脱離分析

Cs を吸着させたバーミキュライトを室温から 800°C まで昇温速度 0.5°C/秒で等速昇温させた Cs の昇温脱離スペクトルを Fig. 2 に示す。上から順に, (a) Cs 吸着させたバーミキュライトのみ, (b) Cs 吸着させたバーミキュライトに混合塩を 1/10 添加した試料, 及び (c) Cs 吸着させたバーミキュライトに混合塩を 1/1 添加した試料のスペクトルである。(a) の昇温脱離スペクトルでは 680°C あたりにピークが認められる。緒言で述べたとおり, これまでの研究では大気中においては 1300°C という高温まで加熱しても土壌からは Cs の脱離は難しいが^{(11)~(13)}, 高真空中では, 混合塩を加えなくても, 1300°C から 620°C も低い 680°C 付近に Cs の脱離ピークが認められる。このことは, 粘土鉱物から低温で Cs を脱離させるには, 真空が有効であることを示している。

次に, 混合塩を 1/10 添加した (b) のスペクトルは, 添加のない (a) に示した昇温脱離スペクトルと比較し, 脱離ピークが 190°C ほど低温にシフトして 500°C 付近にある。したがって, 混合塩を添加することにより, より低い温度で Cs を脱離させることができる。次に混合塩を 1/1 添加した (c) のスペクトルには 500°C 付近の脱離ピークのほかに, さらに 100°C ほど低温の 400°C にも脱離ピークが認められる。このように混合塩の添加量が多くなるほど, より低温で Cs が脱離することが分かった。各加熱温度において, バーミキュライトに残存する Cs の量と化学結合状態について XPS により分析した結果を次に示す。

3・2 バーミキュライト XPS 分析結果

3・2・1 Si 及び Cs の化学結合状態 Fig. 3 に Cs を吸着させたバーミキュライトのみの Si 1s XPS スペクトルを示す。上から順に, (a) 加熱前, (b) 400°C 加熱後, (c) 600°C 加熱後, (d) 800°C 加熱後の結果である。この試料

Fig. 3 XPS spectra of Si 1s photoelectrons for Cs-adsorbed vermiculite

Panels (a), (b), (c), and (d) show the results before heating, after heating at 400 °C, 600 °C, and 800 °C, respectively.

は絶縁体試料のためチャージアップの効果により光電子ピークの運動エネルギーはシフトした。しかし同じ試料については、エネルギーシフト量はすべての光電子に関して一定であった。光電子の運動エネルギーを結合エネルギーに直す場合、一般的には表面汚染炭素の C 1s エネルギーで較正するが、本研究では X 線のエネルギーが高いため C 1s のイオン化断面積が小さく十分な強度が得られなかった。そこで、粘土鉱物の構造に近いゼオライトの Si 1s: 1841.8 eV で較正¹⁸⁾、横軸を結合エネルギー (BE) で表示した。(d) の 800 °C のスペクトルでは Si 1s 光電子ピークはブロードになっている。しかし、ピークは対称な Gauss 分布をしており SiO₂ 等の結合状態の異なる加熱生成物を持たないことから、粘土鉱物の層構造は保たれていると考えられる。

次に同じ試料の Cs 3d XPS スペクトルを Fig. 4 に示す。上から順に、(a) 加熱前、(b) 400 °C 加熱後、(c) 600 °C 加熱後、(d) 800 °C 加熱後の結果に対応する。横軸は Si 1s と同様に較正し BE で表示した。700 ~ 747 eV のエネルギー領域には Cs 3d_{5/2}、Cs 3d_{3/2} 及び Fe 2p_{1/2}、Fe 2p_{3/2} が認められる。この鉄は福島県小野町産のバーミキュライトに含まれており、Cs と鉄の濃度が高い相関を持つことが報告されている¹⁹⁾。Fig. 4 より、加熱により Fe 2p_{3/2} の強度が増減していることが確認できる。Cs 3d_{5/2} 近傍には Fe 2p_{1/2} があり、ピークが重なっているため、加熱により Cs 3d_{5/2} の強度は Fe 2p_{1/2} の影響を受ける。そこで、以後は Cs 3d_{3/2} について議論する。Cs 3d_{3/2} の結合エネルギーは、800 °C まで加熱しても 737.0 ± 0.4 eV の範囲で一定であった。本

Fig. 4 XPS spectra of Cs 3d and Fe 2p photoelectrons for Cs-adsorbed vermiculite

Panels (a), (b), (c), and (d) show the results before heating, after heating at 400 °C, 600 °C, and 800 °C, respectively.

研究の結果だけでは Cs の結合状態を同定することは難しい。しかしながら、これまでに報告されている Cs 化合物の Cs 3d_{3/2} の結合エネルギー²⁰⁾や Henn ら²¹⁾の金属状態の Cs 3d_{3/2} の 739.1 eV と比較すると、バーミキュライト中の Cs は金属状態とは異なり、Cs 塩の結合エネルギーに近いことが分かった。しかし、加熱による Cs 3d_{3/2} の結合エネルギー変化は小さく、加熱後の Cs の結合状態は大きく変化しないと考えられる。

3・2・2 バーミキュライト中の Cs の定量 3・1 で示した Fig. 2 の昇温脱離スペクトルによりバーミキュライト中の Cs が真空中での加熱により脱離することが分かった。そこで、加熱及び浸漬前後の試料に含まれる Cs 量を XPS のピーク面積により求め、Cs 脱離率を算出した。

まず、添加塩を加えない Cs を吸着させたバーミキュライトに残存する Cs の脱離率を調べた。Fig. 3 の Si 1s ピーク面積及び Fig. 4 の Cs 3d_{3/2} ピークの面積を式(1) に入力し、[Cs]/[Si] 元素比を求めた。ここで、Cs 3d_{3/2} と Si 1s 単位の 3 keV における光イオン化断面積 $\sigma_{\text{Cs } 3d_{3/2}}$ と $\sigma_{\text{Si } 1s}$ は Scofield の報告値²²⁾を用いた。粘土鉱物中の Cs 3d_{3/2} と Si 1s の非弾性平均自由行程 λ は、Seah の方法²³⁾により求めた。室温での [Cs]/[Si] 比を R_0 、各温度での [Cs]/[Si] 比を R_1 とし、Cs の脱離率 d を以下のように定義する。

$$d = \frac{R_0 - R_1}{R_0} \quad (2)$$

Fig. 5 Temperature dependence of Cs desorption ratio d of Cs-adsorbed vermiculite treated by vacuum heating

Cs を吸着させたバーミキュライトのみの試料について各温度における Cs の脱離率 d の結果を Fig. 5 に百分率で示す。400 °C, 600 °C, 800 °C の加熱によりそれぞれ 9 %, 25 %, 37 % の Cs の脱離が観測された。前述の通り, 反応促進剤を用いない場合, 大気中では 1300 °C の加熱では Cs が除去されないことが報告されている^{14)~16)}。これに対し XPS の結果からは 3 分という短い加熱保持時間においても, 添加塩を用いなくても 800 °C で約 4 割の Cs が脱離しており, 真空加熱処理が Cs 除去に有効であることを示している。

次に, Cs を吸着させたバーミキュライトに NaCl/CaCl₂ の混合塩を添加した試料について議論する。3・1 に示した高真空中で加熱を行った昇温脱離スペクトルの Fig. 2 は混合塩の添加のない Fig. 2 (a) と, NaCl/CaCl₂ の混合塩を添加した (b) と (c) とで構成されており, 3・1 では混合塩の添加の有無や, 添加量について比較した。その結果, NaCl/CaCl₂ の混合塩の添加により, より低温で Cs が脱離したが, 3・1 ではその脱離量に関して示していない。そこで塩の添加量に依存した Cs 脱離率の違いを詳細に調べるため, Fig. 2 (b) (c) と同様に, 粘土鉱物に対して混合塩の添加量を変化させた試料を真空中で加熱を行い, その脱離率を XPS スペクトルのピーク面積により算出した。

XPS のピーク面積を解析し, Cs の脱離について議論するためには, 混合塩を添加した試料の加熱による脱離挙動について, まず議論する。バーミキュライトなどの粘土鉱物層間のカチオンの交換には, 一般的に湿式法によるイオン交換等が行われているが⁷⁾⁸⁾, これは高温化で溶融した混合塩と, バーミキュライト中の Cs においても反応していることが考えられる。そこで真空中への脱離した Cs だけでなく, 溶融した添加塩中の Cs とバーミキュライトの層間に固定された Cs と区別し, 高真空中での加熱による脱離量を求めるため, 加熱後の蒸留水への浸漬による脱離量についても議論する。そこで, この 2 種類の脱離過程を分け議論を進める。第一は真空中への脱離過程と, 第二は加熱により溶融した添加塩の中に取り込まれる過程である。

Fig. 6 Temperature dependence of Cs desorption ratio d of Cs-adsorbed vermiculite with NaCl/CaCl₂ mixed salts

The weight ratio of the mixed salts to the vermiculite was 1/10. Bars with vertical stripes show the desorption ratio of Cs that was evaporated into vacuum. Bars with horizontal stripes indicate the Cs that was moved from vermiculite to the NaCl/CaCl₂ mixed salts.

まず, 第一の過程は, 真空中への脱離なので昇温脱離スペクトルにより直接観察が可能である。本論文では, Cs の脱離量を加熱前後のバーミキュライトに残存する Cs の XPS ピーク面積により算出した。次に第二の過程である溶融した添加塩中への移動量については, 試料を高真空中から取出し, 蒸留水で 1 時間浸漬洗浄することにより添加塩を洗浄し, 洗浄前後の Cs の XPS の強度の測定を行うことにより求めた。

まず, Cs 吸着させたバーミキュライトに混合塩を 1/10 添加した試料について論じる。これは, 3・1 に示した Fig. 2 (b) のバーミキュライトの重量に対して 1/10 の重量の添加塩を加えた試料に対応する。この試料に対して加熱前後に Cs 3*d* 領域と Si 1*s* の XPS を測定し, 前に示した式 (2) をもちいて, 各温度における Cs の脱離率 d を Fig. 6 に百分率で示す。この Fig. 6 中の縦じまは, 第一の過程の真空中への脱離過程を示す。300 °C では, 18 % が真空中へ脱離し, 450 °C まで加熱すると 31 % が真空中へ脱離する。次に, 第二の脱離過程の加熱により溶融した添加塩の中に取り込まれる過程に対応する脱離率を Fig. 6 の横じまで示す。これは, 加熱後の試料を真空外に取り出して, 水で洗浄して混合塩を除去したのち, 再び XPS を測定し, その強度の違いを式 (2) を用いて算出した。その結果, 300 °C では, 14 % が混合塩に移動する。一方, 450 °C まで加熱すると 9 % が混合塩に移動する。この結果, 混合塩に移動した Cs は, 低温の 300 °C の方が大きいことから, 低温において Cs は脱離するよりも混合塩中に移動する割合が多いのに対し, 高温では真空脱離する割合が多く, 加熱温度の違いにより, 脱離挙動が異なることが分かった。

次に, Cs 吸着させたバーミキュライトに混合塩を 1/1 で同量添加した試料について論じる。これは, 3・1 に示した Fig. 2 (c) に対応する。この試料に対して先の少量の試料と同様に加熱前後に Cs 3*d* 領域と Si 1*s* の XPS を測定し, 前

Fig. 7 Temperature dependence of Cs desorption ratio d of Cs-adsorbed vermiculite with NaCl/CaCl₂ mixed salts. The weight ratio of the mixed salts to the vermiculite was 1/10

Bars with vertical stripes show the desorption ratio of Cs that was evaporated into vacuum. Bars with horizontal stripes indicate the Cs that was moved from vermiculite to the NaCl/CaCl₂ mixed salts.

に示した式(2)をもちいて、各温度におけるCsの脱離率 d をFig. 7に百分率で示す。Fig. 7もFig. 6と同様に縦じまは、第一の過程の真空中への脱離過程を示し、横じまは、第二の脱離過程の加熱により溶解した添加塩の中に取り込まれる過程に対応する。加熱前後、洗浄前後のXPSを測定し、その強度の違いも同様に式(2)を用いて算出した。その結果、320℃では30%が真空中へ脱離し、32%が塩に移行し、合計62%のCsが粘土鉱物から除去された。450℃では55%が真空中へ脱離し、14%が塩に移行し、合計69%のCsが粘土鉱物から除去された。この結果、混合塩を添加しないFig. 5や、重量比1/10の混合塩を添加したFig. 6の脱離率より大きく、3分というごく短時間の加熱でも約7割のCsが除去されたことを示している。

以上のことから、脱離率全体は混合塩添加量を増やした条件の方が大きくなることが分かった。さらに、これらの温度はこれまで乾式法において報告されているNaClとCaCl₂の混合塩を反応促進剤に用いた条件の脱離温度700℃¹⁵⁾よりも低温である。したがって、真空加熱と混合塩添加を組み合わせることにより、空気中での加熱よりも低い温度により脱離することが分かった。この結果は、3・1の昇温脱離法による結果においても、添加量が増えることにより低温からCs脱離が起き、脱離ピークが多くみられることから類推できる。さらに、これらの脱離挙動の解析を進める事により、より低温での最適な脱離メカニズムを明らかにすることが期待できる。

4 結言及び今後の展望

廃棄物の減容化を目指したCs除染法として、本研究ではより低温でCsを蒸発させるため、真空中で加熱することによって粘土鉱物からCsを脱離させる除染法について検討した。高真空での昇温脱離スペクトルには大気中での

脱離温度より620℃低い680℃に脱離ピークが認められた。NaClとCaCl₂の混合塩をバーミキュライトに対して重量比で1/10添加したところ、昇温脱離スペクトルの脱離ピークは500℃に低下した。さらにバーミキュライトに混合塩を等量添加したところ、400℃にも脱離ピークが認められた。これにより、混合塩を添加することがCs脱離に効果的であることが分かった。それぞれの試料について加熱前後のX線光電子分光スペクトルを測定しCsの脱離率を算出したところ、混合塩を添加しないバーミキュライトにおいて高真空の加熱だけで800℃で3分という短時間の加熱にもかかわらず約4割のCs脱離率が得られ、真空中の加熱がCs除去に有効であることを初めて実証した。

また、バーミキュライトにNaClとCaCl₂の混合塩を等量添加した試料について、Csの脱離率を算出したところ、真空中に脱離したCsと混合塩側に移動したCsを合わせて、320℃の3分間加熱で約6割、450℃の3分間加熱で約7割のCs除去できることを見いだした。これらの温度は従来の乾式法で用いられている処理温度の1300℃と比べて1000℃ほど低いため、真空加熱及び、混合塩の添加が低温でのCsの脱離に対して有効であることが分かった。以上の結果により従来の乾式法に比べ本手法は、低温でCsを脱離できることから加熱に要するエネルギーコストの低減と粘土鉱物の構造保持において有効であると考えられる。今後は、本研究を進め、加熱処理の効率化を図るために反応時間の短縮と反応温度の低下を目指したいと考える。また、本研究で用いた試料はバーミキュライトに対して重量比で4.7%の非放射性Cs吸着させた試料についての結果であるが、実際の放射性セシウムの濃度は本研究に用いた量より低いことが考えられる。そこで、より低濃度の試料についての脱離実験や実際の放射性試料を用いた研究を進めたいと考える。

謝 辞

本研究は高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設(KEK-PF)の共同利用実験(課題番号2013G679, 2014G096)のもとにPF BL-27Aで行われた。同研究施設の小林克己教授、宇佐美徳子講師はじめPFのスタッフの方々に感謝する。また、物質・材料研究機構の加藤誠一主任研究員には、混合塩についての助言を頂き、深く感謝する。

(平成26年9月、第58回粘土科学討論会
及び平成28年2月、公開シンポジウム
「福島環境回復における安心・安全を支
える科学を考える」において、一部発表)

文 献

- 1) 経済産業省: “東京電力株式会社福島第一原子力発電所の事故に係る1号機、2号機及び3号機の炉心の状態に関する評価について”, available from

- <<http://www.meti.go.jp/press/2011/06/20110606008/20110606008-2.pdf>>, (accessed 2011-6-6).
- 2) 文部科学省: “文部科学省による第 3 次航空機モニタリングの測定結果について”, available from <http://radioactivity.nsr.go.jp/ja/contents/5000/4858/24/1305819_0708.pdf>, (accessed 2011-7-8).
 - 3) 山口紀子, 高田裕介, 林健太郎, 石河 寛, 倉俣正人, 江口定夫, 吉川省子, 坂口 敦, 朝田 景, 和頼朗太, 牧野和之, 赤羽幾子, 平館俊太郎: “土壌—植物系における放射性セシウムの挙動とその変動要因”, 農業環境技術研究所報告第 31 号, p. 75 (2012), (農業環境技術研究所).
 - 4) B. L. Sawhney: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **28**, 183 (1964).
 - 5) B. L. Sawhney: *Clay. Clay. Miner.*, **20**, 93 (1972).
 - 6) K. Morimoto, T. Kogure, K. Tamura, S. Tomofuji, A. Yamagishi, H. Sato: *Chem. Lett.*, **41**, 1715 (2012).
 - 7) 鈴木伸一, 矢板毅, 門馬利行, 中山真一, 横山信吾, 八田珠郎, 山田裕久: 第 57 回粘土科学討論会要旨集, p. 128 (2013).
 - 8) 津村昭人, 駒村美佐子, 小林宏信: “土壌及び土壌—植物系における放射性ストロンチウムとセシウムの挙動に関する研究”, 農業技術研究所報告B第 36 号p. 57 (1984), (農業技術研究所).
 - 9) 渡辺将久, 田川明広: “福島第一原子力発電所事故に係る非難区域等における除染実証業務報告書—除染技術実証試験事業編— (受託研究)”, JAEA-Review2013-053 (2013), (日本原子力研究開発機構).
 - 10) L. M. Shuman: *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**, 1099 (1982).
 - 11) 渡辺将久, 田川明広: “福島第一原子力発電所事故に係る非難区域等における除染実証業務報告書—除染技術実証試験事業編— (受託研究)”, JAEA-Review2013-053 (2013), p. 7 (日本原子力研究開発機構).
 - 12) 時澤孝之, 長沼雅喜, 青木勝巳, 長安孝明, 佐藤和彦, 山下照雄, 小林秀和, 横澤拓磨, 永井崇之, 藤田博喜, 菊池政明, 横山裕也: “土壌の原位置加熱による放射性セシウムの除去可能性の検討”, JAEA-research2011-026 (2011), (日本原子力研究開発機構).
 - 13) 本間健一, 高野博之, 三浦啓一, 佐々木忠志, 木村武, 万福裕造: 粘土科学, **52**, 12 (2014).
 - 14) B. P. Spalding: *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1116 (1994).
 - 15) 原田幸明: ケミカルエンジニアリング, **59**, 84 (2014).
 - 16) 日本粘土学会編: “粘土ハンドブック 第 3 版”, (2009).
 - 17) モントリオール大学工学部CRCT: “FTsalt - FACT Salt Phase Diagrams (283)” available from <http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FTsalt/FTsalt_Figs.htm>.
 - 18) C. D. Wagner: *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 518 (1978).
 - 19) 矢板 毅, 鈴木伸一, 門馬利行, 中山真一, 町田昌彦, 奥村雅彦, 池田隆司: 第 57 回粘土科学討論会要旨集, p. 126 (2013).
 - 20) 八田珠郎, 根本清子, 万福裕造, 松本成夫, 山田裕久: 表面科学, **34**, 131 (2013).
 - 21) F. C. Henn, J. A. Rodriguez, C. T. Campbell: *Surf. Sci.*, **236**, 282 (1990).
 - 22) J. H. Scofield: “Theoretical photoionization cross sections from 1 to 1500 keV”, Lawrence Livermore National Laboratory Rep. UCRL-51326 (1973), (Lawrence Livermore National Laboratory).
 - 23) M. P. Seah, W. A. Dench: *Surf. Interface Anal.*, **1**, 2 (1979).

Desorption Behavior of Cs from Clay Minerals by Thermal Heating in a Vacuum: Analyses by Thermal Desorption Spectroscopy and Synchrotron Radiation X-ray Photoelectron Spectroscopy

Norie HIRAO^{*1}, Iwao SHIMOYAMA¹, Yuji BABA², Toshinori IZUMI¹,
Yoshihiro OKAMOTO¹, Tsuyoshi YAITA¹ and Shinichi SUZUKI¹

^{*} E-mail : hirao.norie@chem.nagoya-u.ac.jp

¹ Quantum Beam Science Center, Japan Atomic Energy Agency, 2-4, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195

² Sector of Fukushima Research and Development, Japan Atomic Energy Agency, Unix Building 1F 6-6, Sakae-machi, Fukushima-shi, Fukushima 960-8031

(Received June 22, 2015; Accepted February 5, 2016)

Abstract After the Fukushima nuclear plant accident, radioactive cesium was strongly fixed to clay minerals in the soil. The development of a method to remove radiocesium from soil is important. In this paper, we propose a decontamination method to vaporize Cs at low temperature by heating Cs-adsorbed vermiculite in vacuum. When Cs-adsorbed vermiculite was heated at a constant ramp rate, a desorption peak was observed at 680 °C. The desorption peak temperature fell to 500 °C when an equal amount of NaCl/CaCl₂ mixed salt was added in Cs-adsorbed vermiculite. Furthermore, desorption peak was observed at 400 °C. The quantity and chemical states of the Cs in the vermiculite before and after heating were compared using X-ray photoelectron spectroscopy. Approximately 40 % of the cesium was removed by heating at 800 °C for three minutes when only Cs-adsorbed vermiculite was heated. Approximately 70 % of the cesium was removed by heating at 450 °C for three minutes when Cs-adsorbed vermiculite was heated with NaCl/CaCl₂ mixed salts. Based on these results, this method is expected to reduce the temperature and increase the efficiency for cesium removal from clay minerals.

Keywords: thermal desorption spectroscopy; XPS; cesium; vermiculite; clay minerals.