

カリウム塩を利用する 放射性セシウム最終処分材料の開発

福島大学 共生システム理工学類
福島大学 放射光利用プロジェクト研究所
准教授 大橋 弘範



2024年6月6日 14:00~14:25
新技術説明会発表資料@JST東京本部別館 1F ホール (東京・市ヶ谷)

本発表の内容は...

- セシウムと鉍物について
- 福島県の現状について
- 放射性セシウムを「最終処分型」にする方法について



発表者について



- 九州大理学部化学科卒
- 博士（理学）
- 首都大 → 九大 → 現職
- 専門：分析化学・触媒（XAFS、Mössbauerなど）

<現在の研究>

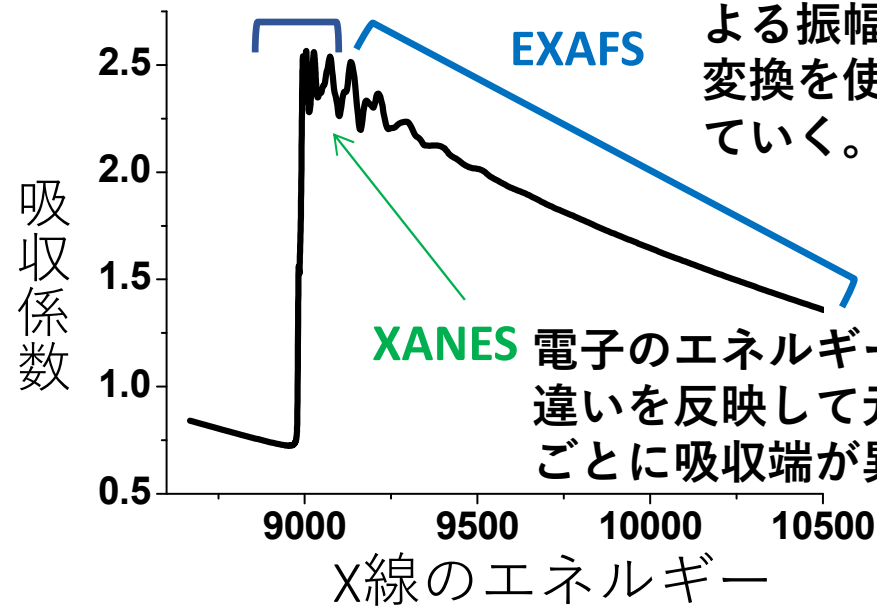
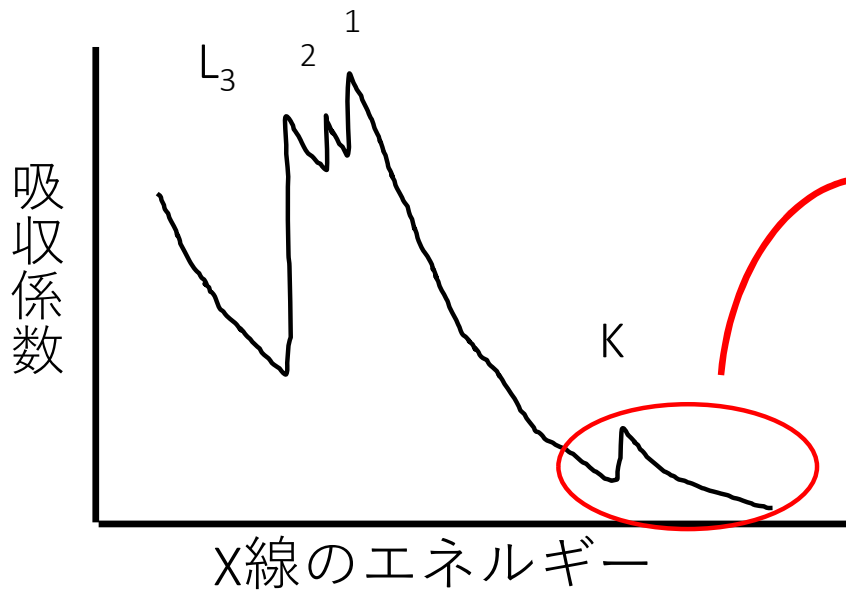
- 不均一系金触媒
- 放射性セシウムの最終処分用の材料開発

京都大学複合原子力科学研究所
世界でここでしか測定ができない

^{197}Au Mössbauer スペクトルの測定の様子

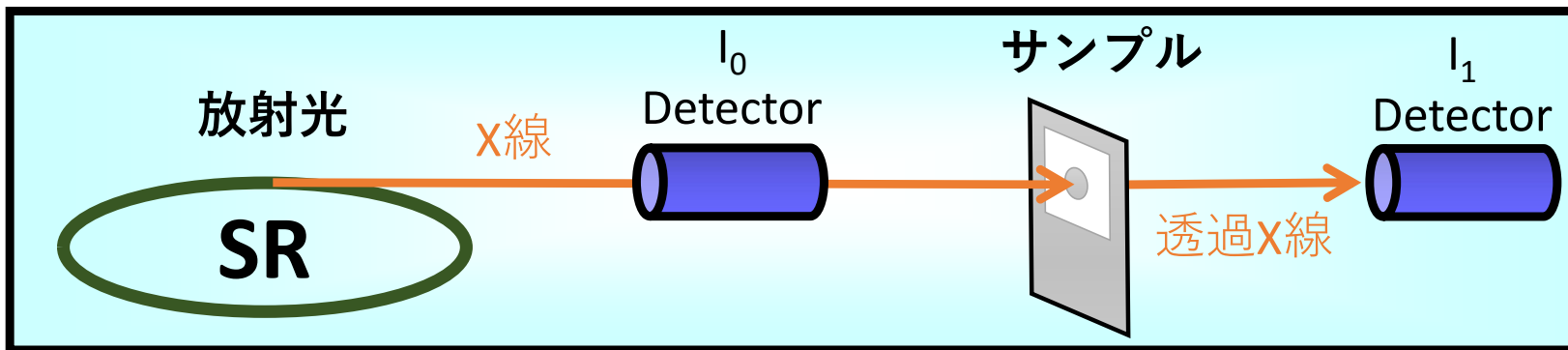


X線吸収微細構造 (XAFS)



光電子の波の反射による振幅をフーリエ変換を使って解析していく。解析難しい

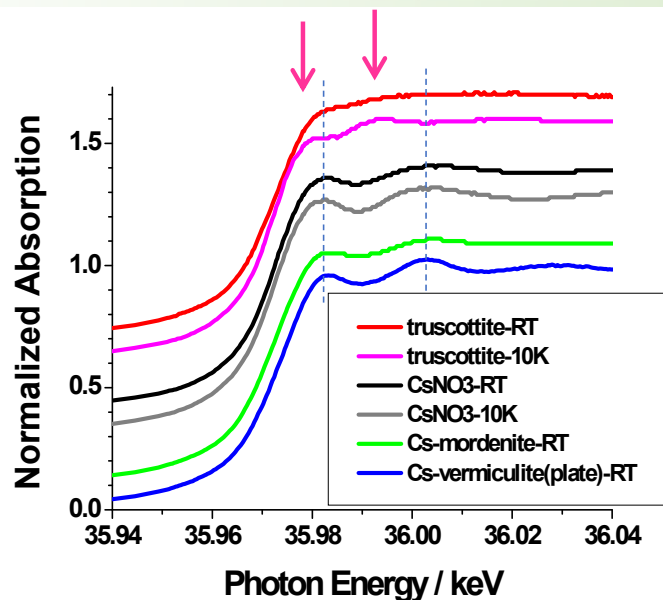
電子のエネルギー準位の違いを反映して元素種ごとに吸収端が異なる



$$\text{XAFS} = \text{XANES} + \text{EXAFS}$$



XAFSによる分析



室温の場合



配位されていない
(EXAFSの結果)

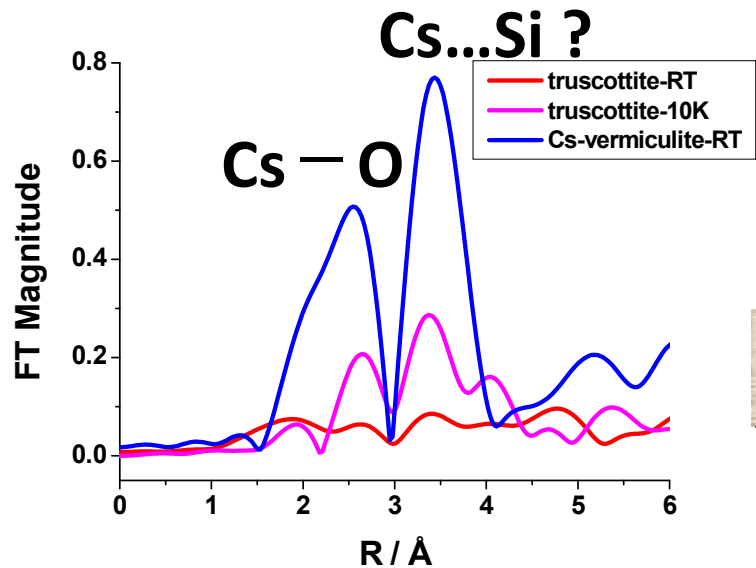
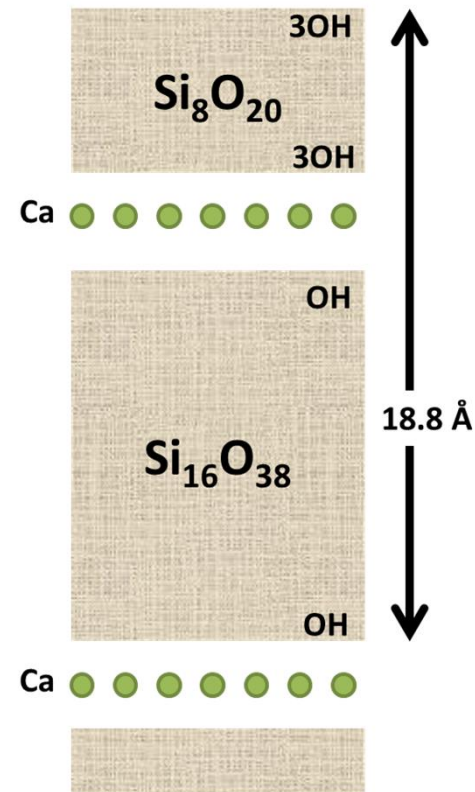
Cs

一部のCsが
表面錯体として配位
(10 K のEXAFSより)

Cs



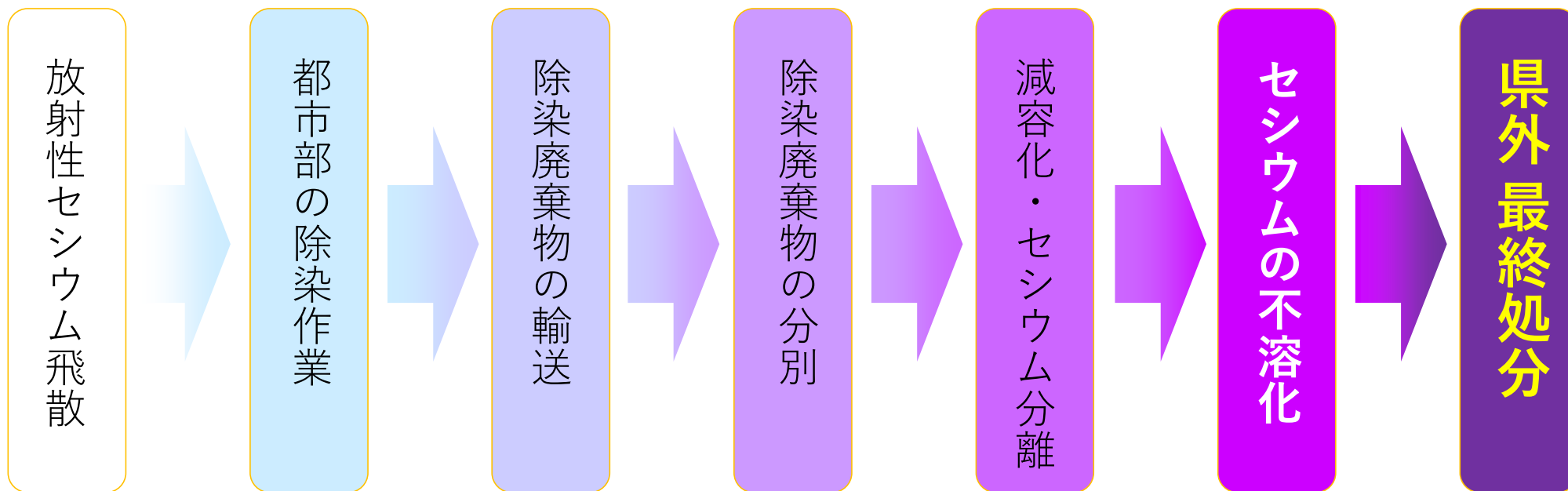
10 K の場合



BL14B2, SPring-8
室温測定と特殊セルによる10Kでの測定



福島第1原子力発電所事故から10年 放射性セシウムの処理が進む福島



土から放射性セシウムは漏れるか？



土から放射性セシウムは漏れるか？



大量のフレコンバッグ@2015年富岡町

漏れます※

(大学講義の化学平衡の概念)

※ Dzene (2015) の研究。私達のグループでも確認



最終処分における問題

- 長寿命の放射性核種を含むものについて、数百年から数千年以上保管すること。土中深くに埋設する方法が考えられる。
- 埋設手法から地下水との接触の可能性を考える必要がある。
- セシウムの不溶化が必須であるが、どのような化合物であっても、セシウム化合物は水に溶けやすい（高校化学）。

いくつかの最終処分手法

- ガラス固化体
- 現状のままの状態（土、CsCl など）
- SrTiO_3 の形に混ぜて（ Cs_2TiO_3 など）管理
- . . .
- ポルサイト（セシウムのみ、本提案）



前述の問題の解決策



漏れない
高含有量・超減容化

- ・セシウム含有量
最大 約40 wt%
- ・「非常に堅牢」
酸にもアルカリにも
溶けない
- ・高温での合成必須

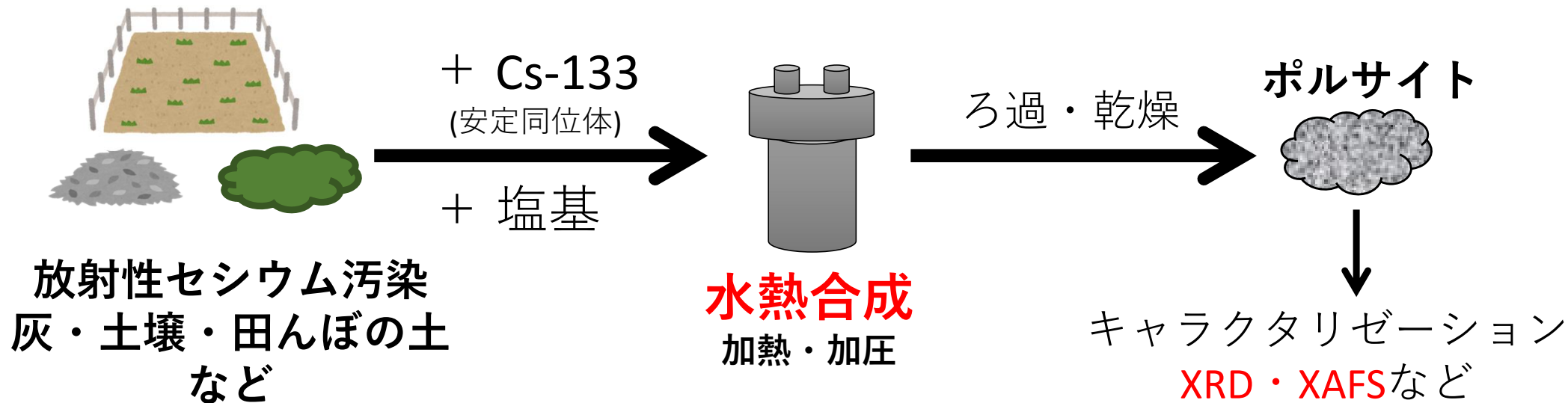
(Cs,Na) AlSi₂O₆ · nH₂O
ポルサイト

10



福島大学公式
マスコット
キャラクター
めばえちゃん

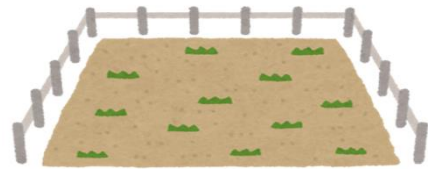
ポルサイトの合成方法 — 私たちの技術



- 水熱合成とは、高温高圧の水の存在下で行う合成
- 合成には **800°Cでの燃焼**が必要 → **180°Cでの水熱合成**が可能に
- **さらに低温でも水熱合成**できないか？

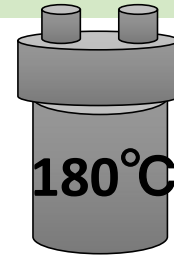


土壌から最終処分



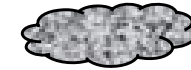
水田土壌 (乾燥) 1.0 g

+ $^{133}\text{CsCl}$ (0.2 mol)
+ NaOH (0.05 mol)
+ H_2O (40 mL)



水熱合成

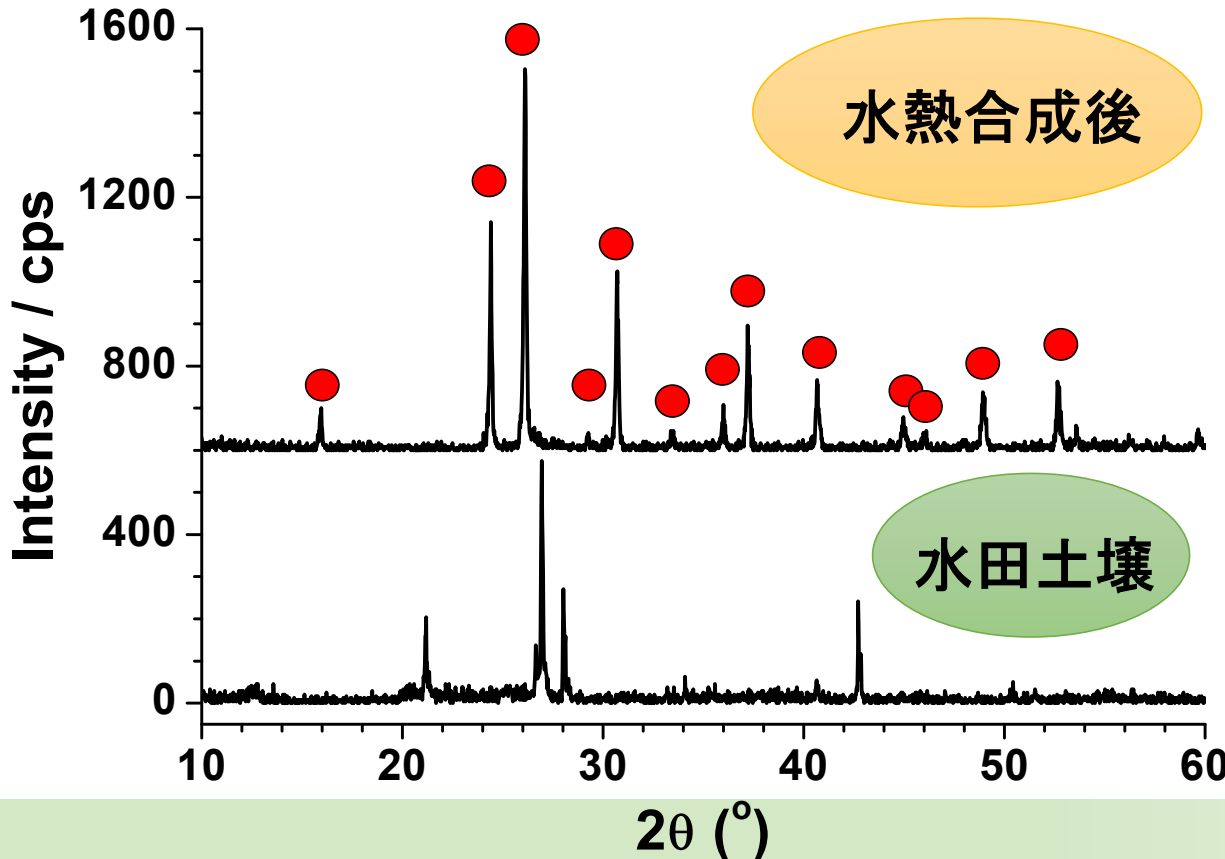
ろ過
乾燥



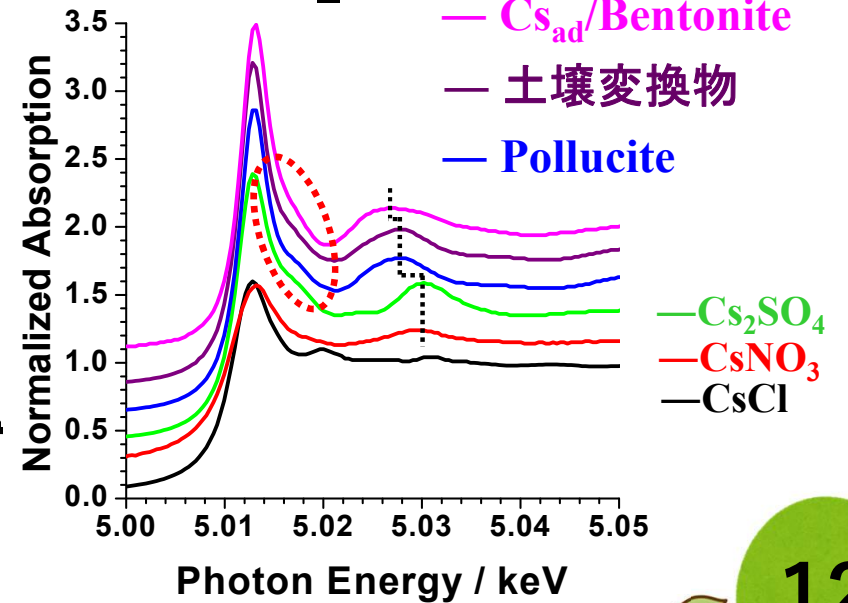
沈殿物

XRD パターン

● ポルサイト



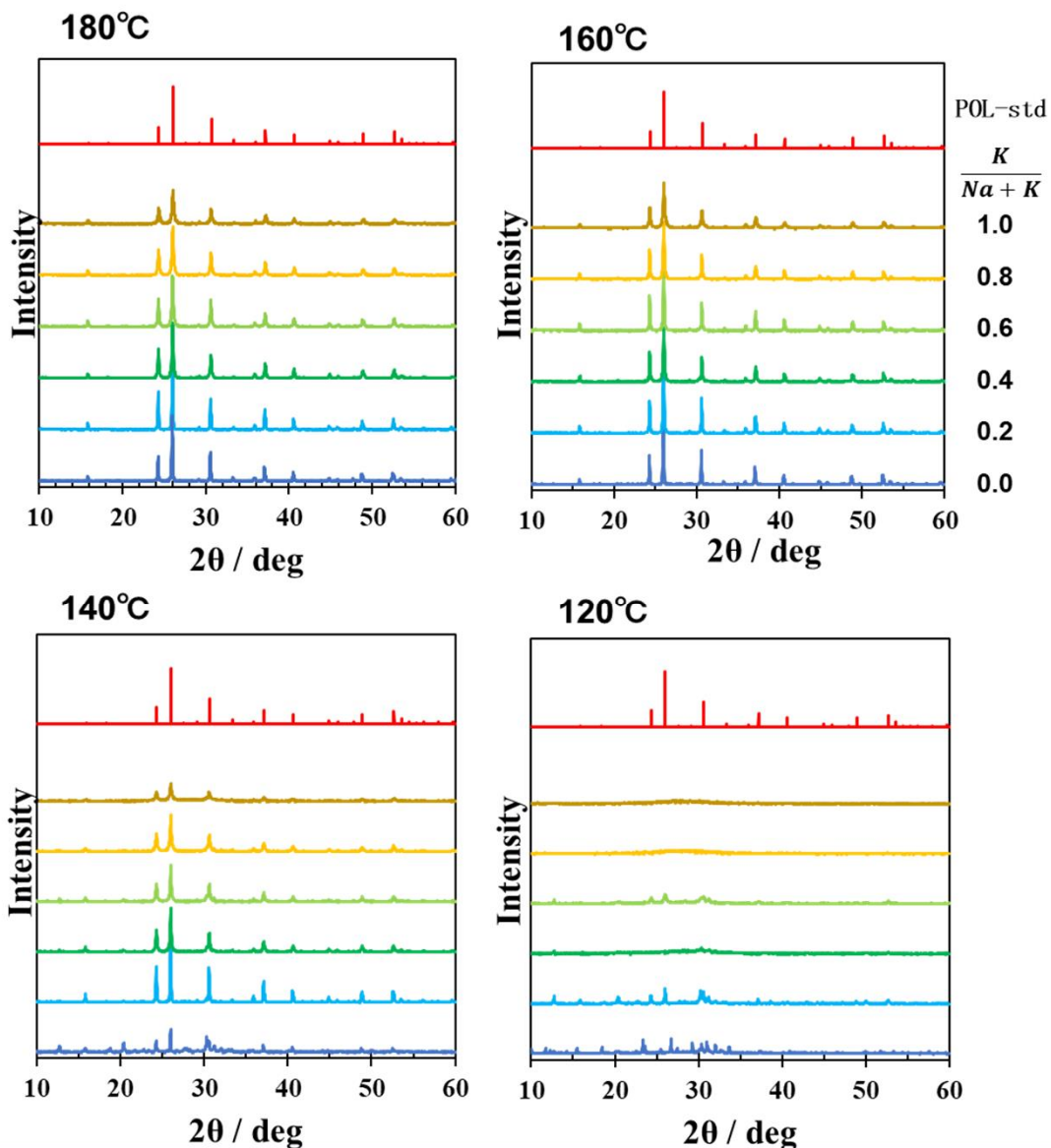
Cs-L₃ XANES



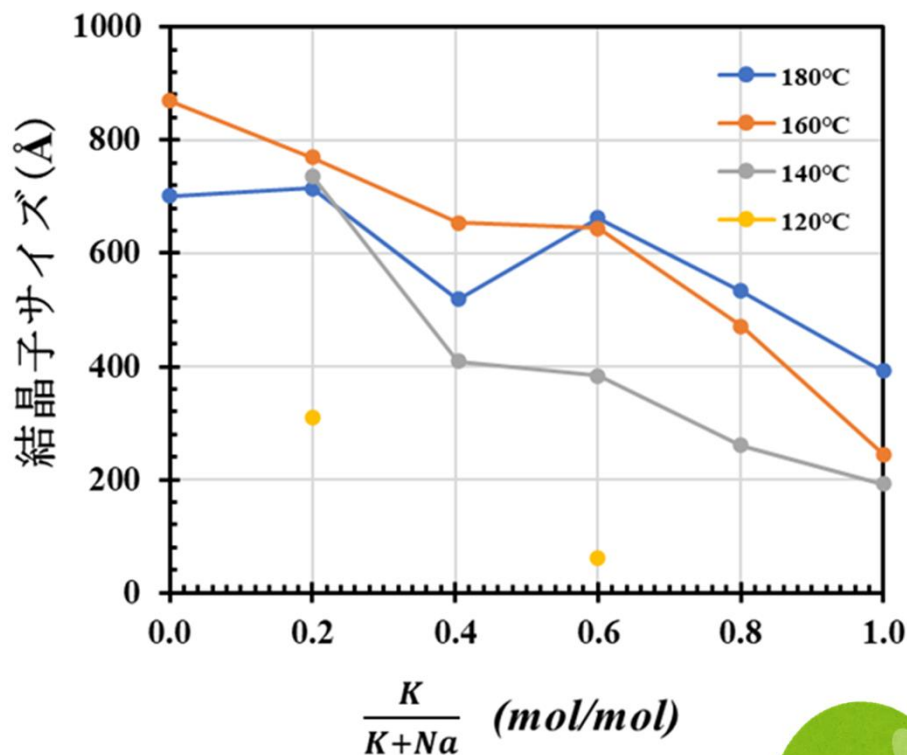
土壌中の放射性セシウムがポルサイト変換



K, Na, 温度を変えた合成



Halder Wagner法による 結晶子サイズ解析

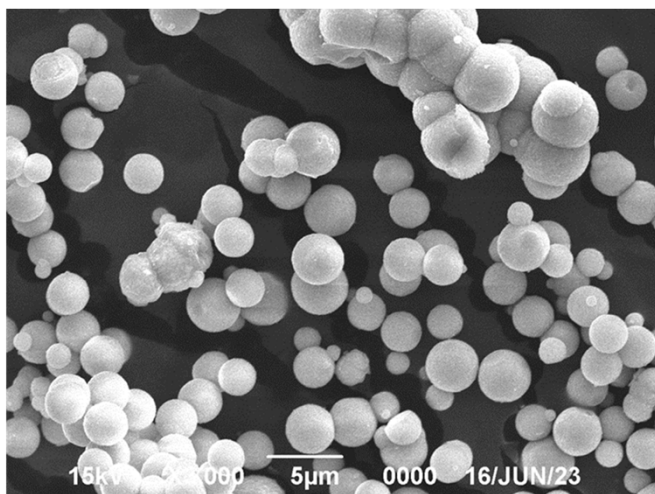


$$\frac{\beta_n^2}{\tan^2 \theta} = \frac{K\lambda}{L} \cdot \frac{\beta_n}{\tan \theta \sin \theta} + 16e^2$$

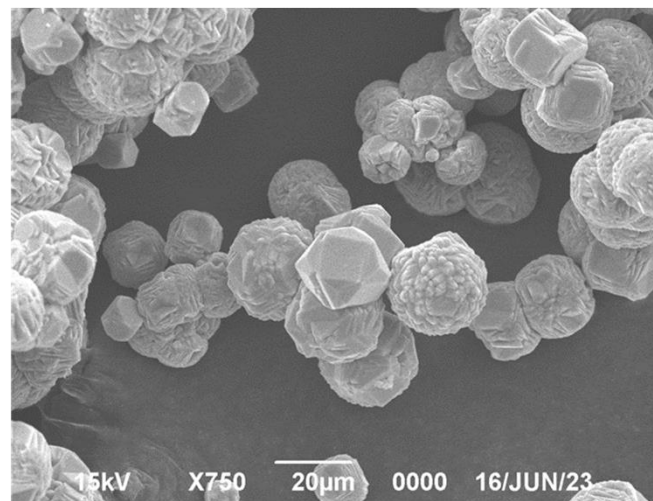
L : 結晶子サイズ, K : Scherrer定数(ここでは1)
 λ : X線の波長: 1.5406Å(Cu- $K_{\alpha 1}$), θ : 回折角(°),
 e : 結晶歪, β : 半値幅(°), n : ピーク番号



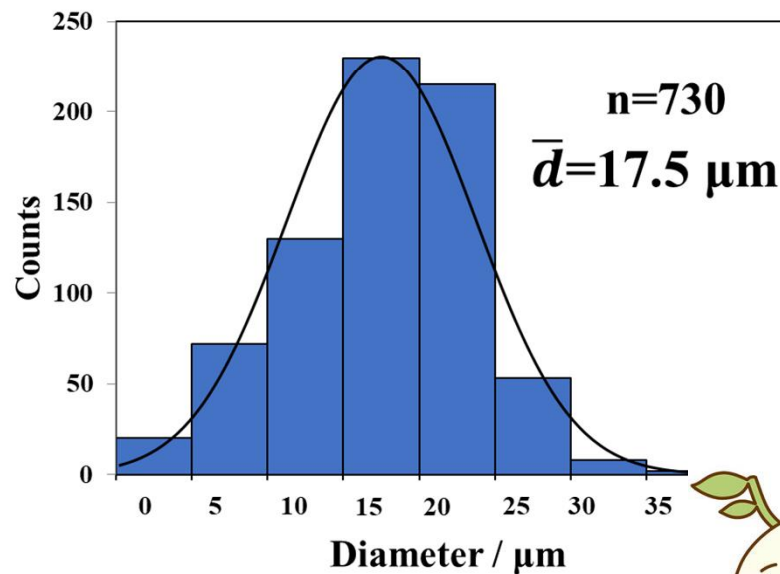
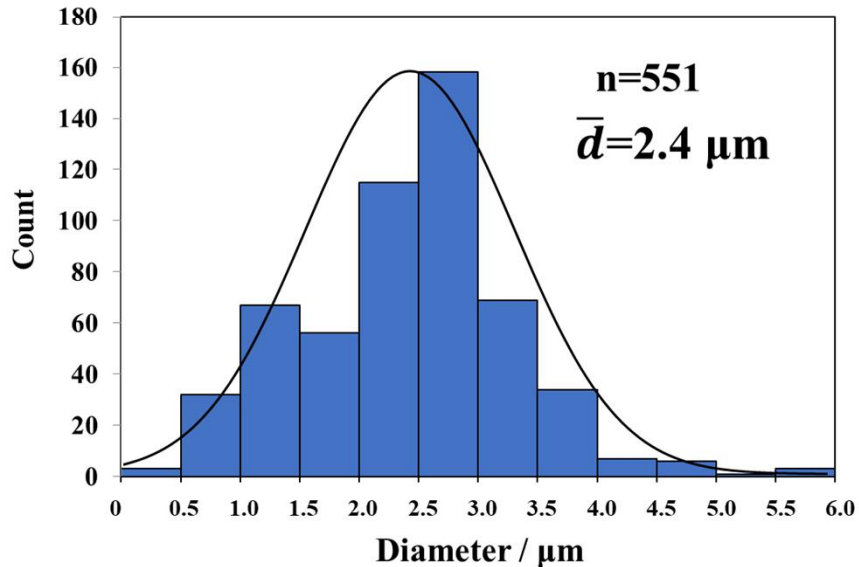
SEM と粒径分布



$$\frac{K}{Na + K} = 1.0$$



$$\frac{K}{Na + K} = 0.0$$



カリウム塩では粒子径が小さくなる



従来技術とその問題点

放射性セシウムを封じ込めるものとして、ガラス固化体が考えられている。しかしガラスの特性上、地下水などの接触で漏れる可能性がある。また、プルシアンブルー骨格への取り込みや、ゼオライトへのイオン交換、ジオポリマーへの取り込みなどもあるが、酸塩基に耐性がなかったり、セシウムイオンとして容易に脱離する可能性があった。

15



新技術の特徴・従来技術との比較

- 一部の研究者からは、放射性セシウムに限って言えばポルサイトは非常により封じ込め方法だとされていた。しかし、これまでは、**800°C**以上の高温での合成が必須で、現実的ではなかった。
- 本方法では、水熱合成の技術を用いることで**150～180°C**での低温での合成が可能である。水熱合成時に出た廃液は再利用可能である。
- **180°C**での水熱合成は、高圧ガス保安法に規定される高圧ガス（**1 MPa**）に該当しない。



新技術の特徴・従来技術との比較

- 本方法ではカリウム塩を合成に用いるが、アナルサイム型カリウム塩のリューサイトは生成されずポルサイトのみ合成される。低温での合成技術を用いることでリューサイトの生成を抑制している。
- カリウム塩を合成に用いることで、粒子径を小さくすることができている。小さいことで、最終処分に向けて、化学的な再加工がしやすくなる可能性がある（要求に応じたカスタマイズがしやすい）。



想定される用途

- 福島県の汚染土壌の最終処分型への変換
- 福島県の森林除染と移染物質の変換
- 福島県の中間処理施設から出た放射性セシウムを「中間貯蔵状態」を経ずに、「最終処分型」への変換
- 他国、核実験などでの放射性セシウム汚染地域での除染と封じ込め
- 放射性セシウムの濃縮材料



実用化に向けた課題

- 最終処分型のポルサイト合成の条件をより詳細に調べる。
- 実汚染サンプルについて、反応の実例を増やすこと。また、将来の変換を見据えて、実験室スケールから処理スケールへのスケールアップ。
- 中間処理施設から出た実際の放射性セシウムを用いた実証実験。



企業への期待

- 最終処分への化学変換ができる施設を提供してほしい(大学内でできることは限られるので)。
- 発展アイデアを一緒に創出してほしい。
- 技術転用の可能性を企業と一緒に探りたい。
- 最終処分への化学変換に対して、広い意味で「投資」をしてほしい。



本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ポルサイトの製造方法
- 出願番号 : 特願2022-125598
- 公開番号 : 特開2024-22194
- 出願人 : 福島大学
- 発明者 : 田渡 琉音、大橋 弘範



お問い合わせ先

福島大学

研究・地域連携課 横島 善子

TEL 024-548-5248

FAX 024-548-5209

e-mail chizai@adb.fukushima-u.ac.jp

