

# 溶融 NaCl-CaCl<sub>2</sub> を用いた土壤粘土鉱物からの Cs 除去とその電解還元効果 Cesium removal and reductive effect from Fukushima weathered biotite using molten NaCl-CaCl<sub>2</sub>

本田充紀<sup>1,\*</sup>, 後藤琢也<sup>2</sup>, 坂中佳秀<sup>2</sup>, 鈴木伸一<sup>1</sup>, 矢板毅<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方 2-4

<sup>2</sup> 同志社大学 理工学部

〒610-0394 京都府京田辺市多々羅都谷 1-3

Mitsunori Honda<sup>1,\*</sup>, Takuya Goto<sup>2</sup>, Yoshihide Sakanaka<sup>2</sup>, Shinichi Suzuki<sup>1</sup>, Tsuyoshi Yaita<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Japan Atomic Energy Agency, 2-4 Shirakata, Tokai, 319-1195, Japan

<sup>2</sup> Doshisha University, 1-3 Tataramiyakodani, Kyotanabe, Kyoto, 610-0394, Japan

## 1 はじめに

放射性汚染土壤（以下:土壤粘土鉱物）の減容は環境回復における重要な課題の1つである。土壤粘土鉱物の1つ風化黒雲母（Weathered biotite:WB）はセシウム(Cs)を強く固定することが報告されている[1]。我々はこれまでに、溶融塩法（混合塩の加熱・融解）により Cs 脱離と、複数種の結晶生成[赤鉄鉱(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 方解石(CaCO<sub>3</sub>), 普通輝石((Ca,Mg,Fe,Al)<sub>2</sub>(Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), 和田石((Ca,Mg)<sub>6</sub>(Al,Fe)<sub>4</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>)に成功した[2]。土壤粘土鉱物の再生利用促進へ向け、溶融塩法に電気分解も加えた溶融塩電解法に取り組んでいる。溶融塩電解法により土壤粘土鉱物中に多く存在する Fe を電解還元するがその過程の構造変化を明らかにすることを目的とし、放射光 XAFS 分析により Fe の局所構造を調べた。

## 2 実験

溶融塩電解法では Cs 収着した WB と混合塩(NaCl-CaCl<sub>2</sub>)に対して電解反応を行う。作用極には Pt wire 電極、参照極には Ag/AgCl 電極、対極にはグラシーカーボン電極を用いた。Cs-WB は Pt 電極内へ装填した。今回-1.4 V の還元電位に固定し、700°C で 2 時間反応を行った。溶融塩電解後の試料は複数回水により洗浄した。その後蛍光 X 線(XRF)分析による組成分析を実施した。放射光による XAFS 分析により Fe の局所構造解析を行いその電子価数変化を調べた。すべての実験を通して (a)WB のみの場合、(b) 混合塩添加・700°C の場合、および(c) 混合塩添加・-1.4V・700°C 処理した場合を比較検討した。

## 3 結果および考察

XRF により組成分析よりから、(a)WB 構成元素は、Si, Al, Fe, Mg, K, Cs, Ti, Ca であった。(b)および(c)の試料では、いずれも Cs が脱離していることが分かった。一方、Cs と Cl の取り込み量は異なっており、異なる組成の結晶が生成されていることを示唆している。そこで放射光 XAFS 分析により Fe の局所構造解析を行った。Fe K-edge XAFS 測定結果を図に示す。Fe の XAFS スペクトルは pre-edge とい

われる吸収ピークが観測された。Pre-edge ピークは価数変化が顕著であることから、今回そのピークについて詳細に検討した。(a)WB の pre-edge は 7110.6 eV に確認した。このピークはわずかにブロードであり、2 つの状態が存在していることを示唆している。7111.2 eV のピークが Fe<sup>2+</sup>であることが知られており、WB 中の Fe は、3 価と 2 価の両方が存在していることが分かった。また(b)の混合塩添加・700°C 加熱の場合には、7113.4 eV にピークを確認した。Fe<sup>3+</sup>は 7113.5 eV であることが知られており、すでに明らかにしている Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形成と一致している。(c) 混合塩添加・-1.4V・700°C の場合、7110.1 eV にピークを確認した。すでに示した(a)よりも 0.5 eV 低エネルギー側にシフトしており、Fe<sup>2+</sup>の結果と一致している。以上の結果から、溶融塩電解による Fe の電解還元効果では還元電位により土壤粘土鉱物中の Fe が還元されていることを明らかにした。

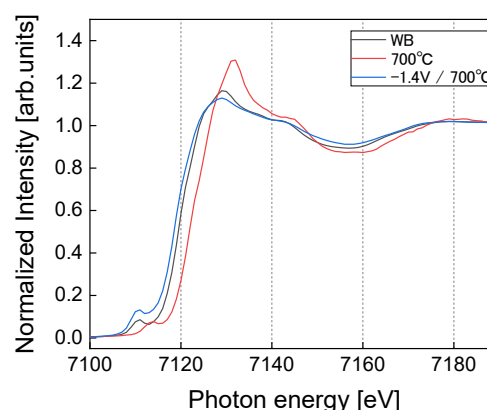


図 : (a)WB, (b) 混合塩添加・700°C, (c) 混合塩添加・-1.4V・700°C 処理試料の Fe K-edge XAFS スペクトル

## 参考文献

- [1] H. Mukai, et. al., Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 13053–13059. doi:10.1021/es502849e.  
[2] M. Honda, et. al., ACS Omega. 2 (2017) 8678–8681. doi:10.1021/acsomega.7b01304.

\* honda.mitsunori@jaea.go.jp