

2017.3.10【循環型社会部会】環境研究総合推進費 研究成果報告会

課題番号: 3K143009

研究期間: 2014年度～2016年度

総研究経費: 72,786千円

放射性CsおよびSrで汚染された廃棄物の 熱処理を中心とした最終処分技術に関する研究

研究代表者:

京都大学工学研究科都市環境工学専攻 環境リスク工学分野 米田 稔

共同研究者:

京都大学工学研究科都市環境工学専攻 環境リスク工学分野 島田 洋子
松井 康人

京都大学工学研究科都市環境工学専攻 環境デザイン工学講座 高岡 昌輝
大下 和徹
藤森 崇

京都大学原子炉実験所 放射性廃棄物管理分野

福谷 哲
池上麻衣子

研究目的

復興計画の推進

最終処分のための前処理方法としては、熱処理が重要

焼却・溶融処理における放射性物質の環境中への漏出を最少に

実際の汚染濃度での放射性CsやSrの挙動に関する科学的知見の集積が十分ではない

当該分野の発展に貢献

社会的課題解決

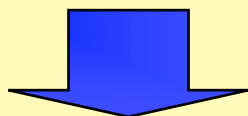
γ 線放出核種であるCs-134とSr-85、および安定核種であるCs-133とSr-88を用い、廃棄物中でのCsとSrの挙動に及ぼす濃度依存性の有無を確認。

- 1) 今後増加すると見られる除染廃棄物にはかなり土壌粒子が含まれる。
目的1: 土壌粒子が多く混入した廃棄物を熱処理した場合の放射性CsとSrの分配様式を解明し、処分法を提案。
- 2) 最終処分を考慮した場合、放射性物質の漏えいを避けるには溶融処理が有効。
目的2: 溶融処理での放射性CsとSrの挙動を解明し、安全性の高い処分法確立。

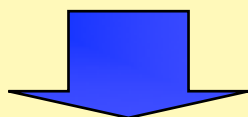
研究目的達成のための前提目標

目的とする溶出量基準値の検討

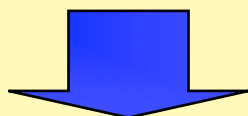
溶出量を抑制するなら、目標とする溶出基準がないと無意味。



中間貯蔵、最終処分の問題となるのは、溶出による内部被ばく



経口摂取した場合の
等価発がん性化学物質質量導出



目標とする溶出基準値の検討

(自然起源の曝露が避けがたい発がん物質のヒ素の基準と比較)

^{137}Cs の減衰を無視した場合、
廃棄物処理法におけるヒ素およびその化合物の埋立判定基準濃度と等価な発がん性を持つ ^{137}Cs 濃度は、120 Bq/L程度。

放射性物質汚染対処特措法で、放射性物質の溶出量が少なくセメント固型化を行わずに埋立を行うことができる要件である、 ^{137}Cs 溶出濃度150Bq/Lを目標値とすることは、発がんリスク評価的観点からも妥当。

研究目的達成のための各テーマの内容と目標1

土壌を多く含む除染廃棄物中での放射性CsとSrの挙動解析

CsとSrの安定核種を用いた実験の問題点:

Cs⁺はK⁺などの陽イオンと競合しながら、雲母類のフレイド・エッジなどに強く固定。Cs⁺のフレイド・エッジへの固定はK⁺より1000倍強いが、**固定量がCs⁺の存在量やK⁺との存在比に影響を受ける**可能性。Sr²⁺の挙動もCa²⁺と似ており、**Ca²⁺との存在比によって化学的挙動が異なる**可能性。土壌中**バックグラウンドとしての多量の安定Sr**→新たに実験添加した**安定Srの挙動を追いかけていく**。



質量的には微量な放射性CsやSrが土壌や除染廃棄物中でどのような挙動をするかを調べるため、**多量の安定CsやSrを用いた実験の妥当性検証が不可欠**。

主に除染廃棄物で、土壌粒子が大部分を占める場合が対象。

様々な性状の汚染廃棄物と混合し埋め立てた場合、数回湿潤乾燥処理を施した場合、熱処理を行った場合などで、混合廃棄物からのCsやSrの溶出率が異なる可能性。この変化を明らかにし、**除染廃棄物の安定処理方法の確立**に貢献。

研究目的1達成のための研究内容(続き)

研究計画と期待される成果

土壌からの溶出率の違い: 安定CsとSrを用いて求めた場合と、Cs-134とSr-85を用いて行った場合とで比較、溶出率に関する濃度依存性の存在を確認。土壌としては関東ロームや黒墨土などの日本における典型的な土壌を用い、その中に含まれる有機物量や元素組成の違いも考慮。

処分対象物質に熱処理を施した場合の溶出特性の変化を把握。

土質 × 廃棄物成分比 × 混合比 × 熱処理温度 × 放射能濃度 = 多数の実験・測定

実用化:

- 分級分離処理土壌を用いた実験
- 実際の除染廃棄物(土壌)を用いた実験

機構説明:

CsおよびSrの吸着、溶出を説明するモデルを確立。定量的評価を可能とする。

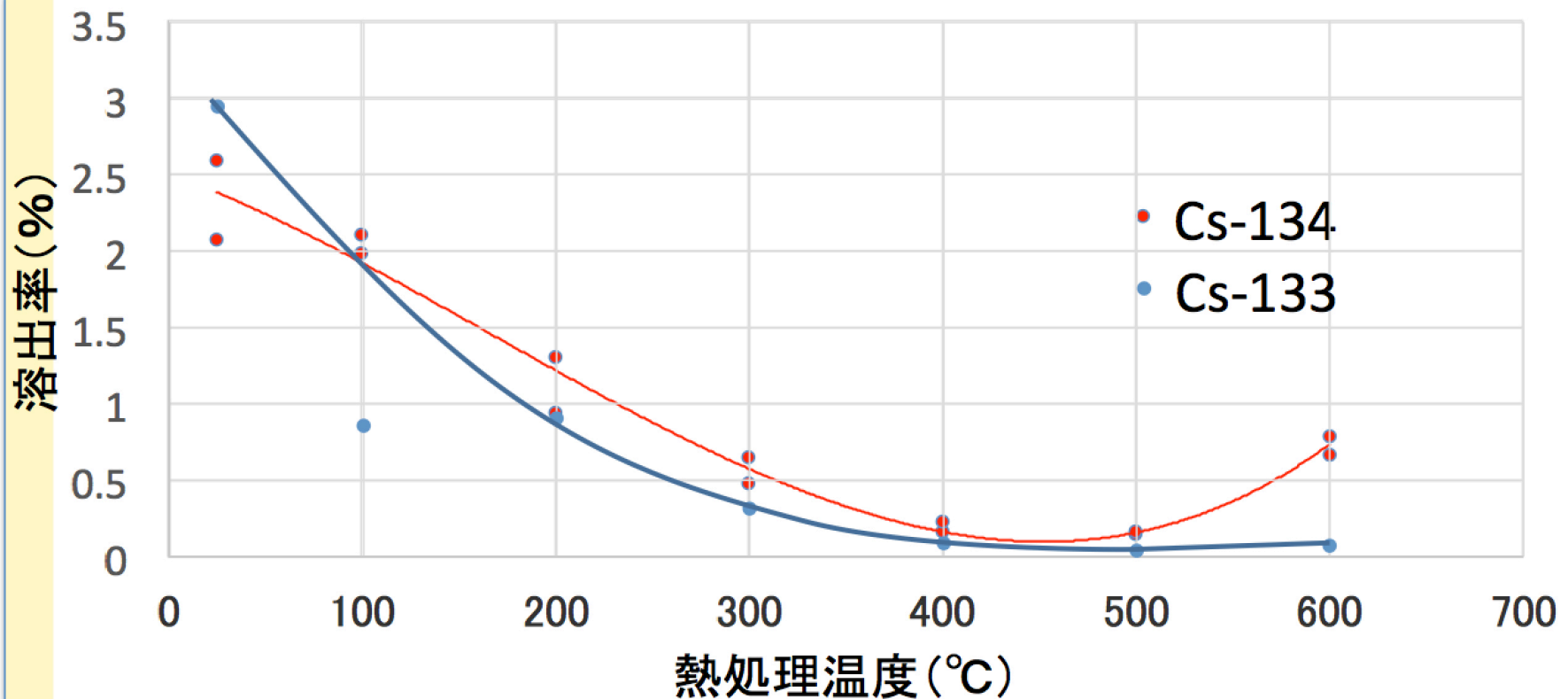
除染廃棄物(土壌)の簡易・大量処理方法の確立

実験方法

安定Csを用いた実験の妥当性

模擬除染廃棄物として、岩手大学演習林のA層土壌を使用。

Csを添加し熱処理した土壌からのCs溶出率を、微量な放射性Cs(添加量Cs-134で2.6ng/kg)を用いた場合と、添加濃度で500 μ g/kg程度の安定Csを用いた場合で比較。



10⁵倍の量のCs-133を添加しても、溶出率はあまり変わらない。

Sr-85とSr-88を用いた実験でも同様の結果。以下では安定Cs, Srを用いて実験。

土壌の混合によるCs溶出抑制の効果は？

実験内容と結果

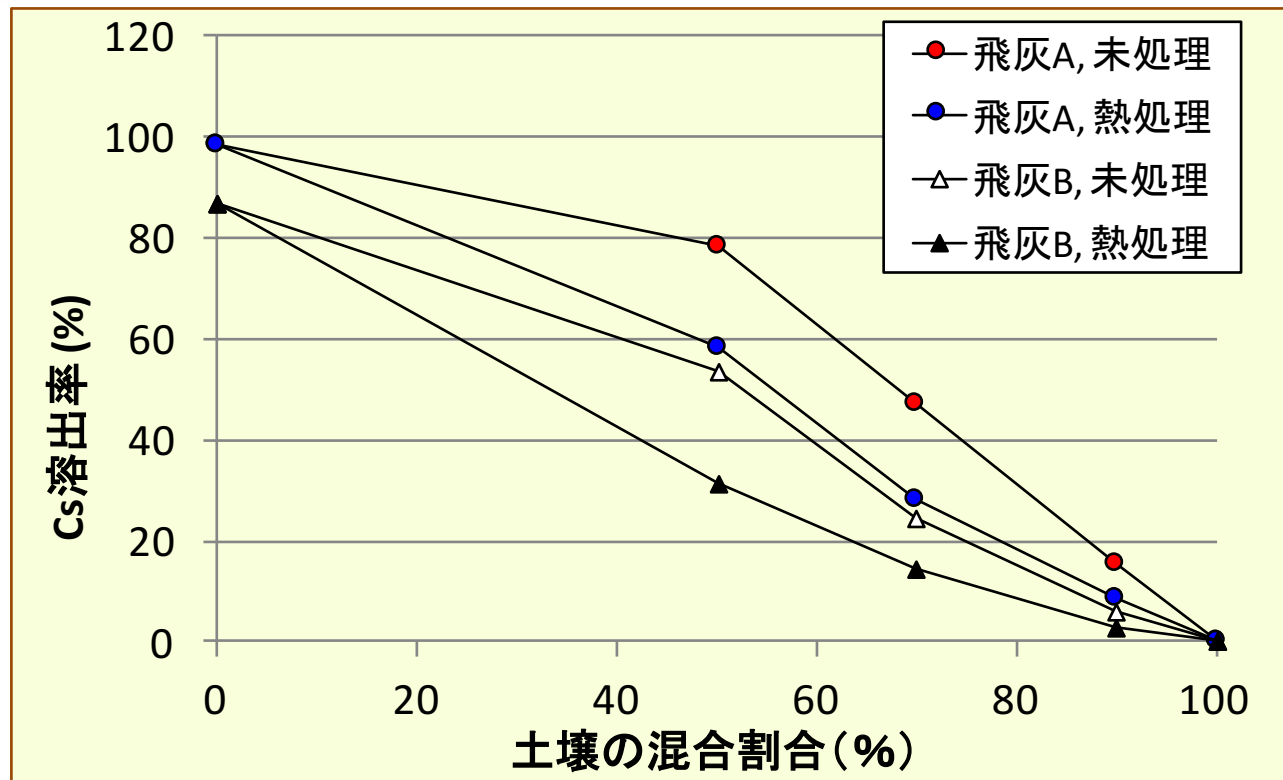
模擬飛灰A(KCl含有率10%)と模擬飛灰B(KCl含有率4%)5gに、Cs5 μ gを添加養生 → 500 $^{\circ}$ C熱処理土壌と未処理土壌をそれぞれ模擬飛灰に混合 → Cs溶出率を環境庁告示46号試験で測定。

模擬飛灰A

成分	含有率(%)
活性炭	3.0
KCl	10.0
SiO ₂	86.8
CuO	0.2

模擬飛灰B

成分	含有率(%)
活性炭	3.0
KCl	4.0
NaCl	4.0
CaCl ₂ · 2H ₂ O	2.0
SiO ₂	29.0
Al ₂ O ₃	29.0
CaCO ₃	29.0



Csの溶出率を数%まで減少させるには質量比で10倍程度の土壌混合が必要 → **有効な溶出抑制効果とは言えない**。模擬一般廃棄物として、廃棄物固形燃料(RDF)を粉砕したもの300gに安定Cs 10mgを均等に添加したものと混合率50%で溶出率数% ← 期待したほどではない。

考察

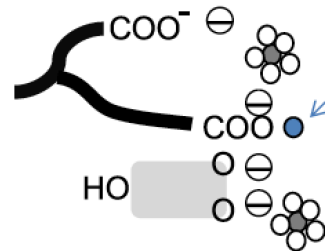
3つの吸着サイトと競争吸着のLangmuir式による説明

主に有機質などに起因する吸着座(So型)

粘土の層結晶構造に起因する吸着座(Ss型)

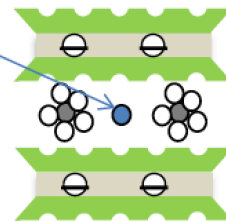
フレイド・エッジ・サイトに起因する吸着座(Sf型)

① Cs⁺よりもCa²⁺などの他の陽イオンとの親和性が高く、いったんCsを保持したとしても容易に放出する負電荷



土壤有機物の官能基、粘土鉱物構造末端等の表面水酸基

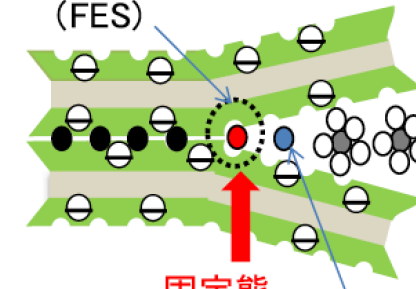
② Cs⁺を選択的に捕捉しやすいが、他のイオンとの競合により、Csが放出される負電荷



スメクタイト

③ Cs⁺を選択的に固定し、いったん固定すると容易に放出しない負電荷：

フレイド・エッジ・サイト (FES)



風化雲母
バーミキュライト
イライト

吸着座の3つのタイプ (山口紀子: 土壤への放射性Csの吸着メカニズム, J. Jpn. Soc. Soil Phys., No. 126, p.11-21, 2014)

3タイプの吸着座を考え、Cs⁺とK⁺の競争吸着を考えると、Langmuir式は次のようになる。

$$[Cs-S] = [Cs-So] + [Cs-Ss] + [Cs-Sf]$$

$$[Cs-So] = [So_{max}] b_{Cs-So} [Cs^+] / (1 + b_{Cs-So} [Cs^+] + b_{K-So} [K^+])$$

$$[Cs-Ss] = [Ss_{max}] b_{Cs-Ss} [Cs^+] / (1 + b_{Cs-Ss} [Cs^+] + b_{K-Ss} [K^+])$$

$$[Cs-Sf] = [Sf_{max}] b_{Cs-Sf} [Cs^+] / (1 + b_{Cs-Sf} [Cs^+] + b_{K-Sf} [K^+])$$

[Cs⁺], [K⁺] : Cs⁺とK⁺の溶液中濃度 (meq/mL)、 [Cs-S] : Cs固相吸着量、

[Cs-So], [Cs-Ss], [Cs-Sf] : So型、Ss型、Sf型吸着座へのCs吸着量、

[So_{max}], [Ss_{max}], [Sf_{max}] : 各吸着座の陽イオン最大吸着量、他は平衡定数 {単位は(mL/meq)}

Cs⁺とK⁺の競争吸着のLangmuir式(再掲)

$$[Cs-S] = [Cs-So] + [Cs-Ss] + [Cs-Sf] \quad (1)$$

$$[Cs-So] = [So_{max}] b_{Cs-So} [Cs^+] / (1 + b_{Cs-So} [Cs^+] + b_{K-So} [K^+]) \quad (2)$$

$$[Cs-Ss] = [Ss_{max}] b_{Cs-Ss} [Cs^+] / (1 + b_{Cs-Ss} [Cs^+] + b_{K-Ss} [K^+]) \quad (3)$$

$$[Cs-Sf] = [Sf_{max}] b_{Cs-Sf} [Cs^+] / (1 + b_{Cs-Sf} [Cs^+] + b_{K-Sf} [K^+]) \quad (4)$$

今、重量固液比1:10でのCsとKの溶出率 E_{Cs} と E_K (%)は:

$$E_{Cs} = 1000 [Cs^+] / (10 [Cs^+] + [Cs-S]) \quad (5)$$

各パラメーターの値を推定:

$[So_{max}] + [Ss_{max}]$: 使用した土壌のCECの代表値0.05 (meq/g)

$[Sf_{max}]$: 「山口: J. Jpn. Soc. Soil Phys., No. 126, 2014」記載方法での実測値0.0002 (meq/g)

一般の土壌のみの場合:

$[Cs^+]$ や $[K^+]$ が小さく、Csの吸着においてもHenry型の吸着式で表現できる領域にあると考え、(2)~(4)式は次式となる。

$$[Cs-So] = [So_{max}] b_{Cs-So} [Cs^+] \quad (6)$$

$$[Cs-Ss] = [Ss_{max}] b_{Cs-Ss} [Cs^+] \quad (7)$$

$$[Cs-Sf] = [Sf_{max}] b_{Cs-Sf} [Cs^+] \quad (8)$$

よって、

$$E_{Cs} = 1000 [Cs^+] / (10 [Cs^+] + [So_{max}] b_{Cs-So} [Cs^+] + [Ss_{max}] b_{Cs-Ss} [Cs^+] + [Sf_{max}] b_{Cs-Sf} [Cs^+]) \\ = 1000 / (10 + [So_{max}] b_{Cs-So} + [Ss_{max}] b_{Cs-Ss} + [Sf_{max}] b_{Cs-Sf}) \quad (9)$$

(9)式で、Csの吸着はSf座への吸着が支配的だとすると、土壌のみではCsの溶出率の最小値が0.1%近くまで下がっているから、 $[Sf_{max}] b_{Cs-Sf}$ の値は10000 (mL/g)程度の値になる。

模擬飛灰と土壌を混合した場合：

飛灰Aの場合、飛灰1gには1.3mmolのKが存在しており、土壌と飛灰Aを1:1で混合した場合の溶出溶液中には、土壌のCECの値である0.05 (meq/g)の30倍近いK⁺が存在することになり、[K⁺]の値は[Cs⁺]の値に比べ、圧倒的に大きくなる。土壌と飛灰をa:1-a (0 ≤ a ≤ 1)で混合する場合、飛灰への吸着量を無視すると各サイトの最大吸着量はa倍となるから、(1)から(4)式は次のようになる。

$$[Cs-S] = [Cs-So] + [Cs-Ss] + [Cs-Sf] \quad (1)$$

$$[Cs-So] = a [So_{max}] b_{Cs-So} [Cs^+] / (b_{K-So} [K^+]) \quad (10)$$

$$[Cs-Ss] = a [Ss_{max}] b_{Cs-Ss} [Cs^+] / (b_{K-Ss} [K^+]) \quad (11)$$

$$[Cs-Sf] = a [Sf_{max}] b_{Cs-Sf} [Cs^+] / (b_{K-Sf} [K^+]) \quad (12)$$

ここで、Csの場合、 $[Sf_{max}] b_{Cs-Sf}$ に比べ、 $[So_{max}] b_{Cs-So}$ や $[Ss_{max}] b_{Cs-Ss}$ は小さく、また[K⁺]については他の吸着座に比べSf座に対する選択性は大きくない(つまり、吸脱着の平衡定数としての b_{K-So} , b_{K-Ss} , b_{K-Sf} の大きさは極端には異なる。)と考えると、(5)式は次式で近似できる。

$$E_{Cs} = 1000 / (10 + a [Sf_{max}] b_{Cs-Sf} / (b_{K-Sf} [K^+])) \quad (13)$$

ただし、ここでの $[Sf_{max}] b_{Cs-Sf}$ の値は、土壌のみの場合で10000(mL/g)程度であった。ここでは土壌と飛灰を0.5:0.5で混合するので、a=0.5として、

$$E_{Cs} = 1000 / (10 + 5000 / (b_{K-Sf} [K^+])) \quad (14)$$

となる。

模擬飛灰と土壌を混合した場合(続き):

また、Kの固相吸着量[K-S]は、およそ

$$[K-S] = [S_{o_{\max}}] + [S_{s_{\max}}] + [S_{f_{\max}}] \doteq \text{CEC} \quad (15)$$

となる。

よって、CECの値よりも存在するKの量のはるかに大きい場合、 $[K^+]$ の濃度は、ほぼ模擬飛灰中に存在しているKの量で決まる。

土壌1gのCECは0.05 (meq/g)程度、模擬飛灰A 1g中のKの量は1.3 (mmol/g)。

↓

土壌と模擬飛灰Aを1:1で混合した場合、重量固液比1:10での溶出試験における $[K^+]$ の濃度は土壌に吸着するKの量を無視すると、飛灰1gと土壌1gを20mLの水で溶出するので、0.067 (meq/mL)程度。

↓

このときの C_s 溶出率が燃焼した土壌を用いた場合では57%程度であったことから、(14)式は $57 = 1000 / (10 + 5000 / (0.067 b_{K-Sf}))$ となり、 b_{K-Sf} の値は10000 (mL/meq)程度。

↓

このとき(14)式(つまり C_s 溶出率(%))は

$$E_{C_s} = 1000 / (10 + a / [K^+]) \quad (16)$$

模擬飛灰と土壌を混合した場合(続き):

$[Sf_{max}]b_{Cs-Sf}$ の推定値が熱処理した土壌から推定した値なので、500°Cで熱処理した土壌と模擬飛灰AとBとのいくつかの混合率での溶出率を上記の方法で推定した結果を下表に示す。ただし、 $[K^+]$ の値は土壌と模擬飛灰の混合物中のKの量、つまり混合物1gに含まれるKの量から土壌のCEC×混合物1gに含まれる土壌量を引いた値を水10mLに溶かした場合の濃度で推定。

Cs溶出率推定式 $E_{Cs}=1000/(10+a/[K^+])$ での推定値と実測値

	飛灰:土壌	飛灰AでのCs溶出率(%)		飛灰BでのCs溶出率(%)	
		推定値	実測値	推定値	実測値
ケース1	5:5	55.6	57.3	32.9	30.1
ケース2	3:7	33.6	30.6	15.4	12.9
ケース3	1:9	8.6	6.9	1.0	2.9

飛灰Aのケース1から求めた値でも、飛灰Bのケースで良い一致 → 他のイオンの影響小

特にケース3の飛灰Bでは、CECの値に混合物1g中に存在するKの量が近く、「CECの値よりも存在するKの量のはるかに大きい場合、 $[K^+]$ の濃度は、ほぼ模擬飛灰中に存在しているKの量で決まる。」の仮定からのズレが大きい可能性も。

まとめ

K⁺とCs⁺の競争吸着のみを考慮し、他のイオンの存在を無視しても、飛灰と土壌を混合した場合のCsの溶出を溶出率で数%程度以内の誤差で推定できた。

↓

Csの溶出率 E_{Cs} はKの存在量でおおよそ推定可能。 $E_{Cs}=1000/(10+a/[K^+])$ (aは土壌混合率)

↓

今回用いた土壌との1:1の混合(a=0.5)によって、Csの溶出率を1%以下に抑制するためには、 $[K^+]$ を 0.5×10^{-3} (meq/mL)程度に抑える必要があることが、つまり飛灰のK含有量を 1×10^{-2} mmol/g程度に抑える必要。

↓

実際は、この値はCECの値より小さいことから $[K^+]$ の値は含有量のみからは推定できないが、Csの溶出量を抑制するためには、飛灰や焼却灰の洗浄などによって、飛灰中や焼却灰中Kの含有量を減らす必要がある。

なお、Csの溶出時の挙動はSf座の容量を超えるかどうかで大きく変化すると考えられる。今回用いた土壌のSf座容量は0.0002 (meq/g)程度だったので、土壌に安定Csを添加する実験においては、土壌1gに対して添加するCs量は $27 \mu\text{g}$ より十分小さいことが必要。本研究での安定Csの土壌1gへの添加量は $0.5 \mu\text{g}$ であったので、放射性Csを用いた低濃度での実験結果とほぼ同じ結果が得られたと考えられる。

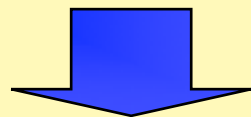
また、今回は土壌にバックグラウンドとして含まれるKやCsの量は考慮していない。これらの値が若干の影響を及ぼした可能性もあるが、推定結果と実測結果との合致度などを見ると、その影響は大きくはなかったと考えられる。

研究目的達成のための各テーマと最終目標2

溶融処理における放射性CsとSrの挙動解析とジオポリマーによる固定化

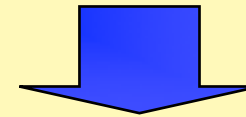
溶融処理における放射性CsとSrの挙動解析

放射性セシウム(Cs)が焼却残渣に含まれ、埋立処分に問題



- 最終処分を考慮した場合、放射性物質の漏えいを避けた安全性の高い処分法として、溶融処理は極めて有効
- 溶融処理におけるCsの挙動は、近年の研究で概ね明らかになってきている。
 - 塩基度の増加→Csの揮散促進
 - 硫酸塩の添加→Csを固定化できる場合がある。
 - 塩素の添加→Csの揮散促進

Srによる汚染も考慮する必要あり
焼却残渣だけでなく、汚染土壌も対象



溶融処理における放射性CsとSrの挙動を実験的に解明する。

- ・スラグと溶融飛灰への分配
- ・添加剤等によりスラグ中に、Csだけではなく、Srを同時に固定化できるか？
- ・減容化効果、エネルギー消費なども考慮。

研究目的達成のための各テーマの内容と目標2(続き)

研究計画と期待される成果

安定性Cs、Srを対象として、マッフル炉・高周波炉(パイロット)を用いた溶融実験
放射性Cs、Srを対象として管状炉を用いた溶融実験
焼却時の分配や溶融でのスラグへ固定化できる条件の探索
温度、塩基度、組成

実用化:

- 放射性物質での確認
- 実灰・汚染土壌を用いた溶融実験

機構説明:

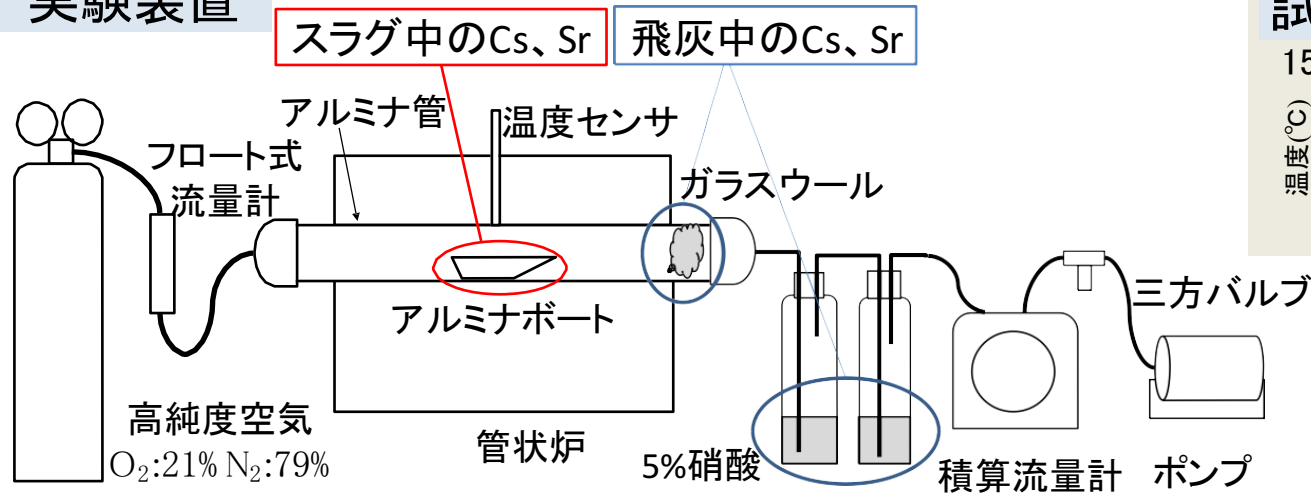
X線分析・熱力学的考察による、スラグ・飛灰中Cs、Srの化学形態推定→分配・固定化メカニズム

対象物の減容化と、CsのみならずSrをスラグ中に固定化できる溶融条件の明確化

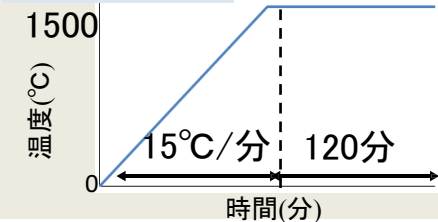


溶融実験方法

実験装置



試験条件



分析方法

安定核種

酸分解 → ICP-MS

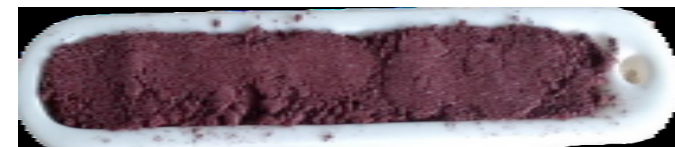
放射性核種

金槌で破碎

→ Ge半導体検出器

管状炉では、放射性核種
マッフル炉では、安定核種
高周波溶融炉はRDF焼却後の灰の溶融

- アルミナボート(相互理化学製作所:SSA-Sボート #5B)に試料6 gを入れ溶融した。管状炉では高純度空気200 mL/分の流通雰囲気、マッフル炉では静止大気雰囲気で行った。
- 高周波溶融炉ではキャニスタに塩基度調整を行った試料を入れ、昇温速度37°C/分、溶融温度1500°C、温度保持時間80分で溶融。



模擬灰組成

g-%	模擬灰					
	都市ごみ	下水汚泥	塩基度0.4	塩基度0.5	低融点基本	高融点基本
SiO ₂	58.9	31.2	50.0	53.3	62.0	9.0
Al ₂ O ₃	15.8	16.3	30.0	26.7	13.0	33.0
CaO	18.5	12.5	20.0	20.0	25.0	58.0
MgO	2.1	2.2	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	4.7	9.5	0.0	0.0	0.0	0.0
P ₂ O ₅	0.0	28.3	0.0	0.0	0.0	0.0

CsおよびSrの添加形態と添加剤

安定核種添加量：Cs、Srで外比0.16%

トレーサー (添加形態)	添加剤	添加剤濃度 (g-%, 外比)	模擬灰		
			都市ごみ模擬灰	下水汚泥模擬灰	塩基度0.4模擬灰
Cs-133 (Cs ₂ CO ₃)	なし	—	○	○	○
	NaCl	5	○	○	○
	Al ₂ (SO ₄) ₃	5	○	○	○
Cs-133 (CsCl) Sr-88 (SrCl ₂)	なし	—	○		
	NaCl	5	○		
	Al ₂ (SO ₄) ₃	5	○		
*Cs-134 (CsCl in 0.1M-HCl) Sr-85 (SrCl ₂ in 0.5M-HCl)	なし	—	○		
	NaCl	5	○		
	Al ₂ (SO ₄) ₃	5	○		

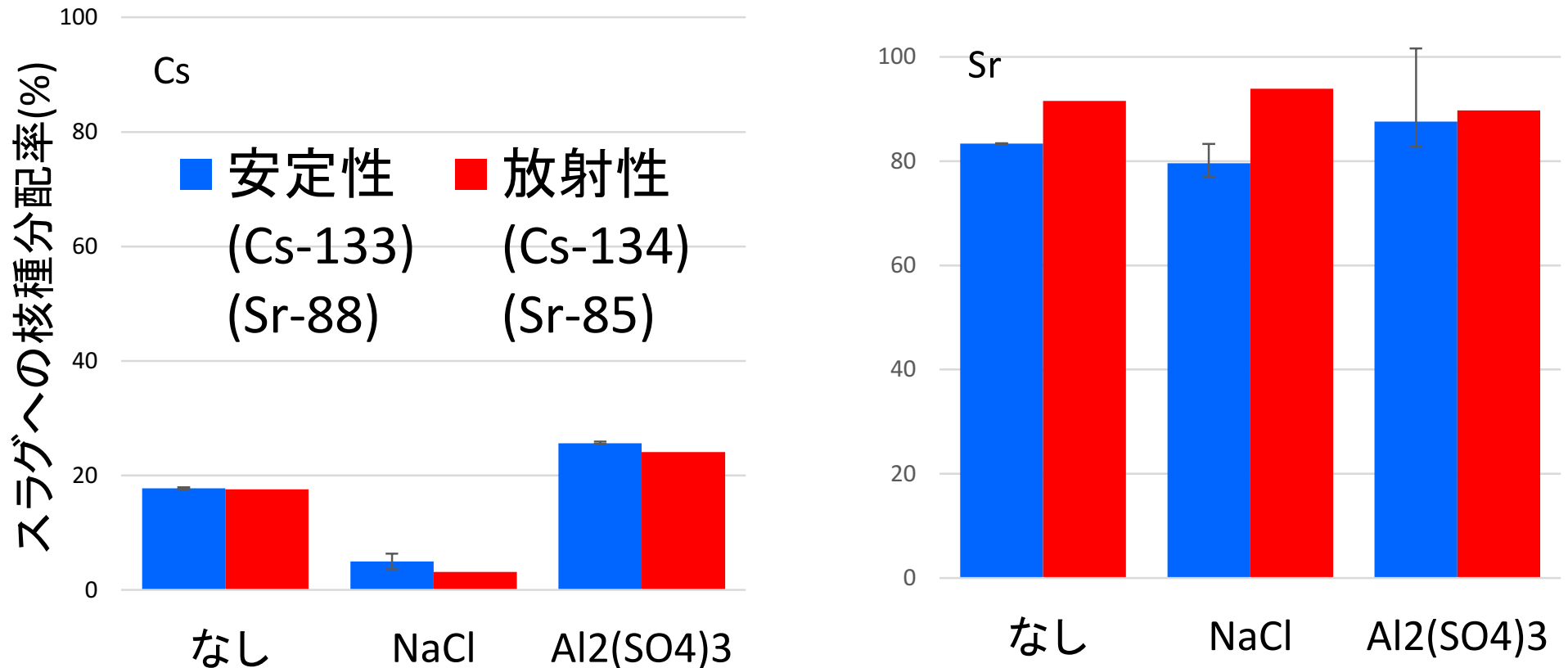
* Cs-134およびSr-85の試料中濃度はそれぞれ 8.5×10^6 Bq/kgおよび 8.6×10^6 Bq/kg

CsおよびSrの添加形態と添加剤

トレーサー (添加形態)	添加剤	添加剤濃度 (g-%, 外比)	模擬灰		
			塩基度0.5模擬灰	低融点基本模擬灰	高融点基本模擬灰
Cs-133 (Cs ₂ CO ₃) Sr-88 (SrCO ₃)	なし	—	○	○	○
	Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O	1	○	P1 ○	○
	バーミキュライト	1	○	V1 ○	○
	Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O	1	○	Cl1P1	
	NaCl	1	○		
	バーミキュライト	1	○	Cl1V1	
	NaCl	1	○		
	Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O	5	○	Cl1P5	
	NaCl	1	○		
バーミキュライト	5	○	Cl1V5		
NaCl	1	○			
Cs-133 (CsCl) Sr-88 (SrCl ₂)	なし	—	○	○	○
	Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O	1	○	○	○
	バーミキュライト	1	○	○	○
**Cs-134 (CsCl in 0.1M-HCl) Sr-85 (SrCl ₂ in 0.5M-HCl)	Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O	1	○		
	バーミキュライト	1	○	○	○
	Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O	5	○		
	NaCl	1	○		
	バーミキュライト	5	○		
	NaCl	1	○		

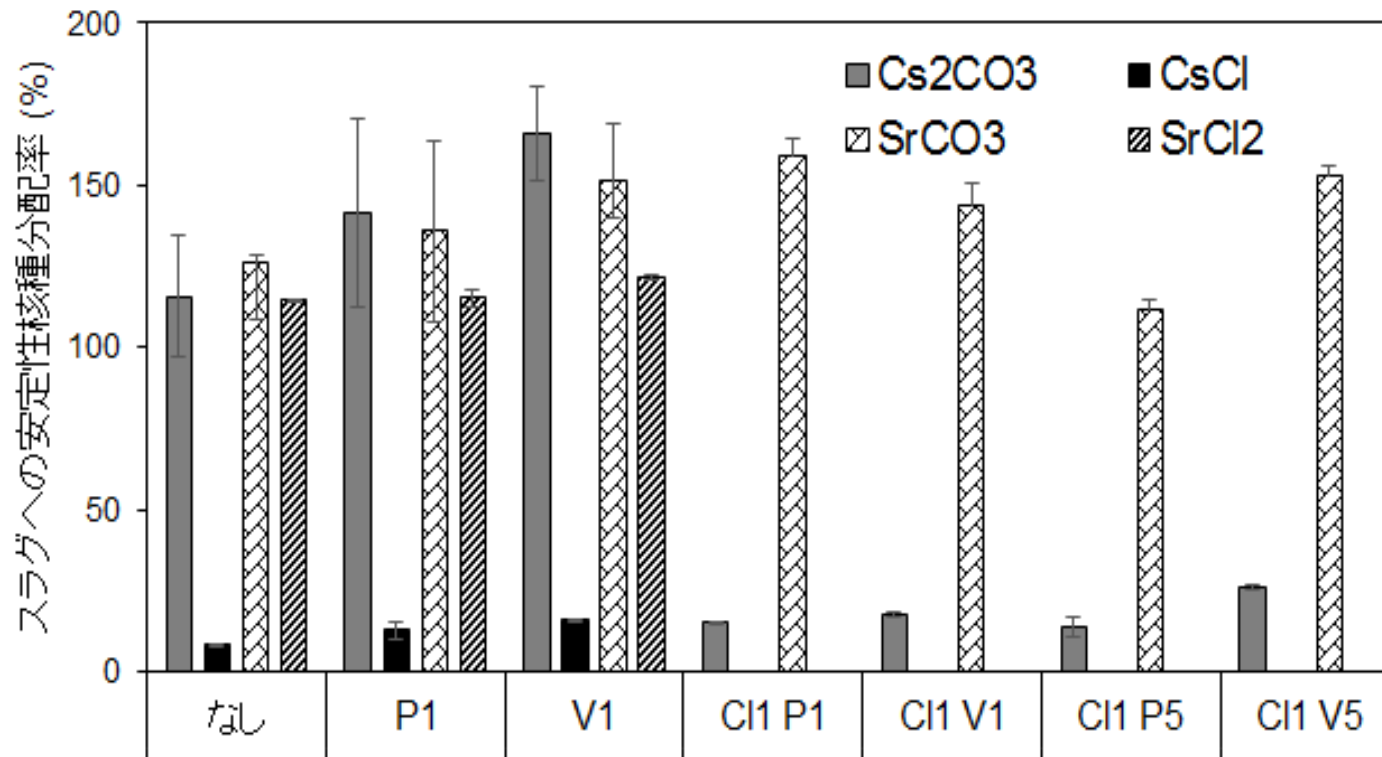
** Cs-134およびSr-85の試料中濃度はそれぞれ8.67×10⁵ Bq/kgおよび8.42×10⁵ Bq/kg

都市ごみ模擬主灰溶融時の 安定核種と放射性核種の違い



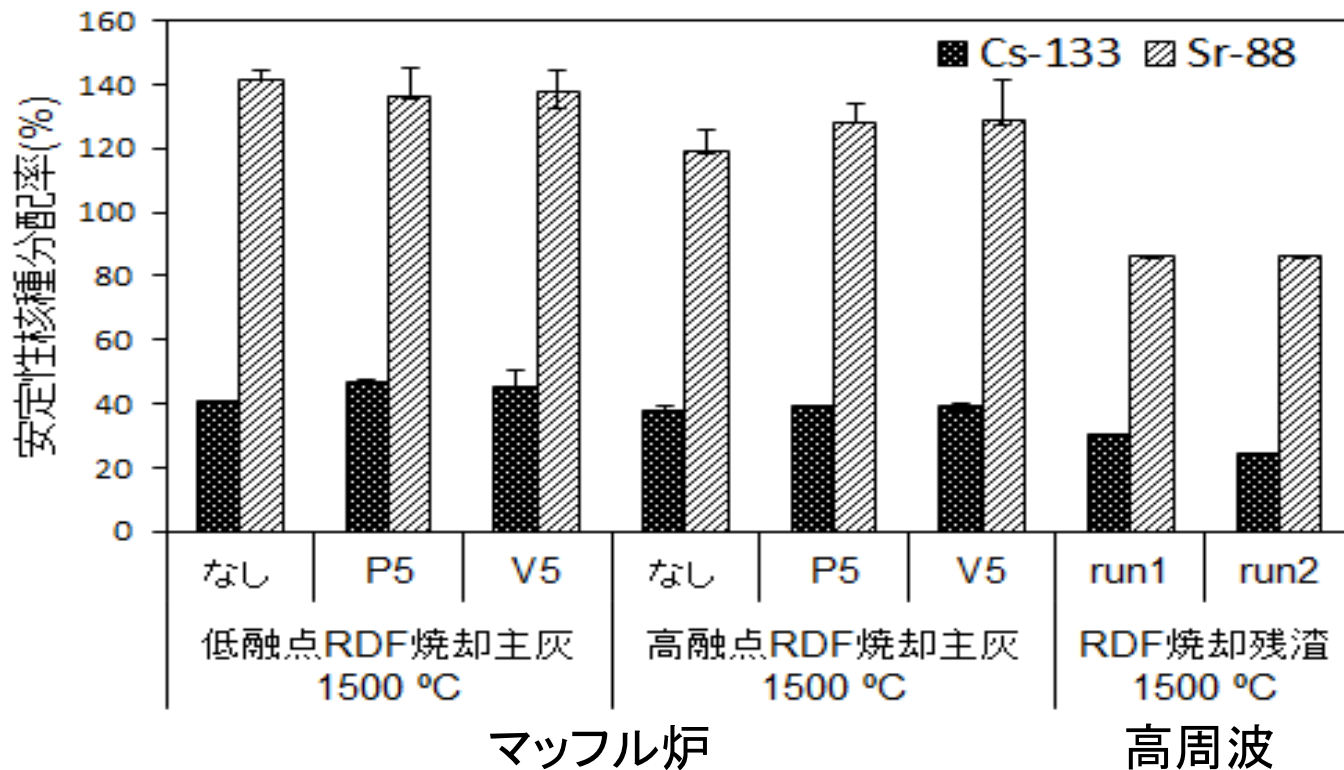
- Csはほとんど大気へ。特にCl添加時は残留が極めて低い。安定性と放射性でほぼ変化なし。
- Srは添加物に関わらずほぼ全量が溶融スラグ中に残留
- 安定SrCl₂(外比Srで0.16%)添加時と結果はほとんど変わらない→濃度依存性はない。
- 溶融時においてSrは、Csと異なり、大部分が揮発せず、溶融スラグ中の放射性Srに留意する必要がある

スラグへの安定核種分配率 (塩基度0.5模擬灰)



- Cs₂CO₃はバーミキュライトおよびNa₄P₂O₇・10H₂O添加によってスラグへのCs分配率が10～25%増加。Na₄P₂O₇・10H₂Oについては、熱力学平衡計算よりスラグの融点が低下。ただし、NaCl添加やCsClとしてCsを添加した条件では、大部分のCsが揮発。熱力学平衡計算によりCsがCsClとして揮発。
- Srのスラグへの分配率は112～159%であり、Clによる揮発効果はなし。熱力学平衡計算によりSrAl₂Si₂O₈のような安定な形態に変化。

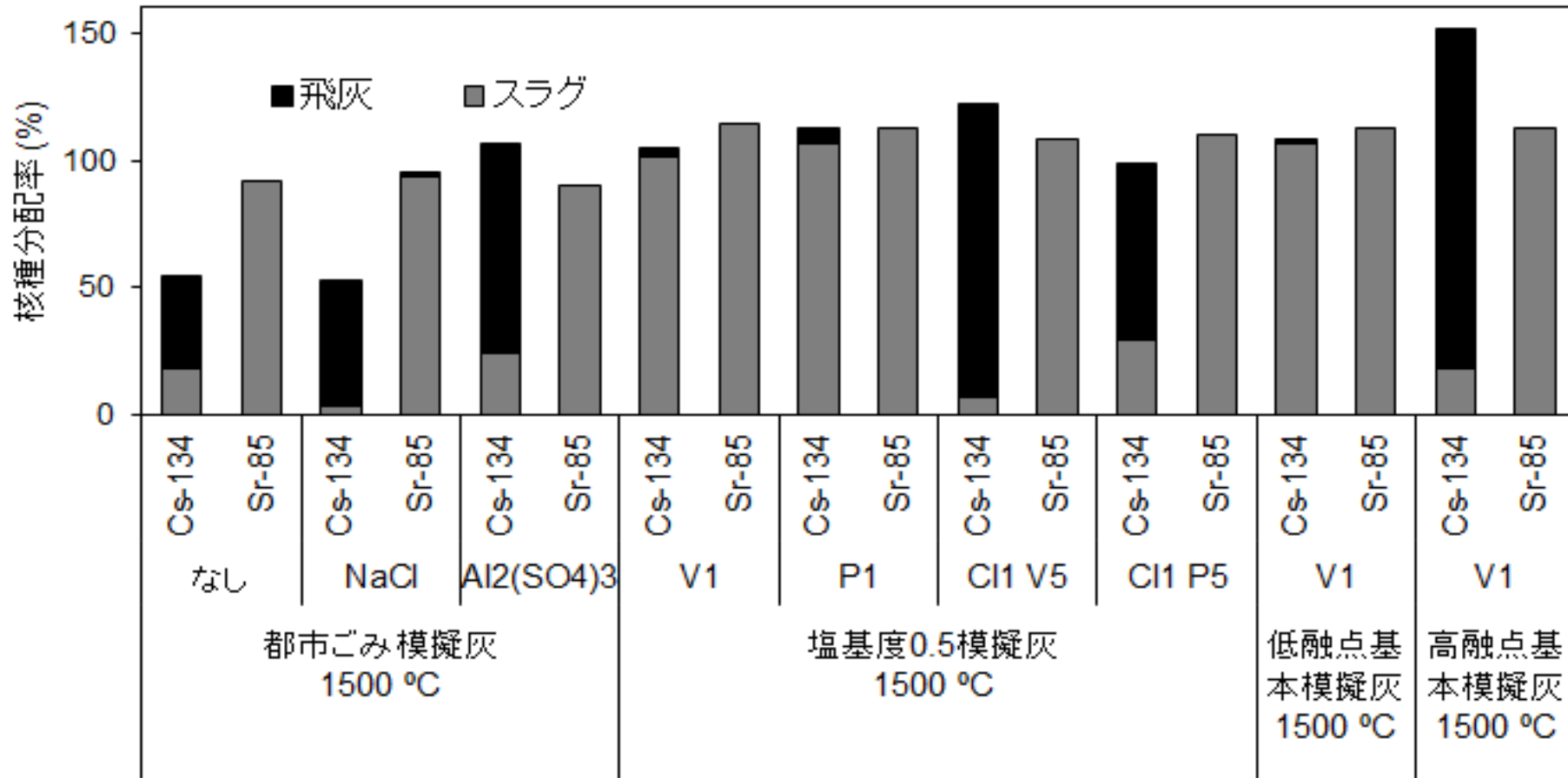
RDF焼却残渣溶融時の 安定Cs及びSrの挙動



- Srのスラグへの分配率は85～141%であり、大部分がスラグに分配される。熱力学平衡計算により $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ といった安定な形態を形成。

- Csについては、マッフル炉で溶融した結果はスラグへのCs分配率が39～47%となり、いずれの条件でも同程度。低融点RDF焼却主灰および高融点RDF焼却主灰はそれぞれ1.4%および1.7%のClを含むが、熱力学平衡計算より主灰中のCsが $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ の形態をとるため、Clによる揮発効果が低減
- 高周波溶融炉で溶融したRDF焼却残渣はスラグへのCs分配率が25～30%となり、マッフル炉の結果に比べ15%程度低い。RDF焼却残渣が主灰だけでなく飛灰も含むため、XRDにより飛灰中から検出されたCsClの揮発によるもの

Cs-134およびSr-85の挙動



- Csについては、多くのケースで収支は104 %～122 %であり、全体としてマスバランスは整合。NaCl添加によりスラグへの分配率が低下する傾向はCs-133と一致したが、バーミキュライト1 %添加および $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 1 %添加の条件では、CsClをHCl水溶液中に溶解させて添加したにも関わらず、ClによるCsの揮発効果は限定的。
- Srについては、90-113%でほぼすべてスラグに固定。

Cs,Srの熱処理時の制御まとめ

①廃棄物中Sr濃度が高い場合

- CsだけでなくSrについても管理が必要と考えられるため、CsとSr両者を安定的に管理する必要がある。Srについては温度・空気比によらずほぼ全量が主灰に分配されるため、700℃で空気比を小さくして焼却することにより、Srとともに約80%のCsを主灰中に残存させることができる。灰溶融時もSrはほぼ全量がスラグに分配されるため、灰の融点を下げて溶融することで、CsとSrをスラグ中に留めて同時に管理することが可能である。

②廃棄物中Sr濃度が低く、Cs濃度が高い場合

- Srの管理は重要ではないため、Csを分離・濃縮することで、通常処分可能な廃棄物と管理の必要な廃棄物とに分離することが必要である。したがって、可燃性廃棄物の900℃での焼却および主灰のNaClを添加あるいは融点を高くした溶融により、それぞれの処理において廃棄物中Csの90%を飛灰に移行させることが可能である。

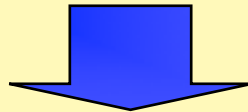
③廃棄物中Sr濃度が低く、Cs濃度も低い場合

- Srの管理は重要ではないため、飛灰へのCsの濃縮を防ぎ、主灰・飛灰ともに通常処分可能な濃度レベルにすることが必要である。したがって、700℃で空気比を小さくして焼却することにより、飛灰へのCs分配率を低下させ、主灰・飛灰ともにCs濃度8,000 Bq/kg以下とし、通常処分することが可能である。

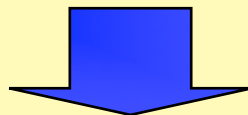
研究目的達成のための各テーマの内容と目標2(続き)

ジオポリマー法の適用について

放射性セシウム(Cs)が焼却残渣に含まれ、埋立処分に問題

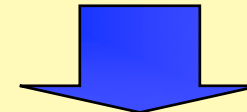


- セメント固化では溶出率は60~90%とあまり不溶化できない
- Csを除去する技術が開発されているが、クリアランス以下にすることは難しい。複雑なプロセスが必要。



単純でCsを不溶化する技術：
ジオポリマー法に注目
(特願:2012-170952)

Srによる汚染も考慮する必要あり



Csだけではなく、Srをジオポリマー法で同時に固定化できるか？

ジオポリマーとは

- ・アルミノケイ酸塩
(メタカオリン、焼却飛灰など)
- ・アルカリ活性剤(水酸化ナトリウム+水ガラスなど)

が反応して生成される固化体

ジオポリマー作成

フィラー

アルミノケイ酸塩

- ・焼成パイロフィライト

焼却飛灰

- ・ごみ焼却飛灰

試薬

- ・CsCl、Sr試薬

+

アルカリ活性剤

NaOH

- ・14M

水ガラス

- ・無希釈、2倍希釈、3倍希釈

水ガラス:NaOH(質量比)=1:1

製法改善

NaOHを加えてから時間を置いてから水ガラスを加える

焼成パイロフィライト…

パイロフィライト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を焼成した無水物($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)

ごみ焼却飛灰…

バグフィルターで捕集され、消石灰を噴霧されていない焼却飛灰

ジオポリマー作成

フィラー

$$Fi(\text{フィラーの割合}) = \frac{\text{フィラーの質量}}{\text{ジオポリマーの質量}} \times 100 (\%)$$

$$FA(\text{フィラー中飛灰割合}) = \frac{\text{飛灰の質量}}{\text{フィラーの質量}} \times 100 (\%)$$

養生条件

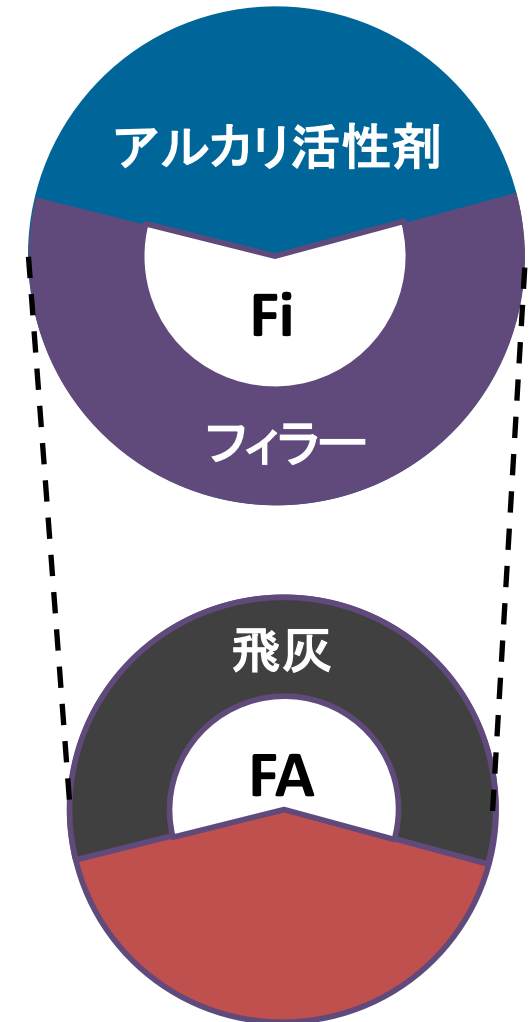
養生温度

室温、60℃、105℃

養生時間

5h、12h、24h

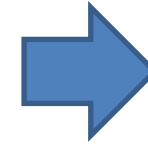
例: Fi60FA60



先行研究ではFi50~70、FA50~70を主な作成条件としており
本研究ではこれらの作成条件をベースとした。

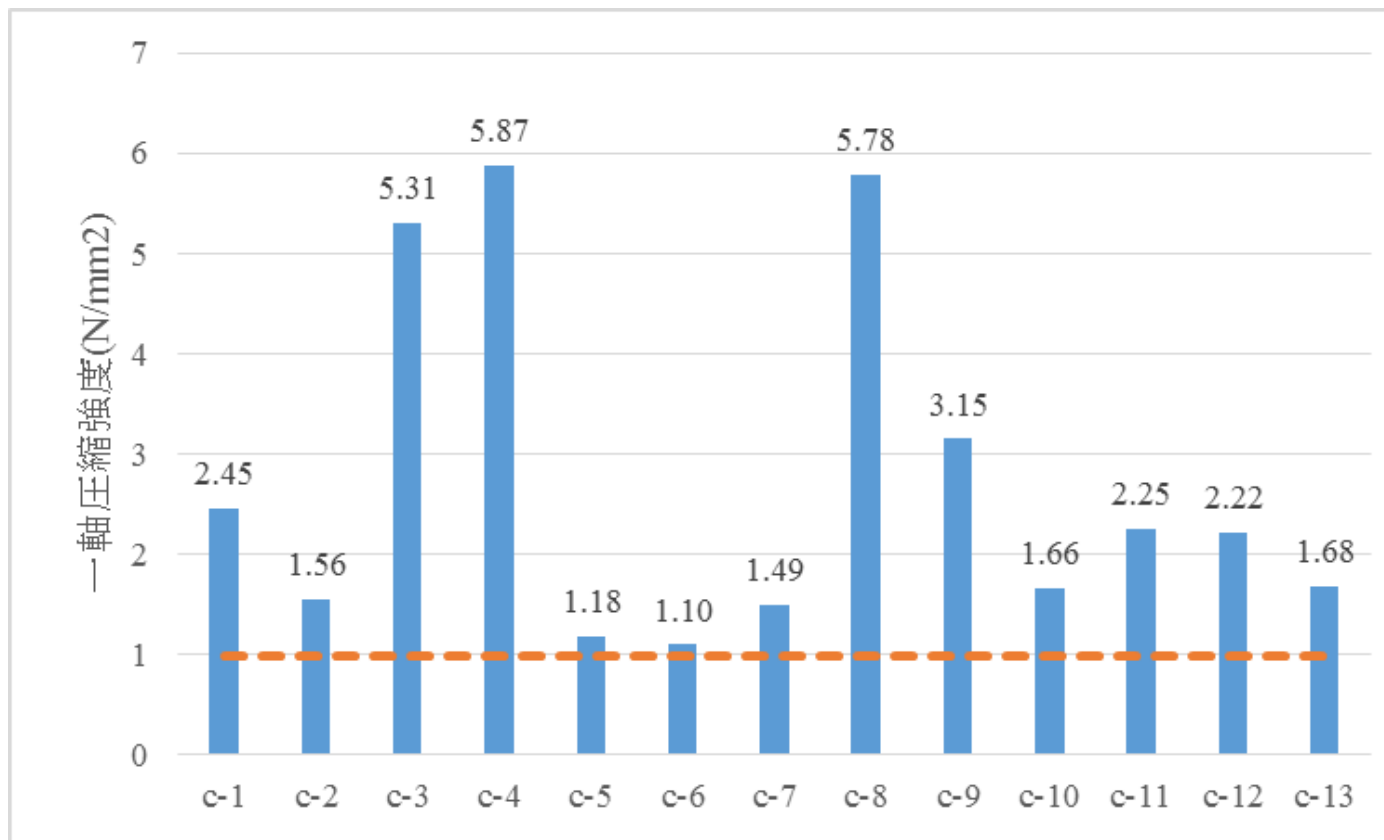
ジオポリマー作成手法の改善

現時点の合成方法でも80%以上の固定化(溶出率が20%以下)が達成されているが、強度が不足する場合がある



製法の見直し

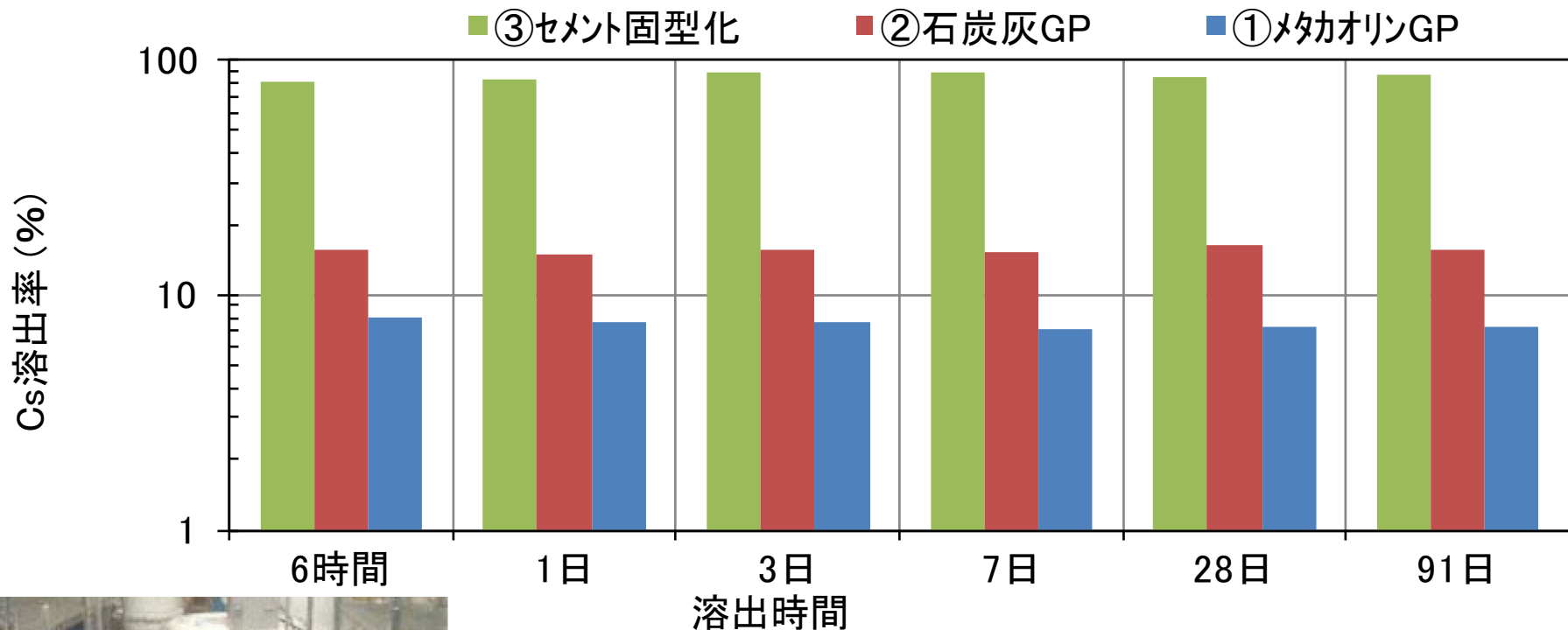
- ・発泡ガスの抑制
- ・水添加量の影響



- 新製法と旧製法で比較した時、新製法でガスを発生しきらせるためには6時間静置すれば十分である
- 一軸圧縮強度もすべて0.98MPaをクリア
- 養生温度105°Cの条件では、Cs溶出率は3.5~8.7%となりかなり低い値となった。新製法と旧製法を比べると、Cs溶出率には差がない。
- X線CT、圧入法でも確認。

長期溶出試験によるセメント固型化物と ジオポリマーとの比較

分析試料：2mm以下粉砕物

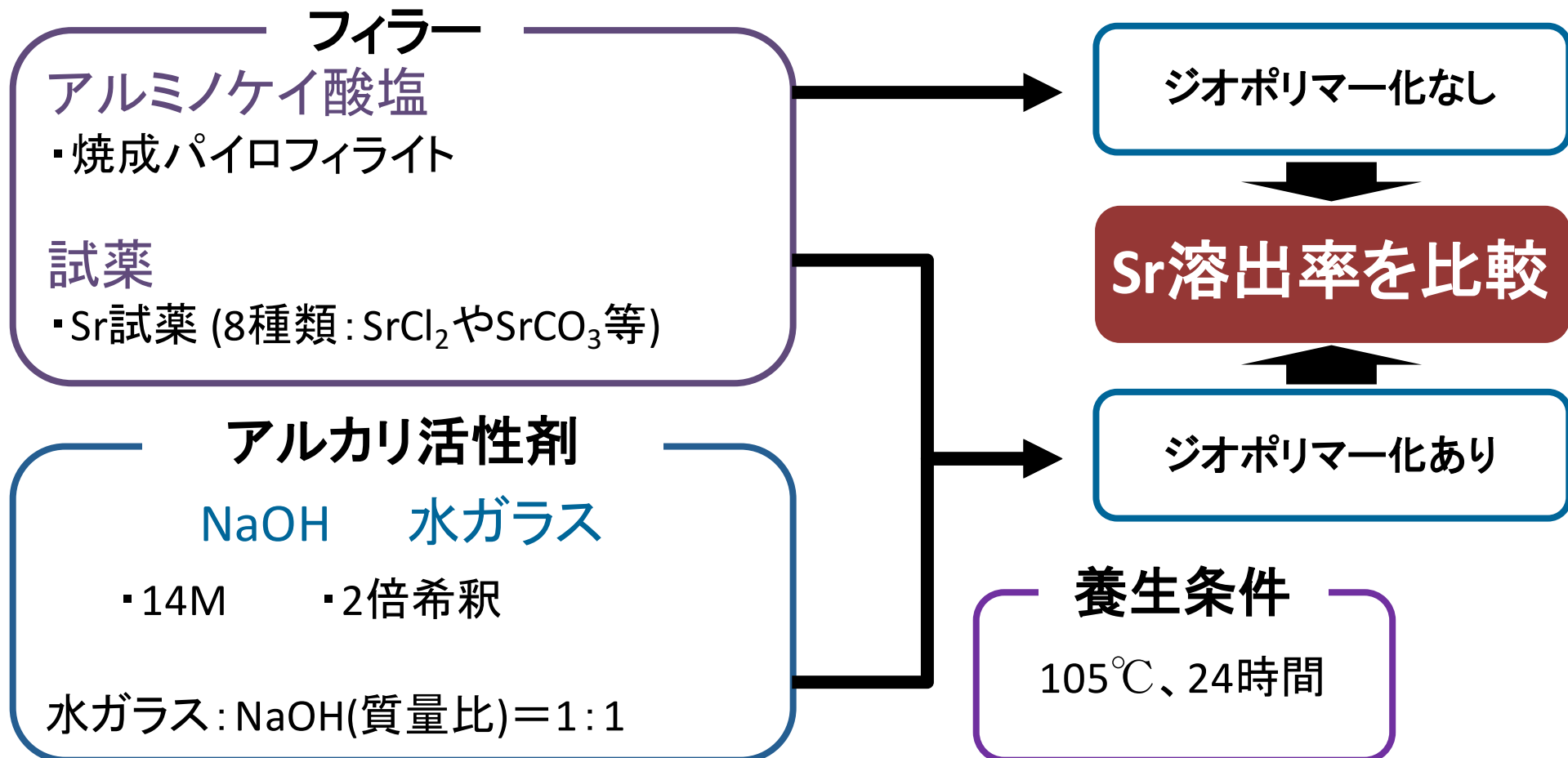


- 環告 46 号法、JIS K 0058に準拠
- セメント固型化：87%溶出、GP：7.5%溶出
- 西松建設との共同研究としても実施

ジオポリマー作成(Sr試薬添加)

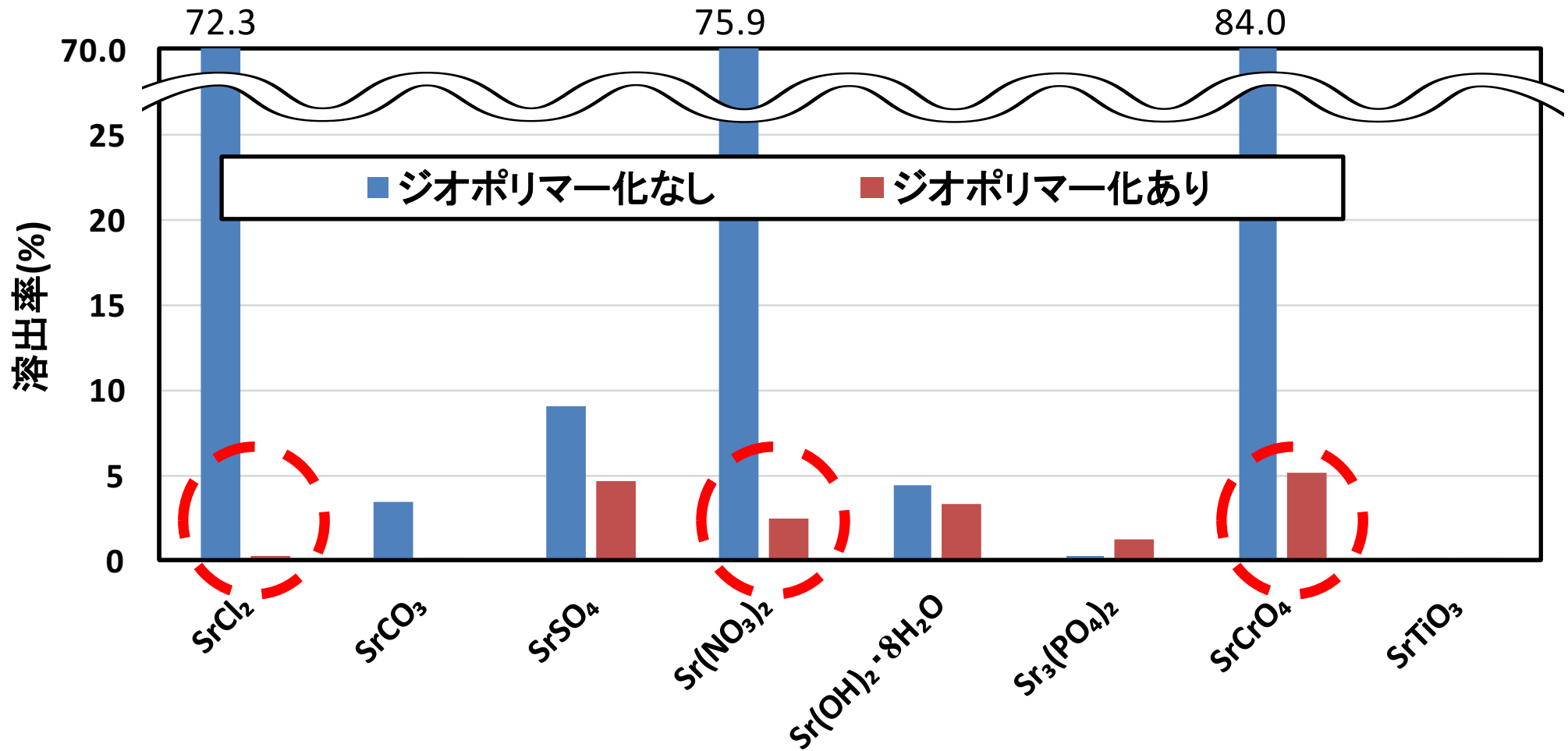
Sr試薬ごとのジオポリマー化による溶出性の変化を観察

作成条件は以下の通り



溶出試験結果(各Sr試薬)

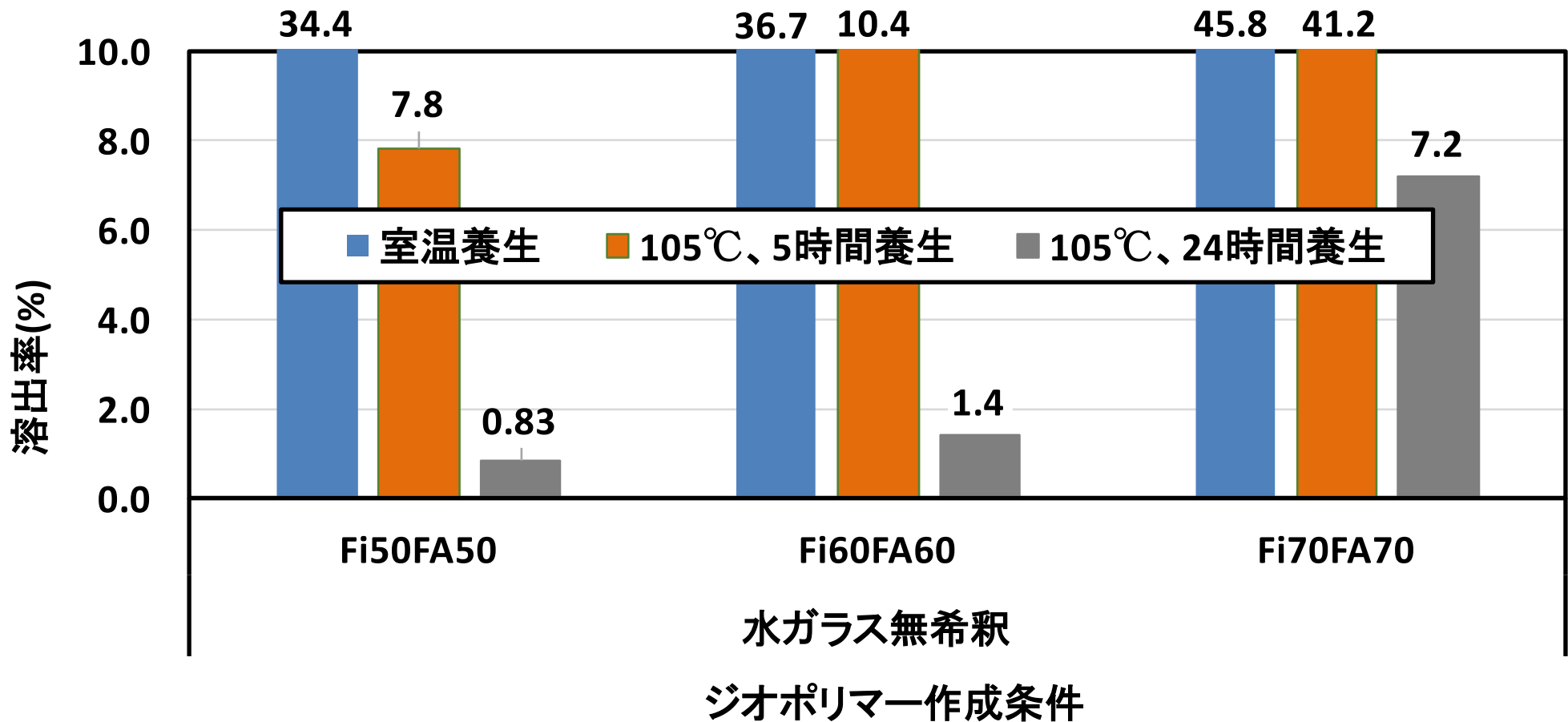
Sr試薬ごとの溶出試験結果



溶解性高いものがジオポリマー化で**不溶化**

溶出試験結果(Cs)

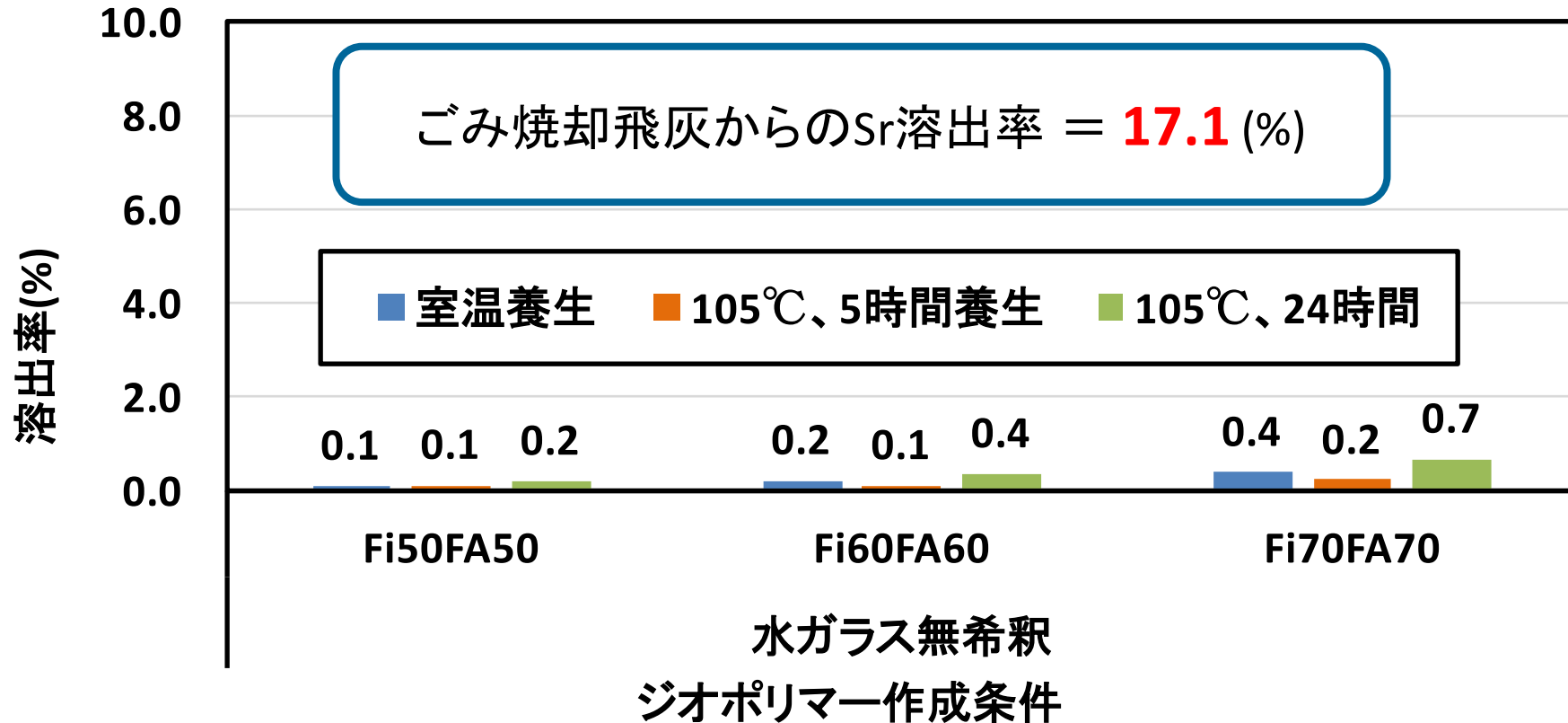
ごみ焼却飛灰使用ジオポリマー溶出試験結果(Cs)



先行研究と同様に、
105°C、24時間養生でCsの溶出は抑えられている

溶出試験結果(Sr)

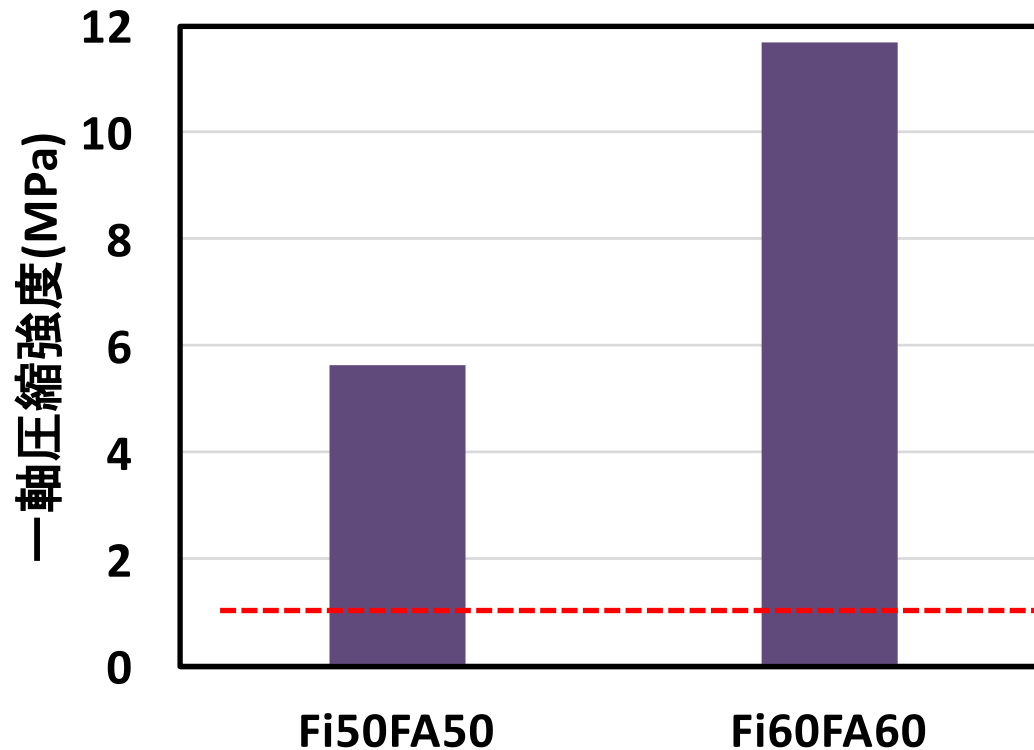
ごみ焼却飛灰使用ジオポリマー溶出試験結果(Sr)



- ・Sr溶出率の範囲は **0.09~2.0%** で不溶化
 - ・養生時間(5、24時間)が上がると、溶出率増加
- ⇒Csとの同時不溶化の観点から、最適条件は

Fi50FA50(水ガラス無希釈、105°C、24時間養生)

強度試験結果



Fi70FA70条件は脆く崩れてしまい、測定できなかった

Fi50FA50とFi60FA60は共に0.98MPa (環告14号基準値)をクリア

溶出試験結果と強度試験結果より、最適条件は
Fi50FA50 (水ガラス無希釈、105°C、24時間養生)

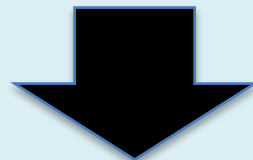
まとめ

ジオポリマー手法の改善

- ・アルカリ刺激剤の添加手順の変更により、強度は0.98MPa以上の固化体を作成可能
- ・セメント固型化物に比べて、Csはジオポリマーで極めて安定であることを確認。

SrとCsの同時固定化

- ・溶解性の高いSr化合物はジオポリマー化により**不溶化**
- ・Csとの同時不溶化の観点から、
Fi50FA50(水ガラス無希釈、105°C、24時間養生)が最適条件
- ・添加したSrCl₂のCl⁻は電離し、**ソーダライト(Na₄Al₃(SiO₄)₃Cl)**を形成
⇒ジオポリマー化によってSrはSrCl₂から**変化**
- ・Sr化合物は**非晶質状態**で存在



ジオポリマー手法により飛灰中Cs及びSrを同時に不溶化し、固定化できることが確認できた。