

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

放射性CsやSrで汚染された廃棄物の中間貯蔵と最終処分のための安定化技術
に関する研究

(1-1702)

平成29年度～令和元年度

Study on Stabilization Technique of Wastes Polluted with Radioactive Cs and Sr for Interim
Storage and Final Disposal

〈研究代表機関〉

京都大学

令和2年5月

目次

I. 成果の概要	• • • • •	1
1. はじめに		
2. 研究開発目的		
3. 研究開発の方法		
4. 結果及び考察		
5. 本研究により得られた主な成果		
6. 研究成果の主な発表状況		
7. 研究者略歴		
II. 成果の詳細	• • • • •	15
II-1 放射性CsやSrで汚染された廃棄物の中間貯蔵と最終処分のための安定化技術に関する研究 (京都大学)		
要旨		
1. はじめに		
2. 研究開発目的		
3. 研究開発方法		
4. 結果及び考察		
5. 本研究により得られた成果		
6. 国際共同研究等の状況		
7. 研究成果の発表状況		
8. 引用文献		
III. 英文Abstract	• • • • •	48

I. 成果の概要

課題名 1-1702 放射性CsやSrで汚染された廃棄物の中間貯蔵と最終処分のための安定化技術に関する研究

課題代表者名 米田 稔 (京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻教授)

研究実施期間 平成29～令和元年度

研究経費(累計額) 98,276千円
(29年度:33,314千円、30年度31,648千円、令和元年度:33,314千円)

本研究のキーワード 廃棄物、ジオポリマー、土壌、Cs、Sr

研究体制

- (1) 放射性CsやSrで汚染された廃棄物の中間貯蔵と最終処分のための安定化技術に関する研究
(京都大学)

1. はじめに

福島第一原発事故に起因する放射能で汚染された廃棄物は、仮設焼却施設での焼却が行われつつあるが、いまだ最終処分までの道筋が見えない状況が続いている。熱処理などで減容化した廃棄物を処分する場合、有害物質の溶出抑制のためにセメント固化が使われることが多いが、セメント固化では飛灰などからの放射性Csの溶出が十分抑制できないことが明らかになりつつあり、また、セメント中の自由水が放射線エネルギーを吸収して水素を発生することも懸念されている。このため、安価かつ大量処分が可能なセメント固化に替わり得る安定化手法が求められているが、このための研究の多くは、放射性物質による汚染としては非現実的な高濃度での安定同位体を用いた実験に基づいており、これら核種の挙動の濃度依存性が懸念されている。また、今回の事故では幸いにして放出量が少なかった放射性Srについても、今後、近隣諸国を含め同様な事故があった場合の対策を考える上では検討が必要である。

これら核種の廃棄物中での挙動については、いまだ国際的な知見は十分に集積されていない。本研究で求めるデータは、今後、これら核種で汚染された廃棄物の処分政策を進めて行く上で必須の情報であり、放射性物質による環境汚染対策にとって、国際的標準データとして採用されていく発展性を有している。また、これらの知見は今後の福島の再生を加速させるためにも不可欠なものであり、研究の緊急性も高く、その社会・経済的意義は極めて大きい。本研究では、このような背景の下、広領域環境汚染物質としての放射性CsおよびSrで汚染された廃棄物の安全性の高い処分法を、実際に放射性核種を用いた実験も行うことで提案する。

2. 研究開発目的

放射性CsおよびSrで汚染された廃棄物を焼却処分した場合に、廃棄物の性状によって、これら核種の溶出特性がどのように変化するかを明らかにし、その溶出を十分なレベルで抑制する方法を提案する。この目標を達成するために主に処分対象物の濃度に応じて、以下の方法を検討した。

1) 比較的低濃度の廃棄物の処分方法の開発: これまでの研究によって、土壌にはCsを吸着する主に3種類のサイトが存在し、Srの場合には2種類のサイトが存在することがわかってきた。これらの吸着サイトはそれぞれ異なった吸着イオンの選択特性を有し、これら各吸着サイトの量と、共存イオンの種類と量を知ることによって、除染廃棄物のような土壌と廃棄物との混合物、あるいはその焼却物からのCsやSrの溶出量がほぼ推定できることが明らかになりつつある。本研究ではこのような吸着を決定する各種パラメータの値を簡単に求める方法を開発するとともに、これら様々な性状の廃棄物や熱処理物を混合する

ことで、安価かつ大量に放射性物質の溶出量をコントロールする方法を提案し、比較的低濃度の廃棄物の安定処理方法確立に貢献することを目的とした。

2) 比較的高濃度の廃棄物の処分方法の開発：中間貯蔵所における減容化施設では、放射能で汚染された廃棄物のさらなる減量化がなされる。その結果、比較的高濃度の放射性物質と塩類を含む熱処理飛灰が排出される。通常の飛灰などの安定固化方法としてはセメント固化が行われるが、セメント固化では放射性Csの十分な溶出抑制ができない。したがって、さらに高濃度の放射性物質を含む飛灰に対応できる固化法が求められている。これまで都市ごみ焼却飛灰をベースにしたジオポリマー固化法が検討されてきた^{1),2)}。本研究では可溶性の高い熱処理飛灰中Cs及びSrの固定化に対してジオポリマー法を確立し、実飛灰処理プロセスに適用可能かを検討することを目的とした。

3. 研究開発の方法

1) 比較的低濃度の廃棄物の処分方法の開発

中間貯蔵あるいは最終処分方法を検討する大量かつ比較的低濃度の廃棄物として、土壌粒子が混入した焼却灰などを対象として考える。このような廃棄物の処分方法としては、そのまま埋め立てるか、灰洗浄などを行い、放射性Csなどを分離して一般の埋立処分場に処分できる割合やリサイクルできる割合を増やし、減容化を行う方法が予想される。このような方法を検討する上で、環境庁告示46号の重金属類に関する溶出試験（以下、46号試験と記す。）を行った場合の溶出率や、洗浄処理を行った場合の溶出率（洗浄率）を求める必要がある。このような土壌混入廃棄物からの溶出率を推定する理論式として、Langmuir型の競争吸着式の適用を考えた。土壌粒子が混入した廃棄物を焼却処分した場合、CsやSrを吸着する吸着座が一般廃棄物の焼却灰成分よりも土壌粒子の方にはるかに多いと仮定し、また、土壌粒子での吸着座としては主に、水酸基やカルボキシル基に起因するpH依存性のイオン交換基への吸着（So型吸着）、粘土鉱物の構造に由来するpHに依存しないイオン交換基への吸着（Ss型吸着）、そしてCsを特異的に吸着するフレイドエッジサイトへの吸着（Sf型吸着）の3種類が存在するとする。今、土壌からのCsおよびSrの溶出濃度は次に示すLangmuir型の競争吸着式で表されると考える。

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

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

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

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

$$[Sr-S] = [Sr-So] + [Sr-Ss] \quad (5)$$

$$[Sr-So] = [So_{max}] b_{Sr-So} [Sr^{2+}] / (1 + \sum_i b_{i-So} [M_i]) \quad (6)$$

$$[Sr-Ss] = [Ss_{max}] b_{Sr-Ss} [Sr^{2+}] / (1 + \sum_i b_{i-Ss} [M_i]) \quad (7)$$

ここで、

$[Cs^+]$, $[Sr^{2+}]$: 放射性Cs⁺とSr²⁺の溶液中濃度 (meq/mL) 、 $[M_i]$: 陽イオンiの溶液中濃度 (meq/mL)

$[Cs-S]$: 放射性Cs土壌固相吸着量、

$[Cs-So]$, $[Cs-Ss]$, $[Cs-Sf]$: So型、Ss型、Sf型吸着座への放射性Cs吸着量 (meq/g) 、

$[Sr-S]$: 放射性Sr土壌固相吸着量、

$[Sr-So]$, $[Sr-Ss]$: So型、Ss型吸着座への放射性Sr吸着量 (meq/g) 、

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

本研究ではまず(1)～(7)式に基づいて、キャリアフリー（安定同位体を含まない放射性物質）のCs-134とγ核種であるSr-85を用いた、極めて低濃度での吸着、溶出実験から、これらの安定同位体を用いた高濃度での吸着、溶出実験での傾向を理論的に推定するとともに、実際に46号試験を実施し、その濃度依存性と土壌などの基本特性との関係を理論的に検討した。さらに土壌混入焼却灰などからのCsやSrの溶出率を表す近似式を求めるとともに、それら近似式を支配するパラメータを可搬型蛍光X線分析装置を用いて、現場にて簡便に測定する方法の妥当性を模擬汚染土壌を用いた溶出実験を行うことで明らか

にし、開発した簡便測定法を用いて、埋立対象物の混合により、全体としての溶出量を最少にする最適化手法について検討した。さらに、再資源化率を上げるために、汚染土壌を湿式分級処理する場合に、洗浄液中アンモニウムイオン濃度を上げた場合の効果を定量的に推定する理論式をLangmuir型の競争吸着式に基づいて求め、再資源化計画の最適化において、この理論式を用いることの有効性と限界について検討した。ここでアンモニウムイオンによる洗浄方法を採用したのは、アンモニアストリッピング法により、分級後の溶液のアンモニウムイオン濃度を容易に下げることができ、分級後の水処理において、2次廃棄物をほとんど出さない可能性があるためである。

2) 比較的高濃度の廃棄物の処分方法の開発

本研究を実施するにあたり、比較的高濃度の廃棄物の処分方法開発に関しては、図3-1に示すように3つのパートに分けて実施した。焼成飛灰、熔融飛灰は中間貯蔵所での減容化施設を想定した廃棄物をパイロットプラントで熱処理した実際に近いサンプルを用いた。

まず、安定Csが含まれている焼成飛灰及び熔融飛灰のジオポリマー固化条件の検討及びCs固定化機構の解明である。ここでは、まず、適したアルミノケイ酸塩の選択（カオリン4種、メタカオリン（すでにカオリ

ナイトを加熱したもの）2種）、配合条件（焼成飛灰・熔融飛灰、アルミノケイ酸塩、水酸化ナトリウム溶液、水ガラス）、養生条件（温度、時間）を実験的に検討し、生成物に対してX線回折分析、X線吸収微細構造分析や核磁気共鳴分析によるCsの固定状態を明らかにした。さらに、この固定状態に至るまでのプロセスの確認として、ジオポリマー生成時のCsの吸着による固定について調べた。

次に、安定Csの最適固定化条件でSrも同時に固定化されるか、また放射性Cs、Srも安定Csと同様の挙動を示すかを調べるため、放射性同位元素Cs-134とSr-85を使用した実験を行った。

最後に、ジオポリマー固化が中間貯蔵所における実飛灰処理に適用可能かについて検討するため、スケールアップを意識した中規模試験、また、国立環境研究所グループから提案されているフロー³⁾をベースにジオポリマー固化の実用可能性について他の直接セメント固化、飛灰洗浄・濃縮吸着・固化処理とともに検討した。

4. 結果及び考察

1) 比較的低濃度の廃棄物の処分方法の開発

1-1) 溶出試験におけるCsやSr添加量の影響（濃度依存性）について

CsやSrの溶出率にCsやSrの濃度依存性があるとすると、それは(1)～(7)式が成立しなくなる時であり、これはまず、固相と液相に存在するCsやSrの総量がどれかの吸着座の陽イオン最大吸着総量に近づいた場合と推定できる。逆に言うと、一般にCsに関する吸着座としては、Sf型吸着座の量が最も小さいことから、Csの場合には、存在するCsの総量がSf型吸着座の総量よりも十分に小さい場合は、(1)～(7)式が成立し、土壌からの溶出率を求める実験においては、最初に添加するCsの量に実験結果が依存しなくなると期待できる。図4-1は岩手大学演習林から採取した森林土壌（以下、土壌Aと記載）にCsを添加し、熱処理した土壌からのCs溶出率を、溶出試験のために微量な放射性Cs（添加量は放射性Cs-134で0.0194(p mol/g)）を添加した場合と、その 10^5 倍程度の量（添加量は安定Cs-133で3.76(n mol/g)）の安定Csを添加した場合で比較したものである。

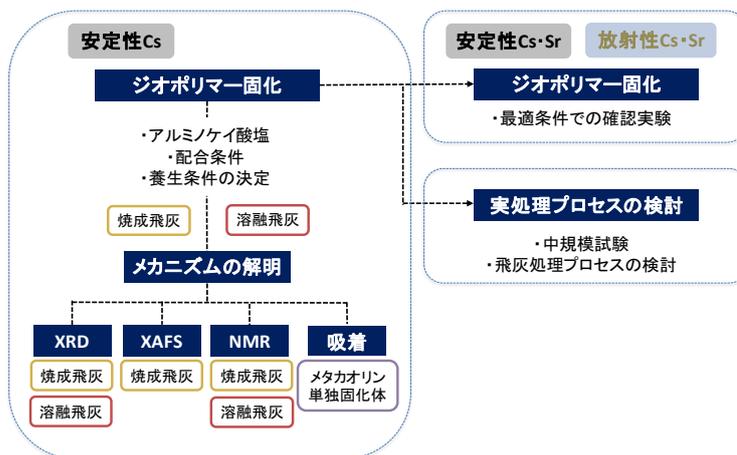


図3-1 比較的高濃度の廃棄物処分方法の開発研究の進め方

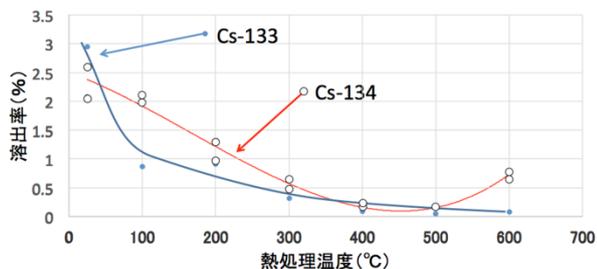


図4-1 Cs-133とCs-134での熱処理温度と溶出率

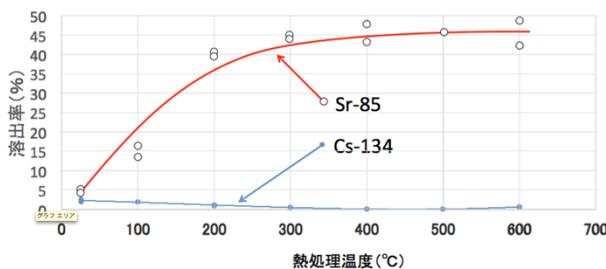


図4-2 Cs-134とSr-85での熱処理温度と溶出率

図4-1より、最初に土壌に添加するCsの量が 10^5 倍異なっても、Cs溶出率の土壌の熱処理温度による変化は小さい。本実験で用いた土壌のフレイドエッジサイト容量は $0.2 (\mu \text{ mol/g})$ 程度と推定されることから、図4-1の実験で添加したCs-133の量 $3.76 (\text{nmol/g})$ は2オーダーほど小さいく、図4-1に示すように、溶出率の値が添加したCs量に依存しなかったものと考えられる。

また、Srについては(6)，(7)式より $[S_{o_{\text{max}}}] + [S_{s_{\text{max}}}]$ の値に比べ、添加するSrの量が十分に小さければ、溶出率の値が添加するSr量に依存しないと考えられる。ここで、 $[S_{o_{\text{max}}}] + [S_{s_{\text{max}}}]$ の値は、おおよそ陽イオンの最大吸着量であるCECに等しいと考えられることから、溶出試験のために新たに土壌などに添加するSrの量がCECの値に比べて十分に小さければ、(5)～(7)式が成立し、溶出率は新たに添加するSrの量に依存しなくなることが期待できる。図4-2に現実的な放射能汚染濃度である $125,000 \text{ Bq/kg}$ のCs-134とSr-85を土壌Aに添加後、熱処理して溶出試験を行った場合の熱処理温度による溶出率の変化を示す。 500°C 程度で熱処理した土壌Aでは、CECの測定値が $0.05 (\text{meq/g})$ 程度であったことから添加するSrの量としては、土壌 1g 当たり $0.025 (\text{mmol})$ より2，3オーダー少ない値であれば、Sr-85を用いた極微量での溶出実験を行わずとも、Srの溶出特性に関する実験を行えることが期待できる。

1-2) 溶出率の理論式の導出と有効性の検討

表4-1に示す模擬飛灰Aに土壌Aを混合して、放射性Csの溶出量を抑制することを考える。(1)～(4)式において放射性Csの土壌への吸着量 $[C_s-S]$ は、ほとんどがSf型吸着座への吸着量 $[C_s-S_f] = [S_{f_{\text{max}}}] b_{c_s-s_f} [C_s^+] / (1 + \sum_i b_{i-s_f} [M_i])$ であるとする。このフレイドエッジサイトへのCsの吸着において、競争吸着関係にあるのは、 K^+ や NH_4^+ など限られた陽イオンのみであることが知られている³⁾。模擬飛灰Aの場合、飛灰 1g には 1.34 mmol のKが存在して

表4-1 模擬飛灰Aの組成

成分	含有率(%)
活性炭	3.0
塩化カリウム	10.0
二酸化ケイ素	86.8
金属化合物	0.2

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Aの陽イオン交換容量(CEC)の実測値である $0.05 (\text{meq/g})$ の30倍近いKが存在することになり、Kイオン濃度 $[K^+] (\text{meq/mL})$ の値はCsイオン濃度 $[C_s^+] (\text{meq/mL})$ の値に比べ、圧倒的に大きくなる。土壌と飛灰を $a:1-a (0 \leq a \leq 1)$ で混合する場合、飛灰へのCsの吸着量を無視すると各吸着座の最大吸着量は a 倍となるから、 $[C_s-S]$ は、ほとんどがSf型吸着座への吸着であるとし、 $[K^+]$ の値が十分大きい場合、固液比Rの溶出試験におけるCsの溶出率 $E_{C_s} (\%)$ は次式で近似できる。

$$E_{C_s} = 100 / (1 + (a/R)RIP/[K^+]) \quad (8)$$

ここでRIPはフレイドエッジサイト容量とフレイドエッジへの吸着における Cs^+ の K^+ に対する選択係数の積で定義される土壌固有の値である。よって、土壌のRIPの値が既知であるとき、Csの存在量がフレイドエッジサイト容量よりも十分に小さい場合には、 $a/[K^+]$ の値を求めればCsの溶出率は(8)式で推定できる。さらに、Kの固相吸着量 $[K-S]$ の最大値は、おおよそCECとなるから、溶液も含めた単位土壌量当たり存在するKの量がCECの値よりもはるかに大きい場合には、土壌への吸着によって $[K^+]$ の値があまり変化せず、 $[K^+]$ の値は実測せずともほぼ模擬飛灰中に存在しているKの量から計算で求めることができる。本研究で使用した土壌では、実験結果から $RIP=1.0 (\text{mmol/g})$ 程度となることが推定できたことから、こ

のRIPの値を(8)式に代入すると、土壌と模擬飛灰Aの任意混合比での46号試験溶出率の推定式が次式として求まる。

$$E_{Cs}=100/(1+(a/10)/[K^+]) \quad (\%) \quad (9)$$

土壌と模擬飛灰の混合比aの値を変えた場合のCs溶出試験を行い、(9)式はCs溶出率の比較的良い推定結果を与えることわかっている。

1-3) 放射性Csで汚染された土壌混入焼却灰を埋立処分する場合の安定化手法

土壌が混入した飛灰や焼却灰からのCs溶出率を推定する(9)式において、実際に土壌の質量割合(質量混入率)や溶出試験を行った場合の $[K^+]$ の値を、現場にて、例えば焼却灰などを保管しているフレコンバッグ毎に求めることには多大な労力が必要となると考えられる。このため、より実用的に個々のサンプルからのCs溶出量を推定するためには、(9)式において、RIPの値としては、除染を行った地域の代表的な表層土壌を焼却した場合の値を代入すればよいので、個々のサンプルにおいてまったく適当な代表値が存在しないのはaと $[K^+]$ の値である。(9)式においてaと $[K^+]$ の値は個々に求まらなくても、それらの比 $a/[K^+]=G(\text{mL/meq})$ が求まれば良い。なお、 $[K^+]$ の場合はほぼ、 $G(\text{mL/m eq})=G(\text{mL/m mol})$ である。

土壌固相に存在するSiの質量存在割合が一定値 r_{Si} であるとする、土壌と焼却灰などの混合物(sample) 1(g)中に存在するSi量 m_{Si} (g/g-sample)は、焼却灰中のSi存在量を無視すると、

$$m_{Si} = ar_{Si}(\text{g/g-sample}) \quad (10)$$

となる。一方、 $[K^+]$ (meq/mL) = $[K^+]$ (m mol/mL) の値は、土壌と焼却灰などの混合物1(g)中に、その混合物のCECよりも十分多量に交換性Kが存在する場合、CECに吸着している交換性Kの量がほぼCECで近似できるとすると、 K^+ は一価のイオンだから土壌と焼却灰などの混合物1(g)中に存在する交換性のKの量 m_{K-ex} (g/g-sample)から $[CEC]M_K/1000$ (g/g-sample)を引いた値をKの原子量 M_K とR (mL)で割れば $[K^+]$ のおおよその推定値が得られる。つまり、

$$[K^+] = 1000m_{K-ex}/(M_K R) - [CEC]/(1000R) \quad (\text{m eq/mL}) \quad (11)$$

今、可搬型蛍光X線分析装置を用いて、KとSiの質量存在比 $[K/Si]$ 比 = m_K/m_{Si} が測定できるとする。ただし、

$$m_K = m_{K-ex} + m_{K-st} \quad (12)$$

ここで、 m_K (g/g-sample)は混合物1(g)中に存在する全K量、 m_{K-st} (g/g-sample)は混合物1(g)中に存在する土壌固相の基本構造に含まれる非交換性のK量であり、土壌固相中の非交換性のKの質量存在割合を r_K とすると、

$$m_{K-st} = ar_K \quad (13)$$

となる。よって、これらの関係と、土壌と焼却灰などの混合物のCECが、ほぼ土壌の $CEC = [CEC]_{soil}$ のみによって決まるとすると、次式の関係が得られる。

$$a/[K^+] = R / \{1000r_{Si}([K/Si] - r_K/r_{Si})/M_K - [CEC]_{soil}\} \quad (14)$$

よって、土壌粒子中のSiの存在比 r_{Si} および土壌固相中の非交換性Kの質量存在割合 r_K 、土壌のCECをあらかじめ求めておけば、可搬型蛍光X線分析装置で $[K/Si]$ 比を測定すれば、(14)式で $a/[K^+]$ の値を求め、(9)式からCs溶出量を推定できることになる。実験から $a=1$ の場合、(14)式から $[K^+]$ の値を推定することの妥当性は明らかとなっており、aの値が大きい場合は(9)式と(14)式からCsの溶出率の推定が可能と考えられる。

現在、除染廃棄物の熱処理物などを埋め立てる際、固液比1:10での水による溶出試験において、溶出液の濃度が150Bq/Lを超える場合は、セメント固化などの方法をとって、溶出率を低減化することが求められる⁴⁾。本研究ではフレコンバッグなどに詰められた埋立対象物質を混合すること、あるいは埋立対象物質に土壌を混合することによって、セメント固化などを行うことなく、定量的に溶出量をコントロールしながら埋立を実施する方法を以下のように提案する。

土壌が混入した飛灰や焼却灰からのCs溶出率を推定する(9)式において、 $a/[K^+]$ の値が小さいほど、溶出率は大きくなる。つまり、 $a/[K^+]$ の推定値として小さめの値を採用した場合は、溶出率を大きめに推定することとなり、埋立処分などにおいては、安全側の評価をすることとなる。 $[K/Si]$ 比から

$a/[K^+]$ の値を推定する(14)式において、 $[K/Si]$ に比べ、 r_K/r_{Si} を無視した場合、また、 $1000r_{Si}([K/Si] - r_K/r_{Si})/M_k$ に比べ $[CEC]_{soil}$ を無視した場合は、(14)式は次式となる。

$$a/[K^+] = RM_k / (1000r_{Si} [K/Si]) \quad (15)$$

これは焼却灰などが多く、 $[K/Si]$ が大きくなる場合には、無理のない近似であるが、(14)式に比べ、 $a/[K^+]$ の推定値が小さくなることから、溶出率を推定する場合には安全側の推定値となる。(15)式を(9)式に代入し、各パラメータ値の実測値などを代入すると、

$$E_{Cs} = 100 / (1 + 0.20 / [K/Si]) \quad (\%) \quad (16)$$

となる。よって、放射線測定器で各埋立対象物の放射能濃度を求め、(16)式から溶出濃度が150Bq/L以下となるようにすれば、セメント固化などは必要なくなる。今、埋立対象物の放射性Cs濃度が C (Bq/kg)、固液比1:10での溶出率が E_{Cs} のとき、溶出液の濃度は

$$0.1CE_{Cs}/100 = 0.1C / (1 + 0.20 / [K/Si]) \quad (Bq/L) \quad (17)$$

となる。よって、例えば埋立対象物を詰めたフレコンバッグのおおよその放射性Cs濃度 C (Bq/kg)を放射線測定器で測定し、可搬型蛍光X線測定装置などで $[K/Si]$ を測定して全てのフレコンバッグについて(17)式の値が150Bq/L以下となるように調整すれば、セメント固化の必要はなくなり、安定した土壤の埋立が可能となる。多数のフレコンバッグについて、このような調整を行うことは、2つの袋の組み合わせを全て評価する方法や遺伝アルゴリズムを用いた最適化手法を用いることで可能となる。また、既存のフレコンバッグの組み合わせのみでは全てのフレコンバッグについて、150Bq/Lの基準を満たすことができない場合には、最適化の過程において、150Bq/Lを超えるフレコンバッグの数を最少にする、あるいは、非汚染土壌が入ったフレコンバッグを追加するが、その追加数を最少にする、というように、最適化の評価関数を設定することで、最少費用の処分計画を立てることが可能となる。

1-4) アンモニウムイオン洗浄湿式分級法を用いた、再資源化戦略

今、4種類の土壤の約半分を再資源化することを想定し、粒径分布に応じて固液比1:5で分級する場合を考える。蒸留水で溶出した場合と NH_4HCO_3 水溶液(0.56mol/L)で溶出した場合の溶出濃度と残留率を表4-2に示す。ここで残留率とは $100 - \text{溶出率}(\%)$ で定義される値であり、ここでは土壤の再資源化を目的とするため、土壤に残留するCsやSrが問題となることから、溶出率ではなく、残留率を示している。Srについては、 NH_4^+ による溶出の方が溶出率が小さいが、これは NH_4^+ 溶液の方が溶液のpHが高いため、変異荷電による陽イオン吸着サイトの量が多いこと、およびこれら土壤の陽イオン吸着サイトに対する選択性が一価の NH_4^+ よりも二価 Sr^{2+} の方が強いためであると考えられる。一方、Csについては、蒸留水による溶出ではどの場合でも溶出率は1%にも満たないが、 NH_4^+ 溶液による溶出では、数十%の溶出率となっている。これはCsのほとんどはフレイドエッジサイトに吸着しており、高濃度の NH_4^+ のためにCsがフレイドエッジサイトから追い出されたためであると考えられる。

表4-2 蒸留水と NH_4^+ 溶液でのCsとSrの残留率の比較

	蒸留水による溶出					NH_4^+ による溶出				
	pH	Sr濃度 (mg/L)	Sr残留 率(%)	Cs濃度 (mg/L)	Cs残留 率(%)	pH	Sr濃度 (mg/L)	Sr残留 率(%)	Cs濃度 (mg/L)	Cs残留 率(%)
土壤A未	5.2	0.75	89.9	0.0080	99.4	9.2	0.15	98.0	0.45	67.9
土壤A熱	6.8	0.57	92.3	0.0037	99.7	9.2	0.22	97.0	0.86	38.6
土壤B未	6.0	0.62	91.6	0.0105	99.3	8.6	0.29	96.1	1.01	27.9
土壤B熱	7.3	0.63	91.5	0.0026	99.8	9.0	0.32	95.7	0.70	50.0

蒸留水を用いて、固液比1:5で土壌を洗浄した場合、土壌のCsおよびSrの残留率 $R_{S_{Cs}}$ 、 $R_{S_{Sr}}$ は、それぞれの溶出率を E_{Cs} 、 E_{Sr} 、分配係数を Kd_{Cs} 、 Kd_{Sr} として次式で表される。

$$R_{S_{Cs}}=100-E_{Cs}=100-100/(1+0.2Kd_{Cs}) \quad (18)$$

$$R_{S_{Sr}}=100-E_{Sr}=100-100/(1+0.2Kd_{Sr}) \quad (19)$$

蒸留水の場合、Cs-134を用いた実験結果から得られた値である $Kd_{Cs}=10000$ (mL/g)を代入すると、 $E_{Cs}=0.05\%$ となるので、残留率 $R_{S_{Cs}}$ は99.9%となり、実測値と比べ大きな違いはない。同様にSr-85を用いた実験値である $Kd_{Sr}=12$ (mL/g)を用いると、 $E_{Sr}=29.4\%$ となるので、残留率は70.6%となり、表4-2の値に比べ過小評価となっている。逆に表4-2の土壌A熱処理土壌の値と(19)式から Kd_{Sr} の値を求めると、 $Kd_{Sr}=60$ (mL/g)となる。Sr-85を用いて求めた Kd_{Sr} の値は非常に微量な放射性Srを用いて求めたものである。図4-2の結果では土壌を500℃で熱処理した場合と熱処理しない場合とで溶出率に大きな違いがあるが、表4-2のSrの残留率では、土壌を熱処理した場合と熱処理しない場合との差は、それほど大きくない。これらのことから、Srの土壌への吸着では、主に2種類の吸着サイトへの吸着があるとしたが、これらの存在割合は熱処理の有無やpHによって変化すると考えられ、またそれぞれの吸着サイトへの分配の仕方にも濃度依存性が存在する可能性が考えられるので、主にフレイドエッジサイトに吸着する微量な放射性Csに比べ、放射性Srの吸着量の推定では、より多くの因子について検討する必要があると考えられる。

アンモニウムイオン溶液による溶出の場合、1-2)と同様にして E_{Cs} を求めると、Csの残留率は次式で表される。

$$R_{S_{Cs}}=100-E_{Cs}=100-100/(1+(1.5/R)/[NH_4^+]) \quad (\%) \quad (20)$$

よって、熱処理した土壌Aを水で湿式洗浄した場合に、再資源化するにはまだ放射能濃度が高すぎる場合には、(20)式からおおよその求める残留率を達成するための $[NH_4^+]$ 濃度を求め、それ以上の $[NH_4^+]$ 濃度となるようにして湿式分級を行えば良いことになる。一方、Srの残留率は NH_4^+ による溶出を行った場合、蒸留水によって溶出を行った場合よりも残留率が増加している。これは NH_4^+ による溶出を起こった場合の方がpHが高いため、変異荷電によるSrの吸着サイトが増加したこと、また、これらサイトに対し、 NH_4^+ よりも Sr^{2+} の方が選択性が大きいことが原因だと考えられる。よって、 Sr^{2+} については(20)式のような簡単な関係式は成立しない。今後、pHの影響を考慮した基礎式を構築する必要があるが、Srの残留率を下げたい場合には、アンモニウムイオン洗浄法はあまり有効ではないと考えられる。一般に2価のイオンであるSrの残留率を下げるためには、同じ2価のCaイオンなどを用いる必要があると考えられる。なお、粒径別のフレイドエッジサイト存在比や、永久荷電/変異荷電存在比などのパラメーターを推定することで、湿式分級に使用した溶液の処理のため、アンモニアストリッピング法を適用して $[NH_4^+]$ 濃度を下げた場合の溶液中Sr、Cs濃度を推定できることが期待できる。

2) 比較的高濃度の廃棄物の処分方法開発に関する研究

2-1) 適切なジオポリマー材料の調査

4種のカオリン及び2種のメタカオリンについて、元素分析、熱重量示差熱分析、X線回折分析を実施した。市販のカオリンとして販売されている物質にはカオリナイトが主成分のものとパイロフィライトが主成分のものに分かれることがわかった。アルカリ溶液下でのカオリン焼成物及びメタカオリンからのAlとSiの溶出実験を行い、パイロフィライト焼成物ではAl、Siの溶出量は高アルカリ溶液でも低かったが、メタカオリンからはNaOH溶液が5M以上であれば、十分なAl、Siの溶出が確保でき、ジオポリマー化が期待されることがわかった。

2-2) ジオポリマー固化条件の探索

焼成飛灰、溶融飛灰のCs含有量はそれぞれ0.326%、2.72%であり、46号試験を行ったところ、焼成飛灰、溶融飛灰のCs溶出率は90.9%、97.6%とCsの大部分は易溶性であった。

各アルミノケイ酸塩によるCs溶出率の違いについては、すでに上記の適切なジオポリマー材料の調

査で、カオリナイトを主成分とするカオリンを焼成したもの（メタカオリン）が有望であることが判明したことから、焼成飛灰をベースにメタカオリン間での違いを調べた。同じメタカオリンであっても材料の違いによって、Cs溶出性が異なる結果が得られ、対象飛灰に対して適した選定が必要があった。

先行研究^{1,2)}では養生温度・養生時間とCs溶出率には強い相関があることが示されている。そこで、上記の検討から最適配合と考えられた焼成飛灰：ポレスター450：5M NaOH：水ガラス（無希釈）＝1：1：1：1（重量比）の条件で養生温度を室温、60℃、80℃、105℃の4条件で、それぞれの養生温度に対し養生時間を0、6、12、24、48時間の5条件でジオポリマーを作成し、Cs溶出性と養生条件の関係を調べた。結果を図4-3に示す。

室温条件でも養生時間の経過ごとに溶出率が下がっていく傾向がみられ、48h時点でCs溶出率は36.8%であった。60℃、80℃に関しては、養生時間が6h以降は養生時間が経過しても溶出率に変化は見られず、Cs溶出率も同程度であった。105℃に関しては、6、12時間で60℃、80℃と同程度の溶出率まで下がり、24時間以降ではそれよりもさらに溶出率が減少し、48時間で1.38%までCs溶出率が減少した。このことから105℃、24h養生以降ではジオポリマーの構造中でさらなる変化が起きていると推測された。

熔融飛灰については、NaOH濃度と養生条件について検討した。養生条件は焼成飛灰と同様に105℃、48時間で最も溶出率が低くなったが、NaOH濃度については異なる最適値が存在し、図4-4に示すように熔融飛灰では8、9M程度であった。したがって、実験する濃度の選び方から疑似的にアルカリ溶液との単純な相関が認められる場合もあるが、根本的にはSi、Al、Naが関連して生成する化合物・鉱物によりCsの溶出性が変わることがCs溶出率へ影響し、必ずしも単純な相関にならないと考えられた。

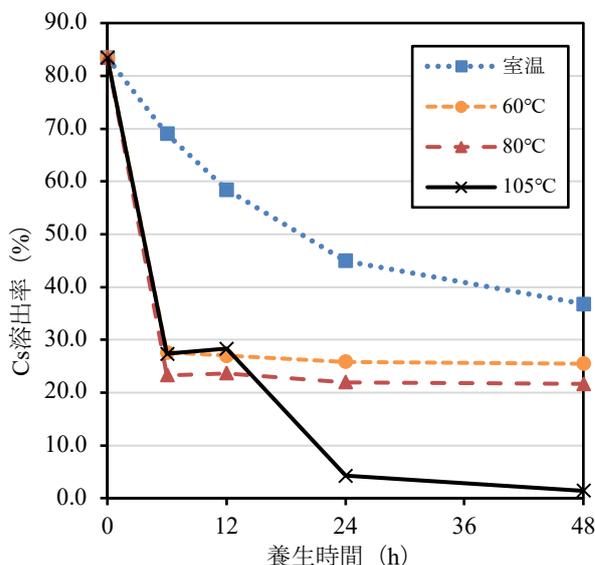


図4-3 養生条件とCs溶出率の関係 (%)
(ポレスター450)

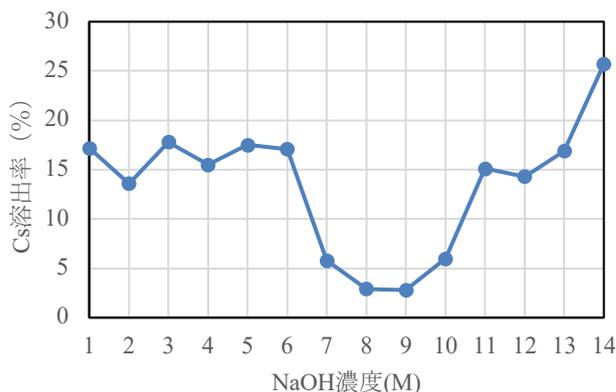


図4-4 NaOH濃度による溶出率の変化

2-3) Cs固定化機構の解明

まず、X線回折分析によると、焼成飛灰、熔融飛灰ともにCs溶出率が著しく減少するまでは、元々の飛灰やアルカリ活性剤由来の塩類のピークが認められたが、最適な養生条件のサンプルにおいては、焼成飛灰では、Chabazite-Na ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、チャバサイト) や、Phillipsite-K ($\text{K}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ 、フィリップサイト)、熔融飛灰ではチャバサイトに加え、Faujasite-Na ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、フォージャサイト) といったゼオライトの生成が確認できた。以上より、チャバサイトの出現が焼成飛灰と熔融飛灰のCs溶出率が低かった固化体に共通して認められたことから、この結晶性鉱物の生成がCs溶出に重要な因子となっていることが推測された。

X線吸収微細構造分析においても60℃や80℃の養生条件ではスペクトルに変化は認められなかったが、105℃の24時間、48時間養生サンプルでは、ゼオライトの一種であるポルサイト ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) に近い形状のスペクトルとなっていた。これはジオポリマー固化体内で非晶質のSi構造が変化する環境であり、XRDの変化とも合致していた。この変化によってポルサイト化する反応が進んだと考えられる。この反

応は従来の著者らが行ったごみ焼却飛灰においても同様の変化が認められていることから¹⁾、105°C養生においてはポルサイトに近い化学状態でCsは存在すると考えられた。

この変化は核磁気共鳴分析 (NMR) による Si の構造分析により明確になった。焼成飛灰の分析結果を図4-5に示す。105°Cの24時間、48時間養生サンプルでは、特有のブロードなピークの上により結晶質への構造変化が生じていることが確認された。熔融飛灰においては5MのNaOH溶液ではブロードなピークのみであったが、10Mの溶液のサンプルでは、シャープなピークが認められゼオライト由来の構造ができていくことがわかり、この構造変化がCs溶出率の減少と対応していた。AlのNMR分析でも裏付けられる結果が得られた。また、Si、Alのブロードなピークは飛灰なしのメタカオリンのみで作成したジオポリマー固化体と同じであることから、ある特定の養生条件までにジオポリマーとして一般的に考えられている反応は進んでいるうえに、105°Cである一定の時間を保つことで、構造がさらに変化し高度にCsを固定できる構造に変化するということがわかった。

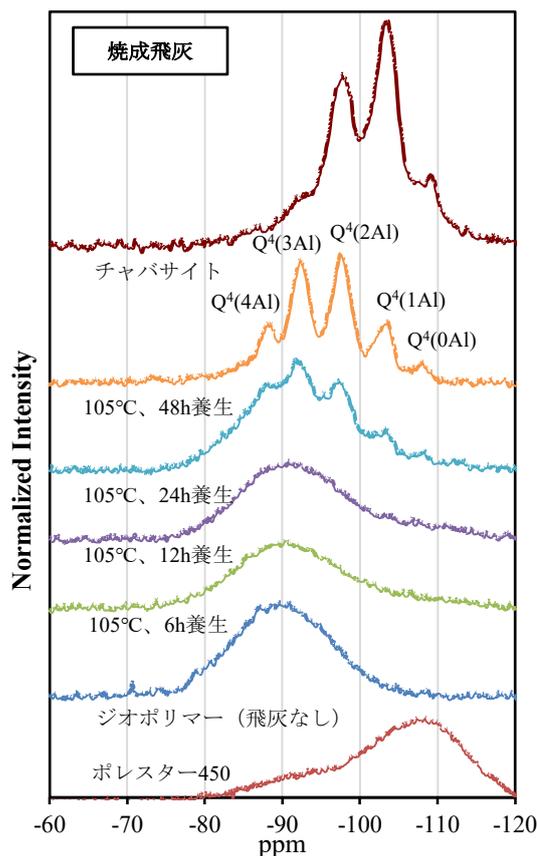


図4-5 ジオポリマー固化体のNMR分析結果 (Si)

2-4) 吸着の寄与

上記によりCsの化学形態変化とともにジオポリマー自身の構造もチャバサイト等が生成し、変化していることから、ジオポリマー固化体への吸着もCs固定化に寄与している可能性があるが、他のアルカリ金属が存在する場合、Cs吸着を妨げる可能性がある。したがって、飛灰を含まないメタカオリンジオポリマー固化体に対して、焼成飛灰を固液比1:10で溶出させた場合のNa、Kを含む溶液を2段階（溶液1: Na; 7,000mg/L、K; 27,000mg/L、溶液2: 溶液1の1/4の濃度）で作成し、吸着実験を行い、その寄与を調べるとともに、圧搾試験を行い、間隙水中のNa、K濃度から吸着寄与を考察した。この飛灰溶出模擬液では共存するNa、Kの溶液に応じて、吸着平衡の適用式が変わり、高濃度の場合はFreundlich型で、その1/4の濃度の場合にはLangmuir型で表された。間隙水中のNa濃度は69,000mg/L、K濃度は36,000mg/Lであったことから、ジオポリマー生成時にCsが吸着によって固定されている割合は極めて小さいと推定され、Cs自身の化学形態変化が主要な固定プロセスであることが確認された。

2-5) 放射性セシウム・ストロンチウムと安定セシウム・ストロンチウムの比較試験

放射性物質 (RI) を用いた試験と非RI試験の結果をCsについて図4-6に、Srについて図4-7に示す。RI試験と非RI試験ではCs溶出率に関して同様の傾向を示すことが分かったが、8M、105°C、48hや10M、105°C、48hのように比較的溶出率の低い条件に関しては、RI試験の方で溶出率が高くなる傾向にあった。それでも8M、105°C、48hの条件では放射性Csでも5%以下の溶出率に保つことができた。SrについてはRI試験では全ての条件で0.1%以下の溶出率であり、非RI試験よりも全体的に低い溶出率となっていた。非RI試験についても溶出率が0.2%以下になっていることから、Srに関して、ジオポリマー固化処理は非常に効果が高く、Csの最適条件であった8M、105°C、48hで最も溶出率が低くなっていた

ことから、Csに対して最適条件を求めることで同時固定化が可能と考えられた。

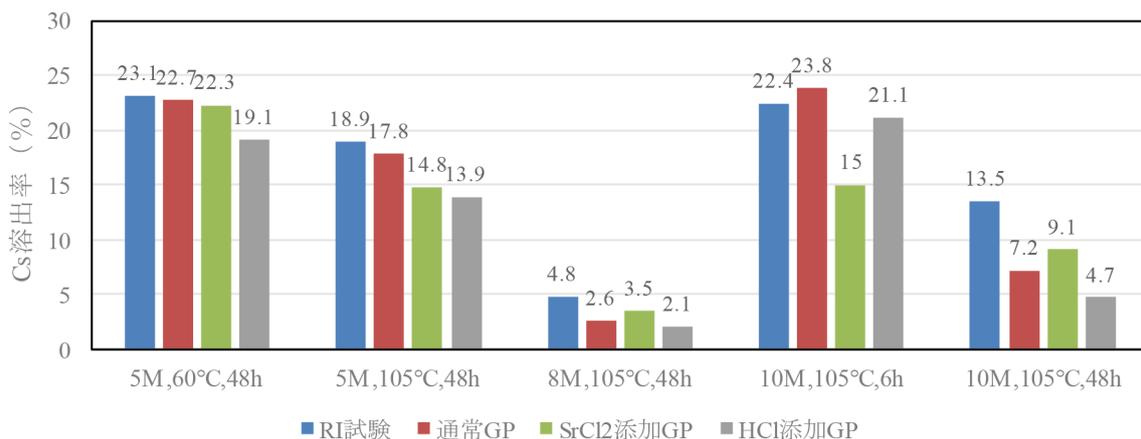


図4-6 RI試験と非RI試験の比較 (Cs)

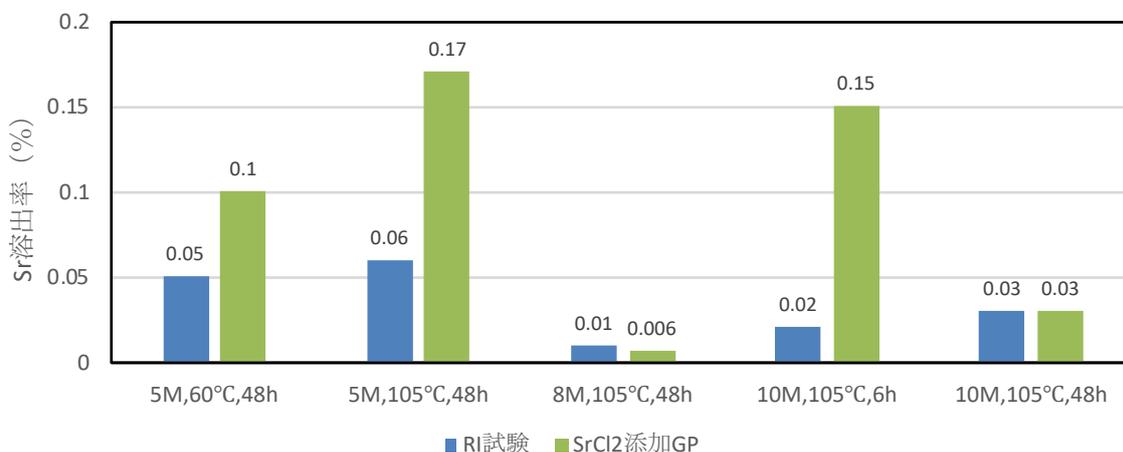


図4-7 RI試験と非RI試験の比較 (Sr)

2-6) 実処理プロセスの検討

2-6-1) 中規模試験

45kgへのスケールアップ試験においてはラボスケールで作成したものより、含水率がやや高く、一軸圧縮強度がかろうじて基準内であったが、46号試験結果はCs溶出率は4.0%であり、5%未満に抑えられていたことから、スケールアップしても最低の品質は保てると考えられた。

2-6-2) 実飛灰処理プロセスの検討

国立環境研究所グループから提案されているフロー (図4-8) ⁵⁾ をベースにジオポリマー固化の実用可能性について他の直接セメント固化、飛灰洗浄・濃縮吸着・固化処理とともに検討

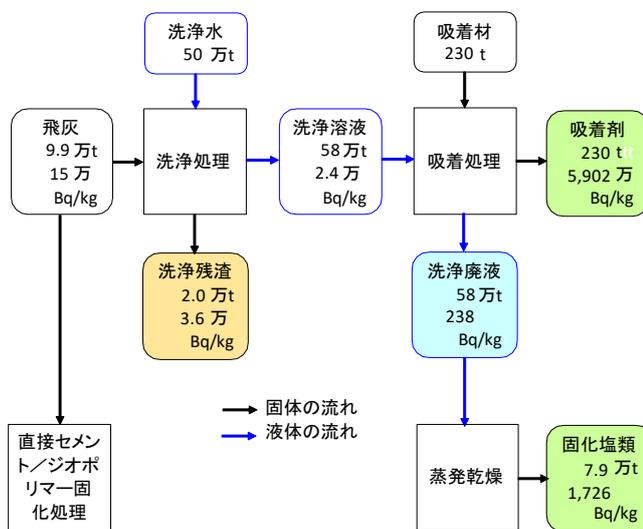


図4-8 飛灰処理のフロー (有馬らのフローに加筆) ³⁾

し、各プロセスの検討結果を1) 施設規模、2) ユーティリティ設備費、3) 開発費用、4) 放射線対策、5) 廃棄体性能、6) 廃棄体量の観点から表4-3にまとめた。施設規模・廃棄体量以外は定性的な評価となるが、各プロセスの比較を表4-3表に示す。表中、③飛灰洗浄後、濃縮吸着・固化処理については工程が大きく3つに分かれるため、開発費用、放射線対策、廃棄体性能、廃棄体量等は個別に評価した。

表 4-3 各プロセスの比較

		① 直接セメント固化	② 直接ジオポリマー固化	③ 飛灰洗浄後、濃縮吸着・固化処理		
				主工程	吸着剤固化	二次廃棄物処理
施設規模		1	1.6	1.4		
ユーティリティ		○	△	×		
開発費用		△	△	△	×	××
放射線対策（遮蔽or遠隔）		○	○	×	×	○
廃棄体性能		△	○	—	○	△
廃棄体量	濃度：≤10万Bq/kg	28万トン (14.6万m ³)	40万トン (23.6万m ³)	—	0	28万トン (14.6万m ³)
	濃度：>10万Bq/kg	0	0	—	920トン (546m ³)	0

直接セメント固化は放射性廃棄物の分野ですでに実績のある技術であり、施設規模は最も小さく、開発要素も少ない。ただし、廃棄体性能としてCsの固定化は難しく、ここでは直接評価できていない最終処分場での排水処理の強化や付帯設備などが必要となると想定される。直接ジオポリマー固化は、施設規模では1.6倍、また105℃での養生などでユーティリティが高くなること、廃棄体量の増加において問題があるが、廃棄体性能は優れており、すでに稼働中の特定廃棄物の最終処分場と同等のものがあれば処分できると考えられる。洗浄後、濃縮吸着・固化処理は、多くのCsは吸着剤で捕捉できるとはいえ、放射線対策は必須であり、二次廃棄物の量は多量であり、両方の処分が必要となる。30年後に必ず県外処分を行うためにその物量を減らす意味では最も優れていると言えるが、極めて濃度が高い廃棄物を受け入れる場所を見つけることは極めて難しい。高濃度のCsを扱う部分がでてくるため、開発要素や放射線対策も特別に必要となる。以上より、最終的な処分のシナリオに依存するが、直接ジオポリマー固化は一つの選択肢となると考えられる。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

1) 比較的低濃度廃棄物の処分方法開発

土壌混入廃棄物からの放射性CsおよびSrの溶出率を表す一般式を求めることで、例えばこれまで実験的に決定されてきた廃棄物の洗浄率を上げる方法などを理論的に予測することができるようになることから、その実用性は高い。また、可搬型蛍光X線分析装置を用いて簡便に除染廃棄物焼却灰などからのCs溶出率を推定する方法の確立は、現場において個々のサンプルの溶出率のバラツキを求めることを可能とすることから、比較的低濃度の焼却灰などの最適な処分方法を検討する上でも有用である。さらに汚染土壌の再資源化率を上げるため、分級処理を高アンモニウムイオン溶液で行った場合に、どの程度のアンモニウムイオン濃度で、分級後の土壌中Cs濃度をどの程度まで下げられるかを定量的に推定する手法を確立することで、最終処分場の容積なども考慮した再資源化計画を行うことを提案した。これらの成果は今後、除染廃棄物の最終処分計画を策定する上での活用が期待され、その科学的意義は大きい。

2) 比較的高濃度廃棄物の処分方法開発

ジオポリマー構造には一般にアルミノケイ酸塩とアルカリ活性剤が必要と言われているが、同じカ

オリンでも、カオリナイト焼成物であるメタカオリンとパイロフィライト焼成物では大きくCs溶出率が異なることを明らかにした。アルミノケイ酸塩の違いは高アルカリ溶液でのSi、Al溶出量に大きな影響を及ぼし、それが縮重合して生成する鉱物種に影響を与える。Csをターゲットとする場合でアルカリ金属とSiやAlとの比がCs溶出率と相関関係があったが、一律の線形の関係があるとは言えない場合もあり、Cs溶出率のみではなく、生成鉱物種の変化からの固定化機構を同時に見ていく必要があることを明らかにした。Csの固定化機構はXRD、XAFS、NMRの結果から105°Cでの化学形態変化を伴う機構が支配的でポルサイトに変化していること、吸着実験より一度溶出したCsをジオポリマー固化体は吸着する能力があることを明らかにした。また、SrについてはCsに比べて極めてジオポリマー中では安定で、Csでの最適条件で固化することにより同時固定化が可能であることを示した。放射性Cs、Srを用いた実験では、傾向は安定Csと同様であることを示したことにより、安定Csでの固定化機構やジオポリマー条件の確立がそのまま援用できることを示した。中間貯蔵所の減容化施設から排出される飛灰の処理について、本研究で検討したジオポリマー固化を他の方法とともに施設規模、廃棄体量、線量、開発要素等の観点から科学的に比較評価し、各プロセスの特性をまとめた。以上より、比較的高濃度の飛灰に対するジオポリマー固化技術は安全で確実なCs固定化技術として確立することができ、放射性物質の処理・処分の一つの選択肢を示すことができたことから、科学的意義は大きい。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

1) 比較的低濃度廃棄物の処分方法開発

今後、フレコンバッグに収納された比較的低濃度の除染廃棄物焼却灰などを埋立処分する場合に、個々のサンプルからの放射性Cs溶出率を簡便に測定することで、もっとも溶出率が少なく一般環境への影響が最少になると考えられる埋立処分時の焼却灰の組み合わせといった検討が可能となる。また、灰洗浄や土壌の湿式分級を行うことによって、最終処分量の減容化を行う場合に、目標とする洗浄率や再資源化率を得るための洗浄条件も定量的に予測することが可能となる。本報告ではCsと競争吸着関係にある陽イオンとして、カリウムイオンとアンモニウムイオンに注目した解析結果を示したが、特にアンモニウムイオンを用いた場合は、洗浄液からアンモニウムイオンのみを除去することが比較的容易に行え、洗浄液からの放射性Csの回収も容易になると考えられる。この場合に本報告で示した一般式を利用した定量的解析を行うことで、灰洗浄や湿式分級による減容化の実用性も高まると考えられる。

2) 比較的高濃度廃棄物の処分方法開発

双葉町の中間貯蔵所において減容化施設(熔融施設)が2020年度より稼働を開始し、順次、高濃度Csが含まれる熔融飛灰が排出される。その処理処分方法は現時点では決まっていないが、今後決定する必要がある。そのためには、Csを安全に確実に固定化する技術が求められ、その一つの方策となるのがジオポリマー技術である。2019年12月開催の環境省の中間貯蔵除去土壌等の減容・再生利用技術開発戦略検討会(第11回)の資料3-1においても取り上げられており、安定化処理技術の候補となっている。引き続き、本法の知見の集積が必要である状況下にある。本方法によれば、熔融飛灰の場合は材料、配合、養生条件を最適化することで常に5%未満のCs溶出率を達成可能であり、最も抑制したケースで1%程度の溶出率であった。このジオポリマー固化のみで排水基準の90Bq/Lを遵守することは難しい場合もあるが、少なくともセメント固化物よりは安全でCsが固定化されることから、最終処分場における付帯設備は緩和されるとともに施設建設時の住民とのコミュニケーションとしても有利に進められる。本研究では実処理に向けて他プロセスとの比較検討、開発要素等の抽出も行ったことから、今後の熔融飛灰の処理処分方法を考えるための科学的資料を提示できたと思われる。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) Shiota, K, Toda, T, Oshita, K, Fujimori, T, Kaji, H, Maeno, A, Takaoka, M, The Effect of Gas Emission on the Strength of Composite Products Derived using Alkali-activated Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash/Pyrophyllite-based Systems, *Chemosphere*, 28, 513-520(2019)
- 2) Shiota, K, Nakamura, T, Oshita, K, Fujimori, T, Takaoka, M, Quantitative Cesium Speciation and Leaching Properties in Alkali-Activated Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash and Pyrophyllite-Based Systems, *Chemosphere*, 213, 578-586 (2018)

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 菊池孝浩、鈴木泰博、中村祐太、高岡昌輝、石田泰之、市村高央、鈴木務：易溶性飛灰のジオポリマー固化(3) ジオポリマーとセメント固化体の特性比較, 日本原子力学会 2017 年秋の大会 3A13 (2017)
- 2) 中村祐太、高岡昌輝、菊池孝浩、鈴木泰博、石田泰之、市村高央、鈴木努：易溶性飛灰のジオポリマー固化(4) 養生条件が化学形態及びセシウム浸出特性に及ぼす影響, 日本原子力学会 2017 年秋の大会 3A14 (2017)
- 3) 高岡昌輝、中村祐太、塩田憲司、日下部武敏、藤森崇、大下和徹、熔融飛灰中Csのジオポリマー固化による不溶化, 第24回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 (2018)
- 4) 河崎祐真、塩田憲司、大下和徹、藤森崇、高岡昌輝、ごみ焼却主灰を用いたジオポリマーによる飛灰中有害金属の不溶化処理, 第29回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, 489-490(2018)
- 5) 中村祐太、塩田憲司、大下和徹、藤森崇、高岡昌輝、除染廃棄物の減容化施設から生じる高濃度Csを含有した飛灰に対するジオポリマー固化処理, 第29回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, 487-488(2018)
- 6) 池上麻衣子、黒木健臣、福谷哲、米田稔：粘土鉱物のCs収着および溶出特性に及ぼす熱処理温度の影響, 環境放射能除染学会第7回研究発表会(2018)
- 7) 加藤遼、米田稔、島田洋子、福谷哲、池上麻衣子、瀬戸内大樹：土壌混入焼却灰などからの放射性Cs溶出率簡易推定法の開発, 環境放射能除染学会第7回研究発表会(2018)
- 8) 黒木健臣、池上麻衣子、福谷哲、米田稔：熱処理による粘土鉱物のCs収着特性の変化, 第24回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2018)
- 9) T Kimura, S Fukutani, K Yamaji, M Ikegami, M Yoneda: Effect on Microbial Products on Cesium Elution Behavior from Clay Minerals, 9th International Conference on High Level Environmental Radiation Areas (ICHLERA) (2018)
- 10) 辻井張希、中村祐太、塩田憲司、日下部武敏、藤森崇、大下和徹、高岡昌輝、ジオポリマーによる飛灰中セシウム不溶化における吸着の寄与 第30回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, 467-468. (2019)
- 11) Yuma Kawasaki, Masaki Takaoka, Taketoshi Kusakabe, Kazuyuki Oshita, Takashi Fujimori, Kenji Shiota, Immobilization of toxic metals in MSWI fly ash by geopolymerization using incinerator bottom ash, 5th 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management (3RINCs), Bangkok, Thailand (2019)
- 12) 池上麻衣子、佐藤州、福谷哲、米田稔：凍結融解による土壌中Cs、Sr溶出への影響, 環境放射能除染学会第8回研究発表会(2019)
- 13) 澤崎賢人、福谷哲、池上麻衣子：高塩濃度排水中のSr除染を目的とした基礎的研究, 第25回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2019)
- 14) S. FUKUTANI, M. IKEGAMI, T. KUBOTA, Y. SHIBAHARA, Y. SHIMADA and M. YONEDA: Sorption and desorption capacity of heat-treated soil for radioactive cesium, International Conference on Environmental Radioactivity (ENVIRA) (2019)

- 15) M. Ikegami, K. Kuroki, S. Fukutani, Y. Shimada, M. Yoneda: The change in characteristics of soil and Cs elution by heat treatment, International Conference on Environmental Radioactivity (ENVIRA) (2019)
- 16) Yoko SHIMADA, Minoru YONEDA, Maiko IKEGAMI, Satoshi FUKUTANI, A study on control of radioactive Cs elution from incineration fly ash by mixing soil, 5th International Conference on Environmental Radioactivity (ENVIRA) (2019)
- 17) 米田稔、大工恭平、吉田耕平、島田洋子、五味良太：アンモニウムイオン洗浄法による土壤中CsおよびSrの溶出特性に関する検討，京都大学環境衛生工学研究会第42回シンポジウム(2020発表予定)

7. 研究者略歴

研究代表者：米田 稔

京都大学大学院工学研究科博士後期課程中退、博士（工学）、京都大学大学院工学研究科准教授、現在、京都大学大学院工学研究科教授

研究分担者

1) 高岡 昌輝

京都大学大学院工学研究科修士課程修了、博士（工学）、京都大学大学院工学研究科准教授、現在、京都大学大学院工学研究科教授

2) 島田 洋子

京都大学大学院工学研究科博士課程修了、摂南大学理工学部准教授、現在、京都大学大学院工学研究科准教授

3) 大下 和徹

京都大学大学院工学研究科修士課程修了、博士（工学）、京都大学大学院工学研究科助教、現在、京都大学大学院工学研究科准教授

4) 福谷 哲

京都大学大学院工学研究科修士課程修了、博士（工学）、京都大学原子炉実験所助教、現在、京都大学複合原子力科学研究所准教授

5) 藤森 崇

京都大学大学院工学研究科博士課程修了、博士（工学）、国立環境研究所特別研究員、現在、京都大学大学院工学研究科助教

6) 池上 麻衣子

京都大学大学院工学研究科博士課程修了、博士（工学）、現在、京都大学複合原子力科学研究所助教

7) 五味 良太

京都大学大学院工学研究科博士課程修了、博士（工学）、現在、京都大学大学院工学研究科助教

II. 成果の詳細

II-1 放射性CsやSrで汚染された廃棄物の中間貯蔵と最終処分のための安定化技術に関する研究

京都大学

大学院工学研究科都市環境工学専攻

米田稔・高岡昌輝・島田洋子・

大下和徹・五味良太・藤森崇

複合原子力科学研究所

福谷哲・池上麻衣子

平成29～令和元年度研究経費（累計額）：98,276千円

（29年度：33,314千円、30年度31,648千円、令和元年度：33,314千円）

本研究のキーワード 熱処理、ジオポリマー、土壌、Cs、Sr

[要旨]

福島では放射能で汚染された廃棄物の最終処分方法として、どのような処分物を調整していくべきかについてはいまだ確立されてない。このため、本研究では、土壌などを多く含む比較的低濃度の除染廃棄物と、焼却飛灰などの比較的高濃度の廃棄物について、安定した処分方法を検討することとした。

まず、土壌を多く含む比較的低濃度の廃棄物の処分方法の開発においては、CsやSrの放射性同位体を用いた現実的な低濃度での溶出試験結果と、安定同位体を用いた比較的高濃度での溶出試験結果を比較することで、安定同位体を用いた実験でも放射性同位体を用いた実験と1、2%ほどの誤差で同じ結果が得られることと、その定量的成立条件を示した。次に、土壌に3タイプの吸着サイトを設定し、それぞれのサイトに対しLangmuir型の競争吸着式を適用して溶出率を推定する方法について検討し、土壌が半分以上を占める廃棄物では数%程度の誤差でCs溶出量の定量的推定が可能であることを示した。そしてこのような推定式を利用して、セメント固化などを用いず、廃棄物の混合によってCs溶出率をコントロールする方法や、そのために必要となるパラメータ値を可搬型蛍光X線分析装置を用いて、比較的簡単に求める方法を示した。また、導出した溶出率推定式を用いて、高濃度アンモニウムイオン溶液を用いた湿式分級法により、再資源化物の放射能濃度を定量的にコントロールする方法についても提案した。このような推定において、主たる吸着サイトがフレイドエッジサイトであるCsの場合は定量的推定式の精度が比較的高かったが、変異荷電サイトなどが主たる吸着サイトとなるSrの場合は、pHの影響など、より多くのパラメーターを測定せねば、定量的溶出量推定式を求めることは困難であることを示した。

また、比較的高濃度の廃棄物の処分方法として、ジオポリマー固化法の開発を行った。比較的高濃度の廃棄物として、パイロットプラントにより作成した焼成飛灰、熔融飛灰を用いた。ジオポリマー固化条件の検討においては、アルミノケイ酸塩の選択（カオリンクレー4種、メタカオリン（すでにカオリナイトを加熱したもの）2種）、配合条件（焼成飛灰・熔融飛灰、アルミノケイ酸塩、水酸化ナトリウム溶液、水ガラス）、養生条件（温度、時間）を実験的に検討し、対象飛灰、メタカオリン、NaOH溶液、水ガラス1号を1:1:1:1で混合し、105℃、24時間以上で養生することでCs溶出率が5%以下に保てるジオポリマー固化体を作成することができた。NaOH溶液の濃度は飛灰により最適値があった。生成物中のCsの固定化機構についてはX線回折分析、X線吸収微細構造分析や核磁気共鳴分析により明らかにした。その結果、Cs溶出率が低い固化体だとチャバサイトやフィリップサイト、フォージャサイトといったゼオライトが生成する条件が必要で、Csの化学状態はポルサイト様に変化する化学形態変化によるものと考えられた。Csの溶出率が低い条件で同時にSrの溶出率も低く達成でき、0.1%以下の溶出率に押さえることができた。放射性CsやSrを用いた確認実験から、基本的に安定Cs、Srと同様の傾向を示した。最後に、ジオポリマー固化が中間貯蔵所における実飛灰処理に適用可能かについて、国立環境研究所グループから提案されているフローをベースに検討し、直接ジオポリマー固化を直接セメント固化、飛灰洗浄・濃縮吸着・固化と比較評価を行った。

[キーワード]

Cs, Sr, 土壌, ジオポリマー, 飛灰

1. はじめに

福島第一原発事故に起因する放射能で汚染された廃棄物は、仮設焼却施設での焼却が行われつつあるが、いまだ最終処分までの道筋が見えない状況が続いている。熱処理などで減容化した廃棄物を処分する場合、有害物質の溶出抑制のためにセメント固化が使われる場合が多いが、セメント固化では飛灰などからの放射性Csの溶出が十分抑制できないことが明らかになりつつあり、また、セメント中の自由水が放射線エネルギーを吸収して水素を発生することも懸念されている。このため、安価かつ大量処分が可能なセメント固化に替わり得る安定化手法が求められているが、このための研究の多くは、放射性物質による汚染としては非現実的な高濃度での安定同位体を用いた実験に基づいており、これら核種の挙動の濃度依存性が懸念されている。また、今回の事故では幸いにして放出量が少なかった放射性Srについても、今後、近隣諸国を含め同様な事故があった場合の対策を考える上では検討が必要である。

これら核種の廃棄物中での挙動については、いまだ国際的な知見は十分に集積されていない。本研究で求めるデータは、今後、これら核種で汚染された廃棄物の処分政策を進めて行く上で必須の情報であり、放射性物質による環境汚染対策にとって、国際的標準データとして採用されていく発展性を有している。また、これらの知見は今後の福島の再生を加速させるためにも不可欠なものであり、研究の緊急性も高く、その社会・経済的意義は極めて大きい。本研究では、このような背景の下、広領域環境汚染物質としての放射性CsおよびSrで汚染された廃棄物の安全性の高い処分法を、実際に放射性核種を用いた実験も行うことで提案する。

2. 研究開発目的

放射性CsおよびSrで汚染された廃棄物を焼却処分した場合に、廃棄物の性状によって、これら核種の溶出特性がどのように変化するかを明らかにし、その溶出を十分なレベルで抑制する方法を提案する。この目標を達成するために主に処分対象物の濃度に応じて、以下の方法を検討した。

1) 比較的低濃度の廃棄物の処分方法の開発：これまでの研究によって、土壌にはCsを吸着する主に3種類のサイトが存在し、Srの場合には2種類のサイトが存在することがわかってきた。これらの吸着サイトはそれぞれ異なった、吸着イオンの選択特性を有し、これら各吸着サイトの量と、共存イオンの種類と量を知ること、除染廃棄物のような土壌と廃棄物との混合物、あるいはその焼却物からのCsやSrの溶出量がほぼ推定できることが明らかになりつつある。本研究ではこのような吸着を決定する各種パラメータの値を簡単に求める方法を開発するとともに、これら様々な性状の廃棄物や熱処理物を混合することで、安価かつ大量に放射性物質の溶出量をコントロールする方法を提案し、比較的低濃度の廃棄物の安定処理方法確立に貢献することを目的とした。

2) 比較的高濃度の廃棄物の処分方法の開発：中間貯蔵所における減容化施設では、放射能で汚染された廃棄物のさらなる減量化がなされる。その結果、比較的高濃度の放射性物質と塩類を含む熱処理飛灰が排出される。通常の飛灰などの安定固化方法としてはセメント固化が行われるが、セメント固化では放射性Csの十分な溶出抑制ができない。したがって、さらに高濃度の放射性物質を含む飛灰に対応できる固化法が求められている。これまで都市ごみ焼却飛灰をベースにしたジオポリマー固化法が検討されてきた^{1,2)}。本研究では可溶性の高い熱処理飛灰中Cs及びSrの固定化に対してジオポリマー法を確立し、実飛灰処理プロセスに適用可能かを検討することを目的とした。

3. 研究開発の方法

(1) 比較的低濃度の除染廃棄物の処分について

1-1) 溶出試験におけるCsやSr添加量の影響（濃度依存性）について

本研究では模擬汚染土壌について実際に環境庁告示46号の重金属類に関する溶出試験（以下、46号試験と記す。）を実施し、キャリアフリー（安定同位体を含まない放射性物質）のCs-134と γ 核種であるSr-85を用いた極めて低濃度での溶出実験と、これらの安定同位体を用いた比較的高濃度での溶出実験での傾向を比較するとともに、次節に示す理論式に基づいて、CsやSrの溶出率の濃度依存性と土壌などの基本特性との関係を理論的に検討し、現実の放射性CsやSrによる汚染濃度での反応を、比較的高濃度の安定同位体を用いた実験で再現するための条件を求めた。本研究でのCs-134やSr-85の定量分析はGe半導体検出器を用いて γ 線を測定することで行ったが、CsやSrの安定同位体の定量分析ではICP-MSを使用した。

1-2) 溶出率の理論式の導出と有効性の検討

中間貯蔵あるいは最終処分方法を検討する大量かつ比較的低濃度の廃棄物として、土壌粒子が混入した焼却灰などを対象として考える。このような廃棄物の処分方法としては、そのまま埋め立てるか、灰洗浄などを行い、放射性Csなどを分離して一般の埋立処分場に処分できる割合やリサイクルできる割合を増やし、減容化を行う方法が予想される。このような方法を検討する上で、46号試験を行った場合の溶出率や、洗浄処理を行った場合の溶出率（洗浄率）を求める必要がある。このような土壌混入廃棄物からの溶出率を推定する理論式として、以下のLangmuir型の競争吸着式の適用を考える。

土壌粒子が混入した廃棄物を焼却処分した場合、CsやSrを吸着する吸着座が一般廃棄物の焼却灰成分よりも土壌粒子の方にはるかに多いと仮定し、また、土壌粒子での吸着座としては主に、水酸基やカルボキシル基に起因するpH依存性のイオン交換基への吸着（So型吸着）、粘土鉱物の構造に由来するpHに依存しないイオン交換基への吸着（Ss型吸着）、そしてCsを特異的に吸着するフレイドエッジサイトへの吸着（Sf型吸着）の3種類が存在するとする。今、土壌からのCsおよびSrの溶出濃度は次に示すLangmuir型の競争吸着式で表されると考える。

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

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

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

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

$$[Sr-S] = [Sr-So] + [Sr-Ss] \quad (5)$$

$$[Sr-So] = [So_{max}] b_{Sr-So} [Sr^{2+}] / (1 + \sum_i b_{i-So} [M_i]) \quad (6)$$

$$[Sr-Ss] = [Ss_{max}] b_{Sr-Ss} [Sr^{2+}] / (1 + \sum_i b_{i-Ss} [M_i]) \quad (7)$$

ここで、

$[Cs^+]$, $[Sr^{2+}]$: 放射性Cs⁺とSr²⁺の溶液中濃度 (meq/mL) 、 $[M_i]$: 陽イオンiの溶液中濃度 (meq/mL)

$[Cs-S]$: 放射性Cs土壌固相吸着量、

$[Cs-So]$, $[Cs-Ss]$, $[Cs-Sf]$: So型、Ss型、Sf型吸着座への放射性Cs吸着量 (meq/g) 、

$[Sr-S]$: 放射性Sr土壌固相吸着量、

$[Sr-So]$, $[Sr-Ss]$: So型、Ss型吸着座への放射性Sr吸着量 (meq/g) 、

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

今、土壌混入焼却灰などの溶出試験対象廃棄物を放射性CsやSrを含まない溶出液 (=比重1) で溶出する場合、廃棄物と溶出液との重量固液比を1:Rとすると、放射性CsとSrの溶出率 E_{Cs} と E_{Sr} (%)は次式で表される。

$$E_{Cs} = 100R [Cs^+] / (R [Cs^+] + a [Cs-S] + (1-a) [Cs-W]) \\ = 100 / (1 + (a/R) [Cs-S] / [Cs^+] + ((1-a)/R) [Cs-W] / [Cs^+]) \quad (8)$$

$$E_{Sr} = 100R [Sr^{2+}] / (R [Sr^{2+}] + a [Sr-S] + (1-a) [Sr-W])$$

$$= 100 / (1 + (a/R) [Sr-S] / [Sr^{2+}] + ((1-a)/R) [Sr-W] / [Sr^{2+}]) \quad (9)$$

ここで、

[Cs-W] : 対象廃棄物中の土壌を除く固相成分への放射性Cs吸着量 (meq/g)

[Sr-W] : 対象廃棄物中の土壌を除く固相成分への放射性Sr吸着量 (meq/g)

aは対象廃棄物中に占める土壌の質量割合であり、まったく土壌が混入していない場合がa=0、全て土壌のみの場合がa=1となる。また、46号試験の場合にはR=10となる。本研究ではこれら理論式の有効性について、実験値との比較により検討した。

1-3) 放射性Csで汚染された土壌混入焼却灰の埋立処分戦略への理論式の応用

まず、喫緊の問題となっている土壌混入焼却灰などからのCsの溶出率を表す近似式を(1)～(9)式に基づいて求めるとともに、そのCs溶出率を支配するパラメータを可搬型蛍光X線分析装置を用いて、現場にて簡便に測定する方法の妥当性を模擬汚染土壌を用いた溶出実験を行うことで明らかにした。さらにこの測定法と溶出率の近似式を用いて、例えばフレコンバッグに詰められた土壌を多く含む除染廃棄物焼却物の最終処分において、セメント固化などを用いることなく、いくつかのフレコンバッグの中身を混合するだけという安価な方法で、できるだけ溶出率を低減する最適な埋立戦略を数値的に求める方法を検討した。

1-4) アンモニウムイオン洗浄湿式分級法を用いた、再資源化戦略

廃棄物の最終処分を考えた場合、現実的な費用で最終処分量をできるだけ削減したい。このための方法として湿式分級法を用いて、汚染土壌の内、比較的低濃度となる大粒径の粒子を分離して再資源化する手法を採用する場合が考えられる。このとき、湿式分級のために用いる水溶液として、フレイドエッジサイトへの吸着においてCs⁺と競合関係にあるK⁺やNH₄⁺の濃度を上昇させた溶液を用いることで、再資源化した土壌の放射能濃度をより低減させられる、あるいは再資源化することができる土壌の割合を増やすことが可能と考えられる。本研究では土壌分級に用いた溶液の処理も考え、K⁺ではなく、NH₄⁺を用いて分級効率を上げ、分級後の溶液に対し、アンモニアストリッピング法を用いて溶液中NH₄⁺をNH₃ガスとして除いてNH₄⁺濃度を下げた場合のCsやSrの分配挙動を実験により求め、これを競争吸着理論に基づいて説明する理論式を導出することで、再資源化計画をより定量的に進めていく方法の開発を検討した。本研究では分級法として以下の方法を用いた。

手順1) 岩手大学演習林から得た2種類の土壌、土壌Aと土壌Bそれぞれを風乾しただけのもの、土壌A未処理と土壌B未処理、および500℃で1時間熱処理後放冷したもの、土壌A熱処理と土壌B熱処理、計4種類の土壌それぞれ10gに、0.030mgの安定Csと0.10mgの安定Srを含む水溶液25mLを加え均質に攪拌し、45℃で2晩乾燥させる操作を2回繰り返したものを模擬汚染土壌とした。

手順2) 各模擬汚染土壌10gを250ccのPPボトルに入れ、蒸留水50mLまたは濃度0.56mol/LのNH₄HCO₃溶液50mLを入れ、1時間振とうした後、各溶液のpHや各種イオン濃度を測定した。ここでNH₄HCO₃溶液を用いたのは、溶出液の処理を考えた場合、陰イオンとしてはHCO₃⁻が処理しやすいと考えたためであり、また、その濃度は土壌のCECよりも十分NH₄⁺量が多くなるように設定した。

手順3) NH₄HCO₃溶液で振とう抽出した試

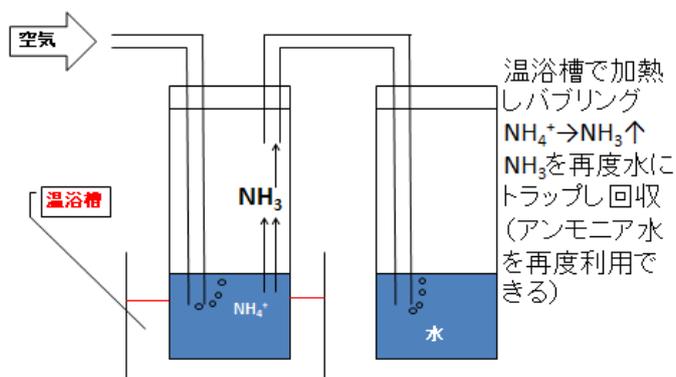


図3-1-1 アンモニアストリッピング法の概要

料については、篩でおよそ半分の質量の大粒径の土壌を除き、残った小粒径の土壌を含む溶液にアンモニアストリッピング法を適用し、溶液中のNH₄⁺イオンを除去した。本研究では、図3-1-1のように75℃に設定した温浴槽中に溶液を入れたPPボトルを浸しながら、加圧エアープンプを用いて2.92mL/secの空気流量で溶液を3時間バブリングすることで、アンモニアストリッピングを実施した。また、適宜、溶液の量、水温、pH、各種イオン濃度を測定した。

(2) 比較的高濃度の飛灰の処分について

本研究を実施するにあたり、比較的高濃度の廃棄物の処分方法開発に関しては、図3-1-2に示すように3つのパートに分けて実施した。まず、安定Csが含まれている焼成飛灰及び溶融飛灰のジオポリマー固化条件の検討及びCs固定化機構の解明である。ここでは、まず、適したアルミノケイ酸塩の選択（カオリン4種、メタカオリン2種）、配合条件（焼成飛灰・溶融飛灰、アルミノケイ酸塩、水酸化ナトリウム溶液、水ガラス）、養生条件（温度、時間）を実験的に検討し、生成物に対してX線回折分析、X線吸収端微細構造分析や核磁気共鳴分析によるCsの固定状態を明らかにした。さらに、この固定状態に至るまでのプロセスの確認として、ジオポリマー生成時のCsの吸着による固定について調べた。

次に、安定Csの最適固定化条件でSrも同時に固定化されるか、また放射性Cs、Srも安定Csと同様の挙動を示すかを調べるため、放射性同位元素Cs-134とSr-85を使用した実験を行った。

最後に、ジオポリマー固化が中間貯蔵所における実飛灰処理に適用可能かについて検討するため、スケールアップを意識した中規模試験、また、国立環境研究所グループから提案されているフロー⁵⁾をベースにジオポリマー固化の実用可能性について他の直接セメント固化、飛灰洗浄・濃縮吸着・固化処理とともに検討した。

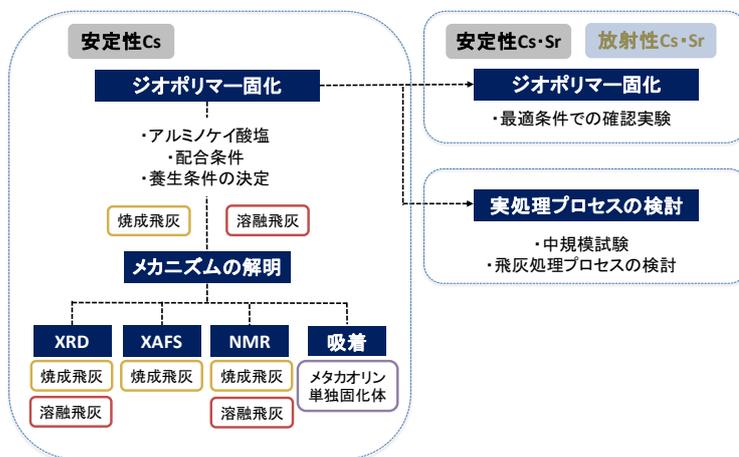


図3-1-2 比較的高濃度の廃棄物処分方法開発研究の進め方

2-1) ジオポリマー固化条件の検討及びCs固定化機構の解明

2-1-1) 適切なジオポリマー材の調査

ジオポリマーはアルミノケイ酸塩(フィラー)とアルカリ溶液(アルカリ活性剤)、ケイ酸水溶液が反応して生成される物質である。可溶性塩を多量に含む飛灰に対しては、飛灰中のSi、Al成分は期待できず、高濃度に含むセシウムを固定化するにはアルミノケイ酸塩材そのものの特性を再度検討する必要があると考えられ、どのような特性を持っているものがよりジオポリマー固化に有用であるかを調べた。具体的には、試薬ベースで手に入るカオリンについて、元素組成(XRF: XRF-1800; 島津製作所製)、熱重量示差熱分析(TG-DTA: TG8120; 株式会社リガク製)、さらには、常温と各温度でのX線回折分析(XRD: model RINT-UltimaPC; 株式会社リガク製)やアルカリ溶液下でのAl、Siの溶出状況の分析を行い、基本的な特性に関する情報を得た。実験に使用したカオリン試薬を表3-1-1に示す。また表3-1-1のカオリンの焼成後と比較するため、ポレスター450(イメリススペシャティーズジャパン)とサテントンSP-33(竹原化学工業)の2種類のメタカオリン(カオリンを焼成したもの)を使用した。

表 3-1-1 各社カオリン試薬

試薬名	型番	購入先	原産国
カオリン	19829-45	ナカライテスク	韓国
カオリン	K2-500	Fisher Chemical	イギリス
カオリン	K7375	シグマアルドリッチ	アメリカ
カオリン	23000-02	関東化学	不明

2-1-2) 焼成飛灰及び溶融飛灰のジオポリマー固化

ジオポリマー固化処理の対象としては、中間貯蔵所での減容化施設（焼成処理・溶融処理）を想定して、それぞれのパイロットプラントにおいて焼却残渣や汚染土壌を模擬した廃棄物を熱処理した際に発生した飛灰を用いた。Csはあらかじめ添加されているが、添加後にそれぞれ熱処理が加えられて生成された飛灰であり、現実の飛灰に近いと考えられる。波長分散型蛍光X線分析装置（XRF-1800;島津製作所製）による測定の結果得られた焼成飛灰及び溶融飛灰の元素組成を表3-1-2、表3-1-3に示す。ただし、Csの含有量については、混酸（体積比で濃硝酸6:フッ化水素酸1:濃塩酸1）を用いてマイクロウェーブ湿式分解を行った試料をICP-MS（Xseries2 Xt; Thermo SCIENTIFIC製）で測定した。

アルカリ活性剤として水酸化ナトリウム(NaOH)とケイ酸ナトリウム水溶液(水ガラス)を使用した。NaOH濃度は1~14Mの濃度を使用し、各濃度のNaOH水溶液は固体の水酸化ナトリウム(特級(97%)、ナカライテスク製)を超純水で溶解させて作成した。水ガラスは日本工業規格(JIS K1408)1号に該当するものを使用し、無希釈のものに加えて、質量ベースで超純水によって2倍、3希釈したものも使用した。フィラーとしては、上記の飛灰とアルミノケイ酸塩としてポレスター450、焼成パイロフィライト(900℃焼成、ナカライテスク製)、サテントンSP-33、シマアルドリッチ製カオリンを800℃で焼成したもの

を用い、固化体を作成した。アルミノケイ酸塩の選定においては、焼成飛灰に対してポレスターを中心として使用し、その中で溶出率10%を下回った数条件で他の材料を使用し作成した。固化については、アルカリ活性剤(NaOH、水ガラス)とフィラー(飛灰、アルミノケイ酸塩)の割合については先行研究^{1),2)}を参考に混合して、所定の温度(室温~120℃)及び時間(0~48時間)養生をした後、溶出試験に供した。Csの溶出率を調べるための試験では30gのサンプルを作成し、強度試験を調べるものについてはφ5cm×10cmのプラスチックモールド型枠に混練物を入れてサンプルを作成した。一軸圧縮強度試験については外注により実施した。なお、溶出試験は46号試験を用い、Cs濃度はICP質量分析計(ICP-MS:Xseries2 Xt; Thermo SCIENTIFIC製)で測定した。

2-1-3) 機器分析によるCs固定化機構の解明

Cs溶出が抑えられた固化体に対して、粉末X線回折分析(XRD)、固体核磁気共鳴法(NMR)を行うことでジオポリマーの構造分析を行い、また、焼成飛灰に関してはX線吸収微細構造分析(XAFS)にて測定した結果も併せて、生じている反応を明らかにした。なお、NMR分析についてはSiは愛知産業科学技術総合センターに、Alは名古屋市工業研究所に依頼して行い、XAFS分析はSPRING-8 BL01B1にて行った。

2-1-4) Cs固定化への吸着の寄与

測定サンプルのジオポリマーは、飛灰にCsが含まれていることからフィラーとしてメタカオリン(ポレスター450)のみを使用した固化体(以下、メタカオリンジオポリマー)で行った。固化体作製

表3-1-2 焼成飛灰の元素組成 (%)

元素	焼成飛灰	測定機器
Cl	28.5	XRF
O	24.4	XRF
K	24.3	XRF
Na	8.3	XRF
C	6.09	XRF
S	2.57	XRF
Si	2.25	XRF
Ca	1.85	XRF
Al	0.91	XRF
Fe	0.40	XRF
Cs	0.326	ICP-MS
Rb	0.091	XRF
Mg	0.070	XRF
Sn	0.047	XRF
P	0.033	XRF
Pb	0.025	XRF
Zn	0.020	XRF
Br	0.018	XRF
Cr	0.014	XRF
Cu	0.011	XRF
Sr	0.006	XRF
Zr	0.005	XRF

表3-1-3 溶融飛灰の元素組成 (%)

元素	溶融飛灰	測定機器
O	35.8	XRF
Cl	28.3	XRF
Na	15.5	XRF
K	6.95	XRF
C	5.62	XRF
Ca	5.16	XRF
Fe	1.25	XRF
Cs	2.72	ICP-MS
S	0.375	XRF
Zn	0.109	XRF
P	0.104	XRF
Si	0.067	XRF
Mg	0.050	XRF
Rb	0.034	XRF
Cu	0.030	XRF
Al	0.021	XRF
Mn	0.023	XRF
Pb	0.015	XRF
Cr	0.011	XRF
Ni	0.006	XRF
Br	0.005	XRF
Ga	0.004	XRF

方法としては、メタカオリンを15.0 g、10M NaOHと無希釈の水ガラスをそれぞれ7.5 gずつ加え、さらに超純水を5.0 g加えた。試料が均一になるように攪拌機と薬匙を用いて混練した後、容器に蓋をした密閉条件で、電気炉を使用して105°Cで48時間養生した。作製した固化体を乳鉢と乳棒で粉碎し粉状にしたものを吸着剤とした。本研究では、まずCsの純粋な吸着能を調べるため、各濃度(10, 50, 100, 500, 1000 mg/L)に調整した塩化セシウム (CsCl) 水溶液を用いた。CsCl水溶液は固体のCsCl (特級、和光純薬工業) を超純水に溶かして調整した。次に飛灰溶出液を想定して、超純水にNaCl (特級、和光純薬工業)、KCl (特級、和光純薬工業) をNa: 7000mg/L、K: 27000mg/Lになるように添加して作成した模擬溶液1とNa:1700mg/L、K:7000mg/Lの模擬溶液2を使用した。Cs濃度は(10, 50, 100, 300mg/L)に調整した。溶液250 mLに対して、メタカオリンジオポリマー2.5 gを500 mLポリ瓶に加え、振とう器 (ヤマト科学株式会社製; model Shaker 300) にセットし、室温25°Cで常圧のもと200 回/分で24 h振とうした。その後、0.45 μmのメンブランフィルタでろ過後ICP-MSで吸着処理前後の溶液中Cs濃度を測定した。また、別途、焼成飛灰を用いて作成したジオポリマーに対して圧搾試験を行い、間隙水中のNa濃度及びK濃度を測定し、高濃度の共存元素存在下での吸着寄与について考察した。

2-2) 放射性セシウム・ストロンチウムと安定セシウム・ストロンチウムの比較試験

本実験では、溶融飛灰を用いてジオポリマー固化実験を行った。放射性物質 (RI) 溶液以外を攪拌機で十分に試料が均一になるように、溶融飛灰、ポレスター、水ガラス1号、NaOH溶液をそれぞれ7.5g加えたものを200 rpmで8分間混練した後、放射線量がCs-134について 1.39×10^4 Bq/mL、Sr-85について 4.27×10^4 Bq/mLに調整したRI溶液 (0.05mol HClベース) を1 mL添加し、200 rpmでさらに2分間混練した。なお、NaOH溶液の濃度を変化させた。混練した試料に蓋をして各養生条件 (105°C、6時間もしくは48時間) で養生し、固化体を作製した。溶出試験として、46号試験を実施した。ゲルマニウム半導体検出器を用いて溶出液中の放射性物質濃度を測定した。なお、同条件での比較となるように、RIを加えない条件 (通常GP)、飛灰にはSrCl₂を添加した条件 (SrCl₂添加GP)、RI溶液と同じ量のHClを通常GPに加えた条件 (HCl添加GP) を作成し、溶出液中安定Cs、SrをICP-MSで測定し、比較した。

2-3) 実飛灰処理プロセスの検討

2-3-1) 中規模試験

ラボスケールで行われていたジオポリマーの混練・固化の実機化を検討するため、二軸強制練りミキサー (三和プラント (株) : 容量60L、KYC-DAM60) を用いて、スケールアップした固化体の混練・固化試験を行った。配合は、焼成飛灰、ポレスター450、水ガラス1号、5MNaOHを等量ずつ混合して、1バッチ当たり45kgで混練した。混練物はJIS供試体 (φ10cm×20cm) の型枠 (軽量モールド SUMMIT) に充填し、大型乾燥機で養生温度を105°C、養生時間は2日48h) と7日で行った。養生後の固化体については含水率測定、圧縮強度、XRD分析、溶出試験を行い、ラボスケールとの比較を行った。

2-3-2) 飛灰処理プロセスの検討

今後の中間貯蔵所での減容化施設によって排出される飛灰の処理は、国立環境研究所グループによって図3-1-3のように基本的フローが示されている⁵⁾。本研究ではこのフローをベースにこれまでの本研究や他研究での知見を加え、①飛灰の直接セメント固化、②飛灰の直接ジオポリマー固化、③飛灰の洗浄後、濃縮吸着・固化処理の3プロセスについて、物質収支や施設規模、線量等を計算するとともに、開発要素などを抽出し、各プロセスの実行可能性について検討した。

(1) 対象

中間貯蔵所の減容化施設から排出される溶融飛灰を対象とした。飛灰として99,000ton、放射性物質濃度は150,000Bq/kg (Cs-137のみを考慮) である。運転期間は、中間貯蔵施設の使用年限が30年間であること、短期間では過大な機器が要求され、更なる技術開発が必要であることから、上記飛灰を15年 (年間200日運転で処理、計3000日処理) で処理するものとした。

(2) 対象プロセス

(2-1) 直接セメント固化

10万Bq/kgを超える濃度の飛灰であること、放射性廃棄物の分野で実績のあることから固化方式は、インドラム方式（廃棄物、セメント等をドラム缶の中で攪拌混合・固化する）を採用し、ポルトランドセメント41.3%、水23.3%、飛灰35.4%の配合で混練するものとした。この時のセメント固化体の密度は1910kg/m³であった。混練ドラムは1m³/ドラムとした。固化体作製に使用する攪拌羽根は、固化体ごとに埋め込む使い切りタイプとした。

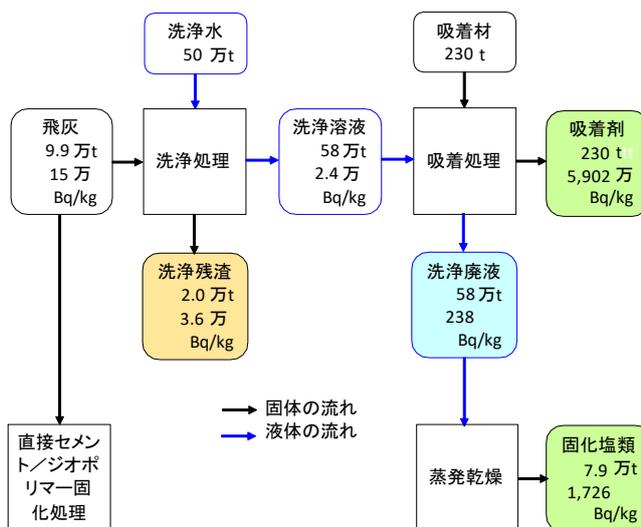


図3-1-3 飛灰処理のフロー（有馬らのフローに加筆）⁵⁾

(2-2) 直接ジオポリマー固化

セメント固化設備と同様、インドラム方式を採用した。セメント固化設備と異なる点は、養生を105℃で行う点である。なお、養生条件は105℃で24時間とした。ジオポリマーの配合は研究成果より飛灰、メタカオリン、水ガラス、10M NaOH溶液をすべて等量配合とした。ジオポリマーの密度は1680kg/m³であった。混練ドラム・攪拌羽根は、セメント固化体と同じとした。

(2-3) 洗浄後、濃縮吸着・固化

廃棄物量を減らすために、1) 飛灰を水洗してアルカリ金属を抽出し、2) Csを選択的に吸着後、3) 固化するプロセスである。洗浄、濃縮、吸着における物質収支は有馬らの論文⁵⁾及び国立環境研究所の報告書⁶⁾に基づき、計算した。図3-1-3の濃縮吸着プラントのフローでは二次廃棄物としてa) 飛灰を洗浄した洗浄残渣とb) 吸着処理後の吸着塔を通過した洗浄廃液が発生する。この内a)の洗浄残渣は、セメント固化する。また、b)の洗浄廃液は、高濃度の可溶性の塩類及び重金属が含まれること、また、Cs-137の排水基準（90Bq/L）は満たしていないので、環境への放出は難しい。熱処理により乾燥粉体化（固化塩類）できることを前提として検討した。廃吸着剤の固化はジオポリマー固化とした。

4. 結果及び考察

(1) 比較的低濃度の廃棄物

1-1) 溶出試験におけるCsやSr添加量の影響（濃度依存性）について

(8), (9)式より、CsやSrの溶出率にCsやSrの濃度依存性があるとすると、それは(1)～(7)式が成立しなくなるときであり、これはまず、固相と液相に存在するCsやSrの総量がどれかの吸着座の陽イオン最大吸着総量に近づいた場合と推定できる。逆に言うと、一般にCsに関する吸着座としては、Sf型吸着座の量が最も小さいことから、Csの場合には、存在するCsの総量がSf型吸着座の総量よりも十分に小さい場合は、(1)～(7)式が成立し、Csの溶液中濃度と固相吸着量が正比例するため、土壌からの溶出率を求める実験においては、最初に添加するCsの量に実験結果が依存しなくなると期待できる。図4-1-1は岩手大学演習林から採取した森林土壌（以下、土壌Aと記載）にCsを添加し、熱処理した土壌からのCs溶出率を、溶出試験のために微量な放射性Cs（添加量は放射性Cs-134で0.0194(p mol/g)）を添加した場合と、その10⁵倍程度の量（添加量はCs-133で3.76(n mol/g)）の安定Csを添加した場合で比較したものである。

図4-1-1より、最初に土壌に添加するCsの量が10⁵倍異なっても、Cs溶出率の土壌の熱処理温度による変化は小さい。Sf型吸着座の量であるフレイドエッジサイト容量そのものを測定することは困難であるため、フレイドエッジサイト容量にK⁺に対するCs⁺の選択係数を掛けた値である放射性Cs捕捉ポテンシャル（RIP）がフレイドエッジサイトへの放射性Csの吸着の強さを表す指標として用いられる。

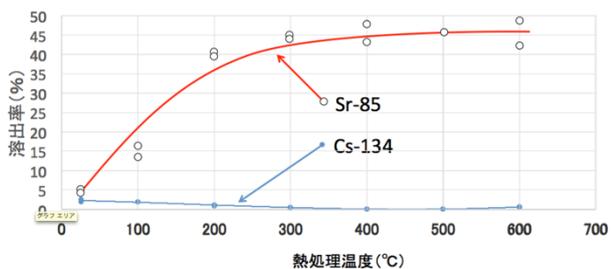
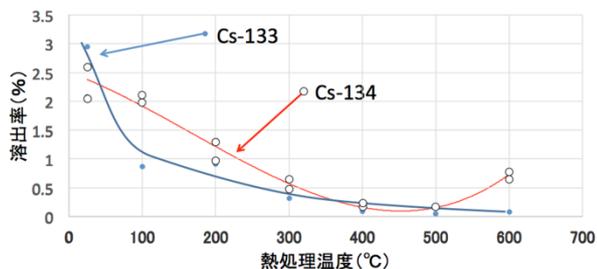


図4-1-1 Cs-133とCs-134での熱処理温度と溶出率 図4-1-2 Cs-134とSr-85での熱処理温度と溶出率

ここでRIPは次式で定義される³⁾。

$$RIP = [Sf_{max}] Kd_{Cs-Sf} / Kd_{K-Sf} \quad (10)$$

ここで、

Kd_{Cs-Sf} : Csのフレイドエッジサイトへの分配係数

Kd_{K-Sf} : Kのフレイドエッジサイトへの分配係数

であり、次式で定義される。

$$[Cs-Sf] = Kd_{Cs-Sf} [Cs^+] \quad (11)$$

$$[K-Sf] = Kd_{K-Sf} [K^+] \quad (12)$$

ここで、

$[K-Sf]$: Sf型吸着座へのK吸着量 (meq/g) 、 $[K^+]$: K^+ の溶液中濃度 (meq/mL)

であり、Kの土壤への吸着においても(1)～(4)式と同様な式が成立すると仮定すると、溶液中での他の陽イオン濃度が比較的薄い場合には、次式が成立する。

$$Kd_{Cs-Sf} = [Sf_{max}] b_{Cs-Sf} \quad (13)$$

$$Kd_{K-Sf} = [Sf_{max}] b_{K-Sf} \quad (14)$$

土壤Aを熱処理する前に、RIPを標準的な方法で測定した値は0.2(m mol/g)程度であり、土壤のフレイドエッジサイトの K^+ に対する Cs^+ の選択係数の値は1000程度であることが知られていることから³⁾、この土壤のフレイドエッジサイト容量は0.2(μ mol/g)程度と推定される。この値に比べると、図4-1-1の実験で添加したCs-133の量3.76(n mol/g)は2オーダーほど小さいことから、図4-1-1に示すように、溶出率の値が添加したCs量に依存しなかったものと考えられる。

また、Srについては(6)、(7)式より $[So_{max}] + [Ss_{max}]$ の値に比べ、添加するSrの量が十分に小さければ、溶出率の値が添加するSr量に依存しないと考えられる。ここで、 $[So_{max}] + [Ss_{max}]$ の値は、おおよそ陽イオンの最大吸着量であるCECに等しいと考えられることから、溶出試験のために新たに土壤などに添加するSrの量がCECの値に比べて十分に小さければ、(5)～(7)式が成立し、溶出率は新たに添加するSrの量に依存しなくなることが期待できる。図4-1-2に現実的な放射能汚染濃度である125,000Bq/kgのCs-134とSr-85を土壤Aに添加後、熱処理して溶出試験を行った場合の熱処理温度による溶出率の変化を示す。500°C程度で熱処理した土壤Aでは、CECの測定値が0.05 (meq/g)程度であったことから添加するSrの量としては、土壤1g当たり0.025 (m mol)より2、3オーダー少ない値であれば、Sr-85を用いた極微量での溶出実験を行わずとも、Srの溶出特性に関する実験を行えることが期待できる。なお、Srの安定同位体は土壤粒子自体にバックグラウンドとしてかなりの量が含まれているので、Srの安定同位体を添加して溶出実験を行う場合には、バックグラウンドとして存在していた安定Sr量も考慮して、溶出率を計算する必要があった。

1-2) 溶出率の理論式の導出と有効性の検討

1-2-1) 廃棄物が全て土壤で構成される場合のCsとSrの溶出率 (a=1の場合)

46号試験を行った場合は、土壤から溶出液中への各種イオンの溶出量は小さく、 $1 + \sum b_{i-So} [M_i]$ はほぼ1で近似可能であるとすると、(2)～(4)式と(6)、(7)式は次式で近似できる。

$$[Cs-So] = [So_{max}] b_{Cs-So} [Cs^+] \quad (15)$$

$$[Cs-Ss] = [Ss_{max}] b_{Cs-Ss} [Cs^+] \quad (16)$$

$$[Cs-Sf] = [Sf_{max}] b_{Cs-Sf} [Cs^+] \quad (17)$$

$$[Sr-So] = [So_{max}] b_{Cs-So} [Sr^{2+}] \quad (18)$$

$$[Sr-Ss] = [Ss_{max}] b_{Cs-Ss} [Sr^{2+}] \quad (19)$$

このとき、(8), (9)式は $R=10$, $a=1$ として次式となる。

$$E_{Cs} = 100 / (1 + (1/10) [Cs-S] / [Cs^+]) = 100 / (1 + [So_{max}] b_{Cs-So} / 10 + [Ss_{max}] b_{Cs-Ss} / 10 + [Sf_{max}] b_{Cs-Sf} / 10) \quad (20)$$

$$E_{Sr} = 100 / (1 + (1/10) [Sr-S] / [Sr^{2+}]) \\ = 100 / (1 + [So_{max}] b_{Sr-So} / 10 + [Ss_{max}] b_{Sr-Ss} / 10) \quad (21)$$

よって、この時、放射性CsやSrの溶出率は定数となるが、 $[So_{max}]$ はpHの値によって変化しやすく、一般にpHが低くなるほど小さくなるので、特に(21)式の放射性Srの溶出率においてはpHが低くなるほど溶出率が増加することが予想され、注意が必要である。一方、(20)式の放射性Csの場合においては、一般に放射性Csは微量であり、Sf座の量よりもかなり少なく、このため放射性Csの吸着はSf座への吸着が支配的であり、 $[Sf_{max}] b_{Cs-Sf}$ の値がpHにあまり依存しないとする。このとき、 $1 + \sum_i b_{i-So} [M_i]$ はほぼ1で近似可能であるという仮定の下では(1)～(7)式より、

$$[Cs-S] = [Sf_{max}] b_{Cs-Sf} [Cs^+] = Kd_{Cs-Sf} [Cs^+] = Kd_{Cs} [Cs^+] \quad (22)$$

$$[Sr-S] = ([So_{max}] b_{Sr-So} + [Ss_{max}] b_{Sr-Ss}) [Sr^{2+}] = (Kd_{Sr-So} + Kd_{Sr-Ss}) [Sr^{2+}] = Kd_{Sr} [Sr^{2+}] \quad (23)$$

となる。ここで、

Kd_{Cs} ：放射性Csの3吸着座への総合的分配係数(mL/g)、 Kd_{Sr} ：放射性Srの2吸着座への総合的分配係数(mL/g)

である。図4-1-1において、土壌Aを500℃程度で熱処理した土壌では放射性Csの46号試験での溶出率が0.1%近くまで下がっていたことから、このときの $[Sf_{max}] b_{Cs-Sf} = Kd_{Cs}$ の値は10000 (mL/g)程度の値になる。この値は土壌の分配係数の報告値⁷⁾と比べて妥当な値である。一方、同じ土壌での放射性Srの46号試験での溶出率は45%ほどであったことから、 $[So_{max}] b_{Cs-So} + [Ss_{max}] b_{Cs-Ss} = Kd_{Sr}$ の値としては、12(mL/g)程度の値になる。この値は水田土壌などでの実測値⁸⁾に比べると一桁程度低い値であるが、土壌を熱処理することで有機物に存在する吸着座が失われていることを考えると妥当な値であると考えられる。

1-2-2) 土壌が混入した飛灰や焼却灰からのCs溶出率 ($0 \leq a \leq 1$ の場合)

表4-1-1に示す模擬飛灰Aに土壌Aを混合して、放射性Csの溶出量を抑制することを考える。(1)～(4)式において放射性Csの土壌への吸着量 $[Cs-S]$ は、ほとんどがSf型吸着座への吸着量 $[Cs-Sf] = [Sf_{max}] b_{Cs-Sf} [Cs^+] / (1 + \sum_i b_{i-Sf} [M_i])$ であるとする。このフレイドエッジサイトへのCsの吸着において、競争吸着関係にあるのは、 K^+ や NH_4^+ など限られた陽イオンのみであることが知られている³⁾。模擬飛灰Aの場合、飛灰1gには1.34mmolのKが存在してあり、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Aの陽イオン交換容量(CEC)の実測値である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 $a:1-a$ ($0 \leq a \leq 1$)で混合する場合、飛灰へのCsの吸着量を無視すると各吸着座の最大吸着量はa倍となるから、 $[Cs-S]$ は、ほとんどがSf型吸着座への吸着であるとして、

$$[Cs-S] = [Cs-Sf] = [Sf_{max}] b_{Cs-Sf} [Cs^+] / (1 + b_{K-Sf} [K^+]) \quad (24)$$

土壌と飛灰を $a:1-a$ ($0 \leq a \leq 1$)で混合する場合、(8)式において飛灰へのCsの吸着量を無視すると、 $E_{Cs} = 100R [Cs^+] / (R [Cs^+] + a [Cs-S]) = 100 / (1 + (a/R) [Cs-S] / [Cs^+])$ (25)

これに(24)式を代入して、(10), (13), (14)式より、

$$E_{Cs} = 100R [Cs^+] / (R [Cs^+] + a [Cs-S]) = 100 / (1 + (a/R) [Sf_{max}] b_{Cs-Sf} / (1 + b_{K-Sf} [K^+])) \\ = 100 / (1 + (a/R) / (1 / Kd_{Cs-Sf} + [K^+] / RIP)) \quad (26)$$

今、 Kd_{Cs-Sf} は10000 (mL/g)程度の値と推定されており、RIPの値は熱処理する前の土壌の値ではあるが、

0.2(m mol/g)程度であったことから、 $[K^+]$ が0.001(m mol/mL)程度より大きければ、 $1/Kd_{Cs-SF}$ は $[K^+]/RIP$ に比べて無視できる。今、この条件が満たされているとすると、(26)式は次式で近似できる。

$$E_{Cs}=100/(1+(a/R)RIP/[K^+]) \quad (\%) \quad (27)$$

よって、土壤のRIPの値が既知であるとき、 C_s の存在量がフレイドエッジサイト容量よりも十分に小さい場合には、 $[K^+]$ を測定すれば、 C_s の溶出率は(27)式で推定できる。また、(27)式を次式のように変形することによって、 $[K^+]$ が0.001(m mol/mL)程度より大きい場合の溶出試験の結果から、RIPの値を求める式が導かれる。

$$RIP=(100/E_{Cs}-1)[K^+]R/a \quad (28)$$

さらに、Kの固相吸着量 $[K-S]$ の最大値は、おおよそCECとなるから、溶液も含めた単位土壤量当たり存在するKの量がCECの値よりもはるかに大きい場合には、土壤への吸着によって $[K^+]$ の値があまり変化せず、 $[K^+]$ の値は実測せずともほぼ模擬飛灰中に存在しているKの量から計算で求めることができる。例として、土壤Aと模擬飛灰Aの混合物に46号試験を実施する場合を考える。この土壤1gのCECは0.05(m eq/g)程度、模擬飛灰A 1(g)中のKの量は1.34(m mol/g)であり、土壤A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、土壤に吸着するKの量が最大でもCEC程度であるので、飛灰に含まれるKの量に比べ小さいとして無視すると、飛灰0.5(g)と土壤0.5(g)を10(mL)の水で溶出するので、 $[K^+]=0.067$ (m mol/mL)程度となる。このときの C_s 溶出率が57%程度であったことから、(28)式において、 $E_{Cs}=57$ (%)、 $a=0.5$ 、 $R=10$ (mL/g)、 $[K^+]=0.067$ (m mol/mL)を代入すると、 $RIP=1.0$ (m mol/g)となる。この土壤の燃焼前のRIPの実測値は0.2(m mol/g)程度であったが、土壤を500°C程度で燃焼することで、土壤有機物が無くなった結果、有機物によるフレイドエッジサイトへの C_s イオン接近の妨害が無くなり、RIPの値が増加した可能性などが考えられる。このRIPの値を(27)式に代入すると、土壤と模擬飛灰Aの任意混合比での46号試験溶出率の推定式が次式として求まる。

$$E_{Cs}=100/(1+(a/10)/[K^+]) \quad (\%) \quad (29)$$

表4-1-2に土壤と模擬飛灰の混合比aの値を変えた場合の C_s 溶出率の(29)式による推定値と実測値の対応を示す。ただし、ここでは(29)式中の $[K^+]$ として実測値を用いている。比較的良い推定結果が得られていることがわかる。

表4-1-2 C_s 溶出率の実測値と推定値の比較

混合比a	実測溶出率(%)	推定溶出率(%)
0.5	57.3	56.4
0.7	30.6	42.4
0.9	6.9	4.2

また、土壤からの C_s の溶出特性を表すパラメータであるRIPの測定法として、(28)式に $a=1$ を代入して適当なRの値で溶出試験を実施し、 C_s の溶出率 E_{Cs} を測定すれば(28)式からRIPを測定できると考えられる。ただし、この場合の条件として、最初土壤に添加して吸着させる C_s の量はフレイドエッジサイト容量(本実験で用いた土壤では0.2(μ mol/g)程度)よりも十分に小さく、また、溶出液中の K^+ の濃度が0.001(m mol/mL)程度より大きい値となる必要がある。なお、フレイドエッジサイトにおける C_s とKの吸着量が平衡状態に達するために、RIPの測定における標準法で設定するように数日の時間を要する場合、あるいは土壤を長時間振とうした場合、土壤粒子から有機物などが剥がれることで、土壤のRIP値が変化する場合がある場合は、例えば46号試験の振とう条件で(28)式から求めたRIP値は、標準法で求めた値とは異なる可能性がある。この場合、(28)式から求めるRIP値は46号試験による C_s 溶出率を推定するための実用的なRIP値として理解すべき値と考えられる。

なお、(27)式の関係が一般廃棄物の焼却灰と土壤の混合物でも成立することを、ごみ固形燃料(RDF)の焼却灰を用いた実験で確認した。RDFの焼却灰中に含まれるK量を測定した結果、RDF焼却灰中に0.507(m mol/g)のKが含まれていた。RDFと土壤の混合物を500°Cで3時間熱処理したものについて、46号試験で溶出率を実測した結果と、(29)式から溶出率を推定した結果の対応を図4-1-3に示す。ただし、(29)式中の $[K^+]$ の推定値としては、このRDF焼却灰に含まれる全てのKが溶出液に溶け出すとして $[K^+]$ を計算により求めた。なお、この実験においては、燃焼前のRDFに安定 C_s を一定量添加したことから、単位土壤量当たりの C_s 添加量は土壤の混合率が多いほど少なくなる。おおよそ、 $a=0.91$ で0.17(μ mol/g-soil)、 $a=0.75$ で0.56(μ mol/g-soil)、 $a=0.5$ で1.7(μ mol/g-soil)、 $a=0.33$ で3.4(μ mol/g-soil)程度である。図3を見ると $a=0.65$ 程度までは推定値と実測値が良く一致していることから、この程度の C_s 添加量までは(29)式の成

立条件を満たしていると考えられる。なお、Csの添加量が3.4($\mu\text{mol/g-soil}$)程度まで大きくなっても、Cs溶出率にして10%程度の誤差で(29)式からCs溶出率の推定が可能である。これらのことから、土壌Aの場合には(29)式、より一般的な土壌の場合には(27)式は、ある程度、土壌が混入した焼却灰などを洗浄処理する場合に、目標とする洗浄効率を得るためには、どの程度の溶液中 K^+ 濃度 $[\text{K}^+]$ で、そして、どの程度の固液比 R で洗浄処理を行えば良いかといった推定値を得るためにも使用することが可能であると考えられる。

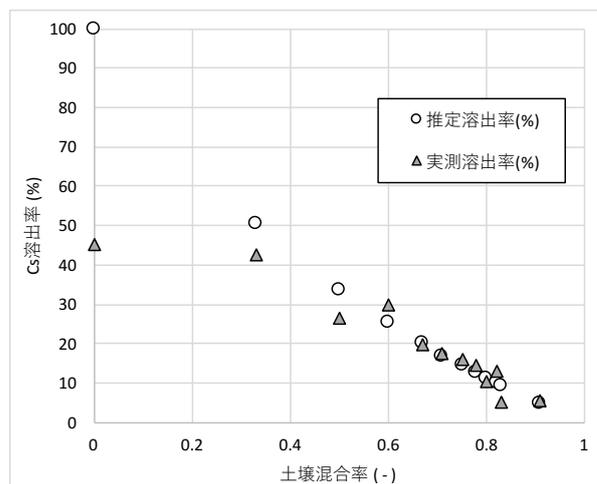


図4-1-3 土壌が混入したRDF焼却灰からのCs溶出率

1-3) 放射性Csで汚染された土壌混入焼却灰を埋立処分する場合への理論式の応用

1-3-1) 可搬型蛍光X線分析装置を用いた土壌混入焼却灰などからのCs溶出率推定

土壌が混入した飛灰や焼却灰からのCs溶出率を推定する(27)式において、実際に土壌の質量割合(質量混入率)や溶出試験を行った場合の $[\text{K}^+]$ の値を、現場にて、例えば焼却灰などを保管しているフレコンバッグ毎に求めることには多大な労力が必要となると考えられる。このため、より実用的に個々のサンプルからのCs溶出量を推定するための式を(27)式から導出する。(27)式において、RIPの値としては、除染を行った地域の代表的な表層土壌を焼却した場合の値を代入すれば良いし、例えば46号試験の場合には $R=10$ を代入すれば良い。よって、個々のサンプルにおいてまったく適当な代表値が存在しないのは a と $[\text{K}^+]$ の値である。(27)式において a と $[\text{K}^+]$ の値は個々に求まらなくても、それらの比 $a/[\text{K}^+]=G(\text{mL/meq})$ が求まれば良い。なお、 $[\text{K}^+]$ の場合にはほぼ、 $G(\text{mL/m eq})=G(\text{mL/m mol})$ である。

土壌固相に存在するSiの質量存在割合が一定値 r_{Si} であるとする、土壌と焼却灰などの混合物(sample) 1(g)中に存在するSi量 m_{Si} (g/g-sample)は、混合物中の土壌の割合が多いとして、焼却灰中のSi存在量を無視すると、

$$m_{\text{Si}} = ar_{\text{Si}} (\text{g/g-sample}) \quad (30)$$

となる。一方、 $[\text{K}^+]$ (meq/mL) = $[\text{K}^+]$ (m mol/mL) の値は、土壌と焼却灰などの混合物1(g)中に、その混合物のCECよりも十分多量に交換性Kが存在する場合、CECに吸着している交換性Kの量がほぼCECで近似できるとすると、 K^+ は一価のイオンだから土壌と焼却灰などの混合物1(g)中に存在する交換性のKの量 $m_{\text{K-ex}}$ (g/g-sample)から $[\text{CEC}]M_{\text{K}}/1000$ (g/g-sample)を引いた値をKの原子量 M_{K} と R (mL)で割れば $[\text{K}^+]$ のおおよその推定値が得られる。つまり、

$$[\text{K}^+] = 1000m_{\text{K-ex}} / (M_{\text{K}}R) - [\text{CEC}] / (1000R) \quad (\text{m eq/mL}) \quad (31)$$

これを変形すると、

$$m_{\text{K-ex}} = [\text{K}^+] (M_{\text{K}}R) / 1000 + [\text{CEC}]M_{\text{K}} / 1000 \quad (\text{g/g-sample}) \quad (32)$$

今、可搬型蛍光X線分析装置を用いて、KとSiの質量存在比 $[\text{K/Si比}] = m_{\text{K}}/m_{\text{Si}}$ が測定できるとする。ただし、

$$m_{\text{K}} = m_{\text{K-ex}} + m_{\text{K-st}} \quad (33)$$

ここで、 m_{K} (g/g-sample)は混合物1(g)中に存在する全K量、 $m_{\text{K-st}}$ (g/g-sample)は混合物1(g)中に存在する土壌固相の基本構造などに含まれる非交換性のK量であり、混合物中の土壌の割合が大きい場合、土壌固相中の非交換性のKの質量存在割合を r_{K} とすると、

$$m_{\text{K-st}} = ar_{\text{K}} \quad (34)$$

で近似できる。よって、(30), (32), (33), (34)式より、

$$[\text{K/Si比}] = m_{\text{K}}/m_{\text{Si}} = (ar_{\text{K}} + [\text{K}^+] (M_{\text{K}}R) / 1000 + [\text{CEC}]M_{\text{K}} / 1000) / (ar_{\text{Si}}) = r_{\text{K}}/r_{\text{Si}} + ([\text{K}^+]R/a + [\text{CEC}]/a)M_{\text{K}} / (1000r_{\text{Si}}) \quad (35)$$

よって、(27)式によるCs溶出量推定において必要となる $a/[K^+]$ (mL/meq)は次式で求められる。

$$a/[K^+] = R / \{1000r_{Si}([K/Si比] - r_K/r_{Si}) / M_K - [CEC] / a\} \quad (36)$$

また、土壌と焼却灰などの混合物のCECが、焼却灰などのCECが小さく、ほぼ土壌の $CEC = [CEC]_{soil}$ のみによって決まるとすると、

$$[CEC] = a[CEC]_{soil} \quad (37)$$

となるから、(36)式は次式となる。

$$a/[K^+] = R / \{1000r_{Si}([K/Si比] - r_K/r_{Si}) / M_K - [CEC]_{soil}\} \quad (38)$$

よって、土壌粒子中のSiの存在比 r_{Si} および土壌固相中の非交換性Kの質量存在割合 r_K 、土壌のCECが既知であるとき、 $[K/Si比]$ を求めれば(38)式で $a/[K^+]$ の値を求め、(27)式からCs溶出量を推定できることになる。

図4-1-4は燃焼した土壌Aに様々な量のKを添加して混合し、可搬型蛍光X線分析装置(Niton製 XL3t-950S)で $[K/Si比]$ を測定した値と、このKを添加した土壌を46号試験で溶出した際の $[K^+]$ との関係をプロットしたものである。(36)式より、 $a=1$ の場合において、

$$[K^+] = (1000r_{Si} / (M_K R)) [K/Si比] - 1000r_K / (M_K R) - [CEC] / R \quad (39)$$

であるから、 $[K^+]$ と $[K/Si比]$ の間には線形関係が存在するが、図4-1-4は $a=1$ の場合について、この関係が成立することを示している。この時、 $1000ar_{Si} / (M_K R) = 0.5117$ 、 $1000ar_K / (M_K R) = 0.0234$ 、 $R=10$ 、 $M_K=39.10$ であり、また土壌のみのCECは前述したように0.05 (meq/g)程度と求められているから、 $r_{Si}=0.200$ 、 $r_K=0.007$ となる。この r_{Si} と r_K の推定値は、別途、蛍光X線分析装置(島津製作所製、XRF-1800)で実測した燃焼土壌Aの r_{Si} と r_K の値とほぼ一致したことから(36)式の妥当性が示される。

実際には焼却灰などにもSiやCECが存在することから、(30)式や(37)式の近似は a の値が小さくなると成立しなくなると考えられるが、 a の値が大きい場合、つまり、焼却灰などに比べて土壌の存在量が多い場合には、(37)式の近似が成立し、(38)式でおおよそその $a/[K^+]$ の値を推定できると考えられる。よって、処理を検討している対象地域の燃焼土壌について、あらかじめ r_{Si} 、 r_K 、CECの値を求めておけば、可搬型蛍光X線分析装置で $[K/Si比]$ を測定すれば、(27)式を用いて、その試料からのCsの溶出率推定が可能である。

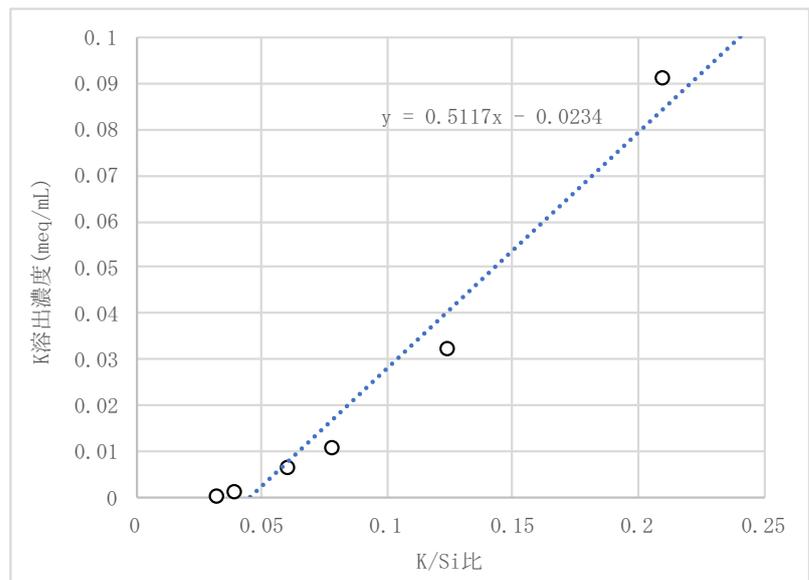


図4-1-4 $[K/Si比]$ とK溶出濃度の関係

1-3-2) 埋立対象物の混合等による溶出量最少化戦略

現在、除染廃棄物の熱処理物などを埋め立てる際、固液比1:10での水による溶出試験において、溶出液の濃度が150Bq/Lを超える場合は、セメント固化などの方法をとって、溶出率を低減化することが求められる⁴⁾。本研究ではフレコンバッグなどに詰められた埋立対象物質を混合すること、あるいは埋立対象物質に土壌を混合することによって、セメント固化などを行うことなく、定量的に溶出量をコントロールしながら埋立を実施する方法を提案する。

土壌が混入した飛灰や焼却灰からのCs溶出率を推定する(27)式において、 $a/[K^+]$ の値が小さいほど、溶出率は大きくなる。つまり、 $a/[K^+]$ の推定値として小さめの値を採用した場合は、溶出率を大きめに推定することとなり、埋立処分などにおいては、安全側の評価をすることとなる。 $[K/Si比]$ から $a/[K^+]$ の値を推定する(38)式において、 $[K/Si比]$ に比べ、 r_K/r_{Si} を無視した場合、また、 $1000r_{Si}([K/Si$

比]- r_k/r_{Si})/ M_k に比べ $[CEC]_{soil}$ を無視した場合は、(38)式は次式となる。

$$a/[K^+]=RM_k/(1000r_{Si}[K/Si比]) \quad (40)$$

これは焼却灰などが多く、 $[K/Si比]$ が大きくなる場合には、無理のない近似であるが、(38)式に比べ、 $a/[K^+]$ の推定値が小さくなることから、溶出率を推定する場合には安全側の推定値となる。(40)式を(27)式に代入すると、

$$E_{Cs}=100/(1+(RIP)M_k/(1000r_{Si}[K/Si比])) \quad (\%) \quad (41)$$

となって、溶出率は固液比に依存しない値となる。今、 $RIP=1.0$ ($m\ mol/g$)、 $r_{Si}=0.2$ とすると、 $M_k=39.10$ だから、

$$E_{Cs}=100/(1+0.20/[K/Si比]) \quad (\%) \quad (42)$$

となる。よって、(42)式を用いて溶出率を求め、各埋立対象物からの溶出濃度が 150Bq/L 以下となるようにすれば、セメント固化などは必要なくなる。今、埋立対象物の放射性Cs濃度が C (Bq/kg)、固液比 $1:10$ での溶出率が E_{Cs} のとき、溶出液の濃度は

$$0.1CE_{Cs}/100=0.1C/(1+0.20/[K/Si比]) \quad (\text{Bq/L}) \quad (43)$$

となる。よって、例えば埋立対象物を詰めたフレコンバッグのおおよその放射性Cs濃度 C (Bq/kg)を放射線測定器で測定し、可搬型蛍光X線分析装置などで $[K/Si比]$ を測定して全てのフレコンバッグについて(43)式の値が 150 以下となるようにすれば、セメント固化の必要はなくなり、安定した土壌の埋立が可能となる。今、例えば表4-1-3のような C と $[K/Si比]$ のフレコンバッグが計 10 袋あるとする。この時、安全側の評価ではあるが、No.2, No.7, No.8のフレコンバッグについては、中身のセメント固化や特別な防水対策が必要となるが、No.1とNo.2, No.6とNo.7, No.8とNo.9のフレコンバッグの中身を均等に混ぜて詰め直せば、表4-1-4のようになり、全てのフレコンバッグをそのまま安全に埋め立てることが可能となる。

表4-1-3 詰め直し前のフレコンバッグの例

袋番号	C(Bq/kg)	[K/Si比]	予想溶出濃度(Bq/L)
No.1	1000	0.130	39
No.2	3500	0.220	183
No.3	2800	0.150	120
No.4	4200	0.080	120
No.5	1600	0.190	78
No.6	800	0.060	18
No.7	7900	0.230	423
No.8	4400	0.160	196
No.9	1800	0.090	56
No.10	2600	0.180	123

表4-1-4 詰め直し後のフレコンバッグの例

袋番号	C(Bq/kg)	[K/Si比]	予想溶出濃度(Bq/L)
No.1	2250	0.175	105
No.2	2250	0.175	105
No.3	2800	0.150	120
No.4	4200	0.080	120
No.5	1600	0.190	78
No.6	3400	0.145	143
No.7	3400	0.145	143
No.8	3100	0.125	119
No.9	3100	0.125	119
No.10	2600	0.180	123

上記の例は極めて単純な例ではあるが、多数のフレコンバッグについて、このような組み合わせを求めていくことは、2つの袋の組み合わせを全て評価する方法や遺伝アルゴリズムを用いた最適化手法を用いることで可能となる。また、既存のフレコンバッグの組み合わせのみでは全てのフレコンバッグについて、 150Bq/L の基準を満たすことができない場合には、最適化の過程において、 150Bq/L を超えるフレコンバッグの数を最少にする、あるいは、非汚染土壌が入ったフレコンバッグを追加するが、その追加数を最少にする、というように、最適化の評価関数を設定することで、最少費用の処分計画を立てることが可能となる。

1-4) アンモニウムイオン洗浄湿式分級法を用いた、再資源化戦略

本実験に用いた4種類の土壌の粒径分布を図4-1-5に示す。この結果から、今、各土壌の約半分を再資源化することを想定し、湿式分級としては、土壌A未処理は1400 μ m、土壌A熱処理は590 μ m、土壌B未処理は1000 μ m、土壌B熱処理は500 μ mの篩で篩うことで大粒径分を分離した。

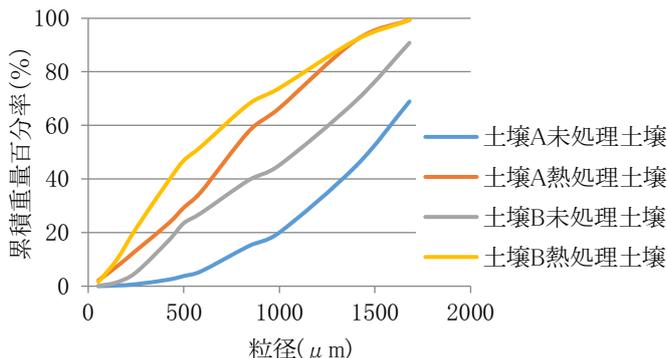


図4-1-5 各土壌試料の粒径分布

蒸留水で溶出した場合とNH₄HCO₃水溶液

(0.56mol/L)で溶出した場合の溶出濃度と残留率を表4-1-5に示す。ここで残留率とは100-溶出率(%)で定義される値であり、ここでは土壌の再資源化を目的とするため、土壌

に残留するCsやSrが問題となることから、溶出率ではなく、残留率を示している。また、表4-1-5における溶出率および残留率の計算では、模擬汚染土壌作成のために添加したCsおよびSrのみでなく、土壌Aの熱処理物を中性子放射化分析によって測定して得られた値である、Cs=0.001mg/g、および交換性Sr量を測定して得られた値である、Sr=0.017mg/gを、土壌にバックグラウンドとして含まれるCsおよびSr量として考慮している。Srについては、NH₄⁺による溶出の方が溶出率が小さいが、これはNH₄⁺溶液の方が溶液のpHが高いため、変異荷電による陽イオン吸着サイトの量が多いこと、およびこれら土壌の陽イオン吸着サイトに対する選択性が一価のNH₄⁺よりも二価Sr²⁺の方が強いためであると考えられる。一方、Csについては、蒸留水による溶出ではどの場合でも溶出率は1%にも満たないが、NH₄⁺溶液による溶出では、数十%の溶出率となっている。これはCsのほとんどはフレイドエッジサイトに吸着しており、高濃度のNH₄⁺のためにCsがフレイドエッジサイトから追い出されたためであると考えられる。

表4-1-5 蒸留水とNH₄⁺溶液でのCsとSrの溶出量の比較

	蒸留水による溶出					NH ₄ ⁺ による溶出				
	pH	Sr濃度 (mg/L)	Sr残留率 (%)	Cs濃度 (mg/L)	Cs残留率 (%)	pH	Sr濃度 (mg/L)	Sr残留率 (%)	Cs濃度 (mg/L)	Cs残留率 (%)
土壌A未	5.2	0.75	89.9	0.0080	99.4	9.2	0.15	98.0	0.45	67.9
土壌A熱	6.8	0.57	92.3	0.0037	99.7	9.2	0.22	97.0	0.86	38.6
土壌B未	6.0	0.62	91.6	0.0105	99.3	8.6	0.29	96.1	1.01	27.9
土壌B熱	7.3	0.63	91.5	0.0026	99.8	9.0	0.32	95.7	0.70	50.0

(8), (9)式より、a=1, R=5として、

$$E_{Cs} = 100 / (1 + 0.2 [Cs - S] / [Cs^+]) \tag{44}$$

$$E_{Sr} = 100 / (1 + 0.2 [Sr - S] / [Sr^{2+}]) \tag{45}$$

蒸留水で溶出する場合は、(22), (23)式の近似を適用すると

$$E_{Cs} = 100 / (1 + 0.2 Kd_{Cs}) \tag{46}$$

$$E_{Sr} = 100 / (1 + 0.2 Kd_{Sr}) \tag{47}$$

1-2-1)で示したようにKd_{Cs}=10000 (mL/g)とすると、E_{Cs}=0.05%となるので、残留率R_{S_{Cs}}は99.9%となり、実測値と比べ大きな違いはない。Kd_{Cs}についても、1-2-1)で示した値である、Kd_{Sr}=12 (mL/g)を用いると、E_{Sr}=29.4%となるので、残留率は70.6%となり、表4-1-5の値に比べ過小評価となっている。逆に表4-1-5の土壌A熱処理土壌の値と(47)式からKd_{Sr}の値を求めると、Kd_{Sr}=60 (mL/g)となる。1-2-1)で示した

Kd_{Sr} の値は、図4-1-2の非常に微量な放射性Srを用いた実験結果から求めたものである。図4-1-2の結果では土壌を500°Cで熱処理した場合と熱処理しない場合とで溶出率に大きな違いがあるが、表4-1-5のSrの残留率では、土壌を熱処理した場合と熱処理しない場合との差は、それほど大きくない。これらのことから、Srの土壌への吸着では、主に2種類の吸着サイトへの吸着 $[S_{o_{max}}]$ と $[S_{s_{max}}]$ があるとしたが、これらの存在割合は熱処理の有無やpHによって変化すると考えられ、またそれぞれの吸着サイトへの分配の仕方にも濃度依存性が存在する可能性が考えられるので、主にフレイドエッジサイトに吸着する微量な放射性Csに比べ、放射性Srの吸着量の推定では、より多くの因子について検討する必要があると考えられる。

NH_4^+ による溶出の場合、Csの溶出率 E_{Cs} は(26)式において、 $b_{K-Sf} [K^+]$ を $b_{NH_4-Sf} [NH_4^+]$ で置き換えて $a=1$ とした次式で推定できる。

$$R_{S_{Cs}}=100-E_{Cs}=100-100R[C_s^+]/(R[C_s^+]+[Cs-S]) = 100/(1+(1/R) [Sf_{max}]b_{Cs-Sf}/(1+ b_{NH_4-Sf} [NH_4^+])) \quad (48)$$

ここで $[NH_4^+]$ は NH_4^+ の溶液中濃度 (meq/mL) であるが、 b_{NH_4-Sf} はフレイドエッジサイトへの NH_4^+ の吸着に関する定数であり、 K^+ に関する(14)式同様、 $[Sf_{max}]b_{NH_4-Sf}$ は NH_4^+ のフレイドエッジサイトへの分配係数となる。今、(26)式から(29)式を求めた場合と同様の近似を行うと次式が求まる。

$$R_{S_{Cs}}=100-E_{Cs}=100-100/(1+(1/R) ([Sf_{max}]b_{Cs-Sf}/b_{NH_4-Sf})/[NH_4^+]) \quad (49)$$

NH_4^+ のフレイドエッジサイトへの分配係数は直接は求められないので、土壌Aの熱処理土壌について、 $[Sf_{max}]b_{Cs-Sf}/b_{NH_4-Sf}$ の値を推定する。溶出終了時点での $[NH_4^+]$ の値として、 $[NH_4^+]$ の実測値である0.46meq/mLを用いると、Cs残留率が38.6%であることから、 $R=5$ として、 $[Sf_{max}]b_{Cs-Sf}/b_{NH_4-Sf}=1.5$ (mmol/g)程度の値となる。よって、熱処理した土壌Aを水で湿式洗浄した場合に、再資源化するにはまだ放射能濃度が高すぎる場合には、次式からおおよその求める残留率を達成するための $[NH_4^+]$ 濃度を求め、それ以上の $[NH_4^+]$ 濃度となるようにして湿式分級を行えば良いことになる。

$$R_{S_{Cs}}=100-E_{Cs}=100-100/(1+(1.5/R) / [NH_4^+]) \quad (50)$$

一方、Srの残留率は NH_4^+ による溶出を行った場合、蒸留水によって溶出を行った場合よりも残留率が増加している。これは NH_4^+ による溶出を行った場合の方がpHが高いため、変異荷電によるSrの吸着サイトが増加したこと、また、これらサイトに対し、 NH_4^+ よりも Sr^{2+} の方が選択性が大きいことが原因だと考えられる。よって、 Sr^{2+} については(50)式のような簡単な関係式は成立しない。今後、pHの影響を考慮した基礎式を構築する必要があるが、Srの残留率を下げたい場合には、アンモニウムイオン洗浄法はあまり有効ではないと考えられる。一般に2価のイオンであるSrの残留率を下げるためには、同じ2価のCaイオンなどを用いる必要があると考えられる。

湿式分級により大粒径の粒子を除いた後の土壌が分散した溶液に、アンモニアストリッピング法を適用して $[NH_4^+]$ 濃度を下げた場合の溶液中Sr、Cs濃度などの変化を表4-1-6に示す。このとき、Cs濃度の変化を求める式は以下のようにして求められる。

Csの質量保存関係より、次式が成立する。

$$m_r Kd_{Cs0} [Cs^+]_0 + V_0 [Cs^+]_0 = m_r Kd_{Cs3} [Cs^+]_3 + V_3 [Cs^+]_3 \quad (51)$$

ここで、 m_r は溶液中に残っている土壌量で今の場合約5g、 Kd_{Cs0} 、 $[Cs^+]_0$ 、 V_0 はアンモニアストリッピング開始時のCsの分配係数(mL/g)、Csの溶液中濃度(mmol/mL)、溶液の体積(mL)、 Kd_{Cs3} 、 $[Cs^+]_3$ 、 V_3 はアンモニアストリッピング3時間後のCsの分配係数、Csの溶液中濃度、溶液の体積である。また、Csの分配係数はCsのほとんどがフレイドエッジサイトに吸着しているとすると、(4)式より、 $[NH_4^+]$ の値が十分大きな場合には次式で近似できる。ただし、 $[Sf_{max}]b_{Cs-Sf}/b_{NH_4-Sf}$ の値は大粒径の粒子を除いてもフレイドエッジサイトのほとんどが小粒径の方に存在しているため、単位土壌質量当たりの吸着量は約2倍となり、3.0 (mmol/g)であるとする。

$$Kd_{Cs0} = [Sf_{max}]b_{Cs-Sf}/(b_{NH_4-Sf} [NH_4^+]_0) = 3.0/[NH_4^+]_0 \quad (52)$$

$$Kd_{Cs3} = [Sf_{max}]b_{Cs-Sf}/(b_{NH_4-Sf} [NH_4^+]_3) = 3.0/[NH_4^+]_3 \quad (53)$$

(51)式より、

$$[Cs^+]_3 = \{(V_0 + m_r Kd_{Cs0}) / (V_3 + m_r Kd_{Cs3})\} [Cs^+]_0 \quad (54)$$

これに、表4-1-6に示す土壌Aの熱処理土壌における値を代入すると、

$$[\text{Cs}^+]_3 = 0.11[\text{Cs}^+]_0$$

(55)

よって、Cs濃度は3時間後には約11%程度の濃度まで低減すると予想される。実際には43%までしか減少していないことから、大粒径の粒子を除いたこと、水温がかなり異なること、特に3時間後では $[\text{NH}_4^+]$ の値が十分大きいという仮定から外れてくることから(52)式、(53)式による分配係数の推定にはかなりの誤差が含まれていると考えられる。よって、湿式分級法に用いた溶液の処理のため、溶液中Cs濃度を溶液中に残った土壌粒子に再度吸着させて下げたい場合に、アンモニアストリッピング

表4-1-6 NH_4^+ 濃度の変化による溶液中Sr, Cs濃度の変化

	アンモニアストリッピング開始時					
	pH	Sr濃度 (mg/L)	Cs濃度 (mg/L)	溶液量 (mL)	水温 (°C)	NH_4^+ (meq/mL)
土壌A 未	9.2	0.15	0.45	39	22	0.48
土壌A 熱	9.2	0.22	0.86	53	20	0.46
土壌B 未	8.6	0.29	1.01	44	21	0.44
土壌B 熱	9	0.32	0.7	52	20	0.40
	3時間後					
	pH	Sr濃度 (mg/L)	Cs濃度 (mg/L)	溶液量 (mL)	水温 (°C)	NH_4^+ (meq/mL)
土壌A 未	7.3	0.23	0.18	5	45	0.27
土壌A 熱	8.3	0.08	0.37	14	44	0.02
土壌B 未	7.3	0.53	0.27	12	50	0.13
土壌B 熱	8.1	0.2	0.17	13	45	0.01

法によって達成すべき、おおよその溶液中アンモニウムイオン濃度を推定するためには、(52)～(54)式の導出で無視したパラメーター値などを推定する必要がある。

また、Srの溶液中濃度は表4-1-6に示すように、アンモニアストリッピングによって $[\text{NH}_4^+]$ が減少しても溶液中濃度が上昇している場合もあり、蒸留水による溶出との比較で述べたように、より多くの因子について、検討することが必要である。

(2) 比較的高濃度の飛灰の処分について

1) 適切なジオポリマー材料の調査

1-1) 元素組成及び熱的挙動

供試したアルミノケイ酸塩は元素組成から大きく2種類に分けられた。Si/Al比は、1.15～1.33 (シグマアルドリッチ製、フィッシャー製)、3.83～4.03 (ナカライテスク製、関東化学製)であった。カオリンとは本来、カオリナイトを指すが、カオリナイトの組成式は $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ であり、Si/Alの比は1である。XRDの結果からは、シグマアルドリッチとフィッシャーはカオリナイトのピークが表れていたが、これに対して、ナカライテスク及び関東化学のサンプルは、石英 (Quartz) とパイロフィライト ($\text{AlSi}_2\text{O}_5(\text{OH})$) が表れていた。

Si/Al比はパイロフィライトそのものであると、2のはずであるが、 SiO_2 が含まれているため本試料では約4程度となっていた。

熱重量示差熱分析 (TG-DTA) では、いずれもほぼ理論通りの脱水反応が確認された。示差熱からもシグマアルドリッチ製については、図4-1-6に示すように532°Cでの脱水に関する吸熱ピーク980°C付近での相転移点による発熱ピークが認められた⁹⁾。

焼成前後の構造変化をX線回折分析により調べると、シグマアルドリッチ製カオリンでは700～900°Cで焼成することで結晶構造は大きく変化し、 $2\theta = 15\text{--}35^\circ$ に非晶質のハローが認められ、メタカオリンに変化していることが確認された。一方で1000°C焼成では、相転移点を越えた焼成による新たな結晶ピークが認められ、TG-DTAの結果と対応していた。

1-2) アルカリ溶液下でのAlとSiの溶出状況の分析

いずれのカオリンでも0.1MNaOH水溶液下では、Al=15～671mg/L、Si=15～626mg/Lで同程度の溶出量

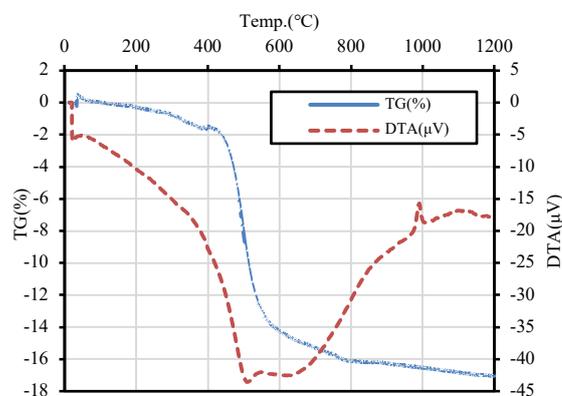


図4-1-6 カオリナイトの熱特性

であり、カオリナイトとパイロフィライトの違いや焼成の有無による溶出量変化は観察されなかった。

5M NaOH水溶液下ではシグマアルドリッチとナカライテスク製カオリンを使用し、5通りの焼成条件（焼成なし、400℃、700℃、800℃、900℃）を比較した。図4-1-7a)にシグマアルドリッチ製の結果を示す。800℃でAl、Siともに最も溶出量が高くなっていた。これは市販のメタカオリンであるポレスター450、サテントンSP-33と同程度の溶出量であった。十分にメタカオリンへの焼成が進んでいると考えられた。これに対してナカライテスク製カオリンでは、どの焼成条件でもAlは70～180mg/L、Siが240～270mg/L程度とともに溶出量が低く、NaOH濃度が高くなってもAl、Siの溶出量変化は観察できなかった。

ジオポリマーを作製する上でAl、Siの溶出量は、固化反応を進めるために重要である。そこで、メタカオリンのアルカリ溶液下での溶出特性をより把握するため、1M、5M、10M、14MのNaOH濃度でポレスター450に対する実験を行った。図4-1-7b)に示す。各NaOH濃度下におけるAl、Si溶出量は10Mで最大となった。アルカリ濃度が高くなる程、メタカオリンとNaOH溶液の反応性が高まると先行研究では言われており¹⁰⁾、1～10 Mではその傾向が見られたが、逆に14M NaOH溶液ではAl、Si溶出量が低下していた。この原因としては、14M NaOH溶液は10 M NaOH水溶液に比べ濃度が高く、溶液の流動性が低い（溶液の粘性が高い）ためにメタカオリンと十分に接触できていないことが考えられる。いずれにせよ、5M以上であれば十分なAl、Siの溶出が確保できてジオポリマー化が期待される。

2) ジオポリマー固化条件の探索

1) 焼成飛灰

焼成飛灰のCs含有量は0.326%であり、ごみ焼却飛灰に含まれる数mg/kgよりも高濃度にCsを含んでいた。また、焼成飛灰のみに対して46号試験を行ったところ、Cs溶出率は90.9%であり、含有されているCsの大部分は易溶性であった。

1-1) 各アルミノケイ酸塩によるCs溶出率

ジオポリマーの作製条件及びその結果を表4-1-7に示す。アルミノケイ酸塩としては、メタカオリンとしてポレスター450(GP_P)、ナカライテスク製カオリン900℃焼成物(GP_N)、シグマアルドリッチ製カオリン800℃焼成物(GP_S)、サテントンSP-33(GP_ST)を使用した。

ポレスター450を用いたサンプルでは19サンプル中5条件がCs溶出率10%を下回り、それらと同配合条件のシグマアルドリッチ製焼成物とサテントンSP-33ではそれぞれ4サンプル中3条件が10%を下回った。ナカライテ製焼成物は105℃の条件でも38.6%とCs溶出率を低くはできなかった。全条件中でCs溶出率が5%を下回ったものはGP_P06、GP_P11、GP_S02の3条件であったが、この中のGP_P11は3倍希釈を使用しており、強度が他のサンプルに比べ著しく低かった。

GP_P02でCs溶出率が8.48%であるのに対して、GP_S01とGP_ST01ではそれぞれ26.0%と24.0%であった。同じメタカオリンであっても材料の違いによって、Cs溶出性が異なる結果が得られ、対象飛灰に対して適した選定をする必要があることがわかった。各材料の配合条件が焼成飛灰：ポレスター450：14M NaOH：水ガラス（無希釈）= 1：1：1：1（重量比）において、養生温度ごと（GP_P01、GP_P02、GP_P19）の溶出率の変化をみると、3条件の温度の中では105℃で作製したサンプルの溶出率が一番抑え

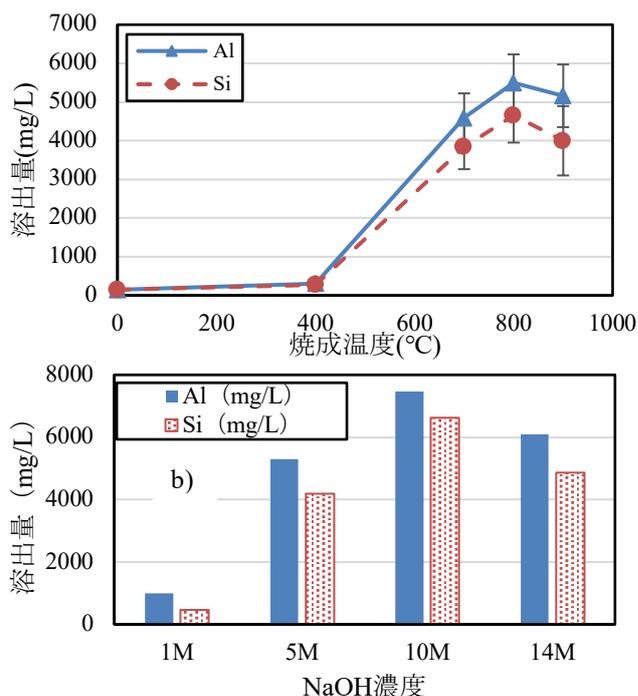


図4-1-7 Al、Siの溶出量の変化

られた。また養生温度105℃下で養生時間を変化させてCs溶出率を比較すると（GP_P15、GP_P16、GP_P02、GP_P03）、24h養生が最も溶出が抑えられていた。これらの結果から焼成飛灰：ポレスター450：14M NaOH：水ガラス（無希釈）=1：1：1：1（重量比）の配合条件においては105℃、24h養生でCsが最も抑制されていた。この条件下でNaOH濃度の違いを比較すると（GP_P17、GP_P06、

GP_P18、GP_P02）、5M NaOHを用いた固化体で溶出が一番抑えられていた。以上の結果から、GP_P06の配合条件が、本検討では焼成飛灰に対しては最適と考えられた。

上記ではジオポリマー材としての重量比で表したが、構成元素組成の影響をみるため、ジオポリマー材の元素比（Si/Al、(Na+K)/Al等）とCs溶出率の関係を調べた。養生条件が105℃、24h養生の条件のみのデータを抽出し、各元素比とCs溶出率の相関関係を図4-1-8に示す。

検定については、ピアソンの χ^2 検定で正規性を調べ、正規性があるものはウェルチのt検定を、正規性のないものはマン・ホイットニーのU検定で有意差検定を行った。結果は、Cs溶出率と(Na+K)/Al や(Na+K)/Siとの相関において有意差が見られ、それぞれ $R^2=0.269$ と $R^2=0.342$ であり、ある程度の相関が見られた。これはNaとKはCsと同じアルカリ金属で性質が似ているため、Cs固定サイトを阻害してしまうことが示唆された。Si/Alと $H_2O/(Na+K)$ 、水（mL/30g）のそれぞれの決定係数は0.0063、0.0027、0.0613であり、相関は見られなかった。

1-2) 圧縮強度

上記でCs溶出が抑制された配合条件のジオポリマー（GP_P06、GP_ST02）に対し圧縮強度試験を行った。メタカオリンとしてポレスター450でも、サテントンSP-33でも固化体の一軸圧縮強度は約20N/mm²（=MPa）程度であった。環告14号で定められている処分に必要な固化体強度である0.98MPaを十分に超える強度であった。

表4-1-7 ジオポリマー作成条件とCs溶出率（焼成飛灰）

No.	焼成飛灰	ポレスター450	NaOH	水ガラス	養生温度(°C)	養生時間(h)	Cs溶出率(%)
GP_P01	7.5g	7.5g	7.5g、14M	7.5g、無希釈	80	24	57.6
GP_P02	7.5g	7.5g	7.5g、14M	7.5g、無希釈	105	24	8.48
GP_P03	7.5g	7.5g	7.5g、14M	7.5g、無希釈	105	48	18.2
GP_P04	7.5g	7.5g	7.5g、14M	7.5g、2倍希釈	105	24	34.9
GP_P05	7.5g	7.5g	7.5g、14M	7.5g、3倍希釈	105	24	14.8
GP_P06	7.5g	7.5g	7.5g、5M	7.5g、無希釈	105	24	4.22
GP_P07	7.5g	7.5g	7.5g、5M	7.5g、2倍希釈	105	24	16.3
GP_P08	7.5g	7.5g	7.5g、5M	7.5g、3倍希釈	105	24	11.7
GP_P09	9.0g	6.0g	7.5g、14M	7.5g、無希釈	105	24	21.0
GP_P10	9.0g	6.0g	7.5g、14M	7.5g、2倍希釈	105	24	7.16
GP_P11	9.0g	6.0g	7.5g、14M	7.5g、3倍希釈	105	24	2.17
GP_P12	6.0g	6.0g	9.0g、14M	9.0g、無希釈	105	24	26.6
GP_P13	6.0g	6.0g	9.0g、14M	9.0g、2倍希釈	105	24	19.9
GP_P14	6.0g	6.0g	9.0g、14M	9.0g、3倍希釈	105	24	30.7
GP_P15	7.5g	7.5g	7.5g、14M	7.5g、無希釈	105	5	20.2
GP_P16	7.5g	7.5g	7.5g、14M	7.5g、無希釈	105	12	22.6
GP_P17	7.5g	7.5g	7.5g、1M	7.5g、無希釈	105	24	14.1
GP_P18	7.5g	7.5g	7.5g、10M	7.5g、無希釈	105	24	5.25
GP_P19	7.5g	7.5g	7.5g、14M	7.5g、無希釈	120	24	20.2

No.	焼成飛灰	ナカライ900℃	NaOH	水ガラス	養生温度(°C)	養生時間(h)	Cs溶出率(%)
GP_N01	7.5g	7.5g	7.5g、14M	7.5g、無希釈	80	24	62.0
GP_N02	7.5g	7.5g	7.5g、14M	7.5g、無希釈	105	24	38.6

No.	焼成飛灰	シグマ800℃	NaOH	水ガラス	養生温度(°C)	養生時間(h)	Cs溶出率(%)
GP_S01	7.5g	7.5g	7.5g、14M	7.5g、無希釈	105	24	26.0
GP_S02	7.5g	7.5g	7.5g、5M	7.5g、無希釈	105	24	2.98
GP_S03	9.0g	6.0g	7.5g、14M	7.5g、2倍希釈	105	24	9.28
GP_S04	9.0g	6.0g	7.5g、14M	7.5g、3倍希釈	105	24	7.40

No.	焼成飛灰	サテントンSP-33	NaOH	水ガラス	養生温度(°C)	養生時間(h)	Cs溶出率(%)
GP_ST01	7.5g	7.5g	7.5g、14M	7.5g、無希釈	105	24	24.0
GP_ST02	7.5g	7.5g	7.5g、5M	7.5g、無希釈	105	24	7.52
GP_ST03	9.0g	6.0g	7.5g、14M	7.5g、2倍希釈	105	24	9.18
GP_ST04	9.0g	6.0g	7.5g、14M	7.5g、3倍希釈	105	24	9.12

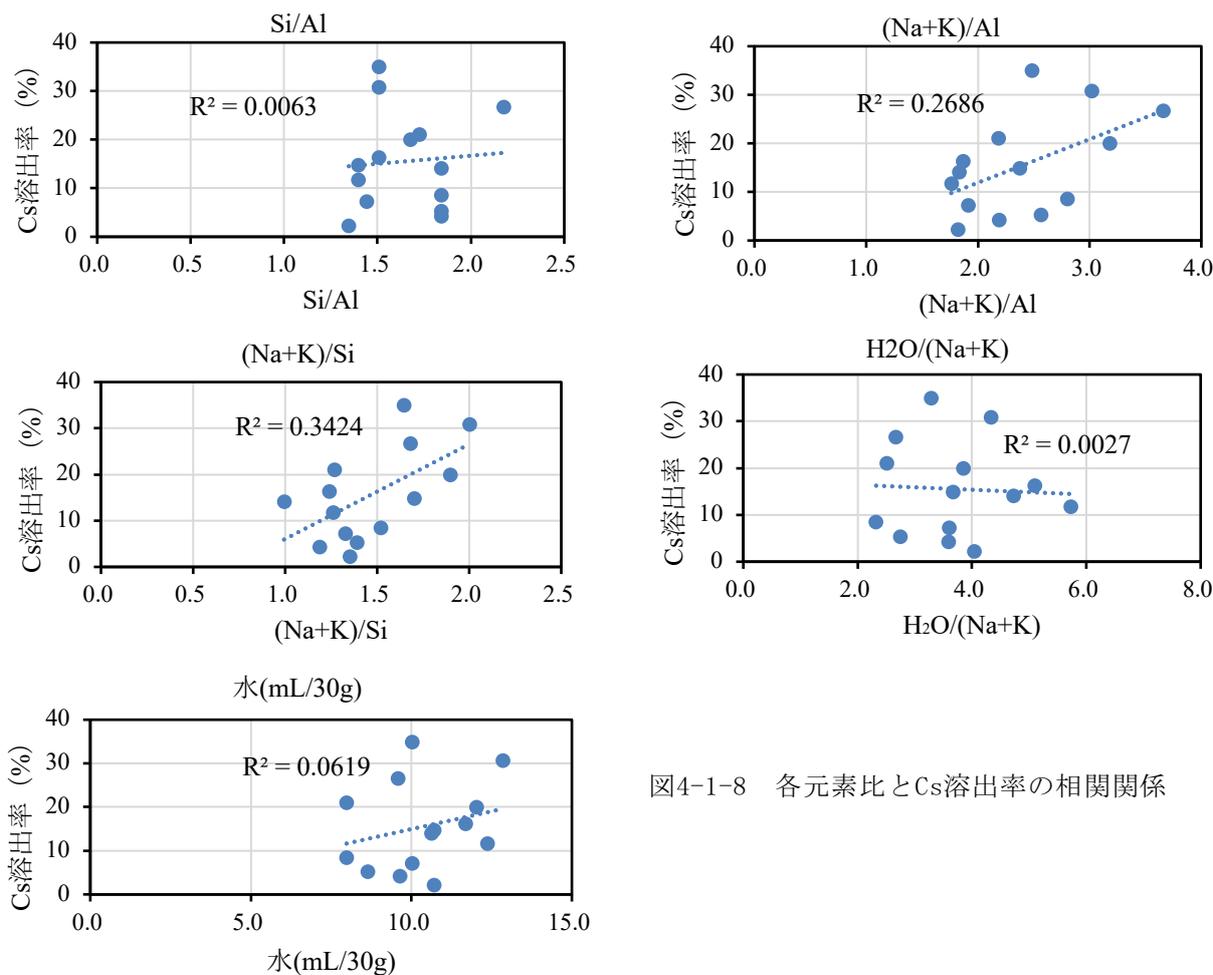
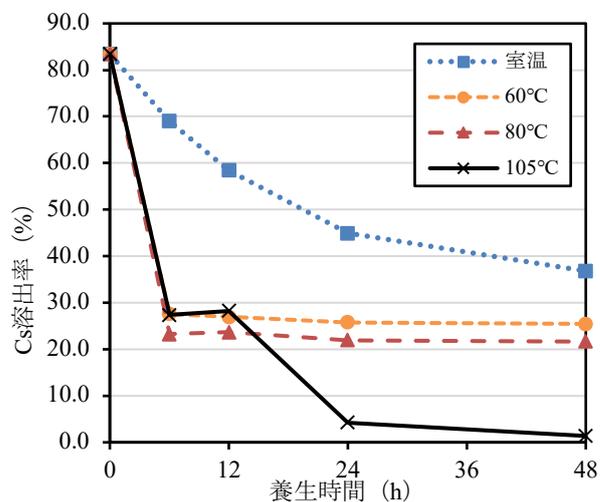


図4-1-8 各元素比とCs溶出率の相関関係

1-3) 養生温度・時間とCs溶出率の関係

先行研究^{1,2)}では養生温度・養生時間とCs溶出率には強い相関があることが示されている。そこで、前述のCs溶出が抑えられていたGP_P06の配合条件で養生温度を室温、60℃、80℃、105℃の4条件で、それぞれの養生温度に対し養生時間を0、6、12、24、48時間の5条件でジオポリマーを作成し、Cs溶出性と養生条件の関係を調べた。結果を以下の図4-1-9に示す。

室温条件でも養生時間の経過ごとに溶出率が下がっていく傾向がみられ、48h時点でCs溶出率は36.8%であった。60℃、80℃に関しては、養生時間が6h以降は養生時間が経過しても溶出率に変化は見られず、Cs溶出率も同程度であった。105℃に関しては、6、12時間で60℃、80℃と同程度の溶出率まで下がり、24時間以降ではそれよりもさらに溶出率が減少した。このことから105℃、24h養生以降ではジオポリマーの構造中でさらなる変化が起きていると推測された。

図4-1-9 養生条件とCs溶出率の関係 (%)
(ポリエステル450)

2) 溶融飛灰

表4-1-8 ジオポリマー作成条件とCs溶出率 (溶融飛灰)

溶融飛灰のCs含有量は2.72%であり、極めて高濃度にCsを含んでいた。また、溶融飛灰のみに対して46号試験を行ったところ、Cs溶出率は97.6%であり、含有されているCsの大部分は易溶性であった。

ジオポリマー配合条件は、まず焼成飛灰使用時に決定した代表的な配合である、飛灰：メタカオリン（ポレスター450）：5M NaOH：水ガラス（無希釈）= 1：1：1：1（重量比）で混練し、各養生温度下で作成した（GP_MFA_01～10）。またNaOH濃度を变化させた系でも作製した（GP_MFA_11～16）。ジオポリマーは焼成飛灰使用時と同様の30gスケールで作製した。表4-1-8に作成条件およびCs溶出率の結果を示す。

まず焼成飛灰使用時にCs溶出が最も抑えられていた5M NaOH水溶液を使用した配合（GP_MFA_01～10）で養生時間と養生温度の傾向をみると、図4-1-10に示すように60℃養生条件では養生時間が6hの時にCs溶出率が20%程度まで減少し、その後養生時間が経過してもCs溶出率は同程度の値を示した。この溶出率の推移は焼成飛灰使用時でも認められた。一方で、105℃養生条件では養生時間が24h以降になってもCs溶出率が同程度に推移しており、これは焼成飛灰使用時とは異なっていた。

同配合条件でNaOH濃度を变化させると、10M NaOHを使用した場合に最もCs溶出率が抑えられ、5%を下回る結果が得られた。1M、14MでCs溶出率が20%を超えていたことから、最適なNaOH濃度が存在した。この結果を踏まえ、NaOH濃度を10Mとした配合において養生温度105℃下で養生時間を変化させた時のCs溶出率変化を調べると、105℃、6h養生ではCs溶出率が20%程度であり、5M NaOHを使用した固化体と同程度であった。しかし、養生時間が12h以降ではCs溶出率はどれも5%以下となり、Cs溶出は大幅に抑制される結果となった。

このNaOH濃度の変化によるCs溶出率の変化は図4-1-8の関係とは異なることからより詳細に濃度を变化させて実験を行った。図4-1-11に結果を示

No.	溶融飛灰	ポレスター450	NaOH	水ガラス(無希釈)	養生温度(℃)	養生時間(h)	Cs溶出率(%)
GP_MFA_01	7.5g	7.5g	7.5g、5M	7.5g	室温	0	80.1
GP_MFA_02	7.5g	7.5g	7.5g、5M	7.5g	室温	24	40.3
GP_MFA_03	7.5g	7.5g	7.5g、5M	7.5g	60	6	23.4
GP_MFA_04	7.5g	7.5g	7.5g、5M	7.5g	60	12	23.2
GP_MFA_05	7.5g	7.5g	7.5g、5M	7.5g	60	24	22.6
GP_MFA_06	7.5g	7.5g	7.5g、5M	7.5g	60	48	22.7
GP_MFA_07	7.5g	7.5g	7.5g、5M	7.5g	105	6	20.6
GP_MFA_08	7.5g	7.5g	7.5g、5M	7.5g	105	12	21.1
GP_MFA_09	7.5g	7.5g	7.5g、5M	7.5g	105	24	21.1
GP_MFA_10	7.5g	7.5g	7.5g、5M	7.5g	105	48	17.8
GP_MFA_11	7.5g	7.5g	7.5g、1M	7.5g	105	24	34.7
GP_MFA_12	7.5g	7.5g	7.5g、10M	7.5g	105	24	4.56
GP_MFA_13	7.5g	7.5g	7.5g、14M	7.5g	105	24	33.3
GP_MFA_14	7.5g	7.5g	7.5g、10M	7.5g	105	6	23.8
GP_MFA_15	7.5g	7.5g	7.5g、10M	7.5g	105	12	3.09
GP_MFA_16	7.5g	7.5g	7.5g、10M	7.5g	105	48	1.06

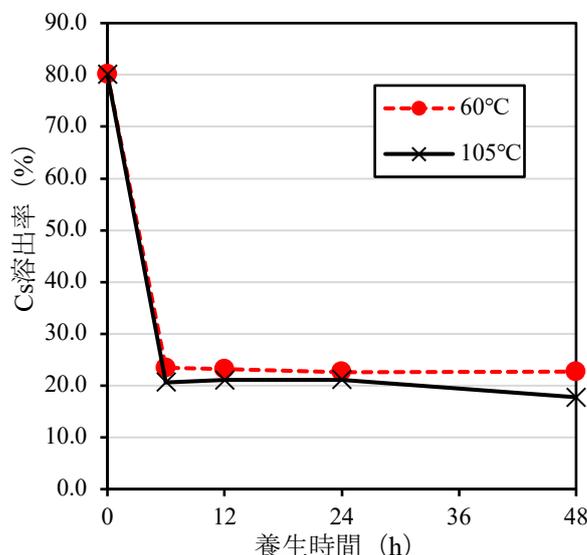


図4-1-10 養生条件とCs溶出率の関係 (溶融飛灰、5MNaOH)

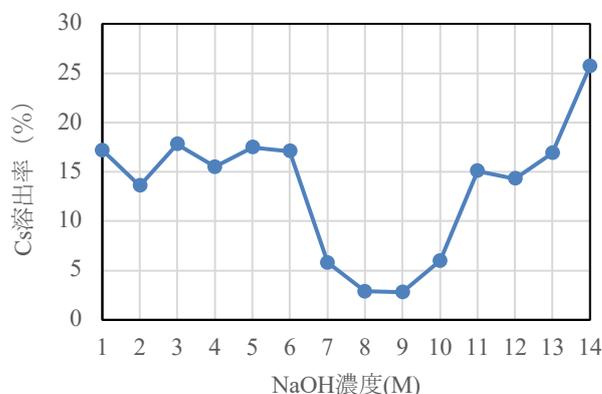


図4-1-11 NaOH濃度による溶出率の変化

す。NaOH濃度以外の配合条件は表4-1-8の条件と同じで、養生条件は105℃、48時間である。やはり最適なNaOH濃度が存在し、8、9M程度が最も低く、3%程度のCs溶出率となった。(Na+K)/Siの比率は0.96~1.52の範囲であった。したがって、図4-1-8のような線形の単純な関係は認められず、実験の濃度範囲をどこを中心に設定するかにより見え方が変わってくると考えられた。また、根本的にはSi、Al、Naが関連して生成する化合物・鉱物によりCsの溶出性が変わってくるがCs溶出率へ影響し、必ずしも単純な相関にはならないと考えられた。この点は次の固定化機構の解明で確認した。

3) 機器分析によるCs固定化機構の解明

3-1) X線回折分析

まず、焼成飛灰を用いたジオポリマー固化体(図4-1-9に対応したサンプル)についてXRD分析を行った結果を図4-1-12に示す。80℃×24h養生、105℃×6h養生、105℃×12h養生で検出された結晶のピークは焼成飛灰とアルカリ活性剤由来のNaCl、KCl、K₃Na(SO₄)₂の3種類の結晶ピークであり、いずれの条件でも同じ結晶構造であった。80℃、24h養生と105℃、6h養生、105℃×12h養生は同程度

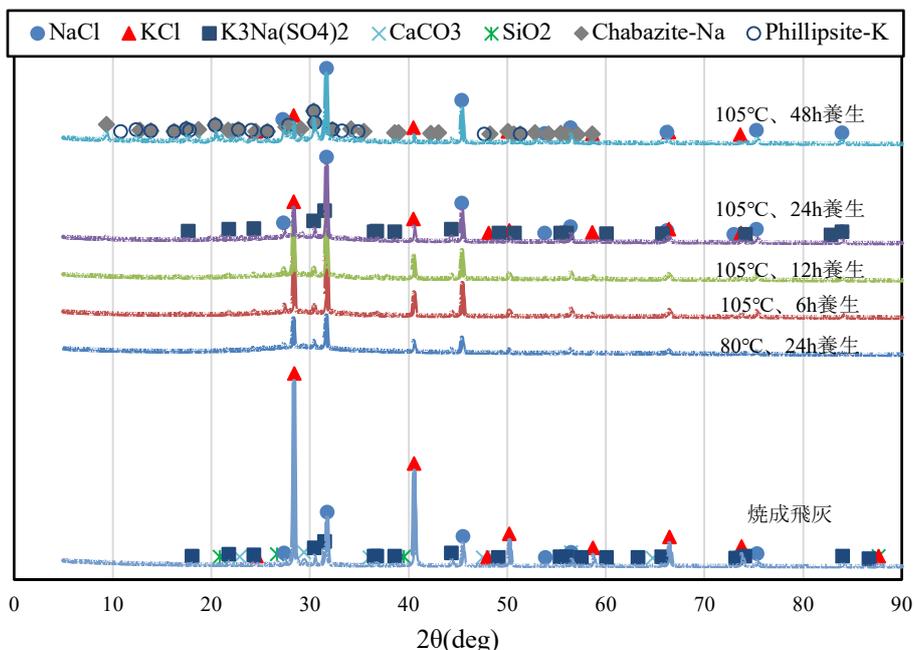


図4-1-12 焼成飛灰ジオポリマー固化体のXRD分析結果

の溶出率であったことから、これらの固化体ではジオポリマー化が同程度まで進んでおり、それによって結晶構造とCs溶出率でも類似性が見られたと考えられる。105℃、24h養生でも同様の結晶ピークが検出されたが、2θ=9.34に見えるように新たな結晶ピークの出現が見られ、同時にCs溶出率の低下が認められた。さらに105℃×48h養生では新たにChabazite-Na (Na₂Al₂Si₄O₁₂·6H₂O、チャバサイト) や、Phillipsite-K (K₆Al₆Si₁₀O₃₂·13.5H₂O、フィリップサイト)の生成が確認できた。溶融飛灰を用いたジオポリマー固化体においても5M NaOHで養生温度が105℃、養生時間を6~48hに変化させた場合(図4-1-10に対応したサンプル)は、検出されるピークはNaClとCaCO₃のみであり、他の結晶性鉱物は確認されなかった。この状態でもCs溶出率は20%程度には減少できていることからジオポリマー化は進んでいると考えられた。次に、図4-1-11に対応した105℃、48h養生での各NaOH濃度の固化体で検出された化合物を表4-1-9にまとめた。NaOH濃度が1~6Mまでは、NaCl、CaCO₃などが見えるのみであったが、7~10MまでがチャバサイトやFaujasite-Na

表4-1-9 NaOH濃度変化に伴う検出化合物・鉱物種の変化

NaOH濃度(M)	検出されたピーク
1	NaCl, CaCO ₃ , KCl
2	NaCl, CaCO ₃
3	NaCl, CaCO ₃
4	NaCl, CaCO ₃
5	NaCl, CaCO ₃
6	NaCl, CaCO ₃
7	NaCl, CaCO ₃ , Chabazite-Na
8	NaCl, CaCO ₃ , Chabazite-Na, Faujasite-Na
9	NaCl, CaCO ₃ , Sodalite, Chabazite-Na, Faujasite-Na
10	NaCl, CaCO ₃ , KCl, Sodalite, Chabazite-Na, Faujasite-Na
11	NaCl, CaCO ₃ , KCl, Sodalite, Zeolite X (Na)
12	NaCl, CaCO ₃ , KCl, Sodalite, Zeolite X (Na)
13	NaCl, CaCO ₃ , KCl, Sodalite, Zeolite X (Na)
14	NaCl, CaCO ₃ , KCl, Sodalite, Zeolite X (Na)

($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、フォージャサイト) が検出され、11M以降でそれが消失し、異なるZeolite X (Na) が生成した。

以上より、チャバサイトの出現が焼成飛灰と熔融飛灰のCs溶出率が低かった固化体に共通して認められたことから、この結晶性鉱物の生成がCs溶出に重要な因子となっていることが推測された。

3-2) X線吸収微細構造分析

ポレスター：焼成飛灰：水ガラス：5MNaOHを1：1：1：1で混合した固化体中CsのK吸収端スペクトルを図4-1-13に示す。105°Cの各養生時間で比較してみると105°C、12hまでは、焼成飛灰や60°C、80°C養生のサンプルと類似したピークが見られ、Csの化学形態は変化せずに溶出が20-30%程度に抑えられていることがわかった。スペクトルに変化がなかったことは、図4-1-12のXRD分析で結晶構造変化が見られなかった結果と合致していた。つまり、Cs自身の化学形態変化が進まなくとも、ジオポリマーのイオン交換サイトへの保持による固定化機構が示唆された。

105°C、24hと48h養生のスペクトルでは、36,040eV付近のピークが他に比べ低エネルギー側へシフトしている様子が確認でき、また36,060eV付近のピークも他に比べ高くなっており、手元の標準試料ではゼオライトの一種であるポルサイト ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) に近い形状のスペクトルとなっていた。これはジオポリマー固化体内で非晶質のSi構造が変化する環境であり、それによってポルサイト化する反応が進んだと考えられる。この反応は従来の著者らが行ったごみ焼却飛灰においても同様の変化が認められていることから¹⁾、105°C養生においてはポルサイトに近い化学状態でCsは存在すると考えられた。

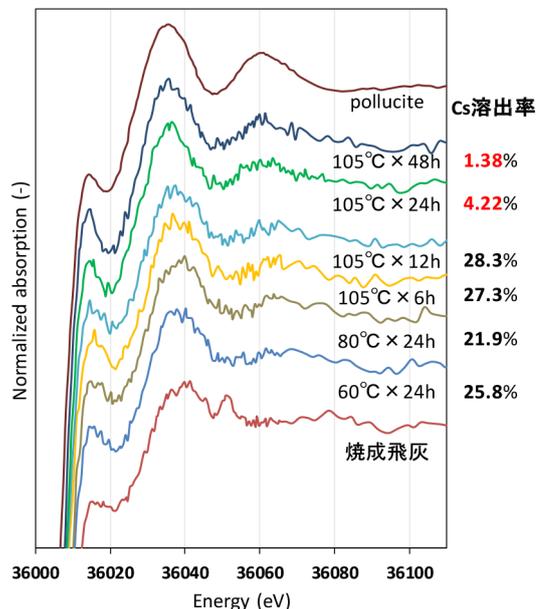


図4-1-13 CsのK吸収端スペクトル

3-3) 核磁気共鳴分析 (NMR)

ジオポリマー中のSiやAlの構造分析のためNMR分析を行った。飛灰（焼成飛灰、熔融飛灰）：メタカオリン（ポレスター450）：5MNaOH：水ガラス（無希釈）= 1：1：1：1（重量比）の固化体に対し、Siの分析結果を以下の図4-1-14に示す。標準物質としてはポレスター450と、メタカオリン（ポレスター450）：5MNaOH：水ガラス（無希釈）= 1：1：1（重量比）の配合で105°C、24h養生して作製した純粋なメタカオリンジオポリマー（ジオポリマー（飛灰なし）と表記）を用いた。

焼成飛灰使用サンプルでは、養生時間が12hまでのものは先行研究¹¹⁾に見られるようなジオポリマー特有のブロードなピークが見られていたが、養生時間が24h以降のものはピークがシャープになり、より結晶質な構造への変化が観察された。これはチャバサイト等のゼオライトの生成によるものと考えられる。Fernandez-Jimenezら^{12), 13)}はSi/Al=1.62の石炭灰を8MNaOHと混合して85°Cで7日間養生した固化体中に非晶質部分が67.1%、チャバサイトが18.2%含まれることを示し、NMR分析の結果では類似したピークが検出されていた。105°C、48h養生の各ピークは $Q^4(mAl)$ で表すことができ ($m=0, 1, 2, 3, 4$)、これは注目するSiが有しているSi-O-Alの結合数を示している。先行研究の結果から¹²⁾、各ピークに対応する $Q^4(mAl)$ は図11の通りで、 $Q^4(0Al)$ は石英 (Quartz) 由来のピークであると考えられた。

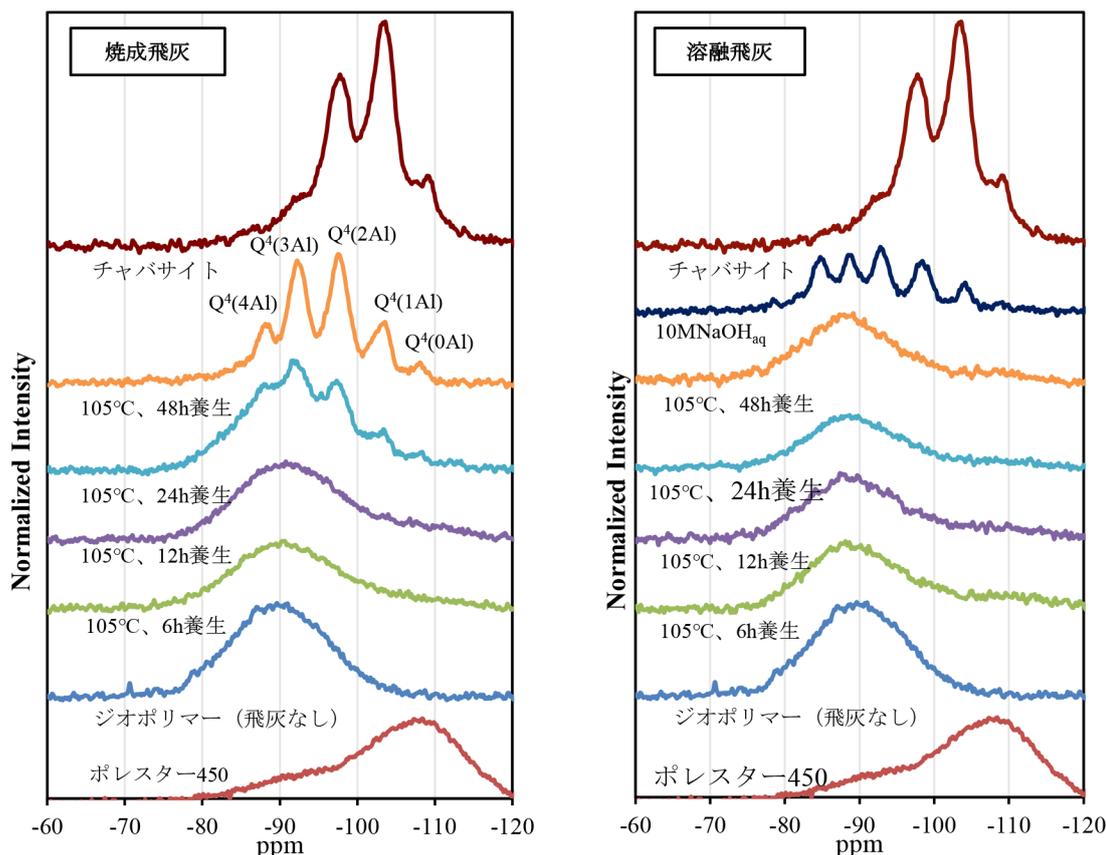


図4-1-14 NMR分析結果 (Si)

逆に熔融飛灰では、48hまで構造の変化はあまり観察されず、6h養生時点からジオポリマー化が十分に進んでいると考えられた。これらの結果から、図4-1-10でCs溶出率が20%程度の固化体はジオポリマー化が同程度に進んでいると考えられた。ここで飛灰の種類によるジオポリマー化への依存が見られなかったのは、飛灰に含まれるSiやAlの量が少なかったためにジオポリマー反応へ影響が小さかったためであると考えられる。

^{27}Al CP-MAS NMRスペクトルでは、約0-20 ppm付近に6配位の、約40-60 ppmに4配位の状態を反映したピークが、5配位は両者の間に現れることが知られている¹⁴⁾。焼成飛灰使用サンプルでは、養生時間が12hまでのものはジオポリマー中Alに関する過去の報告^{15), 16)}と一致しており、Al側からもジオポリマー化が確認できた。養生時間が24hと48hでは、他条件に比べてピークが60ppmにシフトしており、これはチャバサイト由来のピークによるものと考えられた。熔融飛灰では、5MNaOH使用時はいずれの養生条件でもジオポリマー由来と考えられるピークが確認でき、これはSi側の測定結果を支持していた。一方10MNaOHは60ppm付近のピークが新たに出現しており、これはXRD分析でも確認できたチャバサイト由来のピークであると考えられた。

以上の結果より、NMRの結果からもジオポリマー構造の上に特定のゼオライト構造が発現することでCsの固定化が進むことがわかった。

4) 吸着の寄与

本実験ではメタカオリンジオポリマーへのCsの吸着が24時間で平衡に達していると考え、吸着試験後のCs濃度を平衡後Cs濃度として扱った。Cs吸着溶液の平衡Cs濃度 (mg/L) と吸着量 (mg/g) の関係を、吸着機構モデルとしてHenry型、Langmuir型、Freundlich型のそれぞれでパラメータフィッティングを行い得られた吸着等温式とともに各溶液でのCs吸着を評価し、図4-1-15に示した。なお、最もフィッティングが良い吸着等温式を各図に示した。図4-1-15a)のCsCl溶液に対するCs吸着試験では、初期Cs濃度が高くなるにつれて吸着率が低くなり、平衡後Cs濃度が高くなるにつれてCs吸着量が増加した。最

も相関の高い吸着等温式はLangmuir型となり、Cs吸着量は80 mg/g程度に漸近した。先行研究¹⁷⁾において、メタカオリンベースのジオポリマーに対するCsを含む重金属イオンの吸着試験が行われており、Langmuir型でCsが吸着し、Cs吸着量は50 mg/g程度に漸近していることから、本研究でも同レベルの吸着能をもつジオポリマー固化体が生成できたといえる。また分配係数を本試験から計算すると350~9500 ml/gとなった。また、BET比表面積においては16.6m²/gと大きくはなかった。

飛灰溶出模擬溶液1に対して、吸着率は初期Cs濃度に関わらず10%前後であり、CsCl溶液に対するCs吸着試験結果と比較すると、吸着率は大幅に下がっていた。図4-1-15 b) をみても、平衡後のCs濃度に対応した吸着量は明らかに図4-1-15a)よりも低い。パラメータフィッティングの結果、Langmuir型では相関が低く、Freundlich型の相関が最も高くなった。

これに対して、飛灰溶出模擬溶液2に対しては吸着率は60-70%前後であり、溶出模擬溶液1に比べて改善されていた。このことから、競合元素が高濃度に存在する条件において、ジオポリマー固化体へのCs吸着は妨げられたことが分かる。図4-1-15c)ではLangmuir型で表された。

ジオポリマーは、多量のNaOH溶液の中で飛灰由来のCsやKが溶出しながら縮重合反応により生成される。ジオポリマー固化体の間隙水中のNaは96000mg/L、Kは63000mg/Lという高濃度から推測すると、基本的にチャバサイトなどのゼオライトが生成したとしてもジオポリマー固化時のCsが吸着により固定化されている割合は極めて小さいと考えられる。

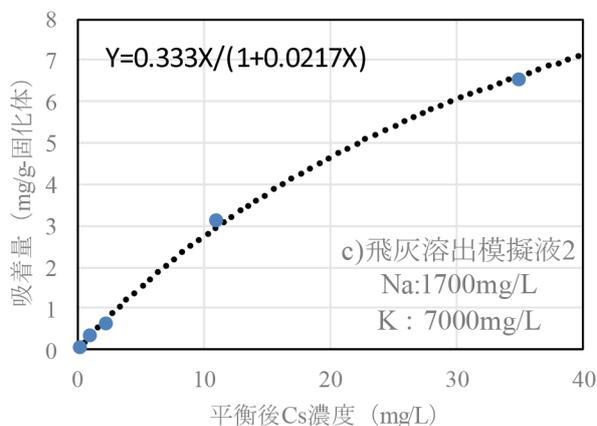
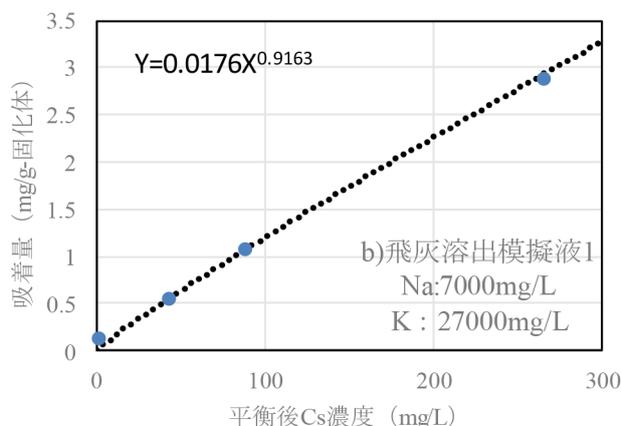
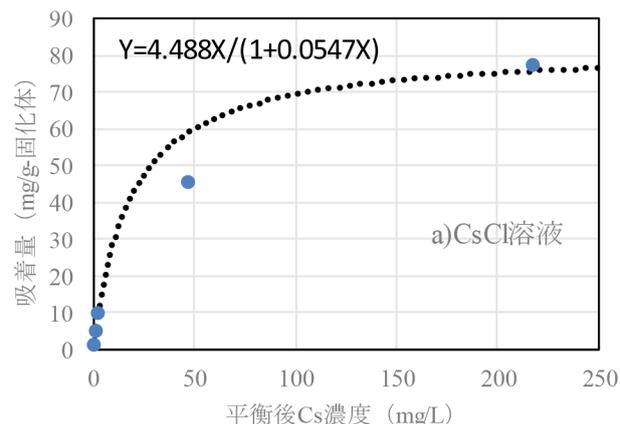


図4-1-15 ジオポリマー固化体へのCs吸着試験結果

4.2 放射性セシウム・ストロンチウムと安定セシウム・ストロンチウムの比較試験

放射性物質 (RI) 試験と非RI試験の結果を、Csについて図4-1-16に、Srについて図4-1-17にまとめた。図4-1-16より、全体的な傾向として、8 M、105℃、48 hが最も低い溶出率となり、次が10 M、105℃、48 h、3番目が5 M、105℃、48 hという傾向は、固化体の種類に関係なく確認でき、NaOH濃度の影響によるものと確認された。5M、60℃、48 hについては全て20%前後の溶出率となっていた。このことから、RI試験と非RI試験ではCs溶出率に関して同様の傾向を示すことが分かったが、溶出率の高い条件だとRI試験と非RI試験の差は大きくないが、8M、105℃、48 hや10M、105℃、48 hのように比較的溶出率の低い条件に関しては、RI試験の方で溶出率が高くなる傾向にあった。それでも8 M、105℃、48 hの条

件では放射性Csでも5%以下の溶出率に保つことができた。また、HCl添加についてやや通常GPよりも低い溶出率を示し、10Mのサンプルに関しては中和され、図9に示したNaOH濃度の関係からも溶出率が低くなることが考えられた。

Srについて、図4-1-17よりRI試験では全ての条件で0.1%以下の溶出率であり、非RI試験よりも全体的に低い溶出率となっていた。これは先行研究のごみ焼却飛灰の時と同様であった²⁾。非RI試験についても溶出率が0.2%以下になっていることから、Srに関して、ジオポリマー固化処理は非常に有用であるとともに、Csの最適条件であった、8M, 105°C, 48 hで最も溶出率が低くなっていたことから、Csに対して

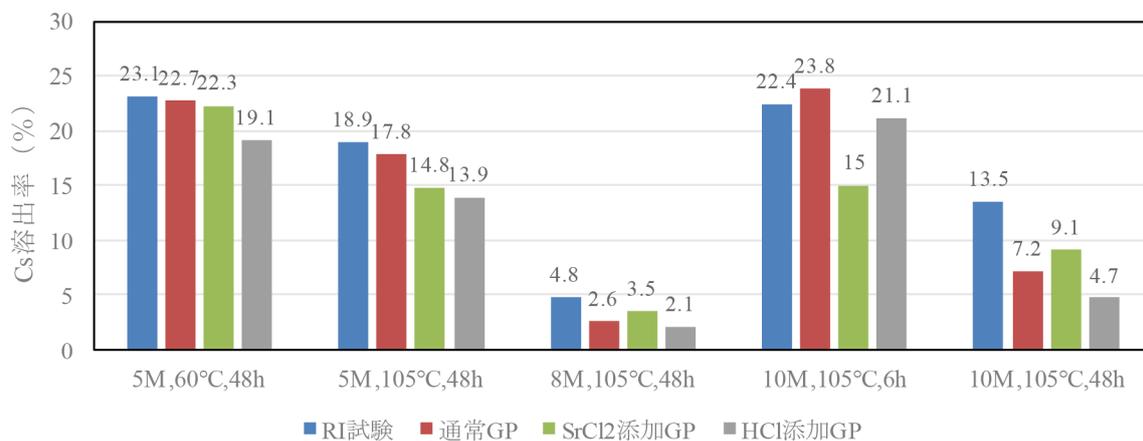


図4-1-16 RI試験と非RI試験の比較 (Cs)

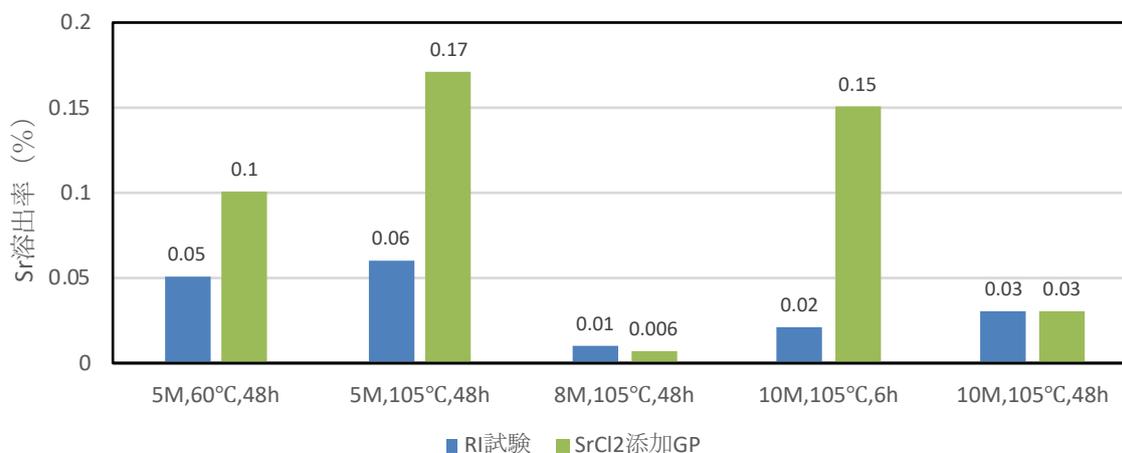


図4-1-17 RI試験と非RI試験の比較 (Sr)

最適条件を求めることで同時固定化が可能と考えられた。

これらのサンプルについてはBET比表面積も測定し、物理的要素との関係を調べた。表4-1-10に結果を示す。CsやSr溶出率との関係は明らかではなく、物理的な比表面積が効いているわけではなく、この点からも吸着による寄与は低いと考えられた。

4.3 実処理プロセスの検討

1) 中規模試験

混練物の粘度は低く、混練、排出、型枠充填までの操作は正常に行われたが、ややメタカオリンが混練機のアームに付

表4-1-10 ジオポリマーサンプルのBET比表面積

試料名	BET 比表面積 (m ² g ⁻¹)
ジオポリマー (飛灰) なし	16.6
5M, 60°C, 48h	29.9
5M, 105°C, 48h	17.3
8M, 105°C, 48h	21.1
10M, 105°C, 6h	17.8
10M, 105°C, 48h	31.3

着した。含水率は26-29%とラボスケールに比べるとやや高く、一軸圧縮強度は1.1MPaと辛うじて環境省の基準(0.98MPa)はクリアしたもののラボスケールの20MPa前後と比べると柔らかかった。これは含水率が高いことにも影響されていると考えられた。46号試験結果はCs溶出率は4.0%であり、ラボスケールの結果(1.38%)と比べるとやや高いが、5%未満に抑えられていた。生成物についてはXRDよりチャバサイトの生成は認められなかったが、フィリップサイトが認められ、この鉱物自体は他のCs溶出が低いものでも認められていたことから同様の機構でCsが固定化されていると考えられた。この結果は45kgへのスケールアップは可能ではあることがわかった。

2) 実飛灰処理プロセスの検討

2-1) 物質収支

表4-1-11に直接セメント固化及びジオポリマー固化の場合の固化体発生量と必要系列数をまとめた。1日に33トン/日の飛灰を処理するにはセメントでは1日の固化体発生量が48.8、ジオポリマーでは78.6m³/日で、それぞれ機器としては3系列、4系列必要とされた。

表 4-1-11 セメント固化体・ジオポリマー固化体の発生量と必要系列数

	セメント	ジオポリマー	単位
1日当たりの固化体発生量	48.8	78.6	m ³ /日
	49	79	個/日
1系列当たりの処理個数	20	20	個/日
必要系列数	3	4	系列

次に、洗浄・濃縮吸着・固化処理においては、33トンの飛灰を20時間で洗浄すると、処理速度は1.65t/hとなる。洗浄タンクでの滞留時間は1時間として5倍の水で処理すると、191トン/日の洗浄溶液が発生する。1時間当たり10m³の吸着処理を行うと設定し、文献よりプルシアンブルーを用いた場合の吸着剤のデータ(SV:0.71h⁻¹)から、吸着体の必要量は14.1m³となる。廃吸着剤のジオポリマー固化については、廃吸着剤の線量が極めて高いことから吸着塔をそのまま固化容器として用いることを想定すると、1m³の吸着塔で420kgの吸着剤(0.525m³)を充填すると設定した。したがって、吸着塔数は27塔必要となる。吸着処理比(洗浄溶液/吸着剤)は2500として、本プロセスにおける構成は、吸着塔6基を直列につないだものを1系列とし、5系列(6基×5系列の計30塔)で処理し、約4週間に1回、各系列の最初の吸着塔5基が破過したところで、5基を廃棄し、末端に5基追加するメリーゴーラウンド方式を採用した。以上より、76.6kg/日の吸着剤が廃棄されることになり、ジオポリマー固化の必要系列は1系列で十分であり、最終廃棄体の質量は306kg(182L)/日と想定された。このほか、洗浄残渣、洗浄廃液が発生するが、これらの乾燥重量は飛灰と同じとした。したがって、これらをセメント固化するとすれば、直接セメント固化と同規模(3系列)が必要であるとした。

2) 線量評価

セメント固化体は53,100Bq/kg、ジオポリマー固化体37,500Bq/kg、廃吸着剤固化体は15,200,000Bq/kgの放射性物質濃度になると計算された。セメント固化体及びジオポリマー固化体は10万Bq/kg以下であるため、既存の管理型処分場でも処分可能である。ただし、セメント固化体のセシウム固定化能は高くなく、様々な研究があるが60-90%のセシウムが溶出すると考えられ、処分場での対策が必要となるが、ジオポリマーの場合、上記の研究で5%以下に溶出が抑えられる。また、廃吸着剤固化体は物量としては圧倒的に少ないが、極めて高線量であり、放射性廃棄物で言えばトレンチ処分はできず、ピット処分相当となり、適した最終処分地を見つけることが困難である。

また、プルシアンブルー吸着剤を使用し、吸着剤容量0.525m³としたときの、吸着塔1塔あたりの放射能は1塔当たりの放射能濃度(48,600Bq/cm³)となった。表面線量率は、1Bq/cm³の放射能が存在するときの表面及び表面から1mの線量率を計算し、1塔当たりの放射能濃度から比例計算で算出すると、遮蔽を考慮しない場合、表面線量率は4.3mSv/h、1m線量率は0.4mSv/hとなった。この値は、輸送基準の

2mSv/hを上回っており、また、作業者の年間被ばくの上限值（20mSv）を数時間で超える値であり、さらに吸着塔5本1系列を6系列並べることになるので、遠隔操作あるいは吸着塔を遮蔽容器等にすることが必要であり、運転においても特別な配慮が必要である。

3) 各プロセスの比較

以上の検討を踏まえ、各プロセスの検討結果を1) 施設規模、2) ユーティリティ設備費、3) 開発費用、4) 放射線対策、5) 廃棄体性能、6) 廃棄体量の観点からまとめた。施設規模・廃棄体量以外は定性的な評価となるが、各プロセスの比較を表4-1-12に示す。表中、③飛灰洗浄後、濃縮吸着・固化処理については工程が大きく3つに分かれるため、開発費用、放射線対策、廃棄体性能、廃棄体量等は個別に評価した。

施設規模は①直接セメント固化が最も小さく、次いで、③飛灰洗浄後、濃縮吸着・固化処理、②直接ジオポリマー固化の順であった。なお、この数値は「処理プロセス」を考慮し、積み上げて計算したものであり、受配電、生活排水を含む給排水等のユーティリティ設備や、事務所、食堂、駐車場、作業員控室、資機材倉庫、製品仮置き倉庫等の付帯設備は考慮していない。

表 4-1-12 各プロセスの比較

	① 直接セメント固化	② 直接ジオポリマー固化	③ 洗浄後、濃縮吸着・固化処理			
			主工程	吸着剤固化	二次廃棄物処理	
施設規模	1	1.6	1.4			
ユーティリティ	○	△	×			
開発費用	△	△	△	×	××	
放射線対策（遮蔽or遠隔）	○	○	×	×	○	
廃棄体性能	△	○	—	○	△	
廃棄体量	濃度：≤10万Bq/kg	28万トン (14.6万m ³)	40万トン (23.6万m ³)	—	0	28万トン (14.6万m ³)
	濃度：>10万Bq/kg	0	0	—	920トン (546m ³)	0

ユーティリティ設備費に関しては、工程の多い③飛灰洗浄後、濃縮吸着・固化処理が最も高いと考えられる。①直接セメント固化と②直接ジオポリマー固化のユーティリティの差は、105℃養生かわる部分であり、評価としては①直接セメント固化：○、②直接ジオポリマー固化：△、③洗浄後、濃縮吸着処理：×とした。

開発費用としては、各プロセスの開発課題は以下のようになり、これらを踏まえて評価とした。

- 1) 固化に共通の開発課題としては、1m³のインドラム混練設備の開発が挙げられる。
- 2) 混練設備の内、③飛灰洗浄後、濃縮吸着・固化処理の吸着剤の固化に関しては、吸着塔をそのまま固化容器と使用することにしたため、吸着塔に充填された吸着剤中にジオポリマー原料を投入する手順となるため、うまく混練できるかも開発課題となる。上記1)、2)から、①直接セメント固化と②直接ジオポリマー固化を△とし、吸着剤固化を×とした。
- 3) ③飛灰洗浄後、濃縮吸着・固化処理の二次廃棄物処理に関しては乾燥粉体化に大きな課題がある（大量のエネルギーの必要性、塩類の固化）。したがって、二次廃棄物処理は××とした。

放射線対策（遮蔽や遠隔操作）は、①直接セメント固化および②直接ジオポリマー固化では必要が無いと考えられるが、③飛灰洗浄後、濃縮吸着・固化処理ではCs-137を濃縮することになる。よって、吸着塔及び吸着剤固化工程では、遮蔽ないしは遠隔操作が必要となるので×とした。

廃棄体性能として、ジオポリマー固化体はCsの固定化に関してセメント固化体より優れることから○とし、セメント固化、二次処理物の固化を△とした。廃棄体量については、放射性物質濃度により10万Bq/kg以下と10万Bq/kg未満で分けた。吸着剤固化物はジオポリマー固化体のわずか0.23%であり、極

めて減容化されているが、その分極めて濃度は高い。また、吸着剤がジオポリマー固化できることを別途確かめる必要がある。

30年後に必ず県外処分を行うためにその物量を減らす意味では洗浄・吸着処理は優れていると言える。しかしながら、極めて放射性物質濃度が高い廃棄物を受け入れる場所を見つけることは困難である。一方で10万Bq/kgでCs溶出性の低い固化体であれば、現状の特定廃棄物処分場（エコテック）と同様の施設をもう一つ建設すれば処分可能である。ただし、この施設ですら場所の選定は難しいと想定されるが、ジオポリマー固化によりCs溶出抑制が達成されることにより処分場の排水処理の付帯設備が削減されること等により建設のハードルが下がる可能性もある。また、洗浄処理を行った場合、二次廃棄物の処理の問題も大きな課題がある。ゆえに、直接ジオポリマー固化は一つの選択肢となると考えられる。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

1) 比較的低濃度廃棄物の処分方法開発

土壌混入廃棄物からの放射性CsおよびSrの溶出率を表す一般式を求めることで、例えばこれまで実験的に決定されてきた廃棄物の洗浄率を上げる方法などを理論的に予測することができるようになることから、その実用性は高い。また、可搬型蛍光X線分析装置を用いて簡便に除染廃棄物焼却灰などからのCs溶出率を推定する方法の確立は、現場において個々のサンプルの溶出率のバラツキを求めることを可能とすることから、比較的低濃度の焼却灰などの最適な処分方法を検討する上でも有用である。さらに汚染土壌の再資源化率を上げるため、分級処理を高アンモニウムイオン溶液で行った場合に、どの程度のアンモニウムイオン濃度で、分級後の土壌中Cs濃度をどの程度まで下げられるかを定量的に推定する手法を確立することで、最終処分場の容積なども考慮した再資源化計画を行うことを提案した。これらの成果は今後、除染廃棄物の最終処分計画を策定する上での活用が期待され、その科学的意義は大きい。

2) 比較的高濃度廃棄物の処分方法開発

ジオポリマー構造には一般にアルミノケイ酸塩とアルカリ活性剤が必要と言われているが、同じカオリンでも、カオリナイト焼成物であるメタカオリンとパイロフィライト焼成物では大きくCs溶出率が異なることを明らかにした。アルミノケイ酸塩の違いは高アルカリ溶液でのSi、Al溶出量に大きな影響を及ぼし、それが縮重合して生成する鉱物種に影響を与える。Csをターゲットとする場合でアルカリ金属とSiやAlとの比がCs溶出率と相関関係があったが、一律の線形の関係があるとは言えない場合もあり、Cs溶出率のみではなく、生成鉱物種の変化からの固定化機構を同時に見ていく必要があることを明らかにした。Csの固定化機構はXRD、XAFS、NMRの結果から105°Cでの化学形態変化を伴う機構が支配的でポルサイトに変化していること、吸着実験より一度溶出したCsをジオポリマー固化体は吸着する能力があることを明らかにした。また、SrについてはCsに比べて極めてジオポリマー中では安定で、Csでの最適条件で固化することにより同時固定化が可能であることを示した。放射性Cs、Srを用いた実験では、傾向は安定Csと同様であることを示したことにより、安定Csでの固定化機構やジオポリマー条件の確立がそのまま援用できることを示した。中間貯蔵所の減容化施設から排出される飛灰の処理について、本研究で検討したジオポリマー固化を他の方法とともに施設規模、廃棄体量、線量、開発要素等の観点から科学的に比較評価し、各プロセスの特性をまとめた。以上より、比較的高濃度の飛灰に対するジオポリマー固化技術は安全で確実なCs固定化技術として確立することができ、放射性物質の処理・処分の一つの選択肢を示すことができたことから、科学的意義は大きい。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

1) 比較的低濃度廃棄物の処分方法開発

今後、フレコンバッグに収納された比較的低濃度の除染廃棄物焼却灰などを埋立処分する場合に、個々のサンプルからの放射性Cs溶出率を簡便に測定することで、もっとも溶出率が少なく一般環境への影響が最少になると考えられる埋立処分時の焼却灰の組み合わせといった検討が可能となる。また、灰洗浄や土壌の湿式分級を行うことによって、最終処分量の減容化を行う場合に、目標とする洗浄率や再資源化率を得るための洗浄条件も定量的に予測することが可能となる。本報告ではCsと競争吸着関係にある陽イオンとして、カリウムイオンとアンモニウムイオンに注目した解析結果を示したが、特にアンモニウムイオンを用いた場合は、洗浄液からアンモニウムイオンのみを除去することが比較的容易に行え、洗浄液からの放射性Csの回収も容易になると考えられる。この場合に本報告で示した一般式を利用した定量的解析を行うことで、灰洗浄や湿式分級による減容化の実用性も高まると考えられる。

2) 比較的高濃度廃棄物の処分方法開発

双葉町の間蔵所において減容化施設(熔融施設)が2020年度より稼働を開始し、順次、高濃度Csが含まれる熔融飛灰が排出される。その処理処分方法は現時点では決まっていないが、今後決定する必要がある。そのためには、Csを安全に確実に固定化する技術が求められ、その一つの方策となるのがジオポリマー技術である。2019年12月開催の環境省の間蔵除去土壌等の減容・再生利用技術開発戦略検討会(第11回)の資料3-1においても取り上げられており、安定化処理技術の候補となっている。引き続き、本法の知見の集積が必要である状況下にある。本方法によれば、熔融飛灰の場合は材料、配合、養生条件を最適化することで常に5%未満のCs溶出率を達成可能であり、最も抑制したケースで1%程度の溶出率であった。このジオポリマー固化のみで排水基準の90Bq/Lを遵守することは難しい場合もあるが、少なくともセメント固化物よりは安全でCsが固定化されることから、最終処分場における付帯設備は緩和されるとともに施設建設時の住民とのコミュニケーションとしても有利に進められる。本研究では実処理に向けて他プロセスとの比較検討、開発要素等の抽出も行ったことから、今後の熔融飛灰の処理処分方法を考えるための科学的資料を提示できたと思われる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) Shiota, K, Toda, T, Oshita, K, Fujimori, T, Kaji, H, Maeno, A, Takaoka, M, The Effect of Gas Emission on the Strength of Composite Products Derived using Alkali-activated Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash/Pyrophyllite-based Systems, Chemosphere, 28, 513-520(2019)
- 2) Shiota, K, Nakamura, T, Oshita, K, Fujimori, T, Takaoka, M, Quantitative Cesium Speciation and Leaching Properties in Alkali-Activated Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash and Pyrophyllite-Based Systems, Chemosphere, 213, 578-586 (2018)

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 菊池孝浩、鈴木泰博、中村祐太、高岡昌輝、石田泰之、市村高央、鈴木努：易溶性飛灰のジオポリマー固化(3) ジオポリマーとセメント固化体の特性比較、日本原子力学会 2017 年秋の大会 3A13 (2017)
- 2) 中村祐太、高岡昌輝、菊池孝浩、鈴木 泰博、石田泰之、市村高央、鈴木努：易溶性飛灰のジオポ

- リマー固化(4) 養生条件が化学形態及びセシウム浸出特性に及ぼす影響, 日本原子力学会 2017 年秋の大会 3A14 (2017)
- 3) 高岡昌輝, 中村祐太, 塩田憲司, 日下部武敏, 藤森崇, 大下和徹, 熔融飛灰中Csのジオポリマー固化による不溶化, 第24回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 (2018)
 - 4) 河崎祐真, 塩田憲司, 大下和徹, 藤森崇, 高岡昌輝, ごみ焼却主灰を用いたジオポリマーによる飛灰中有害金属の不溶化処理, 第29回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, 489-490(2018)
 - 5) 中村祐太, 塩田憲司, 大下和徹, 藤森崇, 高岡昌輝, 除染廃棄物の減容化施設から生じる高濃度Csを含有した飛灰に対するジオポリマー固化処理, 第29回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, 487-488(2018)
 - 6) 池上麻衣子, 黒木健臣, 福谷哲, 米田稔: 粘土鉱物のCs収着および溶出特性に及ぼす熱処理温度の影響, 環境放射能除染学会第7回研究発表会(2018)
 - 7) 加藤遼, 米田稔, 島田洋子, 福谷哲, 池上麻衣子, 瀬戸内大樹: 土壌混入焼却灰などからの放射性Cs溶出率簡易推定法の開発, 環境放射能除染学会第7回研究発表会(2018)
 - 8) 黒木健臣, 池上麻衣子, 福谷哲, 米田稔: 熱処理による粘土鉱物のCs収脱着特性の変化, 第24回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2018)
 - 9) T Kimura, S Fukutani, K Yamaji, M Ikegami, M Yoneda: Effect on Microbial Products on Cesium Elution Behavior from Clay Minerals, 9th International Conference on High Level Environmental Radiation Areas (ICHLERA) (2018)
 - 10) 辻井張希, 中村祐太, 塩田憲司, 日下部武敏, 藤森崇, 大下和徹, 高岡昌輝, ジオポリマーによる飛灰中セシウム不溶化における吸着の寄与 第30回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, 467-468. (2019)
 - 11) Yuma Kawasaki, Masaki Takaoka, Taketoshi Kusakabe, Kazuyuki Oshita, Takashi Fujimori, Kenji Shiota, Immobilization of toxic metals in MSWI fly ash by geopolymerization using incinerator bottom ash, 5th 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management (3RINCs), Bangkok, Thailand (2019)
 - 12) 池上麻衣子, 佐藤州, 福谷哲, 米田稔: 凍結融解による土壌中Cs、Sr溶出への影響, 環境放射能除染学会第8回研究発表会(2019)
 - 13) 澤崎賢人, 福谷哲, 池上麻衣子: 高塩濃度排水中のSr除染を目的とした基礎的研究, 第25回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2019)
 - 14) S. FUKUTANI, M. IKEGAMI, T. KUBOTA, Y. SHIBAHARA, Y. SHIMADA and M. YONEDA: Sorption and desorption capacity of heat-treated soil for radioactive cesium, International Conference on Environmental Radioactivity (ENVIRA) (2019)
 - 15) M. Ikegami, K. Kuroki, S. Fukutani, Y. Shimada, M. Yoneda: The change in characteristics of soil and Cs elution by heat treatment, International Conference on Environmental Radioactivity (ENVIRA) (2019)
 - 16) Yoko SHIMADA, Minoru YONEDA, Maiko IKEGAMI, Satoshi FUKUTANI, A study on control of radioactive Cs elution from incineration fly ash by mixing soil, 5th International Conference on Environmental Radioactivity (ENVIRA) (2019)
 - 17) 米田稔, 大工恭平, 吉田耕平, 島田洋子, 五味良太: アンモニウムイオン洗浄法による土壌中CsおよびSrの溶出特性に関する検討, 京都大学環境衛生工学研究会第42回シンポジウム(2020発表予定)

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 京都大学アカデミックデイ2017（主催：京都大学、2017年9月30日、京都大学百周年時計台記念館、観客約400名）にて成果紹介
- 2) 京都大学アカデミックデイ2018（主催：京都大学、2018年9月22日、京都大学百周年時計台記念館、観客約400名）にて成果紹介
- 3) 京都大学アカデミックデイ2019（主催：京都大学、2019年9月15日、京都大学百周年時計台記念館、観客約400名）にて成果紹介

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

- 1) 中村尊郁：都市ごみ焼却飛灰中セシウムのジオポリマー化による不溶化処理、京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻修士論文（2013）
- 2) 米田稔：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（3K143009）、環境研究総合推進費報告書（2017）
- 3) 山口紀子：土壌への放射性Csの吸着メカニズム, *J. Jpn. Soc. Soil Phys.*, No. 126, p.11 - 21 (2014)
- 4) 環境省：第6部「特定廃棄物関係ガイドライン」(2013)
- 5) 有馬謙一、山田一夫、大迫正浩、保高徹生、芳賀和子、福島第一原子力発電所事故由来の放射性セシウムによる汚染物の処理・処分方法の総合比較（第1報）焼却残渣の熱処理・灰洗浄を含む減容化プロセスの定量的評価方法の開発，環境放射能除染学会誌, 7(4),241-252 (2019)
- 6) （独）国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター：放射性物質の挙動からみた適正な廃棄物処理処分（技術資料 第四版）平成 26 年 4 月 14 日改訂版、（2014）
- 7) Kamei-Ishikawa, N., Uchida, S., Tagami, K.: Distribution Coefficients for ^{85}Sr and ^{137}Cs in Japanese Agricultural Soils and Their Correlations with Soil Properties, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 277(2), 433-439 (2008)
- 8) 石川奈緒, 高橋知之, 内田滋夫, 田上恵子: 統計的手法による放射性ストロンチウムの土壌-土壌溶液分配係数推定手法開発の試み, *RADIOISOTOPES*, 57, 295-303, 2008.
- 9) Mikuni A., Wei C., Komatsu R., Ikeda K.: Thermal Alteration of Kaolins and Elution Properties of Calcined Products in Alkali Solution, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, 12, pp.115-121 (2005)
- 10) Granizo M. L., Blanco-Varela M. T., Palmo A. : Influence of the starting kaolin on alkali-activated materials based on metakaolin. Study of the reaction parameters by isothermal conduction calorimetry, *J. Mater. Sci.*, 35, 6309-6315 (2000)
- 11) Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Separovic F., van Deventer J.S.J. : ^{29}Si NMR Study of Structural Ordering in Aluminosilicate Geopolymer Gels, *Langmuir*, 21, 3028-3036 (2005)
- 12) Fernandez-Jimenez A., de la Torre A.G., Palomo A., Lopez-Olmo G., Alonso M.M., Aranda M.A.G. : Quantitative determination of phases in alkaline activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity, *Fuel*, 85, 625-634(2006)
- 13) Fernandez-Jimenez A., de la Torre A.G., Palomo A., Lopez-Olmo G., Alonso M.M., Aranda M.A.G. : Quantitative determination of phases in alkaline activation of fly ash. Part II: Degree of reaction, *Fuel*, 85, 1960-1969(2006)
- 14) 齋藤肇, 安藤勲, 内藤晶: NMR分光光学-基礎と応用-, 東京化学同人, 189-196 (2008)

- 15) Singh P. S., Bastow T., Trigg M.: Structural studies of geopolymers by ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR, *J. Mater. Sci.* 40, 3951–3961 (2005)
- 16) Alexandre Autef, Emmanuel Joussein, Gilles Gasgnier, Stéphane Pronier, Isabella Sobrados, Jesús Sanz, Sylvie Rossignol: Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis, *Powder Technol.*, 250, 33–39 (2013)
- 17) López. F. J, Sugita. S, Tagaya. M, Kobayashi. T: Metakaolin-based geopolymers for targeted adsorbents to heavy metal ion separation, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, 2(7), 16-27 (2014)

III. 英文Abstract

Study on Stabilization Technique of Wastes Polluted with Radioactive Cs and Sr for Interim Storage and Final Disposal

Principal Investigator: Minoru YONEDA

Institution: Kyoto University

Kyotodaigakukatsura, Kyoto, 615-8540, JAPAN

Tel: +81-75-383-3355 / Fax: +81-75-383-3358

E-mail: yoneda@risk.env.kyoto-u.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Waste, Geopolymer, Soil, Cs, Sr

The solidification method for the final disposal of decontaminated radioactive waste from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident has not yet been established. Therefore, we studied the solidification methods for soil-rich wastes containing relatively low radiocesium concentrations and for wastes containing high radiocesium concentrations such as incineration fly ash.

The quantitative estimate of a theoretical equation based on the competitive adsorption theory, that was developed to estimate the elution ratio of Cs from soil, was validated for wastes containing relatively high percentage of soil with an estimation error of a few percent. Furthermore, we showed that the necessary parameters in the theoretical equation, such as the ratio of potassium to soil, could be easily obtained using a portable X-ray fluorescence spectrometer. Finally, a classification method to control the elution ratio of Cs using high concentration ammonium solution to increase the recycling ratio of contaminated soil was proposed. The quantitative estimation of elution was effective for Cs whose main adsorption site was Frayed edge site, however, it was difficult and more parameters were necessary to be observed for Sr whose main adsorption site was pH-dependent variable charge site.

The geopolymer solidification method for fly ash generated from melting or calcining plants was developed for contaminated waste with a relatively high radiocesium concentration. Materials, mixing conditions, and curing conditions were changed to make the solidified materials. When the fly ash, aluminosilicate material, Nao solution, and water glass were mixed in equal quantities and cured at 105 °C for more than 24 h, the Cs leaching ratios from the solidified materials were less than 5%. The optimum value was present in the Nao concentration for each fly ash. The immobilization mechanism of Cs in the solid was studied by X-ray diffraction, X-ray absorption fine structure, and nuclear magnetic resonance analyses. When specific zeolites were formed, the Cs leaching ratios were lower, suggesting that Cs was likely fixed as pollucite. Under the same optimum conditions, the release of Sr was significantly inhibited. The behaviors of radioactive Cs and Sr were basically the same as those of stable Cs and Sr. Finally, the geopolymer solidification process was compared to the cement solidification, washing, and adsorption processes to determine its use for the final disposal of the highly contaminated fly ash.