Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費　終了研究成果報告書

3-1803　指定廃棄物熱処理残渣中セシウムのアルミノ珪酸塩による捕捉・難溶性態化技術の確立

(JPMEERF20183003)
平成30年度～令和２年度

Fixation and Insolubilization of Cesium in Fly Ash Generated from Thermal Treatment of the Designated Waste by Using Aluminosilicate

〈研究代表機関〉
国立大学法人北海道大学

〈研究協力機関〉
国立研究開発法人国立環境研究所

令和３年５月

目次

Ⅰ．成果の概要 ・・・・・・・・ 1
１．はじめに（研究背景等）
２．研究開発目的
３．研究目標
４．研究開発内容
５．研究成果
５－１．成果の概要
５－２．環境政策等への貢献
５－３．研究目標の達成状況
６．研究成果の発表状況
６－１．査読付き論文
６－２．知的財産権
６－３．その他発表件数
７．国際共同研究等の状況
８．研究者略歴

Ⅱ．成果の詳細
Ⅱ－１　指定廃棄物熱処理残渣中セシウムのアルミノ珪酸塩による
捕捉・難溶性態化技術の確立 ・・・・・・・・ 16
（国立大学法人北海道大学）
要旨
１．研究開発目的
２．研究目標
３．研究開発内容
４．結果及び考察
５．研究目標の達成状況
６．引用文献

Ⅲ．研究成果の発表状況の詳細 ・・・・・・・・ 42

Ⅳ．英文Abstract ・・・・・・・・ 43

Ⅰ．成果の概要

課題名　　3-1803　指定廃棄物熱処理残渣中セシウムのアルミノ珪酸塩による捕捉・難溶性態化技術の確立

課題代表者名　東條　安匡　（国立大学法人北海道大学大学院工学研究院環境工学部門　准教授）

重点課題　　主：【重点課題④】災害・事故に伴う環境問題への対応に貢献する研究・技術開発
副：【重点課題⑩】廃棄物の適正処理と処理施設の長寿命化・機能向上に資する研究・技術開発

行政要請研究テーマ（行政ニーズ）　（3－3）最終処分場の立地促進に向けた重金属等の有害廃棄物の最終処分方法についての研究

研究実施期間　平成30年度～令和２年度

研究経費　（千円）

	契約額	実績額 （前事業年度繰越分支出額含む）
平成 30 年度	5,218	5,218
令和 1 年度	4,316	4,316
令和 2 年度	6,656	6.656
合計額	**16,190**	**16,190**

本研究のキーワード　除染廃棄物、減容化熱処理、セシウム、Cs濃縮飛灰、難溶性態化、アルミノ珪酸塩、アルカリ長石、ゾル試薬

研究体制
（サブテーマ１）指定廃棄物熱処理残渣中セシウムのアルミノ珪酸塩による捕捉・難溶性態化技術の確立（北海道大学）
「他のサブテーマはない。」

研究協力機関
国立研究開発法人国立環境研究所

１．はじめに（研究背景等）

除染作業によって発生した除去土壌や、国の基準（10万Bq/kg）を超える焼却灰等は総量約1400万m^3と推算されている。こうした除去土壌等は30年の時限で中間貯蔵された後、最終処分されることになる。国は、最終処分場の確保が困難であること、土壌等が本来有用な資源であることに鑑み、土壌や焼却灰から放射性セシウム（以降Cs）を分離し、低濃度化したものは極力資材として利用し、最終処分の対象となる廃棄物等を極力減らすこと（減容化）としている。減容化の一手段が溶融、焼成等の熱処理である。これらは、比較的放射能濃度の高い除去土壌や汚染焼却灰に揮発促進剤を添加した上で、高温に加熱することでCsを揮発・分離し、Csが除去された処理物を資材等として利用可能にするものである。しかし本処理では、分離されたCsの濃縮物（ばいじんもしくは飛灰）が生ずる。揮発の促進は塩化揮発が用いられるため濃縮物中の元素は大半が塩化物となり、当然、易溶性となる。このCs濃縮物は放射性Csを極めて高濃度に含有し高い放射能を有することから、放射性Csの移動性は極力

低下させなければならない。国は、中間貯蔵においてはこの濃縮物を鋼製やコンクリトート製の貯蔵容器に保管することを想定し、また最終処分のためには洗浄並びにキレート剤を用いて更にCsを濃縮した最終廃棄体とすること等を検討している。中間貯蔵段階、あるいは最終廃棄体として最終処分する際にも、長期的な安全性を確保するためには、放射性Csを難溶性態化し移動性を低下させることが有効である。課題代表者らは、先行研究（環境研究総合推進費補助金（平成27～平成29年度）「焼却主灰中の難溶性態セシウムが結晶表面の非晶質相に濃集する機構の解明とその応用（3K153015）」）において、焼却主灰中の難溶性Csは、主灰粒子に存在する微斜長石等（アルミノ珪酸塩）表面の非晶質相に強固に捕捉されていることを解明し、さらに微斜長石とCs試薬を用いたCs捕捉の再現実験から、本捕捉現象が700度付近で生じ、100%近いCsの捕捉及び難溶性態化を実現できることを確認した。そこで、本研究では、アルミノ珪酸塩によるCsの捕捉現象を、除去土壌や指定廃棄物の減容化熱処理に伴って生ずるCs濃縮物に適用し、最終処分される廃棄体でのCsの移動性を極力低下させる技術を確立することを目指すこととした。

２．研究開発目的

微斜長石（$KAlSi_3O_8$）によるCsの捕捉・難溶性態化は、微斜長石表面の融解に伴い$KAlSi_3O_8$中のKと、同様に1価のアルカリ元素であるCsの置換が起ころうとするが、イオン半径の違いから完全な置換に至らず、表面の融解部に形成されるガラス状非晶質相内に拘束されることで起こると考えられる。ただし、減容化熱処理において発生する飛灰中には本捕捉現象に影響を与えると考えられるアルカリ元素（Ca, Na, K）が多量に存在する。そのため、Cs以外の一価、二価のアルカリ元素が、Csの挙動にどのような影響を与えるのかを明らかにする必要がある。加えて、もしCs捕捉を阻害するならばその回避法についても検討する必要が有る。さらに、より少ない長石の添加でCsの効率的な捕捉を実現するために、加熱温度、加熱時間、長石添加率、アルカリ長石の性状、長石と飛灰の接触形態等のパラメータを変化させた検討を行い、最適な条件を見出すことも必要もある。加えて、これまで（先行研究）は電子顕微鏡観察等のために安定Csを用いて高濃度にした条件で検討を行ってきたが、実際の放射性Csの存在量は桁違いに少ない。そのため、放射性Csにおいてもアルミノ珪酸塩による捕捉・難溶性態化が起こるか否かを確認する必要がある。そこで、具体的な研究開発目的は次の三点に設定した。

①飛灰中のアルカリ金属がCs捕捉に与える影響の解明と阻害回避手法
②アルミノ珪酸塩による飛灰中Csの捕捉・難溶性態化を高効率化する条件の決定
③放射性Csを用いたアルミノ珪酸塩によるCs捕捉・難溶性態化現象の確認

更に追加の検討項目として、冒頭に示したCs捕捉現象が科学的に証明できていないことから、アルミノ珪酸塩によるCsの捕捉機構解明も検討対象に加えた。

３．研究目標

全体目標	除去土壌や指定廃棄物の減容化熱処理で発生するCs濃縮物中のCsを、アルミノ珪酸塩（＝アルカリ長石）を用いて高効率で捕捉・難溶性態化する最適な条件を明らかにし、Cs捕捉技術として確立する。

サブテーマ１	指定廃棄物熱処理残渣中セシウムのアルミノ珪酸塩による捕捉・難溶性態化技術の確立
サブテーマリーダー/所属機関	東條安匡／国立大学法人北海道大学
目標	1）アルミノ珪酸塩によるCs捕捉を阻害する飛灰中の元素・化合物を明らかにし、阻害を抑制する前処理方法、阻害を緩和する添加物を明らかにする。

	2）アルミノ珪酸塩によるCsの捕捉・難溶性態化を高効率化する最適条件を決定する。安定Csと飛灰、アルミノ珪酸塩を用いて、最小のアルミノ珪酸塩添加率で95以上の捕捉を達成する。 3）放射性Csを含む飛灰（福島実汚染灰、RIを添加した模擬汚染灰）を用いたアルミノ珪酸塩によるCs捕捉において難溶性態化率を可能な限り100%に近づける。

４．研究開発内容

前記したとおり、本研究の目的は、除去土壌や指定廃棄物の減容化熱処理で発生するCs濃縮物中のCsを、アルミノ珪酸塩（＝アルカリ長石）を用いて高効率で捕捉・難溶性態化する最適な条件を明らかにし、Cs捕捉技術として確立することである。

以下、研究開発目的に示した３つの研究目標に対しして実施した内容ならびに追加検討した捕捉機構の解明について実施した内容を記述する。

(1)アルミノケイ酸塩によるセシウムの難溶性態化に飛灰中アルカリ元素が与える影響の把握と阻害回避法の検討

本検討では、まず飛灰中に含まれる代表的なアルカリ元素であるNa, K, Caを対象として、これらのいずれの元素がCsの捕捉を阻害するのかを確認し、さらにその元素の化合形態による影響の差異、そして阻害の回避手法の開発を行った。

(a) 影響するアルカリ元素の種類の特定

検討は、アルミノ珪酸塩（非晶質化インド長石、並びにゾル試薬）と各アルカリ元素の塩化物試薬を用いて行った。非晶質化インド長石とは窯業原料インド長石（微斜長石($KAlSi_3O_8$)70%、曹長石($NaAlSi_3O_8$)30%から構成）を長期粉砕し非晶質化したものであり、ゾル試薬とは、アルミナゾル(Al_2O_3)、シリカゾル(SiO_2)、炭酸カリウム(K_2CO_3)をモル比でK:Al:Si=1:1:3となるように混合し、乾燥・粉砕したものである。NaCl, KCl, $CaCl_2$の各試薬1g、CsCl試薬1gといずれかのアルミノ珪酸塩5gを混合し、マッフル炉で700℃、2時間共加熱した。加熱後試料は、L/S=10で水洗を行い、その後濾過して濾液と濾過残渣に分離した。濾過残渣はフッ酸分解した。水洗で得られた濾液、フッ酸分解溶液をいずれも原子吸光光度法で分析することで前者を易溶性Cs、後者を難溶性Csとして定量した。

(b)影響するCa化合物形態の特定

上記(a)での検討から、特にCs捕捉に影響する元素は$CaCl_2$であることが明らかとなった。そこで、$CaCl_2$であることが問題なのか、Caの存在自体が問題なのかを明らかにするために、Ca化合物を用いた共加熱試験を行った。試薬として$Ca(OH)_2$と$CaCO_3$を用いた。これらはいずれも飛灰中に存在するCa化合物であるためである。アルミノ珪酸塩（非晶質化インド長石並びにゾル試薬）5gに対してこれらのCa化合物を1g、CsCl試薬1gを添加し、マッフル炉で700℃、2時間共加熱した。加熱後試料の分析方法は上記(a)と同様である。なお、各Ca化合物については、加熱温度域での挙動を把握するためにTG-DTA分析も行った。

(c)飛灰中アルカリ元素によるCs捕捉阻害の回避方法

ここまでの検討で、Csの捕捉阻害が$CaCl_2$によって顕著に生ずることが確認された。そこで、飛灰中に含まれる$CaCl_2$を他の形態に変える前処理を施すことでCsの捕捉阻害を回避できるかを検討した。採用した前処理方法は、①加水によるイオン化、②CO_2ガスパージによる炭酸化、③Na_2CO_3添加による炭酸化の3種である。本検討では実際の都市ごみ焼却飛灰を用いて実験を行った。都市ごみ焼却飛灰にCsCl を1g添加後、前記の3種の前処理を施し、5gのアルミノ珪酸塩（非晶質化インド長石もしくはゾル試薬）と混合、マッフル炉で700℃、2時間、共加熱した。飛灰量は3段階設定した（0.75g, 1.12g, 2.24g）。それ

ぞれアルミノ珪酸塩の量は飛灰量に対して、6.7倍、4.5倍、2.2倍となる。

(2)アルミノ珪酸塩による飛灰中Csの捕捉・難溶性態化を高効率化する条件の検討

2つ目の検討事項として、Cs捕捉の高効率化を設定した。アルミノ珪酸塩と飛灰の共加熱においては様々な操作条件が存在する。それらは加熱温度、加熱時間の他にも、本捕捉が飛灰中のCsとアルミノ珪酸塩中のKの交換反応であるとすればそれらの接触効率を上げる操作も重要である。そこで、具体的には、(a)加熱温度、加熱時間の最適化、(b)アルカリ長石非晶質化の効率化、(c)加熱前混合処理、(d)加熱混合の繰り返しの検討を行った。これら以外に、アルカリ元素捕捉のための珪酸塩鉱物（カオリナイト、珪藻土）添加、カリウム添加無しゾルの使用、飛灰の炭酸化前処理方法の変更（炭酸ナトリウムから炭酸カリウムへの変更）等の検討を行ったが、これらは本稿では記載しない。以下(a)～(d)について記す。

(a)加熱温度、加熱時間の検討

(1)(c)で使用した都市ごみ焼却飛灰を使用した。本飛灰（1.12gもしくは2.24g）にCsClを1g添加し、模擬汚染灰を作成した。模擬汚染飛灰には、(1)(c)で行ったNa_2CO_3による炭酸化前処理を施した。炭酸化前処理を行った飛灰にアルミノ珪酸塩（非晶質化インド長石もしくはゾル試薬）5gを添加、混合して共加熱試験を行った。アルミノ珪酸塩は飛灰量に対して4.5倍、2.2倍となる。共加熱はマッフル炉で行い、加熱温度を700℃、800℃、900℃の3段階、加熱時間を各加熱温度条件で2時間、3時間、4時間とした。加熱後試料は水洗し易溶性Csを定量し、濾過後残渣をフッ酸分解することで難溶性Csを定量した。

(b)アルカリ長石の非晶質化過程の効率化

本研究では、アルミノ珪酸塩試料として窯業原料のインド長石を非晶質化して用いている。これは、先行研究において微粉化を目指してボールミル粉砕を行った結果、微粉化よりも長時間粉砕による結晶の破壊と非晶質化がCs捕捉に効果があることを確認したからである。しかし、本非晶質化には1000時間を要した。そこで、より効率的に非晶質化することを目指し、粉砕条件として、ボールの径、量、素材、さらにミルの種類（ボールミル、遊星ミル）を変化させた検討を行った。各粉砕条件でインド長石を粉砕し、一定時間経過後に試料をサンプリングして、粒度分布、平均粒径、XRD分析を行い、非晶質化の進行を確認した。また、幾つかの試料については、任意の粉砕時間で取り出した試料にCsClを混合し加熱試験を行った。加熱試験は管状炉で行い、加熱温度700℃、加熱時間2時間とした。試料の混合比はインド長石2.5gに対してCsClを0.5g添加した。加熱後試料については、水洗によって易溶性Csを、王水分解とフッ酸分解によって難溶性Csを定量した。

(c) 加熱前の機械的混合によるCs捕捉率向上の検討

飛灰中のCsとアルミノ珪酸塩の接触効率を向上させることで共加熱条件下におけるCsの捕捉効率が向上できると考えた。非晶質化インド長石、炭酸化前処理を施した都市ごみ焼却飛灰、CsClを1:1:0.1の重量比で混合し、遊星ミルで加熱前混合を行った。混合は、非晶質化インド長石15g、炭酸化飛灰15g、CsCl 1.5gとボール(ボール径5mm) 150gをポットに加え、遊星ミルを用いて450rpmで混合した。混合時間は30分、1時間、2時間、5時間とした。混合後の試料約10gをるつぼに入れ、マッフル炉で700℃、2時間加熱した。前記した各試験（(1)(c)および(2)(a)）では、飛灰に対して2～5倍量のアルミノ珪酸塩を添加して加熱試験を行ってきたが、本試験では飛灰と等量の添加とし、より少ないアルミノ珪酸塩量で十分な捕捉が可能かを確認することとした。加熱後は前記と同様、水洗により溶出したCsを易溶性Csとしたが、水洗後の濾過残渣のフッ酸分解は行わなかった。これまでの検討から700℃の加熱では揮発するCsは殆ど無かったからである。そのため、難溶性Csは加熱試験に供したCs総量から易溶性Csを差し引くことで算出した。後述するとおり、遊星ミルによる加熱前混合はCsの捕捉率を大幅に上昇させ、アルミノ珪酸塩と飛灰が等量であっても100%近い捕捉を達成した。そこで、アルミノ珪酸塩の添加率を更に少なくし、飛灰１に対して添加量を0.8、0.5とした検討も実施した。遊星ミルでの加熱前混合時間は5時間とした。

(d) 加熱混合の繰り返しによるCs捕捉率向上の検討

上記(2)(c)で実施した遊星ミルによる加熱前混合はCsの捕捉率を100%付近にまで向上させた。しかし、実際のプロセスでは、遊星ミルの様な強力なエネルギーを加える混合処理は困難であると考えられる。一方で、ロータリーキルンの様な実機を想定した場合、加熱しながら混合するという過程が考えられる。実験的にロータリーキルンを使用することができなかったため、加熱と混合を繰り返すという方法を採用した。具体的には、炭酸化飛灰：非晶質化インド長石：CsCl＝1：1：0.1とし、ローテーターで15分間混合後、マッフル炉で700℃、2時間加熱した。加熱後はデシケーターで放冷した後、再びローテーターで混合した。このローテーターで混合後に再加熱し放冷する手順を繰り返した。試料を6個用意し、各試料について上記の手順を繰り返す回数を1～6回とした（累計の加熱時間はそれぞれ、2、4、6、8、10、12時間）である。各繰り返し回数分の加熱を行った試料は放冷後、水洗・濾過して濾液中のCsを原子吸光法により測定し、易溶性Csとして定量した。また加熱時間を30分として、繰り返し回数を4回、12回、15回（累計の加熱時間はそれぞれ2、6、7.5時間となる）とした実験、更に加熱後の混合は行わず、加熱（2時間）と放冷のみを5回繰り返す（累計加熱時間10時間）実験も実施した。

(3)放射性Csを用いたアルミノ珪酸塩によるCs捕捉・難溶性態化現象の確認

3つ目の検討として設定したものは、放射性Csを用いたアルミノ珪酸塩によるCs捕捉・難溶性態化の確認である。上記したいずれの検討（上記(1)(2)）も安定Csを用いた極めて高い濃度での検討であった。実際の汚染飛灰（Cs濃縮飛灰）は、放射能濃度が数十万Bq/kgであっても、Csの存在量としては遥かに低い。そこで、福島で発生した実汚染飛灰とCs-137を添加して作成した模擬汚染灰を使用して検証を行った。

(a)福島実汚染灰とCs-137を添加した模擬汚染灰によるCs捕捉実験

実汚染灰には福島県富岡町の除染廃棄物処理から生じたものであり国立環境研究所福島支部に保管されていたものである。放射能濃度は約24000Bq/kgであった。一方、北海道大学アイソトープ総合センターでCs-137標準溶液を都市ごみ焼却飛灰に添加して100000Bq/kgに調整した模擬汚染飛灰を使用した共加熱試験も実施した。アルミノ珪酸塩として非晶質化インド長石とゾル試薬を使用した。実汚染灰並びに模擬汚染灰については、非晶質化インド長石を使用する際にはK_2CO_3を用いて炭酸化前処理を施した（Cs捕捉効率の向上が見込めなかったためゾル試薬使用の際には炭酸化前処理は実施しなかった）。各汚染灰に対してアルミノ珪酸塩を等量(1:1)もしくは3倍量（1:3）添加し、共加熱を行った。実汚染灰は密閉容器内に坩堝を入れマッフル炉で加熱試験を行った。一方、Cs-137で作成した模擬汚染飛灰の加熱試験は、管状炉で行った。いずれも加熱温度は700℃、加熱時間は2時間とした。加熱後試料については、水洗し、濾液と濾過残渣に分離し、それぞれをゲルマニウム半導体検出器で放射能を測定し、易溶性Cs、難溶性Csとして定量した。

(b)RIを用いた共加熱試験の再確認と捕捉率向上の試み

Cs-137標準溶液を用いた試験では、同標準溶液が0.1M HClにより強酸性となっており、飛灰への添加が飛灰性状へ影響を及ぼす可能性が考えられた。そのため、中和したCs-137溶液を添加して模擬汚染灰を作成し再実験を行った。手法並びに飛灰：アルミノ珪酸塩比率は上記(a)と同様である。更に、加熱前混合による効果が(2)(c)の検討において確認されたことから、放射性Csを用いた本試験でも加熱前混合を行った。但し、遊星ミルの使用が困難であったことから、ボールミルを用いた。炭酸化前処理を施した飛灰と非晶質化インド長石を重量比1：1で混合し、ボールミルにて650rpmで粉砕・混合した。1日、5日、10日、20日、40日経過後に試料を分取し、管状炉を用いて、700℃、2時間共加熱した。加熱後の試料は、上記(a)と同様の方法で易溶性Cs及び難溶性Csを定量した。

(4)アルミノ珪酸塩によるCs捕捉機構の解明

本検討項目は、当初の研究目的には入っていなかったものである。前記したとおり、アルミノ珪酸塩

によるCsの捕捉は、アルミノ珪酸塩中のKと飛灰中のCsのイオン交換によって起こると考えてきた。しかし本当にイオン交換が生じているのかの検証がなされていない。またCsClの融点は645℃であるが、微斜長石（$KAlSi_3O_8$）の融点は1000℃以上という報告も有る。700℃という温度域で微斜長石が固体の状態を維持した場合、固相状態でイオン交換が起こりうるのかの説明が必要である。

(a)700℃までの温度域でのイオン交換についての検討

非晶質化インド長石5gとCsCl試薬1gを混合し、試料とした。この混合試料をるつぼに入れをマッフル炉で200、300、400、500、600、700℃の異なる温度でそれぞれ加熱した。加熱後試料は、水洗（L/S=10、6時間）し、吸引ろ過によりろ液と濾過残渣に分離した。ろ液中のCs、K、Naの濃度を原子吸光光度計で測定し、易溶性Cs、K、Naとして定量した。また、液中のCl濃度をイオンクロマトグラフで測定し、易溶性Clとして定量した。濾過残渣はフッ化水素酸分解を行い、分解液中元素を難溶性元素として定量した。

(b)加熱後のCsの存在形態についての検討

上記(a)でアルミノ珪酸塩中のKとCsが700℃までの温度域でイオン交換することを確認した。しかし、加熱後の試料中でCsアルミノシリケートが生成しているのかは明らかでない。そこで、加熱後の試料から薄片を作成し、SEM-EDSで観察を行った。観察の際には、反射電子像を撮影し、元素の分布の把握のため元素マッピングを行った。また、任意の点の元素組成を点分析により測定した。元素マッピング、点分析は、加熱後試料に含まれる可能性のあるCs、K、Na、Al、Si、O、Clを測定対象とした。

(c)加熱中のCsならびにカリ長石の挙動

上記(a)(b)での検討は各温度に加熱した後に得られた加熱後試料の分析である。そこで、加熱過程において混合試料においてどのような変化が生じているのかを高温XRDで分析した。分析には全自動水平型多目的X線回折装置（SmartLab、株式会社リガク）を使用した。測定は昇温過程と降温過程で行った。昇温過程では、10deg/minで試料を昇温させ、加熱前、200℃、300℃、400℃、500℃、600℃で回折線図を測定した。降温過程では、100deg/minで降温させ、500℃、400℃、300℃、200℃、加熱後で測定した。昇温過程と同様に、温度を維持しながら測定を行った。解析はPDXLⅡを使用した。

５．研究成果

５－１．成果の概要

(1)アルミノケイ酸塩によるセシウムの難溶性態化に飛灰中アルカリ元素が与える影響の把握と阻害回避法の検討

(a) 影響するアルカリ元素の種類の特定

図1.3に各アルカリ元素塩化物とCsClならびにアルミノ珪酸塩を共加熱した後のCsの存在形態を示す。

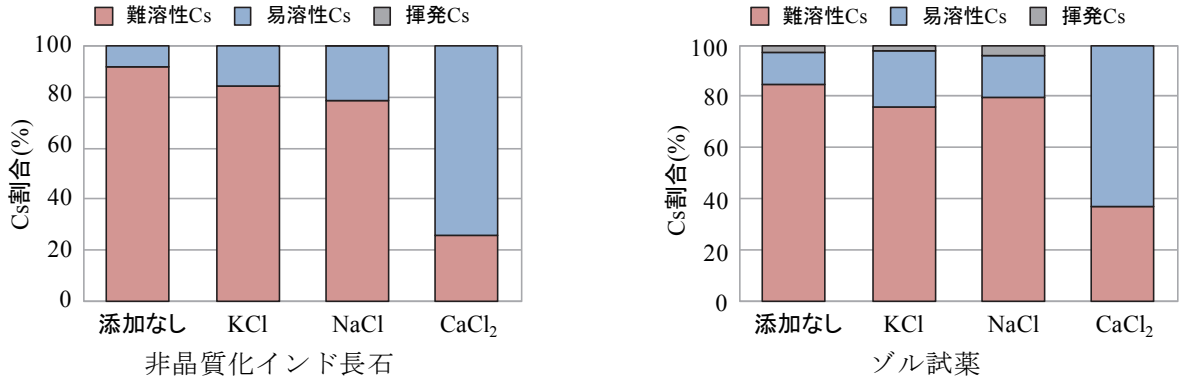


図1.3　各アルカリ元素をアルミノ珪酸塩、CsClと共加熱した際のCsの存在形態

非晶質化インド長石、ゾル試薬いずれでも$CaCl_2$の共存により難溶性Csの割合は大幅に低下した。飛灰中のアルカリ元素でもCaの存在がCsの難溶性態化に影響を与えていることが判明した。

(b)影響するCa化合物形態の特定

図1.4は各Ca化合物とCsCl、およびアルミノ珪酸塩を混合し、共加熱した後のCsの存在形態である。$Ca(OH)_2$と$CaCO_3$ではほとんど阻害が確認されない一方、$CaCl_2$のみが著しく難溶性態化割合を低下させている。結果は示さないが、それぞれのCa化合物に対して実施したTG-DTA分析からは、$Ca(OH)_2$は400℃付近でCaOに変化、$CaCO_3$は800℃付近まで$CaCO_3$の形態を維持する一方、$CaCl_2$のみが700℃付近で溶融状態にあることが判明した。すなわち、$CaCl_2$の場合、700℃付近でCaの移動性が高くなっており、このことがCsの捕捉（Kとの交換反応）を阻害したものと思われる。

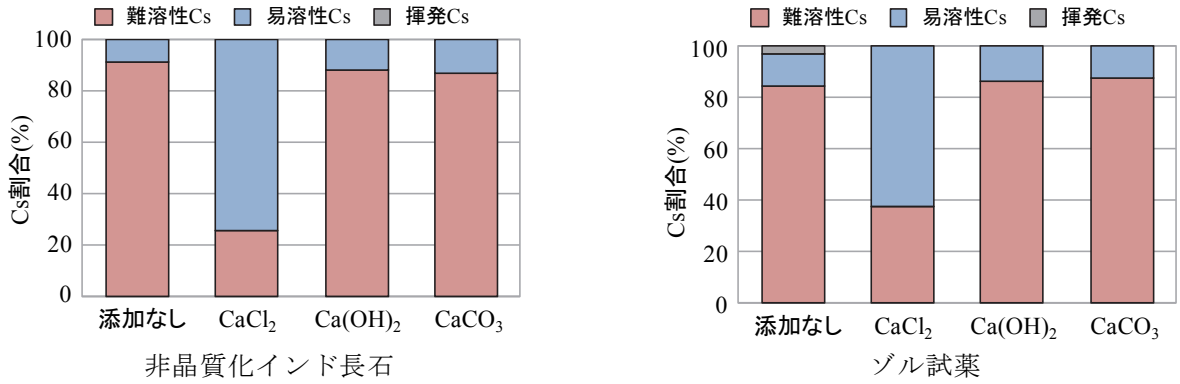


図1.4　Caの化合物形態がCsの難溶性態化割合に与える影響

(c)飛灰中アルカリ元素によるCs捕捉阻害の回避方法

図1.7は各前処理を施した飛灰とアルミノ珪酸塩を共加熱した際の加熱後試料中の難溶性Cs割合である。非晶質化インド長石の場合（図中の赤四角）、飛灰量が0.75gであればNa_2CO_3添加による炭酸化前処理によって難溶性Cs割合は100%となり、前処理なしに較べて大幅に向上した。100%には至らないが同様の傾向はゾル試薬においても認められた。

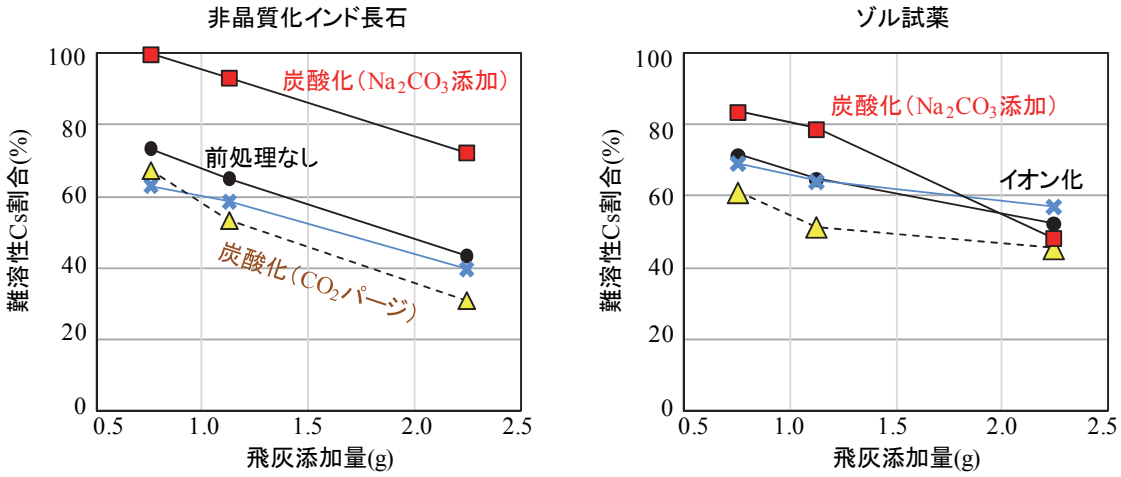


図1.7　各前処理を施したCs含有飛灰とアルミノ珪酸塩の加熱実験後のCs難溶性態割合
（CsCl：1g、アルミノ珪酸塩：5g、加熱温度700℃、加熱時間2時間）

一方、他の前処理は効果が認められなかった。結果は示さないがXRD分析によってもNa_2CO_3による炭酸化ではCaの化合物は$CaCO_3$に変化していることが確認された。従って、$CaCl_2$を$CaCO_3$に予め変化させるこ

とでCsの捕捉阻害は回避できると言える。但し、非晶質化インド長石、ゾル試薬いずれでも飛灰添加量が増加するに従い、難溶性Csの割合が低下する。これは飛灰量の増大によりCa以外にもNa, K等が増大すること、更に炭酸化前処理でNa_2CO_3を添加しているためNa量も大幅に増大していることが影響しているものと推察される。本結果では、飛灰量0.75gに対し5gのアルミの珪酸塩、すなわち飛灰量に対してアルミノ珪酸塩を6～7倍量添加しなければ100%近い捕捉率が得られないことから、捕捉率向上のための更なる工夫が必要である。

(2)アルミノ珪酸塩による飛灰中Csの捕捉・難溶性態化を高効率化する条件の検討

(a)加熱温度、加熱時間の検討

アルミノ珪酸塩として非晶質化インド長石を用いた場合の、加熱温度と加熱時間の影響を例として図1.10に示した。加熱温度を変化させてもCsの難溶性態割合に大きな変化は認められない。飛灰量2.24g（900℃加熱）にて大幅に低下しているのは揮発が促進したためである。加熱時間についても同様であり、時間を長くしても難溶性態割合の増加は確認できなかった。飛灰量が1.12g（非晶質化インド長石を飛灰量の4.5倍添加）であれば難溶性態割合90%を実現できるが、2.24g（インド長石添加量が飛灰に対して2.2倍では最大で70%程度にとどまる。本検討からは、加熱時間は2時間、加熱温度は700℃で良いものと思われるが、アルミノ珪酸塩添加量を削減するための更なる工夫が必要であり、(2)(c)、(2)(d)で検討した。

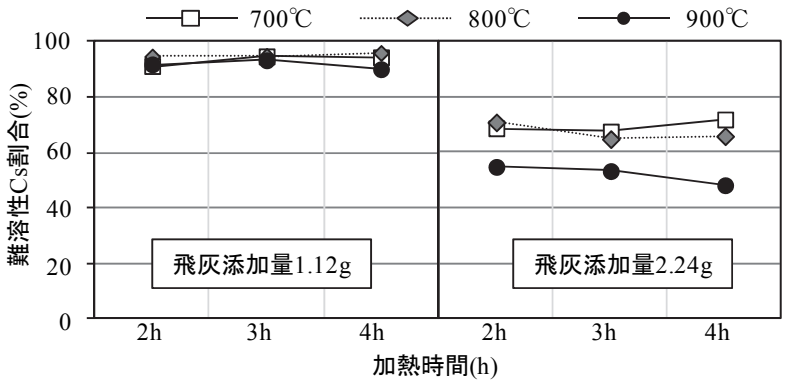


図1.10　加熱時間、加熱温度がCsの難溶性態化に与える影響（非晶質化インド長石）

(b)アルカリ長石の非晶質化過程の効率化

詳細な結果は示さないが、インド長石の非晶質化に1000時間を要していたものを、転動ミルで192時間、遊星ミルで6時間にまで短縮する粉砕条件を明らかにした。転動ミルでは試料に対して20倍の量のボールを使用し、ボールの径が大きいほど効率を向上させることができる。遊星ミルでは試料に対して5倍量のボールを使用し、ボール径は5㎜程度で十分である。なおこれらの結果は、転動ミルでは磁性ポットとボールを用い、遊星ミルではステンレスポットとステンレスボールを利用した結果である。

(c)加熱前の機械的混合によるCs捕捉率向上の検討

図1.16に遊星ミルを用いて飛灰、非晶質化インド長石、CsClを加熱前混合し、その後に加熱（700℃、2時間）を行った試料中のCsの存在割合を示した。本試験は飛灰に対して等量のインド長石を添加しているにも関わらず、これまでの結果を大幅に上回るCsの難溶性態化を実現した。図中に示すとおり、遊星ミルで加熱前混合を5時間行うと、加熱後の難溶性態Csの割合は99.6%となった。加熱前混合を行うことで、捕捉効率を大幅に向上させることができる。これは飛灰中のCsと非晶質化インド長石中のKの接触効率が改善され、イオン交換がより容易になったためと推察される。図1.17は、加熱前混合によるCs捕捉率改善がメカノケミカル反応によるものか、加熱によるものかを確認したものである。左側が遊星ミルによる混合のみで加熱のないもの、右が混合後に加熱を行ったものである。加熱前混合のみで難溶性Cs

は約22%程度存在するが、加熱により99.6%にまで向上する。従って、混合のみではなく加熱が不可欠である。

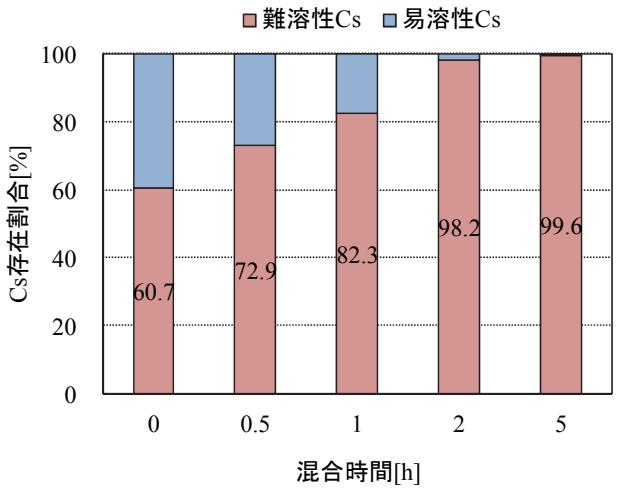


図1.16　加熱前の遊星ミルによる混合時間と加熱後のCsの存在形態割合（飛灰：非晶質化インド長石：CsCl＝1:1:0.1）

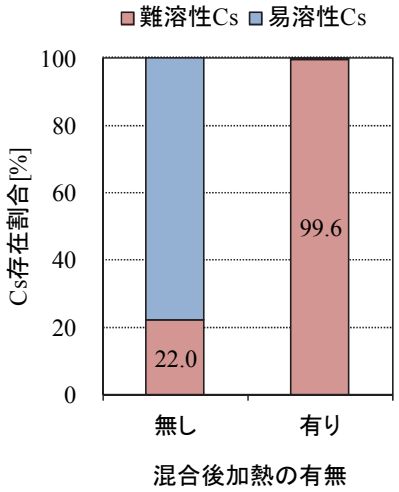


図1.17　遊星ミルによる加熱前混合のみと混合後加熱によるCsの存在形態（混合時間はいずれも5時間、飛灰：非晶質化インド長石：CsCl＝1:1:0.1）

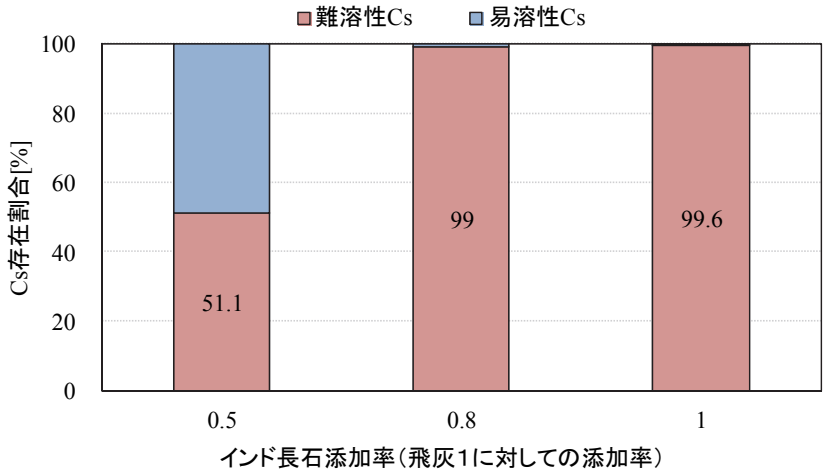


図1.18　遊星ミルで加熱前混合（5時間）を行った後の加熱後のCsの存在形態
（インド長石添加率変化）

加熱前混合によるCs捕捉率向上が著しかったため、インド長石添加率を更に低下させた。5時間の加熱前混合を行い、700℃、2時間の加熱後のCsの存在割合を図1.18に示す。飛灰に対して0.8倍量にまでインド長石添加率を低下させても難溶性Csは99%であった。減容化処理では処理物の量を増やさないことが重要であるが、本Cs捕捉技術においても0.8倍量添加（結果的に処理物量は1.8倍となる）で高いCs難溶性態化を実現できる条件を見いだせたと思われる。

(d) 加熱混合の繰り返しによるCs捕捉率向上の検討

詳細は示さないが、放射性Csであっても混合と加熱の繰り返し回数の増加とともに捕捉率が上昇する傾向を確認した。ローテーターで混合を繰り返すことでCsと非晶質化インド長石の接触効率が改善されたためと考えられる。しかし、加熱時間2時間とした場合は、繰り返し回数を5回から6回に増加させても捕捉率は90%程度に留まった。一方、加熱時間30分では累計加熱時間7.5時間（15回繰り返し）でCsの難

溶性態化割合は約94%となった。加熱時間30分での捕捉率向上が速やかであった原因は、混合による接触機会だけでなく、加熱・冷却の繰り返しが影響している可能性があった。そのため、加熱・放冷のみ（加熱時間2時間）を繰り返し、混合を行わなかった結果でも、混合をした場合と捕捉率に差はみられなかった。(2)(c)で確認されたような捕捉率の大幅な向上は、遊星ミルによる混合のような強いエネルギーが必要であり、ローテーターによる軽度の混合では接触機会の向上への寄与は小さい。一方、加熱・放冷の繰り返しのみで捕捉率が向上した要因は、加熱・冷却により非晶質インド長石の更なる非晶質化が進行した可能性が考えられる。この結果は、ロータリーキルンよりもバッチ形式で加熱と冷却を繰り返すシステムのほうがCsの捕捉には有効となる可能性を示唆している。

(3)放射性Csを用いたアルミノ珪酸塩によるCs捕捉・難溶性態化現象の確認

(a)福島実汚染灰とCs-137を添加した模擬汚染飛灰によるCs捕捉実験

図1.20は非晶質化インド長石と福島実汚染飛灰（約24000Bq/kg）、もしくはCs-137を添加して作成した模擬汚染飛灰(100000Bq/kg)を700℃、2時間共加熱した後のCsの存在形態を示したものである。安定Csでの実験結果も合わせて示した。飛灰に対する非晶質化インド長石の添加率は1倍もしくは3倍である。インド長石添加率が飛灰に対して3倍である時、福島実汚染飛灰との共加熱後の難溶性Csの割合は90%、RIによる模擬飛灰では97%となった。一方、飛灰に対してインド長石を当量添加したケース(1:1)ではいずれの飛灰試料でも難溶性Cs割合は約60%であった。安定Csの結果もほぼ同様である。本結果の重要な点は、放射性Csであってもこれまで検討を行ってきた安定Csと同様に非晶質化インド長石によって捕捉・難溶性態化が実現可能であるということである。各実験でのCsの存在量は大きく異なるが、いずれも同等の捕捉率が得られている。捕捉率を左右するのはCsの存在量ではなく、飛灰とインド長石の比率によるといえる。これは飛灰量が増えるとNa, K, Ca等のCs捕捉を阻害する成分が増えるためであると考えられる。

図1.21は同様の試験でゾル試薬を用いた結果である。ゾル試薬の試験では各飛灰に炭酸化前処理を施していない。安定Cs、実汚染飛灰の結果はインド長石を使用した共加熱試験の結果よりも難溶性Csの割合が高い。ただし、実汚染飛灰でゾル試薬を当量添加(1:1)の場合にのみ安定Csよりも難溶性Cs割合が著しく低下した。再実験も行ったが結果は同様であった。福島実汚染飛灰の共加熱試験は完全密閉系で行っており、ゾル試薬(Al_2O_3, SiO_2, K_2CO_3)からの$KAlSi_3O_8$の形成が進まなかった可能性がある。RIによる模擬汚染飛灰との共加熱試験は1:1の条件でのみ行ったが、無通気で91%、通気量200mL/minで97%のCsが難溶性態化した。

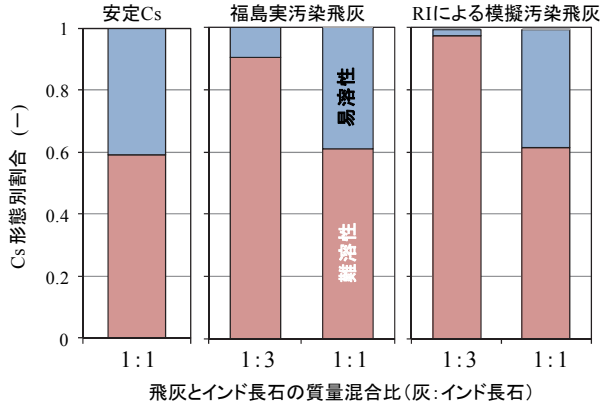


図1.20　Cs含有飛灰と非晶質化インド長石の共加熱試験における加熱後のCsの存在形態

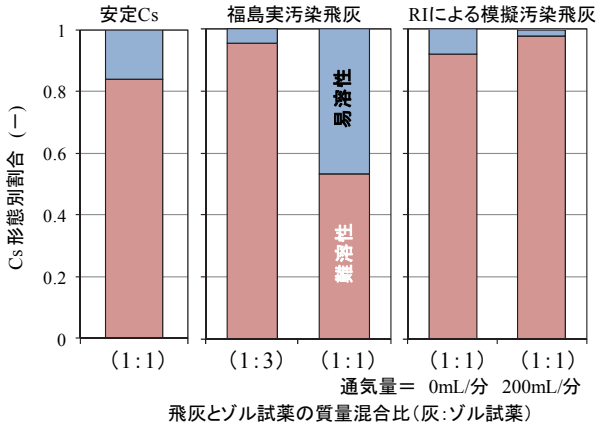


図1.21　Cs含有飛灰とゾルの共加熱試験における加熱後のCsの存在形態

(b)RIを用いた共加熱試験の再確認と捕捉率向上の試み

結果は示さないが、強酸性溶液のCs-137標準溶液を飛灰に添加して作成した模擬汚染飛灰での加熱試験結果(3)(a)と、標準溶液を中和して添加した模擬汚染灰の結果はほぼ同様であった。一方、ボールミ

ルにより加熱前混合を1日～40日間行い、共加熱試験を実施した結果、飛灰：非晶質化インド長石=1:1の条件では、1日間の加熱前混合では難溶性Cs割合が約60%であったものが、40日の加熱前混合で約75%に向上した。加熱前混合によって飛灰とインド長石の接触効率が改善されたものと思われるが、(3)(c)で確認された程の効果は認められなかった。これは遊星ミルでの混合のようなより強力な混合が実現されなかったためと考えられる。

(4)アルミノ珪酸塩によるCs捕捉機構の解明

(a)700℃までの温度域でのイオン交換についての検討

図1.24に加熱前ならびに各加熱温度での加熱後の難溶性Cs及び易溶性K、Naの物質量を加熱温度ごとに示した。いずれの加熱温度でも加熱後には難溶性Csと易溶性(K＋Na)の物質量がほぼ一致しており、CsCl中のCsとカリ長石($KAlSi_3O_8$)中のK、または曹長石（$NaAlSi_3O_8$）中のNaが置換してCsが難溶性態化した一方、K，Naが易溶性となって長石から出てきていると言える。加熱前～加熱温度400℃までは難溶性Csの増加の程度は僅かであるが、400～500℃にかけて急激に増加することから、反応は400～500℃で急速に開始すると推察される。図1.25には加熱後の易溶性Cs、K、Naの和と易溶性Clの物質量を加熱温度ごとに示す。加熱前のCsはCsClとして存在するため、易溶性Csと易溶性Clの物質量は一致する。一方、加熱温度の上昇に伴って易溶性Csが減少して易溶性のKおよびNaが増加し、易溶性のCs、K、Naの和が易溶性Clの物質量が概ね一致する。よって、加熱によりCsと置換し、易溶性へと変化したK、Naは、KCl、NaClといった塩化物として存在することが推察される。よって、本結果からは主に下式のような置換反応が生じてCsが難溶性態化しているものと判断される。

$CsCl + KAlSi_3O_8 \rightarrow KCl + CsAlSi_3O_8$

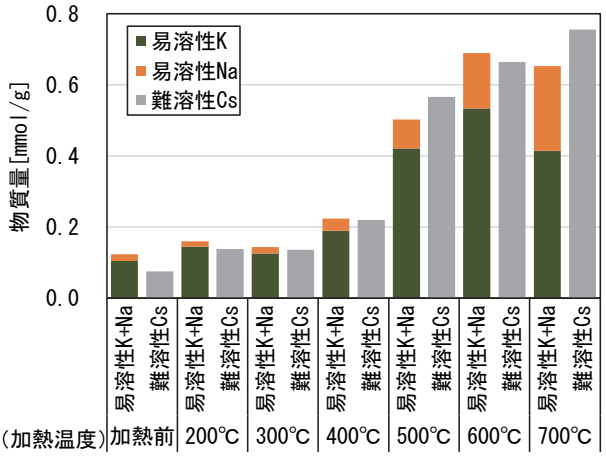


図1.24　加熱後試料中の難溶性Cs及び、易溶性K、Naの存在量

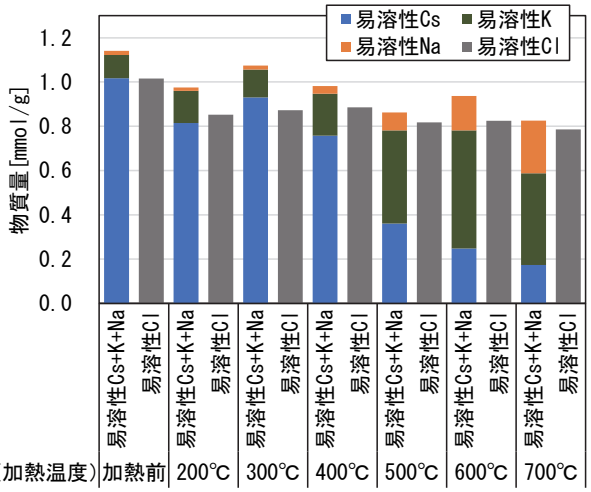


図1.25　加熱後試料中の易溶性Cs、K、Na及び易溶性Clの存在量

(b)加熱後のCsの存在形態についての検討

上記(4)(a)ではCsCl中のCsが$KAlSi_3O_8$中のKと交換している様子が示されたが、イオン交換後に本当に$CsAlSi_3O_8$のような物質が生成しているのかは確認できていない。そのため、加熱後試料のSEM-EDS分析を実施した。図1.27、図1.28に(4)(a)において700℃で加熱した試料の点分析位置と元素割合を示す。表1.6は点分析での元素濃度を元に、Alの物質量を1とした時の他元素の存在比を示す。例えば、図1.27中の中央やや下にK，Al，Si，Oが豊富な粒子が確認される（点002）。これはインド長石がそのまま残存しているものと思われる。ここでは元素マッピングは示さないがCsはこの粒子の周辺で濃度が高くなっていた。これはこれまでに確認された粒子表面へのCsの濃集機構と同様である。一方、中央やや上にCsが特に濃集した粒子が認められる（点003）。この粒子ではAlとSiは豊富であるがKは少ないことからKとCsが置換したものと推察される。表1.6より、各粒子での元素の存在比、（Cs＋K＋Na）：Al：Siが概ね1：

1:3であることから、捕捉されているCsは、Csアルミノシリケートであり、Kが共存する固溶体($Cs_{(1-\alpha)}$、K_{α})$AlSi_3O_8$であると推察される。

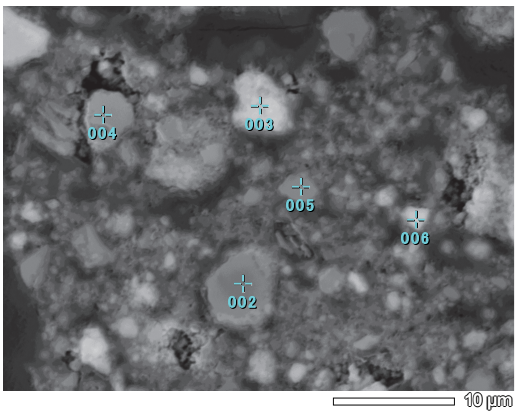


図1.27　点分析位置

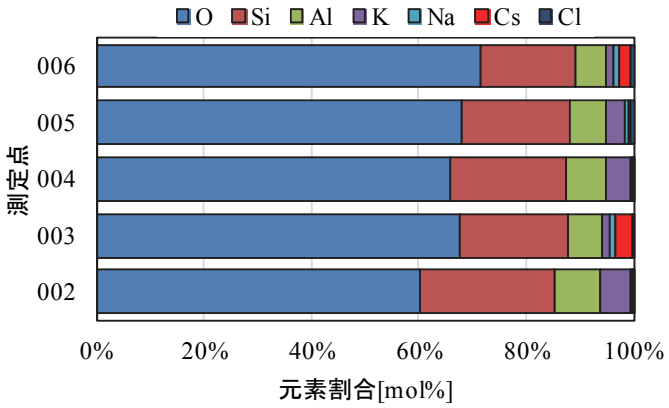


図1.28　点分析による元素割合

表2.1　元素の存在比

測定点	2	3	4	5	6
			存在割合[mol/mol]		
(K+Na+Cs)/Al	0.76	0.86	0.69	0.71	0.84
Si/Al	3.03	3.15	2.91	3.01	3.18
O/Al	7.29	10.52	8.83	10.21	12.85

(c)加熱中のCsならびにカリ長石の挙動

非晶質化インド長石とCsClの混合試料の昇温過程の測定結果を図1.29、降温過程の測定結果を図1.30に示す。

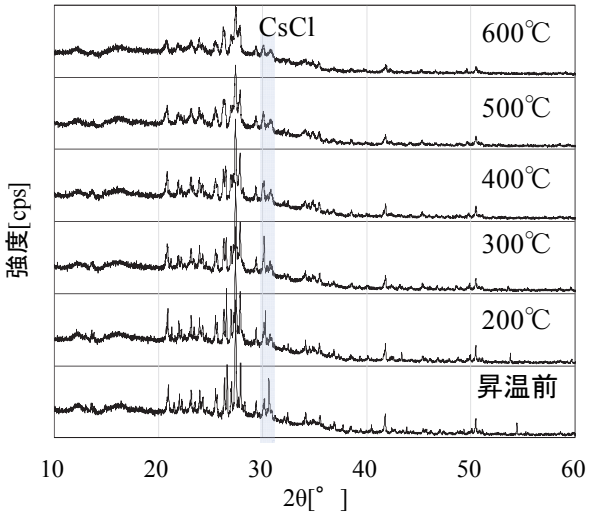


図1.29　高温XRD測定結果（昇温過程）

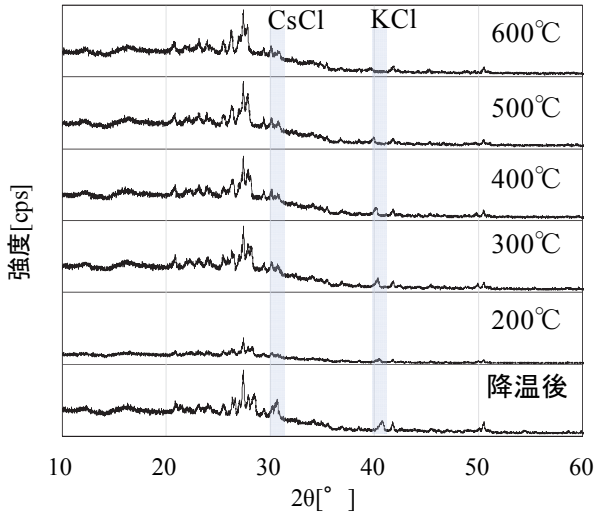


図1.30　高温XRD測定結果（降温過程）

高温になるにつれ、X線回折図上のピーク位置が僅かに変化するため、ソフトでの完全な同定は困難であった。インド長石は非晶質化処理を行っているが完全な非晶質化には至っておらず、僅かであるもののピークが確認できる。非晶質化インド長石の主成分は、カリ長石の一種である微斜長石であるため、ほとんどのピークは微斜長石のピークであった。加熱前は微斜長石のピークに加え、30° 付近にCsClのピークが存在する。Csの難溶性態化が前記(4)(a)で示した式のみで進行する場合、CsClの減少に伴いKClが生成すると予想される。400～500℃における易溶性Csの減少(図1.25)に伴い、図1.29のX線回折線図上

においてもCsClピークが減少している。一方で昇温過程の回折線図上にKClのピークは確認できず、降温と共にKClのピークが出現した（図1.30）。これは以下のように考察される。400℃付近よりCsとKの置換反応によりCsはカリ長石に捕捉されて難溶性態化する。この時、CsはKと置換し、固溶体(Cs_{α}、$K_{(1-\alpha)}$)$AlSi_3O_8$として存在する。一方、Csと置換したKも同様に、CsとKが共存した固溶体($Cs_{(1-\alpha)}$、K_{α})Clとして存在すると推察される。CsとKの塩化物は固溶体を形成することが知られている他、CsとKはイオン半径が15%以上違うことから結晶ではなく非晶質となりやすいと推測され、高温XRDでKCl結晶のピークが測定できなかったと推察される。置換反応後の塩化物が固溶体として存在する点及び上記(4)(b)を踏まえ、非晶質化インド長石とCsClは以下の下式のように反応が進行すると本研究では結論づける。

$KAlSi_3O_8 + CsCl \rightarrow (Cs_{\alpha}, K_{(1-\alpha)})AlSi_3O_8 + (Cs_{(1-\alpha)}, K_{\alpha})Cl$

５－２．環境政策等への貢献

＜行政等が既に活用した成果＞

現時点において行政等が既に活用した成果は無い。

＜行政等が活用することが見込まれる成果＞

除染作業から発生した除去土壌並びに焼却灰については最終処分先の確保が困難なことから極力減容化することが求められている。様々な減容化処理を施すことで、特に高い放射能を有する土壌／廃棄物が処理産物となる。最終的には熱処理によってCsを揮発分離して、Cs濃縮飛灰にまで減容化される。問題はこの極めて濃度の高いCs濃縮飛灰の取り扱いである。環境省の設置する「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」では様々な技術を元に複数のシナリオを作成し、最終処分量と廃棄体の放射能レベルについて評価を行っている。その中で、例えば減容化熱処理後に発生するCs濃縮飛灰を、Csの溶出抑制のために直接固形化する方法を選択した場合、固化剤の添加量は、セメント固化で1.5～4倍、ジオポリマーを用いた固化で3倍といった値が採用されている（10万Bq/kg以下の特定廃棄物セメント固型化処理施設では約0.5倍の添加という例もある。ただし実際に減容化熱処理から発生するCs濃縮飛灰の濃度は10万Bq/kgを超える）。本研究で採用したアルミノ珪酸塩によるCs捕捉・難溶性態化技術では、加熱という工程が存在するものの、最も少ない添加量（0.8倍）でほぼ100%のCs捕捉・難溶性態化が可能である。安定Csで行っている実験がもしすべて放射性Csであれば200兆Bq/kgでもほぼ100%のCsを難溶性化可能である。本技術の特徴はアルミノ珪酸塩が形成するガラス状非晶質へのCsの拘束のためフッ酸分解でなければCsの溶出は起こらない。以上の点から、本技術は現時点では最終廃棄体の議論の俎上に載っていないが、今後Cs濃縮物の安全な管理のための技術として行政等が活用する可能性は多分にある。

５－３．研究目標の達成状況

本研究で設定した３つの研究目標それぞれに関する達成状況は以下の通りである。

1)アルミノ珪酸塩によるCs捕捉を阻害する飛灰中物質の解明、および阻害回避法の開発のいずれも達成した。アルミノ珪酸塩によるCs捕捉・難溶性態化を最も妨害する飛灰中のアルカリ物質は$CaCl_2$である。NaCl、KClも妨害するがその影響は僅かである。$CaCl_2$が特に妨害する理由は、本捕捉現象における最適温度（700℃）において融解した状態にあり、Caの移動性の高さがCsの捕捉を妨害する。本阻害は、Na_2CO_3もしくはK_2CO_3を飛灰に添加し$CaCl_2$を$CaCO_3$に変換させる前処理を行えば回避できる。本前処理を施せば、飛灰量に対して6倍程度のアルミノ珪酸塩添加で捕捉率は100%、3倍程度添加で80～90%の捕捉率を実現できる。

2)Cs捕捉効率を最大化する条件、前処理法を見出すという目標もほぼ達成した。アルミノ珪酸塩によるCs捕捉・難溶性態化に望ましい加熱温度と時間は、700℃、2時間である。100%に近いCs捕捉率を実現するには、加熱前に遊星ミルによって破砕混合をすることである。この加熱前混合により、飛灰に対して0.8倍までアルミノ珪酸塩添加量を減らしても捕捉率99%を実現できる。加熱と混合の繰り返しで

Csの捕捉率は初期に50%程度であるものを90%にまで向上できるが、加熱・放冷の繰り返しだけでも同等の捕捉率を得ることが可能である。

3)放射性Csで本捕捉現象を確認するという目的も達成した。放射性Csであってもアルミノ珪酸塩によるCsの捕捉・難溶性態化は可能である。安定Csによって作成した模擬飛灰、福島県で発生した実汚染飛灰、Cs-137を添加して作成した模擬汚染飛灰のいずれでも同程度の捕捉が確認された。飛灰中のCsの存在量ではなく、飛灰とアルミノ珪酸塩の混合比が捕捉率を支配し、飛灰に対しアルミノ珪酸塩の添加量が3倍程度で捕捉率は90～97%を実現可能である。上記2)と同様に放射性Csを含んだ飛灰であっても加熱前混合により捕捉率を向上可能なことも確認した。

本研究では、上記の三点に加え、本捕捉現象の解明も追加した。以下の結果を得た。

4)アルミノ珪酸塩によるCsの捕捉は、微斜長石($KAlSi_3O_8$)中のKとCsのイオン交換反応である。本現象は400℃を超える温度から急速に開始する。イオン交換は完全ではなく、アルミノ珪酸塩中にCsとKの両方を含む固溶体となる。加熱後には完全な結晶ではなく非晶質となり、次のような反応で記述できると考えられる［$KAlSi_3O_8 + CsCl \rightarrow (Cs_\alpha, K_{(1-\alpha)})AlSi_3O_8 + (Cs_{(1-\alpha)}, K_\alpha)Cl$］。

６．研究成果の発表状況

６－１．査読付き論文

＜件数＞

１件

＜主な査読付き論文＞

1)　Y. TOJO: Global Environmental Research, Vol. 24, No.2, (2020)
Insolubilization of Cesium contained in fly ash by co-heating with potassium feldspar.

６－２．知的財産権

1)　東條安匡：北海道大学；「難溶環境有害金属含有粉末およびその製造方法」、特願2021-11762、令和3年1月28日

６－３．その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	0件
その他誌上発表（査読なし）	0件
口頭発表（学会等）	8件
「国民との科学・技術対話」の実施	0件
マスコミ等への公表・報道等	0件
本研究に関連する受賞	1件

７．国際共同研究等の状況

「特に記載すべき事項はない。」

８．研究者略歴

研究代表者

東條　安匡

北海道大学工学部卒業、工学博士、現在、国立大学法人北海道大学准教授

研究分担者
石井　一英
北海道大学工学部卒業、工学博士、現在、国立大学法人北海道大学教授

Ⅱ．成果の詳細

Ⅱ－１　指定廃棄物熱処理残渣中セシウムのアルミノ珪酸塩による捕捉・難溶性態化技術の確立

国立大学法人北海道大学
環境工学部門　廃棄物処分工学研究室　東條　安匡
環境工学部門　循環共生システム研究室　石井　一英
〈研究協力者〉
国立大学法人北海道大学・小堀満代（平成30年度）
国立大学法人北海道大学・山中康平（平成30年度）
国立大学法人北海道大学・福岡大河（平成30年度）
国立大学法人北海道大学・坪井成浩（令和元年度）
国立大学法人北海道大学・和田航汰（令和元年度）
国立研究開発法人国立環境研究所・新井裕之（令和元年度）
国立大学法人北海道大学・曽我孝彰（令和2年度）
国立大学法人北海道大学・岡田早紀（令和2年度）

［要旨］
除染廃棄物等の減容化熱処理が進められている。本処理は放射能濃度が高い土壌や焼却灰からCsを揮発分離し、有効利用可能な資材を得ることで最終処分対象物の量を減らすことを目的としている。しかし、分離されたCsの濃縮した飛灰が生ずる。この飛灰中のCsは塩化物で移動性が高い。本研究では、この飛灰中に含まれるCsをアルミノ珪酸塩との共加熱によって捕捉し、難溶性態化する技術を確立することを目標として検討を行った。

アルミノ珪酸塩は共加熱下でCsを捕捉する能力を有するが、飛灰量が増大すると捕捉効率が低下する。そのため、はじめに飛灰中に存在し、本捕捉現象を阻害する物質の解明を試みた。その結果、飛灰中に存在する$CaCl_2$がCs捕捉の大幅な低下をもたらすことが判明した。他のアルカリ塩化物（NaCl, KCl）の影響は僅かであり、他のCa化合物($Ca(OH)_2$、$CaCO_3$)の影響はなかった。$CaCl_2$の阻害を回避するためには、共加熱前にNa_2CO_3もしくはK_2CO_3を用いて$CaCl_2$を$CaCO_3$に変換する前処理が有効であった。

Csの捕捉効率を最大化する検討を行った。その結果、最適な加熱温度は700℃であり、加熱時間は2時間で十分であることがわかった。飛灰中のCsの捕捉・難溶性態化の効率は、飛灰量に対するアルミノ珪酸塩の添加率に主に支配される。飛灰量に対して3倍程度のアルミノ珪酸塩量で90%を超える捕捉率を実現できるが、加熱前に遊星ミルによる混合を行うことで捕捉率の向上が実現できる。具体的な結果としては、遊星ミルによる5時間の加熱前混合で、飛灰量に対して0.8倍のアルミノ珪酸塩添加量で99%の捕捉率が実現された。

放射性Csを含む飛灰であっても安定Csと同様にアルミノ珪酸塩との共加熱により捕捉され難溶性態化する。本研究では、飛灰量に対して3倍量のアルミノ珪酸塩添加という設定で、安定Csで作成した模擬飛灰、福島実汚染灰（約24000Bq/kg）、Cs-137添加で作成した模擬汚染飛灰(100000Bq/kg)のいずれも、共加熱後の難溶性Cs割合は90%以上という結果を得た。

アルミノ珪酸塩によるCsの捕捉機構の解明を行った結果、本捕捉現象は、アルミノ珪酸塩（微斜長石［$KAlSi_3O_8$］）中のKとCsClのCsのイオン交換反応であることが明らかになった。本交換反応は400℃付近から急速に開始する。また完全な交換は行われず、加熱後には非晶質中に固溶体として存在する可能性も示された。

１．研究開発目的

先行研究において、アルミノ珪酸塩の一つである微斜長石（$KAlSi_3O_8$）が700℃～900℃の温度域でセシウムCsを捕捉することを確認した。Csは微斜長石粒子表面の非晶質相に捕捉され、フッ酸による酸分解でなければ溶出しないほどに強固に固定されていた。本捕捉は純粋な試薬（Cs_2CO_3や$CsCl$）と微斜長石の共加熱試験から確認したものである。一方で、先行研究において都市ごみ焼却飛灰を共存させた場合には、Csの捕捉率が著しく低下してしまうことも確認された。

中間貯蔵施設に搬入された除去土壌や焼却灰のうち、放射能濃度が高いものについては減容化熱処理が進行中である。この減容化熱処理からは極めて放射能濃度の高いCs濃縮物（飛灰）が発生する。Csは塩化物であることから易溶性で移動性が高い。そのため、本研究では、このCs濃縮物に含まれるのCsを捕捉し、難溶性態化することを目的とする。

本研究で取り扱う微斜長石によるCsの捕捉・難溶性態化は、微斜長石表面の融解に伴い$KAlSi_3O_8$中のKと、同様に1価のアルカリ元素であるCsの置換が起ころうとするが、イオン半径の違いから完全な置換に至らず、表面の融解部に形成されるガラス状非晶質相内に拘束されることで起こると考えてきた。減容化熱処理から発生するCs濃縮物中には、前記した都市ごみ焼却飛灰と同様、本捕捉現象（イオン交換）に影響を与えると考えられるアルカリ元素（Ca，Na，K）が多量に存在する。そのため、Cs以外の一価、二価のアルカリ元素が、Csの捕捉現象にどのような影響を与えるのかを明らかにする必要がある。加えて、もしCs捕捉を阻害するならばその回避法についても検討する必要が有る。さらに、より少ない長石の添加でCsの効率的な捕捉を実現するために、加熱温度、加熱時間、長石添加率、アルカリ長石の性状、長石と飛灰の接触形態等のパラメータを変化させた検討を行い、最適な条件を見出すことも必要もある。加えて、これまで（先行研究）は電子顕微鏡観察等のために安定Csを用いて高濃度にした条件で検討を行ってきたが、実際の放射性Csの存在量は桁違いに少ない。そのため、放射性Csにおいてもアルミノ珪酸塩による捕捉・難溶性態化が起こるか否かを確認する必要がある。そこで、具体的な研究開発目的は次の三点に設定した。

①飛灰中のアルカリ金属がCs捕捉に与える影響の解明と阻害回避手法の開発
②アルミノ珪酸塩による飛灰中Csの捕捉・難溶性態化を高効率化する条件の決定
③放射性Csを用いたアルミノ珪酸塩によるCs捕捉・難溶性態化現象の確認

さらに、前記した捕捉現象のメカニズム（イオン交換）については、推察に過ぎず検証ができていない。特に本来融点が1000℃を超える長石が700℃前後の温度域で融解して、イオン交換可能な状態になるのかについての説明が不十分である。そこで、何故、微斜長石によって700℃程度の温度域でCsが捕捉されるのかについての検討も追加した。

２．研究目標

本研究は一つのサブテーマのみで検討を行った。目標は以下の３点とした。

1）アルミノ珪酸塩によるCs捕捉を阻害する飛灰中の元素・化合物を明らかにし、阻害を抑制する前処理方法、阻害を緩和する添加物を明らかにする。
2）アルミノ珪酸塩によるCsの捕捉・難溶性態化を高効率化する最適条件を決定する。安定Csと飛灰、アルミノ珪酸塩を用いて、最小のアルミノ珪酸塩添加率で95以上の捕捉を達成する。
3）放射性Csを含む飛灰（福島実汚染灰、RIを添加した模擬汚染灰）を用いたアルミノ珪酸塩によるCs捕捉において難溶性態化率を可能な限り100%に近づける。

追加検討項目は、

4)アルカリ長石によるCsの捕捉機構解明である。

３．研究開発内容

(1)アルミノケイ酸塩によるセシウムの難溶性態化に飛灰中アルカリ元素が与える影響の把握と阻害回避法の検討

一つ目の研究目標に関して、飛灰を含まない純粋な系を設定し、アルミノ珪酸塩によるCsの捕捉にどのアルカリ元素が影響を与えるのかを検討した。対象としたアルカリ元素は飛灰中に多く含まれるCa、Na、Kである。影響するアルカリ元素を特定した後は、その元素の化合物形態の影響についても検討し、さらに阻害回避方法についても検討した。阻害回避法については飛灰を混在させた系で行った。

(a) 影響するアルカリ元素の種類の特定

アルミノ珪酸塩としては、先行研究においてCsの難溶性態化を高効率で実現できた非晶質化インド長石とゾル試薬を用いた。非晶質化インド長石は、窯業原料の粉末状インド長石（微斜長石［$KAlSi_3O_8$］：約70%、曹長石［$NaAlSi_3O_8$］：約30%））を、結晶構造を崩すこと（非晶質化）を目的としてボールミルで1000時間粉砕したものである。先行研究においてXRD分析を行い、未粉砕では明瞭な結晶のピークが確認されるが、1000時間粉砕することでピークが消失し非晶質化することを確認している。一方、ゾル試薬は、微斜長石を合成し得る元素を含むゾル状試薬［Al_2O_3、SiO_2］と粉末状試薬 K_2CO_3を、Al:K:Si = 1:1:3 の mol 比で配合し、乾燥・粉砕を行って作成した。5gのインド長石もしくはゾル試薬にCsCl粉末試薬1gとNaCl、KCl、$CaCl_2$のいずれかの粉末試薬1gを添加し、乳鉢・乳棒を用いてよく混合した。各アルカリ元素の塩化物を使用したのは、飛灰中での主要な存在形態が塩化物であると考えられるからである。混合後の試料はるつぼに入れ、マッフル炉で2時間加熱した。加熱温度は、先行研究でCsの難溶性態化率が高かった700℃とした。加熱後は炉内の温度が十分に下がるのを待ってから試料を取り出し、デシケーターに移して放冷した。放冷した試料は、水洗、フッ酸分解の順で処理し、試料中の易溶性Csと難溶性Csを定量した。具体的な定量方法は下記の通りである。なお、添加したCsのうち、水洗、酸分解のいずれでも検出できなかった分を揮発性Csとした。

水洗：加熱後の残渣を約2g量り取り、蒸留水と共にポリ瓶に入れ、L/S=10で6時間振とうした。振とう後は0.45μmメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過し、ろ液と残渣に分けた。残渣は60℃の乾燥機に入れ乾燥させた後、下記のフッ酸分解に供した。また、ろ液は100mlのメスフラスコに移し、液中のCs濃度をフレーム原子吸光法（SHIMAZU AA-6800）によって測定した。

フッ酸分解：分解手順は、JIS R3258「ガラス中の微量のカドミウム、クロム及び鉛の定量方法」を参考とした。乾燥させた水洗後の残渣約0.1gを量り取り、テフロンビーカーに入れた。硫酸5ml、フッ化水素酸10mlを添加し、200～250℃のホットプレートで硫酸の白煙が出るまで加熱した。放冷、フッ化水素酸添加を何度か繰り返した後、蒸発乾固させた。60%硝酸10ml、蒸留水10mlを添加し、再度度加熱し、放冷後、100mlのメスフラスコ内に移した。この液中の濃度を原子吸光分析によって測定し、Csを定量した。

(b)影響するCa化合物形態の特定

上記(a)での検討から、$CaCl_2$で特にCsの難溶性態化率が低くなったことから、$CaCl_2$のみが特異的に影響を与えるのか、それともCaの存在自体が影響するのかを確認した。アルミノケイ酸塩（非晶質化インド長石、ゾル試薬）5gに対しCsCl粉末試薬1g、Ca化合物1gを添加し、乳鉢・乳棒を用いてよく混合した。Ca化合物としては、$CaCO_3$、$Ca(OH)_2$の粉末試薬を用いた。Ca化合物としてこれらを選択したのは、本研究では減容化熱処理で生成するばいじん（飛灰）を対象としており、一般に飛灰中には塩化水素除去のために吹き込まれる消石灰（$Ca(OH)_2$）が含まれること、また中和産物として$CaCl_2$が生成されること。さらに$Ca(OH)_2$は水分存在下で比較的容易に空気中のCO_2と反応して$CaCO_3$が生成するからである。加熱の方法や加熱後残渣の分析方法は(a)と同様である。また、本検討においては、Caの挙動を確認するために水洗、酸分解によって得た検液を対象にCaの定量し、加熱後のCaの存在形態の確認も行った他、本検討における加熱温度域における各Ca化合物の挙動を把握するために熱重量分析を行った。$CaCl_2$、$CaCO_3$、

$Ca(OH)_2$の粉末試薬についてThermo plus EVO II TG8120 HUM-1F（リガク）を使用し、TG-DTA分析を行った。測定は空気雰囲気とし、昇温速度は10℃/min、室温から900℃の間で行った。

(c)飛灰中アルカリ元素によるCs捕捉阻害の回避方法

後述する通り上記(b)での検討から、$CaCl_2$がCsの難溶性態化率の低下を招く一方、$CaCO_3$、$Ca(OH)_2$ではほぼ影響しないことが判明した。従って、飛灰中の$CaCl_2$を他の化合形態に変えることで、飛灰によるCs捕捉阻害を回避できると考えた。そこで、$CaCl_2$の化合物形態を変える前処理方法について検討した。前記(a)(b)では、飛灰の共存しない純粋な系（アルミノ珪酸塩とCs試薬のみ）としたが、本検討では飛灰中の$CaCl_2$を変化させることが目的であるため、表1.1に示す組成を有する都市ごみ焼却飛灰を用いた。

表1.1　実験に用いた都市ごみ焼却飛灰（CsCl添加前）の元素組成

元素	Ca	Cl	Na	K	Zn	Si	S	その他
濃度(wt%)	40.1	32.3	10.3	8.1	2.3	2.3	2.0	2.6

飛灰に対しCs源としてCsClを加水混合し、60℃で一晩乾燥させCs含有飛灰を作製した。CsCl試薬と飛灰の混合比は、CsCl試薬1gに対して飛灰0.75g、1.12g、2.24gとし、3種類のCs含有飛灰を作成した。飛灰の前処理として、①Cs含有飛灰に加水し飛灰中の$CaCl_2$を溶解させCaをイオン化させる、②加湿した飛灰をCO_2ガス雰囲気に48時間暴露することで$CaCl_2$を$CaCO_3$に変化させる炭酸化、③Cs含有飛灰にNa_2CO_3粉末試薬を加水混合し次式の反応により$CaCl_2$を$CaCO_3$に変化させる炭酸化［$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaCl$］、の3通りの手段を検討した。イオン化試料は含水状態の試料に5gのアルミノ珪酸塩（非晶質化インド長石もしくはゾル試薬）を添加し直接加熱実験に供した。CO_2ガスによる炭酸化とNa_2CO_3による炭酸化試料は、前処理後一旦乾燥させた後にアルミノケイ酸塩5gと混合し、加熱した。加熱温度は700℃、加熱時間は2時間とした。なおNa_2CO_3による炭酸化では、飛灰の量に応じて（Caの含有量が約40%であるため）、Caとモル等量となるようにNa_2CO_3の添加量を変化させた。加熱後試料はCsの存在形態を把握するため、水洗と酸分解を行った。手法は上記（a）と同様である。加えて、試料中の難溶性Csの存在状態を確認するために、水洗後の残渣をSEM-EDS（JSM-6360LA（JEOL））によって観察した。観察用に水洗後残渣は薄片化した。SEMでの観察には、加速電圧20ｋV、作動距離10㎜、低真空モードで行った。

(2)アルミノ珪酸塩による飛灰中Csの捕捉・難溶性態化を高効率化する条件の検討

2つ目の研究開発目的に関して、Csの捕捉・難溶性態化を高効率化するために、(a)加熱温度、加熱時間の最適化、(b)アルカリ長石非晶質化の効率化、(c)加熱前処理、(d)加熱混合の繰り返しの検討を行った。これら以外に、アルカリ元素捕捉のための珪酸塩鉱物（カオリナイト、珪藻土等）添加、カリウム添加無しゾルの使用、飛灰の炭酸化前処理方法の変更（炭酸ナトリウムから炭酸カリウムへの変更）等の検討を行ったが、本稿では記載しない。以下、上記した４つ（a～d）について記述する。

(a)加熱温度、加熱時間の検討

上記(1)の検討から、アルミノケイ酸塩によるCsの捕捉・難溶性態化を阻害する原因が、主に飛灰中の$CaCl_2$であること、また、飛灰中の$CaCl_2$をNa_2CO_3と反応させて$CaCl_2$を$CaCO_3$に変化させることで、阻害を回避できることがわかった。ただし、Csの捕捉・難溶性態化率が100%となったのは、アルミノ珪酸塩5gに対して飛灰量0.75gのケースのみであり（飛灰質量に対して6.7倍量のアルミノ珪酸塩添加）、飛灰量が増大すると難溶性態の割合が低下した。より効率的にCsの捕捉・難溶性態化を実現させるために、他の操作因子についても検討する必要があることから最適な加熱時間、加熱温度を明らかにすることを試みた。アルミノ珪酸塩は非晶質化インド長石とゾル試薬を使用した((1)と同様)。上記表1.1に示した飛灰にCsClを添加して加水混合後、乾燥・粉砕してCs含有飛灰を作成した。このCs含有飛灰にNa_2CO_3を添加・加水混合して炭酸化の前処理を施した。炭酸化前処理した飛灰を乾燥後、アルミノケイ酸塩と混

合し、加熱試験に供した。各試料の使用量は表1.2のとおりである。加熱はマッフル炉を使用し、加熱温度は700℃、800℃、900℃に設定し、各温度に対して加熱時間は2時間、3時間、4時間とした。加熱後の試料は、上記(1)(a)と同様、水洗によって易溶性Cs、酸分解によって難溶性Csを定量した。

表1.2　加熱対象試料に用いた試薬量

CsCl (g)	飛灰 (g)	Na_2CO_3 (g)	非晶質化インド長石もしくはゾル試薬(g)
1.0	1.12	1.21	5.0
1.0	2.24	2.43	5.0

(b)アルカリ長石の非晶質化過程の効率化

Csの捕捉のために本研究で使用しているアルカリ長石は廉価な窯業用インド長石である。これは先行研究で他の窯業用アルカリ長石（大岐長石、釜戸長石）と比較してCsの捕捉・難溶性態化率が最も高かったからである。ただし、Csの形態がCsClになるとCsの捕捉率が著しく低下した。そこで転動ミルによる長期破砕を行い非晶質化したところ、捕捉率の向上を実現できた。課題は、非晶質化に1000時間の破砕を要するという点であった。そのため本検討では、非晶質化に要する時間を短縮することを目的として、様々な破砕条件（運転パラメータ）で長石の破砕を行い、非晶質化の進行度を比較した。試料には粉末状インド長石（日陶連原料株式会社多治見営業所）を使用した。検討した破砕条件は、長石に対するボールの量、ボールの径、ボール・ポットの素材、分散剤添加の有無、ミルの種類である。実施した破砕条件を表1.3に示す。

表1.3　インド長石の破砕条件

Run	長石(g)	ボール(g)	ボール径(mm)	比率[1)]	ミルの種類	素材[2)]	分散剤[3)] (mL)
P1	50	1000	20	1:20	転動	磁製	―
P2	300	2000	15	1:7	転動	磁製	―
P3	300	2000	15	1:7	転動	磁製	20
P4	300	2000	Ave. 12.5[(*)]	1:7	転動	磁製	20
P5	100	2000	15	1:20	転動	磁製	7
P6	50	1000	10	1:20	転動	ステンレス製	―
P7	30	150	5	1:5	遊星	ステンレス製	―
P8	30	150	5	1:5	遊星	ステンレス製	5
P9	30	150	5	1:5	遊星	ステンレス製	3

[1)]重量比率（試料：ボール）、[2)]ボール・ポットの素材、[3)]エタノール添加量

[(*)]組み合わせたボールの平均径：ボール 5,20mm=78個、10,15mm=84個、径の標準偏差1.7

回転速度は、転動ミルで108rpm、遊星ミルで450rpmとした。P1～6では破砕開始から24, 48, 96, 192, 384, 768時間後、P7では6, 12, 18, 24, 36, 48, 72, 96, 192時間後、P8では6, 12, 18, 24時間後、P9では1, 2, 3, 4, 5, 6, 9,12時間後に試料の回収を行った。すべての試料に対して粒度分布測定及びXRD分析を行った。粒度分布の測定には、粒度分布測定装置MT3300EXII（マイクロトラック㈱）を使用した。XRD分析は、RINT-2000（㈱リガク）を使用した。

次に、各条件で破砕した試料の非晶質化の進行に伴うCsの捕捉率、Csの難溶性態割合を確認する目的でCsClとの共加熱試験を実施した。インド長石は、未破砕、破砕条件P1（192時間）、P4（24, 48, 96, 192, 384, 768時間）、P7（6, 192時間）を選択した。乾燥させた各破砕段階インド長石2.5gに対し粉末状CsClを0.5g添加し、メノウ乳鉢でよく混合した後アルミナ製燃焼ボートに移した。本試験は飛灰は共存させず、インド長石とCsCl試薬のみで実施した。加熱には電気管状炉（特FUT542TA ADVANTEC）を使用した。燃焼管は片側から流量200ml/minで空気を送り込んだ。揮発したCsを捕捉するために、燃焼管の出口には円筒ろ紙、さらにその先には蒸留水を入れたガス洗浄瓶を設置した。加熱時間は2時間、加熱温度は700℃に設定した。加熱終了後、試料は水洗によって易溶性Csを、酸分解（王水分解後にフッ酸分解）によって難溶性Csを抽出し、検液を原子吸光法で定量した。揮発したCsについては燃焼管内と円筒ろ紙を20%

硝酸で洗浄した回収液とガス洗浄瓶のCsから定量した。

(c) 加熱前の機械的混合によるCs捕捉率向上の検討

Csの捕捉・難溶性態化は飛灰中のCsとアルカリ長石（微斜長石）中のKが接触し交換することによって起こる。そのため、Csと長石の接触状態が重要である。前記した各検討では、加熱前に試料をポリ瓶に入れ手動で振るかメノウ乳鉢で混合を行った。しかしこうした方法ではCsとKが十分に接触していない可能性がある。そこで加熱前に飛灰とアルミノ珪酸塩を混合した試料を機械的に混合することでCsとKの接触機会を増加させ、捕捉率を向上できると考えた。試料は(1)(c)で捕捉効率の高かった炭酸化前処理した飛灰と非晶質化インド長石を用いた。炭酸化前処理についてはNa_2CO_3よりもK_2CO_3による炭酸化の効果が高いことが確認されたことからK_2CO_3を用いた。また、インド長石の非晶質化は、インド長石30gとボール(ボール径5mm) 150gをポットに加え、遊星ミルPM 100 (Retsch) (回転数450rpm、6時間) で粉砕することで行った。これまでの検討から、飛灰量に対して3倍以上の質量の非晶質インド長石を添加して共加熱すれば90%を超える捕捉率が得られ、当量(1:1)程度では捕捉率60%程度であったことから、本共加熱試験の試料の質量比は飛灰：非晶質化インド長石：CsCl＝1：1：0.1とした。加熱前混合は、非晶質化インド長石15g、炭酸化飛灰15g、CsCl 1.5gとボール(ボール径5mm) 150gをポットに加え、遊星ミルを用いて450rpmで混合した。混合時間は30分、1時間、2時間、5時間とした。混合後の試料を10.5gをるつぼに入れ、マッフル炉で700℃、2時間加熱をした。加熱後はマッフル炉の扉を開け、炉内の温度が200℃程度になってから試料を取り出しデシケーターで放冷した。放冷後の試料は水洗（L/S=10、6時間）後、濾過し、ろ液は原子吸光分析によって易溶性Csを定量した。これまでの検討から揮発するCsがほぼ確認されないことから、難溶性Cs量は投入Cs量から易溶性Cs量を差し引いた値とした。

(d) 加熱混合の繰り返しによるCs捕捉率向上の検討

後述するとおり、上記(2)(c)の遊星ミルによる加熱前混合は、CsとKの接触状態を改善し、加熱後には100％近い捕捉率を達成できることが確認された。しかし実機を想定すると、遊星ミルのような強力な混合は難しいと思われる。そこで、ロータリーキルンを想定し、混合しながら加熱することで加熱中に接触機会を増加させて捕捉率を向上できるかを検討した。但し、実験ではロータリーキルンを使用できなかったため、代わりに混合と加熱を繰り返すことにより未反応のCsとKを接触・反応させ、捕捉率を向上することを検討した。試料にはK_2CO_3で炭酸化処理した飛灰と非晶質化インド長石を用いた。試料の重量比は、炭酸化飛灰：非晶質化インド長石：CsCl＝1：1：0.1とした。非晶質化インド長石（5g）、炭酸化飛灰（5g）、CsCl（0.5g）を40mlのバイアルに入れ、ローテーター(RT-50, TAITEC)で15分間混合した。混合後の試料はるつぼに入れ、マッフル炉で700℃、2時間加熱した。加熱後は炉内の温度が200℃程度となったら取り出し、デシケーターで放冷した。放冷後の試料は再びローテーターで混合した。このローテーターで混合後、再度加熱し放冷する手順を繰り返した。試料を6個用意し、各試料について上記の手順を繰り返す回数を1～6回とした（累計の加熱時間はそれぞれ、2、4、6、8、10、12時間）。加熱後の試料は水洗（L/S=10、6時間）し、ろ液は原子吸光分析によって易溶性Csを定量した。水洗後の残渣はフッ酸分解を行い、難溶性Csを定量した（(1)(a)と同様）。また追加の検討として、加熱時間を30分に短縮し、繰り返し回数を4回、12回、15回（累計の加熱時間はそれぞれ2、6、7.5時間となる）とした実験、加熱後の混合は行わず、加熱（700℃、2時間）と放冷のみを5回繰り返す実験も実施した（累計加熱時間10時間）。各試料の混合比、加熱終了後の分析方法は全て同じである。

(3)放射性Csを用いたアルミノ珪酸塩によるCs捕捉・難溶性態化現象の確認

これまでの検討では、Csとして安定Csを用いて極めて高い濃度でアルミノ珪酸塩との共加熱によるCsの捕捉・難溶性態化の検討を行ってきた。実際の減容化過程で発生するCs濃縮飛灰の放射能は数十万Bk/kgと推定されているものの、Csの存在量としては遥かに小さい（数ng/kg程度）。そのため、本捕捉現象が極低濃度の放射性Csでも成立するかを確認する必要がある。そこで、実際に除染廃棄物の焼却か

ら発生した実汚染飛灰と放射性同位体(Cs-137)を用いて作成した模擬汚染飛灰を用いた検討を行った。実汚染灰の検討は国立環境研究所福島支部で、放射性同位体を用いた実験は北海道大学アイソトープ総合研究センターで行った。

(a)福島実汚染灰とCs-137を添加した模擬汚染飛灰によるCs捕捉実験

福島実汚染飛灰は国立環境研究所福島支部に保管されていた除染廃棄物を焼却した際に発生した飛灰である。被災家屋等の解体廃棄物を焼却して発生した飛灰と、除染活動によって発生した土壌・草木類を焼却して発生した飛灰の２種（いずれの飛灰も富岡町で発生したもの）があり、いずれも実験対象としたが、本稿では前者の実験結果について記す。これは後者では元の試料の状態でCsの5割以上が難溶性であったためである（焼却対象物中に塩素が少なく、また土壌等と混焼されていたためと考えられる）。対象とした実汚染飛灰の組成並びに放射能濃度を表1.4に示す。

表1.4　実汚染飛灰として使用した試料の元素組成と放射能

元素	Ca	Cl	Na	K	S	Zn	SI	Fe	Al	放射能（Bq/kg）
重量%	27.8	24	2.13	2.03	4.54	1.06	1.55	0.66	0.64	24303

放射性Cs（Cs-137）を添加して作成した模擬汚染飛灰は次の通り作成した。放射性CsはCs-137放射能標準溶液(日本アイソトープ協会（放射能濃度：37000 Bq/50mL、キャリア：0.05 mg-CsCl/mL））を用いた。飛灰には(1)(c)の表1.1に示した都市ごみ焼却飛灰を用いた。飛灰を計量して乳鉢に加え、そこにCs-137標準溶液をマイクロピペットで放射能濃度が100000 Bq/kgとなるように調整した。その後、60℃の乾燥機で重量変化がなくなるまで乾燥を行い、乾燥後に乳棒を用いて粉砕・混合を行った。

実汚染飛灰の加熱試験は次の通り行った。試料灰とアルミノケイ酸塩（非晶質化インド長石もしくはゾル試薬）を(灰：アルミノケイ酸塩)＝(1:1)、(1:3)となるように50mlポリ瓶に加え、蓋をしてよく振り、混合した。混合後は12gを坩堝に加え、坩堝ごと図1.1に示す加熱用ステンレス容器に入れ、マッフル炉で加熱した。ステンレス容器はマッフル炉上面側のステンレス管と接続し、2段のインピンジャーを配置して揮発したCsを捕捉した。加熱温度は700℃とし2時間加熱した。加熱後は、加熱容器からインピンジャーまでの接続部を洗浄した洗浄液、各インピンジャー中の蒸留水を100mlねじ口Ｕ形容器(関谷理科株式会社)に回収し、ゲルマニウム半導体検出器(GAMMA-X HPGe、ORTEC)を用いて放射能を測定し、合計を揮発性Cs量とした。加熱後試料は、L/S=10、200rpm、6時間の水洗を行った後、濾過を行って濾液と濾過残渣に分け、それぞれを上記のゲルマニウム半導体検出器で測定し、易溶性Cs、難溶性Csとした。

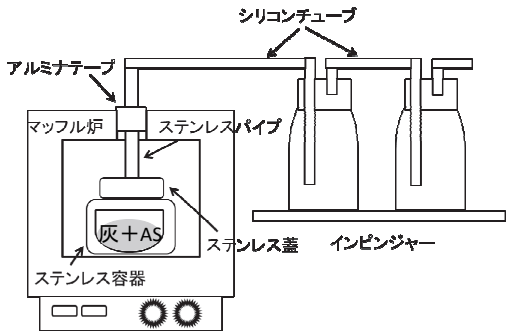


図1.1　実汚染飛灰とアルミノ珪酸塩（図中AS）の共加熱に使用した実験装置

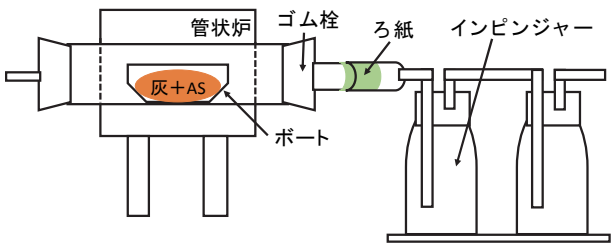


図1.2　Cs-137を添加して作成した模擬飛灰とアルミノ珪酸塩（図中AS）の共加熱に使用した実験装置

放射性同位体を添加して作成した模擬汚染飛灰に関する加熱試験は次の通り行った。加熱試験は図1.2に示す管状炉を用いた。模擬汚染飛灰とアルミノケイ酸塩（非晶質化インド長石もしくはゾル試薬）を(灰：アルミノケイ酸塩)＝(1:1)、(1:3)となるように混合した（ゾル試薬では1:1のみとした）。非晶質化インド長石を用いる際には飛灰はK_2CO_3を用いて炭酸化前処理を行った。混合後の試料12g程度をア

ルミナボートに乗せ、管状炉にて加熱した（加熱温度：700℃、加熱時間：2時間）。なお加熱時には純空気、またはN_2を0～200ml/minで流通させた。加熱後は、燃焼管部分、インピンジャーまでの接続部を洗浄し、洗浄液を回収した。円筒濾紙は切断して洗浄液に加えた。この洗浄液と濾紙の混合物、各インピンジャー中の蒸留水をねじ口∪形容器に入れ、ゲルマニウム半導体検出器(GAMMA-X HPGe、ORTEC)を用いて放射能を測定し、合計を揮発性Cs量とした。加熱後試料は、福島実汚染飛灰と同様にL/S=10で振とう、ろ過を行って濾液と濾過残渣に分け、同様にゲルマニウム半導体検出器を用いて易溶性Csと難溶性Csそれぞれの放射能を測定した。

(b)RIを用いた共加熱試験の再確認と捕捉率向上の試み

(4)(a)においてCs-137を用いた検討では、二点確認が必要な問題がある。一つは、Cs-137溶液にはキャリアの安定Csが0.05mg/mlで含まれているということである。実際のCs濃縮飛灰もしくは焼却飛灰に安定Csが同等に含まれていなければ全Csが極端に多い系となる。また、放射性同位体標準溶液は、Csの溶解を維持するため0.1M HClによって強酸性になっている。模擬汚染飛灰に強酸性溶液としてCs-137を添加することで飛灰の性状が変化する可能性もある。そこで、これら二点について検証した。また、(3)(c)(d)では加熱前混合や混合・加熱の繰り返しがCs捕捉率を向上させたことから、放射性Csでも加熱後混合の効果を確認することとした。

①Cs-137を添加して作成した模擬汚染飛灰に含まれる安定Cs（キャリア）に関する検討

実際のCs濃縮飛灰が安定Csを含まない場合、100,000Bq/kgの放射能を有する飛灰中のCsの存在量は、約3×10^{-5}mg-Cs/kgと算出される。一方、今回用いたCs標準溶液のキャリアの濃度から、(4)(a)で作成した模擬汚染飛灰中のCs存在量を算出すると約5mg-Cs/kgとなり、キャリアを含まない場合に比べて約5桁高い全Cs濃度となる。ここで、一般的な焼却飛灰にはどの程度の安定Csが含まれるかが重要となる。国立環境研究所の報告[1)]によれば、焼却飛灰は約2～3mg/kgの安定Csを含むとされる。本研究の対象となる濃縮飛灰も同程度の安定Csを含有すると想定すると、(4)(a)で作成した模擬汚染飛灰中のCs全濃度は7～8mg/kgとなる。そのため、キャリアの影響はほぼ問題ないと判断した。

②強酸性溶液を直接添加する問題に関する検討

強酸性溶液の添加による飛灰性状の変質を回避するために、Cs-137標準溶液を等量の1M NaOHで中和処理を行ってから飛灰に添加し、(4)(a)と同様の結果が得られるのかを確認した。Cs-137放射能標準溶液（日本アイソトープ協会）に0.1M NaOH（和光純薬工業株式会社）を同量添加し、中和処理を行った。飛灰は(4)(a)で使用したものと同様である。中和処理をしたCs-137溶液を10万Bq/kgとなるように飛灰に添加した。その後、60℃の乾燥機で重量変化が無くなるまで乾燥させ、乾燥後に乳鉢、乳棒で粉砕・混合した。次に、その模擬汚染飛灰に、K_2CO_3（富士フィルム和光純薬株式会社）をKと飛灰中Clが等molになるように加え、$CaCl_2$の阻害回避のための炭酸化前処理を行った。炭酸化模擬飛灰とアルミノケイ酸塩(非晶質化インド長石もしくはゾル試薬）を重量比で1：3および1：1で混合し、加熱試験に供した。加熱試験は、混合試料12gをアルミナボートに入れ、管状炉（ARF-40K、アサヒ理化製作所）を用いて、700℃で2時間加熱した。加熱時には純空気を200ml/minで通気した。飛灰：アルミノ珪酸塩＝１：１の試料については、加熱後さらに再加熱（上記と同条件）を行い捕捉率が向上するかを確認した。加熱後試料は、L/S＝10で6時間水洗を行い、ろ過によってろ液と難溶性残渣に分離した。ろ液と難溶性残渣はそれぞれ∪型容器に入れゲルマニウム半導体検出器（GAMMA-X HPGe、HPGe）により放射線量を測定し、ろ液中のCsを易溶性Cs、難溶性残渣中のCsを難溶性Csとして定量した。

次に、(3)(c)で確認された加熱前混合の効果が放射性Csを添加した模擬汚染飛灰でも現れるかを実験的に確認した。(3)(c)で使用した遊星ミルをRIセンターで使用することは困難であったことから、ボールミルを用いて粉砕・混合の処理を行った。炭酸化前処理を施した模擬汚染飛灰(100000Bq/kg)と非晶質化インド長石を重量比1：1で混合して試料とした。この混合試料50gとステンレス製直径10mmのボール1000gをステンレス製のポットに投入し、650rpmで粉砕・混合した。1日、5日、10日、20日、40日経過後に試料を約6g分取した。分取した試料のうち約3gをアルミナボートに充填し、管状炉を用いて、700℃、2時間、純空気200ml/min通気下で加熱した。加熱後の試料は、上記と同様の方法で易溶性Cs及び難溶性

Csを定量した。

(4)アルミノ珪酸塩によるCs捕捉機構の解明

研究開発目的で示したとおり、微斜長石（アルミノ珪酸塩）によるCs捕捉は、微斜長石内のKとCsのイオン交換によるものという仮説の元で検討を行ってきた。しかし700℃という長石の融点よりも遥かに低い温度域で本当にイオン交換が起こり得るのかということが証明できていない。そこで、イオン交換の生起についての検討を行った。

(a)700℃までの温度域でのイオン交換についての検討

本研究ではこれまで、微斜長石によるCsの捕捉・難溶性態化が起きた理由を次のように考えてきた。微斜長石のアルカリ元素の位置での安定配置傾向はCs = Rb > K > Na > Li = Ba > Pb > Sr > Ca > Mgである[2)]。そのため、Csと微斜長石が共に融解した際に、CsとKが交換することでCsがカリ長石側に取り込まれる。Csのイオン半径が大きいため、完全な結晶としてではなく、非晶質中にCsが取り込まれた状態となる、というものである。しかし、CsClの融点は645℃であるが、微斜長石の融点は1100℃程度とされており、これまでの検討で用いてきた温度域（700℃）で捕捉が起こるという反応の機序（両者が溶けている場でイオン交換が起こるということ）が説明できていない。そこで、700℃までの各温度域でアルミノケイ酸塩とCsにどのような反応が起きているのか、各元素がどのような状態で存在するかを、加熱温度を変化させて調査することとした。

アルミノケイ酸塩試薬として、前記した各検討と同様、窯業原料である粉末状インド長石を用いた。インド長石の主成分は、カリ長石（微斜長石$KAlSi_3O_8$、約70%）であり、その他に曹長石（$NaAlSi_3O_8$、約30%）を含む。インド長石30gに対し、ボール150g（ボール径5mn）を加え、遊星ミル（PM100、Retsch）を用いて5時間、450rpmで粉砕することでインド長石を非晶質化した。この非晶質化インド長石をアルミノケイ酸試薬として試験に用いた。

アルミノケイ酸塩試薬として作成した非晶質化インド長石5gとCsCl粉末試薬（富士フィルム和光純薬株式会社）1gを乳鉢、乳棒で混合し、試料とした。この混合試料をるつぼに入れをマッフル炉(KBF-894N1、光洋サーモスシステム株式会社）で200、300、400、500、600、700℃の異なる温度でそれぞれ加熱した。加熱時間は目標温度に上昇してから2時間とした。加熱後、炉内の温度が室温に下がってから試料を取り出した。加熱後試料は、3g分取し、水洗（L/S=10、6時間）した。その後、吸引ろ過し、ろ液と難溶性残渣に分離した。ろ液中のCs、K、Naの濃度を原子吸光光度計（AA-6800、SIMADZU）で測定し、易溶性Cs、K、Naとして定量した。また、液中のCl濃度をイオンクロマトグラフ（IC-2010、東ソー株式会社）で測定し、易溶性Clとして定量した。濾過残渣はフッ化水素酸分解を行い、分解後の溶液中元素を難溶性元素として定量した。

(b)加熱後のCsの存在形態についての検討

上記(4)(a)のイオン交換に関する検討によって、700℃までの温度域で、非晶質カリ長石中のKとCsが置換し、Csが難溶性態化することが示された。しかし、加熱後のCsの化合物形態は具体的に説明できていない。そこで、加熱後試料をSEM-EDSにより観察し、各加熱温度で加熱後の化合物形態について推定を試みた。SEMはJSM-6510LA（JEOL）を使用した。試料には、前記(4)(a)での加熱後試料を薄片化したものを使用した（厚さは30μm）。薄片の帯電を防ぐために表面のAuコーティングを行った。こうして作成した薄片を加速電圧20kV、作動距離10mmとして設定し、高真空モードで測定した。観察の際には、反射電子像を撮影し、元素の分布の把握のため、元素マッピングを行った。また、任意の点の元素組成を点分析により測定した。元素マッピング、点分析は、加熱後試料に含まれる可能性のあるCs、K、Na、Al、Si、O、Clを測定対象とした。

(c)加熱中のCsならびにカリ長石の挙動

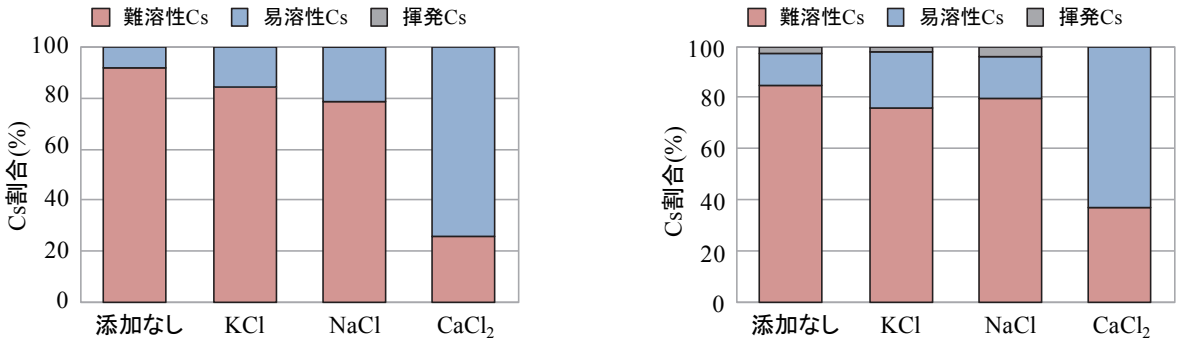
上記した(4)(a)(b)では加熱後の試料に対して分析を行った。そこで次に、試料の加熱と同時に観察を行い、温度変化に伴う形態変化について分析を試みた。具体的には、温度変化に伴う結晶構造等の変化を調査した。試料は、非晶質化したインド長石とCsClの混合物である。分析は、全自動水平型多目的X線回折装置（SmartLab、株式会社リガク）を用いて高温X線回折法により測定した。設定条件は、X線源：Cu（Ka1）、管電圧：45kV、管電流：200mA、スキャンスピード：4deg/minである。測定は昇温過程と降温過程で行った。昇温過程では、10deg/minで試料を昇温させ、加熱前常温、200℃、300℃、400℃、500℃、600℃で測定した。700℃まで昇温しないのは、600℃を超えると、試料の揮発により装置を汚染するためである。降温過程では、100deg/minで降温させ、500℃、400℃、300℃、200℃、加熱後常温で測定した。昇温過程と同様に、温度を維持しながら測定を行った。解析はPDXLⅡを使用した。

４．結果及び考察

(1)アルミノケイ酸塩によるセシウムの難溶性態化に飛灰中アルカリ元素が与える影響の把握と阻害回避法の検討

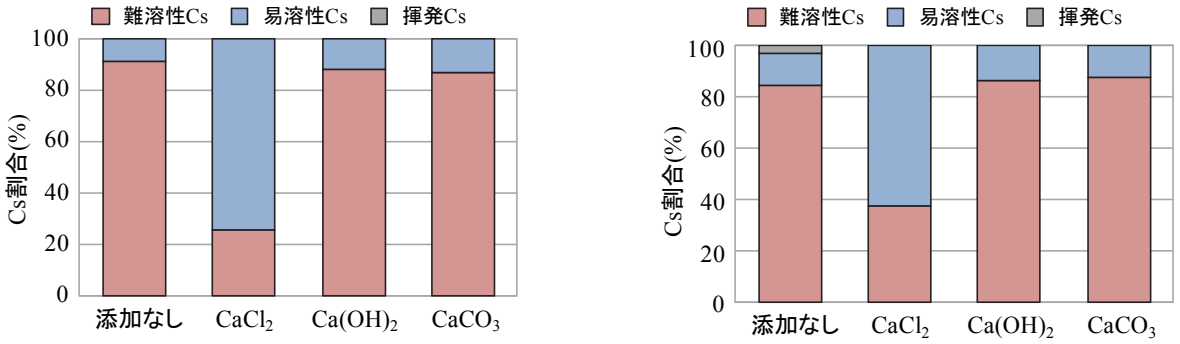
(a) 影響するアルカリ元素の種類の特定

図1.3に添加したCs全量に対する難溶性、易溶性、揮発性Csの割合を示した。NaCl、KCl、$CaCl_2$を混在させると、アルカリ元素未添加に比べ難溶性Csの割合が低下した。この傾向は、非晶質化インド長石(a)でもゾル試薬(b)でも同じであった。特に$CaCl_2$添加時に大幅に難溶性Csの割合が低下した。そのため、Csの難溶性態化率の低下は主にCaに起因していると考えられた。



(a)非晶質化インド長石　　(b)ゾル試薬

図1.3　各アルカリ元素をアルミノ珪酸塩、CsClと共加熱した際のCsの難溶性態化割合



(a)非晶質化インド長石　　(b)ゾル試薬

図1.4　Caの化合物形態がCsの難溶性態化割合に与える影響

(b)影響するCa化合物形態の特定

図1.4にCa化合物として$CaCO_3$、$Ca(OH)_2$を添加した際の、加熱後試料中のCsの存在割合を示した。比較

のために、添加なしと(4)(a)で得た$CaCl_2$の結果も示した。アルミノケイ酸塩として非晶質化インド長石、ゾル試薬どちらを用いた場合でも、$CaCO_3$、$Ca(OH)_2$の添加では、$CaCl_2$添加時のような難溶性Cs割合の大幅な低下は確認されなかった。すなわち難溶性Csの低下は主に飛灰中の$CaCl_2$に起因していると考えられた。これは、加熱温度下におけるCa化合物の存在状態が関与していると推察された。

図1.5には各Ca化合物添加、加熱後のCaの存在形態を示す。Ca源として$CaCl_2$を用いた場合には難溶性となったCaの割合が低く、添加したCaの大部分が易溶性となっていた。一方、Ca源として$CaCO_3$、$Ca(OH)_2$を用いた場合には、大半が難溶性であり易溶性のCaはほとんどなかった。すなわち、$CaCl_2$を添加して加熱した場合、加熱後の試料中ではCsもCaも共に多くが易溶性として存在するという特徴がある。この易溶性で残存することがCsの捕捉阻害に関与していると考えられた。

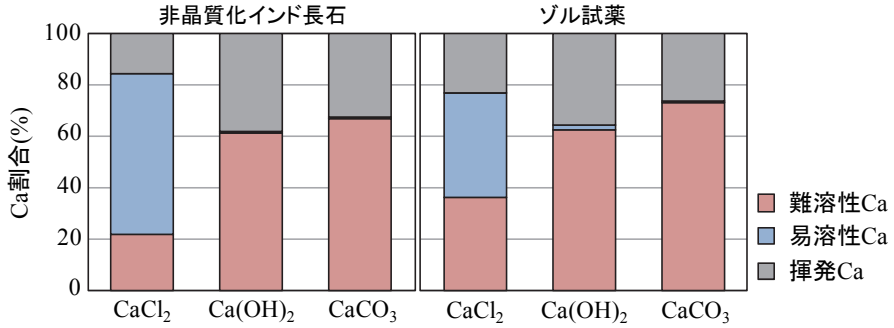
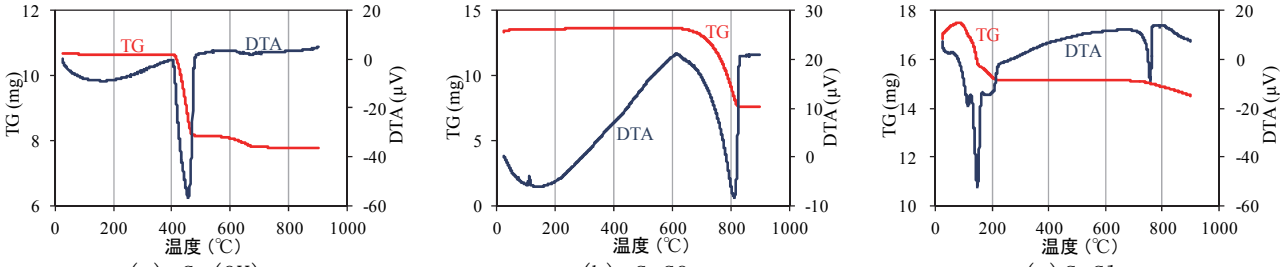


図1.5　アルミノ珪酸塩、CsClと加熱後のCaの存在形態

本研究で対象としているアルミノ珪酸塩によるCs捕捉・難溶性態化は先行研究から700℃付近が最も効率が良い。これはCsClの融点が645℃であること、またマグマからの鉱物生成過程に関するBowenの反応系列によればカリ長石($KAlSi_3O_8$)の生成は750～800℃とされ[3)]、曹長石($NaAlSi_3O_8$)、灰長石($Ca\ Al_2Si_2O_8$)と比べて低い温度まで融体を維持することが要因であると考えられる。すなわち両者が溶融して元素が移動しやすくなった状態でCsとKの置換が起ころうとし、より電荷平衡能力の高いCsが捕捉される（ただし、この融解状態にあるか否かについては(4)でより詳細に検討する）。この現象をCaが阻害しているとすれば、CaがCsやKと同様に移動しやすい状態である可能性がある。図1.6は、今回検討に用いた$Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, $CaCl_2$の熱重量分析の結果である。



(a) $Ca(OH)_2$　(b) $CaCO_3$　(c) $CaCl_2$

図1.6　各Ca化合物の熱重量分析結果

図1.6(a)の$Ca(OH)_2$は400℃以降でTGの大幅な減少とDTAでの吸熱が確認できる。これは$Ca(OH)_2$が580℃までに熱分解しCaOになるためである。CaOが$KAlSi_3O_8$と反応して$CaAl_2Si_2O_8$のような化合物を生成するのは、セメント製造工程においては一般的な反応と言われている。すなわち、$Ca(OH)_2$は本検討での加熱温度域において既に他の化合物に変化したためCaの移動性は低く、Csの捕捉反応には関与しなかったものと思われる。図1.6(b)に示す$CaCO_3$の熱分解温度（脱炭酸温度）は890℃程度と言われる。そのため、700℃付近からTGの減少が確認されDTAにも800℃で大きな吸熱を示している。セメントクリンカーの生成過程では熱分解開始前の比較的低い温度でも$CaCO_3$とAl_2O_3、SiO_2等が反応して化合物を形成すると報告されてお

り[4]、$CaCO_3$もそのような反応に関与したためCsの捕捉反応を阻害しなかったと考えられる。すなわち、$Ca(OH)_2$、$CaCO_3$ではこうした反応でCaが消費されるため、Cs捕捉への影響が強く現れなかった可能性が高い。図1.6(c)に示す$CaCl_2$では、200℃以前にTGの低下と吸熱があるが、これは吸湿した水分の脱水によるものであると考えられる。$CaCl_2$の融点は772℃であり、TGにおいて700℃付近から緩やかな減少と770付近で吸熱が認められる。これは、本研究で採用している加熱温度域において$CaCl_2$は融解を開始してCaの移動性が高くなっていることを示すものである。すなわち$CaCl_2$は本加熱温度付近においては融解のみが起こり、Caの移動性が高くなるが、他の化合物への転換等が起こらないため、Cs捕捉反応に関与したものと思われる。

(c)飛灰中アルカリ元素によるCs捕捉阻害の回避方法

図1.7にCs捕捉阻害回避を目的とした各前処理を飛灰に施し、アルミノ珪酸塩と共加熱した結果、難溶性となったCsの割合を示した。左図に示す非晶質化インド長石の場合、前処理なしでは飛灰添加量が最も少ない0.75gのとき（飛灰量に対してインド長石を6.7倍添加）には74%であったものが、Na_2CO_3による炭酸化を施した結果100%にまで向上した。一方、イオン化とCO_2ガス暴露では逆にやや低下する結果となった。結果は示さないが前処理後の試料についてXRD分析を行った結果、Na_2CO_3による炭酸化では明瞭な$CaCO_3$ピークの増大が認められたが、CO_2ガス暴露後の試料については認められなかった。飛灰量がアルミノ珪酸塩に対して少ない（アルミノ珪酸塩5g：飛灰0.75g）場合には、Na_2CO_3による炭酸化は十分な効果がある。しかし、いずれの前処理でも飛灰添加量が増えるに従い難溶性態Csの割合は低下した。Na_2CO_3による炭酸化では飛灰量の増加に従ってNa_2CO_3の添加量を増やしたが、前記(1)の検討でNaやKのCs捕捉阻害も皆無でなかったことから、これらの元素量の増大も影響している可能性がある。特にNa_2CO_3添加による炭酸化ではCaは炭酸塩に変化するものの、同じ反応でNaClが生ずる。すなわち系内のNaが増大することがCsの捕捉阻害に寄与した可能性が考えられる。

右図に示すとおりアルミノ珪酸塩としてゾル試薬を用いた場合、非晶質化インド長石ほどの向上は得られなかった。先行研究においては、飛灰が存在しない純粋な系（ゾル試薬とCsClのみ）でも、飛灰共存下でも、インド長石に比べてゾル試薬は成績が良かった。図中に示すとおり、前処理なしでは非晶質化インド長石よりもCsの難溶性態割合は高い。ゾル試薬はAl_2O_3，SiO_2，K_2CO_3から作成するが、Na_2CO_3の過剰な存在が、Cs捕捉に関与する$KAlSi_3O_8$ではなく、$NaAlSi_3O_8$の生成につながった可能性が考えられる。

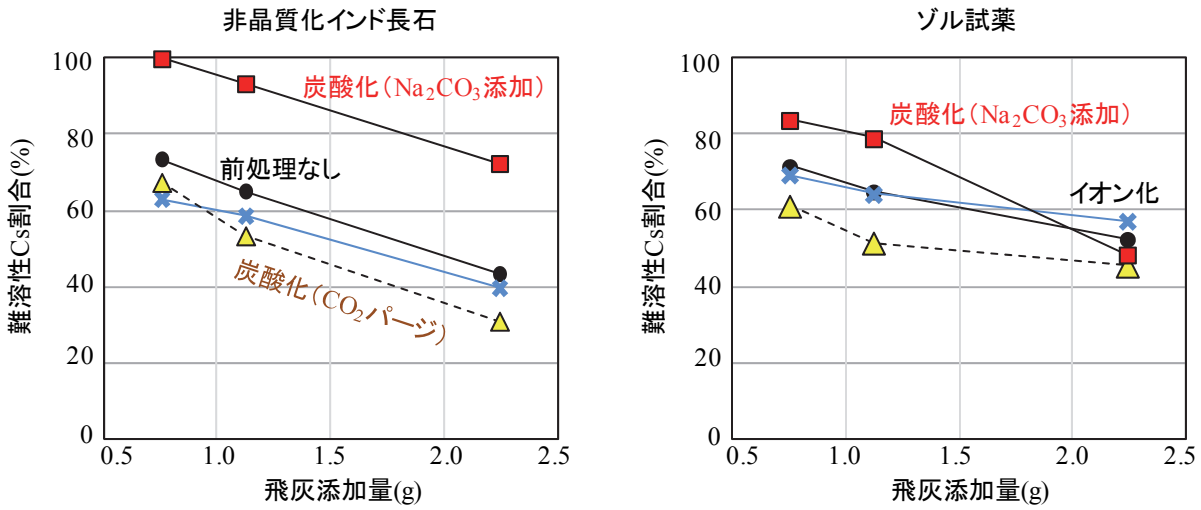


図1.7　各前処理を施したCs含有飛灰とアルミノ珪酸塩の加熱実験後のCs難溶性態割合
（CsCl：1g、アルミノ珪酸塩：5g、加熱温度700℃、加熱時間2時間）

図1.8にNa_2CO_3による炭酸化前処理を施した飛灰と非晶質化インド長石を共加熱した試料の水洗後残渣中粒子のSEM観察像を示す。Csが高濃度で存在している粒子には次のような特徴がある。反射電子像で

中心に灰色の核があり、その周囲に白色の領域、更にその外側には殻のような灰色の表面がある。中心の核は、元素マッピングイメージからAl，Si，Kが豊富に存在することから微斜長石（$KAlSi_3O_8$）であると思われる。その外側にCsが分布する構造はこれまで確認されたCsの濃集機構と同一である。すなわち微斜長石表面のガラス状非晶質となったところにCsが捕捉されているものと思われる。今回さらに特徴的な点は、その外側の表面にCaもしくはNaが豊富に存在することである。CsとCaもしくはNaが濃集する位置は相反的であり、互いに避けるように位置している。

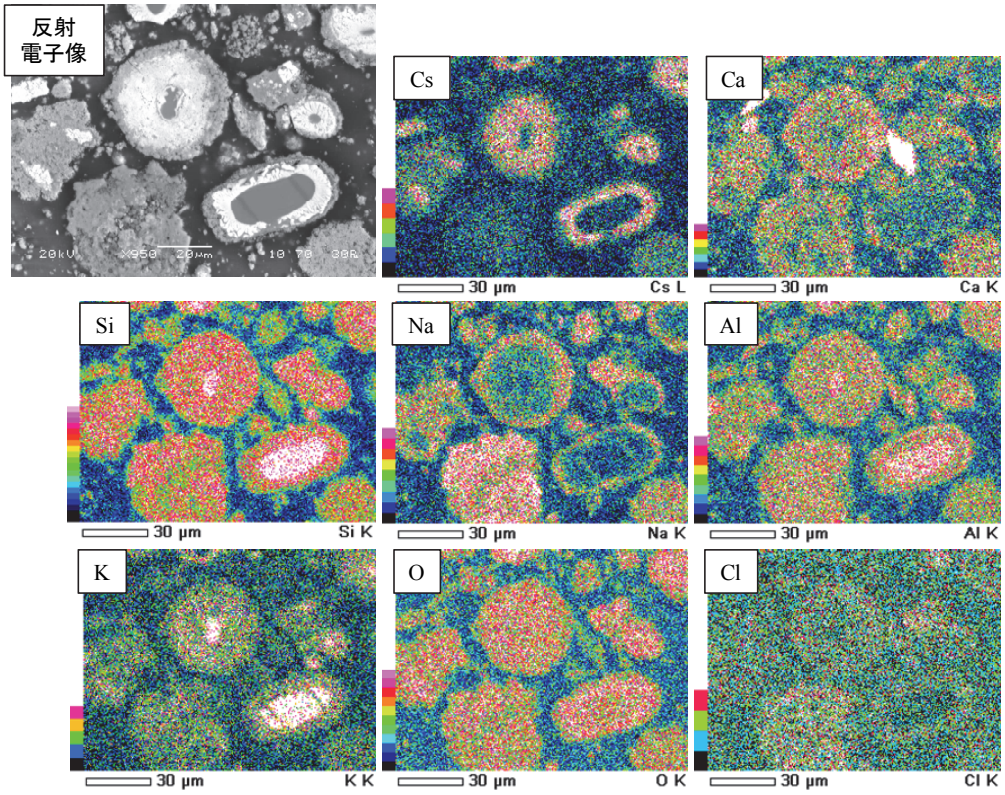


図1.8　Na_2CO_3による炭酸化前処理を施した飛灰と非晶質化インド長石を共加熱した試料の水洗後残渣中粒子のSEM観察像（反射電子像と元素マッピング）

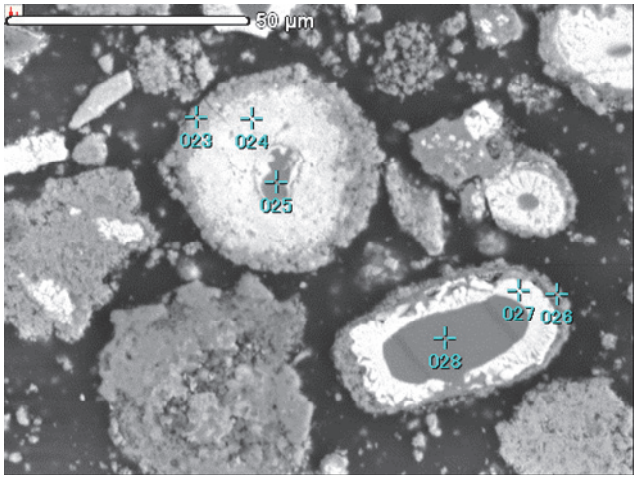


図1.9　特徴的な粒子の点分析位置

表1.5　点分析による各位置の元素構成

単位：質量%

	Na、Ca系		Cs系		K系	
	点023	点026	点024	点027	点025	点028
O	38.8	35.9	32.2	31.5	41.7	41.9
Na	11.5	13.2	4.8	2.5	1.5	1.3
Al	7.6	8.2	7.6	8	9.4	10
Si	22.3	23.3	21.2	22.1	30.9	30.7
Cl	1.9	1.2	0.9	0.5	0.3	0.3
K	2.2	2.1	3.4	3.0	12.2	12.9
Ca	9.4	7.7	4.4	1.1	1.4	1.0
Cs	6.3	8.4	25.5	31.2	2.5	1.8

反射電子像の中心付近に位置するCsを高濃度で含む特徴的な粒子について点分析を行った。点分析位置を図1.9に、点分析結果を表1.5に示す。外側の部分（表1.5中にて、Na，Ca系と記載）は共通してNa，Caが他の位置よりも高い。白色の部分（Cs系）はCsが著しく高く、中心（K系）はAl，Si，O，Kから構成されている。前述したとおり中央はで$KAlSi_3O_8$あり、Cs濃集部はこれまで同様、$KAlSi_3O_8$が非晶質となった

部分であろう。そこにCsが最も豊富に存在するが、同時にNaやCaも存在していることから、これらが共にKの陽電荷を置換しようとして非晶質内に留まったと推察される。一方、一番外側の部分について、Na, Caも存在するが、Clも比較的多い。

(2)アルミノ珪酸塩による飛灰中Csの捕捉・難溶性態化を高効率化する条件の検討

(a)加熱温度、加熱時間の検討

図1.10、図1.11に加熱温度、加熱時間を変化させた試験結果を示した。加熱時間とCs難溶性態化率の間には、特別な傾向は確認できなかった。これまでの結果と同様、飛灰添加量が少ない1.12gの場合（飛灰：アルミノ珪酸塩＝1:4.5）（図1.10左図）、Csの難溶性態割合は90%を超えた（非晶質化インド長石）。ゾル試薬では、加熱温度800℃のケース（図1.11左図）で90%以上の難溶性態割合となった。飛灰添加量が2.24g（アルミノ珪酸塩が飛灰に対して約2.2倍量）のケースでは、いずれも難溶性態のCsの割合は8割を下回り、特にゾル試薬で低下した。特に900℃での低下は揮発が影響していると思われる。

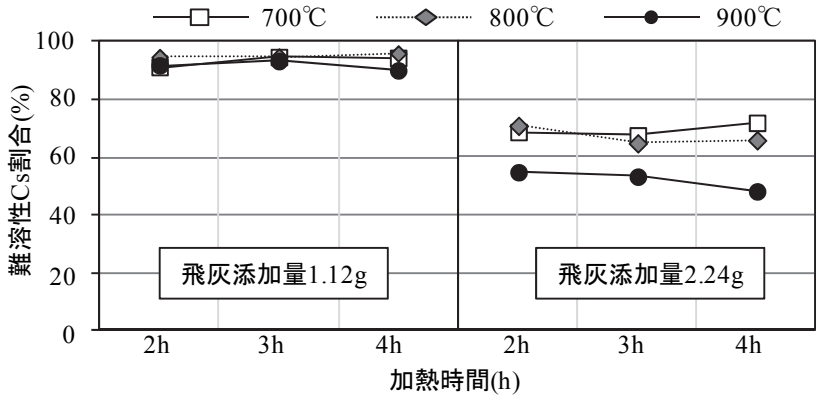


図1.10　加熱時間、加熱温度がCsの難溶性態化に与える影響（非晶質化インド長石）

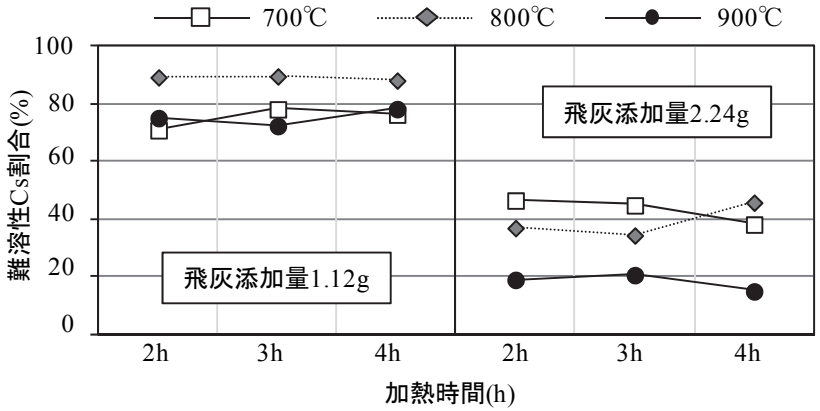


図1.11　加熱時間、加熱温度がCsの難溶性態化に与える影響（ゾル試薬）

本検討からは、加熱時間は2時間で十分であり、加熱温度はインド長石で700℃、ゾル試薬で800℃が望ましいと言える。飛灰量が少なければ9割を超えるCsが難溶性態となるが、飛灰量を増大させても難溶性となるCsの割合を上昇させるような更なる検討が必要である。

(b)アルカリ長石の非晶質化過程の効率化

本節では転動ミルならびに遊星ミルによるインド長石の非晶質化に関して、各種破砕条件を変えて検討した結果を示す。図1.12に例として破砕条件P1での破砕時間経過に伴うX線回折線の変化を示した。最上部に示した破砕前試料では複数の鋭いピークが確認され、強度も強いが、破砕時間の進行に伴いピー

クが消失し、ブロードな回折線になっていることを確認できる。すなわち結晶が壊れ非晶質に変化していると言える。他の破砕条件でも同様の変化が確認された。なお結果は示さないが、長石粒子のメジアン径はいずれの破砕条件でも50時間までに大幅に減少し、それ以降はほとんど変化しないことが分かった。ほぼ一定となったのはインド長石の限界粒径に達したためだと思われる。

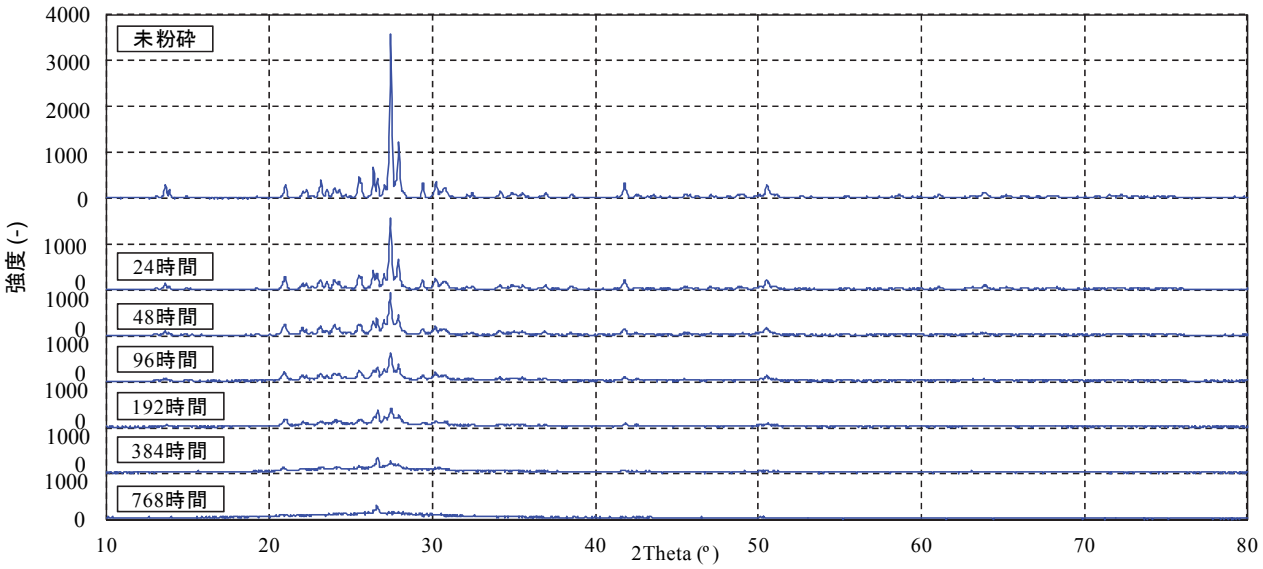


図1.12　破砕条件P1での破砕時間と回折線の変化

破砕試料とCsClの共加熱実験の結果を図1.13に示す。加熱後の易溶性、難溶性、及び揮発したCsの割合である。図中左端の先行研究とは1000時間転動ミルで破砕したインド長石を用いた共加熱試験の結果である。横軸の番号は、それぞれ破砕条件と破砕時間を示している。例えばP4-24とは破砕条件P4で24時間破砕後の試料を用いた結果である。破砕を行って非晶質化させることで、未粉砕に比べて共加熱後に難溶性となるCsの割合が多くなることがわかる。重要な点は、破砕条件P4では768時間の破砕で難溶性態割合が8割を超えるが、破砕条件P1では192時間で同等の難溶性態割合となっていることである。さらにP7では6時間の破砕で難溶性Csの割合が9割を超えており、Csの捕捉・難溶性態化に有効な非晶質化が極めて急速に進行したと言え、大幅な時間短縮が達成されている。

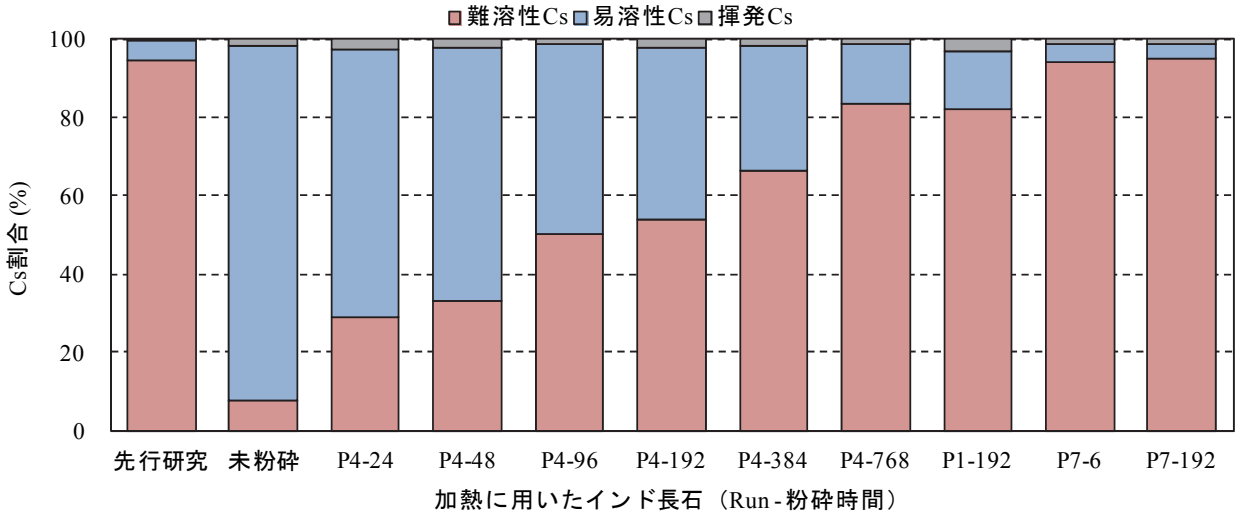


図1.13　破砕試料とCsClの共加熱実験の結果（飛灰無添加）［横軸は表1.3のRun番号と時間］

本検討で重要となるのは、どの粉砕条件で、どのくらい効率的な非晶質化が達成できるかという点で

ある。破砕過程のインド長石が結晶質と非晶質の2種のみから構成されると考えると、結晶の減少に伴い、結晶由来の鋭いピークの強度が低下する。つまりピークの高さが結晶質の多さを表していると言える。そこで次式のように「非晶質度」を定義した（非晶質度=1/インド長石の最大ピーク強度）。この非晶質度を用いて各破砕条件での時間経過に伴う非晶質化の進行を比較したものが図1.14である。遊星ミルでの破砕（P7、P8、P9）は転動ミルに比べて極めて迅速に非晶質度が上昇している。転動ミルではP1の破砕条件が最も早く、次いでP5、P6と続く。これらはいずれもインド長石と投入したボールの重量比が1:20のものである。すなわち、破砕対象物に対してボールを多くすることで非晶質化の速度は向上できる。次に、図1.13に示した加熱試験から得られた難溶性Cs割合と非晶質度の関係を描いたものが図1.15である。本研究で独自に定義した非晶質度であるが、非晶質度の上昇に伴って難溶性割合はほぼ線形に増加し、非晶質度が0.0025（図中赤線）を超えると難溶性態の割合が80%を超える（図中赤線）。ただし、非晶質度が0.004以上となると、難溶性態Csの割合は95%程度でそれ以上の上昇は認められない。

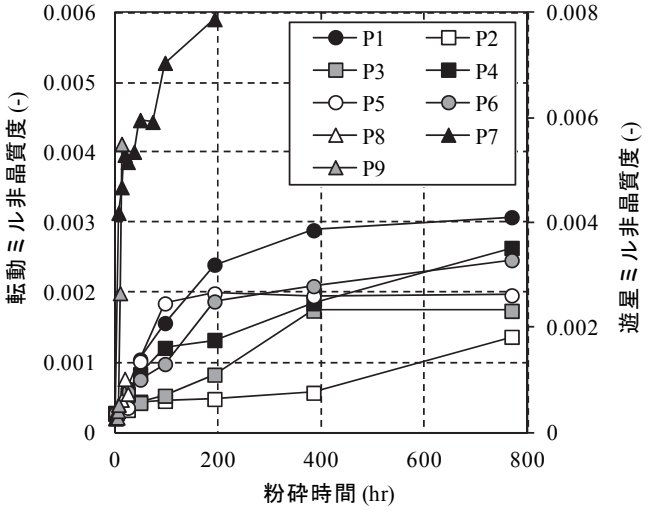


図1.14　各破砕条件での破砕時間と非晶質度の関係

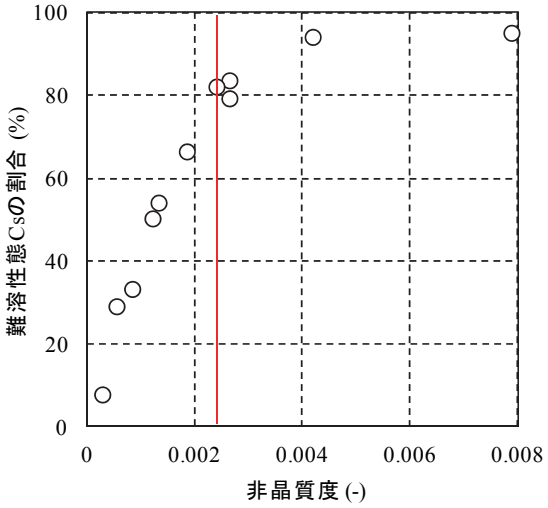


図1.15　非晶質度と難溶性Cs割合

非晶質度0.0025に到達するのに最も早い破砕条件は、図1.14より、遊星ミルでのP7もしくはP9の破砕条件である。これらの条件ではP7で6時間、P9では12時間で当該非晶質度に到達する。一方転動ミルでは、P1の条件で192時間破砕すれば非晶質度0.0025を上回る。本結果から、これまで非晶質化に転動ミルで破砕時間1000時間要していたものを約1/5に短縮することができたと言える（遊星ミルであれば時間は1/166である）。傾向として、効率を上げるには、ボールの量を破砕物の20倍程度用い、径の大きいボールを使用することが望ましいことがわかった。

(c) 加熱前の機械的混合によるCs捕捉率向上の検討

加熱前に飛灰、CsCl、非晶質化インド長石を遊星ミルで混合した試料の加熱後の難溶性Cs量と易溶性Cs量を図1.16に示した。遊星ミルで混合せずに加熱試験を行った場合の結果と比較するため、飛灰：非晶質化インド長石：CsClの比率を混合試料と同様に1：1：0.1とし機械的混合前処理無しで加熱した実験結果（混合時間＝０）を加えた。遊星ミルによって加熱前混合をした場合、すべての混合時間で加熱後の難溶性Cs割合が向上した。特に混合時間5時間では、捕捉率が99.6%まで上昇した。これまでの検討では、飛灰と非晶質インド長石の混合比率が１：１のケースでは共加熱後の難溶性Csの割合が60%程度（図中の混合無しと同様）であり、飛灰量に対してインド長石を3倍程度添加して90%を超える難溶性態率となっていたが、本検討により飛灰と等量の混合でも、遊星ミルで加熱前に5時間混合することで100%近くの捕捉率が得られることが分かった。Csの捕捉率が向上した要因として、混合によりCsとKの接触機会が増えたため、加熱時に捕捉されるCs量が増加したことが考えられる。また、遊星ミルによって機械的にエネルギーを加えながら混合したため、メカノケミカル反応による効果も考えられる。

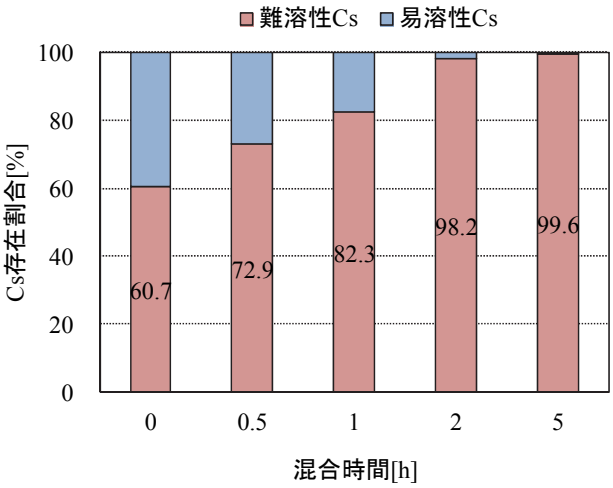


図1.16　加熱前の遊星ミルによる混合時間と加熱後のCsの存在形態割合（飛灰：非晶質化インド長石：CsCl＝1:1:0.1）

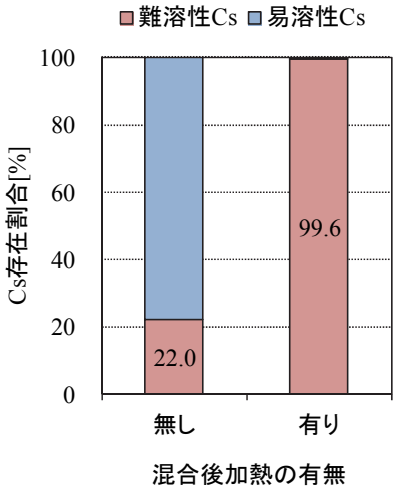


図1.17　遊星ミルによる加熱前混合のみと混合後加熱によるCsの存在形態（混合時間はいずれも5時間、飛灰：非晶質化インド長石：CsCl＝1:1:0.1）

そこで、メカノケミカル反応によるCs捕捉効果を確認した。遊星ミルで5時間混合した試料を加熱せずに水洗し、原子吸光分析でろ液中の易溶性Csを定量した。試料のCs存在割合を図1.17に示した。グラフの右は遊星ミルで5時間混合後に加熱した結果である。左の加熱なしの結果から、遊星ミル混合時のメカノケミカル反応によって20%程度のCsが捕捉されていたことが分かる。混合のみ行った試料と混合後加熱した試料中の難溶性Cs割合から、Cs捕捉率は700℃の加熱によって大幅に向上することが分かる。Cs捕捉率が向上したのは、メカノケミカル反応による捕捉効果もあるが、それよりも加熱により捕捉されるCs量が増加したことが大きく影響している。

上記の通り、遊星ミルで加熱前にCs添加飛灰とインド長石を5時間混合することで100%近い捕捉率が得られることが分かった。この時インド長石の添加量は飛灰と等量(1:1)であった。しかし減容化が求められていることから、処分量を増やさないためにインド長石の添加量を更に減少させることが望ましい。そこで、高い捕捉率を維持したままインド長石の添加率をどこまで下げられるかさらに検討した。飛灰：CsCl＝1：0.1（重量比）に固定し、飛灰に対するインド長石の添加率を0.8，0.5 と変化させた。遊星ミルでの試料の加熱前混合は前記と同様である。

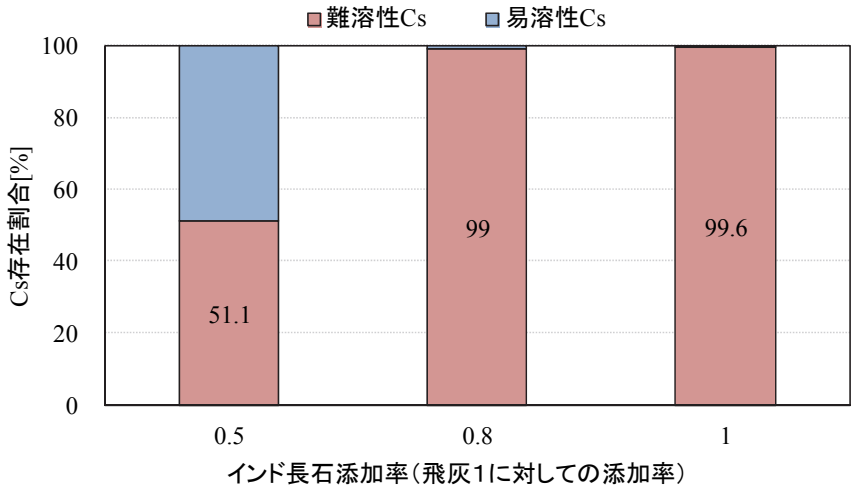


図1.18　遊星ミルで加熱前混合（5時間）を行った後の加熱後のCsの存在形態
（インド長石添加率変化）

結果を図1.18に示した。グラフの左に非晶質化インド長石の添加率を1とした場合（遊星ミルでの加熱前混合：5時間）の実験結果を加えた。インド長石添加率0.8では、添加率1のときよりわずかに捕捉率が下がったが、99%と高い捕捉率が得られた。一方。インド長石添加率0.5では、捕捉率は50%程度にまで低下した。以上より、遊星ミルで5時間加熱前混合を行えば、インド長石を重量比で飛灰に対し0.8倍以上添加すれば99%以上の捕捉率が得られることが分かった。

(d) 加熱混合の繰り返しによるCs捕捉率向上の検討

加熱・混合の繰り返しに伴う難溶性Cs割合を図1.19に示した。横軸は累計加熱時間とした。青並びに黄色マーカーで示したとおり、混合と加熱の繰り返し回数の増加とともに捕捉率が上昇する傾向が確認できる。これはローテーターによる混合を繰り返すことで未反応のCsと非晶質化インド長石の接触効率が改善されたためと考えられる。しかし、加熱時間2時間としたケース（青）では、繰り返し回数4回以上（累計加熱時間8時間以上）で捕捉率（難溶性Cs割合）の上昇幅が小さくなり、また繰り返し回数を5回から6回に増加させても捕捉率は約90%に留まった。加熱時間30分で繰り返したケースでは、2時間加熱の繰り返しよりもCsの捕捉率の上昇は速やかであった。累計加熱時間7.5時間（15回繰り返し）でCsの難溶性態化割合は約94%である。

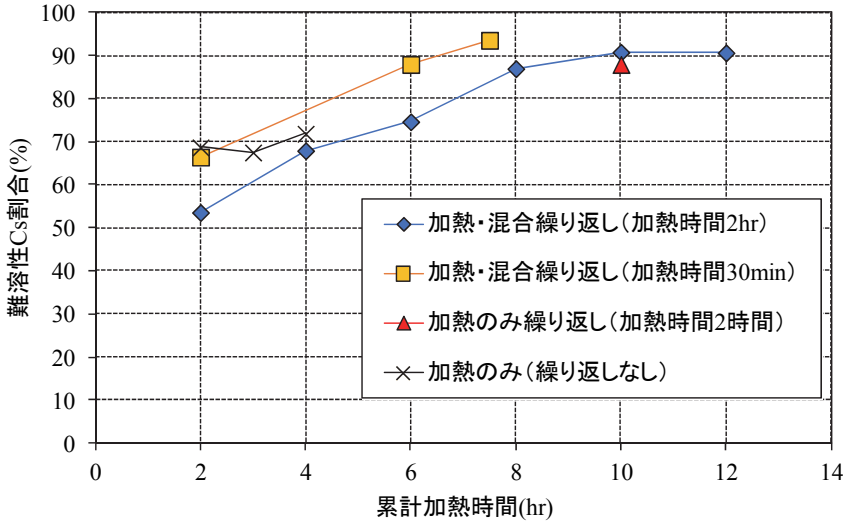


図1.19　加熱・混合の繰り返しによる加熱後試料中の難溶性態Csの割合
［飛灰：非晶質化インド長石：CsCl＝1:1:0.1、加熱温度700℃］

加熱時間30分での捕捉率向上が2時間加熱の繰り返しよりも速やかであるという結果は、混合により未反応のCsとKの接触機会が増加するだけではなく、加熱を繰り返したことが影響している可能性が示唆される（加熱回数は30分の場合で最大15回、2時間の場合で最大6回である）。さらに、図中の赤点（累計加熱時間10時間）は、加熱・放冷のみ（加熱時間2時間）を繰り返し、ローテーターによる混合を行わなかった結果を示している。混合しなかった場合と混合をした場合で捕捉率に差はみられなかったことから、混合によって捕捉率が向上したのではないと考えられる。接触状態の改善には強いエネルギーによる粉砕・混合が必要であり、ローテーターによる軽度の混合では接触機会を十分に増加することができなかったと考えられる。本結果より、捕捉率が向上したのは、混合の効果ではなく加熱の繰り返しが影響していることが判明した。Csはインド長石の非晶質部に捕捉され難溶性態化するため、長石の非晶質化が重要である。加熱により融解した長石は、ゆっくり冷却することで結晶化するが、融液が素早く冷却される場合には結晶化せずに非晶質化するとされる[5)]。加熱と冷却を繰り返すことで長石の非晶質化が進行し、Cs捕捉率が向上した可能性がある。この結果は、ロータリーキルンよりもバッチ形式で加熱と冷却を繰り返すシステムのほうがCsの捕捉には有効となる可能性を示唆している。

(3)放射性Csを用いたアルミノ珪酸塩によるCs捕捉・難溶性態化現象の確認

(a)福島実汚染灰とCs-137を添加した模擬汚染飛灰によるCs捕捉実験

福島実汚染灰、RI(Cs-137)による模擬汚染灰と非晶質化インド長石の共加熱試験の結果を図1.20に、各灰対してゾル試薬を用いた結果を図1.21に示した。比較のため安定Csで実施した飛灰との共加熱結果も示した。インド長石の非晶質化前処理、炭酸化前処理等は、安定Cs、福島実汚染飛灰、RIによる模擬汚染飛灰のいずれの試験でも同じである。なお、(2)(c)に示した捕捉効率向上のための前処理（加熱前混合）は、本放射性Csを用いた試験以降に実施したため、本試験では未採用である。そのため、加熱前混合を行えば、飛灰量に対して当量程度のアルミノ珪酸塩添加で100%近いCs捕捉率が得られるが、本試験では、3倍程度の添加が必要となっている。図1.20、図1.21から、放射性Csでも安定Csと同様にCs難溶性態化が起こることを確認できる。図1.20からはRI、福島実汚染灰、安定Csの全てで、ほぼ同等の難溶性態化率が得られた。すなわち、飛灰に対して非晶質化インド長石を3倍程度添加して加熱すれば捕捉率は90%を超える。一方で、当量程度では60%程度の捕捉率に留まる。（(2)(c)に示すとおりインド長石添加率が当量程度でも100%近い捕捉率を得ることは加熱前混合により可能である）。

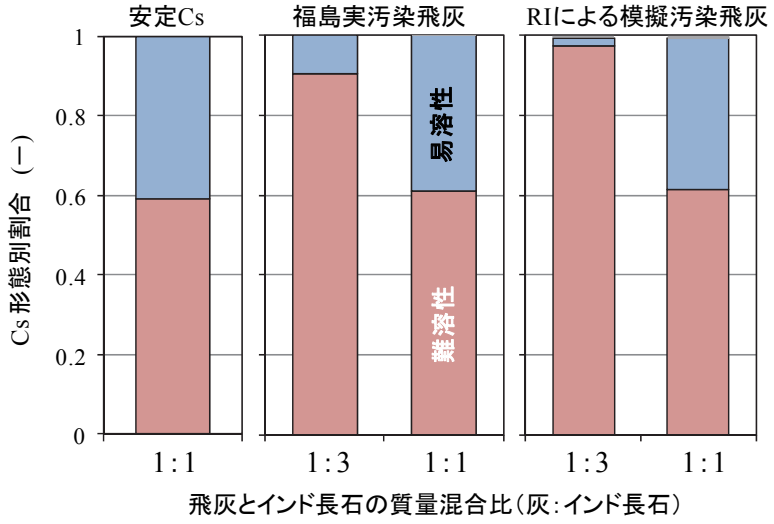


図1.20　Cs含有飛灰と非晶質化インド長石の共加熱試験における加熱後のCsの存在形態

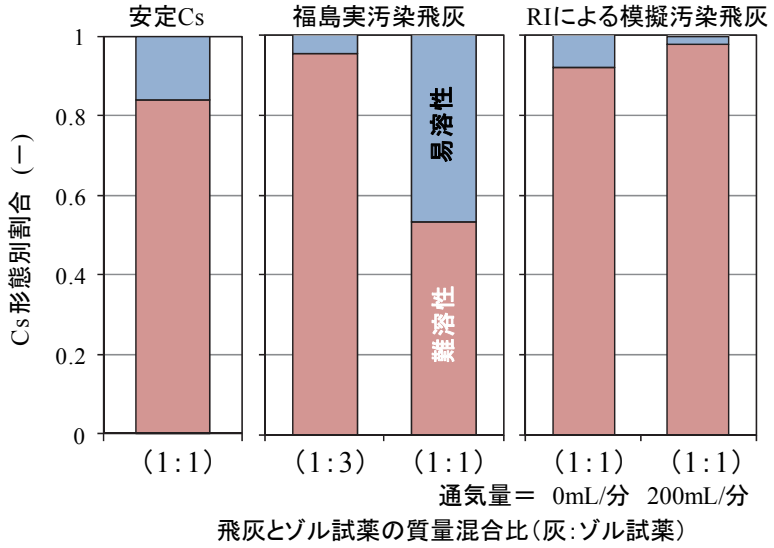


図1.21　Cs含有飛灰とゾルの共加熱試験における加熱後のCsの存在形態

一方で図1.21では灰とゾルを混合した時（飛灰：ゾル試薬＝1：1）では、安定Cs、RIによる模擬汚染

灰ではそれぞれ84%から98%の捕捉率となったが、福島実汚染飛灰のみ53.4%と低下した。福島で使用した加熱装置（図1.1）は通気の無い密封系となっており、容器内で酸素が不足しゾル試薬からの微斜長石合成が良好ではなかった可能性がある。その影響を確認するためにRIでは通気量0ml/分での検討を行った。通気を無くすことで難溶性態化率は低下した（図中で通気量=0mL/分）が、難溶性Csの割合は90%以上であり、福島の結果より高かった。

(b)RIを用いた共加熱試験の再確認と捕捉率向上の試み

図1.22(a)(b)に中和処理したCs-137を添加した模擬汚染飛灰(100000Bq/kg)と非晶質化インド長石およびゾル試薬との共加熱試験の結果を示す。各図には安定Csを持ちた実験結果も示した（安定Csの濃度は70000mg-Cs/kg-ashである）。いずれのアルミノ珪酸塩を用いても、Cs-137模擬汚染飛灰：アルミノ珪酸塩が1：3ではCsの難溶性態化率はほぼ100%である。一方、模擬飛灰：非晶質化インド長石が1：1である場合、Cs難溶性態化率が放射性Cs模擬飛灰で約70%、ゾル試薬を使用した場合の同比率での難溶性Cs割合は約90%である。いずれの結果も、中和を行っていない(4)(a)の結果と同等であった。また図中に示した濃度の全く異なる安定Csの結果とも類似している。飛灰量に対してアルミノ珪酸塩量が等量(1:1)の場合にCsの捕捉率が低下する傾向も同様であるが、安定Csの結果よりもRIを用いた結果がやや高い結果となった。本結果からも飛灰中のCsの難溶性態化は、Cs濃度ではなく、飛灰：アルミノ珪酸塩の比が大きく影響していると言える。本検証により、Csの難溶性態化には濃縮飛灰に対して重量で3倍程度のアルミノ珪酸塩が必要であることが示された。一方、飛灰：アルミノ珪酸塩＝１：１で再加熱を行った系の結果（図中右端）では、再加熱無しとほぼ同等であり、効果は認められなかった。

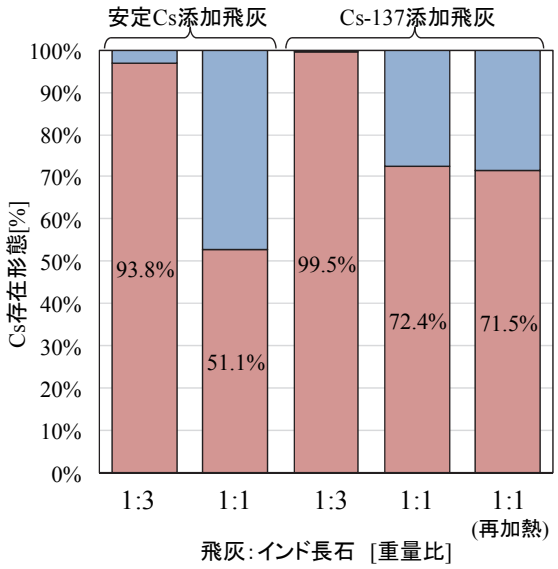


図1.22(a)　中和処理したCs-137溶液を添加して作成した模擬汚染飛灰(100000Bq/kg)とインド長石の共加熱試験の結果

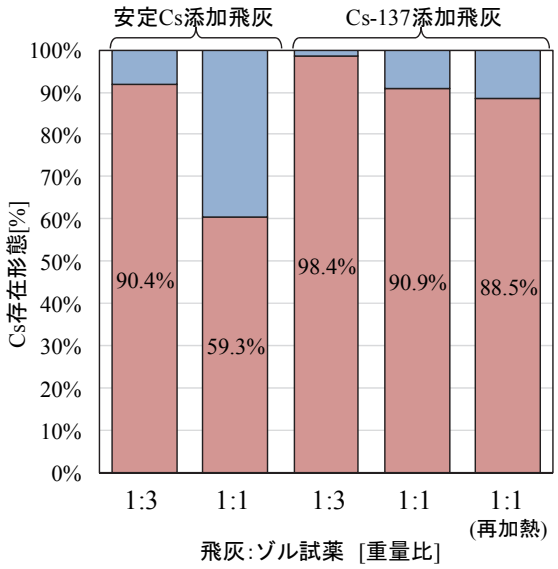


図1.22(b)　中和処理したCs-137溶液を添加して作成した模擬汚染飛灰(100000Bq/kg)とゾル試薬の共加熱試験の結果

図1.23に模擬汚染飛灰と非晶質化インド長石をボールミルにて粉砕・混合し、その後共加熱した際のCsの存在形態を示した。粉砕・混合時間の増加によって、Csの難溶性態化率は緩やかに上昇する傾向を確認できる。しかし、Csの難溶性態化率は大幅に上昇することはなかった。(3)(c)の安定Csを用いた実験では遊星ミルを使用したが、本実験ではボールミルを用いている。試料にかかる機械的エネルギーは遊星ミルに比べて、ボールミルでは小さい。よって、加熱前の粉砕・混合による効果を得るには、遊星ミル程度の大きなエネルギーが必要であると言える。

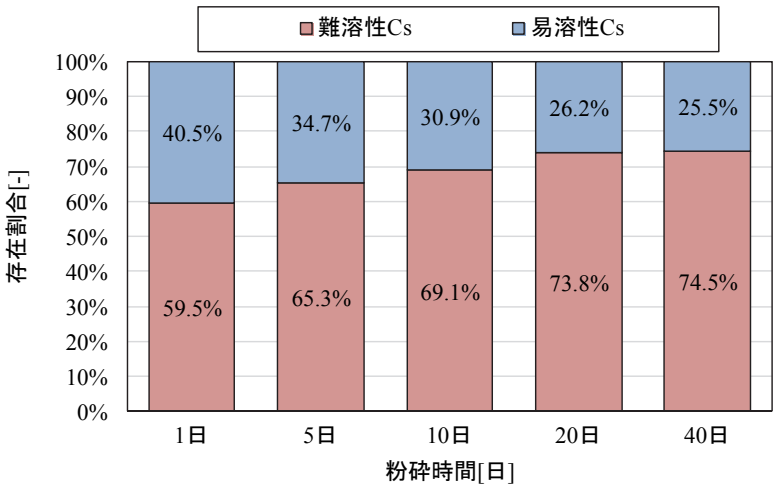


図1.23　Cs-137溶液を添加して作成した模擬汚染飛灰(100000Bq/kg)と非晶質化インド長石をボールミルにて加熱前混合（1日～40日間）した場合の共加熱後のCsの形態（飛灰：非晶質化インド長石＝1:1）

(4)アルミノ珪酸塩によるCs捕捉機構の解明

(a)　700℃までの温度域でのイオン交換についての検討

図1.24に加熱前、加熱後の難溶性Cs及び易溶性K、Naの物質量を加熱温度ごとに示す。各加熱温度で難溶性Csと易溶性（K＋Na）の物質量がほぼ一致することから、CsCl中のCsとカリ長石($KAlSi_3O_8$)中のK、または曹長石（$NaAlSi_3O_8$）中のNaが置換し、Csが難溶性態化した一方、K，Naが易溶性となって長石から出てきていると言える。加熱前～加熱温度400℃までは、難溶性Csがほとんど増加せず、400～500℃にかけて増加する。図1.25に加熱後の易溶性Cs、K、Naの和と易溶性Clの物質量を加熱温度ごとに示す。加熱前のCsはCsClとして存在するため、易溶性Csと易溶性Clの物質量は一致する。一方、加熱温度の上昇に伴い、易溶性Csは減少、易溶性K、Naが増加し、易溶性（Cs＋K＋Na）と易溶性Clの物質量が一致する。よって、加熱によりCsと置換し、易溶性へと変化したK、Naは、KCl、NaClといった塩化物として存在するものと考えられる。よって、式（1）のような置換反応により、Csが難溶性態化している可能性が示唆される。

$$CsCl + KAlSi_3O_8 \rightarrow KCl + CsAlSi_3O_8 \qquad (1)$$

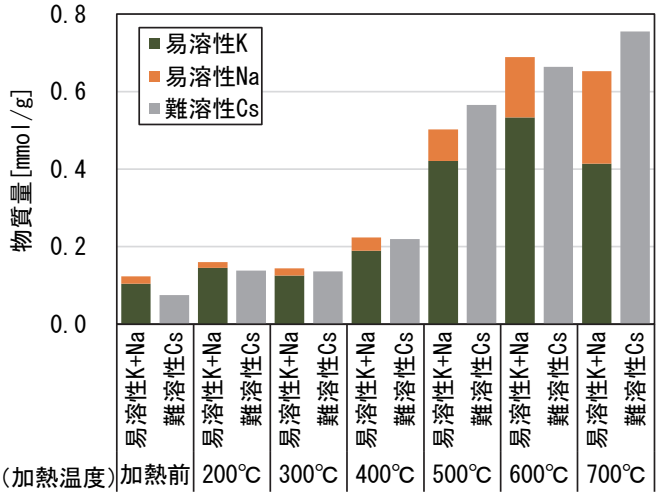


図1.24　加熱後試料中の難溶性Cs及び、易溶性K、Naの存在量

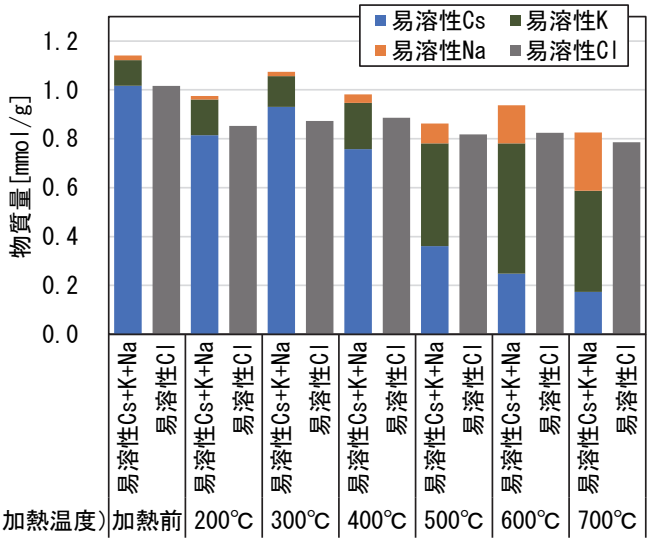


図1.25　加熱後試料中の易溶性Cs、K、Na及び易溶性Clの存在量

CsCl、カリ長石の融点はそれぞれ645℃、約1100℃であり、500℃や600℃でこれらは融解しないはずである。したがって、カリ長石やCsが融解していない状態で、固相同士でイオンの置換反応が起きていると推察される（あるいは非晶質化したことで融解する温度が変化した可能性もある）。固相同士での置換反応は多く知られており、Hedvall[6]は式（2）、式（3）のようなアルカリ土類金属化合物間の置換反応が固相同士で起こるとしている。また、これらの反応開始温度は式（2）で約350℃、式（3）で約450℃である。

$CaSO_4 + BaO \rightarrow CaO + BaSO_4$　　(2)

$CaCO_3 + SrO \rightarrow CaO + SrCO_3$　　(3)

(b)　加熱後のCsの存在形態についての検討

図1.26～図1.28に加熱温度700℃で加熱した試料の反射電子像、元素マッピング画像及び点分析の結果を示す。また点分析の結果に併せて、表1.6に点分析で求めた各点の元素濃度から、Alの物質量を1とした時の他元素の存在比を示す。加熱後試料では、例えば、中央やや下にK, Al, Si, Oが豊富な粒子が確認される（点分析002）。これはインド長石がそのまま残存しているものと思われる。Csはこの粒子の周辺で濃度が高くなっている。これはこれまでに確認された粒子表面へのCsの濃集機構と同様である。一方、中央やや上にCsが特に濃集した粒子が認められる（点分析003）。この粒子ではAlとSiは豊富であるが、Kは少ない。KとCsが置換したものと推察される。表1.6より、各粒子での元素の存在比、（Cs＋K＋Na）：Al：Siが概ね1：1：3であることから、捕捉されているCsは、Csアルミノシリケートであり、Kが共存する固溶体$(Cs_{1-\alpha}, K_\alpha)AlSi_3O_8$または$(Cs_{1-\alpha}, Na_\alpha)AlSi_3O_8$であることが推察される。しかし、Csが捕捉されている粒子ではアルカリ元素に占めるNaの割合が小さく、元素マッピング上でCsと共存している様子ははっきりと確認されなかった。そのため、Csは主に$(Cs_{1-\alpha}, K_\alpha)AlSi_3O_8$として存在する可能性が高い。また、一般的なガラスは200～300℃でアルカリイオンが移動性を持ち、濃度勾配を駆動力に拡散することが知られている[7]。本研究で使用しているインド長石は非晶質化しており、ガラスと類似の形態である。よって2時間の加熱により、粒子内部へのCsの拡散侵入やKとの交換、Kの粒子外への放出が起こった可能性は多分に考えられる。

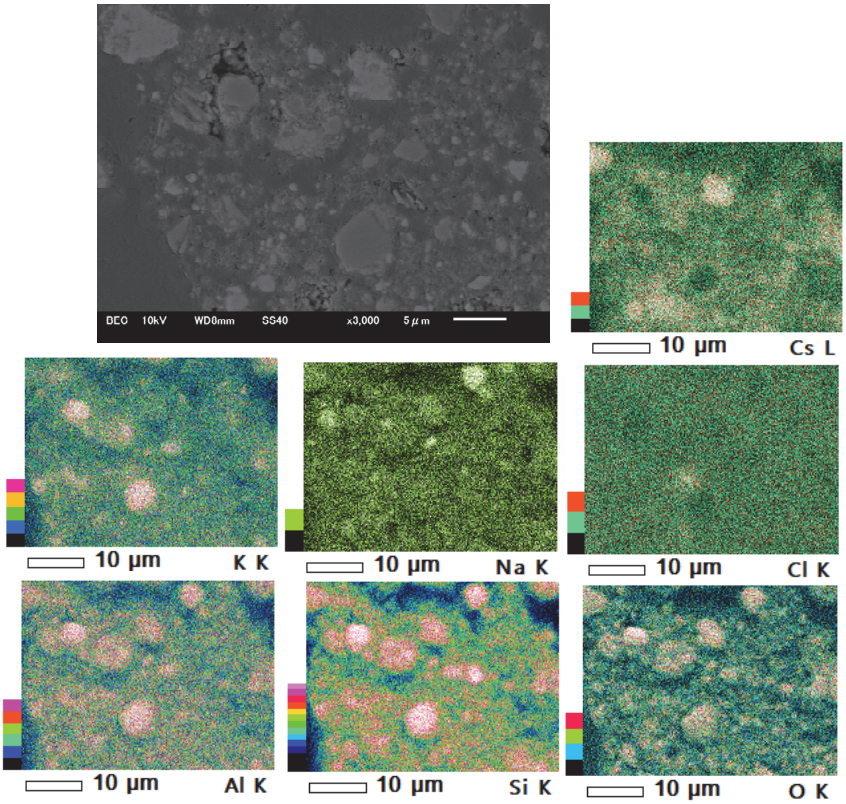


図1.26　加熱後試料（700℃）の反射電子像（左上）及び元素マッピング

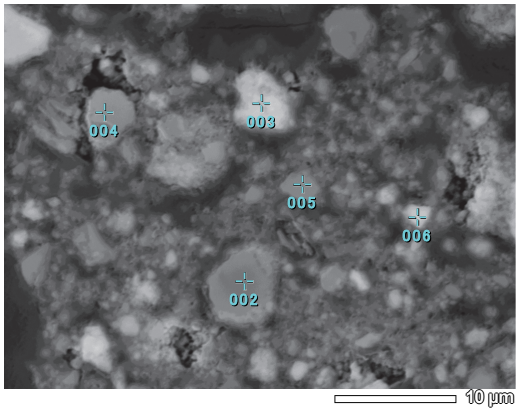


図1.27　点分析位置

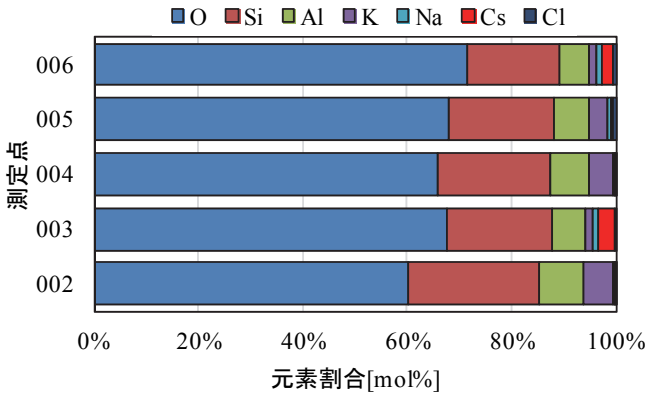


図1.28　点分析による元素割合

表1.6　元素の存在比

測定点	2	3	4	5	6
	存在割合[mol/mol]				
(K+Na+Cs)/Al	0.76	0.86	0.69	0.71	0.84
Si/Al	3.03	3.15	2.91	3.01	3.18
O/Al	7.29	10.52	8.83	10.21	12.85

(c)　加熱中のCsならびにカリ長石の挙動

非晶質化インド長石とCsClの混合試料の昇温過程の測定結果を図1.29、降温過程の測定結果を図1.30に示す。図1.29には、上記(4)(a)で求めた同温度での易溶性Cs及び易溶性K、Naの物質量を併せて示す。試料が高温になるにつれ、X線回折図上のピーク位置が僅かに変化するため、ソフトでの完全な同定は困難であった。特に今回使用した非晶質化インド長石は微斜長石と曹長石等の混合物であり、純粋物質でないためピークが多く、完全な同定には至らなかった。試料であるインド長石は非晶質化処理を行っているが完全な非晶質化には至っておらず、僅かであるもののピークが確認できる。非晶質化インド長石

の主成分は、カリ長石の一種である微斜長石であるため、ほとんどのピークが微斜長石のピークであった。加熱前は微斜長石のピークに加え、CsClのピークが存在する。Csの難溶性態化が式（1）で進行する場合、CsClの減少に伴いKClが生成すると予想される。400～500℃における易溶性Csの減少に伴い、X線回折図上においてもCsClピークは減少している。一方、温度上昇につれ、易溶性K、Naは増加するが、X線回折図上にKClのピークは確認できず、降温と共にKClのピークが確認された。これは以下のように考察される。試料は400℃程度でCsとKの置換反応により、Csはカリ長石に捕捉され、難溶性態化する。この時、CsはKと置換し、固溶体$(Cs_{\alpha}、K_{1-\alpha})AlSi_3O_8$として存在する。一方、Csと置換したKも同様に、CsとKが共存した固溶体$(Cs_{1-\alpha}、K_{\alpha})Cl$として存在すると推察される。CsとKの塩化物は固溶体を形成することが知られている[8]。Csの有効イオン半径は6配位で1.67Åであり、Kの有効イオン半径は6配位で1.38Åである[9]。この固溶体はイオン半径が15%以上違うことから非晶質となりやすいと推測され[10, 11]、高温XRDでは測定できなかったと推察される。置換反応後の塩化物が固溶体として存在する点及び上記(4)(b)を踏まえ、本研究では、非晶質化インド長石とCsClは以下の式(4)のように反応が進行すると結論付ける。

$$KAlSi_3O_8 + CsCl \rightarrow (Cs_{\alpha},\ K_{(1-\alpha)})AlSi_3O_8 + (Cs_{(1-\alpha)},\ K_{\alpha})Cl \qquad (4)$$

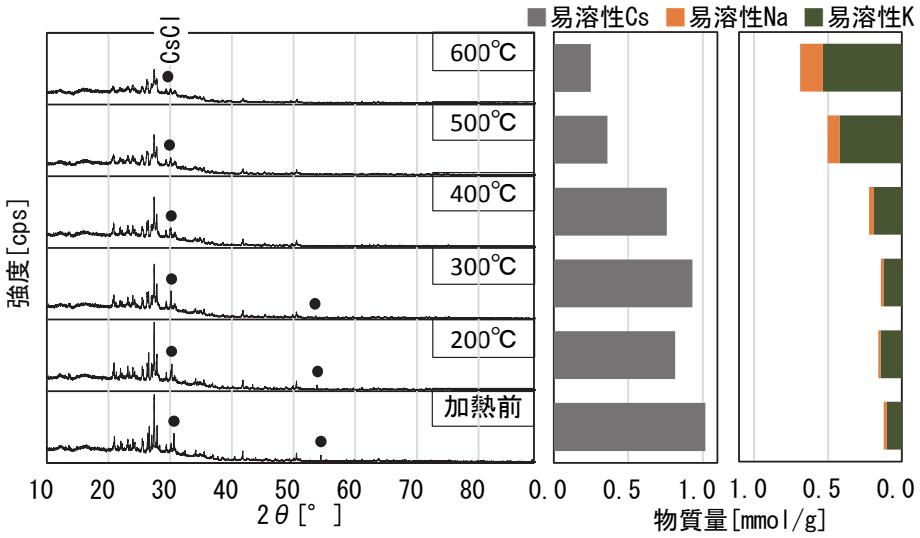


図1.29　高温XRD測定結果（昇温過程）及び易溶性アルカリ元素存在量

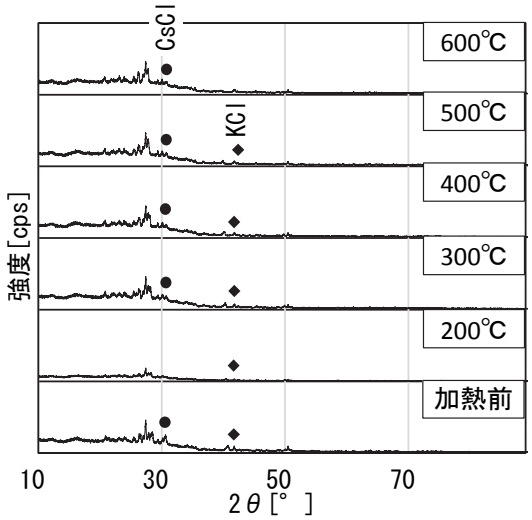


図1.30　高温XRD測定結果（降温過程）

５．研究目標の達成状況

本研究で設定した３つの研究目標それぞれに関する達成状況は以下の通りである。

1)アルミノ珪酸塩によるCs捕捉を阻害する飛灰中物質の解明、および阻害回避法の開発のいずれも達成した。アルミノ珪酸塩によるCs捕捉・難溶性態化を最も妨害する飛灰中のアルカリ物質は$CaCl_2$である。NaCl、KClも妨害するがその影響は僅かである。$CaCl_2$が特に妨害する理由は、本捕捉現象における最適温度（700℃）において融解した状態にあり、Caの移動性の高さがCsの捕捉を妨害する。本阻害は、Na_2CO_3もしくはK_2CO_3を飛灰に添加し$CaCl_2$を$CaCO_3$に変換させる前処理を行えば回避できる。本前処理を施せば、飛灰量に対して6倍程度のアルミノ珪酸塩添加で捕捉率は100%、3倍程度添加で80～90%の捕捉率を実現できる。

2)Cs捕捉効率を最大化する条件、前処理法を見出すという目標もほぼ達成した。アルミノ珪酸塩によるCs捕捉・難溶性態化に望ましい加熱温度と時間は、700℃、2時間である。100%に近いCs捕捉率を実現するには、加熱前に遊星ミルによって破砕混合をすることである。この加熱前混合により、飛灰に対して0.8倍までアルミノ珪酸塩添加量を減らしても捕捉率99%を実現できる。加熱と混合の繰り返しでCsの捕捉率は初期に50%程度であるものを90%にまで向上できるが、加熱・放冷の繰り返しだけでも同等の捕捉率を得ることが可能である。

3)放射性Csで本捕捉現象を確認するという目的も達成した。放射性Csであってもアルミノ珪酸塩によるCsの捕捉・難溶性態化は可能である。安定Csによって作成した模擬飛灰、福島県で発生した実汚染飛灰、Cs-137を添加して作成した模擬汚染飛灰のいずれでも同程度の捕捉が確認された。飛灰中のCsの存在量ではなく、飛灰とアルミノ珪酸塩の混合比が捕捉率を支配し、飛灰に対しアルミノ珪酸塩の添加量が3倍程度で捕捉率は90～97%を実現可能である。上記2)と同様に放射性Csを含んだ飛灰であっても加熱前混合により捕捉率を向上可能なことも確認した。

本研究では、上記の三点に加え、本捕捉現象の解明も追加した。以下の結果を得た。

4)アルミノ珪酸塩によるCsの捕捉は、微斜長石($KAlSi_3O_8$)中のKとCsのイオン交換反応である。本現象は400℃を超える温度から急速に開始する。イオン交換は完全ではなく、アルミノ珪酸塩中にCsとKの両方を含む固溶体となる。加熱後には完全な結晶ではなく非晶質となり、次のような反応で記述できると考えられる［$KAlSi_3O_8 + CsCl \rightarrow (Cs_\alpha, K_{(1-\alpha)})AlSi_3O_8 + (Cs_{(1-\alpha)}, K_\alpha)Cl$］。

６．引用文献

1) 環境省：第七回災害廃棄物安全評価検討会資料, 2011, https://www.env.go.jp/jishin/attach/haikihyouka_kentokai/07-mat_3.pdf
2) Leonid L. Perchuk, Ikuo Kushiro ed.: Physical Chemistry of Magmas, Advanced in Physical Geochemistry, Vol. 9, pp.152-191, Springer-Verlag New York Inc, 1991.
3) Earle, S. : Chapter 3.3 Crystallization of Magma, Physical Geology - 2nd Edition, BCcampus, 2019. (ISBN 978-1-989623-71-8)
4) 荒井康夫:セメントの材料化学（改訂3版）、大日本図書、2016. (ISBN：9784477030395)
5) 作花済夫：ガラス科学の基礎と応用、内田老鶴圃、1997. (ISBN:4753651304)
6) J. A. Hedvall著、井上勝也訳：固体状態の化学-その展望と基礎-（現代化学シリーズ）、東京化学同人、1968.
7) 矢野哲司：ガラスの構造、講演会抄録、神鋼環境ソリューション技報、Vol. 7、No. 1、2010. https://www.kobelco-eco.co.jp/development/docs/013_02.pdf
8) J. Sangster and A. D. Pelton: Phase diagrams and thermodynamic properties of the 70 binary alkali halide systems having common ions, Journal of Physical and Chemical Reference Data 16, 509, 1987.
9) R. D. Shannon: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances

in halides and chalcogenides, Acta Crystallographica Section A, A32, 751-767, 1976.
10) 西澤泰二：ミクロ組織の熱力学、日本金属学会、pp.80、2002.
11) A.R. ウエスト著、後藤孝ら訳：ウエスト固体化学 基礎と応用、講談社、pp.90-92、2016.

Ⅲ．研究成果の発表状況の詳細

（１）誌上発表

＜査読付き論文＞

【サブテーマ１】

1) Y. TOJO: Global Environmental Research, Vol. 24, No.2, (2020)
Insolubilization of Cesium contained in fly ash by co-heating with potassium feldspar.

＜その他誌上発表（査読なし）＞

【サブテーマ１】

「特に記載すべき事項はない。」

（２）口頭発表（学会等）

【サブテーマ１】

1) 坪井成浩，東條安匡，新井裕之，松尾孝之，松藤敏彦，黄仁姫：第31回廃棄物資源循環学会研究発表会（2020）
アルミノケイ酸塩を用いた汚染飛灰中放射性Csの難溶性態化に関する研究
2) 和田航汰，東條安匡，松尾孝之，松藤敏彦，黄仁姫：第31回廃棄物資源循環学会研究発表会（2020）
除染廃棄物の熱処理によって生ずる濃縮物中のCsのアルミノ珪酸塩による捕捉率向上
3) Y. Tojo, Y. Itoga, T. Matsuto: Sardinia 2019, 17th International Waste Management and Landfill Symposium (2019)
Insolubilization of Cesium contained in fly ash by aluminosilicate
4) 小堀満代，東條安匡，松尾孝之，松藤敏彦：第30回廃棄物資源循環学会研究発表会（2019）
アルミノケイ酸塩によるセシウムの難溶性態化に飛灰中アルカリ元素が与える影響
5) 東條安匡、福岡大河、松尾孝之、松藤敏彦：第８回環境放射能除染研究発表会（2019）
アルカリ長石の非晶質化の効率化とメカノケミカル反応によるセシウムの捕捉
6) Y. Tojo, Y. Itoga, T. Matsuo, T. Matsuto: IWWG-ARB (2019)
Insolubilization of cesium contained in fly ash by aluminosilicate
7) 福岡大河，東條安匡，松藤敏彦，松尾孝之：廃棄物資源循環学会北海道支部ポスター発表会（2018）
メカノケミカル反応によるアルカリ長石の粉砕過程での非結晶化とCs 捕捉
8) 糸賀悠里香，東條安匡，松尾孝之，松藤敏彦：第29回廃棄物資源循環学会研究発表会(2018)
アルミノ珪酸塩による飛灰中セシウムの難溶性態化

（３）「国民との科学・技術対話」の実施

【サブテーマ１】

「特に記載すべき事項はない。」

（４）マスコミ等への公表・報道等＞

【サブテーマ１】

「特に記載すべき事項はない。」

（５）本研究費の研究成果による受賞

環境大臣表彰　令和２年廃棄物・浄化槽研究開発功労者、環境省、2020年10月22日

Ⅳ. 英文Abstract

Fixation and Insolubilization of Cesium in Fly Ash Generated from Thermal Treatment of the Designated Waste by Using Aluminosilicate

Principal Investigator: Yasumasa TOJO
Institution: Hokkaido University, N13W8 Kitaku Sapporo, Hokkaido, JAPAN
Tel/Fax: +81-11-706-6828
E-mail: tojo@eng.hokudai.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Decontamination waste, Thermal treatment for volume reduction, Cesium, Cs concentrated fly ash, Insolubilization, Aluminosilicate, Alkaline feldspar, Sol reagent

In this study, establishing a technology to capture Cs contained in fly ash, which is generated from thermal treatment for volume reduction of decotamination waste, by co-heating with aluminosilicate was set as the goal. Aluminosilicates have the ability to capture Cs under co-heating, but its efficiency decreases as the amount of fly ash increases. Therefore, at first, the substance that inhibits the capturing was identified. $CaCl_2$ present in fly ash causes a significant decrease in Cs capturing efficiency. The influence of other alkaline chlorides (NaCl, KCl) was slight, and other Ca compounds ($Ca(OH)_2$, $CaCO_3$) didn't affect. In order to avoid inhibition of $CaCl_2$, pretreatment to convert $CaCl_2$ to $CaCO_3$ using Na_2CO_3 or K_2CO_3 before co-heating was effective. Next, optimal condition for Cs capturing was investigated. As a result, the optimum heating temperature was found to be 700℃, and the heating time of 2 hours was sufficient. The Cs capturing efficiency is mainly dominated by the ratio of the amount of aluminosilicate to the fly ash. Capturing efficiency over 90% can be achieved with three-fold of aluminosilicate to the amount of fly ash, but the capturing efficiency can be improved further by pre-mixing using planetary mill before co-heating. As a concrete result, a capturing efficiency of 99% was achieved with 0.8 times of aluminosilicate added to the fly ash by this pre-mixing for 5 hours. Even if the fly ash contains radioactive Cs, Cs was captured and became insoluble state by co-heating with aluminosilicate in the same way as the results obtained using stable Cs. In this study, with the setting of adding three-folds of aluminosilicate to fly ash, fly ash with stable Cs, real fly ash generated in Fukushima (about 24000 Bq/kg), and fly ash created with the addition of Cs-137 (100,000 Bq/kg) resulted in the similar results in which ratio of insoluble Cs was 90% or more after co-heating. As a result of elucidating the Cs capturing mechanism by aluminosilicate, it was clarified that this capturing process is an ion exchange reaction of Cs and K in aluminosilicate (microcline [$KAlSi_3O_8$]). This exchange reaction starts rapidly from around 400℃. It was also shown that the exchange does not completely occur and Cs and K may exist as a solid solution in the amorphous after heating.