

環境研究総合推進費補助金  
循環型社会形成推進研究事業  
総合研究報告書

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)

平成 26 年度～平成 28 年度

Study on the Final Disposal Method mainly using Thermal  
Treatment of the Wastes Polluted with Radioactive Cs and Sr

平成 29 年 5 月

京都大学 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)

|                  |            |
|------------------|------------|
| I．成果の概要          | ．．．．． i    |
| 1．はじめに（研究背景等）    |            |
| 2．研究目的           | ．．．．． i    |
| 3．研究方法           | ．．．．． ii   |
| 4．結果及び考察         | ．．．．． iii  |
| 5．本研究により得られた主な成果 | ．．．．． vii  |
| 6．研究成果の主な発表状況    | ．．．．． viii |
| 7．研究者略歴          | ．．．．． ix   |
| II．成果の詳細         |            |
| 要旨               | ．．．．． 1    |
| 1．はじめに           | ．．．．． 2    |
| 2．研究目的           | ．．．．． 2    |
| 3．研究方法           | ．．．．． 2    |
| 4．結果及び考察         | ．．．．． 4    |
| 5．本研究により得られた成果   | ．．．．． 6 3  |
| 6．国際共同研究等の状況     | ．．．．． 6 5  |
| 7．研究成果の発表状況      | ．．．．． 6 5  |
| 8．引用文献           | ．．．．． 6 7  |
| 研究概要図            | ．．．．． 7 1  |
| 英文概要             | ．．．．． 7 2  |

**補助事業名** 環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業（平成 26 年度～平成 28 年度）

**所管** 環境省

**研究課題名** 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

**課題番号** 3K143009

**研究代表者名** 米田稔（京都大学）

**国庫補助金** 89,653,000 円（うち平成 28 年度：29,361,000 円）

**研究期間** 平成 26 年 5 月 30 日～平成 29 年 3 月 31 日

**本研究のキーワード** 放射能、廃棄物、熱処理、土壌、溶出

**研究分担者** 高岡 昌輝（京都大学）  
大下 和徹（京都大学）  
島田 洋子（京都大学）  
福谷 哲（京都大学）  
松井 康人（京都大学）  
池上 麻衣子（京都大学）  
藤森 崇（京都大学）

## 研究概要

### 1. はじめに（研究背景等）

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の処理・処分は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。今後、放射性物質で汚染された廃棄物の中間貯蔵、最終処分を実施する上で、様々な形態における廃棄物中の放射性物質の挙動を明らかにする必要がある。2011 年以降、様々な研究が行われているが、そのほとんどは前提条件をコントロールし難い現実の処理場でのデータか、放射性物質による汚染としては、非現実的な高濃度での実験データに基づいた研究である。また、今回の事故においてはあまり問題とならなかった放射性 Sr についても、もし再度同様な事故が発生した場合は、そのリスクが懸念されることから、同様に廃棄物中での挙動を明らかにしておく必要がある。しかし放射性 Sr の主たる核種である Sr-90 については、 $\gamma$  線を放出しないことから実測データを得ることが困難であるため、十分な知見が得られていないのが実状である。また、廃棄物の減容化のために焼却処分などの熱処理を行い、焼却灰や飛灰の中間貯蔵所や最終処分場での処分を考える場合、それらからの放射性 Cs などの溶出を抑制することが要求されるが、大量の廃棄物に対して、適用できる有効な方法が確立されていないのが現状である。一方、今後増加することが予想される除染廃棄物には土壌が多く含まれ、一般廃棄物の熱処理とは異なった特性となることが推定されるが、このような土壌を多く含む廃棄物を熱処理した場合の Cs や Sr の挙動についても十分な知見が得られていない。また、最終的に焼却後の残渣に Cs や Sr が濃縮され、特に焼却飛灰からの放射性 Cs の溶出率が 64.1～89.1%と高く、セメント固化させると成形固化した状態では溶出率は 13.1%であったが、固化体を粉砕した状態で行う環告 13 号試験や有姿攪拌試験の溶出率は 66.4～88.1%となり無処理物と同様に溶出すると報告されている。したがってセメント固化に代替しうる最終処分場での安定化手法の開発が早急に求められている。

### 2. 研究開発目的

上記のような研究背景の下、今後、放射性物質で汚染された廃棄物の中間貯蔵、最終処分を実施する上で、放射性の 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確立するため、廃棄物中のこれら放射性物

質の挙動を明らかにして、その環境中への漏出を防止する現実的な方法を提案することを目的としている。このため、本研究ではまず、廃棄物を埋立処分する場合などの目標とする溶出濃度をリスク評価によって設定し、実際に放射性の Cs および Sr を用いた実験により、これら核種の現実的な汚染濃度における廃棄物中での挙動を明らかにするとともに、安定 Cs や Sr を用いた実験が許容される濃度も明らかにすることを考えた。また、現実的な放射性 Cs などの溶出抑制対策として、Cs の強い吸着能力を持つ土壌などを混合する方法の有効性や、ジオポリマーを用いる方法の有効性についても検討することにした。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、福島第一原発事故のような巨大事故での放射性物質による汚染に対する対策にとって、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。

### 3. 研究方法

#### (1) 溶出濃度基準を検討するための等価化学物質量の推定

廃棄物の中間貯蔵所での保管や最終処分場での処分を考えた場合、一般住民が長時間その廃棄物から外部被曝を受ける状況は考えにくい。このため問題となるのは、処分場から放射性物質が漏洩し、それが水源などを汚染して内部被曝につながり、発がんのリスクが発生する場合である。このため放射性 Cs の発がん性と化学物質の発がん性とを比較して、等価発がん性化学物質量を求める方法を提案する。さらに他の化学物質の溶出基準などと比較することによって、放射性 Cs について採用すべき溶出基準についても検討する。

#### (2) 除染廃棄物中での放射性 Cs と Sr の挙動解析

除染廃棄物としての森林土壌を減容化するために熱処理した場合の、土壌からの Cs と Sr の溶出率を、高濃度の安定核種である Cs-133 と Sr-88 を用いて求めた場合（添加濃度で  $500 \mu\text{g/kg}$ ）と、現実的な放射能汚染濃度である  $125,000\text{Bq/kg}$ （Cs-134 の場合、 $2.6\text{ng/kg}$ ）の Cs-134 と Sr-85 を用いて行った場合とで比較し、溶出率に関する濃度依存性の有無を検討するとともに、熱処理による溶出率の変化についても検討する。また、熱処理した土壌を野外に保管した場合や管理型処分場に埋め立てる場合などを想定し、熱処理した土壌に、ほぼ同量の水をかけて乾燥させるなどの湿乾サイクルを行う場合の溶出率への影響についても検討する。そして Cs や Sr の溶出率と、これら元素と競争吸着の関係にあると考えられる K や Ca の量との関係を数式で表すことにより、一般の管理型処分場で処分できる量を最大化する方法などについて検討する。さらに主たる成分が土壌である除染廃棄物を比較的低温で熱処理した場合に、ダイオキシンの発生が危惧されるかどうかを、森林土壌に塩ビフィルムを混合した模擬除染廃棄物の燃焼実験を行うことであきらかにする。最後に、実験により、より広い濃度領域での Cs および Sr の土壌への吸着および溶出を表す式を求め、Cs および Sr の土壌への吸着メカニズムをより明確して、除染廃棄物中での Cs および Sr の挙動予測を可能とする。

#### (3) 熱処理（溶融）時の Cs および Sr の挙動解析

本研究では放射性 Cs および放射性 Sr の熱処理プロセス（特に溶融）での挙動を明らかにするため、安定 Cs および安定 Sr を用いたラボスケールでの焼却・溶融試験を行う。さらに、安定核種を用いた実験での Cs および Sr の挙動は、放射性核種の廃棄物中濃度を考慮すると現実的な低濃度での挙動とは異なる可能性がある。したがって、放射性核種として Cs-134 および Sr-85 を用いた焼却・溶融実験も行い、安定核種を用いた実験の結果と比較する。そして核種の添加形態や添加剤、灰組成の違いによる核種のスラグ（焼却主灰）、飛灰への分配率の変化を調べる。また、核種の分配率や濃度といったバルクの分析に加え、X 線回折や熱重量測定・示差熱分析による核種の化学形態の分析や、熱力学平衡計算を用いた核種の化学形態の推定を行う。

#### (4) Cs 含有廃棄物焼却飛灰を用いたジオポリマーの強度改善

これまでの研究で、都市ごみ焼却飛灰に他のフィラーを加えアルカリ活性剤を投入しジオポリマー化させることで都市ごみ焼却飛灰中 Cs を固定化出来ることがわかっているが、一軸圧縮強度試験において環告 14 号 1) の基準値である  $0.98\text{MPa}$  以上を達成しない条件が散見され改善の必要があった。強度不足の主な原因は作成過程での経験上、ジオポリマー養生時の発泡であると考えられるため、本研究では、ジオポリマーからの Cs の溶出率を上昇させることなく、安定的に強度の高いジオポリマーを合成することと、発生するガスとその影響の調査を目的とし、実験を行う。ジオポリマー作成条件においてはジオポリマーへの水の添加、アルカリ活性剤の混合手順、攪拌や静置などの混合方法を変化させて様々な条件下でジオポリマーを作成する。また本研究では、Si や Al などの一般的な指標での評価と、パイロフィライトの代替として廃棄物系のアルミノケイ酸塩材料を用いて資源の有効利用、コストの削減を目的として、焼成パイロフィライト使用ジオポリマー以外に、フィラー

として石炭灰と高炉スラグを使用する石炭灰使用ジオポリマーでもガス発生や強度、溶出率の調査を行う。完成したジオポリマーに対しては溶出試験、一軸圧縮強度試験、X線CT分析、水銀圧入法による細孔分布測定、XAFS測定、固体核磁気共鳴法分析を行う。溶出試験は主にジオポリマーのCs溶出率の確認を目的として行う。一軸圧縮強度試験は一軸圧縮強度の規準を達成できる固化物の作成検討を目的としている。X線CT分析、水銀圧入法による細孔分布測定はNaOH水溶液添加時の発泡の影響解明を目的として行う。XAFS測定、固体核磁気共鳴法分析は主にジオポリマー化によるCsの不溶化機構の解明を目的として行う。

#### (5) ジオポリマーによるごみ焼却飛灰中ストロンチウムの不溶化処理

ジオポリマーにより安定化されたごみ焼却飛灰に対する溶出試験や一軸圧縮強度試験を行い、不溶化機構の解明としてX線吸収微細構造分析(XAFS)や粉末X線回折分析(XRD)を行う。都市ごみ焼却飛灰にフィラーとして焼成パイロフィライトを加えアルカリ活性剤を投入しジオポリマー化させることでごみ焼却飛灰中Srを固定化することを目的とし、実験を行う。まず安定Srを使用した実験として、フィラーとして焼成パイロフィライトのみを用いSr標準試薬を加えたジオポリマー、Srを含有する実際のごみ焼却飛灰をフィラーとして用いたジオポリマー、ごみ焼却灰と焼成パイロフィライトを用いたフィラーに試薬として塩化ストロンチウム( $\text{SrCl}_2$ )を添加したジオポリマーの3種類を作成する。ジオポリマー作成条件においては飛灰と焼成パイロフィライトの割合や、アルカリ活性剤の濃度、養生温度を変化させて様々な条件下でジオポリマーを作成する。完成したジオポリマーに対しては溶出試験、一軸圧縮強度試験、XAFS測定、XRD測定を行う。溶出試験は主にCsをターゲットとしたジオポリマー作成条件下でのSr溶出率の観察を目的として行い、環告46号1)の方法に準拠し、検液をICP-MSで測定する。一軸圧縮強度試験は作成した $5\phi \times 10\text{ cm}$ ジオポリマー供試体の最大一軸圧縮強度を測定することで環告14号2)で定められた基準値の0.98MPaを達成できる固化物を作成できるのか、また $\text{SrCl}_2$ 添加による強度への影響の検討を目的としている。XAFS、XRD測定は主にジオポリマー化によるSrの不溶化機構の解明を目的として行い、Sr-K吸収端におけるXANESやEXAFSスペクトルを解析すること、及び結晶性物質の同定を行うことでジオポリマー中Srの存在状態について調べる。

## 4. 結果及び考察

(1) 放射性Csと発がん性という点で等価な化学物質量を以下の仮定の下で求める。

1. 放射性Csが毎日一定量、飲料水などに溶けて、人が生涯(80年間)にわたって放射性物質を摂取し続ける場合を仮定する。2. 発がん性はICRPが提唱する預託線量等量、および線量と発がん性に関する直線モデルで評価できるとする。3. 化学物質の発がん性はUS EPAなどが提唱するスロープファクター  $[-/(\text{mg}/\text{kg}/\text{day})]$  で評価できるとする。また、化学物質についても放射性物質と同様に飲料水などに溶けて、人が生涯(80年間)にわたって摂取し続ける場合を仮定する。4. 放射性Csと化学物質による発がん性を比較する場合は、放射性壊変による放射性物質の減衰や化学物質の環境中での分解を考慮しない。

つまり、毎日、放射性Csを $X_r$  [Bq]、化学物質を $X_c$  [mg]、摂取し続けるとすると、放射性物質の場合、預託実効線量係数を $E_d$  [Sv/Bq]として80年間での総被ばく量は、 $365 \times 80 \times E_d \times X_r$  [Sv]。今、内部被曝による1Sv当たりの生涯過剰発がん確率を0.2  $[-/\text{Sv}]$ とすると、生涯過剰発がん率は $0.2 \times 365 \times 80 \times E_d \times X_r$   $[-]$ となる。一方、化学物質の場合は、経口摂取による生涯過剰発がん確率に基づくスロープファクターを $S$   $[(\text{mg}/\text{kg}/\text{day})^{-1}]$ 、体重を $W$  [kg]として、 $S \times X_c / W$   $[-]$ が生涯過剰発がん確率となる。よって、放射性物質と化学物質の生涯過剰発がん確率が同じ場合は、次の関係がある。 $0.2 \times 365 \times 80 \times E_d \times X_r = S \times X_c / W$ 。これを整理すると、 $X_c = 0.2 \times 365 \times 80 \times E_d \times W \times X_r / S$ 。今、体重 $W=50$  [kg]とし、預託実効線量係数としてCs-137の大人の経口摂取での最も大きな値を用いると $E_d = 1.3 \times 10^{-5}$  [mSv/Bq] =  $1.3 \times 10^{-8}$  [Sv/Bq]なので、 $X_c = 0.2 \times 365 \times 80 \times 1.3 \times 10^{-8} \times 50 \times X_r / S = 0.0038 \times X_r / S$ 。S(スロープファクター)の値として、例えば(US EPA Integrated Risk Information System)トリクロロエチレン:  $4.6 \times 10^{-2} (\text{mg}/\text{kg}/\text{day})^{-1}$ 、DDT:  $0.34 (\text{mg}/\text{kg}/\text{day})^{-1}$ の2つについて、等価発がん性化学物質量を計算してみると、1Bqはトリクロロエチレンで $0.083\text{ mg} = 83\text{ }\mu\text{g}$ 、DDTで $0.011\text{ mg} = 11\text{ }\mu\text{g}$ に相当することになる。つまり、1万Bq =  $10^4\text{ Bq}$ はトリクロロエチレンで830mg、DDTで110mgに、1億Bq =  $10^8\text{ Bq}$ はトリクロロエチレンで8.3kg、DDTで1.1kgに相当することになる。このような考えに基づくと、例えば10万Bq/kgのCs-137を含む指定廃棄物を100ton埋め立てた場合、その総量は、 $10^5 \times 100 \times 10^3 = 10^{10}$  Bqなので、トリクロロエチレンなら、830kg、DDTなら110kgを埋め立てることに相当する。あるいは発がん物質という点から、1kg当たりの発がん確率がトリクロロエチレン並みなのは(1kg当たりの発がん確率がトリクロロエチレン1kgとほぼ等しいのは)、 $1/(83 \times 10^{-9}) = 1.2 \times 10^7\text{ Bq}/\text{kg} = 1200\text{ 万 Bq}/\text{kg}$ 、DDT

並みなのは、 $9.1 \times 10^7 \text{ Bq/kg} = 9100 \text{ 万 Bq/kg}$  の廃棄物、という表現もできる。同様に Cs-134 の預託実効線量係数は  $1.9 \times 10^{-8} [\text{Sv/Bq}]$  なので、Cs-134 の等価発がん性化学物質量は Cs-137 の場合の化学物質量を  $1.9 \times 10^{-8} / (1.3 \times 10^{-8}) = 1.5$  倍すればよいので、Cs-134 の 1 万 Bq はトリクロロエチレンで 1.2g、DDT で 170mg 程度となる。ただし、Cs-134 の場合は半減期が 2.1 年であることから、人の生涯摂取において放射性壊変による減衰を無視するという仮定は、あまりにも過大評価ではないかと考えられる。

発がん性という観点からの等価化学物質量の概念に基づいて、埋立対象物質を管理型処分場で処分する場合の目標となる溶出量についても検討する。トリクロロエチレンには土壤環境基準としての溶出基準があり、トリクロロエチレンの場合は重量体積比 10% で 4 時間攪拌溶出したときの検液 1 L につき 0.03mg 以下となっている。トリクロロエチレン 0.03mg は Cs-137 では 0.36 Bq、Cs-134 では 0.24 Bq に相当するので、例えば土壌 100g から水 1L に 0.36 Bq 溶け出すのが、等価な Cs-137 の溶出基準となる。また、廃棄物処理法によるトリクロロエチレンの埋立処分判定基準は 0.3mg/L であり、これは Cs-137 では 3.6 Bq/L、Cs-134 では 2.4 Bq/L となる。しかし、これらは飲料水中放射性物質の基準値 10 Bq/L に比べても若干厳しい値となっている。この基準値の厳しさの差は、化学物質の基準値としては、他の多数の化学物質からの影響の累積も考えられるため、個々の物質の基準値は厳しくしているが、放射能の基準値は、Cs-137 以外からの被曝も含んだ放射能全体としての基準値であるという考え方の違い（国際放射線防護委員会の 1990 年勧告, p. 224, 日本アイソトープ協会, 1991）や、公衆に対する年死亡確率（生涯発がん確率ではない）が約  $10^{-5}$  になる 1mSv を年線量限度として設定する（国際放射線防護委員会の 1990 年勧告, p. 198, 日本アイソトープ協会, 1991）という考え方の違いによるものと考えられる。よって、必ずしも放射性物質と化学物質の許容リスクが等しくある必要はない、と考えるなら、ここで算出された溶出基準濃度をそのまま適用する必要はない。

放射能と同様に、自然起源の曝露が避けがたい発がん物質としてヒ素を考えると、ヒ素のスロープファクターは、 $1.5 \times 10^0 (\text{mg/kg/day})^{-1}$ 。よって、ヒ素の等価化学物質量は  $X_c = 0.0038 \times X_r / S$  より、0.0025 mg/Bq となる。ヒ素の飲料水基準は、ヒ素およびその化合物として、0.01mg/L となっているから、等価な Cs-137 濃度は、4.0 Bq/L となる。一方、廃棄物処理法におけるヒ素およびその化合物の埋立判定基準は 0.3mg/L であるので、これに対応する Cs-137 濃度は、120 Bq/L となる。これらの値や、実際は指定廃棄物には Cs-134 による放射能もあること、また、埋め立てた放射能の減衰を考慮していないことなどを考えると、8,000 Bq/kg 超 100,000 Bq/kg 以下の指定廃棄物で、セメント固型化をせずに埋立処分することができる溶出基準値である 150Bq/L という値は、発がんリスクという観点から見ても、埋立判定基準として妥当な値であると考えられる。

(2) 焼却灰や飛灰と土壌とを単に混合しただけでは、期待したほどの溶出率の低下は見られない。土壌と混合しない場合の RDF からの溶出率が 20~45% 程度であったが、これを 1% 程度まで下げるためには、質量比で RDF の 2 倍程度の土壌を混合する必要がある。模擬飛灰を用いた実験では、数% 程度の溶出率まで落とすためには飛灰の 10 倍近い量の土壌を混合する必要があった。

本研究で用いた土壌と模擬飛灰とを混合する場合、土壌の陽イオン交換容量 (CEC) の値よりも存在する K の量がはるかに大きいと、 $[K^+]$  の濃度 (単位は meq/mL) は、ほぼ飛灰中に存在している K の量で決まることになる。土壌と模擬飛灰を混合する場合、Cs の溶出率  $E_{Cs}$  は Langmuir 型の競争吸着理論に基づくと、次式で推定することができる。

$$E_{Cs} = 100 / (1 + 0.05 / [K^+]) \quad (\%)$$

土壌と模擬飛灰の混合物中の K の量が、その混合物の持つ CEC の量より十分大きい場合は、 $[K^+]$  の値は土壌と模擬飛灰の混合物中の K の量、つまり混合物 1g に含まれる K の量から土壌の  $\text{CEC} \times$  混合物 1g に含まれる土壌量を引いた値を水 10mL に溶かした場合の濃度で推定できる。この方法によって、土壌と模擬飛灰との混合物からの Cs 溶出率を推定すると、10% 程度の誤差で実際の Cs 溶出率を推定することが可能であった。

また、今回用いた土壌との混合によって、Cs の溶出率を 1% 以下に抑制するためには、 $[K^+]$  を  $0.5 \times 10^{-3} (\text{meq/mL})$  程度に抑える必要があることが、つまり K の含有量を  $0.5 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$  程度に抑えることが必要であった。この値は実際は K の含有量がもう少し大きくても溶出率を 1% 以下に抑制できると考えられるが、いずれにしても飛灰や焼却灰と土壌を単純に混合するだけでは、溶出量抑制の効果は小さく、Cs の溶出量を抑制するためには、飛灰や焼却灰の洗浄などによって、飛灰中や焼却灰中 K の含有量を減らす必要がある。

なお、本研究での検討によって、Cs の溶出時の挙動はフレイド・エッジ・サイト容量を超えるかどうかで大きく変化することが予想される。今回用いた土壌のフレイド・エッジ・サイト容量は 0.0002 (meq/g) 程度であった

ので、土壌に安定 Cs を添加する実験においては、土壌 1g に対して添加する Cs 量は  $27\mu\text{g}$  より十分小さいことが必要である。

Cs がより高濃度となる場合、および Sr の場合には、Freundlich 型の競争吸着理論に基づいて溶出量を推定することができる。ただし、この場合には、土壌の特性による差が大きく、土壌ごとにパラメーター値を推定することが必要となる。

(3) 本研究では放射性 Cs および放射性 Sr の熱処理プロセス（特に熔融）での挙動を明らかにするため、安定 Cs および安定 Sr を用いたラボスケールでの管状炉、マッフル炉による焼却・熔融試験を行った。さらに、安定核種を用いた実験での Cs および Sr の挙動は、放射性核種の廃棄物中濃度を考慮すると現実的な低濃度での挙動とは異なる可能性がある。したがって、放射性核種として Cs-134 および Sr-85 を用いた焼却・熔融実験も行い、安定核種を用いた実験の結果と比較した。核種の添加形態や添加剤、灰組成の違いによる核種のスラグ（焼却主灰）、飛灰への分配率の変化を調べた。また、核種の分配率や濃度といったバルクの分析に加え、X 線回折や熱重量測定・示差熱分析による核種の化学形態の分析や、熱力学平衡計算を用いた核種の化学形態の推定を行った。

RDF を用いた焼却実験においては、Cs の場合、 $800^{\circ}\text{C}$  で 30%、 $900^{\circ}\text{C}$  で 10%程度しか、焼却主灰中に残留しなかった。温度が高いほど残留する Cs 量は減少した。一方 Sr の場合は、焼却温度に関わらず Sr の 87%以上が焼却主灰中に残留する結果が得られた。

熔融実験においては、Cs は、そのほとんどがスラグへ残留しなかった。特に NaCl が共存する場合には、Cs のスラグへの分配率は低くなった。一方、Sr は添加物に関わらずほぼ全量が熔融スラグ中に残留する結果となった。放射性 Cs、放射性 Sr の挙動は、安定 CsCl および安定  $\text{SrCl}_2$  を添加した場合と結果はほとんど変わらず、結果に対する濃度依存性は認められなかった。以上より、焼却時、熔融時において Sr は、Cs と異なって、大部分が揮発せず、焼却飛灰および熔融飛灰中よりも、焼却主灰、および熔融スラグ中の放射性 Sr に留意する必要があることが示唆された。つまり、Cs、Sr の両方をどちらかの灰一方に濃縮させることは現時点では難しいと考えられた。

バーミキュライト、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  は Cs をスラグ中に留める効果が確認できた。またいずれの添加剤においても Cs のスラグからの溶出を抑制する効果がみられた。なかでも、バーミキュライトはスラグに Cs を留め、溶出も抑制する効果を発揮しており、バーミキュライトが Cs 固定剤として適していると考えられた。また、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  による Cs 固定化の効果は、熱化学平衡計算から、スラグの融点低下によるものと推測された。

しかし塩化揮発を生じさせる NaCl 共存条件では Cs は揮発し、Cs 固定効果が失われることに注意が必要である。総じて、熔融技術を用いて熔融スラグ中に Cs を固定化するには、廃棄物や焼却灰から Cl を選択的に除去する、あるいは Cl 濃度が低い廃棄物に適用する必要がある。

(4) これまでの研究で、都市ごみ焼却飛灰に他のフィラーを加えアルカリ活性剤を投入しジオポリマー化させることで都市ごみ焼却飛灰中 Cs を固定化出来ることがわかっているが、一軸圧縮強度試験において環告 14 号の基準値である  $0.98\text{MPa}$  以上を達成しない条件が散見され改善の必要があった。強度不足の主原因は作成過程での経験上、ジオポリマー養生時の発泡であると考えられるため、本研究では、ジオポリマーからの Cs の溶出率を上昇させることなく、安定的に強度の高いジオポリマーを合成することと、発生するガスとその影響の調査を目的とし、実験を行った。

ジオポリマー作成条件においてはジオポリマーへの水の添加、アルカリ活性剤の混合手順、攪拌や静置などの混合方法を変化させて様々な条件下でジオポリマーを作成した。

また本研究では、Si や Al などの一般的な指標での評価と、パイロフィライトの代替として廃棄物系のアルミノケイ酸塩材料を用いて資源の有効利用、コストの削減を目的として、焼成パイロフィライト使用ジオポリマー以外に、フィラーとして石炭灰と高炉スラグを使用する石炭灰使用ジオポリマーでもガス発生や強度、溶出率の調査を行った。

完成したジオポリマーに対しては溶出試験、一軸圧縮強度試験、X 線 CT 分析、水銀圧入法による細孔分布測定、XAFS 測定、固体核磁気共鳴法分析を行った。溶出試験は主にジオポリマーの Cs 溶出率の確認を目的として行った。一軸圧縮強度試験は一軸圧縮強度の規準を達成できる固化物を作成できるのかの検討を目的とした。X 線 CT 分析、水銀圧入法による細孔分布測定は NaOH 水溶液添加時の発泡の影響解明を目的として行った。XAFS 測定、固体核磁気共鳴法分析は主にジオポリマー化による Cs の不溶化機構の解明を目的として行った。

ガス発生量の測定では、中性灰を含むフィラーに NaOH 水溶液を加えた時のみガスの発生が見られ、焼成パイロフィライトからはガスの発生が見られなかった。NaOH 水溶液添加後に十分にガスが発生したサンプルでは水ガラス溶液添加後にはガスが発生しなかった。十分にガスを発生させずに水ガラス溶液を添加した条件では、水ガラス添加後にもガスが発生した。この際のガス発生速度は非常に遅く、このことがジオポリマーに気泡を発生させる大きな原因になると推測された。NaOH 水溶液添加後に水を加えることで、ガスの発生を促進させることができた。また、ガスの組成分析により、この発生ガスは水素であることがわかった。

一軸圧縮強度試験では、全 10 条件の一軸圧縮強度の範囲は 1.10~5.87MPa となり全ての条件で基準値である 0.98MPa をクリアした。アルカリ活性剤を混ぜてからフィラーに添加する旧製法に比べて、先にフィラーに NaOH 水溶液を添加してガスを発生させてから水ガラス溶液を加える新製法は強度が高くなった。ガスを十分に発生させるためには 6 時間以上の静置が望ましいとわかった。ガス測定結果から、水を加えることで養生中のガス発生を抑え強度が改善することを期待したが、水を加えた場合の強度は低くなった。

焼成パイロフィライト使用ジオポリマーの環告 46 号溶出試験では、養生温度 105℃の全 13 条件の Cs 溶出率の範囲は 3.5~8.7% となりかなり低い値となった。水を添加した場合も溶出率への影響はほとんどなかった。新製法と旧製法で溶出率に差はなかった。タンクリーチング試験においては、水を添加していない条件では環告 46 号試験結果より低い値になり、水を添加した条件では環告 46 号試験よりも高い値となった。これより、水を添加することで長期間の溶出試験で Cs 溶出率が上がりやすくなると推測された。6 ヶ月の長期溶出試験では、6 ヶ月時点での焼成パイロフィライト使用ジオポリマーと石炭灰使用ジオポリマーの Cs 溶出率はそれぞれ、7.6%と 15.7% となり、どちらも 6 ヶ月間溶出率が上昇しないことが確認された。セメント固化では長期溶出によって更に溶出率が高くなり、半年で 95.6% の Cs が溶出した。

石炭灰使用ジオポリマーではアルカリ活性剤 40%、BS 割合 20% の条件で先行研究の最適条件より低い Cs 溶出率 11.7% になった。

X 線 CT での分析の結果、水を添加する場合としない場合では、空隙率がほとんど変わらないことがわかり、水を加えなくても 14MNaOH 水溶液を加えた後十分な時間静置すれば、空隙の発生を抑えることができると考えられた。各条件の上部、中部、下部を比較するとモールド内では位置による空隙率の違いは見られなかった。ガスの発生原因となる中性灰を用いていない条件では空隙率はかなり低い値となった。このことから空隙の主な原因はガスの発生であると考えられた。また、空隙率と一軸圧縮強度には高い負の相関があったが、空隙率と溶出率には相関は見られなかった。新製法と旧製法を比べると 10  $\mu$ m を超える大きな径の気孔の量には明らかな差があり、新製法では大きな気孔の発生をかなり抑えることが出来ているとわかった。

XAFS 分析から CsCl を添加したフィラーに NaOH 水溶液を添加した段階および水ガラス溶液を添加した段階では既に、CsOH に類似したスペクトルに変化しており、Cs の化学形態は NaOH 水溶液および水ガラス溶液を添加すると CsCl から変化していることがわかった。さらに養生することでポルサイトに類似したスペクトルになることが分かり、養生によってジオポリマー化が進行していることが確認された。セメント固化では CsOH に似たスペクトルであり、長期溶出試験で高い溶出率となった結果と一致していた。

また、マイクロ XAFS 分析から、ジオポリマー中 Cs はそれぞれの条件で局所的には概ね類似した化学状態で分布しており、Cs の溶出しやすい試料については CsCl などの溶出性の高い状態で局在している可能性は低いと考えられた。また、ろ過前後の分析より均質に変化していること、および物理的に易溶解部分が閉じ込められている可能性も示唆された。

NMR の結果から、新製法と旧製法では化学状態としての違いはほぼ見られなかった。20℃で養生したジオポリマーでは材料である焼成パイロライトの構造が残っており、ジオポリマー化が不完全であることが確認された。

以上をまとめると、パイロフィライト使用ジオポリマーにおいて、フィラーに NaOH 水溶液を先に加えて、水を添加せずに 6 時間以上静置し十分にガスを発生させてから水ガラスを加える新製法が、一軸圧縮強度と Cs 溶出率の両方の観点から最適条件であると考えられた。

(5) ジオポリマーにより安定化されたごみ焼却飛灰に対する溶出試験や一軸圧縮強度試験を行い、不溶化機構の解明として X 線吸収微細構造分析 (XAFS) や粉末 X 線回折分析 (XRD) を行った。

都市ごみ焼却飛灰にフィラーとして焼成パイロフィライトを加えアルカリ活性剤を投入しジオポリマー化させることでごみ焼却飛灰中 Sr を固定化することを目的とし、実験を行った。まず安定 Sr を使用した実験として、フィラーとして焼成パイロフィライトのみを用い Sr 標準試薬を加えたジオポリマー、Sr を含有する実際の

ごみ焼却飛灰をフィラーとして用いたジオポリマー、ごみ焼却灰と焼成パイロフィライトを用いたフィラーに試薬として塩化ストロンチウム ( $\text{SrCl}_2$ ) を添加したジオポリマーの3種類を作成した。

ジオポリマー作成条件においては飛灰と焼成パイロフィライトの割合や、アルカリ活性剤の濃度、養生温度を変化させて様々な条件下でジオポリマーを作成した。

完成したジオポリマーに対しては溶出試験、一軸圧縮強度試験、XAFS 測定、XRD 測定を行った。溶出試験は主に Cs をターゲットとしたジオポリマー作成条件下での Sr 溶出率の観察を目的として行い、環告 46 号の方法に準拠し、検液を ICP-MS で測定した。一軸圧縮強度試験は作成した  $5\phi \times 10\text{ cm}$  ジオポリマー供試体の最大一軸圧縮強度を測定することで環告 14 号で定められた基準値の  $0.98\text{ MPa}$  を達成できる固化物を作成できるのか、また  $\text{SrCl}_2$  添加による強度への影響の検討を目的とした。XAFS、XRD 測定は主にジオポリマー化による Sr の不溶性機構の解明を目的として行い、Sr-K 吸収端における XANES や EXAFS スペクトルを解析すること、及び結晶性物質の同定を行うことでジオポリマー中 Sr の存在状態について調べた。

標準試薬添加ジオポリマー溶出試験では、溶解度の低い Sr 化合物はジオポリマー中に溶けずにほとんど固体のまま残存し、溶解度の高い Sr 化合物はジオポリマー化の過程の中でなんらかの不溶性物質に変化したと考えられた。試薬無添加系と  $\text{SrCl}_2$  添加系では全 42 条件中 40 条件の溶出率が 1%以下であった。XAFS 分析ではジオポリマー中 Sr は中性灰中 Sr と第一配位圏は類似していたが、第二配位圏は異なる形で存在していると考えられた。また  $\text{SrCl}_2$  添加系では添加した  $\text{SrCl}_2$  では存在せず、Cl はソーダライトの形で存在していた。XRD 分析では溶解性の高い  $\text{SrCl}_2$  を添加したジオポリマー中の結晶性 Sr 化合物のピークは見えず、Sr が非晶質あるいはイオンで存在していると考えられ、またジオポリマー材料の変化によって生成物が変わっていた。一軸圧縮強度試験では、4 条件が環告 14 号の基準値 ( $0.98\text{ MPa}$ ) を達成し、 $\text{SrCl}_2$  添加による強度の変化や溶出率による強度の変化は見られなかった。Cs、Sr の同時不溶性の観点から、本研究の実験結果では無希釈水ガラス使用でフィラーと飛灰の割合が Fi50FA50 の  $105^\circ\text{C}$ 、24 時間の養生条件において溶出率が Cs = 0.83%、Sr = 0.20%で最適条件と考えられ、環告 14 号の基準値もクリアしていた。

## 5. 本研究により得られた主な成果

### (1) 科学的意義

土壌が主成分となると考えられる除染廃棄物の熱処理における Cs や Sr の挙動が明らかになりつつある。従来から知られていた土壌が Cs を固定する能力の定量的説明や、その焼却灰などからの溶出抑制への応用方法も定量的に確立されつつあり、この数年間、経験に頼ってきた分野において、定量的理論に基づく処分計画を可能とする点で、科学的意義は大きい。

廃棄物の熱処理時の Cs の挙動については、5 年が経過し、研究の蓄積がなされつつあるが、Sr の挙動についてはまだまだその研究は少ない。溶融実験と熱力学的平衡計算を組み合わせ、その存在形態を推定したことは意義がある。また、ジオポリマーに関しては固化体の強度を改善するためにガス発生メカニズムを明らかにするとともに、ガス発生を抑制する改善方法を提案し、気泡と強度、溶出性の関係を明らかにしたことはさらなる Cs の溶出性低減のための因子を明らかにしたことになり、科学的意義がある。

### (2) 環境政策への貢献

本研究より得られた知見から、除染廃棄物のように土壌を大量に含む廃棄物の処理における放射性 Cs の溶出を抑制する方法の提案、除染廃棄物と一般廃棄物の焼却灰や飛灰との混合物からの放射性 Cs 溶出を抑制する方法の提案、可燃性廃棄物中の Sr 及び Cs 濃度により廃棄物焼却処理の条件などについて提案が可能である。また、現在行われている福島県内の災害廃棄物、片付けごみのための仮設焼却炉、さらには中間貯蔵施設での減容化処理施設において、基本的な知見が利用でき、現在生じている現象解明に利用可能である。このことにより、安心安全な処理のための科学的な根拠を提出できる。特に、ジオポリマー固化については溶出性の高い飛灰中の Cs に対して極めて効果的であり、セメント固化に変わりうる処理法として利用可能である。現在進まない指定廃棄物の飛灰の処分に関して利用できる。

<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>

土壌と模擬飛灰とを混合する場合、土壌の陽イオン交換容量（CEC）の値よりも存在する K の量のはるかに大きいと、 $[K^+]$  の濃度（単位は meq/mL）は、ほぼ飛灰中に存在している K の量で決まることになる。土壌と模擬飛灰を混合する場合、Cs の溶出率  $E_{Cs}$  は Langmuir 型の競争吸着理論に基づくと、次式で推定することができる。

$$E_{Cs} = 100 / (1 + 0.05 / [K^+]) \quad (\%)$$

この性質を利用することにより、一般の管理型処分場で処分する廃棄物量を最大にする廃棄物の組み合わせ戦略などを立てることが可能となる。

溶融対象物中の Sr は、その溶融条件によらず、ほとんどがスラグ中に分配され  $SrAl_2Si_2O_8$  のような安定な形態で存在しているものと考えられる。一方で Cs に関しては、パーミキュライトや  $Na_4P_2O_7$  によるスラグへの固定効果が確認できるものの、対象物中の Cl 濃度が高い場合には、その効果は失われる。

焼却飛灰等に濃縮された放射性セシウムの効率的な固定化方法として、ジオポリマー法を提案し、Cs 溶出率、一軸圧縮強度の観点から、フィラーに NaOH 水溶液を先に加えて、水を添加せずに 6 時間以上静置し十分にガスを発生させてから、水ガラスを加えジオポリマーを作成する製法を明らかにした。

効率的なジオポリマーによるセシウム・ストロンチウムの「同時固定化」条件として、無希釈水ガラス使用でフィラーと飛灰の割合が Fi50FA50 の 105℃、24 時間の養生条件において溶出率が  $Cs = 0.83\%$ 、 $Sr = 0.20\%$  で最適条件と考えられ、かつ、強度試験の基準値もクリアした。これにより比較的福島第一原発に近く、Cs のみならず、Sr も考慮すべきところに本技術は適用できると考えている。

## 6. 研究成果の主な発表状況

### （１）主な誌上発表

#### <査読付論文>

- 1) Shiota K., Takaoka M., Fujimori T., Oshita K., Terada Y., Cesium Speciation in Dust from Municipal Solid Waste and Sewage Sludge Incineration by Synchrotron Radiation Micro-X-ray Analysis, *Analytical Chemistry*, 87 (22), 11249–11254 (2015)
- 2) Takaoka M., Shiota K., Imai G., Oshita K., Emission of particulate matter 2.5 (PM2.5) and elements from municipal solid waste incinerators, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 18(1), 72–80 (2016)
- 3) Shiota, K., Nakamura, T., Takaoka, M., Nitta, K., Oshita, K., Fujimori, T., Ina, T. : Chemical kinetics of Cs species in an alkali-activated municipal solid waste incineration fly ash and pyrophyllite-based system using Cs K-edge in situ X-ray absorption fine structure analysis, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol.131C, pp.32–39 (2017)

### （２）主な口頭発表（学会等）

- 1) Takaoka M., Nakamura T., Shiota K., Oshita K., Fujimori T., The Effect of Curing Condition on Immobilization of Cesium in Waste Incineration Fly Ash by Geopolymerization, *Pacificchem*, Hawaii, USA, Dec. (2015)
- 2) 米田 稔, 島田 洋子, 松井 康人 : リスクコミュニケーションツールとしての内部被曝に基づく等価発がん性化学物質量の提案, 環境放射能除染学会第 4 回研究発表会 (2015)
- 3) 森 芳友, 米田 稔 : 森林除染の効果に影響を及ぼす要因の分析, 環境放射能除染学会第 4 回研究発表会 (2015)
- 4) 池上 麻衣子, 米田 稔, Nguyen Thi Thuong, 福谷 哲, 高瀬 雄平, 米谷 達成, 芳山 勇人, 島田 洋子, 松井 康人 : Cs と Sr の土壌からの溶出率に及ぼす燃焼温度と湿潤乾燥サイクルの影響, 環境放射能除染学会第 4 回研究発表会 (2015)
- 5) 米田稔・島田洋子・松井康人・樽岡晃大・芳山勇人・福谷哲・池上麻衣子, 米谷達成 : 焼却灰および飛灰への土壌の混合による放射性 Cs 溶出抑制の可能性について, 環境放射能除染学会第 5 回研究発表会 (2016)
- 6) Nakamura, Y.; Takaoka, M.; Shiota, K.; Fujimori, T.; Oshita, K.: Immobilization of Strontium in Waste Incineration Fly Ash Using Geopolymerization, 9th i-CIPEC 2016, Kyoto, Japan, Sep. 2016; *Proceedings*. (2016)
- 7) 中村祐太, 高岡昌輝, 塩田憲司, 大下和徹, 藤森崇 : ジオポリマーによるごみ焼却飛灰中ストロンチウムの不溶化処理, 廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, 27 (2016)

8) 中村祐太, 高岡昌輝, 鈴木泰博, 菊池孝浩, 石田泰之, 市村高央, 鈴木務: 易溶性セシウムを含有した飛灰のジオポリマー固化, 日本原子力学会春の年会発表講演集, 2L21 (2017)

## 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、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、現在、京都大学大学院地球環境学堂教授

2) 大下和徹

京都大学大学院工学研究科修士課程修了、現在、京都大学大学院地球環境学堂准教授

3) 藤森 崇

京都大学大学院工学研究科博士課程修了、現在、京都大学大学院地球環境学堂助教

4) 島田 洋子

京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了、現在、京都大学大学院工学研究科准教授

5) 福谷 哲

京都大学大学院工学研究科修士課程修了、現在、京都大学原子炉実験所准教授

6) 松井 康人

京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了、現在、京都大学環境安全保健機構准教授

7) 池上 麻衣子

京都大学大学院工学研究科修士課程修了、現在、京都大学原子炉実験所助教

**3K143009 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****[要旨]**

放射性の 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確立するため、廃棄物中のこれら放射性物質の挙動を明らかにして、その環境中への漏出を防止する現実的な方法を提案することを目的として、まず、廃棄物を埋立処分する場合などの目標とする溶出濃度をリスク評価によって設定し、現実的な放射性 Cs などの溶出抑制対策として、Cs の強い吸着能力を持つ土壌などを混合する方法の有効性や、ジオポリマーを用いる方法の有効性について検討した。その結果、以下の結論を得た。

目標とする放射性 Cs の溶出基準としては、埋立処分の判断に使用する溶出基準値である 150Bq/L という値が、発がんリスクという観点から見ても、妥当な値である。

Cs の溶出率に関して、安定核種を用いた高濃度での実験と、放射性核種を用いた低濃度実験の結果に大きな差は見られなかった。よって、安定核種を用いた実験によって、熱処理時の除染廃棄物中 Cs の挙動を調べることができる。また、土壌を多く含む除染廃棄物の Cs 汚染濃度が現実的なレベルでは、除染廃棄物からの Cs 溶出量は  $100/(1+0.05/[K^+])$  (%) で推定できる。ここで  $[K^+]$  は溶液中 K イオン濃度 (meq/mL) である。

溶融スラグへの Cs や Sr の封じ込めに関して、焼却・溶融処理においては、放射性 Sr は、焼却主灰、および溶融スラグに多く残留するため、これらの取り扱いに留意すべきであること、溶融技術を用いて溶融スラグ中に Cs を固定化するには、廃棄物や焼却灰から Cl を選択的に除去する、あるいは Cl 濃度が低い廃棄物に適用する必要があること、ジオポリマー法をセシウム含有飛灰に適用することで、セシウムの化学形態を難溶化させることで根本的に溶出率を低下させることができること、放射性セシウムおよびストロンチウムを含む焼却飛灰に対して、最適な条件下でジオポリマーを用いた「同時固化」を行うことで、低い溶出率および強度試験の基準を満たす固化体を作成できる可能性があることが明らかとなった。

## 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の処理・処分は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。今後、放射性物質で汚染された廃棄物の中間貯蔵、最終処分を実施する上で、様々な形態における廃棄物中の放射性物質の挙動を明らかにする必要がある。2011 年以降、様々な研究が行われているが、そのほとんどは前提条件をコントロールし難い現実の処理場でのデータか、放射性物質による汚染としては、非現実的な高濃度での実験データに基づいた研究である。また、今回の事故においてはあまり問題とならなかった放射性 Sr についても、もし再度同様な事故が発生した場合は、そのリスクが懸念されることから、同様に廃棄物中での挙動を明らかにしておく必要がある。しかし放射性 Sr の主たる核種である Sr-90 については、 $\gamma$  線を放出しないことから実測データを得ることが困難であるため、十分な知見が得られていないのが実状である。また、廃棄物の減容化のために焼却処分などの熱処理を行い、焼却灰や飛灰の中間貯蔵所や最終処分場での処分を考える場合、それらからの放射性 Cs などの溶出を抑制することが要求されるが、大量の廃棄物に対して、適用できる有効な方法が確立されていないのが現状である。一方、今後も増加することが予想される除染廃棄物には土壌が多く含まれ、一般廃棄物の熱処理とは異なった特性となることが推定されるが、このような土壌を多く含む廃棄物を熱処理した場合の Cs や Sr の挙動についても十分な知見が得られていない。また、最終的に焼却後の残渣に Cs や Sr が濃縮され、特に焼却飛灰からの放射性 Cs の溶出率が 64.1~89.1%と高く、セメント固化させると成形固化した状態では溶出率は 13.1%であったが、固化体を粉砕した状態で行う環告 13 号試験や有姿攪拌試験の溶出率は 66.4~88.1%となり無処理物と同様に溶出すると報告されている。したがってセメント固化に代替する最終処分場での安定化手法の開発が早急に求められている。

## 2. 研究目的

上記のような研究背景の下、今後、放射性物質で汚染された廃棄物の中間貯蔵、最終処分を実施する上で、放射性の 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確立するため、廃棄物中のこれら放射性物質の挙動を明らかにして、その環境中への漏出を防止する現実的な方法を提案することを目的としている。このため、本研究ではまず、廃棄物を埋立処分する場合などの目標とする溶出濃度をリスク評価によって設定し、実際に放射性の Cs および Sr を用いた実験により、これら核種の現実的な汚染濃度における廃棄物中での挙動を明らかにするとともに、安定 Cs や Sr を用いた実験が許容される濃度も明らかにすることを考えた。また、現実的な放射性 Cs などの溶出抑制対策として、Cs の強い吸着能力を持つ土壌などを混合する方法の有効性や、ジオポリマーを用いる方法の有効性についても検討することにした。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、福島第一原発事故のような巨大事故での放射性物質による汚染に対する対策にとって、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。

## 3. 研究方法

### (1) 溶出濃度基準を検討するための等価化学物質量の推定

廃棄物の中間貯蔵所での保管や最終処分場での処分を考えた場合、一般住民が長時間その廃棄物から外部被曝を受ける状況は考えにくい。このため問題となるのは、処分場から放射性物質が漏洩し、それが水源などを汚染して内部被曝につながり、発がんのリスクが発生する場合である。このため放射性 Cs の発がん性と化学物質の発がん性とを比較して、等価発がん性化学物質量を求める方法を提案する。さらに他

の化学物質の溶出基準などと比較することによって、放射性 Cs について採用すべき溶出基準についても検討する。

## （２）除染廃棄物中での放射性 Cs と Sr の挙動解析

除染廃棄物としての森林土壌を減容化するために熱処理した場合の、土壌からの Cs と Sr の溶出率を、高濃度の安定核種である Cs-133 と Sr-88 を用いて求めた場合（添加濃度で 500 $\mu$ g/kg）と、現実的な放射能汚染濃度である 125,000Bq/kg（Cs-134 の場合、2.6ng/kg）の Cs-134 と Sr-85 を用いて行った場合とで比較し、溶出率に関する濃度依存性の有無を検討するとともに、熱処理による溶出率の変化についても検討する。また、熱処理した土壌を野外に保管した場合や管理型処分場に埋め立てる場合などを想定し、熱処理した土壌に、ほぼ同量の水をかけて乾燥させるなどの湿乾サイクルを行う場合の溶出率への影響についても検討する。そして Cs や Sr の溶出率と、これら元素と競争吸着の関係にあると考えられる K や Ca の量との関係を数式で表すことにより、一般の管理型処分場で処分できる量を最大化する方法などについて検討する。さらに主たる成分が土壌である除染廃棄物を比較的低温で熱処理した場合に、ダイオキシンの発生が危惧されるかどうかを、森林土壌に塩ビフィルムを混合した模擬除染廃棄物の燃焼実験を行うことであきらかにする。最後に、実験により、より広い濃度領域での Cs および Sr の土壌への吸着および溶出を表す式を求め、Cs および Sr の土壌への吸着メカニズムをより明確して、除染廃棄物中での Cs および Sr の挙動予測を可能とする。

## （３）熱処理（溶融）時の Cs および Sr の挙動解析

本研究では放射性 Cs および放射性 Sr の熱処理プロセス（特に溶融）での挙動を明らかにするため、安定 Cs および安定 Sr を用いたラボスケールでの焼却・溶融試験を行う。さらに、安定核種を用いた実験での Cs および Sr の挙動は、放射性核種の廃棄物中濃度を考慮すると現実的な低濃度での挙動とは異なる可能性がある。したがって、放射性核種として Cs-134 および Sr-85 を用いた焼却・溶融実験も行い、安定核種を用いた実験の結果と比較する。そして核種の添加形態や添加剤、灰組成の違いによる核種のスラグ（焼却主灰）、飛灰への分配率の変化を調べる。また、核種の分配率や濃度といったバルクの分析に加え、X 線回折や熱重量測定・示差熱分析による核種の化学形態の分析や、熱力学平衡計算を用いた核種の化学形態の推定を行う。

## （４）Cs 含有廃棄物焼却飛灰を用いたジオポリマーの強度改善

これまでの研究で、都市ごみ焼却飛灰に他のフィラーを加えアルカリ活性剤を投入しジオポリマー化させることで都市ごみ焼却飛灰中 Cs を固定化出来ることがわかっているが、一軸圧縮強度試験において報告 14 号 1) の基準値である 0.98MPa 以上を達成しない条件が散見され改善の必要があった<sup>り</sup>。強度不足の主原因は作成過程での経験上、ジオポリマー養生時の発泡であると考えられるため、本研究では、ジオポリマーからの Cs の溶出率を上昇させることなく、安定的に強度の高いジオポリマーを合成することと、発生するガスとその影響の調査を目的とし、実験を行う。ジオポリマー作成条件においてはジオポリマーへの水の添加、アルカリ活性剤の混合手順、攪拌や静置などの混合方法を変化させて様々な条件下でジオポリマーを作成する。また本研究では、Si や Al などの一般的な指標での評価と、パイロフィライトの代替として廃棄物系のアルミノケイ酸塩材料を用いて資源の有効利用、コストの削減を目的として、焼成パイロフィライト使用ジオポリマー以外に、フィラーとして石炭灰と高炉スラグを使用する石炭灰使用ジオポリマーでもガス発生や強度、溶出率の調査を行う。完成したジオポリマーに対しては溶出試験、一軸圧縮強度試験、X 線 CT 分析、水銀圧入法による細孔分布測定、XAFS 測定、固体核磁気共鳴法分析を行う。溶出試験は主にジオポリマーの Cs 溶出率の確認を目的として行う。一軸圧縮強度試験は一軸圧縮強

度の規準を達成できる固化物の作成検討を目的としている。X線CT分析、水銀圧入法による細孔分布測定はNaOH水溶液添加時の発泡の影響解明を目的として行う。XAFS測定、固体核磁気共鳴法分析は主にジオポリマー化によるCsの不溶化機構の解明を目的として行う。

#### (5) ジオポリマーによるごみ焼却飛灰中ストロンチウムの不溶化処理

ジオポリマーにより安定化されたごみ焼却飛灰に対する溶出試験や一軸圧縮強度試験を行い、不溶化機構の解明としてX線吸収微細構造分析(XAFS)や粉末X線回折分析(XRD)を行う。都市ごみ焼却飛灰にフィラーとして焼成パイロフィライトを加えアルカリ活性剤を投入しジオポリマー化させることでごみ焼却飛灰中Srを固定化することを目的とし、実験を行う。まず安定Srを使用した実験として、フィラーとして焼成パイロフィライトのみを用いたSr標準試薬を加えたジオポリマー、Srを含有する実際のごみ焼却飛灰をフィラーとして用いたジオポリマー、ごみ焼却灰と焼成パイロフィライトを用いたフィラーに試薬として塩化ストロンチウム( $\text{SrCl}_2$ )を添加したジオポリマーの3種類を作成する。ジオポリマー作成条件においては飛灰と焼成パイロフィライトの割合や、アルカリ活性剤の濃度、養生温度を変化させて様々な条件下でジオポリマーを作成する。完成したジオポリマーに対しては溶出試験、一軸圧縮強度試験、XAFS測定、XRD測定を行う。溶出試験は主にCsをターゲットとしたジオポリマー作成条件下でのSr溶出率の観察を目的として行い、環告46号1)の方法に準拠し、検液をICP-MSで測定する。一軸圧縮強度試験は作成した5φ×10 cmジオポリマー供試体の最大一軸圧縮強度を測定することで環告14号2)で定められた基準値の0.98MPaを達成できる固化物を作成できるのか、また $\text{SrCl}_2$ 添加による強度への影響の検討を目的としている。XAFS、XRD測定は主にジオポリマー化によるSrの不溶化機構の解明を目的として行い、Sr-K吸収端におけるXANESやEXAFSスペクトルを解析すること、及び結晶性物質の同定を行うことでジオポリマー中Srの存在状態について調べる。

## 4. 結果及び考察

### (1) 溶出濃度基準を検討するための等価化学物質量の推定

#### 1) 等価化学物質量

放射性Csを含む除染廃棄物を埋立処分した場合、その処分場近辺に長期間に渡って人が住み続け、外部被曝を受け続けることは考えにくい。このため、埋立処分をした後で問題となるリスクは放射性Csが漏洩して水源等を汚染し、人々の内部被曝に繋がる場合であると考えられる。漏洩から水源などへの放射性Csの移動シナリオとしては想定内、想定外の様々なパターンが考えられるため、ここでは、漏洩からの移動については議論せず、微量の放射性Csの摂取における主たる健康影響となると考えられる発がん性を基準として、放射性Csと等価な化学物質量を説明する。

放射性Csと発がん性という点で等価な化学物質量を以下の仮定の下で求める。

- 1) 放射性Csが毎日一定量、飲料水などに溶けて、人が生涯(80年間)にわたって放射性物質を摂取し続ける場合を仮定する。
- 2) 発がん性はICRPが提唱する預託線量等量、および線量と発がん性に関する直線モデルで評価できるとする。
- 3) 化学物質の発がん性はUS EPAなどが提唱するスロープファクター [ $(\text{mg/kg/day})^{-1}$ ]で評価できるとする。また、化学物質についても放射性物質と同様に飲料水などに溶けて、人が生涯(80年間)にわたって摂取し続ける場合を仮定する。

4) 放射性 Cs と化学物質による発がん性を比較する場合は、放射性壊変による放射性物質の減衰や化学物質の環境中での分解を考慮しない。

つまり、毎日、放射性 Cs を  $X_r$  [Bq]、化学物質を  $X_c$  [mg]、摂取し続けるとすると、放射性物質の場合、預託実効線量係数を  $Ed$  [Sv/Bq]として 80 年間で総被ばく量は、

$$365 \times 80 \times Ed \times X_r \text{ [Sv]}$$

となる。今、内部被曝による 1Sv 当たりの生涯過剰発がん確率を次項に示すように 0.2 [-/Sv]とすると、生涯過剰発がん率は

$$0.2 \times 365 \times 80 \times Ed \times X_r \text{ [-]}$$

となる。一方、化学物質の場合は、経口摂取による生涯過剰発がん確率に基づくスロープファクターを  $S$  [(mg/kg/day)<sup>-1</sup>]、体重を  $W$  [kg]として、

$$S \times X_c / W \text{ [-]}$$

が生涯過剰発がん確率となる。よって、放射性物質と化学物質の生涯過剰発がん確率が同じ場合は、次の関係がある。

$$0.2 \times 365 \times 80 \times Ed \times X_r = S \times X_c / W$$

これを整理すると、

$$X_c = 0.2 \times 365 \times 80 \times Ed \times W \times X_r / S$$

今、体重  $W=50$  [kg]とし、預託実効線量係数として Cs-137 の大人の経口摂取での最も大きな値を用いると  $Ed = 1.3 \times 10^{-5}$  [mSv/Bq] =  $1.3 \times 10^{-8}$  [Sv/Bq]なので、

$$X_c = 0.2 \times 365 \times 80 \times 1.3 \times 10^{-8} \times 50 \times X_r / S = 0.0038 \times X_r / S$$

$S$  (スロープファクター) の値として、例えば、US EPA Integrated Risk Information System で公表されている値であるトリクロロエチレン:  $4.6 \times 10^{-2}$  (mg/kg/day)<sup>-1</sup>、DDT:  $0.34$  (mg/kg/day)<sup>-1</sup> の 2 つについて、等価発がん性化学物質量を計算してみると、1Bq はトリクロロエチレンで  $0.083 \text{ mg} = 83 \mu\text{g}$ 、DDT で  $0.011 \text{ mg} = 11 \mu\text{g}$  に相当することになる。つまり、1 万 Bq =  $10^4 \text{ Bq}$  はトリクロロエチレンで  $830 \text{ mg}$ 、DDT で  $110 \text{ mg}$  に、1 億 Bq =  $10^8 \text{ Bq}$  はトリクロロエチレンで  $8.3 \text{ kg}$ 、DDT で  $1.1 \text{ kg}$  に相当することになる。このような考えに基づくと、例えば 10 万 Bq/kg の Cs-137 を含む指定廃棄物を 100ton 埋め立てた場合、その総量は、 $10^5 \times 100 \times 10^3 = 10^{10} \text{ Bq}$  なので、トリクロロエチレンなら、 $830 \text{ kg}$ 、DDT なら  $110 \text{ kg}$  を埋め立てることに相当する。

あるいは発がん物質という点から、1kg 当たりの発がん確率がトリクロロエチレン並みなのは (1kg 当たりの発がん確率がトリクロロエチレン 1kg とほぼ等しいのは)、

$$1 / (83 \times 10^{-9}) = 1.2 \times 10^7 \text{ Bq/kg} = 1200 \text{ 万 Bq/kg}$$

DDT 並みなのは、

$$9.1 \times 10^7 \text{ Bq/kg} = 9100 \text{ 万 Bq/kg}$$

の廃棄物、という表現もできる。

同様に Cs-134 の預託実効線量係数は  $1.9 \times 10^{-8}$  [Sv/Bq]なので、Cs-134 の等価発がん性化学物質量は Cs-137 の場合の化学物質量を  $1.9 \times 10^{-8} / (1.3 \times 10^{-8}) = 1.5$  倍すればよいので、Cs-134 の 1 万 Bq はトリクロロエチレンで  $1.2 \text{ g}$ 、DDT で  $170 \text{ mg}$  程度となる。ただし、Cs-134 の場合は半減期が 2.1 年であることから、人の生涯摂取において放射性壊変による減衰を無視するという仮定は、あまりにも過大評価であると考えられる。

2) 低線量長期被曝による発がん率

上記のように、化学物質のスロープファクターに相当するパラメーターとして、低線量長期被曝量と発がん率との関係が必要になる。これについては、明確な関係が得られているわけではないが、100～200mSvの被曝者集団では、非被曝者集団に比べて、がん発生リスクは1.08倍、1000～2000mSvの被曝者集団では1.8倍であったという報告があることから<sup>2)</sup>、ここでは100mSv当たり生涯発がん確率が0.08倍増加すると仮定する。ただし、被曝者集団のデータは比較的高線量・高線量率での被曝データに基づいていると考えられるため、DDREF（線量・線量率効果係数）として2を採用し<sup>3)</sup>、低線量長期被曝の場合、生涯発がん確率は100mSv当たり0.04倍増加すると仮定する。日本人の生涯累積がん罹患率が40～50%程度<sup>4)</sup>であることから、生涯発がん確率を0.5と仮定すると、100mSv当たり $0.5 \times 0.04 = 0.02$ 、よってここでは1Sv当たり0.2の生涯過剰発がん確率を仮定する。

### 3) 目標とする放射性Csの溶出基準の提案

(1)の1)で述べた等価発がん性化学物質量の概念に基づいて、埋立対象物質を管理型処分場で処分する場合の目標となる溶出量について検討する。トリクロロエチレンには土壤環境基準としての溶出基準があり、トリクロロエチレンの場合は重量体積比10%で4時間攪拌溶出したときの検液1Lにつき0.03mg以下となっている。トリクロロエチレン0.03mgはCs-137では0.36Bq、Cs-134では0.24Bqに相当するので、例えば土壌100gから水1Lに0.36Bq溶け出すのが、等価なCs-137の溶出基準となる。また、廃棄物処理法によるトリクロロエチレンの埋立処分判定基準は0.3mg/Lであり、これはCs-137では3.6Bq/L、Cs-134では2.4Bq/Lとなる。しかし、これらは飲料水中放射性物質の基準値10Bq/Lに比べても若干厳しい値となっている。この基準値の厳しさを差は、化学物質の基準値としては、他の多数の化学物質からの影響の累積も考えられるため、個々の物質の基準値は厳しくしているが、放射能の基準値は、Cs-137以外からの被曝も含んだ放射能全体としての基準値であるという考え方の違い<sup>5)</sup>や、公衆に対する年死亡確率（生涯発がん確率ではない）が約 $10^{-5}$ になる1mSvを年線量限度として設定する<sup>6)</sup>という考え方の違いによるものと考えられる。よって、必ずしも放射性物質と化学物質の許容リスクが等しくある必要はない、と考えるなら、ここで算出された溶出基準濃度をそのまま適用する必要はない。

放射能と同様に、自然起源の曝露が避けがたい発がん物質としてヒ素を考えると、ヒ素のスロープファクターは、 $1.5 \times 10^0 (\text{mg/kg/day})^{-1}$ 。よって、ヒ素の等価化学物質量は $X_c = 0.0038 \times X_r / S$ より、0.0025 mg/Bqとなる。ヒ素の飲料水基準は、ヒ素およびその化合物として、0.01mg/Lとなっているから、等価なCs-137濃度は、4.0Bq/Lとなる。一方、廃棄物処理法におけるヒ素およびその化合物の埋立判定基準は0.3mg/Lであるので、これに対応するCs-137濃度は、120Bq/Lとなる。これらの値や、実際は指定廃棄物にはCs-134による放射能もあること、また、埋め立てた放射能の減衰を考慮していないことなどを考えると、8,000Bq/kg超100,000Bq/kg以下の指定廃棄物で、セメント固型化をせずに埋立処分することができる溶出基準値である150Bq/Lという値<sup>7)</sup>は、発がんリスクという観点から見ても、埋立判定基準として妥当な値であると考えられる。

### (2) 除染廃棄物中での放射性CsとSrの挙動解析

#### 1) 焼却灰および飛灰への土壌の混合による放射性核種溶出抑制の可能性について

前節で、ヒ素の埋立基準と同程度の発がんリスクを持つ、放射性Csの溶出基準として、150Bq/L程度が妥当と考えられることを示した。今、最大濃度で10万Bq/kgの放射性Cs濃度を持つ廃棄物などを埋立処分することを考えた場合、溶出基準は重量固液比1:10で溶出試験を実施することから、放射性Csの溶出率を1.5%以下にまで抑制することができれば、他の化学物質が持つリスクと比較して、特に問題となる

レベルではないと考えられる。よって、本研究では溶出率に少し余裕をみて、1.0%を暫定的な放射性 Cs の溶出抑制目標として設定することとした。

本研究では模擬除染廃棄物として、岩手大学演習林の落ち葉層の下の有機物を多く含む層（A 層）の土壌を用いることにした。使用した森林土壌の特性を示す基本的パラメーターとして、800℃、1 時間での強熱減量を求めると、28.0%であった。また、金属ふるいを用いて土壌を粒径が 2mm 以下のものと 500μm 以下のものにわけ、蛍光 X 線分析装置(SHIMADZU XRF-1800)を用いて蛍光 X 線元素分析を行なった結果を表 1 に示す。表 1 ではこの森林土壌を 500℃および 800℃で加熱処理した場合の構成元素も示している。

表 1 森林土壌の構成元素

| 粒径 | 2mm以下   |        |        | 500μm以下 |        |        |
|----|---------|--------|--------|---------|--------|--------|
| 条件 | No-Heat | 500℃   | 800℃   | No-Heat | 500℃   | 800℃   |
| O  | 47.37%  | 52.23% | 52.01% | 47.32%  | 52.37% | 51.95% |
| C  | 27.54%  | 6.28%  | 3.68%  | 28.16%  | 6.07%  | 3.84%  |
| Si | 12.22%  | 21.43% | 23.33% | 12.22%  | 21.33% | 23.11% |
| Al | 5.62%   | 9.68%  | 9.79%  | 5.59%   | 9.92%  | 10.03% |
| Fe | 2.45%   | 4.48%  | 4.76%  | 2.48%   | 4.52%  | 4.81%  |
| Ca | 1.33%   | 2.40%  | 2.61%  | 1.31%   | 2.35%  | 2.48%  |
| N  | 1.11%   | N.D.   | N.D.   | 0.96%   | N.D.   | N.D.   |
| Mg | 0.58%   | 0.96%  | 1.05%  | 0.54%   | 0.93%  | 1.00%  |
| Na | 0.46%   | 0.84%  | 1.12%  | 0.45%   | 0.77%  | 1.03%  |
| K  | 0.28%   | 0.50%  | 0.55%  | 0.28%   | 0.51%  | 0.55%  |
| Ti | 0.24%   | 0.44%  | 0.47%  | 0.25%   | 0.44%  | 0.47%  |
| P  | 0.17%   | 0.30%  | 0.30%  | 0.18%   | 0.32%  | 0.32%  |
| S  | 0.14%   | 0.25%  | 0.16%  | 0.15%   | 0.27%  | 0.18%  |
| Mn | 0.07%   | 0.13%  | 0.13%  | 0.07%   | 0.13%  | 0.14%  |

土壌からの Cs と Sr の溶出率を、高濃度の安定核種である Cs-133 と Sr-88 を用いて求めた場合（添加濃度で 500μg/kg）と、現実的な放射能汚染濃度である 125,000Bq/kg（Cs-134 の場合、2.6ng/kg）の Cs-134 と Sr-85 を用いて行った場合とで比較し、溶出率に関する濃度依存性の有無を検討するとともに、熱処理による溶出率の変化についても検討した結果を図 1 と図 2 に示す。安定核種である Sr-88 を用いた場合、土壌中に存在するバックグラウンドとしての Sr-88 の濃度が高すぎて溶出率が 100%を大きく超える結果となったため、ここではその実験結果は示していないが、熱処理による溶出率の増加傾向としては、ほぼ図 2 と同じ結果が得られている。これらの結果から、微量な放射性 Cs や Sr を用いても、安定核種の Cs や Sr を用いても、溶出特性の実験結果に大きな差はないことが分かったので、まずは安定核種の Cs や Sr を用いて実験することとした。

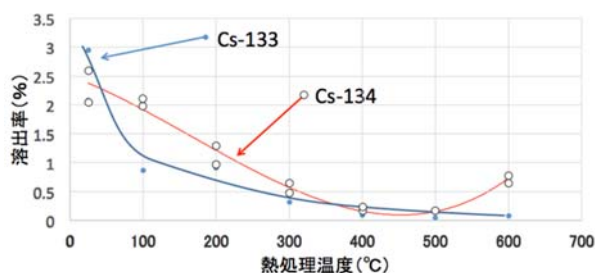


図 1 Cs-133 と Cs-134 での熱処理温度と溶出率

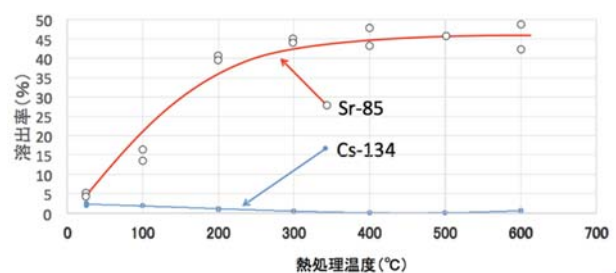


図 2 Cs-134 と Sr-85 での熱処理温度と溶出

図1の結果から放射性Csを強く吸着する土壌を混合することによって、焼却灰および飛灰からの放射性Cs溶出を抑制できるかどうかを検討することとした。ここでは放射能汚染された模擬一般廃棄物として、ある自治体から譲り受けた廃棄物固形燃料（RDF）を粉砕したもの300gに安定Cs 10mgを均等に添加したものをを用いた。これに風乾した森林土壌を様々な重量比で混合し、それらを500℃で熱処理したときの重量固液比1:10での水への溶出率を求めた。また、模擬放射能汚染飛灰としては藤森の研究<sup>8)</sup>などを参考に、表2と表3に示す2種類の混合物を試薬から作成し、これらをそれぞれ模擬飛灰AとBとし、これらそれぞれ5gに安定Cs 5μgを均等に添加したものを、模擬放射能汚染飛灰として用いた。この模擬飛灰と森林土壌を様々な重量比で混合した場合、および、森林土壌を500℃で熱処理したものを様々な重量比で混合した場合の、重量固液比1:10での水へのCsの溶出率を測定した。

表2 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    |

表3 模擬飛灰Bの組成

| 成分          | 含有率(%) |
|-------------|--------|
| 活性炭         | 3.0    |
| 塩化カリウム      | 4.0    |
| 塩化ナトリウム     | 4.0    |
| 塩化カルシウム二水和物 | 2.0    |
| 二酸化ケイ素      | 29.0   |
| 酸化アルミニウム    | 29.0   |
| 炭酸カルシウム     | 29.0   |

また、上記のように溶出率を測定する際、試験試料を一度、同質量程度の水で濡らし、それを風乾させるという操作（以下、湿乾サイクルと呼ぶ）を施すことによる効果についても比較検討した。

図3にRDFと土壌を混合した場合のCs溶出率の変化を示す。図1に示したように土壌のみの場合は1%以下の溶出率であったが、RDFとの混合物においては、期待したほどの溶出率の低下は見られなかった。土壌と混合しない場合のRDFからの溶出率が20～45%程度であったが、これを1%程度まで下げるためには、質量比でRDFの2倍程度の土壌を混合する必要がある。図4、5は模擬飛灰AとBに、土壌を混合した場合のCsの溶出率である。土壌との混合による、溶出抑制効果は見られたが、RDFの場合同様、数%程度の溶出率まで落とすためには飛灰の10倍近い量の土壌を混合する必要がある、単純に混合するだけでは、あまり有効な溶出抑制効果とは言えなかった。

また、湿乾サイクルについては、図3に示すように、湿乾操作を行った方が若干の溶出率抑制効果を示していた。

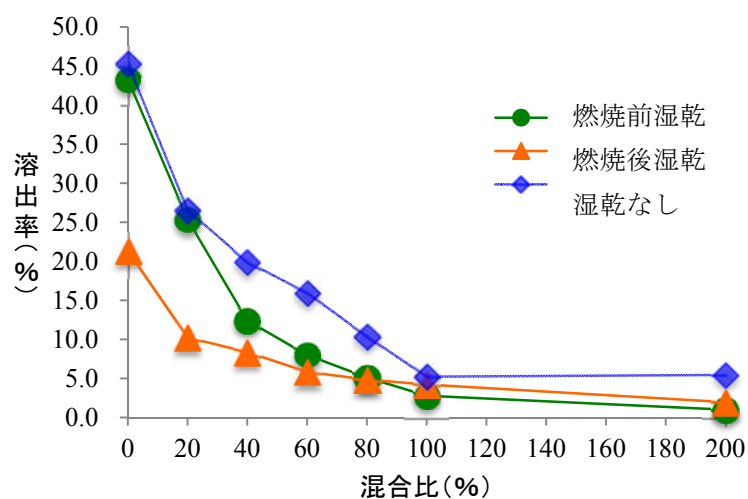


図3 焼却灰と土壌の混合による溶出率変化

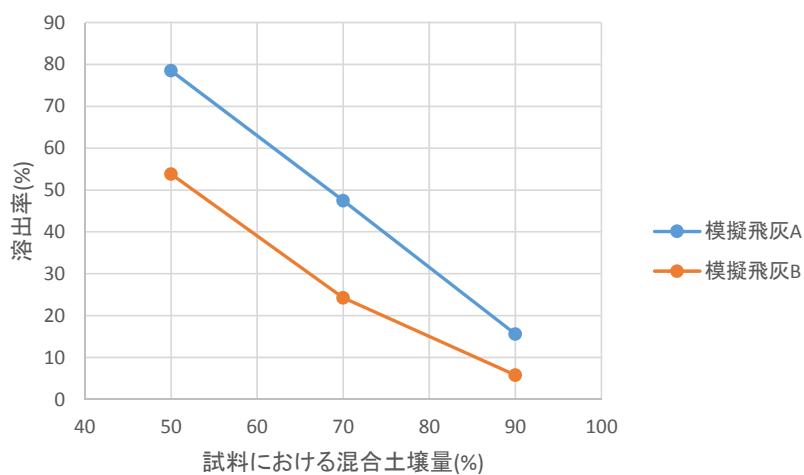


図4 飛灰と土壌の混合割合と溶出率の関係

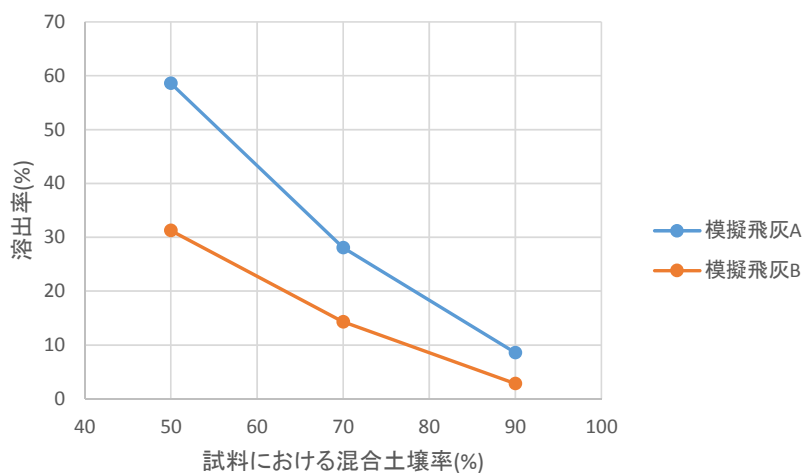


図5 飛灰と熱処理後土壌の混合割合と溶出率の関係

これらの結果より、Cs、そして Sr の溶出について、以下のモデルが考えられる。まず、土壌への Cs の吸着座には主として図 6 に示す 3 つのタイプがあることが知られている<sup>9)</sup>。

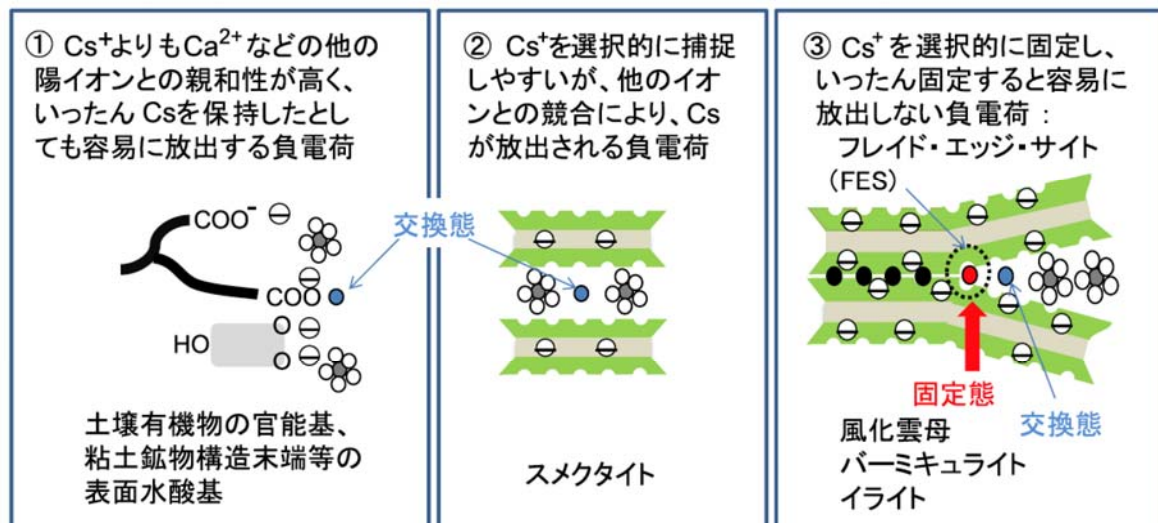


図 6 土壌中、3 つの Cs 吸着座<sup>9)</sup>

ここで、左端の吸着座は土壌有機物の持つカルボキシル基や水酸基、そして永久荷電と呼ばれる粘土鉱物内での電荷の不均衡に起因する負荷電によるものである。この吸着座は静電力による吸着によるものであり、一般的には荷電量の大きい陽イオン ( $\text{Sr}^{2+}$ や $\text{Ca}^{2+}$ など)の方が吸着力、つまり選択性が強い。真ん中のものは、粘土鉱物の結晶構造によるものであり、結晶構造が持つ層構造の間に陽イオンが入り込む必要があることから、荷電量が多く、イオン半径の大きな $\text{Sr}^{2+}$ や $\text{Ca}^{2+}$ などよりも、一価の陽イオンである $\text{K}^+$ や $\text{Cs}^+$ の方が吸着されやすいと考えられる。最後のものはフレイド・エッジ・サイトと呼ばれる $\text{Cs}^+$ に対して高い選択性を示す吸着座である。この高い選択性は、 $\text{Cs}^+$ が水分子を回りに引き寄せる力が弱く、溶液中でのイオン半径が陽イオンの中では最小であることに起因していると考えられている。最初の吸着座を有機質型吸着座 (以下、So 座)、次の吸着座を構造型吸着座 (以下 Ss 座)、最後のものをフレイド・エッジ型吸着座 (以下 Sf 座) と呼ぶことにすると、一般に Sf 座の容量は So 座や Ss 座に比べ小さく、陽イオンの交換基の容量を示す陽イオン交換容量 (CEC) を測定した場合に求められる値は、ほぼ So 座と Ss 座の吸着容量に等しいと考えられる。 $\text{Cs}^+$ や $\text{Sr}^{2+}$ の吸着を考える場合、土壌においては存在する陽イオン量が陽イオン交換容量に比べれば十分小さいので、共存イオンが $\text{Cs}^+$ や $\text{Sr}^{2+}$ の吸着量にあまり影響せず、土壌からのこれら陽イオンの溶出量はそれぞれのイオン単独での分配係数に支配されると考えられる。しかし、土壌と例えば模擬飛灰を混合した場合は、存在する陽イオン量が土壌の陽イオン交換容量を超える場合さえあり、 $\text{Cs}^+$ や $\text{Sr}^{2+}$ の溶出においては、存在する他のイオンとの競争吸着を考える必要がある。この競争吸着現象を比較的単純な Langmuir 式で表すと次のようになる<sup>10)</sup>。

例えば、 $\text{Cs}^+$ とフレイド・エッジ・サイトへの吸着において、競争関係にあると考えられる $\text{K}^+$ イオンの存在を考慮すると、

$$[\text{Cs-S}] = [\text{Cs-S}^0] + [\text{Cs-S}^s] + [\text{Cs-S}^f] \quad (1)$$

$$[\text{Cs-S}^0] = [\text{S}^0_{\text{max}}] b_{\text{Cs-So}} [\text{Cs}^+] / (1 + b_{\text{Cs-So}} [\text{Cs}^+] + b_{\text{K-So}} [\text{K}^+]) \quad (2)$$

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

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

ここで、 $[Cs^+]$  と  $[K^+]$  は、 $Cs^+$  と  $K^+$  の溶液中濃度 (meq/mL)、 $[Cs-S]$  は固相への  $Cs$  の吸着量、 $[Cs-S^o]$ ,  $[Cs-S^s]$ ,  $[Cs-S^f]$  はそれぞれ  $So$  型、 $Ss$  型、 $Sf$  型の吸着座への  $Cs$  の吸着量、また、 $[S^o_{max}]$ ,  $[S^s_{max}]$ ,  $[S^f_{max}]$  は各吸着座への一価陽イオンの最大吸着量であり、これら吸着量の単位は (meq/g) である。 $b_{Cs-So}$ ,  $b_{Cs-Ss}$ ,  $b_{Cs-Sf}$  はそれぞれ  $Cs$  の  $So$  座、 $Ss$  座、 $Sf$  座への吸着における平衡定数、 $b_{K-So}$ ,  $b_{K-Ss}$ ,  $b_{K-Sf}$  は同様に  $K$  の  $So$  座、 $Ss$  座、 $Sf$  座への吸着における平衡定数で、単位は (mL/meq) である。 $[Cs^+]$  や  $[K^+]$  が希薄溶液である場合は、 $[S^o_{max}]b_{Cs-So}$ ,  $[S^s_{max}]b_{Cs-Ss}$ ,  $[S^f_{max}]b_{Cs-Sf}$  はそれぞれ  $So$  座、 $Ss$  座、 $Sf$  座への Henry 型吸着における分配係数 (単位は mL/g) を表すことになる。 $K^+$  の吸着についても同様に以下の関係式を仮定する。ここで各記号の意味は  $Cs$  と  $K$  を入れ替えただけで (1)~(4) 式と同じである。

$$[K-S] = [K-S^o] + [K-S^s] + [K-S^f] \quad (5)$$

$$[K-S^o] = [S^o_{max}]b_{K-So}[K^+]/(1 + b_{Cs-So}[Cs^+] + b_{K-So}[K^+]) \quad (6)$$

$$[K-S^s] = [S^s_{max}]b_{K-Ss}[K^+]/(1 + b_{Cs-Ss}[Cs^+] + b_{K-Ss}[K^+]) \quad (7)$$

$$[K-S^f] = [S^f_{max}]b_{K-Sf}[K^+]/(1 + b_{Cs-Sf}[Cs^+] + b_{K-Sf}[K^+]) \quad (8)$$

本研究で問題としている重量固液比 1:10 での  $Cs$  と  $K$  の溶出率  $E_{Cs}$  と  $E_K$  (%) は次式で表すことができる。

$$E_{Cs} = 1000[C_S^+]/(10[C_S^+] + [Cs-S]) \quad (9)$$

$$E_K = 1000[K^+]/(10[K^+] + [K-S]) \quad (10)$$

ここで一般の土壌のみの場合、および土壌と模擬飛灰とを混合した場合について、おおよその溶出率を推定してみる。各、CEC の値を示すと考えられる  $[S^o_{max}] + [S^s_{max}]$  として、使用した土壌の村本らの方法<sup>11)</sup>によるいくつかの CEC 実測値の代表的値である 0.05 (meq/g) を、 $[S^f_{max}]$  としては、山口<sup>9)</sup>に記載された方法での代表的実測値である 0.0002 (meq/g) を仮定する。

まず、一般の土壌のみの場合は、 $[Cs^+]$  や  $[K^+]$  があまり大きくなく、 $Cs$  の吸着においても Henry 型の吸着式で表現できる領域にあると考えると、(1)~(8) 式は次式となる。

$$[Cs-S] = [Cs-S^o] + [Cs-S^s] + [Cs-S^f] \quad (11)$$

$$[Cs-S^o] = [S^o_{max}]b_{Cs-So}[Cs^+] \quad (12)$$

$$[Cs-S^s] = [S^s_{max}]b_{Cs-Ss}[Cs^+] \quad (13)$$

$$[Cs-S^f] = [S^f_{max}]b_{Cs-Sf}[Cs^+] \quad (14)$$

$$[K-S] = [K-S^o] + [K-S^s] + [K-S^f] \quad (15)$$

$$[K-S^o] = [S^o_{max}]b_{K-So}[K^+] \quad (16)$$

$$[K-S^s] = [S^s_{max}]b_{K-Ss}[K^+] \quad (17)$$

$$[K-S^f] = [S^f_{max}]b_{K-Sf}[K^+] \quad (18)$$

よって、

$$\begin{aligned} E_{Cs} &= 1000[C_S^+]/(10[C_S^+] + [S^o_{max}]b_{Cs-So}[Cs^+] + [S^s_{max}]b_{Cs-Ss}[Cs^+] + [S^f_{max}]b_{Cs-Sf}[Cs^+]) \\ &= 1000/(10 + [S^o_{max}]b_{Cs-So} + [S^s_{max}]b_{Cs-Ss} + [S^f_{max}]b_{Cs-Sf}) \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} E_K &= 1000[K^+]/(10[K^+] + [S^o_{max}]b_{K-So}[K^+] + [S^s_{max}]b_{K-Ss}[K^+] + [S^f_{max}]b_{K-Sf}[K^+]) \\ &= 1000/(10 + [S^o_{max}]b_{K-So} + [S^s_{max}]b_{K-Ss} + [S^f_{max}]b_{K-Sf}) \end{aligned} \quad (20)$$

(19)式において、Csの吸着はSf座への吸着が支配的だと考えると、図1においてCsの溶出率の最小値が0.1%近くまで下がっていることから、 $[S^f_{\max}]b_{Cs-Sf}$ の値は10000程度の値になると考えられる。(19)式からは、土壌を燃焼することによって、So座が消滅すると、溶出率は若干、増加することになるが、現実には、Csの吸着は完全な平衡状態には達しておらず、各吸着座近傍でのCs<sup>+</sup>の濃度に差があるのではないかと考えている。これは図3に示すように湿乾サイクルを繰り返すことによって、溶出率が減少していく現象が観察されることから、Sf座へCs<sup>+</sup>イオンが到達するには時間を要し、このためSf座近傍のCs<sup>+</sup>濃度は、他の吸着座近傍の濃度よりも低い傾向があり、湿乾サイクルを繰り返すことによって、徐々に他の吸着座からSf座へとCs<sup>+</sup>が移動していく現象を反映していると考えたと説明がつく。つまり、湿乾サイクルは、比較的選択性の低い吸着座に吸着していたCsなどが、より選択性の高い吸着座へと移動する機会を与える操作になっているのではないかと考えられる。

一方、模擬飛灰と土壌を混合した場合は、飛灰Aの場合、飛灰1gには1.3mmolのKが存在しており、土壌と飛灰Aを1:1で混合した場合の溶出溶液中には、土壌のCECの値である0.05 (meq/g)の30倍近いK<sup>+</sup>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。この場合、(1)から(8)式は次のようになる。

$$[Cs-S] = [Cs-S^o] + [Cs-S^s] + [Cs-S^f] \quad (21)$$

$$[Cs-S^o] = [S^o_{\max}]b_{Cs-So}[Cs^+]/(b_{K-So}[K^+]) \quad (22)$$

$$[Cs-S^s] = [S^s_{\max}]b_{Cs-Ss}[Cs^+]/(b_{K-Ss}[K^+]) \quad (23)$$

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

$$[K-S] = [K-S^o] + [K-S^s] + [K-S^f] \quad (25)$$

$$[K-S^o] = [S^o_{\max}] \quad (26)$$

$$[K-S^s] = [S^s_{\max}] \quad (27)$$

$$[K-S^f] = [S^f_{\max}] \quad (28)$$

よって、

$$E_{Cs} = 1000 / (10 + [S^o_{\max}]b_{Cs-So}/(b_{K-So}[K^+]) + [S^s_{\max}]b_{Cs-Ss}/(b_{K-Ss}[K^+]) + [S^f_{\max}]b_{Cs-Sf}/(b_{K-Sf}[K^+])) \quad (29)$$

ここで、 $Cs[S^f_{\max}]b_{Cs-Sf}$ に比べ、 $[S^o_{\max}]b_{Cs-So}$ や $[S^s_{\max}]b_{Cs-Ss}$ は小さく、また $[K^+]$ については他の吸着座に比べSf座に対する選択性は大きくないと考えると、(29)式は次式で近似できる。

$$E_{Cs} = 1000 / (10 + [S^f_{\max}]b_{Cs-Sf}/(b_{K-Sf}[K^+])) \quad (30)$$

すでに $[S^f_{\max}]b_{Cs-Sf}$ の値は(19)式において10000程度と推定していたので、

$$E_{Cs} = 1000 / (10 + 10000/(b_{K-Sf}[K^+])) \quad (31)$$

となる。

また、(25)式～(28)式から

$$[K-S] = [S^o_{\max}] + [S^s_{\max}] + [S^f_{\max}] \doteq CEC \quad (32)$$

となる。

よって、CECの値よりも存在するKの量のはるかに大きい場合、 $[K^+]$ の濃度は、ほぼ模擬飛灰中に存在しているKの量で決まることになる。土壌と模擬飛灰Aを1:1で混合した場合は、土壌1gのCECは実測した結果、0.05 (meq/g)程度、模擬飛灰A 1g中のKの量は1.3 (mmol/g)であったことから、 $[K^+]$ の値は土壌に吸着するKの量を無視しても推定可能である。この場合、重量固液比1:10での溶出試験における $[K^+]$ の濃度は0.067 (meq/mL)程度となる。このときのCsの溶出率が燃焼した土壌を用いた場合では57%程度であったことから、 $b_{K-Sf}$ の値は20000 (mL/meq)程度と推定される。このとき(31)式は

$$E_{Cs}=100/(1+0.05/[K^+]) \quad (\%) \quad (33)$$

となる。土壌と模擬飛灰の混合物中の K の量が、その混合物の持つ CEC の量より十分大きい場合は、 $[K^+]$  の値は土壌と模擬飛灰の混合物中の K の量、つまり混合物 1g に含まれる K の量から土壌の  $CEC \times$  混合物 1g に含まれる土壌量を引いた値を水 10mL に溶かした場合の濃度で推定できる。 $[S^f_{max}]b_{Cs-Sf}$  の推定値が熱処理した土壌から推定した値であったことから、500℃で熱処理した土壌と模擬飛灰 A と B とのいくつかの混合率での溶出率を上記の方法で推定した結果を実測値とともに表 4 に示す。

表 4 競争吸着理論に基づく Cs の推定溶出量と実測溶出量の比較

|       | 飛灰：土壌 | 推定 Cs 溶出率(%) |       | 実測 Cs 溶出率(%) |       |
|-------|-------|--------------|-------|--------------|-------|
|       |       | 飛灰 A         | 飛灰 B  | 飛灰 A         | 飛灰 B  |
| ケース 1 | 5 : 5 | 56.38        | 32.75 | 57.3         | 30.12 |
| ケース 2 | 3 : 7 | 42.38        | 20.14 | 30.64        | 12.86 |
| ケース 3 | 1 : 9 | 4.24         | 1.71  | 6.89         | 2.87  |

ここでの推定法では  $K^+$  と  $Cs^+$  の競争吸着のみを考慮し、他のイオンの存在を無視しているが、実際の溶出率を 10%程度以内の誤差で推定できている。このように、Cs の溶出率は K の存在量でおおよそ推定できることがわかる。また、今回用いた土壌との混合によって、Cs の溶出率を 1%以下に抑制するためには、 $[K^+]$  を  $0.5 \times 10^{-3}$  (meq/mL) 程度に抑える必要があることが、つまり K の含有量を  $0.5 \times 10^{-2}$  mmol/g 程度に抑える必要があることがわかる。この値は CEC の値より小さいことから実際には  $[K^+]$  の値は含有量から推定される値よりも小さく、K の含有量をもっと大きくても溶出率を 1%以下に抑制できると考えられるが、いずれにしても飛灰や焼却灰と土壌を単純に混合するだけでは、溶出量抑制の効果は小さく、Cs の溶出量を抑制するためには、飛灰や焼却灰の洗浄などによって、飛灰中や焼却灰中 K の含有量を減らす必要があることがわかる。

なお、本研究での検討によって、Cs の溶出時の挙動は Sf 座の容量を超えるかどうかで大きく変化することが予想される。今回用いた土壌の Sf 座容量は実測した結果、0.0002 (meq/g)程度であったので、土壌に安定 Cs を添加する実験においては、土壌 1g に対して添加する Cs 量は 27 $\mu$ g より十分小さいことが必要である。本研究で安定 Cs と放射性 Cs の挙動を比較した実験では、安定 Cs の土壌 1g への添加量は 0.5 $\mu$ g であったので、この条件を満たしていたことから、放射性 Cs を用いた低濃度での実験結果とほぼ同じ結果が得られたと考えられる。

また、 $Sr^{2+}$  の吸着においても、同様に Langmuir 型の吸着を仮定すると、その溶出率の推定においては他のイオンとの競争吸着を考慮する必要があると考えられるが、Sr の場合には Cs における Sf 座のような他のイオンに比べて高選択性を持つ吸着座が存在しないと考えられ、図 2 においては単純に熱処理によって So 座が消滅することによって、熱処理とともに溶出量が増加していると考えられる。よって、Sr の溶出を抑制するためには、Sr を強く吸着する物質との混合などが有効と考えられるが、そのような実用的物質が存在するかどうかについては今後の課題である。また、Sr の溶出挙動を確認するための実験において、低濃度の放射性 Sr を用いた場合と高濃度の安定 Sr を用いた場合の溶出挙動については、So 座や Ss 座の容量に比べて十分に小さい量であれば、その挙動には大きな差はないのではないかと考えられる。よっ

て、0.05 (meq/g)、つまり土壌 1g に対して 2.2mg よりも Sr の添加量が十分に小さければ、土壌中の Sr の溶出挙動は放射性 Sr を用いた低濃度での実験結果と大きな差は出ないことが予想される。

## 2) 低温燃焼時におけるダイオキシン類発生の可能性について

図 1 に示すように、土壌を多く含む除染廃棄物については、400～600℃で低温燃焼することにより、減容化と放射性セシウムの環境中への溶出を低減できる可能性が高いことがわかる。しかし、除染廃棄物を約 500℃で低温燃焼する場合、中間貯蔵や最終処分を考えた場合、焼却残渣がダイオキシン類の含有基準を超えないかどうかを考慮する必要がある。本研究では焼却温度によって、除染廃棄物の燃焼におけるダイオキシン類発生リスクがどのように変化するかを検討した。実験では模擬除染廃棄物として、岩手大学演習林の杉樹林下の土壌 A 層から得た有機質を多く含む黒墨土 5g と農業用塩化ビニールフィルムを粉碎したものを様々な割合でよく混合し、これを耐熱皿に入れてチューブ炉 (光洋サーモシステム株式会社、KTF045N1) に入れ、空気を流量 50 ml/min で流しながら、それぞれの焼却温度を 30 分維持した。チューブ温度が下がってから焼却残渣を取り出し、焼却残渣中のダイオキシン類濃度を CALUX 分析法により測定した。

表 5 に森林土壌と農業用塩ビシートを混合し、燃焼した場合の残渣中ダイオキシン類濃度の例をいくつかの条件について示す。

表 5 いくつかの燃焼温度、塩ビシート混合率  
における、残渣中ダイオキシン類濃度

|           | ng-TEQ/g |
|-----------|----------|
| 350℃ 2%   | 0.021    |
| 350℃ 10%  | 0.25     |
| 350℃ 100% | 17       |
| 500℃ 10%  | 0.01     |
| 700℃ 10%  | 0.0055   |

例えば大阪湾フェニックスセンターにおける焼却灰中ダイオキシン類の受け入れ基準は、3ng-TEQ/g 以下であることから、500℃で熱処理する場合は、森林土壌に塩ビシートが 10%程度混合していても、埋立処分場の受け入れ基準を満たすことは可能であると考えられる。

## 3) Cs と Sr の土壌吸着量と溶出率を表す一般式について

### a. Cs と Sr の土壌吸着量と溶出率の推定式

(33) 式で与えられる溶出率推定式は導出のときに用いた仮定より、Cs の全量が FES の容量に比べて十分に少ないとき、及び K の全量が CEC の容量に比べて十分に大きいときに有効な推定式であると考えられる。ここでは Cs の量が増えたときの土壌への吸着形態を明らかにするとともに、そのような条件下で利用できる溶出率推定式の導出を目指す。Staunton<sup>12)</sup>は様々な Cs 濃度で吸着試験を行い、Cs の溶液中濃度と土壌への吸着量を調べ、Cs の土壌への吸着等温線は Freundlich 式に適合することを明らかにしている。Sheindorf ら<sup>13)</sup>は、吸着等温線が Freundlich 式に適合する単一原子の競争吸着を表すモデルとして Sheindorf-Rebhun-Sheintuch (SRS) 式というモデルを開発した。SRS 式は以下の式 (34) で表される。

$$S_i = k_i C_i (\sum_j \alpha_{ij} C_j)^{b_i-1} \quad (34)$$

$S_i$  :  $i$  成分の単位土壌あたりへの吸着量

$C_i$  :  $i$  成分の溶液中濃度

$k_i, b_i$  :  $i$  成分単体での Freundlich 式の定数

$\alpha_{ij}$  :  $j$  成分存在下での  $i$  成分の吸着に関する競争係数

(34) 式を  $C_s$  と  $K$  の競争吸着に当てはめると以下の (35) 式で表される。

$$S_{Cs} = k_{Cs} [Cs^+] ([Cs^+] + \alpha_{CsK} [K^+])^{b_{Cs}-1} \quad (35)$$

$S_{Cs}$  : 単位土壌あたりへの  $Cs$  吸着量 ( $\mu\text{eq/g}$ )

$[Cs^+], [K^+]$  :  $Cs^+$  と  $K^+$  の溶液中濃度 ( $\mu\text{eq/L}$ )

$k_{Cs}, b_{Cs}$  :  $Cs$  単体での Freundlich 式の定数

$\alpha_{CsK}$  :  $K$  存在下での  $Cs$  の吸着に関する競争係数

重量固液比 1:10 での  $Cs$  の溶出率  $E_{Cs}$  (%) は溶液中濃度の単位 ( $\mu\text{eq/L}$ ) に注意すると、式 (36) で表される。

$$E_{Cs} = [Cs^+] / (0.01 [Cs^+] + S_{Cs}) \quad (36)$$

$$E_{Cs} = 100 / (1 + 100 k_{Cs} ([Cs^+] + \alpha_{CsK} [K^+])^{b_{Cs}-1}) \quad (37)$$

ここで、 $[K^+]$  が  $[Cs^+]$  に比べて十分に大きいとすると式 (37) は以下の式 (38) で表される。

$$E_{Cs} = 100 / (1 + 100 k_{Cs} / (\alpha_{CsK} [K^+])^{1-b_{Cs}}) \quad (38)$$

式 (38) がここで提案する  $Cs$  のより一般的な溶出率推定式であり、(33)式はその特別な場合となっている。

$Sr$  単体の吸着等温式も Freundlich 式に適合することが分かっている<sup>14)</sup>。 $Sr$  は二価の陽イオンであるため、 $So$  型吸着座への選択性が他の 2 つの吸着サイトに比べ高いと考えられ、 $Sr$  と競争関係にあるのは、同じく  $So$  型吸着座への選択性が高い二価の陽イオンであると考えられる。そこで、本研究では吸着特性が似ている  $Ca$  との競争吸着を考えることにし、 $Sr$  に関しても(34)式の SRS 式を用いて溶出率の推定を行う。(34) 式を  $Sr$  と  $Ca$  の競争吸着に当てはめると以下の (39) 式で表される。

$$S_{Sr} = k_{Sr} [Sr^{2+}] ([Sr^{2+}] + \alpha_{SrCa} [Ca^{2+}])^{b_{Sr}-1} \quad (39)$$

以下、式 (35)式～(38)式 の導出と同様にして、 $[Ca^{2+}]$  が  $[Sr^{2+}]$  に比べて十分に大きいとすると、重量固液比 1:10 での  $Sr$  の溶出率  $E_{Sr}$  (%) は以下の式 (40) で表される。

$$E_{Sr} = 100 / (1 + 100 k_{Sr} / (\alpha_{SrCa} [Ca^{2+}])^{1-b_{Sr}}) \quad (40)$$

式 (40) がここで提案する  $Sr$  の溶出率推定式である。

b. 仮定した  $Cs$  溶出率推定式の有効性の検討

#### i. 使用した土壌

本節で使用した森林土壌は、福島県双葉郡川内村のマリ山のスギ林、及び岩手県岩手郡滝沢村にある岩手大学農学部滝沢演習林のコナラ天然林にて採取したものである。以降それぞれの土壌を土壌 P、土壌 Q と記す。土壌 P 及び土壌 Q とともに採取した土壌の土壌層位は、O 層 (organic matter) を取り除いた下に存在する A 層 (表土) のものである。本節では、上記の土壌を粒径 2 mm の金属ふるいでふるい、オーブンで 45℃ で約 1 日乾燥させた土壌を使用した。

図 1 より  $Cs$  は 500℃ で加熱したときに溶出率が最小となったことから、本節ではマッフル炉を用いて

500℃で1時間焼却した土壌も実験に用いた。以下本節では、この温度、時間で焼却することを熱処理と記す。そこで、熱処理前の土壌の質量に対する熱処理によって減少した質量の割合を求めたところ土壌Pで40%、土壌Qで20%程度であった。

次に、土壌の構成元素を分析するために、蛍光X線分析装置 (SHIMADZU XRF-1800) を用いて蛍光X線元素分析を行なった。構成元素分析の結果を表6に示す。また、熱処理前と熱処理後のそれぞれの土壌の陽イオン交換容量 (以下 CEC と記す) を村本ら<sup>13)</sup>の方法で測定した結果を表7に示す。

表6 土壌の蛍光X線分析による元素組成

|    | 土壌P      |          | 土壌Q      |          |
|----|----------|----------|----------|----------|
|    | 熱処理前     | 熱処理後     | 熱処理前     | 熱処理後     |
| O  | 45.30 %  | 54.40 %  | 53.44 %  | 55.16 %  |
| C  | 35.92 %  | 9.06 %   | 16.56 %  | 6.97 %   |
| Si | 9.41 %   | 19.76 %  | 12.62 %  | 17.00 %  |
| Al | 4.80 %   | 9.85 %   | 9.09 %   | 11.58 %  |
| Fe | 1.85 %   | 3.89 %   | 4.02 %   | 5.19 %   |
| N  | 1.03 %   | N.D.     | 0.73 %   | N.D.     |
| K  | 0.38 %   | 0.82 %   | 0.27 %   | 0.34 %   |
| Mg | 0.32 %   | 0.67 %   | 0.74 %   | 0.87 %   |
| Na | 0.23 %   | N.D.     | 0.38 %   | 0.48 %   |
| Ca | 0.23 %   | 0.48 %   | 1.12 %   | 1.42 %   |
| Ti | 0.21 %   | 0.44 %   | 0.39 %   | 0.51 %   |
| S  | 0.13 %   | 0.24 %   | 0.13 %   | 0.18 %   |
| P  | 0.11 %   | 0.23 %   | 0.08 %   | 0.11 %   |
| Mn | 0.03 %   | 0.06 %   | 0.09 %   | 0.12 %   |
| Sr | 0.0039 % | 0.0082 % | 0.0071 % | 0.0096 % |

表7 土壌の CEC

|     | CEC (meq/g) |        |
|-----|-------------|--------|
|     | 熱処理前        | 熱処理後   |
| 土壌P | 0.505       | 0.0575 |
| 土壌Q | 0.235       | 0.0715 |

## ii. Cs 添加量の変化による Cs 溶出率の変化

1) に示した結果から放射性 Cs より  $10^5$  倍多い安定 Cs を加えても明確な濃度依存性はみられなかったことから、本節では安定 Cs を用いて実験を行った。1) で述べたように、Cs への選択性が高い吸着サイトである FES は土壌中にごくわずかしき存在しないため、土壌中の Cs の濃度が高くなると溶出率は増加していくと推測できる。そこで土壌に添加する Cs の量を増やしたときの溶出率の変化を、3つの熱処理条件について実験により求めた。ここで、Cs 添加後熱処理を行わずそのまま溶出試験を行ったサンプルを A、Cs 添加後に熱処理を行い溶出試験を行ったサンプルを B、先に熱処理を行った土壌に Cs を添加したサンプルを C とする。

土壌 P を用いて実験を行った。A、B のサンプルは土壌 10 g、C のサンプルは熱処理後の土壌 6 g (熱処理前の土壌の質量が 10 g になるように) を量り取り、Cs 溶液をマイクロピペットを用いまんべんなく添加した。C のサンプルへの添加量は B と同じになるように焼却前の土壌 1 g あたりで添加した。添加量は土

壤 1g 当たり、0.5, 1, 5, 10, 20, 30, 50, 100  $\mu\text{g/g}$  である。Cs を添加した後のサンプルはオープンに入れ 45  $^{\circ}\text{C}$  で約 1 日乾燥させた。その後、湿乾サイクルとしてそれぞれのサンプルに超純水 5 ml をマイクロピペットを用いて添加し、再びオープンに入れ 45  $^{\circ}\text{C}$  で約 1 日乾燥させた。その後 B のサンプルは熱処理を行った。これら 3 種類のサンプルについて環境庁告示 46 号溶出試験に準拠した溶出試験を行った。また Cs を添加していない土壌、熱処理後土壌にも同様の溶出試験を行い、これをブランク試験として Cs の濃度を測定した。Cs 濃度の測定には ICP-MS (Thermo SCIENTIFIC XSERIES2)を用いた。

ブランク試験の結果、土壌及び熱処理土壌から Cs の溶出はみられなかった。Cs を添加したそれぞれのサンプルで算出した溶出率を表 8、図 7 に示す。ここで、溶出率は土壌から溶出した Cs 量を土壌に添加した Cs 量で割ることで求めている。

表 8 Cs の添加量のごとの溶出率（添加量少）

| 添加量<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | A溶出率<br>(%) | B溶出率<br>(%) | C溶出率<br>(%) |
|----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| 0.5                        | 0.32        | N.D.        | 0.37        |
| 1                          | 0.19        | N.D.        | 0.26        |
| 5                          | 0.38        | N.D.        | 0.16        |
| 10                         | 0.48        | N.D.        | 0.22        |
| 20                         | 1.11        | N.D.        | 0.30        |
| 30                         | 1.94        | 0.0098      | 0.46        |
| 50                         | 2.64        | N.D.        | 0.55        |
| 100                        | 5.45        | 0.0414      | 1.06        |

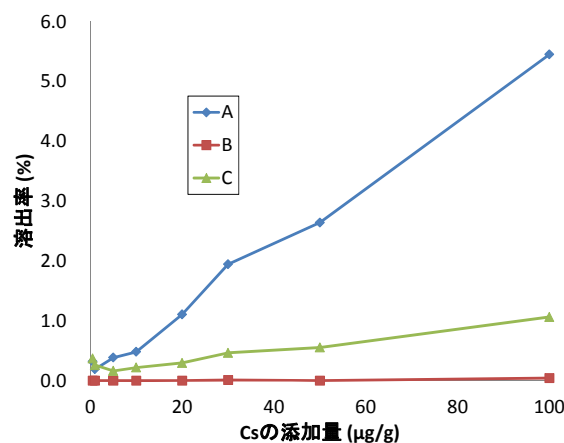


図 7 Cs の添加量の変化による溶出率の変化（添加量少）

A : Cs 添加後熱処理をせず溶出試験

B : Cs 添加後熱処理をして溶出試験

C : 熱処理後 Cs を添加して溶出試験

A の熱処理をしていない土壌からは数%の Cs が溶出したが、添加量が 10  $\mu\text{g/g}$  まではほとんど溶出がみられなかった。これは、添加した Cs のほとんどが FES に吸着したためだと考えられる。FES の容量は（2）で述べたように 0.2  $\mu\text{eq/g}$  程度であり、これを Cs の質量で換算すると 27  $\mu\text{gCs/g}$  程度となる。Cs の

添加量が FES の容量に近づき、超えていくと溶出率は増加していくが、急激には増加せずその増加は直線近似することができた。急激に溶出率が増加しなかったことから、Cs は FES 以外の吸着サイトにも吸着したと考えられる。B と C の熱処理をした土壤からはほぼ溶出がみられなかった。(2) で述べたように、熱処理によって有機質が減少し、土壤中の Cs の FES への吸着が容易になったためと考えられるが、Cs の添加量が FES の容量を超えても溶出率はあまり上がらなかった。これは熱処理によって、Ss 型吸着座への吸着も容易になったためだと考えられるが、B については、Cs 添加後の熱処理によって Cs が燃焼ガスとともに失われた可能性もある。

土壤の吸着サイトの容量 (CEC) にも限度があるため、さらに添加量を増やすと Cs の溶出率は大きく増加するはずである。そこで、Cs の添加量をさらに増やすため、土壤の量を A、B のサンプルは 5 g、C のサンプルは 3 g とし、土壤 1g への Cs 添加量が 500, 1000, 5000, 10000, 20000, 50000, 100000  $\mu\text{g/g}$  となるようにして溶出率を求めた。結果を表 9 と図 8 に示す。

表 9 Cs の添加量のごとの溶出率 (添加量多)

| 添加量<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | A溶出率<br>(%) | B溶出率<br>(%) | C溶出率<br>(%) |
|----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| 500                        | 21.4        | 0.083       | 4.58        |
| 1000                       | 34.6        | 0.25        | 9.80        |
| 5000                       | 68.2        | 14.6        | 57.5        |
| 10000                      | 76.1        | 35.5        | 74.0        |
| 20000                      | 74.7        | 51.5        | 85.9        |
| 50000                      | 108.4       | 68.4        | 100.5       |
| 100000                     | 107.1       | 74.5        | 107.5       |

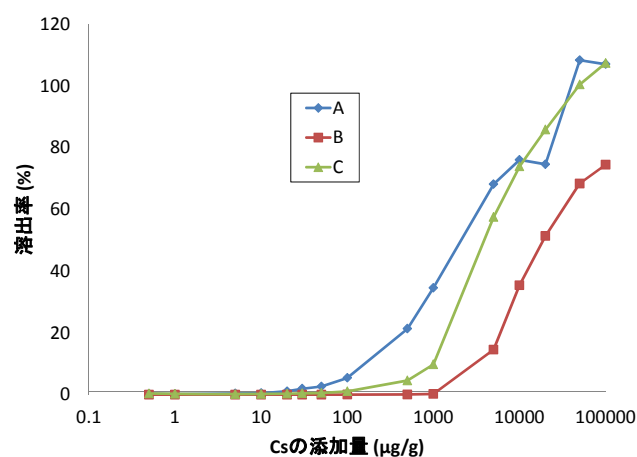


図 8 Cs の添加量の変化による溶出率の変化 (添加量多)

A : Cs 添加後熱処理をせず溶出試験

B : Cs 添加後熱処理をして溶出試験

C : 熱処理後 Cs を添加して溶出試験

Cs の添加量を増やしたところ、どのサンプルでも溶出率が急激に増加し、100 %を超えるサンプルもあった。表 8 の低濃度では溶出がみられなかった B のサンプルについても溶出率は増加したが、表 8 の結果と同様に熱処理をしてから Cs を添加した C のサンプルよりも溶出率は低い結果となった。

以上の実験結果を用いて土壌への吸着量を算出した。ここでの吸着量とは添加量から溶出量をひいたものである。溶出率が 100 %を超えているサンプルについては吸着量が負になるため、土壌への添加量が 10 mg/g (0.075 meq/g) と 20 mg/g (0.150 meq/g) のサンプルについて、土壌 1 g あたりの吸着量と CEC の容量を表したものを表 10 に示す。CEC との比較をしやすくするために、熱処理をした B、C のサンプルは熱処理後の土壌 1 g あたりで算出している。

表 10 Cs の吸着量と CEC 容量

| 添加量<br>(meq/g) | 吸着量<br>(meq/g) |       |       | CEC容量<br>(meq/g) |       |
|----------------|----------------|-------|-------|------------------|-------|
|                | A              | B     | C     | 熱処理なし            | 熱処理あり |
| 0.075          | 0.018          | 0.081 | 0.033 | 0.505            | 0.058 |
| 0.150          | 0.038          | 0.122 | 0.035 |                  |       |

熱処理をしていないサンプル A は、CEC 全体の数%程度にまで Cs が吸着した。Cs 添加後熱処理をした B のサンプルは、CEC の容量以上に Cs を吸着していることになり、熱処理操作によって Cs が揮発したことも考えられる。熱処理した土壌に Cs を添加した C のサンプルは、CEC 全体の 60～70 %程度の Cs が吸着したことになる。また、熱処理によって土壌中の有機質がほぼ全て無くなっていると仮定すると、熱処理後の CEC が Ss 型吸着座の容量となり、焼却前土壌 1 g あたりの Ss 型吸着座の容量は熱処理による質量減少を考慮すると 0.035 meq/g 程度であると推測できる。図 9 は Cs の添加量が少ない低濃度領域 (添加量 100 µg/g 以下) で A のサンプルと C のサンプルについて、溶液中の Cs 濃度と土壌 1 g あたりの Cs 吸着量の関係 (吸着等温線) をプロットしたものである。C のサンプルの土壌 1 g あたりは焼却前 1 g あたりで考えている。図中の曲線はプロットした点から考えられる Freundlich 式の吸着等温線である。さらに高 Cs 添加量までの吸着等温線を示したものが図 10 である。また、実験結果にフィッティングさせて求めた Freundlich 式は次式で表される。

$$\text{Freundlich 式 A} \quad S = 0.35 \times C^{0.5} \quad (41)$$

$$\text{Freundlich 式 C} \quad S = 0.65 \times C^{0.5} \quad (42)$$

ここで、S : 土壌 1 g あたりの吸着量 (µeq/g), C : 溶液中の濃度 (µeq/L)

図から分かるように、Cs の吸着は Freundlich の吸着等温式に一致すると考えてよい。低濃度領域でのずれは特殊な吸着サイトである FES の影響で吸着特性が変わるためと考えられる。なお、図 9 や 11 には示していないが、サンプル B についても仮に Freundlich 式を求めると、次式のようになった。

$$\text{Freundlich 式 B} \quad S = 4.5 \times C^{0.5} \quad (43)$$

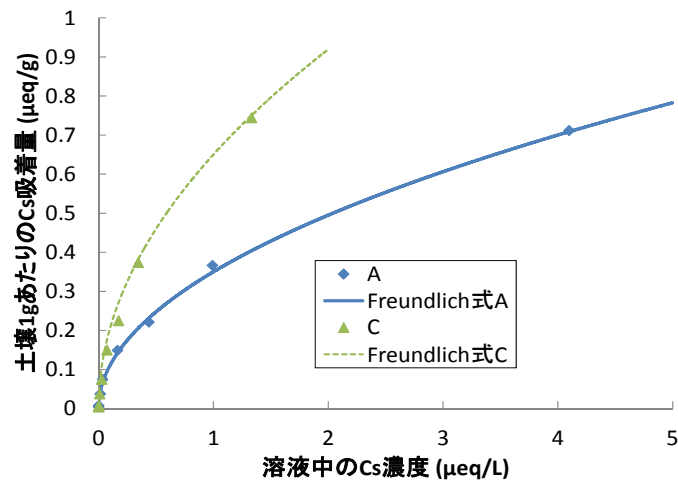


図9 低濃度領域での吸着等温線

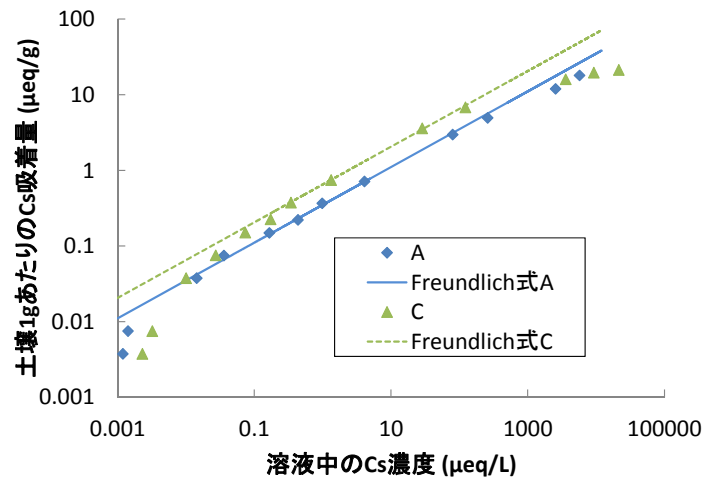


図10 全体の吸着等温線

図11にAとCの結果から算出した分配係数を示す。このようにCsの溶液中濃度が0.01  $\mu\text{g/L}$ 程度を越えると、濃度の増加とともに、Csの分配係数は減少していくことがわかる。

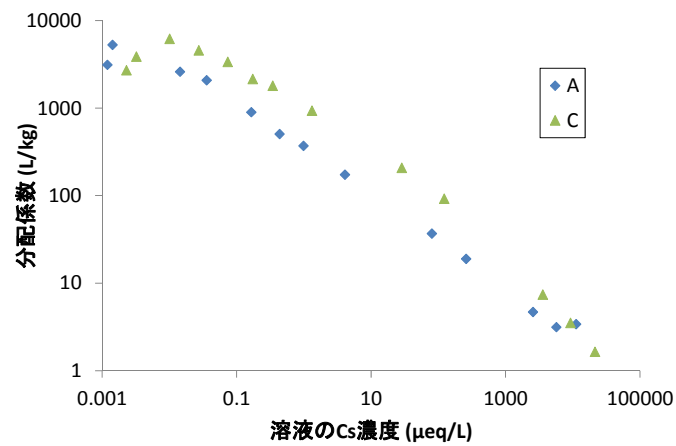


図11 Csの分配係数

このように、土壌を熱処理すると Cs 溶出率が低くなったが、これは熱処理により土壌中の有機質が減少し、FES をはじめとする吸着サイトへの吸着阻害が少なくなったためだと考えられる。そこで、熱処理が無くても添加から溶出試験までの時間を長くすることで Cs が吸着サイトへ到達できるのではないかと考え、土壌 Q を使用し、Cs 添加量を 10  $\mu\text{g/g}$  と 100  $\mu\text{g/g}$  として、土壌への Cs 添加から溶出試験までの時間を 5 日、3 日、1 日、10 時間のサンプルについて、溶出率を比較した。5 日と 3 日のサンプルは 2 日に 1 回乾湿サイクルを行うものを行わないものの 2 種類を実施した。測定結果から算出した溶出率を表 11 に示す。表 11 より数日程度では溶出率は変化しなかったことから、有機質の阻害は Cs の吸着サイトを塞ぐなどの堅固な阻害であると考えられる。また結果より乾湿サイクルが溶出率の低下に対し、一定の効果があることも確認できた。

表 11 Cs 添加から溶出試験までの時間変化による溶出率の変化

| Cs 添加量         | 溶出率 (%)            |          |                     |          |
|----------------|--------------------|----------|---------------------|----------|
|                | 10 $\mu\text{g/g}$ |          | 100 $\mu\text{g/g}$ |          |
| 添加から<br>溶出試験まで | 乾湿<br>なし           | 乾湿<br>あり | 乾湿<br>なし            | 乾湿<br>あり |
| 10時間           | 1.42               |          | 5.78                |          |
| 1日             | 1.41               |          | 5.82                |          |
| 3日             | 1.52               | 1.29     | 5.89                | 5.85     |
| 5日             | 2.12               | 1.37     | 7.53                | 6.07     |

### iii. K と $\text{NH}_4$ イオン濃度の変化による Cs 溶出率の変化

土壌あるいは溶出溶液に K と  $\text{NH}_4$  イオンが存在しているときの Cs の溶出率の変化を実験により求めた。この実験では土壌 Q で実験した後、土壌 P でも実験を行った。b.と同様に熱処理しないサンプルを A、Cs 添加後熱処理をするサンプルを B、熱処理をしてから Cs を添加するサンプルを C とする。A、B のサンプルは土壌 5 g、C のサンプルは熱処理後の土壌 4 g (熱処理前の質量が 5 g になるように) を量り取り、Cs をマイクロピペットを用いて添加した。K の添加方法としては 2 種類の添加方法について検討した。まず、土壌に K を添加するサンプルは K 溶液 (KCl) をマイクロピペットを用いて Cs を添加した土壌に添加し、添加していないサンプルも含めた全てのサンプルをオープンに入れ 45  $^{\circ}\text{C}$  で約 1 日乾燥させた。K の添加量については、分子量換算でおよそ Cs の 1 倍、10 倍、100 倍、1000 倍となるようにした。これらのサンプルについて溶出試験を行った。溶出溶液に K を添加するサンプルは、Cs を添加した土壌に K を添加するのではなく、溶出試験を行う際に超純水と K 溶液をあわせて重量固液比が 1:10 になるようにした。以下、溶出溶液へ添加とはこの操作のことを指す。同じ実験を K の代わりに  $\text{NH}_4$  溶液 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) を添加することによっても実施した。実験を行った Cs と K の添加量の組み合わせを表 12 に、Cs と  $\text{NH}_4$  の添加量の組み合わせを表 13 に示す。土壌 Q についての結果を、図 12~15 に示す。

表 12 各サンプル番号の Cs 及び K の添加量

| サンプル<br>番号 | 土壌への<br>Cs添加量 (μg) | 土壌への<br>K添加量 (μg) | 溶出溶液への<br>K添加量 (μg) | サンプル<br>番号 | 土壌への<br>Cs添加量 (μg) | 土壌への<br>K添加量 (μg) | 溶出溶液への<br>K添加量 (μg) |
|------------|--------------------|-------------------|---------------------|------------|--------------------|-------------------|---------------------|
| 1          | 50                 | 0                 | 0                   | 1          | 500                | 0                 | 0                   |
| 2          | 50                 | 15                | 0                   | 2          | 500                | 150               | 0                   |
| 3          | 50                 | 150               | 0                   | 3          | 500                | 1500              | 0                   |
| 4          | 50                 | 1500              | 0                   | 4          | 500                | 15000             | 0                   |
| 5          | 50                 | 15000             | 0                   | 5          | 500                | 150000            | 0                   |
| 6          | 50                 | 0                 | 15                  | 6          | 500                | 0                 | 150                 |
| 7          | 50                 | 0                 | 150                 | 7          | 500                | 0                 | 1500                |
| 8          | 50                 | 0                 | 1500                | 8          | 500                | 0                 | 15000               |
| 9          | 50                 | 0                 | 15000               | 9          | 500                | 0                 | 150000              |
| 10         | 500                | 0                 | 0                   | 1          | 500                | 0                 | 0                   |
| 11         | 500                | 150               | 0                   | 2          | 500                | 150               | 0                   |
| 12         | 500                | 1500              | 0                   | 3          | 500                | 1500              | 0                   |
| 13         | 500                | 15000             | 0                   | 4          | 500                | 15000             | 0                   |
| 14         | 500                | 150000            | 0                   | 5          | 500                | 150000            | 0                   |
| 15         | 500                | 0                 | 150                 | 6          | 500                | 0                 | 150                 |
| 16         | 500                | 0                 | 1500                | 7          | 500                | 0                 | 1500                |
| 17         | 500                | 0                 | 15000               | 8          | 500                | 0                 | 15000               |
| 18         | 500                | 0                 | 150000              | 9          | 500                | 0                 | 150000              |

表 13 各サンプル番号の Cs 及び NH<sub>4</sub> の添加量

| サンプル<br>番号 | 土壌への<br>Cs添加量 (μg) | 土壌への<br>NH <sub>4</sub> 添加量 (μg) | 溶出溶液への<br>NH <sub>4</sub> 添加量 (μg) | サンプル<br>番号 | 土壌への<br>Cs添加量 (μg) | 土壌への<br>NH <sub>4</sub> 添加量 (μg) | 溶出溶液への<br>NH <sub>4</sub> 添加量 (μg) |
|------------|--------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------|--------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| 1          | 50                 | 0                                | 0                                  | 1          | 500                | 0                                | 0                                  |
| 2          | 50                 | 7                                | 0                                  | 2          | 500                | 70                               | 0                                  |
| 3          | 50                 | 70                               | 0                                  | 3          | 500                | 700                              | 0                                  |
| 4          | 50                 | 700                              | 0                                  | 4          | 500                | 7000                             | 0                                  |
| 5          | 50                 | 7000                             | 0                                  | 5          | 500                | 70000                            | 0                                  |
| 6          | 50                 | 0                                | 7                                  | 6          | 500                | 0                                | 70                                 |
| 7          | 50                 | 0                                | 70                                 | 7          | 500                | 0                                | 700                                |
| 8          | 50                 | 0                                | 700                                | 8          | 500                | 0                                | 7000                               |
| 9          | 50                 | 0                                | 7000                               | 9          | 500                | 0                                | 70000                              |
| 10         | 500                | 0                                | 0                                  | 1          | 500                | 0                                | 0                                  |
| 11         | 500                | 70                               | 0                                  | 2          | 500                | 70                               | 0                                  |
| 12         | 500                | 700                              | 0                                  | 3          | 500                | 700                              | 0                                  |
| 13         | 500                | 7000                             | 0                                  | 4          | 500                | 7000                             | 0                                  |
| 14         | 500                | 70000                            | 0                                  | 5          | 500                | 70000                            | 0                                  |
| 15         | 500                | 0                                | 70                                 | 6          | 500                | 0                                | 70                                 |
| 16         | 500                | 0                                | 700                                | 7          | 500                | 0                                | 700                                |
| 17         | 500                | 0                                | 7000                               | 8          | 500                | 0                                | 7000                               |
| 18         | 500                | 0                                | 70000                              | 9          | 500                | 0                                | 70000                              |

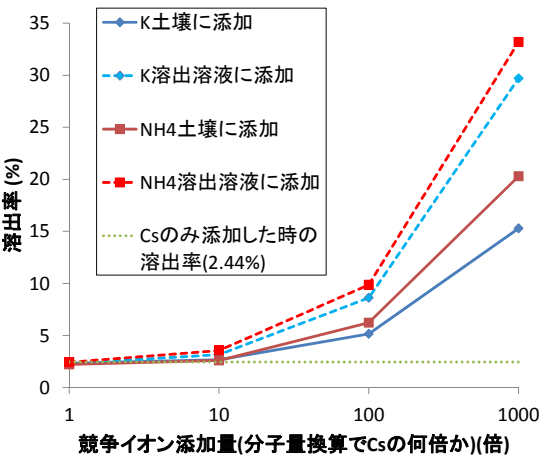


図 12 土壌 Q、Cs10 μg/g 添加、サンプル A  
(熱処理無し) の溶出率変化

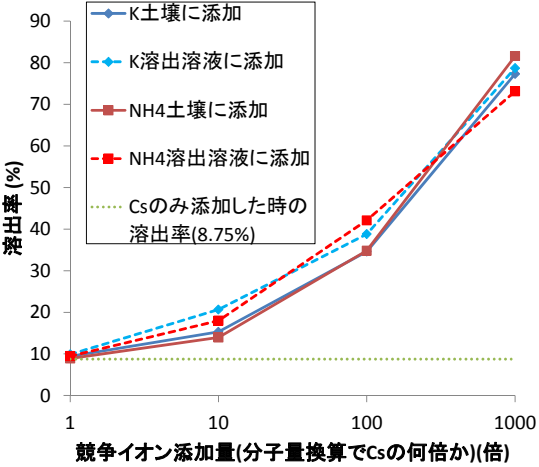


図 13 土壌 Q、Cs100 μg/g 添加、サンプル A  
(熱処理無し) の溶出率変化

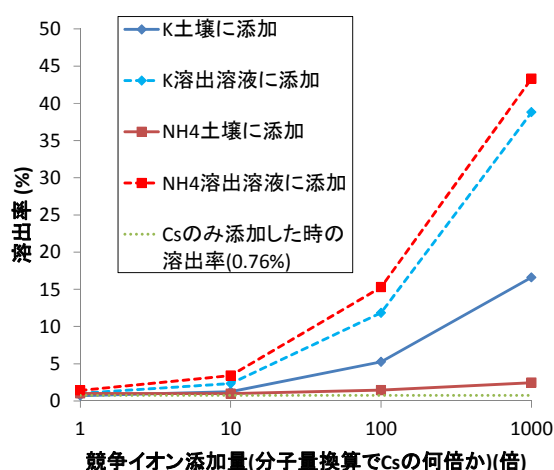


図 14 土壌 Q、Cs100 µg/g 添加、サンプル B  
(熱処理前添加) の溶出率変化

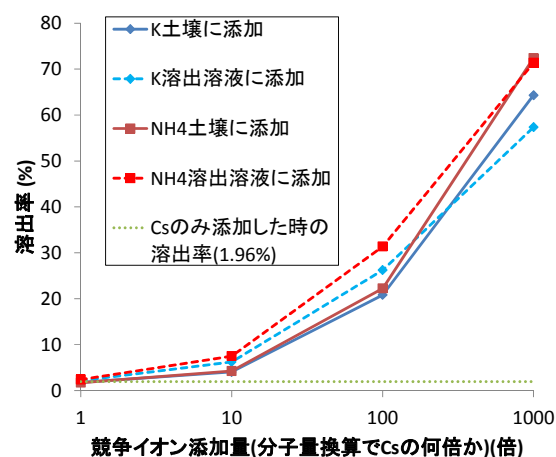


図 15 土壌 Q、Cs100 µg/g 添加、サンプル C  
(熱処理後添加) の溶出率変化

図 12 のサンプル A は土壌 1 g あたり 10 µg (0.075 µeq) の Cs を添加したサンプルである。土壌 1 g の FES 容量 (0.2 µeq) より添加量が低いため、Cs のほとんどは FES に吸着していると考えられる。Cs の 10 倍の K や NH<sub>4</sub> (以下この 2 つをまとめて競争イオンと記す) を添加しても、土壌 Q 1 g の CEC 容量 (235 µeq) や熱処理後の土壌の CEC から予測できる Ss 型吸着座の容量 (57.2 µeq) よりはるかに低く競争イオンは Cs と競争せずに吸着したと考えられる。100 倍の競争イオンを添加すると、FES での競争関係が起これと考えられる。K で考えると、FES での K の選択性は Cs の 1/1000 と言われているが、Cs の 100 倍の K が存在しているので、この濃度比での FES での K の選択性は Cs の 1/10 程度と考えることができる。そのため FES から追い出され他の吸着サイトに吸着しなかった Cs が溶出し、溶出率が増加したと推測できる。さらに競争イオンを増やすと、Cs の FES での優位性がさらに低下するため溶出率が上がったと推測される。また、K よりも NH<sub>4</sub> を添加したときの方が溶出率が少し高いのは FES での選択性が NH<sub>4</sub> の方が高いためではないかと考えられる。

また、図 12 では、溶出溶液に添加したときの方が溶出率が高い。これは、土壌に K や NH<sub>4</sub> を添加したときは溶出までに時間があるため、Cs と競争イオンは吸着サイトをうまく配分し、吸着サイトを取り合いすること無く別々の吸着サイトへ吸着することができるが、一方、溶出溶液に添加したときは溶液中にある競争イオンは吸着しやすい吸着サイトに吸着しようとし、その吸着サイトに存在していた Cs を追い出すため、溶出率が増加したといったメカニズムが考えられるが、今後、さらなる検証が必要である。

図 13 では、土壌 1 g の FES 容量より Cs の添加量が多いため、FES に吸着していない Cs は Ss 型吸着座に吸着すると考えられる。Cs の 10 倍の競争イオンを添加したところ溶出率が増加した。Ss 型吸着座に吸着している Cs は競争イオンとの競争吸着の関係にあると考えられ、競争イオンの濃度が高くなるにつれて吸着サイトへの吸着量が減少し、溶出率が増加する。Cs の 1000 倍の競争イオンを添加すると 8 割程度の Cs が溶出した。また、競争イオンを土壌に添加したときと溶出溶液に添加したときの溶出率の差がほぼない。Cs の量も競争イオンの量も多いため土壌に添加しても競争吸着の関係にあったためと考えられる。また、図 12 のサンプルの横軸の 1000 倍 (770 µeq/g) での溶出率と図 13 のサンプル横軸の 100 倍 (770 µeq/g) での溶出率の差が大きくないことから Cs の添加量は溶出率に大きくは影響しないと考えられる。

図 14 の B のサンプルは土壌 1 g あたり 100  $\mu\text{g}$  の Cs を添加した後熱処理を行ったサンプルである。溶出溶液に添加したときに比べて土壌に添加したときの溶出率が低い、やはり、熱処理時に Cs や K が燃焼ガスとともに失われた可能性がある。また、 $\text{NH}_4$  は熱処理によって分解、あるいは揮発したと考えられる。

図 15 の C のサンプルは熱処理を行った後、土壌 1 g あたり 100  $\mu\text{g}$  の Cs を添加したサンプルである。図 13 のサンプルとグラフの形が似ている。溶出率が上がった要因は図 13 のサンプルと同じと考えられる。また、熱処理で Ss 型吸着座の容量が変わらないとすると、熱処理によって吸着量が増えるのは、有機質に阻害されない有効な吸着サイトが増加するためだと考えられる。

図 12 と図 14 を得たのと同じ実験を土壌 P に対して行った結果を図 16 と図 17 に示す。

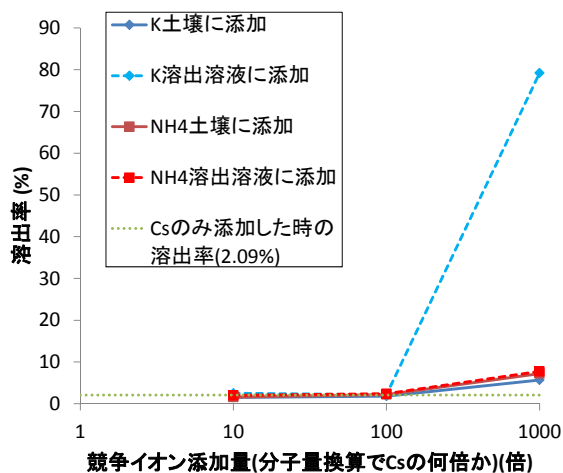


図 16 土壌 P、Cs10  $\mu\text{g/g}$  添加、サンプル A (熱処理無し) の溶出率変化

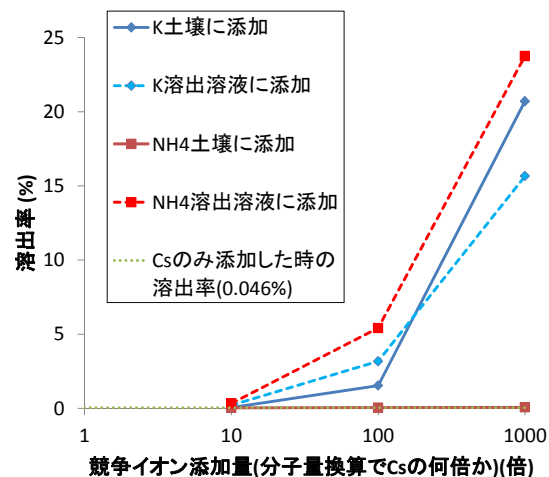


図 17 土壌 P、Cs100  $\mu\text{g/g}$  添加、サンプル B (熱処理前添加) の溶出率変化

図 16 のサンプル A は Cs の 1000 倍の K を溶出溶液に添加したとき以外は溶出率の大きな変化はみられなかった。土壌 P は CEC 容量が大きいので土壌に添加した競争イオンも、溶出溶液に添加した競争イオンも Cs と競争せず吸着したと考えられる。図 17 のサンプル B は 10 倍の競争イオンを加えても溶出率の変化はみられなかったが、100 倍、1000 倍の競争イオンを添加すると溶出率が大きく増加した。この結果は図 14 の土壌 Q での結果と類似している。熱処理をしない土壌の吸着特性は、土壌の有機質が影響するため土壌によって大きく異なるが、熱処理後の土壌の吸着特性は土壌に大きくは依存せず、似た特性となったと考えられる。しかし、サンプル B については添加した Cs が熱処理によって失われている可能性がある点に注意しておく必要がある。

以上の実験結果を用いて、本研究で提案した式 (38) を土壌 P に適用する。土壌 P の Freundlich 式 (41)～(43) の  $k$  及び  $b$  の値よりサンプル A、B、C の溶出率推定式はそれぞれ以下の式 (44)～(46) で与えられる。

$$E_{\text{Cs}}(\text{A}) = 100 / (1 + 35 / (\alpha_{\text{CsK}} [\text{K}^+] )^{0.5}) \quad (44)$$

$$E_{\text{Cs}}(\text{B}) = 100 / (1 + 450 / (\alpha_{\text{CsK}} [\text{K}^+] )^{0.5}) \quad (45)$$

$$E_{\text{Cs}}(\text{C}) = 100 / (1 + 65 / (\alpha_{\text{CsK}} [\text{K}^+] )^{0.5}) \quad (46)$$

これらの式が土壌 Q にも適用されると考えると、 $[\text{K}^+]$  が 100000  $\mu\text{eq/L}$  程度で、溶出率が 60 % 程度であったことから  $\alpha_{\text{CsK}}$  の値は 0.1 程度であると考えられる。この値と、溶出試験を行ったサンプルの  $[\text{K}^+]$  を上

記の式 (44)～(46)に代入し算出した推定溶出率と実測値を表 14 に示す。また、土壌 P で同様に算出した推定溶出率と実測値を表 15 に示す。表中の推定式(38)は本節で提案した (38) 式から推定した値であり、指  
定式(33)は式 (33) から推定した値である。

表 14 土壌 Q での K 濃度変化試験における推定値と実測値

|   | サンプル<br>番号 | 推定式(38)<br>(%) | 推定式(33)<br>(%) | 実測値<br>(%) | サンプル<br>番号 | 推定式(38)<br>(%) | 推定式(33)<br>(%) | 実測値<br>(%) |
|---|------------|----------------|----------------|------------|------------|----------------|----------------|------------|
| A | 4          | 15.9           | 0.4            | 5.2        | 8          | 17.4           | 0.5            | 8.6        |
|   | 5          | 42.9           | 6.5            | 15.3       | 9          | 44.1           | 7.1            | 29.7       |
|   | 12         | 16.1           | 0.4            | 15.3       | 16         | 17.4           | 0.5            | 20.7       |
|   | 13         | 42.5           | 6.3            | 34.6       | 17         | 34.2           | 3.2            | 38.8       |
|   | 14         | 72.2           | 45.4           | 77.3       | 18         | 73.0           | 47.4           | 78.7       |
| B | 3          | 1.3            | 0.3            | 1.3        | 7          | 1.8            | 0.6            | 2.3        |
|   | 4          | 4.5            | 4.2            | 5.3        | 8          | 6.3            | 8.3            | 11.8       |
|   | 5          | 15.3           | 39.8           | 16.6       | 9          | 18.5           | 51.2           | 38.8       |
| C | 3          | 9.8            | 0.5            | 4.0        | 7          | 11.8           | 0.7            | 6.2        |
|   | 4          | 30.1           | 7.2            | 20.8       | 8          | 32.6           | 9.0            | 26.2       |
|   | 5          | 60.8           | 50.5           | 64.3       | 9          | 61.6           | 52.2           | 57.4       |

表 15 土壌 P での K 濃度変化試験における推定値と実測値

|   | サンプル<br>番号 | 推定式(38)<br>(%) | 推定式(33)<br>(%) | 実測値<br>(%) | サンプル<br>番号 | 推定式(38)<br>(%) | 推定式(33)<br>(%) | 実測値<br>(%) |
|---|------------|----------------|----------------|------------|------------|----------------|----------------|------------|
| A | 4          | 17.9           | 0.6            | 1.8        | 8          | 18.4           | 0.6            | 2.1        |
|   | 5          | 43.2           | 6.6            | 5.7        | 9          | 44.4           | 7.2            | 79.2       |
| B | 3          | 0.9            | 0.2            | 0.1        | 7          | 1.7            | 0.6            | 0.2        |
|   | 4          | 5.3            | 5.9            | 1.5        | 8          | 7.1            | 10.6           | 3.2        |
|   | 5          | 19.4           | 53.9           | 20.7       | 9          | 20.5           | 57.3           | 15.7       |

[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]でも同様に推定を行った。[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] が 90000 μeq/L 程度で、溶出率が 70 %程度であったことから α<sub>CsK</sub> (正確には NH<sub>4</sub> との競争なので α<sub>CsNH<sub>4</sub></sub>) の値は 0.25 程度であると考えられる。この値と、溶出試験を行ったサンプルの[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]の測定値を上記の式 (44)～(46) の [K<sup>+</sup>]の代わりに代入し算出した推定溶出率と実測値を表 16 に示す。また、土壌 P で同様に算出した推定溶出率と実測値を表 17 に示す。表中の推定式(38)は式 (44)～(46) で α<sub>CsK</sub> に 0.25 を代入し推定した値であり、推定式(33)は式 (33) の [K<sup>+</sup>]に[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]の値を代入して推定した値である。なお、NH<sub>4</sub>は熱処理をすると揮発するため、土壌に添加してから熱処理を行ったサンプルは[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]の値が測定できず、推定を行っていない。

表 16 土壌 Q での  $\text{NH}_4$  濃度変化試験における推定値と実測値

|   | サンプル<br>番号 | 推定式(38)<br>(%) | 推定式(33)<br>(%) | 実測値<br>(%) | サンプル<br>番号 | 推定式(38)<br>(%) | 推定式(33)<br>(%) | 実測値<br>(%) |
|---|------------|----------------|----------------|------------|------------|----------------|----------------|------------|
| A | 4          | 22.6           | 0.4            | 6.2        | 8          | 23.3           | 0.4            | 9.9        |
|   | 5          | 52.3           | 5.6            | 20.3       | 9          | 53.7           | 6.2            | 33.2       |
|   | 12         | 22.9           | 0.4            | 13.9       | 16         | 24.0           | 0.5            | 18.0       |
|   | 13         | 52.5           | 5.7            | 34.8       | 17         | 53.4           | 6.0            | 42.1       |
|   | 14         | 79.4           | 42.2           | 81.6       | 18         | 79.3           | 41.7           | 73.1       |
| B | 3          |                |                | 1.0        | 7          | 1.9            | 0.3            | 3.4        |
|   | 4          |                |                | 1.5        | 8          | 4.3            | 1.6            | 15.3       |
|   | 5          |                |                | 2.5        | 9          | 25.2           | 48.0           | 43.3       |
| C | 3          | 10.2           | 0.2            | 4.3        | 7          | 15.3           | 0.5            | 7.5        |
|   | 4          | 37.5           | 5.7            | 22.2       | 8          | 40.4           | 7.2            | 31.4       |
|   | 5          | 69.2           | 46.0           | 72.4       | 9          | 70.2           | 48.5           | 71.4       |

表 17 土壌 P での  $\text{NH}_4$  濃度変化試験における推定値と実測値

|   | サンプル<br>番号 | 推定式(38)<br>(%) | 推定式(33)<br>(%) | 実測値<br>(%) | サンプル<br>番号 | 推定式(38)<br>(%) | 推定式(33)<br>(%) | 実測値<br>(%) |
|---|------------|----------------|----------------|------------|------------|----------------|----------------|------------|
| A | 4          | 35.2           | 1.4            | 2.2        | 8          | 35.7           | 1.5            | 2.4        |
|   | 5          | 54.6           | 6.6            | 7.2        | 9          | 55.5           | 7.1            | 7.7        |
| B | 3          |                |                | 0.1        | 7          | N.D.           | 0.3            | 0.3        |
|   | 4          |                |                | 1.5        | 8          | 10.3           | 9.6            | 5.4        |
|   | 5          |                |                | 20.7       | 9          | 27.6           | 54.1           | 23.8       |

Cs の添加量が少ない A4,5,8,9 のサンプルについては、推定式(38)の値は K、 $\text{NH}_4$  ともに大きな誤差となった。Cs の Freundlich の吸着等温式は Cs の添加量が FES の容量よりも少ない低濃度領域では誤差が大きかったことから、全ての濃度で同じパラメーターを使う (38) 式においても誤差が出たと考えられる。一方 推定式(33) は、土壌 P での誤差は K、 $\text{NH}_4$  ともに数%以内であり、FES 容量より少ない Cs の量であれば、K だけでなく  $\text{NH}_4$  でも溶出率を推定できることが分かった。土壌 Q においても導出過程での値を変えることで溶出率を推定できるのではないかと考えられる。

一方、Cs の添加量が多い A12~14,16~18 のサンプルについては 推定式(33)より推定式(38)の方が誤差が小さくなった。K においては推定式(38)は誤差を数%以内で抑えることができた。 $\text{NH}_4$  では誤差が大きくなったが、それでも 10%程度の誤差となった。これらのことから、FES の容量より多い Cs が存在しているとき、SRS 式から算出した推定式 (38) は溶出率の推定に効果的であると考えられる。

Cs を土壌に添加した後熱処理を行った B のサンプルについては K を Cs と同じタイミングで添加した 3~5 のサンプルは土壌 P、Q ともに数%以内の誤差となった。一方 K 及び  $\text{NH}_4$  を溶出溶液に添加した 7~9 のサンプルについては誤差が大きくなり、推定値は実測値より低い値となった。SRS 式はそれぞれの原子の吸着力が一定の指数分布であるという仮定により導出されているが、熱処理により Cs の吸着力が増し、K 及び  $\text{NH}_4$  の吸着力と異なる吸着力となったため、 $\alpha$  の値が適応しなくなったといった可能性が考えられる。

Cs を熱処理後の土壌に添加した C のサンプルについては K 及び  $\text{NH}_4$  の添加量が少なくなるほど誤差が大きくなっている。本研究で係数として使用しているデータは土壌 P によるものなので、土壌 Q で吸着等温線を求め、土壌 Q に基づく係数で推定すればより誤差が小さくできると考えられる。

以上の結果より、推定式 (38) は、Cs の量が土壌の FES 容量よりも多いときに効果的な推定式であり、Cs の量が少ないときは推定式(33) が効果的な推定式であると考えられる。予想される Cs の量に応じて使い分けていくことでより効果的に Cs の溶出率を推定できると考えられる。また、競争イオンの濃度が高

くない場合は Cs の溶出率は競争イオンの濃度に依存しないことから吸着等温式を利用し、Cs の量が少ないときは分配係数を利用して溶出率の推定することが効果的であると考えられる。今後、さらに Cs の添加量や競争イオンの添加量を変えて適合性について検証を進めていく必要がある。

### c. 仮定した Sr 溶出率推定式の有効性の検討

#### i. Sr 添加量の変化による Sr 溶出率の変化

b. の Cs の場合と同様に、土壌 P を用いて実験を行った。本節では、Sr 添加後熱処理を行わずそのまま溶出試験をしたサンプルを A、Sr 添加後に熱処理を行い溶出試験をしたサンプルを B とする。A、B のサンプルともに土壌 10 g を量り取り、Sr 溶液 (Wako ストロンチウム標準液を超純水で薄めたもの) をマイクロピペットを用いまんべんなく添加した。添加量を土壌 1 g 当たり、0.5, 1, 5, 10, 20, 30, 50, 100  $\mu$ g である。Sr を添加したサンプルはオープンに入れ 45  $^{\circ}$ C で約 1 日乾燥させた。その後、乾湿サイクルとしてそれぞれのサンプルに超純水 5 ml をマイクロピペットを用いて添加し、再びオープンに入れ 45  $^{\circ}$ C で約 1 日乾燥させた。その後 B のサンプルは熱処理を行った。それぞれのサンプルについて溶出試験を行い、ICP-MS で Sr の濃度を測定した。また Sr を添加していない土壌、熱処理後土壌にも同様の溶出試験を行い、これをブランク試験として Sr の濃度を測定した。

ブランク試験の結果、土壌 1 g からの Sr 溶出量はサンプル A (熱処理前) で 0.58  $\mu$ g/g、サンプル B (熱処理後) で 0.46  $\mu$ g/g であった。表 6 に示したように土壌の構成成分に Sr があり、それが溶出したと思われる。次に Sr を添加したそれぞれのサンプルで算出した溶出率を図 18 に示す。溶出率は添加量を溶出量で割って求めるが、図中のブランクを考慮とはそれぞれのサンプルの溶出量 からブランク試験での溶出量をひき、その値を添加量で割った求めた溶出率である。ブランクを考慮しなかった場合、溶出率が 100 % を超えるサンプルがあり、安定 Sr を用いての実験ではブランクの影響が大きいことがわかる。

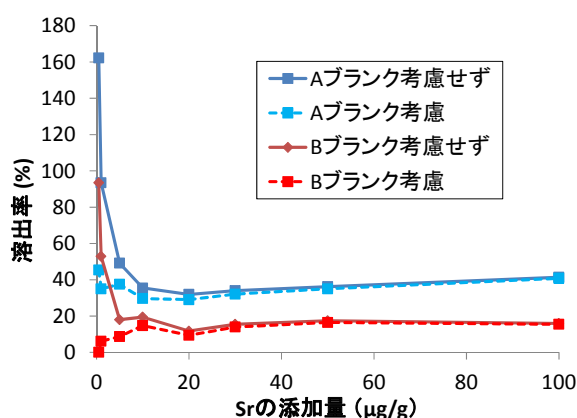


図 18 Sr の添加量の変化による Sr 溶出率の変化 (土壌 P)

A : Sr 添加後熱処理をせず溶出, B : Sr 添加後熱処理をして溶出

Sr の溶液濃度と吸着量の関係を分析し、吸着等温線を算出した。図 19 は A のサンプルと B のサンプルについて溶液中の Sr 濃度と土壌 1 g あたりの Sr 吸着量の関係をプロットしたものであるが、ブランクの影響が大きく吸着量が負になる点は記載していない。B のサンプルの土壌 1 g あたりは焼却前 1 g あたりで考えている。図中の曲線は次式に示すプロットした点から考えられる Freundlich 式の吸着等温線である。

$$\text{Freundlich 式 A} \quad S = 0.04 \times C^{0.75} \quad (47)$$

$$\text{Freundlich 式 B} \quad S = 0.03 \times C \quad (48)$$

S : 土壌 1 g あたりの吸着量 ( $\mu\text{eq/g}$ )

C : 溶液中の濃度 ( $\mu\text{eq/L}$ )

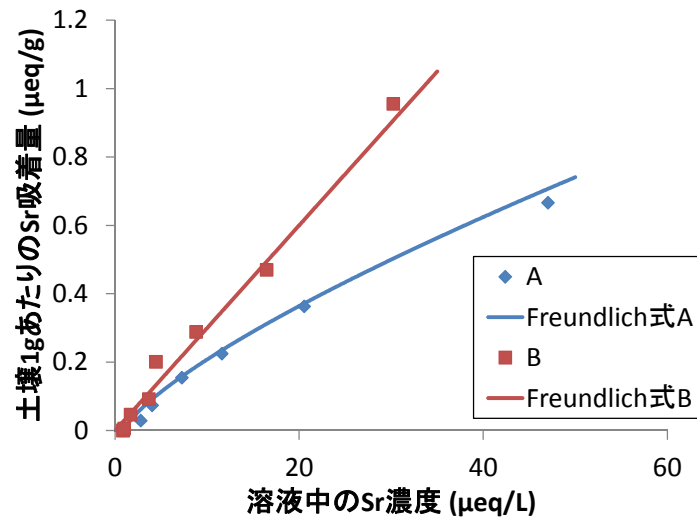


図 19 Sr の吸着等温線

図 20 に A と B の結果から算出した分配係数を示す。ブランクの影響が大きく結果にばらつきがあるが A のサンプルで 20 L/kg、B のサンプルで 30 L/kg 程度であり、図 11 の Cs の場合とは溶液濃度の範囲が大きく異なるので単純な比較はできないが、Sr の溶液濃度上昇に伴う、分配係数の明確な減少傾向は見られなかった。これは Sr の場合は Cs の場合と異なり、低濃度の領域で強く吸着する FES のようなサイトが存在しないためと考えられる。

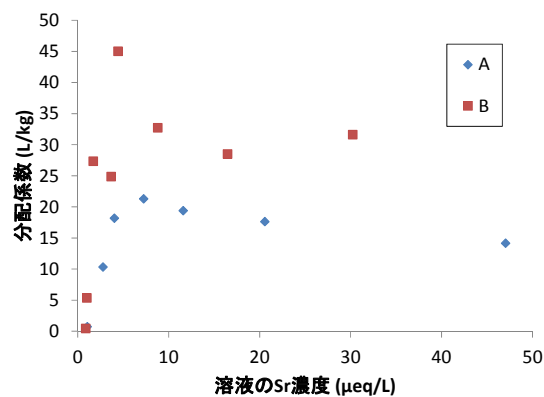


図 20 Sr の分配係数

## ii. Ca 濃度の変化による Sr の溶出率の変化

前述したように Sr についても Cs と同様に他の陽イオンと競争吸着関係にあると考えられる。そこで、土壌あるいは溶出溶液に Sr と挙動が似ていると考えられている Ca が存在しているときの Sr の溶出率の変化を実験により求めた。この実験では土壌 P と土壌 Q 同時に測定を行った。Cs の場合と同様、熱処理しないサンプルを A、添加後熱処理をするサンプルを B とする。

土壌 P、土壌 Q それぞれ 5 g を量り取り、Sr をマイクロピペットを用いて添加した。続いて土壌に Ca を添加するサンプルは Ca 溶液 (CaCl<sub>2</sub>) をマイクロピペットを用いて添加し、Ca を添加しないサンプルも含めた全てのサンプルをオープンに入れ 45 °C で約 1 日乾燥させた。Sr 及び Ca の添加量を表 18 に示す。Sr の添加量についてはブランクの影響が大きくなるように添加量を決定した。Ca の添加量については、分子量換算でおおよそ Sr の 10 倍、100 倍となるようにした。これらのサンプルについて溶出試験を行った。溶出試験を行う際、溶出溶液に Ca を添加するサンプルは、超純水と Ca 溶液をあわせて重量固液比が 1:10 になるようにし、溶出試験後 ICP-MS で Sr 濃度を測定した。

表 18 各サンプルの Sr 及び Ca の添加量

| サンプル<br>番号 | 土壌への<br>Sr 添加量 (μg) | 土壌への<br>Ca 添加量 (μg) | 溶出溶液への<br>Ca 添加量 (μg) |
|------------|---------------------|---------------------|-----------------------|
| A          | 1                   | 250                 | 0                     |
|            | 2                   | 250                 | 1250                  |
|            | 3                   | 250                 | 12500                 |
|            | 4                   | 250                 | 0                     |
|            | 5                   | 250                 | 0                     |
| B          | 1                   | 250                 | 0                     |
|            | 2                   | 250                 | 1250                  |
|            | 3                   | 250                 | 12500                 |
|            | 4                   | 250                 | 0                     |
|            | 5                   | 250                 | 0                     |

土壌ごとに Sr 溶出率の変化をグラフにしたものを図 21 と図 22 に示す。Ca を添加していないときの溶出率はグラフの横軸の 1 のところにプロットしている。土壌 P、土壌 Q とともに Ca の添加により溶出率は増加し、土壌に添加したときと溶出溶液に添加したときの溶出率の違いはみられなかった。このように、Sr と Ca との競争吸着特性については土壌による差は大きくないと考えられる。熱処理を行った B のサンプルは、土壌に Ca を添加したときの溶出率の増加はあまりみられなかったが、溶出溶液に添加したときは溶出率の増加がみられた。ただし、B のサンプルでは Sr などが熱処理時に失われている可能性があるため、一般的傾向を明らかにするには、今後、さらに詳細な実験が必要となる。熱処理によって Sr 及び Ca が別々に吸着したと考えられる。

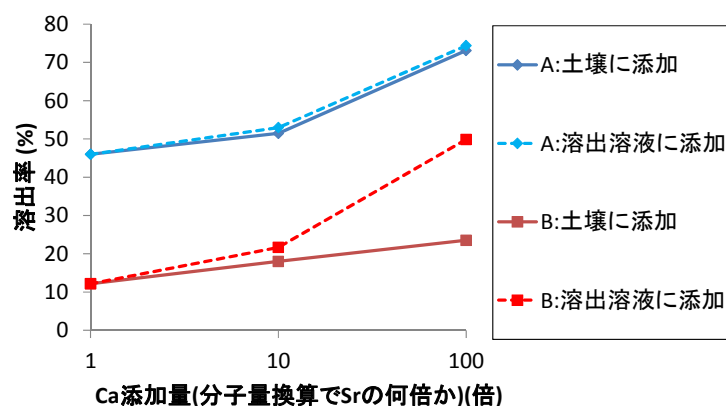


図 21 土壌 P の Ca 添加による溶出率変化

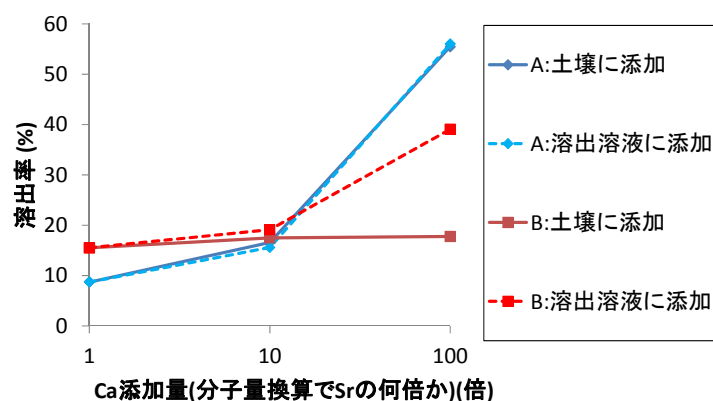


図 22 土壌 Q の Ca 添加による溶出率変化

土壌 P の Freundlich 式 (47) と (48) の  $k$  及び  $b$  の値と(40)式より、サンプル A、B、の溶出率推定式はそれぞれ次式で与えられる。

$$E_{Sr} = 100 / (1 + 4 / (\alpha_{SrCa} [Ca^{2+}]^{0.25})) \quad (49)$$

$$E_{Sr} = 100 / (1 + 3) = 25 \quad (50)$$

(50) 式に示すように、吸着等温線が直線近似されるとき、SRS 式の(39)式で吸着量を表すと推定溶出率は Ca の濃度によらず一定 (25 %) となってしまう。サンプル B には Sr などが熱処理で失われている可能性もあり、Freundlich 式である(39)式の適用自体に問題があるかもしれない。今後、さらに検証を進める必要がある。

熱処理をしていないサンプル A の推定式である (49) 式で実測値との比較を行うと、サンプル番号 A3 と A5 のサンプルにおいて  $[Ca^{2+}]$  が  $3000 \mu\text{mol/L}$  すなわち  $6000 \mu\text{eq/L}$  程度で、溶出率が 75 %程度であったことから  $\alpha_{SrCa}$  の値は 3.5 程度であると考えられる。この値と、溶出試験を行ったサンプルの  $[Ca^{2+}]$  の実測値を上記の式 (49) に代入し算出した推定溶出率と実測値を表 19 に示す。表中の推定式 B が本研究で提案した (40) 式から推定した値である。

表 19 Ca 濃度変化試験における推定値と実測値

| 土壌 | サンプル<br>番号 | 推定式<br>B(%) | 実測値<br>(%) | サンプル<br>番号 | 推定式<br>B(%) | 実測値<br>(%) |
|----|------------|-------------|------------|------------|-------------|------------|
| P  | 2          | 56.2        | 51.5       | 4          | 57.7        | 53.0       |
|    | 3          | 71.0        | 73.1       | 5          | 72.4        | 74.4       |
| Q  | 2          | 59.1        | 16.6       | 4          | 50.7        | 15.6       |
|    | 3          | 70.1        | 55.4       | 5          | 69.8        | 56.0       |

サンプル数が少ないため検証の余地があるが、土壌 P では  $\alpha_{SrCa}$  の値の推定に使用していない 2 と 4 のサンプルでも誤差は小さい。しかし、土壌 Q では誤差が大きくなっている。同量の Sr を添加している図 21 と 23 のサンプル A での値より、土壌 P と土壌 Q は Ca の濃度が同じでも溶出率が大きく異なるため、土壌 P

での Freundlich 式の係数は土壌 Q では適用できず、土壌 Q での吸着等温線から係数を求める必要があったと考えられる。

これらのことから、Sr の土壌への吸着等温線は Freundlich 式に適合し、Ca は Sr と競争吸着して本研究で提案した (40) 式でおよその溶出率の推定が可能であるが、そのパラメーター値は土壌によって、かなり異なると考えられる。

### (3) 熱処理時の Cs および Sr の挙動解析

#### 1) 試料の組成、添加剤およびトレーサの添加形態

熔融試験に用いた模擬灰の組成を表 20 に、熔融実験における Cs および Sr の添加形態および添加剤の条件を表 21 に示す。

#### 2) 実験装置と実験条件

ラボスケールの実験には焼却実験・熔融実験ともに同一の管状炉を用い、熔融実験ではさらにマッフル炉を使用した。

焼却実験では、放射性セシウムと放射性ストロンチウム (**Cs-134**, CsCl:  $1.9 \times 10^7$  Bq /kg 相当, **Sr-85**, SrCl<sub>2</sub>:  $1.9 \times 10^7$  Bq /kg 相当) を模擬廃棄物(RDF)に添加したものを、燃焼温度 800℃、900℃で空気比 1.4 で 50 分間焼却処理した。管状炉では高純度空気 200 mL/分の流通雰囲気とし、空気比に合わせて試料量を決定した。

熔融実験では、アルミナボート (相互理化学製作所: SSA-S ボート#5B) に試料 6 g を入れ熔融した。管状炉では高純度空気 200 mL/分の流通雰囲気、マッフル炉では静止大気雰囲気で行った。昇温速度 15℃/分で 1500℃まで昇温し、120 分間温度保持した。低融点基本模擬灰については Phase Diagram より融点を 1170℃に設定しており 1300℃でも熔融すると考えられたため、1300℃の条件も追加した。試験後にアルミナボートに残ったものをスラグ、それ以外のアルミナ管、ガラスウールおよび吸収液に含まれる核種は飛灰中の核種と定義した。マッフル炉では飛灰中核種の捕集をおこなっていないためスラグのみ分析した。高周波熔融炉ではキャニスタに塩基度調整を行った試料を入れ、昇温速度 37℃/分、熔融温度 1500℃、温度保持時間 80 分で熔融を行った。排ガス中の粒子はセラミックフィルタで捕集した。試験後キャニスタに残ったものをスラグ、セラミックフィルタから回収した灰を飛灰と定義した。放射性核種を用いた実験は管状炉のみで行い、マッフル炉および高周波熔融炉では安定核種のみを用いた。

表 20 模擬灰の組成

| 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    |

表 21 Cs および Sr の添加形態と添加剤

| トレーサー<br>(添加形態)                                                                  | 添加剤                                                               | 添加剤濃度<br>(g-%, 外比) | 都市ごみ   | 模擬灰<br>下水汚泥 | 塩基度0.4 |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------|--------|-------------|--------|
| Cs-133 (Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )                                        | なし                                                                | —                  | ○      | ○           | ○      |
|                                                                                  | NaCl                                                              | 5                  | ○      | ○           | ○      |
|                                                                                  | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>                   | 5                  | ○      | ○           | ○      |
| Cs-133 (CsCl)                                                                    | なし                                                                | —                  | ○      |             |        |
| Sr-88 (SrCl <sub>2</sub> )                                                       | NaCl                                                              | 5                  | ○      |             |        |
|                                                                                  | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>                   | 5                  | ○      |             |        |
| *Cs-134                                                                          | なし                                                                | —                  | ○      |             |        |
| (CsCl in 0.1M-HCl)                                                               | NaCl                                                              | 5                  | ○      |             |        |
| Sr-85                                                                            |                                                                   |                    |        |             |        |
| (SrCl <sub>2</sub> in 0.5M-HCl)                                                  | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>                   | 5                  | ○      |             |        |
| * Cs-134およびSr-85の試料中濃度はそれぞれ8.5×10 <sup>6</sup> Bq/kgおよび8.6×10 <sup>6</sup> Bq/kg |                                                                   |                    |        |             |        |
| トレーサー<br>(添加形態)                                                                  | 添加剤                                                               | 添加剤濃度<br>(g-%, 外比) | 塩基度0.5 | 模擬灰<br>低融点  | 高融点    |
| Cs-133 (Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )<br>Sr-88 (SrCO <sub>3</sub> )          | なし                                                                | —                  | ○      | ○           | ○      |
|                                                                                  | Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ・10H <sub>2</sub> O | 1                  | ○      | ○           | ○      |
|                                                                                  | バーミキュライト                                                          | 1                  | ○      | ○           | ○      |
|                                                                                  | Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ・10H <sub>2</sub> O | 1                  | ○      |             |        |
|                                                                                  | NaCl                                                              | 1                  | ○      |             |        |
|                                                                                  | バーミキュライト                                                          | 1                  | ○      |             |        |
|                                                                                  | NaCl                                                              | 1                  | ○      |             |        |
|                                                                                  | Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ・10H <sub>2</sub> O | 5                  | ○      |             |        |
|                                                                                  | NaCl                                                              | 1                  | ○      |             |        |
|                                                                                  | バーミキュライト                                                          | 5                  | ○      |             |        |
|                                                                                  | NaCl                                                              | 1                  | ○      |             |        |
| Cs-133 (CsCl)<br>Sr-88 (SrCl <sub>2</sub> )                                      | なし                                                                | —                  | ○      | ○           | ○      |
|                                                                                  | Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ・10H <sub>2</sub> O | 1                  | ○      | ○           | ○      |
|                                                                                  | バーミキュライト                                                          | 1                  | ○      | ○           | ○      |
| **Cs-134<br>(CsCl in 0.1M-HCl)<br>Sr-85<br>(SrCl <sub>2</sub> in 0.5M-HCl)       | Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ・10H <sub>2</sub> O | 1                  | ○      |             |        |
|                                                                                  | バーミキュライト                                                          | 1                  | ○      | ○           | ○      |
|                                                                                  | Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ・10H <sub>2</sub> O | 5                  | ○      |             |        |
|                                                                                  | NaCl                                                              | 1                  | ○      |             |        |
|                                                                                  | バーミキュライト                                                          | 5                  | ○      |             |        |
|                                                                                  | NaCl                                                              | 1                  | ○      |             |        |

\*\* Cs-134およびSr-85の試料中濃度はそれぞれ8.67×10<sup>5</sup> Bq/kgおよび8.42×10<sup>5</sup> Bq/kg

### 3) 試料の分析方法

#### a. 試料の前処理

安定核種を用いた実験については、ICP 質量分析法の前処理を行うにあたって試料を砕く必要があるので、振動ミル（島津製、CMT TI-100）で2分間試料を粉碎し、粉末にしたものを評価の試料とした。アルミナボートを用いて熔融した試料については、スラグとアルミナボートの分離が困難であったので、アルミナボートごと粉碎した。放射性核種を用いた実験についてはスラグを粉碎せずに分析した。

#### b. 試料の分析

安定核種の定量には ICP 質量分析法を、放射性核種の定量には Ge 半導体検出器を用いた。試料の元素組成は蛍光 X 線分析法を用いた。

### 4) 焼却実験の結果

焼却実験時においては、Cs の場合、800℃で30%、900℃で10%程度しか、焼却主灰中に残留しなかった。温度が高いほど残留する Cs 量は減少した。一方 Sr の場合は、焼却温度に関わらず Sr の87%以上が焼却主灰中に残留する結果が得られた。

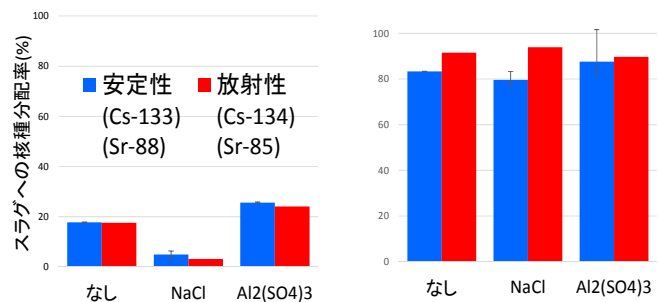


図 23 都市ごみ焼却模擬灰熔融時の Cs(左), Sr(右)の挙動

### 5) 熔融実験：NaCl、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を添加剤として用いた場合およびトレーサの添加形態による影響

図 23 に結果の一部を示す。図より、Cs は、そのほとんどがスラグへ残留しなかった。特に NaCl が共存する場合には、Cs のスラグへの分配率は低くなった。一方、Sr は添加物に関わらずほぼ全量が熔融スラグ中に残留する結果となった。放射性 Cs、放射性 Sr の挙動は、安定 CsCl および安定 SrCl<sub>2</sub>(外比 Cs、Sr で 0.16%)を添加した場合と結果はほとんど変わらず、結果に対する濃度依存性は認められなかった。以上より、焼却時、熔融時において Sr は、Cs と異なって、大部分が揮発せず、焼却飛灰および熔融飛灰中よりも、焼却主灰、および熔融スラグ中の放射性 Sr に留意する必要があることが示唆された。つまり、Cs、Sr の両方をどちらかの灰一方に濃縮させることは現時点では難しいと考えられた。

### 6) 熔融実験：熔融時の塩基度及び添加剤が Cs の残存及び溶出に与える影響

熔融スラグの塩基度 (CaO/SiO<sub>2</sub>) が Cs 残存率に及ぼす影響を調査するため、Cs としては Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を 0.16%として、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO の試薬を用いてスラグの塩基度が 0.5、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 となるように模擬灰を作成し、熔融実験を行った。その結果、スラグの塩基度の上昇とともに、スラグ中 Cs 残存率 (スラグ中 Cs 濃度/灰中 Cs 濃度×100(%)) は低下した。また、塩基度の上昇に伴い溶出率は増加する傾向が見られた。塩基度 0.5 では Cs 残存率は 96.4%、Cs 溶出率は 0.0504%であった。

次に、添加剤の影響を調査した結果を表 22 に示す。バーミキュライト、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  は Cs をスラグ中に留める効果が確認できた。しかし塩化揮発を生じさせる NaCl 共存条件では Cs は揮発した。またいずれの添加剤においても Cs の溶出を抑制する効果がみられた。なかでも、バーミキュライトはスラグに Cs を留め、溶出も抑制する効果を発揮しており、バーミキュライトが Cs 固定剤として適していると考えられた。しかし、Cl が含まれると Cs 固定効果が失われることに注意が必要である。総じて、熔融技術を用いて熔融スラグ中に Cs を固定化するには、廃棄物や焼却灰から Cl を選択的に除去する、あるいは Cl 濃度が低い廃棄物に適用する必要がある。

表 22 添加剤がスラグ中 Cs 残存率と溶出率に与える影響

|                                                                    | 添加剤濃度 | 残存率(%) | 溶出率(%)  |
|--------------------------------------------------------------------|-------|--------|---------|
| 無添加                                                                | —     | 96.4   | 0.0504  |
| NaCl                                                               | 1%    | 14.00  | 0.0186  |
|                                                                    | 3%    | 5.42   | 0.0110  |
|                                                                    | 5%    | 5.14   | 0.0107  |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$                                       | 1%    | 94.6   | 0.0251  |
|                                                                    | 3%    | 95.5   | 0.0196  |
|                                                                    | 5%    | 92.1   | 0.0591  |
| バーミキュライト                                                           | 1%    | 100    | 0.0339  |
|                                                                    | 3%    | 97.8   | 0.0340  |
|                                                                    | 5%    | 116    | 0.0371  |
| $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$       | 1%    | 103    | 0.0239  |
|                                                                    | 3%    | 99.9   | 0.0261  |
|                                                                    | 5%    | 94.2   | 0.00582 |
| NaCl+ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$                                 | 1%    | 9.90   | 0.0141  |
|                                                                    | 3%    | 2.79   | 0.00465 |
|                                                                    | 5%    | 2.44   | 0.0321  |
| NaCl+バーミキュライト                                                      | 3%    | 5.24   | 0.00391 |
| NaCl+ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | 3%    | 6.72   | 0.00374 |

#### 7) 熔融実験：その他を添加剤として用いた場合およびトレーサの添加形態による影響

塩基度 0.5 模擬灰のスラグへの安定核種分配率を図 24 に示す。 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  はバーミキュライト(V)および  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (P)の添加によってスラグへの Cs 分配率が 10~25 %増加した。 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  については、熱力学平衡計算よりスラグの融点が低下したためであると考えられた。ただし、NaCl(Cl)を添加した条件や CsCl として Cs を添加した条件では、添加剤によるスラグへの固定効果は限定的で、大部分の Cs が揮発した。これは熱力学平衡計算により Cs が CsCl として揮発したためであると考えられた。Sr のスラグへの分配率は 112~159%であり、Cl による揮発効果はみられなかった。これは熱力学平衡計算により  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  のような安定な形態に変化したためであると考えられた。

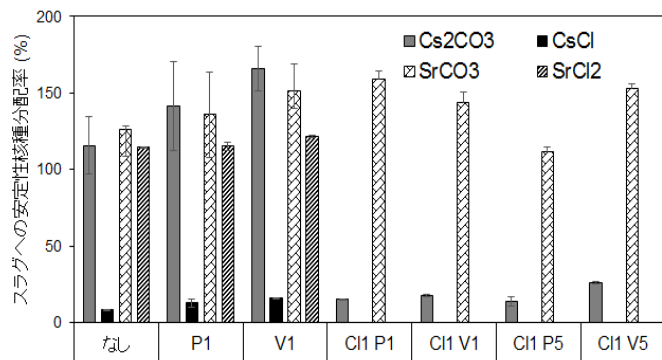


図 24 スラグへの安定核種分配率 (塩基度 0.5 模擬灰)

#### 8) RDF 焼却残渣熔融時の Cs-133 および Sr-88 の挙動

RDF 焼却残渣のスラグへの安定核種分配率を図 25 に示す。Cs については、マッフル炉で熔融した低融点 RDF 焼却主灰および高融点 RDF 焼却主灰はスラグへの Cs 分配率が 39~47%となり、いずれの条件でも同程度となった。低融点 RDF 焼却主灰および高融点 RDF 焼却主灰はそれぞれ 1.4 %および 1.7 %の Cl を含むが、熱力学平衡計算より主灰中の Cs が  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  の形態をとるため、Cl による揮発効果が低減されたものと考えられる。高周波熔融炉で熔融

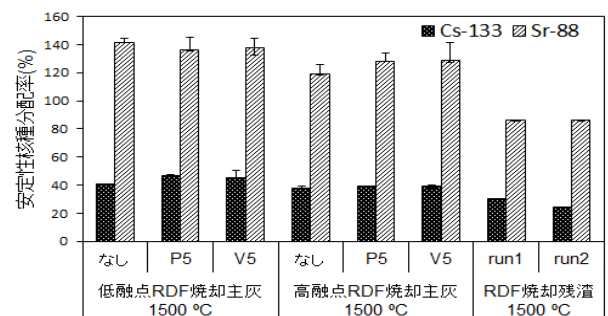


図 25 スラグへの安定核種分配率

した RDF 焼却残渣はスラグへの Cs 分配率が 25～30 % となり、低融点 RDF 焼却主灰および高融点 RDF 焼却主灰に比べ 15 % 程度低い値となった。これは、RDF 焼却残渣が主灰だけでなく飛灰も含むため、XRD により飛灰中から検出された CsCl の揮発によるものであると考えられる。Sr のスラグへの分配率は 85～141 % であり、大部分がスラグに分配される結果となった。これは熱力学平衡計算により  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  のような安定な形態を形成したためであると考えられた。

#### 9) Cs-134 および Sr-85 の挙動

管状炉での Cs-134 および Sr-85 を添加した試料の溶融結果を図 26 に示す。Cs については、一部条件では回収率が 50 % 程度あるいは 150 % 程度となったが、他の条件では 104 %～122 % であり、全体としてマスバランスは整合した。Cs については、NaCl 添加によりスラグへの分配率が低下する傾向は Cs-133 と一致したが、バーミキュライト 1 % 添加および  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  1 % 添加の条件では、CsCl を HCl 水溶液中に溶解させて添加したにも関わらず、Cl による Cs の揮発効果は限定的であり、試料中 Cs 濃度による挙動の違いがみられた。低融点基本模擬灰の熱力学平衡計算結果を図 27 に示す。 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  添加によってスラグの生成する温度が低下しており、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  のスラグへの Cs 固定効果は融点の低下によるものであると考えられた。Sr については 90～113 % がスラグに分配されており、Sr-88 と同様、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  のような安定な形態を形成したと考えられた。

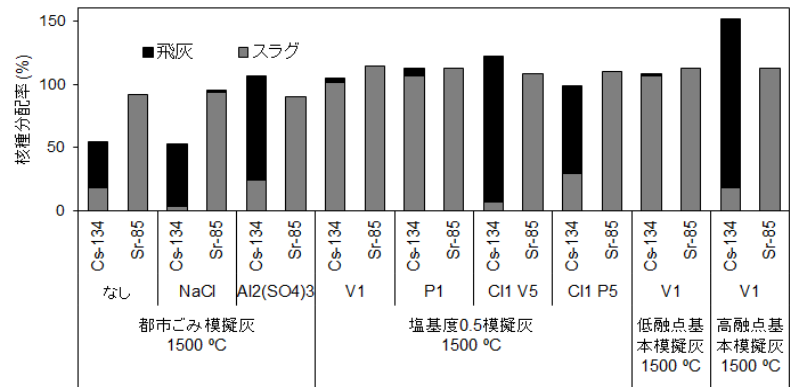


図 26 スラグへの放射性核種分配率

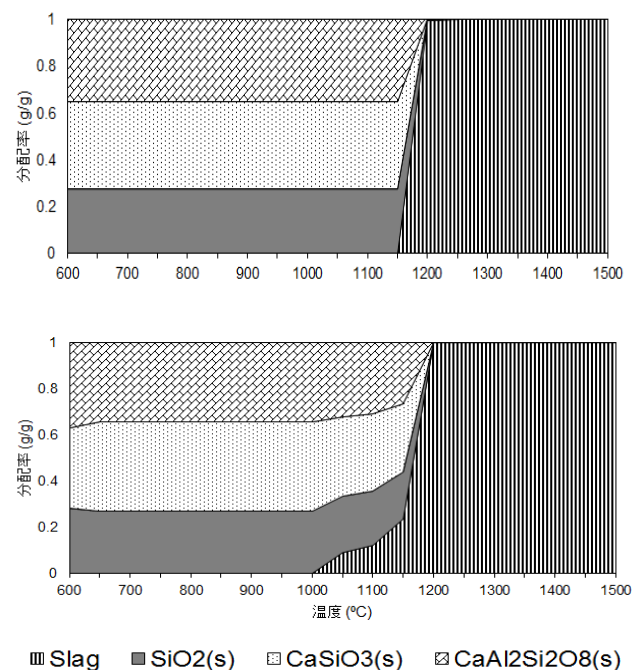


図 27 低融点基本模擬灰の

熱力学平衡計算結果

添加剤なし（上）、

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  1 % 添加（下）

## 4) Cs 含有廃棄物焼却飛灰を用いたジオポリマーの強度改善

## 1) 供試試料

安定 Cs 測定の供試試料として都市ごみ焼却飛灰を用いた。バグフィルターで捕集された都市ごみ焼却飛灰で消石灰噴霧されていないので、本論文では中性灰と呼ぶことにする。中性灰の元素組成を表 23 に示す。また、この中性灰の環告 46 号溶出試験による Cs 溶出率は 80.8%であった<sup>15)</sup>。

## 2) ジオポリマーの作成

## a. 焼成パイロフィライト使用ジオポリマー実験

パイロフィライト( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )を焼成した無水物である焼成パイロフィライト( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ )と都市ごみ焼却飛灰を混合したフィラーに、水酸化ナトリウム水溶液( $\text{NaOH}$  水溶液)と水ガラス溶液を混合することでジオポリマーを作成した。強度不足の原因であると考えられる養生時の発泡を抑えるために、 $\text{NaOH}$  水溶液添加後のフィラーへの水の添加、アルカリ活性剤の混合手順、攪拌や静置などの混合方法を変化させて様々な条件下でジオポリマーを作成し、強度と溶出率が最適となる条件を調査した。ジオポリマーの作成は攪拌機を用いて、1 条件 30g のスケールとプラスチックモールド (50φ×100mm)のスケールで行った。作成した 30g スケールのジオポリマーは溶出試験、XAFS 測定、固体核磁気共鳴法分析に供し、プラスチックモールドスケールのジオポリマーは、一軸圧縮強度試験、X 線 CT 分析、水銀圧入法による細孔分布測定を行った。

本研究ではアルミノケイ酸塩としてナカライテスク製カオリンを元物質として使用した。しかしながら、本試薬はいわゆるカオリナイト( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )ではなくパイロフィライト( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )であった。ジオポリマーのフィラーとしてごみ焼却飛灰の他にパイロフィライトを 900℃で 12 時間焼成した無水物である焼成パイロフィライト( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ )を用いた。材料の混合割合は中村の最適条件<sup>15)</sup>である、ジオポリマー中フィラー割合 60%、フィラー中飛灰割合 50%で固定した。この割合で容積 115mL のプラ壺に入れた後 5 分間容器を振って混ぜ合わせた。SPRing-8 用のサンプルは Cs が低濃度では検出出来ないため、 $\text{CsCl}$  または  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  を中性灰に対して試薬濃度で 1000mg/kg になるように添加した。

アルカリ活性剤として  $\text{NaOH}$  水溶液とケイ酸ナトリウム水溶液 (水ガラス溶液) を質量比 1:1<sup>16)</sup>となるように使用した。 $\text{NaOH}$  水溶液の濃度は 14M で固定した。また水ガラス溶液は粘性が高いため質量ベースで 2 倍希釈したものを使用し、操作性を高めた。今回使用した水ガラス溶液は日本工業規格 (JIS K1408) 1 号に該当)する。本研究では他の規格のものよりも水に対する  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  の混合比率が高いためこの水ガラス溶液を使用した。

14M $\text{NaOH}$  水溶液は固体の  $\text{NaOH}$  水溶液 (96%) をイオン交換水で溶解させて作成した。作成直後の  $\text{NaOH}$  水溶液は水和熱が大きいため温度が上昇するがジオポリマー化における温度の影響を排除するため、あらかじめ室温で保存して冷ましておいたものを使用した<sup>17)</sup>。

先行研究<sup>15)</sup>では、先に  $\text{NaOH}$  水溶液と水ガラス溶液を混合してアルカリ活性剤としてから、フィラーと混合してジオポリマーを作成していたが、この時に発泡することが強度低下の原因になると考えられるこ

表 23 中性灰の元素組成(%)

| 元素 | 中性灰             | 測定機器   |
|----|-----------------|--------|
| O  | 24.5            | XRF    |
| Cl | 20.8            | XRF    |
| Ca | 17.1            | XRF    |
| Na | 10.4            | XRF    |
| K  | 7.43            | XRF    |
| Si | 6.41            | XRF    |
| S  | 3.56            | XRF    |
| Al | 2.94            | XRF    |
| Zn | 1.85            | XRF    |
| Mg | 1.50            | XRF    |
| Ti | 0.96            | XRF    |
| Fe | 0.94            | XRF    |
| P  | 0.65            | XRF    |
| Pb | 0.30            | XRF    |
| Br | 0.28            | XRF    |
| Sn | 0.14            | XRF    |
| Cu | 0.12            | XRF    |
| Mn | 0.063           | XRF    |
| Cr | 0.049           | XRF    |
| Sr | 0.03            | XRF    |
| Cs | 7.1±0.29(mg/kg) | ICP-MS |

とから、本研究ではこの方法に加えて、NaOH 水溶液だけを先に混合して発泡させてから、水ガラス溶液を加えてジオポリマー化するという方法を考案し行った。本報告書ではアルカリ活性剤を混合してから加える方法を「旧製法」、NaOH 水溶液を加えてから水ガラス溶液を加える方法を「新製法」と呼ぶことにする。さらに、NaOH 水溶液だけでは固体であるフィラーに対して液体分が足りず十分に発泡しないと考えられたので、発泡を促進させるために NaOH 水溶液混合後に NaOH 水溶液の体積の等倍、2 倍の水を添加する方法も行った。ここで NaOH 水溶液でなく水を添加する理由は、14MNaOH 水溶液と水ガラス溶液は質量比で 1:1 であることが望ましく<sup>16)</sup>、コスト面でも 14MNaOH 水溶液の使用量は少ない方が良いためである。フィラーと NaOH 水溶液は混ざりにくく NaOH 水溶液を加えてからよく攪拌する必要があるため、操作性を高めるためにも予め 14MNaOH 水溶液を希釈するのではなく、14MNaOH 水溶液を加えてから条件によって水を加える方法を選択した。

溶出試験や XAFS 測定に供するサンプルは 1 つの条件につき 30g になるように作成し、一軸圧縮強度試験や X 線 CT 分析、水銀圧入法による細孔分布測定に供するサンプルは 50φ×100mm のプラスチックモールドに十分に入れられるように 1 つの条件につき 330g になるように作成した。30g のサンプルの作成は、まずフィラーを容積 115ml のプラ壺に入れて攪拌機(iuchi 製 ; LABORATORY HIGH POWER MIXER)60rpm で 1 分間攪拌混合した。その後、旧製法ではアルカリ活性剤を 60rpm で攪拌しながら少しずつ加え、全てのアルカリ活性剤を入れた後すぐに、均一になるように 300rpm で 2 分間攪拌を行った。新製法では NaOH 水溶液を 60rpm で攪拌しながら少しずつ加えた後、同様に水を加え混ざるまで攪拌した後、条件ごとに静置や攪拌を行った。その条件を表 24 に示す。最後に水ガラス溶液を 60rpm で攪拌しながら少しずつ加えた後、均一になるように 300rpm で 2 分間攪拌を行った。Izquierdo ら<sup>18)</sup>によると容器に封をしない場合の方がした場合と比較してジオポリマーの強度は低下し、重金属の溶出量は増加するとしているため、蓋を閉めて密封状態にした後、床に 10 回軽く底を叩きつけて脱気してから養生を行った。養生は室温で 24h 置いた後に給熱養生を行った。この室温での 24 時間養生によって飛灰中のケイ素とアルミニウムをアルカリ活性剤中に溶解させ、ジオポリマーの基盤組織となる構造の形成と増加を促し、ジオポリマー中の原料を均一化させるとの報告がある<sup>19)</sup>。

高温で養生させることで時間の短縮と強度の上昇が期待できるため<sup>20)</sup>、基本的に養生温度は 105℃に設定し、電気定温器(三宝理化産業 ; SR-1)を用いて 24h 養生した。また、20℃(室温)と 60℃での養生も行い、60℃での養生にはマッフル炉(東洋製作所製 ; FUH722PA)を用いた。養生温度による化学形態の違いは SPring-8 での分析で調査した。ジオポリマー作成の全体のフローチャートを図 28 に示す。完成したジオポリマーは図 29 のようになる。

表 24 サンプルごとの操作および攪拌時間

| No. | 操作 | 時間   |
|-----|----|------|
| 1   | 静置 | 24時間 |
| 2   | 静置 | 6時間  |
| 3   | 静置 | 1時間  |
| 4   | 静置 | 30分  |
| 5   | 静置 | 15分  |
| 6   | 攪拌 | 6時間  |

#### b. 石炭灰使用ジオポリマー実験

本実験と a.の焼成パイロフィライト使用ジオポリマーとの違いはフィラーに焼成パイロフィライトではなく石炭灰(CFA)と高炉スラグ(BS)を用いている点である。この実験における目的は、パイロフィライトの代替として廃棄物系のアルミノケイ酸塩材料を用いることである。パイロフィライトより安価なフィラーで Cs の不溶化が達成できれば、コスト面でよりメリットが生じる。2 つ目は石炭灰、高炉スラグが国内で年間 1000 万 t 以上発生し、97%は有効利用されているが残りの 3%はされていない現状がある。したがってアルミノケイ酸塩として調達が容易なこれらを材料として用いて廃棄されている資源を有効利用する。

石炭灰使用ジオポリマーについても、焼成パイロフィライト使用ジオポリマーと比較するために溶出試験と一軸圧縮強度試験を行った。

基本的にジオポリマー作成の手順は i と同様の流れである。しかしながら、実験条件においてアルカリ活性剤の組成が異なっている。また都市ごみ焼却飛灰は CsCl を中性灰に対して試薬濃度で 1000mg/kg になるように添加したものを使用した。石炭灰、高炉スラグ及びアルカリ活性剤は西松建設から提供されたものを用いた。表 25 に使用した材料の元素組成を、表 26 に混合比率を示す。配合は中村<sup>15)</sup>の溶出率の最適条件を参考にし、以下の式で定義される BS 割合を変えて実験を行った。

$$\text{BS 割合(\%)} = \frac{\text{高炉スラグ質量}}{(\text{石炭灰質量} + \text{高炉スラグ質量})} \times 100(\%)$$

また、石炭灰使用ジオポリマーでは指定されたジオポリマー溶液を使用しているため、a.のパイロフィライト使用ジオポリマーのように NaOH 水溶液と水ガラス溶液を別々に添加する方法は取れないため、全て旧製法での作成とした。

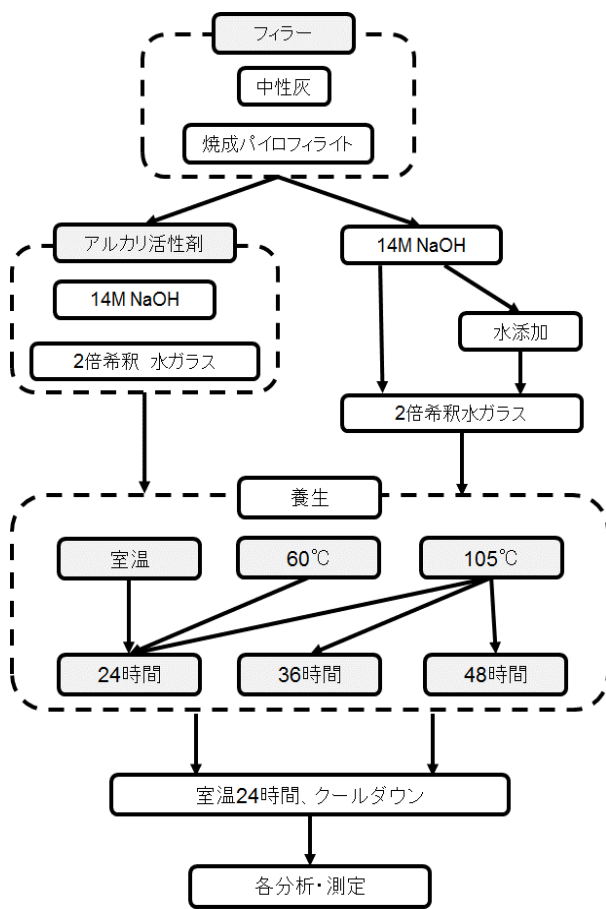


図 28 ジオポリマー作成フローチャート



図 29 完成したジオポリマー

表 25 材料元素組成

| 元素 | 石炭灰 (%) | 高炉スラグ (%) |
|----|---------|-----------|
| O  | 48.9    | 39.8      |
| Si | 22.4    | 15.8      |
| Al | 11.6    | 6.50      |
| C  | 10.1    | -         |
| Fe | 2.53    | 0.20      |
| Ca | 1.27    | 30.3      |
| Ti | 0.84    | 0.28      |
| K  | 0.71    | 0.39      |
| Mg | 0.58    | 5.47      |
| P  | 0.41    | -         |
| S  | 0.19    | 0.81      |

表 26 石炭灰使用ジオポリマー混合比率

| BS割合 (%)<br>BS/(BS+CFA) | 試薬種類 | 混合比率 (%) |      |       |      |
|-------------------------|------|----------|------|-------|------|
|                         |      | アルカリ活性剤  | 石炭灰  | 高炉スラグ | 飛灰   |
| 10                      | CsCl | 37.0     | 27.1 | 3.0   | 32.9 |
| 10                      |      | 40.0     | 25.8 | 2.9   | 31.4 |
| 20                      |      | 40.0     | 22.9 | 5.7   | 31.4 |
| 30                      |      | 40.0     | 20.0 | 8.6   | 31.4 |

3) ガス分析

ジオポリマーを作成する際に、フィラーに NaOH 水溶液を添加するとガスが発生するが、廃棄物の焼却灰や焼却飛灰は加湿すると、酸性条件では H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> 及び微量の H<sub>2</sub>S や NO<sub>2</sub> を、アルカリ性条件では H<sub>2</sub> を発生することが知られている<sup>21)</sup>ため、発生するガスの量や組成を調査することが重要となる。本研究では、前項でジオポリマーを作成する際に、時間ごとのガス発生量を調べると共に、そのガスの組成も調べた。

30g スケールのジオポリマーを約 122ml のマルエム製バイアル瓶にて作成し、条件により NaOH 水溶液や水ガラス溶液、アルカリ活性剤を加えた後、薬さじを用いて手早く十分に攪拌してからブチルゴム栓、アルミシールをしてハンドクリッパーにより固定し密閉し、ガス発生量を調べた。具体的には、上部のゴム栓蓋からシリンジを射すと、発生したガス量だけプランジャが上昇するので、50mL シリンジの目盛りからガ

ス体積を読み取り、発生ガス量とした。ガスが発生する条件に関しては更に、密閉直後から発生が止まる約 3 時間後までの経過時間ごとのガス発生量を調べた。

また、バイアル瓶内に得られたガスをジーエルサイエンスマイクロ GC CP4900 で測定した。測定条件は、カラム 1 : M5A、キャリアガス Ar 170kPa、カラム温度 100℃、インジェクトタイム 40msec、カラム 2 : PPQ、キャリアガス He 100kPa、カラム温度 40℃、インジェクトタイム 40msec とした。測定は、バイアル瓶を直接マイクロ GC に繋いで行った。瓶の容積とジオポリマーの体積から以下の式でバイアル瓶内の空気の体積を計算し、発生したガスの水素濃度を求めた。

発生ガスの水素濃度 = 濃度測定結果  $\times$  ((バイアル瓶の容積 - ジオポリマーの体積) + 発生ガス量) / 発生ガス量

焼成パイロフィライト使用ジオポリマーのガス発生量を表 27 に示す。

表 27 において a-1 が基本となるジオポリマーの配合であるが、固体のフィラーに対して液体の 14MNaOH 水溶液が少なく気泡等は確認出来なかった。14MNaOH 水溶液を加えた時点で一定量の水素ガスは発生しているはずであるが<sup>21)</sup>、水谷<sup>22)</sup>によると都市ごみ焼却飛灰と 3NNaOH 水溶液を混合させたと、反応直後では液固比=1、2の方が液固比=5、10よりもガス発生速度が速く、また反応からの 10 分間では液固比=1でガス発生速度が最大になっており、固体に対する液体の比率が小さい方が、ガス発生速度が速いと報告されている。よって液体の少ない a-1(液固比=0.60、液 : 14MNaOH 水溶液、固 : 中性灰+焼成パイロフィライト)では密閉前にジオポリマーを攪拌している時にガスが発生・放出しきっている可能性が考えられる。そこで a-2 で 14MNaOH 水溶液を倍量加えた結果、ガスが発生した。同様に、中性灰のみ(a-4、a-5、a-6)と焼成パイロフィライトのみ(a-7、a-8、a-9)で 14MNaOH 水溶液を添加した結果、焼成パイロフィライトからはガスは発生せず、中性灰のみからガスが発生しているということがわかった。14MNaOH 水溶液と水ガラス溶液は質量比で 1 : 1 であることが望ましい<sup>16)</sup>ことと、コスト面でも 14MNaOH 水溶液の使用量は少ない方がいいということから、この発泡の促進のために 14MNaOH 水溶液と体積ベースで同量または 2 倍の水を加えて同様の実験を行った結果が a-12、a-14 でありガス発生が確認出来た。a-11、a-13、a-15 は 14MNaOH 水溶液を加えて 3 時間以上十分発泡させてから水ガラス溶液を加えた後のガスの発生量であり、a-1 と a-11 を比較するとガスが発生しきっておらず水ガラス溶液添加後にもガスが発生していることがわかった。a-1 では固体に対する液体量が少ないため反応しきっておらず、水ガラス添加時にガス発生したと考えられる。

中性灰の質量に対するガスの発生量(表 27)は、最大で 5.1mL/g となった。フィラーに対して液体量が多いほど、中性灰の質量に対するガス発生量は増加し、a-2 と a-3 から 5.1mL/g 以上は発生しないことがわかる。水谷<sup>22)</sup>は 6 種類の都市焼却飛灰について、NaOH と接触させたときのガス発生量を調べており、結果は 2.6~40.1mL/g であったことから、本研究の結果はあまり高い値ではないとわかった。これは攪拌中に発生しているガスが捕集できていないことと、もともと中性灰のガス発生量が少ないことが原因として考えられる。中性灰の Al の組成から Al が全て単体で存在する場合の Al が酸化されることによるガス発生量は 36.6mL/g になる。

石炭灰使用ジオポリマーでは 3 条件とも発生ガス量には大きな違いは見られなかった(表 28)。これは各条件を比較して中性灰とアルカリ活性剤がそれぞれ同量であるためであると考えられ、石炭灰と高炉スラグの影響はないと考えられる。

表 27 焼成パイロフィライト使用ジオポリマーのガス発生量

| No.  | 中性灰<br>(g) | パイロフィ<br>ライト(g) | NaOH<br>(g) | 水ガラス<br>(g) | 水<br>(g) | 備考            | 発生ガス量<br>(mL) | 中性灰に対する<br>発生ガス量(mL/g) |
|------|------------|-----------------|-------------|-------------|----------|---------------|---------------|------------------------|
| a-1  | 9          | 9               | 6           | 0           | 0        |               | 0             | 0                      |
| a-2  | 9          | 9               | 12          | 0           | 0        |               | 46            | 5.1                    |
| a-3  | 9          | 9               | 18          | 0           | 0        |               | 45            | 5.0                    |
| a-4  | 9          | 0               | 6           | 0           | 0        |               | 25            | 2.8                    |
| a-5  | 9          | 0               | 12          | 0           | 0        |               | 40            | 4.4                    |
| a-6  | 18         | 0               | 6           | 0           | 0        |               | 0             | 0.0                    |
| a-7  | 0          | 9               | 6           | 0           | 0        |               | 0             | －                      |
| a-8  | 0          | 9               | 12          | 0           | 0        |               | 0             | －                      |
| a-9  | 0          | 18              | 6           | 0           | 0        |               | 0             | －                      |
| a-10 | 9          | 9               | 6           | 6           | 0        | 旧製法           | 39            | 4.3                    |
| a-11 | 9          | 9               | 6           | 6           | 0        | a-1十分時間後水ガラス  | 10            | 1.1                    |
| a-12 | 9          | 9               | 6           | 0           | 4.2      |               | 26            | 2.9                    |
| a-13 | 9          | 9               | 6           | 6           | 4.2      | a-12十分時間後水ガラス | 0             | －                      |
| a-14 | 9          | 9               | 6           | 0           | 8.4      |               | 36            | 4.0                    |
| a-15 | 9          | 9               | 6           | 6           | 8.4      | a-14十分時間後水ガラス | 0             | －                      |

表 28 石炭灰使用ジオポリマーのガス発生量

| No  | アルカリ活性剤<br>(g) | 石炭灰<br>(g) | 高炉スラグ<br>(g) | 中性灰<br>(g) | 発生ガス量<br>(mL) |
|-----|----------------|------------|--------------|------------|---------------|
| b-1 | 12             | 7.7        | 0.86         | 9.4        | 24            |
| b-2 | 12             | 6.9        | 1.7          | 9.4        | 25            |
| b-3 | 12             | 6          | 2.6          | 9.4        | 27            |

次にガスが発生していたサンプルの時間ごとのガス発生量を図 30 に示す。水ガラス溶液を添加していない a-1、a-12、a-14 では発生が早く、添加直後にほとんどのガスが発生し、90 分で発生が終わったが、水ガラス溶液を添加した他の条件では添加直後の発生量が少なく 90 分後も発生が続いていた。このことがジオポリマーに気泡を生じさせる大きな原因になると考えられる。

次に、得られたガスの水素濃度をマイクロ GC で測定した。特に、a-12、a-14、b-1 で発生したガスの組成を調べた。測定は各条件 3 サンプルずつ用意して行った。ガス組

成の分析結果は、 $H_2$  濃度として、a-12:  $124 \pm 5.7\%$ 、a-14:  $101 \pm 1.4\%$ 、b-1:  $91.1 \pm 4.4\%$  であり、発生するガスは水素であることがわかった。100%からずれる原因としては、濃度計算の際にジオポリマーの体積は同量の

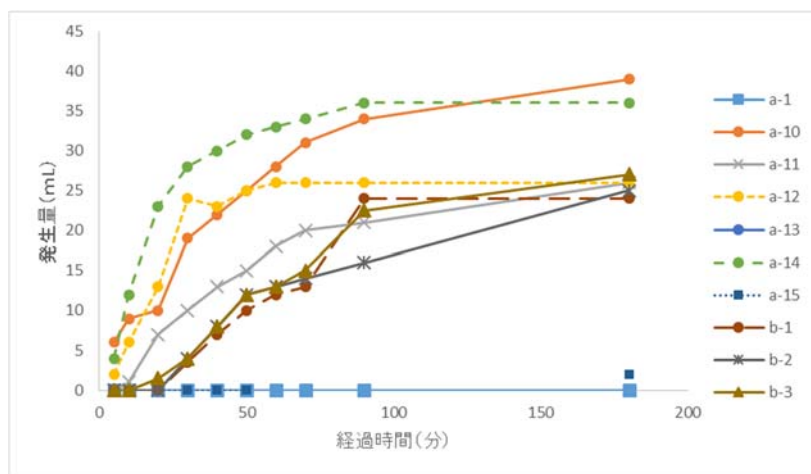


図 30 時間ごとのガス発生量

材料で作ったジオポリマーの実測値を用いているが、粘度の高いジオポリマーは攪拌する際に葉さじに附着する量などを調整することが困難であるため、実際の体積に差がでることや、焼却飛灰や焼却灰が蒸留水と接触する際に  $O_2$  が減少する<sup>23)</sup>ことなどが考えられる。この  $O_2$  減少の原因としては、焼却過程で完全に酸化されていない金属や無機化合物が集じん灰中に多量に存在しており、これらに水分が加わったことによって急速に酸化反応を起こしたことが考えられ、結果として相対的に  $H_2$  の濃度が上がったと考えられる。 $H_2$  が発生する原因として、中性灰の組成から可能性としては K、Ca、Na、Al、Zn の金属が考えられる。

#### 4) 一軸圧縮強度試験

強度試験用サンプルの作成では、モルタルミキサー(関西機器製作所製:KC-8)を使用してジオポリマーを作成した。

中性灰とフィラーをモルタルミキサーに投入し、そこから混練速度 1 分間 35rpm で行った。次に 14MNaOH 水溶液を投入し 1 分間 35rpm で混練した。終了後、パドル部や装置底に溜まっている塊を葉さじでかき混ぜて 1 日置いた。そして水ガラス溶液を加え 30 分間 35rpm で混練を行った。容器は JIS 規格(JISA1132)<sup>24)</sup> に準拠したプラスチックモールド(50φ×100mm: テスコ製)のものを使用した。混練が終わったらプラモールドの充填部にゆっくりと流し込んだ。流し込んだ後は余計な空気を逃がすため容器を 10 回程床で軽くたたき、養生に移った。給熱養生として電気炉で 105℃、24 時間行い、その後室温で 1 日放置し、モールドから取り出したものを供試体として 4 日後に強度試験を実施した。一軸圧縮試験は JIS 規格(JISA1108)<sup>25)</sup> に準拠して行った。

一軸圧縮強度試験結果を表 29、表 30、図 31 に示す

表 29 焼成パイロフィライト使用ジオポリマーの一軸圧縮強度試験結果

| No.  | 中性灰<br>(g) | 焼成パイロ<br>フィライト(g) | NaOH<br>(g) | 水ガラス<br>(g) | 水(g) | NaOH添加後の<br>操作 | 操作時間 | 一軸圧縮強度<br>(N/mm2) |
|------|------------|-------------------|-------------|-------------|------|----------------|------|-------------------|
| c-1  | 0          | 198               | 66          | 66          | 0    | 静置             | 24時間 | 2.45              |
| c-2  | 99         | 99                | 66          | 66          | 0    | 旧製法            | -    | 1.56±0.08         |
| c-3  | 99         | 99                | 66          | 66          | 0    | 静置             | 24時間 | 5.31±0.13         |
| c-4  | 99         | 99                | 66          | 66          | 0    | 静置             | 6時間  | 5.87              |
| c-5  | 99         | 99                | 66          | 66          | 0    | 静置             | 1時間  | 1.18              |
| c-6  | 99         | 99                | 66          | 66          | 0    | 静置             | 30分  | 1.10              |
| c-7  | 99         | 99                | 66          | 66          | 0    | 静置             | 15分  | 1.49              |
| c-8  | 99         | 99                | 66          | 66          | 0    | 攪拌             | 6時間  | 5.78              |
| c-9  | 99         | 99                | 66          | 66          | 46.2 | 静置             | 24時間 | 3.15±0.11         |
| c-10 | 99         | 99                | 66          | 66          | 92.4 | 静置             | 24時間 | 1.66±0.02         |

表 30 石炭灰使用ジオポリマーの一軸圧縮強度試験結果

| No.  | 混合比率(%) |      |       |      | 一軸圧縮強度<br>(N/mm2) |
|------|---------|------|-------|------|-------------------|
|      | アルカリ活性剤 | 石炭灰  | 高炉スラグ | 飛灰   |                   |
| c-11 | 40.0    | 25.7 | 2.9   | 31.4 | 2.3               |
| c-12 | 40.0    | 22.9 | 5.7   | 31.4 | 2.2               |
| c-13 | 40.0    | 20.0 | 8.6   | 31.4 | 1.7               |

図 31 の破線は環告 14 号<sup>26)</sup>の基準値である 0.98MPa を表している。強度試験は c-2, c-3, c-9, c-10 の 4 条件ではサンプルを 2 つずつ用意して測定を行ったが、2 つのサンプルの測定結果では標準偏差が 0.08, 0.13, 0.11, 0.02 で小さくほとんど差が見られなかったことから、以後は 1 つずつの測定とした。強度試験の結果は 1.10~5.87MPa となり全ての条件で基準値である 0.98MPa をクリアした。c-1 は焼成パイロフ

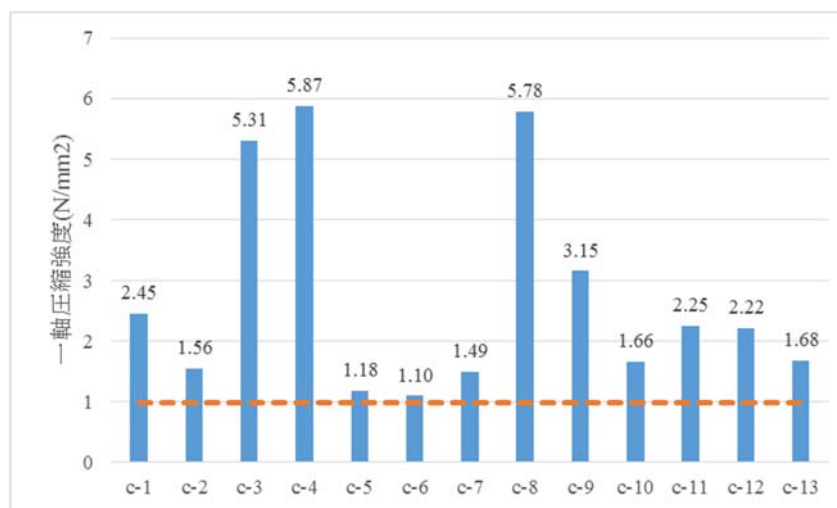


図 31 一軸圧縮強度試験結果

ィライトのみで作成したジオポリマーであり中性灰を用いていないためガスは発生しないが、強度はあまり高くならなかった。中村の研究<sup>15)</sup>ではフィラー中の飛灰の割合が大きい方が、強度が高くなっており、飛灰を用いない場合強度が低くなる傾向と合致していた。c-2~c-8 を比べると、新製法でガスを発生しらせるためには 6 時間静置すれば十分であることがわかった。ガスの発生を促進するために 14MNaOH 水溶液添加後に水を添加したジオポリマーでは、水ガラス溶液添加後のガス発生は見られなかったが、強度は高くならなかった。これはジオポリマー自体の密度が下がってしまったためであると考えられる。コンクリートの圧縮強度では、水セメント比が上がればスランプ値 (フレッシュコンクリートの軟らかさの程度) が大きくなり圧縮強度が下がる<sup>27)</sup>。これと同様にジオポリマーでも水を添加したことで試料の粘性が下がり、強度が上がらなかったと考えられる。また、強度を更に上昇させることを目標として、14MNaOH 水溶液添加後に攪拌も行った。水谷によると、都市ごみ焼却飛灰と蒸留水を攪拌する場合と攪拌しない場合では、攪拌する方が効率よく反応しガス発生量が増加すると報告しており、14MNaOH 水溶液添加時でも攪拌を行うことでガス発生を効率よく行い、気泡を減らすことで強度が上がると考えたが、静置に比べて強度が上昇することはなかった。

本研究は焼成パイロフィライトを使用した。メタカオリンを使用した場合、強度はさらに高くなると予想される。Gao ら<sup>28)</sup>はメタカオリンを使用し 80℃で養生させたジオポリマーの圧縮強度でおよそ 20~70MPa の強度を有していたとあり、Duxon ら<sup>29)</sup>はメタカオリンと Na 系アルカリ活性剤で 40℃、20 時間の養生で作成したジオポリマーを用いて強度試験を行っており、ジオポリマー作成 7 日後に行った一軸圧縮試験では、Si/Al=1.15~2.15 において約 17~80MPa であったと述べている。池田<sup>30)</sup>によるとフィラーの一部にカオリンを使用したジオポリマーの圧縮強度が 75.9MPa、フィラーの一部にパイロフィライトを使用したものが 48.5MPa と述べている。

## 5) 溶出試験

### a. 環告 46 号溶出試験

この溶出試験は土壌の汚染に係る環境基準を定めるものである。採取試料は非金属製の 2mm のふるい目を通して、十分に混合したものを用いた。また、検液の測定方法は土壌汚染に係る環境基準に定められている重金属の測定方法に準拠した。本実験での 46 号溶出試験操作手順は次の通りである。

まず試料 5g に対し、純水に塩酸を加え pH=6.0 に調整した溶媒 50ml を 100ml のポリ瓶に入れ、振とう器（model Shaker 300；ヤマト科学株式会社製）にセットし、常温、常圧のもと 200 回/分で 6 時間平行振とうした。基準では混合液が 500ml 以上になるように決められているが、この場合試料が 50g 以上必要になり、ジオポリマーの作成量に限りがあるため、本試験では試料量を 5g とした。その後、試料液を 10~30 分静置し、毎分 3000 回転で 20 分遠心分離(HITACHI 製；hitec CT4)した後、上澄み液を 0.45 $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過し、検液とした。

環告 46 号溶出試験結果を表 31 と表 32 に示す。

焼成パイロフィライト使用ジオポリマーの養生温度 105℃の条件では、Cs 溶出率は 3.5~8.7%となりかなり低い値となった。また、試薬を添加したジオポリマーでも同様に低い値となり、高い Cs 濃度の場合でもジオポリマー化による Cs の不溶化効果が確認された。d-1 と d-4 を比べると、新製法と旧製法では Cs 溶出率には差がないことがわかった。

表 31 各作成条件下の焼成パイロフィライト使用ジオポリマーの溶出試験結果

| No.  | 添加試薬   | 中性灰<br>(g) | パイロフィ<br>ライト(g) | NaOH<br>(g) | 水ガラス<br>(g) | 水(g) | NaOH添加後<br>の操作 | 操作時間 | 養生時間 | 養生温度 | 溶出率<br>(%) |  |  |  |  |
|------|--------|------------|-----------------|-------------|-------------|------|----------------|------|------|------|------------|--|--|--|--|
| d-1  | なし     | 9          | 9               | 6           | 6           | 0    | 静置             | 24時間 | 24時間 | 105℃ | 8.5        |  |  |  |  |
| d-2  |        |            |                 |             |             | 0    | 静置             | 6時間  | 24時間 | 105℃ | 5.9        |  |  |  |  |
| d-3  |        |            |                 |             |             | 0    | 攪拌             | 6時間  | 24時間 | 105℃ | 6.9        |  |  |  |  |
| d-4  |        |            |                 |             |             | 0    | 旧製法            | -    | 24時間 | 105℃ | 8.7        |  |  |  |  |
| d-5  |        |            |                 |             |             | 2.1  | 静置             | 24時間 | 24時間 | 105℃ | 6.9        |  |  |  |  |
| d-6  |        |            |                 |             |             | 4.2  | 静置             | 24時間 | 24時間 | 105℃ | 6.0        |  |  |  |  |
| d-7  |        |            |                 |             |             | 6.3  | 静置             | 24時間 | 24時間 | 105℃ | 7.8        |  |  |  |  |
| d-8  |        |            |                 |             |             | 8.4  | 静置             | 24時間 | 24時間 | 105℃ | 7.5        |  |  |  |  |
| d-9  |        |            |                 |             |             | 12.6 | 静置             | 24時間 | 24時間 | 105℃ | 8.2        |  |  |  |  |
| d-10 |        |            |                 |             |             | 4.2  | 静置             | 24時間 | 36時間 | 105℃ | 6.2        |  |  |  |  |
| d-11 |        |            |                 |             |             | 4.2  | 静置             | 24時間 | 48時間 | 105℃ | 3.5        |  |  |  |  |
| d-12 |        |            |                 |             |             | 0    | 静置             | 24時間 | 24時間 | 60℃  | 49.1       |  |  |  |  |
| d-13 |        |            |                 |             |             | 0    | 静置             | 24時間 | 24時間 | 20℃  | 62.4       |  |  |  |  |
| d-14 | CsCl   | 9          | 9               | 6           | 6           | 0    | 静置             | 24時間 | 24時間 | 105℃ | 5.9        |  |  |  |  |
| d-15 |        |            |                 |             |             | 0    | 静置             | 24時間 | 24時間 | 60℃  | 44.9       |  |  |  |  |
| d-16 |        |            |                 |             |             | 0    | 静置             | 24時間 | 24時間 | 20℃  | 65.1       |  |  |  |  |
| d-17 | Cs2CO3 |            |                 |             |             | 0    | 静置             | 24時間 | 24時間 | 105℃ | 4.0        |  |  |  |  |
| d-18 |        |            |                 |             |             | 0    | 静置             | 24時間 | 24時間 | 60℃  | 32.4       |  |  |  |  |
| d-19 |        |            |                 |             |             | 0    | 静置             | 24時間 | 24時間 | 20℃  | 42.2       |  |  |  |  |

表 32 各作成条件下の石炭灰使用ジオポリマーの溶出試験結果

| No. | 混合比率(%) |      |       |      | 溶出率<br>(%) |
|-----|---------|------|-------|------|------------|
|     | アルカリ活性剤 | 石炭灰  | 高炉スラグ | 飛灰   |            |
| e-1 | 37      | 27.1 | 3.0   | 32.9 | 20.7       |
| e-2 | 40      | 25.7 | 2.9   | 31.4 | 14.4       |
| e-3 | 40      | 22.9 | 5.7   | 31.4 | 11.7       |
| e-4 | 40      | 20.0 | 8.6   | 31.4 | 17.9       |

表 31 において NaOH 添加後の操作の比較(d-2 と d-3 の比較)では、d-2 の溶出率が 5.9%で d-3 の溶出率が 6.9%であり攪拌したものの方が、溶出率が高くなっていた。また NaOH 添加後の操作時間の比較(d-1 と d-2 の比較)では、d-1 の溶出率が 8.5%で d-2 の 5.9%より溶出率が高く操作時間の長い方が、溶出率が高い結

果となった。水を添加した系での養生時間の比較(d-6, d-10, d-11)では、d-6 の溶出率が 6.0%、d-10 が 6.2%、d-11 が 3.5%で 48 時間養生が、一番溶出率が抑えられた結果となった。

図 32 に養生温度と溶出率の相関関係を示す。決定係数は 0.857 となり、養生温度と溶出率には高い負の相関があり、新製法でも養生温度は 105℃が良いと確認できた。これは、中村<sup>15)</sup>の用いていた旧製法でも養生温度が高くなると Cs 溶出率が低くなる結果と同様であり、養生温度と溶出率の関係において旧製法と新製法による違いは見られなかった。

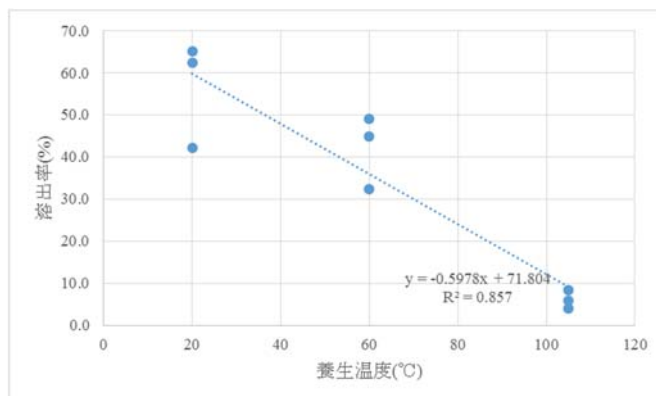


図 32 養生温度と溶出率の関係

表 32 では石炭灰使用ジオポリマーでは中村の最適条件 e-1 を基本条件として、焼成パイロフィライト使用ジオポリマーと同じアルカリ活性剤の混合比率 40%で、BS 割合を変化させて実験を行った。その結果、e-2～e-4 全てで e-1 より低い溶出率になり、さらに BS 割合 20%の e-3 が最も低い溶出率となった。

#### b. タンクリーチング試験

タンクリーチング試験<sup>31)</sup>の操作手順は次の通りである。まず、試料から強度試験の供試体と同形状のサンプルを用意し、環告 46 号溶出試験のように、土塊や団粒を 2mm 以下に粗砕せず、出来るだけ塊状のものをを用いる。純水に塩酸を加え pH=6.0 に調整した溶媒を固液比 1:10（試料の乾燥重量 400g の 10 倍体積の溶媒水=4L）程度を充填し、供試体の全てが水中に没するように浸漬させる。容器を密封後、20℃の恒温室内に静置し、この間 pH 調整は行わない。そして水浸 28 日後に溶媒水を軽く攪拌して必要量採水し、孔径 0.45μm メンブランフィルターでろ過した後、濃度測定を行う。

タンクリーチング試験が環告 46 号試験と異なる点は、試料を 2mm 以下になるようにすり潰さず塊状のままを用いる点と、平行振とうを行わず 28 日間静置する点である。本来は 400g の供試体でタンクリーチング試験を行うが、本研究で作成するジオポリマーは最も大きいもので 50φ×100mm のプラモールドスケール (250g 程度)であったため、これらの重量を測定して供試体とした。

表 33 にタンクリーチング試験の結果を示す。

d-1 と d-4 では、タンクリーチング試験の結果が環告 46 号試験の結果に比べて低い溶出率となった。タンクリーチング試験では供試体を破碎しないため、長期間の溶出試験でも溶出率が上がりにくいサンプルの場合は環告 46 号の溶出試験に比べて低い溶出率になると考えられる。先行研究では<sup>32)</sup>、セメント固化体のタンクリーチングにおいて Cs の溶出率は 12.5%~15%となっており、タンクリーチング試験においてもジオポリマーの方が溶出を抑えられていた。水を添加したジオポリマーではタンクリーチング試験の結果が環告 46 号試験の結果に比べてやや高くなった。水を加えることで長期間の溶出試験で Cs 溶出率が上がりやすくなると考えられる。

表 33 タンクリーチング試験結果

| No. | 中性灰(g) | パイロ<br>フィライト<br>(g) | NaOH(g) | 水ガラス<br>(g) | 水(g) | NaOH添加後<br>の操作 | 操作時間 | 養生時間 | 養生温度 | 環告46号<br>溶出率(%) | タンクリーチング<br>溶出率(%) |
|-----|--------|---------------------|---------|-------------|------|----------------|------|------|------|-----------------|--------------------|
| d-1 | 9      | 9                   | 6       | 6           | 0    | 静置             | 24時間 | 24時間 | 105℃ | 8.5             | 3.6                |
| d-4 |        |                     |         |             | 0    | 旧製法            | -    |      |      | 8.7             | 3.8                |
| d-6 |        |                     |         |             | 4.2  | 静置             | 24時間 |      |      | 6.0             | 7.3                |
| d-8 |        |                     |         |             | 8.4  | 静置             | 24時間 |      |      | 7.5             | 8.7                |

## c. 長期溶出試験

実験条件は基本的に環告 46 号試験と同じであるが、平行振とうではなく 200rpm での攪拌を行い、時間も 6 時間より長く行ったものが長期溶出試験であり、本研究では 6 ヶ月(182 日)まで実施した。

また、長期溶出試験においては比較のために、現在放射性廃棄物の処理で主に用いられているセメント固化体の長期溶出率も測定した。セメント固化体は中性灰 49.4g、水 25.9g、セメント 24.7(g)の配合で材料をジオポリマーと同様の 115mL プラ壺に入れたあと、60rpm で攪拌して馴染ませた後、300rpm で 2 分間混合して均一にしたものに蓋をして 24 時間室温養生した。

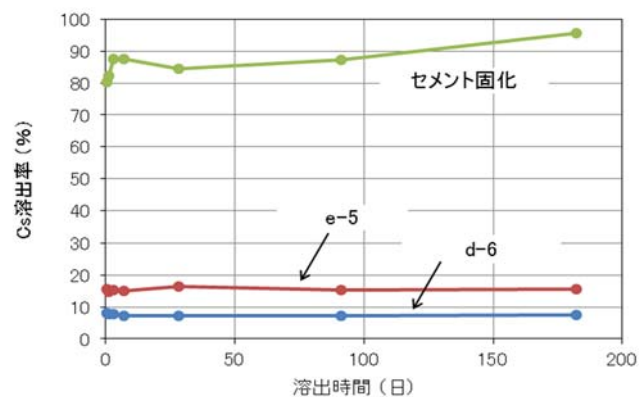


図 33 長期溶出試験結果

図 33 に長期溶出試験の結果を示す。焼成パイロフィライト使用ジオポリマーと石炭灰使用ジオポリマーの両方で、6 ヶ月の長期溶出試験でも溶出率が上昇しないことが確認された。6 時間後と 6 ヶ月後の溶出率の比較では、焼成パイロフィライト使用ジオポリマーが 8%→7.6%、石炭灰使用ジオポリマーが 15.7%→15.7%であった。また、セメント固化では長期溶出によって更に溶出率が高くなり、半年ではほとんどの Cs が溶出してしまうということがわかった。

## 6) X 線 CT

KYOTO-GEOμXCT (TOSCANER-32250μhdk, 東芝 IT コントロールシステム製)を用い、作成したプラスチックモールド(50φ×100mm)スケールのジオポリマーの測定を行った。1 サンプルにつき 900 枚の断面を測定し。得られたデータは VGStudioMAX2.2 (アイティーティー社)を用い解析した。画像処理によってジオポリマー部分と空隙部分を 2 色に色分けし、この画像を解析することによって、特定の水平断面の空隙率や全体の空隙率の計

算が可能である。X 線 CT により分析したサンプルの一覧を表 34 に示す。全体の空隙率を比較するとともに、各サンプルの上部、中部、下部の空隙率

表 34 X 線 CT により分析したサンプルの一覧

| 中性灰<br>(g) | 焼成パイロ<br>フィライト(g) | NaOH<br>(g) | 水ガラス<br>(g) | 水(g) | NaOH添<br>加後の操<br>作 | 操作時間 | 養生温度 |
|------------|-------------------|-------------|-------------|------|--------------------|------|------|
| 0          | 198               | 66          | 66          | 0    | 静置                 | 24時間 | 105℃ |
| 99         | 99                | 66          | 66          | 0    | 旧製法                | -    |      |
| 99         | 99                | 66          | 66          | 0    | 静置                 | 24時間 |      |
| 99         | 99                | 66          | 66          | 0    | 静置                 | 1時間  |      |
| 99         | 99                | 66          | 66          | 46.2 | 静置                 | 24時間 |      |

も比較し供試体の場所によるガス発生の違いを調査した。

各条件の画像処理後の鉛直断面図を図 34 に示す。全体の空隙率を計算したところ、c-3 と c-9 を比較して、水を添加する場合としない場合では、空隙率がほとんど変わらないことがわかった。水を加えなくても 14MNaOH 水溶液を加えた後十分な時間静置すれば、空隙の発生を抑えることができると考えられる。ガスの発生原因となる中性灰を用いていない c-1 では空隙率はかなり低い値となった。このことから空隙の主原因はガスの発生であると考えられる。c-2、c-3、c-5 を見比べると、14MNaOH 水溶液を加えてから水ガラス溶液を加えるまでの時間が長いほど空隙率が低くなることがわかった。図 35 に空隙率と一軸圧縮強度の相関関係を示す。決定係数は 0.6037 であり空隙率と一軸圧縮強度には高い負の相関があることがわかった。また、空隙率と溶出率には相関関係は見られなかった。

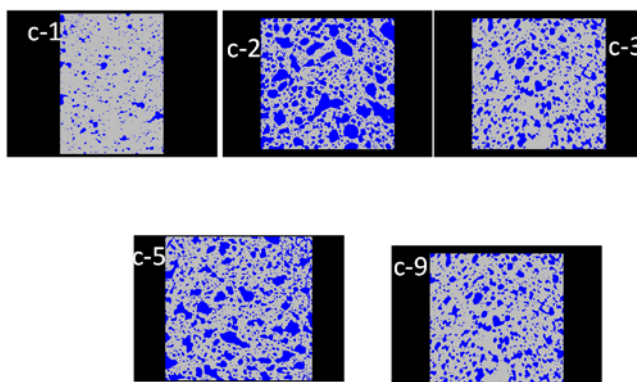


図 34 ジオポリマーX 線 CT 画像（鉛直断面）

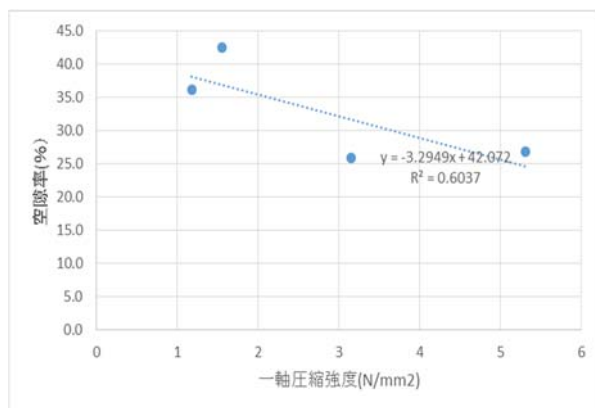


図 35 一軸圧縮強度と空隙率の関係

#### 7) 水銀圧入法による細孔分布測定

島津製作所—マイクロメリティックス細孔分布測定装置オートポア 0520 形を用いて、一軸圧縮強度試験後のジオポリマーの中心部を数 mm~1cm の大きさに砕き、室温で減圧脱気処理を 2 時間行った後、約 1g を 5cc 大片用セルに採り、初期圧約 2.6kPa の条件で測定した。また水銀のパラメータは装置デフォルトの水銀接触角 130degrees、水銀表面張力 485dynes/cm に設定した。測定したサンプルの条件を表 35 にす。

表 35 測定したサンプルの条件

| 中性灰<br>(g) | 焼成パイロ<br>フライト(g) | NaOH<br>(g) | 水ガラス<br>(g) | 水(g) | NaOH添加後<br>の操作 | 操作時間 | 養生温度 | 備考           |
|------------|------------------|-------------|-------------|------|----------------|------|------|--------------|
| 0          | 198              | 66          | 66          | 0    | 静置             | 24時間 | 105℃ |              |
| 99         | 99               | 66          | 66          | 0    | 旧製法            | -    |      |              |
| 99         | 99               | 66          | 66          | 0    | 旧製法            | -    |      | モールドから膨らんだ上部 |
| 99         | 99               | 66          | 66          | 0    | 静置             | 24時間 |      |              |
| 99         | 99               | 66          | 66          | 46.2 | 静置             | 24時間 |      |              |

測定結果を図 36 に示す。

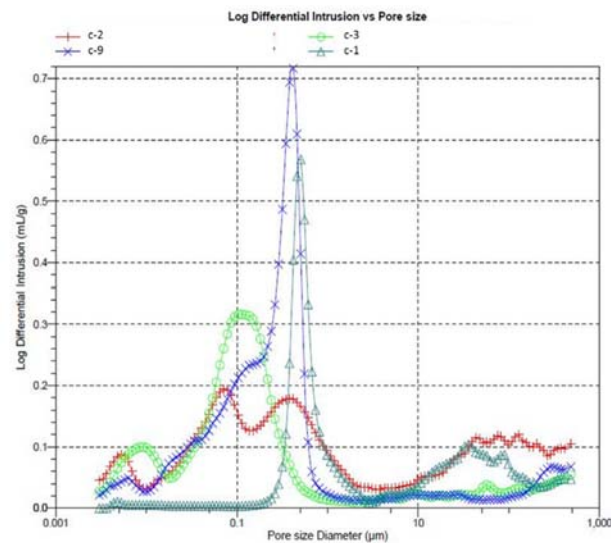


図 36 水銀圧入法による細孔分布測定結果

表 36 X 線 CT 分析と水銀圧入法による  
空隙率と一軸圧縮強度

| No. | 空隙率(%) |       |       | 一軸圧縮強度<br>(N/mm <sup>2</sup> ) |
|-----|--------|-------|-------|--------------------------------|
|     | X線CT   | 水銀圧入法 | CT-水銀 |                                |
| c-1 | 10.1   | 39    | 28.9  | 2.45                           |
| c-2 | 42.6   | 52    | 9.42  | 1.56                           |
| c-3 | 26.8   | 46    | 19.2  | 5.31                           |
| c-9 | 25.8   | 52    | 26.2  | 3.15                           |

また、X 線 CT と水銀圧入法それぞれの空隙率測定結果と一軸圧縮強度を表 36 に、2 種類の測定方法の相関関係を図 37 に示す。

表 36 より空隙率が全体的に X 線 CT の結果より大きくなった。これは水銀圧入法による測定では今回の X 線 CT による測定に比べてより細かい孔まで測定できているためであると考えられる。X 線 CT 分析では画像処理の都合上解像度の限界より小さい気孔は認識出来ない検出限界が存在し、図 36 のある値より左半分の微細な気孔はほぼ分析出来ていないと考えられる。また、2 つの測定方法による測定結果の相関(図 37)

を見ると、決定係数は0.715であり高い正の相関を示し、X線CTで測定した結果が水銀圧入法で測定する結果に含まれていることが考えられた。そこで、水銀圧入法で得られた空隙率から、X線CT分析によって得られた空隙率を減じた値をX線CT分析で検出できない微細な孔由来の空隙率とし、表36に示す。まず、c-1、c-2、c-3、c-9の空隙率について考察する。

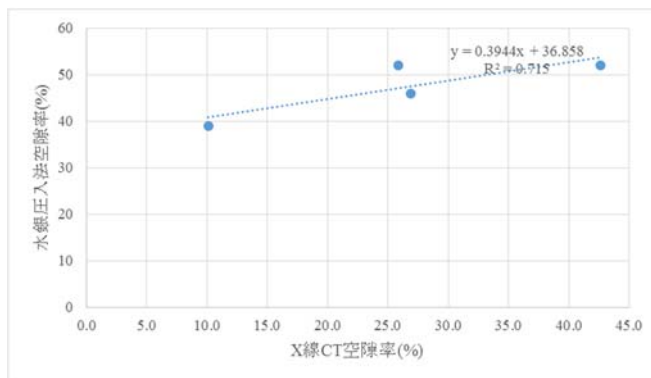


図37 X線CT分析と水銀圧入法の空隙率の関係

まず、c-1については、水銀圧入法による空隙率は、39%と4種類の試料の中で一番低い値

となった。また、X線CTによる空隙率は、10.1%となり、微細な気孔由来の空隙率は28.9%であると考えられた。c-1は、中性灰を用いず、作成過程でフィラーが発泡しないため、空隙率が低い値となったと考えられた。c-2では、水銀圧入法による空隙率は52%と高い値を示した。c-2は、旧製法で作成され、作成過程で発泡しながら固化してしまうことから、空隙率が高くなったと考えられる。また、X線CTによる空隙率は、42.6%と高く、粗い気孔が多く存在することが示唆された。c-3は、水銀圧入法による空隙率は46%で、X線CT分析による空隙率も25.8%と4つの試料の中では、標準的な値を示した。c-9では、水銀圧入法による空隙率は52%とc-3と同じ結果となった。しかし、微細な気孔由来の空隙率は26.2%と、c-3と比べると、高い値となった。

次に、c-1、c-2、c-3、c-9について、空隙率の結果と一軸圧縮強度を比較した。

c-1とc-3に関しては、それぞれフィラー中の飛灰の割合が、それぞれ0%と50%と異なり、水銀圧入法による空隙率については、39%、46%とc-1が低い結果となった。しかし、一軸圧縮強度については、空隙率の高いc-3が、5.31N/mm<sup>2</sup>と高い値を示し、空隙率の低さにかかわらず、4.5で示したとおりに、圧縮強度が大きくなることがわかった。これは、空隙率に依拠する構造的な強度よりも、4.2で示したとおりに飛灰を用いないことによる強度の低さが大きく寄与したことが要因であると考えられる。

旧製法のc-2と新製法のc-3を比較すると、10μmを超える大きな径の気孔の量には明らかな差があり、新製法では大きな気孔の発生をかなり抑えることが出来ているとわかる。

c-2とc-9に関しては、水銀圧入法による、空隙率は、52%と同じであるが、X線CTによる空隙率はそれぞれ、42.6%、25.8%となり、c-2の方が、径の小さい気孔由来のものが多く結果となった。また一軸圧縮強度については、c-9が3.15N/mm<sup>2</sup>、c-2の1.56N/mm<sup>2</sup>より大きいことが示された。これは、Duxsonら<sup>33)</sup>によって示されている、径の大きな孔よりも、小さな孔の割合が多い方が強度が高いという結果と合致することが確認された。

c-3とc-9については、作成時の水の添加の有無が異なり、水銀圧入法による空隙率はそれぞれ、46%、52%となり、空隙率の低さから、強度が高い結果となった。c-9については、試料の作成時に水を添加したことにより気泡が多く発生してしまい空隙率が上昇し、強度が低下してしまったことが要因<sup>34)</sup>として考えられる。

## 8) XAFS スペクトル解析によるCs形態の推定

本研究ではジオポリマー化によるCs形態の同定のため作成したジオポリマーのXAFS測定を行った。このXAFS測定は(財)高輝度光科学研究センターのSPring-8(Super Photon ring-8GeV)内のビームラインBL14B2

及び BL37XU で行った。SPring-8 における蓄積リングの電子のエネルギーは 8GeV であり、臨界エネルギーは 28.9keV である。ビームラインは光源、フロントエンド部、輸送チャンネル部および実験ハッチからなる。BL14B2 では、NaOH 水溶液混合後の水の添加量と養生時間を変化させて作成し化学形態の変化を測定し Cs 不溶化機構の解明を目指した。また、フィラーと NaOH 水溶液添加後、水ガラス溶液添加後の養生前のジオポリマーも測定することで、ジオポリマー形成過程における Cs 形態の変化を観察した。BL37XU では、養生温度を変化させることにより溶出率の違うジオポリマーを用意し、それぞれのジオポリマーの任意の 10 $\mu$ m 四方の範囲を複数箇所測定することによって、溶出率毎のジオポリマー化の均一性を確かめた。

測定条件を表 37 に示す。BL14B2 では NaOH 水溶液混合後の水の添加量と養生時間を変化させて作成し化学形態の違いを測定した。また、フィラーと NaOH 水溶液添加後、水ガラス溶液添加後の養生前のジオポリマーも測定し、段階ごとの化学形態の変化も調査した。長期溶出試験を行ったセメント固化体に関しても測定し、ジオポリマーと比較した。BL37XU では、養生温度を変化させることにより溶出率の違うジオポリマーについて  $\mu$ -XRF マッピングおよび  $\mu$ -XRF スペクトルを測定し化学形態を調査した。

表 37 各サンプルの条件(XAFS)

| 測定BL   | 中性灰<br>(g) | 焼成パイロ<br>ファイライト(g) | NaOH<br>(g) | 水ガラス<br>(g) | 水(g) | NaOH添加後<br>の操作 | 操作時間 | 養生時間 | 養生温度 | 備考       |
|--------|------------|--------------------|-------------|-------------|------|----------------|------|------|------|----------|
| BL14B2 | 9          | 9                  | 6           | 6           | 0    | 静置             | 24時間 | 24時間 | 105℃ |          |
| BL14B2 | 9          | 9                  | 6           | 6           | 4.2  | 静置             | 24時間 | 24時間 | 105℃ |          |
| BL14B2 | 9          | 9                  | 6           | 6           | 4.2  | 静置             | 24時間 | 48時間 | 105℃ |          |
| BL14B2 | 9          | 9                  | 6           | 6           | 8.4  | 静置             | 24時間 | 24時間 | 105℃ |          |
| BL14B2 | 9          | 9                  | 0           | 0           | 0    | -              | -    | -    | -    |          |
| BL14B2 | 9          | 9                  | 6           | 0           | 0    | 静置             | 24時間 | -    | -    |          |
| BL14B2 | 9          | 9                  | 6           | 6           | 0    | 静置             | 24時間 | -    | -    |          |
| BL37XU | 9          | 9                  | 6           | 6           | 0    | 静置             | 24時間 | 24時間 | 105℃ |          |
| BL37XU | 9          | 9                  | 6           | 6           | 0    | 静置             | 24時間 | 24時間 | 60℃  |          |
| BL37XU | 9          | 9                  | 6           | 6           | 0    | 静置             | 24時間 | 24時間 | 20℃  |          |
| BL37XU | 9          | 9                  | 6           | 6           | 0    | 静置             | 24時間 | 24時間 | 20℃  | 溶出試験ろ過残渣 |
| BL37XU | 9          | 0                  | 0           | 0           | 0    | -              | -    | -    | -    |          |

計測された X 線吸収スペクトルには、注目している核電子による吸収以外に、他の元素や他の核電子による吸収などが含まれるため、まずこれらを除去する必要がある。この「バックグラウンド除去」は、吸収端よりも低いエネルギー側（pre-edge）の区間を選んで適当な式で表し、吸収端よりも高エネルギーの領域へ外挿したものを差し引くことにより行った。次に、対象となるスペクトルを定量的に扱うため「規格化」を行い、おおよそ吸収端後 50eV 前後の高さを 1 とした。ジオポリマー試料に対して XAFS を測定したデータについて、スペクトルの解析は、解析ソフト REX2000 Ver.2.6(株式会社リガク製)を用いて行った。

$\mu$ -XRF マッピングおよび  $\mu$ -XRF スペクトルに関しては、Cs が確認された箇所において、Cs K-edge 前後 35.9 – 36.1 keV の範囲を 0.001 keV ステップで 1 点あたり 5 – 10 秒で蛍光法により測定を行った。標準試料（ポルサイト、CsCl、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CsOH）の測定は、同範囲を 1 点あたり 1 秒で透過法により行った。データの解析は解析ソフト REX2000 Ver.2.6(株式会社リガク製)を用いて行った。

## a. BL14B2

BL14B2 での XAFS 測定の結果を図 38 に示す。

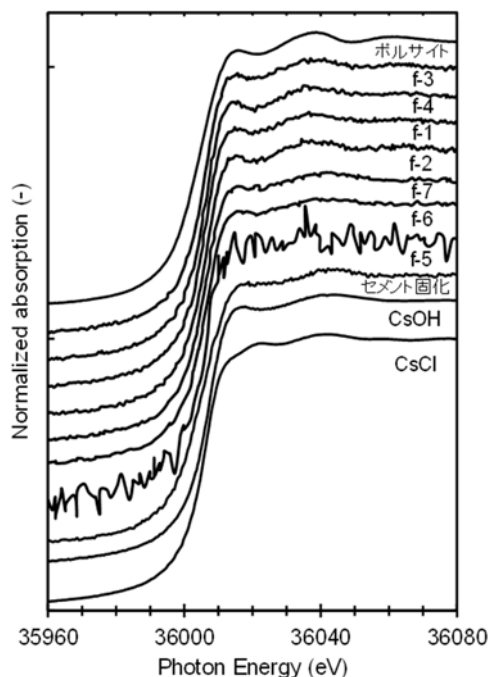


図 38 BL14B2 での XAFS スペクトル

Cs を添加したフィラーのみの f-5 は非常にノイズの多いスペクトルであり CsCl から変化したかどうかの判断は困難であった。これは CsCl と中性灰を固固比で 1/1000 で十分に混合したが、この状態では XAFS 測定にとっては不均一な状態であったためと考えられる。NaOH を添加した段階の f-6 および水ガラスまで添加した段階の f-7 では、CsOH に類似したスペクトルに変化しており、Cs の化学状態は NaOH および水ガラスを添加すると CsCl から変化していることが分かった。これは CsCl が NaOH 溶液に溶解し、強アルカリの状態下で存在するためと考えられた。ジオポリマー化後の f-1、f-2、f-3、および f-4 のスペクトルは、いずれもボルサイトに類似したスペクトルとなっており、Cs の化学状態は養生開始前の CsOH に類似した状態から変化していることが分かった。養生によりジオポリマー化が進行し、Cs はアルミノケイ酸塩の構造と相互作用を持った状態となったことが示唆された。これは中村の結果と同様であり、ジオポリマーによる Cs の化学状態変化は再現性が高いことを示している。セメント固化処理を行った試料では、ジオポリマー試料とは異なり、CsOH に類似したスペクトルであった。ジオポリマーでは Cs の溶出が抑制でき、長期溶出試験の結果でも溶出が抑制されていた。これはジオポリマー中の Cs が溶出しにくい状態で長期的にも安定に存在しており、XAFS で示されたボルサイトに類似した状態はその結果とも整合性があると考えられる。セメント固化では長期溶出試験の結果は Cs の溶出を抑制できなかった。Cs が XAFS で示された CsOH に類似した状態でセメント固化体中に存在すると非常に溶出性が高いと考えられ、その結果と一致していた。

## b. BL37XU

BL37XU でのマッピング及び  $\mu$ -XAFS の一例を図 39 に示す。

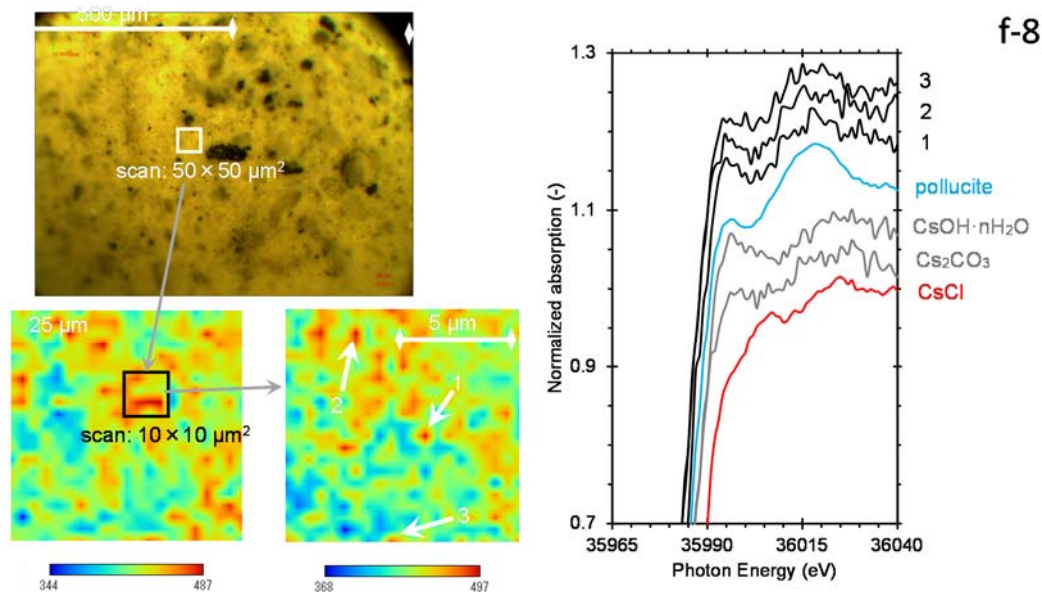


図 39 BL37XU でのマッピング及び  $\mu$ -XAFS の例

いくつかのサンプルについて検討した結果、ジオポリマー中 Cs はそれぞれの条件で局所的には概ね類似した化学状態で分布しており、Cs の溶出しやすい試料については CsCl などの溶出性の高い状態で局在している可能性は低いと考えられた。また、ろ過前後の分析より Cs は分析場所によらず均質に変化していることから、物理的に易溶解部分がジオポリマー内部に閉じ込められている可能性も示唆された。

## 9) 固体核磁気共鳴法(NMR)

作成した 30g スケールのジオポリマーを乳鉢で十分に潰し粉体としたものを、Bruker Biospin 社製 AVANCEIII800(18.8T)を用いて測定した。Al は周波数 208.494MHz、振動は  $\pi/2=3.8\mu\text{s}$ 、recycle delay:2s、stdndard:1.0M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  水溶液で 0ppm、Si は周波数 158.967MHz、振動は  $\pi/2=3.5\mu\text{s}$ 、recycle delay:60s、stdndard:Hexamethylcyclotrisiloxane で-9.66ppm で測定した。NMR により測定したサンプルの条件を表 38 に示す。溶出率の高いジオポリマーと低いジオポリマー、混合条件の違うジオポリマーの Si 及び Al 近傍の構造を確認し比較することで、養生条件によるジオポリマー化の違いを調査することを目指した。

結果を図 40 に示す。

表 38 NMR により測定したサンプルの条件

| 中性灰<br>(g) | パイロフィ<br>ライト(g) | NaOH<br>(g) | 水ガラス<br>(g) | 水(g) | CsCl添加 | NaOH添<br>加後の操<br>作 | 操作時間 | 養生温度 |
|------------|-----------------|-------------|-------------|------|--------|--------------------|------|------|
| 9          | 9               | 6           | 6           | 0    | あり     | 静置                 | 24時間 | 105℃ |
| 9          | 9               | 6           | 6           | 0    | あり     | 静置                 | 24時間 | 20℃  |
| 9          | 9               | 6           | 6           | 0    | なし     | 静置                 | 24時間 | 105℃ |
| 9          | 9               | 6           | 6           | 0    | なし     | 旧製法                | -    | 105℃ |

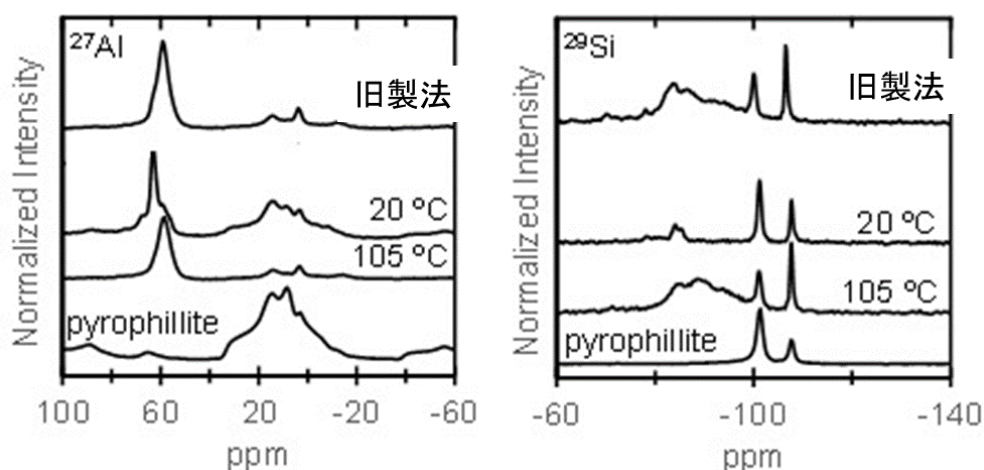


図 40 固体核磁気共鳴法(NMR)の測定結果

$^{27}\text{Al}$  では、焼成パイロフィライトは-10-35 ppm にブロードな 4 本のピークを持っていた。20℃養生では、そのブロードなピークが減少し、65 ppm 付近に新たなピークが現れ、低 ppm 側に肩を持っていた。105℃養生では、そのブロードなピークはほぼ消失し約 4 および 11 ppm の弱いピークとなった。また、20℃養生で見られた 65 ppm のピークは消失し、57 ppm にピークが現れた。作成方法の異なる試料は、ともに 105℃養生と同様のスペクトルであり、両者に違いはほとんど見られなかった。 $^{29}\text{Si}$  では、焼成パイロフィライトは-108 および-102 ppm にピークを持っていた。20℃養生では、-108 および-102 ppm のピークは存在し、新たに-86 ppm 付近に弱いピークが現れた。相対的に-108 ppm のピーク強度が大きくなった。105℃養生では、-108 および-102 ppm のピークは存在し、-98-80 ppm にブロードな 3 本のピークが現れた。また、相対的に-108 ppm のピーク強度が大きくなった。作成方法の異なる試料は、-108 および-102 ppm のピークは存在し、-96-80 ppm にブロードな 3 本のピークを持っていた。MacKenzie<sup>35)</sup>らは、パイロフィライトおよびそれから作成したジオポリマーの  $^{27}\text{Al}$  および  $^{29}\text{Si}$  の固体 NMR を測定した。それによると、 $^{27}\text{Al}$  では、800℃で焼成したパイロフィライトは 3 および 64 ppm にピークを持っていたが、メカノケミカル処理のパイロフィライトでは-20-70 ppm にかけてブロードな 3 本のピークとなった。ジオポリマーでは 60 ppm 付近にピークを、2 ppm 付近に弱いピークを持っていた。 $^{29}\text{Si}$  では、800℃で焼成したパイロフィライトは-102 および-91 ppm にピークを持っていた。メカノケミカル処理のパイロフィライトでは-97 付近にややブロードなピークを持っていた。ジオポリマーでは-90 ppm 付近にややブロードなピークを持っていた。また、メカノケミカル処理のほうが焼成処理よりも強度の強いジオポリマーができるという報告がなされていた。

$^{27}\text{Al}$  において、約 0-20 ppm 付近に 6 配位の、約 40-60 ppm に 4 配位のピークを与えることが知られている<sup>36)</sup>。パイロフィライトの Al は 6 配位であるが、本研究の焼成パイロフィライトでは一部のアルミニウムは元の層構造中の 6 配位の状態ではなくなっていると考えられた。これは MacKenzie らの 800℃焼成パイロフィライトとは異なり、メカノケミカル処理の状態に近いと考えられ、パイロフィライトの焼成温度によってはジオポリマーの強度特性が変化する可能性を示唆した。ジオポリマー中では、20℃養生は 4 配位の Al 以外にも焼成パイロフィライトの構造が残っており、ジオポリマー化が不十分であることが示唆された。他の条件ではほぼ 4 配位になっていると考えられ、ジオポリマー化が進んだことが示唆された。また、作成方法の違いも見られなかったことから、Al の状態としては同じであると考えられた。 $^{29}\text{Si}$  において、

ケイ酸塩の縮合度によっておおよそ-110—-60 ppm の範囲内にピークを持つことが知られており、特に、層状の場合はおおよそ-90—80 ppm に、三次元網目状の場合は-110 ppm 付近に現れる。また、O 原子を介して存在する Si が Al に置換された場合、Al の置換数に応じてピークのシフトおよび分裂が起きる<sup>36)</sup>。本研究および MacKenzie らの焼成パイロフィライトでは 2 本のピークが確認されたが、一方はパイロフィライトの層構造、もう一方は不純物である石英由来と考えられた。20℃養生ジオポリマーで現れた弱いピークから、ケイ酸塩の縮合が起きているが、ジオポリマーのネットワーク構造が十分でないと示唆された。他の条件のジオポリマーでは、ブロードな 3 本のピークからケイ酸塩の層状あるいは網目構造が形成され、Si の一部は Al でありアルミノケイ酸塩のネットワークとなりジオポリマー化が進んだことが示唆された。しかし、石英や一部のケイ酸塩はジオポリマー化せずに残存していることも示唆された。作成方法の違いは Al 同様見られなかったことから、化学状態としてはほぼ同一であると考えられた。

#### 1 0) 本節のまとめ

以上の結果から、パイロフィライト使用ジオポリマーにおいて、フィラーに NaOH 水溶液を先に加えて、水を添加せずに 6 時間以上静置し十分にガスを発生させてから水ガラスを加える新製法が、一軸圧縮強度と Cs 溶出率の両方の観点から最適条件であると考えられた。

#### (5) ジオポリマーによるごみ焼却飛灰中ストロンチウムの不溶化処理

##### 1) 中性灰のみの溶出試験

安定 Sr 測定の供試試料としてごみ焼却飛灰を用いた。バグフィルターで捕集されたごみ焼却飛灰であるが、消石灰が噴霧されていないものであり、これを「中性灰」と呼ぶ。

ジオポリマー化なしの中性灰のみの条件における Cs、Sr 溶出率を測定するため、中性灰のみでの溶出試験をおこなった。SrCl<sub>2</sub> 添加ジオポリマーの溶出結果と比較するために中性灰に SrCl<sub>2</sub> を Sr 濃度 = 3000 mg/kg となるように添加したものについても Sr 溶出率を測定した。

##### 2) ジオポリマーの作成

##### a. 焼成パイロフィライトのみの標準試薬添加ジオポリマー実験

本実験は Sr 標準物質ごとのジオポリマー化による効果を見るために行った。パイロフィライト (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・4SiO<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O) を焼成した無水物である焼成パイロフィライト (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・4SiO<sub>2</sub>) と、これに Sr 標準試薬として 8 種類の Sr 標準試薬をそれぞれ加えたものをフィラー、水ガラスと水酸化ナトリウム (NaOH) を質量比 1:1 で混合したものをアルカリ活性剤として使用し、フィラーとアルカリ活性剤を混合させることでジオポリマーを作成した。先行研究において石炭灰を用いるジオポリマーではあるが、NaOH の濃度は 14M が最適値である<sup>37)</sup>とされているため NaOH 濃度の基準を 14 M とした。また水ガラスは粘性が高いため質量ベースで 2 倍希釈したものを使用し、操作性を高めた。ジオポリマーの作成は 1 条件 30 g のスケールで行い、試薬はそれぞれ Sr 濃度が 3000 mg/kg となるように添加した。本実験は、ジオポリマー化なしとジオポリマー化ありの 2 つのパターンで行った。ジオポリマー化なしでは、メタカオリンに試薬を添加し、攪拌機 200 rpm で 5 分間混ぜて 1 スケールを 30 g で作成した。ジオポリマー化ありではメタカオリンに試薬添加したもの 15 g に NaOH 7.5 g を加え攪拌機 200 rpm で 5 分間混ぜて 1 日置いた後、2 倍希釈した水ガラス 7.5 g を加え 200 rpm で 5 分間混合し、その後すぐに養生温度 105℃で電気炉を用いて 24 時間養生し、1 スケールを 30 g で作成した。

## b. 試薬無添加ジオポリマー、SrCl<sub>2</sub>添加ジオポリマー実験

パイロフィライト (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・4SiO<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O) を焼成した無水物である焼成パイロフィライト (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・4SiO<sub>2</sub>) とごみ焼却飛灰をフィラー、水ガラスと NaOH をアルカリ活性剤として使用し、フィラーとアルカリ活性剤を混合させることでジオポリマーを作成した。ジオポリマーの作成は攪拌機を用いて 1 条件 30 g のスケールで行った。試薬添加した系では試薬として SrCl<sub>2</sub> を Sr 濃度が 3000 mg/kg となるように添加した。またアルカリ活性剤は、NaOH 濃度は 14 M とし、水ガラスは無希釈のものに加えて、超純水で 2 倍、3 倍希釈（質量ベース）したものを使用した。作成したジオポリマーは溶出試験、XAFS 測定に供した。溶出試験は Cs をターゲットとしたジオポリマー作成条件下での Sr 溶出率の観察を目的に、溶出液中の Sr 濃度を誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) で測定し Sr の溶出率を算出した。さらに XAFS 測定はジオポリマー化による Sr の不溶化機構の解明を目的として行った。また、本研究では混合条件を以下の式で定義した。

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

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

1 つの条件につきジオポリマー 30 g ずつとなるよう作成した。例えば Fi50FA50 でアルカリ活性剤の質量比が NaOH : 水ガラス = 1 : 1 である場合、混合割合は飛灰 7.5 g、焼成パイロフィライト 7.5 g、NaOH 7.5 g、水ガラス 7.5 g となる。作成はまずフィラーを容積 115 mL のプラスチック製容器に入れて攪拌機 200 rpm で 5 分間混合した。その後 14M NaOH を加えて攪拌機 200 rpm で 5 分間混ぜ 1 日置いた。そして水ガラスを加えた後攪拌機で十分に試料が均一になるように 200 rpm で 10 分以上混合した。高温で養生させることで時間の短縮と強度の上昇が期待できるため、混合後すぐに給熱養生させた。養生温度は室温、60℃、105℃と 3 段階設定した。60℃および 105℃の給熱養生は電気炉を用いて 5～24 h 行った。養生後クールダウンのため室温で 24 h 置いた。

## 3) 試料の分解方法

試料を 200 mg、電子マイクロ天秤で量り取り、マイクロ波発生装置用容器に移し入れ、濃硝酸 6 mL、フッ化水素酸 1 mL、濃塩酸 1 mL を加えた後、密閉しマイクロ波発生装置に導入した。加熱分解プログラムを用いて、試料を高温高压の閉鎖系の元で分解した。分解後、フッ素マスキングのために 4% ホウ酸水溶液 10 mL を加えた後、分解プログラムを用いて再度分解操作を行った。分解終了後に 0.2 μm のメンブランフィルターでろ過し、ろ液を超純水ベースの 1 mol/L 硝酸により 100 mL にメスアップした後、適宜希釈し ICP-MS 分析に供した。

## 4) 中性灰の元素組成

中性灰の元素組成を把握するため ICP-MS の測定を 3 回行い、その平均値を取った。標準偏差も小さく、測定値は妥当であると考えられた。本研究の中性灰中 Sr 濃度は 241(mg/kg)として以後計算した。

## 5) 中性灰のみの溶出試験結果

本実験はジオポリマー化なしの中性灰のみの条件における Cs、Sr 溶出率を測定するため、また SrCl<sub>2</sub> 添加ジオポリマーの溶出結果と比較するために行った。

中性灰と中性灰+SrCl<sub>2</sub>(3000 mg/kg)に対して環告 46 号試験を行った。溶出率は以下の式で定義した(Cs の場合も同様である)。試料の ICP-MS の測定は 3 回行い、平均値をとった。

$$\text{溶出率(\%)} = \frac{\text{Sr 溶出量}}{\text{Sr 全量}} \times 100(\%)$$

中性灰のみでは、Cs 溶出率が 50.7%、Sr 溶出率が 17.1%、中性灰+SrCl<sub>2</sub> では Sr 溶出率が 73.4%となった。倉持ら<sup>38)</sup>の報告によると一般廃棄物焼却飛灰における安定 Cs の水溶性画分は 60%を超えており、今回の Cs 測定値はそれよりは低い値だが高い溶出率であった。Sr の水溶性画分は 20%に届かない程度と報告されており、今回の Sr 溶出率はそれに近い値であった。中性灰+SrCl<sub>2</sub> では溶解度の高い塩化物を添加したことによって溶出率が高くなった。

#### 6) 焼成パイロフィライトのみの標準試薬添加ジオポリマー実験結果

8 種類の Sr 標準試薬添加ジオポリマーの溶出試験結果および各 Sr 化合物の水への溶解度を表 39 に示す(ここで Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の溶解度は辞典等に詳細が載っておらず不明である)。

表 39 Sr 標準試薬転化ジオポリマーの溶出試験および Sr 化合物の水溶解度

| No. | 水ガラス | NaOH | 養生温度<br>(°C) | 養生時間<br>(h) | 添加試薬                                            | ジオポリマー化<br>なし |      | ジオポリマー化<br>あり |       |
|-----|------|------|--------------|-------------|-------------------------------------------------|---------------|------|---------------|-------|
|     |      |      |              |             |                                                 | 溶出率(%)        | pH   | 溶出率(%)        | pH    |
| 1   | 2倍希釈 | 14M  | 105          | 24          | SrCl <sub>2</sub>                               | 72.3±16.5     | 5.0  | 0.25±0.04     | 13.22 |
| 2   |      |      |              |             | SrCO <sub>3</sub>                               | 3.43±0.15     | 7.89 | 0.15±0.05     | 12.85 |
| 3   |      |      |              |             | SrSO <sub>4</sub>                               | 9.07±1.51     | 5.65 | 4.66±0.28     | 12.24 |
| 4   |      |      |              |             | Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | 75.9±28.0     | 4.9  | 2.50±0.14     | 12.43 |
| 5   |      |      |              |             | Sr(OH) <sub>2</sub> ・8H <sub>2</sub> O          | 4.36±5.72     | 7.86 | 3.30±0.33     | 12.36 |
| 6   |      |      |              |             | Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 0.22±0.05     | 7.14 | 1.21±1.34     | 12.13 |
| 7   |      |      |              |             | SrCrO <sub>4</sub>                              | 84.0±9.4      | 7.1  | 5.14±0.81     | 12.21 |
| 8   |      |      |              |             | SrTiO <sub>3</sub>                              | 0.15±0.03     | 6.40 | 0.14±0.03     | 12.40 |

| Sr化合物                                           | 単位          | 温度 / °C | 溶解度      |
|-------------------------------------------------|-------------|---------|----------|
| SrCl <sub>2</sub>                               | g/溶媒 100g   | 40      | 198      |
| SrCO <sub>3</sub>                               | mol/溶媒 1kg  | 25      | 5.53E-05 |
| SrSO <sub>4</sub>                               | g/飽和溶液 100g | 20      | 0.0132   |
| Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | g/溶媒 100g   | 26.40   | 82.052   |
| Sr(OH) <sub>2</sub> ・8H <sub>2</sub> O          | g/飽和溶液 100g | 25      | 0.85     |
| Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | g/溶媒 100g   | -       | -        |
| SrCrO <sub>4</sub>                              | g/溶媒 100g   | 15      | 0.12     |
| SrTiO <sub>3</sub>                              | g/溶媒 100g   | -       | 極めて溶けにくい |

ジオポリマー化なしのものでは、SrCl<sub>2</sub>、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、SrCrO<sub>4</sub> の溶出率が高かった。Sr 標準試薬を 3000mg/kg で添加して液固比 1 : 10(5g : 50mL)で溶出試験を行った時に溶解度を考える(温度は無視する)と、SrCl<sub>2</sub>、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O、SrCrO<sub>4</sub> は理論的には添加した分は全て溶けるはずだが、Sr(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O のジオポリマー化なしの溶出率は 4.36%と低かった。この原因として Sr(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O は空気中の CO<sub>2</sub> と反応して炭酸塩化したことで溶解度が低くなり溶出率が低くなったと考えられる。また溶解度と溶出率の関係とったところ、溶出率との決定係数は 0.3091 で正の相関があった。

ジオポリマー化ありの場合では、ジオポリマー化なしで溶解度の高かった  $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{SrCrO}_4$  の溶出率がどれも 10%以下に抑えられた結果となった。溶解度と溶出率の関係をとったところ、溶出率との決定係数は 0.324 となり負の相関があった。ジオポリマー化なしと比べて溶解性の高かったものがジオポリマー化によって溶出が抑えられた結果となった。

これらの結果から溶解度の低い Sr 化合物では、アルカリ活性剤との反応がないと仮定とすれば、ジオポリマー中に溶けずにほとんど固体のまま残存しており、それによって溶出率の変化が溶解度の高い物質に比べて小さかったと考えられる。一方、溶解度の高い Sr 化合物では、ジオポリマー化なしの条件時では溶出するはずだった  $\text{Sr}^{2+}$  がジオポリマー化の過程の中でなんらかの不溶性物質に変わったと考えられる。

## 7) 試薬無添加ジオポリマー、 $\text{SrCl}_2$ 添加ジオポリマー実験

本実験は Cs をターゲットとしたジオポリマー作成条件下での Sr 溶出率の観察を目的とし、試薬無添加ジオポリマーと  $\text{SrCl}_2$  添加ジオポリマーに対して溶出試験、XAFS 解析、XRD 解析、一軸圧縮強度試験、TG-DTA 測定をおこなった。

### a 溶出試験結果

図 41 の上段に試薬無添加系の Cs、Sr 溶出率の結果を示す。全 15 条件中 Cs 溶出率の範囲は 0.83~51.0%、Sr 溶出率の範囲は 0.09~2.0% となった。Cs に関しては、無希釈水ガラスを使用したジオポリマーにおいて

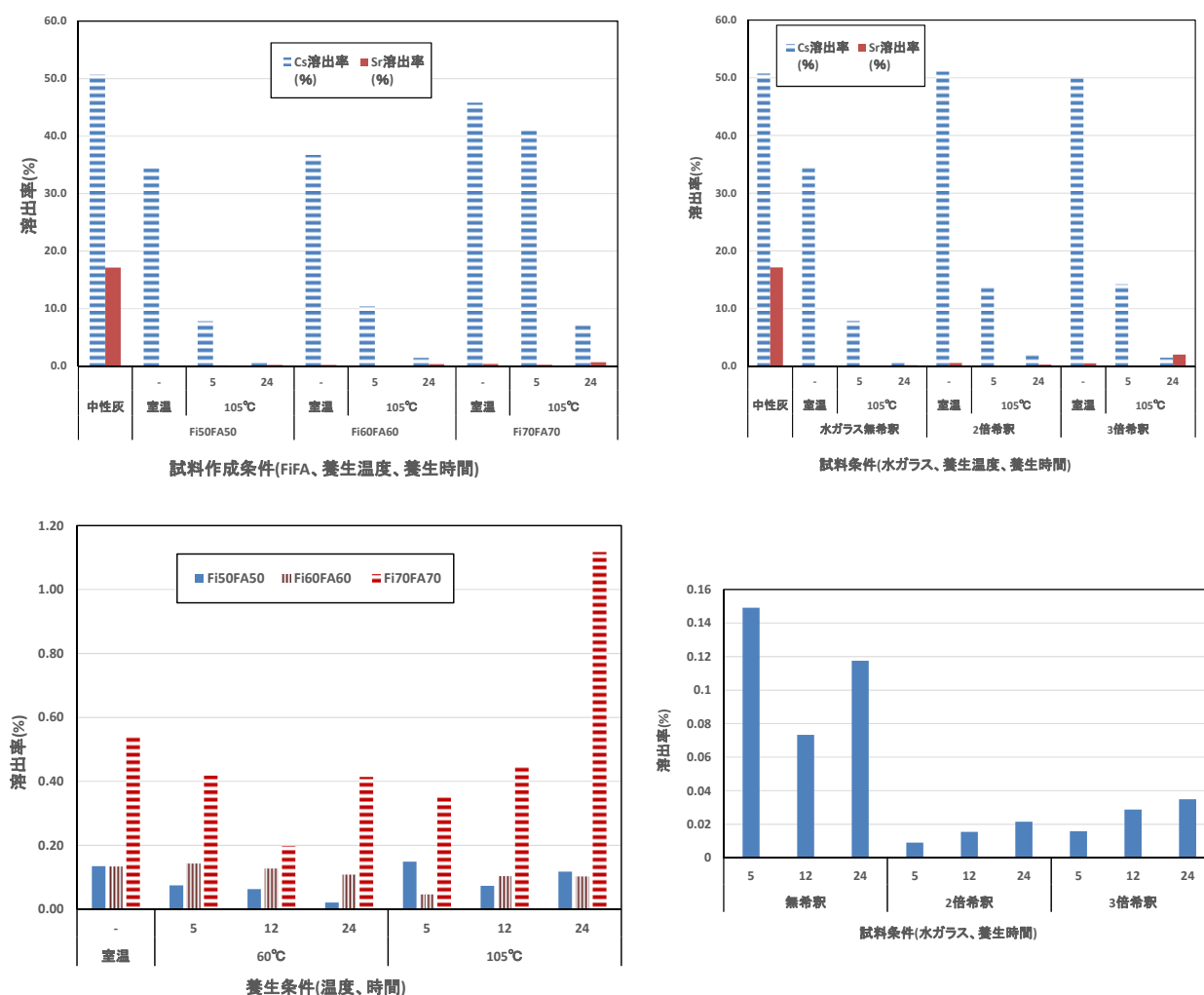


図 41 各種溶出試験の結果 (上段: 試薬無添加系、下段:  $\text{SrCl}_2$  試薬添加系)

Fi と FA が高くなる(ジオポリマー中の飛灰の割合が高くなる)と各養生温度、養生時間で溶出率が高くなった。我々の研究グループでは、以前 105℃24 時間養生の場合、Cs 溶出率と飛灰割合は相関があったと報告しており、今回の無希釈水ガラス 105℃24 時間の各溶出率も飛灰割合が多くなるほど高くなった。次に Fi50FA50 の条件下で水ガラスの希釈倍率を変えた場合では、無希釈水ガラスを使用した条件では全体的に溶出率が低い結果となったが、中村<sup>15)</sup>の結果では 3 倍希釈水ガラス使用時に最も Cs 溶出率が低くなっており、また水ガラス濃度と溶出率の決定係数は 0.022 で相関は見られていない結果であった。養生条件に関しては、室温よりも 105℃の方が、また養生時間が長いほど Cs 溶出量が抑えられており、溶出率とエネルギー消費を考慮に入れると 105℃による養生が最も適切であることと溶出率と養生時間の相関があった結果と一致する。Sr に関しては、中性灰のみの Sr 溶出率=17.1%に比べて全体的にかなり低い結果となり、No.a-15(表 27)以外は全て溶出率が 1%以下であった。無希釈水ガラス使用時には飛灰割合の決定係数は 0.4673 であり相関が見られ、飛灰割合が多くなると溶出率が上がっていた。次に水ガラス濃度と溶出率の決定係数は 0.2787 で希釈倍率が上がると溶出率は上がっていた。無希釈水ガラス使用時において養生温度と養生時間(室温条件は無視した)ではそれぞれの決定係数は 0.0154、0.4589 であり、養生温度では相関が見られず、養生時間では養生時間が長くなると溶出率が高くなっていた。Fi、FA と溶出率の間では有意な差はなかった。

さらに SrCl<sub>2</sub> 試薬添加系の溶出試験結果を図 41 の下段に示す。全 27 条件中 Sr 溶出率の範囲は 0.01~1.12% となった。無希釈水ガラス使用 SrCl<sub>2</sub> 試薬添加ジオポリマーでは、Fi70FA70 条件が他の Fi50FA50 と Fi60FA60 に比べて溶出率が高く、一番高い溶出率で 1.12%であった。試薬無添加ジオポリマーの無希釈水ガラス使用時には、Sr 溶出率と Fi、FA、飛灰割合、養生温度、養生時間(室温条件は無視)それぞれについて有意な差が見られ、それぞれの決定係数は 0.4579、0.4579、0.4802、0.0084、0.0435 となり Fi、FA、飛灰割合と溶出率に相関が見られた。Fi50FA50 条件下の Sr 溶出結果では、希釈倍率を上げると溶出率が下がった結果になっていたが、水ガラスの希釈倍率による有意な差はなかった。

## b XAFS スペクトル解析による Sr 形態の推定

まず初めに Sr 標準試薬と中性灰の XANES スペクトルの結果について述べる。また SrCl<sub>2</sub> 試薬に関しては、使用していた試薬が水和していたため、加熱前と加熱後で測定した。ジオポリマー作成において SrCl<sub>2</sub> 試薬は加熱せずに使用している。また試薬無添加系ジオポリマー6 条件と SrCl<sub>2</sub> 試薬添加系ジオポリマー6 条件の XANES スペクトルを測定した。

まず中性灰について、ピーク位置はジオポリマー中のピーク位置は近く、またピーク後の形状比較でも形状は似ており Sr 状態はあまり変化していない可能性がある。また他の標準物質において試薬無添加系と添加系でのジオポリマー中のピークの位置と比較すると SrCl<sub>2</sub>(加熱後)、SrSO<sub>4</sub>、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の可能性は低い。ピーク位置とピーク後の波形の形状からジオポリマー化させた場合の Sr スペクトル形状と比較すると SrCl<sub>2</sub>(加熱前)、SrCO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub> は可能性が低い。以上からジオポリマー作成時の Sr 状態は SrO、Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O の Sr 状態と近い可能性がある。試薬無添加系ジオポリマーでは、ジオポリマーの養生条件による形状に変化は見られず、試薬添加系では SrCl<sub>2</sub> スペクトルの形状と他のサンプルのスペクトルの形状は変わっているもののジオポリマー化の条件によるスペクトル変化は見られず、中性灰、SrO、Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O と似たスペクトルとなっていた。

焼成パイロフィライトに CsCl(5%)、SrCl<sub>2</sub>(2%)それぞれを添加したものをフィラーとして用いて作成したジオポリマー(それぞれ Fi50\_CsCl(5%)、Fi50\_SrCl<sub>2</sub>(2%)と呼ぶ)の Cl を測定対象として分析した XANES ス

ペクトルについて結果を示す。標準物質として KCl、NaCl、CsCl、SrCl<sub>2</sub>(加熱前)を使用した。Fi50\_CsCl(5%)と Fi50\_SrCl<sub>2</sub>(2%)両方とも標準スペクトルの中に一致するものはなかった。一方で試料 2 つのスペクトルが一致しており、CsCl を添加した場合でも SrCl<sub>2</sub> を添加した場合でも Cl は同じ形態をとっていた。つまり添加した CsCl、SrCl<sub>2</sub> では存在しないことが塩素側からもわかった。これは CsCl、SrCl<sub>2</sub> から Cl<sup>-</sup>イオンが電離し化合物を形成したことを意味している。

XANES 解析により得られたスペクトルに波数  $k$  の 3 乗で重み付けした EXAFS 振動を比較した。標準試料についてみると SrO、Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O について違いが見られた。SrO では  $k=3\sim4$  のピークや  $k=6$  付近のピーク、Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> では  $k=3\sim4$  のピークや  $k=6, 7$  付近のピーク、Sr(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O では  $k=5\sim6$  のピークに違いが見られ、ジオポリマー中の Sr 形態の可能性は低くなった。逆に中性灰と各ジオポリマーの振動スペクトルは似ていた。

EXAFS 振動をフーリエ変換した動径構造関数を比較した。中性灰と Fi50FA50 の室温と 105°C(5h、24h)の計 4 条件の形状比較を行った。R=2 付近のピークを見ると No.a-3 以外は第一配位圏のピーク位置がそれぞれ(1.917, 2.946)、(1.879, 2.945)、(1.841, 2.893)であり近いところにある。これは Sr 原子から第一配位圏の原子までの原子間距離と配位数が同じような状態にあることを表している。No.a-3 条件では他の 3 条件に比べて強度が高くなっている。また中性灰では R=2.5~3.5 に二つのピークがあるように見える(実際のピークがあるとここでは仮定する)のに対し、No.a-1,a-2,a-3 の 3 条件では一つのピークがあり、中性灰での Sr の第二配位圏に比べてジオポリマー化処理後の Sr の第二配位圏は遠くに位置し、Sr 状態は異なっていると考えられる。SrCl<sub>2</sub>(加熱後)は R=2.5 付近に第一配位圏のピークがあるが、SrCl<sub>2</sub>(加熱前)と No.b-1,b-7 では R=2 付近にピークが現れている(図 42)。また後者の 3 条件では第一配位圏のピークの強度は異なり、加えて R=2.5 以降の第二配位圏と第三配位圏の原子間距離とピーク強度を見るとどれも一致していない。以上から No.b-1 と b-7 での Sr 状態は添加された SrCl<sub>2</sub>(加熱前)の Sr 状態とは異なった状態であると考えられる。無添加系と添加系での Fi50FA50 (105°C、24 時間養生)条件における形状比較をおこなった。こちらに関しても同様に、第一配位圏のピーク強度や R=2.5~3.5 での第二配位圏や第三配位圏等がそれぞれ異なり、試薬無添加系と添加系では異なる形で存在していると考えられる。

### c XRD 分析

まずナカライテスク製及びシグマアルドリッチ製それぞれのカオリンの XRD 分析結果を図 43 の上段に示す。シグマアルドリッ

チ製カオリンではカオリナイトのみが確認できたのに対し、ナカライテスク製では石英とパイロフィライトが確認できた。以上のことから製品名が同じカオリンでも構造が異なることが言える。

次に図 43 の中段に SrCl<sub>2</sub> 添加、同下段に SrCO<sub>3</sub> 添加したジオポリマーの分析結果を示す。SrCl<sub>2</sub> 添加では室温、60°C、12 時間養生では焼成パイロフィライトのピークが見られたが、105°C、24 時間養生サンプルではピークが消えている。これはジオポリマー反応が進んだために焼成パイロフィライトが反応に使われたた

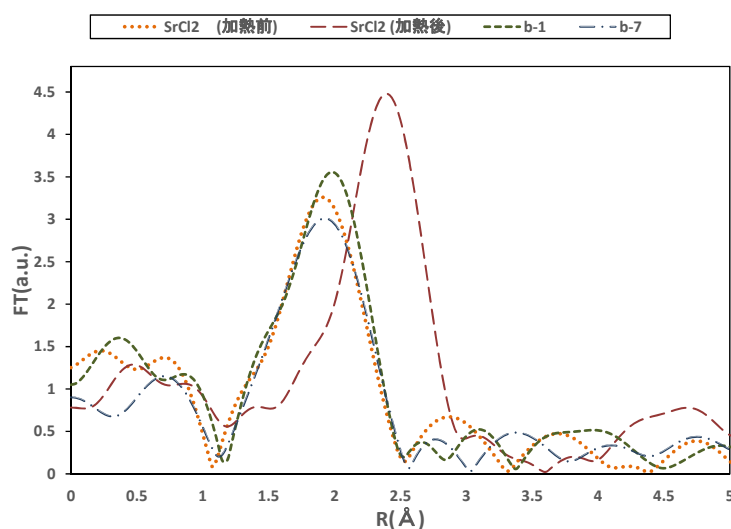


図 42 試薬添加系ジオポリマーの動径構造関数

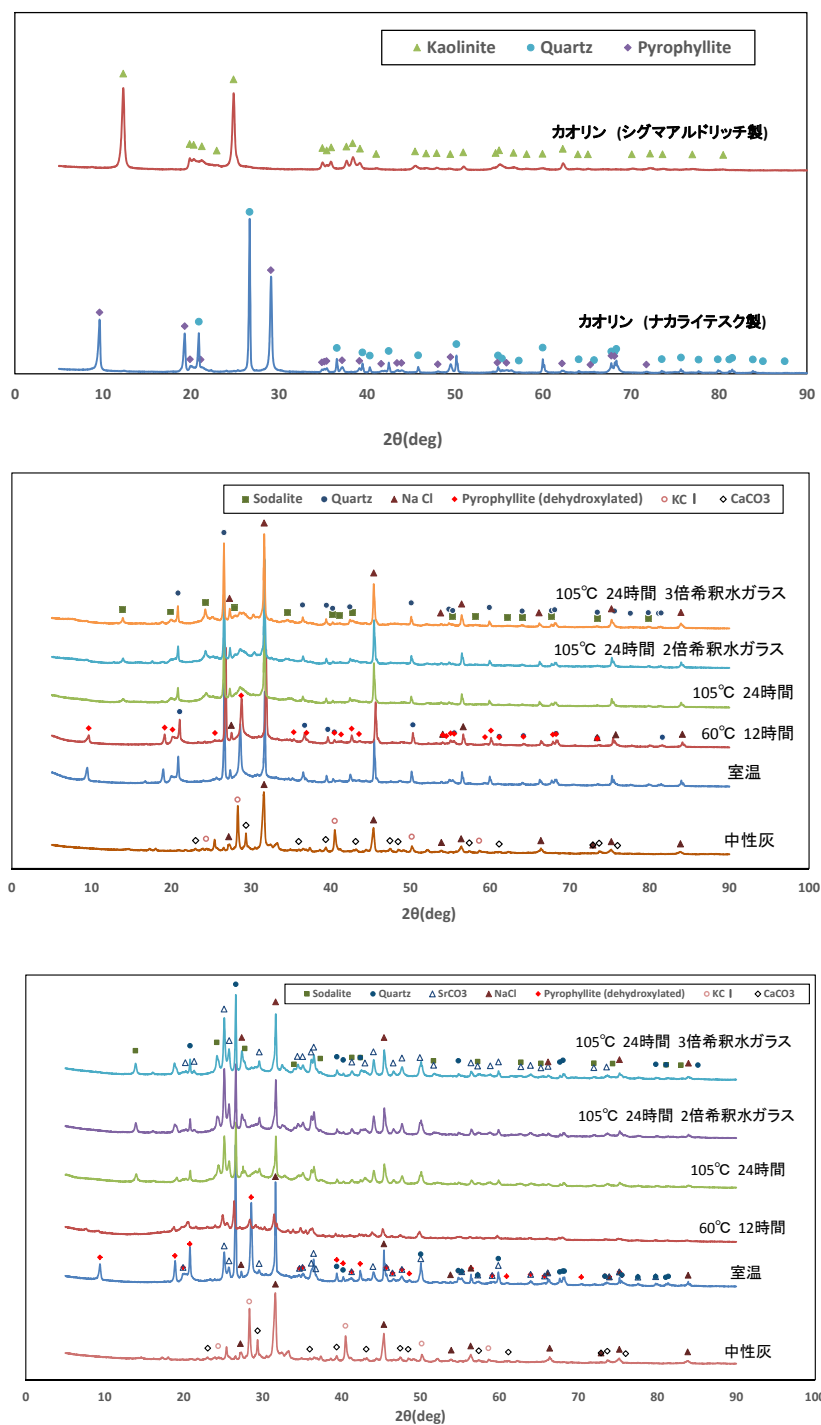


図 43 XRD 分析結果（上段：メーカー別、中段： $\text{SrCl}_2$  添加、下段： $\text{SrCO}_3$  添加）

めだと考えられる。逆に室温、60°C、12 時間養生では見られなかったソーダライト( $\text{Na}_4\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}$ )のピークが 105°C、24 時間養生サンプルでは観察できた。2 倍、3 倍希釈水ガラスを使用したジオポリマーでは無希釈水ガラス条件と比べてあまり変化は見られず、水ガラスの希釈による結晶構造の変化は見られなかった。また結晶性 Sr 化合物のピークは何も見られず、これは Sr が非晶質な構造、あるいはイオンとして存在しているためと考えられる。 $\text{SrCO}_3$  添加を見ても、同様に養生温度と養生時間を上げてジオポリマー完成度

が高まると焼成パイロフィライトのピークが消え、逆にソーダライトのピークが現れている。ここで NaCl のピークを見てみると室温に比べて 105℃、24 時間養生サンプルの方が NaCl のピーク強度は弱くなっており、中性灰中の NaCl 由来の Cl がソーダライト生成に使われたと考えられる。また、 $\text{SrCO}_3$  のピークが見えているが、これについて  $\text{SrCO}_3$  は  $\text{SrCl}_2$  に比べて溶解度がかなり低いためジオポリマー作成時にアルカリ活性剤にまったく溶けず結晶として残ってしまっており、それに影響されたピークが強く出ていると思われる。

Cl の XANES 解析で測定した Fi50\_ CsCl(5%) と Fi50\_  $\text{SrCl}_2$ (2%) の XRD 測定結果および焼成パイロフィライトに  $\text{SrCl}_2$ (8%) 添加と焼成パイロフィライトに  $\text{SrCO}_3$ (8%) 添加したものをフィラーとして用いたジオポリマー(Fi50\_  $\text{SrCl}_2$ (8%)、Fi50\_  $\text{SrCO}_3$ (8%))の測定結果に関して述べる。Cl の XANES 解析からは、Fi50\_ CsCl(5%) と Fi50\_  $\text{SrCl}_2$ (2%) において Cl のピークとしてソーダライト( $\text{Na}_4\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}$ )のピークが見えていた。XANES スペクトルはソーダライトのスペクトルと一致しており、ジオポリマー化によって Cl はソーダライトになっているとわかる (図 44)。XRD の結果、 $\text{SrCl}_2$ (8%) 添加において  $\text{SrCl}_2$ (2%) 添加時には生成されていなかった NaCl が生成されており、これは  $\text{SrCl}_2$  とアルカリ活性剤が反応することによって生成されることが考えられる。 $\text{SrCl}_2$  を添加すると Sr-Cl の結合はなくなり、添加した濃度が低いと Cl はソーダライトの形態で存在し、添加した  $\text{SrCl}_2$  濃度が濃くなると今度は NaCl の形態で存在していた。一方、こちらでも結晶性 Sr 化合物のピークは見られず、Cl と離れた後にイオンの形で存在しているか非晶質構造となって存在していると考えられる。また  $\text{SrCl}_2$ (8%) 添加にだけフォージライトのピークが見えている。同じ  $\text{SrCl}_2$ (8%) 添加した 105℃、24 時間サンプルでフィラーとして中性灰が加わりパイロフィライト量に変化した条件ではフォージライトのピークは見えていない。ジオポリマー材料が変化することによってジオポリマー内の生成物が変化している結果となった。

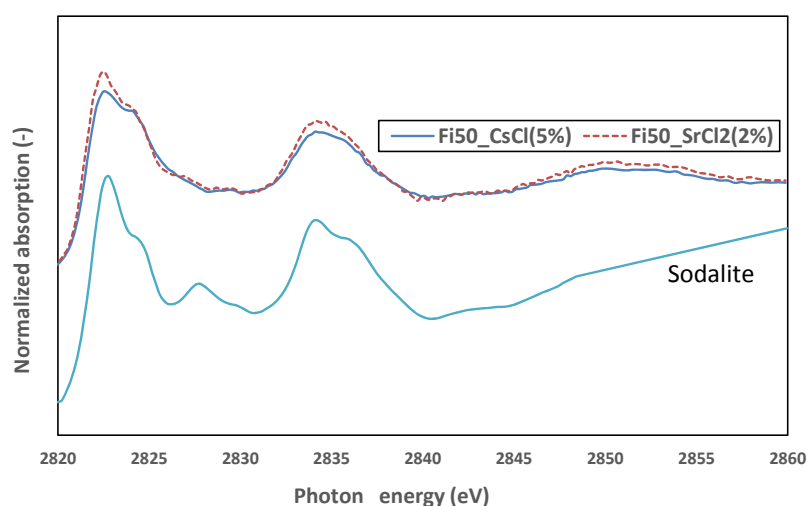


図 44 Sodalite の XANES スペクトルとの比較

#### d 一軸圧縮強度試験

一軸圧縮強度試験結果を図 45 に示す。Fi70FA70 条件(添加試薬なし、あり両方)は作成した際にフィラーの割合が多く団粒状になっており、脱型時に崩れてしまい強度試験の供試体として適していなかったため強度試験は行わなかった。強度試験の結果は 5.66~11.7MPa となり試験を行ったすべてのサンプルで環告 14

号に定められている基準値の 0.98MPa をクリアした。また  $\text{SrCl}_2$  添加による強度の変化はあまり見られなかった。溶出率においても同様に、溶出率による強度の変化は見られなかった。

また本研究は焼成パイロフィライトを使用したのが、メタカオリンを使用した場合、強度はさらに高くなると予想される。Gao ら<sup>39)</sup>はメタカオリンを使用し 80℃で養生させたジオポリマーの圧縮強度でおよそ 20~70MPa の強度を有していたとあり、Duxon ら<sup>40)</sup>はメタカオリンと Na 系アルカリ活性剤で 40℃、20 時間の養生で作成したジオポリマーを用いて強度試験を行っており、ジオポリマー作成 7 日後に行った一軸圧縮試験では、 $\text{Si}/\text{Al}=1.15\sim 2.15$  において約 17~80MPa であったと述べている。池田<sup>41)</sup>によるとフィラーの一部にカオリンを使用したジオポリマーの圧縮強度が 75.9MPa、フィラーの一部にパイロフィライトを使用したものが 48.5MPa と述べている。

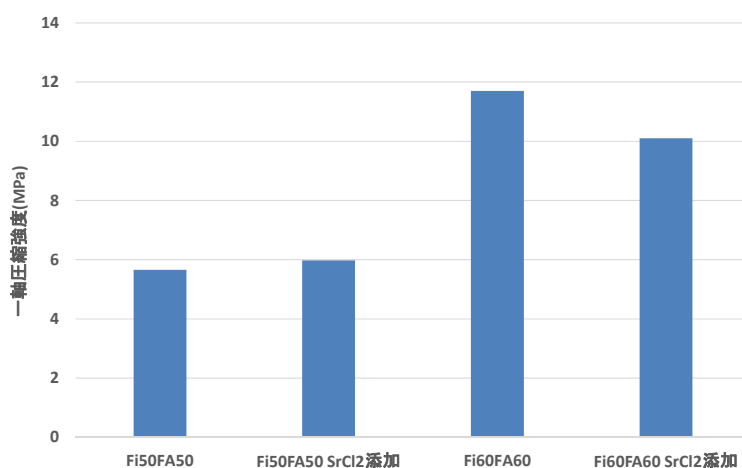


図 45 一軸圧縮試験の結果

#### e TG-DTA

TG-DTA は熱分析装置 (株式会社リガク社製 ; Thermo plus EVOII シリーズ差動型示差熱天秤 TG8120) を用いて測定した。TG-DTA とは示差熱重量同時測定装置の略称で、TG(熱重量測定)と DTA(示差熱分析)を同時に測定する装置である。TG とは加熱によって試料の質量がどれだけ変化したかを示すもので、DTA とは加熱によってほとんど質量が変化しない物質と対象とする試料の温度の差を示すものである。ジオポリマーを乳棒・乳鉢により細かく粉砕し行った。使用した雰囲気ガスは高純度空気、温度プログラムは 500℃まで昇温速度 5℃/min で行い、試料容器はアルミナ製のものを用いた。また試料は 5 mg 程度を試料ホルダーで計量した。

TG-DTA の測定条件は昇温速度 5℃/min で 500℃まで行った。無希釈水ガラス使用ジオポリマーの系については、Fi50FA50 条件において一番重量減少率が大きくなり、その値は 9.48%であった。フィラーとフィラー中飛灰の割合が大きくなるにつれて重量減少率は小さくなり、Fi70FA70 では 6.51%であった。これはフィラーの割合が大きくなるとアルカリ活性剤の割合は小さくなることでサンプル作成に使われている水分が減り重量減少率が下がったと考えられる。

2 倍、3 倍希釈水ガラス使用ジオポリマーの結果から、3 倍希釈水ガラスを使用したものが最も重量減少率が高く、その値は 21.8%であった。希釈によって含水量が増加したと考えられるが、2 倍希釈水ガラス使用サンプルの重量減少率は無希釈水ガラス使用サンプルよりも小さい 7.48%であり、水ガラスの希釈倍率

以外の要因によって重量減少率が左右される可能性も考えられる。今回は測定試料が少なくジオポリマー作成条件による含水量の変化は十分に分析できなかったため、今後分析を追加する必要がある。

## 8) 本節のまとめ

本実験では、室温養生ジオポリマーでも Sr の溶出率が抑えられている結果となった。養生条件は、ジオポリマーの完成度合いに影響を及ぼし、養生温度が高いほど完成に要する時間は短くなることが知られている<sup>42)</sup>。今回の結果では一番ジオポリマー未完成の状態と考えられる室温養生条件でも Sr 溶出率はかなり抑えられていた。XAFS 解析の結果から推測するに、Sr は中性灰や添加試薬系の  $\text{SrCl}_2$  等の元々の存在状態とは違った形に変化していると考えられる。XRD を見ても室温や 105℃、24 時間などの養生条件において結晶性 Sr のピークはどれにも見られなかった。可能性として、溶解度の低い化合物(本研究では  $\text{SrCO}_3$ )はアルカリ活性剤と反応しなければそのままの形で残存し、溶解性のある Sr 化合物はフィラーとアルカリ活性剤を混ぜた段階で溶出を抑える構造に変化していることが考えられる。その構造としては XRD で観察できない非晶質構造あるいはイオンで存在していると考えられるが、溶出率がかなり抑えられていることを踏まえると非晶質構造で存在している可能性の方が高いと思われる。すなわち元々の存在形態に依存し、溶解性なら溶けてジオポリマー化の過程で新たな化合物(ジオポリマー中に取り込まれるなど)に、不溶性ならそのまま残る可能性がある。またジオポリマー材料の混合物によってまったく異なる生成物が現れていることから、Sr の存在状態も混合物の割合等(ここでは  $\text{SrCl}_2$  の添加量や中性灰の有無)によって変わる可能性も考えられる。

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

土壌が主成分となると考えられる除染廃棄物の熱処理における Cs や Sr の挙動が明らかになりつつある。従来から知られていた土壌が Cs を固定する能力の定量的説明や、その焼却灰などからの溶出抑制への応用方法も定量的に確立されつつあり、この数年間、経験に頼ってきた分野において、定量的理論に基づく処分計画を可能とする点で、科学的意義は大きい。

廃棄物の熱処理時の Cs の挙動については、6 年が経過し、研究の蓄積がなされつつあるが、Sr の挙動についてはまだまだその研究は少ない。溶融実験と熱力学的平衡計算を組み合わせ、その存在形態を推定したことは意義がある。また、ジオポリマーに関しては固化体の強度を改善するためにガス発生メカニズムを明らかにするとともに、ガス発生を抑制する改善方法を提案し、気泡と強度、溶出性の関係を明らかにしたことはさらなる Cs の溶出性低減のための因子を明らかにしたことになり、科学的意義がある。

焼却飛灰中に濃縮される放射性セシウムの効率的な固定化方法として、ジオポリマー法に着目し、これまでの製法では一軸圧縮強度を満たせないケースが多くあった原因が、製造時の水素ガス発生による空隙率の増加によることを、基礎実験および X 線 CT スキャン、細孔分析等の手法を用いて科学的に特定した。さらに、この結果を受けて、強度および Cs 溶出率の双方を満たす新製法を開発した。ならびに、Cs の固定

化メカニズムがポルサイトに変化することによるものであることを、XAFS 法や NMR 法により科学的に明らかにした。

これまで、明らかになっていなかった、ジオポリマーによる Sr の固定化効果について、標準試薬を用いたジオポリマーの作成とその特性評価、固化体中の Sr、および Cl の XAFS 分析、固化体の XRD 分析の結果から、溶解度の低い化合物(本研究では  $\text{SrCO}_3$ )はアルカリ活性剤と反応しなければそのままの形でジオポリマー内に残存し、溶解性のある Sr 化合物はフィラーとアルカリ活性剤を混ぜた段階で溶出を抑える構造に変化することにより固定化されていること、その構造としては XRD で観察できない非晶質構造あるいはイオンで存在していることを明らかにした。

## (2) 環境政策への貢献

本研究より得られた知見から、除染廃棄物のように土壌を大量に含む廃棄物の処理における放射性 Cs の溶出を抑制する方法の提案、除染廃棄物と一般廃棄物の焼却灰や飛灰との混合物からの放射性 Cs 溶出を抑制する方法の提案、可燃性廃棄物中の Sr 及び Cs 濃度により廃棄物焼却処理の条件などについて提案が可能である。また、現在行われている福島県内の災害廃棄物、片付けごみのための仮設焼却炉、さらには中間貯蔵施設での減容化処理施設において、基本的な知見が利用でき、現在生じている現象解明に利用可能である。このことにより、安心安全な処理のための科学的な根拠を提出できる。特に、ジオポリマー固化については溶出性の高い飛灰中の Cs に対して極めて効果的であり、セメント固化に変わりうる処理法として利用可能である。現在進まない指定廃棄物の飛灰の処分に関して利用できる

国立環境研究所の報告では、放射性セシウムを含む焼却飛灰をセメント固化させると成形固化した状態では溶出率は 13.1%であったが、固化体を粉碎した状態で行う環告 13 号試験や有姿攪拌試験の溶出率は 66.4~88.1%となり無処理物と同様に溶出すると報告されている。したがって、セメント固化よりもさらに Cs の溶出を低減できる最終処分場での安定化手法の開発が早急に求められている。他の飛灰処理方法としては飛灰を洗浄し放射性 Cs を溶媒中に溶出させて飛灰中の放射性 Cs 量を下げて一般廃棄物として処理する方法が研究されている。この方法ではゼオライトやフェロシアン化物で、溶媒中に溶出した Cs イオンを吸着して処理を行うが、吸着させた物質には放射性 Cs が蓄積されるため二次的な放射性廃棄物が発生する。さらに、ゼオライトでは使用条件により Cs イオンの吸着性が著しく低下する場合やフェロシアン化物を用いた Cs 結合体からはシアン化合物の発生が懸念されている。そこで本研究ではジオポリマーによる飛灰中 Cs の固定化に注目している。ジオポリマーとはアルミノケイ酸塩とアルカリ溶液、ケイ酸水溶液が反応して生成される物質であり、その生成過程で Cs はポルサイトになり難溶な Cs 化合物を形成し、根本的に溶出性が低下する。しかし、生成過程において発泡することから一軸圧縮強度の条件 (0.98Mpa) を満足できないこともあった。したがって、強度も満足するよう本研究では製法を見直した。具体的には、フィラーに NaOH 水溶液を先に加えて、水を添加せずに 6 時間以上静置し十分にガスを発生させてから水ガラスを加える新製法が、一軸圧縮強度と Cs 溶出率の両方の観点から最適条件であると考えられた。この手法で製造したジオポリマー固化体について長期溶出試験を行ったところ、1 か月を経過後のセメント固化物の溶出率は 85%程度であったが、ジオポリマー固化体は 7~8%程度と低率に保つことができた。コストについては NaOH、水ガラス、メタカオリンを使用しているため、セメント固型化よりも 10 倍程度高くなる可能性があるが、単位コストあたりの溶出量で考えれば同程度と考えることもでき、高濃度セシウム飛灰に対しては有効であると考えられる。

福島第一原子力発電所事故に伴い放出された放射性物質を含むごみが焼却施設に混入し、放射性物質が濃縮された焼却灰が発生している。現在、放射性廃棄物はセメント固化体等を作成して溶出を抑えているが、放射性セシウム（Cs）を対象とした場合セメント固化では不溶化が十分ではなく、新たな固化剤としてジオポリマーが注目されてきた。ストロンチウム（Sr）は福島第一原発の地下水等や東日本の広範囲でも確認されている。本研究の結果からは、効率的なセシウム・ストロンチウムの「同時固定化」条件が明らかとなった。具体的には、無希釈水ガラス使用でフィラーと飛灰の割合が Fi50FA50 の 105℃、24 時間の養生条件において溶出率が Cs = 0.83%、Sr = 0.20% で最適条件と考えられ、かつ、強度試験の基準値もクリアした。これにより比較的福島第一原発に近く、Cs のみならず、Sr も考慮すべきところに本技術は適用できると考えている。

#### <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>

土壌と模擬飛灰とを混合する場合、土壌の陽イオン交換容量（CEC）の値よりも存在する K の量のはるかに大きいと、 $[K^+]$  の濃度（単位は meq/mL）は、ほぼ飛灰中に存在している K の量で決まることになる。土壌と模擬飛灰を混合する場合、Cs の溶出率  $E_{Cs}$  は Langmuir 型の競争吸着理論に基づくと、次式で推定することができる。

$$E_{Cs} = 100 / (1 + 0.05 / [K^+]) \quad (\%)$$

この性質を利用することにより、一般の管理型処分場で処分する廃棄物量を最大にする廃棄物の組み合わせ戦略などを立てることが可能となる。

溶融対象物中の Sr は、その溶融条件によらず、ほとんどがスラグ中に分配され  $SrAl_2Si_2O_8$  のような安定な形態で存在しているものと考えられる。一方で Cs に関しては、パーミキュライトや  $Na_4P_2O_7$  によるスラグへの固定効果が確認できるものの、対象物中の Cl 濃度が高い場合には、その効果は失われる。

焼却飛灰等に濃縮された放射性セシウムの効率的な固定化方法として、ジオポリマー法を提案し、Cs 溶出率、一軸圧縮強度の観点から、フィラーに NaOH 水溶液を先に加えて、水を添加せずに 6 時間以上静置し十分にガスを発生させてから、水ガラスを加えジオポリマーを作成する製法を明らかにした。

効率的なジオポリマーによるセシウム・ストロンチウムの「同時固定化」条件として、無希釈水ガラス使用でフィラーと飛灰の割合が Fi50FA50 の 105℃、24 時間の養生条件において溶出率が Cs = 0.83%、Sr = 0.20% で最適条件と考えられ、かつ、強度試験の基準値もクリアした。これにより比較的福島第一原発に近く、Cs のみならず、Sr も考慮すべきところに本技術は適用できると考えている。

## 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., Takaoka M., Fujimori T., Oshita K., Terada Y., Cesium Speciation in Dust from

- Municipal Solid Waste and Sewage Sludge Incineration by Synchrotron Radiation Micro-X-ray Analysis, *Analytical Chemistry*, 87 (22), 11249-11254 (2015)
- 2) Takaoka M., Shiota K., Imai G., Oshita K., Emission of particulate matter 2.5 (PM2.5) and elements from municipal solid waste incinerators, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 18(1), 72-80 (2016)
  - 3) Shiota, K., Nakamura, T., Takaoka, M., Nitta, K., Oshita, K., Fujimori, T., Ina, T. : Chemical kinetics of Cs species in an alkali-activated municipal solid waste incineration fly ash and pyrophyllite-based system using Cs K-edge in situ X-ray absorption fine structure analysis, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol.131C, pp.32-39 (2017)

#### <査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

#### <その他誌上発表（査読なし）>

- 1) Oshita K., Shiota K. and Takaoka M.: Chemical forms of cesium in ashes generated from municipal solid waste incineration, *SPRING-8, Research Frontiers* 2015 98-99 (2016)

#### (2) 口頭発表（学会等）

- 1) Takaoka M., Nakamura T., Shiota K., Oshita K., Fujimori T., The Effect of Curing Condition on Immobilization of Cesium in Waste Incineration Fly Ash by Geopolymerization, *Pacificchem*, Hawaii, USA, Dec. (2015)
- 2) 米田 稔, 島田 洋子, 松井 康人: リスクコミュニケーションツールとしての内部被曝に基づく等価発がん性化学物質量の提案, 環境放射能除染学会第4回研究発表会 (2015)
- 3) 森 芳友, 米田 稔: 森林除染の効果に影響を及ぼす要因の分析, 環境放射能除染学会第4回研究発表会 (2015)
- 4) 池上 麻衣子, 米田 稔, Nguyen Thi Thuong, 福谷哲, 高瀬 雄平, 米谷 達成, 芳山 勇人, 島田 洋子, 松井 康人: Cs と Sr の土壌からの溶出率に及ぼす燃焼温度と湿潤乾燥サイクルの影響, 環境放射能除染学会第4回研究発表会 (2015)
- 5) 米田稔・島田洋子・松井康人・樽岡晃大・芳山勇人・福谷哲・池上麻衣子, 米谷達成: 焼却灰および飛灰への土壌の混合による放射性 Cs 溶出抑制の可能性について, 環境放射能除染学会第5回研究発表会 (2016)
- 6) Nakamura, Y.; Takaoka, M.; Shiota, K.; Fujimori, T.; Oshita, K.: Immobilization of Strontium in Waste Incineration Fly Ash Using Geopolymerization, 9th i-CIPEC 2016, Kyoto, Japan, Sep. 2016; Proceedings. (2016)
- 7) 中村祐太, 高岡昌輝, 塩田憲司, 大下和徹, 藤森崇: ジオポリマーによるごみ焼却飛灰中ストロンチウムの不溶化処理, 廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, 27 (2016)
- 8) 中村祐太, 高岡昌輝, 鈴木泰博, 菊池孝浩, 石田泰之, 市村高央, 鈴木務: 易溶性セシウムを含有した飛灰のジオポリマー固化, 日本原子力学会春の年会発表講演集, 2L21 (2017)

### (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) 平成 26 年度第 3 回滋賀県原子力防災研修「放射線の環境および健康への影響について」 滋賀県職員数十名を対象として講義（主催：滋賀県、滋賀県庁北新館 3 階中会議室、2014 年 9 月 10 日）
- 2) 第 55 回大気環境学会年会 特別集会「放射性物質の環境動態と自治体での取り組み」にて、廃棄物焼却施設と放射性物質について講演（主催：大気環境学会、共催：全国環境研協議会、2014 年 9 月 17 日、愛媛大学グリーンホール、一般公開、入場無料、観客約 50 名）
- 3) 科学体系と創造性がクロスする知的卓越人材育成プログラム「グローバルサイエンスキャンパス京都大学」において一般募集した高校生 9 名に除染廃棄物の熱処理実験を体験させた。（主催：京都大学、2015 年 1 月 10 日、京都大学 C-1 棟実験エリア）
- 4) 科学体系と創造性がクロスする知的卓越人材育成プログラム「グローバルサイエンスキャンパス京都大学」において一般募集した高校生 8 名に除染廃棄物の熱処理実験を体験させた。（主催：京都大学、2016 年 2 月 6 日、京都大学 C-1 棟実験エリア）
- 5) 第 55 回大気環境学会年会 特別集会「放射性物質の環境動態と自治体での取り組み」にて、廃棄物焼却施設と放射性物質について講演（主催：大気環境学会、共催：全国環境研協議会、2014 年 9 月 17 日、愛媛大学グリーンホール、一般公開、入場無料、観客約 50 名）

### (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处理、京都大学大学院修士論文(2013)
- 2) 箱崎幸也，作田英成，田村泰治「図説 基礎からわかる 被曝医療ガイド」p78，日経メディカル開発(2011)
- 3) 日本アイソトープ協会，国際放射線防護委員会の 1990 年勧告，p. 130（1991）
- 4) がん研究振興財団 HP， <http://www.fpcr.or.jp/pdf/statistics/fig09.pdf>，2015 年 3 月アクセス(2015)

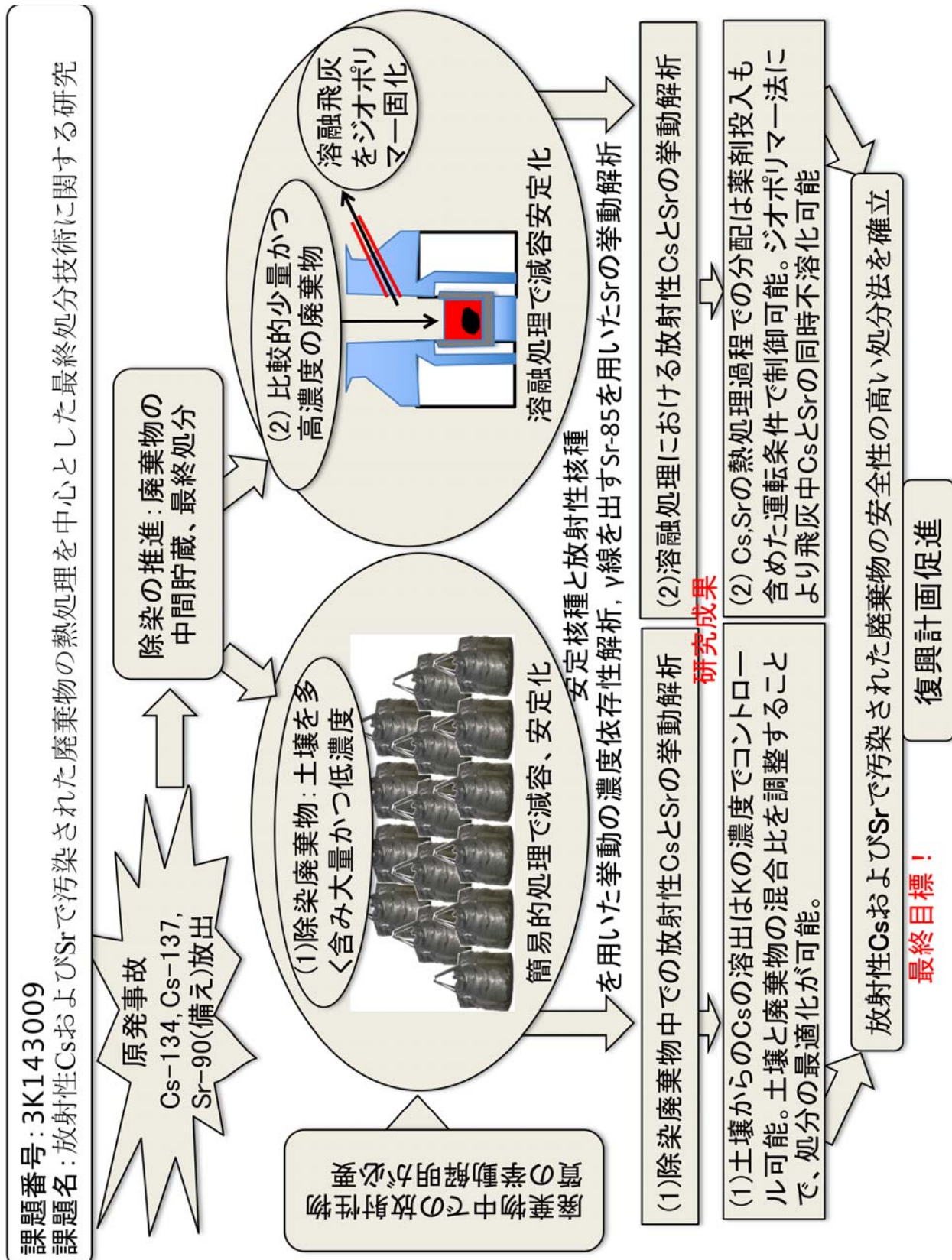
- 5) 日本アイソトープ協会, 国際放射線防護委員会の 1990 年勧告, p. 224(1991)
- 6) 日本アイソトープ協会, 国際放射線防護委員会の 1990 年勧告, p. 198(1991)
- 7) (独) 国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センター 放射性物質の挙動からみた適正な廃棄物処理処分 (技術資料 第四版) 平成 26 年 4 月 14 日改訂版, p. 147 (2014)
- 8) Fujimori, T., Takaoka, M., Takeda, N: Influence of Cu, Fe, Pb and Zn Chlorides and Oxides on Formation of Chlorinated Aromatic Compounds in MSWI Fly Ash, *Environmental Science & Technology*, 43, 21, 8053-8059 (2009)
- 9) 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)
- 10) 小野嘉夫, 鈴木勲: 吸着の科学と応用, p. 26, 講談社 (2003)
- 11) 村本穰司、後藤逸男、蜷木翠 浸とう浸出法による土壌の交換性陽イオンおよび陽イオン交換容量の迅速分析 *日本土壌肥料学雑誌* 63 (2) , 210-215 (1992)
- 12) Staunton, S. Adsorption of radiocesium on various soils: Interpretation and consequences of the effect of soilsolution ratio and solution composition on the distribution coefficient. *Eur. J. Soil Sci.*, 45: 409-418 (1994)
- 13) CH. Sheindorf, M. Rebhun, M. Sheintuch A Freundrich-type Multicomponent Isoterm *Journal of Colloid and Interface Science* 79 (1) :136-142 (1981)
- 14) M. Gutierrez, H.R.Fuentes Competitive Adsorption of Cesium, Cobalt and Strontium in Conditioned Clayey Soil Suspension. *J. Environ. Radioactivity* 13 271-282 (1991)
- 15) 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处理、京都大学大学院修士論文(2013)
- 16) 甲本達也: フライアッシュをベースとしたジオポリマーによるバンコック粘土の固化について、佐賀大農彙、Vol. 94、pp. 15-22(2009)
- 17) L. Zheng, C. Wang, W. Wang, Yunchun Shi, XingbaoGao: Immobilization of MSWI fly ash through geopolymerization: Effects of water-wash, *Waste Management*, Vol. 31, pp. 311-317(2011)
- 18) M. Izquierdo, X. Querol, C. Phillipart, D. Antenucci, M. Towler : The role of open and closed curing conditions on the leaching properties of fly ash-slug-based geopolymers, *Journal of Hazardous Materials*, pp. 623-628(2010)
- 19) K. Al. Zboon, Mohammad S. A. Harahsheh, F.B. Hani : Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 188, pp. 414-421(2011)
- 20) T. Bakharev : Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing, *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, pp. 1134-1147 (2006)
- 21) 小林昭一: 焼却灰より発生するガスについて、昭和 52 年度東京都清掃局技術職員研究発表会、p. 15(1977)
- 22) 水谷聡: 廃棄物の循環・廃棄過程における環境影響予測手法に関する研究—粉体状廃棄物の溶出試験を中心として—(2002)
- 23) 高月紘: 集じん灰バンカー爆発事故の教訓、*廃棄物学会誌*、Vol. 5, No. 5, pp. 441-448(1994)
- 24) 日本工業標準調査会: コンクリート強度試験用供試体の作り方 (JISA1132) <http://www.jisc.go.jp/app/pager?id=754753>

- 25) 日本工業標準調査会：コンクリートの圧縮強度試験方法  
(JISA1108)<http://www.jisc.go.jp/app/pager?id=754774>
- 26) 環境省：特定廃棄物の固型化の方法等（平成 24 年 2 月 24 日環境省告示第 14 号）  
[http://www.env.go.jp/jishin/rmp/attach/an24\\_014.pdf](http://www.env.go.jp/jishin/rmp/attach/an24_014.pdf) (2016. 1. 29 閲覧)
- 27) セメント協会：コンクリート専門委員会、委員会報告ダイジェスト版、第 3 章圧縮強度：  
<http://www.jcassoc.or.jp/jj3c/>
- 28) Kang Gao, Kae-Long Lin, DeYing Wang, Hau-Shing Shiu, Chao-Lung Hwang and Ta-Wui Cheng :  
Effects of Nano-SiO<sub>2</sub> on Setting Time and Compressive Strength of Alkaliactivated  
Metakaolin-based Geopolymer, The Open Civil Engineering Journal, pp.84-92(2013)
- 29) P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer: The effect of  
alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based  
geopolymers, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol.292, pp.8-20(2007)
- 30) 池田攻：ジオポリマーバインダーによる鉱物質粉体の常温固化と材料化、資源と素材、Vol.114,  
p. 497-500(1998)
- 31) 国土交通省：タンクリーチング試験について <http://www.mlit.go.jp/tec/kankyoku/kurom02/5.pdf>  
(平成 13 年 4 月発出)
- 32) 山田一夫：不燃系等減容化・コンクリート技術適用プロジェクト報告  
[http://www.nies.go.jp/shinsai/hokoku\\_funen.pdf](http://www.nies.go.jp/shinsai/hokoku_funen.pdf)
- 33) Peter Duxson, John L. Provis, Grant C. Lukey, Seth W. Mallicoat, Waltraud M. Kriven,  
Jannie S.J. van Deventer : Understanding the relationship between geopolymer composition,  
microstructure and mechanical properties, Vol. 269, pp. 47-58(2005)
- 34) Daniel L.Y. Kong, Jay G. Sanjayan, Kwesi Sagoe-Crentsil : Comparative performance of  
geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures, Vol.  
37, pp. 1583-1589(2007)
- 35) Kenneth J.D. MacKenzie, Suwittha Komphanchai, Ray Vagana: Formation of inorganic polymers  
(geopolymers) from 2:1 layer lattice aluminosilicates, Journal of European Ceramic  
Society, 28, pp.177-181 (2008)
- 36) 齋藤肇, 安藤勲, 内藤晶: NMR 分光学—基礎と応用—, 東京化学同人, pp.189-196 (2008)
- 37) K. Somna, C. Jaturapitakkul, P. Kajitvichyanuukul and P. Chindaprasirt : NaOH-activated  
ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature, Fuel, Vol.90, pp.2118-2124 (2011)
- 38) 倉持秀敏、由井和子、肴倉宏史、石森洋行、遠藤和人、保高徹生：基礎物性・挙動解析プロジェクト  
報告 [http://www.nies.go.jp/shinsai/hokoku\\_kiso.pdf](http://www.nies.go.jp/shinsai/hokoku_kiso.pdf)
- 39) Kang Gao, Kae-Long Lin, DeYing Wang, Hau-Shing Shiu, Chao-Lung Hwang and Ta-Wui Cheng :  
Effects of Nano-SiO<sub>2</sub> on Setting Time and Compressive Strength of Alkaliactivated  
Metakaolin-based Geopolymer, The Open Civil Engineering Journal, pp.84-92(2013)
- 40) P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer: The effect of  
alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based  
geopolymers, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol.292, pp.8-20(2007)
- 41) 池田攻：ジオポリマーバインダーによる鉱物質粉体の常温固化と材料化、資源と素材、Vol.114,

p. 497-500 (1998)

- 42) Zhang Yunsheng, Sun Wei, Sun Guowei : Synthesis and Heavy Metal Immobilization Behaviors of Fly Ash based Geopolymer, Journal of Wuhan University of Technology-Master. Sci.Ed. (2009)

[研究概要図]



## [英文概要]

## Study on the Final Disposal Method mainly using Thermal Treatment of the Wastes Polluted with Radioactive Cs and Sr

Principal Investigator: Minoru YONEDA  
 Institution: Graduate school of Engineering, Kyoto University  
 Kyotodaigakukatsura, Nishikyoku, 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: Radio Activity, Wastes, Heat Treatment, Soil, Elution

Because of Fukukshima Daiichi Atomic Power Plant accident in 2011, vast area has been polluted with radioactive Cs. To treat decontamination wastes polluted with radioactive Cs, it should be considered that they contain plenty of soil. Therefore, it is important to find the sorption and elution mechanism of Cs from wastes with plenty of soil. We first set up the goal of elution standard of the waste for normal disposal site considering the standard of equivalent risk chemicals. Finally, it was thought that 150Bq/L for elution standard was suitable.

Then, the sorption mechanism of Cs was investigated and it was found that elution of Cs from soil can be estimated by the quantity of K ions based on Langmuir competitive absorption theory. The derived equation can be used for optimization of disposal strategy.

In the melting process, most of radioactive strontium in sample was distributed to the melting slag and existed as stable alumina-silicate compounds. Cs in sample could be remained in slag by a vermiculite or  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . However, these effects were lost by higher content of chlorine in sample.

Radioactive cesium in municipal solid waste incineration fly ash (FA) was immobilized by geopolymerization. Specific purpose is to make geopolymer stronger and also keep its immobilization ability simultaneously. We assessed this geopolymer by leaching test, compressive strength test, XAFS analysis, X-ray CT analysis, mercury porosimetry analysis and NMR analysis. As results, it can be concluded that the best condition is adding NaOH and water glass to filler separately without adding more water. By this method, the leaching rate was 5.9~8.5% and the compressive strength was 5.31~5.82MPa. This is because the bubble amount in sample is decreased which result in sample become stronger and tough.

We could also successfully immobilize Sr as well as Cs in fly ash in the high-strength solidified substances by geopolymerization. Moreover, the chemical form of soluble Sr compounds was changed by geopolymerization.