

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費補助金 総合研究報告書

焼却主灰中の難溶性態セシウムが結晶表面の非晶質相に

濃集する機構の解明とその応用

(3K153015)

平成 27 年度～平成 29 年度

Study on the Accumulation Mechanism of Cesium in the Amorphous Phase around Mineral Particle in
Incineration Bottom Ash and its Application

(英文パンフレット等 https://www.env.go.jp/policy/kenkyu/suishin/gaiyou/pdf/2017_pamphlet_eng.pdf)

北海道大学 東條 安匡

平成 30 年 5 月

目 次

I. 成果の概要1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究目的	
3. 研究方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた主な成果	
6. 研究成果の主な発表状況	
7. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
要旨	11
1. はじめに	12
2. 研究目的	13
3. 研究方法	14
4. 結果及び考察	30
5. 本研究により得られた成果	54
6. 国際共同研究等の状況	55
7. 研究成果の発表状況	55
8. 引用文献	56
III. 英文 Abstract57

I. 成果の概要

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 27 年度～平成 29 年度）

所管 環境省 及び 独立行政法人 環境再生保全機構

研究課題名 焼却主灰中の難溶性態セシウムが結晶表面の非晶質相に濃集する機構の解明とその応用

課題番号 3K153015

研究代表者名 東條安匡（北海道大学）

国庫補助金 11,326,000 円（うち平成 29 年度：3,740,000 円）

研究期間 平成 27 年 5 月 29 日～平成 30 年 3 月 31 日

本研究のキーワード 焼却主灰、セシウム、難溶性態、鉱物、除染廃棄物

研究分担者 なし

1. はじめに（研究背景等）

放射性物質に汚染された除去土壌等の量は 2200 万 m^3 と推定されているが、最終的な受入先となる処分場の確保が困難なことに鑑み、最終処分の対象となる量を減らすこと（減容化）が必須と考えられている。その際、除去土壌や汚染廃棄物からセシウム（以降：Cs）が分離・除去されることになるが、結果的に Cs が高濃度化した濃縮物が発生する。放射性 Cs（Cs137）の半減期は約 30 年とされるが、高濃度であれば 100 年以上経過しても依然として高い放射線を出す可能性があることから、最終処分においては超長期間の安全を確実に保障することが求められる。それを具体化するのには、距離や障害物による放射線の減衰を十分引き起こし得る最終処分場の設計と処分場内での確実な保管の継続である。唯一、懸念される事項は、容器構造が寿命を迎えた時に Cs が処分場外へ移動するという事象である。Cs の形態が、容易に移動するようなものであれば、周辺環境に与える影響は甚大となる。すなわち、より高い安全性を目指すならば、保管容器もしくは容器構造内に保管される Cs は、容器構造が破綻するような極めて望ましくない状況が生じて、移動せず、その場に留まる形態であるべきである。すなわち難溶性であるべきである。

著者は、先行研究において焼却主灰中の難溶性態 Cs に着目して検討を実施してきた。その結果、難溶性態 Cs は、主灰中の特定の粒子表面に濃集していること、特に Cs を捕捉している粒子は、中心に Al, Si, O を豊富に含む結晶が存在しており、Cs はその結晶粒子表面のガラス状非晶質相に封じ込められて難溶性態となっていることを突き止めた。そこで、この Cs を周辺部に濃集している特別な鉱物結晶が何かを具体的に明らかにすることができれば、強固なガラス状のマトリクスに捕捉する形で Cs を難溶性態とすることができると考えた。具体的には、この鉱物結晶を、除染廃棄物や指定廃棄物の減容化処理に介在させ、発生する Cs 濃縮物中の Cs を易溶性態ではなく難溶性態とし、長期の保管において不測の事態が生じて保管される場から移動させない形態にできるのではないかと考えた。

2. 研究開発目的

上記したとおり、焼却主灰中の難溶性 Cs は、Al, Si, O から構成される結晶粒子表面の非晶質相に存在しており、その結果、難溶性となっている。本研究では、その機構解明と応用を目指して、以下の 3 つの検討を実施することとした。

1) Cs が濃集している非晶質の中心に存在する鉱物の特定: Cs を捕捉する非晶質の中心に存在する結晶が何かをまず明らかにする。Cs を濃集している粒子を主灰粒子群から抽出し、様々な機器分析によって中心の鉱物種を同定する。さらに非晶質相の Cs の化学状態を明らかにする。

2) Cs を捕捉する元となった鉱物の由来の検討: 本鉱物は元々、被焼却物中に存在していたのか、それとも焼却過程の高温条件下で合成されたものなのかを明らかにする。本検討から、減容化熱処理過程において、鉱物として添加すべきか、鉱物を形成する原料を添加すべきかが明らかになる。

3) 可燃性除染廃棄物の処理と Cs 濃縮法の提案: 可燃性除染廃棄物の処理を想定して、有機系廃棄物に安定 Cs を添加し、その燃焼場に、上記の検討から明らかになる Cs を特異的に捕捉する無機鉱物を介在させた燃焼実験を行う。Cs の分配を把握するとともに、Cs が結晶粒子表面に捕捉可能であることを確認する。

上記3つの検討を当初設定したが、加えて、以下の3点を追加の検討事項とした。

4) ハロゲンの存在が Cs の捕捉に与える影響の検討、5) 特定した鉱物の Cs 捕捉率向上のための前処理手法の検討、6) Cs を含む飛灰を対象とした Cs の捕捉・難溶性態化、すなわち、検討対象を可燃性除染廃棄物のみでなく、指定廃棄物（特に塩化セシウムを含む飛灰）中 Cs の捕捉・難溶性態化へも拡大した。

3. 研究方法

(1) Cs が濃集している非晶質とその中心に存在する鉱物の特定

試料には、先行研究で RDF に炭酸セシウム溶液(Cs_2CO_3 [Cs は安定 Cs を使用])を散布し、小型ストーカ炉 (3t/day) で燃焼して得られた水冷前の主灰を使用した。例として、先行研究で得た主灰粒子の観察像を図1に示す。図に示すとおり、Cs は反射電子像中で濃い灰色に写る部分の周辺部の白い領域に濃集している。灰色の部分は、偏光顕微鏡像に示されるとおり偏光性を有する鉱物結晶である。この鉱物が具体的に何かを明らかにする。

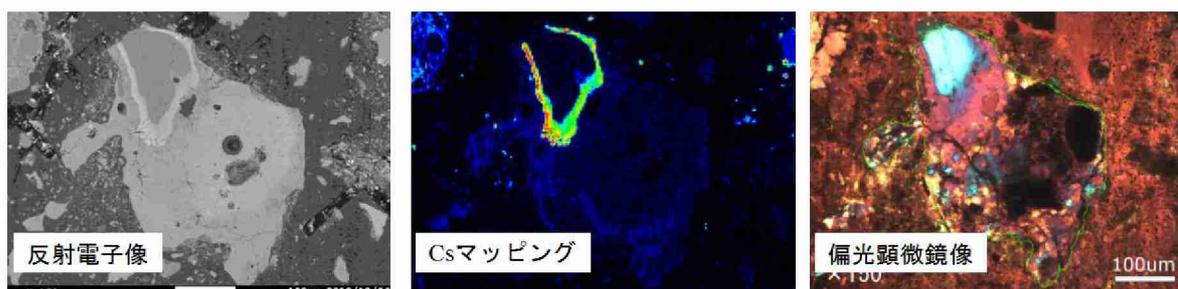


図1 先行研究で作成した焼却主灰粒子の観察像

実炉から発生している主灰中の Cs は 9 割が難溶性であるが、先行研究で作成した人工主灰試料は、添加した炭酸 Cs の残存により実際の主灰よりも易溶性 Cs の割合が多かったため、

表1 人工模擬主灰中の Cs 含有量

	セシウム含有量[mg-Cs/kg]			難溶性 Cs 割合
	難溶性	易溶性	合計	
水洗前	5461	1170	6631	82.4%
水洗後	4808	53	4861	98.9%

主灰試料を蒸留水と L/S=10 で混合して 6 時間連続振とうすることで残存している易溶性 Cs を取り除いた。

水洗前後の主灰試料の Cs 含有量を表1に示す。その後、粒径 500~1000 μm 、1000~2000 μm に分級し、それぞれの粒径範囲に属する粒子を含む薄片（厚さ 30 μm ）を 8 枚ずつ作成した。作成した薄片は、最初に偏光顕微鏡 (OLYMPUS CX31-P) を用いて観察し、多数ある粒子から偏光性を有する粒子を抽出した。次に、低真空走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-6360LA) によって組成像の観察、元素マッピング、点分析を行い、薄片試料中の Cs 濃集粒子の位置・中心鉱物の構成元素を調査した。その後、高輝度 X 線回折装置 (リガク SmartLab) (以降 μXRD)、顕微ラマンマイクロスコプシステム (RENISHAW inViaReflex) (以降ラマン分光)、結晶分

子構造解析装置（日本分光 IRT-3000N）（以降 FT-IR）を用いて中心鉱物の同定を試みた。

また、後述するとおり、Cs を濃集する鉱物は微斜長石もしくは曹長石を含んでいる可能性が高いことが判明したことから、これらに類する鉱物として、微斜長石（Amazonite (KAlSi_3O_8)：Minas Gerais, Brazil 産）および氷長石（Adularia (KAlSi_3O_8)：山梨県塩山市平沢産）を入手し、Cs の捕捉・難溶性態化の再現実験を行った。純粋な曹長石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) は入手出来ていないが、入手したようなアルカリ長石は一般に正長石と曹長石の混合物であるとされる。これらの鉱物をジョークラッシャーで 0.5mm 以下に粉砕し、Cs 源として Cs_2CO_3 を添加した。添加量は、鉱物 5g に対して Cs_2CO_3 を 1g とした。なお、炭酸セシウムは固体のまま添加した。混合試料は、電气管状炉にて 900°C で 2 時間加熱した。加熱後の試料について、水洗を行って易溶性 Cs を抽出した後、水洗後の濾過残渣について王水分解を行い、難溶性態 Cs を抽出した。抽出液は原子吸光度法（Shimadzu AA-6800）にて分析を行った。また、水洗後の試料について薄片試料を作成し、SEM 観察を行った。

(2) Cs を特異的に濃集するアルカリ長石の由来の検討

本研究で対象としている Cs の濃集機構には、鉱物周辺部に形成されるガラス状の非晶質部に Cs が濃集するという特徴がある。この特徴は、アルカリ長石（特にカリ長石： KAlSi_3O_8 ）の表面が燃焼条件下の高温によって熔融し、そこに Cs が取り込まれ、冷却過程において結晶形成に至らなかったために非晶質となったことで生じたと考えられる。もし元々、被焼却物中にアルカリ長石が存在せず、アルカリ長石を形成する元素のみが存在し、燃焼過程で合成されたのならば、同様の熔融部は表面部のみではなく合成される粒子の至る所に形成されるはずであり、捕捉される Cs は合成された粒子の内部にも存在するはずである。そこで、アルカリ長石を合成できる条件を作り出し、そこに Cs を共存させた場合、Cs がどこに濃集するのかが確認した。

アルカリ長石（微斜長石）を合成するために、ケイ素源として SiO_2 、カリウム源として K_2CO_3 、アルミニウム源として Al_2O_3 を用い、これらを $\text{K} : \text{Al} : \text{Si} = 1 : 1 : 3$ になるように調合した。また、ゾル試薬を用いた合成も試み、Si 源としてシリカゾル、Al 源としてアルミナゾルを使用した。粉末試薬もしくはゾル試薬を上記したモル比となるように混合し、この混合物 5g に粉末状の Cs_2CO_3 を 1g 加え、乳鉢で混合した。これを燃焼ボートに入れ、電气管状炉で加熱した。加熱条件は管状炉内温度 900°C、加熱時間 2 時間とした。管状炉での加熱が完了した後、燃焼ボート内の加熱後試料を回収し、水洗して易溶性 Cs を含む水洗液を得た。水洗後の濾過残渣は王水分解して王水分解液を得た後、その濾過残渣は更にフッ酸分解に供した。王水分解とフッ酸分解によって抽出された Cs を難溶性態 Cs とした。Cs のマスバランスを完全に把握するために、燃焼管本体と燃焼管末端に配置した円筒濾紙を洗浄した回収液、ならびに下流側に配置した吸収瓶中の Cs も定量し、揮発性 Cs とした。また、加熱後試料は薄片を作成し、SEM による観察を行った。

(3) 特定した鉱物を用いた可燃性除染廃棄物の焼却時の Cs の揮発抑制と難溶性態化

可燃性除染廃棄物の熱処理過程での Cs 捕捉・難溶性態化を検討するために、初めにより現実的で廉価な長石材料を見出すことを試みた。窯業原料のアルカリ長石が多数存在することから、①インド長石、②大岐長石、③釜戸長石を入手して用いた。各長石の KAlSi_3O_8 の割合は 68.6%、34.1%、21.9%であった。Cs の捕捉能を把握するために、3 種の長石それぞれに Cs_2CO_3 を粉末状に加え、乳鉢でよく混合した。分析のために Cs は試料中灰分の 1%程度となる量で加えた。これを燃焼ボートに入れて電气管状炉にて 900°C で 2 時間加熱した。加熱後、水洗、王水分解、フッ酸分解の順で処理し、加熱後試料中の易溶性 Cs と難溶性 Cs を定量した。また、電気炉内部に付着した Cs と管状炉末端のガス洗浄瓶中の Cs も定量し、揮発 Cs とした。

次に、実際に可燃性除染廃棄物処理を想定した燃焼試験を実施した。模擬除染廃棄物は、札幌市内で収集

される枝・葉・草を入手し、乾燥破碎した後に Cs_2CO_3 溶液を添加することで作成した。Cs を捕捉する材料には、①インド長石、②粉末試薬、③ゾル試薬を用いた。これらの材料を模擬除染廃棄物試料の対灰分比 10% で添加した。作製した試料は、小型焼却炉（株式会社タクマ）を使用し、約 2kg/h で燃焼した。回収した灰を前記と同様の方法で処理し、揮発、易溶性、難溶性 Cs を定量した。

(4) ハロゲン元素が Cs 捕捉に与える影響

上記(1)、(2)、(3)は、いずれも可燃性除染廃棄物中の Cs を念頭に、 Cs_2CO_3 を Cs 源として用いた。一方、指定廃棄物として保管されている高濃度の Cs 汚染飛灰は、易溶性の CsCl が主体である。CsCl は揮発性が高いことも知られている。そこで、上記の検討で使用した Cs を捕捉する材料（アルカリ長石等）に Cs を CsCl の形態で添加して加熱実験を行い、Cs が塩化物であっても捕捉・難溶性態化が可能か否かを検討した。

試料には、前記(3)で使用したインド長石、粉末試薬、ゾル試薬の 3 種を使用した。試薬は(2)での検討と同様に、 K_2CO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 を、 $\text{K} : \text{Al} : \text{Si} = 1 : 1 : 3$ のモル比になるように混合した。インド長石、粉末試薬、ゾル試薬それぞれ 5g に 1g の CsCl 粉末試薬を添加し、よく混合して燃焼ポートに入れた。昇温させた管状炉に燃焼ポートを挿入し、2 時間加熱した。なお温度が CsCl の揮発に強く関係することから、炉内温度に関しては、500°C、700°C、900°C の 3 パターンとした。加熱後の Cs の分配（加熱残渣中捕捉（易溶性、難溶性）、揮発 Cs）については上記(2)と同様の分析方法により定量した。

(5) インド長石の Cs 捕捉効率の向上のための検討

後述するとおり、インド長石では、CsCl の場合に Cs の捕捉率が著しく低下した。そこで、ボールミルでの粉碎による微粉化ならびに非晶質化を前処理として行い、その効果について検討した。

インド長石 50 g とアルミナ製直径 1.8cm のボール 1000g を、セラミック磁製のボールミルに入れ 108rpm の回転速度で粉碎を行った。粉碎時間は、単なる微粉化を目的として 36 時間、結晶構造を崩すこと（非晶質化）を目的として 1000 時間と設定した。粉碎後、粒度分布と比表面積の測定、並びに XRD 回折分析による結晶構造の確認を行った。次に、粉碎前処理を行った試料に CsCl を添加した加熱試験を行った。粉碎したインド長石と粉末状の CsCl を加水後乳鉢でよく混合した後、60°C で一晚乾燥させた。これを燃焼ポートに入れ、電气管状炉で 2 時間加熱した。燃焼温度については 900°C、700°C、500°C とした。加熱後試料についての分析は前記同様、水洗、王水分解、フッ酸分解の順で処理し、易溶性 Cs、難溶性 Cs、揮発 Cs を定量した。水洗後の試料については薄片を作成し、SEM 及び偏光顕微鏡での観察によって Cs の捕捉形態の確認を行った。

(6) 飛灰中 Cs の難溶性態化の検討

上記(4)と(5)では、CsCl 試薬のみをアルカリ長石等に添加し、加熱試験を実施した。しかし実際に飛灰が共存する場における Cs の挙動ならびに捕捉については不明である。そこで、Cs を添加した飛灰にアルカリ長石もしくはアルカリ長石合成試薬を添加した加熱試験を行い、Cs の捕捉・難溶性態の確認を行った。

実験には、粉碎によって非晶質化したインド長石とゾル試薬の二種を用いた。一般廃棄物焼却炉から入手した飛灰に対し CsCl を加水混合し、60°C で一晚乾燥させて Cs 含有飛灰を作成した。その後、インド長石もしくはゾル試薬を Cs 含有飛灰と混合し、電气管状炉にて 2 時間加熱した。燃焼温度は 700°C に設定した。加熱後の試料の分析について他の検討と同様である。

4. 結果及び考察

(1) Cs が濃集している非晶質とその中心に存在する鉱物の特定

薄片の偏光顕微鏡観察から偏光性を有する粒子を 593 個抽出した。次に、SEM の組成像と元素マッピングから Cs が濃集している粒子を選別し、そこから明確に Cs を濃集している

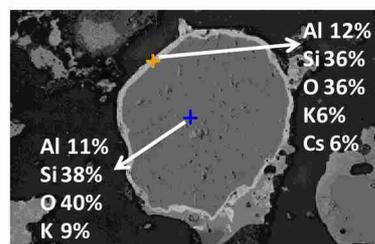


図 2 K 型の組成像と点分析

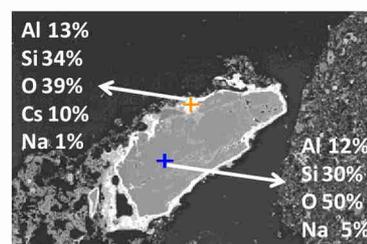


図 3 Na 型の組成像と点分析

る粒子 21 個を選択した。SEM の元素マッピングと点分析から、中心鉱物は Al, Si, O を主要な元素とし、Na に富むものと K に富むものが存在することが分かった (図 2、図 3) (以降、本稿では、K 型、Na 型と称する)。

表 2 SEM による点分析の結果 (元素%)

		Al	Si	O	Na	K
K 型	平均	11.4	38.2	39.8	0.9	9.1
	標準偏差	0.5	2.1	2.8	0.3	0.7
Na 型	平均	12.9	34.7	43.8	5.5	0.4
	標準偏差	1.6	3.1	3.8	1.0	0.3

Cs を濃集していたこれらの鉱物粒子は、表 2 に示すとおり元素割合が K 型で Al:Si:O=1:3.3:3.5、Na 型で Al:Si:O=1:2.7:3.4 であり、ばらつきは小さく、何らかの特定の鉱物であると推察された。そのため、鉱物種を特定することを意図して粒子サイズにまで分析範囲を絞れる μ XRD を用いたが、 μ XRD でも粒子径が小さいために回折 X 線の強度が弱く、微小なピークしか観察できなかった。相同定ソフトウェア (リガク PDXL2 ver.2.3.1) による解析により、K 型は微斜長石 (KAlSi_3O_8)、Na 型は曹長石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) の可能性が示唆されたが、確実な同定には至らなかった。一方、K 型、Na 型の特徴を有する粒子を対象に実施したラマン分光による分析では、図 4 に示す通り、K 型(粒子 a)は微斜長石 (Microcline KAlSi_3O_8)、Na 型(粒子 d)は曹長石 (Albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) の有するラマンシフトと同じ位置で強い強度を有することを確認した。同様の目的で実施した FT-IR では、スペクトルの強度が弱く鉱物の同定には至らなかったが、以上の解析から、Cs を捕捉している鉱物粒子は、微斜長石もしくは曹長石から成る可能性が極めて高いことが分かった。

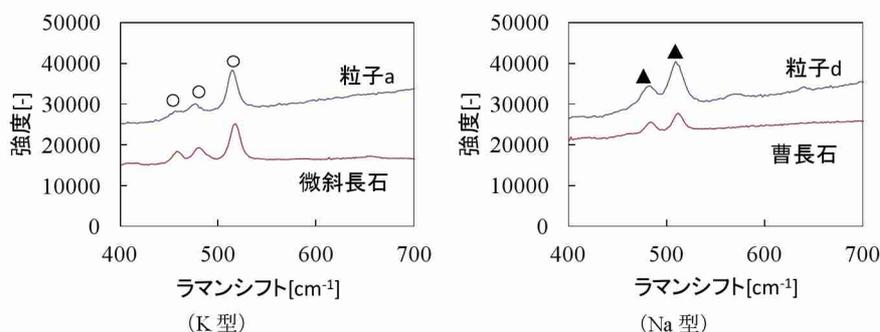
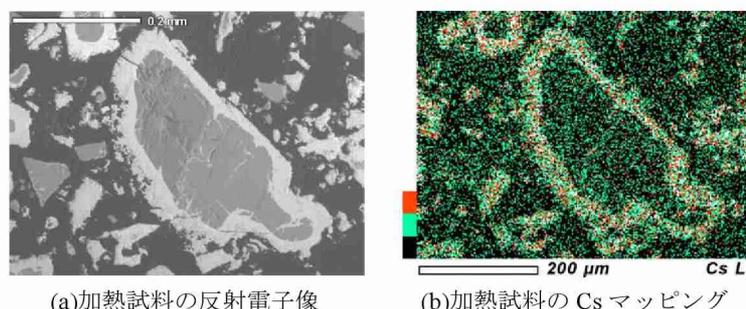


図 4 顕微ラマン分光分析結果

同定された長石による Cs 捕捉の確認として、微斜長石 (Amazonite) に Cs_2CO_3 を添加した場合の加熱後の SEM 像を図 5 に示す。(a)反射電子像から微斜長石周辺に、主灰で確認されたものと同様の白色部が存在し、(b)の Cs マッピングからこの白色部に Cs が濃集していることを確認できる。本検討から、微斜長石と Cs を高温場で共存させると、周辺部に Cs が捕捉されることが確認できた。さらに、加熱前後の Cs の分配 (図 6)

は、微斜長石で添加量の 97%が固体中に捕捉され、そのうちの 99%が難溶性態となり、氷長石では 86%が捕捉され、難溶性態割合は 91.5%であった。以上より、微斜長石もしくは氷長石は焼却主灰中で特異的に Cs を濃集していた鉱物と極めて近いと考えられた。いずれも KAlSi_3O_8 を主成分とするが、前述した通りアルカリ長石は Na と K を共に含む。従って点分析で確認された Na に富んだ粒子部位は混在する曹長石であったと



(a)加熱試料の反射電子像 (b)加熱試料の Cs マッピング

図 5 微斜長石を用いた Cs 捕捉機構の再現結果

ナリ長石は Na と K を共に含む。従って点分析で確認された Na に富んだ粒子部位は混在する曹長石であったと

考えられる。以上より、アルカリ長石は、高温(焼却温度相当)条件下で Cs を表面に濃集できる能力を有していることが明らかとなった。

(2) Cs を特異的に濃集するアルカリ長石の由来の検討

粉末試薬もしくはゾル試薬に Cs₂CO₃ を添加し、900℃で2時間加熱した際の Cs の分配を図7に示した。燃焼管や吸収瓶中に Cs (揮発 Cs) は定量されず、加熱後試料中の Cs のみで添加量を上回る(104~110%)の結果となったため、回収量を100%として示した。

粉末試薬では、易溶性の Cs は4%であり、残りの96%が難溶性態として検出された。ゾル試薬でも、易溶性 Cs は2%、難溶性態は98%であり、難溶性態 Cs の割合は極めて高かった。また、フッ酸分解によって抽出された Cs が30~32%であり、微斜長石や粉末試薬よりも多くの Cs がさらに強固な捕捉状態となっていることが分かった。すなわち、アルカリ長石が合成される条件 (Al, Si, O が存在する場) で高温条件に曝されれば、Cs は固相中に捕捉されることが確認できた。

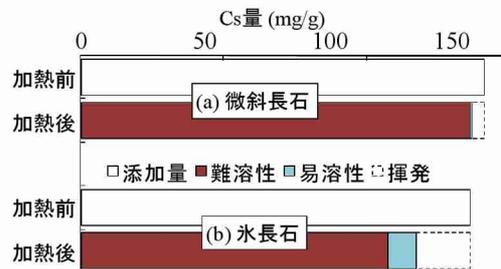


図6 長石と Cs の加熱前後での Cs の分配

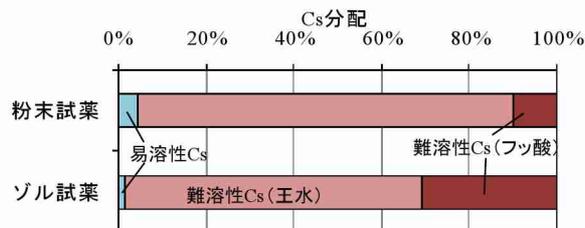
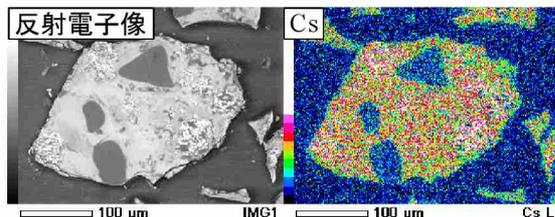
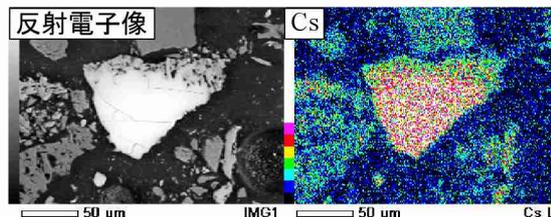


図7 試薬 (粉末、ゾル) に Cs を添加して加熱した際の Cs の分配率

また、フッ酸分解によって抽出された Cs が30~32%であり、微斜長石や粉末試薬よりも多くの Cs がさらに強固な捕捉状態となっていることが分かった。すなわち、アルカリ長石が合成される条件 (Al, Si, O が存在する場) で高温条件に曝されれば、Cs は固相中に捕捉されることが確認できた。



(a)粉末試薬での加熱後試料の観察像



(b)ゾル試薬での加熱後試料の観察像

図8 長石合成材料 (粉末、ゾル) と Cs₂CO₃ の共加熱後の各粒子観察像

粉末試薬ならびにゾル試薬を用いた Cs₂CO₃ との共加熱実験で得られた加熱後の試料の粒子観察像を図8に示した。図1に示した通り、主灰試料では、結晶粒子の周辺部に Cs が濃集することが特徴であったが、今回の試験では、同様の特徴は認められない。Cs は、粉末試薬からの合成でもゾル試薬からの合成でも、粒子内部で濃度が高く (赤色)、Cs は粒子の内部に入り込んでいることがわかる。今回採用した加熱条件は、焼却炉内とほぼ同様である。もし、主灰中で確認されたアルカリ長石 (Cs を濃集していた) が燃焼過程途中で合成されたものであれば、本試験においても、まず長石が合成され、その周囲に Cs が濃集するという機構が再現されなければならない。したがって、主灰中で Cs を濃集していたアルカリ長石は、炉内で合成されたのではなく、被焼却物中に元から存在していた可能性が高いと結論付けることができる。そして、その長石の表面が燃焼条件下の高温により溶融し、そこに Cs が取り込まれたと思われる。

(3) 特定した鉱物を用いた可燃性除染廃棄物の焼却時の Cs の揮発抑制と難溶性態化

はじめに、実際の可燃性除染廃棄物の熱処理に適用することを前提に、安価な窯業用原料のアルカリ長石での Cs 捕捉能を調べた。図9に、三種の長石

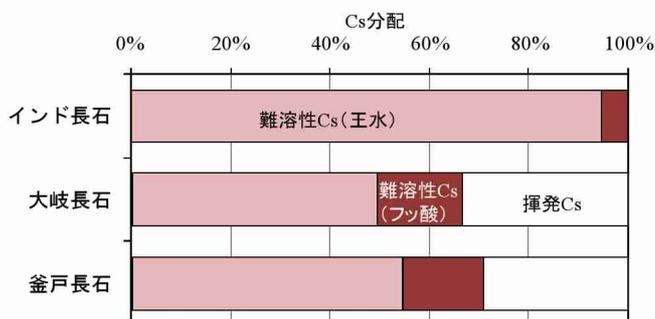


図9 3種のアルカリ長石を用いた Cs との共加熱試験

に Cs_2CO_3 を添加し、加熱した際の Cs の分配（易溶性、難溶性、揮発 Cs の割合 [定量された Cs 全量に対する割合]）を示した。①インド長石では 100%に近い Cs が難溶態として加熱後の試料中に残存しており、揮発した Cs は検出できなかった。②大岐長石と③釜戸長石では 70%程度が難溶態を形成していたが、30%程度の Cs が揮発していた。これらより、Cs の難溶態化にはインド長石が有効であることが分かった。

実際に小型焼却炉にて模擬除染廃棄物と共にインド長石、粉末試薬、ゾル試薬を混合して燃焼させた結果、回収した飛灰と主灰中の Cs の分配を図 10 に示した。十分な灰の回収が実現できなかったため Cs の回収量を 100%として示している。模擬除染廃棄物単独での燃焼（無添加）では、飛灰側へ 46%が移行し、飛灰中 Cs の半分以上が易溶性であった。インド長石を添加した場合、無添加と類似の結果となったが、飛灰中の易溶性態の割合は若干減少した。粉末試薬、ゾル試薬を添加した試験では飛灰への移行量は大幅に減少し、大半が主灰へと残留した。また飛灰中の易溶性態 Cs の量も減少した。主灰と飛灰を含めた難溶性態 Cs の割合はいずれのケースでも約 90%であった。本燃焼試験の結果から、可燃性除染廃棄物にアルカリ長石等を混合すれば、燃焼後の残渣中における難溶性態 Cs の割合を増大できることが分かった。

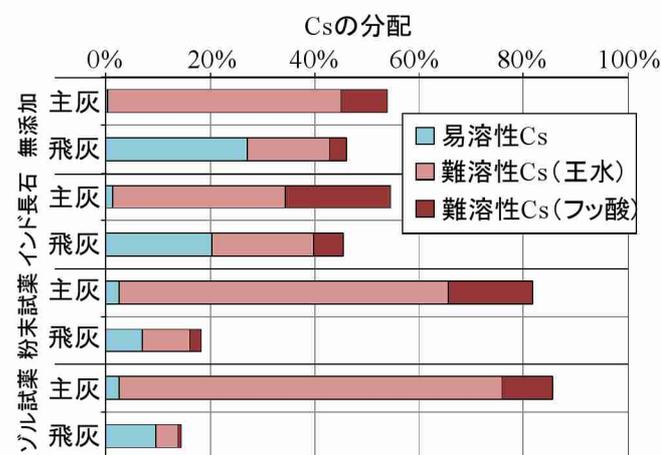


図 10 Cs を添加した模擬除染廃棄物とアルカリ長石および合成試薬を混合して燃焼した際の Cs の分配

(4) ハロゲン元素が Cs 捕捉に与える影響

図 11 にインド長石、粉末試薬、ゾル試薬それぞれに CsCl を添加して加熱した際の Cs の分配を示す。インド長石では、温度が 500°C や 700°C では、70%以上が燃焼ポット内に易溶性のまま残存した。これは温度が低いために Cs の揮発や長石表面の熔融が起こらず、添加した CsCl がそのまま残存したためである。温度の上昇とともに難溶性態の Cs が増大するが、 900°C まで上昇すると逆に揮発する量が大幅に増えた。粉末試薬でも同様に 700°C 以下では未反応のまま CsCl が残存するため、8 割以上が易溶性として検出された。ただし、揮発量が増加したものの、 900°C になると残渣中に捕捉された難溶性態 Cs は 77%と大幅に増加した。ゾル試薬では、他の材料と比較しても 500°C の段階から易溶性として存在する量が少なく、難溶性態として捕捉された量が 4 割を超えた。捕捉率は 700°C で最大となり、王水分解とフッ酸分解で抽出された Cs 全体の 8 割となった。一方、 900°C では揮発する Cs の割合が増加したため、捕捉率は低下したが、捕捉された Cs の約 8 割がフッ酸分解でなければ抽出できない形態となっていた。本検討から塩化 Cs であっても Cs の捕捉は可能であることが確認できた。但し、安価であることから選定したインド長石では、捕捉率が著しく低下した。

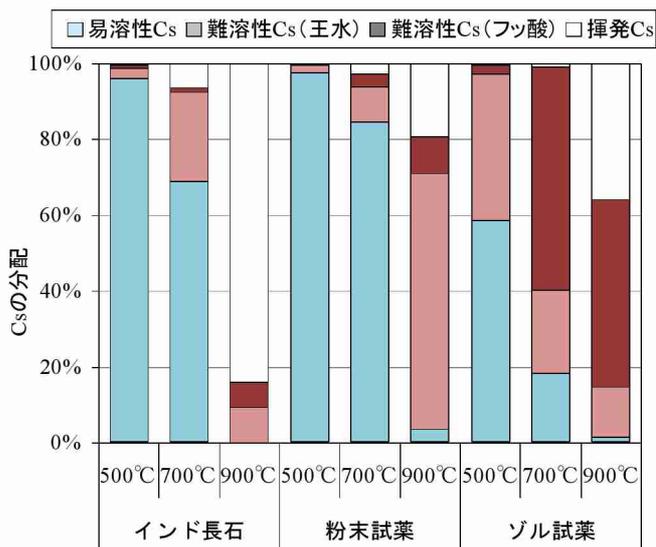


図 11 長石および長石合成材料に CsCl を添加して加熱した際の Cs の収支

(5) インド長石の Cs 捕捉効率の向上のための検討

CsCl 使用時のインド長石の Cs 捕捉能向上のためにボールミルにて長期粉碎を行った。未粉碎と 1000 時間粉碎後の X 線回折線図を図 12 に示す。結果を示さないが 36 時間粉碎後の試料は未粉碎とほぼ同様であった。同図より、1000 時間粉碎したインド長石は、未破碎時に認められるシャープなピークが消失し、全体的にブロードな回折線図となっており、非晶質化したと考えられる。

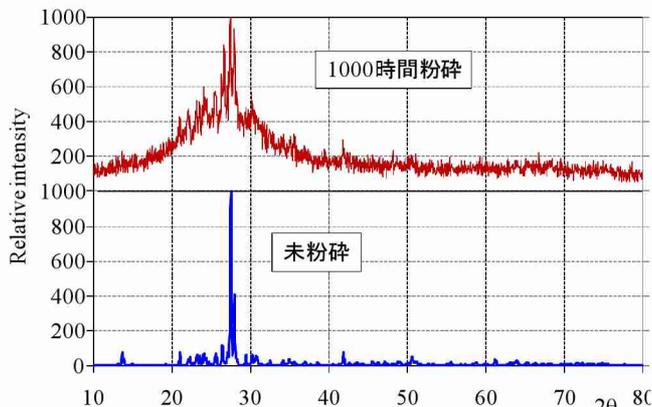


図 12 未粉碎とボールミルにて長期粉碎した後のインド長石の X 線回折線図

図 13 に前処理したインド長石に CsCl を添加し、加熱した際の Cs の分配を示した。加熱条件 900℃では、いずれも揮発する Cs が半分程度を占めるが、1000 時間破碎したインド長石では、固体に捕捉された難溶性態 Cs が全体の約 58%に向上した。さらに、加熱温度を変化させた結果、700℃、500℃では、揮発する Cs がほとんど検出されず、特に 700℃で 95%が難溶性態となった。すなわち、Cs が CsCl の形態であっても、長期破碎によりインド長石を非晶質化させれば、Cs の捕捉・難溶性態化効率は向上できることが分かった。

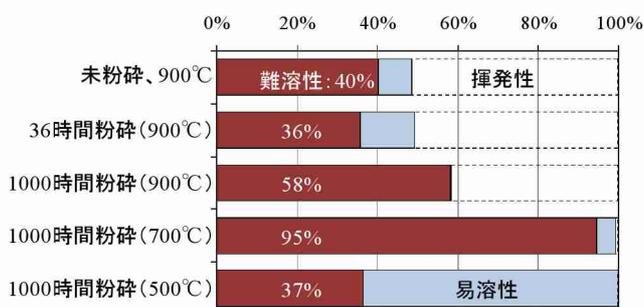


図 13 前処理したインド長石と CsCl の加熱試験における Cs の分配

(6) 飛灰中 Cs の難溶性態化の検討

最後に、CsCl を添加した飛灰にインド長石もしくはゾル試薬を混合し、加熱した試験での Cs の分配を図 14(a)(b)に示す。加熱温度 700℃のため、いずれも飛灰単独では全ての Cs が易溶性となる。一方、インド長石やゾルの添加率が增大すると難溶性態が増大するが、90%以上の高い割合で捕捉・難溶性態化するには、インド長石で飛灰量に対して 9 倍、ゾル試薬で 4 倍の添加が必要であることがわかる。今後、前処理や加熱処理条件を最適化し、より少ない添加量で高い捕捉率を得られる条件を見出すことが課題となる。

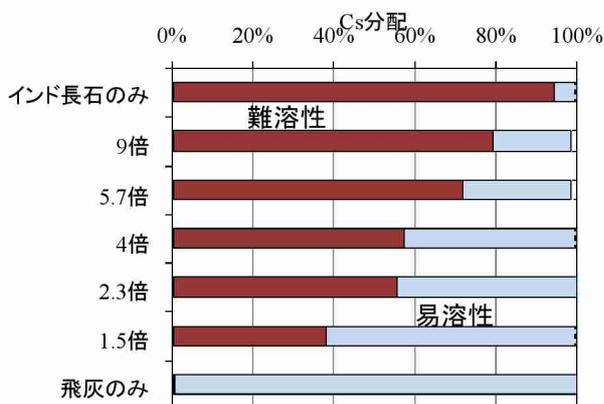


図 14(a) インド長石 (非晶質化)、飛灰、CsCl 混在での加熱試験での Cs 分配

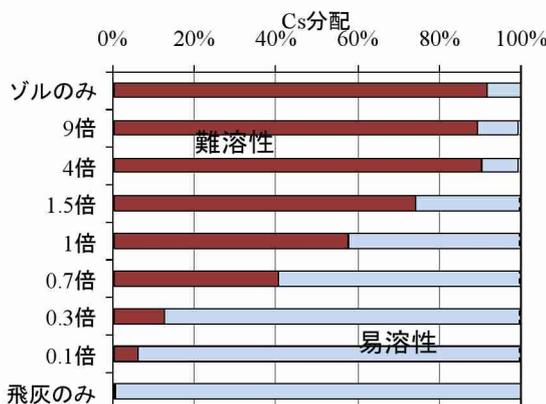


図 14(b) ゾル試薬、飛灰、CsCl 混在での加熱試験での Cs 分配

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

本研究では、放射性 Cs に汚染された焼却残渣のうち、主灰に含有される Cs の溶出性が低いことに着目し、特に、主灰中で Cs を捕捉している結晶鉱物を明らかにすること、そしてその鉱物を用いて、現在も処理が続いている可燃性除染廃棄物や指定廃棄物の焼却飛灰に応用し、Cs を移動性の低い難溶性態として捕捉する技術について検討した。主な科学的意義は以下のとおりである。

- ・ 焼却主灰中にて Cs を濃集している粒子を数千粒の中から抽出し、各種の微視的分析手法を用いて解析し、それらがアルカリ長石（主に微斜長石 KAlSi_3O_8 で曹長石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ も共存）である事を同定した。
- ・ 確認のためにアルカリ長石に Cs を添加し、加熱した結果、主灰と同じ Cs の捕捉と難溶性態化が起こることを再現し、Cs の捕捉・難溶性態化を意図的に起こせることを証明した。
- ・ アルカリ長石合成材料（ SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2CO_3 ）と Cs の共加熱試験によって、主灰で確認されたアルカリ長石の由来を検討し、主灰で Cs を捕捉していた長石は元から被焼却物中に存在していたことを確認したほか、アルカリ長石合成材料でも加熱条件下で Cs の捕捉は高い効率で起こること、そしてその捕捉はフッ酸でなければ抽出できないほど強固であることを見出した。
- ・ アルカリ長石、アルカリ長石合成材料を可燃性廃棄物の熱処理の場に共存させれば、Cs は揮発抑制され、難溶性態が増えることを明らかにした。
- ・ 本現象は Cs が塩化物であっても通用し、長石合成材料では 700°C が捕捉・難溶性態化に適した温度であることを明確にした。また、廉価な窯業用のインド長石であっても、長期粉砕により非晶質化させれば、CsCl でも Cs の捕捉率は向上可能なことを示した。
- ・ CsCl を含む飛灰については、非晶質化インド長石で飛灰の 9 倍量、長石合成材料（ゾル）では飛灰の 4 倍量添加で、Cs の 9 割を捕捉・難溶性態化可能であることを示した。

いずれも既往の研究には無い知見であり、これからも進む除染廃棄物や指定廃棄物の加熱減容化処理に応用できる可能性がある。

（２）環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

現在、除染廃棄物や指定廃棄物の仮置場から中間貯蔵施設への移送、さらに今後の最終処分を見据えた各種処理事業が進められている。これらは今後 30 年間続く重要な国家事業である。最終的な処分先の確保が難しいことから、2000 万 m^3 を超える除去土壌や指定廃棄物の減容化は必須と国は考えている（環境省：中間貯蔵除去土壌等の減容・再生利用技術開発戦略、平成 28 年 4 月）。減容化に伴って Cs が高濃度に濃縮する処理物が発生するが、現在示されている方針は鋼製容器に格納した上での厳重な容器構造を有する構造物への保管・処分である。Cs の問題は放射能であり、十分な減衰を起こさせるための距離や遮蔽物を設け、「保管場所に確実に保持させる続けること」が求められる。この時、易溶性のまま Cs を限られた寿命の容器に保管することを選択するのか、吸着剤等で保持させてから保管するのか、戦略は様々に存在する。本研究は、長期保管においては Cs の移動性を低下させることが安全を保証するために最重要と考え、Cs の難溶性態化について検討した。まだ実用化等の段階には至っていないが、アルカリ長石による Cs 捕捉機構は極めて強固であり、極めて特殊な環境条件（極低 pH 等）でなければ溶出は起こらない。そのため、今後、長期保管戦略で Cs の移動性を低下させることが重視されるようになった場合に、それを実現する有用な技術オプションとなることが見込まれる。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付論文>

特に記載すべき事項はない。

(2) 主な口頭発表 (学会等)

- 1) Sakura Sakamoto, Yasumasa Tojo, Toshihiko Matsuto, Takayuki Matsuo: 2nd 3R International Scientific Conference, Daejeon (Korea), 5/21-5/22, 2015. Study on the accumulation mechanism of cesium in the amorphous phase around mineral particle in incineration bottom ash
- 2) 坂本さくら、東條安匡、松尾孝之、松藤敏彦:第 26 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, pp.533-534, 福岡, 9/2-9/4, 2015. 焼却底灰における結晶粒子周辺の非晶質相へのセシウム濃集機構の解明
- 3) Yasumasa, Tojo Mikako Ishii, Saori Iwamoto, Toshihiko Matsuto, Takayuki Matsuo, Takayuki Shimaoka: 3rd International Conference on Final Sinks, Conference Book, pp.69-70, Taipei(Taiwan), 8/23-8/26, 2015. Capturing Mechanism Of Cesium In Incineration Bottom Ash And Its Long-term Stability
- 4) 坂本さくら、東條安匡、松藤敏彦、松尾孝之: 第 23 回衛生工学シンポジウム、北海道大学 (札幌)、11/12、2015. 焼却底灰中のセシウムが結晶粒子周辺の非晶質相に濃集する機構の解明
- 5) 田村和樹、東條安匡、松尾孝之、松藤敏彦: 第 27 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, pp.461-462, 和歌山大学 (和歌山), 9/27-9/29, 2016. セシウムを表面に特異的に濃集する焼却主灰粒子の鉱物種の同定
- 6) Yasumasa Tojo, Saori Iwamoto, Mikako Ishii, Toshihiko Matsuto and Takayuki Matsuo: Sixth International Conference on Geotechnique, Construction Materials and Environment, Bangkok (Thailand), 11/14-11/16, 2016. Influence of weathering of bottom ash on the leaching behavior of cesium
- 7) 東條安匡: 平成 28 年度循環型社会形成推進研究発表会, 中央大学 (東京), 12/13, 2016. 焼却主灰中の難溶性態セシウムが結晶表面の非晶質相に濃集する機構の解明とその応用
- 8) Michiyo Kobori, Yasumasa Tojo, Takayuki Matsuo, Toshihiko Matsuto: 21th Korea-Japan Joint International Session, The 2017 Spring Conference of the Korea Society of Waste Management, Jeonju University (Korea), 5/11, 2017. Study on the accumulation mechanism of cesium into incineration ash of sewage sludge and its application to the decontamination waste
- 9) 坂本さくら、東條安匡、松尾孝之、松藤敏彦: 第 28 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, pp.331-332, 東京工業大学 (東京), 9/6-9/8, 2017. 熱処理を介したアルミノケイ酸塩による廃棄物中セシウムの難溶性態化
- 10) 小堀満代、東條安匡、松尾孝之、松藤敏彦、黄 仁姫: 第 25 回衛生工学シンポジウム、北海道大学 (札幌)、11/10、2017. 下水汚泥焼却灰へのセシウム濃集機構の解明と除染廃棄物への応用

7. 研究者略歴

研究代表者: 東條 安匡

北海道大学大学院工学研究科修了、工学博士、現在、北海道大学大学院工学研究院准教授

研究分担者: なし

II. 成果の詳細

II 焼却主灰中の難溶性態セシウムが結晶表面の非晶質相に濃集する機構の解明とその応用

[要旨]

放射性セシウムに汚染された廃棄物や土壌の処理処分は国の重要な事業となっている。本事業において長期の安全性を確保するために重要な点は、Csの移動性を低下させ、一定の場所（処分場等）で長期間、確実にCsが管理され続けることを保障することである。どのような事象が生じていてもCsが移動しないためには、Csを難溶性態として強固に保持し続ける技術が必要である。本研究では、放射性Csに汚染された焼却残渣のうち、主灰に含有されるCsの溶出性が低いことに着目し、主灰中でのCs捕捉機構を明らかにすること、そしてその機構を可燃性除染廃棄物に応用し、Csを移動性の低い難溶性態として捕捉する技術について検討した。具体的には次の3点を具体的課題とした。1) 主灰中でCsを特異的に捕捉している結晶鉱物の同定、2) 本結晶鉱物の由来、3) 本結晶鉱物を介在させた可燃性除染廃棄物の熱処理過程でのCsの捕捉・難溶性態化である。これら3課題に対して次の結果を得た。

(1) 焼却主灰中でCsを濃集している粒子はアルカリ長石（主に微斜長石 KAlSi_3O_8 で曹長石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ も共存）である。(2) これらの長石は被焼却物中に元々存在していたものである。但し、アルカリ長石を合成可能な要素（ SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2CO_3 ）が存在する場においてもCsの捕捉・難溶性態化は起こる。アルカリ長石によるCs捕捉は鉱物粒子表面で生ずるが、合成の場では形成されるガラス状非晶質相の内部にCsは捕捉され、フッ酸でなければ抽出できないほど強固に保持される。(3) アルカリ長石、アルカリ長石合成材料を可燃性除染廃棄物の熱処理の場に共存させれば、Csの揮発は抑制され、難溶性態のCsの割合が増加する。

さらにこれらに加え、CsがCsClの形態で含まれる飛灰を対象とした検討も行い、Cs捕捉の最適温度は700°Cであること、合成材料で90%以上、窯業用原料のアルカリ長石でも非晶質化を起こさせることで90%のCsを捕捉・難溶性態化できることを示した。飛灰共存下では捕捉効率は低下するが、長石もしくは合成材料の量を増大させることでCsの捕捉は可能である。

1. はじめに

2011年の福島第一原発事故以降、放射性物質（特にセシウム：（以降 Cs））に汚染された土壌の除去、ならびに放射性物質を含んだ汚染廃棄物（上下水汚泥、焼却灰等で 10 万 Bq/kg を超えるもの：指定廃棄物）の一時保管等がなされてきた。今日では、国の具体的な計画に基づき、除去土壌等の仮置場から中間貯蔵施設への移動、可燃性除染廃棄物の減容化、指定廃棄物となった焼却灰等の中間貯蔵施設への移設等が進められている。今後は、30 年という時限の下で、中間貯蔵施設での保管から最終的な処分へと向けた取り組みがなされることになっている。

福島県内だけでもこれら放射性物質に汚染された除去土壌等の量は 2200 万 m^3 と推定されているが、最終的な受入先となる処分場の確保が困難なことに鑑み、最終処分の対象となる量を減らすこと（減容化）が必須と考えられている。その際、除去土壌や汚染廃棄物から Cs が分離・除去されることになるが、結果的に Cs が高濃度に濃集した濃縮物が発生する。すなわち量的削減は結果として、高濃度の減容化処理物の管理を強いることになる。放射性 Cs の半減期は約 30 年（Cs137）とされるが、高濃度であれば、100 年以上経過しても依然として人や環境に影響を及ぼす放射線を放出する可能性があることから、最終処分においては、減容化処理物は超長期的に安全に管理することが求められる。放射性物質の場合、影響を及ぼす放射線は土壌による減衰等が期待されることから、十分な離隔距離を確保し、遮蔽物（覆土や容器構造）により減衰を起こさせることができれば安全を保証できる。すなわち、放射線の減衰を十分考慮した最終処分場の設計、及び処分場内での確実な長期保管を実現することが必要である。

但し、管理の時間スケールを考えた場合、唯一、懸念される事項は、貯蔵容器等の容器構造が寿命を迎えた時に Cs が処分場外へ移動するという事象である。容器構造内に保管される Cs の形態が、浸入する水分等により容易に移動するようなものであれば、周辺環境に与える影響は甚大となる。すなわち、より高い安全性を目指すならば、保管容器もしくは容器構造内に保管される Cs は、容器構造が破綻するような極めて望ましくない状況が生じて、移動せず、その場に留まる形態であるべきである。すなわち難溶性であるべきである。

事故以降、土壌や廃棄物に含まれる Cs に関して多くの研究が実施されてきた。特に放射能に汚染された廃棄物が熱処理（焼却等）された際の挙動についての重要な知見は以下のとおりである。

- ・ Cs の多くは揮発し、バグフィルターで飛灰として回収される。飛灰中に確認される Cs の形態は塩化物であり、易溶性である。
- ・ 熱処理過程での Cs の焼却主灰への移行率は大きくない。但し、主灰に捕捉された Cs は難溶性となる。

著者は、先行研究において特に後者の主灰中の Cs に着目して検討を実施してきた。安定 Cs を用いて高濃度化した焼却灰を作成し、pH 依存試験、シリアルバッチ試験、易溶性 Cs を除去した灰粒子の微視的観察を行った。その結果、易溶性 Cs を除去した主灰からの Cs の溶出率は極めて低く、極低 pH でなければ溶出が怒らないこと、溶出しない Cs は、主灰中の特定の粒子表面に濃集していること、Cs を捕捉している粒子は、中心に Al, Si, O を豊富に含む結晶が存在しており、Cs はその結晶粒子表面のガラス状非晶質相に封じ込められて難溶性態となっていることを突き止めた。図 1 は本捕捉機構が起こっている粒子である。左より電子顕微鏡（以降 SEM）で撮影した反射電子像、Cs マッピング、および偏光顕微鏡像を示した。一番左の反射電子像より中心が濃い灰色で、周辺部が白くなっている部分が存在することがわかる。図 1 中央の Cs マッピングで、この濃い灰色の部分の周辺部の白い部分に Cs が濃集していることがわかる。さらに右側の偏光顕微鏡像から、灰色の中心部が偏光性（青く輝いている）を示していることから何らかの鉱物結晶であること、青い部分の周囲（Cs の存在する部分）は透明な非晶質（薄いピンク色）であることがわかる。これらより、この鉱物表面の周辺部にガラスのような構造が形成され、そこに Cs が強固に捕捉されていることが明らかとなっ

た。この Cs の捕捉現象は、すべての灰粒子に起こるのではなく、Al、Si、O から構成される図に示したような特定の粒子のみであった。

そこで、この Cs を周辺部に濃集している特別な鉱物結晶が何かを具体的に明らかにすることができれば、強固なガラス状のマトリクスに捕捉する形で Cs を難溶性態とすることができると考えた。具体的には、この鉱物結晶を、今後進んでいく除染廃棄物や指定廃棄物の減容化処理に介在させ、発生する Cs 濃縮物中の Cs を易溶性ではなく難溶性態とし、長期の保管において不測の事態が生じても保管される場から移動させない手法を明確にすることを検討課題として設定した。

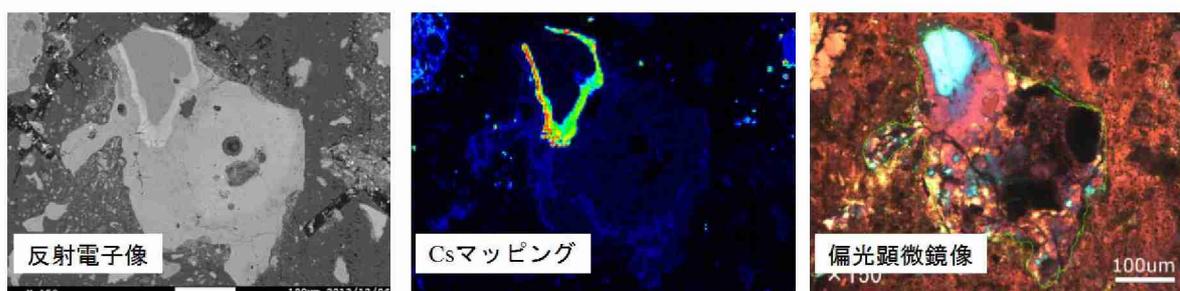


図1 先行研究で確認された焼却主灰中で Cs を特異的に濃集する粒子の観察像

2. 研究開発目的

上記したとおり、焼却主灰中の難溶性 Cs は、Al、Si、O から構成される結晶粒子表面の非晶質相に存在しており、その結果、難溶性となっている。本研究では、その機構解明と応用を目指して、以下の3つの検討を実施することとした。

1) Cs が濃集している非晶質の中心に存在する鉱物の特定

Cs を捕捉する非晶質の中心に存在する結晶が何かをまず明らかにする。Cs が濃集しているのは全ての結晶粒子表面の非晶質ではなく、特定の粒子表面の非晶質である。したがって、Cs を濃集している粒子を主灰粒子群から抽出し、様々な機器分析によって中心の鉱物種を同定する。さらに非晶質相の Cs の化学状態を明らかにする。

2) Cs を捕捉する元となった鉱物の由来の検討

本鉱物は元々、被焼却物中に存在していたのか、それとも焼却過程の高温条件下で合成されたものなのかを明らかにする。本検討から、減容化熱処理過程において、鉱物として添加すべきか、鉱物を形成する原料を添加すべきかが明らかになる。

3) 可燃性除染廃棄物の処理と Cs 濃縮法の提案

可燃性除染廃棄物の処理を想定して、有機系廃棄物に安定 Cs を添加し、その燃焼場に、上記の検討から明らかになる Cs を特異的に捕捉する無機鉱物を介在させた燃焼実験を行う。Cs の気相への移行率、残渣への残留率を把握するとともに、機器分析から、Cs の存在形態が結晶粒子表面のガラス状非晶質への拘束であることを確認する。

上記3つの検討を当初設定したが、加えて、以下の3点を追加の検討事項とした。

4) ハロゲンの存在が Cs の捕捉に与える影響の検討

5) 特定した鉱物の Cs 捕捉率向上のための前処理手法の検討

6) Cs を含む飛灰を対象とした Cs の捕捉・難溶性態化

すなわち、検討対象を可燃性除染廃棄物のみでなく、多量に保管されている指定廃棄物（特に塩化セシウ

ムを含む飛灰)へも適用可能かを検討するように範囲を拡大した。

3. 研究開発方法

(1) Cs が濃集している非晶質とその中心に存在する鉱物の特定

本節においては、まず、本研究の主要な目的の一つである焼却主灰中で Cs を周辺部に濃集している鉱物粒子の特定について行った検討の手法について示す。実施の流れは、主灰試料の準備、Cs を濃集している粒子の抽出、次いで、抽出した Cs を濃集している粒子を対象とした中心鉱物特定のための X 線回折 (XRD)、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR)、顕微レーザーラマンマイクロスコープによる分析、そして、Cs 濃集部における Cs の存在形態の検討である。

1) 試料

主灰試料は、著者が分担研究者として参画した先行研究 (3K122102 放射性セシウムを含有する焼却残渣の性状把握と効率的かつ安全な処分技術、代表：島岡隆行) において、株式会社タクマが作製した人工模擬焼却主灰を用いた。具体的には、RDF に炭酸セシウム溶液 (Cs_2CO_3) を散布し、小型ストーカ炉 (3t/day) で燃焼した水冷前の主灰である。焼却条件は表 1 に示した通りである。

表 1 人工模擬焼却主灰の作成条件

原料		Cs 供給量		燃焼条件		
RDF 供給量	水分添加量	Cs	Cs_2CO_3	一次空気比	二次空気比	空気比
[kg/h]	[kg/h]	[kg/h]	[kg/h]	[-]	[-]	[-]
69.2	20.8	0.412	0.51	0.9	0.6	1.5

作成した主灰試料の Cs 含有量分析 (王水分解-原子吸光光度法) および溶出試験 (L/S=10、6 時間連続振とうの後、原子吸光光度法にて分析) を行った結果、作成した模擬主灰は、含有量の約 2 割程度の易溶性 Cs を含んでおり、燃焼前に添加した炭酸 Cs が残存しているものと考えられた。本研究の対象は、主灰中の「難溶性 Cs」であることから、水洗前処理 (蒸留水と L/S=10 で混合後、6 時間連続振とう) を行い、残存していた易溶性 Cs を排除した。水洗前後における試料中の Cs の含有量 (難溶性および易溶性) を表 2 に示した。

表 2 人工模擬焼却主灰のセシウム含有量 [mg-Cs/kg]

	難溶性	易溶性	合計	難溶性 Cs 割合 [%]
水洗前	5461	1170	6631	82.4%
水洗後	4808	53	4861	98.9%

本研究では、図 1 に示したような主灰中の単一の粒子を対象に鉱物の同定を行う。したがって、粒子には各種の機器分析を行うために必要な、ある程度の大きさが必要となる。そこで、ふるい分けによって 500 μm 以下、500~1000 μm 、1000~2000 μm 、2000 μm 以上の 4 区分に分級し、次に分級した試料から、薄片試料を作成した。粒子径が 500~1000 μm および 1000~2000 μm の粒子から、各約 1000 粒子をエポキシ樹脂 (ストルアス社製 エポフィックス冷間埋込樹脂) に埋め込みスライドガラスに張り付けた。その後、水を潤滑材としてバフ研磨を行い、厚さ 30 μm 程度の薄さになるように顕微鏡で表面を観察しながら薄片を完成させた。500~1000 μm の粒子で 8 枚 (薄片番号 1~8)、1000~2000 μm の粒子で 8 枚 (薄片番号 9~15) の薄片を作成

した。

2) Cs を表面に濃集する粒子の抽出

先行研究より、Cs を周辺部に濃集する粒子は偏光性を有する鉱物であることから、初めに、作成した薄片から、偏光性のある粒子を偏光顕微鏡によって抽出した。各薄片試料を偏光顕微鏡（OLYMPUS CX-31、コンデンサー：OLYMPUS TH4-100、カメラ：Moticam 2300）の試料台に載せ、試料台を回転させて偏光性の有無を確認した。先行研究から Cs を濃集している鉱物は、透過型の平行ニコルの状態で多色性と消光性を持っていることが分かっている。そのため 0° の状態で多色性が確認できるか撮影し、それらの写真をつなぎ合わせて薄片全体の画像を作成した。その写真を観察しながら 45° 回転させ状態で再度観察を行い、多色性があった場合はマークしそれらに番号をつけた。

次に、偏光顕微鏡観察でマークした偏光性を有する粒子を対象に、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて Cs を濃集している粒子か否かを調べた。図 1 の反射電子像に示したとおり、Cs 濃集部は白く映る傾向にある。これは、反射電子像では原子の重さによってコントラストがつけられ、重い元素ほど白く、軽い元素ほど黒く写るからである。そこで、まず反射電子像を確認し、次に周辺部に白い部分が確認された粒子について SEM 付属のエネルギー分散型 X 線分光器（EDS）により元素マッピングを取り、Cs が周辺部に存在しているかを確認した。元素マッピングは Cs 以外に、Al、Si、O、K、Na についても行った。

さらに、点分析モードで中心鉱物の元素組成を各粒子の複数点で取得した。

SEM-EDS 装置は JSM-6360LA（JEOL）を使用した。専用の試料台（高さ 10mm、外径 ϕ 32mm）の上に炭素テープによって薄片を直接固定し、観察を行った。分析の際の加速電圧は 20kV、作動距離は 10mm と設定した。なお、観察中に照射した電子線によりサンプル表面が帯電し、鮮明な画像を撮影することができなかったため、撮影は低真空モードで行った。

3) X 線回折（XRD）による中心鉱物の同定

上記した抽出作業から、偏光性を有する結晶であり、またその粒子の周辺部に Cs を濃集している比較的大粒径の粒子を抽出できたことから、抽出された粒子を対象に X 線回折により中心鉱物の同定を試みた。抽出された粒子の大きさは長径が $300\sim 600\mu\text{m}$ 程度であり、短径が $100\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ である。本検討では、 $500\mu\text{m}$ 以下の範囲を分析できる手法として、マイクロ X 線回折（以下 μXRD と略す）を採用して Cs が濃集している中心鉱物を同定することを試みた。 μXRD 装置は北海道大学創成科学研究棟オープンファシリティの Smart Lab（Rigaku）を使用した。

測定は、水平ゴニオメータ、微小部マッピング測定モード、X 線源 Cu-K β 、電圧 45kV、電流 200mA、スキャンスピード 1.0032deg/min、ステップ幅 0.01deg、スキャン範囲 $10\sim 94.79\text{deg}$ で行った。

但し、スライドガラスに固定した薄片を直接 XRD 分析に供した場合、基盤のガラスと粒子を固定したエポキシ樹脂によるピークが大きく、粒子のピーク同定を阻害した。そのため、薄片試料をスライドガラスから剥離し、粒子周辺のエポキシ樹脂はジクロロエタン溶液で除去した。回収した粒子をシリコン無反射板（Rigaku）の上に直接置き、X 線回折の測定を行った。

4) フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）による中心鉱物の同定

μXRD のみの検討では、鉱物の同定に充分でないと考えられたため、別の分析手法として採用した。フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）は、物質に赤外線を照射し、赤外スペクトルを検出する。検出された赤外スペクトルを既往のデータベースと照合することで物質を同定することができる。 $5\sim 10\mu\text{m}$ の試料の分子構

造、結晶構造の情報が得られるとのことから、対象としているサンプルの大きさを十分分析可能と考え採用した。分析対象とした粒子は、上記の μ XRD で対象とした粒子と同じものである。

FT-IR は北海道大学創成科学研究棟オープンファシリティの IRT-3000N（日本分光）を使用した。設定条件は標準光源、反射モード、測定範囲が 900cm^{-1} から 1200cm^{-1} 、積算回数 10 回で測定を行った。

5) 顕微レーザーラマンマイクロスコープによる中心鉱物の同定

結果は後述するが、 μ XRD と FT-IR の結果から、Cs を濃集する中心鉱物は、K が多く含まれる鉱物が微斜長石、Na が多く含まれる鉱物が曹長石である可能性が高いことが分かった。しかしながら、 μ XRD では粒子が小さいために X 線の強度が弱く、断定には至らなかった。また、FT-IR でも完全なピーク的一致には至らず、確定はできなかった。そのため次の分析方法としてラマン分光法を採用することとした。ラマン分光法では、対象物質にレーザー光を照射しその散乱光を検出し、ラマン散乱光から算出されるラマンスペクトルから物質を同定する。

顕微レーザーラマンマイクロスコープシステム装置は北海道大学創成科学研究棟オープンファシリティの inVia Reflex（RENISHAW）を使用した。分析試料は Cs の濃集が確認されたすべての粒子に対して行った。本システムでは、顕微鏡で測定試料を観察しながらレーザーを照射し、最小で数 $10\mu\text{m}$ の範囲を分析可能である。ラマンスペクトルを取得するためには、サンプルにあったレーザー強度とレーザー光波長を選択する必要があることから、サンプル毎に設定条件は異なる。そのため、測定条件は、結果の説明において個別に示す。

6) 特定した鉱物を用いた Cs 濃集実験

後述するが、上記の機器分析から Cs を周辺部に濃集していた鉱物は、微斜長石または曹長石の可能性が高いことが明らかとなった。そこで、本当にこれらの鉱物が高温条件下で、周辺部に Cs を濃集するかどうかを確認する実験を行った。これら鉱物に Cs を添加し、高温条件下に曝すことで、焼却主灰で確認された Cs の濃集機構が再現されれば、主灰粒子に認められた Cs を濃集している結晶はこれらの鉱物であると確定できる。

鉱物は、市販されているものとして微斜長石（Amazonite (KAlSi_3O_8) : Minas Gerais, Brazil 産) および氷長石（Adularia (KAlSi_3O_8) : 山梨県塩山市平沢産) を入手した。純粋な曹長石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) は入手出来ていないが、図 2 に示す通り長石は、正長石 (KAlSi_3O_8)、曹長石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)、灰長石 ($\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$) が存在し、それぞれの主成分を頂点として様々な割合で混合したものであり、アルカリ長石と称されるものが正長石と曹長石の混合物である。したがって、アルカリ長石に属する微斜長石と氷長石は K と Na を共に含んでおり、今回検出された粒子に類すると考えられる。

これらの鉱物をジョークラッシャーで 0.5mm 以下に粉碎し、Cs 源として Cs_2CO_3 を添加した。添加量は、鉱物 5g に対して Cs_2CO_3 を 1g とした。なお、炭酸セシウムは固体のまま添加した。これらの混合物を燃焼ボートに試料を入れて管状炉内で加熱した。加熱条件は、温度 900°C または 1150°C 、

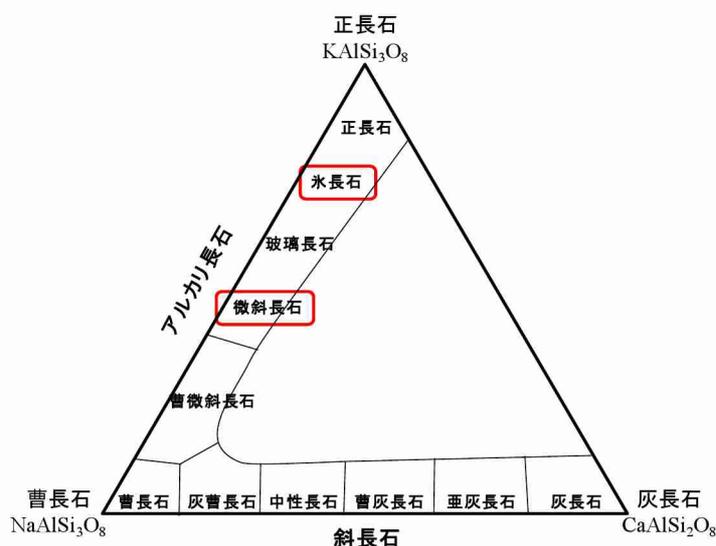


図 2 長石の種類

加熱時間 2 時間、雰囲気は空気通気条件とした。

加熱後、燃焼ボートに残留する試料からは薄片試料を作成し、偏光顕微鏡と SEM による分析を行った。

また、Cs の捕捉量を確認するために、加熱後の試料を王水分解して原子吸光光度法によって含有量を測定した。具体的には、5mL のガラス製コニカルビーカーに加熱後の試料を 1g 秤量し、濃硝酸 20mL を少量ずつ加えた。激しい反応がおさまり次第、濃塩酸 60mL を加え、時計皿でビーカーを覆い約 120°C のホットプレートで 24 時間加熱した。放冷後、3N 硝酸 20mL を添加して 80°C で 30 分保持し、その後 0.45 μ m ろ紙でろ過を行った。ろ液を 50mL ガラス製メスフラスコに定容後、フレイム原子吸光光度計 (Shimadzu AA-6800) で分析を行った。さらに、易溶性のセシウムの存在量を把握するため環境庁告示 13 号溶出試験に基づき溶出試験を行った。100mL のポリビンに蒸留水 30mL と加熱後の試料 3g を入れて混合し (液固比 10)、常温常圧で振とう回数 200rpm、振幅 4~5cm で 6 時間振とうした。その後、0.45 μ m のメンブレンフィルターでろ過し、得られた溶出液についてフレイム原子吸光光度計 (同上記) で分析を行った。

7) Cs 濃集部の元素構成と Cs の存在形態の把握

本研究で対象としている Cs の捕捉機構では、Cs は鉱物周辺部の非晶質相に濃集し、そこで難溶性態となっている。本捕捉機構の長期安定性をより確実に確認するためには、難溶性になっているセシウムの化合物状態を明らかにする必要がある。初めに、焼却主灰中の Cs 濃集部 (上記 2) で抽出した粒子を対象に、SEM-EDS により点分析を行い、非晶質部の元素組成を確認した。SEM-EDS は JSM-6360LA (JEOL) を使用した。分析は、試料台上に炭素テープで薄片を固定して行い、分析条件は、加速電圧 20kV、作動距離 10mm とした。

次に、具体的な Cs の存在状態 (化学結合状態、結晶形成の有無) を確認することを試みたが、中心鉱物よりも更に非晶質部は小さく、X 線光電子分光 (XPS)、オージェ電子分光 (SEM-AES) では分析が困難であった。非晶質部の Cs の存在形態を把握するためには、比較的広い領域を有し、Cs が高濃度で濃集した非晶質部が必要であった。前述の 6) において、同定したアルカリ長石により主灰と同様の Cs 濃集機構が再現できたことから、この鉱物を用いて形成される Cs 濃集部について Cs の存在形態を調べることにした。具体的には、試料は、1g の微斜長石 (Amazonite) に 5g の Cs₂CO₃ を過剰に添加し、上記 6) と同様の条件で加熱して作成した。元々の微斜長石は薄青色を呈したが、加熱後、多くの部位が白色を呈するようになった。この白色部が新たに形成された Cs の濃集した非晶質部であると想定し、白色の部分だけを回収した。回収した試料をさらにジョークラッシャーで 0.5mm 以下の大きさに粉碎し粉末状のサンプルを作成した。粉末試料は、3) で使用した Smart Lab (Rigaku) により μ XRD 分析を行った。測定条件は、水平ゴニオメータ、簡易広角 (集中法) 測定モード、入射スリット 10mm、X 線源 Cu-K β 、電圧 40kV、電流 30mA、スキャンスピード 3.0565deg/min、ステップ幅 0.01deg、スキャン範囲 20~70deg とした。

(2) Cs を特異的に濃集するアルカリ長石の由来の検討

後述の結果に示すとおり上記(1)の検討から、焼却主灰中で Cs を特異的に濃集している鉱物は、アルカリ長石 (主に微斜長石 (KAlSi₃O₈) で曹長石 (NaAlSi₃O₈) が共存) であることが判明した。しかし、これらのアルカリ長石がどこからもたらされたのか、元々被焼却物中に存在していたのか、それとも燃焼条件下で合成されたのかが不明である。そこで、ここではアルカリ長石の由来について検討した。本検討は当初の 3 つの検討課題の 2 番目に挙げたものである。

1) 仮説の設定

検討に際し、次のような仮説を立てた。アルカリ長石が Cs を濃集する際には、長石の周辺部に形成されるガラス状の非晶質部に Cs が濃集するという特徴がある (図 3、図 4)。

この特徴は、アルカリ長石の表面が燃焼条件下の高温によって熔融し、そこに Cs が取り込まれ、冷却過程において結晶形成に至らなかったために非晶質となったことで生じたと考えられる。もし元々、被焼却物中にアルカリ長石が存在せず、アルカリ長石を形成する元素のみが存在し、燃焼過程で合成されたのならば、同様の熔融部は表面部のみではなく合成される粒子の至る所に形成されるはずであり、捕捉される Cs は合成された粒子の内部にも当然存在して良いはずである。そこで、アルカリ長石を合成できる条件を作り出し、そこに Cs を共存させた場合、Cs がどこに濃集するのかを確認する。もし、Cs が周辺部に濃集するという特徴が認められず、内部にも存在するようになるのであれば、主灰中で確認された Cs を濃集していた長石は、合成されたのではなく元から被焼却物中に存在していたと考えることができる。

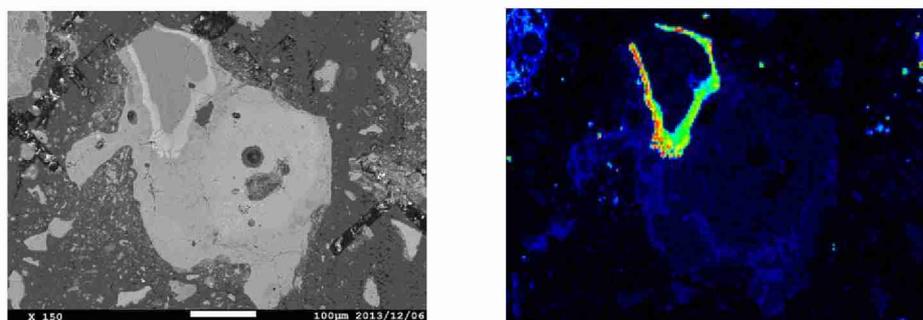


図 3 主灰粒子での Cs の濃集 (左: 反射電子像、右: Cs 元素マッピング)

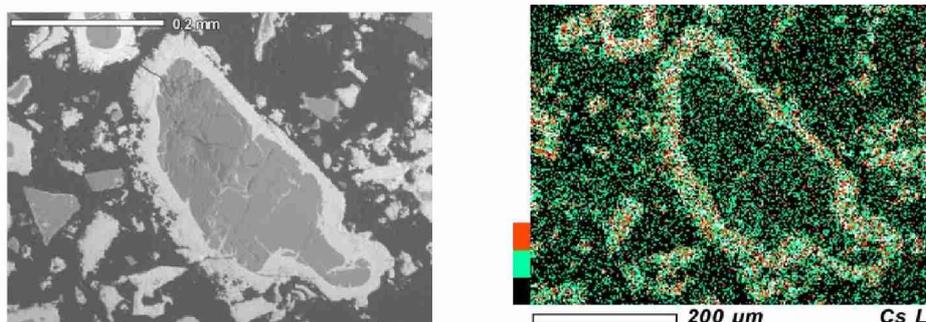


図 4 微斜長石での Cs の濃集 (左: 反射電子像、右: Cs 元素マッピング)

本仮説のイメージを図 5 に示した。ケース 1 では Cs を濃集された鉱物が合成されたことになり、ケース 2 では主灰で確認された捕捉形態と異なるため、主灰に認められたアルカリ長石は被焼却物中に元々存在していたと結論付けることができる。



図 5 本検討で設定した仮説 (左: ケース 1、右: ケース 2)

2) 試料

アルカリ長石の人工的な合成は、1850年代から岩石学等の分野で行われている。そこで、既往の研究（城¹⁾、河野²⁾）を参考に、微斜長石が合成される条件を設定した。使用した試薬は、ケイ素源として二酸化ケイ素 [SiO₂]（和光純薬工業株式会社）、カリウム源として炭酸カリウム [K₂CO₃]（関東化学株式会社）、アルミニウム源として酸化アルミニウム [Al₂O₃]（和光純薬工業株式会社）である。これらの試薬を、微斜長石 (KAlSi₃O₈) のモル比である K : Al : Si = 1 : 1 : 3 になるように調節した。これらを粉末のまま使用した。

また、小林ら³⁾の研究では、Cs のアルミノ珪酸塩鉱物であるポルーサイト (CsAlSi₂O₆·nH₂O) の合成においてゾル状もしくはゲル状の試薬が使用されていたため、ゾル試薬を用いた合成も試みた。ゾル試薬による合成では Si 源としてシリカゾル（日産化学工業）を、Al 源としてアルミナゾル（日産化学工業）を用い、K 源は粉末試薬からの合成と同様に粉末状の K₂CO₃ を用いた。さらにこれらの試薬に Cs 源として Cs₂CO₃ を加えて以下に示す加熱実験を行った。Cs₂CO₃ の割合は、加熱後の分析を行うのに十分な Cs 量となるように設定した。

3) 長石合成材料と Cs の共存加熱試験

a) 粉末試薬による長石合成と Cs 捕捉の検討

粉末試薬を上記したモル比となるように量り取り、乳鉢でよく混合した。この混合物 5g に粉末状の Cs₂CO₃ を 1g 加え、再び乳鉢で混合した。これを燃焼ポットに入れ、電气管状炉で加熱した（図 6）。実際の焼却炉では一般的に 850℃以上で燃焼されていると言われており、滞留時間は乾燥帯（30分）・燃焼帯（30分）・おき燃焼帯（1時間）とされていることから、加熱条件を管状炉内温度 900℃、加熱時間 2 時間とした。

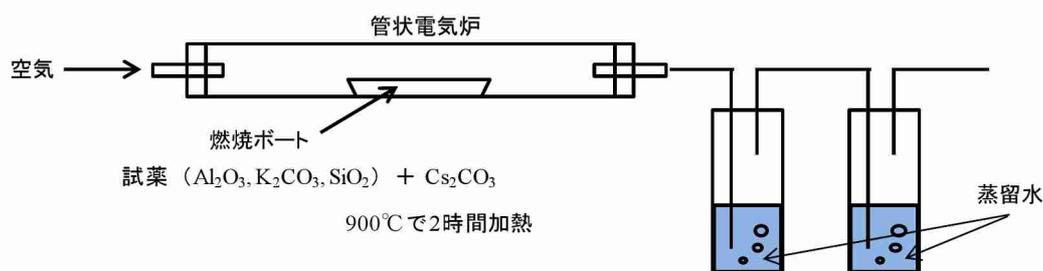


図 6 試薬（粉末およびゾル）による長石合成と Cs 捕捉の検討に用いた管状炉

b) ゾル状試薬による長石合成と Cs 捕捉の検討

2)に示したゾル試薬と粉末状の K₂CO₃ を上記した K : Al : Si 比となるように量り取り、三角フラスコに入れ、スターラーで攪拌した。攪拌中に混合が困難な程に凝固する傾向にあったので、適宜十分な量の蒸留水を添加して攪拌し、3成分が十分に混合するようにした。その後、乾燥炉にて 60℃一晩放置して水分を蒸発させた後、乳鉢で粉砕した。その後、この粉砕試料に Cs₂CO₃ を加えてさらに乳鉢でよく混合した。これを燃焼ポットに入れ、粉末試薬による合成と同様の手順で加熱した。

4) 試薬と炭酸 Cs の共存加熱試験における Cs のマスバランス把握

粉末試薬への Cs の添加系、ゾル試薬への Cs の添加系、いずれも管状炉での加熱が完了した後、燃焼ポット内の加熱後試料を回収し、水洗した（易溶性 Cs を分離するため。水洗条件は L/S=10、200rpm、6 時間振とうとした）。水洗後濾過を行い、易溶性 Cs を含む水洗液を得た。本水洗液は 100mL メスフラスコでメスアッ

ブして原子吸光光度法（Shimadzu AA-6800）によって Cs 濃度を測定した（易溶性 Cs）。難溶性 Cs を含む濾過残渣は王水分解した。王水分解後、再び濾過を行い、濾液（王水分解液）は 100mL にメスアップして溶液中の Cs 濃度を同様に原子吸光光度法にて測定した（難溶性 Cs [王水]）。この時生じた濾過残渣は更にフッ酸分解に供した。フッ酸分解後も同様の操作を行い、溶液中の Cs 濃度を測定した（難溶性 Cs [フッ酸]）。フッ酸分解後の残渣はほとんど残らなかったため廃棄した。添加した Cs のマスバランスを完全に把握するために、燃焼管本体と燃焼管末端に配置した円筒濾紙を洗浄した回収液、並びに下流側に配置した吸収瓶中の Cs も定量し、揮発性 Cs とした。試料の分析の流れを図 7 に示した。

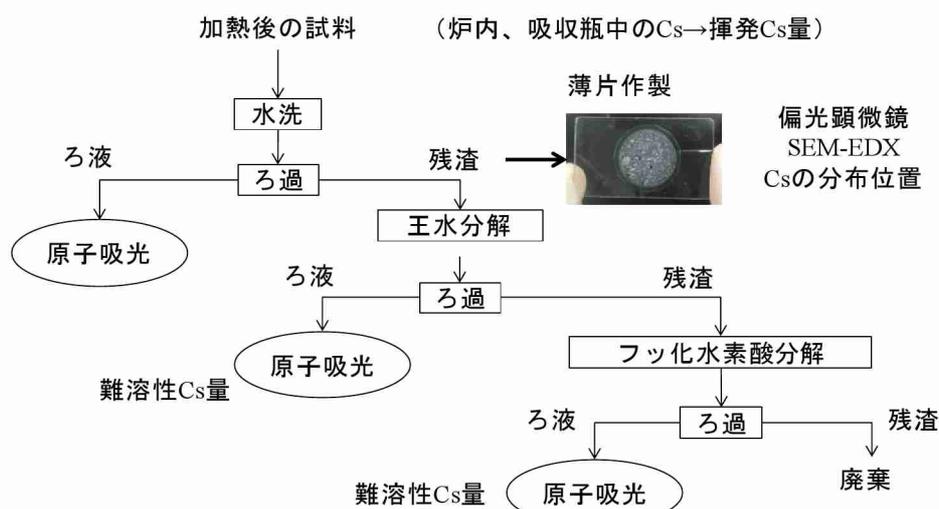


図 7 Cs のマスバランス把握のための加熱後残渣の分析フロー

5) SEM-EDS による Cs 存在部位の確認

加熱試料の水洗処理後の濾過残渣[易溶性 Cs を除去後]について、北海道大学理学部薄片技術室に依頼し、薄片試料を作製した。薄片は、エポキシ樹脂に試料を埋め込み、スライドガラスに張り付けた後、研磨を行った。薄片の厚さは 30 μ m 程度とした。作成した薄片試料を対象に、偏光顕微鏡（OLYMPUS CX-31、コンデンサー：OLYMPUS TH4-100）と走査電子顕微鏡（SEM-EDS：北海道大学創成科学研究棟オープンファシリティ：JEOL JSM-6360LA）により分析を行った。SEM-EDS の観察条件は、加速電圧 20kV、作動距離 10mm とし、反射電子像及び元素マッピングを取得した他、点分析も行った。

(3) 特定した鉱物を用いた可燃性除染廃棄物の焼却時の Cs の揮発抑制と難溶性態化

除染廃棄物の内、森林や農作地などで除去された除染物には草木類等の可燃物が多く含まれるため、容量を減らすために熱処理（焼却・焼成など）が施される。実際に、除染対象となっている地域では、仮設の焼却炉が導入されて処理が進められており、森林や畑地から回収された可燃性除染廃棄物を主に処理する仮設炉と解体家屋等の他の除染物も共に処理する施設が稼働している。いずれにおいても燃焼過程における Cs の挙動は事故後に東日本並びに関東一円で稼働していた一般廃棄物焼却炉と同様であり、Cs は飛灰並びに主灰へと移行する。Cs が飛灰中に移行すると、塩化物等となり易溶性で高い移動性を有するため、中間貯蔵や最終処分の際に放りリスクを低減するための対策が必要となる。したがって、熱処理後の灰中に存在する Cs は可能な限り難溶性態化することが望ましい。

後述するが、上記の(1)(2)の検討から、微斜長石もしくは微斜長石を合成する元素が存在する場合、Cs は加

熱条件下で揮発が抑制され、ほぼ全ての Cs が熱処理後の残渣（微斜長石並びに合成物）中に捕捉され、且つ難溶性態化されることが明らかになった。すなわち、可燃性除染廃棄物の熱処理において、微斜長石もしくは微斜長石合成材料を、被焼却物と共に投入すれば、揮発（飛灰への移行）を抑制し、主灰中に難溶性態として捕捉できる可能性がある。そこで、本説では、微斜長石並びに微斜長石合成材料を可燃性除染廃棄物に混合し、焼却処理することで Cs を残渣中に難溶性態として捕捉できるか否かを検討した。本検討は当初設定した課題の第3の検討事項である。

上記の(1)と(2)の検討では、アルカリ長石として微斜長石に Cs_2CO_3 を添加し加熱、あるいは粉末試薬もしくはゾル試薬に Cs_2CO_3 を添加し、同様に加熱を行った。後述する通り、いずれの検討でも Cs の高い捕捉率を得られたが、単なる加熱であり、廃棄物の焼却炉内で生ずるような“燃焼”という条件ではない。実験で使用了電气管状炉内は、激しいガスの混合や火炎等の発生が無く比較的穏やかな条件である。一方、実際の焼却炉内は火炎が生じ、ガスの流動等も激しく生じている。すなわち可燃性除染廃棄物の熱処理に本現象を活用することを想定した場合、「燃焼条件」下での確認が必須である。

さらに(1)と(2)での検討は、長石や長石合成材料単体と Cs 化合物の共存であり、廃棄物は共存していない。したがって、可燃物を共存させた上で、燃焼を生じさせ、Cs が捕捉可能かを確認しなければならない。

加えて、(1)で使用了微斜長石は Amazonite という比較的高価な鉱物を使用した。実用化のためには、より低コストで入手しやすいアルカリ長石の採用を検討する必要もある。そこで、本検討は次の順で実施した。

- 1)より安価で入手の容易なアルカリ長石による Cs 捕捉可能性の検討、
- 2)模擬除染廃棄物の作成、
- 3)小型焼却炉における模擬除染廃棄物とアルカリ長石およびアルカリ長石合成材料の混焼試験による Cs 捕捉の確認

以下、それぞれについて手法について述べる。

1) より安価で入手の容易なアルカリ長石による Cs 捕捉可能性の検討

a) 試験対象としたアルカリ長石

前記した(1)の結果、主灰中で Cs を捕捉している鉱物はアルカリ長石（微斜長石もしくは曹長石を含む）と特定した。長石は、正長石 (KAlSi_3O_8)、曹長石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)、灰長石 ($\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$) の混合物であり、正長石と曹長石の混合物を特にアルカリ長石と称する。こうしたアルカリ長石は窯業において広く使用されているが、正長石と曹長石の純度は様々である。本検討では、3種の窯業原料アルカリ長石（インド長石、大岐長石、釜戸長石）を入手し、その基礎特性と Cs 捕捉可能性について検討した。

①基礎特性

3種のアルカリ長石について元素組成を蛍光 X 線分析装置 [XRF] (HORIBA MESA-500) で測定した。なお測定は、粉末状態の試料を直接測定した。結果を表3に示す。

表3 入手した3種の窯業用アルカリ長石の元素組成

	組成	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
インド長石	(%)	66.44	18.44	0.04	0.01	0.14	0.01	3.51	11.75
大岐長石	(%)	76.26	13.27	0.1	-	0.8	-	2.78	6.16
釜戸長石	(%)	76.8	13.1	0.07	-	0.54	0.03	3.27	5.25

前記したとおり窯業原料のアルカリ長石は種々の長石類の混合物であるため、本研究で必要とする微斜長石 (Microcline: KAlSi_3O_8) 或いは曹長石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) の含有割合を XRD により把握することを試みた。XRD

は Rigaku RINT-2000 (北海道大学 MASAOU) を使用した。測定条件は、縦型ゴニオメータ、標準試料ホルダー、固定モノクロメータ、スキャンモード： $2\theta/\theta$ 、X-Ray：40kV/30mA とした。また得られた回折線図を相同定ソフトウェア (MATCH ver2.0 (Crystal Impact)) を用いて解析した。

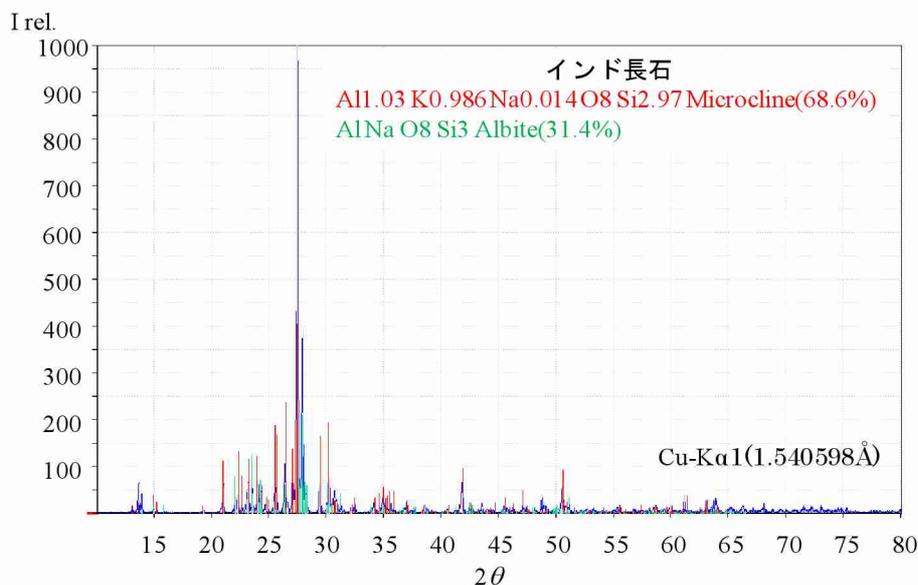


図 8 インド長石の XRD 回折線図と同定された鉱物

図 8 に示すとおり、インド長石では、微斜長石 (Microcline) が 68.6%、曹長石 (Albite) が 31.4% という結果であった。同様にして得た大岐長石と釜戸長石の鉱物組成も表 4 に示した。インド長石では微斜長石と曹長石の存在割合が高かったが、他の二種の長石は石英が 4 割弱含まれていた。

表 4 入手した 3 種の窯業用アルカリ長石の鉱物組成

インド長石	大岐長石	釜戸長石
微斜長石 (KAlSi ₃ O ₈) 68.6% 曹長石 (NaAlSi ₃ O ₈) 31.4%	石英 (SiO ₂) 36.0% 微斜長石 (KAlSi ₃ O ₈) 34.1% 曹長石 (NaAlSi ₃ O ₈) 29.9%	曹長石 (NaAlSi ₃ O ₈) 39.6% 石英 (SiO ₂) 38.5% 微斜長石 (KAlSi ₃ O ₈) 21.9%

b) 入手した窯業用アルカリ長石による Cs の捕捉能の確認

入手した窯業用長石の Cs 捕捉能を確認するために、Cs を添加した加熱実験を行った。

三種の長石試料それぞれ 5g に対し粉末状の Cs₂CO₃ を 1g 加えて乳鉢でよく混合した。この混合物を燃焼ボートに入れ、電気管状炉で加熱した。加熱条件は 900°C、2 時間とした。加熱後の分析については、(2) の図 7 で示した方法と同様であり、易溶性、難溶性および揮発した Cs を定量し、捕捉率を算出した。加熱後の残渣については薄片試料を作成し、偏光顕微鏡、電子顕微鏡による観察を行った。

2) 模擬除染廃棄物の作成

本研究で対象とするのは除染作業にともなって生じている可燃性の廃棄物 (枝、葉、草、農作物等) であるが、実際の除染廃棄物を入手する事は困難であったため、札幌市が回収している枝・葉・草を採取し、模擬除染廃棄物として使用した。採取試料中には粗大な枝等も多く、また水分も含まれていたため、採取後に乾燥・破碎した (北海道立総合研究機構産業技術研究本部モノづくり支援センターの乾燥機および破碎機を使用)。乾燥・破碎後、Cs₂CO₃ 溶液と Cs 捕捉材料 (アルカリ長石、粉末/ゾル試薬) を添加し、十分に混合

して燃焼試験用試料とした（図9）。

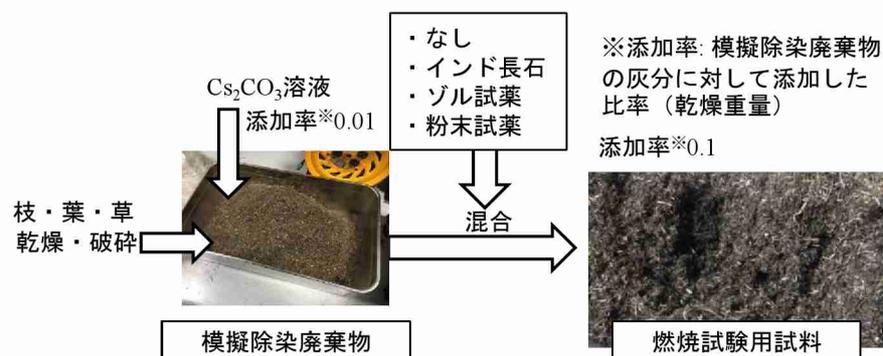


図9 模擬除染廃棄物と燃焼試験用試料の作成の流れ

各試料の混合比を表5に示した。Csの添加率は、燃焼後の灰の分析において検出可能なレベルとして設定し、アルカリ長石等の添加率（枝・葉・草の灰分に対して0.1および1.0）は試料全体に均質に分散する程度の量として設定した。なお、窯業用のアルカリ長石としてはインド長石を採用した。

表5 燃焼用試料の詳細（(*)灰分は、試料（枝・葉・草）の灰分測定値）

Run No.	添加物	単位	Run-0 なし	Run-1 インド長石	Run-2 ゾル試薬	Run-3 粉末試薬	Run-4 インド長石	Run-5 ゾル試薬
添加物/灰分(*)		g-dry/g-dry		0.1	0.1	0.1	1	1
枝・葉・草		g-dry	2980	2000	2000	2000	2100	2100
添加物量		g-dry	0	94	95	94	993	993
Cs ₂ CO ₃		g-dry	17	13	13	13	25	24
Cs		g-dry	14	10	10	10	20	20
水分調整		g	2000	1406	1406	1406	2081	2081
総重量		g-wet	4997	3513	3513	3513	5199	5199
含水率		%	40%	40%	40%	40%	40%	40%
Cs濃度		mg-Cs/g-wet	2.8	2.9	2.9	2.9	3.8	3.8

3) 小型焼却炉における模擬除染廃棄物とアルカリ長石およびアルカリ長石合成材料の混焼試験

燃焼には株式会社タクマの小型焼却炉を使用した（図10）。一次燃焼室と二次燃焼室の周りには加熱用のヒータが配置され、炉内を加熱しつつ2箇所から空気を送気して試料を燃焼させる炉である。底部にはセラミックボールが充填され、火格子の役割を果たす。試料は左側の燃料フィーダから約200gずつ試料を投入し、1時間で約2kgの試料を燃焼させた。燃焼後、一次燃焼室下部（主灰）と、バグフィルター（BF）前のダクト内（飛灰）、BF（飛灰）から灰の回収を行った。一次燃焼室下部にあるセラミックボールも同時に回収し、篩分けを行ってセラミックボールに付着した灰の回収も行った。さらに、燃焼室上部から圧縮空気を送り、壁面に付着している灰の回収も行った。回収した灰はその場で重量を測定した。

回収した残渣は、(2)の図7と同様の方法でCsの分析を行いCsの収支を計算した。但し、灰の回収量の変動がRun毎に大きく異なったため、検証のため、燃焼させずに残った未使用試料を乾燥後、重量と灰分を測定し、そこから実際に投入した重量と灰の量を計算することで灰の回収率を計算した。

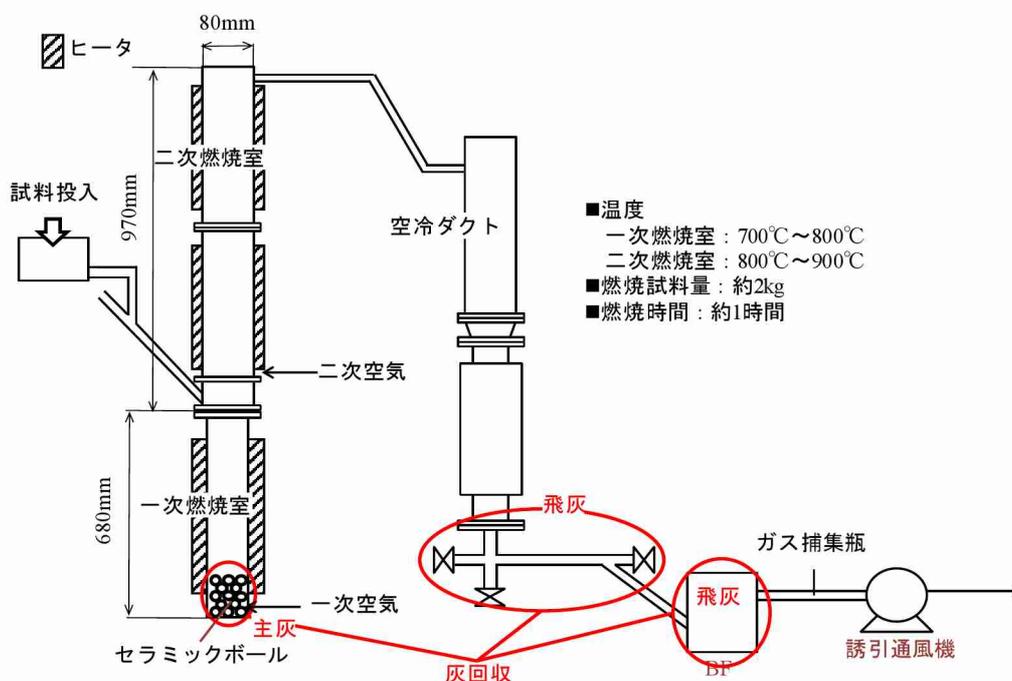


図 10 模擬除染廃棄物と Cs 捕捉材の混焼に使用した小型焼却炉の概要図

(4) ハロゲン元素が Cs 捕捉に与える影響

上記(1)で分析した主灰は、RDF に安定 Cs の Cs_2CO_3 を溶液で添加し、パイロットスケールの炉で燃焼して得たものである。これは放射性 Cs で汚染された廃棄物は、事故により放出された Cs が大気中で降雨水に溶存し、それが降下した結果、汚染されたものであると考えたからである。従って、前記(2)での再現実験も同様に Cs_2CO_3 を用いた。(3)での検討では、対象が可燃性除染廃棄物であり、Cs による汚染過程も同様に降雨水によってもたらされたものと考えたため、Cs 源として Cs_2CO_3 を用いた。 Cs_2CO_3 の水への溶解度は極めて高く、溶解した Cs は Cs イオンとして液中に存在することになる。それが降雨水中の Cs の存在形態と同様であると考えた。

一方、藤原ら⁴⁾は、可燃性除染廃棄物の仮設焼却施設を対象に放射性 Cs の分配および溶出特性の調査を行っており、除染廃棄物単独処理の場合、飛灰への Cs の分配率が低いこと、飛灰に移行した Cs でも溶出率が低いことを報告している。さらに、他の可燃物との混焼によって塩素の存在量が多くなると、飛灰への移行率、飛灰中 Cs の溶出率共に上昇し、Cs の挙動と溶出特性は主に塩素の存在に支配されているとしている。この報告に基づけば、前記した(3)での検討のように、除染廃棄物単独での焼却処理では、Cs は易溶性となる可能性はそもそも低く、本研究で提案しているアルカリ長石による捕捉機構は必要ないとも言える。本研究で目標としているのは、Cs の揮発を抑制し、飛灰への移行率を低下させ、主灰中に難溶性態として捕捉することである。従って、揮発に影響する Cl が存在する場合こそ検討対象とする必要がある。

また、前記(3)では、枝葉草からなる可燃性除染廃棄物に粉体であるアルカリ長石を添加しているが、廃棄物と長石の大きさが大きく異なるため、乾燥状態で混合した場合には容易に分離するという難点があった。Cs と長石の接触状態はアルカリ長石での Cs 捕捉において極めて重要であることから、分離を防ぐためにペレット化や水分添加などの工夫を行い、最終的に燃焼試験では 40%の含水率として用いた。

他方、事故後の Cs に汚染された廃棄物の焼却処理によって発生し、指定廃棄物として保管されている高濃度の Cs 汚染飛灰は、そもそも易溶性の Cs が大半を占め、難溶性態化の対象としてより相応しいものであ

る。さらにその形態はアルカリ長石と同様に微粉であるため、アルカリ長石との混合も容易で、均質な混合が可能であろうと考えられる。すなわち、Csの難溶性態化としての重要性、材料としての混合のし易さの観点から、Csで汚染された飛灰を検討対象に加えることとした。具体的には、易溶性で揮発もし易いCsClを含む飛灰とアルカリ長石（もしくはアルカリ長石合成材料（ゾル試薬など））を混合し、加熱することで、アルカリ長石側にCsを捕捉し、難溶性態化できるか否か検討することとした。

まず、本節では、アルカリ長石によるCsの捕捉にClの存在が如何なる影響を与えるかを検討することを目的に、上記の検討で使用したCsを捕捉する材料に、CsをCsClの形態で添加して加熱実験を行い、処理物中へのCsの捕捉率やCsの溶出特性について検討した。

1) 試料

試料には、前記(3)で使用したインド長石、粉末試薬、ゾル試薬の3種を使用した。粉末試薬は(2)での検討と同様に、 K_2CO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 を、 $K:Al:Si=1:1:3$ のモル比になるように混合した。ゾル試薬も同様に、シリカゾルとアルミナゾルに粉末状の K_2CO_3 を添加し、混合後水分を蒸発させた後に粉碎して使用した。

2) 加熱試験

インド長石、粉末試薬、ゾル試薬それぞれ5gに1gのCsCl粉末試薬（和光純薬工業）を添加し、よく混合して燃焼ボートに入れた。昇温させた管状炉に燃焼ボートを挿入し、2時間加熱した。なお温度がCsClの揮発に強く関係することから、炉内温度に関しては、500°C、700°C、900°Cの3パターンとした。

3) Cs マスバランスの確認

加熱後のCsの分配（加熱残渣中捕捉（易溶性、難溶性）、揮発Cs）については図7と同様の分析方法により定量した。本検討においては、揮発するCsが増大してマスバランスの確保が難しくなったことから、揮発性Csの回収・定量は特に慎重に行った。

燃焼ボートから試料を回収し、始めに水洗を行って易溶性Csを溶出させた（L/S=10、200rpm、6時間振とう）〔①易溶性溶出液〕。水洗後、濾過を行って濾過残渣を王水分解に供し、王水分解液を得た〔②難溶性（王水分解）〕。王水分解後の濾過残渣を更にフッ酸分解しフッ酸分解液を得た〔③難溶性（フッ酸分解）〕。①、②、③いずれも原子吸光光度計（SHIMADZU AA-6800）にてCs濃度を定量した。また、加熱実験中に燃焼管末端に取り付けた円筒濾紙は細かく裁断して容積50mlのポリビンに入れ、濃度20%の硝酸溶液に浸漬し200rpmで6時間振とうしてCsを溶出させた（④円筒濾紙洗浄液）。さらに燃焼管内部と接続部のガラス器具及びシリコン栓に付着したCsは、濃度20%の硝酸溶液で洗浄し全て回収した。燃焼管内部の洗浄は数回に分けて念入りに行った。その後0.45 μmメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過し洗浄液を得た（⑤燃焼管洗浄液）。装置末端に取り付けたインピンジャー内の蒸留水も回収し分析に供した（⑥捕集液）。④、⑤、⑥により定量されたCs量の合計を揮発Csとした。

4) SEM-EDSによる加熱後試料の観察

本研究で対象としているCsの捕捉現象は、アルカリ長石の場合にはその周辺部に形成されるガラス状非晶質相に、合成試薬を用いる場合には、加熱後に形成される粒子の内部の非晶質相にCsが捕捉されるというものである。CsClを用いた場合においても同様の捕捉現象が起こり得るか否かを電子顕微鏡観察により確認した。加熱後の試料は、水洗処理を行って易溶性Csを除去した後、薄片にした。薄片作成は北海道大学理学部薄片技術室にて行った。薄片化は、試料数粒をエポキシ樹脂に埋め込み、スライドガラスに張り付けた後、

研磨し、厚さを 30 μm 程度にした。電子顕微鏡は、北海道大学オープンファシリティの JSM-6360LA(JEOL) を使用した。作成した薄片を電子顕微鏡の試料台に炭素テープによって直接固定して観察を行った。加速電圧は 20kV、作動距離は 10mm とした。また、観察の際には照射した電子線がサンプル表面に帯電しないように、低真空モードで行った。

(5) インド長石の Cs 捕捉効率の向上のための検討

可燃性除染廃棄物の減容化熱処理を想定した検討（前記 (3)）において、 Cs_2CO_3 を Cs 源として添加した場合、インド長石は高い Cs 捕捉率を示した。しかしながら、Cs 源を CsCl に変えた前記 (4) での検討では、500 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$ 、900 $^{\circ}\text{C}$ のいずれの加熱温度でもインド長石の Cs 捕捉率は著しく低下した。一方、アルカリ長石合成材料である粉末試薬やゾル試薬では、CsCl に変更しても 700 $^{\circ}\text{C}$ もしくは 900 $^{\circ}\text{C}$ で 8 割以上の捕捉率を確保できた。インド長石を採用した第一の理由は安価であることである。実際の可燃性除染廃棄物や指定廃棄物の減容化熱処理によって発生する Cs 濃縮物への実用化を考えた場合、可能な限り低廉な材料を使用することが望ましい。ゾル試薬はインド長石と比べて高価であるため、実用化を目指した場合、候補とはなり得ない。これまでの検討は、入手した試料（特に窯業用原料のアルカリ長石）をそのままの状態（原姿のまま）で用いていた。本研究で対象としている Cs の捕捉現象は、Cs とアルカリ長石もしくはアルカリ長石合成材料の反応であり、本反応に関与する因子は多数存在する。それらは、粒径や表面積、反応温度、反応時間等である。すなわち、Cs 源が CsCl に変わっても、こうした反応に係る要素を改善することにより、インド長石でも Cs 捕捉率を向上できる可能性がある。そこで、本節では、インド長石の特性を変化させることで、Cs の捕捉率を向上させることが可能か否かを検討した。検討対象とした特性は、粒径、表面積、非晶質化の 3 点である。また、特性を変化させたインド長石を用いて、CsCl を添加した加熱実験を行い、Cs の捕捉率の変化を確認した。

1) 前処理法

アルカリ長石の粉碎特性に関して、北谷⁵⁾、野尻ら⁶⁾はボールミルを用いた長期の粉碎実験から検討を行っており、30 時間程度までは粒径は減少するが、以降の粒径の減少の程度は小さいこと、さらに長期間破碎を継続すると、長石の結晶構造が崩れ、非晶質化することを報告している。本検討では、この報告を参考に、ボールミルを用いた破碎を行い、粒径減少、比表面積変化、非晶質化を生じさせることとした。具体的には、ボールミルを使用し、粉碎時間に変化を与えることで、各特性に変化が現れることを目指した。

セラミック製のボールミルにインド長石 50g と直径 1.8cm のアルミナ製ボール 1000g を入れ、108rpm の回転速度で粉碎を行った。微粉化を目的としたものに関しては粉碎時間を 36 時間、非晶質化を目的としたものに関しては粉碎時間を 1000 時間と設定した。

2) 粉体特性の変化の確認

それぞれ設定時間粉碎した後、試料を以下の通り分析した。

a) 粒度分布の確認

粒度分布測定装置 MT3300EXII（マイクロトラック・ベル株式会社）を使用した。設定条件は、レーザー透過性：透過、粒子屈折率：1.91、粒子形状：非球形とした。測定は湿式条件（溶媒：水）で行った。また、水中での粉末試料の凝集を防ぐため、各測定につきサンプルの投入を行った後に数回の超音波洗浄を施した。

b) 比表面積の確認

比表面積/細孔分布測定装置 BELSORP-miniII (マイクロトラック・ベル株式会社) を使用した。温度 200°C、25 時間で乾燥前処理を行った後、吸着温度：77°K、吸着物質：N₂ ガス使用の条件において吸着測定と脱着測定を行った。非表面積を求める解析には BET 式を使用した。

c) 非晶質化の確認

XRD は RINT-2000 (Rigaku) (Cu-K α 線) をを使用した。設定条件は、縦型ゴニオメータ、標準試料ホルダー、固定モノクロメータ、スキャンモード：2 θ / θ 、スキャンタイプ：FT、X-Ray：40kV/30mA、発散スリット：1/2°、発散縦制限スリット：10.00mm、散乱スリット：1/2°、受光スリット：0.3mm、モノクロ受光スリット：0.6mm とした。

3) 前処理を施したインド長石と塩化 Cs の加熱試験

設定時間粉碎した各インド長石を乾燥状態で約 10g 量り取り、粉末状の CsCl を 2g 添加し、乳鉢でよく混合した。混合後の試料から約 3.6g をアルミナ製燃焼ボートに移し、燃焼ボートごと重量を測定した。燃焼ボートは同一サイズのものの上に重ねて蓋をし、その状態のままボート端部に空いた穴に掛けた針金によって燃焼管内中心部まで押し込んだ。

加熱に際しては、燃焼管は片側から流量 200ml/min で空気を送気した。燃焼管出口側には円筒濾紙 (ADVANTEC No.88RH：耐熱温度 1000°C) を設置した。さらにその後段に蒸留水を入れたインピンジャーを設置し、濾紙を通過した Cs を捕捉できるようにした。前記(2)(3)(4)と同様に加熱時間は 2 時間とした。加熱温度は 900°C、700°C、500°C の 3 種類に設定した。加熱後試料は燃焼ボートごと慎重に取り出し、デシケーター内で放冷した後、ボートごと重量を測定し、加熱による重量損失を測定した。

加熱後試料の分析は、これまでの検討と同様である。すなわち、水洗 (L/S=10~25、6 時間) を行って易溶性 Cs を溶出させ、0.45 μ m メンブランフィルターで濾過した後、原子吸光光度法で定量することで易溶性 Cs を決定した。水洗後の残渣を王水分解し、さらに王水分解後の残渣をフッ酸分解し、同様にろ過後定量して難溶性態 Cs を決定した。揮発した Cs については、円筒濾紙の酸洗浄による回収液、燃焼管洗浄による回収液、燃焼管後段に設置したインピンジャーの吸収液それぞれの Cs 濃度を分析し、合計することで決定した。

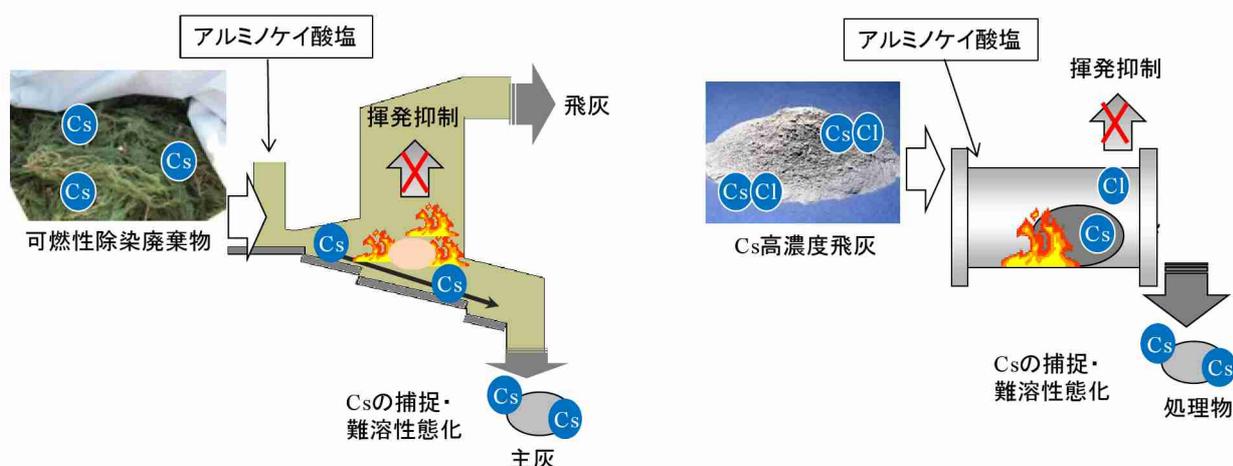
4) 加熱後試料の観察

加熱後、水洗によって易溶性 Cs を除去した試料は薄片を作成し、電子顕微鏡観察に供した。薄片の作成はこれまでと同様に、試料数粒をエポキシ樹脂に埋設してスライドガラスを貼り付けた後、研磨することで作成した。電子顕微鏡は JSM-6360LA (JEOL) を使用した。

(6) 飛灰中 Cs の難溶性態化の検討

後述の結果で示すとおり、Cs の存在形態が CsCl であってもゾル試薬や前処理によって非晶質化したインド長石では、両者を混合して加熱することで Cs は揮発抑制され、長石等に捕捉され、難溶性態化することが確認された。但し、いずれの検討も、長石単独もしくはゾル試薬単独の状態では CsCl を添加し、加熱した結果である。実際には CsCl は飛灰と共存している。飛灰中にはアルカリ金属や低沸点重金属類、未燃炭素、塩素、さらに排ガス処理で注入した消石灰の余剰分などが残存している。すなわちこれらの成分が、Cs の挙動に影響を与える可能性は多分にある。本研究での Cs の捕捉・難溶性態化の技術イメージを図 11 に示した。前記(3)での検討は、図中に示す (ア) の可燃性除染廃棄物の熱処理過程にアルカリ長石等 (図中にはアルミノケイ酸塩と記述) を介在させることで、Cs の揮発を抑制し、主灰中に難溶性態として捕捉することを目指して

行った。一方、本節で対象とするのは、図中（イ）のような Cs を塩化物として含む飛灰を再度アルカリ長石等と加熱し、処理前は易溶性であった Cs を難溶性態として捕捉しようとするものである。すなわち、この可能性を検討するためには、CsCl、飛灰、アルカリ長石の三つが共存する系で加熱処理を行う必要がある。



(ア) 可燃性除染廃棄物処理方法の検討

(イ) Cs 高濃度飛灰への適用可能性の検討

図 11 本研究での Cs の捕捉・難溶性態化の技術イメージ

1) 試料

a) 飛灰

焼却飛灰は、著者の所属する研究室で過去に入手した飛灰を使用した。XRF による組成分析結果を表 6 に示した。使用した飛灰は Ca を多量に含み、一価のアルカリ金属である K や Na も比較的多い。

表 6 使用した飛灰の組成

組成	CaO	Cl	K ₂ O	SO ₃	Na ₂ O	ZnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Other
wt %	51.6	23.7	8.5	3.8	3.6	2.7	2.3	1.1	2.1

b) Cs 高濃度化飛灰の調整

上記した飛灰と粉末状 CsCl を測り取り、メノウ乳鉢内で蒸留水を加えてよく混合した。混合後、60℃で一晩乾燥させ、乾燥後の試料をさらに乳鉢で粉砕して Cs 高濃度化飛灰を作成した。

c) 捕捉材料

Cs を捕捉するための材料には、ボールミルにて 1000 時間粉砕して非晶質化させたインド長石とゾル試薬を用いた。ゾル試薬の配合については、上記(2)の 3)で記載した方法と同様である。

2) 加熱試験の方法

作成した Cs 高濃度飛灰と各捕捉材料を以下の表に示す割合で量り取り、メノウ乳鉢でよく混合した。なお表中の飛灰と CsCl は上記の Cs 高濃度化飛灰として前もって作成したものの各構成量である。マスバランスの比較を容易にするために、混合物の Cs 総量が同じになるように調整した。また、インド長石のみ、ゾルのみの実験は、(4)での実験結果を採用した。飛灰のみの結果は、ゾル系の実験に合わせて実施したためインド長石系の実験条件 (Cs 量) と異なっている。

表 7 飛灰共存下での加熱実験での配合比（1000 時間粉碎のインド長石使用）

	インド長石 (g)	飛灰 (g)	CsCl (g)	Cs (mg)
インド長石のみ	3.01	0	0.60	474
長石：飛灰 (9:1)	3.00	0.334	0.60	474
長石：飛灰 (5.7:1)	3.00	0.529	0.60	474
長石：飛灰 (4:1)	3.00	0.751	0.60	474
長石：飛灰 (2.3:1)	3.00	1.29	0.60	474
長石：飛灰 (1.5:1)	3.00	2.00	0.60	474
長石：飛灰 (0:1) [飛灰のみ]	0	3.00	0.06	47.4

表 8 飛灰共存下での加熱実験での配合比（ゾル試薬使用）

	ゾル量(g)	飛灰量 (g)	CsCl 量 (g)	Cs 量 (mg)
ゾルのみ	10	0	0.60	474
ゾル：飛灰 (9:1)	9.0	1.00	0.06	47.4
ゾル：飛灰 (4:1)	4.0	1.00	0.06	47.4
ゾル：飛灰 (1.5:1)	4.5	3.00	0.06	47.4
ゾル：飛灰 (1:1)	3.0	3.00	0.06	47.4
ゾル：飛灰 (0.7:1)	2.0	3.00	0.06	47.4
ゾル：飛灰 (0.3:1)	0.75	3.00	0.06	47.4
ゾル：飛灰 (0.1:1)	0.33	3.00	0.06	47.4
ゾル：飛灰 (0:1) [飛灰のみ]	0	3.00	0.06	47.4

混合した試料は、磁性ボートに移し、電气管状炉内にて、700℃、2 時間、空気気流下で加熱した。加熱後の試料の分析の流れは、図 7 と同様であり、円筒濾紙、管内洗浄、インピンジャー捕集液で回収された Cs を揮発性 Cs、加熱後試料を水洗して回収された Cs を易溶性、水洗後残渣の王水分解・フッ酸分解で回収された Cs を難溶性態とした。

4. 結果及び考察

(1) Cs が濃集している非晶質とその中心に存在する鉱物の特定

1) Cs を表面に濃集する粒子の抽出

図 12 は、模擬調整主灰粒子から作成した薄片試料の一例である。こうした薄片を 16 枚作成した。1 枚の薄片試料は約 1000 個の粒子からなる。この薄片試料を偏光顕微鏡で観察し、試料台の回転により特定の角度で輝く粒子（偏光性を有する結晶粒子）をマーキングした（図 13）。図 14 に 1 枚の薄片中で、偏光性を有するとしてマークした粒子群の例を示す。このように 16 枚全ての薄片中で偏光性を有する粒子を探した結果、593 個の粒子をマークした。

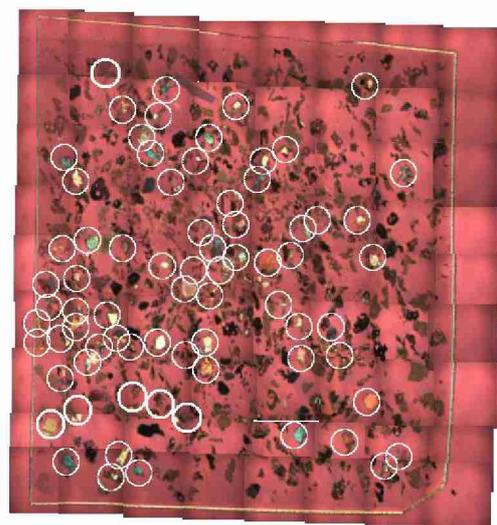
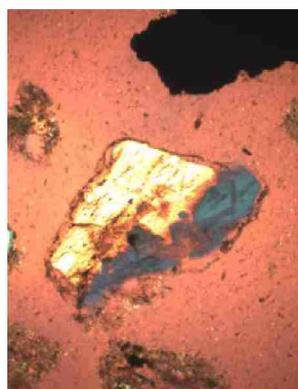
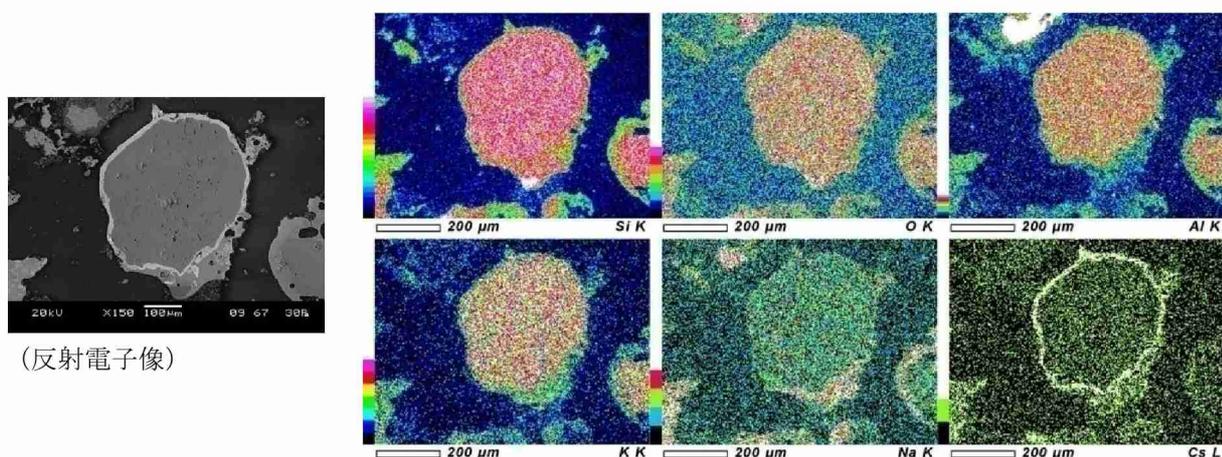


図 12 作成した薄片試料

図 13 薄片中の偏光性を有する粒子の例

図 14 薄片中で偏光性を有する粒子を全てマーキングした結果

ここで、より微細な粒子でも偏光性を有する粒子は多数存在したが、後述する機器分析では、最低でも 500 μm 程度以上の大きさを必要としていたので、小さい粒子は選択しなかった。



(反射電子像)

図 15 偏光性を有する粒子の電子顕微鏡観察像（左：反射電子像、右：元素マッピング）

続いて、偏光顕微鏡観察下でマークした各薄片中の 593 粒子を SEM-EDS で観察した。始めに反射電子像により、対象とする粒子周辺に白い部分が観察されるか否かを確認した。これは、前述したとおり、Cs のような質量の大きい元素が豊富にある部分は反射電子像で白く映るからである。一例を図 15 に示す。図中の粒子は反射電子像で内部が濃い灰色で、周囲に白いリング上の部分が存在する。こうした粒子であった場合は、元素マッピングを取り、周辺部に Cs が存在するか、また中心部は Al、Si、O から構成されているかを確認した。図の例では、右下の図が Cs マッピングの結果であるが、明らかに周辺部に Cs は豊富に存在している。また、中心の濃灰色部は、上段の 3 つのイメージに見られる通り Si、O、Al が豊富である。こうした特徴を有する粒子は、593 個の粒子中 21 個見つかった。593 個中 21 個は、量的に少ないように見られるが、本研究では、特に、Cs を濃集している粒子に注目しており、しかも機器分析のためにある程度の大きさの粒径を有していることが条件であるため、21 個の粒子抽出となった。粒径にこだわらなければ、Cs は多くがこの種の粒子に存在していると考えられ、抽出できる個数は多数になる。

見つかった 21 個の粒子の中心鉱物に関して点分析を行った結果を図 16 に示す。1～14 番までの粒子には Al、Si、O 以外に K から構成され、15～21 番は Na が含まれていた。これらを本稿では、それぞれ K 型、Na 型と称することとする。K 型においては、粒子毎に若干のばらつきはあるものの、Al、Si、O の構成割合は概ね等しく、それらの元素比は Al を 1 とした時、Al : Si : O = 1 : 3.3 : 3.5 であった。一方、Na 型も同様に、これらの元素比を算出した結果、Al : Si : O = 1 : 2.7 : 3.4 であった。これら元素の構成比の共通性から、K 型、Na 型は、何らかの特別な鉱物であることが示唆された。K 型、Na 型それぞれの構成元素の平均割合と標準偏差を表 9 に示した。

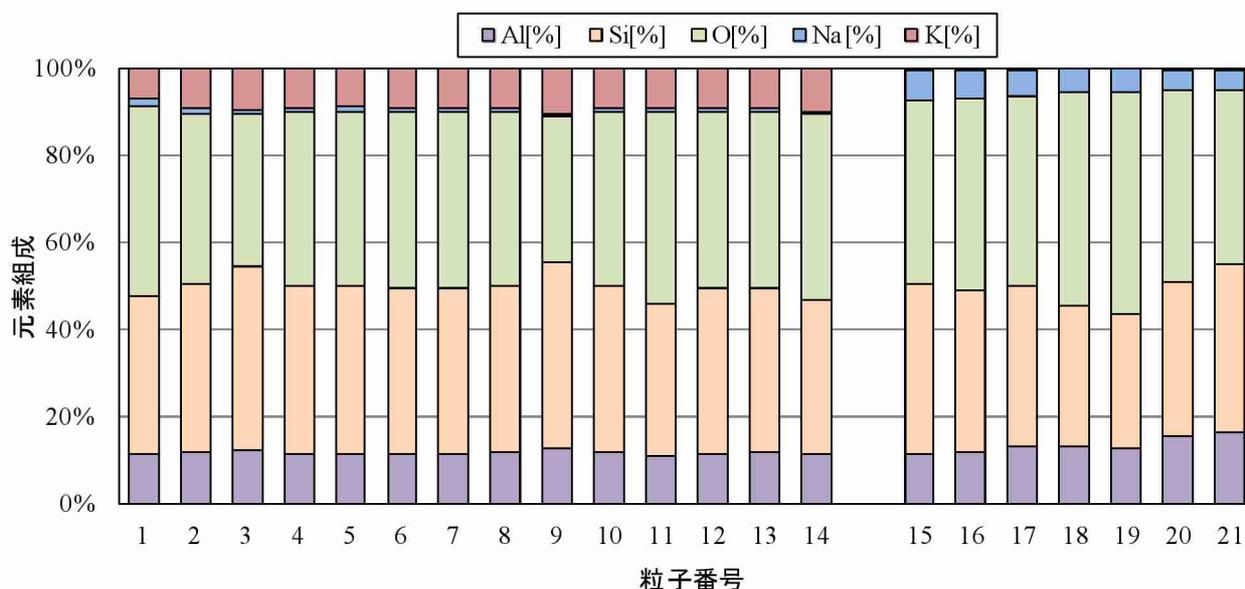


図 16 Cs を周辺に濃集していた 21 個の粒子の中心鉱物の点分析結果 (元素組成)

表 9 21 個の粒子の中心鉱物の構成元素の元素割合 (各元素の平均と標準偏差)

元素割合 [%]		Al	Si	O	Na	K
K 型	平均	11.4	38.2	39.8	0.9	9.1
	標準偏差	0.5	2.1	2.8	0.3	0.7
Na 型	平均	12.9	34.7	43.8	5.5	0.4
	標準偏差	1.6	3.1	3.8	1.0	0.3

2) X 線回折 (XRD) による中心鉱物の同定

前記の検討から、Cs を周辺部に濃集している粒子を 21 個選択し、それらには 2 種類のタイプが存在することがわかった。そこで、次に、それぞれの粒子を μ XRD で観察した。本測定法で測定した K 型（粒子 13 番）、Na 型（粒子 19 番）の X 線回折線図を図 17、図 18 に示す。500 μ m 程度の微小な単一粒子を狙って X 線を照射しているため、回折して検出される信号が極めて微弱であり、 μ XRD であっても明瞭なピークは観察することが難しかった。相同定ソフトウェア（Rigaku Corporation PDXL2 ver2.3.1）により相同定を行った結果、K 型については、微斜長石（Microcline: KAlSi_3O_8 ）のピークとの一致度が高いという結果が得られた。図 19 および図 20 は、図 17、図 18 で示した回折線図の $20^\circ \sim 30^\circ$ の範囲を拡大したものである。K 型では、微斜長石のピーク（図 19 の X 軸付近にピークを示した）と近い位置にピークが認められ、灰粒子の中心鉱物は微斜長石である可能性が示唆された。一方、Na 型においては、相同定ソフトウェアでは、曹長石（Albite: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ）との一致度が高いという結果が示されたが、図 20 に示す通り、測定結果の回折線図自体に明瞭なピークが認められず、推定結果の信頼性は高いといえるものではなかった。以上より、Cs を濃集する粒子の中心に存在する鉱物は K を含む場合は微斜長石である可能性が示唆されたが、Na を含む場合の粒子については十分な結果を得ることはできなかった。

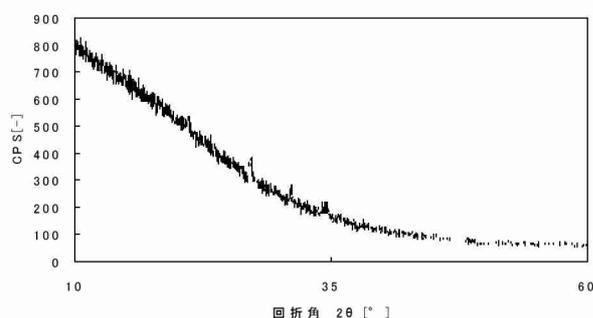


図 17 K 型の X 線回折線図（粒子 13、全域）

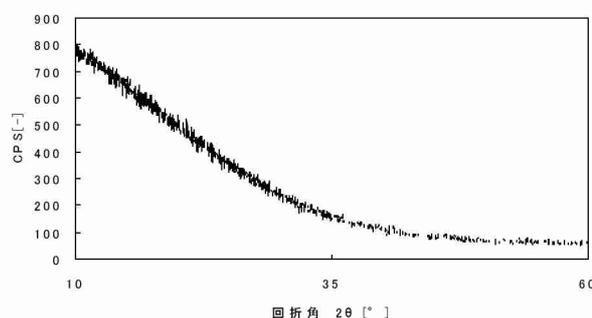


図 18 Na 型の X 線回折線図（粒子 19、全域）

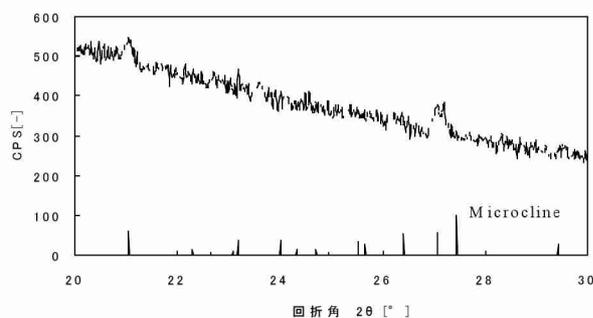


図 19 K 型の X 線回折線図（粒子 13、 $20 \sim 30^\circ$ ）

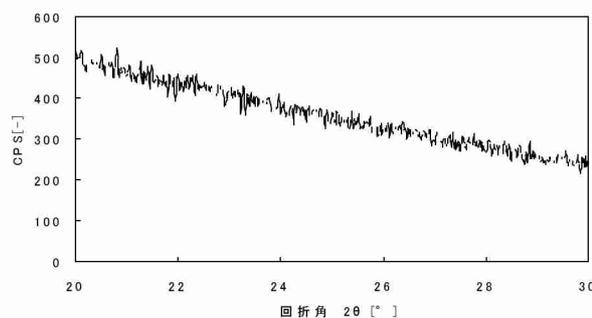


図 20 Na 型の X 線回折線図（粒子 19、 $20 \sim 30^\circ$ ）

3) FT-IR による中心鉱物の同定

μ XRD により、K 型に関しては微斜長石の可能性が示唆されたが、Na 型については不明のままであった。そこで、 μ XRD で分析した K 型（粒子 13 番）、Na 型（粒子 19 番）について FT-IR で分析した結果を図 21 と図 22 に示す。同図中には、微斜長石と曹長石の IR スペクトルも示した。IR スペクトルからの鉱物の同定は、ピーク位置とピーク強度比から行う。微斜長石のピーク位置は 1064cm^{-1} 、 1124cm^{-1} であり、縦軸の ABS は 0.47、0.72、ピーク強度比は 0.65 : 1 であった。K 型の粒子 13 の測定結果は 1063cm^{-1} 、 1120cm^{-1} にピークを持ち、ABS は 0.69、0.99、ピーク強度比は 0.69 : 1 であった。ピーク位置・ピーク強度比ともに良好に一致している。但し、微斜長石のみ 1033cm^{-1} に ABS が 0.51 のピークが確認されるが、粒子 13 の測定結果には観測できておらず、この差異については説明できない。しかしながら、FT-IR においても K 型の粒子 13 は微斜長石と類似の性状を有するということが確認できた。

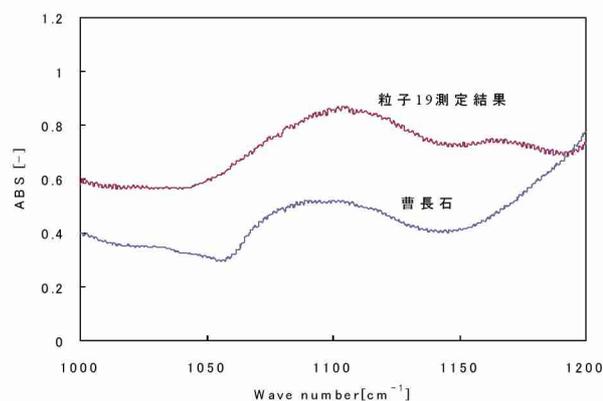
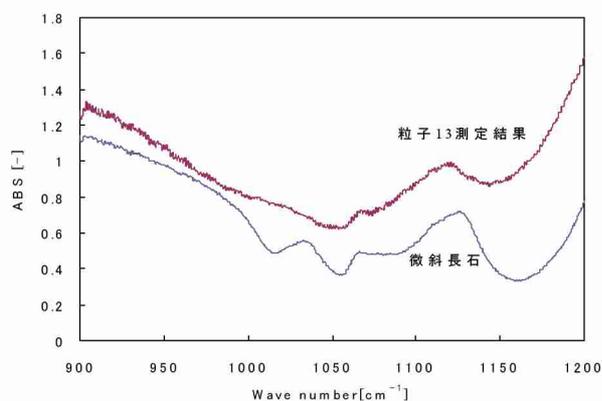


図 21 K 型（粒子 13）と微斜長石の IR スペクトル 図 22 Na 型（粒子 19）と曹長石の IR スペクトル

一方、図 22 に見られるとおり、曹長石は 1102cm^{-1} を頂点とするスペクトルを呈し、ABS は 0.521 であった。粒子 19 は 1104cm^{-1} を頂点とし、ABS は 0.869 であった。ピーク強度比は、いずれもピークがブロードで第 2 のピークが決定できないため、比較することができなかった。ただし、両者のスペクトルの形状は類似しており、曹長石に近いと考えられるが、決定するには十分ではないと判断した。

4) 顕微レーザーラマンマイクロスコープによる中心鉱物の同定

μXRD 、及び FT-IR から、K 型は微斜長石の可能性が、Na 型は曹長石の可能性が示唆された。これまで測定してきた同一の粒子（K 型：粒子 13、Na 型：粒子 19）について、顕微レーザーラマンによる分析結果を図 23、図 24 に示す。粒子 13 の測定条件は、レーザーの波長 532nm 、測定範囲 200 から 1000cm^{-1} 、Acquisition time 10 秒、積算回数 1 回で測定を行った。ラマン分光においても鉱物の同定は、ピーク位置とピーク強度比から判断する。比較対象とする標準物質のラマンスペクトルは産業技術総合研究所から公開されているデータベースを参考にした。微斜長石は 517cm^{-1} 、 480cm^{-1} 、 457cm^{-1} にピークが存在し、その強度比は $1 : 0.79 : 0.74$ であった。粒子 13 は 514cm^{-1} 、 476cm^{-1} 、 456cm^{-1} にピークを有し、その強度比は $1 : 0.76 : 0.73$ であった。ピーク位置は、機器の測定ステップ間隔によって誤差が生じると言われる。また、強度はサンプルの厚さや表面の状態によっても影響を受ける。しかしながら、ピーク位置・強度比ともに良好に一致しており、K 型と分類できる中心鉱物は微斜長石である可能性が極めて高いと言える。

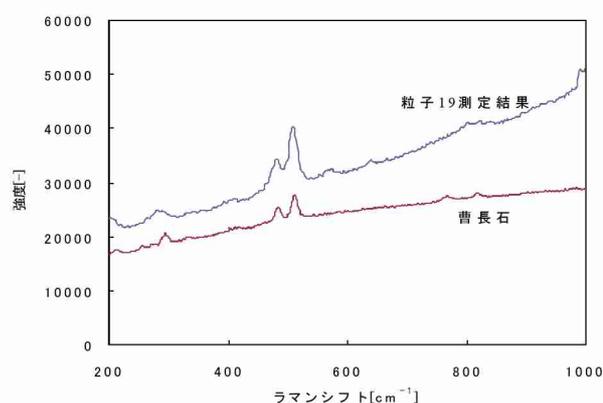
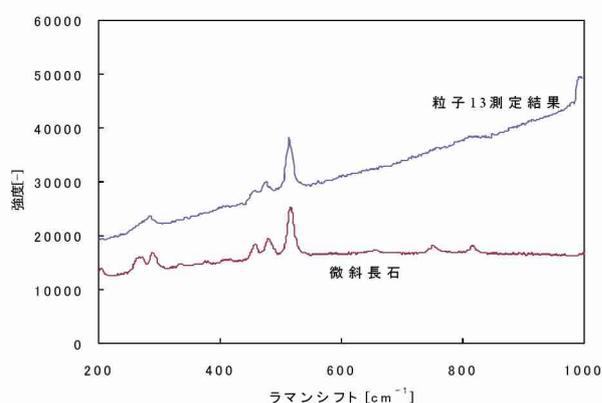


図 23 K 型（粒子 13）と微斜長石のラマンスペクトル

図 24 Na 型（粒子 19）と曹長石のラマンスペクトル

粒子 19 の測定条件はレーザーの波長 532nm 、測定範囲 200 から 1000cm^{-1} 、Acquisition time 10 秒、積算回数 1 回で行った。曹長石は 511cm^{-1} 、 484cm^{-1} にピークを有し、その強度比は $1 : 0.81$ であった。粒子 19 は 508cm^{-1} 、

482cm^{-1} にピークが存在し、その強度比は $1 : 0.85$ であった。顕微ラマン分光の結果では、Na 型の粒子 19 と曹長石のピーク位置、ピーク強度比は良好に一致している。したがって、本分析から、Na 型に存在する鉱物は曹長石である可能性が極めて高いと判断される。

5) 特定した鉱物を用いた Cs 濃集実験

上記で実施した機器分析から、Cs を周辺に濃集している粒子の中心に存在する鉱物には、微斜長石 (Microcline KAlSi_3O_8) あるいは曹長石 (Albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) が存在している可能性が強く示唆された。これらの鉱物は前記したとおり (図 2)、アルカリ長石に含まれるものである。そこで、アルカリ長石である微斜長石 (Amazonite) と氷長石 (Adularia) を用いて、主灰中で起こっていた粒子表面の Cs 濃集が同様に引き起こされるかを確認した。微斜長石 (Amazonite) に Cs_2CO_3 を添加し、加熱した結果得られた粒子の電子顕微鏡観察像を図 25 に示した。同図から、反射電子像には主灰試料で確認されたものと全く同じ構造 (中心部が濃灰色で、周辺部を白色部が取り囲む) を確認できる。

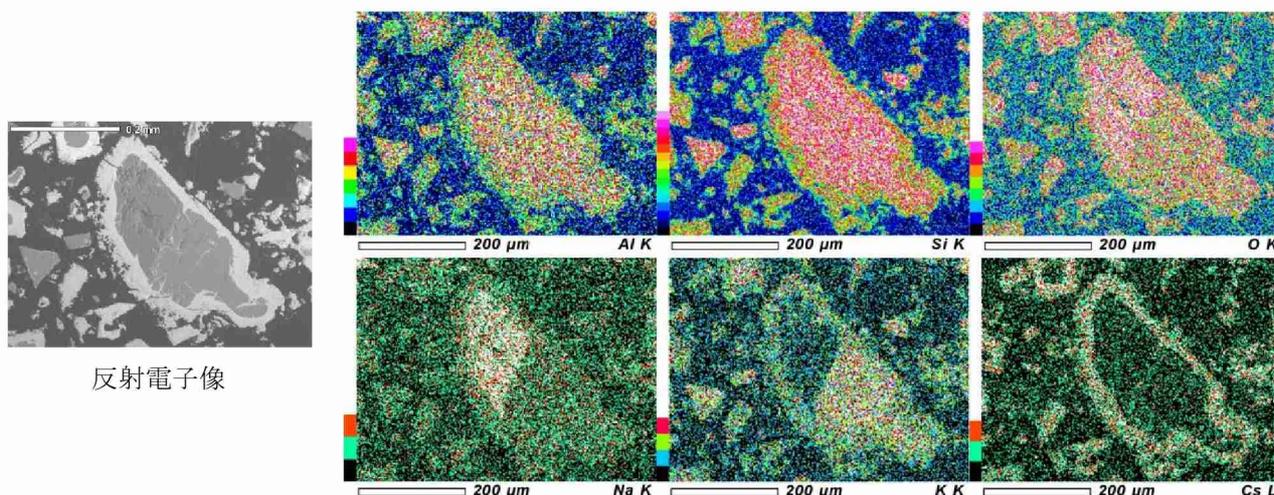


図 25 微斜長石 (Amazonite) に Cs_2CO_3 を添加し、 900°C で加熱した結果生成した粒子の電子顕微鏡観察像 (左: 反射電子像、右: 元素マッピング)

元素マッピングにおいても、図 25 右下の Cs は、反射電子像で白色に映る粒子周辺部に濃集している。中心部は、Al、Si、O が豊富である。この粒子では、上半分が Na、下半分が K に富んでおり、微斜長石を用いたにも関わらず、上部は曹長石の性状を呈している。これは、使用した Amazonite が前述した通り、 KAlSi_3O_8 と $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ を共に含んでいることを示している。但し、重要な事は、Amazonite の様なアルカリ長石は、周辺部に Cs を濃集する性質を有していることが、この実験から断定できるということである。

図 25 において、左下図の Na は粒子上側に多く存在し、周辺部の存在量は少ない。一方、下段中央の K は粒子の下部に多く存在し、周辺部にも存在している。アルカリ長石は正長石と曹長石の混合物でありマグマの冷却過程でそれぞれが近接して別々に析出すると言われる。本粒子も K 主体の成分と Na 主体の成分が近接して析出して形成されたものと思われる。但し、Cs との共存に関しては、Na は周辺部に存在しないことから、Cs とは共存関係に無く、K が Cs と類似の挙動を取ったものと推察される。これは、 KAlSi_3O_8 と $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ が析出する温度の違いが影響している可能性がある。一般に KAlSi_3O_8 は他の長石に比べて最も低い温度で析出するとされる。換言すれば、融点が低いということである。そのため、 KAlSi_3O_8 と $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ がそれぞれ近接して存在している場で先に KAlSi_3O_8 が溶解し、その場に Cs が取り込まれ、同じ一価であることから電

荷バランスを満たすために K と類似の挙動を取り、溶けた状態のまま互いに粒子の表面部に移動し、冷却過程で完全な結晶形成に至らなかったために非晶質中に拘束されたものと推察する。

表 10 に生成した Cs 濃集粒子の点分析の結果を示した。中心鉱物は、本粒子では、005 の位置で微斜長石、006 の部分で曹長石の性状を呈し、周辺部の白色部で Cs が 7.3% と濃集している。

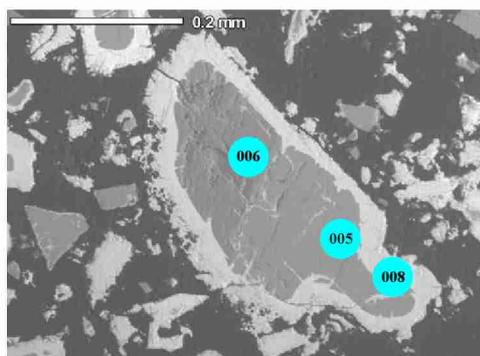


表 10 微斜長石を基に作成した Cs 濃集粒子の点分析結果

測定箇所	Al[%]	Si[%]	O[%]	K[%]	Na[%]	Cs[%]
005	11.3	38.5	39.0	10.3	0.3	0.6
006	11.5	38.8	41.4	0.9	7.0	0.4
008	11.0	37.0	37.2	6.1	1.4	7.3

本実験では、微斜長石に Cs_2CO_3 を添加し 900℃ と 1150℃ で加熱、曹長石に Cs_2CO_3 を添加し 900℃ と 1150℃ で加熱と 4 つの系で実験を行ったが、いずれにおいても同種の Cs 濃集機構は再現された。

図 26 に添加 Cs に対する加熱前、加熱後のマスバランスを示した。加熱前は Cs_2CO_3 の添加量を示している。同図から、加熱後の残存量（微斜長石に捕捉された Cs 量）は、微斜長石(900℃)で 97.2%、同 1150℃ で 92.3%、氷長石 (900℃) で 86.3%、同 1150℃ で 89% であり、添加した Cs の大半が鉱物に捕捉された。また、その難溶性態の割合（加熱後残存した Cs の内の難溶性態の割合）は、微斜長石 (900℃) で 99.4%、同 1150℃ で 99.8%、氷長石 (900℃) で 91.5%、同 1150℃ で 99.1% であった。氷長石 900℃ の条件で十分な捕捉率、難溶性態化率は得られなかったが、他の条件では、残存した Cs の 99% 以上が難溶性態となった。温度が上昇することによって揮発率が上昇することは、Cs の特性から鑑みて避けられないと思われるが、これらの鉱物は、明らかに Cs 捕捉に有効に機能することが実証できた。

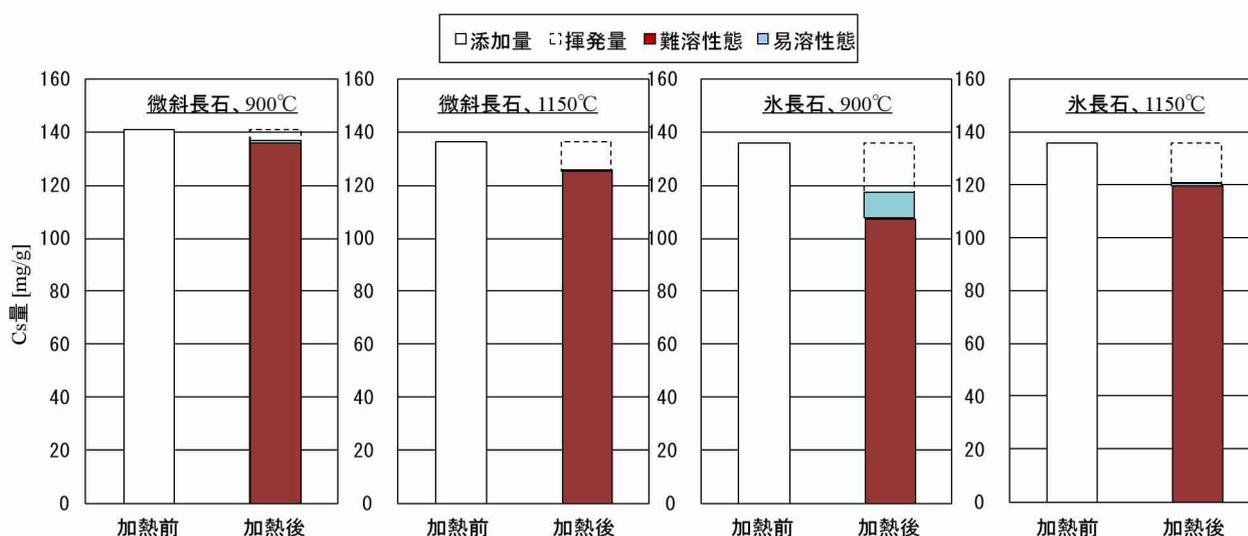


図 26 鉱物に Cs を添加して加熱した際の加熱前後のマスバランス

6) Cs 濃集部の元素構成と Cs の存在形態の把握

これまでは Cs を周辺部に濃集する中心鉱物の同定について検討した結果を示した。ここでは、Cs が濃集している部分の性状について検討した結果を記述する。始めに、1) で抽出した 21 個の主灰粒子に対して Cs

濃集部（反射電子像で白色となる部分）について SEM-EDS（JSM-6360LA（JEOL））により点分析を行った結果を図 27 に示す。1 粒子につき複数点で点分析を行っているため、観測点は 28 となっている。また、表 11 には、各元素割合の平均値と標準偏差を示す。

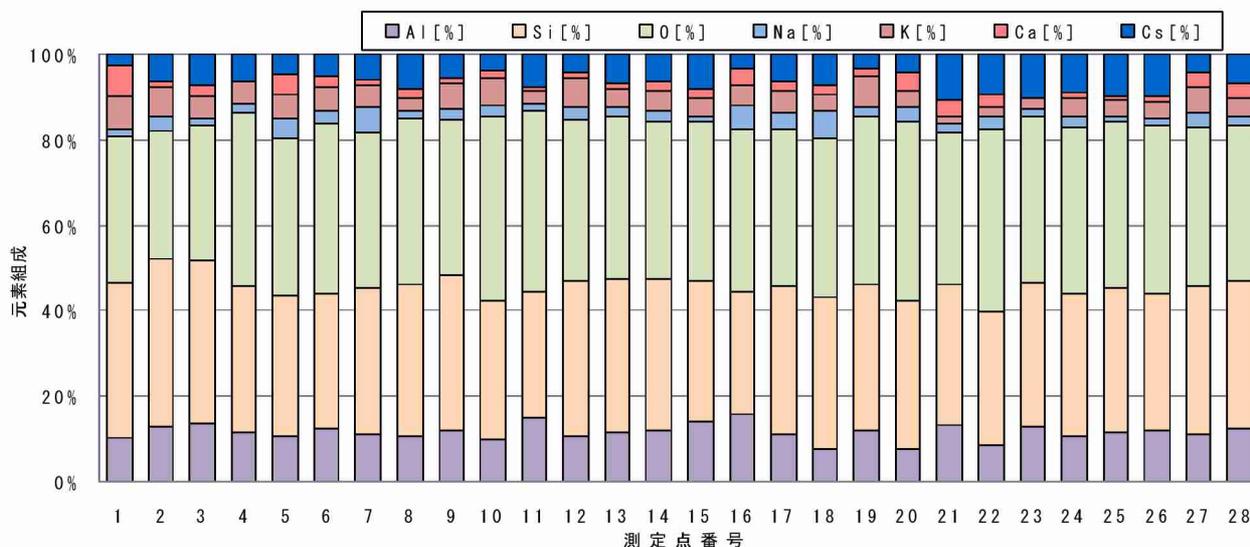


図 27 抽出した 21 粒子の Cs 濃集部の点分析の結果（元素組成）

表 11 Cs 濃集部に関する元素割合の平均値と標準偏差

	Al[%]	Si[%]	O[%]	Na[%]	K[%]	Ca[%]	Cs[%]
平均	11.2	32.4	37.1	2.8	4.4	2.0	6.6
標準偏差	2.7	6.6	7.4	1.4	1.6	1.1	2.4

表 11 より、Cs は平均して 6.6% が Cs 濃集部に含有されており、Cs が増えたことにより相対的に Na と K が減少していることがわかる。また、ばらつきは大きいものの Ca の存在も確認できる。中心に存在する鉱物として同定されたアルカリ長石における Al、Si、O 以外の主要構成元素は、Na および K である。そのため、Cs 濃集部は、Na と K が共存している。長石は、珪素と酸素 4 つから成る 3 次元網目構造をしており、Si の 4 つの一つは Al である。この 3 次元網目構造の電荷バランスを満たすために、K や Na が隙間に配置される。電荷バランスを考えると Cs も共に 1 価であり、K や Na と競合している可能性も考えられ、図 25 の元素マッピングからは Na よりも K と競合している可能性が高い。

Cs の濃集部に共存する元素については点分析による組成割合から把握できるが、具体的な Cs の存在形態に関する情報は得ることは困難であった。前記した Cs を濃集する粒子の中心鉱物については、比較的粒子径が大きいものを意図的に選択したため各種の機器分析手法が適用できた。一方で、図 15 に示したように、Cs の濃集部は中心鉱物に比べて遥かに小さく、同様の手法の適用が困難である。そのため、同一の Cs 濃集現象が確認できた微斜長石（Amazonite）を用いて Cs 濃集部を作成し、その濃集部を対象に粉末 XRD 分析を実施した。結果を図 28、図 29 に示す。微斜長石（Amazonite）に対して過剰の Cs_2CO_3 を添加しており、加熱後に白色になった非晶質相と思われる領域の XRD 回折線図である。両図共に、赤い線が試料の回折線図である。図 28 には Pollucite ($\text{Cs}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$) のピークを示したが、ピーク位置は良好に一致している。また、図 29 は、Cesium Aluminium Silicate ($\text{Cs}(\text{AlSiO}_4)$) のピークと良好に一致していることが確認できる。今回は非晶質部について主灰試料の分析が難しかったため、同様の Cs 濃集機構を示した微斜長石を用いて Cs 濃集部を作成したが、Cs の一部は、Pollucite もしくは Cesium Aluminium Silicate として非晶質部に存在している可能性が示唆された。

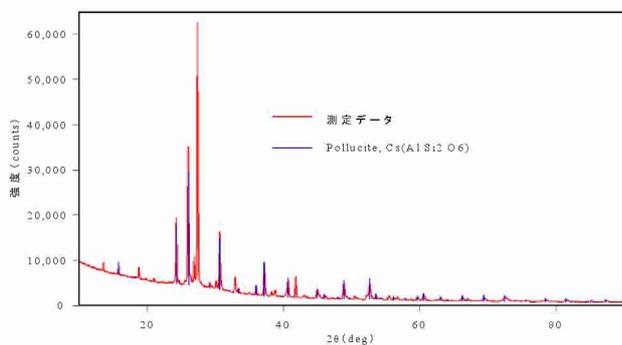


図 28 微斜長石を用いて作成した Cs 濃集部の粉末 X 線回折線図と Pollucite のピーク位置

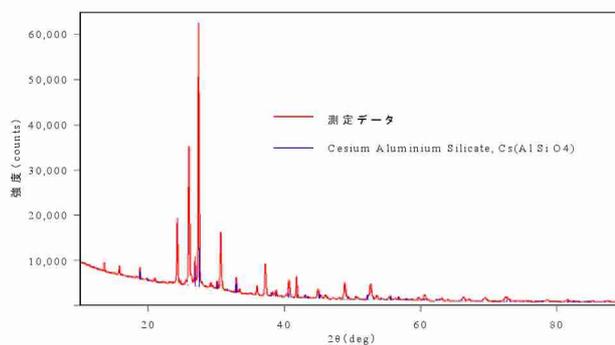


図 29 微斜長石を用いて作成した Cs 濃集部の粉末 X 線回折線図と Cesium Aluminium Silicate のピーク位置

(2) Cs を特異的に濃集するアルカリ長石の由来の検討

1) アルカリ長石合成材料と炭酸セシウムの共存加熱試験における Cs のマスバランス

長石を合成可能な試薬（粉末試薬もしくはゾル試薬）に Cs_2CO_3 を添加し 900℃で 2 時間加熱した際の Cs の分配を図 30 に示した。それぞれ、加熱後の試料から水洗により溶出した Cs を易溶性 Cs、王水分解、フッ酸分解により得られた Cs をそれぞれ難溶性 Cs として示した。燃焼管や吸収瓶中に Cs は定量されず、Cs の収支として、加熱後試料中の Cs のみで添加量を上回る(104~110%)の結果となったため、回収量を 100%として示した。

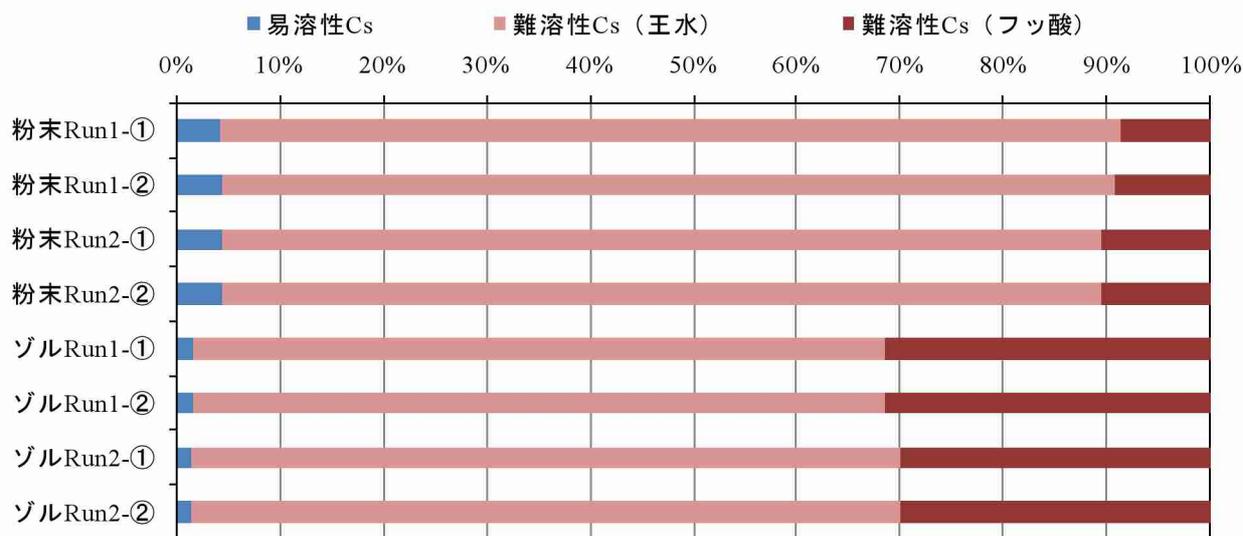


図 30 試薬（粉末、ゾル）に Cs を添加して加熱した際の Cs の分配率

それぞれの試料で 2 回の Run (Run-1, Run-2) を行い、残渣の定量は各 Run にて 2 検体 (①、②) を対象に行なった。粉末試薬では、いずれの Run においても易溶性の Cs は 4%であり、残りの 96%が難溶性態として検出された。難溶性態のうちフッ酸分解によって抽出された Cs は 9~11%であった。ゾル試薬でも揮発した Cs は検出されず、易溶性 Cs は 2%程度であった。残り 98%が難溶性態となっており、ほぼ全ての Cs が難溶性態を形成していた。また、フッ酸分解によって抽出された Cs は 30~32%であり、粉末試薬よりも多くの

Cs が難溶性態となりさらに強固な捕捉状態となっていることが分かった。

すなわち、アルカリ長石が合成される条件 (Al, Si, O, K が存在する場) で高温条件に曝されれば Cs は固相中に捕捉されることが確認できた。

2) アルカリ長石合成材料を用いた際の Cs 捕捉に関する電子顕微鏡観察

偏光顕微鏡の観察像は示さないが、粉末試薬、ゾル試薬のいずれから作成された加熱後残渣においても僅かではあるが偏光性のある粒子が確認された。しかしながらこれらの粒子に多色性は認められず、透明な粒子であった。

図 31 と図 32 に SEM-EDS による反射電子像 (BEI) と元素マッピング結果を示す。

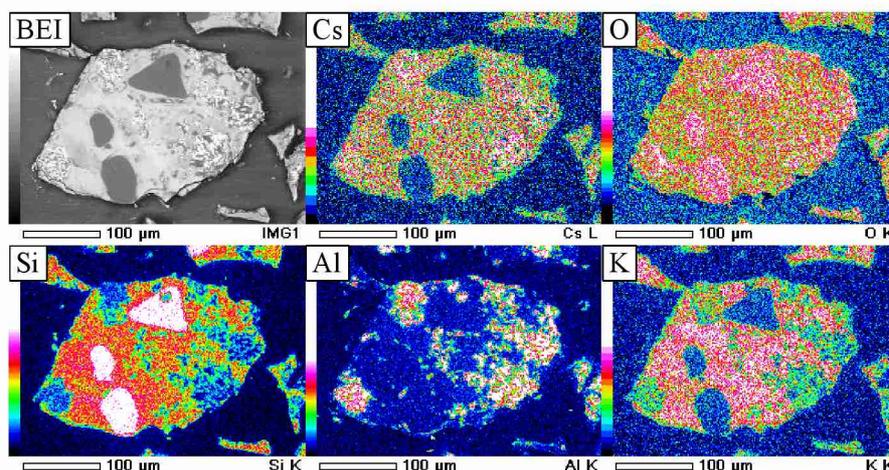


図 31 粉末試薬と Cs_2CO_3 の加熱実験後に回収した残渣中粒子の BEI と元素マッピング

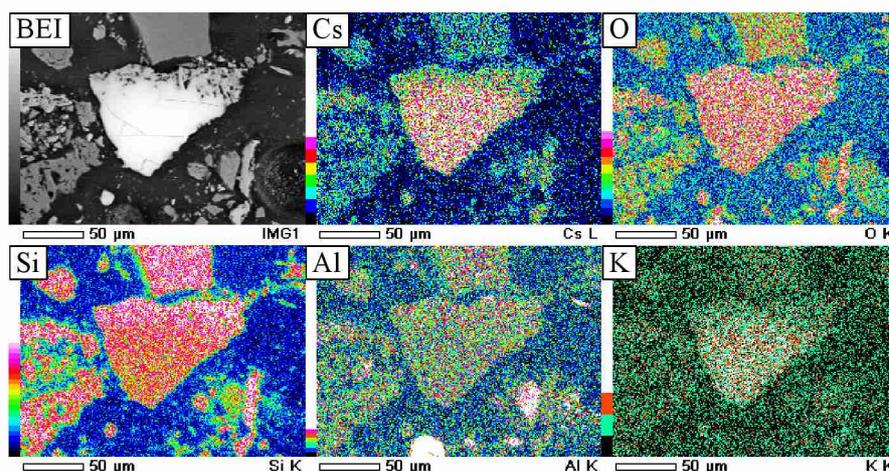


図 32 ゾル試薬と Cs_2CO_3 の加熱実験後に回収した残渣中粒子の BEI と元素マッピング

先行研究において Cs 添加廃棄物を燃焼させて得た主灰 (図 1、図 15) もしくは前記(1)で示した Cs を添加して加熱した微斜長石を観察した際 (図 25) には、BEI で明瞭に粒子周辺部に白色に輝く部位 (質量の大きな元素が存在する部位) を確認できたが、今回の試験では、BEI に同様の明瞭な特徴は認められない。Cs は、粉末試薬からの合成 (図 31) でもゾル試薬からの合成でも (図 32)、粒子内部で濃度が高く (赤色)、Cs は粒子の内部に入り込んでいることがわかる。

粉末試薬 (図 31) では、粒子内に Cs 濃度が低く (青色)、Si と O が特異的に高い場所が存在するが、これ

は、添加した SiO_2 が未反応のまま残留しているためと思われる。粉末試薬では Cs は SiO_2 以外の部分に一樣に存在しているように見えるが、特に濃度の高い位置（右下部、左端部等：ややピンク色が濃い部分）は、Al が高く、K が少ないという特徴を有する。今回、アルカリ長石として微斜長石 (KAlSi_3O_8) を合成するべく試薬を調整したが、K が少なく Cs が高いということは、Cs の濃度が特に高い部位に於いては Pollucite ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) が形成された可能性が伺われる。

一方、ゾル試薬からの合成では、図 32 の粒子の中央から下方にかけて BEI は白色を呈し、また Cs のマップでも Cs 濃度が高いことがわかる。但し、同一部分には K も多く分布しており、粉末試薬で認められた粒子と傾向が異なる。Al, O, Si は概ね粒子の全域に一樣に存在しているようである。

以上を整理すると、アルカリ長石（微斜長石）を合成可能な試薬（粉末試薬、ゾル試薬）と Cs_2CO_3 を高温条件下で共存させると、Cs は揮発せず、加熱残渣中に大半(95%以上)が捕捉され、フッ酸による分解でなければ抽出されないほど強固に捕捉されることが分かった。また、長石合成試薬と共存下で加熱されると Cs は粒子の内部に捕捉され、主灰やアルカリ長石を用いた際に確認された Cs の濃集機構のような周辺部に特異的に存在するという特徴はなかった。今回採用した加熱条件は、焼却炉内とほぼ同様（温度、滞留時間）である。もし、主灰中で確認された、Cs を濃集するアルカリ長石が燃焼過程で合成されたものであれば、本試験においても、まず長石が合成され、その周囲に Cs が濃集するという機構が再現されなければならない（前記した仮説のケース 1）。したがって、仮説のケース 2 が支持され、主灰中で Cs を濃集していたアルカリ長石は炉内で合成されたのではなく、被焼却物中に元から存在していた可能性が極めて高いと結論付けることができる。そして、炉内に入る段階で存在していた長石の表面が高温により熔融し、そこに Cs が取り込まれたと思われる。

(3) 特定した鉱物を用いた可燃性除染廃棄物の焼却時の Cs の揮発抑制と難溶性態化

1) より安価で入手の容易なアルカリ長石による Cs 捕捉可能性の検討

図 33 に三種の長石材料に Cs_2CO_3 を添加し、 900°C で 2 時間加熱した際の Cs の分配を示す。インド長石では、揮発した Cs は検出されず、添加した Cs の全てが加熱後残渣中に捕捉された。残渣中に捕捉された Cs のうち、易溶性 Cs も 0.02% と僅かで、ほぼ全ての捕捉された Cs が難溶性態であった。表 4 に示したとおり、インド長石ではアルカリ長石類（微斜長石等）の存在割合が高く、他の鉱物が少ないために高い捕捉率が得られたものと思われる。一方、大岐長石と釜戸長石では、添加 Cs 中の 34%、30% が揮発した。捕捉率が上がらなかった理由は上記したとおり、アルカリ長石類以外の鉱物が比較的多く含まれているためと推察された。

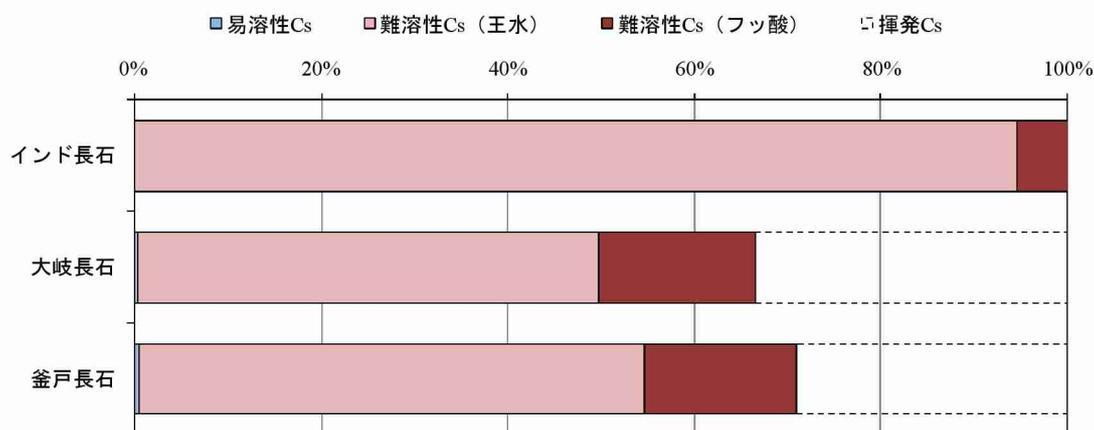


図 33 3 種のアルカリ長石を用いた Cs との共加熱試験での Cs の分配

図 34～36 に各長石と Cs_2CO_3 を加熱して得た加熱後残渣中の粒子の SEM-EDS 観察像を示した。いずれの長石においても Cs は長石の周辺部に濃集しており (Cs マッピングイメージ)、BEI は周辺部が白色に写っている。これは、主灰中 (図 1、図 15) ならびに(1)で微斜長石を用いて実施した試験 (図 25) と同様の濃集である。中心にアルカリ長石が存在し、その周辺部が溶解し、そこに Cs が飛び込み捕捉されたと考えられる。

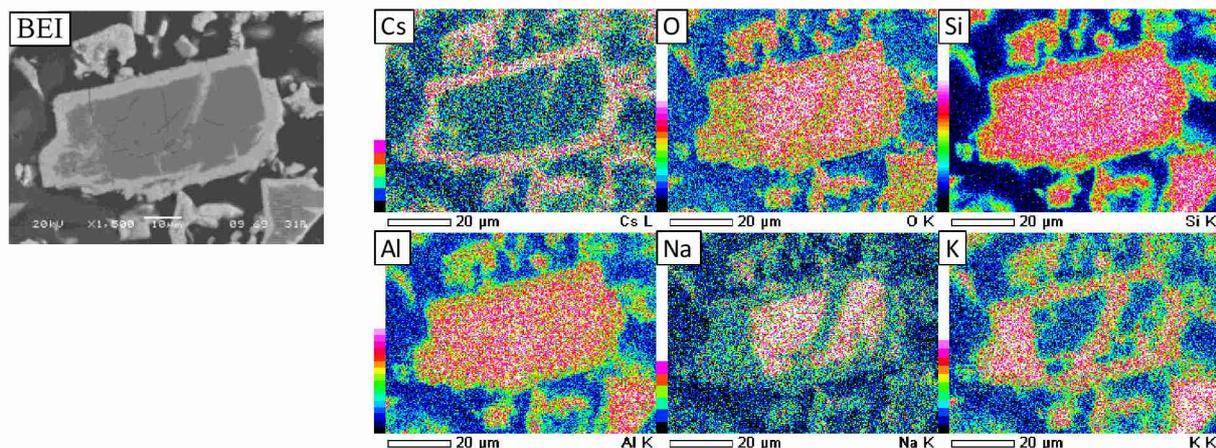


図 34 インド長石に Cs_2CO_3 を添加して加熱した際に生成した粒子の BEI と元素マッピング

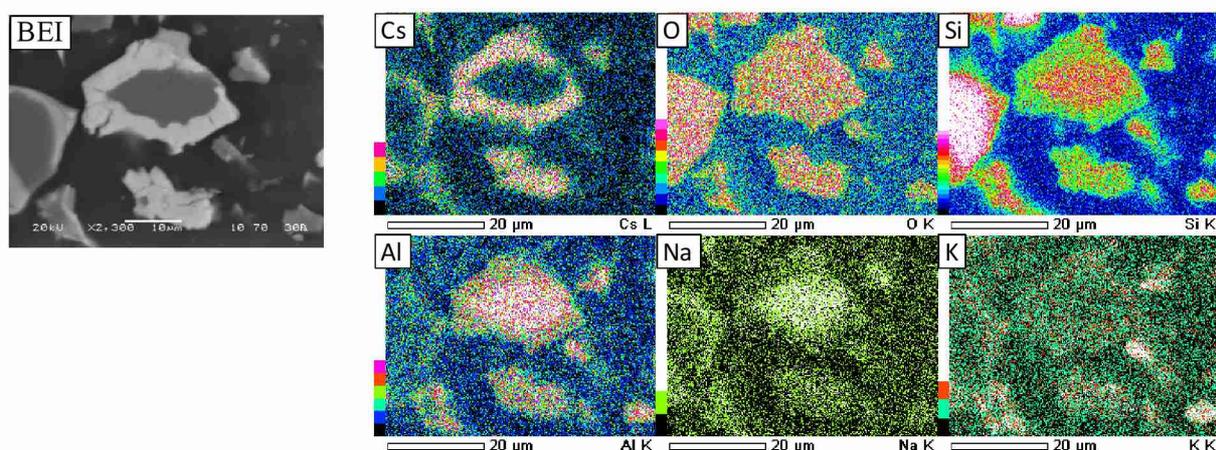


図 35 大岐長石に Cs_2CO_3 を添加して加熱した際に生成した粒子の BEI と元素マッピング

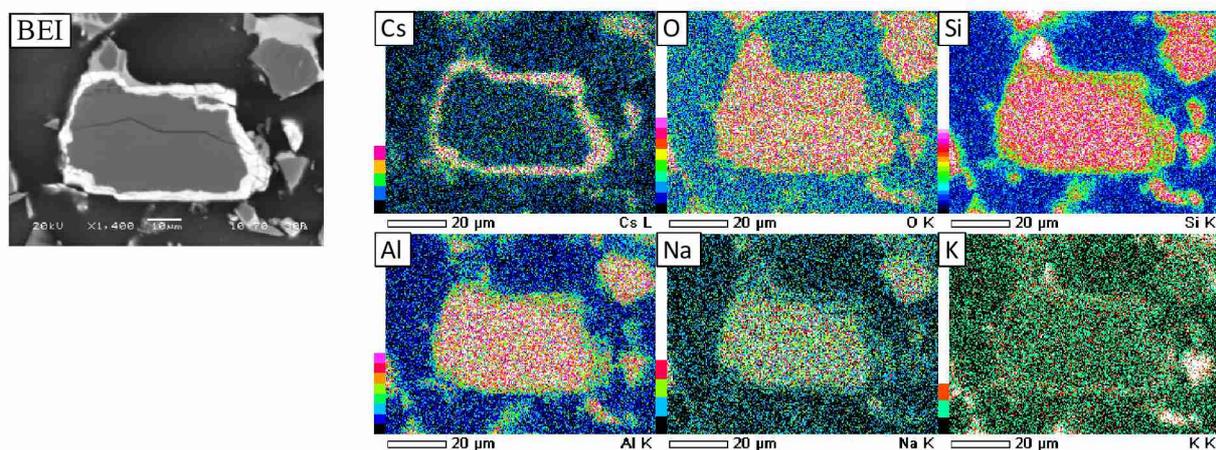


図 36 釜戸長石に Cs_2CO_3 を添加して加熱した際に生成した粒子の BEI と元素マッピング

以上より、窯業原料のアルカリ長石であっても Cs を高温条件下で表面に捕捉可能なことが示された。ただし、アルカリ長石類の存在割合が Cs の捕捉率に影響し、大岐長石や釜戸長石では揮発する Cs の割合が増大

する傾向にあった。したがって、除染廃棄物の熱処理時に Cs を捕捉することを目指すならば、不純物（二酸化ケイ素等）の少ないインド長石のような長石材料が望ましいといえる。

2) 小型焼却炉における模擬除染廃棄物とアルカリ長石およびアルカリ長石合成材料の混焼試験

試験に使用した炉は小型焼却炉であったが、試料の投入および燃焼状態の十分な制御が困難であったため各 Run で灰の回収量（主灰および飛灰）に大きな差が生じた。各 Run における回収灰量を表 12 に示した。

試料は長石類と模擬除染廃棄物の分離を防ぐために含水率 40%の湿潤状態で投入したが、約 2 時間の燃焼試験で投入量（実測）は、1.3kg～3.7kg と変動した。安定燃焼まで時間を要する Run があった事等に由来する。投入量が異なるため、灰の回収量に変動することは当然であるが、主灰と飛灰の割合自体が大きく異なっている。これは、燃焼途上で灰が炉内や配管等に付着してしまったことや、燃焼時に十分に着火せず未燃のまま燃焼用空気によって飛灰側に送られたしまったものがあったためである。

投入量を湿重量で計測しており、試験時間中に乾燥が進行したことも考えられることから、残存試料の乾燥重量を求め、投入試料の乾燥重量を推定した。さらに推定の投入重量から灰分量を用いて、投入された試料中の灰分（予測される灰量）を推定し、灰の回収率を算出した。結果を同表の最終行に示す。回収率は最も低い Run で 73%となった。灰の収支は Cs のマスバランスを算出する上で極めて重要な情報であるが、今回の試験では十分な灰の収支を得ることができなかった。

表 12 混焼試験における回収灰量と回収率

	Run-No.		Run-0	Run-1	Run-2	Run-3	Run-4	Run-5
	添加物	単位	なし	インド長石	ゾル試薬	粉末試薬	インド長石	ゾル試薬
	添加物/灰分	g/g		0.1	0.1	0.1	1	1
実測値	主灰量	g(dry)	545	465	395	427	316	351
	ダクト飛灰量	g(dry)	117	117	32	17	21	39
	BF 飛灰量	g(dry)	9	22	2	2	279	7
	合計灰量	g(dry)	671	604	429	446	616	397
	作製試料	g(dry)	2997	2107	2107	2107	3118	3118
	残留試料	g(dry)	1047	640	632	668	2070	2050
推定	推定投入量	g(dry)	1951	1467	1475	1439	1048	1068
	予測灰量	g(dry)	702	753	491	548	681	543
	灰回収率	%	96%	80%	87%	81%	91%	73%

各 Run での Cs の分配を図 37 に示した。灰自体の収支が十分でないため回収できた Cs 量を 100%として描いている。したがって、揮発を含めた議論はせず、主灰と飛灰間の分配と、易溶性と難溶性の割合についてのみここでは議論する。Run-0 が模擬除染廃棄物単独での燃焼の結果であるが、飛灰側へ 46%が移行し、飛灰中の半分以上が易溶性となった。インド長石を全灰分量の 10%で混合した Run-1 では Run-0 と類似の結果となったが、飛灰中の易溶性態の割合は若干減少した。ゾル試薬、粉末試薬を添加した Run-2 および Run-3 では飛灰への移行量は大幅に減少し、また飛灰中の易溶性態 Cs の量も減少した。主灰と飛灰を含めた難溶性態 Cs の割合は約 90%である。一方、インド長石の添加量を灰分比 100%で混合した Run-4 では、飛灰への移行量と易溶性態 Cs の量が著しく増大している。これは、前述した燃焼の制御が十分にできず、試料が炉投入時に舞い上がってしまい、火炎を伴った燃焼を起こす前に炉の下流側に流されてしまったためである。同様に、ゾル試薬を対灰分比 100%に増量した Run-5 でも 10%添加の Run-2 より難溶性態の量が増加していないことから、燃焼上の問題が生じていた可能性が考えられる。

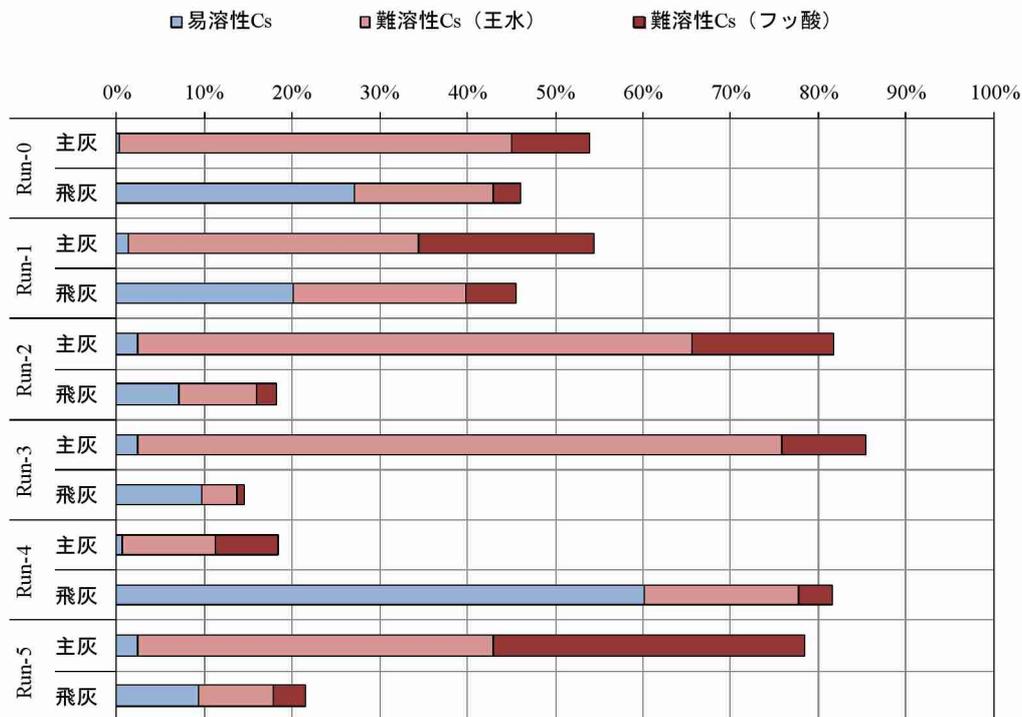


図 37 小型焼却炉での模擬除染廃棄物と長石／長石合成試薬の混焼における Cs の分配

今回の模擬除染廃棄物との混焼においては、炉の燃焼制御の問題から良好なマスバランスが得られなかった。ただし、Run-2、Run-3 で得られた結果は、可燃物の燃焼条件下であっても定量できた Cs のほぼ 9 割が難溶性態化していたことを示している。すなわち、可燃性廃棄物の熱処理過程において、長石あるいは長石合成試薬を添加することで、Cs の捕捉と難溶性態化を促進できる可能性は十分に確認できたと考えている。

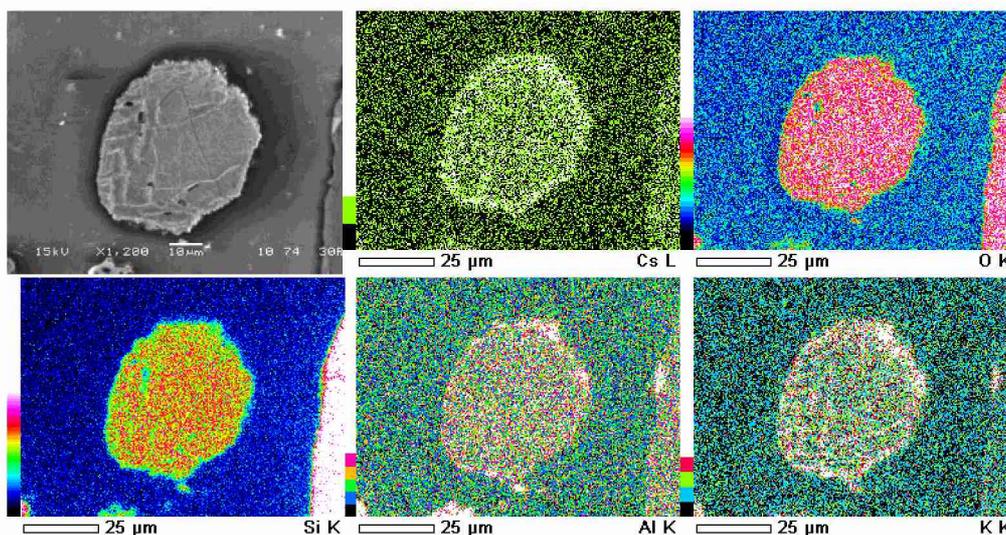


図 38 小型焼却炉での燃焼により得られた主灰試料 (Run-1、インド長石混合、対灰分比 0.1)

図 38 は、インド長石を模擬除染廃棄物中灰分の 10% の割合で添加した Run-1 で得られた主灰試料の電子顕微鏡観察像である。上段中央が Cs のマッピングイメージであるが、これまでアルカリ長石の場合に確認されたものと同じ表面付近への Cs の濃集が確認できる。作成に用いた除染廃棄物は灰分が約 50% 程度と高く、

土砂等も含まれていたため、観察した粒子が添加したインド長石であるのかは断定できないが、主灰で確認された Cs の濃集、微斜長石を用いて再現した Cs の濃集と同じ Cs 捕捉現象が、模擬除染廃棄物の燃焼過程でも起こり得ることを確認できたものと思われる。

(4) ハロゲン元素が Cs 捕捉に与える影響

1) Cs マスバランスの確認

図 39 にインド長石、粉末試薬、ゾル試薬それぞれに CsCl を添加して加熱した際の Cs の分配を示す。以下、各材料別に特徴を記す。

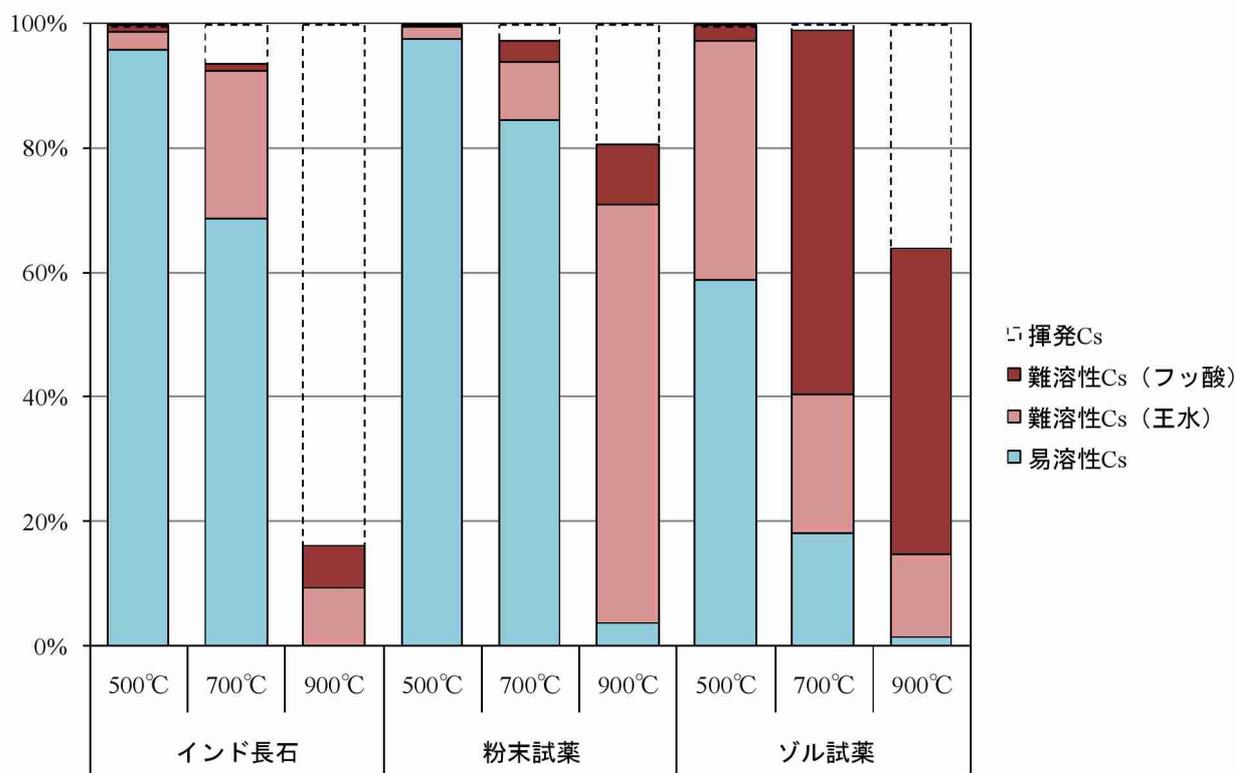


図 39 長石および長石合成材料に CsCl を添加して加熱した際の Cs の収支

インド長石では、温度が 500°C や 700°C では、70%以上が燃焼ポート内に易溶性のまま残存した。これは温度が低いために揮発も起こらず、また長石表面の熔融も起こらず、添加した CsCl がそのまま残存したためである。温度の上昇とともに難溶性態の Cs が増大するが、900°Cまで上昇すると逆に揮発する量が大幅に増えた。結果として Cs が、CsCl の形態である場合、インド長石では Cs の捕捉が難しいという結論を得た。

粉末試薬でも同様に 700°C以下では未反応のまま CsCl が残存するため、8割以上が易溶性として検出された。ただし、揮発量が増加したものの、900°Cになると残渣中に捕捉された難溶性態 Cs (王水とフッ酸で抽出された Cs の和) は 77%と大幅に増加した。

ゾル試薬では、他の材料と比較しても 500°Cの段階から易溶性として存在する量が少なく、難溶性態として捕捉された量が 4割を超えた。捕捉率は 700°Cで最大となり、王水分解とフッ酸分解で抽出された Cs 全体の 8割となった。一方、900°Cでは揮発する Cs の割合が増加したため、捕捉率は低下したが、捕捉された Cs の約 8割がフッ酸分解でなければ抽出できない形態となっていた。

塩化セシウム (CsCl) の融点は 645°C、沸点は 1295°Cとされ、焼却炉内の温度では、蒸気圧の上昇に伴い多くが揮発し、飛灰中へ移行すると考えられている。今回、長石合成材料 (特にゾル試薬) との共存により CsCl の揮発が抑制されたのは、700°C~900°Cの温度域で、熔融状態となった CsCl と試薬が反応し長石合成前の熔融相に取り込まれたためと推察される。

本検討から塩化 Cs であっても Cs の捕捉は可能であることが確認できた。但し、安価であることから選定したインド長石では、捕捉率が著しく低下した。具体的な原因は明らかではないが、捕捉効率を向上させるための前処理、処理温度、処理時間、接触形態等について検討する必要があると言える。

2) 加熱後試料の電子顕微鏡観察

図 40 にインド長石に CsCl を添加し、900°Cで加熱した結果得られた粒子の電子顕微鏡観察像を示す。一番上の反射電子像に見られる様に灰色の部分を取り囲むように白い部分が確認できる。これは主灰や微斜長石に Cs₂CO₃ を添加して加熱した際に確認されたものと同様である。左上の Cs のマッピングイメージから、Cs が反射電子像に認められた白色部分に濃集していることを確認できる。また、Si、Al、O のマッピングイメージから白色部分に囲まれた暗い灰色部分は、アルミノ珪酸塩であると考えられる。従って、CsCl を用いても、Cs はアルミノ珪酸塩の周辺部に濃集すると言え、これはインド長石の表面が溶解したことで形成された非晶質相へ Cs が捕捉されたものと想像される。

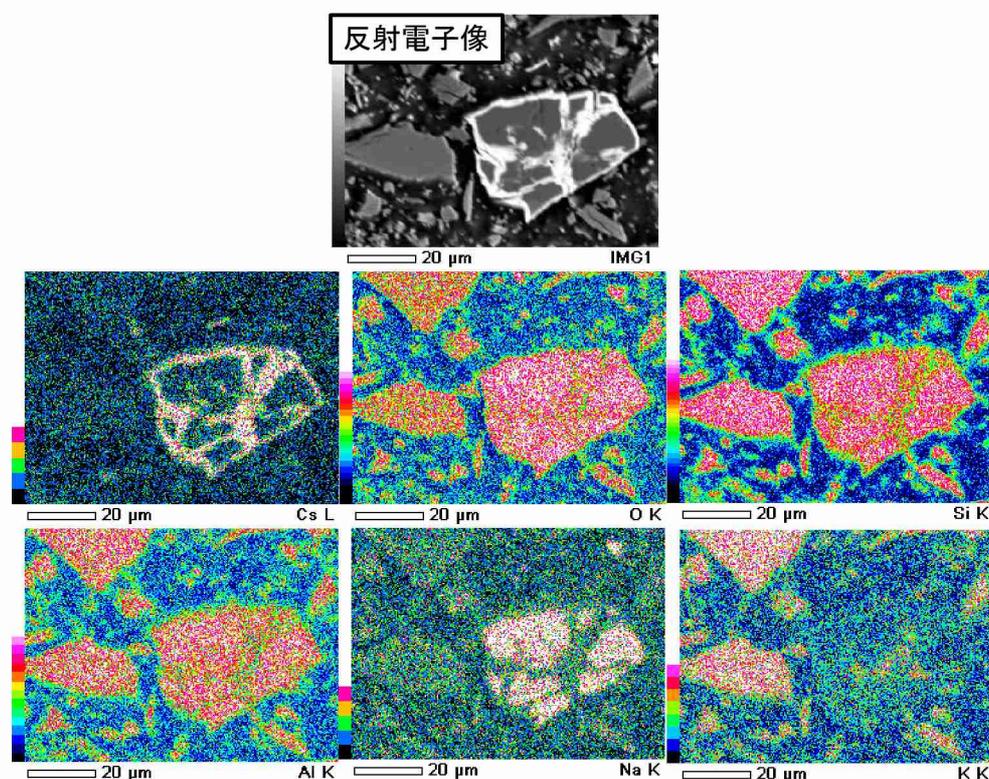


図 40 インド長石と CsCl の共加熱 (900°C) によって得られた加熱後試料中の粒子観察像

図 41 はゾル試薬と CsCl を 700°Cで加熱した場合の加熱後の粒子の反射電子像である。インド長石と比べて明暗ははっきりしない。図中に示した 5 点において EDS による点分析を行った結果を表 13 に示すが、点 001 を除くいずれの点でも Cs の質量割合は 20%程度と高くなっている。ゾル試薬において粒子内部に Cs が捕捉される現象は、前記の(2)での検討結果と同様である。すなわち、Cs が CsCl であっても Cs₂CO₃ で確認された Cs 捕捉現象とほぼ同様の捕捉が起こることを本観察から確認できた。

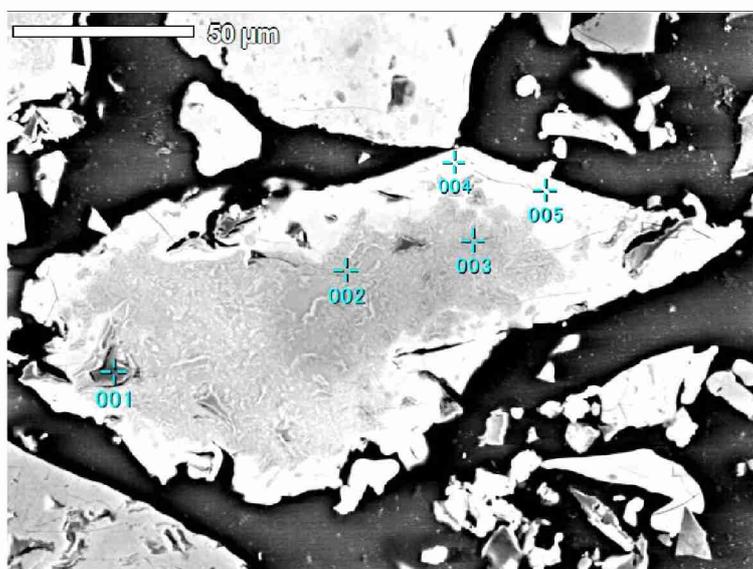


図 41 ゼル試薬と CsCl の混合・加熱実験後の試料粒子の反射電子像 (700°C)

表 13 図 41 中の各点の EDS による点分析結果 (値は質量割合 : %)

元素	点 001	点 002	点 003	点 004	点 005
O	40.48	37.89	37.32	36.02	36.51
Na	0.3	0.18	0.17	0.18	0.12
Al	30.38	5.21	5.36	4.16	4.13
Si	17.93	34.05	33.28	30.09	30.31
Cl	0.32	0.43	0.63	3.2	3.02
K	4.17	3.87	4.22	6.94	6.75
Cs	6.42	18.37	19.02	19.42	19.16

(5) インド長石の Cs 捕捉効率の向上のための検討

1) インド長石の粉体特性の変化の確認

a) ボールミルでの粉砕時間が粒子径に与える影響

粒度分布の分析は、未粉砕試料、36 時間粉砕試料、1000 時間粉砕試料を対象とし、各試料について 2 回ずつ測定を行った。表 14 に各粉砕後試料の平均径 (D_{50}) を示す。また、図 42 には粒径加積曲線を示す。

未粉砕のインド長石の平均径は $31.0\mu\text{m}$ (粒径範囲 : 最小 $1.5\mu\text{m}$ 、最大 $249\mu\text{m}$) であったが、36 時間粉砕後のインド長石の粒径は $3.9\mu\text{m}$ (粒径範囲 : 最小 $0.5\mu\text{m}$ 、最大 $52\mu\text{m}$) に減少した。既往の研究から 36 時間の粉砕では粒径は $6\mu\text{m}$ 程度になると予想されたが、更に小さくなっていた。十分に微粉化可能であることが確認できた。比較的粗大な粒子 (数十~ $100\mu\text{m}$) が粉砕されて $10\mu\text{m}$ 以下の粒径が増大しているようである。

表 14 ボールミルによる粉砕時間と平均粒径の変化

粉砕時間(hr)	0	36	1000
平均粒径 D_{50} (μm)	31.0	3.9	21.8

一方、1000 時間粉砕したインド長石の平均径は $21.8\mu\text{m}$ と、未粉砕のものと同程度まで再度増加する結果となった。図 42(c)に示すとおり頻度分布は 2 山となっており、下側の粒径範囲が $0.44\sim 88\mu\text{m}$ 、上側が $384\sim 704\mu\text{m}$ であり、上側の山に存在する粒径は破砕前に存在した粒径よりも更に大きくなっている。測定の際に数回超音波洗浄をかけているが、十分に凝集を解くことが出来なかったことが原因であると考えられる。長

時間の粉碎によって Si-O-Si、Si-O-Al 間の結合が切断されたことで団粒化に似た何らかの結合が発生し、超音波洗浄によって結合を解くことが出来ない状態になったと考えられる。

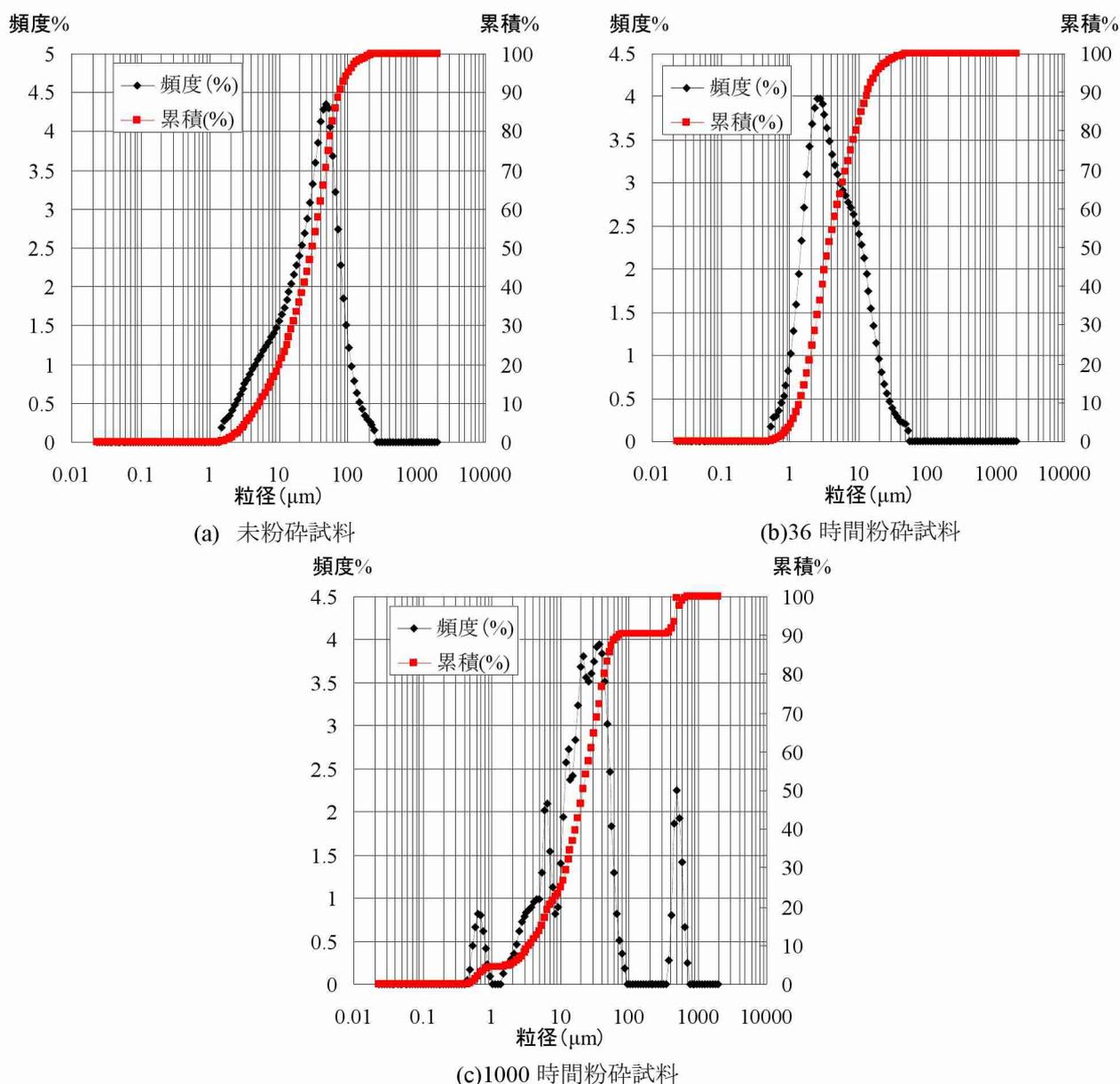


図 42 ボールミルによる破碎時間別のインド長石の粒径の変化

b) ボールミルでの粉碎時間が比表面積に与える影響

比表面積/細孔分布測定装置において BET 解析によって求めた各試料の比表面積を表 15 に示す。粉碎時間の長期化で比表面積が増大することが確認できる。初期（未粉碎試料）では比表面積 $1.8\text{m}^2/\text{g}$ であったのに対し、1000 時間粉碎後のインド長石は未粉碎のものに比べて約 12 倍増加し $21.1\text{m}^2/\text{g}$ となった。平均粒径は前記したとおり、粉碎時間 1000 時間で大きくなっているが、比表面積も大きくなっていることから、微小な粒子が集塊して粗大な粒子として計測されたものと考えられる。

表 15 ボールミルによる粉碎時間と比表面積の変化

粉碎時間(hr)	0	36	1000
比表面積 (m^2/g)	1.8	5.1	21.1

c) 粉碎による非晶質化の確認

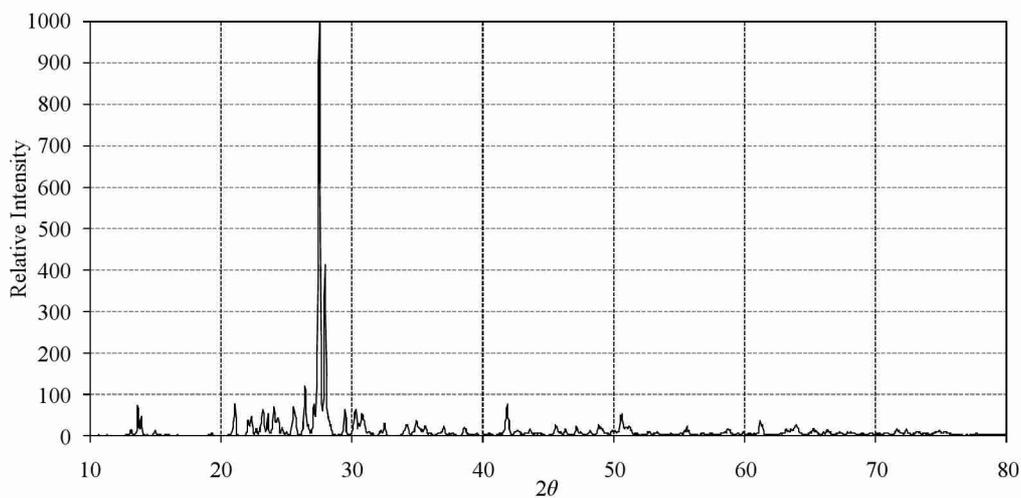


図 43 (a) XRD による回折パターン(未粉碎インド長石)

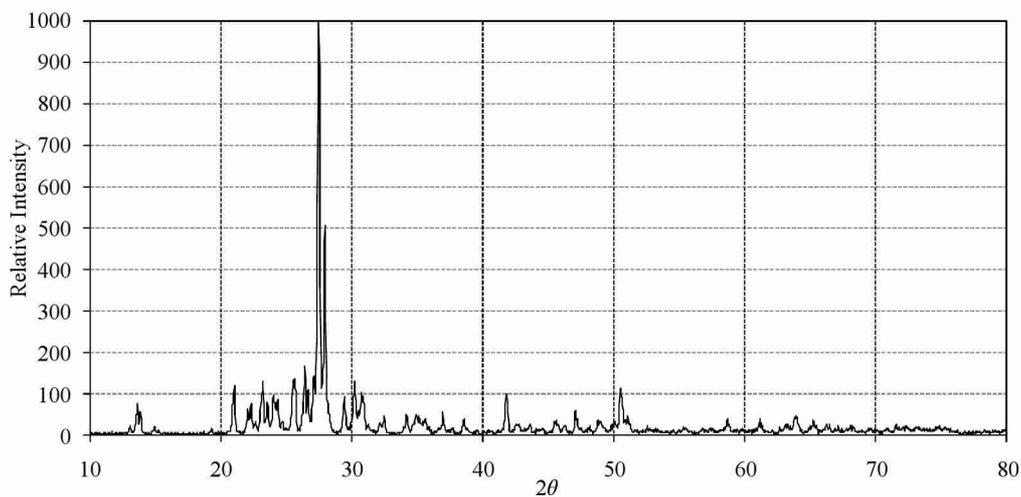


図 43 (b) XRD による回折パターン(36 時間粉碎後インド長石)

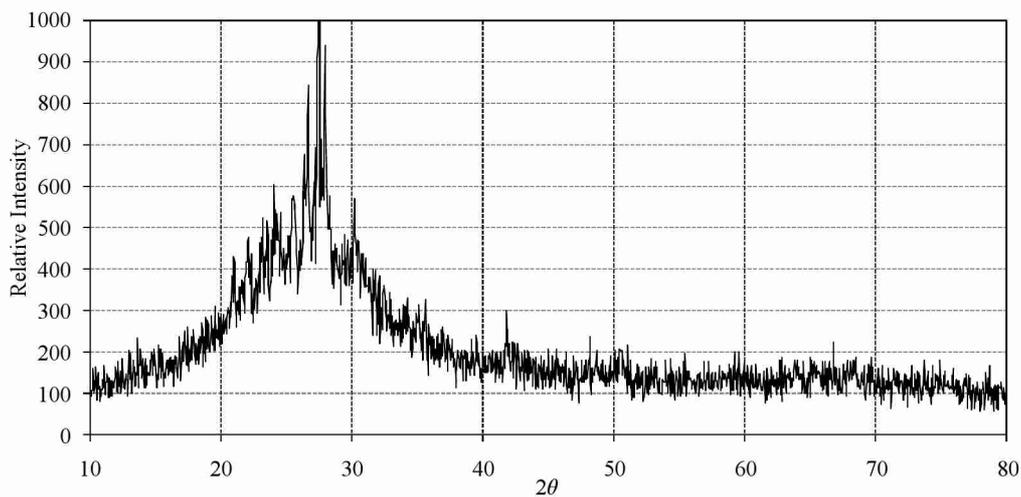


図 43 (c) XRD による回折パターン(1000 時間粉碎後インド長石)

XRD による各試料の回折パターンを図 43 (a)～(c)に示した。横軸は回折角度 (2θ : $10^\circ\sim 80^\circ$) であり、縦軸は相対強度として示した。各図を比較すると、図 43 (b)に示す 36 時間粉碎後のインド長石の回折線には若干のバックグラウンド強度の増加が認められるが、未粉碎の結果 (図 43 (a)) と比べて大きな差はない。一方、1000 時間粉碎後のインド長石 (図 43 (c)) は $2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$ の範囲でバックグラウンド強度が増加し、未粉碎の回折線に確認されたようなシャープなピークを確認することができなくなった。これは非晶質の粉体に特有の傾向であることから、1000 時間粉碎によってインド長石は非晶質化したものと考えられる。

2) 前処理を施したインド長石と塩化 Cs の加熱試験

図 44 に未粉碎のインド長石と 36 時間、1000 時間の粉碎を行った試料に CsCl を添加し加熱した際の Cs のマスバランスを示した。いずれも加熱条件は 900°C 、2 時間である。加熱後の回収率は、粉碎処理なしで 91%、粉碎 36 時間で 102%、粉碎 1000 時間で 100%であった。回収率にばらつきが出るのは揮発分の回収において複数の洗浄液で回収することや洗浄が不十分であること等、操作が煩雑になるためであると考えている。粉碎処理なしインド長石では、添加した Cs の 37%が難溶性態として検出された。36 時間粉碎した試料でも粉碎なしの試料と変わらず、37%が難溶性であった。一方、1000 時間粉碎して非晶質化したインド長石では 58%の Cs が難溶性態となり、その約半分がフッ酸でなければ抽出されないほどに難溶性態化していた。また、本条件では、易溶性は検出されなかった。

この結果から、36 時間程度の粉碎で粒径が小さくなくても Cs の捕捉・難溶性態化の機能は向上しないが、より長時間粉碎し、非晶質化させることで、明らかに Cs の捕捉・難溶性態化率を向上させることが出来るといえる。

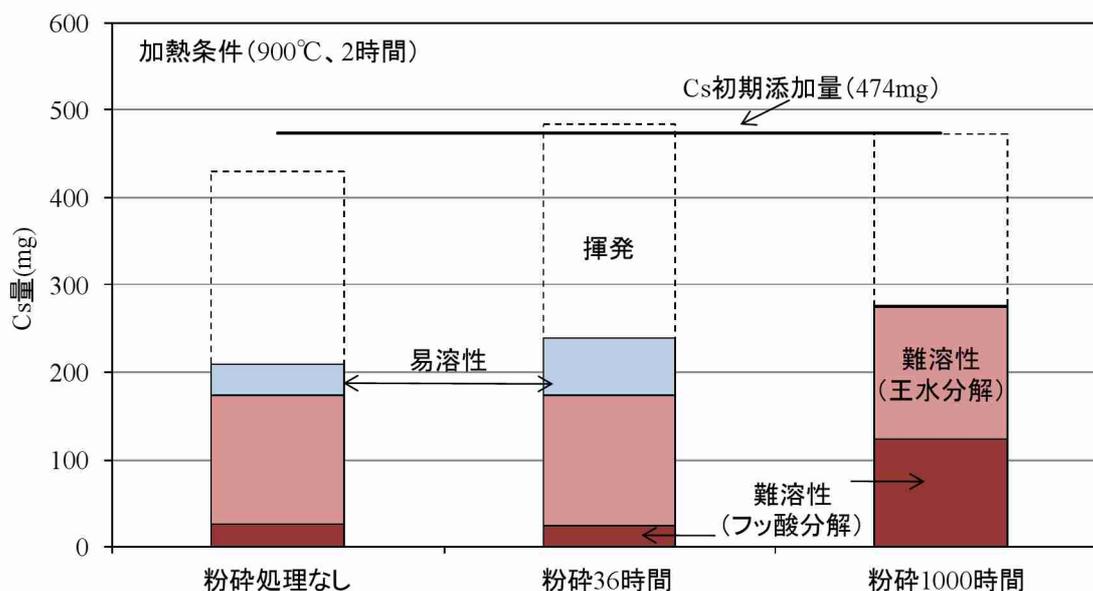


図 44 インド長石の粉碎前処理が Cs の捕捉・難溶性態化に及ぼす影響

上記の結果では、非晶質化した試料を用いても依然として揮発する Cs が約 4 割を占める。前記(4)のハロゲン元素が Cs 捕捉に与える影響の検討においても、 900°C になると揮発する Cs が増大する傾向は確認された。本来、 900°C という設定は焼却炉を想定して採用したものである。ここでの検討は、飛灰等に含まれる CsCl を再度加熱して捕捉することを目的としており、必ずしも焼却炉内の温度と同等である必要はない。そこで、

Cs の捕捉効率の向上した 1000 時間粉碎の非晶質化インド長石を用いて、加熱温度を変化させた実験を行い、加熱温度が Cs 難溶性態化に与える影響について検討した。

加熱後の Cs のマスバランスを図 45 に示す。900°Cでの加熱では投入量の 4 割強が揮発しているが、700°Cの温度条件では揮発は確認されず、回収した Cs の 95%が難溶性態、5%が易溶性となった。更に温度を下げ 500°Cで加熱した場合には、マスバランスが十分でなく Cs が過剰に検出されているが、揮発する Cs は検出されず、回収した Cs の 7 割弱が易溶性となった。また難溶性態 Cs の割合は 900°Cのときよりも低下した。

前記したとおり、CsCl の融点は 645°Cである。一方、アルカリ長石の中でもカリウムを含む正長石は他の曹長石や灰長石に比べて融点が低いとされる。すなわち、900°Cでは両者が溶融し、Cs は長石の溶融部と接触可能となるが、同時に揮発する傾向が勝り、接触する系から離脱する。一方、500°Cでは、CsCl そのものが溶融せずに残存する。そのため、捕捉・難溶性態化には 700°C程度の温度が最適となると考えられる。両者の反応と温度の関係の詳細については、今後、より詳細に検討する必要があるが、実験的には、700°C程度を最適温度として設定可能であることが分かった。

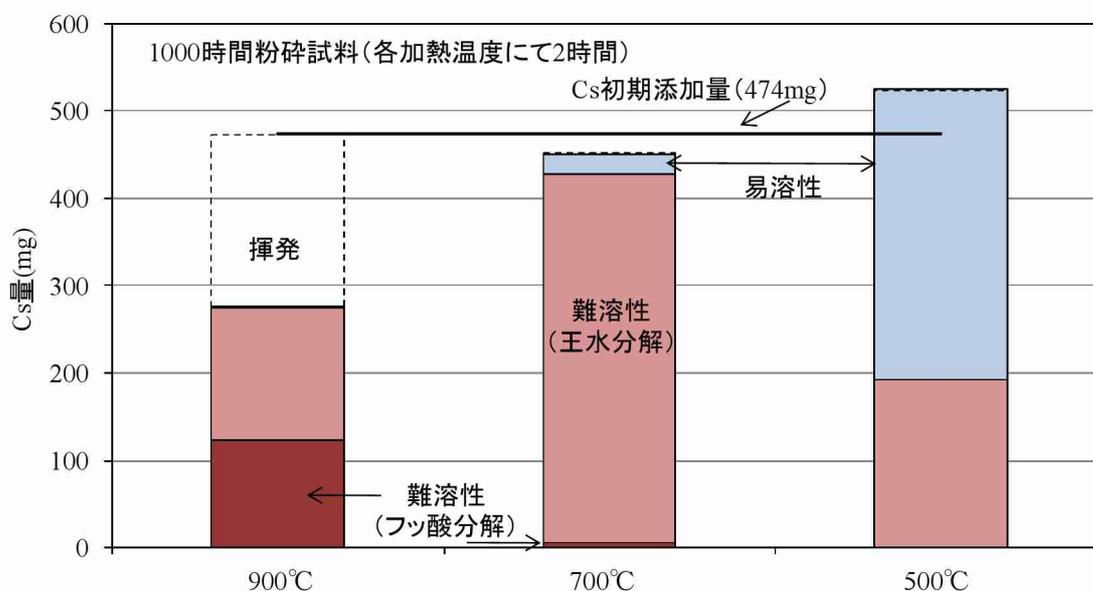


図 45 非晶質化したインド長石による Cs 捕捉に加熱温度が与える影響

3) 加熱後試料の観察

図 46 に粉碎 36 時間、加熱条件 (900°C、2 時間)、図 47 に粉碎 1000 時間、加熱条件 (700°C、2 時間) で得られた加熱後試料の電子顕微鏡像 (反射電子像と元素マッピング) を示した。

図 46 から、粉碎時間 36 時間の試料では、これまで確認されたアルカリ長石による Cs の濃集機構と同様の傾向が確認できる。すなわち、反射電子像では粒子の周囲に明るい白色部分が確認され、Cs のマッピングイメージからその白色部分に Cs が濃集している。また、Cs が濃集している周縁部を有する粒子は Si, Al, O に富んでいる。但し、図 46 の粒子は中心部に Na が多く認められ、K はむしろ Cs と同じ周辺部に多く存在している。インド長石中には KAlSi_3O_8 と $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ の両者が存在する。Na を主体とする部分は溶解せずに元の位置に残存し、K を含む正長石もしくは微斜長石部分が溶解して表面に移動し、そこに Cs が取り込まれた可能性が考えられる。但し、本電子顕微鏡像から、CsCl であっても Cs_2CO_3 と同様の濃集が起こっていることは確認できる。

一方、図 47 では、傾向は明らかに異なり、粒子の周辺部に Cs が濃集するという機構は確認されず、Cs は

元素マッピングイメージから粒子の内部に一様に存在している。これは、前記検討(2) [Cs を特異的に濃集するアルカリ長石の由来の検討] ならびに検討(4) [ハロゲン元素が Cs 捕捉に与える影響] においてゾル試薬や粉末試薬を使用した時と同じ捕捉・濃集である。インド長石が長期粉砕により非晶質化したことで、本来は熔融して表面部のみ形成されるガラス状非晶質相が粒子全域に形成されたため、より Cs が内部にまで侵入可能となったとも考えられる。Cs が存在する部位には Al、Si、O が豊富に存在する他、Na と K も共存している。

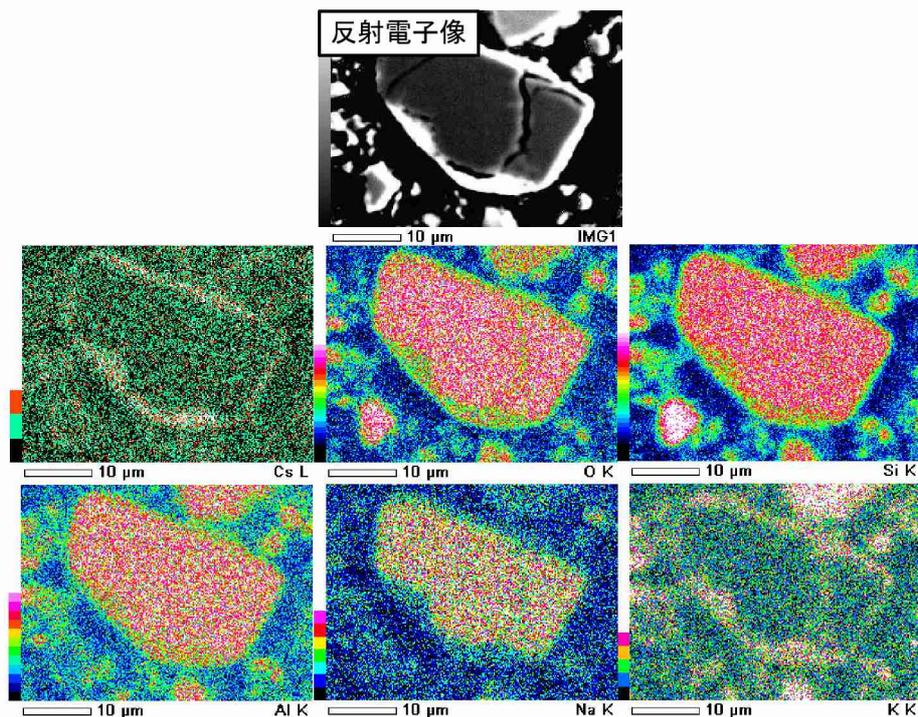


図 46 加熱後試料の電子顕微鏡像（反射電子像と元素マッピング）[インド長石粉砕 36 時間、900°C]

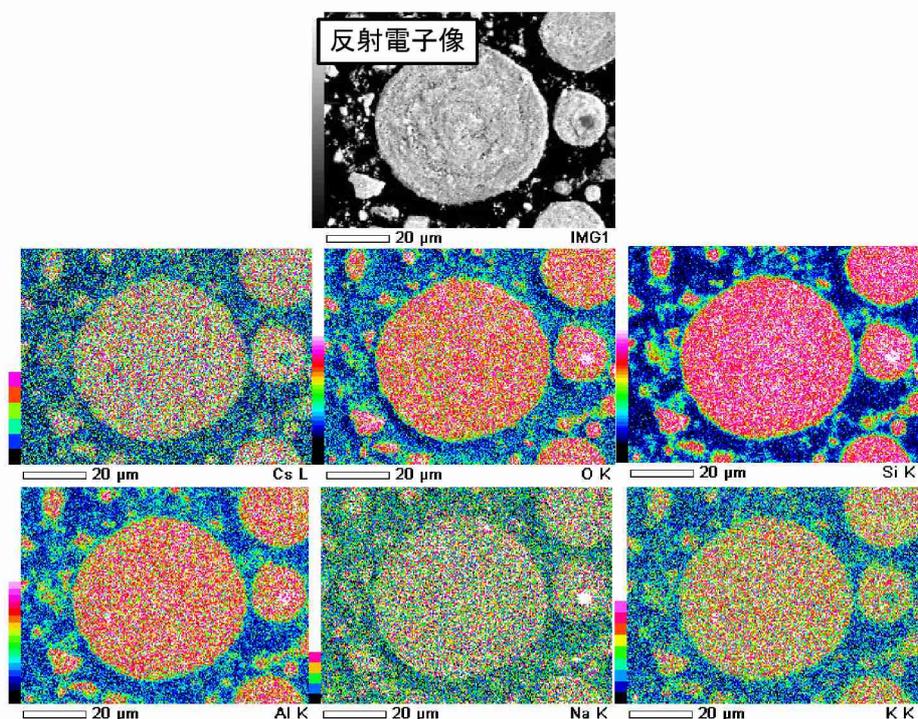


図 47 加熱後試料の電子顕微鏡像（反射電子像と元素マッピング）[インド長石粉砕 1000 時間、700°C]

(6) 飛灰中 Cs の難溶性態化の検討

1) CsCl を含む飛灰とインド長石の加熱試験結果

図 48 に CsCl によって Cs を高濃度化した飛灰と 1000 時間粉碎により非晶質化したインド長石を 700°C で加熱した際の Cs の分配を示す。

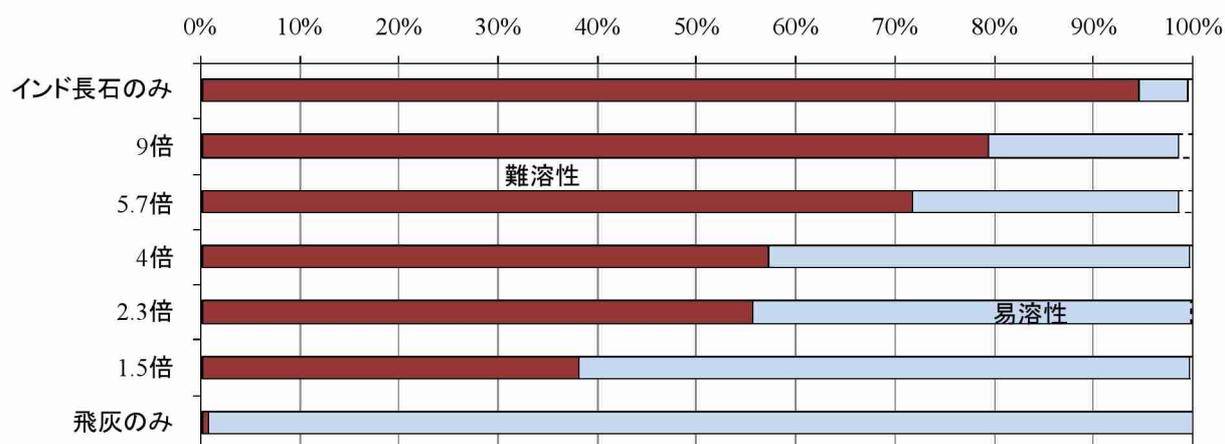


図 48 CsCl を含む飛灰とインド長石の共加熱での Cs の分配

加熱温度が 700°C であるため、揮発した Cs は殆ど無い。最下段の飛灰のみのケースでは、CsCl がそのまま残存しているためほぼ 100% が易溶性 Cs として検出される。飛灰に対するインド長石の添加割合が増大すると次第に難溶性態の Cs 割合が増大する。但し、難溶性態 Cs の割合は長石の添加が飛灰と等量程度 (1.5 倍) であれば 4 割弱と高くない。インド長石の添加割合を 9 倍程度まで増大することによって、添加した Cs の約 8 割が難溶性態となる。前記した検討(4)において非晶質化したインド長石は単純に CsCl のみであれば (図中の最上段)、加熱条件下で 9 割以上を難溶性態として捕捉可能であるが、飛灰が存在することにより捕捉効率は低下する。飛灰の量に対して 9 倍の長石を添加して約 8 割の捕捉効率という性能は、現在の減量化を目指している国の対策方針に合致していない。今後、飛灰の混合により何故、Cs の捕捉・難溶性態化率が低下するのか、どのような元素が影響を及ぼしているのかを明確にし、捕捉・難溶性態化率の向上を目指す必要がある。

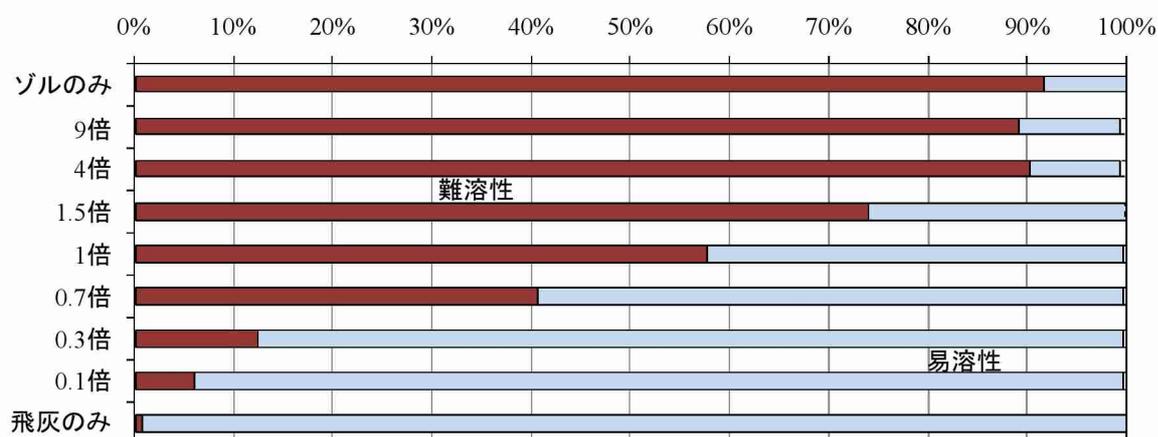


図 49 CsCl を含む飛灰とゾル試薬の共加熱での Cs の分配

2) CsCl を含む飛灰とゾル試薬の加熱試験結果

CsCl によって Cs を高濃度化した飛灰とゾル試薬を 700°C で加熱した際の Cs の分配を示す (図 49)。同図に示すとおり、飛灰とゾル試薬がほぼ等量 (1 倍) の混合で、難溶性態化率は 6 割弱であった。さらにゾル試薬添加率を上げ、4 倍にすると難溶性態化率は 9 割まで上昇した。すなわち、非晶質化インド長石よりも少ない量で Cs の捕捉・難溶性態化が可能であるといえる。しかし、それ以上にゾル試薬の添加割合を増やしても捕捉・難溶性態化率の 90% 付近に留まり、それ以上の向上は認められなかった。ゾル試薬の場合でも、より低い添加率で、高い捕捉率を得られるような改善が必要である。

アルカリ長石や合成材料であるゾル試薬による Cs の捕捉・難溶性態化は前記したとおり、CsCl の場合には以下のとおりであると推察している。

- ① 700°C 付近で CsCl が融点に到達して溶解し、同時にアルカリ長石も表面の溶融 (ゾルの場合は溶融物の形成) が起こり、そこに自由になった Cs が侵入する。
- ② アルカリ長石から生ずる K と Cs がアルミノシリケートの電荷不足を充足するために、溶融物の中でアルミノシリケート骨格の中で場所を奪い合い、混在状態となる。
- ③ 冷却過程に入ると、Cs は十分な結晶を形成することができず、非晶質のままアルカリ長石表面 (もしくはゾル試薬から形成される粒子内部の非晶質) に拘束される。

これまでの検討(4)(5)では、アルカリ長石単独 (もしくはゾル試薬) に CsCl を添加していたため、K 以外のアルカリ元素は Na であった。Na はアルカリ長石内の曹長石部分に由来するが、曹長石は正長石や微斜長石に比べて融点が高いために、非晶質部での電荷平衡の競合には関与していないと思われる (これまでの SEM 画像 [図 25、図 34 等] より)。

一方、飛灰中には多量の Ca が CaO もしくは CaCl₂ の状態で存在する。CaO の融点は 2500°C 程度と高いが、CaCl₂ の融点は 780°C 程度である。また飛灰中に存在する Na や K も塩化物である場合はその融点は 700°C 台である。すなわち今回、飛灰を共存させることで、Cs の捕捉率が低下したのは、飛灰に含まれるアルカリ元素 (Ca, Na, K) の塩化物が影響している可能性が多分に考えられる。

図 50 は、今回の実験条件の一つ (非晶質化したインド長石を飛灰に対して 9 倍量添加して 700°C で加熱) において得られた加熱後の粒子の SEM 観察像である。図より中央に石英と思われる Si と O の濃集がある。それを囲む部分は、これまで確認されたように、Si, Al, O が豊富であり、そこに上段中央に見られる通り Cs が濃集している。これは非晶質化したインド長石と Cs の加熱試験、ゾル試薬と Cs の加熱試験で確認された捕捉状況と同様である。そして Cs の存在する部位に、Ca, Na, K も同様に存在している。明瞭ではないが、Cs はやや内側に、Ca は領域の外側に多く集まっているように見える。

点 01 と点 02 における EDS による分析結果を表 16 に示す。

表 16 飛灰と非晶質化インド長石の混合加熱試験 (長石 : 飛灰=9:1、加熱温度 700°C) で得られた加熱後粒子の EDS による点分析結果 (値は質量%)

元素	O	Na	Al	Si	Cl	K	Ca	Cs
点 01	36.6	0.5	8.6	26.1	0.04	5.2	4.0	19.1
点 02	42.0	0.9	6.1	25.5	1.3	1.9	14.6	7.7

点 01 は Cs が豊富な位置であり、点 02 は点 01 に比べて Cs 濃度が低い。アルカリ元素の存在量を見ると、Na と Ca の存在量が点 01 と点 02 で逆転している。もし、溶解したアルカリ長石のアルミノシリケート骨格

における電荷平衡を満たすことが Cs の捕捉に関係しているとするならば、本観察から、Na と Ca、特に量的に多い Ca がそれを妨害している可能性が考えられる。

従って今後、飛灰共存下での Cs の捕捉率を向上させるためには、飛灰中に含まれるアルカリ元素の影響を明確にし、その寄与を如何に低減できるかが重要な課題となると思われる。

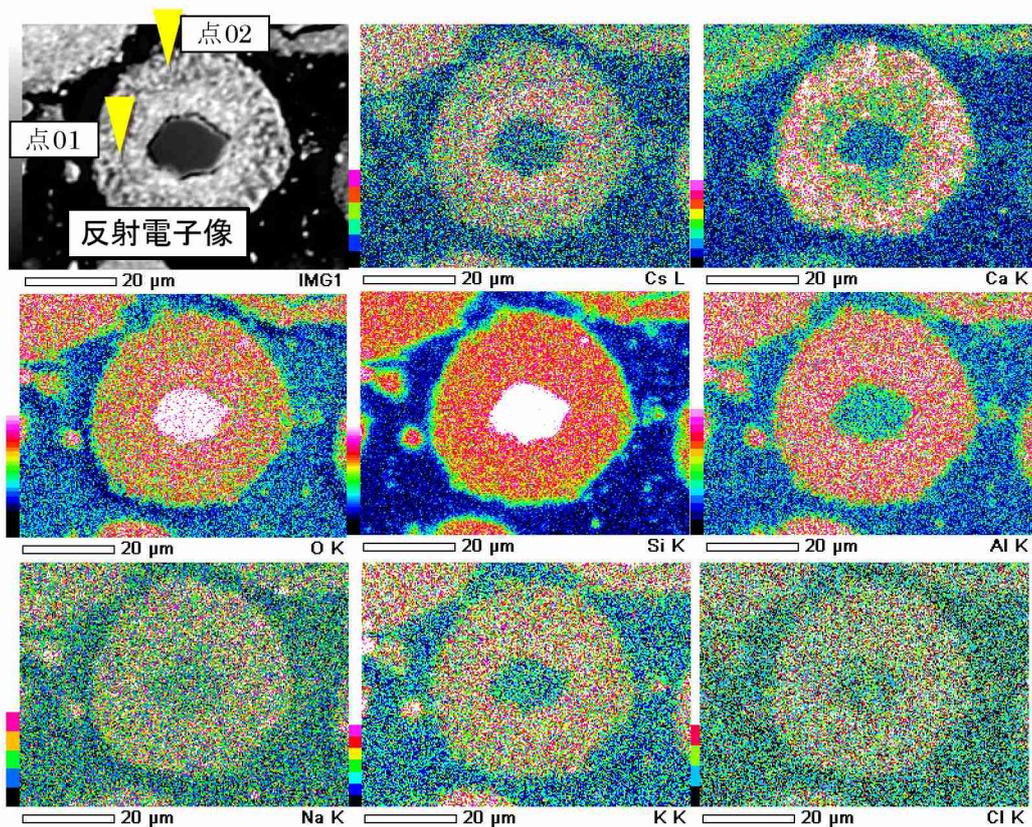


図 50 飛灰と非晶質化インド長石の混合加熱試験（長石：飛灰=9:1、加熱温度 700°C）で得られた加熱後粒子の SEM による観察像と元素マッピングイメージ

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究では、放射性 Cs に汚染された焼却残渣のうち、主灰に含有される Cs の溶出性が低いことに着目し、特に、主灰中で Cs を捕捉している結晶鉱物を明らかにすること、そしてその鉱物を用いて、現在も処理が続いている可燃性除染廃棄物や指定廃棄物の焼却飛灰に応用し、Cs を移動性の低い難溶性態として捕捉する技術について検討した。主な科学的意義は以下のとおりである。

- ・ 焼却主灰中にて Cs を濃集している粒子を数千粒の中から抽出し、各種の微視的分析手法を用いて解析し、それらがアルカリ長石（主に微斜長石 KAlSi_3O_8 で曹長石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ も共存）である事を同定した。
- ・ 確認のためにアルカリ長石に Cs を添加し、加熱した結果、主灰と同じ Cs の捕捉と難溶性態化が起こることを再現し、Cs の捕捉・難溶性態化を意図的に起こせることを証明した。
- ・ アルカリ長石合成材料（ SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2CO_3 ）と Cs の共加熱試験によって、主灰で確認されたアルカリ長石の由来を検討し、主灰で Cs を捕捉していた長石は元から被焼却物中に存在していたことを確認したほか、アルカリ長石合成材料でも加熱条件下で Cs の捕捉は高い効率で起こること、そしてその捕捉はフッ酸でなければ抽出できないほど強固であることを見出した。
- ・ アルカリ長石、アルカリ長石合成材料を可燃性廃棄物の熱処理の場に共存させれば、Cs は揮発抑制され、難溶性態が増えることを明らかにした。
- ・ 本現象は Cs が塩化物であっても通用し、長石合成材料では 700°C が捕捉・難溶性態化に適した温度であることを明確にした。また、廉価な窯業用のインド長石であっても、長期粉砕により非晶質化させれば、CsCl でも Cs の捕捉率は向上可能なことを示した。
- ・ CsCl を含む飛灰については、非晶質化インド長石で飛灰の 9 倍量、長石合成材料（ゾル）では飛灰の 4 倍量添加で、Cs の 9 割を捕捉・難溶性態化可能であることを示した。

いずれも既往の研究には無い知見であり、これからも進む除染廃棄物や指定廃棄物の加熱減容化処理に応用できる可能性がある。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

現在、除染廃棄物や指定廃棄物の仮置場から中間貯蔵施設への移送、さらに今後の最終処分を見据えた各種処理事業が進められている。これらは今後 30 年間続く重要な国家事業である。最終的な処分先の確保が難しいことから、2000 万 m^3 を超える除去土壌や指定廃棄物の減容化は必須と国は考えている（環境省：中間貯蔵除去土壌等の減容・再生利用技術開発戦略、平成 28 年 4 月）。減容化に伴って Cs が高濃度に濃縮する処理物が発生するが、現在示されている方針は鋼製容器に格納した上での厳重な容器構造を有する構造物への保管・処分である。Cs の問題は放射能であり、十分な減衰を起こさせるための距離や遮蔽物を設け、「保管場所に確実に保持させる続けること」が求められる。この時、易溶性のまま Cs を限られた寿命の容器に保管することを選択するのか、吸着剤等で保持させてから保管するのか、戦略は様々に存在する。本研究は、長期保管においては Cs の移動性を低下させることが安全を保証するために最重要と考え、Cs の難溶性態化について検討した。まだ実用化等の段階には至っていないが、アルカリ長石による Cs 捕捉機構は極めて強固であり、極めて特殊な環境条件（極低 pH 等）でなければ溶出は起こらない。そのため、今後、長期保管戦略で Cs の移動性を低下させることが重視されるようになった場合に、それを実現する有用な技術オプションとな

ることが見込まれる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) Sakura Sakamoto, Yasumasa Tojo, Toshihiko Matsuto, Takayuki Matsuo: 2nd 3R International Scientific Conference, Daejeon (Korea), 5/21-5/22, 2015. Study on the accumulation mechanism of cesium in the amorphous phase around mineral particle in incineration bottom ash
- 2) 坂本さくら、東條安匡、松尾孝之、松藤敏彦：第 26 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp.533-534、福岡、9/2-4、2015. 焼却底灰における結晶粒子周辺の非晶質相へのセシウム濃集機構の解明
- 3) Yasumasa Tojo, Mikako Ishii, Saori Iwamoto, Toshihiko Matsuto, Takayuki Matsuo, Takayuki Shimaoka: 3rd International Conference on Final Sinks, Conference Book, pp.69-70, Taipei(Taiwan), 8/23-8/26, 2015. Capturing Mechanism Of Cesium In Incineration Bottom Ash And Its Long-term Stability
- 4) 坂本さくら、東條安匡、松藤敏彦、松尾孝之：第 23 回衛生工学シンポジウム、北海道大学(札幌)、11/12、2015. 焼却底灰中のセシウムが結晶粒子周辺の非晶質相に濃集する機構の解明
- 5) 田村和樹、東條安匡、松尾孝之、松藤敏彦：第 27 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp.461-462、和歌山大学(和歌山)、9/27-29、2016. セシウムを表面に特異的に濃集する焼却主灰粒子の鉱物種の同定
- 6) Yasumasa Tojo, Saori Iwamoto, Mikako Ishii, Toshihiko Matsuto and Takayuki Matsuo: Sixth International Conference on Geotechnique, Construction Materials and Environment, Bangkok (Thailand), 11/14-11/16, 2016. Influence of weathering of bottom ash on the leaching behavior of cesium
- 7) 東條安匡：平成 28 年度循環型社会形成推進研究発表会、中央大学(東京)、12/13、2016. 焼却主灰中の難溶性態セシウムが結晶表面の非晶質相に濃集する機構の解明とその応用
- 8) Michiyo Kobori, Yasumasa Tojo, Takayuki Matsuo, Toshihiko Matsuto: 21th Korea-Japan Joint International Session, The 2017 Spring Conference of the Korea Society of Waste Management, Jeonju University (Korea), 5/11, 2017. Study on the accumulation mechanism of cesium into incineration ash of sewage sludge and its application to the decontamination waste
- 9) 坂本さくら、東條安匡、松尾孝之、松藤敏彦：第 28 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp.331-332、東京工業大学(東京)、9/6-9/8、2017. 熱処理を介したアルミノケイ酸塩による廃棄物中セシウムの難溶性態化
- 10) 小堀満代、東條安匡、松尾孝之、松藤敏彦、黄 仁姫：第 25 回衛生工学シンポジウム、北海道大学(札幌)、11/10、2017. 下水汚泥焼却灰へのセシウム濃集機構の解明と除染廃棄物への応用

(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

特に記載すべき事項はない。

(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) 城 温三、藤井雄二郎：合成長石の浮遊性に関する研究、山口大学工学部研究報告、24 巻 3 号、pp.33-24、1974.
- 2) 河野元治（鹿児島大学農学部生物資源化学科）：粘土鉱物の合成、http://www.sci.kagoshima-u.ac.jp/~kawan/clay_2/text.html#Anchor43、アクセス：平成 28 年 10 月
- 3) 小林秀彦、寺崎敏広、森 利之、石原千尋、斉藤正七、山村 博、三田村 孝：ゾル-ゲル法によるポルーサイト粉末の合成と熱膨張挙動、日本セラミックス協会学術論文誌、99 [8]、pp.686-691、1991.
- 4) 藤原大、倉持秀敏、野村和孝、前背戸智晴、大迫政浩：除染廃棄物等焼却施設における放射性 Cs の焼却残渣への移行・溶出挙動調査、第 27 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp.365-366、2016.
- 5) 北谷岳士、奥野正幸：機械的粉碎による長石の構造変化について、日本鉱物学会 2005 年年会講演要旨集、K3-15、2015.
- 6) 野尻博美、北谷岳史、奥野正幸：ボールミル粉碎によるカリ長石の構造変化、日本鉱物学会 2008 年年会講演要旨集、R5-P07、2018.

III. 英文 Abstract

Study on the Accumulation Mechanism of Cesium in the Amorphous Phase around Mineral Particle in Incineration Bottom Ash and its Application

Principal Investigator: Yasumasa TOJO
Institution: Graduate school of Engineering, Hokkaido University
Kita13, Nishi8, Kitaku, Sapporo-City, Hokkaido 060-8628 JAPAN
Tel: +81-11-706-6828 / Fax: +81-11-706-6828
E-mail: tojo@eng.hokudai.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Incineration bottom ash, Cesium, Mineral, Waste contaminated with radioactive cesium

Waste contaminated with radioactive cesium (Cs) will be strictly managed (stored) for a long time hereafter. The important thing in this long-term management is that Cs never escapes from its storage sites. For this purpose, Cs should have less-soluble or insoluble properties, especially if it comes in contact with rainwater, etc. From previous studies, it was found that Cs in incineration bottom ash is nearly insoluble. The reason is that it is captured in a glassy amorphous phase, forming on the surface of one or more specific minerals in the ash particles. If we can identify these minerals concretely, there is a possibility that they could be utilized for thermal treatment of decontamination waste.

In this study, three objectives are set. The first is to use various microscopic techniques to identify the mineral or minerals capturing Cs. The second is to elucidate the origin of such minerals, namely, to clarify whether they originate from waste or are synthesized during incineration. The third is to achieve insolubilization of Cs contained in decontamination waste by co-combustion with these minerals.

The main results obtained are as follows.

By analyzing many bottom ash particles on which Cs specifically concentrates, these particles were identified as comprised of alkali feldspar (microcline (KAlSi_3O_8) and albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)). When Cs was added to the alkali feldspars and then the mixture was heated, capture of Cs similar to that confirmed in the ash was reproduced and almost 100% of added Cs became insoluble. Cs was also captured in the particles that were created when heating Cs with the compounds containing Si, Al, and K which constitute the alkali feldspar. In this case, Cs was trapped inside the particles, not at the surface. Due to the difference in the existence location of Cs, it became clear that feldspar which captured Cs in the bottom ash was originally present in the waste incinerated.

From the co-combustion test of these feldspars with the simulated combustible waste containing Cs, it was revealed that volatilization of Cs can be suppressed and the ratio of insoluble

form of Cs in the incineration residue increased. Besides, this capturing mechanism occurs even if the Cs is chloride. The optimum temperature for capturing CsCl was determined to 700°C. Efficiency of Cs capturing and insolubilization can be increased even if inexpensive feldspar in ceramic industry is used if its structure can be turned into amorphous.