

(1-1702)

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

研究実施期間 平成29～令和元年度
研究経費(累計額) 94,944千円

研究組織

研究代表者:

京都大学工学研究科都市環境工学専攻 環境リスク工学分野 米田 稔

共同研究者:

京都大学工学研究科都市環境工学専攻 環境リスク工学分野 島田 洋子

京都大学工学研究科都市環境工学専攻 環境デザイン工学講座 五味 良太

高岡 昌輝

大下 和徹

京都大学複合原子力科学研究所 放射性廃棄物管理分野 藤森 崇

福谷 哲

池上麻衣子

研究背景・目的(社会的必要性)

福島第一原発事故による放射能汚染廃棄物

仮設焼却施設での焼却が行われているが、いまだ最終処分までの道筋が見えない

焼却飛灰のセメント固化では放射性Csの溶出を十分抑制できない
最終処分では、セメント中自由水からの放射能による水素発生も懸念
廃棄物中での挙動が未だ未知

最終処分を見据えた場合、どのような処分物を調整していくべきかが明らかでない

安定核種を用いた非現実的高濃度での実験の問題
今回の事故で放出量の少なかった放射性Srの挙動の問題

最終処分までを見据え、実用性の高い減量化、安定化技術を確立

研究計画

放射能汚染された廃棄物を仮設焼却炉で焼却処分→最終処分には、焼却灰や飛灰からのCsやSrの溶出を十分なレベルで抑制する方法が必要

除染廃棄物等
比較的**低濃度**の廃棄物
安価で大量処理可能な安定化方法

焼却飛灰等
比較的**高濃度**の廃棄物
極めて溶出率の小さい安定固化方法

これまでの知見：
土壌には主に3種類の吸着サイトが存在。
各サイトの量と、共存イオンの種類と量を知れば、除染廃棄物やその焼却物からのCsやSrの溶出量が推定可能。

これまでの知見：
セメント固化では放射性CsやSrの十分な溶出抑制ができず、高濃度に塩類を含む残渣に対応できる固化法が必要。
通常の飛灰に対してはジオポリマーを用いた安定固化方法が有効

土壌と焼却灰の混合物からの、放射性物質の溶出量をコントロールする方法提案。管理に必要なパラメータ値を簡単に求める方法開発。

可溶性の高い熱処理残渣の固定化法としてジオポリマー法を確立

研究目的

処理コスト、最終処分場の容積抑制といった、複数の評価基準下で最適な、最終処分までを見据えた処理・処分方法提案。

研究計画

放射能汚染された廃棄物を仮設焼却炉で焼却処分→最終処分には、焼却灰や飛灰からのCsやSrの溶出を十分なレベルで抑制する方法が必要

除染廃棄物等
比較的低濃度の廃棄物
安価で大量処理可能な安定化方法

焼却飛灰等
比較的高濃度の廃棄物
極めて溶出率の小さい安定固化方法

これまでの知見：
土壌には主に3種類の吸着サイトが存在。
各サイトの量と、共存イオンの種類と量を知れば、除染廃棄物やその焼却物からのCsやSrの溶出量が推定可能。

これまでの知見：
セメント固化では放射性CsやSrの十分な溶出抑制ができず、高濃度に塩類を含む残渣に対応できる固化法が必要。
通常の飛灰に対してはジオポリマーを用いた安定固化方法が有効

土壌と焼却灰の混合物からの、放射性物質の溶出量をコントロールする方法提案。管理に必要なパラメータ値を簡単に求める方法開発。

可溶性の高い熱処理残渣の固定化法としてジオポリマー法を確立

研究目的

処理コスト、最終処分場の容積抑制といった、複数の評価基準下で最適な、最終処分までを見据えた処理・処分方法提案。

土壌、あるいは土壌混合焼却灰からの溶出量の理論化

3つの吸着サイトと競争吸着のLangmuir式による説明

主に有機質などに起因する吸着座(So型)

一価よりも二価の陽イオンとの親和性が高く、イオン交換しやすい。変異荷電であることが多い。

粘土の層結晶構造に起因する吸着座(Ss型)

Cs+を選択的に捕捉しやすいが、他のイオンとの競合でイオン交換する。

フレイド・エッジ・サイトに起因する吸着座(Sf型)

Cs+を選択的に固定し、いったん固定すると容易には放出しない。フレイドエッジサイトなど。

吸着座の3つのタイプ

(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による分類に基づく)

土壌粒子が混入した廃棄物を焼却処分した場合、Csを吸着する吸着座が一般廃棄物の焼却灰成分よりも土壌粒子の方にはるかに多いと仮定

土壌粒子での吸着は主に(So型吸着)、(Ss型吸着)、(Sf型吸着)の3種類が存在と仮定

土壌、あるいは土壌混合焼却灰からの溶出量の理論化

土壌からのCsとSrの溶出濃度は次に示すLangmuir型の競争吸着式で表現
(以下、本日は時間的制約からCsについてのみ示す。)

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

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

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

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

ここで、

$[Cs^+]$: 放射性Cs⁺の溶液中濃度 (meq/mL)

$[M_i]$: 陽イオンiの溶液中濃度 (meq/mL)

$[Cs-S]$: 放射性Cs土壌固相吸着量

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

他は平衡定数 {単位は(mL/meq)}

土壌、あるいは土壌混入焼却灰からの溶出量の理論化

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

$$E_{Cs} = 100R[Cs^+] / (R[Cs^+] + a[Cs-S] + (1-a)[Cs-W])$$
$$= 100 / (1 + (a/R)[Cs-S]/[Cs^+] + ((1-a)/R)[Cs-W]/[Cs^+]) \quad (5)$$

無視可能な場合あり

ここで、

R: 固液比

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

aは対象廃棄物中に占める土壌の質量割合であり、まったく土壌が混入していない場合が $a=0$ 、全て土壌のみの場合が $a=1$ となる。

なお、環告46号試験(固液比1:10での水への溶出試験)の場合には $R=10$

土壌、あるいは土壌混合焼却灰からの溶出量の理論化

一般にCsに関する吸着座としては、Sf型吸着座の量が最も小さいことから、Csの場合には、存在するCsの総量がSf型吸着座の総量(0.2(μ mol/g)程度)よりも十分に小さい場合は、(1)~(4)式が成立し、Csの量に溶出試験結果が依存しなくなると期待。

図1は岩手大演習林土壌(以下、土壌Aと記載)にCsを添加し、熱処理した土壌からのCs溶出率を、Cs-134で0.0194(pmol/g)を添加した場合と、その 10^5 倍程度の量(添加量はCs-133で3.76(nmol/g))の安定Csを添加した場合で比較←ほぼ同じ結果

安定Csでも実験可能!

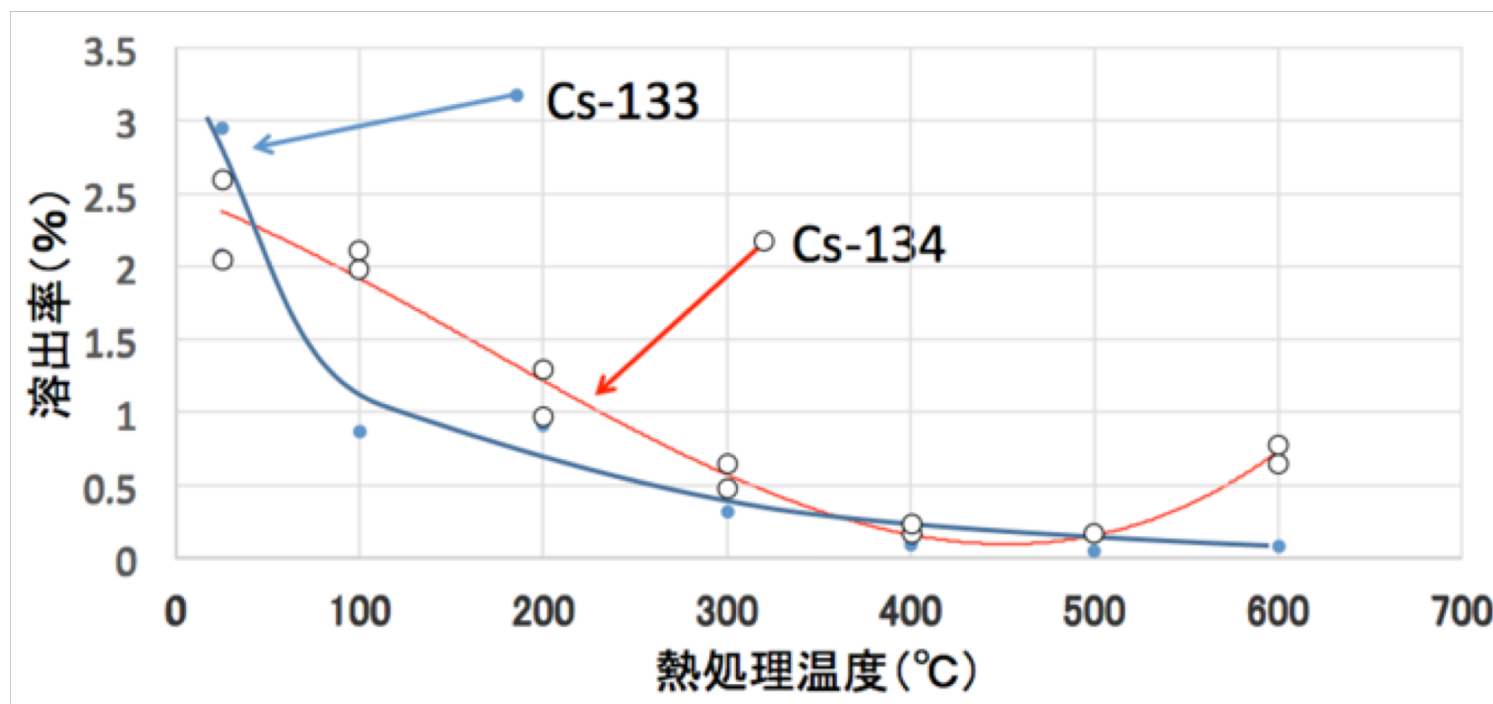


図1 Cs-133とCs-134での土壌の熱処理温度と溶出率

土壌、あるいは土壌混合焼却灰からの溶出量の理論化

廃棄物が全て土壌で構成される場合の溶出率(a=1の場合)

環告46号試験を行った場合(R=10の場合)は、土壌中への各種イオンの溶出量は小さく、 $1 + \sum_i b_{i-S_0} [M_i]$ はほぼ1で近似可能とすると、(2)~(4)式は次式で近似

$$[Cs-S_0] = [S_{0_{max}}] b_{Cs-S_0} [Cs^+] \quad (6)$$

$$[Cs-S_s] = [S_{s_{max}}] b_{Cs-S_s} [Cs^+] \quad (7)$$

$$[Cs-S_f] = [S_{f_{max}}] b_{Cs-S_f} [Cs^+] \quad (8)$$

このとき、(5)式はR=10, a=1として次式となる。

$$\begin{aligned} E_{Cs} &= 100 / (1 + (1/10)[Cs-S] / [Cs^+]) \\ &= 100 / (1 + [S_{0_{max}}] b_{Cs-S_0} / 10 + [S_{s_{max}}] b_{Cs-S_s} / 10 + [S_{f_{max}}] b_{Cs-S_f} / 10) \end{aligned} \quad (9)$$

放射性Csの吸着はSf座への吸着が支配的であるとすると、

$$[Cs-S] = [S_{f_{max}}] b_{Cs-S_f} [Cs^+] = Kd_{Cs-S_f} [Cs^+] = Kd_{Cs} [Cs^+] \quad (10)$$

ここで、 Kd_{Cs} : Csの3吸着座への分配係数(mL/g)

図1で、土壌Aを500°C程度で熱処理した土壌では放射性Csの溶出率が0.1%だから、このときの $[S_{f_{max}}] b_{Cs-S_f} = Kd_{Cs}$ の値は10000 (mL/g)程度 = 報告値と比べて妥当。

土壌、あるいは土壌混合焼却灰からの溶出量の理論化

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

(1)~(4)式において放射性Csの土壌への吸着量 $[Cs-S]$ は、ほとんどが Sf 型吸着座への吸着量 $[Cs-Sf]$ であるとする。このフレイドエッジサイトへのCsの吸着において、競争吸着関係にあるイオンとして、 K^+ のみを考えると、

$$[Cs-S] = [Cs-Sf] = [Sf_{\max}] b_{Cs-Sf} [Cs^+] / (1 + b_{K-Sf} [K^+]) \quad (11)$$

飛灰1gに1.3mmolのKが存在する飛灰Aでは、土壌と飛灰Aを1:1で混合した場合、 $[K^+]$ の値は $[Cs^+]$ の値に比べ、圧倒的に大きい。土壌と飛灰をa:1-a ($0 \leq a \leq 1$)で混合する場合、飛灰へのCsの吸着量を無視すると各吸着座の最大吸着量はa倍となるから、(5)式で飛灰へのCsの吸着量を無視すると、

$$E_{Cs} = 100R [Cs^+] / (R [Cs^+] + a [Cs-S]) = 100 / (1 + (a/R) [Cs-S] / [Cs^+]) \quad (12)$$

これに(11)式を代入して、

$$\begin{aligned} E_{Cs} &= 100R [Cs^+] / (R [Cs^+] + a [Cs-S]) = 100 / (1 + (a/R) [Sf_{\max}] b_{Cs-Sf} / (1 + b_{K-Sf} [K^+])) \\ &= 100 / (1 + (a/R) / (1/Kd_{Cs-Sf} + [K^+] / RIP)) \end{aligned} \quad (13)$$

ここで、 $RIP = [Sf_{\max}] b_{Cs-Sf} / b_{K-Sf} = [Sf_{\max}] ([Sf_{\max}] b_{Cs-Sf} / [Sf_{\max}] b_{K-Sf}) = [Sf_{\max}] Kd_{Cs-Sf} / Kd_{K-Sf}$

土壌、あるいは土壌混合焼却灰からの溶出量の理論化

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

今、 Kd_{Cs-sf} は10000 (mL/g)程度の値と推定されており、RIPの値は熱処理する前の土壌で、0.2(m mol/g)程度であったことから、 $[K^+]$ が0.001(m mol/mL)程度より大きければ、 $1/Kd_{Cs-sf}$ は $[K^+]/RIP$ に比べて無視できる。このとき、(13)式は、

$$E_{Cs} = 100 / (1 + (a/[K^+])RIP/R) \quad (14)$$

(14)式の関係が一般廃棄物の焼却灰と土壌の混合物でも成立することを、ごみ固形燃料(RDF)の焼却灰を用いた実験で確認(図2)。 $a=0.65$ 程度までは推定値と実測値が良く一致。

(14)式は、ある程度、土壌が混入した焼却灰などを洗浄処理する場合に、目標とする洗浄効率を得るための洗浄条件を求めるために使用可能。

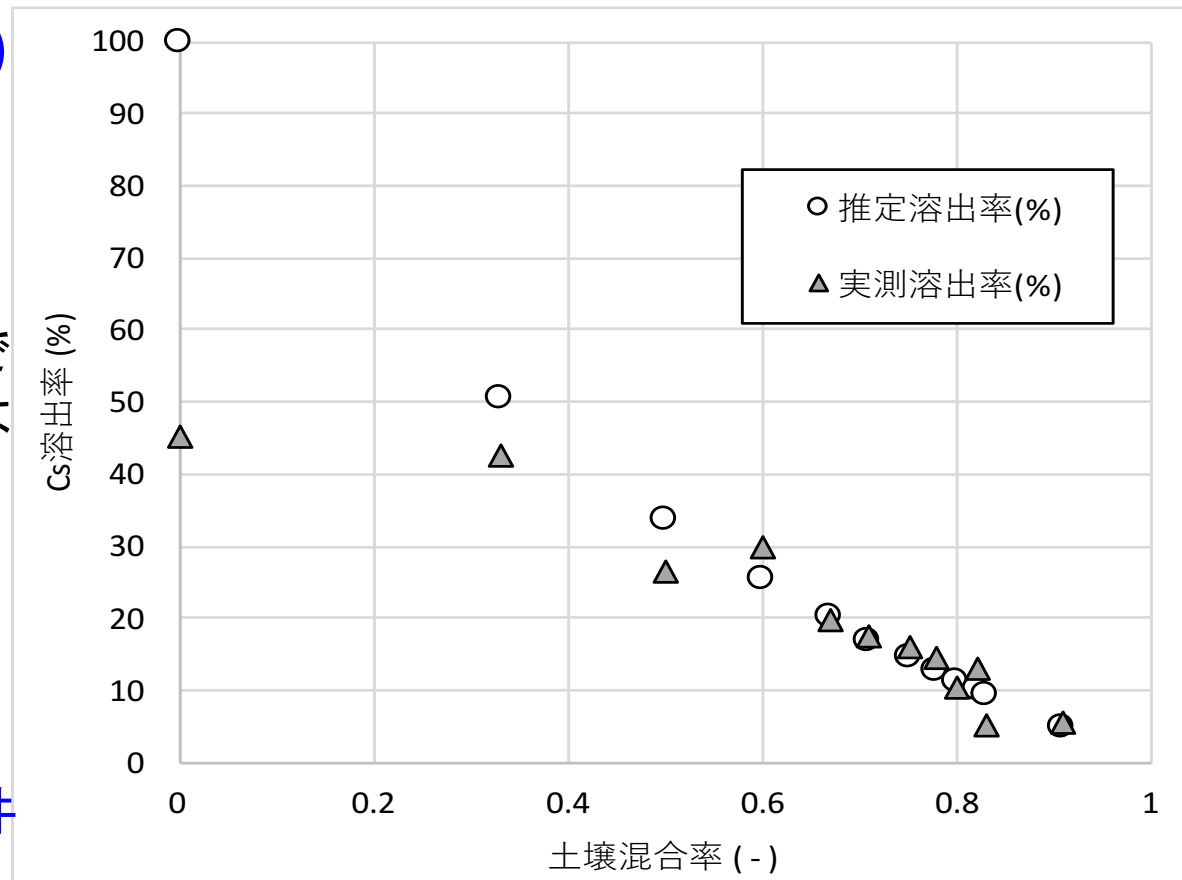


図2 土壌が混入したRDF焼却灰からのCs溶出率

可搬型蛍光X線分析器を用いた 土壌混入廃棄物からの簡易Cs溶出量推定

$$E_{Cs} = 100 / (1 + (a/[K^+])RIP/R) \quad (14)$$

Csの溶出率を表す(14)式ではRIPは典型的な土壌の値を使用。固液比Rは制御変数



$a/[K^+]$ がわかればよい。

可搬型蛍光X線分析器で対象物の [K/Si比] を測定。
土壌の割合が多い場合は、次式の関係が成立。

$$a/[K^+] = R / \{1000r_{Si}([K/Si比] - r_K/r_{Si}) / M_K - [CEC]_{soil}\} \quad (15)$$

ここで、

r_{Si} :土壌中Si存在比、 r_K :土壌中非交換性K存在比、
 M_K :Kの原子量、 $[CEC]_{soil}$:土壌の陽イオン交換容量

よって、土壌の基本的パラメーターを測定しておけば、
[K/Si比] から $a/[K^+]$ を求めて、(14)式でCsの溶出量を推定可能。



現場で比較的簡単に各埋立対象物からのCs溶出量を推定可能。



土壌混入廃棄物の混合による安定化手法

(14)式は安全側の誤差を許容(溶出量を多めに推定)するなら、次式で近似可能。

$$E_{Cs} = 100 / (1 + (RIP)M_K / (1000r_{Si}[K/Si比])) \quad (16)$$

RIP=1.0(m mol/g)、 $r_{Si}=0.2$ のとき、埋立対象物の放射性Cs濃度がC(Bq/kg)なら、
溶出液濃度は、 $0.1C / (1 + 0.20/[K/Si比])$ (Bq/L) (17)

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

No.1とNo.2
No.6とNo.7
No.8とNo.9
中身を混ぜ
て詰め直し



全ての予想
溶出濃度を
150Bq/L以下
にできる。

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

アンモニウムイオンを用いた土壌分級法の定量的最適化

減量化、土壌再資源化のために湿式分級法を採用

↓

NH₄⁺の濃度を上げて、再資源化物のCs濃度を調整。

NH₄⁺はアンモニアストリッピング法で除去しやすい。←廃液処理で有利。

	蒸留水による溶出					NH ₄ HCO ₃ (0.56mol/L) による溶出				
	pH	Sr濃度 (mg/L)	Sr残留率 (%)	Cs濃度 (mg/L)	Cs残留率 (%)	pH	Sr濃度 (mg/L)	Sr残留率 (%)	Cs濃度 (mg/L)	Cs残留率 (%)
土壌A未処理	5.2	0.75	89.9	0.0080	99.4	9.2	0.15	98.0	0.45	67.9
土壌A熱処理	6.8	0.57	92.3	0.0037	99.7	9.2	0.22	97.0	0.86	38.6
土壌B未処理	6.0	0.62	91.6	0.0105	99.3	8.6	0.29	96.1	1.01	27.9
土壌B熱処理	7.3	0.63	91.5	0.0026	99.8	9.0	0.32	95.7	0.70	50.0

(14)式の場合と同様の近似を行うと、

$$\text{Cs残留率(\%)} = 100 - 100 / (1 + (1.5/R) / [\text{NH}_4^+]) \quad (18)$$

(18)式で、求めるCs残留率になるように、NH₄⁺濃度を調整。

Sr残留率はpHの影響を強く受ける。

Sr²⁺を溶出させるにはCa²⁺などの二価陽イオンが必要。

比較的低濃度の廃棄物

(特に土壌を多く含む除染廃棄物など)の処分方法開発

主な成果

土壌混入焼却灰からのCs溶出率は、Langmuir型の競争吸着理論に基づく簡単な式で推定可能。必要なパラメーターは可搬型蛍光X線分析装置を用いて簡便に現地でも測定可能。汚染土壌の湿式分級処理を高アンモニウムイオン溶液で行う場合の放射性Cs残留率も推定可。

主な活用(環境政策への貢献)

土壌、あるいは土壌が混入した焼却灰を埋め立てる場合、あるいは再利用する場合に、Csの溶出量を比較的簡単にコントロールすることが可能。

また、 NH_4^+ 濃度などを上げて溶出量を増やすことで、湿式分級法による再資源化率を上げることが可能。

研究計画

放射能汚染された廃棄物を仮設焼却炉で焼却処分→最終処分には、焼却灰や飛灰からのCsやSrの溶出を十分なレベルで抑制する方法が必要

除染廃棄物等
比較的低濃度の廃棄物
安価で大量処理可能な安定化方法

焼却飛灰等
比較的高濃度の廃棄物
極めて溶出率の小さい安定固化方法

これまでの知見：
土壌には主に3種類の吸着サイトが存在。
各サイトの量と、共存イオンの種類と量を知れば、除染廃棄物やその焼却物からのCsやSrの溶出量が推定可能。

これまでの知見：
セメント固化では放射性CsやSrの十分な溶出抑制ができず、高濃度に塩類を含む残渣に対応できる固化法が必要。
通常の飛灰に対してはジオポリマーを用いた安定固化方法が有効

土壌と焼却灰の混合物からの、放射性物質の溶出量をコントロールする方法提案。管理に必要なパラメータ値を簡単に求める方法開発。

可溶性の高い熱処理残渣の固定化法としてジオポリマー法を確立

研究目的

処理コスト、最終処分場の容積抑制といった、複数の評価基準下で最適な、最終処分までを見据えた処理・処分方法提案。

研究計画

放射能汚染された廃棄物を仮設焼却炉で焼却処分→最終処分には、焼却灰や飛灰からのCsやSrの溶出を十分なレベルで抑制する方法が必要

除染廃棄物等
比較的低濃度の廃棄物
安価で大量処理可能な安定化方法

焼却飛灰等
比較的高濃度の廃棄物
極めて溶出率の小さい安定固化方法

これまでの知見：
土壌には主に3種類の吸着サイトが存在。
各サイトの量と、共存イオンの種類と量を知れば、除染廃棄物やその焼却物からのCsやSrの溶出量が推定可能。

これまでの知見：
セメント固化では放射性CsやSrの十分な溶出抑制ができず、高濃度に塩類を含む残渣に対応できる固化法が必要。
通常の飛灰に対してはジオポリマーを用いた安定固化方法が有効

土壌と焼却灰の混合物からの、放射性物質の溶出量をコントロールする方法提案。管理に必要なパラメータ値を簡単に求める方法開発。

可溶性の高い熱処理残渣の固定化法としてジオポリマー法を確立

研究目的

処理コスト、最終処分場の容積抑制といった、複数の評価基準下で最適な、最終処分までを見据えた処理・処分方法提案。

研究の背景と目的

放射性セシウム(Cs)が焼却残渣に含まれ、埋立処分に問題
セメント固化では溶出率は**60~90%**とあまり不溶化できない

Csを不溶化する技術:ごみ焼却飛灰へのジオポリマー法を開発
(特許6210659号:2017/9/22)

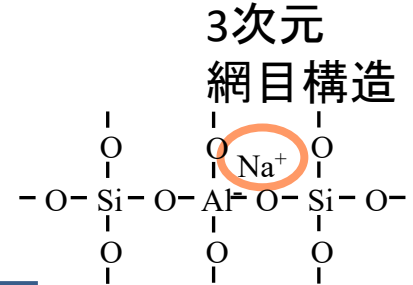
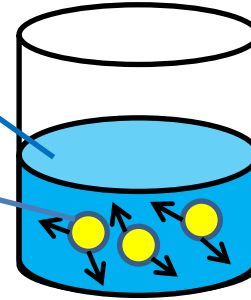
- 減容・減量効果の高い溶融プロセスや焼成プロセスから発生する塩類の多い残渣への適用性は？
- アルミノケイ酸塩の種類による違いは？
- 核磁気共鳴分析、XRDなどによりSi、Alの構造分析

- 総合的にジオポリマー条件の最適化
- ジオポリマー固定化によるメカニズムの明確化
- 放射性Cs、Srへの適用性確認
- 実現場への適用

NaOH
水ガラス水溶液

アルミノケイ酸塩

Alイオン溶出
 M^{m+} イオン溶出



ゲル化、再組織化、縮重合

ジオポリマー
固化体



- Cs、Srはゲル化、再組織化プロセスにおいて、取り込まれる(前回、環境研究総合推進費)
- $CsAlSi_2O_6$: ポルックス石(天然鉱物)(特許6210659)

研究の概要

安定性Cs

ジオポリマー固化

- ・アルミノケイ酸塩
- ・配合条件
- ・養生条件の決定

焼成飛灰

溶融飛灰

メカニズムの解明

XRD

焼成飛灰

溶融飛灰

XAFS

焼成飛灰

NMR

焼成飛灰

溶融飛灰

吸着

メタカオリン
単独固化体

安定性Cs・Sr

放射性Cs・Sr

ジオポリマー固化

- ・最適条件での確認実験

実処理プロセスの検討

- ・中規模試験
- ・飛灰処理プロセスの検討

ジオポリマー作成

フィラー

- ・アルミノケイ酸塩 (メタカオリン、パイロフィライト)
- ・焼成飛灰、溶融飛灰

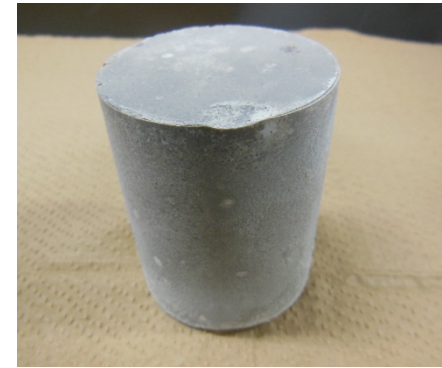
+

アルカリ活性剤

- ・NaOH水溶液 (5-14M)
- ・珪酸ソーダ (JIS1号)希釈

固化体作成

- ・養生温度: 室温 ~ 105°C
- ・養生時間: 6 ~ 48h養生



固化体: 30g/個

溶出試験

- ・環告46号試験

各測定・分析

- ・XRD分析
- ・XAFS分析
- ・NMR分析

模擬飛灰からのCs溶出率
= **90.9** (%)

溶融飛灰からのCs溶出率
= **97.6** (%)

供試飛灰

焼成あるいは溶融のパイロットプラントを用いて、焼却残渣や除染土壌等を模擬したものを熱処理して、実験用飛灰を作成

焼成飛灰

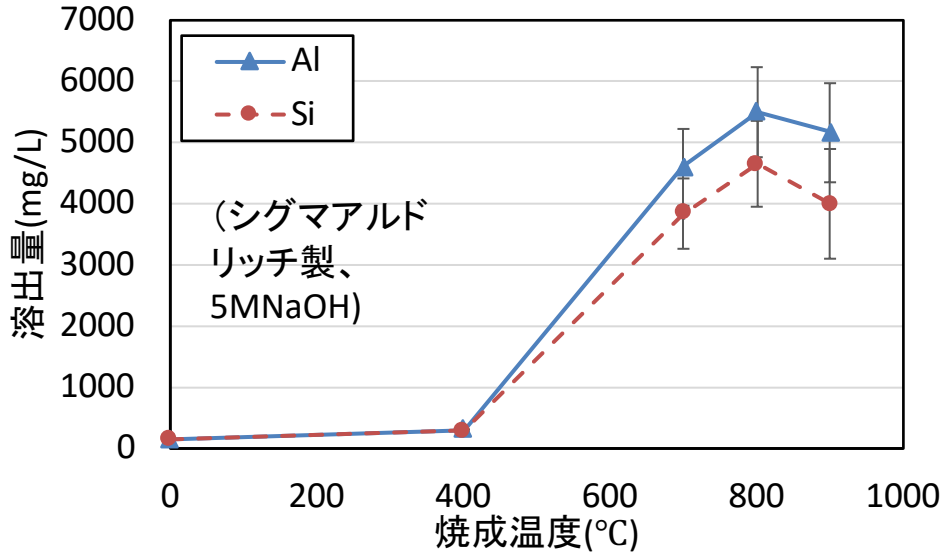
元素	濃度(%)	測定機器
Cl	28.5	XRF
O	24.4	XRF
K	24.3	XRF
Na	8.3	XRF
C	6.09	XRF
S	2.57	XRF
Si	2.25	XRF
Ca	1.85	XRF
Al	0.91	XRF
Fe	0.40	XRF
Cs	0.326	ICP-MS
Rb	0.091	XRF
Mg	0.070	XRF
Sn	0.047	XRF
P	0.033	XRF
Pb	0.025	XRF
Zn	0.020	XRF
Br	0.018	XRF
Cr	0.014	XRF
Cu	0.011	XRF
Sr	0.006	XRF
Zr	0.005	XRF
Ni	0.005	XRF

溶融飛灰

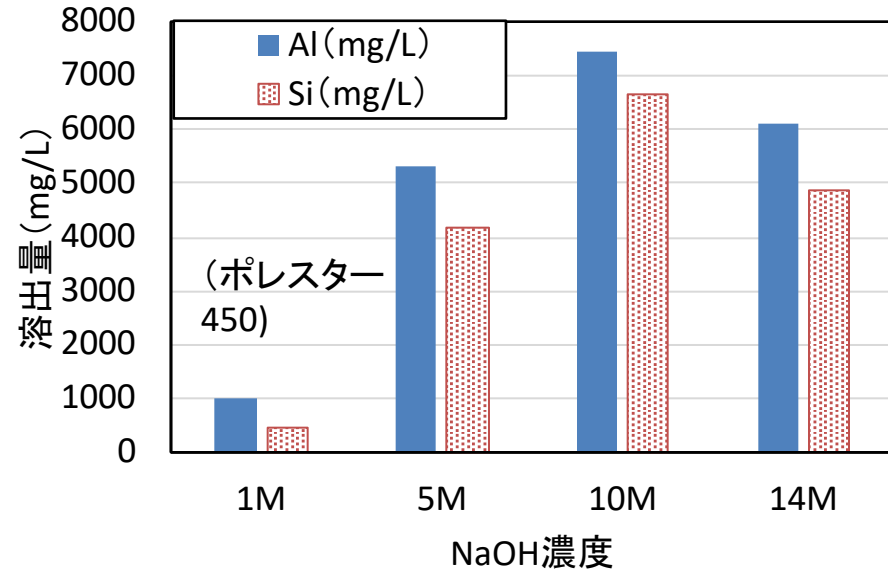
元素	濃度 (%)	測定機器
O	35.8	XRF
Cl	28.3	XRF
Na	15.5	XRF
K	6.95	XRF
C	5.62	XRF
Ca	5.16	XRF
Fe	1.25	XRF
Cs	2.72	ICP-MS
S	0.375	XRF
Zn	0.109	XRF
P	0.104	XRF
Si	0.067	XRF
Mg	0.050	XRF
Rb	0.034	XRF
Cu	0.030	XRF
Al	0.021	XRF
Mn	0.023	XRF
Pb	0.015	XRF
Cr	0.011	XRF
Ni	0.006	XRF
Br	0.005	XRF
Ga	0.004	XRF
Sr	0.003	XRF

アルミノケイ酸塩材料の選定

カオリナイトの加熱温度と
Si,Al溶出傾向

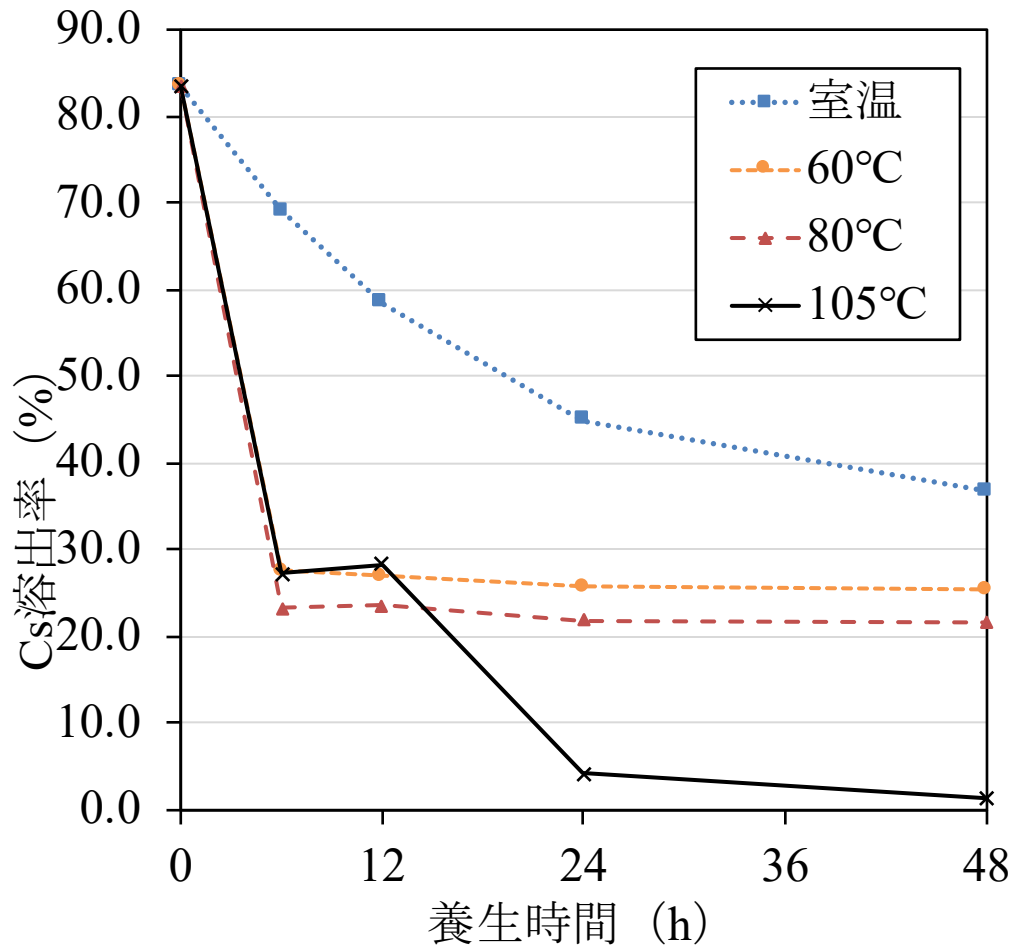


NaOH濃度によるメタカオリン
からのSi,Al溶出傾向



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

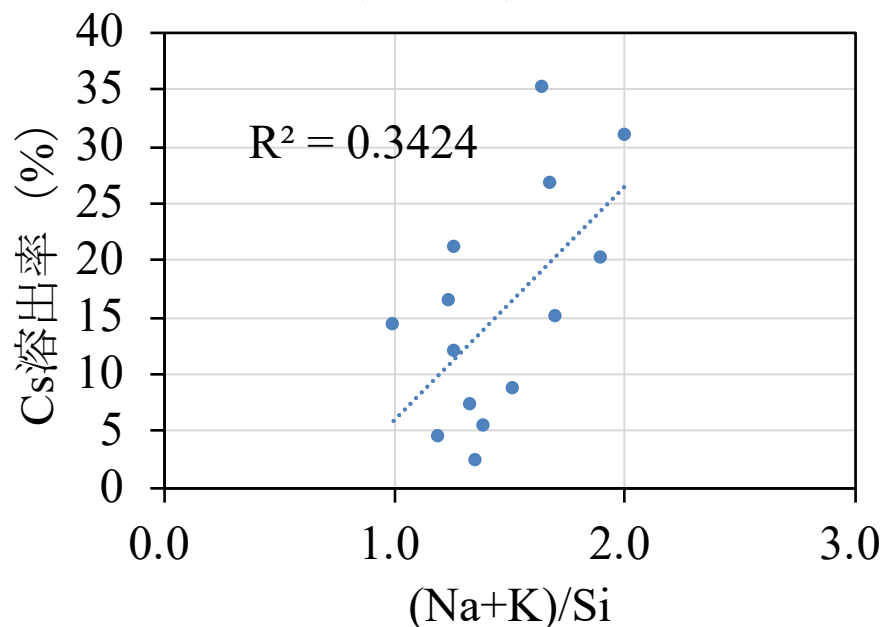
養生温度・時間とCs溶出率(焼成飛灰)



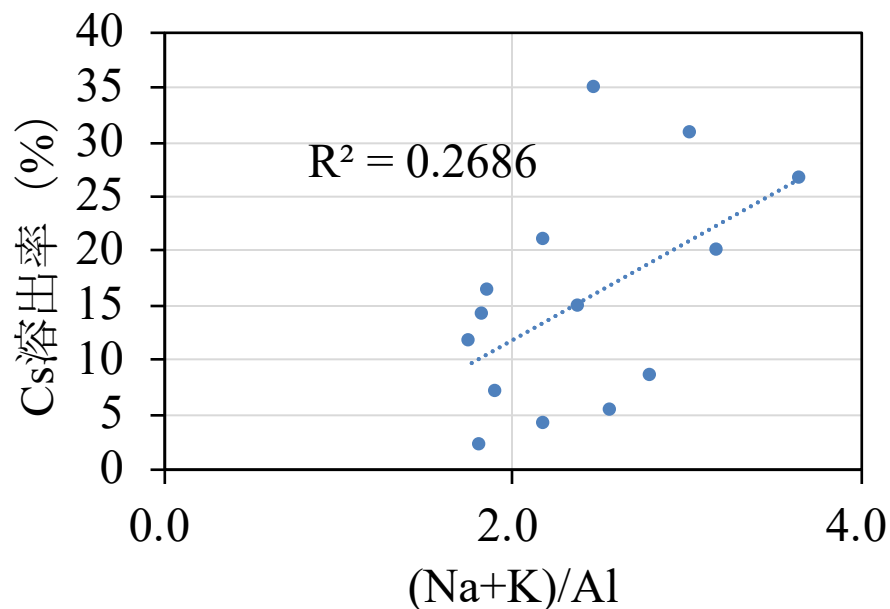
- 室温条件でも養生時間の経過ごとに溶出率が減少。
- 60°C、80°Cに関しては、養生時間が6h以降は溶出率に変化は見られず。
- 105°Cに関しては、6、12時間で60°C、80°Cと同程度の溶出率まで下がり、24時間以降ではそれよりもさらに溶出率が減少。
- 105°C、24h養生以降ではジオポリマーの構造中でさらなる変化が生じている。

各元素比とCs溶出率の相関関係

(Na+K)/Si

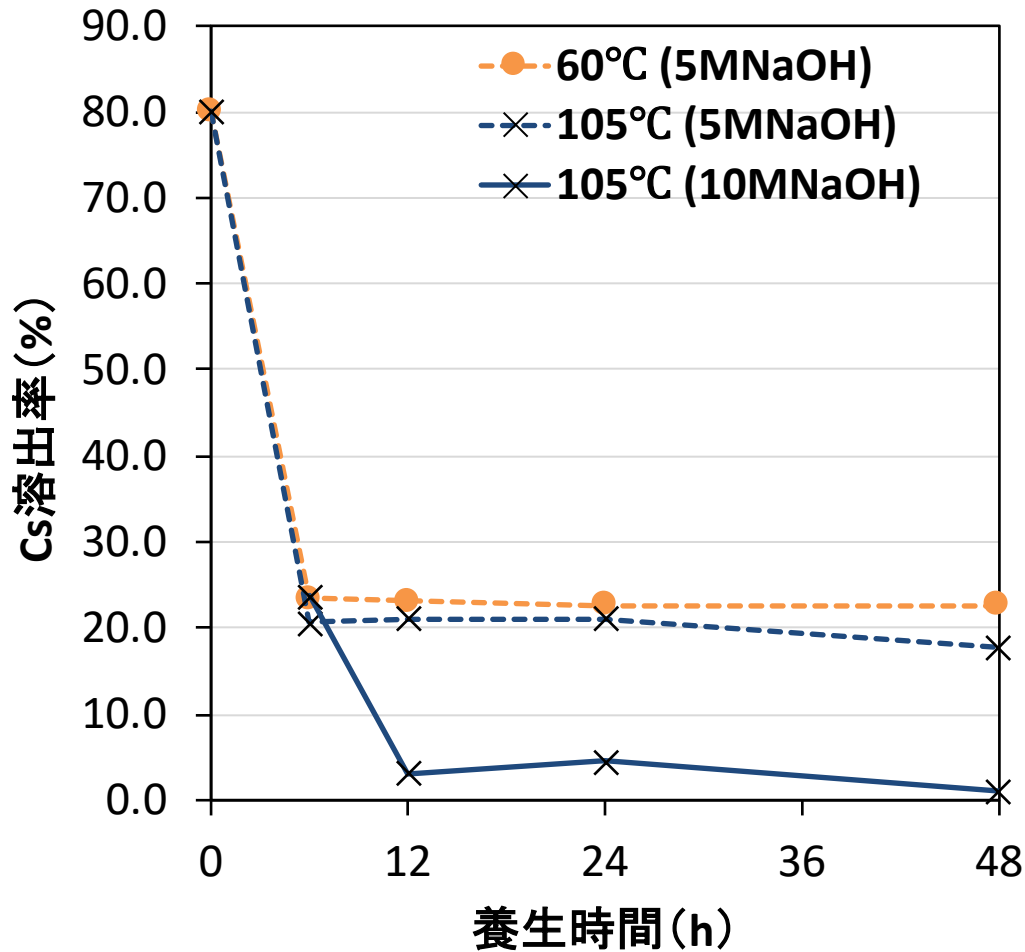


105°C、24時間養生の条件のみ
(Na+K)/Al

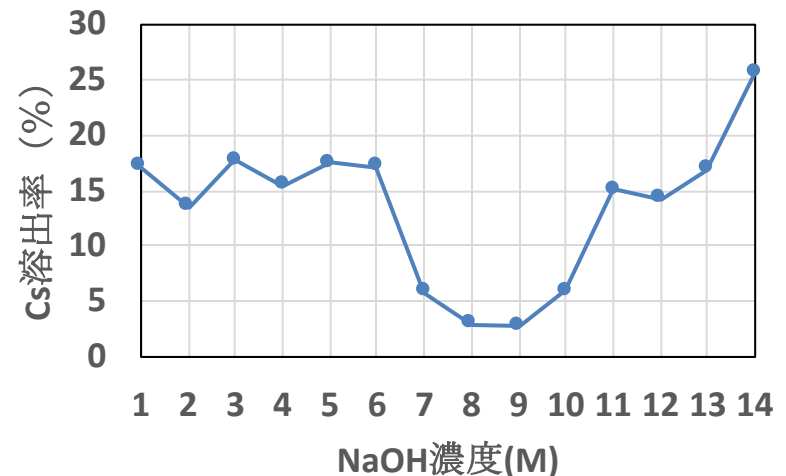


- Cs溶出率と(Na+K)/Al や(Na+K)/Siとの相関において有意差が見られ、ある程度の相関が見られた。NaとKはCsと同じアルカリ金属で、Cs固定サイトを阻害してしまうことが示唆された。
- しかし、後述する溶融飛灰では線形の相関はなく、注意が必要。
- Si/Al、水/(Na+K)、水量とCs溶出率の間には有意な相関はない。

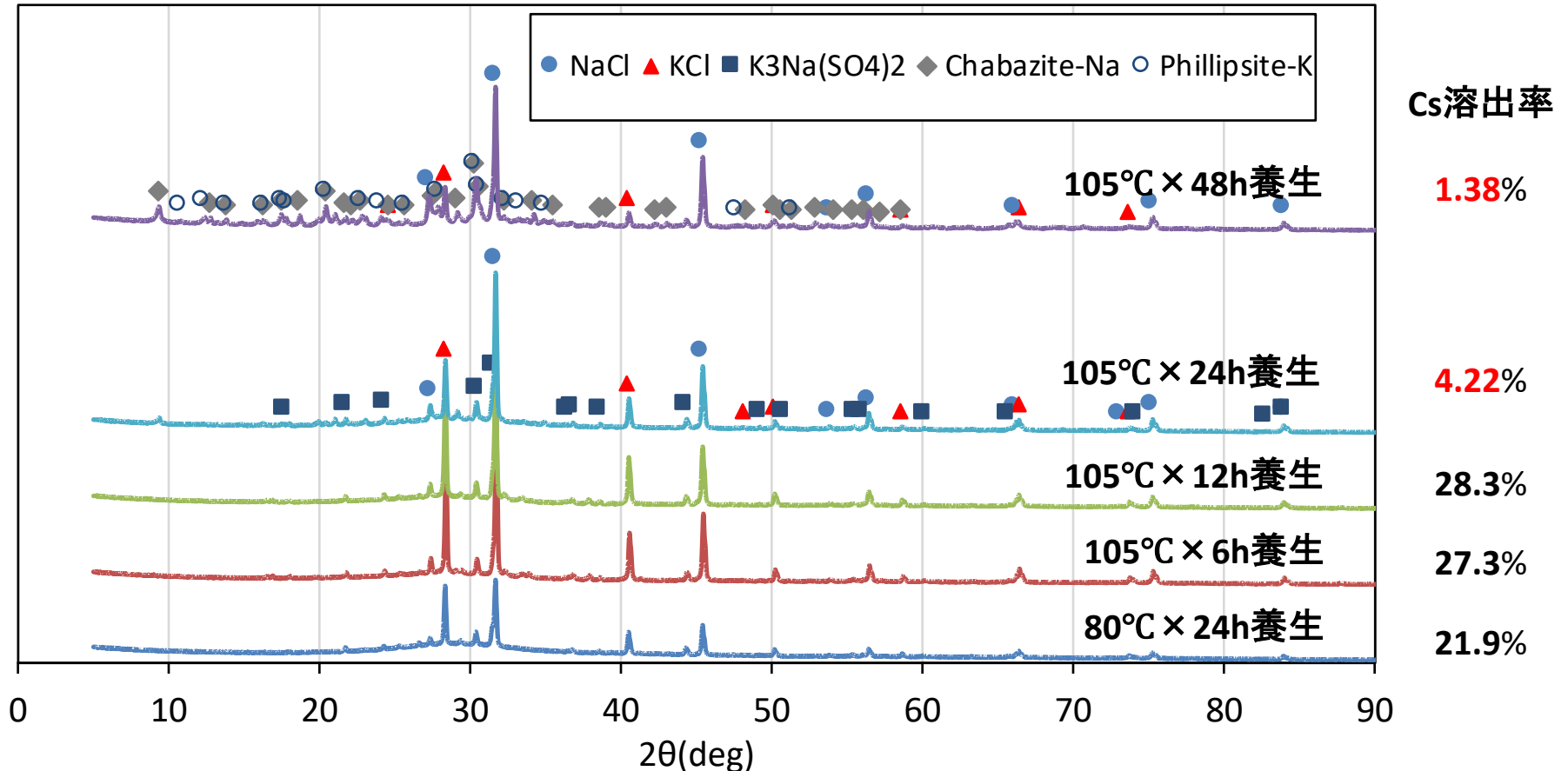
養生温度・時間とCs溶出率（溶融飛灰）



- 60°C、105°Cに関しては、養生時間が6h以降は溶出率に変化は見られず、20%程度
- 同配合条件でNaOH濃度を変化させると、10M NaOHで最もCs溶出率を抑制（5%以下）。1M、14MでもCs溶出率が20%超で、最適なNaOH濃度が存在。



XRD分析(焼成飛灰)

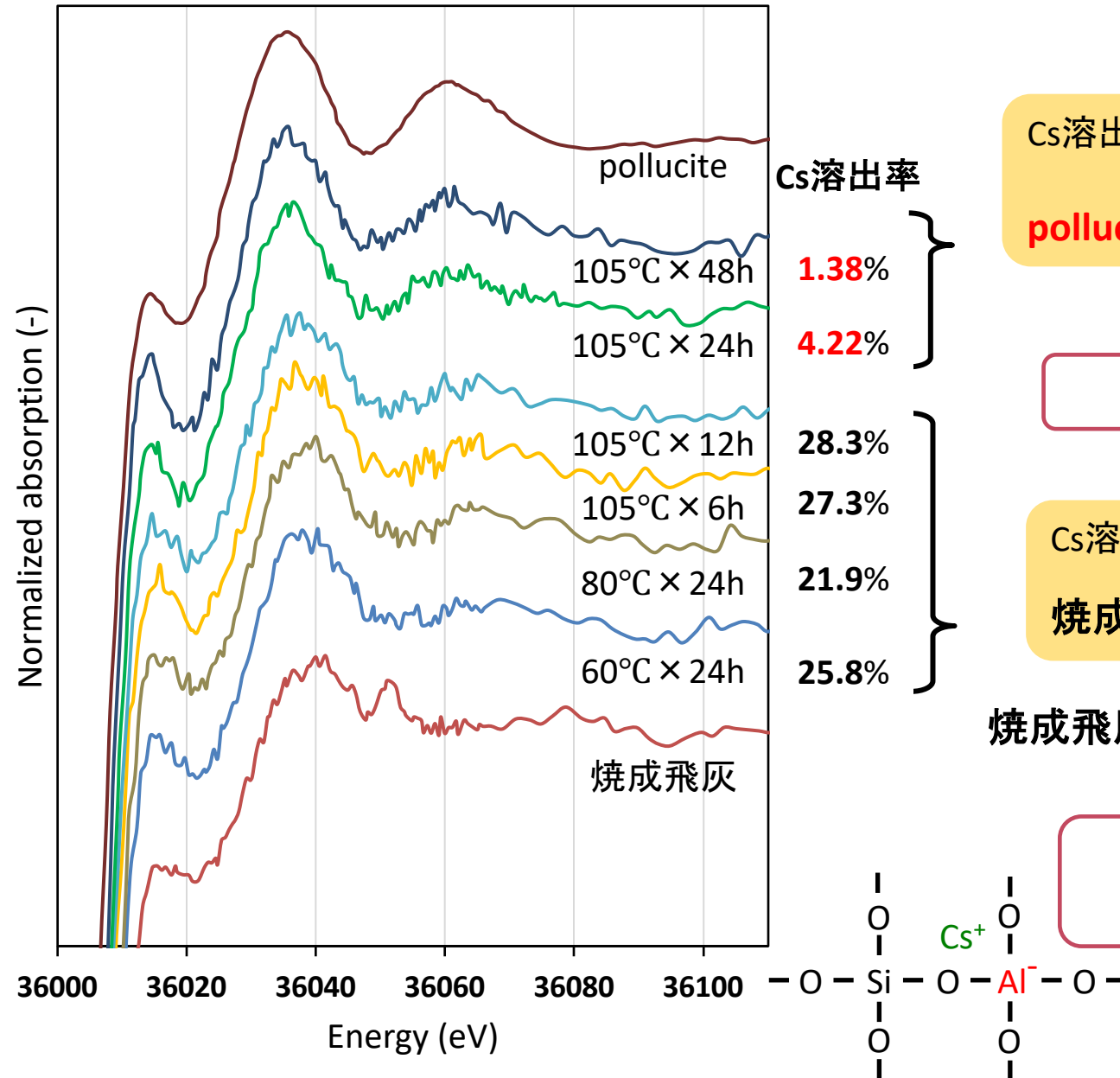


Cs溶出率が10%以下の2条件...

ゼオライトの一種である**チャバサイト** ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)が生成

内部構造変化によるCs原子周辺構造の変化 or チャバサイトによるCs吸着

XANES分析(焼成飛灰)



Cs溶出率10%以下の条件では

pollucite ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$)に類似

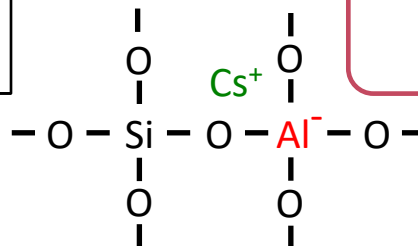
Csの化学形態変化

Cs溶出率=20%程度の条件では

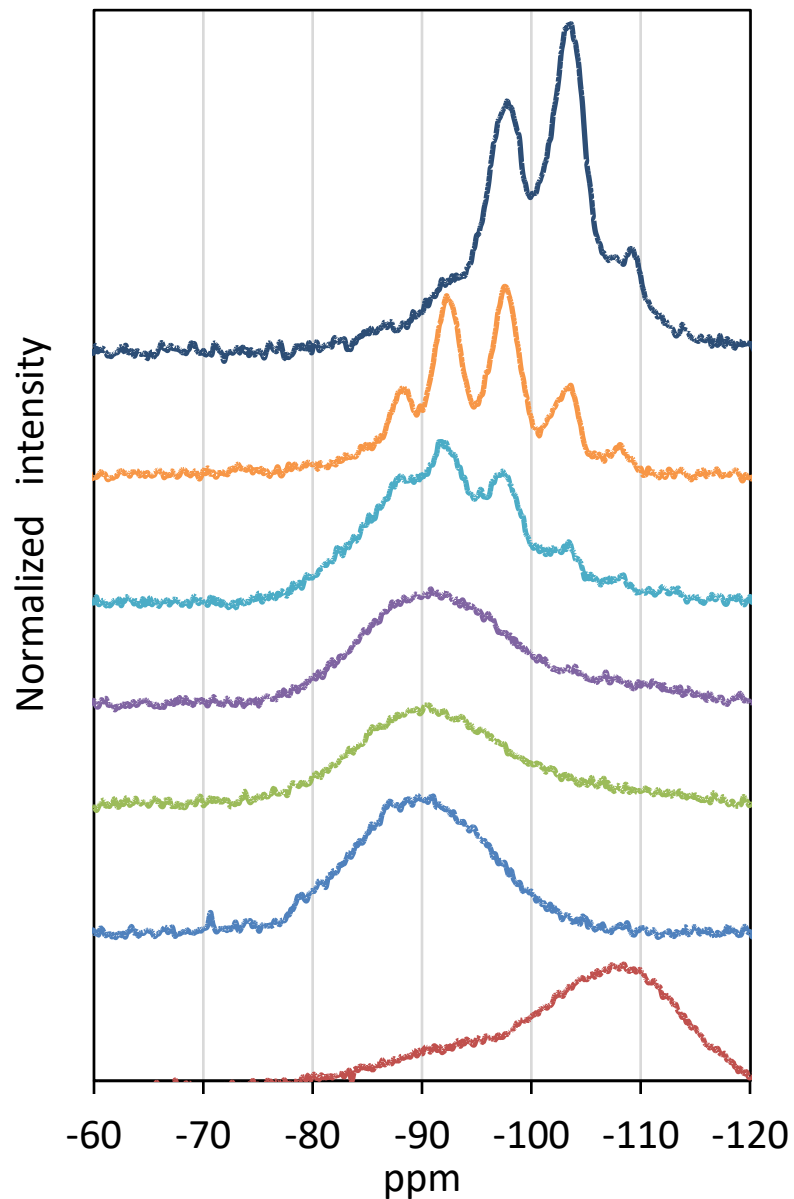
焼成飛灰に類似

焼成飛灰中Csの形態のまま不溶化

ジオポリマー構造中へ
電荷補償による固定



^{29}Si -NMR分析(焼成飛灰)



結晶構造分析と一致

105°C × 24h養生からSiの構造変化

⇒ ゼオライト由来のピーク

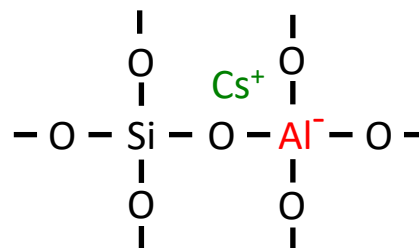
Fernandez-Jimenez et al (2006)

ジオポリマー特有のブロードなピーク

A. Autef et al (2013)

メタカオリン由来のSiはジオポリマー化

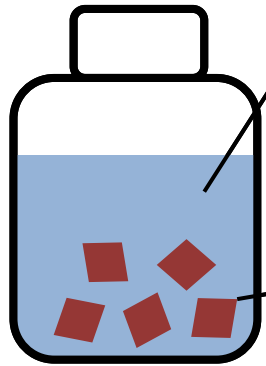
ジオポリマー構造によるCs保持



固定化メカニズムへのCs吸着寄与

ジオポリマー固化体のCs吸着性能・Na、Kの共存による吸着の影響を調査

吸着試験方法



CsCl溶液 (10~1000mg/L) or 焼成飛灰溶出液 (Na、K存在下)

250mL 室温25°C
振とう(24h)

溶液1: Na:7000mg/L、K:27000mg/L

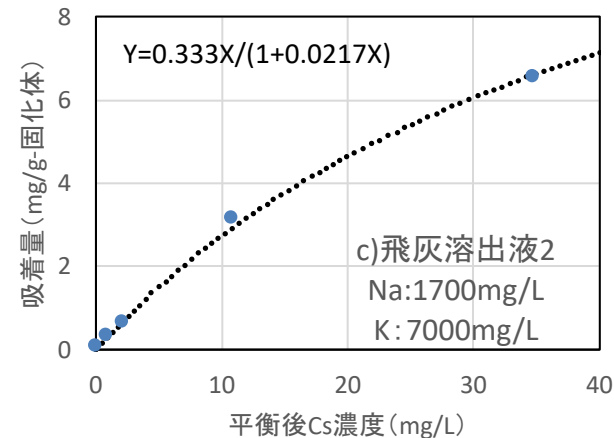
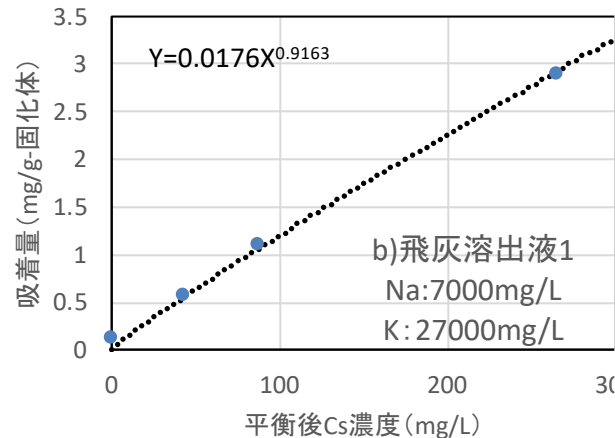
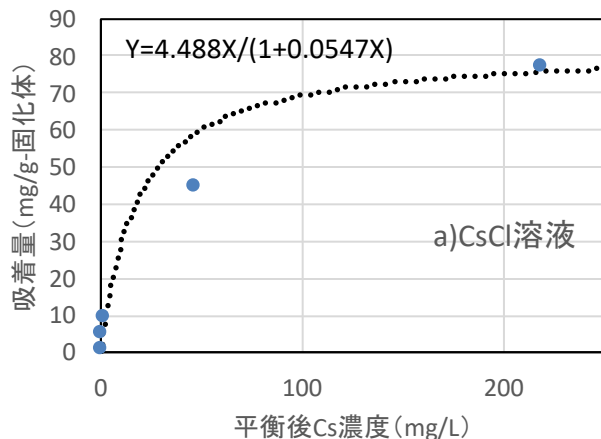
溶液2: Na:1700mg/L、K:7000mg/L

焼成飛灰ジオポリマー: 2.5g

別途、圧搾試験を行い、間隙水中のNa、K濃度測定
(Na:69,000mg/L、K:36,000mg/L)

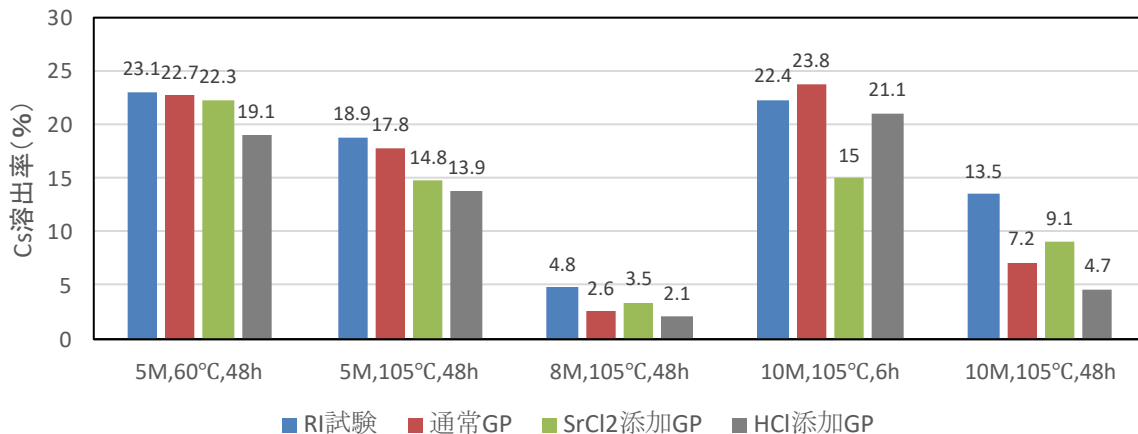
吸着試験結果

- 吸着平衡の適用式が変わり、高濃度の場合はFreundlich型で、その1/4の濃度の場合はLangmuir型
- 間隙水中Na、K濃度から、ジオポリマー生成時Cs吸着固定は小さい

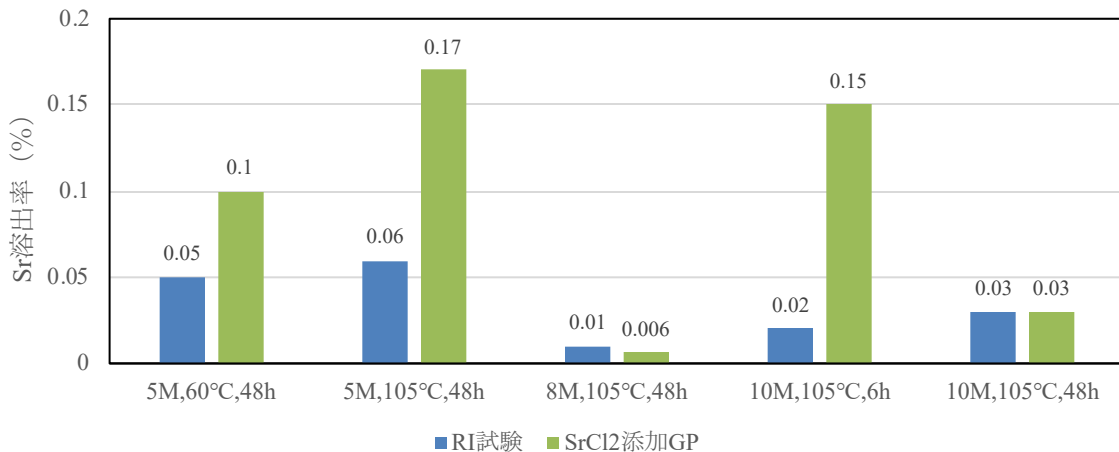


放射性セシウム・ストロンチウムと 安定セシウム・ストロンチウムの比較試験

セシウム:Cs



ストロンチウム: Sr



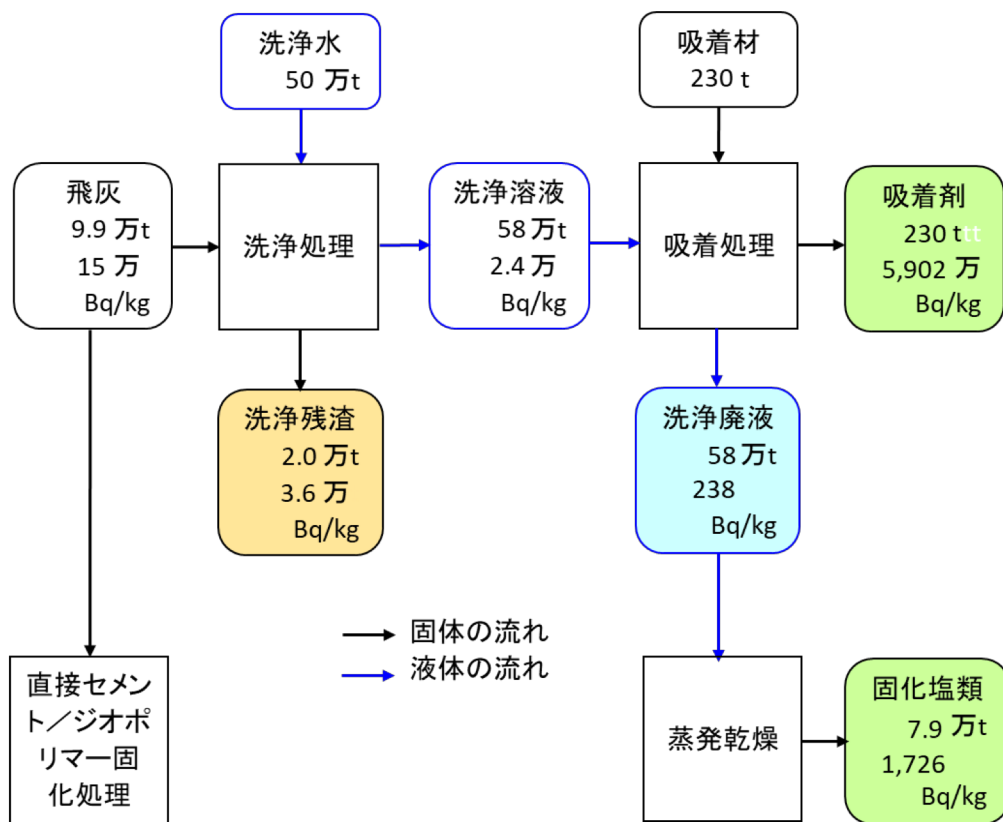
- RI試験と非RI試験ではCs溶出率に関して同様の傾向。
- 溶出率の高い条件だとRI試験と非RI試験の差は大きくないが、比較的溶出率の低い条件に関しては、RI試験の方で溶出率が高くなる傾向。
- 8 M、105° C、48 hの条件では放射性Csでも5%以下の溶出率を維持。
- SrについてはRI試験では全ての条件で0.1%以下の溶出率。非RI試験よりも全体的に低い。
- Srに関して、ジオポリマー固化処理は非常に有用。
- ジオポリマー固化条件は、Csの最適条件で決めればよい

実処理プロセスの検討

1) 中規模試験: 45kgスケールの実験で、Cs溶出率4.0%、強度1.1MPaの固化体を作製

2) 実飛灰処理プロセスの検討

国立環境研究所研究Gより提示されているフローをベースにこれまでの本研究や他研究での知見を加え、①飛灰の直接セメント固化、②飛灰の直接ジオポリマー固化、③飛灰の洗浄後、濃縮吸着・固化の3プロセスについて、物質収支や施設規模、線量等を計算するとともに、開発要素などを抽出し、各プロセスの実行可能性について検討



- 飛灰: 99,000ton、
- 放射性物質濃度: 150,000Bq/kg (Cs-137のみを考慮)
- 処理期間: 15年 (年間200日運転で処理、計3000日処理)
- セメント固化配合 (実検討データ)
- ジオポリマー固化 (実検討データ)
- 飛灰洗浄・濃縮吸着プロセス (当該論文及び国立環境研究所資料参考): ただし、二次廃棄物の洗浄残渣、固化塩類はセメント固化、廃吸着剤はジオポリマー固化

各プロセスの比較

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

最終的な処分のシナリオに依存するが、直接ジオポリマー固化は施設規模では直接セメント固化の1.6倍、加温養生、廃棄体量の増大などの問題点はあるが、放射線対策、廃棄体性能において直接セメント化や洗浄後、濃縮吸着・固化処理より有利であり、最終処分法の一つの選択肢となる。

比較的高濃度の廃棄物 熱処理残渣の固定化法としてジオポリマー法を確立

科学的成果及び環境政策貢献

- ジオポリマー法を高濃度にセシウムを含む焼成・溶融飛灰に適用した場合、適切な材料及び養生条件を選ぶことで、固化体からの溶出率を安定して5%以下にすることができる。放射性セシウムでも安定セシウムと同様の傾向が得られている。
- ジオポリマー法におけるセシウムの固定化は、特定のゼオライト構造の発現と関わっていると同時に、セシウムが不溶性のポルサイトへ化学形態変化することが要因である。
- ジオポリマー法におけるストロンチウムの固定化については、安定性Sr、放射性Srに関係なく、十分低い溶出率が達成できる。このことから、ジオポリマーの固化条件はセシウムにより最適値を決めればよい。
- 最終的な処分のシナリオに依存するが、直接ジオポリマー固化は施設規模では直接セメント固化の1.6倍、加温養生、廃棄体量の増大などの問題点はあるが、放射線対策、廃棄体性能において直接セメント化や洗浄後、濃縮吸着・固化処理より有利であり、最終処分法の一つの選択肢となる。

国民との科学・技術対話

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



放射能を測定



ジオポリマー固化



多量の除染廃棄物



焼却実験

