終了研究報告

# 環境研究総合推進費

課題番号:3-1803
研究期間:2018～2020年度

研究課題名

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

体系的番号:JPMEERF20183003

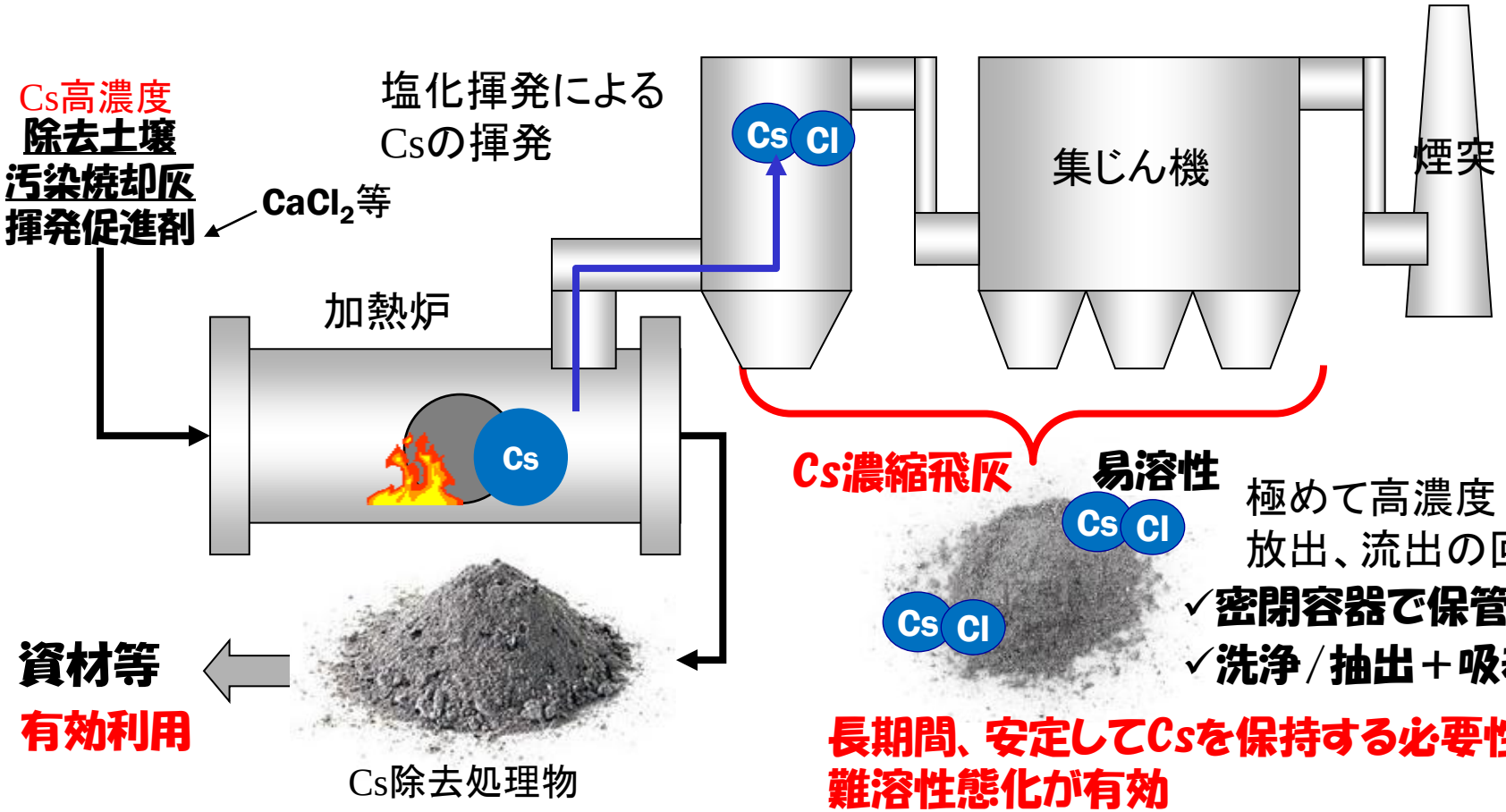
研究代表者機関名:国立大学法人北海道大学
研究代表者:東條安匡
研究代表者機関名:国立大学法人北海道大学
研究分担者:石井一英

# 1. 背景：除去土壌・汚染焼却灰：現時点での課題

**減容化** 30年後の最終処分のために不可欠

中間貯蔵除去土壌等の減容・再生利用技術開発戦略 “原発事故により放出された放射性物質による環境汚染からの再生と復興”（第四次循環型社会形成推進基本計画の中にも明記）

●熱処理（特に放射能の高いものに適用。Csを揮発分離）



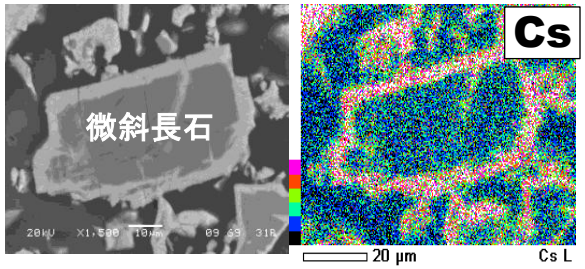

極めて高濃度
放出、流出の回避必要

✓密閉容器で保管？
✓洗浄／抽出＋吸着剤？

長期間、安定してCsを保持する必要性
難溶性態化が有効

# 1. 背景(2):先行研究の説明

【3K153015】
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(平成27～29年度)

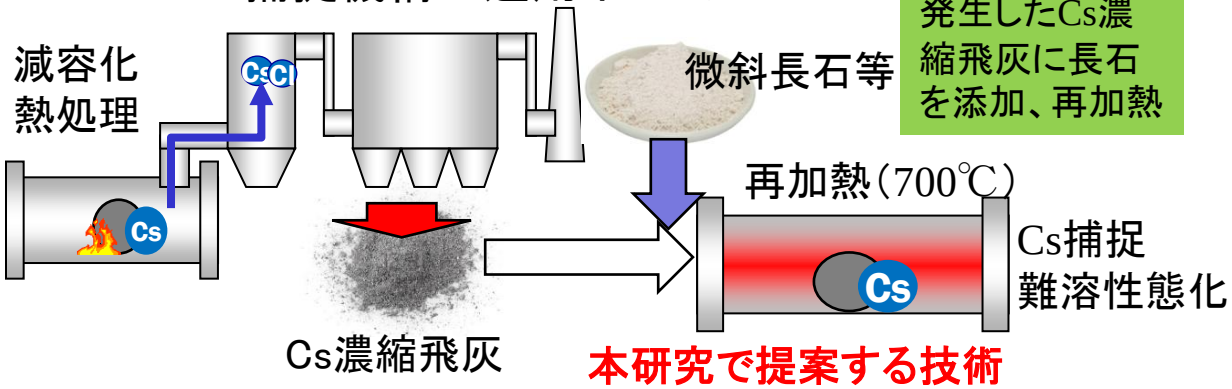



■焼却主灰中のCsは難溶性
■Csを捕捉している鉱物は微斜長石($KAlSi_3O_8$)

■微斜長石と炭酸Csを共加熱:Cs捕捉・難溶性態化(97%超)
■Csを難溶性態化はゾル試薬でも可能(99%超)
■窯業原料インド長石:長期粉砕で非晶質化することで捕捉率向上
■CsがCsCl(飛灰中Csの大半)の場合、捕捉に最適な温度は700℃、捕捉率95%

純粋な系(長石とCsのみ)であれば高い捕捉率、難溶性態化を実現

捕捉機構の適用イメージ




**但し、飛灰が加わると**

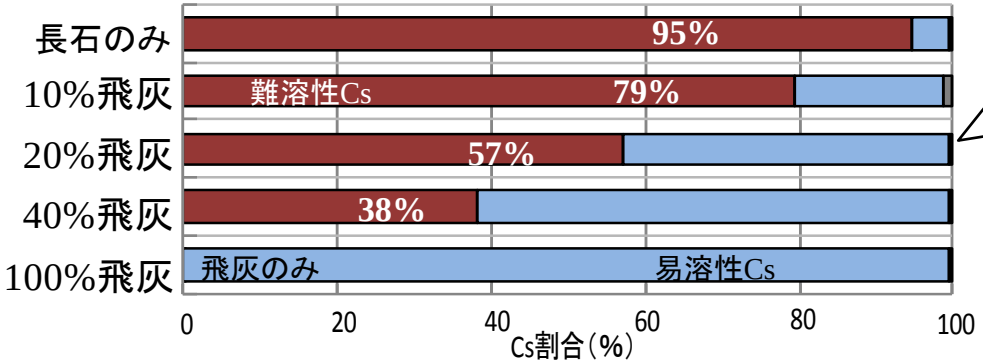
↓

長石に対して飛灰量が増えるほどCs捕捉率低下

# 1. 背景(3):本研究で採用するCs捕捉の原理

<u>先行研究</u>

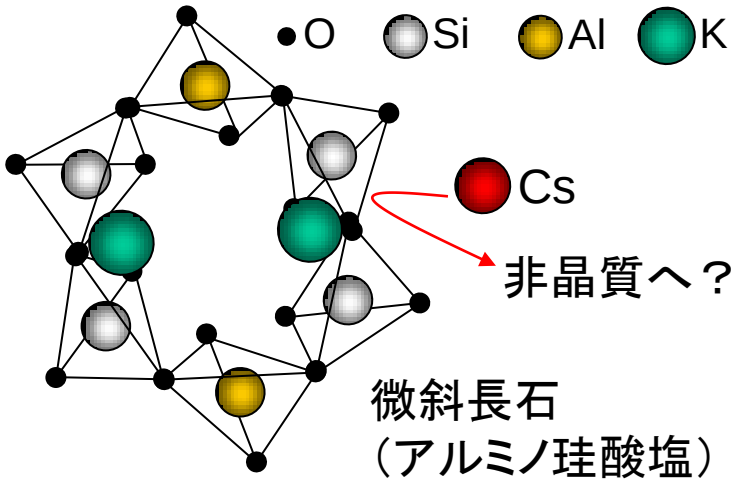
CsClを添加した模擬飛灰とインド長石の共加熱(700℃、2時間)後のCsの存在形態




**課題**

長石に対して飛灰量が増えるほどCs捕捉率低下。何故か。
回避可能か。

- ✓ 微斜長石:$SiO_4$四面体マトリクス中の$Si^{4+}$の一部が$Al^{3+}$に置換。陽電荷不足を補うためにアルカリ元素(K, Na, Ca等)が存在。
- ✓ 700℃の加熱下で、Kの位置にCsが置換。




アルカリ金属元素の交換が関係。
飛灰中の主要元素Ca, Na, K。
飛灰中に多量に存在するアルカリ元素がCs捕捉を阻害している可能性

# ２．研究開発目的

- ✓ **アルミノ珪酸塩（微斜長石等）**を用いて、
- ✓ 指定廃棄物等の減容化処理で発生する**Cs濃縮物のCs**を
- ✓ **捕捉・難溶性態化**する**最適な条件**を明らかにし、
- ✓ Cs捕捉技術として確立する。

申請書とヒアリング時に示した具体的検討事項（３つ）

1）Cs濃縮物（飛灰）中のアルカリ金属がアルミノ珪酸塩によるCs捕捉に与える影響の解明

2）アルミノ珪酸塩によるCsの捕捉・難溶性態化を高効率化する最適操作条件（前処理、後処理含む）の決定

3）放射性Csを用いたアルミノ珪酸塩によるCs捕捉・難溶性態化現象の確認

# 3. 研究目標

2020年4月に提出した研究目標（具体的な数値目標を設定）

| | |
|---|---|
| 全体目標 | 除去土壌や指定廃棄物の減容化熱処理で発生するCs濃縮物中のCsを、アルミノ珪酸塩（＝アルカリ長石）を用いて高効率で捕捉・難溶性態化する最適な条件を明らかにし、Cs捕捉技術として確立する。 |
| サブテーマ1 | 1）アルミノ珪酸塩によるCs捕捉を阻害する飛灰中の元素・化合物を明らかにし、阻害を抑制する前処理方法、阻害を緩和する添加物を明らかにする。<br>2）アルミノ珪酸塩によるCsの捕捉・難溶性態化を高効率化する最適条件を決定する。安定Csと飛灰、アルミノ珪酸塩を用いて、**最小のアルミノ珪酸塩添加率で95以上の捕捉**を達成する。<br>3）放射性Csを含む飛灰（福島実汚染灰、RIを添加した模擬汚染灰）を用いたアルミノ珪酸塩によるCs捕捉において**難溶性態化率を可能な限り100%**に近づける。 |

追加検討項目

4）アルミノ珪酸塩によるCs捕捉現象の解明

# 4. 研究開発内容

## （１）Csの捕捉を阻害するアルカリ元素の特定と阻害回避法

### Cs捕捉を阻害する元素の特定

試料：アルミノ珪酸塩（非晶質化インド長石、ゾル試薬）
加熱試験：アルミノ珪酸塩5g、CsCl 1g
　　アルカリ塩：NaCl，KCl，$CaCl_2$　もしくはCa化合物：$Ca(OH)_2$，$CaCO_3$　1g
700℃、2時間で共加熱（マッフル炉）、加熱後は易溶性と難溶性Csを定量

### 飛灰中$CaCl_2$による阻害回避法の確立

**Cs含有模擬飛灰の作成**

CsCl　＋　飛灰 ⟶ Cs含有飛灰

1g　①0.75g, ②1.12g, ③2.24g

**前処理**

①Cs含有飛灰に加水
②加湿したCs含有飛灰を$CO_2$ガスに48時間暴露。炭酸化
③Cs含有飛灰に$Na_2CO_3$を加水混合し炭酸化（$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaCl$）

**加熱試験**　各前処理飛灰＋アルミノ珪酸塩5g ⇨ 加熱（700℃、2hr）

# 4. 研究開発内容

## （２）飛灰中Csの捕捉・難溶性態化を高効率化する条件の検討

(a)加熱温度、加熱時間の検討

炭酸化前処理を行った飛灰にアルミノ珪酸塩を添加、共加熱試験を実施。アルミノ珪酸塩は飛灰量に対して4.5倍、2.2倍。加熱温度（700℃、800℃、900℃）、加熱時間（2時間、3時間、4時間）。加熱後試料の易溶性Csと難溶性Csを定量。

(b)アルカリ長石の非晶質化過程の効率化

非晶質の効率化を目指し、ボールの径、量、素材、ミルの種類（ボールミル、遊星ミル）を変化。各粉砕条件で一定時間経過後に粒度分布、平均粒径、XRD分析。任意の粉砕時間経過後、試料にCsClを混合、加熱試験（700℃、2時間）を実施。易溶性Cs、難溶性Csを定量。

(c) 加熱前の機械的混合によるCs捕捉率向上の検討

Csとアルミノ珪酸塩の接触効率を向上させるために、遊星ミルでの加熱前混合を実施。アルミノ珪酸塩：飛灰＝１：１。混合は30分、1時間、2時間、5時間。混合後700℃、2時間加熱。加熱後は易溶性Csを定量。アルミノ珪酸塩添加率は、飛灰1に対して0.8、0.5とした検討も実施。

(d) 加熱混合の繰り返しによるCs捕捉率向上の検討

飛灰：非晶質化インド長石：CsCl＝1：1：0.1とし、ローテーターで15分混合後、マッフル炉で700℃、2時間加熱。放冷後、再度混合。この混合・加熱・放冷を繰り返した（1～6回）。各繰り返し回数後、易溶性、難溶性Csを定量。加熱時間を30分として、繰り返し回数を4回、12回、15回とした実験、更に混合は行わず、加熱（2時間）と放冷のみを5回繰り返す実験も実施。

**上記以外：カオリナイト、珪藻土添加、K無しゾルの使用、炭酸化前処理方法等の検討**

# 4. 研究開発内容

## （３）実汚染灰およびCs-137含有模擬汚染灰を用いたCs捕捉試験

### (a) 実汚染灰とRIを用いた捕捉確認（2019）

これまでの検討は、安定Csを数%添加した灰を用いて実施（実汚染灰と極端に濃度が違う）

□実汚染灰：国立環境研究所福島支部で実施［富岡町焼却飛灰（約24000Bq/kg）］
□Cs-137添加模擬飛灰：北大アイソトープ総合センターで実施［100000万Bq/kgに調整］
**飛灰：アルミノ珪酸塩＝1:1 or 1:3**、加熱は700℃、2時間。
アルミの珪酸塩：非晶質化インド長石、ゾル試薬の両方を使用
加熱後水洗、易溶性、難溶性のCsをゲルマニウム半導体検出器で測定

### (b) RIを用いた再確認試験、捕捉効率向上のための加熱前混合の検討（2020）

（再確認試験）
上記試験（RI）：0.1M HClで強酸性のCs-137標準溶液使用。（飛灰性状への影響？）
➔中和したCs-137溶液を添加して模擬汚染灰を作成(100000Bq/kg)し、再実験。
手法、飛灰：アルミノ珪酸塩比率：上記(a)と同様
（加熱前混合）
加熱前混合の効果を(2)(c)の検討で確認。放射性Csの試験でも加熱前混合を検討
遊星ミル（使用困難）➔ボールミル使用
飛灰と非晶質化インド長石を重量比1：1で混合、ボールミルにて粉砕・混合。
1日、5日、10日、20日、40日経過後に試料を分取し、700℃、2時間共加熱した。
加熱後試料の分析：上記(a)と同様

# 4. 研究開発内容

## （4）アルミノ珪酸塩によるCs捕捉機構の解明

本研究での仮説:
「Csの捕捉は、アルミノ珪酸塩中のKと飛灰中のCsのイオン交換によって起こる」。
但し、本当にイオン交換が生じているのかを検証していない。
CsClの融点:645℃、しかし微斜長石（$KAlSi_3O_8$）の融点は1000℃以上という報告も有る。
700℃という温度で微斜長石が固体の状態を維持した状態でイオン交換が起こりうるのか？

(a)700℃までの温度域でのイオン交換の確認
　非晶質化インド長石5gとCsCl試薬1gを混合、マッフル炉で200、300、400、500、600、700℃の各温度で加熱。加熱後試料は、水洗・濾過し、易溶性Cs、K、Na、Clを定量。濾過残渣のフッ酸分解から難溶性Cs、K, Naを定量。各イオンの加熱後の分配を確認。

(b)加熱後のCsの存在形態についての検討
　上記(a)で作成した加熱後試料から薄片を作成し、SEM-EDS分析。複数箇所の元素組成を点分析により測定。元素組成からCsの化合物を推定。

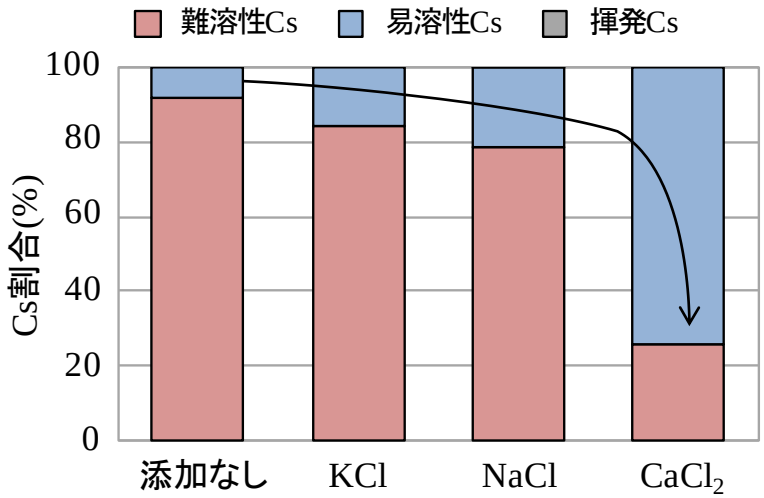
(c)加熱中のCsならびにカリ長石の挙動
　加熱過程におけるインド長石とCsClの混合試料の変化を全自動水平型多目的X線回折装置（SmartLab、株式会社リガク）で連続的に分析。
昇温過程:昇温前、200℃、300℃、400℃、500℃、600℃で回折線図を測定
降温過程:500℃、400℃、300℃、200℃、降温後で回折線図を測定

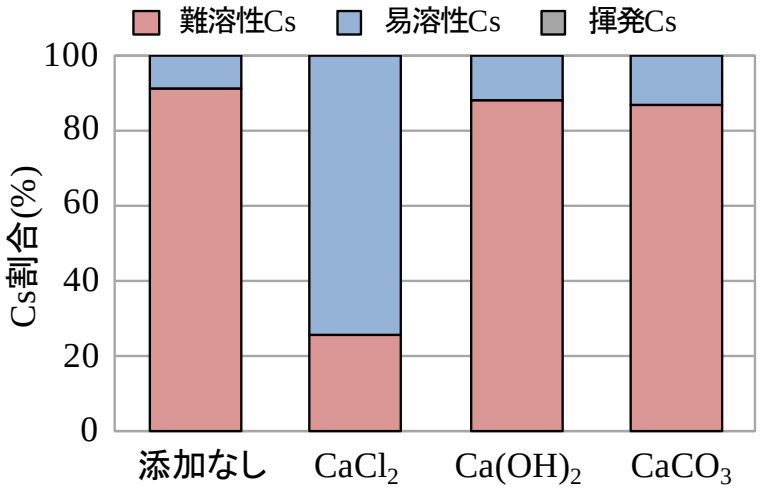
# 5. 研究成果　5-1成果の概要

## （１）Csの捕捉を阻害するアルカリ元素の特定と阻害回避法

**Cs捕捉を阻害する元素**

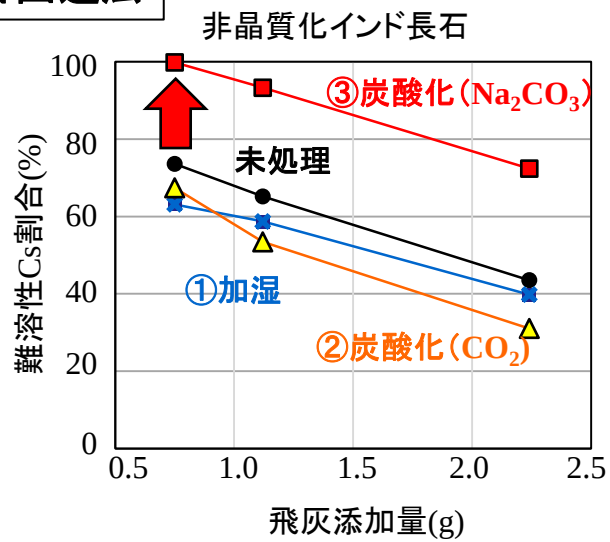
グラフ：非晶質化インド長石の場合。ゾル試薬でも同様の結果

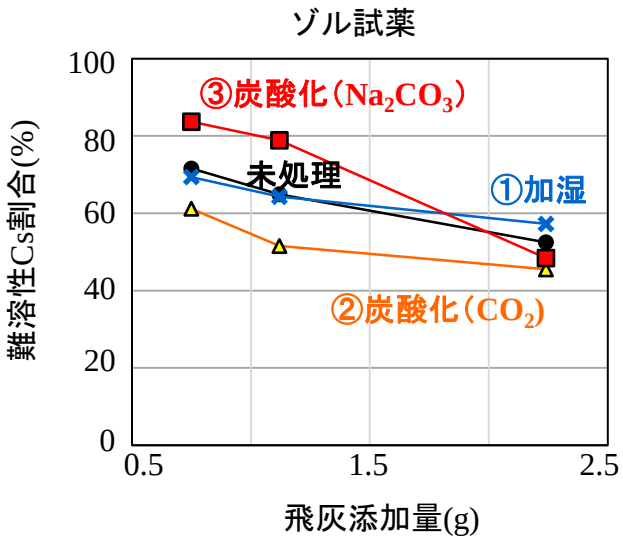



**NaCl、KClの影響は僅か。$CaCl_2$共存で難溶性Cs割合が低下。$Ca(OH)_2$, $CaCO_3$の影響は無い。**
**TG-DTA分析→$CaCl_2$のみ700℃近傍で融解状態→Cs捕捉に影響**

**阻害回避法**



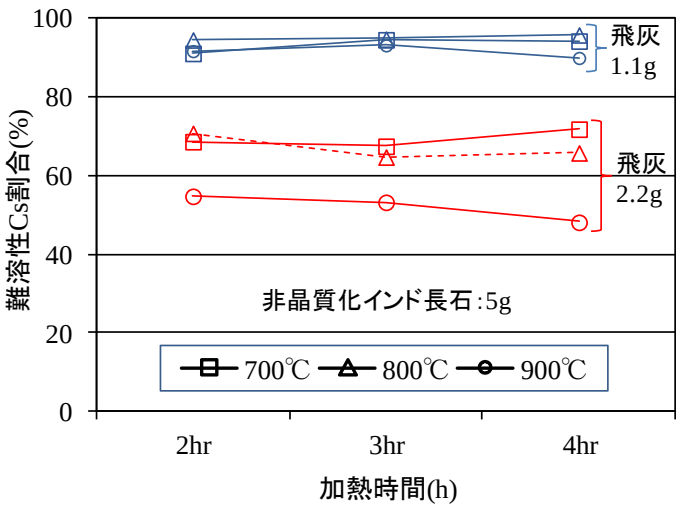

**炭酸Naを用いた炭酸化前処理により難溶性態化割合は100%に向上（インド長石）**

**但し、飛灰量が増すと難溶性態割合が低下（Na, Kの影響）**

# 5. 研究成果　5-1成果の概要

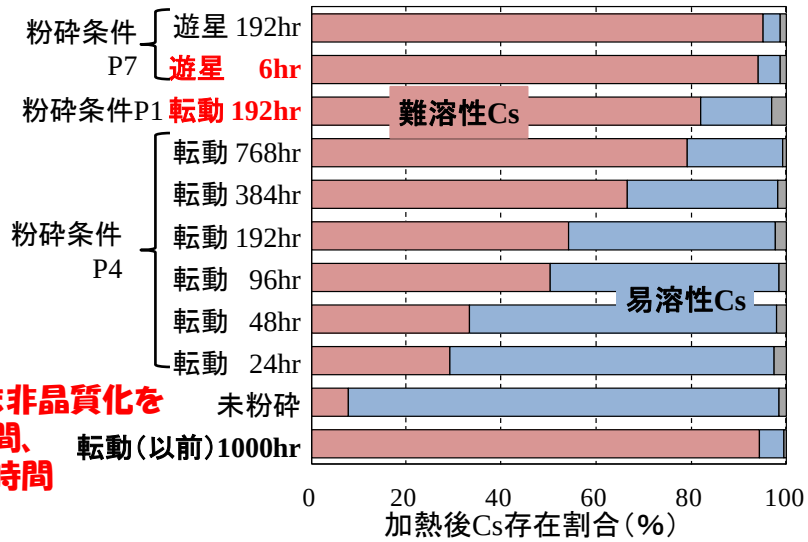
## （２）飛灰中Csの捕捉・難溶性態化を高効率化する条件の検討

### (a)加熱温度と加熱時間



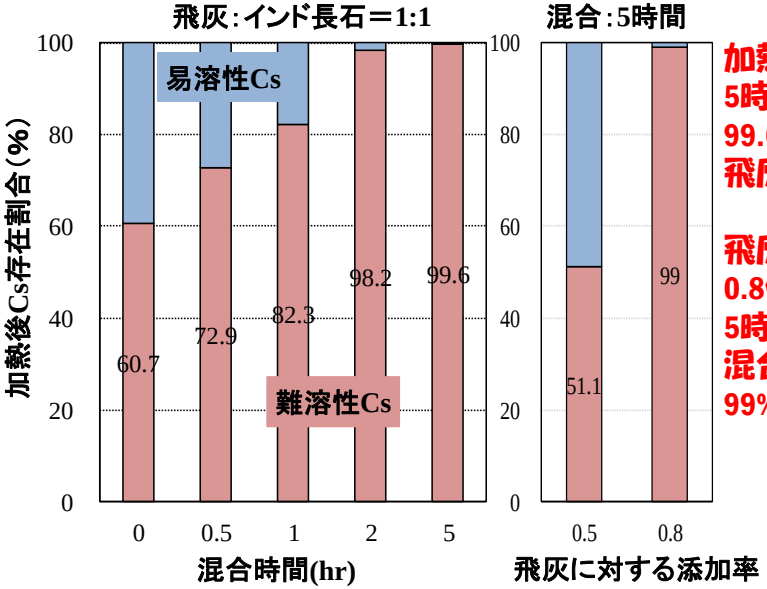

加熱温度は700℃、
加熱時間：影響小
2時間で十分
飛灰量少：90%以上
ゾル試薬でも同様

### (b)インド長石の非晶質化の効率化




1000時間要した非晶質化を
遊星ミルで6時間、
転動ミルで192時間
まで短縮

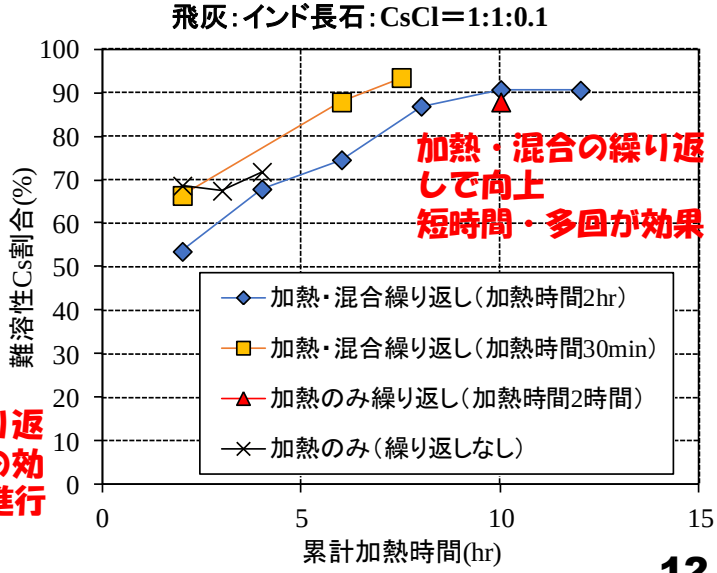
### (c)遊星ミル加熱前混合によるCs捕捉率変化




加熱前混合で向上
5時間混合で
99.6%のCs捕捉率
飛灰と等量添加

飛灰に対して
0.8倍添加でも
5時間の加熱前
混合により
99%の捕捉率

### (d)加熱・混合の繰り返しによる捕捉率変化




加熱・混合の繰り返
しで向上
短時間・多回が効果

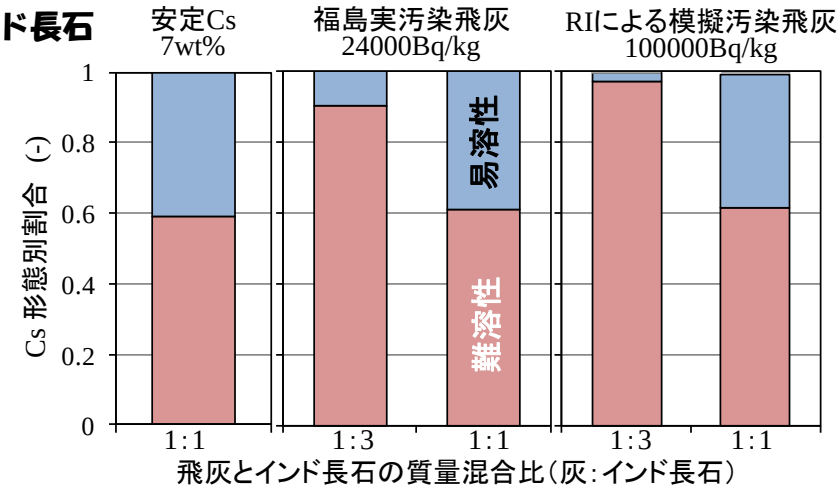
加熱・放冷の繰り返
しのみでも同等の効
果→非晶質化の進行
の可能性

# 5. 研究成果　5-1成果の概要

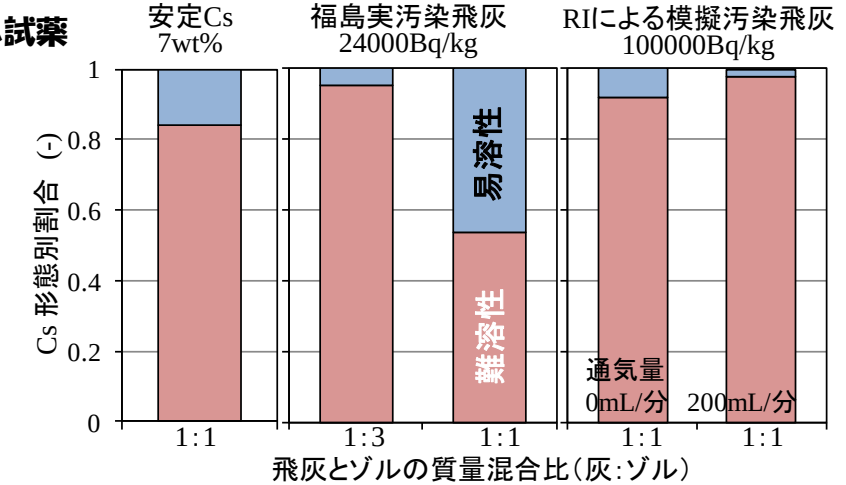
## （３）実汚染灰およびCs137含有模擬汚染灰を用いたCs捕捉試験

### (a)実汚染灰とRIを用いた捕捉確認（2019）

**インド長石**




**ゾル試薬**

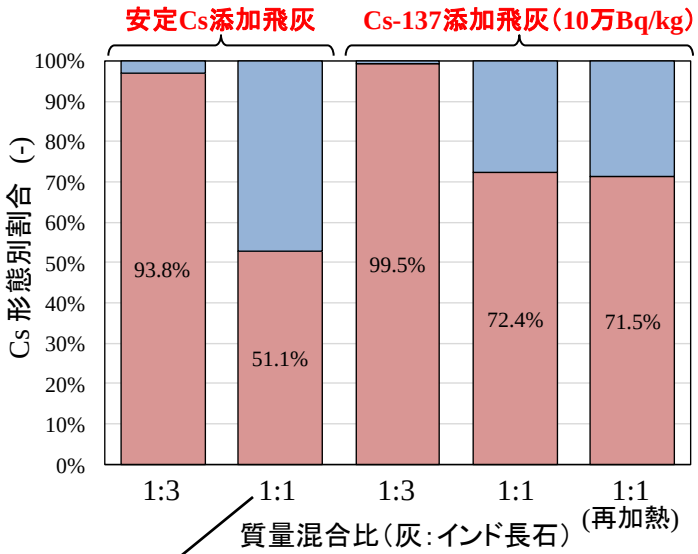



**放射性Csでも捕捉可能。安定Cs、実汚染飛灰、RI模擬飛灰で傾向は類似。90%以上の捕捉はインド長石で3倍量、ゾルでは当量の添加で達成。**

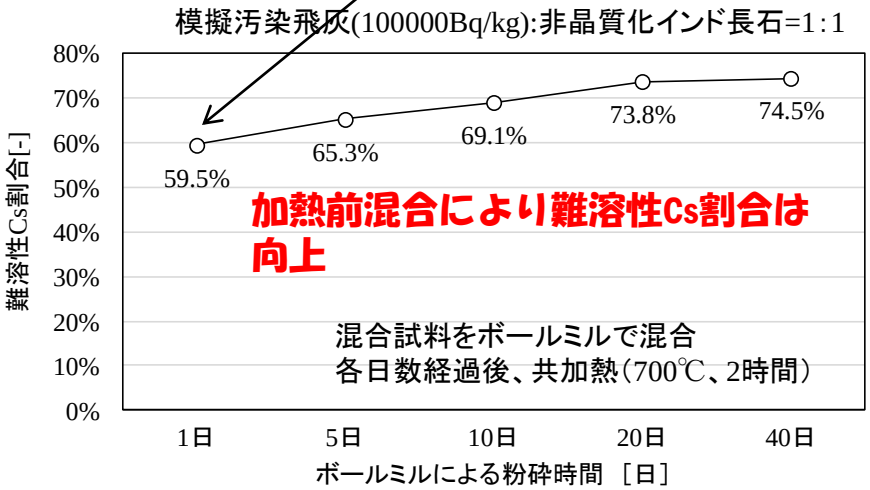
### (b)再確認試験（中和RI)、加熱前混合（2020）

**再実験**

**中和RIでも結果は同様。安定CsとRIの傾向も同じ（飛灰に対する添加量がCs捕捉率を支配）。3倍量添加で99.5%の捕捉**




**加熱前混合**




**加熱前混合により難溶性Cs割合は向上**

混合試料をボールミルで混合
各日数経過後、共加熱（700℃、2時間）

**ボールミルによる加熱前混合では、遊星ミルで認められたほどの向上は無い。**

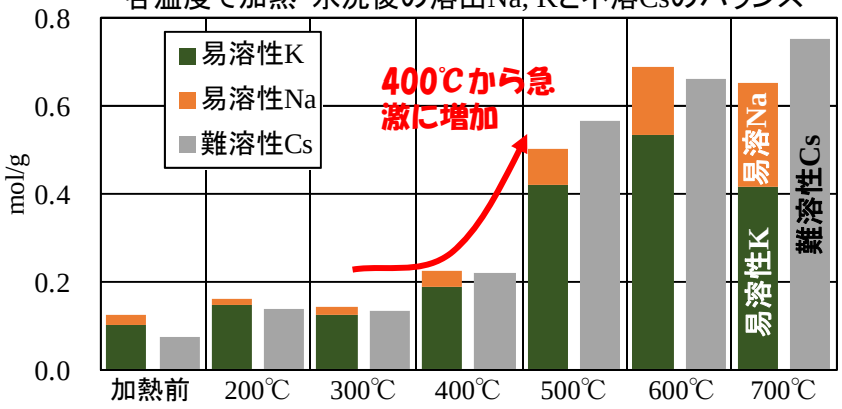
# 5. 研究成果　5-1成果の概要

## （4）アルミノ珪酸塩によるCs捕捉機構の解明

### (a) イオン交換の確認

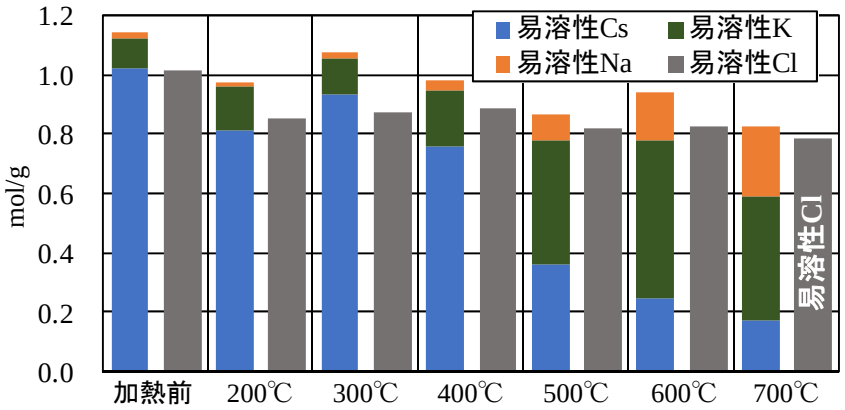
非晶質化インド長石5gとCsCl粉末試薬1gを混合し加熱。

各温度で加熱・水洗後の溶出Na, Kと不溶Csのバランス



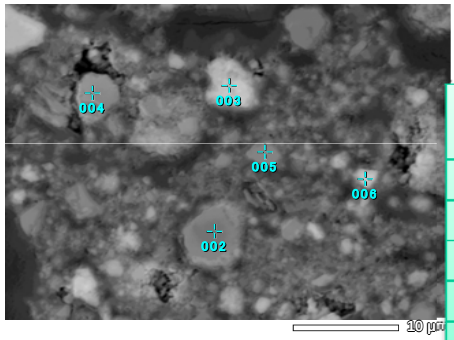

加熱後は難溶性Csと易溶性(K＋Na)の物質量がほぼ一致。CsCl中のCsと微斜長石($KAlSi_3O_8$)中のK、または曹長石（$NaAlSi_3O_8$）中のNaが置換。Csが難溶性態化、K, Naが易溶性となった。

各温度で加熱・水洗後の溶出（Cs, Na, K）と液中Clのバランス




加熱前はCsClとして存在（易溶性Csと易溶性Clの量は一致）
温度の上昇→易溶性Csが減少、易溶性（K, Na）増加、易溶性（Cs, K, Na)の和＝易溶性Cl。Csと置換したK, Naは塩化物

### (b) 加熱後Csの存在状態

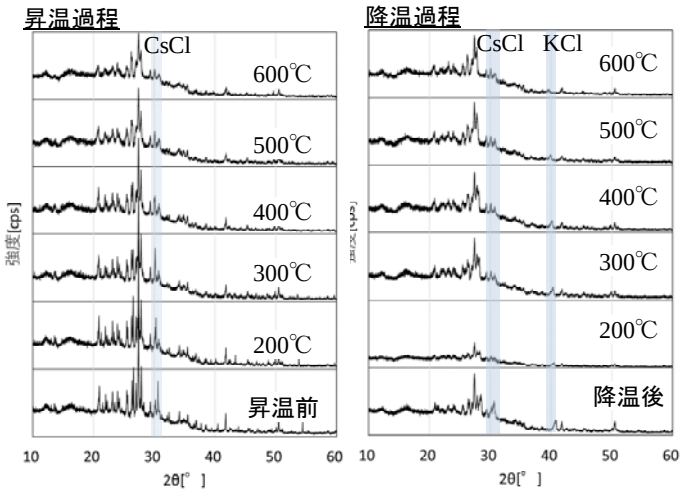



SEM-EDSによる加熱後(700℃）試料の点分析

| 測定点 | (K+Na+Cs)/Al | Si/Al | O/Al |
|---|---|---|---|
| 2 | 0.8 | 3.0 | 7.3 |
| 3 | 0.9 | 3.1 | 10.5 |
| 4 | 0.7 | 2.9 | 8.8 |
| 5 | 0.7 | 3.0 | 10.2 |
| 6 | 0.8 | 3.2 | 12.8 |

微斜長石($KAlSi_3O_8$)、曹長石（$NaAlSi_3O_8$）等、（K or Na, Cs)とAl, Si, Oの比は1:1:3:8。点分析値は同様の比。
Kが共存する固溶体 $(Cs_{(1-\alpha)}, K_\alpha)AlSi_3O_8$ であると推察

### (c) 加熱過程の変化

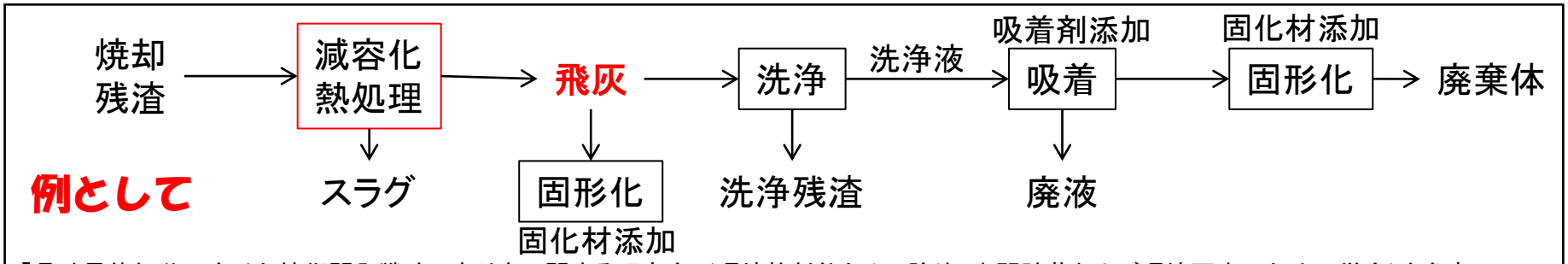



加熱前：CsClのピークが存在。400-500℃でCsClピークが減少。昇温過程でKClのピークは確認できず、降温と共にKClのピークが出現

400℃付近よりCsとKの置換によりCsは長石に捕捉。CsはKと置換し、固溶体$(Cs_\alpha, K_{(1-\alpha)})AlSi_3O_8$として存在。置換したKは、CsとKが共存した固溶体$(Cs_{(1-\alpha)}, K_\alpha)Cl$として存在

# 5. 研究成果　5-2環境政策等への貢献

行政等が活用する成果は以下の様なものが考えられる。
環境省の設置する「中間貯蔵除去土壌等の減容・再生利用技術開発戦略検討会」では様々な技術を元に複数のシナリオを作成し、最終処分量と廃棄体の放射能レベルについて評価を行っている。




「県外最終処分に向けた技術開発戦略のあり方に関する研究会」（環境放射能とその除染・中間貯蔵および環境再生のための学会）を参考に発表者が作成

その中で、減容化熱処理後に発生するCs濃縮飛灰を、Csの溶出抑制のために直接固形化を選択した場合、固化剤の添加量は、セメント固化で1.5～4倍、ジオポリマー固化で3倍といった値が採用。

本研究で採用したアルミノ珪酸塩によるCs捕捉・難溶性態化では、加熱という工程が介在するが、最少の添加量（0.8倍）でほぼ100%のCs捕捉・難溶性態化が可能。
特徴はアルミノ珪酸塩が形成するガラス状非晶質へのCsの拘束のためフッ酸分解でなければCsの溶出は起こらない。

以上の点から、本技術は現時点では最終廃棄体の議論の俎上に載っていないが、今後Cs濃縮物の安全な管理のための技術として行政等が活用する可能性は多分にある。

# ６．研究成果の発表状況

## 6-1　主な査読付き論文

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

## 6-2　知的財産権

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

## 6-3　その他発表

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