

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
【3K153015】

研究期間：平成27年度～平成29年度

総研究費：11,326千円

研究体制：単独（サブテーマ無し）

北海道大学大学院工学研究院

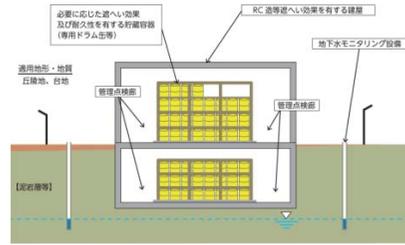
東條 安匡

研究の背景

除染による除去土壌
や除染廃棄物



中間貯蔵施設



進行中、今後30年間

最終処分

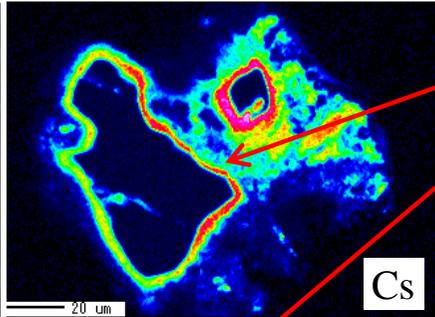
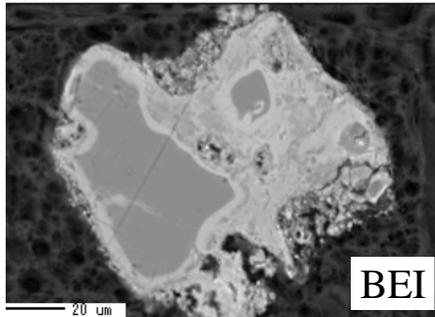


【何が不安か？】

放射能に曝される。→ 否、特別な場所で、放射能低減が図られる。

重要なこと = そこから移動させない。水に乗って移動しない。その場で永久保持。 **難溶性**

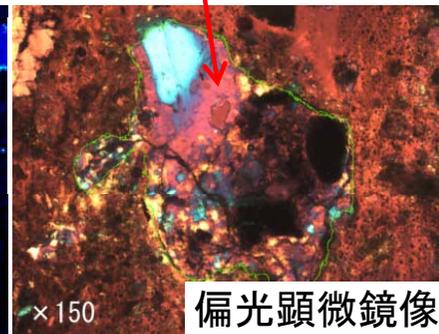
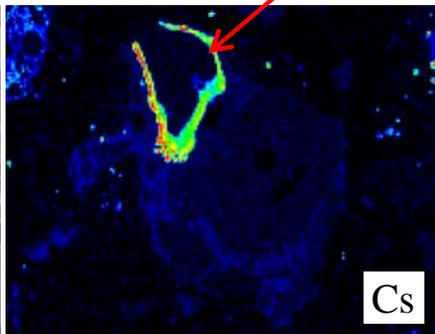
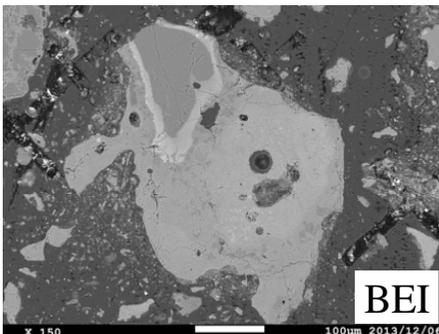
[先行研究]焼却主灰中：Csを周囲に特異的に集めて難溶性体化している粒子



Csは鉍物粒子周辺部のガラス状非晶質に取り込まれ難溶性態化

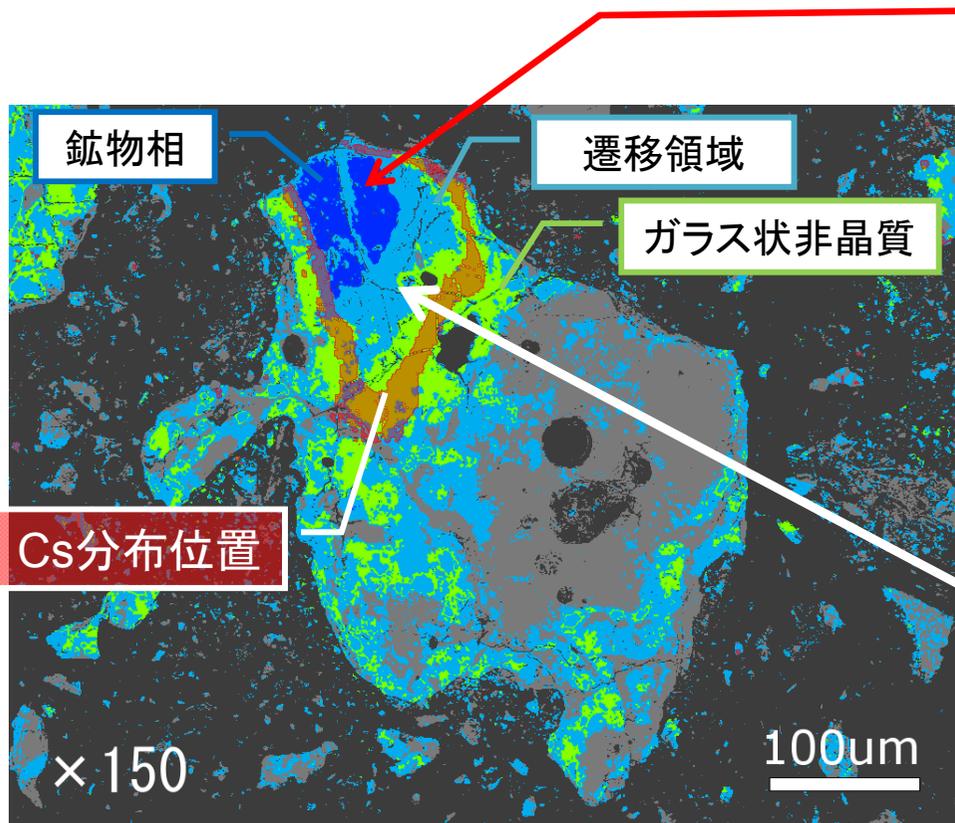
鉍物 (Al, Si, Oが豊富)

この鉍物粒子を使えば、除染廃棄物などに含まれるCsを難溶性態化でき、



中間貯蔵から最終処分における安全性を向上できる

具体的な研究課題



検討①[H27]

◆この鉱物は具体的に何か？

検討②[H28]

◆この鉱物の由来は？

- 廃棄物中に元々存在していた粒子？
- 燃焼過程で合成？

検討③[H29]

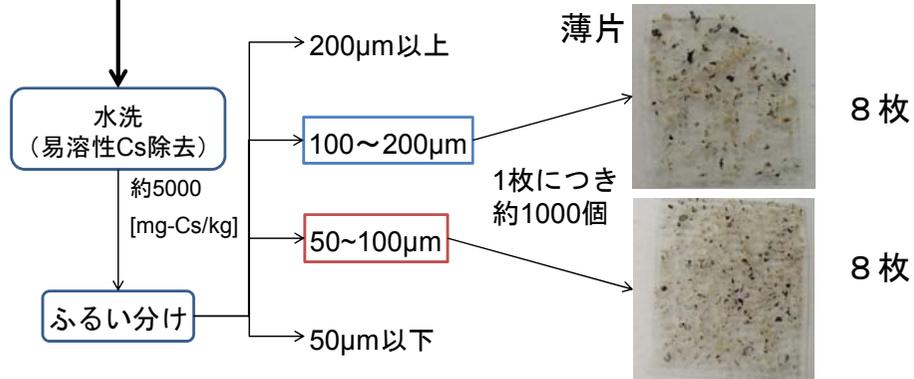
最終的に、本鉱物と可燃性除染廃棄物を混焼させ、Csの難溶性態化を実現できるか

検討課題①

焼却主灰中でCsを濃集している結晶粒子
の特定

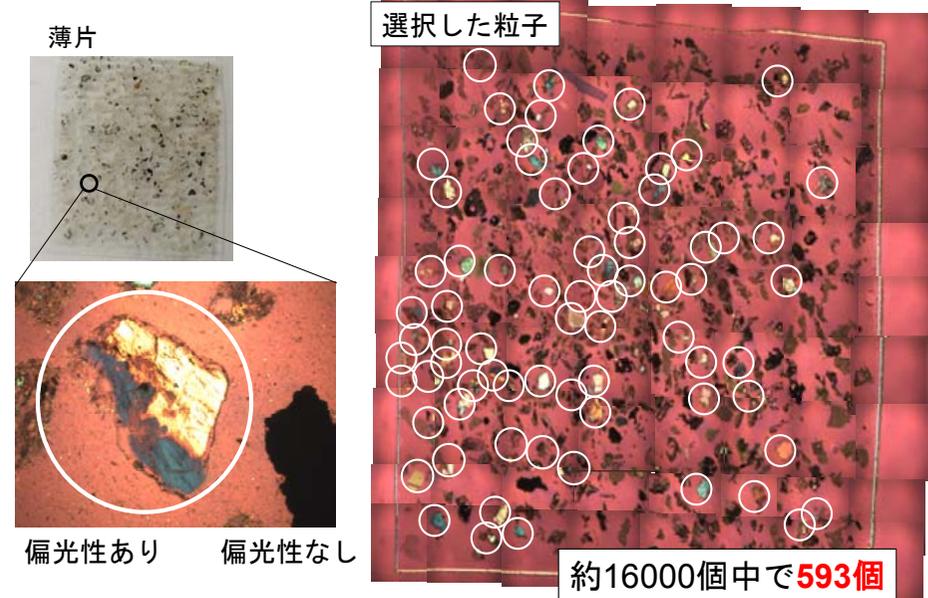
試料: 難溶性Csを含む主灰

模擬焼却灰 作製 (2012)



前処理: Csが濃集した粒子の抽出

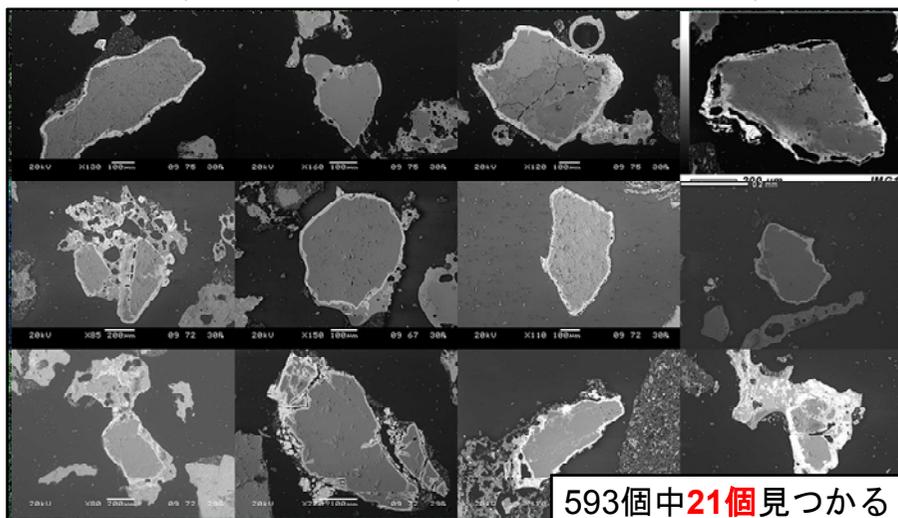
第1段階: 偏光性を有する粒子 (偏光顕微鏡)



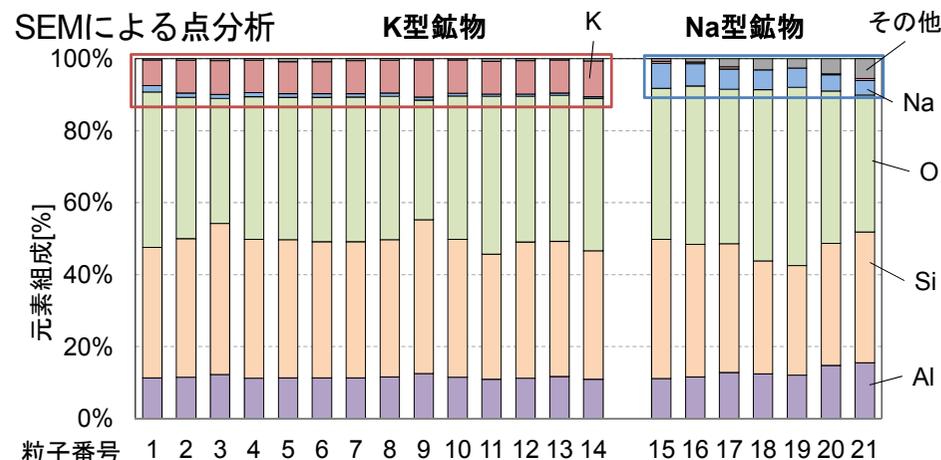
前処理: Csが濃集した粒子の抽出

第2段階: 抽出した593個粒子からCsが濃集している粒子の抽出 (SEM観察)

反射電子像(周辺部が白い粒子) + 元素マッピング (Csの存在)



抽出した21粒子の元素組成



Al=1とした時の元素比



元素比はほぼ一定

→ 何らかの**特定**の鉱物

鉱物種の同定方法

対象 偏光性があり、Cs濃集が確認された21個の粒子

方法 微小な粒子を分析可能な3手法

マイクロX線回折分析 (μXRD)

回折X線のピーク位置・強度比から鉱物を同定

フーリエ変換赤外分光光度法 (FTIR)

赤外分光の波長ピーク位置・強度比から化学構造を同定

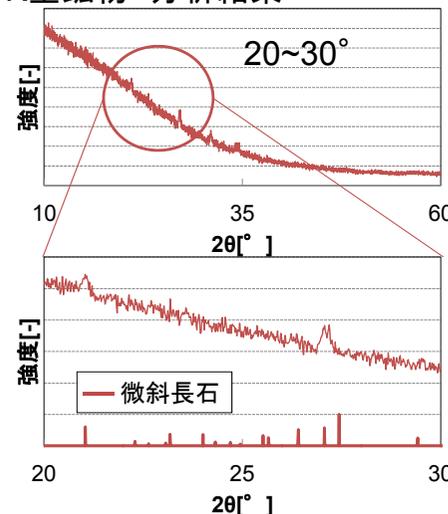
顕微ラマン分光法

ラマン散乱光の波長ピーク位置・強度比から化学構造を同定

**分析結果をそれぞれのデータベースと照合し、
鉱物種の同定を行った。**

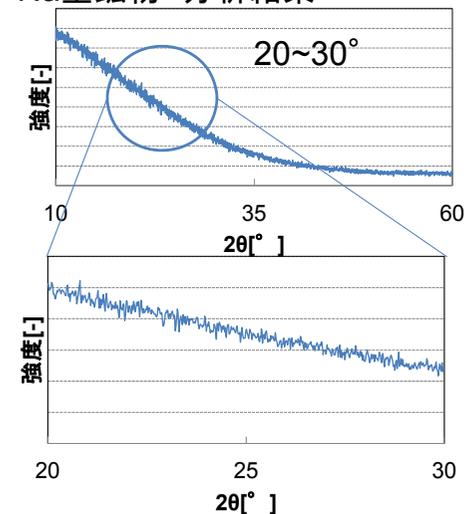
結果: μXRD

K型鉱物 分析結果



中心鉱物は**微斜長石 (KAISi₃O₈)**
である可能性

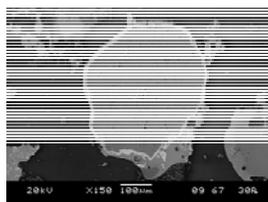
Na型鉱物 分析結果



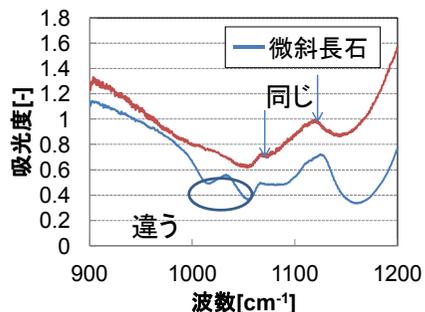
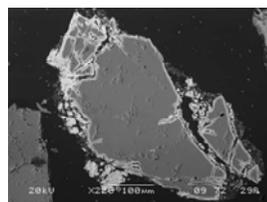
明瞭なピークなし
粒子が小さく回折X線が弱い

結果: FTIR

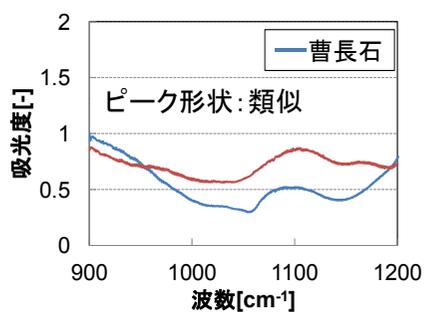
K型の
粒子



Na型の
粒子

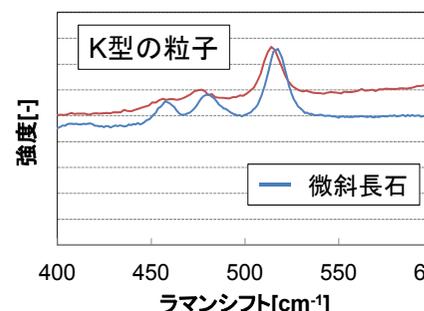


**微斜長石 (KAISi₃O₈) の
ピークと類似**



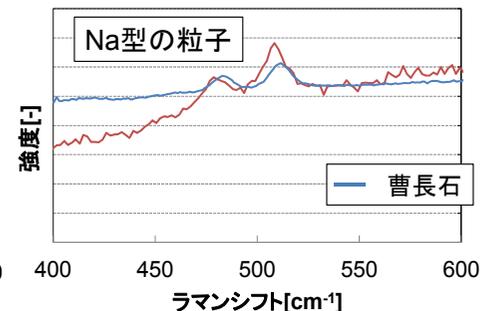
**曹長石 (NaAISi₃O₈) の
ピークと類似**

顕微ラマン分光法による分析結果



微斜長石の可能性が高い

K型



曹長石の可能性が高い

Na型

μXRD	微斜長石に近い	特定できず
FTIR	微斜長石に類似	曹長石に類似

➡ K型鉱物は微斜長石 [microcline] (KAISi₃O₈) の可能性
Na型鉱物は曹長石 [albite] (NaAISi₃O₈) の可能性

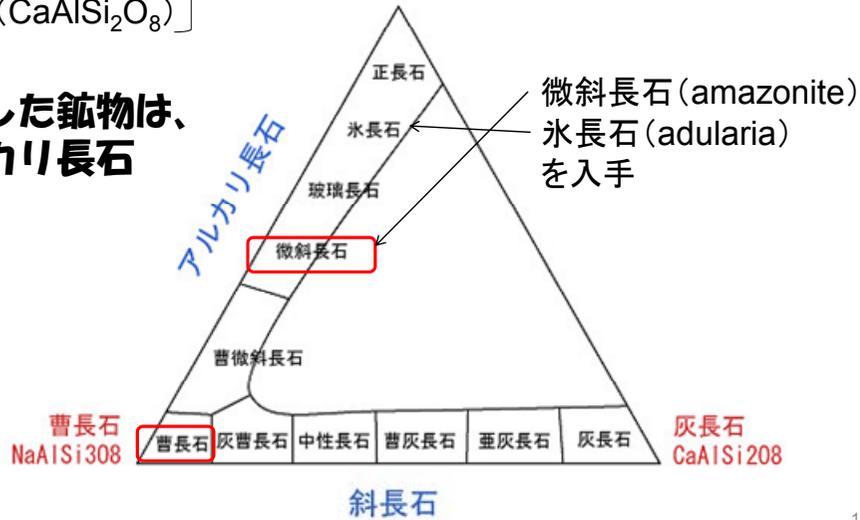
長石

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

正長石
KAISI308

同定した鉱物は、
アルカリ長石



微斜長石 (amazonite)
氷長石 (adularia)
を入手

同定した鉱物によるCs濃集機構の確認

目的

微斜長石 または 氷長石 + Cs → 加熱

灰中のCs濃集と同じ機構が起こるか

試料作成

微斜長石

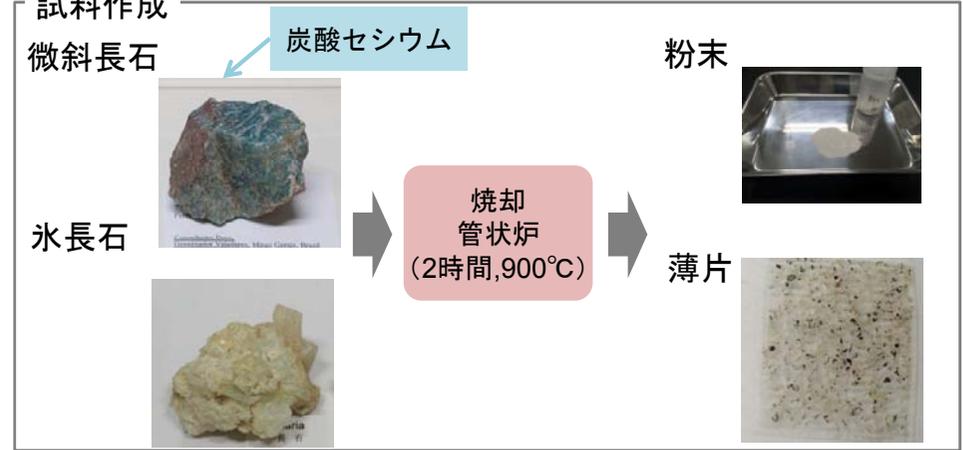
炭酸セシウム

粉末

氷長石

焼却
管状炉
(2時間, 900°C)

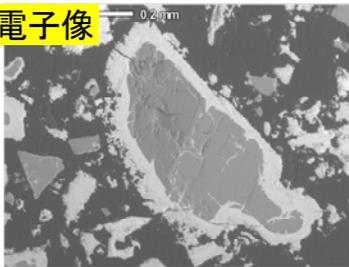
薄片



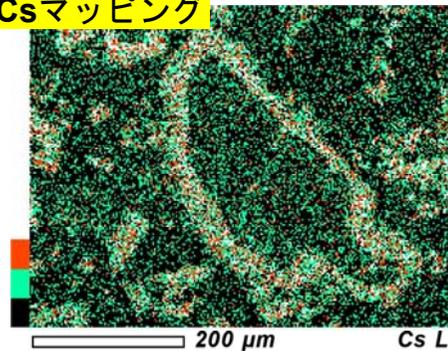
濃集機構の確認: SEMと偏光顕微鏡

結果 (微斜長石とCsを加熱)

反射電子像

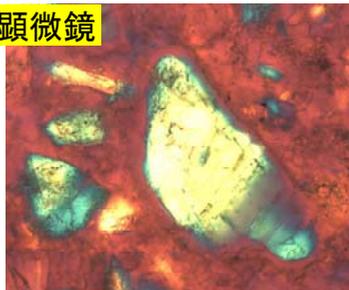


Csマッピング



Csは鉱物の周辺部に濃集!

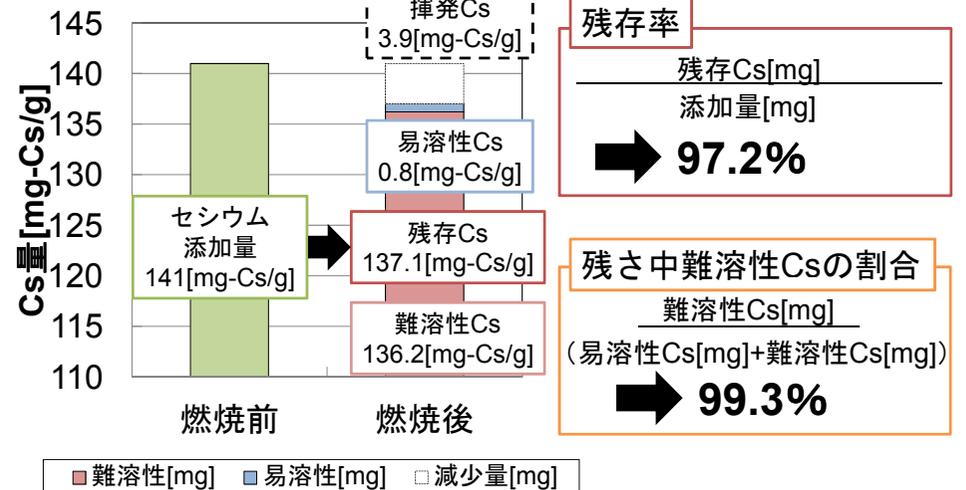
偏光顕微鏡



主灰試料と同じ
濃集機構を確認!

Csのマスバランス

微斜長石の結果

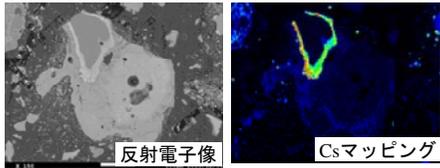


➡ **微斜長石はCsを捕捉し難溶性態にする**

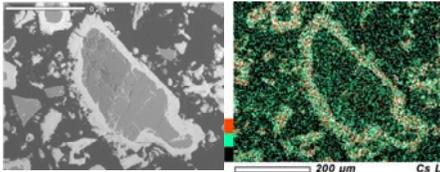
検討課題②

Csを濃集したアルカリ長石の由来の検討

検討課題2: Csを濃集したアルカリ長石の由来

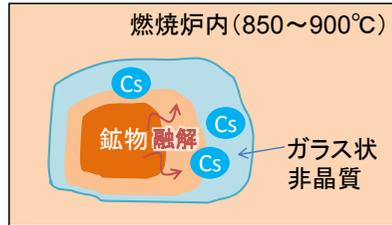


焼却主灰の場合:
アルカリ長石の周辺部にCsが濃集



アルカリ長石を用いた再現実験:
アルカリ長石の周辺部にCsが濃集

高温条件下で表面が融解、Cs捕捉



仮説



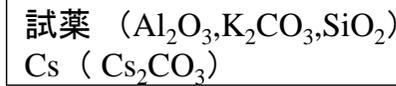
したがって、表面のみに存在、内部には存在しない
燃焼中に合成→内部にも存在するはず

22

検討2: Csを周辺部に濃集する鉱物の由来 (H28)

検討方法

➤Cs捕捉部の組成を高温条件下で合成

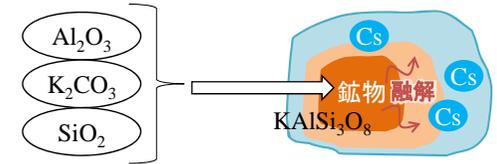


加熱
900°C

◆鉱物が合成するか
◆Csは濃集するか

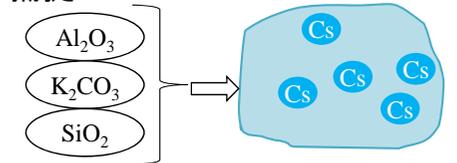
①鉱物が合成

Csは合成された鉱物の周辺に濃集



②鉱物は合成されないが、Csは捕捉

Csを捕捉する非晶質が形成され、Csは内部に濃集



23

検討2: Csを周辺部に濃集する鉱物の由来 (H28)

実験

試料 KAlSi_3O_8 を合成可能な材料

Si源: SiO_2 , Al源: Al_2O_3 , K源: K_2CO_3 K:Al:Si = 1:1:3のmol比で混合

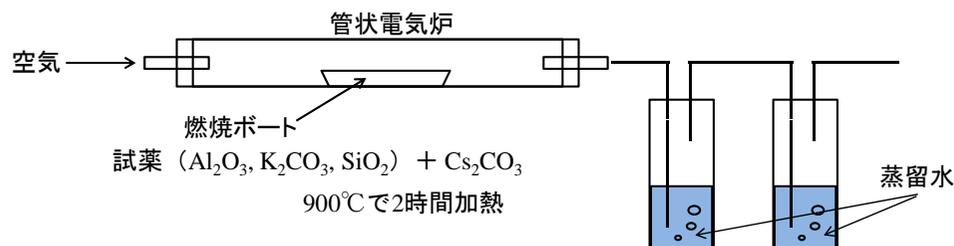
粉末試薬



ゾル試薬



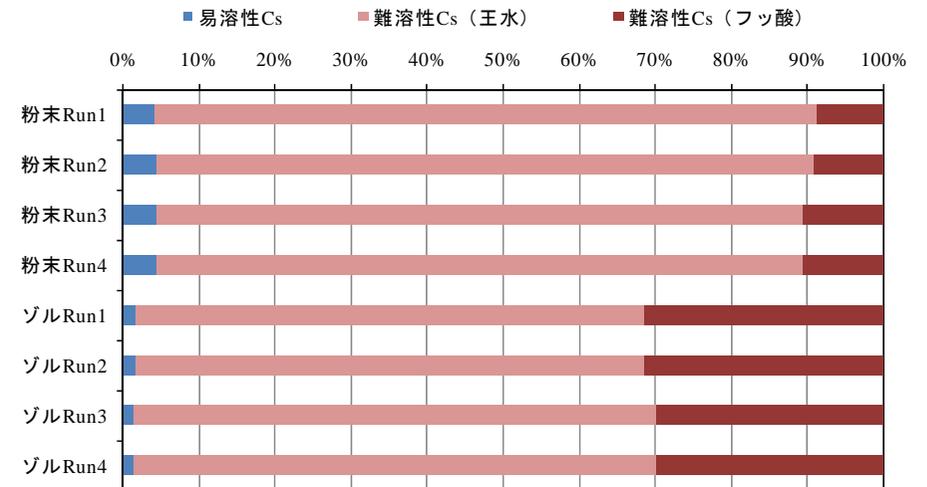
(K_2CO_3 は粉末試薬を使用)



24

検討2: Csを周辺部に濃集する鉱物の由来 (H28)

結果 (Cs捕捉)



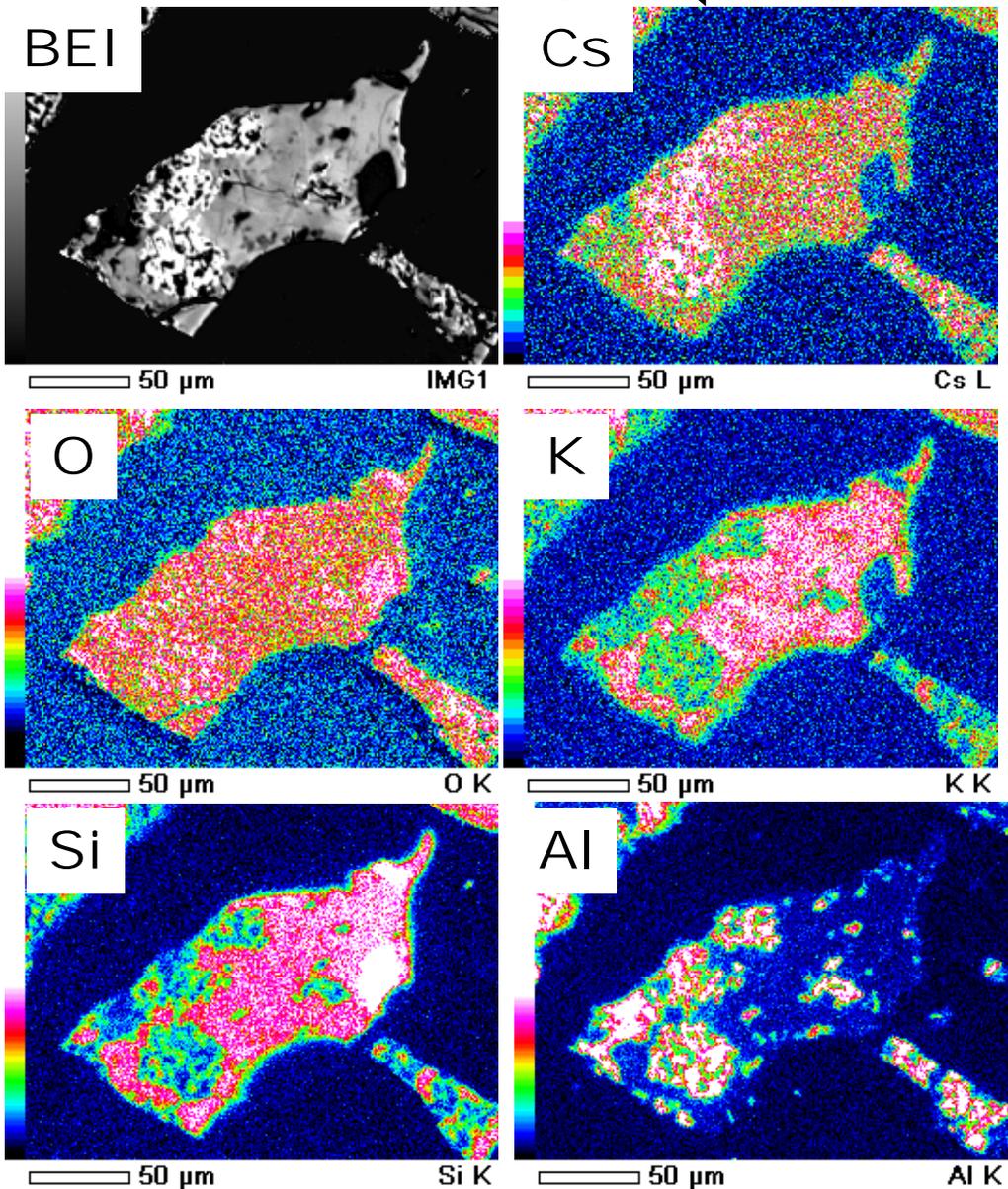
長石を合成する材料とCsを共に加熱しても、Csは捕捉される。
ゾルを用いるとフッ酸でなければ溶出しないほど強固に捕捉

25

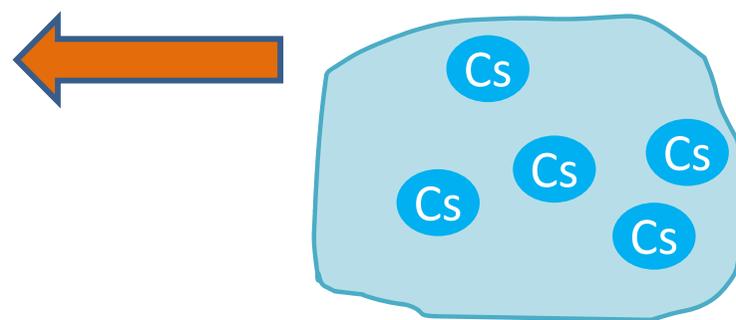
結果(Cs存在位置)

試薬 + 炭酸Cs → 加熱900°C → 回収 → 水洗、酸分解、フッ酸分解

SEM分析 ←



Csは周辺部ではなく内部に存在



焼却灰で確認された存在形態と異なる
アルカリ長石が合成されて、その
周囲にCsが濃集するという現象
は起こらなかった

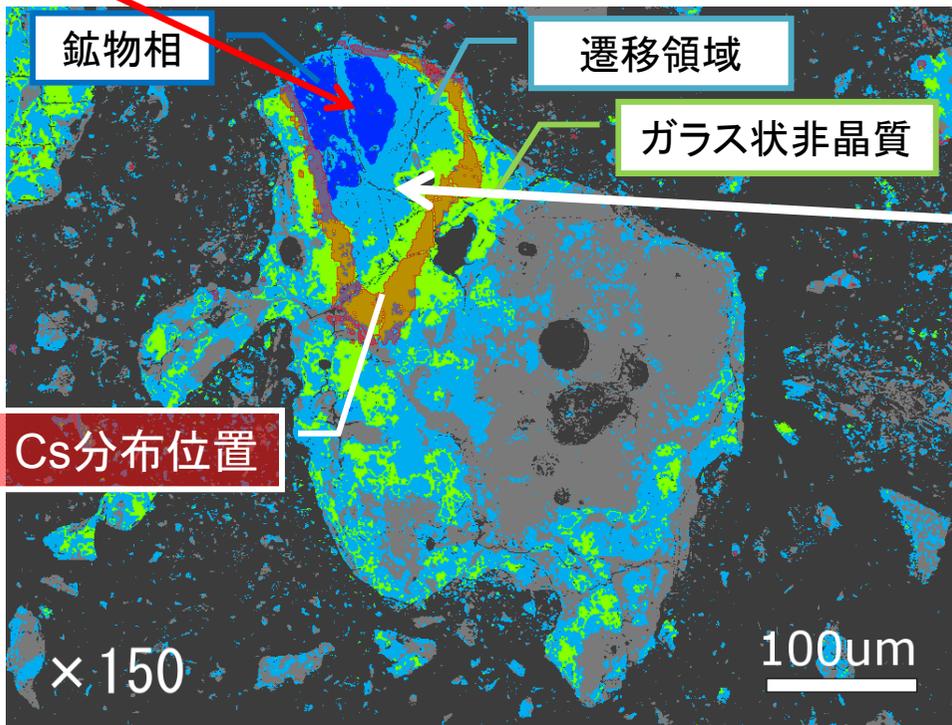
**焼却灰中の鉱物は
廃棄物由来**

検討①と検討②のまとめ

検討①[H27]

◆この鉱物は具体的に何か？

この鉱物はアルカリ長石
特に
微斜長石 (Microcline: KAlSi_3O_8)



検討②[H28]

◆この鉱物の由来は？

- ・ 廃棄物中に元々存在していた粒子？
- ・ 燃焼過程で合成？

合成系: Csは非晶質相の内部に捕捉。
鉱物表面への濃集は起こらない。
→ 焼却主灰に存在していた結晶粒子(アルカリ長石)は元から被焼却物に存在。

検討③[H28+H29]

最終的に、本鉱物と可燃性除染廃棄物を混焼させ、Csの難溶性態化を実現できるか

検討課題③

可燃性除染廃棄物の焼却処理への適用
Csの揮発抑制と難溶性態化

模擬

使用するCs捕捉材料の選択

可燃性除染廃棄物



Csを捕捉する物質(長石、試薬)

実際の燃焼

より現実的な材料の選択

微斜長石(天河石)や水長石は高価

窯業原料アルカリ長石(安価)

①インド長石



正長石 (KAISi₃O₈) 68.6%
曹長石 (NaAISi₃O₈) 31.4%

②大岐長石



石英 (SiO₂) 36.0%
正長石 (KAISi₃O₈) 34.1%
曹長石 (NaAISi₃O₈) 29.9%

③釜戸長石



曹長石 (NaAISi₃O₈) 39.6%
石英 (SiO₂) 38.5%
正長石 (KAISi₃O₈) 21.9%

④粉末試薬: Al₂O₃, K₂CO₃, SiO₂



Si源: SiO₂
Al源: Al₂O₃
K源: K₂CO₃
Si: Al: K = 3: 1: 1 mol比で混合

⑤ゾル試薬

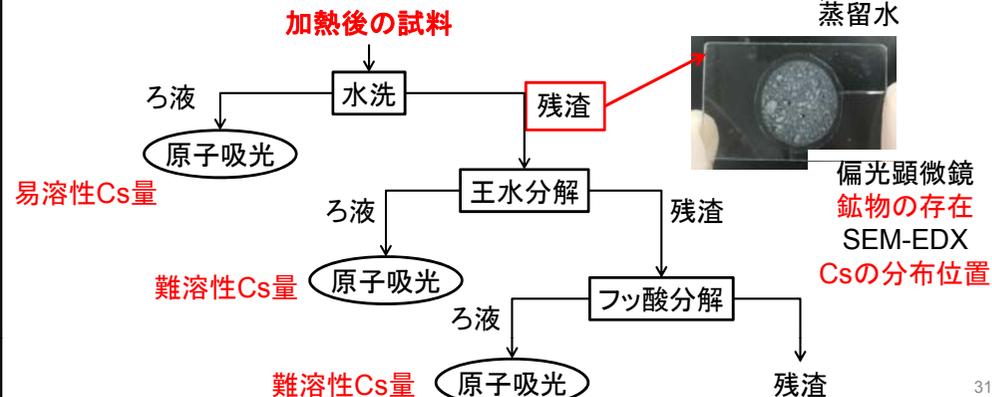


SiO₂ Al₂O₃
(K₂CO₃は粉末試薬を使用)

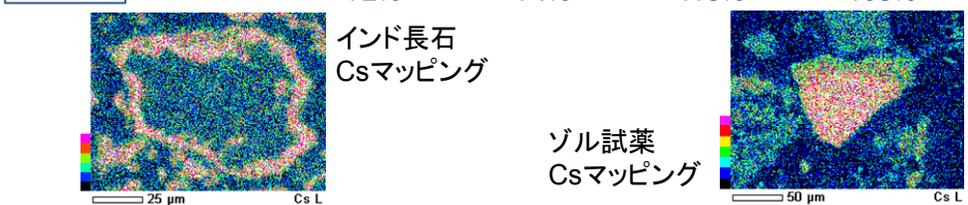
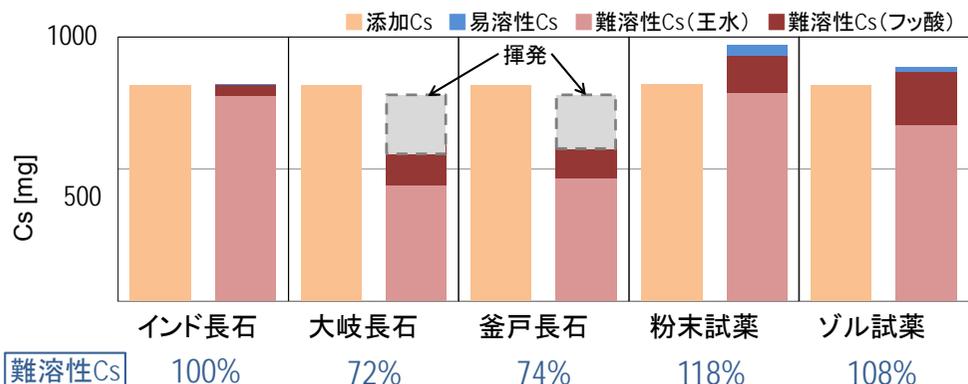
実験方法(捕捉材料選択)



- a) 各長石 + Cs₂CO₃
- b) 試薬(粉末試薬、ゾル試薬) + Cs₂CO₃



Csのマスバランス



インド長石と試薬を燃焼試験に使用

燃焼試験

試料: 剪定などで集められる枝・葉・草



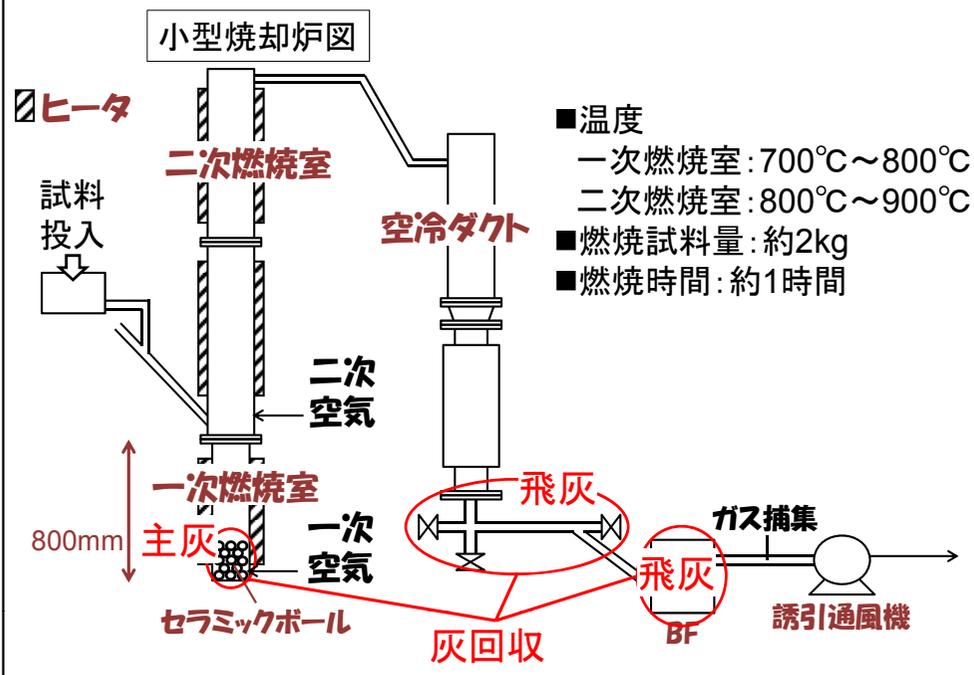
小型燃焼炉 (株式会社タクマの協力)
約2kgの試料を
約1時間で燃焼(約800°C)



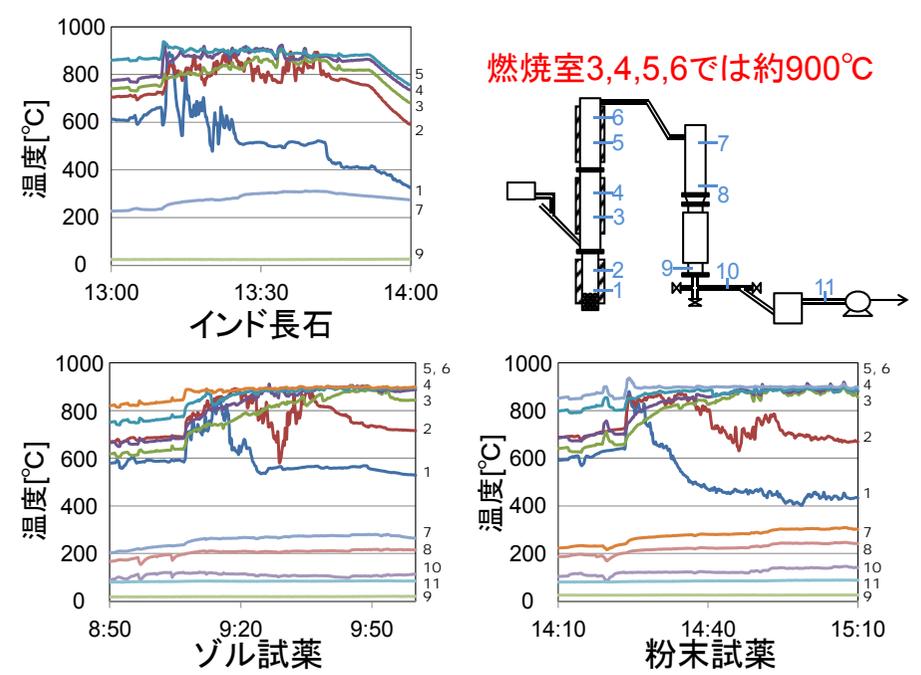
	添加試料	対灰分比
Run1	インド長石	①0.1
Run2	ゾル試薬	
Run3	粉末試薬	
Run4	インド長石	②1.0
Run5	ゾル試薬	

- マスバランス
- 難溶性Csの割合
- Csの存在形態

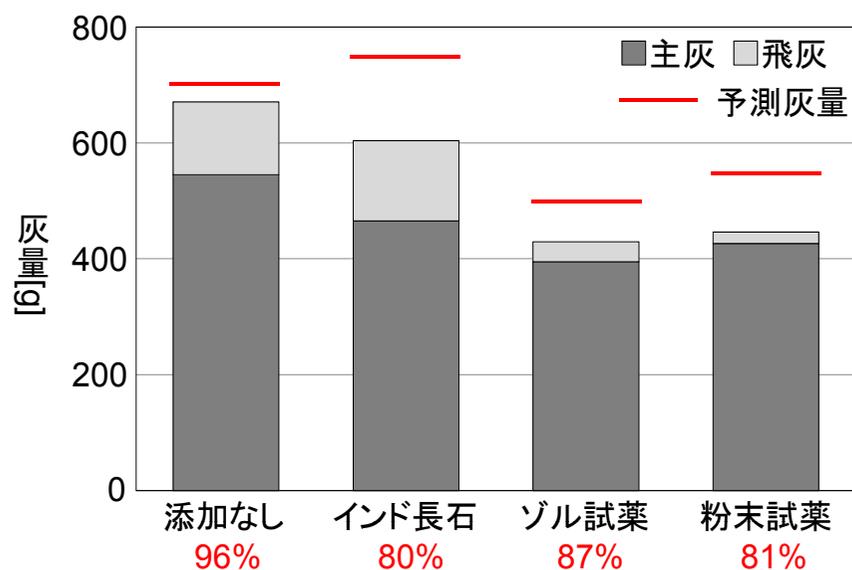
燃焼実験



小型焼却炉内の温度

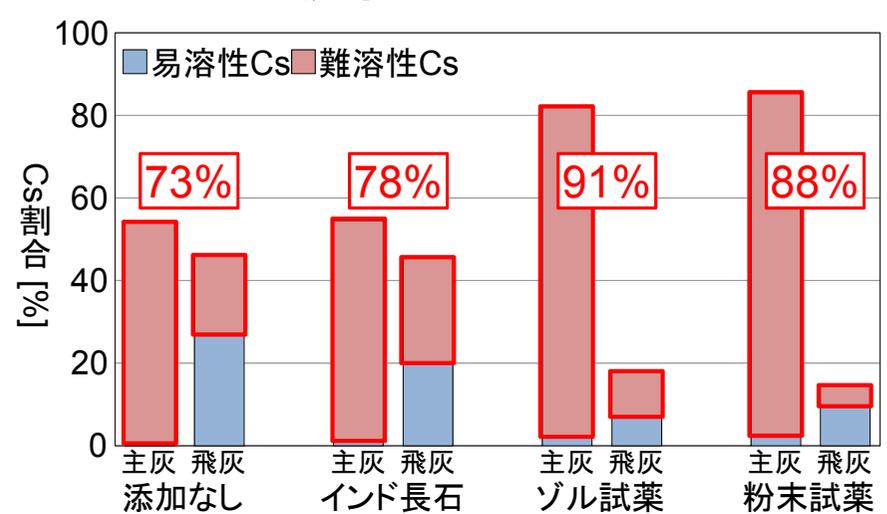


回収した灰量



燃焼の制御の問題(舞い上がり)、灰の炉壁への付着などが生じ高い回収率を得ることができなかった。

灰中Csの存在形態



試薬系では
 ➤Csの揮発を抑制している
 ➤難溶性態Csの割合が多い

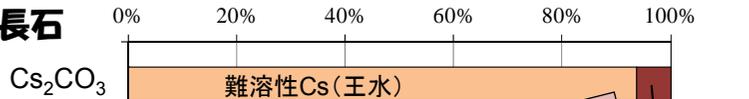
可燃性除染廃棄物との混焼には試薬系が効果的

CsがCsClであっても捕捉可能か？

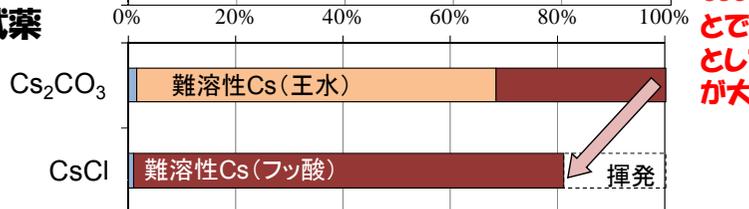
純粋に長石(orゾル)のみで捕捉できるか否かを確認。飛灰は無し



インド長石

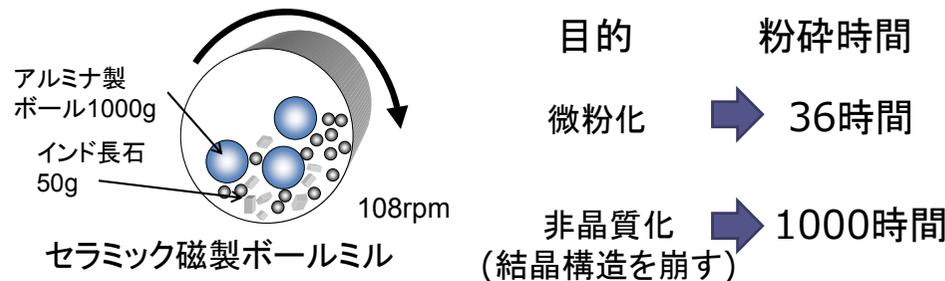


ゾル試薬

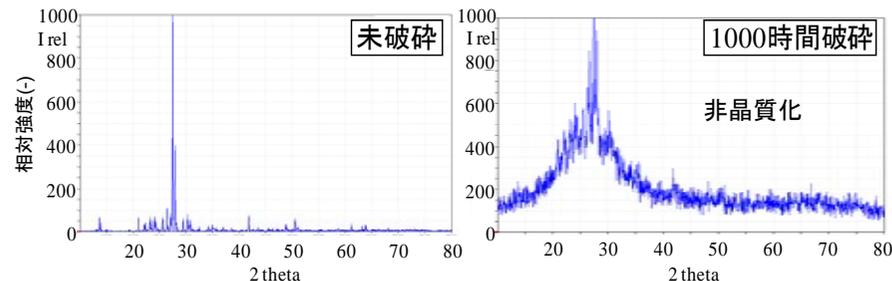


CsClに変えたことで、難溶性態としての捕捉率が大幅に低下

インド長石の前処理による捕捉率向上、最適温度検討

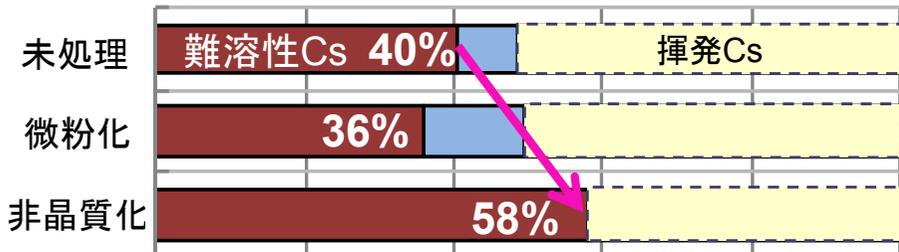


✓ X線粉末回折測定(Rigaku RINT-2000)

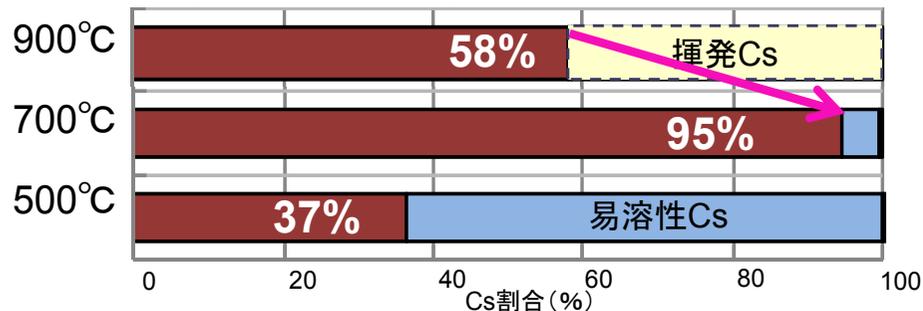


インド長石の前処理による捕捉率向上、最適温度検討

■前処理の効果(900°C)



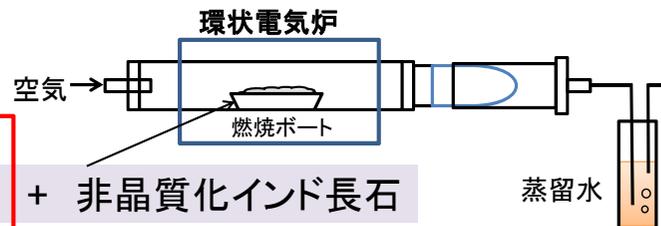
■加熱温度の影響(非晶質化インド長石)



追加検討

飛灰共存下でのアルカリ長石によるCsの捕捉、難溶性態化

- 加熱時間: 2時間
- 加熱温度: 700°C



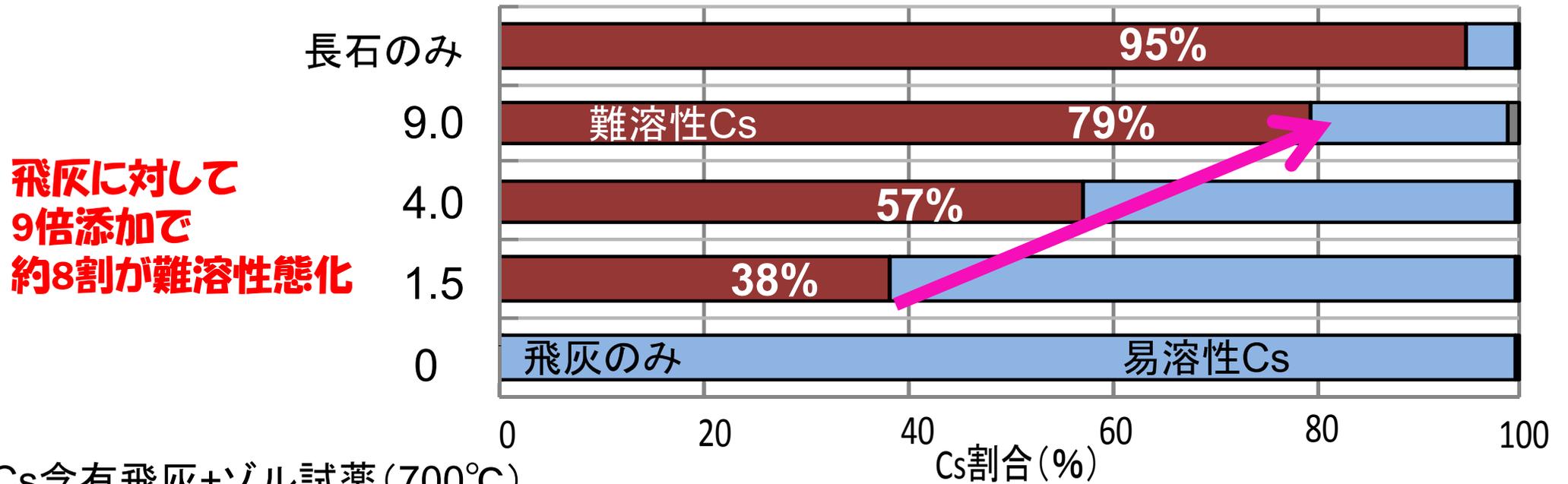
- ① CsCl+飛灰 + 非晶質化インド長石
- ② CsCl+飛灰 + ゾル試薬



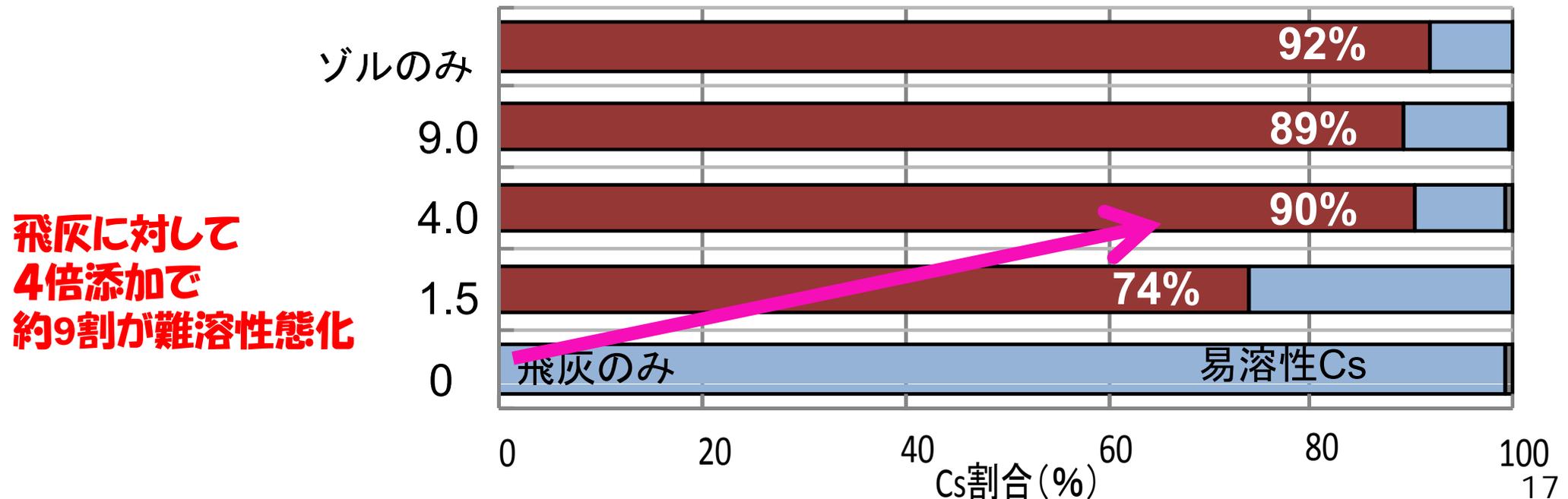
除染廃棄物、指定廃棄物、除去土壌等の減容化熱処理において発生するCs濃縮飛灰への適用可能性の検討

CsCl含有飛灰へのインド長石添加、加熱の結果

Cs含有飛灰+非晶質化インド長石 (700°C)



Cs含有飛灰+ゾル試薬 (700°C)



3つの課題に対する成果

課題 1 : 焼却主灰中に存在するCsを濃集する鉱物の特定

アルカリ長石である。アルカリ長石表面に生ずる非晶質にCsは捕捉されている。

(微斜長石 : KAlSi_3O_8 、曹長石 : $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)

課題 2 : Csを濃集する粒子の由来の解明

Csの存在位置から、Csを濃集している長石は被焼却物由来である。ただし、長石合成材料が存在すれば、形成される非晶質中にCsは捕捉される。

課題 3 : 除染廃棄物処理への応用

- ①可燃性除染廃棄物の燃焼過程で長石等を混在
→収支に問題があるが、Csの難溶性態は増加
- ②飛灰中の易溶性CsClの長石への捕捉・難溶性態化
→可能。長石を増せば85%以上を捕捉・難溶性態化