### 報 文

## ポルトランドセメントにおけるセシウムの吸着状態の解析と 汚染コンクリート廃材の減容化手法への応用

森 達也1\*、 岡田 俊介1、 橋本 陽介1、 三島 史人2、 秋山 庸子1、 西嶋 茂宏1

<sup>1</sup>大阪大学大学院工学研究科(〒565-0871大阪府吹田市山田丘 2-1)
<sup>2</sup>福井工業大学工学部(〒910-8505福井県福井市学園 3-6-1)

## Analysis of Adsorption States of Cesium in Cement System Materials and Application to Volume Reduction of Waste Concrete

Tatsuya MORI<sup>1\*</sup>, Shunsuke OKADA<sup>1</sup>, Yousuke HASHIMOTO<sup>1</sup>, Fumihito MISHIMA<sup>2</sup>, Yoko AKIYAMA<sup>1</sup>, and Shigehiro NISHIJIMA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan) <sup>2</sup>Faculty of Engineering, Fukui University of Technology (3-6-1 Gakuen, Fukui 910-8505, Japan)

#### Summary

The objective of this study is to clarify the adsorption states of radioactive cesium in cement materials in order to propose the effective decontamination and volume reduction method. Adsorption chemical form, depth, strength were analyzed for actual contaminated cement roof tile collected in Fukushima Prefecture. As for chemical form, it was suggested that Cs which was adsorbed directly on the cement materials in ionic state contributes largely to surface contamination. As for depth distribution, it was suggested that penetration depth of Cs was about 1 to 2 mm from the surface. As for adsorption strength, about 80% of Cs on the cement tile is strongly adsorbed on the cement surface as fixed state. These results show that Cs was strongly adsorbed on the surface of the material, and physical decontamination methods of surface polishing was considered to be effective. Based on the results, surface polish treatment by wet type ball mill was conducted for the simulated concrete rubbles contaminated with <sup>137</sup>Cs. It was shown that the radioactive concentration of 80% of concrete rubbles were decreased effectively. Toward practical application of this method to mass-processing, surface polishing volume reduction system using magnetic force control was proposed.

Key Words: Waste concrete, Cesium, Adsorption state, Volume reduction

#### 1. はじめに

2011年3月11日に生じた福島第一原子力発電所事故により大 量の放射性物質が広範囲に拡散し、周辺地域の空間線量率が 大幅に上昇した。宅地において庭土の除染を行う場合、表土2 ~6 cmを除去することでおよそ90%のCsを除去可能であ る<sup>1,2)</sup>。しかし、建材の中にはCsを強固に吸着するものが存在 し、除染が困難である場合もある。現在住宅除染で問題となっ ているCsのうち、粒子を媒介して吸着したCsは比較的容易に 除去可能であるが、イオンの状態で吸着したCsは建材と直接 的に吸着しており、脱離が容易でない<sup>3)</sup>。このように除染後も建 材表面に残存したCsが、宅地において空間線量率を引き上げ る主な要因の一つになっていると推測される。また放射性物 質で汚染されたコンクリートなどの建材がれきは、その量が膨 大であるため、可能な範囲で再利用されている。しかし、建 材として再利用するためには、放射性セシウムについてクリア ランスレベルである100 Bq/kg以下を達成する必要があり、 また覆土30 cm以上を行う路盤材として用いる場合にも3000 Bq/kg以下を達成する必要がある<sup>4</sup>。

本研究の目的は、まず建材におけるCsの吸着状態を明らか にし、次の段階としてこれを基にしたコンクリート建材の適切な

<sup>\*</sup>Corresponding author: E-mail: mori@see.eng.osaka-u.ac.jp

除染手法、さらには汚染がれきとして排出される汚染コンク リート廃材を低放射能濃度の部分と高放射能濃度に分離し、 低濃度分を再利用可能にすることで廃材を減容化可能な手法 を提案することである。

本研究では建材の中でも特に普通ポルトランドセメント等 に着目して研究を行った。これは、住宅建材として広く用いら れているためであるが、福島第一原子力発電所の廃炉作業で 発生する廃棄物の大部分を占めるのがコンクリート瓦礫である ためであることも視野に入れている。ここでは第一段階とし て、セメント系材料におけるCs状態を明らかにするために、 (i)吸着形態、(ii)深さ方向の分布、(iii)吸着強度の3つ の観点から調査を行った。次の段階として、これらの実験結 果を基に、最適な除染および廃棄物の減容化のプロセスにつ いて検討した。

# セメント系材料における Cs の吸着状態の調査 (1) 吸着形態の調査

建材に吸着したCsの吸着形態について、大きく分けて図1 に示す二種類の形態を想定した。一つは、雨水に溶解したイ オン状態のCs、あるいは硫酸塩などの水溶性のエアロゾル<sup>5)</sup> によって運搬されたCsがコンクリート表面に付着したのち雨水 等に再溶解したものが、水分の吸収により材料内部に浸透し、 材料に直接的に吸着したものであり、二つ目は、水に不溶な 土壌や有機物粒子等にCsが吸着し、その粒子が材料表面に 吸着することで、Csが間接的に材料に吸着したCsである。 それぞれの吸着形態の表面汚染への寄与について調査するた めに、福島県内で採取した実汚染物を用いて実験を行った。

まず福島県内で採取した汚染セメント瓦を、ダイヤモンド

カッターを用いて幅 80 mm×80 mm、厚さ14 mmに加工した。試料片の表面線量の評価は、GM計数管(TGS-146B、ALOKA)を用いて計測した計数率(cpm:counts per minute)を用い、試料片を超音波処理した際のろ液や脱離粒子の放射能濃度については、CsIシンチレーション検出器(KRS2000、Kansai Electronics Co., Ltd.)を用いて計測した。処理前の試料片の計数率はGM計数管を用いて、時定数 30秒で120秒間測定し、5回の測定結果から平均値を求めた。

次に、間接的に吸着したCsの表面汚染への寄与を調べる ために、50 mLの水道水で10分間超音波洗浄を行い(ASU-2D、アズワン株式会社、43 kHz)、表面に付着した粒子を 脱離させた。この条件は、文献のを参考にして設定した。試料 片を80℃で乾燥させ、GM計数管を用いて試料片の計数率測 定を行った。このとき、超音波洗浄前後における試料片の計 数率の変化を粒子に吸着したCsの脱離によるものとし、表面 に付着した粒子の表面線量への寄与割合を算出した。また粒 子に吸着したCsと、溶液に溶け出したイオン状態のCsにつ いて確認するため、超音波洗浄後の洗浄水をメンブランフィ ルター(0.45 µm、メルクミリポア)を用いてろ過した。0.45 µm のフィルター通過分には、孔径 0.45 µm 以下のコロイド態や溶 存有機物付着態もこの中に含まれるが、分析法の定義上通過 分を溶存体と分類することが多いため、この孔径のフィルター を用いた"。ろ過後、分離粒子を80℃で乾燥し、顕微鏡観察 を行った。ろ液と分離粒子の放射能濃度についてはCsIシンチ レーション検出器で1800秒間測定し、<sup>137</sup>Csのピーク(662) keV)の計数率によって評価を行った。

図2にイオンの状態で直接的に吸着したCsの表面汚染密度 への寄与割合を示す。多重比較検定の結果、超音波洗浄前後



図1 放射性セシウムの吸着状態



図2 表面汚染密度への寄与割合



図3 超音波洗浄により回収された分離粒子

で計数率に有意差がなかった。この結果から、粒子を媒介し て間接的に吸着しているCsの表面線量への寄与は小さく、イ オンの状態で直接吸着したCsが大きく表面汚染に寄与してい ることが示唆された。 また、洗浄液のろ液は検出限界以下で あり、超音波洗浄により脱離した粒子からは<sup>134</sup>Csと<sup>137</sup>Csが 検出された。図3に分離粒子の顕微鏡観察の結果を示す。 図に示すように、数µm~数+µm程度の土壌由来と見られる 微粒子が観察された。以上から、Cs は直接的かつ強固に吸着 しており、除染率低下を引き起こしていると考えられる。セメン トの主成分は石灰(CaO)であり、その他の主な構成成分として、 シリカ(SiO<sub>2</sub>)、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)などが挙げ られる。セメント固化体の主成分はC-S-Hと呼ばれる珪酸カ ルシウム水和物である。C-S-Hは、シリカ四面体シートとカル シウム八面体シートが積み重なった積層構造を持っている<sup>8</sup>。 Csの吸着はC-S-Hが大きく寄与しており、イオン交換により積 層構造の層間にCsを強固に吸着する<sup>3)</sup>。これが固定態Csであ る。またセメント水和物は、SiOH基等の官能基による変異電 荷を持っており<sup>9</sup>、クーロン相互作用によって表面にCsを吸着 すると考えられる。これが置換態Csである。このように、セ メントにおけるCsの吸着は、セメント固化体を構成するセメン ト水和物が担っているといえる。

#### (2) 深さ分布の調査

Cs吸着形態に関する実験結果から、セメント瓦の表面汚染 は、イオンとして材料に直接吸着しているCsが大きく寄与して いることが明らかになった。イオンの状態で材料に直接的に吸 着したCsを物理的に除去する場合、雨水の浸透に伴い、建材 表面からどの程度の深さまでCsが浸透しているのかを明らか にする必要がある。そこで、福島県内で採取した実汚染物の 表面を段階的に切削し、放射線計測を行うことで、Csの深さ 分布の調査を行った。

実験には、前節で超音波洗浄した後の試料片を用いた。試料片の表面を、電気ディスクグラインダ(PDA-100J、日立工機) と紙やすり(320-Cw、日本研紙)を用いて切削し、切削した深 さごとの表面線量を測定した。切削深さは試料片の厚さをデジ タルノギス(DIGIMATIC CALIPER、Mitutoyo)を用いて測 定した切削前の厚さと切削後の厚さの差分とした。CsIシンチ レーション検出器(KRS2000、Kansai Electronics Co., Ltd.) とGM計数管(TGS-146B, ALOKA)を用いて、切削深さごと の放射能面密度および表面汚染密度をそれぞれ測定し、深さ 方向のCs分布の評価を行った。

表1に放射線測定に用いた検出器について示す。CsIシンチ レーション検出器等のシンチレーション式の放射線検出器や Ge半導体検出器は、透過力の高いy線を対象にしている。 そ のため、試料内部に浸透したCsについても検出が可能であり、 試料に吸着したCsの放射能の総量を知るのに有利である。 た だし、Csの崩壊過程ではγ線だけでなく、β線も放出される。 そこでCsから放出されるβ線を対象に、GM計数管による測定 も行った。β線はγ線に比べ透過性が低く、試料内部に吸着し たCsから放出されたβ線は試料により自己遮蔽される。 その ため、GM管で計測を行った場合、主に試料表面のCsが放出 したβ線を検出することで、表面の汚染密度を知ることが出来 る。 そこで一つの試料片に対して、CsIシンチレーション検出 器とGM計数管の両方を用いて測定を行い、CsIシンチレー ション検出器により実測した計数率から、Csの放射能面密度 [Bq/cm<sup>2</sup>]を算出し、GM計数管を用いて計測した計数率を表 面汚染密度[cpm/cm<sup>2</sup>]とした。

CsIシンチレーション検出器による測定は600秒間行い、 $<sup>137</sup>Csのピーク(662 keV)の計数率から、<sup>137</sup>Csの放射能<math>R_{sa}$ を求 めた。放射能 $R_{sa}$ は式(1)で表される。ここで、標準線源として

表1 放射線測定に用いた検出器

検出器	評価項目	図番号	対象放射線	対象とするセシウム
シンチレーション検出器 (CsI, NaI), Ge 半導体検出器	放射能面密度 (Bq/cm <sup>2</sup> )	10	γ	表面 + 内部
GM 計数管	表面汚染密度 (cpm/cm <sup>2</sup> )	11	β線(γ線)	表面

は<sup>137</sup>Cs密封線源 (0.25uCi at MAY 2012, Spectrum Techniques)を用い、検出効率 ζは標準線源を点線源とみなし、 EGS (Electron-Gamma Shower) コードシステムを用いて行っ たシミュレーションによって求めた。この値から式(2)を用いて <sup>134</sup>Csの放射能を推定し、さらに式(3)を用いて<sup>137</sup>Csと<sup>134</sup>Csの 放射能面密度G (Bq/cm<sup>2</sup>)の和を求めた。GM計数管による測 定は、時定数 30秒で 120秒間測定し、5回の測定結果から計 数率(cpm)の平均値を求め、試料の見かけの表面積でこれを 除し、表面汚染密度(cpm/cm<sup>2</sup>)とした。これらの測定結果か らCs深さ分布の評価を行った。

$R_{sa} = \frac{C_{sa} \times \chi}{\chi}$ ( $\xi$ : 標準線源を1とした場合の試料の検出効率	
、 $C_{sa}$ :実測した試料の計数率、	
χ: 換算係数(Bq/cps)) · · · · · · · · · (1)	)
$R_{I34}(t) = R_{I37}(t) \times 0.35 \cdots (2)$	)

 $G = \frac{R_{134+137}(t)}{S}$ 

(S: 試料測定面の見かけの表面積(cm<sup>2</sup>)) ······(3)

図4にセメント瓦の放射能面密度を示す。横軸に切削深さ (µm)、縦軸に放射能面密度(Bq/cm<sup>2</sup>)を示す。グラフには、 各放射線計測における標準偏差をσとした場合の計測誤差 3σ を示している。950 µm切削後において、放射能面密度が88% 低下しており、1600 µmの時点で99%低減した。図5にセメン ト瓦の表面汚染密度を示す。横軸に切削深さ(μm)、縦軸に 表面汚染密度(cpm/cm<sup>2</sup>)を示す。950 μm切削後において、 表面汚染密度が80%低下しており、1600 μmの時点で95% 低減した。これらの結果から、セメント瓦におけるCsの浸透 深さは表面からおおよそ1~2 mmであることが示された。 一般にセメント系材料に含まれる骨材は表面には現れず、コン クリートやモルタルへのCs吸着は、セメント基質が大きく影 響する<sup>10)</sup>。このことから、セメント系材料の種類による吸着メ カニズムは大きくは変化しないと推察される。K. Maslovaら の研究<sup>11)</sup>では、セメント表面から 600 μm以内に90%のCsが 存在していたという報告がある。この報告からも、降雨等の環 境条件によってセシウムの深さ方向の分布は大きくは変化せ ず、1~2 mm程度の表面切削でほとんどのセシウムを除去で きることが示された。

以上の計測結果から、材料表面にCsが吸着しているため、 表面切削等の物理的な除染手法が有効であると考えられる。

#### (3) Cs 吸着強度の調査

次に、イオン状態で吸着したCsの吸着強度について調査した。福島県内で採取した実汚染物を用いたCs脱離実験を行い、硝酸(以下HNO<sub>3</sub>)と塩化カリウム溶液(以下KCl)の2 種類の溶液を用意し、濃度の異なる溶液に段階的に浸漬す ることで、溶液の種類とその濃度による脱離効果の違いを評価した。

試料は前節と同じものを2個用意し、Sample I、Sample II





とした。粒子で吸着したCsを脱離するために、試料片を50 mLの水道水で10分間超音波洗浄(100 rpm)し、洗浄後80 ℃で乾燥させた。まず、Sample IをHNO<sub>3</sub>(0.01 mol/L)に1 時間浸漬、振とうし、80℃で乾燥させたのちに再び計数率の測 定を行った。測定後HNO<sub>3</sub>(0.05 mol/L)を用いてSample Iに 対して同様の処理を行い、計数率を測定した。さらにHNO<sub>3</sub> (0.1 mol/L)を用いて同様の処理を行い、計数率測定を行っ た。これらの処理により、溶液中のカチオン存在量が脱離効 果に与える影響を調べた。本章における計数率測定には、NaI シンチレーション検出器(EMF211、EMF Japan Co.,Ltd.) を用いた。測定は 600秒間行い、<sup>137</sup>Csのピーク(662 keV) の計数率(cps)を算出した。そして計数率から、式4により Cs脱離率(%)を求めた。 $C_a$ は超音波洗浄後の試料片の計数 率を示しており、 $C_b$ は各溶液に浸漬、振とう後の計数率を示 している。

$$Cs \, \mathbb{R}^{\text{m}} \approx = \left(1 - \frac{C_b}{C_a}\right) \times 100 \cdots (4)$$

次に、溶液中のカチオンの種類による脱離効果の違いを比較するために、Sample Iと同様の手順で、Sample IIをKCl (0.01 mol/L、0.05 mol/L、0.1 mol/L)に段階的に浸漬、振とうし、計数率測定を行った。測定結果から、各洗浄段階におけるCs脱離率を式(4)により算出した。

図6に各溶液によるセメント瓦からのCs脱離率を示す。横軸に溶液濃度、縦軸に脱離率を示す。0.01、0.05 mol/Lの溶液において、HNO<sub>3</sub>、KClともに脱離率が濃度にほぼ比例して 増加しており、KClによる脱離率がHNO<sub>3</sub>の2倍程度を示した。一方0.1 mol/Lでは、硝酸による脱離率が18%まで増加 しており、KClによる脱離率を上回った。

KClによる脱離実験では、溶液に含まれるKの水和イオン 半径(0.331 nm)が、Csの水和イオン半径(0.329 nm)と近い ため<sup>12)</sup>、イオン交換作用によって置換態Csが脱離したと考えら れる。また 0.1 mol/LのKClにおいて脱離率に大きな変化が



見られなかったことから、0.05 mol/LのKClによる洗浄の時点で、固定態Csのみが残存し置換態Csが全て脱離したと推察される。

ー方HNO<sub>3</sub>では、セメントを構成する $Ca(OH)_2$ がOH<sup>\*</sup>を 供給して酸を中和したことで<sup>13)</sup>、溶液に含まれる $H_3O^+$ とセシウ ムのイオン交換が阻害されたと推測される。ただし、0.1 mol/ Lの硝酸では、 $Ca(OH)_2$ だけでなくC-S-Hが式(5)のような 反応により溶解し<sup>14)</sup>、強固に吸着された固定態Csが脱離した ため、脱離率がKClを上回ったと考えられる。

 $3CaO \bullet 2SiO_2 \bullet 3H_2O \to 3Ca^{2+} + 2HSiO_3^- + 4OH^- \cdots \cdots (5)$ 

図に示すように、本試料におけるCs脱離率は最大でも20% 前後であり、残りは固定態Csとしてセメント表面に強固に吸着 していると言える。一般的なセメント硬化体中の空隙水は、0.5 mol/L前後のアルカリ性溶液で構成され、主にNaとKが溶解 している。Kの濃度は0.1~0.2 mol/L程度であると考えられ、 Csが吸着する際にKとCsが競合するため、Csの固定化が起こ るとは考えにくい。しかし、雨水によってセメント表面部分のア ルカリイオンが溶出することでCsとの競合が緩和され、表面部 分のみで選択的なCs固定化が生じたと言える。さらに、積層 構造を持つC-S-Hの層間を占有していたCaが雨水によって溶 脱することで生じた空隙に、Csが固定されたとも推測される<sup>15</sup>。

以上の結果から、セメント瓦に吸着している<sup>137</sup>Csの多くが強 固に吸着した固定態であることが推測された。これは風雨等の ウェザリング効果により置換態Csのほとんどが脱離したためと 考えられる。

#### 3. 表面研磨による汚染セメント系材料処理の検討

前章で明らかにしたCs吸着状態に関する知見を除染・減容 化処理技術へと応用することを検討した。家屋の解体作業や 廃炉作業で発生するコンクリート瓦礫は、現地実験で取り上げ たセメント瓦と同じセメント系材料である。2 に示した結果か ら、Csは表面に吸着しており、表面研磨処理による除染手法 が有効であると考えられる。そこで、汚染コンクリート瓦礫の 除染手法として、表面研磨処理の有効性について検討した。

#### (1) 汚染コンクリート瓦礫減容化技術の検討

汚染コンクリート瓦礫は、本研究の現地実験で対象としたセ メント瓦と同じセメント系材料であり、これまでに得たCs吸着 状態に関する知見が除染・減容化技術へと応用可能である。 図7にセメント系材料のCs状態解析結果を示す。解析の結果、 粘土粒子等の不溶性粒子を媒介し、間接的に吸着したCsはご くわずかであり、セメント系材料に吸着したCsのほとんどは、 イオンの状態で直接的に吸着していることが明らかになった。 さらに、直接的に吸着したCsのうち、多くはセメント水和物に 吸着した固定態Csである。ただし、これらのCsはセメント表



図7 セメント系材料のCs動態解析結果 ※福島県内で採取した実汚染物を使用して福島県内にて実験

面から数mm以内に吸着しているため、表面切削等の物理的 な除染手法によって除去可能である。

そこで本研究では、ボールミルを用いた汚染瓦礫の表面研 磨処理について検討した。この技術は、放射性物質が吸着し た汚染コンクリート瓦礫の表面を物理的に除去することで、効 果的に放射能濃度の低減を行う手法である。コンクリートに含 まれる細骨材と粗骨材は、二つ合わせて質量割合で70~ 90%を占める。そのため高濃度に汚染された瓦礫表面のセメン ト質を剥離することで、除染後の低放射能濃度の瓦礫につい ては土木資材等への再利用が可能になり70~90%の減容が 見込まれる。さらに物理的な表面研磨に鉄球を用いることで、 磁気力によってこれを回収・再利用する手法を検討している。 これにより、本手法で発生する二次廃棄物の排出を抑制する ことが可能である。

実験には、<sup>137</sup>Csを吸着させて模擬的に作製した汚染コンク リートを用いた、蒸留水、ポルトランドセメント(家庭化学工 業)、川砂(淀川より採取)、砕石(北建材店)を11:19:30:40 の割合で混合し、コンクリートブロック( $\varphi$ =50 mm、h=40 mm)を作製した。このコンクリートブロックを20,000 Bq/kg の<sup>137</sup>Cs溶液に24 h浸漬した。Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Mg<sub>2</sub><sup>+</sup>、Ca<sub>2</sub><sup>+</sup> をそれぞれ5 mg/L含有し、硝酸を用いてpH=5 に調製した 模擬雨水に、乾燥させたコンクリートブロックを24 h浸漬した。 固液分離を行い24 h乾燥後、コンクリートブロックを1~2 cm に破砕した。この一連の操作により、実際の汚染瓦礫同様、 風雨等のウェザリング効果により比較的吸着力の弱い置換態Cs が脱離した模擬汚染瓦礫を作製した。模擬汚染瓦礫 50 gの $\gamma$ 線(<sup>137</sup>Cs, 662keV)の計数率をGe半導体検出器(GEM25P、 ORTEC)で測定した。測定は、ROIを657~667 keVとして 1200秒間行い、ROIにおける計数の積分値から計数率(cps) を算出した。そして式(1)を用いて放射能を求め、各試料の 質量で割ることで放射能濃度(Bq/kg)を算出した。

図8にボールミル処理の流れを示す。作製した模擬汚染瓦 礫 50 gと研磨剤 40 個(ジルコニアボール 10 mm)、媒質 200 mL(蒸留水)を500 mLのプラスチック容器に入れ、120 rpm で24h卓上型ボールミル(入江商会)により回転させた。媒質 (蒸留水)添加したのは、ボールミル処理の過程でイオンまた はサブミクロンオーダーの超微粒子の形で、媒質へと溶出する Csを確認するためである。ボールミル処理後、瓦礫片、ジルコ ニアボール、および懸濁液を分離し、懸濁液については0.45 μmのメンブレンフィルターを用いてろ過した。 ろ過により分離 した固体をボールミル処理によって発生した研磨粉とした。そ の後、24h各試料を乾燥させ、模擬汚染瓦礫、研磨粉、ジル コニアボール、ろ液のγ線(<sup>137</sup>Cs、662 keV)の計数率をGe半 導体検出器で測定した。測定は、ROIを657~667 keVとし て1200秒間行い、ROIにおける計数の積分値から計数率 (cps)を算出した。実測した計数率から、式(1)を用いて、放 射能を求めた。この放射能の値を用いて、放射能濃度低減率、 減容化率、放射能割合について評価を行った。放射能濃度低





減率(%)は、式(6)により定義する。 $R_a$ はボールミル処理前 の模擬汚染瓦礫の放射能濃度(Bq/kg)を示しており、 $R_b$ は ボールミル処理後の放射能濃度(Bq/kg)を示している。また 減量率[%]は、式(7)により定義する。 $M_a$ はボールミル処理 前の模擬汚染瓦礫の質量(g)を示しており、 $M_b$ はボールミル 処理後の質量(g)を示している。

図9にボールミル前後の模擬汚染瓦礫の様子を示す。図に 示すように、瓦礫表面の高濃度に汚染されたセメント質部分が 表面研磨処理により剥離され、骨材が露出していることが確認 できる。図10に各試料の放射能濃度を示す。処理前の瓦礫の 放射能濃度は、約12,600 Bq/kgであったが、処理後約2,100 Bq/kgまで低減され、約83%の放射能濃度低減率が得られ た。また、ろ液は検出限界以下であったことから、水相には セシウムイオンが溶出していないことが確認された。この処理 によって発生した研磨粉については、約33,200 Bq/kgと高線 量であるため、保管・管理が必要であるが、一方で処理後3,000 Bq/kg以下まで低減された瓦礫については、路盤材等に再利 用が可能である(4)。実際の汚染瓦礫では、前節で示したよう に置換態として吸着したものは、降雨によって脱離されるか固



図9 模擬瓦礫の様子(上:ボールミル処理前、下:処理後)

#### T. Mori et al.





定態へと移行している。そのため、研磨粉を回収・固化することでCsを安定に保管することが可能であると言える。

図11に質量割合の変化を示す。処理前の瓦礫の質量を100 とすると、処理後の瓦礫の質量は、処理前の78%であり、研 磨処理によって発生した研磨粉は22%であった。コンクリート 1片を直径1.5 cmの球体であると仮定して概算すると、表面か ら1.2 mmの深さが削られたことがわかるので、セメント瓦と同 程度の汚染深さであると言える。よって、本手法によって線量 が低減された瓦礫を再利用することにより、80%近い減容化が 可能であることが示された。

#### (2) 分離システムの検討

前節では、汚染されたセメント材料除染方法として、表面研 磨処理の有効性を検討したところ、放射能濃度の低減と減容 化の可能性が示された。しかし、ボールミルを用いて汚染コン クリート廃材の大量処理を行うことを想定すると、ボールミル 処理後にコンクリートがれきの中から表面研磨に用いたボール を回収することは困難である。そこで、磁気力を利用した表面 研磨処理システムを提案する。システムの概念図を図12に示 す。まず、ドラム形の回転装置容器に鉄球と汚染コンクリート 瓦礫を入れて、回転させることで表面研磨を行う。次に一定時



図 12 磁気力を用いた汚染コンクリート瓦礫研磨システムの概念図

間の研磨の後、回転数を下げながら磁石をドラム形容器側面 に接近させ、容器内の全ての鉄球を壁面に吸着させる。その 後、回転を停止して容器底面を開け研磨粉と研磨済み材料を 流し出す。流し出された研磨粉と研磨済み材料はメッシュなど を使って分離する。そして研磨粉と研磨済み材料を流し出し た後は、開けた底面を閉じ、超伝導磁石をドラム形容器から 離すことで鉄球を壁面から外し、上部より新たな材料を投入 して再度回転研磨を行う。この一連の流れを繰り返すシステ



図 13 鉄球ボールミル・回収実験の写真 (上:回収前、下:回収後)

ムにより、簡易な機構でありながら、研磨に用いる鉄球をボー ルミル容器から取り出すことなく再利用することが可能であ る。モデル実験の様子を図13に示す。ここでは容量3L、直 径13 cm、高さ25 cmのボールミル容器を用い、コンクリート 瓦礫350 gに対して35 個の鉄球を加えた。また回収には最 大磁束密度2Tのマグネットバー(長さ40 cm、直径5 cm)を 用いた。今後は実用に向けて、装置の大型化を検討する予定 である。

#### 4. 結論

本研究では、セメント系材料における放射性セシウムの吸 着状態を明らかにし、これを基にした除染方法を提案すること を目的とした。まず、セメント系材料における物理的・化学的 性質について考察した。次に、福島県内で採取した実汚染物 を用いて、セシウムの吸着状態について調べた。吸着形態に ついては、粒子を媒介して間接的に吸着しているCsの表面線 量への寄与は小さく、イオンの状態で直接吸着したCsが大き く寄与していることが示唆された。吸着深さについては、材料 表面にCsが吸着していることが明らかになり、表面切削等の 物理的な除染手法が有効であると考えられた。吸着強度につ いては、Csの多くがコンクリートに強く固定された固定態とし て存在し、置換態Csの多くはすでに雨水等によるウェザリン グ効果で除去されている可能性が確認された。そのため溶液 による化学的な除染では放射能濃度の低減が不十分である ことが予想され、表面切削等の物理的な除去手法が有効であ ることが示された。これらの結果より、汚染セメント材料の除 染には表面研磨が有効であると考え、表面研磨処理の有効 性について検討した。湿式ボールミルを用いた表面研磨実験 を行ったところ、元のコンクリート瓦礫に対して約83%の放射 能濃度低減率が得られ、80%近い減容化が可能であること が示された。この結果を基に、磁気力を利用したセメント材 料系の除染システムを提案した。

#### 参考文献

- T. Ohno, Y. Muramatsu, Y. Miura, K. Oda, N. Inagawa, H. Ogawa, A. Yamazaki, C. Toyama, M. Sato: Depth profiles of radioactive cesium and iodine released from the Fukushima Daiichi nuclear power plant in different agricultural fields and forests. *Geochem. J.*, 46, 287-295 (2012).
- H. Kato, Y. Onda, M. Teramage: Depth distribution of <sup>137</sup>Cs, <sup>134</sup>Cs, and <sup>131</sup>I in soil profile after Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident. *J. Environ. Radioactiv.*, **111**, 59-64 (2012).
- J. Real, F. Persin, and C. Camarasa-Claret: Mechanisms of desorption of <sup>134</sup>Cs and <sup>85</sup>Sr aerosols deposited on urban surfaces. *J. Environ. Radioactiv.*,

**62**, 1-15 (2002).

- 4) 環境省:「管理された状態での災害廃棄物(コンクリート くず等)の再利用について.」,2011年12月27日公表資 料(2011). 環境省 HP(https://www.env.go.jp/jishin/ attach/concrete-waste111227.pdf)
- 5) Naoki Kaneyasu, Hideo Ohashi, Fumie Suzuki, Tomoaki Okuda, Fumikazu Ikemori : Sulfate aerosol as a potential transport medium of radiocesium from the Fukushima nuclear accident. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 5720-5726 (2012).
- 6) 中町 鴻,廣瀬 正明,木川田 喜一,廣瀬 勝己,岡田 往子,鈴木 章悟,本多 照幸:逐次抽出法による川崎の 大気浮遊塵中に存在する福島原発事故由来放射性セシ ウムの存在形態.分析化学,64,589-594(2015).
- 7) 水中の放射性セシウムのモニタリング手法に関する技 術資料検討委員会:環境放射能モニタリングのための 水中の放射性セシウムの前処理法・分析法.国立研究 開発法人産業技術総合研究所地質調査総合センター地 圏資源環境研究部門.p.3(2015).
- 8) I.G. Richardson:Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H : applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, h-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blastfurnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cement Concrete Res.*, **34**, 1733-1777 (2004).
- 岩浅 瑛大, 合田 義, 名和 豊春, Y. Elakneswaran: 合成 C-S-H における SiOH 基密度の推定, Cement Sci. Concrete Technol., 65, 54-60 (2011).

- K. Volchek, M. Y. Miah, W. Kuang, Z. DeMaleki, F. H. Tezel: Adsorption of cesium on cement mortar from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, **194**, 331-337 (2011).
- K. Maslova, I. Stepina, A. Konoplev, V. Popov, A. Gusarov, F. Pankratov, S. D. Lee, N. II' icheva: Fate and transport of radiocesium, radiostrontium and radiocobalt on urban building materials. *J. Environ. Radioactiv.*, **125**, 74-80 (2013).
- 12) A. G. Volkov, S. Paula, D. W. Deamer: Two mechanism of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers. *Bioelectroch. Bioener.*, 42, 153-160 (1997).
- H. Okochi, H. Kameda, S. Hasegawa, N. Saito, K. Kubota, M. Igawa: Deterioration of concrete structures by acid deposition - an assessment of the role of rainwater on deterioration by laboratory and field exposure experiments using mortar specimens. *Atmos. Environ.*, **34**, 2937-2945 (2000).
- 14) 小林 一輔, 宇野 祐一, 森 弥広:酸性雨によるコン クリート構造物の劣化機構に関する基礎的研究. 35, 243-251(1997).
- 15)国立環境研究所:「放射性物質の挙動からみた適正な 廃棄物処理処分」(技術資料:第四版改訂版),7.コン クリートの除染の基礎と汚染廃棄物の最終処分へのセ メント・コンクリート技術の活用.pp.101-131(2014).

2016年10月12日受付 2016年12月13日受理

#### 和文要約

本研究の目的は、セメント系建材におけるCsの吸着状態を明らかにし、この結果に基づいたコンクリート建材の除染、および汚 染コンクリート廃材の減容化手法を提案することである。まず、福島県内で採取したセメント瓦を用いて、セメント系材料へのCs の吸着状態の調査を行った。まず吸着状態として吸着形態・深さ方向の分布・吸着強度の3つの観点から、実汚染サンプルを対 象に検討した。まず吸着形態に関しては、粒子を媒介して間接的に吸着しているCsの表面線量への寄与は小さく、イオンの状態 で直接吸着したCsが大きく表面汚染に寄与していることが示唆された。吸着深さに関しては、セメント瓦におけるCsの浸透深さは 表面からおおよそ1~2mmであることが示された。吸着強度に関しては、セメント瓦に付着したCsのうち、約80%が固定態とし てセメント表面に強固に吸着していることが示された。吸着時間に関しては、吸着後の時間が経過するほど、Csの脱離率が減少す ることが分かった。これらの結果より、Csのほとんどは材料表面近傍にイオンとして強く吸着しており、薬剤で脱離させる化学的 手法よりも表面研磨等の物理的手法が有効であると考えられた。そこで、<sup>137</sup>Cs溶液を用いて模擬汚染コンクリート瓦礫を作製し、 湿式ボールミル処理を行うことで、表面研磨処理の減容化処理としての有効性を確認した。更にこの結果を基に、磁気力を用い た汚染コンクリート廃材の表面研磨除染システムの提案を行った。