# 加熱化学処理法による焼却主灰からの 放射性セシウム除去および除去メカニズムの推定

藤原 大<sup>1,2\*</sup>、 倉持 秀敏<sup>1,2</sup>、 竹田 尚弘<sup>3</sup>、 小倉 正裕<sup>3</sup>、 大迫 政浩<sup>1</sup>

1国立研究開発法人国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター

(〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

2 横浜国立大学大学院 環境情報学府 (〒240-8501 神奈川県横浜市保土ケ谷区常盤台 79-7)

<sup>3</sup>株式会社神鋼環境ソリューション 技術開発センター (〒651-2241 兵庫県神戸市西区室谷 1-1-4)

# Decontamination of Radioactive Cesium from Contaminated Incineration Bottom Ash by a Thermal-chemical Treatment Method and Estimation of its Decontamination Mechanism

Hiroshi FUJIWARA<sup>1, 2\*</sup>, Hidetoshi KURAMOCHI<sup>1, 2</sup>, Naohiro TAKEDA<sup>3</sup>, Masahiro OGURA<sup>3</sup>, and Masahiro OSAKO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Institute for Environmental Studies, Center for Material Cycles and Waste Management Research (16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, Japan)

<sup>2</sup>Yokohama National University Graduate School of Environment and Information Sciences

(79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, Kanagawa 240-8501, Japan)

<sup>3</sup>Kobelco Eco-Solutions CO., LTD. Technical Research Center

(1-1-4 Murotani, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651-2241, Japan)

#### Summary

A thermal-chemical treatment method for soil decontamination was applied to remove insoluble-radioactive (r-Cs) from contaminated bottom ash (BA) discharged from two actual incineration plants dealing with municipal solid waste. By heating BA at 1000 to 1200 °C in the presence of sodium chloride (NaCl) and calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>), r-Cs was successfully removed as follows; r-Cs removal ratios at 1100 °C and at 1150 °C were 90.0% and 95.7%, respectively. We found difference in rate-determining step during the removal process of r-Cs between small size of BA (smaller than 2 mm) and large size of BA (larger than 2 mm). Therefore, the latter had to be pulverized to fine particles with a diameter of 10  $\mu$ m or less as a pretreatment for improving mass transfer. Furthermore, 98.6% of r-Cs was removed by heating up to 1200 °C as far as the small size of BA. From effect of the amount of the two additives on r-Cs removal ratio and also difference in crystal structure before and after the treatment, we consider molten NaCl is predominantly responsible for volatilization of r-Cs from BA as a mechanism of the present BA decontamination. During the treatment, in addition, the major aluminosilicate minerals in BA disappeared, and then Ca-rich minerals such as larnite (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) were newly generated. CaCO<sub>3</sub> is considered to promote generation of the new minerals. Finally, we revealed that similar r-Cs removal mechanism occurred during heating pollucite, which is assumed to be a model mineral containing r-Cs in BA, in the presence of the two additives.

Key Words: Radioactive cesium, Municipal solid waste, Bottom ash, Thermal treatment, Decontamination technology

\*Corresponding author: TEL:029-850-2356, FAX:029-850-2840, E-mail: fujiwara.hiroshi@nies.go.jp

## 1. はじめに

東日本大震災にともなう福島第一原子力発電所の事故によ り、日々の生活により排出される都市ごみも放射性セシウム (以下、Cs)に汚染された。元来、焼却(もしくは溶融)を中心 とした都市ごみ処理システムが構築されていた我が国では、 既存の焼却施設において放射性Csが濃縮された焼却残渣が 大量に発生するという未経験の問題が生じた。焼却残渣のう ち放射性Cs濃度が8千Bq/kgを超えるものについては指定 廃棄物として国の責任で処分することになっており、福島県で は2016年4月に国有化された既存の管理型処分場(旧フクシ マエコテッククリーンセンター)を活用した埋立処分が計画され ている。一方、福島県外の一部の県では基準値を超える焼却 残渣等を保管する長期管理施設の設置が計画されているが、 事故から6年以上経過した今でも長期管理施設の設置は遅々 として進まず、多くの自治体の焼却施設等で焼却残渣が分散 保管されている。また、国の指定廃棄物の対象外である8千 Bq/kg以下の濃度の焼却残渣は、各自治体により埋立処分す るよう示されているが、基準値に対する理解が得られず焼却 施設内等に保管されているケースも見られ、早急な対策が望 まれている。都市ごみ焼却残渣のうち、燃焼ガス中に含まれ る飛灰(ばいじん)については、放射性Csは主に塩化セシウム (CsCl)と考えられる水溶性のものが多いことから<sup>1-5)</sup>、除染・ 減容化技術として各種の飛灰洗浄技術が開発されている6-11)。 一方、ストーカ焼却炉の炉底から排出される主灰 (燃え殻)で は、放射性Csは水に対して難溶性の形態で存在するため<sup>4,5)</sup>、 洗浄技術の適用は困難である。このような主灰等の難溶性

洗浄技術の適用は困難である。このような主灰等の難溶性 Csを含む焼却残渣に対して種々の熱処理による減容化技術 が検討されている<sup>12-10</sup>。しかし、いずれの技術も実用化はさ れておらず、また、科学的知見も十分とは言えない。

本研究では都市ごみ焼却主灰(以下、主灰)からの放射性 Cs除去について、放射能汚染土壌からのCs除去技術として 開発された加熱化学処理法<sup>17)</sup>の適用を検討した。本法は、Cs 除去剤の存在下、1000~1200°Cで加熱化学処理することで 放射性Csを揮発除去可能な技術であり、汚染土壌模擬物を 対象とした場合、1000°Cにて95.9%、1200°Cにて99.9% のCsが除去可能である。加熱化学処理は熱処理によるCs除 去技術の中では、1300~1400°Cで加熱する灰溶融技術<sup>13)</sup> や、セメント焼成技術を応用した1350°C以上で加熱する乾 式セシウム除去技術14)よりも低温処理であることを特徴とし、 低温処理による低処理コストや浄化物の性状変化が小さいこ となどが利点になる可能性がある。加熱化学処理による汚染 土壌の浄化に関する知見として、加熱化学処理ではCsを取り 込んでいると考えられている粘土鉱物であるVermiculite (風 化黒雲母)<sup>18)</sup>の構造を破壊し、塩化ナトリウム(NaCl)の溶融 塩とともにCsが揮発している可能性を見出した17)。主灰の汚 染源の一つは都市ごみに混入した土壌の可能性が考えられる ものの、主灰の性状自体は土壌とは異なり、放射性Csの存 在形態も土壌中とは異なると考えられる。例えば、主灰では 模擬汚染物の焼却実験より、Csは主に非晶質中に存在すると されるほか<sup>19)</sup>、熱力学的な安定性からはおおむね1000°C以 下ではアルミノケイ酸塩(Pollucite(ポルサイト)等)が生成す ると考えられており<sup>20)</sup>、このようなCsの存在形態の違いはCs 除去の際にも影響があると考えられる。そこで本研究では、 主灰を対象に放射性Csの除去率と温度、Cs除去剤の混合比 率、粒径等の操作条件の影響を検討するとともに、加熱化学 処理前後の主灰等の結晶構造変化について調べ、Cs除去剤 の効果について推定した。

#### 2. 方法

#### (1) 試料および試料性状の分析

本熱処理試験では、福島県内の一般廃棄物焼却施設(ス トーカ焼却炉)から発生した主灰を試験対象とした。主灰は 2施設より採取し、それぞれ主灰①および主灰②とした。い ずれの施設でもガス冷却灰は主灰へと合流されている。主灰 ①は乾灰を焼却炉の下で柄杓で受けて採取し、主灰②はコン ベヤから排出された湿灰をフレコン表層より採取した。試料 は1日の中で複数回採取したものを混合した後、105°Cのオー ブンで恒量になるまで乾燥させて、試験に供した。なお、乾 燥前の主灰②の含水率は30.3%であった。各試料の放射性 Cs濃度はゲルマニウム半導体検出器(ORTEC製、GEM-35 もしくはGEM-30、GMX-40)を用いて測定し、各試料の採 取日に減衰補正した<sup>134</sup>Csと<sup>137</sup>Csの合計値を放射性Cs濃度 とした。

主灰①の粒径毎の放射性Cs濃度と積算重量割合を図1に 示す。基本的に粒径が小さいほど放射性Cs濃度が高くなる 傾向が見られ、特に0.125 mm未満の主灰の放射性Cs濃度 は顕著に高かったが、その重量割合は数%とかなり低かっ た。一般に土壌ではシルト・粘土分に放射性Csが特異的に 濃集し、0.075 mm以下に約8割の放射性Csが存在するな ど<sup>21)</sup>の特性から、分級処理により放射性Csの分離が可能で あることに比べると、主灰では粒径の違いによる濃度差は比



図1 主灰の粒径毎の放射性 Cs 濃度と積算重量割合(乾燥基準)

		主题	RD	主灰②		
試料名称		細粒分 (2 mm ふるい下)	粗粒分 ( <b>2 mm</b> ふるい上)	細粒分 (2 mm ふるい下)	粗粒分 ( <b>2 mm</b> ふるい上)	
発生割合 (%)		39	61	66	34	
元素組成 (wt.%)	Na <sub>2</sub> O	4.1	3.9	4.1	3.7	
	MgO	1.9	2.0	2.1	2.27	
	$Al_2O_3$	10.7	13.2	14.2	13.3	
	SiO <sub>2</sub>	34.5	46.0	32.2	48.3	
	Cl	1.9	0.3	1.5	0.5	
	$K_2O$	2.6	2.3	2.4	2.2	
	CaO	21.1	15.9	18.7	12.5	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.9	6.0	5.1	8.9	
	塩基度 (CaO/SiO <sub>2</sub> )	0.61	0.34	0.58	0.26	
		Quartz	Quartz	Quartz	Quartz	
		Albite	Albite	Albite	Albite	
主要結晶相		Anorthite	Anorthite	Anorthite	Anorthite	
		Calcite	Akermanite	Calcite	Hematite	
		Microcline		Gehlenite		
結晶化率 (%)		64.0	58.7	72.6	47.8	

表1 処理対象試料の元素組成および結晶相等の性状

較的小さく、主灰の放射性Csは分級処理による除去は難し い。そのため、細粒分だけでなく粗粒分も含めて全量を加熱 化学処理の対象とした。しかし、主灰でも粒径が小さいほど 明確に放射性Cs濃度は高く、土壌と同様に生成の由来や性 状が粒径の違いにより異なり、放射性Csの存在形態も異なる ことも考えられることから、細粒分と粗粒分に分けて以後の試 験に用いた。これらの区分けは、全試料量のおおよそ半分に なる粒径であるとともに、浄化物の土木資材としての再利用を 想定した場合に砂と礫の区分境界となる粒径<sup>22)</sup>である2mm をしきい値に定め、2mmふるい下のものを細粒分、2mmふ るい上のものを粗粒分とした。加熱化学処理の処理条件の詳 細な検討では濃度の高い細粒分(2mmふるい下)を主対象と して行った。粗粒分 (2mm ふるい上) では一般に、灰分以外 の陶磁器片や金属類、岩石等が多く含まれることから<sup>23)</sup>組成 の変動が予想されるため、試験に用いるには試料を均一にす る必要があり、2mmふるい下を通過するまでメノウ製乳鉢で 粗砕したものを試験に用いた(以下、粗砕物)。

試験に用いた主灰の元素組成および主要結晶相、結晶化 率を表1に示す。元素組成は波長分散型蛍光X線分析装置 (株式会社リガク製、Supermini200)を用いて50kV,4mA の条件で測定した。ZSXマッチングライブラリ(ver.7.65、株 式会社リガク)を使用し、散乱線より非測定成分を推定する SQX(Scan Quant X)散乱線FP法により元素組成を酸化物 として計算した。結晶相の分析はリガク製のMultiFlexを用い て粉末X線回折法(以下、XRD)で行った。XRD分析のX 線源はCu-Kα線を使用し、40kV、26mAの条件において、 測定角度20=3~90°、スキャンスピード2°/minで分析した。 結晶化率はJade 9.7 (Materials Data Inc.)によりXRDパ ターンのピーク分離を行い、全ピーク面積に対する結晶性ピー ク面積の割合として算出した。いずれの主灰でも、細粒分の 方が粗粒分よりも塩基度(CaO/SiO<sub>2</sub>)や塩素(Cl)、ナトリウ ム(Na)やカリウム(K)といったアルカリ金属の濃度が高かっ た。主灰試料中の主要結晶相は、細粒分、粗粒分に関わら ずQuartzとAlbite, Anorthiteであり、福島県内の土壌中で よく確認される鉱物と同じあるため<sup>24-27)</sup>、主灰への土壌の混 入が考えられ、放射性Csの汚染源の一つは土壌であると示 唆された。細粒分と粗粒分の結晶相の違いは、Calcite (CaCO<sub>3</sub>)が細粒分でのみ存在するという点と、細粒分は粗粒 分に比べて結晶化率が高いという違いがあった。

#### (2) ラボ試験(卓上管状炉試験)

#### a) 加熱化学処理試験

加熱化学処理試験は、はじめに卓上管状炉を用いたラボ試 験(約5g/バッチ)で基本的な処理条件を検討した後、回転 式加熱試験装置でベンチ試験(300g/バッチ)を行った。ま た、卓上管状炉および回転式加熱試験装置では高温での処 理ができないため、最大1200°Cまでの高温での処理を卓上 高温マッフル炉(約5g/バッチ)で実施した。加熱化学処理試 験では、予め主灰(汚染物)に所定の割合でCs除去剤を添加 して十分に混合した試料を調製して各電気炉で加熱化学処理 試験を行い、浄化物を得た。Cs除去剤には、Cs揮発補助剤 として塩化ナトリウム(和光純薬工業株式会社、一級、以下 NaCl)を、Cs脱着促進剤として炭酸カルシウム(丸尾カルシ ウム株式会社、重質、以下CaCO<sub>3</sub>)の2種類を用いた。加 熱化学処理試験前後の重量および放射性Cs濃度を測定し、 (1) 式のように試料中の放射性Cs量の変化から放射性Cs除 去率を計算した。

放射性 Cs 除去率 [%] = 
$$\begin{pmatrix} 1 - \frac{ \stackrel{)}{2} \frac{ h(km \\ 1000 \\ \hline 1000 \\ \hline 1000 \\ \hline \frac{ \\ 5 \\ \hline 1000 \\$$

卓上型管状炉(山田電機製、T-740)を用いた加熱化学処理 試験は、図2に示す概略図に従って行った。図2中の耐火物 は炉心管端部の金属製フランジへの熱の伝達を防ぐために設 置した。主灰とCs除去剤を混合した試料(約5g)を磁性ア ルミナボート(W16×L80×H12 mm)に圧密することなく装入 し、あらかじめ加熱温度まで昇温させたアルミナ製の管状炉 (内径 φ 60×L1000 mm) へ挿入した。試験中にはキャリア ガスとして空気を供給(1 L/min)し、大気雰囲気とした。60 分加熱後に試料を取り出し、室温大気中で自然冷却した。主 灰中の放射性Csの汚染源の一つは主灰中に含まれる土壌と 推定されることから、処理条件は土壌処理17)を参考にして加 熱温度を1000°C、加熱時間を60分、Cs除去剤の混合比率 は主灰: CaCO<sub>3</sub>: NaCl = 70: 30:5 (重量比)を基本的な処理 条件とし、各試料について同条件の試験を3回行った。3回 試験を行った場合の放射性Cs除去率の変動係数は、細粒分 で1.2~2.8%、粗粒分で6.9~14.8%であった。処理条件 の詳細な検討を行う細粒分では繰り返し試験の誤差が小さい ことが確認できたため、以後の試験は基本的に1条件につき 1回行った。加熱化学処理試験により、細粒分、粗粒分毎の 放射性Cs除去率を確認すると共に、細粒分を対象として加 熱温度およびCs除去剤の混合比率を変化させて加熱化学処 理試験を行い、主灰を対象とした場合の処理条件の最適化 を試みた。

## b) 熱処理過程における Cs 除去剤の挙動

汚染土壌を加熱化学処理した場合には、NaClの揮発がCsの揮発除去において重要である<sup>17)</sup>。そこで、Cs除去剤である

NaClとCaCO<sub>3</sub>の混合比率を変化させた場合のNaCl揮発温 度を調べるために、TG-DSC (熱重量示差走査熱量測定)分 析を行い、昇温時の重量および熱量変化を測定した。分析に はNETZSCH製のSTA409CDを用い、所定量のCs除去 剤をアルミナ製の試料パンに秤量して混合し、試料室に70 ml/minで空気を供給して測定を行った。実機を想定したロー タリーキルンでの加熱化学処理では目標の処理温度である 1000~1100°Cへは1時間程度で到達するが<sup>28)</sup>、本試験で はNaClの揮発温度等のCs除去剤の挙動を正確に把握する ことが目的であるため、昇温温度は5°C/minと緩慢な速度と し、1400°Cまで昇温した。Cs除去剤の混合比率は、NaCl のみ、NaCl:CaCO3=1:2、1:6、1:10 (重量比)の4条件と した。NaClの揮発温度の比較が目的であるため、NaCl量の 変化が揮発時間および揮発速度へ与える影響を防ぐために NaClの量は一定量(1.52~1.58 mg)とし、CaCO<sub>3</sub>を各混 合比率になるように変化させて(0~15.21 mg)添加し、所定 のCs除去剤混合比率とした。

### c) 粉砕処理の検討

加熱化学処理の前処理として、主灰の粉砕処理の検討を 行った。粉砕処理には転動ボールミルを用いた。ボールミル ポットおよびメディアにはアルミナ製のものを用い、所定時間 毎に粉砕物を取り出した。得られた粉砕物についてレーザー 回折散乱法(Malvern製、LMS-2000e/S)により、粒径分布 を測定するとともに、比表面積・細孔分布測定装置 (Quantachrome製、QUADRASORB SI)を用いてガス吸 着法により比表面積をBET3点法で評価した。粒径は、体積



図2 卓上管状炉による加熱化学処理試験の概略図

基準で積算50%での粒径(D50値)を代表値とした。比表 面積測定は一度に測定できる試料量が少なく、粉砕処理前の 粗粒分試料では分析値のばらつきが予想されたため、複数回 (n=4~5)測定した。粉砕物はCs除去剤と混合した後、a) と同様に卓上管状炉での加熱化学処理試験に供し、加熱温 度1000°C、加熱時間60分、主灰:CaCO<sub>3</sub>:NaCl=70:30:5 (重量比)の条件で加熱化学処理試験を行った。

# d) 結晶構造変化 (XRD分析) およびモデル化合物での Cs 除去

加熱化学処理前後の試料の結晶構造を比較するため、a) の加熱化学処理で得られた試料についてXRD分析を行っ た。分析は(1)節と同様の機器(リガク製、MultiFlex)、同 様の条件で行った。分析対象は細粒分とし、加熱化学処理前 の試料ならびに未粉砕試料の700°Cおよび1000°Cでの加 熱化学処理後の3試料の分析を行い、XRDパターン変化を 比較した。なお、加熱化学処理の条件は加熱時間60分、主 灰:CaCO<sub>3</sub>:NaCl=70:30:5(重量比)で行った。

主灰中に含まれるCs量は、元々含まれている安定性Csで ある<sup>133</sup>Cs濃度は通常数 mg/kg程度である一方で<sup>29)</sup>(高くて も10 mg/kg程度のオーダー<sup>30)</sup>)、放射性Csのうち<sup>137</sup>Csは 例えば10万 Bq/kg存在した場合でも31 ng/kgとごく微量で ある。そのため、実際の主灰の分析ではCsの存在形態は把

握できないことから、Csを含むモデル化合物を用いて加熱化 学処理における結晶構造の変化を調べた。モデル化合物には、 熱力学平衡計算による焼却過程(1000°C以下)での主灰中の Csの安定な存在形態とされているPollucite (CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sup>20)</sup> を用いた。Polluciteは既往の合成法<sup>31-33)</sup>により作製され、 XRDパターンは参照データ(PDF 00-029-0407)ともよく-致していた。上述のように汚染主灰中に含まれるCs量はごく 微量であることから、加熱化学処理で添加するCs除去剤量 は他の金属元素の影響も考慮する必要はあるものの主灰中の Cs量に対しては化学量論からは十分量のCs除去剤が添加さ れていることになる。Pollucite中のCs濃度はおよそ40%で あり、放射性Cs処理時のモル当量比を適用することは現実 的ではないため、本試験ではPolluciteに対して過剰量のCs 除去剤量となるよう、Pollucite:CaCO3:NaCl=7:60:10(重 量比)と、Polluciteの10倍量のCs除去剤を混合して加熱化 学処理を行い、処理前後のXRDパターンを比較した。加熱 化学処理は加熱温度1000°C、加熱時間60分の条件で卓上 管状炉にて行った。Cs濃度は、アルカリ溶解した試料をトリ プル四重極高周波誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS:ア ジレント・テクノロジー社製、Agilent8800x型)により定量し た。なお、Cs除去率の計算は、以下の(2)式のように放射性 Cs除去率と同様にCs量の変化から計算した。



#### (3) ベンチ試験(回転式加熱試験装置)

## a)加熱化学処理試験

回転式加熱試験装置(ADVANTEC製)を用いて300g/ バッチ規模での加熱化学処理を行った。試験装置の概略図 を図3に示す。主灰に所定割合のCs除去剤を混合した試料 を耐火物で被覆した炉心管(内径 φ127×L300 mm)に装入 して試験装置に設置し、キャリアガスとして空気を約7L/min で供給しながら3 rpmで回転させた。所定温度まで昇温して 所定時間加熱化学処理した後に室温まで冷却して浄化物を回 収した。排ガスはフィルター(円筒ろ紙)およびガス吸収水を 通過させ放射性Csを捕集した。ガス吸収水の放射性Cs 濃度 は検出下限値未満(<10 Bq/L)であり、系外への排出はな かったと判断した。しかし、炉心管から円筒ろ紙の間の配管 部に濃縮汚染物の一部が付着するほか、耐火物にも放射性 Csが浸透・蓄積することから、正確な物質収支の把握は困 難であった((2)卓上管状炉試験、(4)卓上高温マッフル炉試 験でも同様)。本研究では各操作条件の影響を評価するため に、一試験ごとに実験装置の清掃(耐火物の交換等)を行っ たために濃縮汚染物の装置への付着等の影響が大きかった が、実機では長期間の運転により炉内への初期浸透・初期蓄 積の影響が小さくなり、濃縮汚染物はバグフィルタ等の既存 の集じん装置において回収可能であると考えている。放射性 Cs除去率は卓上管状炉試験と同様に加熱化学処理試験前後 の試料について重量および放射性Cs濃度を測定して(1)式 により求めた。ベンチ試験ではラボ試験の結果を確認すると ともに、加熱時間および温度の放射性Cs除去率への影響を 調べた。

## b) 放射性 Cs 存在形態の変化 (逐次抽出試験)

加熱化学処理前後の試料について放射性Csの存在形態および安定性を評価するために、逐次抽出試験を行った。既往研究<sup>5)</sup>を踏襲し、異なる溶媒の条件での放射性Csの抽出操作を逐次適用した。

## (4) 高温化による放射性 Cs 除去率の向上

加熱化学処理技術は他の熱処理浄化技術に比べて低温での処理が特徴の一つであるが、高濃度の処理対象物が混入



図3 回転式加熱試験装置による加熱化学処理試験の概略図

した場合などはより高い放射性Cs除去率が必要とされる場面 が想定される。前出の回転式加熱試験装置および卓上管状 炉では最大1100°Cまでしか昇温できないため、より高温で の試験を行うために卓上高温マッフル炉(山田電機製、MSS-2540)を用い、最大で1200°Cまでの試験を行った。卓上管 状炉試験と同様の磁性アルミナボートへ装入した試料を、あ らかじめ所定温度に調整されたマッフル炉へ装入し、60分間 加熱した後に試料を取出して室温大気中で自然冷却した。炉 内の雰囲気は大気雰囲気に保持した。放射性Cs除去率は、 ラボ試験およびベンチ試験と同様に(1)式により評価した。 本試験は同条件について1~2回試験を行い、2回行った場 合にはその平均値を用いて比較した。

## 3. 結果と考察

## (1) ラボ試験(卓上管状炉試験)

## a)加熱化学処理試験

細粒分(2 mmふるい下)と粗粒分(2 mmふるい上:粗砕物)について、同一条件で加熱化学処理を行った場合の放射性Cs除去率を図4に示す。主灰①および主灰②ともに、細粒分では80%以上の放射性Cs除去率は60%程度にとどまった。表1に示したように、細粒分は粗粒分に比べると塩基度(CaO/SiO<sub>2</sub>)や塩素濃度が高く、このことが細粒分で放射性Cs除去率が高く、粗粒分では低くなった原因の一つと考えられる。つまり、塩基度が高い状態は非架橋酸素原子の増加により、アルミノケイ酸塩ガラスの網目構造が弱化するため<sup>34</sup>、放射性Csの揮発が促進されたものと考えられる。また、塩素が多いとCsはCsClとして揮発する可能性が考えられ、

CsClは高温下ではガス態として揮発しやすい性質があるため に<sup>20)</sup>、塩素の供給量が多くなることで放射性Csの揮発による 除去が進むと考えられる。ただし、土壌処理における同条件 での放射性Cs除去率は89~93%であり<sup>17)</sup>、土壌と比較す ると主灰からの放射性Cs除去率は細粒分、粗粒分とも低く、 処理条件の最適化が必要であることがわかった。

次に、細粒分を対象に、加熱温度およびCs除去剤の混合 比率と放射性Cs除去率の違いについて調べた。加熱温度と 放射性Cs除去率の関係を図5に示す。加熱温度が放射性 Cs除去率へ与える影響は大きく、80%以上の高い放射性Cs 除去率を得るためには1000°C以上の加熱温度が必要である ことがわかった。Cs除去剤の混合比率と放射性Cs除去率の 関係を図6に示す。Cs除去剤として添加したNaClおよび CaCO。が多いほど放射性Cs除去率は高くなる傾向があり、 主灰①、②ともにCs除去剤の混合比率を増やすことで90% 以上の放射性Csが除去可能であった。特に、NaCl量の増 加に対する放射性Cs除去率の向上は顕著であることから、 NaClの存在が放射性Cs除去に対する主要因となっていると 考えられる。一方、NaClが存在しない場合にはCaCO<sub>3</sub>添加 による放射性Cs除去率向上の効果は見られないが、NaClが 存在する場合にはCaCO,添加により放射性Cs除去率が向上 し、CaCO。はそれ単体では放射性Cs除去へは効果は与えな い間接的な放射性Cs除去の機序が存在していると考えられ る。Cs除去剤の効果については次項で考察する。また、Cs 除去剤が存在しない場合にも60~65%の放射性Csが除去 されている。 これは、主灰中の塩素と放射性Csが反応して CsClガスとして揮発除去されたためであると考えられる。



## b) 熱処理過程における Cs 除去剤の挙動

Cs除去剤であるNaClとCaCO<sub>3</sub>の混合比率を変化させた 場合の昇温に伴う重量変化および熱量変化を図7に示す。図 7左の重量変化より、NaClとCaCO<sub>3</sub>の混合物では600°C以上でCaCO<sub>3</sub>からのCO<sub>2</sub>の脱離に伴う重量減少が見られ、重量減少量は混合したCaCO<sub>3</sub>が多いほど大きかった。CO<sub>2</sub>の



脱離に続いて800~1000°Cの間で二段階目の重量減少があ り、これはNaClの揮発によるものと考えられる。NaClの揮 発に伴う重量変化の際の温度としては、800°C付近の重量減 少(揮発)の開始温度、1000°C付近の重量減少(揮発)の終了 温度ともにNaClとCaCO,の混合比率の変化による大きな違 いは見られなかった。 また、NaClの揮発過程の800~ 1000°Cの間での重量減少の傾きも、CaCO<sub>3</sub>の混合比率の変 化による影響は見られなかった。さらに、図7右の熱量変化 からは、NaClの融解(揮発開始)と考えられるシャープな吸熱 反応が約800°Cで見られるが、この吸熱反応のピークも CaCO<sub>3</sub>の混合比率の増加によって変化することはなく、NaCl の融点 (801°C) とほぼ一致した。NaCl と CaCl, の混合物の 場合には、共晶により共晶塩の融点が低くなることが知られ ているが<sup>35)</sup>、NaClとCaCO<sub>3</sub>ではそのような現象は見られな かった。すなわち、CaCO,の添加はNaClの揮発温度の低 下やNaClの揮発促進には直接的な影響は与えていないこと がわかった。加熱化学処理の土壌の場合には、NaClの存在 下、CaCO<sub>3</sub>の添加によりCs除去率は74%から96%へと向 上したが、これはCaCO,がVermiculiteの結晶構造変化に 寄与したためであると考えられており17、CaCO,の添加効果 の機序は後述するCsを取り込んでいる結晶等の構造変化で あると予想される。

## c) 粉砕処理の検討

主灰、特に粗粒分の主灰では土壌と比較すると放射性Cs 除去率が低いことから<sup>17)</sup>、主灰の組織を物理的に破壊するこ とで放射性Csが揮発しやすくなると考え、加熱化学処理の前 処理として主灰の粉砕処理を検討した。まず初めに粉砕する 前の主灰の比表面積を調べた(図8)。粗粒分は粗砕を行う前 の試料(未粉砕:2~6.7 mmに分級後のもの)と粗砕物(2~ 6.7 mmに分級後のものを2 mm以下に粉砕したもの)につい てn=4~5で測定し、比較した。粗粒分の粗砕物の粒径は 細粒分とおおよそ同等であるが、主灰①、②とも、粗粒分の 粗砕物の比表面積は細粒分と比べると小さく、同一主灰であっ







ても粒径によって性状が異なることが推察された。特に主灰 ①の粗粒分では比表面積は約0.7 m<sup>2</sup>/gと一般的な主灰の比 表面積(3~46 m<sup>2</sup>/g)<sup>36)</sup>よりも小さく、粗粒分では低い比表 面積によりCs除去剤との接触効率が低いために放射性Cs除 去率が低くなったものと推定される。図9にボールミルで粉 砕した後の主灰粒径(D50 値)と比表面積の関係を示す。粉 砕処理による細粒化により主灰の比表面積を増大させること ができたが、明確に比表面積を向上させるためには、粉砕後 の粒径を10  $\mu$ m以下にする必要があるとわかった。また、粉 砕後の粒径が同じ場合には、粗粒分よりも細粒分の方が比表 面積は大きいことから、原主灰の粒径によって主灰の微細構 造が異なると考えられる。

次に、ボールミルにより粉砕した主灰について卓上型管状 炉を用いて加熱化学処理を行った。図10に粉砕後主灰の比 表面積と粉砕物の加熱化学処理による放射性Cs除去率の関 係を示す。細粒分では粉砕後に加熱化学処理を行った場合で も放射性Cs除去率の向上は認められなかったが、粗粒分で



図 11 加熱化学処理前後の主灰①(細粒分)の XRD プロファイル

は比表面積が大きくなるほど放射性Cs除去率は向上して 80%を超え、細粒分と同等の放射性Cs除去率が得られた。 細粒分と粗粒分での粉砕によるCs除去率向上の効果の違い は、主灰中での放射性Csの存在形態やそれに対応する放射 性Cs除去の律速段階の違いを示唆している。細粒分では粉 砕により比表面積が劇的に増えているにも関わらず、粉砕によ る放射性Cs除去率の向上は見られず、加熱温度に応じて放 射性Cs除去率が変化するため、Cs除去反応、つまりNaClと Csの反応によるCsの揮発が律速であったと考えられる。一方、 粗粒分の場合には、粒径の微細化により放射性Cs除去率が 約 20%向上し、向上分の放射性Csについては、物質移動が 放射性Cs除去の律速であったと考えられる。つまり、原主灰 中の放射性CsとCs除去剤の物理的な接触面積が増大し、 移動抵抗が低減したことで放射性Cs除去率が向上したと考え られる。

以上より、粉砕の前処理による放射性Cs除去率の向上は 粗粒分に対してのみ有効であることから、細粒分(2mmふる い下)は粉砕せずに有姿で、粗粒分(2mmふるい上)は比表 面積が増大する10 µm 以下まで粉砕した後に加熱化学処理 を行うことが望ましいという結果が得られた。

## d)結晶構造変化 (XRD 分析) およびモデル化合物での Cs 除去

加熱化学処理前後の主灰の結晶構造を図11に示す。なお、

図は細粒分の結果であるが、粗粒分でも以下に示す結果と同 様の結果が得られた。主灰はQuartz(SiO<sub>2</sub>)やPlagioclase (Albite(NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)とAnorthite(CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)の連続固溶 体)を主体とした鉱物を含んでいるが、加熱化学処理の加熱 温度が高くなるのに伴い図 11 のb、cのようにAlbite、Anorthiteのピークが小さくなる一方で、Wollastonite (CaSiO<sub>3</sub>)や Gehlenite (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)、Larnite (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) のピークが大きく なり主灰の結晶構造変化が確認された。Csのイオン半径は NaやKに比べて大きいためAlbiteやAnorthiteに含まれる NaやCaがCsと置換するとは考えにくいものの37、Csを含む 鉱物であるPolluciteはPlagioclaseと同様に三次元網目状の アルミノケイ酸塩鉱物 (テクトケイ酸塩鉱物)であることから、 Polluciteでも結晶構造の変換が起きると予想される。また、 加熱化学処理により生成するWollastonite、Gehlenite、Larnite はいずれも化学量論比でCaを多く含む鉱物であることから、 Cs除去剤として添加したCaCO。が結晶構造変化を促したと 推測される。

次に、主灰中でCsを含む鉱物として存在が推定されている Polluciteについて、加熱化学処理前後での結晶構造の変化 を調べた(図12)。加熱化学処理後には、Cs除去剤として添 加したCaCO<sub>3</sub>由来のLime(CaO)のほか、Larniteが確認さ れ(図12:c)、Polluciteは消失した。この時のCs除去率は 96.5%であった。これらの知見より、主灰の加熱化学処理に



図 12 合成した Pollucite および加熱化学処理前後の Pollucite の XRD プロファイル

よりCsを含む結晶構造も変化してCsが揮発除去されたと考え られる。また、加熱化学処理後にCaを多く含むLarniteが確 認されたことからCaCO<sub>3</sub>の添加による塩基度増大等の影響と ともに、CaCO<sub>3</sub>に含まれるカルシウム成分によりPolluciteか らLarnite への結晶構造の変化が促進された可能性も示唆さ れた。土壌処理の場合においても、粘土鉱物の結晶構造が 消失するためにはCaCO<sub>3</sub>が必要であるとされており<sup>17)</sup>、鉱物 的な特徴は土壌と主灰では異なるものの、結晶構造の変化を 促す点ではCaCO<sub>3</sub>の効果は主灰でも土壌処理と類似している と推定された。

アルカリ塩化物としてNaClを用いてPolluciteからCs除去 が可能なことを実験的に初めて確認したが、既往研究におい ては、CaCl<sub>2</sub>をPolluciteに混合した場合<sup>12</sup>、Polluciteの結晶 がCsCaCl<sub>3</sub>を経由してAnorthite等のCa-Al-Si-Oアルミノケ イ酸塩と反応して900~1100°Cで消失するとされているのに 加えて、アルカリ塩化物としてMgCl<sub>2</sub>を用いた場合<sup>13)</sup>にも Cs<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub>やCs<sub>3</sub>MgCl<sub>5</sub>を介してCsが揮発すると報告されて いる。また、PolluciteにCl<sub>2</sub>ガスを通気させて1000°Cで加 熱処理した場合<sup>15)</sup>にもPollucite結晶の消失が確認されてい る。実際の主灰の元素組成は複雑であることから、主灰に対 する加熱化学処理においても本研究で示したCs除去メカニズ ムに加えて、これらの既往研究で考えられているような反応も 併発していると考えられる。

## (2) ベンチ試験(回転式加熱試験装置)

## a) 加熱化学処理試験

表2に加熱化学処理試験における300g/バッチのベンチ

試験での試験条件および試験結果を示す。細粒分のみを主 灰:CaCO<sub>3</sub>:NaCl=70:30:5のCs除去剤の混合比率におい て1100°Cで処理した場合には1000°C処理よりも放射性Cs 除去率は向上し、約90%の放射性Csが除去された。また、 加熱時間が長いほど放射性Cs除去率は高くなるが、加熱時 間が放射性Cs除去率に及ぼす影響は比較的小さく、処理時 間60分でも処理時間は十分であると判断できた。

次に、ラボ試験の粉砕処理の結果をふまえ、2 mmふるい 下の細粒分は粉砕せずに有姿で、2 mmふるい上の粗粒分は 10 μm以下に粉砕した試料について、加熱化学処理を行った。 細粒分と粗粒分粉砕物は、ふるい分級前の割合(焼却施設で の発生割合)で混合した。加熱温度は1100°Cとし、Cs除去 剤の混合比率は、Cs除去剤量を抑制しつつ放射性Csの揮発 効率を高めるため、主灰:CaCO<sub>3</sub>:NaCl=70:30:10とした。 その結果、放射性Cs除去率は最大で 89.3%を達成し、上 記条件により主灰中に含まれる放射性Csを安定して除去でき ることを明らかにした。

## b) 放射性 Cs 存在形態の変化 (逐次抽出試験)

逐次抽出試験による加熱化学処理前後の各画分での放射 性Cs存在割合を図13に示す。加熱化学処理は表2に示し たように1000°C、60分、主灰:CaCO<sub>3</sub>:NaCl=70:30:5(重 量比)の条件で処理したものである。主灰は未分級の場合の 文献値<sup>5)</sup>では残さ残留画分が約80%を占めるが、今回細粒 分と粗粒分に分けて逐次抽出試験を行ったことで、易溶性の 放射性Csは細粒分中に多く含まれ、粗粒分では比較的溶出 しにくい安定な形態で放射性Csが存在していることがわかっ た。このような細粒分と粗粒分での放射性Csの存在形態の

試料		Cs 除去剤混合比率		加熱条件		放射性Cs濃度(Bq/kg)		放射性 Cs	(供来 / 対験内索	
原主灰粒径 / 粉砕処理 種類		主灰	CaCO <sub>3</sub>	NaCl	温度(°C)時間(分)		汚染物	浄化物	除去率 (%)	1個考 / 武鞅內容
未分級	主灰①	70	30	5	1000	60	3,411	855	70.8	
細粒分 (2 mm ふるい下) 有姿	主灰①	70	30	5	1000	60	3,559	596	81.6	逐次抽出試験
	主灰①	70	30	5	1000	60	3,706	599	81.8	
	主灰①	70	30	5	1000	60	4,000	636	84.0	
	主灰①	70	30	5	1000	60	4,000	658	88.7	
	主灰②	70	30	5	1000	60	5,270	976	81.1	主灰種類の影響
	主灰①	70	30	5	1100	60	3,706	421	89.9	高温
	主灰①	70	30	5	1000	90	3,706	556	83.4	長時間
	主灰①	70	30	5	1000	30	3,706	659	79.8	短時間
粗粒分 (2 mm ふるい上) 粗砕物	主灰①	70	30	5	1000	60	1,955	1,008	40.5	逐次抽出試験
細粒分 有姿 + 粗粒分 粉砕物 (D50 = 5.5 μm)	主灰②	70	30	10	1100	60	4,566	445	89.3	粗粒分粉砕・ 全量処理
細粒分 有姿 + 粗粒分 粉砕物 (D50 = 6.7 μm)	主灰②	70	30	10	1100	60	4,610	483	88.8	粗粒分粉砕・ 全量処理

表2 ベンチ試験による加熱化学処理試験条件および結果(全試験結果)



図 13 加熱化学処理前後における逐次抽出試験での放射性 Cs の存在割合の違い \*未分級は文献値<sup>5)</sup>

違いが、放射性Cs除去率の違いの要因の一つであったと推 定される。

浄化物中の残さ残留画分の割合は、細粒分で91%、粗粒 分で93%とどちらの場合も汚染物に比べて増加した。つまり、 今回逐次抽出試験の対象とした加熱化学処理の条件で得ら れる浄化物に一部残存する放射性Csは難溶性のものが主体 であり、加熱化学処理を行うことにより溶出性の観点からは 安定・安全なものであると言える。

## (3) 高温化による放射性 Cs 除去率の向上

これまでの検討では加熱化学処理の低温処理での特徴を活 かすために最大1100°Cまでの試験を行っていたが、1200°C までの加熱化学処理試験を卓上高温マッフル炉で行った。図 14 に処理条件と放射性Cs除去率の関係を示す。粗粒分は粉 砕物を試験に供した。細粒分と粗粒分を全量処理した場合の 放射性Cs除去率については、表1に記載した各々の発生割 合をもとに計算値として示した。全量処理の場合、処理温度 1100°Cでは、ベンチ試験よりもCs除去剤の混合比率を増や して主灰:CaCO<sub>3</sub>:NaCl=50:50:10(重量比)とすることで、 最大で90.0%の放射性Csが除去できた。また、1150°Cの 処理では95.7%の放射性Csが除去され、主灰細粒分につい ては1200°Cの処理で最大で98.6%の放射性Cs除去率を達 成した。1200°C処理の場合には、試料が溶融するのを防ぐ ために、CaCO<sub>3</sub>の比率を増やすことで細粒分では試料は溶



図中の数値は放射性Cs除去率を示し、1100°Cおよび1150°Cでは全量処理、 1200°Cでは細粒分の値(エラーバーは標準誤差を示す)

融することなく処理できたが、粗粒分の粉砕物を1200°Cで 処理した場合には試料が溶融してしまい処理ができなかっ た。この原因の可能性としては、粗粒分では細粒分に比べて 塩基度が小さいことに起因する融点の低下や、粉砕処理によっ て比表面積が大きくなり伝熱性の向上によって低融点物が速 やかに溶融することなどが推定される。処理対象物や目標と する浄化物の濃度レベルに応じた適切な処理温度、Cs除去 剤混合比率の設定が運用上重要となると考えられる。

## 4. まとめ

本研究では、放射性Csを難溶性の形態で含む都市ごみの 焼却主灰からの放射性Cs除去について加熱化学処理法によ り検討を行った。得られた主要な知見を以下に示す。

- (1) 主灰中の放射性Csは、細粒分(2 mmふるい下)と粗 粒分(2 mmふるい上)では存在形態や除去の律速段 階が異なると考えられた。細粒分ではNaClとCsの 反応によるCsの揮発がCs除去の機序と考えられた が、粗粒分ではそれに加えて粉砕による比表面積の 向上による物質移動が律速となるCs除去の機序も約 20%存在し、粗粒分から効率よく放射性Csを除去す るためには10 µm以下に粉砕した後に加熱化学処理 を行うことが有効であるとわかった。
- (2) 加熱化学処理により、加熱温度1100°Cで90.0%、 1150°Cで95.7%の放射性Csを主灰から除去できた。また、細粒分では1200°Cの高温条件で98.6%の高い放射性Cs除去率となった。
- (3) 加熱化学処理後の浄化物中の放射性Csは難溶性の ものが主体であり、溶出性の観点からは安全上なもの であった。
- (4) 加熱化学処理により、主灰中のAlbiteやAnorthite 等の三次元網目状のアルミノケイ酸塩鉱物の結晶が他 の結晶構造に変換することを確認した。また、主灰中 に存在すると予想されるCsを含むアルミノケイ酸塩で あるPolluciteでも加熱化学処理により結晶構造が消 失し、加熱化学処理後には化学量論比でCaをより多 く含む鉱物が生成していることから、CaCO<sub>3</sub>が主灰 等の構造変化を促す要因の一つになる可能性が示唆 された。

## 謝 辞

本研究を実施するにあたり、試料をご提供頂いた関係者の みなさまへ感謝申し上げます。また、ポルサイトの合成にあ たって埼玉大学の柳瀬郁夫先生、国立環境研究所の由井和子 博士に助言を頂きました。 参考文献

- Y. Iwahana, A. Ohbuchi, Y. Koike, M. Kitano, T. Nakamura: Radioactive nuclides in the incinerator ashes of municipal solid wastes before and after the accident at the Fukushima Nuclear Power Plant. *Anal. Sci.*, **29**, 61-66 (2013).
- K. Oshita, H. Aoki, S. Fukutani, K. Shiota, T. Fujimori, M. Takaoka: Behavior of cesium in municipal solid waste incineration. *J. Environ. Radioact.*, 143, 1-6 (2015).
- K. Shiota, M. Takaoka, T. Fujimori, K. Oshita, Y. Terada: Cesium speciation in dust from municipal solid waste and sewage sludge incineration by synchrotron radiation micro-X-ray analysis. *Anal. Chem.*, 87, 11249 11254 (2015).
- 大迫 政浩, 倉持 秀敏, 肴倉 宏史: 放射性セシウムを 含む廃棄物の焼却処理. 都市清掃, 65, 23-27 (2012).
- 5) 肴倉 宏史,石森 洋行:廃棄物等からの放射性セシウムの溶出特性と溶出試験.廃棄物資源循環学会誌,
   24,274-280 (2013).
- Y. Namiki, T. Ueyama, T. Yoshida, R. Watanabe, S. Koido, T. Namiki: Hybrid micro-particles as a magnetically-guidable decontaminant for cesiumeluted ash slurry. *Sci. Rep.*, 4, 6294 (2014).
- 川本 徹, 田中 寿, 伯田 幸也, 髙橋 顕, Parajuli Durga, 南 公隆, 保高 徹生, 内田 達也: 放射性セシウム汚染 灰除染技術 -ナノ粒子の吸着材としての活用と実用化ア プローチ-. Synthesiology, 9, 139-153 (2016).
- 谷田 克義,熊野 晋,上田 豊,坂井 義広:放射性セシウム含有飛灰の洗浄技術.神鋼環境ソリューション 技報,10(2),10-17 (2014).
- 久保田洋、山田裕己、野口俊太郎:焼却飛灰中放射 性セシウムの高効率洗浄技術の開発.フジタ技術研究 報告、50, 73-78 (2014).
- 市川 誠吾,西崎 吉彦,高野 剛彦,熊谷 直和:焼却 飛灰等からの放射性セシウム除去技術.日立造船技報, 77 (1), 14-19 (2016).
- 三浦 俊彦,小竹 茂夫,高田 尚哉,石井 芳明,青山 裕 作,日笠山 徹巳:飛灰の放射能濃度低減を目的とした造 粒固化洗浄.大林組技術研究所報,77,1-6 (2013).
- 12) F. Jiao, N. Iwata, N. Kinoshita, M. Kawaguchi, M. Asada, M. Honda, K. Sueki, Y. Ninomiya: Vaporization mechanisms of water-insoluble Cs in ash during thermal treatment with calcium chloride addition. *Environ. Sci. Technol.*, **50**, 13328-13334 (2016).
- 13) F. Jiao, N. Iwata, N. Kinoshita, M. Kawaguchi, M.

Asada, M. Honda, K. Sueki, Y. Ninomiya: Role of CaCl<sub>2</sub> and MgCl<sub>2</sub> addition in the vaporization of water-insoluble cesium from incineration ash during thermal treatment. *Chem. Eng. J.*, **323**, 114-123 (2017).

- 14) 釜田 陽介,阿部 清一,川本 克也,由井 和子,倉 持 秀敏,大迫 政浩:溶融技術による土壌等からのセ シウム熱分離に関するプラント実証試験評価.環境放 射能除染学会誌,3,49-64 (2015).
- 15) 鈴木 務,本間 健一:乾式セシウム除去技術の概要と 飯舘村蕨平における仮設資材化実証調査委託業務について. CEM'S, 72, 9-11 (2017).
- 16) 長野 泰久, 窪田 光宏, 松田 仁樹, 落 修一:下水汚 泥焼却灰に含まれるセシウムの乾式除去を目的とする ポルサイトからのセシウムの塩化揮発特性. 廃棄物資 源循環学会論文誌, 27, 16-22 (2016).
- 17) 竹田 尚弘,小倉 正裕,藤原 大,倉持 秀敏,大迫 政浩: 加熱化学処理法による土壌・粘土鉱物からのセシウム 揮発除去と揮発メカニズムの推定.環境放射能除染学 会誌,4,303-312 (2016).
- 18) H. Mukai, T. Hatta, H. Kitazawa, H. Yamada, T. Yaita, T. Kogure: Speciation of radioactive soil particles in the Fukushima contaminated area by IP autoradiography and microanalyses. *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 13053-13059 (2014).
- A. Saffarzadeh, T. Shimaoka, Y. Kakuta, T. Kawano: Cesium distribution and phases in proxy experiments on the incineration of radioactively contaminated waste from the Fukushima area. *J. Environ. Radioact.*, **136**, 76-84 (2014).
- 20) H. Kuramochi, H. Fujiwara, K. Yui: Behavior of Radioactive Cesium during Thermal Treatment of Radioactively Contaminated Wastes in the Aftermath of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident. *Global Environ. Res.*, **20**, 91-100 (2016).
- 21) 伊藤 健一,宮原 英隆,氏家 亨,武島 俊達,横山 信 吾,中田 弘太郎,永野 哲志,佐藤 努,八田 珠郎, 山田 裕久:湿式分級洗浄および天然鉱物等による農地 土壤等に含まれる放射性セシウム除去方法の実践的検 討.日本原子力学会和文論文誌,**11**,255-271 (2012).
- 22) 地盤工学会:「地盤材料の工学的分類法」,JGS0051, 地盤工学会,東京(2009).
- 23) J. M. Chimenos, M. Segarra, M.A. Fernández,
  F. Espiell: Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator. *J. Hazard. Mater.*,
  64, 211-222 (1999).
- 24) N. Kozai, T. Ohnuki, M. Arisaka, M. Watanabe, F. Sakamoto, S. Yamasaki, M. Jiang: Chemical states

of fallout radioactive Cs in the soils deposited at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. J. Nucl. Sci. Technol., **49**, 473-478 (2012).

- 25) S. Motai, H. Mukai, T. Watanuki, K. Ohwada, T. Fukuda, A. Machida, C. Kuramata, R. Kikuchi, T. Yaita, T. Kogure: Mineralogical characterization of radioactive particles from Fukushima soil using μ-XRD with synchrotron radiation. *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **111**, 305-312 (2016).
- 26) H. Qin, Y. Yokoyama, Q. Fan, H. Iwatani, K. Tanaka, A. Sakaguchi, Y. Kanai, J. Zhu, Y. Onda, Y. Takahashi: Investigation of cesium adsorption on soil and sediment samples from Fukushima Prefecture by sequential extraction and EXAFS technique. *Geochem. J.*, **46**, 297-302 (2012).
- 27) T. Saito, H. Makino, S. Tanaka: Geochemical and grain-size distribution of radioactive and stable cesium in Fukushima soils: implications for their long-term behavior. *J. Environ. Radioact.*, **138**, 11-18 (2014).
- 28) 竹田 尚弘,小倉 正裕:セシウム汚染土壌を対象とした 加熱化学処理パイロット実証.神鋼環境ソリューション 技報,13(1) 27-34 (2016).
- 29) 肴倉 宏史,由井 和子,倉持 秀敏,成岡 朋宏,門木 秀幸:ストーカ式都市ごみ焼却施設における各焼却残 渣への金属分配挙動調査.第37回全国都市清掃研究・ 事例発表会講演論文集,245-247 (2016).
- 30) V. Funari, R. Braga, S. N. H. Bokhari, E. Dinelli, T. Meisel: Solid residues from Italian municipal solid waste incinerators: A source for "critical" raw materials. *Waste Manage.*, **45**, 206-216 (2015).
- 31) I. Yanase, H. Kobayashi, Y. Shibasaki and T. Mitamura: Tetragonal-to-Cubic Structural Phase Transition in Pollucite by Low-Temperature X-ray Powder Diffraction. J. Am. Ceram. Soc., 80, 2693-2695 (1997).
- 32)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,99,686-691 (1991).
- 33) 柳瀬 郁夫,小林 秀彦:低熱膨張立方晶リューサイト化 合物の開発. セラミックス,46,916-921 (2011).
- 34) 山根 正之, 安井 至, 和田 正道, 国分 可紀, 寺井 良平, 近藤 敬,小川 晋永:「ガラス工学ハンドブック(普及版)」, 朝倉書店, 東京 (2010).
- 35) D. I. Marchildan, L. Vasu: Heats of melting of some alkali halide solid solutions. *Chem. Zvesti*, **30**, 768-772

(1976).

- 36) A. J. Chandler, T. T. Eighmy, O. Hjelmar, D. S. Kosson,
  S. E. Sawell, J. Vehlow, H. A. Sloot, J. Hartlén, 1997.
  "Municipal Solid Waste Incinerator Residufes", Elsevier, Amsterdam.
- 37) A. Sebastian, M. Lagache: Experimental Study

of the Equilibrium Between Pollucite, Albite and Hydrothermal Fluid in Pegmatitic Systems. *Mineral. Mag.*, **54**, 447-454 (1990).

2017年 9月22日受付 2017年12月22日受理

# 和文要約

放射性セシウム(Cs)を難溶性の形態で含む都市ごみの焼却主灰について、加熱化学処理法により放射性Csの除去を検討した。 本法は、塩化ナトリウムと炭酸カルシウムを添加して1000~1200°Cで加熱して放射性Csを除去する技術であり、加熱温度 1100°Cで90.0%、1150°Cで95.7%の放射性Csが主灰から除去された。なお、主灰のうち粗粒分(2 mmふるい下)とでは、放射性Csの存在形態や放射性Cs除去の律速段階が異なることから、粗粒分については、前処理として10 µm以下に粉砕する必要があった。さらに、細粒分のみでは1200°Cの条件で98.6%の高い放射性Cs除去率となった。Cs除去剤 の混合比率の影響や結晶構造分析から、除去メカニズムとして、NaClの溶融塩が主灰から放射性Csを揮発させることが主要因と 考えられる。また同時に、主灰中の三次元網目状のアルミノケイ酸塩鉱物が消失し、Larnite(Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)等のCaをより多く含む鉱物 が生成していることから、CaCO<sub>3</sub>が結晶構造の変換を促す因子と推察された。さらに、主灰中のCsの安定な形態の一つとされる Pollucite からも両薬剤による同様なCs除去メカニズムが確認された。

# **┼╻╹┓╹┼***║***┽╻╹┓╹┽***║***┽╻╹┓╹┙┽***║***┽╻╹┓╹┙┽***║***┽╻╹┓╹┙┽***║***┽╻╹┓╹┙┽**

