

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 8 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510089

研究課題名(和文) 焼却残渣中におけるセシウム( Cs )の存在形態把握と長期的安全性の評価

研究課題名(英文) Identification of chemical form of cesium contained in incineration bottom ash and evaluation of its long term stability.

研究代表者

東條 安匡 (Tojo, Yasumasa)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70250470

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、焼却主灰中に含有されるセシウム(Cs)が難溶性であるのは何故かを、その存在形態に着目して検討した。廃棄物に安定Csを添加して燃焼させ、Cs含有量を高めた主灰を作成した。電子顕微鏡と偏光顕微鏡の観察から、Csが主灰中の特定の粒子周辺に濃集していることを確認した。濃集部分にはガラス状非晶質が形成されており、Csはその中に物理的に封じ込められていた。特徴的にCsを捕捉する粒子はAl、Si、Oを主成分としていた。この粒子の由来を確認するために、無機材料や有機物を原料に同様の灰を作成したが、特徴的な粒子は確認できなかった。粘土鉱物は粒形が小さく、Csを捕捉している鉱物ではないことがわかった。

研究成果の概要(英文)：In this study, why cesium (Cs) contained in incineration bottom ash is hardly soluble, was investigated by focusing on its chemical form. By combusting simulated waste with stable Cs, artificially created bottom ash in which Cs content became high was created. From the observation by scanning electron microscope and polarization microscope, it was found that Cs accumulates at peripheral area of specific mineral. In its location, glassy amorphous phase formed and Cs is captured in it physically. The mineral is comprised of aluminum, silicon, and oxygen, mainly. To investigate the origin of the mineral, several inorganic and organic material was combusted with stable Cs and its ash was analyzed by the same method. However, the similar mineral was not identified. Clay mineral was too small when comparing to the mineral, which capture Cs in high concentration and was identified in artificially created ash.

研究分野：廃棄物処理工学

キーワード：セシウム 焼却灰 廃棄物処理 最終処分場

1. 研究開始当初の背景

2011年の東日本大震災に起因した福島第一原子力発電所の事故以来、一般廃棄物焼却施設からの焼却残渣、下水汚泥焼却灰等の処分が深刻な社会問題となっていた。環境省は8000Bq/kg以下の廃棄物については、管理型の廃棄物処分場に埋立処分し、8000～100,000Bq/kgの廃棄物については、セメント等で固化した上で、a)透水係数の低い隔離層で囲んで処分、b)長期耐久性のある鉄筋コンクリート等の容器内に処分、c)屋根付き処分場に処分するという方針を示したが、処分先自治体住民の安全性に関する不信は大きく、関東・東北圏で発生した焼却灰の処分は滞っていた。多くの自治体・事務組合の焼却施設では、処分先を確保できない焼却残渣について一時保管していたものの、その保管容量は限界に近づいていた。

焼却過程において、放射性セシウム(以降Cs)の多くは飛灰に移行するため、飛灰の放射能濃度は比較的高い。一方、主灰の放射性Cs濃度は上記の基準値以下のものが多く、含有されるCsの9割以上が難溶性であることが国立環境研究所による分析から明らかになっていた。そのため、焼却主灰は従来どおり管理型最終処分場に埋め立て可能となる。しかしながら、放射性Csを含む以上、その半減期を鑑みても、十分に長い期間Csを埋立地内に保持し、外部への放出が抑制できることを保証する必要がある。上記した国立環境研究所の報告では、主灰からのCsの溶出は少ないとされているが、そのメカニズムは明らかになっておらず、焼却主灰からのCs溶出について、長期的な安全性を保障するためには、主灰中においてCsがどのような存在形態にあるかを明らかにする必要があると考えられた。加えて、埋立処分された焼却灰中の無機物は、中性化、炭酸化等の風化作用を受けて、酸化物態、水酸化物態、炭酸塩態、珪酸塩態と変化して行くとされ、こうした変化が主灰中のCsの挙動に影響を与える可能性も否定できない。先に述べた環境省の埋立処分方針において、セメント固化により封じ込める場合には、こうした問題は回避しうると思われるが、8000Bq/kg以下の処分に關しては、通常の焼却灰と同等の環境に曝されることから、長期的な焼却灰の変化も考慮する必要があった。

2. 研究の目的

本研究では、一般廃棄物焼却残渣(主灰)で、8000Bq/kg以下であるためにセメント固化等の処理がなされずに管理型処分場に処分されるものに焦点を当てることとした。これは、焼却主灰は、a)飛灰に比べ発生量が多いこと、b)飛灰はCsの溶出率が高く、セメント固化等による封じ込めに頼らざるを得ないことが明らかであること、c)8000Bq/kg以下は通常の廃棄物と同様に埋立処分されること、d)焼却主灰においては8000Bq/kg以

下であるものが多く存在すること、を根拠としている。当初設定した具体的な研究の目的は、以下の4点である。

(1)焼却主灰中のCsの存在形態を明らかにする。(2)各種の溶出試験法により、焼却主灰中のCsの安定性を評価する。(3)エージングの加速試験により、無機物の鉱物的変化がCsの挙動に与える影響を明らかにする。(4)以上の検討を基に、焼却主灰層におけるCsの長期挙動をGeochemical modelを用いたシミュレーションにより予測する。

但し、(3)(4)は他研究で実施することとなったため、本研究では、(1)(2)に加えて、(5)Csが焼却主灰の結晶周囲の非晶質層に濃集する機構の解明を加えた。

3. 研究の方法

(1) 試料

実際の焼却主灰中の放射性Cs含有量は小さく、実験的に溶出挙動を追うことは困難である。しかし一方で、放射性Csを高濃度化することも安全性の観点から困難である。そこで放射性Csと安定性Csの挙動は同様であるという前提のもと、安定性Csを高濃度化した焼却灰を作成し、実験に用いることとした。本研究では、炭酸Csを添加したRDFを燃焼して得られた底灰を対象試料とした。前処理として、10-20kgの主灰をジョークラッシャーで0.5mm以下となるように破碎した。破碎した主灰は四分法によって500g程度まで縮分した。実炉から発生している主灰中のCsは9割が難溶性であるが、本主灰は、添加したCsの残存により実際の主灰よりも易溶性Csの割合が多かったため、主灰を蒸留水と液固比(L/S)=10で混合し、6時間連続振とうすることにより残存している易溶性Csを取り除いた。水洗前後の主灰試料のCs含有量を表1に示す。

表-1 人工焼却灰のCs含有量[mg/kg]

	Cs含有量			難溶性 割合
	難溶性	易溶性	合計	
水洗前	5461	1170	6631	82.4%
水洗後	4808	53	4861	98.9%

(2) 主灰試料中に存在するCsの存在形態の分析

主灰試料は厚さ30μmの薄片にした。まずEPMA(JEOL JXA-8530F)で主灰粒子の観察および元素マッピングを行った。次に偏光顕微鏡(OLYMPUS CX31-P)を用いて粒子中の鉱物や非晶質の分布を観察した。その後、EPMAによる元素マッピング像、偏光顕微鏡による観察像について画像解析を行った。まず画像解析ソフトによって偏光顕微鏡観察像から輝度をもとに鉱物相や非晶質相の抽出を行い、次に抽出した各相の画像とEPMAによるCs元素マッピング像を輝度に応じて数値化し、Csの各相への分布割合を調べた。

### (3) 燃焼温度が難溶性態 Cs の存在形態に与える影響の検討

上記(2)の検討から、Cs が焼却主灰中で難溶性態になるのは、被焼却物中に存在する何らかの結晶粒子の表面が高温により溶けて、ガラス状となり、そこに Cs が捕集されるためであると想像された。そこで、この仮説を検証するために、(1)で述べた試料を 1000 で燃焼し、回収された主灰中の Cs の存在形態を(2)と同様の手法によって観察し、非晶質部の増大、Cs の捕捉量の増大を画像解析から検討した。

### (4) Cs を濃集する非晶質相の由来の検討

Cs が濃集しているのは全ての粒子ではなく、Al、Si、O が豊富な特定の結晶の周辺である。これらが何に由来するのかを明らかにするために、無機鉱物(カオリン、ベントナイト、ゼオライト、ガラス、砂)に炭酸 Cs を添加し、電気炉で加熱し、加熱後の Cs の存在形態の確認を行った。さらに、被焼却物中の有機物にも無機元素は微量ではあるが含まれており、それらが燃焼中にアルミノシリケートを形成し、そこに非晶質が濃集したことも考えられることから、木、紙、野菜を被焼却物とし、Cs を添加し、燃焼した後の灰についても同様の分析を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 主灰試料中に存在する Cs の存在形態

図 1 は、作成した試料灰中のある粒子の反射電子像、図 2 は同粒子を EPMA で元素マッピングしたものである。反射電子像には、画面左側と中央付近に濃い灰色の部分とその周囲を取り囲むように白い部分が存在していることが確認できる。図 2 の元素マッピングでは、この灰色の粒子には、Al、Si、O が豊富に存在しており、逆に Ca 等が少ないことがわかる。一方、Cs や K はこの灰色の部分を取り囲むように形成されている白い部分に高濃度で存在している。

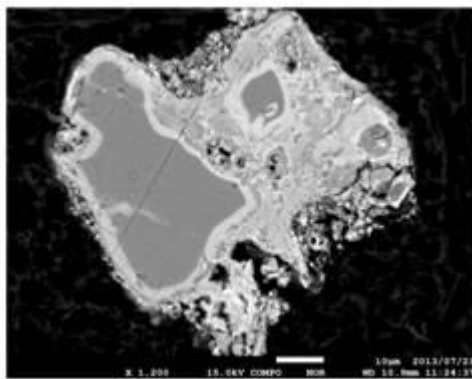


図 1 作成した焼却主灰中の特定の粒子の反射電子像

Al、Si、O が豊富であることから、この粒子はアルミノシリケートであると考えられる。他の粒子においても、Cs が高濃度で観測され

るものは図 3 に示す通り同様の粒子である。一方、これら 3 元素の一つでも欠けると Cs の濃集は確認されなかった。

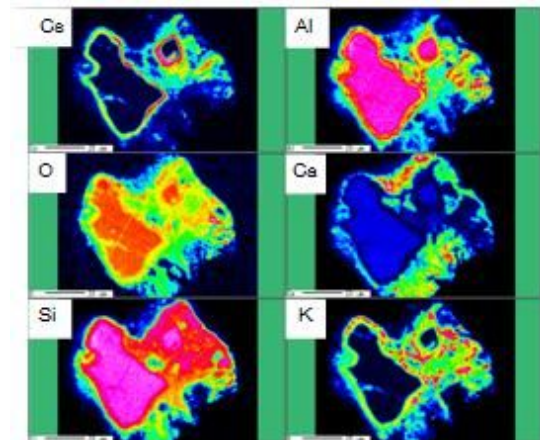


図 2 作成した焼却主灰中の特定の粒子の元素マッピング

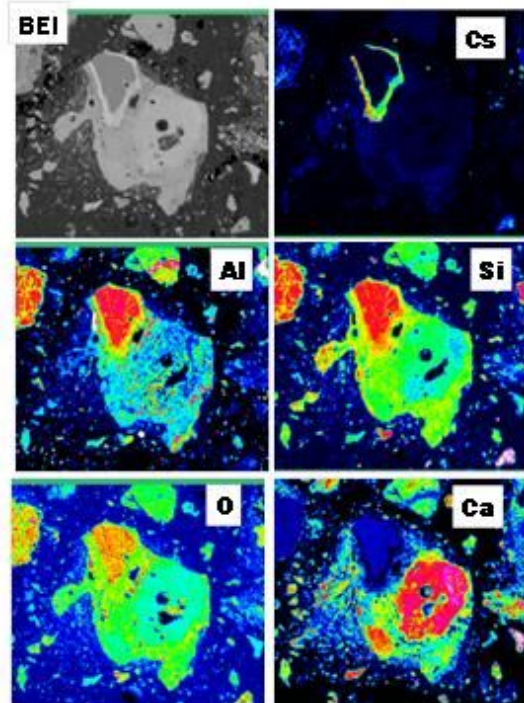


図 3 別の粒子の反射電子像(BEI)と元素マッピング

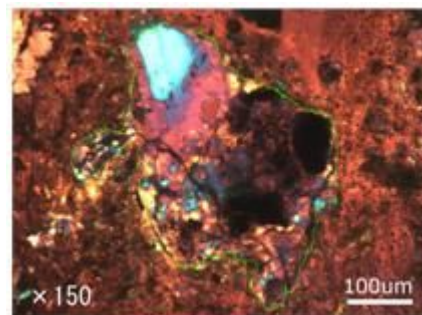


図 4 図 3 に示した粒子の偏光顕微鏡像

図 4 は図 3 で示した Cs が濃集している粒子の偏光顕微鏡像である。図 3 の反射電子像(BEI)中の濃い灰色の部分は、図 4 では青く



光っており偏光性を示している。すなわち、何らかの鉱物結晶であるといえる。そしてその結晶から離れるにしたがい、偏光性は失われ、薄いピンク色に推移する。これは、周辺部が透明な非晶質であることを示している。Csの濃集している部分は、この透明な非晶質部であることがわかる。そこで、より定量的にCsが濃集している位置を特定するためにCsの元素マッピングイメージと偏光顕微鏡像を重ねたものが、図5である。偏光顕微鏡像では、画像解析により結晶鉱物、ガラス状非晶質、およびその遷移領域に分離した。図5からCsの分布位置は、ガラス状非晶質の存在位置によく一致している。

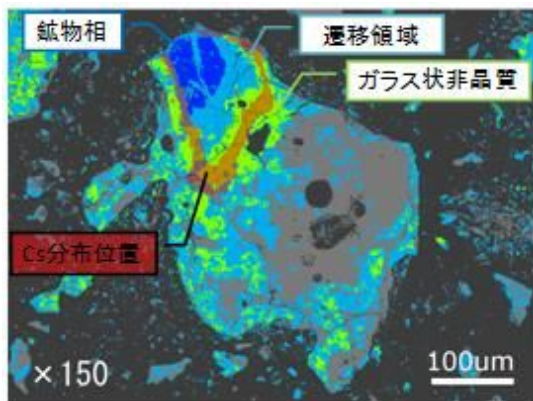


図5 画像解析によるCs濃集部と偏光顕微鏡像の重ね合わせ

表2 Csの分布位置の構成

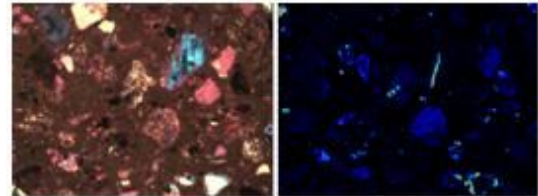
名称	分布割合
Cs分布位置	100%
鉱物相	0.1%
遷移領域	29.0%
ガラス状非晶質	66.2%
不明(樹脂等)	4.7%

画像解析によりCs分布位置と各相の重なりを算出した結果を表2に示す。この結果から、Csの約95%がガラス状非晶質相と遷移領域に存在している事がわかる。すなわち、焼却主灰中でCsが難溶性である理由は、燃焼中にアルミノシリケート鉱物の表面が高温により融解し、ガラス状になったところに物理的に捕捉されたためであると考えられる。

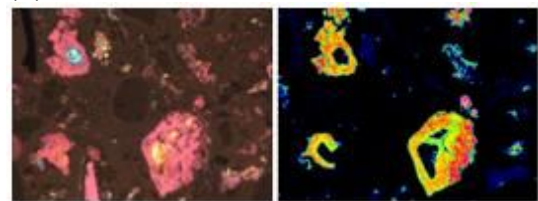
### (2) 燃焼温度が難溶性Csの存在形態に与える影響

上記した過程が正しければ、より高温で燃焼させた灰は、より多くの結晶表面の融解が生じ、Csを捕集する領域が増大するはずである。図6は850で作成した灰(a)と1000で作成した灰の偏光顕微鏡像(左)とCsのマッピング結果(右)である。薄いピンク色に見える部分が透明な非晶質である。画像解析の結果、粒子が存在している位置のガラス状非晶質割合は850の灰で6.7%であったものが、1000の燃焼杯では、22.7%に増大した。さ

らに、右側に示すCsのマッピングでは、非晶質部に多くのCsが濃集していることを確認できる。これらの結果からも被焼却灰中の結晶鉱物が高温で溶解し、そこにCsが取り込まれ、冷却時にガラス状の非晶質となって物理的に封じ込められたとの仮説が強く支持される。



(a)850



(b)1000

図6 燃焼温度による非晶質存在割合の違いとCsの濃集

### (3) Csを濃集する非晶質相の由来の検討

図7は用意した各種の無機試料に炭酸Csを添加し、燃焼前と燃焼後で溶出試験を行い、Csの形態について検討したものである。すなわちCs添加後、濾液中に移行するものは易溶性、残渣に移行するものは難溶性と定義している。また、燃焼後は揮発により失われるものも存在することから、一部の試料では、燃焼後のCs存在量が減少している。

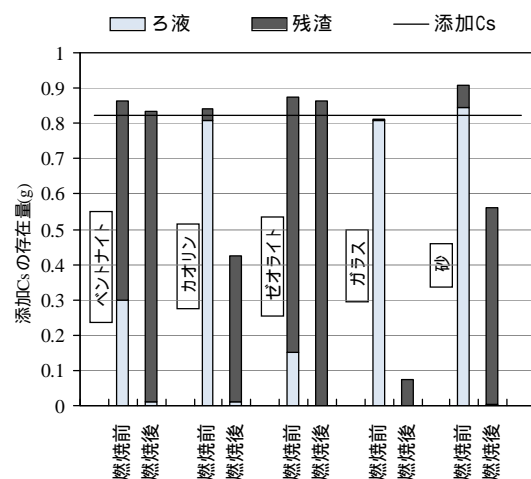


図7 無機試料にCsを添加し燃焼させた際の燃焼前後のCsの分配(ろ液は易溶性、残渣は難溶性)

ベントナイトとゼオライトでは燃焼前から難溶性態となっているものが存在しており、吸着により固相に捕捉されたものと考えられる。また、これら両試料では、燃焼後には

ほぼ全量が難溶性態に変化している。カオリン、ガラス、砂では、燃焼後は易溶性態が大半を占め、燃焼により揮発が起こり、一部失われるが、残存した Cs のほとんどが難溶性態となっている。これは、これまで本研究で得られてきた非晶質相への捕捉が生じている可能性が高い。

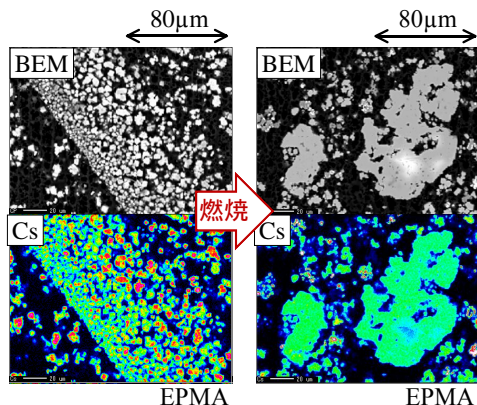


図8 燃焼前後のゼオライトの反射電子像とCs マッピングイメージ

ゼオライトに Cs を添加した場合の燃焼前後の電子顕微鏡像を図8に示した。上段の反射電子像に見られるとおり、燃焼前のゼオライトは極めて微細な粒子であり、その下段のCsの分布を見ても、Csは全体に散在しており、特定の位置に濃集している傾向は認められない。また、図5等と比較しても、これまでCsが濃集していた鉱物粒子(数十μmの大きさ)と比較しても明らかに小さい。燃焼後の反射電子像では、粒子が集塊し大きくなっているように見えるが、これまでのCsを特異的に濃集させていた粒子とは異なる。またCsの存在形態も、特別な粒子の周辺に特徴的に濃集している傾向は認められない。これらから、主灰中で確認されたCsを捕捉している粒子の由来は粘土ではないと結論付けることができる。

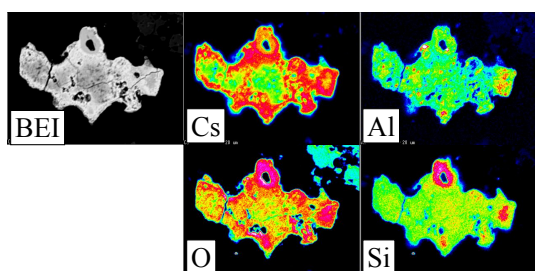


図9 木くずにCsを添加して生成した主灰の反射電子像と元素マッピング

一方、図9は、木くずに炭酸Csを添加して燃焼させた結果得られた灰の顕微鏡観察像である。特にCsが高い濃度となった特殊な粒子を選択している。同図から、Csの濃集している位置にOとSiが同等濃度で存在していることを確認できる。しかし、Alは濃い濃度にはなっていない。有機物であっても、微量

に存在する無機元素から、シリケート状の化合物が生成されることは確認できたが、これまで確認してきたアルミノシリケート状の鉱物とは異なる。したがって、今回の検討では、Csを特異的に濃集される鉱物の由来を確認するには至らなかった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 3 件)

Yasumasa Tojo, Takayuki Matsuo, Toshihiko Matsuto, Takayuki Shimaoka; Leaching behavior of Cesium contained in incineration bottom ash and its long-term stability, 8th Intercontinental Landfill Research Symposium, October 21, 2014, Florida (USA).

東條安匡、石井三香子、松尾孝之、松藤敏彦、岩本早織、島岡隆行：放射性セシウムの存在形態からみた長期挙動、廃棄物資源循環学会平成26年度第2回講演会 - 放射能汚染廃棄物処理に関する科学的理解 -、pp.137-147、2014年12月8日、日本大学(東京)。

東條安匡、石井美香子、松尾孝之、松藤敏彦、島岡隆行：焼却主灰中難溶性セシウムの存在形態とその長期安定性に関する研究、第25回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp. 477-478、2014年9月16日、広島工業大学(広島)。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

東條 安匡 (TOJO Yasumasa)

北海道大学・大学院工学研究所・准教授

研究者番号：70250470