



# 焼却灰の放射性セシウム濃度低減処理におけるセシウムとカルシウムの状態変化

木下哲一<sup>1)</sup>、能任琢真<sup>1)</sup>、浅田素之<sup>1)</sup>、岩田倫枝<sup>2)</sup>、焦発存<sup>2)</sup>、二宮善彦<sup>2)</sup>  
清水建設(株)技術研究所<sup>1)</sup>、中部大学工学部<sup>2)</sup>

## 1. 測定実施日

2015年11月4日 10時 - 18時30分 (2シフト) , BL6N1  
2015年11月25日 10時 - 18時30分 (2シフト) , BL5S1  
2015年12月10日 10時 - 18時30分 (2シフト) , BL1N2  
2015年12月24日 10時 - 18時30分 (2シフト) , BL5S1

## 2. 概要

焼却灰と塩化カルシウムを混合し、700 - 1500 での熱処理により放射性セシウムを濃度低減する技術において、処理過程におけるセシウムおよびカルシウムの状態変化を XANES スペクトルより明らかにした。

## 3. 背景と研究目的

福島原発事故により福島県を中心に身の回りを取り囲む環境全体が汚染され、現在ではセシウム-137 が懸念される汚染核種となっている。可燃性の除染廃棄物は焼却が始まり、発生した焼却灰中のセシウム濃度が 100 kBq/kg 以下のものに対してはセメント固化され、中間貯蔵施設にて保管される予定である。セシウム濃度が 100 kBq/kg を超える灰については方針が定まっていない<sup>1)</sup>。莫大な量の除染廃棄物を保管することになるので、焼却灰についても減容化の問題をクリアしなければならない。

一般的に焼却灰は、高温で溶融させることにより、体積を更に小さくするだけでなく、揮発性の高い元素を溶融飛灰の方へ移行させ、溶融スラグ中の濃度を下げることができる。塩化物がある一定濃度存在する条件下では、揮発による濃度低減率を更に向上させることができる。この方法は鉛などの有害金属の濃度低減に利用されている方法で、更に水を使用しないので排水処理が不要で

ある。当研究グループではこの濃度低減化の手法をセシウムに適用し、福島原発事故が絡む廃棄物の問題を解決できる手法を検討している。

セシウムの濃度低減において、焼却灰を 10% - 30%の塩化カルシウムと混合し、1300 - 1500 にまで昇温することでセシウムの濃度低減が可能である。セシウムを 1/10 以下に濃度低減できるが、微量に残存するセシウムの存在状態や処理過程における化学変化の情報は、濃度低減処理の高効率化において、非常に重要な情報を持っている。本研究では、セシウムおよび添加剤であるカルシウムについて XANES スペクトルを測定し、熱処理過程におけるこれらの元素の状態変化を調査した。

## 4. 実験内容

### 焼却灰模擬試料の調製

一般的な焼却灰に含まれるセシウムは濃度が数 ppm であるため、XANES や他の分析には濃度が低すぎる。そのためセシウム濃度を増加させた焼却灰試料を調製した。石炭焼却灰と炭酸セシウムをよく混合し、900 で 1 時間加熱し、セシウム濃度を 1%に増加させた焼却灰を、本研究で用いた。なお、このセシウム濃度調整処理を行った焼却灰と未処理の焼却灰をそれぞれ水中で 4 時間振とうし、セシウムの溶出挙動を測定したところ、溶出量は共に 1%未満であった。これより添加したセシウムは、溶存性の高い炭酸セシウムとは異なる存在状態になっているものと考えられる。

### 熱処理におけるセシウム濃度低減処理

セシウム濃度調整処理と既知量の塩化カルシウムを混ぜ合わせ、アルミナルツボに移した。空気を通気させながら電気炉内で加熱を行った。100 /30 分の速度で昇温し、700 - 1500 における最高温度を 30 分保持した後に、空冷した。ルツボ内の溶融スラグを粉碎し、あいちシンクロトロン光センターにて、セシウムとカルシウムの XANES 分析を行った。また、一部をフッ酸+硝酸混酸を用いて分解し、元素存在量を原子吸光もしくは ICP-MS を用いて分析した。

### XANES 分析

カルシウムは  $K\alpha_1$  線を Ge 検出器で測定することで K 吸収端の XANES スペクトルを得た。また、蛍光法におけるセシウムの L 吸収端の XANES 測定

において、試料はセシウムからの L 線とエネルギーが近いカルシウムを多量に含む。そのため、セシウムについては、カルシウムの影響をできるだけ小さくするために、 $L_{\beta 1}$  線を分解能の高いシリコンドリフト検出器で測定することで、LII 吸収端の XANES スペクトルを得た。カルシウム標準試料として塩化カルシウム、酸化カルシウム、Anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )、Gehlenite ( $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ ) を用いた。セシウム標準試料として、塩化セシウム、炭酸セシウム、Pollucite ( $(\text{Cs,Na})_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を用いた。

## 5. 結果および考察

測定例として、カルシウムとセシウムの XANES スペクトルを Fig. 1 に示す。カルシウムの XANES 測定において、処理温度 1100 以下の試料は測定に至れなかった。セシウムの XANES 測定は処理温度 1400 以上では濃度低減率が大きく、大半のセシウムが揮発し極少量しか残存しないため測定を断念した。セシウムについては 700 - 1300 における試料について測定することができた。

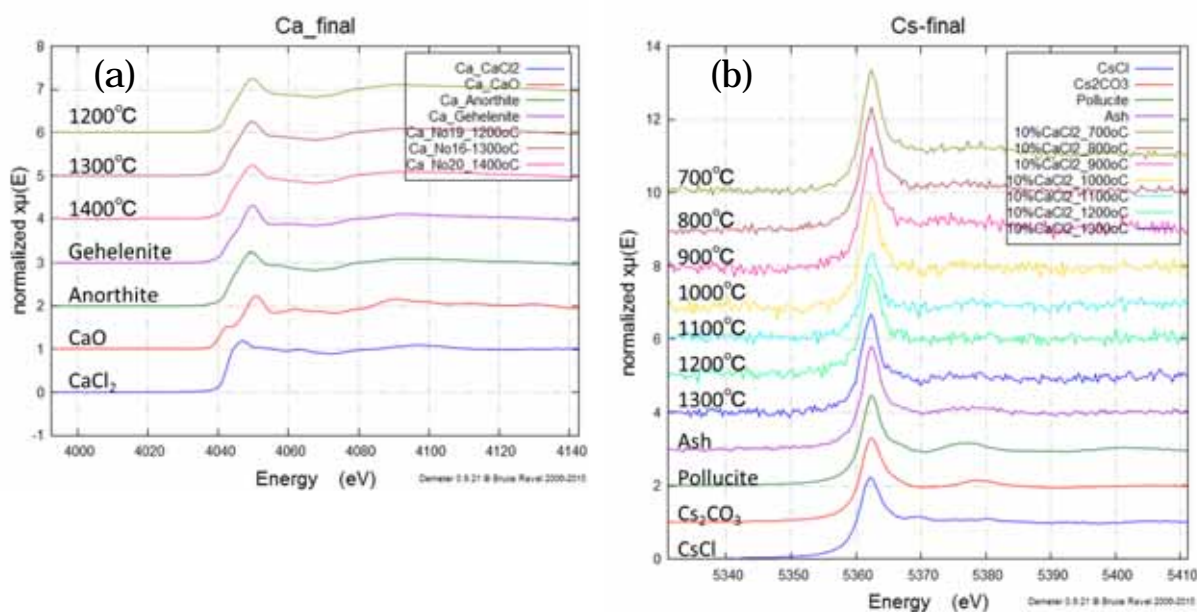


Fig.1 700-1400 度で熱処理した焼却灰のカルシウム(a)とセシウム(b)の XANES スペクトル

Fig. 1(a)に示すように、添加した塩化カルシウムは 4046 eV に、熱処理した焼却灰およびGehleniteとAnorthiteは4050 eVにピークが観測された。

セシウムの揮発を促進させるために添加した塩化カルシウムは、1200 - 1400 で熱処理を行うと、Gehelenite や Anorthite と同様な状態になったものと推定される。塩化カルシウムは熱により空气中で分解すると  $\text{CaCl}_2 + 1/2\text{O}_2$

$\text{CaO} + \text{Cl}_2$  のように分解すると思われるが、実際は、共存するアルミニウムやケイ酸塩と結びついた構造になったものと考えられる。

Fig. 2(b)に示すように、濃度調整処理を行った焼却灰、濃度調整のため添加した炭酸セシウム、Pollucite の3つのスペクトルを比較すると、5365 - 5370 eV のスペクトル形状と 5370 - 5380 eV に観測されるピーク位置より、濃度調整処理を行った焼却灰中のセシウムはアルミノシリケートに取り込まれた Pollucite のような状態になっているものと考えられる。また上記に示した溶出実験よりも、濃度調整処理を行った焼却灰に含まれるセシウムは、本研究に適した存在状態であることが分かった。

塩化セシウムは、5362 eV と 5969 eV にピークが観測される以外は平坦なスペクトルである。塩化カルシウムを添加し 700 - 1000 で熱処理を行った試料からは、5365 - 5369 eV にスペクトルの変化があり、更に 5370 - 5385 eV にも幅の広いピークが観測されている。1100 以上で熱処理を行うと 5370 - 5385 eV のピークが顕著に見られなくなり、塩化セシウムに近いスペクトルのように見受けられる。我々は、焼却灰中のセシウムは高温環境下で、塩素と化学反応を起こし、塩化セシウム（沸点：1297 ）に化学変化し揮発するものと推定していた。しかしながら、700 - 1000 では塩化セシウムとは異なる XANES スペクトルが観測されている。 $\text{Cs} + \text{Cl} \rightarrow \text{CsCl}$  とは異なる他の化学反応の経路が存在するものと推定された。

## 6. 今後の課題

塩化カルシウムからの塩素の供給過程を観測するため、700 - 1100 での処理温度におけるカルシウムの XANES スペクトルが必要である。また、セシウムの揮発過程について平衡計算を併用することで、化学変化についてより詳細な経路情報が得られるものと考えられる。

## 7. 参考文献

- 1) 除染廃棄物関係ガイドライン, 環境省, 平成 25 年 3 月, 第 2 版