

2015A1687

BL14B2

## 雲母含有剤による加熱下でのセシウムの捕捉機構 Capture Mechanism of Cesium by Mica under Heating Condition

原田 浩希<sup>a</sup>, 高岡 昌輝<sup>b</sup>, 塩田 憲司<sup>b</sup>, 伊藤 華子<sup>a</sup>  
Hiroki Harada<sup>a</sup>, Masaki Takaoka<sup>b</sup>, Kenji Shiota<sup>b</sup>, Hanako Itoh<sup>a</sup>

<sup>a</sup>日立造船株式会社, <sup>b</sup>京都大学  
<sup>a</sup>Hitachi Zosen Corporation, <sup>b</sup>Kyoto University

放射性物質を含む廃棄物の焼却炉内の耐火物への放射性 Cs の浸透、蓄積を防止する塗膜の選定と、Cs の選択的捕捉とその機構について調査した。耐火物のブロックに複数種の塗装を施し、都市ごみ焼却炉のボイラ付着灰に安定性 Cs を添加した模擬汚染灰を加熱処理により浸透させた結果、雲母を含有する塗膜では 850°C または 1000°C において Cs を捕捉していることが確認され、またその形態は概ね Pollucite に類似していた。さらに Cs 溶液中で雲母に吸着させた形態と比較した結果、XANES 領域の比較においては熱間で捕捉された形態と類似していることがわかった。

キーワード： セシウム、雲母、熱間、XAFS

### 1. 背景と研究目的

2011年3月の東日本大震災と福島第一原発事故に由来する放射性物質を含有する災害廃棄物は、地域ごとの仮設焼却施設において処理されている。たいていの仮設焼却施設はおよそ数年でその計画していた量の廃棄物の処理を完了した後解体されることとなる。焼却炉および煙道、ガス冷却塔の内部には耐火材を施工している箇所があり、長時間高温の排ガスが通過する環境にさらされると耐火物中に放射性物質が浸透、蓄積することが指摘されており、たとえば水原らの報告によれば解体時には炉内の線量が 0.5~0.7  $\mu\text{Sv/h}$  に達することが示されている[1-4]。

そこで本研究では、焼却炉の耐火物の表面に耐熱塗料を塗布することによって放射性物質の内部への浸透を防止し、解体時にあらかじめ耐火物表面のみを除去することによって炉内の線量を低減させる技術の検討を行った。具体的には放射性物質セシウムを模擬した安定性セシウム（以下、単に Cs という）の化合物と、都市ごみ焼却施設で採取した煙道付着灰により模擬灰を調製した。さらに耐火物で作製したブロックの一つの面に Cs を選択的に捕捉する効果が期待できる雲母系物質を含有する塗料を塗布し、模擬灰を乗せて加熱処理した際の塗膜の Cs の補足効果について検証し、熱間での捕捉機構について考察した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試試料

##### (1) 耐火物

実際の焼却炉への使用実績のあるものとして、株式会社ヨータイ製 CFC-15 を選定し、60×60×60 mm の立方体の形状に成型した。以下、単にブロックと称する。

##### (2) 塗布剤および塗布方法

- ① 塗料なし
  - ② 市販の雲母含有耐熱塗料。塗布して 150°C で 3 h 焼成した。
  - ③ 市販の SiO<sub>2</sub> 系耐熱塗料。雲母は非含有。塗布して 150°C で 3 h 焼成した。
  - ④ 雲母の粉末（西日本貿易、BHT マイカ 200D）をイオン交換水に分散させ、ブロックの表面に塗布して乾燥した。
  - ⑤ 塗布剤③に④の雲母の粉末を 10 wt% 添加したもの。塗布して 150°C で 3h 焼成した。
- 以上の塗布剤の塗膜の厚みは平均 1~2 mm とした。

##### (3) 供試灰

ストーカ式都市ごみ焼却炉のボイラ水管壁に付着した灰を採取し、CsCl（塩化セシウム）を 10 wt%

添加し、十分に混合した。以下、単に灰と称する。主な元素組成は酸化物換算で CaO が 17.8%、SO<sub>3</sub> が 24.2%、Cl が 11.9%、Na<sub>2</sub>O が 9.51%、SiO<sub>2</sub> が 6.75%、K<sub>2</sub>O が 8.74%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 4.19%、PbO が 6.05%、ZnO が 3.98%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 2.7%である。

## 2.2 浸透方法

ブロックの塗膜の表面に超緻密質の SiC 製円筒（内径 40 mm、厚さ 5 mm、高さ 50 mm）を置いて灰流出防止壁とし、その円筒の内部に灰を 15 g 充填し、SiC 製円筒の上部にアルミナ製（SSA-H）のフタを置いた。次に箱型の電気炉（炉内は一辺が 200 mm の立方体の形状）に常温の状態を設置し、静止大気下で昇温約 1000°C/min、到達温度を 1000、850、700、550°C の各条件とし、保持時間は全て 6 h とした。温度の保持終了後、自然に降温させて常温下で試料を取り出した。

## 2.3 分析方法

前項の操作により取り出したブロックについて、塗膜面上の灰および円筒を取り除き、塗膜と平行に深さ 0 mm から 20 mm の間の複数の面で切断し、試片をミルで粉碎した。次に蛍光 X 線分析により Cs の浸透の状況を調べ、さらに各試料中の Cs の化学結合状態を XAFS により分析し、浸透の深さおよび加熱温度と Cs の形態の関係を評価した。また XAFS 分析は以下の方法にしたがった。

比較的 Cs の濃度の高い試料については、内径 7 mm、長さ約 50 mm のガラス製チューブに試料を適量充填し、X 線透過フィルムで両端を閉じて長手方向にビームを透過させて測定した。ガラス製チューブへの試料の充填量、すなわち X 線の透過の長さはスペクトルの質を勘案しながら以降錯誤的に決定した。Cs 濃度の低いサンプルについては、約 20 mm 角のポリエチレン製袋に試料を密封し、多素子 SSD による蛍光法で測定した。XAFS の測定は、Spring-8 BL14B2 にて実施した。モノクロメータの 311 面により分光し、Cs の K 端を対象としてスペクトルを得た。スペクトルの形状比較により各試料中の Cs の化学形態を推定した。

以上の実験条件と対応する試料の ID を Table 1 にまとめた。

なお XAFS 分析では標準試料として、安定性 Cs として添加した CsCl に加えて、形態の推定のために鉱物の Pollucite（アルミノシリケート態）、CsNO<sub>3</sub>（硝酸セシウム）、Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>（硫酸セシウム）、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>（炭酸セシウム）について透過法により XAFS 測定を行った。さらに準標準試料として、雲母が溶液中で Cs を吸着して捕捉する形態（Mica-ads と表記）も準備し透過法で測定した。ここで Mica-ads は、

Table 1 試料の調製条件と測定方法

温度 (°C)	深さ (mm)	①塗料なし		②雲母含有塗料		③雲母非含有塗料		④雲母のみ		⑤塗料③+雲母	
		ID	XAFS	ID	XAFS	ID	XAFS	ID	XAFS	ID	XAFS
550	0~1	①55-1	透過	②55-1	透過	③55-1	透過	④55-1	透過	⑤55-1	透過
	1~5			②55-2	透過	③55-2	透過	④55-2	透過	⑤55-2	透過
	5~10	①55-3	透過	②55-3	透過	③55-3	蛍光	④55-3	-	⑤55-3	蛍光
	10~20	①55-4	-	②55-4	-	③55-4	-	④55-4	-	⑤55-4	-
700	0~1	①70-1	透過	②70-1	透過	③70-1	透過	④70-1	透過	⑤70-1	透過
	1~5			②70-2	透過	③70-2	透過	④70-2	透過	⑤70-2	透過
	5~10	①70-3	透過	②70-3	透過	③70-3	透過	④70-3	-	⑤70-3	透過
	10~20	①70-4	-	②70-4	-	③70-4	-	④70-4	-	⑤70-4	-
850	0~1	①85-1	透過	②85-1	透過	③85-1	透過	④85-1	透過	⑤85-1	透過
	1~5			②85-2	透過	③85-2	透過	④85-2	透過	⑤85-2	透過
	5~10	①85-3	透過	②85-3	透過	③85-3	透過	④85-3	蛍光	⑤85-3	透過
	10~20	①85-4	-	②85-4	-	③85-4	-	④85-4	-	⑤85-4	-
1000	0~1	①1k-1	透過	②1k-1	透過	③1k-1	透過	④1k-1	透過	⑤1k-1	透過
	1~5			②1k-2	透過	③1k-2	透過	④1k-2	透過	⑤1k-2	透過
	5~10	①1k-3	透過	②1k-3	蛍光	③1k-3	蛍光	④1k-3	蛍光	⑤1k-3	透過
	10~20	①1k-4	-	②1k-4	-	③1k-4	-	④1k-4	-	⑤1k-4	-

※①塗料なしの場合は0~5 mmを一つの試料とした

※ハイフンの試料についてはXAFS測定を実施していない

※記載のすべての試料についてセシウムの濃度を測定した

0.01 mol/L の CsCl 溶液 1 L に白雲母 (西日本貿易株式会社、BHT マイカ 400D) 1 g を投入してスターラーで攪拌し、ろ紙 (ADVANTEC 製、5C) で吸引ろ過後、蒸留水で十分に洗浄したものを乾燥して調製した。次に XANES を対象としたパターンフィッティングによりスペクトルの類似性を評価した。標準試料および準標準試料を用いて、Table 1 に記載の試料のうち Cs 濃度と XANES スペクトルの形状が特徴的であったものについて 35950~36100 eV の範囲で比較した。スペクトルのずれの大きさは、試料スペクトルと標準または準標準スペクトルとの差の自乗を、試料スペクトルの自乗で除した値を算出し評価した。その値が小さいほどスペクトルの形状の類似性が高いとみなすことができる。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 濃度分析結果

Fig. 1 に Cs の濃度分析の結果を示す。①の結果から、熱処理の温度が 850°C までは浸透量が加熱温度の上昇とともに増加し、またその浸透深さはいずれの温度においても表層から 10 mm 程度であった。1000°C では 850°C に比べると浸透量は少なくなったが、これは温度上昇とともに Cs の活性が高まっていく一方、灰から系外への揮散も進行するためと考えられる。

③については、全体的に①に比べて浸透量が少なく、また表層の塗膜が特に Cs を捕捉している様子は認められなかった。一方で②、④、⑤については、温度にもよるがおおむね表層の塗膜中の Cs 濃度が高くなっており、雲母による Cs の捕捉効果が認められた。特に②の 1000°C (②1k-1)、④の 850°C (④85-1)、1000°C (④1k-1)、⑤の 850°C (⑤85-1) が顕著で、⑤85-1 は雲母非含有塗料に雲母を添加していることから、雲母による Cs の補足効果を一層支持するものであった。

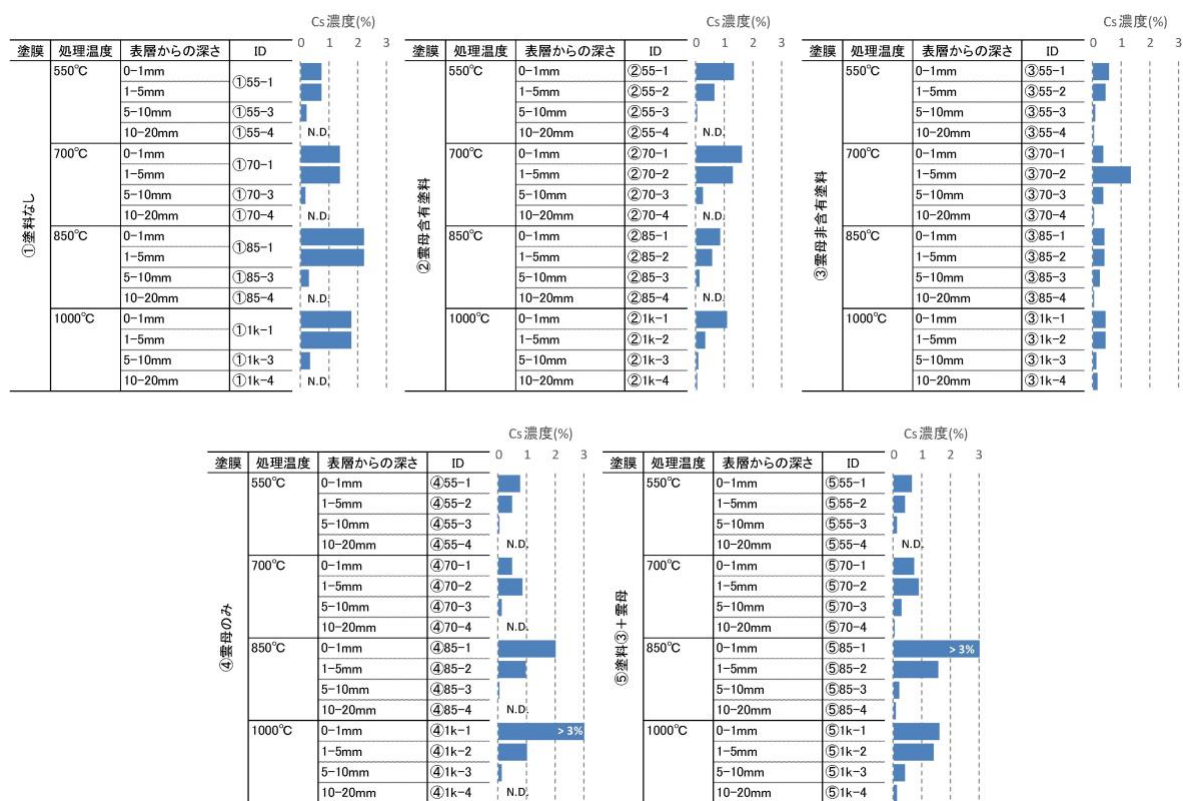


Fig. 1 ブロックの表層からの Cs の浸透状況

#### 3.2 XAFS 分析結果

XANES スペクトルと微分スペクトルを Fig. 2 に、パターンフィッティングの結果を Table 2 にそれぞれ示す。各スペクトルの波打ち構造を目視で比較すると、概ねどのスペクトルも Pollucite に近い形状であり、パターンフィッティングの結果と符合した。また Table 2 の「温度の影響」においては、Pollucite、①1k-1、④1k-1 のそれぞれとの比較結果から、加熱温度が高温になると形態が徐々に Pollucite に近い形状に変化していた。Table 2 の「塗膜材質の影響」においても標準試料の中ではすべて Pollucite

の形状にもっとも近いことがわかったが、Mica-ads との比較では特に④1k-1 の値が他に比較して小さく、XANES で捉えられる領域においては溶液中で Cs を捕捉したのと類似した構造をしていることが示唆された。また「高 Cs 濃度」においても Mica-ads との類似性が高いことがわかった。

通常、雲母は土壌環境中においてその層状構造の中に Cs を選択的に取り込んで安定化することが報告されている[5-6]。一方で本研究のように熱処理環境下において生成した雲母中の Cs の化学結合

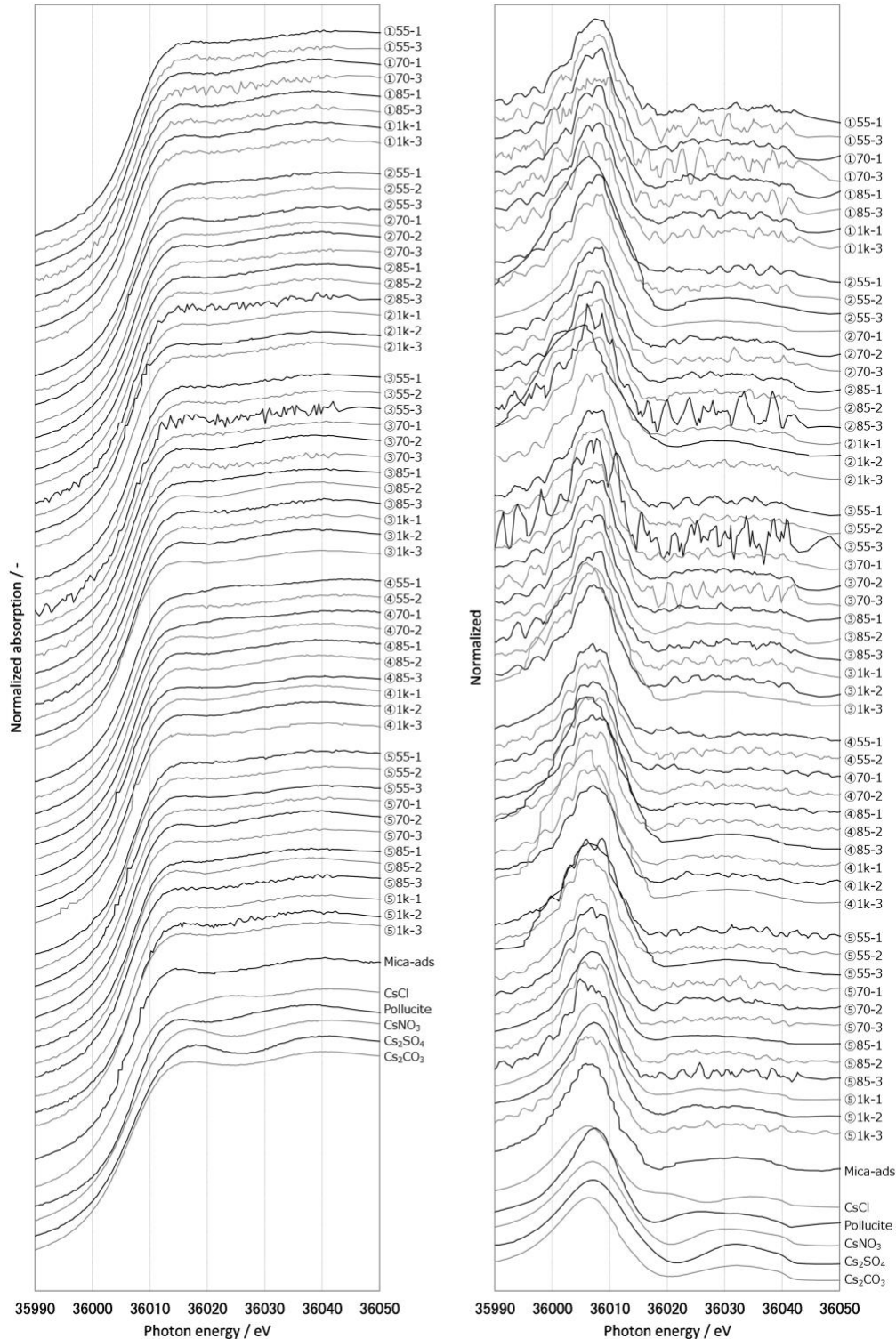


Fig. 2 XANES スペクトルと微分 XANES スペクトル

Table 2 パターンフィッティング解析によるスペクトルの類似性の評価

	温度の影響								塗料材質の影響				高Cs濃度			
	①55-1	①70-1	①85-1	①1k-1	④55-1	④70-1	④85-1	④1k-1	②1k-1	③1k-1	④1k-1	⑤1k-1	②1k-1	④85-1	④1k-1	⑤85-1
CsCl	0.023	0.021	0.021	0.020	0.017	0.016	0.019	0.018	0.018	0.018	0.018	0.019	0.018	0.019	0.018	0.018
Pollucite	0.013	0.010	0.010	0.009	0.013	0.012	0.010	0.009	0.011	0.011	0.009	0.010	0.011	0.010	0.009	0.010
CsNO <sub>3</sub>	0.017	0.016	0.016	0.014	0.015	0.014	0.015	0.014	0.013	0.013	0.014	0.014	0.013	0.015	0.014	0.015
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.013	0.014	0.014	0.013	0.014	0.013	0.013	0.014	0.014	0.014	0.014	0.012	0.014	0.013	0.014	0.015
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.024	0.013	0.022	0.021	0.020	0.019	0.021	0.019	0.018	0.019	0.019	0.020	0.018	0.021	0.019	0.021
Mica-ads	0.016	0.021	0.014	0.013	0.014	0.013	0.011	0.010	0.015	0.013	0.010	0.012	0.015	0.011	0.010	0.012
①1k-1	0.007	0.008	0.003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
④1k-1	-	-	-	-	0.008	0.007	0.003	-	0.005	0.004	-	0.009	0.005	0.003	-	0.003

※網掛け部はその試料の標準試料によるフィッティング結果の最小値をあらわす

形態について、XANES の結果から Cs 原子近傍においては溶液中の捕捉状態と類似しているものと推察された。しかしながら、雲母鉱物は 1000°C 未満で熱分解を起こす報告もあり[7]、全く同一のメカニズムであるかについては今後さらなる検討を要する。

#### 4. まとめ

放射性物質を含む廃棄物の焼却炉内の耐火物への放射性 Cs の浸透、蓄積を防止する塗膜の選定と、Cs の選択的捕捉とその機構について研究を実施した。耐火物で製作したブロックに複数種の塗装を施し、都市ごみ焼却炉の水管壁から採取した付着灰に安定性 Cs を添加した模擬汚染灰を加熱処理により浸透させた結果、雲母を含有する塗膜では 850°C または 1000°C において Cs を捕捉していることが確認され、またその形態は概ね Pollucite に類似していた。さらに Cs 溶液中で雲母に吸着させた形態と比較した結果、XANES 領域の比較においては熱間で捕捉された形態と類似していることがわかった。

#### 参考文献：

- [1] 大下和徹ら, 第 24 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集 **2013**, 461-462 (2013)
- [2] 水原詞治ら, 第 35 回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集, 336-338 (2014)
- [3] 水原詞治ら, 第 3 回環境放射能除染研究発表会, 149 (2014)
- [4] 水原詞治ら, 第 3 回環境放射能除染研究発表会, 70-71 (2014)
- [5] 中尾淳, 学術の動向, **2012.10**, 2-7 (2012)
- [6] 矢板毅ら, 放射光, **27**, 315-321 (2014)
- [7] 下田右, 粘土科学, **11**, 174-186 (1974)

©JASRI

(Received: October 15, 2015; Early edition: December 26, 2018;

Accepted: December 17, 2018; Published: January 25, 2019)