

ジオポリマーによる焼却飛灰中 セシウムの安定化

SPring-8安全安心のための分析評価研究会（第8回）
ー原発事故による環境汚染への取り組みー

平成25年12月6日（金）

於：研究社英語センタービル 地下2階大会議室

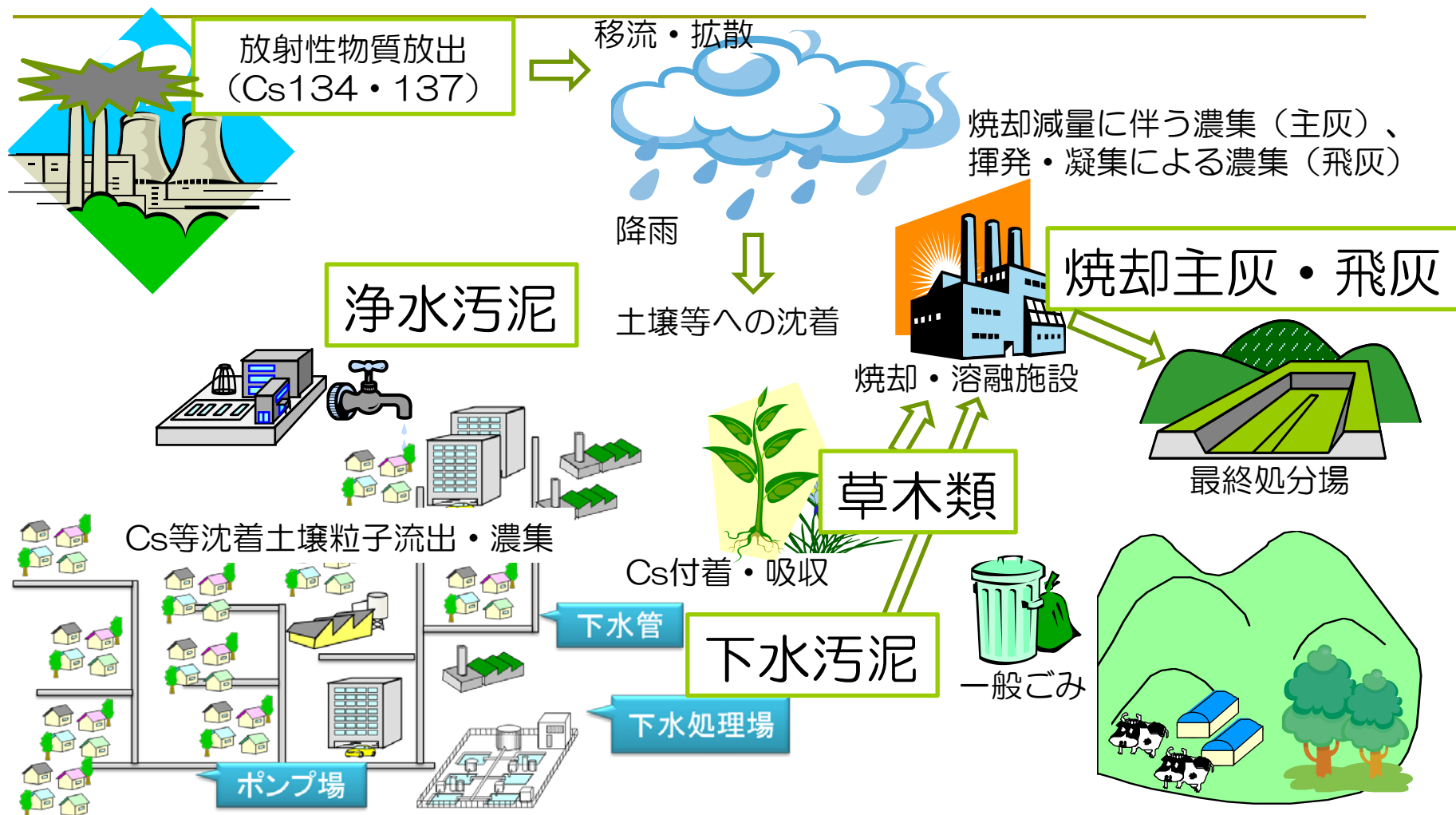
京都大学大学院地球環境学堂
高岡昌輝



本日の内容

- 放射性物質を含む廃棄物の問題
- 焼却処理時・焼却飛灰でのセシウムの挙動
- ジオポリマーによる焼却飛灰中セシウムの安定化

放射性物質を含む廃棄物等の問題の構造



静脈系システム

- ❑ 廃棄物処理システム・下水道システムに意図的・非意図的に収集・流入
- ❑ コントロールできないところでの処理が最も危険。
災害廃棄物の自然発火等
- ❑ コントロール下での廃棄物の量・性状に応じた処理・処分が必要
- ❑ 福島県の災害廃棄物の可燃物量: 17万トン



国立環境研究所まとめ: 仮置場の可燃性廃棄物の火災予防(第二報)抜粋

= 200トン/日(20万人) × 850日

放射性物質を含む廃棄物

- 福島第一原子力発電所内
- 警戒区域・計画的避難地域
- 上記以外汚染地域

- 災害廃棄物
- 一般廃棄物
- 産業廃棄物(下水汚泥など)
- 特定・指定廃棄物
- 除染廃棄物

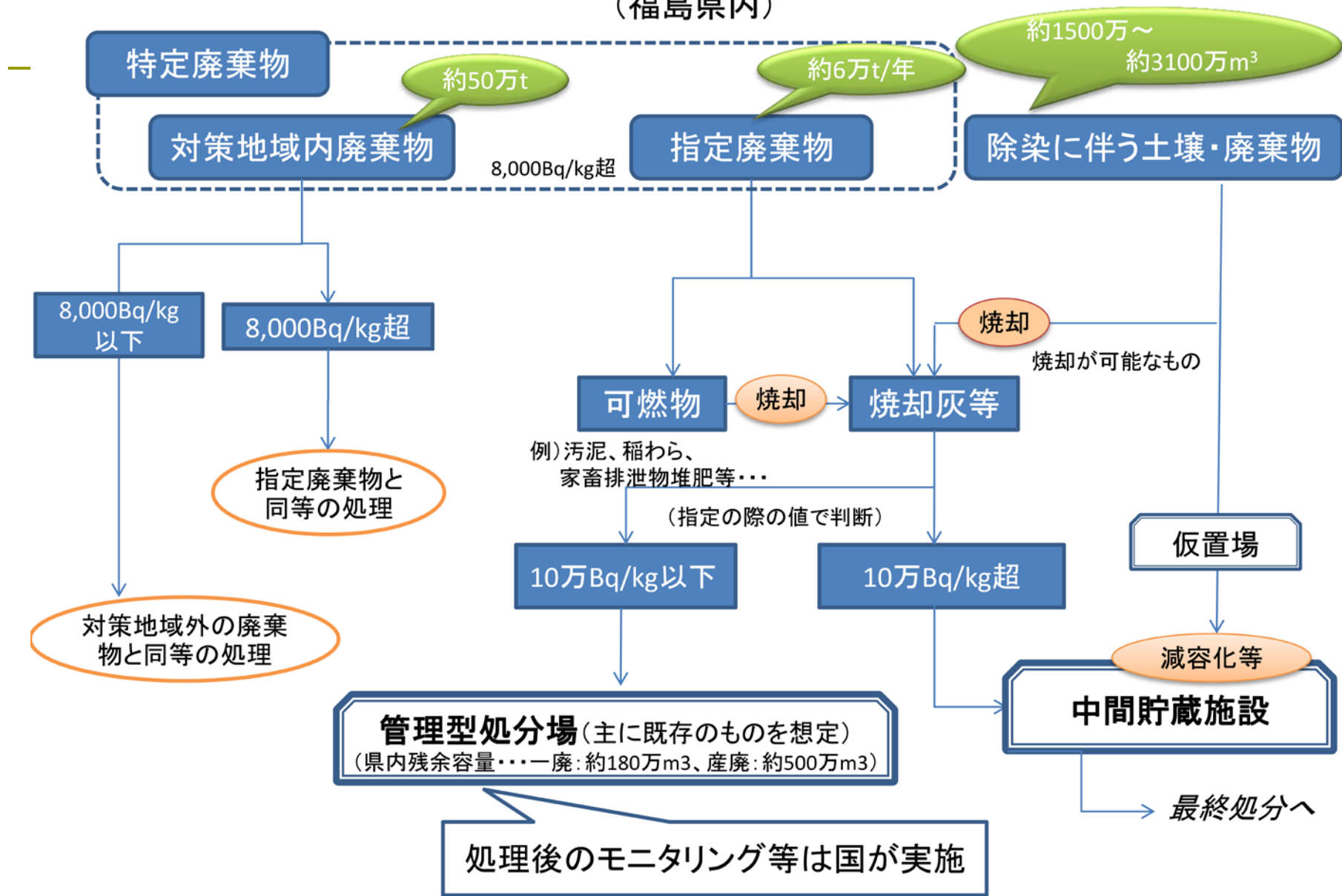
リスク評価をもとにした汚染レベル

- 100Bq/kg
- 8,000Bq/kg
- 100,000Bq/kg

国の体系

特定廃棄物及び除染に伴う廃棄物の処理フロー
(福島県内)

图 2



ごみ焼却施設

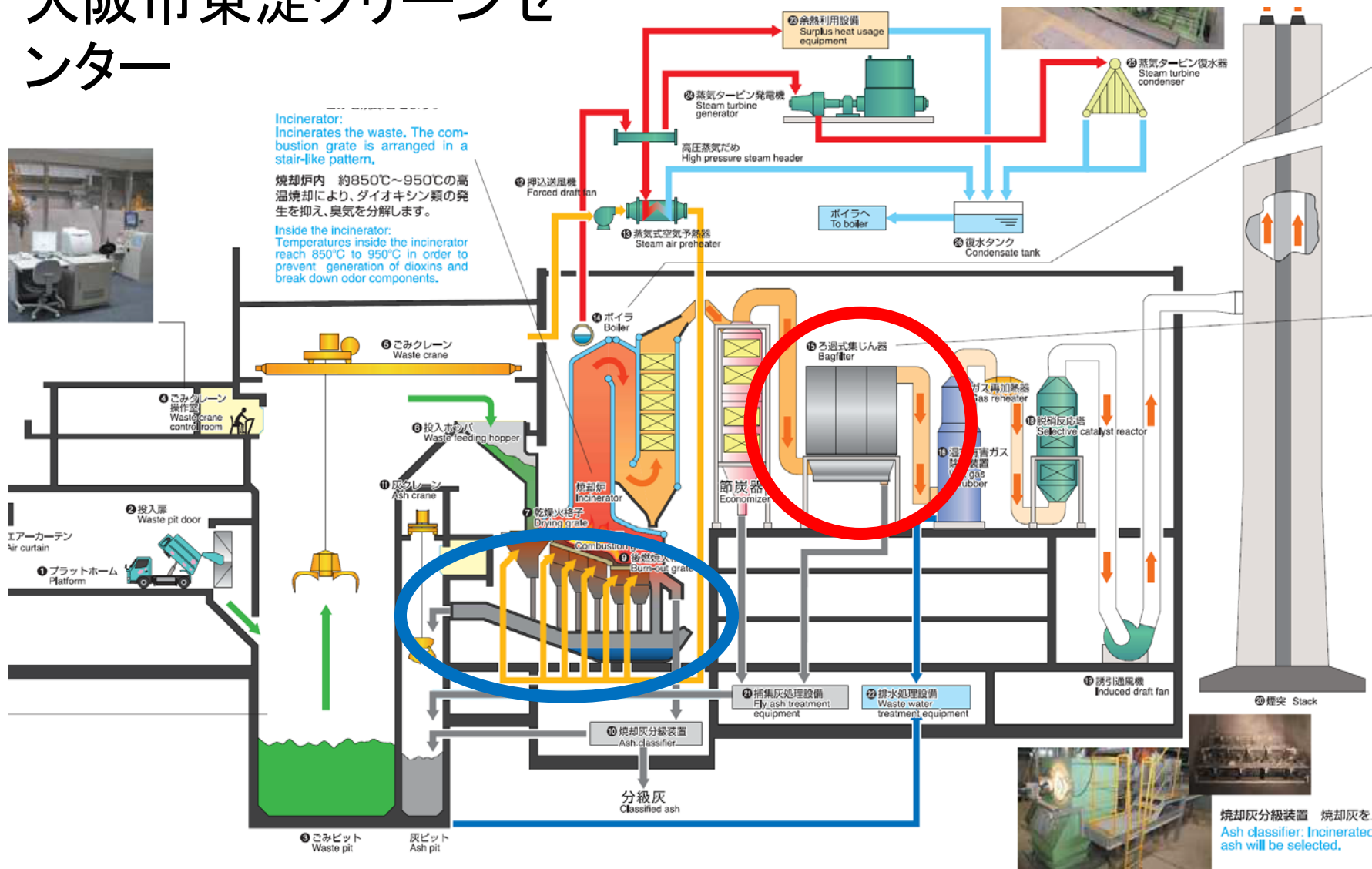
大阪市東淀クリーンセンター



Incinerator:
Incinerates the waste. The combustion grate is arranged in a stair-like pattern.

焼却炉内 約850℃～950℃の高温焼却により、ダイオキシン類の発生を抑え、臭気を分解します。

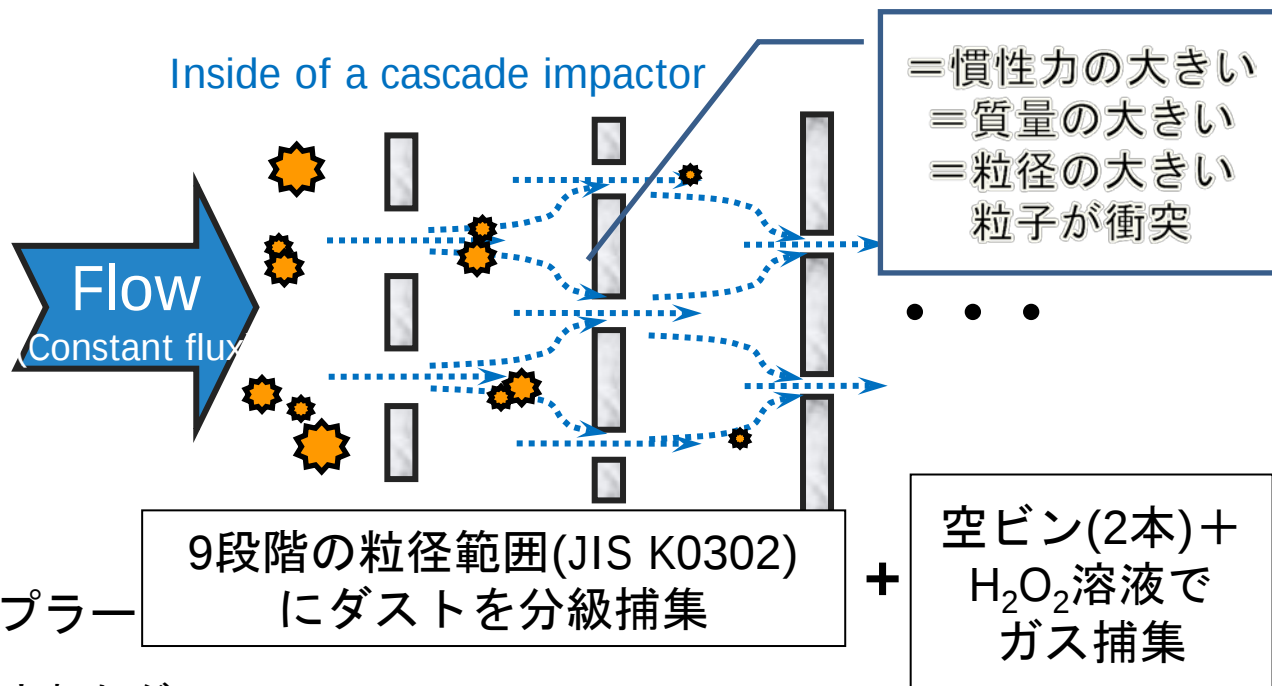
Inside the incinerator:
Temperatures inside the incinerator reach 850°C to 950°C in order to prevent generation of dioxins and break down odor components.



粒径別ダストのサンプリング方法



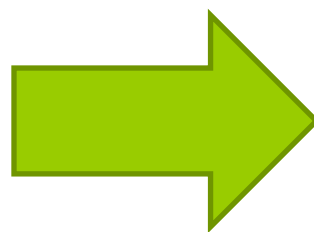
アンダーセンスタックサンプラー
(集塵機前)



捕集されたダスト

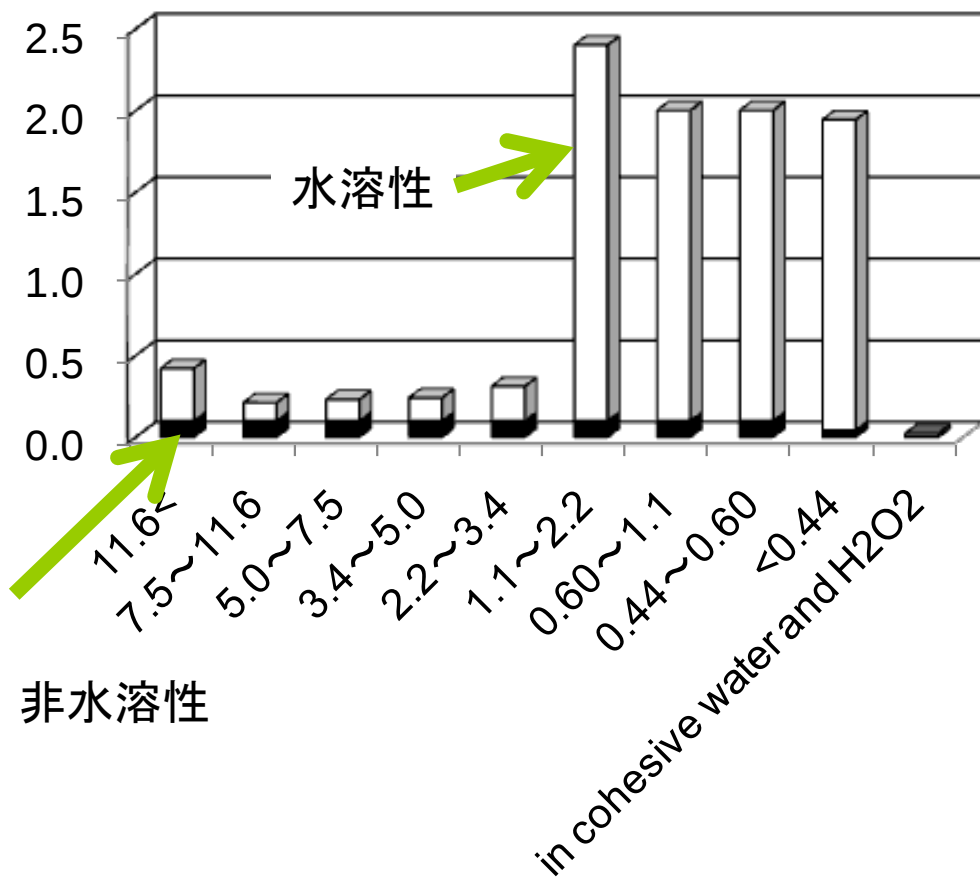


捕集紙(サンプリング後)



水溶性と非水溶性
に分けて元素組成
を測定

安定セシウム挙動(都市ごみ焼却)



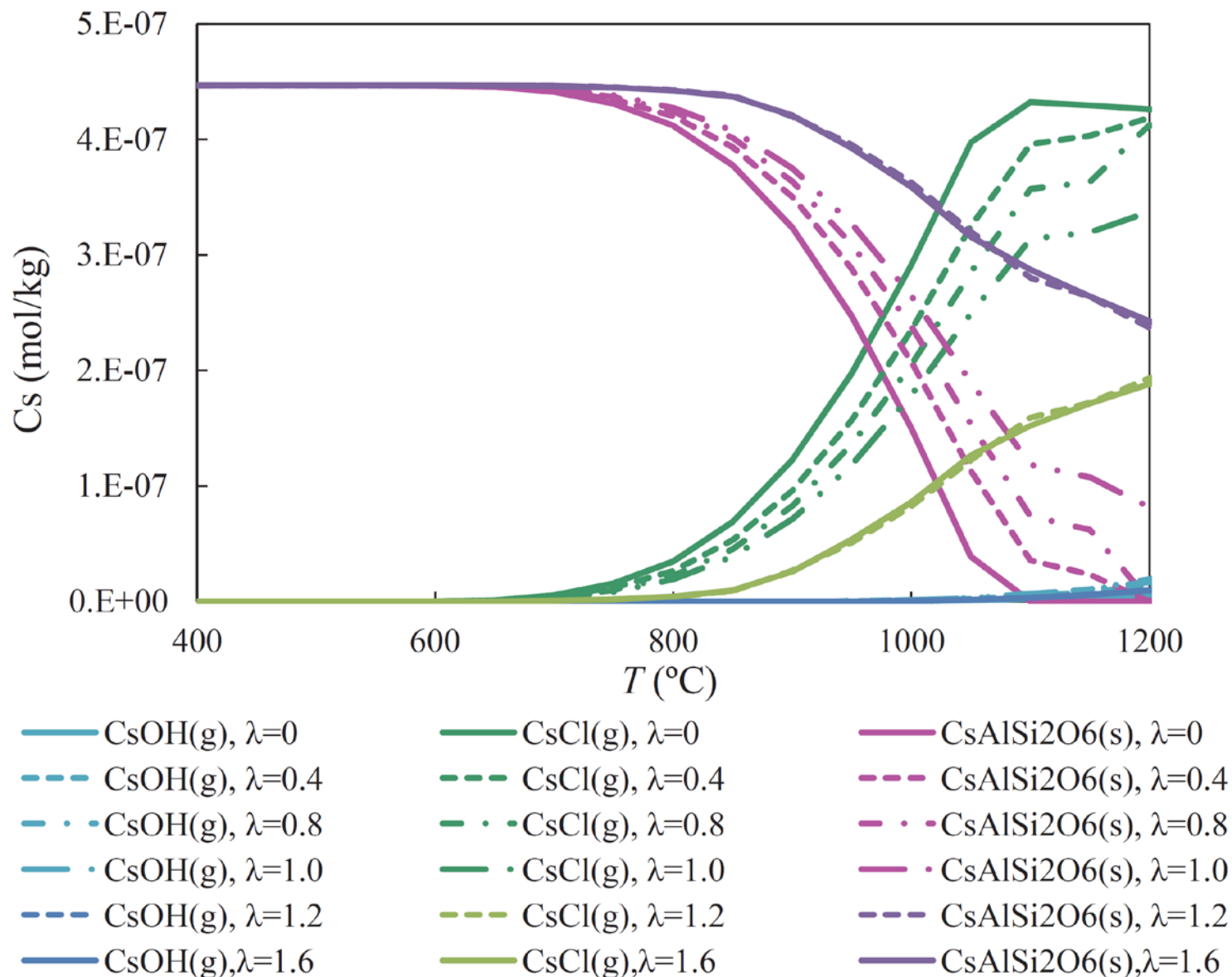
- BF前: 非水溶性の粒子態が $1.5\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ 、水溶性の粒子態が $9.1\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ 、ガス態が $0.014\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ で、総濃度は $11\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$
- 粒径が小さくなるにつれて水溶性の割合が高い。
- 排ガス処理:
- BF+湿式ガス洗浄装置+触媒脱硝

安定セシウム挙動(都市ごみ焼却)

	BF前 (μg/m ³ N)				煙突 (μg/m ³ N)			
	粒径	粒子		気体		粒子		気体
	(μm)	非水溶性	水溶性		(μm)	非水溶性	水溶性	
stage1	11.7<	0.69	0.72		stage1	11.7<	<0.00012	<0.000058
stage2	7.2-11.1	0.4	0.46		stage2	7.6-11.7	<0.00012	<0.000058
stage3	4.9-7.2	0.17	0.17		stage3	5.0-7.6	<0.00012	<0.000058
stage4	3.3-4.9	<0.058	0.14		stage4	3.4-5.0	<0.00012	<0.000058
stage5	2.1-3.3	<0.058	0.17		stage5	2.2-3.4	<0.00012	<0.000058
stage6	1.0-2.1	<0.058	0.98		stage6	1.1-2.2	<0.00012	<0.000058
stage7	0.58-1.0	<0.058	2		stage7	0.60-1.1	<0.00012	<0.000058
stage8	0.42-0.58	<0.058	2.4		stage8	0.44-0.60	<0.00012	<0.000058
backup filter	<0.42	0.058	2.1		backup filter	<0.44	<0.00012	<0.000058
gas				0.014	gas			<0.0012

- バグフィルタにおいては、ガス態のものがフィルタを通過し、後段に抜けたとすると、**99.87%の除去率**。
- 煙突での濃度は定量下限以下の数値に関しては、定量下限値の1/2が存在したと仮定して、0.0014μg/m³_N
- 排ガス処理装置全体での総合除去効率**は、99.99%**

炉内の熱力学的挙動



都市ごみ焼却飛灰中セシウムの形態は？

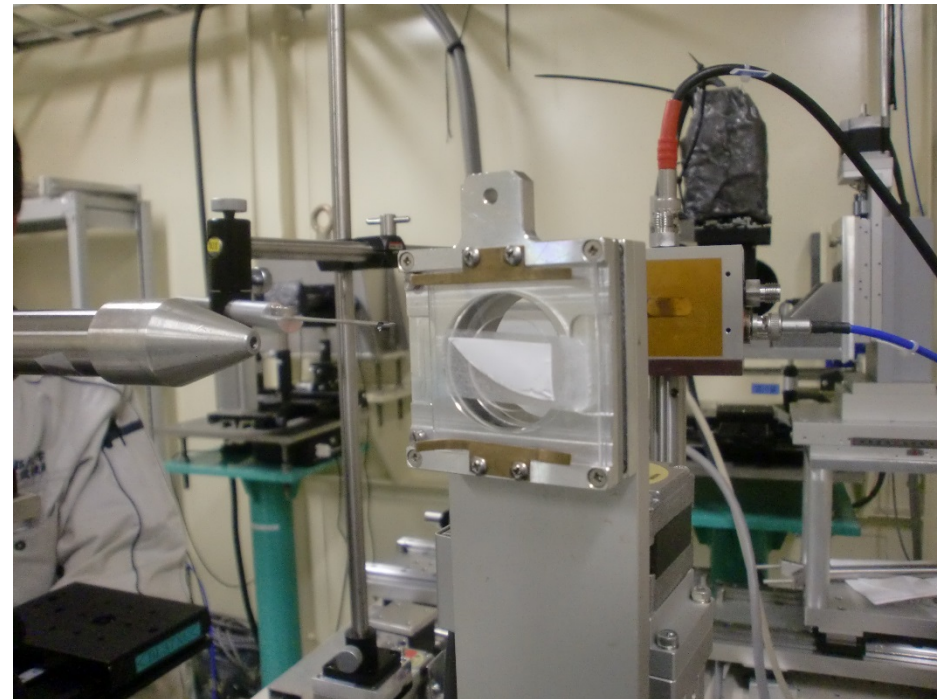
都市ごみ焼却飛灰中安定セシウム濃度：数mg/kg

→ Spring-8 BL01B1 2012A期

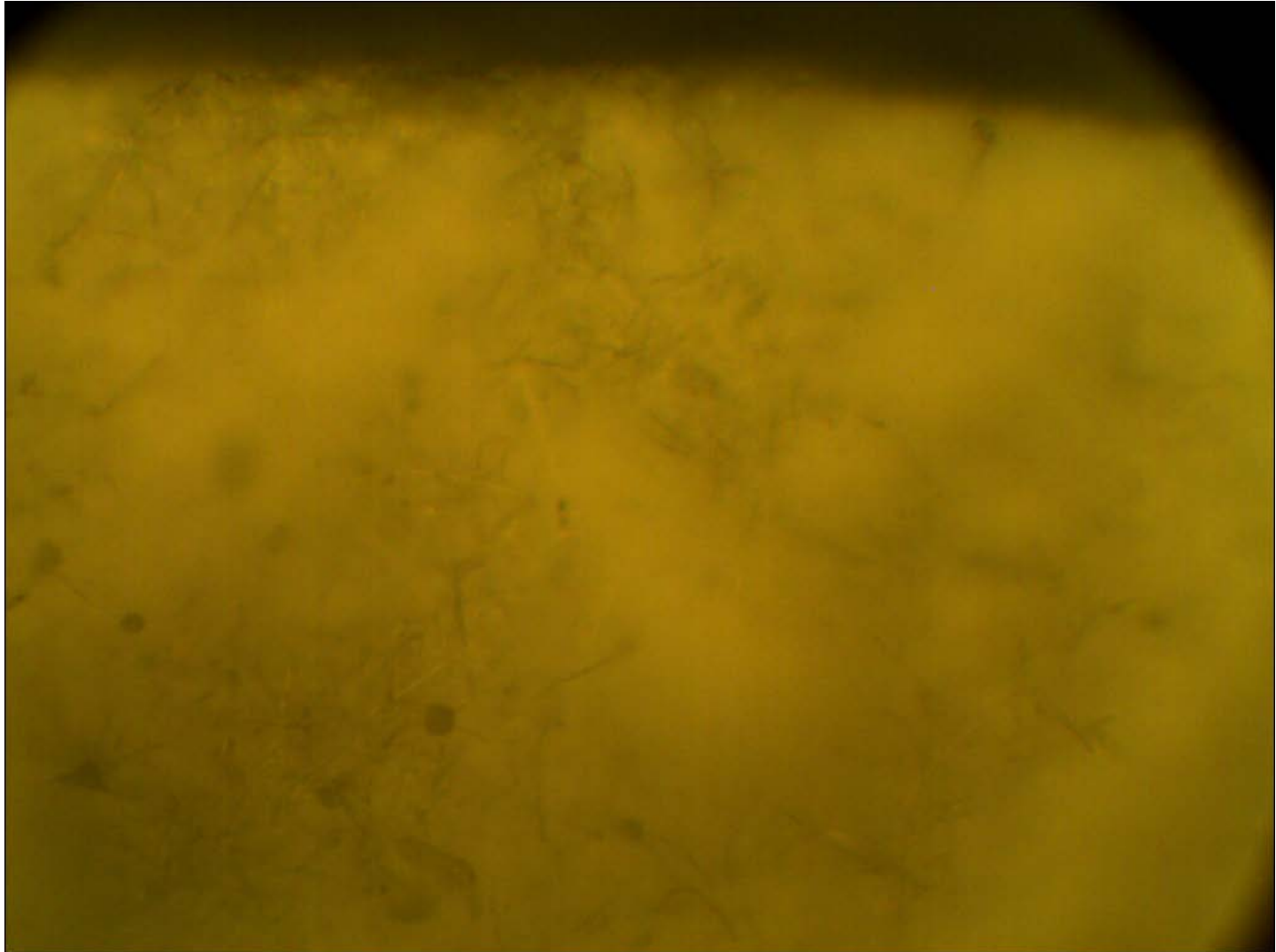
Cs-K吸収端について19素子半導体検出器にて、1時間以上かけるが×。Cs-LIII吸収端はTiがCsに比べて多量に含まれるため×。

Spring-8 BL37XU
2013B期

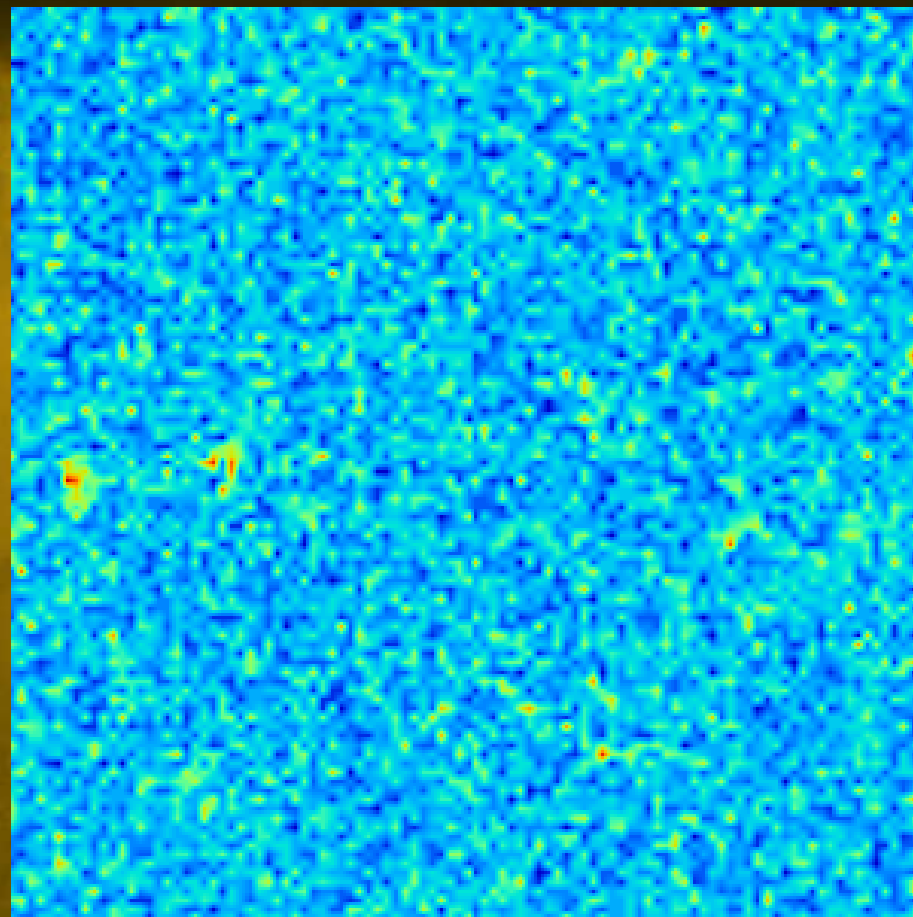
粒子ごとにチャレンジ。
飛灰ではホットスポットを見
いだせなかったが、アンダー
センサンプラーのサンプル
(粒径別)で発見



アンダーセンサンプラーの最終段(バックアップフィルター)

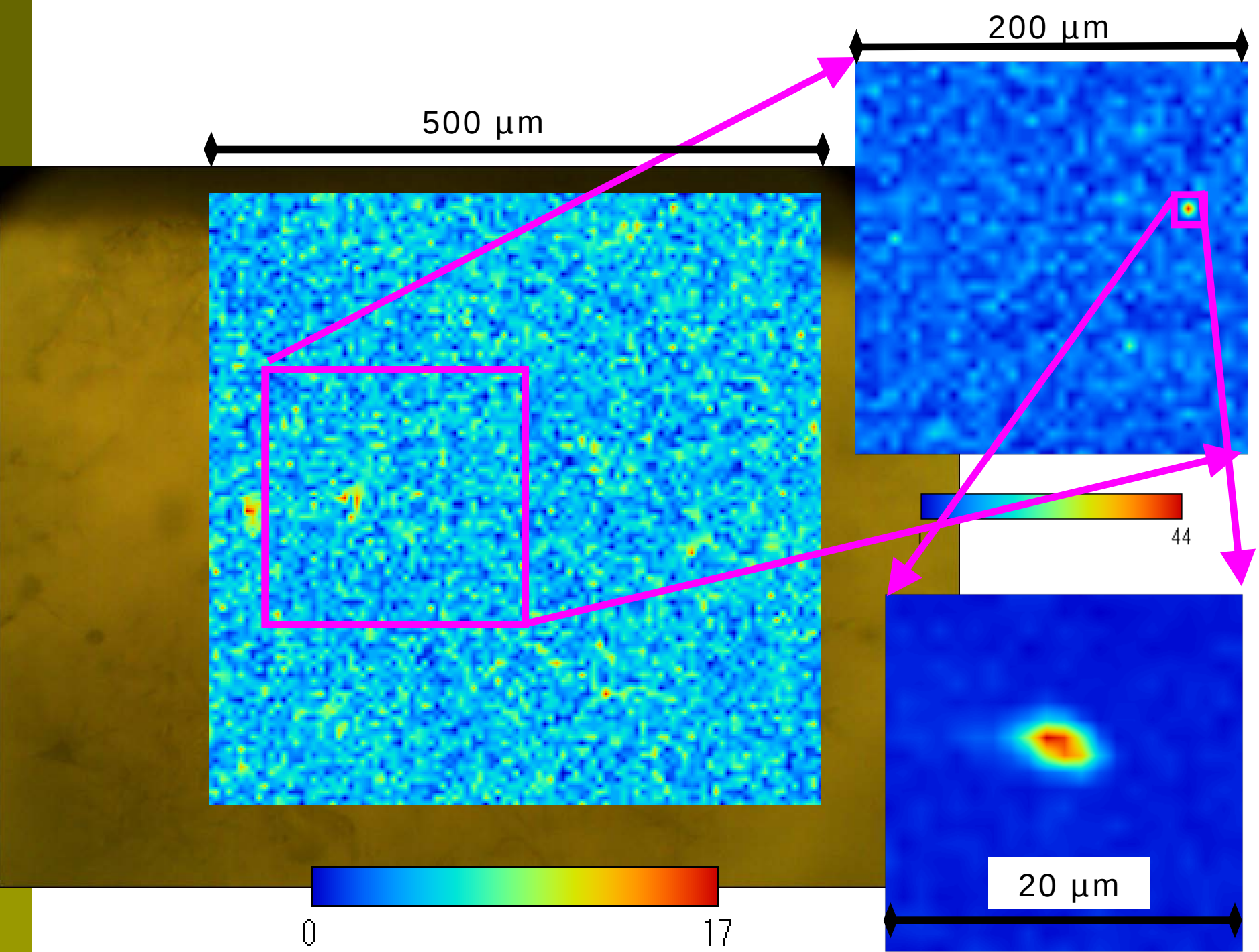


500 μm

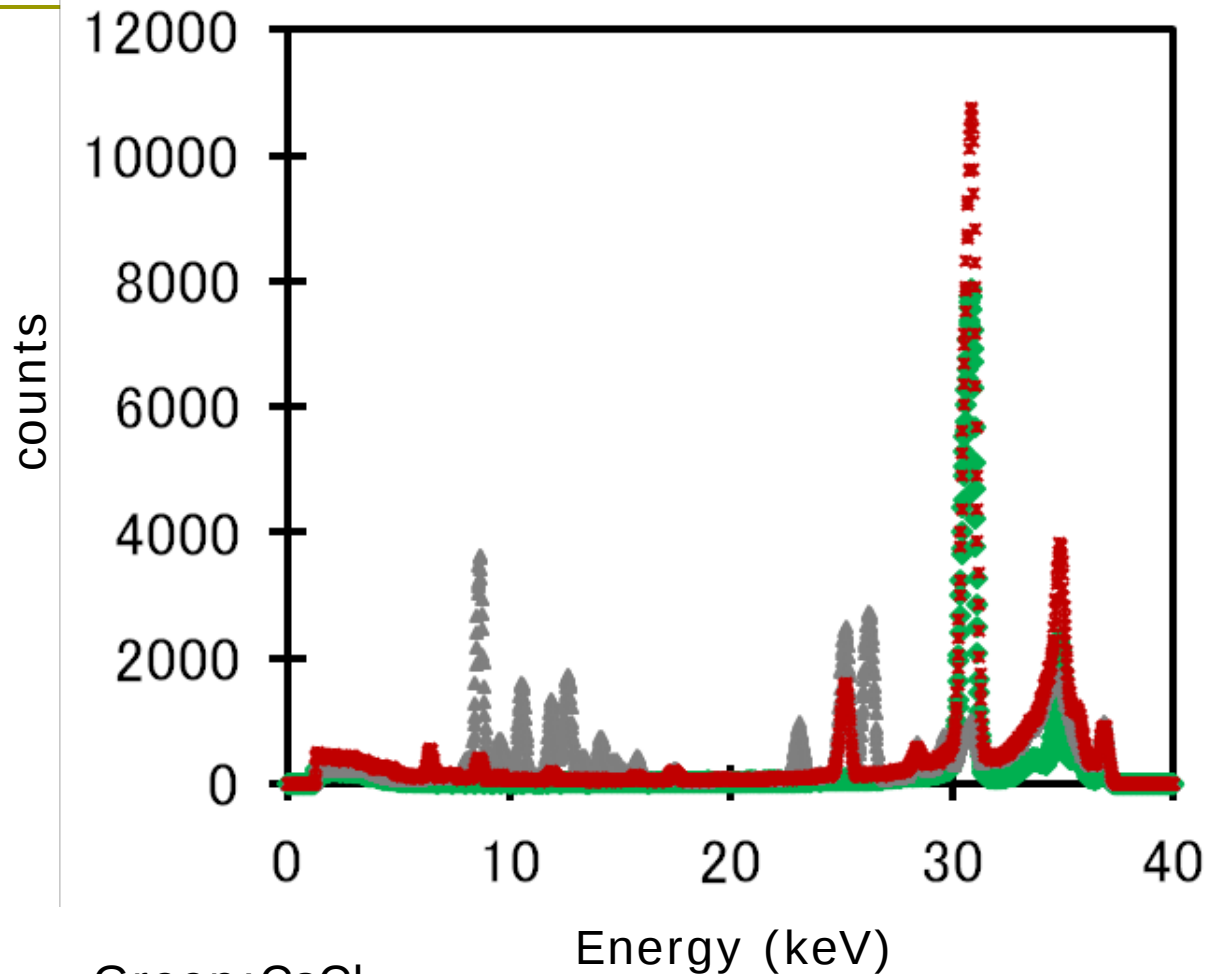


0

17



Csのホットスポットであることは確認



Green:CsCl,
gray: municipal solid waste incineration dust,
brown:sewage sludge incineration dust

焼却灰・飛灰の管理

- 固形化(セメント固化)した上で、管理型処分場に①隔離層設置による埋立、②耐久性容器による埋立、もしくは③屋根付き処分場に埋め立てるなど、溶出防止対策を施して処分
- しかし、溶出防止対策を施した処分は進んでいない。隔離層設置もしくは耐久性容器に収納した埋立方法では、容積が従来の3倍必要
- 洗浄してから保管する(国立環境研、神鋼環境ソリューション、タクマなど)

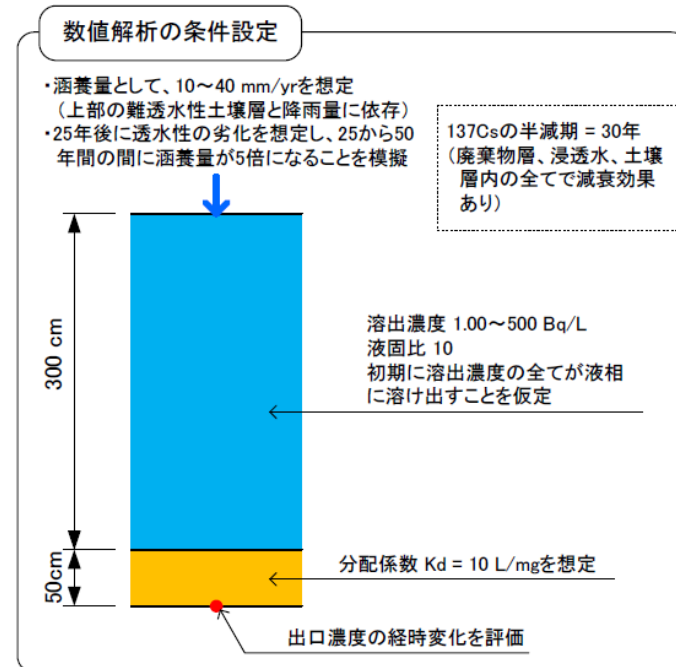
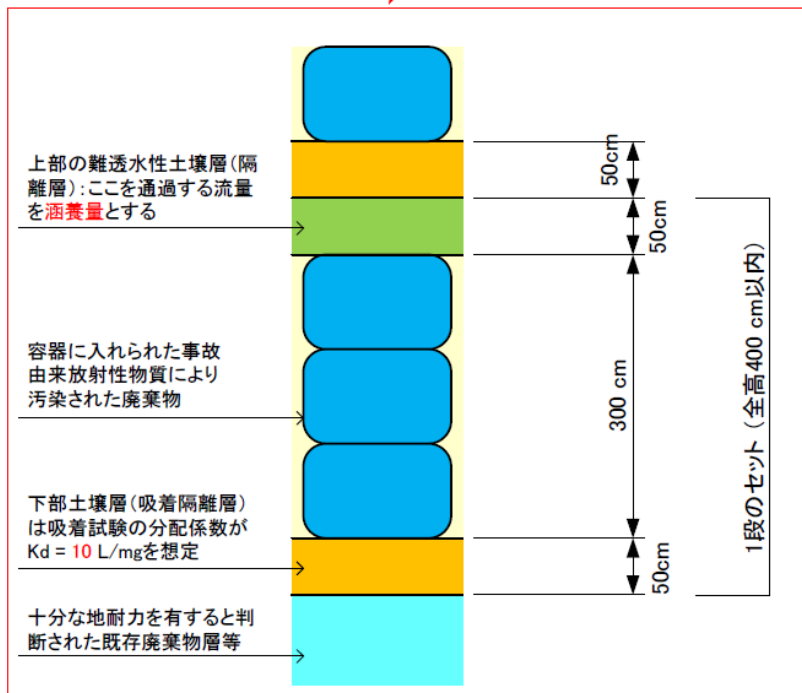
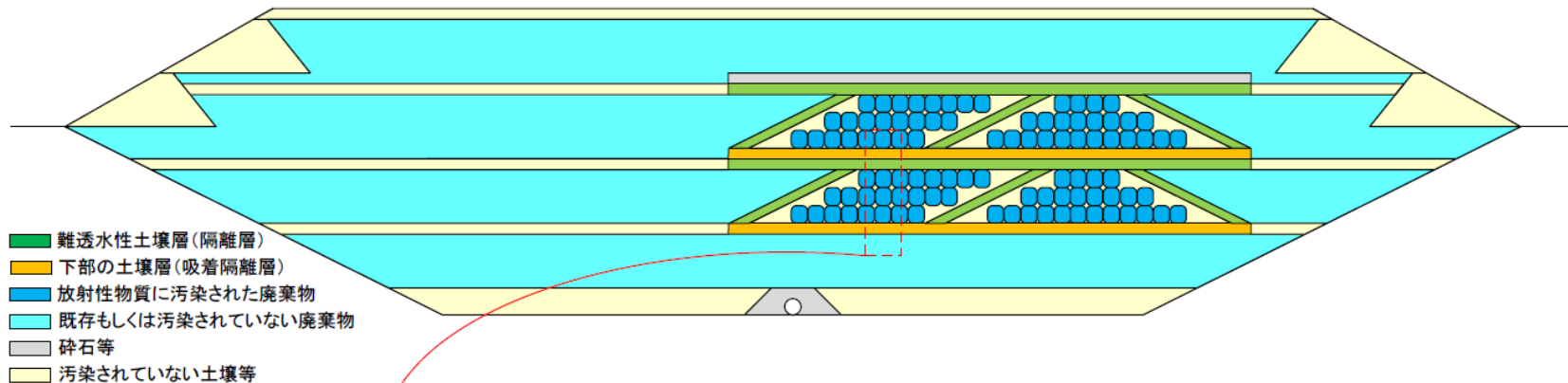
焼却飛灰の溶出性

		Cs (134+137) ※			pH	EC (mS/m)
		灰試料 (Bq/kg)	溶出液 (Bq/L)	溶出率 (%)		
A	原飛灰	10140	903	89.1	11.4	2510
	飛灰処理物	8170	705	86.3	10.2	1780
B	主灰	2450	<20	<8.2	12	401
	原飛灰	32400	2760	85.2	12.2	3830
	飛灰処理物	20600	270	13.1	12.4	3270
	(同・30mm粉碎)		1590	77.2	12.4	3240
	(同・2mm粉碎)		1630	79.1	12.4	3240
	主灰:飛灰=4:1混合	10600	360	34.0	11.9	1000
C	主灰	371	<14	<37	11.9	385
	飛灰	3480	223	64.1	12.3	3850
	飛灰処理物	1520	101	66.4	12.5	2050
D	主灰	344	<15	<44	12.5	802
	飛灰	11000	875	79.5	12.2	6620
	飛灰処理物	7510	662	88.1	12.1	4700
E	主灰	212	<14	<64	11.9	349
	飛灰	2400	201	83.8	12.1	5570
	飛灰処理物	1520	102	67.1	11.8	2600
F	スラグ	280	<15	<52	8.2	3.9

※ Cs-134 と Cs-137 の結果から単純計算した値。

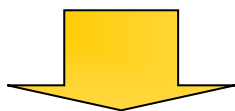
5

埋立処分

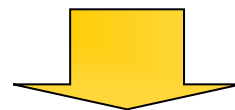
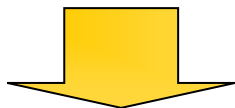


従来技術とその問題点

- 福島第一原発における事故以降、8,000Bq/kgを超える高濃度の放射性セシウム(Cs)が焼却残渣に含まれ、埋立処分に問題が残る



セメント固化によってCsを不溶化されているが、溶出率は60～90%とあまり不溶化できていない



Csを除去する技術が開発されているが、クリアランス以下にすることは難しい。複雑なプロセスが必要



単純でCsを不溶化する技術が求められる

セメントと同様な物でより安定的に

本研究ではジオポリマーに着目
ジオポリマーとは

- ・アルミノケイ酸塩
(メタカオリン、石炭灰、スラグ、焼却飛灰)
- ・アルカリ溶液(水酸化ナトリウム)
- ・ケイ酸水溶液(水ガラス)

が反応して生成される固化体である



都市ごみ焼却飛灰中のCsをジオポリマーを用いて
不溶化し、最適な条件を見出す

ジオポリマーの先行研究・活用例

セメントを使用しない
コンクリート製品

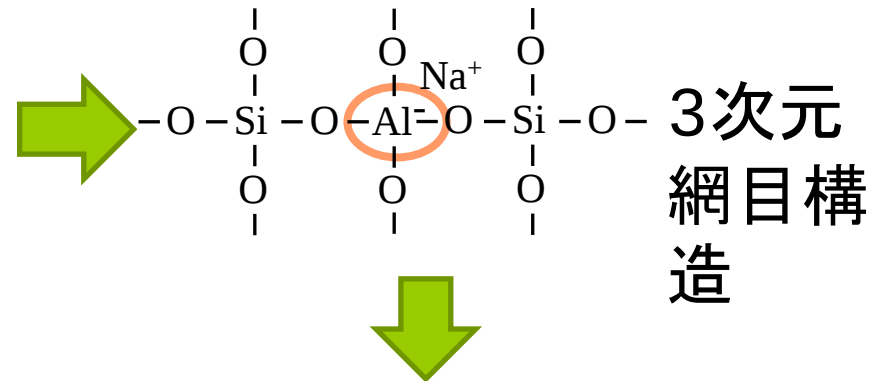
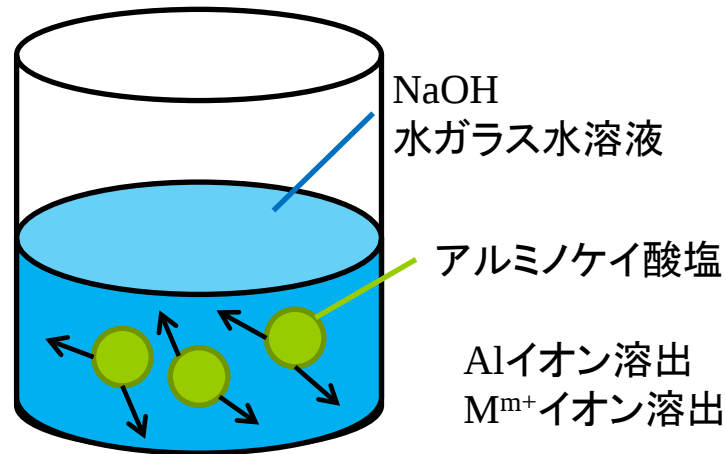
- セメントに比べ8割のCO₂削減
- コストは1.5倍
- 圧縮強度は従来製品と同等まで発現可能
- 酸への抵抗性高い

西松建設ホームページ



外構ブロックとその施工例

ジオポリマーの反応プロセス



ゲル化、再組織化、縮重合

ジオポリマー

□溶解した金属イオン(M^{m+})はAlの役割を果たす

□Csはゲル化、再組織化において、取り込まれる(上図でNaの代り)

□ $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$: ポルックス石(天然鉱物)

Csを含むアルミノケイ酸塩鉱物の一種
溶出率が低く、溶出率は0.048%(実測)

実験方法 ジオポリマー作成とその評価

飛灰

• BF灰(消石灰噴霧有 or 無)

アルミノケイ酸塩

• メタカオリン($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)

フィラー

水酸化ナトリウム

• 14mol

ケイ酸ナトリウム(水ガラス)

• JIS規格1号

アルカリ活性剤

フィラーとアルカリ活性剤を混合

養生期間3日間
(室温→105℃→室温)

過度のNaOH除去のために洗浄

洗浄液

分析へ

ジオポリマー
固化体

溶出試験へ

実験条件

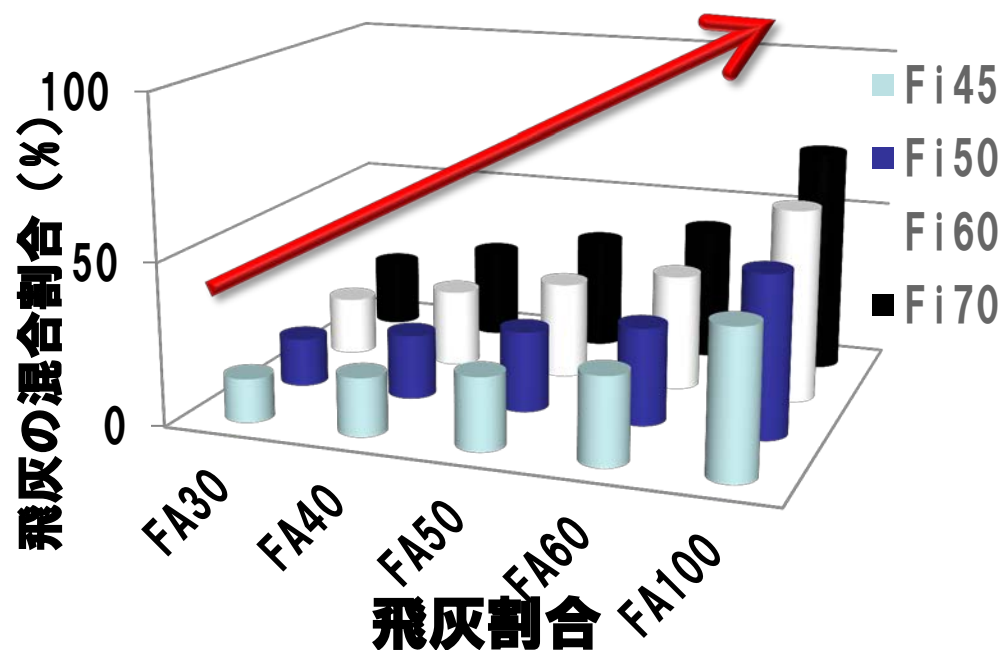
飛灰

- アルカリ灰(消石灰噴霧): 1.8mg/kg
- 中性灰: 7.1mg/kg

アルミノケイ酸塩

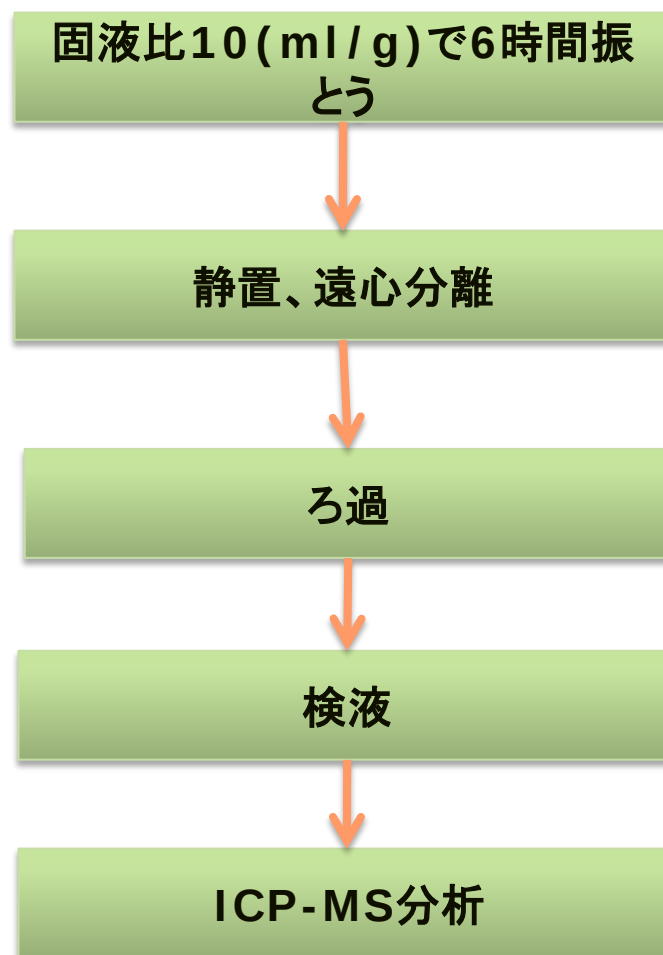
- メタカオリン
($2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$)

- 飛灰／フィラー(FA)=30,40,50,60,100%に設定
- フィラー／全体(Fi)=45,50,60,70%に設定
- 別途、 CsCl 、 Cs_2CO_3 の試薬を飛灰に添加して、実施



溶出試験 環境庁告示46号試験

- ・ 土壤の汚染に係る環境基準を定める試験
- ・ 安全側で評価をするために、成型後のジオポリマーを粉砕してから試験



評価指標：固定化率(不溶化率)

各条件で飛灰割合が異なる



元素全量が異なる



溶出濃度の比較困難



固定化率

- 洗浄による流出も考慮し、作成から試験後まで全体を通して残っている割合

＝不溶化率

$$\text{固定化率(\%)} = \frac{\text{元素全量} - (\text{溶出量} + \text{洗浄流出量})}{\text{元素全量}} \times 100$$

結果(飛灰の場合)

中性灰	Fi50FA50	94.0
	Fi50FA70	77.6
	Fi50FA90	80.1
	Fi70FA50	84.5
	Fi70FA70	83.2
	Fi70FA90	58.1
	Fi90FA50	59.6
	Fi90FA70	51.6
	Fi90FA90	35.4

Fi: 50-70(全体の中でアルカリ剤が少ないFi90でもダメ。またフィラーが少なくてもダメ。)

FA: 40-90(メタカオリンを入れず、飛灰だけだとため。90でも80%を超えている場合があるが、適度なメタカオリンが必要。飛灰が少なすぎてもため。)

アルカリ灰	Fi45FA30	60.0
	Fi45FA40	68.1
	Fi45FA50	78.4
	Fi45FA60	81.7
	Fi45FA100	25.7
	Fi50FA30	70.3
	Fi50FA40	75.4
	Fi50FA50	81.1
	Fi50FA60	83.2
	Fi50FA70	81.2
	Fi50FA90	80.1
	Fi50FA100	15.4
	Fi60FA30	76.1
	Fi60FA40	82.1
	Fi60FA50	85.1
	Fi60FA60	87.0
	Fi60FA100	0
	Fi70FA30	79.5
	Fi70FA40	84.6
	Fi70FA50	86.9
	Fi70FA60	89.0
	Fi70FA90	40.7
	Fi70FA100	0

標準試薬添加ケースの結果

Fi50FA50のケースではいずれの飛灰、化合物でも95%以上固定化

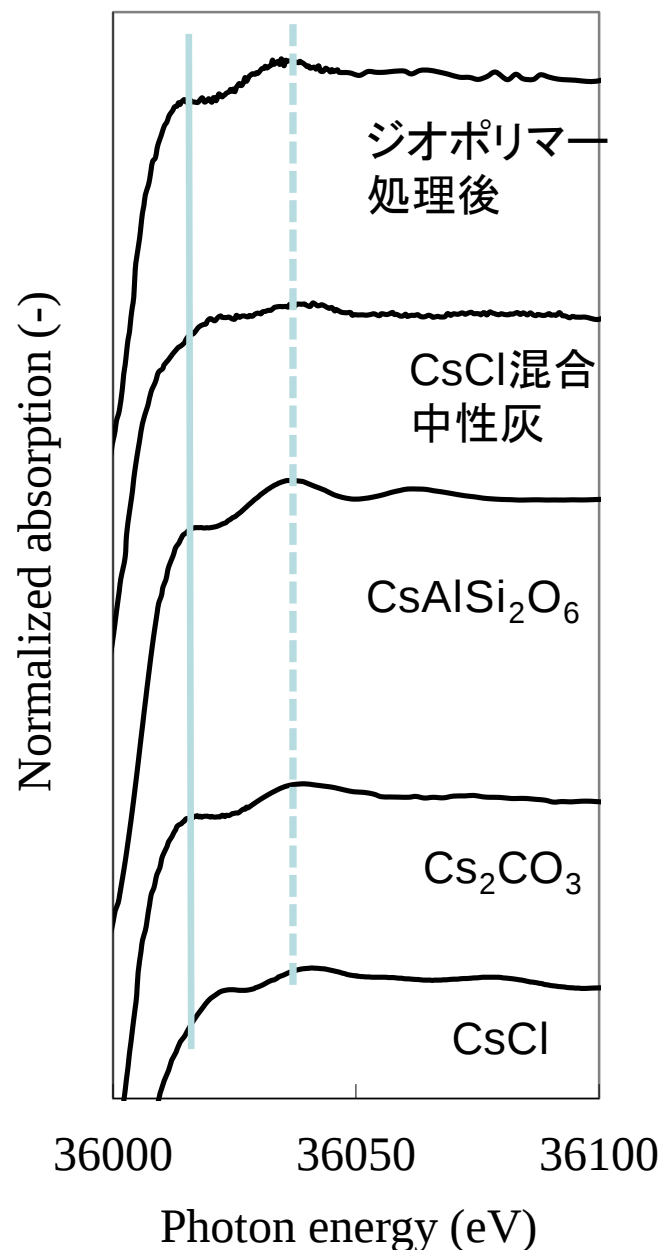
Fi70FA50のケースではいずれの飛灰、化合物でも84%以上固定化

Fi50FA50 CsCl	CsCl	中性灰	1000mg/kg (CsCl or Cs ₂ CO ₃)の 飛灰をフィラー に使用。 乳鉢で混合	96.1
Fi50FA90 CsCl				65.5
Fi70FA50 CsCl				84.9
Fi70FA90 CsCl				78.2
CaFA Fi50FA50 CsCl		アルカリ灰		95.8
CaFA Fi50FA90 CsCl				94.2
CaFA Fi70FA50 CsCl				87.0
Fi50FA50 Cs ₂ CO ₃		Cs ₂ CO ₃		中性灰
Fi50FA90 Cs ₂ CO ₃	88.0			
Fi70FA50 Cs ₂ CO ₃	94.8			
Fi70FA90 Cs ₂ CO ₃	80.7			
CaFA Fi50FA50 Cs ₂ CO ₃	アルカリ灰		96.4	
CaFA Fi50FA90 Cs ₂ CO ₃			88.3	
CaFA Fi70FA50 Cs ₂ CO ₃			88.0	
CaFA Fi70FA90 Cs ₂ CO ₃			85.3	

Csの化学形態変化

SPring-8 BL01B1にて
試薬添加ケースを測定
蛍光XAFSにより測定

- CsのXANESスペクトルは変化が小さいが確実に、処理前後ではスペクトルが変化し、酸素が周りに配位したものに変わっている。
- ポルックス石 $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ に近い形



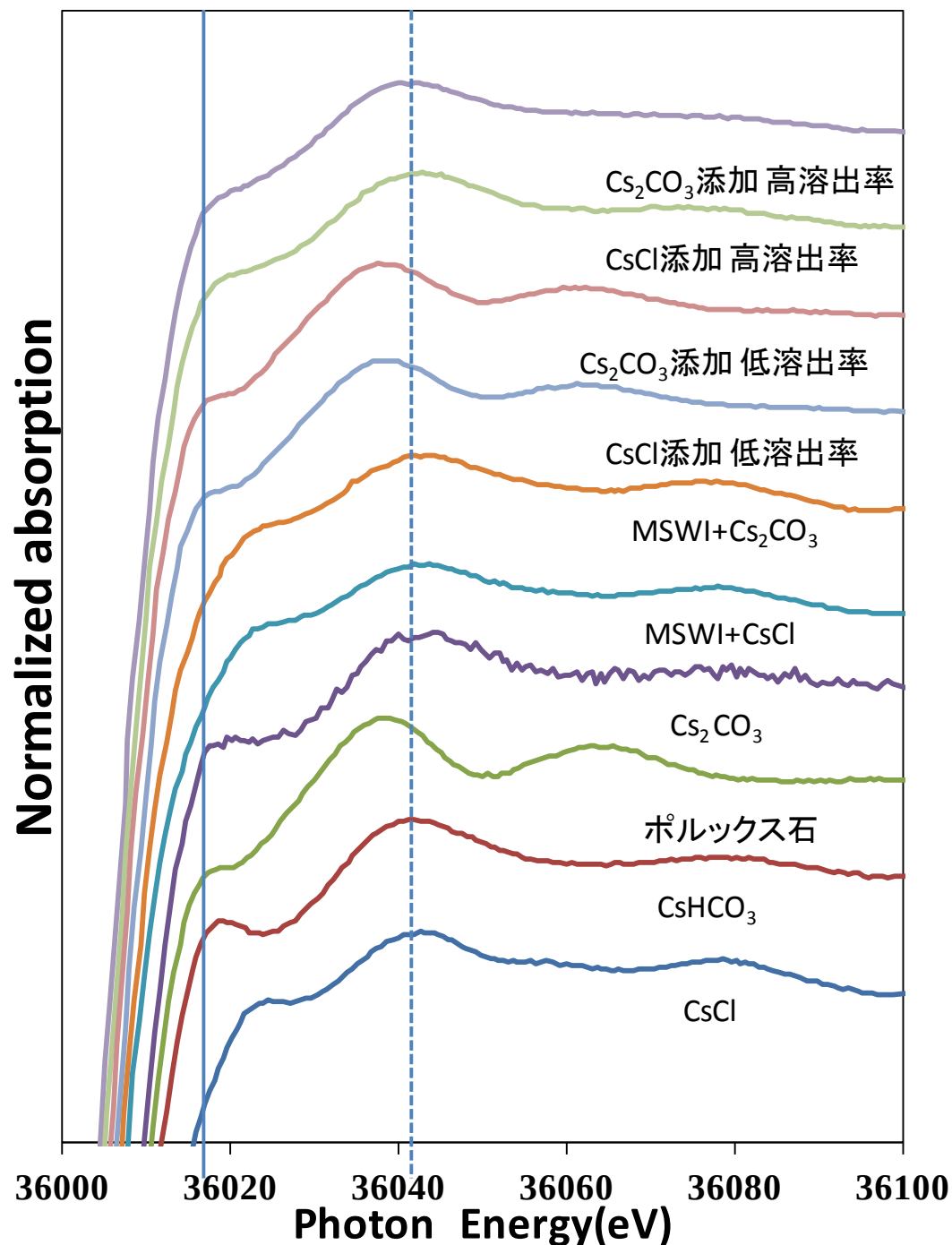
ジオポリマー化の主要因子との関係

- CsCl、Cs₂CO₃を添加し、Cs8%に調整した都市ごみ焼却飛灰
 - 溶出率は11.8～87.6%でありCs添加飛灰の溶出率よりも溶出率は低下
 - Cs8%と高濃度に設定したが、溶出率が20%以下になるものが3条件あり高濃度のCsを含む場合でも高い不溶化効果を確認
- メタカオリン(Al₂O₃・2SiO₂)
- MSWI:メタカオリン(50:50、90:10)
- NaOH(8、14M)
- ケイ酸ナトリウム水溶液(無希釈、3倍希釈)
- フィラー:アルカリ活性剤(50:50、70:30)

サンプル	添加物	NaOH	水ガラス	NaOH:水ガラス	養生条件	溶出率(%)
Cl添加飛灰	CsCl	—	—	—	—	89.3
Cl 低溶出率ジオポリマー		8M	希釈なし	1:1	105℃24h	17.1
Cl 高溶出率ジオポリマー		14M	3倍希釈	1:3	室温7d	82.8
CO ₃ 添加飛灰	Cs ₂ CO ₃	—	—	—	—	89.7
CO ₃ 低溶出率ジオポリマー		8M	希釈なし	1:1	105℃24h	11.8
CO ₃ 高溶出率ジオポリマー		14M	3倍希釈	1:3	105℃5h	87.6

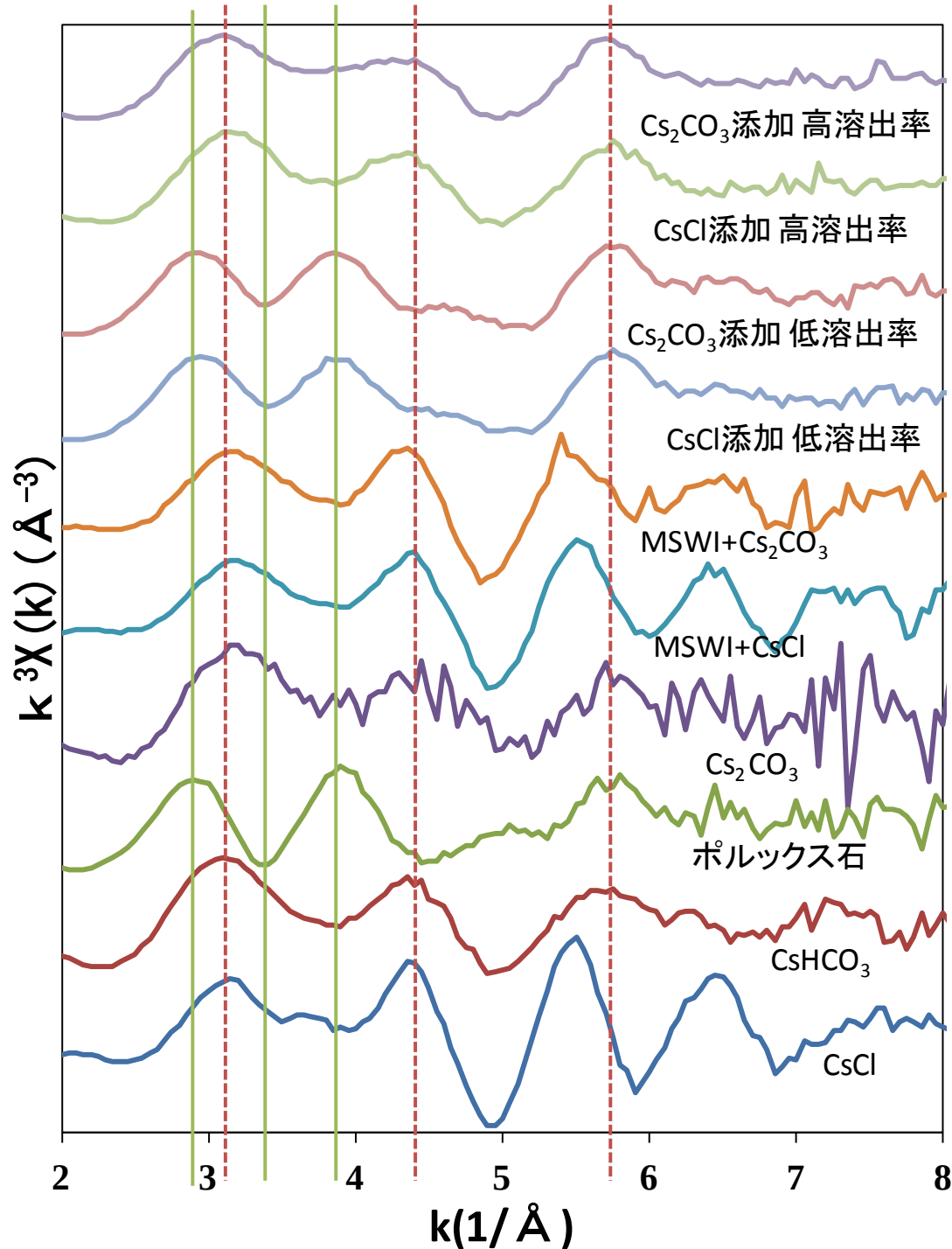
XANESの変化

- 低溶出率のジオポリマーのスペクトルはCsCl、 Cs_2CO_3 の試薬スペクトルと比較すると変化
- 高溶出率のものはCsCl、 Cs_2CO_3 、 CsHCO_3 のXANESスペクトルとの明確な判別が難しい



EXAFSの変化

- Cs_2CO_3 添加飛灰のCsは単なる添加混合時点でCsClへと変化
- CsClや試薬添加飛灰からはジオポリマーのEXAFS振動は明確に変化
- 低溶出率条件はポルックス石のスペクトルに類似
- 高溶出率条件は主に CsHCO_3 に変化



おわりに

- ポルックス石状になることにより不溶化がなされる
- 従来のセメント添加による方法では焼却飛灰中セシウムの溶出性は高く(65-90%程度)、根本的な不溶化がなされていない。本方法によれば、多くの処理条件で80%以上の固定化率を達成可能であり、埋立処分場におけるセシウムの流出防止に有効である。
- 本技術の特徴を生かすためには、焼却飛灰を前処理せずにそのまま不溶化できるため、複雑な装置などが必要ないことが大きなメリットと考えられる。
- 都市ごみ焼却飛灰への対応・管理の長期化への対応
- 濃度レベル・性状に応じた処理・処分システムで如何にリスクを減らせるかが重要。

謝辞

- 京都大学大学院：大下和徹（准教授）、塩田憲司（技術専門職員）、中村尊郁（修士学生）
- SPring-8：新田清文博士（BL01B1）、寺田靖子博士（BL37XU）
- サンプリング協力自治体、プラントメーカー
- 2012A1081（BL01B1）
- 2013A1479（BL01B1）
- 2013B1296（BL37XU）
- 科学研究費基盤研究A（分担）
- 環境省環境研究総合推進費K122106（分担）