

## 除染廃棄物等熱処理残さに対する迅速な元素分析の検討

○ (正) 野田康一<sup>1)2)</sup>、(正) 倉持秀敏<sup>1)</sup>、(正) 阿部清一<sup>1)</sup>、(正) 高岡昌輝<sup>2)</sup>、(正) 大迫政浩<sup>1)</sup>

1) (国研)国立環境研究所、2) 京都大学

## 1. はじめに

福島県内の除染に伴い発生した土壌等を貯蔵する中間貯蔵施設では、仮設灰処理施設において、対策地域内の仮設焼却施設等で発生した焼却残さ（主灰及び飛灰）が熔融処理され、更なる減容化が行われる。我々はこれまで灰熔融試験により、最適熔融組成を提示し、灰熔融では焼却残渣の元素組成を把握し、添加剤（融点降下剤及び放射性セシウム揮発促進剤）により残さを最適熔融組成に調整することが重要であることを報告してきた<sup>1)</sup>。しかし、処理対象の熱処理残さの元素組成の変動範囲は広いことが想定されるため、元素組成を迅速かつ正確に把握して、残さと添加剤の混合率を決定する必要がある。蛍光 X 線分析法（XRF）は前処理が容易で迅速な測定が可能であり、これまで都市ごみ飛灰の元素組成分析への適用が検討されている<sup>2)</sup>。しかし、除染廃棄物の熱処理残さは元素組成が都市ごみの熱処理残さとは異なるため適用性を確認する必要がある。また、熔融処理で重要なケイ素（Si）の測定では、鉱物種と粒度の影響を受けやすいため、分析誤差が大きくなる可能性がある。そこで本研究では、従来のファンダメンタルパラメータ（FP）法による XRF を除染廃棄物の焼却残さへ適用することに加えて、上記の影響を低減するために、元素組成が既知のサンプルの測定データを用いて補正を行う方法と、焼却残さをガラスビード化する前処理を行う方法の2つを適用して XRF の正確度を向上させる検討を行った。

## 2. 試験方法

仮設焼却炉で除染廃棄物を熱処理した残さとして焼却主灰 16 検体とばいじん 19 検体を粉末状に粉砕して加圧成形とガラスビード化の前処理をそれぞれ行って測定した。図 1 に各測定の概略を示す。

加圧成形では粉末を PVC のキャップに入れて 2.2MPa で 30 秒加圧して成形したサンプルを調整し、波長分散型蛍光 X 線分析（WDX）にて元素分析を行った。なお、分析装置としては Rigaku supermini200 を用い、定量では FP 法を用いた。FP 法は XRF の理論強度計算を利用して、測定強度から組成を求める方法であり、検量線法のようにマトリックスが同様の標準試料を準備する必要がなく、組成が未知の試料の分析に適した方法である。今回使用した装置に組み込まれている定量解析ソフトでは各元素の XRF に対する感度係数が内蔵されており、それを用いて XRF の実測強度から理論強度を算出している。しかし、組成が近い試料が準備できる場合、その分析データを用いてマッチングライブラリを作成し、感度係数を補正することで正確度の向上が期待できる。そこで熱処理残さの試料の一部を用いてマッチングライブラリを作成し、残りの試料に対して補正前後の元素分析結果と化学分析値（試料を酸分解し、分解液を誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES）によって定量分析。今回の真値）を比較し、補正の効果を含めて WDX の正確度を評価した。

また、各サンプルをガラスビード化して WDX にて元素分析を行い、化学分析値と比較してガラスビード化が元素分析結果に与える影響も評価した。ガラスビード化は下記の条件で行った。サンプル 1.4g に融材（ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ：34.8%， $\text{LiBO}_2$ ：64.7%， $\text{LiBr}$ ：0.5%）7g を混合して 1050℃で 10 分 30 秒加熱して灰を熔融させ、熔融物を空冷することにより作成した。

## 3. 結果と考察

まず、粉末サンプルに対して XRF を行い、熔融処理で重要な塩基度（ $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  の濃度比）を評価した。図 2,3,4 のように  $\text{CaO}$  濃度、 $\text{SiO}_2$  濃度、塩基度に対して化学分析値と WDX による分析値をプロットした。図ではプロットが  $y=x$  の実線に近いほど、正確度が高いことを意味している。単に WDX で分析した  $\text{CaO}$  濃度は比較的化学分析値に近

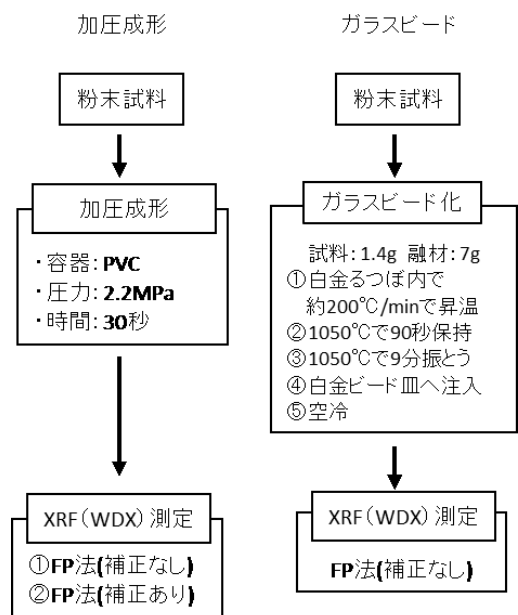


図1 加圧成形とガラスビード化による測定方法

【連絡先】〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2 (国研)国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター

野田 康一 Tel:029-850-2778 FAX:029-850-2840 e-mail:noda.koichi@nies.go.jp

【キーワード】除染廃棄物、焼却残さ、蛍光 X 線分析

い値に対し、 $\text{SiO}_2$ 濃度は化学分析値に対して低い値を取ることが多く、特に  $\text{SiO}_2$ 濃度が低い試料については、誤差の大きい傾向にあった。その結果として塩基度は化学分析値よりも高い値を取り、塩基度が高いサンプルほど誤差が大きくなる傾向にあった。これは  $\text{Si}$  の蛍光 X 線のエネルギー強度が弱く、粒径等の影響を受けやすいためと考えられる。また、マッチングライブラリ補正を実施した場合の値も示す。補正前後の分析値を正確度 (WDX の分析値と化学分析値の相対標準誤差) で評価すると、マッチングライブラリ補正を行っても  $\text{CaO}$  濃度の正確度は 0.11 で変化はなく、 $\text{SiO}_2$ 濃度の正確度は 0.23 から 0.21 となった。一方、塩基度の正確度は 1.33 から 0.31 へ向上した。これは  $\text{SiO}_2$ 濃度が低い試料、つまり塩基度が高い試料に対する  $\text{SiO}_2$ 濃度の正確度の向上により、塩基度の誤差を大きく縮小できたことが理由と考えられる。以上から、本補正は化学分析値との誤差の大きかった塩基度の高い試料 (ばいじん) に対して有用であることがわかった。また、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置による XRF においても同様な評価をしており、測定的方式によらずマッチングライブラリ補正はばいじんの元素分析における正確度の向上に有用であった。

次にガラスビード化の前処理を行った分析結果を図 2,3,4 に示す。ガラスビードの正確度は  $\text{CaO}$  濃度が 0.10、 $\text{SiO}_2$ 濃度が 0.14 であり加圧成形したサンプルより化学分析値との誤差が小さくなった。これはガラスビード化により表面の物理的な影響 (不均一化等) を低減できたため、難しいとされる  $\text{SiO}_2$ 濃度の測定値がより正確に得られたものと推察される。しかし、塩基度の正確度については 0.31 と加圧成形の結果と同じであった。これは塩基度が極端に高いばいじん 1 検体において、ガラスビードサンプルに対する  $\text{SiO}_2$ 濃度の分析値が極めて低くなり、塩基度の正確度が劇的に低下したことが原因である。また、これは、このような検体の分析には今後注意が必要であることも示唆している。

一方、加熱処理を伴うガラスビード化では、飛灰の処理前後で重量減少が確認された。そこで熱重量・質量分析を行ったところ、揮発成分として脱水及び脱炭酸に由来する  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  に加えて  $\text{Cl}$  が検出された。灰溶融時においては  $\text{Cl}$  濃度も重要なパラメーターとなるため、 $\text{Cl}$  濃度を正確に測定する方法を検討する必要がある。

#### 4. まとめ

中間貯蔵施設の仮設灰処理施設において、除染廃棄物等の熱処理残さに添加剤を加えて最適溶融組成に調整して処理するため、XRF を用いて熱処理残さの元素組成を迅速かつ正確に把握するための検討を行い、以下のことが分かった。

- ・加圧成形した試料をマッチングライブラリによる補正を行った FP 法で定量すると、 $\text{SiO}_2$ 濃度について化学分析値との誤差を小さくさせ、塩基度の正確度を向上させることができた。

- ・前処理としてガラスビード化を行うことで、 $\text{Si}$  のような軽元素でも化学分析値との誤差を小さくさせ、正確度の高い結果を得ることができる。

ただし、塩基度が極端に高いばいじん試料に対する分析値は誤差がかなり高くなる可能性について留意する必要がある。また、 $\text{Cl}$  は加熱により揮発するため正確に濃度を測定する方法を検討する必要がある。

#### 謝辞

本研究は、中間貯蔵・環境安全事業株式会社が環境省より受託した「平成 28 年度中間貯蔵施設の管理等に関する業務」及び「平成 29 年度中間貯蔵施設の管理等に関する業務」の成果の一部である。

#### 参考文献

- 1) 倉持ら、除染廃棄物等焼却飛灰に対する灰溶融の基礎的検討、第 7 回環境放射能除染学会予稿集, 38 (2018)
- 2) 高岡ら、ごみ焼却飛灰中元素の定量に関する蛍光 X 線分析法の適用性、廃棄物学会論文誌, vol. 11, No. 6, 333-342 (2000)

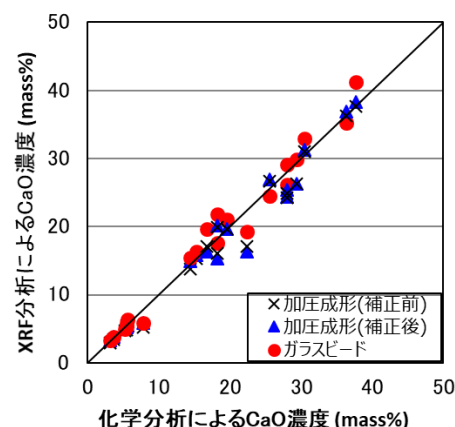


図 2  $\text{CaO}$  に対する XRF 分析値 (WDX) と化学分析値との比較

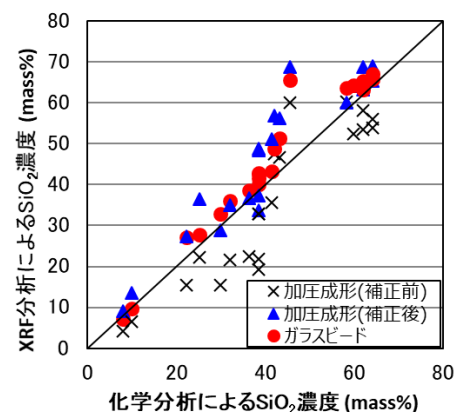


図 3  $\text{SiO}_2$  に対する XRF 分析値 (WDX) と化学分析値との比較

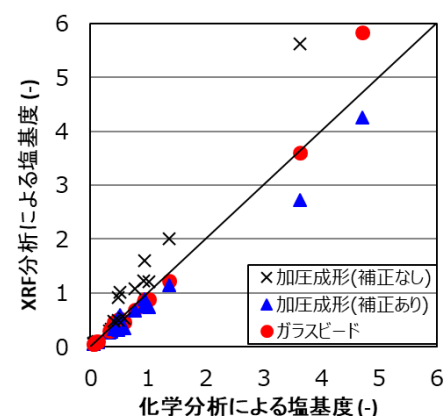


図 4 塩基度に対する XRF 分析値 (WDX) と化学分析値との比較