連載講義

放射性物質の挙動からみた適正な廃棄物処理処分について

第2回 焼却灰等からの放射性セシウムの溶出と吸着

JW SEMINAR

（独）国立環境研究所　資源循環・廃棄物研究センター
山田正人、遠藤和人、肴倉宏史、石森洋行、大迫政浩

《連載にあたって》

東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所の事故により、福島県を中心に東日本で広域な放射性物質汚染が生じています。日常の生活環境からの被ばくや食品を通じた被ばくなどが懸念される一方、放射性物質を含む廃棄物等の処理の問題が深刻化しています。この国難を克服するためには、放射能に汚染された環境の早期回復が試金石となり、放射性物質に汚染された廃棄物の安全かつ安心な処理処分の推進は、最も優先されるべき対処策の一つであると言えます。

本連載では、放射性物質汚染廃棄物の適正処理を行っていくうえで留意すべき技術的事項等を、（独）国立環境研究所が実施してきた調査研究の成果を中心に取り纏めた「放射性物質の挙動からみた適正な廃棄物処理処分（技術資料）[1]」の内容を紹介します。

なお、今回の原子力災害は、わが国において、また世界においても過去経験したことのない未曾有の事態であり、科学的な知見が十分でなく不確実性を含む事項があることを、予めお断りしておきます。

1．はじめに

連載第1回では、東京電力福島第一原子力発電所事故によって放出された放射性物質である主に放射性セシウムについて、基本的な物性について解説しました。地表に降下・沈着したこれら放射性セシウムは、常温での揮発性は極めて小さいため、主に水に溶解して、または、土壌や植物に捕捉されて土壌粒子や除染物、廃棄物として、人の手に運ばれて環境中を移動します。除染土壌や廃棄物として運ばれたものは、焼却や破砕等の中間処理を経て、中間貯蔵施設や最終処分場等で管理されることになります。これら、環境中や廃棄物処理過程における放射性セシウムの動きを予想して、封じ込めなどの適切な対策をとるためには、放射性セシウム自体の物性だけでなく、放射性セシウムが土壌や廃棄物と水との間でやりとりされる現象、すなわち、溶出と収着に関する情報が必要となります。今回は、放射性セシウムが高濃度で濃縮される焼却残さ（主灰：焼却施設の炉底などから排出される灰、飛灰：焼却施設の排出ガス出口の集塵装置によって集められたばいじん等）と、埋立地や排水処理で用いられる土壌や鉱物などの材料について、放射性セシウムに汚染された実際の廃棄物等の試料を用いて、放射性セシウムの溶出と収着を実験的に評価した結果について紹介します。

2．焼却残さ等からの放射性セシウムの溶出特性

放射性セシウムが高濃度に濃縮される一般廃棄物焼却残さ、下水汚泥焼却灰および浄水発生土について、放射性セシウムの溶出特性を調べました。用いた方法は、試料を有姿のまま容器に入れ、10倍量 (L/kg) の純水を入れた後に上部の液相部分をプロペラで撹拌する「JIS K0058-1有姿撹拌試験[2]（図1）」、抽出能力の異なる溶媒で試料を逐次抽出して、放射性セシウムがどのような化合物や形態で存在するかを評価する「逐次溶出試験[3]（表1）」です。これらの実験の結果、含有量と溶出濃度ともにCs-137がCs-134よりやや高くなる傾向がどの試料でも見られました。このことから、以下ではCs-134とCs-137を単純合計した値を示します。

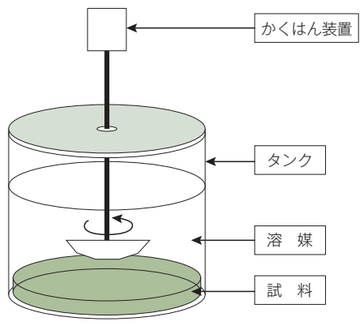


図1　JIS K0058-1有姿撹拌試験装置[2]

表1　逐次抽出試験方法[3]

	画分名	抽出操作方法
F1	水溶性画分	試料10 gを秤量し、精製水100 mLを入れ、6時間反復振とう後、遠心分離し、上澄み液と残さをそれぞれ採取する。
F2	酢酸アンモニウム抽出画分（イオン交換態と呼ばれる）	F1の残さと1M酢酸アンモニウム100 mLを入れ、18時間反復振とう後、遠心分離し、上澄み液と残さをそれぞれ採取する。
F3	酢酸ナトリウム抽出画分（炭酸塩態と呼ばれる）	F2の残さを105℃で2-3時間乾燥させ、酢酸でpH5に調製した1M酢酸ナトリウム100 mLを入れ、18時間反復振とう後、遠心分離し、上澄み液と残さをそれぞれ採取する。
F4	ヒドロキシルアミン抽出画分（酸化物態と呼ばれる）	F3の残さを105℃で2-3時間乾燥させ、体積で酢酸を25%含む0.2M塩酸ヒドロキシルアミン溶液100 mLを入れ、約85℃の恒温振とう機で18時間反復振とう後、遠心分離し、上澄み液と残さをそれぞれ採取する。
F5	過酸化水素水抽出画分（有機物・硫化物態と呼ばれる）（浄水発生土と土壌のみ適用）	F4の残さを105℃で2-3時間乾燥させ、30%過酸化水素水（0.02M硝酸でpH 2に調整したもの）50 mLを入れ、約85℃の恒温振とう機で2時間振とうする。冷却後、体積で硝酸を11.1%含む1.78M酢酸アンモニウム溶液100 mLを加え、30分室温で振とう後、遠心分離し、上澄み液と残さをそれぞれ採取する。
F6	残さ残留画分（残留物態と呼ばれる）	F5の残さを105℃で2-3時間乾燥させ、0.5 gを秤量し、濃硝酸2.5 mLと濃塩酸7.5 mLを順に加え、時計皿で覆い120℃に加温し反応が終了するまで分解する。5Bろ紙で固液分離し上澄み液を採取する。

一般廃棄物焼却残さについて有姿撹拌試験を行った結果を図2に示します。5つの施設から採取した焼却主灰に含まれていた放射性セシウム含有量（以下「含有量」という）は97.6 ～ 6,800Bq/kgであり、4つの灰では溶出濃度が検出限界以下でした（よって図2には示していません）。含有量が最も高かった6,800Bq/kgの灰で85Bq/Lの溶出濃度が検出され、溶出率（溶出量は溶出濃度の約10倍になります）は5.6%でした。5つの施設から採取した焼却飛灰の含有量は2,400 ～ 32,400Bq/kgでした。溶出濃度は含有量にほぼ比例しており、溶出率は64.1 ～ 89.1%でした。焼却飛灰のうちセメントを添加した飛灰処理物についても調査しました。一つは成形固化体、他は最大経が数10mm以下の粉体～団粒の混合物でした。粉体～団粒の混合物の溶出率は66.4 ～ 88.1%で、未処理の飛灰とほとんど変わりません。成形固化体では溶出率が13.1%と未処理の飛灰よりも小さくなりました。なお、図2には示していませんが、1つの施設で採取した溶融スラグでは含有量が280Bq/kg、溶出濃度は検出限界以下でした。

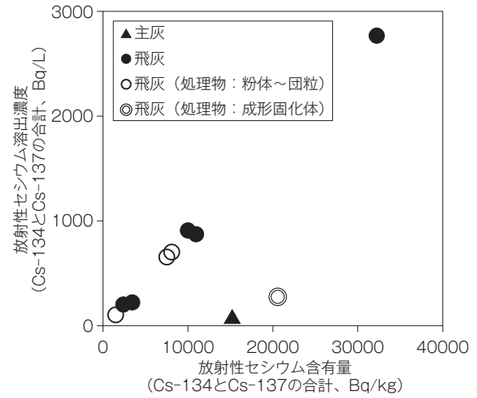


図2　JIS K0058-1有姿撹拌試験の結果

逐次抽出試験で調べた放射性セシウムの各抽出画分の割合を図3に示しました。なお、検出限界以下であったものは、便宜的に検出限界値を溶出量として割合を求めました。一般廃棄物焼却主灰は、F6残留物態が70%程度を占めており、F2イオン交換態とF4酸化物態が5 ～ 8%、F1水溶性画分とF4炭酸塩態は3%程度未満でした。一般廃棄物焼却飛灰は、F1水溶性画分が約70%程度と最も多く、次にF2イオン交換態10数%でした。その他の画分はCs-137でF6残留物態が検出された以外は検出限界以下でした。下水汚泥焼却灰では、F6残留物態が70%近くを占め、F4酸化物態も約23%を占めていました。浄水発生土、森林土壌および公園土壌は、残留物態が90%前後を占めていました。

放射性セシウムの含有量は試料ごとにそれぞれ大きく異なるので、まず測定して、含有量が高いものについては、放射線を直接受けないように適切に隔離することが必要です。また、注意すべきなのは含有量だけでなく、放射性セシウムの溶出特性は廃棄物等の種類により異なり、それぞれの特性に応じた対策をとる必要があります。逐次抽出試験では、焼却飛灰には水溶性画分（一般には、塩化物等と推測されます）やイオン交換態（他の陽イ

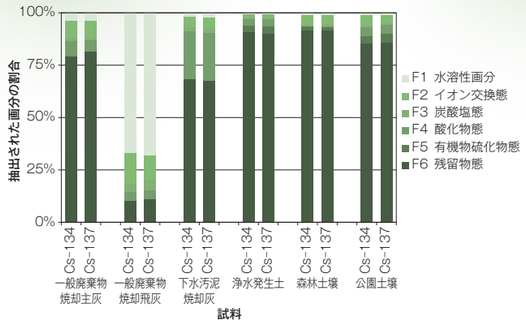


図3　逐次抽出試験の結果

オンを含む水溶液と接触した場合、陽イオンの種類や濃度の組合せによっては固相から置換して溶出する場合がある）が多く、これらの画分が溶出してくるものと考えられます。一般廃棄物焼却主灰と下水汚泥焼却灰については、水溶しにくい酸化物態及び残留物態とされる画分が86～91%を占め、溶出率の低さを裏付けています。溶出率の高い一般廃棄物焼却飛灰については、雨水や地下水との接触により放射性セシウムが速やかに溶出する可能性が高く、雨水等から十分に隔離保管することが必須です。なお、焼却飛灰は重金属溶出抑制のため、埋め立てる前にセメント固化等の処理が義務化されていますが、通常行われる数10mm程度の団粒化だけでは溶出率は殆ど変わらず、不十分であり、溶出率を低下させるためには成形固化物が必要です。

3．放射性セシウムの土壌等への吸着特性

福島第一原発事故後に発生した一般廃棄物の焼却残さの保管や処分のためには、(1)土壌等の吸着層を設置する、(2)埋立場所を制限して降雨接触面積を減らす、(3)降雨を遮断する、(4)固型化などにより放射性セシウムの溶出を抑制するといった対策が必要です。これらの対策の中で、焼却灰の下への土壌の敷設は、焼却灰から溶出した放射性セシウムを土壌層に吸着させて、移動速度を遅延させる効果があります。放射性セシウムは時間の経過とともに崩壊して自身の濃度が減衰するので、移動速度の遅延は濃度低下につながります。放射性セシウムの土壌吸着性が著しく高いことは、チェルノブイリ原発事故後の土壌調査結果[4]や、数多くの吸着実験[5]によって明らかにされていますが、その一方で、環境中のpHや共存イオンにより吸着性は大きく変化する[6)7)]こともわかっています。焼却灰の直下に敷設される土壌は、焼却灰から溶出する高濃度のアルカリと電解質に曝されます。

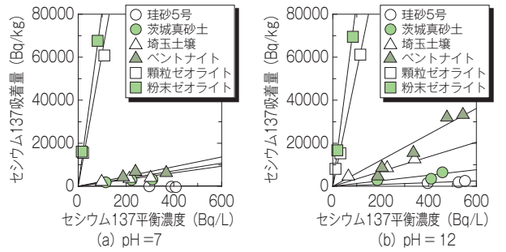
放射性セシウムに汚染された未処理の飛灰を用いて、水を溶媒とした溶出液を作製しました。その溶出液に蒸留水や少量の塩酸を加えて、pH12.1およびpH6.9に調整したものを供与液として用いました。なお、放射性セシウム濃度（Cs-134とCs-137の合計）はそれぞれ763Bq/Lと786Bq/L、電解質濃度を表す電気伝導度はそれぞれ2,100mS/mと1,920mS/mです。吸着材として用いたのは、図4に示す、(a)蒸留水で洗浄した珪砂5号、(b)茨城真砂土、(c)埼玉土壌、(d)ベントナイト、(e)粉末ゼオライト（モルデナイト）、(f)顆粒ゼオライト（モルデナイト）です。これら吸着材の放射性セシウム含有量はいずれも検出限界以下でした。

所定量の吸着材に供与液200mLを加え、1日の間、120rpmで水平振とうを行った後、容器内に入れた供与液の濃度を測定し、前後での濃度変化から吸着量を算出しました。吸着性を考慮して、吸着材の投入量は、珪砂、真砂土および埼玉土壌で5～25g、ベントナイトとゼオライトで0.1～10gの範囲で3段階としました。なお、一般的な吸着試験は、試料量を一定にして、供与液の濃度を変えて行います。今回は、供与液の希釈が共存イオン濃度を低下させ、吸着に影響する恐れがあるため、供与液の条件は一定として、吸着材の投入量を変える方法を採用しました。



図4　吸着試験に用いた吸着材

図5にCs-137に対する吸着実験の結果を示します。図のように横軸を平衡濃度、縦軸を吸着量としたプロットの線形勾配を分配係数と呼び、その値が大きいほど放射性セシウムに対する吸着性が高いことを意味します。飛灰溶出液に含まれる放射性セシウムに対する吸着性は、珪砂5号 ＜ 茨城真砂土 ＜ 埼玉土壌 ＜ ベントナイト ＜ 顆粒ゼオライト ＜ 粉末ゼオライトの順に大きいことがわかりました。特にゼオライトの分配係数は他の吸着材よりも一桁大きく、高い吸着性をもつことがわかります。また、いくつかの吸着材で分配係数が、中性よりもアルカリ性の方が、若干高い分配係数を示しました。これは材料の陽イオン交換容量がアルカリ性側で高くなるためだと考えられます。



放射性セシウム137に対する分配係数 (mL/g)

	珪砂5号	茨城真砂土	埼玉土壌	ベンナイト	顆粒ゼオライト	粉末ゼオライト
pH = 7	0.9	16	19	24	620	840
pH = 12	4.8	13	35	63	530	840

図5　Cs-137に対する土壌等の吸着特性

図6は、吸着試験後の供与液中の放射性セシウム濃度と共存イオン濃度を示したものです。横軸は吸着材の投入量を表わし、投入量ゼロのときの濃度は供与液の初期濃度を意味します。供与液に吸着材を投与することで、供与液中の放射性セシウム濃度は低下する一方で、共存イオン濃度は、吸着材からのイオンの脱着に伴い増加する成分もあれば、吸着材への吸着に伴い低下する成分もあります。ベントナイトと粉末ゼオライトでは、ナトリウム、カルシウム、マグネシウムの濃度が増加（脱着）し、カリウムと安定セシウムの濃度が減少（吸着）しました。これは、吸着材に放射性セシウムと同時に、カリウムと安定セシウムも吸着していることを示しています。既報[8]によれば、Cs-137のみが溶けている溶液に対するベントナイトの分配係数は6,200mL/gと報告されています。一方、今回で測定された分配係数は20～60mL/gであり、これは2桁以上も小さいものでした。これは飛灰溶液中に含まれる共存イオン（カリウムや安定セシウムなど）がCs-137の吸着と競合したためと考えられ、共存イオンの影響の大きさを示しています。よって、埋立地内では、土壌吸着層が、埋め立てた焼却灰等から溶出する各種イオンに曝されることにより、放射性セシウムに対する吸着性が他の環境中で想定されるよりも低下することに留意しなければなりません。

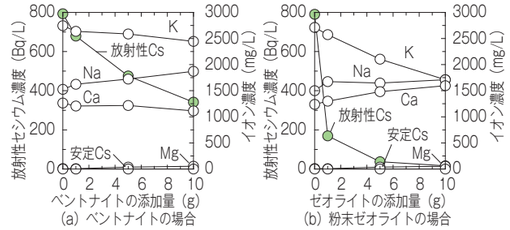


図6　放射性セシウムの吸着性に及ぼす共存イオンの影響

参考文献（URLは2012年6月現在）
1)（独）国立環境研究所 (2011) 放射性物質の挙動からみた適正な廃棄物処理処分 (技術資料), http://www.nies.go.jp/shinsai/techrepo_r2_120326.pdf
2) 日本工業規格JIS K0058-1: 2005 スラグ類の化学物質試験方法 第1部 溶出量試験方法
3) 高岡昌輝ほか，逐次抽出法による飛灰中亜鉛，鉛，銅およびカドミウムの化学形態推定，土木学会論文集，685, VII-20, 79-90, 2001
4) Petryaev E.P., Ovsyannikova S.V., Lubkina I.Y., Rubinchic S.Y. and Sokolik G.A. (1994): States of Chernobyl radionuclides in soils outside the 30-km zone, Geochemistry International, Vol.31(2), pp.22-29.
5) 井上頼輝，森澤眞輔 (1976): 放射性核種の土壌と水との間の分配係数値, 原子力学会誌, Vol.18, No.8, pp.52-62.
6) 日本原子力学会編 (2006): 収着分配係数の測定方法-浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順及び深地層処分のバリア材を対象とした測定の基本手順-, 標準委員会技術レポート, AESJ-SC-TR001, pp.7.
7) 福井正美，桂山幸典 (1976): 飽和砂層内におけるCsおよびSrイオンの吸着モデルに関する研究，土木学会論文報告集，第254号，pp.37-48.
8) Chang K.P., Hsu C.N., and Tamaki H. (1993): Basic study of 137Cs sorption on soil, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol.30, No.12, pp.1243-1247.