平成 25 年度

環境研究総合推進費補助金 研究事業 補助金

総合研究報告書

放射性セシウムを含有する焼却残渣の性状把握と

効率的かつ安全な処分技術

(3K122102)

平成 26 年 3 月

(代表研究者)	九州大学大学院	島	固	隆	行
	九州大学大学院	中	Щ	裕	文
	九州大学大学院	小	宮	哲	平
	九州大学	渡	辺	優	香
	北海道大学大学院	松	藤	敏	彦
	北海道大学大学院	東	條	安	匡
	宮崎大学	土	手	裕	
	室蘭工業大学大学院	吉	田	英	樹
	株式会社タクマ	角	田	芳	忠

- 補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業(平成24年度~平成25年度)
- 所 管 環境省
- 国庫補助金 73,275,000円
- 研究課題名 放射性セシウムを含有する焼却残渣の性状把握と効率的かつ安全な処分技術
- 研究期間 平成24年7月2日~平成26年3月31日

代表研究者

島 岡 隆 行 九州大学大学院工学研究院環境社会部門

分担研究者

- 中 山 裕 文 九州大学大学院工学研究院環境社会部門
- 小 宮 哲 平 九州大学大学院工学研究院環境社会部門
- 渡 辺 優 香 九州大学東アジア環境研究機構
- 松 藤 敏 彦 北海道大学大学院工学研究院環境創生工学部門
- 東 條 安 匡 北海道大学大学院工学研究院環境創生工学部門
- 土 手 裕 宮崎大学工学部社会環境システム工学科
- 吉 田 英 樹 室蘭工業大学大学院工学研究科くらし環境系領域
- 角 田 芳 忠 株式会社タクマ技術開発部

研究協力者

アミールホマユン サファルザデ 九州大学大学院工学研究院環境社会部門

- 宇 野 晋 株式会社タクマ東京技術企画部
- 藤 平 弘 樹 株式会社タクマ技術開発部
- 河 野 孝 志 株式会社タクマ技術開発部
- 井 口 拓 株式会社タクマ技術開発部

第1部 研究報告書概要	•••1
第2部 研究報告書(本文)	•••8
1. 研究の背景と目的	•••8
2. 研究の概要	•••9
3. 研究手法および結果と考察	•••11
3.1 都市ごみ焼却残渣中のセシウムの存在形態と溶出特性	•••11
3.1.1 焼却炉での都市ごみ燃焼条件がセシウムの存在形態に与える影響	•••11
3.1.2 焼却残渣中のセシウムの存在形態	•••18
3.1.3 焼却残渣中のセシウムの溶出特性	•••26
3.2 焼却灰の風化変質がセシウムの動態に与える影響の把握と埋立層内における セシウムの長期挙動予測シミュレータの開発	•••36
3.2.1 風化促進試験による焼却灰の風化変質がセシウムの挙動に与える影響	•••36
3.2.2 地球化学平衡モデルと埋立地シミュレータの統合によるセシウムの長期予測	•••47
3.2.3 貯蔵・保管、処分における焼却残渣の曝露環境の長期予測	•••57
3.3 焼却飛灰からのセシウムの効率的な抽出と回収技術の構築	•••67
3.3.1 遠心脱離法によるセシウムの抽出技術の検討	•••67
3.3.2 リグニン誘導体を用いたセシウム吸着技術の開発	•••74
4. 結論	• • • 81

5.	学会発表等	•	•	•	• 82	;
6.	知的財産権の取得状況	•	•	•	• 83	;
7.	研究成果の概要図	•	•	4	• 84	C
8.	英文概要	•	•	,	• 85	.)

第1部 環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

補助事業名: 環境研究総合推進費補助金研究事業(平成24~25年度)

研 究課 題 名 : 放射性 セシウムを含有する焼却残渣の性状把握と効率的かつ安全な処分技術

研究番号: 3K122102

国庫補助金清算所要額: 73,275,000 円

研究期間: 平成24年7月2日~平成26年3月31日

研究代表者名: 島岡隆行(九州大学)

研究分担者名: 中山裕文(九州大学)、小宮哲平(九州大学)、渡邊優香(九州大学)、 松藤敏彦(北海道大学)、東條安匡(北海道大学)、土手裕(宮崎大学)、 吉田英樹(室蘭工業大学)、角田芳忠(㈱タクマ)

1. 研究目的

放射能を帯びた廃棄物については放射能濃度に応じて具体的な管理方策が示されているにも関わら ず、住民の不信から焼却残渣の処分は進んでいない。住民不信を引き起こしている本質的な原因は、科 学的知見、特に埋立処分された後の放射性物質の動態に関する知見が十分でないことにあると思われる。

そこで、本研究では、放射能を帯びた都市ごみ焼却残渣(焼却灰、飛灰)の効率的かつ安全な処理・ 処分技術の開発に資する知見を得ることを目的とした。焼却灰と飛灰に共通して重要なことは、放射性 物質の存在形態を明確化すること、そして多角的な溶出挙動の把握である。加えて、焼却灰の場合には、 固相に拘束された状態のセシウムが長期的な焼却灰の風化変質過程においても安定であるのか、風化変 質過程を考慮して長期動態を予測・評価することが必要である。一方、セシウムの溶出率の高い飛灰に 関しては、放射性物質を効率的に除去し、濃縮する技術を確立する必要がある。以上を踏まえ、本研究 では、①都市ごみ焼却残渣中のセシウムの存在形態と溶出特性の把握、②焼却灰の風化変質がセシウム の動態に与える影響の把握とセシウムの長期挙動予測、③焼却残渣からのセシウムの効率的な抽出・分 離技術の構築と抽出液中セシウムのリグニン誘導体による選択的濃縮に関する技術開発を目的とした。

2. 研究方法

2.1 都市ごみ焼却残渣中のセシウムの存在形態と溶出特性

(1) 焼却炉での都市ごみ燃焼条件がセシウムの存在形態に与える影響

廃棄物の種類および燃焼条件が焼却灰へのセシウム残存率にどのような影響を及ぼすかを確認するため、廃棄物に安定セシウム(炭酸セシウム)を添加し、(1)電気炉、(2)ストーカー式焼却炉を用いて燃焼

試験を行った。次に、(3)添加セシウム濃度を変化させセシウム残存率への影響の確認を行った。

(2) 焼却残渣中のセシウムの存在形態

安定セシウムを含有する人工調整灰を使用し、セシウムの存在形態を明らかにすることを試みた。研究の手法として、固体試料中に存在する元素含有量を調べるため蛍光 X 線(XRF)分析を実施した。また、固体試料中に存在する鉱物種を同定するため、X 線回折(XRD)分析および、試料の粒子の細部まで調べる 走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線(SEM-EDX)分析を用いた。

(3) 焼却残渣中のセシウムの溶出特性

溶出特性に関する実験に用いた試料は、一般廃棄物に安定セシウム化合物を加え、小型ストーカー炉 で焼却することで発生した焼却灰および飛灰を用いた。廃棄物に加えられたセシウム化合物は実際の廃 棄物と比べて過剰であるので、焼却灰を蒸留水で洗浄・乾燥したものについて、逐次抽出試験および各 種溶出試験を行った。未洗浄の焼却灰については逐次抽出試験のみ行った。また、これらの試料とは別 に、原発事故の影響を受けていないと思われる焼却施設から採取した焼却灰(これを実焼却灰と呼ぶ) について逐次抽出実験および吸着実験を行った。

2.2 焼却灰の風化変質がセシウムの動態に与える影響の把握と埋立層内におけるセシウムの長期挙動 のシミュレーション

(1) 風化促進試験による焼却灰の風化変質がセシウムの挙動に与える影響

焼却灰は高温の燃焼条件下で生成した不安定な物質あり、埋め立て後に様々な変質を起こす。そこで、 セシウムを含有する焼却灰を、埋立地内で起こりうる風化変質を加速する条件下に暴露し、焼却灰の変 質とセシウムの溶出挙動を追跡した。試料は安定セシウムを用いて高濃度化した人工調整灰である。難 溶性態セシウムに着目しているため、水洗前処理により易溶性セシウムは僅かだけ残し、実炉灰と同様 とした。風化系列は、ブランク、乾燥・湿潤、凍結・融解、CO₂ガス暴露の4系列とした。風化加速は8 週間継続し、各系列で8検体作成した試料を毎週一つずつ取り出し、溶出試験に供した。風化加速試料 のうち CO₂暴露におけるセシウムの溶出抑制が著しかったことから、XRD、EPMA、SEM-EDX、偏光顕微鏡に より、セシウム抑制要因について検討した。こうした機器分析から表面に何が形成されているのかを調 査した。さらに、CO₂暴露系列においての溶出抑制効果の長期的安定性について pH 依存性試験を実施し、 セシウム溶出が抑制される pH 領域について検討した。

(2) 地球化学平衡モデルと埋立地シミュレータの統合によるセシウムの長期予測

埋立層内環境の長期的変遷を有機物分解モデルと地球化学モデルから再現する埋立地シミュレータを 用いて、焼却灰灰中の難溶性セシウムの長期溶出挙動を予測する基礎情報を得るために、安定セシウム を用いて高濃度化した人工調整灰に対して、シリアルバッチ試験、酢酸アンモニウム抽出、pH 依存性試 験、粒径別 pH 依存性試験を実施した。また溶出したセシウムの形態を把握するために pH 依存性試験前 後の残渣について EPMA、SEM-EDX、偏光顕微鏡観察を行った。地球化学モデルによる pH 依存性試験の再 現可能性を検討するために、セシウム化合物と液相イオン化学種の共存条件、固体化合物との共存条件、 イオン交換等の考慮の有効性を検討した。ガラス状非晶質の溶解モデルについて文献検索し、一つのモ デルに絞ると共に焼却灰を用いたケイ素の溶解速度測定実験を実施してモデルに用いるパラメータを決 定した。最後に、ガラス状非晶質の溶解モデル、埋立地シミュレータ、地球化学モデルを統合し、セシ ウムを 8,000Bq/kg 含有する焼却灰を対象にセシウムの長期溶出挙動を予測するシミュレーションを実施 した。

(3) 貯蔵・保管、処分における焼却残渣の曝露環境の長期予測

廃棄物埋立層内で焼却残渣が長期的に曝される環境を明らかにすることを目的として、物質の動態に 大きな影響を及ぼすガス相の組成および温度環境に焦点をあて、廃棄物埋立地現場での埋立ガス成分お よび温度の数年にわたる現場モニタリングを行い、埋立ガス成分および温度の空間的・時間的分布特性 を明らかにした。

2.3 焼却飛灰からのセシウムの効率的な抽出と回収技術の構築

(1) 遠心脱離法によるセシウムの抽出技術の検討

遠心脱離法によるセシウム回収効率を確認するため、撹拌洗浄法との比較を行った。また、遠心脱離 法において、より多量のセシウムを回収するために実験条件の調整を行った。なお、比較にはセシウム 濃度(mg/L)とセシウム溶出量(mg/kg-ash)、放射性セシウム濃度(Bq/kg)とを用いた。以下に遠心脱 離法の実験手順を示す。試料 1.0 に対し純水 0.7 を加えた後、一昼夜静置した試料を、沈殿管に約 40 g 充填し、遠心分離機を用いて 10,000 rpm で回転させることにより、15,700×gの遠心力をかけ、保有水 の脱水を行った。回収した飛灰溶液および、脱水残渣のセシウム含有量を分析した。また、遠心脱離法 によるセシウム溶液の抽出をさらに高効率で実現させるため、遠心脱離法実施時の加水後静置時間、遠 心力をそれぞれ変化させて抽出量の測定を行った。

(2) リグニン誘導体を用いたセシウム吸着技術の開発

セシウムの吸着材としてリグニン誘導体に着目し12種のリグニン誘導体の性能評価を行った。濃度依存性、時間依存性、溶出試験等の実験を行い、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)および原子吸光分光光度計(AAS)を用いてそのセシウム濃度を測定した。

3. 結果と考察

3.1都市ごみ焼却残渣中のセシウムの存在形態と溶出特性

(1) 焼却炉での都市ごみ燃焼条件がセシウムの存在形態に与える影響

電気炉による各種廃棄物のセシウム燃焼挙動の確認(ラボスケール試験)を行った。炭酸セシウム溶 液を混合した RDF、RPF、木屑、下水汚泥をるつぼに入れて 800℃、1,000℃で燃焼させた。その結果、廃 棄物の種類により焼却残渣へのセシウム残存率が異なり、下水汚泥は 80%と他のごみ(5~50%)に比べ高 い残存率であった。RDF は燃焼温度により残存率が異なったが、木屑、RPF、下水汚泥は燃焼温度を変化 させても残存率はほぼ同じであった。

ストーカー式焼却炉によるセシウム燃焼挙動の調査(パイロットスケール試験)を行った。一次燃焼 空気比の影響を把握するため、RDFを用いて一次燃焼空気比(0.9~1.5)を変えて燃焼させた。その結果、 一次燃焼空気比を上げると炉内温度は全体的に下がる傾向(例;燃焼段 940℃→880℃)にあったが、セ シウム残存率は 6~7%の範囲で差が見られなかった。

電気炉での試験と同様に、ストーカー式焼却炉でも廃棄物の種類によってセシウム残存率は異なった。 セシウム添加濃度を変化させた際のセシウム燃焼挙動について確認した。燃焼温度、燃焼手段によら ず、RDF に対して添加したセシウム量と焼却残渣中の難水溶性セシウム濃度は直線関係であり、実際の廃 棄物の燃焼による焼却灰とセシウムを添加した廃棄物からできた焼却灰のセシウム挙動は同等であると 示唆された。

(2) 焼却残渣中のセシウムの存在形態

焼却灰粒子の薄片試料を用い、SEM-EDX 分析を実施した結果、次のようなセシウムの存在形態が明らかとなった。

- ① 非晶質(ガラス質)に低濃度に存在するセシウム
- ② 非晶質(ガラス質)に高濃度に存在するセシウム
- ③ 結晶質に低濃度に存在するセシウム
- ④ 結晶質に高濃度に存在するセシウム
- ⑤ 金属、硫化物と混合して結晶質に存在するセシウム

上記に示すセシウムの形態の内、もっとも多く存在したのはアルミニウムとケイ素を多く含む非晶質 (ガラス質)に存在するセシウムであり、アルミノシリケート形態であることが推察された。試算の結 果、セシウムの71%が非晶質に存在していた。一般に、セシウムは原子半径が大きい不適合元素であるた め、結晶質の中に入りにくいとされている。このことはセシウムが主として非晶質の中に存在するとい う今回の研究結果と一致するものである。

(3) 焼却残渣中のセシウムの溶出特性

未洗浄焼却灰と実焼却灰の補正分配率と比べると、実焼却灰のフラクションの補正分配率は概ね未洗 浄焼却灰の補正分配率の範囲に含まれており、本研究で用いた焼却灰の結果は実焼却灰にも適用できる と考えらた。洗浄焼却灰中のセシウムとカリウムの分配率は類似しており同じ存在形態であると考えら れた。また、残存態のセシウムは、アルミニウムおよび鉄と共存していると考えられた。焼却飛灰の水 溶性を除いた全体のフラクションに対して難溶解態の割合は最大で 0.2%であり、セシウムのほとんどが 埋立条件で溶解する可能性のある形態で存在していた。実際の最終処分場で取り得る pH および温度範囲 (pH5 以上、温度 60℃以下)では pH および温度の変化はセシウム溶出率に大きな影響は与えないと考えら れた。実際の処分場ではアベイラビリティー試験の結果を上回る溶出率になる可能性が考えられた。TOC で 300mg/L 程度の有機物は焼却灰からのセシウム溶出率を大きく増加させることはなかった。焼却灰に よるセシウムの吸着能は、pH、温度、共存するカリウム濃度の影響を受けることが分かった。焼却灰の 吸着能は最大で 340L/kg であり、この値は砂質土や有機土壌(270L/kg)と同程度であり、焼却灰の吸着能 は小さいと考えられた。

3.2 焼却灰の風化変質がセシウムの動態に与える影響の把握と埋立層内におけるセシウムの長期挙動 のシミュレーション

(1) 風化促進試験による焼却灰の風化変質がセシウムの挙動に与える影響

セシウムの溶出は、ブランクでは、水洗試料とほぼ同程度の溶出量で8週経過後まで変化しなかった。 CO₂暴露系では1週で大幅な溶出量の減少がみられ、2週でほぼ検出限界に達した。XRDによる分析から灰 中で calcite (CaCO₃)が生成していることが確認され、それが焼却灰粒子を覆う役割をすることで易溶性 セシウムの溶出が抑制されたと考えられた。乾燥・湿潤系、凍結・融解系では1週で溶出量の増加が見 られ、乾燥・湿潤系ではブランクの2.5倍程度、凍結・融解系では2倍程度まで増大した。乾燥時の温 熱や凍結時の間隙水の膨張等によって、難溶性セシウムを取り込んでいるマトリクスが崩壊したものと 考えられた。しかし2週以降は両系ともに溶出量が減少傾向にあり、最終的にブランクよりも少ない溶 出量となった。溶出量の減少は、乾燥および凍結時に試料が大気条件下に曝されたために炭酸化が生じ、 CO₂暴露系と同様の現象が起こったためと考えられた。EPMA、SEM-EDX、偏光顕微鏡観察から、明らかに焼 却灰粒子表面に Ca を含む鉱物(XRD より calcite)が形成されていることが確認された。pH 依存性試験 から、この表面への鉱物形成によるセシウム抑制効果は pH 8 程度以上の条件が維持されれば持続するこ とが明らかとなった。

(2) 地球化学平衡モデルと埋立地シミュレータの統合によるセシウムの長期予測

人工調整灰には約 20%の易溶性セシウムが含まれていたが、L/S=50 でほぼ完全に除去可能であり、難溶性セシウムが残存する状態に水洗前処理した。pH 依存性試験において難溶性セシウムの溶出は pH の低下により増大し、Si、A1 もセシウムと同様に pH の低下に伴い溶出が増大する傾向を確認した。粒径別の pH 依存性試験でも同様の結果であったが、小粒径画分ほど溶出濃度が高くなる傾向にあった。EPMA、SEM-EDX 観察から、強酸側の試験後残渣試料中で微細粒子が減少しており、小さなガラス状非晶質が強酸で溶解し、セシウム濃度が上昇したことが伺われた。地球化学モデル PHREEQC により、セシウム溶出の pH 依存性について、データベースに存在する化合物との比較した結果、Nontronite-セシウムの溶解度曲線と近い傾向を示したが、液相イオン濃度や固相化合物を追加するほどに、実験値からの解離が大きくなり、単純なセシウム化合物の溶解平衡計算では再現できないことが示唆された。ガラス状非晶質の溶解モデルのパラメータを決定し、それを埋立地シミュレータと地球化学モデルの統合モデルに実装した。計算の結果、液相内のケイ酸が減少する時期に、若干の溶出濃度上昇が認められたが、60 年後でのセシウムの累積溶出率は初期存在量の値か 0.1%と予測された。すなわち、非晶質内に閉じこめられている難溶性セシウムの溶出は長期にわたって極めて小さい。

(3) 貯蔵・保管、処分における焼却残渣の曝露環境の長期予測

寒冷気候下の準好気性構造を持つ陸上処分場のガス抜き管近傍では、好気性微生物反応による発熱に より埋立開始後7年から11年経過時まで最大50℃を維持し、かつ廃棄物層内は空気と埋立ガス(メタン・ 炭酸ガス)が混在する条件にある。しかし、温度が高く、好気性反応が活発と思われるガス抜き管近傍 でも、深い位置ではメタンが20%程度でかつ酸素濃度が1%未満になる場合もあり、準好気性構造であっ ても、空間的には嫌気性雰囲気が強い部分が存在することがわかった。したがって、埋立中の準好気性 構造を持つ陸上処分場では、焼却残渣が50℃以上の高温で、かつ10%以上の高い濃度の炭酸ガスを含む 環境に長期間暴露される可能性があることがわかった。

温暖気候下の海面処分場の水面より上の不飽和廃棄物層では、メタンは最大 80%となっており、埋立終 了後に厚さ 1.5m 程度のきわめて圧密の大きい覆土が敷設されているため、空気の拡散侵入が小さく、処 分場全体で廃棄物層内が強い嫌気性状態にあると推定された。また、焼却残渣中のアルカリ成分が炭酸 ガスを吸収しているため、炭酸ガスは 1%未満であった。温度は平均気温と同じ程度で安定していた。し たがって、覆土および焼却残渣が強く締め固めて埋立された不飽和廃棄物層では、平均気温よりやや高 い温度で、かつ 60%以上の高濃度のメタンと 1%未満の微量の炭酸ガスで長期間焼却残渣が暴露されると 推定できた。

3.3 焼却飛灰からのセシウムの効率的な抽出と回収技術の構築

(1) 遠心脱離法によるセシウムの抽出技術の検討

遠心脱離法を行う場合の条件について次のことが分かった。1)溶媒の初期 pH はセシウム溶出量に影響 を与えない。2)加水量は L/S=2.0 で十分である。3)静置時間はゼロに近いほど溶出量が増える。4)前述 の条件が同じ場合、セシウムの溶出量は試料中からの溶出水量に依存すると考えられるため、遠心力は 可能な限り大きいほうが良い。5)同一試料に対して2回遠心脱離を行えば十分である。

遠心脱離法の方が撹拌洗浄法よりも、短い作業時間、少ない使用水量で多量のセシウムを回収できる ことが示唆された。

(2) リグニン誘導体を用いたセシウム吸着技術の開発

12種のリグニン誘導体は平衡吸着量に達する吸着時間がそれぞれ異なった。低濃度の条件で最も高い 吸着率を示したリグニン誘導体は、ゼオライトと比較して 20%程度であった。吸着等温線は Langmuir 型を示し、最大吸着量の理論値は 4.02mg/g であった。

4. 環境政策への貢献

本研究の実施により得られた環境政策への貢献内容は以下のとおりである。

- パイロットスケールのストーカー式焼却炉にて安定セシウムを添加した廃棄物の焼却試験を行い、
 廃棄物の種類、燃焼空気比による焼却灰中へのセシウム残存率、セシウムの存在形態を検討した結果、焼却灰中のセシウムは長期的な視点での溶出率が低く、安定な形態で存在することを学術的に
 証明した。
- ・ 焼却灰に存在するセシウムの中で最も多い存在形態は、非晶質(ガラス質)の中に取り込まれ て存在するアルミノシリケート形態のセシウムであり、結晶質のセシウムは少なかった。
- 飛灰などの塩類を多く含む廃棄物を焼却灰の上層に埋め立てることは避けるべきである。焼却灰からのセシウム溶出抑制の観点から、埋立層のpH、温度を制御する必要はない。また、TOCで300mg/L以下の有機物を含む廃棄物を焼却灰と分離する必要はない。
- 焼却灰中に含まれるセシウムは多くが難溶性であるが、一部存在する易溶性のセシウムであっても
 炭酸化による calcite の生成により、著しく低減する。その溶出抑制効果は pH8 以上で長期間持続
 する。埋め立てる焼却灰に十分な炭酸化を起こすことができればセシウムの溶出は抑制されること
 が明らかとなった。
- ・ 埋立地内部は、場所によって曝露環境(温度上昇、酸素の有無、酸化還元雰囲気)が大きく異なる ため、セシウムを含有する焼却残渣の埋立処分には暴露環境を考慮する必要がある。
- 放射性セシウムを含有している焼却残渣からセシウムを高濃度に取り出すことにより、放射性セシ ウムおよび焼却残渣自体の処理をより効率的に行えるようになると考える。
- ・ リグニン誘導体は有機物のため現在市販されているゼオライト等とは異なる処理が可能である。また、原料も農業廃棄物などを使用しているため廃棄物処理の観点からもメリットが見込まれる。

5. 研究成果の実現可能性

本研究における検討内容の実現可能性を以下に示す。

- 本研究により廃棄物の種類により焼却灰へのセシウム残存率が異なることが分かったため、実焼却施設では焼却する廃棄物を分別、選択し燃焼すればセシウム濃度が低い焼却灰を得ることができる。
- 本研究により、焼却灰からのセシウム溶出抑制の観点から飛灰などの塩類を多く含む廃棄物を焼却灰の上層に埋め立てることは避けるべきであるが、この方法は特に技術的経済的問題はないので、十分実現可能である。
- ・ 焼却灰中のセシウムの溶出抑制には炭酸化の促進が効果的である。したがって、aging や weathering を加速する埋立工法を採用することが効果的である。これらは、一時保管や排ガスの導入によって容

易に実現可能である。

- ・ 汚泥脱水に使用されている工業用遠心分離機を転用した場合を考えると、一機を稼働させることによって、飛灰1t(1.4m³)を所用時間約4分、使用水量2.8m³で処理できる。実証試験をする必要はあるが、実用化は十分可能であると思われる。
- 現在市販されているセシウム吸着剤と異なり、リグニン誘導体は有機物のためその後処理および原材料の価格等に利点がある。また、不織布に塗布することにより容易に水溶液中のセシウムの回収が可能である。今後吸着能力を改良することにより吸着剤としての利用が期待できる。

6. 結論

本研究により得られた主要な成果をまとめると以下のようになる。

- セシウムを含む廃棄物の焼却処理では、廃棄物の種類により焼却灰へのセシウム残存率が異なることが明らかとなった。
- 焼却灰中のセシウムは主に非晶質に取り込まれたアルミノシリケートの形態として多く存在していた。
- pH5 以上、温度 60℃以下では pH および温度の変化はセシウム溶出率に大きな影響は与えないと考えられた。K、Na についてはセシウムの溶出を促進させる効果が認められた。TOC で 300mg/L 程度の有機物は焼却灰からのセシウム溶出率を大きく増加させることはなかった。
- 焼却灰が風化するとマトリクスの物理的崩壊により一時的に僅かにセシウム溶出量は増加する。しかし、炭酸化の進行により calcite が生成し、溶出量が減少に転ずる。表面での calcite 形成に依るセシウムの溶出抑制は pH 8 以上で安定であり、埋立地内をその状態に維持できればセシウムの溶出は抑制される。
- 2つの異なる気候下にある陸上処分場および海面処分場での数年にわたる現場モニタリングを通じて、焼却残渣が長期間暴露される可能性のある温度・ガス相組成を把握することができた。
- ・ 遠心脱理法は、高濃度でのセシウム抽出および、処理時間の短縮、コスト削減の可能性があり、焼却 残渣からの放射性セシウムの効率的な除去に貢献できるものであると考える。
- セシウム吸着用に合成されたリグニン誘導体の性能評価を行った結果、その吸着剤としての利用可能 性が十分にあることが示唆された。

第2部 研究報告書

研究の背景と目的

東北地方太平洋沖地震に起因した福島第一原子力発電所の事故以来、都市ごみ焼却残渣(焼却灰、焼 却飛灰)、上水および下水汚泥焼却残渣等の埋立処分が深刻な問題となっている。放射能を帯びた廃棄物 については放射能濃度に応じて具体的な管理方策が示されているにも関わらず、住民の不信から焼却残 渣の処分は進んでいない。住民不信を引き起こしている本質的な原因は、今回生起している事象に関す る科学的知見、特に埋立処分された後の放射性物質の動態に関する知見が十分でないことにあると思わ れる。管理型への埋立処分を可能とする 8,000 Bq/kg 以下という放射能濃度の基準は、作業者の被爆を 基に決定されており、作業空間(処分場内)にセシウム等が留まっている想定である。その他の居住シ ナリオ等も処分場の上に居住するなど、留まっているセシウム等に住民が接近することを想定している。 実際に住民が懸念していることは、放射性物質が浸出水とともに移動し、住民に接近する事象であると 考えられる。もし、住民にそのような事象が極めて希有であることが科学的に証明することができれば、 リスクコミュニケーションはより容易なものとなりうる。今後必要なことは、処分場内における放射性 物質の長期動態を明確にすることとそれらの知見に基づいた住民との十分なリスクコミュニケーション である。しかし、現実的には、住民にはわずかな放射性物質でも含んではならないという感情が根強い。 その場合、焼却残渣等から放射性物質を最大限除去し、他の媒体に移行/濃縮させ、濃度低減した焼却残 渣は管理型処分場で埋立処分し、濃縮物は低レベル放射性廃棄物として保管、または処分するといった 方策が求められる。

焼却飛灰に関してはセシウム濃度が高く溶出率も高い傾向を示している、しかし、焼却灰では含有量 は低く、また、溶出率も低い傾向にある。上記の考え方に基づけば、管理型処分場に処分され、安全性 の確保に専心すべき対象は焼却灰であり、放射性物質を除去し、他の媒体中に濃縮させる方策が合理的 となるのは焼却飛灰であろう。

以上を踏まえ、本研究では、a) 放射性物質の存在形態を明確化、そして多角的な溶出挙動の把握を試 みた。加えて、b) 焼却灰の場合には、固相に拘束された状態のセシウムが長期的な焼却灰の風化変質過 程においても安定であるのか、風化変質過程を考慮して長期動態を予測・評価するための検討を行った。 一方、セシウムの溶出率の高い焼却飛灰に関しては、c) 放射性物質を効率的に除去し、濃縮する技術を 検討した。

研究の概要

2.1 都市ごみ焼却残渣中のセシウムの存在形態と溶出特性

(1) 焼却炉での都市ごみ燃焼条件がセシウムの存在形態に与える影響

廃棄物の種類および燃焼条件が焼却灰へのセシウム残存率にどのような影響を及ぼすかを確認するため、廃棄物に安定セシウム(炭酸セシウム)を添加し、(1)電気炉、(2)ストーカー式焼却炉を用いて燃焼試験を行った。次に、(3)添加セシウム濃度を変化させセシウム残存率への影響の確認を行った。

(2) セシウムの存在形態

安定セシウムを含有する人工調整灰を使用し、セシウムの存在形態を明らかにすることを試みた。研究の手法として、固体試料中に存在する元素含有量を調べるため XRF 分析実施した。また、固体試料中に存在する鉱物種を同定するため、XRD 分析および、試料の粒子の細部まで調べる SEM-EDX 分析を用いた。

(3) セシウムの溶出特性

溶出特性に関する実験に用いた試料は、一般廃棄物に安定セシウム化合物を加え、小型ストーカー炉 で焼却することで発生した焼却灰および飛灰を用いた。廃棄物に加えられたセシウム化合物は実際の廃 棄物と比べて過剰であるので、焼却灰を蒸留水で洗浄・乾燥したものについて、逐次抽出試験および各 種溶出試験を行った。未洗浄の焼却灰については逐次抽出試験のみ行った。また、これらの試料とは別 に、原発事故の影響を受けていないと思われる焼却施設から採取した焼却灰(これを実焼却灰と呼ぶ) について逐次抽出実験および吸着実験を行った。

2.2 焼却灰の風化変質がセシウムの動態に与える影響の把握と埋立層内におけるセシウムの長期挙動のシミ ュレーション

(1) 風化促進試験による焼却灰の風化変質がセシウムの挙動に与える影響

焼却灰は高温の燃焼条件下で生成した不安定な物質あり、埋め立て後に様々な変質を起こす。そこで、 セシウムを含有する焼却灰を、埋立地内で起こりうる風化変質を加速する条件下に暴露し、焼却灰の変 質とセシウムの溶出挙動を追跡した。試料は安定セシウムを用いて高濃度化した人工調整灰である。難 溶性態セシウムに着目しているため、水洗前処理により易溶性セシウムは僅かだけ残し、実炉灰と同様 とした。風化系列は、ブランク、乾燥・湿潤、凍結・融解、CO₂ガス暴露の4系列とした。風化加速は8 週間継続し、各系列で8検体作成した試料を毎週一つずつ取り出し、溶出試験に供した。風化加速試料 のうち CO₂暴露におけるセシウムの溶出抑制が著しかったことから、XRD、EPMA、SEM-EDX、偏光顕微鏡に より、セシウム抑制要因について検討した。こうした機器分析から表面に何が形成されているのかを調 査した。さらに、CO₂暴露系列においての溶出抑制効果の長期的安定性について pH 依存性試験を実施し、 セシウム溶出が抑制される pH 領域について検討した。

(2) 地球化学平衡モデルと埋立地シミュレータの統合によるセシウムの長期予測

埋立層内環境の長期的変遷を有機物分解モデルと地球化学モデルから再現する埋立地シミュレータを 用いて、焼却灰中の難溶性セシウムの長期溶出挙動を予測する基礎情報を得るために、安定セシウムを 用いて高濃度化した人工調整灰に対して、シリアルバッチ試験、酢酸アンモニウム抽出、pH 依存性試験、 粒径別 pH 依存性試験を実施した。また溶出したセシウムの形態を把握するために pH 依存性試験前後の の残渣について EPMA、SEM-EDX、偏光顕微鏡観察を行った。地球化学モデルによる pH 依存性試験の再現 可能性を検討するために、セシウム化合物と液相イオン化学種の共存条件、固体化合物との共存条件、 イオン交換等の考慮の有効性を検討した。ガラス状非晶質の溶解モデルについて文献検索し、一つのモ デルに絞ると共に焼却灰を用いたケイ素の溶解速度測定実験を実施してモデルに用いるパラメータを決定した。最後に、ガラス状非晶質の溶解モデル、埋立地シミュレータ、地球化学モデルを統合し、セシウムを 8,000Bq/kg 含有する焼却灰を対象にセシウムの長期溶出挙動を予測するシミュレーションを実施した。

(3) 貯蔵・保管、処分における焼却残渣の曝露環境の長期予測

廃棄物埋立層内で焼却残渣が長期的に曝される環境を明らかにすることを目的として、物質の動態に 大きな影響を及ぼすガス相の組成および温度環境に焦点をあて、廃棄物埋立地現場での埋立ガス成分お よび温度の数年にわたる現場モニタリングを行い、埋立ガス成分および温度の空間的・時間的分布特性 を明らかにした。

2.3 焼却飛灰からのセシウムの効率的な抽出と回収技術の構築

(1) 遠心脱離法によるセシウムの分離技術の検討

遠心脱離法によるセシウム回収効率を確認するため、撹拌洗浄法との比較を行った。また、遠心脱離 法において、より多量のセシウムを回収するために実験条件の調整を行った。なお、比較にはセシウム 濃度(mg/L)とセシウム溶出量(mg/kg-ash)、放射性セシウム濃度(Bq/kg)とを用いた。以下に遠心脱 離法の実験手順を示す。試料 1.0 に対し純水 0.7 を加えた後、一昼夜静置した試料を、沈殿管に約 40 g 充填し、遠心分離機を用いて 10,000 rpm で回転させることにより、15,700×gの遠心力をかけ、保有水 の脱水を行った。回収した飛灰溶液および、脱水残渣のセシウム含有量を分析した。また、遠心脱離法 によるセシウム溶液の抽出をさらに高効率で実現させるため、遠心脱離法実施時の加水後静置時間、遠 心力をそれぞれ変化させて抽出量の測定を行った。

(2) リグニン誘導体を用いたセシウム吸着技術の開発

セシウムの吸着材としてリグニン誘導体に着目し12種のリグニン誘導体の性能評価を行った。濃度依存性、時間依存性、溶出試験等の実験を行い、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)および原子吸光分光光度計(AAS)を用いてそのセシウム濃度を測定した。

研究手法および結果と考察

3.1 都市ごみ焼却残渣中のセシウムの存在形態と溶出特性

3.1.1 焼却炉での都市ごみ燃焼条件がセシウムの存在形態に与える影響

廃棄物の種類および燃焼条件が焼却灰へのセシウム残存率にどのような影響を及ぼすかを確認するた め、廃棄物に安定セシウムを添加し、電気炉またはストーカー式焼却炉を用いて燃焼試験を行った。

次に、実際の焼却灰中の安定セシウム濃度は 1mg/kg 以下であるが、今回の試験では鉱物学的に観察す るため焼却灰のセシウム濃度を数万 mg/kg となるようセシウム添加量を調整した。そこで添加セシウム 濃度を変化させ燃焼によるセシウム残存率への影響の確認を行った。

(1) 電気炉による各種廃棄物のセシウム燃焼挙動の確認(ラボスケール試験)

a) 試験方法

試験には電気炉(170mmW×150mmH×260mmD、炉内容積 6.6L)を使用した。セシウム溶液を添加した廃 棄物をアルミナるつぼ(容量 100mL)に入れ、そのるつぼを電気炉内に設置し、炉内に空気を供給しなが ら設定した温度、時間で燃焼させる。燃焼後は自動的にヒーターが停止し、焼却残渣は室温まで冷却さ れる。

b) 試験材料

試験には可燃ごみを破砕し乾燥・選別した後に消石灰を加えて圧縮成形した 2 種類の RDF (Refuse Derived Fuel)、古紙やプラスチックを混合して成形圧縮した RPF (Refuse Paper & Plastic Fuel)、建 築廃材である木屑および下水汚泥を用いた。2 種類の RDF は地域の異なる 2 つの施設から採取したもので ある。試験では RDF、RPF、木屑を 8mm 以下に破砕したものを使用した。燃焼試験に使用した廃棄物の写 真を図 3.1.1-1、成分分析結果を表 3.1.1-1 に示す。

添加するセシウムは放射性セシウムではなく安定セシウムを用いた。セシウムはさまざまな有機物と の接触により多様な化学形態をとっており、環境中(大気中)でのセシウム化合物は、最終的に炭酸セ シウム(Cs₂C0₃)で安定化していると考えられている。そこで試験には安定セシウム化合物として炭酸セ シウム (99.9%; Chemetall GmbH 製) を用いた。



RDF(a)

RDF(b)



RPF



木屑



下水汚泥 図 3.1.1-1 廃棄物の写真

		201111		2 / 2 1/1 A / 1 4		
	単位	RDF(a)	RDF(b)	RPF	木屑	下水汚泥
可燃分	%-wet	81.51	82.56	85.32	81.01	22.09
灰分	%-wet	12.69	11.54	10.38	1.29	4.01
水分	%-wet	5.80	5.90	4.30	17.70	73.9
С	%-可燃分	52.54	54.76	57.47	48.75	49.07
Н	%-可燃分	6.60	7.61	8.13	5.92	6.84
Ν	%-可燃分	1.55	1.47	0.99	0.67	5.73
Ο	%-可燃分	38.78	35.39	32.23	44.53	37.84
S	%-可燃分	0.07	0.07	0.39	0.05	0.46
Cl	%-可燃分	0.46	0.70	0.77	0.08	0.06
高位発熱量	kJ/kg-dry	19,000	22,500	23,500	18,500	18,200
低位発熱量	kJ/kg-dry	16,500	19,600	18,100	13,700	2,540

表 3.1.1-1 廃棄物の成分分析結果

c) 試験結果

炭酸セシウム溶液を添加した廃棄物をるつぼで 800℃、1,000℃、4 時間で燃焼させた際の焼却残渣中 のセシウム残存率(添加したセシウム量に対する焼却残渣中の難水溶性セシウム量の割合)の結果を図 3.1.1-2 に示す。燃焼温度が同じであっても、燃焼する廃棄物の種類によってセシウム残存率が異なった。 木屑、RPF、下水汚泥は 800℃、1,000℃と燃焼温度を変えてもセシウム残存率は変わらなかったが、RDF は燃焼温度によってセシウム残存率が異なった。



(2) ストーカー式焼却炉によるセシウム燃焼挙動の確認(パイロットスケール試験)

a) 試験装置および試験方法

試験に使用したストーカー式焼却炉(焼却量3ton/日、炉幅440mm、炉室容積約2m³)の概要図を図3.1.1-3 に示す。廃棄物を燃料サイロに投入し、二軸スクリューフィーダーにより焼却炉内へと定量的に供給す る。炉内へ供給された廃棄物は乾燥段、燃焼段、後燃焼段とストーカー上を移動し、焼却灰はコンテナ ーへと落下し乾灰として排出される。一次燃焼空気はストーカー下から乾燥段、燃焼段、後燃焼段へそ れぞれ適正な空気量で供給される。一次燃焼室から排出された燃焼ガス中の可燃性ガスは、二次燃焼空 気の供給により燃焼する。その後、燃焼ガスはガス冷却塔の出口ガス温度が170℃になるように水噴霧に より減温され、バグフィルターで除じんされた後に排気塔から大気放出される。

ストーカー式焼却炉には RDF(a)、RDF(b)、木屑を原料として用いた。RDF はホッパ投入前に約1時間 浸水・水切りをして調湿した。調湿後の RDF を燃料サイロに投入し、サイロ内で炭酸セシウム溶液を均 ーに散水した。木屑は調湿せずにサイロに投入し、RDF と同様に炭酸セシウム溶液を散水した。試験は (1) RDF に対して一次燃焼空気比を 0.9~1.5 の範囲で変える、(2)一次燃焼空気比を一定として廃棄物の 種類を変える、という条件で燃焼を行った。



図 3.1.1-3 ストーカー式焼却炉の概要図

b) 試験結果

ア) 一次燃焼空気比の影響

RDF(a)を原料として一次燃焼空気比を変化させたときの焼却灰へのセシウム残存率を図 3.1.1-4 に示 す。一次燃焼空気比を上げると炉内温度は全体的に下がり、たとえば燃焼段上では空気比 0.9 では 940℃、 空気比 1.5 では 880℃であった。しかし、セシウム残存率は一次燃焼空気比を変化させても 6~7%の範囲 でほぼ一定であった。



図 3.1.1-4 ストーカー式焼却炉での一次燃焼空気比が与えるセシウム残存率への影響 (RDF(a)+炭酸セシウム溶液を燃焼)

イ) 廃棄物の種類の影響

さまざまな廃棄物(RDF(a)、RDF(b)、木屑)を原料として、一次燃焼空気比を 0.9 一定としたときの 焼却灰へのセシウム残存率を図 3.1.1-5、炉内温度を図 3.1.1-6(測定点は図 3.1.1-3に記載)に示す。

廃棄物の種類を変えても乾燥段上(740~780℃)、燃焼段上(930~940℃)の炉内温度はほぼ同じであった。セシウム残存率は RDF(a)、RDF(b)で約7%、木屑は26%と電気炉によるラボスケール試験結果と同様、廃棄物の種類によって異なった。





図3.1.1-6 ストーカー式焼却炉で各廃棄物を燃焼した際の炉内温度

(3) セシウム添加濃度を変化させた際のセシウム燃焼挙動の確認(ラボ、ベンチスケール試験) a) 試験装置および試験方法

RDF(a)を原料として炭酸セシウム濃度を変えた溶液を混合し、電気炉および小型燃焼炉を用いて燃焼 させた。

小型燃焼炉は廃棄物の下部から空気を供給しながら燃焼できるストーカー式焼却炉を模擬した小型の 試験装置である。小型燃焼炉の概要図を図 3.1.1-7 に示す。一次燃焼室は直径 80mm×高さ 800mm、二次 燃焼室は直径 100mm×高さ 800mm で、それぞれ電気ヒーターで加熱することで燃焼室内の温度制御ができ る構造である。燃料はインバーター付フィーダーで連続的に一次燃焼室上部へ供給し、燃焼用空気は圧 縮空気を減圧して一次空気および二次空気として供給した。一次燃焼室下部にはワイヤーメッシュデミ スターとその上にセラミックボール(直径 10mm)を設置し、燃焼空気の分散および残渣の落下防止を図 った。原料を供給しながら 2 時間炉の運転を行い、試験終了後に焼却残渣を取り出した。



図3.1.1-7 小型燃焼炉の概要図

b) 試験結果

RDF に対するセシウム添加量と、その原料を電気炉および小型燃焼炉を用いて 800℃、1,000℃で燃焼 させた際の焼却残渣中の難水溶性セシウム濃度の結果を図 3.1.1-8 に示す。また、ストーカー式焼却炉 での試験結果も図中に示す。燃焼温度、燃焼手段によらず、RDF に対するセシウム添加量と焼却残渣中の 難水溶性セシウム濃度は直線関係であり、実際の廃棄物の燃焼による焼却灰とセシウムを添加した廃棄 物からできた焼却灰のセシウム挙動は同等であると示唆された。



図3.1.1-8 セシウム添加量と残渣の難水溶性セシウム濃度の関係

(4) 結論

さまざまな廃棄物に安定セシウムを添加し、焼却残渣中のセシウム残存率を確認した。その結果、電 気炉、ストーカー式焼却炉とも廃棄物の種類によりセシウム残存率は異なった。電気炉では木屑、RPF、 下水汚泥を燃焼させた際、燃焼温度によらずセシウム残存率は一定であったが、RDF は燃焼温度の違いに よりセシウム残存率が異なった。ストーカー式焼却炉では RDF(a)で一次燃焼空気比を変化させた際、空 気比の上昇に伴い燃焼室内温度は低下したがセシウム残存率は空気比によらず一定であった。

廃棄物に対するセシウム添加量を変えて燃焼させたところ、セシウム添加量と残渣の難水溶性セシウムは直線関係となり、実際の廃棄物の燃焼による焼却灰とセシウムを添加した廃棄物からできた焼却灰のセシウム挙動は同等であると示唆された。

3.1.2 焼却残渣中のセシウムの存在形態

(1)はじめに

2011 年 3 月の東日本大震災に起因する福島第一原子力発電所の事故により、大量の放射能汚染廃棄物 が発生し、その適正な処理が求められている。これまでの研究において、セシウムは焼却飛灰の中で主 に塩化セシウムの形態で存在している¹⁾ことが明らかとなっている。ただし放射性セシウムの存在形態や 挙動に関する知見は十分とは言えない。本研究では、安定セシウムを人工的に添加した焼却残渣を用い て XRD 分析、XRF 分析、SEM-EDX 分析を実施し、焼却残渣におけるセシウムの存在形態の把握を試みた。

(2) 実験試料

福島第一原発の事故により実際に発生した焼却残渣に含まれる放射性セシウムの含有量は、ごく微量 であり、分析機器の精度等から考えてセシウムの存在形態の解明は困難と考えられる。また放射性セシ ウムの取扱いには危険を伴うことを踏まえ、本研究では安定セシウムを%オーダーで含有する人工調整灰 を使用した。人工調整灰は、都市ごみの代わりに RDF を用い、それに安定セシウム(主に Cs₂CO₃)を添加 したものを、パイロット試験用小型ストーカ炉にて焼却し、作成した。**表 3.1.2-1** に本研究で用いた試 料の詳細を示す。

No	Step	Experimental substance	Air ratio	Product
1	step1-1	RDF(F)+Cs2C03	λ1=0.9, λ2=0.6	dry B.A.
1-1	step1-1	RDF(F)+Cs2C03	λ1=0.9, λ2=0.6	wet B.A.
2	step1-2	RDF (F) +Cs2C03	λ1=1.2, λ2=0.6	dry B.A.
2-1	step1-2	RDF (F) +Cs2C03	λ1=1.2, λ2=0.6	wet B.A.
3	step1-3	RDF (F) +Cs2C03	λ 1=1.5, λ 2=0.6	dry B.A.
4	step1-4	RDF (F) +Cs2C03	λ 1=1.8, λ 2=0.6	dry B.A.
5	step1-5	RDF (F) +Cs2C03	λ1=2.1, λ2=0.6	dry B.A.
6	step2-1	RDF(F)+high Cs2C03	λ1=0.9, λ2=0.6	wet B.A.
6-1	step2-1	RDF(F)+high Cs2C03	λ1=0.9, λ2=0.6	dry B.A.
7	step2-2	RDF(F)+CsC1	λ1=0.9, λ2=0.6	dry B.A.
7-1	step2-2	RDF(F)+CsC1	λ1=0.9, λ2=0.6	wet B.A.
8	step2-3	RDF(F)+high CsCl	λ1=0.9, λ2=0.6	dry B.A.
9	step2-4	RDF (F) +Cs2C03	λ 1=0.9, λ 2=0.6	dry B.A.
10	step2-5	RDF (F) +Cs2C03	λ 1=0.9, λ 2=0.9	dry B.A.
11	step3-1	woodchips+Cs2C03	λ 1=0.9, λ 2=0.9	dry B.A.
12	step3-2	woodchips+CsCl	λ1=0.9, λ2=0.6	dry B.A.
13	step3-3	RDF (0) +Cs2C03	λ 1=0.9, λ 2=0.6	dry B.A.
13-1	step3-3	RDF (0) +Cs2C03	λ 1=0.9, λ 2=0.6	wet B.A.
14	step3-4	RDF(0)+CsC1	λ1=0.9, λ2=0.6	dry B.A.
15	step3-5	RDF(F)+Cs2C03+Si02	λ1=0.9, λ2=0.6	dry B.A.
16	step3-6	RDF(F)+Cs2C023+high SiO2	λ1=0.9, λ2=0.6	dry B.A.

表 3.1.2-1 実験試料の詳細

(3)実験方法

a) XRF 分析

まず焼却灰と焼却飛灰の試料を粉末状(1mm以下)になるまですりつぶした。次に105 ℃で24 時間乾燥した後、マッフル炉で4 時間440 ℃加熱し、強熱減量(LOI)を測定した。その後、XRF のタブレットに 試料が平滑になるようにセットした。真空ボックスを用いて5分間真空処理を行い、その後 XRF 分析装置で分析を行った。

b) XRD 分析

XRD 分析では、焼却灰および焼却飛灰の試料を 0.5mm 以下の粉末状になるまで手動ですりつぶした。その後、低温で乾燥させ、XRD 用のタブレットに試料が平滑になる様に気をつけながら詰め、XRD 分析装置で分析を行った。

c) ふるい分け試験と溶出試験

105 ℃で乾燥した焼却灰の試料を 0.15、 0.3、 0.6、 1、 2、 4.75 mm の篩いを用いてふるい分けし、 7 つの粒径区分に分割した。各試料について XRF 分析を行い、実験試料に存在する主要元素の含有量を 測定した。次に、XRD 分析により各粒径区分の試料を分析し、鉱物種の同定を行った。

溶出試験には環境省の13 号溶出試験を用いた。廃棄物試料1に対して純粋10(重量体積比)を加え(混 合液量 500mL以上)、常温にて振とう機(200回転/分)で6時間振とうした。振とう後、10分以上静置 し、上澄み液を1µmのGFP(ファイバーフィルター)で吸引ろ過して検液とした。ろ過にはビフネルロー トを用いた。なお、ろ過が著しく困難な場合は、毎分約3,000rpmで20分間遠心分離した後、ろ過を行 った。以下に溶出試験の条件を整理した。

- ・試料: 5mm 以下
- ・重量体積比: 10%(L/S=10)
- ·溶媒: 蒸留水(純水)
- ・振とう時間: 6時間

d) SEM-EDX 分析

SEM-EDX 分析に用いる焼却灰粒子を事前に選択し、試料厚さ 30nm の薄片試料を作成した。薄片試料を 用いて、SEM-EDX 装置で薄片試料の観察を行い、粒子断面の細部までエリア別、ポイント別の元素組成の 分析を行った。今回実施した安定セシウムを用いた実験の中では、SEM-EDX 分析がセシウムの存在形態の 解明に最も有効な手法であると考え、重点的に分析を行った。

(4) 実験結果と考察

a) XRF 分析結果

図 3.1.2-1 は、本研究で用いた焼却灰の実験試料の XRF 分析により得られたセシウムと他の主要元素 の平均含有量を示している。全てのサンプルがセシウムを 11%以上含有していた。セシウム以外の主な 元素としては、一般的な焼却灰と同様であり Ca、A1、Si、Fe 等が含まれていた。次にふるい分け試験に より、試料を7つのフラクションに分け、それぞれについて XRF 分析を行った。図 3.1.2-3 に示した通 り、試料をふるい分けして XRF 分析を行った結果、粒径が小さいほどより多くのセシウムを含有してい ることが示された。



図3.1.2-1 実験試料の平均元素含有量

b) XRD 分析結果

次に、XRD 分析を用いてサンプル内の鉱物種の 同定を行った。図 3.1.2-2 に示すように焼却飛灰 にはセシウムと C1 が多く含まれていた。また、表 3.1.2-2 に示すように XRD 分析の結果 CsC1 鉱物を 同定することができた。焼却灰の試料には、一般 的に焼却灰に存在するとされる鉱物(例えば gehlenite と quartz 等)を同定できたが、セシウ ムを含む鉱物を同定することはできなかった。こ のことから、実験試料中のセシウムは結晶体の鉱 物として存在していないか、あるいは存在してい ても極めて微量であることが考えられた。この結 果は予想していた通りでありセシウムはアルカ リ金属元素の一番下に位置する非適合元素であ り、原子半径が著しく大きいため結晶体となり難 い性質があると推測される。

c) ふるい分け試験

0.15、0.3、0.6、1、2、4.75 mm の篩いを 用いてふるい分けした各粒径区分のセシウム含 有量を測定したところ、粒径が小さい試料の中に 多くのセシウムが含有されていることが分かっ

表3.1.2-2 焼却飛灰試料のXRD分析結果

Fly	y ash		Phases		Formula	
No. 1	No. 2	2	1 mases		1.	Jimana
+++		sylvi	te		KC	1
-	*	cesiu	ım chlori	de	CsC	21
++	++	halit	halite		Na(C1
_	++	calci	te		Ca	CO_3
*	+++	port	landite		Ca($OH)_2$
1.6						

検出不能	<250	250-500	500-750	750-1000	1000-1500
	-	+	++	+++	*



図 3.1.2-2 焼却飛灰試料の元素質量百分率

た(図 3.1.2-3)。また、各粒径区分の試料について溶出試験を実施したところ、粒径区分の小さい試料 はセシウムが多く溶出した。溶出試験前後の固体試料を比較すると粒径区分が小さいほど、セシウムの 溶出試験前後の重量変化が大きいことが分かる(図 3.1.2-4)。このような結果になった原因として、今 回は安定セシウムを大量に添加したため、添加したセシウムが小さな粒径区分に残っていたことが考え られた。なお、各粒径区分について XRD 分析を実施したが、鉱物の同定はできなかった。



図3.1.2-3 各粒径区分の焼却灰試料の元素質量百分率



図 3.1.2-4 各粒径区分の溶出試験前後の焼却灰試料のセシウムの質量百分率

d) SEM-EDX 分析結果

図 3.1.2-5 に焼却灰の原 SEM 画像を示す。また図 3.1.2-6、図 3.1.2-7 に示すマッピング画像は、明るいエ リアが元素の濃度の高い場所を示している。SEM-EDX のマ ッピング分析を実施したところ、セシウムの元素分布とカ リウムの元素分布は常に類似しており、焼却灰中のカリウ ムとセシウムは同様の分布特性を持つことが分かった。

本研究で用いた実験試料の XRF 分析結果によると、ほぼ 全ての試料はセシウムを 1%以上含有していた。また、XRD 分析では焼却飛灰に塩化セシウム (CsC1)の鉱物を同定で きた。これは国立環境研究所による研究結果と一致した。



図 3.1.2-5 焼却灰の原 SEM 画像





図 3.1.2-6 カリウムのマッピング画像

図 3.1.2-7 セシウムのマッピング画像

しかし、焼却灰については異なる粒径区分で鉱物の同定を行ったところ、明瞭なピークがなく、鉱物主 を同定することはできなかった。

そこで、焼却灰の粒子内のセシウムの存在形態を明らかにするための他の手法として SEM-EDX 分析が 有効であると考え、重点的に分析を進めた。図 3.1.2-8~図 3.1.2-12 に焼却灰の薄片試料の SEM 画像、 および各図に対応する表に SEM 画像中のポイントにおける元素組成を示した。結果をみると、セシウム が非晶質に存在していること、また結晶質にも存在することが分かった。ここで、得られたセシウム存 在形態の結果をまとめると次の通りである。

①非晶質に低濃度に存在するセシウム(図3.1.2-8、図3.1.2-11)
②非晶質に高濃度に存在するセシウム(図3.1.2-8)
③結晶質に低濃度に存在するセシウム(図3.1.2-10)
④結晶質に高濃度に存在するセシウム(図3.1.2-9)
⑤金属、硫化物と混合する結晶質に存在するセシウム(図3.1.2-12)



図 3.1.2-8 薄片試料の SEM 画像 表 3.1.2-3 上図に対応する元素組成

Phase	Matrix glass			
Point	1	2		
Cs(Wt%)	20.79	1.47		
AI	11.6	6.69		
Si	26.94	36.62		
Са	0.85	3.85		
К	8.05	3.37		
Fe	0.82	1.42		



図 3.1.2-9 薄片試料の SEM 画像 表 3.1.2-4 上図に対応する元素組成

Phase	Glass	Minerals				
Point	1	2	3	4		
Cs (Wt%)	2.8	25.04	18.2	26.3		
Al	13.72	11.52	12.63	11.87		
Si	26.49	24.26	24.78	22.71		
Ca	3.68	1.67	1.79	1.77		
K	6.77	5.8	7.61	5.31		
Fe	2.58	0.82	0.83	0.66		
Na	5.71	0.95	2.15	1.01		
Mg	0.71	0.34	0.41	0.3		



図 3.1.2-10 薄片試料の SEM 画像 表 3.1.2-5 上図に対応する元素組成

Phase	Glass	Minerals					
Point	1	2	3	4	5	6	
Cs (Wt%)	0.91	0.39	0.21	0.27	1	0.41	
Al	8.11	6.43	6.51	10.05	6.74	6.84	
Si	23.97	24.68	24.5	21.65	24.65	24.84	
Ca	14.01	20.43	19.94	23.58	20.28	22.36	
К	2.2	0.84	0.83	0.47	1.08	0.93	
Fe	2.92	1.97	1.85	1.78	1.74	2.22	
Na	7	4.77	4.95	2.89	4.32	4.24	
Mg	1.57	4.54	4.46	3.97	4.45	4.22	



図 3.1.2-11 薄片試料の SEM 画像 表 3.1.2-6 上図に対応する元素組成

Phase	Matrix glass					
Point	1	2	3	4		
Cs(Wt%)	2.15	1.57	0.41	0.48		
Al	11.21	11.77	9.01	8.57		
Si	32.03	28.61	24.05	25.01		
Ca	5.31	7.66	17.46	16.39		
К	5.34	4.58	1.92	2.11		
Fe	1.12	1.61	6.25	5.32		





図 3.1.2-12 薄片試料の二つの SEM 画像 表 3.1.2-7 上図に対応する元素組成

Phase	Metal/sulfide					
Points	1	3				
Cs(Wt%)	13.64	29.69	11.68			
Fe	41.71	32.23	29.41			
S	36.48	29.4	35.41			
Cu	1.57	1.82	n.d			
К	1.57	1.38	15.56			

結晶質と非晶質の違いについて説明すると、結晶質は多角形の規則的な形状で構成されている部分で 偏光顕微鏡 XPL の観察では明るい領域である。一方、非晶質は規則的な形状がなく偏光顕微鏡 XPL の観 察では暗い領域となる。SEM 画像において該当エリアが多角形のような形状を示す場合には明らかに結晶 質と判断できる。図 3.1.2-10 と図 3.1.2-12 はその一例である。

分析の結果、セシウムは薄片試料の粒子断面の全体に亘り、非晶質に多く存在することが分かった。

図 3.1.2-11 のようにその濃度は概ね 0.5~3%質量百分率である。図 3.1.2-8 のように、セシウムを含有 する非晶質の中には、セシウムが濃集している領域が見られた。この領域は、セシウムが低濃度に存在 する領域と明確に分かれていた(図中の緑線)。セシウム濃度は最大で 30%の場所が存在した。

一方、結晶質に低濃度に存在するセシウムの形態、高濃度にセシウムを含有する結晶質の形態が見ら れた。廃棄物は焼却後、短時間で冷却される。また、セシウムはアルカリ性金属の中で、最もイオン半 径が大きい元素のグループ(**表 3.1.2-8**)であり不適合元素と呼ばれる。これらの理由から、セシウムは 結晶質としては存在しにくいと考えられる。しかし、実際には焼却灰には結晶質が存在し、その中には セシウムを含有する結晶質が発見された。基本的にはセシウムは非晶質に存在するが、非晶質のセシウ ム量がある一定の水準を超えると、結晶質としても存在するようになると考えられた。

また、図3.1.2-12に示すようにセシウムが金属元素と硫化物と混在している結晶質も見られた。

図 3.1.2-13 にセシウムが分布するフェイズとその構成比を示す。これを求めるために、SEM-EDX 分析 を用いた。SEM-EDX 分析は、ある焼却灰粒子の断面の中の一点あるいはエリアの元素組成を測る手法であ り、粒子全体を定量化しているわけではない。しかし、複数の薄片試料中の 200 箇所のデータを基に、 セシウムが存在するフェイズとその量を予測した。R%は次式(1)を用いて計算した。

 $R = (Vi Ci / \Sigma Vi Ci) \times 100 \cdot \cdot \cdot (1)$

分析結果から、セシウムは主に非晶質(ガラス質)に存在し、その割合は 71%であった。(表 3.1.2-9)

Radius, Å	Ions
0.1 - 0.3	$B^{3+}, C^{4+}, N^{5+}, S^{6+}$
0.3 - 0.5	$\mathrm{Be}^{2+},\mathrm{Si}^{4+},\mathrm{Ge}^{4+},\mathrm{P}^{5+},\mathrm{V}^{6+},\mathrm{Mo}^{6+},\mathrm{W}^{6+}$
0.5 - 0.7	$\mathrm{Al}^{3+}, \mathrm{Ga}^{3+}, \mathrm{Fe}^{3+}, \mathrm{Cr}^{3+}, \mathrm{V}^{3+}, \mathrm{Ti}^{4+}, \mathrm{Nb}^{5+}, \mathrm{Ta}^{5+}$
0.7 - 0.9	$Li^{1+}, Mg^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Sc^{3+}, In^{3+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Sn^{4+}$
0.9 - 1.1	$Na^{1+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Y^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}, Ce^{4+}, Th^{4+}, U^{4+}$ Min
1.1 - 1.4	K^{1+} , Sr^{2+} , La^{3+} , Eu^{3+}
1.4 - 1.7	$Rb^{1+}, Tl^{1+}, Cs^{1+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}$

表 3.1.2-8 各イオンの半径

Reference: Goldschmidt, 1937, The principles of distribution of chemical elements



図3.1.2-13 セシウムが分布するフェイズとその構成比

Phase	Vol%	Cs concentrationin each phase wt%(average)	R (%)
Glass	50	2	71
Melilite	20	0.2	3
Quench layer	7	1	5
Cs-rich minerals	2	15	21
Other minerals	20	negligible	_
Metal inclusions	1	negligible	_

表3.1.2-9 セシウムが分布するフェイズとその構成比

(6)結論

本節において得られた結果をまとめると、次のようになる。

- ① セシウムは塩化セシウムとして焼却飛灰中に存在した。
- ② 焼却灰中のセシウムは、小さい粒径区分(<0.6mm)に多く存在した。
- ③ 焼却灰にある小さい粒径区分に存在する純水に解けるセシウムの量は、大きい粒径区分より多いこ とが分かった。
- ④ 焼却灰にあるセシウムはカリウムと類似した分布特性を持つことが分かった。
- ⑤ 焼却灰粒子で作った薄片試料による SEM-EDX 分析の結果をまとめると、セシウムの存在形態は次の ようになる
 - ・ 非晶質に低濃度に存在するセシウム
 - ・ 非晶質に高濃度に存在するセシウム
 - ・ 結晶質に低濃度に存在するセシウム
 - ・ 結晶質に高濃度に存在するセシウム
 - ・ 金属、硫化物と混合する結晶質に存在するセシウム
- ⑥ 全体の SEM-EDX 分析結果からセシウムは主に非晶質(ガラス質)に存在したと考えられた。試算した 結果、セシウムは 71%非晶質に存在した。
- ⑦ セシウムは、主に非晶質に不均一に存在し、また結晶質にも存在していた。しかし、非晶質に存在するセシウムの量が一定量を超えると結晶質になると考えると、結晶質形態はおそらく安定セシウムを大量に添加したのが原因なのではないかと考えられた。

参考文献:

- 1) 独立行政法人国立環境研究所:東日本大震災後の災害環境研究の成果, pp. 37-42, 2013
- T. Iguchi et al: Combustion Behavior of Cesium in MSW Incineration Process, The 1st IWWG-ARB Symposium, 2012

3.1.3 焼却残渣中のセシウムの溶出特性

(1) 実験方法

a) 用いた試料

溶出特性に関する実験に用いた試料は、一般廃棄物に安定セシウム化合物を加え、小型ストーカー炉 で焼却することで発生した焼却灰および飛灰を用いた。作成条件と試料名を表 3.1.3-1 に示す。セシウ ム化合物は炭酸塩あるいは塩化物で加えた。廃棄物は F 市、0 市の廃棄物から作成した RDF(それぞれ RDF(F)、RDF(0)と記す)、木くずを用いた。飛灰は逐次抽出試験に用いた。焼却灰はボールミルを用いて 破砕し、ボールミルで粉砕できなかったクリンカー状のものを除いて全量 0.125mm 以下に調整した。以 下焼却灰試料は B のあとに試料 ID を付けて呼び、飛灰試料は F の後に試料 ID を付けて呼ぶこととする。 廃棄物に加えられたセシウム化合物は実際の廃棄物と比べて過剰であるので、焼却灰中にも加えたセシ ウム化合物(水溶性)が過剰に残存しているので、焼却灰を蒸留水で洗浄・乾燥したもの(B1、B5、B7、 B11、B15) について、逐次抽出試験および各種溶出試験を行った。未洗浄の焼却灰については逐次抽出 試験のみ行った。また、これらの試料とは別に、原発事故の影響を受けていない地域の焼却施設(水平 ストーカー炉、85t/d×3 炉)から採取した焼却灰(これを実焼却灰と呼ぶ)について逐次抽出実験を行 った。

吸着実験に用いた試料は、A 市から入手した一般廃棄物の焼却灰をボールミルを用いて破砕し、ボール ミルで粉砕できなかったクリンカー状のものを除いて全量 0.125mm 以下に調整した。さらに、セシウム の吸着を妨害する可能性のある可溶性物質を除去するために、焼却灰をポリ瓶にとり、L/S=10 となるよ うに蒸留水を加えて1時間振とうし、ろ過後 105℃で乾燥したものを使用した。

b) 逐次溶出試験

逐次抽出のフローを図 3.1.3-1 に示す。逐次抽出法は Tessier ら¹⁾の方法に準拠した。抽出は 100mL のポリ瓶を用いた。各フラクションでの遠心分離は 3,000rpm、20 分の条件で行った。固液分離した上澄 み液を 0.45µm のメンブレンフィルターでろ過し、ろ液を分析試料とした。遠心分離後の固形物は容器 ごと一晩乾燥(105℃)させ、次の抽出操作を行った。なお、Fr3 以降は溶媒 pH が低く乾燥機の腐食が懸念 されたので、遠心残渣をリンスする目的で、抽出液回収後に蒸留水を 100mL 加えてよく混合した後、同 様に遠心分離をなった。Fr6 については、試料 0.5g と王水 10mL を混合したものをマイクロウエーブで分 解後 GFB によりろ過したろ液を分析に用いた。

	原料				Cs		燃焼条件		
試料 ID	RDF 供給量	木屑供給	水分添加	SiO ₂ 添加	Cs ₂ CO ₃ (k	CsCl(kg-	一次空	二次空	空気
	(kg/h)	量(kg/h)	量(kg/h)	量(kg/h)	g-Cs/h)	Cs/h)	気比	気比	比
1	69.2(F)		20.8		0.412		0.9	0.6	1.5
5	70.4(F)		28.2		0.412		2.1	0.6	2.7
7	70.4(F)		28.2			0.412	0.9	0.6	1.5
10	70.4(F)		20.8		0.412		0.9	0.9	1.8
11		80.6	20		0.049		0.9	0.6	1.5
12		80.6	20			0.049	0.9	0.6	1.5
13	70.4(0)		28.2		0.412		0.9	0.6	1.5
14	70.4(0)		28.2			0.412	0.9	0.6	1.5
15	70.4(F)		28.2	1.8	0.502		0.9	0.6	1.5

表 3.1.3-1 焼却灰の作成条件

c)アベイラビリティー試験

洗浄した焼却灰 4g と蒸留水 200mL をビーカ ーに取り、1M 硝酸と自動滴定機を用いて pH 7 の状態を 3 時間保った後、0.45 µm のメンブレ ンフィルターでろ過し、ろ紙上の残渣をもと のビーカーに取り再び蒸留水 200mL を加え、 pH4 の状態を 3 時間保ち、同様にろ過してろ液 を得た。

d)繰り返し溶出試験

洗浄した焼却灰 10g と蒸留水 200mL を遠心 管に入れ、200rpm で 20 時間振とう後、3000rpm で 20 分間遠心分離後、上澄みを全量 0.45 μm



図 3.1.3-1 逐次抽出フロー

のメンブレンフィルターで吸引ろ過した。ろ紙を残渣ごと遠心管にもどして蒸留水を 200mL 加え、同様 に溶出・ろ過を行った。溶出操作は合計 5 回行った。

e) pH 依存性実験

洗浄した焼却灰 5g と蒸留水 100mL をビーカーに取り、1M 硝酸あるいは 1M 水酸化ナトリウムを用い自 動滴定機により所定の pH を 6 時間維持した後、0.45 µm のメンブレンフィルターでろ過し、ろ液を得た。 ろ過後に pH を測定した。

f)温度依存性試験

洗浄した焼却灰 5g と実験終了時に所定の pH(4、 7、 9、 11)になるように硝酸濃度を調整した硝酸溶 液 100mL をポリ瓶に取り、室温(概ね液温 20℃)あるいは 60℃に設定した恒温振とう機を用いて 140rpm で 6 時間振とう後、0.45 µ m のメンブレンフィルターでろ過し、ろ液を得た。繰り返し回数は 2 とした。

g) 共存陽イオン、有機物の影響実験

洗浄した焼却灰 5g と NaC1、 KC1、 CaSO₄ で陽イオン濃度を調整した溶液 100mL をポリ瓶に取り、振と う機を用いて 2,000rpm で 6 時間振とう後、0.45 μ m のメンブレンフィルターでろ過し、ろ液を得た。 有 機物については所定濃度の酢酸あるいはフミン酸(和光純薬工業株式会社製 Lot KLE4173)を用いた。 繰り返し回数は 2 とした。

h)吸着実験

セシウム溶液は塩化セシウムを用いて 0.05mg-セシウム/L に調整した。カリウムの影響を検討するために、塩化カリウムを用いてカリウム濃度で 0、 100、 1,000mg/L となるようにセシウム溶液を調製した。また、pH の影響を検討するために、HC1 をセシウム溶液に加えた。吸着実験は、ポリ瓶に焼却灰 1g を入れ、セシウム溶液を 100L 加え、恒温振とう機で 120rpm で 24 時間振とうして行った。溶液の pH 測定後、0.45µm のメンブレンフィルターでろ過してろ液を分析に用いた。振とう温度は 25℃と 60℃を検討した。

i)含有量分析

焼却灰(洗浄、未洗浄)、飛灰の含有量用の試料は、逐次抽出の Fr6 と同様に王水分解により得た。洗 浄焼却灰についてはフッ酸分解による試料も得た。

j)分析方法

セシウムおよび Na 濃度は、原子吸光光度法により分析した。NaC1 の干渉による感度の低下を防ぐため、 セシウム濃度を測定する場合、試料には 2%硝酸カリウム溶液を 10%加えて分析を行った。吸着実験のセ シウム濃度はフレームレス原子吸光光度法により分析した。セシウム以外の元素については ICP 発光分 析により分析を行った。TOC は TOC 分析装置により分析した。

表3.1.3−2 試料中のセシウム含有量(mg	g/kg)
-------------------------	-------

RunID	未洗浄焼却灰	洗浄焼却灰	飛灰
1	7, 540	4,630	71,800
5	5,160	1, 520	23, 500
7	2, 290	780	41,700
10	9, 550	_	58, 100
11	17, 800	9, 160	51,700
12	19, 700	_	54, 500
13	10, 500	_	51,600
14	8,970	_	39, 600
15	8,970	1,060	43, 100
実焼却灰	0.41	-	-



図 3.1.3-2 王水分解とフッ酸分解にによる洗浄 却灰セシウム含有量の比較

(2)結果と考察

a) 含有量分析結果

表 3.1.3.-2 に王水分解によるセシウム含有量分析結果を示す。未洗浄焼却灰、洗浄焼却灰ともに実焼 却灰よりもセシウム含有量は 1,000 倍以上高かった。

また、図 3.1.3-2 に王水分解とフッ酸分解によるがセシウム含有量の比較結果を示す。統計的には有意な差は見られなかった。よってセシウムの含有量分析については王水分解で十分であると考えられた。 b) 逐次溶出試験

7) 未洗浄焼却

図 3.1.3-3 に未洗浄焼却灰および実焼却灰の逐次溶出試験結果を示す。分配率は焼却灰中のセシウム に対する各フラクションに回収されたセシウムの重量比である。未洗浄焼却灰の逐次抽出全体の回収率 は B7 と B12 が±15%とやや大きいが、その他の試料では概ね±10%以下であり、物質収支は取れていたと 考えられた。実焼却灰の回収率は約 150%であったが、これは含有量や各フラクションでの抽出濃度が低 いことによる測定値の誤差の影響が大きかったためであると考えられる。

上述したように、未洗浄焼却灰中のセシウムは実際の焼却灰に比べて水溶性成分(Fr1)が多いと考えられるので、Fr1 を除いた分配率(補正分配率)を求めた(図 3.1.3-4)。また、未洗浄焼却灰の各フラク

ションへの補正分配率の範囲と平均を表 3.1.3-3 に示す。B5 を除いて、セシウムは Fr6 に最も多 く分配された。また、Fr3、Fr4 への分配率は試 料によらずほぼ一定でそれぞれ 3%、7%であった。 逐次抽出では、Fr2 はイオン交換態、Fr3 は炭酸 塩態 (pH5 程度で溶解するもの)、Fr4 は鉄・マン ガンのような酸化態とされており、埋立地の環境 条件で比較的容易に溶解すると思われるので、以 降では Fr2、3、4 を合わせて易溶解態とよび、Fr5、 Fr6 を難溶解態として整理することする。難溶解 態セシウム (還元態、残渣)の割合は平均で 73% (最小 51%、最大 85%)であった。



図3.1.3-3 未洗浄焼却灰、実焼却灰の分配率

表 3.1.3-3 補正分配率の平均値と範囲(%)

	Fr2	Fr3	Fr4	Fr5	Fr6
平均	17	3	7	12	62
最大	40	4	9	19	77
最小	3	2	4	6	35
実焼	96	0	01	11	24
却灰	20	9	21	11	34



図 3.1.3-4 未洗浄焼却灰および実焼却灰の補正 分配率(セシウム)

炭酸セシウムを用いた場合の廃棄物の種類ごと(B1-B11-B13)の補正分配率を比較すると、難溶解態はB11>B13>B1の順であり、原料によって補正分配率は異なった。

セシウム化合物の影響については、同一廃棄物で比較すると(B1-B7、 B11-B12、 B13-B14)、難溶解態の補正配分率はセシウム化合物によらず同じであり、セシウム化合物形態は難溶解態の配分率に影響を 与えないと言えた。

一次空気比の影響(B1-B5)は、一次空気比が高いと難溶解態の補正配分率が低くなった。一次空気比 が高いと燃焼温度は低下すると考えられ、燃焼温度が低いと難溶解態の割合が低下すると言えた。

二次空気比の影響(B1-B10)は、難溶解態の補正分配率に影響を与えなかった。

ケイ酸添加の影響(B1-B15)については、ケイ酸を添加すると難溶解態の補正配分率が増加し、土壌 を含む廃棄物を焼却すると焼却灰からのセシウム溶出を抑制する効果があると考えられた。

実焼却灰の補正分配率と比べると、未洗浄焼却灰の平均値は Fr2、Fr5 は同程度、Fr3、Fr4 は少なく、 Fr6 は多かった。しかし、実焼却灰のフラクションの補正分配率は概ね未洗浄焼却灰の補正分配率の範囲 に含まれており、本研究で用いた焼却灰の結果は実焼却灰にも適用できると考えらた。

1)洗浄焼却灰

図 3.1.3-5 に浄焼却灰の逐次溶出試験結果を示す。洗浄 B5 灰は回収率が 170%であったが、それ以外の 試料の回収率は概ね 100%であった。洗浄 B11 以外は水溶性成分(Fr1)がまだ残っていた。回収率に対する



図 3.1.3-5 洗浄焼却灰のセシウム分配率



セシウム分配率



図 3.1.3-9 飛灰のセシウム分配率

図 3.1.3-10 飛灰のセシウム補正分配率

分配率を図3.1.3-6 に示すが、各フラクションの割合は洗浄 B11 以外を除いて概ね同様の結果を示した。 図3.1.3.-7 に洗浄 B11 以外の洗浄焼却灰のセシウムを含む各元素の平均の分配率を示す。セシウムの各 フラクションの分配率はカリウムと類似しており、セシウムとカリウムは同じ存在形態であると考えら れた。セシウムの残渣態(Fr6)の割合は約40%であり、アルミニウム(44%)および鉄(60%)と同程度であ り、残渣態のセシウムはアルミニウムや鉄と共存している可能性が示された。図3.1.3-8 に洗浄 B11の 各元素の回収率に対する分配率を示すが、他の洗浄焼却灰と同様にセシウムとカリウムの分配率は類似 していた。また、セシウムの Fr6 は約80%であり、アルミニウム(60%)、鉄(70%)と同程度であった。

以上から、何れの洗浄焼却灰でもセシウムとカリウムの分配率は類似しており同じ存在形態であると 考えられた。また、残存態のセシウムは、アルミニウムおよび鉄と共存していると考えられた。 **り飛**灰

飛灰の逐次抽出結果を図 3.1.3-9 に示す。Fr11、12、13の回収率が低かったが、それ以外の試料では 概ね 100%であった。廃棄物に水溶性セシウム化合物を過剰に加えていることから、飛灰中の水溶性態 (Fr1)の割合が非常に多かった。そのため、焼却灰同様 Fr1 を除いたフラクション全体に対する分配率(補 正分配率)の結果を図 3.1.3-10 に示す。難溶解態の割合(Fr5+Fr6)は最大で 0.2%であり、セシウムのほ とんどが埋立条件で溶解する可能性のある形態で存在していた。国立環境研究所の報告では²⁾、放射性セ シウムの難溶解態の割合は約 40%であり、本研究で用いた飛灰の値の方が非常に低かった。

c)繰り返し溶出試験

洗浄焼却灰の繰り返し溶出試験の結果を Fr1 の値と共に表 3.1.3-4 に示す。セシウムについて洗浄 B7 を除いて繰り返し試験(繰り返し5回)の溶出率と Fr1 の分配率はほぼ同じであることから、Fr1 で溶出 するセシウムは、概ね1回の溶出でほぼ全量溶出するような非常に溶解しやすい形態で存在していると

表 3.1.3-4 繰り返し溶出試験結果(セシウム)

洗浄焼却灰	B1	Β5	Β7	B15	B11
繰り返し溶出率(%)	17	49	34	22	4
Fr1分配率(%)	15	48	26	22	3

考えられた。

d) セシウム溶出の pH 依存性

図3.1.3-11に洗浄焼却灰を用いたセシウム溶出の pH 依存性試験の結果を示す。pH12 付近の結果は pH を 調整していない場合の結果である(自然の溶出率)。セ シウム溶出率は pH12~pH9-10 までは pH が低下しても pH はほとんど一定であるが、pH8 まで pH が下がると溶 出率は若干低下した。pH8 から5 まで低下しても溶出率 はほぼ一定か若干増加した。しかし pH5 の溶出率は pH12 の溶出率以下であった。pH が5 からさらに低下す ると溶出率は大きく増加した。

以上から、セシウムの溶出率は pH が 5 を下回らない 限り、自然の溶出率を大きく上回らないことが分かっ た。通常の管理型一般廃棄物最終処分場では、浸出水 の pH が 5 を下回ることはないことから、実際の最終処

表3.1.3-5 アベイラビリティー試験でのセシ

ウム溶出率と pH 依存性試験の pH4 での溶出率との比較(%)

洗浄焼却灰	B1	B5	B7	B15	B11
アベイラビリティー*	21	90	33	31	11
pH 依存性	32	66	21	35	7



出の pH 依存性

分場で取り得る pH 範囲では pH の変化はセシウム溶出率に大きな影響は与えないと考えられた。

また、図3.1.3-11 中の数字は各試料のセシウム含有量を示す。セシウム含有量は862~11,000mg-Cs/kg と最小と最大含有量には2オーダの開きがあるにもかかわらず,同じ傾向のpH 依存性を示している。こ のことからも濃度に係らず難水溶性セシウムの挙動は同じであることが示唆された。



図 3.1.3-12 洗浄焼却灰からのセシウム溶出の温度依存性および逐次抽出結果との比較 (○:室温、□:60℃、●:Fr1、■:Fr1+Fr2、▲:Fr1+Fr2+Fr3、◆:Fr1+Fr2+Fr3+Fr4)

e) セシウム溶出の温度依存性

図3.1.3-12 に洗浄焼却灰を用いたセシウム溶出の温度依存性試験の結果を示す。室温での溶出率が pH 依存性試験の結果より若干高い値になっているが、その理由は撹拌方法が、pH 依存性の場合はスターラーを用いているのに対して、温度依存性試験の場合は 140rpm で振とうしているため、温度依存性試験の方が混合が激しいので溶出率が高くなったと考えられる。セシウム溶出率は室温から 60℃に温度が上昇すると、何れの洗浄焼却灰でも溶出率は増加した。しかし、その増加率は平均で 1.2 倍と低かった(最大は洗浄焼却灰 B15 の pH11 で 1.5 倍)。

以上より、実際の処分場で温度が 60℃まで上昇してもセシウム溶出率の増加はわずかであると考えら れた。

f) アベイラビリティー試験の結果および逐次抽出結果の pH の影響

表 3.1.3-5 にアベイラビリティーの結果(pH7 と pH4 での溶出量から計算した溶出率)と pH 依存性試験 での pH 4 での溶出率を示す。洗浄 B1、洗浄 B15 を除いてアベイラビリティーの溶出率の方が大きくなっ た。

また、図 3.1.3-12 に各フラクションの合計量を最終フラクションの pH でプロットした結果も示す。 洗浄 B11 を除いて各フラクションの合計は最終フラクションの pH での溶出率よりも高くなっていること から、各フラクションでは pH の変化だけではなく抽出溶媒の特性に応じた存在形態のセシウムが抽出さ れていると考えられた。また、アベイラビリティー試験の溶出率は Fr1 から Fr4 の合計溶出率よりも小 さかった。Fr4 までは最終処分場で溶出してくる可能性があることから、実際の処分場ではアベイラビリ ティー試験の結果を上回る溶出率になる可能性が考えられた。

g) 共存する陽イオン、有機物のセシウム溶出率への影響

ア)共存する陽イオンの影響

図 3.1.3-13 に Na あるいは K が共存する場合の洗浄焼却灰からのセシウム溶出率を示す。どの洗浄焼 却灰でも K 濃度の増加と共に溶出率は増加した。増加の程度は洗浄焼却灰ごとに異なった。添加 K 濃度 10,000mg/L の条件では平均で 1.3 倍の溶出率の増加であった。

Na の影響については洗浄焼却灰ごとにことなり、洗浄焼却灰 B1、B5 は Na 濃度の増加に伴いセシウム 溶出率は増加したが、洗浄焼却灰 B7、B15、 B11 は逆に減少した。



図 3.1.3-13 洗浄焼却灰からのセシウム溶出への Na,K 添加濃度の影響 (○:Na、□:K、点線は Fr1 と Fr2 の合計分配率)
Ca の影響について図 3.1.3-14 に示すが、Ca 添加濃度 200mg/L までは Ca の影響は見られなかった。

図3.1.3-13中の点線は逐次抽出のFr1とfr2の合計分配 率であり、水溶性態およびイオン交換態の合計量を示す。 陽イオン濃度が増加するとイオン交換態のセシウムが溶出 してくると考えられるが、実埋立地で想定される陽イオン 濃度ではFr1とFr2の合計を越える溶出は見られなかった。 しかし、Na、K 共に 5,000mg/L 以上でセシウムの溶出が認 められたことから、飛灰等の塩類を多く含む廃棄物を焼却 灰の上層に置くことは適切ではないと考えられる。



()共存する有機物の影響

図 3.1.3-14 洗浄焼却灰からのセシウ ム溶出への Ca 添加濃度の影響

酢酸、フミン酸が共存した場合の洗浄焼却灰からのセシ

ウム溶出率を図3.1.3-15 に示す。酢酸あるいはフミン酸を添加してもセシウム溶出率はほとんど増加し なかった。洗浄 B5、B7、B11 については逆に溶出率は減少した。土壌中のセシウムは有機酸を加えるこ とで pH の低下や有機酸と鉄・アルミニウムが錯体を形成することで土壌構造が崩壊して溶出することが 報告されている³⁾。今回の実験では有機物添加による pH の低下は見られず、鉄やアルミニウムの溶出率 の増加も見られなかった。すなわち土壌と違い、焼却灰はアルカリ分が高いことや鉄・アルミニウムが 土壌よりも有機酸と錯体を作りにくい形態で存在していたため、有機酸によるセシウム溶出率の増加が 見られなかったと考えられた。

以上から、TOC で 300mg/L 程度の有機物は焼却灰からのセシウム溶出を大きく増加させることはないと 考えられた。



図3.1.3-15 洗浄焼却灰からのセシウム溶出への有機物添加濃度の影響(○:酢酸、□:フミン酸)

h)吸着実験結果

得られた分配係数を図 3.1.3-16 に示す。焼却灰から溶出したカリウム濃度は 10mg/L であった。分配 係数は pH8程度最大となり、それよりも酸性側でもアルカリ側でも分配係数は低下した。また、いずれ の温度、pH においてもカリウム濃度が高くなると分配係数は低下した。添加カリウム濃度 100mg/L でも 分配係数の低下が見られた。温度が高い方が分配係数は低くなったが、カリウム濃度が高くなるほど温 度の影響は小さくなった。

分配係数の最大値は 340L/kg であり、この値 は砂質土や有機土壌 (270L/kg)と同程度であ り、ローム土や粘質土 (4400、 1,800 L/kg) よりも遙かに小さく、焼 却灰の吸着能は小さい と考えられた。



(3)結論

得られた知見を以下に示す。

- ①セシウムの含有量分析のための分解方法についてはフッ酸分解ではなく王水分解で十分であると考えられた。
- ②本研究で用いた逐次抽出法は土壌に対して用いられた方法であるが、焼却灰に対して用いても、抽出 溶媒の特性に応じた存在形態のセシウムが抽出されていると考えられた。
- ③未洗浄焼却灰と実焼却灰の補正分配率と比べると、実焼却灰のフラクションの補正分配率は概ね未洗 浄焼却灰の補正分配率の範囲に含まれており、本研究で用いた焼却灰の結果は実焼却灰にも適用でき ると考えらた。
- ④洗浄焼却灰中のセシウムとカリウムの分配率は類似しており同じ存在形態であると考えられた。また、 残存態のセシウムは、アルミニウムおよび鉄と共存していると考えられた。また、Fr1で溶出するセシ ウムは、概ね1回の溶出でほぼ全量溶出するような非常に溶解しやすい形態で存在していると考えら た。
- ⑤焼却飛灰の水溶性を除いた全体のフラクションに対して難溶解態の割合(Fr5+Fr6)は最大で 0.2%であ り、セシウムのほとんどが埋立条件で溶解する可能性のある形態で存在していた。
- ⑥実際の最終処分場で取り得る pH および温度範囲(pH5以上、温度 60℃以下)では pH および温度の変化 はセシウム溶出率に大きな影響は与えないと考えられた。
- ⑦実際の処分場ではアベイラビリティー試験の結果を上回る溶出率になる可能性が考えられた。
- ⑧陽イオン濃度の影響については、K、Naについてはセシウムの溶出を促進させる効果が認められたが、 Fr1とFr2の合計を越える溶出は見られなかった。しかし、Na、K共に5,000mg/L以上でセシウムの溶 出率の増加が認められたことから、飛灰等の塩類を多く含む廃棄物を焼却灰の上層に置くことは適切 ではないと考えられる。
- ⑨TOCで300mg/L程度の有機物は焼却灰からのセシウム溶出率を大きく増加させることはなかったことから、このレベルの水溶性有機物を含む廃棄物と焼却灰を一緒に埋め立ててもセシウム溶出率は増加しないと考えられた。
- ①焼却灰によるセシウムの吸着能は、pH、温度、共存するカリウム濃度の影響を受けることが分かった。 焼却灰の吸着能は最大で 340L/kg であり、この値は砂質土や有機土壌(270L/kg)と同程度であり、焼却 灰の吸着能は小さいと考えられた。

参考文献:

- 1) Tessier A., Campbell, P. G. C., Blsson, M. : Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, Analytical Chemistry, 51(7), pp.844-851, 1979
- 2) 国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センター: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), pp.21~30, 2011
- 3) Chiang, P. N., Wang, M. K., Huang, P. M., Wang, J. J.: Effects of low molecular weight organic acids on 137セシウム release from contaminated soils, Applied Radiation and Isotopes, 69(6), pp. 844-851, 2011

3.2 焼却灰の風化変質がセシウムの動態に与える影響の把握と埋立層内におけるセシウムの長期挙動予 測シミュレータの開発

3.2.1 風化促進試験による焼却灰の風化変質がセシウムの挙動に与える影響

国立環境研究所の行った逐次抽出による形態分析¹⁾によると、セシウムを含有する焼却灰のうち灰については飛灰と比べセシウムの全含有量が少なく、かつ溶解性セシウムの含有量が全含有量の3%程度と少量であることが報告されている(すなわち97%が難溶性)。国の示した方針では、8,000Bq/kg以下の廃棄物は従来の管理型処分場に埋立処分することが許されるため、焼却灰は上記の特性から鑑みて、その多くが通常の埋立地に処分されることになる。しかしながら、これまで東日本で発生した焼却灰は、たとえ国の基準を満たしていたとしても、受入拒否等により処分が滞り、一時保管される状況にある。本質的な課題は、処分された焼却灰から、人や環境に影響を及ぼすようなセシウムの溶出が起こらないことを証明することである。

前記のとおり、焼却灰中の溶解性セシウムの割合は小さいことから、埋立の時点で問題となる溶出は 起こらないと考えられる。しかしながら、焼却灰は高温の燃焼条件下で生成した不安定な物質あり、埋 め立て後に様々な変質を起こすことが知られている。すなわち、埋め立て後長期を経て、焼却灰に風化 や変質が起こったときに、セシウムの溶出挙動がどのように変化するのかを検討しておくことは、安全 性を担保する意味から重要である。そこで、本研究では、セシウムを含有する焼却灰を、埋立地内で起 こりうる風化変質を加速する条件下に暴露し、焼却灰の変質とセシウムの溶出挙動を追跡した。

(1) 方法

a)試料

実際の焼却灰中の放射性セシウム含有量は小さく、実験的に溶出挙動を追うことは困難である。しか し一方で、放射性セシウムを高濃度化することも安全性の観点から困難である。そこで放射性セシウム と安定セシウムの挙動は同様であるという前提のもと、安定セシウムを高濃度化した焼却灰を作成し、 実験に用いることとした。詳細は 3.1.1 節を参照されたい。

本研究では、多様な条件で作成した灰の内、炭酸セシウムを添加した RDF を燃焼して得られた灰を風 化加速試験の対象試料とした。なお、同灰は水冷と空冷とが存在したが、空冷の灰を選択した。

全ての灰試料は、均一化の目的で粒径 0.5mm 以下となるよう粉砕した。はじめに、試料の性状把握の ため王水分解抽出と原子吸光分析法で金属含有量を測定した。また、溶解性セシウムの存在量を把握す るためにシリアルバッチ試験を実施した。シリアルバッチ試験は L/S=10 での溶出試験を5回繰り返した。 試料中セシウム、K、Na、Ca 含有量と溶解性セシウム、

K、Na、Caの割合を図3.2.1-1に示す。試料中金属含有 量および溶解性金属含有量は一般的な焼却灰とほぼ同 程度であったが、溶解性セシウム含有量については全体 の20%程度と、実際の炉で検出されているものより高 かった。これは、作成段階において易溶性の炭酸セシウ ムを大量に添加しており、それが残存したものと思われ る。実際に東日本の焼却炉から発生している灰では、難 溶解性セシウムが含有量の大半を占めることから、長期 動態の検討においては易溶性セシウムの存在は好まし くない。そのため、風化加速実験に供する灰については 事前にL/S=10で水洗を行った。水洗後の溶解性セシウ



図 3.2.1-1 調整灰の Cs、K、Na、Ca の全 含有量と溶解性含有量(図中の数字は含有 量[mg/kg-ash]を示す)

ム量は全セシウム含有量の 1%程度となり、検出限界に達することもなく、溶出量の変化を追跡するには 適当な量であった。

b) 風化加速実験の方法

風化系列として、ブランク、乾燥・湿潤、凍結・融解、CO₂ガス暴露の4系列を作成した。

<u>ブランク</u>: 50mL スクリュー瓶に試料 10g を充填し、反応を防ぎ風化を起こさないようヘッドスペースを N₂パージして室温で静置した。反応を極力防ぐため1週間に1度N₂パージを行った。この系は他3系列 との比較のために作成した。

<u>湿潤/乾燥</u>:小型るつぼに試料を10g充填し、ガラスビーズを敷き詰めた金属製バット内に針金を用い て試料を充填したるつぼを固定した。各試料に飽和含水率となるよう蒸留水を添加し、30分間静置して から乾燥機にて100℃で1.5時間加熱した。この工程を1日3回繰り返し、8週間継続した。この系列 は、物理的な風化(乾燥と湿潤の繰り返しおよび高温による灰の粒子構造の物理崩壊)を加速する目的 で作成した。

<u>凍結/融解</u>:小型るつぼに試料を10g充填し、るつぼの直径大に穴を開けた発砲ポリスチレンフォーム 上に固定した。各試料に飽和含水率となるように蒸留水を添加後、陶器製の蓋をし、冷凍庫内で1.5時 間冷却した。冷却して凍結した試料は乾燥機にて蓋をしたまま40℃で1時間加熱し、融解させた。この 工程を1日3回繰り返し、8週間継続した。この系列は物理的な風化(間隙水の凍結融解による膨張と 収縮に伴う灰の粒子構造の物理崩壊)を加速させる目的で作成した。

<u> $C0_2$ </u> 暴露:金属製トレーに試料を 10g 充填し、表面積が広くなるよう底部に薄く敷き詰めて Field Capacity となるように蒸留水を添加した。その後デシケーターに試料を投入し、内部を $C0_2$ でパージし た。デシケーター内部には内部湿度を高く保つように蒸留水の入った金属製トレーを配置した。1 日 1 回含水率を Field Capacity となるよう再調整するとともに、デシケーター内には常に $C0_2$ を封入し続け た。この系列は化学的風化 ($C0_2$ との接触による炭酸塩生成等の化学的変質)を加速させる目的で作成 した。

試料は一つの風化系列につき8個作成し、上記の4種類の方法それぞれで同時に風化加速して1週間 ごとに1個回収し、分析に供した。風化加速試験の概要を図3.2.1-2に示す。試験は計8週間継続した。



図3.2.1-2 風化加速試験の概要(一つの風化加速条件で8検体作成し、1週毎に1検体分析)

c) 溶出試験

三角フラスコに各風化系列の試料 2g を秤量した後、蒸留水 20mL を添加して L/S=10 とし、卓上振盪器 により 6 時間振盪した。既往の研究において、土壌の風化が発生した際のセシウムの溶出には、セシウ ムが土粒子コロイドに吸着したコロイド吸着態として溶出するとの報告²⁰があったことから、セシウムが イオン態として溶出したか、コロイド吸着態として溶出したかを確認するため溶出液は 2 段階のろ過を 行った。すなわち、振盪完了後 1µm グラスファイバーフィルターでろ過してろ液の一部を採取後、さら にろ液を 0.1µm メンブレンフィルターでろ過した。両方の液についてセシウム、K、Na、Ca の濃度をフ レーム原子吸光光度計で分析した。

d) XRD による含有鉱物定性

風化後2週目の試料について、主要な鉱物組成の変化を把握するためにXRD(RIGAKU社製 RINT-2000) による含有鉱物の測定を行った。

e) SEM-EDX による CO₂暴露系列試料の観察と溶出抑制要因の検討

風化加速試験において CO₂暴露系列でのセシウム溶出抑制が顕著であったことから、炭酸化 8 週目の試料と比較対象として Blank(風化無し) 8 週目の試料を、それぞれ厚さ 30 µmの薄片にし、SEM-EDX と偏光顕微鏡で表面の観察を行った。

f) CO₂暴露した試料の pH 依存性試験

ア)灰試料の炭酸化

金属製トレーに水洗後の灰試料を 10g 充填し蒸留水で湿潤状態にした。その後デシケーターに灰試料の入った金属トレーを投入し、内部を CO₂ でパージした。デシケーター内には蒸留水の入った金属トレーを設置し、湿度を高く保った。炭酸化は計 2 週間行った。開始から 1 週間は 1 日 1 回デシケーターを開け灰サンプルに蒸留水を添加し、閉めた後は常に CO₂を封入し続けた。 その後の 1 週間はデシケーターを密封状態にし、静置した。

イ)pH 依存性試験

100mL ポリ瓶に炭酸化させた試料 2g を量りとり、濃度を 10 段階に変化させた硝酸をそれぞれ 20mL 添加した。振とう機を用いてポリ瓶を 200rpm で連続振とうした。累積の振とう時間が 44、48 時間の時に 溶液の pH を測定し、pH の差が 0.3 以内であれば振とうを終了した。pH の差が 0.3 以上の場合はさらに 4時間振とうを行い、pH の差が 0.3 以下になるまで繰り返した。その後、それぞれ 1 µm のメンブレンフィルターでろ過し、ろ液中のセシウム溶出濃度を原子吸光光度計(HITACHI Z-8200) で分析した。

(2) 結果

a)各風化系列における対象金属の溶出挙動

セシウムの結果を図 3.2.1-3(a)に示す。孔径1µmで濾過した検液と0.1µmのろ過から得た検液での液 中セシウム濃度は、ほぼ同程度であり、今回の試料からの溶出は、大半がイオン態であったと言える。 また、ブランクの溶出量は、水洗試料とほぼ同程度の溶出量で、8週経過後まで変化しなかった。

CO₂暴露系では1週で大幅な溶出量の減少がみられ、2週でほぼ検出限界に達した。これは炭酸化により 灰中で calcite (CaCO₃)が生成し、焼却灰粒子を覆う殻のような役割をすることで易溶性セシウムの溶出 を抑制したためと考えられる。



乾燥・湿潤系、凍結・融解系では1週で溶出量の増加が見られ、乾燥・湿潤系ではブランクの2.5倍程 度、凍結・融解系では2倍程度まで増大した。これは乾燥時の温熱や凍結時の間隙水の膨張等の物理的 作用によって、難溶性セシウムを取り込んでいるマトリクスであるガラス状非晶質(本プロジェクト内 の分担研究)、もしくはアルミノシリケートが崩壊したためと考えられる。それ以降は両系ともに溶出量 が減少傾向にあり、乾燥・湿潤系では、最終的にブランクよりも少ない溶出量となった。これは試料中 に存在した易溶解性セシウムが、難溶解性セシウムへ変化したことを示している。溶出量が減少した理 由としては、乾燥および凍結時に試料が大気条件下に曝されたために炭酸化が生じ、CO₂暴露系と同様の 現象が起こったためと考えられる。

一方、図 3.2.1-3(b) に示した K の結果からは、K の溶出量の変化が乾燥・湿潤系、凍結・融解系、CO₂ 暴露系の全てでセシウムと酷似していることがわかる。このことから、セシウムと同じ族に位置する K にはセシウムと同様のメカニズム、すなわち物理的崩壊による溶出増加と、その後の炭酸化による溶出 抑制が起こったと考えられる。

図 3.2.1-3(c) に Ca 溶出試験の結果を示した。いずれの系でも 1 週で Ca 溶出量はほぼ検出限界に達した。これは炭酸化によって試料中 Ca が難溶解性の calcite となったためと考えられる。



b) XRD による含有鉱物の変化

水洗後試料(ブランクと同等)および 2 週 経過後の試料について行った含有鉱物の定性 結果とピーク高さを表 3.2.1-1 に、また回折 線図を図 3.2.1-4 に示した。乾燥・湿潤系、 凍結・融解系、 CO_2 暴露系で calcite のピーク 値が大きくなっており、特に CO_2 暴露系では風 化前試料の 5 倍程度の値となっている。この ことから、風化後の灰では炭酸化が起こり、 calcite が生成していると言え、それが溶出に 影響を及ぼしたと考えられる。

c) SEM-EDX による CO₂ 暴露系列試料の観察と溶 出抑制要因の検討

まず低倍率で画面内にいくつかの粒子を収 めCO₂暴露試料とBlank灰を比較した透過偏光 観察像を図3.2.1-5に示す。画像よりCO₂暴露 試料の周囲のみ縁取るように黄色に光って見 える。偏光顕微鏡観察において視野角度によ り呈色が確認されるのは、鉱物の有する偏光

表 3.2.1-1 2 週経過試料の鉱物組成

鉱物名	水洗後試料	乾燥・湿潤	凍結融解	CO2暴露
gehlenite	1,327	1,575	1,290	1,503
quartz	1,381	1,198	579	965
lime	193	206	181	196
calcite	438	851	784	1,903
hematite	235	201	185	121



図 3.2.1-4 風化加速試料の X 線回折線図

性によるものである。したがって、これは CO₂ 暴露試料でのみ粒子の周りに何らかの鉱物が形成されたことを示す。次に炭酸化灰の中から矢印で示した粒子を拡大し観察を行った。やはり粒子の周囲を取り囲むように何らかの鉱物が形成されていることが明瞭に分かる(図 3.2.1-6)。

同一粒子を SEM-EDX で観察した。組成像を図 3.2.1-7 に示す。本組成像において粒子周辺をグレーに 映る均一な組成をもつ相が取り囲んでいるのが分かる。

さらに同画像中の周辺部の一部を拡大した組成像と Ca、および Si の元素マッピングの結果を図 3.2.1-8 に示した。Ca マッピング像から、周囲の強度が強くなっており、ちょうど組成像のグレーに映 っていた周辺部の位置と一致する。これは偏光顕微鏡で見られた黄色く光る鉱物の位置とも一致してい るように思われる。一方、Si の分布は粒子内部の強度の方が強く、粒子周囲の強度はさほど強くない。 これは Si 主体の粒子の周囲を Ca 鉱物が取り囲んでいることを示唆する。



CO2暴露8週目

Blank(炭酸化無し)8週目

図 3.2.1-5 偏光顕微鏡観察像

さらに粒子周辺と内側に対して線分析およ び点分析を行った。分析位置は図3.2.1-8中の 組成像中に示した水色の線001(線分析)、お よび水色の+点002~004(点分析)である。

線分析の結果を図 3.2.1-9 に示した。左端からおよそ0.2mmまではSi強度がCa強度より高いのに対し、0.2mmを越える地点(すなわち、図 3.2.1-8 の組成図で淡いグレーの部分およびCaマッピングにおいて強度が強くなっている部分)からはSiとCaの強度の高低が反転しCa強度の方が高くなっている。このことからやはりSi主体の粒子の周囲をCa主体の鉱物が囲んでいることが分かる。

点分析結果は表 3.2.1-2 に示したが、粒子内 側の点 004 での Ca 割合は 17Wt%程度であるの に対し、組成像で周囲を取り囲むグレーの部分 の測定点(点 002、点 003)ではいずれも Ca 40Wt%以上であった。この結果から直接言える ことは、CO₂暴露 8 週の試料では粒子表面に Ca 鉱物が明らかに形成されている。C、0 等の組 成比からそれが calcite であると断定するこ とは難しいが、前述した XRD の結果からは 2 週目の段階ですでに calcite のピークが大幅



図 3.2.1-6 偏光顕微鏡観察像 (図 3.2.1-5 の矢印の粒子の拡大)



図 3.2.1-7 CO2 暴露 8 週目の組成像



 周辺部拡大組成像
 Ca マッピング
 Si マッピング

 図 3. 2. 1-8
 CO₂ 暴露 8 週目試料の周辺部の SEM-EDX による組成像と元素(Ca, Si)分布



図 3.2.1-9 CO₂暴露 8 週目試料の線分析(001)の結果

	002		003		004	
元素	質量%	原子数%	質量%	原子数%	質量%	原子数%
С	12.79	23.68	10.86	19.85	10.64	19.39
0	30.6	42.51	35.64	48.9	26.37	36.09
Na	0.76	0.73	1.19	1.13	6.48	6.18
Mg	2.24	2.05	0.47	0.43	1	0.9
Al	1.3	1.07	1.38	1.12	10.08	8.18
Si	2.88	2.28	3.45	2.7	20.26	15.8
Р	1.59	1.14				
S			1.03	0.7		
K					5.33	2.98
Ca	47.84	26.54	45.98	25.18	17.43	9.52
Fe					2.42	0.95
合計	100	100	100	100	100	100

表 3.2.1-2 CO₂ 暴露 8 週目試料の点分析(002~004)の結果

に増大しており、それが各風化系列のなかでも CO₂暴露の系列で最も顕著であったことから、calcite が 成長した可能性は極めて高い。以上より、本研究から、セシウムを含有する焼却灰を埋立地に処分した 場合、長期的に以下のような反応が進行すると推察する。(図 3.2.1-10)



図3.2.1-10 焼却灰中に含有されるセシウムの埋立処分後の長期的な動態

本研究の 3.1 節で示されるとおり、薄片試料と SEM-EDX による観察から、焼却灰中の難溶性セシウム は主にガラス状非晶質内にセシウムが存在する。乾湿や凍結融解といった物理的な風化により、その非 晶質マトリクスが崩壊すると、拘束されているセシウムが放出され、一時的に溶出が増加する。ただし、 その量は初期溶出の 2.5 倍程度である。一方、炭酸ガスが存在すれば、迅速に焼却灰の粒子表面に calcite が形成され、溶出は抑制される。一般に焼却灰の pH は 12 以上であり、大気中の CO₂等は急速に吸収され る。したがって、埋立地内での焼却灰粒子表面への calcite 形成は比較的迅速に進むものと考えられる。

d) CO₂暴露した試料のpH依存性試験

上記の通り、セシウムの溶出が焼却灰表面への calcite 形成によって抑制されているとすれば、その 効果がいつまで持続するのかと言うことが問題となる。pH が低下すれば、当然 calcite は溶出する。そ のため、まず焼却灰の pH 依存性試験を実施した。試験は前述したとおり、濃度の異なる硝酸溶液を 10 系列用意し、初期添加型で行った。結果は示さないが、pH は、CO₂暴露試料の blank (HNO₃ 0%) は pH9.8 で平衡に達した。これは PHREEQC による calcite 溶解の平衡計算の値とほぼ一致し、CO₂暴露 2 週で確か に calcite の生成が起きていることを意味する。硝酸濃度 6.0%~2.5%の範囲では、 CO₂暴露 2 週の試料 と炭酸化無しの試料で pH の変化はほぼ一致した。これは硝酸濃度 6.0%~2.5%では calcite が全て溶解し、 炭酸化無しの反と同じ状態になったためと考えられる。一方硝酸濃度 2.0%~0.5%では、 CO₂暴露 2 週の pH 挙動の方が全体的に炭酸化無しのものに比べ低 pH 側となった。これは炭酸化無しの資料に含まれる Ca が主に lime もしくは portlandite であり、酸緩衝能が大きかったためであると思われる。

図 3.2.1-11 に各 pH におけるセシウム、Ca、Na、K の溶出量を示した。Ca の溶出は、pH6.5 (硝酸濃度

2.0%) 付近より高 pH 側での CO₂ 暴露 2 週試料の Ca の溶出が非暴露の溶出量を下回っている。さらに pH8 以上では約 3 桁程度下回り、溶出が抑制されている。これは calcite が溶けずに残存していることを示 唆する。CO₂暴露試料では、pH8 以上の点が 1 点しかないが、これは、blank(硝酸無添加)の点であり、酸を初期添加で加えている本試験方では、pH をこの点よりも上側にすることができないからである。セ シウムの溶出は、Ca と同様に pH6.5 付近より溶出の低下がみられ、pH8 以上(蒸留水での結果である 9.3 まで)では溶出はほぼ一定で、非暴露試料の約 1/10 程度で、calcite による溶出抑制効果が働いている と考えられる。 K は全体的に炭酸化無しでの溶出量を下回った。一方 Na は全体的に溶出量の増加が確認 された。風化加速試験においても、 CO₂暴露系のみで Na の溶出量の増加が確認されているが、この現象 の原因は不明である。



図 3.2.1-11 CO2 暴露試料と非暴露試料からの金属溶出の pH 依存性

(3) 考察

焼却灰が風化するとマトリクスの物理的崩壊により一時的にセシウム溶出量は増加する。しかし、炭酸化の進行により calcite が生成し、溶出量が減少に転ずる。溶出の抑制が calcite に依るものであれば、その長期的な安定性が重要となるが、pH 依存性試験の結果から pH が 8 以上に保たれていれば、calciteの溶出は少なく、長期に安定してセシウムの放出を抑制できる可能性がある。

P. Mostbauer³⁾ が行った文献調査によると(表 3.2.1-3)、デンマークの Vestskoven 埋立地(焼却灰主体埋立地)では 20 年間 pH8 以上が維持されている。またスイスの Lostorf 埋立地でも期間は短いが 11.26という高 pH が維持されている。一方、アメリカの Woodburm や Hartford 埋立地では 5、6 年で pH が 7付近まで低下しているが、これは埋め立て物に未燃分が多く微生物分解が起きたことによるものであるとされる。こうした知見から、未燃分の混入を出来る限り防ぎ微生物活動を抑制することで焼却灰の埋立後の pH の低下を防ぐことは可能であると考えられる。

埋立地	埋立物	埋立面積	埋立深 さ	埋立期間	рН	浸出水の酸 化還元状態	補足
Vestskoven (デンマーク)	Bottom ash 85% Fly ash 15% 約10,000トン	不明	不明	20年間	初期の平均:10.5 2年間:8.8~10.1 その後徐々に平均値 が増加 ⇒10.0(min8.9)	Eh : 300-10mV	
Woodburn (USA)	Combined ash (主灰や飛灰など全て混合)	不明	不明	6年間	6.5~7.5 (たまに低いmin5.7)	還元状態 (Fe 多い)	未燃分が多く、微生物分解でFe-Ⅱの酸 化物やCO2が増加⇒ p H低下
Hartford (USA)	Combined ash (主灰や飛灰など全て混合)	不明	不明	5年間	初めの2年間は不明 その後 : 6.1~7.0	-	
Lostorf (スイス)	MSWI bottom ash	5850m ² 調査対象 区画	6m	1991からの6 ~9カ月(調 査対象区画)	集排水管内: 11.26(min8.68) 降水量22-54mm(5月, スイス)	酸化状態	 ・覆土が無く自然風化が生じている ・浸出水は偏り流れの影響で薄くなっているためpHが内部より低くなって いる可能性がある

表 3. 2. 1-3 焼却灰主体埋立地における pH の変化(P. Mostbauer による文献調査)

さらに、著者らが過去に実施した埋立地シミュレータによる焼却灰主体埋立地の長期予測計算では、 固相の Ca 化合物を portlandite と calcite とした場合、図 3.2.1-12 に示すとおり、有機物の微生物分 解が起こる場合には、その時期に pH の変動が見られるが、微生物活動が無い(有機物量が極めて小さい) 条件では、100 年程度は calcite の平衡 pH に支配される。



図 3.2.1-12 埋立地シミュレータによる長期的な pH の変化と calcite の溶解

本研究で対象としたセシウムの溶出は、風化加速試験の blank で溶出したセシウム(水洗前処理によ り難溶性セシウム主体とし、僅かに残存した易溶性セシウム)である。焼却灰中のセシウムは大半が難 溶性セシウムであり、その長期挙動については、風化に関わらず難溶性を維持する(次節で別途詳述す る)。重要なことは、焼却灰中に僅かに存在する易溶性セシウムでさえも、炭酸化を促進し calcite 形成 による溶出抑制が起これば、セシウムの溶出は低減され、その効果は長期間期待し得るということであ る。

参考文献:

- 1) 国立環境研究所:放射性物質の挙動からみた適正な廃棄物処分(技術資料),閲覧確認日:2013.03.14, www.env.go.jp/jishin/attach/haikihyouka_kentokai/10-mat_3.pdf, 2011
- 2) 田中邦夫: 通気層表層における放射性核種の吸着移行挙動に関する研究, 北海道大学博士論文, 1998
- 3) P. Mostbauer: Leachate Composition from MSWI Bottom Ash : proceedings of the 1st BOKU Waste Conference, pp. 259-270, 2006

3.2.2 地球化学平衡モデルと埋立地シミュレータの統合によるセシウムの長期予測

従来の管理型処分場に処分される可能性の高い 8,000Bq/kg 以下の焼却灰については、埋立地内で作業 する人や周辺に居住する人へ放射線の影響が許容されるレベルであること、そして埋立段階において浸 出水等を介して環境中へ放射性セシウムが放出されるレベルが濃度限度以下にコントロールされている ことが必要である。実際に観測されている焼却灰の放射能濃度は 8,000Bq/kg より低いものが多く、また 溶出濃度も低いことから、埋立の初期段階において重大な影響が現れることは考え難い。一方で、埋立 地内では、有機物の分解反応や不安定な無機鉱物の化学反応・物理的変化が起こり、長期的観点では、 層内環境は刻々と変化して行く。そのような変化する環境中において、焼却灰中に含まれるセシウムが 安定的に保持され続けるのか否かを検証することは重要であると考えられる。そこで、本研究では、埋 立層内環境の長期的変遷を、有機物分解モデルと地球化学モデルから再現することが可能な埋立地シミ ュレータを用いて、焼却灰中のセシウムの存在形態・溶出挙動がどのように変化するのかを予測するこ とを目的としている。

当該シミュレータでは、無機化合物の化学平衡計算に USGS の開発した地球化学モデル IPhreegc を組 み込み、独自開発の有機物分解計算部によって算出される層内環境条件に基づいて、各種無機化合物の 溶解・沈殿が算出される。PHREEQC の有する機能は全て利用できるので、表面吸着やイオン交換も取り扱 うことが可能である。ただし、この計算で前提となるのは、対象とする元素の化合形態が明確であり、 その熱力学的パラメータが存在していることである。今回対象とするセシウムに関しては、粘土鉱物や ゼオライトのセシウム結合態の6種がLLNL.DATなるデータベースに存在していることが確認されたが、 実際に焼却灰中に存在するセシウム化合物がこれらであるかは確認されていない。むしろ実際に報告さ れているのは、例えば、国立環境研究所の熱力学計算によると焼却灰中のセシウムはアルミノシリケー トであり、本プロジェクト内での薄片試料と SEM-EDX による観察からは、ガラス状非晶質内にセシウム が存在するというものである。まず明らかにすべきは、i)焼却灰中にセシウムがどのような形態で存在 するのか、ii)その溶出はどのようなものか、何に支配されるのか、であり、それらが明確になれば、一 度溶出して液相へ移行したセシウムについては、イオン交換や吸着等の従来のモデルが適用可能になる はずである。そこで、本研究では、最初に、地球化学モデルによる焼却灰層中でのセシウムの挙動の長 期予測の基礎とするために、焼却灰中のセシウムの溶出特性を多角的に検討した。実施した検討は、シ リアルバッチ試験、pH 依存性試験、粒径別の存在量把握、そして粒径別の pH 依存性試験である。次に、 実施した各種試験の結果を PHREEQC で再現できるかを検討した。すなわち、特定のセシウム化合物から の溶出として現象が再現可能か、またイオン交換を組み込むべきか等について試行錯誤を繰り返した。 結果的に、特定のセシウム化合物という仮定では再現不可能なこと、また本プロジェクト内でセシウム がガラス状非晶質の中に拘束されていることが明らかとなったことから、原子力バックエンド研究で行 われている高レベルガラス固化体における非晶質シリカの溶解モデルを焼却灰からの溶出モデルとして 採用し、埋立地シミュレータに組み込んだ。さらに溶出したセシウムが焼却灰に再吸着するイオン交換 反応については、実装した IPhreeqc 内で計算することで長期的なセシウムの溶出挙動を計算することと した。なお、本節においても、実際の灰中で支配的な難溶性セシウムに焦点を当てている。

(1) 方法

a)試料

実炉から排出される焼却灰中のセシウム含有量は小さく、また放射性セシウムの含有量もきわめて小 さい。そのため、本検討においても前節(3.2.1)と同様に、安定セシウムを用いて高濃度化した人工調 整灰を用いた。様々な条件で人工調整灰を作成したが、最も高濃度にセシウムを含有する焼却灰を選択 した。セシウム等の含有量、溶解性セシウム含有量は前節の図3.2.1-1に示したとおりである。

b)焼却灰中セシウムの分画

3.2.1節でも述べたとおり実炉から発生している焼却灰中のセシウムは98%が難溶性態であり、今回作成した調整灰についても注目すべきは難溶性態である。そこで、まず、本調整灰に含まれるセシウムを 水溶性、イオン交換態、難溶性態に分画した。

7)シリアルバッチ試験:繰り返し溶出試験を行うシリアルバッチ試験を行い、易溶性セシウムが全て 溶出する固液比(L/S)について検討した。最初に、蒸留水を用いて L/S=10 で 6 時間連続振盪を行い、固 液分離後、セシウム、K、Na、Ca 等各種の金属濃度を測定した。再度、固液分離後の残さを用いて同様の 溶出試験を繰り返し、合計5回の繰り返しを行った。

()イオン交換態と難溶性態の分画:L/S=50 で水洗を行い、易溶性セシウムを除去したサンプルについ て酢酸アンモニウムで抽出を行った。具体的には、1M 酢酸アンモニウム 100mL に水洗残渣 2g を加えて 200rpm で24 時間振盪し、吸引濾過後、各金属濃度を測定してイオン交換態画分とした。難溶性セシウム 量は全セシウム量から易溶性・イオン交換態セシウム量を差し引いて求めた。

c)難溶性態セシウム溶出挙動の把握

以降の検討では、難溶性態のみを対象とするため、始めに人工調整灰を L/S=10 で水洗し、易溶性成分 を除去した。難溶性セシウムに関わる実験は、すべてこの水洗サンプルを用いて行った。

7) pH 依存性試験:水洗試料を対象に、溶媒の pH を 1.9 から 12.2 まで変化させた pH 依存性試験を実施 した。試験は初期添加型とし、予備実験により設定した pH になる酸添加量を予め求めた。試験は、100mL ポリビンに水洗サンプル 2g を量り取り、設定した pH になるように濃度を調整した硝酸 20mL を添加した 後、振盪機で連続振盪した。4 時間後に振盪を止め、pH メーターで溶液の pH を測定し、再び振盪を行い、 24 時間まで振盪した。また易溶性成分の溶出分を補正するために、蒸留水でブランク実験を平行して行 った。振盪後は吸引濾過し、セシウム、K、Na、Ca、Si、AI 濃度を測定した。試験結果については、デー タベースに存在するセシウム化合物の存在可能性を検討するため、PHREEQC を用いて各種セシウム化合物 の理論溶解度を求め、実測値と比較した。

()粒径別溶出量の比較:サンプルを 0.125mm 以下、0.125~0.25、0.25~0.5、0.5~1.0、1.0~2.0、 2.0~5.6、5.6mm 以上の7画分にふるい分け、各粒径でのセシウム含有量と溶出量を測定した。また、 0.125mm 以下、0.5~1.0mm、5.6mm 以上の3画分については pH 依存性試験を実施した。いずれも手法は 前記した手法と同様である。

d) pH 依存性試験後の残渣中セシウムの存在形態の検討

後述するとおり、pH 依存性試験において、低 pH 側でセシウム溶出量が増大したことから、どのような 形態で存在していたセシウムが溶出したのかを確認する目的で、pH 依存性試験後の試料について偏光顕 微鏡観察、EPMA によるセシウムマッピングを行った。試料は前記した pH 依存性試験においてセシウム溶 出量が急増した HNO₃ 濃度 5%(最終 pH=3.5)と、最も低 pH でありセシウム溶出量の多かった HNO₃ 濃度 8%(最終 pH=2)の試験残渣(以下 5%残渣、 8%残渣)の2種類を使用した。また、比較のために溶出試 験に供していない試料も分析対象とした。残渣試料は厚さ 30 μ m の薄片にした。

e) PHREEQC による各種試験結果の再現方法の検討

埋立地シミュレータに実装しない状態で PHREEQC を用い、実験結果の再現が可能かを、初期入力条件 を様々に変化させて検討した。検討は pH 依存性試験の結果を対象に、初期条件を a) セシウム化合物のみ 設定、b) 初期液相成分を実測値にあわせセシウム化合物を共存、c) XRD で特定した鉱物を初期条件として 共存させる、d) イオン交換反応を加えるという順で行った。

f) ガラス性非晶質の溶解モデルの埋立シミュレータへの実装

ア)ガラス性非晶質の溶解モデル

ガラス性非晶質の溶解に関する研究は、長期安全性が最重要課題となっている放射性廃棄物のガラス 固化処分の分野で多く行われている。そこで、放射性廃棄物のガラス固化処分の分野から、ガラス性非 晶質の溶解モデルを文献調査し、本研究では、Granbowの溶解析出モデル¹⁾を使用することとした。

複雑な組成を持つガラス性非晶質の溶解反応をモデル化するに当たり、基礎となるのは以下の反応式 で表される非晶質シリカ(Si0₂(s))の溶解反応である。

 $SiO_2(s) + 2H_2O \Leftrightarrow H_4SiO_4(aq)$

(1)

(2)

この反応の反応速度 R は一次溶解反応式とみなし、以下のように書ける。

 $\mathbf{R} = \mathbf{k}_{+} \cdot (1 - \mathbf{Q} / \mathbf{K})$

ここで、k₊は反応速度定数、K は(1)式の平衡定数、Q は H₄SiO₄の活量である。

Grambow らはガラスマトリックスの溶解と安定固相の析出という観点から、次のように整理した。ガラ ス固化体は水との接触により主成分である SiO₂ が水和反応を起こし溶解する(式(1))。この時ガラス中 に存在する各元素は SiO₂ の溶解とともに調和溶解するが、次第に各元素が持つ化学的性質により異なる 挙動を示すようになる。水への溶解度が大きい元素は SiO₂ とともに調和溶解を続ける一方で、水への溶 解度が小さい元素は SiO₂ の溶解が進行するにつれ析出固相としてガラス表面に留まり、溶出量はガラス 表面に析出した固相の溶解度によって支配される。ガラスの溶解が進むにつれ溶存ケイ酸(H₄SiO₄)濃度 が上昇し、ガラスマトリックスの溶解速度は低下、最終的にある一定の値(終端溶解速度 k_{Long})に近付 く、というものである。各元素の溶解析出反応は熱力学的な平衡計算であり、PHREEQC により計算できる。 そのため、ガラスマトリックスの溶解反応を式(1)の反応および式(2)の速度式に基づいて計算し、その 結果から各元素の溶出量を求め、その値を PHREEQC に渡すことによって単位時間でのガラスマトリック スからの各元素の溶解量を求めることができる。ただし、前記した pH 依存性試験ではシリカおよびセシ ウムの溶出量が pH に依存して変化した。pH 依存の項は式(2) 中に存在しないが、米民間放射性廃棄物管 理局によると式(2)を拡張した以下の式(3)で pH 依存を再現できるとしている。

$$\frac{d[H_4SiO_4]}{dt} = r = k_0 \cdot 10^{\eta \cdot pH} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot \left(1 - \frac{[H_4SiO_4]}{[H_4SiO_4]_{sat}}\right) + k_{long}$$
(3)

ここで、r:溶解速度、 k_0 :速度定数、 η :pH 依存係数、 E_a :活性化エネルギー、R:気体定数、T:温度、 $[H_4SiO_4]$:液中ケイ酸濃度、 $[H_4SiO_4]_{sat}$:ケイ酸飽和濃度、 k_{long} :終端溶解速度である。

温度が一定の場合には、式(3)は以下のように単純化される。

$$r = k \cdot 10^{\eta \cdot pH} \cdot \left(1 - \frac{[H_4 SiO_4]}{[H_4 SiO_4]_{sat}}\right) + k_{long}$$

$$\tag{4}$$

したがって、*k*^{*i*}、*n*、*k*_{*long*}の3つのパラメータを決定すれば、非晶質シリカの溶解は表現できる。 イ)非晶質シリカの溶解速度パラメータの決定

上記の式(4)のパラメータを決定するために、以下の実験を行った。

250mL のポリ瓶に焼却灰 20g と蒸留水 200mL を加え、スターラーで撹拌しながら自動滴定装置(東亜ディーケーケー、 Automatic Titrator AUT-701 および EYELA、pH コントローラーFC-2000 型)を用いて水酸化ナトリウムおよび硝酸で pH を固定し、一定時間間隔で液相 15mL をサンプリングし液中のケイ酸濃

度化を測定した。測定後は蒸留水を加えて液量を 200mL に戻している。焼却灰は pH 依存性試験で用いて いたものと同じ、安定セシウムを高濃度に含有した人工調整灰を用いた。求めるパラメータの1つであ る η は pH に関係する定数であるため、複数の pH で実験を行う必要がある。また、 η は酸性条件下と塩 基性条件下で値が異なる。埋立地内では主に塩基性条件下となるため、固定する pH は塩基性側とし、pH =14、 13.5、 13、 12 の 4 系列とした。

ケイ酸の定量はモリブデン青法により行った。手順は次の通り。

①試料水 25mL に 20%塩酸 1mL とモリブデン酸アンモニウム溶液(モリブデン酸アンモニウム 10g+蒸留水 100mL) 1mL を加える。(試料水中のケイ酸は 0.05~2mg/L 程度になるように適宜調整する)

②15分後、酒石酸溶液(L-酒石酸 10g+蒸留水 100mL) 2.5mL を加え、さらに1分後に1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸溶液(後述)1mL を加えて10分間待つ。

③吸光光度計で、1cm セルを用いて 810nm の波長で吸光度を測定する。

g) ガラス性非晶質の溶解モデル、埋立地シミュレータ、IPhreeqc を統合したモデルによる焼却灰中難溶 性セシウムの長期的溶出挙動の予測

ア) モデルの概要

統合モデルの概要を図 3.2.2-1 に示 した。まず、埋立地内で起こる有機物 の分解反応、菌体増殖・死滅、分解反 応に起因する液相成分、気相組成変化、 降雨流入、浸出水放出、ガス放出、拡 散などは著者らが開発した埋立地シミ ュレーションで行われる。有機物系の 反応によって、液相、気相の構成物が 変化した結果を、USGS が開発した IPhreeqc を介して PHREEQC の平衡計算 ソルバーへ送る、PHREEQC は、固相に存 在する無機化合物の構成、液相成分、



図 3.2.2-1 統合モデルの概要

気相組成から平衡計算を実施し、平衡 pH、固相からの溶出量/新たな析出量、新たな液相組成、気相組 成を埋立地シミュレータに返す。これまでのモデルは、この操作を繰り返すことで、長期的な埋立地内 の物質の動態を予測した。今回、ガラス状非晶質からのケイ酸の溶解とそれに伴うセシウムの調和溶解 をこの埋立地シミュレータ側に組み込み、溶出したセシウムの固相への再吸着(イオン交換)を PHREEQC の中で考慮することとした。

イ)計算条件

シミュレーションの初期条件は過去のプロジェクト報告書²⁾の条件に従った。埋立物はすべて焼却灰で あり、埋立層内の固相重量の約5%を分解性の有機物とした。セルの条件を表3.2.2-1に、金属類等の初 期含有量を表3.2.2-2に示す。セシウムの初期量は埋立基準である8,000Bq/kg-ashを元に設定している。 また、セシウムは全量がガラス性非晶質に閉じ込められており、埋立地内のケイ素は全てがガラス性非 晶質であると仮定した。

	表 3.2.2-1 セル内の環境条件
セル容積	$1[m] \times 1[m] \times 2[m] = 2[m^3]$ (Width × Length × Height)
セル内温度	15[°C] (288[K])
初期気相分圧	水蒸気圧のみ大気温度15℃での飽和蒸気圧、その他外気での分圧と同じ
初期固相量	1.34[t] 内易分解性有機物18.3%、難分解性有機物15.7%、その他無機物
流入水量	2.2[mm/day]=2.2[L/day] 定常としている

表3.2.2-2 セル内初期金属・塩化物・鉱物量

	X.				
		金属		ţ	塩化物
元素	量[mol/g-solid]	元素	量[mol/g-solid]	元素	量[mol/L]
Si	8.20E-04	Cu	2.10E-06	CI	8.00E-02
Fe	1.50E-05	Zn	3.80E-06		
AI	1.40E-05	Mn	1.10E-06		鉱物
Na	2.80E-05	Pb	5.80E-08	鉱物名	量[mol/g-solid]
К	1.70E-05	Cd	3.70E-09	calcite	5.30E-03
Mg	1.70E-05	Cs	1.88E-14	portlandite	5.40E-05

(2) 結果

- a) 焼却灰中セシウムの分画
 - ア)シリアルバッチ試験の結果

図3.2.2-2に示すとおり、固液比(L/S)10で溶出する セシウムがもっとも多く、2回目以降の溶出量は極めて わずかであり、5回目でほぼ溶出は停止している。その ため、これら5回の合計の溶出量を易溶性と判断した。 これらシリアルバッチで溶出するセシウムは、調整灰を 作成するにあたり過剰に添加した炭酸セシウムの残存 によるものであると考えられ、実際の炉で発生している 焼却灰の性状とは異なるものである。したがって、易溶 性成分については、水洗前処理を実施して除くこととし た。また水洗前処理に関しては、本シリアルバッチ試験 の結果から L/S=50 程度までで行えば完全に除去できる と言える。

イ)イオン交換態と難溶性態の分画

図3.2.2-3 にセシウムの分画結果を示す。今回の対象 試料中にはイオン交換態のセシウムは確認されなかっ た。したがって、水洗した試料中のセシウムは主に難溶 性態であると見なせる。



図 3.2.2-3 人工調整灰中の Cs の分画

b)難溶性態セシウム溶出挙動の把握

ア)pH 依存性試験の結果

図 3.2.2-4 に示すとおり、pH の低下に伴いセシウムの溶出量は増加した。本試験は、易溶性のセシウムは水洗により除外していることから、難溶性態セシウムの溶出に pH 依存性があることがわかる。図中には、PHREEQC によるいくつかのセシウム化合物の溶解度曲線を示すが、Nontronite-セシウムと溶出濃度は近い傾向にあるものの完全に合致してはいない。

図3.2.2-5 には、pH 依存性試験における Si、 Al の溶出濃度を示した。Si、Al のいずれもセシ ウムと同様に pH の低下に伴い溶出量が増加する 傾向が確認される。これは、アルミノシリケート、 あるいはガラス状非晶質のようなマトリクスが pH の低下により強酸に冒され、溶出量が増加し た結果と考えられる。したがって、これらの元素 の溶出とセシウムの溶出の関連から、報告される ようにセシウムは何らかのアルミノシリケート と結合しているか、あるいは非晶質のマトリクス 内に単体で取り込まれている可能性が強く示唆 される。3.2.1 節において、当該試料の含有量の 分析の結果を示したが、分解手法として本研究で

は王水を用いた。もし、セ シウムがガラスの中に封入 されているならば、セシウ ムは抽出されないはずであ る。そのため、ケイ酸を溶 解可能なフッ酸による分解 でクロスチェックを行った が、王水との差はほとんど 認められなかった。これは、 ケイ酸塩との関連は疑われ

るが、完全なガラス体の中に封入されているわ けではない、もしくは強酸により侵食されやす い状態にある(極めて小さく、表面積の大きい 状態で、表面近傍に存在するなど)ことが推察 される。

イ)粒径別溶出量の比較

図3.2.2-6に3段階の粒径でのpH依存性試験の結果を示す。青い点で示す表面積の大きい小粒径ほど、難溶性セシウムの溶出量が多くなる傾向にある。このことから、難溶性セシウムは灰の表面付近に存在し、強酸に溶解すると考える。







図 3.2.2-5 pH 依存性試験の結果における Si と Al 濃度



図 3.2.2-6 粒径別の pH 依存性試験の結果

c)pH依存性試験後の残渣中のセシウムの存在形態

図3.2.2-7にpH依存性試験前後の試料粒子のSEM組成像を示した。pH依存性試験に供する前の試料(左) は明らかに小粒径の粒子が多い。また軽元素を示す薄いグレーの色の粒子も多く存在するように見える。 一方で pH=2 もしくは pH=4 の硝酸で溶出試験を行った試料中の粒子は微細な粒子が少なく、また、薄い グレーの粒子も少ない。



試験前

5% HNO₃ pH=4 試験後残渣 8% HNO₃ pH=2 試験後残渣 図 3.2.2-7 pH 依存性試験前後の試料粒子の SEM 組成像



試験前 5% HNO₃ pH=4 試験後残渣 8% HNO₃ pH=2 試験後残渣
 図 3. 2. 2-8 pH 依存性試験前後の試料粒子中のセシウムの分布(EPMA)

図3.2.2-8 は同じ位置のセシウムマッピング像であるが、右端の pH=2 の硝酸に暴露した試料粒子中に も依然としてセシウムを高い濃度で含む粒子が存在していることがわかり、またそれは比較的粗大な粒 子である。結果は示さないが、偏光顕微鏡でこの粒子を観察したところ、偏光性をもたない非晶質であ ることが確認された。以上より、pH 依存性試験においてセシウム溶出の pH 依存性が確認され、Si と A1 も同様の溶出傾向を示し、小粒径ほど溶出濃度が高かったことから、セシウムはガラス状の非晶質に含 まれ、それらは小粒径のものほど強酸条件下に曝されて溶解する。しかし、比較的粗大な粒子は完全に 溶解せずにセシウムを拘束したまま残存すると考えられる。

d) PHREEQC による各種試験結果の再現

図 3.2.2-5 に pH 依存性試験の結果と共に、PHREEQC のデータベースに存在するセシウム化合物の溶出 予測結果について示した。その結果については、Nontronite-セシウムの溶解度極性と近いと述べた。し かしながら、本計算は、硝酸条件下に Nontronite-セシウムのみを存在させた場合であり、他の鉱物の存 在やイオンの存在を考慮していない。実際の溶出条件では、セシウム化合物以外に様々な化合物が共存 し、また、それらの溶出により液相の状況も異なる。

ア) pH 依存性試験の液相組成をあわせる場合

pH 依存性試験においては、セシウム以外の各種元素の液相濃度を測定していることから、その液相組成の条件で、セシウム化合物を存在させた場合の溶出曲線を計算した。結果を図 3.2.2-9 に示す。赤い点が実験結果である。データベース中にある 7 種のセシウム化合物いずれの溶解度曲線も実測値から大幅に解離する結果となった。Nontronite-セシウムの結果が最も近いが、前記したセシウム化合物のみでの計算値よりも実測値に対する解離が大きい。また、液相組成を導入した結果、計算値はアルカリ側で増大するようになった。



イ)セシウム以外の固相化合物の考慮とイオン交換の導入

固相に設定する化合物は XRD で検出された calcite (CaCO₃)、 hematite (Fe₂O₃)、 gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇)、 quartz (SiO₂)、 lime (CaO)の5種とした。存在量は、含有量分析値を用いたが、複数の 化合物がある Ca については、Ca の含有量と XRD のピーク高さから各 Ca 化合物の存在量を推定した。他 の元素については、ア)と同様に液相中に与えた。この状態で計算を試みたが、pH 依存性試験の結果に 全く一致せず、全 pH 領域でセシウム化合物が完全に溶解する結果となった。そのため、セシウム濃度低 減が必要であると考え、イオン交換反応を組み込んだ。なお、本件等では、セシウム化合物は Nontronite セシウムのみで行った。結果を図 3.2.2-10 に示す。イオン交換における CEC は、実際の焼却灰の CEC が およそ 4.13~20 meq/100g という報告があったため、1、10、100、20meq/100g で変化させた。同図から、 含有成分を固相鉱物として与え、イオン交換を考慮することで、セシウムの溶出濃度の実測値に近づく 結果が得られるようになった。しかしながら、一方で、図 3.2.2-11 に示すとおり、ケイ素の溶出挙動は 実測値と全く一致せず、アルカリ側でのみ上昇する結果となった。

1e+03



♦ 実験結果 -O-CEC1 CEC10 1e+02 CEC100 [mg/L] 叀 1e+01 震 比表面積 3.7[m²/g] 1e+00 8 0 2 4 6 10 12 14 pH[-] 図 3.2.2-11 固相鉱物を与え、イオン交換を考慮し

10 固相弧物を与え、イオン父換を考慮
 した場合のセシウム溶出濃度の計算
 結果(セシウム化合物はNontronite セシウム)



以上、諸々の検討を行ったが、全ての元素の挙動を網羅できた計算条件は存在しなかった。最も実験条件に近いと思われるモデル、つまり全ての元素供給が化合物からであり、イオン交換や吸着現象が考慮されているモデルがセシウムの溶出挙動に関しては良く説明できた。しかし実験の条件において特定不可能な部分が多く(化合物の種類と初期投入量、イオン交換や吸着のパラメータ等)、真に正しい計算をしていたのかに疑問が残る。何よりもケイ素や他の元素の計算結果と実験結果との差異が大きいことから、計算条件の仮定(セシウムが化合物として焼却灰中に存在するという)自体が正しくないことを示唆すものであると言える。

d) ガラス状非晶質の溶解モデルのパラメータ決定

上記したとおり、セシウム化合物の溶解として セシウムの溶出挙動を再現することは困難であ り、また、本プロジェクト内の別研究において、 ガラス状非晶質内へのセシウムの存在が確認され ていることから、ガラス状非晶質の溶解モデルと して再現することとし、pHを固定した条件でのケ イ素の溶出を追跡した。結果を図 3.2.2-12 に示 す。縦軸はケイ酸濃度[mg/L]の対数となっている。 pH が上がるほど溶解量(溶解速度)は上昇してお り、またある飽和量に近付いているため、前述し た式(3)に一致する。

次に、式(4)のパラメータ k'と n を求めた。 式(4)の溶解速度 r は表面積あたりからの溶解速 度であり、実験値は濃度なので式(4)に比表面積、 固相重量を乗じ、液相体積で除することで、液相 濃度の変化速度に変換した。また、終末溶解速度 は極めて遅いために、今回は無視した。式(4)を積 分するとケイ酸濃度の時間変化の式になるが、本 実験では途中で液相を抽出する操作があること、 またその際に固相も含まれること等から固相重量 が定数ではなく、ケイ酸濃度も不連続となる。そ のため、積分した式を用いずに微分式を数値積分



してパラメータフィッティングを行った。計算結果を図 3.2.2-13 に示す。いささか精度は悪いが、おお むね溶出傾向を表現でき、式の妥当性を確認できたことから、この時の k' と η (logk' =-27.04、 η =1.84) を以降の計算で用いることとした。

e) ガラス性非晶質の溶解モデル、埋立地シミュレータ、IPhreeqc を統合したモデルによる焼却灰中難溶 性セシウムの長期的溶出挙動の予測

以上より得たガラス状非晶質の溶解速度パラメータと埋立地シミュレータ、IPhreeqc を用いてセシウ ムの長期溶出挙動を計算した。図3.2.2-14 に浸出水中のSi とセシウム濃度、および pH の経時変化に関 する計算結果を示す。左縦軸は浸出水濃度で、緑の線がSi g/L、赤の線がセシウム pg/L である。右横 軸が pH で青い線で示している。Si、セシウムともに埋立初期と、埋立開始から 10~15 年経過時で浸出 水濃度が高くなっていることが分かる。前者は埋立地セル液相の初期ケイ酸濃度が低いために、非晶質 シリカの溶解速度(r=k+(1-[H4Si04]/[H4Si04] sat))が速かったためと考えられる。一方後者は、青線の pH が大きく低下しており(嫌気性菌による酸発酵により酢酸が生成されたため)、この影響で埋立地固相か ら金属元素が溶出し、溶出した金属が液相中のケイ酸と反応してケイ酸塩を生成したことによって液相 中のケイ酸濃度が下がり、溶解速度が上がったためだと考えられる。埋立地シミュレータのアウトプッ トデータでは、greenalite(Fe₃Si₂0₅(OH)₄)が pH の低下とともに生成している事を確認した。

図 3.2.2-15 に累積の溶出量を初期存在量で割った累積溶出率を示す。セシウムは 60 年が経過した時 点で 0.1%程度の溶出に留まっていることが分かる。セシウムの固相からの溶出はケイ素と同じ挙動であ るので(計算上は調和溶解させているため)、 一旦溶出したセシウムが固相へ再吸着するた め、Siよりも低い累積溶出率となっている。放 射能は一定の期間(半減期)で半分になる性質 があり、放射性セシウム 137の半減期は 30.1 年である。60年経過した時点では放射能は 1/4 になっており、その時点でも累積溶出割合は 0.1%程度であると考えると、焼却灰に含まれる 難溶性セシウムの溶出による将来的な周辺環 境への影響は小さいと思われる。

(3) 考察

灰中の難溶性セシウムの溶出は、低 pH 側で 増大する傾向にあり、A1 や Si などとともに溶 出が起こることが分かった。難溶性セシウムは ガラス状非晶質中に存在し、極微細な粒子が強 酸条件下で溶解するために濃度上昇が起こる と思われる。しかし、焼却灰の pH は通常 12 程 度である。したがって、極低 pH にならない限 り難溶性セシウムの溶出は起こらないと言え



る。セシウムが焼却灰中に何らかの化合物で存在するとし、溶解平衡計算を検討したが、実験結果は再 現されなかった。このことも、セシウムの溶出が特定の化合物からでなく、非晶質に物理的に拘束され ていることを裏付ける。ガラス状非晶質の溶解モデルと埋立地シミュレータおよび地球化学モデルを結 合した統合モデルによる長期計算の結果、焼却灰中の難溶性セシウムの累積溶出率は初期存在量の 0.1% 程度であり、長期的に焼却灰中に含まれる難溶性セシウムが溶出するリスクは極めて小さい。

参考文献:

- 1) 稲垣八穂広, 三ツ井誠一郎, 牧野仁史, 石黒勝彦, 亀井玄人, 河村和廣, 前田敏克, 上野健一, 馬場 恒孝, 油井三和:高レベルガラス固化体の性能評価に関する研究 -現状と信頼性向上にむけて-, 原子力バックエンド研究, Vol. 10 No. 1-2, pp. 69-84, 2004
- 2) 環境研究総合推進費補助金総合研究報告書:完了を迎えた廃棄物処分場の安全保障のための有害物質 長期動態シミュレータの開発(K2138、K22078、K2357),研究代表者 九州大学 島岡隆行,2012

3.2.3 貯蔵・保管、処分における焼却残渣の曝露環境の長期予測

(1)本節の目的

廃棄物埋立層内で焼却残渣が長期的に曝される環境を明らかにする。温度上昇(微生物反応、化学反応等)や好気性・嫌気性雰囲気での埋立層内の温度・ガス相組成を把握するため、現場モニタリングを行い、埋立層内環境の長期的予測を可能にすることに焦点をあてている。

廃棄物埋立層内で焼却残渣が長期的に曝される環境を明らかにする上では、物質の動態に大きな影響 を及ぼすガス相の組成および温度環境を明らかにするために、廃棄物埋立地現場での埋立ガス成分およ び温度の現場モニタリングを行い、埋立ガス成分および温度の空間的・時間的分布特性を明らかにした。

モニタリング対象とした処分場としては焼却残渣の埋立を行っている、1) 寒冷気候下の準好気性埋 立構造を持つ陸上埋立地のガス抜き管近傍(好気性雰囲気)、2) 温暖気候下の海面埋立地(ただし水面 より上部)の掘削観測孔(嫌気性雰囲気)、を選んだ。これにより、寒冷気候・温暖気候下での埋立層温 度の温度環境、好気性・嫌気性雰囲気の大きく異なる条件下でのガス相環境を明らかにした。

図 3.2.3-1 はセシウムを含む焼却残渣が埋め立てられた場合の想定例である。すでに埋立が進行している処分場にセシウムを含む焼却残渣がセル単位で埋め立てらるとすれば、廃棄物層内ですでに形成されている埋立ガス成分および温度による影響を大きく受ける可能性がある。特に、準好気性構造では、ガス抜き管近傍では好気性微生物反応による温度上昇に伴う高温環境、反応により生成した高い濃度の二酸化炭素に暴露される可能性がある。また、ガス抜き管より離れた場合には、嫌気性微生物反応が支配的になっている可能性があり、反応により生成した高い濃度のメタンおよび二酸化炭素、そしてきわめて低い濃度の酸素という廃棄物層内のガス環境に暴露される可能性がある。

一方、ガス抜き管が一般的に設置されない海面処分場の陸地部分での埋め立てが行われた場合、締め 固めが強いために表層からの酸素侵入が妨げられ、きわめて強い嫌気性微生物反応が支配的になり、反 応により生成した高い濃度のメタンおよび二酸化炭素に暴露させる可能性がある。

このような2つの構造の大きく異なる処分場での廃棄物層内の埋立ガス成分および温度環境をモニタ リングを通じて明らかにすることで、焼却残渣中のセシウムの動態に影響を及ぼす可能性のある廃棄物 層内の環境条件を示すことを目的として研究を遂行した。



図 3.2.3-1 陸上埋立地の埋立構造例

(2) 寒冷気候下の陸上処分場における調査

研究結果と考察

a) 調査概要

調査対象は北海道内の一般廃棄物最終処分 場で、2003年の埋立開始後11年を経ている。 埋立面積は13ha、埋立容量は184万m³で、焼 却残渣を含む一般廃棄物を埋め立てている。調 査対象処分場の埋立構造とガス抜き管の設置 状況について、図3.2.3-2に示した。準好気性 埋立構造を持ち、埋立深さ約30mの位置に No.91、92のガス抜き管が位置する。

b) 調査結果と考察

図 3.2.3-3 にガス抜き管出口のガス成分の 観測結果を示した。埋立開始後7年を経た2010 年ではガス抜き管出口のガス成分はほぼ空気 組成のものもあるが、メタンと炭酸ガスが検出 されている。特に No. 91、92、95 については顕 著に濃度が高く、炭酸ガスは18~25%程度を検 出している。No. 95 では炭酸ガス (2%) がメタン よりも高い(1%)。また、埋立開始後11年を経 た 2014 年では炭酸ガスがやや多くなってい る。ここで、炭酸ガス濃度に対するメタン濃度 の比(メタン-炭酸ガス比)を求める。一般に 嫌気性微生物反応ではメタン 60%、炭酸ガス 40%が発生するため、メタン-炭酸ガス比は 40/60 として約 0.7 となる。一方、好気性微生 物反応では炭酸ガスのみが発生する。したがっ て、好気性反応と嫌気性反応が共存する準好気 性構造では、好気性反応が活発であるほどメタ ン-炭酸ガス比は 0.7 から上昇する。2010 年で は No. 91 で 1.2、No. 92 で 1.0 であり、嫌気性 反応が支配的であることがわかる。一方、No.95 では 1.6 と好気性反応の影響が大きくなって いる。2014年では No. 91 で 1.9、No. 92 で 1.2、 No.95 で 6.5 であり、埋立の進行とともに、好 気性反応が活発になっている。このように準好 気性構造であっても嫌気性雰囲気の埋立層が 存在し、ガス抜き管近傍もその影響を受けると 考えられるが、埋立の進行とともに好気性反応 が活発になり、長期的には埋立ガス組成が酸









素、窒素および炭酸ガスの濃度が高い環境になることが推察される。



(a) 2010年1月調査



(b) 2014 年 2 月調査 図 3.2.3-4 ガス抜き管 No. 91 のガス・温度分布



(a) 2010 年 1 月調査



(b) 2014 年 2 月調査 図 3. 2. 3-5 ガス抜き管 No. 92 のガス・温度分布

図3.2.3-4 にガス抜き管 No.91、図3.2.3-5 に No.92 の深さ方向のガス成分・温度分布の観測結果を示した。準好気性構造であるため、底部から空気の供給があり、ガス抜き管内部はほぼ均質な成分分布となっている。メタンと炭酸ガスはほぼ同じ濃度であるが、深い部分でメタンと炭酸ガスの濃度がやや上昇している。

No. 91 (図 3. 2. 3-4) では酸素は深い部分でも 7%以上確保されており、好気性雰囲気は確保されている。 さらに、温度については最高約 60℃に達しており、活発な好気性微生物反応による発熱の影響を受けて いる。

No. 92(図 3. 2. 3-5)では酸素は 5m 以上深い部分では 4%未満であり、好気性反応のための酸素供給が十分でない。このため、発熱も小さくなっていると考えられ、温度については最高約 40~50℃であり、No. 91 に比べるとやや低くなっている。

メタン-炭酸ガス比を求めてみると、No.91 では 2010 年が 1.0 程度であったが、2014 年には 2.0 程度 と、好気性反応が活発になっていることが確認できた。また、No.92 では 2010 年が 1.2 程度であったが、 2014 年には 1.7 程度と、やはり好気性反応は活発になっている。このようにガス抜き管近傍においても



図 3.2.3-6 ガス抜き管 No.91 の出口ガス成分および管内最高温度の変化

酸素濃度が4%未満になっていることから、ガス抜き管から離れた廃棄物層内ではさらに嫌気性雰囲気が 強いことが予想される。したがって、準好気性構造ではガス抜き管近傍とそれ以外で大きく温度および 埋立ガス成分の環境が大きく異なり、埋立場所によって暴露される環境が変化する。

図 3.2.3-6 にガス抜き管 No.91 の管出口のガス成分および管内の最高温度について、経年変化を示した。やや変動はあるものの、埋立開始直後からメタンと炭酸ガスが検出され、酸素濃度もほぼ 10%前後で 推移している。メタンはやや低下しつつあり、好気性反応が活発になっている。炭酸ガスは常時 10%以上 で、酸素濃度も 10%以上となっている。また、温度は 50℃以上で、最高は 60℃に達している。ガス抜き 管近傍では高温かつ炭酸ガスと酸素濃度が高い状態で長期間維持されることがわかる。

したがって、準好気性構造では好気性・嫌気性雰囲気が共存し、廃棄物が位置するゾーンによって大き く暴露環境が変化することがわかった。

(3) 温暖気候下の海面処分場における調査結果と考察

a) 調査概要

調査対象は、大阪湾内に位置する尼崎 沖埋立処分場(以下、処分場)である。 廃棄物の埋め立て期間は1990年1月か ら2002年3月までの12年間で埋立面積 28ha、埋立容量 478 万 m³、主な埋立廃棄 物は一般廃棄物焼却残渣、汚泥焼却残 渣、陸上残土、浚渫土砂などである。こ の処分場では安定化促進を目的として、 2001年に海水面位置に相当する深さ(地 表から 5~6m 付近) に集水暗渠を設置 し、処分場内保有水を集水暗渠から内水 ポンドへと排水し、保有水の早期排除お よび埋立ガスの排除と空気の導入によ る安定化促進を図っている。図 3.2.3-7 に鳥瞰図を示した。処分場全体を囲むよ うに集水暗渠が設置され、一定区間ごと に中間観測孔があるため、内部で発生し たガスが排出され、かつ空気が流入する ようになっている。図 3.2.3-8 に写真 (左端) を示した。

従来海面処分場には陸上処分場のようなガス抜き管は設置されていない。この処分場では上記の中間観測孔に加えて、水位測定用観測孔とガス測定用観測孔が設置されている。図3.2.3-7におけるラインI~Ⅲに観測孔 I-1~Ⅲ-3 が設置され、水位計により内部水位の連続測定を行っている。図3.2.3-8 に写真



図3.2.3-7 調査対象とした海面処分場の鳥瞰図



図3.2.3-8 観測孔(中間観測孔、水位測定用、ガス測定用)



図3.2.3-9 埋立終了後の掘削時の埋立層内の状況

(中央)を示した。水位測定用観測孔は上部が開放されている。ただし、観測孔 H18-1 のみは上部に蓋 がある。ガス測定用観測孔は3箇所(08G1~3)あり、上部には蓋があり埋立ガスの流出および空気の流 入はないことから、廃棄物層内部の埋立ガス成分特性を把握できる。図 3.2.3-8 に写真(右端)を示し た。海面処分場では、内水位が海面水位とほぼ同じに管理され、廃棄物層の大半が水没しているため、 表層からの空気の侵入が限られ、嫌気性分解反応により、埋立ガス発生や汚濁水の発生が長期間継続す ると言われている。本調査では、これらの観測孔を用い、水面より上に位置する水分不飽和埋立層の温 度およびガス成分の測定を行った。

図 3.2.3-9 に埋立終了後の掘削時の内部の状況を示しているが、覆土は約 1.5 程度で強く圧密され、 また焼却残渣も締め固められ、固結化している状況であり、雨水の浸透もきわめて緩慢で、低含水率で 間隙がメタンと窒素のみで占められているような環境に長期間焼却残渣が曝されるものと思われる。

b) 調査結果と考察

図3.2.3-10に2009年および2013年の観測孔出口のガス成分の観測結果を示した。観測孔の構造が大きく異なっているため、ガス成分も大きく異なっている。中間観測孔と水位測定用観測孔では大気とのガス交換が自由に行われるため、空気組成を示しているものが多い。一方、蓋のついたガス測定用観測孔の08G1~08G3ではメタンが25~60%に達している。残りは窒素であり、嫌気性微生物反応で生じるとされる炭酸ガスはほぼゼロ(ppmオーダーでは検出される)となっている。これは、この処分場への埋立物が焼却残渣主体であるため、焼却残渣中のアルカリ成分が炭酸ガスを吸収していることが考えられる。ただし、炭酸ガスが数%オーダーで検出されている観測孔もある。



図 3. 2. 3-10 観測孔出口におけるガス成分

2009年の観測値から、中間観測孔ではメタンが検出されないか、20%未満であるが、蓋付きのガス測定 用観測孔 08G1~08G3 および蓋付きの水位測定用観測孔 H18-1 ではメタンが 20~85%という高い濃度で観 測されている。このように観測孔に蓋がついている場合には、廃棄物層内部で発生したメタンガスが滞 留し、高濃度になる傾向がある。したがって、表層のガス透気性を著しく低くするような最終覆土の締 め固めを行った場合、表層直下でメタンが上昇する可能性が高いと思われる

一方、蓋がない水位用観測孔III-3 でもメタンが 13%を示していた。この観測孔に近いIII-1 およびIII-2 でもメタンが上昇していることが確認されており、この区画では観測孔出口を通じての空気の流動があっても、観測孔内でメタンが上昇していることから、廃棄物層内部でのメタンガス発生がきわめて活発であることが推察される。また、中間観測孔では蓋のついている中 7 を除いて、ガス成分はほぼ空気組成と同じになっており、顕著なメタンの上昇は見られなかった。これは、集水暗渠全体が水没していることが確認されており、廃棄物層内部で発生したガスが水面下では観測孔に移動・流入することが困難であるためと思われる。また、廃棄物層内部への空気の侵入も困難な状況であると思われることから、調査時点では廃棄物層への空気供給による安定化への寄与という点では小さいものと思われる。

次に図 3.2.3-11 に水位測定用観測孔 H18-1、図 3.2.3-12 にガス測定用観測孔 08G2 のガス成分と温度 の深さ方向の分布を示した。地表面から約 6m 付近に水面があるため、深さ方向に最大で 6m までのガス 成分の分布を観測した。メタンがきわめて高い一方で、炭酸ガスは 1%未満で、酸素濃度も 2013 年の H18-1 のデータを除けばきわめて低い。ここで、H18-1 では 2009 年時点では観測孔が密閉されていたが、2013 年度になって大気開放されたため、開口部から空気が流入し、ガス成分分布が大きく変化した。廃棄物







図 3. 2. 3-11 水位測定用観測孔 H18-1 のガス・温度分布



図 3.2.3-12 ガス測定用観測孔 08G2 のガス・温度分布

層内部で活発な嫌気性微生物反応によって発生したメタンガスは観測孔に排出され、炭酸ガスは焼却残 渣に吸収されていると思われる。

閉鎖された状態では表層から拡散で侵入した酸素はほとんど表層で消費され、内部への侵入深さはき わめて小さい。酸素の消費による好気性微生物反応は大きな熱発生を伴うが、内部温度はどの観測値で も平均気温(17℃)よりやや高い程度で、顕著な温度上昇は見られないことから、廃棄物層内部の好気 性微生物反応速度はきわめて小さいものと推察される。2013年のH18-1の大気開放による空気侵入は顕 著に影響が見られているが、メタンは依然として高い濃度を維持しており、廃棄物層内できわめて活発 な嫌気性反応が起こっていると思われる。

図 3.2.3-13 に 2013 年に中間観測孔南 4 の近接地でボーリング調査を行った際の掘削直後の掘削孔内 部のガス・温度分布を測定した結果を示した。上層は空気の侵入があるものの、4m より深い位置ではメ タン濃度が 80%近くとなっており、きわめて強い嫌気性状態にあることがわかった。本処分場では埋立終 了後に厚さ 1.5m 程度のきわめて圧密の大きい覆土が敷設されており、廃棄物層は完全に封入されている 状態である。処分場全体で廃棄物層内が強い嫌気性状態にあると推定される。図 3.2.3-12 に示したガス 測定用観測孔 08G2 のガス成分の結果からも 2009 年から 2013 年までの変化はほとんどないことから、長 期間にわたってこのような状態が継続するものと思われる。

図 3.2.3-14 にはガス測定用観測孔 0862 出口のガス成分中のメタン濃度と最高温度の経年変化を示した。この結果から、やや変動があるものの、廃棄物層内部の嫌気性状態が継続していることがわかる。

このように焼却残渣主体で、かつ最終覆土が締め固められたような状態で埋め立てられた場合、温度



2013 年 11 月調査 図 3.2.3-13 ボーリング掘削孔のガス・温度分布



図 3.2.3-14 ガス抜き管 No.91 の出口ガス成分および管内最高温度の変化

は平均気温よりやや高い程度であるが、メタンがきわめて高く(50%以上)、かつ炭酸ガスはほとんど検 出されないという状態が内部は長期間にわたって継続する可能性がある。

(4) 結論

本節を通して、寒冷気候下の準好気性埋立構造を持つ陸上処分場および温暖気候下の海面処分場のガ ス抜き管と掘削調査孔で、深度別にガス成分および温度分布を数年間にわたってモニタリングし、処分 場内部での好気的・嫌気的反応の空間的分布を明らかにした。

 (1) 寒冷気候下の準好気性構造を持つ陸上処分場のガス抜き管近傍では、好気性微生物反応による発熱 により埋立開始後7年から11年経過時まで最大50℃を維持し、かつ廃棄物層内は空気と埋立ガス (メタン・炭酸ガス)が混在する条件にある。しかし、温度が高く、好気性反応が活発と思われる ガス抜き管近傍でも、深い位置ではメタンが20%程度でかつ酸素濃度が1%未満になる場合もあり、 準好気性構造であっても、空間的には嫌気性雰囲気が強い部分が存在することがわかった。

したがって、埋立中の準好気性構造を持つ陸上処分場では、焼却残渣が 50℃以上の高温で、かつ 10%以上の高い濃度の炭酸ガスを含む環境に長期間暴露される可能性があることがわかった。 ② 温暖気候下の海面処分場の水面より上の不飽和廃棄物層では、メタンは最大 80%となっており、埋 立終了後に厚さ 1.5m 程度のきわめて圧密の大きい覆土が敷設されているため、空気の拡散侵入が 小さく、処分場全体で廃棄物層内が強い嫌気性状態にあると推定された。また、焼却残渣中のアル カリ成分が炭酸ガスを吸収しているため、炭酸ガスは 1%未満であった。温度は平均気温と同じ程度 で安定していた。

したがって、覆土および焼却残渣が強く締め固めて埋立された不飽和廃棄物層では、平均気温よ りやや高い温度で、かつ 60%以上の高濃度のメタンと 1%未満の微量の炭酸ガスで長期間焼却残渣が 暴露されると推定できた。

以上のような2つの異なる気候下にある陸上処分場および海面処分場での数年にわたる現場モニタリ ングを通じて、焼却残渣が長期間暴露される可能性のある温度・ガス相組成を把握することができた。

3.3 焼却飛灰からのセシウムの効率的な抽出と回収技術の構築

3.3.1 遠心脱離法によるセシウムの抽出技術の検討

(1)実験概要

a)実験試料

A 市 B 清掃工場で採取された放射性セシウムを含んだ飛灰 1 (4.01 g-セシウム/kg-ash、6,431 Bq/kg) および、C 市 D 清掃工場で採取された放射性セシウムを含んだ飛灰 2 (1.96 g-セシウム/kg-ash、2,574 Bq/kg)を実験に供した。また、()節で行った 10,000rpm での回転継続時間を検討した実験では、放射性 セシウムを用いる必要がないため E 市 F 清掃工場からの放射能汚染されていない飛灰を実験に供した。

b)実験方法

7) 撹拌洗浄法

撹拌洗浄法として、JIS K 0058-1 有姿撹拌試験を行った。まず、質量比で試料1に対して純水10を 加えた後、撹拌翼を備えた撹拌装置を用いて毎分200回転で6時間撹拌した。撹拌後10~30分静置し、 上澄み液を 0.45μm のメンブレンフィルターを用いてろ過を行い、ろ液を原子吸光分光光度分析装置

(AAS) (200 Series AA、Agilent Technologies 社製) によるセシウム濃度分析に供した。また、ろ過残 渣を凍結乾燥させたものを放射能濃度の分析に用いた。

() 遠心脱離法

新たに提案する放射性セシウムの溶出方法として遠心脱離試験を行った。遠心脱離試験とは、遠心力 によって放射性セシウムを含む飛灰の保有水を脱水する方法である。まず、試料1に対し純水0.7を加 え、一昼夜静置した試料を、沈殿管に約40g充填した。その後、沈殿管を遠心分離機(H-200 nRS、コク サン社製)に設置し、回転数を10,000 rpmとすることで15,700×gの遠心力をかけ、試料の脱水を行っ た。脱離水をAASによるセシウム濃度分析に供した。

また、10,000 rpm の遠心力で脱水される飛灰溶液の質量と回転継続時間の関係を求めるために、継時 的に飛灰の含水率を測定した。含水率と回転継続時間の関係性を図3.3.1-1 に示す。10,000 rpm での遠 心力で脱水可能な飛灰溶液が全量脱水されるのに要する時間は約60分間であった。この結果より、本実 験では60分間を回転継続時間とした。

ウ) アベイラビリティ試験

試料からのセシウムの最大可能溶出量を測定するためにアベイラビリティ試験を行った。まず、質量 比で試料1に対して純水50を加えた後、pH 調整装置を用いて pH7 を維持しながら撹拌を行った。撹拌後、 0.45μmのメンブレンフィルターを用いてろ過を行った後、検液 I を採取した。さらに試料に一度目と同 量の純水を加え、pH 調整装置を用いて pH4 を維持しながら撹拌を行った。撹拌後、0.45μmのメンブレ ンフィルターを用いてろ過を行った後、検液 II を採取した。検液 I および II の混合液を AAS によるセシ ウム濃度分析に供した。

I) セシウムの定量

撹拌洗浄法からの溶出液と遠心脱離法からの飛灰 溶液(以下遠心脱離液と表記)中のセシウム濃度(放 射性セシウムと安定セシウムをあわせたものの濃 度)を AAS を用いて分析した。

わ 放射性セシウム含有量の測定

溶出液、遠心脱離液、脱水残渣を専用の容器に充 填し、ゲルマニウム検出器を用いて各試料の放射性 セシウム含有量を測定した。なお、ここでの放射性 セシウム含有量とは、セシウム-134 とセシウム-137



の合計の含有量を示す。

カ) 遠心脱離試験における実験条件がセシウム溶出量に与える影響の検討

遠心脱離試験における実験条件を変化させ、各条件がセシウム溶出濃度にどのような影響を与えるの かを検討した。表 3.3.1-1 に変化させた実験条件および設定値を示す。

	友 ろ. ろ. I-I	<u> 退心脫離試験における美験余件</u>
実験条件	単位	設定値
溶媒(濃硝酸)	-	原液, pH1, pH3, pH5, pH7
液固比(L/S)	-	0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 2, 5, 10
静置時間	時間	0, 1, 3, 12, 24
遠心力	×100g	5, 10, 20, 40, 80, 120, 157
遠心継続時間	分	10, 20, 30, 40, 50, 60

表 3.3.1-1 遠心脱離試験における実験条件

も) セシウムの回収における最適な遠心脱離条件の提案

か節において明らかにされたセシウム溶 出量と実験条件との関係より、最も効率的に セシウムを回収できる条件を提示した。さら にその条件を用いて遠心脱離を行い、セシウ ム溶出量の測定、および残渣の放射性セシウ ム含有濃度測定を行った。

り複数回遠心脱離試験

わ節において提案した実験条件を用いて、
 遠心脱離を複数回行い遠心脱離を行った回数とセシウム溶出量の関係を明らかにした。
 か遠心脱離法を実用化した場合の処理に係

る試算

実際に稼働している遠心分離機のスペッ クを調査し、実際に遠心脱離法を用いた場合 にどれほどの処理能力を発揮するのかを試 算した。

(2)実験結果と考察

a) 撹拌洗浄法と遠心脱離法によるセシウム 回収効率の比較

飛灰 1kg からセシウムを溶出する場合の使 用水量は撹拌洗浄法で 10L、遠心脱離試験で 0.7L となる。同じく所用時間は撹拌洗浄法で 6.5 時間、遠心脱離試験で1時間となる。以 上より、遠心脱離試験の方が、少ない使用水 量および短い所用時間でセシウムを回収で きることがわかる。また、AAS によるセシウ ムの分析結果を図3.3.1-2 に示す。セシウム の溶出濃度は、撹拌洗浄法のろ液に比べて、 遠心分離液の方が約13 倍高い結果となった。



図-3.3.1-4 飛灰 1kg 当たりのセシウム溶出量

放射性セシウム濃度(Bq/L)
次に、ゲルマニウム検出器による放射性セ シウム濃度の分析結果を図 3.3.1-3 に示 す。セシウムの溶出濃度は撹拌洗浄法から のろ液に比べて遠心分離液の方が約 11 倍 高いことが分かった。理由としては、撹拌 洗浄法の工程が撹拌、吸引ろ過だけであ り、多くの水分が保有されたままであるの に対し、遠心分離試験では遠心力をかける ことによって飛灰粒子間隙から溶液が脱 離しているためと考えられる。これは撹拌 洗浄法の溶出残渣の含水率が 64.8 %であ ったのに対し、脱水残渣が 15.4 %である ことからも分かる。遠心脱離残渣内に残留 している保有水にセシウム等の元素が含 有されており、遠心脱離残渣内の水分に保 持された状態となっていたと考えられる。 また、残渣中の保有水にも同濃度のセシウ ムが溶解していたと考えた場合、撹拌洗浄 法の残渣には約 0.18 mg/L、遠心脱離残渣 には 0.77 mg/L のセシウムが含まれている と推察される。次に、各試験における飛灰 1kg あたりのセシウム溶出量を図 3.3.1-4 に示す。最大可能溶出量(アベイラビリテ ィ試験の溶出量)に対する溶出量は、撹拌 洗浄法で 70~76%、遠心脱離試験で 62~ 89%であり、両試験法で近い値を示した。 ここから、両試験方法では、使用水量は異 なるものの、セシウムの回収力はほぼ同等 であることが示唆された。

c)遠心脱離条件がセシウム溶出量に与える影響

7)溶媒

溶媒の影響による溶出濃度の変化を図 3.3.1-5に、溶出量の変化を図3.3.1-6に 示す。図3.3.1-5より、溶媒の変化とセシ ウム溶出濃度の関係性という観点から考 えると、溶媒とセシウム溶出量との間には 明確な関係性があるとは言い難い結果と なった。この理由としては、本実験で用い た酸性溶媒では試料中セシウムの溶出濃 度に影響を与えることがほとんどできな かったからであると推察される。これは飛







灰に含有される大量の水酸化カルシウムにより酸性化しなかったことが原因と考えられる。溶出量についても同様の理由で明確な関係性を示すほど遠心脱離液のpHを変化させることができなかったため、関係性を確認することはできなかった。なお、原液での溶出量が溶出濃度に比して小さくなっている理由は、遠心脱離液の粘度が非常に高かったため、遠心脱離液の回収量が少なくなってしまったからである。

1) 液固比(L/S)

遠心脱離試験における試料と溶媒の液固 比(L/S)と、セシウム溶出濃度との関係を 図 3.3.1-7 に、セシウム溶出量との関係を図 3.3.1-8示す。ただし、L/S = 0.1、 0.3 の 条件下では溶媒を試料全体に行きわたらせ ることができなかったため、L/S = 0.5 以上 の値のみを掲載している。図 3.3.1-7 より L/S が大きくなるほど、セシウム溶出濃度が 小さくなっていることがわかる。一方、図 3.3.1-8からは、試料1ではL/S=0.5~1ま では溶出量が増加傾向にあり、L/S=1 を超え てからは増加しなくなることが分かる。ま た、試料2ではL/S=0.5~2まではまでは溶 出量が増加傾向にあり、L/S=2 を超えてから は増加しなくなることが分かる。以上の結果 から、飛灰中に含有されるセシウムのうち、 溶媒として超純水を用いた場合に溶出可能 なセシウム(逐次抽出法における Fraction-1 水溶性画分)は、試料1ではL/S=1となる加 水量で、試料2ではL/S=2となる加水量で、 全て抽出できているのではないかと推測さ れる。

り) 静置時間

遠心脱離試験における試料に純水を加え た後に静置する時間と、セシウム溶出濃度の 関係を図 3.3.1-9 に、セシウム溶出量との関 係を図 3.3.1-10 に示す。初期 pH と同様に、 各パラメータ間で水分抽出量に変化がなか ったため、溶出濃度のグラフのみを示す。 図 3.3.1-9、図 3.3.1-10 より静置時間が 0 時 間とした時のセシウム溶出濃度、および溶出















量が最も大きくなった。このことから加水後 すぐに遠心脱離を行うことが望ましいと言 える。この溶出量の変化の理由としては、加 水してから時間が経過すると、飛灰中に含ま れる何らかの元素(おそらくカルシウムであ ると予想される)が空気中の二酸化炭素と反 応し炭酸塩を形成し皮膜を形成することに より、セシウムの溶出量が抑制されていると 考えられる。これまでの知見において、炭酸 化によって焼却灰や焼却飛灰中からの鉛の 溶出量が抑えられることが報告されている²⁾ ~⁴⁾。本実験でも同様の現象がセシウムにおい て発生したのではないかと推測される。

I)遠心力

遠心脱離試験における試料にかける遠心 カと、セシウム溶出濃度との関係を図 3.3.1-11に、セシウムの溶出量との関係を図 3.3.1-12示す。図 3.3.1-11から 500~15、 700(×g)における溶出濃度には大きな変化 は見られなかったことが分かる。しかし、図 3.3.1-12から、遠心力が大きくなるにつれ て、セシウム溶出量が増加する傾向が見られ た。これは、試料から抽出される水量が増加 するためであると考えられる。これよりセシ ウムの溶出において、より大きな遠心力を与 える方が多量のセシウムを溶出させること に対して有利であることが示唆された。

オ)遠心継続時間

遠心脱離試験における遠心脱離を行う時 間(遠心継続時間)と、セシウム溶出濃度と の関係を図 3.3.1-13 に、セシウムの溶出量 との関係を図 3.3.1-14 に示す。図 3.3.1-13 より、遠心継続時間が 10~30 分の間では、 セシウム溶出濃度は増加傾向にあるが、40 分に達した段階で双方共にほぼ一定となる。 また、図 3.3.1-14 におけるセシウム溶出量









図3.3.1-15 セシウム溶出量(遠心脱離条件調整後)

との関係でも同様の傾向を示す。したがって、ここまでは第2章における遠心継続時間と試料含水率の 関係を求める実験から遠心継続時間 60 分間が最適であるとしてきたが、本実験により遠心継続時間は 40 分間でも 60 分間とほぼ同等の効果が得られることが示唆された。この結果を用いることで、遠心脱離を 20 分間行うだけの時間とエネルギーを抑えることができたと言える。

d) セシウムの回収における最適な遠心脱離条件の提案

遠心脱離法によるセシウムの回収に関す る前項までの結果を以下に整理する。1)溶 媒の初期 pH はセシウム溶出量に影響を与 えない。2)加水量はL/S=2.0 で十分である。 3) 静置時間はゼロに近いほど溶出量が増え る。4)前述の条件が同じ場合、セシウムの 溶出量は試料中からの溶出水量に依存する と考えられるため、遠心力は可能な限り大 きいほうが良い。5) 遠心継続時間は40分間 で十分である。以上より、セシウムの回収 における最適な遠心脱離条件として「試料 に対して純水を L/S=2.0 の分量で加水し、 可及的速やかに15,700×gで40分間の遠心 分離を行うこと」を提案する。この条件で 遠心脱離を行った場合のセシウム溶出量 と、アベイラビリティ試験および撹拌洗浄 法におけるセシウム溶出量を図 3.3.1-15 に示す。最大可能溶出量に対して、撹拌洗 浄法での溶出量が70~76%であるのに対し て、10~20%程度多い83~95%のセシウム 溶出量を得ることができた。また、この条 件で遠心脱離を行った後の残渣の放射能濃 度を図3.3.1-16に示す。遠心脱離後の残渣





の放射能濃度は遠心脱離前に比べて 80~85%低減した。しかし、クリアランス基準を下回ることはでき なかった。

e)複数回遠心脱離試験

3-3-8 節で求めた最適条件を用いて、同一試料に対して複数回の遠心脱離を行った。その結果を図 3.3.1-17 に示す。図3.3.1-17 より、2回目では 1mg/kg-ash 未満の微量な溶出が見られるものの、3回目 以降ではほぼ溶出しないことが分かる。したがって、遠心脱離は同一試料に対し、2回行えば十分な効果 が得られると考えられる。しかし、この複数回での溶出量を加算してもアベイラビリティ試験の溶出量 には及ばない。これは溶媒のpH が関係していると考えられる。また、1回目で溶出しきらない理由とし ては、セシウムの溶解度平衡が関係していると予想される。

f)遠心脱離法を実用化した場合の処理に係る試算

現在使用されている汚泥脱水用の工業用遠心分離機を転用することを仮定し、それらの処理能力を調 査した^{5)~7)}。最大スケールのものを用いた場合、遠心力が 3,000×g、処理能力が 20~25m³/hour であっ た。したがって、飛灰 1t(1.4 m³)の処理にかかる時間は、

1.4 (m³)/20(m³/hour)×60~1.4 (m³)/25×60(m³/hour) = 4.2~3.4(min.) となる。結果として、飛灰1t (1.4m³)を処理する場合、工業用遠心分離機一機を稼働させることによって、所用時間約4分、使用水量2.8m³で処理できることがわかった。

(3)結論

一般廃棄物焼却飛灰の放射性セシウム濃度を効率よく低濃度にする方法として遠心脱離法に着目し、 通常の水洗方法である撹拌洗浄法と遠心脱離法によるセシウム回収効率の比較を行うとともに、使用水 量が少なくかつ短時間でセシウムの回収が可能な遠心脱離条件の検討を行った。その結果、以下のこと が明らかとなった。

① 撹拌洗浄法に比べ遠心脱離法の方が作業時間、必要水量の点で有利である。

- ② 溶媒の初期 pH はセシウム溶出量に影響を与えない。
- ③ 加水量は L/S=2.0 で十分である。
- ④ 加水後即時に遠心脱離を行う場合が最も溶出量が多くなる。
- ⑤ 前述の条件が同じ場合、セシウムの溶出量と回収水量は比例関係にある。
- ⑥ 遠心継続時間は40分間で十分である。
- ⑦ 最大可能溶出量に対して 83~95%のセシウム溶出量を得ることができた。
- ⑧ 遠心脱離後の残渣の放射能濃度は遠心脱離前に比べて 80~85%低減した。
- ⑨ 同一試料に対して2回遠心脱離を行えば十分である。
- ⑩ 汚泥脱水用の工業用遠心分離機一機を稼働させることによって、飛灰1t(1.4m³)を所用時間約4分、 使用水量2.8m³で処理できる。

参考文献:

- 1) 大渡,島岡ら:焼却灰溶液の保持形態と重金属の溶出機構に関する研究,第13回廃棄物学会研究発 表会講演論文集,pp.856-858,2002
- 2) 大渡俊典,崎田省吾,島岡隆行:焼却灰溶液の保持形態と重金属の溶出機構に関する研究、第 13 回 廃棄物学会研究発表会講演論文集,pp.856-858,2002
- 3) Shimaoka, T., Miyawaki K., Soeda, M., Hanashima, M., Yoshida, T., Uchida, T., Gardner, K.H., Eighmy, T.T.: Mechanism for the aging-induced reduction of lead solubility in scrubber residues from municipal solid waste combustion, Waste Management & Research Vol. 20, pp. 90-98, 2002
- 4) 縄田大輔, 土手裕: セメント固化の前処理としての炭酸化によるセメント削減と長期的溶出抑制効果 の検討, 第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 844-846, 2002
- 5) 巴工業株式会社 HP:http://www.tomo-e.co.jp/
- 6) 寿工業株式会社 HP: http://www.kotobuki-ind.jp/index.html
- 7) アルファ・ラバル株式会社 HP:http://local.alfalaval.com/ja-jp/Pages/default.aspx

3.3.2 リグニン誘導体を用いたセシウム吸着技術の開発

(1) 実験試料

a)吸着剤

表 3.3.2-1 に示す 12 種類のリグニン誘導体および人工ゼオライト、フェロシアン化鉄を吸着剤として 使用した。12 種類のリグニン誘導体は CHN 比率により 3 つのグループに分類されている。

b)吸着溶液

吸着溶液として、1,000 mg/Lの原子吸光用塩化セシウム(CsC1)標準液を用いて、それぞれ 0.1 mg/L、 1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、50 mg/Lの試験溶液を調製した。

(2) 実験方法

a) 平衡吸着時間を確定実験

平衡吸着時間を確定するため、それぞれ 6時間、12時間、24時間、48時間後のリグ ニン誘導体のセシウム吸着量を求めた。こ こでは、実験試料として Group 1 の 7 種類 のリグニン誘導体を吸着剤として使用し た。吸着質溶液として、1,000 mg/Lの原子 吸光用 CsC1 標準液を用いて、5 mg/L の試 験溶液を調製した。実験方法として、リグ ニン誘導体をそれぞれ 0.1 g 用い、吸着質 溶液に加えて、振とう機(200 回転/分)で 6 時間、12時間、24時間、48時間振とうし た。振とう後 10 分以上静置し、上澄み液を 0.45 μ mMF で吸引濾過し、検液とした。誘

表 3.3.2-1 各リグニン誘導体の一覧表

(畄	莅		0/2
(T	14	٠	7υ,

試料	名	C	Н	Ν	その他	灰分
Group1	L-1	54.86	0. 28	0. 27	6. 45	38. 14
	L-2	61.99	0. 25	0. 39	5.99	31. 38
	L-3	63. 82	029	0. 44	5. 31	30. 14
	L-4	65.30	0. 40	0. 43	6. 24	27.63
	L-5	68.05	0. 39	0. 50	5. 28	25. 78
	L-6	67.68	0. 39	0. 51	5.17	26. 25
	L-7	67.33	0. 40	0. 57	5.85	25.85
Group2	Α	41. 22	4. 73	2.96	36. 20	14. 89
	В	38. 43	4. 43	3. 04	35. 01	19.09
	C	44. 45	6. 44	8. 35	35. 37	5. 39
	D	40. 40	4. 94	2.61	38. 42	13.63
Group3	Ι	90.09	2.35	1.18	8.54	17.84

導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES、Agilent 720)および原子吸光分光光度計(AAS、Agilent 240ZAA)を用いてその検液中のセシウム濃度を測定した。

b) 共存元素なしの条件での平衡吸着実験

平衡吸着時間を確定後に、12 種類のリグニン誘導体の平衡吸着実験を行った。実験方法として、各種類のリグニン誘導体をそれぞれ 0.1g 用い、セシウム濃度は 0.1 mg/L、1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、50 mg/L の 100ml 溶液に加えて、振とう機(200 回転/分)で 48 時間振とうした。振とう後 10 分以上静置し、上澄み液を 0.45 µ mMF で吸引濾過し、検液とした。ICP-0ES および AAS を用いてその検液中のセシウム濃度を 測定した。

c) 共存元素ありの条件での平衡吸着実験

共存元素が存在しない条件下でリグニン誘導体のセシウム吸着能について検討した結果、リグニン誘導体 L-2、L-3、L-4、L-6、L-7 は低濃度の条件で吸着率が高いことが明らかとなった。

実際の焼却飛灰の溶出液中には共存元素が存在するため、本実験では、共存元素が存在する条件 下で、リグニン誘導体のセシウム吸着に及ぼす共存元素の影響、およびセシウム選択的吸着性につ いて検討した。

実験試料として、吸着力が比較的高い Group 1 のリグニン誘導体 L-2、L-3、L-4、L-6、L-7 を吸 着剤として使用した。吸着質溶液は、ICP-OES を用いた焼却飛灰の溶出液における各種類元素の濃度 を参考に模擬溶出液を調製した。調製方法については、純水に NaCl を 1.3%、KCl を 1%、CaCl₂を 1% 添加し、この溶液を用いて 1,000 mg/L の原子吸光用 CsCl 標準液を希釈して、1 mg/L の吸着質溶液 を調製した。

実験方法は、各種類のリグニン誘導体をそれぞれ 0.1g 用い、セシウム濃度は1 mg/L の 100ml 吸着質 溶液に加えて、振とう機(200 回転/分)で 48 時間振とうした。振とう後 10 分以上静置し、上澄み液を 0.45 μ mMF で吸引濾過し、検液とした。ICP-0ES および AAS を用いてその検液中のセシウム濃度を測定した。

d) 脱着実験

リグニン誘導体のセシウム脱着特性について検討した。共存元素が存在しない場合の吸着質溶液の条件下の吸着実験後のリグニン誘導体 L-2、L-3、L-4、L-6、L-7 を試料として用いた。

実験方法として、吸着後のリグニン誘導体を 100 ml 純水の中に加えて、振とう機で 48 時間を振とう した。振とう後 10 分以上静置し、上澄み液を 0.45 µ mMF で吸引濾過し、検液とした。ICP-OES および AAS を用いてその検液中のセシウム濃度を測定した。

(3) 実験結果

吸着率、吸着量および分配係数(K_d)の計算式を下 記に示す。

吸着率=(C_o-C)/C_o×100

吸着量=(C_o-C) × V/M/100

分配係数 $K_d = (C_o - C) / C \times V / M$

- ただし、C。: 吸着前のセシウム濃度(mg/L)
 - C:吸着後のセシウム濃度(mg/L)
 - V:溶液の量(m1)
 - M:吸着剤の量(g)

a) 平衡吸着時間を確定実験

図3.3.2-1は初期セシウム濃度5 mg/Lの条件で、 6時間、12時間、24時間、48時間振とう後の各種 リグニンの吸着量を示す。L-1、L-5 と L-6 は振と う6時間と12時間後ではセシウム吸着量が比較的 低い値であったが、24時間、48時間振とう後、セ シウムの吸着量が2倍以上増加した。

L-2とL-7は6時間振とう後のセシウム吸着量は 比較的低い値であったが、振とう12時間後には6 時間に比べそれぞれ約7倍、約2倍の高い吸着量を 示した。L-7の吸着量は振とう24時間、48時間後 には12時間の時の値とほぼ同じであった。L-2は 振とう時間とともにセシウム吸着量が増加し、48 時間後には1.5 mg/gと高い吸着量を示した。L-3 とL-4は振とう6時間後で既にセシウムの吸着量が 比較的に高く、振とう12時間後にはL-3が平衡吸 着量1.4 mg/gとなった。L-4は振とう6、12時間 ではセシウムの吸着量に変化が見られなかった が、振とう24時間と48時間後には吸着量が増加し、







図 3.3.2-2 Group1 のリグニン誘導体の吸着率

1.9 mg/g を示した。以上の結果により、リグニン誘導体は 48 時間後には平衡吸着に達することが明らかとなった。

b) 共存元素なしの条件での平衡吸着実験

図3.3.2-2、図3.3.2-3、図3.3.2-4は12種類 のリグニン誘導体の吸着率の変化を示している。 全体的に、初期セシウム濃度が低いほど吸着率は 高くなった。Group1のリグニン誘導体吸着率は 約2%~70%であり、Group2、Group3より高い 吸着率を示した。初期濃度が0.1 mg/Lの時、Group 1のリグニン誘導体の吸着率はすべて30%以上 に達した。吸着率を比較した結果、L-4>L-2> L-7>L-3>L-6>L-5>L-1>D>B>C>Aで あった。その中で、低濃度で吸着率が50%以上 に達した5種類のリグニン誘導体はL-2、L-3、 L-4、L-6、L-7であった。特にL-4は77.5%の高 い吸着率を示した。

吸着率の大きさはリグニン誘導体の比表面積 に比例していることから、リグニン誘導体の吸着 は物理吸着の影響を受けると考える。

リグニン誘導体の中で、吸着能が比較的高かっ たリグニン誘導体 L-2、L-3、L-4、L-6、L-7 につ いて Langmuir 型 と Freundlich 型吸着等温式を 用いて吸着評価を行った。

Langmuir 式: $C_e/q_e = 1/K_Lq_m + C_e/q_m$ Freundlich 式: $lnq_e = lnK_F + 1/nlnC_e$

ここで、

C_e: 平衡時溶液濃度(mg/L)

- q_e: 平衡時吸着量(mg/g)
- q_m: 飽和吸着量(mg/g)
- K_L: Langmuir 定数
- K_F: Freundlich 定数

である。

図 3.3.2-5~9 には L-2、L-3、L-4、L-6、L-7 の吸着等温線を示す。また、表 3.3.2-3 に、各種 リグニン誘導体の Langmuir 式および Freundlich 式による計算値を示す。







図 3.3.2-4 Group3 のリグニン誘導体の吸着率

表3.3.2-2 リグニン誘導体の比表面積測定結果

リグニン誘導体	比表面積(m ² /g)
L-2	3. 01
L-3	1. 87
L-4	5. 83
L-6	1. 71
L-7	2. 49

L-2、L-3、L-4、L-6、L-7 の Langmuir 式および Freundlich 式の決定係数は全て 0.9 以上を示しリグ ニン誘導体の吸着は Langmuir 型、または Freundlich 型によくあてはまった。Langmuir 式による各リグ ニン誘導体 L-2、L-3、L-4、L-6、L-7 の最大吸着量はそれぞれ 1.81、1.58、3.62、3.54、5.21 mg/g と なった。

比較のため、セシウム吸着に優れた吸着材人工ゼオライトとフェロシアン化鉄を用いて、リグニン誘 導体と同じ方法で平衡吸着実験を行った。図 3.3.2-10 には、各濃度の条件で各吸着材のセシウム吸着率 を示した。

	Langmir 式			Freundlich式		
吸着材	最大吸着量	吸着定数	決定係数	指数	吸着定数	決定係数
	$q_m (mg/g)$	KL	R ²	n	K _F	R ²
L-2	1. 81	0. 49	0. 99	2. 03	0.4	0. 93
L-3	1. 58	0. 32	0. 99	2. 09	0. 32	0. 91
L-4	3. 62	0. 41	0. 99	1.9	0. 74	0.96
L-6	3. 54	0. 12	0. 97	2. 2	0. 54	0.99
L-7	5. 21	0. 11	0.96	2. 15	0. 75	0. 97

表 3.3.2-3 Langmir 式および Freundlich 式の各定数値





人工ゼオライトの吸着率は初期濃度に依らず 90%以上であった。フェロシアン化鉄は初期濃 度 0.1~10 mg/L 以下の条件で吸着率が 90 %以上 であったが、初期濃度 50 mg/L のときは吸着率 30%と低い値を示した。ただし、人工ゼオライト は鉱物でリグニン誘導体異と異なり、飽和吸着 後に燃焼処理ができない。また、フェロシアン 化鉄は毒性があるため、使用に伴う安全性問題 がある。リグニン誘導体の吸着率は人工ゼオラ イトおよびフェロシアン化鉄より低かったが、 可燃性で安全な材料であるため取扱いが容易で ある。既往の研究により、実際の焼却飛灰溶出 液の放射性セシウム濃度は5 mg/L以下を示し、 低濃度の領域においては、高い吸着率を示すリ グニン誘導体は優れたセシウム吸着材と考えら れる。

c)共存元素ありの条件での平衡吸着実験

図 3.3.2-11 に初期セシウム濃度 1 mg/L の模 擬溶出液を用いて 5 種類リグニン誘導体のセシ ウム吸着率を示す。初期セシウム濃度が 1mg/L の とき、共存元素が存在しない条件で L-2、L-3、 L-4、L-6、L-7 の吸着率は 39%、44%、56%、42%、 55%であった。

一方、共存元素がある条件で吸着率は16%、 0%、29%、0%、12%であり、共存元素がない 溶液より23%、44%、27%、42%、43%低い 吸着率となった。リグニン誘導体へのセシウム の吸着は、共存元素の影響を受け、セシウムの 選択的吸着性が低いことが明らかとなった。





d) 脱着実験

脱着率、脱着量および脱着実験後の吸着量の計算式を下記に示す。

ただし、q_t:脱着量(mg/g)

- C_t:脱着実験後平衡濃度(mg/L)
- V:溶液体積(L)
- m:吸着材質量(g)
- q_z:脱着実験後の吸着量(mg/g)
- C_e:吸着平衡濃度(mg/L)
- q_e:平衡吸着量(mg/g)

上記で示した計算式により、リグニン誘導体 L-2、L-3、L-4、L-6、L-7の吸脱着等温線を求めた。図 3.3.2-12~16に、5種類のリグニン誘導体の吸脱着等温線を示した。図を見ると、5種類のリグニン誘導 体の脱着等温線はすべて吸着等温線の上に位置しているため、リグニン誘導体 L-2、L-3、L-4、L-6、L-7 は脱着しにくい吸着材であると考えられる。



(4) 結論

以下に、本節で得られた結論を示す。

- ① 48時間後すべてのリグニン誘導体が平衡吸着になった。
- ② 12 種類のリグニン誘導体の吸着率(吸着溶液の濃度減少率)は、初期セシウム濃度が低いほど高くなった。Group 1 のリグニン誘導体の吸着率は約 2%~70%であり、Group 2 または Group 3 より高い吸着率を示した。初期濃度 0.1 mg/L の時、Group 1 のリグニン誘導体の吸着率はすべて 30 %以上に達した。特に L-4 は 77.5%の高い吸着率を示した。吸着量(リグニン誘導体単位重量当たりのセシウム吸着量)は初期セシウム濃度が高いほど多く、特に L-2 および L-3 は初期セシウム濃度約 50mg/L の条件で吸着量は 7.39 mg/g および 5.93 mg/g と高い吸着効果を示した。低濃度では L-4 が比較的に高い吸着量を示した。
- ③ L-2、L-3、L-4、L-6、L-7のLangmuir 式とFrendlich 式の決定係数は全て0.9以上に達した。Langmuir 式から求まった最大吸着量は、L-2、L-3、L-4、L-6、L-7でそれぞれ1.81 mg/g、1.58 mg/g、3.62 mg/g、3.54 mg/g、5.21 mg/g である。
- ④ 5 種類のリグニン誘導体の比表面積を比較した結果、 L-4 > L-2 > L-7 > L-3 >L-6 となった。この順番は吸着実験の結果とほぼ一致していた。そのため、リグニン誘導体の吸着は、物理吸着の影響を受けると考えられた。
- ⑤ 初期セシウム濃度が1mg/Lの模擬溶出液の条件における、リグニン誘導体L-2、L-3、L-4、L-6、L-7の吸着率は16%、0%、29%、0%、12%であり、共存元素がない溶液より23%、44%、27%、42%、43%低かった。リグニン誘導体L-2、L-3、L-4、L-6、L-7はセシウム選択的吸着性が低かった。
- ⑥ 各種リグニン誘導体からセシウムが一部脱着したが、完全には脱着しなかった。L-2、L-3、L-4、L-6、L-7における脱着率の平均値はそれぞれ10.5%、20.2%、10.2%、17.9%、12.1%であった。吸脱着等温線からみると、L-2、L-3、L-4、L-6、L-7は脱着しにくい吸着材であることがわかった。
- ⑦ リグニン誘導体の吸着能は人工セオライトやフェロシアン化鉄より低かったが、人工ゼオライトは 鉱物でリグニン誘導体と異なり、飽和吸着後に燃焼処理ができない。また、フェロシアン化鉄は毒 性があるため、使用に伴う安全性問題がある。リグニン誘導体は可燃性で減容化が可能であり、ま た安全な材料であるため取扱いが容易であある。既往の研究により、実際の焼却飛灰溶出液の放射 性セシウム濃度は5 mg/L以下を示し、低濃度の領域においては、高い吸着率を示すリグニン誘導体 は優れたセシウム吸着材と考えられる。

以上から、木質廃棄物のリグニンからなるリグニン誘導体のセシウム吸着性について明らかにした。 リグニン誘導体は、人工ゼオライトやフェロシアン化鉄より吸着能は劣るものの、可燃性で減容化可能 でありかつ無毒であることから、セシウム吸着用の新規吸着材としての利用が期待されるが、その利用 についてはさらなる検討が必要である。

4. 結論

本研究により得られた主要な成果をまとめると以下のようになる。

- セシウムを含む廃棄物の焼却処理では、廃棄物の種類により焼却灰へのセシウム残存率が異なることが明らかとなった。
- ② 焼却灰中のセシウムは主に非晶質に取り込まれたアルミノシリケートの形態として多く存在していた。
- ③ pH5以上、温度 60℃以下では pH および温度の変化はセシウム溶出率に大きな影響は与えないと考えられた。K、Na についてはセシウムの溶出を促進させる効果が認められた。TOC で 300mg/L 程度の有機物は焼却灰からのセシウム溶出率を大きく増加させることはなかった。
- ④ 焼却灰が風化するとマトリクスの物理的崩壊により一時的に僅かにセシウム溶出量は増加する。しかし、炭酸化の進行により calcite が生成し、溶出量が減少に転ずる。表面での calcite 形成に依るセシウムの溶出抑制は pH=8 以上で安定であり、埋立地内をその状態に維持できればセシウムの溶出は抑制される。
- ⑤ 2つの異なる気候下にある陸上処分場および海面処分場での数年にわたる現場モニタリングを通じて、焼却残渣が長期間暴露される可能性のある温度・ガス相組成を把握することができた。
- ⑥ 遠心脱理法は、高濃度でのセシウム抽出および、処理時間の短縮、コスト削減の可能性があり、焼 却残渣からの放射性セシウムの効率的な除去に貢献できるものであると考える。
- ⑦ セシウム吸着用に合成されたリグニン誘導体の性能評価を行った結果、その吸着剤としての利用可能性が十分にあることが示唆された。

5. 学会発表

- 井口拓,河野孝志,藤平弘樹:放射性セシウムを含有する焼却残渣の性状把握と効率的かつ安全な 処分技術,第20回衛生工学シンポジウム,2012
- 2) Taku Iguchi, Takashi Kawano, Hiroki Fujihira : Combustion Behavior of Cesium in MSW Incineration Process, 1st Symposium of IWWG Asian Regional Branch, 2013
- 3) 河野孝志,井口拓:ごみ燃焼炉におけるセシウムの燃焼挙動の研究,環境放射能除染学会第2回研 究発表会,2013
- 4) 河野孝志,井口拓:ごみ燃焼時セシウム挙動の研究,第24回 廃棄物資源循環学会,2013
- 5) 呉曾楨,島岡隆行,サファルザデ アミルホマユン:焼却残渣における安定セシウムの存在形態に関 する研究,平成24年度土木学会西部支部研究発表会講演論文集2012, pp. 885-886, 2013
- 6) 呉曾楨,島岡隆行,サファルザデアミルホマユン:焼却残渣における安定セシウムの存在形態に関する研究(2報),平成25年度土木学会西部支部研究発表会講演論文集2013,pp.889-890,2014
- 7) Saffarzadeh, A., and T. Shimaoka : Partitioning behavior of Cs in the matrix of simulated ash residues, Goldschmidt Conference, August 25-30, 2013, Florence, Italy, 2013
- 8) Saffarzadeh, A., Shimaoka, T., Kakuta, Y., and T. Kawano : Cesium distribution and phases in proxy experiments on the incineration of radioactively contaminated waste from the Fukushima area, submitted to Journal of Environmental Radioactivity, under review.
- 9) Dote, Y., Sekito, T., Oyamada, K. : Effect of Temperature, pH and Potassium on Adsorption of Cesium on Bottom Ash, 14th International Waste Management and Landfill Symposium, CD-ROM, Sardinia, Italy, 30 September - October 4, 2013
- 10) 土手裕,関戸知雄,落合勇太,逐次抽出法による一般廃棄物焼却灰中のセシウムの存在形態,:第24 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, pp. 561-562, 2013
- 11) 小山田 昂平, 土手 裕, 関戸 知雄: セシウムの焼却灰への吸着に対する温度・pH・共存塩の影響, 第24回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, pp. 589-590, 2013
- 12) 木下亮,東條安匡,松尾孝之,黄仁姫,松藤敏彦,島岡隆行:焼却灰中セシウムの存在形態と溶出 挙動に関する研究,第24回廃棄物学会研究発表会講演論文集,北海道大学,2013
- 13) 東條安匡,岩本早織,松尾孝之,松藤敏彦,黄仁姫,島岡隆行:風化促進試験による焼却灰の風化 変質がセシウムの挙動に与える影響,第24回廃棄物学会研究発表会講演論文集,北海道大学,2013
- 14) Ryo Kinoshita, Yasumasa Tojo, Takayuki Matsuo, In-Hee Hwang, Toshihiko Matsuto:Study on chemical form and leaching behavior of cesium contained in incineration bottom ash, 17th Korea-Japan Joint International Session, The 2013 Spring Conference of the Korea Society of Waste Management (Danyang), May 8-10, 2013
- 15) Yasumasa Tojo, Ryo Kinoshita, Takayuki Matsuo, Toshihiko Matsuto: Leaching behavior of cesium contained in incineration bottom ash, Proceedings of Annual Conference of Civil and Environmental Engineering, Thailand, May 14-16, 2014
- 16) 吉田 英樹:安定化促進を行った海面廃棄物処分場内部の埋立ガス分布特性に関する研究,第 10 回 環境地盤工学シンポジウム, pp. 337-342, 2013
- 17) Hideki Yoshida: Landfill Stabilization by Installing Passive Landfill Gas Extraction Wells in A Closed Landfill, Proceedings of Sardinia 2013, 13th International Waste Management and Landfill Symposium, CISA publisher, Cagliari, 2013
- 18) 澤田貴矢,渡邉優香,宋麗香,島岡隆行:一般焼却飛灰からのセシウム溶出特性に関する研究,第

23 回廃棄物資源循環学会研究発表会論文集, pp. 171-172, 2012

- 19) 澤田貴矢,渡邉優香,宋麗香,島岡隆行:一般焼却飛灰からの大型遠心分離機を用いたセシウム溶 出特性に関する研究,第34回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集,pp.325-327,2013
- 20) 澤田貴矢,渡邉優香,宋麗香,島岡隆行:一般廃棄物焼却飛灰からの大型遠心分離機を用いたセシ ウム溶出特性に関する研究,平成24年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集,pp.883-884,2013
- 21) Takaya Sawada, Yuka Watanabe and Takayuki Shimaoka : Study of Elution Characteristics of Cesium From Municipal Solid Waste Incineration Fly Ashu Using Centrifuge, EAEP2013 The 7th International Symposium on the East Asian Environmental Problems, pp. 146-150, 2013
- 22) 澤田貴矢,渡邉優香,島岡隆行:遠心分離による一般廃棄物焼却飛灰からのセシウム抽出に関する 研究,第35回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集,pp.327-329,2014
- 23) 澤田貴矢,渡邉優香,島岡隆行:大型遠心分離機を用いた一般廃棄物焼却飛灰からのセシウム抽出 に関する研究,平成25年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集,pp.891-892,2014
- 24) 李雪, 島岡隆行, 渡邉優香, リグニン誘導体のセシウム吸着に関する研究--セシウム初期濃度及 び吸着時間の関係--, 第 23 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, pp. 173-4, 2012
- 25) 李雪, 渡邉優香, 宋麗香, 島岡隆行, リグニン誘導体のセシウム吸着に関する研究-セシウム初 期濃度及び吸着時間の関係-平成 24 年度土木学会西部支部研究発表会講演論文集 2013, pp923-4, 2013
- 26) 李雪, 渡邉優香, 宋麗香, 島岡隆行, リグニン誘導体のセシウム吸着特性に関する基礎研究, 第 35 回全国清掃研究事例発表会講演論文集, pp. 321-3, 2014
- 27) 李雪, 渡邉優香, 宋麗香, 島岡隆行, リグニン誘導体のセシウム吸着特性に関する基礎研究(2 報), 平成 25 年度土木学会西部支部研究発表会講演論文集, pp. 825-6, 2014

6. 知的財産権の取得状況

特になし。



- ・焼却灰中セシウムはガラス状非晶質の拘束されているため、長期間(最低60年間) の溶出割合は極めて小さい。
- ・埋立地は、場所によって曝露環境(温度上昇、酸素の有無、酸化還元雰囲気)が異なるため、セシウムの埋立処分にあたってはこれらを考慮する必要がある.

8. 英文概要

The behavior of cesium was investigated in waste material as a function of waste type and combustion conditions. Samples used in the experiments were of 5 types of wastes such as RDF (2 types), RPF, wood chips derived from demolition waste, and sewage sludge. After stable cesium was added to respective wastes, they were combusted in a lab-scale electric furnace and a pilot stoker type incinerator at Takuma research facility. A cesium residual rate (RCs) in combustion residue was defined by the following equation [RCs = (amount of insoluble cesium in the residue) / (additional amount of cesium)]. As a result, it was found out that RCs differed depending on the types of wastes in both laboratory and pilot tests (RDF: 5-20%, RPF: 30%, wood chips: 30%, sewage sludge: 85%).

As an effort to deal with the huge amount of radioactive incineration ash, we investigated cesium chemical form which is supposed to be one of the main radioactive elements in the disaster zone. Because the incineration ash from the Fukushima disaster area contains little amount of cesium, we used the Cs-rich simulated samples synthesized by Takuma. We artificially added a large amount of non-radioactive cesium compounds in some pretreated wastes such as RDF, RPF and wood chips in order to produce some samples which are supposed to facilitate the investigation about the chemical form of cesium. We conducted a series of experiments to investigate the chemical form of cesium including XRF, XRD, SEM-EDX, sieving test, etc in the simulated incineration bottom ash.

Through our research, we found that cesium exists as CsCl in the fly ash and there should be no or very little amount of cesium accumulated in the mineral phases of the simulated bottom ash. Using SEM-EDX analysis, we found that cesium is unevenly distributed in some parts of the glass phases at various concentrations and also distributed in some kinds of minerals as well. Besides, cesium behavior resembles that of potassium in most areas according to our observations by using SEM-EDX analysis. Finally, by sieving test we noticed that there is a clear tendency in chemical composition from coarser to finer particle size, indicating that cesium is highly enriched in the finer fractions based on our bulk analytical results (XRF).

In order to clarify the charactersitics of Cs leaching from incineration residues, sequantial extraction and sevral leaching tests at different pH, temperature, cation concentration, organic concentration were conducted using incineration residues of artificially prepared wastes with a stable Cs salt and actual ash (radioactive Cs non-contaminated incineration ash). Behavior of Cs fraction of the artificial incineration ash was almost similar to that of the real ash. Each fraction of Cs was similar to that of K. Cs in residual fraction would be present with Fe and Al. The effects of pH and temperature on Cs leaching rate from the artificial incineration ash were little under actual landifll condtion (pH>5 and tepmperature<60 °C). K and Na over 5,000 mg/L increased Cs leaching rate. Cs leaching rate at added K concentration of 10,000mg/L was 1.3 times higher than that of no K additives. Therefore, it was recommended that no high salt contained waste such as fly ash should be landfilled over incineration ash. Acetic acid and humic acid scarcely increased Cs leaching rate; on the contrary, these decreased Cs leaching rate for some artificial incineration ash.

Phase transformation and leaching of cesium from incineration bottom ash were investigated by conducting accelerating weathering experiment. Four kinds of weathering condition were set; namely, blank (under nitrogen gas condition), wetting and drying, freezing and thawing, and exposure to carbon dioxide gas. Leaching of cesium under blank condition didn't change. On the other hand, drastic decrease of leaching of cesium was identified under carbon dioxide exposure. From XRD analysis, formation of calcite was identified. In addition, by using microscopic analysis such as EPMA, SEM-EDX, and Polarization Microscopy, it was found that crystal comprised of calcium grew around the ash particles. It deemed that newly formed calcite inhibited the leaching of Cs by covering reactive surface of bottom ash. In both wetting-drying and freezing-thawing condition, leaching of Cs increased initially. But it decreased after several weeks then it became lower than blank finally. This decrease of leaching also seems to be caused by formation of calcite. The leaching inhibition effect by calcite kept stable when pH is kept above 8. Generally, pH in bottom ash layer is in the range of alkali. Therefore, it is thought that this inhibition effect keeps functioning for a long term.

To estimate the long term leaching of cesium from incineration bottom ash, which is disposed of into normal non-hazardous landfill, is an urgent issue because most of the real bottom ash contains less radio cesium and satisfies criteria set by the government. It is already known that most cesium in bottom ash is hardly-soluble. But its long term stability has not yet clearly been elucidated. For this purpose, pH dependence test was performed to understand leaching behavior of hardly-soluble cesium. To simulate results of pH-dependence test, geochemical model was applied. However, the results were not appropriately reproduced. It was found that cesium is mainly contained in glassy amorphous phase by the research conducted by co-investigators. So, cesium leaching was deemed to be dominated by dissolution of amorphous silicate phase. In order to express the dissolution of silicate phase, Grambow's theory was employed and parameters of it were experimentally determined. By using coupled model of silicate dissolution model, geochemical model, and landfill simulator, long term cesium leaching was estimated. As the results, leaching of cesium is dominated by silicate dissolution and its leaching rate is very low. Cumulative leaching amount of cesium was only 0.1% of the initial content after 60 years.

In this research the environment of landfilled incinerated residues contaminated by radioactive cesium is focused. Behavior of radioactive cesium in landfilled incinerated residues could be affected by temperature and gas composition in the landfill layers. An active semi-aerobic landfill in a cold region and a closed offshore landfill in a mild climate region have been investigated in terms of landfill gas and temperature distributions. Through those investigations, high temperatures in excess of 50 °C and carbon dioxide concentration more than 10% were observed in landfill gas extraction wells of the semi-aerobic landfill because of active aerobic biodegradation and heat generation. Ambient temperature around 17 °C, high methane concentration more than 60%, and low carbon dioxide less than 1% were observed in monitoring wells of the offshore landfill because of active anaerobic biodegradation and absorption of carbon dioxide in the residues. Landfilled incinerated residues contaminated by radioactive cesium would be exposed to such environment for several years and more.

The amount of elution cesium by centrifugation method was compared with the amount of elution cesium by leaching test JIS K 0058-1 for recovery efficiency. Moreover, every parameter was changed to clarify the differences of cesium concentrations for each. The changed parameters were initial pHs of the solvent, the ratio of solvents and ash, the residence time, the centrifugal force and the centrifuging time. As a result, centrifugation method has the advantage compared to the leaching test JIS K 0058-1 in the working time and the amount of using water. The following conditions were the appropriate conditions from the results. Initial pHs of the solvent had no effect to the

elution concentration. The efficient ratio of solvent and ash (L/S) was 2. After adding water to the sample immediate treatment was most suitable. The amount of elution cesium was dependent on the former conditions in centrifugation method. Therefore, the amount of elusion cesium is proportional to centrifugal force. The optimal centrifuging time was 40 minutes. Any cesium has eluted from the same sample by three times or more centrifugation. The amount of eluted cesium by leaching test JIS K 0058-1 was about 60~61% of maximum possible amount of elution by availability test. On the other hand, the amount of eluted cesium by our centrifugation method was about 65~72% of maximum possible amount of elution.

After the East Japan Earthquake on March 11, 2011, the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (NPP) experienced a catastrophic failure and released massive radioactive material. Among the nuclear-leak contaminant, Cesium-137 (¹³⁷Cs) is the largest environmental concern due to its threat on agriculture and public health. Traditionally, zeolite or ferric ferrocyanide were employed as selective and effective sorbent in cesium remediation technology. However, considering zeolite is incombustible and ferric ferrocyanide is toxic, the treatment is costly and environmentally disruptive. Consequently, innovative and cost-effective sorbents for Cs removal are urgently needed. Lignin derivatives elicit a great deal of attention as promising sorbents, since they are combustible and non-toxic. Yet, limited literature reported the nuclides removal by lignin derivatives. In this study, 22 kinds of lignin and lignin derivatives were tested and compared. Sorption batch tests were conducted in CsCl solution and the results showed that 5 kinds of lignin derivatives, L-2, L-3,L-4, L-6, and L-7 stand out with relatively higher sorption rate (> 50%, L-4 is the highest: 78%). The sorption isotherms were plotted and fitted with both Langmuir and Freundlich models and the maximum sorption amounts were calculated. The desorption curve showed remarkable hysteresis indicating the irreversibility of adsorbed Cs. In addition, after introduction of CaCl₂, KCl, NaCl into sorption tests, a lower removal efficiency was observed for all cases, demonstrating that the high ionic Cs strength provided negative effect. In summary, this investigation proved that the lignin derivatives can serve as useful alternative sorbents for Cs treatment.