

一般廃棄物焼却灰からのセシウム溶出の pH 及び温度依存性に関する研究

土手 裕^{1*}・関戸知雄²・諸岡龍³・島岡隆行⁴・東條安匡⁵・吉田英樹⁶・
河野孝志⁷

¹正会員 宮崎大学教授 工学部社会環境システム工学科 (〒889-2192 宮崎市学園木花台西 1-1)

* E-mail:dote@civil.miyazaki-u.ac.jp

²正会員 宮崎大学助教 工学部社会環境システム工学科 (同上)

³非会員 宮崎大学大学院土木環境工学専攻 (同上)

⁴フェロー会員 九州大学大学院教授 工学研究院環境社会部門 (〒819-0395 福岡西区元岡 744)

⁵正会員 北海道大学准教授 工学研究院環境創生工学部門 (〒060-8528 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

⁶正会員 室蘭工業大学准教授 くらし環境系領域社会基盤ユニット

(〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1)

⁷非会員 株式会社タクマ 技術開発部 (〒660-0806 兵庫県尼崎市金楽寺町 2-2-33)

一般廃棄物焼却灰からのセシウム溶出を明らかにするために、安定セシウムを加えた廃棄物を焼却して得られた焼却灰を用いて逐次抽出試験、pH 依存性試験、温度依存性試験を行った。その結果、木くずを原料とした焼却灰中の水溶性態を除いたセシウムの存在形態は、実焼却灰の存在形態と類似していると見なせた。pH5 以下でセシウム溶出率は大きく増加した。pH5 以上では自然の pH での溶出率と同程度であった。溶出温度が 20℃から 60℃に上昇するとセシウム溶出率は平均で 1.2 倍の増加であった。以上から、実際の処分場において、pH、温度のセシウム溶出への影響は小さいと考えられた。残留態のセシウムは、還元状態で溶解しない形態のアルミニウムや鉄と共存していると推察された。

Key Words: cesium, bottom ash, leachability, pH, temperature

1. はじめに

2011 年 3 月に発生した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、放射性セシウムを含むがれきが発生し、有機性のものは減容化のために焼却処理された。また、除染活動に伴って発生する除染廃棄物のうち腐敗性除染廃棄物の一部も、減容化のために焼却処理される。環境省の「事故由来放射性物質により汚染された廃棄物の処理等に関するガイドライン」¹⁾によると、焼却処理の際に発生する焼却灰中の放射性セシウムの放射能濃度が 8,000Bq/kg 以下のものについては、廃棄物層の下に厚さ 50cm 以上の土壌を敷設することや、一定の場所で分散しないように埋め立てなどの条件が加わるものの、通常の管理型最終処分場での処分が認められている。なお、ばいじん(焼却飛灰)についてはさらに、埋め立てたばいじんに雨水が浸入しない措置を講ずることが求められている。

セシウム 137 の半減期は 30 年であり²⁾、8,000Bq/kg の放射能濃度がクリアランスレベルの 100Bq/kg まで減衰するまでに 190 年必要であり、焼却灰を最終処分場で長期間管理する可能性がある。長期間の適正

な管理を行うためには、焼却灰からの放射性セシウムの溶出挙動を知ることが重要である。国立環境研究所は、一般廃棄物焼却主灰・飛灰、下水汚泥焼却灰等について、有姿攪拌試験、逐次抽出試験、シリアルバッチ試験、累積バッチ試験の結果を報告している³⁾。しかしながら、焼却灰からの溶出挙動に大きな影響を与えると考えられる pH の影響については検討されていない。また、有姿攪拌試験を除いて、検討された試料は一般廃棄物については焼却主灰、飛灰それぞれ 1 試料のみであった。Parajuli ら⁴⁾は、家庭ごみ焼却灰からの水洗浄によるセシウム除去に対する最適な温度、L/S 比を求めているが、pH の影響については検討していない。また、土壌からのセシウム溶出に関しての研究もあるが^{5,6)}、これらは、フォールアウトした放射性物質や高レベル放射性廃棄物浸出物を常温で取り込んだ土壌を対象にしている。高温の燃焼プロセスにより焼却灰に取り込まれたセシウムの溶出は、土壌からの溶出とは異なる挙動を取ると考えられる。

そこで、本研究では一般廃棄物焼却灰(主灰)を対象として、焼却灰からのセシウム溶出に与える pH および温度の影響を明らかにすることを目的として

表-1 焼却灰の作成条件

試料 ID	原料				Cs	
	RDF 供給量 (kg/h)	木屑供給量 (kg/h)	水分添加量 (kg/h)	SiO ₂ 添加量 (kg/h)	Cs ₂ CO ₃ (kg-Cs/h)	CsCl (kg-Cs/h)
A-1	69.2	—	20.8	—	0.412	—
A-2	70.4	—	28.2	—	—	0.412
A-3	70.4	—	28.2	1.8	0.502	—
B	—	80.6	20.0	—	0.049	—

表-2 逐次抽出試験方法

	フラクション名	抽出操作方法
Fr1	水溶性態	試料10gと蒸留水100mLを入れ、200rpmで6時間反復振とう後、遠心分離し、上澄み液と残渣をそれぞれ採取する。
Fr2	イオン交換態	Fr1の残渣と1M酢酸アンモニウム100mLを入れ、200rpmで6時間反復振とう後、遠心分離し、上澄み液と残渣をそれぞれ採取する。
Fr3	炭酸塩態	Fr2の残渣と酢酸でpH5に調製した1M酢酸ナトリウム100mLを入れ、200rpmで6時間反復振とう後、遠心分離し、上澄み液と残渣をそれぞれ採取する。
Fr4	酸化物態	Fr3の残渣と体積で酢酸を25%含む0.2M塩酸ヒドロキシルアミン溶液100mLを入れ、約85℃の恒温振とう機で140rpmで6時間反復振とう後、遠心分離し、上澄み液と残渣をそれぞれ採取する。
Fr5	有機物・硫化物態	Fr4の残渣の6割に30%過酸化水素水（0.02M硝酸でpH 2に調整したもの）30mLを入れ、約85℃の恒温振とう機で140rpmで2時間振とうする。冷却後、体積で硝酸を11.1%含む1.78M酢酸アンモニウム溶液60mLを加え、200rpmで30分室温で振とう後、遠心分離し、上澄み液と残渣をそれぞれ採取する。
Fr6	残留物態	Fr5の残渣を0.5gを秤量し、王水を用い含有量分析と同様に分解する。

pH 依存性試験、温度依存性試験を行った。また、セシウムの存在形態を推定するために逐次抽出試験も行った。なお、本研究では放射性セシウムよりも取り扱いの容易な安定セシウムを対象とした。

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（これを試料 C と呼ぶ。水による洗浄を行っていない。）について、含有量試験および逐次抽出試験を行った。

2. 実験方法

(1) 焼却灰

実験に用いた焼却灰（主灰）は、原発事故の影響を受けていない A 市の一般廃棄物から作成した RDF あるいは木くずを小型ストーカー炉（3t/d）で焼却することで得た。焼却灰は空冷により冷却された。焼却条件を表-1 に示す。安定セシウムは、焼却炉投入前の原料に炭酸セシウムあるいは塩化セシウムの水溶液として添加した。A-3 では、がれきに土壌が含まれることを想定して SiO₂ を添加した。燃焼条件として、一次空気比 0.9、二次空気比 0.6 とした。焼却炉から排出された焼却灰を蒸留水を用いて、L/S=10 で 6 時間振とうさせたところ、原料に加えたセシウム由来の水溶性セシウムが、30~45%含まれていた。水溶性セシウムの含有量が多いと、難水溶性セシウムの存在形態、セシウム溶出の pH 依存性・温度依存性が顕著に得られない事が予想された。また、実際の焼却灰は水冷された後に埋立られるので、その際水溶性セシウムの一部が除去されると考えられる。そこで、焼却灰をボールミルを用いて 0.125mm 以下に粉碎後、蒸留水を用いて L/S=5 で 3 時間振とうにより洗浄し、乾燥させた焼却灰を試料として含有量試験、逐次抽出試験、各種溶出試験に用いた。また、これらの試料とは別に、原発事故の影響を受けてい

(2) 含有量試験

試料 0.5g に王水（濃硝酸：濃塩酸体積比=1:3）10mL を加え、マイクロウェーブ分解装置（（株）パーキンエルマー・ジャパン Multiwave3000）で 210℃、35 分間加熱した後、ガラスフィルターで固液分離した溶液を分析用検液として用いた（繰り返し数 4 回）。また、焼却灰中のガラス質にセシウムが含まれている可能性があったので、フッ酸分解によっても検液を得た（繰り返し数 2 回）。試料 0.5g に、硝酸 8mL とフッ化水素酸 2mL を加え、マイクロウェーブ分解装置で王水の場合と同様に分解した。分解液をホットプレート上で完全に固化し、50mL に定容して分析用検液とした。

(3) 逐次抽出試験

逐次抽出試験は国立環境研究所報告書³⁾（以降、国環研報告書と呼ぶ）の方法に準拠して行った（表-2）。報告書でも注意書きが記されているが、この方法は土壌を対象として開発された方法なので、各フラクションで抽出されたものの化学形態が、フラクションの名称と合致するとは限らないので、注意が必要である。逐次抽出には 100mL のポリ容器を用いた。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。上澄み液をビーカーに移し、pH を測定後、0.45μm のメンブレンフィルターでろ過し、ろ液を得た。遠心分離後の固形物は容器ごと一晚乾

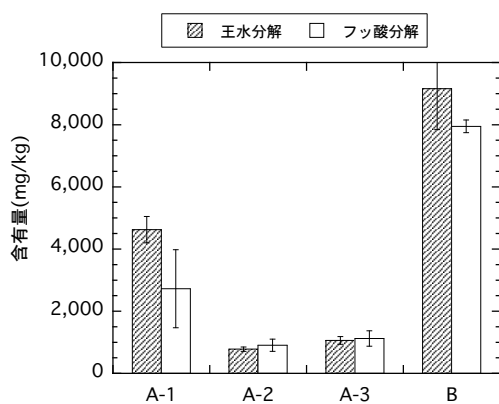


図-1 試料中のセシウム含有量

燥(105℃)させ、次の抽出操作を行った。なお、Fr3以降は抽出溶媒 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、上澄み液回収後に蒸留水を 100mL 加えてよく混合した後、同様に遠心分離を行なった。Fr2～Fr5 のろ液には有機物が含まれていたため、濃硝酸と過塩素酸を用いて有機物分解を行った検液を分析に用いた。逐次抽出実験は繰り返し数 2 回で行い、結果を平均値で示した。

(4) 溶出試験

a) pH 依存性試験

試料 5g を 200mL のビーカーに取り、蒸留水 100mL を加え、自動滴定機を用いて 1M の硝酸あるいは水酸化ナトリウム溶液で pH を一定に保ちながら 6 時間スターラーで撹拌した。その後、0.45 μm 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。pH は 3～12 まですべて 1 刻みで設定した。また pH を制御しない場合も行った。

b) 温度依存性試験

試料 5g と硝酸溶液 100mL をポリ容器に取り、室温(概ね 20℃)あるいは 60℃に設定した恒温振とう機で 140rpm で 6 時間振とうした。その後、pH 依存試験と同様にろ液を採取した。硝酸溶液は振とう終了後の pH が 4, 7, 9, 11 になるように事前に硝酸濃度を決定した。温度依存性試験は繰り返し数 2 回で行った。

(5) 分析方法

セシウムはフレイム原子吸光光度法で分析を行った。NaCl の干渉による感度低下を防ぐために、検液および標準溶液に 2%硝酸カリウム溶液を 10%加えて分析に用いた。低濃度のセシウムについてはフレイムレス原子吸光光度法による標準添加法で分析を行った。

セシウム以外の元素については ICP 発光分析法により分析を行った。

3. 結果と考察

表-3 セシウム以外の元素含有量 (%)

	Na	Mg	Al	K	Ca	Si	Fe
A-1	3.2	1.3	4.4	1.7	21	0.010	2.0
A-2	2.9	1.4	5.0	1.6	28	0.015	2.0
A-3	3.4	1.3	4.9	1.6	28	0.011	1.8
B	1.7	1.8	4.6	2.4	22	0.017	2.8
C	1.7	1.0	4.3	0.90	28	0.025	2.2

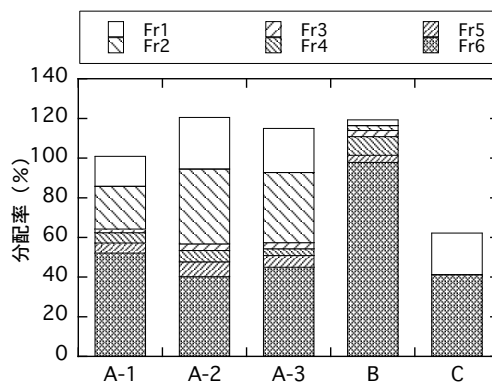


図-2 セシウムの逐次抽出結果

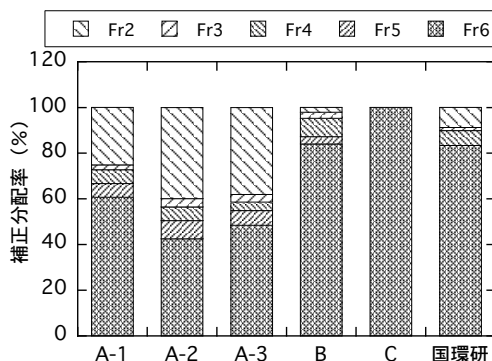


図-3 セシウムの Fr1 を除いた補正分配率

(1) 試料の元素組成

王水分解とフッ酸分解により測定した試料中のセシウム含有量を図-1 に示す。分解方法による差は見られず、王水分解により試料中のセシウムは全て溶解したと考えられた。以降の考察では王水分解による含有量を用いることとする。王水分解により測定したセシウム含有量は、試料 A, B では 790～9,200 mg/kg であり、実焼却灰である試料 C の含有量 2.0 mg/kg よりも遙かに高い値であった。試料 A, B および C のセシウム以外の元素含有量を表-3 に示すが、試料間に大きな差は見られなかった。

(2) セシウムの逐次抽出結果

セシウムの逐次抽出結果を図-2 に示す。分配率は含有量に対する各フラクションへの抽出率である。試料 C を除いて回収率(各フラクションの分配率の

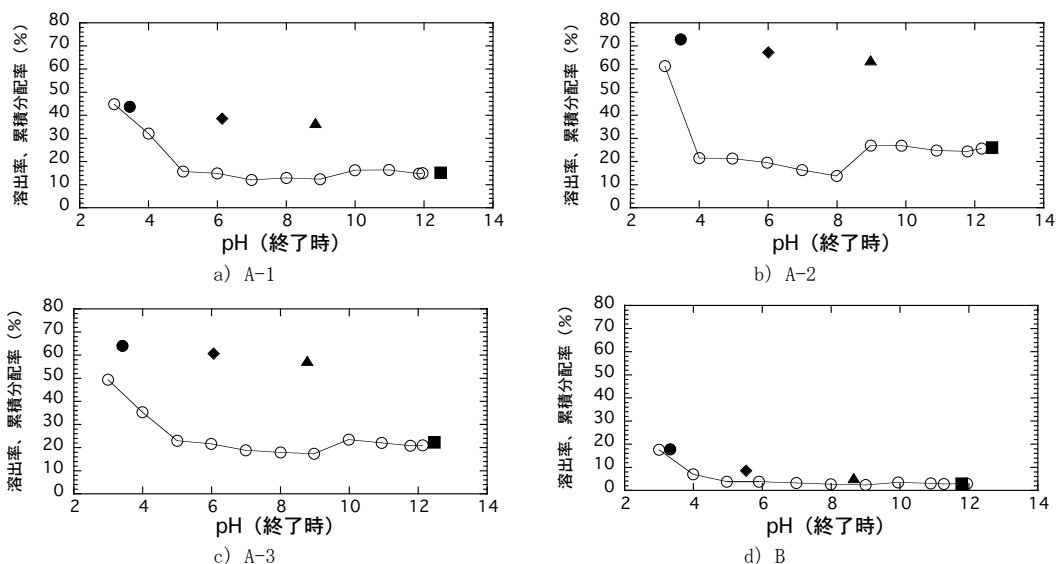


図-4 セシウム溶出の pH の影響 (○ : セシウム溶出率、■ : Fr1、▲ : Fr1+Fr2、◆ : Fr1+Fr3、● : Fr1+Fr4)

合計) は概ね 100~120%であった。試料 C の回収率が 60%と低かった原因は、試料 C 中のセシウム含有量が少なかったため Fr2~Fr5 の試料水中のセシウム濃度も低く定量限界以下となったためと考えられる。試料 A-1~A-3 は洗浄を行っているが、Fr1(水溶性態)の割合が平均 21%で、1 回の洗浄では洗い出しきれなかったセシウムが残存していた。そこで、水溶性態以外のセシウムの存在形態を検討するために、Fr1 を除いた合計分配率に対する Fr1 以外の各フラクションの分配率の割合を補正分配率とし、整理した結果を図-3 に示す。参考のために国環研報告書の結果(一般廃棄物主灰。Bq により計算したセシウム 134 とセシウム 137 の平均値)も示す。なお、国環研報告書では Fr5 の抽出を行っていない。試料 C は分配率として定量できたのが Fr1 と Fr6 のみなので、補正分配率は Fr6 で 100%となった。国環研報告書の結果と比較すると、試料 A では Fr2 の値が高いが、それ以外の Fr は国環研報告書の結果と類似していた。試料 B の各 Fr の値は国環研報告書の結果と類似していた。このことから、試料 B(木くずを原料とした焼却灰)中のセシウムの Fr1 すなわち水溶性態を除いた存在形態は、実焼却灰の存在形態と類似していると見なせた。

燃焼残渣である焼却灰中には有機物態・硫化物態は非常に少ないと考えられる。Fr5 のような厳しい抽出条件は実際の処分場ではあり得ないと考えられることから、Fr5 と Fr6 の合計は実際の処分場では溶出してこない'難溶態'と考えることができる。水溶性態を除いたセシウムに対するこの難溶態の割合は、試料 A, B で平均 65%(最小 50%、最大 87%)であり、国立環境研究所の結果の 83%と比べて低い値が多かった。なお、試料 A, B で難溶態 (Fr5+Fr6) に対する Fr5 の割合は平均で 10% (最小 4%、最大 16%) であり、難溶態における Fr5 の割合は小さいと言えた。

(3) セシウム溶出の pH 依存性試験結果

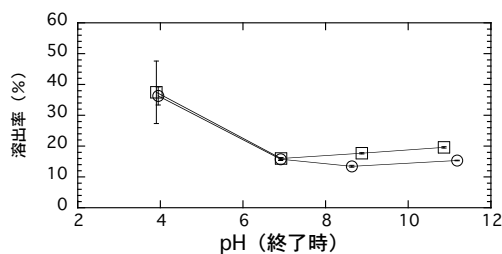
試料 A, B についてのセシウム溶出の pH 依存性試験結果を図-4 に示す。pH 調整をしない場合はいずれの試料も pH は 12 付近であった。セシウム溶出率は pH12 から pH が低下すると若干増加し、pH8~9 で溶出率は低下する。その後、pH5 まで(試料 A-2 では pH4 まで)pH が低下するにつれて溶出率は若干増加した。しかし、pH5 での溶出率は pH12 での溶出率と同程度かそれ以下であった。pH がさらに低下すると溶出率は大きく増加した。

以上から、セシウムの溶出率は pH が 5 を下回らない限り、pH 未調整の溶出率を大きく上回らないことが分かった。現在の通常の管理型一般廃棄物最終処分場では、浸出水の pH は 5 を下回ることからはならない⁷⁾、実際の最終処分場で取り得る pH 範囲では pH 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。

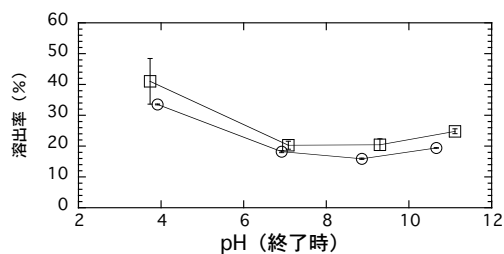
なお、図-4 中に黒塗りの点で各フラクションまでの累積分配率もプロットしている。例えば●は Fr1 から Fr4 までの分配率の累積量を最後のフラクションである Fr4 の pH に対してプロットしたものである。累積の Fr 分配率が最後のフラクションの pH における溶出率よりも高くなっていることから、各フラクションでは pH の変化だけではなく抽出溶媒の特性に応じた存在形態のセシウムが抽出されていると考えられた。

(4) セシウム溶出の温度依存性

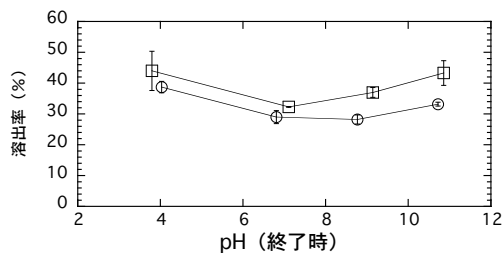
図-5 にセシウム溶出に対する温度依存性試験の結果を示す。20℃での溶出率が pH 依存性試験の結果より若干高い値になっているが、その理由は混合方法が、pH 依存性試験の場合はスターラーを用いているのに対して、温度依存性試験の場合は 140rpm で振と



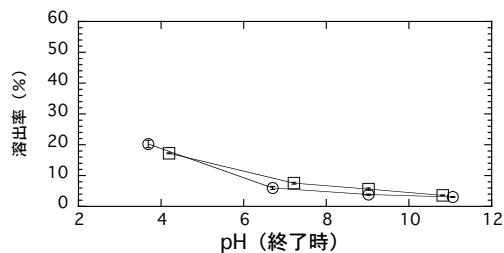
a) A-1



b) A-2



c) A-3



d) B

図-5 セシウム溶出に対する溶出温度の影響 (○ : 20℃、□ : 60℃)

表-4 補正分配率のセシウムと他の元素との相関係数

	K	Al	Si	Fe
Fr2	0.9871	-	-0.0223	-
Fr3	0.2108	-	-0.8997	-
Fr4	0.4956	-0.3305	-0.0779	-0.7975
Fr5	0.9146	-	0.2047	-
Fr6	0.8996	0.7837	-	0.8755

- : 補正分配率が 1%未満の試料を含む

うしているの、温度依存性試験の方が混合が激しいため溶出率が高くなったと考えられる。セシウム溶出率は 20℃から 60℃に温度が上昇すると、何れの試料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 A-3 の pH11 で 1.5 倍）。以上より、実際の最終処分場で温度が 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。

(5) 残留態セシウムの存在形態

試料 A, B について Fr 毎のセシウムとその他の元素（全ての試料の補正分配率が 1%以上）との補正分配率の相関係数を表-4 に示す。セシウムの分配率と高い正の相関を示す元素は、Fr2, 5, 6 でのカリウム、Fr6 でのアルミニウム、鉄であった。

この結果から、残留態のセシウム(Fr6)はアルミニウム、鉄と共存していることが分かった。図-6 に試料 A, B, C の各元素の逐次抽出の平均値を示すが、アルミニウムは Fr2, 3, 5 での補正分配率は 1%未満でほとんど抽出されず、Fr4 で 52%、Fr6 で 47%の補正分配率であった。鉄もアルミニウムと同様に Fr4 で 32%、Fr6 で 68%であった。図-7 にアルミニウム溶出の pH 依存性試験結果を示すが、Fr3 までの累積分配率(図中の◆)はほぼ 0 であり Fr4 までの累積分配率(図中

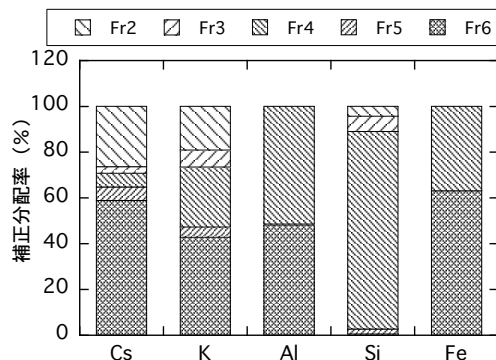


図-6 試料 A, B の元素毎の逐次抽出結果 (平均値)

の●)は Fr4 の分配率と見なして良い。アルミニウムも pH が 4 以降で溶出率が大きく増加するが、Fr4 の分配率は pH 低下による溶出率よりも非常に大きいことから、Fr4 には pH の低下に加えて還元状態で溶解するアルミニウムが抽出されていると考えられる。鉄についても図には示さないがアルミニウム同様 pH5 以上では溶出率は 0%、pH3 で最大 7%の溶出率で、Fr4 には pH の低下に加えて還元状態で溶解する鉄が抽出されていると考えられた。すなわち残留態のセシウムは、還元条件では抽出されない形態のアルミニウムや鉄と Fr6 に共存していると推察された。

国環研報告は、熱力学的平衡計算により焼却灰中でセシウムはアルミノシリケート ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) として存在する可能性が高いと指摘しているが、本研究結果ではセシウムとケイ素の補正分配率に強い相関は見られなかった。これは焼却処理において熱力学的に平衡状態には達していないため、アルミナシリケート生成量が少なかったためと考えられた。

なお、アルカリ領域でセシウム溶出率が高い pH 範囲でアルミニウムの溶出率も高くなっており、高 pH 条件ではアルミニウムの溶解に伴いセシウムも溶出

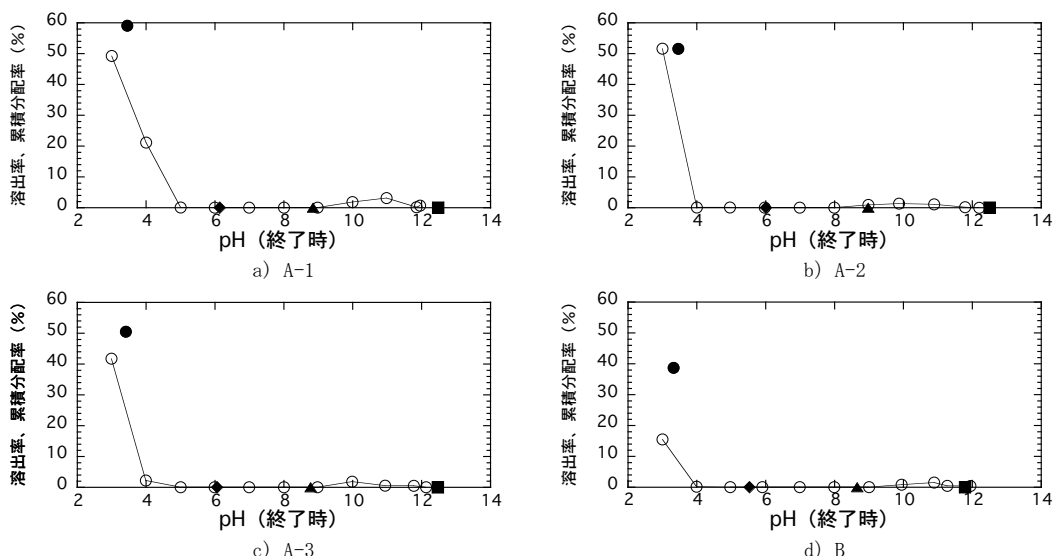


図-7 アルミニウム溶出の pH の影響 (○：アルミニウムの溶出率、■：Fr1、▲：Fr1+Fr2、◆：Fr1~Fr3、●：Fr1~Fr4)

したと考えられた。

4. おわりに

一般廃棄物焼却灰からのセシウム溶出を明らかにするために、安定セシウムを加えた廃棄物を焼却して得られた焼却灰を用いて逐次抽出試験、pH 依存性試験、温度依存性試験を行い、以下の知見が得られた。

- (1) 逐次抽出試験の結果、本実験で作成した木くずを原料とした焼却灰中の水溶性態を除いたセシウムの存在形態は、実焼却灰の存在形態と類似していると見なせた。
- (2) 本実験で作成した焼却灰中の水溶性態を除いたセシウム中の難溶態セシウムは平均で 65%であった。
- (3) pH 依存性試験の結果、セシウムの溶出率が大きく増加する pH は 5 以下であり、実際の最終処分場で取り得る pH 範囲では pH 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。
- (4) 温度依存性試験の結果、20℃から 60℃に温度が上昇するとセシウム溶出率は増加したが、増加率は平均で 1.2 倍とわずかであった。
- (5) 残留態のセシウムは、還元状態で溶解しない形態のアルミニウムや鉄と共存していると推察された。

謝辞：本研究は環境研究総合推進費 K122102「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」(研究代表者：島岡隆行)の支援を受けて行われた。

参考文献

- 1) 環境省：事故由来放射性物質により汚染された廃棄物の処理等に関するガイドライン、第二部 特定一般廃棄物・特定産業廃棄物関係ガイドライン、平成 25 年度 3 月 第 2 版、pp. 2-20-2-21、2013。
- 2) 長倉三郎、井口洋夫、江沢洋、岩村秀、佐藤文隆、久保亮五：岩波 理化学辞典 第 5 版、p. 736、岩波書店、1998。
- 3) (独)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理処分 (技術資料 第四版)、平成 26 年 4 月 14 日改訂版、pp. 32-47、2014。
- 4) Parajuli, D. et al.: Dealing with the aftermath of Fukushima Daiichi nuclear accident: Decontamination of radioactive cesium enriched ash, Environmental Science and Technology, Vol. 47, No. 8, p. 3800-3806, 2013。
- 5) Solovitch-Vella, N., Garnier, J. M.: Comparative kinetic desorption of ^{60}Co , ^{85}Sr and ^{134}Cs from a contaminated natural silica sand column: Influence of varying physicochemical conditions and dissolved organic matter, Environmental Pollution, Vol. 141, No. 1, pp. 98-106, 2006。
- 6) Liu, C. et al.: Effect of temperature on Cs⁺ sorption and desorption in subsurface sediments at the Hanford Site, U.S.A, Environmental Science and Technology, Vol. 37, No. 12, pp. 2640-2645, 2003。
- 7) 小野雄策：一般廃棄物最終処分場の埋立ごみと浸出水性状の関係、都市清掃、Vol. 66, No. 311, pp. 24-29、2013。

(2014. 5. 23 受付)

EFFECT OF pH AND TEMPERATURE ON LEACHING OF CESIUM FROM MUNICIPAL SOLID WASTE BOTTOM ASH

Yutaka DOTE, Tomoo SEKITO, Ryo MOROOKA, Takayuki SHIMAOKA,
Yasumasa TOJO, Hideki YOSHIDA, Takashi KAWANO

In order to clarify the leachability of cesium from bottom ash of municipal solid waste, sequential extraction, pH dependence test, and temperature dependence test were conducted. Bottom ash was obtained by incinerating RDF or wood chips to which stable cesium solution was added. It was found that the cesium fraction distribution pattern of bottom ash from wood chips except water soluble fraction was similar to that of actual bottom ash. Less than a pH of 5, cesium leaching ratio was largely increased with decrease in pH. Over a pH of 5, cesium leaching ratio was almost same as that at natural pH. Increase of cesium leaching ratio at 60°C was 1.2 times higher than that at 20°C in average. Therefore, the effect of pH and temperature on cesium leaching would be negligible in actual landfill conditions. Cesium in residual state would be present with aluminum and iron that were insoluble in reduction condition.