

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760426

研究課題名(和文)放射性物質を含む下水焼却灰の埋設処分における放射性物質拡散防止のための実験的検討

研究課題名(英文) Investigation to prevent the spread of radioactive material from landfill sites disposed of sewage sludge incineration ash containing radioactive material.

研究代表者

石川 奈緒 (Ishikawa, Nao)

岩手大学・工学部・助教

研究者番号：10574121

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：福島第一原子力発電所の事故に伴って環境中へ放出した放射性物質を含む下水焼却灰は最終処分場へ埋設されるが、処分場から環境中への放射性物質の拡散が懸念される。本研究の目的は、埋設処分した下水焼却灰から浸出水とともに放射性物質が環境中へ漏れだすことを防止することである。事故により拡散した放射性核種を持つCsとSrを対象元素とし、1)下水焼却灰からのCs、Srの溶出特性の解明、2)溶出した放射性物質を吸着・保持するバリア材として長石、イライト、ゼオライトを用い、それら鉱物へのCs、Srの吸着・保持特性についての検討、の2点について主に研究を行った。

研究成果の概要(英文)：Radionuclide contamination from the nuclear accident at Fukushima has been found in sewage sludge ash produced in eastern Japan. Such waste containing a level of radiocesium is being disposed in controlled landfill sites. Therefore, it is needed to know the leaching behavior of the radionuclides from the sewage sludge ash, factors influencing the leaching behavior, as well as to find effective sorbent for Cs and Sr to retain them in the landfill site. In this study, leaching experiments using stable Cs and Sr were conducted for sewage sludge ash under several conditions to investigate effects of chemical composition of leachate, pH, and solid/liquid ratio on Cs and Sr leaching behavior. Then, Cs or Sr sorption test were conducted for feldspar, yellow illite, white illite, and zeolite. Finally, an extraction test using actual landfill leachate was also carried out to assess Cs and Sr retention capacity of the clay minerals in the landfill site.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：セシウム ストロンチウム 下水汚泥焼却灰 埋立処分 吸着 鉱物

## 1. 研究開始当初の背景

2011年3月11日の東北地方太平洋沖地震に伴って発生した福島第一原子力発電所の事故において、環境中に大量の放射性物質が放出されたことにより、現在東日本地域の土壌、植物、降水物などから放射性物質が検出されている。土壌や道路への降水物は雨とともに下水道へ流れ込み、最終的に下水処理場での処理により下水汚泥に濃縮され、汚泥を焼却することにより生成される焼却灰中でさらに濃縮される。国では一般最終処分場で処分可能な焼却灰の放射性セシウム濃度を8,000 Bq/kg以下と規定しており、その基準に従い最終処分場への処分が進められているとともに、8,000 Bq/kg以上100,000 Bq/kgの焼却灰に関しても埋め立て処分方法の方針が出された。

一方、放射性物質を含む焼却灰が最終処分場に処分された後、最終処分場から放射性物質が漏出する可能性が考えられる。しかしながら、これらの放射性元素の最終処分場からの漏出や環境中への拡散の可能性に関する研究はこれまでなされておらず、早急に取り組むべき研究課題であるといえる。また、前述したように、焼却灰の最終処分方法について設定された放射能濃度レベルの基準は放射性セシウム(Cs)のみを対象としているが、原子力発電所の事故により環境中に拡散した長半減期核種には放射性ヨウ素(I) ( $^{131}\text{I}$ : 半減期 1570 万年ヨウ素、事故により放出された  $^{131}\text{Te}$  の娘核種) や放射性ストロンチウム(Sr) ( $^{90}\text{Sr}$ : 半減期 28.79 年) も報告されている。これらの放射性核種は放射性 Cs と比較すると濃度は低いと考えられるが、半減期が長いこと長期的な影響を検討する必要がある。

加えて、管理型最終処分場の場合には隔離層や土壌層が設けられている。隔離層には鉱物資材が利用されるが、鉱物資材によって各元素の吸着能は異なるため、隔離層に使用する資材の種類は上記の放射性物質に対して高い吸着能を持つものを選択する必要がある。これまで、放射性物質を含む雨水または河川水が土壌と接触した場合の放射性物質の土壌への吸着については多くの研究がなされている。しかしながら、最終処分場からの浸出水は雨水や河川水とは化学組成が大きく異なっており、最終処分場からの浸出水に含まれる放射性物質を対象として鉱物資材への吸着特性を検討した研究はない。

## 2. 研究の目的

本研究では、対象とする放射性核種と殆ど同様の化学的挙動を示す安定同位体元素を使用し、下水焼却灰からの溶出および埋設時の隔離層への吸着特性を実験により明らかにする。対象元素は Cs と Sr とした。この実験成果により、放射性物質を含む下水焼却灰が最終処分場へ埋設された場合の放射性物質の溶出特性および浸出した際の環境への拡

散防止に効果的な鉱物資材について明らかにできる。

## 3. 研究の方法

### (1) 処分場浸出水の元素分析

処分場浸出水は、岩手県のいわてクリーンセンターから2012年7月、9月、12月と計3回採取した。採取試料は、浸出水の水処理施設において設備されている各処理水も採取し(図1)、Cs、Sr濃度を測定した。水処理施設によりCs、Srが除去できるのかを確認するためである。採取試料は酸を加え分解した後、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)または誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)により測定した。

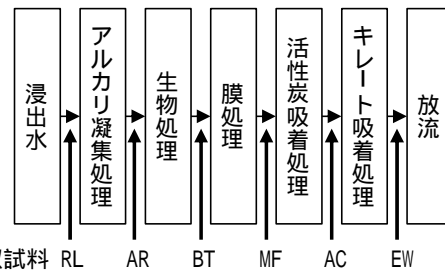


図1 浸出水処理過程、試料採取地点と試料名

### (2) 下水焼却灰を用いた溶出実験

下水焼却灰からのCs、Srの溶出に対するpHの影響

下水焼却灰からのCs、Srの溶出特性を明らかにするため、バッチによる溶出実験を行った。溶出液として、NaOH、KOH、Ca(OH)<sub>2</sub>水溶液の3種類を用いた。50 mLのポリエチレン瓶に下水焼却灰と各溶出液を固液比0.1(3g:30 mL)の割合で混合し、振とう機を用いて120 rpm、25 °Cの条件下で振とうした。溶出は振とう開始後3日以内に平衡に達することを確認したため、振とう期間を3日間とした。振とう後、試料液を0.45 μmのメンブレンフィルターで吸引し、ろ液中の元素濃度をICP-MSおよびICP-AESで測定し、溶出率を求めた。加えて、ろ液のpHをpHメーターで測定した。

下水焼却灰からのCs、Srの溶出に対する固液比の影響

溶出率に及ぼす固液比の影響を見るため、10<sup>-2</sup> mol/LのNaOH溶液またはKOH溶液を用いて、下水焼却灰と溶出液の固液比を0.01から0.5の範囲で5段階変化させ、と同様の溶出実験を行い、溶出率を求めた。

### (3) 数種類の鉱物によるCs、Sr吸着実験

#### 鉱物資材

本研究に用いた試料は、長石(カネヒヨウ)、イエローイライト(G・Oネットワークス)(以下Yイライト)、ホワイトイライト(林商店)(以下Wイライト)、ゼオライト(新東北化学工業)の4種類である。

鉱物への Cs、Sr 収着に対する pH の影響  
 収着実験はバッチ法で行った。50 mL の遠沈管に固液比 1 g : 100 mL となるように鉱物と Cs 溶液または Sr 溶液を加えた。Cs または Sr の初期濃度をそれぞれ 1 mg/L、10 mg/L に調整し、各溶液の pH を NaHCO<sub>3</sub>-NaOH 緩衝液を用いて 8-11 の範囲で数段階に調整した。振とう機を用いて 120 rpm、25 °C で 3 日間振とうを行った。その後、上澄み液を 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過し、ろ液の Cs 濃度を ICP-MS、Sr 濃度を ICP-AES で測定した。

#### 収着等温線

50 mL の遠沈管に固液比 1 g : 100 mL となるように鉱物と Cs 浸出水溶液または Sr 浸出水溶液を加えた。各浸出水溶液は、最終処分場から採取した浸出水を 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過したろ液に Cs、Sr 溶液を添加し、各濃度を 1 - 100 mg/L 範囲で 5 段階に調整した。鉱物と溶液を混合した後、振とう機を用いて 120rpm、25 °C で 3 日間振とうし、上澄み液を 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過した。ろ液の Cs 濃度を ICP-MS、Sr 濃度を ICP-AES で測定した。

#### Cs の収着・脱離実験

固液比 10 g : 100 mL で鉱物と 100 mg/L の Cs 浸出水溶液を混合し、3 日間振とうした後、遠心分離 (3000 rpm、10min) し、上澄み液をろ過し、ろ液中の Cs 濃度を ICP-MS で測定した。Cs 収着後の固相に、同様の固液比で新たな浸出水を加え、1 日間振とうし、遠心分離による固液分離を行い、液相中に溶出した交換態画分を脱離させた。次にその残渣に再度新たな浸出水を加えた後、上記と同様に、振とう、固液分離を行い、液相中に溶出した交換態画分を脱離させた。脱離後の残渣に含まれる Cs は、鉱物に固定した画分 (固定画分) とした。

### 4. 研究成果

#### (1) 処分場浸出水等の元素分析

表-1 に、浸出水および各処理過程での元素濃度を示す。試料採取は 3 回行ったため、値は 3 回分の平均値である。Sr は浸出水中に存在する 85%以上が AR で除去されていた。Sr とは対照的に Cs はどの処理過程でも除去率は低く、AR では 13.6%程度しか除去できず、他の処理過程を経てもほとんど濃度は変化しなかった。特に、AC と EW の間には、Cs 吸着に有効なゼオライトを入れているものの、その効果がほとんど見られなかった。これは、Cs の同族元素である K と Na が Cs と比較して多量に含まれていることに起因すると考えられる。つまり、AC 試料中では、Cs 濃度が 2.24 μg/L であるのに対し、K 濃度は 343.5 mg/L、Na 濃度は 2.2 g/L であり、これらの同族元素がゼオライトへの Cs の吸着を妨げていると考えられる。

以上のことから、浸出水中に含まれる本研究対象元素の除去に関して、Sr はアルカリ除去処理が最も有効な除去方法であり、Cs の除去に関しては現状の処理過程では効率が低いことが明らかとなった。

表1 各処理過程での元素濃度

	Cs [μg/L]	Sr [μg/L]
RL	2.78 ± 0.56	4113 ± 1788
AR	2.40 ± 0.33	292 ± 382
BT	2.44 ± 0.30	358 ± 271
MF	2.50 ± 0.36	356 ± 239
AC	2.24 ± 0.15	332 ± 326
EW	2.51 ± 0.20	388 ± 249

#### (2) 下水焼却灰を用いた溶出実験

##### 溶出率に対する pH の影響

図 2 に、試料採取時の各溶出液の pH に対する Cs の溶出率を示す。全体的に、pH6-12 の間では、Cs の溶出率は 6%未満と溶出しにくいことが分かる。中性付近ではどの溶出液についても溶出率は 0.4%程度であったが、pH の上昇に伴い Cs 溶出率は高くなる傾向を示した。また、ほぼ同じ pH であっても、NaOH 溶液の場合よりも KOH 溶液で溶出させた方が溶出率は高かった。これは、K が Cs と類似する挙動を持つことにより、焼却灰中で比較的動きやすい形態で存在している Cs と溶出液中の K で交換反応が生じ、そのため溶出液中の K 濃度が高い場合には、Cs の溶出率は高くなることが考えられる。

図 3 に、試料採取時の pH に対する各溶出液での Sr の溶出率を示す。pH6-12 の間では、Sr の溶出率は 0.3%未満と Cs より 1 オーダー低かった。Sr の溶出における pH 依存性は、Cs とは対称的に pH が上昇するにしたがって溶出率は低下し、pH 8 以上では、全種類の溶出液において溶出率は 0.004%未満とほとんど溶出しにくいことが示された。また、Cs と異なり、溶出液の塩の違いによる溶出率の差異は確認されなかった。

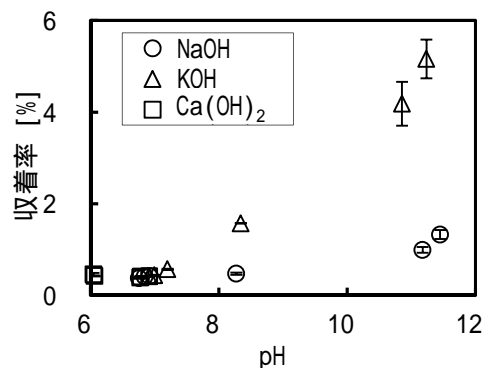


図 2 Cs の溶出率に対する pH の影響

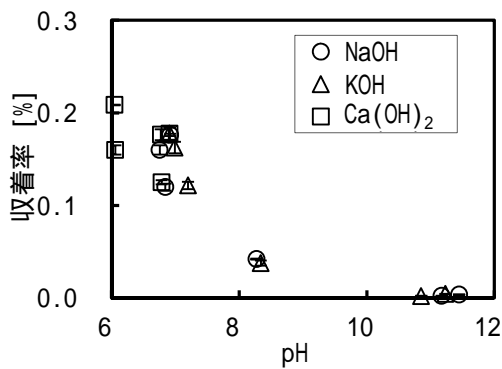


図3 Srの溶出率に対するpHの影響

固液比による溶出率とpHの変化  
 固液比の上昇とともにCs溶出率は減少した。また、固液比が低い場合、KOH溶液で溶出した方がNaOH溶液で溶出するより溶出率は高いが、固液比0.3以上ではどちらの溶出液で溶出しても溶出率に変化は見られなかった。Srの溶出率は、Csの結果とは対照的であり、溶出率自体は低いが、固液比0.01から0.5までで溶出率は10倍増加した。また、NaOH溶液とKOH溶液どちらで溶出しても固液比に対する溶出率の変化に差はなかった。固液比の上昇とともにpHは減少しており、これは、灰と溶液が接触した際に生じる $Al^{3+} + 4OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$ 等の反応のため、固相量が多いほどOHが多く消費されるためと考えられる。また、各固液比の溶出率の変化は、Cs、Srともに図1、2で示した溶出率に対するpHの影響とほぼ一致した。したがって、下水焼却灰からのCsおよびSrの溶出は、固液比よりはむしろpHが支配的な影響因子であることが示唆された。

(3) 数種類の鉱物によるCs、Sr吸着実験

鉱物へのCs、Sr吸着に対するpHの影響  
 Csについては、ゼオライト、Yイライト、Wイライトにおいて、pH6以上で吸着率が80-95%と高く、pHの変化による吸着率の変化はほとんど見られなかった。一方で長石ではpH7の場合に吸着率は70%程度であるが、pHの上昇と共に吸着量の顕著な減少(pH11では吸着率が27%)が見られた。Srでは、長石、Wイライト、ゼオライトにおいてpH9-11の範囲で吸着率は90%以上であり、pHによる吸着率の変化はほとんど見られなかった。Yイライトは、pH8.6で59%の吸着率が、pHとともに増加し、pH11.5では84%まで増加した。

吸着等温線

Srについては、どの設定濃度、どの鉱物においてもほとんど吸着しなかった。これは、浸出水中に多く含まれるカルシウム(2.6 g/L)やマグネシウム(0.1 g/L)が鉱物へのSrの吸着サイトと競合し、Srがほとんど吸着できなくなると考えられる。したがって、この結果から、どの鉱物についても浸出水中に含ま

れるSrの吸着は期待できないことが示唆された。

Csの吸着等温線について、次式で表されるHenry式に当てはめた。

$$Q = K_d \cdot C$$

ここで、QはCs吸着量[mg/kg]、Cは液相中のCs濃度[mg/L]、 $K_d$ は分配係数[L/kg]である。の値が高いほどCsに対するその鉱物の吸着能が高いことを意味する。全ての鉱物について、吸着等温線はHenry式に当てはまった( $R > 0.95$ )。各鉱物の $K_d$ 値を比較すると、高い順に以下の通りであった。

ゼオライト (871 L/kg)

イライトW (30.3 L/kg)

イライトY (26.2 L/kg)

長石 (12.2 L/kg)

以上より、上記4鉱物の中ではゼオライトが最も高いCs吸着能を持っていることがわかった。

Csの吸着・脱離実験

脱離実験の結果を図4に示す。吸着量1000 mg/kgが吸着率100%を意味する。ゼオライトはCs吸着がほぼ100%であり、さらに吸着したCsは二回の脱離過程においても脱離せず、ゼオライトに保持されていた。イライトWとイライトYでは、56-69%のCsが吸着したが、吸着した分の26-60%が脱離してしまった。一方で長石は吸着したCsは脱離せず保持されたままであるが、もともと吸着する量が少ないため、保持量は4種類の鉱物中最も低かった。

以上の結果から、本研究で用いた4種類の鉱物については、浸出水中に溶出したCsの環境中への拡散防止にはゼオライトが最も適しているといえる。一方でSrは浸出水中のCaなど共存元素によってほとんど鉱物へ吸着することができなかった。したがって、浸出水中のSrは浸出水処理施設においてアルカリ除去処理で効率的に除去されることは明らかとなったが、今後もSrの最終処分場外への拡散防止手法について検討する必要がある。

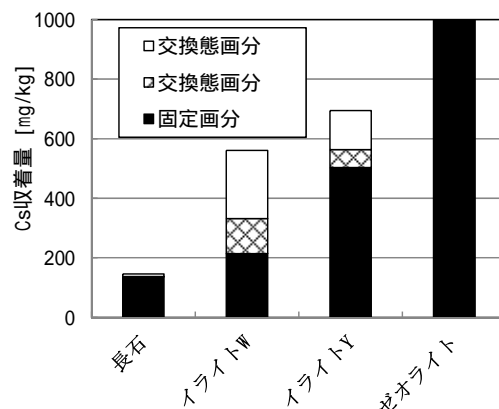


図4 各鉱物でのCs吸着量と脱離

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

石川 奈緒、伊藤 歩、海田 輝之、埋立処分される下水焼却灰からの Cs および Sr の溶出特性、原子力学会和文論文誌、査読有、13巻、2014、印刷中

〔学会発表〕(計3件)

桑田 麻衣、石川 奈緒、伊藤 歩、海田 輝之、粘土鉱物による最終処分場浸出水中の Cs、Sr の収着・保持に関する研究、2013 年度土木学会東北支部技術研究発表会、2014.3.8、八戸工業大学(青森県)

石川 奈緒、伊藤 歩、海田 輝之、最終処分場の浸出水中の放射性物質除去に関する基礎研究、第50回環境工学研究フォーラム、2013.11.19-21、北海道大学(北海道)

石川 奈緒、伊藤 歩、海田 輝之、汚水処理プロセスを用いた最終処分場浸出水中の放射性核種除去の可能性、国際シンポジウム：東京電力福島第一原子力発電所事故における環境モニタリングと線量評価、2012.12.14、京都大学(京都)

〔図書〕(計1件)

石川 奈緒、伊藤 歩、海田 輝之、Springer、福島原子力発電所事故における環境モニタリングと線量評価、2014、127-134

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石川 奈緒 (ISHIKAWA, Nao)

岩手大学・工学部・助教

研究者番号：10574121

### (2) 研究協力者

海田 輝之 (Umita, Teruyuki)

岩手大学・工学部・教授

研究者番号：30117072

伊藤 歩 (Ito, Ayumi)

岩手大学大学院・工学研究科・准教授

研究者番号：90312511

颯田 尚哉 (Satta, Naoya)

岩手大学・農学部・教授

研究者番号：20196207