

土壌との混合による飛灰からの Cs 溶出率制御の可能性

島田 洋子^{1*}、米田 稔¹、樽岡 晃大^{1†1}、米谷 達成^{1†2}、
福谷 哲²、池上 麻衣子²、颯田 尚哉^{3†3}、菅原 大輔⁴

【要 約】 福島第一原発事故の汚染地域での除染によって発生する放射性物質を含む除染廃棄物は、可能な限り焼却により減容化したあと最終処分される。本研究では、模擬焼却飛灰に土壌を混合した場合の Cs 溶出率低下を測定し、その結果から、焼却飛灰と土壌の混合による Cs の溶出特性の変化を定量的に評価して、RIP (Radiocaesium Interception Potential) を支配パラメータとする溶出率推定式を導出した。導出した推定式は、若干、溶出率を過大評価する傾向はあるが、実際の溶出率を数%程度の誤差で推定できており、Cs の溶出率は、導出した推定式により飛灰中の K の存在量からおおよそ推定可能といえる。また、導出した推定式から、今回用いた土壌と飛灰の 1:1 の混合によって Cs の溶出率を 10%以下に抑制するためには、飛灰中 K 含有量を 1.1×10^{-1} mmol/g 程度に抑えるか、あるいは、RIP の値が 5 meq/g 程度の土壌を使用する必要があることがわかった。このように、Cs 溶出率推定式を利用することで、土壌を用いて飛灰などからの Cs 溶出率をコントロールすることが可能と考えられる。本研究で求めた溶出率推定式は、土壌を多く含む除染廃棄物を熱処理した場合や、焼却灰と土壌とを混合した場合にも適用できることが期待できる。

キーワード：Cs、除染廃棄物、焼却飛灰、溶出率、RIP

1. はじめに

福島第一原発事故由来の環境放射能汚染対策として進められている除染によって発生する放射性物質を含む除染廃棄物等は、可能な限り焼却により減容化し性状の安定化が図られたあと最終処分されることになる。8,000 Bq/kg 超 100,000 Bq/kg 以下の指定廃棄物はセメント固形化して埋め立てる必要があるが、溶出試験で¹³⁷Cs が 150 Bq/L 未満となった場合はセメント固形化をせずに埋立が可能となるので、放射性 Cs の溶出を抑えることは最終処分場の構造上、経費上の点からも重要である。先行研究において、焼却飛灰からの放射性 Cs の溶出率は 64.1 ~ 89.1% と高いことが明らかになっており¹⁾、8,000 Bq/kg を超える焼却飛灰などをそのまま埋め立てようとした場合、溶出試験では¹³⁷Cs 濃度が 150 Bq/L を超える可能性が高い。一方、除染廃棄物の大きな割合を占めると考えられる森林土壌からの Cs の溶出率

が、500 °C 程度で熱処理した場合に最低となり、その値は 0.2% 未満となった¹⁾。このことは、Cs に対し強い吸着特性を示す土壌粒子を焼却灰等に含まれる放射性 Cs の不溶化処理に用いることができる可能性を示しており、別途ゼオライト等の Cs 吸着剤を用いずに処理対象除染廃棄物としての除染土壌を不溶化剤として用いることで、除染土壌の減容化や有効利用にも寄与できる可能性がある。また、除染土壌の減容化のため熱処理を施す場合に、一般廃棄物との混焼を行う場合は、その混合比によって、発生する焼却灰からの Cs 溶出率を定量的に管理できる可能性も考えられる。以上を踏まえて、本研究は、土壌と模擬飛灰の混合や熱処理による Cs の溶出特性の変化を定量的に評価し、熱処理を施した除染廃棄物などからの Cs 溶出率を推定するためのパラメータを明らかにして、最終処分廃棄物からの Cs 溶出率を管理する方法を提案することを目的とする。

2020 年 3 月 13 日受付 2020 年 8 月 5 日受理

* Corresponding author: E-mail: shimada@risk.env.kyoto-u.ac.jp

¹ 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 (〒 615-8540 京都府京都市西京区京都大学桂 C クラスター C1-3)

² 京都大学複合原子力科学研究所 (〒 590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2 丁目)

³ 岩手大学農学部食料生産環境学科農村地域デザイン学コース (〒 020-8550 岩手県盛岡市上田 3 丁目 18-8)

⁴ 岩手大学農学部附属寒冷フィールドサイエンス教育研究センター滝沢演習林 (〒 020-0623 岩手県滝沢市檜の木沢 80)

^{†1} 現所属 日立造船株式会社 (〒 559-8559 大阪府大阪市住之江区南港北 1-7-89)

^{†2} 現所属 日本原子力研究開発機構 (〒 319-1111 茨城県那珂郡東海村大字舟石川 765-1)

^{†3} 現所属 大同大学工学部建築学科おおりデザイン専攻 (〒 457-8530 愛知県名古屋市中南区滝春町 10-3)

2. 方法

(1) 土壌試料

本研究では、ほぼ土壌で占められている除染廃棄物を想定して、岩手大学農学部附属寒冷フィールドサイエンス教育研究センター滝沢演習林（岩手県滝沢市楯の木沢 80、北緯 39.78 度、東経 141.15 度）で 2016 年 11 月 11 日に採取した A 層土壌を模擬除染廃棄物として用いた。滝沢演習林は古生層の上に岩手産の火山灰が厚く堆積した地質で、採取した土壌は主に黒色土であった。この森林土壌の強熱減量は 800 °C、1 時間で、28% であった。また、金属ふるいを用いて土壌を粒径が 2 mm 以下のものと 500 μm 以下のものに分け、蛍光 X 線分析装置（SHIMADZU XRF-1800）を用いて蛍光 X 線元素分析を行なった結果を Table

1 に示す。Table 1 にはこの森林土壌を 500 °C および 800 °C で熱処理した場合の構成元素も示している。なお、本研究では、各温度での熱処理として、マッフル炉を用いて空気存在下において 1 時間その温度で加熱後自然冷却させる方法を採用した。また、これら土壌の X 線回折分析（リガク製、RINT-UltimaPC を使用）の結果、2:1 型粘土鉱物としてかなりの量のパーミキュライトを含んでいる可能性が示されたが、はっきりした定性定量には至らなかった。本研究では、土壌特性を表すパラメータとしては、後述する RIP（Radio-caesium Interception Potential）値で代表できると考えられる。本研究で用いた土壌を 500 °C で熱処理した場合の RIP 値は 1.0 mmol/g 程度の値であった。

Table 1 Composition of soil sample

Element	Particle size: ≤ 2 mm			Particle size: ≤ 500 μm		
	Not heat-treated	Heat-treated		Not heat-treated	Heat-treated	
		500 °C	800 °C		500 °C	800 °C
O	47.37%	52.23%	52.01%	47.32%	52.37%	51.95%
C	27.54%	6.28%	3.68%	28.16%	6.07%	3.84%
Si	12.22%	21.43%	23.33%	12.22%	21.33%	23.11%
Al	5.62%	9.68%	9.79%	5.59%	9.92%	10.03%
Fe	2.45%	4.48%	4.76%	2.48%	4.52%	4.81%
Ca	1.33%	2.40%	2.61%	1.31%	2.35%	2.48%
N	1.11%	N.D.	N.D.	0.96%	N.D.	N.D.
Mg	0.58%	0.96%	1.05%	0.54%	0.93%	1.00%
Na	0.46%	0.84%	1.12%	0.45%	0.77%	1.03%
K	0.28%	0.50%	20.55%	0.28%	0.51%	0.55%
Ti	0.24%	0.44%	0.47%	0.25%	0.44%	0.47%
P	0.17%	0.30%	0.30%	0.18%	0.32%	0.32%
S	0.14%	0.25%	0.16%	0.15%	0.27%	0.18%
Mn	0.07%	0.13%	0.13%	0.07%	0.13%	0.14%

(2) Cs 溶出率の濃度依存性の確認

Cs⁺ は K⁺ などの陽イオンと競合しながら、雲母類のフレイド・エッジなどに強く固定される²⁾。Cs⁺ のフレイド・エッジへの固定は K⁺ より桁違いに強いが、その固定量が Cs⁺ の存在量や K⁺ との存在比に影響を受ける可能性がある。そこで、まず、様々な土壌や廃棄物に対して、Cs の溶出特性に濃度依存性が存在するかを多量の安定 Cs と微量な放射性 Cs を用いて分析した。

微量な放射性 Cs（添加濃度 ¹³⁴Cs で 2.6 ng/kg = 125,000 Bq/kg）を添加（JRIA 製 CZ010、¹³⁴Cs 放射能標準溶液を超純水で希釈して 1,000 Bq/mL 溶液を作成し、これを、土壌 1 g 当たり 0.125 mL 添加）し、それに土壌 1 g 当たり

蒸留水 1 mL を加え混合し 20 時間風乾させた後、熱処理した場合と、同様に添加濃度が約 500 μg/kg の安定 Cs を添加（フジフィルム和光純薬、1,000 ppm Cs 標準液を超純水で、10 ppm に希釈して、これを土壌 1 g 当たり 0.05 mL 添加）した場合、それぞれの場合の土壌からの Cs の溶出率を測定した。水への Cs の溶出率は環境庁告示 46 号試験法³⁾（以後、環告 46 号試験と記載）に準拠した方法で測定した。ここで実際の汚染土壌ではなく、非汚染土壌に ¹³⁴Cs を添加したものを土壌試料として用いたのは、実験廃棄物の減容化のため、同じ条件での汚染土壌を必要量のみ作成し実験に供するためには、放射能濃度の高い土壌を現地で採取し運搬する方法は適さなかったためであり、¹³⁷Cs ではなく

^{134}Cs を用いたのは、1960年代頃の大気中核実験の結果含まれるバックグラウンドとしての ^{137}Cs の影響を懸念する必要が無かったためである。なお、Csイオンの吸脱着に関する同位体効果については、本研究では考慮していない。これは水中での吸脱着特性に大きく関係すると思われるイオン径や荷電状態などの化学的特性が原子核の質量には影響されないと考えられること、水中での拡散係数がストークス・アインシュタインの式で示されるように、拡散粒子の粒子径に支配され、拡散粒子の質量の影響を受けないためである。また、安定Csの溶出実験では、安定Csを添加し、溶出量から土壤にバックグラウンドとして含まれるCsの溶出量を差引くことで、添加した安定Csのみの溶出率を求めた。これは、土壤に含まれる可溶性安定Csの量が不明であったためであるが、500°Cで熱処理を行った土壤からのバックグラウンド溶出量は、添加した安定Csの1,000分の1以下であった。安定Csを用いた実験では同条件のものを3サンプル、 ^{134}Cs を用いた実験では同条件のものを2サンプル用意した。Fig.1に各場合のCs溶出率の熱処理温度による変化を示す。なお、本研究において、安定Csの溶液中濃度の測定には、ICP-MS(HEWLETT PACKARD, HP-4500、およびThermo SCIENTIFIC XSERIES2)を用いて ^{133}Cs で定量したことから、Fig.1中では安定Csを ^{133}Cs と表示している。また、 ^{134}Cs の測定はGe半導体検出器(ORTEC, GMX-30190)で行った。

Fig.1に示すように、 ^{133}Cs の方の同温度における3つの結果のバラツキは小さくほとんど重なってプロットされており、また、 ^{134}Cs の方の同温度における2つの結果の差も、 ^{133}Cs の結果との差に比べれば小さい。 ^{134}Cs の溶出率が熱処理温度600°Cで明確に上昇していること、 ^{133}Cs の熱処理温度100°Cでの溶出率の減少が ^{134}Cs に比べ大きいことなど、溶出率に及ぼす濃度依存性が存在する可能性も否定はできない。しかし、安定Csを用いた実験でも熱処理温度600°Cにおいては、溶出率のわずかな上昇が見られること、別の実験において、土壤に ^{134}Cs を添加して乾燥させた後、もう一

度、蒸留水で土壤を濡らして、乾燥し直した場合は、熱処理温度100°Cにおいて、安定Csと同程度の溶出率の減少が観測されたことなどから、Fig.1における100°Cや600°Cでの ^{133}Cs と ^{134}Cs の溶出率の差は、実験サンプルを作成する際の、バラツキに起因する可能性も高いと考えている。いずれにせよ、Fig.1に示すように、熱処理温度500°C付近での溶出率は、放射性Csより約 10^5 倍の量の安定Csを添加した場合も、放射性Csを添加した場合との差は0.1%程度であることから、本研究では熱処理温度500°CでのCsの溶出特性に明確な濃度依存性はないと考え、以後の実験では安定Csを用いて実験することとした。

(3) 焼却飛灰の土壤混合による Csの溶出抑制効果の分析

減容化後の焼却飛灰に土壤を混合した場合のCs溶出率低下を以下に示す方法で測定した。混合する焼却飛灰として、藤森の研究⁴⁾などを参考に模擬飛灰Aと模擬飛灰Bを作成した。それぞれの成分とその含有率をTable 2に示す。ここで模擬飛灰AとBではKの含有量のみでなく、他の元素の含有量も大きく異なるが、フレイド・エッジへのCsの吸着は K^+ と NH_4^+ 以外とはほとんど競合しないことが知られているので²⁾、この2種類の模擬飛灰からのCs溶出率がほぼKの存在量のみで推定できる場合は、Csの土壤からの溶出特性が模擬飛灰Bに含まれる他の元素濃度にほとんど影響されないということを同時に示していると考えられる。

模擬飛灰AあるいはBと、2.(1)の森林土壤、あるいはその土壤を500°Cで熱処理したものを様々な質量比で混合して10gとしたものに、安定Cs 5 µg(フジフィルム和光純薬、1,000 ppm Cs標準液を超純水で、10 ppmに希釈したものを0.5 mL)を均等に添加した後、蒸留水10gを加えて混合し風乾した以下の①~④の4つの条件の試料について、溶出試験における溶媒体積(mL)/試料質量(g)の液固比をRとして、R=10での水へのCsの溶出率を環告46号試験に準拠した方法で測定した。なお、環境省告示では、土壤

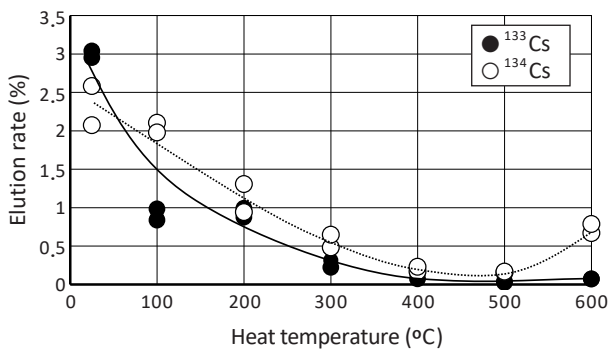


Fig.1 Elution rate of soil samples added with radioactive ^{134}Cs and stable ^{133}Cs

Table 2 Components of simulated incineration fly ash A and B

Simulated incineration fly ash A		Simulated incineration fly ash B	
Component	Ratio (%)	Component	Ratio (%)
Activated C	3	Activated C	3
KCl	10	KCl	4
SiO ₂	86.8	NaCl	4
CuO	0.2	CaCl ₂ · 2H ₂ O	2
		SiO ₂	29
		Al ₂ O ₃	29
		CaCO ₃	29

試料の量を表す際、「重量」という用語が使われているが、本論文では学術的内容を意味する「質量」という用語を使用することとする。土壌の熱処理温度を 500 °C としたのは、2. (1) で、熱処理温度 500 °C 付近で Cs の溶質特性に濃度依存性がないことが確認されたこと、さらに、土を含む廃棄物を焼却する場合の処理温度として 500 °C は現実的な値であること、土に含まれる有機物を完全に焼却する最低温度が 500 °C であること、500 °C 以上の高温にすると土の構造が大きく変化する可能性があることからである。

- ① 未処理の土壌に模擬飛灰 A を混合
- ② 500 °C の熱処理を行なった土壌に模擬飛灰 A を混合
- ③ 未処理の土壌に模擬飛灰 B を混合
- ④ 500 °C の熱処理を行なった土壌に模擬飛灰 B を混合

3. 結果と考察

(1) 焼却飛灰の土壌混合による Cs の溶出抑制効果

減容化後の焼却飛灰に土壌を混合した場合の Cs 溶出率の測定結果を Fig.2 に示す。Fig.2 に示すように、どの場合でも飛灰に土壌を混合させることによる溶出抑制効果は見られたが、飛灰と土壌を Cs の溶出率を数%まで減少させるためには質量比で 10 倍程度の土壌を混合する必要があり、単純に土壌を混合するのは、有効な溶出抑制手段とは言えない。なお未処理土と熱処理土を比べた場合、同じ混合割合でも熱処理土の方が Cs 溶出率が小さい。これは同じ土壌量でも、有機物が燃焼することによって、後述する Cs に強い吸着特性を示す吸着座が、相対的に熱処理土の方に多くなるためと考えられる。また、模擬飛灰 A より模擬飛灰 B の方が溶出率が低くなっているが、これは、模擬飛灰 B の K の含有量が A よりも少ないからであると考えられる。

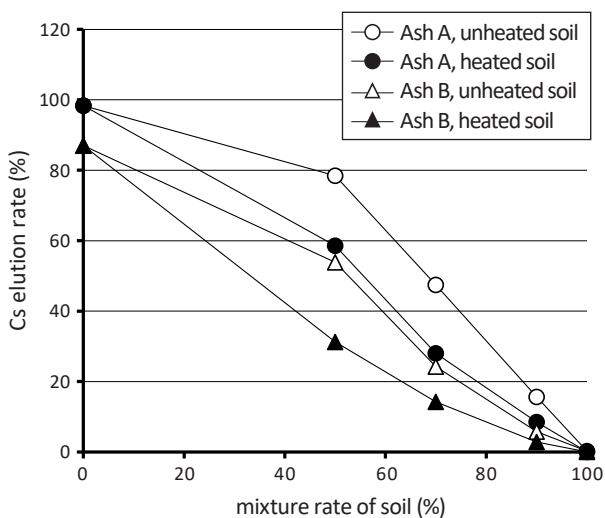


Fig.2 Measured elution rate of Cs from each incineration fly ash by mixing soil

(2) 焼却飛灰の土壌混合による Cs の溶出率推定式の導出

(1) の結果を理論的に考察し、焼却飛灰と土壌の混合による Cs の溶出特性の変化を定量的に評価し、溶出率を推定する式を導出する。

土壌への Cs の吸着座には主として以下の 3 つのタイプがあることが知られている²⁾。

- ① 静電力型吸着座 (以下、So 座)

土壌有機物の持つカルボキシル基や水酸基、そして永久荷電と呼ばれる粘土鉱物内での電荷の不均衡に起因する負荷電によるもの。この吸着座は静電力による吸着によるものであり、一般的には荷電量の大きい陽イオン (Sr^{2+} や Ca^{2+} など) の方が吸着力、つまり選択性が強い。
- ② 構造型吸着座 (以下、Ss 座)

粘土鉱物の結晶構造によるものであり、結晶構造が持つ層構造の間に陽イオンが入り込む必要があることから、荷電量が多くイオン半径の大きな Sr^{2+} や Ca^{2+} などよりも、一価の陽イオンである K^+ や Cs^+ の方が吸着されやすいと考えられる。
- ③ フレイド・エッジ型吸着座 (以下、Sf 座)

フレイド・エッジ・サイト (FES) と呼ばれる Cs^+ に対して高い選択性を示す吸着座である。この高い選択性は、 Cs^+ が水分子を回りに引き寄せる力が弱く、2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の、非膨潤層と膨潤層の境界にあるくさび形に開いた吸着座などに、容易に水分子を放出して入り込むことができることに起因していると考えられている。

一般に Sf 座の容量は So 座や Ss 座に比べ小さく、陽イオンの交換基の容量を示す陽イオン交換容量 (CEC) を測定した場合に求められる値は、ほぼ So 座と Ss 座の吸着容量に等しいと考えられる、 Cs^+ や Sr^{2+} の吸着を考える場合、土壌においては存在する陽イオン量が陽イオン交換容量に比べれば十分小さいので、共存イオンが Cs^+ や Sr^{2+} の吸着量にあまり影響せず、土壌からのこれら陽イオンの溶出量はそれぞれのイオン単独での分配係数に支配されると考えられる。しかし、土壌と例えば模擬飛灰を混合した場合では、存在する陽イオン量が土壌の陽イオン交換容量を超える場合さえあり、 Cs^+ の溶出においては、存在する他のイオンとの競争吸着を考える必要がある。

Cs^+ と K^+ の競争吸着を考えると、 Cs^+ および K^+ の固相、So 型、Ss 型、Sf 型の吸着座への吸着に対する Langmuir 式は以下の式 1 ~ 8 で表される⁵⁾。

$$[\text{Cs-S}] = [\text{Cs-So}] + [\text{Cs-Ss}] + [\text{Cs-Sf}] \quad \dots\dots (式 1)$$

$$[\text{Cs-So}] = \frac{[\text{So}_{max}]b_{\text{Cs-so}}[\text{Cs}^+]}{(1+b_{\text{Cs-so}}[\text{Cs}^+] + b_{\text{K-so}}[\text{K}^+])} \quad \dots\dots (式 2)$$

$$[\text{Cs-Ss}] = \frac{[\text{Ss}_{max}]b_{\text{Cs-ss}}[\text{Cs}^+]}{(1+b_{\text{Cs-ss}}[\text{Cs}^+] + b_{\text{K-ss}}[\text{K}^+])} \quad \dots\dots (式 3)$$

$$[Cs-Sf] = \frac{[Sf_{max}]b_{Cs-sf}[Cs^+]}{(1+b_{Cs-sf}[Cs^+] + b_{K-sf}[K^+])} \dots\dots (式 4)$$

$$[K-S] = [K-So] + [K-Ss] + [K-Sf] \dots\dots\dots (式 5)$$

$$[K-So] = \frac{[So_{max}]b_{K-so}[K^+]}{(1+b_{Cs-so}[Cs^+] + b_{K-so}[K^+])} \dots\dots (式 6)$$

$$[K-Ss] = \frac{[Ss_{max}]b_{K-ss}[K^+]}{(1+b_{Cs-ss}[Cs^+] + b_{K-ss}[K^+])} \dots\dots (式 7)$$

$$[K-Sf] = \frac{[Sf_{max}]b_{K-sf}[K^+]}{(1+b_{Cs-sf}[Cs^+] + b_{K-sf}[K^+])} \dots\dots (式 8)$$

ここで、

[Cs⁺]: 溶液中 Cs⁺ 濃度 (meq/mL)

[K⁺]: 溶液中 K⁺ 濃度 (meq/mL)

[Cs-S]: 固相への Cs の吸着量 (meq/mL)

[Ks-S]: 固相への K の吸着量 (meq/mL)

[Cs-So], [Cs-Ss], [Cs-Sf]: So 型、Ss 型、Sf 型の各吸着座への Cs の吸着量 (meq/mL)

[K-So], [K-Ss], [K-Sf]: So 型、Ss 型、Sf 型の各吸着座への K の吸着量 (meq/mL)

[So_{max}], [Ss_{max}], [Sf_{max}]: So 型、Ss 型、Sf 型の吸着座への一価陽イオンの最大吸着量 (meq/mL)

b_{Cs-So}, b_{Cs-Ss}, b_{Cs-Sf}: Cs の So 型、Ss 型、Sf 型の各吸着座への吸着における平衡定数 (mL/meq)

b_{K-So}, b_{K-Ss}, b_{K-Sf}: K の So 型、Ss 型、Sf 型の各吸着における平衡定数 (mL/meq)

溶出試験における溶媒体積 (mL) / 試料質量 (g) の液固比が R の場合、Cs および K の溶出率 E_{Cs}、E_K (%) は、次式 9、10 で表すことができる。

$$E_{Cs} = \frac{R[Cs^+]}{R[Cs^+] + [Cs-S]} \times 100 \dots\dots\dots (式 9)$$

$$E_K = \frac{R[K^+]}{R[K^+] + [K-S]} \times 100 \dots\dots\dots (式 10)$$

ここでは、式 1 ~ 5 を用いて、土壌と模擬飛灰とを混合した場合のおおよその溶出率を、本研究で使用した有機物の無くなった熱処理土壌を対象に推定してみる。使用した土壌の陽イオン交換容量 (CEC) の値は [So_{max}] + [Ss_{max}] で示せるので、その値を、村本らの方法⁶⁾により測定した CEC 実測値の代表的値である 0.05 (meq/g) とし、[Sf_{max}] の値は、山口²⁾が記載した方法での代表的実測値である 0.0002 (meq/g) であると仮定する。

土壌のみの場合は、[Cs⁺] や [K⁺] があまり大きくなく、Cs の吸着においても Henry 型の吸着式で表現できる領域にある

と考えると、式 2 ~ 4 は式 11 ~ 13 に、式 6 ~ 8 は式 14 ~ 16 となる。

$$[Cs-So] = [So_{max}]b_{Cs-so}[Cs^+] \dots\dots\dots (式 11)$$

$$[Cs-Ss] = [Ss_{max}]b_{Cs-ss}[Cs^+] \dots\dots\dots (式 12)$$

$$[Cs-Sf] = [Sf_{max}]b_{Cs-sf}[Cs^+] \dots\dots\dots (式 13)$$

$$[K-So] = [So_{max}]b_{K-so}[K^+] \dots\dots\dots (式 14)$$

$$[K-Ss] = [Ss_{max}]b_{K-ss}[K^+] \dots\dots\dots (式 15)$$

$$[K-Sf] = [Sf_{max}]b_{K-sf}[K^+] \dots\dots\dots (式 16)$$

式 11 ~ 16 において、[So_{max}]b_{Cs-So}、[Ss_{max}]b_{Cs-Ss}、[Sf_{max}]b_{Cs-Sf}、[So_{max}]b_{K-So}、[Ss_{max}]b_{K-Ss}、[Sf_{max}]b_{K-Sf} は、各吸着座に対する Cs や K の分配係数に相当する。

よって、Cs および K の溶出率 E_{Cs}、E_K (%) は、両式とも、分子と分母が共に [Cs⁺] あるいは [K⁺] に比例するので、次式 17、18 のように [Cs⁺] あるいは [K⁺] を含まない式で表される。

$$E_{Cs} = \frac{100R}{R + [So_{max}]b_{Cs-so} + [Ss_{max}]b_{Cs-ss} + [Sf_{max}]b_{Cs-sf}} \dots\dots\dots (式 17)$$

$$E_K = \frac{100R}{R + [So_{max}]b_{K-so} + [Ss_{max}]b_{K-ss} + [Sf_{max}]b_{K-sf}} \dots\dots\dots (式 18)$$

今、Cs の吸着は Sf 座への吸着が支配的だと考えると、式 17 は次式 19 で近似できる。

$$E_{Cs} = \frac{100}{1 + [Sf_{max}]b_{Cs-sf}/R} \dots\dots\dots (式 19)$$

(1) の実験では環告 46 号試験に従って液固比 R=10 としたので、Fig.1 において Cs の溶出率の最小値が 500 °C 程度の熱処理で 0.1% 近くまで下がっていることから、式 19 において、Sf 型吸着座への Cs の分配係数 [Sf_{max}]b_{Cs-sf} の値は 10000 程度の値になると考えられる。

次に、模擬飛灰と土壌を混合した場合を考える。模擬飛灰 A (10%KCL 含有) および模擬飛灰 B (4%KCL 含有) 1g には各々 1.3 mmol および 0.5 mmol の K が存在している。一価の Cs では 1 mol = 1 eq とみなせるので、模擬飛灰 A と模擬飛灰 B 1g 中の K は各々 1.3 meq/g、0.5 meq/g であり、土壌への K の吸着量とみなせる CEC の値は 0.05 meq/g であることから、土壌と飛灰を 1 : 1 で混合した場合の溶出溶液中には、模擬飛灰 A については土壌に吸着している K

Table 3 Parameter value of soil and simulated incineration fly ash A and B used in this study

Parameter	Value
Representative value of CEC (cation exchange capacity) of soil, $[So_{max}] + [Ss_{max}]$	0.05 meq/g
Maximum amount of cation adsorption to Sf type adsorption site (Frayed Edge Site, FES)	0.0002 meq/g
Distribution coefficient of Cs to FES, Kd_{sf} $[Sf_{max}]b_{Cs-Sf}$	10000
K content in simulated fly ash A	1.3 meq/g
K content in simulated fly ash B	0.5 meq/g

の約 26 倍、飛灰 B については約 10 倍の K^+ が存在することになり、 $[K^+]$ の値は $[Cs^+]$ の値に比べ、圧倒的に大きくなる。

ここで、本研究で使用した土壌と模擬飛灰 A および B のパラメータ値を Table 3 にまとめる。

土壌と飛灰を a:1-a ($0 \leq a \leq 1$) で混合する場合、飛灰への Cs の吸着量を無視すると、各サイトの最大吸着量は a 倍となるので、 $[K^+]$ が十分大きいとき、式 2~4 は次式 20~22、式 6~8 は次式 23~25 と表すことができる。

$$[Cs-So] = \frac{a[So_{max}]b_{Cs-So}[Cs^+]}{b_{K-So}[K^+]} \quad \dots\dots\dots (式 20)$$

$$[Cs-Ss] = \frac{a[Ss_{max}]b_{Cs-Ss}[Cs^+]}{b_{K-Ss}[K^+]} \quad \dots\dots\dots (式 21)$$

$$[Cs-Sf] = \frac{a[Sf_{max}]b_{Cs-Sf}[Cs^+]}{b_{K-Sf}[K^+]} \quad \dots\dots\dots (式 22)$$

$$[K-So] = a[So_{max}] \quad \dots\dots\dots (式 23)$$

$$[K-Ss] = a[Ss_{max}] \quad \dots\dots\dots (式 24)$$

$$[K-Sf] = a[Sf_{max}] \quad \dots\dots\dots (式 25)$$

Cs の場合、 $[Sf_{max}]b_{Cs-Sf}$ に比べ、 $[So_{max}]b_{Cs-So}$ や $[Ss_{max}]b_{Cs-Ss}$ は小さく、また、 $[K^+]$ については他の吸着座に比べ Sf 座に対する選択性は大きくないと考えると、式 1 は、 $[Cs-S] \approx [Cs-Sf]$ とみなせるので、式 9 は、式 26 で近似できる。

$$E_{Cs} = \frac{100}{1 + \frac{a[Sf_{max}]b_{Cs-Sf}}{Rb_{K-Sf}[K^+]}} \quad \dots\dots\dots (式 26)$$

ここで、式 13、式 16 における Sf 座に対する Cs と K の分配係数、 $[Sf_{max}]b_{Cs-Sf}$ と $[Sf_{max}]b_{K-Sf}$ の比、 b_{Cs-Sf}/b_{K-Sf} は Sf 座における Cs の K に対する選択係数であり、それに Sf 型の吸着座への最大吸着量 $[Sf_{max}]$ をかけた値は RIP (Radiocaesium interception potential) と呼ばれる土壌に固

有の定数となる²⁾。よって、式 26 は次式 27 で表される。

$$E_{Cs} = \frac{100}{1 + \frac{a(RIP)}{R[K^+]}} \quad \dots\dots\dots (式 27)$$

また、式 5 は、式 23~25 より

$$[K-S] = a([So_{max}] + [Ss_{max}] + [Sf_{max}]) \quad \dots\dots\dots (式 28)$$

となり、 $[So_{max}] + [Ss_{max}]$ に比べ $[Sf_{max}]$ が微小だとして無視すると、 $[So_{max}] + [Ss_{max}]$ はほぼ CEC となる。今、飛灰に含まれる K のほとんどが水溶性だとする。飛灰中の K の存在量を m_K (meq/g) とすると、土壌と飛灰を a: 1-a で混合した場合の溶液中に存在する K の量は、 $(1-a)m_K$ が aCEC よりも十分大きい場合、K の飛灰への吸着を無視して、土壌の CEC 吸着座のほぼ全てに K が吸着していると考え、おおよそ $(1-a)m_K - aCEC$ で近似できる。よって、この混合物を液固比 R で溶出した時の溶液中 K^+ 濃度は、

$$[K^+] = \frac{\{(1-a)m_K - aCEC\}}{R} \quad (\text{meq/mL}) \quad \dots\dots\dots (式 29)$$

となる。式 29 を式 27 に代入すると、

$$E_{Cs} = \frac{100}{1 + \frac{a(RIP)}{\{(1-a)m_K - aCEC\}}} \quad \dots\dots\dots (式 30)$$

となり、 E_{Cs} は液固比 R に依存しなくなる。これは混合物からの総 Cs 溶出量が、接触する水の量に依存しなくなることを意味し、廃棄物埋立方針の検討において興味深い結果である。式 30 において $(1-a)m_K$ が aCEC に比べ十分大きい場合 $(1-a)m_K - aCEC \approx (1-a)m_K$ と近似できること、CEC への吸着において K^+ と競合するイオンが多量に存在しても K の CEC への吸着量は aCEC よりも小さくなること、さらに、 $(1-a)m_K$ の値が aCEC に近づくと、土壌への K の吸着

量が aCEC よりもかなり小さくなると考えられることなどから、式 30 において (1-a) m_K と近似すると、次式が得られる。

$$E_{Cs} = \frac{100}{1 + \frac{a(RIP)}{\{(1-a)m_K\}}} \dots\dots\dots (式 31)$$

式 31 は土壤への K の吸着量を無視した式であるため、溶出率を若干過大評価する傾向があると考えられるが、Cs 溶出濃度が混合物 1 g 当たり存在する放射性 Cs 量に式 31 の E_{Cs}/100 を乗じて、これを R で割ることで求められることを考えると、式 31 を用いて溶出率を推定し、埋立物の管理を行うことは、安全側の評価を行うことになる。

500 °C で熱処理した土壤の CEC の実測値は 0.05 meq/g 程度であった。模擬飛灰 A 1 g 中の K の量は 1.34 meq/g であり、Fig. 2 に示すように、500 °C で熱処理を行った土壤と模擬飛灰 A の混合割合 50% (a = 0.5) における Cs 溶出率は 57.3% であったことから、aCEC = 0.025 << (1-a) m_K = 0.67 として式 31 に、E_{Cs} = 57.3、a = 0.5、m_K = 1.34 (meq/g) を代入して RIP を求めると、RIP = 1.0 (meq/g) となる。Yamaguchi ら⁸⁾ は東北地方の農業土壤の RIP 実測値が 0.073 ~ 12.7 mmol/g であったことを報告しているが、本研究で求めた RIP 値は Yamaguchi らの実測値と比較して、妥当な値と考えられる。ただし、通常の RIP の測定は長時間をかけて、土壤に極微量の放射性 Cs を吸着させることで求めるが、本研究で定義された RIP は環告 46 号試験による脱着過程における値であり、必ずしも通常の RIP 測定法で求められる値とは一致しない可能性がある。RIP = 1.0 (meq/g) を式 31 に代入すると、燃焼土壤 A と飛灰の混合物からの Cs 溶出率は次式で表される。

$$E_{Cs} = \frac{100}{1 + \frac{1.0a}{(1-a)m_K}} \dots\dots\dots (式 32)$$

式 32 は式 27 において RIP = 1、R [K⁺] = (1-a) m_K として推定したことになる。

(3) 検証と考察

500 °C で熱処理した土壤と模擬飛灰 A と B とのいくつかの混合率での溶出率を式 31 で推定した結果を実測値とともに Table 4 に示す。飛灰と土壤を 1:1 で混合したケース 1 では、模擬飛灰 A の溶出率は RIP 値の推定に用いた値なので推定値と実測値は一致するが、模擬飛灰 B の場合も誤差の絶対値で数%程度の誤差で推定できている。他のケースでも溶出率を過大評価する傾向はあるが、溶出率の実測値と推定値との差は数%程度に収まっている。

本研究では、K⁺ と Cs⁺ の競争吸着のみを考慮し他のイオンの存在を無視しているが、他のイオンが多く存在する模擬飛灰 B の場合でも模擬飛灰 A の場合と同程度の誤差で推定できている。よって、飛灰と土壤を混合する場合の Cs の溶出率は、式 31 により模擬飛灰中の K の存在量のみからおおよそ推定できたとはいえる。

また、例えば飛灰中放射性 Cs 含有量が 30,000 Bq/kg の場合、これを今回用いた土壤との 1:1 の混合によって、環告 46 号試験のような液固比 10 での溶出試験における溶出液濃度を 150 Bq/L 以下に抑制するためには、土壤に含まれる Cs 量を無視した場合、溶出試験試料 100 g には 1,500 Bq の放射性 Cs が含まれ、これを 1 L の水で溶出することになるので、溶出率は 10% 以下に抑える必要がある。このためには、式 32 より飛灰中 K 含有量は 1.1 × 10⁻¹ meq/g 程度以下でなければならない。これは KCl としての含有率で 0.82% であり、飛灰での含有率としてはかなり小さな値である。前述したように、式 32 は溶出率を過大評価する可能性が高いので、K の含有量をもっと大きくても溶出率を目標値以下に抑制できると考えられるが、同じ放射性 Cs 濃度で模擬飛灰 B のような KCl 含有率 4% の飛灰の場合は、K 含有量が 0.54 meq/g なので式 32 からは加える土壤の割合を 83% にまで増やす必要があることがわかる。これは埋立対象物の質量を 6 倍に増やす必要があるため、Cs の不溶化という点からは好ましくない。上記のような条件下で模擬飛灰 B のような飛灰からの Cs 溶出率を目標値以下に抑制するためには、飛灰と土壤の混合の上限を a = 0.5 とすれば式 31 からは RIP = 5.0 (meq/g) 程度の土壤であれば、飛灰と土壤の混合によって目標とする溶出率の抑制が可能となる。このような RIP 値の大きな土壤を Cs 溶出抑制剤として探すこ

Table 4 Comparison between estimated and observed elution ratio of Cs

	Mixing ratio Fly ash : Soil (a: the ratio of mixing soil to fly ash)	Elution ratio of Cs (%) ECS			
		Simulated incineration fly ash A + 500 °C heat treated soil		Simulated incineration fly ash B + 500 °C heat treated soil	
		Estimated	Observed	Estimated	Observed
Case 1	5 : 5 (a = 0.5)	57.3	57.3	35.1	30.1
Case 2	3 : 7 (a = 0.7)	36.4	30.6	18.8	12.9
Case 3	1 : 9 (a = 0.9)	13.0	6.9	5.7	2.9

とも可能であるが、RIPの値はCsのKに対する選択係数とSf型吸着座容量[Sf_{max}] (meq/g)の積であるので、一般に吸着座は土壤の小粒径の方に多いことを考えると、例えば汚染土壤の分級処理で再資源化のために大粒径のものを除いた小粒径の土壤のみを用いることで、必要とするRIP値の土壤を確保できる可能性もある。なお、ここで提案している飛灰などに含まれる放射性Csの土壤混合による不溶化処理は、溶出率が変化しない単なる混合による希釈処理とは本質的に異なるものである。例えば、上記の例で、RIP = 5.0 (meq/g)の土壤と、¹³⁷Cs濃度30,000 Bq/kgの模擬飛灰Bを1:1で混合する場合、Cs溶出率は近似的に溶出時の液固比に関係しないことから、1kgの土壤からの環境への総溶出Cs量は3,000 Bqと推定されるが、模擬飛灰BのCs溶出率が100%のままで、いくら模擬飛灰を他の固相によって希釈しても、溶出液の濃度は薄くなるかもしれないが、1kgの土壤からの環境への総溶出Cs量は30,000 Bqのままである。

また、本研究での検討によって、Csの溶出時の挙動は、Sf座の容量を超えるかどうかで大きく変化することが予想される。Brouwerら⁷⁾が報告している粘土鉱物イライトの最もCs選択性の高いSf座容量が0.0005 meq/gであるので、この値を用いると、土壤に安定Csを添加する実験においては、土壤1gに対して添加するCs量は68.5 μgより十分小さいことが必要である。2.(2)で示した、安定Csと放射性Csの挙動を比較した実験では、安定Csの添加量は500 μg/kgなので、土壤1gへの添加量は0.5 μgであり、この条件を満たしていたことから、放射性Csを用いた低濃度での実験結果とほぼ同じ結果が得られていると考えられる。また、¹³⁷Csの場合、比放射能は 3.2×10^{12} Bq/g = 2.3×10^{10} Bq/molなので、上記のSf座容量0.0005 meq/gが全て¹³⁷Csで占められた場合、土壤中¹³⁷Cs濃度は 1.2×10^7 Bq/kgとなる。つまり土壤中の放射性Csのほとんどが¹³⁷Csの場合、この土壤は1千万Bq/kg程度の濃度まで¹³⁷Csを強く吸着できると考えられる。よって、分級処理などによって得られた小粒径の土壤中¹³⁷Cs濃度がかなり高くなったとしても、その濃度が1千万Bq/kgよりも桁違いに小さいなら、その土壤はまだまだ¹³⁷Csを強く吸着する能力を有しており、¹³⁷Cs不溶化剤として使用できる可能性があると考えられる。

4. おわりに

本研究では、模擬焼却飛灰に土壤を混合した場合のCs溶出率低下を測定し、その結果から、焼却飛灰と土壤の混合によるCsの溶出特性の変化を定量的に評価して、RIPを支配パラメータとする溶出率推定式を導出した。導出した推定式は、若干、溶出率を過大評価する傾向はあるが、実際の溶出率の値で数%程度の誤差で推定できており、この場合のCsの溶出率は、導出した推定式により飛灰中のKの存在量からおおよそ推定できたといえる。また、導出した推定式か

ら、今回用いた土壤と飛灰の1:1の混合によってCsの溶出率を10%以下に抑制するためには、飛灰中K含有量を 1.1×10^{-1} mmol/g程度に抑える必要があることが、あるいはRIPの値が5 meq/g程度の土壤を使用する必要があることがわかった。よって、このようにCs溶出率推定式を利用することで、土壤を用いた飛灰などからのCs溶出率をコントロールすることが可能と考えられる。

本研究で導出した溶出率推定式は、Csの全量がFESの容量に比べて十分に少ないとき、及び、Kの全量がCECの容量に比べて十分に大きいときに有効な推定式であると考えられ、飛灰と土壤との混合のみでなく、焼却灰と土壤との混合、あるいは土壤粒子を多く含む除染廃棄物を熱処理減量化したものにも適用可能であると考えられる。

謝 辞

本研究は、環境研究総合推進費1-1702「放射性CsやSrで汚染された廃棄物の中間貯蔵と最終処分のための安定化技術に関する研究」の成果の一部である。ここに謝意を記す。

文 献

- 1) 「放射性CsおよびSrで汚染された廃棄物の熱処理を中心とした最終処分技術に関する研究(3K143009)」, 環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業総合研究報告書(2017).
- 2) 山口紀子: 土壤への放射性Csの吸着メカニズム, 土壤の物理性, **126**, 11-21(2014).
- 3) 環境省: 土壤の汚染に係る環境基準について, 環境庁告示46号(2019), <http://www.env.go.jp/hourei/01/000057.html>
- 4) T. Fujimori, M. Takaoka, N. Takeda: Influence of Cu, Fe, Pb, and Zn chlorides and oxides on formation of chlorinated aromatic compounds in MSWI fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, **43** (21), 8053-8059 (2009).
- 5) 小野嘉夫, 鈴木 勲: 「吸着の科学と応用」, 講談社(2003), p.26.
- 6) 村本穰司, 後藤逸男, 蜷木 翠: 浸とう浸出法による土壤の交換性陽イオンおよび陽イオン交換容量の迅速分析. 日本土壤肥科学雑誌, **63** (2), 210-215 (1992).
- 7) E. Brouwer, B. Baeyens, A. Maes, A. Cremers: Cesium and rubidium ion equilibria in illite clay. *J. Phys. Chem.*, **87** (7), 1213-1219 (1983).
- 8) N. Yamaguchi, H. Tsukada, K. Kohyama, Y. Takata, A. Takeda, S. Isono, I. Taniyama: Radiocesium interception potential of agricultural soils in northeast Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **63** (2), 119-126 (2017), doi:10.1080/00380768.2017.1294467.

Original

Possibility of Cs Elution from Incineration Fly Ash by Mixing Soil

SHIMADA Yoko*, YONEDA Minoru, TARUOKA Akio, KOMETANI Tatsuya, FUKUTANI Satoshi,
IKEGAMI Maiko, SATTA Naoya, and SUGAWARA Daisuke

● **Summary** ● Decontamination wastes with radioactivity caused by Fukushima Daiichi nuclear power plant accident are reduced with the volume by incineration. Toward the final landfill disposal of reduced decontamination wastes, it is demanded to control Cs elution from incineration fly ash. In this study, we analyzed the reduction of Cs elution from incineration fly ash by mixing soil and derived the equation whose dominant parameter is RIP (Radiocaesium Interception Potential) to estimate Cs elution rate. As a result, Cs elution rate could be estimated from K content in fly ash within about several % error using this equation which tends to a little overestimate. The derived equation shows that amount of K in incineration fly ash must be less than 1.1×10^{-1} mmol/g or RIP value of soil used must be about 5 meq/g in order to keep less than 10% Cs elution from the soil when the ratio of mixing soil to fly ash is set to be 1:1. The equation of Cs elution rate derived in this study has potential to be applied in the case of heat treatment of decontamination wastes including large amount of soil and also in the case of mixing incineration fly ash with soil.

Key Words: Cs, decontamination waste, incineration fly ash, elution rate, RIP

Received March 13, 2020; Accepted August 5, 2020

*Corresponding author: Address: Grad. Sch. of Eng., Kyoto Univ., *Kyoto-daigaku-katsura, Kyoto, 615-8540, Japan*
E-mail: shimada@risk.env.kyoto-u.ac.jp

