

6. 焼却処理過程における挙動と制御

6.1 はじめに

福島第一原発の事故から3年が経過しました。事故により東日本の地域環境が広域に汚染されましたが、事故由来放射性物質の混入に伴う廃棄物の焼却処理や最終処分の問題は、依然として解決していません。大きな障害は、廃棄物処理システムにおける安全性が国民に対して十分に理解されていない点にあります。関係している科学者、技術者が正しい情報を分かりやすく伝えることが求められています。

以上のような問題意識を踏まえ、ここでは放射性物質を含む廃棄物の焼却処理について、放射性物質の挙動と制御の観点から論述します。まず 6.2 では、焼却処理の安全性に関して概説し、6.3 以降において当研究所が行ってきた調査研究の成果を具体的に紹介します。

なお、放射性物質として対象になるのは放射性セシウムであり、放射性ストロンチウム等は被ばく評価の観点からは無視しうることから対象にしていません。

6.2 焼却処理の安全性に関する概説

6.2.1 焼却処理における排ガスの基準値

放射性物質対処特別措置法(以下、特措法)の施行規則(環境省令)に基づいて、放射性物質を含む廃棄物の処理施設においては、周辺環境の大気や公共水域の水中において濃度限度を超えない(^{134}Cs と ^{137}Cs のそれぞれの実測値を基準値で除した和が1を上回らない)ように、施設(事業場)からの排ガスや排水を排出口で監視することになっています(図 6.1 参照)。ここで注意が必要なのは、濃度限度の数値基準は排ガスが大気中で希釈された後の周辺環境に対するもので、排出口におけるものではない点です。濃度限度の根拠は、同一人が0歳児から70歳になるまでの間、当該濃度の放射性物質を含む空気や水を摂取したとしても、被ばく線量が一般公衆の許容値(年間1mSv)以下となる濃度として設定されたものです(放射線審議会基本部会「外部被ばく及び内部被ばくの評価法にかかる技術的指針」(平成11年4月))。

しかし、運用上は、この濃度限度を排出口において超えないことを管理目標として、安全側に立って監視しています*^a。したがって、放射性Csを含む廃棄物を処理する焼却施設は、排出口でこの濃度限度を満たすように入念的な処理基準(施設の構造等、例えば高度な排ガス処理設備の設置)が設定されていると言えます。

このように、排ガスは排出口で周辺環境の濃度限度の基準を下回るように管理されていますが、実際には一般公衆に達する前に周辺環境中でさらに希釈されます。どの程度希釈されるかは気象条件や地形に左右されますが、環境省におけるシナリオ評価¹⁾によれば、一般公衆が曝露される

*^a排出口で濃度限度を超えても規制違反にはならず、周辺環境で満たしているかどうかを確認し、対処方法を判断することになる。

までに大気拡散により 5 万倍程度希釈されると仮定されています(煙突の低い小型焼却炉の場合は、希釈率は相当程度低くなることに注意が必要)。すなわち、周辺環境中の大気の濃度限度を、希釈前の排出口における目標として管理することで、きわめて高い安全率が考慮されていることとなります。

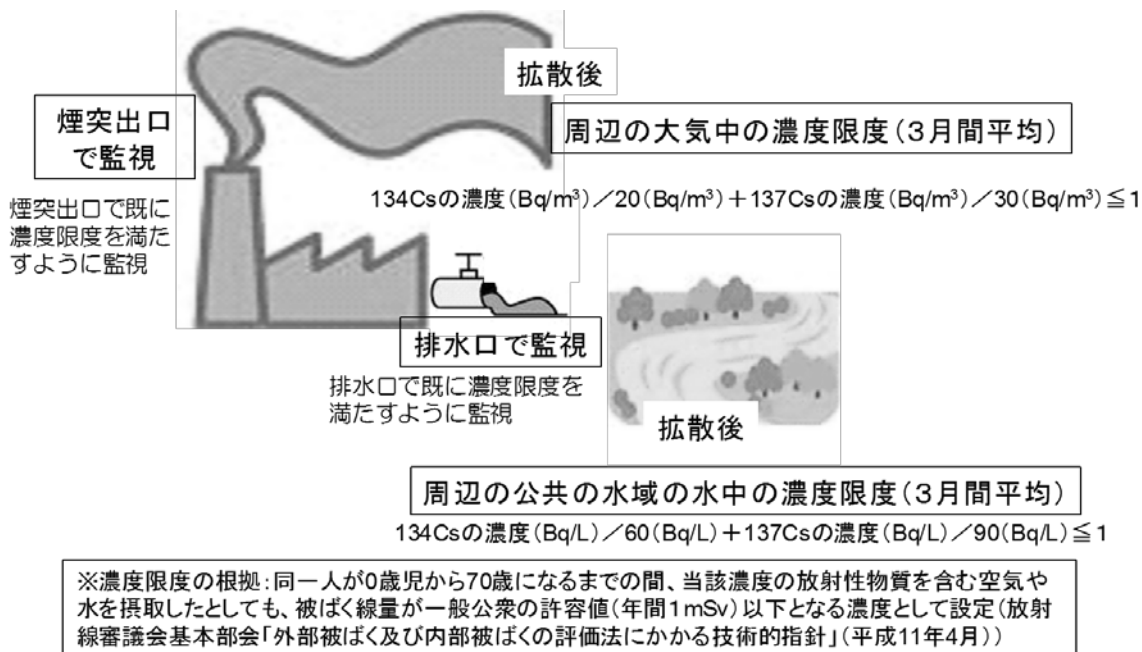


図 6.1 焼却施設の排ガスおよび排水の監視

～濃度限度は排出口基準ではなく、周辺環境における基準～

6.2.2 実測データの状況

これまで公表されている多くの測定データにおいて、煙突出口における排ガスの放射性 Cs 濃度はほとんどが検出下限未満となっています。環境省が収集している排ガスモニタリング結果において、2012年6月初旬までで13都県186施設290炉の調査によるデータによれば、施設の煙突出口付近で採取された排ガスの測定データのほぼ全てで検出下限未満になっています²⁾。検出された施設はいずれも電気集塵機を備えた施設ですが、その検出された値も濃度限度を大きく下回っていました。バグフィルターを備えた施設では、検出下限値を相当程度に低いレベルに設定しても、ほぼ全て検出下限未満になっています^{*b}。測定データは、福島県内で高い放射能濃度を有する焼却飛灰(ばいじん)が生じている施設もカバーしており、排ガス処理性能の健全性が確保され

*b 福島県内の施設において、除去性能を明確にするために検出下限を極端に下げた場合の調査結果で1施設のみ検出された例があるが、通常の見出下限値を適用すれば不検出との解釈になる。

ている限り、焼却施設からの排ガスについて不安視する必要はないと考えられます。

6.2.3 排ガス処理における除去率

焼却施設の安全性の議論で、バグフィルターの除去率の数字が取り上げられますが、リスク評価の観点からは、その数字自体を厳密に論ずることにあまり意味はありません。濃度限度の基準を満たしているかどうか重要であり、基準を満たしていれば被ばくリスクの観点から言えば問題ないといえます。

しかし、高線量地域への適用などを考慮すると、バグフィルター等の排ガス設備でどの程度の除去率が達成されるかを確認しておくことは大切です。表 6.1 にバグフィルター等の集塵設備の除去率について調査した結果の例を示します。ダイオキシン対策が施された現在の焼却施設については、バグフィルターの除去率は十分に高く、高度な排ガス処理性能を有しています。

表 6.1 排ガス処理設備による除去率の調査結果(調査時期は 2011 年 10 月～2012 年3月)

施設	対象プロセス	入口濃度(Bq/m ³)		出口濃度(Bq/m ³)		除去率(%)		集塵装置	調査実施者	調査時期
		Cs134	Cs137	Cs134	Cs137	Cs134	Cs137			
福島県 あらかわCC	焼却	78	96	<0.008	<0.006	99.99<	99.99<	BF	環境省	10月
		98	126	0.008	<0.007	99.99	99.99<			12月
須賀川地方 保健環境組合	焼却	33	42	0.2	0.2	99.39	99.52	EP	環境省	10月
		43	57	0.2	0.2	99.53	99.65			12月
A市清掃工場	焼却	58	70	<0.054	<0.053	99.91<	99.92<	BF	国環研	10月
B市清掃工場	焼却	58	76	<0.1	<0.1	99.83<	99.87<	BF	国環研	12月
	熔融	677	844	<0.1	<0.1	99.99<	99.99<			
C市清掃工場	焼却	15	20	<0.012	<0.013	99.92<	99.94<	BF	国環研	2月
	焼却	64	85	<0.018	<0.017	99.97<	99.98<			3月
	熔融	39	51	<0.01	<0.011	99.97<	99.98<			2月
	熔融	98	133	<0.013	<0.013	99.99<	99.99<			3月
D市清掃工場	熔融	335	404	<0.4	<0.3	99.88<	99.93<	BF	A社	9月
	熔融24h 採取	220	330	<0.05	<0.07	99.98<	99.98<			3月

*BF：バグフィルター、EP：電気集塵機

**濃度はろ紙部のみ、環境省調査の出口濃度は煙突出口、国環研調査はBF出口

6.2.4 放射性セシウムの燃焼及び排ガス処理過程での挙動

セシウム(Cs)は原子番号 55 のアルカリ金属であり、沸点は約 650℃、塩化セシウムの形態となった場合は約 1300℃です。大まかに言えば、800～850℃、あるいはそれ以上の温度の炉内で、放射性 Cs の一部は揮発あるいは液化して排ガスに移行し、残りの主に固体の形態で存在するものは主灰中に残留すると考えられます(図 6.2 参照)。排ガス中に移行した放射性 Cs は、ダイオキシン類生成抑制のために冷却され、約 200℃以下で制御されているバグフィルター付近では、主に塩化セシウムとして凝縮し固体状態になり、他の物質と一緒に凝集したり、固体に吸着されたりして、ばいじんになると考えられます。

京都大学の高岡教授の安定セシウム^{*c}に関する調査結果³⁾では、バグフィルター前で固体状が 99.9%、ガス態が 0.1%であったことが報告されていますが、環境省などがこれまでの多くの調査結果²⁾を報告しており、バグフィルター入口で濃度が検出される場合であっても、サンプリング装置(図 6.3 参照)のもっとも上流部の円筒ろ紙で検出であり、その後のドレン部や活性炭部では検出された例はありません。つまり、測定できるレベルではガス態は存在していないということです。

このように、排ガスが冷却された後は、放射性 Cs は固体状で存在し、ばいじんになり固体になって

*c 安定セシウムは放射性セシウムと物理化学的な挙動は同様と考えて良い。

存在しているので、ばいじんを除去できれば放射性 Cs も同時に除去可能です。ばいじんの平均粒径は、都市ごみ焼却施設の場合数十マイクロメートルであり、バグフィルターではサブマイクロメートル(1/10 マイクロオーダー)の粒子をカットできることから、ほぼ完全に放射性セシウムを除去できます(図 6.2 参照)。

さて、排ガス中のばいじんには、そもそも大気汚染防止法において規制値が存在します。表 6.2 は、仮に規制値レベルの濃度でばいじんが排出されていた場合に、そのばいじん中に 8,000～100,000Bq/kg の放射性 Cs が含まれている場合を想定して、排ガス1m³あたりの放射性 Cs 濃度の推定値を示しました。なお表中には、実際の B 清掃センターにおけるばいじん濃度とばいじん中放射性 Cs 濃度の実測に基づいた排ガスの放射性 Cs 濃度の推定値も示します。この推定結果からも明らかのように、ばいじんの規制値を遵守していれば、放射性 Cs が濃度限度を超える可能性はないといえます。B 清掃センターのような実際の施設では、ばいじんの規制値について住民協定などでさらに上乘せの厳しい自主基準を課しており、事実、規制値よりも数桁低いばいじん濃度になっていることから、放射性 Cs 濃度は極めて低い値となり、通常の実測では検出下限未満になります

*d。

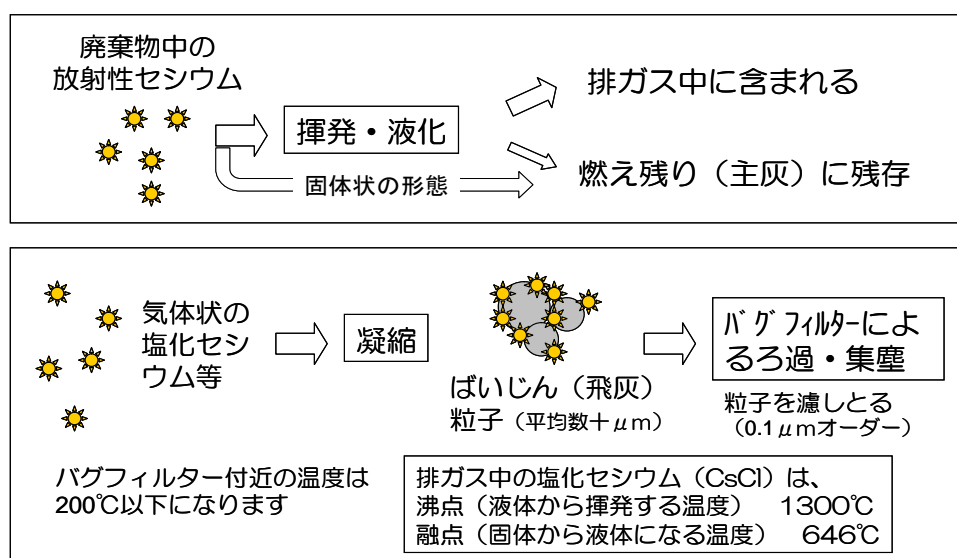


図 6.2 焼却処理過程における放射性 Cs の挙動イメージ

*d 事実、B 清掃センターの排ガスの放射性 Cs 濃度は検出下限未満になっている。

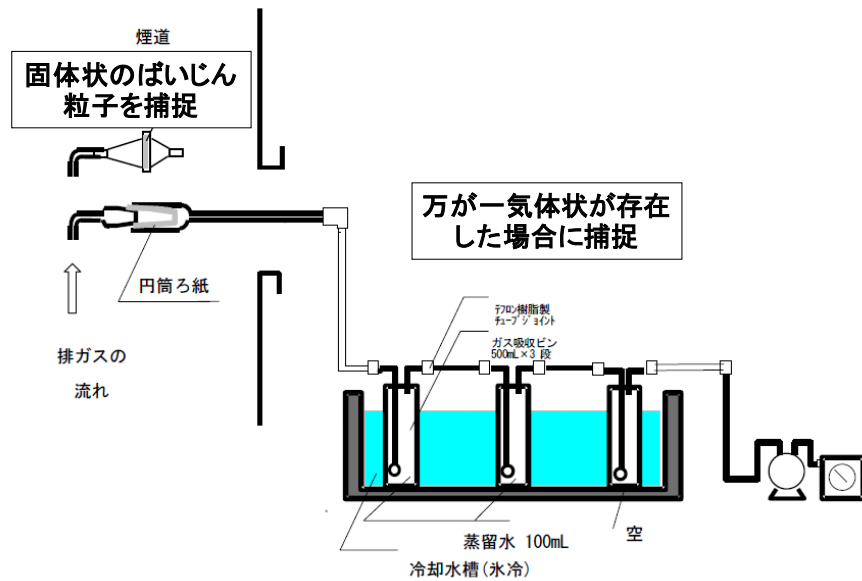


図 6.3 試料ガス採取装置の概要

表 6.2 ばいじんの規制基準からみた放射性 Cs 濃度の推定

排ガス中のばいじんの規制基準値もしくはB清掃センター実測値 (g/m ³ N)	ばいじんの放射性Cs濃度の仮定値 (Bq/kg)	ばいじん規制基準値における排ガスの放射性Cs濃度推定値 (Bq/m ³ N) *	(参考) 線量限度を定める告示**
0.04 (4t/h以上)	8,000~100,000	0.32~4	¹³⁴ Cs : 20Bq/m ³ ¹³⁷ Cs : 30Bq/m ³
0.08 (2~4t/h)		0.64~8	
0.15 (2t/h以下)		1.2~15	
0.0009~0.0016 (H22年度のB清掃センター実績値)	23,000 (7/14採取試料の1号炉飛灰測定値)	0.020~0.037	<div style="border: 1px solid green; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block;"> 排ガス濃度の基準の目安となる数値の1/1000程度になっています。 </div>

* 放射性Csはガス態で存在せず、ばいじんにて全て含まれると仮定

** 実用発電用原子炉の設置、運転等に関する規則の規定に基づく線量限度等を定める告示

6.2.5 放射性セシウム挙動に関する理論的背景

放射性セシウムの挙動を論じる場合、焼却炉内でどのような化学形態をとっているかを把握することは重要です。しかし、放射性セシウムの質量基準の量は極めて微量であり、化学分析的な測定はほとんど困難であり、ましてや化学形態を捉えることは不可能であるといえます(安定セシウムについて把握することは可能)。

そこで、熱力学的化学平衡計算の方法を用いて、化学形態の理論的な推定を行いました。図 6.4 は、850°Cの焼却炉内での計算結果です。主に塩化セシウムのガス態とアルミナシリケート(アルミナ珪酸塩)としての固体として存在する可能性が高いといえます。また、それぞれの廃棄物の種類によって元素組成が異なることから、化合物の存在割合は異なる傾向を示します。都市ごみ

では塩化セシウムが多く、下水汚泥はアルミナシリケートが支配的です。この推定結果の妥当性ですが、都市ごみ焼却炉のばいじんの溶出試験において溶出率が極めて高い一方で、下水汚泥の流動床焼却炉のばいじんの溶出率は極端に低いという現象から理解することができます。すなわち、排ガス中の気体状の塩化セシウムが冷却により固体状になってばいじんとして捕集されますが、塩化セシウムは極めて溶解度が高いことから溶出率が高くなります。一方で、下水汚泥の流動床焼却炉から排出されたばいじん中のセシウムの存在形態は、難溶性塩のアルミナシリケートであり、溶出率が低くなります。

つぎに、焼却炉内でガス態として存在する塩化セシウムが、排ガス処理過程のバグフィルター設備で、200°C以下の温度領域でもガス態として残存する可能性があるかを、塩化セシウムの蒸気圧の推定結果から論じます。図 6.5 に、塩化セシウムとダイオキシン類の蒸気圧を比較した結果を示します。塩化セシウムの低温度領域での蒸気圧は、高温領域における実測値から Clausius-Clapeyron 式に基づき外挿して推定しました。その結果、塩化セシウムの蒸気圧はダイオキシン類に対して 9~11 桁程度低く*⁶、気体としては極めて存在しにくいと考えられました。凝縮してばいじん吸着する性質はダイオキシン類よりもはるかに強いと考えられることから、現在のダイオキシン類対策が高度に進んだ排ガス処理設備(バグフィルター)では、ダイオキシン類以上に高効率で除去可能であると考えられます。

以上、セシウムの挙動を考察する上で重要となる化学形態と揮発しやすさを表す蒸気圧に関して論じました。現在、熱力学的化学平衡計算モデルの改良及び蒸気圧の直接的な測定を試みており、結果については今後改めて報告したいと考えています。

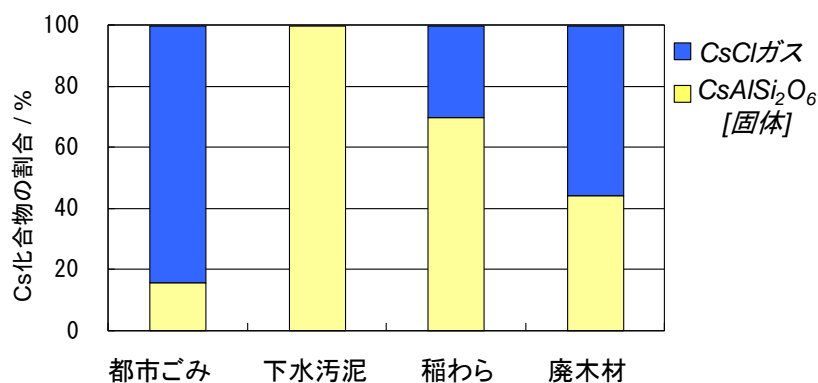


図 6.4 熱力学的化学平衡計算に基づく、850°Cの焼却炉内におけるセシウムの存在形態の推定結果

*⁶ 蒸気圧とは、その物質の気体と液体あるいは固体が平衡状態にある圧のことで、任意の温度に対して一意的に決まる。気体としての存在のしやすさを表す。ダイオキシン類の蒸気圧は実測に基づいているが、塩化セシウムは比較的低温域の実測データが存在しなかったことから、推算式を用いて蒸気圧を導出した。

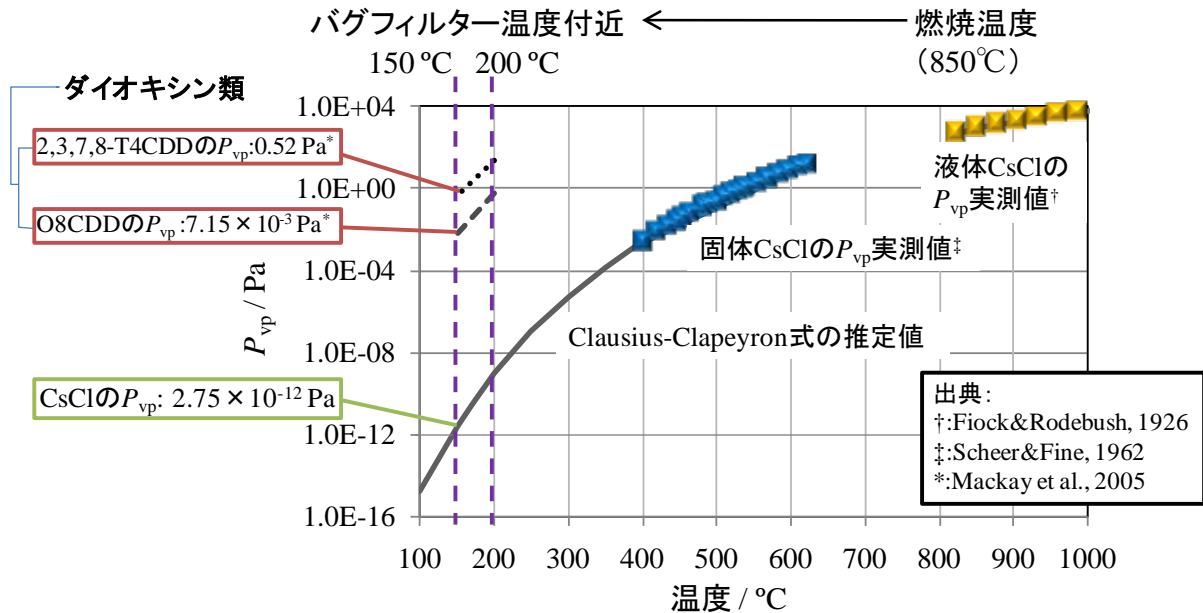


図 6.5 塩化セシウムとダイオキシン類の蒸気圧(推定値)の比較

6.2.6 無視できる周辺住民の排ガスによるリスク

これまで述べたとおり、基準が遵守され、さらに、ほとんどの場合で煙突出口の放射性 Cs 濃度は検出下限未満である点から、リスクは無視できると言ってもよいと思います。しかしそれでも、「少しでも漏れると不安」という声が聞かれます。99.9%の除去率で、0.1%でも抜けるから不安という声です。

そこで、表 6.2 で示した実際の B 清掃センターを例として周辺住民の被ばく線量を試算しました。その結果は、表 6.3 のとおりです。煙突から排出された排ガスは実際には大気中で希釈され、一般公衆の居住場所では通常は無視できるレベルになります。焼却処理の期間を 10 年間として、もっとも影響が高いと考えられる土壌への沈着、蓄積による外部被ばくの影響を試算しても、年間 1 mSv の 10 万分の 1 程度の被ばくしか受けられないレベルです。周辺環境のバックグラウンドから考えても無視できます。

さて、99.9%除去率の話に戻りますが、もちろんこの数字は排出ゼロを意味するものではありません。例えば、1 日 100 トンのごみを焼却する施設(ストーカー炉を例)では、ばいじんは平均的には 3 トン程度発生します。仮に、このばいじんの 0.1%が除去されずに排出されたとすると、この 0.1%分は 1 日 3kg の量になります。例えば年間 300 日施設が稼働したとすると、900kg、つまり約 1 トンの量になります。99.99%除去率で 0.01%が抜けたとしても、年間 100kg のばいじんが排出されることになるのです。これらのばいじんは、後段に設置されている設備にその一部が付着します。煙突の内壁にも多少は付着すると考えられます。したがって、大気に排出される放射性セシウムを

含むばいじんは、先にも述べたとおり、一般公衆(地域住民)に対するリスクは無視できますが、バグフィルター後であっても長期的に付着し蓄積することは考えられるわけです。そのような場所で作業者が維持管理作業等を行う場合には、付着灰の飛散などに注意が必要です。

表 6.3 焼却炉排ガスによる被ばく線量の推定(B 清掃センター)

条件

○排ガスの濃度：0.037 Bq/m³N
(ばいじん濃度と放射能濃度から推定)
○焼却施設条件は環境省検討会での評価に基づく

試算結果

- 1) ばいじんの外部被ばく(成人)
1.1×10⁻⁹ mSv/年
- 2) 吸入による内部被ばく(成人)
7.4×10⁻⁷ mSv/年
- 3) 降下粉塵による土壌からの外部被ばく(成人)
1.4×10⁻⁵ mSv/年(10年間累積の最後の1年間)

※環境省災害廃棄物安全評価検討会第4回資料3に基づく試算

6.2.7 バグフィルターの健全性の維持

バグフィルターはろ布が張られた筒状のものであり、大規模施設では数百本が設置されています。ろ布が全く破れないということはありませんが、そのような状況にならないように、ろ布にばいじんが堆積することによる圧力損失の上昇や、重さによるろ布の脱落等を防ぐために、表面の堆積層は「パルスジェット」と呼ばれる一時的な衝撃により順次払い落とされています。払い落とし時に若干のフィルター効果の低下は考えられますが、フィルター効果を維持するためにろ布にはプレコートがなされており、大きな影響はないといえます。また、払い落としは全てのろ布に同時に行われるわけではなく、順次行われるので、全体としてのフィルター効果は維持されます。

また、ダストモニターをバグフィルターの後段に設置することで、ろ布の健全性を常に確認することができます。さらに、点検時などを利用して定期的にろ布の強度劣化や目詰まり程度を計測することで、事前の交換を行うという予防処置もとられています。

以上のような運転の下では、バグフィルターの損傷が頻繁に起こることはほとんどありませんし、常時監視がなされていることから、万が一損傷が起こった場合でも即座の対応が可能です。

6.2.8 プロセス内への蓄積挙動

施設を維持管理する作業者の安全性への配慮も必要です。放射性 Cs の設備材料等への蓄積が生じると、施設内の作業空間において、定常的な設備点検時あるいは長期的には施設更新時において十分な留意が必要になります。これに備えるために、放射性 Cs の蓄積挙動を解明するこ

とが重要です。当研究所で実施した既存施設における空間線量と付着灰の放射性 Cs の実態調査結果の一例を図 6.6 に示します。耐火物表面の付着灰の放射性 Cs 濃度が低いにもかかわらず、耐火物が存在する場所(高温になる炉内など)の空間線量が高いことがわかります。このことは、耐火物への蓄積を示唆しています。耐火物の深さ方向における濃度分布の測定結果からも、内部に浸透、蓄積している現象が確認されています。付着灰の濃度は後段に行くほど高くなっており、排ガスの冷却とともに、揮発した放射性セシウム化合物が凝縮して、固体化していくことを反映していると考えられます。同様の結果は、阿部ら³⁾も報告しています。

以上のような特性を踏まえて、作業者が維持管理を行っていくうえでの被ばく防止に留意する必要があります。

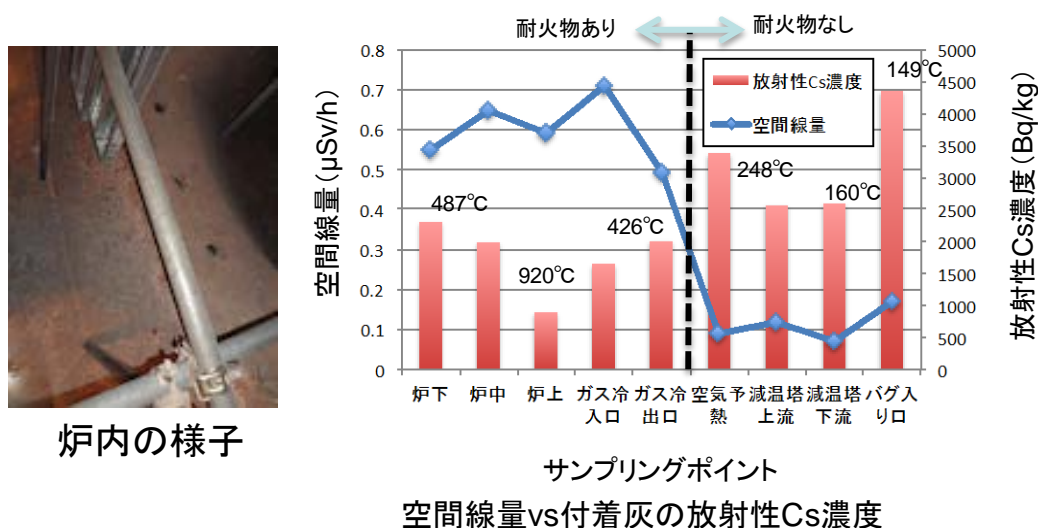


図 6.6 既存焼却施設内の空間線量と付着灰の放射性 Cs の実態調査の結果例

参考資料

- 1) 環境省第9回災害廃棄物安全評価検討会資料 11-1、11-2、
http://www.env.go.jp/jishin/attach/haikiyouka_kentokai/09-mat_4.pdf
- 2) 環境省 HP:第 13 回災害廃棄物安全評価検討会資料4、「災害廃棄物の広域処理の安全性について」、
http://www.env.go.jp/jishin/attach/haikiyouka_kentokai/13-mat_4.pdf
- 3) 阿部ら、回転表面熔融炉内の空間線量と耐火物内への放射性セシウムの浸透調査、第1回環境放射能除染学会研究発表会(2012)

6.3 焼却処理における放射性セシウムの挙動

6.3.1 はじめに

放射性セシウム (Cs) に汚染された都市ごみを焼却処理すると、放射性 Cs が濃縮された主灰と飛灰が処理残渣として生じます。放射性 Cs の濃縮割合に加えて、放射性 Cs の溶出性も主灰と飛灰とでは著しく異なります。これは、各灰に含まれる放射性 Cs の化学形態が違うことを示唆しています。また、下水汚泥の焼却灰中の放射性 Cs の化学形態についても同様に、その溶出性の違いから都市ごみの飛灰中の形態と異なり、燃やすもの、つまり、被焼却物の組成が放射性 Cs の化学形態、すなわち、Cs 塩の生成・分解挙動に影響を与えていることを意味しています。この化学形態の違いを説明するため、我々は熱力学平衡計算をこれらの焼却系に適用しました。まず、焼却施設の焼却炉を一つの系として捉えて、平衡計算を行いました。さらに、実際の焼却施設は様々な処理過程から成り立っており、施設内の全体の挙動を把握するために、マルチゾーン平衡計算を適用しました。

一方、今後計画されている汚染された農業副産物や除染廃棄物の適正な中間処理の確立には、バイオマス系被焼却物の焼却時の放射性 Cs を解明することが不可欠です。汚染された各バイオマスの燃焼に対して平衡計算を適用するとともに、ラボ熱処理実験を行い、放射性 Cs の挙動を調べました。

6.3.2 熱力学平衡計算

平衡状態とは系の全自由エネルギー G^{tot} が極小となる状態です。平衡組成を計算するには、圧力 P 、温度 T 、系を構成する成分のモル量 n を与え、熱力学パラメータ (生成自由エネルギー ΔG_f) を用いて、ラグランジェの未定係数法にて G^{tot} が極小となる組成を求めます。ここでは、以前我々がバイオマスガス化におけるカリウム (K:セシウムと同じアルカリ金属) の挙動解析に関する研究¹ で用いた熱力学平衡計算ソフト GTT-Technologies 社の FactSage(ver6.3)² を用いて、平衡組成を計算しました。

計算で取り扱う廃棄物

計算の対象とした廃棄物は、まず、都市ごみと下水汚泥を対象とし、加えてラボ燃焼試験に供する4種類の廃棄物系バイオマス (雑草類、広葉樹落葉、針葉樹落葉、小枝) としました。計算には元素組成が必要で、元素は、C、H、O、N、S、Cl の他に、F、Si、Al、Na、K、Mg、Ca、Fe、Zn、P としました。都市ごみと下水汚泥の組成については、表 6.3.1 に示します。さらに、4種類のバイオマスについては、組成データがないため、雑草類は牧草で、広葉樹落葉はポプラの葉で、針葉樹落葉は松葉で、小枝は廃材の組成データで代用し、それらの組成データを表 6.3.2 に示します。これらのデータは、データベースやハンドブック等を参考にして作成しました³⁻⁷。ここで、都市ごみの Cs 含有量は入手できませんので、肴倉らの焼却飛灰および主灰の組成データ⁸ から値を推定し、それを用いています。また、牧草の Cs 含有量は稲わらの含有量と同等と仮定しました。

表 6.3.1 都市ごみと下水汚泥 1kg に対する元素組成 (mol/kg)

試料	C	H	O	N	S	Cl
都市ごみ	30.52	57.37	21.04	0.704	0.0257	0.116
下水汚泥	24.87	53.04	16.86	2.884	0.4657	0.0242
試料	F	Al	Ca	Fe	K	Mg
都市ごみ	nm	2.78E-01	6.71E-01	3.65E-02	6.32E-02	7.89E-02
下水汚泥	0.0133	6.70E-01	8.59E-01	8.15E-01	5.03E-02	1.37E-01
試料	Na	P	Si	Zn	Cs	
都市ごみ	1.54E-01	2.1E-03	5.84E-01	1.27E-03	0.83E-06	
下水汚泥	6.42E-02	6.35E-01	1.05E+00	1.26E-02	5.03E-06	

表 6.3.2 バイオマス 1kg に対する元素組成 (mol/kg)

試料	C	H	O	N	S	Cl
牧草	29.52	48.66	22.25	0.12	0.0114	0.0617
ポプラの葉	30.475	49.4	27.725	2.028	0.0688	0.4986
松葉	30.52	57.37	21.04	0.704	0.0257	0.116
廃木材	39.04	57.40	28.04	0.302	0.0123	0.0189
試料	F	Al	Ca	Fe	K	Mg
牧草	na	6.77E-03	2.96E-02	3.27E-03	1.17E-01	1.50E-02
ポプラの葉	na	5.12E-03	4.64E-01	3.99E-03	1.53E+00	1.74E-01
松葉	na	2.15E-02	6.24E-02	8.24E-04	1.07E-01	2.01E-02
廃木材	0.0010	1.17E-02	7.45E-02	6.92E-03	1.71E-02	1.30E-02
試料	Na	P	Si	Zn	Cs	
牧草	4.37E-02	2.65E-02	1.87E+00	1.26E-04	4.00E-07	
ポプラの葉	1.86E-01	1.60E-01	2.72E-02	-	4.34E-07	
松葉	2.74E-03	3.45E-02	5.02E-02	-	2.11E-06	
廃木材	2.22E-02	2.10E-03	1.00E-01	3.49E-03	1.0E-07	

(1) Cs の挙動を再現するための平衡計算法の確立

FactSage には、Cs 化合物に関する熱力学パラメータが少ないことから、市販の状態では平衡計算を行うと、Cs はすべて塩化セシウム (CsCl) ガスとして揮発してしまう結果となります。そこで、本研究では、K の挙動を参考にして Cs の熱力学パラメータを整備しました。パラメータ整備後に、都市ごみおよび下水汚泥の焼却系について平衡計算を行い、実際の挙動と一致するかどうか確認しました。実際の挙動と一致した場合には、さらに、ラボ熱処理

実験を行う対象（雑草類、落葉（広葉樹）、落葉（針葉樹）、小枝）にこの計算法を適用しました。

(2) マルチゾーン平衡計算

マルチゾーン平衡計算とは、焼却施設の重金属の挙動を把握するために Ginsberg らが提案したモデル⁹です。このモデルを一般廃棄物焼却施設へ適用することにより、Cs の挙動を理解することを試みました。まず、ストーカ炉型の焼却施設を図 6.3.1 のように 3 つのゾーン（一次燃焼ゾーン、二次燃焼ゾーン、バグフィルターゾーン）に分け、さらに、一次燃焼ゾーンを 4 つのゾーン（乾燥、熱分解、燃焼、おき燃焼）に分け、焼却施設を計 6 つのゾーンに分けました。各ゾーンに対して熱力学平衡計算ソフト FactSage (Ver. 6.3) を用いて平衡計算を行っています。各ゾーンの温度や空気比(=投入空気量/完全燃焼に必要な空気量)、つまり、燃焼条件は図 6.3.2 のように設定しました。各ゾーンの計算内容を簡単に説明します。まず、ごみを投入すると乾燥ゾーンに入ります。最も上流側の乾燥ゾーンでは、水分が蒸発すると仮定しています。次の熱分解ゾーンでは、乾燥したごみが熱分解して低分子となって揮発化すると仮定しています。ここでは、ごみが熱分解した割合、すなわち変換率 (R_c) を設定しています。 R_c については、Ginsberg らの文献値⁹を参考にして、0.7-0.8 としました。燃焼ゾーンでは、熱分解後の固形残さを燃焼すると仮定しています。ここではさらに、変換率に加えて燃焼ガスへの灰の混入率 (φ) を設定しています。 φ については、肴倉らが報告している一般廃棄物の主灰と飛灰の発生量と元素組成データ⁸から揮発しない元素を選び、飛灰への移行率を計算し、その値を φ としています。最後に、おき燃焼ゾーンでは、未燃焼炭素を燃やすと仮定しています。一方、一次燃焼後については、二次燃焼ゾーンでは、 φ 分の灰と一次燃焼の各ゾーンからの排ガスを初期値として、高温で完全燃焼させる仮定となっています。最後のバグフィルターゾーンでは、二次燃焼後の排ガスのみが 170°C へ急冷されるという平衡計算になっています。マルチゾーン平衡計算の評価・考察は二段階で行いました。まず、二酸化炭素等の主要排ガス成分を計算し、既存のデータと比較しました。次に、Cs を含む無機元素の各種灰の含有率を計算し、我々の調査結果と比較しました。

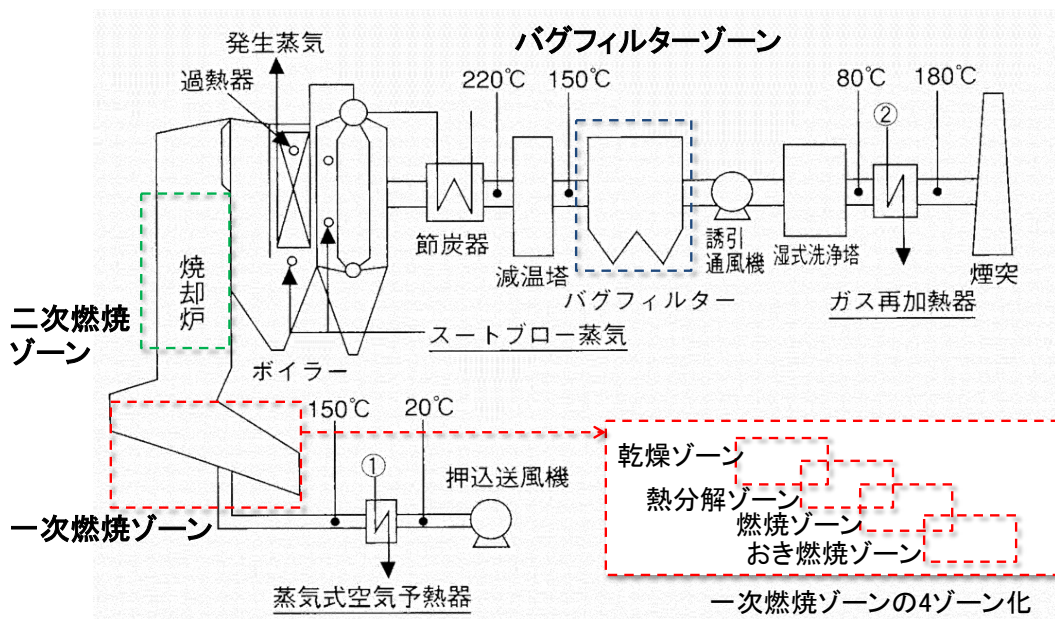


図 6.3.1 ストーカー炉型の焼却施設のゾーン分け (施設概略は参考文献 10 から引用)

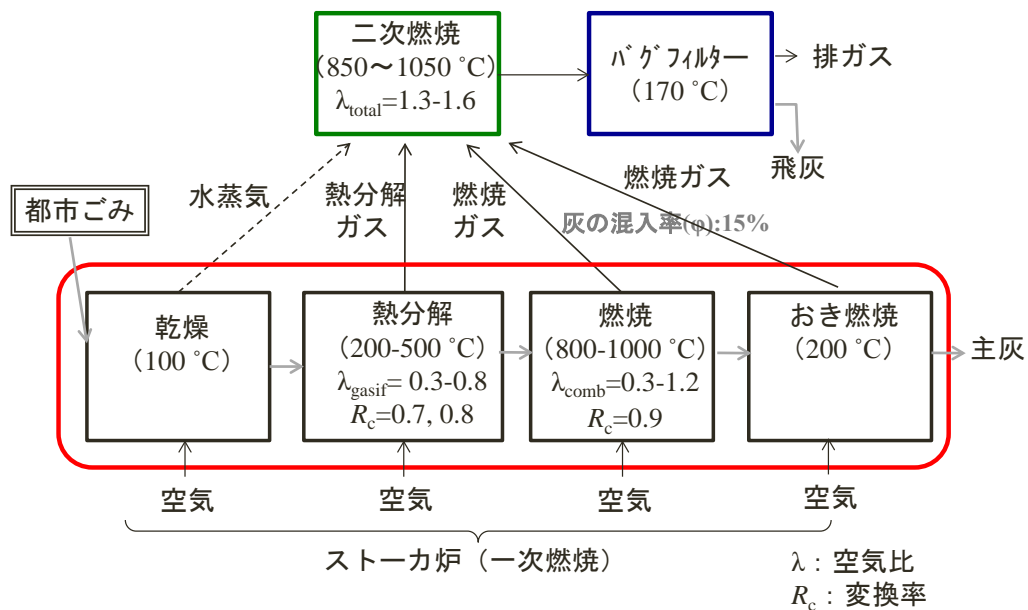


図 6.3.2 ストーカー炉に対するマルチゾーン平衡計算のフローと計算条件

(3) バイオマスごとのラボ熱処理実験

A 市処分場において野積みされた草、落葉、小枝などを採取し、それらを室内にて2週間風乾させました。雑草類、広葉樹の落葉、針葉樹の落葉、小枝を裁断もしくは粉碎し、熱処理するサンプルを調製しました。調製したサンプルを図 6.3.3 に示します。小枝は細かく

粉碎するとバークとそれ以外の部分が均一に混じらないように見えたことから、1cm 程度に切り落としたものをサンプルとしました。90×90mm のアルミナ容器にサンプルを入れ、図 6-3-4 のマッフル炉(ヤマト科学、FO100、炉内：100×100×170mm)を用いて熱処理しました。放射性 Cs の分析では、灰の体積として U8 容器の高さ 5mm ほどの体積が必要になるため、仕込み量を 5g~13g とし、燃焼処理および炭化処理を行いました。燃焼処理では、空気を約 1~2L/分で流しながら、約 10°C/分でサンプルを昇温し、目的の温度に達したところで 1 時間 30 分間その温度を保持しました。空冷後に灰を U8 容器に移し、ゲルマニウム半導体検出器を用いて灰中の放射性 Cs 濃度を測定しました。処理前後の重量を測定し、灰化率および炭化率を算出しました。

得られた熱処理残渣に対して溶出試験を行い、処理温度と灰からの放射性 Cs の溶出性を調べました。溶出試験では、残渣に対して 50~200 倍の超純水を添加し、6 時間振とうさせました。振とう後に溶出液を 0.45 μ m フィルターでろ過し、ゲルマニウム半導体検出により液中の放射性 Cs 濃度を測定しました。測定値と超純水の添加量から溶出率を決定しました。また、溶出液の電気伝導度および pH を測定しました。



図 6.3.3 熱処理するサンプル (左から雑草類、広葉樹の落葉、針葉樹の落葉、小枝)

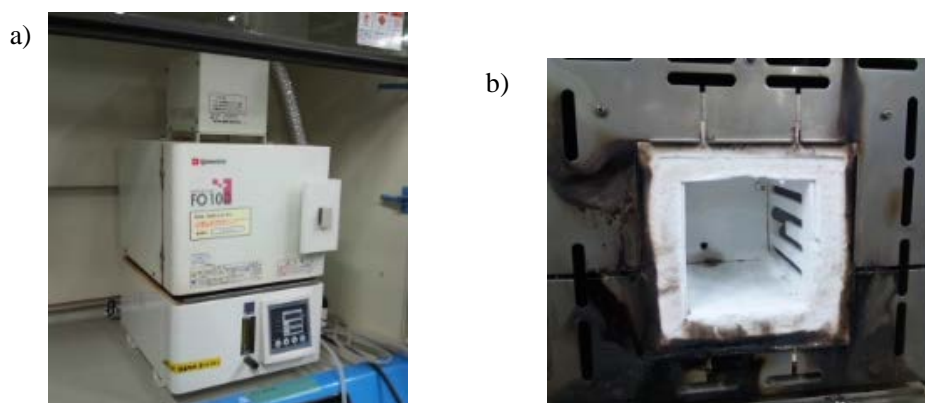


図 6.3.4 熱処理に用いたマッフル炉(a)と炉内(b, 100×100×170mm)

6.3.3 結果と考察

(1) Cs の挙動を再現するための平衡計算法の確立

我々のこれまでの研究¹¹において、都市ごみ、下水汚泥、廃木材の平衡計算結果では、K はアルミノシリケート (KAlSi_2O_6) として主灰へ固定化されることから、Cs のアルミノシリケート ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) の熱力学パラメータを新たに加えることを検討しました。また、草の平衡計算では、K のシリケート ($\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$) が生成されることから、三種類の Cs のシリケート (Cs_2SiO_3 、 $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$) も同様に加えました。シリケートのデータは入手できましたが、Cs のアルミノシリケートのデータは入手が困難であることから、Ogorodova らの pollucite の熱力学データ¹²を代用しました。

FactSage の熱力学データベースに Cs のアルミノシリケートとシリケートを加え、平衡計算によって得られた Cs の挙動の結果を図 6.3.5 に示します。熱力学データベースに修正を加える前は、CsCl ガスしか生成しない計算結果でしたが、データベースを修正することによって、アルミノシリケートとして Cs が灰に固定される可能性を示すことができました。すなわち、放射性 Cs の主灰への濃縮を再現できました。また、Cs の挙動は K の挙動 (図 6.3.6) と同様な結果、つまり、都市ごみを燃やすと Cs は塩化物のガスとアルミノシリケートの固体として存在し、下水汚泥を燃やすとアルミノシリケートのみが存在する結果となりました。塩化物は易溶性であり、一方アルミノシリケートは難溶性であるため、それぞれの溶解性が灰からの溶出挙動の結果¹を定性的に説明でき、平衡計算の結果は妥当なものと考えられます。ただし、アルミナシリケートは多様な構造を有することから、構造の違いを踏まえて熱力学パラメータを精緻化する予定です。

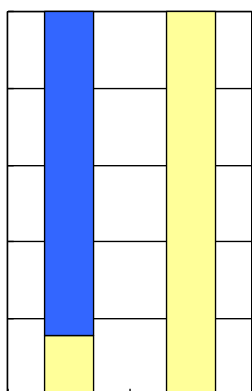


図 6.3.5 Cs に関する平衡計算結果
(燃焼温度 : 850°C)

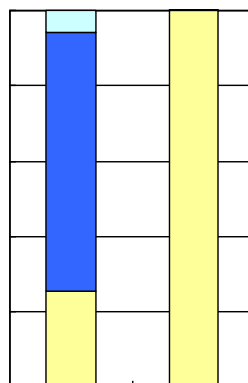
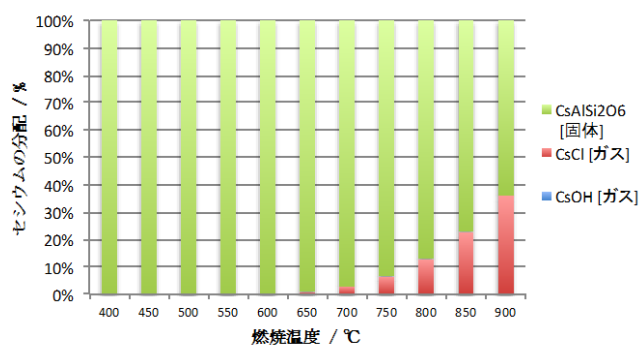
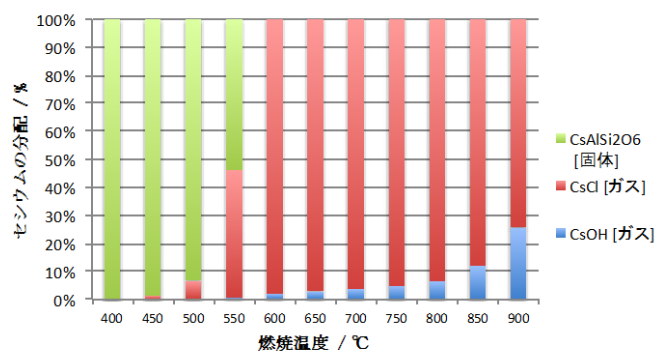


図 6.3.6 K に関する平衡計算結果
(燃焼温度 : 850°C)

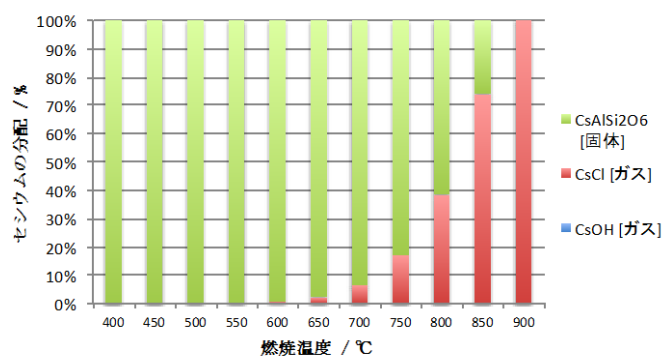
a) 牧草



b) ポプラの葉



c) 松葉



d) 廃木材

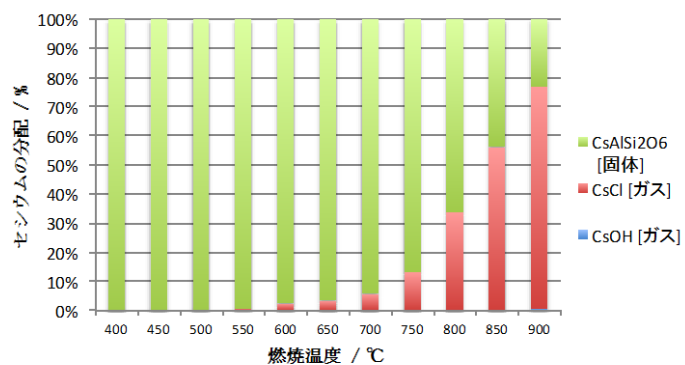


図 6.3.7 バイオマスごとの燃焼温度とセシウムの分配挙動に関する平衡計算結果
(上から、a) 牧草、b) ポプラの葉、c) 松葉、d) 廃木材)

良好な計算結果が得られましたので、牧草、ポプラの葉、松葉、廃木材を燃やした条件を計算しました。その結果を図 6-3-7 に示します。全体的な傾向として、低温にてアルミノシリケートが生成し易く、温度が高くなるとアルミノシリケートが分解し、CsCl や水酸化セシウム (CsOH) ガスが生成される結果となりました。ただし、それらのガスが発生する温度や量はバイオマスごとに異なり、Cs の挙動も被焼却物の組成依存性が示唆されました。また、図 6-3-8 に示す K の挙動と比較しますと、通常の焼却温度、すなわち 850°C については、Cs と K の挙動は似ていますが、低温下においては化学種の生成挙動がかなり違ってきます。したがって、様々な熱処理条件を予想するには、K の挙動を Cs の挙動として予測することに限界があることもわかりました。

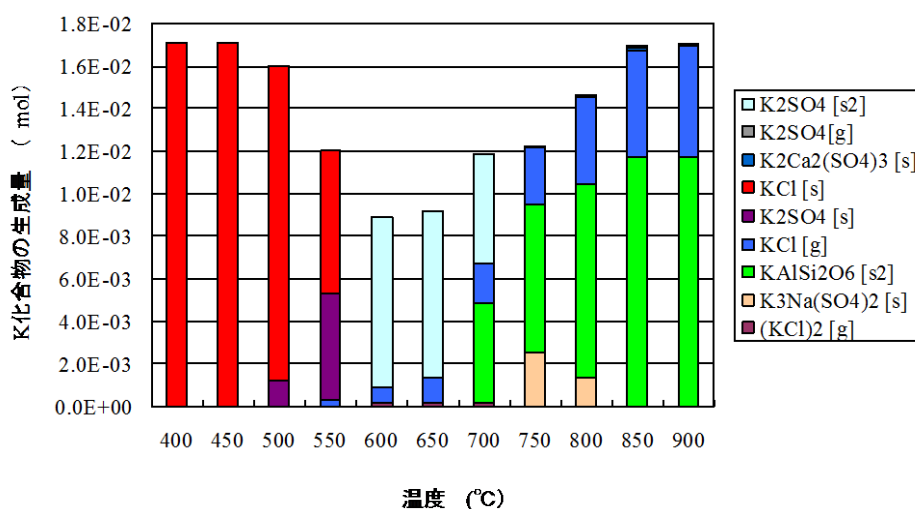


図 6.3.8 廃木材の焼却時の温度と K 化合物の生成量
(s もしくは s2 : 固体、g : ガス)

(2) マルチゾーン平衡計算の適用

まず、一次燃焼の入力パラメータとして未知である排ガス中の灰の混入率 (ϕ) を計算しました。 ϕ は揮発しない元素の飛灰への移行率とし、不揮発性元素としてケイ素 (Si) とアルミ (Al) としました。計算は次式で行いました。

$$\phi = \text{不揮発性元素} A \text{の移行率} = \frac{FA \times C_{FA}}{FA \times C_{FA} + BA \times C_{CBA}} \quad (1)$$

ここで、 FA と BA はそれぞれ飛灰と主灰の発生量、 C_{FA} と C_{CBA} は飛灰および主灰中の不揮発性元素 A の濃度を示しています。それらの値は肴倉らの焼却施設の調査結果⁸から引用し、計算結果を表 6.3.3 に示します。計算結果より、 ϕ を 0.15 としました。

表 6.3.3 飛灰と主灰の発生量、灰中の Si と Al の含有量、各金属の移行率

	主灰	飛灰
発生量 (t)	381.5	143.5
Si の含有量 (g/kg)	191	82.6
Al の含有量 (g/kg)	60.7	29.4
Si の移行率	0.140	0.860
Al の移行率	0.154	0.846

次に、表 6.3.4 のごみ組成を入力し、図 6-3-2 の条件でマルチゾーン平衡計算を行いました。まず、結果の妥当性を検討するため、主要排ガス成分である一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO₂)、酸素 (O₂)、水蒸気 (H₂O)、水素 (H₂)、塩化水素 (HCl) の排ガス濃度に対して計算値と文献値を比較しました。良好な結果の一例を図 6.3.9 に示します。また、各ゾーンに対する比較結果を表 6.3.5 と 6 に示します。計算で得られた主要排ガス成分の濃度は、文献値と概ね一致しました。

表 6.3.4 マルチゾーン平衡計算の都市ごみ組成

元素	含有量 /wt%
C	25
H	4.0
O	21
N	0.56
S	0.080
Cl	0.20
Ca	0.80
P	0.018
Na	0.23
K	0.10
Si	1.8
Al	1.2
Mg	0.036
Fe	0.22
Cs	5.9・10 ⁻⁶

表 6.3.5 一次燃焼ゾーンの主要排ガス組成の計算結果と文献値

ガス成分	熱分解 /vol%	一次燃焼 /vol%	文献値 /vol%
CO	0.2	-	0.1-0.3 ¹⁴ 2-6 ¹³
CO ₂	10	14	14-16 ¹³
O ₂	4.4	4.6	1.4-4.8 ¹³
H ₂ O	18	6	15-28 ¹³
H ₂	5.5	-	4.1-7.2 ¹³
HCl	0.05	0.03	0.05-0.07 ¹³

表 6.3.6 二次燃焼ゾーンの主要排ガス組成の計算結果と文献値

ガス成分	計算値 /vol%	文献値 ¹³ /vol%
CO	0.005	0.02-0.08
CO ₂	11	8.6-15
O ₂	3.2	6-12
H ₂ O	23	14-25
H ₂	-	-
HCl	0.024	-

また、マルチゾーン平衡計算で得られた飛灰もしくは主灰中の各無機元素の含有率を図 6.3.9 に、施設調査から得られたそれぞれの含有率を図 6.3.10 に示します。Cs の計算結果は比較的良好に実測値と一致し、本計算法が Cs の挙動に関して有用な推算法となる可能性が示唆されました。他の元素については、概ね定性的には飛灰と主灰の違いを再現しましたが、ケイ素や鉄等に関しては定量的に問題があり、今後この点を修正していく必要があります。例えば、実施設の操作条件をヒアリングし、温度や空気比の調整を検討する予定です。

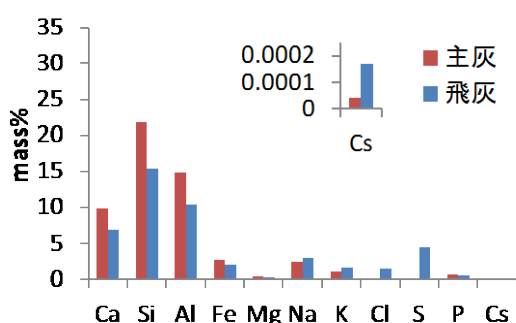


図 6.3.9 マルチゾーン平衡計算による主灰もしくは飛灰中の無機元素の重量分率 (mass%)

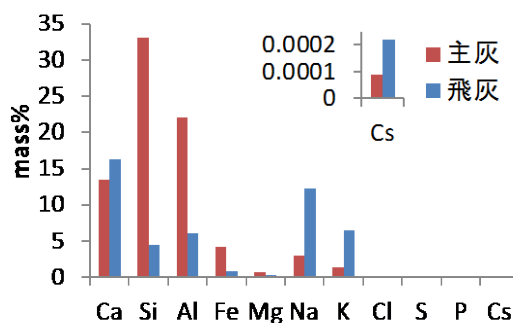


図 6.3.10 マルチゾーン平衡計算による主灰もしくは飛灰中の無機元素の重量分率 (mass%)

焼却灰の放射性 Cs レベルにより、灰の処分方法も異なってくることから、飛灰もしくは主灰中の放射性 Cs 濃度を制御するニーズがあります。実際の運転で調整できる空気比および温度です。まず、温度については、比較的容易に変更できることから、その影響を検討してみました。一次燃焼温度を変化させた場合の各ゾーンの放射性 Cs の組成の変化を図 6-3-11 に、各種灰への移行率を 6.3.12 に示します。燃焼温度を高く設定すると、燃焼ゾーンから CsCl として Cs の一部がガス化し、それらが冷却過程で固体化する結果となりました。したがって、燃焼温度を高くすればするほど、飛灰中の放射性 Cs 濃度および飛灰への移行率が高くなることが示唆されました。燃焼温度を高く設定することは、飛灰へ放射性 Cs を濃縮する方法として有効かもしれません。

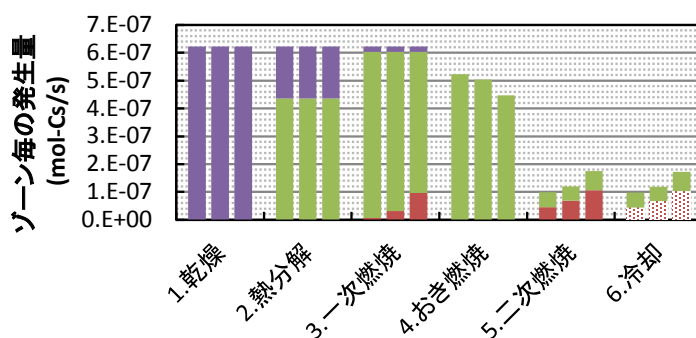


図 6.3.11 一次燃焼温度が各ゾーンの Cs の化学形態および発生量へ与える影響

($\lambda=1.3$ 、一次燃料温度は左から 800°C、900°C、1000°C)

- A/CsCl_solid-a(s) ■ Cs(MSW)
- A/gas_ideal/CsCl ■ A'/CsAlSi2O6'_solid(s)

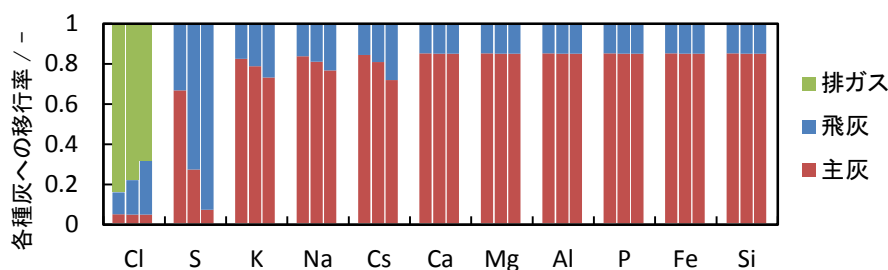


図 6.3.12 一次燃焼温度が各ゾーンの Cs の主灰および飛灰の移行率への影響
($\lambda=1.3$ 、左から一次燃焼温度は 800°C、900°C、1000°C)

また、空気比の影響を検討した結果を図 6.3.13 に示します。空気比が 1 より低い、つまり、還元的な雰囲気では、Cs は CsCl ガスとして揮発しやすくなることが示唆されました。焼却処理としてこの程度の低空気比で運転するのは困難ですが、一次燃焼の各ゾーンの空気量の割り振りを調整することで、Cs を飛灰へより濃縮させる方法があるかもしれません。ただし、空気比と炉内温度は独立な関係ではないことから、実際の操作ではその関係を踏まえた操作条件の設定が必要になります。

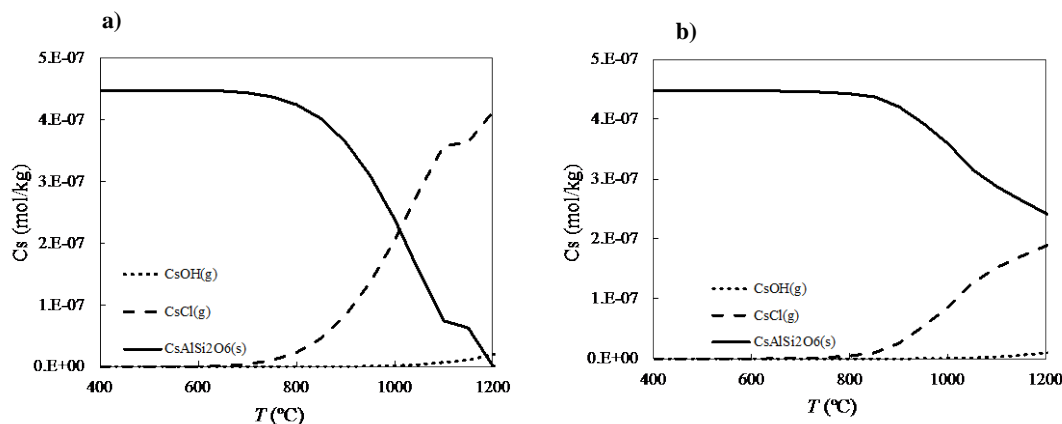


図 6.3.13 平衡計算を用いた空気比 (λ) が Cs の挙動に与える影響 (g : ガス、s : 固体)
a) : $\lambda=0.8$ 、b) : $\lambda=1.6$

さらに、我々のこれまでの研究¹¹で検討した影響因子(塩素(Cl)濃度やカルシウム(Ca)/Si比)の影響を単純な平衡計算により検討しました。その結果を図 6.3.14～16 に示します。影響因子となる元素については、図 6.3.14 のように、Cl 濃度を高くすると、CsCl ガスの揮発量は増しますが、今回の計算では、図 6.3.15 と 16 のように、Cl よりも Ca や Si の効果が大きいことが示されました。Cs を主灰へ固定化させるためには、Si 濃度を高く、Ca 濃度を低くする方法が有効と予想されます。一方、飛灰へ濃縮するには、Si 濃度を低くすることが有効と考えられます。ただし、これらの効果も被焼却物の組成との関係で大きく変化する可能性もあり、組成ごとにこれらの影響を把握することが必要です。最終的にはマルチゾーン平衡計算によって飛灰と主灰への分配率へどう反映されていくのかを計算する予定です。

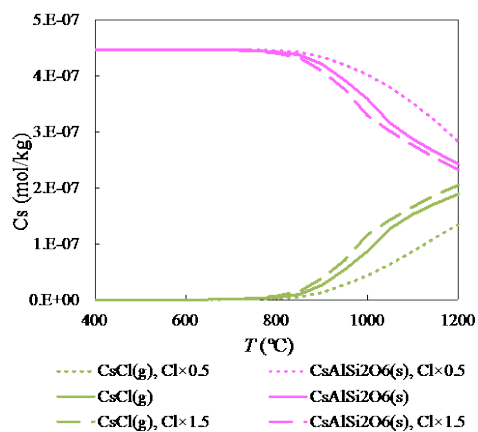


図 6.3.14 Cl 量が Cs の挙動に与える影響 (平衡計算結果、g : ガス、s : 固体、 $\lambda=1.6$)

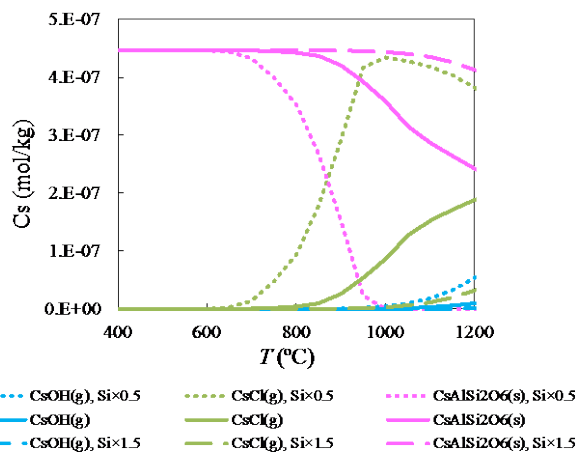


図 6.3.15 Si 量が Cs の挙動に与える影響 (平衡計算結果、g : ガス、s : 固体、 $\lambda=1.6$)

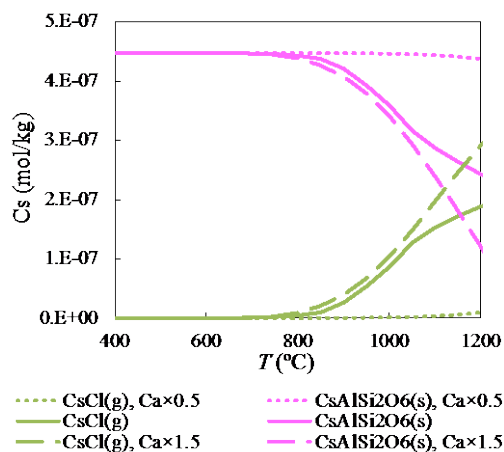


図 6.3.16 Ca 量が Cs の挙動に与える影響 (平衡計算結果、g : ガス、s : 固体、 $\lambda=1.6$)

(3) バイオマスごとのラボ熱処理実験

雑草類、広葉樹の落葉、針葉樹の落葉、小枝の燃焼処理前の状態と処理結果をそれぞれ図 6.3.17 と表 6.3.7 に示します。サンプルの放射性 Cs 濃度については、小枝の濃度は 200～400Bq/kg のレベルで比較的 low、残りのサンプルは 1400～2000Bq/kg のレベルとなり、一桁高い量を含っていました。燃焼処理による灰化率は、雑草類、広葉樹の落葉、針葉樹の落葉、小枝の順に低下し、小枝の灰分がかなり低いことがわかりました。



図 6.3.17 燃焼後の状態（左から雑草類、広葉樹の落葉、針葉樹の落葉、小枝）

表 6.3.8 に、燃焼後に残存する灰中の放射性 Cs 濃度、放射性 Cs の濃縮率や灰への移行率を示します。燃焼温度が高いほど灰中の放射性 Cs 濃度は低下する傾向、つまり、灰への濃縮が低下する傾向になりました。小枝は灰化率が低いことから、濃縮率は高く、小枝の灰には 11 倍～44 倍も放射性 Cs が濃縮されました。一方、他のバイオマスでは、2.5 倍～14 倍の濃縮が観察されました。図 6.3.18 に灰への移行率を示します。基本的には燃焼温度の上昇に伴い、灰への移行率は低下しました。ただし、草だけは灰への移行率がかなり高いことがわかりました。濃縮率と移行率の点から、バイオマス系の除染廃棄物の焼却では、小枝を含む場合には主灰への濃縮率が高くなること、草の場合には主灰への移行率が高くなる可能性があります。それらの結果として主灰中の放射性 Cs 濃度が高くなる可能性があります。その点については注意が必要です。また、灰への移行率の挙動は、温度の上昇に伴って固体である Cs アルミノシリケートが CsCl ガスへ分解・生成する熱力学平衡計算の結果（図 6.3.7 参照）と定性的に一致していました。そこで、平衡計算から得られた Cs の灰への移行率を図 6.3.19 に示します。実験で得られた移行率の変化を概ね再現できていると考えられ、本研究で行った平衡計算の有用性が確認されました。ただし、500℃の低温燃焼でも小枝以外のバイオマスでは、放射性 Cs の 10～20%分が揮発していたことから、これは平衡計算で反映できていない部分であり、今後この原因を解明する予定です。例えば、既存のデータを含む被燃焼物の溶出試験結果では、表 6.3.9 のように、放射性 Cs の溶出が確認されるケースも多くあり、易溶性かつ揮発性の Cs 塩が表面に付着して、それらの Cs 塩が揮発した可能性も考えられます。

バイオマスごとに移行率を比較すると、その挙動が大きく異なります。したがって、組成の依存性は大きく、この原因を理解できれば、Cs の挙動もある程度制御できるものと期待

されます。積極的に飛灰へ移行させるのであれば、広葉樹のような組成バランスで高温領域にて焼却すべきであり、逆に主灰へ移行させたい場合には、雑草類の組成に近づけ、低温側で焼却することが望ましいのではないかと考えられます。

表 6.3.7 バイオマスの燃焼処理前と燃焼処理後の状態

被燃焼物 (バイオマス)	処理前の状態					処理後		
	燃焼量 / g	Cs134 濃度 / Bq/kg	Cs137 濃度 / Bq/kg	放射性 Cs 濃度 / Bq/kg	放射性 Cs 含有量 / Bq	燃焼温度 / °C	灰 / g	灰化率 / -
雑草類	5.12	599	844	1433	7.34	500	0.36	7.03
	5.21	599	844	1433	7.47	650	0.28	5.37
	5.13	599	844	1433	7.35	850	0.37	7.21
落葉 (広葉樹)	5.23	646	819	1465	7.66	500	0.38	7.27
	5.40	646	819	1465	7.91	650	0.43	7.96
	5.01	646	819	1465	7.34	850	0.34	6.79
落葉 (針葉樹)	13.31	681	1,250	1931	25.70	500	0.8	6.01
	13.24	681	1,250	1931	25.57	650	0.71	5.36
	22.56	681	1,250	1931	43.56	850	1.2	5.32
小枝	29.90	86	148	234	7.00	500	0.72	2.41
	25.82	144	230	374	9.66	650	0.49	1.90
	25.76	89	115	205	5.28	850	0.54	2.05

表 6.3.8 バイオマスの燃焼における放射性 Cs の灰中の濃度、濃縮率および移行率

被燃焼物 (バイオマス)	燃焼温度 / °C	灰の Cs134 濃度 / Bq/kg	灰の Cs137 濃度 / Bq/kg	灰の放射性 Cs 濃度 / Bq/kg	放射性 Cs の濃縮率 / -	灰の放射性 Cs 含有量 / Bq	放射性 Cs の灰への移行率 / -	放射性 Cs の揮発率 / -
雑草類	500	7,366	10,163	17,529	12.23	6.3	0.86	0.14
	650	8,752	11,319	20,071	14.01	5.6	0.75	0.25
	850	5,485	8,008	13,493	9.42	5.0	0.68	0.32
落葉 (広葉樹)	500	6,837	9,555	16,392	11.19	6.2	0.81	0.19
	650	5,253	7,192	12,445	8.49	5.4	0.68	0.32
	850	1,672	2,017	3,689	2.52	1.3	0.17	0.83
落葉 (針葉樹)	500	11,315	15,070	26,385	13.66	21.1	0.82	0.18
	650	7,580	9,452	17,032	8.82	12.1	0.47	0.53
	850	5,126	7,336	12,462	6.45	15.0	0.34	0.66
小枝	500	4,020	6,197	10,217	43.66	7.4	1.05	-0.05
	650	6,195	10,104	16,299	43.58	8.0	0.83	0.17
	850	903	1,512	2,415	11.78	1.3	0.25	0.75

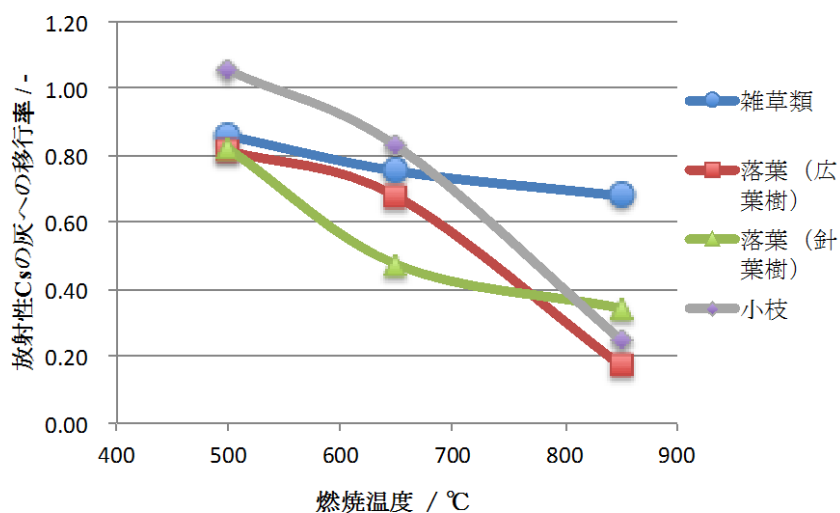


図 6.3.18 汚染されたバイオマス燃焼実験における放射性 Cs の灰への移行率

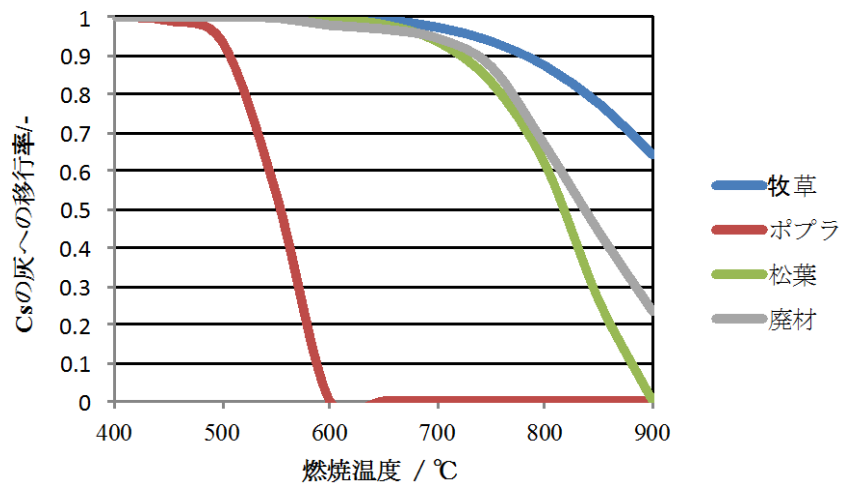


図 6.3.19 平衡計算によるバイオマス燃焼における放射性 Cs の灰への移行率

表 6.3.9 被焼却物の溶出試験結果

被焼却物	都市ごみ	雑草類	落葉 (広葉樹)	落葉 (針葉樹)	木質 (廃材、小 枝)
溶出率 / %	7.1	5.6, <8.5	14.5, 9.4	16.2, 11.0	23 ¹⁵ , <2.2 ¹¹ , 47.3

上添字は文献番号。木質は樹皮の有無で、大きく変化する可能性があります。

炭化処理の結果を表 6.3.10 と表 6.3.11 に示します。400°Cの低温炭化の場合には、その移行率は 500°Cの低温燃焼の灰への移行率とほぼ等しいですが、炭としての残渣量が多いことから、濃縮率は燃焼よりも低い結果となりました。ただし、炭化率（炭化物に変換される割合）はバイオマスによってかなり違い、炭化率の低い雑草類の場合には高濃度濃縮が生じることから、この点には注意が必要です。また、400°Cという低温炭化の結果でも放射性 Cs の 15%～25%程度は揮発しており、500°C燃焼の結果と比べて同等以上の揮発性が示されています。燃焼よりも炭化の方が揮発率が高い点は平衡計算でも示されていることから、還元雰囲気による揮発性促進も原因の一つではないかと考えられます。

表 6.3.10 バイオマスの炭化処理前と燃焼処理後の状態

被炭化物	炭化量 / g	Cs134 濃度 / Bq/kg	Cs137 濃度 / Bq/kg	放射性 Cs 濃度 / Bq/kg	放射性 Cs 含有量 / Bq	炭化温度 / °C	炭 / g	炭化率 /
雑草類	3.14	599	844	1433	4.50	400	0.3	0.0955
落葉 (広葉樹)	4.97	646	819	1465	7.28	400	1.26	0.254

表 6.3.11 バイオマスの炭化における放射性 Cs の炭化物中の濃度、濃縮率および移行率

被炭化物	炭化物の Cs134 濃度 / Bq/kg	炭化物の Cs137 濃度 / Bq/kg	炭化物の放射性 Cs 濃度 / Bq/kg	炭化物の放射性 Cs 含有量 / Bq	放射性 Cs の濃縮率 / -	放射性 Cs の灰への移行率 / -	放射性 Cs の揮発率 / -
雑草類	5,946	6,787	12,733	3.8	8.89	0.85	0.15
落葉 (広葉樹)	1,906	2,488	4,394	5.5	3.00	0.76	0.24

燃焼処理で得られた灰と炭化処理で得られた炭の溶出試験を行い、その結果を表 6.3.12 に示すとともに、燃焼処理後の灰の溶出率の結果を図 6.3.20 に示します。雑草類の溶出率は、他のバイオマスと比べて特異的な挙動を示しており、酸化・還元処理によらずどの処理温度に対しても溶出率はかなり低く、6%未満となりました。特異的な傾向は、溶出液の電気伝導度や pH からみても、それらの値がどの条件でもほぼ一定であり、他のバイオマスの結果よりも低い結果となっています。これは他の元素を含めて溶出率が低いことを意味しています。図 6.3.21 と 22 に溶出率と電気伝導もしくは pH の関係を示します。両値ともに増加すると溶出率が増加する傾向となりました。溶出率が高い場合には、無機塩の溶出も高いことが示唆されています。

他のバイオマスの溶出率は 15%~36%になり、都市ごみの主灰の溶出率に比べて比較的高い値を示しました。500°Cよりも 650°Cで処理した方が溶出率は高くなる傾向となりましたが、これは 650°Cで易溶性塩の生成量が増えているか、もしくは灰化率の減少分による易溶性塩の濃度増加によるものと推察されます。また、海外のこれまでの知見¹⁶⁾においても、汚染された植物の野焼きを対象として、その残渣からの放射性 Cs の溶出性は本実験結果と同等レベルであったことが報告されており、今回の結果が特異なものではないと考えています。一方、850°C処理の場合には、小枝以外は、溶出液中の放射性 Cs 濃度のほとんどが検出限界以下であり、850°Cで処理した灰から放射性 Cs はほとんど溶出しない可能性が示唆されました。これは都市ごみ主灰の結果と同じ結果となります。高温処理された主灰から放射性 Cs が溶出しない原因として、850°Cの条件では、易溶性と揮発性を併せ持つ Cs 塩がほぼ

完全に揮発するためと考えられ、同時に、それらの塩は低温（例えば、500℃程度）では十分揮発できない可能性が考えられます。そこで、易溶性の放射性 Cs 塩を含む飛灰の加熱試験を行い、揮発性を検討してみました。その結果、図 6.3.23 のように、500℃で 20 時間加熱してもほとんど揮発しないことが確認されました。また一方、この加熱実験は、バグフィルターや飛灰のダイオキシン分解処理装置においても Cs 塩がガス状物質として揮発しない可能性も示唆しています。

表 6.3.12 熱処理残渣の溶出試験結果

被燃焼物	放射性 Cs 濃度 / Bq/kg	処理温 度 /°C	液固 比	電気伝導 度 / mS/m	pH / -	Cs134 濃度 / Bq/kg	Cs137 濃度 / Bq/kg	放射 性 Cs 濃度 / Bq/kg	溶出率 /-
雑草類	17,529	500	200	0.81	10.85	ND(2.68)	2.85	<5.53	<0.06
	20,071	650	200	1.15	11.62	ND(2.87)	3.40	<6.27	<0.06
	13,493	850	200	0.83	11.5	ND(2.23)	ND(1.8)	<4.03	<0.06
落葉(広 葉樹)	16,392	500	200	1.19	11.31	5.81	9.21	15.02	0.18
	12,445	650	200	6.22	12.57	5.30	7.88	13.18	0.21
	3,689	850	200	6.50	12.58	ND(2.91)	ND(2.25)	5.16	<0.28
落葉(針 葉樹)	26,385	500	200	1.09	10.98	10.7	14.20	24.90	0.19
	17,032	650	200	3.90	12.38	9.28	11.50	20.78	0.24
	12,462	850	200	3.77	12.38	ND(4.19)	5.23	<9.42	<0.15
小枝	10,217	500	50	nm	nm	14.9	22.3	37.2	0.15
	16,299	650	200	6.51	12.46	10.7	17.7	28.4	0.35
	2,415	850	100	7.91	12.53	4.25	4.38	8.63	0.36
被炭化物	放射性 Cs 濃度 / Bq/kg	処理温 度	液固 比	電気伝導 度 / mS	pH / -	Cs134 濃度 / Bq/kg	Cs137 濃度 / Bq/kg	放射 性 Cs 濃度 / Bq/kg	溶出率 /-
雑草類	12,733	400	200	0.60	10.25	ND(1.81)	1.99	<3.80	<0.06
落葉 (広葉 樹)	4,394	400	200	0.30	9.96	ND(2.21)	2.21	<4.23	<0.19

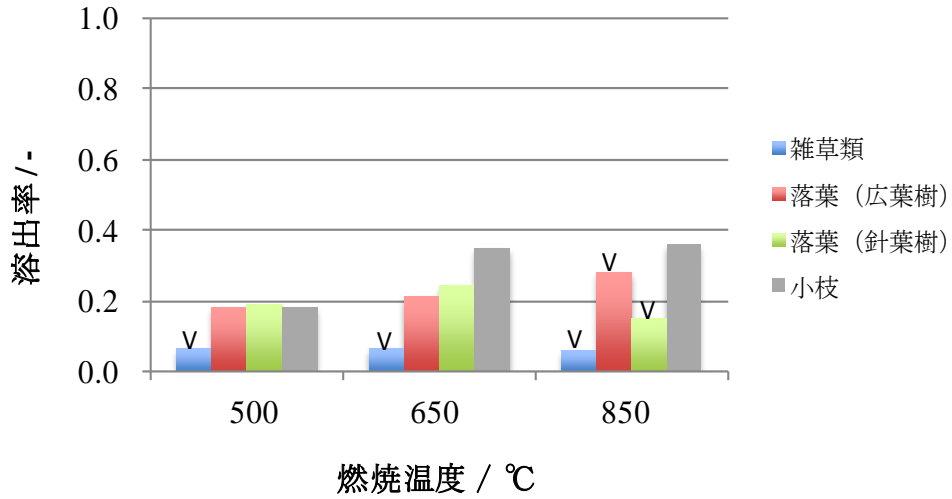


図 6.3.20 バイオマス燃焼温度と灰からの溶出率の関係

(V : 溶出液中の放射性 Cs 濃度が検出限界以下を含む値)

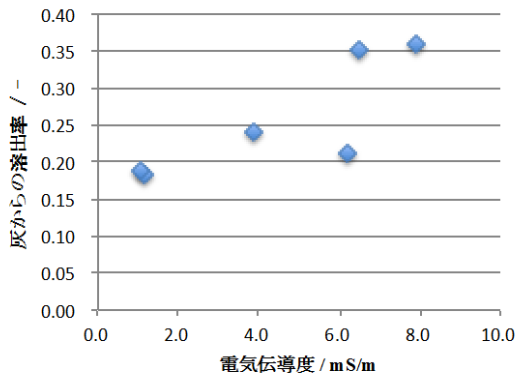


図 6.3.21 溶出液の電気伝導と灰からの放射性 Cs の溶出率

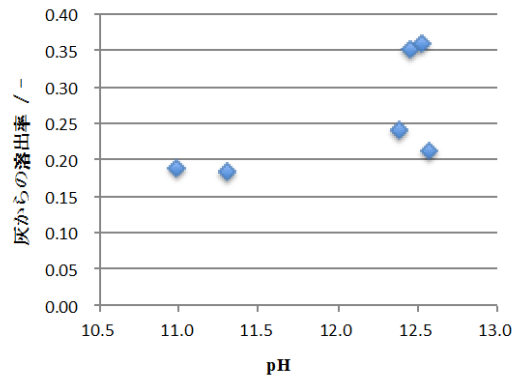


図 6.3.22 溶出液の pH と灰からの放射性 Cs の溶出率

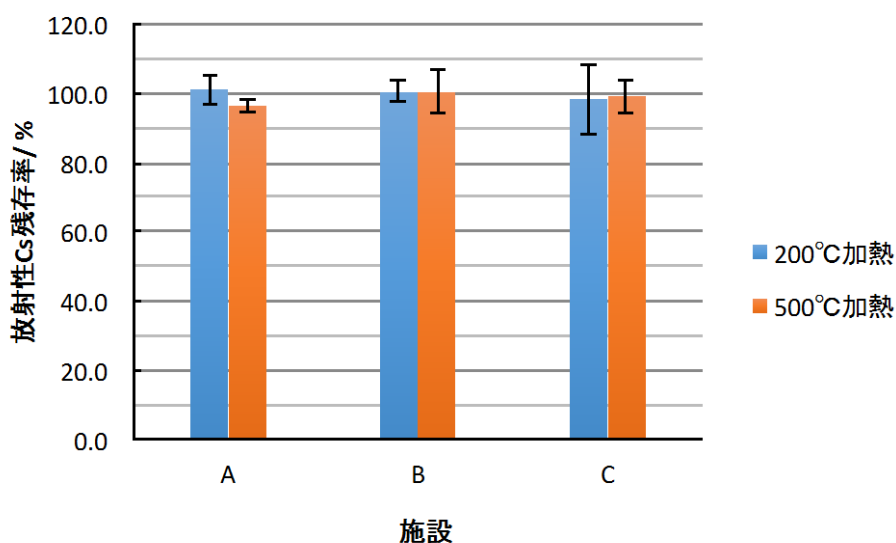


図 6.3.23 飛灰加熱後（200°Cおよび 500°Cで 20 時間）の放射性 Cs の残存率

6.3.4 結論

汚染廃棄物の熱処理過程における放射性 Cs の挙動を理解することを目的に、平衡計算ソフト FactSage の熱力学データベースに Cs のアルミノシリケートとシリケートのデータを加えて平衡計算した結果、都市ごみと下水汚泥の焼却時の放射性 Cs の挙動を再現できるとがわかりました。なお、アルミノシリケートには多様な構造があることから、パラメータの精緻化は今後重要な課題と考えています。アルミノシリケートは低温では安定に生成するものの、高温では分解し易く、分解する温度も被燃焼物の組成に依存することが示唆されました。本研究で得られたバイオマスの組成依存性は、今後減容化処理が計画されている除染物（バイオマスの混合物）の焼却処理において有益な基礎データになるものと思われま

す。マルチゾーン平衡計算をストーカ炉型の焼却施設に適用し、主要排ガス組成の計算値は既存の文献値と概ね一致することがわかりました。また、放射性 Cs の挙動も比較的良好に再現できました。ただし、実際の挙動を定量的に再現できない元素もあり、更なる改良が必要です。挙動の制御という点では、操作条件として温度と空気比、組成として Cl 量や Ca/Si が Cs の挙動に与える影響を予想しました。被焼却物ごとにそれらの影響因子のインパクトと Cs 挙動の制御性を検討する予定です。

ラボ熱処理実験により、バイオマスごとの燃焼過程における放射性 Cs の挙動、つまり、灰への移行率等を明らかにしました。放射性 Cs の灰への移行率と燃焼温度の関係はバイオマスごとに特徴があり、除染物の焼却処理では注意が必要になります。特に、雑草類は高温処理でも灰への移行率が高くなりました。この違いを理解することで、放射性 Cs を主灰もしくは飛灰のどちらかに濃縮できる方法が提案できる可能性があります。また一方、完全で

はないものの平衡計算によってある程度はCsの挙動を再現でき、本研究で示した平衡計算法の有用性が示唆されました。

燃焼実験で得られた灰に対して溶出試験を行い、放射性Csの溶出性を明らかにしました。溶出についてもバイオマスごとに特徴があり、雑草類の灰はどの条件でも溶出率が低いことがわかりました。また、他のバイオマスについては、溶出率は650°Cまでは温度が高いほど溶出率は高く、850°Cになると溶出率は低下する傾向が得られました。温度による溶出率の変化は、揮発性のCs塩（易溶性塩）が高温では揮発するものの、低温では揮発しないと考えられます。飛灰の加熱試験を行い、低温において易溶性の放射性Cs塩の揮発が極めて低いことを示しました。

参考文献

1. Kuramochi H, Wu W, Kawamoto K. Prediction of the behaviors of H₂S and HCl during gasification of selected residual biomass fuels by equilibrium calculation. *Fuel*, 84, 377–387(2005)
2. Bale CW, Chartrand P, Degterov SA, Eriksson G, Hack K, BenMahfoud R, Melancon J, Pelton AD, Petersen S. FactSage thermochemical software and databases. *Calphad*, 26, 9–228(2002)
3. ECN Phyllis, Database for biomass and waste, <http://www.ecn.nl/phyllis2/>
4. Kalar YP. Ed. Handbook of Reference Methods for Plant Analysis, CRC Press, 1998
5. California Energy Commission, Trace metal mobilization during combustion of biomass fuels, CEC-500-2008-014, 2008
6. Elizabeth et al., Certification of NIST standard reference material 1575a pine needles and results of an international laboratory comparison, NIST special Publication 260-156, 2004
7. Bell PF, Simmons TF. Silicon concentration of biological standards, *Soil Science Society of America Journal*, 61(1), 321-322(1997)
8. 肴倉宏史、小口正弘、寺園淳 焼却・溶融実処理プロセスにおける希少金属等 54 元素の分配と変動、第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会、198-199(2010)
9. Ginsberg T, Liebig D, Modigell M, Sundermann B, Multizonal thermochemical modeling of heavy metal transfer in incineration plants. *Process Safety and Environmental Protection*, 90(1), 38-44(2012)
10. タクマ環境技術研究会編、ごみ焼却技術 絵とき基本用語[改訂増補版]、189、2003
11. (独) 国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センター、http://www.nies.go.jp/shinsai/techrepo_r3_1212_20.pdf
12. Ogorodova LP, Melchakova LV, Kiseleva KA, Belitsky IA. Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta*, 403(2), 251-256(2003)
13. 占部武生、基昭夫、清掃工場燃焼室ボイラ水管の腐食状況および腐食環境に関する

- 研究、廃棄物学会論文誌 7(4), 174-182(1996)
14. 石見忠之、山口尚夫、石黒智、東村一弘、米田主、都市ごみ焼却炉燃焼ガスの二次燃焼条件把握のための基礎実験、廃棄物学会論文誌 5(2), 73-81(1994)
 15. 藤森崇、土井妙子、滝上英孝、大迫政浩、廃棄物処理実験プラントを用いた災害廃木材燃焼時の放射性セシウムの熱分配挙動および溶出特性、第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、371-372(2011)
 16. Horrill, AD., Kennedy, VH., Paterson, IS., and McGowan, G.M., The Effect of Heather Burning on the Transfer of Radiocaesium to Smoke and the Solubility of Radiocaesium Associated with Different Types of Heather Ash, J. Environ Radioactivity, 29(1), 1-10(1995)

6.4 焼却施設における炉内耐火物等への蓄積挙動調査

6.4.1 はじめに

放射性物質を含む廃棄物を焼却処理する結果、そのような焼却施設の焼却灰や飛灰から高濃度の放射性セシウム (Cs) が検出され、問題となる場合があります。このような放射性物質を含む廃棄物の焼却処理過程での Cs の挙動に関しては、多くの施設で調査が行われていますが、焼却施設の維持管理や廃止後の解体撤去の際における作業員の放射線被ばく防止の観点、さらに維持管理や解体撤去により生じる廃棄物の適正処理の観点から、施設設備内における放射性 Cs の蓄積等についての現象を明らかにする必要があります。そこで、ここでは、焼却施設内の点検補修時に生じた耐火物試料を採取し、放射性物質等の濃度分布を把握し、既存焼却施設における耐火物への放射性物質蓄積の実態調査を行いました。

6.4.2 調査方法

(1)都市ごみ焼却施設における放射性 Cs の炉内での蓄積・分布に関する実態調査

放射性 Cs の焼却炉内での蓄積・分布の特徴を把握するため、実施設の炉内から後段の排ガス処理設備にわたる範囲で設備付着物を採取するとともに、メンテナンス時の被曝評価のため炉内外の空間線量率を測定しました。付着物サンプルについては放射性 Cs 濃度を測定しました。

(2)既存施設における耐火物中の放射性 Cs 及び安定 Cs の実態調査

現在稼働している都市ごみ焼却・熔融施設の点検補修時に生じた耐火物廃材を採取し、採取した耐火物廃材を図 6.4.1 のように炉内側から原則的に 2cm の厚さ毎に切断しました。こうして得た各層試料の測定を行い、それぞれの測定項目は放射性 Cs (Cs-134、137)、安定 Cs (Cs133)、Si、Al、Ca、Mg、Na、K、Cl としました。

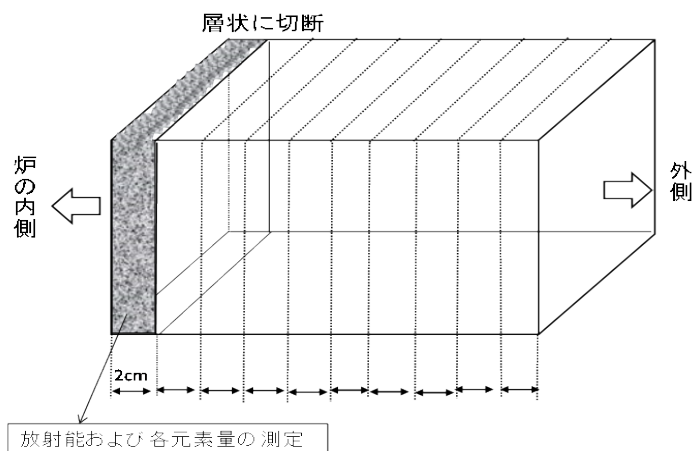


図 6.4.1 耐火物の前処理方法

また、ブランク値として焼却施設等で使用される前の耐火物中の放射性 Cs 濃度の調査を行いました。調査は焼却施設、熔融施設で使用される耐火物のうち SiO₂-Al₂O₃ 系、SiC 系、Cr₂O₃ 系のものを用いて行いました。使用前耐火物に関しては、放射性 Cs 以外の天然核種の測定も合わせて行いました。

6.4.3 調査結果

(1) ごみ焼却施設における放射性 Cs の炉内での蓄積・分布に関する実態調査

図 6.4.2 に施設の各サンプリング場所と放射性 Cs 濃度および空間線量率について示します。炉内で比較的温度的の高い箇所(炉下、中、上、ガス冷入口、出口)では炉壁付着物中の放射性 Cs 濃度は高くありませんが、やや温度が低くなってクリンカがしやすい部位では放射性 Cs 濃度が高いという傾向が確認されました。空間線量率については、いずれも電離則に基づく管理区域設定の目安である 2.5μSv/h 以下の値でした(ただし、常時作業を行わない炉内についても同様の基準を当てはめるかについては議論が必要)。しかし、付着物中の放射性 Cs 濃度が高い箇所よりも、比較的高温部で耐火物が設置されている箇所(炉下、中、上、ガス冷入口、出口)において空間線量率が高い傾向にあり、耐火物内部へ Cs が浸透していることが予測されました。

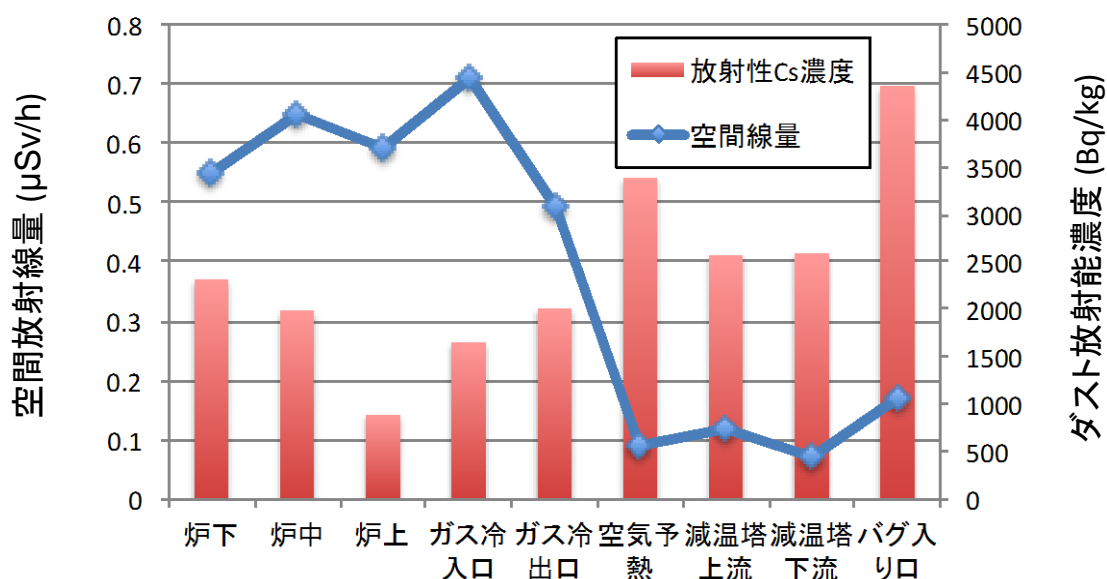


図 6.4.2 ごみ焼却施設の各サンプリング場所と放射性 Cs 濃度および空間線量率の関係

(2) 既存施設における耐火物中の放射性 Cs 及び安定 Cs の実態調査

使用前耐火物における放射性 Cs 等測定結果の例を表 6.4.1 に示します。耐火物の材質は熔融施設で使用されることの多い Cr₂O₃ 系耐火物ですが、いずれの Cr₂O₃ 含有量(30%、60%、80%)の耐火物においても放射性 Cs は検出されませんでした。焼却施設で使用されることの

多い SiO₂-Al₂O₃ 系、SiC 系耐火物でも同様の調査を行いました。いずれの耐火物においても放射性 Cs は検出されませんでした。一方で、いずれの材質からも Th-234、Ra-226 などの天然核種が検出されました。これらは、耐火物に使用される鉱物由来であると考えられ、多い場合で 2000Bq/kg 程度になることから、炉内環境調査等において放射性 Cs でない核種の影響を考慮する必要があると考えられます。

表 6.4.1 使用前耐火物の放射性 Cs および天然核種測定結果の例

No	核種名	Cr ₂ O ₃ 系(Cr ₂ O ₃ 含有量:30%)		Cr ₂ O ₃ 系(Cr ₂ O ₃ 含有量:60%)		Cr ₂ O ₃ 系(Cr ₂ O ₃ 含有量:80%)	
		荷重平均放射能 Bq/kg	検出限界放射能 Bq/kg	荷重平均放射能 Bq/kg	検出限界放射能 Bq/kg	荷重平均放射能 Bq/kg	検出限界放射能 Bq/kg
1	Th-228	0.0	27.4	317	83.4	231	66.0
2	Th-234	12.1	6.96	219	16.2	177	13.1
3	Ra-226	32.8	11.1	722	31.6	597	25.8
4	Pb-212	4.43	0.94	49.8	2.18	35.2	1.81
5	Ra-224	0.0	11.6	0.0	43.7	0.0	35.5
6	Pb-214	19.1	1.12	355	3.12	296	2.56
7	Tl-208	4.02	1.49	45.3	3.32	30.6	2.93
8	Cs-134	0.0	0.43	0.0	1.27	0.0	1.03
9	Bi-214	18.9	1.00	311	2.56	259	2.19
10	Cs-137	0.0	0.43	0.0	1.17	0.0	1.06
11	Bi-212	0.0	6.73	59.4	18.1	44.5	15.4
12	Ac-228	4.53	1.75	48.1	4.81	34.7	4.18
13	K-40	0.0	9.35	19.2	16.1	0.0	16.2
	Σ-T	96		2,146		1,705	

原発事故以前の耐火物廃材にごく微量でも放射性 Cs が含まれていたがどうか、すなわちベースとなるレベルを把握しておくことも重要ですので、2010 年度に採取した耐火物廃材を用いて原発事故以前調査を実施しました。その結果、いずれの部位においても放射性 Cs は検出されませんでした。これは 1 施設のみの調査ではありますが、原発事故以前の耐火物廃材に放射性 Cs は含まれていないと考えてよいようです。

原発事故後の 2011 年度から 2012 年度にかけて各施設で採取した耐火物については、施設が立地する地域が放射性 Cs にどの程度汚染されているか、状況は様々であり、放射性 Cs が検出された試料は一部でした。耐火物中の濃度分布として顕著な傾向が認められた結果の一例を図 6.4.3 に示します。いずれの元素も表層から炉内側になるにつれ減衰する傾向を示しました。同族元素である Cs、Na、K も同じ傾向を示したことから、耐火物内での Cs の浸透・蓄積を知るうえで、Na、K を指標にできる可能性があると考えられます。また、Cl も Cs と同様の傾向を示しました。

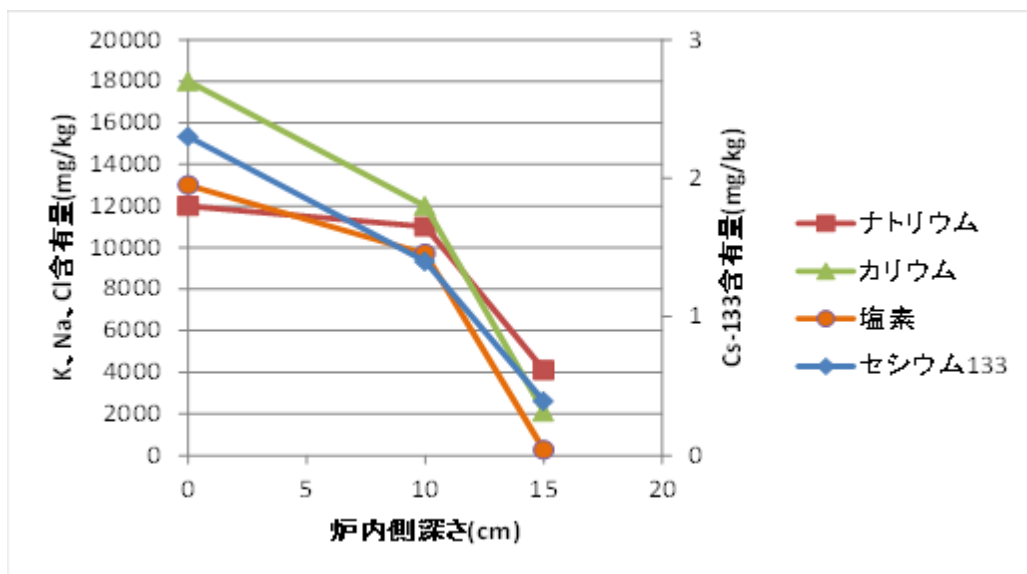


図 6.4.3 焼却施設における Cs-133、Na、K、Cl の浸透例

高汚染地域である施設の試料に関する放射性 Cs の測定結果を図 6.4.4 に示します。これより、使用後耐火物の炉内壁面部が最も高く、深くなるにつれて濃度が減衰していることが分かります。炉の最下層でも放射性 Cs が検出されていることから、放射性 Cs を含む廃棄物を長期間処理することによって、耐火物全体に放射性 Cs が浸透している可能性が考えられます。

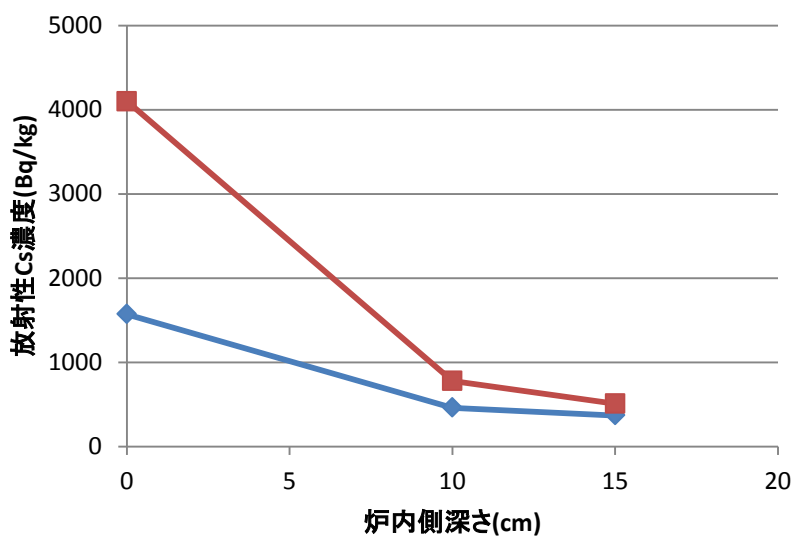


図 6.4.4 高汚染地域施設における放射性 Cs の浸透例

次に、ある施設において雰囲気温度の異なる 3 箇所から採取した耐火物および耐火物付着物の放射性 Cs の測定結果を表 6.4.2 と図 6.4.5 に示します。耐火物付着物から高濃度の放射性 Cs が検出されましたが、雰囲気温度別にみると、より低温部で放射能濃度が高い傾向

にあります。飛灰中に含まれる放射性 Cs は CsCl になっていると想定されますが、この場合 800°C 以上では多くが揮発して排ガス中へ移行していると考えられ、温度が低くなるにつれ凝縮すると考えられます。このため、二次室・後燃焼室の雰囲気温度よりも上部煙道部の雰囲気温度の方が固体中に含まれる放射性 Cs の濃度が高くなると予想され、付着物の濃度に影響したと考えられます。

表 6.4.2 施設における耐火物付着物中放射性 Cs 濃度

	雰囲気温度(°C)	耐火物付着物Cs濃度(Bq/kg)
二次室	850~900°C	4000
後燃焼室	750~800°C	4700
上部煙道	550~650°C	12600

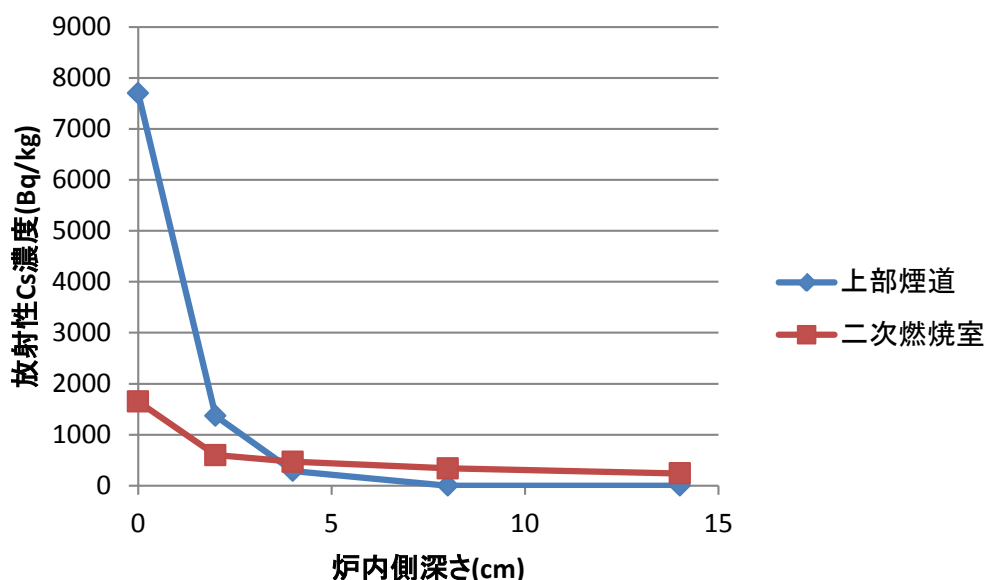


図 6.4.5 耐火物所在箇所別の放射性 Cs の深さ方向への浸透例

図 6.4.5 より、2 つの採取材料からいずれも放射性 Cs が検出されていることに加え、耐火物表層の放射性 Cs 濃度が大きく異なっていることがわかります。雰囲気温度が高い二次燃焼室では 2000Bq/kg 程度ですが、雰囲気温度が低い上部煙道では 8000Bq/kg 程度となっています。表 2 から、付着物の放射性 Cs 濃度が大きく異なるため、とくに表層付近では影響が大きく現れたと考えられます。しかし、炉の内側に移るにつれ上部煙道部と二次燃焼室の放射性 Cs 濃度はほぼ同じになり、上部煙道部の試料では内側 10cm 以降はほぼ 0Bq/kg となりました。前述同様 CsCl が化学的に主であるとすると、耐火物内部の温度が浸透に影響を与えると考えられます。二次燃焼室では雰囲気温度が 850~900°C であることから耐火物表層も同程度の温度と考えられます。また、焼却施設で使用される主な耐火物(SiC 系など)

は熱伝導率が高いことから、耐火物内部の温度変動は比較的小さい(100°C程度)と考えられ、気孔を通じて揮発した CsCl が浸透すると考えられます。逆に上部煙道部では雰囲気温度が 550~650°Cと低いため、飛灰の付着により耐火物付着物および耐火物表層の濃度は高くなりますが、内部において気相で移動する CsCl が少なく、その分濃度減衰の勾配が大きくなり、浸透深さも短くなったものと考えられます。

なお、放射性 Cs が検出されなかった他の施設で安定 Cs を指標として調査した結果では、耐火物の深さ方向に安定 Cs が浸透している結果もありましたが、濃度勾配が認めにくい場合もありました。通常の可燃ごみには一定レベルの安定 Cs が含まれていて、既に長期的に暴露されているため、平衡状態にある可能性が高いと考えられます。その場合は、炉材の温度分布に応じた濃度勾配が生じる可能性がありますが、今後は温度分布との関係で考察していく必要があります。また、炉材の材質や気孔率などにも影響を受けると考えられます。