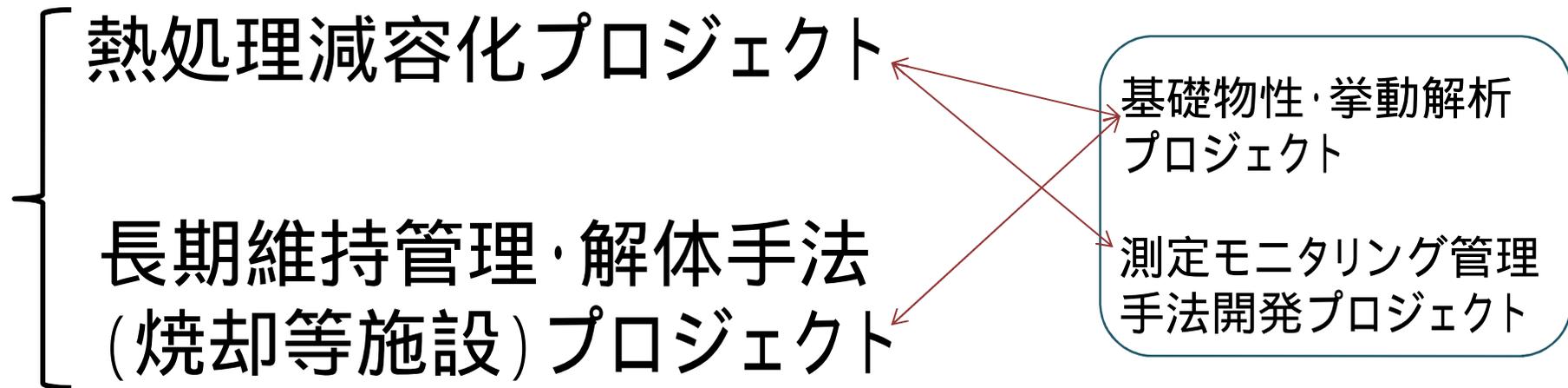


# 熱処理減容化等プロジェクト報告

川本 克也

プロジェクトメンバー 水原詞治、福島正明、阿部清一(客員研究員)



# 熱処理減容化プロジェクト

## 目的および達成目標

放射性物質により汚染された廃棄物や土壌について、減容化・再生利用等の中間処理および最終処分に係る処理・処分技術を開発し、さらにそれらを通じて、新たな環境技術システムの開発とその高度化および評価を行う。

## 研究概要

### サブテーマ1: 実焼却施設における放射性Cs等の挙動把握と解析

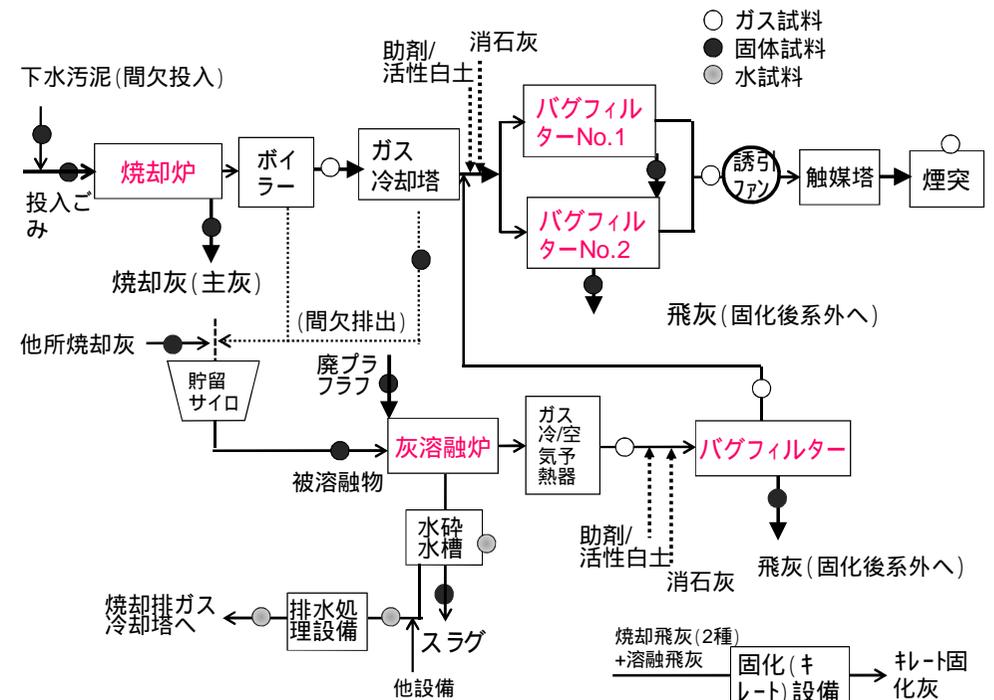
・焼却方式や設備構成の異なる施設での放射性Cs等の挙動を測定調査し、媒体移行特性等に係る知見を集積する。

➡ 減容と濃縮による放射性廃棄物の処理処分を前進させる。

### サブテーマ2: 模擬熱処理装置を用いた要素技術開発

・高温溶融(1,300 前後)プロセスの適用によって可燃物、土壌その他の混合廃棄物を減容化する要素技術要件を明確にする。

### 焼却プラントにおけるCsの媒体間移行把握の検討例



# 熱処理減容化プロジェクト

## 23年度の研究成果まとめ

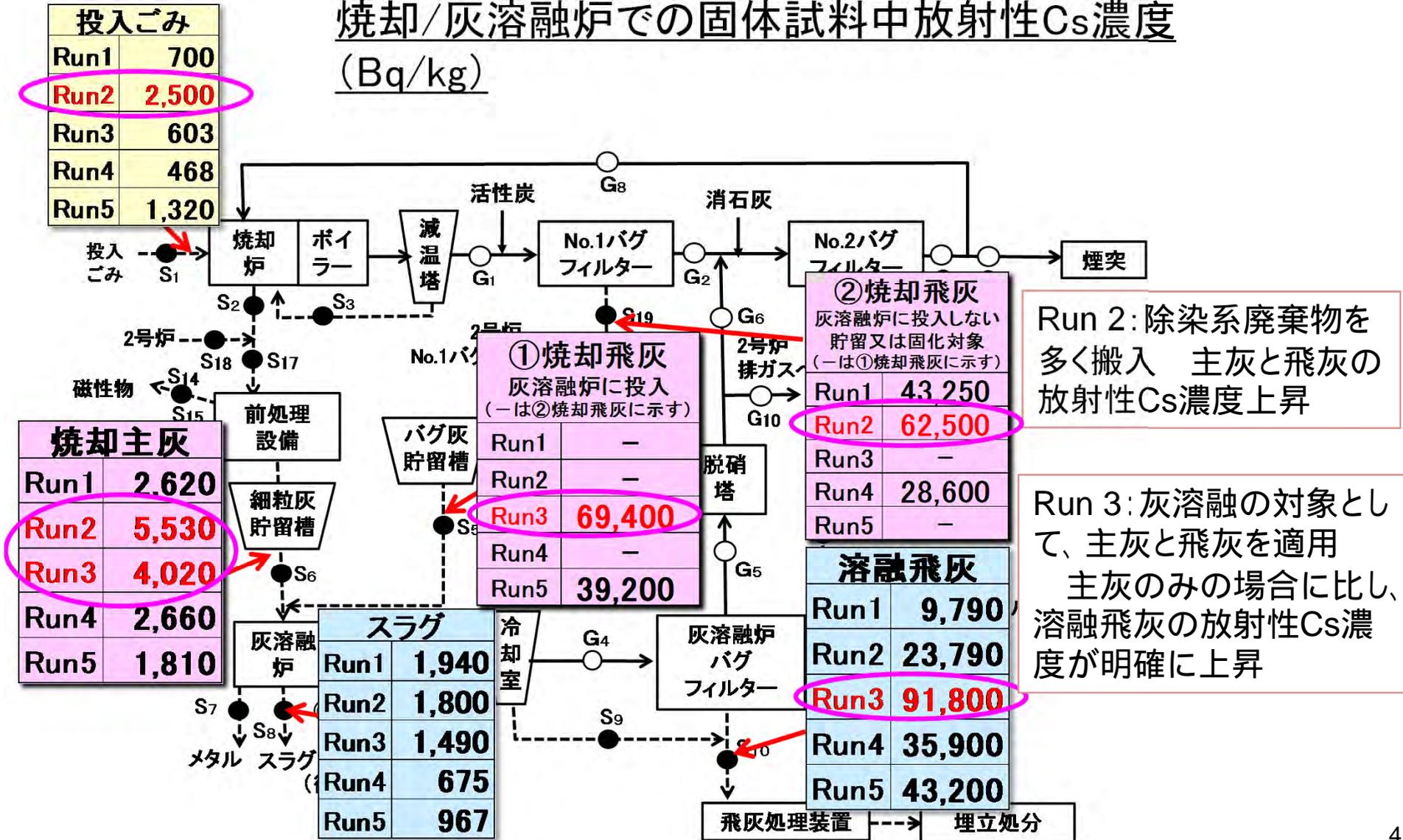
- 小規模焼却/灰溶融炉施設での測定から、飛灰への放射性Csの濃縮性は比較的小さく、焼却灰が千数百Bq/kg程度のとき、焼却飛灰、溶融飛灰は各々7,000、6,000 Bq/kg程度であった。
- 物質収支にもとづくバグフィルターでの放射性Csの除去率は、99.9%以上となっていた。
- ゼオライトを排ガス処理系に添加することで、ばいじんからの放射性Cs溶出率は30%程度低減した。

## 24年度の研究成果まとめ

- 大規模焼却(ストーク式)/灰溶融炉施設と(流動床式)ガス化溶融炉で測定を行った。前者において、主灰・飛灰混合溶融時の溶融飛灰中放射性Csは、主灰単独時9,800 Bq/kgから混合時で最大91,800 Bq/kgとなった。
- 物質収支にもとづく放射性Csの媒体間移行濃縮に関し、主灰が17～50%、焼却飛灰が36～76%となった。ガス化溶融炉では飛灰が80～91%、スラグが6～18%となった。
- 放射性Csの移行に関し、焼却および溶融飛灰ではCl、主灰およびスラグではSiの影響が大きかった。また、スラグに関しては塩基度の影響が大きく、放射性Cs濃度調整の指標になると考えられた。
- 安定Cs化合物添加の木質試料を用いて熱分解ガス化・改質処理試験を行った結果、部分酸化、還元雰囲気両条件でガス化温度によりCs移行特性(チャーへの残留または揮散性)が異なり、また、チャーからのCs溶出性についてはガス化温度の影響が大きかった。
- 1,300 前後の溶融炉において、模擬土壌、模擬可燃物(腐葉土)中に混合の安定Csは、揮散剤となるCaCl<sub>2</sub>の添加率が高いほど、運転温度が高いほど、可燃物存在量が大いほど、より揮散を生じやすかった。

## サブテーマ1: 実焼却施設における放射性Cs等の挙動把握と解析 (1)

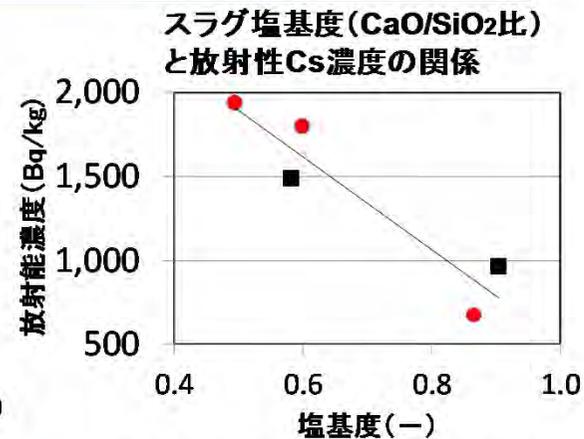
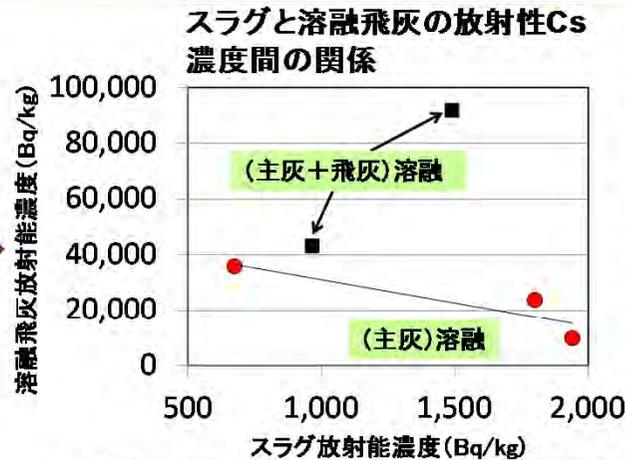
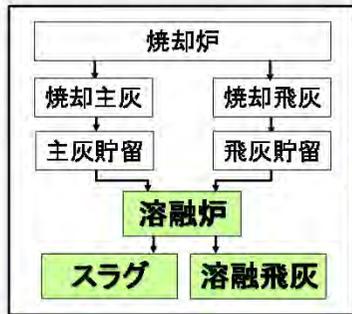
### 焼却/灰溶融炉での固体試料中放射性Cs濃度 (Bq/kg)



# 熱処理減容化プロジェクト

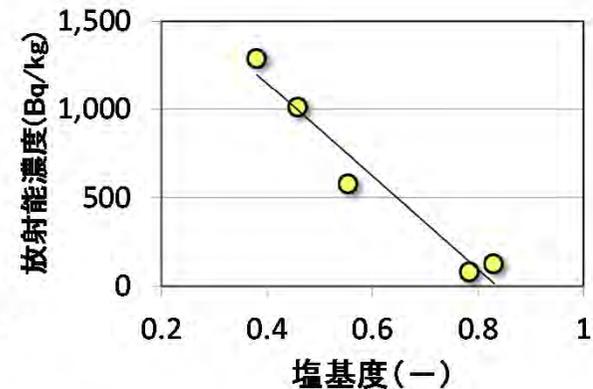
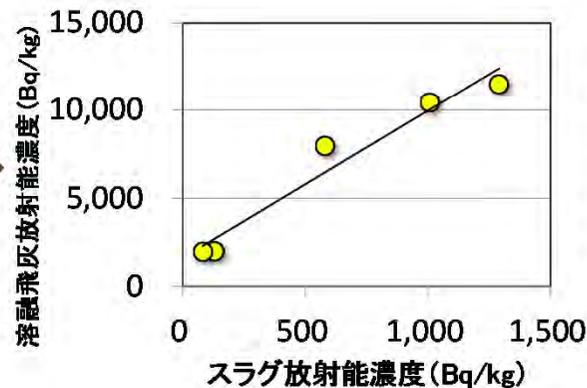
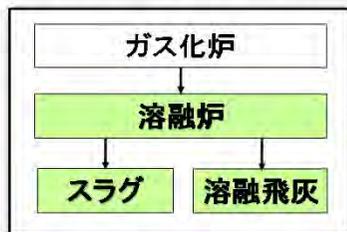
## サブテーマ1: 実焼却施設における放射性Cs等の挙動把握と解析 (2)

### A施設: 灰溶融



● (主灰) 溶融(Bq/kg) ■ (主灰+飛灰) 溶融(Bq/kg) ● (主灰) 溶融(Bq/kg) ■ (主灰+飛灰) 溶融(Bq/kg)

### B施設: ガス化溶融



### 汚染廃棄物等処理への成果活用 / その他行政(国・自治体)への支援

#### 成果活用:

焼却施設での挙動データの蓄積、熔融処理での指標化利用の可能性等、運転上の指標を示した。

#### 行政支援:

廃棄物焼却処理、保管飛灰の処理等における適用、技術基準・ガイドラインへの反映。

# 熱処理減容化プロジェクト

## サブテーマ2: 模擬熱処理装置を用いた要素技術開発 (1)

### 研究目的

バイオマスからのエネルギー回収等を行う場合を想定し、放射性物質汚染廃棄物の熱分解ガス化-改質処理での挙動を把握し、実処理に生かすことのできる装置開発・運転方法等に関する技術上の諸要素を明らかにする。

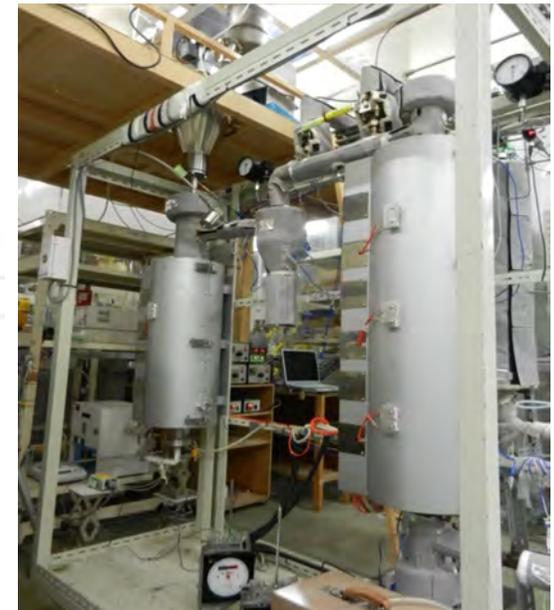
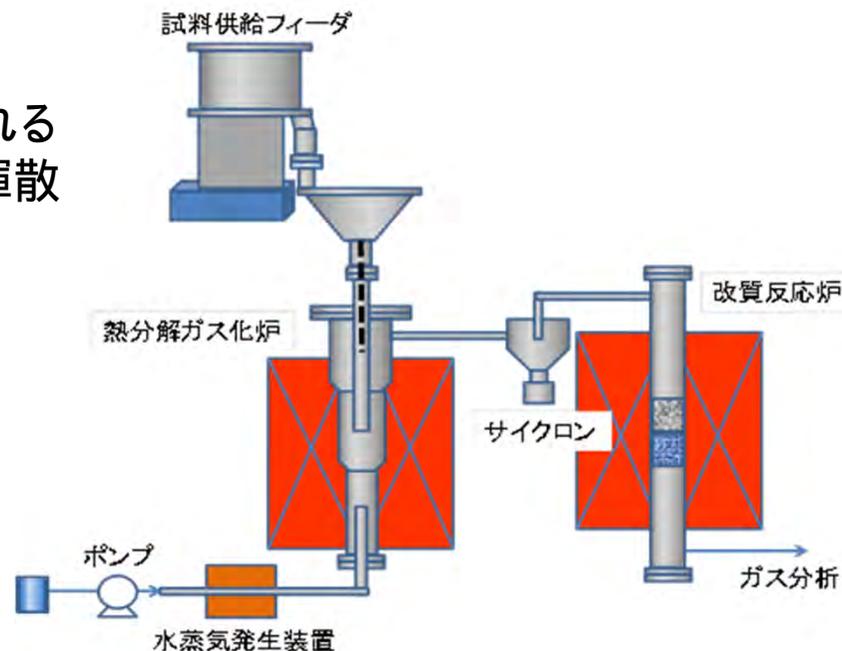
### 研究内容

安定Cs( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ )含有率を1,000ppmとした廃木材試料(径0.5 ~ 1.2mm)を用い、雰囲気条件(窒素のみおよびER(Equivalent ratio) = 0.2、温度条件(350 ~ 1,050 )等を種々設定し、Csの移行特性および生成固体試料からの溶出特性評価を行う。

#### ・Cs移行特性:

各条件において得られるチャー残留量および揮散量により評価

#### ・Cs溶出特性:

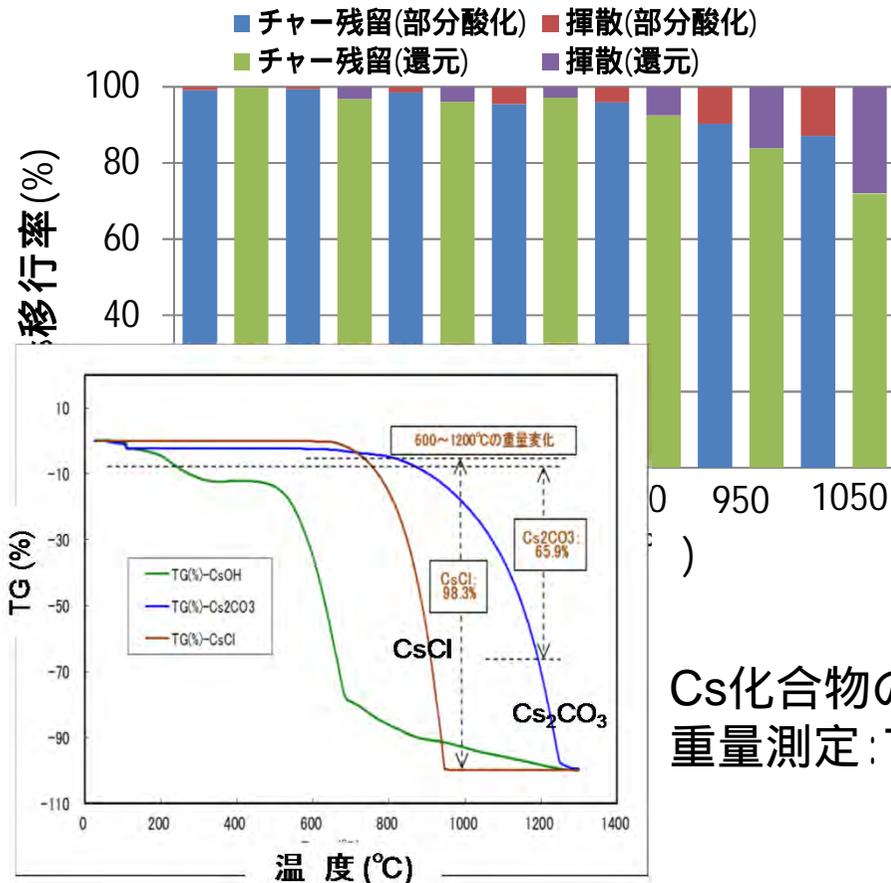


熱分解ガス化・改質装置の概要および外観

# 熱処理減容化プロジェクト

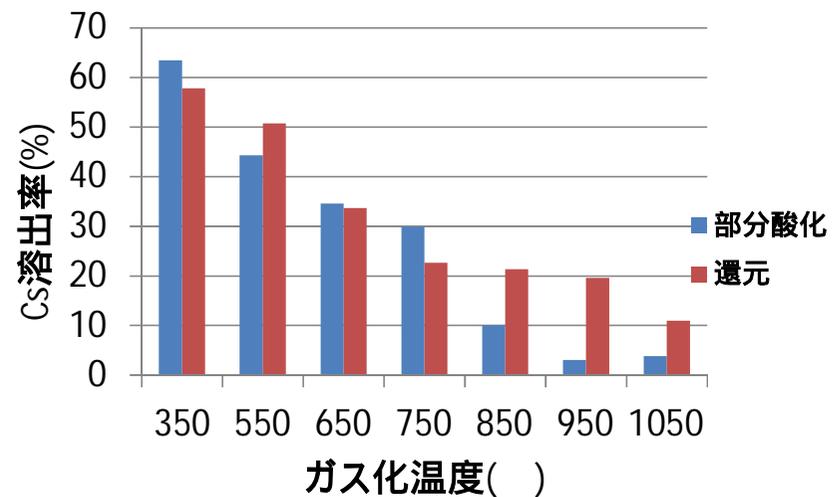
## サブテーマ2: 模擬熱処理装置を用いた要素技術開発 (2)

### 各温度・雰囲気によるCs挙動の違い



Cs化合物の熱重量測定: TG

### 雰囲気条件とチャーからのCs溶出特性



・Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の揮発は600 °C付近から生じ、高温化につれ各雰囲気条件ともCs揮散割合が増加する: TGとおおむね一致

・高温になるほど難溶性化合物を形成し溶出率は低下するが、還元雰囲気操作の場合、比較的その割合は小さい。

### 処理への成果活用 / 行政(国・自治体)への支援

#### 成果活用:

汚染バイオマス系廃棄物を用いたガス化によるエネルギー回収プロセス実機化に際しての設計要素等として活用され得る。

#### 行政支援:

中間処理施設における技術適用計画時、および技術基準等への反映

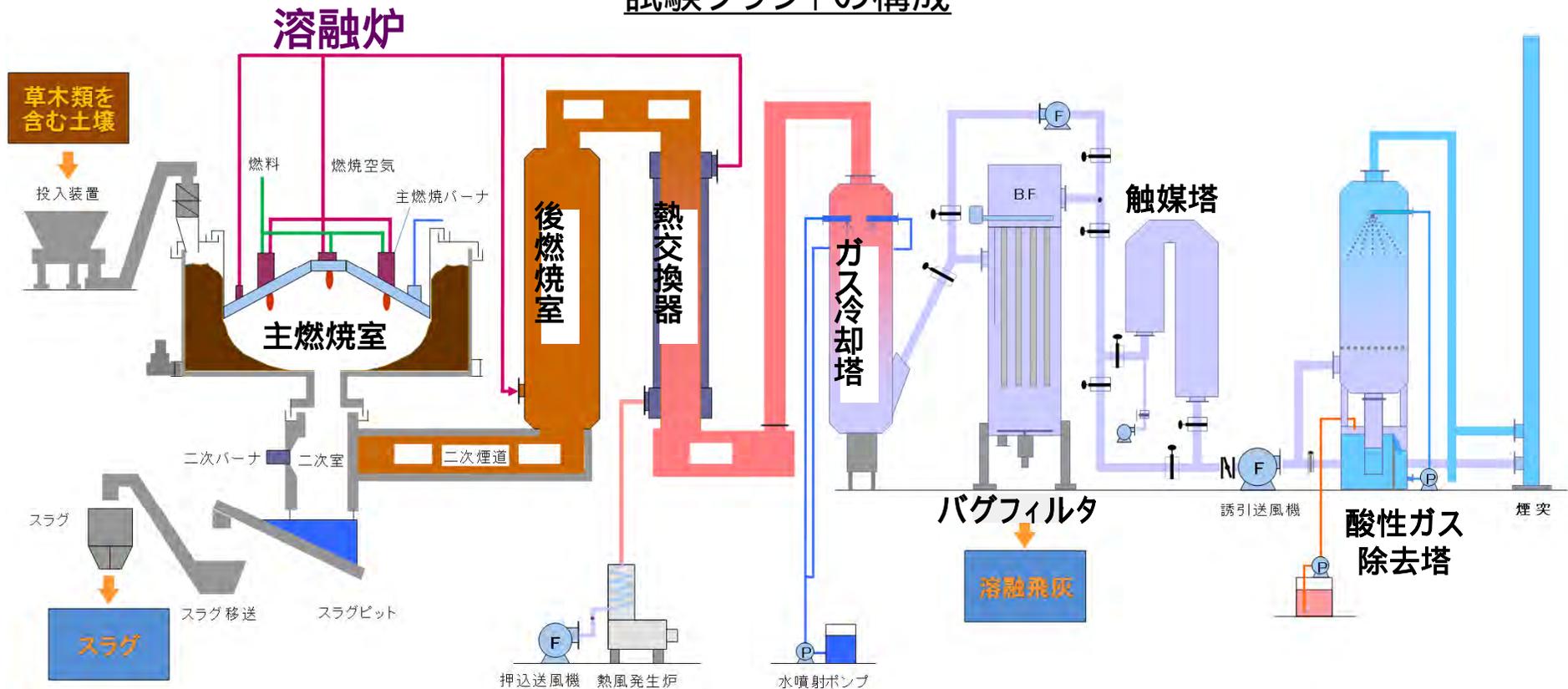
# 熱処理減容化プロジェクト

## サブテーマ2: 模擬熱処理装置を用いた要素技術開発 (3)

### ○ 大型パイロット溶融実験設備を用いた模擬草木類を含む土壌の溶融処理試験

- ・ 模擬草木類を含む土壌からのセシウム分離を目的として、溶融処理技術を適用することを想定。
- ・ 最大限の減容化と放射性セシウムの揮散分離特性について、大型パイロット溶融実験設備で試験実施。

試験プラントの構成



# 熱処理減容化プロジェクト

## サブテーマ2: 模擬熱処理装置を用いた要素技術開発 (4)

表面溶融式  
実験プラント



溶融炉



試料混練状況



生成スラグ  
外觀例

実験条件

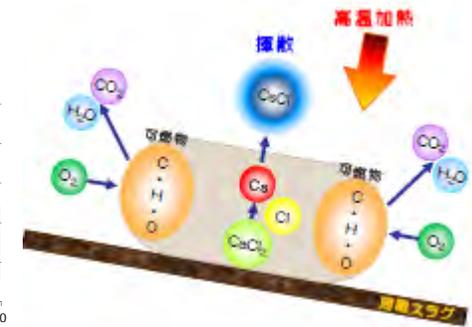
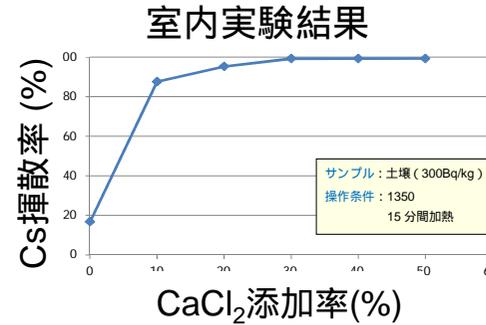
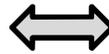
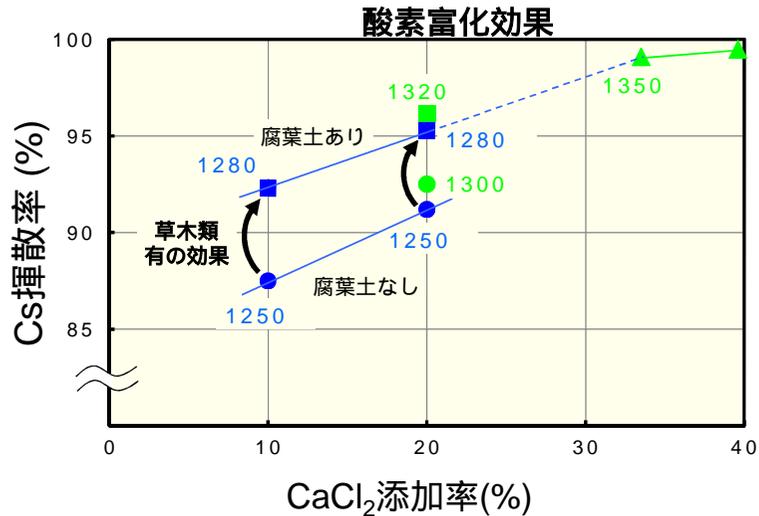
処理対象物	安定セシウム 濃度 [ppm]	添加揮散剤 (CaCl <sub>2</sub> )濃度 [%-dry]	添加溶融調整剤濃度		酸素富化 有無
			Ca(OH) <sub>2</sub> [%-dry]	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [%-dry]	
真砂土:ベントナイト 85:15	1,500	10		25	-
	1,500	20		25	-
	1,500	20		25	-
上記模擬土に腐葉土を 混合	1,500	10		25	-
	1,500	20		25	-
	1,500	20		25	-
	3,490	33.5	18.9		
	3,430	39.6	13.2		

生成物分析結果の例  
(RUN4-2)

項目	スラグ	溶融飛灰
Si % (dry)	18.4	< 0.01
Al % (dry)	4.75	< 0.01
Ca % (dry)	30.6	27.5
Mg % (dry)	0.53	0.16
Na % (dry)	0.21	6.54
K % (dry)	0.11	2.95
T - S % (dry)	< 0.01	0.15
T - Cl % (dry)	3.59	34.7
Pb mg/kg (dry)	8	140
Zn mg/kg (dry)	16	1,700
Cd mg/kg (dry)	< 1	3
<b>Cs % (dry)</b>	<b>0.0025</b>	<b>1.05</b>

# 熱処理減容化プロジェクト

## サブテーマ2: 模擬熱処理装置を用いた要素技術開発 (5)

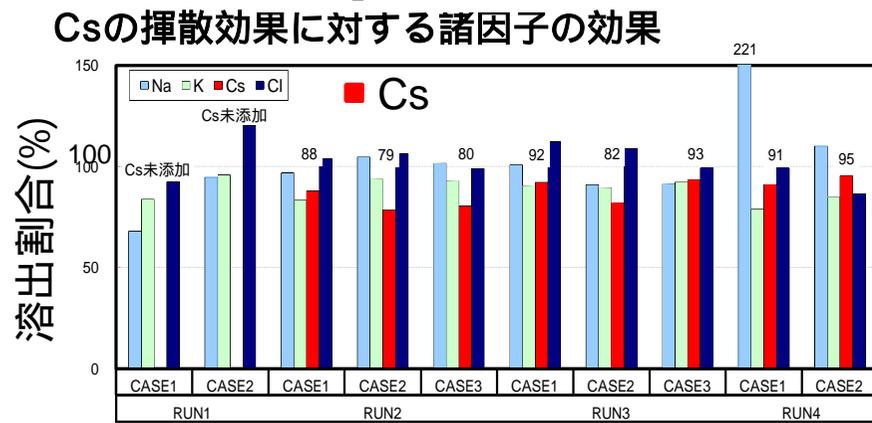


揮散効果の概念

### まとめ

セシウムの揮散については、室内実験の場合と同様に、揮散剤CaCl<sub>2</sub>の添加率が高いほど、運転温度が高いほど、可燃物(草木類)が存在するほど、揮散率が高くなる。

熔融飛灰に含まれるセシウムは塩化セシウムと考えられ、水溶性が高いため、溶出試験でおおむね全量が溶出した(その後の濃縮が可能)。



溶融飛灰の46号溶出試験における溶出割合

### 汚染廃棄物等処理への成果活用 / その他行政(国・自治体)への支援

#### 成果活用:

放射性Cs汚染廃棄物に溶融処理を適用することによる減容化プロセスおよび後段での濃縮回収プロセスの開発

#### 行政支援:

指定廃棄物等保管物の処理、中間貯蔵施設に併設される中間処理施設における適用、技術基準・ガイドラインへの反映

# 熱処理減容化プロジェクト

## 今後の課題と計画

### 今後の課題：

- ✓ 焼却対象廃棄物中放射性Csの濃度レベルおよび廃棄物の組成と焼却残さへの移行挙動の統一的把握、および施設運転上の簡易な指標の導出等。
- ✓ ガス化における共存水蒸気等の因子がCsの移行に及ぼす影響等を明らかにすること。
- ✓ 高温溶融処理におけるCs揮散率向上のために必要な薬剤添加量の削減方策の確立。

### 25年度計画：

- ✓ 仮設焼却施設を含めた焼却炉および溶融炉において、放射性Cs挙動データの充実を図る。
- ✓ 実際のガス化雰囲気により近い条件でのCs挙動の把握およびCsの化合物形態の違いとの関係を把握する。
- ✓ 溶融温度の高温化とCs揮散率向上への効果を明らかにする。

# 長期維持管理・解体手法（焼却等施設）プロジェクト

## 目的および達成目標

焼却炉内での放射性物質の蓄積挙動等を調査・把握し、労働者被ばく障害防止、廃棄物の適正処理の観点からの部材交換等の維持管理や廃止後解体撤去の安全な手法を確立する。

## 研究概要

### サブテーマ1: 既存施設における放射性Csおよび安定Csの実態調査

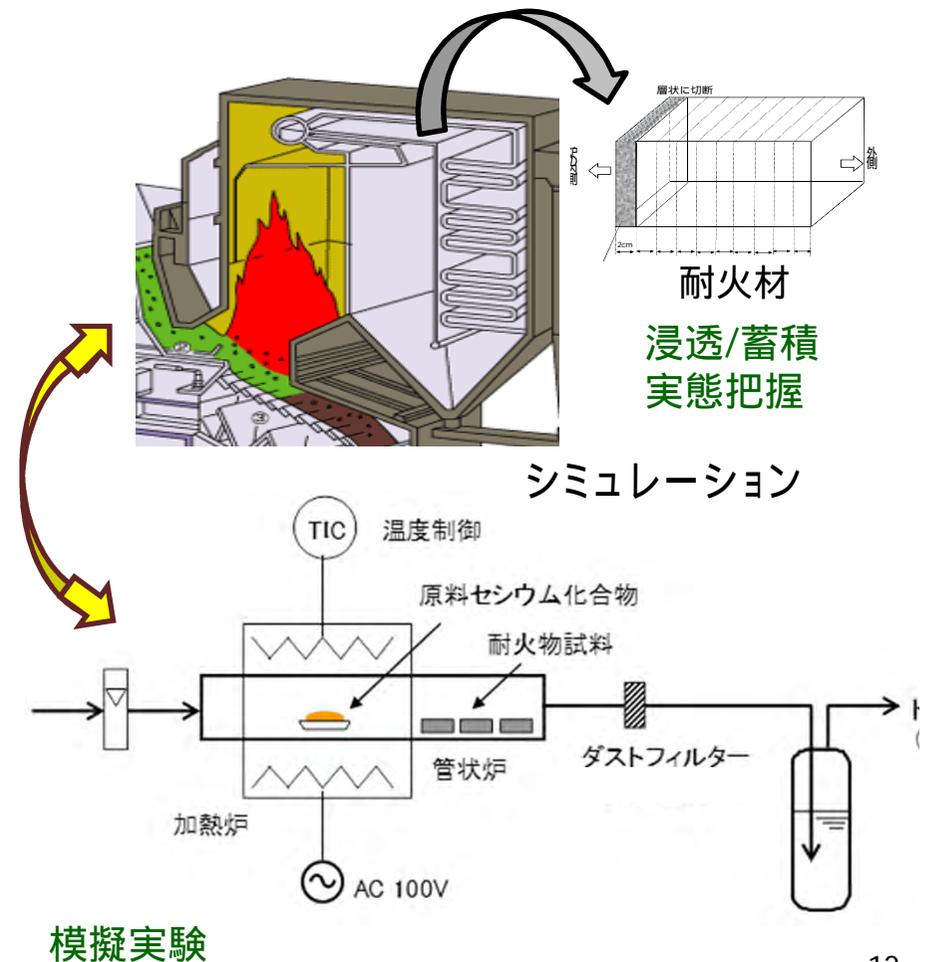
・炉内耐火物材料中へのCsおよびその他元素の侵入、蓄積実態を明らかにする。

### サブテーマ2: 放射性Csの熱力学的モデルシミュレーション解析

・耐火物への侵入、蓄積過程等の進行を一般的に説明可能なモデルを作成する。

### サブテーマ3: モデル加熱試験による検討

・耐火物模擬試料を加熱試験系に適用し、Cs含有高温ガスへの暴露を通じて材料内部への侵入特性および量的データを整備する。



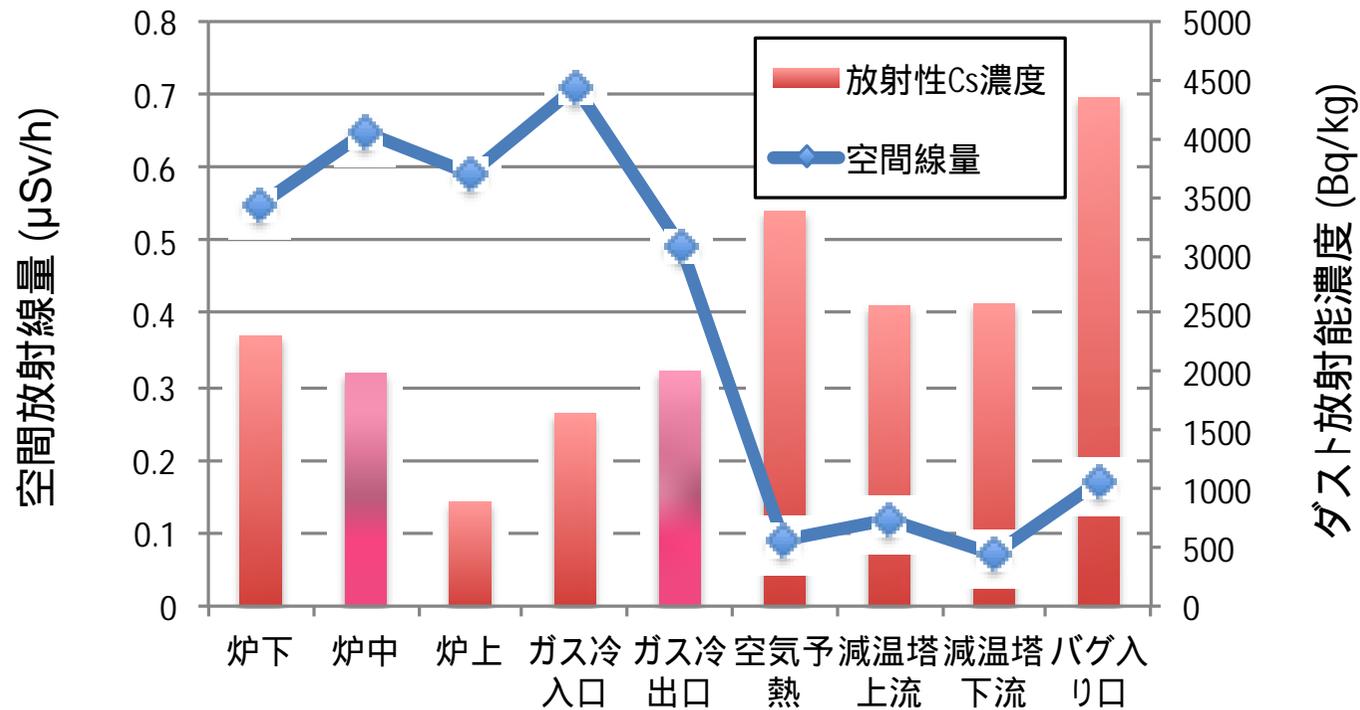
## H24年度の研究成果まとめ

- 複数施設の耐火物試料から放射性Csが検出された。
- 耐火物使用か所の雰囲気温度により、耐火物への付着物質および耐火物表層の放射性Cs濃度が左右されることが示唆された。
- 耐火物の組成にSiやAlが含まれると、不溶性Csの割合が高い傾向が認められた。この場合、難溶性のCsAlSiO<sub>4</sub>等のCs化合物が確認された。
- 代表的な気孔率値である20%の耐火物に対する気相中放射性Csの吸着に関しては、暴露開始から比較的短い期間で生じ、蓄積量は1か月強程度でほぼ一定値に達する予測となった。
- モデル耐火物加熱系での試験から、温度と材料気孔率がCs吸着量に影響すること、同溶出量にはAlとSiの存在が影響すること等を見出した。
- 耐火物からのCs溶出に関し、気孔率による影響はみられなかった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系の耐火物では不溶性Csが60～70%を占め、Siを含むと難溶性であるアルミノシリケートを生成しやすいためと考えられる。

# 長期維持管理・解体手法（焼却等施設）プロジェクト

## 実施設の調査例から

焼却施設（流動床炉）ダストの放射能濃度と炉内空間線量  
（国立環境研究所調査）



# 長期維持管理・解体手法（焼却等施設）プロジェクト

## サブテーマ1: 既存施設における放射性Csおよび安定Csの実態調査 (1)

### 研究内容

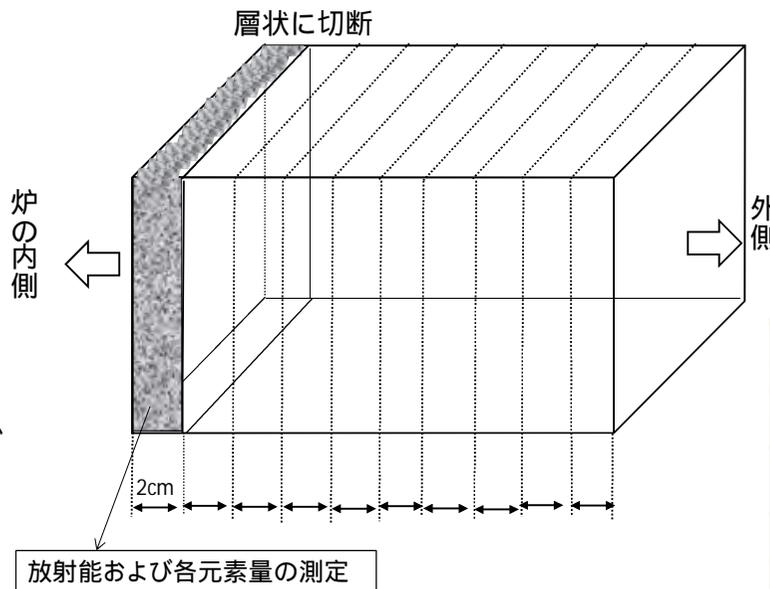
- ・炉内耐火物材料中へのCsおよびその他元素の侵入、蓄積実態を明らかにする。
- ・放射性物質の影響が及ばないと思われる地域の施設も含めて、焼却炉内の点検補修時に生じた耐火物廃材等を採取し、安定/放射性Csおよびその他の物質の濃度分布を把握し、耐火物内部までの移行状況等について把握する。



### 測定項目

・切断・破碎した層の安定Cs(Cs-133)、Si、Al、Ca、Mg、Na、K、Cl含有量

・放射性Cs濃度(Cs-134、Cs-137)



- 都市ごみ焼却・溶融施設8施設を調査（原発事故以前の1施設含む）

- 定期点検時に交換された耐火物採取（日本環境衛生施設工業会協力）

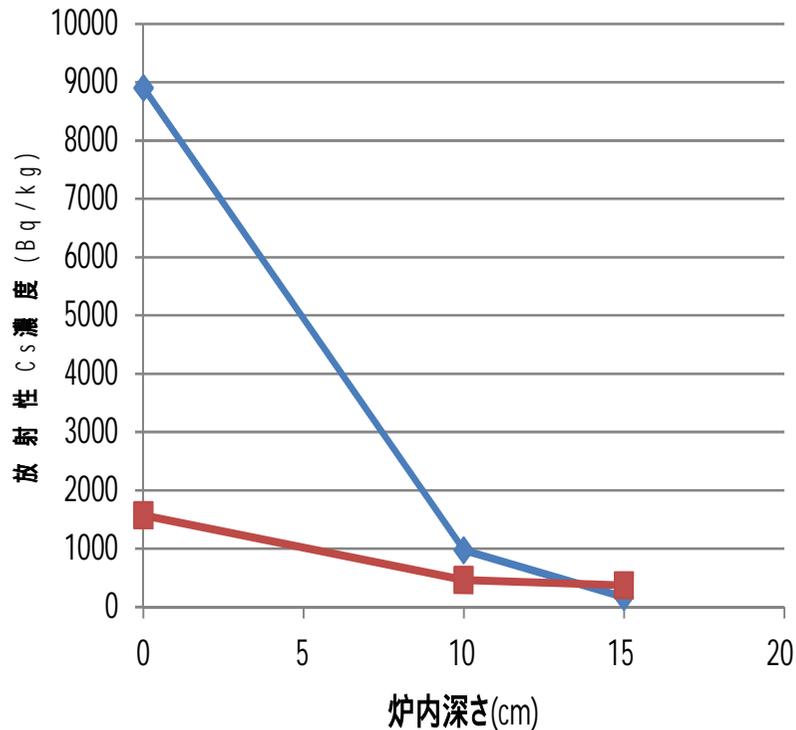


耐火物の前処理方法および耐火物切断試料の例

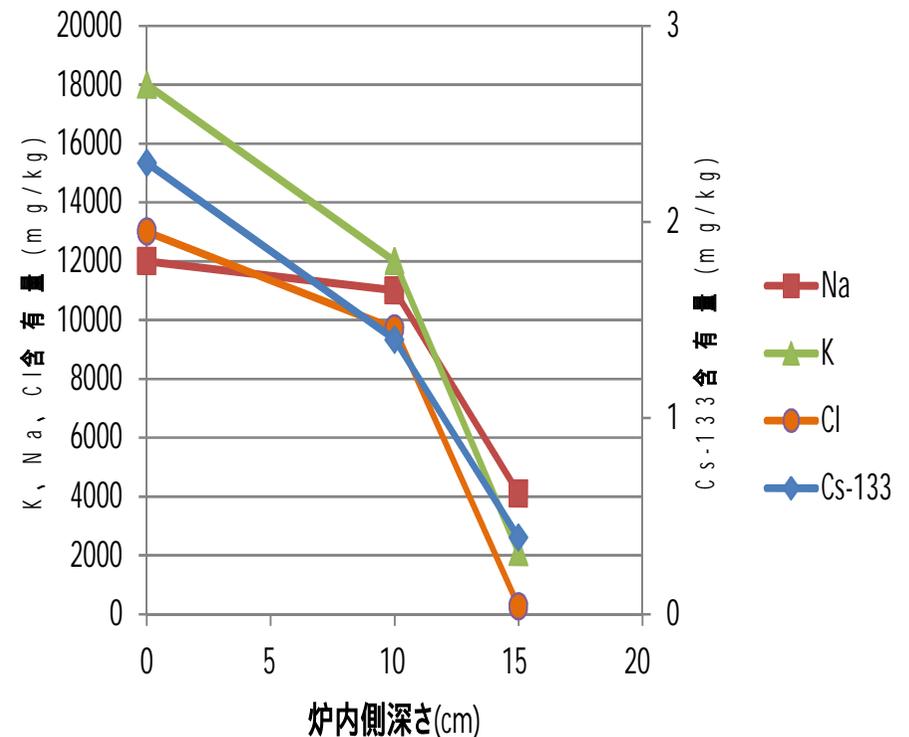
# 長期維持管理・解体手法（焼却等施設）プロジェクト

## サブテーマ1: 既存施設における放射性Csおよび安定Csの実態調査 (2)

### 放射性Csの測定例



### A施設における各種元素の分布

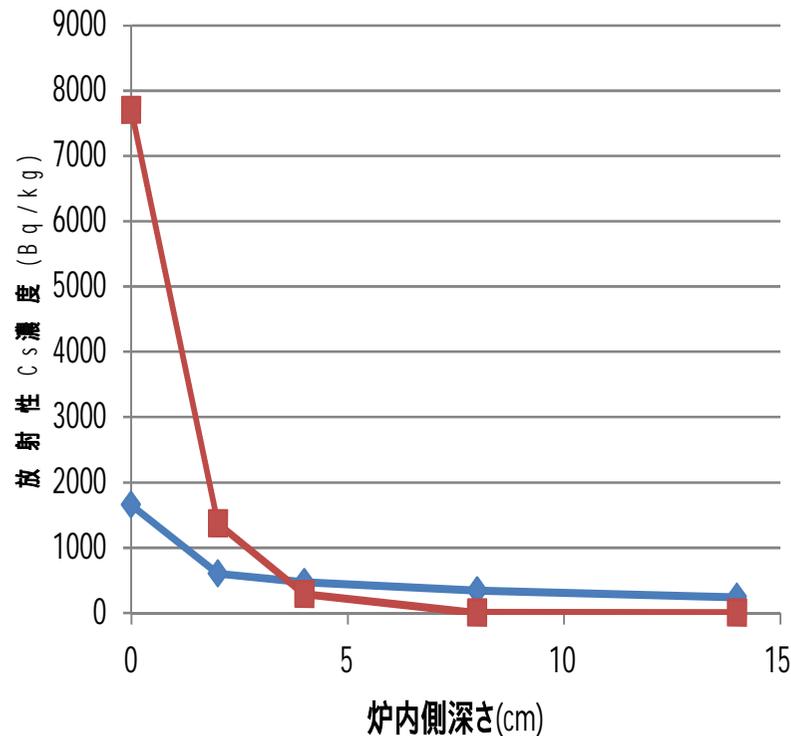


- ・複数施設で耐火物廃材から放射性Csが検出された。
  - ・アルカリ金属元素とClの分布が同様の傾向を示した。
- 耐火物内へのCsの浸透がCsClである可能性が示唆された。CsClは水溶解性が高いため、耐火物廃材からのCsの溶出性にも留意する必要がある。

# 長期維持管理・解体手法（焼却等施設）プロジェクト

## サブテーマ1: 既存施設における放射性Csおよび安定Csの実態調査 (3)

### 試料部位別の放射性Cs分布



### 耐火物付着物中放射性Csの濃度

使用部位	雰囲気温度( )	耐火物付着物Cs濃度(Bq/kg)
A	900 程度	4000
B	800 程度	4700
C	600 程度	12600

耐火物への付着物は飛灰由来

低温部での凝縮のため、雰囲気温度の低い上部煙道が高濃度であったと推測される。

・耐火物使用箇所雰囲気温度により耐火物付着物および耐火物廃材表層の放射性Cs濃度が左右される。  
→耐火物の存在箇所、材質(組成や気孔率等)、耐火物内の温度分布に影響を受けると考えられ、これらとの関係で考察する必要がある。

### 処理への成果活用 / 行政(国・自治体)への支援

#### 成果活用:

焼却炉等の維持管理を行う上で、汚染度の高い部位、代替指標になり得る物質等に関する知見として活用され得る。

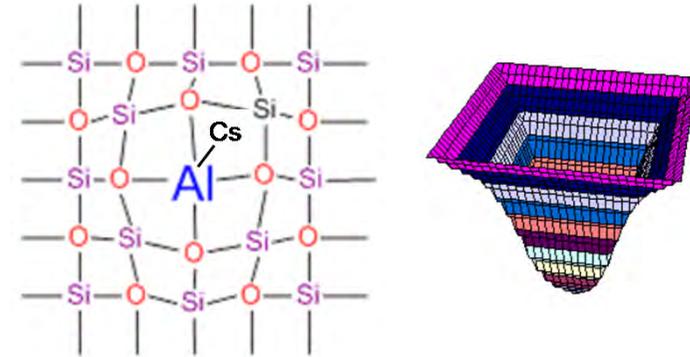
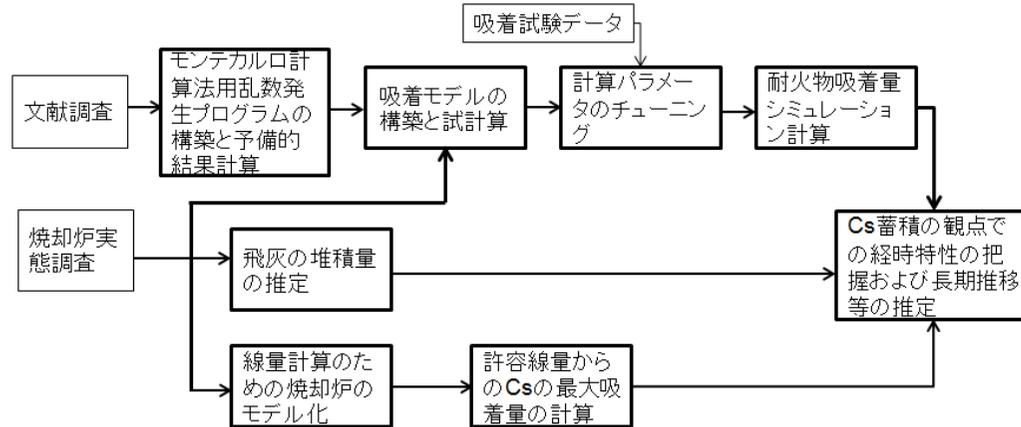
#### 行政支援:

中間処理施設における維持管理基準等への反映

# 長期維持管理・解体手法（焼却等施設）プロジェクト

## サブテーマ2:放射性Csの熱力学的モデルシミュレーション解析

シミュレーション実施の全体的な手順の流れ



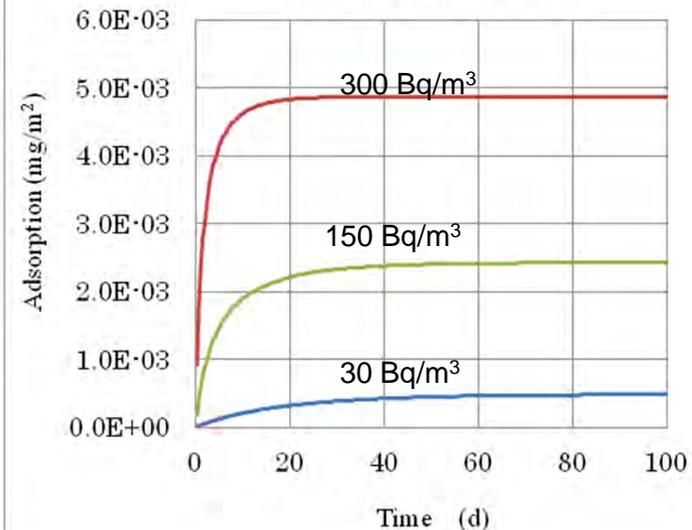
耐火物中結晶構造と 吸着サイト設定イメージ  
化学吸着のイメージ

気相中Csの固体への吸着に関するモデルシミュレーション: 主な仮定

吸着表面における物質移動は、拡散過程のみで支配

分子は吸着表面においてまず物理的に吸着。可逆的な吸着脱離

物理吸着した分子と表面との間で電子の授受がおこなわれ、化学吸着へと移行



気相中セシウム濃度3条件における物理吸着および化学吸着によって耐火物表面に吸着するセシウム量経時変化予測

# 長期維持管理・解体手法（焼却等施設）プロジェクト

## サブテーマ3: モデル加熱試験による検討 (1)

### 研究内容

・耐火物への放射性セシウム等の侵入、蓄積の諸特性を把握する一環として、小規模加熱装置と模擬耐火物を用い、気相でのCs供給試験を行い、耐火物中のセシウムの分布および蓄積諸特性データを取得する。

### 試験に用いた耐火物の性状

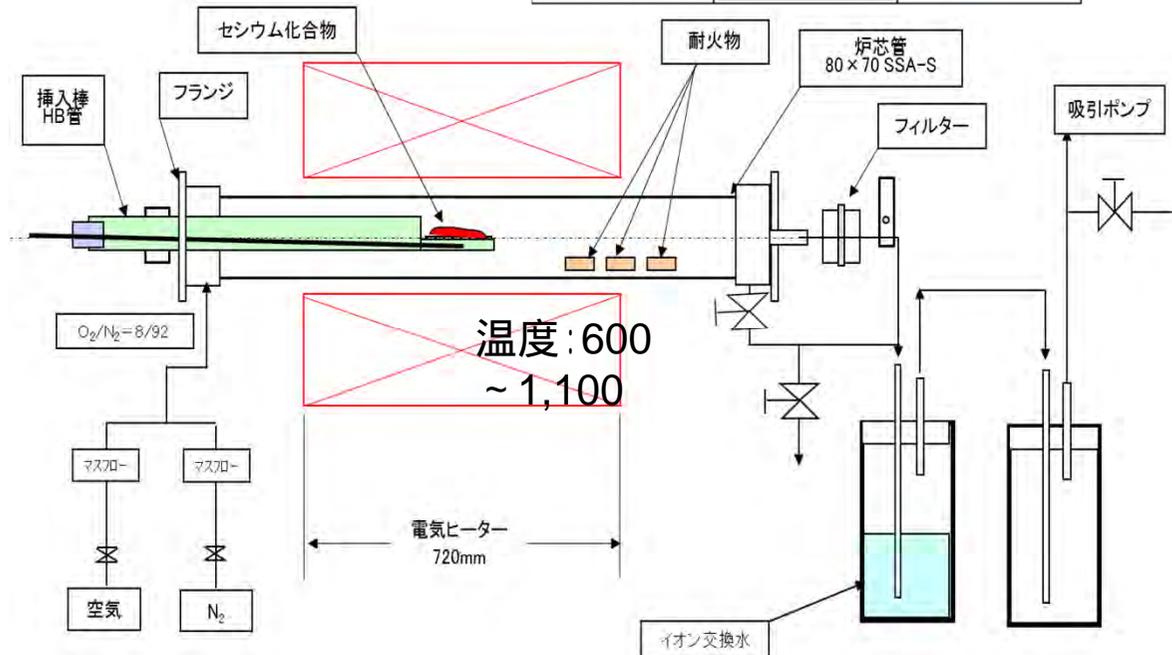
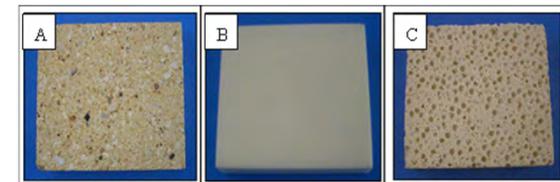
試料名	A	B	C	
化学成分(%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$	48.8	99	45
	$\text{SiO}_2$	46.1	-	49
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.6	-	1.2
見掛気孔率(%)	19.88	0.05	76.19	



・Cs化合物 ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CsCl}$ )、耐火物温度 (600 ~ 1000 ) を組み合わせて、耐火物への侵入特性およびその後の溶出特性を評価

・耐火物内でのCs化合物の化学形態評価

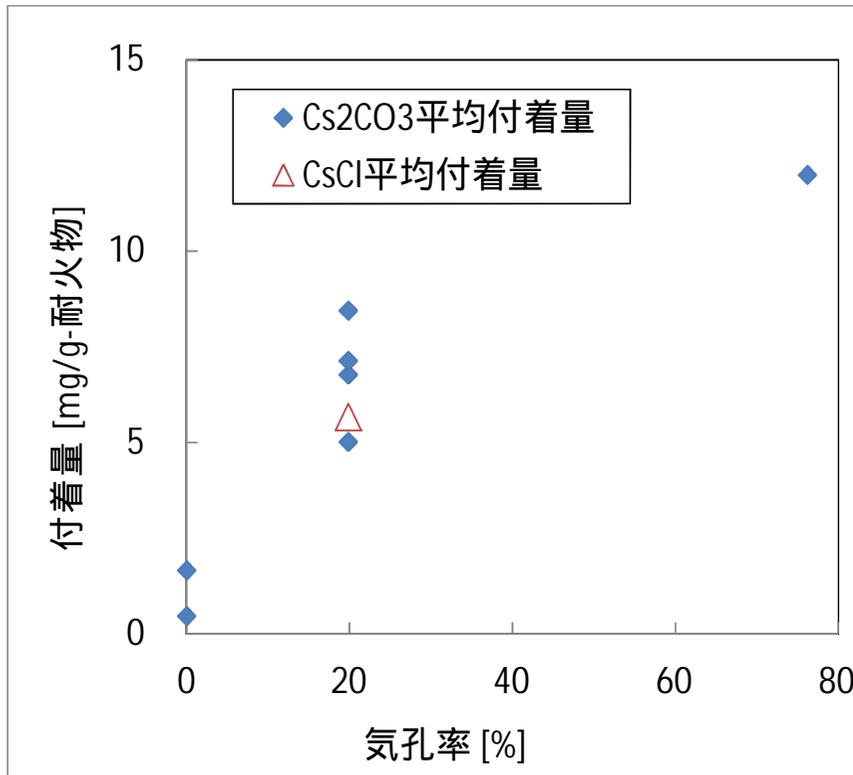
\* 耐火物寸法:  
40mm × 40mm × 10mm



小規模加熱実験装置の構成

# 長期維持管理・解体手法（焼却等施設）プロジェクト

## サブテーマ3: モデル加熱試験による検討 (2)



耐火物の気孔率条件とCs化合物付着量測定値

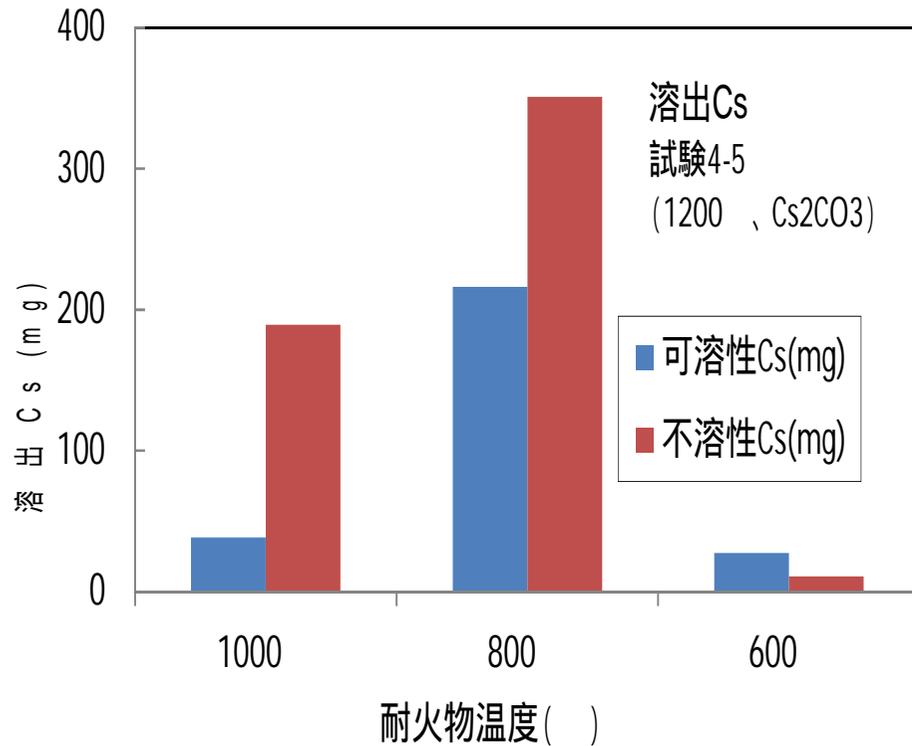
気孔率の大きい耐火物で、Cs化合物の付着量が多い。

耐火物内におけるセシウム化合物移動は気孔を通して起こるため、気孔の多い方が浸透しやすく、付着・吸着量も多くなる。

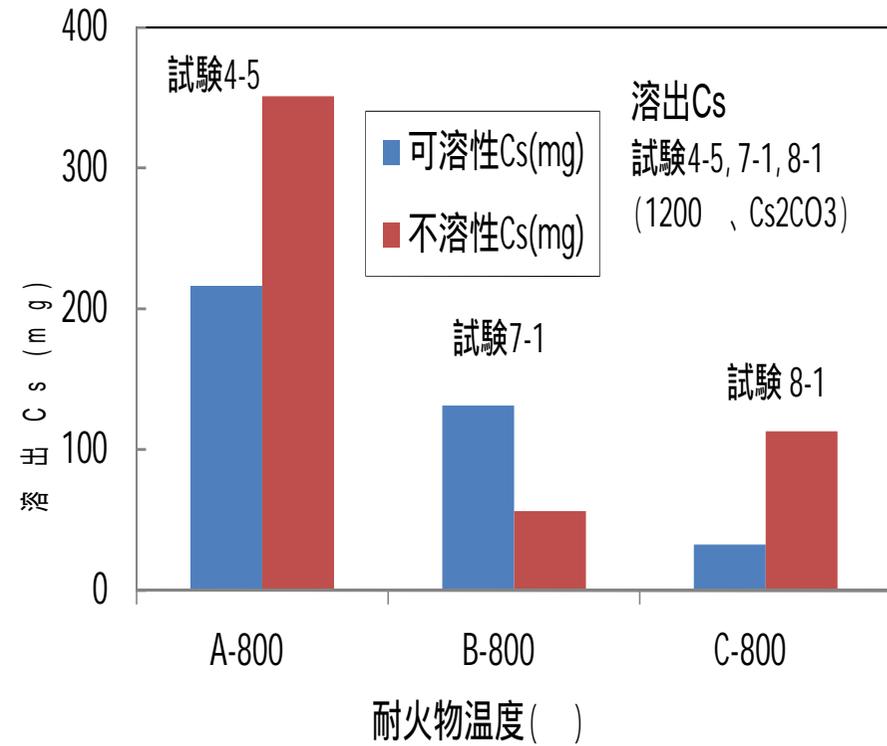
- ・耐火物の気孔率が大きくなるにつれ、セシウム化合物の付着量が増加。  
→耐火物の気孔率はセシウム化合物の浸透、付着等に対する重要な影響要因である。
- ・気孔率が大きいと耐火物内部までセシウム化合物が浸透する。耐火物廃材の処理を考慮すると、なるべく気孔率の小さい耐火物の選択が効果的ではないか？

# 長期維持管理・解体手法（焼却等施設）プロジェクト

## サブテーマ3: モデル加熱試験による検討 (3)



耐火物加熱温度別のCs溶出量(耐火物:A)



耐火物種類別のCs溶出量

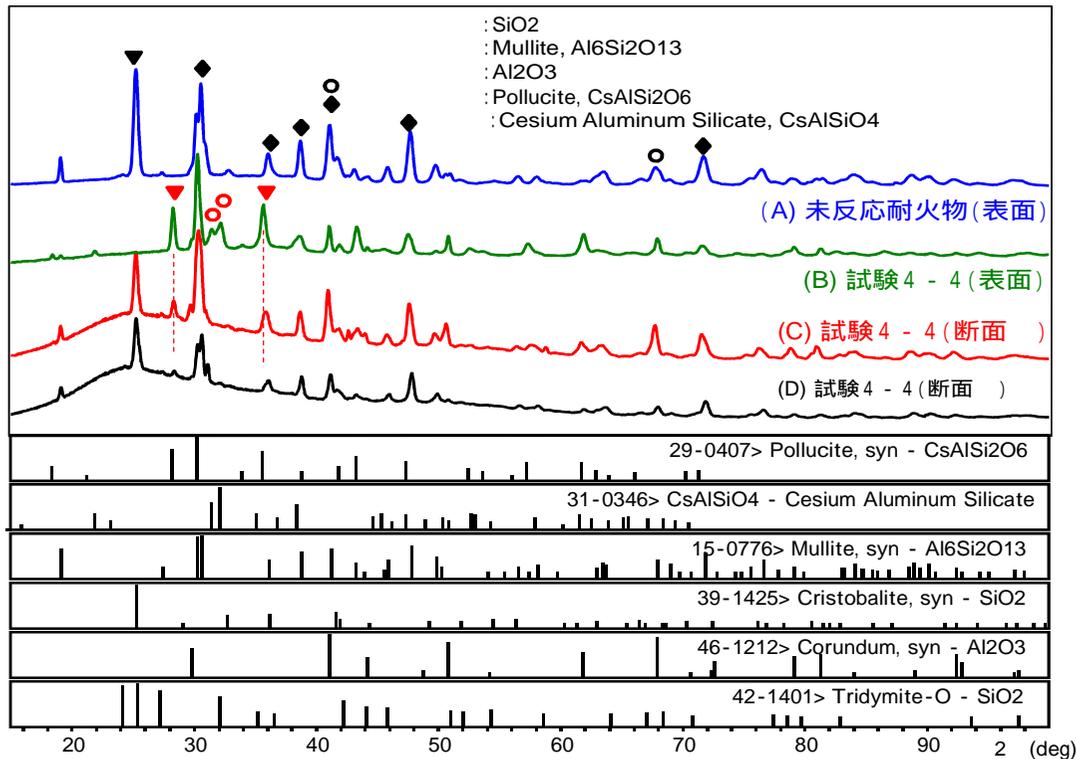
- ・耐火物温度が高くなると不溶性Csの割合が増加する傾向がみられた。
- ・SiとAlを含む耐火物AとCで不溶性Csの割合が高い傾向がみられた。
- 雰囲気温度が高くなること、耐火物にSiとAlを含むことにより、難溶性Csであるアルミノシリケートを形成しやすくなることが示唆された。

# 長期維持管理・解体手法（焼却等施設）プロジェクト

## サブテーマ3:モデル加熱試験による検討(4)

試験後耐火物を用いたX線回折結果(耐火物:A)

試験前・試験後表面、断面、分析



試験後表面および断面において、 $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ や $\text{CsAlSiO}_4$ などのセシウム化合物の生成を確認

アルミノシリケートは難溶性であるため、SiやAlを含む耐火物Aで不溶性Csとなる割合が多くなった要因



焼却炉で使用する耐火物の材質選定に反映することで、耐火物内でのCs挙動を制御できる可能性が示唆される。(Si、Alを含む耐火物ではCsの封じ込めが可能か? Si、Alを含まない耐火物では揮発および洗浄等で除去可能?)

### 汚染廃棄物等処理への成果活用 / その他行政(国・自治体)への支援

#### 成果活用:

耐火物へのセシウムの侵入における気孔率の重要性、耐火物中でどのような化学的状態で存在するかが、溶出性ひいては耐火物のクリーニングに有用な知見を与える。

#### 行政支援:

中間処理施設の維持管理等における知見活用、技術基準・ガイドラインへの反映

# 長期維持管理・解体手法（焼却等施設）プロジェクト

## 今後の課題

- ✓ 補修工事等で出された耐火物は最終的に廃棄物として処分されるため、長期的に管理する上で、耐火物内のCsの化学形態の推定および溶出性の把握が重要となる。
- ✓ 焼却施設で使用される耐火物の材質によって生成するCs化合物が異なるので、適切な維持管理を行う上では材質特性によるCs挙動を考慮する必要がある。
- ✓ 耐火物へのCsの吸着と侵入・浸透のシミュレーション精度を向上させる必要がある。計算と実測データにもとづく検証が必要である。
- ✓ 実際の炉内等の条件を反映した実験系でのデータ取得とシミュレーションとの対比が必要である。

## 平成25年度計画

- ✓ 実焼却施設における耐火物への放射性Cs蓄積等の実態調査の継続とともに、耐火物廃材からの放射性Csの長期的溶出挙動の把握および耐火物の材質特性を考慮した放射性Csの挙動把握を行う。
- ✓ 実設備内における設置耐火物の長期継続モニタリング（24年度から実施中）の結果を反映し、室内実験等を進める。