

# 放射能汚染焼却主灰の除染・減容化プロセスの開発

## Development of Decontamination and Volume Reduction Process for Radiation Contaminated Incineration Bottom Ash



藤原 大\*  
Hiroshi Fujiwara



竹田尚弘\*  
Naohiro Takeda



小倉正裕\*  
Masahiro Ogura



井出昇明\*  
Shoaki Ide

福島第一原子力発電所の事故に由来する放射性物質を含む焼却灰のうち主灰は飛灰に比べて放射性セシウム（Cs）が溶出しにくいことなどから、その除去方法について十分に検討がなされていない。本研究では放射能汚染土壌浄化技術である加熱化学処理法を用い、焼却主灰中の放射性Cs除去方法について検討した。その結果、最大で90%の放射性Csを除去可能であること、そして浄化主灰中の放射性Csの溶出が抑制できることを明らかにするとともに放射能汚染主灰の除染・減容化基本処理プロセスを確立した。

A lot of incineration ash contaminated with radioactive cesium (radio-Cs) was generated by the accident of Fukushima Daiichi Nuclear Power Station. The technology that makes it remove radio-Cs from bottom ash is not fully studied because of the low elution rate of bottom ash compared to fly ash. In this study, the decontamination process for radio-Cs contaminated soil by thermal-chemical treatment method was applied to the treatment of the radio-Cs contaminated bottom ash. As the result, it was shown that up to 90% of radio-Cs was able to be removed from the bottom ash and simultaneously leaching rate from decontaminated bottom ash was suppressed. Also a new fundamental treatment process for decontamination and volume reduction of contaminated bottom ash was successfully established.

### Key Words :

放射能セシウム	Radioactive cesium
焼却主灰	Incineration bottom ash
熱処理	Thermal treatment
減容化	Volume reduction
溶出抑制	Elution suppression

### 【セールスポイント】

- ・既存技術と比べて比較的低温での処理であるため、放射能除去後の処理済み主灰は熔融せず、コンクリート骨材やエコセメントとして資源再利用の可能性はある。
- ・汚染主灰から放射性セシウムを効率的に除去し、濃縮することにより、汚染物の大幅な減容化が可能であり、仮置き場や中間貯蔵施設への搬入量を減らすことが可能である。
- ・処理済み主灰からの放射性セシウムの溶出が抑制されることから既存の最終処分場においても最終処分が可能である。

## まえがき

東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所での事故により、大量の放射性セシウム（以下、Cs）が大気中に放出され広範囲に飛散し、周辺地域に沈着した。その結果、毎日大量に排出される都市ごみも放射性Csに汚染されたまま各焼却施設に搬入され、既存の焼却施設での焼却処理により大量の放射性Csを含む焼却灰が発生する深刻な事態をもたらした。そのうち8 000 Bq/kgを超えるものについては指定廃棄物として国の責任で処分することになっているが、福島県内外において処分場の立地は遅々として進まず、焼却施設等に保管されている。また、国の指定廃棄物の対象外である8 000 Bq/kg以下の焼却灰は、本来は各自治体により埋立処分することが国の指針として示されているが、地元の理解が得られず処理されないまま焼却施設内に保管されているケースも多く、このような状況下において地元自治体からは早急な対策が望まれている。

一方、除染作業により発生する放射能に汚染された草、落葉、剪定枝等の可燃性除染廃棄物の仮設焼却による減容化計画が進められているが、100 000 Bq/kg以下の焼却灰は福島県内の民間の管理型処分場で処分することになっており、100 000 Bq/kgを超えるものは中間貯蔵施設に貯蔵される。また、中間貯蔵施設内に直接搬入された可燃性の除染廃棄物についても、中間貯蔵施設内の仮設焼却炉で減容化されることになるが、発生した焼却灰は県外最終処分場が確保されるまで貯蔵しなければならない。

このように、減容化後の焼却灰は放射能濃度に幅はあるものの、処分先が確保されなければ保管又は貯蔵を続けなければならない、何らかの抜本的な対策が必要である。

焼却灰のうち、焼却飛灰については放射性Csが極めて水に溶解性の高い塩化セシウムの形態で存在していると考えられることから<sup>1)</sup>、除染・減容化技術として当社技術<sup>2)</sup>を含め各種の飛灰洗浄技術が開発されている。しかし、溶出性が低い状態で放射性

Csが存在している主灰に対しては、洗浄技術の適用は困難であり、他の原理に基づく技術的対応が必要であるが、都市ごみは投入物の種類および性状が雑多であるために燃え殻である主灰の生成由来や最終的な性状ならびに化学構造は複雑であり、放射能に汚染された主灰中に含まれる放射性Csの存在形態については未だ不明な部分も多い。そのため主灰中の放射性Cs除去方法の検討は十分になされていない状況にある。

当社では、POPs（残留性有機汚染物質）を対象とした還元加熱による浄化技術<sup>3)</sup>を有しており、本技術を基に放射能汚染土壌からの放射性Cs除去技術を開発した<sup>4)</sup>。放射能汚染土壌に添加剤を混合後、所定条件下で加熱することで最大で98%の放射性Csを除去できることを現地実証試験により確認し、放射能除去プロセスを確立した。

本研究では放射能汚染土壌からの放射性Cs除去技術を放射能汚染主灰に適用し、同主灰中の放射性Cs除去方法について検討した。

## 1. 加熱化学処理技術の概要

図1に主灰における加熱化学処理プロセスの概念フローを示す。本プロセスは(1)分級工程、(2)粉碎工程、(3)添加剤混合工程、(4)加熱処理工程、そして(5)粉じん処理工程の5つの工程から成る。

以下に各工程について示す。

### (1) 分級工程

分級により異物（缶・鉄くず等）を取除くとともに、粒径の違いによる加熱処理時の放射性Csの揮発特性の違いを考慮して、粉碎工程における処理量を低減するために粒径により分別する。（次工程(2)）

### (2) 粉碎工程

分別した主灰の粗粒分を粉碎機で粉碎する。

### (3) 添加剤混合工程

分級および粉碎後の主灰に、放射性Csを脱着させる脱着促進剤（添加剤A）と脱着した放射性Csを揮発させる揮発補助剤（添加剤B）の2種類の添加剤を混合する。

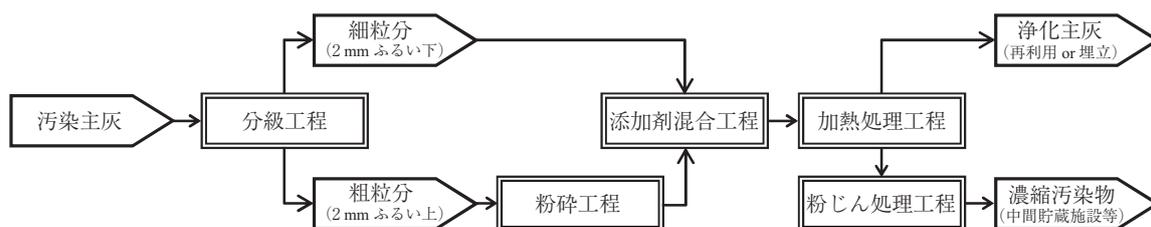


図1 汚染主灰処理プロセスの概念フロー

#### (4) 加熱処理工程

添加剤を混合した主灰を加熱し、放射性 Cs を揮発除去する。本工程では脱着促進剤の化学的作用により放射性 Cs を取込んでいる主灰構造を破壊して放射性 Cs が脱離・揮発しやすい状態へ変化させる。また同時に、揮発補助剤により放射性 Cs の揮発性を上げることで試料全体を熔融温度まで昇温することなく放射性 Cs を揮発させる。

#### (5) 粉じん処理工程

排ガスとともに揮発した放射性 Cs は粒子状として存在するためバグフィルタ等により粉じんとして回収され、その後飛灰洗浄技術等により、さらなる減容化も可能である。

本処理技術の特徴は以下のとおりである。

- ① 分級工程で放射性 Cs 濃度が揮発しやすい細粒分を分別することで、エネルギー消費の大きい粉碎工程での主灰処理量を低減することが可能である。
- ② 加熱処理後の主灰は、比較的低温域での加熱処理であるため熔融せず、コンクリート骨材やエコセメントとして資源再利用の可能性がある。
- ③ 放射性 Cs は粉じんに濃縮されることにより、元の汚染主灰量と比較して大幅な減容化が可能となり、仮置き場や中間貯蔵施設への搬入量および最終処分量を減らすことが可能である。

本処理プロセスを構築するにあたり、ベンチスケール試験装置を用いて実証試験を行った。また、主灰中の放射性 Cs の存在形態の調査結果をもとに放射性 Cs 除去能の向上方法について検討し、主灰処理プロセスを確立した。

## 2. 実証試験

実証試験では、福島県内の一般廃棄物焼却施設（ストーカ炉）から発生した焼却主灰を対象に、2施設から提供を受けたサンプルを用いた（主灰①、②）。以下に各プロセスの試験方法および結果を示す。

### 2.1 分級試験

#### 2.1.1 試験方法

電磁式ふるい振とう機を用いて主灰を分級し、粒径分布および粒径毎の放射能濃度を測定した。

#### 2.1.2 試験結果

図2に主灰の粒径分布および粒径毎の放射能濃度を示す。いずれの主灰でも粒径が小さいほど放射能濃度が高くなった。この傾向は土壌と同様の傾向であった。土壌の場合、放射性 Cs は粘土鉱物の構造中に取込まれているとされており<sup>5)</sup>、分級洗浄のみで放射能濃度の低い粗粒分の分別が可能であったのに対し、主灰では土壌に比べて粒径の違いによる濃

度差は小さく、主灰①の例では分級前2 900 Bq/kg に対し、細粒分（2 mm ふりい下）が3 700 Bq/kg、そして粗粒分（2 mm ふりい上）が1 800 Bq/kg となり、分級工程だけでは放射性 Cs の分離は困難であることを確認した。

本結果より、主灰については細粒分だけでなく粗粒分も含めて全量を加熱化学処理する必要があることが判明した。そこで放射能濃度が比較的高い細粒分と、同濃度が低い粗粒分に分けて加熱化学試験を実施した。

## 2.2 加熱化学処理試験

### 2.2.1 試験方法

試験装置は写真1に示すような回転式電気炉を使用し、バッチ方式により加熱化学処理試験を実施した。所定の割合で主灰と放射性 Cs 除去剤（添加剤 A および B）を混合し、混合主灰を炉心管に装入した後、キャリアガスとして空気を流しながら所定温度まで昇温させ、所定時間加熱反応後、室温まで冷却して処理灰を回収した。排ガスはフィルタ（円筒ろ紙）およびガス吸収水を通過させ放射性 Cs を捕集し、上記フィルタより粉じんを回収した。

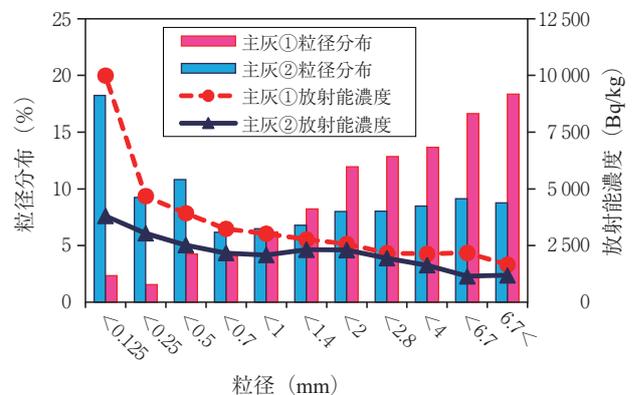


図2 主灰の粒径分布および粒径毎の放射能濃度



写真1 回転式電気炉の外観

加熱化学処理における基礎処理条件を検討するために、比較的放射能濃度が高い細粒分の主灰を用いて加熱温度、加熱時間および主灰に加える添加剤量を変化させて試験を行った。また、放射能除去率への粒径の影響について比較調査するため、粗粒分の試験を行った。

### 2.2.2 試験結果

表1に加熱化学処理試験における試験条件および試験結果を、図3～6にそれぞれ加熱温度、加熱時間、添加剤量、原主灰粒径を変化させたときの放射能除去率を示す。放射能除去率は以下の式により算出した。なお、放射能濃度はゲルマニウム半導体検出器(ORTEC製/GEM-30およびGMX-40)を用いて測定したCs-134とCs-137の合計値とした。

放射能除去率 (%)

$$= 100 \times \left[ 1 - \frac{[\text{浄化主灰}] \text{放射能濃度 (Bq/kg)} \times \text{主灰量 (kg)}}{[\text{汚染主灰}] \text{放射能濃度 (Bq/kg)} \times \text{主灰量 (kg)}} \right]$$

加熱温度が高い条件ほど放射能除去率は高くなる傾向を示した(図3)。加熱時間が放射能除去率に及ぼす影響は比較的小さく、処理時間60分でも処理時間は十分であると判断できた(図4)。図5より、主灰：添加剤A：添加剤B = 70：30：5の混合比率において放射性Csの8割以上を除去できることを確認した。また、上記添加剤割合で、加熱温度1

100℃、加熱時間60分の条件下で放射能除去率は90%を達成した。

原主灰粒径の影響を比較調査した場合、同じ加熱処理条件で、粗粒分は細粒分比べて放射能除去率が低くなり、放射能除去率は50%未満に留まった(図6)。粗粒分では粒径が大きく細粒分比べて放射性Cs除去剤との接触効率が悪い可能性が考えられたが、粗粒分を細粒分と同じ粒径(2mmふるい下)になるように破碎した後に同条件で加熱化学処理を施した場合でも、粗粒分の放射能除去率は向上しなかった。本結果より、原主灰粒径の違いによる放射能除去率の違いは、単に表面積の違いによる添加剤との接触効率が原因ではなく、主灰への放射性Csの取込まれ方が異なることに起因すると推定された。粗粒分の放射能除去率の向上については後述する。

## 2.3 安全性の評価

### 2.3.1 処理物の溶出性

処理物の放射性Cs溶出性を評価するために逐次抽出試験を行った。試験方法は既往研究<sup>6)</sup>を踏襲し、予め125μm以下に粉碎した試料に対して抽出能力の異なる溶媒で試料を逐次的に抽出した。逐次抽出試験による各画分の放射性Cs存在割合を図7に示す。文献より処理前の主灰は残留物態の割合が多く80%程度であることが知られているが、今回細粒分と粗粒分に分けて逐次抽出試験を行うことで、易

表1 加熱化学処理試験における試験条件および試験結果

原主灰粒径 (主灰①)	添加剤混合比率			加熱条件		放射能濃度 (Bq/kg)		放射能除去率 (%)
	主灰	添加剤A	添加剤B	温度(℃)	時間(min)	加熱前	加熱後	
2mmふるい下 (有姿)	70	30	5	1000	60	3600	600	82
	70	30	5	1000	60	3700	600	82
	70	30	5	1000	60	4000	640	84
	70	30	5	1000	60	4000	660	89
	70	30	5	1000	60	5300	980	81
	70	30	5	900	60	3700	1400	57
	70	30	5	1100	60	3700	420	90
	90	10	3	1100	60	3700	850	79
	70	30	5	1000	90	3700	560	83
	70	30	5	1000	30	3700	660	80
	70	30	10	1000	60	3700	600	82
	50	50	10	1000	60	3700	600	77
	50	50	10	1000	60	3700	640	75
100	0	0	1000	60	4000	1900	56	
2mmふるい上 (有姿)	70	30	5	1000	60	1800	800	49
2mmふるい上 (<2mmに破碎)	70	30	5	1000	60	2000	1000	40
	70	30	5	1100	60	2400	730	68

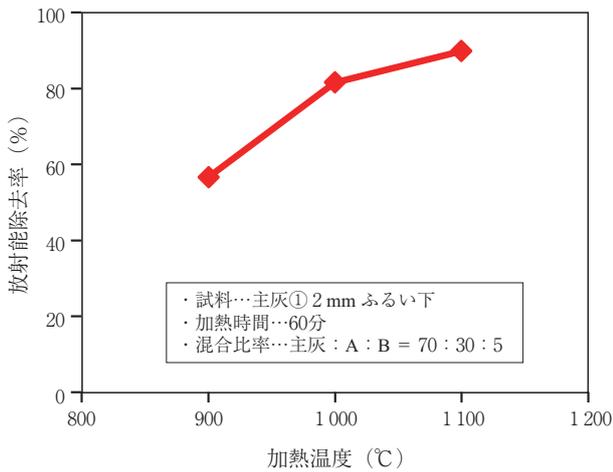


図3 加熱温度と放射能除去率の関係

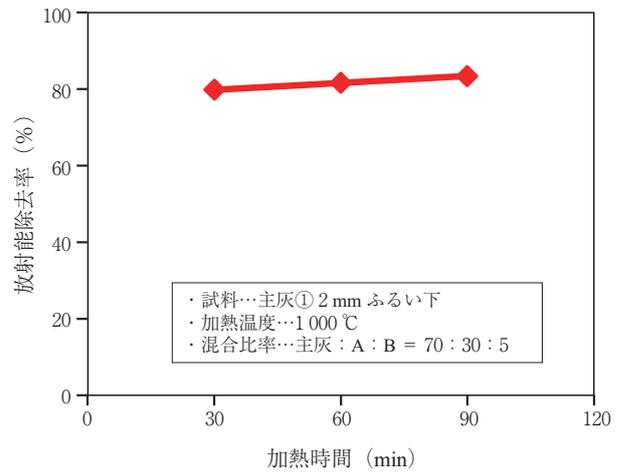


図4 加熱時間と放射能除去率の関係

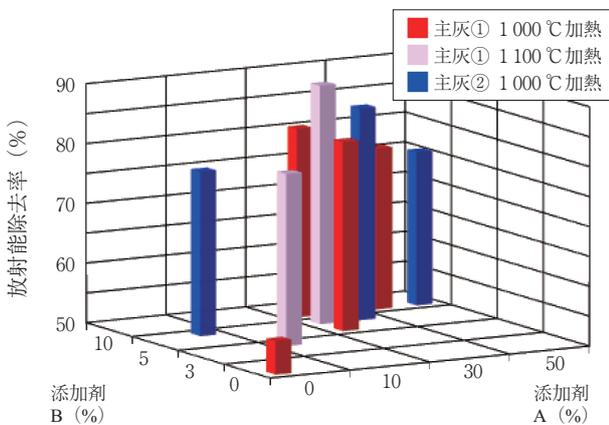


図5 添加剤混合比率および加熱時間と放射能除去率の関係

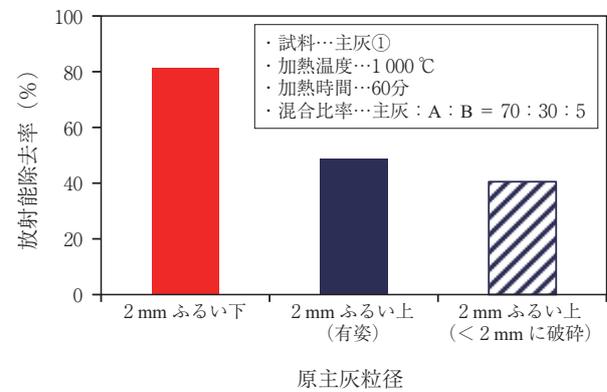


図6 原主灰粒径と放射能除去率の関係

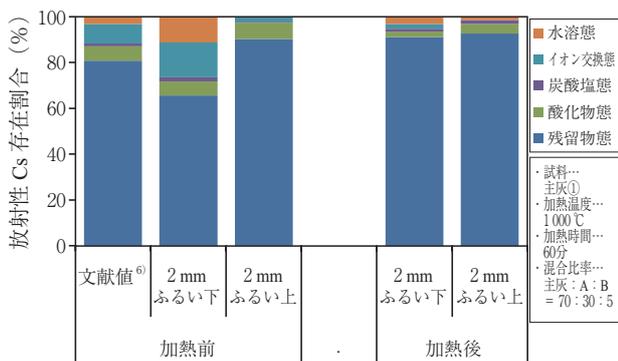


図7 逐次抽出試験による各画分での放射性Cs存在割合

溶性の放射性Csは細粒分中に多く含まれ、粗粒分では比較的溶出しにくい形態で放射性Csが存在していることが明らかになった。また、加熱化学処理後の浄化主灰中の残留物態割合は92%程度と増加し、浄化主灰の放射性Csの溶出率が低下した。以上のことから、本技術は汚染主灰から放射性Csを除去するのみならず、浄化主灰中に残存した放射性

表2 排ガス中放射能濃度

測定項目		放射能濃度 (Bq/m <sup>3</sup> )		
		測定値	検出下限	規制値
粒子状 (ろ紙部)	Cs-134	30	2	—
	Cs-137	76	2	—
ガス状 (ドレン部)	Cs-134	< 1	1	20
	Cs-137	< 1	1	30

Csの溶出抑制にも効果があることが確認された。

### 2.3.2 排ガス中の放射能濃度

排ガスについては、放射能濃度測定方法ガイドライン(環境省)<sup>7)</sup>にしたがって、円筒ろ紙に捕捉された粒子状放射性物質および水に吸収されたガス状放射性物質の放射能濃度を分析した。この結果、ガス状物質の放射能濃度は検出下限値 (< 1 Bq/m<sup>3</sup>) 未満であり、放射性Csは粒子状物質として存在しフィルタにより捕捉されていることが確認された。分析結果の一例を表2に示す。

## 2.4 粉砕工程の検討

2.2.2項で記載したように粗粒分は細粒分に比べて放射能除去率が低かったことから、放射能除去率の向上について検討を行った。主灰中の放射性Csは、ほとんどが非晶質成分中に偏在する可能性が報告されている<sup>8)</sup>。そこで、主灰中の非晶質成分を物理的に破壊して放射性Csを露出させ、揮発しやすくするために、主灰の粉砕プロセスについてラボ試験により検討を行った。

### 2.4.1 試験方法

主灰の粉砕には転動式ボールミルを用いた。ボールミルポットおよびメディアにはアルミナ製のものを用い、所定時間毎に粉砕物を取り出した。得られた粉砕物についてレーザー回折散乱法 (Malvern 製/LMS-2000e/S) により粒径分布を測定するとともに、ベンチスケール加熱化学処理試験と同様のプロセスによりラボスケールで加熱試験を行った。加熱試験装置は卓上型管状炉を使用した。粉砕した主灰と放射性Cs除去剤を主灰：添加剤A：添加剤B = 70：30：5の割合で混合したものをアルミナポット (W16 × L80 × H12 mm) に充填し、1 000℃に予め加熱保持した炉内に装入し、60分後に取り出した。炉内はキャリアガスとして空気を1 L/minで導入し雰囲気調整した。

### 2.4.2 ラボ試験結果

図8に粉砕後の主灰粒径 (D50値) と粉砕物の加熱処理による放射能除去率の関係を示す。細粒分では粉砕による放射能除去率の向上が認められなかった。一方、粗粒分では主灰粒径が小さいほど放射能除去率は向上し、10 μm未滿まで粉砕すると放射能除去率は80%を超え、未粉砕の細粒分と同等の放射能除去率が得られた。焼却主灰では非晶質中に放射性Csが多く含まれると仮定すれば、上記結果は粒子径の微細化により非晶質中に含まれる放射性

Csが露出し、原主灰中の放射性Csと添加剤の物理的な接触面積が増大したことによりCs除去率が向上したと考えられる。また、一般に粉砕により新しい粒子表面が生じる際に、粉砕に要したエネルギーの一部が新しく生じた粒子表面に残存し反応活性が高まるメカノケミカル効果<sup>9)</sup>があり、10 μm未滿まで粉砕することで同効果により反応が促進された可能性も考えられる。

## 2.5 基本処理プロセスの確立

上記試験結果から、主灰中に含まれる放射性Cs除去プロセスの最適処理条件について、ベンチスケール加熱試験装置を用いて同試験を行った。

表3に試験条件および試験結果を示す。細粒分と粗粒分は分級前の存在比率で混合し、加熱温度は試料溶融の起こらない1 100℃とした。添加剤混合比率は、薬剤量を抑制しつつ放射性Csの揮発効率を高めるため、主灰：添加剤A：添加剤B = 70：30：10とした。放射能除去率は80%以上を達成し、上気条件により主灰中に含まれる放射性Csを安定して除去できることを明らかにした。

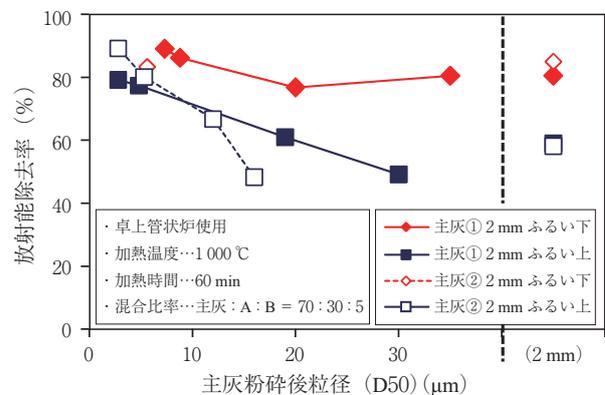


図8 主灰粉砕後粒径 (D50) と放射能除去率の関係

表3 試験条件および試験結果

原主灰粒径 (主灰②)	添加剤混合比率			加熱条件		放射能濃度 (Bq/kg)		放射能除去率 (%)
	主 灰	添加剤 A	添加剤 B	温度 (°C)	時間 (min)	加熱前	加熱後	
2 mm ふるい下 (有姿) + 2 mm ふるい上 (粉砕後 D50 = 5.5 μm)	70	30	10	1100	60	4 600	450	89
2 mm ふるい下 (有姿) + 2 mm ふるい上 (粉砕後 D50 = 6.7 μm)	70	30	10	1100	60	4 600	480	83

## む す び

放射能汚染主灰に含まれる放射性 Cs 除去技術の開発を目的に、加熱化学処理技術による焼却主灰中の放射性 Cs 除去法について検討した。

ベンチスケール試験装置にて放射能汚染土壌と同様の処理プロセスにより、主灰細粒分（2 mm ふるい下）から放射性 Cs を除去し、浄化主灰の放射性 Cs 溶出抑制効果も確認された。また、粗粒分（2 mm ふるい上）を粉砕することにより放射能除去率は向上し、最大で90%の放射性 Cs を除去可能である放射能汚染主灰の処理プロセスを確立した。

本プロセスにより一時保管されている8000 Bq/kg以下の主灰や、今後中間貯蔵施設内で発生が予想される高濃度の放射能汚染主灰の適正な処分が進むことを期待する。

## 謝辞

本研究は、独立行政法人国立環境研究所との共同研究により実施した。ここに関係者各位に謝意を表します。

## [参考文献]

1) 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）（2014）、

- 2) 谷田克義, 熊野晋, 上田豊, 坂井義広：放射性セシウム含有飛灰の洗浄技術, 神鋼環境ソリューション技報, Vol.10, No.2 (2014), pp.10-17
- 3) 石井豊, 小倉正裕, 川井隆夫：POPs 汚染物処理技術としての「RH-SP 法」, 神鋼環境ソリューション技報, Vol.3, No.1 (2006), pp.29-33
- 4) 竹田尚弘, 村上吉明, 石井豊, 井出昇明：放射性物質に汚染された土壌の除染・減容化技術, 神鋼環境ソリューション技報, Vol.9, No.2 (2013), pp.15-20
- 5) Mukai Hiroki, Hatta Tamao, Kitazawa Hideaki, Yamada Hirohisa, Yaita Tsuyoshi, Kogure Toshihiro: Speciation of radioactive soil particles in the Fukushima contaminated area by IP autoradiography and microanalyses, *Environ. Sci. Technol.*, 48 (22) (2014), pp.13053-13059
- 6) 肴倉宏史, 石森洋行：廃棄物等からの放射性セシウムの溶出特性と溶出試験, 廃棄物資源循環学会誌, Vol.24, No.4 (2013), pp.274-280
- 7) 環境省, 廃棄物関係ガイドライン 平成25年3月第2版, 第五部 放射能濃度等測定方法ガイドライン (2013)
- 8) Amirhomayoun Saffarzadeh, Takayuki Shimaoka, Yoshitada Kakuta, Takashi Kawano: Cesium distribution and phases in proxy experiments on the incineration of radioactively contaminated waste from the Fukushima area, *J. Environ. Rad.*, 136 (2014), pp.76-84
- 9) 久保輝一郎：メカノケミストリー概論, 東京化学同人 (1971)

\*プロセス技術開発部 新規プロセス室