



JAEA-Technology

2006-001



JP0650296

原子力施設の焼却灰の溶融固化に関する検討

Melting Treatment of Incineration Ashes of Radioactive Waste

小澤 達也 前田 敏克 水野 大 馬場 恒孝 中山 真一 堀田 克敏*

Tatsuya OZAWA, Toshikatsu MAEDA, Tsuyoshi MIZUNO,
Tsunetaka BANBA, Shinichi NAKAYAMA and Katsutoshi HOTTA*

安全研究センター

廃棄物・廃止措置安全評価研究グループ

Waste Disposal and Decommissioning Safety Research Group

Nuclear Safety Research Center

February 2006

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Technology

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に刊行している研究開発報告書です。
本レポートの全部または一部を複写・複製・転載する場合は下記にお問い合わせ下さい。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課

Tel.029-282-6387, Fax.029-282-5920

This report was issued subject to the copyright of Japan Atomic Energy Agency.

Inquiries about the copyright and reproduction should be addressed to :

Intellectual Resources Section,

Intellectual Resources Department

2-4, Shirakata-shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, JAPAN

Tel.029-282-6387, Fax.029-282-5920

©日本原子力研究開発機構, Japan Atomic Energy Agency, 2006

原子力施設の焼却灰の熔融固化に関する検討

日本原子力研究開発機構 安全研究センター

原子力エネルギー関連施設安全評価研究ユニット

小澤 達也^{※1}・前田 敏克・水野 大^{※2}・馬場 恒孝⁺・中山 真一・堀田 克敏^{*}

(2006年 1月 4日受理)

TRU 廃棄物のうち、金属や非金属といった不燃性の雑固体廃棄物を対象とした処理方法のひとつとして、熔融固化処理法が有望視されている。

TRU 廃棄物のうち、フィルタや金属類については、その仕様から概略の組成を把握することが比較的容易であり、熔融時における組成調整が可能である。しかし、焼却灰の組成は焼却対象物や焼却条件などに依存するため、組成調整が困難である。そこで、TRU 廃棄物に区分される焼却灰を単独で熔融固化処理する可能性について検討するため、原子力施設から発生した焼却灰組成を参考として模擬焼却灰を調合し、熔融固化試験を実施した。

その結果、いずれの試料についても、大きな気泡や分相が存在せず、割れのない固化体が得られること、ならびに焼却灰の組成によっては難溶性の析出物が生成するものの、その分布は一律で均質な固化体となることを確認した。

これらの結果から、焼却灰を単独で熔融固化することにより、核種閉じ込め性能の評価が可能な均質な固化体とすることが可能であり、その固化体には耐浸出性についても優れた性能を期待できるとの見通しを得た。

原子力科学研究所 (駐在) : 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

＋ : 研究計画調整室

※1 : カワサキプラントシステムズ(株)から出向中 (バックエンド推進部門 バックエンド技術開発ユニット)

※2 : 石川島播磨重工業(株)から出向中

* : 放射線利用振興協会

Melting Treatment of Incineration Ashes of Radioactive Waste

Tatsuya OZAWA^{*1}, Toshikatsu MAEDA, Tsuyoshi MIZUNO^{*2}, Tsunetaka BANBA⁺
Shinichi NAKAYAMA and Katsutoshi HOTTA^{*}

Nuclear Facility Safety Research Unit
Nuclear Safety Research Center
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun Ibaraki-ken

(Received January 4, 2006)

Melting treatment is a candidate solidification technique for nonflammable low-level radioactive wastes including metals, incineration ashes, and glasses.

Simulated incineration ashes of a wide range of chemical compositions were molten at 1,600°C to produce lab-scale slag form. No visible pores and separated phases were observed in the slag specimens. It was found by optical observation that some precipitates and small voids were uniformly distributed in many of the specimens. The precipitates were identified to be iron oxides by XRD analysis.

The present tests indicate that melting treatment is technically capable to produce stable slag from incineration ashes, which is one of representative TRU-contaminated radioactive wastes.

Keywords: TRU Wastes, Incineration Ashes, Melting Treatment

-
- ⁺ Research Planning and Co-ordination Office
^{*1} On loan from Kawasaki Plant Systems, Ltd. (Nuclear Cycle Backend R&D Unit,
Nuclear Cycle Backend Directorate)
^{*2} On loan from Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.
^{*} Radiation Application Development Association

目 次

1. はじめに	1
2. 焼却灰の溶融固化処理	2
3. 模擬焼却灰の溶融固化試験	2
3.1 模擬焼却灰の調合	2
3.2 溶融固化条件	2
3.3 固化体試料の観察と析出物の分析	3
3.3.1 固化体試料の目視観察	3
3.3.2 固化体試料の顕微鏡観察	3
3.3.3 固化体試料中析出物の分析	4
3.4 試験結果のまとめと考察	4
4. 結言	5
参考文献	6

Contents

1. Introduction	1
2. Melting treatment of ashes	2
3. Melting test with simulated ashes	2
3.1 Preparation of simulated ashes	2
3.2 Melting conditions	2
3.3 Observation and analysis of slag samples	3
3.3.1 Optical observation	3
3.3.2 Microscopic observation	3
3.3.3 Analysis of precipitates	4
3.4 Summary of test results and discussion	4
4. Conclusions	5
References	6

This is a blank page.

1. はじめに

使用済み核燃料の再処理施設やMOX燃料加工施設から発生するTRU廃棄物のうち、金属、非金属（焼却灰、フィルタ、ガラスなど）を対象とした有望な廃棄物処理方法として、熔融固化処理法が挙げられる¹⁾。

廃棄物の熔融固化処理は、減容効果の他、元素分布の均一化や熔融固化体のもつ優れた化学的耐久性による放射性核種の閉じ込め性能などが期待される。しかしながら、既に実施されている発電所廃棄物の熔融固化体の埋設処分においては、熔融固化体も充填固化体の一形態としての扱いであり、熔融固化体が有する核種の閉じ込め性能については処分の安全評価上考慮されていない²⁾。TRU廃棄物の処理処分においても同様に、熔融固化体の核種閉じ込め性能を考慮せずに検討を進めることは可能であるが、これを評価に加えることにより、より合理的な処分システムの構築を期待できる。

熔融固化体の閉じ込め性能を評価するためには、均質な固化体にすることが必要であるが、均質な固化体を作製するには、熔融過程における融点やその温度域での粘性に影響する廃棄物組成を考慮することが重要である。TRU廃棄物のように多種多様な廃棄物を所定の条件で熔融固化する際は、融点や粘性に大きく影響する廃棄物組成をコントロールすることが必要となる。そのため、実際の熔融固化処理時には、複数の廃棄物の混合や、成分調整剤の投入による組成調整が考えられている³⁾。熔融対象廃棄物のうち、フィルタや金属類については、その仕様から概略の組成を把握することは比較的容易であり、組成調整は可能である。

一方、焼却灰については、その組成は焼却対象物や焼却条件などに依存するため、組成の把握は困難である。もし、熔融対象廃棄物量に対する焼却灰量の割合が小さければ、既知組成の廃棄物との混合熔融処理が可能と考えられる。この点について、具体例として、核燃料サイクル開発機構の関連施設から今後発生が予想される廃棄体累積量⁴⁾に基づき、熔融固化処理対象となる廃棄物に占める焼却灰の割合を算出した。算出にあたっては、次の条件を仮定した。

- ・ 不燃物(非金属)及び焼却灰の各廃棄体1本あたりの含有廃棄物量は、いずれも250kgとする。
- ・ 再処理施設、MOX燃料加工施設の廃棄物は個別に処理されるものとする。

その結果、再処理関連施設から発生する焼却灰は、約93tであり焼却灰を含むスラグを形成する廃棄物総量約818tのうち、11.3%を占める。また同様にMOX燃料加工施設からの焼却灰発生量は約50t、スラグを形成する廃棄物の総量は約125tであるので、焼却灰は約40%という高い割合を占めることが推算された。この推算結果は、焼却灰すべてを、他の廃棄物と混合処理することが困難であることを示している。

このような背景のもと、本報では熔融固化処理が可能な放射性廃棄物において、発生割合の高い焼却灰を単独で熔融固化処理することが可能かどうかを、作製した固化体の均質性に着目して検討した。

2. 焼却灰の溶融固化処理

焼却灰の溶融固化処理を検討するにあたり、焼却灰の組成範囲について文献調査した結果、原子力関連施設から発生した実際の焼却灰組成に関するものとして、表1に示す結果が得られた⁵⁾。また、この焼却灰組成を参考として、スラグの主要な3成分について状態図上にその組成をプロットしたものを図1に示す。表1から、発生源によって焼却灰組成には有意のばらつきのあることがわかる。さらに、スラグの主成分を成すSi, Ca, Al以外に、Feが多く含まれる場合が存在する。鉄成分を多く含む焼却灰を溶融した場合には、溶融後の冷却時に、スラグ内部に鉄酸化物が析出し、固化体の分相や割れの発生原因となり、固化体としての取扱い性に問題が生じることが考えられる。

既存する原子力関連の廃棄物溶融設備で採用されている溶融設備の温度条件が、1500℃～1600℃の範囲である¹⁾ことから、スラグの主要3成分の状態図、図1上に、溶融温度1500℃と1600℃の等温線を描いて示す。

3. 模擬焼却灰の溶融固化試験

2章で述べた焼却灰について、単独での溶融固化処理の可能性を検討するために、模擬焼却灰による溶融固化試験を実施した。ここで、溶融温度は既存設備で採用されている最も高温である1600℃とした。

試験で用いた模擬焼却灰は、表1に示す焼却灰組成データを基に、市販の試薬を調合して調製した。模擬焼却灰を溶融、冷却固化し、作製した固化体試料は切断、粉碎などの調整の後に、目視及び光学顕微鏡による観察と、X線回折法(XRD)による分析を行なった。

3.1 模擬焼却灰の調合

模擬焼却灰は、実際の焼却灰組成(表1)を参考として、AS1～AS5の5種類を調合した。それらの組成を表2に示す。調合には、市販の酸化物試薬を用い、例外として、Na,Kについては、塩化物試薬で代用した。SO₄²⁻については、溶融時に気化するものと考え、調合から除いた。

3.2 溶融固化条件

溶融固化試験は、以下の条件により実施した。

- ① るつぼ : アルミなるつぼ
- ② 加熱炉 : 電気加熱炉
- ③ 溶融温度 : 約1600℃ (昇温1時間 保持30分)
- ④ 冷却 : 自然放冷 (炉内)
- ⑤ 試料重量 : 約20g

3.3 固化体試料の観察と析出物の分析

熔融固化した試料（固化体試料）に対して外観および断面の観察を行い、顕微鏡観察で確認された析出物について、X線回折法による分析を行なった。

3.3.1 固化体試料の目視観察

るつぼ内で固化した試料の外観および、るつぼと共に切断した固化体試料の断面を目視観察した。図2にるつぼ内試料表面と試料断面全体の写真を示す。

AS1は調合した模擬焼却灰中で鉄成分を最も多く含む試料である。固化体試料の表面には、結晶の成長によると思われる亀甲状の模様が確認された。またその表面には金属のような光沢が見られた。固化体試料断面にはひびの発生が見られたが、気泡や割れは確認されなかった。また、試料断面には分相や大きな析出物などはなく、全体として均質であった。

AS2の模擬焼却灰も、鉄成分含有量が多く、Na,Kなども比較的多い組成である。固化体試料の表面は、細かな凹凸があるものの剥離するようなものではなく、つやを有していた。試料断面には、AS1に比べて多くのひびが生じていたが、気泡などは確認されなかった。また断面全体の様子はAS1と同様に均質であった。

AS3は模擬焼却灰の中で鉄成分含有量が最も少ない試料であり、Mg,Na,K,Zn含有量は比較的多い組成である。本固化体試料は外観上、滑らかな表面状態であり、非晶質体であるガラスの様な光沢を示しており、ひびも認められなかった。また、断面全体は均質であった。

AS4の固化体試料は、鉄成分がやや多い組成の模擬焼却灰から作製したものであり、他にMg,Tiの量が比較的多い組成の試料である。固化体試料表面は、AS3と似たガラスの様な光沢を示しているものの、中央付近を除き、結晶によると思われる規則正しい鱗状の模様が観察された。断面には、ひび、気泡などの発生は見られず、断面全体は均質であった。

AS5の固化体試料は、鉄含有量が比較的少ない一方、Znを多く含む模擬焼却灰を熔融固化したものである。外観上、ひびなどは確認されなかったが、表面全体にAS4と類似した模様が観察された。断面観察ではるつぼとの境界付近で、ひびの発生が認められた。しかし、気泡や割れはなく、固化体としての取扱い性には問題がないと思われる。また試料断面全体が均質であるのは他の試料と同様であった。

目視観察の結果、いずれの固化体試料についても、大きな気泡や分相が存在せず、割れのない固化体となっており、全体的に均質な状態を示していることから、鉄成分含有量の多いものを含め、健全かつ均質な熔融固化体を得ることが可能と判断できる。

3.3.2 固化体試料の顕微鏡観察

模擬焼却灰組成には、鉄成分を多く含む試料があることから、固化体中に析出物の生成が予想された。またAS3を除く固化体試料表面には、結晶の成長によると思われる模様も確認された。このため、熔融固化後の固化体試料断面を光学顕微鏡によって観察し、「析出物」の生成状況を調べた。固化体試料断面の顕微鏡観察には、ハイロックス製デジタル顕微鏡（HIROX KH-3000）を使用した。観察時に撮影した写真の撮影位置を図3に示す。各試料についてそれぞれ160倍の倍率で写真撮影した結果を、図4に示す。

AS1の固化体試料の顕微鏡による観察から、その内部に析出物の生成が確認された。析出物は、固化体試料のいずれの位置でも類似した状態を示しており、全体に亘って均一に分布していることがわかった。

AS2では、固化体試料断面に気泡と見られる窪みが認められ、それらのサイズは $\phi 0.1\text{mm}$ 以下であることがわかった。また、析出物の生成も認められ、それらの分布は均一であった。

AS3については、顕微鏡観察により、非晶質体とみられる固化体試料内部に、 $\phi 0.05\text{mm}$ 程度の粒状のものが均一に分布している様子が確認された。これは、より高倍率での拡大観察により、結晶のような規則性が見られないことから気泡と判断された。また、他の固化体試料とは異なり、析出物は観察されなかった。

AS4においては、析出物の生成が認められた。その析出物の分布の様子は固化体の部位によらず一様であった。

AS5でも、他の固化体試料と同様に析出物の生成が見られ、その分布は固化体全体に亘って均一であった。

顕微鏡による観察の結果、AS3以外の固化体試料については析出物の存在が認められたが、いずれの試料についても大きな析出物はなく、固化体試料全体に一様に分布していることがわかった。

3.3.3 固化体試料中析出物の分析

光学顕微鏡による固化体試料の観察の結果、AS3を除く固化体試料中に微小な析出物の生成を確認できた。そこで次に、X線回折法により、これらの析出物の分析・同定を実施した。リガク製X線回折装置(XRD)を用い、測定条件は、管球にCo、管電圧を40kv、管電流を20mA、スキャン速度を2.0deg/minとした。また、測定試料には粉末状にした固化体試料を用いた。

分析結果を図5に示す。

AS3を除く各固化体試料からは、共通してマグヘマイト(Fe_2O_3)が確認され、コランダム(Al_2O_3)がAS1,AS2及びAS4で認められた。

AS3以外の固化体試料では、他にもケイ酸鉄(Fe_2SiO_4)や、マグネシオフェライト(MgFe_2O_4)などの鉄を含有する酸化物の生成が確認されたが、これらの生成物の違いは、模擬焼却灰中の鉄成分量と他元素との割合や、冷却条件の違いなどが影響しているものと思われる。

AS3については、非晶質物質特有の低角度側のゆるやかなピークのみを示しており、析出物の生成は確認されなかった。この結果から、この固化体試料は非晶質体であると判断ができ、これは目視や顕微鏡による観察結果と一致している。AS3の固化体試料は、鉄の含有量が3.6%(Fe_2O_3)と最も少ないものであり、析出物を生成しなかったものと思われる。

3.4 試験結果のまとめと考察

模擬焼却灰により熔融試験を実施し、作製した固化体試料について外観目視観察及び顕微鏡による断面観察を実施し、X線回折法により析出物の分析を実施した。その結果、熔融時に固化体を形成する主要な3成分(Si, Ca, Al)以外の成分が多く含まれる模擬焼却灰でも、単独での熔融固化は可能であり、大きな気泡や割れが発生しないことを確認した。従って、実際の可燃物や難燃

物を焼却処理した際に発生する焼却灰においても、単独での熔融固化が可能であると考えられる。また、固化体試料内部の顕微鏡による観察では、各試料の組成の違いにより、それぞれの内部には異なる析出物が生成し、その生成状況も異なるものの、各固化体試料においては、いずれの試料でも固化体試料全体に一様に分布している様子が確認できた。

これらの結果から、焼却灰を1600℃ 30分の条件で熔融することにより、未熔融相や相分離、あるいは大きな気泡などは存在せず、マクロ的に見れば均質な熔融固化体を作製できることがわかった。またこのことから焼却灰を単独で熔融固化した固化体に対して、閉じ込め性能の評価が可能であるという結論が得られる。

一方、本熔融固化試験の結果、焼却灰を単独で熔融処理した場合には、マグヘマイトやコランダムなどの酸化物がその固化体内部に析出物として生成することが確認された。従来、我々が実施した検討によれば、Si-Al-Ca の3成分系の固化体中に25wt%以下の鉄酸化物が含まれ、その一部が析出物として存在するような場合においても、析出物が固化体中の一様に分布している限り、固化体の浸出性には大きな影響を及ぼさないことが確認されている⁶⁾。従って、本報で検討した、各種の酸化物が析出物として内在する固化体においても同様に、固化体が有する耐浸出性を期待できる可能性があると考えられる。

4. 結言

TRU 廃棄物に含まれる焼却灰の単独での熔融固化処理が可能かどうかについて検討するため、原子力施設から発生した焼却灰組成を参考として模擬焼却灰を調合し、熔融固化試験を実施した。その結果、いずれの試料についても、大きな気泡や分相が存在せず、割れのない固化体が得られること、ならびに組成等の条件によっては固化体内部に析出物が生成するものの、その分布は一様であり、マクロ的には均質な固化体となることを確認した。

これらの結果から、焼却灰を単独で熔融固化することにより、核種閉じ込め性能の評価が可能で均質な固化体とすることが可能であり、その固化体には耐浸出性についても優れた性能を期待できるとの見通しを得た。

参考文献

- 1) 日本原子力研究所：“平成 16 年度 超ウラン核種を含む放射性廃棄物の発生量低減等に関する調査検討成果報告書”，P. II-1-8 (2005)
- 2) 原子力委員会 バックエンド対策専門部会：“現行の政令濃度上限値を超える低レベル放射性廃棄物処分の基本的考え方” (1998)
- 3) 福井寿樹、他：JAERI-Review 2000-033, “雑固体廃棄物の溶融固化体製作条件に関する調査・検討”，(2001)
- 4) 日本原子力研究所：“平成 15 年度放射性廃棄物処分の長期的評価手法の調査報告書”，Vol. 2 (2004)
- 5) 加藤清、他：日本原子力学会誌, Vol. 31 No. 8, 54 (1989)
- 6) MIZUNO, T. et al. : “Study on dissolution behavior of molten solidified waste”, in Proceedings of the international symposium NUCEF 2005, Feb. 9-10, 2005, JAERI (2005)

表1 原子力関連施設から発生した焼却灰の化学組成

(単位 wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	SO ₄ ²⁻
①原研1 炉底灰	19.8	7.3	37.6	13.7	2.5	1.9	3.1	1.4	1.3	<5
②RI 施設炉底灰	22.1	11.4	15.2	28.8	1.8	1.3	5.8	4.1	1.0	<5
③原研2 フィルタ灰	27.0	13.1	3.2	11.1	5.8	1.3	6.9	5.5	5.1	16
④敦賀1 焼却灰	32.8	8.6	19.2	12.7	4.4	5.8	2.5	1.3	3.2	0.8
⑤敦賀2 フィルタ灰	19.2	5.2	5.4	3.1	2.8	4.3	6.7	2.9	14.7	20.0

表2 熔融固化試験に使用した模擬焼却灰組成

(単位 wt%)

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	NaCl	KCl	ZnO	備考
AS1	21.5	7.9	40.8	14.9	2.7	2.1	6.3	2.4	1.4	原研 炉底灰
AS2	22.3	11.5	15.4	29.1	1.8	1.3	11.0	6.6	1.0	所外 炉底灰
AS3	30.6	14.8	3.6	12.6	6.6	1.5	14.7	9.9	5.8	原研 フィルタ灰
AS4	35.1	9.2	20.5	13.6	4.7	6.2	5.0	2.2	3.4	敦賀 焼却灰
AS5	26.7	7.2	7.5	4.3	3.9	6.0	17.6	6.4	20.4	敦賀 フィルタ灰

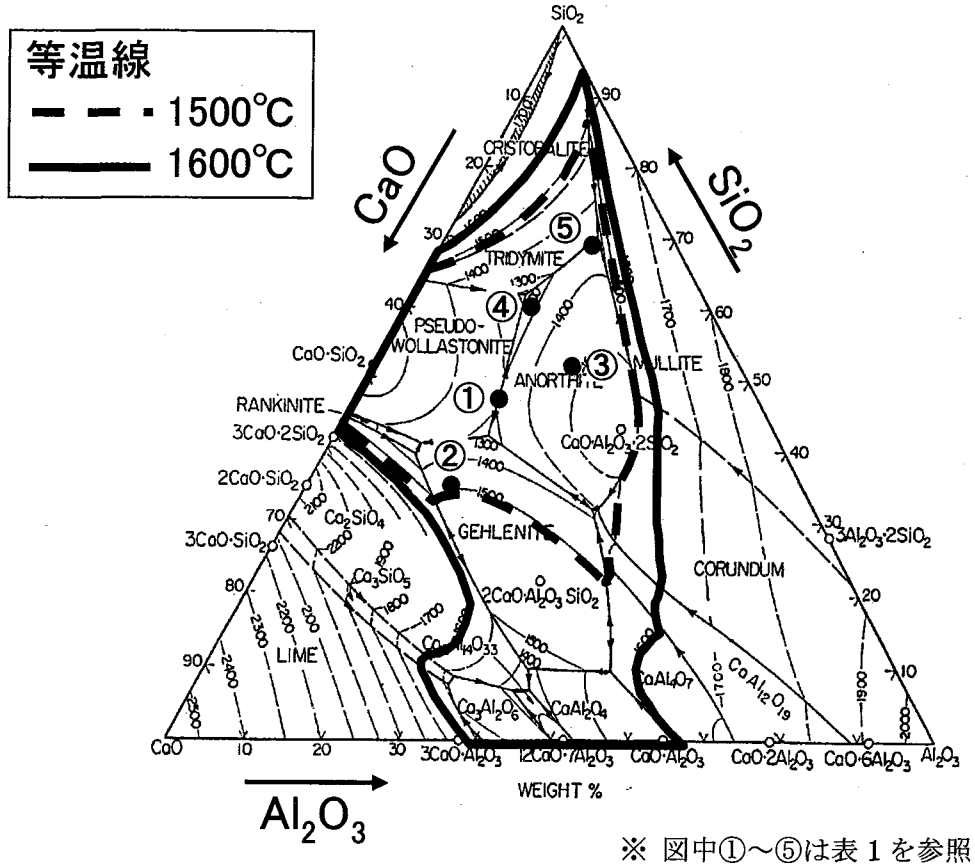


図1 スラグの主要な3成分状態図上における焼却灰の分布

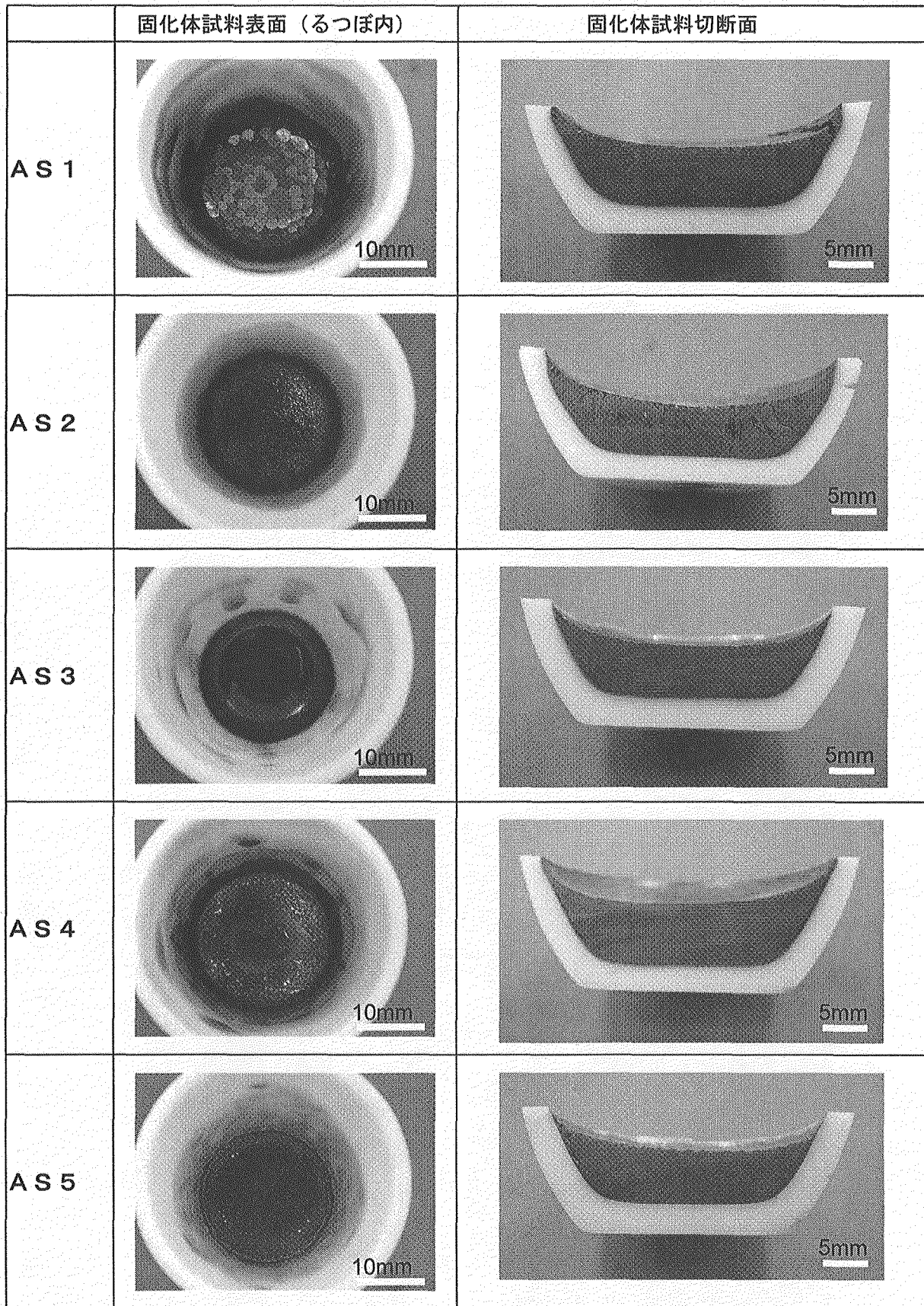


図 2 模擬焼却灰を熔融固化した試料の表面および断面写真

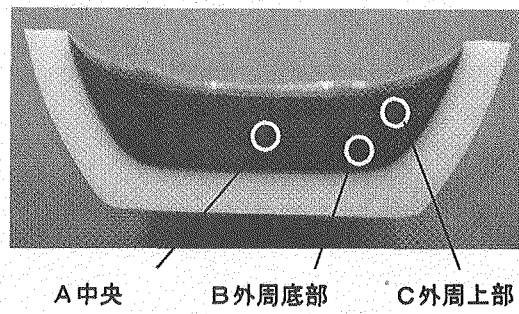


図3 顕微鏡観察時の写真撮影位置

No.	撮影位置		
	A 中央	B 外周底部	C 外周上部
AS1			
AS2			
AS3			
AS4			
AS5			

図4 固化体試料の断面拡大写真 (×160)

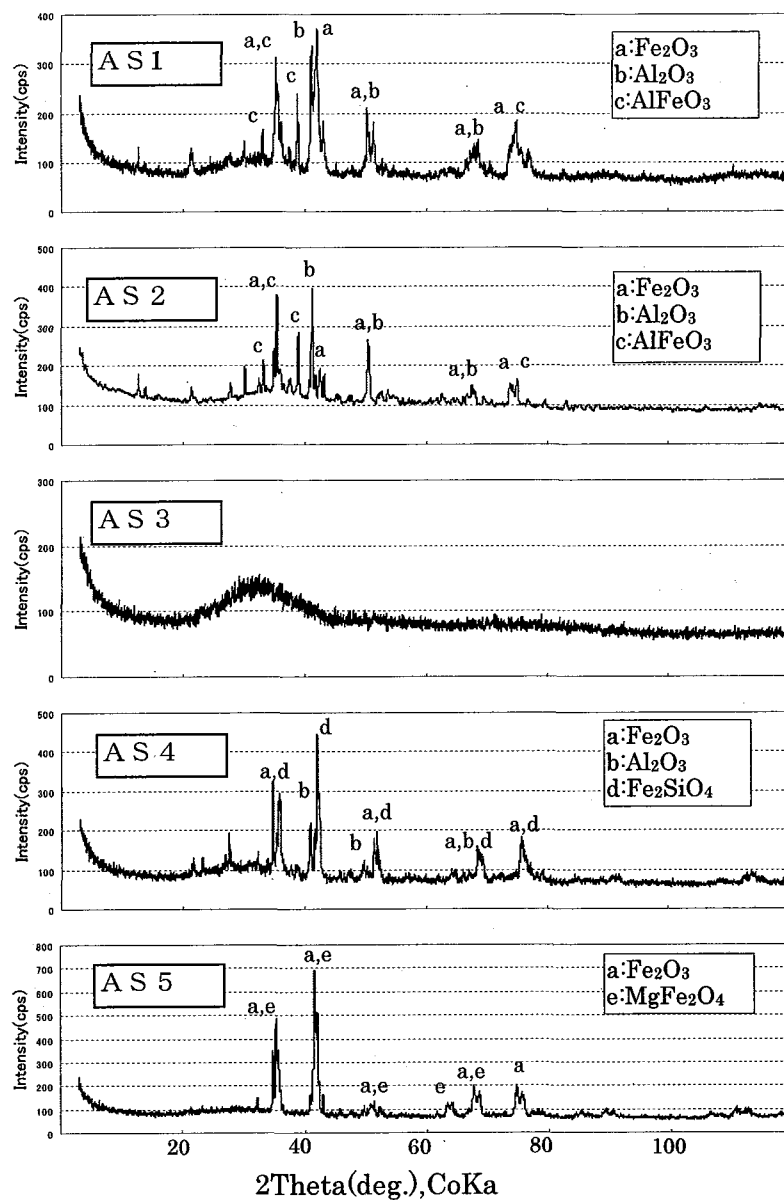


図5 X線回折法による固化体試料中析出物の分析結果