

廃ガラスを使った放射性廃棄物の減容・固化

小山 秀美^{*1)} 小林 政行^{*2)}

Volume reduction and solidification of radioactive waste incineration ash with waste glass

Hidemi Koyama^{*1)}, Masayuki Kobayashi^{*2)}

The low-level radioactive waste generated from research institutions and hospitals etc. is packed into a container and is kept. The volume reduced state or the unprocessed state by incineration or compression processing are used because neither landfill sites nor disposal methods have been fixed. Especially, because the bulk density is low, and it is easy to disperse, the low-level radioactive waste incineration ash incinerated for the volume reduction is a big issue for security, safety and stability in the inventory location. A safe and appropriate disposal processing method is desired. When the low temperature sintering method in the use of the glass bottle cullet was examined, volume reduction and stabilization of low-level radioactive waste incineration ash were verified. The proposed method is useful for the easy treatment of low-level radioactive waste incineration ash.

キーワード：放射性廃棄物，焼却灰，減容化，固化，廃ガラス

Keywords：Radioactive waste, Incineration ash, Volume reduction, Solidification, Waste glass

1. はじめに

日本国内では、原子力分野のみならず多くの分野で放射性同位元素（R I）が利用されている。例えば、研究開発分野ではトレーサーとして、医療分野では種々の診断、治療に、実用的な分野としては滅菌処理や非破壊検査等にも利用されている。現在、R Iを利用している事業所数は約4,600事業所ある¹⁾。これらの事業所でのR Iの利用に伴って、注射器、試験管、作業着、廃液、実験動物等が放射性廃棄物として大量に発生している。

研究機関や病院などから発生する低レベル放射性廃棄物は、処分方法が確定していないため、焼却や圧縮処理により減容化された状態または未処理の状態ドラム缶に詰めて保管されている。特に、減容化のために焼却された低レベル放射性廃棄物焼却灰は、比重が軽く、飛散しやすく、容量がかさむので保管場所の確保、安全性、安定性、取り扱いなどの面で問題がある。焼却灰のドラム缶による保管では、火災や爆発などの事故が起きたときに放射性物質が飛散する危険性がある。より安全で、安定した処理方法が求められている。

本報では、低レベル放射性廃棄物焼却灰に対し、廃ガラス（カレット）を用いた低温焼結法を検討したところ、放射性廃棄物焼却灰の減容化、安定固化に画期的な効果が得られることが分かったので報告する²⁾。

2. 実験方法

2.1 焼却灰とカレット試料 実験に用いた焼却灰は、放射性廃棄物の焼却処理を実施している事業所から提供されたもので、R Iを含有していない点を除けば、放射性廃棄物と同一廃棄物から作製したものである。焼却灰は、乾燥後均一化のためにアルミナ製スタンプミルで粉碎し、1 mmの篩を通過したものを使用した。カレットは、ガラスびんリサイクル事業で廃棄されたものを粉碎後、篩でカレット45（-45 μm）、カレット90（+45-90 μm）、カレット250（+90-250 μm）の3種類に粒度分けしたものを使用した。

2.2 焼却灰と使用したカレットの特性試験 蛍光X線分析装置（リガク製；RIX-3000）を用いて、焼却灰とカレットの化学組成を酸化物として求めた。焼却灰の炭素については、炭素分析装置（ヤナコ製；CHNコーダーMT-5）を用いて分析した。示差熱天秤装置（マックスサイエンス製；TG-DTA2000）を用いて、焼却灰の重量変化（TG）と温度差（DTA）の測定を行った。測定条件は、10 μm以下に粉碎した焼却灰粉末約20mgを、昇温速度10 /min、1200 まで測定した。カレットの熱膨張係数の測定を、熱機械分析装置（マックスサイエンス製；TD-5010）を用いて行った。粒度分けしたカレット45、90、250の粒度分布を、粒度分布測定装置（日立ハイテック製；LA-920）を用いて測定した。

2.3 焼却灰固化体の作製 焼却灰固化体は、カレットと焼却灰を焼却灰混合率0～100%の範囲で調合して作製した。調合したものをアルミナ製乳鉢で混合攪拌後、水を10%加えて均一化し、成型用のダイスを用いて成型圧100 MPaで60秒間加圧しペレット状に成型した。成型したものを電気炉で焼成し焼却灰固化体を作製した。焼成温度は、700、750、800、850、900の5条件とした。焼成のためのプログラムは、

*1) 資源環境グループ

*2) 東京都下水道局（前資源環境グループ）

室温から昇温速度 10 /min, 各焼成温度に 2 時間保持, 降温速度 10 /min, 600 で 1 時間徐冷して固化体を作製した。

2.4 作製した焼却灰固化体の評価試験 日本工業規格 (JIS R 2205-1992:耐火レンガの見掛気孔率・吸水率・比重の測定方法) により, 焼却灰固化体の見掛気孔率, 吸水率, かさ比重を測定した。電子顕微鏡 (日立製; S-2400) を用いて焼却灰固化体の焼結状況を調べるために, 固化体の表面および破断面を観察した。日本工業規格 (JIS K 7211-1976: 硬質プラスチックの落錘衝撃試験方法通則) に記載されている試験装置を用いて焼却灰固化体の衝撃による破壊の状況を調べた。試験条件は, 落とすおもりの質量 500g, 落下高さ 30 cm とした。X線回折装置 (リガク製; RINT 2000) を用いて焼却灰固化体の結晶化状況を測定した。測定試料は焼却灰固化体を 10 μ m 以下に粉砕し, CuK α 線により 40kV-30mA で測定した。日本工業規格 (JIS K 0058-1-2005: スラグ類の化学物質試験方法 - 第 1 部: 溶出量試験方法) の利用有姿による試験方法により, 焼却灰は粉体で, 焼却灰固化体は焼結後の形状で溶出試験を行った。固化体からの溶出量は, 蛍光 X 線分析装置を用いて点滴法により X 線強度を測定して求めた。焼却灰の減容化率 (%) は, 焼却灰と焼却灰固化体の体積から式 (1) で求まる値とした。

$$\text{減容化率} = (A - B) / A \times 100 \quad (1)$$

A: 焼却灰の体積

(焼却灰固化体を作製する前の焼却灰のみの体積)

B: 焼却灰固化体の体積

3. 結果及び考察

3.1 焼却灰とカレットの特性試験結果 蛍光 X 線分析と炭素分析から求めた焼却灰とカレットの化学組成分析結果を表 1 に示す。焼却灰の主成分は SiO₂, Al₂O₃, CaO, TiO₂ などであり, 一般のごみ焼却灰や下水汚泥焼却灰と比べると TiO₂ の割合が高いことが特徴である。カレットは, 主成分が SiO₂, Na₂O, CaO のソーダ石灰ガラスの化学組成であり, ガラスの化学組成以外の不純物の混入はほとんどなかった。焼却灰を示差熱天秤で測定した結果を図 1 に示す。TG 変化では, 800 までで 14% の減量がある。焼却灰に炭素が 7.5% 存在することから, 未燃炭素の燃焼による減量と低温における水分の気化による減量が主なものと考えられる。さらに 1000 までで 9% の減量がある。この減量は廃棄物の焼却過程では分解や揮発しなかった成分が分解, 揮発するために生じたと考えられる。DTA の結果で, 500 付近の発熱反応は, 未燃炭素の燃焼によるものと考えられる。1100 以上で灰の一部が溶融するためと考えられる吸熱反応が生じることが分かった。低レベル放射性廃棄物の焼却処理を現在行っている事業所では, 800 で焼却処理を実施している。800 以下で焼成すれば, 新たな RI 成分の揮散を抑えながら焼結できると考えられる。焼却灰中に重金属

が塩化物の状態で存在すると低い温度で揮散するとの報告もあることから³⁾, RI 成分や重金属を大気中に揮散させないで, 安定固化, 減容化するためには, できるだけ低温で焼結させることが重要である。カレットの熱膨張特性は, 熱膨張係数 () 92.0 $\times 10^{-7}$, ガラス転移点 (T_g) 563.2, 屈伏点 (T_d) 614.2 であった。化学組成分析の結果と同様に, カレットがソーダ石灰ガラスの特性を示した。

表 1. 焼却灰とカレットの化学組成 (mass%)

化学組成	RI 焼却灰	カレット
SiO ₂	27.4	71.2
Al ₂ O ₃	17.9	2.3
CaO	16.1	11.2
TiO ₂	10.0	0.1
C	7.5	0.0
Na ₂ O	5.1	12.2
P ₂ O ₅	4.7	0.0
MgO	4.3	0.8
Cl	3.0	0.0
K ₂ O	2.0	1.1
Fe ₂ O ₃	0.9	0.2
SO ₃	0.6	0.2
Others	0.5	0.7

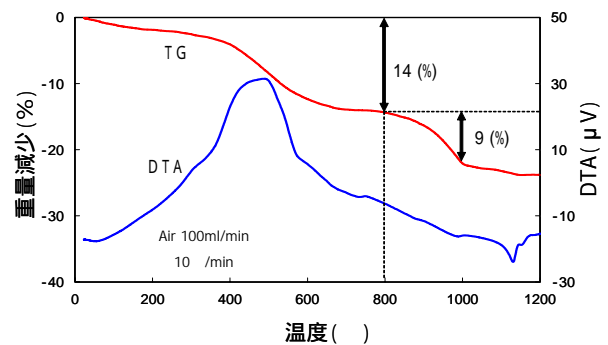


図 1. 焼却灰の TG - DTA 特性

RI 廃棄物焼却灰を 800 以下で低温焼結させるためには, 軟化点の低いソーダ石灰ガラスなどを利用する必要がある。使用したカレットは化学組成分析や熱膨張測定の結果から, ソーダ石灰ガラス原料として利用できることが確認された。粒度分けしたカレット 45, 90, 250 の 3 種類の粒度分布測定を行った結果, 粒度分けが, 正確にできていると判断した。

3.2 作製した焼却灰固化体の評価試験結果 焼成温度 800 での焼却灰混合率と固化体気孔率の関係を図 2 に示す。気孔率は, 焼却灰混合率の増加に伴って増加する。しかし, カレット粒径が小さく (45, 90) 焼却灰混合率が低い 30% 以下では, 発泡するため, 気孔率が急激に高くなる現象が生じた。これは, カレット粒径が小さいと低温で焼結が開始し, カレットの割合が高いと焼却灰から発生するガスを逃がしづらくなるため, 発泡が生じたと考えられる。

焼却灰混合率と吸水率, 気孔率の測定結果において, 高い相関関係が認められたので, 気孔は独立気孔が少なく, 連続気孔の割合が高いと考えられる²⁾。

焼成温度 800 での焼却灰混合率と固化体かさ比重の関係を図 3 に示す。かさ比重は、焼却灰混合率の増加に伴って下がる傾向を示すが、カレット粒径が小さく、焼却灰混合率が低い 30%以下では、固化体が発泡し、気孔率が増加するためにかさ比重の低下が生じた。発泡現象は粒径が小さいカレット 45 で顕著であった。しかし、焼却灰混合率が 30%以上になるとカレット粒径の差はほとんどなくなった。焼成温度を変化させた場合のカレット 45 固化体の焼却灰混合率とかさ比重の関係を図 4 に示す。焼却灰混合率が 30%までは、発泡の影響でかさ比重の違いが生じたが、40%以上では温度の違いによる差は少なくなった。これは、焼成温度が高い方が固化体の緻密化が進行するが、焼却灰が多くなると焼結が部分的にしか進まないため温度の効果が小さくなるものと考えられる。焼成温度 750 でも、焼却灰混合率が 30%までは発泡によるかさ比重の低下があることから、固化体の焼結が 750 より低い温度で開始すると考えられる。また、焼成温度 700 では、強度が低く固化体の発泡が生じないことから、カレット（ソーダ石灰ガラス）の軟化点 730 前後から焼結が開始すると考えられる。以上の結果から、焼却灰固化体は軟化点付近から焼結し、カレット粒径が小さく焼成温度が高いと焼結がより進む。焼却灰混合率が 40%以上に高くなると焼結が部分的になるため、粒径や温度による違いは少なくなった。

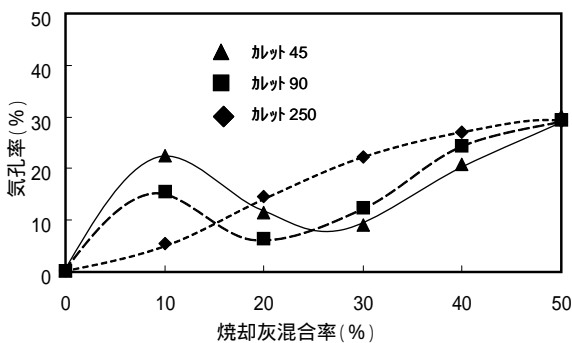


図 2. 焼却灰混合率と気孔率 (800)

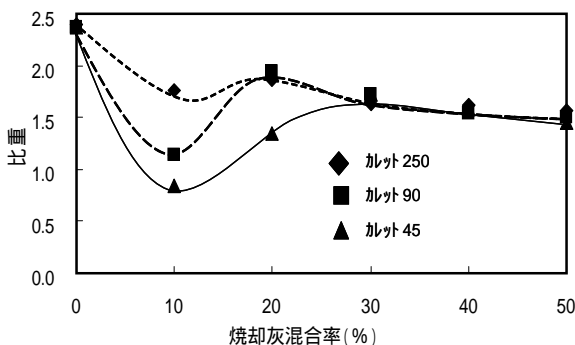


図 3. 焼却灰混合率と比重 (800)

焼却灰固化体の焼結条件と焼結状態の違いを電子顕微鏡写真として図 5 に示す。カレット 45 焼却灰混合率 40% 固化体は、焼成温度を 800 (a) から 900 (b) に高くすると、カレットの粘度が下がり焼結が進行するため、表面が

平滑になる。カレット粒径をカレット 45 (a) からカレット 250 (c) に大きくすると焼結開始が遅れる。粒径を小さくすることにより低温で焼結が起こる粒径効果⁴⁾がこの焼却灰固化体においても認められた。焼却灰混合率が 10%と低い場合 (d) は、固化体に気孔が生じる事が確認された。この現象は、カレットの割合が高いと焼結が急激に進行し、焼却灰から発生するガスが、固化体内から揮散できなくなるためと考えられる。この結果は、見掛気孔率、吸水率、かさ比重の測定から得られた結果とも一致している。

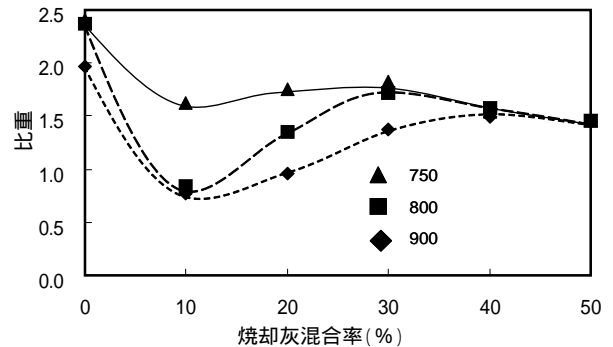


図 4. 焼却灰混合率と比重 (カレット 45)

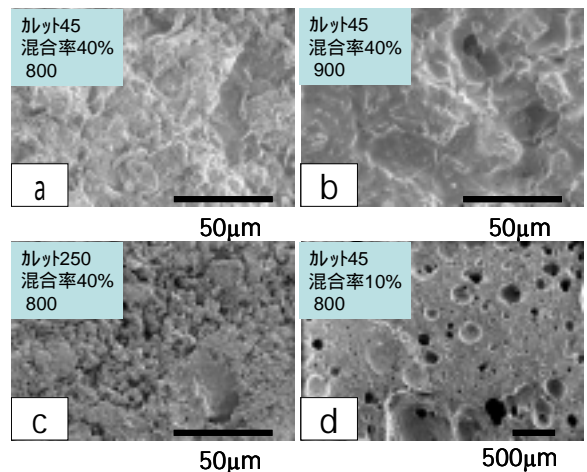


図 5. 焼結条件と表面の状態 (SEM写真)

800 で焼成した固化体の衝撃試験結果から、カレット 45 焼却灰混合率 40%の固化体は、割れても粉々にならなかった。しかし、焼却灰 100%の固化体は粉々になり微粉状態になった。焼却灰混合率が低い場合、固化体はガラス容器や窓ガラスが割れた状態に近く、焼却灰を固定化できる。焼却灰 100%で焼結することが減容化のためには最も有利であるが、焼却灰単独や低温では焼結が進まないため、耐衝撃性のある固化体ができない。焼却灰を低温焼結するためにはカレットの添加が不可欠である。

焼成温度 800 における焼却灰単独試料とカレット 45 焼却灰混合率 40%試料の粉末X線回折結果を図 6 に示す。この結果から、焼却灰にカレットを添加するとカレットが単なるバインダーとしてではなく、焼却灰とカレットの間で新たな反応が

進行し、焼却灰単独の結晶化と違いがあることが確認された。また、カレットを添加した際に析出してくるソーダライト型結晶 ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$) は、R I の溶出抑制効果が期待される化合物と考えられている⁵⁾ことから、カレットを使った低温焼結効果として R I 成分を取り込んだ鉱物化の可能性も期待される。

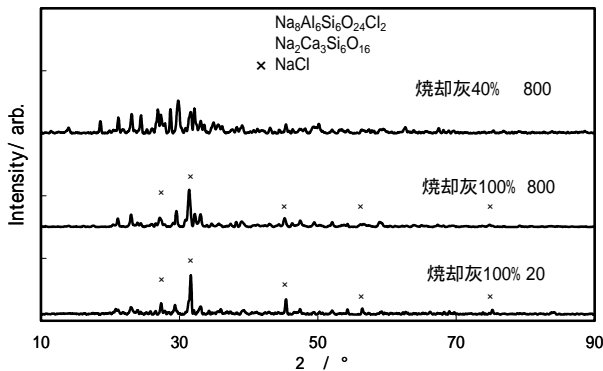


図6 焼却灰と焼結体のX線回折

焼却灰に比べ千倍以上溶出抑制効果が高かった焼却灰固化体の焼却灰混合率と溶出濃度の関係は、焼却灰混合率が高くなると、どの元素も溶出量が増加した²⁾。これは、焼結が部分的になるため、溶出し易くなると考えられる。

焼却灰混合率 30%、焼成温度 800 での、焼却灰固化体のカレット粒径を変えたときの溶出液中の Cl, S, P, Ca の溶出濃度の関係を図 7 に示す。どの元素もカレット粒径 45 は溶出量が少なく、粒径が大きくなる (90, 250) と溶出量が増加している。カレット粒径が小さいと、焼却灰混合率が同じでも溶出抑制効果が高いことが分かった。これは、電子顕微鏡観察や気孔率、吸水率の測定結果から、焼却灰混合率 30% の場合カレット粒径が小さい方が、焼結がより進行するため、気孔率、吸水率が少なくなり溶出抑制効果が高くなるためと考えられる。

放射性廃棄物の焼却処理を実施している事業所の焼却灰には、³³P, ³⁵S, ⁴⁵Ca などの R I が含まれている。R I は、放射性を持たない非 R I とほとんど同じ化学的特性を示すため、今回の焼却灰固化体の P, S, Ca などの溶出特性結果から、R I の溶出特性についても同じような特性を示すと考えられる。

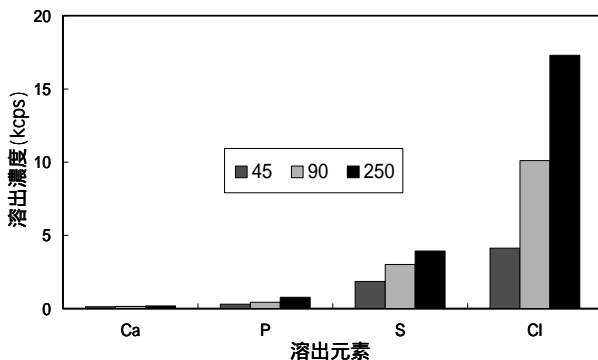


図7 カレット粒度と溶出濃度

焼却灰の焼結による減容化の様子を図 8 に示す。(a) は焼却灰単独の写真。(b) は、(a) の焼却灰にカレットを重量比で 1.5 倍加えた写真。(c) は、(b) を成型後 800 で焼成した焼却灰固化体の写真である。焼却灰固化体にする事により、焼却灰が約 40% 減容化されている。焼却灰混合率 30% を超えると、焼結前の焼却灰と比べて焼結後の焼却灰固化体の体積が小さくなり、減容化される。焼却灰混合率が高くなると、強度は小さくなるが焼却灰混合率が 50% 以上であれば、どの温度条件においても、焼却灰の体積と比較すると焼結後の焼却灰固化体の減容化率は 50% 以上が達成できた。また、温度の違いによる減容化率の差がほとんど生じなかったのは、焼却灰混合率が 30% 以上になると焼結による体積の収縮効果が少なくなるためと考えられる。

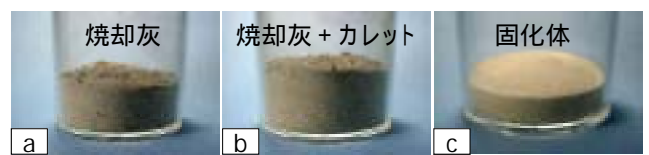


図8 RI 焼却灰の減容

4. 結論

低レベル放射性廃棄物焼却灰に対し、廃ガラスのカレットを用いた低温焼結法を検討した結果、以下の点が明らかになった。

- 1) 焼却灰固化体は耐衝撃性もあり、焼却灰のように粉々にならないため、広域飛散等の危険性が大幅に減少する。
- 2) 焼却灰固化体は低温焼結により新たな結晶が析出し、R I の固定化が期待されるソーダライト型結晶の析出も確認された。
- 3) 焼却灰に比べ、焼却灰固化体は溶出抑制効果が大幅に向上し、R I の溶出抑制効果も期待できる。
- 4) カレットによる低温焼結は 800 以下で焼結が可能で、焼却灰混合率 50% 以上の条件では、減容化率 50% 以上が達成できた。

(平成 19 年 6 月 29 日受付、平成 19 年 8 月 17 日再受付)

文 献

- (1) 日本アイソトープ協会：「放射線利用統計 2005」, pp. 1-5 (2006)
- (2) 小山秀美, 小林政行, 堀尾正勲：「廃棄物焼却灰の減容化・安定化方法の開発」, 環境資源工学, Vol.53, pp.171-177, (2006)
- (3) 中山勝也 他：「飛灰に含有される重金属のハロゲン化反応による乾式分離特性」, 廃棄物学会論文誌, Vol.13, No.5 pp.271-278 (2002)
- (4) 神保元二：「粉体 その機能と応用」, 日本規格協会, pp.231-234 (1991)
- (5) 西村友広, 坂村義治：「廃棄物固化技術」, 電中研レビュー, No.37, pp.60-64 (2000)