

## 焼却飛灰中放射性セシウムの高効率洗浄技術の開発

久保田 洋 山田 裕己  
野口 俊太郎

### 概 要

福島県などの焼却施設において、放射性セシウムに汚染された8,000Bq/kgを超過する焼却飛灰は指定廃棄物に指定され、処分することができずに焼却施設内に保管されている状況であり、保管スペースの逼迫等の課題を抱えている。焼却飛灰における放射性セシウムの負荷を減じる手法として、飛灰洗浄技術が提案されているが、洗浄廃水の処理が大きな課題である。筆者らは既往の技術を参考として、廃水量を極力抑えた焼却飛灰における放射性セシウムの洗い出しの検討を行った。

試験は円筒型カラム(φ104×400,800mmH)を用い、上部から給水、下部から通気を行う方法で実施した。処理区は散水強度、通気有無、充填高さ、粒径による放射性セシウムの洗浄効率の相違を評価した。

試験の結果、散水・通気法により廃水量を抑えながら(液固比約0.5)飛灰中の放射性セシウムを洗い出すことは十分可能であることが確認された。対象飛灰量に応じて散水強度を設定することにより、飛灰量増加に対応できることも確認された。また通気を行うことによりセシウムの浸出水あたりの溶出量増加の可能性が示唆された。

### Development of high-efficiency washing technology to remove radioactive cesium from fly ash by sprinkling water and aeration

#### Abstract

Waste incineration facilities in Fukushima and other areas have problems with the disposal of fly ash. Fly ash cannot currently be disposed of in landfills because of radioactivity levels and the solubility of cesium. Though ash-washing technologies are recommended for reducing levels of radioactive cesium, they produce significant amounts of wastewater that require further treatment. This work looks at a washing technology that drastically reduces the production of wastewater.

Experiments with sprinkling water from above and aeration from beneath were carried out in cylindrical columns(φ104×400,800mmH) filled with fly ash. The effectiveness of sprinkling intensity, aeration levels, filling height(300mm,700mm) and grain size(≤9mm,>9mm) of fly ash were examined.

The results obtained confirmed that combining the sprinkling of water and aeration achieved sufficient reduction of radioactive cesium whilst producing very little wastewater (L/S=about 0.5) and more fly ash was able to be treated to the same efficiency by increasing the intensity of water sprinkling. It was also suggested that aeration increased the elution efficiency of cesium.

キーワード: 焼却飛灰, 放射性セシウム,  
洗浄, 散水・通気

§1. はじめに

平成 23 年 3 月に発生した東北地方太平洋沖地震に伴う原子力発電所の事故に由来する放射性物質により福島県を中心として広範囲の地域が汚染された結果、当該地域において一般廃棄物や産業廃棄物の焼却施設から排出される焼却灰に比較的高濃度の放射性物質が検出される状態が続いている。特に放射性物質（主に放射性セシウム）は焼却主灰に比べ焼却飛灰に高濃度に濃縮されており、飛灰の最終処分場への受入が進まないという問題が発生しており、早急な対策が求められている。

一方で焼却飛灰は対象物や燃焼方式にもよるが、一般廃棄物由来の飛灰の場合、含有する 6~9 割程度の放射性セシウムが「易溶出性」であることが確認されている<sup>1)</sup>。これらを洗い出すことができれば、放射能濃度が大幅に低減され、埋立後の溶出リスクも抑制されることから、洗浄飛灰を最終処分場への受入が可能となる。ただし飛灰洗浄は放射性セシウムを含む廃水の処理が必要となるため、後段の廃水処理を十分考慮したシステムの構築が必要である。

筆者らは、これまで機械攪拌等を行わず散水・通気のみを用いた前処理により焼却主灰の安定化を促進させる技術の開発を進め、2008 年に実証試験（一般廃棄物焼却主灰 80ton を対象）を実施、その性能を確認している<sup>2)</sup>。今回この技術を基にして、放射性セシウムを対象とした廃水量を極力抑えた新しい飛灰の高効率洗い出し技術（以下、「本技術」という）の開発を行った。

§2. 高効率洗浄技術の概要と評価の考え方

機械攪拌による飛灰洗浄方式（以下、「従来技術」という）と本技術の比較を表 1 に示す。

従来技術の効果を模した試験として液固比 10、6 時間振とう攪拌する環境庁告示第 13 号産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法（以下、「環告 13 号法」という）を実施した。また「液固比」の考え方について図 1 に示す。本報告においては「液固比」は特段記載が無い限り廃水ベースでの値を用いる。

本技術の洗浄効果の評価は、機械攪拌を想定した環告 13 号法による溶出ポテンシャル及び洗浄後飛灰の溶出リスクとの比較により実施する。溶出ポテンシャルの指標としては、洗浄後の飛灰中放射能濃度及び洗浄効率を、溶出リスクとしては洗浄後飛灰の溶出試験で評価を行う。

表 1 従来技術と本技術の比較

	従来技術	本技術
方式	機械攪拌	間欠散水・通気
液固比 <sup>※1</sup> (給水ベース)	5~10	0.7~1.0
液固比 <sup>※2</sup> (廃水ベース)	約 5~10	0.5 程度
試験方法	環告 13 号法 (液固比 10、6 時間振とう)	カラム試験

※1 液固比(給水ベース) = 総給水量<sup>※3</sup> / 初期飛灰重量  
 ※2 液固比(廃水ベース) = 廃水量 / 初期飛灰重量  
 ※3 総給水量 = 含水量給水量 + 洗浄処理用給水量

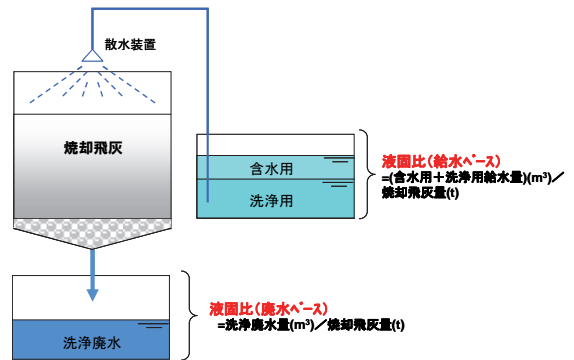


図 1 液固比の考え方

§3. 実験材料および方法

3.1 供試材料

供試材料は、福島県内の一般廃棄物焼却施設より採取したキレート処理後の焼却飛灰(写真 1)である。試料の均質化のため、9.0mm で篩分し、9.0mm 以下を標準試験用飛灰(以下、「飛灰」という)とした。飛灰とキレート処理前乾燥飛灰(乾灰)(写真 2)の物性・化学性について、3.3 に示す項目と方法で測定を行った。



写真 1 供試飛灰(キレート処理済)



写真2 乾灰

### 3.2 試験方法

試験装置は円筒型の透明塩ビ製カラム（φ104×400、800mmH）を用いた。充填高さは300mm、700mmの2種類とした。充填飛灰重量は、それぞれ2.8kg、6.1kgであった。飛灰充填後、チュービングポンプを用いてカラム上部から間欠的に給水し、カラム下部よりブローにて給気した（図2）。本試験では、カラム充填後に、浸出水が得られるまで、試験用飛灰1kgあたり約300ml給水した。浸出開始時点から2、6、24(26)、52時間後にそれぞれ浸出水を採取した。各試験とも液固比約0.5となるよう散水強度及び散水期間を設定した。試験終了後、カラム内の洗浄済み飛灰は3等分に分割し、それぞれ上、中、下層として分析用試料として採取した。

試験条件を表2に示す。なお、粒径については、9

mm篩上（～最大約20mm）のみの試験区を設け、試験用飛灰（9mm以下）との比較を行った。

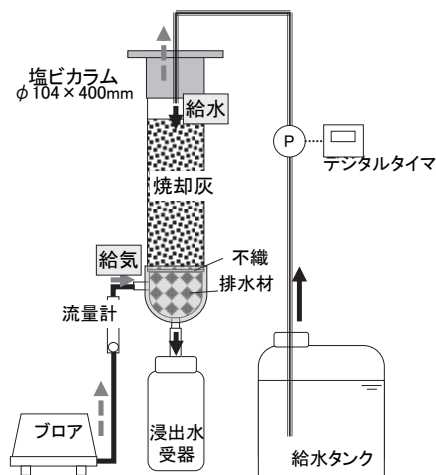


図2 試験装置



写真2 カラム試験

表2 カラム試験条件

処理区	試験日数 day	粒径 mm	充填高さ mm	充填量 kg	充填密度 g/cm <sup>3</sup>	散水強度 mm/day	通気速度 mm/sec	液固比 廃水量/初期 飛灰量
MFC_N14800	1.1	≤9.0	300	2.8	1.0	148	0.0	0.5
MFC_N14801	1.1	≤9.0	300	2.8	1.0	148	2.0	0.5
MFC_N7200	2.2	≤9.0	300	2.8	1.0	72	0.0	0.5
MFC_N37400-H70	1.0	≤9.0	700	6.1	1.0	374	0.0	0.5
MFC_N37401-H70	1.0	≤9.0	700	6.1	1.0	374	2.0	0.5
MFC_L14801	1.1	>9.0	300	2.8	0.9	148	2.0	0.5

### 3.3 測定項目

分析項目は以下とした。

① 飛灰(洗浄済も含む)

粒度分布、含水率、熱しゃく減量、Na, Ca, Cl 含有量、放射能濃度、溶出値（環告13号）

② 浸出水及び溶出検液

pH、電気伝導率（EC）、溶液密度、各種イオン濃度（Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Br<sup>-</sup>）、放射能濃度

粒度分布は1mm以上を乾式法、1mm未満はレーザ回折式粒度分布測定装置（SALD-2300、島津製作所）で行った。含水率及び熱しゃく減量は環整第95号別紙2に拠った。Na, Ca 含有量は JIS K0102、Cl 含有量は JIS Z 7302-6 に準拠した。放射能濃度はゲルマニウム半導体

検出器 (GC2018、CANBERRA) を用い<sup>134</sup>Cs と<sup>137</sup>Cs の核種分析を行いその合計値とした。pH、EC は電極法、溶液密度は放射線測定用の専用容器内の試料重量と充填高さから演算した。各種イオン濃度はイオンクロマトグラフ法 (ICS-2000/ICS-1500、日本ダマテックス) により測定した。

## §4. 実験結果

### 4.1 供試材料の物性および化学性

#### (1) 物理特性

供試飛灰の粒度分布を図3に示す。実験に使用した9.0mm 篩下は供試飛灰全体の約85%が含まれることを確認した。

#### (2) 化学特性

供試飛灰及びキレート処理前の乾灰の放射能濃度、含水率、熱しゃく減量、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、塩素 (Cl) 含有量を表3に示す。また環告13号法で溶出試験を行った際の溶出水中放射能濃度、含水率を補正した乾燥重量あたりの溶出量も併せて示す。本結果からキレート処理を行ってもセシウム (Cs) の溶出量はほとんど変わらないことが確認された。

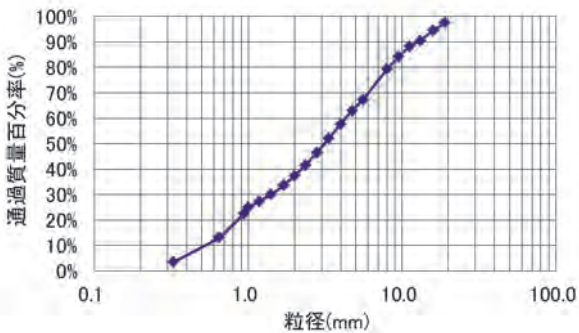


図3 供試飛灰の粒度分布

表3 供試飛灰・乾灰の化学的性状

測定項目	単位	供試飛灰 (キレート処理済)	乾灰 (キレート未処理)
放射能濃度	Bq/kg	17,500	23,800
含水率	%	21.5	0.2
熱しゃく減量	%	5.0	3.3
Na 含有量	%	1.6	2.2
Ca 含有量	%	16.5	24.1
Cl 含有量	%	9.6	10
溶出水濃度	Bq/L	1,520	2,010
乾重あたり溶出量	Bq/gDW	19.3	20.2

### 4.2 飛灰中放射能濃度の変化と液固比

各処理区の洗浄後の飛灰中放射能濃度及び指針に基づく洗浄効率<sup>3)</sup>を表4に、各層別の放射能濃度を図4に示す。表4におけるカラム試験の液固比以外の値は上、中、下の3層の平均値を記載した。各処理区の液固比は0.41~0.51であった。また従来技術を模した環告13号法の結果も併せて記載した。

本試験の各処理区では放射能濃度は2,100~3,200Bq/kgDW、洗浄効率は86~91%であり、液固比10の「環告13号法」と比較して放射能濃度は下回り、洗浄効率はほぼ同等の値が得られた。この要因としては、液固比10で洗い出される塩類量が本技術よりも多いため、効率はほぼ同等で濃度が異なる結果となったと推察された。また飛灰量、充填高さを倍以上とした700mm処理区においても300mm高と同様の洗い出し効果が得られることが確認された。

散水強度についてはN14800とN7200を比較すると低減率に大きな差は無く、処理期間約1日に相当する散水強度(148mm/日)でも十分洗浄可能であることが確認された。図4においてN7200の下層において放射能濃度が高くなっているが、この層の含水率が他より顕著に高いことから(58%)、排水障害が生じ、高線量の廃水が滞留したことが原因と考えられた。

粒径については9mm超の飛灰を充填したL14801区においても洗浄効率は88%であり、9mm以下の処理区と顕著な差は確認されず、また層別の分布においても均等に洗い出しが行われており、水みち形成の可能性は低いと考えられた。このことから本研究に使用した飛灰の粒度分布であれば、破碎や分級等の前処理を行わずに処理可能であることが示唆された。

表4 洗浄済み飛灰の放射能濃度及び洗浄効率

処理区 (MFC_〇〇)	液固比 廃水量/初期飛灰量	含水率 %	放射能濃度 Bq/kgDW	洗浄効率 %*
標準試験用飛灰	—	21	22,400	—
N14800	0.42	44	2,970	87
N14801	0.41	44	2,780	88
N7200	0.44	48	3,220	86
N37400-H70	0.51	42	2,130	90
N37401-H70	0.50	42	2,080	91
L14801	0.43	35	2,800	88
環告13号法	10	52	3,960	90

\*洗浄効率(%) = (1-洗浄飛灰の放射能濃度/原飛灰の放射能濃度) × 100

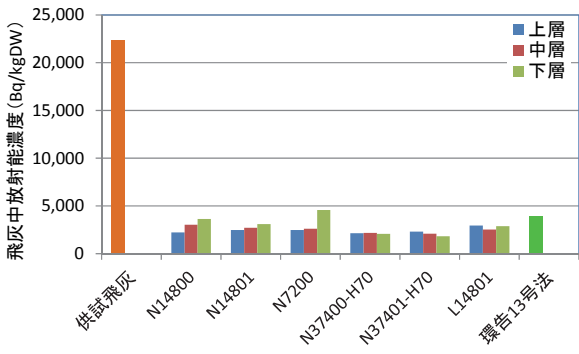


図4 飛灰の各層別放射能濃度

### 4.3 洗浄済み飛灰の溶出性評価

図5に試験後の飛灰の溶出試験（環告13号）結果を示す。カラム試験の溶出値は洗浄済み飛灰の含水率で補正した値<sup>\*</sup>とした。

比較用の液固比10の再溶出水は84Bq/Lであったのに対して、本試験の処理区では37~238Bq/Lであった。各処理区の平均値は47~144Bq/Lであった。MFC\_N37400-H70、N37401-H70では液固比10の処理区と同等もしくはそれ以下の値となり、溶出値においても本技術が従来技術と同等の洗い出し効果を示すことを確認した。

カラム試験の層別の溶出値としては下層>中層>上層の傾向が見られた。

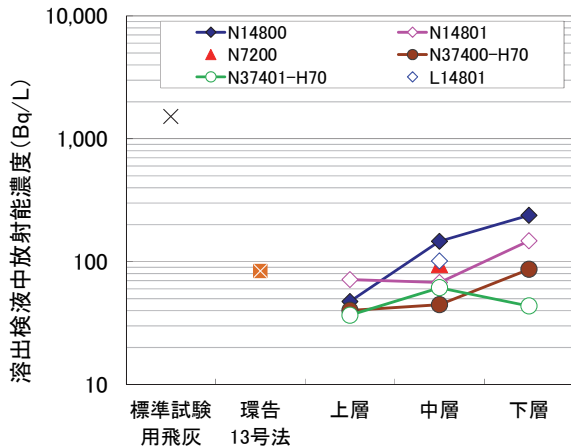


図5 溶出検液の放射能濃度

※補正計算は以下の式を用いた

$$V_c = V_m \times (100 - M_f) / (100 - M_s) \times d$$

$V_c$ : 補正後溶出値 (Bq/L)、 $V_m$ : 測定値 (Bq/kg)、 $M_f$ : 標準試験用飛灰含水率 (%)、 $M_s$ : 各層含水率 (%)、 $d$ : 溶液密度 (g/ml)

### 4.4 浸出水の溶出挙動

本研究で得られた浸出水は溶解塩類が多く、その密度は1.1~1.3g/mlであった。浸出水のpH、ECの推移を図6に示す。pHは11~12で推移しており、洗い出

しが進むにつれて増加する傾向を各処理区とも示した。ECの初期値(2時間後試料)は60~110S/mと非常に高い値を示し、開始から全体の約1/3の水量が浸出するまでは値はほぼ一定を示しており、その後減少し始めた。

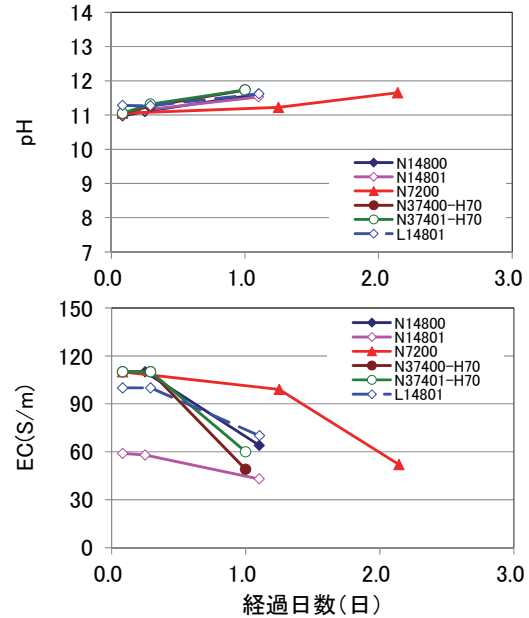


図6 浸出水のpH、EC推移

次に浸出水中の放射性Cs、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>の累積溶出量を示す。放射性Csは洗浄が進むと累積量の増加率は大きく低下した(図7)。同様の傾向がNa<sup>+</sup>、Br<sup>-</sup>量でも見られた(図8)。一方Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>は洗浄が進んでも累積量はほぼ一定で増加しており、異なる溶出傾向を示すことが確認された(図9)。これは飛灰中の含有量が非常に多いCa<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>は液固比を増やすほど洗い出すことができるが、含有量の少ない放射性Cs等はある一定以上の液固比を与えても洗浄効率が悪くなることを示唆している。またSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のみは洗浄の進行とともに浸出水濃度が増加する傾向を示した。

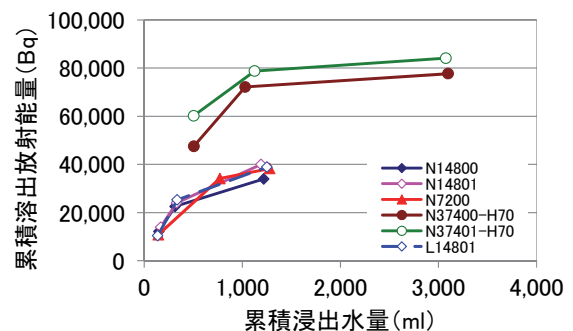


図7 累積溶出放射能の推移

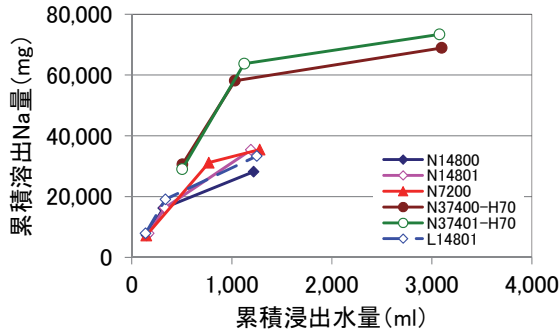


図8 累積溶出 Na 量の推移

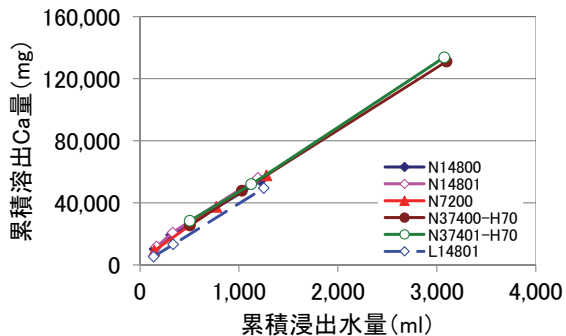


図9 累積溶出 Ca 量の推移

4.5 通気の効果

表5に通気の有無による溶出量の比較結果を示す。浸出水当たりの溶出量  $E$  は以下の式1、式2により算出した。

通気有り処理区は、通気無し処理区に比べ放射性 Cs、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Cl^-$  の浸出水量あたりの溶出量が 1~2 割程度増加した。また洗浄済み飛灰でも 4%程度通気有り処理区の放射能濃度が低くなった。

$$E_R = \frac{\sum_{i=1}^3 Ri \cdot Wi}{\sum_{i=1}^3 Wi / di} \dots \text{式1} \quad E_C = \frac{\sum_{i=1}^3 Ci \cdot Wi / di}{\sum_{i=1}^3 Wi / di} \dots \text{式2}$$

$R$ : 採取した浸出水の放射能濃度 (Bq/kg)  
 $C$ : 採取した浸出水のイオン濃度 (mg/L)  
 $W$ : 採取時の浸出水量 (g)  
 $d$ : 採取した浸出水の密度 (g/ml)

表5 通気による溶出量の比較

処理区	通気	浸出水当たりの溶出量 $E$				飛灰放射能濃度 mg/kgDW
		$^{134}Cs + ^{137}Cs$ Bq/ml	$Na^+$ mg/ml	$K^+$ mg/ml	$Cl^-$ mg/ml	
N14800	無	28	23	43	155	2,970
N14801	有	34	30	53	177	2,780
N37400-H70	無	25	22	33	141	2,130
N37401-H70	有	27	24	39	150	2,080

§5. まとめ

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 散水・通気洗浄を用いることにより、処理時間 24h、液固比 0.5 で、放射能濃度 22,400Bq/kgDW の焼却飛灰を 2,000~3,000Bq/kgDW (洗浄効率約 90%) まで低減することが可能である。
- (2) 液固比 10 の環告 13 号法と比較して、本技術はその 1/20 の廃水量で同等の洗い出し効果を示した。
- (3) 対象飛灰量に応じて散水強度を設定することにより、300mm 高カラムと同等の洗い出し効果を得ることが可能であることが確認された。
- (4) 試験に用いた飛灰試料において、粒径 20mm 程度までであれば、放射性 Cs の洗浄効率に顕著な影響は確認されなかった。
- (5) 浸出水の溶出挙動としては、放射性 Cs は  $Na^+$ 、 $Br^-$  と同様に洗浄の進行とともに溶出率が減少した。一方、 $Ca^{2+}$ 、 $Cl^-$  は試験期間中溶出率がほとんど低下しなかった。
- (6) 通気により放射性 Cs、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Cl^-$  の浸出水量あたりの溶出量が 1~2 割程度増加することが確認された。

参考文献

- 1) (独)国立環境研究所:放射能物質の挙動から見た適正な廃棄物処分(技術資料第四版), 2014.
- 2) 久保田洋・樋口壯太郎: 焼却灰の埋立管理における前処理の効果(4), 第20回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.483-484, 2009.
- 3) 飛灰洗浄技術研究会・(独)国立環境研究所: 飛灰洗浄技術に関する技術資料(施設性能・設計に係る指針), 2014
- 4) 久保田洋・山田裕己ら: 散水・通気法による焼却飛灰中放射性セシウムの高効率洗い出し技術の開発, 第24回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, pp.579-578, 2013.

ひとこと

本技術は環境省平成25年度除染技術実証事業にて、実証試験を終え、実規模での性能を確認しております。

低エネルギーで低コスト、そしてシンプルな洗浄技術の確立を目指し開発を進めてまいります。



久保田 洋