

プラズマ加熱による耐火物、セラミックフィルタ、アスベスト、焼却飛灰の溶融処理

星亜紀子* 中塩信行* 中島幹雄*

日本原子力研究所で計画されている雑固体廃棄物のプラズマ溶融処理に資するための技術的検討の一環として、融点が高いものやハンドリングが難しいと思われるものに着目し、アルミナるつぼ、マグネシアスピネルるつぼ、セラミックフィルタエレメント、アスベスト、模擬焼却飛灰についてプラズマ溶融試験を行い、溶融方法の検討を行った。その結果、るつぼ、アスベストは、装荷条件や廃棄物組合せを工夫することにより均質な溶融固化体を製作できた。また、セラミックフィルタエレメントは、還元性雰囲気での溶融炉ではSiC成分が酸化されにくいこと、揮発しやすいこと、模擬焼却飛灰は、低沸点重金属成分の揮発を抑制し溶融固化体中に安定化することが課題であることが分かった。

Keywords : 雑固体廃棄物, プラズマ溶融, るつぼ, セラミックフィルタエレメント, アスベスト, 焼却飛灰

The Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI) decided to adopt an advanced volume reduction program for low-level radioactive wastes. In this program, inorganic wastes are converted to stable glassy products suitable for disposal by a plasma melting system in the Waste Volume Reduction Facilities (WVRF). High melting point wastes such as refractories are excluded from the plasma melting treatment in the WVRF, and wastes difficult to handle such as asbestos are also excluded. However, it is desirable to apply the plasma melting treatment to these wastes for stabilization and volume reduction from the viewpoint of disposal.

In this paper, plasma melting test of crucibles, ceramic filter elements, asbestos, and simulated fly ashes were carried out as a part of technical support for WVRF. The plasma melting treatment was applicable for crucibles and asbestos because homogeneous and glassy products were obtained by controlling of waste and loading condition. It was found that SiC in ceramic filter elements was volatile with a plasma torch with inert gas, and adding reducer was ineffective against stabilizing volatile metals such as Zn, Pb in a solidified product in the melting test of simulated fly ash.

Keywords : miscellaneous solid waste, plasma melting, crucibles, ceramic filter element, asbestos, fly ash

1 はじめに

原子力施設から発生するコンクリート、金属、焼却灰等、さまざまな低レベル放射性廃棄物(以下、雑固体廃棄物)の減容処理技術の1つとして、廃棄物を加熱溶融することにより安定な溶融固化体に成形する溶融処理が注目されている。溶融処理は圧縮処理等に比べて減容効果が大きく、放射性核種を固化体内に閉じ込め容易に離脱させないという効果が期待できる。また、多種多様な放射性核種を含む廃棄物を均一な固化体とすることができるため、最終処分に不可欠である放射能評価が容易にできるという利点がある。日本原子力研究所(以下、原研)は、雑固体廃棄物の処理に溶融技術を適用することを決定し、平成7年度から雑固体廃棄物の減容・安定化処理を行う高減容処理施設の建設整備を進めてきた[1]。平成15年2月に完成した減容処理棟は、雑固体廃棄物のうち非金属をプラズマ処理する焼却・溶融施設、金属を高周波誘導加熱によって溶融する金属溶融施設、原子炉から発生する金属廃棄物を圧縮処理する高圧圧縮設備とから構成されている。

原研では、施設の建設整備を進める一方、焼却・溶融施設の技術支援を目的とし、代表的な雑固体廃棄物であるコンクリート、ガラス、保温材等について小規模のプラズマ溶融炉による溶融試験を実施し、溶融挙動等について調査・検討を進めてきた[2-6]。

現在、高減容処理施設では、耐火物やセラミックフィルタ等の融点が高い廃棄物や、アスベストや焼却飛灰等の人体に有害な廃棄物などは、プラズマ溶融処理の対象とはなっていない。耐火物、セラミックフィルタは溶融炉に与える負荷が大きいためであり、アスベスト、焼却飛灰は、それぞれハンドリング、低沸点成分の安定化が問題となるためである。しかし、処分の観点からは、将来的にはこれらの廃棄物も溶融処理によって減容・安定化することが望ましい。このため本稿では、原研においてプラズマ溶融の対象となっていない耐火物、セラミックフィルタエレメント(以下、セラミックフィルタ材)、アスベスト、焼却飛灰についてプラズマ溶融試験を行い、プラズマ溶融方法の検討を行った。

2 溶融試験条件

2.1 溶融試験装置

溶融試験装置の概略をFig.1に示す。溶融試験装置は、溶融炉を主体とした溶融装置と、溶融時に発生する放射性核種やダストを回収するための排ガス処理装置とから構成される。プラズマトーチは、陰極にタングステン棒、陽極に銅ノズルを用いた水冷式の非移行式直流アークプラズマトーチである。プラズマガスはAr、N₂およびその混合ガスであり、最大出力は100kW(200V, 500A)である。

本試験では、スタンプ材を用いて溶融炉内に固定した高アルミナるつぼ(内径φ220mm×有効高さ200mm)内に模擬廃棄物を装荷して溶融し、るつぼ底からトーチ先端までの距離は190mmとした。また、るつぼ内の温度を測定するため、るつぼ底部中央とその周囲3箇所、るつぼ側面1

Study on plasma melting treatment of crucibles, ceramic filter elements, asbestos, and fly ash by Akiko Hoshi (okamoto@lynx.tokai.jaeri.go.jp), Nobuyuki Nakasio, Mikio Nakajima.

* 日本原子力研究所 バックエンド技術部 廃棄物処理技術試験室
Japan Atomic Energy Research Institute
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

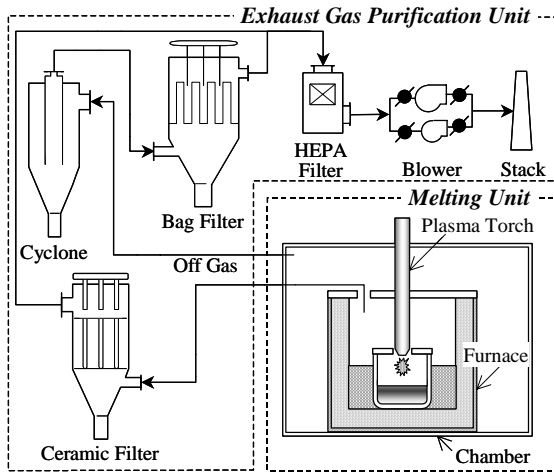


Fig.1 Schematic diagram of melting system

箇所には B 型熱電対を設置した。溶融炉内の概略を Fig.2 に示す。

2.2 模擬廃棄物と添加物

溶融試験に用いた模擬廃棄物の化学組成を Table1 に、各試験における模擬廃棄物および添加物の重量を Table2 に示す。模擬廃棄物組成は、コンクリートを主体として各溶融対象物を混合した。比較のためコンクリート単独溶融試験(試験番号 CN-0)も行った。

模擬廃棄物としての耐火物は、化学組成によって溶融挙動が異なると考えられることから、中性耐火物である高アルミナるつぽを砕いたるつぽ材を用いた試験(AC-1～3)と、塩基性耐火物であるマグネシアスピネルるつぽを砕いたるつぽ材を用いた試験(MC-1, -2)を行った。コンクリートの融点はその主成分である SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 の 3 元系状態図から 1500°C 程度と予想されるのに対し、耐火物の融点はその主成分の組成から 2000°C を超えることが予想される。このため、コンクリートと耐火物を溶融したスラグの主成分となる SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 の 3 元系状態図においてスラグの融点が 1400°C 程度となるように、耐火物/コンクリート重量比を高アルミナるつぽ材では 20/80、マグネシアスピネルるつぽ材では 30/70 とした。セラミックフィルタ材についても耐火物と同様の理由から、セラミックフィルタ材/コンクリート重量比を 30/70 とした(CF-1, -2)。アスベストについては、コンクリート共存下での溶融試験

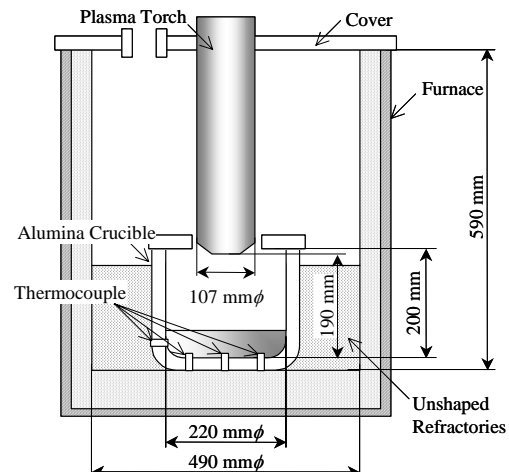


Fig.2 Schematic diagram of melting furnace

(AS-2)とともにアスベスト材単独溶融試験(AS-1)も行った。アスベスト材は厚さ 3mm の石綿ジョイントシートを $100 \times 100\text{mm}$ 程度に切断したものを用いた。焼却飛灰は、焼却飛灰に含まれる低沸点重金属成分を金属層中に安定化することを目的として、金属とともに溶融した。コンクリートと焼却飛灰の重量は一定とし、金属の重量を変化させた試験(FA-1, -2)、および還元剤として FeO (FA-3)、カーボン(FA-4)を添加した試験を行った。なお、焼却飛灰は、原子力施設における焼却飛灰の組成[7,8]を参考に試薬により調製したものを模擬試料として用いた。また、金属は直径 80mm のステンレス棒(SUS304)を切断したものを用いた。

耐火物および焼却飛灰の溶融試験においては、溶融固化体の均一性と放射性核種の移行挙動を調べるため、RI トレーサーを添加したコンクリートを模擬廃棄物として装荷した。各試験において用いた RI トレーサーを Table2 に示す。耐火物の試験では ^{152}Eu を 0.3MBq、焼却飛灰の試験では ^{60}Co 、 ^{137}Cs 、 ^{152}Eu をそれぞれ 0.3MBq ずつ添加した。

2.3 装荷条件

装荷条件による溶融しやすさの違いを調べるため、耐火物とセラミックフィルタ材については、同一の廃棄物組成で装荷条件を変えた試験を行った。Fig.3 に耐火物とセラミックフィルタ材の溶融試験における模擬廃棄物の装荷状態を示す。試験番号 AC-1, MC-1, CF-1 は、プラズマジ

Table 1 Chemical composition of simulated wastes

Simulated Wastes	Chemical Composition (wt%)												
	Si	Al	Ca	Mg	Na	K	Fe	Ti	Zn	Cr	Pb	C	Others ⁽¹⁾
Concrete 1	27.8	3.1	7.6	0.6	1.2	1.5	1.6	-	-	-	-	1.1	55.5
Concrete 2	28.3	4.7	10.5	0.5	1.9	0.6	2.0	-	-	-	-	0.9	50.7
Alumina Crucible	-	52.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	47.1
Magnesia Spinel Crucible	0.6	31.7	0.2	22.5	0.4	0.2	0.1	-	-	-	-	0.1	44.2
Ceramic Filter Element	55.1	4.6	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	19.4	20.7
Asbestos	15.8	1.5	0.3	17.3	0.3	-	1.4	-	-	0.1	-	12.3	50.1
Fly Ash	9.3	5.3	7.1	6.0	4.3	-	7.0	6.1	8.0	-	9.3	-	37.4

(1) Others are O and H.

Table 2 Test condition for melting tests

Run No.	Weight of Simulated Wastes (g)		Weight of Addition (g)		Radioactivity (MBq)			Heating Time (min)
	Concrete	Others	C	FeO	⁶⁰ Co	¹³⁷ Cs	¹⁵² Eu	
CN-0	3000	-	-	-	-	-	0.3	44
AC-1	2400	Alumina Crucible [600]	-	-	-	-	0.3	45
AC-2	2400	Alumina Crucible [600]	-	-	-	-	-	34
AC-3	2400	Alumina Crucible [600]	-	-	-	-	0.3	40
MC-1	2100	Magnesia Spinel Crucible [900]	-	-	-	-	0.3	45
MC-2	2100	Magnesia Spinel Crucible [900]	-	-	-	-	0.3	42
CF-1	2100	Ceramic Filter [900]	-	-	-	-	-	45
CF-2	2100	Ceramic Filter [900]	-	-	-	-	-	50
AS-1	-	Asbestos [4500]	-	-	-	-	-	39
AS-2	2100	Asbestos [1300]	-	-	-	-	-	35
FA-1	2100	Fly Ash [900], SUS [240]	-	-	0.3	0.3	0.3	42
FA-2	2100	Fly Ash [900], SUS [1370]	-	-	0.3	0.3	0.3	38
FA-3	2100	Fly Ash [900], SUS [360]	-	830	0.3	0.3	0.3	50
FA-4	2100	Fly Ash [900], SUS [1540]	90	-	0.3	0.3	0.3	49

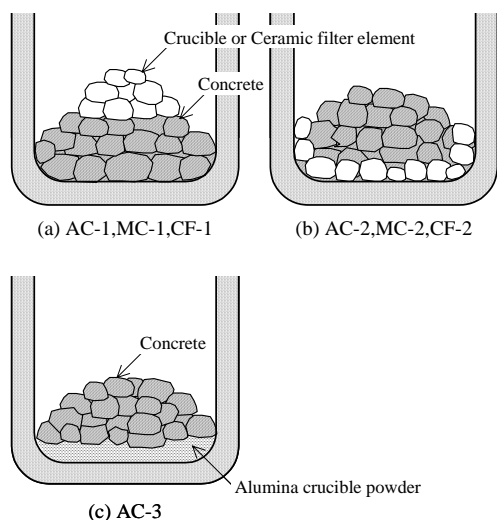


Fig.3 Loading condition for melting tests of crucible and ceramic filter element

エット熱による溶融を目的として、プラズマが直接照射される位置(上部中央)にるつぼ材もしくはセラミックフィルタ材を塊状(10～50cm³)で装荷した(Fig.3(a))。試験番号AC-2, AC-3, MC-2, CF-2は、コンクリート溶融スラグによる浸食溶解を目的として、直接プラズマが照射されない位置にるつぼ材もしくはセラミックフィルタ材を装荷した。試験番号AC-2, MC-2, CF-2は、るつぼ材もしくはセラミックフィルタ材を塊状(10～50cm³)で装荷し(Fig.3(b))、試験番号AC-3は、るつぼ材を粒径10mm以下に粉砕して装荷した(Fig.3(c))。アスベストについては、試験番号AS-2はアスベスト材をコンクリートとともにランダムに装荷した。焼却飛灰については、飛散防止のため模擬焼却飛灰と添加物をステンレス缶(SUS304 製)に入れてコンクリートとともに装荷した。いずれの試験においてもコンクリートは塊状(20～60cm³)のものをを用いた。装荷状態の写真をFig.4に示す。

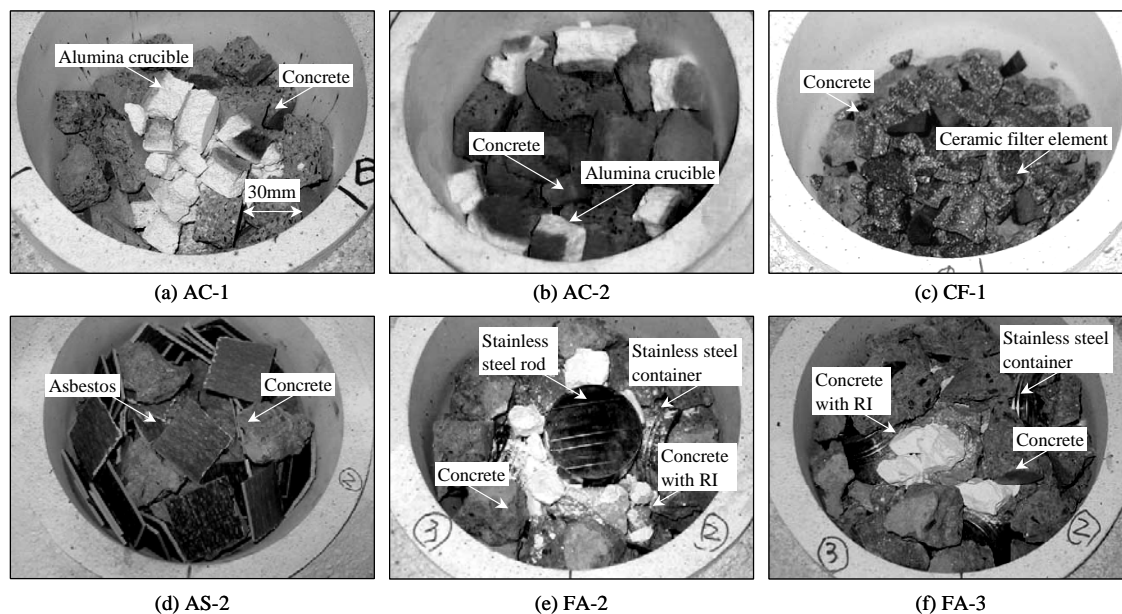


Fig.4 Loading condition

2.4 溶融固化体の製作方法

高アルミナるつぼ(Al_2O_3 100wt%)内に模擬廃棄物および添加物を装荷してプラズマ照射を行った。プラズマ作動ガスは、着火から3分間はAr(50l/min)を用い、その後、熱効率のよい N_2 (50l/min)に徐々に切り替えた。雰囲気制御は行わなかった。プラズマ出力は50kW(100V, 500A)とし、熱電対の指示温度が1600℃程度に達したら照射を停止することとしたが、温度分布が不均一な場合や熱電対が断線した場合は、適宜停止した。加熱時間は30～50分間であった。照射終了後、溶湯は、るつぼ容器内で自然冷却させた。冷却後、るつぼ容器と溶融固化体の合計重量を測定し、るつぼ容器ごと溶融固化体を切断して目視による溶融状態の観察を行った後、各分析に供するための試料を採取した。

2.5 化学分析

溶融固化体のスラグ層、金属層について化学組成分析を行った。試料採取位置の概略をFig.5に示す。スラグ層は、中央上部、中央下部、側部から10g程度の塊を1個ずつ計3個採取し、粉碎後、約0.2gを分析に供した。焼却飛灰の溶融試験においては溶融固化体のスラグ層中に金属粒が見られたため、粉碎後、磁選別により金属粒を取り除いた。また、金属層は、中央上部、中央下部各1点からドリルにより切削粉を2g程度採取し、約0.2gを分析に供した。分析方法は炭素については「JIS G 1211」、不溶性Siについては「JIS G 1212」に準じた。その他の元素については酸分解およびピロ酸カリウム溶融塩分解後、誘導プラズマ発光分光分析装置(パーキンエルマー製、Optima 3000)を用いて各成分濃度を定量した。

2.6 放射能分析

ゲルマニウム半導体検出器(キャンベラ製)を用いて、製作した溶融固化体のスラグ層、金属層の放射能分析を行っ

○:Sampling Point

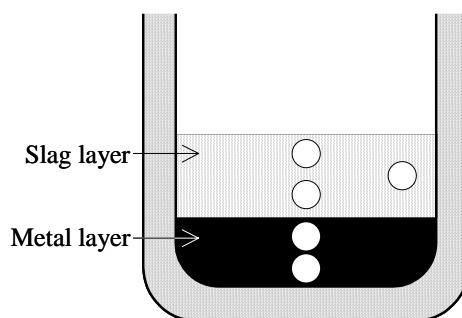


Fig.5 Sampling points of solidified products

た。スラグ層は、中央上部、中央下部、側部の各部から20～30gの塊を2個ずつ計6個採取して粉碎し、それぞれ約20gをスチロール瓶に分取して5000秒測定した。スラグ層に金属粒が見られた焼却飛灰の試験では、粉碎後、磁選別により金属粒を除去して測定を行った。金属層は、中央上部、中央下部の各2点からドリルにより切削粉約1gを採取し、それぞれ王水で溶解した後精製水で100mlにメスアップした溶液をポリ瓶に移して 10^4 秒間測定した。

3 結果および考察

溶融試験前後における重量変化をTable3に示す。溶融前後における化学組成の変化を調べるため、投入物の組成から算出したスラグ組成の推定値と、製作した溶融固化体のスラグ組成の測定値(上部、下部、側部の平均値)をあわせてTable4に示す。スラグ組成の推定値は、各元素は酸化物で存在し、 H_2O 、 CO 等の揮発成分は全量揮発するとして算出した。なお、Fe成分はこれまでの試験から2価のFeとして存在することが分かっているので、 FeO として算出した[6]。また溶融固化体の均質さの目安として、スラグ主成分の測定値について算出した変動係数(標準偏差を平均

Table 3 Weight of solidified products

(g)								
Run No.	Initial			Final			Variation (D-B)	
	Simulated waste		Crucible (A)	Total (B)	Slag layer (D-(A+C))	Metal layer (C)		Total (D)
	Non-metal	Metal						
CN-0	2946	-	18500	21446	2760	-	21260	186
AC-1	3047	-	19100	22147	2900	-	22000	147
AC-2	3004	-	18500	21504	2800	-	21300	204
AC-3	3000	-	18200	21200	2800	-	21000	200
MC-1	3005	-	19400	22405	2900	-	22300	105
MC-2	3006	-	19800	22806	2900	-	22700	106
CF-1	3002	-	19900	22902	2100	-	22000	902
CF-2	2991	-	18700	21691	2700	-	21400	291
AS-1	4497	-	19100	23597	3000	-	22100	1497
AS-2	3452	-	18100	21552	2900	-	21000	552
FA-1	3003	242	19900	23145	2738	162	22800	345
FA-2	3010	1372	19500	23882	2850	1250	23600	282
FA-3	3835	362	19800	23997	3720	180	23700	297
FA-4	3001	1536	19700	24237	2610	1490	23800	437

Total(D): Solidified Product and Crucible

Table 4 Chemical components in solidified products (slag)

Run No.	Chemical Components (wt%)																	
	SiO ₂		Al ₂ O ₃		CaO		MgO		FeO		Cr ₂ O ₃		TiO ₂		ZnO		PbO	
	Est.	Mea.	Est.	Mea.	Est.	Mea.	Est.	Mea.	Est.	Mea.	Est.	Mea.	Est.	Mea.	Est.	Mea.	Est.	Mea.
CN-0	71.8	68.9	7.1	10.0	12.8	12.3	1.2	1.1	2.8	2.4	-	-	-	-	-	-	-	-
AC-1	56.9	53.3	25.8	28.4	10.1	9.9	0.9	1.1	2.2	2.3	-	-	-	-	-	-	-	-
AC-2	57.4	58.3	26.5	26.0	10.2	9.1	0.9	0.9	2.2	1.9	-	-	-	-	-	-	-	-
AC-3	57.5	68.6	25.7	12.2	10.3	9.6	1.0	1.0	2.2	2.3	-	-	-	-	-	-	-	-
MC-1	47.1	50.8	24.8	24.0	11.4	8.1	11.9	12.1	2.1	2.1	-	-	-	-	-	-	-	-
MC-2	47.2	60.7	24.8	14.2	11.4	9.6	11.8	3.9	2.1	2.3	-	-	-	-	-	-	-	-
CF-1	74.6	68.8	8.8	14.0	11.3	10.5	0.6	0.7	2.0	1.9	-	-	-	-	-	-	-	-
CF-2	74.6	71.2	8.8	11.1	11.4	9.7	0.6	0.8	2.0	1.6	-	-	-	-	-	-	-	-
AS-1	49.6	43.9	4.2	10.2	0.7	0.8	42.1	38.5	2.6	0.8	0.2	0.1	-	-	-	-	-	-
AS-2	60.1	56.8	7.6	8.4	10.2	8.1	17.0	14.0	2.8	2.5	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-
FA-1	53.0	51.7	9.9	12.4	14.5	11.2	3.8	4.0	4.9	6.4	-	1.7	3.2	3.8	3.2	0.7	3.2	0.9
FA-2	53.1	48.7	9.9	10.5	14.5	10.6	3.8	4.0	4.9	5.5	-	1.5	3.2	3.7	3.2	0.5	3.2	0.5
FA-3	41.5	33.9	7.8	8.9	11.3	6.7	3.0	2.9	25.6	33.5	-	0.7	2.5	2.6	2.5	1.4	2.5	0.9
FA-4	54.2	50.8	9.9	14.9	14.1	11.7	3.7	4.6	4.7	3.1	-	1.3	3.1	4.1	3.1	0.2	3.1	0.1

Est. : Estimated Value

Mea. : Measured Value

Table 5 Coefficient of variation in measured values for chemical composition of solidified products (slag)

Run No.	Chemical Components (%)				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO
CN-0	0.7	1.0	2.3	-	3.9
AC-1	4.3	6.2	2.7	-	4.3
AC-2	19.4	54.1	22.9	-	22.4
AC-3	1.2	7.5	7.0	-	5.8
MC-1	0.5	0.6	1.6	0.3	-
MC-2	6.9	13.3	30.4	36.4	-
CF-1	1.1	6.6	5.8	-	-
CF-2	5.1	4.0	13.0	-	-
AS-1	1.6	7.8	-	1.1	-
AS-2	1.2	0.4	1.5	2.4	-
FA-1	0.4	1.5	1.9	1.0	0.9
FA-2	0.9	0.9	2.0	3.4	0.9
FA-3	16.0	11.1	11.2	8.7	13.8
FA-4	5.7	25.5	7.2	26.6	17.8

値で除した値)を Table5 に示す。これまでの報告[9,10]を参考にして、主成分の変動係数が 10%以下のものは均質であると判断した。

スラグ中の ¹⁵²Eu の放射能濃度の測定値(上部, 下部, 側部の平均値)を, 推定値とあわせて Table6 に示す。推定値は, 添加した放射エネルギーを溶融固化後のスラグ重量(ここでは溶融後の溶融固化体とするつば容器の合計重量から溶融前のつば容器重量を差し引いた値)で除して求めた。

製作した溶融固化体の断面写真を Fig.6 に示す。写真において, 周囲の白い部分がるつば容器であり, 中央の黒い部分が溶融固化体である。試験番号 FA-4 は, 固化体切断時にスラグ層が欠けたため不完全な形である。

Table 6 Concentration of ¹⁵²Eu in solidified products (slag) and coefficients of variation

Run No.	¹⁵² Eu Concentration (Bq/g)		Coefficient of Variation (%)
	Meas.	(Est.)	
CN-0	87±10	(109)	11.1
AC-1	102±8	(103)	8.0
AC-3	138±11	(107)	8.0
MC-1	99±10	(103)	9.9
MC-2	111±12	(103)	11.1
FA-1	122±6	(113)	4.9
FA-2	122±6	(110)	4.6
FA-3	97±4	(85)	3.8
FA-4	121±14	(107)	11.3

Mea. : Measured Value

Est. : Estimated Value

(1)耐火物

プラズマトーチ直下に装荷して高温のプラズマジェットにより溶融する方法(試験番号 AC-1, MC-1)と溶融スラグに浸食溶解する方法(試験番号 AC-2, -3, MC-2)を試みた。

アルミナるつば材を用いた試験番号 AC-1 は, 溶け残りなく溶融されており, るつば容器底部で湿潤(染み込み)が見られた。化学組成の測定値と推定値はほぼ一致しており, 主成分の変動係数は 2.7~6.2%と小さかった。また, ¹⁵²Eu 濃度の測定値と推定値もほぼ一致しており, 変動係数は 8.0%であった。これらのことから, コンクリートとるつば材が溶け残りなく溶融され, 均質なスラグ層が形成されていると考えられる。試験番号 AC-2 は, 溶融試験中, 溶湯温度が局所的に 1800℃以上となり一部の熱電対が断線したため, 他の熱電対の指示値は 1000~1200℃程度であったがプラズマ照射を停止した。溶融固化体は, 焼結したような状態であり, るつば容器底部にるつば材が溶け残ってい

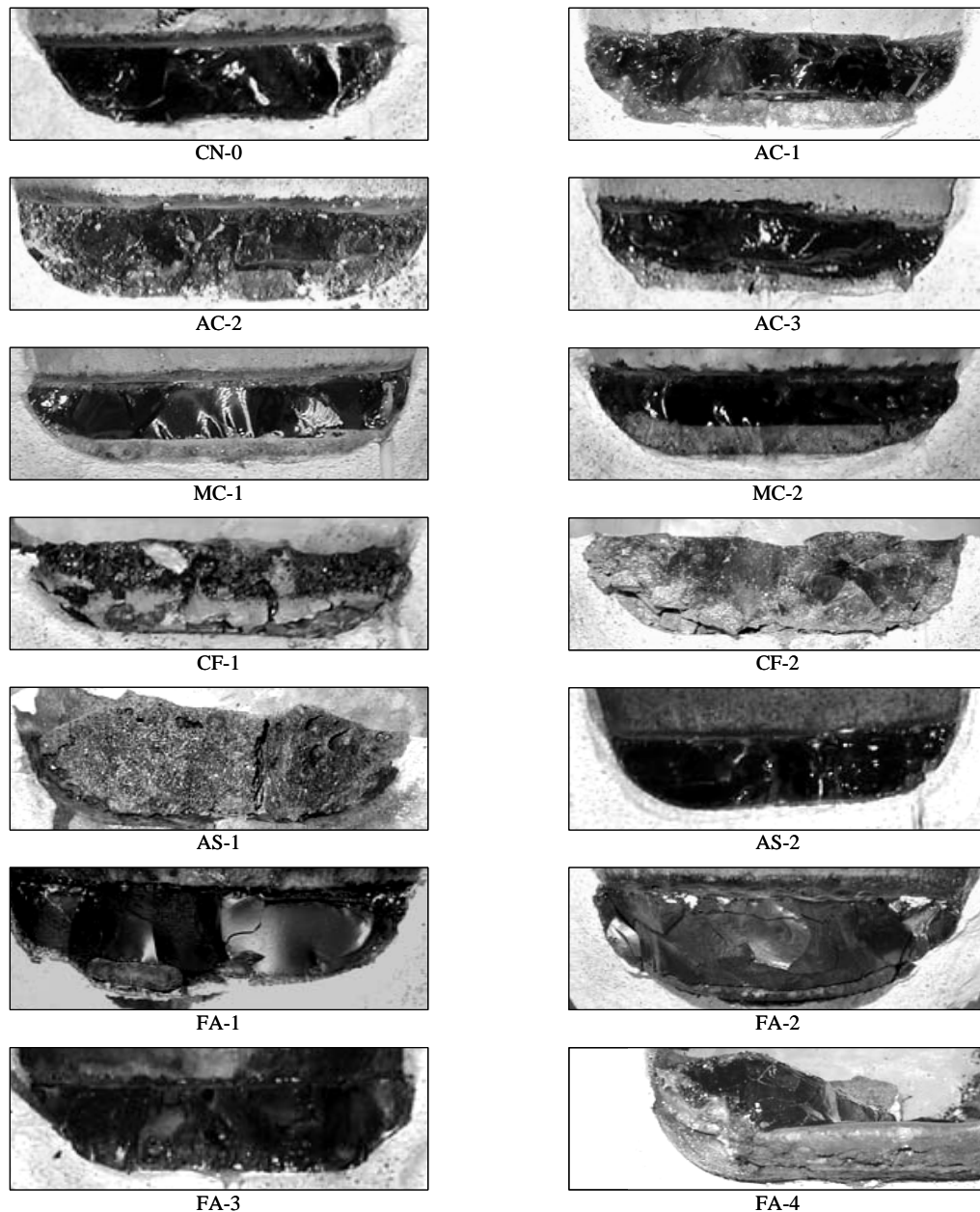


Fig.6 Sectional view of solidified products

た．主成分の変動係数が 19.4～54.1%と大きいことから，るつぼ材の一部は熔融されたが，溶湯が十分に攪拌されなかったため均質にはならなかったと考えられる．試験番号 AC-3 は，熔融固化体上部はガラス質であったが，るつぼ容器底部にるつぼ材粉末が焼結したと見られる層があった．ガラス質層の化学組成は，コンクリート単独熔融の CN-0 とほぼ同じであり，主成分の変動係数は 1.2～7.5%と小さく，コンクリート成分主体の均質なスラグが形成されていると思われる． ^{152}Eu 濃度の測定値は，推定値の 1.3 倍程度であった．Eu はほぼ 100%スラグ中に存在すると考えられることから[11]，溶け残りによりスラグ重量が少ないため，相対的に ^{152}Eu 濃度が高くなったと考えられる．また， ^{152}Eu 濃度の変動係数は 8.0%であり，熔融した部分に ^{152}Eu は均一に分布していると考えられる．

マグネシアスピネルるつぼ材を用いた試験番号 MC-1 は，ガラス質層(上)と岩石質層(下)に分かれていた．ガラス質層の化学組成の測定値は推定値とほぼ一致しており，主成分の変動係数は 0.3～1.6%と小さかった．また， ^{152}Eu 濃度の測定値も推定値とほぼ一致しており，変動係数は 9.9%であった．すなわち，ガラス質層は投入物がすべて熔融したときの組成に近く， ^{152}Eu 濃度も添加した ^{152}Eu 全量が熔融固化体全体に均一に分布したときの濃度に近い値である．したがって模擬廃棄物がすべて熔融して均質になっていると思われ，岩石質層の化学組成および ^{152}Eu 濃度はガラス質層とほぼ同じであると推測される．上層と下層が形成された原因としては，冷却過程の違いが挙げられると思われるが詳細については不明である．試験番号 MC-2 もガラス質層と岩石質層に分離していた．ガラス質層における

マグネシアスピネルるつぼの主成分である MgO 、 Al_2O_3 成分の測定値が、それぞれ推定値の 30%、60%程度であることから、岩石質層は主にくつぼ材成分からなると思われる。ガラス質層の主成分の変動係数は、るつぼ材の主成分である CaO 、 MgO についてはそれぞれ 30.4%、36.4%と大きく、るつぼ材成分は不均一に分布していた。しかし、 ^{152}Eu 濃度は推定値に比べてやや高めであったが、変動係数は 11.1%であった。また、ガラス質層の変動係数についてコンクリートの主成分である SiO_2 の値は 6.9%でありコンクリート成分はほぼ均一に分布していると考えられる。これらの結果から、上部に装荷されたコンクリートがるつぼ材より先に溶融されて均一な溶融スラグとなり(^{152}Eu はコンクリートに添加されているのでコンクリート成分とともに溶融スラグ中に均一に分布)、酸性スラグであるコンクリート溶融スラグに比較浸食されやすいマグネシアスピネルるつぼ材の一部が浸食溶解されてスラグ中に不均一に分布したと推測される。

以上から、アルミなるつぼ材については、プラズマトーチ直下にくつぼ材を装荷することにより、均質な溶融固化体を製作できることがわかった。一方、マグネシアスピネルるつぼ材については、るつぼ材をプラズマトーチ直下に装荷することにより溶融可能であるが、本試験ではガラス質と岩石質の2層に分離したことから、均質な溶融固化体を製作するためには、冷却方法等に工夫が必要であると思われる。

(2)セラミックフィルタ材

セラミックフィルタ材をプラズマトーチ直下に装荷した試験(試験番号 CF-1)とプラズマが直接照射されない位置に装荷した試験(試験番号 CF-2)を行った。

試験番号 CF-1 は、 SiC 成分と思われる粉末により排ガス系が閉塞したため、溶融試験を中止した。プラズマトーチ直下となる上部は溶融されていたが、るつぼ容器底部に残ったコンクリートと、多数の金属粒が見られた。写真中、黒灰色の部分が溶融した部分であり、白灰色の部分が溶け残ったコンクリートである。また、底部の灰色の部分が金属粒である。 SiC が気化する際に $2\text{SiC}[\text{s}] \rightarrow \text{SiC}_2[\text{g}] + \text{Si}[\text{s}, \text{l}]$ の反応が起こることから[12]、金属粒は金属 Si であると思われる。溶融固化体とるつぼ容器の合計重量は、溶融前の模擬廃棄物とるつぼ容器の合計重量に比べて約 900g 減少していた。コンクリート単独溶融 CN-0 における重量減が 180g 程度であることを考慮すると、排ガス系に移行した 900g の大部分がセラミックフィルタ材であると思われる。溶融した部分の主成分の変動係数は 1.1～6.6%であり、溶融した部分については均質であると考えられる。試験番号 CF-2 の溶融固化体はガラス質であったが、底部にセラミックフィルタ材が溶け残っていた。ガラス質層の主成分の変動係数は 4.0～13.0%であり、溶融した部分についてはほぼ均質であると考えられる。溶融固化体とる

つぼ容器の合計重量は、溶融前の模擬廃棄物とるつぼ容器の合計重量に比べて約 300g 程度の減少であり、排ガス系に移行したセラミックフィルタ材は CF-1 に比べて少なかった。

本試験では、セラミックフィルタ材を溶け残りなく溶融して均質な溶融固化体を製作することができなかった。セラミックフィルタ材の主成分である炭化ケイ素(SiC)の融点は 2830°C (α - SiC)であるが、 2200°C 以上で昇華が始まる。また、 SiC は高温酸化雰囲気中で酸化され、比較的高酸素分圧下でのパッシブ酸化($2\text{SiC}[\text{s}] + 3\text{O}_2 = 2\text{SiO}_2[\text{s}] + 2\text{CO}[\text{g}]$)と、比較的低酸素分圧下でのアクティブ酸化($\text{SiC}[\text{s}] + \text{O}_2 = \text{SiO}[\text{g}] + \text{CO}[\text{g}]$)が知られている[13]。還元性雰囲気の溶融炉で SiC を昇華させることなく溶融するためには、セラミックフィルタ材をプラズマが直接照射されない位置に装荷して揮発を抑え、酸化剤を添加して積極的に SiC を SiO_2 と CO ガスに分解する必要があると考えられる。一方、酸化性の溶融炉では炉内の酸素分圧を制御することにより、性状の良い溶融固化体を製作した報告がある[14]。

(3)アスベスト

アスベスト材単独溶融試験(試験番号 AS-1)とコンクリート共存での試験(試験番号 AS-2)を行った。

試験番号 AS-1 は、溶融中に炎があがり、排ガス温度が 1000°C 近くまで上昇したため、 Ar と N_2 のガス流量を調整しながらプラズマ照射を行った。溶融固化体は多数の空隙があった。また、少量であったがアスベスト材が溶け残っていた。溶融固化体とるつぼ容器の合計重量は、溶融前の模擬廃棄物とるつぼ容器の合計重量に比べて約 1500g 減少していた。これは、アスベスト材含有の有機成分が燃焼して CO ガス等となり、排ガス系に移行したためと考えられる。化学組成は、 Al_2O_3 成分の測定値が推定値の約 2.4 倍であり、るつぼ容器の溶け込みが大きかった。試験番号 AS-2 については、溶け残りなく溶融されており、溶融固化体はガラス質であった。化学組成については、るつぼ容器の溶け込みによると思われる Al_2O_3 成分の増加が見られたが、主成分の変動係数は 0.4～2.4%と小さかった。これらのことから、アスベスト材とコンクリートが溶け残りなく溶融され均質なスラグ層が形成されていると考えられる。

アスベストの主成分は SiO_2 、 MgO 、 FeO 等であり、代表的なアスベスト鉱物であるクリソタイルの融点は 1521°C であることからプラズマ溶融の適用性は高いと思われ[15]。また、アスベスト製品をプラズマ溶融して製作した溶融固化体の核種閉じ込め性の評価なども行われている[16]。しかし、本試験のように還元雰囲気中で C 成分の多いアスベスト材を単独でプラズマ溶融した場合には、 CO ガス等の発生により空隙の多い溶融固化体になることがわかった。

(4)焼却飛灰

焼却飛灰に含まれる低沸点重金属成分を金属層中に安定化することを目的として、金属とともに溶融した。コンクリートと焼却飛灰の重量は一定として金属の重量を変化させた試験(試験番号 FA-1, -2), および還元剤として FeO を添加した試験(試験番号 FA-3), およびカーボンを添加した試験(試験番号 FA-4)を行った。いずれの試験においても溶け残りなく溶融されており、スラグ層(上)と金属層(下)に分かれていた。また、スラグ層中に微小な金属粒が見られた。スラグ層の化学組成は、試験番号 FA-4 を除いて Al_2O_3 , FeO, Cr_2O_3 成分の測定値が推定値より大きかった。 Al_2O_3 はるつぼ容器の溶け込みのため、FeO, Cr_2O_3 はステンレスの酸化により増加したと考えられる。また、 ^{152}Eu 濃度の測定値がいずれの試験においても推定値よりやや高かった。これは、金属層の重量測定における誤差によると考えられる。

均質性については、試験番号 FA-1, -2 は、スラグ層の主成分の変動係数がそれぞれ 0.4–1.9%, 0.9–3.4% と小さく均質であると思われる。試験番号 FA-3, -4 は、スラグ層の主成分の変動係数がそれぞれ 8.7–16.0%, 5.7–26.6% であり、やや不均質であった。これは、プラズマ照射停止時の熱電対の指示温度が試験番号 FA-1, -2 は 1600–1800°C 程度であったのに対し、試験番号 FA-3, -4 は 1300–1700°C, 1100–1500°C 程度であったことから、溶融スラグの粘度が高く十分に攪拌されなかったためと考えられる。

Zn, Pb の移行挙動を調べるため、溶融固化体の重量と組成分析結果から求めた Zn, Pb の残存率を Table7 に示す。試験番号 FA-1 における Zn, Pb のスラグ層中の残存率はそれぞれ 22, 26% であり、金属層中には残存が確認されなかったことから 80% 程度が排ガス系に移行したと考えられる。試験番号 FA-2 については、スラグ層中の Zn, Pb の残存率はそれぞれ 16, 15% であり、金属層中にもそれぞれ 3, 6% の残存率が得られた。これは、試験番号 FA-1 に比べて金属層が大きいため、金属層とスラグ層の接触面積が増加したことにより、金属層に取り込まれやすくなったためと思われる。試験番号 FA-3 については、スラグ層中の Zn, Pb の残存率は、それぞれ 59, 37% であり、4 試験中最も高かった。この原因については、試験番号 FA-1, -2 に比べて温度が低かったためと思われる。また、 $\text{PbO-FeO}_{1.5}\text{-CaO-SiO}_2$ 系溶融スラグ中において PbO の蒸気圧はスラグ中の PbO モル分率の増加に伴い上昇するという報告があることから[17], PbO 量に対するスラグ重量が他の試験に比べて多かったことも影響していると思われる。試験番号 FA-4 については、Zn, Pb の残存率は、スラグ層中で他の試験に比べて著しく低く、金属層を含めた全体の値でもそれぞれ 10%, 13% と 4 試験中最も低かった。これは金属層中の残存率が他の試験に比べて高いことを考慮すると、カーボンを添加したことにより、酸化物から揮発しやすい金属への還元反応が促進されたためと考え

Table 7 Retention of Zn and Pb in solidified products

Run No.	Retention of Zn (%)			Retention of Pb (%)		
	Slag Layer	Metal Layer	Total	Slag Layer	Metal Layer	Total
FA-1	22	-	22	26	-	26
FA-2	16	3	19	15	6	21
FA-3	59	1	60	37	1	38
FA-4	6	4	10	4	9	13

Table 8 Retention of ^{60}Co and ^{137}Cs in solidified products

Run No.	Retention of ^{60}Co (%)			Retention of ^{137}Cs (%)		
	Slag Layer	Metal Layer	Total	Slag Layer	Metal Layer	Total
FA-1	64	21	85	70	-	70
FA-2	63	32	95	82	-	82
FA-3	74	24	98	84	-	84
FA-4	32	64	96	67	1	68

られる。

放射性核種の移行挙動を調べることを目的とし、残存率算出におけるスラグ層重量の誤差の影響を小さくするため ^{152}Eu の残存率を 100% として求めた ^{60}Co , ^{137}Cs の残存率を Table8 に示す。試験番号 FA-1 については、 ^{60}Co の残存率はスラグ層で 64%, 金属層で 21% でありスラグ層の方が高かった。また、スラグ層中の金属粒から ^{60}Co が検出された。Co は金属、酸化物ともに沸点が高く、酸化物の標準生成自由エネルギーが鉄より高いことから、金属溶融においては $\text{CoO}+\text{Fe}\rightleftharpoons\text{FeO}+\text{Co}$ 等の反応により、ほぼ 100% が金属層中に存在することが知られているが[9], 非金属のみを溶融した場合、Co の大部分はスラグ層に存在し、一部はスラグ層中の金属粒に存在することが報告されている[5,6]。本試験の場合も、スラグ量に対して金属量が少ないため、金属とスラグ層の接触面積が小さく、 $\text{CoO}+\text{Fe}\rightleftharpoons\text{FeO}+\text{Co}$ の反応が進まずにスラグ層中の残存率が高くなったと考えられる。 ^{137}Cs の残存率はスラグ層中で 70% であり、金属層中では ^{137}Cs は確認されなかった。試験番号 FA-2 については、 ^{60}Co の残存率が FA-1 に比べてやや高くなった。これは Zn, Pb の残存率と同様に、FA-1 に比べて金属層が大きいためと思われる。 ^{137}Cs の残存率は、試験番号 FA-1 と同程度であった。試験番号 FA-3 については、 ^{60}Co , ^{137}Cs の残存率は FA-2 と同程度であった。Co, Cs の残存率は FeO 濃度にはほとんど依存しないため[6], FA-2 と同程度となったと考えられる。試験番号 FA-4 については、 ^{60}Co の残存率がスラグ層中で他の試験に比べて低く、逆に金属層中では大きかった。添加カーボンにより酸化物から金属への還元反応が促進されたためと思われる。一方、 ^{137}Cs については、金属層中にわずかに存在していたが、スラグ層中の残存率は、試験番号 FA-2 と比較すると約 15% の減少にとどまっており、添加カーボンの影響は ^{60}Co に比べて少なかった。

焼却飛灰は低沸点の重金属および放射性物質を含むことから、プラズマ溶融において、低沸点成分の揮発抑制と

重金属の安定化が課題となる。本試験では、低沸点重金属成分である ZnO と PbO に着目し、これらを金属に還元して金属層中に安定化する方法を試みたが、Zn, Pb を効果的に金属層中に安定化することはできなかった。Cs については金属層の量や添加剤の影響は少なく 68～84%の範囲で残存しており、これまでの報告値[5,6]と同程度である。

4. まとめ

耐火物(るつぽ材)、セラミックフィルタエレメント、アスベスト、焼却飛灰にプラズマ溶融処理の適用を検討するため、プラズマ加熱による溶融試験を行い、以下の結果を得た。

①耐火物は、耐火物をプラズマ直下に装荷してコンクリートとともに溶融することにより、均質な溶融固化体を製作することができた。

②セラミックフィルタ材は、還元雰囲気の中で溶融できなかった。対策としては、酸化性スラグによる浸食溶解が考えられる。

③C成分の多いアスベスト材を還元雰囲気でのプラズマ溶融炉で単独溶融する場合、CO ガス等の発生により溶融固化体に空隙が多くなることがわかった。コンクリート共存下では、均質な溶融固化体を製作できた。

④焼却飛灰は、低沸点重金属成分である ZnO と PbO を金属に還元して金属層中に安定化する方法を試みたが、Zn, Pb を効果的に金属層中へ安定化することはできなかった。

謝辞

本報告をまとめるにあたり、福井寿樹氏(現 石川島播磨重工業)、磯部元康氏(現 三菱原子燃料)、大竹敦志氏(現 テクノプロセス)、涌井拓治氏(現 テクノプロセス)の諸氏には、数多くのご指導、ご助言をいただいた。ここに記して感謝の意を表する。

参考文献

[1] Higuchi, H. et al.: Advanced volume reduction program for LLW at JAERI. IAEA-CN-87/51P (2001).
 [2] 磯部元康 他: 雑固体溶融固化体製作装置の性能確認試験と溶融炉耐火レンガの耐食性試験. JAERI-Tech 2000-049 (2000).
 [3] 福井寿樹 他: 低レベル放射性雑固体廃棄物のプラズマ溶融処理技術-プラズマ加熱方式の溶融特性-. 日本機械学会動力・エネルギー技術シンポジウム講演論文集 7, 356-359 (2000).
 [4] 中塩信行 他: 模擬雑固体廃棄物の溶融挙動と固化体の特性. JAERI-Research 2001-001, (2001).
 [5] Nakashima, M. et al.: Characterization of solidified products yielded by plasma melting treatment of simulated

non-metallic radioactive wastes. *J. Nucl. Sci. Technol.* **39**, 687-694 (2002).
 [6] Nakashima, M. et al.: Effects of basicity and FeO concentration on the retention of ^{137}Cs and ^{60}Co in slag made from non-metallic radioactive wastes. *Radiochim. Acta* **91**, 45-51 (2003).
 [7] 加藤清 他: 放射性固体廃棄物の焼却灰の性状. 日本原子力学会誌 **31**, 930-935 (1989).
 [8] 目黒芳紀 他: 敦賀発電所廃棄物処理増強設備の運転と性能. 火力原子力発電 **31**, 417-427 (1980).
 [9] 中村寿 他: 放射性金属の溶融基礎試験. デコミッションing技報 **9**, 41-50 (1993).
 [10] 天川正士 他: 低レベル放射性雑固体廃棄物のプラズマ溶融技術の基礎検討その2 溶融固化体の性状に与える廃棄物組成の影響. 電学論A **119** 357-364 (1999).
 [11] Sappok, M.: Recycling of metallic materials from the dismantling of nuclear plants. *Kerntechnik* **56**, 376-378 (1991).
 [12] Singhal, S. C.: Thermodynamic analysis of the high-temperature stability of silicon nitride and silicon carbide. *CERAMURGIA INTERNATIONAL* **2**, 123-130 (1976).
 [13] Narushima, T. et al.: High-temperature passive oxidation of chemically vapor deposited silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1386-90 (1989).
 [14] 安井晋示 他: 低レベル放射性廃棄物のプラズマ溶融技術の開発(その4)-C/Fエレメント, ステンレス, アルミニウムのプラズマ溶融特性-. 電力中央研究所報告書W94018 (1995).
 [15] 森田一成: トーチプラズマによるアスベストの無害化・減容処理技術. 放電研究 **166**, 109-112 (2000).
 [16] 天川正士, 安井晋示: 低レベル放射性雑固体廃棄物のプラズマ溶融固化体の核種閉じ込め性-スラグ組成の影響-. 電力中央研究所報告書W00004 (2000).
 [17] 文南日 他: 流動法によるPbO-FeO_{1.5}-CaO-SiO₂系およびPbO-ZnO-FeO_{1.5}-CaO-SiO₂系スラグ融体中のPbOの蒸気圧測定. 資源と素材 **115**, 831-836 (1999).

