

高汚染吸着材廃棄物の処理処分技術の確立と高度化

(受託者) 国立大学法人九州大学

(研究代表者) 稲垣八穂広 大学院工学研究院

(再委託先) 国立大学法人東北大学

(研究期間) 平成27年度～29年度

1. 研究の背景とねらい

福島第一原子力発電所の安全管理および廃炉解体作業では様々な種類の廃棄物が発生している。また、今後の廃止措置に向けた活動においてはさらに多種多様な廃棄物が発生する事が予想され、それら廃棄物を安全かつ効率的、合理的に処理・処分するための技術の確立、整備する事は作業全体の安全性、効率性、合理性の向上および計画の進展をはかる上において必要不可欠な課題である。これらの多様な廃棄物の中で除染等の作業で発生する吸着材廃棄物は、放射能および発生量の観点から最も重要な対象となる廃棄物の一つである。

現在、福島第一原子力発電所1～4号機の原子炉建屋、タービン建屋内に滞留した汚染水は、周辺環境への汚染拡大防止や作業環境の改善を目的として汚染水処理設備を用いた除染および再利用がはかられている。汚染水の高線量の主要因となっている放射性Csの除去にはセシウム吸着装置(KURION)及び第二セシウム吸着装置SARRY(東芝)が用いられているが、いずれの装置においても吸着材としてゼオライトが使用されている[1]。ゼオライト吸着材を充填した吸着塔はCs吸着により表面の線量当量率が4mSv/h程度に達した時点で新しいものへ順次交換されているが、汚染水処理設備の運転開始から現在までに発生した使用済み吸着塔は848体に達しており(2016年2月時点)[2]、主要な廃棄物の一つとなっている。使用済み吸着塔中のCs吸着ゼオライトは、吸着塔内に含まれる水(ゼオライト結晶水を含む)の放射線分解による水素ガス発生と爆発の可能性および発熱による水蒸気発生と容器腐食の可能性を回避して安定保管するために、早急に安定化処理することが望ましい。吸着材廃棄物の安定化処理の目的は保管および最終処分に適した化学的に安定な形態とする事(安定固化処理)であるが、処理方法の選定に当たっては、簡便かつ容易な処理方法で早期に処理できる事、処理による減容率が高い事、処理工程で発生する二次廃棄物の量が少ない事、等も重要な要素となる。最終的にこれら複数の観点からの総合的な性能評価によってその処理方法が決定されなければならない。なお、現時点ではその最終処分方法が確定されていないことから、複数の有望な処理方法を確立するとともにその特徴(複数の観点からの利点、欠点)を体系的に評価し、今後の廃止措置の進展に応じて柔軟に対応できる処理方法の選択肢を整理しておく事も必要である。

本研究は、汚染水処理で発生した吸着材廃棄物を含む数種の吸着材廃棄物を対象に、その安定固化処理方法を複数の重要観点から総合的に評価することを目的とし、いくつかの固化方法(ガラス固化、HIP(高温等圧プレス)固化)についてその固化条件(添加剤の種類/量、処理温度/時間、等)と固化体の諸特性および諸性能の相関を実験および解析により定量的に評価するものである。アルカリホウケイ酸ガラスによるガラス固化については本研究において、また、HIP固化および鉛ホウケイ酸ガラスによるガラス固化については共同研究者である英国側機関(シェフィールド大、インペリアルカレッジロンドン)において評価を実施し、それらの成果を総合性能の観点から体系的に整理して安全で合理的な処理・処分のための最適な処理方法及び処理条件を提示す

ることを目標とする。平成 27 年度～29 年度に実施する研究項目を以下に示す。

(1) 吸着材廃棄物溶融ガラス固化体の各種性能評価と総合評価

- ① 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（コールド試験）
- ② 溶融ガラス固化体の熱伝導率評価
- ③ 溶融ガラス固化体の化学的耐久性評価
- ④ 固化体性能の総合評価

(2) 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化条件と固化体基礎物性評価

- ① 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（ホット試験、コールド試験）
- ② 溶融ガラス固化体の基礎物性評価
- ③ 溶融ガラス固化条件の総合評価

2. これまでの研究成果

ここでは上記の研究項目について平成 27 年度までに得られた成果を中心にその概要を示す。

2. 1 吸着材廃棄物溶融ガラス固化体の各種性能評価と総合評価

① 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（コールド試験）

ここでは吸着材廃棄物溶融ガラス固化体の各種性能評価と総合評価を行うため、数種のゼオライト吸着材についてガラス融剤添加混合と加熱処理による溶融ガラス固化試験を行う（コールド試験）。平成 27 年度は、実際のセシウム吸着装置で用いられている吸着材と同一のゼオライト試料（合成チャバサイト IE-96、UOP 社）を用いて Cs 及び Sr を吸着させた模擬ゼオライト廃棄物（コールド）を作製し、ガラス融剤添加と加熱溶融／冷却によりガラス固化体を作製した。溶融ガラス固化条件を表 1 に示す。ここで作製するガラス固化体試料は熱伝導率および化学的耐久性等の測定が可能な 40mmx10mmx5mm 程度以上のサイズのバルク状試料とする必要があるが、通常のアルミナ製るつぼ（一辺 60mm、深さ 30mm の直方体）を用いて作製した場合はガラス固化体中に多くのクラックが発生し、目的のサイズのガラス試料を得る事ができなかった。クラック発生の原因としてガラスとアルミナ製るつぼの熱膨張率の差および溶融ガラスとアルミナ製るつぼ表面の固着反応が考えられたため、アルミナ製るつぼ中の溶融ガラス（1100℃）をあらかじめ 600℃に調整した黒鉛製るつぼに流下する行程を加えてガラス固化体を作製した。その結果、クラックは発生せず目的とするサイズのガラス固化体試料を得ることができた。この方法により作製したガラス固化体の外観を図 1(a)に、熱伝導率および化学的耐久性試験用に切断研磨した後のガラス固化体試料の外観を図 1(b)に示す。今後は組成や溶融条件の異なる数種のガラス固化体試料をこの方法により作製し、熱伝導率測定および化学的耐久性測定に供する予定である。

表 1 Cs 吸着ゼオライトの溶融ガラス固化条件

ゼオライト	Cs 吸着（1wt%）合成チャバサイト（IE-96）
融剤	Na ₂ B ₄ O ₇ , 30wt%
溶融温度／時間	1100℃／3 時間
冷却	1100℃→600℃（冷却速度 1000℃/h） 600℃（アニール 2 時間）、600℃→200℃（冷却速度 15℃/h）

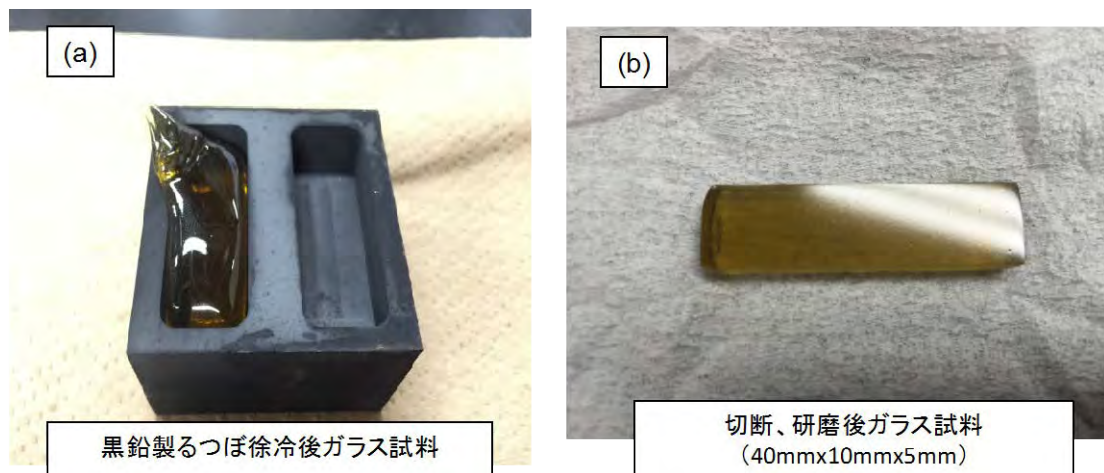


図1 溶融ガラスの黒鉛製るつぼへの流下により作製したガラス固化体の外観
(a)徐冷後黒鉛製るつぼ中のガラス固化体試料 (b)切断研磨後のガラス固化体試料

② 溶融ガラス固化体の熱伝導率評価

ガラス固化体の基礎物性の中で、熱伝導率は固化体の保管および処分施設の設計、また処分の性能評価において必要不可欠な情報である。ここでは、各種条件で作製したガラス固化体の熱伝導率をレーザーフラッシュ法を用いて温度の関数として測定評価する。平成 27 年度は、新たにレーザーフラッシュ法測定装置を設置して予備試験を行い、ガラス固化体の熱伝導率測定のための適切な条件を確認評価した。今後は各種の条件で作製したガラス固化体について熱伝導率の測定を進める予定である。また、熱伝導率の分子動力学 (MD) 計算による評価に必要な Cs 及び Sr をはじめとする各元素の原子間ポテンシャル関数を整備した。今後はこのポテンシャル関数を用いて MD シミュレーション計算による熱伝導率評価を進める。これにより、ガラス固化体の性質 (化学組成、結晶構造など) および温度と熱伝導率の関係に理論的裏付けを与えることが可能となる。また、英国で作製予定の固化体 (鉛ホウケイ酸ガラス固化体、HIP 固化体) の一部についても同様に熱伝導率を測定する予定である。

③ 溶融ガラス固化体の化学的耐久性評価

ガラス固化体の化学的耐久性 (溶解／浸出特性) は保管・処分の性能評価において必要不可欠な情報である。ここでは、各種条件で作製したガラス固化体について、新たに開発した溶解試験法であるマイクロチャネル流水試験法を用いて、その溶解速度を温度、pH、酸化還元雰囲気、溶液組成等の環境因子をパラメータとして測定評価する。平成 27 年度は、酸化還元雰囲気制御環境でのガラス固化体の化学的耐久性測定 (浸出試験) のためのグローブボックスを設置し、予備試験により雰囲気を充分制御できることを確認した。今後は各種の条件で作製したガラス固化体について各種環境因子をパラメータとした溶解試験を進める予定である。

④ 固化体性能の総合評価

ここでは、前述の試験、測定、評価の結果から、溶融ガラス固化条件と固化体性能の相関を評価し、また、後述の「溶融ガラス固化体の基礎物性評価」の結果と合わせて、ガラス固化体の製造、保管、処分の総合的観点から最適な溶融ガラス固化条件を評価する予定である。さらに、英国側 (シェフィールド大、インペリアルカレッジロンドン) で実施する HIP 固化および鉛ホウケイ酸ガラス固化の評価結果と合わせて、固化体の製造、保管、処分の総合的観点から各種吸着材

廃棄物の最適な固化方法、固化条件および固化体性能を評価する予定である。

2. 2 吸着材廃棄物の熔融ガラス固化条件と固化体基礎物性評価

① 吸着材廃棄物の熔融ガラス固化試験（ホット試験、コールド試験）

ガラス固化体の主要な性能の一つとして核種の固定化率、即ち、熔融ガラス固化過程で揮発等により散逸せず固化体内に固定化される割合が挙げられる。ガラス固化体の核種固定化率は XRF（蛍光 X 線分析）による元素濃度測定で可能であるが、核種含有率が小さい場合（実際のゼオライト吸着材廃棄物の Cs 含有率は 0.1%程度）、十分な定量性を得るには微量分析が可能な放射性トレーサー（ ^{137}Cs 及び ^{85}Sr ）を用いた熔融ガラス固化試験（ホット試験）が有効であり、本研究ではホット試験により核種の固定化率を測定評価する。平成 27 年度は、Cs 吸着模擬ゼオライト（コールド）についてガラス融剤添加量（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$:30wt% + Na_2CO_3 :0-15wt%）、熔融温度（1000～1150℃）をパラメータとして熔融ガラス固化試験を行い、最適なガラス固化条件を検討した。その結果を基にガラス固化体の Cs 及び Sr の固定化率を正確に評価するための放射性トレーサー吸着模擬ゼオライトの作製条件を決定した。

② 熔融ガラス固化体の基礎物性評価

熔融ガラス固化体の基礎物性は、固化体の保管および処分施設の設計において必要不可欠な情報である。ここでは、各種条件で作製したガラス固化体について、特に重要と考えられるガラス軟化点、Cs および Sr の揮発脱離特性を示差熱分析装置 (TG-DTA) 等により測定評価する予定である。また、熔融ガラス固化による廃棄物の減容率についても評価する予定である。

③ 熔融ガラス固化条件の総合評価

前述の「吸着材廃棄物の熔融ガラス固化試験」および「熔融ガラス固化体の基礎物性評価」の結果から、熔融ガラス固化条件と固化体の基礎物性の相関を評価し、また、前項の「吸着材廃棄物熔融ガラス固化体の各種性能評価」の結果と合わせて、ガラス固化体の製造、貯蔵、処分の総合的観点から最適な熔融ガラス固化条件を評価する予定である。

3. 今後の展望

平成 27 年度に得られた吸着材廃棄物の熔融ガラス固化試験（ホット試験、コールド試験）の成果に基づき、各種の条件でガラス固化体を作製し、ガラス固化体の熱伝導率評価、化学的耐久性評価、基礎物性評価を進める予定である。それらの成果を体系的に整理して熔融ガラス固化条件の総合評価を行うとともに、英国側機関で実施する HIP 固化および鉛ホウケイ酸ガラスによるガラス固化の成果と合わせて固化体性能の総合評価を進める予定である。

4. 参考文献

- [1] 東京電力株式会社:「福島第一原子力発電所第 1～4 号機に対する「中期的安全確保の考え方」に基づく施設運営計画に係る報告書（その 1）（改訂 2）」, 2012 年.
- [2] 東京電力株式会社:「福島第一原子力発電所における高濃度の放射性物質を含むたまり水の貯蔵及び処理の状況について（第239報）」, 2016年2月.