

汚染水処理二次廃棄物スラリー及び濃縮廃液の安全な 長期貯蔵・処理・処分のための脱水固定化技術の開発

(受託者) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

(研究代表者) 目黒義弘 バックエンド研究開発部

(再委託先) 国立大学法人京都大学、アドバンエンジニア株式会社

(英国側共同研究機関) University of Sheffield

(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廃止措置に向けた取り組みにおいて、汚染水を処理することによって種々の放射性廃棄物（汚染水処理二次廃棄物）が発生し、貯蔵されている⁽¹⁾。特に初期に稼働していた蒸発濃縮装置から発生した濃縮廃液、現在稼働している多核種除去設備及び増設多核種除去設備から発生している鉄共沈スラリー及び炭酸塩スラリーは、いずれも高濃度のストロンチウム-90 と大量の水及び海水成分を含んでいる。このように放射性物質を高濃度に含む大量の水は放射線分解による水素ガス発生の原因となるため、そのままの性状で長期貯蔵した際には、放射性廃棄物の漏えい及び水素ガスによる燃焼リスクが増大する。

低レベル放射性廃棄物のうち流動性を持つ液体状及び粉体状の廃棄物は減容処理等の前処理が施された後に、主にセメントを用いて均質・均一固化体として、処分までの期間貯蔵された後に埋設処分される。上述の汚染水処理二次廃棄物を通常のセメント固化法で処理すると、放射性廃棄物の漏えいのリスクを低減することは可能であるが、セメント固化体に含有されている水分のため、水の放射線分解による水素ガスの発生リスクが残る。その上、廃棄物が海水塩を含むため、海水塩からの塩化物イオンが間隙水の中に残留した場合、セメント中の水酸化カルシウムの溶出が促進され、長期的な材料の劣化を招く。従って、これらの廃棄物を安全に長期貯蔵・処理・処分するためには、水素ガスの発生を抑制するとともにストロンチウム-90 及び塩化物イオンを含む廃棄物を安定に固化できる技術を開発することは緊急性を要する。

通常セメントの硬化が水和反応であるのに対し、リン酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを用いる固化技術ではリン酸イオンが酸化マグネシウムや酸化カルシウムのような塩基性の高い化合物と水和反応ではなく酸塩基反応によって硬化する⁽²⁾。そのため、リン酸マグネシウム及びリン酸カルシウム固化物中の水分を除去しつつ養生したとしても、硬化反応を阻害せずに固化体中の自由水量を低減することができ、貯蔵期間中の水の放射線分解による水素ガス発生抑制が可能となる。そこで本研究では、廃棄物の漏えい及び水素ガス発生リスクを低減し安全かつ安定に貯蔵・処理・処分するために、リン酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを用いた既存の固化技術を基に、固化体の硬化時に脱水固定化を実施することにより水素ガス発生を抑制すると同時に、ストロンチウム及び海水成分を安定に固化する廃棄物固定化技術を開発する。リン酸塩鉱物の一種であるアパタイトは、ストロンチウムの閉じ込めに適した母材である⁽³⁾だけでなく、フッ素や塩素のようなハロゲンイオンも $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ として保持することが知られており、ストロンチウム及び塩素を含む濃縮廃液、鉄共沈スラリー及び炭酸塩スラリーを固化するのに適した材料であると言える。しかし、加熱脱水を進めながら固化した例はこれまでになく、加熱脱水の方法・技術の開発、加熱脱水のタイミングと条件の最適化、硬化及び固化体特性への影響を明らかにする必要がある。

本研究の実施には、①実際の廃棄物を可能な限り正確に模擬した模擬廃棄物を用いること、②材料の性質を把握したうえで新しい固化法の開発を進めること、③放射線照射下での固化状況を観察すること、④固化物の長期安定性を加速して観察することが不可欠である(図1)。①に関しては、実際の廃棄物の発生状況や性状に関する公開情報等を調査し、実際の廃棄物と同等な性状を持つ濃縮廃液、鉄共沈スラリー及び炭酸塩スラリーの模擬廃棄物を実際に合成する。②に関しては、リン酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを用いて①で合成した模擬廃棄物と混合し、加熱脱水によって水分量を最小限に抑えたリン酸混合固化物を製作する。③に関しては、新たに試験装置を開発し、リン酸混合固化物の長期貯蔵時の放射線影響を把握する。④に関しては、リン酸混合固化物の電気加速溶出試験を実施し、処分後における長期的な成分の溶出挙動や固化物の劣化に関する知見を得る。

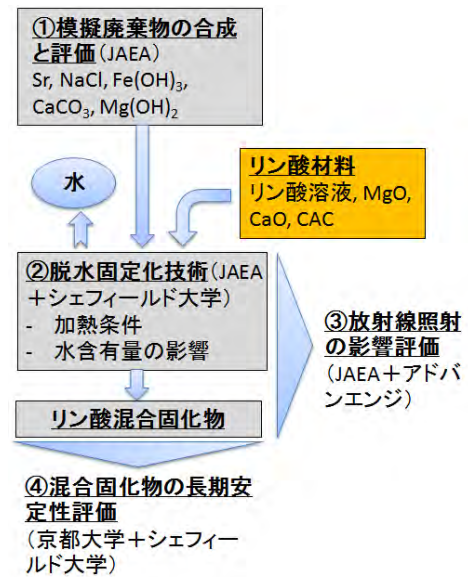


図1 日英共同研究の概要

2. これまでの研究成果

平成27年度は、リン酸混合固化物に合成する模擬廃棄物を合成・評価し、脱水固化の予察試験、加熱脱水固化装置の仕様の選定、電気加速溶出の予察試験を実施した。

① 模擬廃棄物の合成と評価

福島第一原子力発電所で貯蔵されている廃棄物の情報、既存の報告書等^{(4),(5)}を参考として、濃縮廃液、鉄共沈スラリー及び炭酸塩スラリーの模擬廃棄物を合成した。スラリーの拡大写真を図2に示す。合成した模擬廃棄物の塩化物イオン濃度、pH、及び平均粒径等を分析し、公開情報等に示される実廃棄物の特性と比較した結果、特性をよく模擬したものが作製できていることを確認した。合成した模擬廃棄物は、英国シェフィールド大学における脱水固化試験に供給した。

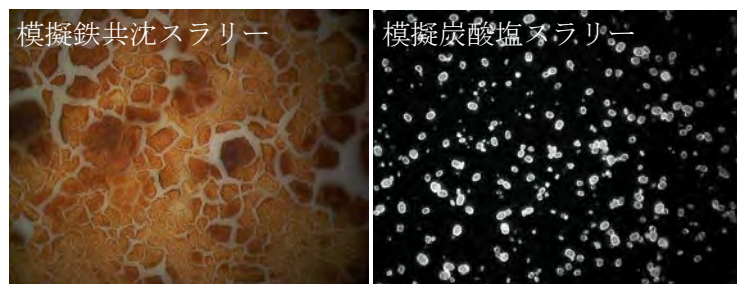


図2 模擬スラリーの画像(倍率700倍)

② 脱水固化技術の開発

リン酸セメント(CAP)は、カルシウムアルミネートセメント(CAC)とポリリン酸ナトリウム溶液を混練し合成した。このCAPを用いて、最適な脱水条件に関する知見を得るために、水/固型化材比及び加熱温度を検討条件とした。模擬廃棄物を加えない固型化材のみによる加熱脱水固化予察試験において、脱水性能やセメントの脆化に及ぼす検討条件の影響を調べた。その結果、水/固型化材比が大きい条件において、試料表面にひび割れが発生することがわかった。また、加熱温度については、固化体中の水分量が温度の上昇に伴い減少することがわかった。

脱水固化時におけるリン酸組成影響の知見をさらに深めることを目的に、リン酸を加えないCAC試料とCAPにモノリン酸(リン酸二水素ナトリウム・二水和物)を少量加えた試料(以下、CAPMと略す)において、35、60、90、180℃で28日間、脱水固化試験を実施した。モノリン酸は、硬化

遅延剤として使用されており、添加により操作性が向上する。重量減から試料中に残存する水分量を算定し、XRD 及び TGA により形成された鉱物を同定した。XRD の結果を図 3 に示す。いずれの温度条件においても CAC 中に水和鉱物が形成されたが、CAPM 中には水和鉱物の形成は確認されなかった。さらに、CAPM 中にはストロンチウムの閉じ込めに有効な hidroキシアパタイトが 60°C以上の温度条件で確認され、90°Cにおいて明確に形成することがわかった。これは、モノリン酸を添加することによって生じる非晶質性の $\text{NaCaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ や $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等が hidroキシアパタイトに転換したものと考えられる。今後は、この知見に基づき試験条件を設定し、試料中の水分をより多く取り除くための最適な加熱条件、及びストロンチウム及び塩化物イオンを含有した混合物の合成試験を検討していく。

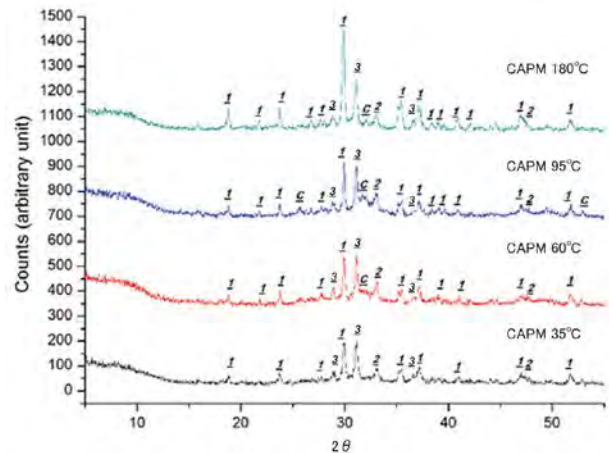


図 3 異なる温度(35°C, 60°C, 95°C, 180°C)で加熱脱水固化した CAPM の X 線回折パターン。未反応クリンカー相 CA(1), CT(2), C_2AS (3): hidroキシアパタイト (4)。

③ 放射線照射の影響評価

濃縮廃液、鉄共沈スラリー及び炭酸塩スラリーの放射能インベントリを公開情報から調査した。その結果、これらの実廃棄物に含まれる放射性核種はストロンチウム-90 が支配的であることを確認するとともに実廃棄物の表面線量率^{(6),(7)}を参考として、照射条件を設定した。0.6~12 kGy/h の線量率の範囲で積算線量 3~60 kGy で照射する。さらに、模擬廃棄物と固型化材を、放射線照射下において加熱脱水して固化体を作製する装置(図 4)を設計するため、放射線照射下での加熱方法、混練方法を検討するとともに、発生する水蒸気の排気機能、放射線照射によって発生する水素ガス等の測定方法、重量変化等を観察する方法等を検討し、装置の仕様を定めた。加熱脱水しながら硬化過程における放射線の影響をみるために、中心部に試料を設置した後、照射窓から放射線を導入し、外周部をヒーターで加熱する。試料箇所温度差を排除するために、試料台を回転させる。発生するガスを上部より捕集する仕様とした。

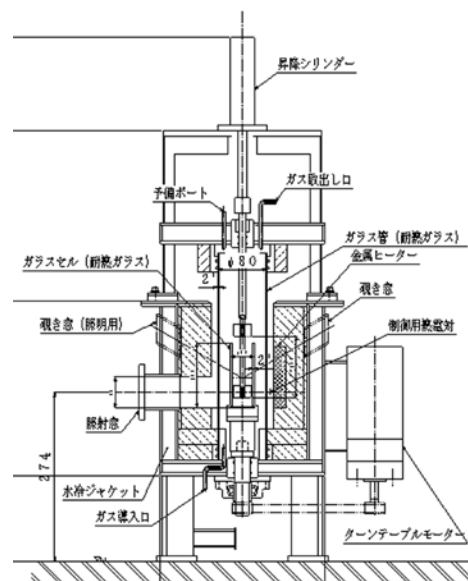


図 4 照射場における加熱脱水固化装置の概略図

④ 混合固化物の長期安定性評価

溶出に伴うリン酸混合固化物の長期安定性を把握することを目的に、電気加速溶出試験と加速させない実現象(浸漬試験)との差異を確認し、電気加速溶出試験の適用性を調べた。電気加速溶出試験装置の概略図を図 5 に示す。しかしながら、リン酸混合固化物は、従来のセメントに比べてより大きな電圧容量が必要であり、電導率あるいは溶出加速条件としての直流電流の付与ポテンシャルが低かった。この結果から、リン酸混合固化物は成分の溶出性能が低く、従来のセメ

ントよりも放射性核種等の閉じ込め性が高いことが期待される。そのため今後は、より高い電圧容量をもつ電源をシステムに取り入れることで、これまでの電圧容量の範囲では不明瞭であった加速条件と浸漬条件の溶出挙動の差異をさらに明確化することが今後の課題である。

3. 今後の展望

脱水固化技術の開発では、リン酸混合固化物を効果的に脱水する方法及びストロンチウムと塩素を閉じ込める条件を明確にする。そのために模擬廃棄物を加えずにストロンチウムと塩素の塩をわずかに加えた固化体を種々の条件（固型化材組成、加熱温度など）で作製し、固化体の強度やストロンチウムと塩素の浸漬性などのデータを取得する。

放射線照射の影響評価では、放射線照射下において加熱脱水して固化する装置を製作する。加熱脱水固化試験装置を用いて、模擬廃棄物を含まない固化体に対して、放射線照射下で加熱固化試験を実施し、放射線影響評価に必要なデータを取得する。混合固化物の長期安定性評価では、模擬廃棄物を含む固化体の電気加速溶出試験を実施し、試験条件がストロンチウム及び塩素の溶出挙動に及ぼす影響を把握するとともに、試験に供した固化物の物性及び溶出挙動を評価する。また、電気加速を行わない浸漬による溶出試験を実施して電気加速溶出試験の結果と比較する。

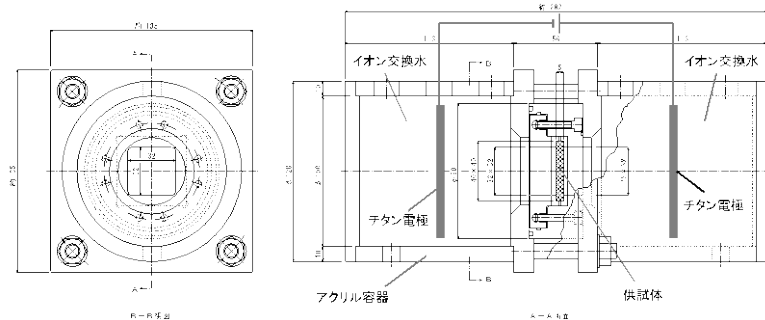


図5 電気加速溶出試験装置の概略図

4. 参考文献

- (1) 廃炉・汚染水対策チーム会合 / 事務局会議（第15回）資料 3-7, http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/150226/150226_01_3_7_02.pdf
- (2) Sugama T. et al., “Calcium Phosphate Cements Prepared by Acid-Base Reaction,” J. Am. Ceram. Soc., Vol. 75, 8, 2076-2087 (1992).
- (3) M. Ojovan, “Handbook of advanced radioactive waste conditioning technologies,” Woodhead Publishing Limited, London, pp. 293-338 (2011).
- (4) 国際廃炉研究開発機構, 日本原子力研究開発機構, “汚染水処理二次廃棄物の放射能評価のための多核種除去設備スラリー試料分析,” 平成27年8月27日, http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2015/pdf/0827_3_4c.pdf
- (5) 国際廃炉研究開発機構, 日本原子力研究開発機構, “汚染水処理二次廃棄物の放射能評価のための多核種除去設備スラリー試料分析,” 平成28年1月28日, http://irid.or.jp/wp-content/uploads/2016/01/20160128_2.pdf
- (6) 日本原子力研究開発機構, “汚染水の分析結果について,” 平成24年9月24日, http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/120924/120924_01jj.pdf
- (7) 東京電力株式会社, “タンクリプレースに伴うH2エリアブルータンクの撤去について（仮置き時の敷地境界線量評価）,” 平成27年5月22日, <https://www.nsr.go.jp/data/000109079.pdf>