

# 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今後の廃止措置に向けた活動においては多種多様な廃棄物が発生する。それらの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を確立、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セシウム(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)が用いられており、いずれ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吸着により表面線量当量率が一定値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942体に達しており(2017年9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、吸着塔内に存在する水(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。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であるが、処理方法の選定に当たっては、簡便かつ容易な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、その最終処分方法については現時点でまだ確定されていない事から、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主な対象としてその安定固化処理方法を複数の観点から総合的に評価することを目的とし、いくつかの処理方法(ガラス固化、HIP(高温等圧プレス)固化)についてその処理条件(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。

- ・ 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)

- ・ 溶融ガラス固化体の熱伝導率評価
- ・ 溶融ガラス固化体の基礎物性評価
- ・ 溶融ガラス固化体の化学的耐久性評価
- ・ 溶融ガラス固化条件の総合評価
- ・ 固化体性能の総合評価

## 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 28 年度までに得られた成果を中心にその概要を示す。

### 2. 1 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験

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 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。ここでは、ガラス固化体の製造容易性を向上させるためにより低い溶融温度でガラス固化することを目的とし、融剤として昨年度用いた  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  に加えて  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を少量添加し(ガラス中では  $\text{Li}_2\text{O}$  となるため添加量は  $\text{Li}_2\text{O}$  に換算)、 $\text{Li}_2\text{O}$  添加量及び溶融温度をパラメータとしてガラス固化を行った。作製したガラス固化体についてガラス均質性(分離析出相、溶け残り、気泡の有無)の観察、減容率、Cs 固定化率(Cs が揮発せずガラス中に固定化される割合)の測定を行い、最適なガラス固化条件を検討した。溶融ガラス固化条件を表 1 に示す。なお、ガラス固化体の熱伝導率および化学的耐久性等の測定では 40mmx10mmx5mm 以上の試料サイズとする必要があり、溶融ガラス冷却時にクラックが発生しない様、アルミナ製るつぼ中の溶融ガラスを黒鉛製るつぼ(600℃)に流下する行程を加えた。

このように作製したガラス固化体の均質性と Cs 固定化率の評価結果を図 1 に示す。評価の結果、 $\text{Li}_2\text{O}$  添加によってより低い溶融温度(1000-1050℃)で均質性が良く Cs 固定化率~100%のガラス固化体を作製可能な事が分かった( $\text{Li}_2\text{O}$  添加しない場合は溶融温度 1100℃が必要)。

### 2. 2 溶融ガラス固化体の基礎物性評価

溶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転移点、Cs の揮発脱離特性を示差熱分析装置(TG/DTA)等により測定評価した。結果の一例として、ガラス固化体(融剤:  $\text{B}_2\text{O}_3$ (16.0wt%)+ $\text{Na}_2\text{O}$ (11.4wt%))の DTA 測定によるガラス転移点の評価結果を図 2 に示す。ガラス転移点では比熱が増大するため温度を上昇させた際に見かけの吸熱が観測される。従って、図の様に見かけの吸熱が起きた点からガラス転移点(563℃)を評価できた。

### 2. 3 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により温度の関数として測定評価した。熱伝導率の測定結果の一例を図 3 に示す。図より、熱伝導率は、温度とともに増加する、ガラス組成の影響は大きくない、高レベル模擬ガラス固化体(ISG[3], P0798[4])に近い、事が分かった。また、ガラス中の気泡の存在等のマイクロストラクチャ(微細構造)が熱伝導率に大きな影響を与える事も分かった。

## 2. 4 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ンネル流水試験法[3, 4]を用いて、その溶解速度を環境因子である溶液 pH をパラメータとして測定評価した。測定結果の一例としてガラス初期溶解速度 ( $r_0$ ) の pH 依存性を図 4 に示す。今回作製したガラス固化体（融剤  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ : 30wt%）の  $r_0$  は高レベルガラス固化体と同程度の値であり、pH4-9 の範囲で ISG とほぼ同じ pH 依存性を示すことが分かった。

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	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ :30wt%, $\text{Li}_2\text{CO}_3$ : 0-10wt% ( $\text{Li}_2\text{O}$ 換算)
溶融／冷却条件	脱ガス:750°C/1 時間 溶融:1000 or 1050 or 1100°C/3 時間 冷却:1000-1100°C→600°C (冷却速度 1000°C/h) アニール:600°C/2 時間、冷却:600°C→200°C (冷却速度 15°C/h)

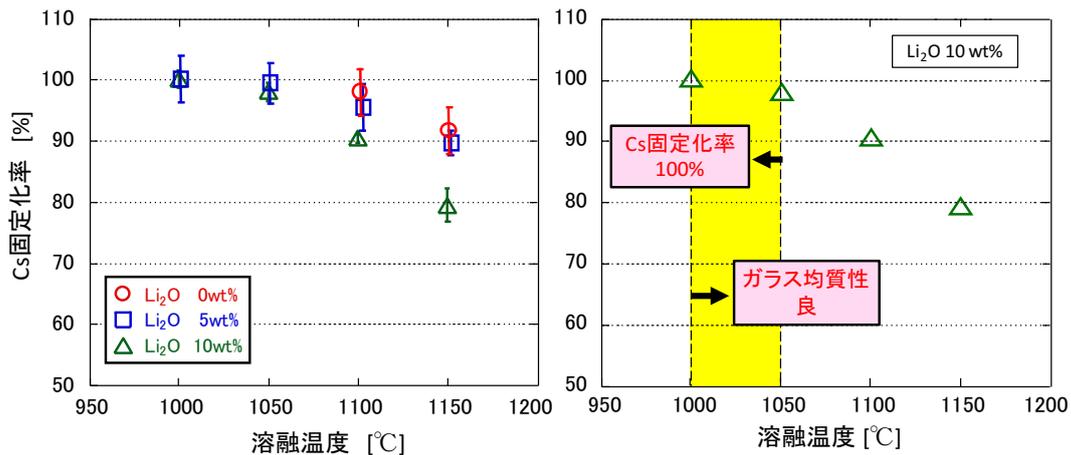


図 1 ガラス溶融温度とガラス固化体の均質性および Cs 固定化率の相関

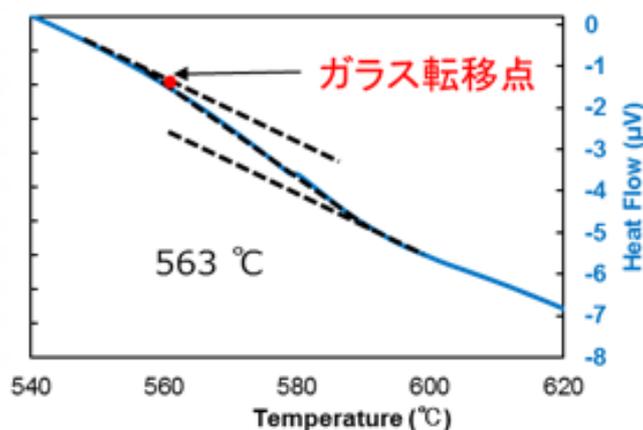


図 2 ガラス固化体（融剤： $\text{B}_2\text{O}_3$  (16.0wt%) +  $\text{Na}_2\text{O}$  (11.4wt%)）の DTA 測定結果とガラス転移点

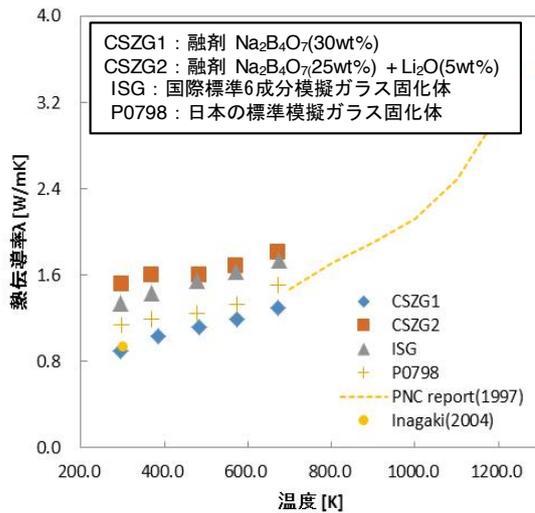


図2 各種ガラス固化体の熱伝導率

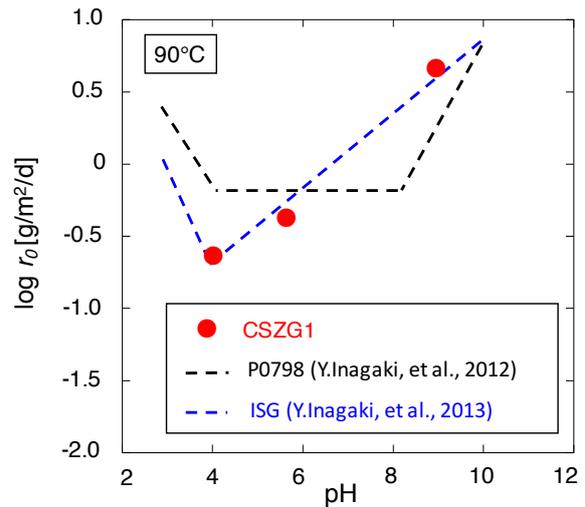


図3 ガラス初期溶解速度 ( $r_0$ ) の pH 依存性 (90°C)

### 3. 今後の研究

上述の吸着材廃棄物の熔融ガラス固化試験、ガラス固化体の熱伝導率評価、化学的耐久性評価、基礎物性評価をさらに進め、それら成果の体系的整理から熔融ガラス固化条件の総合評価を行う。また、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、固化体の製造、貯蔵、処分の総合的観点から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321報)”,2017年9月.
- [3] Y. Inagaki, T. Kikunaga, K. Idemitsu, T. Arima, “Initial Dissolution Ratio of the International Simple Glass as a Function of pH and Temperature Measured Using Microchannel Flow-Through Test Method”, Int. J. Appl. Glass Sci., 4, 317 (2013).
- [4] Y. Inagaki, H. Makigaki, K. Idemitsu, T. Arima, S. Mitsui, K. Noshita, “Initial dissolution rate of a Japanese simulated high-level waste glass P0798 as a function of pH and temperature measured by using micro-channel flow-through test method”, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol.49, No.4, pp.438–449(2012).