

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門

(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。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、保管容器の腐食等による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。

本研究では、上記の汚染水処理二次廃棄物を、その漏えい及び水素ガス発生リスクを低減し安定に貯蔵・処理・処分するため、リン酸系固型化材を用いて固化し、固化体の硬化時に脱水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難水溶性の安定な化合物とすることで固定化する廃棄体化技術を開発する。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⁽²⁾だけでなく、フッ素や塩素のようなハロゲンイオンも $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$ 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。本研究では、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を開発を進めること、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を実施する（図1）。

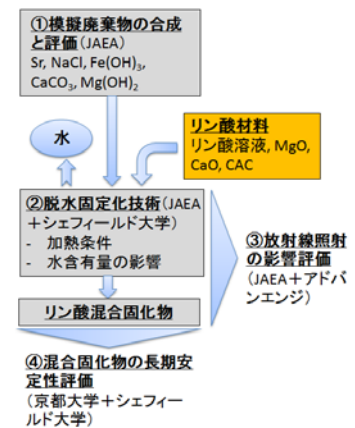


図1 日英共同研究の概要

2. これまでの研究成果

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^{(3), (4)}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。作製した模擬廃棄物の画像（右）から取得した粒径は実廃棄物（左）と一致しており、その他、塩化物イオン濃度、pH等

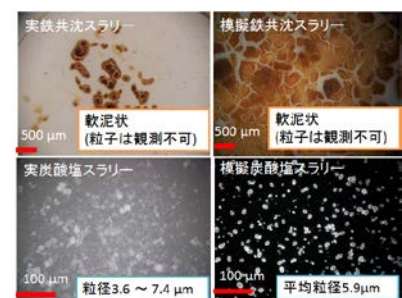


図2 実スラリー⁽³⁾及び模擬スラリーの画像

が良く一致した。合成した模擬廃棄物を英国シェフィールド大学に3回(約2 kg ずつ)供給した。また、日本側で作製したリン酸系固化体を電気加速溶出試験のために、京都大学に1回供給(1 kg)した。平成28年度において合成した模擬廃棄物が平成27年度の模擬廃棄物と同等であることを確認した。

②脱水固定化技術の開発

ポリリン酸ナトリウム（以降、PP という）を溶解させたイオン交換水を未水和カルシウムアルミネートセメント（以降、未水和 CAC という）に加え、リン酸系固化体（以降、CAP という）を合成した。水/セメント比（w/c）は0.35 と一定にし、30 秒間手混ぜを行った後、機械式攪拌機（Silverston L5MA high shear mixer）による混練を120 秒間2,500 rpm で行い、均一なペースト状とした。混練後のセメントペーストをチューブ内に入れ、レファレンスとして20℃の封緘養生、さらに封をせずに60、90、120℃の設定温度の恒温槽中で7日間静置した。さらに、Sr 及び Cl をわずかに加えた試料を作製するために、Sr²⁺及び Cl⁻をそれぞれ5.0×10⁴ ppm 及び4.2×10⁴ ppm 加えた水を混練に用いて上記の手順と同様に合成した。

原料、封緘養生及び脱水固化した CAP の XRD 結果を図3に示す。PP は非晶質性であり、ピークが存在しなかった。20℃で封緘養生、及び60、120℃で脱水固化した CAP は、未水和 CAC と一致した。これは、リン酸系固化体の硬化反応が水和反応を経由していないことを示している。90℃で脱水固化した CAP においては、未水和 CAC のピークの他に、微量なハイドロキシアパタイト(Ca₁₀(PO₃)₆(OH)₂, HAp)のピーク(25.9° と31.8°)を検出した。

90℃で7日間脱水固化した Sr 及び Cl を含む CAP の ANSI/ANS16.1 に基づく標準浸出試験⁽⁵⁾の結果、浸漬液中の Sr²⁺の浸出速度が低く、また、γ線照射試験でも水素発生は観察さず(表1)、Sr²⁺をリン酸塩に固定化し、水素ガス発生を抑制できることがわかった。

③放射線照射の影響評価

放射線照射下における脱水固化試験として、量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所の食品照射棟内に昨年度製作した加熱脱水固化試験装置を設置し、7日間、ガンマ線照射試験を実施した(図4)。加熱脱水固化試験装置の内部に混練直後の模擬廃棄物を含まないリン酸系固化体を投入し、照射を試料温度90 ± 3℃で実施した。水素ガスを検知するために必要最低限の線量率よりも2桁高い30 Gy/h で、7日間照射した(積算線量4.8 kGy)。

硬化過程に CAP から発生した水素ガス量を測定し、G(H₂)を算出した。脱水固化時の G(H₂)を図5に示す。脱水固化1日目は試料中に水が存在し

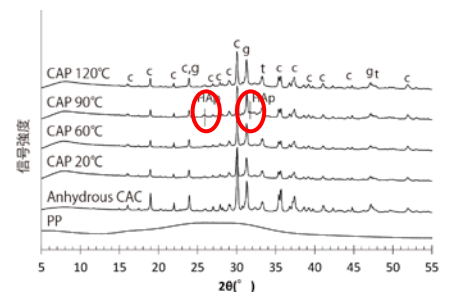


図3 原料、封緘養生及び脱水固化した CAP の XRD 結果

表1 90℃で7日間脱水固化した CAP の特性

固定化・固型化による漏洩のリスク低減に関する特性	初期水投入量に対する水分残存率	ca. 55 wt%
	圧縮強度	>15 MPa
	Sr ²⁺ の浸出速度	<0.24 mg/days cm ²
	Cl ⁻ の浸出速度	<177 mg/days cm ²
水素ガス燃焼のリスク低減に関する特性	pH	12.0
	G(H ₂)	N.D.

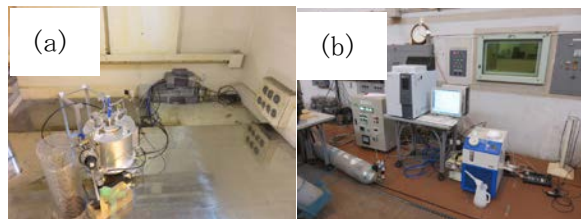


図4 放射線照射下での脱水固化試験状況 (a) 照射室内に設置した装置, (b) 照射室外

ており、放射線によって $G(H_2)$ が 0.13 ± 0.02 を示した。脱水が進むとともに CAP の $G(H_2)$ は経時的に減少していき、7 日後には検出下限値以下となった。試料室内の温度が均一でなく、蒸発した水分の回収が不完全であったため、今後、本装置内に設置する試料設置位置や水分捕集方法等を改良する予定である。

④混合固化物の長期安定性評価

水浸漬試験により固化体成分の溶脱に伴うリン酸系固化体の構造劣化を調べた。水浸漬による構造劣化を加速するための電気加速溶出試験と通常の水浸漬試験との比較を行い、電気加速溶出試験の適用性を調べた。リン酸系固化体の電気加速溶出試験において、付与電流値は時間とともに減少した(図 6)。電気加速溶出試験の初期は、リン酸系固化体の間隙水中に存在していた成分が溶脱し、高い付与電流値を与えた。しかし、リン酸系固化体の固相は非晶質性カルシウムリン酸塩(20℃時の $CaH(PO)_4$ の溶解度: 0.004303 g/100 g)であり、成分の溶解度が従来のセメントが持つ $Ca(OH)_2$ (20℃時の $Ca(OH)_2$ の溶解度: 0.173 g/100 g)よりも2桁ほど低い。そのため、固相から溶出する成分量が非常に少なく、固相からの成分の溶出への加速の効果が小さいことが、本結果の原因であると推察される。

表 2 に電気加速溶出及び浸漬試験によって得られた1日当たりの溶出量の比 (mg/mg)を示す。リン酸系固化体の主成分である Na に関しては、試料間における多少のばらつきがあるものの、約30倍多い Na が溶出された。Na は最も溶脱が加速しやすく、本研究の範囲内では、Na 溶出の加速が電気泳動現象を支配していたと考えられる。それ以外の各イオン種は試料ごとに1日当たりの溶出量が異なった。Al と Ca は同程度か僅かに Al の溶出の方が加速されやすかった。一方で、Si、S、Cl は溶出する際のイオン形態により溶出が加速される方向の陽極あるいは陰極への移動度が異なると考えられる。以上の結果から、電気加速溶出試験では Na の溶脱に伴う長期的な材料変化に関する知見を得ることが期待でき、その加速倍率は概ね30倍であることがわかった。

⑤英国側の成果

アパタイト前駆物質が存在する最適な温度条件を把握するために、95℃及び110℃において脱水固化したCAP中に析出する鉱物をXRDによって調べた。図7に95℃及び110℃で7日間脱水固化した後に、1時間のみ異なる温度(110, 180, 250, 520, 1000℃)で熱処理したCAPのXRD結果を示す。95℃で7日間脱水固化したCAPにおいて、110~520℃の熱処理において、ハイドロキシアパタイト(HAp)が検出された。1000℃の熱処理をした際、ハイドロキシアパタイト(HAp)が消失した。一方で、110℃で7日間脱水固化したCAPにおいて、110~520℃の熱処理において、ハイドロキシアパタイト(HAp)が検出されず、 $Ca_2P_2O_7$ を検出した。1000℃で熱処理した際は、95及び110℃で脱水固化したCAPのXRD結果が一致した。この100℃を境に検出された鉱物の

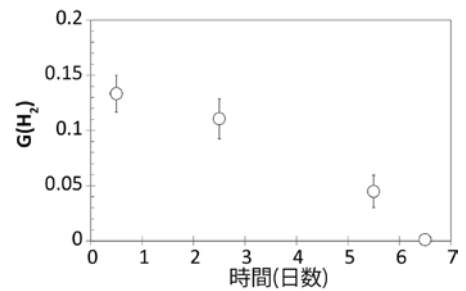


図 5 脱水固化時の $G(H_2)$

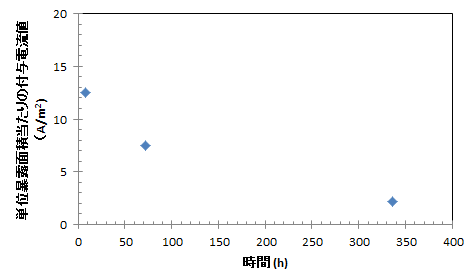


図 6 リン酸系固化体に対する単位暴露面積当たりの付与電流値

表 2 電気加速溶出試験及び浸漬試験によって得られた1日当たりの溶出量の比

	Na	Al	Ca	Si	S	Cl
①リン酸セメント	32	8	6		2	20
②模擬濃縮廃液含有リン酸セメント	34	28	14		4	4
③模擬鉄共沈スラリー含有リン酸セメント	31	6	4	7	2	9
④模擬炭酸塩スラリー含有リン酸セメント	35	20	13	21	7	6

違いは、CAP 中に 7 日間の養生期間中で形成される非晶質リン酸塩が異なることを示唆する。95 °C の脱水固化による CAP 中の非晶質リン酸塩は、ハイドロキシアパタイトの前駆物質として存在し、温度の上昇によってハイドロキシアパタイトとして検出され、110 °C の脱水固化による CAP 中の非晶質リン酸塩は、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を析出する前駆非晶質リン酸塩であることが示唆された。

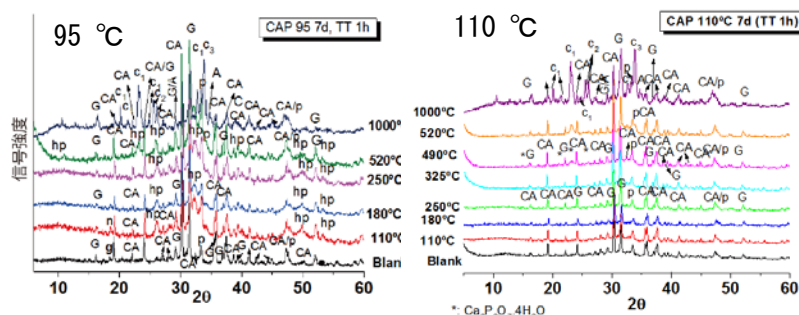


図 7 7 日間脱水固化後に 1 時間熱処理をした CAP の XRD 結果

3. 今後の展望

脱水固定化技術の開発では、模擬廃棄物を含むリン酸系固化体の脱水固化試験を実施し、模擬廃棄物の添加の影響について把握にする。また、模擬廃棄物を含むリン酸系固化体の結晶構造等に関するデータを取得し、これまでに取得した模擬廃棄物を含まないリン酸系固化体のデータと比較して、模擬廃棄物がリン酸系固化体の構造に及ぼす影響を評価する。放射線照射の影響評価では、改良した加熱脱水固化試験装置を用いて、模擬廃棄物を含む固化体に対して、放射線照射下で加熱固化試験を実施し、模擬廃棄物を含むリン酸系固化体の脱水固化時における放射線の影響を調べる。リン酸系固化体の長期安定性評価では、脱水条件で作製した模擬廃棄物を含む固化体の電気加速溶出試験を実施し、Sr 及び Cl の溶出挙動に及ぼす影響を把握するとともに、試験に供したリン酸系固化体の物性及び溶出挙動を評価し、これまでに実施した脱水しない条件で作製した模擬廃棄物を含む固化体に対する評価結果と比較する。得られた結果を踏まえ、汚染水処理二次廃棄物の安定な長期貯蔵に向けた技術開発として、本技術の成果を取りまとめる。

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) M. Ojovan, “Handbook of advanced radioactive waste conditioning technologies,” Woodhead Publishing Limited, London, pp. 293-338 (2011).
- (3) 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
- (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 28 年 1 月 28 日, http://irid.or.jp/wp-content/uploads/2016/01/20160128_2.pdf
- (5) American Nuclear Society, “Measurement of the leachability of solidified low-level radioactive wastes by a short-term test procedure,” ANSI/ANS-16.1-2003 (2003).