福島第一原子力発電所高汚染水の処理処分の課題 処分を見据えた対応策の提言

日本原子力研究開発機構 山岸 功,
東北大学 三村 均, 九州大学 出光 一哉

福島第一原子力発電所事故の収束に向けた取組みにおいて、2011年12月にステップ2の完了が宣言された。原子炉の冷温停止状態を支える循環注水冷却に関しては、仮設の水処理設備が稼動しているが、恒久的な水処理設備の設置、汚染水処理で発生した2次廃棄物の保管・処理・処分への取組みも求められている。本稿では、汚染水処理の現状を整理し、吸着剤の性能、今後の処理・処分に関わる技術的課題を解説する。

I. 汚染水処理の課題

福島第一原子力発電所事故では、炉心冷却のために数百トン/日の注水が続けられ、セシウムなどの放射性物質を高濃度(～ $10^6\text{Bq}/\text{cm}^3$)で含む汚染水が短期間で大量に発生し、保管場所の確保も困難な状態となった。海水含有、大量、高放射能の汚染水対策は過去に例がない。事故の収束に向けた道筋のステップ1において、セシウム(Cs)、ヨウ素(I)などの放射性物質を除染する水処理設備が設置され、冷却水として再利用する循環注水冷却(第1図)が2011年6月に開始された^{1,2)}。これにより原子炉の安定的な冷却が可能となり、同年12月に原子炉の冷温停止状態(ステップ2)が達成された³⁾。

第1図 循環注水冷却を支える汚染水処理設備^{1,2)}

1. 汚染水処理設備¹⁻³⁾

(1) 油分離装置

高濃度の汚染水は、1～4号機のタービン建屋などから集中廃棄物処理施設へ移送され、水処理設備で処理される。津波などで混入したタービン油などは除染の障害になるので、最初の油分離装置により除去する。

(2) 放射性核種除去装置

除染対象核種は、強いガンマ線を放出するCs-134(半減期2年)およびCs-137(同30年)である。2011年6月17日に処理能力1,200トン/日の米国KURION社のセシウム吸着装置および仏国AREVA社の除染装置の直列運転が開始され、Cs-137濃度は除染前の $10^5\sim 10^6$ 分の1に低下した。KURION吸着装置は、Cs⁺イオン交換能力の高いゼオライトであるハーシュライトを充填した吸着塔(4系列)に汚染水を流すことで、99%以上の放射性Csを除去する。AREVA除染装置は薬剤を添加する沈殿法であり、フェロシアン化物の微粉末にCs⁺イオンを吸着させ、それを有機ポリマーで砂粒に結合させて急速沈降させる。砂を再利用するので、Csを含む廃スラッジ(沈殿)が2次廃棄物として発生する。廃スラッジの取扱い、薬剤による機器腐食などの問題から同9月13日以降は停止されている。

東芝/Shaw社の第二セシウム吸着装置SARRYは2系列の吸着塔を有し、同8月18日に追設された。合成ゼオライトでCsを粗取りした後、チタンケイ酸塩でCsを検出限界(10^6 分の1)以下まで除染可能である。KURION, SARRY装置では、廃吸着塔が高線量2次廃棄物となる。

(3) 淡水化装置

Csが除去された汚染水は、まず逆浸透RO膜で淡水と濃縮塩水に分けられ、濃縮塩水はさらに蒸発濃縮され

て淡水と濃縮廃液(2次廃棄物)に分離される。

2. 汚染水処理実績, 2次廃棄物発生量⁴⁾

放射性核種除去装置による累積処理量は195,860 m³に達し, SARRY 稼動後は各建屋の貯蔵量(汚染水水位)も低下傾向にある。2012年1月3日時点の1~3号機への処理水(淡水)注水量は588 m³/日であり, 水処理設備の6.5ヶ月間の処理実績約1,000 m³/日には余裕がある。

2次廃棄物の発生量を第2図に示す。廃スラッジ581 m³, 廃吸着塔(KURION 290本, SARRY 28本), 濃縮廃液5,452 m³である。SARRY は77,210 m³処理した本数であるが, KURION よりも1桁少ない発生量である。

3. 汚染水処理の課題

(1) 地下水流入による汚染水総量の増加

第1表に処理中の汚染水も含めた水量を示す。RO膜淡水化後に蒸発濃縮されていない濃縮塩水が最も多く, 総量20万 m³の44%に達する。水処理設備稼動直前の12万 m³に比べて8万 m³も増加した要因として, 建屋等への地下水流入が指摘されている³⁾。水処理設備は, 汚染水が外部に漏れないように地下水位よりも低い水位を保つように運転されるため, 早急な地下水対策が求められている。

(2) 2次廃棄物の長期安定保管

放射性Csのほとんどが廃吸着塔に濃縮されるので, 水の放射線分解による水素発生などの安全面の評価・対策が望まれる。廃スラッジの安定化, 濃縮廃液貯槽を含む塩分による容器腐食の評価も重要である。

第2図 汚染水処理の廃棄物発生量(2012/1/3まで)⁴⁾

第1表 処理中の汚染水を含む総量(2012/1/3時点)⁴⁾

汚染水, 処理水	水量(m ³)	(%)
1~4号機建屋	80,250	40
集中廃棄物処理建屋	15,540	8
(Cs除染後)塩水	2,474	1
(RO膜後)濃縮塩水	87,029	44
(蒸発後)濃縮廃液	5,452	3
処理水(淡水)	8,552	4
総量	199,297	100

(3) 今後の汚染水処理

淡水化装置の運転によりカルシウムなどの海水塩分除去が進んでいるので, これまで困難であったSr-90(半減期30年)の除染も考慮した水処理設備が望まれる。

II. 除染用吸着剤

1. 吸着剤の選択性

放射性核種除染用の選択的吸着剤は, 主に無機イオン交換体に関して数多くの報告がある⁵⁾。放射性高汚染水に関しては, 耐放射線性の高い無機イオン交換体の使用に限定される。多くの無機イオン交換体のCsのイオン交換吸着特性が調べられており, イオン交換吸着の選択性を示す指標(イオン交換自由エネルギー変化, ΔG°)が報告されており, この値がCsを吸着する能力を比較する上で大きな目安となる。Csに高選択性を示す無機イオン交換体の ΔG° 値は, マイナス値が大きいほどCsに選択性が高く, 序列としては不溶性フェロシアン化物>ヘテロポリ酸塩>ゼオライト群である。高濃度(5 M)のNa塩溶液および高濃度(3 M)の硝酸溶液からのCsの分配係数値(K_d (cm³/g), Csの固相と液相での濃度比)を測定すると, 不溶性フェロシアン化物(KNIFC, KCoFC)やヘテロポリ酸塩(AMP, AWP)が 10^3 cm³/g以上の高い K_d 値(吸着率として90%以上)を示す。ただし, これらの高選択性吸着剤は, そのままでは微粉末粒子であり取扱いが難しく, 造粒法の開発が必要であり, 無機多孔体(シリカゲル, ゼオライト等)への担持複合体が数多く研究されている⁵⁾。一方, ゼオライトは, Na塩溶液(海水系)からでもCsに高い吸着性を有しており, わが国に豊富に産出すること, 充填カラムとして使用できる点で, 現場でのCs除染用吸着剤として優れている。

2. 吸着剤の構造

¹³⁷Csに高選択性を有する吸着剤は, Csのイオン半径に近い孔路を有し, 交換性カチオンとのイオン交換で構造が安定化し, 他の水和イオン半径の大きいカチオンを排除する“イオンふるい作用”を有するものが多い。例えば, 福島第一原子力発電所での高汚染水処理に使用されている高除染用吸着剤(結晶性シリコチタネート(CST), Ni系不溶性フェロシアン化物, 第3図)は, いずれもCsのイオン半径に近い狭い孔路系を有している。原発サイト内ではCSTは充填カラム, 不溶性フェロシアン化物は凝集沈殿処理用として使用されている。

ゼオライト群は, 3次元かご型構造および“蜂の巣”状のトンネル構造を有するものに区分され, Si/Al比は1~ ∞ まであり, CsとSrの吸着特性は大きく変化する。特に, “ちょうちん形”のチャバサイトや“蜂の巣”状のモルデナイトは狭い細孔内にCsを交換吸着して安定化する(第4図)。なお, Srの吸着に関しては, 3次元のかご型構造を有し, Si/Al比が小さく, 内部に巨大な空洞

第3図 Cs 高除染用吸着剤の構造(CST(左), KNiFC(右); JAEA システム計算科学センター提供)

第4図 ゼオライトの構造模式図(チャバサイト(左), モルデナイト(右); JAEA システム計算科学センター提供)

(スーパーケージ)を持つ A および X 型が高い選択性を有する⁶⁾。

3. 海水からの Cs および Sr の選択的除去

TMI 事故後、わが国では高汚染水処理システム構築の必要性が提唱され、無機イオン交換体による放射性 Cs および Sr の除染の評価がなされた⁷⁾。各種ゼオライト粉末により海水から Cs を選択的に除去した例を第5図に示す。チャバサイト、モルデナイトおよびクリノプチロライトの K_d 値が $10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$ に近い値(吸着率として90%程度)を示している。また、混合ゼオライトカラムによる模擬高汚染水からの Cs と Sr の選択的除去も評価された⁹⁾。

今回の福島第一原子力発電所の事故をうけて、日本原子力学会有志チーム(北大, 東北大, 東工大, 京大, 九大, JAEA)により、粒状無機イオン交換体の海水からの Cs と Sr の吸着特性が評価され、吸着速度、濃縮海水からの吸着特性および吸着容量等に関して、600点以上の吸着評価データが公表された⁸⁾。実験では反応容器内の実海水に Cs を添加し、一定時間ごとに液相を採取して濃度を測定し、Cs 吸着(K_d 値)の時間変化を調べ

第5図 各種ゼオライト粉末による海水からの Cs の K_d 値の比較

た。時間経過とともに K_d 値は上昇傾向を示し、ゼオライトでは24時間後にほぼ平衡に近づく。吸着性の序列(Cs の K_d 値の序列)は、不溶性フェロシアン化物>モルデナイト, チャバサイト>クリノプチロライト>A, X であり, Cs 選択性の序列とよく対応している。ゼオライトの中で、モルデナイトおよびチャバサイトは、24時間後に K_d 値が $800 \text{ cm}^3/\text{g}$ 程度(約90%吸着)で、粉末状ゼオライトの値に近づく。実海水中の ^{137}Cs の放射能濃度は、ミリポアフィルタ ($0.45 \mu\text{m}$) でのろ過後も変化せず、塩酸で pH 調整 (pH 2.4) しても吸着結果にはほとんど変化がないことから、化学種としては Cs^+ としてのイオン交換吸着が支配的である。濃縮海水(2倍, 3倍濃縮)からのモルデナイトへの Cs の吸着は、実海水に比べ、濃縮度に応じて K_d 値が減少する傾向があり、2倍濃縮で $K_d = 197$, 3倍濃縮で $K_d = 146$ であった。

一方、不溶性フェロシアン化物担持樹脂と CST 樹脂の場合は、濃縮海水においても 10^3 以上の高い K_d 値を維持している。海水からのゼオライトへの Cs の吸着等温線は、上に凸であり Cs の高選択性を示唆している。吸着形式としては、ラングミュア型吸着であり、飽和吸着量は 0.72 meq/g (9.5 wt%) であった。なお、海水の予想される Cs 濃度領域 (1.5 ppm 程度) での Cs 含有率は $0.0845 \text{ wt\%}$ と推定される。第6図は、海水系での各種吸着剤の Cs の分配係数と吸着速度定数(相対値)との関係を示す。図から明らかなように、高選択性の不溶性フェロシアン化物および CST (結晶性シリコチタネート)、ゼオライト群に大別される。ゼオライト群は、分配係数値が $10^2 \sim 10^3$ の範囲であるが、吸着速度には大きな差が認められる。愛子産モルデナイトに見られるように、粒径の差は吸着速度に大きく影響する。

海水系での各種 Sr 吸着剤の Sr の分配係数と吸着速度定数(相対値)との関係を第7図に示す。Cs の場合より分配係数は低いが、3次元のかご型構造を有する A 型, X 型ゼオライトは 10^2 以上の K_d 値を示す。なお、A 型ゼオライトへの 2 価カチオンの選択性序列は以下の通りである。

第6図 各種 Cs 吸着剤の Cs の分配係数と吸着速度定数(相対値)との関係

第7図 各種Sr吸着剤のSrの分配係数と吸着速度定数(相対値)との関係

今後、これらゼオライトを基本としたSr除染システムの構築が考えられる。

4. 吸着剤の評価と課題

吸着剤への分配係数および吸着速度には、純度、カチオン形、表面形態、マクロ孔などの物理化学的特性が大きく影響することから、キャラクター化を厳密に評価する必要がある。吸着剤の選択および利用に関しては、これらの吸着特性以外にも、安定性および固化処理まで含めた総合的な評価で判断する必要がある。

Ⅲ. 汚染水処理によって発生する固体廃棄物の処分

1. そもそも処分とは

放射性物質に限らず、有毒物質を処理処分する方法は以下の2種類に集約される。安全な濃度以下に希釈可能であれば、希釈して環境に放出する。希釈可能でなければ、できるだけ減容して密封する。いずれも環境に悪影響を与えないための方法である。処分とは、その行為(処分すること)の後に、何人も人為的に手を加えなくても安全であるようにすることであり、処理は、処分や保管に適した形に廃棄物を加工することである。上述の吸着処理は、高濃度の液体廃棄物を環境に放出可能な濃度に下げるとともに、放射性物質を閉じ込め性能の高い固体に移す処理法である。

放射性物質は半減期を持っており、完全に密封している期間中に毒性が安全なレベルにまで減少してしまえば安全を確保することができる。しかし、極めて長い半減期を持つ核種の場合、安全なレベルまで毒性が減少するまで完全密封を維持できない可能性がある。

その場合、放出濃度が希釈可能になるように制限する方法を用いる。例えば、廃棄物をセメントに固めたり、溶解してガラスにしたりという方法は、廃棄物を処理して水に溶けにくい化学形にすることで、希釈可能な量以下あるいは安全な濃度以下で少しずつ溶かすというもの

である。また、固化体の周囲に粘土のような障壁材(バリア材)を設けて、その移行を遅延させることも、環境への放出濃度を低下させる手段である。岩石や土壌も放射性核種の移行の遅延効果を持つため、処分場の深さも環境への放出濃度を下げる効果を持つ。

2. 処分方法の分類

日本における放射性固体廃棄物処分法には、以下の4種がある(第8図)。

- (1) トレンチ処分(地表付近の簡易な埋め立て)
- (2) ピット処分(コンクリート構造物への埋設)
- (3) 余裕深度処分(バリア材を伴う50 m以深への処分)
- (4) 地層処分(バリア材を伴う300 m以深への処分)

どの廃棄物を、どの処分法で処分するかは、公衆の被ばくが年間 $10 \mu\text{Sv}$ 以下になるように安全評価を行い決定される。しかし、おおそ廃棄物に含まれる放射性物質の濃度で分類することができる(第2表)⁹⁾。表に示されている値は、それぞれの処分法で処分可能な最大濃度を示しており、年間 $10 \mu\text{Sv}$ を満足する濃度の10倍から

第8図 埋設処分法の分類

第2表 処分法に応じた濃度上限値の推奨値⁹⁾ (Bq/t)

核種	トレンチ処分		ピット処分		余裕深度処分と地層処分の区分値
	濃度上限値の推奨値	区分値従属性の評価値	濃度上限値の推奨値	区分値従属性の評価値	
C-14	—	10^{10+1}	10^{11}	—	10^{16}
Cl-36	—	10^7-10^8	—	10^{11+1}	10^{13}
Co-60	10^{10}	—	10^{15}	—	—
Ni-63	—	—	10^{13}	—	—
Sr-90	10^7	—	10^{13}	—	—
Tc-99	—	10^5-10^{6+1} 10^4-10^{5+2}	10^9	—	10^{14}
I-129	—	10^4	—	10^{10+2}	10^{12}
Cs-137	10^8	—	10^{14}	—	—
α 核種	—	10^9	10^{10}	—	10^{11}

¹¹⁾ Co-60に対する相対濃度からの推定値

¹²⁾ Cs-137に対する相対濃度からの推定値

100倍に設定されている(α 核種とトレンチ処分については10倍, 他は100倍)。したがって, 処分される廃棄物中の平均濃度は表の数値の1/10から1/100以下となる。

3. 汚染水処理廃棄物処分の課題

今回の福島第一原子力発電所内汚染水の処理によって発生した固体廃棄物の処分については, 以下の点について考慮する必要がある。

- (1) 含有核種(放射能量, 半減期)
- (2) 発熱量
- (3) 固化形態
- (4) 同伴物質

含有核種の種類と濃度は, どの処分法(深度)に処分するかを決定する上で重要である。今回は圧倒的にセシウムが多いが, ^{137}Cs は半減期が30年と比較的に短いことから余裕深度処分と地層処分の区分の判定には挙げられていない。よって, 処分深度を決める際には, ^{137}Cs 以外の核種の濃度が重要となる。 γ 線核種に関しては測定が容易であるが, それ以外の核種については濃度測定あるいは推定のための情報が必要となる。

発熱量は, 処分場の設計段階で重要となる。発熱量が大きいと処分した際の地下での熱の除去が問題となり, バリア材の耐熱温度以下に維持するため, 廃棄物間隔を空ける等の考慮が必要となる。発熱量の多い核種は半減期が比較的に短いため, 処分するまで中間貯蔵することも考えられる。

吸着材を処分に適した形態に処理することも重要な課題である。特にフェロシアン沈殿物については, 還元環境では化学分解する可能性があり, 適切な形態に変更する必要がある。ゼオライトは, そのままの形態でも処分場の設計は可能と考えられる。ガラス化あるいは圧縮体にするにせよ, 特殊な処理施設が必要となる。高温処理の場合は, 吸着したセシウムが揮発して排ガスに移行する可能性があり, 排ガス処理系で新たな廃棄物が発生する。セメント固化法は, セメントの耐熱温度と含有水分の放射線分解による水素発生の観点から, 濃度が高い場合は安易に選ぶべきでない。

同伴物質についても充分考慮するべきである。汚染水処理に際しては, 油分や塩分が含まれており, これらとバリア材の相互作用について検討が必要である。塩分は, 金属容器の腐食やコンクリート構造物の強度低下, 粘土の膨潤力/止水性の低下等を起こすおそれがある。油分(有機物)の含有は, 放射線分解による水素等のガス

発生懸念があるため, 焼却や酸消化等の処理が必要になる。

以上の点に注意しつつ, それぞれの固化体に応じた処分法を決定していくことになる。

— 参考資料 —

- 1) 放射性滞留水回収・処理チーム資料, (2011.5.16).
- 2) 高レベル滞留水処理概略系統図, 東京電力プレス発表資料, (2011.7.14).
- 3) 東京電力福島第一原子力発電所・事故の収束に向けた道筋ステップ2完了報告書, (2011.12.16).
- 4) 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1~28報), 東京電力プレス発表資料, (2012.1.5まで).
- 5) 三村 均, 日本イオン交換学会誌, **19**[2], 127-140(2008).
- 6) H. Mimura, T. Kanno, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **22**, 284-291(1985).
- 7) 三村 均, 山岸 功, 秋葉健一, 核理研研究報告, **21**, 64-70(1988).
- 8) 福島第一原子力発電所内汚染水処理技術のための基礎データ収集, 日本原子力学会バックエンド部会 HP, (2011).
- 9) 低レベル放射性固体廃棄物の埋設処分に係る放射能濃度上限値について, 原子力安全委員会, 平成19年5月21日付, (2007).

著 者 紹 介

山岸 功(やまぎし・いさお)
日本原子力研究開発機構
(専門分野/関心分野)原子力化学工学/特に再処理・核種分離に関する分離化学(イオン交換・溶媒抽出), ガラス固化などの放射性廃棄物処理

三村 均(みむら・ひとし)
東北大学
(専門分野/関心分野)原子力化学工学/特に放射性核種の分離化学および放射性廃棄物処理・処分

出光一哉(いでみつ・かずや)
九州大学
(専門分野/関心分野)核燃料および放射性廃棄物処理・処分