

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：13201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25550053

研究課題名(和文)氷結晶法による放射性セシウム含有汚染水の減容化

研究課題名(英文)Volume reduction of an aqueous solution contaminated with radioactive materials by freezing technique

研究代表者

松山 政夫(Matsuyama, Masao)

富山大学・水素同位体科学研究センター・教授

研究者番号：90135004

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：東北地方太平洋沖地震による巨大津波によって福島第一原子力発電所は壊滅的な打撃を受けると共に周辺地域に甚大な放射能被害をもたらした。現在、原子力発電所内には大量の汚染水が保管されており、その減容化処理が課題となっている。本研究では、汚染水の新規減容化方法として製氷化技術の適用性を検討した。所定濃度の非放射性セシウム水溶液を用いて製氷化試験を行ったところ、生成した氷中のセシウム濃度は元の水溶液中の濃度より1/200以下に低減していた。ストロンチウムやイットリウム水溶液においても同様の低減化は確認できた。また、海水が混入した水溶液でも同様の減容化現象が確認でき、製氷化技術の有効性が確認できた。

研究成果の概要(英文)：A huge amount of water contaminated by radioactive materials is kept in the area of the Fukushima Daiichi Power Plant, and now the decontamination processing is one of important issues. Therefore, in this study, applicability of freezing technique has been examined to reduce the contaminated water. At first, freezing examinations were carried out using an aqueous solution containing non-radioactive cesium of a given concentration as a trial examination, and it was seen that cesium concentration in the formed ice decreased below 1/200 in comparison with that in the initial aqueous solution. This was true for the aqueous solution containing radioactive cesium. In addition, similar examination was carried out for the aqueous solution containing strontium, yttrium and NaCl. Large decrease of an impurity concentration in ice was observed, indicating that the freezing technique is useful for volume reduction of the contaminated water.

研究分野：水素同位体科学

キーワード：放射能汚染水 減容化処理 製氷化技術 セシウム汚染水 ストロンチウム汚染水 イットリウム汚染水 海水の影響

1. 研究開始当初の背景

2011年3月11日に東北地方太平洋沖地震が起り、東北地方から関東地方までの広大な地域に甚大な被害をもたらした。地震に引き続いて襲来した10 m以上にもおよぶ巨大津波は、陸地をなめ尽くし、数多くの家屋を破壊していった。加えて、三陸の沿岸部に建設されていた原子力発電所にも襲いかかり、福島第一原子力発電所では原子炉冷却システムの運転に必要な電力が遮断され、炉心の温度上昇により燃料棒が熔融状態に至った。最終的には恐れていた水素爆発によって原子力施設の破壊とともに大量の放射性物質が福島県を主とする東北から関東地域までの広大な地域に降り注いだ。

現在、原子炉は水冷により沈静化しているが、放射性物質を含む数十万トン以上にも及ぶ大量の汚染水が大型タンクに保管されており、汚染水から放射性物質を除去することが重要な処理作業となっている。しかし、処理を終えるまでには長期間かかるので膨大な量の汚染水の保管に伴うリスク低減を図ることが不可欠である。

福島第一原子力発電所の敷地内の大型タンクに貯留されている汚染水には100種類近くの放射性同位元素（以後、「RI」と記す）が含まれている。主要なRIとしては、H-3、Ni-63、Sr-90、Y-90、Ru-106、Rh-106、Sb-125、Te-125m、Cs-137、Ba-137mなどである。法律で定められた濃度限度以上のRIを含む水溶液において水分子数とそれぞれのRIの原子数との比は 10^{12} ~ 10^{19} の広い範囲に亘っており、いずれも極めて小さな比率であるが、一定濃度以下にまで除去することが要求されている。

このような汚染水中の僅かな不純物を濃縮・分離する方法としては、H-3を除いて、基本的には2つの分離・濃縮法が考えられる。即ち、一つ目は種々の吸着材を用いて分離すべきRIのみを水中から除去する方法である。

しかしながら、この方法を適用するには、水溶液中に含まれるRIの濃度が極めて低いため、高性能な吸着材が要求される。一方、逆に汚染水から水のみを抜き取り、汚染水を減容してRIを濃縮・処理する方法がある。この方法として汚染水の製氷化法および加熱・蒸発法がある。前者は水溶液中の不純物を排除しながら成長する氷の性質を利用したものである。但し、どの程度の低濃度まで適用し得るのかは不明であるが、汚染水中に冷却管を挿入するだけで製氷化は可能であり、RIの濃縮・分離システムとしては極めて単純な構成となる。後者の方法も水のみを抜き取る方法の一つではあるが、高温での操作となるためにシステムの安全性の確保が重要となる。即ち、汚染水から水成分のみを抜き取ることができれば、汚染水の減容化とともにリスク低減につながり、セシウム除去装置や多核種除去装置(ALPS)による処理作業も軽減できる。

2. 研究の目的

本研究の目的は汚染水の減容化に対して超微量の不純物を含む水溶液から水のみを抜き取る方法としての製氷化技術の適用性を検討することである。上述のように、汚染水に含まれるRIの濃度は1 wt.ppmより遥かに低いレベルであり、如何に純粋な氷を製作し得るかが最も重要なポイントである。そこで、製氷化によりどの程度の不純物が氷中に取り込まれるかを実験的に調べると共に、汚染水には種々のRIが含まれており、RIの種類による違いがあるかどうかを知る必要がある。加えて、今回の汚染水にはかなりの濃度の海水が含まれており、これらの影響についても検討し、汚染水減容化処理作業へ適用することを目的とした。

3. 研究の方法

3.1 試験装置

試験装置は非常に単純な構成であり、減容

化試験容器、冷却管、冷却装置および未凍結水溶液の回収タンクから構成されている。冷却装置の循環用冷媒にはエチルアルコールを主成分とするエタブライン EC-Z を用い、10 L/min の流速で-20℃程度までの冷却は可能である。製氷化試験に使用された減容化試験容器の概略図を図1に示す。試験容器の主たる部分はステンレス鋼製であり、10 kg の水溶液を入れることが可能な大きさである。試験容器の上部より所定の循環冷媒を二重冷却管に流し

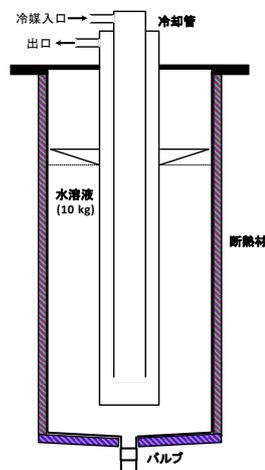


図1. 減容化試験容器の概略図

て冷却管表面に氷を成長させる。所定時間後に未凍結液を試験容器下部のバルブより抜き取り、氷と未凍結液とを簡単に分離できるような構造となっている。また、この冷却管には適当な高さのところに氷の成長面を制御するためのステンレス板が取り付けられている。なお、試験装置の単純化のために水溶液の攪拌機構等は取り付けられていない。

3.2 試験手順

製氷化試験では、まず、不純物の挙動を調べるために 10~20 wt.ppm の非放射性セシウム(Cs)を含む模擬汚染水を 10 kg 調製した。この水溶液を減容化試験容器に入れて、冷却管を挿入し、冷却装置の運転を開始する。この際、冷媒の温度は-5~-9℃を最低温度とし、室温から段階的に温度を下げる所定の冷却プログラムに従って製氷化試験が行われた。

氷の成長は 0℃以下で起こるが、冷却管表面に氷が成長するとともに氷の最表面の温度は冷媒温度より高くなる。273K での氷の熱伝導率は 2.2 W/m K であり、パイレックスガラス (1 W/m K) より良いが、ステンレス鋼 (14 W/m K) 等の金属よりもはるかに悪

い。このために氷の厚みが増すとともに氷表面の温度は水溶液の温度に近づき、氷の成長速度は遅くなる。

冷却プログラムに従った所定時間の製氷運転が終了したのち、未凍結液及び氷中の不純物濃度を調べるために、減容化試験容器の下部より未凍結液を抜き取り、濃度分析用試料水を一定量採取する。一方、生成した氷は減容化試験容器内でそのまま融かし、濃度分析用試料水を調製する。これらの試料水中のセシウム濃度は原子吸光分析装置で測定された。また、簡便な濃度測定用として導電率計も併用された。

4. 研究成果

4.1 非放射性セシウム水溶液による試験

生成した氷の写真の一例を図2に示す。本製氷化試験での最終冷却温度は-9℃となっている。氷の写真から分かるように、氷の透明度は高く円錐形に成長していた。また、冷却管表面から数 cm のところまでには細かな気泡が含まれていた。

本試験での氷の生成量は 5.35 kg であった。製氷化前の水溶液のセシウム濃度は 9.500 wt. ppm で、製氷後は 25.92 wt.ppm に濃縮されていた。また、氷中のセシウム濃度は 1.030 wt.ppm であった。除染係数(DF)を $DF = (\text{製氷化前の水溶液のセシウム濃度} / \text{氷中のセシウム濃度})$ のように定義すると、本試験の場合は

DF=9.2 となる。この試験結果より氷中のセシウム濃度が水溶液中の濃度よりかなり低くなっており、氷の成長過程でセシウムを排除していることが知られる。



図2. 生成した氷の外観

但し、DF の値としては不十分である。

そこで、更に冷却プログラムの改善や氷の成長面を制御するためにステンレス板を追加し、製氷化試験を繰り返した。生成した氷は、図 2 に示した氷の場合よりも気泡の量が遥かに少なくなり、透明度も良くなっていた。この試験での製氷化前の水溶液のセシウム濃度は 7.540 wt.ppm で、製氷後は 9.17 wt.ppm に濃縮されていた。また、氷中のセシウム濃度は 0.060 wt.ppm であった。即ち、DF=125 となり、除染係数はかなり改善された。

次に、氷中のセシウム濃度分布を調べるために、上述の製氷化試験と同条件で製氷化を行い、先ず氷を円盤状に切断した。次いで、各円盤の一部分を氷の成長方向に 4 分割したものを測定用試料とした。各試料の測定結果を表 1 にまとめた。DF 値としては 1000 近くまたはそれ以上を示す氷の存在が確認され、汚染水の減容化に対する製氷化技術の有効性が示唆される。濃度分布としては何れの氷でも冷却管に接触していた 1 番の氷でセシウム濃度が最も高くなり、2 番及び 3 番の位置で低くなり、最も外側の 4 番の位置で再び高くなる傾向を示した。

1 番の位置でセシウム濃度が高い理由としては氷の成長状況との関連性が考えられる。そこで氷の成長状況を調べるために氷を輪切りにして円盤状に薄く削り、偏光板を通して写真撮影を行った。冷却管付近の数 mm を除いて、50 mm 程度の大きな結晶粒の氷が成長方向に伸びており、異物が侵入しやすい結晶粒界の面積が非常に小さくなっている事が分かった。なお、最表面付近の結晶は再び小さな結晶粒となっている。このような氷の成長状況はセシウムの濃度分布と結晶成長との間に強い相関性があることを示唆しており、氷中のセシウム濃度を低減するためには可能な限り大きな結晶粒が成長するような冷却および環境条件を設定する必要

表 1. 氷中のセシウムの濃度分布

測定部		セシウム濃度 (mg/L)	DF
ice-1	(ice 1-1)	0.048	485
	(ice 1-2)	0.019	1191
	(ice 1-3)	0.018	1292
	(ice 1-4)	0.027	844
ice-2	(ice 2-1)	0.061	381
	(ice 2-2)	0.027	846
	(ice 2-3)	0.027	864
	(ice2-4)	0.031	751
ice-3	(ice 3-1)	0.107	217
	(ice3-2)	0.039	599
	(ice 3-3)	0.030	761
	(ice 3-4)	0.023	988
upper	ice-uppe	0.093	249

がある。

4.2 放射性セシウム水溶液による試験

放射性セシウム水溶液を使用した製氷化試験では、1450 Bq/kg の Cs-137 を含む汚染水 10kg を調製した。なお、担体として 1 wt.ppm の非放射性セシウムを添加した。使用した減容化試験容器および冷却条件等は先と同様である。但し、未凍結液および氷中の Cs-137 濃度はゲルマニウム半導体検出器で測定された。

試験結果の一例を表 2 に示す。本試験での氷中の Cs-137 濃度は、製氷化が終わったのち未凍結液を回収し、減容化試験容器内で氷を放置して、融解液を分別回収したものを測定した。融解液-1 および 2 での除染係数は余り良くないが、融解液-3、4 および 5 では DF=100 以上となっており、非放射性セシウム水溶液での試験結果と良く一致している。また、製氷後の氷を切断して Cs-137 の濃度

表 2. 放射性セシウム水溶液による試験

測定試料	液量	放射能濃度	放射能	除染計数	割合
Cs-137	kg	Bq/kg	Bq	DF	%
試験前	9.97	1419.0	14147	-	-
未凍結	5.73	2450	14037	-	99.2
融解液1	0.88	143	125.6	10	0.89
融解液2	0.75	58.9	44.2	24	0.31
融解液3	0.60	6.13	3.68	231	0.03
融解液4	0.77	4.48	3.45	316	0.02
融解液5	1.22	11.0	13.4	130	0.09
融解液全量	4.22	45	190	31.5	1.3
不明	0.02	-	-80	-	-0.6
収支	9.95	-	14228	-	101

分布を調べたところ、氷の成長方向に向かって DF 値は 100 から 300 へと大きくなるのが知られ、非放射性セシウム水溶液での試験結果と一致した。即ち、不純物レベルとして 6×10^{-6} wt.ppm 程度の極低濃度でも氷の成長時には排除されることが明らかとなった。

4.3 ストロンチウム(Sr)やイットリウム(Y)の共存の影響

使用した汚染水減容化試験装置及び冷却手順等は先の場合と同じであり、試験の際には約 10 kg の模擬汚染水を準備した。模擬汚染水は、超純水に非放射性的 Sr 又は Y 不純物を所定量添加し、その初濃度が 20 wt.ppm 程度になるように調整した。なお、Cs と Sr の混合系の場合には各々の不純物が 10 wt.ppm 程度になるように調整した。また、生成した氷や未凍結水溶液中の Cs や Sr 濃度の測定は先と同じである。

表 3 から分かるように Sr 或いは Y を含む模擬汚染水でも Cs 汚染水の場合と同レベルの除染係数が得られた。また、54-1 と 54-2 での試験結果が示すように、2 回の連続した Cs 水溶液の製氷により除染係数は約 6,000 台まで達し、本法の有効性が確認された。更に、Cs と Sr の混合水溶液においても、それぞれの不純物の除染係数は大きな値となり、実際の汚染水のように多核種が混在している汚染水においても本法を十分に適用し得ることが判明した。

4.4 製氷化に対する NaCl 濃度の影響

セシウムの除染係数に対する NaCl の濃度

表 3. Sr 及び Y を含む模擬汚染水での試験結果

実験番号	不純物	水の重量 (kg)	原子吸光測定(wt.ppm)			除染係数	導電率測定(wt.ppm)			除染係数
			初濃度	液中濃度	水中濃度		初濃度	液中濃度	水中濃度	
49	Y	2.769	---	---	---	---	20.1	25.8	0.51	39.2
50		2.985	---	---	---	---	20.1	29.2	0.35	57.2
53	Sr	2.771	20.108	27.335	0.071	284	19.7	26.9	0.45	44.2
54-1	Sr	3.636	19.887	30.635	0.209	95.1	19.9	29.1	0.61	32.8
54-2		0.868	0.216	0.199	0.003	64.3 (5917)	---	---	---	---
55	Cs	3.180	10.239	15.327	0.012	844	---	---	---	---
	Sr		10.456	14.701	0.042	249	---	---	---	---
56	Cs	3.182	10.434	17.334	0.011	946	---	---	---	---
	Sr		11.118	17.750	0.016	681	---	---	---	---

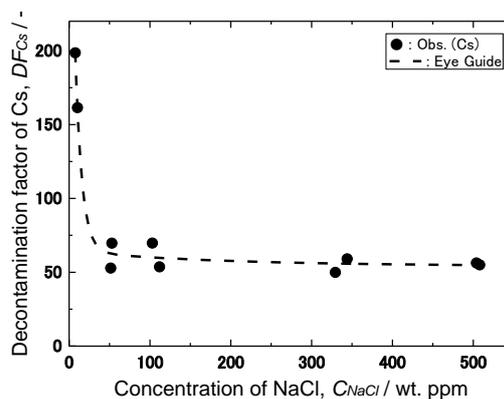


図 3. セシウムの除染係数に対する NaCl 濃度の影響

依存性を図 3 に示す。図より明らかなように、NaCl の濃度が 50 wt.ppm 以上になると急激な除染係数の低下(DF=50)が見られたが、その後 500 wt.ppm までほぼ一定となった。このような除染係数の低下の原因が Na または Cl 不純物によるものかどうかを調べるために、模擬汚染水に所定量の NaOH または HCl を添加した水溶液を調製して、セシウムの除染係数を調べた。その結果を表 4 に示す。セシウムのみの場合には 200 以上の除染係数となり、Na 又は Cl イオンを添加した水溶液では不純物種の違いによる除染係数の大きな差異は見られなかった。即ち、図 3 で観測された除染係数の低下は特定の不純物種の影響ではないことが示唆された。

表 4. 除染係数の変化に対する Na 又は Cl の影響

実験番号	未凍結液重量(kg)	氷の重量(kg)	母液の総重量(kg)	Na又はCl濃度(wt.ppm)		Cs濃度原子吸光測定(wt.ppm)			除染係数 (DF)
				[Cl]	[Na]	初濃度	液中濃度	水中濃度	
59	6.889	2.865	10.002	0	0	21.3568	32.7148	0.0999	214
60	6.505	3.281	10.000	50	0	20.5916	29.5962	0.4970	41.4
61	6.309	3.405	10.000	0	50	19.9543	30.3095	0.5196	38.4

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 對馬勝年、松山政夫、重水水溶液の固液分配係数、寒地技術論文・報告集、30 巻、2014、187-191.
- ② 上石勲、對馬勝年、松山政夫、雪氷技術による放射性物質を含んだ汚染水の処理方法の検討、第 18 回「北陸地域の活性化」

に関する研究助成事業論文集、2014、
57-65.

- ③ 對馬勝年、松山政夫、阿部信介、雪氷技術による放射性汚染水処理の可能性、寒地技術論文・報告集、29巻、2013、192-197.

[学会発表] (計8件)

- ① 松山政夫、阿部信介、西田洋子、對馬勝年、氷結晶法による放射能汚染水の減容化処理(Ⅲ)、第52回 アイソトープ・放射線研究発表会、2015年7月8日～7月10日、東京大学 弥生講堂.
- ② 松山政夫、阿部信介、西田洋子、對馬勝年、放射能汚染水の減容化に対する製氷技術の適用性 (II) 非放射 性 Sr 水溶液および Cs と Sr の混合水溶液を用いた減容化試験、日本原子力学会 2015 年春の年会、2015年3月20日～22日・茨城大学 日立キャンパス.
- ③ 松山政夫、阿部信介、對馬勝年、根本忠洋、 坪英之、田仲 睦、花本行生、放射能汚染水の減容化に対する製氷技術の適用性；(1) 非放射性 セシウム水溶液を用いた減容化試験、日本原子力学会 2014 年春の年会、2014年3月26日～28日・東京都市大学 世田谷キャンパス.
- ④ 根本忠洋、坪 英之、田仲 睦、花本行生、松山政夫、阿部信介、對馬勝年、放射能汚染水の減容化に対する製氷技術の適用性；(2) 放射性セシウム水溶液を用いた減容化試験、日本原子力学会 2015 年春の年会、2015年3月20日～22日・茨城大学 日立キャンパス.
- ⑤ 對馬勝年、松山政夫、上石 勲、重水を含む純水からの分離、日本地球惑星科学連合大会 2014 年大会、2014年4月28日～5月2日、Pacifico YOKOHAMA, Kanagawa, Japan.
- ⑥ 對馬勝年、松山政夫、上石 勲、放射性汚染水中のトリチウム水分離の試み、2014 年度 雪氷学会北信越支部大会、2014年

5月17日、富山大学理学部.

- ⑦ 松山政夫、阿部信介、對馬勝年、根本忠洋、坪 英之、田仲 睦、花本行生、氷結晶法による放射能汚染水の減容化処理、第51回 アイソトープ・放射線研究発表会、2014年7月7日～7月9日、東京大学 弥生講堂.
- ⑧ 對馬勝年、松山政夫、阿部信介、雪氷技術による放射性汚染水処理の可能性、第29回寒地技術シンポジウム、2013年11月20日～22日、札幌コンベンションセンター

[図書] (計1件)

- ① 松山政夫、(株) エヌ・ティ・エス刊、製氷化を利用した放射能汚染水の減容化技術、放射性物質対策技術、2015、pp. 131-138.

[その他]

<http://www.hrc.u-toyama.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松山 政夫 (MATSUYAMA Masao)

富山大学・水素同位体科学研究センター・教授
研究者番号：90135004

(2) 連携研究者

對馬勝年 (TSUSHIMA Katsutoshi)

富山大学・大学院理工学研究部 (理学)・
名誉教授

研究者番号：00002098