

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

技術研究組合 国際廃炉研究開発機構/

日本原子力研究開発機構

本資料には、平成25年度「廃炉・汚染水対策事業費補助金(事故廃棄物処理・処分技術の開発)」及び平成26年度補正予算「廃炉・汚染水対策事業費補助金(固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発)」成果の一部が含まれている。

無断複製・転載禁止 技術研究組合 国際廃炉研究開発機構
©International Research Institute for Nuclear Decommissioning

概要

- 事故後に発生した固体廃棄物は、従来の原子力発電所で発生した廃棄物と性状が異なるため、廃棄物の処理・処分の安全性の見通しを得る上で試料の分析が不可欠である。
- 多核種除去設備からの二次廃棄物は発生量と放射能の観点で重要である。放射能と性状の把握を、スラリー、吸着材毎に順次進める計画である。
- 多核種除去設備(既設)にて発生したスラリーの試料を採取して分析し、結果が得られたことから報告する。本試料の分析は今回が初めてである。

報告年度	試料	試料数	発表等	
23-26	汚染水	<ul style="list-style-type: none"> 1~4号機タービン建屋滞留水等 集中RW地下高汚染水 濃縮廃水(RO) 高温焼却炉建屋地下滞留水 処理後水(セシウム吸着装置、第二セシウム吸着装置) 	25	http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/images/handouts_110522_04-j.pdf http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/120924/120924_01jj.pdf http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/130627/130627_02kk.pdf http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/131128/131128_01ss.pdf
	建屋内瓦礫 ポーリングコア	<ul style="list-style-type: none"> 1号機・3号機原子炉建屋1階瓦礫 2号機原子炉建屋5階(床)ポーリングコア 1号機原子炉建屋1階(床、壁)ポーリングコア 2号機原子炉建屋1階(床)ポーリングコア 	13	http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/130828/130828_01nn.pdf http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/150326/150326_01_3_7_04.pdf 一部試料の一部核種分析中
	瓦礫 伐採木	<ul style="list-style-type: none"> 1、3、4号機周辺瓦礫 伐採木(枝、葉)、3号機周辺 生木(枝) 	24	http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/140130/140130_01tt.pdf
	立木 落葉、土壌	<ul style="list-style-type: none"> 構内各所の立木(枝葉)及びそれに対応する落葉、土壌 	121	http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/140227/140227_02ww.pdf http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/150326/150326_01_3_7_04.pdf
27	汚染水	<ul style="list-style-type: none"> 集中RW地下高汚染水、高温焼却炉建屋地下滞留水 処理後水(セシウム吸着装置、第二セシウム吸着装置) 	9	http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2015/pdf/0730_3_4c.pdf
	スラリー	<ul style="list-style-type: none"> 多核種除去設備スラリー(既設) 	2	今回報告内容
	汚染水	<ul style="list-style-type: none"> 集中RW地下高汚染水、高温焼却炉建屋地下滞留水 処理後水(セシウム吸着装置、第二セシウム吸着装置、除染装置、多核種除去設備) 	17	分析中
	瓦礫	<ul style="list-style-type: none"> 1、2、3号機原子炉建屋1階瓦礫 覆土式一時保管施設で採取した瓦礫 1号機タービン建屋砂 	50	分析中
	スラリー	<ul style="list-style-type: none"> 多核種除去設備スラリー(既設、増設) 	5	分析中

分析内容

■ 高性能容器(HIC)にスラリーを充填し終えた時に試料を採取し、放射能・元素濃度を分析した。

■ 以下の核種を対象として分析した。

γ線放出核種 : ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{94}Nb , ^{125}Sb , ^{137}Cs , ^{152}Eu , ^{154}Eu

β線放出核種 : ^{90}Sr

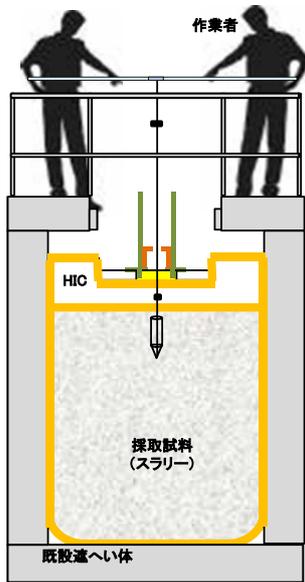
α線放出核種 : ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{244}Cm

■ 取得した分析データは、次の方法で整理した。

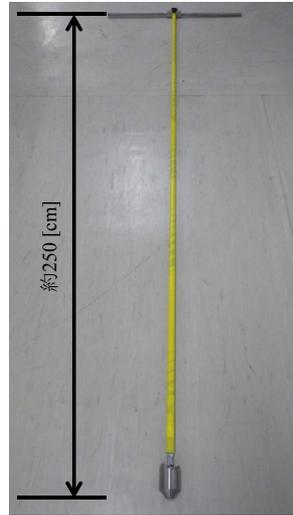
- 検出核種の放射能濃度
- 検出元素の質量比

試料の採取

- 多核種除去設備(既設)にて発生したスラリーを2試料採取した。高性能容器(HIC)にスラリーが充填され交換する時に、専用治具を用いて採取した。



HICからの採取作業



採取のための治具

試料採取時の作業者被ばく線量

作業者 (3~4名)	実効線量(mSv)		等価線量* (手部)(mSv)
	鉄共沈	炭酸塩	
平均	0.11	0.11	2.4
最大	0.12	0.13	6.4

* 等価線量は、試料調製作業を含む当該月全体での値。



現地での採取の様子

試料の情報

No.	種類	採取日	試料名	体積 (cm ³)	線量率※ (μ Sv/h)
1	鉄共沈スラリー	H26.6.5	AL-S1-1	約10	300
			AL-S1-2	約50	950
2	炭酸塩沈殿スラリー	H26.6.11	AL-S2-1	約10	2,700
			AL-S2-2	約50	6,700

※バイアル瓶の表面線量率。測定日はH26年6月30日。B.G.は3.5~4.0 μ Sv/h。



500 μ m

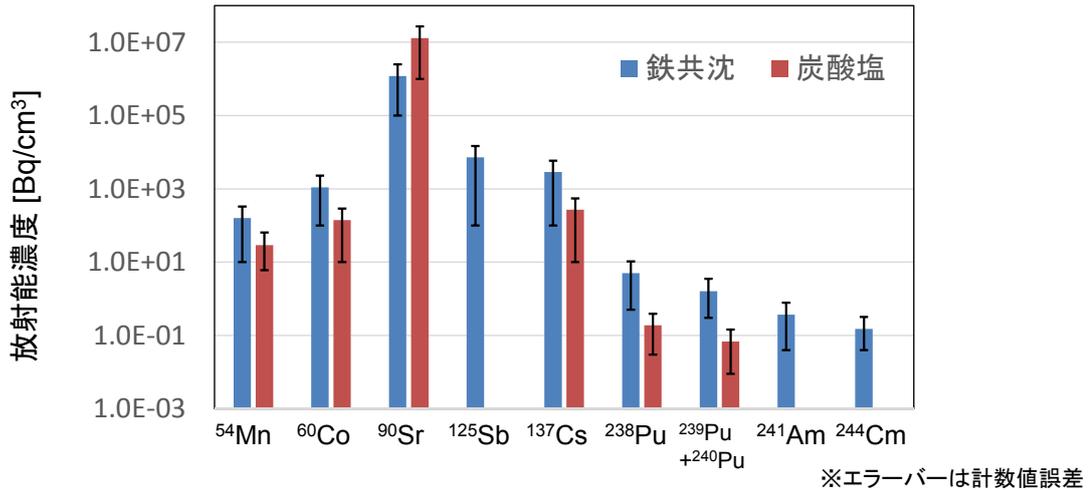
鉄共沈スラリー



100 μ m

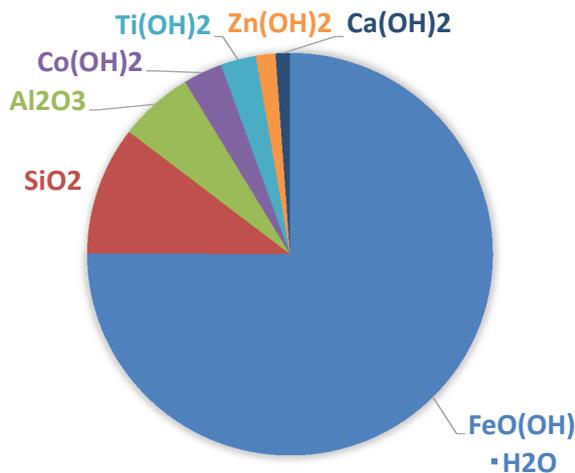
炭酸塩沈殿スラリー

放射性核種分析結果

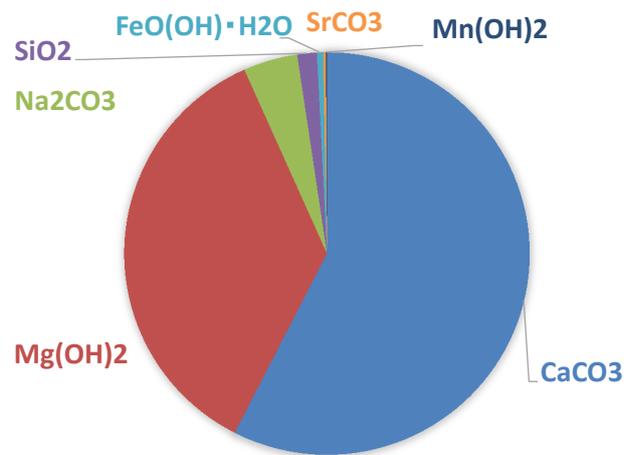


- 鉄共沈、炭酸塩沈殿ともに⁹⁰Srが支配的であり、¹³⁷Csに比べて3桁以上も高い。
- ¹²⁵Sb, ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm : 炭酸塩沈殿で不検出。
- 水処理設備入口水中のPu平均濃度は、²³⁸Pu: 3.0×10^{-3} Bq/cm³、²³⁹Pu+²⁴⁰Pu : 1.3×10^{-3} Bq/cm³であり、水処理設備入口水に対する鉄共沈スラリー中のPu濃度比は800~1700、水処理設備入口水に対する炭酸塩沈殿スラリー中のPu濃度比は、30~60であった。Puは、Sr等と同様に除去された。

元素分析結果(スラリーの推定物質構成)



鉄共沈スラリー



炭酸塩沈殿スラリー

- 共沈剤である水酸化鉄が3/4を占める。
- 遷移金属(Co, Zn, Ti)が共沈している。

- 除去対象であるCaとMgで9割以上を占める。

まとめ

- 多核種除去設備(既設)のスラリーを初めて採取・分析し、鉄共沈工程では α 核種及び遷移金属元素が、炭酸塩沈殿工程ではCa及びMgが除去されていることを確認した。
- 検出された核種
 - 鉄共沈スラリー
 ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{125}Sb , ^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{244}Cm
 - 炭酸塩沈殿スラリー
 ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$
- 今後の計画
 - 処理する水の性状によってスラリーの性状は異なると予想されることから、未取得の増設多核種除去設備とあわせて新たなスラリー試料及び処理する水の分析・評価を順次進めて行く。
 - 水処理二次廃棄物の簡易的なインベントリ評価手法の確立に資するため、簡易的に評価したインベントリの妥当性検証に分析結果を活用する。

参考資料

多核種除去設備スラリー試料の 放射能分析・元素分析

参考 γ 線及び β 線放出核種分析結果

放射能濃度 (Bq/cm³)

No.	試料名	γ 線放出核種				
		⁵⁴ Mn (約312日)	⁶⁰ Co (約5.3年)	⁹⁴ Nb (約2.0 × 10 ⁴ 年)	¹²⁵ Sb (約2.8年)	¹³⁷ Cs (約30年)
1	鉄共沈	(1.6 ± 0.1) × 10 ²	(1.1 ± 0.1) × 10 ³	< 2 × 10 ¹	(7.3 ± 0.1) × 10 ³	(2.9 ± 0.1) × 10 ³
2	炭酸塩	(2.9 ± 0.6) × 10 ¹	(1.4 ± 0.1) × 10 ²	< 2 × 10 ¹	< 2 × 10 ²	(2.7 ± 0.1) × 10 ²

No.	試料名	γ 線放出核種		β 線放出核種
		¹⁵² Eu (約14年)	¹⁵⁴ Eu (約8.6年)	⁹⁰ Sr (約29年)
1	鉄共沈	< 6 × 10 ¹	< 4 × 10 ¹	(1.2 ± 0.1) × 10 ⁶
2	炭酸塩	< 4 × 10 ¹	< 3 × 10 ¹	(1.3 ± 0.1) × 10 ⁷

- ⁵⁴Mn, ⁶⁰Co, ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs: 鉄共沈、炭酸塩沈殿ともに検出。
- ⁹⁴Nb, ¹⁵²Eu, ¹⁵⁴Eu: 鉄共沈、炭酸塩沈殿ともに不検出。
- ¹²⁵Sb: 鉄共沈で検出、炭酸塩沈殿で不検出。
- 鉄共沈、炭酸塩沈殿ともに⁹⁰Srが支配的であり、¹³⁷Csに比べて3桁以上も高い。

放射能濃度は、試料の輸送日(2014.9.25)において補正。分析値の±の後の数値は、計数値誤差である。

参考 α 線放出核種分析結果

放射能濃度 (Bq/cm³)

No.	試料名	α 線放出核種			
		²³⁸ Pu (約88年)	²³⁹ Pu+ ²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Am (約4.3 × 10 ² 年)	²⁴⁴ Cm (約18年)
1	鉄共沈 *1	< 4 × 10 ²	< 1 × 10 ²	< 4 × 10 ²	< 4 × 10 ¹
	鉄共沈 *2	(5.0 ± 0.5) × 10 ⁰	(1.6 ± 0.3) × 10 ⁰	(3.7 ± 0.4) × 10 ⁻¹	(1.5 ± 0.3) × 10 ⁻¹
2	炭酸塩	(1.9 ± 0.2) × 10 ⁻¹	(6.8 ± 0.9) × 10 ⁻²	< 2 × 10 ⁻²	< 1 × 10 ⁻²

放射能濃度は、試料の輸送日 (2014.9.25)において補正。分析値の±の後の数値は、計数値誤差である。

*1 アルカリ融解処理した。設備上の都合により、検出下限値が従来よりも高くなっている。

*2 硝酸溶液により溶解した。残渣をろ過により除去して溶液を分析した。残渣発生率は約24wt%。

- 鉄共沈試料をアルカリ融解処理したものは全て検出下限値未満であった。したがって、硝酸溶解し、残渣を除去した溶液の結果をあわせて掲載した。
- 汚染水より検出したPuは、
²³⁸Pu: 平均3.0 × 10⁻³ Bq/cm³、最大6.2 × 10⁻³ Bq/cm³(HTI)
²³⁹Pu+²⁴⁰Pu : 平均1.3 × 10⁻³ Bq/cm³、最大1.9 × 10⁻³ Bq/cm³(SARRY出口)
 であり、汚染水に対する鉄共沈スラリー中のPu濃度比は800~1700、汚染水に対する炭酸塩沈殿スラリー中のPu濃度比は、30~60であることがわかる。

参考 Pu検出に関する試評価

■Puの由来

$^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$ の放射能比から、今回検出されたPuは福島第一原子力発電所事故に由来するものと考えられる。

■スラリー中のPu量の試算

- 仮に全てのスラリーが今回の分析値と同程度の放射能濃度であると想定してPu量を試算した。スラリー発生量は、H27年7月30日時点の値を用い、鉄共沈:約720 m³、炭酸塩沈殿(既設):約2000 m³とした。
 - 鉄共沈スラリー :約0.3 g
 - 炭酸塩沈殿スラリー:約0.04 g
- これに対して、H27年7月30日時点までに処理された多核種除去設備(既設)入口水中のPu量を試算すると約0.1 gであった。
- 処理する水の組成によって、スラリー中の放射能濃度は変動すると予想される。

参考 元素分析結果

No.	試料名	元素組成比[wt%]										
		Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Zn	Sr
1	鉄共沈	— ^{*1}	ND	3.0	4.6	1.1	1.6	ND	37.6	1.9	1.5	ND
	鉄共沈 ^{*2}	1.3	0.3	ND	5.0	2.0	1.3	0.2	35.6	0.7	1.5	ND
2	炭酸塩	2.0	16.2	ND	0.81	25.0	ND	0.05	0.28	ND	ND	0.14

No.	試料名	物質構成比[wt%] (代表的な物質を想定)						
		Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	合計
1	鉄共沈	/	/	5.7 Al ₂ O ₃	9.9 SiO ₂	2.0 Ca(OH) ₂	2.7 Ti(OH) ₂	
2	炭酸塩	4.7 Na ₂ CO ₃	38.9 Mg(OH) ₂	/	1.7 SiO ₂	62.5 CaCO ₃	/	
		Mn	Fe	Co	Zn	Sr	合計	
1	鉄共沈	/	72.0 FeO(OH)・H ₂ O	3.0 Co(OH) ₂	2.3 Zn(OH) ₂	/	97.6	
2	炭酸塩	0.09 Mn(OH) ₂	0.53 FeO(OH)・H ₂ O	/	/	0.24 SrCO ₃	108.7	

*1 アルカリ融解処理に過酸化ナトリウムを用いたため。

*2 硝酸溶液により溶解した。残渣をろ過により除去して溶液を分析した。

■ 方法

- スラリーを溶解した後に、対象核種に応じて分離操作を適宜行い分析した。
- 鉄共沈はアルカリ融解法により、炭酸塩沈殿は硝酸と過酸化水素の溶液を用いてそれぞれ溶解した。
- 濃度はスラリーの体積あたりとして求めた。

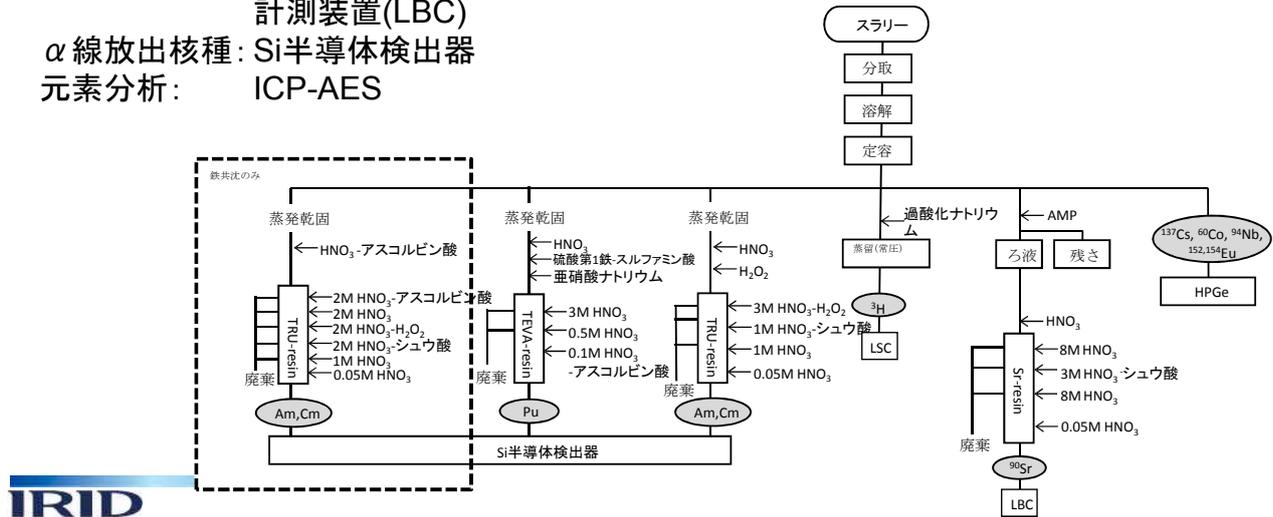
■ 分析装置

γ線放出核種: 高純度Ge検出器(HPGe)

β線放出核種: 液体シンチレーションカウンタ(LSC)又はガスフロー式低バックグランドβ線計測装置(LBC)

α線放出核種: Si半導体検出器

元素分析: ICP-AES



IRID

参考 事故廃棄物試料の分析に共通する課題

事故廃棄物試料の分析を実施する上で様々な課題がある。これに伴い、定型的な分析よりも時間を要している。具体的な課題の例を以下に示す。

➤ 溶解

固体廃棄物は溶液にして測定する必要があるため、模擬物を用いた予察試験により、溶解試薬の種類や濃度等の溶解条件を決めている。しかし、実試料では残渣が発生することもあるため、溶解方法を見直す必要がある。

➤ 核種分離・妨害元素除去

Csなどによるγ線やβ線の影響を除くため、分析時に核種分離や妨害元素の除去が必要である。廃棄物発生状況等から性状や組成を推定して分析手順を構築しているが、実試料は不純物を含むなどの事前の想定と異なる点があり、分析手順を適宜変更する必要がある。

➤ 検出下限値の低減

α線放出核種は処分時の影響が大きいため、検出下限値を下げる必要がある。輸送や施設の放射能許可量等により試料量が制約されることから長時間測定(現在は100万秒測定)にて対応している。

また、高線量率の試料の場合には、グローブボックスや遮蔽セルでの作業も含まれるため、検出下限値付近の測定値であった場合は、結果の妥当性を評価し、必要に応じて試料の分取作業からやり直すことがある。

	H25	H26						H27							
		6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7
試料採取		■													
輸送準備		■				▼ 9/25輸送									
粒度分布					■	■	■								
溶解処理	■					■	■	■	■	■	■	■	■	■	
γ線放出核種分析	■					■	■					■	■	■	
β線放出核種分析		■					■	■					■	■	■
α線放出核種分析	■				■	■		■	■	■	■	■	■	■	■
元素分析														■	■
備考															■

■ 検討作業
■ 実試料に関する作業

JAEAおける分析について

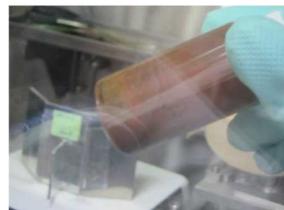
特定原子力施設監視・評価検討会（第35回、H27.5.22開催）資料2転載

- 多核種除去設備のスラリー（鉄共沈，炭酸塩沈殿）については，IRID/JAEA等において平成25年度補正予算「廃炉・汚染水対策事業費補助金（事故廃棄物処理・処分技術の開発）」において，廃棄物の処理・処分の安全性の見通しを得る上での分析を行っている。

主な分析結果は以下の通り

- 鉄共沈スラリー，炭酸塩沈殿スラリーともに ^{90}Sr が主要核種。鉄共沈スラリーで $(1.2 \pm 0.1) \times 10^9 (\text{Bq/L})$ ，炭酸塩沈殿スラリーで $(1.4 \pm 0.1) \times 10^{10} (\text{Bq/L})$ 。
- スラリーの外観観察から，炭酸塩沈殿よりも鉄共沈スラリーの方が粘性が高い様子が観察された。
- 鉄共沈スラリーは粒子を形成しない軟泥状。炭酸塩沈殿スラリーは平均粒子径は $3.6 \mu\text{m}$ ，最大粒子径は $23.2 \mu\text{m}$
- 固液比

	質量比 (%)		体積比 (%)	
	固体	液体	固体	液体
鉄共沈	10	90	3	97
炭酸塩	14	86	6	94



鉄共沈スラリー



炭酸塩沈殿スラリー

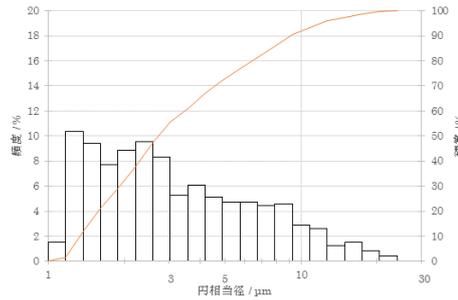
- 水位上昇に着目したJAEAでのホット試験（実スラリー及び模擬スラリーへのガンマ線照射）を検討中（粒径分布測定，放射能測定，目視観察等）。
- JAEAへスラリー搬出予定

① HIC上のたまり水（スラリー分析、 γ 線照射）

- 多核種除去設備（既設）の前処理スラリーの分析を進めており、下記が明らかとなっている。
 - スラリーの固形分（粒子）は、小径の物が多い。
 - ^{90}Sr 濃度は炭酸塩が鉄共沈に対して一桁ほど高い。遷移金属核種は鉄共沈が高い。



炭酸塩スラリーの外観（上）と
粒子の形状（下）



炭酸塩スラリーの粒径分布
（個数基準）

濃度の分析値 (Bq/ml) *

核種	鉄共沈	炭酸塩沈殿
Co-60	$(8.4 \pm 0.1) \times 10^2$	$(1.7 \pm 0.2) \times 10^2$
Nb-94	$< 8 \times 10^0$	$< 6 \times 10^1$
Cs-137	$(3.1 \pm 0.1) \times 10^2$	$(2.4 \pm 0.3) \times 10^2$
Eu-152	$< 2 \times 10^1$	$< 2 \times 10^2$
Eu-154	$< 2 \times 10^1$	$< 2 \times 10^2$
Mn-54	$(1.5 \pm 0.1) \times 10^2$	-
Sb-125	$(9.0 \pm 0.2) \times 10^2$	-
H-3	$(3.0 \pm 0.2) \times 10^2$	$(3.3 \pm 0.3) \times 10^2$
Sr-90	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^6$	$(1.4 \pm 0.1) \times 10^7$

* 原スラリーの体積当たりの濃度。アルファ核種と金属元素濃度を分析中。

- 模擬炭酸塩の水素発生試験に向けた予備試験に着手
 - 炭酸塩試料、比較試料（海水、純水）を照射し、水素生成の傾向を調べ、本試験の計画を検討している。
 - 照射はJAEA高崎研のコバルト60ガンマ線照射施設にて実施している。



炭酸塩試料のガンマ線照射の様子