

福島原発事故収束に向けたバックエンド領域の取り組み（実践編） 「汚染水処理に係わる学会有志チームの取り組み」

山岸功*1

福島第一原子力発電所事故で損傷した炉心の冷却のために海水が注入され、処理の困難な汚染水が大量に発生した。日本原子力学会の有志チームは、4月15日に、「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」を本会バックエンド部会のホームページ上で公開した。本データ集は、海水からのゼオライト、活性炭などへのセシウム、ストロンチウムおよびヨウ素の吸着率など600点に及ぶ測定データを収録したものである。有志チームは、北海道大学、東北大学、東京工業大学、京都大学、九州大学、日本原子力研究開発機構を主要メンバーとして3月22日に結成され、日立製作所、(株)東芝、オルガノ(株)などの産業界、吸着剤供給メーカーとの緊密な連携により、汚染水処理システムの構築に役立つ網羅的なデータを約1ヶ月で取得、公開した。

Keywords: 福島第一原子力発電所, 汚染水, 滞留水, セシウム, ストロンチウム, ヨウ素, 吸着, イオン交換, ゼオライト, 活性炭

In Fukushima-1 nuclear power plant large amount of contaminated water has been generated to cool damaged reactor cores. Seawater used for the cooling is obstruction to removal of radioactive nuclides from the contaminated water. The AESJ volunteer team had prepared the radionuclide adsorption database, "Contaminated Liquid Water Treatment for Fukushima Daiichi NPS (CLWT)" and released on 15 April 2011. The database available on the AESJ-NUCE website stores more than 600 experimental adsorption ratios of cesium, strontium and iodine with zeolite and charcoal, etc. The volunteer team was initiated on 22 March with AESJ members of Hokkaido University, Tohoku University, Tokyo Institute of Technology, Kyoto University, Kyushu University and Japan Atomic Energy Agency. The team has worked in cooperation with HITACHI, Toshiba Corporation and Organo Corporation as well as adsorbent manufacturers. The exhaustive database was prepared in one month after the nuclear accident in virtue of their voluntary efforts.

Keywords: Fukushima-1 nuclear power plant, contaminated water, stagnant water, cesium, strontium, iodine, adsorption, ion-exchange, zeolite, charcoal

1 緒言

2011年3月11日の東日本大震災の津波により引き起こされた福島第一原子力発電所事故では、溶融した炉心を冷却するために毎日数百トンの海水が注入され、放射性物質を多く含んだ高線量の汚染水が短期間で大量に発生した。このような前例のない汚染水からセシウム、ストロンチウム、ヨウ素などの放射性物質を迅速に分離できる処理技術の開発が急務とされた。このような背景のもと、国内五大学と日本原子力研究開発機構（以下、原子力機構）を主要メンバーとする本会有志チームが発足し、原子力産業界、吸着剤供給側と連携しつつ、海水などからのゼオライト、活性炭等への放射性物質の吸着率を測定し、事故後約1ヶ月という短期間で網羅的な試験データを公開するに至った[1]。

本稿では、緊急事態に対応すべく、短期間で自主的に結成された学会有志チームの活動について紹介する。

2 学会有志チームの結成

原子炉冷却水等の水処理には有機イオン交換樹脂が通常用いられているが、海水が混入した高線量の事故汚染水に対しては、多量のナトリウム等の吸着により放射性核種の

吸着が妨げられ、放射線により有機交換樹脂自体が分解劣化するなどの障害が起こり、十分な除染性能を期待できない。3月12日に炉心への海水注入が開始された時点で、汚染水浄化処理が難航することを予測した本会会員は、そのような環境下でも選択的かつ効率的にセシウムなどの放射性物質を除染できる処理技術の研究に着手した。当初、各会員は独立に試験を実施していたが、本会の連絡を通じて互いの状況を認識し、オールジャパン体制で汚染水処理システムを早急に構築することが必要なため、その基礎データを共同で取得することとなった。北海道大学、東北大学、東京工業大学、京都大学、九州大学、原子力機構を主要メンバーとして本会有志チームが3月22日に発足した。3月25日にメールネットワークを立ち上げたことで、有志間の連絡、公開情報の共有が円滑に進み、バックエンド分野などの化学者を中心に、学生を含めて約60名の有志体制が構築された。

有志チームは、Fig.1に示すように、試験、集計、公開などの役割を分担して研究を進めた。東北大学および原子力機構（東海）では研究施設が被災し、震災直後に十分な試験が実施できない状況であったが、各地の有志が共同試験に参画し、春季休業中の有志学生も各研究室で精力的に取り組んだことにより、効率的に吸着データを取得できた。日立、東芝、オルガノなど産業界との連携では、工学的観点から取得すべきデータの絞込み、取得データの処理システム設計への活用などについて意見交換した。また、有志活動の賛同者であるゼオライト工業会、化研、UOP・ユニオン昭和などから試験試料の無償提供を受けられたこともあり、吸着剤の種類も大幅に増加した。

AESJ volunteers' activities on radionuclide adsorption database for treatment of contaminated water in Fukushima-1 nuclear power plant by Isao YAMAGISHI (yamagishi.isao@jaea.go.jp)

本稿は、日本原子力学会バックエンド部会第27回夏期セミナーにおける講演内容に加筆したものである。

*1 日本原子力研究開発機構

Japan Atomic Energy Agency

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

(Received and accepted 17 November 2011)

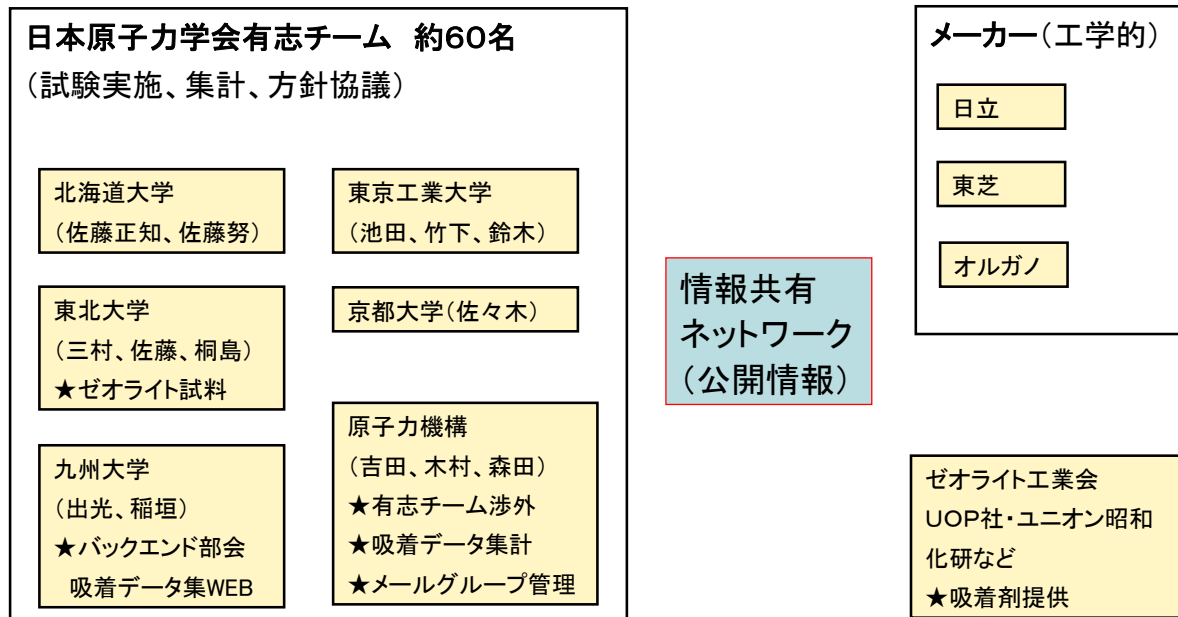


Fig. 1 AESJ volunteer team and related organizations.

3 吸着データの取得

3.1 汚染水処理システムの要件

1979年に炉心溶融事故を起こしたスリーマイル島2号機(TMI-2)では、Cs-134, 137, Sr-90を主要核種とする約3000m³の汚染水が発生し、粒状ゼオライトを充填した吸着塔に通液することにより放射性核種を高い除染係数で除去した[2, 3]。わが国でも、TMI-2類似事故を想定した汚染水処理研究が行われ、有望な国産ゼオライトの組合せが示された[4]。

福島事故とTMI-2事故の汚染水の大きな違いとして、発存量、海水混入の有無、対象核種が挙げられる。TMI-2事故では海水を含まない、決まった量の汚染水を計画的に処理する時間的余裕があった。このため、I-131は減衰しており汚染水にはない。福島事故汚染水は1日数百トンの海水が事故直後から炉心に注入されており、TMI-2処理よりも高い処理能力(毎時20~50トン)が要求される。TMI-2方式のように粒状吸着剤を使用する高除染の吸着塔方式で処理能力を向上するには、大型吸着塔を多数並列使用するなどの措置が必要となる。粒状ではなく粉末状の吸着剤を凝集(沈殿)方式で用いれば吸着速度が大きく向上するが、迅速な固液分離および微細な二次廃棄物の処理に工夫を要する。有志チームが想定した汚染水処理システムの要件は以下の通りであり、吸着塔、凝集沈殿方式などの処理に役立つ基礎的な吸着試験データを取得した。

- ・海水含有汚染水に対して高い除染能力を有すること
- ・大量、迅速処理に適していること
- ・簡易で調達の容易な設備であること
- ・高線量下での遠隔操作性、二次廃棄物の取扱が容易
- ・高放射能でも安全なシステムか(水素発生、発熱)

3.2 処理対象となる汚染水

有志チームが吸着試験を開始した3月下旬頃は、発電所外でI-131による汚染が問題となっており、汚染水は各タービン建屋に滞留していた。3月26日に分取された2号機タービン建屋滞留水のガンマ線分析結果として、I-131(1.3E7 Bq/ml), Cs-134(2.3E6 Bq/ml), Cs-137(2.3E6 Bq/ml)という放射能濃度が公開された[5]。有志チームは検出されていない同位体をORIGEN計算によって補完することにより、除染対象となる元素の濃度を推定した。核分裂由来のヨウ素元素濃度は0.27μg/ml(=ppm)、セシウム元素濃度は1.7μg/mlと見積もられた。β線しか放出しないSr-90は、放射能分析に時間を要するため、この時点では不明であった。このため、TMI-2事故の知見からストロンチウムの放出率をセシウムの1/20程度と仮定し[6, 7]、核分裂由来のストロンチウム元素濃度を0.033μg/mlと推定した。

天然の海水にはヨウ素(I形1E-6μg/ml, IO₃形0.058μg/ml)、セシウム3.1E-4μg/mlおよびストロンチウム7.8μg/mlが含まれている[8]。したがって、汚染水中のセシウム濃度のほとんどは核分裂由来である。同ヨウ素濃度は海水濃度の(0.27+0.058)/0.058=5.7倍であり、核分裂由来の安定ヨウ素が支配的である。一方、ストロンチウム濃度のほとんどが海水由来である。有志チームでは、以下の初期元素濃度(μg/ml)で吸着試験を行った。

Cs	主に1~10(最低0.01~最高2000)
I	主に0.1~10(0.1~10)
Sr	主に1~10(0.2~20)

試験では、セシウムおよびストロンチウム元素を塩化物で海水または塩化ナトリウム溶液に添加した。ヨウ素については、ヨウ化物イオンおよびヨウ素酸イオンについて試験を行った。海水試料は、各機関が近辺で採取したものをそのまま、あるいは、ろ過、希釈、濃縮などの処理をして

用いた。

3.3 吸着剤

汚染水処理に使用する吸着剤には、以下の要件が求められる。

- ・海水混入系でも高い吸着能力を有すること
- ・安価、大量、迅速に調達可能であること
- ・化学的安定性、熱的安定性、耐放射線性が高いこと
- ・毒性のないこと

海水混入系で対象元素に選択性を有することが、とくに重要である。アルミノケイ酸塩であるゼオライトは、三次元構造内のサイトに交換可能な陽イオンを含んでおり、溶液中のセシウム、ストロンチウムイオンの大きさに近いサイトを有するゼオライト種は、これらの陽イオンを選択的に吸着（交換）して取り込む特性がある。このような特性は、結晶のような堅い構造を有する無機酸化物・塩の一部で顕著に認められる[9]。今回、セシウムおよびストロンチウムの除去試験に用いた吸着剤は、これらの知見および上記要件をもとに、ゼオライト吸着剤および非ゼオライト系無機イオン交換体（アルミノケイ酸塩以外）を中心に試験した。ヨウ素吸着剤については、活性炭が知られており、ヨウ化カリウムによるヨウ素吸着力が公定試験法にも定められている[10]。今回は、原材料、賦活法、形状の異なる活性炭について試験した。

吸着剤は、主として入手した状態のまま吸着試験に使用した。一部の吸着剤については、ふるいで分級して粒径を揃え、塩化ナトリウムなどで洗浄して、交換可能イオンをナトリウムなどに整えてから用いた。

3.4 試験方法

吸着試験はバッチ法で行った。試験液の体積 V (ml) を吸着剤重量 m (g) で除した V/m 比が 100 ml/g となるように吸着剤を試験液に添加し、一定時間攪拌した。添加前の試験液中対象元素濃度を C₀、攪拌後の元素濃度を C として、次式により、対象元素の吸着率 (%) および分配係数 K_d (ml/g) を求めた。

$$\text{吸着率} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

$$K_d = \frac{C_0 - C}{C} \times \frac{V}{m}$$

上記標準条件で、吸着剤の種類、試験液の海水濃度、水素イオン濃度、対象元素濃度、吸着時間などを変化させて、吸着率および分配係数を測定した。また、一部試験では、V/m 比の影響も検討した。

4 吸着データ集の概要

有志チームの吸着データ集（初版）は、「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、Contaminated Liquid Water Treatment for Fukushima Daiichi NPS (CLWT)」として、4月25日にバックエンド部会のホームページにおいて pdf 形式で公開された。当時注目されていた I-131 の吸着データを別枠で作成しており、データ数は600点を超えるものとなった。5月2日の改訂版では、吸着剤の種類ごとに全データが整理され、末尾に吸着剤の詳細が追加された[1]。その外観を Fig.2 に示す。ゼオライト吸着剤（試料 17, 試験数 305）、非ゼオライト系無機イオン交換体吸着剤（試料 32, 試験数 135）、活性炭（試料 9,

ゼオライト(アルミノケイ酸塩)吸着剤

ID	吸着剤	粒径	水溶液		透過 ○:有り ×:無し	吸着剤 重量 m[g]	溶液量 V[ml]	振盪 ⁽¹⁾ 時間 [h]	溶液に添加した イオンの濃度			Cs 吸着 率[%]	Kd(Ca)	Sr 吸着 率[%]	Kd(Sr)	I 吸着 率[%]	Kd(I)
			組成等	pH					Cs [ppm]	Sr ⁽²⁾ [ppm]	I ⁽³⁾ [ppm]						
ZC015	A型ゼオライト-1		海水(100%)		×	0.30	30	5	1	9	0.1	25	3.3E+01	72	2.6E+02	-	0.0E+00
ZC016	A型ゼオライト-1		海水(100%)														

非ゼオライト系無機イオン交換体

ID	吸着剤	粒径	組成等	pH
IC075	MnO ₂		海水(100%)	

活性炭

ID	吸着剤	粒径	組成等
CB173	KBr含浸活性炭		海水(100%)
CB174	KBr含浸活性炭		海水(100%)

その他

ID	吸着剤	粒径	組成
XC020	A型ゼオライト-1+鉱物系活性炭		海水
XC021	A型ゼオライト-1+鉱物系活性炭		海水

吸着剤(銘柄)	吸着剤(有効成分・担体、製法、製造元)
A型ゼオライト-1	A型ゼオライト(ゼオラムA-4)
A型ゼオライト-2	A型ゼオライト(田東洋ソーダ製)
X型ゼオライト-1	X型ゼオライト(ゼオラムF-9, 東ソー)
X型ゼオライト-2	X型ゼオライト(田東洋ソーダ製)
クリノチロライトニツ井産	クリノチロライトニツ井産(サンゼオライト工業)
クリノチロライト板谷産-1	クリノチロライト板谷産(Z-05:ジークライト種)
クリノチロライト板谷産-2	クリノチロライト板谷産(SGW:ジークライト種)
クリノチロライト板谷産-3	クリノチロライト板谷産(SGW-B4:ジークライト種)
クリノチロライト板谷産-4	クリノチロライト板谷産(スーパー-2:ジークライト種)
チャバ(サイト)米国産	チャバ(サイト)米国産(IE-96:米国産)
モルデナイト(愛子産)-1	モルデナイト(愛子産)(新東北化学)
モルデナイト(愛子産)-2	モルデナイト(愛子産)(TOP ZEOLITE M:新東北化学)
モルデナイト(島根産)	モルデナイト(島根産)(MGイワミライト:三井金属資源開発株)
モルデナイト(勢多産)	モルデナイト(勢多産)(とからゼオライト:共成システム)
モルデナイト(勢多産)焼成品	モルデナイト(勢多産)焼成品(とからゼオライト:共成システム)
合成モルデナイト-1	合成モルデナイト(HSZ-420HOA:東ソー)
合成モルデナイト-2	合成モルデナイト(HSZ-420HOD:東ソー)

末尾に吸着剤詳細追加

Fig. 2 Overview of radionuclide adsorption database for contaminated liquid water treatment for Fukushima Daiichi NPS (CLWT).

試験数 79), それらの混合物など (試料 17, 試験数 50) の 4 分類であり, 計 75 試料について 569 試験の結果を収録している. なお, 同じゼオライト鉱物種でも, 産地が異なる場合は純度も異なるため, 産地ごとに 1 試料とした. 非ゼオライト系, 活性炭の試料数もこれに準じた数である. 主な結果は以下の通りである.

セシウムについては, 天然ゼオライトでも海水から数百程度の分配係数で除去可能である. 不溶性フェロシアン化物, ケイチタン酸塩 (チタンケイ酸塩) CST などのナノ分離剤は, 海水中で天然ゼオライトより 1~2 桁高い分配係数を示した. これら微細なナノ分離剤は, 粒状化すると性能が低下する傾向が見られたが, CST 粒状品は海水相当の塩化ナトリウム溶液でも数千程度の高い分配係数を示した.

ストロンチウムについては, A, X 型ゼオライト, チタン酸などが比較的除染に有効と考えられるが, セシウム吸着剤と比べてストロンチウム吸着剤の除染能力は低い.

ヨウ素吸着については, I, IO₃ などの化学形を考慮すべきである. 活性炭はある程度の除去性能があるが, ゼオライトなど陽イオン交換体には吸着しない.

各データには著作権に配慮して取得機関を ID で明示した. セシウム吸着剤など, 一部データの論文公開も始まっており [11, 12], 今後, 系統的な研究が進むことが期待される. とくに, 処理能力の比較において, 吸着剤粒度と吸着速度の関係性は重要であり, 公開したデータ集を補充する試験も必要である.

7 月 1 日から現地で本格運用された循環注水冷却の水の流れを Fig.3 に示す [13, 14]. その中核となるのが, 1 日 1200 トンを処理するセシウム除去装置であり, KURION 社および東芝/Shaw 社は吸着塔方式を採用し, 二次除染を担う AREVA 社は凝集沈殿方式である. 本吸着データ集で取り上げたゼオライト, CST, 不溶性フェロシアン化物などの無機分離剤も汚染水処理に使用されている.

5 社会への情報発信

学会有志チームは, 汚染水処理のための基礎データを取得していることを積極的に社会に発信した. 4 月 7 日付け学会プレス発表の翌日には, 読売紙で「汚染水浄化にゼオライト」として紹介され, 外部から吸着試験用の新規吸着剤提供の申し出を受けるなどの反響があった. 吸着データ集公開後の 5 月 11 日には, 緊急シンポジウム「福島第一原子力発電所汚染水の処理に係る課題」(東工大) を開催し, 約 100 名の聴衆に活動の成果を報告するとともに議論の場を提供した [15]. また, 8 月の第 27 回夏期セミナー [16], 本会秋の大会での特別シンポジウム [17], 同企画セッションのほか, 有志各位の所属学会などで積極的に情報を発信した.

6 おわりに

学会有志チームの共同試験により, 短期集中的に吸着データ集を作成, 公開することができた. 現地では, 東芝/Shaw 社などの技術により汚染水処理が行われているが, 学会有志チームとして緊急対応できる態勢の維持は必要であろう. 活動の方向性として, 全体システム (汚染水浄化→貯蔵→固化・処分) の構築に協力することが理想であるが, その代替・補完システム, 要素技術開発への協力, 基礎データの拡充なども考えられる. とくに, 安全対策に係わる基礎データは重要であり, 有志チームメンバーから, 使用済吸着剤からの水素発生量の評価 [18], 発熱分布評価のためのゼオライトの熱伝導率測定結果などが報告されている [19]. 汚染水処理以外には, 環境中の核種挙動の解明も重要性を増している. 有志活動の拡大, 継続には研究予算の調達も課題となっており, ネットワークによる情報の共有, 分析

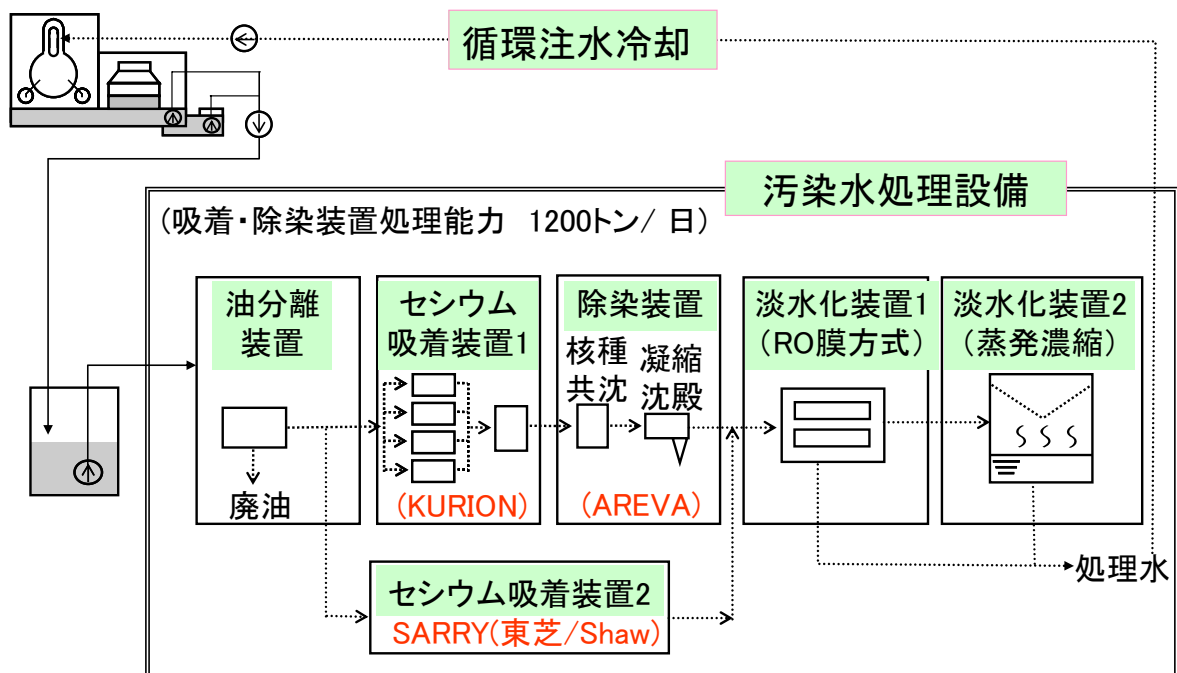


Fig. 3 Contaminated water treatment system for cooling of damaged cores.

を通してニーズを抽出し、各機関の得意分野を活かした研究協力へ発展することが望まれる。

謝辞

学会有志チーム、連携機関各位および本講演再録の場をご提供頂いたバックエンド部会の皆様に感謝致します。

参考文献

- [1] 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, <http://www.nuce-aesj.org/index.php?id=projects:clwt:start> (2011).
- [2] Collins, E. D., Campbell, D. O., King, L. J., Knauer, J. B. and Wallace, R. M. : Development of the Flowsheet Used for Decontaminating High-activity-level Water at TMI-2, IAEA TC-518/4 (1984).
- [3] 早田邦久:スリーマイル・アイランド原子力発電所 2号炉の現状, 原子力工業, **30**, pp.55-61 (1984).
- [4] 三村均, 山岸功, 秋葉健一:ゼオライトによる放射性セシウムとストロンチウムの除去, 日本化学会誌, No.3, pp.621-627 (1989).
- [5] 東京電力プレスリリース (4月20日): 当社福島第一原子力発電所における核種分析結果の嚴重注意に対する対応について (続報1)
- [6] McIsaac, C. V., Kohli, R., Denning, R. S. and Akers, D. W.: Fission Product Behavior Distribution in the TMI-2 Reactor Building, EGG-M--88202, Idaho National Engineering Laboratory (1988).
- [7] Akers, D. W., Mccardell, R. K., Russell, M. L. and Worku, G: TMI Core Materials And Fission Product Inventory, *Nucl. Eng. Design*, **118**, pp.451-461 (1990).
- [8] 平成 23 年理科年表 (第 84 冊机上版): 「海水の含有元素濃度」の全海洋平均濃度(ng/L)欄より, 丸善, 東京, 環 4(955)ー環 4(956) (2011).
- [9] 山岸功: 無機イオン交換体を用いた酸性媒体からの Sr 及び Cs の分離と固定化 (文献調査), JAERI-Review 2001-027 (2001).
- [10] 活性炭 - 基礎と応用 - 炭素材料科学会編: 講談社, 東京, pp.368-369(1987).
- [11] 三村均: 放射能高汚染水からの吸着剤によるセシウムの選択的分離, 原子力 eye, **57**, No.8, pp.7-12 (2011).
- [12] 伴康俊, 山岸功, 森田泰治: JAEA-Research 2011-037, (2011)
- [13] 東京電力プレスリリース (7月14日): 高レベル滞留水処理概略系統図 (2011).
- [14] 放射性滞留水回収・処理チーム資料 (5月16日): (2011).
- [15] 清水智史, 長岡亨: 緊急シンポジウム「福島第一原子力発電所汚染水の処理に係る課題」会議参加記. 原子力バックエンド研究, **18**, 37-40 (2011).
- [16] 山岸功: 福島原発事故収束に向けたバックエンド領域の取り組み (実践編), 有志グループの取り組み, 日本原子力学会バックエンド部会第 27 回夏期セミナー, 会津若松, 8月4-5日 (2011).
- [17] 山岸功: 汚染水処理処分の課題. 日本原子力学会 2011 秋の大会, 福島第一原子力発電所事故に関する特別シンポジウム, 北九州, 9月19日 (2011).
- [18] 熊谷友多, 永石隆二, 木村敦, 田口光正, 西原健司, 山岸功, 小川徹: 放射性汚染水処理に関わるゼオライト系吸着剤と海水との混合物からの水素発生量の測定と評価, 日本原子力学会和文論文誌 速報 online (2011).
- [19] 福島久志, 佐藤正知, 小崎 完: ゼオライトの熱伝導率の温度依存性, 日本原子力学会 2011 年秋の大会要旨集, A46(2011).

