

## 論文

### 放射性汚染水の減容化に対する氷結晶法の適用性

松山 政夫<sup>a,\*</sup>, 阿部 信介<sup>a</sup>, 対馬 勝年<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター

<sup>b</sup> 富山大学 理学部

〒930-8555 富山市五福 3190

### **Applicability of Freezing Technique for Volume Reduction of Waste Water Contaminated with Radioactive Materials**

Masao Matsuyama<sup>a,\*</sup>, Shinsuke Abe<sup>a</sup>, and Katsutoshi Tusima<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Hydrogen Isotope Research Center, Organization for Promotion of Research,  
University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

<sup>b</sup> Faculty of Science, University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

\* masao3h@ems.u-toyama.ac.jp

(Received January 25, 2016, accepted March 31, 2016)

#### **Abstract**

The applicability of a freezing technique to the reduction of the volume of waste water contaminated with radioactive materials such as  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , and  $^{90}\text{Y}$  has been examined. Simulated waste water containing a trace amount of added non-radioactive cesium (*ca.* 20 wt. ppm) was used in this study. A cooling pipe was immersed in the simulated waste water, and the cesium concentration in the ice produced around the pipe and the residual water were measured by an atomic absorption spectrometry after a given time. The temperature of the cooling fluid flowed through the pipe was regulated below 273 K using a conventional cooling device. The cesium concentration in the formed ice was found to be more 200 times lower than that in the initial simulated waste water. The same results were obtained for waste water with added radioactive cesium ( $^{137}\text{Cs}$ ), and similar phenomena observed for simulated water containing strontium, yttrium, and NaCl with cesium. It was suggested that the cesium concentration is strongly affected by the number of bubbles in the ice, crystal size of the ice, and the total impurity concentration in the waste water. Our results indicate that freezing is a promising candidate technique for the processing of radioactive waste

water.

## 1. 緒言

2011年3月11日に東北地方太平洋沖地震が起こり、東北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。地震に引き続いて東北地方の太平洋沿岸部には高さ10m以上の巨大津波が襲来し、陸地をなめ尽くして数多くの家屋を破壊した。この巨大津波は太平洋沿岸部に設置されていた福島第一原子力発電所にも襲いかかり、原子炉は地震とともに緊急停止したが、冷却・制御システム等の運転に必要な外部電力を喪失して冷却が不可能となり、炉心温度が上昇して燃料棒が異常な高温状態に至った。一部の原子炉では高温での燃料棒材料等と水との化学反応によって発生した水素による爆発が起こり、原子力建家の破壊が起こった。このような状況が進行するなかで原子力発電所からは大量の放射性物質が福島県を主とする東北から関東地方までの広大な地域に降り注いだ。現在のところ原子炉には冷却水が供給されて低温に維持されているが、原子力発電所敷地内に流れ込む地下水が種々の放射性物質（以後、「RI」と記す）によって汚染され、汚染水の発生が止まらない状態にある。汚染水は大型タンクに保管しつつ、RIを除去するために専用の除去設備（ALPS等）を用いて継続的に除染作業が行われている。

福島第一原子力発電所の敷地内から発生する汚染水には100種類近くのRIが含まれている。主要なRIとしては、 $^3\text{H}$ 、 $^{63}\text{Ni}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{90}\text{Y}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{106}\text{Rh}$ 、 $^{125}\text{Sb}$ 、 $^{125\text{m}}\text{Te}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{137\text{m}}\text{Ba}$ などである[1]。この汚染水は法律で定められた濃度（濃度限度）を超えるRIを含むため、少なくとも汚染水中の各RIの濃度を濃度限度以下にまで除去することが要求される。なお、各RIの濃度限度を水分子数とそれぞれのRIの原子数との比に換算すると $10^{-12}\sim 10^{-19}$ の広い範囲に亘っているが、いずれも極めて小さな比率である。従って、このような水中の僅かな不純物を分離・濃縮するためには極めて選択性の高い除染方法が必須となる。

このような汚染水中の僅かな不純物を分離・濃縮する方法としては、 $^3\text{H}$ を除いて基本的には2つの方法が考えられる。即ち、一つ目は現在除染作業に適用されているような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、先に述べたように汚染水中に含まれるRIの濃度は極めて低いため、この方法を適用するには高性能な吸着材が要求される。一方、汚染水から水のみを抜き取り、RIを濃縮・分離して汚染水を減容する方法が考えられる。この方法として汚染水を加熱して濃縮する蒸発法および汚染水の一部を凍結する氷結晶法がある。

前者の加熱・蒸発法も水のみを抜き取る方法の一つではあるが、処理速度を上げるためには高温での操作となるためにシステムの安全性の確保が課題となる。後者は水溶液を凍結温度以下に冷却した場合、生成する氷は不純物を排除しながら成長するという性質を利用したものである。この氷結晶法はこれまでにジュースやアルコール飲料などの低温濃縮に利用されている方法ではあるが、放射性汚染水の処理に適用する場合には検討を要する。先に述べたように、汚染水に含まれる不純物としてのRIの濃度は極めて低く、氷結晶法がどの程度の低濃度まで適用し得るかは不明である。しかしながら氷結晶法は汚染水中に冷却管を挿入す

るだけで汚染水の一部を凍結することが可能であり、本法は RI の濃縮・分離システムとしては極めて単純な構成で実現できる。加えて、環境条件が合致すれば自然の冷却効果も期待でき、冷却エネルギーの削減も可能である。何れの方法にしても、汚染水から水のみを抜きとることができれば、汚染水の減容化とともに汚染水の保管に対するリスク低減につながる。また、汚染水の減容化は、現在稼働中のセシウム除去装置や多核種除去装置による処理作業の負担を軽減できる可能性がある。

本研究の目的は超低濃度の不純物を含む汚染水から水のみを抜き取る方法としての氷結晶法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、汚染水中で如何に純粋な多結晶の氷を製作し得るかが最も重要なポイントである。そこで、超低濃度のセシウムを含む模擬汚染水を調製し、どの程度のセシウムが氷中に取り込まれるかを実験的に調べた。また、現実の汚染水には種々の RI が含まれていることから、RI の種類による除去効率の違い及びセシウムの除去効率に及ぼす共存元素の影響も調査した。加えて、汚染水にはかなり高濃度の海水が含まれていることから、氷結晶法の除去効率に対する NaCl 濃度の影響についても検討した。

## 2. 実験

### 2.1 減容化試験装置

減容化試験装置は Fig. 1 の写真に示すように非常に単純な構成であり、減容化試験容器、二重冷却管、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。循環用冷媒としてエチルアルコールを主成分とするエタブライン EC-Z を用いた冷却装置は 10 dm<sup>3</sup>/min の流速で -20℃ 程度まで冷却が可能である。減容化試験容器の概略図を Fig. 2 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内容積を有している。なお、試験容器は 25℃ 程度の室温に置かれている。容器外面には製氷時に容器外からの熱の流入を低減するために断熱材が巻かれている。減容化試験容器の上部より所定の循環用冷媒を二重冷却管内に流して冷却管の外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



Fig. 1 Photo of the experimental apparatus.

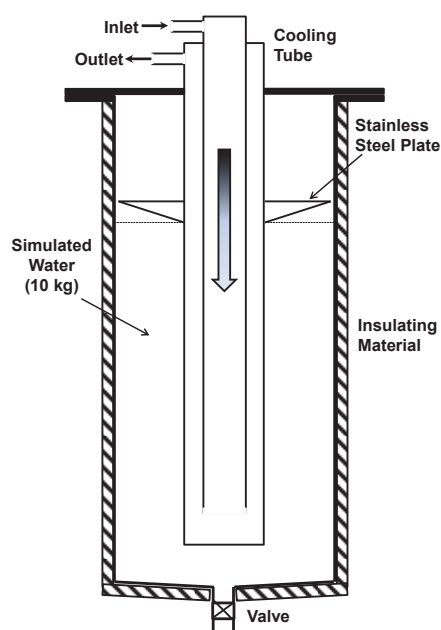


Fig. 2 Schematic of the freezing vessel used in this study.

さのところ上方への氷の成長を抑制し除染効率の低下を防ぐためにステンレス鋼製の円盤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。

## 2.2 試験手順

凍結試験では、まず、不純物の挙動を調べるために超純水に 10~20 wt. ppm の非放射性セシウム (Cs) を加えた模擬汚染水を 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した。この際、冷媒の温度は-5~-9°C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凍結試験を行った。

氷-水界面の温度は 0°Cであるが、界面では水側からの熱の流入と強制冷却による氷内部からの熱の流出がある。従って、界面へ流入する熱流より界面から流出する熱流が多いとき、氷が成長する。0°C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) よりも高いが、ステンレス鋼 (14 W/m K) 等の金属よりもはるかに低い[2]。氷側から流出する熱流は水中での温度勾配に依存するので、氷が厚くなるとともに熱流は小さくなるから、氷の成長速度も遅くなる。水側から流入する熱と氷側から流出する熱が等しければ氷の成長は起こらない。

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セシウム濃度を調べるために、まず減容化試験容器の下部より未凍結液を抜き取り、濃度分析用試料水として 10 cm<sup>3</sup>程度採取した。その後、生成した氷を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した。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。



Fig. 3 Example of the ice produced in the freezing vessel (Run No. 10).

## 3. 結果及び考察

### 3.1 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 Fig. 3 に示す。本凍結試験での最終冷却温度は-9°Cに設定された。写真から分かるように、円柱状の冷却管周囲に生成した氷の透明度は非常に高く、その形状は逆円錐形であった。生成した氷の形状は水溶液の温度分布が関係している。即ち、水は 4°Cで最大密度となるが、凍結が進んでいるときの水温は 4°C以下である。この 0~4°Cの温度領域では温度の低い水ほど密度が小さく上方に移動しようとする。氷表面に接する水は 0°Cだから氷表面に沿って上昇流を生ずるであろう。ここでは水平断面内でも氷-水界面から水側に温度分布がある。氷の接する水側の水平方向の温度勾配は底の方ほど大きく、上面ほど小さい(冷たい水が上方に流れ、上方ほど低温の水の層が厚くなる)。試験容器は室温に置かれているからその容器外壁から水中へ熱の流入



があり外側の水は加熱される（ただし 4℃以下の温度である）そのため外壁に沿って沈降流が形成され流れは容器の底に達したところで氷に冷やされて上昇流に変わる。強制攪拌を行っていないにもかかわらずこのような水循環が形成されるために、底の方ほど水から氷表面に流入する熱が多く、氷の成長が抑制されたと考えられる。

また、冷却管表面から数 cm のところまでは細かな気泡が含まれていた。気泡は模擬汚染水中に溶解していた窒素や酸素等の大気成分である。即ち、凍結試験の間、模擬汚染水は大気と接触しており、一定量の大気成分が溶解平衡にほぼ達している。冷却の進行とともに冷却管周囲に氷が成長し始め、氷-水界面近くに溶解していた気体は過飽和状態となり、氷表面に気泡が成長し始める。氷の成長速度が気泡の成長速度より早い場合、気泡を取り込んで氷が成長するが、時間とともに氷の厚みが増すにつれ、氷の成長速度が遅くなって水中の気体分子の拡散や新たに発生する界面に沿う上昇流のため界面の溶存気体濃度上昇が抑えられ、気泡の取り込みがなくなると考えられる。気泡の混入は氷の成長を阻害するとともに不純物の混入の要因となり得る[3]。

本試験での氷の生成量は 5.35 kg であった。凍結前の水溶液のセシウム濃度は 9.500 wt. ppm で、凍結後の未凍結液は 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  $DF = (\text{凍結前の水溶液中のセシウム濃度} / \text{製氷後の氷中のセシウム濃度})$  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。ただし、実際の汚染水に含まれる RI の濃度とそれぞれの RI に対する濃度限度との比の最大値は  $10^6$  程度であり、1 回の凍結操作における DF の値としては少なくとも 100 以上必要である。

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鋼製の円盤を追加し、凍結試験を繰り返した。氷が成長していく際の体積膨張に

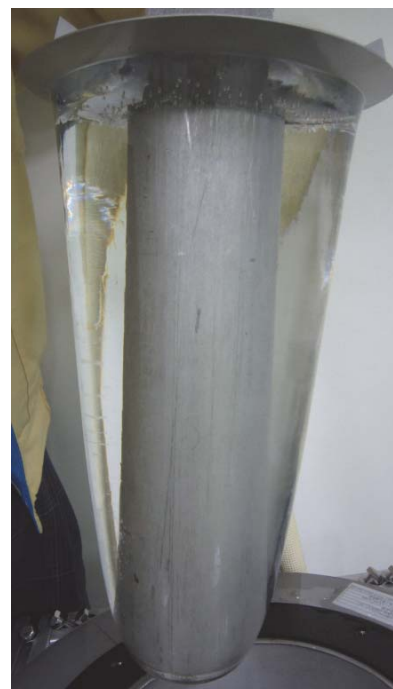


Fig. 4 Example of the ice produced in the freezing vessel (Run No. 25).

Table 1. Typical example of freezing tests for contaminated water containing non-radioactive cesium.

Run No.	Cooling temp. (°C)	Weight of liq. (kg)	Weight of ice (kg)	Total weight (kg)	Concentration of cesium (wt. ppm)			DF
					initial liquid	non-freezing liq.	ice	
28	- 5.0 °C	7.039	2.749	9.787	21.67	36.39	1.997	11
29	- 5.0 °C	6.455	3.025	9.480	24.32	38.18	0.258	94
30	- 5.0 °C	5.587	3.549	9.135	23.19	44.10	0.095	245
31	- 4.5 °C	7.801	1.988	9.789	22.12	34.35	0.135	164

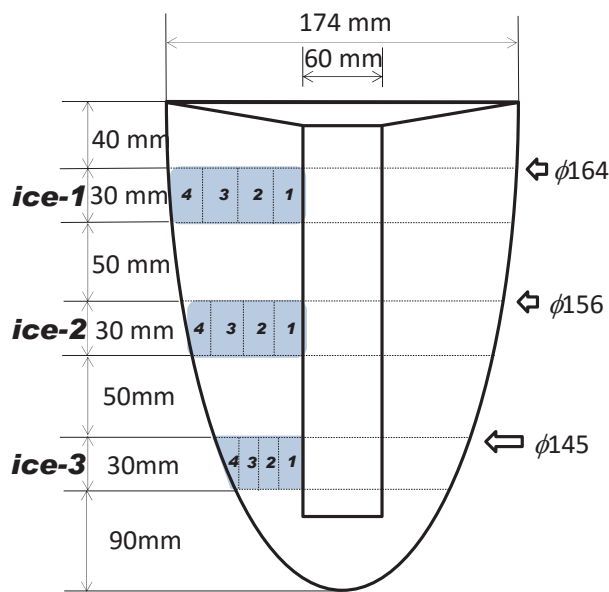


Fig. 5 Analysis of cesium distribution in the ice.

Table 2. Distribution of cesium in the ice.

Location of sample		Cesium Coc. (wt. ppm)	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
	(ice 2-4)	0.031	751
ice-3	(ice 3-1)	0.107	217
	(ice 3-2)	0.039	599
	(ice 3-3)	0.030	761
	(ice 3-4)	0.023	988
upper	ice-upper	0.093	249

より、水溶液の液面は徐々に上昇する。そのため氷の上面の形状は凹型となり、冷却中に氷の上部に流れ込んだ濃縮水がそのまま凍ることになり、氷全体としての除染率を低下させる原因となる。このような除染率の低下を防ぐため逆三角形のステンレス鋼製の円盤 (Fig.2) をとりつけ上方への氷の成長を抑制した。この様な改善を行った後に得られた氷の写真 Fig. 4 に示す。Fig. 3 に示した氷よりも気泡の量が遥かに少なくなり、透明度も高くなっていることが分かる。この試験での凍結前の水溶液のセシウム濃度は 7.540 wt. ppm, 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。25 回目以降の試験結果を Table 1 に示す。表より明らかなように減容化試験容器に適した冷却条件を与えることにより  $DF$  を 100 以上にすることが可能である。なお, 28 回目の試験で  $DF$  の値が低くなったのは製氷中に氷の最上部に濃縮した模擬汚染水の一部が流れ込んだことによるものである。また、28 回及び 31 回目の凍結試験の前後におけるセシウム量のマスバランスの不一致は未凍結液を分析する際に使用したグラファイトチューブによるメモリー効果の可能性はある。

次に、氷中のセシウム濃度分布を調べるために、上述の凍結試験と同条件で凍結を行い、Fig. 5 に示すように 3 個の円盤状の氷を切り出した。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て調製した。なお、氷の切断作業は作業中に氷の融解を防止するため、当センターに隣接する理学部の低温実験室に移動して実施した。各試料に含まれるセシウム濃度の測定結果を Table 2 にまとめた。表中の「upper」は Fig. 5 に示した最上部のステンレス鋼板直下の氷を示している。表より明らかなように、 $DF$  値としては 1000 近くまたはそれ以上の値を示す氷の存在が確認され、汚染水の減容化に対する凍結技術の有効性が示唆された。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、2 番及び 3 番の位置で最も低くなり、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。この際の偏光写真を Fig. 6 に示す。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ことがわかる。なお、最表面付近の結晶は再び小さな結晶粒となっていた。水野らは、 $^{22}\text{Na}$  (NaCl 水溶液) や  $^{36}\text{Cl}$  (HCl 水溶液) を含む水溶液を凍らせ、氷の中の不純物の分布状況をオートラジオグラフィで調べた[3]。その結果、Na や Cl が氷の結晶粒界や気泡近傍に偏析していることを見出した。このような氷の成長特性は氷中のセシウム濃度分布と結晶成長との間にも強い相関性があることを示唆しており、Table 2 に示した測定結果と良く一致する。従って、氷中のセシウム濃度を低減するためには気泡を含まない透明な氷を成長させるとともに、結晶粒界の面積が可能な限り小さくなるような冷却および環境条件を設定する必要がある。

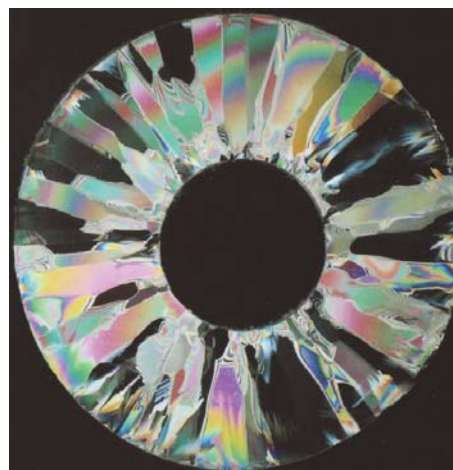


Fig. 6 Photograph of polarized light for the formed ice.

### 3.2 放射性セシウム水溶液による試験

放射性セシウム ( $^{137}\text{Cs}$ ) 水溶液を使用した凍結試験では、濃度 1450 Bq/kg の模擬汚染水 10kg を調製した。なお、 $^{137}\text{Cs}$  が減容化試験容器の壁等に吸着するのを防ぐために、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上述の模擬汚染水での試験と同様である。但し、未凍結液および氷中の  $^{137}\text{Cs}$  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 Table 3 に示す。氷中の  $^{137}\text{Cs}$  濃度は、凍結が終わり未凍結液を回収したのち、減容化試験容器内で氷を融解させて、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、このような  $DF$  の変化は非放射性セシウム水溶液での試験結果と良く一致した。また、製氷後の氷を熱線で切断して  $^{137}\text{Cs}$  の濃度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 へと大きくなることが知

Table 3. Examination result for the contaminated water used radioactive cesium ( $^{137}\text{Cs}$ ).

Sample ( $^{137}\text{Cs}$ )	Weight (kg)	Conc. (Bq/kg)	Activity (Bq)	Fraction (%)	DF
initial water	9.97	1419	14147	---	---
non-freezing water	5.73	2450	14038	99.2	---
molten ice-1	0.88	143	126	0.89	10
molten ice-2	0.75	58.9	44.2	0.31	24
molten ice-3	0.60	6.13	3.68	0.03	231
molten ice-4	0.77	4.48	3.45	0.02	316
molten ice-5	1.22	11.0	13.4	0.09	130

Table 4. Effect of additional impurities such as Sr and Y on decontamination factor of cesium.

Run No.	Impurities	Weight of ice (kg)	Measurement by atomic abs. Concentration (wt.ppm)			DF	Measurement by conductivity Concentraion (wt.ppm)			DF
			initial liquid	non-freezing liquid	ice		initial liquid	non-freezing liquid	ice	
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)*	---	---	---	---
56	Cs	3.182	10.434	17.334	0.011	946	---	---	---	---
	Sr		11.118	17.750	0.016	681				

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  $6 \times 10^{-6}$  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。

### 3.3 ストロンチウム (Sr) またはイットリウム (Y) を含む水溶液での凍結試験

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、超純水に非放射性の Sr または Y 化合物を所定量添加し、その初濃度が 20 wt.ppm 程度になるように調整して凍結試験を行った。なお、Cs と Sr の混合系 (No. 56) の場合には各々の非放射性不純物が 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 及び Sr 濃度の測定法は先と同じである。なお、Y 濃度は導電率計によって測定した。試験結果のまとめを Table 4 に示す。なお、表中の実験番号 49~54-2 は Y または Sr 単独での試験結果であり、54-2 は 54-1 で得られた氷を融かし、これを再度凍結した際の結果である。\*印を付けた DF の値は 2 回の凍結で得られた除染係数を示す。

Table 4 から分かるように Sr 或いは Y のみを含む模擬汚染水でも Cs 単独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 水溶液の凍結により除染係数は約 6,000 近くまで達し、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。

### 3.4 NaCl 濃度の影響

先に述べたように、炉心の冷却システムを動かすための電源喪失により代替の冷却法として海水の強制投入が行われた。このため汚染水には高濃度の海水が含まれており、氷結晶法による汚染水の減容化に対する海水成分の影響を調べる必要がある。そこで海水中の主要不純物成分である NaCl の影響について検討を行った。セシウムの初濃度は毎回約 20 wt.ppm とした。Fig. 7 はセシウムの除染係数に対する NaCl の濃度依存性を示す。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 ( $DF=200$  から 50 に低下) が見られたが、その後 500 wt.ppm まではほぼ一定となった。また、Fig. 8 に示すように、ナ



放射性汚染水の減容化に対する氷結晶法の適用性

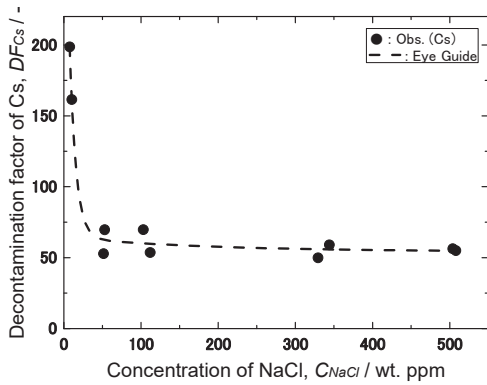


Fig. 7 Effect of the concentration of NaCl for decontamination factor of cesium.

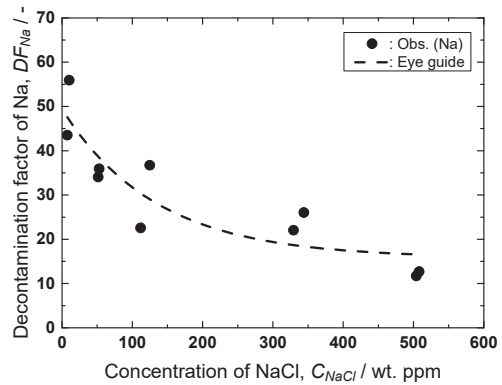


Fig. 8 Effect of the concentration of NaCl for decontamination factor of sodium.

トリウムの除染係数は NaCl 濃度の増大に対して単調な減少傾向を示した。ナトリウムの除染係数はセシウムの除染係数の 1/2~1/4 であり, Na は Cs よりも氷に取り込まれやすいことが判明した。このような除染係数の低下は氷の成長特性との関連性が考えられるが, その詳細は不明である。NaCl 濃度の増大に伴う氷の成長状況を Fig. 9 の写真に示す。これらの凍結試験は何れも同じ冷却条件で行われたが, 生成した氷に含まれる気泡の密度に違いが見られた。ナトリウム濃度の増加とともに気泡密度が増大しており, 氷中の不純物も増加して除染係数が低下したものと考えられる [3]。



Fig. 9 Photos of ice formed for various concentration of NaCl.

このような除染係数の低下の原因が Na と Cl のどちらによるものかを調べるために, 模擬汚染水に所定量の NaOH または HCl のみを添加した水溶液を調製して, セシウムの除染係数

Table 5. Effect of Na or Cl ions on the decontamination factor of cesium.

Run No.	Non-freezing liquid (kg)	Weight of ice (kg)	Initial weight (kg)	Conc. of Na or Cl (wt. ppm)		Conc. of Cs (wt. ppm)			DF (Cs)
				HCl	NaOH	initial liq.	non-freezing liq.	ice	
59	6.889	2.865	10.002	0	0	21.36	32.71	0.100	213.8
60	6.505	3.281	10.000	50	0	20.59	29.60	0.497	41.4
61	6.309	3.405	10.000	0	50	19.95	30.31	0.520	38.4

を調べた。その結果を Table 5 に示す。セシウムのみの場合、除染係数は 200 以上となりこれまでの結果と一致した。一方、Na 又は Cl イオンを添加した水溶液ではこれより大きく低下したが不純物種の違いによる大きな差異は見られなかった。即ち、Fig. 7 で観測された除染係数の低下は特定の不純物による影響ではなく、不純物の初濃度に大きく依存することが示唆された。また本試験で生成した氷の写真を図 10 に示す。写真より明

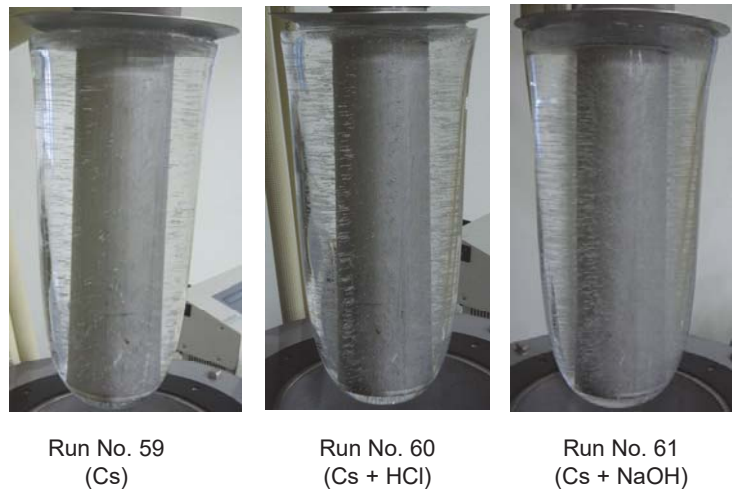


Fig. 10 Photos of ices formed in the contaminated water mixed with HCl or NaOH.

らかなように、不純物の濃度が増加することにより気泡密度の増大が見られ、Fig. 9 の場合と同様に除染係数の低下をもたらしたものと考えられる。

#### 4. まとめ

福島第一原子力発電所の敷地内に保管されている大量の放射性汚染水の減容化に関わる技術開発を目的として、非放射性のセシウムを含む模擬汚染水を用いて氷結晶法の適用性を検討した。その結果、模擬汚染水中に生成した氷中に含まれるセシウム濃度は最初に調製した模擬汚染水中のセシウム濃度（約 20 wt. ppm）より遥かに低くなる ( $DF > 200$ ) ことが知られた。この現象は放射性セシウム ( $^{137}\text{Cs}$ ) を含む模擬汚染水でも同様の結果であった。またストロンチウムやイットリウム等の他の不純物でもこれらの不純物を排除しながら氷が成長することが知られた。更にセシウムとストロンチウムが共存するような水溶液の場合においても単一不純物と同様の不純物の排除現象が確認できた。ただし、NaCl の濃度が 50 wt. ppm 以上になると急激なセシウムの除染係数の低下 ( $DF=200$  から 50 に低下) が見られ、全不純物濃度の影響が確認された。これらの結果より、汚染水を所定の冷却条件のもとで凍らせることにより、汚染水中の不純物を液相に濃縮でき、生成した氷を取り除くことにより汚染水の減容化を図り得ることが判明した。なお、濃縮の度合いは汚染水中の不純物濃度及び冷却条件に依存し、気泡を含まず結晶粒の大きい氷を調製することにより除染係数を大きくできる。また、除染係数に対する不純物の種類等の依存性は大きくないことが明らかとなった。これらの試験結果より、汚染水の減容化に対する氷結晶法の適用性は極めて高いポテンシャルを有していると結論された。

#### 5. 謝辞

本研究は平成 24 年度富山大学学長裁量経費および平成 25～26 年度日本学術振興会科学研究費助成事業・挑戦的萌芽研究 (25550053) の支援を受けた。また、塩化ナトリウムの濃度

依存性及びストロンチウムやイットリウムの混合効果に関する凍結試験は富山大学水素同位体科学研究センター研究支援員・西田洋子氏の協力によって行われた。更に、放射性セシウム水溶液を使用した凍結試験は、(株)化研の根本忠洋氏、坪 英之氏、田仲 睦氏および花本行生氏らの協力により行われた。ここに謝意を記す。

## 文献

- [1] 「福島第一原子力発電所多核種除去設備（ALPS）の概要等」, 東京電力発表資料, handouts\_130329\_01-j,(2013).
- [2] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76<sup>th</sup> Ed., D. R. Lide, Editor-in-chief, CRC Press, New York, 12-178 (1995).
- [3] 水野悠紀子, 黒岩大助「Autoradiography で観察した氷の中の不純物の偏析」, 低温科学, 27 (1969) 41-51.