

# 溢水した高性能容器内炭酸塩スラリーの組成を模擬した 炭酸塩スラリーの作製と特性評価

Preparation of Carbonate Slurry Simulating Chemical Composition of Slurry in  
Overflowed High Integrity Container and Evaluation of Its Characteristics

堀田 拓摩 山岸 功 永石 隆二 柏谷 龍之介

Takuma HORITA, Isao YAMAGISHI, Ryuji NAGAISHI and Ryunosuke KASHIWAYA

福島研究開発部門

福島研究開発拠点

廃炉環境国際共同研究センター

廃棄物処理処分ディビジョン

Waste Management Division

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science

Fukushima Research Institute

Sector of Fukushima Research and Development

July 2021

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。  
本レポートの転載等の著作権利用は許可が必要です。本レポートの入手並びに成果の利用(データを含む)は、  
下記までお問い合わせ下さい。  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト (<https://www.jaea.go.jp>)  
より発信されています。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課  
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4  
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.  
Reuse and reproduction of this report (including data) is required permission.  
Availability and use of the results of this report, please contact  
Institutional Repository Section,  
Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department,  
Japan Atomic Energy Agency.  
2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan  
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2021

## 溢水した高性能容器内炭酸塩スラリーの組成を模擬した 炭酸塩スラリーの作製と特性評価

日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 福島研究開発拠点  
廃炉環境国際共同研究センター 廃棄物処理処分ディビジョン  
堀田 拓摩<sup>+1</sup>、山岸 功、永石 隆二<sup>+2</sup>、柏谷 龍之介\*

(2021年6月17日 受理)

東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所における多核種除去設備(Advanced Liquid Processing System; 以下「ALPS」という。)および増設多核種除去設備(Improved ALPS)の前処理設備から発生する炭酸塩沈殿物を主とする廃棄物(以下「炭酸塩スラリー」という。)は高性能容器(High Integrity Container; 以下「HIC」という。)に格納されている。このHIC内において、水の放射線分解により発生した水素ガスの炭酸塩スラリー内での保持および、それに伴う容積増加が原因と推定される上澄み水のHIC外部への漏えい事象(溢水)が発生した。この溢水の発生が確認されたときに保管されていた大部分のHICにおいて、外部への溢水は観察されていない。このことはHIC内炭酸塩スラリー自体の性状や気泡の保持特性の理解が溢水発生条件を明らかにする上で重要であることを示唆している。

そこで本研究では、溢水したHIC内炭酸塩スラリーの組成を模擬した炭酸塩スラリーを作製し、その炭酸塩スラリーの非放射性条件下での性状および気泡の保持特性を明らかにすることを目的とした。まず、溢水が発生した炭酸塩スラリーの組成を模擬するために、溢水した炭酸塩スラリーが調製された当時のALPS運転条件を調査し、炭酸塩スラリーの主要元素であるマグネシウムとカルシウムの比率を変えた5つの原水を調製した。これら原水から炭酸塩等を沈殿させ、実機ALPSと同じクロスフローフィルタ方式を用いて模擬炭酸塩スラリーを作製した。次に、作製した炭酸塩スラリーの化学分析を実施した。また、沈降試験を実施して沈降層の密度(以下「沈降密度」という。)、降伏応力を測定した。最後に、沈降層への気泡注入試験を実施し、炭酸塩スラリー内部での気泡保持/放出特性について検討した。

模擬炭酸塩スラリーは原水組成のカルシウム含有率が高いほど沈降密度が高くなることが分かった。そして、沈降密度が高い模擬炭酸塩スラリーでは沈降層の降伏応力が高く、注入した気泡を保持しやすい傾向が観察された。これらのことから、溢水したHIC内炭酸塩スラリーを模擬するためには原水組成に関する情報が重要であり、また、スラリー内での気泡の保持状況には炭酸塩スラリーの密度が影響を及ぼすことを明らかにした。

---

原子力科学研究所：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2-4

+1 大熊分析・研究センター 分析部(2020年3月まで廃棄物処理処分ディビジョン)

+2 燃料デブリ研究ディビジョン

\* 東京電力ホールディングス株式会社 福島第一廃炉推進カンパニー

## **Preparation of Carbonate Slurry Simulating Chemical Composition of Slurry in Overflowed High Integrity Container and Evaluation of Its Characteristics**

Takuma HORITA<sup>+1</sup>, Isao YAMAGISHI, Ryuji NAGAISHI<sup>+2</sup> and Ryunosuke KASHIWAYA\*

Waste Management Division,  
Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,  
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development,  
Japan Atomic Energy Agency  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received June 17, 2021)

Waste mainly consisting of carbonate precipitates (carbonate slurry) from the Advanced Liquid Processing System (ALPS) and the improved ALPS at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station of Tokyo Electric Power Holdings, Inc. have been storing in the High Integrity Container (HIC). The supernatant solution of carbonate slurry contained in some of HICs were overflowed in April of 2015. The all of level of liquid in the HICs were investigated; however, almost of the HICs were under the level of overflow. The mechanism of overflow suggested to be depending on the difference of the properties of the carbonate slurry such as the retention/release characteristics of the bubbles. Therefore, in order to clarify the mechanism of leakage, the repeatability experiment was carried out by using simulated carbonate slurry.

The simulated carbonate slurry was perpetrated by using the same cross-flow filter system of the actual ALPS. Moreover, the preparative conditions for the simulated carbonate slurry were the same as Mg/Ca concentration ratio in inlet water of the ALPS (raw water) and the ALPS operating conditions. The chemical characteristics of simulated carbonate slurries were revealed by ICP-AES, pH meter, etc. The density of the settled slurry layer tended to increase depending on the calcium concentration in the raw water. The bubble injection test was conducted in order to investigate the bubble retention/release behavior in the simulated carbonate slurry layer. The simulated carbonate slurry with high settling density, which was generated by high calcium concentration solution was revealed to retain the injected bubbles.

Since the ratio of concentration calcium and magnesium during the carbonate slurry generation is assumed to affect the retention of bubbles in the slurry layer, the information on the composition of raw water is one of important factor for overflow of HICs.

**Keywords:** Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, Strontium, Radioactive Waste, Carbonate Slurry, High Integrity Container, Advanced Liquid Processing System

---

+1 Analytical Control Department, Okuma Analysis and Research Center (Waste Management Division until March 2020)

+2 Fuel Debris Research and Analysis Division

\* Fukushima Daiichi Decontamination & Decommissioning Engineering Company, Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc.

## 目 次

1. 序論	1
2. 模擬スラリーの作製条件設定	4
2.1 ALPS 入口水の組成調査	4
2.2 模擬スラリーの作製条件設定	4
2.2.1 マグネシウム (Mg) , カルシウム (Ca) 濃度	4
2.2.2 作製条件	5
3. 実験	6
3.1 模擬スラリーの作製	6
3.1.1 模擬スラリーの作製条件	6
3.1.2 模擬スラリーの性状分析	6
3.2 模擬スラリーの沈降試験	7
3.2.1 沈降密度評価 (10, 20, 40 cm)	7
3.2.2 沈降密度評価 (163 cm)	8
3.3 気泡注入試験	8
3.4 模擬スラリー沈降層の降伏応力	9
4. 結果および考察	10
4.1 模擬スラリーの性状	10
4.1.1 過去の模擬スラリーとの外観の比較	10
4.1.2 模擬スラリーの Mg/Ca 濃度比, pH, SS 濃度	10
4.1.3 模擬スラリー固体成分を構成する化合物	10
4.2 模擬スラリーの沈降性	11
4.2.1 模擬スラリーC の沈降密度評価 (10, 20, 40 cm)	11
4.2.2 各模擬スラリーの沈降密度評価 (40 cm)	11
4.2.3 各模擬スラリーの沈降密度評価 (163 cm)	11
4.3 気泡注入試験およびスラリー沈降部の降伏応力	12
5. 結論	14
5.1 模擬スラリーの作製条件	14
5.2 模擬スラリーの沈降性	14
5.3 模擬スラリーの性状による気泡の保持/放出特性について	14
謝辞	15
参考文献	15
付録	34

Contents

1. Introduction .....	1
2. Set the conditions for simulated slurry .....	4
2.1 Compositional investigation of the ALPS inlet water .....	4
2.2 Set the prepared conditions for simulated slurry .....	4
2.2.1 Concentration of magnesium and calcium .....	4
2.2.2 Prepared conditions .....	5
3. Experimental .....	6
3.1 Preparation of simulated slurries .....	6
3.1.1 Prepared conditions of simulated slurries .....	6
3.1.2 Characterization in simulated slurries .....	6
3.2 Settling test of simulated slurries .....	7
3.2.1 Evaluation of settling density (10, 20, 40 cm) .....	7
3.2.2 Evaluation of settling density (163 cm) .....	8
3.3 Air bubble injection test .....	8
3.4 Yield stress of settling layer of the simulated slurry .....	9
4. Result and Discussion .....	10
4.1 Characteristics in simulated slurries .....	10
4.1.1 Comparison with past simulated slurries .....	10
4.1.2 Mg/Ca concentration ratio, pH and SS concentration .....	10
4.1.3 Compounds comprising the solid component of simulated slurries .....	10
4.2 Sedimentation of simulated slurries .....	11
4.2.1 Evaluation of settling density for the simulated slurry C (10, 20, 40 cm) .....	11
4.2.2 Evaluation of settling density for each simulated slurries (40 cm) .....	11
4.2.3 Evaluation of settling density for each simulated slurries (163 cm) .....	11
4.3 Air bubble injection test and yield stress of the settling slurries .....	12
5. Concluding remarks .....	14
5.1 Prepared conditions of simulated slurries .....	14
5.2 Sedimentation of simulated slurries .....	14
5.3 Air bubble retention/release characteristics by the characteristics in simulated slurries .....	14
Acknowledgements .....	15
References .....	15
Appendix .....	34

## 1. 序論

東京電力ホールディングス(株)(以下「TEPCO」という。)福島第一原子力発電所(以下「1F」という。)では、タービン建屋内等において海水成分を含んだ高レベルの放射性汚染水が滞留している(以下「滞留水」という。) <sup>1)</sup>。この滞留水は、セシウム吸着塔等で構成された汚染水処理設備でセシウムを除去後に、逆浸透膜法で濃縮する。濃縮された処理水(以下「ALPS 入口水」という。)は、多核種除去設備(Advanced Liquid Processing System; 以下「ALPS」という。)により、ALPS 入口水中に含まれるトリチウムを除いた放射性核種を除去する <sup>2)</sup>。ALPS は、前処理設備および多核種除去装置から構成される <sup>2)</sup>。前処理設備において炭酸塩沈殿処理を行う ALPS には 2013 年 3 月から供用を開始した <sup>3)</sup> 既設 ALPS と 2014 年 9 月から供用を開始した <sup>3)</sup> 増設 ALPS があり、既設 ALPS の前処理設備は鉄共沈処理設備と炭酸塩沈殿処理設備で構成されるが、増設 ALPS の前処理設備は炭酸塩沈殿処理設備のみで構成される <sup>4)</sup>。鉄共沈処理設備では、後段の多核種除去装置で除去対象とする核種の錯体を分解するために次亜塩素酸塩を添加する <sup>2)</sup>。なお、次亜塩素酸塩が原因と推定されるバッチ処理タンクの腐食が確認されたことから現在は次亜塩素酸塩の添加を取り止めている <sup>5)</sup>。また、 $\alpha$ 核種およびコバルトやマンガン等の重金属の除去を目的として、塩化第二鉄を添加した後に苛性ソーダを添加して pH を調整して水酸化鉄を生成させ、さらに凝集剤としてポリマーを投入することで共沈処理する <sup>2)</sup>。沈殿はフィルタ孔 0.02  $\mu\text{m}$  のクロスフローフィルタ <sup>6)</sup>により濃縮され、鉄共沈を主とする廃棄物(以下「鉄共沈スラリー」という。)として外径で約 1.5 m、高さ 1.9 m のポリエチレン製の高性能容器(High Integrity Container; 以下「HIC」という。)に充填される <sup>2)</sup>。一方、炭酸塩沈殿処理設備では、多核種除去装置での吸着材によるストロンチウム(Sr)の除去を阻害するマグネシウム(Mg)およびカルシウム(Ca)等の除去を目的として、炭酸ソーダおよび苛性ソーダを添加して 2 価の金属の炭酸塩沈殿を生成させ処理する <sup>4)</sup>。沈殿は鉄共沈処理設備と同様にフィルタ孔 0.02  $\mu\text{m}$  のクロスフローフィルタにより濃縮され、炭酸塩沈殿を主とする廃棄物(以下「炭酸塩スラリー」という。)として HIC に充填される <sup>4)</sup>。それぞれの HIC はコンクリート製容器(ボックスカルバート)に収納され一時保管されている <sup>2)</sup>。2020 年 6 月時点で、鉄共沈スラリーおよび炭酸塩スラリーが充填された HIC は合計しておよそ 3,500 基が一時保管されている <sup>7)</sup>。この滞留水処理の全体フローを Fig. 1 に、既設 ALPS 前処理工程および増設 ALPS 前処理工程を Fig. 2 <sup>2)</sup>および Fig. 3 <sup>4)</sup>に示す。

2015 年 4 月に、増設 ALPS から排出された高線量の炭酸塩スラリーを充填した HIC (当時の保管数は炭酸塩スラリー充填 HIC が 1,070 基、鉄共沈スラリー充填 HIC が 219 基、その他の使用済み吸着材が充填された HIC が 65 基、合計 1,354 基 <sup>8)</sup>)の一部で、上澄み水の HIC 外部への漏えい(溢水)が確認された <sup>8)</sup>。その後の調査で、炭酸塩スラリーを充填した HIC 内部での水位上昇とガス溜まりが観測された <sup>8)</sup>、<sup>9)</sup>。なお、鉄共沈スラリーおよび使用済み吸着材を充填した HIC では溢水および水位上昇は確認されていない <sup>9)</sup>。HIC 内の炭酸塩スラリーはベータ線放射核種のストロンチウム-90 (<sup>90</sup>Sr) (イットリウム-90 (<sup>90</sup>Y)) を主に含有している <sup>8)</sup>ことから、水の放射線分解が溢水に関与していることが推測された (Fig. 4) <sup>9)</sup>。

日本原子力研究開発機構(以下「JAEA」という。)の本岡らの研究 <sup>10-14)</sup>において、HIC の溢

水発生原因と溢水に至るまでの事象を究明するため、人工海水を用い、実機 ALPS と同じクロスフローフィルタ方式を用いて凝集沈殿させ、実機 HIC 内の炭酸塩スラリーを模擬した非放射性炭酸塩スラリー（以下「過去の模擬スラリー」という。）が作製された。これにコバルト-60 ガンマ線を照射して、過去の模擬スラリー内のガス発生、気泡形成、容積変化、上澄み水の生成などを観察し、過去の模擬スラリー内での気泡の保持による容積の増大と上澄み水生成が確認された<sup>10-14)</sup>。これらの結果から、本岡らは溢水した HIC 内部でみられた上澄み水の水位上昇のメカニズムの一端を解明した。しかし、溢水が確認されたのは、2015 年 4 月時点で一時保管されていた 1,070 基の内のわずか 36 基であり、大部分の HIC において外部への溢水は観察されていない。このことは、放射線分解による影響だけではなく、HIC 内炭酸塩スラリー自体の性状や気泡の保持特性のより一層の理解が溢水発生条件を明らかにする上で重要であることを示唆した。

そこで本報では、溢水した HIC 内炭酸塩スラリーの組成を模擬した炭酸塩スラリー（以下「模擬スラリー」という。）を作製し、その模擬スラリーの非放射性条件下での性状および気泡の保持特性を明らかにすることを目的とした。模擬スラリーの作製については、溢水が発生した HIC 内炭酸塩スラリーが作製された当時の ALPS 入口水の組成および ALPS 運転条件の調査を行い、それらを基に作製条件を決定し、作製した模擬スラリーの Mg / Ca 濃度比等の性状を評価した。

ALPS から生じる炭酸塩スラリーは、およそ 160 cm の高さまで HIC 内に充填される。過去に TEPCO では、保管されて 1200 日以上経過した HIC の底面や上部から炭酸塩スラリーを抜き出し、一定体積を分取し、その重量から密度を求めている。その結果、最も大きな変化で上部では 1.02 g/cm<sup>3</sup>、底部では 1.36 g/cm<sup>3</sup> の高さ方向による密度変化が観察されている。このような水分が抜け圧密された底部は、炭酸塩スラリー中で生成した気泡を動きづらくさせ、結果として水素ガスを保持しやすくなる原因になると考えられる。そこで、模擬スラリーの沈降層の密度（以下「沈降密度」という。）を評価し、HIC 内でみられた高さ方向の密度変化が模擬スラリーでも生じるか観察した。

高粘性の放射性廃棄物中の気泡の保持特性については、米国の Pacific Northwest National Laboratory（以下「PNNL」という。）において、ハンフォード・サイトの地下に保管されている放射性廃棄物貯蔵タンク中の汚泥廃棄物中の気泡の保持特性について、模擬物質中で気泡を発生させた試験により評価している<sup>15)</sup>。PNNL では気泡を発生させる方法として、高せん断攪拌により模擬物質中に溶存させた溶存ガス（CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>等）を、真空引きすることで核生成させる方法を用いている。また、二次検討として模擬物質中に添加した過酸化水素の分解により酸素の気泡を生じさせる方法を用いている。前者の方法は真空度を制御することで、気泡径を制御できる利点があるが、欠点として気泡の発生量が溶存ガス量に依存することや溶存ガスにより模擬物質の化学性状が変化すること、真空による模擬物質中の水の蒸発が挙げられる。後者の方法では、過酸化水素の添加量を制御することで酸素ガス発生量を制御できる利点があるが、欠点として過酸化水素添加により模擬物質の化学性状が変化することや、酸素ガス発生量の制御のための予備検討が必要であること、気泡発生速度を制御できないことが挙げられる。

そこで本報においては、円柱状に充填した模擬スラリー下部から空気を直接注入する方法を

用いた。この方法であれば、模擬スラリー中での気泡の生成量を制御でき、気泡注入による模擬スラリーの化学性状の変化を防ぐことが可能と考えられた。

## 2. 模擬スラリーの作製条件設定

### 2.1 ALPS 入口水の組成調査

既設および増設 ALPS の運転記録より、溢水した HIC の払い出し月（ALPS から炭酸塩スラリーが発生、HIC へ充填した月）を Fig. 5 に示す。

溢水した HIC は 2013 年 10～11 月および 2014 年 9～12 月に集中している。溢水が確認された月は 2015 年 4 月のため、2013 年 10～11 月に払い出された HIC であればおよそ 1 年半、2014 年 9～12 月に払い出された HIC であれば 5～7 か月の保管期間で溢水事象が観察されたことになる。溢水事象が発生したことを受け TEPCO が実施した各 HIC からの上澄み水の抜き出し<sup>8)</sup>や炭酸塩スラリーの充填量を減らす対策<sup>8)</sup>により、2015 年 4 月 8 日以降の溢水は確認されていない。

ALPS 入口水の分析データから、2013 年 4 月から 2018 年 12 月の ALPS 入口水中の Mg, Ca および <sup>90</sup>Sr 濃度の推移をまとめた (Fig. 6)。

溢水した HIC の ALPS 入口水中の Mg, Ca および <sup>90</sup>Sr 濃度を ALPS 運転記録および分析データから算出すると、Mg 濃度は 158～471 mg/L, Ca 濃度は 148～255 mg/L, <sup>90</sup>Sr 濃度は  $8.31 \times 10^1 \sim 1.30 \times 10^5$  Bq/mL の濃度範囲と推定された。なお、これらのデータは ppm として報告されているが、本報においては単位を示すために、水 1 L 中の各元素量 mg として、ppm を mg/L と表記した。溢水した HIC の発生日付近の ALPS 入口水中 Mg, Ca および <sup>90</sup>Sr 濃度は他の期間より高い傾向が示された。また、これらの傾向に既設および増設で大きな違いは確認できない。これらのことから、溢水した HIC 内の炭酸塩スラリーを模擬する性状の溢水に影響を与える因子として、本報においては ALPS 入口水の Mg, Ca 濃度およびその比率に着目した。

## 2.2 模擬スラリーの作製条件設定

### 2.2.1 マグネシウム (Mg) , カルシウム (Ca) 濃度

溢水が発生した HIC 内炭酸塩スラリーの Mg 濃度および Ca 濃度の代表点を以下のように設定した。まず、炭酸塩スラリー内における気体の保持・放出挙動に最も影響を与える炭酸塩スラリーの特性として粘性が挙げられる。海水から水酸化マグネシウム (Mg(OH)<sub>2</sub>) を製造する過程において、高粘性の Mg(OH)<sub>2</sub> スラリーを形成することが知られている<sup>16)</sup>。このことから、HIC 内炭酸塩スラリーの粘性も同じように炭酸塩スラリー中の Mg(OH)<sub>2</sub> 量、つまり ALPS 入口水中の Mg 濃度に大きく影響を受けていると予想した。そこで、Mg 濃度を代表点の基準として以下の通り設定した。

Fig. 7 に ALPS 入口水中の Mg 濃度と溢水した HIC 数をまとめた。Mg 濃度は 158～471 mg/L と分布に幅があり、正規分布とは異なる度数の偏りがあるため、Mg 濃度の代表値は平均値 (286 mg/L) ではなく中央値の 292 mg/L とした。

次に、Fig. 8 に ALPS 入口水中の Mg/Ca 濃度比と溢水した HIC 数をまとめた。Mg/Ca 濃度比も同様に正規分布とは異なった度数の偏りがあるため、平均値 (1.39) ではなく中央値の 1.31 とした。

最後に Ca 濃度の代表値は、Mg 濃度 292 mg/L を Mg/Ca 濃度比の代表値 1.31 で除した値の

223 mg/L とした。

また、設定した代表値を基に、その他に 4 点の代表点を設定した (Table 1 および Fig. 9)。溢水事象は、HIC 内への炭酸塩スラリー充填量の低減を行った 2015 年 4 月 8 日以降は確認されていないことから、ALPS 入口水組成の調査対象期間を ALPS 運転開始から 2015 年 4 月 7 日までとし、この期間の Mg 濃度 39~798 mg/L、Ca 濃度 48~378 mg/L の値から最大値および最小値を用いた。

### 2.2.2 作製条件

2.1 節での調査から、既設 ALPS および増設 ALPS で発生する炭酸塩スラリーの溢水の発生状況を比較すると、既設 ALPS は保管期間が 1 年半経過した HIC で溢水が確認されているが、両方ともおよそ 5~7 か月の保管期間で溢水した HIC がある。また、溢水が確認された時期が 2015 年 4 月であり、上澄み水が当該 HIC から溢れ出しはじめた時期はわかっていない。そして、既設 ALPS で発生する鉄共沈スラリーは、気泡の保持による水位上昇は確認されていないことから、鉄共沈殿物や凝集剤として添加されるポリマーが後段の炭酸塩スラリーの気泡の保持特性に影響を与える可能性は低いと考えた。このことから、既設 ALPS の鉄共沈プロセスの有無による影響は少ないと判断し、増設 ALPS の前処理プロセスフローの作製条件を模擬した。Fig. 3 に示したように、セシウム吸着塔を通った処理水は、供給ポンプによって共沈タンクへ送られる。共沈タンクにおいては、炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 水溶液および水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ ) 水溶液が添加され沈殿を生成する。それらは共沈タンクを經由しクロスフローフィルタで濃縮され、沈殿処理生成物 (炭酸塩スラリー) として HIC に充填される。この前処理プロセスフローのうち、炭酸塩スラリーの性状を決定するプロセスは、共沈タンク内での  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液および  $\text{NaOH}$  水溶液との反応時間とその添加量と予想した。そこで、溢水発生した炭酸塩スラリーが処理された当時の増設 ALPS 運転条件のうち、反応時間に該当する共沈タンクでの滞留時間と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液および  $\text{NaOH}$  水溶液添加量を調査した。

共沈タンク内での滞留時間は、共沈タンクの容積 ( $5 \text{ m}^3$ ) <sup>4)</sup> を供給ポンプ①の設計流量 ( $10.5 \text{ m}^3/\text{h}$ ) <sup>4)</sup> で除し、30 分と設定した。そして、当時の ALPS 運転状況を勘案し、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液の添加量は ALPS 入水中の Mg モル濃度および Ca モル濃度を足した値に対して、1.2 倍モル当量とした。このため、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液を 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液 (50 g/L) として添加しながら、共沈タンク内の pH が 12 になるように  $\text{NaOH}$  水溶液を添加した。

### 3. 実験

#### 3.1 模擬スラリーの作製

##### 3.1.1 模擬スラリーの作製条件

本報の模擬スラリーは、反応槽の容量で比較して増設 ALPS 実機のおよそ 250 分の 1 の連続凝集装置<sup>17)</sup>を使用して栗田工業(株)により作製され 2019 年 11 月初めから 2020 年 1 月末の期間に供された (Fig. 10)。まず、人工海水 (富田製薬(株)製, マリンアート SF-1) を純水で希釈し、塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>), 塩化マグネシウム (MgCl<sub>2</sub>) を添加して Table 1 に示した Mg 濃度, Ca 濃度になるようにそれぞれ模擬スラリーの原水を調製した。この原水を連続凝集装置の反応槽 (20 L) に 0.7 L/min で供給することで滞留時間を 30 分とし、原水の Mg モル濃度および Ca モル濃度を足した値の 1.2 倍モル当量になるよう、50 g/L の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液を、Table 2 に示す流量で添加しながら、25% NaOH 水溶液で pH 12 を目標に調整して希薄スラリーを得た。pH 変動幅等の各模擬スラリー作製時の条件の変動幅を付録 1 に示す。これをクロスフローフィルタで懸濁物質 (Suspended Solid ; 以下「SS」という。) 濃度が 150 g/L になるまでろ過・濃縮し、模擬スラリーを得た。母液はそれぞれ別途回収して模擬スラリーの希釈等に使用した。

##### 3.1.2 模擬スラリーの性状分析

Disposable Ultrafilter Unit (ADVANTEC 製, USY-5) を用いて各模擬スラリーからろ別した上澄み水の pH を、卓上型 pH 計 ((株) 堀場製作所製, F-72) と電極 ((株) 堀場製作所製, マイクロ ToupH 電極 9618S-10D) を用いて測定した。模擬スラリー中の SS 濃度を JIS K0102-2013<sup>17)</sup>に準拠して測定した。

そして、各模擬スラリーの粒子径を粒子径分布測定装置 ((株) 堀場製作所製, LA-960, レーザ回折/散乱式) を用いて体積基準で測定した。模擬スラリーは低 pH の水溶液で希釈すると溶解してしまうため、バッチセル (回転磁子を含む) において、模擬スラリーを pH12 に調整した希釈用の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液を用いて 1000 倍希釈した。また、過去の模擬スラリーの粒子径は、レーザ回折式粒度分布測定装置 ((株) 島津製作所製, SALD-7000) を用いて体積基準で測定された。

均一に混合されたスラリー試料を分取するため、模擬スラリーの入った 2 L のポリ容器のまま往復振盪機 (タイテック(株)製, Recipro shaker SR-1) で振盪した後、50 mL 毎に分取した。分取した模擬スラリー 6 mL を Disposable Ultrafilter Unit を用いてろ過し、ろ過物と上澄み水を別けた。ろ過物は乾燥機 108 °C で約 1 時間加熱し、デシケータ内で放冷した後にジルコニア乳鉢で粉碎した。粉碎した試料を 200 mg 量り取り、15.1 M 硝酸 (HNO<sub>3</sub>) を 2 mL 添加し溶解させ、超純水を加え 250 倍に希釈し、ナトリウム (Na), カリウム (K), Sr, Mg および Ca の元素濃度を ICP-AES (SII ナノテクノロジー(株)製, SPS3520-UV) で測定した。測定した元素濃度から、元素重量百分率[wt%]を式(1)から算出した。

$$\text{元素重量百分率[wt\%]} = \{c/(1000/v)\}/w \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $c$ はスラリー固体成分を溶解した溶解液中の各元素濃度[mg/L]で、 $v$ は溶解後の溶液体積[mL]、 $w$ は溶解した固体成分の重量[mg]である。

また、固体中に含まれる各元素が Table 3 の化学形態で存在すると仮定し、化合物重量百分率 [wt%] を式(2)から算出した。

$$\text{化合物重量百分率[wt\%]} = (r/x)/n \times m \quad (2)$$

ここで、 $r$  は式(1)より算出した各元素の元素重量百分率で、 $x$  は各元素のモル質量[g/mol]、 $n$  は化合物分子中の原子個数、 $m$  は Table 3 に示した各元素の化合物のモル質量[g/mol]である (付録 2)。

### 3.2 模擬スラリーの沈降試験

実際の HIC タンク内で観察された炭酸塩スラリー層での密度変化が、非放射性条件においても観察されるのか確認するため、作製した模擬スラリーを HIC タンク内で充填されるスラリー量と同様の高さである 163 cm で充填し静置前後の沈降密度を評価した。また、HIC タンク内で観察された炭酸塩スラリー層での密度変化が 163 cm の高さで充填されたことにより、スラリー層の密度変化を生じさせているのか確認するため、模擬スラリーを 10, 20, 40 cm の高さ毎に充填し、静置前後の沈降密度を評価した。

試験に使用した模擬スラリーは、往復振盪器で 20 分間、100 r/min で振盪した後に、自転・公転ミキサー ((株) シンキー製, ARV-310P) を用いて脱泡を実施した。脱泡の条件は大気圧条件で 30 秒 1000 r/min で攪拌し、次にミキサー部の圧力が 0.6 kPa (Abs.) となるよう設定し 120 秒 2000 r/min で攪拌した。

なお、TEPCO において 2018 年の 5 月に既設 ALPS のクロスフローフィルタによって濃縮された HIC 充填前の炭酸塩スラリーを採取し、約 260 日間の沈降試験を実施している。その結果では、0 日から 13 日までに 30% 以上の高さ変化を記録しており、13 日から 260 日まで静置した高さ変化は 8% に留まっていた。このため、静置後 13 日間のスラリー高さの変化が重要ととらえ、本報では静置期間を最低 2 週間に設定した。

#### 3.2.1 沈降密度評価 (10, 20, 40 cm)

石英製の円筒容器 (内径 4 cm) に模擬スラリー C を高さ 10 cm, 20 cm, 40 cm の高さに充填した。その他の模擬スラリーは 40 cm の高さになるように円筒容器に充填した。静置による模擬スラリーの高さ変化が確認されなくなるまで室温が 25 °C に保たれた実験室内に静置した。高さ変化については、円筒容器に貼り付けた定規の目盛りから、沈降層の高さを確認した。静置前後で変化した模擬スラリーの高さを、スラリー高さの体積割合 [vol%] ( $V_{sf}$ ) として式(3)から算出した。

$$V_{sf} = h_1/h_0 \times 100 \quad (3)$$

ここで、 $h_0$  は模擬スラリーの静置前の高さで、 $h_1$  は模擬スラリーのある程度の期間静置した後の沈降層の高さである。充填後の模擬スラリー沈降層の密度を式(4)から算出した。

$$\text{模擬スラリー沈降層の密度 [g/cm}^3\text{]} = \left\{ d_s \times V_s + d_m \left( V_m - \frac{(100 - V_{sf})}{100} \right) \right\} / (V_{sf}/100) \quad (4)$$

ここで、 $d_s$  は模擬スラリーの固体成分の密度とし、式(5)より算出した。 $V_s$  は模擬スラリーの固体成分の体積割合とし、式(6)より算出した。 $d_m$  は母液の密度で、実測値とした。密度は携帯型

密度・比重・濃度計（Anton Paar 製，DM35）を使用し，測定中に気泡が混入して見かけ上密度が低下する可能性があるため，計 10 回測定し上位 5 点の平均を求めた。 $V_m$ は模擬スラリー中の液体成分の体積割合とし，式(6)から得られた値を 1 から減算して求めた。

模擬スラリー固体成分の密度 $[g/cm^3]$  =

$$\left( (C_{Mg}/W_{Mg}) \times d_{Mg(OH)_2} + (C_{Ca}/W_{Ca}) \times d_{CaCO_3} \right) / \left( (C_{Mg}/W_{Mg}) + (C_{Ca}/W_{Ca}) \right) \quad (5)$$

ここで， $C_{Mg}$ は設定した原水の Mg 濃度 $[mg/L]$ ， $W_{Mg}$ は Mg の原子量で 24.3， $d_{Mg(OH)_2}$ は  $Mg(OH)_2$  の密度で  $2.36 g/cm^3$ ， $C_{Ca}$ は設定した原水の Ca 濃度 $[mg/L]$ ， $W_{Ca}$ は Ca の原子量で 40.1， $d_{CaCO_3}$ は炭酸カルシウム ( $CaCO_3$ ) (カルサイト) の密度で  $2.71 g/cm^3$ とした。

$$\text{模擬スラリー中の固体成分の体積割合}[-] = (d_{slurry} - d_m) / (d_s - d_m) \quad (6)$$

ここで， $d_{slurry}$ は均一に攪拌した時の模擬スラリーの密度で，実測値とした（付録 3）。

### 3.2.2 沈降密度評価（163 cm）

試験装置（(株)アート科学製，52-71-43）を Fig. 11 に示す。試験装置はアクリル製で 17 個のユニットから構成されており，1 ユニット，高さ 10.2 cm，内径 4 cm，外径 5 cm の円筒状である。また，圧密された状態を維持したまま各高さの模擬スラリーを採取するために，シャッターが付属している。なお，各ユニットには Fig. 11 に示すように下から 1～17 の番号を付けた。

電子天秤を用いて試験装置の重量を測定しながら，底部ユニットから模擬スラリーを充填した。式(7)から各ユニットの充填直後の密度 $[g/cm^3]$ を算出した。模擬スラリーの充填高さが 163 cm になるまで試験装置を組み立て，穴があいた蓋をして室温が  $25^\circ C$ に保たれた実験室内に 2 週間静置した。

$$\text{充填直後の密度} [g/cm^3] = (w_1 - w_0) / v_1 \quad (7)$$

ここで， $w_0$ は各ユニットの空の試験装置の重量 $[g]$ ， $w_1$ は模擬スラリー充填後の各ユニットの重量 $[g]$ ， $v_1$ は各ユニットの体積 $[cm^3]$ とした。ユニット毎の体積のばらつきは水を充填して確認し，補正した。

2 週間静置後に，上から順にシャッターを閉め，各ユニットに分離した。重量を記録し，式(8)から充填後 2 週間の各ユニットの密度 $[g/cm^3]$ を算出した。

$$\text{充填後 2 週間の密度} [g/cm^3] = (w_2 - w_0) / v_1 \quad (8)$$

ここで， $w_2$ は分離後の各ユニットの重量 $[g]$ とした。

### 3.3 気泡注入試験

HIC 容器内で堆積したスラリー層の表層から気泡が放出される。ここでは，円筒状に充填された模擬スラリー下部中央に空気の気泡を注入し，気泡の保持量を評価した。試験に使用した模擬スラリーは 3.2 節と同様の脱泡操作を実施した。

試験装置（(株)アート科学製，0986-25）を Fig. 12 に示す。試験装置のユニットの基本構造は 3.2.2 項で使用したものと同様に，空気を注入する針（内径 0.82 mm，外径 1.25 mm，高さ 14 mm）とシリンジを接続するジョイントが底部に付属している。この試験装置に，模擬ス

ラリーの高さが 25 cm (314 mL) になるよう充填した。シリンジをシリンジポンプ (Harvard Apparatus 製, pump11) に取り付け、設定された流速で空気を注入した。流速は、最も水素発生量が多い条件での炭酸塩スラリー中の水素発生速度  $H$  [mol/s] を TEPCO 公表資料<sup>4)</sup>で示してある式 (9) から算出し、その速度とほぼ同じ 0.28 cm<sup>3</sup>/min に設定した。

$$H = G \times a \times V_{HIC} \times 6.24 \times 10^{19} \times D \div A \quad (9)$$

ここで、 $G$  は水が 100 eV のエネルギーを吸収した際に発生する水素分子の個数で 0.45、 $a$  はスラリーの含水率で 1.0、 $V_{HIC}$  は HIC 内の充填物体積で 2.61 m<sup>3</sup> とした。 $D$  は吸収熱量で  $1.3 \times 10^{-5}$  W/cm<sup>3</sup>、 $A$  はアボガドロ数で  $6.02 \times 10^{23}$  個/mol とした。

模擬スラリー C については、静置前の均一なスラリー層の密度での気泡の保持特性を確認するために静置前後で試験を実施した。その他の模擬スラリーについては、4.2.2 項で得られた結果から沈降に十分と判断される期間静置させ、試験を実施した。装置底部のジョイントから 1 cm<sup>3</sup> 毎に気泡を注入してスラリー高さの変化を記録し、気泡の保持量を算出した。気泡を保持し続けた場合は 40 cm<sup>3</sup> まで気泡注入を継続、若しくは、スラリー層内に気泡の断面を確認した場合に注入を停止した。気泡を注入する間は、圧力計により内圧が 0.01 MPa (G) 以下であることを確認した。

### 3.4 模擬スラリー沈降層の降伏応力

HIC 内の炭酸塩スラリー中で、気泡が放出される気泡の動き出し初めにおいては、炭酸塩スラリーの降伏応力が大きく関わると考えられる。そこで、模擬スラリーの静置前後の降伏応力を測定した。

降伏応力の測定は、精密回転粘度計 (英弘精機 (株) 製、羽根型スピンドル対応型レオメータ RST-SST) を用いて測定した。ベーンは高さ 4 cm、直径 2 cm のものを使用して測定した。測定条件は、せん断応力 0.4 Pa から 80 Pa の範囲を 240 秒間に 240 点計測するように設定した。Nguyen, Q. D.らの試料容器形状の推奨事項<sup>19)</sup>を参考にして、推奨事項を満足する形状の高さ 9 cm、内径 5 cm のガラス瓶に各模擬スラリーを充填して直ちに測定した。また、室温が 25 °C に保たれた実験室内に 2 週間静置し、模擬スラリーの沈降によって生じた上澄み水を除去し、静置した模擬スラリーの中心にベーンをゆっくり挿入して測定した。試験に使用した模擬スラリーは 3.2 節と同様の脱泡操作を実施した。

降伏応力 ( $\tau_c$ ) は装置に付随する解析プログラム (Rheo3000) を用い、測定されたせん断速度 ( $\dot{\gamma}$ ) -せん断応力 ( $\tau$ ) 間での流動曲線より評価した。降伏応力以上のせん断速度領域ではせん断応力は式(10)のビンガム式に従い、傾き  $k$  (定数)、切片  $\tau_c$  の直線に近似される<sup>20)</sup>。

$$\text{せん断応力 } \tau \text{ [Pa]} = \tau_c + k\dot{\gamma} \quad (10)$$

そのため、塑性変形がみられたせん断速度 5 s<sup>-1</sup> 以上の直近 5 点までのプロットより線形近似式を算出し、その直線の切片を降伏応力の値とした。

## 4. 結果および考察

### 4.1 模擬スラリーの性状

#### 4.1.1 過去の模擬スラリーとの外観の比較

過去の模擬スラリーは、マリンアート SF-1 を 3 倍希釈した後に、 $\text{CaCl}_2$  で Ca 濃度が 300 mg/L になるように調製された原水が用いられた (Mg 濃度はおよそ 400 mg/L)。また、滞留時間は 10 分、炭酸ソーダ添加量は原水の Ca 濃度に対して 1.5 倍モル当量になるように設定された。この作製条件で得られた模擬スラリー 1.0 g (SS 濃度 : 95 g/L および 148 g/L) を注射器でガラス平板上に射出した際の流動の様子を Fig. 13 に示す。過去の模擬スラリーは射出後の形状を維持するほどの低い流動性を示した。また、沈降性を評価するために 3 か月間静置したところ、2 vol% の上澄み水を生成した。

今回作製した攪拌状態の模擬スラリー 1.0 g を注射器でガラス平板上に射出した際の流動の様子を Fig. 14 に示す。全ての模擬スラリーで射出した形状は維持されず、Fig. 13 で示した過去の模擬スラリーと比較すると高い流動性を有した。

今回作製した模擬スラリーと過去の模擬スラリーの作製条件の違いを比較すると、原水の Mg/Ca 濃度比は模擬スラリー C の 1.31 に対して 1.33 であることから原水の組成による大きな違いはない。Table 4 に今回作製した模擬スラリーと過去の模擬スラリーのそれぞれの粒子径を示す。今回作製した全ての模擬スラリーは中央径が 10  $\mu\text{m}$  以上で、過去の模擬スラリーと比較して大きい傾向がみられており、それが流動性に影響を及ぼしている要因の一つである可能性がある。

#### 4.1.2 模擬スラリーの Mg/Ca 濃度比, pH, SS 濃度

Table 5 に測定した各模擬スラリー固体成分中の Mg/Ca 濃度比、液体成分の pH および SS 濃度を示す。固体成分中の実測した Mg/Ca 濃度比は、設定した原水の Mg/Ca 濃度比とほぼ同様であった。このことから、原水中の Mg および Ca の大部分は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  又は  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  と反応して沈殿していることが示唆された。

pH は、反応槽内で NaOH を用いて pH12 を目標に調製し、得られた模擬スラリーの pH は 10.9~11.3 の範囲であった。技術研究組合 国際廃炉研究開発機構 (以下「IRID」という。) が過去に公表した ALPS 実機の炭酸塩スラリーの分析結果によれば、pH は 12.1~12.3 で報告されている<sup>21)</sup>ことから、模擬スラリーの pH は炭酸塩スラリーよりも低い。SS 濃度は設定した 150 g/L に近く、想定した SS 濃度の模擬スラリーを作製できた。

#### 4.1.3 模擬スラリー固体成分を構成する化合物

Table 6 に模擬スラリー固体成分中の元素の重量割合、Fig. 15 に模擬スラリー固体成分中の化合物の重量割合を示す。Fig. 15 より、模擬スラリー固体成分は Table 3 で示した化合物で構成され、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  および  $\text{CaCO}_3$  が主であることを示した。IRID が過去に公表した既設および増設 ALPS 実機の炭酸塩スラリー<sup>22,23)</sup>の固体成分中の化合物の重量割合を Fig. 16 に示す。模擬の代表として設定した模擬スラリー C を比較すると、模擬スラリー C は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  : 50.9 wt%,  $\text{CaCO}_3$  : 44.4 wt% で、増設 ALPS 実機の炭酸塩スラリー (AAL-S1-1) は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  : 53.3 wt%,

CaCO<sub>3</sub> : 36.2 wt%で、スラリーの固体成分は同等の割合で構成された。

## 4.2 模擬スラリーの沈降性

### 4.2.1 模擬スラリーCの沈降密度評価（10, 20, 40 cm）

Fig. 17 に静置時間と体積割合の変化の関係を示す。静置時間とともに沈降し、スラリー高さに関わらず、およそ 8 vol%の上澄み水を生成した。スラリー高さ 10, 20, 40 cm での沈降密度は全て 1.10 g/cm<sup>3</sup> となり 10~40 cm での密度変化はみられなかったことから、10~40 cm でのスラリー高さによる圧密の影響は小さいことがわかった。

過去の模擬スラリーでは上澄み水の生成は 2 vol%程度であったことから、今回の溢水した HIC 内炭酸塩スラリーを模擬する代表試料として作製した模擬スラリーCはより沈降密度が高くなることを示唆した。沈降性は組成の他に粒子径によって変化する。Table 4 に示したように、今回作製した全ての模擬スラリーの粒子径は過去の模擬スラリーと比較して大きい。このため、今回作製した模擬スラリーの沈降密度は高くなったと考えられる。

### 4.2.2 各模擬スラリーの沈降密度評価（40 cm）

Fig. 18 に各模擬スラリーのスラリー高さ 40 cm での静置時間と体積割合変化の関係を示す。体積割合の変化は模擬スラリーA が最も大きく、50%以上の変化を示した。次に模擬スラリーD が 20%程度の変化を示した。一方、スラリーB の体積割合の変化は殆どなく、3%前後に留まった。Table 4 で示した中央径を今回作製した模擬スラリーで比較すると、Mg/Ca 濃度比の高い模擬スラリーA が最も粒子径が大きく、Mg/Ca 濃度比が最も低い模擬スラリーB が最も粒子径が小さい傾向がみられた。炭酸塩スラリーの粒子径に関しては、反応槽攪拌時やクロスフローフィルタによる物理的な破壊等により変化する可能性が考えられるため、一概に粒子径の変化が Mg/Ca 濃度比によるものと断定できないが、Mg/Ca 濃度比によって変化する傾向が確認できた。このことから、模擬スラリーの沈降密度は Mg/Ca 濃度比に従い変化し、それは粒子径の違いが要因の一つであることを示唆した。

Table 7 に静置前後のスラリー沈降密度を示す。静置前の均一な模擬スラリーの密度はいずれも 1.08~1.09 g/cm<sup>3</sup> となりほぼ等しい。しかしながら、静置後のスラリー沈降密度は、模擬スラリーA が最も高い 1.19 g/cm<sup>3</sup> で、模擬スラリーB が最も低い 1.09 g/cm<sup>3</sup> であった。今回作製した模擬スラリーを用いた非放射性条件での高さ 40 cm での沈降試験では、模擬スラリーA のスラリー沈降部が最も高い密度を示したが、実際の炭酸塩スラリーで確認された HIC 底部の密度 1.36 g/cm<sup>3</sup> まで至らなかった。

### 4.2.3 各模擬スラリーの沈降密度評価（163 cm）

Fig. 19 に実際の HIC と同等の高さ方向での、模擬スラリー沈降密度変化の関係を示す。それぞれの模擬スラリーの結果から、静置による密度の増加および上澄み水の発生やその蒸発による密度の低下は確認できたが、スラリー沈降部での高さによる大きな密度差は無く、高さに対する密度の依存性は確認できなかった。また、最も沈降性の高い模擬スラリーA でも、密度は 1.22 g/cm<sup>3</sup> に留まった。一部の模擬スラリーでは、スラリー沈降部があるユニットにも関わ

らず静置後の方が静置前よりも沈降密度が低い結果が得られた。これは、模擬スラリーのアクリル製の試験装置壁面への付着することで沈降が均一にできず、ユニット内に液層や気層が発生したためである。

今回作製した模擬スラリーを用いた非放射性条件かつ自然沈降では、過去に報告されたような密度  $1.36 \text{ g/cm}^3$  までの密度変化は確認できなかった。また、10, 20, 40 cm および 163 cm の平均沈降密度について模擬スラリーCで比較すると、10~40 cm で  $1.10 \text{ g/cm}^3$  および 163 cm で  $1.10 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$  となり、スラリー高さによる圧密の影響は見られなかった。このことは、実際の HIC スラリーの高さに依存した密度変化は、炭酸塩スラリーの流動源となる放射線や外気温の変化による影響など、ALPS 入口水の組成によらない要因が関係することを示唆している。

#### 4.3 気泡注入試験およびスラリー沈降部の降伏応力

Fig. 20 に気泡注入量とスラリー高さの変化量の関係を示す。試験した模擬スラリーの内、気泡を放出したのは模擬スラリーCの静置前および模擬スラリーBの静置後であった。気泡の保持量はそれぞれ  $4.4 \text{ cm}^3$ ,  $7.1 \text{ cm}^3$  であった。気泡を放出した後は、継続して気泡が放出され、保持することによるスラリー高さの変化は見られなかった。一方、その他の模擬スラリーは気泡を保持し続け、10 cm ほどの高さのところで気泡溜まりを確認した。また、気泡注入試験中に全ての模擬スラリーで圧力計は変化せず、内圧は  $0.01 \text{ MPa (G)}$  以下であることを確認した。

Fig. 21 に模擬スラリーのせん断速度とせん断応力の関係を示す。全ての模擬スラリーで、ある一定のせん断応力を超えると直線的にせん断速度が上昇し続けた。この流動の特徴は、作製した模擬スラリーがビンガム流体であることを示唆している。ビンガム流体は、降伏応力を超えるとニュートン流体としてふるまうことから、模擬スラリー中での気泡の動き出しは過去の報告を参考にし<sup>24)</sup>、式(11)で示すように、気泡の浮力が降伏応力 ( $\tau_c$ ) を超えることで生じると考えられる。

$$\tau_c \ll [\rho_l - \rho_g]gR \quad (11)$$

ここで、 $\rho_l$ は流体の密度 [ $\text{g/cm}^3$ ]、 $\rho_g$ は気体の密度 [ $\text{g/cm}^3$ ]、 $g$ は重力加速度 [ $\text{m/s}^2$ ]、 $R$ は気泡の大きさ [ $\text{cm}$ ]で、与えられた圧力、密度 $\rho_g$ で注入された気泡の体積 $V$  [ $\text{cm}^3$ ]から  $V = \frac{4\pi R^3}{3}$  より求めることで定義されている。本報においては  $R$  を、注入された気泡の体積  $V$  を気泡の断面積 [ $\text{cm}^2$ ] で除することで求めた。

Table 8 に静置前後の模擬スラリーの降伏応力をまとめ、Fig. 22 に沈降時の密度と降伏応力の関係を示した。静置前後で降伏応力を比較すると、全ての模擬スラリーで静置後の降伏応力が高く、沈降時の密度が高い模擬スラリーほど降伏応力が高い傾向がみられた。

沈降時の密度が低い模擬スラリーCの静置前およびBの静置後においては、それぞれ  $4.4 \text{ cm}^3$ ,  $7.1 \text{ cm}^3$  の気泡を注入した後に気泡を放出した。注入した気泡が一つの大きな球となっていたと仮定し、式(11)より浮力を計算すると、 $4.4 \text{ cm}^3$  で  $136 \text{ Pa}$ ,  $7.1 \text{ cm}^3$  で  $169 \text{ Pa}$  と計算できる。Table 8 でまとめた各模擬スラリーの降伏応力よりも高い浮力が発生することから、注入した気泡は模擬スラリー中で一つの球を形成する過程だけでは説明できない。例えば、断面

面積が大きい扁平した気泡形状で存在していた可能性も考えられる。なお、Table 8 でまとめた沈降密度と気泡注入容器内の沈降密度(未測定)が異なっていた可能性も排除できないため、このような点を考慮した検討が望まれる。

これらの結果から、高密度で高降伏応力の模擬スラリーでは気泡は保持されやすく、低密度・低降伏応力の模擬スラリーでは気泡は放出されやすい可能性を示唆した。また、水の放射線分解によって生じた水素ガスの気泡が、炭酸塩スラリー内で粒径成長して動き出し始める挙動等を検討するには、照射試験等によって生成させた小さな泡からの検討が望ましく、その上で、気泡の形成過程および形状について検討する必要がある。

## 5. 結論

### 5.1 模擬スラリーの作製条件

既設 ALPS および増設 ALPS の前処理設備から発生する炭酸塩スラリーを入れた HIC のうち、36 基の HIC で溢水が確認されている。この 36 基の HIC が払い出された期間の ALPS 入口水組成を調査すると、Mg 濃度、Ca 濃度および  $^{90}\text{Sr}$  濃度が高い時期と一致した。これらの調査結果を基に、ALPS 入口水の Mg/Ca 濃度比が溢水発生の要因となるスラリー性状を決定すると考え、模擬の代表となる模擬スラリーC を作製するための原水の Mg、Ca 濃度を設定し、実機 ALPS と同じクロスフローフィルタ方式を用いて凝集沈殿させて作製した。また、その他に 4 点の Mg/Ca 濃度比を設定した原水を用いた模擬スラリーを同様に凝集沈殿させて作製した。そして、増設 ALPS の前処理設備の情報から、模擬スラリー作製条件は、共沈タンクの滞留時間を 30 分、SS 濃度は設計値 150 g/L とした。

本報において作製した模擬スラリーは、ALPS 実機の炭酸塩スラリーと比較して pH が低いが、固体成分中の化合物はほぼ同様の割合で構成されているという点では、模擬できている。

### 5.2 模擬スラリーの沈降性

作製した模擬スラリーの沈降密度を評価したところ、模擬スラリーの原水の Mg/Ca 濃度比が高い程低い沈降密度を示すことがわかった。このことから、実機 ALPS の炭酸塩スラリーの性状を模擬するために、ALPS 入口水中の Mg/Ca 濃度比が重要であることを明らかにした。

模擬スラリーを実際の HIC と同程度の高さに充填し、14 日静置後に高さ方向の試料を測定したが、沈降部の密度に高さ依存性は認められなかった。HIC 内に 1,200 日以上保管された実際の炭酸塩スラリーの分析結果では、高さ方向に密度分布（上部 1.05～下部 1.36 g/cm<sup>3</sup>）が観察されている。この結果は、HIC 内でみられる炭酸塩スラリーの高さ方向の密度分布は、懸濁物質の自然沈降だけで生じるのではなく、放射性条件下が起因となり生じる可能性を示唆した。今後の溢水に至る事象の解明には、放射線等による影響を考慮する必要性を示している。

### 5.3 模擬スラリーの性状による気泡の保持/放出特性について

作製した模擬スラリーの気泡の保持/放出特性を評価するために、円筒状に充填された模擬スラリー下部中央に空気の気泡を注入し、気泡の保持量を評価した。その結果、気泡を放出したのは、静置前の模擬スラリーC および静置後の模擬スラリーB であった。また、模擬スラリーB では静置後の注入で大きな気泡が放出された後、小さな気泡が継続的に放出された。その他の模擬スラリーは、注入した気泡が全て保持され、スラリー沈降部が空気層で分断された。そして、各模擬スラリーの静置前後の降伏応力を求め、各模擬スラリーの静置前後の密度と比較したところ、静置後の密度の増加により降伏応力は増加することがわかった。

以上のように、降伏応力は密度とも相関性があることが明らかとなり、また、Ca 濃度比が高い条件ほどスラリー層の密度は上昇する傾向にあることを考慮すると、炭酸塩スラリー生成時における原水組成（特に Mg/Ca 濃度比）が、スラリー層のガスの保持性に重要な情報となることが明らかとなった。

## 謝辞

模擬スラリーの作製と技術的助言を頂いた栗田工業（株）岩崎守氏，篠原隆明氏，朝田裕之氏に深く感謝致します。また，本報で実施された試験に協力頂いた佐川祐介氏，桑野涼氏に深く感謝致します。最後に，本研究成果の取り纏めに助言頂いた JAEA 保管機器健全性評価グループの加藤友彰博士に深く感謝致します。

## 参考文献

- 1) 東京電力ホールディングス（株），福島第一原子力発電所特定原子力施設に係る実施計画，2.5 汚染水処理設備等，Ⅱ 特定原子力設備の設計，設備，[https://www.tepco.co.jp/decommission/information/implementation/pdf/2\\_2\\_5.pdf](https://www.tepco.co.jp/decommission/information/implementation/pdf/2_2_5.pdf), (accessed 2021-06-17).
- 2) 東京電力ホールディングス（株），福島第一原子力発電所特定原子力施設に係る実施計画，2.16.1 多核種除去設備，Ⅱ 特定原子力設備の設計，設備，[https://www.tepco.co.jp/decommission/information/implementation/pdf/2\\_2\\_16\\_1.pdf](https://www.tepco.co.jp/decommission/information/implementation/pdf/2_2_16_1.pdf), (accessed 2021-06-17).
- 3) 東京電力ホールディングス（株），多核種除去設備等処理水の性状について，多核種除去設備等処理水の取扱いに関する小委員会（第10回）資料3，[https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/osensuitaisaku/committee/takakusyu/pdf/010\\_03\\_03.pdf](https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/osensuitaisaku/committee/takakusyu/pdf/010_03_03.pdf), (accessed 2021-06-17).
- 4) 東京電力ホールディングス（株），福島第一原子力発電所特定原子力施設に係る実施計画，2.16.2 増設多核種除去設備，Ⅱ 特定原子力設備の設計，設備，[https://www.tepco.co.jp/decommission/information/implementation/pdf/2\\_2\\_16\\_2.pdf](https://www.tepco.co.jp/decommission/information/implementation/pdf/2_2_16_2.pdf), (accessed 2021-06-17).
- 5) 東京電力ホールディングス（株），多核種除去設備バッチ処理タンクからの漏えいを踏まえた原因と対策，[https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/130926/130926\\_01r.pdf](https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/130926/130926_01r.pdf), (accessed 2021-06-11).
- 6) 東京電力ホールディングス（株）， $\alpha$ 核種除去に向けた検討状況のご報告，廃炉・汚染水対策チーム会合 / 第86回事務局会議資料3-1，<https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2021/01/3-1-3.pdf>, (accessed 2021-06-17).
- 7) 東京電力ホールディングス（株），水処理二次廃棄物の管理状況（2020.6.4時点），廃炉・汚染水対策チーム会合 / 第79回事務局会議資料3-4，<https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2020/06/3-4-2.pdf>, (accessed 2021-06-17).
- 8) 東京電力ホールディングス（株），ボックスカルバート内の高性能容器蓋外周部のたまり水について，第34回特定原子力施設監視・評価検討会資料2，

- <https://www.nsr.go.jp/data/000104664.pdf>, (accessed 2021-06-17).
- 9) 東京電力ホールディングス(株), HIC 上のたまり水発生の原因と対策の検討・実施状況, 第 35 回 特定原子力施設監視・評価検討会資料 2, <https://www.nsr.go.jp/data/000108101.pdf>, (accessed 2021-06-17).
  - 10) 山岸功, 本岡隆文, 永石隆二, 高野公秀, HIC 模擬炭酸塩スラリーの照射実験 (1) 試験概要, 日本原子力学会 2016 年春の年会予稿集, 仙台, 日本, (2016), 2I19.
  - 11) 本岡隆文, 永石隆二, 山岸功, HIC 模擬炭酸塩スラリーの照射実験 (2)  $\gamma$  線照射下での模擬炭酸塩スラリーのガス保持挙動試験, 日本原子力学会 2016 年春の年会予稿集, 仙台, 日本, (2016), 2I20.
  - 12) 永石隆二, 本岡隆文, 山岸功, 井上将男, 松村太伊知, HIC 模擬炭酸塩スラリーの照射実験 (3) 模擬炭酸塩スラリーの放射線分解挙動に関する研究, 日本原子力学会 2016 年春の年会予稿集, 仙台, 日本, (2016), 2I21.
  - 13) 永石隆二, シビアアクシデント後対策のための水の放射線分解研究の展開, RADIOISOTOPES, vol.66, no.11, 2017, pp. 601-610.
  - 14) 本岡隆文, 山岸功, HIC 模擬炭酸塩スラリーの照射実験 (4)  $\gamma$  線照射前後の模擬炭酸塩スラリーの性状, 日本原子力学会 2017 年春の年会, 平塚, 日本, (2017), 1L10.
  - 15) Daniel, Richard C., Burns, Carolyn A., Crawford et al., Morphology of gas release in physical simulants, PNNL-23179, DSGREP-RPT-004, Rev.0, Pacific Northwest National Laboratory, 2014.
  - 16) 湯沢弘治, 甲賀篤志, 国部進, 活性化水酸化マグネシウムの調整方法, 特開平 6-191832, 1994-07-12, <https://patents.google.com/patent/JPH0816012B2>, (accessed 2021-06-17).
  - 17) 篠原隆明, 岩崎守, 小森英之, 森浩一, 池田昭, 赤城正晃, 多核種除去設備で発生する炭酸塩スラリーの脱水性向上, 日本原子力学会 2016 年春の年会, 仙台, 日本, (2016), 2I18.
  - 18) 日本規格協会, JIS K 0102 : 2019, 工場排水試験方法, 2019.
  - 19) Nguyen, Q. D., Boger, D. V., Direct yield stress measurement with the vane method, J.Rheol., vol.29, no.3, 1985, pp.335-347.
  - 20) 大坪泰文, レオロジー計測技術, 色材協会誌, vol.76, no.6, 2003, pp.235-239.
  - 21) 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, 廃棄物試料の分析結果, 廃炉・汚染水対策チーム会合 / 第 52 回事務局会議資料 3-4, <https://warp.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/11067906/www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2018/04/3-04-05.pdf>, (accessed 2021-06-17).
  - 22) 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, 放射性廃棄物処理・処分; 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の分析, 廃炉・汚染水対策チーム会合 / 第 26 回事務局会議資料 3-4, [https://warp.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/9900733/www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2016/pdf/0128\\_3\\_4d.pdf](https://warp.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/9900733/www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2016/pdf/0128_3_4d.pdf), (accessed 2021-06-17).

- 23) 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, 放射性廃棄物処理・処分; 廃棄物試料の分析; 1号機原子炉建屋 5階瓦礫・1号機タービン建屋地下 1階スラッジ・多核種除去設備 HIC スラリー, 廃炉・汚染水対策チーム会合/第 34 回事務局会議資料 3-4, <https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2016/09/3-04-05.pdf>, (accessed 2021-06-17).
- 24) Dubash, N., Frigaard, I., Conditions for static bubbles in viscoplastic fluids, *Physics of fluids*, vol.16, no.12, 2004, pp.4319-4330.

Table 1 模擬スラリー作製時の原水組成

Slurry type	Mg 濃度		Ca 濃度		Mg/Ca 重量濃度比
	[mg/L]	[mmol/L]	[mg/L]	[mmol/L]	
A	39	1.60	223	5.56	0.18
B	292	12.01	48	1.20	6.08
C	292	12.01	223	5.56	1.31
D	292	12.01	378	9.43	0.77
E	798	32.83	223	5.56	3.58

Table 2 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の添加量と溶液注入流量

Slurry type	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 添加量	50 g/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 添加速度
	[mg/L・模擬入口水]	[mL/min]
A	912	12.8
B	1,680	23.5
C	2,235	31.3
D	2,727	38.2
E	4,883	68.4

Table 3 炭酸塩スラリー中での元素の化学形態の推測

元素	⇒	炭酸塩スラリー中での化学形態
Na	⇒	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Mg	⇒	Mg(OH) <sub>2</sub>
K	⇒	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Ca	⇒	CaCO <sub>3</sub>
Sr	⇒	SrCO <sub>3</sub>

Table 4 模擬スラリーの粒子径

Slurry type	粒径 [ $\mu\text{m}$ ] (体積基準)		
	平均径 $\pm 1\sigma$	中央径	最頻径
A	19.51 $\pm$ 13.53	17.51	18.65
B	15.52 $\pm$ 5.37	11.00	10.84
C	13.07 $\pm$ 11.45	11.47	12.39
D	16.52 $\pm$ 8.04	14.78	14.21
E	12.29 $\pm$ 36.95	11.22	10.87
過去の 模擬スラリー	8.71 $\pm$ 0.34	9.23	10.61

Table 5 模擬スラリーの性状

Slurry type	Mg/Ca 濃度比		pH	SS 濃度 [g/L]
	設定値	実測値		
A	0.17	0.17	10.96	149
B	6.08	6.52	11.21	153
C	1.31	1.19	11.32	151
D	0.77	0.78	10.94	151
E	3.58	3.42	11.03	148

Table 6 模擬スラリー固体成分中元素重量百分率

Slurry type	元素重量百分率 [wt%]					
	Na	Mg	K	Ca	Sr	その他
A	0.37	5.80	0.01	33.39	0.04	60.39
B	0.62	33.71	0.01	5.17	0.09	60.39
C	1.05	21.22	0.04	17.79	0.13	59.78
D	0.96	16.80	0.02	21.66	0.10	60.47
E	2.58	29.43	0.08	8.59	0.14	59.17

Table 7 静置前後でのスラリー層の密度変化

Slurry type	$D_h^*$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$D_{40}$ [g/cm <sup>3</sup> ]
A	1.09	1.19
B	1.08	1.09
C	1.09	1.10
D	1.09	1.11
E	1.09	1.10

\* $D_h$ : 均一なスラリーの密度

Table 8 模擬スラリーの降伏応力

Slurry type	降伏応力 [Pa]	
	静置前	静置後
A	11.01	32.13
B	11.74	17.78
C	14.91	15.26
D	5.90	23.42
E	8.12	16.94

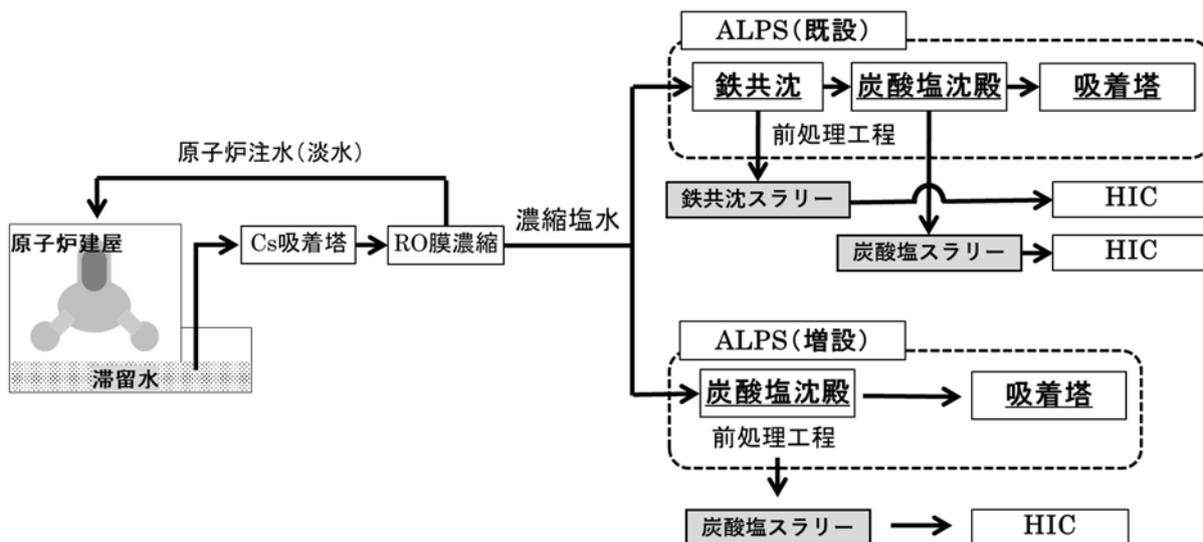


Fig. 1 滞留水処理の全体フロー

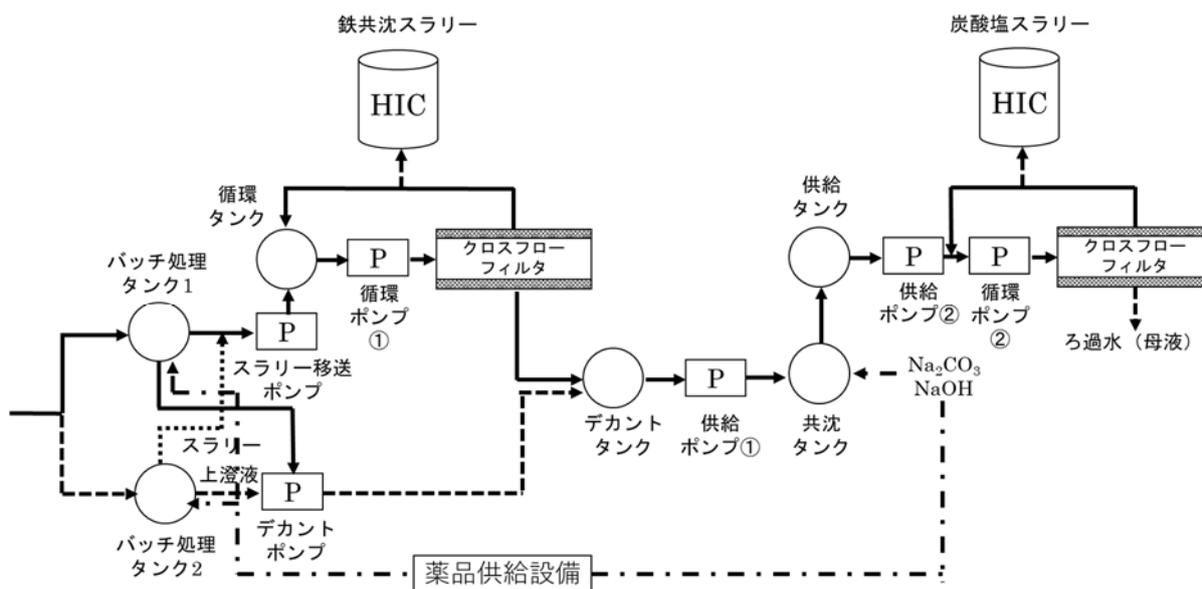


Fig. 2 既設ALPSの前処理プロセスフロー<sup>2)</sup>

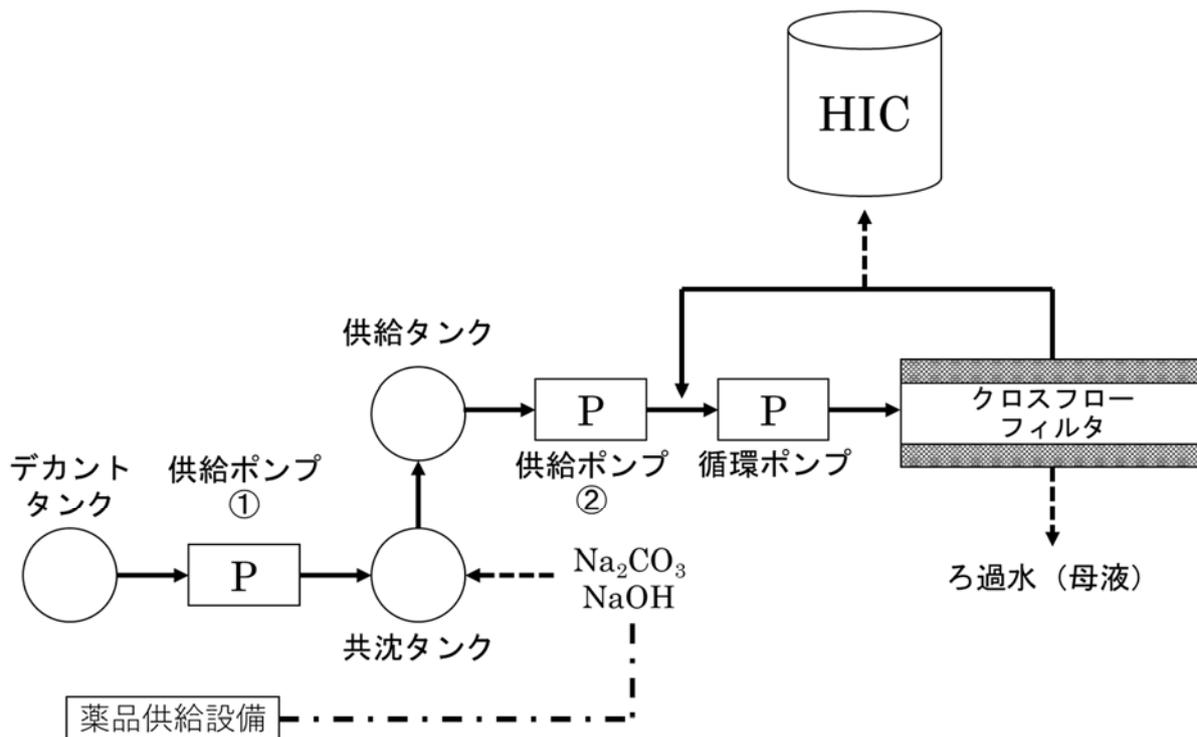


Fig. 3 増設ALPSの前処理プロセスフロー<sup>4)</sup>

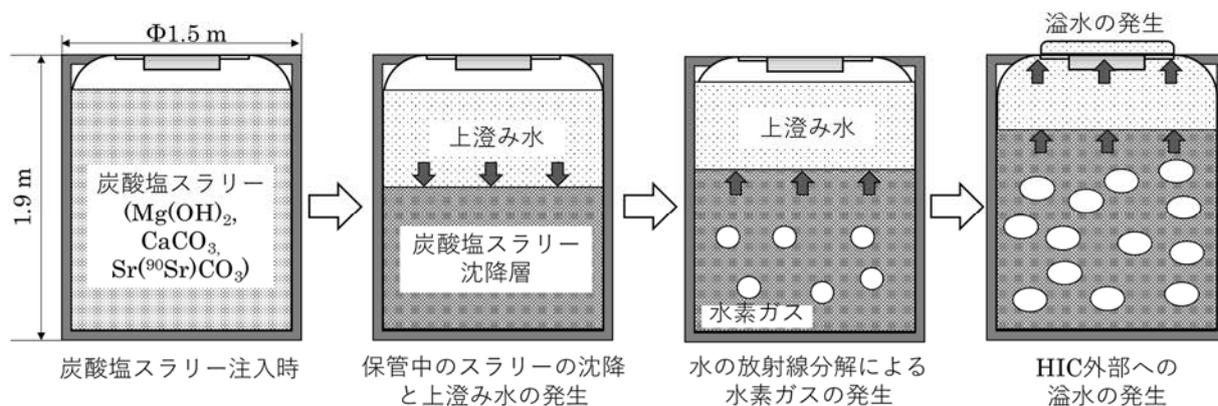


Fig. 4 スラリーの体積膨張・液位上昇の推定挙動<sup>8)</sup>

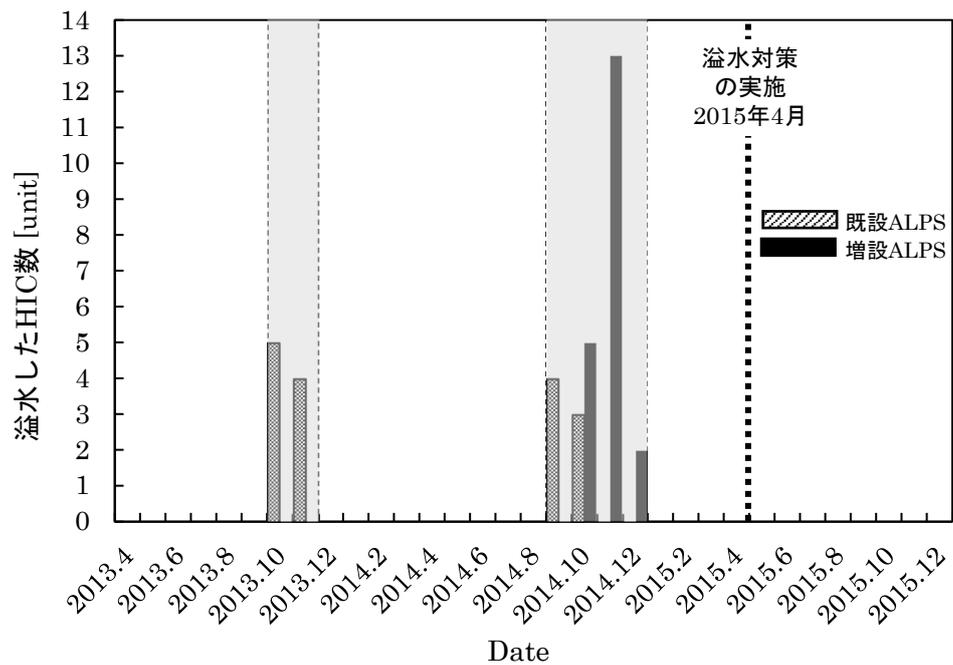


Fig. 5 溢水したHICの払い出し月

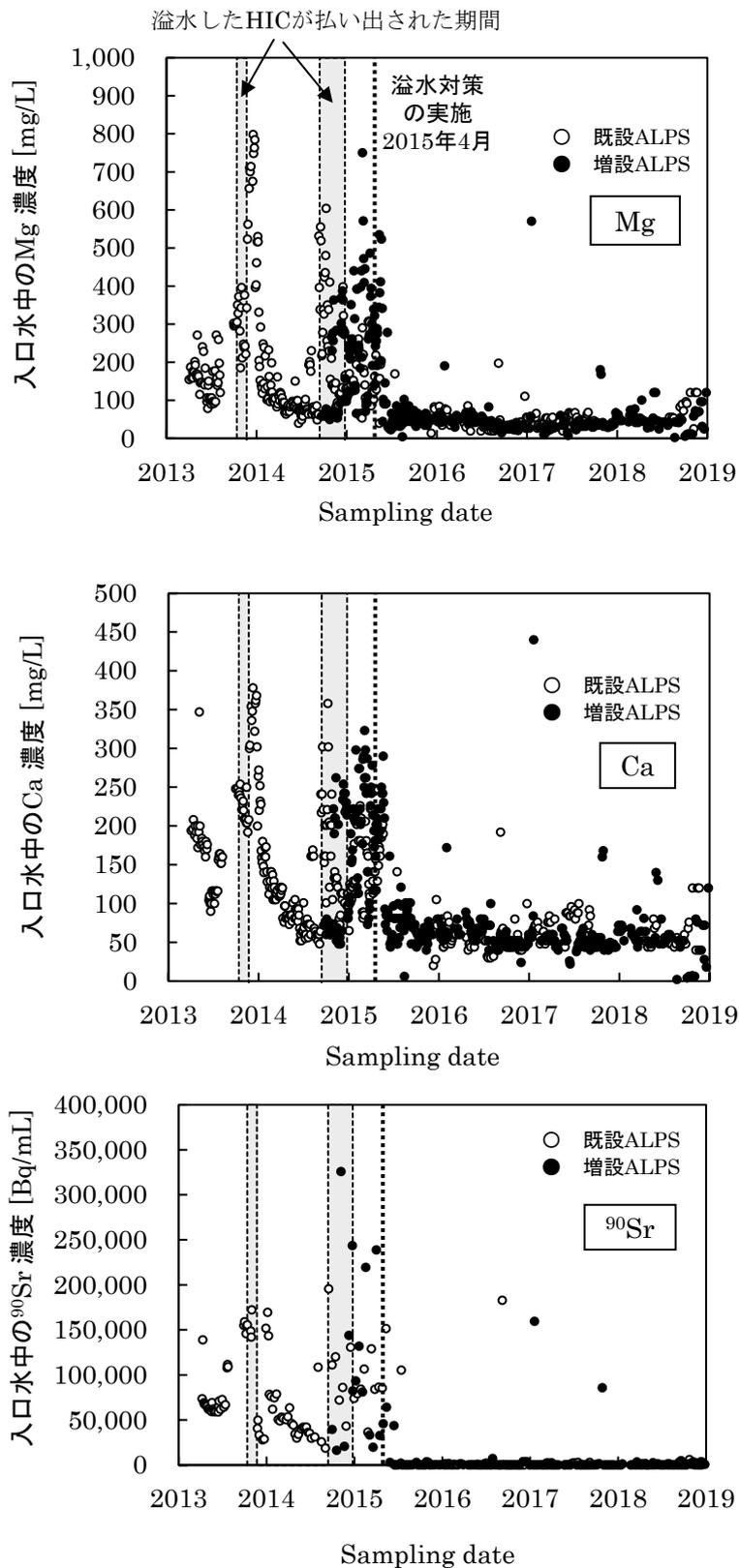


Fig. 6 入口水中のMg, Ca および <sup>90</sup>Srの濃度

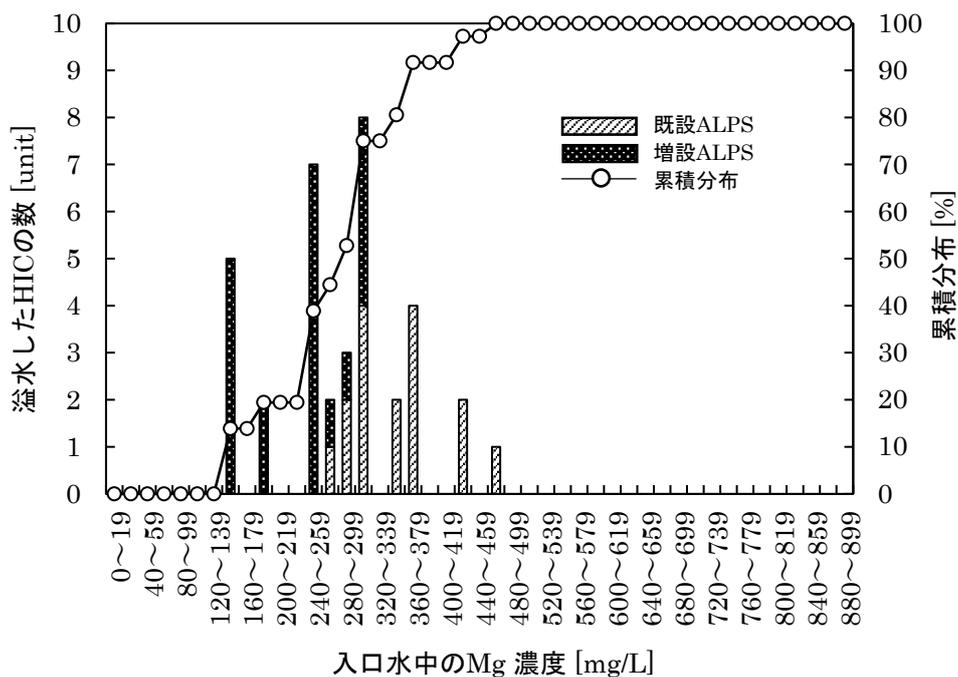


Fig. 7 溢水したHICが払出された時のALPS入口水中のMg 濃度

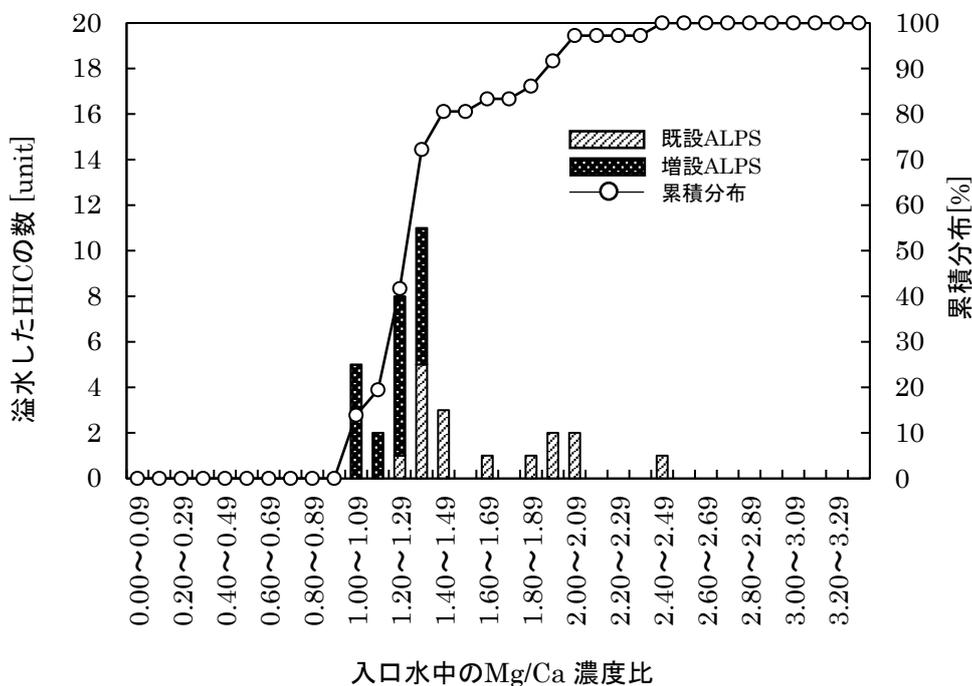


Fig. 8 溢水したHICが払出された時のALPS入口水中のMg/Ca 濃度比

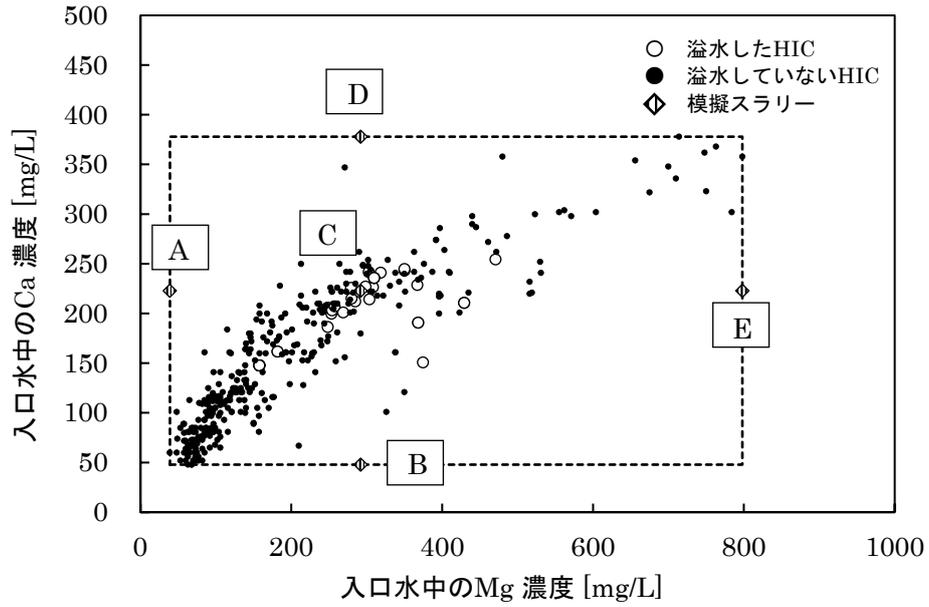


Fig. 9 ALPS入口水中のMg,Ca濃度分布と模擬スラリーの代表点

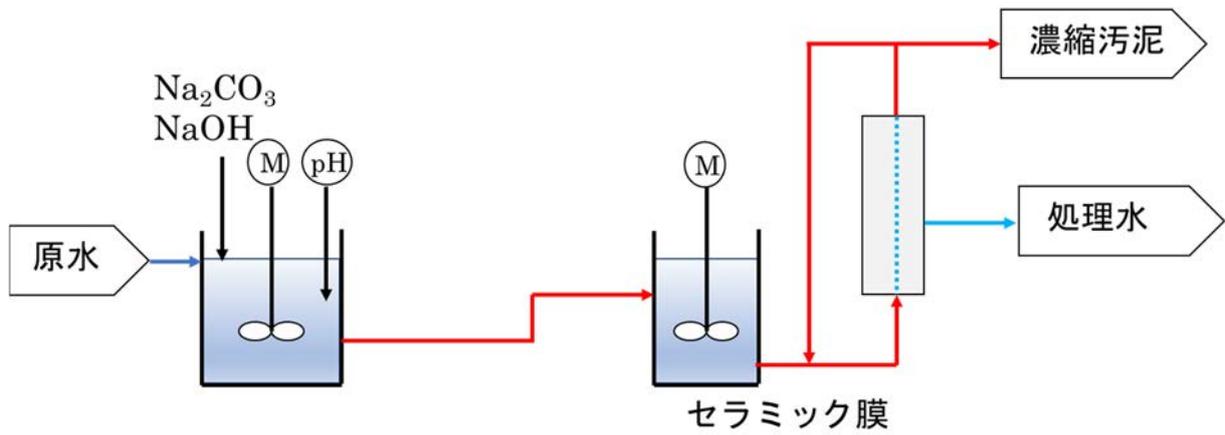


Fig. 10 炭酸塩凝集プロセス<sup>17)</sup>

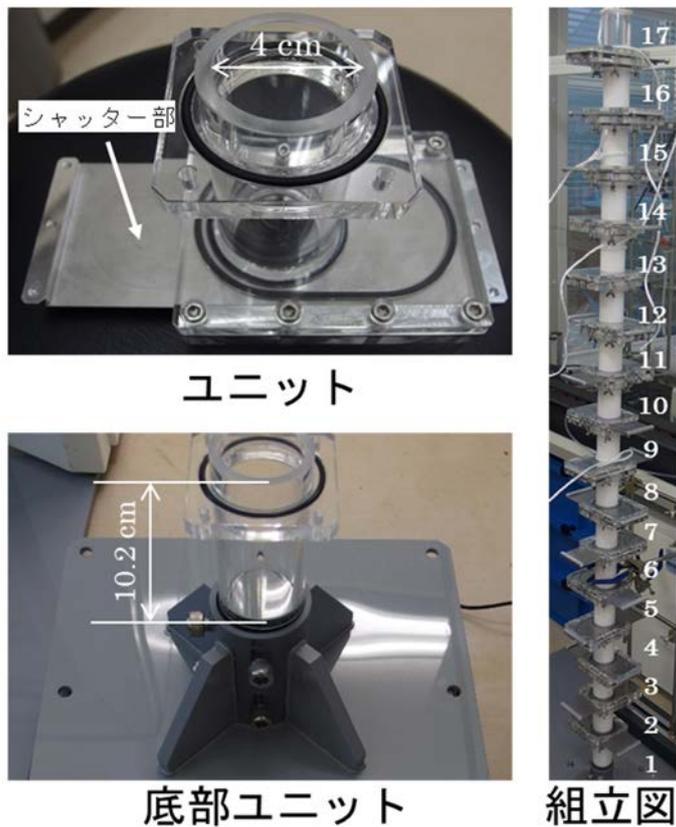


Fig. 11 HIC内のスラリー高さを再現したスラリー採取器具

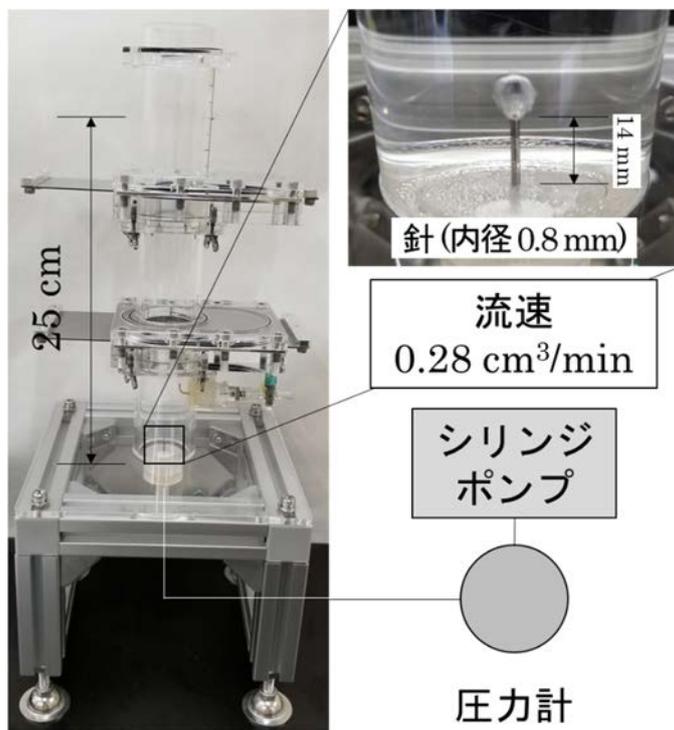


Fig. 12 気泡注入装置

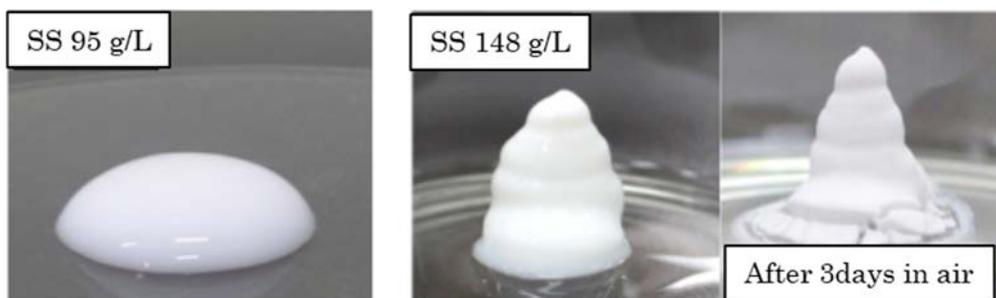


Fig. 13 過去の模擬スラリーの外観

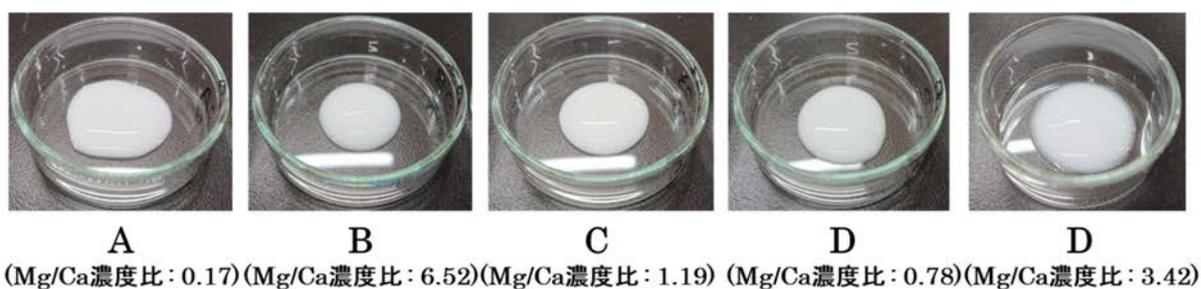
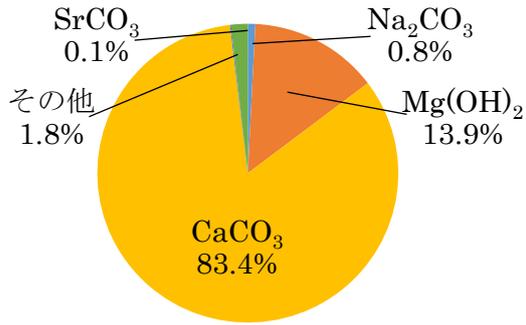
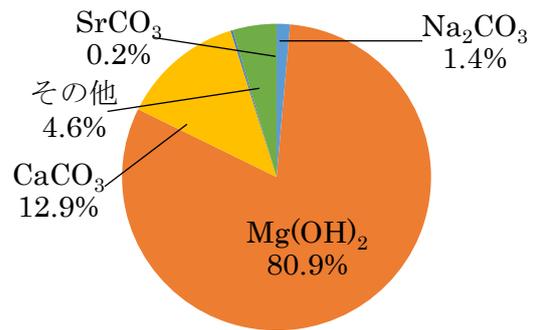


Fig. 14 本研究において作製した模擬スラリーの外観

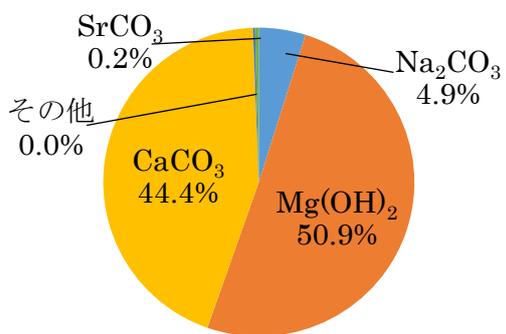
模擬スラリー A (Mg/Ca 濃度比=0.17)



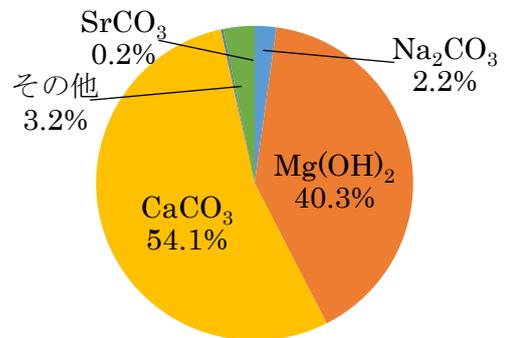
模擬スラリー B (Mg/Ca 濃度比=6.52)



模擬スラリー C (Mg/Ca 濃度比=1.19)



模擬スラリー D (Mg/Ca 濃度比=0.78)



模擬スラリー E (Mg/Ca 濃度比=3.42)

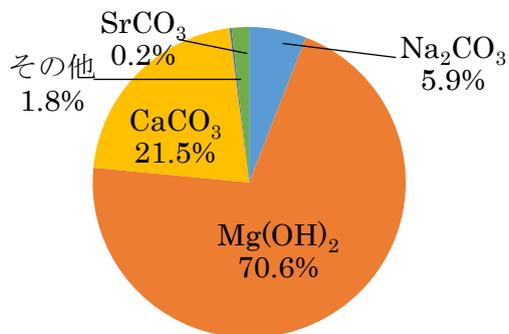
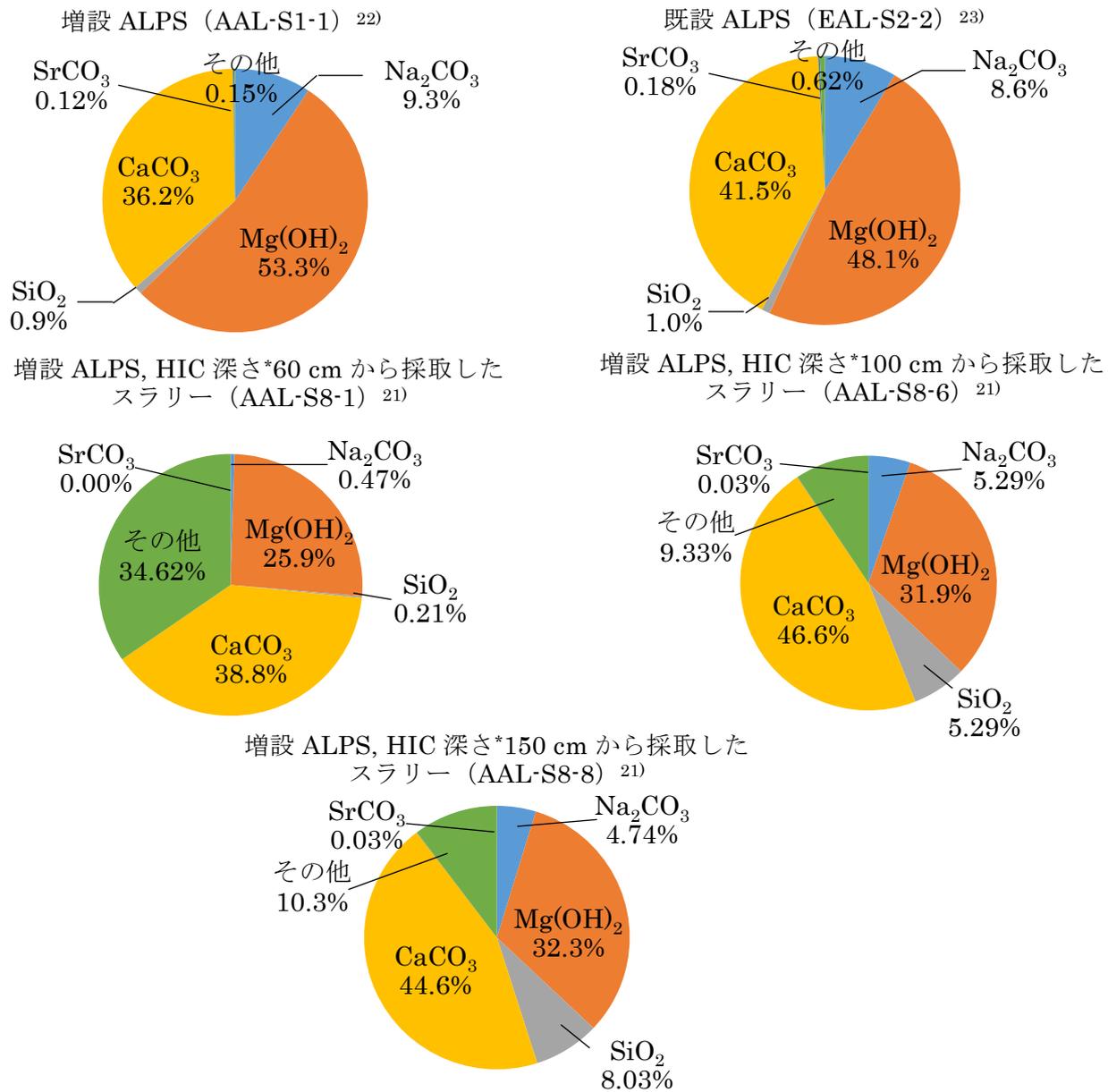


Fig. 15 模擬スラリー固体成分中の化合物重量百分率



\* HIC内プレート下面からの深さ

Fig. 16 実スラリー固体成分中の化合物重量百分率

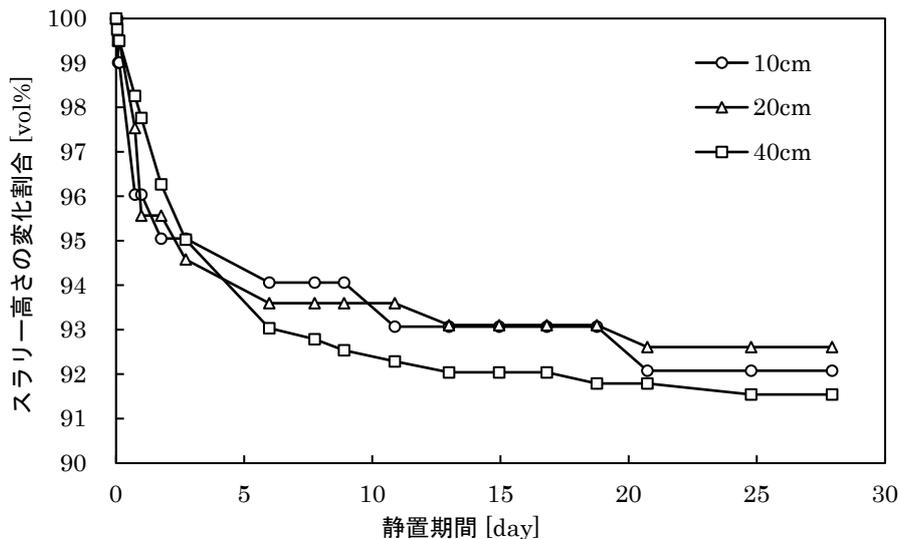


Fig. 17 模擬スラリーCの沈降性評価

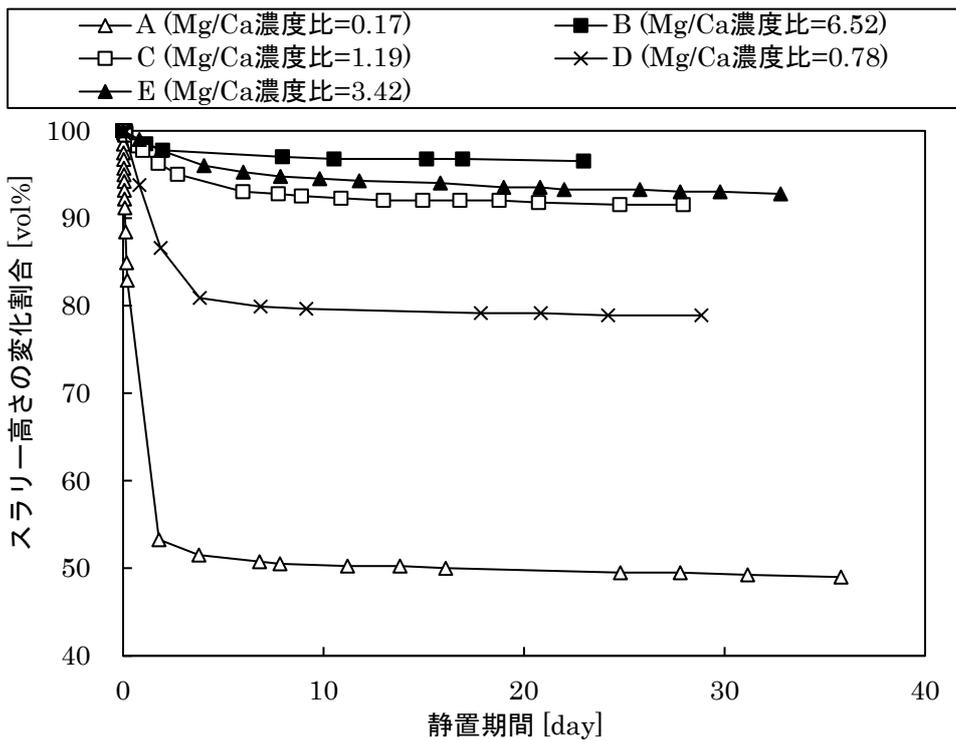


Fig. 18 静置期間によるスラリー高さの変化割合

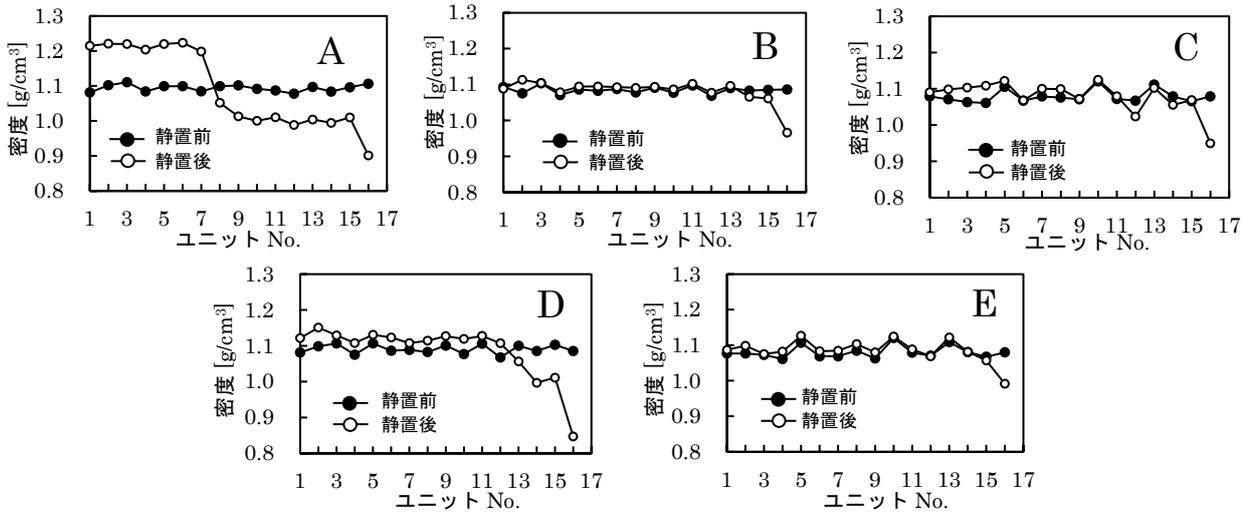


Fig. 19 高さによるスラリー密度の変化

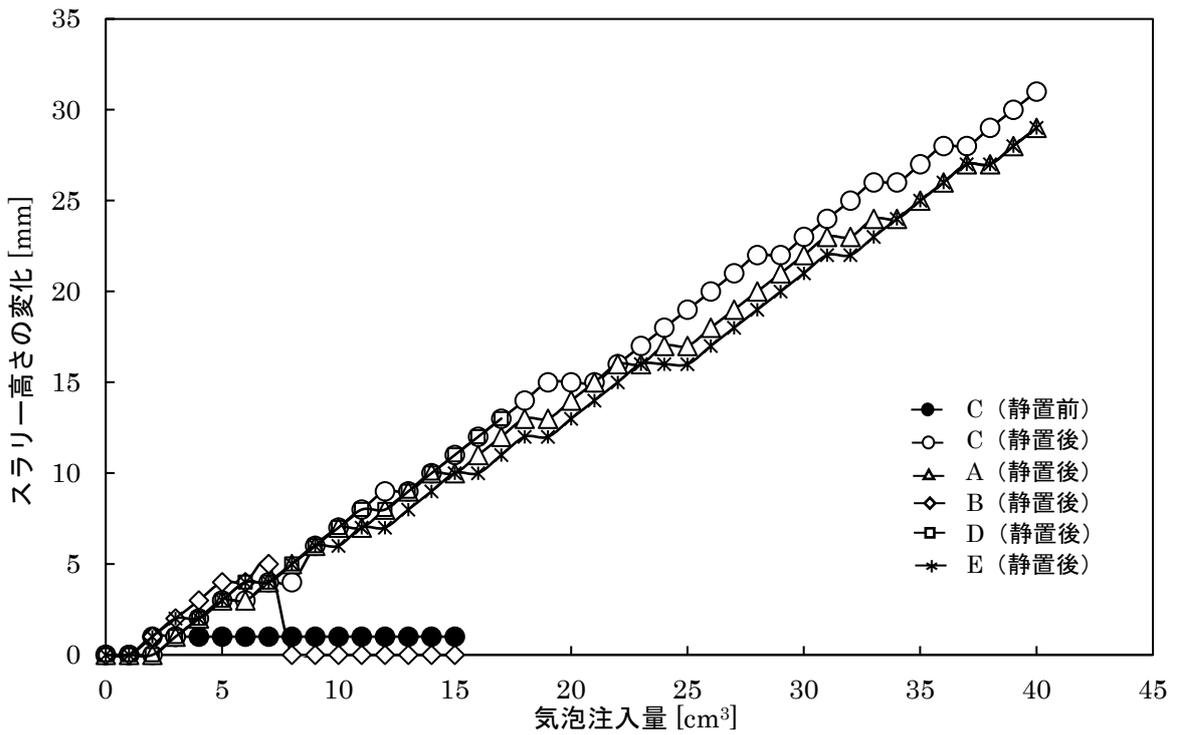


Fig. 20 気泡注入によるスラリー高さの変化

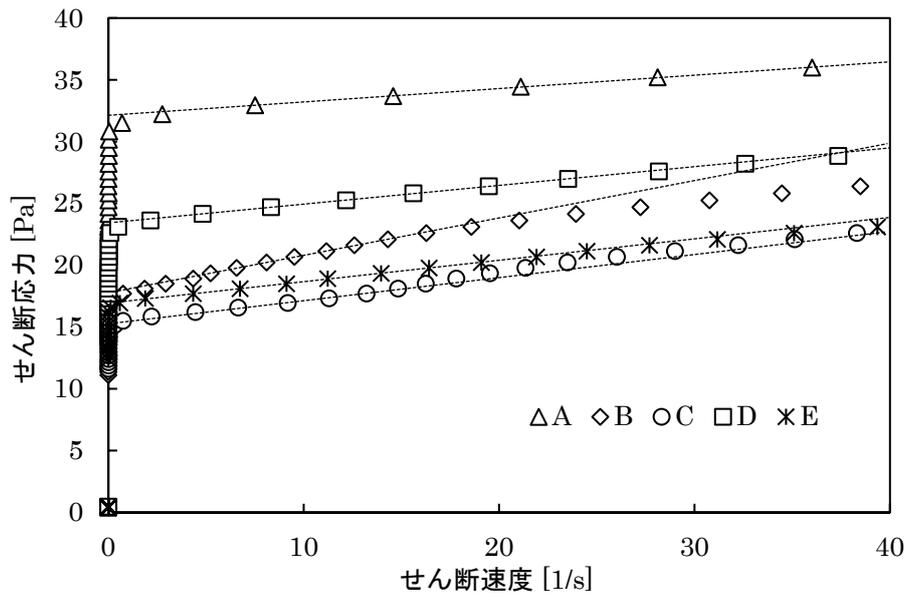


Fig. 21 沈降したスラリー層の流動挙動

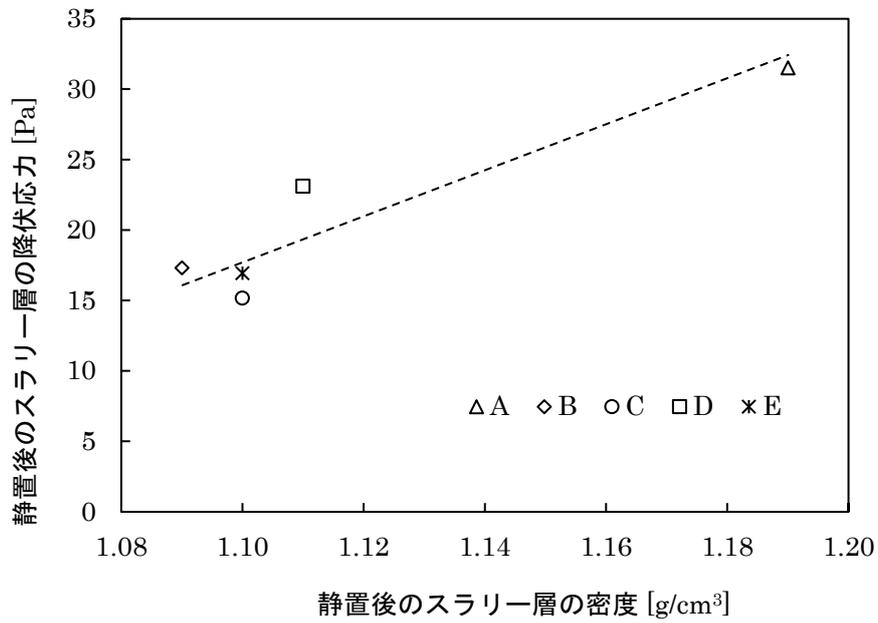


Fig. 22 静置後のスラリー層の密度と降伏応力の関係

付録

付録1 各模擬スラリー作製時条件の変動幅

Slurry type	作製期間	液温変動幅[°C]	pH 変動幅
A	2019.12.9~12.26	9.7~16.7	12.1~12.3
B	2020.1.20~1.31	8.9~15.6	12.1~12.2
C	2019.11.7~11.22	13.2~20.0	12.0~12.2
D	2020.1.7~1.14	8.1~13.9	12.1~12.2
E	2019.11.27~12.2	10.6~16.4	11.8~12.2

付録2 式(2)に使用した各元素および各化合物のモル質量

モル質量[g/mol]	
Na	23.0
Mg	24.3
K	39.1
Ca	40.1
Sr	87.6
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106.0
Mg(OH) <sub>2</sub>	58.3
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	138.2
CaCO <sub>3</sub>	100.1
SrCO <sub>3</sub>	147.6

付録3 式(6)に使用した各模擬スラリーの密度

模擬スラリーA	スラリー[g/cm <sup>3</sup> ]	1.091
	母液[g/cm <sup>3</sup> ]	1.000
模擬スラリーB	スラリー[g/cm <sup>3</sup> ]	1.084
	母液[g/cm <sup>3</sup> ]	1.003
模擬スラリーC	スラリー[g/cm <sup>3</sup> ]	1.093
	母液[g/cm <sup>3</sup> ]	1.006
模擬スラリーD	スラリー[g/cm <sup>3</sup> ]	1.088
	母液[g/cm <sup>3</sup> ]	1.006
模擬スラリーE	スラリー[g/cm <sup>3</sup> ]	1.090
	母液[g/cm <sup>3</sup> ]	1.016



