

プルトニウム転換技術開発施設における 放射性物質含有スラッジの安定化処理

Stabilization Treatment of the Sludge Items Containing Nuclear Materials
at Plutonium Conversion Development Facility

谷川 聖史 中村 大司 浅川 直也 瀬谷 和仁
大森 二美男 小磯 勝也 堀籠 和志 清水 靖之

Masafumi TANIGAWA, Daishi NAKAMURA, Naoya ASAKAWA, Kazuhito SEYA
Fumio OMORI, Katsuya KOISO, Kazushi HORIGOME and Yasuyuki SHIMIZU

核燃料・バックエンド研究開発部門
核燃料サイクル工学研究所
再処理廃止措置技術開発センター
施設管理部

Facility Management Department
TRP Decommissioning Center
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories
Sector of Nuclear Fuel, Decommissioning and Waste Management Technology Development

May 2024

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Technology

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。本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）
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。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究開発推進部 科学技術情報課
〒319-1112 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
E-mail: ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).
Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.
For inquiries regarding this report, please contact Library, Institutional Repository and INIS Section, Research and Development Promotion Department, Japan Atomic Energy Agency.
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan
E-mail: ird-support@jaea.go.jp

プルトニウム転換技術開発施設における放射性物質含有スラッジの安定化処理

日本原子力研究開発機構 核燃料・バックエンド研究開発部門 核燃料サイクル工学研究所
再処理廃止措置技術開発センター 施設管理部

谷川 聖史、中村 大司、浅川 直也*、瀬谷 和仁*、
大森 二美男*、小磯 勝也*、堀籠 和志、清水 靖之+

(2024年2月2日受理)

プルトニウム転換技術開発施設の廃液処理工程で発生した中和沈殿焙焼体及び凝集沈殿焙焼体（スラッジ）については、ポリ容器に収納し梱包用のビニルバッグで密封して、各々中和沈殿焙焼体はグローブボックスに、凝集沈殿焙焼体は施設内の保管場所に保管している。これらスラッジは、保管中においてスラッジ中に含有する水分等が放射性元素由来の α 線等により放射線分解されて発生するガスにより、梱包するビニルバッグの膨らみが確認されていた。このため、1983年の操業開始以降、スラッジを梱包したビニルバッグの膨らみを定期的を確認し、膨らみを確認したものはビニルバッグの交換を行うことで、安全に保管管理を実施してきた。

スラッジからの放射線分解によるガスの発生を防止し、保管時の安全性を向上させるために、ガスの発生原因となっているスラッジ中の吸湿性のある硝酸ナトリウム塩を取り除く安定化処理作業を2018年8月から開始し、2022年8月まで実施した。

その安定化処理としてスラッジの水洗浄処理を実施した結果、スラッジ中に含まれるナトリウム濃度を3 wt%以下まで低減することができた。

また、そのスラッジは1年以上にわたって各々の保管場所で保管していた際に、保管に使用している梱包用のビニルバッグに膨らみがなく、かつガスの発生原因となるスラッジの含水率に増加は認められないことを確認したことから、保管中の安全性が向上していること及び今後、放射線分解によるガスの発生はないものと評価した。安定性が確認できた中和沈殿焙焼体は、粉末缶に収納し粉末貯蔵エリアに保管廃棄した。

これにより、中和沈殿焙焼体及び凝集沈殿焙焼体において、内部からのガスの発生によるリスクがなくなり、保管時の安全性を向上することができた。

核燃料サイクル工学研究所：〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

+ 再処理廃止措置技術開発センター 技術部

* 株式会社 E&E テクノサービス

Stabilization Treatment of the Sludge Items Containing Nuclear Materials
at Plutonium Conversion Development Facility

Masafumi TANIGAWA, Daishi NAKAMURA, Naoya ASAKAWA*, Kazuhito SEYA*,
Fumio OMORI*, Katsuya KOISO*, Kazushi HORIGOME and Yasuyuki SHIMIZU⁺

Facility Management Department,
TRP Decommissioning Center, Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories,
Sector of Nuclear Fuel, Decommissioning and Waste Management Technology Development
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received February 2, 2024)

At plutonium conversion development facility, the neutralization sedimentation and the coagulation sedimentation(sludge) items are stored in a polyethylene container packed in the plastic bag. The neutralization sedimentation items and the coagulation sedimentation items are stored in the globe box and storage room in the facility, respectively. Some sludge items generate gases, that swelled the plastic bag. We should ensure whether the bag swelling by visual confirmation. When the swelling is confirmed, those containers are transferred to the glove box to exchange the plastic bag for new one. By keeping the above procedure, those items were stored safely in the facility since its founding.

The stabilization work for enhance the safe storage was planned to reduce the gas generation of the sludge items caused by the radiolysis of water. Those sludge items have the containing a sodium nitrate that has moisture-absorption characteristic. Therefore, the stabilization method aimed to remove the sodium nitrate from the items. The work was conducted from August 2018 to August 2022. The sodium concentration in items were reduced to 3 wt% or lower.

Each stabilized sludge item packed in plastic bag were confirmed its swelling for over one year in the storage place. No gas generation from all item has been observed for more than the one year. And while both the neutralization and the coagulation sedimentation items were stored they were not the increasing of the moisture in the items.

As a result, those items were evaluated that will not generate gases any more and confirmed to be stabilized after this treatment. Then, those neutralization sedimentation items were stored in powder cans and transferred to powder storage room as a retained waste. Based on the above results, risks of the gas generation from sludge items were decreased enough. Therefore, the safety of the stored sludge item was improved and confirmed.

Keywords: Sludge, Stabilization Treatment, Sodium Nitrate, Radiolysis

⁺ Technology Development Department, TRP Decommissioning Center

* E&E Techno Service Co., Ltd.

目次

1. はじめに	1
2. プルトニウム転換技術開発施設の廃液処理工程	2
2.1 中和沈殿処理工程	2
2.2 凝集沈殿処理工程	2
2.3 スラッジの保管管理	2
2.3.1 スラッジの保管管理時のリスク	2
2.3.2 スラッジの保管管理に係る対応	3
3. PCDF で保管しているスラッジ及びガスの組成	4
3.1 スラッジの組成	4
3.2 スラッジの熱分析	4
3.3 スラッジから発生するガスの組成	5
3.4 スラッジ中の Pu によるガス発生速度に係る検討	5
3.5 放射能濃度によるガス発生に係る検討	7
4. スラッジからのガス発生に係る考察	8
5. スラッジの安定化処理に係る試験	9
5.1 安定化処理方法の検討	9
5.1.1 熱分解による処理方法の検討	9
5.1.2 水洗浄による処理方法の検討	9
5.2 水洗浄に係る条件の検討	9
5.2.1 スラッジの水洗浄試験	10
5.2.2 水洗浄試験での重量変化	11
5.2.3 スラッジからのガス発生量と温度変化の確認	11
5.2.4 スラッジの長期保管に係る確認	11
6. PCDF 内のスラッジの安定化処理	12
6.1 スラッジ安定化処理に係る準備作業	13
6.1.1 計量管理/保障措置対応	13
6.1.2 作業上の安全対策	13
6.2 安定化処理方法	15
6.2.1 安定化処理フロー	15
6.2.2 処理スケジュール	16
6.2.3 スラッジの分析	17
7. スラッジの安定化処理結果	18
7.1 安定化処理結果	18
7.2 長期保管後における評価	21
8. 安定化処理作業による保管管理の効果	22
8.1 保管管理に係る人時数及び作業員の被ばくの低減	22
8.2 廃棄物発生量の低減	22
9. 結論	23
謝辞	24
参考文献	24

Contents

1. Introduction	1
2. The liquid waste treatment process of plutonium conversion development facility	2
2.1 The neutralization sedimentation process	2
2.2 The coagulation sedimentation process	2
2.3 Storage management of the sludge items	2
2.3.1 The risk of the storage for the sludge items	2
2.3.2 The conduction of the storage management for the sludge items	3
3. The component of the sludge items and the generated gas form them	4
3.1 The component of the sludge items	4
3.2 The thermal analysis of the sludge items	4
3.3 The component of the generated gas from the sludge items	5
3.4 The study of the generated gas from plutonium in the sludge items	5
3.5 The study of the generated gas from radiation concentration in the sludge items	7
4. The cause of the gas from the sludge items	8
5. The examination for the stabilization of the sludge items	9
5.1 The consideration of treatment method for stabilization	9
5.1.1 The consideration of treatment method by thermal decomposition	9
5.1.2 The consideration of treatment method by wash out	9
5.2 The consideration of wash out conditions	9
5.2.1 The wash out test of the sludge items	10
5.2.2 The amount of treatment for the wash out test	11
5.2.3 The confirmation of the gas generation and temperature in the sludge items	11
5.2.4 The confirmation work for the long term storage sludge items	11
6. The work for the sludge stabilization	12
6.1 The preparation of the stabilization work	13
6.1.1 Nuclear material accountancy and safeguards	13
6.1.2 Safety measure for the work	13
6.2 The method of the stabilization work	15
6.2.1 The stabilization work flow	15
6.2.2 The stabilization work schedule	16
6.2.3 The analytical work for the sludge items	17
7. Stabilization work results	18
7.1 The sludge stabilization work results	18
7.2 The evaluation after the stabilization work	21
8. The effect of the stabilized sludge items for storage management	22
8.1 The reduce of the manpower and the radiation exposure for the sludge management	22
8.2 The reduce of the low radioactive solid waste	22
9. Conclusion	23
Acknowledgements	24
References	24

表リスト

Table 3.1	PCDF に保管しているスラッジの組成例	27
Table 3.2	スラッジからの発生ガスの確認結果	28
Table 3.3	ガス発生速度評価に使用したスラッジの組成	28
Table 5.1	硝酸ナトリウム塩を取り除く方法に係る検討	29
Table 5.2	水洗浄試験におけるスラッジの粉末重量変化	31
Table 6.1	安定化処理のための計量管理と保障措置に係る対応	32
Table 6.2	水洗浄試験と安定化処理の比較表	34

図リスト

Fig. 2.1	PCDF における廃液処理工程フロー	25
Fig. 3.1	スラッジの示差熱分析結果	27
Fig. 3.2	G 値によるガスの発生速度及び VB 交換実績からのガスの発生速度	29
Fig. 4.1	保管中のスラッジからのガスが発生する経路	29
Fig. 5.1	水洗浄回数ごとのナトリウム濃度の減少結果	30
Fig. 5.2	スラッジの水洗浄試験フロー (2003 年実施)	30
Fig. 5.3	水洗浄試験後スラッジ (03SS001) の保管期間の圧力及び温度確認結果	31
Fig. 5.4	貯蔵容器内の粉末缶の配置	32
Fig. 5.5	550℃ で焙焼処理を実施した後のスラッジの X 線回折測定結果	32
Fig. 6.1	検認作業時の査察官の被ばく低減に向けた取組み	33
Fig. 6.2	スラッジの安定化処理フロー	33
Fig. 6.3	1 か月あたりの処理スケジュール例 (中和沈殿焙焼体)	34
Fig. 6.4	1 か月あたりの処理スケジュール例 (凝集沈殿焙焼体)	35
Fig. 7.1	スラッジの水洗浄処理実績	35
Fig. 7.2	複数本のスラッジの混合方法	36
Fig. 7.3	水洗浄処理後における取り扱った核燃料物質の割合	37
Fig. 7.4	保管期間における含水率の変化量	37
Fig. 8.1	安定化処理前後におけるスラッジの保管管理に必要な人時数と 作業員の被ばく値の変化	37

写真リスト

Photo 1.1	スラッジの保管場所に使用しているグローブボックス外観図	25
Photo 2.1	乾燥処理装置	26
Photo 2.2	焙焼処理装置	26
Photo 2.3	スラッジの VB 梱包状態	26
Photo 5.1	安定性確認に使用したステンレス容器外観図	30
Photo.6.1	スラッジ安定化処理を行う上で使用する GB 外観、運搬台車、 作業員の基本装備	33
Photo 7.1	粉砕に使用した粉砕機	36
Photo 7.2	安定化処理直後及び 1 年間の保管後の VB 梱包状態	36

This is a blank page.

1. はじめに

東海再処理施設のプルトニウム転換技術開発施設（Plutonium Conversion Development Facility; 以下「PCDF」という。）は、分離精製工場（Main Plant; 以下「MP」という。）にて使用済燃料から精製された硝酸プルトニウム（Pu）と硝酸ウラン（U）の溶液を受入れ、施設内で混合した溶液をマイクロ波照射により固体化（脱硝処理）し、還元ガス中で加熱（焙焼還元処理）することで、Pu-U 混合酸化物（MOX）粉末を製造する技術開発施設¹⁾であり、1983年に運転を開始し、2018年に廃止措置申請の認可を受けた。

施設の運転においては、脱硝及び焙焼還元の工程等から Pu, U を含む廃液が発生する。その廃液処理としては、廃液中の Pu, U を回収するために、試薬を添加し沈殿物とする沈殿処理法を適用している。沈殿処理により発生する沈殿物は、粉末状態で保管するために熱処理を行う。PCDF ではこの粉末をスラッジと呼んでいる。スラッジはポリエチレン容器（以下「ポリ容器」という。）に収納し、それを塩化ビニル製のバッグ（以下「VB」という。）に封入、密封し Photo 1.1 に示す施設内のグローブボックス（以下「GB」という。）やキャビネット内で保管している。

スラッジには、廃液処理時に添加した試薬により硝酸ナトリウム塩が含まれており、その硝酸ナトリウム塩が GB 内で取り扱っている間に空気中の水分を吸湿²⁾することから、ポリ容器を VB に封入して保管している際に、スラッジ中の Pu 由来の放射線により、含有する水分が放射線分解されて、ガス（水素ガス等）を発生させていた。放射線分解により発生したガスは、ポリ容器内から VB 内へ移行し、VB を膨張させていた。

保管中に VB が膨張し続けた場合、ポリ容器を密閉する VB が破損するリスクがあることから、スラッジを安全に保管管理するために、作業員は定期的に VB の膨らみ等の点検を行い、ガスによる膨らみを確認したものは GB 内で VB を一度開封し、内部のガスを抜き、再度 VB で密封する作業を実施してきた。ただし、この保管管理は以下の課題を伴うものであった。

- ・ VB の点検と VB の交換作業時における作業員の被ばく
- ・ 防護具（被ばく低減のための鉛エプロン等）の着用が必須な作業
- ・ VB 交換作業による低放射性固体廃棄物の発生

さらに、2017年6月に日本原子力研究開発機構大洗研究開発センター（現：大洗研究所）燃料研究棟にて、核燃料物質を収納した貯蔵容器を開封して内容物を点検する作業中、貯蔵容器内にある核燃料物質が入った容器を封入した樹脂製の袋が破裂する汚染事象が発生した³⁾。樹脂製の袋が破裂した原因は、Pu を含んだ混合有機物（エポキシ樹脂）と α 線による放射線分解によって発生した水素ガス等が樹脂製の袋内の内圧を上昇させたものであった。

東海再処理施設の廃止措置に向けた取り組みとして、廃止措置計画（廃止措置計画変更認可申請：申請（2017年6月30日）、一部補正⁴⁾（2018年6月5日）、認可（2018年6月13日））において、中和沈殿焙焼体及び凝集沈殿焙焼体の更なる安定化を図ることとした。なお、これらスラッジの安定化について東海再処理施設安全監視チーム会合（2018年5月）⁵⁾にて説明を行っている。

これらのことを踏まえ、PCDF においては、スラッジの保管時の安全性を向上させることとした。その方法として、吸湿性がある硝酸ナトリウム塩が水分の放射線分解によるガスの発生源となることから、スラッジから硝酸ナトリウム塩を除去するために、水洗浄を行うこととし、2018年8月から作業を開始し、2022年8月に完了した。

2. プルトニウム転換技術開発施設の廃液処理工程

PCDF の運転において、脱硝工程では、Pu-U 混合溶液を蒸発・濃縮し、固体化する過程で硝酸溶液が蒸発し、約 0.2 gPu+U/L の Pu, U を含んだ硝酸性の放射性廃液が発生する。また、焙焼還元工程では、熱処理に使用したガスに含まれる Pu, U を取り除く処理の過程で Pu, U を含んだ廃液が発生する。その他、分析工程等からも Pu, U を含んだ廃液が発生する。

PCDF の廃液処理工程フローを Fig. 2.1 に示す。施設内で発生した廃液は、廃液量を低減させるための蒸発濃縮処理を行い、次に廃液中の Pu, U 量を低減させるための中和沈殿処理及び凝集沈殿処理を行った後、最終的に再処理施設内の廃液処理施設に送液し、廃液処理される。

2.1 中和沈殿処理工程

中和沈殿処理工程では、廃液に水酸化ナトリウム (NaOH) を添加し、中和反応により Pu, U を含む沈殿物を生成させる。沈殿物は焼結金属フィルタを用いてろ過処理し、Photo 2.1 に示す乾燥処理装置を用いて乾燥処理 (120℃、5 時間) を行う。その後、焙焼ボートに移し替え、Photo 2.2 に示す焙焼処理装置を用いて焙焼処理 (550℃、5 時間) を行い、粉末状の中和沈殿焙焼体を生成する。生成した中和沈殿焙焼体は、ポリ容器に収納し施設内で保管する。

焼結金属フィルタを用いたろ過により発生したろ液は、 α 線放出核種の放射能濃度の合計として、 3.7×10^4 Bq/mL 以下まで低減したことを確認した後、次の凝集沈殿処理工程へ送液する。

2.2 凝集沈殿処理工程

凝集沈殿処理工程へ送液されたろ液は、pH 調整のために NaOH を添加し pH を 9 ~ 11 に調整した後に凝集剤 (栗田工業 クリフロック PA-331) 及び硝酸第二鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) を添加して凝集沈殿を行い、沈殿物として Pu, U を回収する。沈殿物は、遠心ろ過により、ろ液と沈殿物に分離し、生成した沈殿物は中和沈殿処理と同様の乾燥処理と焙焼処理を行い、粉末状の凝集沈殿焙焼体を生成する。凝集沈殿焙焼体は、ポリ容器に収納し施設内で保管する。

凝集沈殿処理により、ろ液中の α 線放出核種の放射能濃度の合計は 3.7×10^2 Bq/mL 以下まで低下する。ろ過処理した廃液は、更に活性炭分離処理後、再処理施設内の廃液処理施設へ払出す。

上記の廃液処理した際に生じる中和沈殿焙焼体と凝集沈殿焙焼体を「スラッジ」と呼称している。

2.3 スラッジの保管管理

2.3.1 スラッジの保管管理時のリスク

施設内で生成したスラッジは、ポリ容器ごとに VB を用いて密封し、その上から更に VB による梱包を行い、Photo 2.3 (a) に示すように二重の VB に包まれた状態 (二重梱包) で施設内の指定した保管棚と GB 内に保管していた。

ここで、スラッジは保管中に内部から発生したガスにより VB が膨張することが確認されていた。ガスの発生量は容器ごとにバラツキがあるが、発生したガスは、一定期間が経過すると Photo 2.3 (b) のようにポリ容器内から密封した VB 内へ移行し、VB を膨張させていた。保管中に VB が膨張するため、放射性物質を密封した VB が破損するリスクがあることから、適切な保管管理を行っていた。

2.3.2 スラッジの保管管理に係る対応

2017年時点でPCDFには200本（中和沈殿焙焼体：29本、凝集沈殿焙焼体：171本）のスラッジを保管しており、スラッジを梱包しているVBの表面線量率は、高い場合で約40 mSv/hになるものもあった。

PCDFでは、スラッジの保管管理を行うにあたって以下に示す「スラッジのVBの点検作業」及び「VBの交換作業」を実施していた。

- ・ スラッジのVBの点検作業

スラッジは保管中にガスが発生することから、1回/月の頻度で施設内に保管しているスラッジに対し、目視及び触診により密封しているVBの膨らみや変色等の点検を行っていた。

VBの点検作業は、全てのスラッジに対し行うため、長時間作業となることから、作業員の体幹部及び手部の被ばく線量が高くなっていた。

- ・ スラッジのVBの交換作業

点検によりVBの膨らみを確認したスラッジは、内部のガスを抜くために、GB内でVBを開封し、再度VBで密封するVBの交換作業を実施していた。VBの交換頻度が高いスラッジは、約3か月/回の頻度でVBの交換作業が必要であった。

VBの交換作業としては、「保管場所からの取出し」、「GBへのバッグイン」、「容器の外観点検」、「GBからのバッグアウト」、「VBの二重梱包」、「保管場所への保管」を行っていた。平均約30本/月（スラッジ全本数の10～20%）のスラッジに対し、VBの交換作業を実施していたため、作業員の体幹部及び手部の被ばく線量が高くなっていた。

上記作業の実施が、施設の廃液処理工程に従事する作業員の被ばくの要因となっていた。

また、本作業を行うにあたり、作業員は内部被ばく防止のために半面マスクの着用、外部被ばく低減のために鉛エプロン等の着用が必須であった。作業員はこれらの装備を着用し、長時間の作業に従事するため、作業負荷の大きい作業となっていた。

更に、VBの交換作業においては、GBへのバッグインやVBの二重梱包を行う際にVB等を多く消費するため、毎月約3～5本のカートンボックス（20 L/本）の低放射性固体廃棄物が発生していた。

3. PCDF で保管しているスラッジ及びガスの組成

3.1 スラッジの組成

中和沈殿焙焼体及び凝集沈殿焙焼体は、元となる廃液ごとに Pu, U 濃度や酸濃度が異なり、pH を調整するために添加する試薬量を調整していることから、組成にばらつきが発生する。

このため、スラッジ中に含まれる Pu, U 等の組成は一定ではなく、処理ごとに異なった値となる。Table 3.1 に中和沈殿焙焼体及び凝集沈殿焙焼体の組成例を示す。

ここで、Pu, U 濃度は蛍光エックス線分析法により測定し、含水率には加熱重量法、ナトリウム濃度はイオン電極法により分析し、不純物は FP 法（検出した蛍光エックス線の強度により元素の存在率を評価）による定性分析を行った。

中和沈殿焙焼体は、濃縮した廃液に NaOH を添加し、中和させ沈殿物を生成しているため、凝集沈殿焙焼体と比較し Pu, U 濃度が高く、また含有するナトリウム濃度も高い傾向にあった。ただし、どちらの焙焼体も Pu, U 濃度と比較しナトリウム濃度が高いことが特徴である。

次にスラッジに含まれる Pu, U 等の化学形態については、550℃ で焙焼処理を行っているため、水酸化物のウランは、 UO_x 等の U 酸化物又はウラン酸ナトリウム等の化合物になり、水酸化物の Pu はプルトニウム酸化物になっていると推定した。

また、乾燥・焙焼処理により水分は蒸発するが、試薬として添加した NaOH のナトリウムは、廃液中の硝酸と中和し、550℃ で焙焼処理した後では、硝酸ナトリウム塩の化学形態でスラッジ中に残存する。

550℃ での焙焼処理後に硝酸ナトリウム塩が残存していると考えられる理由としては、文献⁶⁾より硝酸ナトリウム塩は、306℃ に融点を持ち、その後亜硝酸ナトリウムになり、高温の 800℃ 以上で処理することで硝酸分が熱分解し酸化ナトリウムになることが知られている。スラッジ生成における焙焼処理温度は 550℃ であるため、スラッジ中の硝酸ナトリウム塩は分解されず、残留していると推定される。

硝酸ナトリウム塩は、空気中の水分を吸湿する性質があるため、スラッジの生成のために熱処理した後も、吸湿した場合には 4～5 wt% 程度の水分が含まれることを分析結果により確認している。この値は、PCDF で製造する MOX 粉末の含水率（約 0.2～0.3 wt%）と比較し、スラッジが多くの水分を含んでいることを示す結果となっている。

3.2 スラッジの熱分析

スラッジの熱的特性を確認するために、示差熱分析を実施した。スラッジの熱分析結果を Fig 3.1 に示す。

熱重量測定 (TG) の分析結果において、約 180℃ で約 0.9% の重量が減少し、その後 550℃ までは概ね一定であるが、その重量変化率は試料中の水分（約 1.6%）と考えられる。それ以降から約 900℃ まで重量減少を示し、その重量変化率は約 -43% であった。

一方、硝酸ナトリウム塩単体で見た場合の熱分析における重量変化率は、文献⁶⁾において、600℃ から約 900℃ の間に急激に重量減少し、その割合は約 -60% である。減少割合は異なるものの、スラッジと硝酸ナトリウム塩の重量減少の傾向が類似していることを確認した。減少割合に差が生じた理由としては、スラッジ内には硝酸ナトリウム塩以外にも酸化プルトニウム等の温度が上昇しても重量変化の低い酸化物が含まれており、900℃ まで加熱してもそれらが重量減少することなく残留す

るため、スラッジの重量減少率は硝酸ナトリウム塩の文献の重量減少率よりも低くなったと考えられる。

また示差熱分析 (DTA) の分析結果において、スラッジは約 305℃ において吸熱反応が生じることを確認している。約 305℃ における吸熱反応の原因として、文献⁶⁾の結果より、硝酸ナトリウム塩は、類似した温度として 315℃ に融点による吸熱ピークを生じていることから、このピークはスラッジ中に含まれる硝酸ナトリウム塩の吸熱反応を示したものと考えられる。

上記する熱分析結果において、スラッジには、硝酸ナトリウム塩と類似した約 600℃ から 900℃ において重量減少があり、かつ 310℃ 付近に吸熱ピークを確認していることから、スラッジは硝酸ナトリウム塩を含有しているものと考えられる。

3.3 スラッジから発生するガスの組成

ガス発生に係るメカニズムの確認及び保管時の安全性を図るための知見を得ることを目的として、スラッジから発生するガスの種類について測定を実施した。

保管中にガスの発生を確認していた 5 本のスラッジに対し、Table 3.2 に示す 11 種類のガス検知管 (ガステック製) を用いてガスの定性評価を実施した。

ガスによる VB の膨らみを確認したスラッジに対し、GB 内へバッグインした後、VB に設けた小さな穴からガス検知管の先端を挿入し、VB 内部のガスを吸引した。ガスの種類ごとの検知管を使用しガスの有無を測定した。

測定の結果、3 種類 (水素、酸素、二酸化炭素) のガスに対し有意値を確認した。なお、検出するガス検知管ごとに測定上限濃度があることから、それ以上の場合も上限値 (水素：2%、酸素：24%) を記載している。

水素、酸素に関しては、スラッジを収納したポリ容器内の空きスペースに大気成分が残っているため、定性評価であるが、ガス検知管で確認した値においては、水素及び酸素が大気成分よりも増加していることを確認した。

なお、二酸化炭素に関しては、検出したものの大気成分 (約 0.04%) と同程度であり、ポリ容器内の空きスペース分の大気成分を検出したものと考えられ、また、少量であることから、VB の膨らみへの寄与はほとんどないと考えられる。

なお、上記のガス以外にも NO、NO₂、NO_x、HNO₃、F₂、HF、Cl₂、HCl のガスを対象に分析を実施したがいずれも測定範囲未満であり、有意な値は検出されなかった。

また、Pu、U、Am の α 崩壊による He ガスの発生について検討した結果、発生した α 線が全て He ガスになると想定した場合においても、3 か月間で発生するガス量は数 mL であり、VB を膨らませる程のガスの発生に至らないことを確認している。

3.4 スラッジ中の Pu によるガス発生速度に係る検討

スラッジから発生するガスの発生速度を確認するにあたり、スラッジ中に含まれる水分が分解し、その際に発生するガス量を算出した。

VB が膨らんだ際の容量は、梱包に使用している VB (直径：7 inch (17.78 cm)、高さ：30 cm) 内に 3 L のポリ容器 (スラッジをポリ容器内に 8 割充てんしている) が保管されている状態を想定し、VB 容量からポリ容器の容量を除いた値として、以下のように約 5.05 L と算出している。

$$5.05 = \left\{ \left(\frac{17.78}{2} \right)^2 \times \pi \times 30 - 3000 \times 0.8 \right\} \times 10^{-3}$$

ガスの発生量を評価するスラッジの組成は、VB 交換の頻度が約 2.7 か月/回と高いスラッジの組成を使用した (Table 3.3 参照)。このスラッジには約 110 g の水分が含まれているため、水分が全て水素分子 (H₂) と酸素分子 (O₂) に分解された場合、約 140 L のガスになる。このため、スラッジ中の一部の水分が放射線分解により分解した場合でも、VB の膨らみに相当する容量のガスの発生量となり得ることを確認した。

ここで、ガスの発生量が 5.05 L になる際に必要な水分量は約 4 g であり、当該スラッジ中の水分の約 3.6%にあたる。

1) G 値によるガスの発生速度に係る評価

スラッジからのガスの発生速度の評価を行うにあたり、スラッジ中の Pu が水中にある状態での G 値から、 α 線によるガスの発生速度を算出した。発生する気体は実際に検出された H₂ と O₂ とし、ガス発生速度は式 (1) を使用し算出した⁷⁾。また、算出した 1 時間あたりのガス発生速度 [L/h] と Pu 量 [g] の関係を Fig. 3.2 に示した。

$$V = 8.36 \times 10^{-6} \times G \times P \times 10^3 \quad (1)$$

V ガス発生速度 (L/h)
 G ガス発生 G 値 (分子数/100 eV)
 P 発熱量(W)

G 値として G (H₂) は 1.5⁷⁾、G (O₂) は 0.2⁸⁾ を使用した。

また、実際のスラッジの VB の交換実績を元に、スラッジの保管期間[h]とその期間における VB 交換回数及び VB の空スペース (約 5.05 L) より、式 (2) を用いて 1 時間あたりのスラッジからのガスの発生速度 [L/h] を算出した。

各スラッジにおけるガスの発生量は、空スペース (約 5.05 L) と保管期間における VB 交換回数の積により評価した。各スラッジに対する算出した 1 時間あたりのガス発生速度 [L/h] と Pu 量 [g] を Fig. 3.2 に示した。

$$V = 5.05 \times N \times \frac{1}{t} \quad (2)$$

V ガス発生速度 (L/h)
 N 保管期間における VB 交換回数 (回)
 t 保管期間(h)

Fig. 3.2 に示すように、G 値から求めたガスの発生速度の評価として、ガスの発生速度 (Y) [L/h] と Pu 量 (X) [g] の関係は $Y = 2.62 \times 10^{-4} X$ と評価された。一方、VB の交換実績より求めたガスの発生速度と Pu 量の関係は、 $Y = 0.34 \times 10^{-4} X$ であり、上記の G 値から求めたガスの発生量に対し、VB 交換実績より算出したガスの発生量は約 1/7 (約 13%) であることを確認した。

上記の差が生じた理由として、G 値の評価においては、放出された α 線は全て水に吸収され、放射線分解に寄与することを想定しているが、実際においては、Pu より放出される α 線は、全てが水に吸収されるものではない。このため、実際の VB 交換実績より求めた値は、G 値を用いて評価よりも低い値になっている。

スラッジ中に含まれる Pu 酸化物、U 化合物、水分、硝酸ナトリウム塩、金属不純物の酸化物のモル数で比較したところ、Pu 酸化物の周辺の存在比としてはウラン化合物が約 0.2%、水分が約 20%、硝酸ナトリウム塩が約 67%、SUS 成分の酸化物が約 11%であり、硝酸ナトリウム塩が支配的である。水中と比較し Pu の周辺の水分の存在比が低いことから、理論値よりも低くなったと考える。

2) 実際のスラッジに対する G 値の算出

簡易的な評価であるが、これまでの保管管理における VB の交換実績を基に、実際のスラッジに対する G 値を求めた。

① 施設に保管しているスラッジにおける G 値

上記のように実際のスラッジの発生速度 (Y) [L/h] と Pu 量 (X) [g] の関係は $Y = 0.34 \times 10^{-4} X$ であるため、Table 3.3 と同じ発熱量を有するスラッジにおいては、約 8.81×10^{-4} L/h の速度でガスが発生する。この場合の G 値は式 (1) より、G (H₂) は約 0.19、G (O₂) は約 0.02 となり、平均的には文献値の約 1/7 と評価される。

② ガスの発生速度が最も早いと考えられるスラッジの G 値

VB 交換頻度が高く、スラッジ保管中にガスの発生速度が多いスラッジ (VB 交換頻度は約 2.7 か月に 1 回) における、G 値を求めるにあたり、式 (1) 及び式 (2) より、PCDF に保管管理しているスラッジの G 値を式 (3) により算出した。

$$8.36 \times 10^{-6} \times G \times P \times 10^3 = 5.05 \times N \times \frac{1}{t}$$

$$G = \frac{N \times 5.05 \times \frac{1}{t}}{8.36 \times P \times 10^{-3}} \quad (3)$$

その結果、G 値として、G (H₂) は約 0.55、G (O₂) は約 0.07 であり、ガスの発生速度が最も早いと考えられるスラッジにおいては、文献値の約 1/3 であった。

3.5 放射能濃度によるガス発生に係る検討

スラッジには、ガスの発生により約 3 か月/回の頻度で VB の交換を行うものがある一方で、保管期間が 30 年を超えて、膨らみが確認されずに保管していたスラッジがあった。

保管中のスラッジにおけるガスの発生は、プルトニウム等からの放射線による影響であり、比 α 放射能濃度がガスの発生の指標の一つとなる。

ここで、比較的 VB の交換頻度が高いスラッジの比 α 放射能濃度は約 2.3×10^8 Bq/g であるのに対し、これまで保管期間が 30 年を超えて膨らみがなかったスラッジの比 α 放射能濃度は 1.5×10^7 Bq/g であった。このため、スラッジ中の比 α 放射能濃度が、この値以下であれば、保管時における実績から放射線分解によるガスの発生は小さいものと考えられた。

施設に保管していたスラッジ 200 本のうち 25 本については、これまでの VB の点検において、梱包 VB の膨らみ (ガス発生) の有無を継続して確認しているが 10 年以上確認されておらず、かつ比 α 放射能濃度が 1.5×10^7 Bq/g 以下であることか

ら、今後もガスの発生は十分に低いものと判断している。

4. スラッジからのガス発生に係る考察

先の3章に示した結果より以下の内容を確認した。

- ・ スラッジの組成から、スラッジには Pu, U 及びナトリウムが含まれており、含水率は4~5 wt%である。
- ・ スラッジの示差熱分析結果から、含有しているナトリウムは主に硝酸ナトリウム塩の形態である。
- ・ 発生したガスの組成から、梱包した VB 内の空気は水素と酸素が大気成分よりも有意に増加している。また、NO_x ガス等は検出されず、He ガスの影響も十分に小さい。

スラッジ中のナトリウムは、廃液処理工程の処理により主に硝酸ナトリウム塩の形態で含まれている。1回の廃液処理により生成するスラッジは少量であるため、ポリ容器（約3 L）分のスラッジが生成されるまで GB 内でポリ容器に一時保管される。硝酸ナトリウム塩には空気中の水分を吸湿する性質があるため、硝酸ナトリウム塩が、GB 内でスラッジの取扱い中に空気中の水分を吸湿する。その吸湿した水分がスラッジ中の Pu 等から放出される放射線により徐々に分解されるため、VB 梱包した状態での保管中に水素及び酸素が発生し、VB を膨らませていると考えられた (Fig. 4.1 参照)。

これは VB に膨らみを確認したスラッジに対するガス成分の調査において、水素及び酸素が増加した結果とも一致している。

一方、Pu の崩壊熱等による硝酸ナトリウム塩の分解については、ガスの組成調査において酸化窒素 (NO、NO₂) ガスは検出されなかったこと及び保管時のスラッジに有意な温度上昇はないことから硝酸ナトリウム塩の熱分解によるガスの発生は生じていないことを確認した。

これらの結果より、スラッジから発生するガスは硝酸ナトリウム塩が吸湿した水分の放射線分解によるものが支配的であると考えられる。

5. スラッジの安定化処理に係る試験

施設内でのスラッジの保管中に内部からガスが発生することに対して、スラッジを安定な状態で保管するため、スラッジ自体を安定化させる処理方法について検討を進めてきた。スラッジからのガスの発生原因がスラッジに含まれる硝酸ナトリウム塩にあることから、スラッジを安定化させる方法として、スラッジから硝酸ナトリウム塩を取り除く方法について検討した。

5.1 安定化処理方法の検討

スラッジ中に含まれる硝酸ナトリウム塩の性質として、高温で熱処理することにより熱分解すること、また、水への溶解度が高いことが挙げられる。これらの性質を考慮し、スラッジから硝酸ナトリウム塩を取り除く方法を検討し、その内容を Table 5.1 に示す。

5.1.1 熱分解による処理方法の検討

硝酸ナトリウム塩は約 800°C 以上に加熱することで、熱分解されることから、高温加熱処理により安定化処理する方法について検討した。

硝酸ナトリウム塩は加熱処理を行うことで熱分解され酸化ナトリウムになる。しかし、ナトリウム自体はスラッジ中に残存し、その酸化ナトリウムも吸湿²⁾する性質があるため、スラッジ中の酸化ナトリウムは硝酸ナトリウムと同じく GB 内での保管中に空気中の水分を吸湿することが考えられる。また、3.2 節に示した熱分析結果から重量減少は最大でも約 4 割である。この他、既設の焙焼炉では高温の熱処理が困難であり、800°C の加熱処理には設備更新が必要となる。

5.1.2 水洗浄による処理方法の検討

硝酸ナトリウム塩は水への溶解度 (約 47.9 g/100 g (飽和溶液)、25°C)²⁾ が高いことから、スラッジを純水に浸漬することで硝酸ナトリウム塩を純水に溶解させ、スラッジから硝酸ナトリウム塩を取り除き、再度ろ過、乾燥、焙焼処理する方法について検討した。この方法は、純水のみを使用し、ろ過、乾燥、焙焼処理という既存のスラッジの生成と同じ手順であるため、焙焼処理を行い保管しているスラッジや廃液処理時に生成される沈殿物へ適用できる。更に、水洗浄によりナトリウム自体を取り除けるため、スラッジ自体の重量減少が見込め、かつろ過処理、焙焼処理等は既存の設備を使用できる。

ただし、処理の際に水と接触することから処理中に核燃料物質が洗浄液へ同伴する可能性があるが、その洗浄液を中和及び凝集沈殿処理することで核燃料物質を回収できると考えられる。

5.2 水洗浄に係る条件の検討

上記の検討の結果、保管中のスラッジに適用でき、スラッジ中からナトリウム自体を取り除くことが可能で、かつ既設設備を使用できることから、水洗浄に係る条件について詳細に検討した。

水洗浄を使用しスラッジを安定化させるにあたり、1996 年にビーカースケール試験、2001 年に水洗浄回数やスラッジの粉末重量に対する純水量等のパラメータ試験を行い、水洗浄試験の条件を検討した。

その結果、Fig. 5.1 に示すように水洗浄回数を増やすことがナトリウム濃度を低減させるのに効果的であることを確認している。水洗浄の 1 回目では取り除けな

ったナトリウムを2回目では更に取り除くことができ約3～6%、3回目では約1～2%まで減少している。

ただし、水洗浄回数を増加させることでスラッジと純水の接触時間が増加するため、除去する対象の硝酸ナトリウム塩だけでなく Pu 等の放射性元素が溶出し、洗浄液中の α 放射能濃度が上昇することとなる。洗浄液中の α 放射能濃度が上昇することで、洗浄液の廃液処理を必要以上に追加で行うことが必要となり、不要なスラッジを生成することに繋がるため、水洗浄回数は2回とした。

また、スラッジの粉末重量に対し純水量をパラメータとし、2.5倍、5倍、15倍量の純水を使用し洗浄を行い、減少する粉末重量及び洗浄液の α 放射能濃度を比較した。その結果、純水量を増加させると純水に溶ける硝酸ナトリウム塩が増えるため、粉末重量は減少したが、2.5倍、5倍量の純水をした場合では $10^2 \sim 10^4 \text{ Bq/mL}$ オーダーであった洗浄液中の α 放射能は、15倍量の純水を使用すると硝酸ナトリウム塩と共に Pu 等の放射性元素も移行したため、約 $10^5 \sim 10^6 \text{ Bq/mL}$ オーダーまで増加した。

上記の検討の結果、スラッジの粉末重量に対し5倍の純水量を使用し、2回の洗浄を行うことが、Pu等を必要以上に溶出せずにスラッジ中の硝酸ナトリウム塩を溶出することができる方法であることを確認した。

5.2.1 スラッジの水洗浄試験

1996年及び2001年に実施した水洗浄条件の検討結果に基づき、2003年6月から2004年6月にかけて施設内に保管していたポリ容器22本分のスラッジ（粉末重量：約35kg）の水洗浄試験を行った。

2003年に実施した水洗浄試験のフローを以下に示す（Fig. 5.2 参照）。

- ① スラッジを保管場所から水洗浄試験を行う GB へ移動する。
- ② 水洗浄の機器には容量約3Lのろ過器（焼結金属フィルタ）を使用するため、1回の水洗浄で取り扱うスラッジ量を500gとし、重量測定及び分取を行う。
- ③ スラッジを水洗浄するために、②で計量したスラッジを焼結金属フィルタに入れ、その後、2.5Lの純水を投入し、1分間の攪拌後、10分間の静置を行い、スラッジ中の硝酸ナトリウム塩を溶出させる。
- ④ 洗浄液と沈殿物を分離させるために真空引きによるろ過を行う。
続いて、1回目の水洗浄では取り除けなかったスラッジ中の硝酸ナトリウム塩を取り除くため、③と④をもう一度行い、計2回の水洗浄とろ過処理を実施する。
- ⑤ 沈殿物をろ過処理した後、従来からスラッジ生成で使用する乾燥機を使用し、120℃で5時間の乾燥処理を行い、沈殿物に含有している水分を除去する。
- ⑥ その後、焙焼炉を使用し、550℃で5時間の焙焼処理を行い、再び粉末状のスラッジとする。
- ⑦ 焙焼処理後のスラッジは、スラッジの安定性（ガスの発生の有無）を確認した。Photo 5.1 に示すように圧力計（TESTO 製 505-P1）及びペン型温度計（カスタム製 CT-410WR）を取り付けたステンレス製の容器に封入し、保管した。約6か月間、ガスの発生による容器内圧力の変化及び温度変化を計測した。

5.2.2 水洗浄試験での重量変化

水洗浄試験を行うために、施設に在庫として保管していたスラッジの中から22本のスラッジを選定した。22本のスラッジの総粉末重量は約35 kgであるため、粉末重量から計72個の処理バッチに分け、水洗浄試験を実施した。

水洗浄試験後のスラッジの粉末重量、Pu、Uの減少率をTable 5.2に示す。水洗浄試験を実施した結果、粉末重量は約35 kgから約14 kgとなり、約3 Lの容器22本分が約3 Lの容器4本分に集約でき、平均約58%重量が減量したことを確認した。

核燃料物質としてスラッジ中のPu、Uは共に約91%を回収した。減少した核燃料物質は、水洗浄試験に使用した設備や廃棄物へ付着したものと考えられる。

また、ガスの発生要因であったナトリウム濃度については、水洗浄試験前では約20 wt%（硝酸ナトリウム塩濃度：約70%）であるが、水洗浄試験後のスラッジに含まれるナトリウム濃度は3.1～6.5 wt%まで低減したことを確認した。

5.2.3 スラッジからのガス発生量と温度変化の確認

水洗浄試験後のスラッジに対する安定性の確認として、圧力計と温度計を取り付けたステンレス製の密閉容器に水洗浄試験を行ったスラッジを収納し、6か月間の経過観察を実施した。測定対象としたスラッジは、水洗浄試験を実施する前においては、平均で約3か月/回でスラッジ内部から発生したガスにより、VBの交換が必要であったアイテムである。

水洗浄試験を実施したスラッジ（Table 5.2に示すスラッジNo. : 03SS001）を保管した容器内の圧力及びスラッジの温度測定結果をFig. 5.3に示す。

スラッジの水洗浄試験を実施した後、約6か月の保管期間を経過しても、スラッジを保管した容器内の圧力は、圧力計の誤差の範囲（FS : 13,000±2%）内で推移しており、一様な圧力の上昇等の圧力の変化は認められなかった。

また、スラッジ内部の温度は、30℃～35℃の範囲内で推移していることを確認した。この結果より、スラッジ内の温度においては、Pu等の崩壊熱による一様な温度上昇は認められなかった。

他の水洗浄試験を実施したスラッジについても、上記の結果と同様に、6か月間の保管期間において、測定器の誤差の範囲内で圧力が推移し、またスラッジ内部の温度も同様に30℃～35℃の範囲内で推移していることを確認した。

水洗浄後のスラッジにおいて、スラッジ内部からのガスの発生による圧力及びスラッジ内部の温度の上昇傾向がないことから、水洗浄後のスラッジは安定した状態であることを確認した。

5.2.4 スラッジの長期保管に係る確認

1) 長期保管後のスラッジからのガス発生の有無の確認

水洗浄試験にて圧力上昇等がないことを確認したスラッジは粉末缶（アルミニウム製）4本に収納した。粉末缶に収納したスラッジは、Fig. 5.4に示すように蓋にパッキンが設けられている密閉構造の貯蔵容器内に収納し、2004年6月に施設内の粉末貯蔵エリア内に保管廃棄物として保管した。

このスラッジは、約13年間保管した後の2017年8月21日～23日に、貯蔵容器から粉末缶の取出し作業を実施した。取出し作業の実施にあたっては、スラッジ内部からのガスの発生により、貯蔵容器内部が加圧状態となることも想定し、パッキン部からの汚染や、蓋を押し上げることで生じる汚染等を閉じ込めるための作業手順や確認方法、作業装備等を検討し、作業を実施した。

取出し作業時には、貯蔵容器の蓋のパッキン部等に対しエアソープ法により加圧状態の有無を確認した。その結果、発泡等はなく、ガスの漏えいは確認されなかったことから、貯蔵容器は加圧状態になっていないことを確認した。また、粉末缶の取出し後に貯蔵容器自体やパッキン部に变形はなく、周辺設備等に汚染は確認されなかった。

この結果、2003年から2004年にかけて水洗浄試験を実施したスラッジは、10年を超える長期に保管した場合でも加圧状態となるようなガスの発生はなく、長期間の安定した保管のための手段として有効であることを確認した。

2) 残存するナトリウムの形態

スラッジの水洗浄試験の結果として、スラッジ内のナトリウム濃度は約3.1～6.5 wt%となり、水洗浄を実施したスラッジは、10年を超えてガスの発生による圧力上昇がないことを確認した。

しかし、スラッジ内に硝酸ナトリウム塩が残存していた場合、原理的には、継続してガスが発生することが考えられる。スラッジ中のナトリウムの化学形態を確認するために、水洗浄試験を実施したスラッジのX線回折法による分析を実施した結果をFig. 5.5に示す。X線回折の結果において、 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ のピークが確認されたことから、ナトリウムは硝酸ナトリウム塩以外の形態でも、スラッジ中に残存していることを確認した。重ウラン酸ナトリウムは吸湿性を持たない⁹⁾ことから、スラッジ中に存在していた場合でも水の放射線分解によるガスの発生原因とは考えられない。

このため、水洗浄後のスラッジにナトリウムが残存していた場合でも、硝酸ナトリウム塩とは異なり吸湿性のない化学形態で残存している場合があり、ガス発生に影響を及ぼさないことが考えられる。

6. PCDF 内のスラッジの安定化処理

PCDFにおいては、2.3節に示したように従来から施設内で保管しているスラッジに対して、1回/月の頻度で定期的なVBの点検及び必要に応じてVBの交換を行い、安全な保管管理を実施してきた。ただし、この短期的(1回/月)な頻度での管理には、VBの点検と交換作業における作業員の被ばく及びVB交換作業による低放射性固体廃棄物の発生という課題を伴うものであった。

同施設の廃止措置を進める上で、スラッジの性状を安定化させることが必要であった。また、2017年6月に日本原子力研究開発機構大洗研究開発センター(現:大洗研究所)燃料研究棟において、核燃料物質を収納した貯蔵容器を開封し、内容物を点検する作業中に、貯蔵容器内にある有機物と混合した核燃料物質が入った容器を封入した樹脂製の袋が破裂する汚染事象が生じた。これらのことよりPCDFでは、施設内の核燃料物質を含むスラッジに対し、長期的に安定した保管を可能とするための取組みとして、スラッジの安定化処理を実施することとした。

5章に示すスラッジの水洗浄試験により、水洗浄を行い、スラッジ中のナトリウム濃度を低下させることで、10年を超えた長期間にわたり、内部から発生するガスを防止できることを確認していることから、施設内に保管しているスラッジの安定化処理の方法には、水洗浄方法を採用し、安定化処理作業を実施することとした。

作業を実施するにあたっては、作業上の安全対策が十分に図られていることの説明を核燃料サイクル工学研究所(以下「研究所」という。)内の安全性を審議する委員会及び東海再処理施設安全監視チーム会合⁵⁾において実施し、廃止措置計画変更認可

申請（一部補正⁴⁾）を行うと共に計量管理や保証措置に係る IAEA との外部調整を行い、2018 年 8 月 20 日から安定化処理作業を開始した。

6.1 スラッジ安定化処理に係る準備作業

6.1.1 計量管理/保障措置対応

1) スラッジ安定化処理作業開始前の対応

計量管理及び保障措置上、施設内に保管していたスラッジは、2017 年時点において、保管廃棄物として管理していた。安定化処理においては、スラッジの組成が変化するため、安定化処理を実施する期間においては、スラッジを保管廃棄再生（保管廃棄物から在庫への移転）し、在庫とする必要があった。このため、保管廃棄再生に係る調整を IAEA と行い、2018 年 8 月 28 日にスラッジの保管廃棄再生を実施し、これを在庫とした。

なお、在庫で管理するにあたり、スラッジの安定化処理時の計量管理及び保障措置の透明性を確保するため、以下の査察を受検している。

- ・ランダム中間在庫検認（Random Interim Inspection（以下「RII」という。）」

- ・実在庫検認（Physical Inventory Verification（以下「PIV」という。）」

上記査察は施設内に在庫として管理しているスラッジアイテムの ID の確認や個数の確認、非破壊測定器によるスラッジ中の Pu の有無の確認等を実施する。

更にスラッジの安定化処理を実施するにあたり、施設の運転状態の確認査察（Operational Status Check（以下「OSC」という。）」を新規に追加した。

乾燥機や焙焼炉の運転状況、GB 内で取り扱っているスラッジの ID の確認、廃液の液量及び非破壊測定器による廃液中の Pu の有無の確認の項目等を新たに追加した（Table 6.1 参照）。

追加した項目の査察に対しては、問題なく運用できることを確認するために 2018 年の PIV 時において当該査察のリハーサルを実施し、以降運用を開始した。

2) スラッジ安定化処理作業中の対応

査察官は RII や PIV 時の検認行為では、スラッジの本数やスラッジ ID 等の確認等を行う。しかし、査察時に査察官は多数かつ高線量のスラッジに近づく必要があるため、被ばく線量が増加するリスクが高かった。

被ばく線量を低減するために、無線で接続した小型カメラとタブレット PC を使用することで、被ばく線量の低減と同時に査察官の検認行為を実施できるようにした（Fig. 6.1 参照）。

また、スラッジには核燃料物質が含まれているため、核燃料物質量の申告が必要である。計量管理上において、水洗浄処理後のスラッジはサンプリングを行い Pu, U 濃度を測定した。

6.1.2 作業上の安全対策

スラッジの安定化処理として水洗浄処理を行うにあたり、以下に示す安全対策を施した。

1) 臨界防止

- ・ スラッジの水洗浄処理には Photo 6.1 (a) に示す既設の GB を使用した。スラッジには核燃料物質が含まれており、水洗浄処理を行う上で、核燃料物質と水を同時に取り扱うため、臨界管理として施設の臨界管理基準に則り、GB1 基内で取り扱う核燃料物質量が臨界管理値 (260 gPu+U) を上回らないように管理する必要があった。このため、GB1 基内で取り扱う核燃料物質量は、自主的に最大 230 gPu+U とした。なお、保管時に 1 本あたりの核燃料物質量が 230 gPu+U を上回るスラッジについては、水洗浄処理前に、他の GB 内で 1 本あたり 230 gPu+U を超えないように複数に分割する作業を行った。

加えて、GB 内において、水洗浄中に誤って別のスラッジと同時に複数取扱うことを防止するために、1 アイテム/GB1 基の運用とした。具体的には、GB の搬出ポート部上部に、現在 GB 内で取り扱っているアイテム名と核燃料物質量を表示し、取扱量を明確にすることで、GB 内にスラッジがあるにもかかわらず、誤って他のスラッジをバッグインすることを防止するための管理を実施した。

2) 火災・爆発の防止

- ・ GB 内での火災防止対策として、GB は接地されており、GB 内設備は金属製であり着火源となるものはない。また、水洗浄処理中においては、スラッジから水素や酸素の発生が考えられるが、発生量は極微量であり、GB は常時換気されているため、問題はない。
- ・ 水洗浄処理においては、廃液処理工程の GB 内の既設設備を使用し、スラッジ及び純水その他、金属製の容器を使用することで、火災・爆発防止を図った。

3) 閉じ込め

- ・ スラッジは Pu 等の核燃料物質を含んでいるため、それらを取扱うにあたっては、常時負圧になるよう換気した、閉じ込め機能を有する GB 内で作業を実施した。純水の供給や水洗浄処理を行うろ過設備等は、既設設備を利用することで貯槽や設備、配管以外へ漏えいすることはなく水洗浄処理を実施した。

4) 被ばく低減・汚染拡大防止措置

- ・ スラッジを保管場所から取出す作業や GB へのバッグイン作業等は、スラッジを取扱う作業員の内部被ばくの防止及び外部被ばくの低減化を図るために、Photo 6.1 (b) に示す半面マスク、鉛エプロン、鉛ゴム手袋等の防護装備を着用し作業を実施した。
- ・ スラッジを保管場所から水洗浄を行う GB まで移動するにあたり、Photo 6.1 (c) に示す内側に鉛の遮蔽板を設置した金属製の専用台車を用いて移動し、移動時の落下防止及び運搬時の外部被ばく低減等を図った。
- ・ 本作業はグローブ作業だけでなく、スラッジの移動のために GB へのバッグイン及びバッグアウト作業を実施する回数が多いため、GB 作業前・中・後のサーベイを実施し、汚染の拡大防止を図った。

5) 水洗浄処理手順書の整備

- ・ 水洗浄を実施するにあたり、上記の安全対策を含めた作業手順を廃液処理工程の運転要領書に追加した。なお、作業手順の妥当性及び安全性については、研究所内の安全性を審議する委員会での確認を受け、手順書を整備した。

6) 誤操作の防止

- ・ 水洗浄処理の作業時は運転要領書に基づく操作手順を確認し、誤操作がないように実施した。
- ・ 水洗浄処理を行う廃液処理工程の運転員は、水洗浄処理を開始するにあたりスラッジの取扱い、汚染発生時を想定した異常時の対応訓練の実施、水洗浄処理の手順に係る教育等を行い、力量を付与した後に作業を開始した。

6.2 安定化処理方法

6.2.1 安定化処理フロー

5章に示す2003年に実施した試験に基づき、スラッジの安定化処理として今回実施したフローをFig. 6.2に示す。また、2003年に実施した試験と今回の処理の比較表をTable 6.2に示す。

スラッジの安定化処理として、水洗浄処理を行い、その後、水洗浄処理後のスラッジの安定性について確認した。

水洗浄処理では、スラッジに純水を供給し攪拌・洗浄を行い、硝酸ナトリウム塩を溶出させる過処理を行う。これを2回繰り返した後、乾燥・焙焼処理を行う。焙焼処理後は、粉末を粉砕機により粉砕し、保管容器に収納した。

水洗浄試験結果よりナトリウム濃度を3.1～6.5 wt%まで低減させることでガスの発生がなくなることを確認していることから、水洗浄処理終了の判断は、安全側にナトリウム濃度を3 wt%以下とした。

水洗浄処理を行う工程として、中和沈殿焙焼体は中和沈殿処理工程の設備を使用し、容量が約3 Lのろ過器を使用し水洗浄を行った。水洗浄試験においては、スラッジの取扱量を500 gとし、2.5 Lの純水を使用した。水洗浄処理を行うにあたり、水洗浄処理時にろ過器から純水等があふれ出ることがないように、安全な処理を行うため、スラッジの取扱量を450 gに下げ取り扱うこととした。このため、スラッジの重量が450 gを上回った場合は、水洗浄前に粉末の分割を行い、水洗浄処理を実施した。水洗浄の後、乾燥・焙焼処理を実施した。

一方、凝集沈殿焙焼体は凝集沈殿処理工程の設備を使用し、水洗浄を行った。設備は、約50 Lの上部が開放した槽を使用した。設備の容量が、スラッジの保管に使用しているポリ容器の容量よりも大きいため、水洗浄を行うための1アイテムは、中和沈殿焙焼体のように分割せず1度の水洗浄で処理を行った。水洗浄を行ったスラッジは遠心ろ過器へ移し替え、ろ過処理を実施した。水洗浄の後、乾燥・焙焼処理を実施した。

安定性の確認において、水洗浄処理後のスラッジの内部からのガスの発生の有無は、梱包したVBの膨らみにより確認した。このため、保管容器には気密性を持たないステンレス製の容器(2.6 L)を使用し、その容器はVBで二重梱包し、所定の保管場所で保管した。

水洗浄処理後の保管容器について、安定性の確認方法は、従来から1回/月の頻度で実施しているVBの膨らみの点検方法と同様とした。水洗浄試験では実施

した圧力計を取り付けて圧力変化を確認する方法と異なり、多数の水洗浄処理後の容器については、VBの膨らみによる確認方法としている。なお、確認期間は、水洗浄試験時の確認期間（6か月）の2倍の1年間とした。

水洗浄処理の期間においては、スラッジの水洗浄処理と合わせて、発生した洗浄液の処理が必要となる。スラッジの粉末重量に対し5倍の純水で2回の洗浄を行うため、1本（ポリ容器：2～3L）のスラッジを水洗浄するには約20～30Lの純水が必要となる。これまでの試験結果より、不必要にPu, Uを溶出させないように水洗浄条件を設定しているものの、洗浄液の中には $10^2 \sim 10^4$ Bq/mLオーダーであるがPu, Uが含まれる。このため、洗浄液が中和沈殿処理工程では約40L、凝集沈殿処理工程では約100Lが溜まった後、各工程における廃液処理を実施し、洗浄液中からPu, Uの回収を行った。

6.2.2 処理スケジュール

水洗浄処理を実施するにあたり、中和沈殿焙焼体と凝集沈殿焙焼体は別々のGBで処理を実施できることから、水洗浄及びろ過処理は中和沈殿焙焼体と凝集沈殿焙焼体を並行して実施可能であった。しかし、乾燥・焙焼処理に使用する乾燥機及び焙焼炉は各1機であり、共有して使用する必要があった。

このため、施設内に保管しているスラッジの水洗浄処理は中和沈殿焙焼体と凝集沈殿焙焼体の処理を並行して実施せず、水洗浄処理を行う順番・組み合わせは、洗浄液の処理のタイミングや休日等の作業日数から選定して実施した。

1) 中和沈殿焙焼体

Fig. 6.3に中和沈殿焙焼体の各アイテムにおける標準的な1か月間の作業スケジュールを示す。中和沈殿処理工程においては、水洗浄、ろ過、乾燥、焙焼処理は同じGBであり、No.①のスラッジの水洗浄、ろ過、乾燥、焙焼、保管のためのバッグアウト後に、次のスラッジNo.②-1をバッグインし取り扱うサイクルとした。

No.①においては、水洗浄を3日間実施している。これは安定化処理前のスラッジの粉末重量が約1,300gであったことから、粉末重量を450g以下とするために、粉末を約400g、約450g、約450gと分割し、分割ごとに水洗浄とろ過処理を実施した。その後、乾燥処理を行い、沈殿物を焙焼ポートに充てんし、焙焼処理を実施した。

次にNo.②-1と②-2は、保管時には1本のアイテムであったが、核燃料物質質量が230gPu+Uを上回っていたため、保管しているGB内で事前に2分割し、核燃料物質質量を230gPu+Uを下回るように別アイテムに分割して取り扱ったものである。このような対応を行い、Fig. 6.3に示す月においては3本（合計粉末重量：約2.9kgのスラッジ）の中和沈殿焙焼体の水洗浄処理を実施した。

2) 凝集沈殿焙焼体

Fig. 6.4に凝集沈殿焙焼体の標準的な1か月間の作業スケジュールを示す。中和沈殿焙焼体と同様に、安定化処理作業において取り扱うスラッジアイテムは、1アイテム/GB1基としている。ただし、凝集沈殿焙焼体においては、「水洗浄・ろ過」と「乾燥・焙焼」は別々のGBで作業を行うことから、水洗浄と乾燥処理は並行して作業を実施した。また、凝集沈殿焙焼体は、上部が開放した約50Lの槽を用いて水洗浄を行うため、1回の水洗浄処理ではポリ容器1本（粉末重量：約2～3kg）ごとに水洗浄が可能である。このた

め臨界管理に係る自主的な管理値（230 gPu+U）を上回らない範囲で、多量の粉末に対し、水洗浄が一度に実施できた。

ただし、ろ過処理として使用する遠心ろ過機の設備の容量上、1回のろ過処理で取り扱う沈殿物量は約 500 g であるため、ろ過処理回数が 2～4 回となり、水洗浄とろ過処理において各 1 日必要であった。

このような対応により、Fig. 6.4 に示す月では、途中施設内設備の点検のため 5 日間の処理停止期間があったが、11 本（合計粉末重量:約 23.8 kg のスラッジ）の凝集沈殿焙焼体の水洗浄処理を実施した。

6.2.3 スラッジの分析

水洗浄後のスラッジについては、水洗浄効果を確認するための分析の他、核燃料物質の計量管理に係る分析を実施した。水洗浄効果の確認についてはスラッジ中のナトリウム濃度と含水率の分析を行い、計量管理分析は Pu, U 濃度の分析を行った。バッグアウト方式による分析部門へのサンプルの払出しは、払出回数を低減させるために、2 本のスラッジの水洗浄処理が終わったタイミングでサンプリングし、払出しを実施した。各分析の概要を以下に示す。

1) 水洗浄効果の確認に係る分析

① スラッジ中のナトリウム濃度分析

スラッジ中のナトリウム分析には、イオン電極法を採用した。イオン電極法は、電極と試料を接触することにより、電極間の電位差からイオン濃度を算出する手法である。

本分析法では、グローブボックス内に設置したナトリウムイオンメーター（堀場製作所製 LAQUAtwin）を使用し、三角フラスコに採取したスラッジを硝酸（8 mol/L）とフッ化水素酸（40～50%）の混合溶液中において、120℃で 8 時間程度加熱溶解して冷却した後に、イオンメーターの感応膜に滴下してナトリウム濃度を測定した。

② スラッジ中の含水率の分析

スラッジ中の含水率の分析には、加熱重量法を採用した。加熱重量法は、試料を加熱することにより、試料からの水分脱着前後の重量変化から含水率を算出する手法である。

本分析法では、GB 内に設置した差動型示差熱天秤（リガク製 TG-DTA8120）を使用し、窒素雰囲気下で約 200℃まで加熱してスラッジ中の水分を除去後、加熱前後のスラッジ粉末重量から含水率を算出した。

2) 計量管理に係る分析

スラッジ中の Pu, U 濃度分析には、非破壊で迅速な分析結果が得られる蛍光エックス線分析法を採用した。蛍光エックス線分析法は、試料セルに封入された試料溶液に、照射されるエックス線により試料溶液中の Pu, U を励起し、発生した特性エックス線（蛍光エックス線）を測定し、その強度と濃度の関係から試料中の Pu, U を定量する手法である。

本分析法には、GB 内に設置したエネルギー分散型蛍光エックス線分析装置（リガク製 EDXL-300）を使用し、三角フラスコに採取したスラッジを硝酸（8 mol/L）とフッ化水素酸（40～50%）の混合溶液中において、120℃で 8 時間程度加熱して溶解冷却した後に、Pu, U の濃度を測定した。

7. スラッジの安定化処理結果

7.1 安定化処理結果

1) 作業期間及び実績

スラッジの水洗浄処理の実績を Fig. 7.1 に示す。水洗浄処理は 2018 年 8 月 20 日から開始した。水洗浄処理を行うスラッジの順番は、保管時においてガスが発生し、VB の交換頻度が高いスラッジから優先的に処理を行った。

スラッジはアイテムごとに組成 (Pu, U 濃度や粉末重量) が一定でないことや使用する設備の構造等により事前にスラッジを分割する必要があり、水洗浄回数が複数回必要なアイテムもあったため、処理量に増減が生じた。その他、IAEA による査察 (PIT/PIV) 等でも処理量に増減が生じた。

2020 年 5 月頃は、中和沈殿焙焼体を取扱っており、処理本数が 1~3 本/月になっている。この理由として、保管時の粉末重量及び核燃料物質量が多い中和沈殿焙焼体をこの時期に処理していたことから、臨界管理及び水洗浄処理のために多くの分割が必要となったことにより、水洗浄・ろ過回数が多くなったため、1 本の処理に時間を要している。中和沈殿焙焼体 (29 本) の水洗浄処理は 2021 年 1 月 21 日に終了した。

また、2021 年 2 月及び 3 月の凝集沈殿焙焼体の水洗浄処理においては、水洗浄後のナトリウム濃度が基準 (3 wt%) を上回る 3~5 wt% となったアイテムに対して、再洗浄を実施している。2021 年 4 月以降、安定した本数の処理を実施し、凝集沈殿焙焼体 (146 本) の水洗浄処理は 2021 年 8 月 31 日に終了した。

2) 再洗浄が必要となったスラッジの対応

① 水洗浄処理開始直後における対応

2018 年 8 月から開始した水洗浄処理を行った中で、水洗浄処理開始直後に取り扱った凝集沈殿焙焼体において、水洗浄処理を実施した後のナトリウム濃度分析の結果は 3.4 wt% であり、基準を上回る値が確認された。

作業設備や作業手順等を確認した結果、スラッジは水洗浄処理前に、作業員の手作業にてトレイ内でスパチュラにより粉砕していたが 1~2 mm 程度の塊が残っていたことを確認している。このため、スラッジのサイズによっては、スラッジ中の硝酸ナトリウム塩が十分に純水と接触できず、ナトリウムがスラッジ中に残留することが考えられた。

水洗浄処理時にスラッジと純水との接触面積を増加させるための改善として、Photo 7.1 に示す粉砕機 (レッチェ製: GM 200) を使用し、予め粉末を粉砕することとした。粉砕機により約 10,000 rpm で約 15 秒作動させることで粉末の粒径が約 500 μm 以下となるよう粉砕することとした。

これによりスラッジ中の硝酸ナトリウム塩を溶出させやすい状態とすることができ、それ以降のスラッジにおいても、同様に水洗浄処理前に粉砕処理を行うことで、基準とするナトリウム濃度を上回るスラッジは減少した。

② 2021 年 2 月頃における対応

2021 年 2 月及び 3 月においては、上記の粉砕作業を実施しているものの、凝集沈殿焙焼体の中には、水洗浄処理後のナトリウム濃度が 3~5 wt% となるものがあつた。

当該スラッジの組成を確認した結果、Pu, U 濃度が低かった (0.3 wt% (検出下限値) 未満) ことから、追加の対応として、残留する硝酸ナトリウム塩を取り除くための水洗浄を従来の 2 回から 4 回に増加させることで、ナトリウム濃度を基準値以下とすることができた。ここで、スラッジ中の核燃料物質量は少ないものの、水を増加させることにより洗浄液中の放射能濃度の上昇が考えられたことから、洗浄液への核燃料物質の移行の変化を確認した。その結果、定常的に実施している廃液処理の放射能濃度の範囲内 ($10^2 \sim 10^4$ Bq/mL オーダー) であり、当該期間に取り扱った凝集沈殿焙焼体中の核燃料物質は、水洗浄回数を増加させても、洗浄液側へ必要以上の移行は確認されなかった。

3) ガスの発生の有無の確認結果

水洗浄処理を終了したスラッジは、ガスの発生を VB の膨らみの有無で確認できるように、容器の蓋のパッキンを外した気密性のないステンレス製の容器 (Photo 7.2 (a)) に収納した。

VB により二重梱包した後、1 年間にわたって VB の点検 (外観目視及び触診) を行い、梱包した VB のガスの発生による膨らみの有無を確認した。

Photo 7.2 に安定化初期に処理を実施したスラッジの保管開始直後の外観 (Photo 7.2 (a)) 及び 1 年後の安定化確認時の外観 (Photo 7.2 (b)) を示す。

水洗浄処理を実施した全てのスラッジにおいて、Photo 7.2 (b) に示すように、1 年間保管した後においても、VB の梱包状態に膨らみ (ガスの発生) は見られなかった。

水洗浄処理を実施したスラッジに対する安定性の確認は、最後に水洗浄処理したスラッジ (2021 年 8 月に水洗浄処理を実施) においても、これまでのスラッジと同じように 1 年間の保管中に VB に膨らみが確認されなかったことから、その 1 年後の 2022 年 8 月に終了した。

このことから、水洗浄処理を実施したことで、スラッジからのガスの発生は十分に低減されたことを確認した。また、2003 年～2004 年に実施した水洗浄試験において、貯蔵容器内で約 10 年以上保管してもガスの発生が確認されなかった結果から、今後もスラッジの保管管理をするうえで、放射線分解によるガスの発生はないものと評価し、施設内に保管しているスラッジの性状は安定化したと判断した。

4) 安定化確認後のスラッジの保管

上記に示したようにスラッジの性状が安定化した結果を踏まえ、中和沈殿焙焼体については、2021 年 12 月に 2 基、2022 年 3 月に 1 基の貯蔵容器に収納し施設内の粉末貯蔵エリアに保管廃棄した。

凝集沈殿焙焼体については、ステンレス製の容器や梱包 VB の外観に異常 (VB の膨らみ等) がないことを継続して確認し、施設内のキャビネット内での保管管理を継続している。今後これらの結果を踏まえ、凝集沈殿焙焼体の保管廃棄を予定している。

なお、保管廃棄にあたっては非破壊測定を用いたスラッジ中の Pu 量の定量評価を行ったうえで実施予定である。

5) 分析件数及び保管本数を低減するための混合作業

水洗浄処理を実施したスラッジは、水洗浄効果の確認及び核燃料物質の計量管理に係る分析のために分析部門へ払出し、6.2.3 項に示す各種分析を実施した。前処理として粉末の溶解作業や、複数の分析装置を使用する必要があるため、全て的水洗浄後のスラッジに対し分析を行うことは、作業負荷が多かった。

水洗浄処理を開始した直後においては、水洗浄処理によりスラッジ中のナトリウム濃度が所定の濃度まで減少していることを確認するために、処理を実施した後のスラッジ 1 本ごとに分析を実施した。2019 年 1 月頃には約 10 本の処理が終了し、今回の水洗浄方法によりスラッジ中のナトリウム濃度が所定の値まで低減できることを確認したことから、分析件数の低減による作業負荷の軽減やサンプルの代表性の確保、施設内での保管本数を低減させるために、粉末の混合を実施した。混合作業には、Fig. 7.2 に示す粉砕機(レッチェ製:GM200)を使用した。粉砕機の 1 回あたりの取扱量は約 500 g であるため、以下に示す混合手順により水洗浄処理とは別の GB において混合作業を実施した。

- ① 各水洗浄後のスラッジ (2~3 本) から粉末を分取し、約 500 g の粉末を生成する。
- ② 粉砕機による混合作業を実施する。
- ③ 混合した粉末を一度トレイ内に移動させる。水洗浄後の各スラッジがなくなるまで②の作業を繰り返す。
- ④ スパチュラを使用し、ハンドリングによりトレイ内で混合・攪拌する。
- ⑤ トレイ内で約 500 g に分割し、再度分割した粉末を粉砕機により混合する。
- ⑥ ②~⑤を 3 回繰り返す。

上記手順で混合した粉末からスパチュラによりサンプリングを実施した。保管においては、水洗浄処理前に 2~3 本であったスラッジを 1 本に集約した。

水洗浄処理後では、スラッジ中に含まれる硝酸ナトリウム塩は洗い流しされ、スラッジごとに多少異なるが、粉末重量は概ね水洗浄前の約 40%まで減少するため、複数本(約 2~3 本)を 1 本のステンレス製の容器(約 2.6L)に集約することができた。

このため、分析件数を低減できると共に、水洗浄処理が終了した 2021 年 8 月時点において施設内に保管しているスラッジは 200 本から 118 本まで減少させることができた。

6) 水洗浄処理後における核燃料物質の分類

水洗浄処理を実施することで、取り扱った核燃料物質は水洗浄後のスラッジだけでなく、低放射性固体廃棄物等にも移行する。水洗浄処理後における核燃料物質の割合の結果を Fig. 7.3 に示す。

水洗浄処理後の核燃料物質は、約 90%が水洗浄後のスラッジに含まれている。それ以外には、水洗浄作業時に発生した廃液からの回収により発生したスラッジに約 5~7%、低放射性固体廃棄物に約 2~3%、分析試料中に約 1%含まれた。

水洗浄作業を実施した期間において、PCDF から廃液処理施設へは計約 2.9×10^4 L の廃液を払出したが、その廃液中の核燃料物質量は検出下限値未満であり、廃液処理施設に払出した廃液に移行する核燃料物質は十分に少ないこ

とを確認した。

7.2 長期保管後における評価

水洗浄処理によってスラッジ中のナトリウム濃度を 3 wt%以下とした後、1 年間の VB の膨らみの有無を確認した結果、水洗浄処理後のスラッジにおいては、ガスの発生による膨らみを確認したものはなかった。この結果を踏まえ、更に長期に保管したスラッジについての安定性を確認することとした。

水洗浄処理は約 4 年にわたり実施してきたため、水洗浄処理の初期に実施したスラッジの施設内での保管期間は 4 年間以上となる。確認対象のスラッジは、1~4 年以上の期間において、施設内に保管したスラッジ (17 本) を任意に選定した。確認項目は VB の膨らみや貯蔵容器からの取出し作業時のガスの発生の有無及び含水率とした。

VB の膨らみについては、施設内に保管しているスラッジにおいて、定期的の実施している VB の点検を継続して実施しており、全てのスラッジに膨らみは確認されなかった。また、貯蔵容器から取出し作業時のガスの発生については、貯蔵容器内の粉末缶に保管したスラッジについては、サンプリングのための貯蔵容器からの粉末缶の取出し作業時において、エアソープ等により貯蔵容器のパッキン部からのガスの発生の有無を確認した結果、ガスの発生は確認されず、貯蔵容器やパッキン部の変形はなく、設備等の周辺に汚染も確認されなかった。このため、貯蔵容器に保管したスラッジについてもガスの発生はないことを確認した。

スラッジ中の含水率の分析による結果については、再測定した含水率からスラッジを焙焼処理した直後の含水率を差し引き、保管期間に対する含水率の変化として Fig. 7.4 に整理した。同図において、若干の変化はあるものの含水率の変化量は、保管期間に対して一様な増加や減少傾向は認められなかった。

保管期間中に水分量の一様な増加がないことは、スラッジ中の硝酸ナトリウム塩による吸湿が生じていないことが確認できる。また、目視確認において VB の膨らみ等が確認されなかったことから、ガスの発生が生じていないことが確認できる。これらの結果から、長期にわたってスラッジは安定性を維持できていることを確認した。

8. 安定化処理による保管管理の効果

2.3 節に示したように施設内に保管しているスラッジは、安定化処理を実施する前においては、定期的な点検及び必要に応じて VB の交換を行い、保管管理を実施していた。しかし、安定化処理を実施することにより長期にわたる安定性を維持できたことその他、以下に示す管理が低減した。

8.1 保管管理に係る人時数及び作業員の被ばくの低減

安定化処理の実施以前は、スラッジの保管管理には、VB の梱包状態の点検作業及び VB の交換作業があり、作業人数（主作業及び補助作業）の確保及び被ばくの低減化のために 1 人あたりの作業時間の制限があることから、1 か月あたり約 5 人の作業員で平均約 70 人時が必要となっていた。

しかし、安定化処理の実施後においては、以下の変化により保管管理に必要な作業員数は 3 人に低減でき、人時は 1.5 人時に低減した。

- ・ 保管管理するスラッジの減少による点検時間の短縮
保管管理するスラッジの本数が、200 本から 118 本に減少したため、点検時間が短縮した。
- ・ VB 交換作業が不要になり、作業工程数の減少
安定化処理後においては、保管管理しているスラッジを梱包している VB が内部からのガスにより膨らむことがなくなったため、VB の交換作業自体が不要となった。

上記の結果より安定化処理を実施したことで、従来と比較し、約 98% と大幅な人時を低減してスラッジの保管管理が可能となった (Fig. 8.1 (a) 参照)。

また、スラッジの保管管理に係る作業が VB の梱包状態の点検作業だけとなり、VB 交換作業が不要になったため、鉛エプロン等を着想し作業等の直接スラッジを取扱う作業時間が短くなった。このため、安定化処理後におけるスラッジの保管管理作業に従事する作業員の各被ばく線量は、以下に示すように大きく低減させることができた (Fig. 8.1 (b) 参照)。

- ・ 手部線量 : 平均約 2.1 mSv/月から 0.26 mSv/月になり、約 88% の低減
- ・ 実効線量 : 平均約 0.12 mSv/月から 0.02 mSv/月になり、約 83% の低減
- ・ 体幹部線量 : 平均約 1.24 mSv/月から 0.07 mSv/月になり、約 94% の低減

今後、1 年以上の保管期間においてスラッジを梱包した VB に膨らみが確認されなかった結果に基づき、1 回/月で実施しているスラッジの点検頻度を見直すことができることから、更なる作業員の人時数及び被ばく線量の低減が期待できる。

8.2 廃棄物発生量の低減

安定化処理を実施する以前は、保管中に VB に膨らみを確認したスラッジに対して、VB 交換作業を実施していたため、約 3~5 個/月のカートンボックス (約 20 L) の廃棄物が発生していた。

しかし、安定化処理後においては、ガスの膨らみによる VB 交換作業自体がなくなったことから、スラッジの VB 交換に伴う廃棄物の発生はなくなった。このため、1 年間に換算するとカートンボックス約 60 個 (コンテナ (約 1,200 L) 約 1 基) 分の廃棄物発生量の低減に繋げることができた。

9. 結論

PCDFにおいて、施設操業当時から廃液処理工程で発生していたスラッジは、保管管理する中で梱包用のVBが、スラッジから発生したガスにより膨らむ事象を確認していた。このため、スラッジに対して、定期的な点検及び梱包用VBの交換を行うことにより、安全に保管管理を実施すると共に、ガスの発生に係る原因の調査とその対策を実施してきた。

ガスの発生に係る調査として、ガス検知管による測定結果から、水素及び酸素を確認している。また、スラッジの示差熱分析結果及び物質収支等から、スラッジには硝酸ナトリウム塩が多く含まれていることを確認している。この結果から、スラッジからのガスの発生メカニズムは、スラッジに含まれる硝酸ナトリウム塩が空気中の水分を吸湿し、その水分がスラッジ中の核燃料物質からの放射線を受けて放射線分解したことにより、保管中に水素と酸素が発生するものと考えられた。

スラッジを安定な状態で保管するために、ガスの発生原因であるスラッジ中の硝酸ナトリウム塩を除去する方法として、1996年や2001年にビーカースケールの試験を行い、それらの結果を基づいて2003年に保管していた22本のスラッジに対し水洗浄試験を行った。

試験の結果、水洗浄を実施したスラッジにおいて、含有するナトリウム濃度は約3wt%まで低減し、保管中においてVBの膨らみは確認されなかった。このことから、スラッジは水洗浄を実施することで、長期間安定して保管できることを確認した。

東海再処理施設は廃止措置段階に移行し、施設内に保管しているスラッジに対して安定化を行うために、先に実施した試験条件に基づき、水洗浄処理を2018年8月から開始し、2021年8月に完了した。

水洗浄処理を実施したスラッジは1年間にわたりVBにより膨らみの有無を確認し、2022年8月に水洗浄した全てのスラッジに対しVBに膨らみがないことを確認した。更に確認期間を延ばしてもVBに膨らみは確認されなかった。このため、施設内に保管するスラッジに対して、長期的に安定な状態とするための処理を完了することができた。

スラッジの長期的な安定性を確認できたことにより、従来ではスラッジの保管管理に必要であったVB交換作業がなくなり、スラッジの保管管理に必要な人時及びその作業により生じる被ばく線量、VB交換作業で発生していた放射性廃棄物を大幅に低減することができた。なお、2023年4月時点においては、全てのスラッジに対し、VBに膨らみ等の異常は確認されていないが、今後も定期的にVBの点検は継続して実施していく。

今後も、核燃料物質を含む試料の保管管理に係る作業員の被ばく低減や廃棄物発生量の低減を行いつつ、スラッジを含めた核燃料物質の長期的な保管のための安全確保に努める。

謝辞

中和沈殿焙焼体及び凝集沈殿焙焼体の安定化処理を実施するにあたっては、数多くの中和沈殿焙焼体及び凝集沈殿焙焼体の分析に尽力していただいた分析課、IAEA等の外部との調整に尽力していただいた核物質管理課に多大なご協力を頂きましたことを深く感謝いたします。

参考文献

- 1) H. Oshima, et al., Outline of the Co-conversion Facility of Pu-U Nitrate Solution to the Mixed-Oxide Powder Using a Microwave Heating Method, Trans. ANS, Vol. 40, 1982, pp.48-50.
- 2) 日本化学会, 化学便覧 基礎編 改訂 6 版, 2021, p.232, 696.
- 3) 燃料研究棟汚染事故に関する原因究明チーム, 燃料研究棟汚染事象における樹脂製の袋の破裂原因調査報告-有機物の放射線分解によるガス発生と内圧上昇について-, JAEA-Review 2017-038, 2018, 83p.
- 4) 日本原子力研究開発機構, 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構核燃料サイクル工学研究所再処理施設に係る廃止措置変更認可申請書(平成 30 年 6 月 5 日), 2018.
- 5) 原子力規制庁, 第 21 回東海再処理施設等安全監視チーム, 資料 2 プルトニウム転換技術開発施設(PCDF)におけるスラッジの取扱いについて, <https://www.da.nra.go.jp/data/NRA022011714-002-003.pdf>, (参照 2024-04-01) .
- 6) 田川博章, 硝酸塩の熱分解, 横浜国大環境研紀要, Vol.14, 1987, pp.41-57.
- 7) 大森栄一他, 東海再処理施設の安全性確認に係る基本データの確認, JNC TN8410 99-002, 1999, 205p.
- 8) 再処理プロセス・化学ハンドブック検討委員会, 再処理プロセス・化学ハンドブック 第 3 版, JAEA-Review 2015-002, 2015, p.561.
- 9) 宇埜正美, ナトリウムウラネートの合成, 日本原子力学会和文論文誌, Vol. 16, No. 3, 2017, pp.153-160.



Photo 1.1 スラッジの保管場所に使用しているグローブボックス外観図

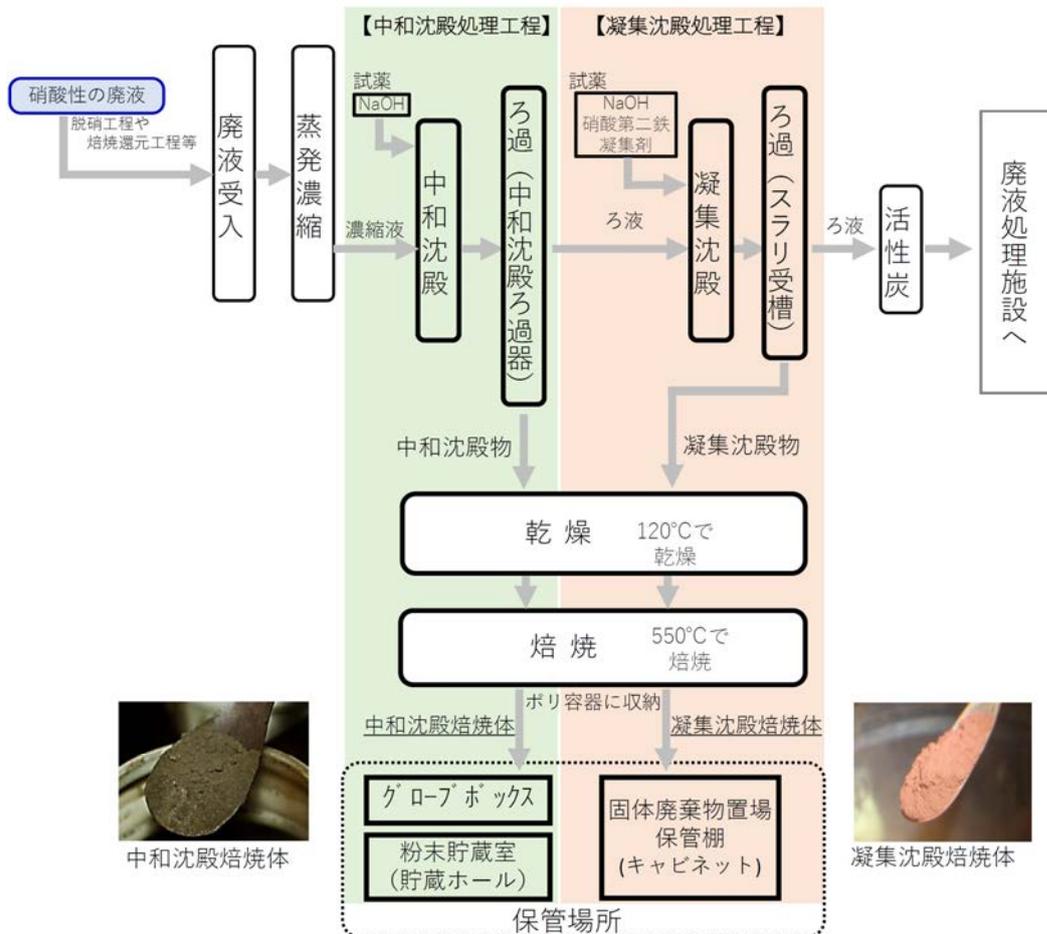


Fig. 2.1 PCDFにおける廃液処理工程フロー

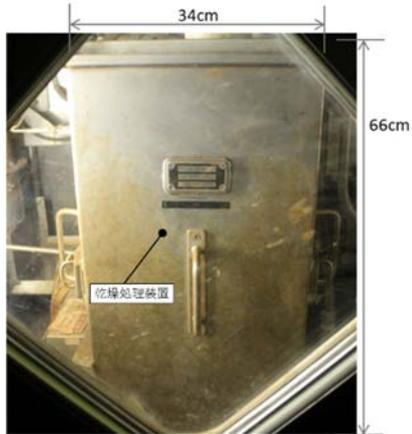


Photo 2.1 乾燥処理装置

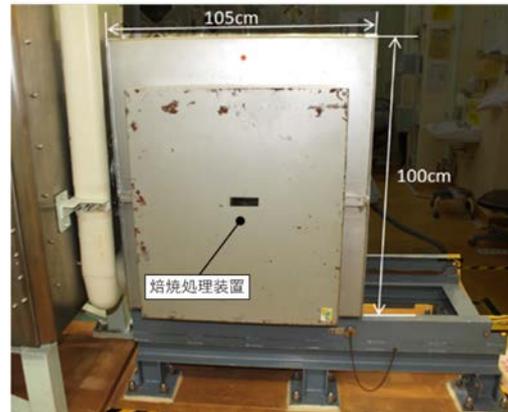


Photo 2.2 焙焼処理装置



(a) VB に膨らみがないスラッジ



(b) VB に膨らみを確認したスラッジ

Photo 2.3 スラッジのVB梱包状態

Table 3.1 PCDF に保管しているスラッジの組成例

	中和沈殿焙焼体	凝集沈殿焙焼体
粉末重量[g]	1,800~2,200	2,500~3,000
Pu 濃度[wt%]	1~12	検出下限値以下~ 4
U 濃度[wt%]	1~40	検出下限値以下~20
含水率*1[wt%]	2~5	4~5
ナトリウム濃度*2[wt%]	20~30	5~20
不純物 (Fe+Cr+Ni) *3[wt%]	20~50	50~65
表面線量率 (γ) [μSv/h]	1,000~20,000	800~40,000

*1:過去に実施した分析値

*2:分析値及び物質収支による計算値

*3:不純物分析（定性分析）の結果、Fe, Cr, Ni に有意量を確認し、その物質収支による計算値

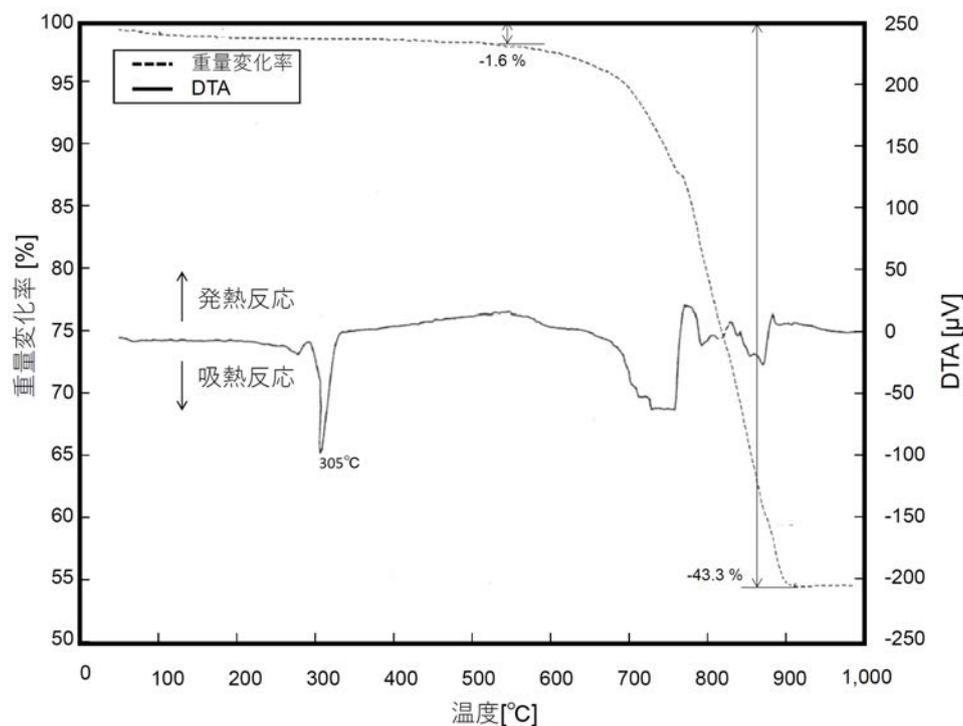


Fig. 3.1 スラッジの示差熱分析結果

Table 3.2 スラッジからの発生ガスの確認結果

No.	測定対象	測定値
1	H ₂	0.5～2% ^{*1} (参考 (大気成分：約 5×10 ⁻⁵ %))
2	O ₂	21～24% ^{*2} (参考 (大気成分：約 21.0%))
3	CO ₂	0.01%～0.05% (参考 (大気成分：約 0.04%))
4	NO	未検出 (< 2.5 ppm)
5	NO ₂	未検出 (< 0.5 ppm)
6	NO _x	未検出 (< 0.03 ppm)
7	HNO ₃	未検出 (< 0.1 ppm)
8	F ₂	未検出 (< 0.5 ppm)
9	HF	未検出 (< 0.5 ppm)
10	Cl ₂	未検出 (< 0.025 ppm)
11	HCl	未検出 (< 0.2 ppm)

*1：ガス検知管（水素）の測定範囲が0.5～2%であるため、それ以上の濃度であっても2%と記載

*2：ガス検知管（酸素）の測定範囲が21～24%であるため、それ以上の濃度であっても24%と記載

Table 3.3 ガス発生速度評価に使用したスラッジの組成

項目	値	単位	備考
粉末重量	2,234.7	g	秤量値
発熱量	1.69×10 ⁻²	W/gPu	計算値
ナトリウム	20.0	wt%	計算値
含水率	5.0	wt%	分析値
金属不純物	16.5	wt%	計算値

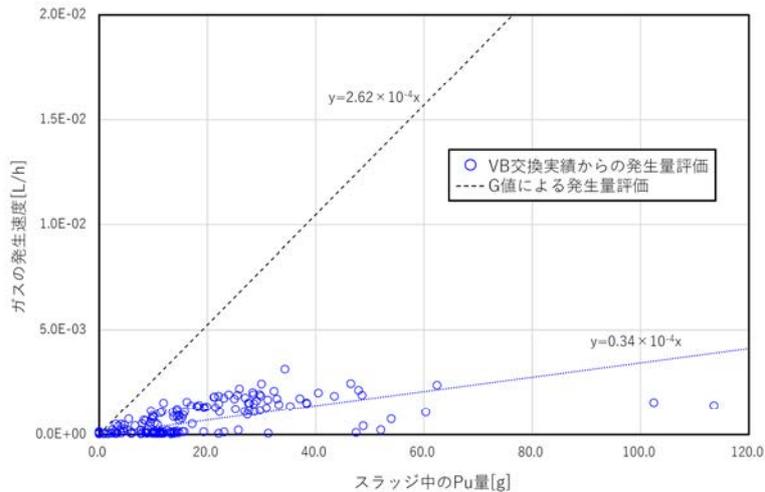


Fig. 3.2 G 値によるガスの発生速度及び VB 交換実績からのガスの発生速度

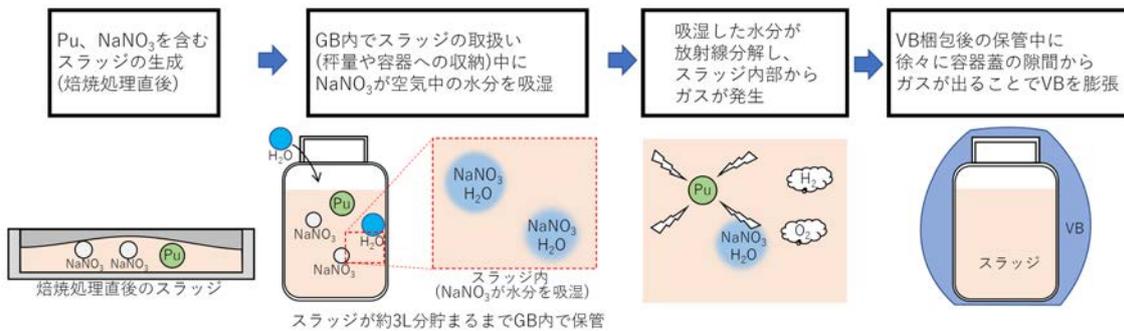


Fig. 4.1 保管中のスラッジからのガスが発生する経路

Table 5.1 硝酸ナトリウム塩を取り除く方法に係る検討

特性	方法	メリット	デメリット	備考
高温での熱分解	高温加熱処理 (800℃以上に加熱し硝酸ナトリウムを熱分解させる。)	<ul style="list-style-type: none"> 再度加熱処理するものであるため、保管中の焙焼体に対し処理できる。 試薬等を使用せずに処理できる。 	<ul style="list-style-type: none"> 分解後に生成する酸化ナトリウムも水を吸湿する性質があるため、保管時にガスが発生する可能性がある。 スラッジの重量減少は限定的である。 既存の焙焼処理設備が使用できず、高温処理するための設備更新が必要である。 	<ul style="list-style-type: none"> 熱分解後であっても、スラッジ中にはナトリウムが残存する。
水への高い溶解度	水洗浄処理 (焙焼体を純水に浸漬し硝酸ナトリウム塩を純水に溶解・分離し、再度焙焼処理する。)	<ul style="list-style-type: none"> 純水のみを使用し、既存のスラッジの生成と同じ手順(ろ過、乾燥、焙焼)であるため、保管中の焙焼体に対し処理できる。 硝酸ナトリウムは水への溶解度が高いことから、スラッジからナトリウム自体を除去できる。 スラッジの重量減少が期待できる。 既存設備(ろ過、焙焼処理)が使用できる。 	<ul style="list-style-type: none"> 核燃料物質が洗浄液に同伴する可能性がある。 	<ul style="list-style-type: none"> 核燃料物質が同伴した洗浄液は中和及び凝集沈殿処理することで、核燃料物質を回収できる。
	水洗浄処理*1 (沈殿物を純水に浸漬し硝酸ナトリウム塩を純水に溶解・分離し、再度焙焼処理する。)	<ul style="list-style-type: none"> 硝酸ナトリウムは水への溶解度が高いことから、沈殿物からナトリウム自体を除去できる。 沈殿物の重量減少が期待できる。 既存設備(ろ過、焙焼処理)が使用できる。 	<ul style="list-style-type: none"> すでに焙焼処理し保管しているスラッジには適用できない。 核燃料物質が洗浄液に同伴する可能性がある。 	<ul style="list-style-type: none"> 核燃料物質が同伴した洗浄液は中和及び凝集沈殿処理することで、核燃料物質を回収できる。

*1: 廃液処理の沈殿物に水洗浄処理を行い、生成するスラッジに対する物性調査等に関して、2009年から2013年にかけて日本原燃株式会社と業務協力を実施した。

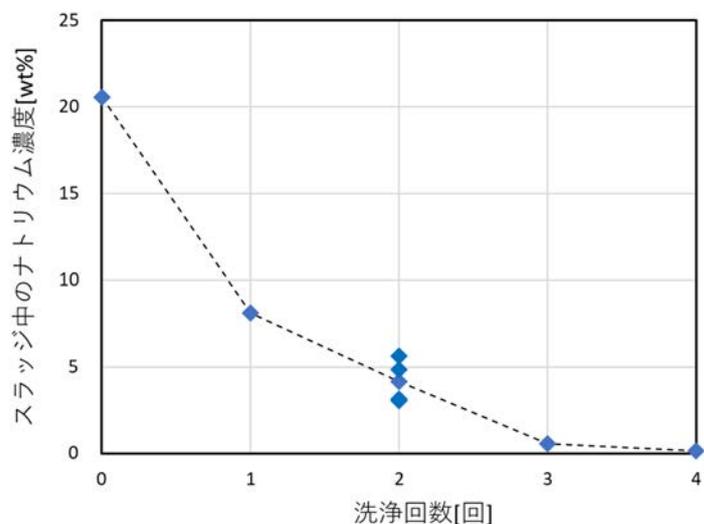


Fig. 5.1 水洗回数ごとのナトリウム濃度の減少結果

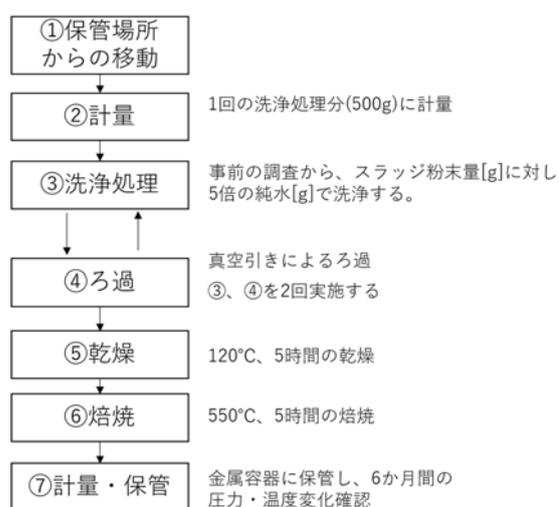


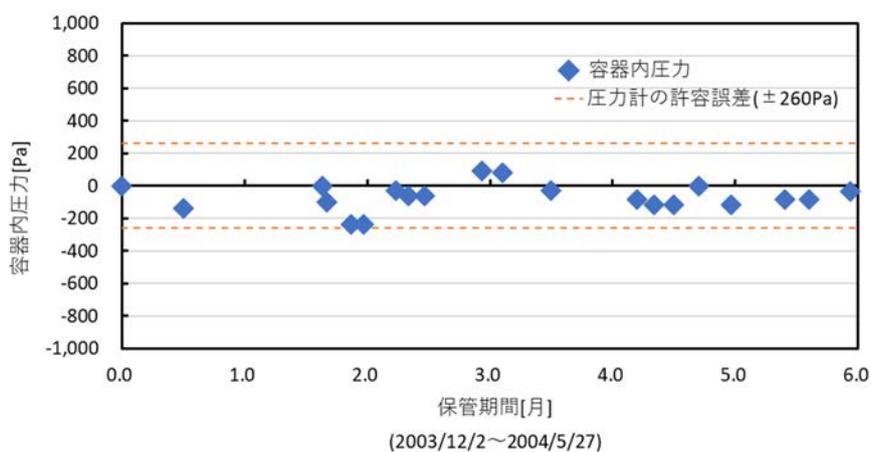
Fig. 5.2 スラッジの水洗浄試験フロー（2003年実施）



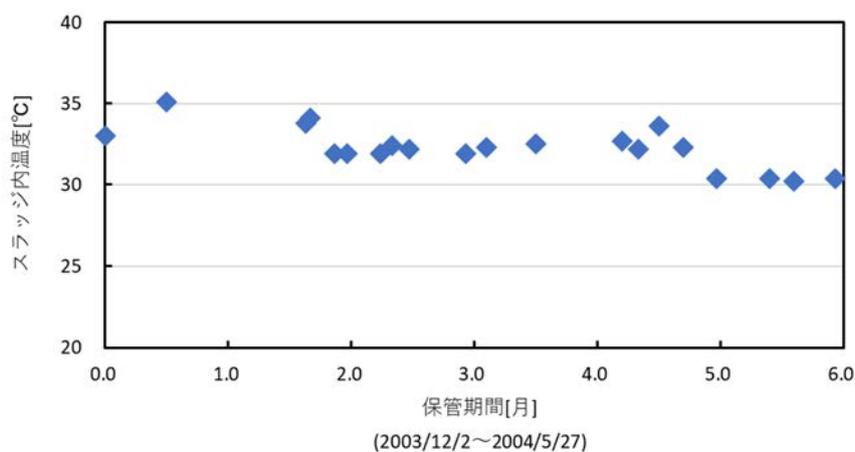
Photo 5.1 安定性確認に使用したステンレス容器外観図

Table 5.2 水洗浄試験におけるスラッジの粉末重量変化

スラッジ No.	粉末重量[g]		Pu の回収率[%]	U の回収率[%]	スラッジ中の Na 濃度[wt%]
	水洗浄前	水洗浄後			
03SS001	9,580.7	3,888.5 (約 60%減少)	約 97.7	約 87.7	3.11
03SS002	4,943.1	2,602.3 (約 47%減少)	約 85.3	約 99.5	3.16
03SS003	10,367.1	2,901.5 (約 72%減少)	約 93.1	約 84.7	3.72
03SS004	10,206.0	5,194.2 (約 49%減少)	約 84.3	約 86.9	6.45
—	計 35,096.9	計 14,586.5 (約 58%減少)	平均約 91.0	平均約 91.0	—



(a) 水洗浄試験後のスラッジ容器内部の圧力変化



(b) 水洗浄試験後のスラッジ内部の温度変化

Fig. 5.3 水洗浄試験後スラッジ (03SS001) の保管期間の圧力及び温度確認結果

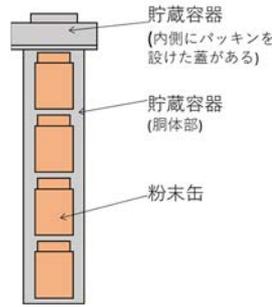


Fig. 5.4 貯蔵容器内の粉末缶の配置

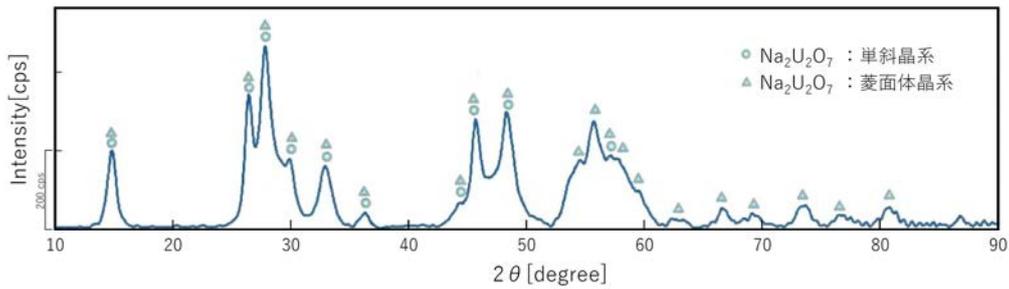


Fig. 5.5 550°Cで焙焼処理を実施した後のスラッジの X 線回折測定結果

Table 6.1 安定化処理のための計量管理と保障措置に係る対応

	在庫	保管廃棄物
計量管理	<ul style="list-style-type: none"> 保管本数 核物質質量等の申告 	<ul style="list-style-type: none"> 保管廃棄物の本数 核物質質量等の把握
保障措置	<ul style="list-style-type: none"> ランダム中間在庫検認(RII) 	<ul style="list-style-type: none"> 保管廃棄物の保障措置活動の実施
	<ul style="list-style-type: none"> 実在庫検認(PIV) 	
	<ul style="list-style-type: none"> 施設の運転状態の確認査察(OSC) 〔スラッジ安定化処理のために査察を新規追加〕 	

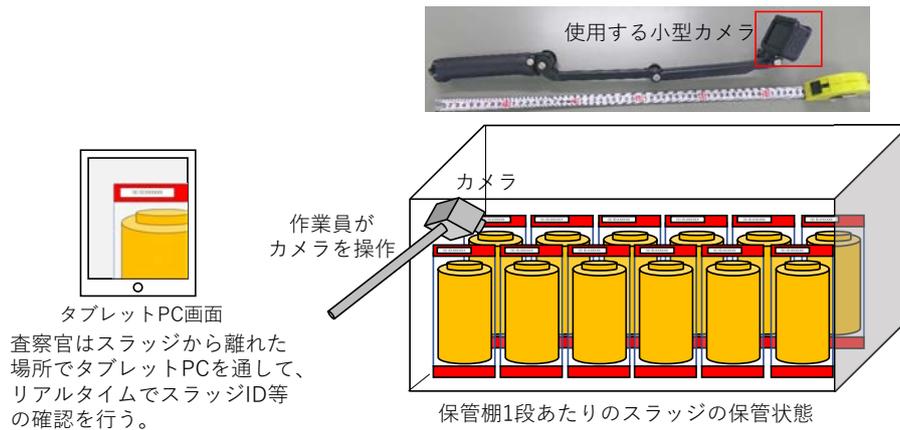


Fig. 6.1 検認作業時の査察官の被ばく低減に向けた取組み



(a) スラッジの水洗浄作業を行う GB 外観図 (b) 作業員の基本装備 (c) スラッジの運搬台車

Photo 6.1 スラッジ安定化処理を行う上で使用する GB 外観、運搬台車、作業員の基本装備

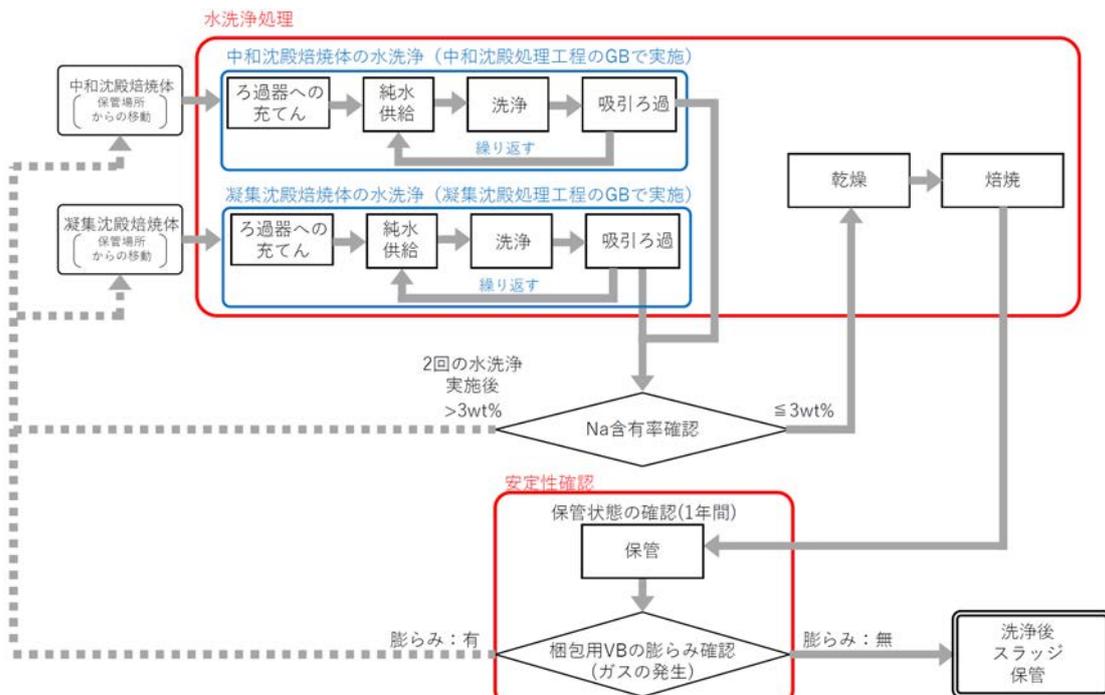
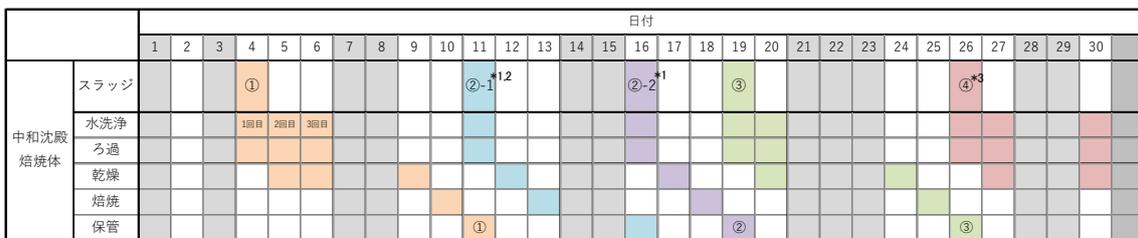


Fig. 6.2 スラッジの安定化処理フロー

Table 6.2 水洗浄試験と安定化処理の比較表

		水洗浄試験	安定化処理	
実施期間		2003/6~2004/6	2018/8~2021/8	
対象		GB内に保管していた22本	施設内に保管していた175本*2	
水洗浄	水洗浄設備	中和沈殿 処理工程設備	中和沈殿 処理工程設備 (中和沈殿焙焼体)	凝集沈殿 処理工程設備 (凝集沈殿焙焼体)
	水洗浄時の 1回の取扱量	500 g	450 g*3	容器1本分 (約2,000~3,000 g)
	ろ過方法	真空引き	真空引き	真空引き + 遠心ろ過
	熱処理	乾燥処理 (約120 °C) 焙焼処理 (約550 °C)	乾燥処理 (約120 °C) 焙焼処理 (約550 °C)	
	液量	粉末重量の5倍	粉末重量の5倍	
	水洗浄回数	2回	2回	
	終了の 判断基準	-	Na濃度が3wt%以下*4	
安定性の 確認	確認方法	金属容器に圧力計と温度計 を取り付け、圧力と温度の変化を確認	金属容器に収納し、 梱包したVBの膨らみを確認	
	確認期間	6か月間 [貯蔵容器に長期保管(13年)*1]	1年間	

- *1：6 か月間において、温度の上昇やガスの発生が確認されなかったことから、長期保管させるために貯蔵容器で保管した。約 13 年後に貯蔵容器から取り出した際、容器内の内部圧力上昇等による貯蔵容器蓋の押上、シール部の変形、汚染等は確認されなかった。
- *2：施設には 200 本のスラッジを保管しているが、3.5 節に示したガスの発生が十分低いと評価した 25 本を除いた 175 本を水洗浄処理の対象とした。
- *3：試験時は取扱量を 500 g としたが、水洗浄に使用するフィルタのサイズが 3 L のため、処理時においては 450 g に下げて取り扱うこととした。
- *4：判断基準は水洗浄試験においてナトリウム濃度が 3.1~6.5 wt%であったことを踏まえ、安全側に管理するために 3wt%と設定した。



- ：取扱い番号
- *1：②-1、②-2は安定化処理前は1本の容器に保管していたが核物質量が230gPu+Uを超過したため、処理前に230gPu+Uを下回るように2分割し、取り扱った。
- *2：水洗浄作業においては1本/1GBとしているため、①をバッグアウトした後、②-1をバッグインした。
- *3：④のスラッジは「保管」が翌月になるため、翌月の処理本数としてカウントした。

Fig. 6.3 1 か月あたりの処理スケジュール例 (中和沈殿焙焼体)

		日付																															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
凝集沈殿 焙焼体	ア行&No		④		⑤												⑥		⑦,⑧				⑨		⑩,⑪		⑫						⑬,⑭
	水洗浄																																
	ろ過																																
	乾燥																																
	焙焼																																
保管		①,②	1,2		③	1										④		⑤					⑥		⑦,⑧		⑨					⑩,⑪	

○：取扱い番号

*1：前月から取り扱っているが、水洗浄処理後の保管が当月のため、当月の処理本数としてカウントした。

*2：水洗浄処理前に予め集約作業を実施したスラッジである。

*3：水洗浄処理後の保管は翌月のため、翌月の処理本数としてカウントした。

Fig. 6.4 1か月あたりの処理スケジュール例（凝集沈殿焙焼体）

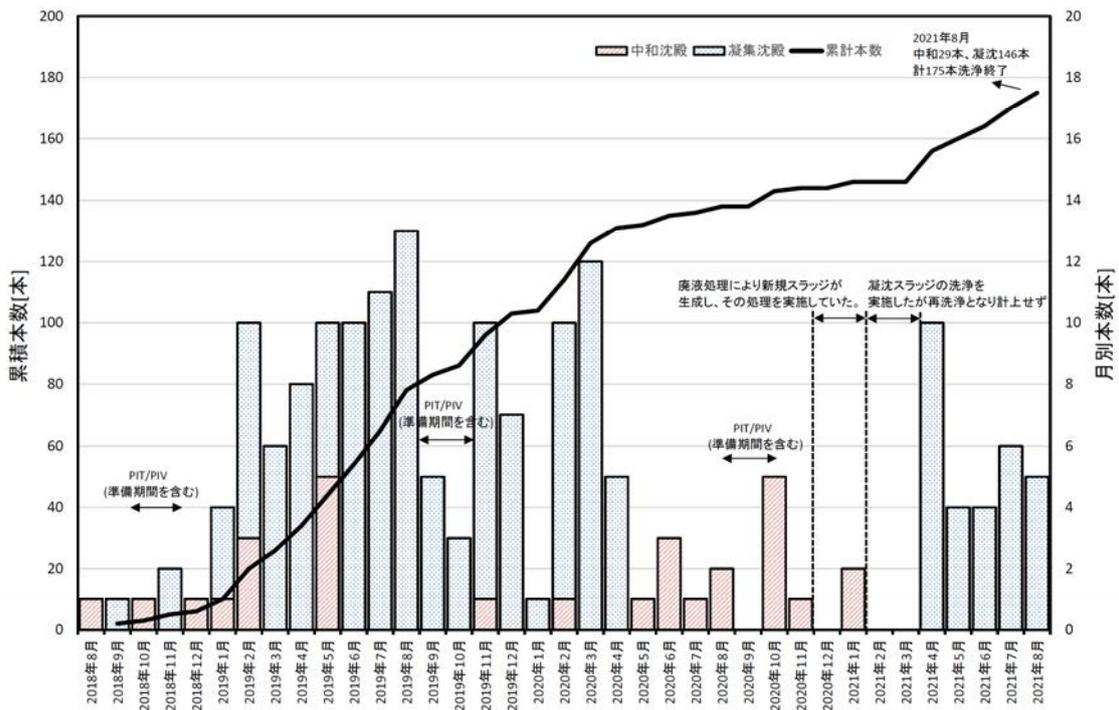


Fig. 7.1 スラッジの水洗浄処理実績



Photo 7.1 粉碎に使用した粉碎機



(a) 水洗浄処理直後



(b) 1年間の安定化確認後
(VBの膨らみは確認されていない。)

Photo 7.2 安定化処理直後及び1年間の保管後のVB梱包状態

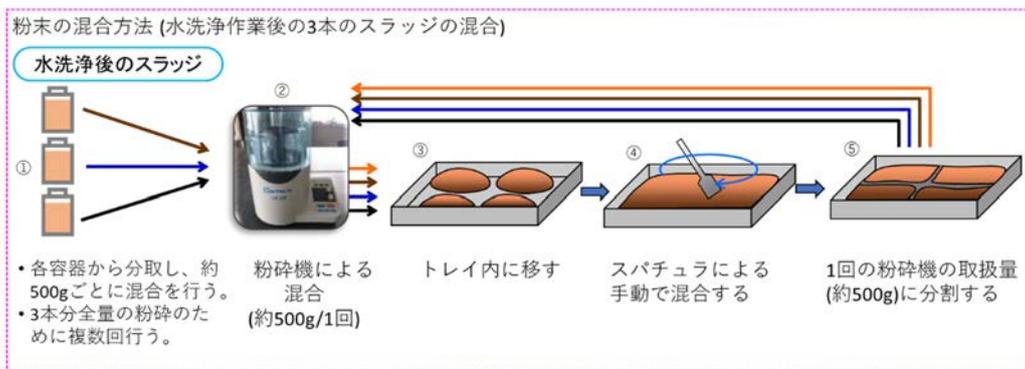


Fig. 7.2 複数本のスラッジの混合方法

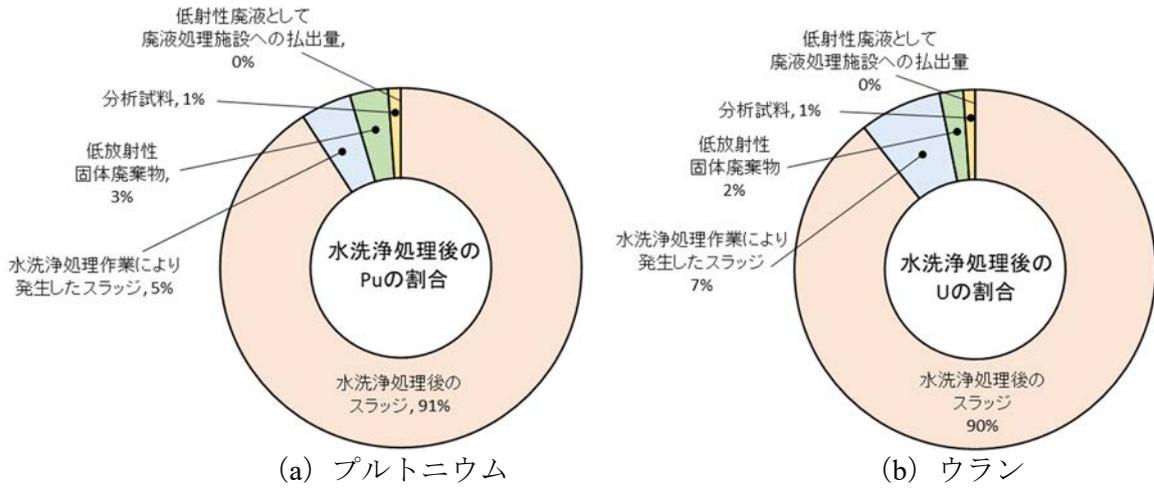


Fig. 7.3 水洗浄処理後における取り扱った核燃料物質の割合

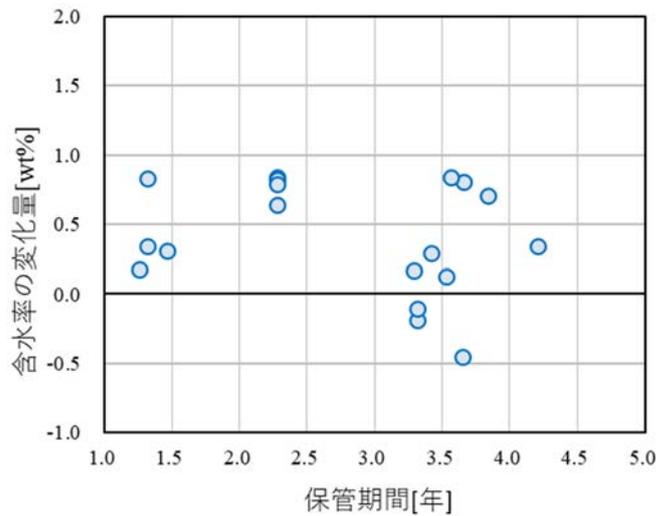


Fig. 7.4 保管期間における含水率の変化量

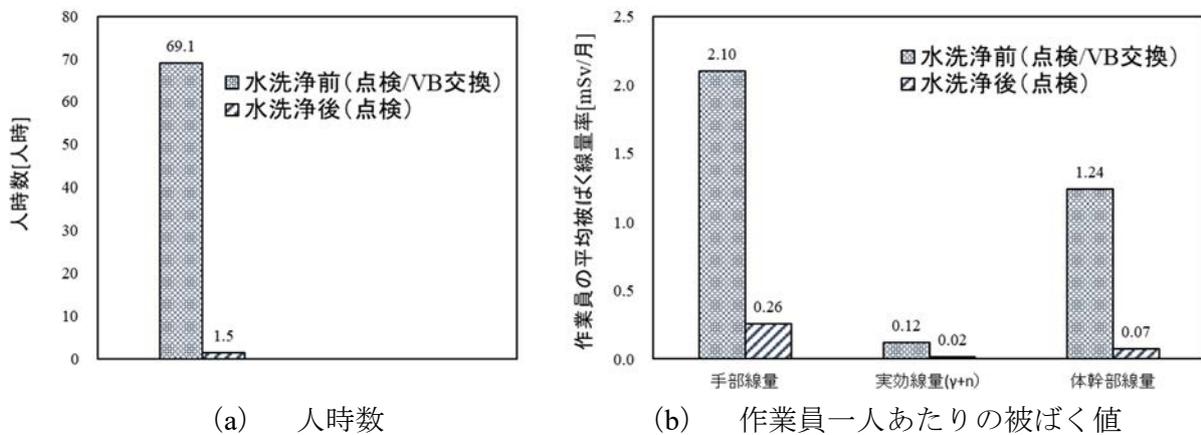


Fig. 8.1 安定化処理前後におけるスラッジの保管管理に必要な人時数と作業員の被ばく値の変化

This is a blank page.

