JAEA-Review 2019-028 DOI:10.11484/jaea-review-2019-028



放射性核種の長期安定化を指向した 使用済みゼオライト焼結固化技術の開発 (委託研究)

 一平成 30 年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業
 Development of the Sintering Solidification Method for Spent Zeolite to Long-term Stabilization (Contract Research)
 -FY2018 Center of World Intelligence Project for Nuclear Science/Technology and Human Resource Development-

> 廃炉国際共同研究センター 芝浦工業大学

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science Shibaura Institute of Technology

> 福島研究開発部門 福島研究開発拠点

Fukushima Research Institute Sector of Fukushima Research and Development

March 2020

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。 本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてに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ホームページ(<u>https://www.jaea.go.jp</u>) 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. Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to 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, 2020

放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオライト焼結固化技術の開発(委託研究) - 平成 30 年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 –

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

廃炉国際共同研究センター

芝浦工業大学

(2019年11月19日受理)

日本原子力研究開発機構 (JAEA) 廃炉国際共同研究センター (CLADS) では、平成 30 年度 英 知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業(以下、「本事業」という)を実施している。本 事業は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所の廃炉等を始めとした原子力 分野の課題解決に貢献するため、国内外の英知を結集し、様々な分野の知見や経験を、従前の機 関や分野の壁を越えて緊密に融合・連携させた基礎的・基盤的研究及び人材育成を推進すること を目的としている。平成 30 年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行する ことで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成を より安定的かつ継続的に実施する体制を構築した。

本研究は、研究課題のうち、平成 30 年度「放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオラ イト焼結固化技術の開発」について取りまとめたものである。

本研究は、継続して発生する Cs 等の放射性核種を吸着したゼオライト(使用済みゼオライト) の焼結固化法の開発を目的とする。焼結固化法は、使用済みゼオライトにガラスをバインダーと して添加し、それらを焼結することで核種を固定化する新たな固化法である。本法は、ガラス固 化と比較して固化体の大幅な減容や焼成固化と同程度の安定な固化体の形成が期待できる。本事 業では、コールド試験により焼結固化に適したガラスの選定、焼結温度等の最適化を図りホット 試験で実証する。

平成 30 年度においてバインダーの候補ガラスの熱特性、及び加熱雰囲気が焼結固化に及ぼす影響について調査した。また、放射性核種を含む模擬汚染水を作成するための照射済燃料を選定し、 試料の状態を確認した。さらに、ゼオライトの固化、焼成固化等に関する既存の研究成果及び最新の研究動向を調査した。

本報告書は、日本原子力研究開発機構の英知事業における委託業務として、芝浦工業大学が実施した成果に関するものである。

廃炉国際共同研究センター:〒979-1151 福島県双葉郡富岡町大字本岡字王塚 790-1

JAEA-Review 2019-028

Development of the Sintering Solidification Method for Spent Zeolite to Long-term Stabilization (Contract Research)

- FY2018 Center of World Intelligence Project for Nuclear Science/Technology and Human Resource Development -

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science

Shibaura Institute of Technology

Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development Japan Atomic Energy Agency Tomioka-machi, Futaba-gun, Fukushima-ken

(Received November 19, 2019)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Center of World Intelligence Project for Nuclear Science/Technology and Human Resource Development (hereafter referred to "the Project") in FY2018. The Project aims to contribute to solving problems in nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. For this purpose, intelligence was collected from all over the world, and basic research and human resource development were promoted by closely integrating/collaborating knowledge and experiences in various fields beyond the barrier of conventional organizations and research fields. The sponsor of the Project was moved from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to JAEA since the newly adopted proposals in FY2018. On this occasion, JAEA constructed a new research system where JAEA-academia collaboration is reinforced and medium-to-long term research/development and human resource development contributing to the decommissioning are stably and consecutively implemented.

Among the adopted proposals in FY2018, this report summarizes the research results of the "Development of the Sintering Solidification Method for Spent Zeolite to Long-term Stabilization".

The present study aims to develop the sintering solidification method for zeolites (spent zeolites) that adsorbs continuously generated radionuclides such as cesium. The sintering solidification method is able to stabilize adsorbed radionuclides such as cesium in zeolites by adding a glass as a binder to spent zeolite and sintered it. It is expected that the sintering solidification method is significantly reduce the volume of the solidified body compare with the glass solidification method and to form a stable solidified body equivalent to the calcination solidification method. In this project, we planned to select a glass suitable for the sintering solidification method and optimize the sintering temperature, etc. using non-radioactive nuclides (cold tests), and verify it by using radioactive nuclides (hot tests).

In FY2018, we investigated the thermal properties of candidate glasses for binder and the effect of heating atmosphere on the sintering solidification method. Irradiated fuel for preparing simulated contaminated water containing radionuclides was selected and the condition of it was observed. In addition, we surveyed existing research results and latest research trends about solidification of zeolite, calcination solidification and so on.

Keywords: Sintering Solidification Technology, Spent Zeolite, Cesium, Pollucite, Radioactively Contaminated Water, Long-term Stabilization, Reduction of Radioactive Waste

This work was performed by Shibaura Institute of Technology under contract with Japan Atomic Energy Agency.

目次

1	英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要	1
2	平成 30 年度採択課題	2
付約	禄 成果報告書	5

Contents

1.	Outline of Center of World Intelligence Project for Nuclear Science/Technology and Human Resour	ce
	Development	. 1
2.	Accepted Proposal in FY2018	. 2
Ap	pendix Result Report	. 5

This is a blank page.

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要

文部科学省では、「東京電力(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等研究開発の加速プラン(平成 26 年 6 月文部科学省)」等を踏まえ、平成 27 年度から「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」(以下、「本事業」という。)を立ち上げ、「戦略的原子力共同研究プログラム」、「廃炉加速化研究プログラム」及び「廃止措置研究・人材育成等強化プログラム」を推進している。

具体的には、国内外の英知を結集し、国内の原子力分野のみならず様々な分野の知見や経験を、 機関や分野の壁を越え、国際共同研究も含めて緊密に融合・連携させることにより、原子力の課 題解決に資する基礎的・基盤的研究や産学が連携した人材育成の取組を推進している。

一方、日本原子力研究開発機構(以下、「JAEA」という。)では、平成27年に廃炉国際共同研 究センター(以下、「CLADS」という。)を組織し、「東京電力ホールディングス(株)福島第一 原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」等を踏まえ、東京電力ホールディング ス(株)福島第一原子力発電所廃炉(以下、「1F廃炉」という。)に係る研究開発を進めている。

また、平成 29 年 4 月に CLADS の中核拠点である「国際共同研究棟」の運用を開始したこと を踏まえ、今後は CLADS を中核に、廃炉の現場ニーズを踏まえた国内外の大学、研究機関等と の基礎的・基盤的な研究開発及び人材育成の取組を推進することにより、廃炉研究拠点の形成を 目指すことが期待されている。

このため、本事業では平成 30 年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移 行することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材 育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築することとし、従来のプログラムを、①共通 基盤型原子力研究プログラム、②課題解決型廃炉研究プログラム、③国際協力型廃炉研究プログ ラム、④研究人材育成型廃炉研究プログラム(平成 31 年度より新設)に再編した。

2. 平成 30 年度採択課題

平成 30 年度は「共通基盤型原子力研究プログラム」、「課題解決型廃炉研究プログラム」、「国際協力型廃炉研究プログラム」において、研究課題の採択を決定した。公募の概要は以下のとおりである。

· 公募期間:平成 30 年 5 月 22 日 (火) ~6 月 22 日 (金)

平成 30 年 5 月 22 日 (火) ~7 月 12 日 (木) ※日英共同研究のみ

· 提案数:

共通基盤型原子力研究プログラム 49 課題(若手研究 14 課題、一般研究 35 課題)

課題解決型廃炉研究プログラム 28課題

国際協力型廃炉研究プログラム 5課題

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審 査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定し、その後、PD(プ ログラムディレクター)・PO(プログラムオフィサー)会議での審議を経て、表 2-1 に掲げる 19 の採択課題を決定した。

表 2-1 平成 30 年度採択課題一覧(1/3)

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
被災地探査や原子力発電所建屋内情報収集のための 半自律ロボットを用いたセマンティックサーベイマ ップ生成システムの開発	河野 仁	東京工芸大学
汚染土壌の減容を目的とした重液分離による放射性 微粒子回収法の高度化	山﨑(信哉	筑波大学
ラドンを代表としたアルファ核種の吸入による内部 被ばくの横断的生体影響評価	片岡 隆浩	岡山大学
炉心溶融物の粘性及び表面張力同時測定技術の開発	大石 佑治	大阪大学
iPS 細胞由来組織細胞における放射線依存的突然変 異計測系の確立	島田 幹男	東京工業大学

表 2-1 平成 30 年度採択課題一覧 (2/3)

課題名	研究代表者	所属機関
レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低い ストロンチウム 90 の迅速分析技術開発	岩田 圭弘	東京大学

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオラ イト焼結固化技術の開発	新井 剛	芝浦工業大学
燃料デブリ取り出しを容易にするゲル状充填材の開 発	牟田 浩明	大阪大学
レーザー蛍光法を用いた燃料デブリ変質相の同定	斉藤 拓巳	東京大学
過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発	岡本 保	木更津工業高等 専門学校
レーザー加工により発生する微粒子の解析と核種同 定手法の開発	長谷川 秀一	東京大学

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
合金相を含む燃料デブリの安定性評価のための基盤 研究	桐島 陽	東北大学
ガンマ線画像スペクトル分光法による高放射線場環 境の画像化による定量的放射能分布解析法	谷森 達	京都大学
燃料デブリ取出し時における放射性核種飛散防止技 術の開発	鈴木 俊一	東京大学

表 2-1 平成 30 年度採択課題一覧 (3/3)

課題名	研究代表者所属機関	
アルファダストの検出を目指した超高位置分解能イ メージング装置の開発	黒澤 俊介	東北大学
ナノ粒子を用いた透明遮へい材の開発研究	渡邉 隆行	九州大学
先端計測技術の融合で実現する高耐放射線燃料デブ リセンサーの研究開発	萩原 雅之	大学共同利用機 関法人高エネル ギー加速器研究 機構

国際協力型廃炉研究プログラム(日英共同研究)

課題名	研究代表者	所属機関
放射性微粒子の基礎物性解明による廃炉作業リスク 低減への貢献	五十嵐 康人	茨城大学
放射線耐性の高い薄型 SiC 中性子検出器の開発	三澤 毅	京都大学

国際協力型廃炉研究プログラム(日仏共同研究)

課題名	研究代表者	所属機関
採択なし	_	_

本報告書は上記のうち、共通基盤型原子力研究プログラム【一般研究】「放射性核種の長期安定 化を指向した使用済みゼオライト焼結固化技術の開発」について記したものである。 研究成果を取りまとめた成果報告書を付録として添付する。

付録

成果報告書

This is a blank page.

平成 30 年度

日本原子力研究開発機構

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

放射性核種の長期安定化を指向した 使用済みゼオライト焼結固化技術の開発 (契約番号 301116)

成果報告書

平成 31 年 3 月 学校法人芝浦工業大学

JAEA-Review 2019-028

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究 開発機構の「英知を結集した原子力技術・人材育 成推進事業」による委託業務として、学校法人 芝浦工業大学が実施した平成 30 年度「放射性核 種の長期安定化を指向した使用済みゼオライト 焼結固化技術の開発」の成果を取りまとめたも のです。

目次

表·	一覧 · · · · · ·		iii
义·	−覧 · · · · · ·		iii
略	語一覧 · · · · ·		vi
概	略 · · · · · · · · · ·		vii
1.	はじめに		. 1
2.	業務計画		. 3
:	2.1. 全体計画		. 3
	2.1.1. 開発	項目および内容	. 3
	2. 1. 1. 1.	ガラスマトリックスを用いた焼結固化の開発	. 3
	2. 1. 1. 2.	核種が焼結固化体に与える影響評価	. 3
	2. 1. 1. 3.	焼結固化プロセスの概念設計及び総合評価	. 4
	2. 1. 1. 4.	研究推進	. 4
	2.1.2. 開発	体制および工程	. 4
:	2.2. 平成 30 年	₣度の成果の目標および業務の実施方法	. 6
	2.2.1. 開発	項目および内容	. 6
	2. 2. 1. 1.	ガラスマトリックスを用いた焼結固化の開発	. 6
	2. 2. 1. 2.	核種が焼結固化体に与える影響評価	. 6
	2. 2. 1. 3.	焼結固化プロセスの概念設計及び総合評価	. 6
	2. 2. 1. 4.	研究推進	. 6
	2.2.2.開発	体制および工程	. 6
3.	平成 30 年度の)実施内容および成果	. 7
ļ	3.1. ガラスマ	トリックスを用いた焼結固化の開発	. 7
	3.1.1. ゼオ	ライトの焼結固化条件の評価(芝浦工業大学、連携先:原子力機構)	. 7
	3. 1. 1. 1.	ガラスマトリックス選定のための基礎試験	. 7
	3. 1. 1. 2.	最適な焼結条件を決定するための基礎試験	18
	3. 1. 1. 3.	まとめ	29
÷	3.2. 核種が焼き	結固化体に与える影響評価	30
	3.2.1. 照射	済燃料の選定(連携先:原子力機構)	30
	3. 2. 1. 1.	試料選定	30
	3. 2. 1. 2.	試料状態の確認	31
	3. 2. 1. 3.	まとめ	32
	3.3. 焼結固化	プロセスの概念設計および総合評価	33
	3.3.1. 既往	の研究成果の調査(再委託先:ユニオン昭和)	33
	3. 3. 1. 1.	セラミックス固化処理	33
	3. 3. 1. 2.	ゼオライト焼結固化	33
	3. 3. 1. 3.	二次固体廃棄物としてのゼオライトの処理	42

		3. 3. 1. 4.	固化助剤としてのゼオライトの利用例	43
		3. 3. 1. 5.	最新の研究動向に基づく焼結固化条件の検討	45
		3. 3. 1. 6.	国際会議および国内会議調査報告	47
		3. 3. 1. 7.	まとめ	51
	3.4.	研究推進		54
4.	結言	:		55

表一覧

表	3-1	各ガラス試料の組成および仕様	. 7
表	3-2	熱重量測定および示差熱分析の試験条件	. 8
表	3-3	イメージ炉装置による親和性試験の温度プログラム	11
表	3-4	イメージ炉装置による相溶性試験の温度プログラム	15
表	3-5	焼結温度の保持時間の変化に伴うポルサイト形成試験の温度プログラム	19
表	3-6	Cs 吸着量の変化に伴うポルサイト形成試験の温度プログラム	22
表	3-7	ATR 燃料と BWR 燃料の比較	30
表	3-8	Cs、Sr 吸着ゼオライトの高温での相変化	35
表	3-9	Cs、Sr を飽和吸着した A 型およびチャバサイトの高温での相変化	35
表	3-10	Cs および Sr を固定したセラミックス固化体の圧縮強度(五回測定平均値)	36
表	3-11	レーザーフラッシュ法により測定した Cs 固化体の熱物性値	41
表	3-12	鉄リン酸ガラスとホウケイ酸ガラスの特性比較	47
表	3-13	固化体特性の比較	50

図一覧

図 1-1	実施内容と担当機関の概略図	. 2
図 2-1	開発体制図	. 5
図 2-2	年度別の開発工程	. 5
図 2-3	平成 30 年度の開発工程	. 6
図 3-1	ホウケイ酸ガラス①および②の熱重量測定結果	. 8
図 3-2	ソーダ石灰ガラスの熱重量測定結果	. 9
図 3-3	リン酸塩系ガラス①、②および鉄リン酸ガラスの熱重量測定結果	. 9
図 3-4	IE-96Cs の外観写真	10
図 3-5	IE-96 の Cs の吸着等温線	11
図 3-6	イメージ炉装置(MILA-5000-PN-CCD 型:アドバンス理工株式会社製)の外観写真	11
図 3-7	親和性試験試料の作製の概略図	12
図 3-8	100 - 1100 ℃におけるホウケイ酸ガラス①と IE-96Cs の親和性観察	12
図 3-9	100 - 1100 ℃におけるホウケイ酸ガラス②と IE-96Cs の親和性観察	13
図 3-10	100 - 1100 ℃におけるソーダ石灰ガラスと IE-96Cs の親和性観察	13
図 3-11	100 - 1100 ℃におけるリン酸塩系ガラス①と IE-96Cs の親和性観察	14
図 3-12	100 - 1100 ℃におけるリン酸塩系ガラス②と IE-96Cs の親和性観察	14
図 3-13	100 - 1100 ℃における鉄リン酸塩系ガラスと IE-96Cs の親和性観察	15
図 3-14	300 - 1100 ℃におけるホウケイ酸ガラス①への IE-96Cs の相溶性観察	16
図 3-15	300 - 1100 ℃におけるホウケイ酸ガラス②への IE-96Cs の相溶性観察	16
図 3-16	300 - 1100 ℃におけるソーダ石灰ガラスへの IE-96Cs の相溶性観察	17
図 3-17	300 - 1100 ℃におけるリン酸塩系ガラス①への IE-96Cs の相溶性観察	17
図 3-18	300 - 1100 ℃におけるリン酸塩系ガラス②への IE-96Cs の相溶性観察	18
図 3-19	300 - 1100 °Cにおける鉄リン酸ガラスへの IE-96Cs の相溶性観察	18

iii

図 3-20	焼結温度 900 ℃の保持時間変化による IE-96Cs の XRD 回折パターンの変化	. 20
図 3-21	焼結温度 1000 ℃の保持時間変化による IE-96Cs の XRD 回折パターンの変化.	. 20
図 3-22	焼結温度 1100 ℃の保持時間変化による IE-96Cs の XRD 回折パターンの変化.	. 20
図 3-23	1000、1100 ℃のポルサイト由来のピーク強度の最大値の経時変化	. 21
図 3-24	焼結温度 900 ℃における保持時間ごとの IE-96Cs の断面観察写真	. 21
図 3-25	焼結温度 1000 ℃における保持時間ごとの IE-96Cs の断面観察写真	. 21
図 3-26	焼結温度 1100 ℃における保持時間ごとの IE-96Cs の断面観察写真	. 22
図 3-27	1100 ℃の保持時間変化による吸着量の異なる IE-96Cs の XRD 回折パターンの)変
化		. 23
図 3-28	TG-DTA による熱処理後の IE-96Cs の外観	. 24
図 3-29	各熱処理条件での IE-96Cs の XRD 分析結果	. 25
図 3-30	1100 ℃ 1 時間保持の熱処理を行った IE-96Cs の XRD 分析結果	. 25
図 3-31	示差熱・熱重量分析結果	. 25
図 3-32	単位時間当たりの重量変化率	. 26
図 3-33	示差熱・熱重量分析後試料	. 26
図 3-34	XRD 分析試料(熱重量・示差熱分析後)	. 26
図 3-35	示差熱・熱重量分析後試料の XRD 分析結果	. 27
図 3-36	高温加熱炉で加熱した試料外観	. 27
図 3-37	1200 ℃で熱処理した試料の下部	. 28
図 3-38	1500 ℃で熱処理した試料の下面	. 28
図 3-39	Ar 雰囲気下 1700 ℃の熱処理後の試料の外観	. 29
図 3-40	マニプレータを用いて燃料を取り扱っている様子(セル窓越しに観察)	. 31
図 3-41	試料状態確認結果の一例(ペリスコープによる観察)	. 31
図 3-42	Cs および Sr 形チャバサイトの高温での相変化(X 線回折像)	. 36
図 3-43	Cs を固定したセラミックス固化体(東北大学)	. 36
図 3-44	チャバサイトのレンガ状固化体(東芝)	. 37
図 3-45	チャバサイトのレンガ状固化体の減容比(東芝)	. 37
図 3-46	Al マトリックス固化体の一貫した製造工程の概略	. 37
図 3-47	Al マトリックス固化体の製造スキーム	. 38
図 3-48	製造した AI マトリックス固化体の断面	. 38
図 3-49	ゼオライト焼成固化体と AI マトリックス固化体の固化体直径と中心温度の比較	. 38
図 3-50	Cs 吸着ゼオライトの揮発測定装置	. 39
図 3-51	Cs 形各種ゼオライトからの高温での Cs の揮発率	. 39
図 3-52	ゼオライト焼成固化体からの Cs 浸出率の経日的な変化	. 40
図 3-53	連続的な通水による浸出試験装置の概略図と浸出セル写真	. 41
図 3-54	ゼオライト焼成固化体(モルデナイト)の浸出性	. 41
図 3-55	TMI-2 号炉 SDS/EPICOR- II システムフロー	. 42
図 3-56	イン・キャン溶融(In・Can Melting)プロセス	. 43
図 3-57	Cs 吸着不溶性フェロシアン化物の焼成温度による Cs 固定化率の変化	. 44

义	3-58	Cs 吸着不溶性フェロシアン化物/ゼオライト混合焼結固化体の SEM 像44
¥	3-59	高温焼結後の表面の EDS 分析 44
¥	3-60	ポルサイトの結晶構造 45
¥	3-61	合成モルデナイトの高温焼結時の Cs 固定相発現に及ぼす Cs 含有率の影響46
义	3-62	Cs 固定率の溶融温度(左)、溶融時間(中)および融剤(Na2B407)添加量(右)
	依存性	£
义	依存性 3-63	E 47 TO₄四面体(T=Si,AI など)および TO₄四面体からのゼオライト骨格構造(三次
义	依存性 3ー63 元ネッ	E 47 TO₄ 四面体(T=Si, AI など)および TO₄ 四面体からのゼオライト骨格構造(三次 νトワーク)形成の模式図
义 义	依存性 3-63 元ネッ 3-64	E

略語一覧

- IE-96:チャバサイト型ゼオライト
- IE-96Cs: Cs を飽和吸着した IE-96
- 1F:東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所
- SARRY : Simplified Active Water Retrieve and Recovery System (単純型汚染水処理システム)
- TG-DTA: Thermogravimeter-Differential Thermal Analyzer (熱重量示差熱分析装置)
- XRD:X-ray diffraction (X線回折)
- AGF: Alpha Gamma Facility (日本原子力研究開発機構 大洗研究所 照射燃料施設)
- ATR: Advanced Thermal Reactor (新型転換炉)
- BWR:Boiling Water Reactor (沸騰水型原子炉)
- MOX: Mixed Oxide (ウラン・プルトニウム混合酸化物)
- FP:Fission Product(核分裂生成物)
- TMI : Three Mile Island
- SDS:Submerged Demineralizer System(水中脱塩装置)
- SEM: Scanning Electron Microscope (走査型電子顕微鏡)
- HSAB: Hard and Soft Acids and Bases
- MCCI: Molten Core Concrete Interaction (溶融炉心-コンクリート相互作用)
- HLW:High-Level Radioactive Waste (高レベル放射性廃棄物)
- XAFS: X-ray Absorption Fine Structure (X 線吸収微細構造)
- BFS:Granulated Blast Furnace Slag (高炉スラグ微粉末)

概略

東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所(IF)の循環注水冷却では、汚染水 中の放射性核種であるセシウム (Cs) 等に対して、選択性、吸着性を有するチャバサイト型ゼオ ライト(IE-96)を用いて吸着除去が行われている。Cs等の放射性核種を吸着した IE-96 は使用 済みゼオライトとして放射性廃棄物となるが、今後も定常的に発生することが想定される使用済 みゼオライトの処理方法は未だ決まっていない。使用済みゼオライトの固化法は、様々な機関に おいてガラス固化、焼成固化、ジオポリマー固化等の種々の検討が進められている。ゼオライト のみで放射性核種を固定化する焼成固化法は、過剰なマトリックスが不要であるため、他の固化 法と比較すると大幅な廃棄物の減容が期待できる。しかしながら、加圧・圧縮による成形が必須 であること、汚染水処理には自己焼結性が低い顆粒状のゼオライトが用いられていることから、 焼成固化法を 1F の使用済みゼオライトの大量処理に適用する場合には、操作性や効率性に課題 がある。使用済みゼオライトは、これからも断続的に発生することが想定されるため、その固化 法は大量処理に向けた操作性や効率性を考慮しなければならない。そこで、焼成固化法の優れた 化学的安定性や減容性、ガラス固化法のゼオライト構成元素とガラスマトリックスの相溶性の利 点を融合した効率的な固化法として、ガラスマトリックスをバインダーとして用いた無加圧・無 圧縮による焼結固化技術の開発を開始した。本研究では、バインダーの選定、焼結固化条件の最 ・適化、吸着種等の揮発挙動等を調査し焼結固化体の作製条件を決定する。得られた焼結固化体の 化学的安定性、焼結固化体作製時の溶融炉材の浸食挙動等を調査し固化体の化学的安定性を評価 する。また、照射済み燃料に由来する核種を含む模擬汚染水を調製し、模擬使用済みゼオライト の作製、焼結固化体作製時における核種等の揮発挙動、核種を含む焼結固化体の化学的安定性を 調査し放射性物質が固化体に及ぼす影響を評価する。さらに、既存の研究成果の調査および得ら れた研究成果を基に焼結固化プロセスを総合評価しプロセスの概念設計に資する。

研究開発の初年度となる平成 30 年度は、焼結固化体に必要なバインダーであるガラスマトリ ックス選定のための基礎試験を実施した。本試験では、バインダー候補のガラスマトリックスの 熱分析等を実施し各ガラスの熱特性について調査した。また、本試験で必要となるイメージ炉装 置を購入・設置し、適切にデータが取得できる観察条件を決定した。イメージ炉装置を用いて使 用済みゼオライトとガラスの親和性等を確認した。最適な焼結条件を決定するための基礎試験で は、Cs を吸着させた IE-96 におけるポルサイトの形成挙動について温度、保持時間等を変化さ せて検討した。また、使用済みゼオライトの焼結固化に及ぼす加熱雰囲気の影響を評価するため に、Cs を飽和吸着させた IE-96 を空気および不活性(アルゴン)雰囲気で加熱した後、その結 晶相を確認し、各雰囲気におけるポルサイトの形成温度について検討を行った。ゼオライトの吸 着試験に供する放射性核種を含む模擬汚染水を作成するための照射済燃料を選定し、試料の状態 を確認した。連携機関で保有している燃料のうち、燃料仕様、使用条件および照射中のふるまい の観点で BWR 燃料と類似している燃料を選定した。また、その燃料の状態を観察し、模擬汚染水 の作成に利用可能なことを確認した。さらに、各機関がこれまでに保有しているゼオライトの固 化、焼成固化等に関する研究成果を集約するとともに、ゼオライトの固化技術に関する最新の研 究動向を調査し、安定性・製造性に優れたガラスマトリックスバインダーの選定、固化条件等を 検討した。各種ゼオライトの焼結固化に関しては、Cs 固定相発現の焼結条件、Cs 揮発性、固化 体の強度、浸出性に関する研究調査を行った。また、安定性・製造性に優れたガラスマトリック

vii

スバインダーの選定、固化条件等を検討した。ガラスマトリックスバインダーに関しては、有力 なガラス剤の固化条件を比較するとともに、マトリックス成分の Cs 揮発への影響等について検 討した。以上の実施内容に関しては、平成 30 年 10 月 31 日、平成 30 年 12 月 25 日および平成 31 年 3 月 12 日に研究打合せを開催し、試験条件等の具体化を図るとともに、研究の進捗・成果 を確認・共有した。これらの会議において本事業の論点整理、事業目標の確認、最新の研究動向 等を議論した。本報告会には、原子力機構の若手研究者や本学の学生も参加して活発に議論して おり、若手人材育成も着実に実施できた。また、研究代表を通じて機関相互の連携も密に取って おり、良好に研究が推進できた。

次年度は、平成 30 年度に得られた研究成果を基に種々のデータ取得を進める。ガラスマトリ ックスを用いた焼結固化の開発に関しては、平成 30 年度に実施したガラスマトリックス選定の ための基礎試験で得られた結果を基に、Cs を吸着させた IE-96 の焼結固化用バインダーへの適 用性を評価するための試験を実施し、バインダーを選定する。選定したバインダーと Cs やその 他の核種を吸着させた IE-96 を用いて焼結固化体作製試験を実施し、熱処理条件の影響等の検討 を加え焼結固化条件の最適化を図る。バインダーの選定および焼結固化条件の最適化に係る試験 においては、各種元素の揮発挙動も評価する。核種が焼結固化体に与える影響評価に関しては、 模擬汚染水として照射済み燃料に由来する核種を含む水を調製する。この模擬汚染水を用いた IE-96 の吸着試験を行い、模擬使用済み IE-96 を作製する。焼結固化プロセスの概念設計および 総合評価に関しては、各機関がこれまでに保有しているゼオライトの固化、焼成固化等に関する 研究成果を集約すると共に、ゼオライトの固化技術に関する最新の研究動向を調査し、安定性・ 製造性に優れたガラスマトリックスバインダーの選定、固化条件等を検討し纏める。さらに、ゼ オライトの焼結固化プロセスの概念設計やプロセス設計に資するため、ガラス固化、セメント固 化、焼成固化等の既往の研究成果を文献・学会等にて調査し、それらと比較しながら焼結固化プ ロセスの概念を設計する。また、定期的な研究打合せを開催し、上記の実施項目より得られた研 究成果の共有や各研究機関間の連携を図ることにより、プロジェクト全体を効率的に推進する。

1. はじめに

東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所(IF)では、冷却に用いた水(汚染 水)から放射性核種を取り除き、再度、冷却に用いる循環注水冷却システムにより、現在も継続 的に注水冷却が行われている。汚染水に含まれる放射性核種であるセシウム(Cs)は、選択的な 吸着特性を有するチャバサイト型ゼオライト(IE-96)が充填された吸着塔で構成される第二セ シウム吸着装置 (SARRY) が用いられており、汚染水を通液することで吸着・除去される。Cs を 吸着した IE-96 は使用済みゼオライトとして放射性二次廃棄物になり、今後も定常的に発生する と想定される。現在、使用済みゼオライトはサイト内に保管されているが、放射性核種を吸着し たゼオライトを長期間保管すると、水素ガス発生等のリスクが伴うことなどから、使用済みゼオ ライトの処分方法の確立は急務であるが、使用済みゼオライトの処理方法までは決まっていない。 放射性廃棄物の固化処理方法としては高レベル放射性廃液で適用されているガラス固化法がある が、これを使用済みゼオライトに適用すると、ゼオライトを溶解させて均一なガラスを形成する ために高温で一定時間溶融する必要があることや、ガラス固化法で適用されているガラス組成に 揃えるために新たに添加元素を要することから廃棄体積が大きくなる等の問題が懸念される。特 に Cs は高温で揮発する特性を有することから、高温で長時間の溶融は避ける必要がある。また、 固化処理された放射性廃棄物(廃棄体)の地層処分を想定した場合、恒久的に地層環境下に曝さ れることになるため、地下水の存在を前提とした上で長期にわたり放射性核種を保持できる廃棄 体としなければならない。良好な化学的安定性を有する固化処理方法としては、ゼオライトを焼 結させて安定化させる焼成固化法がある。この方法では Cs とゼオライトで安定的な鉱物を形成 させることで化学的安定性が優れた廃棄体を形成することができる。また、焼成固化法はゼオラ イトのみで核種を固定化することから、ガラス固化体のような過剰なマトリックスが不要である ため、ガラス固化と比較して大幅な廃棄物の減容が期待される。しかし、ゼオライトは顆粒状で あることから固化体に成形されることが必須であり、焼成固化法では加圧圧縮によって成形させ ている。使用済みゼオライトは大量に保管されていることから、これらを処理するためには操作 性や効率性を考慮しなければならないが、加圧・圧縮工程を経る焼成固化は操作性や製造性が劣 ることが懸念される。

本研究では、焼成固化法の優れた化学的安定性や減容性、ガラス固化法のゼオライト構成元素 とガラスマトリックスの相溶性の利点を融合した効率的な固化法として、ガラスマトリックスを バインダーとして用いた無加圧・無圧縮による焼結固化技術の開発を目的とする。本研究の焼結 固化技術は、バインダーとしてガラスを用いて焼結することで、成形工程を経ずに、加熱容器内 で固化体が形成されることが期待される。それにより、使用済みゼオライトの処理が大幅に効率 化され、焼成固化の特徴である高い化学的安定性を活かすことができると考えられる。さらに、 バインダーとして比較的低い温度で溶かすことができるガラスマトリックスを用いることで、焼 成固化よりも低い温度で固化体の形成が期待される。低い温度で固化体を作製することができれ ばCsを揮発させずに固化体に保持することが可能である。

本研究の目標を達成するために2年間で最適な固化条件の選定を行い、得られた成果を基に1 年で実証研究として放射性核種を用いた吸着から固化までのプロセスを実証する。試験の実施内 容と担当機関の概略図を図1-1に示す。

本書は、研究開発の初年度に実施した成果をまとめて報告するものである。



図 1-1 実施内容と担当機関の概略図

2. 業務計画

2.1. 全体計画

2.1.1. 開発項目および内容

2.1.1.1. ガラスマトリックスを用いた焼結固化の開発

Cs を吸着した使用済みゼオライトの無加圧・無圧縮による焼結固化技術の開発を目指し、バインダーの選定、焼結固化条件の最適化、固化体の減容性について評価するため、下記(1)~(2)を実施する。

(1) ゼオライトの焼結固化条件の評価(芝浦工業大学、連携先:原子力機構)

Cs 等を吸着したゼオライト(IE-96)の焼結固化体に必要なバインダーであるガラスマトリックスの選定のために、イメージ炉等を用いてゼオライトとガラスマトリックスとの溶融状態をその場観察すると共に、得られた焼結固化体は X 線回折分析等により評価する。また、選定されたガラスマトリックスを用いて、焼結温度、加熱雰囲気等を評価し、最適な焼結固化条件を決定する。また、焼結固化体作製時における、吸着種や IE-96 の成分等の揮発率を評価する。

(2) 焼結固化体の基礎性能調査(芝浦工業大学)

最適な焼結固化条件で作製した焼結固化体化学的安定性を評価するため、浸漬試験を行い Cs や IE-96 の成分等の浸出挙動を評価する。さらに、焼結固化体製造時における溶融炉材の選定の ため、最適な焼結固化条件における溶融炉材への IE-96 の成分や吸着種の移行挙動を評価する。

2.1.1.2. 核種が焼結固化体に与える影響評価

放射性核種が使用済みゼオライトの焼結固化に及ぼす影響を明らかにするため、下記(1)~ (4)を実施する。

(1) 照射済燃料の選定(連携先:原子力機構)

ゼオライトの吸着試験に供する放射性核種を含む模擬汚染水を作成するための照射済燃料を選 定し、試料の状態を確認する。

(2) 模擬汚染水を用いた模擬使用済みゼオライトの作製(連携先:原子力機構)

放射性核種を用いて模擬汚染水を作製し、IE-96 へ吸着させることで模擬使用済みゼオライト の作製を行う。吸着試験前後の水相中の核種濃度を測定することで模擬使用済みゼオライトに含 まれる核種の吸着量を検討する。また、コールド試験の結果と比較して安定核種との違いについ て評価する。

(3) 焼結固化体作製時における核種等の揮発挙動の評価(連携先:原子力機構)

2.1.1.2(2)で作製した模擬使用済みゼオライトを用いて、2.1.1.1(1)で得られた最適な条件に より焼結固化体を作製する。焼結固化時における吸着している核種等の揮発挙動を調査し、焼結 固化体の核種の固定化率を求める。また、コールド試験の結果と比較して安定核種との違いにつ いて評価する。

(4) 核種を含む焼結固化体の化学的安定性評価(連携先:原子力機構)

2.1.1.2(3)で得られた焼結固化体の化学的安定性を評価するために浸漬試験を実施する。本試 験では、焼結固化体の一部を分取して浸漬試験を実施し、核種の浸出挙動等を評価する。また、 コールド試験の結果と比較して安定核種との違いについて評価する。

2.1.1.3. 焼結固化プロセスの概念設計及び総合評価

ガラス固化、セメント固化、焼成固化等の既往の研究成果を調査し、焼結固化プロセスの概念 設計に資するため、下記(1)~(2)を実施する。

(1) 既往の研究成果の調査(再委託:ユニオン昭和)

各機関がこれまでに保有しているゼオライト固化等に関する研究成果を集約すると共に、ゼオ ライトの固化技術に関する最新の研究を調査し、安定性・製造性に優れたガラスマトリックスバ インダーの選定、固化条件等を検討する。

(2) 焼結固化プロセスの概念設計・総合評価(再委託:ユニオン昭和)

2.1.1.1、2.1.1.2 で得られた研究成果を基に焼結固化プロセスを実機に適用する場合の機器 装置、仕様等の概念を示すと共に、規模、効果、実効性等の観点から総合的に評価する。

2.1.1.4. 研究推進

定期的な研究打合せを開催し各研究機関間の連携を図るとともに、上記 2.1.1.1、2.1.1.2 および 2.1.1.3 の各研究機関で得られた実験・調査結果を融合し、相互の成果をフィードバックすることにより効果的に研究を遂行する。

2.1.2. 開発体制および工程

本研究の開発体制を図 2-1 に示す。また、図 2-2 に年度別の開発工程を示す。

JAEA-Review 2019-028



項目	年度	平成30年度	平成31年度	平成32年度
 (1) ガラスマトリックスを用いた焼結固化の開発 ①ゼオライトの焼結固化条件の評価 (芝浦工業大学、原子力機構) 		装置設置 ·調整 選定 ·焼結予備試験 ◀	選定試験及び評価まとめ 最適化試験及び評価まとめ ◀	
 ②焼結固化体の基礎性能調査 (芝浦工業大学) 				浸漬試験及び評価まとめ 浸食試験及び評価まとめ ◆
 (2) 核種が焼結固化体に与える影響評価 ①照射済燃料の選定 (原子力機構) ②模擬汚染水を用いた模擬使用済みゼオライトの作製 (原子力機構) ③焼結固化体作製時における核種等の揮発挙動の評価 (原子力機構) ④核種を含む焼結固化体の化学的安定性評価 (原子力機構) 		調査及び試料確認	模擬汚染水調製 吸着試験及び評価まとめ	焼結試験及び 評価まとめ そう 評価まとめ 評価まとめ
 (3) 焼結固化プロセスの概念設計および総合評価 ①既往の研究成果の調査 (ユニオン昭和) ②焼結固化プロセスの概念設計・総合評価 (ユニオン昭和) 		◆ 基本調査 →	調査結果取り継め 及び評価 既存ブロセスの調査 及び評価まとめ	プロセス設計 総合評価
(4)研究推進 (芝浦工業大学)		研究進捗管理 △ △ △ まとめ・評価	研究進捗管理 △ △ △ △ まとめ・評価	研究進捗管理 △ △ △ △ まとめ・評価

図 2-2 年度別の開発工程

2.2. 平成 30 年度の成果の目標および業務の実施方法

2.2.1. 開発項目および内容

2.2.1.1. ガラスマトリックスを用いた焼結固化の開発

(1) ゼオライトの焼結固化条件の評価(芝浦工業大学、連携先:原子力機構)

焼結固化体に必要なバインダーであるガラスマトリックス選定のための基礎試験を実施する。 本試験で必要となるイメージ炉装置を購入・設置し、適切にデータが取得できる観察条件を決定 する。また、焼結固化体の最適な焼結条件を決定するための基礎試験を実施する。さらに、基礎 試験の一環として使用済みゼオライトの焼結固化に及ぼす加熱雰囲気の影響を確認する。

2.2.1.2. 核種が焼結固化体に与える影響評価

(1) 照射済燃料の選定(再委託先:原子力機構)

ゼオライトの吸着試験に供する放射性核種を含む模擬汚染水を作成するための照射済燃料を選 定し、試料の状態を確認する。

2.2.1.3. 焼結固化プロセスの概念設計及び総合評価

(1) 既往の研究成果の調査(再委託先:ユニオン昭和)

各機関がこれまでに保有しているゼオライトの固化、焼成固化等に関する研究成果を集約する と共に、ゼオライトの固化技術に関する最新の研究動向を調査し、安定性・製造性に優れたガラ スマトリックスバインダーの選定、固化条件等を検討する。

2.2.1.4. 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間の連携を密にして、研究を進める。実施にあたっては、各研究 機関で得られた実験・調査結果を融合し、相互の成果をフィードバックすることにより効果的に 研究を遂行する。また、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催する。

2.2.2. 開発体制および工程

図 2-1 に示した開発体制により平成 30 年度における各開発項目も実施する。図 2-3 に平成 30 年度における開発工程を示す。

実施日程	4 月	5月	6月	7月	8月	9月	10 月	11 月	12 月	1月	2 月	3月
(1) ガラスマトリックスを用いた焼結固化の開発 ①ゼオライトの焼結固化条件の評価							装置	试験準備		装置設置	围整·試験	
(芝浦工業大学、原子力機構)							•	-				
 (2) 核種が焼結固化体に与える影響評価 ①照射済燃料の選定 (原ニカ機構) 							-		調査】	び試料確	2	
(3) 焼粘固化 フロセスの							+		基本	調査		 ,
(A) III Ф 11 (A)									ETT O'D Vét Halt	MAS IN		
(芝浦工業大学)						研究打ち	◆ 合わせ △			昌 /生	4 1	A め・評価

図 2-3 平成 30 年度の開発工程

3. 平成 30 年度の実施内容および成果

- 3.1. ガラスマトリックスを用いた焼結固化の開発
- 3.1.1. ゼオライトの焼結固化条件の評価(芝浦工業大学、連携先:原子力機構)

3.1.1.1. ガラスマトリックス選定のための基礎試験

本研究では、使用済み IE-96 を無加圧・無圧縮で焼結固化に資するため、使用済み IE-96 とガ ラスマトリックスとの親和性や相溶性が極めて重要となるため、複数のガラスを選定して体系的 にこれらを調査する必要がある。本試験では、代表的なガラスマトリックスを選定し、ガラスマ トリックスの熱重量分析、Cs を飽和吸着した IE-96 (IE-96Cs) と溶融したガラスとの親和性お よび相溶性について検討した。

(1) バインダー候補ガラスの選定

本試験では、バインダーのガラスマトリックスとしてホウケイ酸ガラス2種類、ソーダ石灰ガ ラス1種類、リン酸塩系ガラス3種類(このうち1種類は鉄リン酸ガラス)を候補とした。表3 -1に各ガラス試料の組成および仕様を示す。ホウケイ酸ガラスは、高レベル放射性廃液のガラ ス固化に用いられており、知見やデータ等も豊富であるため候補として選定した¹⁾。ソーダ石灰 ガラスは、最も普及しているガラスであり、極めて汎用性が高く安価である²⁾。そのため、入手 が容易であり、経済性の観点から候補として選定した。リン酸塩系ガラスは、耐水性に問題がある が、様々な分野で使用可能なガラスである。近年では、耐水性を改善するために網目修飾酸化物、 網目形成酸化物等を適切に添加することで、核分裂生成物等を安定化できるとの報告もある³⁾。 そこで、リン酸塩系ガラスを候補として選定した。

ガラス名称	組成	軟化点 (℃)	型式 販売元
ホウケイ酸ガラス①	SiO ₂ : B ₂ O ₃ : Na ₂ O : K ₂ O = 81 : 13 : 2 : 3.5 : 0.5 (wt%)	560	DURAN 関谷理化株式会社
ホウケイ酸ガラス②	SiO ₂ : B ₂ O ₃ : Al ₂ O ₃ : R ₂ O (Na ₂ O,K ₂ O,Li ₂ O) : RO (MgO,SrO,BaO) = 50 : 5 : 25 : 15 : 5 (wt%)	640	6305 関谷理化株式会社
ソーダ石灰ガラス	SiO ₂ : Al ₂ O ₃ : CaO : MgO : Na ₂ O = 77.5 : 2.5 : 3.5 : 2.5 : 14 (wt%)	720	M10 関谷理化株式会社
リン酸塩系ガラス①	SiO ₂ : B ₂ O ₃ : Al ₂ O ₃ : R ₂ O (Na ₂ O,K ₂ O,Li ₂ O) : RO (MgO,SrO,BaO) : ZnO : F ₂ : P ₂ O ₅ = <1 : 3 : 3 : 3 : <1 : <1 : 6 : 40 (wt%)	380	FRA-119 関谷理化株式会社
リン酸塩系ガラス②	SiO ₂ : B ₂ O ₃ : Al ₂ O ₃ : R ₂ O (Na ₂ O,K ₂ O,Li ₂ O) : RO (MgO,SrO,BaO) : ZnO : F ₂ : P ₂ O ₅ = <1 : 14 : 14 : 14 : 5 : 5 : 6 : 30 (wt%)	440	4021 関谷理化株式会社
鉄リン酸ガラス	P ₂ O ₃ : Fe ₂ O ₃ = 60 : 40 (mol%)	484	自製

表 3-1 各ガラス試料の組成および仕様

(2) ガラス試料の熱分析

① 実験方法

本実験では、前項(1)で選定した各ガラス試料の熱重量測定を行った。熱重量測定および示差 熱分析は、熱重量示差熱分析装置(TG-DTA 2020SA-SU2:NETZSH Japan 製)を用いた。また、表 3-2 に測定および分析に用いた試験条件を示す。また、本試験結果はガラス試料に付着してい る水分の影響を考慮し、100 ℃における重量を基準として重量残存率を算出した。

セル材質	Pt
試料重量	10 mg
雰囲気	空気
ガス流量	10 cm ³ ⋅ min ⁻¹
昇温速度	10 ℃ • min ⁻¹
目標温度	1100 °C

表 3-2 熱重量測定および示差熱分析の試験条件

② 結果および考察

図 3-1 にホウケイ酸ガラス①および②の熱重量測定結果を示す。図 3-1 より、ホウケイ酸 ガラス①は 1100 ℃までの試験温度範囲において 1.5 wt%程度、ホウケイ酸ガラス②は 1.0 wt% 程度の重量減少が示された。このことから、何れのホウケイ酸ガラスにおいても 1100 ℃までに おいてガラス成分の揮発等は少ないことが確認された。



図 3-1 ホウケイ酸ガラス①および②の熱重量測定結果

図 3-2 にソーダ石灰ガラスの熱重量測定結果を示す。図 3-2 より、ソーダ石灰ガラスは、 1100 ℃までの試験温度範囲において 1 wt%程度の重量減少が確認された。このことから、ソー ダ石灰ガラスは、1100 ℃においてもガラス成分の揮発等は少ないことが明らかとなった。



図 3-2 ソーダ石灰ガラスの熱重量測定結果

図 3-3 にリン酸塩系ガラス①、②及び鉄リン酸ガラスの熱重量測定結果を示す。図 3-3 より、リン酸塩系ガラス①は 1100 ℃までの試験温度範囲において 3.5 wt%程度、リン酸塩系ガラス②は 2 wt%程度、鉄リン酸ガラスは 1 wt%程度の重量減少が確認された。このことから、リン酸塩系ガラス①、②は、1100 ℃において僅かなガラス成分の揮発等が示唆された。一方、鉄リン酸ガラスは、1100 ℃においてもガラス成分の揮発等は少ないことが明らかとなった。



図 3-3 リン酸塩系ガラス①、②および鉄リン酸ガラスの熱重量測定結果

(3) バインダー候補ガラスと IE-96Cs との親和性の検討

1 試料の調製

IE-96 に Cs を飽和吸着させるためにバッチ式吸着試験を行った。バッチ式吸着試験は、ポリ エチレン製ボトルに IE-96(ユニオン昭和株式会社製)を 10 g 秤量し、そこへ Cs 濃度が 1 mol・ dm⁻³ (以下、mol・dm⁻³を M と表記する。)となるように CsC1 (富士フイルム和光純薬株式会社製) を蒸留水に溶解した Cs 溶液を 200 cm³ 注入し、ローラー型シェーカー (FLMX-T6-S: FRONT LAB 製) で 24 時間撹拌した。24 時間攪拌後、ガラスフィルター上で IE-96 と Cs 溶液を固液分離し、 再度、ポリエチレン製ボトルに IE-96 を入れ、新たに Cs 溶液を 200 cm³ 注入し撹拌した。これ を三回繰り返して吸着させた後、60 °Cに設定した恒温槽で 24 時間乾燥させることで Cs を飽和 吸着した IE-96 (IE-96Cs) を作製した。得られた IE-96Cs の外観写真を図 3-4 に示す。



図 3-4 IE-96Csの外観写真

また、IE-96 の Cs の飽和吸着量を調査するため吸着等温線を作成した。吸着等温線は、Cs 濃 度が 10 - 600 mM の Cs 溶液を用い、先述のバッチ式吸着試験と同様に行った。吸着試験後、吸 着材と吸着試験溶液を固液分離し水相中の Cs 濃度を測定した。水相中の Cs 濃度の測定には、原 子吸光分光光度計(ANA-182:東京光電株式会社製)を用いた。

また、飽和吸着量は式(3.1-1)に示すLangmuir吸着等温式を用いて算出した。

$$q = \frac{q_{\max} kc}{1+kc} \dots (3. \ 1-1)$$

ここで *q*_{max} は飽和吸着量[mM]、*q* は吸着量[mM]、*k* は吸着平衡定数、*c* は吸着平衡濃度[mM]をそれぞれ示す。また、式(3.1-2)に吸着量の算出式を示す。

$$q = (C_0 - C_s) \times \frac{V}{W_R} \dots (3. 1-2)$$

ここで C_0 は吸着前の金属イオン濃度[mM]、 C_S は吸着後の金属イオン濃度[mM]、Vは溶液の体積 [cm³]、 W_R は吸着材重量[g]をそれぞれ示す。

図 3-5 に IE-96 の Cs の吸着等温線を示す。図 3-5 より Cs 吸着量の実験値は、Langmuir 吸 着等温式で計算した結果と良好に一致することが確認された。また、これより算出された IE-96 の Cs の飽和吸着量は、2.1 mmol·g⁻¹ であると推定された。この飽和吸着量は、メーカーのカタ ログ値と一致しており、本吸着試験方法が妥当であることが示された⁴。



② 実験方法

候補のガラスマトリックスと IE-96Cs の親和性を検討するために、図 3-6 に示すイメージ炉 装置(MILA-5000-PN-CCD 型:アドバンス理工株式会社製)を用いて、表 3-3 に示す温度プログ ラムの加熱雰囲気下でのその場観察を行った。本試験は、乳鉢を用いて IE-96Cs を粉状になるま で粉砕し、油圧プレスを用いて圧粉体としたものを白金またはアルミナパンに充填することで親 和性試験試料とした。図 3-7 に親和性試験試料の作製の概略図を示す。次いで、項目 3.1.1.1 (1)で選定した各ガラス試料 0.005 gを親和性試験試料の上に載せ加熱した。



図 3-6 イメージ炉装置(MILA-5000-PN-CCD型:アドバンス理工株式会社製)の外観写真

昇温速度(°C・min ⁻¹)	20
最高温度(℃)	1100
保持時間 (min)	なし

表 3-3 イメージ炉装置による親和性試験の温度プログラム

JAEA-Review 2019-028



図 3-7 親和性試験試料の作製の概略図

③ 結果および考察

図 3-8 に 100 - 1100 ℃におけるホウケイ酸ガラス①と IE-96Cs の親和性観察写真を示す。 図 3-8 より、1000 ℃まではホウケイ酸ガラス①に大きな変化は観察されなかった。900 ℃近 傍よりホウケイ酸ガラス①の溶融の開始が観察され、IE-96Cs の焼き締まりも観察された。 1100 ℃近傍においても溶融状態のままだったが、溶融したホウケイ酸ガラス①は IE-96Cs へは 溶け込まず撥液された。



図 3-8 100 - 1100 ℃におけるホウケイ酸ガラス①と IE-96Cs の親和性観察

図 3-9 に 100 - 1100 ℃におけるホウケイ酸ガラス②と IE-96Cs の親和性観察写真を示す。 図 3-9 より、750 ℃近傍からホウケイ酸ガラス②の溶融が確認され、900 ℃近傍では溶融した ホウケイ酸ガラス②は球状を呈することが観察された。また、1000 ℃近傍より IE-96Cs の焼き 締まりによる圧粉体の収縮も観察された。溶融したホウケイ酸ガラス②は 1000 ℃まで球状を呈 していたが、1100 ℃において濡れ広がった。しかし、1100 ℃において溶融したホウケイ酸ガラ ス②は、IE-96Cs に対して溶け込まず撥液された。



図 3-10 に 100 - 1100 ℃におけるソーダ石灰ガラスと IE-96Cs の親和性観察写真を示す。図 3-10 より、ソーダ石灰ガラスは 950 ℃近傍において溶融が確認された。1000 ℃近傍において 溶融したソーダ石灰ガラスは凝集し、1100 ℃近傍において球状を呈することが観察された。また、1100 ℃においてもソーダ石灰ガラスは、IE-96Cs に対して溶け込まず撥液されることが明 らかとなった。



図 3-10 100 - 1100 ℃におけるソーダ石灰ガラスと IE-96Cs の親和性観察

図 3-11 に 100 - 1100 ℃におけるリン酸塩系ガラス①と IE-96Cs の親和性観察写真を示す。 図 3-11 より、リン酸塩系ガラス①は 600 ℃近傍より溶融が開始され、800 ℃近傍において IE-96Cs 圧粉体上に濡れ広がった。また、溶融直後からリン酸塩系ガラス①は IE-96Cs 圧粉体へ 溶け込み始め、1000 ℃近傍では IE-96Cs と明確な区別がつかなくなった。さらに、ホウケイ酸 ガラス、ソーダ石灰ガラスで観察された IE-96Cs の焼き締まりも小さかった。



図 3-11 100 - 1100 ℃におけるリン酸塩系ガラス①と IE-96Cs の親和性観察

図 3-12 に 100 - 1100 ℃におけるリン酸塩系ガラス②と IE-96Cs の親和性観察写真を示す。 図 3-12 より、リン酸塩系ガラス②は 550 ℃近傍から溶融の開始が観察され、600 ℃において 溶融したガラスは球状を呈し、900 ℃で IE-96Cs 圧粉体上に濡れ広がり溶け込み始めた。 1100 ℃近傍では溶融したガラスと IE-96Cs と明確な区別がつかなくなった。さらに、リン酸塩 系ガラス①と同様に IE-96Cs の焼き締まりも小さく、溶融したリン酸塩系ガラス②が IE-96Cs の 間隙に入りこんで焼結体を形成していると推察される。



図 3-12 100 - 1100 ℃におけるリン酸塩系ガラス②と IE-96Cs の親和性観察

図 3-13 に 100 - 1100 ℃における鉄リン酸塩系ガラスと IE-96Cs の親和性観察写真を示す。 図 3-13 より、鉄リン酸ガラスは 700 ℃近傍から溶融の開始が観察され、1050 ℃近傍で完全に 溶融した。また、鉄リン酸ガラスも上記のリン酸塩系ガラスと同様に、IE-96Cs へ溶け込むこと が観察された。1100 ℃においては、IE-96Cs 圧粉体の表面に亀裂が観察された。さらに、IE-96Cs の焼き締まりは 1000 - 1050 ℃の範囲で確認されたが、1100 ℃で膨張している様子が観察 された。このような収縮・膨張が先の亀裂の進展に寄与したものと推察される。


図 3-13 100 - 1100 ℃における鉄リン酸塩系ガラスと IE-96Cs の親和性観察

以上の試験結果より、イメージ炉装置は適切に設置され、適切にデータが取得できる観察条件 を決定することができた。そして、これらのイメージ炉装置による基礎試験として実施したガラ スと IE-96Cs との親和性の観察結果より、ホウケイ酸ガラスおよびソーダ石灰ガラスよりもリン 酸塩系ガラスの親和性が良好であった。

次項ではバインダー候補ガラスと IE-96Cs の相溶性について検討し、高温下で溶融したガラス と IE-96Cs との相互作用について基礎的な検討を加えた。

(4) バインダー候補ガラスへの IE-96Cs の相溶性の検討

① 試料の調製

相溶性試験に用いたガラス試料は、前記の 3.1.1.1. (1)で選定したものを用いた。また、IE-96Cs は前記の 3.1.1.1. (3) ①と同様の方法で調製したものを用いた。

2 実験方法

各ガラス試料をめのう乳鉢を用いて 46 µm 以下に粉砕・分級した後、0.02 g 採取しアルミナ パンに充填した。ガラス試料を充填したアルミナパンに IE-96Cs を 3 粒(粒径:0.3 - 0.8 mm)乗 せ、イメージ炉装置を用いて加熱しその場観察を行った。イメージ炉装置は、前記の 3.1.1.1. (3)に示したものを用いた。表 3-4 にイメージ炉装置による相溶性試験の温度プログラムを示 す。

表 3-4 イメージ炉装置による相溶性試験の温度プログラム

昇温速度(℃・min ^{₋1})	20
	1100
保持時間 (min)	なし

③ 結果および考察

図 3-14 にホウケイ酸ガラス①の 300 - 1100 ℃におけるイメージ炉装置による相溶性観察写 真を示す。図 3-14 より、ホウケイ酸ガラス①は 800 ℃近傍から溶融が始まり、950 ℃近傍で 完全に溶融することが観察された。IE-96Cs は溶融したホウケイ酸ガラス①中においても形状等 に大きな変化は確認されなかった。



図 3-14 300 - 1100 ℃におけるホウケイ酸ガラス①への IE-96Cs の相溶性観察

図 3-15 にホウケイ酸ガラス②の 300 - 1100 ℃におけるイメージ炉装置による相溶性観察写 真を示す。図 3-15 より、ホウケイ酸ガラス②は 700 ℃近傍から溶融が始まり、900 ℃近傍で 完全に溶融することが観察された。また、IE-96Cs は、950 ℃近傍から溶融したホウケイ酸ガラ ス②に溶解し始め、1100 ℃においても徐々に溶解が進行していく様子が観察された。



図 3-15 300 - 1100 ℃におけるホウケイ酸ガラス②への IE-96Cs の相溶性観察

図 3-16 にソーダ石灰ガラスの 300 - 1100 ℃におけるイメージ炉装置による相溶性観察写真 を示す。図 3-16 より、ソーダ石灰ガラスは 800 ℃近傍から溶融が始まり、950 ℃近傍で完全 に溶融することが観察された。IE-96Cs は、溶融したソーダ石灰中においても形状等に大きな変 化は確認されなかった。



図 3-16 300 - 1100 ℃におけるソーダ石灰ガラスへの IE-96Cs の相溶性観察

図 3-17 にリン酸塩系ガラス①の 300 - 1100 ℃におけるイメージ炉装置による相溶性観察写 真を示す。図 3-17 より、リン酸塩系ガラス①は、450 ℃近傍から溶融が始まり、700 ℃近傍 で完全に溶融することが観察された。IE-96Cs は、800 ℃近傍から溶融したリン酸塩系ガラス① に溶解し始め、1100 ℃近傍で完全に溶解することが確認された。



図 3-17 300 - 1100 ℃におけるリン酸塩系ガラス①への IE-96Cs の相溶性観察

図 3-18 にリン酸塩系ガラス②の 300 - 1100 ℃におけるイメージ炉装置による相溶性観察写 真を示す。図 3-18 より、リン酸塩系ガラス②は、550 ℃近傍から溶融が始まり、750 ℃近傍 で完全に溶融することが観察された。IE-96Cs は、800 ℃近傍から溶融したリン酸塩系ガラス② に溶解し始め、1100 ℃においても徐々に溶解が進行していく様子が観察された。



図 3-18 300 - 1100 ℃におけるリン酸塩系ガラス②への IE-96Cs の相溶性観察

図 3-19 に鉄リン酸ガラスの 300 - 1100 ℃におけるイメージ炉装置による相溶性観察写真を 示す。図 3-19 より、鉄リン酸ガラスは 700 ℃近傍から溶融が始まり、1050 ℃近傍で完全に溶 融することが観察された。IE-96Cs は、800 ℃近傍から溶融した鉄リン酸ガラスに溶解し始め、 1100 ℃近傍まで徐々に溶解が進行する様子が観察された。



図 3-19 300 - 1100 ℃における鉄リン酸ガラスへの IE-96Cs の相溶性観察

イメージ炉装置によるガラス試料への IE-96Cs の相溶性の観察結果より、ホウケイ酸ガラス① およびソーダ石灰ガラスへの相溶性は低いことが示された。一方、ホウケイ酸ガラス②およびリ ン酸塩系のガラスは、相溶性が高いことが観察された。

3.1.1.2. 最適な焼結条件を決定するための基礎試験

本研究で提案する焼結固化法は、IE-96 に吸着した Cs を安定に固定化するために焼結過程に おいて化学的安定性に優れたポルサイト(Cs(A1Si₂0₆))を効率的に形成させることを目指してい る。そのためには、IE-96 に吸着された Cs のポルサイトの形成挙動を把握することは極めて重 要である。そこで、本試験では Cs を吸着した IE-96 を用いて、焼結温度の保持時間、Cs 吸着量、 加熱雰囲気がポルサイトの形成挙動に及ぼす影響について基礎的な検討を加えた。

(1) 焼結温度の保持時間がポルサイトの形成に及ぼす影響の検討

1 試料の調製

IE-96Cs は前記の 3.1.1.1. (3) ①と同様の方法で調製したものを用いた。

2 実験方法

本試験では、0.2 g に秤量した IE-96Cs をアルミナ坩堝 (Al₂O₃ 純度 99 %) に入れ、マッフル 炉 (Burn Out Furnace 007-Plus: デンケン・ハイデンタル株式会社製) に設置した後、表 3-5 の温度プログラムで昇温した。所定温度まで昇温後、室温で急冷することで試料を得た。得られ た試料は 46 μ m 以下に粉砕・分級し、試料水平型強力 X 線回折装置 (RINT-TTR III:株式会社 リガク製) により CuK α 線を用いて XRD 分析を行った。得られた結果は統合粉末 X 線解析ソフト ウェア PDXL により、既存のデータと比較することで結晶ピークの同定を行った。また、焼結し た試料の断面は、電界放出形走査電子顕微鏡 (JSM-7100F:日本電子株式会社製) で観察した。

昇温速度(℃・min ⁻¹)	5
	900 - 1100
保持時間 (min)	10 - 600

表 3-5 焼結温度の保持時間の変化に伴うポルサイト形成試験の温度プログラム

③ 結果および考察

図 3-20 に焼結温度 900 ℃の保持時間変化による IE-96Cs の XRD 回折パターンの変化を示す。 図 3-20 より、未処理の IE-96Cs と 900 ℃で焼結した IE-96Cs を比較すると、IE-96 の構造由 来のピークが小さくなり、構造が変化していることが確認された。さらに、保持時間の経過に伴 い、IE-96 の構造由来のピーク強度の減少していくことが確認された。このことから、900 ℃に おいて IE-96 のチャバサイト構造の破壊が進行していると推察される。また、900 ℃で 600 分間 焼結してもポルサイト由来のピークは検出されなかった。

図 3-21 に焼結温度 1000 ℃の保持時間変化による IE-96Cs の XRD 回折パターンの変化を示す。 図 3-21 より、未処理の IE-96Cs と 1000 ℃で焼結した IE-96Cs を比較すると、保持時間 60 分 でも IE-96 の構造由来のピークが殆ど検出されず、ポルサイトのピークが検出された。さらに保 持時間の経過に伴い、ポルサイト由来のピーク強度の増加が確認された。このことから、 1000 ℃においては、60 分以内に IE-96 のチャバサイト構造が破壊され、保持時間の経過に伴い ポルサイトの形成が進行していると考えられる。

図 3-22 に焼結温度 1100 ℃の保持時間変化による IE-96Cs の XRD 回折パターンの変化を示す。 図 3-22 より、1100 ℃においては、保持時間 10 分で IE-96 の構造由来のピークが殆ど検出さ れず、ポルサイト由来のピークが検出された。さらに保持時間の経過に伴い、ポルサイトのピー ク強度の増加が確認された。このことから、1100 ℃においては、10 分以内に IE-96 のチャバサ イト構造が破壊され、保持時間の経過に伴いポルサイトの形成が進行していると考えられる。

JAEA-Review 2019-028



図 3-20 焼結温度 900 ℃の保持時間変化による IE-96Cs の XRD 回折パターンの変化



図 3-21 焼結温度 1000 ℃の保持時間変化による IE-96Cs の XRD 回折パターンの変化



図 3-22 焼結温度 1100 ℃の保持時間変化による IE-96Cs の XRD 回折パターンの変化

次いで、ポルサイトの形成が確認された 1000、1100 ℃のポルサイト由来のピーク強度の最大 値の経時変化を纏めた。図 3-23 に 1000、1100 ℃のポルサイト由来のピーク強度の最大値の経 時変化を示す。図 3-23 より、1000 ℃、1100 ℃の何れにおいても時間の経過に伴い、ポルサ イトのピーク強度の増加が確認された。1000 ℃においては、保持時間 600 分まで一定にピーク 強度が増加した。1100 ℃においては、保持時間 60 分まで急激にピーク強度が増加し、徐々にピ ーク強度の増加率は減少することが確認された。このことから、ポルサイトは 1100 ℃の場合短 時間で形成され、1000 ℃では長時間を要することが明らかとなった。



図 3-23 1000、1100 ℃のポルサイト由来のピーク強度の最大値の経時変化

次いで各試料の断面を電界放出形走査電子顕微鏡で観察した。図 3-24 ~ 図 3-26 に焼結 温度 900、1000、1100 ℃における保持時間ごとの IE-96Cs の断面観察写真を示す。図 3-24 ~ 図 3-26 より、何れも断面に凹凸は観察されたが、ポルサイトの形成の判断には至らなかった。 今後、試料調製、組織観察方法等を含め更に検討する必要がある。

60 min	180 min	360 min	600 min





図 3-25 焼結温度 1000 ℃における保持時間ごとの IE-96Cs の断面観察写真



図 3-26 焼結温度 1100 ℃における保持時間ごとの IE-96Cs の断面観察写真

(2) Cs の吸着量がポルサイトの形成に及ぼす影響の検討

① 試料の調製

本実験では、IE-96 の Cs 吸着量がポルサイトの形成に及ぼす影響を調査するため、Cs 吸着量 の異なる IE-96 を調製した。IE-96 に図 3-5 で示した吸着等温線から導いた Cs の飽和吸着量の x %を吸着させたものを IE-96Cs_x とした。IE-96Cs_x の調製は、前記の 3.1.1.1. (3) ①と同様 にバッチ式吸着試験で行った。ポリエチレン製ボトルに IE-96 を 20 g、そこへ Cs 濃度が 30、 100 mM となるように CsC1 (富士フイルム和光純薬株式会社製) を蒸留水に溶解した Cs 溶液を 200 cm³ 注入し、ローラー型シェーカーで 24 時間撹拌した。24 時間攪拌後、ガラスフィルター 上で IE-96 と Cs 溶液を固液分離した後、IE-96 を 60 ℃に設定した恒温槽で 24 時間乾燥させる ことで IE-96Cs_x を得た。また、Cs 吸着量 x は攪拌前後の Cs 溶液の濃度差を原子吸光光度計で 測定することにより吸着率を算出した。

実験方法

IE-96Cs_x の焼結は、前記の 3.1.1.2.(1) ②と同様に行った。焼結に用いた温度プログラムを 表 3-6 に示す。また、得られた試料は、3.1.1.2.(1) ②と同様に XRD 分析および断面観察を行 った。

昇温速度(℃・min ⁻¹)	20
保持温度(℃)	1100
 保持時間 (min)	60 - 300

表 3-6 Cs 吸着量の変化に伴うポルサイト形成試験の温度プログラム

③ 結果および考察

図 3-27 に焼結温度 1100 ℃の保持時間変化による IE-96Cs_15、IE-96Cs_50 の XRD 回折パタ ーンの変化を示す。図 3-27 より、IE-96Cs_50 においては、何れの保持時間においてもポルサ イトのピークが検出された。一方、IE-96Cs_15 は結晶ピークの同定には至らなかった。これら の試験結果から、XRD 分析によるポルサイトの同定には、所定量以上の吸着量が必要であること が示唆された。



図 3-27 1100 ℃の保持時間変化による吸着量の異なる IE-96Cs の XRD 回折パターンの変化

(3) 加熱雰囲気がポルサイトの形成に及ぼす影響の検討

① 試料の調製

IE-96Cs は前記の 3.1.1.1. (3) ①と同様の方法で調製したものを用いた。

2 実験方法

1) 熱処理

熱処理は、熱重量示差熱分析装置(TG-DTA、TG8120:株式会社リガク製)および高温加熱炉 (QR-1850:株式会社ニッカトー製)を用いてアルゴン(Ar)および空気ガスフロー下で実施した。 TG-DTA による熱処理は、白金パンに IE-96Cs を 25 mg 充填し、10 ℃・min⁻¹で 500、1000、1100、 1200 および 1500 ℃の各設定温度まで昇温することで行った。ただし、1500 ℃の熱処理にはア ルミナパンを用い、試料量を 40 mg とした。また、10 ℃・min⁻¹で 1100 ℃まで昇温後に 1 時間保 持する熱処理も行った。高温加熱炉においては、アルミナるつぼ(株式会社アート科学製)に IE-96Cs を 1 g 充填して 10 ℃・min⁻¹で 1200、1500 および 1700 ℃まで昇温した。このとき用い たアルミナるつぼの寸法は外径 16 mm、内径 12 mm、高さ 20 mm である。

2) キャラクタリゼーション

熱処理した各試料をメノウ乳鉢で粉砕後、デスクトップ型 X 線回折装置(XRD、MiniFlex:株 式会社リガク製)により XRD 分析を実施した。また、IE-96Cs の熱処理中における反応の有無を 調査するため、TG-DTA による示差熱・熱重量分析を行った。IE-96 は顆粒状であるため、巨視的 な熱伝導率が低い。そこで本分析は、熱分析の感度向上を図るためめのう乳鉢で粉砕した IE-96Cs を白金パンに 30 mg 充填し、軽く押し固めて測定に供した。TG-DTA の昇温速度は 10 ℃・ min⁻¹である。また、示差熱・熱重量分析後の試料について、粉砕処理をせず形状を維持したま まの状態で XRD 分析を行った。

③ 実験方法

1) TG-DTA による熱処理

a) 熱処理

TG-DTA を用いた熱処理後の IE-96Cs の試料外観写真を図 3-28 に示す。外観観察の結果、 1200 ℃までの温度範囲では顆粒状の形態を維持するが、1500 ℃においては顆粒状態が失われた。 また、各条件(温度および加熱雰囲気)で色がわずかに異なり、特に 1200 ℃の熱処理後の試料 においては加熱雰囲気による色の違いが顕著に確認された。

	4	\r	Air		
hold (h)	0	1	0	1	
500					
1000					
1100					
1200					
1500*	\bigcirc		0		
Alumina pan		V		V	

図 3-28 TG-DTA による熱処理後の IE-96Cs の外観

b) キャラクタリゼーション

各試料の XRD 分析結果を図 3-29 に示す。Ar および空気の何れの加熱雰囲気においても 1200 ℃以上の温度でポルサイトに由来する XRD パターンの発現が認められた。1100 ℃において は、空気雰囲気で僅かな XRD パターンが検出された。1100 ℃の熱処理における加熱雰囲気の影 響を確認するため、1100 ℃で 1 時間保持した結果を図 3-30 に示す。1100 ℃で 1 時間保持す ることで何れの加熱雰囲気においてもポルサイト由来の明確な XRD パターンが現れた。以上のこ とから、何れの加熱雰囲気においても 1200 ℃以上の温度まで加熱した場合および 1100 ℃まで 加熱して 1 時間保持した場合にポルサイトが形成することが明らかとなった。





空気

図 3-29 各熱処理条件での IE-96Cs の XRD 分析結果



図 3-30 1100 ℃ 1 時間保持の熱処理を行った IE-96Cs の XRD 分析結果

次に、TG-DTA 分析結果を図 3-31 に示す。加熱処理において 1100 - 1200 ℃でポルサイトの 形成が確認されたが、発熱反応および吸熱反応に由来する明確なピークは何れの加熱雰囲気にお いても確認されなかった。重量変化に関しては、室温から約 200 ℃まで漸減し、その後ほぼ一 定値を示した。そのまま加熱を続けると、約 800 ℃から 1100 ℃に至るまで再度漸減した後、 1200℃まで一定値を示すことが確認された。単位時間当たりの重量減少変化率を図 3-32 に示 す。重量減少開始温度および重量減少率は加熱雰囲気に関わらず大きな違いはない。



図 3-31 示差熱·熱重量分析結果



図 3-32 単位時間当たりの重量変化率

熱重量・示差熱分析後の試料上面および下面の状態を図 3-33 に示す。図 3-28 の外観写真 で観察された色と同様に、Ar 雰囲気においては黒色、空気雰囲気では茶褐色に変色しているこ とが確認された。一方、試料の下面(パンとの接触側)に関しては、何れの加熱雰囲気において も白色に変色している。試料の上面と下面の相状態を確認するため、図 3-34 に示すように試 料を固定し、それぞれの面の XRD 分析を行った。その結果を図 3-35 に示す。何れの面におい てもポルサイトの形成が確認された。以上の結果から、本測定の範囲内では、熱処理中における IE-96Cs の重量および示差熱の変化並びに加熱後試料の XRD 分析結果に及ぼす加熱雰囲気の影響 は見られなかった。



図 3-33 示差熱·熱重量分析後試料



図 3-34 XRD 分析試料(熱重量・示差熱分析後)



2) 高温加熱炉を用いた熱処理およびキャラクタリゼーション

a) 熱処理

高温加熱炉を用いた熱処理後の試料外観写真を図 3-36 に示す。1200 ℃においては図 3-28 と同様に Ar 雰囲気においては黒色、空気雰囲気では茶褐色の顆粒であることが確認された。 1500 ℃の熱処理においては IE-96Cs の底部の一部に顆粒が観察されたが、ほとんどが顆粒の形態を維持せず、溶融後固化したような形状である。1700 ℃においては、何れの雰囲気においても顆粒状の形態を維持している部分は確認されなかった。Ar 雰囲気下における 1700 ℃の熱処理 では、IE-96Cs がアルミナるつぼに付着せず、塊状となっているのに対し、空気雰囲気において は、IE-96Cs のアルミナるつぼへの溶着が観察された。空気雰囲気においては、アルミナるつぼ が割れた状態であったが、割れによって IE-96Cs がアルミナるつぼから外へ溢れることはなく、 アルミナるつぼの断面においても IE-96Cs が付着している様子が観察されなかったことから、 IE-96Cs の固化後にアルミナるつぼが割れたと考えられる。この詳細な原因は不明であるが、 IE-96Cs が溶融してアルミナるつぼに溶着し、熱膨張率が異なるそれらの材料が凝固する過程で 割れた可能性が考えられる。この結果から、1700 ℃においては、加熱雰囲気によって IE-96Cs のアルミナるつぼに対する親和性が異なる可能性があることが示唆される。



図 3-36 高温加熱炉で加熱した試料外観

以上の結果から、1200 ℃までは顆粒状の形態を維持するが、1500 ℃以上の熱処理によって顆 粒状態が失われることが確認された。また、1500 ℃以下においては加熱雰囲気による形状の明 確な差異は確認されなかったが、1700 ℃の熱処理においては明らかな外観の差異が認められた。

b) キャラクタリゼーション

1200 ℃の熱処理後の試料の一部を採取して外観観察した結果を図 3-37 に示す。何れの加熱 雰囲気においても表面は図 3-36 に示すように図 3-28 と同様の色および形状を呈していたが、 雰囲気に接していない下部の IE-96Cs は図 3-37 に示すように白色に変色していることが確認 された。それぞれの部位(上部および下部)における IE-96Cs の XRD 分析の結果、何れの加熱雰 囲気および部位においてもポルサイトを形成していることが明らかとなった。このことから、熱 処理に供する試料量に関わらず、何れの加熱雰囲気においても 1200 ℃ではポルサイトが形成さ れることが明らかとなった。



図 3-37 1200 ℃で熱処理した試料の下部

1500 ℃の熱処理後の IE-96Cs の下面は図 3-38 に示すように顆粒状であった。これらも同様 に溶融した部分と顆粒状の部分の XRD 分析を行った結果、何れもポルサイトが発現した。



図 3-38 1500 ℃で熱処理した試料の下面

空気雰囲気下 1700 ℃の熱処理後の試料は部位による形状等の差異はなかったため、試料の一 部を採取して XRD 分析を行った結果、ポルサイトの形成が認められた。図 3-39 に Ar 雰囲気下 1700 ℃の熱処理後の試料の外観を示す。アルミナるつぼから Ar 雰囲気下 1700 ℃の熱処理後の IE-96Cs を取り出すと、アルミナるつぼに接する面(底面)は球面状になっており、ガラス光沢 を呈していることが確認された。砕いて断面を観察したところ、ガラス光沢を呈するところと、 そうではないところの境界が観察された。それぞれの部分の XRD 分析を行った結果、何れもポル サイトの形成が認められた。



図 3-39 Ar 雰囲気下 1700 ℃の熱処理後の試料の外観

以上の結果から、加熱雰囲気はポルサイトの形成に大きな影響を与えず、何れの加熱雰囲気に おいても 1200 - 1700 ℃の温度範囲の熱処理でポルサイトが形成されることが明らかとなった。 また、IE-96Cs のアルミナるつぼに対する親和性に関しては加熱雰囲気の影響がある可能性が示 唆された。

3.1.1.3. まとめ

バインダー候補ガラスの熱分析およびバインダー候補ガラスと IE-96Cs との親和性、相溶性に 係る基礎試験を行った。1100 ℃までの試験温度範囲における熱重量測定の結果から、ホウケイ 酸ガラス、ソーダ石灰ガラスは、ガラス成分等の揮発も少ないことが明らかとなった。また、リ ン酸塩系ガラスは、2-3 wt%程度の重量減少が確認され、僅かにガラス成分が揮発することが 示された。一方、鉄リン酸ガラスは、重量減少率も少なくガラス成分の揮発も少ないことが明ら かとなった。溶融したガラスと IE-96Cs の親和性は、ホウケイ酸ガラスおよびソーダ石灰ガラス は、撥液されることが明らかとなった。一方、リン酸塩系ガラスは、何れも親和性が高いことが 示された。また、溶融したガラスへの IE-96Cs の相溶性は、ホウケイ酸ガラスよりもリン酸塩系 のガラスの方が高いことが明らかとなった。さらに、イメージ炉装置を設置し、適切にデータが 取得できる観察条件を決定することができた。

最適な焼結条件を決定するための基礎試験研究の成果から、ポルサイトは 1100 ℃の場合短時 間で形成されることが明らかとなった。また、Cs 吸着量を変化させた場合、IE-96Cs_50 ではポ ルサイトのピークが検出できたが、IE-96Cs_15 は結晶ピークの同定に至らなかった。今後、XRD 分析以外の分析方法も併せて検討する必要があることが示された。加熱雰囲気がポルサイトの形 成温度に大きな影響は与えないことがわかった。ただし、外観および 1700 ℃における IE-96Cs のアルミナに対する親和性は、加熱雰囲気による差異が確認された。

参考文献

- 山岸功 "無機イオン交換体を用いた酸性媒体からの Sr 及び Cs の分離と固定化", JAERI-Review 2001-027, (2001)
- 2) 作花済夫: ガラスの事典, 朝倉書店, (1985), p. 20
- (2007)、pp. 21-26
 (2007)、NEW GLASS, Vol. 22, No. 2,
- 4) ユニオン昭和株式会社ホームページ:http://www.uskk.co.jp/products/ionsiv/shape/

3.2. 核種が焼結固化体に与える影響評価

3.2.1. 照射済燃料の選定(連携先:原子力機構)

ゼオライトの吸着試験に供する放射性核種を含む模擬汚染水を作成するために、照射済燃料の 選定を行った。また、原子力機構 大洗研究所の照射燃料施設(Alpha Gamma Facility:AGF)で 保有する照射済「ふげん」燃料の試料状態を確認するため、コンクリートセル内にある試料の観 察を行った。

3.2.1.1. 試料選定

原子力機構大洗AGFでは、新型転換炉(Advanced Thermal Reactor: ATR)原型炉「ふげん」 で使用されていたウラン・プルトニウム混合酸化物(MOX)燃料が保管されている。ATRは、 減速材に重水、冷却材に軽水をそれぞれ利用し、燃料集合体が圧力管内に装荷された重水減 速沸騰軽水冷却圧力管型原子炉である¹⁾。ATRである「ふげん」は軽水炉と異なるが、「ふげ ん」燃料の使用条件および仕様はBWR燃料に類似している²⁾。BWR燃料とATR燃料の類似点を整 理した結果を以下に示す。

表 3-7はATR燃料とBWR燃料の燃料仕様と使用条件を比較したものである^{2,3}。炉型や中性子の 減速方法は異なるが、ATR燃料は燃料仕様(ジルカロイ-2被覆ペレット型酸化物燃料)並びに冷 却材の種類、温度および運転圧力の観点でBWR燃料と類似している。

百日	A	BWR							
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	「ふげん」	実証炉	STEP-II						
【燃料仕様】									
配列	3層円筒状	3層円筒状	8×8正方格子						
燃料棒本数(本)	28	36	60						
集合体全長(m)	4.4	4.49	4.47						
燃料棒外径(mm)	16.46	約 14.5	約 12.3						
被覆材	ジルカロイ-2	ジルカロイ-2	ジルカロイ-2						
被覆材肉厚(mm)	0.88	0.90	0.86						
産業ペレットな		UO ₂ -PuO ₂	UO ₂						
	002-Fu02	UO_2 - Gd_2O_3	UO_2 - Gd_2O_3						
【使用条件】									
集合体最高燃焼度(GWd/t)	20	38	50						
最大線出力(kW/m)	57.4	49.2	44						
減速材	重水	重水	軽水						
冷却材	軽水	軽水	軽水						
冷却材入口温度(℃)	277	277	279						
冷却材出口温度(℃)	284	284	286						
冷却材運転圧力(kg/cm ²)	68	68	70.7						

表 3-7 ATR 燃料とBWR 燃料の比較

「ふげん」で使用されたMOX燃料の照射中のふるまいについては、照射後試験 (Post Irradiation Examination: PIE)の結果から、類似設計の8×8型BWR燃料⁴⁾のそれと以下の観点 で類似挙動を示している。

・燃料集合体および燃料棒の寸法変化および外観変化

・FPガス放出率

- ・燃料組織および寸法変化(クラック、等軸晶成長、ガスバブル析出、スエリング等)
- ・被覆管内外面反応層(ボンディング、ノジュラー腐食等)
- ・径方向の中性子束分布に起因したリム効果(核的特性、高燃焼度組織発現)

FPガス放出率の線出力依存性⁶⁾や、軽水炉燃料に現れる高燃焼度組織(リム組織)が生成する 点においても、「ふげん」燃料はBWR燃料と共通している⁶⁾。

以上のことから、BWR燃料と燃料仕様、使用条件および照射中のふるまいの観点で類似する 「ふげん」照射MOX燃料を放射性核種を含む模擬汚染水の作成に用いる。

3.2.1.2. 試料状態の確認

コンクリートセル内でマニプレータを用いて取り扱いながら、セル窓(鉛ガラス)およびペリ スコープを介して観察し、試料状態の確認を行った。マニプレータにより取り扱っているときの 様子をセル窓越しに撮影した写真を図 3-40 に、ペリスコープを通じて観察した燃料の一例を 図 3-41 に示す。



図 3-40 マニプレータを用いて燃料を取り扱っている様子(セル窓越しに観察)



図 3-41 試料状態確認結果の一例 (ペリスコープによる観察)

3.2.1.3.まとめ

原子力機構大洗 AGF で保有している燃料のうち、「ふげん」で使用された MOX 燃料が、燃料仕様、使用条件(冷却材の種類、温度および運転圧力)および照射中のふるまい(FP ガス放出率、 燃料組織、寸法変化等)の観点で、BWR 燃料と類似している。このことから、「ふげん」照射 MOX 燃料を選定し、試料の状態を観察した上で、模擬汚染水の作成に利用可能なことを確認した。

参考文献

- S. Uematsu et al., "Development of high burn-up MOX for ATR", Proc. Int. Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance", 1997, pp.115-125.
- 2) 核燃料サイクル開発機構 研究開発課題評価委員会、"平成13年度研究開発課題評価(事後 評価)報告書 評価課題「新型転換炉用 MOX 燃料の高性能化」"、JNC TN1440 2002-007.
- 3) 岸本洋一郎、"「ふげん」の MOX 燃料製造,再処理実績"、原子力 eye、49(2003) 11-15.
- 4) 三島良績 他, "沸騰水型原子炉燃料集合体の信頼性実証試験", 日本原子力学会誌, 29 (1987) 90-115.
- 5) Abe et al., "Development and demonstration of ATR-MOX fuel", Proc. Int. Conf. on Nuclear Engineering, ICONE13-50298, 2005.
- 6) Ozawa et al. "Performance of ATR MOX Fuel Assemblies Irradiated to 40 GWd/t", Proc. 2004 Int. Meeting on LWR Fuel Performance, Paper 1031, 2004.

3.3. 焼結固化プロセスの概念設計および総合評価

3.3.1. 既往の研究成果の調査(再委託先:ユニオン昭和)

各機関がこれまでに保有しているゼオライトの固化、焼成固化等に関する研究成果を集約し、 ゼオライトの固化技術に関する最新の研究動向を調査し、安定性・製造性に優れたガラスマトリ ックスバインダーの選定、固化条件等について検討した。

3.3.1.1. セラミックス固化処理

廃液中に含まれる核種を、特定の結晶構造中に主成分または副成分として分配させて熱力学的 にも化学的にもガラスよりも安定な状態に固化しようとするものである。一般にセラミックス固 化、鉱物固化、焼結固化あるいは岩石固化などと呼ばれる。セラミックス固化の研究は米国、豪 国、わが国などを中心にして発展しており、鉱物の組成により、ケイ酸塩鉱物、チタン酸塩鉱物、 アルミノケイ酸塩鉱物、リン酸塩鉱物などである。アルミノケイ酸塩鉱物固化で代表的なものは、 ゼオライト焼結固化がある。本方式は、高レベル廃棄物の群分離処理での、東北大学、原子力機 構での Cs や Sr の固化に関する詳細な研究があり¹⁾²⁾³⁾⁴、汚染水処理二次固体廃棄物の有力な候 補にもなっている。

3.3.1.2. ゼオライト焼結固化

(1) 固化体の材料特性とキャラクタリゼーションの原則

廃棄物固化体の重要な材料特性としては以下の6項目の主要な分類がなされている⁵⁾。

【物理的性質】 密度と熱伝導度を含むが、これらは化学組成、製造方法および貯蔵条件に依存してくる。化学組成は、密着性を高め、他の方法でパッケージ中の廃棄物でない部分の全体構造を制御するために使用される不活性成分(本試験では固化素材として添加したゼオライトおよび粘土鉱物に相当)、および放射性廃棄物成分(使用済み二次固体廃棄物)によって調節される。焼結固化の製造条件は、主にプレス圧、焼結温度・時間が固化体の密度に影響する。処理の効率性、減容性を考慮すれば、添加剤の添加割合をできるだけ低下させ、より低い焼結温度で緻密で安定な固化体が製造できるのが望ましい。ただし、このファクターは、他の項目(浸出性、相の安定性)と相反する場合も有り、実用化試験ではこの点の最適化が必要である。なお添加剤としてアルミノケイ酸塩鉱物を使用する限りでは大幅な密度の向上は期待できない。

【機械的性質】 廃棄物固化体が結合性であり一体構造体でいるかどうかを決定するもので あり、廃棄物固化体の衝撃強さと静的強さの両者を知ることが重要である。実用化に向けた 工学試験では、衝撃強さ、引っ張り強さおよび圧縮強さに関して、より大規模サイズでの焼 結固化体について評価すべきである。大規模サイズでのゼオライト焼結固化体の機械的強度 試験は、東北大学と原子力機構の共同研究で評価されており、これらの結果と比較できる。

【化学的耐久性】 特に水との反応に対する廃棄物固化体の抵抗性評価であり、廃棄物一水 反応を包含する全体の反応が核種およびマトリックス成分の浸出であることから、浸出速度 により化学的耐久性を評価できる。浸出試験は、静的、動的試験があり双方からの評価が必 要である。浸出液は、純水、酸、アルカリ、塩溶液中での評価、浸出温度は常温および90 ℃ での評価が重要である。何れも過去のデータがありこれらとの比較を行なう必要がある。90 ℃での連続通液試験は、特に発熱性核種を固定した固化体に関して重要であり、処分環境下 での浸出性を加速的に評価できる。原子力機構、東北大学では、過去にガラス固化体、Cs固 定アルミノケイ酸塩鉱物(CsA1Si₅0₁₂)に関して連続通液試験を実施しておりこれらの結果と の比較評価が可能である。長期間浸出液と接触後の、固化体表面の表面変質を調べ、析出層、 反応層生成などの表面近傍での変質状況の把握も必要である。

【蒸発性】 廃棄物固化体からの放射性核種の蒸発(揮発)は非常に重要であり、核種およ び蒸発化学種のスペシエーションと、焼結固化処理時および固化体作成後の、高温での蒸発 性を評価する必要がある。以下の、相の安定性の評価とも関連し、廃棄物および廃棄物と添 加剤混合体の熱分析および相変化は対応させて評価しておくべきである。特に、セシウムの 固定化率の評価は重要であり、混合担体(ゼオライト、粘土鉱物)によりCs揮発が抑制され ること、相の安定性とも関連するが、Cs固定相(CsAlSi206等)生成によるCs揮発が抑制効果、 他元素共存によるCs揮発の促進効果(B共存によりCs20・B203生成による揮発率増加)を定量的 に把握しておく必要がある。不溶性フェロシアン化物の安定固化処理は、フェロシアン化物 成分を加熱分解処理することが重要である。不溶性フェロシアン化物を未処理のまま保管貯 蔵すると、還元性もしくは不活性雰囲気で200 ℃以上では、熱分解ガスとしてシアンの発生 が懸念されることが東北大学の研究で明らかにされている⁶⁾。また、処分時の微生物環境下で はフェロシアンイオンの発生が報告されている⁶⁾。実用化に際しては、焼結固化時の揮発種の トラップ処理および洗浄捕集工程も考慮しておく必要がある。

【相の安定性】 もとの廃棄物パッケージ相への放射性核種の固定反応の点から、相の安定 性は特に重要である。例えば、ガラスの失透を伴って新しくできた相は、放射性核種を保持 するのに適したものでなければならない。同様に、処分場にある期間貯蔵された後、結晶質 の廃棄物固化体に相変化が起こるならば、これらの相も放射性核種を保持できるものでなけ ればならない。各焼結固化体に生成する結晶相と核種浸出性との相関を厳密に評価しておく 必要がある。焼結固化体が結晶相であれ、無定形相であれ、保管容器および長期貯蔵に際し ては、貯蔵容器との両立性も考慮しておく必要がある。

(2) ゼオライト焼結固化体の製造とキャラクタリゼーション

わが国では、東北大学および原子力機構で無機イオン交換体を用いた、発熱元素分離・固化の 技術開発が精力的になされてきた¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。人造鉱物固化の一例として、各種ゼオライトにCsとSr を吸着後、高温で焼成して発現したCsとSr固定相のキャラクタリゼーション(化学的安定性、機 械的強度、相変化、Cs揮発性、Cs浸出性)が詳細に研究されている¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。

固定相

表 3-8は、Cs、Sr吸着ゼオライトの高温での再結晶した鉱物相を示す。概ね、Si/Al比が小 さい合成ゼオライトは、再結晶化する傾向が高く、CsおよびSrを格子構造中に固定化した鉱物相 が発現する。

34

	Si/Al	耐酸性	高温焼成田	寺の相変化	
23 71 5	比	[HNO₃] (M)	Cs 形	Sr 形	
А	0.7 - 1.2	< 0.1	900 °C > 1000 °C Carn. \rightarrow Neph. + Pol.	800 °C > 1100 °C Am. \rightarrow (Hex. \rightarrow) Tric.	
x	1 - 1.5	< 0.1	800 - 900 °C > 1100 °C Am. → Pol.	900 °C > 1100 °C Am. \rightarrow (Hex. \rightarrow) Tric.	
Y	1.5 - 3		1000 °C > 1100 °C Am. → Pol.	900 °C 1200 °C Am. \rightarrow Tric.	
チャバサイト	2	< 0.1	> 1200 ℃ Pol.	> 1100 °C Tric.	
フィリブサイト	2.2		500 − 1000 °C Cs − feldsper ? + Pol.		
エリオナイト	3		1000 ℃ Erionite + CsAlSiO₄		
合成モルデ ナイト	4.5 - 5		$\begin{array}{rcl} 1000 \ ^{\circ}\!C & 1200 \ ^{\circ}\!C \\ Am. & \rightarrow & CsAlSi_5O_{12} \end{array}$	1000 °C 1200 °C Am. → Tric. + C. + Q.	
天然モルデ ナイト	4.2 - 5	< 1	> 1000 ℃ Am.	> 1000 ℃ Am.	
クリノプチロ ライト	4.2 - 5	< 1	> 1000 °C Am.	> 1200 °C Am.	
フェリエライト	6.2 - 8.4	(10)	1200 °C Am. or CsAlSi₅O ₁₂ ¹⁾		

表 3-8 Cs、Sr 吸着ゼオライトの高温での相変化

1) CsAlSi₅O₁₂ with Al₂O₃ binder

Carn. : Carnegieite (NaAlSiO₄), Neph. : Nepheline (NaAlSiO₄), Am. : Amorphous Pol. : Pollucite (CsAlSi₂O₆), Hex. : Hexagonal (SrAl₂Si₂O₈), Tric. : Triclinic (SrAl₂Si₂O₈) C. : Cristobalite, Q. : α -quartz

一例として、循環注水冷却システムの Cs 吸着装置内で使用されているチャバサイトの Cs と Sr 飽和吸着後の高温での相変化を表 3-9 および図 3-42 に示す。1200 ないしは 1100 ℃以上 の焼成により、ポルサイト(CsAlSi₂0₆)や Sr 長石(SrAl₂Si₂0₈)に再結晶化していることが分か る。結晶化することにより Cs や Sr は固定されているため、処分時の浸出性は格段に抑制される。

表 3	3-9	Cs,	\mathbf{Sr}	を飽和吸着	したA	•型および	チャバ	・サイ	トの高温	での相変化
-----	-----	-----	---------------	-------	-----	-------	-----	-----	------	-------

Form	i an	Cs+		Sr ²⁺		
A	~800°C	900~1	,200°C	~800°C	900~1,000°C	1,100~1,200°C
(binderless)	A	R ₁ +R ₂ +C	Car. + Sod.	A	S ₁ +S ₂	S ₂
Chabazite	~1,000°C	1,100°C	1,200°C	~800°C	900~1,000°C	1, 100~1, 200°C
	Cha.	Am.	R2	Cha.	Cri.+S ₁ +S ₂	Cri. +S2

R₁: CsAlSiO₄, R₂: CsAlSi₂O₆ (pollucite), Car.: NaAlSiO₄ (carnegieite), Sod.: NaAlO₂, S₁: SrAl₂Si₂O₅(Hex.), S₂: SrAl₂Si₂O₅ (Tri.), Cri.: SiO₂ (α -cristobalite), A: zeolite A, Cha.: chabazite, Am.: amorphous



図 3-42 Cs および Sr 形チャバサイトの高温での相変化(X線回折像)

② 固化体製造と圧縮強度

Csを固定したセラミックス固化体は、15 cm φ×15 cm高の円柱状サイズまで試作されている (東北大学、図 3-43)。本固化体の機械的強度はGPaオーダーの値を示し(表 3-10)、極め て機械的強度が大きい。



図 3-43 Csを固定したセラミックス固化体(東北大学) (円柱状固化体を 0.5 - 1 cm 角に切り出し)

表 3-10 Cs および Sr を固定したセラミックス固化体の圧縮強度(五回測定平均値)

Solid forms [†]	Compressive strength (GPa) ^{††}
СяМ(-100 м)	1.20
СвМ(20-50м)	0.41
SrA(-100 M)	0.34
SrA(50-100 M)	0.19
SrA(20-50 M)	0.27
(Cs,Sr)А(-100 м)	1.38
(Cs,Sr)A(50-100 M)	0.62
(Cs.Sr)A(20-50 M)	0.50

[†] Cubic sample: 6.4 mm in side
 ^{††} Average value of five measurements

また、汚染水処理で使用されているチャバサイトのレンガ状固化体(東芝)も試作されている (図 3-44)。本固化体は800 - 1000 ℃焼結体であり、減容比は0.4 である(図 3-45)。



図 3-44 チャバサイトのレンガ状固化体(東芝)



図 3-45 チャバサイトのレンガ状固化体の減容比(東芝)

③ 金属マトリックス焼成固化体

Cs、Sr を固定した焼成固化体は高放射性、高発熱性であり、吸着カラムで吸着処理後、高温 焼成し、溶融 A1 を充填した A1 マトリックス固化試験も実施された⁷⁾。A1 マトリックス固化体の 一貫した製造工程の概略(図 3-46、図 3-47)および製造した固化体の断面を図 3-48 に示 す。固化体の熱伝導率は 47 W/m・K であり、固化体中心温度を低く抑える効果がある(図 3-49)⁸⁾。



図 3-46 A1 マトリックス固化体の一貫した製造工程の概略





mobilizing granular Cs-mordenite

0

製造したマトリックス体は、熱伝導性の飛躍的な向上のみならず、固化処理工程での放射性粉 末の飛散防止、およびガラス固化体製造時における溶融炉のような高汚染の大型廃棄物の発生を 伴わない点から安全性および経済性の面でも優れていると考えられる。金属マトリックス材とし ては、A1 の他に Cu および Pb 金属が考えられる。

④ Cs揮発性

Cs 吸着ゼオライトの焼結固化での安全性評価では、Cs 揮発性評価は重要である。図 3-50 に は、Cs 吸着ゼオライトの揮発測定装置を示す⁹⁾。空気および Ar ガス気流中での Cs 揮発量は、石 英ガラス管、ボートおよびトラップを酸で洗い出し、溶存した Cs を分析する。各種ゼオライト に Cs を飽和吸着させ、高温で加熱した場合の Cs の揮発率(%)を図 3-51 に示す。Cs 吸着 X 型 ゼオライトが最も高く、天然ゼオライトからの揮発はきわめて低い。ただし、Cs 揮発率は何れ も 0.2 %以下でありほとんどが固定される。Ar ガス気流中では Cs 揮発は半減している。Cs は酸 化セシウムとしてゼオライトから揮発することが知られている。



図 3-50 Cs 吸着ゼオライトの揮発測定装置



図 3-51 Cs 形各種ゼオライトからの高温での Cs の揮発率

⑤ 浸出性および浸出機構

ゼオライト焼成体に関して、Cs、Sr の浸出性には多くの報告がある¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾。Cs を飽和吸着した天然産ゼオライトを 1100 ℃で焼成し、焼成体からの Cs 浸出率の経日的な変化を図 3-52 に示す。日を経るにしたがって浸出率は急激に低下し、特に二ツ井産クリノプチロライト焼成体は 4 日目から浸出率が 3.5×10^{-9} g·cm⁻²·day 以下となった。天然モルデナイトおよび板谷産クリノ プチロライト焼成体は、3 週間を経てもわずかに Cs の浸出が認められた。1200 ℃焼成体では、蒸留水中では初日から検出限界以下であり、海水中でも 2 日目で検出限界となった。通常、焼結 固化体 (アルミノケイ酸塩鉱物) からの Cs の浸出は、Si および A1 の浸出プロファイルと同様 で調和溶解の場合が多い浸出は、加速試験として 90 ℃でも実施され、連続通液試験も可能である。図 3-53 は、焼結固化体の連続通液浸出試験の装置を示す¹³⁾。浸出セルは 90 ℃の恒温機内 にセットし、通液した 90 ℃純水は定期的にサンプリングして、Cs、Si、A1 イオンの濃度および pH を測定する。サンプリング時期は、最初の7 日間は毎日行い、次に 10 日目、その後は 1 週間 毎に行う。浸出試験用の Cs 固化体は、A、B、Cーモルデナイトと A、Bーモルデナイトに A 型ゼオ ライトを添加した (A 0.7、B 0.1 および B 0.7) Cs 固化体の計 6 種類 (表 3-11) である。何 れの Cs 固化体も、プレス圧力 500 kg·cm⁻²で加圧成型後に焼成して調製した。比表面積は BET 法 により測定した。



図 3-52 ゼオライト焼成固化体からの Cs 浸出率の経日的な変化 (Cs を飽和吸着した天然産ゼオライトを 1100 ℃で焼成)



図 3-53 連続的な通水による浸出試験装置の概略図と浸出セル写真

表 3-11 レーザーフラッシュ法により測定した Cs 固化体の熱物性値

Cs固化体	密度 (<i>p</i> , g/cm ³)	熱拡散係数 (<i>a</i> , (mm ² /s))	比熱 (<i>C</i> _p , J/(g·K))	熱伝導率 (λ, W/(m・K))
A-モルデナイト	2.50	0.80	0.46	0.92
B-モルデナイト	2.42	0.34	0.21	0.17
C-モルデナイト	2.49	0.49	0.23	0.28
A-モルデナイト:A型ゼオライト=1:0.7	2.33	0.74	0.52	0.90
B-モルデナイト:A型ゼオライト=1:0.1	2.43	0.74	0.44	0.79
B-モルデナイト:A型ゼオライト=1:0.7	2.11	0.56	0.35	0.41

モルデナイト(合成品:平均粒子径 10μm)、B-モルデナイト(合成品:15 μm)、C-モルデナイト(合成品: バインダー入り)

一例として、図 3-54 には、C-モルデナイト固化体からの Cs および Si の浸出率の時間変化 を示す。Cs の浸出は浸出時間が経つにつれて低下し、42 日以上経過することで検出限界以下と なった。Cs の浸出はごく初期の 1、2 日で表面の Cs が溶解することで起こり、その後は急激に 浸出性が低下する。このことは Si や Al といった Cs 以外の元素でも同様に起こっており、浸出 はごく表面に限定されている。また A、B、C-モルデナイトの 3 種で浸出率を比較すると、Cs 化 合物 (CsAlSi₅0₁₂) に結晶化していた C-モルデナイトが最も低く、結晶構造を持つことにより Cs の浸出は低下できる。さらに、結晶化する結晶相の違いも浸出性に影響する。



図 3-54 ゼオライト焼成固化体(モルデナイト)の浸出性

Cs固化体の浸出率を比較すると、ポルサイト(CsAlSi₂0₆)相を持つCs固化体(A 0.7とB 0.7) に比べて、CsAlSi₅0₁₂相を持つCs固化体(C-モルデナイトおよびB 0.1)の方が浸出率は低く、Cs AlSi₅0₁₂相を持つCs固化体ほどCsの浸出性が低下する傾向が見られる。浸出率の序列によりC-モ ルデナイトがCsの浸出率0.6×10⁻⁷ g/(cm²·day) で6種のCs固化体の中で最も低い値を示す。

3.3.1.3. 二次固体廃棄物としてのゼオライトの処理

高汚染水の除染で使用された処理媒体(固体廃棄物)の処理は、ゼオライトに関しては TMI 事 故での水中脱塩装置(SDS、図 3-55)の報告が詳細になされている¹⁴⁾。SDS ゼオライトの不動体 化を目的とした固化処理は、①ホウケイ酸ガラス、ガラスセラミックス又は玄武岩等を用いるガ ラス固化、②高密度コンクリート固化、③人造鉱物固化、④多重構造容器による処分が検討され、 特に、ホウケイ酸ガラス固化研究は、米国パシフィック・ノースウェスト研究所でイン・キャン 溶融(In・Can Melting)プロセス(図 3-56)が開発された。ガラス組成は、B₂O₃(6.0 wt%)、 Li₂O(6.0)、Na₂O(9.0)、TiO₂(8.0)、SiO₂(11.0)、ゼオライト(チャバサイト)(60.0) であり、溶融温度は 1050 ℃で実施された。安全性の確保として、吸湿性であるゼオライトを取 り扱う場合には、水の放射線分解で生成する可燃性ガス(水素)の措置であり、触媒(白金/パ ラジウム触媒)を用いた酸素-水素再結合システム、水分除去のための真空乾燥システム開発が 行われた。



図 3-55 TMI-2 号炉 SDS/EPICOR-II システムフロー



図 3-56 イン・キャン溶融 (In・Can Melting) プロセス

3.3.1.4. 固化助剤としてのゼオライトの利用例

ゼオライトの特性として、高い Cs 吸着能以外に、ガス吸着能および高温での自己焼結機能を 有することが、放射性核種の安定固化素材として利用される所以である、これらの固化助剤とし ての特性を利用して、Cs を吸着した不溶性フェロシアン化物およびモリブドリン酸アンモニウ ム (AMP)の安定固化法(東北大学、上海交通大学)が開発されている¹⁵⁾¹⁶⁾。Cs 吸着不溶性フェ ロシアン化物は、高放射性であり、熱分解しやすく、高温では Cs 揮発が伴う。さらに、不活性 および還元性雰囲気では、シアン発生が懸念される。図 3-57 に示すように、Cs 吸着不溶性フ ェロシアン化物自体の、焼成時の Cs 固定化率は低く、500 ℃以上では急激に低下し、1000 ℃焼 成では Cs はほとんど残存しない。前述したゼオライトの固化素材としての特性を利用すれば、 不溶性フェロシアン化物の安定固化が達成できる。Cs 吸着不溶性フェロシアン化物に、天然産 ゼオライト粉末(モルデナイト、クリノプチロライト)を一定の混合比(1:1,1:2)で混合し、 プレス成型後、1000 ℃ないしは1100 ℃で高温焼結すると、Cs の固定化率はほぼ100 %である。 図 3-58 に Cs 吸着不溶性フェロシアン化物/ゼオライト混合焼結固化体の SEM 像を示す。さら に、ゼオライトを固定化担体として利用すれば、安定固化体に変換できる。不溶性フェロシアン 化物はゼオライトに担持することが可能であり、Cs 高除染用複合吸着剤としてカラム吸着に利 用できる。例えば、複合体(Ni 系不溶性フェロシアン化物担持 A 型ゼオライト) に、Cs を飽和 吸着後、1000 ℃で高温焼結すれば Cs が固定できる。図 3-59 は、高温焼結後の表面の EDS 分析結果を示す。Cs 含有率は 25.4 %で、ほぼ全量の Cs が保持されており、安定に固定化されている。



図 3-57 Cs 吸着不溶性フェロシアン化物の焼成温度による Cs 固定化率の変化 (焼成前:初期 Cs 含有率を 100 %とした)



図 3-58 Cs 吸着不溶性フェロシアン化物/ゼオライト混合焼結固化体の SEM 像



図 3-59 高温焼結後の表面の EDS 分析

3.3.1.5. 最新の研究動向に基づく焼結固化条件の検討

ゼオライトの固化技術に関する最新の研究動向を調査し、安定性・製造性に優れたガラスマト リックスバインダーの選定、固化条件等を検討した。ゼオライトの固化では、最も重要な Cs 固 定相であるポルサイトの生成条件(組成、焼結温度、焼結時間)について検討した。ガラスマト リックスバインダーの選定、固化条件に関しては、主に、ホウケイ酸ガラス、鉄リン酸ガラスの 固化特性に関して調査した。

(1) ゼオライトの焼結時の Cs 固定相

ゼオライトの高温焼結時の Cs 固定相としては、図 3-60 に示した CsAlSi₂O₆ (pollucite, ポ ルサイト) および CsAlSi₅O₁₂ の他に、CsAlSiO₄ などが知られている。ゼオライトの Si/Al 比に対 応して、Si/Al 比の低いゼオライト (A 型、X 型、Y 型、チャバサイト等、Si/Al=1 - 2 程度) は ポルサイトに、Si/Al 比の大きいゼオライト (モルデナイト、Si/Al= 5) は CsAlSi₅O₁₂ に相転移 する傾向がある。何れも Cs はアルミノケイ酸塩鉱物相の結晶格子の構成成分として固定されて いることから、ガラス固化でのアモルファス相に包括されている Cs と異なり、Cs 浸出率は極め て低くなる¹⁷⁾。



図 3-60 ポルサイトの結晶構造

(2) Cs 固定相生成に及ぼす焼結温度、焼結時間、Cs 交換率の影響

IF 事故での汚染水処理では、Cs 吸着剤としてチャバサイトが使用された。Cs 吸着チャバサイトの高温焼結挙動としては、前述のように東北大学 三村らの報告により 1200 ℃、3 時間焼成で ポルサイトが生成するとされている。本研究では、より低温でのチャバサイトの焼結でガラスを バインダーとして固化することを目的としている。このため、チャバサイトのゼオライト構造が 崩壊し、Cs 固定相が形成される焼結条件として、800 - 1200 ℃までのより詳細な相転移挙動を 検討する必要がある。ポルサイト形成に及ぼす因子としては、チャバサイト中の Cs 含有量 (Cs 交換率) に影響される。Breck によると、チャバサイトの Na⁺交換容量 (CEC) は 2.0 - 2.5 mmol·g⁻¹ であり、Cs⁺は最大で 84 %まで Na⁺と交換可能である¹⁸⁾。¹³⁷Cs をトレーサとして用いた Cs の交換容量は東北大学で実測されて、2.07 mmol·g⁻¹ と報告されている¹⁹⁾。この場合 Na⁺=Cs⁺交換率は 83 %である。1F での汚染水処理装置の吸着塔内のチャバサイト(1.4 t) の ¹³⁷Cs 吸着量 は 10¹⁵ Bq 程度と推定されており、チャバサイトの Cs の CEC を 2.07 mmol·g⁻¹とした場合、¹³⁷Cs

の吸着量は、全交換容量の約 0.1 %と概算される。このことから、Cs 吸着チャバサイトの高温での相転移挙動を、より低い Cs 交換率のチャバサイトでも検討すべきである。一例として、Cs 吸着モルデナイトの、Cs 交換率の違いによる Cs 固定相(CsAlSi₅0₁₂)の発現が検討されている。この場合、50 %以下では Cs の固定相は発現しない²⁰⁾(図 3-61)。



図 3-61 合成モルデナイトの高温焼結時の Cs 固定相発現に及ぼす Cs 含有率の影響 (焼成条件:1200℃, 1 h, α-Q:α-Quartz, β-Cri:β-Cristobalite)

(3) ホウケイ酸ガラス、鉄リン酸ガラスの固化特性

放射性廃棄物固化技術としてガラス固化は多くの研究報告が認められる。中でもホウケイ酸ガ ラスは現行の湿式再処理での高レベル廃棄物の固化に実績があり、汚染水処理の二次固体廃棄物 処理にも検討されている。鉄リン酸ガラスは溶融塩電解法を用いた乾式プロセスでの廃塩の固化 技術として期待されている。原子力機構の天本らはこれらのガラスの固化特性の比較を行ってい る(表 3-12)²¹⁾。鉄リン酸ガラスは粘度が低いため、溶融時間を短くできる可能性が有り、ゼ オライトとの相溶性は良好と考えられる。また、密度が高いため、同じ廃棄物含有率においても、 より多くの廃棄物を含有可能であると報告されている。ただし、Fe/P モル比が低い場合には、 含有されているリン酸塩の溶解が浸出に与える可能性が大きいとされている²¹⁾。ホウケイ酸ガラ ス固化では、科研費 S 報告書(2016)でガラス溶融固化条件について詳細に検討されている²²⁾。本 報告書では、Cs 吸着ゼオライトは、溶融ガラス固化により容積が 60 %減少し(減容率 0.41 -0.43)、廃棄物の保管および最終処分の負荷軽減に有効であるとしている。また、溶融時の Cs の揮発散逸を抑制することが重要であり、Cs 固定率の溶融温度、溶融時間および融剤(Na₂B₄O₇) 添加量依存性を検討している(図 3-62)。その結果、溶融固化条件としては、1100 ℃以下、3 時間以内、融剤添加量 30 %以下が選択されている。Cs の揮発散逸はホウ酸との化合物生成 (CsBO₂, Cs₂BO₄)によって進行すると推定されるため、ホウ酸の添加量を減らし Na、Li 等のアル Li 等のアルカリ元素の添加量を増やすことも有効であるとしている。なお、アルカリ元素の増加 はガラス融点を低下させ、より低い温度での固化体作成を可能とするが、一方でアルカリ元素の 増加により固化体の化学的耐久性が低下(溶解速度が増加)することも推定されるため、アルカ リ元素の添加量と固化体の耐久性の相関を定量的に検討することは重要であると指摘している²²⁾。

植類	鉄リン酸ガラス	ホウ珪酸ガラス
密度 (g/cm ³)	2.90~3.45 (室温)	2.7~2.8 (at 20°C)
比熟 (J/g/K)	0.96~1.28 (at 300°C)	0.78~0.95 (at 100°C)
粘度 (Pa•s)	0.3∼0.6 (at 1100°C)	4~5 (at 1150℃)
ガラス 転移温度(℃)	550	501
難溶解元素	Zr(リン酸塩), 白金族元衆	P.F.CI.Cr.Mo, 白金族元亲
溶融炉	高純度Al ₂ O ₃ , ZrB ₂	高Crレンガ

表 3-12 鉄リン酸ガラスとホウケイ酸ガラスの特性比較



図 3-62 Cs 固定率の溶融温度(左)、溶融時間(中)および融剤(Na₂B₄O₇)添加量(右)依 存性

本調査からガラスマトリックスバインダーの選定、固化条件に関して検討結果を得た。ホウケイ酸ガラスは、固化体の安定性は高いが高温処理、Cs 揮発性が課題となる。リン酸ガラス、高アルカリ含有ガラスは、低温処理が可能で本研究の目標に適合するが、固化体の Cs 浸出性に及ぼすマトリックス元素の影響の検討が必要である。いずれの固化処理でも、焼結体と溶融ガラスとの親和性、相溶性の評価は、バインダー機能を活かした安定固化体の製造のため重要である。

3.3.1.6. 国際会議および国内会議調査報告

(1) 4th Euro Asia Zeolite Conference 調査報告

2019 年 1 月にイタリアで開催された 4th Euro Asia Zeolite Conference に参加し、固化素材 としてのゼオライトの特性評価に関する研究を調査した。会議は最新のゼオライトの広い分野に わたる研究を取り上げており、大きなセッションとしては、1) Separation & Purification、2) Hierarchical、3) Characterization、4) Synthesis、5) Catalysis に分かれている。

1) Separation & Purification のセッションでは、CO₂分離、公害物質の分離に関する高度化 研究が主であった。特に、放射性廃液からの核種分離としては、韓国 KAIST の研究で、ゼオライ トへの硫黄の導入により、Cs の吸着性の向上が認められた報告があった。本研究は、昇華(NaX の場合は 262 ℃)法により、ゼオライトのマクロポアに S を導入するものであり、Cs の分配挙動 と吸着等温線を評価し、Cs の吸着性向上を確認している。Cs 吸着選択性の向上は、ハード・ソ フト酸塩基理論(HSAB)により、ソフトルイス酸である Cs とソフトルイス塩基である S の相互作 用が強化されることに起因するとしている。今後、吸着速度の評価、カラム吸着特性の評価が期 待される。2) Hierarchical のセッションでは、ゼオライトのメゾポアやマクロポア孔路径と容 積の多様化を図り、触媒特性を高度化する研究報告がなされた。TiO₂を用いた場合には、Ru 錯 体を interlayer (層間)化合物として、その電荷移動を利用して、水分解での H2 発生が従来の 15 倍に向上させた報告があった。3) Characterization、4) Synthesis および 5) Catalysis の セッションでは、合成、構造や特性の評価手法、触媒およびガス分離精製の高度化に関する研究 報告が有り、何れも関連性が多く、研究主眼がどこに置かれているかで分類されているだけで、 目的とする特性の高度化が目標である。合成の分野では、ハイシリカチャバサイトをゲノム理 論・コンピューター化学で設計予測が試みられている。また、東大の有機の鋳型分子なしのβゼ オライトの合成や、ゼオライトの ultrafast 合成 (チューブリアクターでの一分以内の continuous flow) が報告された。合成と触媒特性に関連するものとしては、ゼオライトの同型 置換に関するものが多い。ゼオライト骨格の T サイト (Si または Al) の一部を他の元素で同型 置換したものはメタロシリケートと呼ばれ、これらゼオライト類縁化合物の研究報告が多い(図 3 - 63)





このとき置換可能な元素は、4 配位をとることができ、イオン半径が 0.01 - 0.07 nm 程度の ものが多い。T サイトに入る元素として Be、B、P、Ti、Mn、Fe、Co、Zn、Ga、As などが報告さ れた。これらはメタンからメタノール合成で優れた触媒特性を発揮しているものが多い。

(2) 第34回ゼオライト研究発表会調査報告

2018 年 11 月 29 日から 30 日に函館で開催された第 34 回ゼオライト研究発表会に参加し、ゼ オライトの安定固化の因子となるゼオライトの焼結性の指標となる耐久性評価に関する研究を調 査した。ゼオライト研究発表会は、一般社団法人日本ゼオライト学会が主催するゼオライトの研 究報告会で最新のゼオライトの広い分野にわたる研究を取り上げている。ゼオライトの固化、焼 成固化を考える際、焼結温度が大きなファクターになるが、この温度を決定する大きな因子がゼ オライトの耐久性によって決定される。今回の報告会では、特別講演として広島大学 佐野教授 による「耐久性ゼオライトの合成-脱アルミニウムの戦い」の他、ゼオライトの水熱安定性に関 する報告があった。本研究に供されるゼオライトは、国産モルデナイトに代表される天然ゼオラ イトと IE-96 (チャバサイト) や A-51J (A 型)に代表される合成ゼオライトに大別される。こ の内、Cs 吸着に有用で、国産 SARRY にも適用されている本研究対象の 1 つにもなっているチャ バサイト型は、触媒用として広く検討されており、この検討が利用できる。ゼオライトの耐熱性 は、(a) ゼオライトのカチオン種(プロトン化)、(b) ゼオライトの酸性度に起因すると報告 されており、特にゼオライトのカチオン種により、耐熱性が異なるというのは大きな知見であっ た (図 3-64)。



図 3-64 MFI ゼオライトの脱アルミニウムに及ぼす各種アルカリ金属カチオンの影響

今後、汚染水処理や廃炉作業へ適用されるゼオライト系吸着剤は、吸着特性ばかりでなく、使 用後の安定固化を考え、より低温で焼結固化可能な結晶特性を設計する事が有用であり、今回得 た、結晶性の低いゼオライトの方が、低温で焼結固化可能であるとの情報によるゼオライトの設 計が期待される。

(3) 日本原子力学会 2019 年春の年会調査報告

2019 年 3 月 20 日から 22 日まで水戸で開催された日本原子力学会春の年会での、廃棄物の安 定固化に関する調査を行なった。1F 事故での汚染水処理二次固体廃棄物の安定固化法としては、 焼結固化、ガラス固化、ジオポリマー固化およびセメント固化が提案されている。また、溶融デ ブリの安定固化としては、焼結固化およびガラス固化法が考えられている。ガラス固化に関して は、本年会では、主に高レベル廃棄物(HLW)を対象としたものが多かった。

① 焼結固化

東北大学・ユニオン昭和は、いくつかのアルミノケイ酸塩鉱物を固化剤として用いた燃料デブ リの新規固化法について報告した。ゼオライト、カオリン、アロフェン等の固化剤(図 3-65) をウラン酸化物と混合し、圧縮成型後、大気雰囲気にて加熱して焼結固化体とした。また、固化 体を純水に浸漬させて、アルミノケイ酸塩によるウラン溶出抑制効果の評価を行った。特に固化 剤がアロフェンの場合は、長時間経過してもウラン溶出量がほとんど増加せず、優れたウラン溶 出抑制効果があることが分かった。固化法の比較を行ない(表 3-13)、焼結固化が期待できる としている。



[1]粘土ハンドブック第三版 日本粘土学会
 [2]ゼオライトの科学と技術-天然資源の開発利用への応用- 冨永博夫 辰巳敬

図 3-65 焼結固化に用いたアルミノケイ酸塩固化素材の特性

	ガラス固化	セメント固化	アルミノケイ酸塩鉱物 を用いた固化
水素発生の抑制	Ø	×	Δ
高温処理	1000°C~	不要	~1000°C
化学的安定性	0	Δ	0

表 3-13 固化体特性の比較

芝浦工業大学、原子力機構、ユニオン昭和は、焼成固化法の優れた化学的安定性や減容性、ガ ラス固化法のゼオライト構成元素とガラスマトリックスの相溶性の利点を融合した効率的な固化 法として、ガラスマトリックスをバインダーとして用いた無加圧・無圧縮による焼結固化技術を 提案した。

グ ガラス固化

ガラス固化技術開発に関しては、溶融デブリの固化および高レベル廃棄物(HLW)の固化での 改良技術開発について報告があった。

京都大学および東北大学は、MCCI による溶融デブリの固化について報告した。燃料成分として UO₂、コンクリート成分として CaO および SiO₂、燃料被覆管の酸化物として ZrO₂を用い、これ
らを所定の比率で高温加熱処理した模擬 MCCI デブリを調製した。さらに、得られた模擬デブリ にガラス主成分としての SiO₂、B₂O₃、Na₂O を加えて、大気雰囲気下で高温加熱処理したガラス固 化試料を調製した。これに中性子照射して核分裂生成物(FP)を生成し、水に浸漬した際の核種 の溶出挙動を評価した。ガラス固化試料の溶出値は、未処理試料よりも 1 桁程度低下し、MCCI デブリのガラス固化処理が FP 核種の溶出抑制に有効であるとしている。

高レベル廃棄物のガラス固化技術開発に関しては、原子力機構がガラス固化体中の元素間の相 関について解明するために、イメージング XAFS を利用した異種元素間の相関解析を行なった。 また、高レベル放射性廃液成分である Pd(NO₃)₂を対象に、Pd 化合物の熱分解挙動、共存する希 土類硝酸塩の脱硝物との Pd 化合物生成、溶融ガラス中での Pd 化合物の還元状況を確認した。日 本原燃からは、構築した熱力学データベースを用いた模擬ガラスへの MoO₃ の分相、溶解挙動の 熱力学的な予測、26 %までの高充填ガラスの開発、イエローフェーズ (YP) 成分である Mo の溶 解量増加を目指して開発した改良組成ガラスでの白金族元素の沈降を含む溶融炉運転への影響調 査に関する報告があった

IHI は、原子力発電所や再処理施設から発生する低レベル放射性廃棄物を安定性、減容性に優れた廃棄体とすることを目的としたガラス固化技術を開発した。電力中央研究所は、軽水炉由来の性状に近い焼却灰をバインダーで固形化した模擬試料を対象として、既設のプラズマ溶融炉による溶融ガラス化試験を実施し、溶融固化体の性状は、加熱雰囲気(酸化性または還元性の違い)や不純物の鉄系金属の有無に大きく依存することを報告した。

③ ジオポリマー

東芝は、原子力発電所で発生する炉内構造物等の高線量廃棄物の充填固化材料として、密封容 器内の水素ガス濃度上昇の懸念からジオポリマーの適用を目指している。混練および充填中の粘 度制御を目的として、ジオポリマーの粘度抑制に関する検討を行った。原料配合の BFS (Ca0) 割合調整とホウ酸の硬化遅延効果により、ジオポリマーの混練粘度を制御可能であることを確認 した。

3.3.1.7. まとめ

ゼオライトの固化技術に関する最新の研究動向を調査し、安定性・製造性に優れたガラスマト リックスバインダーの選定、固化条件等を検討した。ゼオライトの固化では、最も重要な Cs 固 定相であるポルサイトの形成条件(組成、焼結温度、焼結時間)について検討した。低 Cs 交換 率のチャバサイトの Cs 固定化率の検討は今後重要な課題である。ガラスマトリックスバインダ ーの選定、固化条件に関しては、主に、ホウケイ酸ガラス、鉄リン酸ガラスの固化特性に関して 調査した。各ガラス固化条件での特性比較を行い、今後、Cs 固定化率、減容率、粘度および相 溶性の定量的な相関、ゼオライトとガラス界面での反応および熱伝導率の測定と固化特性の評価 が課題となる。

参考文献

- 1) 山岸 功, 三村 均, 出光一哉, 54(3) 166-170(2012).
- 2) 三村 均,佐藤修彰,桐島 陽,日本イオン交換学会誌 特集記事,22(3),1-13(2011).
- 3) 山岸 功, 三村 均, 日本イオン交換学会誌 特集記事, 23(1), 1-15(2012).
- 4) 山岸 功, 三村 均, 日本イオン交換学会誌 特集記事, 23(2),1-14(2012).
- 5) 石原健彦、大橋弘士、放射性廃棄物処分の基礎、現代工学社(1984)
- 6)池田泰久、他、福島原発事故で発生した廃棄物の合理的な処理・処分システム構築に向けた 基盤研究報告書、科学研究費助成事業(基盤研究 S) (2016).
- 7) 三村 均,板垣 登,菅野卓治,焼成ゼオライトを分散したアルミニウム-マトリックス体の 製造,東北大学選鉱製錬研究所彙報,40,181-190(1984).
- Hitoshi MIMURA, Kenichi AKIBA, Shintaro ISHIYAMA and Motokuni ETO, "Physical and Chemical Properties of Solid Forms Fixing Heat-Generating Nuclides", *Journal of* Nuclear Science and Technology, 33, 511-518(1996).
- 9) 三村 均, 菅野卓治, ゼオライトによる放射性廃液の処理, (IV) ゼオライトの高温焼成時に おける Cs の揮発, 日本原子力学会誌, 20, 282-287 (1978).
- 10) 三村 均, 菅野卓治, ゼオライトの耐酸性および天然ゼオライト焼成体からの Cs および Sr の浸出性, 東北大学核理研研究報告, 9, 157-160(1976).
- 11) 菅野卓治,三村 均,ゼオライトによる放射性廃液の処理,(Ⅱ) ゼオライト焼成固化体からの Cs および Sr の浸出性,日本原子力学会誌,19,113-118(1977).
- 12) 三村 均, 菅野卓治, ゼオライトによる放射性廃液の処理,(Ⅲ) ゼオライトの耐酸性および 天然ゼオライト焼成固化体からの Cs および Sr の浸出性, 日本原子力学会誌, 19,170-176 (1977).
- 13)日本イオン交換学会(編)小松 優(監修),セシウムをどうする一福島原発事故除染のための基礎知識、日刊工業新聞社(2012).
- 14) 三村 均, 高汚染水処理の観点からのセラミックス化学, セラミックス, 特集記事, 47, No. 11, 864-868 (2012).
- 15) Hitoshi Mimura, Yuki Ikarashi, Eiji Ishizaki and Minoru Matsukura, Selective Decontamination and Stable Solidification of Cs-Insoluble Ferrocyanide by Zeolites, Proc. of CIMTEC 2014, invited lecture, Montecatini, Italy, June 15-19, 2014.
- 16) Yan Wu, Xiao-Xia Zhang, Yue-Zhou Wei, Hitoshi Mimura, Development of adsorption and solidification process for decontamination of Cs-contaminated radioactive water in Fukushima through silica-based AMP hybrid adsorbent, Separation and Purification Technology, 181(2017)76-84.
- 17) 三村均, 高汚染水処理の観点からのセラミックス化学, セラミックス, 特集記事, 47, No. 11, 864-868 (2012).
- D. W. Breck, ZEOLITE MOLECULAR SIEVS, pp. 555(1984), Robert E. Krieger Publishing Company.

- 19) H. Mimura and T. Kanno, Distribution and Fixation of Cesium and Strontium in Zeolite A and Chabazite, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 22, 284-291(1985).
- 20) 三村 均,博士論文「ゼオライトによる放射性廃液の処理に関する基礎研究」,1983 年,東 北大学).
- 21) 天本一平,明珍宗孝,福井寿樹,リン酸系ガラスによる放射性廃棄物固化技術, NEW GLASS, 22, 21-26(2007).
- 22) 池田泰久,科研費基盤研究(S)研究成果報告書,福島原発事故で発生した廃棄物の合理的 な処理・処分システム構築に向けた基盤研究,(2016).

3.4. 研究推進

平成 30 年 10 月 31 日、平成 30 年 12 月 25 日および平成 31 年 3 月 12 日に研究打合せを開催し、 研究進捗状況報告および調査・実験結果のフィードバックを行った。これらの会議において本事 業の論点整理、事業目標の確認、最新の研究動向等を議論した。本報告会には、原子力機構の若 手研究者や本学の学生も参加して活発に議論しており、若手人材育成も着実に実施できた。また、 研究代表を通じて機関相互の連携も密に取っており、良好に研究が推進できた。さらに、本研究 の成果の一部を、平成 31 年 3 月 20 日から 22 日に茨城大学水戸キャンパスで開催された日本原 子力学会 2019 年春の年会において口頭にて発表した。

4. 結言

本業務では、1Fの汚染水処理で使用されたCs等の放射性核種を吸着した使用済みゼオライトの安定固化法の開発を目的に、Csを吸着した使用済みゼオライトのガラスマトリックスをバインダーとして用いた無加圧・無圧縮による焼結固化技術の開発を開始した。

ゼオライトの焼結固化条件の評価では、焼結固化体に必要なバインダーであるガラスマトリッ クス選定のための基礎試験を実施した。本試験で必要となるイメージ炉装置を購入・設置し、適 切にデータが取得できる観察条件を決定した。また、焼結固化体の最適な焼結条件を決定するた めの基礎試験を実施した。さらに、基礎試験の一環として使用済みゼオライトの焼結固化に及ぼ す加熱雰囲気の影響を確認した。ガラスマトリックス選定のための基礎試験の結果から、ホウケ イ酸ガラス及びソーダ石灰ガラスは、ガラス成分等の揮発も少ないことが示された。また、溶融 したガラスと IE-96Cs の親和性や相溶性は、何れのリン酸塩系ガラスも優れていることが示され た。また、イメージ炉装置を設置し、適切にデータが取得できる観察条件を決定することができ た。最適な焼結条件を決定するための基礎試験の結果から、1000 ℃からポルサイトの形成が確 認され、温度の上昇に伴いポルサイトの形成速度の増大が示唆された。また、Cs 吸着量を変化 させた場合、IE-96Cs_50 ではポルサイトのピークが検出できたが、IE-96Cs_15 は結晶ピークの 同定に至らなかった。今後、XRD 分析以外の分析方法も併せて検討する必要がある。加熱雰囲気 がポルサイトの形成温度に大きな影響は与えないことがわかった。

核種が焼結固化体に与える影響評価では、ゼオライトの吸着試験に供する放射性核種を含む模 擬汚染水を作成するための照射済燃料を選定し、試料の状態を確認した。原子力機構大洗 AGF で 保有している燃料のうち、「ふげん」で使用された MOX 燃料が、燃料仕様、使用条件および照射 中のふるまいの観点で、BWR 燃料と類似していことから、模擬汚染水を作成するための照射済燃 料として「ふげん」照射 MOX 燃料を選定し、試料の状態を確認した。

焼結固化プロセスの概念設計および総合評価では、ゼオライトの固化技術に関する最新の研究 動向を調査し、安定性・製造性に優れたガラスマトリックスバインダーの選定、固化条件等を検 討した。ゼオライトの固化では、最も重要な Cs 固定相であるポルサイトの形成条件について検 討した。

以上の実施内容に関しては、平成 30 年 10 月 31 日、平成 30 年 12 月 25 日および平成 31 年 3 月 12 日に研究打合せを開催し、試験条件等の具体化を図るとともに、研究の進捗・成果を確 認・共有した。

以上、3ヵ年計画の1年目である本年度の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。

This is a blank page.

_

表 1. SI 基本単位				
甘大昌	SI 基本単位			
本平里	名称	記号		
長さ	メートル	m		
質 量	キログラム	kg		
時 間	秒	s		
電 流	アンペア	Α		
熱力学温度	ケルビン	Κ		
物質量	モル	mol		
光度	カンデラ	cd		

表 2. 基本単位を用いて表されるSI組立単	位の例			
AI 立 是 SI 組 立 単位	SI 組立単位			
名称	記号			
面 積 平方メートル	m ²			
体 積 立方メートル	m ³			
速 さ , 速 度 メートル毎秒	m/s			
加 速 度メートル毎秒毎秒	m/s^2			
波 数 毎メートル	m ⁻¹			
密度,質量密度キログラム毎立方メートル	kg/m ³			
面 積 密 度 キログラム毎平方メートル	kg/m ²			
比体積 立方メートル毎キログラム	m ³ /kg			
電 流 密 度 アンペア毎平方メートル	A/m ²			
磁 界 の 強 さ アンペア毎メートル	A/m			
量 濃 度 ^(a) , 濃 度 モル毎立方メートル	mol/m ⁸			
質量濃度 キログラム毎立方メートル	kg/m ³			
輝 度 カンデラ毎平方メートル	cd/m ²			
屈 折 率 ^(b) (数字の) 1	1			
比 透 磁 率 (b) (数字の) 1	1			
(a) 量濃度(amount concentration)は臨床化学の分野では物質濃度				

(substance concentration)ともよばれる。
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

			SI 租立单位	
組立量	名称	記号	他のSI単位による 表し方	SI基本単位による 表し方
平 面 角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
立体鱼	ステラジアン ^(b)	$sr^{(c)}$	1 (b)	m^2/m^2
周 波 数	ヘルツ ^(d)	Hz	-	s ⁻¹
力	ニュートン	Ν		m kg s ⁻²
E 力 , 応 力	パスカル	Pa	N/m ²	$m^{-1} kg s^{-2}$
エネルギー,仕事,熱量	ジュール	J	N m	$m^2 kg s^2$
仕 事 率 , 工 率 , 放 射 束	ワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³
電 荷 , 電 気 量	クーロン	С		s A
電位差(電圧),起電力	ボルト	V	W/A	$m^2 kg s^{\cdot 3} A^{\cdot 1}$
静電容量	ファラド	F	C/V	$m^{-2} kg^{-1} s^4 A^2$
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	$m^2 kg s^{-3} A^{-2}$
コンダクタンス	ジーメンス	s	A/V	$m^{2} kg^{1} s^{3} A^{2}$
磁東	ウエーバ	Wb	Vs	$m^2 kg s^2 A^{-1}$
磁束密度	テスラ	Т	Wb/m ²	$kg s^{2} A^{1}$
インダクタンス	ヘンリー	Н	Wb/A	$m^2 kg s^2 A^2$
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C		K
光東	ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd
照度	ルクス	lx	lm/m ²	m ⁻² cd
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
吸収線量,比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	$m^2 s^2$
線量当量,周辺線量当量, 方向性線量当量,個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	$m^2 s^{-2}$
酸素活性	カタール	kat		s ⁻¹ mol

酸素活性(1) ダール kat [s¹ mol]
 (w)SH接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはや コヒーレントではない。
 (h)ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明 示されない。
 (a)測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (d)へルツは周期現象についてのみ、ペラレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。 セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。それシウス度とケルビンの
 (a)やレシウス度はケルビンの特別な名称で、温度器や温度開隔を表す整備はどもらの単位で表しても同じである。
 (b)放射性核種の放射能(activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (g)単位シーベルト (PV,2002,70,205) についてはCIPM物告2 (CI-2002) を参照。

表4.単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

	S	[組立単位	
組立量	名称	記号	SI 基本単位による 表し方
粘度	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
カのモーメント	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
表 面 張 九	リニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角 速 度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ =s ⁻¹
角 加 速 度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s^2	$m m^{-1} s^{-2} = s^{-2}$
熱流密度,放射照度	ワット毎平方メートル	W/m^2	kg s ⁻³
熱容量、エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 kg s^{2} K^{1}$
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	$m^{2} s^{2} K^{1}$
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^2 s^2$
熱伝導率	「ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電 荷 密 度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ s A
表面電荷	「クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
電東密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ² s A
誘 電 卒	コアラド毎メートル	F/m	$m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$
透 磁 率	ペンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2 kg s^2 mol^1$
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	$m^2 kg s^{-2} K^{-1} mol^{-1}$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ s A
吸収線量率	ダレイ毎秒	Gy/s	$m^{2} s^{3}$
放 射 強 度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 m^{-2} kg s^{-3} = m^2 kg s^{-3}$
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^2 sr)$	m ² m ⁻² kg s ⁻³ =kg s ⁻³
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m ³	$m^{-3} s^{-1} mol$

表 5. SI 接頭語						
乗数	名称	記号	乗数	名称	記号	
10^{24}	э 9	Y	10 ⁻¹	デシ	d	
10^{21}	ゼタ	Z	10^{-2}	センチ	с	
10^{18}	エクサ	Е	10^{-3}	ミリ	m	
10^{15}	ペタ	Р	10^{-6}	マイクロ	μ	
10^{12}	テラ	Т	10^{-9}	ナノ	n	
10^{9}	ギガ	G	10^{-12}	ピコ	р	
10^{6}	メガ	М	10^{-15}	フェムト	f	
10^3	+ 1	k	10^{-18}	アト	а	
10^{2}	ヘクト	h	10^{-21}	ゼプト	z	
10^{1}	デカ	da	10^{-24}	ヨクト	v	

表6.SIに属さないが、SIと併用される単位					
名称	記号	SI 単位による値			
分	min	1 min=60 s			
時	h	1 h =60 min=3600 s			
日	d	1 d=24 h=86 400 s			
度	۰	1°=(π/180) rad			
分	,	1'=(1/60)°=(π/10 800) rad			
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648 000) rad			
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²			
リットル	L, 1	1 L=1 l=1 dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³			
トン	t	$1 t=10^3 kg$			

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で

表され						
名称	記号	SI 単位で表される数値				
電子ボルト	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J				
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 ^{·27} kg				
統一原子質量単位	u	1 u=1 Da				
天 文 単 位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m				

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100 kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg≈133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 ⁻¹⁰ m
海 里	Μ	1 M=1852m
バーン	b	$1 \text{ b}=100 \text{ fm}^2=(10^{-12} \text{ cm})^2=10^{-28} \text{m}^2$
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	SI単位しの粉結的な朋友け
ベル	В	対数量の定義に依存。
デシベル	dB -	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値		
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J		
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N		
ポアズ	Р	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1Pa s		
ストークス	St	$1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{\cdot 1} = 10^{\cdot 4} \text{ m}^2 \text{ s}^{\cdot 1}$		
スチルブ	$^{\mathrm{sb}}$	$1 \text{ sb} = 1 \text{ cd cm}^{-2} = 10^4 \text{ cd m}^{-2}$		
フォト	ph	1 ph=1cd sr cm ⁻² =10 ⁴ lx		
ガ ル	Gal	1 Gal =1cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²		
マクスウエル	Mx	$1 \text{ Mx} = 1 \text{ G cm}^2 = 10^{-8} \text{Wb}$		
ガウス	G	1 G =1Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T		
エルステッド ^(a)	Oe	1 Oe ≙ (10 ³ /4 π)A m ⁻¹		
(a) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「 ▲ 」				

は対応関係を示すものである。

			表	10.	SIに 尾	属さないその他の単位の例
	-	名利	5		記号	SI 単位で表される数値
キ	ユ		IJ	ſ	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
$\scriptstyle u$	\sim	ŀ	ゲ	\sim	R	$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$
ラ				K	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
$\scriptstyle u$				Д	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガ		$\boldsymbol{\mathcal{V}}$		7	γ	$1 \gamma = 1 \text{ nT} = 10^{-9} \text{T}$
フ	T.		N	"		1フェルミ=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メー	ートル	采	カラゞ	ット		1 メートル系カラット= 0.2 g = 2×10 ⁻⁴ kg
ŀ				ル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標	準	大	気	圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
+1	ы		11	_		1 cal=4.1858J(「15℃」カロリー), 4.1868J
15	Ц		9		cal	(「IT」カロリー), 4.184J(「熱化学」カロリー)
3	ク			~	u	$1 \mu = 1 \mu m = 10^{-6} m$