

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)

—令和2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)

-FY2020 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource
Development Project-

福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター
芝浦工業大学

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
Shibaura Institute of Technology

June 2022

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 JAEA イノベーションハブ 研究成果利活用課
〒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.

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 Institutional Repository and Utilization Section, JAEA Innovation Hub, 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

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)

—令和2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
廃炉環境国際共同研究センター

芝浦工業大学

(2022年2月22日受理)

日本原子力研究開発機構(JAEA) 廃炉環境国際共同研究センター(CLADS)では、令和2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はじ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年度に採択された「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」の平成30年度から令和3年度の研究成果について取りまとめたものである(令和3年度まで契約延長)。本課題は令和3年度が最終年度となるため4年度分の成果を取りまとめた。

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IE-96)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焼結固化法の開発を目的とする。本研究では、コールド試験により焼結固化の最適条件および焼結固化体の基礎性能を評価し、ホット試験でそれらを実証する。令和2年度において、最適化された条件で作製した焼結固化体は、優れた化学的安定性を有することをコールド試験で明らかにした。また、ホット試験において焼結固化体は、優れた化学的安定性を有することを実証した。さらに、ホット試験において焼結固化作製におけるCsの揮発率はわずかであることを確認した。焼結固化法のプロセスフロー、機器装置、仕様等を示した。また、焼結固化法の各種データを他の固化法と比較して評価し、焼結固化法に優位性があることを確認した。

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を取りまとめたものである。

廃炉環境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

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

— FY2020 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project —

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
Japan Atomic Energy Agency
Tomioka-machi, Futaba-gun, Fukushima-ken

Shibaura Institute of Technology

(Received February 22, 2022)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (hereafter referred to “the Project”) in FY2020.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). 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” conducted from FY2018 to FY2021 (this contract was extended to FY2021). Since the final year of this proposal was FY2021, the results for four fiscal years were summarized.

The present study aims to develop a new sintering solidification method in which glass is added as a binder to spent zeolite which is adsorbed radionuclides such as Cs and the nuclides are immobilized by sintering them. In this project, the optimum conditions for sintering solidification and the basic performance of the sintered solidified body will be evaluated by cold tests, and they will be demonstrated by hot tests.

In FY2020, the cold tests revealed that the sintered solidified body prepared under the optimized conditions had excellent chemical stability. And then, it was demonstrated by hot tests. In addition, in hot tests, it was confirmed that the volatilization amount of Cs was so small in the fabrication of the sintered solidification. Furthermore, from these experimental and research results, the process flow, equipment, specifications, etc. of the sintering solidification method were examined. Finally, it was confirmed that the sintering solidification method is superior to other solidification methods.

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
3. 令和元年度 採択課題	5
4. 令和 2 年度 採択課題	8
付録 成果報告書	11

Contents

1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project	1
2. Accepted Proposal in FY2018.....	2
3. Accepted Proposal in FY2019.....	5
4. Accepted Proposal in FY2020.....	8
Appendix Result Report	11

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。現:廃炉環境国際共同研究センター)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式会社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(令和元年度より新設)に再編した。

2. 平成 30 年度 採択課題

平成 30 年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

共通基盤型原子力研究プログラム	11 課題（若手研究 6 課題、一般研究 5 課題）
課題解決型廃炉研究プログラム	6 課題
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題（日英共同研究）

平成 30 年度 採択課題一覧

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	山崎 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
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

共通基盤型原子力研究プログラム

【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
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	渡邊 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	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

3. 令和元年度 採択課題

令和元年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

- 共通基盤型原子力研究プログラム 7 課題（若手研究 2 課題、一般研究 5 課題）
- 課題解決型廃炉研究プログラム 4 課題
- 国際協力型廃炉研究プログラム 4 課題（日英共同研究 2 課題、日露共同研究 2 課題）
- 研究人材育成型廃炉研究プログラム 4 課題

令和元年度 採択課題一覧

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
ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発	鷹尾 康一朗	東京工業大学
動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボットの半自律遠隔操作技術の確立	田中 基康	電気通信大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
一次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建屋内放射線源分布計測	瓜谷 章	名古屋大学
低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ストレス状態の検討	鈴木 正敏	東北大学
単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討	豊嶋 厚史	大阪大学
幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新たな評価系の構築	飯塚 大輔	量子科学技術 研究開発機構
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁 (令和元年度まで) 大曲 新矢	産業技術総合 研究所

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
Multi-Physics モデリングによる福島2・3号機ペDESTAL燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発	渡邊 大輔	日立 GE ニュークリ ア・エナジー
アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発	竹下 健二	東京工業大学
拡張型スーパードラゴン多関節ロボットアームによる圧力容器内燃料デブリ調査への挑戦	高橋 秀治	東京工業大学

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
高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化	佐藤 努	北海道大学
再臨界前の中性子線増に即応可能な耐放射線 FPGA システムの開発	渡邊 実	静岡大学 (令和2年度 まで) 岡山大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取出し臨界安全技術の高度化	小原 徹	東京工業大学
微生物生態系による原子炉内物体の腐食・変質に関する評価研究	金井 昭夫	慶應義塾

研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のための遠隔技術に関する研究人材育成	浅間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティクスを融合したデブリ性状把握手法の開発とタイアップ型人材育成	高貝 慶隆	福島大学
放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明	大貫 敏彦 (平成30年度まで) 竹下 健二	東京工業 大学
燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発	永井 康介	東北大学

4. 令和2年度 採択課題

令和2年度は、2つの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：令和2年3月17日～令和2年5月14日（課題解決型）
令和2年5月13日～令和2年7月15日（国際協力型）

課題数：10 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題（若手研究2 課題、一般研究6 課題）
国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英共同研究）

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た。

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、採択課題を決定した。

令和2年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査	楊 会龍	東京大学
健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発	岡本 章玄	物質・材料研究機構

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
遮蔽不要な臨界近接監視システム用ダイヤモンド中性子検出器の要素技術開発	田中 真伸	高エネルギー加速器研究機構
α / β / γ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現：ナノバブルを用いた新規防食技術の開発	渡邊 豊	東北大学
β 、 γ 、X線同時解析による迅速・高感度放射性核種分析法の開発	篠原 宏文	日本分析センター
合理的な処分のための実機環境を考慮した汚染鉄筋コンクリート長期状態変化の定量評価	丸山 一平	東京大学
溶脱による変質を考慮した汚染コンクリート廃棄物の合理的処理・処分の検討	小崎 完	北海道大学
マイクロ波重畳 LIBS によるデブリ組成計測の高度化と同位体の直接計測への挑戦	池田 裕二	アイラボ

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
革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓	浅尾 直樹	信州大学
無人航走体を用いた燃料デブリサンプルリターン技術の研究開発	鎌田 創	海上・港湾・航空技術研究所

本報告書は、以下の課題の平成30年度から令和3年度の研究成果について取りまとめたものである（令和3年度まで契約延長）。本課題は令和3年度が最終年度となるため4年度分の成果を取りまとめた。

共通基盤型原子力研究プログラム

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

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.

令和 2 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 R02I023-1)

成果報告書

令和 3 年 7 月

学校法人芝浦工業大学

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科学技術・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「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」の平成30年度から令和3年度の研究成果について取りまとめたものである（令和3年度まで契約延長）。本課題は令和3年度が最終年度となるため4年度分の成果をとりまとめた。

目次

概略	viii
1. はじめに	1-1
1.1 研究背景	1-1
1.2 本研究の開発目標と体制	1-1
2. 業務計画	2. 1-1
2.1 全体計画	2. 1-1
2.1.1 開発項目および内容	2. 1-1
2.1.2 開発体制	2. 1-2
2.2 各年度の成果の目標および業務の実施方法	2. 2-1
2.2.1 開発項目および内容	2. 2-1
2.2.2 開発体制および工程	2. 2-2
3. 業務の実施内容および成果	3. 1-1
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
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） 【平成 30 年度-令和元年度】	3. 1-1
3.1.2 焼結固化体の基礎性能調査（芝浦工業大学）【令和 2 年度】	3. 1-32
3.2 核種が焼結固化体に与える影響評価	3. 2-1
3.2.1 照射済み燃料の選定（連携先：原子力機構）【平成 30 年度】	3. 2-1
3.2.2 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） 【令和元年度】	3. 2-2
3.2.3 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） 【令和 2 年度】	3. 2-6
3.2.4 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） 【令和 2 年度】	3. 2-11
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
3.3.1 既往の研究成果の調査（再委託先：ユニオン昭和）【平成 30 年度-令和元年度】	3. 3-1
3.3.2 焼結固化プロセスの概念設計・総合評価（芝浦工業大学、再委託先：ユニオン 昭和）【令和 2 年度】	3. 3-9
3.4 研究推進	3. 4-1
4. 結言	4-1
参考文献	5-1

執筆者リスト

事業代表者	学校法人芝浦工業大学	教授	新井 剛
連携先	国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構	主任研究員	田中 康介
		副主任研究員	大西 貴士 薄井 茜
再委託先	ユニオン昭和株式会社	取締役技監	松倉 実
		最高技術顧問	三村 均

表一覧

表 3. 1-1	各ガラス試料の組成および仕様	3. 1-1
表 3. 1-2	イメージ炉装置の温度プログラム	3. 1-1
表 3. 1-3	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. 1-4
表 3. 1-4	ガラスバインダー作製時における温度プログラム	3. 1-7
表 3. 1-5	TG-DTA 分析の測定条件	3. 1-10
表 3. 1-6	EPMA 分析に用いる焼結固化体試料の作製条件	3. 1-12
表 3. 1-7	ガラスバインダーの選定評価	3. 1-17
表 3. 1-8	焼結固化体の作製条件	3. 1-18
表 3. 1-9	IE-96Cs_30 %, IE-96Cs_105 %の各箇所における定量分析結果	3. 1-21
表 3. 1-10	Cs 添加模擬冷却水を用いた各種元素の吸着量	3. 1-22
表 3. 1-11	焼結固化体試料作製のための温度プログラム	3. 1-22
表 3. 1-12	IE-96Ad および B ₂ O ₃ 系ガラスの粒径の変化に伴う焼結温度条件	3. 1-23
表 3. 1-13	ガラス添加率および焼結温度条件変化に伴う焼結温度条件	3. 1-27
表 3. 1-14	PCT 試験用試料の焼結固化条件	3. 1-28
表 3. 1-15	焼結固化条件による熱重量分析の測定条件	3. 1-29
表 3. 1-16	Cs 等を吸着した使用済み IE-96 の最適な焼結固化条件	3. 1-31
表 3. 1-17	焼結固化体の一軸圧縮試験結果	3. 1-33
表 3. 1-18	ガラス固化体作製時における試薬組成	3. 1-33
表 3. 2-1	ATR 燃料と BWR 燃料の比較	3. 2-1
表 3. 2-2	模擬冷却水への浸漬条件	3. 2-3
表 3. 2-3	水質分析結果	3. 2-3
表 3. 2-4	粉碎条件	3. 2-7
表 3. 2-5	分取量	3. 2-7
表 3. 2-6	加熱温度条件	3. 2-9
表 3. 3-1	Cs、Sr 吸着ゼオライトの高温での相変化	3. 3-3
表 3. 3-2	セラミックス固化法の分類	3. 3-11
表 3. 3-3	各種放射性廃棄物固化法の比較	3. 3-19

図一覧

図 1. 2-1	実施内容と担当機関の概略図.....	1-2
図 2. 1-1	本研究の開発体制図.....	2. 1-3
図 2. 2-1	平成 30 年度から令和 2 年度の開発工程.....	2. 2-2
図 3. 1-1	イメージ炉装置の外観写真.....	3. 1-1
図 3. 1-2	500～1100 °Cにおけるホウケイ酸ガラスと IE-96Cs の親和性観察.....	3. 1-2
図 3. 1-3	500～1100 °Cにおけるソーダ石灰ガラスと IE-96Cs の親和性観察.....	3. 1-2
図 3. 1-4	500～1100 °Cにおけるリン酸塩系ガラスと IE-96Cs の親和性観察.....	3. 1-2
図 3. 1-5	300～1100 °Cにおけるホウケイ酸ガラスへの IE-96Cs の相溶性観察.....	3. 1-3
図 3. 1-6	300～1100 °Cにおけるソーダ石灰ガラスへの IE-96Cs の相溶性観察.....	3. 1-3
図 3. 1-7	300～1100 °Cにおけるリン酸塩系ガラスへの IE-96Cs の相溶性観察.....	3. 1-3
図 3. 1-8	各焼結温度の保持時間変化による IE-96Cs の XRD 回折パターンの変化....	3. 1-5
図 3. 1-9	1000、1100 °Cのポルサイト由来のピーク強度の最大値の経時変化.....	3. 1-5
図 3. 1-10	TG-DTA による熱処理後の IE-96Cs の外観.....	3. 1-6
図 3. 1-11	各熱処理条件での IE-96Cs の XRD 分析結果.....	3. 1-6
図 3. 1-12	加熱雰囲気変化に伴う IE-96Cs の TG-DTA 分析結果.....	3. 1-7
図 3. 1-13	各ガラスバインダーの XRD 回折パターン.....	3. 1-8
図 3. 1-14	各ガラスバインダーの TG-DTA 曲線.....	3. 1-8
図 3. 1-15	500～1200 °Cにおける SiO ₂ 系ガラスのその場観察写真.....	3. 1-9
図 3. 1-16	400～1200 °Cにおける B ₂ O ₃ 系ガラスのその場観察写真.....	3. 1-9
図 3. 1-17	400～1200 °Cにおける P ₂ O ₅ 系ガラスのその場観察写真.....	3. 1-9
図 3. 1-18	熱処理の試料調製.....	3. 1-10
図 3. 1-19	IE-96Cs およびガラスバインダーを混合した試料の TG-DTA 結果.....	3. 1-10
図 3. 1-20	700～1200 °Cにおける SiO ₂ 系ガラスと IE-96Cs のその場観察写真.....	3. 1-11
図 3. 1-21	500～1200 °Cにおける B ₂ O ₃ 系ガラスと IE-96Cs のその場観察写真.....	3. 1-11
図 3. 1-22	400～1200 °Cにおける P ₂ O ₅ 系ガラスと IE-96Cs のその場観察写真.....	3. 1-12
図 3. 1-23	SiO ₂ 系ガラスによる焼結試料の二次電子像および Cs マッピング分析....	3. 1-13
図 3. 1-24	B ₂ O ₃ 系ガラスによる焼結試料の二次電子像および Cs マッピング分析....	3. 1-13
図 3. 1-25	P ₂ O ₅ 系ガラスによる焼結試料の二次電子像および Cs マッピング分析....	3. 1-13
図 3. 1-26	各ガラスと IE-96Cs の熱処理後.....	3. 1-14
図 3. 1-27	各ガラスバインダーと IE-96Cs の熱処理後における XRD 結果.....	3. 1-15
図 3. 1-28	600～1200 °Cにおける IE-96Cs のその場観察.....	3. 1-16
図 3. 1-29	600～1200 °Cにおける SiO ₂ 系ガラスを添加した IE-96Cs のその場観察... 3. 1-16	
図 3. 1-30	600～1200 °Cにおける B ₂ O ₃ 系ガラスを添加した IE-96Cs のその場観察... 3. 1-16	
図 3. 1-31	600～1200 °Cにおける P ₂ O ₅ 系ガラスを添加した IE-96Cs のその場観察... 3. 1-16	
図 3. 1-32	IE-96Cs および各ガラスを添加した IE-96Cs の各温度における収縮率.... 3. 1-17	
図 3. 1-33	1000 °Cの保持時間変化によるポルサイトの最大ピーク強度率の変化.... 3. 1-19	

図 3. 1-34	IE-96Cs と B ₂ O ₃ 系ガラスを混合した試料の各添加率における TG 変化	3. 1-20
図 3. 1-35	IE-96Cs_3 %の二次電子像およびマッピング分析結果	3. 1-20
図 3. 1-36	IE-96Cs_30 %の二次電子像およびマッピング分析結果	3. 1-21
図 3. 1-37	IE-96Cs_105 %の二次電子像およびマッピング分析結果	3. 1-21
図 3. 1-38	B ₂ O ₃ 系ガラス添加率 (20~100 %) を変化させた焼結固化体の外観	3. 1-23
図 3. 1-39	B ₂ O ₃ 系ガラス添加率 (5~30 %) を変化させた焼結固化体の外観	3. 1-23
図 3. 1-40	IE-96Ad および B ₂ O ₃ 系ガラスの粒径を変化させた焼結前の試料の外観	3. 1-24
図 3. 1-41	IE-96Ad および B ₂ O ₃ 系ガラスの粒径を変化させた焼結後の試料の外観	3. 1-25
図 3. 1-42	焼結固化試料の断面の外観観察および二次電子像	3. 1-26
図 3. 1-43	900 °Cにおける保持時間とガラス添加率変化による焼結固化試料の外観	3. 1-27
図 3. 1-44	1000 °Cにおける保持時間とガラス添加率変化による焼結固化試料の外観	3. 1-28
図 3. 1-45	焼結温度の保持時間およびガラス添加率変化による Cs 浸出量	3. 1-29
図 3. 1-46	B ₂ O ₃ 系ガラスを 10 wt%含む IE-96 および IE-96Ad の重量減少	3. 1-30
図 3. 1-47	B ₂ O ₃ 系ガラスを 10 wt%含む IE-96Ad の焼結前後の試料中の Cs 濃度	3. 1-31
図 3. 1-48	焼結固化体およびガラス固化体の規格化浸出量	3. 1-34
図 3. 1-49	MCC-1 静的浸出試験に用いた焼結固化体試料の外観	3. 1-35
図 3. 1-50	MCC-1 静的浸出試験による各元素の規格化浸出率	3. 1-36
図 3. 1-51	MCC-1 静的浸出試験による単位面積当たりの浸出量と pH の経時変化	3. 1-36
図 3. 1-52	カラム試験装置の概略図	3. 1-37
図 3. 1-53	カラム法による焼結固化体からの元素の動的浸出試験結果	3. 1-37
図 3. 1-54	カラム法による焼結固化体からの元素の浸出速度の経時変化	3. 1-38
図 3. 1-55	供試材の外観および浸食試験の概略図	3. 1-38
図 3. 1-56	焼結固化体とジルコニア界面の二次電子像および元素マッピング	3. 1-39
図 3. 1-57	焼結固化体とシリカ界面の二次電子像および元素マッピング	3. 1-39
図 3. 1-58	焼結固化体とアルミナ界面の二次電子像および元素マッピング	3. 1-40
図 3. 2-1	試料状態確認結果の一例	3. 2-2
図 3. 2-2	被覆管の外観	3. 2-3
図 3. 2-3	粉碎後の燃料 (一部)	3. 2-3
図 3. 2-4	粉碎した燃料および被覆管	3. 2-3
図 3. 2-5	浸漬開始時の外観	3. 2-3
図 3. 2-6	模擬汚染水中に検出された燃料または FP 由来の核種	3. 2-4
図 3. 2-7	模擬汚染水への IE-96 浸漬時の様子	3. 2-5
図 3. 2-8	回収後の IE-96 の様子	3. 2-5
図 3. 2-9	各核種の IE-96 への吸着率	3. 2-5
図 3. 2-10	試験フロー	3. 2-6
図 3. 2-11	粉碎後の試料の流れ	3. 2-7
図 3. 2-12	IE-96 の粉碎から試料混合までの様子	3. 2-8
図 3. 2-13	FP 放出移行試験装置	3. 2-9

図 3.2-14	FP 放出移行挙動装置の概略図	3.2-9
図 3.2-15	加熱前および加熱後における試料	3.2-10
図 3.2-16	昇温開始から 800 °C までの γ 線スペクトル	3.2-10
図 3.2-17	800 °C ~ 1000 °C の γ 線スペクトル	3.2-10
図 3.2-18	切断の様子と切断後の試料	3.2-11
図 3.2-19	浸出試験開始前および浸出試験中の様子	3.2-11
図 3.2-20	Cs の規格化浸出量	3.2-12
図 3.2-21	各元素および核種の浸出量	3.2-13
図 3.2-22	浸出試験後の焼結固化体	3.2-13
図 3.3-1	焼結固化プロセスフローと対応する処理・調整項目	3.3-15
図 3.3-2	ピンミルの外観写真 (写真提供: 三重県工業研究所窯業研究室)	3.3-16
図 3.3-3	ローラーハースキルン装置の外観写真 (写真提供: 中外炉工業株式会社)	3.3-16
図 3.3-4	焼成用磁性坩堝の外観写真 (写真提供: 余語匣鉢株式会社)	3.3-16
図 3.3-5	排ガス吸収システムの概略図	3.3-17
図 3.3-6	焼結固化プロセスの概略	3.3-19

略語一覧

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
原子力機構	: 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
AGF	: Alpha Gamma Facility (原子力機構 大洗研究所 照射燃料試験施設)
ANS	: American Nuclear Society
ANSTO	: Australia's Nuclear Science and Technology Organisation
ATR	: Advanced Thermal Reactor (新型転換炉)
BFS	: Granulated Blast Furnace Slag (高炉スラグ微粉末)
BWR	: Boiling Water Reactor (沸騰水型原子炉)
Eh	: 標準水素電極の電位を 0 とした時の酸化還元電位
EPMA	: Electron Probe Micro Analyzer (電子プローブマイクロアナライザー)
FP	: Fission Product (核分裂生成物)
HIP	: Hot Isostatic Pressing (熱間等方圧加圧法)
HSAB	: Hard and Soft Acids and Bases (ハード・ソフト酸塩基)
HV	: Vickers hardness (ビッカース硬さ)
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (誘導結合プラズマ質量分析装置)
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (誘導結合プラズマ発光分光分析装置)
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
IE-96Ad	: Cs 添加模擬冷却水で各種元素を吸着させた IE-96
MCC-1	: Material Characterization Center-1
MOX	: Mixed Oxide (ウラン・プルトニウム混合酸化物)
ORP	: Oxidation-Reduction Potential (酸化還元電位)
PCT 試験	: Product Consistency Test
PFA	: Perfluoroalkoxy alkanes fluororesin (ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂)
SARRY	: Simplified Active Water Retrieve and Recovery System (第二セシウム吸着装置)
SDS	: Submerged Demineralizer System (水中脱塩装置)
TG-DTA	: Thermogravimeter-Differential Thermal Analyzer (熱重量・示差熱分析装置)
TMI	: Three Mile Island
TVF	: Tokai Vitrification Facility (原子力機構 ガラス固化技術開発施設)
XAFS	: X-ray Absorption Fine Structure (X線吸収微細構造)
XRD	: X-ray Diffraction (X線回折)

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（以下、「1F」と略す。）の循環注水冷却では、冷却に用いた水（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熔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。

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、研究開発の初年度である平成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）雰囲気で加熱したのち、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した。研究開発の2年目である令和元年度は、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た。本試験では、バインダー候補ガラス（SiO₂系ガラス、B₂O₃系ガラス、P₂O₅系ガラス）の適用性をイメージ炉装置等により評価し、B₂O₃系ガラスをバインダーとして選定した。選定したB₂O₃系ガラスと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った。バインダーの選定および焼結固化条件の最適化に係わる試験においては、各種元素の揮発挙動も評価した。研究開発の最終年度である3年目（令和2年度）は、これまでに得られた試験結果を基に最適化された条件で作製した焼結固化体の浸漬試験を行い、吸着種や IE-96 成分の動的な浸出挙動について調査し、化学的安定性を評価した。また、焼結固化体を作製する時の候補熔融炉材（アルミナ、ジルコニア、シリカ等）への浸食挙動を調査し、熔融炉材を評価した。最適化された条件で作製した焼結固化体は、浸漬試験において Cs 等の水相への浸出は少なく、優れた化学的安定性を有することが明らかとなった。また、動的な浸出試験においても Cs は安定的に固定化されていることが確認された。焼結固化体を作製する際の熔融炉材への浸食試験から、最適化された作製条件では何れの候補熔融炉材に対しても浸食しないことが確認された。

核種が焼結固化体に与える影響評価に関しては、研究開発の初年度（平成30年度）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調製するための照射済み燃料を選定し、試料の状態を確認した。連携機関（国立研究開発法人日本原子力研究開発機構：以下、「原子力機構」と略す。）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（沸騰水型原子炉）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、模擬汚染水の調製に利用可能なことを確認した。研究開発の2年目（令和元年度）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した。模擬汚染水を調製するために、1Fにおいて循環注水されている冷却水の組成を模擬した Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} を含む水（模擬冷却水）に、新型転換炉（Advanced Thermal Reactor : ATR）原型炉「ふげん」で照射された燃料とその被覆管を約90日間浸漬した。その結果、模擬汚染水として、Cs-137等の照射済み燃料に由来する核種を含む水を調製した。この模擬汚染水を用いて IE-96 の吸着試験を行い、模擬使用済み IE-96 を作製した。模擬使用済み IE-96 は、模擬汚染水に含まれる Cs のほぼ全量を吸着したことを確認した。なお、得られた模擬使用済み IE-96 への Cs 吸着量は、飽和吸着容量の約 1.3 %に相当する量となることを確認した。研究開発の最終年度である3年目（令和2年度）は、最適化された条件で模擬使用済みゼオライトを焼結固化し、加熱中における放射性核種の揮発挙動を調査するとともに、コールド試験の結果と比較検討した。焼結固化体作製時におけるホット試料からの核種等の揮発挙動を放射線計測により評価した結果、Cs の揮発率はわずかであることを確認した。また、ホット試験における加熱後の試料は、コールド試験の加熱時に得られた試料と同様の焼結固化体を得られた。核種を含む焼結固化体の浸漬試験を行い、Cs 等の核種の移行挙動に関するデータを取得した。焼結固化体における浸出試験の結果、浸出試験を経ても焼結固化体の形状に変化はなかった。また、Cs の浸出率は低い値を示し、安定的に固定化されていることが確認された。

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、研究開発の初年度（平成30年度）は、研究参画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。研究開発の 2 年目（令和元年度）は、初年度（平成 30 年度）に引き続き、研究参画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、まとめた。本調査から、本研究はアルミノケイ酸塩鉱物であるゼオライト（チャバサイト）を固化対象としており、ガラスマトリックスとして高濃度の SiO_2 、 Al_2O_3 が関与してくるため、廃棄物組成変動範囲におけるガラス固化条件の確認が今後重要であることを明らかにした。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した。1F の二次固体廃棄物は、国内の原子力発電所では処理・処分実績に乏しいものが多いが、海外を含めれば、類似の処理実績が認められる。概念設計では、これまでに調査してきた従来の種々の固化プロセス等を参考として基本的なプロセス設計を検討した。研究開発の最終年度である 3 年目（令和 2 年度）は、前年度（令和元年度）までに得られた研究成果から焼結固化プロセスを実機に適用する場合のプロセスフロー、機器装置、仕様等の概念を示した。また、ガラス固化やセメント固化等と比較し、焼結固化プロセスの有効性や改善点等について総合的に評価し、まとめた。検討が重ねられた焼結固化条件に対応する処理プロセスに対し、継続検討し、プロセスフロー、機器装置、仕様等について概念を示し、装置の概要を提示した。また、焼結固化プロセスによる固化体の浸出率等の各種データをガラス固化やセメント固化と比較し、本焼結固化プロセスの優位性を確認した。

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、平成 31 年 3 月 12 日、平成 31 年 4 月 16 日、令和元年 7 月 25 日、令和元年 12 月 18 日、令和 2 年 3 月 19 日、令和 2 年 7 月 17 日、令和 2 年 10 月 30 日、令和 3 年 1 月 15 日、令和 3 年 3 月 12 日、令和 3 年 5 月 14 日および令和 3 年 7 月 21 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試験条件等の確認や見直しを図るとともに、研究参画各機関が実施する研究の進捗や成果を確認、共有することにより、プロジェクトを効率的に運営した。

当研究の最終年度である令和 2 年度は、新型コロナウイルス感染症拡大防止対策による 4 ヶ月間の研究活動休止期間があったため研究項目の一部の実施期間を延長した。

1. はじめに

1.1 研究背景

1F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）の除去には、選択的な吸着特性を有する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熔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、高温での長時間の熔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。

1.2 本研究の開発目標と体制

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1.2-1に示す。

本書は、研究開発の3年間に実施した成果をまとめて報告するものである。

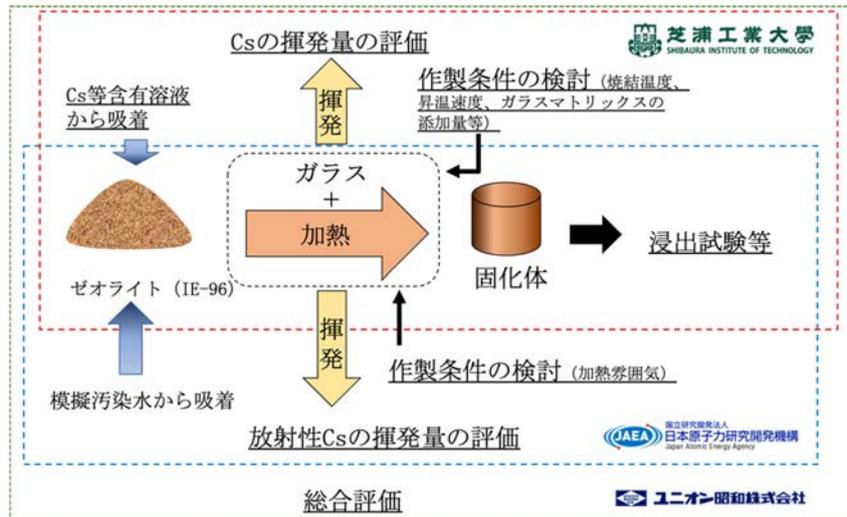


図 1.2-1 実施内容と担当機関の概略図

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、下記の(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熔融状態をその場観察するとともに、得られた焼結固化体はX線回折（X-Ray Diffraction：以下、「XRD」と略す。）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、加熱雰囲気等を実験し、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熔融炉材の選定のため、最適な焼結固化条件における熔融炉材への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、下記の(1)～(4)を実施する。

(1) 照射済み燃料の選定（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調製するための照射済み燃料を選定し、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調製し、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。焼結固化時において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、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および総合評価

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、下記の(1)～(2)を実施する。

(1) 既往の研究成果の調査（再委託先：ユニオン昭和株式会社（以下、「ユニオン昭和」と略す。））

研究参画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ともに、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、固化条件等の検討を行う。

(2) 焼結固化プロセスの概念設計・総合評価（再委託先：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ともに、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

本研究の開発体制を図 2.1-1 に示す。本研究の開発体制は、上記の各開発項目を各々の機関で実施し、課題全体の取りまとめを芝浦工業大学が行うことで効率的に研究を推進する。

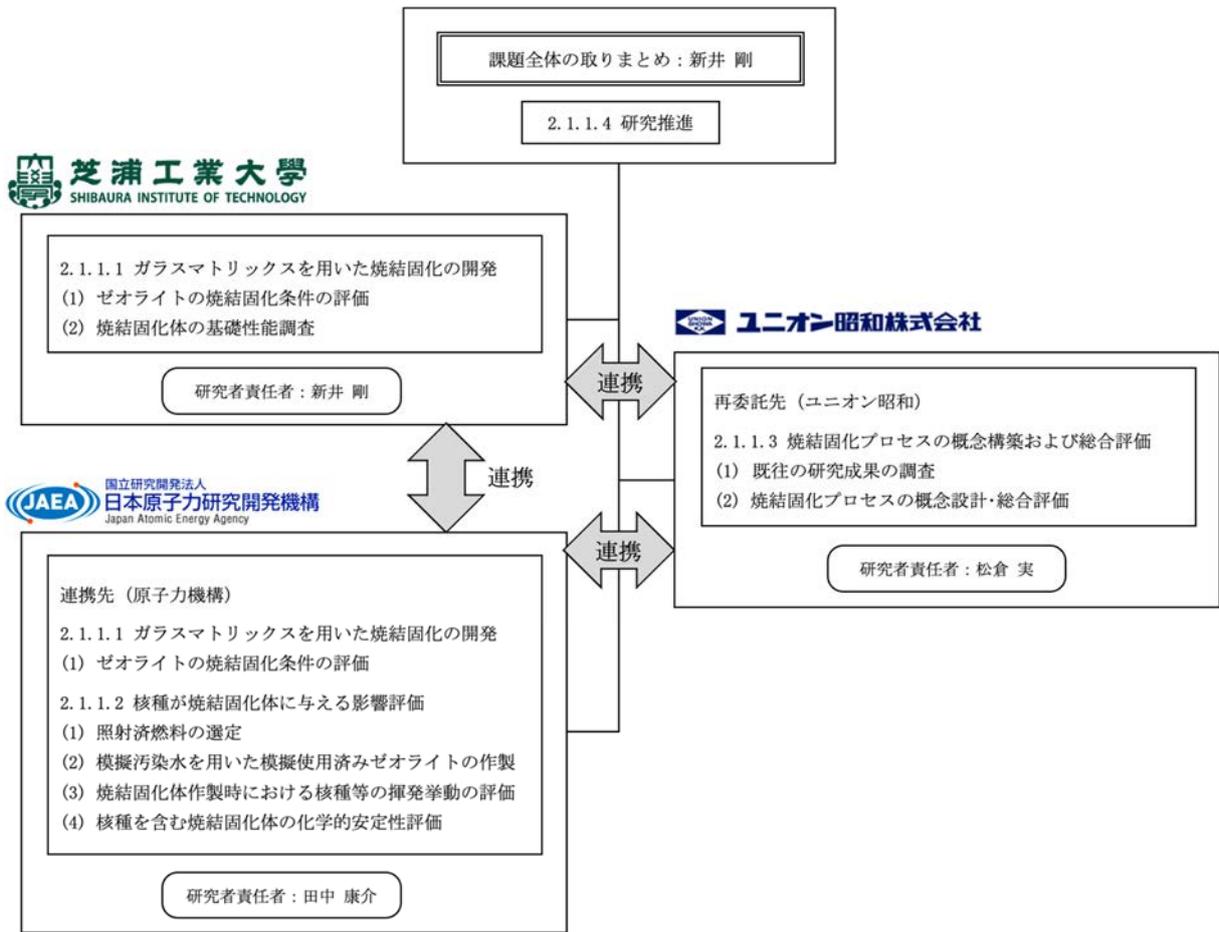


図 2.1-1 本研究の開発体制図

2.2 各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）

【平成 30 年度-令和元年度】

平成 30 年度は、Cs 等を吸着した 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熔融状態をその場観察するとともに、得られた焼結固化体は XRD 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。

令和元年度は、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わる試験においては、各種元素の揮発挙動も評価する。

(2) 焼結固化体の基礎性能評価（芝浦工業大学）【令和 2 年度】

令和元年度までに得られた試験結果を基に最適化された条件で作製した焼結固化体の浸漬試験を行い、吸着種や IE-96 成分の動的な浸出挙動について調査し、化学的安定性を評価する。また、焼結固化体を作製する時の候補熔融炉材（アルミナ、ジルコニア、シリカ等）への浸食挙動を調査し、熔融炉材を評価する。

2.2.1.2 核種が焼結固化体に与える影響評価

(1) 照射済み燃料の選定（連携先：原子力機構）【平成 30 年度】

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調製するための照射済み燃料を選定し、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）【令和元年度】

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。

(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）【令和 2 年度】

最適化された条件で模擬使用済みゼオライトを焼結固化し、加熱中における放射性核種の揮発挙動を調査するとともに、コールド試験の結果と比較検討する。

(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）【令和 2 年度】

核種を含む焼結固化体の浸漬試験を行い、Cs 等の核種の移行挙動に関するデータを取得する。

2.2.1.3 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（再委託先：ユニオン昭和）【平成30年度－令和元年度】

研究参画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、固化条件等の検討を行い、まとめる。

(2) 焼結固化プロセスの概念設計・総合評価（再委託先：ユニオン昭和）

【令和元年度－令和2年度】

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。

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 2.1-1 に示した開発体制により各年度に設定した各開発項目を実施する。図 2.2-1 に平成30年度から令和2年度の各開発工程を示す。

なお、令和2年度は、新型コロナウイルス感染症拡大防止対策による4ヵ月間の研究活動休止期間があったため研究項目の一部の実施期間を延長した。

項目	年度	平成30年度	平成31年度(令和元年度)	令和2年度	令和3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) ②焼結固化体の基礎性能調査 (芝浦工業大学)		装置設置・調整 選定・焼結予備試験	選定試験および評価まとめ 最適化試験および評価まとめ	研究休止 浸漬試験および評価まとめ 浸食試験および評価まとめ	
	(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)		調査および試料確認 模擬汚染水調製 吸着試験および評価まとめ	研究休止 焼結試験および評価まとめ	浸漬試験 および評価まとめ
(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、※芝浦工業大学) ※総合評価は芝浦工業大学も担当		基本調査	調査結果取りまとめ および評価 既存プロセスの調査 および評価まとめ	研究休止 プロセス設計 および評価まとめ 総合評価および評価まとめ	
	(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	研究進捗管理 まとめ・評価

図 2.2-1 平成30年度から令和2年度の開発工程

3. 業務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）

【平成30年度-令和元年度】

3.1.1.1 イメージ炉装置によるガラスと IE-96Cs との親和性および相溶性の検討

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 とガラスバインダーとの親和性や相溶性が極めて重要となり、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。まず、本試験では代表的なガラスを用いて、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を、イメージ炉装置を用いて検討し、ガラスと IE-96Cs との相互作用のその場観察手法としての本装置の有効性について調査した。本試験では、バインダーのガラスとしてホウケイ酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、リン酸塩系ガラスを用いた。表 3.1-1 に各ガラス試料の組成および仕様を示す。

表 3.1-1 各ガラス試料の組成および仕様

ガラス名称	組成	軟化点 (°C)	型式 販売元
ホウケイ酸ガラス	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	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

ガラスと IE-96Cs の親和性および相溶性を検討するために、図 3.1-1 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 3.1-2 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碎し、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。各ガラス試料 0.005 g を親和性試験試料の上に乗せ加熱した。

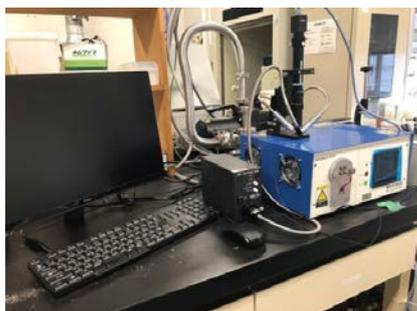


図 3.1-1 イメージ炉装置の外観写真

表 3.1-2 イメージ炉装置の温度プログラム

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

図 3.1-2 に 500～1100 °Cにおけるホウケイ酸ガラスと IE-96Cs の親和性観察写真を示す。750 °C近傍からホウケイ酸ガラスの溶融が確認され、900 °C近傍では溶融したホウケイ酸ガラスは球状を呈することが観察された。また、1000 °C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は1000 °Cまで球状を呈していたが、1100 °Cにおいて濡れ広がった。しかし、1100 °Cにおいて溶融したホウケイ酸ガラスは、IE-96Cs に対して溶け込まず撥液された。

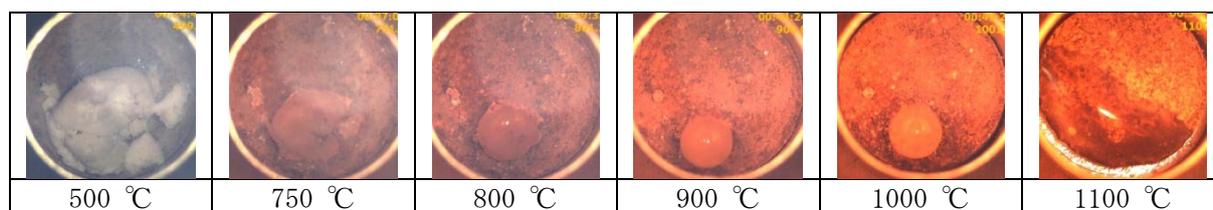


図 3.1-2 500～1100 °Cにおけるホウケイ酸ガラスと IE-96Cs の親和性観察

図 3.1-3 に 500～1100 °C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。ソーダ石灰ガラスは950 °C近傍において溶融が確認された。1000 °C近傍において溶融したソーダ石灰ガラスは凝集し、1100 °C近傍において球状を呈することが観察された。また、1100 °C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。

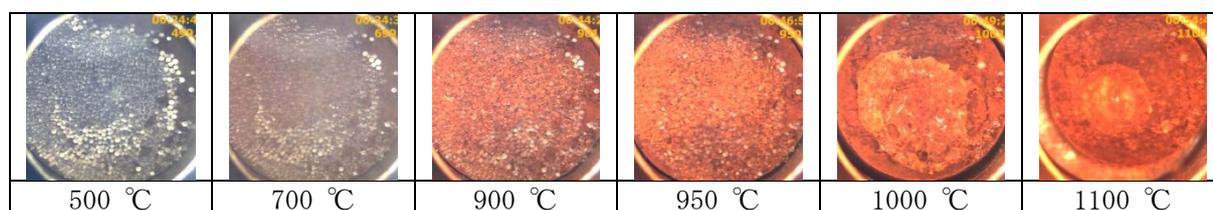


図 3.1-3 500～1100 °Cにおけるソーダ石灰ガラスと IE-96Cs の親和性観察

図 3.1-4 に 500～1100 °Cにおけるリン酸塩系ガラスと IE-96Cs の親和性観察写真を示すリン酸塩系ガラスは550 °C近傍から溶融の開始が観察され、600 °Cにおいて溶融したガラスは球状を呈し、900 °Cで IE-96Cs 圧粉体上に濡れ広がり溶け込み始めた。1100 °C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。

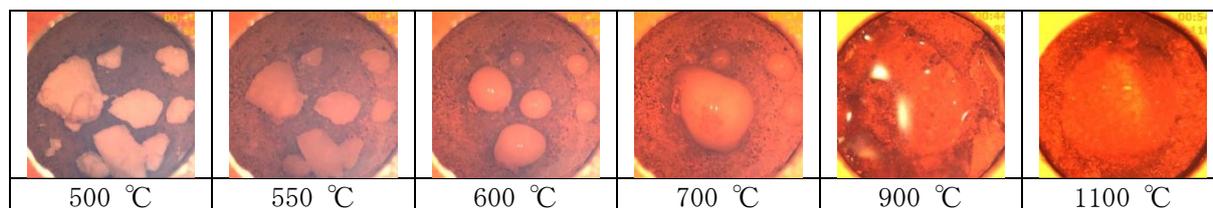


図 3.1-4 500～1100 °Cにおけるリン酸塩系ガラスと IE-96Cs の親和性観察

次いでこれらの観察条件を基にバインダー候補ガラスと IE-96Cs の相溶性について検討し、高温下で熔融したガラスと IE-96Cs との相互作用について基礎的な検討を加えた。本試験では、各ガラス試料をメノウ乳鉢を用いて 46 μm 以下に粉碎・分級したのち、0.02 g 採取して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約 0.8 mg の IE-96Cs を載せ、イメージ炉装置を用いて加熱し、その場観察を行った。

図 3.1-5 にホウケイ酸ガラスの 300～1100 °C における相溶性観察写真を示す。ホウケイ酸ガラスは 700 °C 近傍から熔融が始まり、900 °C 近傍で完全に熔融することが観察された。また、IE-96Cs は、950 °C 近傍から熔融したホウケイ酸ガラスに溶解し始め、1100 °C 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。

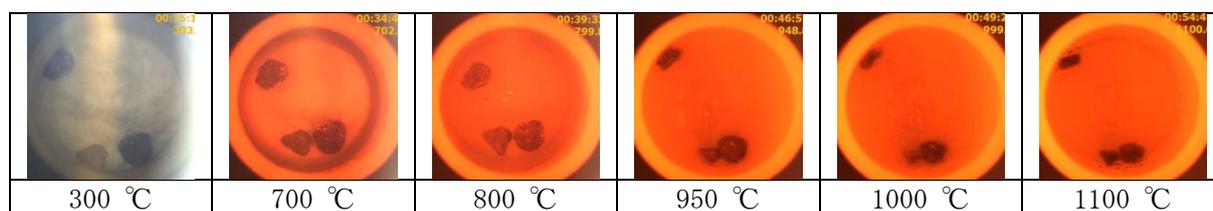


図 3.1-5 300～1100 °C におけるホウケイ酸ガラスへの IE-96Cs の相溶性観察

図 3.1-6 にソーダ石灰ガラスの 300～1100 °C における相溶性観察写真を示す。ソーダ石灰ガラスは 800 °C 近傍から熔融が始まり、950 °C 近傍で完全に熔融することが観察された。IE-96Cs は、熔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。

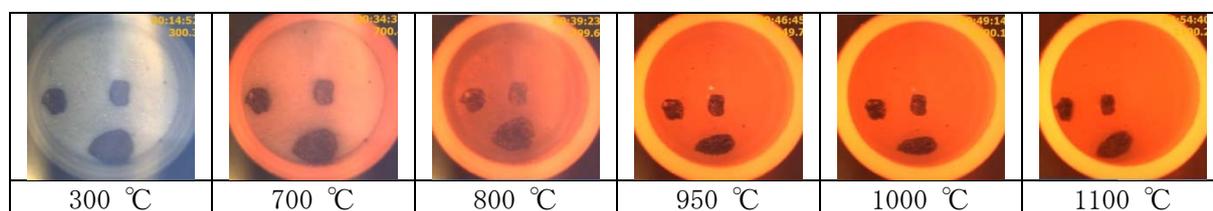


図 3.1-6 300～1100 °C におけるソーダ石灰ガラスへの IE-96Cs の相溶性観察

図 3.1-7 にリン酸塩系ガラスの 300～1100 °C における相溶性観察写真を示す。図 3.1-7 より、リン酸塩系ガラスは、550 °C 近傍から熔融が始まり、750 °C 近傍で完全に熔融することが観察された。IE-96Cs は、800 °C 近傍から熔融したリン酸塩系ガラスに溶解し始め、1100 °C 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。

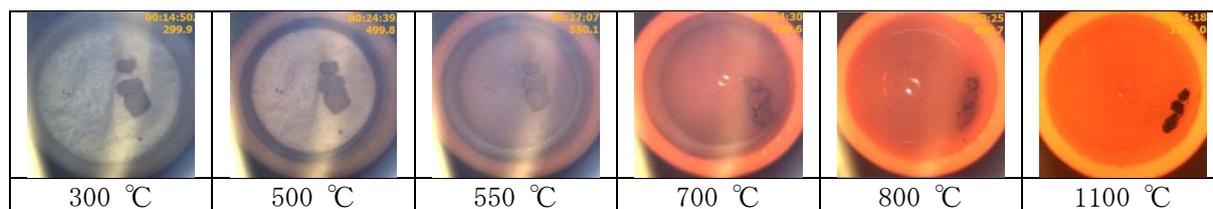


図 3.1-7 300～1100 °C におけるリン酸塩系ガラスへの IE-96Cs の相溶性観察

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。また、イメージ炉装置はガラスと IE-96Cs との相互作用のその場観察手法として有効であることが確認された。

3.1.1.2 最適な焼結条件を決定するための基礎試験

本研究の焼結固化法は、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 ($\text{Cs}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$) 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 IE-96Cs を用いて、焼結温度の保持時間、Cs 吸着量、加熱雰囲気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

0.2 g に秤量した IE-96Cs をアルミナ坩堝に入れ、マッフル炉により表 3.1-3 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 XRD 分析を行い、統合粉末 X 線解析ソフトウェア PDXL により結晶ピークの同定を行った。

表 3.1-3 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

昇温速度 ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	5
保持温度 ($^{\circ}\text{C}$)	900~1100
保持時間 (min)	10~600

図 3.1-8 に各焼結温度 (900、1000、1100 $^{\circ}\text{C}$) 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。900 $^{\circ}\text{C}$ で焼結した IE-96Cs は、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。しかし、900 $^{\circ}\text{C}$ で 600 min 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。1000 $^{\circ}\text{C}$ で焼結した IE-96Cs は、保持時間 60 min 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。1100 $^{\circ}\text{C}$ で焼結した IE-96Cs は、保持時間 10 min で IE-96 の構造由来のピークが消失し、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 $^{\circ}\text{C}$ では 10 min 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。

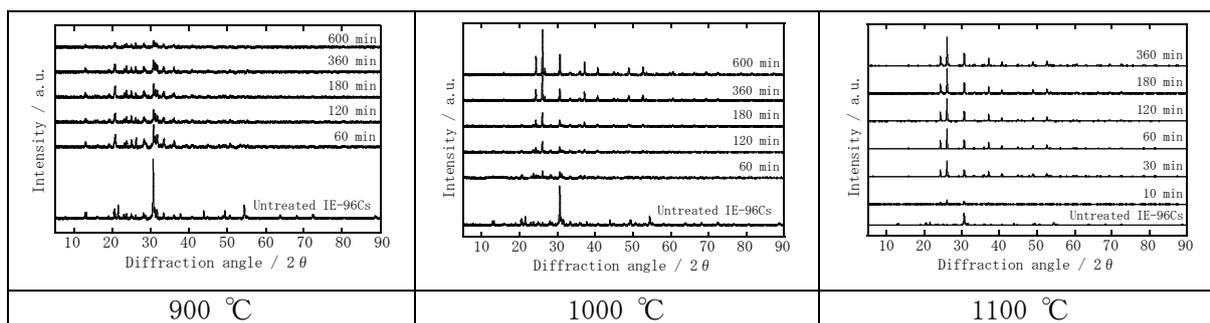


図 3.1-8 各焼結温度の保持時間変化による IE-96Cs の XRD 回折パターンの変化

ポルサイトの形成が確認された 1000 °C、1100 °C のポルサイト由来のピーク強度の最大値の経時変化を図 3.1-9 にまとめた。1000 °C、1100 °C 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 °C においては、保持時間 600 min まで一定にピーク強度が増加した。1100 °C においては、保持時間 60 min 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 °C の場合短時間で形成され、1000 °C では長時間を要することが明らかとなった。

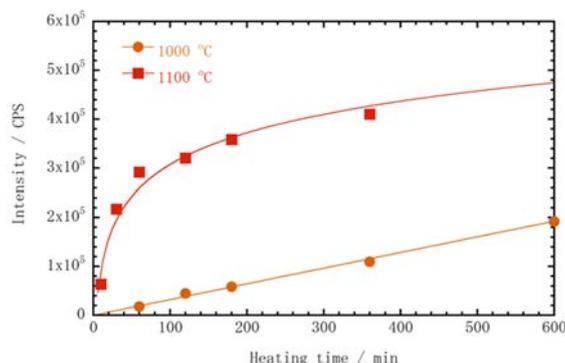


図 3.1-9 1000、1100 °C のポルサイト由来のピーク強度の最大値の経時変化

(2) 加熱雰囲気がポルサイトの形成に及ぼす影響の検討

熱処理は、TG-DTA（熱重量・示差熱分析装置）を用いてアルゴン（Ar）ガスおよび空気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 °C・min⁻¹ で 500、1000、1100、1200 および 1500 °C の各設定温度まで昇温することで行った。ただし、1500 °C 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 °C・min⁻¹ で 1100 °C まで昇温後に 1 h 保持する熱処理も行った。また、熱処理した各試料をメノウ乳鉢で粉碎後、XRD 分析を実施した。

TG-DTA を用いた熱処理後の IE-96Cs の試料外観写真を図 3.1-10 に示す。外観観察の結果、1200 °C までの温度範囲では顆粒状の形態を維持するが、1500 °C 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 °C 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。

hold(h)	Ar		Air	
	0	1	0	1
500				
1000				
1100				
1200				
1500*				

*Alumina pan

図 3.1-10 TG-DTA による熱処理後の IE-96Cs の外観

各試料の XRD 分析結果を図 3.1-11 に示す。Ar および空気の何れの加熱雰囲気においても 1200 °C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 °Cにおいては、空気雰囲気わずかな XRD パターンが検出された。1100 °Cの熱処理における加熱雰囲気の影響を確認するため、1100 °Cで 1 h 保持した結果、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 °C以上の温度まで加熱した場合および 1100 °Cまで加熱して 1 h 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。

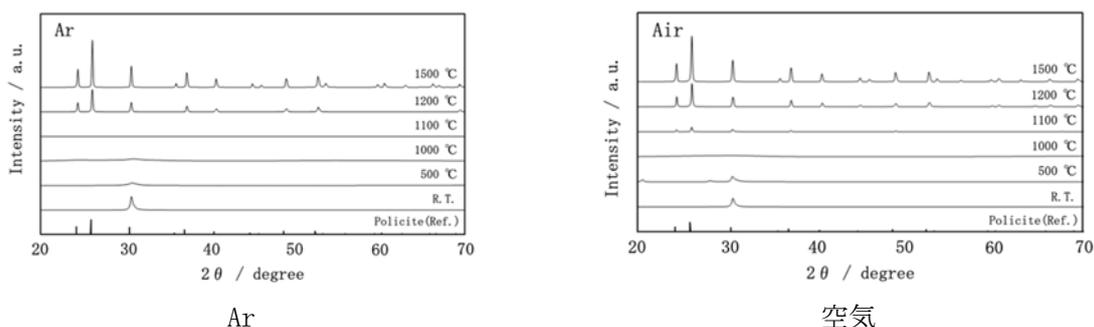


図 3.1-11 各熱処理条件での IE-96Cs の XRD 分析結果

TG-DTA 分析結果を図 3.1-12 に示す。加熱処理において 1100~1200 °C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 °C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 °Cから 1100 °Cに至るまで再度漸減したのち、1200 °Cまで一定値を示すことが確認された。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ことが明らかとなった。

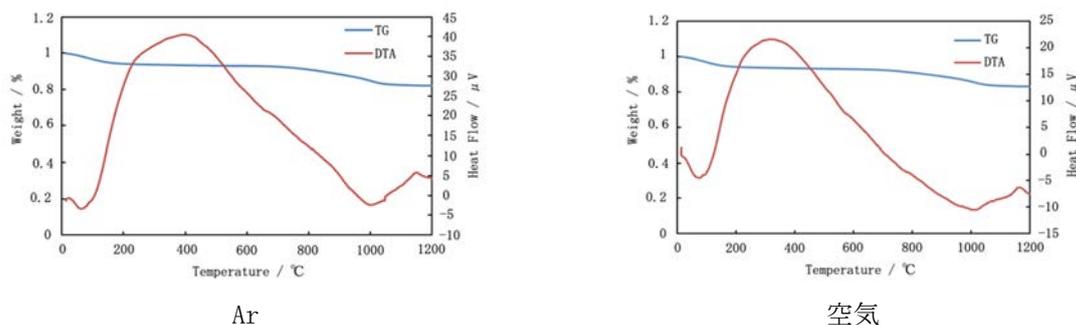


図 3.1-12 加熱雰囲気変化に伴う IE-96Cs の TG-DTA 分析結果

3.1.1.3 ガラスバインダーの選定試験

ガラスバインダーの選定に資するため、3.1.1.1 の成果を基に代表的な網目形成酸化物である SiO₂、B₂O₃ および P₂O₅ を主成分とするガラス試料 (SiO₂-Na₂O-Al₂O₃ 系、B₂O₃-Na₂O-Al₂O₃ 系および P₂O₅-Na₂O-Al₂O₃ 系) の調製方法を検討し、各々の諸物性について評価した。また、各ガラスバインダーと IE-96Cs との焼結挙動を多角的に評価した。

(1) ガラスマトリックスの調製

網目形成酸化物 (SiO₂、B₂O₃、P₂O₅) 各々に対して、Na₂O、Al₂O₃ を同 mol 比 (55 % 網目形成酸化物 - 35 % Na₂O - 10 % Al₂O₃) となるように添加し、乳鉢を用いて混合した。混合粉末をアルミナ坩堝 (Al₂O₃ 純度 99 %) に注入し、マッフル炉にて熔融後、室温で急冷することにより固化体試料を得た。表 3.1-4 に熔融時に用いた温度プログラムを示す。得られた試料を 46 μm 以下に粉砕・分級し、CuKα 線を用いて XRD 解析を行った。

表 3.1-4 ガラスバインダー作製時における温度プログラム

	SiO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅
昇温速度 [°C・min ⁻¹]	5	5	5
保持温度 [°C]	1200	1100	1100
保持時間 [min]	180	60	60

図 3.1-13 に SiO₂系ガラス、B₂O₃系ガラス、P₂O₅系ガラスの XRD 回折パターンを各々示す。何れのガラスバインダーもハローパターンが確認された。このことから、表 3.1-4 に示した温度プログラムにより何れのガラスバインダーも良好に作製できることが明らかとなった。

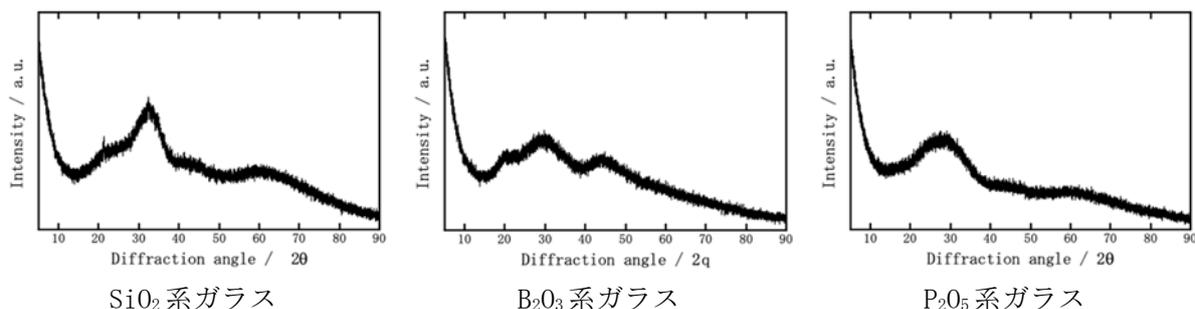


図 3.1-13 各ガラスバインダーの XRD 回折パターン

(2) ガラスバインダーの熱重量測定および示差熱分析

本試験では、各ガラスバインダーの TG-DTA 分析を行った。図 3.1-14 に SiO₂系ガラス、B₂O₃系ガラス、P₂O₅系ガラスの TG-DTA 曲線を示す。

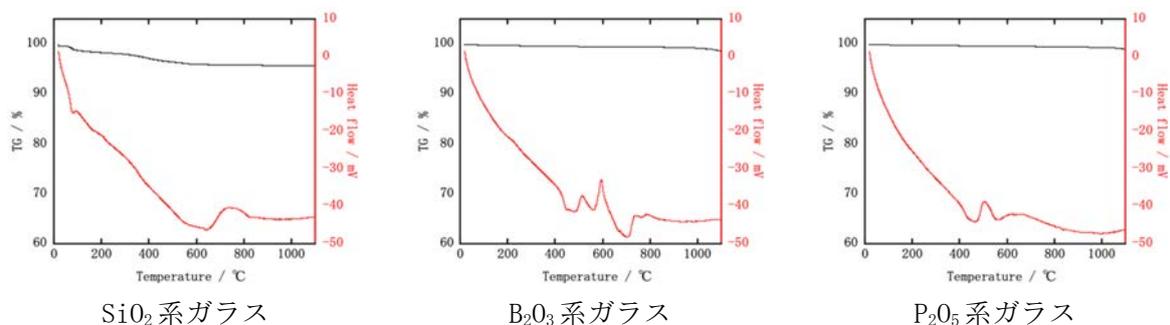


図 3.1-14 各ガラスバインダーの TG-DTA 曲線

SiO₂系ガラスの示差熱曲線よりガラス転移点が 600 °C 近傍であることが示された。しかし、作業点は確認されなかったことから、SiO₂系ガラスの作業点は 1100 °C 以降であると推察される。B₂O₃系ガラスは、ガラス転移点が 400 °C 近傍、作業点が 800 °C 近傍であることが示された。B₂O₃系ガラスの熱重量曲線より測定温度範囲において重量変化は殆ど確認されなかった。P₂O₅系ガラスは、ガラス転移点が 400 °C 近傍、作業点が 800 °C 近傍であることが示された。P₂O₅系ガラスの熱重量曲線より、測定温度範囲において重量変化は殆ど確認されなかった。

これらの試験結果から、何れのガラスバインダーも 1200 °C までの温度範囲において大きな揮発等もなく、比較的安定であることが示された。

(3) イメージ炉装置によるガラスバインダーの熔融挙動の検討

乳鉢を用いて 75~100 μm に粉砕・分級した各ガラスバインダーをアルミナパンに入れ、イメージ炉装置でその場観察を行い、熔融挙動を検討した。図 3.1-15 に 500~1200 °C における SiO₂系ガラスのその場観察写真を示す。図 3.1-15 より、SiO₂系ガラスは約 700 °C で収縮が始まり、約 800 °C で熔融が確認され、1000 °C 以上で熔融相のみになることが観察された。また、この観察結果と先述の TG-DTA 測定結果から、SiO₂系ガラスはガラス転移点と作業点の間でマクロ的な熔融が生じることが示された。

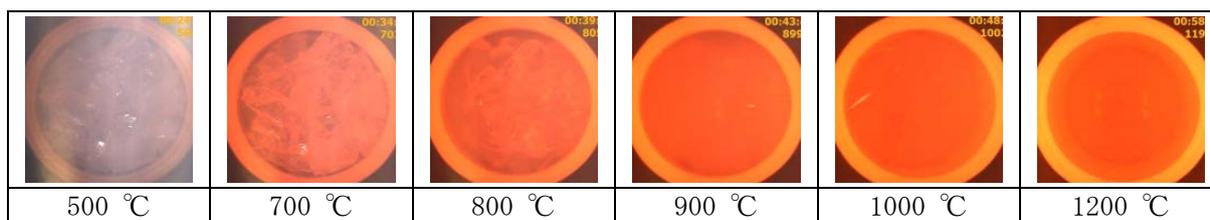


図 3.1-15 500～1200 °Cにおける SiO₂系ガラスのその場観察写真

図 3.1-16 に 400～1200 °Cにおける B₂O₃系ガラスのその場観察写真を示す。図 3.1-16 より、B₂O₃系ガラスは約 600 °Cで溶融が確認され、800 °C以上で溶融相のみになることが観察された。SiO₂系ガラスで確認されたような収縮は確認されなかった。また、B₂O₃系ガラスにおいてもガラス転移点と作業点の間でマクロ的な溶融が生じることが示された。

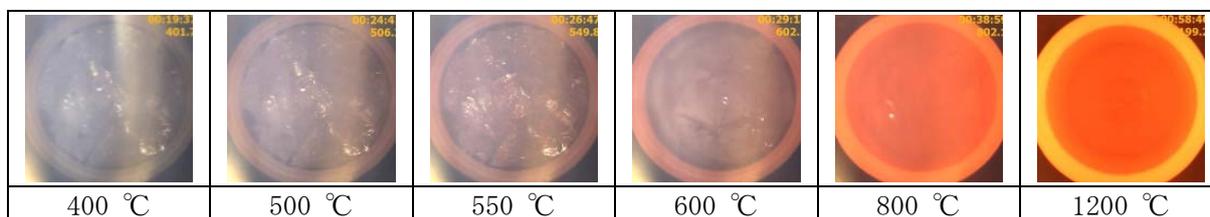


図 3.1-16 400～1200 °Cにおける B₂O₃系ガラスのその場観察写真

図 3.1-17 に 400～1200 °Cにおける P₂O₅系ガラスのその場観察写真を示す。図 3.1-17 より、B₂O₃系ガラスは約 550 °Cで溶融が開始され、700 °C以上で溶融相のみになることが観察された。P₂O₅系ガラスにおいても SiO₂系ガラスで確認されたような収縮は確認されなかった。また、P₂O₅系においてもガラス転移点と作業点の間でマクロ的な溶融が生じることが示された。

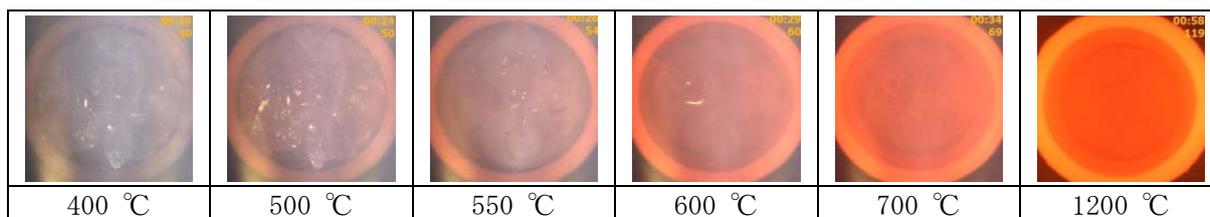


図 3.1-17 400～1200 °Cにおける P₂O₅系ガラスのその場観察写真

(4) 熱分析によるガラスバインダーの性能評価と Cs の揮発挙動の検討

IE-96Cs および約 1 mm に分級した各ガラスバインダーを各々 0.3 g ずつ、図 3.1-18 のように軽く混合し、水平差動型 TDA 天秤により TG-DTA 分析を行った。表 3.1-5 に測定条件を示す。



図 3.1-18 熱処理の試料調製
(B_2O_3 系ガラス)

表 3.1-5 TG-DTA 分析の測定条件

最高温度	1200 °C
昇温速度	10 °C・min ⁻¹
雰囲気	空気フロー
容器	白金パン

IE-96Cs および各ガラスバインダーの TG-DTA 結果を図 3.1-19 に示す。これらの図中の点線は IE-96Cs のみの TG を示す。

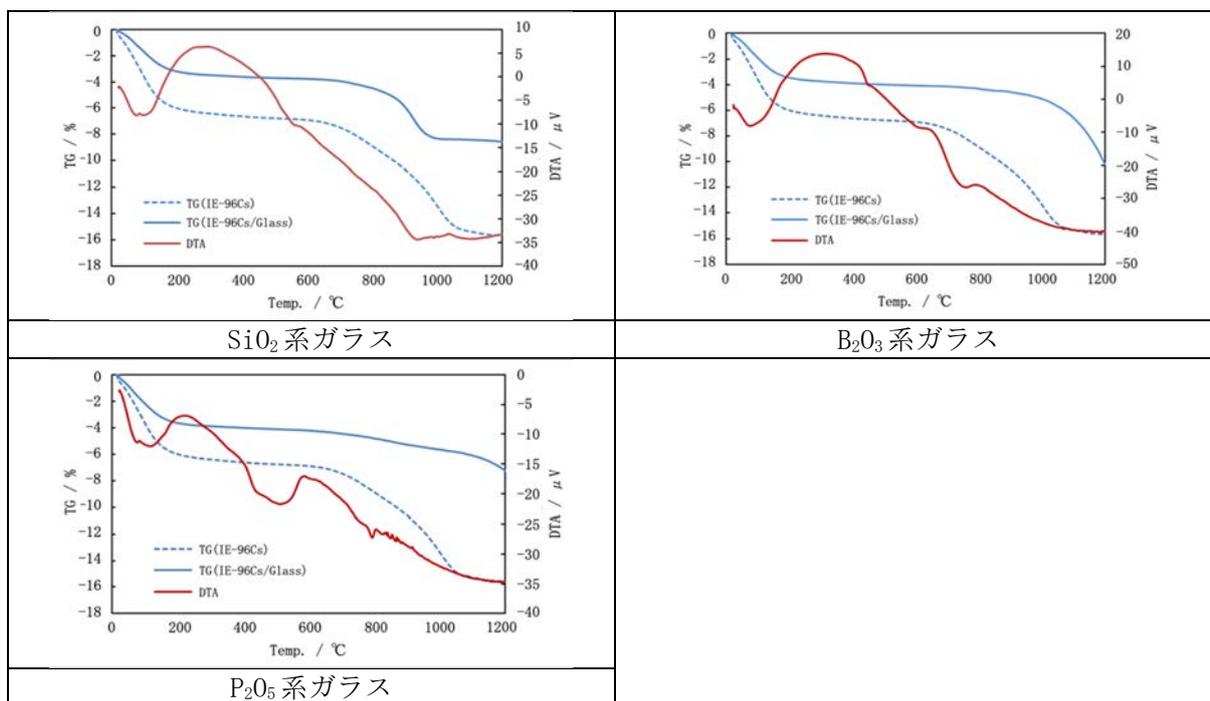


図 3.1-19 IE-96Cs およびガラスバインダーを混合した試料の TG-DTA 結果

DTA に関しては、何れの試料においても明確なピークと判断できるような DTA カーブは得られなかった。TG に関してはガラスバインダーごとに挙動が異なっており、ガラスが IE-96Cs の揮発挙動に影響を与えていることが示唆された。IE-96Cs の熱処理における室温～400 °C の重量減少は水分の揮発であり^[1]、800 °C 以上の重量減少は Cs の揮発であると考えられることから、ガラスバインダーを添加した場合においても 2 段階目の重量減少には Cs の揮発によるものが含まれると考えられる。SiO₂系ガラスにおいては 800～1000 °C で急激な重量減少があり、B₂O₃系ガラスにおいては 1000 °C 以上で重量減少が確認された。P₂O₅系ガラスにおいては他のガラスと比較すると急激な重量減少は見られず、緩やかな変化を示した。

これらの試験結果から、 SiO_2 系ガラスを用いた場合には 800～1000 °C、 B_2O_3 系ガラスおよび P_2O_5 系ガラスを用いた場合には 1000 °C 以上で重量減少が確認されたことから、 SiO_2 系ガラスを用いた場合には最も低い温度領域で Cs が揮発している可能性が示唆された。

(5) イメージ炉装置によるガラスバインダーと IE-96Cs の相互作用の検討

本試験では、アルミナパン内で溶融したガラスバインダーの上に約 0.8 mg の IE-96Cs を載せ、イメージ炉装置によりその場観察を行った。図 3.1-20 に 700～1200 °C における SiO_2 系ガラスと IE-96Cs のその場観察写真を示す。図 3.1-20 より、900 °C 近傍から SiO_2 系ガラス上部に設置された IE-96Cs の移動が確認され、1000 °C 以上ではその移動が顕著になることが観察された。また、1100 °C 以上において IE-96Cs が SiO_2 系ガラスへわずかに溶解することが確認された。

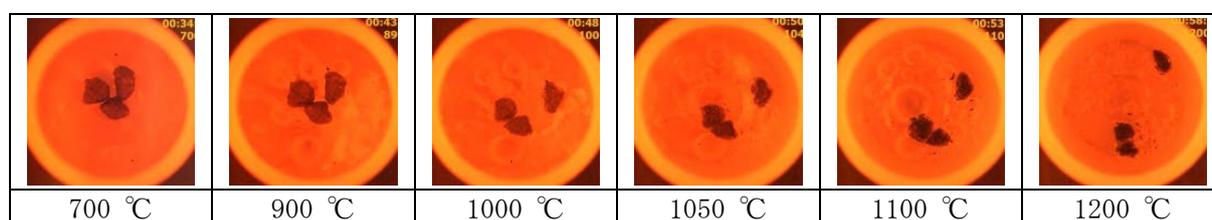


図 3.1-20 700～1200 °C における SiO_2 系ガラスと IE-96Cs のその場観察写真

図 3.1-21 に 500～1200 °C における B_2O_3 系ガラスと IE-96Cs のその場観察写真を示す。図 3.1-21 より、600 °C 近傍から B_2O_3 系ガラス上部に設置された IE-96Cs の移動が確認され、700 °C 以上で移動が顕著になることが観察された。また、800 °C 以上において IE-96Cs が B_2O_3 系ガラスへ溶解することが確認され、 SiO_2 系ガラスより顕著であった。このことから、 B_2O_3 系ガラスは比較的低温度でバインダーとして作用することが示唆された。

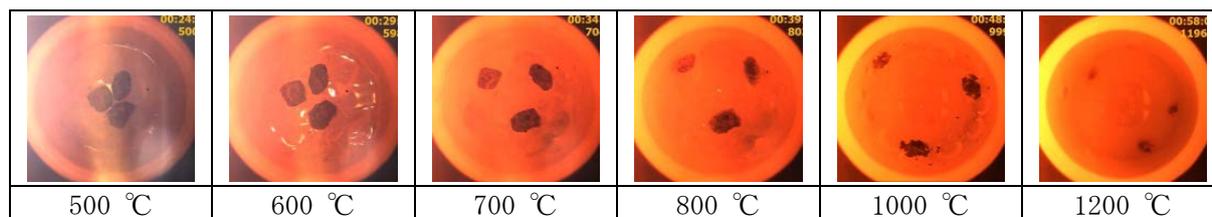


図 3.1-21 500～1200 °C における B_2O_3 系ガラスと IE-96Cs のその場観察写真

図 3. 1-22 に 400～1200 °C における P₂O₅ 系ガラスと IE-96Cs のその場観察写真を示す。図 3. 1-22 より、550 °C 近傍から P₂O₅ 系ガラス上部に設置された IE-96Cs の移動が確認され、600 °C 以上で移動が顕著になることが観察された。また、650 °C 以上において IE-96Cs は P₂O₅ 系ガラスへ著しく溶解し、900 °C 以上において全量の溶解が観察された。このことから、P₂O₅ 系ガラスは、B₂O₃ 系ガラスと同様に比較的低温でバインダーとして作用することが示唆された。

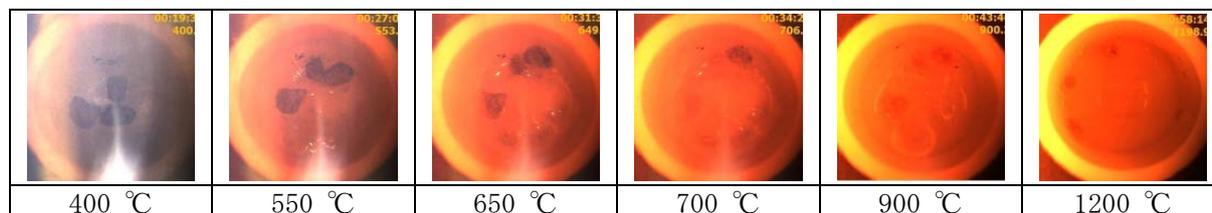


図 3. 1-22 400～1200 °C における P₂O₅ 系ガラスと IE-96Cs のその場観察写真

以上の試験結果から、何れのガラスも IE-96Cs のバインダーとして作用することが示された。特に B₂O₃ 系ガラスや P₂O₅ 系ガラスは、比較的低温から IE-96Cs と熔融することが示された。

(6) 焼結固化体におけるガラスバインダーと IE-96Cs の界面評価

バインダーとしての作用はガラスと IE-96Cs との界面が極めて重要であるため、これらのガラスバインダーと IE-96Cs の反応界面について検討した。ガラスバインダーと IE-96Cs の反応界面は、電子プローブマイクロアナライザー（以下、「EPMA」と略す。）で評価した。EPMA 分析に用いる焼結固化体試料は、IE-96Cs と各ガラスバインダーを重量比で 1 : 1 となるように混合したものを表 3. 1-6 に示す温度プログラムで焼結することで作製した。

表 3. 1-6 EPMA 分析に用いる焼結固化体試料の作製条件

	SiO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅
昇温速度 [°C・min ⁻¹]	20	20	20
最高温度 [°C]	1000	800	700
保持時間 [min]	0	0	0

図 3. 1-23 に SiO₂ 系ガラスによる IE-96Cs 焼結試料の二次電子像および Cs マッピング分析結果を示す。二次電子像より、1000 °C の焼結温度において IE-96Cs と SiO₂ 系ガラスは接触部のみ反応していることが確認された。また、Cs マッピング分析結果から、Cs の SiO₂ 系ガラス相への移行は観察されなかった。

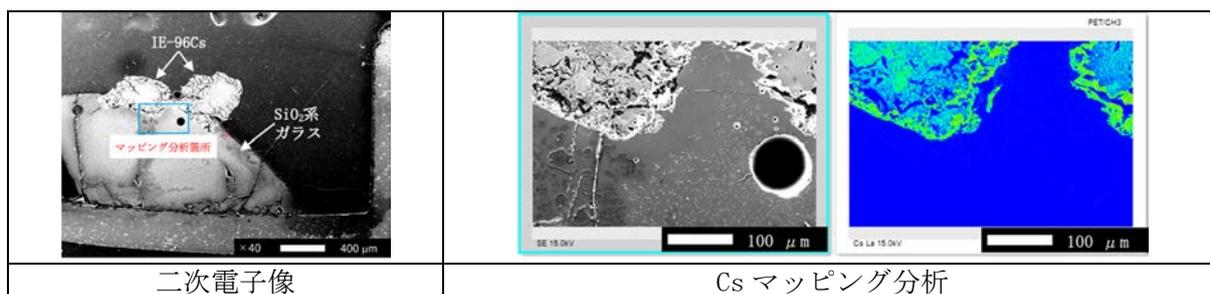


図 3.1-23 SiO₂系ガラスによる焼結試料の二次電子像およびCs マッピング分析

図 3.1-24 に B₂O₃ 系ガラスによる IE-96Cs 焼結試料の二次電子像および Cs マッピング分析結果を示す。二次電子像より、800 °C の焼結温度において B₂O₃ 系ガラスが IE-96Cs を被覆するように反応していることが観察された。また、それらの界面に空隙等は確認されず、極めて親和性が高いことが示された。また、Cs マッピング分析結果から、Cs の B₂O₃ 系ガラス相への移行は観察されなかった。

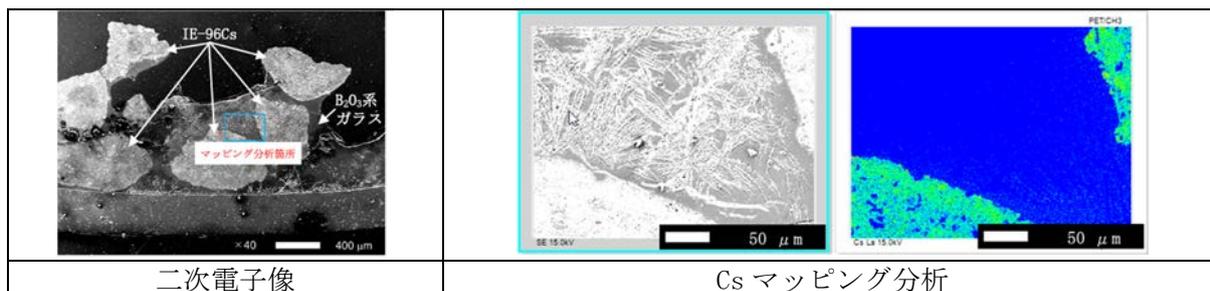


図 3.1-24 B₂O₃ 系ガラスによる焼結試料の二次電子像およびCs マッピング分析

図 3.1-25 に P₂O₅ 系ガラスによる IE-96Cs 焼結試料の二次電子像および Cs マッピング分析結果を示す。図 3.1-25 の二次電子像より、700 °C の焼結温度において P₂O₅ 系ガラスは IE-96Cs と反応していることが観察された。それらの界面に空隙等は確認されず、親和性が高いことが示された。また、Cs マッピング分析結果から、Cs の P₂O₅ 系ガラス相への移行は観察されなかった。

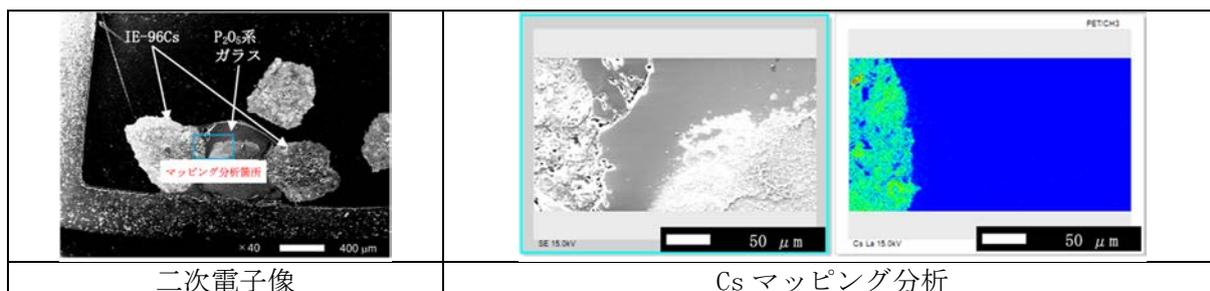


図 3.1-25 P₂O₅ 系ガラスによる焼結試料の二次電子像およびCs マッピング分析

これらの試験結果から、 B_2O_3 系ガラスと P_2O_5 系ガラスは、 SiO_2 系ガラスと比較して低温でのIE-96との反応性が高いことが明らかとなった。さらに、界面観察およびCs マッピング分析結果からも、 B_2O_3 系ガラスと P_2O_5 系ガラスはIE-96Csのバインダーとして優れていることが示された。

(7) ポルサイトの発現に着目したガラスとIE-96Csの相互作用試験

IE-96Csは1200℃の熱処理によってポルサイトを形成することが明らかとなっている。本試験ではガラスの添加がポルサイトの形成に及ぼす影響について評価した。本試験では、TG-DTAにより600、800、1000、1200℃まで熱処理を行った。その他の熱処理条件の昇温速度、雰囲気および容器は表3.1-5と同様である。熱処理後の試料は粉碎し、XRD分析を行った。

熱処理後の各試料外観を図3.1-26に示す。ガラスの種類によるIE-96Csの溶解挙動の違いが観察された。 SiO_2 系ガラスは各ガラスの中で最も高温までガラス試料の形状が維持されており、1200℃においてガラスとIE-96Csが全体的に反応している様子が観察された。 B_2O_3 系ガラスは800℃でガラス試料の形状は見られず、ガラスが熔融後固化したことによるIE-96Csの凝集が確認された。1000℃においては透明なガラス相が多く見られ、IE-96Csがガラスへ溶解している様子が観察された。 P_2O_5 系ガラスにおいては、600℃程度でガラス試料が熔融し、IE-96Csの表面を覆っている様子が観察された。800℃以上では P_2O_5 系ガラスと接触した部分が白色に変色しており、1000℃ではIE-96Csの全体が白色となった。変色はしているが、1200℃においても顆粒の形状は維持されていた。

	ケイ酸ガラス	ホウ酸ガラス	リン酸ガラス
600℃			
800℃			
1000℃			
1200℃			

図 3.1-26 各ガラスとIE-96Csの熱処理後
(ガラス：ゼオライト=1：1(重量比))

各ガラスバインダーと IE-96Cs の熱処理後における XRD 結果を図 3.1-27 に示す。XRD 結果において、SiO₂系ガラスは 1000 °C、B₂O₃系ガラスは 800 °C でポルサイトの形成が確認され、P₂O₅系ガラスでは何れの温度においてもポルサイトは確認されなかった。

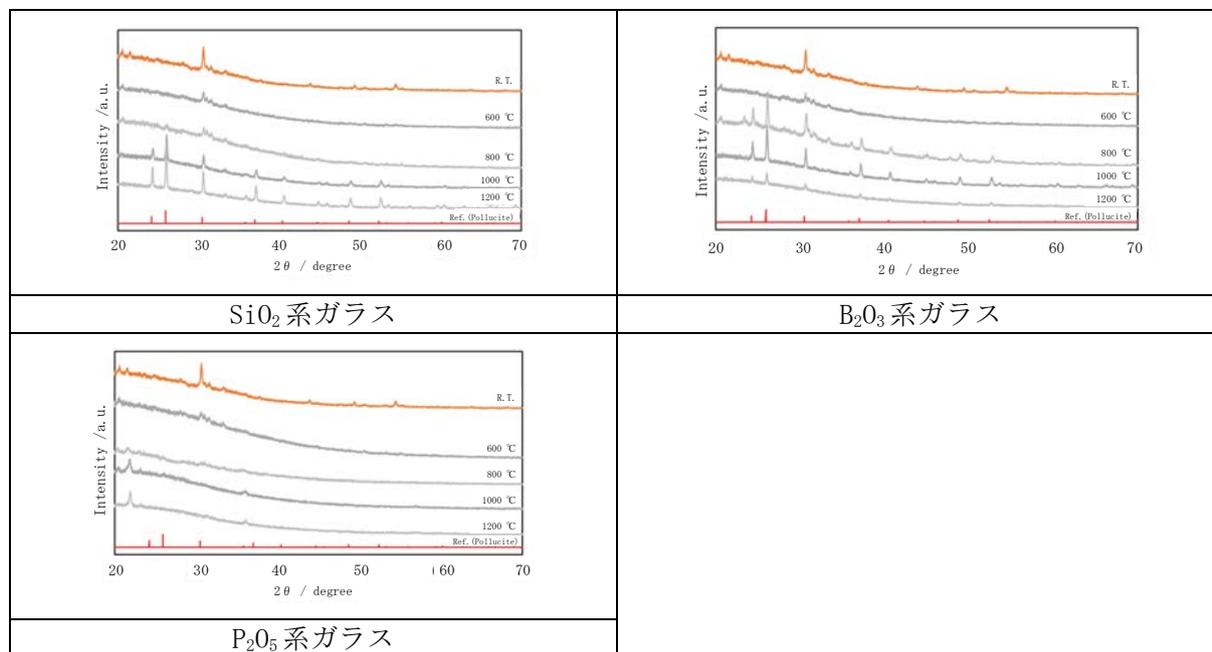


図 3.1-27 各ガラスバインダーと IE-96Cs の熱処理後における XRD 結果

以上のことから、IE-96Cs に SiO₂系ガラスまたは B₂O₃系ガラスを添加することで、ポルサイトの形成温度が低くなることが明らかとなった。特に、B₂O₃系ガラスにおいては、IE-96Cs のみの熱処理の場合と比較して 400 °C 近く低い温度で確認された。図 3.1-19 の結果で明らかとなったように、1000 °C までの重量減少は大きくないことから、B₂O₃系ガラスを添加することで Cs 等の揮発を抑えつつ、ポルサイトを形成することが示唆された。

(8) 加熱に伴う IE-96Cs と各ガラスバインダーの反応性の検討

本試験では、各ガラスを添加した IE-96Cs の加熱に伴う体積変化をイメージ炉装置を用いて検討した。IE-96Cs と各ガラスバインダーを重量比で 1 : 1 となるように混合した試料を、イメージ炉装置を用いて昇温し、焼結過程における IE-96Cs の面積を温度ごとに画像解析ソフトで測定した。測定した面積と焼成前の面積との比較を行い、式 3.1.1-1 を用いて面積変化率：A [%] を算出した。また、焼成前の面積は、測定範囲の中で温度が一番低い 50 °C の値を用いた。

$$A[\%] = \frac{A_{50} - A_t}{A_{50}} \times 100 \tag{式 3.1.1-1}$$

A : 面積率変化、A₅₀ : 50°C の面積の平均値、A_t : その温度の面積の平均値

図 3.1-28～図 3.1-31 に 600～1200 °C における IE-96Cs および各ガラスを添加した IE-96Cs のその場観察写真を示す。図 3.1-28 より、IE-96Cs は温度の上昇に伴い収縮することが観察され

た。それは 1000 °C 以上で発現し、温度の上昇に伴い顕著であった。また、図 3.1-29～図 3.1-31 より、各ガラスを添加することで IE-96Cs の収縮に差異が確認された。これは、IE-96Cs の収縮に加え、ガラス相への溶解等の相互作用によりこの差異が生じたと考えられる。

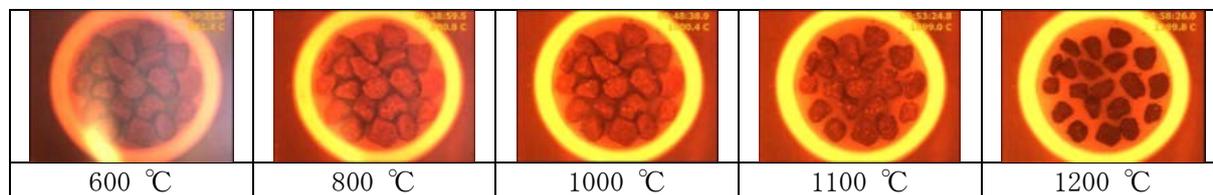


図 3.1-28 600～1200 °Cにおける IE-96Cs のその場観察

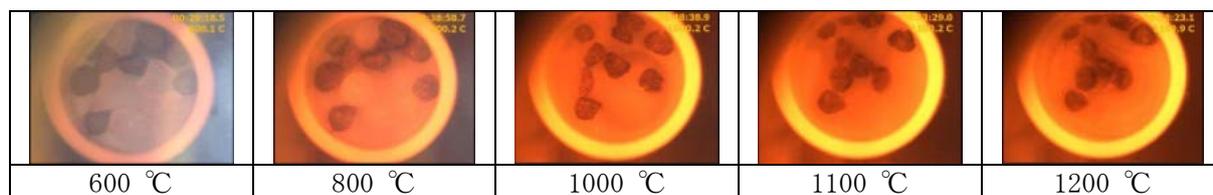


図 3.1-29 600～1200 °Cにおける SiO₂系ガラスを添加した IE-96Cs のその場観察

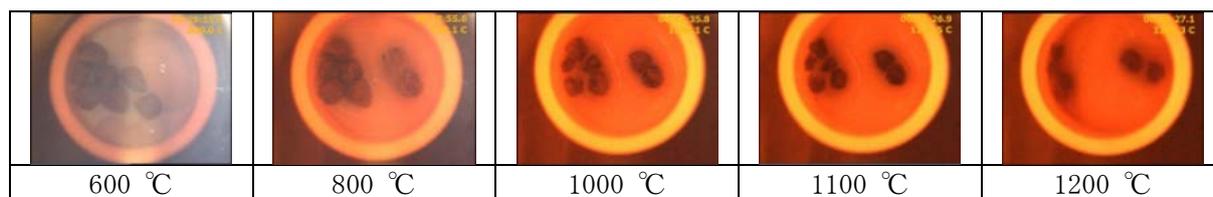


図 3.1-30 600～1200 °Cにおける B₂O₃系ガラスを添加した IE-96Cs のその場観察

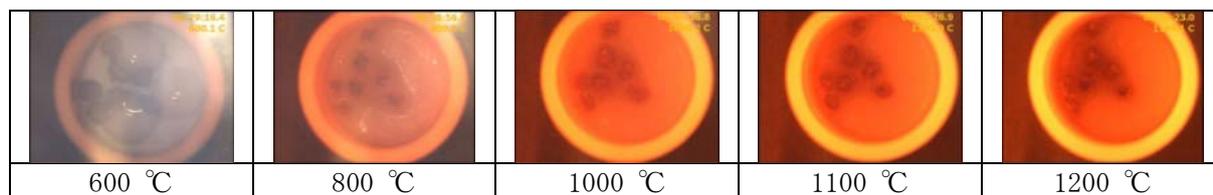


図 3.1-31 600～1200 °Cにおける P₂O₅系ガラスを添加した IE-96Cs のその場観察

図 3.1-28～図 3.1-31 を基に画像解析により各温度における IE-96Cs の面積変化率を求めた。図 3.1-32 に IE-96Cs および各ガラスを添加した IE-96Cs の各温度における面積変化率を示す。図 3.1-32 より IE-96Cs は、900 °C 近傍まで面積変化率に大きな変動は確認されなかったが、900 °C 以上において増加傾向が確認された。これは、900 °C 以上において IE-96Cs が収縮を生じていることを示す。SiO₂ 系ガラスを添加した IE-96Cs では、何れの温度においても IE-96Cs 単体と同様の面積変化率であった。一方、B₂O₃ 系ガラスを添加した IE-96Cs では、900 °C 以上において IE-96Cs 単体よりも面積変化率が大きいことが示された。また、P₂O₅ 系ガラスを添加した IE-96Cs は、600 °C 近傍から面積変化率が増加傾向を示したが、1200 °C 近傍においては IE-96Cs 単体と同等の面積変化率となった。

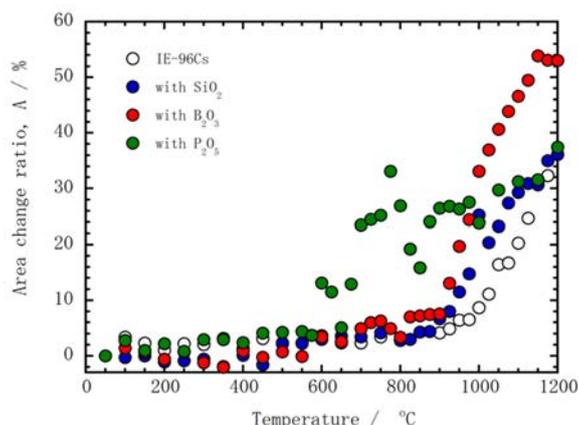


図 3.1-32 IE-96Cs および各ガラスを添加した IE-96Cs の各温度における収縮率

これらの試験結果から、1200 °Cまでにおいて IE-96Cs との反応性に富むガラスは、 B_2O_3 系ガラスと P_2O_5 系ガラスであることが示された。また、 P_2O_5 系ガラスは約 600 °C の低い温度から IE-96Cs と反応が進行するが、ポルサイト生成が進む 1000 °C 以上においては IE-96Cs との相互作用が小さくなることが示唆された。一方、 B_2O_3 系ガラスは、ポルサイト生成が進む 1000 °C 以上において IE-96Cs の収縮を促進する反応が顕著に生じることが示された。

(9) ガラスバインダーの選定

これまでの試験結果を基に各ガラスバインダーの選定評価結果を表 3.1-7 に示す。表 3.1-7 より融点・作業点においては、比較的低温で作動する B_2O_3 系ガラスおよび P_2O_5 系ガラスが適していると判断した。Cs の揮発の観点においては、 SiO_2 系ガラスは 800~1000 °C、 B_2O_3 系ガラスおよび P_2O_5 系ガラスは 1000 °C 以上において Cs の揮発が示された。このことから、何れのガラスにおいてもポルサイトの形成温度域ではわずかに Cs の揮発が確認されるが、 SiO_2 系ガラスよりも B_2O_3 系ガラスおよび P_2O_5 系ガラスはその影響が少ないと判断した。IE-96Cs と各ガラスの反応界面においては、比較的低温で IE-96 との反応性が高い B_2O_3 系ガラスと P_2O_5 系ガラスが適していると判断した。また、ポルサイト形成の観点からは、800 °C 程度からポルサイトの形成が見られる B_2O_3 系ガラスが適していると判断した。反応性の観点からは、IE-96Cs の収縮を促進する顕著に反応が進行することから B_2O_3 系ガラスが適していると判断した。

表 3.1-7 ガラスバインダーの選定評価

ガラスの種類	融点・作業点	Cs 揮発	界面	ポルサイト形成	反応性
SiO_2 系ガラス	×	×	×	△	△
B_2O_3 系ガラス	○	△	○	○	○
P_2O_5 系ガラス	○	△	○	×	△

これらのことから、IE-96Cs の焼結固化体用の最適なバインダーは、 B_2O_3 系ガラスであることが示された。以降は、 B_2O_3 系ガラスを焼結用バインダーとして用いて焼結固化条件の最適化について検討した。

3.1.1.4 焼結固化条件の最適化検討

これまでの試験により、 B_2O_3 系ガラスを用いることで、低い温度でポルサイトを形成することができ、高温でCsの揮発を抑制することが期待される。本項では、 B_2O_3 系ガラスによる焼結固化条件の最適化を図るために種々の検討を行った。

(1) 焼結温度プログラムがポルサイト形成に及ぼす影響

B_2O_3 系ガラスによる焼結固化体の作製のための温度プログラムを最適化する必要がある。本実験では、 B_2O_3 系ガラスと IE-96Cs を用いて異なる温度プログラムで焼結固化体を作製し、ポルサイトの生成挙動から適切な温度プログラムの検討を行った。

IE-96Cs と B_2O_3 系ガラスを所定の比率で軽く混合して焼結した。この時 B_2O_3 系ガラスは、粒径 46 μm 程度に分級したものをを用いた。表 3.1-8 にその時の温度プログラム等を示す。表 3.1-8 に基づいて作製した焼結固化体は、XRD によりポルサイトの生成挙動を検討した。

表 3.1-8 焼結固化体の作製条件

昇温速度 [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$]	20
保持温度 [$^{\circ}\text{C}$]	1000
保持時間 [min]	0、60、180
IE-96Cs に対する B_2O_3 系ガラスの重量比 [%]	20、100

図 3.1-33 に 1000 °C の保持時間変化による各 B₂O₃ 系ガラス焼結体のポルサイトの最大ピーク強度の変化率を示す。図 3.1-33 は、1000 °C に達した時のポルサイトの最大ピーク強度を基準に、そのピークの変化率を各保持時間でまとめたものである。図 3.1-33 より、B₂O₃ 系ガラスの添加率が 20 % の場合、保持時間の経過に伴って顕著にピーク強度の変化率は上昇した。一方、B₂O₃ 系ガラスの添加率が 100 % の場合は、保持時間の経過に伴ってピーク強度の変化率の低下が確認された。これは、B₂O₃ 系ガラスが高くなると形成されたポルサイトがガラス相に溶解していくため、保持時間の経過に伴い変化率が低下していくと考えられる。

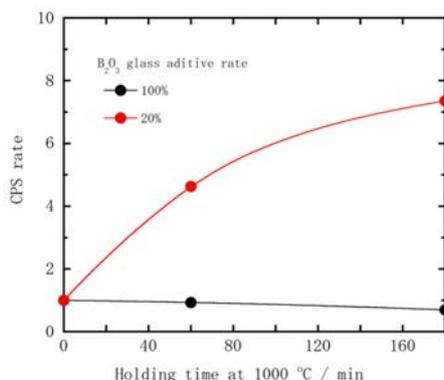


図 3.1-33 1000 °C の保持時間変化によるポルサイトの最大ピーク強度率の変化

(2) B₂O₃ 系ガラスの添加率変化に伴う Cs の揮発挙動の検討

B₂O₃ 系ガラスを用いて焼結固化体を作製する際、B₂O₃ 系ガラスの添加率の変化に伴う Cs の揮発率を把握する必要がある。本試験では、熱重量測定により B₂O₃ 系ガラスの添加率の変化に伴う Cs の揮発を検討した。

IE-96Cs と B₂O₃ 系ガラスを所定の比率で軽く混合して TG-DTA 分析を実施し、重量変化から B₂O₃ 系ガラス添加率変化に伴う Cs の揮発挙動を調査した。なお、本試験で用いた IE-96Cs は、Cs 吸着後に蒸留水で水洗し、未反応の CsCl を取り除いて試験に供した。また、B₂O₃ 系ガラスは、粒径 50 μm 程度に分級したものをを用いた。

図 3.1-34 に IE-96Cs と B₂O₃ 系ガラスを混合した試料の各添加率における TG 変化を示す。図 3.1-34 より B₂O₃ 系ガラスの添加率を変化させても、TG 変化に大きな差異は確認されなかった。しかし、1000 °C 以上において B₂O₃ 系ガラスの添加率の増加に伴い、Cs の揮発が進んでいることが示唆された。これは、B₂O₃ 系ガラスの添加率の増加に伴い IE-96Cs のガラス相へ溶解が進行し、それに伴い B との反応により CsBO₂ が生成し、揮発が促進したものと考えられる。このことから、B₂O₃ 系ガラスの添加率を 20 % 以下に抑える必要がある。

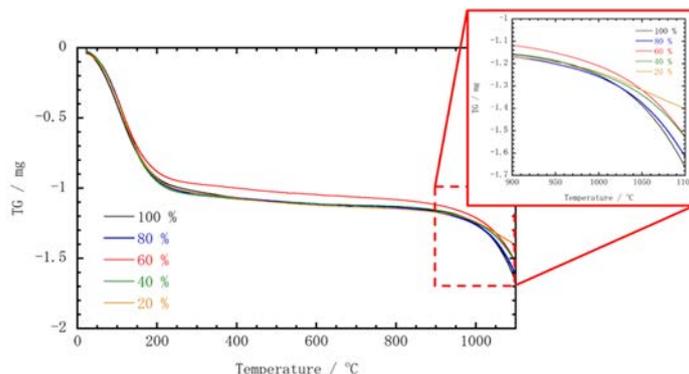


図 3.1-34 IE-96Cs と B₂O₃ 系ガラスを混合した試料の各添加率における TG 変化

(3) Cs 吸着量変化によるポルサイトの形成挙動の検討

本試験では、本研究における技術の実機適用に向けて重要となる Cs 吸着量の異なる IE-96 のポルサイト形成挙動を検討し、焼結固化条件の最適化を図るための基礎データとした。Cs 吸着量の異なる IE-96 (IE-96Cs₃ %、30 %、105 %) を EPMA で分析した。図 3.1-35、図 3.1-36、図 3.1-37 に IE-96Cs₃ %、30 %、105 % の二次電子像およびマッピング分析結果を示す。本試験結果より、Cs の吸着量の変化に伴い、Na と Cs の分布に変化が確認された。これは、Cs の吸着量の増大に伴い水相中の Na 濃度が増大することから、Na と Cs がイオン交換反応により吸着されているため、Cs の吸着量変化に伴い Na と Cs の分布が変化したと考えられる。

また、IE-96Cs₃₀ %および IE-96Cs₁₀₅ %では、局所的に Cs 濃度が高い箇所が確認された。表 3.1-9 に各箇所の定量分析結果を示す。表 3.1-9 より、IE-96Cs₃₀ %、IE-96Cs₁₀₅ %の何れにおいても Cs 濃度が高い箇所の組成比は同様であった。また、その組成比はポルサイトの組成比と同様であることが確認された。このことから、30 %程度の Cs 吸着量の IE-96 でもポルサイトが生成されることが示された。

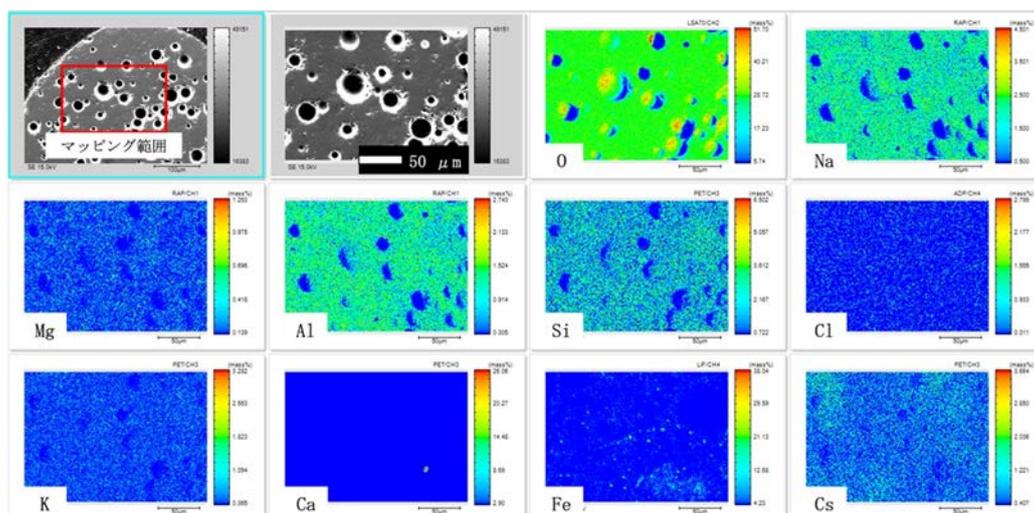


図 3.1-35 IE-96Cs₃ %の二次電子像およびマッピング分析結果

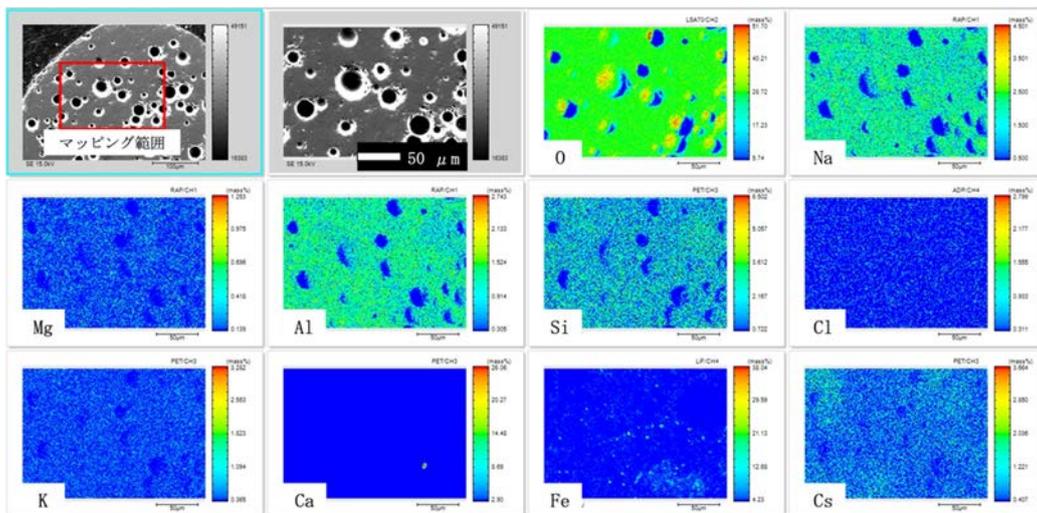


図 3.1-36 IE-96Cs_30 %の二次電子像およびマッピング分析結果

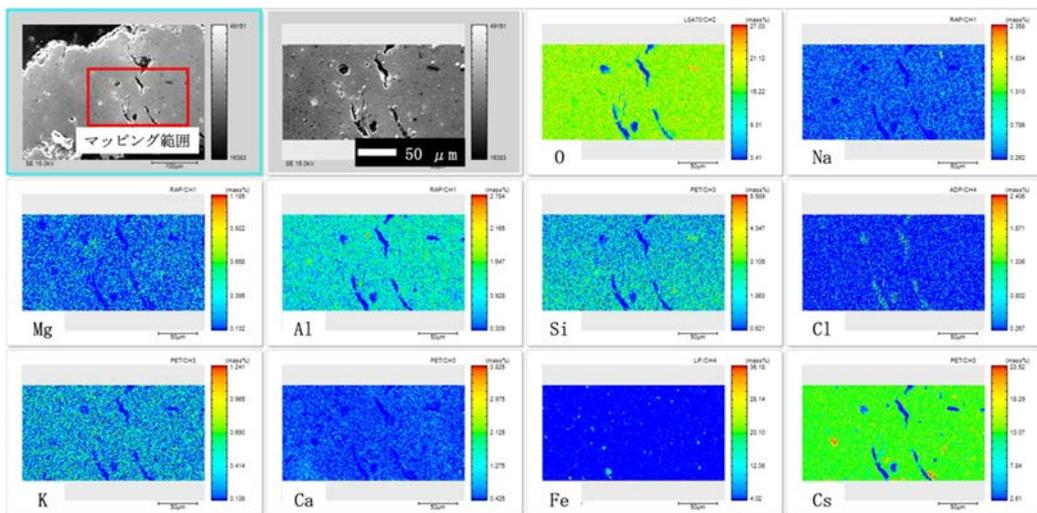


図 3.1-37 IE-96Cs_105 %の二次電子像およびマッピング分析結果

表 3.1-9 IE-96Cs_30 %, IE-96Cs_105 %の各箇所における定量分析結果

元素	組成比 (at%)			
	IE-96Cs_30 %	IE-96Cs_30 % (Cs 高濃度箇所)	IE-96Cs_105 %	IE-96Cs_105 % (Cs 高濃度箇所)
Cs	1.64	9.12	5.60	9.07
Na	3.86	1.81	0.76	1.25
Al	9.45	9.34	10.90	9.10
Si	19.47	19.51	20.97	22.97
O	64.20	59.65	58.59	56.29

(4) 焼結固化体作製試験による焼結条件の評価および元素の揮発挙動の検討

本実験では、 B_2O_3 系ガラスと Cs 添加模擬冷却水で各種元素を吸着させた IE-96 (IE-96Ad) を用いて焼結固化体を作製し、焼結条件の評価および焼結時における IE-96 に吸着した各種元素の揮発挙動について検討した。

IE-96Ad は、模擬冷却水に 35 ppm の Cs を添加した Cs 添加模擬冷却水を用いて各種元素を吸着させた。表 3.1-10 に Cs 添加模擬冷却水を用いた各種元素の吸着量を示す。表 3.1-10 より、IE-96Ad には、Cs が $5.3 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、Ca が $17.0 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、Mg が $12.8 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 吸着されていることが明らかとなった。

表 3.1-10 Cs 添加模擬冷却水を用いた各種元素の吸着量

元素	試験前 [ppm]	試験後 [ppm]				吸着量 [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]
		1 回目	2 回目	3 回目	Avg.	
Cs	35.2	0.3	0.1	ND	0.1	5.3
Ca	36.9	ND	6.6	2.8	3.1	17.0
Mg	19.4	2.9	4.2	4.5	3.9	12.8
Na	208.1	269.8	273.1	285.2	276.0	—

2.5 g の IE-96Ad と IE-96Ad に対して 20~100 wt% の B_2O_3 系ガラスを秤量し、アルミナ坩堝に移し入れた。この時、 B_2O_3 系ガラスは、粒径 0.5~1 mm 程度に分級したものをを用いた。アルミナ坩堝内で IE-96Ad と B_2O_3 系ガラスを軽く混合し、マッフル炉に設置して、これまでの試験結果に基づいて決定した温度プログラム (表 3.1-11) で昇温した。その後、マッフル炉からアルミナ坩堝を取り出し、室温で急冷することで焼結固化体を得た。得られた焼結固化体は、IE-96Ad に B_2O_3 系ガラスを添加したものを添加率に応じて B_20 % 等と略記する。

表 3.1-11 焼結固化体試料作製のための温度プログラム

昇温速度 [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$]	20
保持温度 [$^{\circ}\text{C}$]	1000
保持時間 [min]	180

得られた焼結固化体の外観を図 3.1-38 に示す。図 3.1-38 より、B_20 % の試料は、IE-96Ad の顆粒状が残ったまま粒同士が凝集していることが観察された。これは、 B_2O_3 系ガラスを混合して 1000 $^{\circ}\text{C}$ に昇温することで IE-96Ad の収縮が促進し、 B_2O_3 系ガラスがバインダーとして機能したため凝集体を形成したと考えられる。一方、B_40 % 以上の試料においては、IE-96Ad は固定化されているものの、空隙に余剰の B_2O_3 系ガラスの存在が確認された。特に B_80 % 以上になると B_2O_3 系ガラスが試料の全体を覆うほどガラス相が多いことが観察された。

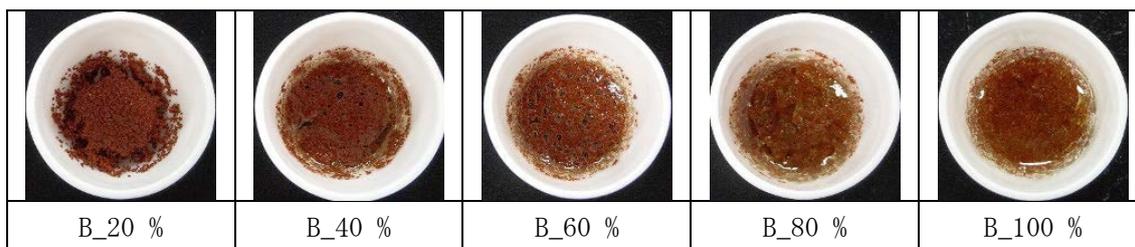


図 3.1-38 B₂O₃系ガラス添加率（20～100 %）を変化させた焼結固化体の外観

次いで、B₂O₃系ガラス添加率を0、5、10、20、25、30 wt%として焼結固化体試料を作製して、最適な B₂O₃系ガラスの添加率を検討した。図 3.1-39 に作製した焼結固化体の外観写真を示す。B₅ %および B₁₀ %の試料では、B₂O₃系ガラスが不足しており、焼結体として不十分であることが確認された。B₂₀ %では、B₂O₃系ガラスにより IE-96Ad の顆粒の凝集が確認されたが、一部は未反応で集合体を形成していない箇所も観察された。

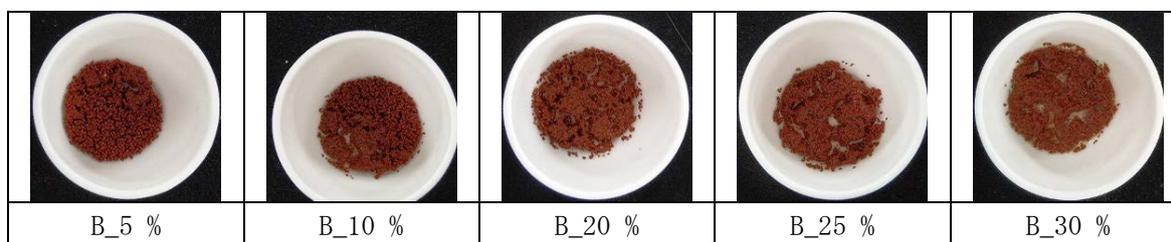


図 3.1-39 B₂O₃系ガラス添加率（5～30 %）を変化させた焼結固化体の外観

(5) IE-96Ad および B₂O₃系ガラスの粒径が焼結固化体に及ぼす影響の検討

これまでの試験結果から、B₂O₃系ガラスをバインダーとして用いることで、B₂O₃系ガラスを 20 wt%程度添加し、1000 °Cで3時間程度の加熱により使用済み IE-96 を焼結固化に資することができることが示唆された。しかし、得られた固化体は IE-96 が顆粒状のままガラスバインダーで結着した疎の形状を呈しており、Cs の固定化や固化体の強度等の観点から懸念がある。そこで本試験では、IE-96Ad および B₂O₃系ガラスの粒径変化に伴う焼結固化体の形成挙動について検討した。

本試験では、所定の粒径となるように粉砕・分級した IE-96Ad および B₂O₃系ガラスをガラス添加率が 10 wt%となるように添加・混合した試料をアルミナ坩堝に入れ、表 3.1-12 に示す温度条件で焼結後、炉内で徐冷することにより焼結固化体試料を作製した（本試験に用いたガラス添加率[%]は、試料の総重量に対するガラス試料の重量比を示す）。得られた各焼結固化試料は、外観観察および走査型電子顕微鏡による破断面観察を行った。

表 3.1-12 IE-96Ad および B₂O₃系ガラスの粒径の変化に伴う焼結温度条件

昇温速度[°C・min ⁻¹]	20
焼結温度[°C]	1000
保持時間[min]	180

図 3.1-40 に焼結前の試料、図 3.1-41 に焼結後の試料の外観写真を示す。

ガラス粒径 [μm]	IE-96Ad の粒径 [μm]			
	500~1000	250~500	150~250	<150
1000~2000				
500~1000				
250~500				
150~250				
75~150				

図 3.1-40 IE-96Ad および B_2O_3 系ガラスの粒径を変化させた焼結前の試料の外観

ガラス粒径[μm]	IE-96Ad の粒径[μm]			
	500~1000	250~500	150~250	<150
1000~2000				
500~1000				
250~500				
150~250				
75~150	\			

図 3.1-41 IE-96Ad および B₂O₃ 系ガラスの粒径を変化させた焼結後の試料の外観

図 3.1-41 の焼結後の試料の外観観察から、IE-96Ad の粒径が 250 μm 以上の試料においては、何れも IE-96Ad が顆粒のまま結着されており、疎の状態であることが明らかとなった。一方、IE-96Ad の粒径が 250 μm 以下の試料においては、全体が一様にまとまっている様子が観察された。特に IE-96Ad の粒径が 150 μm 以下の試料においては、何れの試料においても IE-96Ad が密で単一相の性状を呈することが確認された。また、IE-96Ad の粒径が 150 μm 以下の試料において B₂O₃ 系ガラスの粒径が小さくなるほどガラス相が均一に存在しており、ガラスの粒径が 150 μm 以下の焼結した試料は極めて緻密で強固な焼結固化体を得ることができた。さらに、IE-96Ad の粒径が 150 μm 以下の試料は、図 3.1-40 に示した焼結前の試料の外観と比較すると、焼結することで体積は半分以下程度まで減容することが明らかとなった。

次いで、良好な焼結体が得られた IE-96Ad の粒径が 150 μm 以下の試料の断面観察を行い、焼結体内部の状態について検討した。図 3.1-42 に 150 μm 以下の IE-96Ad の焼結固化試料の断面の外観観察および二次電子像を示す。図 3.1-42 の断面の外観観察から B₂O₃ 系ガラスの粒径が 150 μm 以上の焼結試料においては、焼結体内部に単独のガラス相の存在が確認された。これは、B₂O₃ 系ガラスの粒径が大きくなることで試料内部でのガラスの分布が局所的になるため、ゼオライト相へ熔融したガラスが十分に浸透しなかったため、ガラス相が単相となって表れたものと考えられる。また、二次電子像の観察から 150 μm 以上の B₂O₃ 系ガラスを用いた固化体試料においては、部分的に相が均一でない箇所や IE-96Ad が焼結せずに残存する箇所等が観察された。一方、150

μm以下のB₂O₃系ガラスを用いた固化体試料では、全体的に均一相であることが観察された。このことから、B₂O₃系ガラスの粒径が大きい場合、ガラス試料が軟化・熔融して試料全体に浸透する前にIE-96Adの焼結が始まってしまい、焼結を開始したIE-96Adの間隙に浸透することができなくなったため、ガラスが殆ど浸透していない箇所、ガラスが浸透して焼結した箇所、浸透できなかったガラスのみの相に分かれたと考えられる。

これらの結果から、IE-96Adの粒径150 μm以下、B₂O₃ガラス粒径150 μm以下で良好な焼結固化体が得られることが明らかとなった。

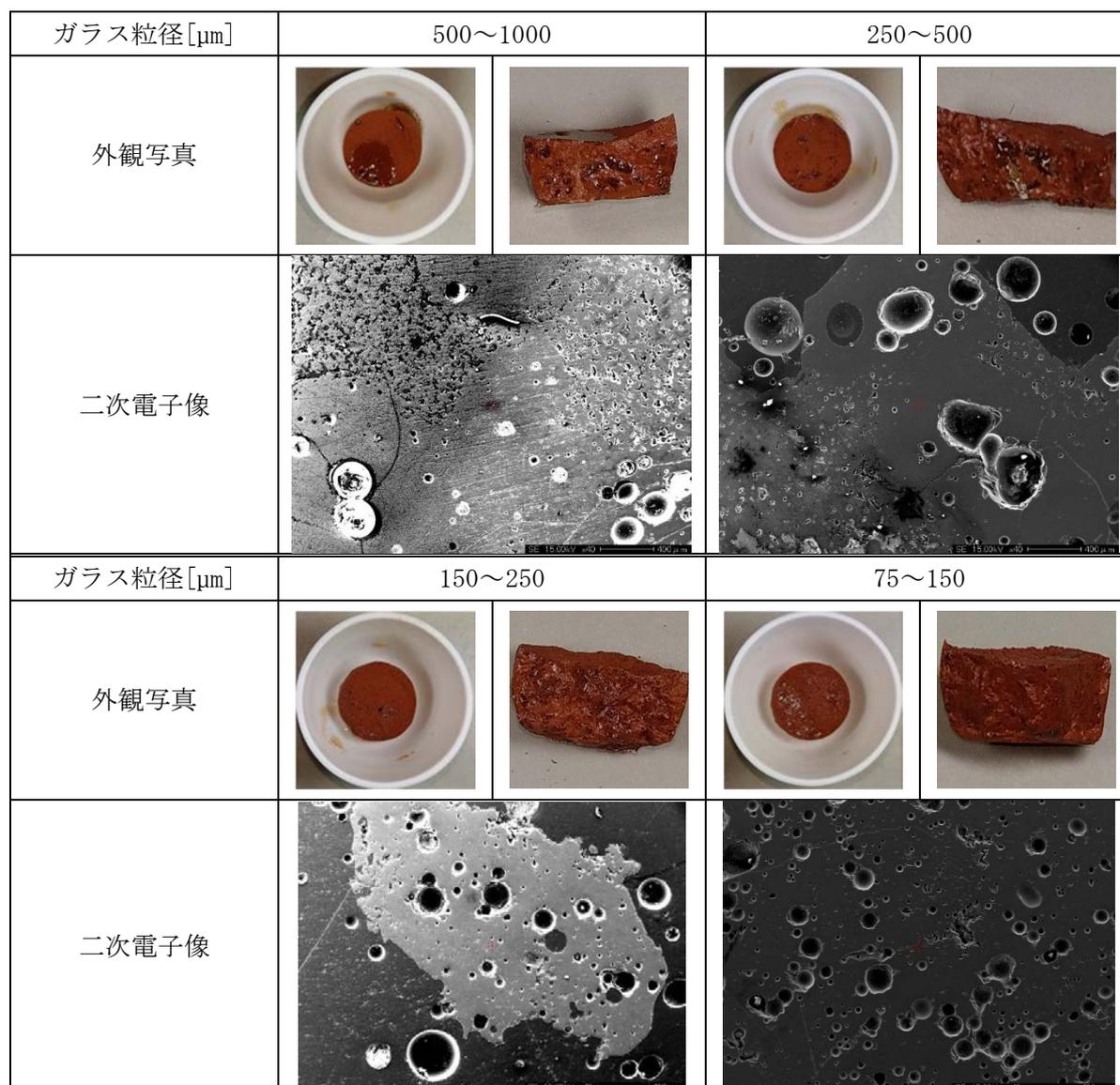


図 3.1-42 焼結固化試料の断面の外観観察および二次電子像

(6) 粉末状IE-96Adに対するB₂O₃系ガラスの添加率および焼結温度条件の検討

これまでの試験結果から、IE-96AdおよびB₂O₃ガラスの粒径を各々150 μm以下にすることで、良好な焼結固化体を得ることができた。そこで、これらの試料性状に適した焼結条件を決定する必要がある。本試験では、粉末状IE-96Adに対するB₂O₃系ガラスの添加率および焼結温度条件に

ついて検討した。

本試験では、IE-96Ad および B₂O₃ 系ガラスの粒径を 150 μm 以下になるように粉碎・分級し、試料を調製した。これらの粉末試料をガラス添加率 10 wt% となるように混合し、5 g の混合粉末試料をアルミナ坩堝に入れ、表 3.1-13 に示す温度条件でマッフル炉で加熱後、室温で急冷することにより焼結固化試料を作製した。得られた各焼結固化試料は、外観観察を行った。

表 3.1-13 ガラス添加率および焼結温度条件変化に伴う焼結温度条件

昇温速度[°C・min ⁻¹]	20
焼成温度[°C]	900、1000
保持時間[min]	0、60、180

図 3.1-43、図 3.1-44 に焼結温度 900 °C および 1000 °C における保持時間とガラス添加率変化による焼結固化試料の外観を示す。図 3.1-43 より、焼結温度 900 °C においては、ガラス未添加の試料では粉末状の IE-96Ad は、180 min の保持時間においても自己焼結は観察されなかった。ガラス添加率を増加させることで焼結体の形成が観察されたが、ガラス添加率 30 % では IE-96Ad が B₂O₃ 系ガラスに溶解することが確認された。

図 3.1-44 より、焼結温度 1000 °C においては、ガラス未添加の試料で 60 min 以上の保持時間で IE-96Ad の自己焼結が観察された。ガラス添加率を 10 wt% に調整し 60 min 以上保持することで、極めて良好な焼結体の形成が観察された。また、ガラス添加率 20 % 以上では IE-96Ad が B₂O₃ 系ガラスに溶解することが明らかとなった。

これらの試験結果より、焼結温度 1000 °C、B₂O₃ 系ガラス添加率 10 wt%、保持時間 60 min 以上で良好な焼結固化体が得られることが明らかとなった。

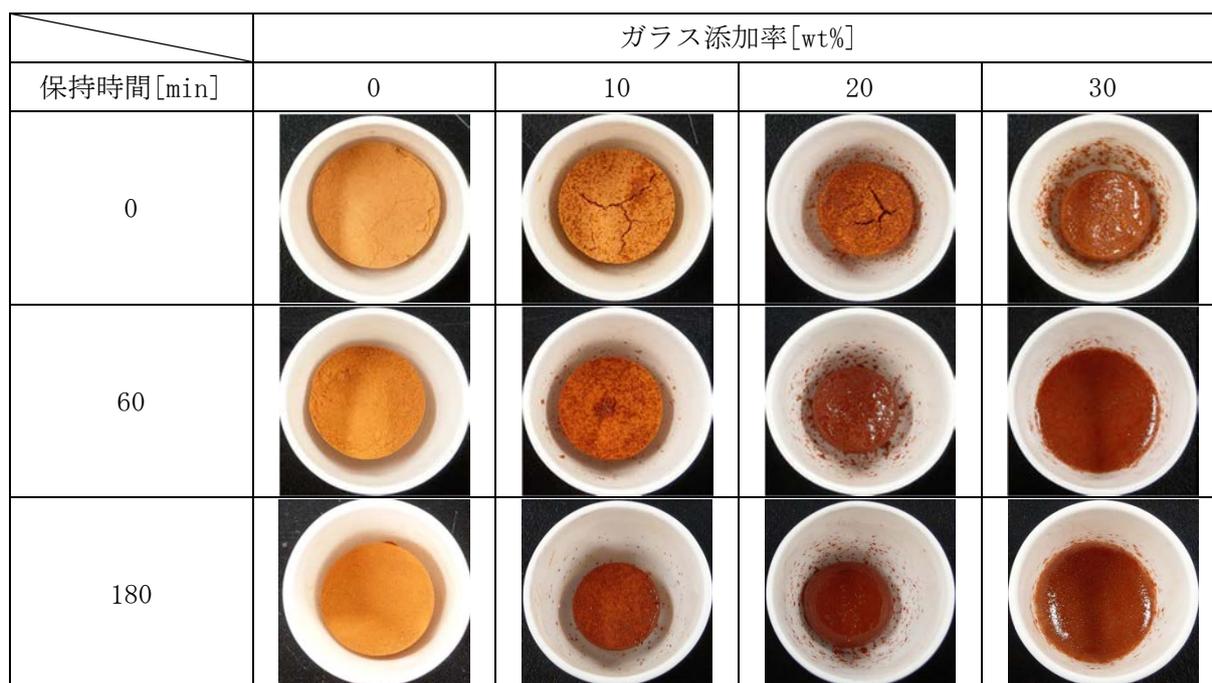


図 3.1-43 900 °C における保持時間とガラス添加率変化による焼結固化試料の外観

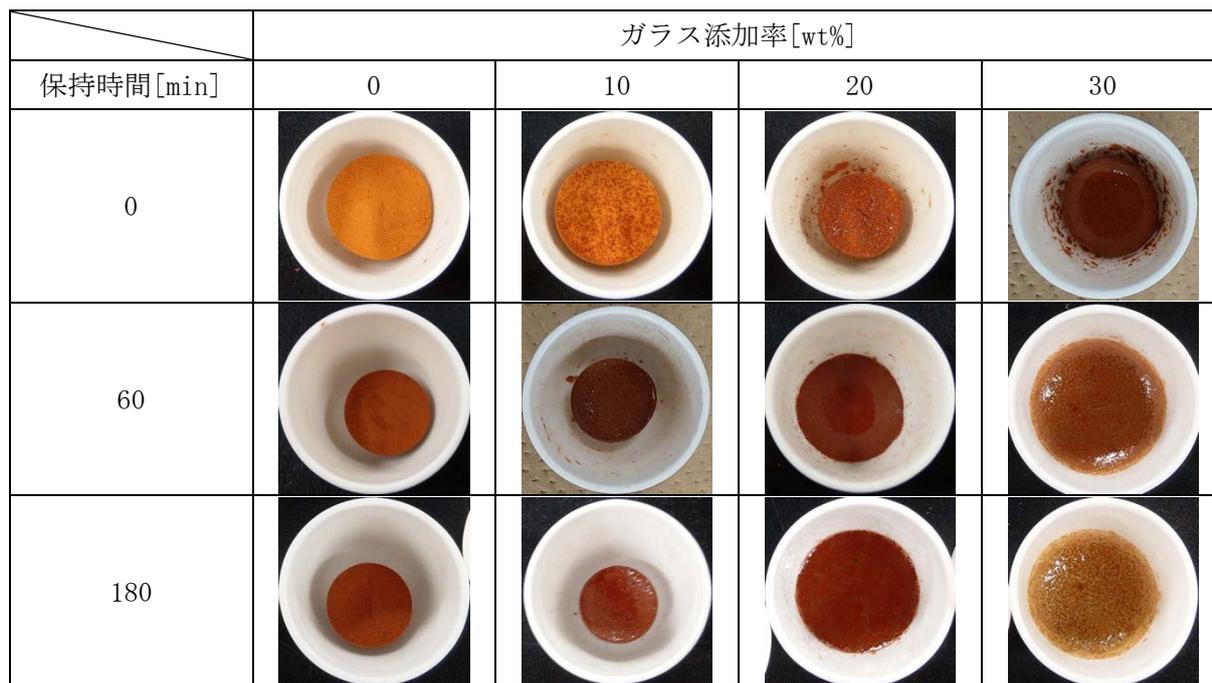


図 3.1-44 1000 °Cにおける保持時間とガラス添加率変化による焼結固化試料の外観

(7) 焼結固化体からの Cs 等の浸出挙動の検討

これまでの試験から使用済み IE-96 の焼結固化条件（IE-96Ad の粒径：150 μm 以下、B₂O₃ 系ガラスの粒径：150 μm 以下、B₂O₃ 系ガラス添加率：10 wt%、焼結温度：1000 °C、焼結温度保持時間：60 min 以上）が明らかとなった。得られた焼結固化体の性能において化学的耐久性は極めて重要である。そこで本試験では良好な焼結体が得られることが確認された焼結固化条件で焼結固化体を作製し、Product Consistency Test（以下、「PCT 試験」と略す。）による Cs の浸出量から化学的耐久性を評価した。

PCT 試験は、表 3.1-14 に示す焼結固化条件で作製した焼結試料を 75~150 μm に粉砕・分級したのち、調整した粉末試料 1.0 g と蒸留水 10 cm³ をフッ素樹脂製のねじ口瓶に入れて密封し、90 °C に設定した恒温槽内で 3 日間静置した。その後、恒温槽から取り出し、試験容器を密封したまま自然放冷した。放冷後、浸出液をろ過し、偏光ゼーマン原子吸光光度計でろ過液の Cs 濃度を測定し、浸出量を算出することで化学的耐久性の評価を行った。

表 3.1-14 PCT 試験用試料の焼結固化条件

昇温速度 [°C・min ⁻¹]	20
焼結温度 [°C]	1000
焼結温度の保持時間 [min]	0、60、180
IE-96Cs 粒径	150 μm 以下
ガラス粒径	150 μm 以下
ガラス添加率 [wt%]	0、10、20、30

図 3.1-45 に焼結温度の保持時間およびガラス添加率を変化させた焼結試料の Cs 浸出量変化を示す。図 3.1-45 より、焼結温度 1000 °C では、何れの保持時間においてもガラス添加率 10 wt% の焼結試料が最も Cs の浸出量が低いことが明らかとなった。また、ガラス添加率の増大に伴い、顕著に Cs の浸出量が増大することが確認された。

本試験結果からも、本研究の使用済み IE-96 の焼結固化条件（IE-96Ad の粒径：150 μm 以下、B₂O₃系ガラスの粒径：150 μm 以下、B₂O₃系ガラス添加率：10 wt%、焼結温度：1000 °C、焼結温度保持時間：60 min 以上）で作製した焼結固化体が化学的耐久性にも優れることが示された。

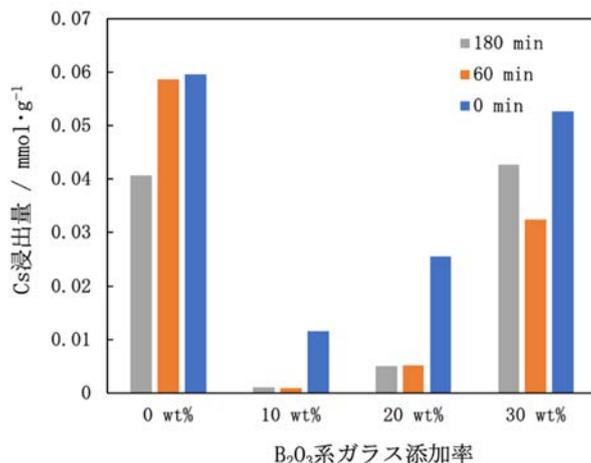


図 3.1-45 焼結温度の保持時間およびガラス添加率変化による Cs 浸出量

(8) 焼結固化体作製時における Cs 等の揮発挙動の検討

使用済み IE-96 を焼結固化に資する際、Cs の揮発挙動の把握は極めて重要である。そこで本試験では、本焼結固化条件における Cs 等の揮発挙動について検討した。本試験では、TG 分析および焼結固化体の湿式分解による元素濃度分析を行った。

TG 分析は、B₂O₃系ガラスを 10 wt%含む IE-96 および IE-96Ad を白金パンに各々 15 mg 入れ、表 3.1-15 に示す条件で行った。

表 3.1-15 焼結固化条件による熱重量分析の測定条件

雰囲気	空気
ガス流量[cm ³ ·min ⁻¹]	10
昇温速度[°C·min ⁻¹]	20
最高温度[°C]	1000
保持時間[min]	60

図 3.1-46 に焼結固化条件における B₂O₃系ガラスを 10 wt%含む IE-96 および IE-96Ad の TG 分析結果を示す。なお、本図中の右図は、1000 °C に起点を合わせて 1000 °C の保持時間における TG 分析結果を拡大したものである。図 3.1-46 より、何れの試料においても 300 °C 近傍までにおいて急激な重量の減少が確認された。これは、IE-96 および IE-96Ad に吸着した水の脱着によるも

のと考えられる。B₂O₃系ガラスを10 wt%含むIE-96は、水の脱着後、1000℃で60 min保持しても重量に大きな変化は確認されなかった。一方、B₂O₃系ガラスを10 wt%含むIE-96Adは、1000℃で60 min保持している間にわずかに重量の減少が確認された。このことから、IE-96Adに含まれる元素が1000℃で揮発していることが示された。

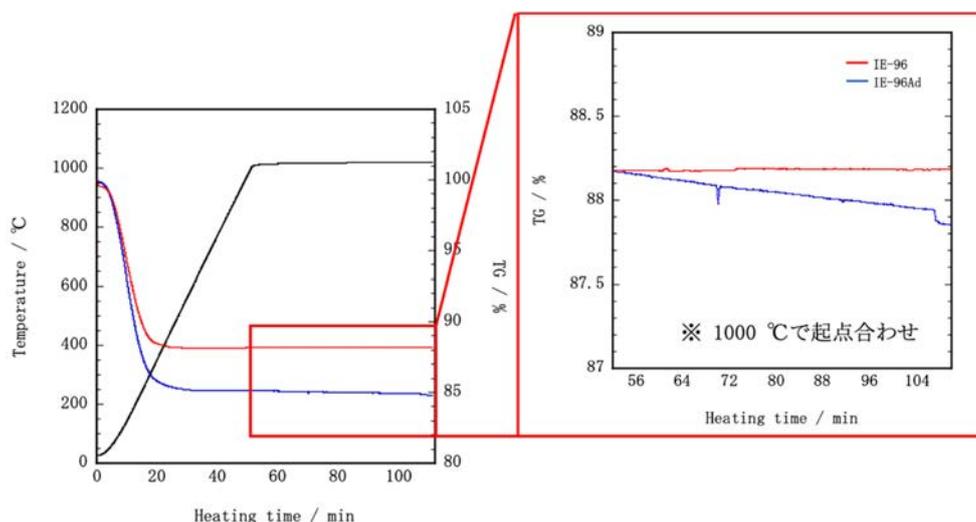


図 3.1-46 B₂O₃系ガラスを10 wt%含むIE-96 および IE-96Ad の重量減少

本試験では、B₂O₃系ガラスを10 wt%含むIE-96Adの焼結前後の試料を湿式分解し、元素濃度を分析することで揮発率の算出を行った。焼結前後のB₂O₃系ガラスを10 wt%含むIE-96Adをフッ素樹脂製のねじ口瓶に所定量入れ、そこに混酸（フッ化水素酸：塩酸=3：1）を注入し、60℃に設定した恒温槽で3日間静置して試料を十分に溶解させた。その後、室温で放冷し、4 wt%ホウ酸水溶液でマスキング処理を行ったものを分析溶液とした。また、これらのサンプル数は3とし、測定値はその平均をとった。分析溶液中のCs濃度は偏光ゼーマン原子吸光光度計、その他金属元素濃度はICP-OES（Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer：誘導結合プラズマ発光分光分析装置）で測定した。

図 3.1-47 に B₂O₃系ガラスを10 wt%含むIE-96Adの焼結前後の試料中のCs、Ca、Mg、Na濃度を示す。本試験結果より、焼結前後の試料に含まれるCs濃度に変化はなく、Csの揮発は確認されなかった。Caにおいても焼結前後の試料の濃度に変化は確認されなかった。一方、NaおよびMgは、焼結後の試料においてわずかに濃度の減少が確認された。このことから、本焼結固化条件では、Csは殆ど揮発せず焼結固化体内に固定化されていることが明らかとなった。

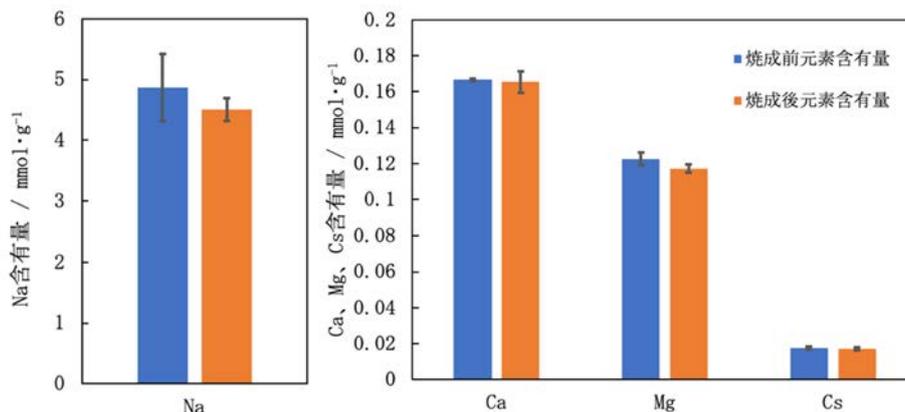


図 3.1-47 B₂O₃系ガラスを 10 wt%含む IE-96Ad の焼結前後の試料中の Cs 濃度

(9) 焼結固化条件の最適化

これまでの研究成果から、本研究で提案するガラスバインダーを用いた Cs 等を吸着した使用済み IE-96 の最適な焼結固化条件を決定した。表 3.1-16 に Cs 等を吸着した使用済み IE-96 の最適な焼結固化条件を示す。これらの焼結条件により、本研究の目的である 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が可能であることが示された。また、焼結温度が 1000 °C であるため、IE-96 に吸着した Cs の揮発を極力抑制でき、且つ化学的安定性に優れることも示された。以降、この最適化された焼結固化条件で作製された焼結固化体の基礎性能について評価した。

表 3.1-16 Cs 等を吸着した使用済み IE-96 の最適な焼結固化条件

ガラスバインダー	B ₂ O ₃ 系ガラス (55 % B ₂ O ₃ - 35 % Na ₂ O - 10 % Al ₂ O ₃)
IE-96 粒径	150 μm 以下
ガラスバインダー粒径	150 μm 以下
ガラス添加率[wt%]	10
焼結温度[°C]	1000
昇温速度[°C·min ⁻¹]	20
保持時間[min]	60

3.1.1.5 まとめ

ガラスバインダーの選定試験を行い、融点・作業点、Cs 揮発、ポルサイト形成等の試験結果を総合的に評価し、B₂O₃系ガラスが使用済み IE-96 の焼結固化体用の最適なバインダーであることが示された。選定した B₂O₃系ガラスと Cs 等の核種を吸着させた IE-96Ad を用いて焼結固化体作製試験を実施し、B₂O₃系ガラスの添加量、粒径、熱処理条件等について詳細に検討した。それらの結果から、Cs 等を吸着した使用済み IE-96 の最適な焼結固化条件を決定した。本最適条件は、焼結温度が 1000 °C であるため、IE-96 に吸着した Cs の揮発を極力抑制でき、且つ化学的安定性に優れることも示された。これにより本研究の目的である 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が可能であることが示された。

3.1.2 焼結固化体の基礎性能調査（芝浦工業大学）【令和2年度】

3.1.2.1 最適化された条件で作製した焼結固化体の化学的安定性評価

3.1.1 により、使用済み IE-96 の最適な焼結固化条件を決定した。そこで、この最適な焼結固化条件で得られた焼結固化体の基礎性能評価を実施した。焼結固化体の基礎性能として、最適な焼結固化条件で作製した焼結固化体の減容率、焼結固化体の強度および化学的安定性を評価した。

(1) 焼結固化体密度の測定および減容率評価

使用済み IE-96 等の廃棄物の減容率は、処分場の有効利用の観点から極めて重要な因子である。本試験では、ゲーリュサック型比重瓶（ピクノメータ）法を用いて焼結固化体の真密度（真比重）の測定を行い、得られた結果と IE-96 のかさ密度との比較によって減容率の評価を行った。

ゲーリュサック型比重瓶法は、ゲーリュサック型比重瓶およびそれに蒸留水を標線まで充填したものの重量を精密天秤で測定した。次いで、46 μm、以下に粉碎・分級した焼結固化体試料をゲーリュサック型比重瓶に 5 g 程度秤量したものと、それに蒸留水を標線まで充填したものの重量を測定した。測定した重量から、式 3.1.2-1 を用いて真密度を算出した。この操作を 3 回ずつ行い、それらの平均値から真密度を算出した。

$$\rho_d = \frac{W_b - W_a}{W_b - W_a - W_c + W_d} \times \rho_s \quad \text{式 3.1.2-1}$$

W_a : 比重瓶重量、 W_b : 比重瓶重量 + 試料重量、 W_c : 比重瓶重量 + 試料重量 + 標線までの溶液重量、 W_d : 比重瓶重量 + 標線までの溶液重量、 ρ_d : 試料の真密度、 ρ_s : 溶液の密度

本試験結果より、焼結固化体の真密度は 2.42 g・cm³ と算出された。これは IE-96 のかさ密度である 0.96 g・cm³ と比較すると大幅な減容が確認された。しかし、焼結固化体の内部には空孔が含まれているため、見掛け密度も考慮する必要がある。そこで、後述の Material Characterization Center-1（以下、「MCC-1」と略す。）静的浸出試験に使用する焼結固化体の重量と幾何学的体積から見掛け密度を求めると、その値の平均は 2.10 g・cm³ であった。これらの結果を式 3.1.2-2 に代入し、減容率を算出した。この時の IE-96 内に存在する含水率は 14 wt% とし、結晶水重量の影響を除外して減容率を算出した。

$$X = 0.86 \times \frac{\rho_z}{\rho_s} \times \frac{1}{1-A} - 1 \quad \text{式 3.1.2-2}$$

X : 減容率、 ρ_z : ゼオライトのかさ密度、 ρ_s : 焼結固化体の見掛け密度、 A : ガラス添加割合

式 3.1.2-2 から減容率を算出すると -0.56 であった。このことから、本提案の焼結固化技術により元の使用済み IE-96 の体積の 50 % 以上を減容でき、処分場の有効利用の観点からも極めて有効な技術であると考えられる。

(2) 焼結固化体の機械的強度の検討

固化体を処分に資する際、機械的強度が低いと座屈等により破損する可能性があり、核種等が処分環境を汚染することが懸念される。そのため、固化体には所定の機械的強度の担保が求めら

れる。そこで本試験では、焼結固化体の機械的強度を一軸圧縮試験により測定した。

最適な焼結固化条件で作製した焼結固化体試料を円柱状に成形し、純水と無水エタノールを用いて超音波洗浄を行い、60 °Cに設定した恒温槽にて十分に乾燥させることで試験片を作製した。最大荷重 50 kN のロードセルを備えた引張圧縮万能試験機を用いて、0.1 mm・min⁻¹ の圧縮速度で一軸圧縮強度試験を行った。

表 3.1-17 に焼結固化体の一軸圧縮試験結果をまとめて示す。この時の最大圧縮強度は、試験荷重の最大値を初期試験体断面積で除すことで算出した。本試験では、2 個の試験片を用いて試験を実施し、それぞれ 106.34 MPa、192.32 MPa であった。試験片により測定値にばらつきがあったが、何れの焼結固化体も 100 MPa 以上の一軸圧縮強度を有することが示された。これは、高レベル廃棄物ガラス固化体が 22~54 MPa、セメント固化体の基準が 1.47 MPa 以上^[1]であることに鑑みると、焼結固化体は十分な強度を有するものと考えられる。

表 3.1-17 焼結固化体の一軸圧縮試験結果

試験片高さ [mm]	試験片断面積 [mm ²]	最大試験荷重 [kN]	最大圧縮強度 [MPa]	試験片破壊の有無
6.39	220.23	23.41	106.34	有
6.69	202.87	38.99	192.32	有

(3) ANS 標準浸出試験法による焼結固化体の化学的安定性の検討

本試験では、最適な焼結固化条件で作製した焼結固化体の化学的安定性を評価するため、American Nuclear Society (以下、「ANS」と略す。) 標準浸出試験法^[3]に基づき試験を行った。本試験では、比較試料としてガラス固化体も試験に供した。本試験で用いたガラス固化体は、TMI (Three Mile Island) 事故で用いられた熔融ガラス固化法により作製した。IE-96Ad に対し、表 3.1-18 に示す試薬を IE-96Ad が 70 wt%となるように添加して混合した。混合した粉末をアルミナ坩堝に入れ、マッフル炉にて 20 °C・min⁻¹で 1050 °Cまで昇温し、6 h の保持を行ったのちに室温で急冷することによりガラス固化体試料を得た^[4]。得られたガラス固化体試料は直方体形状に切断機を用いて切断・成形を行った。

表 3.1-18 ガラス固化体作製時における試薬組成

試薬名	重量比[wt %]
NaB ₄ O ₇ -10H ₂ O	32
Na ₂ CO ₃	23
Li ₂ CO ₃	29
TiO ₂	16

各固化体ともに、切断後の試料は純水、無水エタノールの順で 5 min の超音波洗浄を施し、90 °C に設定した恒温槽で乾燥させたものを浸漬試料とした。次いで、テフロン容器に焼結固化体およびガラス固化体を設置し、浸出液体積 (cm³) / 固化体表面積 (cm²) = 10 cm となるように浸出液を加え、室温で所定時間浸漬した。浸出液には純水を用い、浸出液を一定時間ごとに全量交換し、浸出液中の対象元素を測定した。浸出液は最初に浸出液を加えたあとより 3、6、24、48、72、96、168 h 経過したごとに全量回収し、同量の純水を注入した。回収した浸出液は、ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer : 誘導結合プラズマ質量分析装置) を用いて対象元素の定量分析を行った。また、試験結果を基に規格化浸出率を算出し、浸出特性を評価した。規格化浸出量は式 3.1.2-3 より算出した。

$$NL_i = (C_i / f_i) / (S / V) \quad \text{式 3.1.2-3}$$

NL_i : 規格化浸出量 [g・m⁻²]、 C_i : 浸出液中の i 元素濃度 [g・m⁻³]、
 f_i : 試料中 i 元素重量分率 [-]、 V : 浸出液体積 [m³]、 S : 試料表面積 [m²]

図 3.1-48 に焼結固化体およびガラス固化体の ANS 標準浸出試験法による規格化浸出量を示す。図 3.1-48 より、ANS 標準浸出試験法による規格化浸出量は、焼結固化体、ガラス固化体共に Si > Ca > Na > Mg > Al > Cs であることが明らかとなった。また、Cs の規格化浸出量は、焼結固化体が 0.13 g・m⁻²、ガラス固化体は 0.09 g・m⁻² となり、わずかにガラス固化体の方が低い規格化浸出量であったが、ガラス固化体と同等の Cs の保持性能を有することが示された。

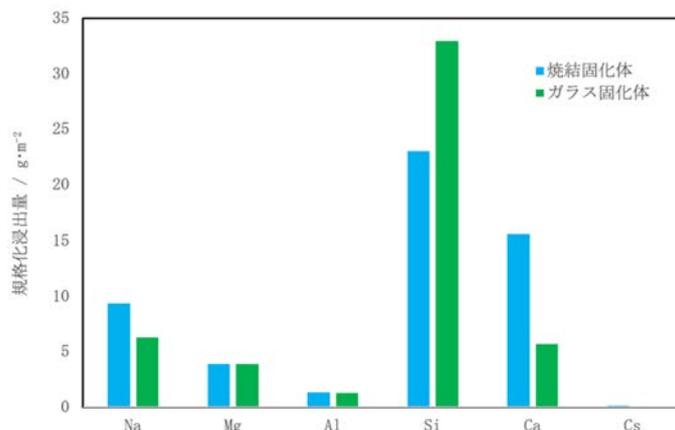


図 3.1-48 焼結固化体およびガラス固化体の規格化浸出量

(4) MCC-1 静的浸出試験法による焼結固化体の化学的安定性の検討

本試験では、焼結固化体の化学的安定性について他の固化体でも広く用いられている MCC-1 静的浸出試験法でも評価した。MCC-1 静的浸出試験法^[3]に用いた焼結固化体は、表面積が 400 mm² 以上の長方体となるようにファインカッターや卓上研磨機を用いて成形した。これを表面が均一になるように、エメリー紙 (# 400、600、800、1000、1500、2000) を用いて研磨した。成形した試料は、純水、無水エタノールの順で各々 5 min 程度、超音波洗浄を施した。洗浄後、90 °C に設定した恒温槽中で乾燥し、試料重量が一定となったものを浸出試験試料とした。図 3.1-49 に浸

出試験試料の外観を示す。次いで、浸出試験資料および純水を S （固化体表面積： mm^2 ）/ V （浸出液体積： mm^3 ）比が 0.01 mm^{-1} となるようにテフロン容器に入れ、 90°C の恒温槽中で 3～28 日間浸漬した。所定期間後、恒温槽からテフロン容器を取り出し、固化体試料を取り出したのち、すぐに蓋を締め直し室温で放冷した。浸出液は ICP-OES および ICP-MS で元素の定量分析および pH 測定を行った。得られた測定結果から、式 3.1.2-4 を用いて C_s の規格化浸出率を算出した。

$$NL_I = (C_i/f_i)/(S/V)/T \quad \text{式 3.1.2-4}$$

NL_I ：規格化浸出率 [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$]、 C_i ：浸出液中の i 元素濃度 [$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]、 f_i ：試料中 i 元素重量分率 [-]、 V ：浸出液体積 [m^3]、 S ：試料表面積 [m^2]、 T ：浸漬時間 [d]

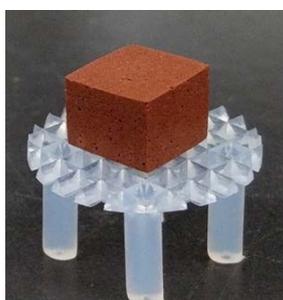


図 3.1-49 MCC-1 静的浸出試験に用いた焼結固化体試料の外観

図 3.1-50 に MCC-1 静的浸出試験による各元素の規格化浸出率を示す。本試験における C_s の規格化浸出率は $0.12 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ となり、種々のガラス固化体と比較して良好な浸出率を示した^{[5][6]}。また、図 3.1-51 に浸出時間による単位面積当たりの浸出量と浸出液の pH 変化を示す。図 3.1-51 より、 C_s の浸出量は浸出期間によらずほぼ一定の値を示すことが確認された。これは焼結固化体表面の C_s の溶解が浸漬初期に生じ、その後 C_s の浸出が極めて少ないこと示す。このことから焼結固化体中の C_s は極めて安定に固定化されているものと考えられる。Ca および Mg、Al は、単位面積当たりの浸出量は小さく、時間の経時に伴う浸出量にも大きな変化は確認されなかった。一方、B、Na、Si は、浸出時間に対し浸出量が一次的に増加する様子が確認された。B および Na は水に対し可溶であり、焼結固化体中に特定の結晶構造も取らないことが XRD 分析の結果より示唆されているため、水に対して表面に存在するものから溶解しているものと考えられる。また、浸出液の pH は 5.6 から 7.4 までわずかに上昇したが、これは Na の溶解に起因するものと考えられる。

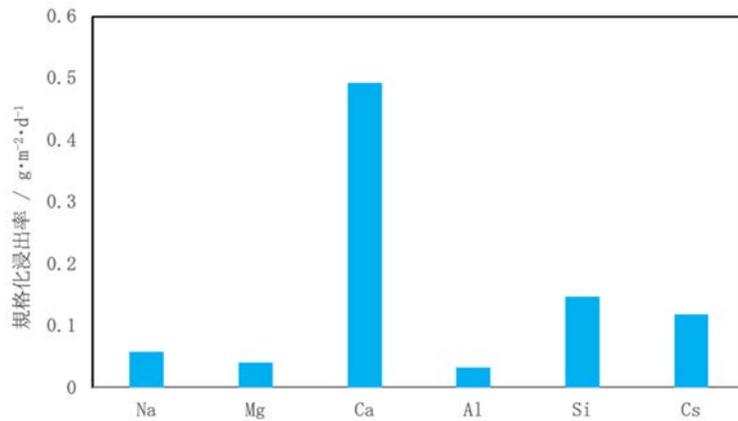


図 3.1-50 MCC-1 静的浸出試験による各元素の規格化浸出率

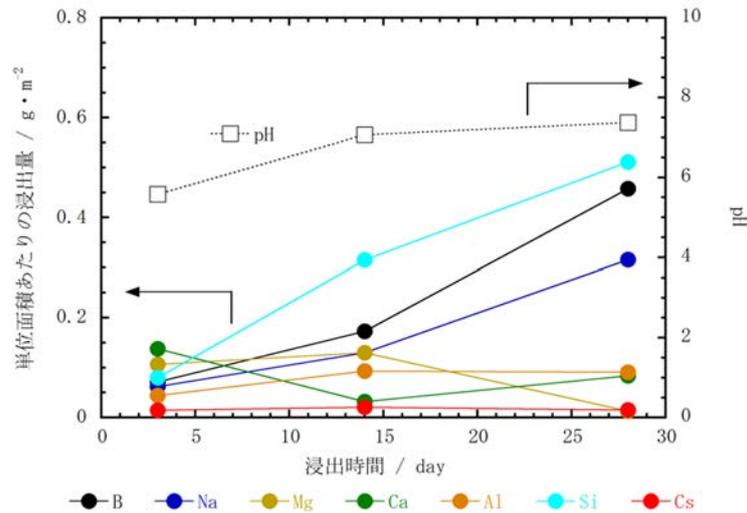


図 3.1-51 MCC-1 静的浸出試験による単位面積当たりの浸出量と pH の経時変化

(5) カラム法による焼結固化体からの動的浸出挙動の検討

本試験では、カラム法により焼結固化体の浸漬時間に対する各種元素の浸出量を測定し、動的浸出挙動を評価した。

本試験で用いたカラム試験装置の概略図を図 3.1-52 に示す。焼結固化体は、75~150 μm となるよう粉碎・分級し、蒸留水および無水エタノールで洗浄したのち、90 °C に設定した恒温槽で乾燥させることで調製した。調製した焼結固化体を充填高 100 mm となるように充填したウォータージャケット付きのパイレックスガラスカラムを 90 °C に保温したのち、プランジャーポンプを用いてカラム上部より 90 °C の蒸留水を 0.05 cm³・min⁻¹ の流速で通液した。カラム下端からの流出液を所定の間隔でフラクションコレクターにより分画採取し、各元素濃度を原子吸光光度計および ICP-OES を用いて測定することで各元素の動的浸出挙動を調査した。

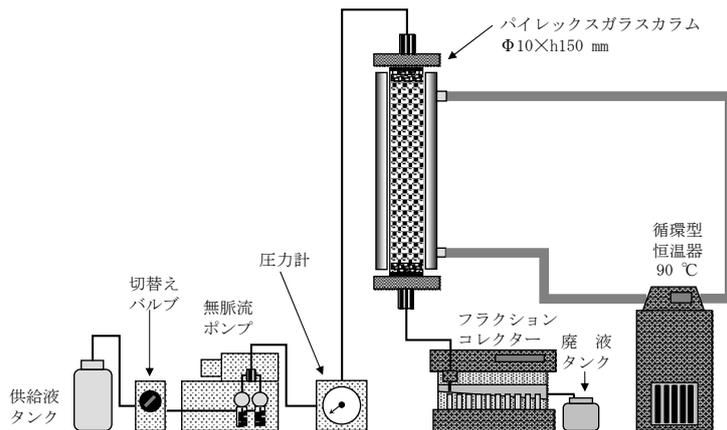


図 3.1-52 カラム試験装置の概略図

図 3.1-53 にカラム法による焼結固化体からの元素の動的浸出試験結果を示す。図 3.1-53 より、動的浸出挙動は、Si、Al が支配的で、次いで Na、Ca の浸出が確認された。一方、Mg および Cs は、殆ど浸出しないことが示された。また、Na を除く何れの元素も、約 70 h 以上の浸出時間において浸出しにくくなることが明らかとなった。カラム法による動的浸出試験は、常に新しい溶液が供給されるため、焼結固化体表面の浸出されやすい元素の浸出が収束したと考えられる。また、本試験結果からも焼結固化体の Cs は極めて安定に固定化されており、本技術の有用性が示された。

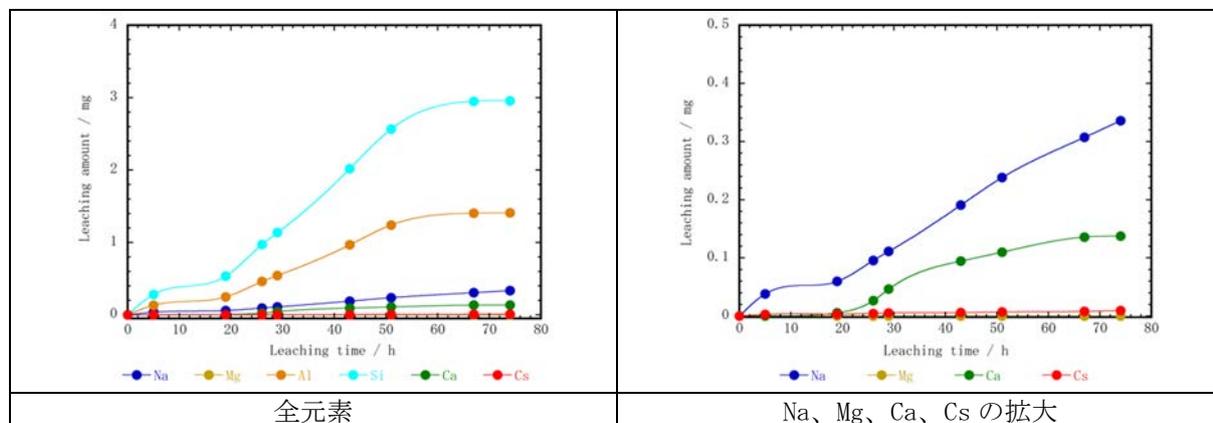


図 3.1-53 カラム法による焼結固化体からの元素の動的浸出試験結果

図 3.1-54 に各分画区間における元素の浸出速度の経時変化を示す。図 3.1-54 より、Al、Si、Na および Cs は、試験開始後の浸出速度の変化に類似性が見られた。これは、Cs を吸着したチャバサイト型ゼオライトを焼成することにより生成されるポルサイト ($CsAlSi_2O_6$) 相とその Na 置換体であるアナルサイト ($NaAlSi_2O_6$) が調和的な溶解が生じることで類似した浸出挙動を示したと考えられる。また、約 50 h 以降は浸出速度が急激に低下したのは、先述のように焼結固化体表面の浸出されやすい元素の浸出が収束したためと考えられる。また、Mg の浸出速度は区間によらず一定であり、Ca は約 30 h において最も浸出速度が速くなった。

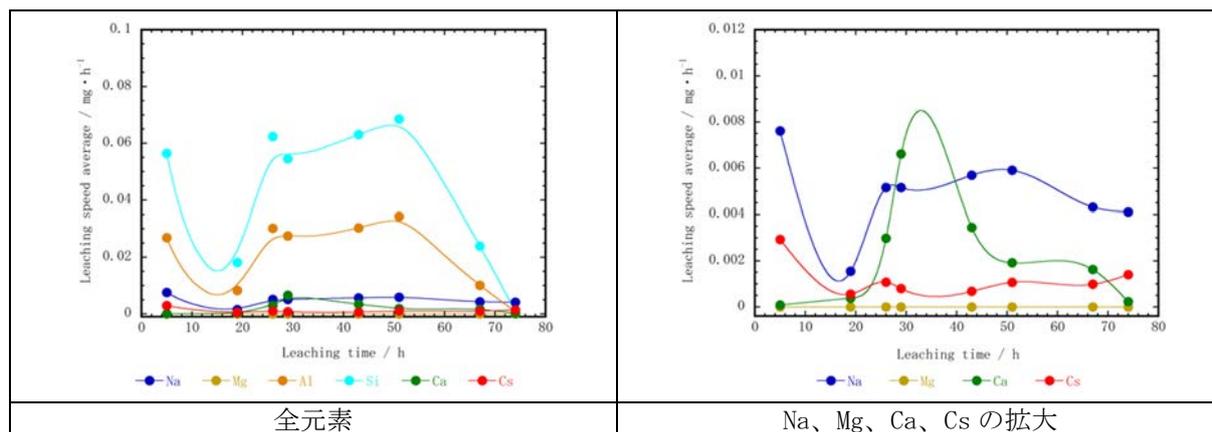


図 3.1-54 カラム法による焼結固化体からの元素の浸出速度の経時変化

3.1.2.2 焼結固化体製造における溶融炉材の評価

本提案の焼結固化技術は、ガラス固化やセメント固化等のように多くの経験・実績がない。そのため、焼結固化プロセスに用いる溶融炉材等の基礎的な検討を重ねる必要がある。そこで本研究では、焼結固化体作製における溶融炉材のための基礎的な知見を得るため、最適な焼結固化条件における候補溶融炉材（アルミナ、シリカ、ジルコニア）への IE-96 成分や吸着種の浸食挙動について検討した

図 3.1-55 に供試材の外観及び侵食試験の概略を示す。図 3.1-55 に示すように IE-96Ad および B₂O₃系ガラスと各セラミックス板を円柱状アルミナ坩堝内に設置した。その後、表 3.1-16 に示した最適な焼結固化条件で焼結し、室温で急冷することにより試料を作製した。試料はファインカッターで切断してエポキシ系熱硬化性樹脂で包埋したのち、自動研磨機を用いて研磨し、EPMA 分析用試料として作製した。EPMA により二次電子像の観察および元素マッピング分析を行った。



図 3.1-55 供試材の外観および浸食試験の概略図

図 3.1-56 にジルコニアと焼結固化体界面の二次電子像および元素マッピング分析結果を示す。図 3.1-56 の二次電子像より、ジルコニアと焼結固化体の界面が明瞭に確認することができ、浸食や溶融等は確認されなかった。また、元素マッピング分析結果からジルコニアへの IE-96 成分や吸着種である Cs の移行は確認されなかった。

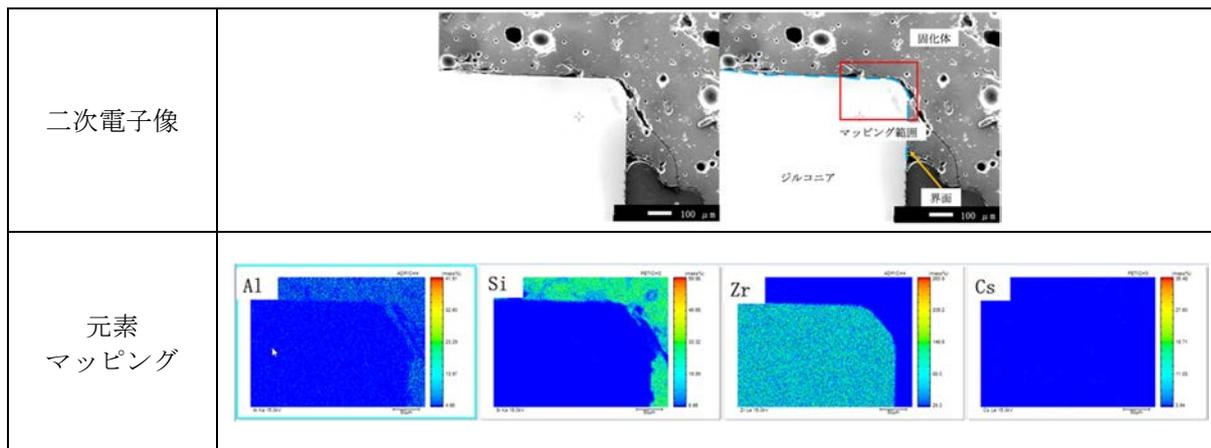


図 3.1-56 焼結固化体とジルコニア界面の二次電子像および元素マッピング

図 3.1-57 にシリカと焼結固化体界面の二次電子像および元素マッピング分析結果を示す。図 3.1-57 の二次電子像より、シリカと焼結固化体の界面が明瞭に確認することができ、浸食や溶融等は確認されなかった。また、元素マッピング分析結果からシリカへの IE-96 成分や吸着種である Cs の移行は確認されなかった。

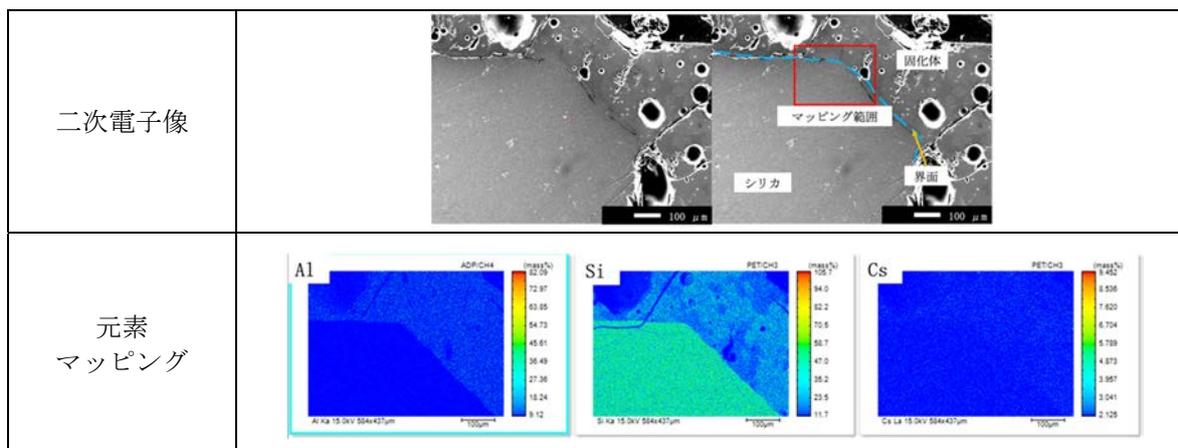


図 3.1-57 焼結固化体とシリカ界面の二次電子像および元素マッピング

図 3.1-58 にアルミナと焼結固化体界面の二次電子像および元素マッピング分析結果を示す。図 3.1-58 の二次電子像より、アルミナと焼結固化体の界面が明瞭に確認することができ、浸食や溶融等は確認されなかった。また、元素マッピング分析結果からアルミナへの IE-96 成分や吸着種である Cs の移行は確認されなかった。

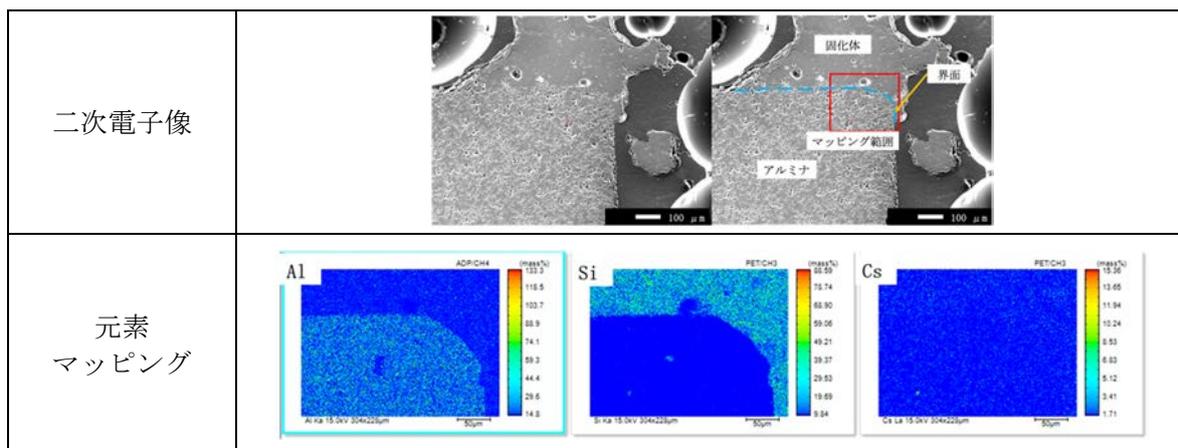


図 3.1-58 焼結固化体とアルミナ界面の二次電子像および元素マッピング

以上の結果より、本研究で選定した何れの候補溶融炉材の断面観察および元素マッピング分析からも焼結固化体成分の浸食や溶融は確認されず、IE-96 成分や吸着種の移行等も見られなかった。これらのことから、これらの候補溶融炉材は、何れも選定可能であることが示された。

3.1.2.3 まとめ

最適な焼結固化条件で得られた焼結固化体の基礎性能評価を実施した。最適な焼結固化条件で焼結固化に資することで元の使用済み IE-96 の体積の 50 %以上を減容できることが示された。本条件で作製した焼結固化体の一軸圧縮強度は 100 MPa 以上を有しており、機械的強度に優れることも明らかとなった。また、焼結固化体の化学的安定性を評価から、Cs は殆ど浸出せず、極めて安定に固定化されていることが示された。さらに、焼結固化体製造における溶融炉材の評価から、本研究で選定した何れの候補溶融炉材（アルミナ、シリカ、ジルコニア）にも、焼結固化体成分の浸食や溶融は確認されず、IE-96 成分や吸着種の移行等も見られなかった。

3.2 核種が焼結固化体に与える影響評価

3.2.1 照射済み燃料の選定（連携先：原子力機構）【平成30年度】

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調製するために、照射済み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試験施設（Alpha Gamma Facility：AGF）で保有する照射済み「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

表 3.2-1 は、ATR 原型炉「ふげん」燃料と BWR 燃料の燃料仕様および使用条件を比較したものである^{[7][8]}。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。

表 3.2-1 ATR 燃料と BWR 燃料の比較

項目	ATR		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
燃料ペレット材	UO ₂ -PuO ₂	UO ₂ -PuO ₂ 、UO ₂ -Gd ₂ O ₃	UO ₂ 、UO ₂ -Gd ₂ O ₃
【使用条件】			
集合体最高燃焼度（GWd・t ⁻¹ ）	20	38	50
最大線出力（kW・m ⁻¹ ）	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

「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^[9]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（Fission Product：核分裂生成物）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^[10]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^[11]。

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調製に用いることとした。

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。試料状態の確認の一例を図3.2-1に示す。

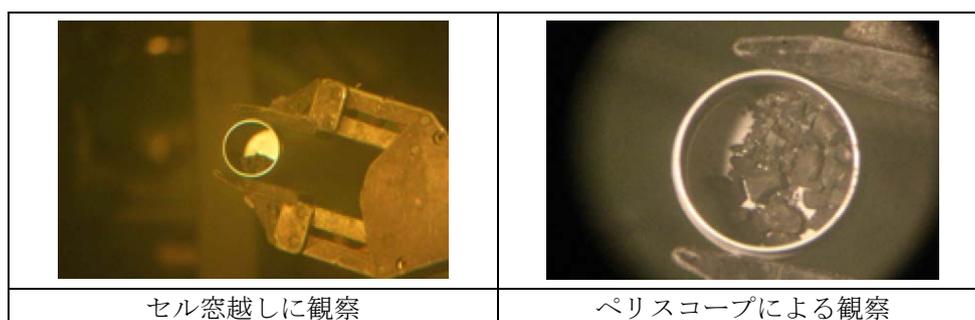


図 3.2-1 試料状態確認結果の一例

3.2.1.3 まとめ

原子力機構大洗研究所 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、模擬汚染水を調製するための照射済み燃料として「ふげん」照射 MOX 燃料を選定し、試料の状態を確認した。

3.2.2 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）【令和元年度】

模擬汚染水を調製するために、ATR 原型炉「ふげん」で照射された燃料とその被覆管を模擬冷却水^{[12][13]}に約 90 日間浸漬し、Cs-137 等の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た。この模擬汚染水を用いて IE-96 の吸着試験を行い模擬使用済み IE-96 を作製した。

3.2.2.1 模擬汚染水の調製

(1) 模擬冷却水への照射済み燃料の浸漬

模擬汚染水の調製のため、照射済み燃料（以下、「燃料」と略す。）の粉碎を行い、模擬冷却水への燃料の浸漬を実施した。浸漬条件等を表3.2-2に示す。作業内容は、エタノールを浸み込ませたカット綿で燃料（ピン切断片）被覆管表面を拭き取った。次いで、被覆管から燃料をすべて取り出したのち（図3.2-2）、被覆管を浸漬容器（角ビン）に入れ、被覆管から取り出した燃料をスタンプミルを用いて粉碎した。粉碎したことを目視で確認したのち（図3.2-3）、角ビンに投入した（図3.2-4）。使用した器具（スタンプミル、ポリ瓶、シャーレ、バット）を模擬冷却水で洗浄し、洗浄に用いた模擬冷却水を角ビンに投入した。模擬冷却水を角ビンに追加することにより、液量を120 cm³に調整し、浸漬を開始

した（図 3.2-5）。浸漬は 92 日間継続した。浸漬を終了後、吸引ろ過を 2 回行い、模擬汚染水を回収した。使用したろ紙の孔径は、1 回目が 0.2 μm、2 回目は 0.05 μm であった。

表 3.2-2 模擬冷却水への浸漬条件

浸漬溶液	模擬冷却水 120 cm ³
浸漬試料	ATR原型炉「ふげん」で照射された照射済み燃料（被覆管あり） <ul style="list-style-type: none"> ・燃料ピン：0-24 ・Pu富化度：26.2 wt% ・最高燃焼度：47.5 GWd・t⁻¹ ・全長：35.6 mm ・採取位置：1429.4～1465.0 mm（燃料ピン下部端線下端を基準）



図 3.2-2 被覆管の外観



図 3.2-3 粉碎後の燃料（一部）



図 3.2-4 粉碎した燃料および被覆管



図 3.2-5 浸漬開始時の外観

(2) 模擬汚染水の分析

模擬汚染水に対しpH測定、酸化還元電位（Oxidation-Reduction Potential：ORP）測定等の水質分析並びにγ線スペクトロメトリ、α線スペクトロメトリおよびICP-MSの核種分析を実施した。模擬汚染水の調製に先立ち、模擬冷却水についても水質分析を実施した。模擬汚染水と併せて、分析結果を表3.2-3に示す。

表 3.2-3 水質分析結果

項目	試料		
	模擬冷却水	模擬汚染水	模擬汚染水（IE-96 浸漬後）
pH	5.3	6.1	6.4
E _h (vs SHE) (mV)	423	450	354
H ₂ O ₂ 濃度 (mg・dm ⁻³)	< 0.05	0.59	< 0.05
電気伝導率 (μS・cm ⁻¹)	1261	1073	1228
Cl ⁻ 濃度 (mg・dm ⁻³)	353	366	345

模擬冷却水において、pHは5.3であったが、燃料を浸漬するとpH = 6.1まで上昇した。照射済みMOX燃料をイオン交換水に浸漬した試験^[14]においても、試験開始時にpH = 5であった溶液が、176日経過時点でpH = 5.5まで上昇した結果が報告されており、本研究の結果も、これと同様の傾向である。

模擬冷却水の標準水素電極の電位を0とした時の酸化還元電位（以下、「Eh」と略す。）が423 mVであったのに対し、模擬汚染水ではEhが450 mVとなり、溶液の電位が酸化側に変化したことを示す結果となった。模擬汚染水中では、水の放射線分解に起因して酸化性物質であるH₂O₂が0.59 mg・dm⁻³まで発生していることが確認されており、そのためにEhが上昇した可能性がある。電気伝導率および塩化物イオン濃度については、大きな変化は認められなかった。

α線スペクトロメトリ測定の結果、模擬汚染水において、Pu-239とPu-240の混合ピークと、Pu-238とAm-241の混合ピークが確認された。γ線スペクトロメトリ測定の結果、主な核種として、Cs-137が検出された。また、ICP-MSによる測定を行った結果、多数の核種が検出された。その中で、燃料由来と予想される代表的な核種を図3.2-6に示す。

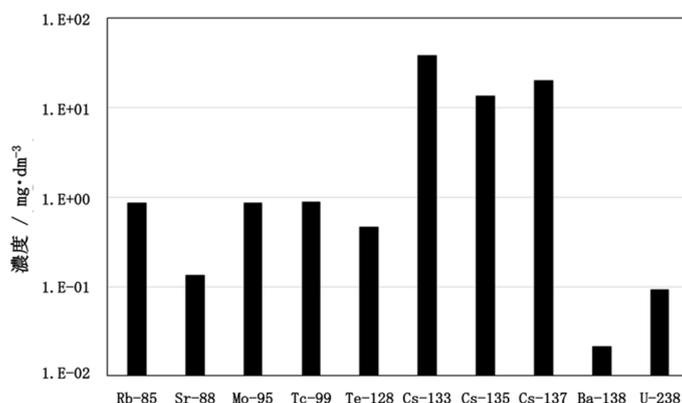


図 3.2-6 模擬汚染水中に検出された燃料またはFP由来の核種

3.2.2.2 模擬汚染水を用いた IE-96 の吸着試験

(1) 模擬汚染水中への IE-96 の浸漬

模擬使用済みゼオライトを作製するために、模擬汚染水100 cm³中に2.5 gのIE-96を浸漬し（図3.2-7）、適宜攪拌を行った。48 h経過後、孔径0.2 μmのろ紙を用いて吸引ろ過を行い、IE-96をろ別した。回収後のIE-96（図3.2-8）を模擬使用済みゼオライトとして、令和2年度の試験に供した。



図 3.2-7 模擬汚染水への IE-96 浸漬時の様子



図 3.2-8 回収後の IE-96 の様子

(2) 模擬汚染水（IE-96 浸漬後）の分析

ろ別後の模擬汚染水に対し、前項で実施したものと同一内容の水質分析および核種分析を実施した。

模擬汚染水（IE-96浸漬後）において、pHは6.4まで上昇した。IE-96へのCs吸着試験において、溶液のpHがアルカリ側に変化することが確認されており^[15]、本試験においても同様の傾向が確認された。

H₂O₂濃度は最小検出限界以下まで低下した。Al₂O₃などの金属酸化物共存下では、H₂O₂の分解が促進されることが報告されており^[16]、アルミノケイ酸塩の一種であるIE-96との接触により、H₂O₂が速やかに分解したと考えられる。また、それに伴って、Ehも低下した可能性がある。電気伝導率および塩化物イオン濃度については、大きな変化は認められなかった。

γ線スペクトロメトリ測定およびICP-MS測定の結果、IE-96との接触により、Rb、Sr、Te、Cs、BaおよびUの濃度が低下したことが確認された。図3.2-9に各核種の吸着率を示す。

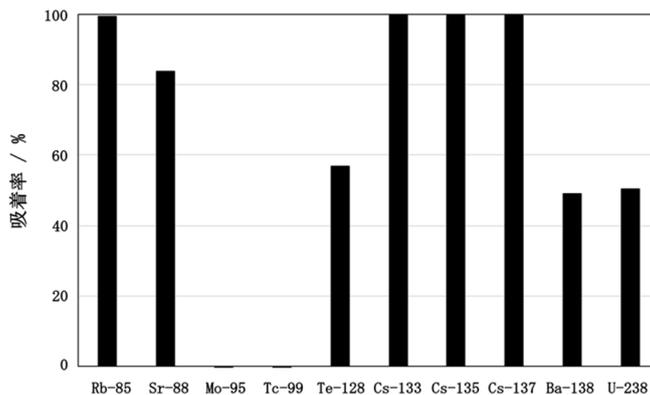


図 3.2-9 各核種の IE-96 への吸着率

溶液中で1価陽イオンとなるRbおよびCsは、吸着率はおおむね100 %となることが確認された。溶液中で2価陽イオンとなるSrおよびBaについては、50 %または80 %の吸着率となった。Teの吸着率は、約50 %となったが、本試験条件において、Teは、 $H_6TeO_6(aq)$ となると予想される^[17]。Uの吸着率は、約50 %となった。先行研究^[18]において、UがIE-96に吸着することが報告されており、Uの加水分解化学種がチャバサイト表面に収着した可能性がある結論付けている。本試験においても、同様の化学形にて収着した可能性がある。一方、MoおよびTcについては、全く吸着しなかったが、これらの元素は、中性溶液中で陰イオンの化学種 (MoO_4^{2-} または TcO_4^-) を形成したため、IE-96に吸着しなかった可能性がある。

α 線スペクトロメトリ測定の結果、IE-96浸漬前後の模擬汚染水において、Pu-239とPu-240の混合ピークの強度がわずかに低下していることが確認された。希土類元素、CmおよびPuは浸漬容器壁面に強く吸着することが報告されており^[19]、チタン処理されたIE-96 (TIE-96) を除き^[20]、通常はIE-96にPuは吸着しないため、本試験においてPu濃度が低下したのは、IE-96への吸着ではなく、浸漬容器壁面への吸着による可能性がある。

Cs-137のIE-96への吸着率は、99.7 %であった。IE-96のCsに対する飽和吸着容量は、模擬冷却水中では $1.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ と評価している。このことから本試験で得られた模擬使用済みゼオライトに吸着したCsの物質質量 (Cs-133、135および137の物質質量の和) は、飽和吸着容量の約1.3 %に相当する。

3.2.2.3 まとめ

照射済み燃料を模擬冷却水に浸漬し、模擬汚染水を調製した。得られた模擬汚染水にIE-96を浸漬し、Cs-137等の放射性核種をIE-96に吸着させることで模擬使用済みゼオライトを作製した。模擬使用済みゼオライトに吸着したCsの物質質量は、飽和吸着容量の約1.3 %に相当する。

3.2.3 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)

【令和2年度】

令和元年度に作製した模擬使用済みゼオライトを最適な条件で焼結固化する加熱試験および浸出試験を行った。試験は図3.2-10に示すフローで実施した。



図 3.2-10 試験フロー

3.2.3.1 粉砕、分取および混合

加熱試験前の試料作製として、IE-96 およびガラスブロックを容器に投入し、表 3.2-4 に示す条件でボールミル回転架台にて回転させることで IE-96 の粉砕を行った。粉砕に用いたガラスブロックは 10 mm 程度の B₂O₃ 系ガラスである。

表 3.2-4 粉砕条件

試料	IE-96 : 2.5 g、ガラスブロック : 6.0 g
回転時間	24 h 以上
回転スピード	200 rpm
容器	ポリ容器

粉砕した試料は図 3.2-11 の流れで IE-96 の回収および分取を行った。粉砕後は目開き 1 mm のふるいを用いてガラスブロックと IE-96 を分離し、表 3.2-5 の量の IE-96 を B₂O₃ 系ガラスが入った PFA (Perfluoroalkoxy alkanes fluororesin : ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂) 容器に加えた。IE-96 およびガラス (以下、「試料」と略す。) が入った容器を振り、試料の混合を行った。

表 3.2-5 分取量

B ₂ O ₃ 系ガラス (粒径 : 75 μm 以下)	重量 : 0.06 g
(粉砕後) IE-96	重量 : 0.54 g

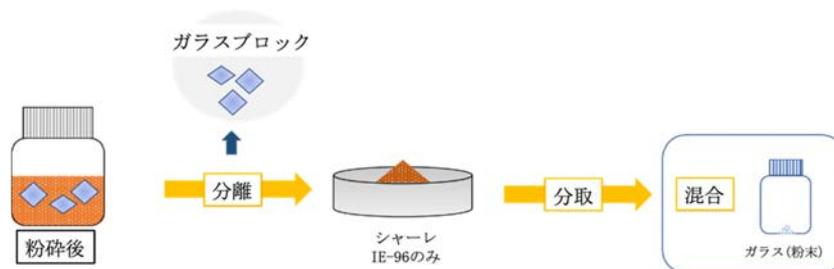


図 3.2-11 粉砕後の試料の流れ

IE-96 の粉砕から試料混合までの様子を図 3.2-12 に示す。粉砕に用いたガラスブロックを分離し、IE-96 が粉砕されている様子が確認された。粉砕後の IE-96 の性状はコールド試験で粉砕したものと同様であった。

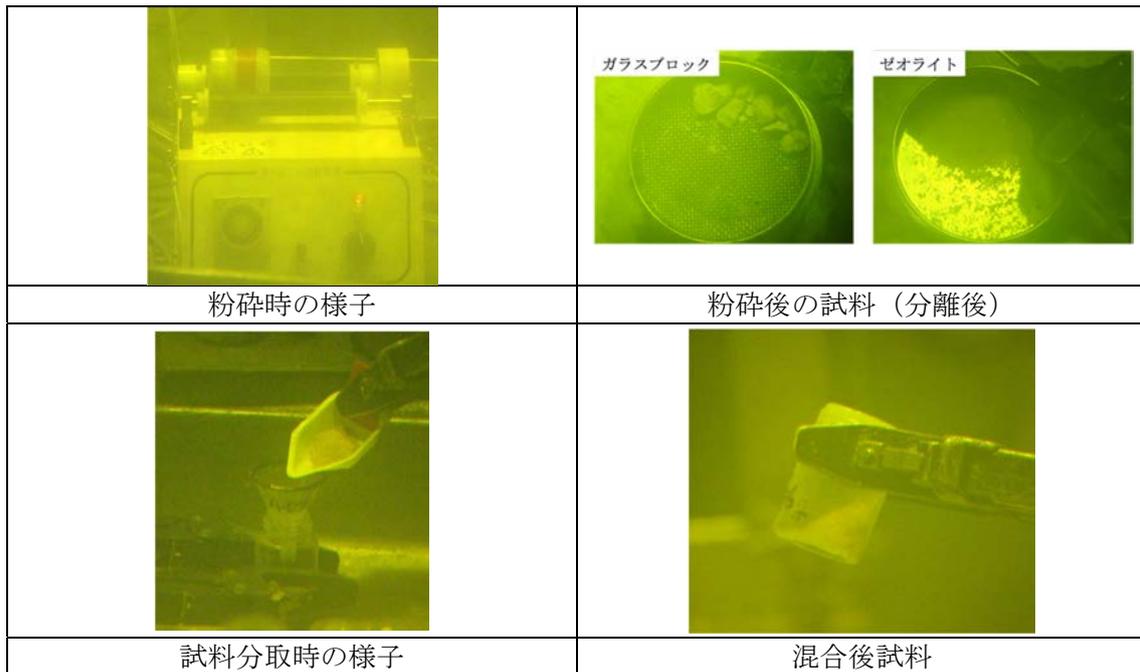


図 3.2-12 IE-96 の粉碎から試料混合までの様子

3.2.3.2 加熱試験

加熱試験に用いたFP放出移行試験装置の外観写真および概略図を図3.2-13および図3.2-14に示す。FP放出移行試験装置は、高周波誘導加熱により試料を加熱する装置であり、加熱炉上部には750℃（入口）から450℃（出口）の温度分布が付けられる温度勾配管が接続されている。加熱中はArガスをフローしており、試料に触れたガスは温度勾配管内部に設置されているSUS製サンプリング管（内径4.2mm×長さ30mm：14本）と温度勾配管上部に接続されているSUS製焼結金属フィルターを通過する。焼結金属フィルターは入口側から43、30、10、5、1μm以上の粒子を捕集できるように5層構造となっている。試料からCsが揮発した場合にはサンプリング管および焼結金属フィルターで捕集される。



図 3.2-13 FP 放出移行試験装置

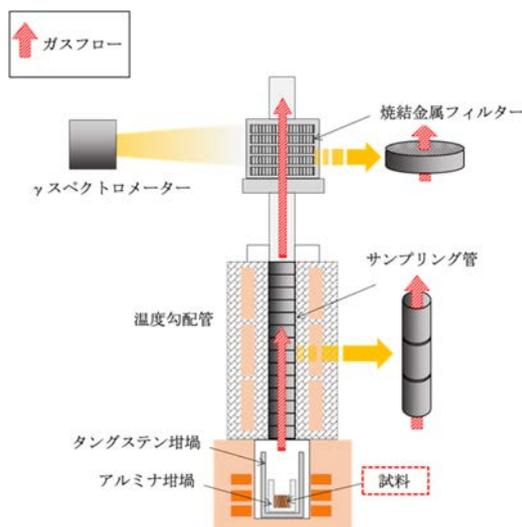


図 3.2-14 FP 放出移行挙動装置の概略図

3.2.3.1 で作製した試料をアルミナ坩堝に投入し、これをタングステン坩堝に入れて FP 放出移行試験装置に装荷した。加熱条件を表 3.2-6 に示す。加熱中は焼結金属フィルターで凝縮・蓄積された揮発種を同じホットセル内に設置しているγスペクトロメーターで測定することで Cs の揮発挙動に関するデータの取得を試みた。その際、室温から 800 °C までと 800 °C から加熱終了までに分けて測定した。得られた測定結果を同ホットセル内のバックグラウンド (BG) と比較した。

加熱により試料から放出し、サンプリング管および焼結金属フィルターに凝縮・蓄積した揮発種を分析するため、加熱試験後にサンプリング管および金属フィルターを FP 放出移行試験装置から取り外し、テフロンビーカー内で 8 mol・dm⁻³ 硝酸に浸漬して、90 °C で 6 時間加熱する分析前処理を実施した。分析前処理により得られた浸漬液を放射線計測に供し、浸漬液中に含まれる Cs を揮発量として、IE-96 に吸着している Cs に対する揮発率を算出した。

表 3.2-6 加熱温度条件

昇温速度	20 °C・min ⁻¹
最高温度	1000 °C
保持時間	1 h
雰囲気	アルゴンガスフロー

加熱試験前後の試料を図 3.2-15 に示す。加熱後の試料 (焼結固化体) は焼き締まっており、アルミナ坩堝に固着している様子が観察された。コールド試験の加熱時に得られた試料と同様の焼結固化体を得られ、坩堝および焼結固化体に割れ等は見られなかった。

Cs の揮発挙動として、加熱中におけるγ線スペクトルを図 3.2-16 および図 3.2-17 に示す。昇温時から加熱終了に至るまで、BG と比較してもピークの差は確認されず、加熱中のγ線測定を用いた手法では明確な Cs の揮発は確認されなかった。

また、サンプリング管および焼結金属フィルターの浸漬液に対して放射線計測を実施した結果、浸漬液中に Cs が確認され、加熱試験によりサンプリング管および焼結金属フィルターに Cs が沈着していることが明らかとなった。

浸漬液中に含まれる Cs 量から算出した Cs の揮発率は 0.6 % であり、ガラス固化体からの Cs の揮発率として報告されている 1~9 % 程度^[21]と比較して低い値を示した。

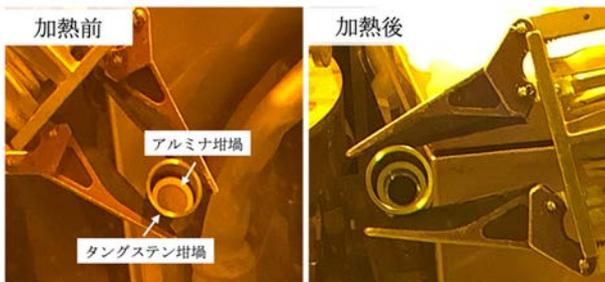


図 3.2-15 加熱前および加熱後における試料

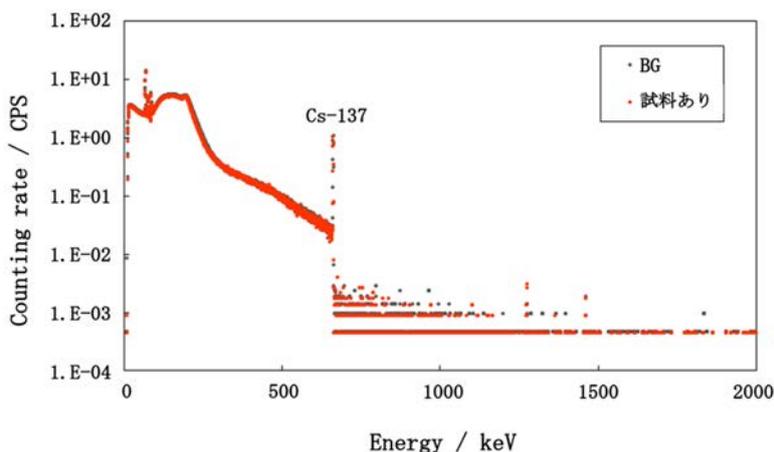


図 3.2-16 昇温開始から 800 °C までの γ 線スペクトル

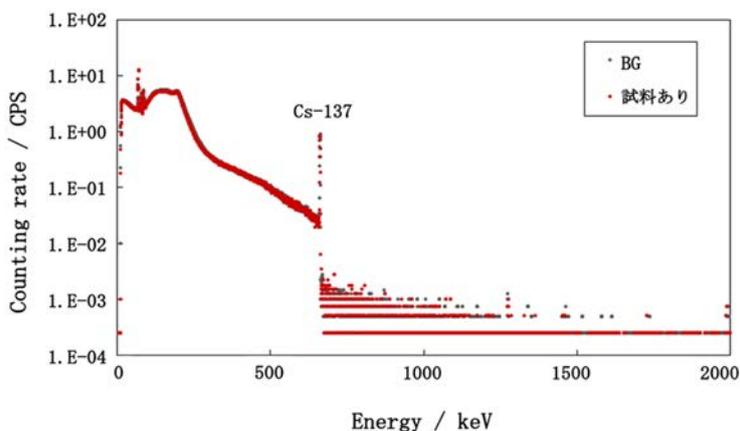


図 3.2-17 800 °C~1000 °C の γ 線スペクトル

3.2-10

3.2.3.3 まとめ

IE-96 の加熱試験を実施し、コールド試験の加熱時に得られた試料と同様の焼結固化体を得られた。また、加熱試験による IE-96 からの Cs の揮発率は約 0.6 % であり、ガラス固化体からの Cs の揮発率として報告されている値よりも低いことを確認した。

3.2.4 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）【令和 2 年度】

3.2.4.1 浸出試験前試料調製

焼結固化体はアルミナ坩堝ごと底面を切断し、焼結固化体とアルミナ坩堝を分離した。また、切断後の試料を直尺で寸法測定を行った。

切断の様子と切断後の試料を図 3.2-18 に示す。切断工程においても切断箇所以外の割れ等なく、アルミナ坩堝と焼結固化体を分離することができた。

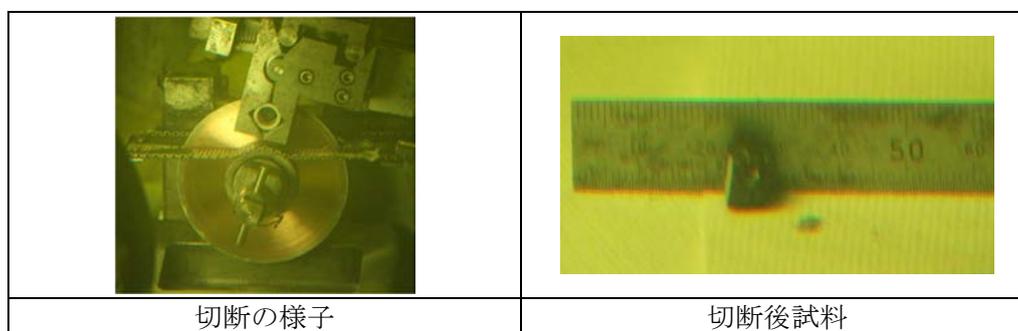


図 3.2-18 切断の様子と切断後の試料

3.2.4.2 浸出試験

ANS 標準浸出試験法に基づき浸出試験を実施した^[3]。3.2.4.1 で作製した試料を PFA 製の容器に入れ、浸出液の体積[cm³]/表面積[cm²] = 10±0.2 [cm]となるように超純水を加えた。図 3.2-19 に浸出試験の様子を示す。

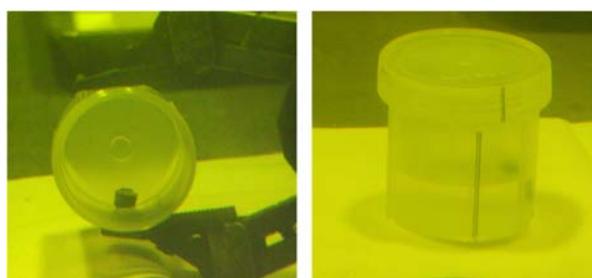


図 3.2-19 浸出試験開始前および浸出試験中の様子

なお、試料の表面積は、3.2.4.1 の寸法測定結果から算出した。浸出液は 3、6、24、48、72、96、168 h 経過したごとに全量回収し、同量の超純水を加えた。回収した浸出液を ICP-MS による分析に供した。浸出量は、回収した浸出液に含まれる元素の合計量とし、Cs の規格化浸出量は式 3.1.2-3 を用いて算出した。

また、ANS 標準浸出試験の評価で用いられる Li (*Leachability index*) は、式 3.2.4-1 および式 3.2.4-2 を用いて算出した^[3]。 Li の値が大きいほど浸出性が低く、優れた結果を示す。

$$D_i = \left[\left(\frac{a_n}{A_0} \right) \cdot \left(\frac{V}{S} \right) \right]^2 \cdot \left[\frac{t - \frac{1}{2} (\Delta t)_n}{(\Delta t)_n^2} \right] \quad \text{式 3.2.4-1}$$

$$Li = \log(\beta / \bar{D}_i) \quad \text{式 3.2.4-2}$$

\bar{D}_i : 標準試験における 7 個の D_i 値の算術平均、 D_i : 元素 i の有効拡散係数 [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]、 a_n : 浸出期間 n の間に溶出した元素 i の放射能、 A_0 : 元素 i の最初の全放射能、 V : 試料の体積 [cm^3]、 S : 試料の表面積 [cm^2]、 t : 経過時間 [s]、 $(\Delta t)_n$: 浸出期間 n の時間 [s]、 β : 任意定数 ($1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Cs の規格化浸出量を図 3.2-20 に示す。7 日間の Cs の浸出量から算出した規格化浸出量は $0.15 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ であった。コールド試験で実施したガラス固化体の規格化浸出量は $0.09 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ であり、わずかにガラス固化体の方が低かったが、ガラス固化体と同等の Cs の保持性能を有することが示された。また、 Li においては 15.0 であり、セメント固化体の Li として報告されている 7.6 より大きな値を示し、本試験の結果はセメント固化体と比較して浸出性は低く良好な結果となった^[22]。

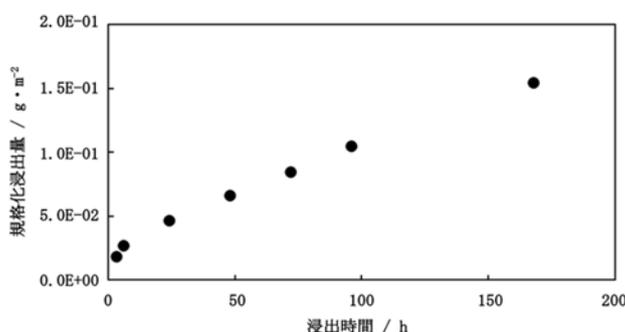


図 3.2-20 Cs の規格化浸出量

IE-96 および B_2O_3 系ガラスに含まれる核種の浸出量を図 3.2-21 に示す。浸出試験の結果、ガラス成分由来である B の浸出が認められた。Na を除く IE-96 の吸着種においてはどれも $10 \mu\text{g}$ 以下の浸出量であった。また、浸出試験後における焼結固化体においては、図 3.2-22 に示す通り、浸出試験を経ても形状に変化はないことが確認された。

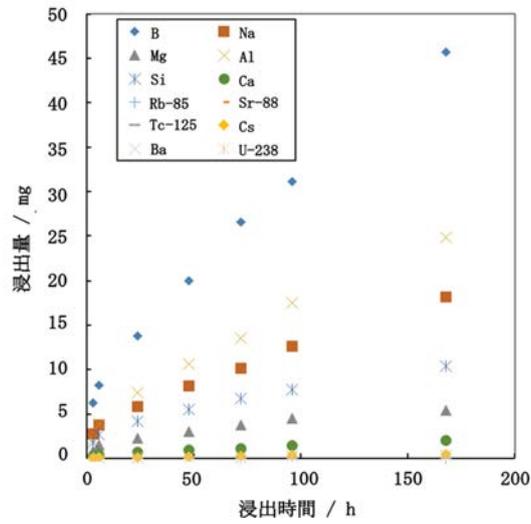


図 3.2-21 各元素および核種の浸出量



図 3.2-22 浸出試験後の焼結固化体

3.2.4.3 まとめ

ANS 標準浸出試験法に基づき、焼結固化体の浸出試験を実施した。浸出試験の結果、焼結固化体におけるCsの浸出性はセメント固化体よりも良好であることが分かった。また、Naを除くIE-96の吸着種においてはどれも10 µg以下の浸出量であった。

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）【平成30年度-令和元年度】

研究参画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、まとめた。

3.3.1.1 ゼオライトの焼結固化技術に求められる特性の調査

(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^[23]。

① 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）と相反する場合もあり、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。

② 機械的性質

廃棄物固化体が結合性であり一体構造体であ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。

③ 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-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（ $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ ）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。

④ 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製後の、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、Cs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（ $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ 等）生成によるCs揮発抑制効果、他元素共存によるCs揮発の促進効果（B共存により $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 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は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^[24]。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^[24]。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。

⑤ 相の安定性

元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のち、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) ゼオライトの固化体製造とキャラクタリゼーション

我が国では、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。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^{[25][26][27][28]}。

① 固定相

表 3.3-1 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。おおむね、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。

表 3.3-1 Cs、Sr 吸着ゼオライトの高温での相変化

ゼオライト	Si/Al 比	耐酸性 [HNO ₃] (mol・dm ⁻³)	高温焼成時の相変化	
			Cs 形	Sr 形
A	0.7~1.2	< 0.1	900 °C > 1000 °C Carn. → Neph. + Pol.	800 °C > 1100 °C Am. → (Hex. →) Tric.
X	1~1.5	< 0.1	800 - 900 °C > 1100 °C Am. → Pol.	900 °C > 1100 °C Am. → (Hex. →) Tric.
Y	1.5~3	-	1000 °C > 1100 °C Am. → Pol.	900 °C 1200 °C Am. → Tric.
チャバサイト	2	< 0.1	> 1200 °C 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 °C Erionite + CsAlSiO ₄	-
合成モルデナイト	4.5~5	-	1000 °C 1200 °C Am. → CsAlSi ₅ O ₁₂	1000 °C 1200 °C Am. → Tric. + C. + Q.
天然モルデナイト	4.2~5	< 1	> 1000 °C Am.	> 1000 °C Am.
クリノブチロ 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 CsAlSi ₅ O ₁₂ ¹⁾	-

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

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。本固化体の機械的強度は、GPa オーダーの値を示し、極めて機械的強度が大きい。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（株式会社東芝）も試作されている。本固化体は 800 °C ~ 1000 °C の焼結体であり、減容比は 0.4 である。

③ 固化体製造と圧縮強度

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、熔融 Al を充填した Al マトリックス固化試験も実施された^[29]。固化体の熱伝導率は 47 W・m⁻¹・K⁻¹ であり、固化体中心温度を低く抑える効果がある^[30]。製造したマトリックス固化体は、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熔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、Al の他に Cu および Pb 金属が考えられる。

④ Csの揮発性

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。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極めて低い^[31]。ただし、Cs 揮発率は何れも 0.2 %以下であり、殆どが固定される。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。

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^{[32][33][34]}。Cs を飽和吸着した天然産ゼオライトを 1100 °C で焼成し、焼成体からの Cs 浸出率は、時間の経時に従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 $3.5 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 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 °C 焼成体では、蒸留水中では初日から最小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 Al 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 °C でも実施されている^[35]。一例として、モルデナイト（合成品、バインダー入り）固化体からの 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最小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、Cs 化合物（ $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ ）の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。また、ポルサイト（ $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ ）相を持つ Cs 固化体に比べて、 $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ 相を持つ Cs 固化体の方が浸出率は低く、Cs の浸出性が低下する傾向が確認されている。

3.3.1.2 ゼオライトの焼成固化に関する調査

天然産ゼオライトは安価且つ入手が容易であり、廃棄物固化媒体として経済性に優れている。合成品についても触媒や界面活性剤などへの利用があるため比較的安価である。ゼオライト固化体の作製方法および浸出性は、東北大学（三村）^[36]や米国ペンシルベニア州立大学（Komarneni ら）^[50]により研究されており、Cs および Sr 型の焼成体について以下の結晶相が観察されている。

- ・ Cs 型：ポルサイト（Pollucite; $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ ）、アルミノケイ酸セシウム（Cesium aluminosilicate ; $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ ）
- ・ Sr 型：Sr 長石（Triclinic; $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ）

ポルサイトは A 型など、Si/Al 比の低いゼオライトを焼成すると生成する。Si/Al 比が高い合成モルデナイト（SM）やフェリエライト焼成体では $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ が再結晶する場合もあるが、結晶化には以下の条件が必要とされる。

- ・ 1200 °C で 1 h 以上の焼成
- ・ SM では Cs 交換率が 70 %（～18 wt% Cs）以上必要。天然モルデナイト（NM）では結晶化しない

- ・ フェリエライト単体では結晶化しないが、A 型またはアルミナパイNDERを添加するとポルサイトまたはCsAlSi₅O₁₂に再結晶する

焼成時のCsの揮発は3 h-1200 °Cでも、0.01~0.1 wt%程度であり、数%~十数%程度のガラスに比べて極めて少ない。

吸着済みゼオライトを水蒸気と反応させる水熱反応(30 MPa-300 °C以下)によってもポルサイトが合成できる^[36]。低温なのでCsの揮発を避けられるが、焼成法よりも長い反応時間(水温にもよるが数時間~数日)が必要である。Si/Al比が低いA型の場合、243 °Cでは1日でポルサイトに変化する^[36]。しかし、構造が安定なモルデナイトなどはCs型、Sr型ともに変化しない。

ゼオライト固化体の浸出率については数多く報告がある。純水による短期静的浸出率は、高温水でも測定限界に近いと、より過酷な塩水中の浸出率が調べられている。三村らは水熱条件下(100 °C~200 °C)での塩溶液によるポルサイトからのCs浸出性および相変化を研究した^[37]。200 °C-1 mol・dm⁻³塩溶液には、ポルサイト中のCsの10%以上が1日で浸出した。NaおよびK塩溶液の場合、



のように、Csとの置換が進行し、結晶表面および内部にAnalcimeやKAlSi₂O₆(Lucite)が生成する^[37]。このため、浸出量は塩濃度・温度・反応時間とともに増加する。

また、CaやMgの場合は、以下の反応により変質層が表面に厚く生成するので、0.1 mol・dm⁻³以上の塩濃度ではCsの浸出量は一定となる。



CsAlSi₅O₁₂の純水による浸出率は100 °Cまで10⁻⁵ g・cm⁻²・d⁻¹以下であり、他の固化体と比較しても最も低い部類に入る。長期の静的浸出試験(90 °C)ではSiおよびCsが飽和すると浸出液中濃度は一定となり、200 °C以上では表面にポルサイト層が再生してCs浸出率は低下する。浸出性の序列はSi > Cs >> Alであり、Alは表面で水酸化物を作るので浸出しにくい。しかし、動的浸出試験では^[38]、SiおよびCsは一定速度で浸出し続ける。この際、Siの平均浸出率はガラス固化体の半分程度の6.3×10⁻² g・cm⁻²・d⁻¹であり、Csの場合は3.1×10⁻² g・cm⁻²・d⁻¹であった。なお、Sr型ゼオライト焼成体(Sr長石)のSr浸出率は、Cs型焼成体(ポルサイト等)のCs浸出率の1/10程度の低い値を示す。

3.3.1.3 二次固体廃棄物としてのゼオライトの処理に関する調査

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)の報告が詳細になされている^[39]。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また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(PNNL)でイン・キャン溶融プロセスが開発された。ガラス組成は、B₂O₃(6.0 wt%)、Li₂O(6.0 wt%)、Na₂O(9.0 wt%)、TiO₂(8.0 wt%)、SiO₂(11.0 wt%)、ゼオライト(チャバサイト)(60.0 wt%)であり、溶融温度は1050 °Cで実施された。安全性の確保としては、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。

3.3.1.4 固化技術に関する最新の研究動向調査

平成 31 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 に分かれていた。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という報告があった。当該研究は、昇華 (NaX の場合は 262 °C) 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の評価し、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 (HSAB) 理論により、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。

平成 30 年 11 月 29 日～30 日に函館市で開催された第 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指標となるゼオライトの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。当該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。このうち、Cs 吸着に有用で、国産 SARRY にも適用されており本研究対象の 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。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材は、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ことが有用である。

平成 31 年 3 月 20 日～22 日に水戸市で開催された日本原子力学会「2019 年春の年会」での、廃棄物の安定固化に関する調査を行った。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、熔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、当該年会では、主に高レベル廃棄物を対象としたものが多かった。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して、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殆ど増加せず、優れたウラン溶出抑制効果があることが分かった。ガラス固化技術開発に関しては、熔融デブリの固化および高レベル廃棄物の固化での改良技術開発について報告があった。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った。また、高レベル放射性廃液成分である $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 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、熔融ガラス中での Pd 化合物の還元状況を確認した。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、既設のプラズマ熔融炉による熔融ガラス化試験を実施し、熔融固化体の性状は、加熱雰囲気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。株式会社東芝は、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おり、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て、原料配合の BFS (CaO) 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。

令和元年 5 月 12 日～15 日にフランス、ジュアンレ・パンで開催された原子力発電プラントの進歩に関する国際会議 (International Congress on Advances in Nuclear Power Plants, ICAPP2019) に参加し、廃棄物処理および処分に関する研究を調査した。会議は、次世代炉や高速炉に関する国際会議で、炉物理、熱工学、燃料サイクル、事故時評価、廃棄物管理など 12 のセッションで、原子力の幅広い分野での最新の研究・開発が報告された。廃棄物処理・処分の分野では、①廃棄物の安定固化、②廃液の除染、③再処理技術、④燃料リサイクル、⑤核変換技術に関する報告があった。ここでは、本研究に関連した廃棄物処理・処分に関する研究報告についてまとめた。韓国 Chosun University は紛体廃棄物処理の固化に、回転圧縮を用いてペレット状にし、エポキシ樹脂で固化して、固形化ポリマーを作製している。様々な固化条件で最適化を図っており、機械的強度、浸出性を評価している。発電所低レベル廃棄物処理に適用が期待できるとしている。ユニオン昭和と東北大学の共同研究で、緊急の課題として挙げられている熔融デブリ取り出し時に発生するアクチノイド汚染水の処理に関する報告があった。高汚染水処理において Am(III) の吸着挙動を把握するため、各種無機系吸着材 (19 種類の無機系吸着材) への Am(III) の分配特性を、3 種類の液性条件下で比較評価した。ゼオライトへの Am(III) の分配挙動は、イオン交換、加水分解種の吸着および沈降などにより、平衡 pH に対して極大を有する分配曲線で表される。極大点の pH シフトは、U の加水分解 pH、吸着材の交換性カチオン等に左右される。Am(III)/ホウ酸・希釈海水系では、結晶性シリコチタネート、アンチモン酸スズが 90 %以上の吸着率を示し、酸性領域での吸着にはイオン交換が関与していることが報告された。

日本原子力学会「2019 年秋の大会」での、本研究開発の二次固体廃棄物の安定固化に関連する発表について調査を行った。1F 廃炉汚染水処理で発生する廃棄物の先行的処理に係わる研究開発として、原子力機構、原子力損害賠償・廃炉等支援機構 (NDF) の発表があった。汚染水処理二次廃棄物に対して工学規模で適用性のある処理技術を先行的に明らかにするための取り組みとして、候補技術の絞り込みを実施し、絞り込んだ候補技術の適用性を評価するために抽出した課題の検討を行っている。水処理二次廃棄物として、フェロシアンスラッジ、炭酸塩スラリー、鉄共

沈スラリー、ゼオライト類、珪チタン酸塩類等を想定し、ガラス固化、熔融固化、セメント固化、アルカリ活性化材料（AAM）固化について、既存技術の実績、水処理二次廃棄物への適応性評価、工学的適用性の評価を固化処理技術の型式ごとに行った。低温固化処理技術の適用性評価に利用するデータの取得を目的としてセメント固化体および AAM 固化体の特性評価を行っている。九州大学は、ガラス熔融時の Cs 揮発挙動を速度論的に評価している。Cs 揮発率は熔融時間に対してほぼ直線的に増加することより、Cs は一定速度で揮発することが分かった。また、Cs 揮発速度はガラスサイズ（重量）の 3 乗根にほぼ反比例し、球形試料を仮定するとガラス表面積当りの Cs 揮発速度を一定とみなせることより、Cs 揮発の律速過程は熔融ガラス表面からの Cs 揮発プロセスであることが示唆された。株式会社 IHI・九州大学の熔融ガラス固化研究では、1F 内で発生する汚染水処理二次廃棄物を、コールドクルーシブル誘導加熱炉（CCIM）を用いて、安定性・減容性に優れた廃棄体とすることを目的として、最適なガラス組成の検討を行っている。炭酸塩スラリー、鉄共沈スラリー、ゼオライト、ケイチタン酸塩、フェロシアン化物スラッジについて、廃棄物に応じたガラス組成を設定し、ガラス化状態が良好であることを確認した。ジオポリマーやセメントで廃棄物（ゼオライト）を安定固化する研究開発に関して原子力機構、長岡技術科学大学、独立行政法人国立高等専門学校機構八戸工業高等専門学校から報告された。ジオポリマーに γ 線照射（Co-60）して、水素発生速度のモデル式を提示し、解析している。固化体サイズが大きいと H_2 蓄積があり、発生量は急激に減少する。1 MGy までの照射ではビッカース硬さ（Vickers hardness：以下、「HV」と略す。）にはあまり差が認められない。圧縮強度は、鉄共沈スラリー、炭酸塩スラリー添加率 10 wt%で 15 MPa 以上の強度が得られた。セメント固化時のゼオライト混合率は体積の 3/4 を占める配合でも、圧縮強度 $1.5 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ を確保しているが、粗大な気泡が存在してくることが分かった。技術研究組合国際廃炉研究開発機構（以下、「IRID」と略す。）、原子力機構は、ゼオライトと水の混合物を小型容器に充填して蒸発速度を測定し、開口面積当たりの蒸発速度と温度の実験式を取得している。1F 事故汚染水処理で発生する吸着塔に充填された廃ゼオライトの長期保管方策検討のため、実寸大の吸着塔内部試験体を用い、加熱乾燥試験を行い、塔内残水の塩化物イオン濃度低下を観察した。これは、ステンレス製容器の腐食発生評価に必要な情報である。

3.3.1.5 ガラスマトリックスバインダー、固化条件等の検討

我が国では、低レベル廃棄物に対してはガラス固化の実績はないが、海外では、比較的放射能レベルの高い廃棄物に対してもガラス固化の実績がある。このため、我が国でも、原子力発電所や再処理施設等の廃止措置に伴う比較的放射能レベルの高い低レベル放射性廃棄物（除染廃液等）に対する処理技術の必要性が高まっている。低レベル廃棄物を対象とするため、特に減容性が高く、より安定性の高い廃棄物固化体が求められている。このため、従来の再処理高レベルガラス固化体とは異なり、減容性、操業性および廃棄体安定性の高い熔融ガラス固化技術が注目されている。この中で、ホウケイ酸ガラスおよび代替ガラスのガラスマトリックスの選定、ガラス原料組成、マトリックスデータベースの作成についてかなり詳細に報告されている。次世代再処理ガラス固化技術基盤研究（経済産業省 資源エネルギー庁）で評価されているガラスマトリックスの特性評価^[40]では、ホウケイ酸ガラスでは、何れも修

飾元素の添加により、また、鉄リン酸ガラス、結晶化ガラスとすることにより、高充填率が達成されるとしている。

以上の結果は、再処理高レベル廃棄物のガラス固化マトリックスの高度化に関するものであり、ホウケイ酸ガラスでは、Ca酸化物、Zn酸化物の代わりに、V酸化物、リン酸をマトリックスに加えることで相分離を抑制することが可能であるとしている。鉄リン酸ガラスは、マトリックス組成の特性から充填量の向上に大きく寄与するとしている。

本研究では、Csを含有したアルミノケイ酸塩鉱物であるゼオライト（チャバサイト）を固化対象としており、高減容化を目指して、ガラスマトリックスとして高濃度のSiO₂、Al₂O₃が関与してくる。このため、廃棄体（焼結ゼオライト）とガラスマトリックス成分との界面での相互作用の解析は重要と考えられる。廃棄物組成変動範囲におけるガラス固化条件の確認が今後重要と考えられ、具体的には、ゼオライト充填量が増加した場合、高濃度のSiO₂、Al₂O₃を加味したガラス固化ダイヤグラムの作成を行うとともに、設定した廃棄物組成範囲とガラス固化特性（熔融温度と粘性、Cs揮発性、強度、浸出性等）の相関を明確にし、マトリックス組成と固化条件の総合的評価が必要と考えられる。

3.3.1.6 まとめ

ゼオライトの固化技術に関する研究を調査し、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。さらに、国内外の学会に出席して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、焼結固化プロセス構築のために有用な情報を得ることができた。これらの調査結果から本研究の焼結固化プロセスの開発に必要な実験データ等を抽出し、研究開発にフィードバックした。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、各ガラス固化条件での特性比較を行い、焼結固化体に求められる各事項の目標値を示した。

3.3.2 焼結固化プロセスの概念設計・総合評価（芝浦工業大学、再委託先：ユニオン昭和）

【令和2年度】

ゼオライト自体の焼結固化の基礎試験は過去に実施されてきたが、焼結固化プロセスの概念設計やプロセス設計は殆どなされていない。唯一、原子力機構でのオメガ計画の4群群分離プロセスの展開として、ホットプレス固化の概念設計が提案されているのみである^[41]。このため、令和元年度の調査に引き続き、令和2年度は、実プロセスとして開発されたガラス固化、セメント固化、セラミックス固化等の既往の研究成果を文献等にて調査し、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ための基礎的な情報を収集した。具体的には、現在までの原子力施設での固化処理プロセスを抽出し、現在、1F事故汚染水処理後の二次固体廃棄物固化処理の候補となっている各技術の概念設計を調査した。固化処理としては、ガラス固化、焼結固化、ジオポリマー固化およびセメント固化の各固化工程を以下に示す。

3.3.2.1 既往の固化プロセスの調査

焼結固化プロセスの概念設計に資するために、既往の固化プロセスについて調査し、まとめた。

現在までの世界の原子力施設での固化処理プロセスの一例が東京電力ホールディングス株式会社（以下、「東京電力」と略す。）から示されている^[42]。高レベル廃棄物の固化としては、表に示されていないが、豪国のシンロック固化、米国のスーパーカルサイン固化、TMI 事故でのゼオライトのガラス固化の例がある。低レベル廃棄物固化では我が国の六ヶ所村の再処理施設で進んでいるセメント固化も挙げられる。

これらの固化処理を参考として、IRID-原子力機構連携事業では、汚染水処理後の二次固体廃棄物処理の基礎的検討を、6種類の固化処理（セメント固化、ジオポリマー固化、ガラス固化、熔融固化、セラミック固化、ペレット固化）について実施している^[42]。現在は基礎的検討の段階であるが、各固化処理の概念設計もしくは実証プロセスが提案されており、以下にこれらの固化プロセスの概略を示す。

(1) ガラス固化プロセス

ガラス固化プロセスの典型的な例としては、原子力機構のガラス固化技術開発施設（TVF）が挙げられる^[43]。当該固化プロセスは、六ヶ所村の再処理施設の高レベル廃液ガラス固化プロセスに応用されている。事故後の二次固体廃棄物のガラス固化としては、TMI 事故でのゼオライト（IE-96）のガラス固化が検討された^[42]。

放射性核種吸着ゼオライトをガラス固化する研究は米国を中心に精力的に実施された。The Hanford Site および West Valley College では、Cs を吸着したゼオライトをスラッジとともにガラス固化する標準的なプロセスが研究されている。高アルカリ性の Savannah River では、イオン交換樹脂で予備分離した Cs をゼオライトに濃縮してガラス固化するプロセスが研究された。また、ホルムアルデヒド樹脂（1 wt% Cs）をガラス熔融して減容化する方法も一時検討された。樹脂により Fe(III) が還元されるため、熔融電極の劣化やガラス性能の低下を引き起こし、樹脂添加量は 5 wt%以下に制限された。Cs を吸着したケイチタン酸吸着材の処分法としてもガラス固化法が検討されたが、TiO₂ の溶解度が 1 wt%と低く、ガラス体積が増加することから、後述する焼成法が研究されている。

TMI 事故では、汚染水約 3600 m³ を、無機イオン交換体であるゼオライトで除染した。約 9×10¹⁵ Bq の放射性物質（Cs-137、Sr-90）を内包した脱塩装置を PNNL に移送し、容器内熔融炉（In-Can Melter : ICM）でガラス固化した（70 wt%ゼオライト、30 wt%ガラス形成剤）。直径 20 cm^φ、高さ 2.58 m のキャニスター4 基が製造された。Sr および Cs の除染には混合ゼオライト（IE-95+A 型）が使用され、吸着後のゼオライト数百 kg が試験的にガラス固化された。ガラス固化後の Cs 含有量（1.06 wt%）は再処理で発生するガラス固化体と同程度である。米国エネルギー省（DOE）の DOE-SDS Task Force には、放射性無機交換体の固化プロセスを設計する際に参考となる具体的な操作手順が示されている^[44]。以下にその詳細を示す。

熔融方式は直径 20 cm^φ、長さ 2.58 m のステンレス製ポットを外部加熱する ICM 方式を採用している。まず、最適なガラス素材を以下の観点から選定した。

- ・ ICM 炉の最大運転温度である 1050 °C以下で完全に熔融すること
- ・ ガラス化剤に対するゼオライトの混合比を上げること
- ・ ソックスレー法による浸出試験結果がガラス固化体と同等以上の耐久性を示すこと

ゼオライト含有率 60 %で浸出率 0.4 以下という条件が満たされたので、ホット試験を以下の手

順で実施した。

- ・ 容器内には水の分解による H₂ が最大 5.6 %含まれていたため、N₂ で事前にパージした。湿ったゼオライトは 250 °C で乾燥することにより、容易にカラムからフィーダーに取り出すことができる。ゼオライトとガラス化剤をフィーダー内で 1 h 混合する。
- ・ 加熱したキャニスターに混合物を重力落下させる。投入速度は泡立ち (foaming) を抑えるために 20 kg・h⁻¹ 以下に抑えることが重要である。キャニスターには 6 本の熱センサーが付いており、表面温度が 900 °C 以下に下がらないように投入速度を制御する。
- ・ 熱センサーおよび線量計でキャニスター中ガラスレベルを監視し、最終段階で投入速度を下げる。
- ・ 投入終了後アニーリングする。上部表面のガラス化には 4~6 h を要する。
- ・ 冷却後にキャニスターを取り外す。

オフガス中のダストは焼結金属フィルターで除去し、20 min ごとに逆洗してダストをキャニスターに落下させる。炉まわりの配管には空気式のパイプレータを設置して残留物の蓄積を防ぐ。揮発核種として重要なものは T₂ だけであり、コンデンサとスクラバーにトラップされた Sr および Cs の投入量に対する割合 (揮発率) は、それぞれ 0.5 % 以下であった。運転上の問題点として、投入速度が速い場合の foaming (泡沫発生) または bridging (架橋現象) が指摘されている。

除染装置 (Orano 社製) のスラッジ処理を想定したガラス固化としては、The Hanford Site で実証試験が行われた GeoMelt 法がある^[42]。当該固化法は、バッチ式の熔融炉に装荷した対象物に挿入した電極間に通電し、ジュール熱 (1000 °C ~ 2000 °C) で対象物を熔融することにより汚染物質を分解無害化、または安定したガラス固化体中に封じ込める方法である。可搬式設備もあり、オンサイト処理も可能である。低レベル放射性廃棄物や一般廃棄物での実績がある。硫酸イオンの配合率に制限がある。

(2) セラミックス固化プロセス

シンロック固化は、再処理に伴い発生する高レベル放射性廃液 (HLLW) 中に含まれる放射性核種を、特定の結晶構造の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安定な状態で固化しようとするセラミック固化の 1 つとして分類される。本来、結晶体による固化の着想は、天然で放射性元素を含有し安定に存在している鉱物に着目して、これを人工的に作ろうとしたところにある。このセラミック固化の研究は米国、豪国を中心に発展し、鉱物の組成により 4 種類に分類され、さらに固化方式が表 3.3-2 のように細分化される。ゼオライト方式は東北大学で基礎的研究が行われた^[45]。

表 3.3-2 セラミックス固化法の分類

(1) ケイ酸塩鉱物固化	(a) ゼオライト方式
	(b) スーパーカルサイン方式
(2) チタン酸塩鉱物固化	(a) チタン酸ナトリウム方式
	(b) シンロック方式
	(c) チタン酸方式
(3) アルミン酸塩鉱物固化	
(4) リン酸塩鉱物固化	

シンロックは、ホランダイト ($\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$)、ジルコノライト ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) およびペロブスカイト (CaTiO_3) の 3 種類のチタン酸塩鉱物の集合体であり、シンロック方式とはこの 3 種類の鉱物中に HLLW 中のすべての核種を選択的に分配し、固溶成分として固化するものである。この固化方式は一括固化処理に属する。我が国では原子力機構が、ガラス固化法の代替固化技術の開発として、1985 年から 1998 年まで、Australia's Nuclear Science and Technology Organisation (以下、「ANSTO」と略す。)との協力研究によってシンロックの研究を進めてきた。その内容はシンロック合成素材の調製法の開発、小規模固化装置の開発、固化体の浸出機構に関する研究、固化体の放射線耐久性に関する研究などである。これらの研究からは、浸出に悪影響を及ぼす副生成化合物の解明と副生成を防ぐ合成法、固化体の浸出性、処分時の熱水条件下での耐久性、長期健全性への放射線損傷の影響評価等の成果を得ている。しかし、シンロック固化法の研究はガラスなど他の固化法に比べ歴史が浅く、未確定の部分も多く残されている。

セラミックス固化を、群分離で分離した Cs と Sr を吸着した吸着材の固化に応用した例もある。原子力機構では、4 群群分離プロセスでのモルデナイト/チタン酸混合体の 15 cm^{ϕ} サイズの熱間等方圧加圧法 (Hot Isostatic Pressing: 以下、「HIP」と略す。)による固化体製造と熱伝導性、浸出性評価および処分へのインパクト評価がなされている。試作体は直径 150 mm^{ϕ} 、高さ 10 mm とし、割れ等のないチタン酸焼結体とゼオライト焼結体の作製に成功している。当該試験では材料調達の都合により高さを 10 mm としたが、既存のホットプレス機で高さ数十 cm まで作製することが可能であり、数段積み重ねて容器に封入することで大型化が可能である見込みを得ている。さらに、大型焼結体試作試験の結果を踏まえて、実用プラント規模の Cs-Sr 焼結設備・施設の概念検討を行っている。年間処理量や焼結方法等から焼結設備 (ホットプレス機) の仕様を決定し、既存技術で対応可能であるとの見通しを得ている。

セラミックス固化として、ゼオライトを固化素材として混合・焼結する技術も東北大学や原子力機構で開発されている。東北大学では、脱硝沈殿物 (15 成分系模擬高レベル廃液使用; Mo、Zr 主体) のゼオライト添加、プレス焼結を行っている^{[46][47]}。ゼオライト混合でプレス焼結すると、核種を取り込んだ多種類のセラミックス相が生成する。Sr と Mo を固定した藍方石 (Haüyne; 寶石の一種) 相が発現し、XRD 強度は極めて高い。天然鉱物相の Ca、S に対して Sr、La および Mo が置換している。

原子力機構では、高レベル廃棄物の代替固化法として、天然ゼオライト粉末を固化原料としたホットプレス法によるセラミック固化試験を実施して、プロセスの概念を提案した^[48]。固化条件としては、処理温度 $950 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、処理圧力 $150 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、廃棄物配合比 $30 \text{ wt}\%$ の条件で、密度 $2.80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、熱伝導率 $1.22 \text{ kcal}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$ 、 $0.0050 \text{ wt}\%\cdot\text{h}^{-1}$ の緻密なセラミック固化体を得ている。Cs 浸出率添加剤としての SiO_2 は殆ど効果なく、 Al_2O_3 は $5.0 \text{ wt}\%$ 添加すると固化体の性能が向上する。

(3) ジオポリマー固化プロセス

東欧で開発され、フランス CEA のダビドビッツが研究を進展させたジオポリマー固化が低温固化として注目されている。ジオポリマーはアルカリ性溶液とアルミノケイ酸塩 (メタカオリン、フライアッシュ、高炉スラグ等) との反応により形成される無機縮合体である。セメントと異な

り、酸性雰囲気下での劣化が少なく、セメントは間隙水・水和水を含むが、ジオポリマーは間隙水のみで、 H_2 発生も少ない。セメント固化に対し、平均4倍の廃棄物充填が可能である。二次固体廃棄物としては $BaSO_4$ の封じ込め試験が実施されている^[42]。

(4) セメント固化プロセス

セメント固化は、従来より発電所低レベル廃棄物の固化処理に適用され、豊富な実績を有する。東京電力は除染装置（Orano社製）スラッジの処理を想定した固化プロセスを提案している^[42]。当該方式では、予め沈降分離したスラッジを専用ドラム缶に詰め、セメントとスラッジを混合し、固化保管する。常温、常圧での操作が可能である。

3.3.2.2 焼結固化プロセスの概念設計のための前提条件

これまでの本研究の研究成果から、表3.1-16に示す最適な焼結条件条件を満足する焼結固化プロセスを構築する必要がある。特に本研究の焼結固化プロセスにおいて既存の固化プロセスと大きく異なる点は、使用済みIE-96を150 μm 以下に粉砕し、150 μm 以下のガラス粉末と混練して焼結に資する必要があることである。そのためには、既存の固化プロセスにはない、「使用済みIE-96粉砕工程」と「粉体混練工程」を新たに設計する必要がある。これらの粉砕工程および混練工程には、粉体・混練工程における放射性物質を含む微粉末の漏洩防止、遠隔操作が可能な装置設計、連続性のあるプロセスフロー設計が求められる。また、既存のガラス固化のようなメルトは適用できず、新たな焼結炉を検討する必要がある。この焼結炉においては、粉体輸送に適用可能、連続的な焼結操作が可能、遠隔操作が可能等の要求を満たす必要がある。さらに、廃炉に向けてIE-96以外の吸着材等にも適応可能なロバスト性を有するプロセスを念頭に概念設計に資する。

本研究の焼結固化プロセスは、既存の固化プロセスであるガラス固化やセメント固化のプロセスとは異なる部分もあるが、基本的なプロセスフローの概念設計は、これまでに調査してきたガラス固化、セラミックス固化プロセス等を参考にする。

- ・ 受け入れ・前処理工程：廃棄体であるCs吸着ゼオライトの放射エネルギーを含めた特性評価と粉体・混練工程の設計
- ・ ガラス原料供給工程：粉末ガラスの輸送・供給工程の設計
- ・ ゼオライト焼結工程：連続式焼結プロセスの設計
- ・ 排ガス吸収工程：発生ガス（Cs等）の特性を考慮した吸収設備の設計
- ・ 固化体取り扱い工程：固化容器の選定、除染、表面汚染検査等
- ・ 固化体保管工程：保管ピット、保管セルの設計

焼結固化プロセスの概念設計では、高減容化を目指すために、各プロセスの安全性評価および各プロセスのマスバランス評価も重要である。マスバランス評価では、各プロセスでの投入物、添加物、生成物を定式化し、構成する物質や元素ごとに化学反応も考慮した定式化が必要である。

3.3.2.3 焼結固化プロセスの概要

ゼオライト自体の焼結固化の基礎試験は、過去に東北大学 - 原子力機構の共同で実施されており、コールドプレス・焼結固化およびホットプレス・焼結固化によるセラミックス固化体が試作されている。一方、焼結固化プロセスの概念設計やプロセス設計は殆どなされていないが、唯一、原子力機構でのオメガ計画の4群群分離プロセスの展開として、ホットプレス固化の概念設計が提案されているのみである。このため、実プロセスとして開発されてきたガラス固化、セメント固化、セラミックス固化等の既往の研究成果を文献等にて調査し、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。具体的には、現在までの原子力施設での固化処理プロセスを抽出し、現在、1F事故汚染水処理後の二次固体廃棄物固化処理の候補となっている各固化技術（ガラス固化、焼結固化、ジオポリマー固化およびセメント固化の各固化工程）を調査した。これらの調査結果から、プロセスを考える場合には工程が多数組み立てられているが、本研究のプロセスを考えた場合には、主プロセスとして、①受け入れ・前処理工程、②粉砕・混合工程、③焼結固化工程、④排ガス吸収工程、⑤固化体取り扱い・保管工程のプロセスフローが考えられる。

3.3.2.4 焼結固化プロセスのフロー設計

焼結固化プロセスフローと対応する処理・調整項目を、図 3.3-1 に簡潔に示す。なお、今後決定すべき各プロセスでの処理項目は以下の通りである。①受け入れ・前処理工程では、現在までの吸着塔、処理済みゼオライト量の把握、および処理済みゼオライトの性状、コンディショニングの必要性の検討が重要である。②粉砕・混合工程では、粉砕・混合を分けて実施するのか、同時に実施する工程を採用するか、もしくは予め予備粉砕を実施しておいて混合工程に移行するかなど、いくつかの工程のバリエーションが考えられ、今後、最適化が必要である。また、ゼオライト、バインダーガラスの粒度と混合比の最適化、ゼオライト粉体化に伴う微粉末飛散抑制などの安全対策は重要である。③焼結固化工程では、従来のガラス固化での滴下型の熔融炉は、本プロセスでの固化体の特性を考慮すれば不向きである。In-Can 型の焼結炉で、焼結固化後に適切なオーバーパックを施したのち、保管から処分に移行する方向性が考えられる。Can の本数、放射線量、焼結炉数、Can 材質の候補としてのインコネルまたは耐熱ステンレス、セラミックスの特性比較、固化体と Can 材の両立性等の検討は今後必要となる。④排ガス吸収工程では、Cs 揮発の安全対策として、オフガス処理系の設置は必須である。⑤固化体取り扱い・保管工程では、固化体の放射能および熱特性の評価と、保管時の安全性評価および処分に適した廃棄物パッケージを考えていく必要がある。

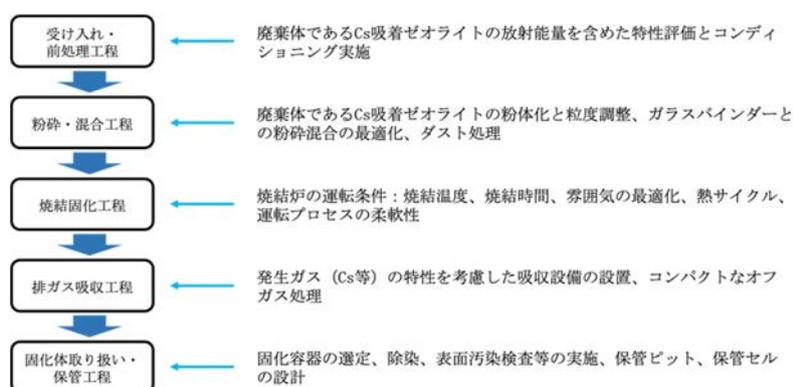


図 3.3-1 焼結固化プロセスフローと対応する処理・調整項目

3.3.2.5 焼結固化プロセスに用いる機器装置の概念設計および機器仕様の検討

(1) 受け入れ・前処理工程

安定固化処理の対象となる対象物質質量については、平成 29 年 2 月 10 日に行われた原子力規制委員会 第 5 回特定原子力施設放射性廃棄物規制検討会に東京電力より提出された資料中の「2-3. 安定化処理・固化技術の例と技術選定上の視点 (3) 処理対象の物量」^[42]に物量が記載されている。

使用済み IE-96 は、吸着塔内にて 3bed volume の水にて洗浄後、遮蔽材の入った SARRY 吸着塔内にそのまま保管されているが、吸着塔製造元（株式会社東芝/株式会社 IHI）の情報によると IE-96 を充填している SARRY 吸着塔には、使用済み IE-96 の抜き出し口が設置されておらず、吸着塔からの使用済み IE-96 の取り出しは、吸引法による抜き取り法になる。この際の吸引空気は、後述の廃ガス処理装置へと送られる。

(2) ゼオライトの粉碎プロセスとガラスの混合プロセス

使用済み IE-96 の粉碎については、三重県工業研究所窯業研究室の協力を得て、粉碎機の選定を行った。当初、シンプルな双ロールタイプやビーズミルタイプのアトライタといった粉碎方法も検討したが、回収工程、使用済み IE-96 と添加剤の混合を考え、図 3.3-2 に示すピンミルを粉碎機として選定した。本粉碎機は、上部から原料を投入すると内部のピンが回転して連続的に粉碎が行えるものであるが、原料投入口に、ゼオライトの供給フィーダーと、 B_2O_3 系ガラスの供給フィーダーの両方の粉碎対象原料の供給ラインを設けることで、粉碎と同時に原料の混合を行うことが可能である。投入され粉碎された原料は、筒状のスクリーンの網目を通過して装置下部にて回収されるが、このスクリーンの目開きを調整することで粒度の調整が容易にできる。

なお、本粉碎工程で発生する粉塵は後述の HEPA フィルターにて回収される。

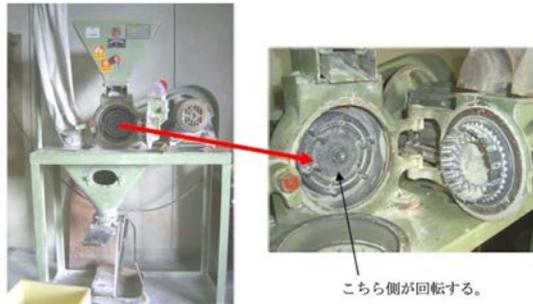


図 3.3-2 ピンミルの外観写真（写真提供：三重県工業研究所窯業研究室）

(3) 焼結工程

焼成炉については、三重県工業研究所窯業研究室の協力を得て各種焼成炉を検討し、工業的にも経験があり遠隔操作にも適用可能なローラーハースキルンを選定した。図 3.3-3 にローラーハースキルン装置の外観写真を示す。



図 3.3-3 ローラーハースキルン装置の外観写真（写真提供：中外炉工業株式会社）

焼結固化工程としては、ピンミルで粉碎混合された粉末を、図 3.3-4 に示すような磁性坩堝（200 mm×200 mm×100 mm(H)）に入れ、ローラーガイドにより順次ローラーハースキルン装置へと送り込まれる。



図 3.3-4 焼成用磁性坩堝の外観写真（写真提供：余語匣鉢株式会社）

次いで、これらの装置を本プロセスへ適用した場合のゼオライトの処理量について中外炉工業株式会社より情報提供を受け、推算した。処理容積は、(1)受け入れ・前処理工程で示した公開データを基に算出し、5年処理とすると、

- ・ 5年処理量：50 ton (167 m³) /年にゼオライト+B₂O₃ 10 wt%を添加→55 ton (190 m³) /年
- ・ 300日/年稼働として184 kg (0.56 m³) : 200 dm³ ドラム約3缶
- ・ IE-96粉末の嵩密度：0.33 g・cm⁻³
- ・ 伝導率：0.5 kcal・m⁻¹・h⁻¹・°C⁻¹

24 h稼働として7.7 kg (24 dm³)・h⁻¹の連続処理炉が必要となるため、焼結容器は24 dm³・h⁻¹の1.25倍の30 dm³・h⁻¹とした。

焼結炉の検討のベース条件として、

- ・ 20 cm(W)×20 cm(D)×10 cm(H)の磁性坩堝に処理対象物を90%程度充填して7個・h⁻¹で炉に送り込む。
- ・ この7個の磁性坩堝が1000 °C、3 hで連続処理される。

とした焼結炉の概要は、

- ・ 焼結炉寸法 (概算：1100 mm(W)×800 mm(H)×4300 mm(L)) (磁性坩堝：1段×2列)
- ・ 電気設備容量：60 kW (立ち上げ時およびヒーター余裕率等の設備としての余裕含む。)

となり、汎用的なローラーハースキルンでの処理が可能である。

この焼結工程時および匣鉢への充填工程で発生する粉塵を含む廃ガスは、(4)排ガス吸収装置の高温フィルター、HEPA フィルターにて回収される。

(4) 排ガス吸収工程 (高温フィルター、HEPA フィルター)

対象廃棄物から発生する放射性核種、有害物質に対して、洗浄できる系統構成について株式会社 IHI より情報提供を受け、検討した。今回の工程においては、乾式処理を採用し、以下のシステムで処理が有効であると考えられる。本システムの概略を図 3.3-5 に示す。本システムにより、放射性核種の約 99.97 %を系内に閉じ込め、放射性核種の約 0.03 %が HEPA に移行すると推算される。これらは、類似施設で類似温度処理の検討で用いた設定値を基に推算した。

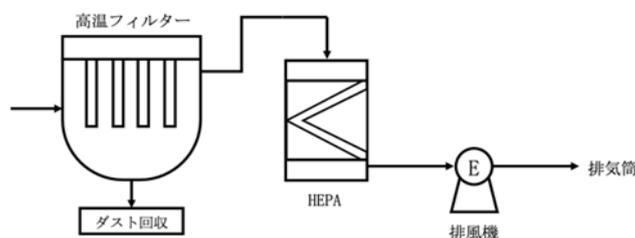


図 3.3-5 排ガス吸収システムの概略図

(5) 固化体取り扱い・保管工程

使用済み IE-96 の焼結固化工程後の体積は、本焼結固化体作製時の評価結果より $2.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ との報告があり、充填時の粉砕機により粉末化された IE-96 の嵩密度 $0.33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ から 1/6.4 倍程度の体積へと減少する。焼結固化処理を経た対象廃棄物は、磁性坩堝（焼成容器）ごと、SUS304 製のドラム缶での保管が考えられるが、この容積の減少を考慮して、磁性坩堝から焼結固化体を取り出しての保管とすれば、その保管容積を 1/5 程度にすることができ、どちらの方法で保管するかは今後の検討となる。

保管にあたっては、保管容器内部と表面の放射能測定により、放射能強度によってはオーバーパックが必要となる。現時点での放射能強度は、 $10^{15} \text{ Bq}\cdot\text{t}^{-1}$ 程度であると考えられるため、処分に対しては余裕深度処分対象ではあるが、減衰を待ってからの浅地層処分（ピット処分）も考えられる。

3.3.2.6 焼結固化プロセスの概略

これまでに得られたコールド・ホット試験結果および既往の研究調査に基づく機器装置の概念設計等の検討結果から焼結固化プロセスを提案した。図 3.3-6 に焼結固化プロセスの概略を示す。本プロセスでは、既存の固化プロセスにはない「使用済み IE-96 粉砕工程」と「粉体混練工程」について工業的に経験のあるピンミルを導入することで、2 つの工程を 1 つの装置で実施することが可能となる。使用済み IE-96 の強度は、花王株式会社の協力を得て測定した結果、約 3.2 MPa 程度であり、ピンミルで十分に粉砕可能である。さらに、粉体の B_2O_3 系ガラスとの混練も同時に実施でき、メカノケミカルな効果が期待される。また、処理速度も極めて迅速である。今後、本プロセスの導入にあたっては、遠隔操作性やメンテナンス性等についても考慮する必要があるが、極めてシンプルな機械構造であるため、これらも大いに期待できる。焼結炉においては、ローラーハースキルンを選定した。ローラーハースキルンは、産業においてセラミックス等に広く用いられている装置で、工業的な使用実績も十分である。ガラス固化体の直接通電加熱式のようなメルターとは異なり、放射性物質と直接接する部位がないため、操作性やメンテナンス性にも優れる。また、特筆すべきはこの焼結炉の寸法である。現在、本研究の想定に基づき焼結炉寸法を計算すると、概算で $1100 \text{ mm (W)} \times 800 \text{ mm (H)} \times 4300 \text{ mm (L)}$ となり、極めてコンパクトに設計可能である。今後、粉体輸送、遠隔操作性、メンテナンス性等について検討する必要がある。また、本プロセスでは、粉体を取り扱うため、排ガス系統についても考慮する必要がある。本プロセスでは、原子力産業や一般産業でも実績のある高温フィルターや HEPA フィルターの設置を考えている。これらにより、各工程からの排ガス、粉塵も排ガス吸収装置で処理され、処理プロセス系内に封じ込められる。

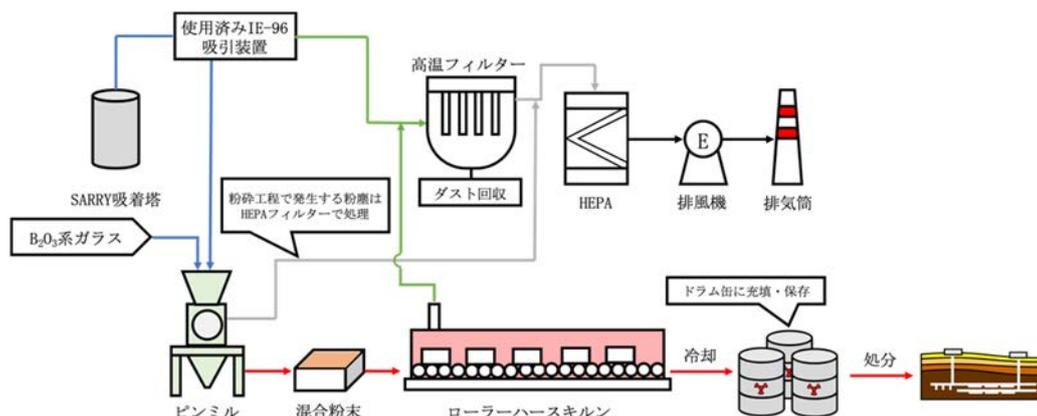


図 3.3-6 焼結固化プロセスの概略

3.3.2.7 焼結固化プロセスの総合評価

核燃料サイクルで生じる放射性廃棄物については、ガラス固化法やセメント固化法等による廃棄体化が実用化されているが、1Fの除染後吸着材の廃棄体化の手法については未定である。セメント固化法は、低レベル放射性廃棄物の処理法として六ヶ所村の再処理施設でも使用実績を有している方法であり、ガラス固化法は我が国や海外において高レベル廃液の安定固化に導入されてきた方法である。各固化法の特徴を以下に示し、比較検討する。表 3.3-3 に各種放射性廃棄物固化法の比較を示す^{[2][49]}。

表 3.3-3 各種放射性廃棄物固化法の比較

比較項目	ガラス固化	セメント固化	焼結固化
固化体重量に占める最大廃棄物重量	35 wt%	40 wt%	90 wt%
処理温度	>1,200 °C	常温	~1,000 °C
Cs揮発率	1-10 %	無	<0.6 %
Cs浸出率	<0.2 g・m ⁻² ・d ⁻¹	~8-10 g・m ⁻² ・d ⁻¹	0.12 g・m ⁻² ・d ⁻¹ ※
水素発生 (G値)	無	有 (0.34)	無
機械的強度	~100 MPa	>1.5 MPa	>100 MPa

※ MCC-1静的浸出試験(90 °C)による結果

セメント固化法は、容器に廃棄物とセメントを流し込んで固化体とする方法である。セメント固化法は海外において低レベル、中レベルの放射性廃棄物の処理法として採用されており、我が国においても低レベル放射性廃棄物の処理法として既に実用化され、使用実績を有している固化法である。ガラス固化法のような加熱は必要ないこと、セメントの有する高アルカリ性によって有害金属イオンの移動性を化学的に抑制できること、廃棄物をセメントで固める作業の容易さなどが長所である。しかし、セメントは原理的にマトリクス構造中に水分子を多量に含む固化材であるため、水分子の放射線分解によるH₂ガス発生への恐れがあることや、経年によりセメントマトリクスからの脱水による重合反応が終息すると固化体自体の強度が低下し、粉体化してしまう

ことが短所として挙げられる。

ガラス固化法は、廃棄物を溶融し、ガラスに混合することで放射性核種をガラスネットワーク構造の中に閉じ込めた固化体とする方法である。実用例としては、再処理工程からの高レベル廃液や比較的放射能レベルの高い低レベル廃液に対して導入されている。ガラス固化法の特徴としては、 H_2 発生抑制や化学的安定性の面で評価が高い点である。短所としては、高温での処理（1200 °C程度）が必要であるため大規模施設を必要とする点、含めることのできる廃棄物の重量割合が比較的低い点などが挙げられる。

上記の比較の結果から、ガラス固化法は非常に安定化性能の高い固化法であるが、経済性や大規模な施設の必要性などが短所であると言える。1Fの廃止措置では事故の性質上、サイト内の放射性廃棄物をサイト外部の大型プラントに搬出し、そこで廃棄体化を実施することは社会情勢的に大きな困難があると考えられる。しかしながら 1F サイト内部は現在、汚染水の処理プラントや廃棄物の仮置き等で敷地の大部分が占められており、新たにサイト内にガラス固化工場のような大規模工学プラントを建設することにも大きな困難があると見られる。一方、セメント固化法は工学的には簡便に固化ができる方法で、優れているが、 H_2 ガス発生という問題から、高線量廃棄物の固化に適用することは不可能である。ここから、1Fの廃止措置では、比較的簡易なプラントで廃棄体化が可能で、且つ、固化体のマトリクス構造の維持に水分子の存在が必要ではなく、高線量廃棄物を固化したとしても H_2 ガス発生懸念が少ない、新規な概念に基づく放射性廃棄物の固化法の開発が強く期待される。

本研究で開発した焼結固化法は、比較表からも明らかなように、上記の固化法で課題とされる廃棄物含有量の制限、 H_2 発生問題を克服でき、固化処理および処分時の良好な化学的安定性および耐久性が期待できる。

3.3.2.8 焼結固化プロセスの有効性と改善点

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開発した。本研究の焼結固化技術は、バインダーとして B_2O_3 系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作製できる。このため、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。さらに、バインダーとして比較的低い温度で溶融する少量のガラスマトリックスを選定することで、焼成固化よりも低い温度で固化体の作製が可能である。廃棄物の高含有率が達成できること、処理時の Cs 揮発性および Cs 浸出性が極めて低いこと、 H_2 発生はないこと等から、工学的成立性が高く、安定性の高い固化体製造プロセスが期待できる。さらに、これらの利点を活かして、他の二次廃棄物固化への応用も考えられる。

今後、ベンチスケール、パイロットスケール試験などの、より高度なスケールでの試験を通して、ゼオライト/ガラス混合比率および焼結温度の最適化、焼結固化容器の選定等を行うことにより、工程全体のマスバランスを詳細に決定することが重要である。

3.3.2.9 まとめ

これまでに得られたコールド・ホット試験結果および既往の研究調査に基づく機器装置の概念設計等の検討結果から、焼結固化プロセスを提案した。本プロセスでは、既存の固化プロセスにはないピンミルや、焼結炉にはローラーハースキルンを選定した。これらにより本システムは極めてコンパクトに設計できることが見積もられた。焼結プロセスの総合評価を行った。焼結固化プロセスは、既存の固化プロセスよりも利点が多く、使用済み IE-96 の固化プロセスとして大いに期待できると考えられる。

3.4 研究推進

平成30年10月31日、平成30年12月25日、平成31年3月12日、平成31年4月16日、令和元年7月25日、令和元年12月18日、令和2年3月19日、令和2年7月17日、令和2年10月30日、令和3年1月15日、令和3年3月12日、令和3年5月14日および令和3年7月21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試験条件等の確認や見直しを図るとともに、各機関が実施する研究の進捗や成果を確認、共有することにより、相互の進捗を踏まえた上でプロジェクトを効率的に運営した。本研究打合せには、原子力機構の若手研究者や芝浦工業大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。

【平成30年度】

・第1回研究打合せ

実施日時：平成30年10月31日 11:00～13:00

実施場所：芝浦工業大学 豊洲キャンパス 12階 材料工学科・応用化学科書記室

出席者：田中 康介（原子力機構）、大西 貴士（原子力機構）、薄井 茜（原子力機構）、
松倉 実（ユニオン昭和）、三村 均（ユニオン昭和）、新井 剛（芝浦工業大学）、
渡辺 藍己（芝浦工業大学）、毛利 雅裕（芝浦工業大学）、
加藤 史大（芝浦工業大学）

議題：

1. 研究代表挨拶
2. 各自自己紹介
3. 契約に関わる詳細説明
4. 当該事業の概略説明
5. 芝浦工業大学での研究事例の紹介
6. 原子力機構での研究事例の紹介
7. ユニオン昭和での研究事例の紹介
8. 当該事業における研究条件の確認
9. その他
10. 次回ミーティングの日程調整

・第2回研究打合せ

実施日時：平成30年12月25日 13:30～17:00

実施場所：原子力機構 大洗研究所

出席者：田中 康介（原子力機構）、大西 貴士（原子力機構）、薄井 茜（原子力機構）、
松倉 実（ユニオン昭和）、三村 均（ユニオン昭和）、新井 剛（芝浦工業大学）、
渡辺 藍己（芝浦工業大学）、毛利 雅裕（芝浦工業大学）、
加藤 史大（芝浦工業大学）

議題：

1. 原子力機構 大洗研究所施設見学
2. 研究代表挨拶
3. 芝浦工業大学での研究・予算等進捗状況報告
4. 原子力機構での研究・予算等進捗状況報告（原子力機構：田中）
5. ユニオン昭和での研究・予算等進捗状況報告（ユニオン昭和：松倉）
6. 中間フォローについて（芝浦工業大学：新井）
7. 平成 30 年度成果報告書案について（芝浦工業大学：新井）
8. その他
9. 次回ミーティングの日程調整

・第 3 回研究打合せ

実施日時：平成 31 年 3 月 12 日 14:00～16:00

実施場所：原子力機構 大洗研究所

出席者：田中 康介（原子力機構）、大西 貴士（原子力機構）、薄井 茜（原子力機構）、
松倉 実（ユニオン昭和）、三村 均（ユニオン昭和）、新井 剛（芝浦工業大学）、
飯沼 篤史（芝浦工業大学）、渡辺 藍己（芝浦工業大学）、
加藤 史大（芝浦工業大学）

議題：

1. 研究代表挨拶
2. 芝浦工業大学での研究・予算等進捗状況報告
3. 原子力機構での研究・予算等進捗状況報告
4. ユニオン昭和での研究・予算等進捗状況報告
5. 平成 30 年度成果報告書案について
6. 次年度の予算等について
7. その他

【平成 31 年度/令和元年度】

・第 1 回研究打合せ

実施日時：平成 31 年 4 月 16 日 15:30～17:00

実施場所：芝浦工業大学 豊洲キャンパス 12 階 材料工学科・応用化学科書記室

出席者：田中 康介（原子力機構）、大西 貴士（原子力機構）、薄井 茜（原子力機構）、
松倉 実（ユニオン昭和）、三村 均（ユニオン昭和）、新井 剛（芝浦工業大学）、
加藤 史大（芝浦工業大学）、濱田 龍之介（芝浦工業大学）

議題：

1. 研究代表挨拶
2. 本年度の当該事業の概略説明
3. 契約に関わる詳細説明

4. 本年度の当該事業における研究条件等の確認
5. その他
6. 次回ミーティングの日程調整

・第2回研究打合せ

実施日時：令和元年7月25日12:30～16:30

実施場所：芝浦工業大学 豊洲キャンパス 12階 材料工学科・応用化学科書記室

出席者：田中 康介（原子力機構）、大西 貴士（原子力機構）、薄井 茜（原子力機構）、
松倉 実（ユニオン昭和）、三村 均（ユニオン昭和）、新井 剛（芝浦工業大学）、
加藤 史大（芝浦工業大学）、内藤 涼（芝浦工業大学）

議題：

1. 研究代表挨拶
2. 平成30年度確定検査に関わる資料の確認
3. 研究進捗状況の報告
4. 当該事業における論点整理と研究計画の再確認
5. 原子力機構におけるホット試験条件の検討
6. その他
7. 次回ミーティングの日程調整

・第3回研究打合せ

実施日時：令和元年12月18日15:00～17:30

実施場所：芝浦工業大学 豊洲キャンパス 12階 材料工学科・応用化学科書記室

出席者：田中 康介（原子力機構）、大西 貴士（原子力機構）、薄井 茜（原子力機構）、
松倉 実（ユニオン昭和）、三村 均（ユニオン昭和）、新井 剛（芝浦工業大学）、
加藤 史大（芝浦工業大学）、内藤 涼（芝浦工業大学）

議題：

1. 研究代表挨拶
2. 令和元年度P0中間フォロー審査の報告
3. 研究進捗状況の報告
4. 令和2年度業務計画書等の作成依頼
5. 学会等の参加予定の確認
6. その他
7. 次回ミーティングの日程調整

・第4回研究打合せ

新型コロナウイルス感染症の防疫方針を踏まえて従来の会議形式での実施を中止し、e-mailベースで実施

実施日時：令和2年3月19日

実施場所：e-mail での打合せのため不定

出席者：田中 康介（原子力機構）、大西 貴士（原子力機構）、薄井 茜（原子力機構）、
松倉 実（ユニオン昭和）、三村 均（ユニオン昭和）、新井 剛（芝浦工業大学）、
加藤 史大（芝浦工業大学）、内藤 涼（芝浦工業大学）

議題：

1. 研究進捗状況の報告
2. 成果報告書作成の進捗状況の報告
3. その他

【令和2年度】

・第1回研究打合せ

実施日時：令和2年7月17日 15:00～16:30

実施場所：不定（Zoomによるオンライン会議）

出席者：田中 康介（原子力機構）、大西 貴士（原子力機構）、薄井 茜（原子力機構）、
松倉 実（ユニオン昭和）、三村 均（ユニオン昭和）、新井 剛（芝浦工業大学）、
加藤 史大（芝浦工業大学）、内藤 涼（芝浦工業大学）、
内山 章吾（芝浦工業大学）、多田 悠太郎（芝浦工業大学）

議題：

1. 研究代表挨拶
2. 本年度の当該事業の概略説明
3. 契約に関わる詳細説明
4. コロナ禍における本年度の当該事業の進め方
5. その他
6. 次回ミーティングの日程調整

・第2回研究打合せ

実施日時：令和2年10月30日 14:00～16:00

実施場所：不定（Zoomによるオンライン会議）

出席者：田中 康介（原子力機構）、大西 貴士（原子力機構）、薄井 茜（原子力機構）、
松倉 実（ユニオン昭和）、新井 剛（芝浦工業大学）、加藤 史大（芝浦工業大学）、
内藤 涼（芝浦工業大学）、内山 章吾（芝浦工業大学）、
多田 悠太郎（芝浦工業大学）

議題：

1. 確定検査・契約延長に関わる報告
2. 芝浦工業大学の進捗状況等報告
3. 原子力機構の進捗状況等報告
4. ユニオン昭和の進捗状況等報告
5. 事務局報告

6. その他

7. 次回ミーティングの日程調整

・第3回研究打合せ

実施日時：令和3年1月15日 14:00～16:00

実施場所：不定（Zoomによるオンライン会議）

出席者：田中 康介（原子力機構）、大西 貴士（原子力機構）、薄井 茜（原子力機構）、
松倉 実（ユニオン昭和）、三村 均（ユニオン昭和）、新井 剛（芝浦工業大学）、
加藤 史大（芝浦工業大学）、内藤 涼（芝浦工業大学）、
内山 章吾（芝浦工業大学）、多田 悠太郎（芝浦工業大学）

議題：

1. 研究代表挨拶
2. 芝浦工業大学の進捗状況等報告
3. 原子力機構の進捗状況等報告
4. ユニオン昭和の進捗状況等報告
5. 事務局報告
6. その他
7. 次回ミーティングの日程調整

・第4回研究打合せ

実施日時：令和3年3月12日 14:30～16:30

実施場所：不定（Zoomによるオンライン会議）

出席者：田中 康介（原子力機構）、大西 貴士（原子力機構）、薄井 茜（原子力機構）、
松倉 実（ユニオン昭和）、三村 均（ユニオン昭和）、新井 剛（芝浦工業大学）、
加藤 史大（芝浦工業大学）、内藤 涼（芝浦工業大学）、
内山 章吾（芝浦工業大学）、多田 悠太郎（芝浦工業大学）

議題：

1. 研究代表挨拶
2. 芝浦工業大学の進捗状況等報告
3. 原子力機構の進捗状況等報告
4. ユニオン昭和の進捗状況等報告
5. 事務局報告
6. その他

・第5回研究打合せ

実施日時：令和3年5月14日 13:00～15:20

実施場所：不定（Zoomによるオンライン会議）

出席者：田中 康介（原子力機構）、大西 貴士（原子力機構）、薄井 茜（原子力機構）、

松倉 実 (ユニオン昭和)、三村 均 (ユニオン昭和)、新井 剛 (芝浦工業大学)、
飯沼 篤史 (芝浦工業大学)、内藤 涼 (芝浦工業大学)、内山 章吾 (芝浦工業大学)

議題：

1. 研究代表挨拶
2. 芝浦工業大学の進捗状況等報告
3. 原子力機構の進捗状況等報告
4. ユニオン昭和の進捗状況等報告
5. 事務局報告
6. その他

・第6回研究打合せ

実施日時：令和3年7月21日 15:00～17:10

実施場所：不定 (Zoomによるオンライン会議)

出席者：田中 康介 (原子力機構)、大西 貴士 (原子力機構)、薄井 茜 (原子力機構)、
松倉 実 (ユニオン昭和)、三村 均 (ユニオン昭和)、新井 剛 (芝浦工業大学)、
飯沼 篤史 (芝浦工業大学)、内藤 涼 (芝浦工業大学)、内山 章吾 (芝浦工業大学)

議題：

1. 研究代表挨拶
2. 芝浦工業大学の進捗状況等報告
3. 原子力機構の進捗状況等報告
4. ユニオン昭和の進捗状況等報告
5. 最終成果報告書の作成について
6. 事務局報告
7. その他

4. 結言

本研究では、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行った。

ガラスマトリックスを用いた焼結固化の開発では、ガラスバインダーとして B_2O_3 系ガラス (55 % B_2O_3 - 35 % Na_2O - 10 % Al_2O_3) を開発し、 B_2O_3 系ガラスと Cs やその他の核種を吸着させた IE-96 を用いて焼結試験を実施し、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った。最適化された条件で作製した焼結固化体の浸漬試験を行い、吸着種や IE-96 成分の動的な浸出挙動について調査して化学的安定性を評価し、Cs 等の水相への浸出は少なく優れた化学的安定性を有することが明らかとなった。また、焼結固化体を作製する時の候補熔融炉材への浸食挙動を調査し、最適化された作製条件では何れの候補熔融炉材に対しても侵食しないことが確認された。

核種が焼結固化体に与える影響評価では、連携機関で保有している燃料のうち、燃料仕様等の観点で BWR 燃料と類似している燃料として ATR 原型炉「ふげん」で照射された燃料を選定し、模擬冷却水に約 90 日間浸漬して模擬汚染水として調製した。模擬汚染水を用いて IE-96 の吸着試験を行い、模擬使用済み IE-96 を作製した。最適化された条件で模擬使用済み IE-96 を焼結固化し、加熱中における放射性核種の揮発挙動を調査し、Cs の揮発率はわずかであることを確認した。また、核種を含む焼結固化体の浸漬試験から、浸出試験を経ても焼結固化体の形状に変化はなく、Cs の浸出率は低い値を示し、安定的に固定化されていることが確認された。

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、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国内外の会議に参加して調査し、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した。焼結固化プロセスを実機に適用する場合のプロセスフロー、機器装置、仕様等の概念を示した。また、ガラス固化やセメント固化等と比較し、焼結固化プロセスの有効性や改善点等について総合的に評価し、まとめた。焼結固化プロセスによる固化体の浸出率等の各種データをガラス固化やセメント固化と比較し、本焼結固化プロセスの優位性を確認した。

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、平成 31 年 3 月 12 日、平成 31 年 4 月 16 日、令和元年 7 月 25 日、令和元年 12 月 18 日、令和 2 年 3 月 19 日、令和 2 年 7 月 17 日、令和 2 年 10 月 30 日、令和 3 年 1 月 15 日、令和 3 年 3 月 12 日、令和 3 年 5 月 14 日および令和 3 年 7 月 21 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。

以上、3 ヶ年計画の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。

参考文献

- [1] M. Koizumi, The Differential Thermal Analysis Curves and the Dehydration Curves of Zeolites. Studies on Water in Minerals, Part 1, Mineralogical Journal, vol.1, no.1, 1953, pp. 36-47.
- [2] 技術研究組合国際廃炉研究開発機構, 「平成 28 年度補正予算廃炉・汚染水対策事業費補助金 固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発」、及び「平成 29 年度補正予算廃炉・汚染水対策事業費補助金 固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発（先行的処理手法及び分析手法に関する研究開発）」（性状把握、保管・管理、処分、及び廃棄物ストリームに係る検討） 平成 30 年度実施分成果報告, 2019, 178p., https://irid.or.jp/_pdf/20180000_15.pdf?v=2 (参照日: 2021 年 7 月 31 日) .
- [3] 山本正男他, 放射性廃棄物固化体の標準浸出試験法, PNC TN842-84-01, 1984, 83p.
- [4] G. H. Bryan et al., Vitrification of TMI Decontamination Zeolite, Nuclear and Chemical Waste Management, vol.7, no.2, 1987, pp.141-148.
- [5] P. R. Hrma et al., Processing Constraints on High-level Nuclear Wastewater Glasses from Hanford Waste Vitrification Plant, Proceedings of the 1993 International Conference on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation, vol. PNL-SA-22076, 1993, pp. 1-7.
- [6] 稲垣八穂広他, 高レベルガラス固化体の性能評価に関する研究 ―現状と信頼性向上にむけて―, 原子力バックエンド研究, vol.10, no.1-2, 2004, pp. 69-84.
- [7] 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, 2002, 218p.
- [8] 岸本洋一郎, 「ふげん」の MOX 燃料製造, 再処理実績, 原子力 eye, vol.49, no.1, 2003, pp. 11-15.
- [9] 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, vol.29, no.2, 1987, pp.90-115.
- [10] T. Abe et al., Development and Demonstration of ATR-MOX Fuel, Proc. Int. Conf. on Nuclear Engineering, ICONE13-50298, 2005.
- [11] T. 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, 8p.
- [12] 東京電力ホールディングス, IV. 滞留水・建屋内汚染水 2018 年度の分析結果, https://www.tepco.co.jp/decommission/data/daily_analysis/retained_water/2018-j.html (参照日: 2021 年 7 月 31 日) .
- [13] 東京電力ホールディングス, IV. 滞留水・建屋内汚染水 2019 年度の分析結果, https://www.tepco.co.jp/decommission/data/daily_analysis/retained_water/2019-j.html (参照日: 2021 年 7 月 31 日) .

- [14] M. Magnin et al., Oxidizing Dissolution Mechanism of an Irradiated MOX Fuel in Underwater Aerated Conditions at Slightly Acidic pH, *J. Nucl. Mater.*, vol.462, 2015, pp.230-241.
- [15] H. Mimura et al., Distribution and Fixation of Cesium and Strontium in Zeolite A and Chabazite, *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol.22, 1985, pp.284-291.
- [16] A. Hiroki and Jay A. LaVerne, Decomposition of Hydrogen Peroxide at Water-Ceramic Oxide Interfaces, *J. Phys. Chem. B*, vol.109, no.8, 2005, pp.3364-3370.
- [17] P. V. Grundler et al., Speciation of Aqueous Tellurium(IV) in Hydrothermal Solutions and Vapors, and the Role of Oxidized Tellurium Species in Te Transport and Gold Deposition, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.120, 2013, pp.298-325.
- [18] T. Ishidera et al., Sorption Behavior of U and Np on Zeolite, *Prog. Nucl. Sci. Technol.*, vol.5, 2018, pp.221-224.
- [19] H.-U. Zwicky et al., Corrosion Studies with High Burnup Light Water Reactor Fuel, Release of Nuclides into Simulated Groundwater during Accumulated Contact Time of up to Two Years, SKB TR-11-03, 2011, 81p.
- [20] W. J. Dalton, Qualification Testing and Full-scale Demonstration of Titanium-treated Zeolite for Sludge Wash Processing, DOE/NE/44139-72, 1997.
- [21] K. Witwer et al., GeoMelt® ICV™ Treatment of Sellafield Pond Solids Waste – 13414, Waste Management 2013(WM2013) Conference, AZ (United States), 2013, 11p.
- [22] E.-H. Hwang et al., Determination of the Leachability Index of ¹³⁷Cs from Cement Solidified Radioactive Wastes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol.140, no.2, 1990, pp.255-262.
- [23] D.G.ブルッキンス, 石原健彦・大橋弘士訳, 放射性廃棄物処分の基礎—地球化学的アプローチ, 現代工学社, 1987, 342p.
- [24] 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, 科学研究費助成事業 研究成果報告書, 基盤研究S, 2016, 6p.
- [25] 山岸功, 三村均, 出光一哉, 福島第一原子力発電所高汚染水の処理処分の課題, 日本原子力学会誌 特集記事, vol.54, no.3, 2012, pp.166-170.
- [26] 三村均, 佐藤修彰, 桐島陽, 原子力高レベル汚染水の処理法におけるイオン交換の役割 (1)ゼオライトによる放射性核種の選択的分離・固化, 日本イオン交換学会誌 特集記事, vol.22, no.3, 2011, pp.1-13.
- [27] 山岸功, 三村均, 原子力高レベル汚染水の処理法におけるイオン交換の役割 (2)セシウム高除染用吸着剤の物性および吸着特性, 日本イオン交換学会誌 特集記事, vol.23, no.1, 2012, pp.1-15.
- [28] 山岸功, 三村均, 原子力高レベル汚染水の処理法におけるイオン交換の役割 (3)高除染用複合吸着剤の開発および選択的吸着特性, 日本イオン交換学会誌 特集記事, vol.23, no.2, 2012, pp.1-14.

- [29] 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, vol. 40, 1984, pp. 181-190.
- [30] H. Mimura, K. Akiba, S. Ishiyama and M. Eto, Physical and Chemical Properties of Solid Forms Fixing Heat-Generating Nuclides, Journal of Nuclear Science and Technology, vol. 33, 1996, pp. 511-518.
- [31] 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, vol. 20, 1978, pp. 282-287.
- [32] 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, vol. 9, 1976, pp. 157-160.
- [33] 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, vol. 19, no. 2, 1977, pp. 113-118.
- [34] 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, vol. 19, no. 3, 1977, pp. 170-176.
- [35] 日本イオン交換学会 (編) 小松優 (監修), セシウムをどうする—福島原発事故 除染のための基礎知識—, 日刊工業新聞社, 2012, 160p.
- [36] H. Mimura, M. Shibata and K. Akiba, Hydrothermal Reactions of Zeolites Loaded with Cesium or Strontium, Journal of Nuclear Science and Technology, vol. 27, no. 2, 1990, pp. 167-173.
- [37] H. Mimura, K. Iijima and K. Akiba, Surface Alteration of Sintered Product of Cesium Aluminum Silicate under Hydrothermal Conditions, Journal of Nuclear Science and Technology, vol. 30, no. 11, 1993, pp. 1145-1152.
- [38] H. Mimura, K. Iijima and K. Akiba, Leaching Behavior and Surface Alteration of Cesium Aluminum Silicate under Static and Dynamic Conditions, Journal of Nuclear Science and Technology, vol. 34, no. 3, 1997, pp. 269-276.
- [39] 三村均, 高汚染水処理の観点からのセラミックス化学 (特集 セラミックスによる放射性廃棄物の処理方法), セラミックス, vol. 47, no. 11, 2012, pp. 864-868.
- [40] 資源エネルギー庁電力・ガス事業部原子力立地・核燃料サイクル産業課他, 次世代再処理ガラス固化技術基盤研究事業 (ガラス固化技術の基盤整備) 概要 平成 28 年 11 月 1 日, 第 1 回次世代再処理ガラス固化技術基盤研究事業 中間評価検討会 資料 5-1, 2016, 37p, https://www.meti.go.jp/policy/tech_evaluation/c00/C0000000H28/161101_glass_1st/glass_1st_05-1.pdf (参照日: 2021 年 7 月 31 日) .
- [41] 廃炉国際共同研究センター, 芝浦工業大学, 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, JAEA-Review 2019-028, 2020, 71p.

- [42] 東京電力ホールディングス, 水処理二次廃棄物の処理にむけた検討状況, 特定原子力施設放射性廃棄物規制検討会(第5回)資料2, 2017年2月10日, 2017, 46p,
<https://www.da.nsr.go.jp/file/NR000037171/000178233.pdf> (参照日:2021年7月31日) .
- [43] 核燃料サイクル開発機構 研究開発課題評価委員会, 平成15年度研究開発課題評価(中間評価)報告書, 評価課題「ガラス固化技術開発施設における高レベル放射性廃液のガラス固化処理技術開発, JNC TN1440 2004-002, 2004, 210p.,
<https://jopss.jaea.go.jp/search/servlet/search?4017466> (参照日:2021年7月31日) .
- [44] 山岸功, 無機イオン交換体を用いた酸性媒体からのSr及びCsの分離と固定化(文献調査), JAERI-Review 2001-027, 2001, 52p.
- [45] 天沼倅, 阪田貞弘, 放射性廃棄物処理処分に関する研究開発, 産業技術出版テクノ・プロジェクト, 1983, 632p.
- [46] C. N. Hsu, H. Mimura, T. Tenman and T. Kanno, Solid Phase Reaction of Denitrated Precipitates for High-Level Liquid Waste with Zeolites, Nuclear Science Journal, vol.23, 1986, pp.104-112.
- [47] C. N. Hsu, H. Mimura, T. Tenman and T. Kanno, Synthesis of Hatyne by Eaction between Sodium Lanthnum Molybdenum Oxide and Nepheline, Nuclear Science Journal, vol.23, 1986, pp.258-262.
- [48] 馬場恒孝他, 天然ゼオライトによる高レベル廃棄物セラミック固化試験(1), 処理条件と添加剤の影響, JAERI-M 9193, 1980, 18p.
- [49] 技術研究組国際廃炉研究開発機構, 平成26年度補正予算「廃炉・汚染水対策事業費補助金(固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発)」最終報告, 2017,
https://irid.or.jp/_pdf/20160000_02.pdf (参照日:2021年7月31日) .
- [50] S. Komarneni and R. Roy, Zeolites for Fixation of Cesium and Strontium from Radwastes by Thermal and Hydrothermal Treatments, Nuclear and Chemical Waste Management, vol.2, no.4, 1981, pp.259-264.

