

# 低レベル放射性廃棄物の水熱固化に関する研究

1998年2月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

## 低レベル放射性廃棄物の水熱固化に関する研究

福本雅弘 飯島和毅 牧野鉄也

林晋一郎 宮本陽一 中西芳雄

## 要旨

再処理施設から発生する低レベル放射性廃棄物を対象に、模擬廃棄物を用いた水熱固化試験を平成3年度から7年度にかけて実施した。

本研究は、低レベル放射性廃棄物を減容性に優れ、所定の強度を有した安定な固化体とするために、固化母材を加えないか出来る限り少なくした水熱固化法の適用可能性を評価することを目的とする。

試験は、1)「廃シリカゲル」への適用を考えた、100mm φの固化体作製用水熱固化装置を用いた水熱ホットプレス法によるシリカゲルの固化試験、2)「低レベル濃縮廃液核種除去スラッジ」への適用を考えた、100mm φ及び30mm φの固化体作製用水熱固化装置を用いた水熱ホットプレス法による模擬低レベル濃縮廃液核種除去スラッジの固化試験及び低レベル濃縮廃液核種除去スラッジの主要成分である酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)及びヨウ化銀(AgI)を対象にHIP装置を用いた水熱HIP法による固化試験、3)「廃ヨウ素フィルター」への適用を考えた、30mm φの固化体作製用装置を用いた水熱ホットプレス法によるAgX, AgZ, AgSの固化試験等を行った。

1) シリカゲルの水熱ホットプレス法による固化試験の結果、添加剤としてBa(OH)<sub>2</sub>が有効であり、減容係数は1.32、一軸圧縮強度は105kg/cm<sup>2</sup>であった。

2) 模擬低レベル濃縮廃液核種除去スラッジの水熱ホットプレス法による固化試験の結果、可溶性成分(NaNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub>)のほとんどを絞り出し水側に分離でき、ヨウ化銀の絞り出し水への移行割合は0.2wt%未満であった。模擬低レベル濃縮廃液核種除去スラッジの減容係数は3.3、一軸圧縮強度は1014kg/cm<sup>2</sup>であった。また、酸化鉄及びヨウ化銀の水熱HIP法による固化試験の結果、酸化鉄の場合減容係数は5.2(固化体のかさ密度は3.7 × 10<sup>3</sup>kg/m<sup>3</sup>)、ヨウ化銀の場合減容係数は1.4(固化体のかさ密度は4.9 × 10<sup>3</sup>kg/m<sup>3</sup>)であった。

3) AgX, AgZ, AgSは、水のみ添加で水熱ホットプレス法により固化体を得られた。減容係数はそれぞれ3.08, 1.78, 2.03、一軸圧縮強度はそれぞれ944kg/cm<sup>2</sup>, 208kg/cm<sup>2</sup>, 533kg/cm<sup>2</sup>が得られた。AgXは水熱ホットプレス固化によって非晶質化した。

## 目 次

1.	緒 言	1
2.	水熱固化法の原理と特徴	2
2. 1	水熱ホットプレス法	2
2. 2	水熱H I P法	2
2. 3	水熱固化法と他の固化法の比較	2
3.	試験方法	4
3. 1	試験の対象とした廃棄物	4
3. 2	試験の目的と目標	4
3. 3	試験装置	4
3. 4	文献調査の概要	6
3. 5	試験の概要	8
3. 6	試験の経緯	9
4.	廃シリカゲル	11
4. 1	試験手順	11
4. 2	試験条件	11
4. 3	試験結果及び考察	11
5.	低レベル濃縮廃液核種除去スラッジ	13
5. 1	試験手順	13
5. 2	試験条件	13
5. 3	試験結果及び考察	14
5. 4	今後の課題	18
6.	廃ヨウ素フィルター	19
6. 1	試験手順	19
6. 2	試験条件	19
6. 3	試験結果及び考察	19
6. 4	今後の課題	20
7.	その他の廃棄物	22
7. 1	試験手順	22
7. 2	試験条件	22
7. 3	試験結果及び考察	22
7. 4	今後の課題	23

8.	結 言 .....	24
9.	参考文献 .....	25
	図一覽 .....	28
	表一覽 .....	121
添付 1.	水熱固化文献概要 .....	140
添付 2.	鉄の沈澱物の乾燥粉末の X 線回折分析結果 .....	145

## 1. 緒言

平成3年度より試験に着手した環境技術第二開発室における水熱固化研究に関し、現時点でのチェック&レビューをすべく、特にヨウ素含有廃棄物に対する安定固化技術との観点から、現在までの開発状況、文献調査内容等を整理するとともに、今後の研究方針を記した。

水熱固化技術はJNFL下北再処理工場でβγ系可燃物の焼却灰の固化及び廃溶媒の乾留分解物の固化に予定されている。事業団でも当初は、LWTFで発生する焼却灰やスラッジ等多くの処分すべき処理物に採用可能な安定固化技術のひとつとして、改良型セメントとともに短期的に実用化可能な開発技術として選定した経緯がある。しかし、その後LWTFでは、処分のための廃棄体化を後送りにしLWTF-1を建設することとしたため、LWTF設計対応のための緊急の短期的技術開発の要請がなくなり、技術開発の目標をより中長期的観点から見直す必要が生じた。そのため、事業団は、他の適切な固化技術も確立していないため、平成6年度より、処分で重要な核種となるヨウ素 ( $^{129}\text{I}$ ) に着目し、処分時のヨウ素の保持に優れ、かつ添加物が少なく減容性にも優れた水熱固化技術の適用先としてヨウ素含有廃棄物を主対象に考えR&Dを実施してきた。

## 2. 水熱固化法の原理と特徴

### 2.1 水熱ホットプレス法

水熱ホットプレス法による固化の原理を以下に述べる。

熱水は通常の水と比較して、数千倍のイオン積 ( $K_w$  値) を有している。(図 2.1.1<sup>1)</sup>参照。) イオン積は 573K 付近で極大を示すので、この付近で溶解及び加水分解の能力が高く、熱水内で粉末粒子をさらに機械的に圧搾することにより粒子間の結合を起こすことができる。<sup>2)</sup> K.Kinoshita et al<sup>3)</sup>のプロセス図を参考にして、余剰の水を圧搾時に絞り出す Squeeze 機能を加味して作成した水熱ホットプレス法による固化プロセスの図を図 2.1.2 に示す。

水熱ホットプレス固化法は次の特徴を有する。

- ① 573K 程度の比較的低温で処理を行う。そのためヨウ素含有廃棄物に対し水熱固化の処理温度ではヨウ化銀の蒸気圧を低く押さえられる。(ヨウ化銀の蒸気圧<sup>4)</sup>を表 2.1.1 に示す。)
- ② 廃棄物自身の粒子間のこう結によりマトリックス材を加えずに固化し、減容性に優れた固化体を得る可能性がある。
- ③ 事業団の再処理工場で現在オフガス中のヨウ素の除去に用いられている廃 AgX の場合、水熱条件下でその骨格構造を壊して非晶質化し、非晶質化した構造の中に均一にヨウ素を固定する可能性がある。(ヨウ化物イオン  $I^-$  のゴルトシュミットのイオン半径は配位数 6 で  $0.220\text{nm}^3$ ) このような研究としては、澤田他<sup>6)</sup>による、2.2 に述べる水熱 H I P 法によるものではあるが、アルゴン (原子半径  $0.191\text{nm}^3$ ) を Ca-A 型ゼオライトを 673 ~ 973K、 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 、水分 7.3 ~ 0.5wt% で非晶質化して固定化したものがある。図 2.1.3 に 673K、 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 、水分 7wt%、Ar を  $25.3\text{Ncm}^3/\text{g}$  封入した場合の E P M A の結果を示す。

### 2.2 水熱 H I P 法

水熱 H I P 法による固化の原理は基本的には水熱ホットプレス法と同様であるが、粉末と水を金属カプセルに入れて密封溶接した後に加圧、加熱する点が異なる。プロセスの概念図を図 2.2.1 に示す。水熱 H I P 法の特徴は①圧力を 200MPa 程度まで高くすることが出来る。②処理温度をより高くすることが出来る。と言う点である。図 2.2.2<sup>8)</sup>、図 2.2.3 に石英の熱水への溶解度を示すが、石英の溶解度は飽和水蒸気下では熱水の密度の変化に似ていて、573K (300℃) を越すあたりから小さくなり始めるが圧力が 100MPa のときの溶解度は臨界温度を越えても温度とともに大きくなっていることから、飽和水蒸気圧以上の圧力下で加熱すれば、飽和水蒸気圧下よりもより高い溶解・析出による粒子間結合の効果が期待できる。なお、金属カプセル内に密封して処理するため余剰の水を圧搾時に絞り出すという機能 (Squeeze 機能) はない。

### 2.3 水熱固化法と他の固化法の比較

水熱固化法以外の他の固化法としては、セメント固化、アスファルト固化、プラスチック固化、溶融固化、ガラス固化等がある。

コストの観点からはセメント固化が考えられるが、固化したセメントそのものが反応の

過渡的な段階のものであるという考えもあり、減容効果も余り期待できないなどの問題がある。

有機物質による固化は、バクテリアによる分解やガス発生等が考えられ長期的な安定性は余り期待できない。

熔融固化などは強固な固化体の作製は期待できるものの、操作温度が非常に高く、プロセス自体も複雑で設備も大きくなってしまふ点やヨウ素等の揮発性の核種を含む場合にそれらが揮発するという問題が生じる。

水熱固化体は、高減容が期待でき、耐久性にも優れている。装置自体は比較的簡素な構造であるためコストも余りたかくならず大型化が期待できる。

### 3. 試験方法

#### 3.1 試験の対象とした廃棄物

再処理施設から発生する廃棄物の中から、以下の廃棄物を研究の対象とした。

- ① 廃シリカゲル
- ② 低レベル濃縮廃液核種除去スラッジ
- ③ 廃ヨウ素フィルター
  - ④ 廃 A g X
  - ⑤ 廃 A g Z
  - ⑥ 廃 A g S
- ⑦ その他の廃棄物
  - ⑧ 炭酸吸収トバモライト
  - ⑨ 焼却灰
  - ⑩ 廃溶媒処理残渣
  - ⑪ 廃砂

#### 3.2 試験の目的と目標

試験の目的は、3.1 で述べた 9 種の廃棄物に対して、水熱ホットプレス法による固化又は水熱HIP法による固化の適用の可能性を明らかにすることである。

試験の目標としては、浅地中埋設が可能と考えられるレベルの廃棄物である① 廃シリカゲル、⑪ 廃砂については一軸圧縮強度が  $15\text{kg/cm}^2$  以上、浅地中埋設以外の地層処分が適切と考えられるレベルの廃棄物である② 低レベル濃縮廃液核種除去スラッジ、③ 廃 A g X、④ 廃 A g Z、⑤ 廃 A g S、⑥ 炭酸吸収トバモライト、⑦ 焼却灰、⑩ 廃溶媒処理残渣に対しては一軸圧縮強度が  $125\text{kg/cm}^2$  (\*) 以上とし、全てについて極力添加剤を加えずに高い減容性を達成することとする。

(\*) : 岩石の密度を  $2.5\text{g/cm}^3$  と仮定して、500m の土圧を考え、  
 $2.5\text{g/cm}^3 \times 500\text{m} \times 100\text{cm/m} \times 0.001\text{kg/g} \div 1\text{cm}^2$  で算出。

#### 3.3 試験装置

(1) 水熱ホットプレス固化装置 (100mm φ の固化体作製用) <sup>9)</sup>

図 3.3.1 に水熱固化装置の全体図を示す。

メーカー：三菱重工業株式会社

形式：低周波誘導加熱型水熱固化方式

加圧力：25MPa

加熱温度：573K

低周波誘導加熱出力：5kW/70V

円筒金型内径：下部 100mm φ、上部 98.6mm φ

下部金型外径：100mm φ

上部金型外径：98.6mm φ

絞り出し水のための空間容積：779cm<sup>3</sup>

(2) 水熱ホットプレス固化装置 (30mm φ の固化体作製用) <sup>10)</sup>

図 3.3.2 に水熱ホットプレス固化装置の全体図を示す。

メーカー：株式会社アート科学

形式：電気炉加熱型水熱固化方式

加圧力：10MPa-100MPa

加熱温度：最高 623K

電気炉熱出力：1.5kW/100V

円筒金型内径：30mm φ

上下金型外径：29.8mm φ

絞り出し水のための空間容積：40.5cm<sup>3</sup>

(3) 水熱H I P装置

①金属カプセル

アルミニウム製カプセル及びステンレス製カプセルの形状を図3.3.3、図3.3.4に示す。

②H I P装置

メーカー：株式会社 神戸製鋼所

使用温度範囲：773 ~ 2273K (今回はより低い 673K でも試験した)

圧力：最大 200MPa

ワーキングゾーン：250mm φ × 400mm H

ヒーター材：モリブデン

圧媒ガス：アルゴン

(4) 透過型電子顕微鏡 (日立製 H9000UHR)

測定条件：加速電圧 300kV

試料調整：イオンエッチング法

(5) 電界放射型走査透過型電子顕微鏡 (F E S T E M)

V G 社製 H B 5 0 1

E D X : K E V E X D E L T A plus 定量トータルシステム

エネルギー分散型X線分析計 (Si(Li)半導体検出器、UTW型)

測定条件：加速電圧 100kV

試料吸収電流 10<sup>-9</sup> A

計数時間 100 秒

分析プローブ径 1mm φ

### 3.4 文献調査の概要

3.1 の対象廃棄物毎に調査した文献調査結果の概要を示す。

#### 3.4.1 廃シリカゲル

久保田他<sup>11)</sup>は模擬廃シリカゲル（クリプトン回収技術開発施設又は廃溶媒処理技術開発施設から発生するものを想定）に対して、

Ca(OH)<sub>2</sub> を 0.5kg/kg-シリカゲルの割合で加え、水を 200cm<sup>3</sup>/kg-シリカゲルの割合で加え、保持温度 573K、保持時間 20min、圧縮力 350kg/cm<sup>2</sup> 等の条件で 20mm φ の固化体を作製し、一軸圧縮強度 643kg/cm<sup>2</sup>、298K の脱イオン水を 8.0cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>-固化体のみかけの表面積になるようにして固化体を 28d 浸漬して、クリプトン回収技術開発施設からの模擬廃シリカゲルの場合、Si 及び Ca の 28d での浸出率（規格化していない）をそれぞれ  $9.5 \times 10^{-5}$  及び  $2.2 \times 10^{-5}$ g/cm<sup>2</sup>・d を得ている。

#### 3.4.2 低レベル濃縮廃液核種除去スラッジ

柏井他<sup>12)</sup>は低レベル濃縮廃液（限外ろ過法による核種除去は考えておらず、スラッジではない）を対象とした模擬廃棄物 30wt%、固化基質はリン酸カルシウム (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) を添加したガラスビーズ、添加剤は Ca(OH)<sub>2</sub>、保持温度 523K、保持時間 1h、圧縮力 300kg/cm<sup>2</sup> で約 20mm φ、約 30mmH の固化体を作製し、固化体の密度 2.2g/cm<sup>3</sup>、一軸圧縮強度 550kg/cm<sup>2</sup>、298K の純水 250cm<sup>3</sup> に固化体を 30d 浸漬して NaI として加えた I の規格化浸出率  $1.7 \times 10^{-3}$ g/cm<sup>2</sup>・d を得ている。また、角田他<sup>13)</sup>は模擬低レベル濃縮廃液乾燥粉体を作製し、模擬廃棄物 15, 25, 35wt%、固化基質はホウケイ酸ガラス 60, 48.9, 39wt%、添加剤は Ca(OH)<sub>2</sub>+NaAlO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O 25, 26.1, 26wt% (H<sub>2</sub>O は 3-5wt%)、保持温度 523K、保持時間 20min、圧縮力 250kg/cm<sup>2</sup> で約 20mm φ、約 30mm H の固化体を作製し、模擬廃棄物 35wt%、固化基質 39wt%、添加剤は Ca(OH)<sub>2</sub>+NaAlO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O 26wt% (H<sub>2</sub>O は 3-5wt%) の場合の固化体の密度 1.98g/cm<sup>3</sup>、一軸圧縮強度 390kg/cm<sup>2</sup>、298K のイオン交換水に固化体を 28d 浸漬して Na の 28d の時点での規格化浸出率  $2.8 \times 10^{-3}$ g/cm<sup>2</sup>・d (I は模擬廃棄物に含まれていない) を得ている。また、片倉他<sup>14,15)</sup>は商業再処理施設に向け模擬濃縮廃液乾燥粉体を用いて、廃棄物含有率 35wt% で 50mm φ、100mmH 及び 180mm φ、360mmH の固化体を作製している。また、飯島他<sup>16)</sup>は、模擬低レベル濃縮廃液核種除去スラッジを作製し、シリカゲルを 0.163g/g-乾燥スラッジ、水を 0.12-0.326g/g-乾燥スラッジ添加し、保持温度 573K、保持時間 1h、圧縮力 25MPa で約 100mm φ の固化体を作製し、硝酸塩等の可溶性成分を絞り出して分離しつつ固化する方法を開発している。

#### 3.4.3 廃ヨウ素フィルター

廃 AgX の水熱固化に関連しては、久保田他<sup>11,17)</sup>は、I<sub>2</sub> 結晶からヨウ素を 343K で 0.14g/g-AgX 吸着させた模擬廃 AgX に添加剤として Ba(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O を 0.2g/g-模擬廃 AgX の割合で加え、保持温度 523K、保持時間 20min、圧縮力 350kg/cm<sup>2</sup> で約 20mm φ の固化体を作製し、固化体の密度 2.07g/cm<sup>3</sup>、一軸圧縮強度 202kg/cm<sup>2</sup>、X線回折分析により、固化によってゼオライト構造が壊れること、298K の脱イオン水を 8.0cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>-固化体のみかけの表面積になるようにして固化体を 28d 浸漬して、I の 28d での浸出率（規格化していな

い)  $1.6 \times 10^5 \text{g/cm}^2 \cdot \text{d}$  を得ている。また、小松他<sup>18)</sup>は、L 結晶からヨウ素を 423K で 20wt%AgX に吸着させた模擬廃 AgX に固化基質はシリカ粉末又はホウケイ酸ガラス、添加剤として純水のみ、水ガラス又は 10N-NaOH 水を加え、保持温度 623K、保持時間 1h、圧縮力  $1000 \text{kg/cm}^2$  で約 40mm  $\phi$ 、5mmH の固化体を水熱HIP法で作製し、特にホウケイ酸ガラスと 10N-NaOH 水の組み合わせで緻密な固化体を得られたと報告している。また、本間他<sup>19)</sup>はヨウ素を 25wt%含む模擬廃 AgX に固化基質はなし、シリカ粉末、アルミナ粉末、ジルコン粉末、ホウケイ酸ガラス、ソーダガラス又は火山灰、添加剤として純水、1N-NaHCO<sub>3</sub>、又は 10N-NaOH 水を加え、保持温度を 873K、圧縮力  $1000 \text{kg/cm}^2$  以上で固化体を水熱HIP法で作製し、10N-NaOH 水を加えた場合一軸圧縮強度  $2000\text{-}4000 \text{kg/cm}^2$  程度、363K の純水に固化体を 100h 浸漬して、重量減少率が 0.5-1.0wt%程度としている。

廃 AgZ の水熱固化に関連しては文献はない。

廃 AgS の水熱固化に関連しては、久保田他<sup>20)</sup>は AgS(AC6120/12)に L を 593K で  $0.122 \text{g/g-AgS}$  吸着させた模擬廃 AgS に Ca(OH)<sub>2</sub> を  $0.5 \text{kg/kg-AgS}$  の割合で加え、水を  $300 \text{cm}^3/\text{kg-AgS}$  加え、バインダーを  $0.25 \text{kg/kg-AgS}$  加えて、保持温度 623K(保持時間については記述なし)、圧縮力  $350 \text{kg/cm}^2$  で約 20mm  $\phi$  の固化体を作製し、固化体の密度  $1.42 \text{g/cm}^3$ 、一軸圧縮強度  $331 \text{kg/cm}^2$ 、X線回折分析により固化によってシリカゲルの幅広いピークが消え、同定はされなかったが新たな結晶相のピークが見られ、298K の脱イオン水を  $8.0 \text{cm}^3/\text{cm}^2$ -固化体のみかけの表面積になるようにして固化体を 28d 浸漬して、I、Si、Ca の 28d での浸出率(規格化していない)としてそれぞれ  $3.4 \times 10^4$ 、 $2.4 \times 10^5$ 、 $1.9 \times 10^5 \text{g/cm}^2 \cdot \text{d}$  を得ている。

#### 3.4.4 その他の廃棄物

炭酸吸収トバモライトの水熱固化に関連しては、五十嵐他<sup>21)</sup>は、トバモライト粉末 280g、水 56.0g、NaOH5.6g を圧縮力  $255 \text{kg/cm}^2$ 、保持温度 573K、保持時間 1.5h として、100mm  $\phi$ 、28.6mmH の固化体を作製し、密度  $1.27 \text{g/cm}^3$ 、圧縮強度  $510.1 \text{kg/cm}^2$  を得ている。

焼却灰の水熱固化に関連しては、久保田他<sup>18)</sup>は、廃木材及び紙類を主に焼却している焼却炉の灰にリン酸カルシウム、酸化カルシウムを重量比で 10 : 1.5 : 0.2 の割合で混合した模擬焼却灰にバインダーを  $0.33 \text{kg/kg}$ -模擬焼却灰の割合で加え、5N-NaOH 水を  $100 \text{cm}^3/\text{kg}$ -焼却灰+バインダー加えて、保持温度 573K、保持時間 20min、圧縮力  $350 \text{kg/cm}^2$  として、約 20mm  $\phi$  の固化体を作製し、一軸圧縮強度が  $277 \text{kg/cm}^2$ 、298K の脱イオン水を  $8.0 \text{cm}^3/\text{cm}^2$ -固化体のみかけの表面積になるようにして固化体を 28d 浸漬して、Si、Na の 28d での浸出率(規格化していない)をそれぞれ  $4.4 \times 10^5$ 、 $8.1 \times 10^5 \text{g/cm}^2 \cdot \text{d}$  を得ている。

廃溶媒液処理残渣(リン酸ランタン系)の水熱固化に関連しては文献はない。

廃砂の水熱固化に関連しては角田他<sup>19)</sup>はアンスラサイト(平均粒径 0.7mm)、砂(平均粒径 0.4mm)、砂(平均粒径 2-3mm)のものを容量比で 5 : 5 : 1 で混合し、H<sub>2</sub>O と NaNO<sub>3</sub> を 50 : 1 の重量比とした溶液に充分含浸させたものを乾燥したものを模擬廃砂とし、模擬廃砂 30wt%、ホウケイ酸ガラス 53.5wt%、NaOH+Ca(OH)<sub>2</sub> 水溶液 16.5wt%で、保持温度 573K、保持時間 20min、圧縮力  $350 \text{kg/cm}^2$  で約 20mm  $\phi$  の固化体を作製し、密度  $1.77 \text{g/cm}^3$ 、一軸圧縮強度  $420 \text{kg/cm}^2$  を得ている。

なお、添付 1 に動燃技術資料となっている水熱固化文献の概要を付した。

### 3.5 試験の概要

まず、3.1 で述べた個々の廃棄物毎に、3.4 で示した文献調査結果を基に検討した結果どのような水熱固化試験を行ったかの概要を以下にまとめる。試験条件や試験結果さらに考察については次章以下に記述する。

#### 3.5.1 廃シリカゲル

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加剤として水熱固化試験が久保田<sup>11)</sup>により成されているので  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と他のアルカリ土類の水酸化物及び  $\text{NaOH}$  を添加剤とした水熱ホットプレス固化試験を行った。

#### 3.5.2 低レベル濃縮廃液核種除去スラッジ

沈澱、共沈及び限外濾過を主とした核種除去プロセス<sup>22,23,24)</sup>から生じる低レベル濃縮廃液核種除去スラッジ（以下、スラッジという）には、放射性廃棄物処分の観点から重要な超半減期の放射性核種が含まれており、合理的な放射性廃棄物の処理・処分技術の確立に向けて、スラッジを減容性に優れ、安定な固化体とすることが求められる。

スラッジの特徴として以下が挙げられる。

- ① ヨウ化銀形態のヨウ素化合物を含む。ヨウ化銀の融点は 825K、沸点は 1779K、蒸気圧は表 2.1.1 となり<sup>9)</sup>、高温下で揮発しやすい。
- ② 添加された捕集剤が沈澱して生じる鉄化合物（共沈時は、一般に水酸化鉄（Ⅲ）とよばれる、正しくは酸化水酸化鉄（Ⅲ）の非晶質微粒子状の物質  $(\text{FeO}_x\text{2}(\text{OH})_{3-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $x$  も  $n$  も条件により異なる）と考えられる<sup>25)</sup>を含む。
- ③ 溶液を含むスラリー状のスラッジであるため、低レベル濃縮廃液に含まれる塩（硝酸ナトリウム ( $\text{NaNO}_3$ )、亜硝酸ナトリウム ( $\text{NaNO}_2$ )、炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )）及び水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ ) という可溶性成分を含む。

これらのスラッジの特徴に対し、水熱固化法は以下の特徴を有する。

- ① 密閉系での固化処理であり、固化処理温度も 573K 程度と低く、ヨウ素の揮発を抑えることが出来る。
- ② スラッジに含まれる鉄化合物を固化体の形成材として利用し、母材を加えないあるいは出来る限り少なくして減容性の優れた固化体を作製する可能性がある。

針鉄鉱 (geothite,  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ ) は堆積性起源の鉄鉱床の主要鉱石の一つであり、赤鉄鉱 (hematite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) は堆積性起源の鉄鉱床の広域変成作用による産物にも見られる<sup>26)</sup>ので、水熱固化処理によって、堆積岩状の固化体を得られることが期待できる。ヨウ化銀についても、鉱物としてヨウ化銀鉱 (Iodyrite, Iodargyrite,  $\beta\text{-AgI}$ 、ウルツ鉱型構造、六方晶系)、マイヤーズ鉱 ( $\gamma\text{-AgI}$ 、セン亜鉛鉱型構造、等軸晶系) が銀鉱床の酸化帯にあることから<sup>27,28)</sup>、鉱物状の固化体を得られることが期待できる。

水熱ホットプレス法では、スラッジの主要成分となっている可溶性の塩を水熱ホットプレス時の Squeeze 機能を利用して、固化と同時に可溶性成分を分離し、より減容性に優れた固化体を得ることが期待できる。

模擬スラッジを対象に、水熱HIP法による固化試験を行ったが、可溶性成分のために固化体は水と接触すると容易に崩れるものであったので、100mm  $\phi$  の固化体作製用水熱固

化装置を用いて、Squeeze 機能に期待して、水熱ホットプレス法による固化試験を行った。

### 3.5.3 廃ヨウ素フィルター

廃 AgX に対しては、久保田他<sup>19)</sup>により  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  を添加剤とした水熱固化試験が成されているが、2.1 で述べるように、AgX を非晶質化してヨウ素を固定する事を考え、水熱ホットプレス法により固化し、特に結晶構造の変化を調べた。

廃 AgZ に対しては、水熱固化研究は行われてきておらず、よって、水熱ホットプレス法による固化試験を行った。

廃 AgS に対しては、久保田他<sup>20)</sup>により  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加剤とした水熱ホットプレス固化試験が成されているが、より添加剤を減らし、減容性に優れた固化体を得るという目的で、100MPa までの圧縮力をかけることができる水熱ホットプレス装置 (30mm φ 固化体作製用) を用いて水のみを加えた水熱ホットプレス固化試験を行った。

### 3.5.4 その他の廃棄物

炭酸吸収トバモライトに対しては、水のみを加え、100MPa までの圧縮力をかけることができる水熱ホットプレス装置 (30mm φ 固化体作製用) を用いて水熱ホットプレス固化試験を行った。

焼却灰に対しては、久保田他<sup>19)</sup>により NaOH を添加剤とした水熱ホットプレス法による研究があるが、より高温、高圧密力とし得る水熱HIP法で水のみを加え固化試験を行った。

灰溶媒処理残渣に対しても水熱ホットプレス法よりもより高温、高圧密力とし得る水熱HIP法で、水のみを加え固化試験を行った。

廃砂に対しては、角田他<sup>13)</sup>により NaOH 水及びホウケイ酸ガラスを添加した水熱ホットプレス法による固化研究があるが、より高温、高圧密力とし得る水熱HIP法で固化試験を行った。

以上の個々の廃棄物毎に対して実施した固化試験をまとめて表 3.5.1 に示す。

## 3.6 試験の経緯

環境技術第二開発室で実施した試験の経緯を図 3.6.1 に示し、実施内容の概要について以下に年度ごとに記す。

平成3年度：100mm φ 固化体作製用水熱ホットプレス装置を用いてシリカゲル 85wt%、NaOH12.5wt%、 $\text{H}_2\text{O}$ 2.5wt%、保持温度 573K、保持時間 1h、圧縮力 25MPa で固化し、固化体のX線回折分析から水熱固化処理によってシリカゲルの一部が石英となることを確認した。<sup>29)</sup>

平成4年度：100mm φ 固化体作製用水熱ホットプレス装置を用いてシリカゲルに、水のみ、NaOH + 水、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  + 水、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  + 水、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$  + 水それぞれを加えたもの、あるいは、AgI と  $\text{NaNO}_3$  等の混合物 + 水を保持温度 573K、圧縮力 25MPa、保持時間はシリカゲル + 水のみは 5h、他は 1h で固化しX線回折分析を行った。<sup>30)</sup> シリカゲルに対する添加剤としては  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  等が有効であったが、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  は固

化が充分ではなかった。また、 $\text{NaNO}_3$  等の可溶性の塩を絞り出しつつ固化することの可能性を確認した。<sup>31)</sup>

水熱HIP法により、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AgI}$ 、 $\text{Fe}$  のアルカリ沈澱粉末、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LaPO}_4$ 、に対して水のみ又は  $\text{NaOH}$  水を加え、保持温度 673K、保持時間 1h、圧縮力 200MPa で固化し、X線回折分析等を行った。<sup>30,31,32)</sup>

平成5年度：100mm φ 固化体作製用水熱ホットプレス装置を用いて、模擬低レベル濃縮廃液核種除去スラッジに、シリカゲルを 0.163g/g-乾燥スラッジ、水を 0.12-0.326g/g-乾燥スラッジ添加し、保持温度 573K、保持時間 1h、圧縮力 25MPa で約 100mm φ の固化体を作製し、硝酸塩等の可溶性成分を絞り出して分離しつつ固化した。X線回折分析によって石英が生成していること等を確認した。<sup>16,33)</sup> また、30mm φ 固化体作製用水熱固化処理装置を設置した。

平成6年度：AgX（銀-X型ゼオライト）、AgZ（銀-高シリカゼオライト）、AgS（銀シリカゲル）、炭酸吸収トバモライトについて、40g の試料に水を 0, 0.1, 0.3, 0.5g/g-試料の割合で加え、保持温度 623K、保持時間 3h、圧縮力 50MPa 又は 100MPa で 30mm φ の固化体を水熱ホットプレス法で作製し、X線回折分析を行った。<sup>34)</sup> AgX については水熱固化処理によって結晶構造が壊れ非晶質化した。

平成7年度：低レベル濃縮廃液核種除去スラッジの水熱固化に関しては、模擬低レベル濃縮廃液核種除去スラッジを作製し、加圧ろ過により液相を分離しケーキ状にした後、Na-X型ゼオライト及び  $\text{NaOH}$  水を加え、水熱ホットプレス法により、保持温度 623K、保持時間 1.5h、圧縮力 50MPa で、可溶性の塩を分離しつつ、30mm φ の固化体を作製する基礎試験を行った。固化基質として加えたゼオライトは結晶構造が変わった。

廃 AgX の水熱固化に関しては、40g の AgX を用いて水熱ホットプレス法により、保持温度 623K、保持時間 3h、圧縮力 50MPa 又は 100MPa、水添加量 0, 0.1, 0.3, 0.5g/g-AgX で作製した 30mm φ の固化体を一軸圧縮強度測定、X線回折分析を行った。また、AgZ、AgS の固化体の一軸圧縮強度測定を行った。

## 4. 廃シリカゲル

### 4.1 試験手順

水熱ホットプレス法による固化試験の手順を図 4.1.1 に示す。

### 4.2 試験条件

水熱ホットプレス固化装置（100mm φ の固化体作製用）を用いて固化を行った。クリプトン回収技術開発施設から発生する廃シリカゲルを想定して、富士デヴィソン社製 FD-01 と RD を 6 : 4 の重量比で混合したものを模擬シリカゲルとした。圧縮力は 25MPa、保持温度は 573K とした。添加剤等は表 4.2.1 とした。

### 4.3 試験結果及び考察

試験結果の要点を表 4.2.1 に示す。

模擬シリカゲルに、水を 15wt% 加え圧縮力 25MPa、573K で 5h 保持した場合、固化体は表面が固化されているように見え、固化体形状は保っているものの内部は脆く、シリカゲルは粉末状になり、強固な固化体とはならなかった。固化体上部、固化体下部、固化体表面の X 線回折分析結果を図 4.3.1-3 に示す。固化体には石英のピークは認められず、非晶質のままであった。固化体表面では、離型剤のモリブダインの成分である  $\text{MoS}_2$  のピークが認められた。

模擬シリカゲルに NaOH を 12.5wt%、水を 2.5wt% 加え圧縮力 25MPa、573K で 1h 保持した場合、上部は固化していたが、下部は固化しなかった。固化前の NaOH を添加したシリカゲル、固化体上部、固化体下部の X 線回折分析結果を図 4.3.4-6 に示す。固化体には石英のピークが認められた。

模擬シリカゲルに、水を 14.9wt%、NaOH を 6.0wt% 加え、圧縮力 25MPa、573K で 1h 保持した場合、比較的良好な固化体を得られた。ただし、側面、底面の固化が充分ではないことが認められた。また、固化体と金型の固着がみられた。固化体の X 線回折分析結果を図 4.3.7 に示す。固化体には石英のピークが認められた。固化体の走査型電子顕微鏡による二次電子像を図 4.3.8 に示す。シリカゲルの粒子間にこれらを接合する結晶が生成していることがわかる。浸出液は蒸留水、液温 313K、雰囲気は大気下、 $S A / V = 0.1\text{cm}^{-1}$  の条件で行った浸出試験の結果を表 4.3.1 に示す。28d における見かけの表面積による重量減少率は約  $1.2 \times 10^3\text{g/cm}^2 \cdot \text{d}$  であった。シリカゲルのかさ密度は  $7.3 \times 10^3\text{kg/m}^3$ 、固化体のかさ密度は  $1.4 \times 10^3\text{kg/m}^3$  であった。固化体の高さは実測しなかったので、かさ密度の変化から減容係数<sup>35)</sup>を求めると

$$(79.1/7.3 \times 10^3) \div (100/1.4 \times 10^3) = 1.52 \text{ となる。}$$

模擬シリカゲルに、水を 15.4wt%、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を 3.2wt% 加え、圧縮力 25MPa、573K で 1h 保持した場合、ほとんど固化しなかった。

模擬シリカゲルに、水を 15.0wt%、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を 5.5wt% 加え、圧縮力 25MPa、573K で 1h 保持した場合、固化体を得られたが充分ではなかった。また、側面、底面の固化が充分ではないことが認められた。固化体の X 線回折分析結果を図 4.3.9 に示す。固化体にはカルサイトのピークが認められたが、石英のピークは認められなかった。浸出液は蒸留水、液温

313K、雰囲気は大気下、 $S A / V = 0.1\text{cm}^{-1}$  の条件で行った浸出試験の結果を表 4.3.2 に示す。28d における見かけの表面積による重量減少率は約  $1.3 \times 10^{-4}\text{g/cm}^2 \cdot \text{d}$  であった。固化体のかさ密度は  $1.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  であった。固化体の高さは実測しなかったため、かさ密度の変化から減容係数を求めると

$$(79.5/7.3 \times 10^2) \div (100/1.2 \times 10^3) = 1.31 \text{ となる。}$$

模擬シリカゲルに、水を 14.0wt%、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (試薬としては  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  を用いた) を 12.0wt% 加え、圧縮力 25MPa、573K で 1h 保持した場合、比較的良好な固化体を得られた。ただし、側面、底面の固化が充分ではないことが認められた。固化体の X 線回折分析結果を図 4.3.10 に示す。固化体にはクリストバライト及び石英のピークが認められた。固化体の走査型電子顕微鏡による二次電子像を図 4.3.11 に示す。浸出液は蒸留水、液温 313K、雰囲気は大気下、 $S A / V = 0.1\text{cm}^{-1}$  の条件で行った浸出試験の結果を表 4.3.3 に示す。28d における見かけの表面積による重量減少率は約  $2.4 \times 10^{-4}\text{g/cm}^2 \cdot \text{d}$  であった。固化体のかさ密度は  $1.3 \times 10^3\text{kg/m}^3$  であった。固化体の高さは実測しなかったため、かさ密度の変化から減容係数を求めると

$$(74/7.3 \times 10^2) \div (100/1.3 \times 10^3) = 1.32 \text{ となる。}$$

また、30mm  $\phi$  固化体作製用水熱ホットプレス装置による 30mm  $\phi$  固化体によって測定した一軸圧縮強度は  $105\text{kg/cm}^2 (\geq 15\text{kg/cm}^2)$  であった。

NaOH と水を加えた場合に下部の固化が充分でなかったのは、固化体下部においても上部と同様のシリカゲルの一部の石英化が生じていることが X 線回折分析の結果からわかるので溶解・析出の化学反応が不十分であったのではなく、粒子同士がこう結するための圧密力が下部に充分伝わっていなかったことが考えられる。その原因としては、上部のシリカゲルが金型内面と固着し上部ピストンの移動を妨げる抵抗となった恐れがある。この現象は、金型の材質を、例えばこの試験時の SUS430 からより耐食性に優れていると考えられるニッケルに変えて同様の試験を行うことや金型の表面分析により反応生成物を明らかにして固着のメカニズムを推察することで明らかにしていけると思われる。

水のみではシリカゲルの強固な固化体を得られなかったことから、シリカゲルの溶解・析出の反応速度を早め、粒子間のこう結を進めるためにアルカリ土類の水酸化物  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$  を加えた結果、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$  の場合に比較的良好な固化体を得られたのは  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は水の温度が上昇するとその溶解度が下がり、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$  は溶解度が上昇するためと考えられる。

## 5. 低レベル濃縮廃液核種除去スラッジ

### 5.1 試験手順

水熱ホットプレス法による固化の試験手順を図 5.1.1 に示す。また、水熱HIP法による固化の試験手順を図 5.1.2 に示す。

減容係数は、模擬スラッジの容積を水熱固化後の固化体容積（セパレータは除く）で除すことによりもとめた。

固化体評価は、模擬スラッジ及び水熱固化体の粉末法X線回折分析を行い、その変化から評価した。

絞り出し水中の元素分析については、ヨウ素に対し、四塩化炭素により抽出し、吸光度法により定量した。

### 5.2 試験条件

水熱ホットプレス法用の模擬スラッジ（含水分を除く）の組成は、以下の考えによって設定した。

①核種除去コールド試験で用いている模擬廃液<sup>36)</sup>の100ppm以上の元素を対象にした。ただし、Siについては、後述する添加材であるシリカゲルの変質を分析しやすくするために除き、Alについては、固化基質として働くことが考えられるため対象に加えた。

② I, Ce, Fe, Ca, Mg 及び Al は、模擬廃液中の全量が沈澱し、模擬スラッジ側に移行するものとした。

これに基づき模擬スラッジ（含水分を除く）の原料を表 5.2.1 のように設定した。

模擬スラッジ（含水）は、原料 1056g/固化体に対して、① 150cm<sup>3</sup> ② 300cm<sup>3</sup> ③ 450cm<sup>3</sup> の3条件で水を加えて作製するものとした。（すなわち、水添加量は、① 142 ② 284 ③ 426g/1000g ースラッジとなる。）

含水率の異なる3種の模擬スラッジ（含水）は、以下の手順で作製した。ここで、加える試薬の量は表 5.2.1 に示されている。

(1) Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O を水 50cm<sup>3</sup> に溶解する。

(2) NaOH を水 50cm<sup>3</sup> に溶解する。

(3) NaNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, AgI, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を粉末のまま混合する。

(4) (2) の溶液に(1)の溶液を注ぎ、攪拌する。② 300cm<sup>3</sup> ③ 450cm<sup>3</sup> の場合、残りの水も加える。

(5) (4) の溶液に(3)の粉末を入れ、混練する。

添加材として、スラッジ中の水を保持し、低温で水とともにスラッジが流出するのを防ぎ、また、水熱固化体の固化基質として働くことを期待して、シリカゲル（FUJI-DAVISON CHEMICAL LTD. Micro Bead Silica Gel 3A (50-150 mesh) を乳鉢で粉砕し、孔眼寸法 74 μm のふるいを通したもの）をスラッジ（含水状）に 163g/1000g ースラッジ（含水分を除いた成分のみに対して）加え混練した。

固液分離を容易にするために、水熱固化時にはこの試料の上下にセパレータとしてケイ砂（山菱工業株式会社、アンストライト（平均粒径 0.7mm）、砂（平均粒径 0.4mm）、砂（平

均粒径 2 ~ 3mm) を 3.5 : 8 : 1.6 の重量比で混合したもの) を上部、下部それぞれに 200g を配した。

水熱固化時の温度及び圧密力の条件は以下の通りである。

	1.5h	2.5h
温度 :	室温 → 573 K (1 h 保持)	→ 373 K
圧密力 :	25 MPa (加熱開始時から試験終了時まで継続して加圧)	

水熱HIP法の固化対象粉末は、スラッジの不溶性成分の主成分である鉄化合物として、添付2. 鉄の沈澱物の乾燥粉末のX線回折分析結果から、酸化第二鉄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 和光純薬工業株式会社、等級指定なし及び純正化学株式会社、化学用 (後述のH<sub>2</sub>O 1wt%の試験条件のもの) ) とし、処分の観点から重要な放射性核種となる <sup>129</sup> I に対応する化合物としてヨウ化銀 (AgI, 小島化学薬品株式会社、試薬特級) を用いた。試験条件を表 5.2.2 に示す。

### 5.3 試験結果及び考察

#### 5.3.1 水熱ホットプレス法による試験結果

固化体の外観及び断面を図 5.3.1 に示す。減容係数として 3.3 が得られた。(図 5.3.2 参照) 固化体 (水添加量 284g/1000g - スラッジ (含水分を除く)、セパレータ部を除く) の一軸圧縮強度は 1014kg/cm<sup>2</sup> (≥ 125kg/cm<sup>2</sup>) であった。

模擬スラッジ (含水していないもの) 及び水熱ホットプレス固化体 (水添加量① 142 ② 284 ③ 426g/1000g - スラッジ (含水分を除く)) の粉末法 X 線回折分析結果を図 5.3.3-7 に示す。水熱固化体では模擬スラッジに認められる硝酸ナトリウムの強度が 9987cps から① 326 ② 100 ③ 330cps に変化している。水添加量② 284 ③ 426g/1000g - スラッジ (含水分を除く) の固化体では、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O に帰属するピークが発現している。また、Quartz のピークが固化体には生成している。酸化鉄及び酸化セリウムについては含有率が小さいため、ピークを認めるのは困難である。粉末法 X 線回折分析の結果認められた物質を表 5.3.1 に示す。

含水率の異なる 3 種の模擬スラッジに対する、絞り出し水中のヨウ素の濃度及び模擬スラッジ中のヨウ素の量が 3.53g/固化体であることから算出した絞り出し水中へのヨウ素の浸出割合を図 5.3.8 に示す。

水熱ホットプレス法による固化において、絞り出し水中のヨウ素の濃度は、常温付近でのヨウ化銀の溶解度と比較して大きい。図 5.3.9 にヨウ化銀の溶解度を示す<sup>37)</sup>。なお、図中の直線は、一般には溶解度の温度依存性は以下の van't Hoff の式に従うことが知られている<sup>38)</sup>ので、これに従うとして外挿したものである。

$$\frac{d(\ln K)}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H^{\circ}}{R}$$

K : 平衡定数

$\Delta H^\circ$  : 標準エンタルピー変化、換言すれば定圧反応熱

R : 気体定数

この理由としては、以下の標準電極電位から、この溶液系では  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が存在するために  $\text{OH}^-$  が過多となり、(2) は左へ、従って (1) が右に進み易くなって、 $\text{AgI}$  の還元反応が起こった可能性がある。



### 5.3.2 水熱HIP法による試験結果

水熱HIP法によって、試薬の酸化第二鉄（和光純薬工業株式会社）、ヨウ化銀（小島化学薬品株式会社、特級）、鉄のアルカリ沈澱スラッジの乾燥粉体を固化した結果を以下に記す。

固化体の外観及び断面を図 5.3.10-11 に示す。得られた減容係数を表 5.3.2 に示す。酸化第二鉄の固化体(Fe95)についてイオンエッチング法で薄膜試験片を作製し、TEMによる粒界の観察及びSTEMによる組成・構造の分析を行った。その結果、大別して、こう結状態の異なる3種の粒界が認められた。

## ・ T E M

図 5.3.12 に低倍像を示すが、Hematite 粉末の粒径は  $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$  程度である。各粒間に観察される低コントラスト部は、イオンエッチングの際に補強の目的で用いたエポキシ樹脂である。Hematite 粒子は結晶方位によって様々な回折コントラストを有している。

図 5.3.13 に中倍像を示すが、一粒子の周囲には複数個の粒子がこう結しており、その粒界はかなり平坦性が高い。

①粒界面が電子線入射方向に対して原子レベルで水平であること、②両側粒子の格子像が得られる程薄膜化されていること、③両側粒子が、格子像が得られる方位であることに注意し、こう結状態の異なる 3 粒界の高倍像を図 5.3.14 ~ 図 5.3.15 (粒界 A)，図 5.3.16 ~ 図 5.3.17 (粒界 B)，図 5.3.18 ~ 図 5.3.19 (粒界 C) に各々示す。

粒界 A の上部には、 $0.5\text{nm}$  程度の低コントラスト薄層が観察され、それは上方に向うに従って厚くなっている。粒界 B は一部分しか接しておらず、その粒界には  $1\text{nm}$  程度の構造の乱れた層が観察される。非接触部にも微結晶が観察される。粒界 C は両側粒子の格子が密に合わさっており、粒界層は全く観察されない。

## ・ S T E M

図 5.3.20, 図 5.3.21 に S T E M 像を示す。尚、像中には E D X 一点分析位置を 1, 2, ... で、E D X 一線分析位置を矢印 (X-X') で、極微電子線回折撮影位置を ①, ②, ... で各々示す。図 5.3.20 の粒界についての E D X 結果を図 5.3.22 ~ 図 5.3.28 に示すが、粒界部 (分析位置 5) において、粒内 (分析位置 1, 2) より O 濃度が 8atm% 程度増加している。この濃度上昇は、粒界より  $2\text{nm}$  位置 (分析位置 4, 6) でも確認できる。図 5.3.29 には、Fe-K 線, Fe-L 線, O-K 線でカウントした E D X 線分析結果を示す。Fe 濃度は粒界で減少しているのが読み取れるが (矢印)、O 濃度についてはカウント数が少なく、十分なプロファイルが得られていない。図 5.3.30 に極微電子線回折結果を示すが、粒界 (分析位置 ②) でも回折強度は減少しておらず、ほぼ分析位置 ③ と同様のスポットが現れている。矢印で示したスポットは分析位置 ① 内にも現れておらず、粒界固有のものと考えられるが、分析位置 ③ の禁制が破れたものと解釈できる。いずれにしても、粒界での非晶ライクな層は存在しておらず、T E M 像中の粒界 C に類似した粒界と考えられる。

図 5.3.21 上段の粒界についての E D X 分析結果を、図 5.3.31 ~ 図 5.3.33 に示すが、粒界 (分析位置 9) では O 濃度の上昇以外に Mg の偏析も認められる。極微電子線回折の結果 (図 5.3.34 左列)、この粒界部 (分析位置 ⑤) は回折波が殆ど励起されておらず、非接触な領域が存在していることがわかる。この粒界は S T E M 像中において、両側粒子が一部分しか接しておらず、T E M 像中の粒界 B に類似した粒界と考えられる。

図 5.3.21 下段の粒界についてのEDX結果を図 5.3.35 ~ 図 5.3.37 に示す。この領域についても、粒界部（分析位置1 2）においてO濃度の上昇が認められる。また、極微電子線回折結果を図 5.3.34（右列）に示すが、粒界部（分析位置⑧）でセンタースポット（矢印）周囲のハローが強く現れており、非晶性が若干高くなっている。STEM像中では平坦性の高い粒界である事から、TEM像中の粒界Aに類似した粒界と考えられる。

以上まとめると、構造的には界面層のない粒界と界面層のある粒界とに大別できるが、組成的にはOの濃度上昇が主な組成変動である事が判明した（稀にMgの微量偏析が認められた。）

粉末法 X 線回折分析の結果を図 5.3.38-42 に示す。

硝酸ナトリウムを含む鉄の沈澱スラッジの固化体は水と接触するとその形が崩れるものであった。よって、低レベル濃縮廃液核種除去スラッジに対して水熱 H I P 法を適用してゆくためには、硝酸ナトリウムといった可溶性の塩を washing 等により分離することが適切と考えられるがプロセスが複雑となることなどから低レベル濃縮廃液核種除去スラッジに対しては可溶性の塩を分離しつつ固化しえる水熱ホットプレス固化法の方が適していると思われる。

水熱 H I P 法固化では、TEM 像 (Fe95 固化体) において、粒子の形状緩和が生じていることが観察できる。粒子の形状緩和の機構としては、一般的には、①接触点の固相の選択的溶解—接触点から離れた場所への再析出による接触面の平滑化②小粒子の溶解—大粒子上への析出③固相中の経路を通る拡散による粒子間のネック成長④互いに接する大粒子と小粒子の合体が考えられる<sup>39)</sup>が、水熱 H I P 法固化は温度条件が通常の焼結よりもかなり低いことから③固相中の経路を通る拡散による粒子間のネック成長の寄与はわずかと考えられ、TEM 像からは界面の消失した大粒子と小粒子の合体粒子状のものがあまり見られないことから④互いに接する大粒子と小粒子の合体もあまり生じていないと思われる。②小粒子の溶解—大粒子上への析出は粒成長・粒子合体を伴うので、保持時間の異なる固化体の TEM 像の比較により寄与しているかどうか判断できる可能性があるが、現状、寄与の程度は判断できない。ただし、②小粒子の溶解—大粒子上への析出は必ずしも接触粒子中心間の接近を必要としないことから、固化体の圧密現象を考察する上では、①接触点の固相の選択的溶解—接触点から離れた場所への再析出による接触面の平滑化の機構が粒子の形状緩和の機構として最も重要であると考えられる。

こう結過程を under cutting model で説明するとすれば、粒界 C が初期段階で粒界 B が最終段階のものと解釈できる。しかし、粒界 A にみられた薄層はむしろ water film diffusion model を支持するものであり、これらの複合されたこう結過程を経ているものと推察される。

また、hematite を水熱 H I P 固化した場合の固化体の結晶相も hematite と変わらず別の結晶相が生成していないことは、図 5.3.43 に示す<sup>40)</sup>563K (290 °C) における Fe-H<sub>2</sub>O 系の Eh-pH 図の中性 (水のイオン積は 563K で  $-\log K_w = 10.5$  位なので  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 10.5 + \log[\text{OH}^-]$  となり中性は  $\text{pH} = 5.25$  あたり) で特に還元性でなければ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が支配種であることから理解できる。

#### 5.4 今後の課題

6.4 で廃ヨウ素フィルターと共通したヨウ素含有廃棄物の処分に向けての課題として述べる。

## 6. 廃ヨウ素フィルター

### 6.1 試験手順

水熱ホットプレス法による固化試験の手順を図 6.1.1 に示す。

### 6.2 試験条件

水熱ホットプレス固化装置（30mm φ の固化体作製用）を用いて水熱ホットプレス固化を行った。この装置は保持温度を 623K まであげることができるため、この最高温度で Ag-X 型ゼオライトの非晶質化現象が生じるかをみるものとした。圧縮力は 50MPa と 100MPa の 2 条件で、水のみを添加した。固化条件を表 6.2.1 に示す。AgX, AgZ, AgS それぞれの仕様を表 6.2.2-4 に示す。

### 6.3 試験結果及び考察

#### 6.3.1 Ag X

ラサ工業製 AgX を水熱ホットプレス固化した結果を表 6.3.1 に示す。AgX 及び固化体の X 線回折像を図 6.3.1 に示す。固化体の二次電子像を図 6.3.2 に示す。もとの粒子形状が崩れていることが分かる。また、絞り出し水中に見られた銀の粒子についての二次電子像及び特性 X 線分析結果を図 6.3.3-5 に示す。定量的には確認していないが、絞り出し水中にわずかに銀の結晶が見られた。

AgX の非晶質化については、ゼオライトは準安定相であり、水蒸気の存在下高温にすると、より安定な相へと転移する、すなわち、ゼオライトは基本的に水熱処理に対して耐性が低く、通常、ゼオライトのアルミニウム濃度が低い方が耐水熱性が增大するといわれている<sup>6)</sup>ことから、水熱固化処理の条件下でゼオライトの構造が壊れ、再結晶化まではしていない状態となっているものと考えられる。この現象を利用してヨウ素を物理的に閉じ込める機能が期待される。

#### 6.3.2 Ag Z

東レ株式会社製 AgZ (HALOSORB-III) を水熱ホットプレス固化した結果を表 6.3.2 に示す。AgZ 及び固化体の X 線回折像を図 6.3.6 に示す。固化体の二次電子像及び元素のマッピングを図 6.3.7 に示す。もとの粒子から溶解して生成してきたような相が見られるがあまり顕著ではない。

AgZ は AgX のような非晶質化が生じていない。これは、ゼオライトのアルミニウム濃度が AgX よりも低いいため脱アルミニウムといった結晶骨格に影響する現象が起こりにくく、耐水熱性が優れているためと考えられる。

#### 6.3.3 Ag S

Sud-Chemie 社製 AgS (AC-6120/12) を水熱ホットプレス固化した結果を表 6.3.3 に示す。AgS 及び固化体の X 線回折像を図 6.3.8 に示す。固化体の二次電子像を図 6.3.9 に示す。もとの AgS の粒子間にこれを結びつけるような部分が形成されてきていることが分かる。

X 線回折分析の結果から、AgNO<sub>3</sub> は可溶性であるため絞り出し水側に移行し AgS の固

化体にはピークはみられないことがわかる。

#### 6.4 今後の課題

廃 AgX の水熱固化に関しては、高 pH、還元性環境下での浸出試験データを出してゆくことが今後必要である。すなわち、ヨウ素を吸着させた模擬廃 AgX を用いて水熱ホットプレス固化体を作製し、地層処分場の環境を模擬した、高 pH、還元性環境下での 313K あるいは室温での浸出試験データを出してゆく必要があること、より緻密な固化体が得られと考えられる水熱HIP固化法による試験について検討することである。

廃 AgZ については水熱HIP法により、より高温高圧の条件下で、非晶質化する方法について試験を行うことが考えられる。

廃 AgS については水熱HIP法により、より高温高圧の条件下で非常に緻密な固化体とする方法について試験を行う。

5章の低レベル濃縮廃液核種除去スラッジとこの6章の廃ヨウ素フィルターに共通するヨウ素含有廃棄物の処分にむけての課題としては以下が挙げられる。まず、ヨウ素含有廃棄物として重要な廃棄物として以下がある。

①低レベル濃縮廃液核種除去スラッジ（スラリー状）

②廃 AgX（ヨウ素を吸着した銀-X型ゼオライト）（示性式は、

$Ag_{8.4}Na_2[(AlO_2)_{88}(SiO_2)_{106}] \cdot 267H_2O$ で、約 20%の粘土系パイ  
ンダーを含む)

低レベル濃縮廃液核種除去スラッジにおけるヨウ素の存在形態は AgI（ヨウ化銀）<sup>40)</sup>、廃 AgX におけるヨウ素の存在形態は AgX·I<sub>2n</sub>（物理吸着）、(AgI)<sup>+</sup>-X<sup>-</sup>、(Ag… I)<sup>+</sup>-X<sup>-</sup>、<sup>41)</sup>とされている。参考に X 型ゼオライトの結晶構造を図 6.4.1<sup>3)</sup>に示す。陽イオンが安定に存在する場所はソーダライト単位を結んでいる六角プリズムの中及び主空洞に面した酸素六員環である。ホージャサイトの交換性カチオンの位置を図 6.4.2<sup>42)</sup>に示す。

これらを還元性環境の地層に処分した場合、図 6.4.3<sup>43)</sup>に示すように、I<sup>-</sup>（ヨウ化物イオン）として地下水に溶出することが考えられる。固化体の核種の閉じ込め機能について、ヨウ素は瞬時に放出するとして人工バリアからの放出率を解析すると放出率はインベントリに依存し<sup>44)</sup>、<sup>129</sup>I のインベントリが 72.01kg（<sup>129</sup>I の生成量を 147g/MtU<sup>45)</sup>とすると約 490t に相当する）であるベントナイト厚さが 1 m の処分施設での人工バリアからの核種の放出率の解析結果である図 6.4.4<sup>46)</sup>から、<sup>129</sup>I は 10<sup>3</sup>y 程度でほぼ全量が人工バリアから放出され、規格化濃度指数（年間 1 × 10<sup>8</sup> m<sup>3</sup> の水量で希釈された場合の核種の水中濃度を排水中濃度限度<sup>47)</sup>で除したもの）で評価すると <sup>129</sup>I が最も重要な核種であることがわかる。なお、希釈水量を 10<sup>4</sup> - 10<sup>8</sup> m<sup>3</sup>/y の範囲<sup>48)</sup>と考え、<sup>129</sup>I のインベントリがより多い処分場を想定すると、その処分場の性能評価はより厳しいものになる。

よって、ヨウ素に対する放出抑制機能を有する固化技術の開発が期待される。

そのため今後次の研究を進める必要がある。

還元性環境下でヨウ素の浸出率が fractional release で  $10^6 / y$  とすることを考える。低レベル濃縮廃液核種除去スラッジの水熱固化に関しては、マトリックス材としてゼオライトを加え、そのゼオライトを非晶質化あるいは他の鉱物に相変換しつつ固化することを考え、非晶質化、他の鉱物化の条件（ゼオライトの種類、温度、保持時間、水分量、添加剤）を検討し、実現する。ただし、今回の報告の中では記していないが、予察的な試験の結果、保持温度 623K、保持時間 1h、で Na-A 型合成ゼオライト、Ca-A 型合成ゼオライト、Na-X 型合成ゼオライトは非晶質化しなかったことから、ゼオライトの種類、水熱固化処理条件についてさらに検討が必要である。あるいはゼオライト以外のマトリックス材についての試験も必要があると思われる。

## 7. その他の廃棄物

### 7.1 試験手順

炭酸吸収トバモライトの水熱ホットプレス法による固化試験の手順を図 7.1.1 に示す。  
焼却灰、廃溶媒処理残渣、廃砂の水熱HIP法による固化試験の手順を図 7.1.2 に示す。

### 7.2 試験条件

#### 7.2.1 炭酸吸収トバモライト

水熱ホットプレス固化装置（30mm φ の固化体作製用）を用いて水熱ホットプレス固化を行った。この装置は保持温度を 623K まであげることができるため、この最高温度で炭酸吸収トバモライト（主たる成分は炭酸カルシウムである）のこう結現象が生じるかをみるものとした。圧縮力は 50MPa と 100MPa の 2 条件、水のみを添加した。固化条件を表 7.2.1 に示す。炭酸吸収トバモライトの作製手順を図 7.2.2 に示す。

#### 7.2.2 焼却灰

より高温、高圧の条件下で NaOH 等の添加剤を加えない、あるいはわずかな添加量でも水熱固化体を得られるかをみるという観点で、水熱HIP法による固化を行った。模擬焼却灰 95wt%、水 5wt%若しくは NaOH1wt%+水 4wt%とし、圧縮力は 200MPa、保持温度は 673K、保持時間は 1h とした。

#### 7.2.3 廃溶媒処理残渣

より高温、高圧の条件下で NaOH 等の添加剤を加えなくても水熱固化体を得られるかをみるという観点で、水熱HIP法による固化を行った。模擬廃溶媒処理残渣95wt%、水 5wt%若しくは NaOH1wt%+水 4wt%とし、圧縮力は 200MPa、保持温度は 673K、保持時間は 1h とした。

#### 7.2.4 廃砂

より高温、高圧の条件下で NaOH 等の添加剤を加えなくても水熱固化体を得られるかをみるという観点で、水熱HIP法による固化を行った。二酸化ケイ素 95wt%、水 5wt%若しくは NaOH1wt%+水 4wt%とし、圧縮力は 200MPa、保持温度は 673K、保持時間は 1h とした。

### 7.3 試験結果及び考察

#### 7.3.1 炭酸吸収トバモライト

水熱ホットプレス装置（30mm φ 固化体製作用）を用いて、財団法人産業創造研究所で作製した炭酸吸収トバモライト（試料番号 S-9）を固化した結果を表 7.3.1 に示す。炭酸吸収トバモライト及び固化体の X 線回折像を図 7.3.2 に示す。固化体の二次電子像を図 7.3.3 に示す。微細な粒子からなっていることが分かる。

炭酸吸収トバモライトに関する考察としては、カルサイトの結晶構造を残したまま固化されており、カルサイトの熱水下での安定性が示されている。トバモライト ( $\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) の Si 成分は、水のみによる水熱固化でもあり結晶化しているというような現象はみられない。

### 7.3.2 焼却灰

水熱H I P法により得られた焼却灰の固化体のX線回折像を図 7.3.4-5 に示す。固化体（水 5wt%）の二次電子像、反射電子像、特性X線スペクトルを図 7.3.6-7 に示す。固化体（NaOH1wt%、水 4wt%）の二次電子像、反射電子像、元素のマッピングを図 7.3.8-9 に示す。焼却灰のかさ密度は、 $4.22 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 、固化体（水 5wt%）、固化体（NaOH1wt%、水 4wt%）のかさ密度はそれぞれ、 $1.75 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 、 $1.76 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ であった。かさ密度の変化から減容係数を求めると、 $1.75 \div 0.422=4.15$ 、 $1.76 \div 0.422=4.17$ となる。固化体（水 5wt%）、固化体（NaOH1wt%、水 4wt%）の一軸圧縮強度はそれぞれ  $176 \text{kg/cm}^2$ 、 $487 \text{kg/cm}^2 (\geq 125 \text{kg/cm}^2)$ であった。

焼却灰に関する考察としては、水熱固化によって特に新しい結晶相はできてはいないようであり、Al など結晶相がX線回折で見られない元素もあることから、多成分系のためはっきりしないが、非晶質状のものが全体の粒子の接合を担っているのではないかと思う。

### 7.3.3 廃溶媒処理残渣

水熱H I P法により得られた廃溶媒処理残渣の模擬である  $\text{LaPO}_4$  固化体のX線回折像を図 7.3.10-11 に示す。水熱固化処理によって  $\text{LaPO}_4$  が六方晶系から単斜晶系へ結晶構造が変わっている。固化体（水 5wt%）の二次電子像、反射電子像を図 7.3.12 に示す。模擬残渣のかさ密度は  $6.40 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 、固化体（水 5wt%）、固化体（NaOH1wt%、水 4wt%）のかさ密度はそれぞれ、 $2.55 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 、 $2.33 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ であった。かさ密度の変化から減容係数を求めると、 $2.55 \div 0.64=3.98$ 、 $2.33 \div 0.64=3.64$ となる。固化体（水 5wt%）、固化体（NaOH1wt%、水 4wt%）の一軸圧縮強度はそれぞれ  $322 \text{kg/cm}^2$ 、 $351 \text{kg/cm}^2 (\geq 125 \text{kg/cm}^2)$ であった。

水熱固化によって、結晶系が六方晶系（JCPDS40635）から単斜晶系（JCPDS320493）に変わっている。より高温での安定相に変化したものと考えられるが、単に大気下で 673K、1h 加熱した確認試験の結果では結晶相は変わっておらず、水熱H I P時の圧力の影響が考えられるが、はっきりとはしない。

### 7.3.4 廃砂

廃砂を代表する成分を二酸化ケイ素と考え、試薬の二酸化ケイ素（無水ケイ素、沈降製、純正化学株式会社、試薬特級）に対し固化した結果、かさ密度は二酸化ケイ素  $1.3 \times 10^3 \text{kg/m}^3$  に対し、 $2.0 \times 10^3 \text{kg/m}^3$  となったが、外観・性状は粉末の集合体状であった。水熱H I P法により得られた固化体のX線回折像を図 7.3.13-14 に示す。

水のみはこの試験の条件下では、石英の粒子間に十分なこう結を生じさせるだけの溶解・析出反応を起こすのは難しかったといえる。今回の処理温度とは異なるが、773K（500℃）、100barにおける  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等の溶解度を表 7.3.2 に示す。<sup>49,50</sup> 表から、溶解度の高い  $\text{SiO}_2$  が  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と比較して溶解・析出によるこう結が進まなかったという点については、反応速度が  $\text{SiO}_2$  の場合に相当に遅いということが推察される。

## 7.4 今後の課題

炭酸吸収トバモライトに関しては、今後の処分場の性能評価の研究を注視し、固化体に  $^{14}\text{C}$  の放出抑制機能が要求されるのかどうかを明確にしてゆく必要がある。

二酸化ケイ素の水熱HIP法による固化試験の結果、水のみでの添加では十分なこう結をした固化体は得られなかった。廃砂については、アルカリの添加が必要であり、その上で水熱ホットプレス法による固化を検討していくことが望ましいと考える。

## 8. 結言

廃シリカゲルに対しては、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  を添加し、水熱ホットプレス法によって固化することで減容係数 1.3 程度、一軸圧縮強度  $105\text{kg}/\text{cm}^2$  ( $\geq 15\text{kg}/\text{cm}^2$ )、かさ密度  $1.3 \times 10^3\text{kg}/\text{m}^3$  の比較的良好な固化体を得られた。

模擬低レベル濃縮廃液核種除去スラッジの水熱ホットプレス法による固化試験の結果、可溶性成分 ( $\text{NaNO}_3, \text{NaNO}_2$ ) のほとんどが絞り出し水側に分離し、ヨウ化銀の絞り出し水への移行割合は 0.2wt%未満であることがわかった。模擬低レベル濃縮廃液核種除去スラッジの減容係数は、3.3、一軸圧縮強度は  $1014\text{kg}/\text{cm}^2$  ( $\geq 125\text{kg}/\text{cm}^2$ )、であった。

酸化第二鉄、ヨウ化銀、鉄のアルカリ沈澱スラッジの乾燥粉体の水熱HIP法による固化試験の結果、酸化第二鉄の場合減容係数は 5.2 (固化体のかさ密度は  $3.7 \times 10^3\text{kg}/\text{m}^3$ )、ヨウ化銀の場合減容係数は 1.4 (固化体のかさ密度は  $4.9 \times 10^3\text{kg}/\text{m}^3$ ) であったが、鉄のアルカリ沈澱スラッジの乾燥粉体の固化体の場合は水と接触するとその形が崩れるものであった。

AgX の水熱ホットプレス法による固化試験の結果、水を  $0.3\text{g}/\text{g}\text{-AgX}$  添加し、圧縮力  $100\text{MPa}$  の場合で、3.08 という減容係数が得られた。一軸圧縮強度も  $944\text{kg}/\text{cm}^2$  ( $\geq 125\text{kg}/\text{cm}^2$ ) であった。また、AgX が非晶質化する現象を確認した。

AgZ の水熱ホットプレス法による固化試験の結果、水を  $0.3\text{g}/\text{g}\text{-AgZ}$  添加し、圧縮力  $100\text{MPa}$  の場合で、減容係数が 1.78、一軸圧縮強度が  $208\text{kg}/\text{cm}^2$  ( $\geq 125\text{kg}/\text{cm}^2$ ) であった。

AgS の水熱ホットプレス法による固化試験の結果、水を  $0.3\text{g}/\text{g}\text{-AgS}$  添加し、圧縮力  $100\text{MPa}$  の場合で、減容係数が 2.15、一軸圧縮強度が  $533\text{kg}/\text{cm}^2$  ( $\geq 125\text{kg}/\text{cm}^2$ ) であった。

炭酸吸収トバモライトの水熱ホットプレス法による固化試験の結果、水を  $0.3\text{g}/\text{g}$ -炭酸吸収トバモライト添加し、圧縮力  $100\text{MPa}$  の場合で、減容係数が 2.93、一軸圧縮強度が  $889\text{kg}/\text{cm}^2$  ( $\geq 125\text{kg}/\text{cm}^2$ ) であった。

焼却灰の水熱HIP法による固化試験の結果、 $200\text{MPa}$ 、 $673\text{K}$ 、5wt%の水のみでも減容係数 4.17、一軸圧縮強度が  $176\text{kg}/\text{cm}^2$  ( $\geq 125\text{kg}/\text{cm}^2$ ) の固化体を得られた。

模擬廃溶媒処理残渣の水熱HIP法による固化試験の結果、 $200\text{MPa}$ 、 $673\text{K}$ 、5wt%の水のみでも減容係数 3.98、一軸圧縮強度が  $322\text{kg}/\text{cm}^2$  ( $\geq 125\text{kg}/\text{cm}^2$ ) の固化体を得られた。

二酸化ケイ素の水熱HIP法による固化試験の結果、水のみでの添加では十分なこう結をした固化体は得られなかった。

以上をまとめると、水熱固化法によって 3.2 で述べた目標である極力添加剤を加えないことで高い減容性を達成しつつ所定の一軸圧縮強度を満たす見通しを 8 種の廃棄物について得たが、廃砂については添加剤等を加える必要があると考えられる。

## 9. 参考文献

- 1) F. G. Smith, Physical chemistry, p.335, Addison-Wesley (1963)
- 2) 山崎伸道、柳沢和道、西岡守、水熱熱間加圧成形法による無機微粒子の固化現象について、第五回放射性廃棄物セミナー資料集、社団法人日本原子力学会(1989)
- 3) K. Kinoshita, Y. Nishihara, T. Kawasaki, H. Miyamoto, N. Yamasaki, Solidification process utilizing hydrothermal reaction for safe storage and disposal of LLW, Proceedings of the 1987 international waste management conference. The American society of mechanical engineers (1989)
- 4) 社団法人 日本化学会編、化学便覧 基礎編 改訂3版、丸善株式会社(1984)
- 5) 岩本振武、金丸文一、富永健、柳田博明、大学院無機化学、株式会社講談社、p368,1992
- 6) 澤田昌久、田草川篤、楠本修司、碓永英夫、回収クリプトンの長期貯蔵技術開発ーゼオライト封入基礎試験 (VII) ー、PNC SJ 116 85-02,1985
- 7) 玉虫文一他、岩波理化学辞典第3版、株式会社岩波書店、1979
- 8) 松葉谷治、熱水の地球化学、p14、裳華房(1991)
- 9) 水熱固化試験装置 取扱説明書：L5-33AE080、三菱重工業株式会社(1989)(内部資料)
- 10) 水熱固化試験装置 取扱説明書：04M1284、株式会社アート科学(1993)(内部資料)
- 11) 久保田雄、長崎克幸、星野吉廣、田村伸彦、皆木叫、田中積、三井造船株式会社、低放射性廃棄物の水熱固化技術開発ー固体系廃棄物の水熱固化基礎試験ー、PNC ZJ133 85-09,1985
- 12) 柏井俊彦、船越俊夫、宮本均、谷井忠明、西原幸夫、木下弘毅、三菱重工業株式会社、低放射性廃棄物の水熱固化技術開発ー液体系廃棄物の水熱固化基礎試験ー、PNC ZJ122 85-08,1985
- 13) 角田章雄他、株式会社東芝、不燃性残渣等安定化固化処理試験、PNC SJ4164 87-002(1),1987
- 14) 片倉正彦、端崎由棋、中森裕、鎌田滋、水熱固化による模擬放射性廃棄物固化体の物性評価試験、(社)日本原子力学会「1989秋の大会」予稿集、1989
- 15) 片倉正彦、端崎由棋、中森裕、鎌田滋、水熱固化による模擬放射性廃棄物固化体の物性評価試験(Ⅱ)～スケールアップ試験～、(社)日本原子力学会「1990春の年会」要旨集、1990
- 16) 飯島和毅、福本雅弘、宮本陽一、可溶性成分を含むスラッジの水熱ホットプレス法による固化、(社)日本原子力学会「1993秋の大会」予稿集、1993
- 17) 吉田充宏、竹内仁、棚沢行雄、庄司賢二、久保田雄、星野吉廣、田村伸彦、再処理低放射性固体廃棄物の水熱固化試験(Ⅱ) 銀ゼオライトおよびシリカゲルの固化試験、(社)日本原子力学会「昭61分科会」予稿集、1986
- 18) 小松史朗、和田隆太郎、松田文夫、本間克彦、廃銀吸着剤のHIP法による固化処理の試行、(社)日本原子力学会「1993春の年会」要旨集、1993
- 19) 本間克彦、小松史朗、放射性セラミック廃棄物の固化方法、公開特許公報、特開平5-80197、1993

- 20) 久保田雄、長崎克幸、星野吉廣、田村伸彦、皆木叫、田中積、三井造船株式会社、使用済ヨウ素吸着剤の水熱固化技術の開発、PNC SJ133 85-11 (2),1985
- 21) 五十嵐寛、小林洋昭、結晶性ケイ酸塩廃棄物の固化処理方法、特開平 5-7858、1993
- 22) 小林師、宮田和俊、中西芳雄、片倉守英、低放射性廃液からの核種除去試験 (I) : (社) 日本原子力学会「1991 春の年会」、K46(1991)
- 23) 宮本陽一、小林師、中西芳雄、低放射性廃液からの核種除去試験 (II) : (社) 日本原子力学会「1991 春の年会」、K47(1991)
- 24) 小林師、宮田和俊、宮本陽一、中西芳雄、低放射性廃液からの核種除去試験 (III) : (社) 日本原子力学会「1992 春の年会」、C31(1992)
- 25) 大木道則、大沢利昭、田中元治、千原秀昭、化学大辞典、東京化学同人(1989)
- 26) 森本信男、砂川一郎、都城秋穂、鉱物学、岩波書店(1975)
- 27) 日本分析化学会編、分析化学便覧：改訂4版、丸善株式会社(1991)
- 28) 片山信夫、森本良平、木村敏雄、竹内均、地学辞典(2)、古今書院(1977)
- 29) 加川昭夫、シリカゲル(Kr)水熱固化体のXRD分析結果、試験速報・技術メモ TRU-91-C-021,1992(室内資料)
- 30) 福本雅弘他、平成4年度東海事業所研究開発等成果報告会資料集(環境技術)、p64-86、PNC PN8440 92-051,1992
- 31) 宮本陽一他、平成4年度環境技術第二開発室成果発表会報告書、PNC PN8410 93-070, 1993
- 32) 福本雅弘、宮本陽一、中西芳雄、水熱HIP法による放射性廃棄物固化に関する研究、(社) 日本原子力学会「1993 春の年会」要旨集、1993
- 33) 宮本陽一他、平成5年度環境技術第二開発室成果発表会報告書、PNC PN8410 94-135, 1994
- 34) 宮本陽一他、平成6年度環境技術第二開発室成果発表会報告書、PNC PN8410 95-096, 1995
- 35) 国際原子力機関 放射性廃棄物管理用語集(日本語版) : IAEA-TECDOC-447、財団法人 原子力環境整備センター(1989)
- 36) 環境技術第二開発室小林師氏からの情報
- 37) H.Stephen, T.Stephen, Solubilities of inorganic and organic compounds, vol.1, p.198,PERGAMON PRESS(1979)
- 38) 今井秀喜、武内寿久弥、藤木良規、鉱物工学、朝倉書店(1983)
- 39) R.M.German,(守吉佑介、笹本忠、植松敬三、伊熊泰郎、丸山俊夫訳)液相焼結、内田老鶴圃(1992)
- 40) 平野秀朗、黛正巳、黒沢辰雄、防食技術、vol31, p517(1982)
- 41) Shingo MATSUOKA, Hirone NAKAMURA, Takaaki TAMURA, Takemi TAKANO, Yasuo ITO, Stability and Chemical Form of Iodine Sorbed on Silver-Exchanged Zeolite X,Journal of Nuclear Science and Technology, Vol.21, No.11, p862-870,1984
- 42) 原伸宣、高橋浩、ゼオライトー基礎と応用、株式会社講談社、p62,1989
- 43) M.ATOKINS, F.P.GLASSER, Encapsulation of Radioiodine in Cementitious Waste

Forms,Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.176,Materials Research Society,1990

- 44) 三原守弘、吉川英樹、油井三和、TRU廃棄物の特性を考慮した人工バリア中の核種移行感度解析、(社)日本原子力学会「1994秋の大会」予稿集、1994
- 45) 榎、ORIGEN-79出力(Chargeは $234\text{U}: 3.17\text{E}+02\text{g}$ ,  $235\text{U}: 4.00\text{E}+04\text{g}$ ,  $238\text{U}: 9.59\text{E}+05\text{g}$ 、Power:  $35.00\text{MW}$ , Burnup:  $28000\text{MWd}$ , Flux:  $2.86\text{E}+13\text{n/cm}^2 \cdot \text{s}$ , PWR), 1982(内部資料)
- 46) 三原守弘、吉川英樹、油井三和、TRU廃棄物処分システムの予備的性能評価(I)、PNC PN8410 94-241,1994
- 47) 科学技術庁、放射線を放出する同位元素の数量を定める件、科学技術庁告示別表第15号, 1988
- 48) 動力炉・核燃料開発事業団、高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書—平成3年度—、PNC TN 1410 92-081,1992
- 49) G.W.Morey, Ec.Geol. ,52,225 (1957)
- 50) G.W.Morey, J.M.Hesselgesser, Ec.Geol. ,46,821 (1951)

圖 一 覽

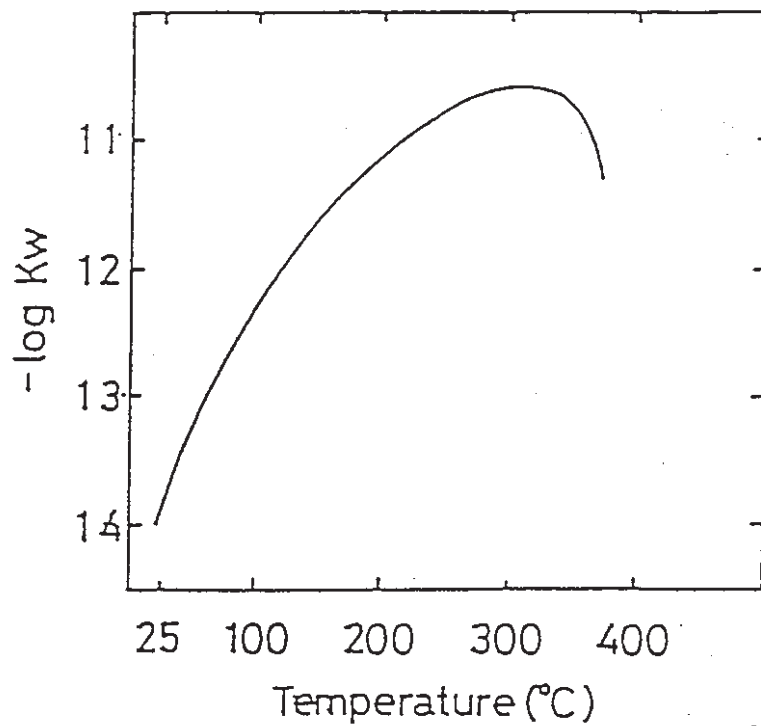


図 2.1.1 熱水のイオン積

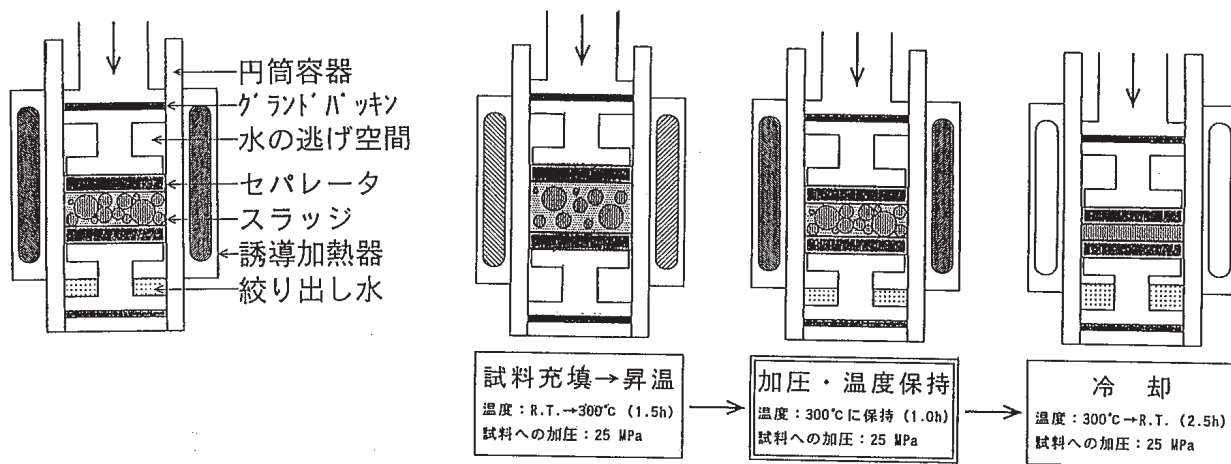
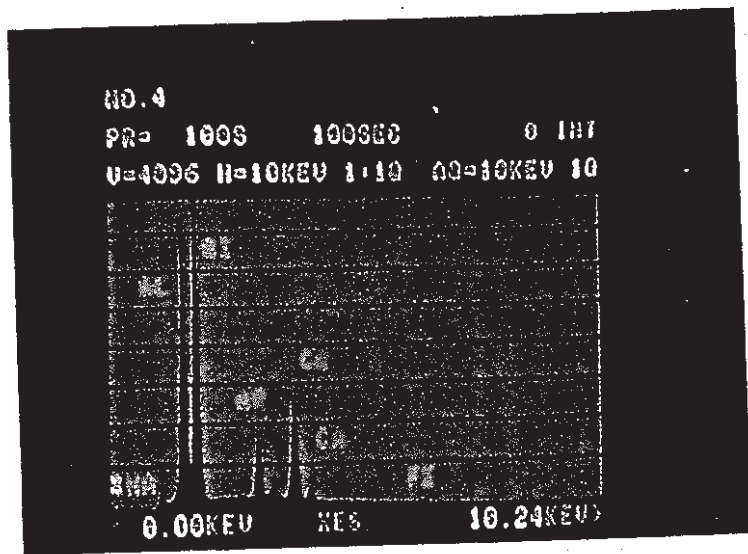
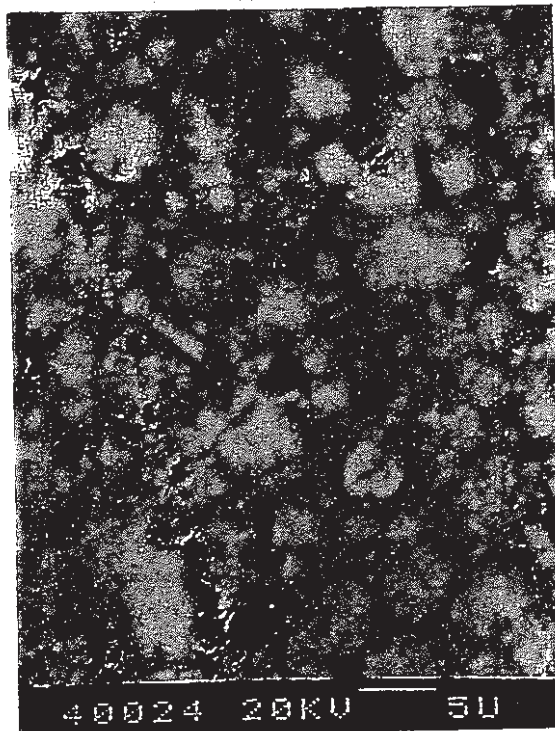


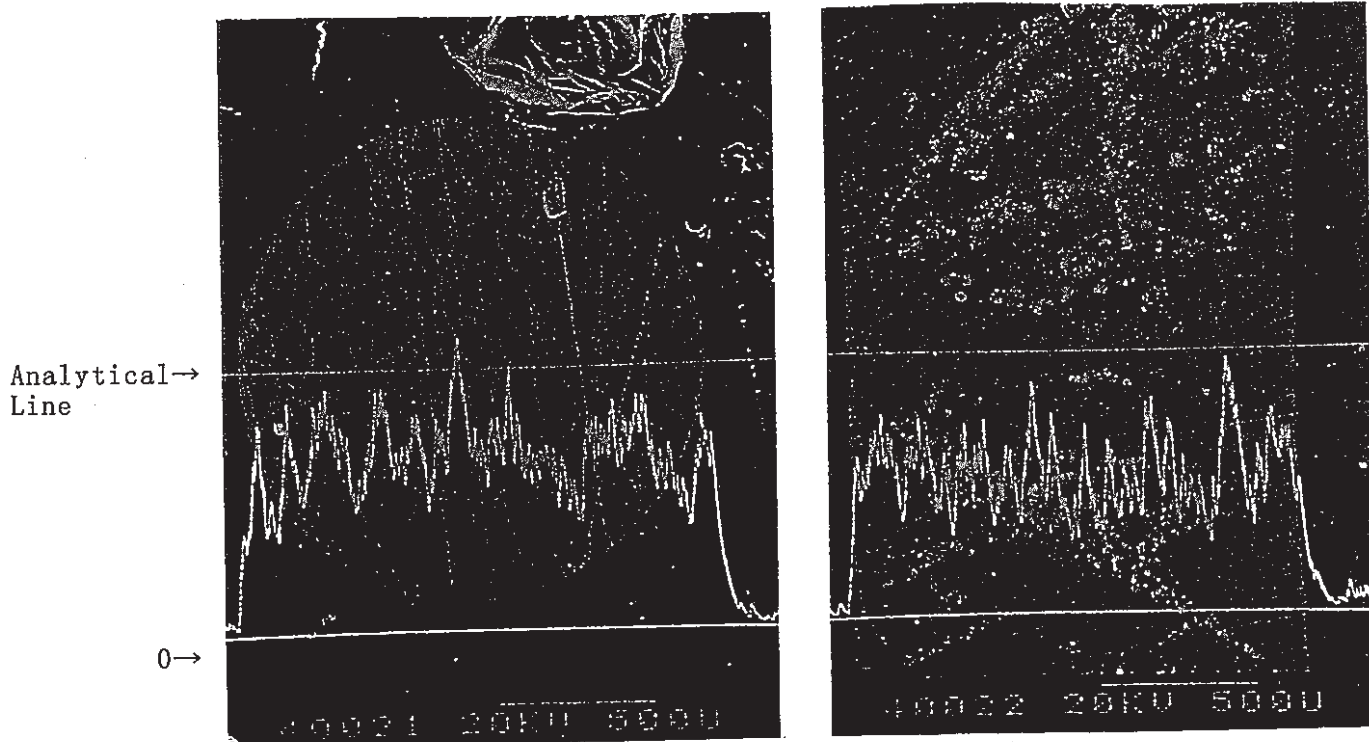
図 2.1.2 水熱ホットプレス法による固化プロセス



(a)Energy Spectrum



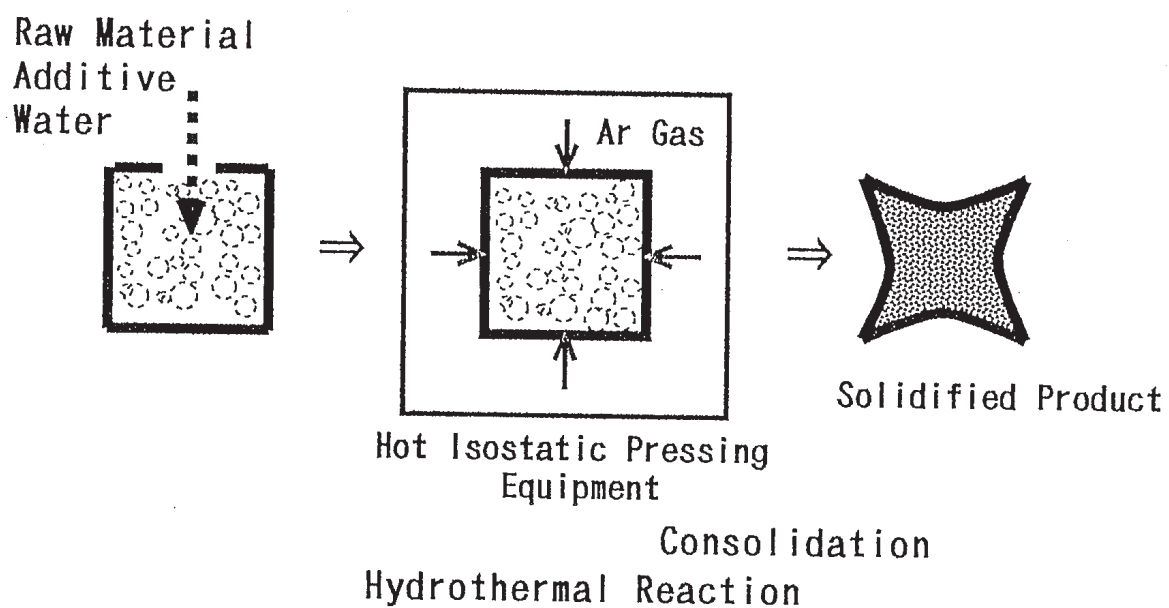
(b)Microstructure



(c)Line Analysis of Argon in Zeolite Pellet

Microstructure and Line Analysis of Argon in Sample No.10 by EPMA

図 2.1.3 Arを固定化した非晶質化ゼオライトのEPMA



## Hydrothermal Hot Isostatic Pressing Method

図 2. 2. 1 水熱HIP固化の概念

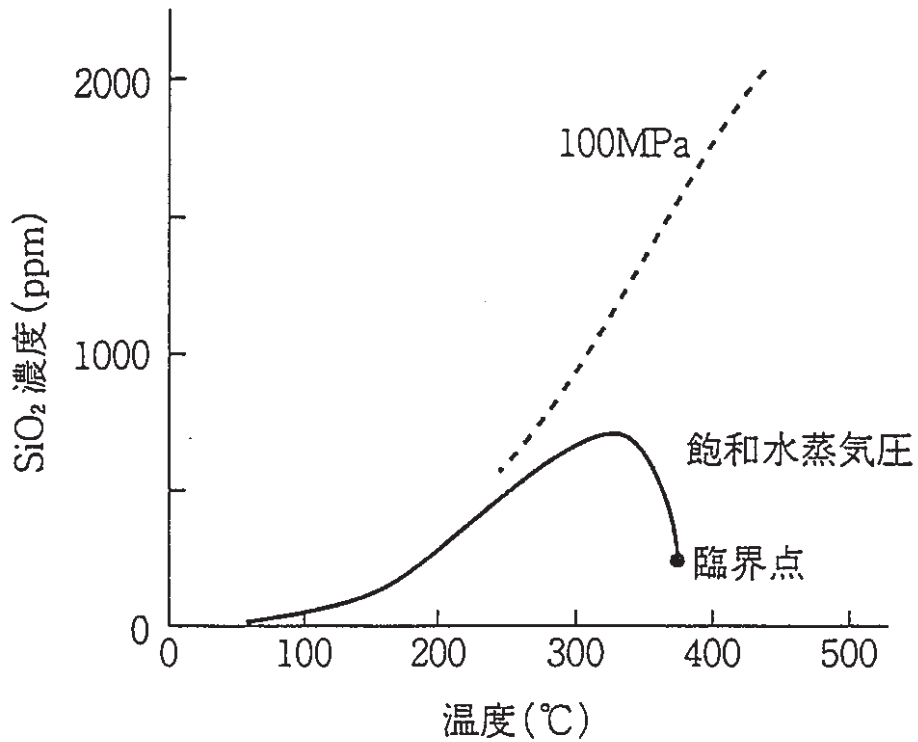


図 2.2.2 石英の熱水への溶解度

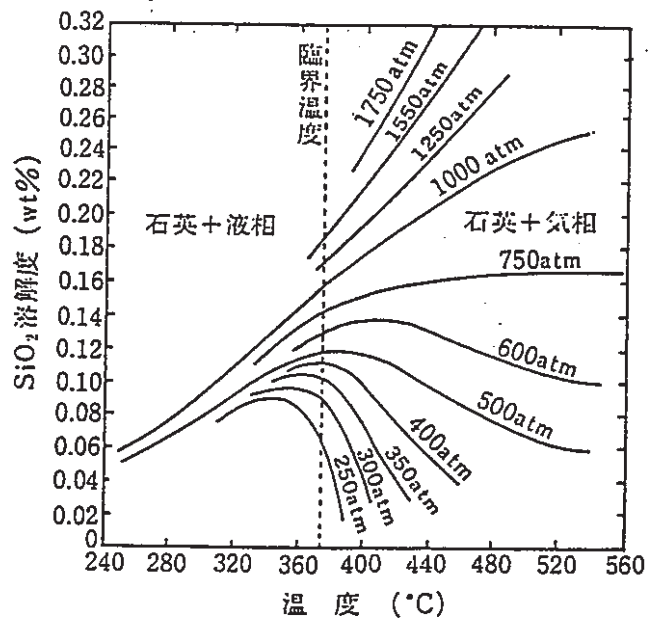


図 2.2.3 水に対する石英の溶解度  
(Kennedy, 1950)

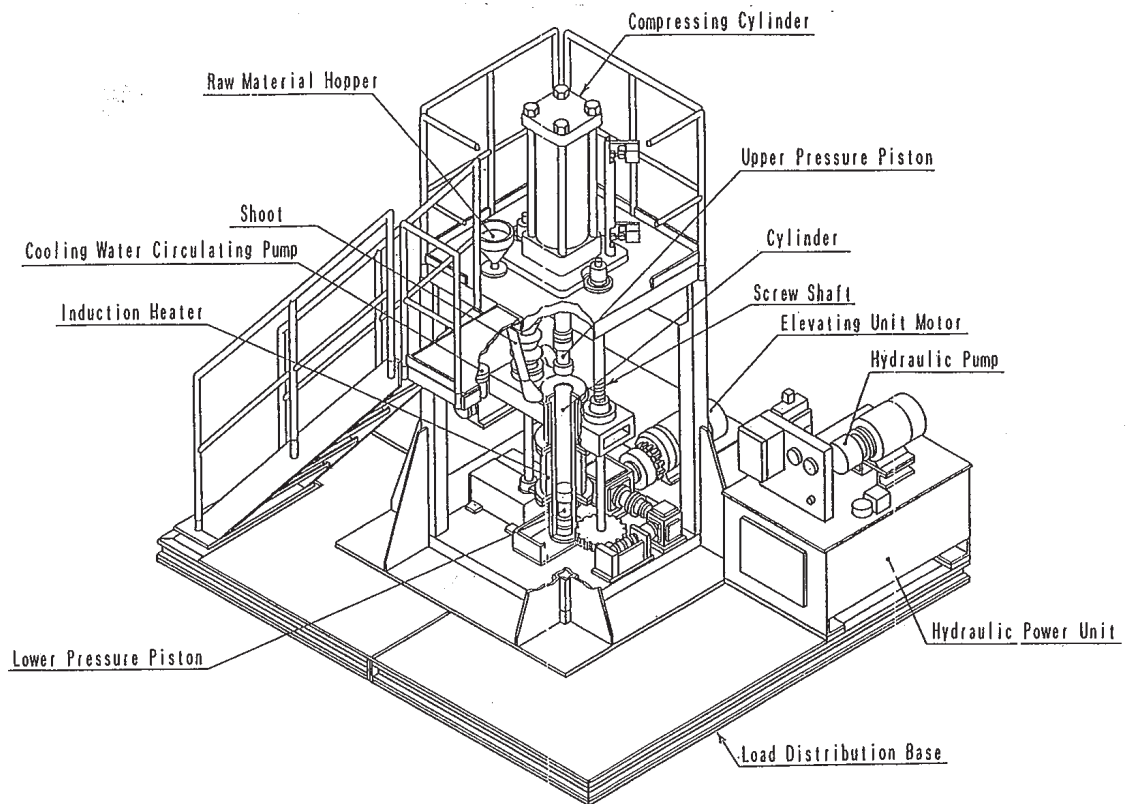


図 3. 3. 1 水熱ホットプレス固化装置 (100mmφ 固化体作製用) 全体図

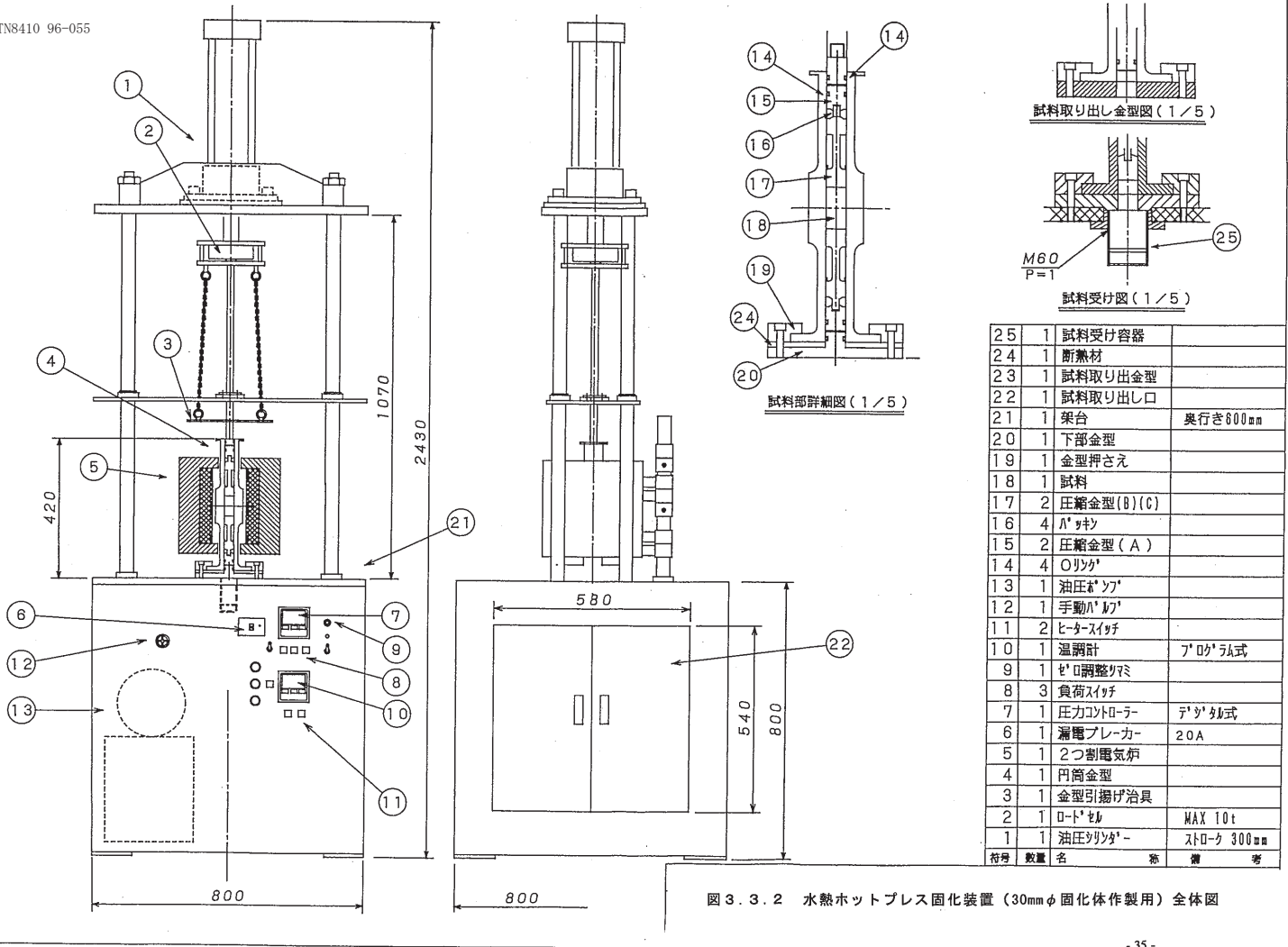


図 3.3.2 水熱ホットプレス固化装置 (30mmφ 固化体作製用) 全体図

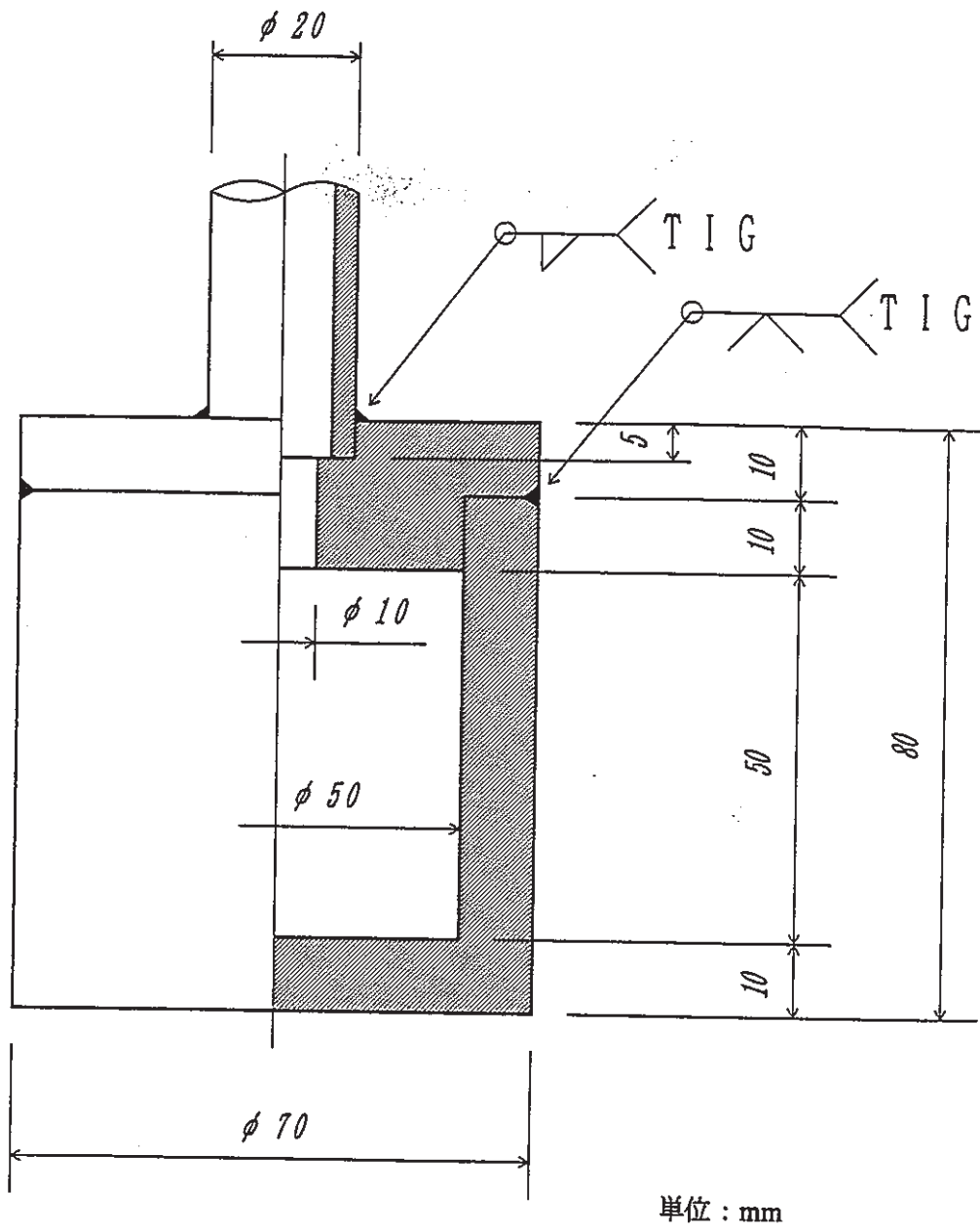
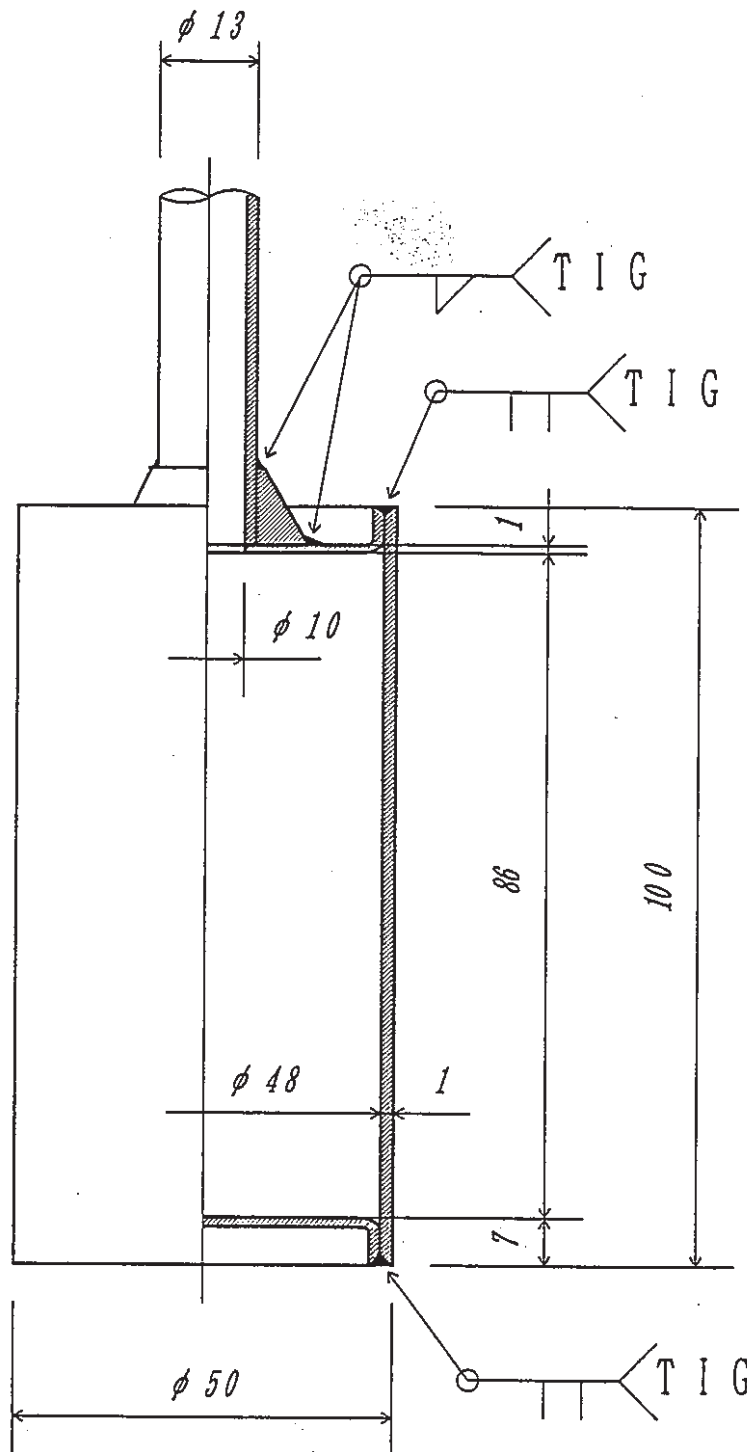


図 3.3.3 アルミニウム製カプセルの形状



単位 : mm

図 3.3.4 ステンレス製カプセルの形状

対象廃棄物	平成 3年度	平成 4年度	平成 5年度	平成 6年度
① 廃シリカゲル	HHP			
② 低レベル濃縮廃液 核種除去スラッジ	HHIP	HHP		
③ 廃 A g X				HHP
④ 廃 A g Z				HHP
⑤ 廃 A g s				HHP
⑥ 炭酸吸収トバモライト				HHP
⑦ 焼却灰		HHIP		
⑧ 廃溶媒処理残渣		HHIP		
⑨ 廃砂	HHIP			

H H P : Hydrothermal Hot Pressing

H H I P : Hydrothermal Hot Isostatic Pressing

図 3.6.1 水熱固化試験の経緯

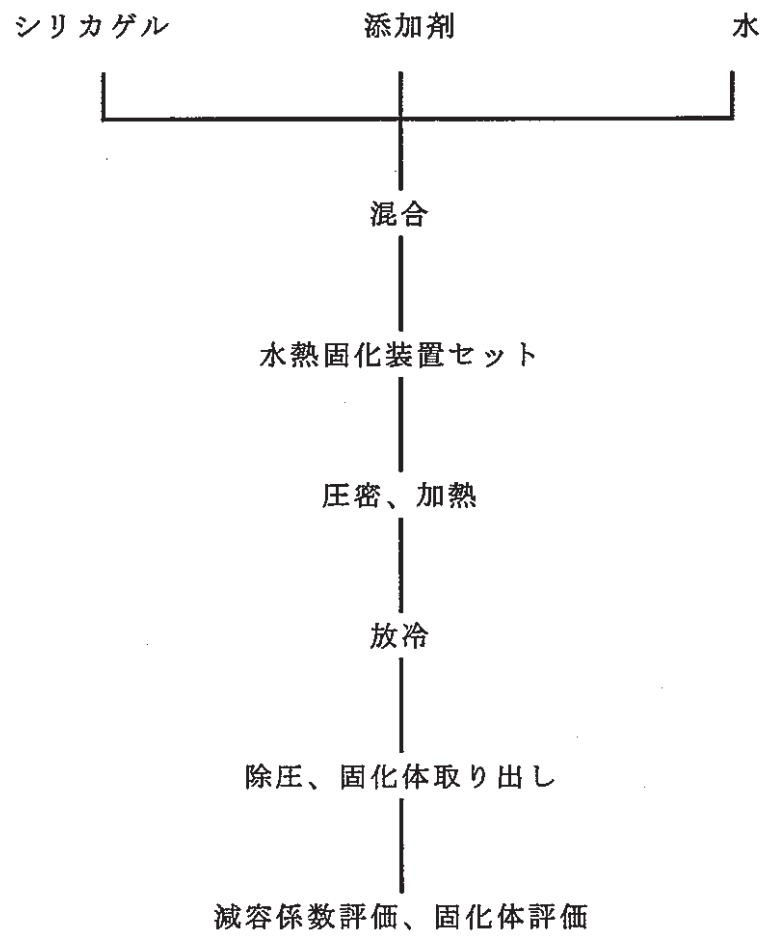


図 4.1.1 シリカゲルの水熱ホットプレス法固化試験手順

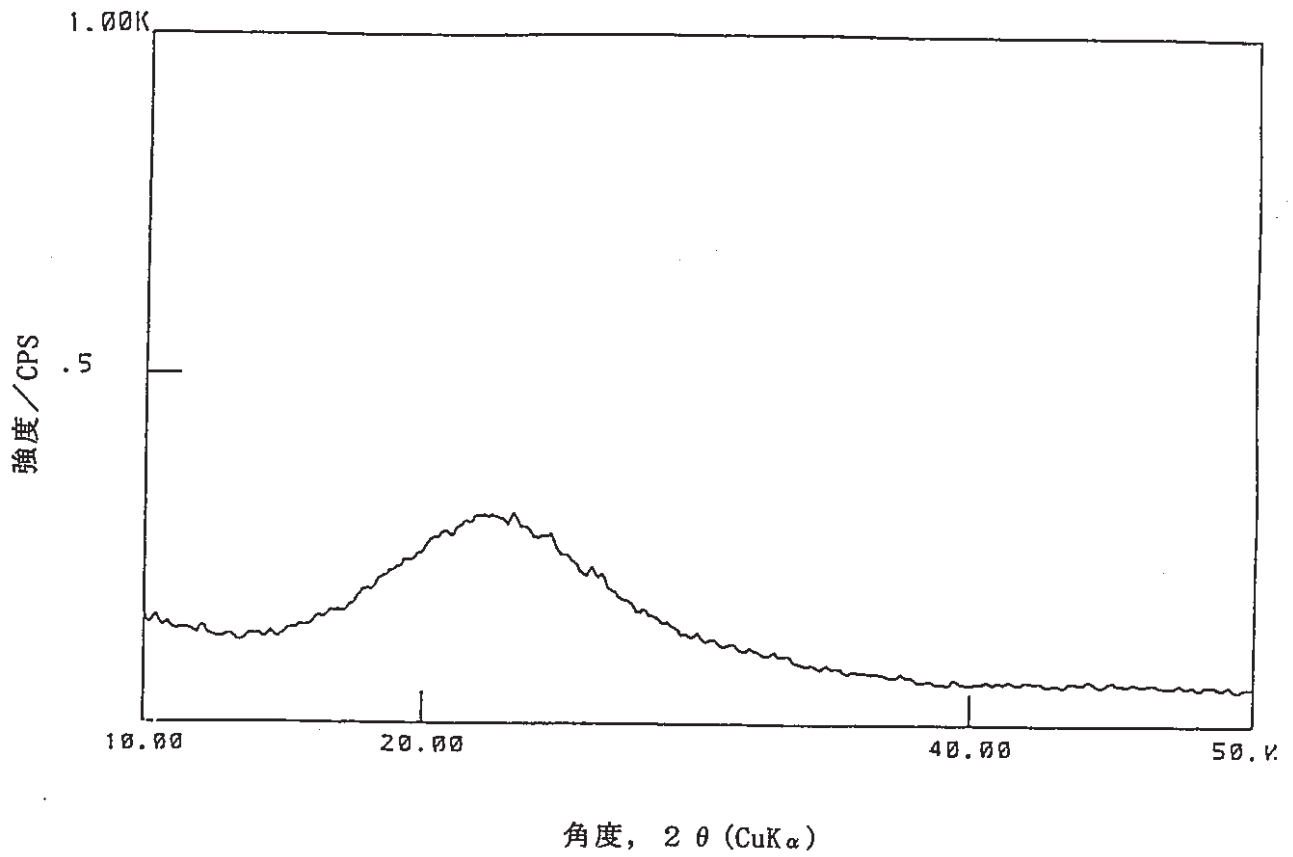


図 4.3.1 水を添加したシリカゲル固化体上部の X 線回折像

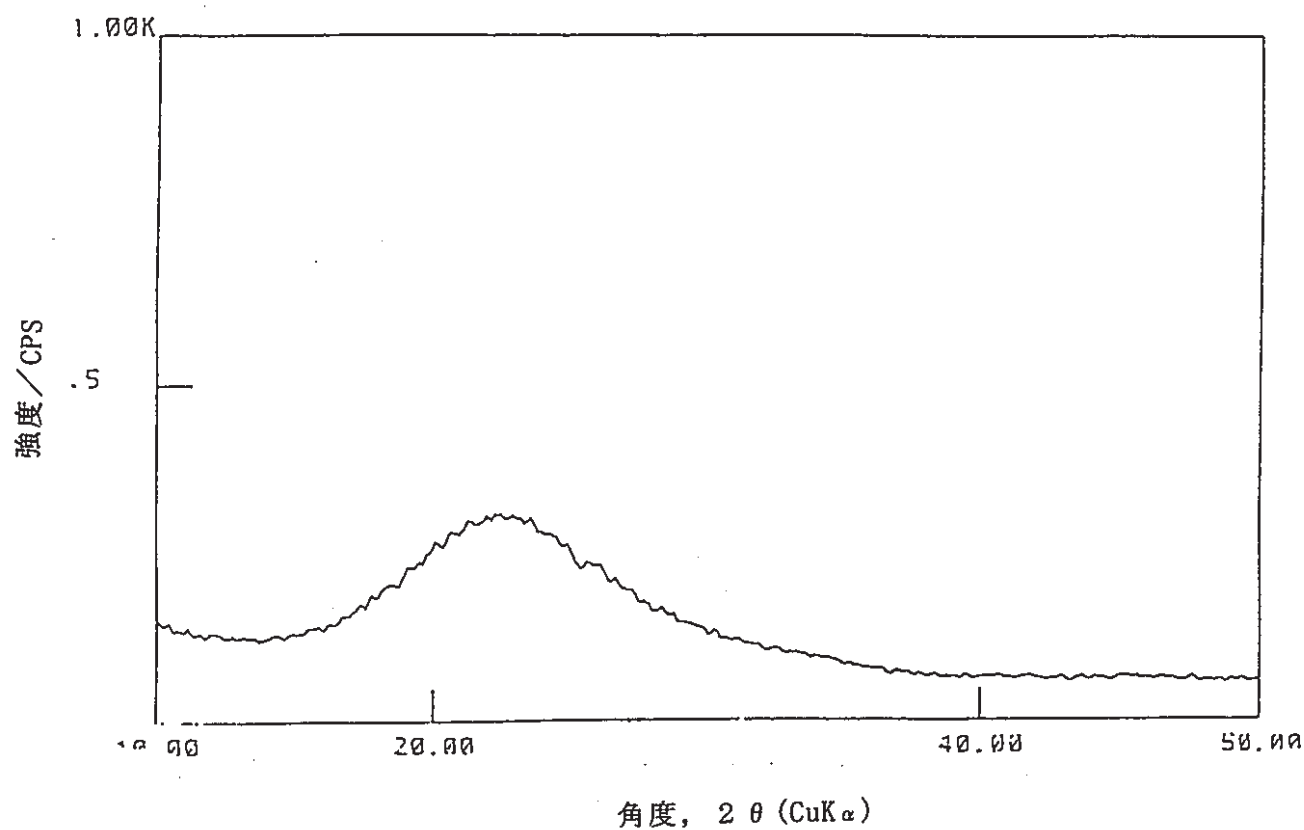


図4.3.2 水を添加したシリカゲル固化体下部のX線回折像

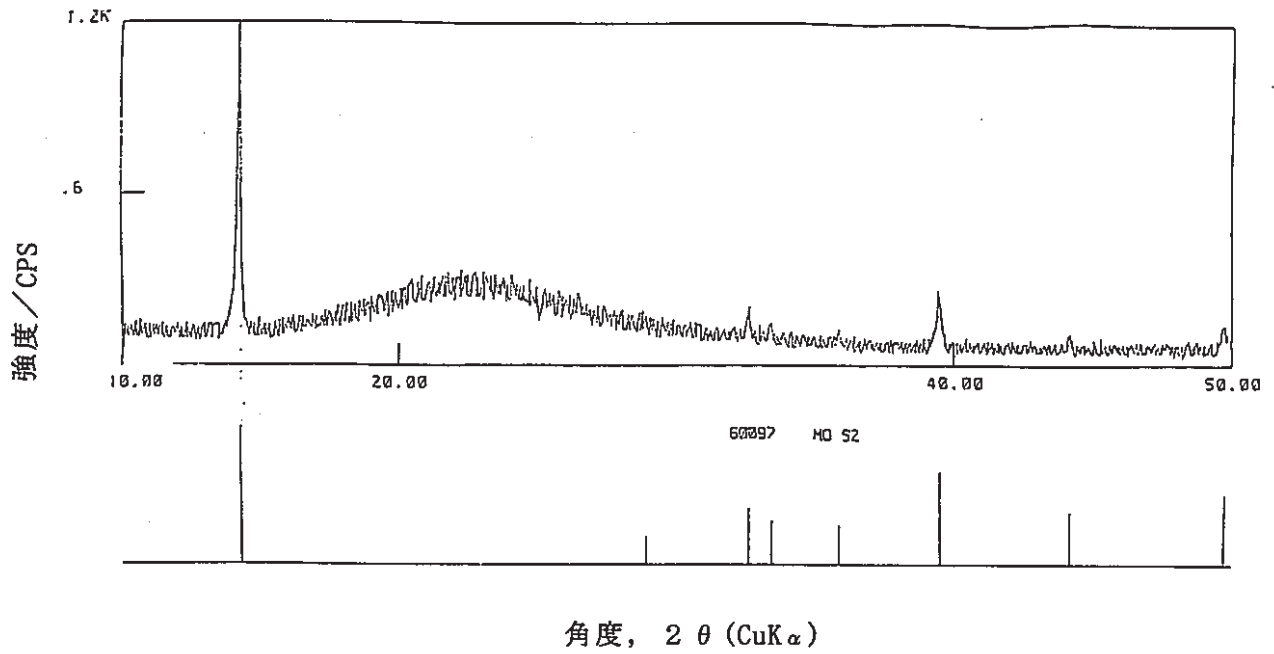


図 4.3.3 水を添加したシリカゲル固化体表面の X 線回折像

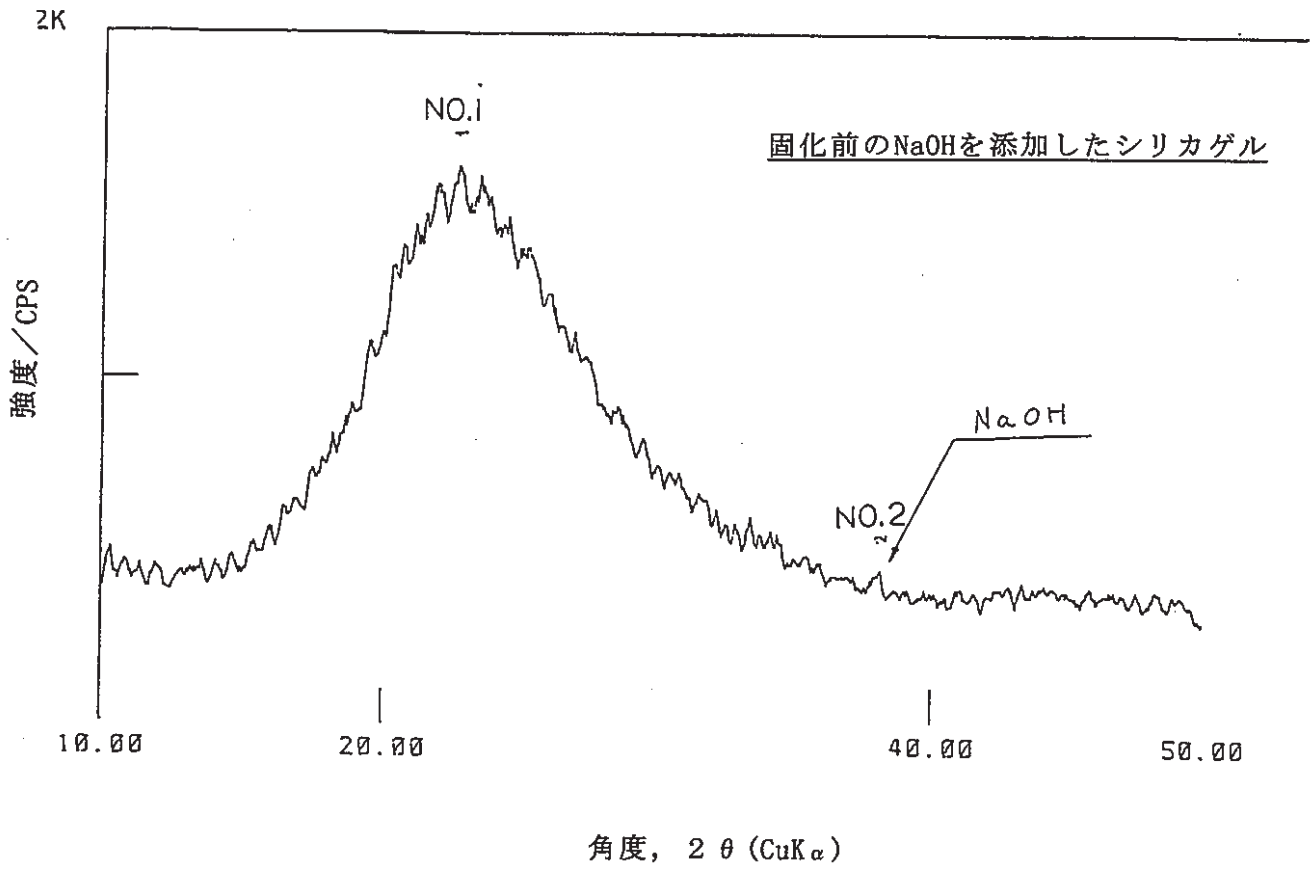


図 4.3.4 NaOH を添加したシリカゲルの X 線回折像

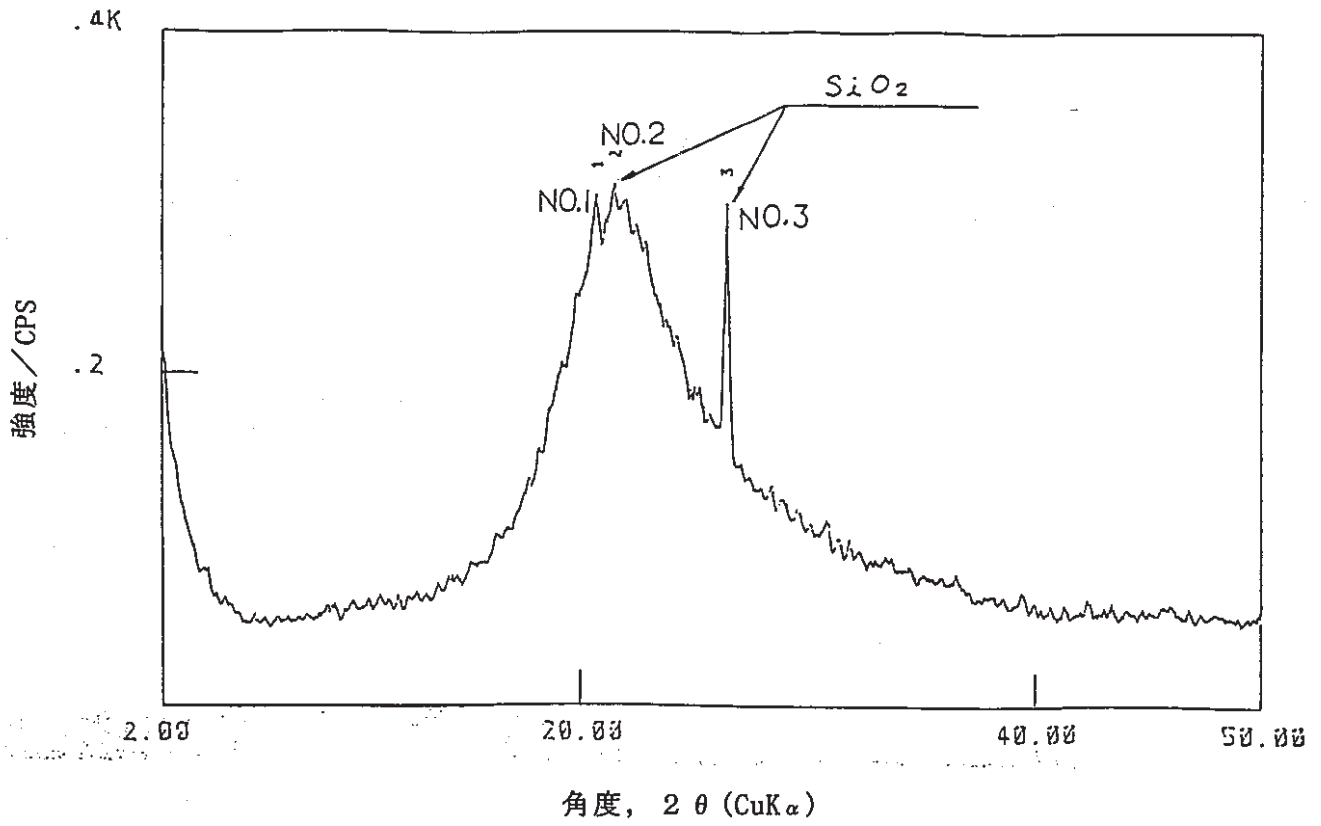


図 4.3.5 NaOH を添加したシリカゲル固化体上部の X 線回折像

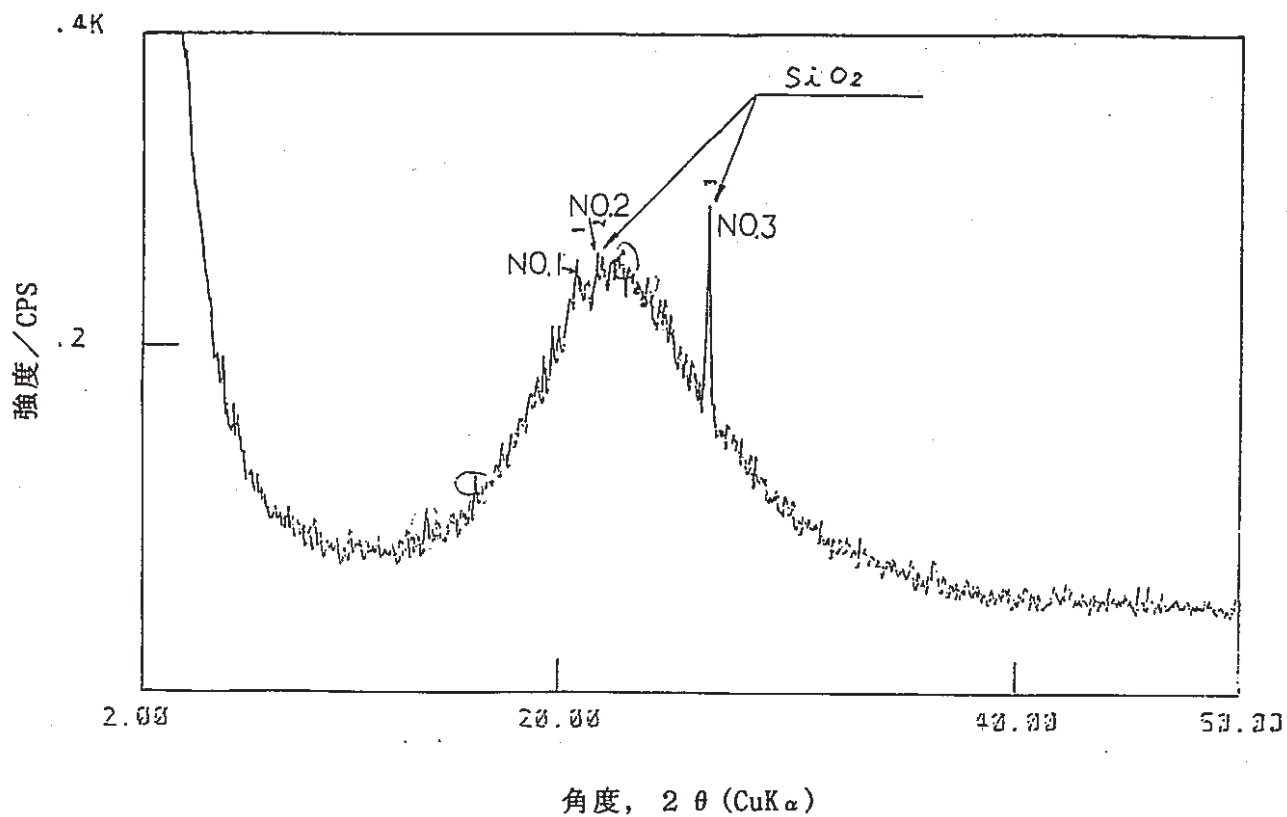
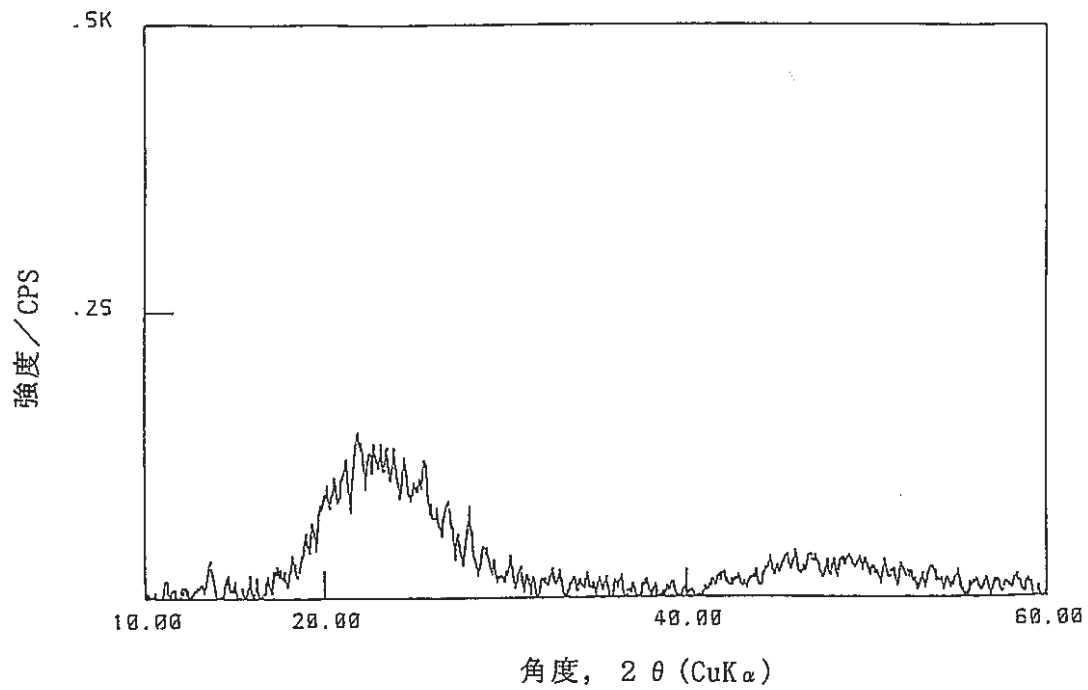


図 4.3.6 NaOH を添加したシリカゲル固化体下部 (未固化部) の X 線回折像



原料粉末

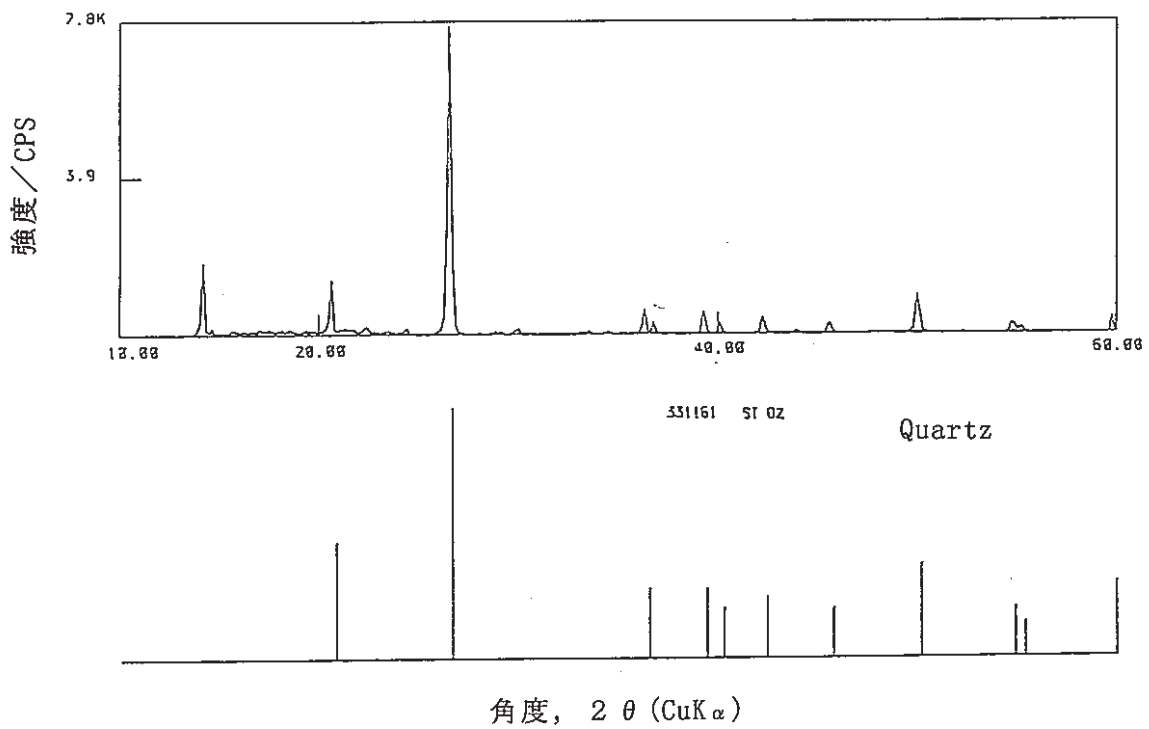
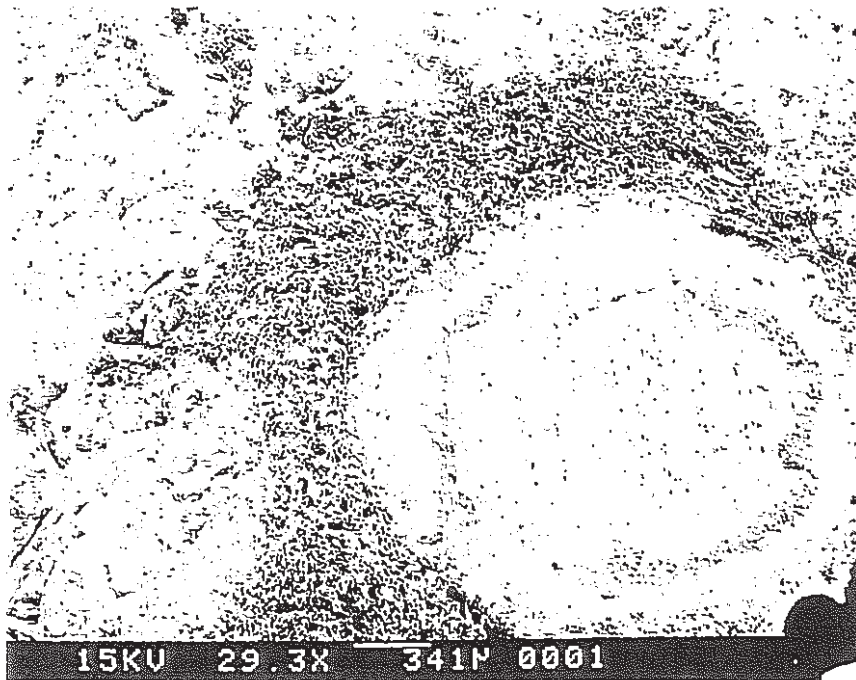
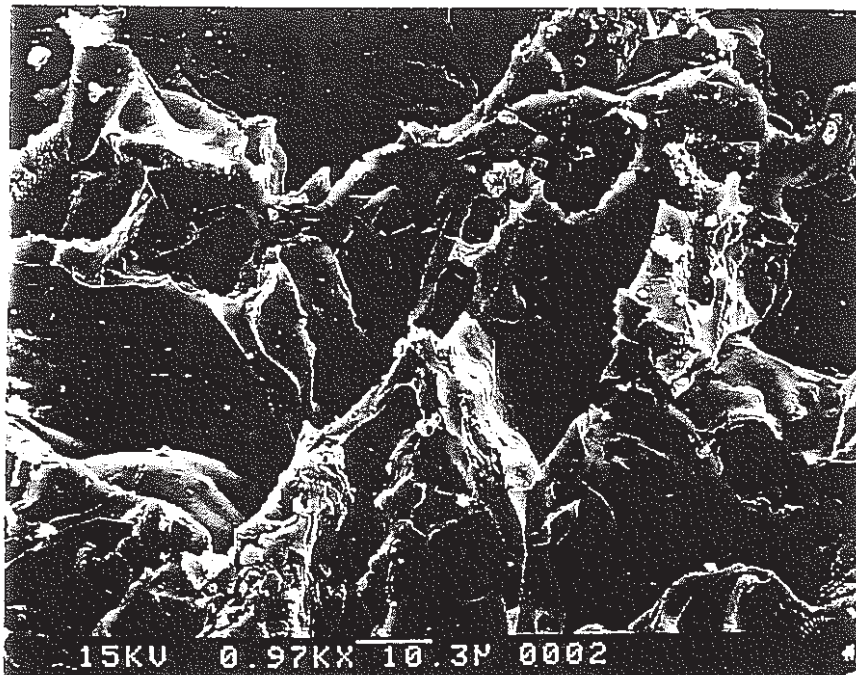


図 4.3.7 NaOH を添加したシリカゲル固化体の X 線回折像



a) × 29.3



b) × 970

図 4.3.8 NaOH を添加したシリカゲル固化体の二次電子像

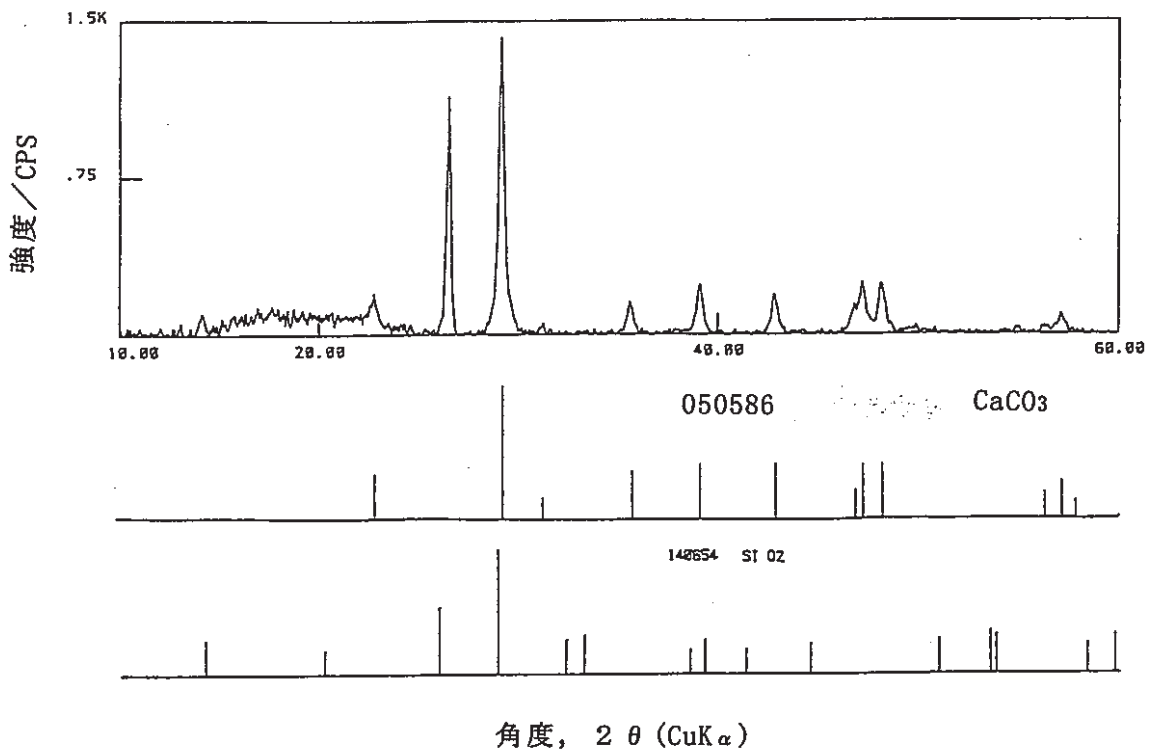
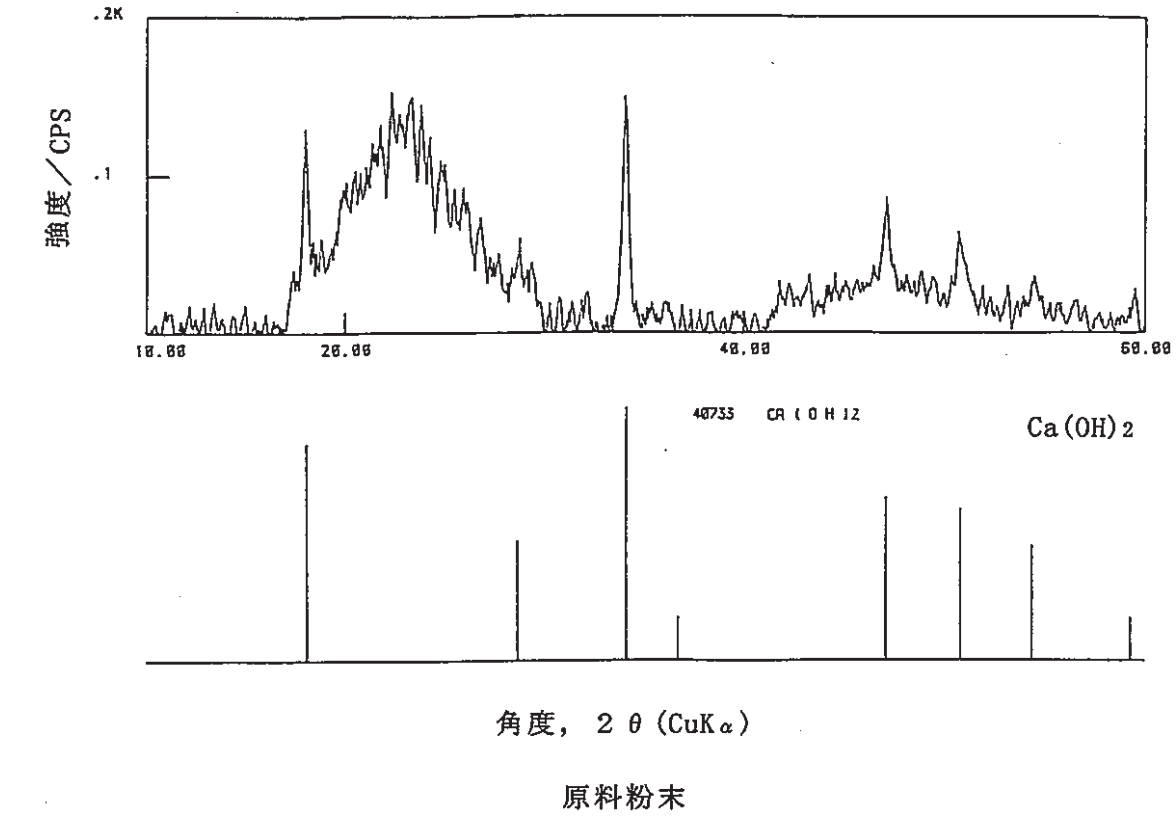
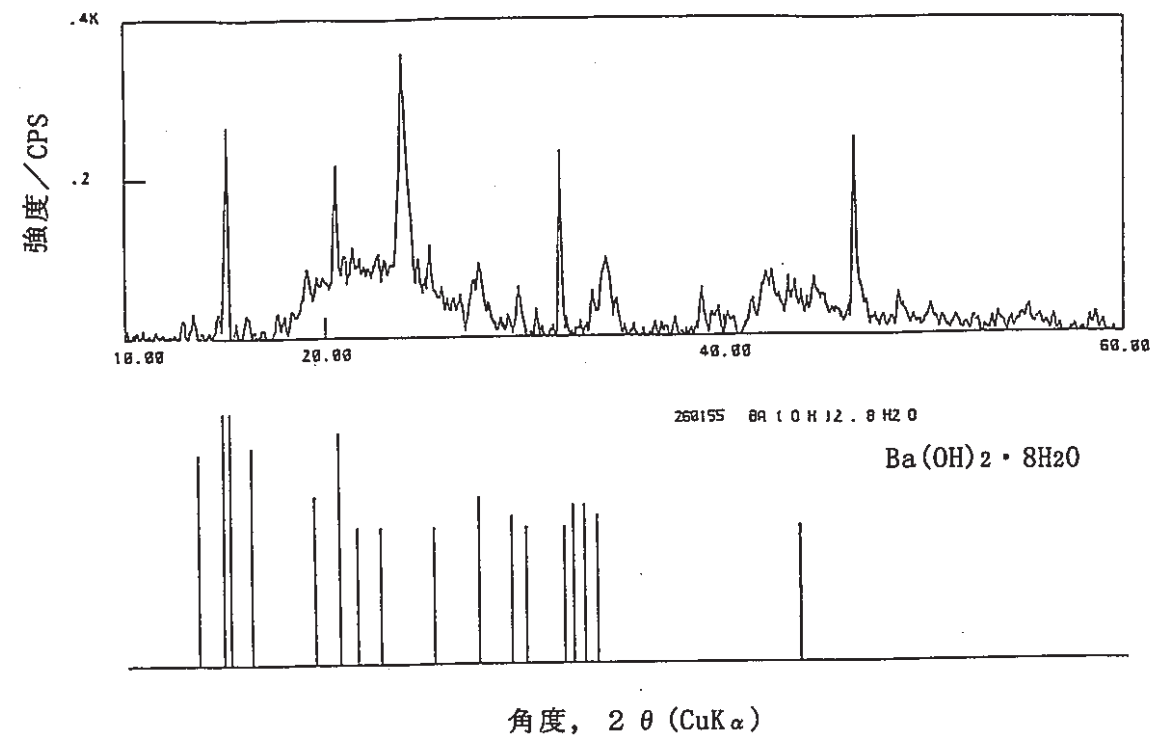


図 4.3.9 Ca(OH)<sub>2</sub>を添加したシリカゲル固化体のX線回折像



原料粉末

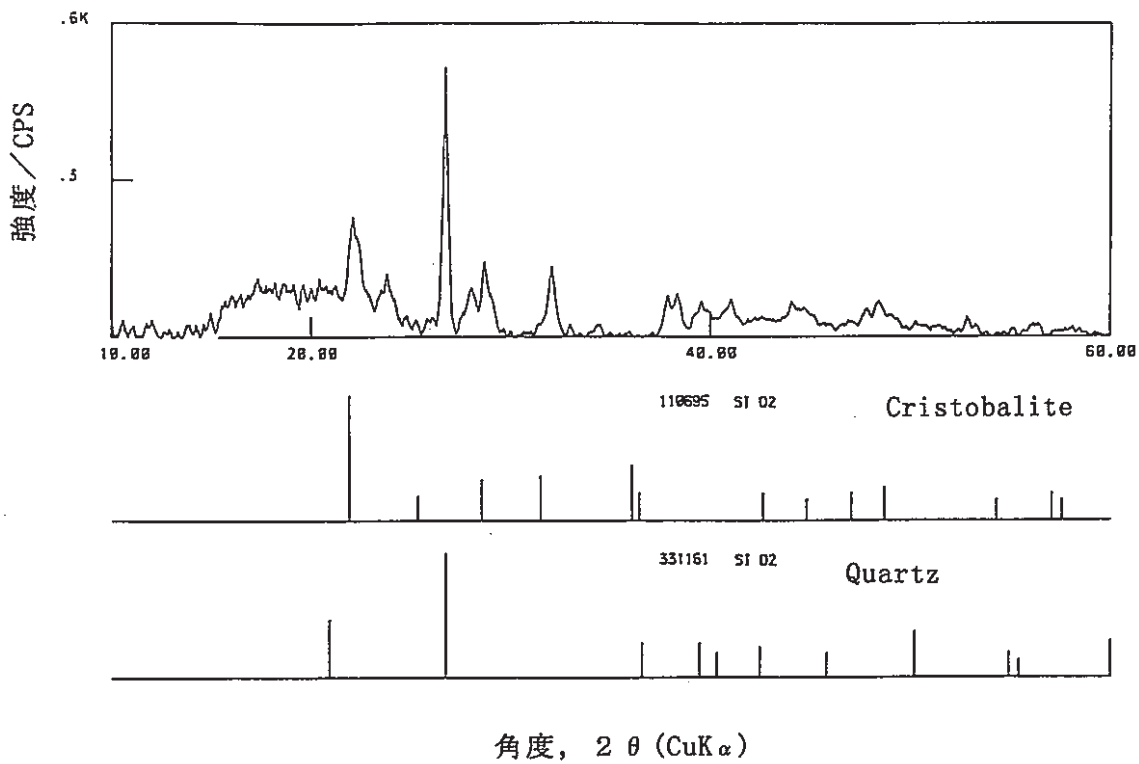


図 4.3.10 Ba(OH)<sub>2</sub> を添加したシリカゲル固化体の X 線回折像

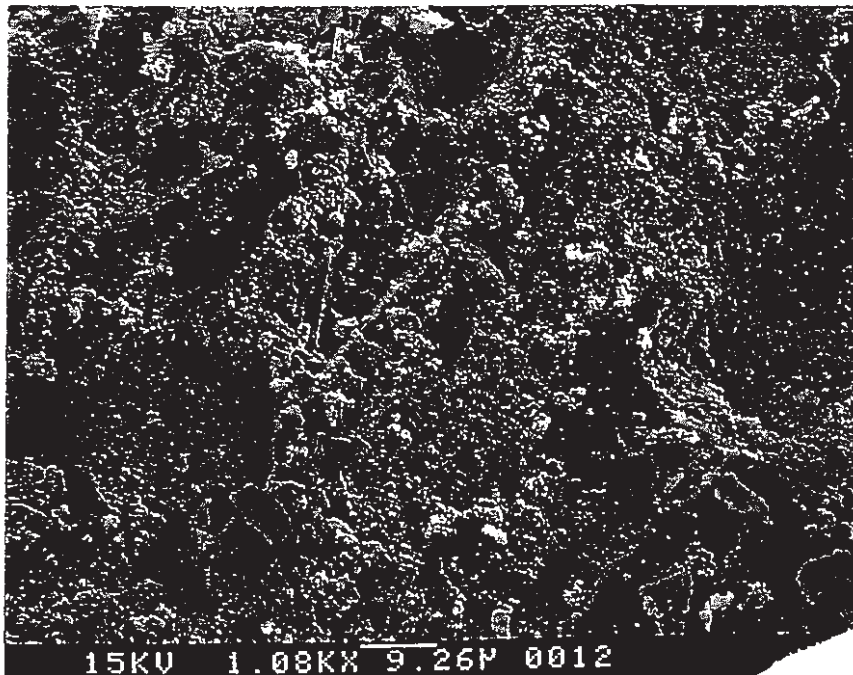
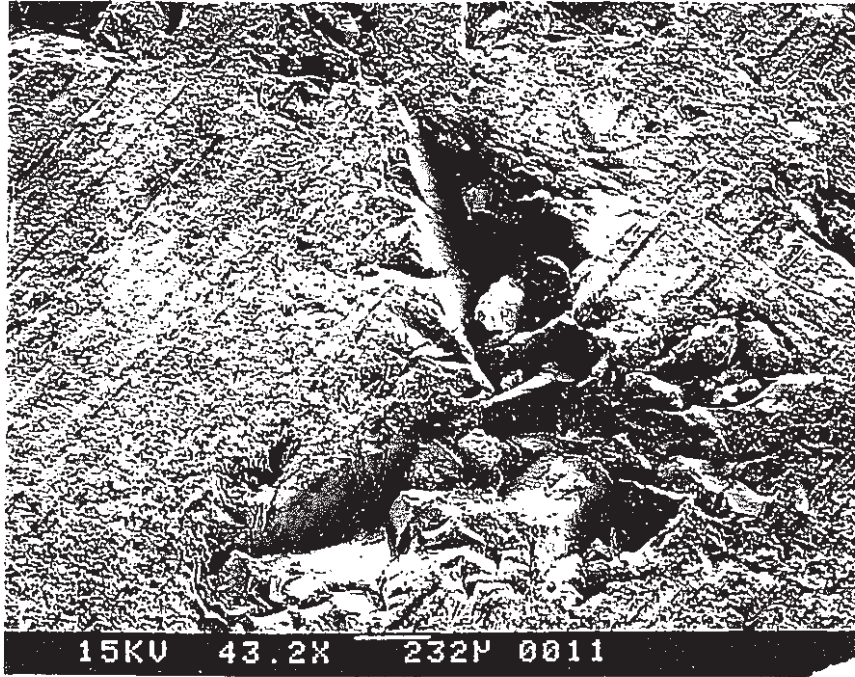


図 4.3.11 Ba(OH)<sub>2</sub>を添加したシリカゲル固化体の二次電子像

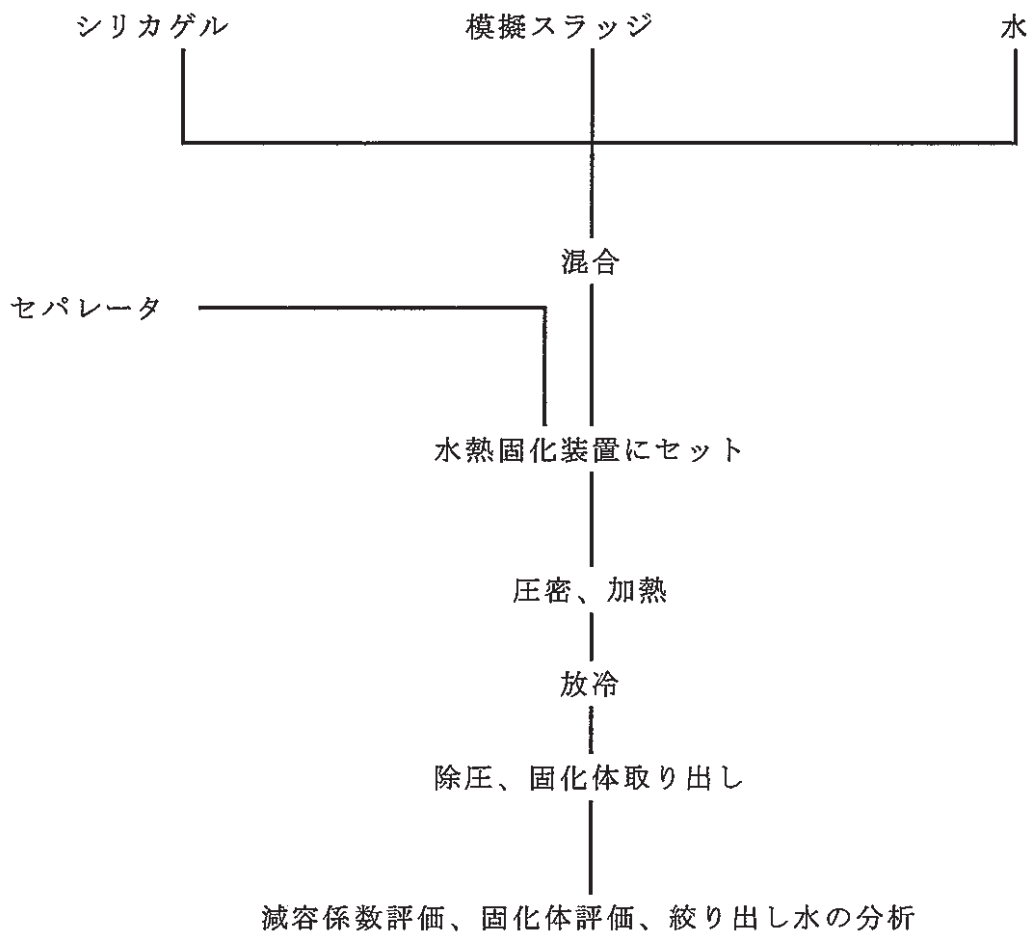


図 5.1.1 模擬スラッジの水熱ホットプレス法固化試験手順

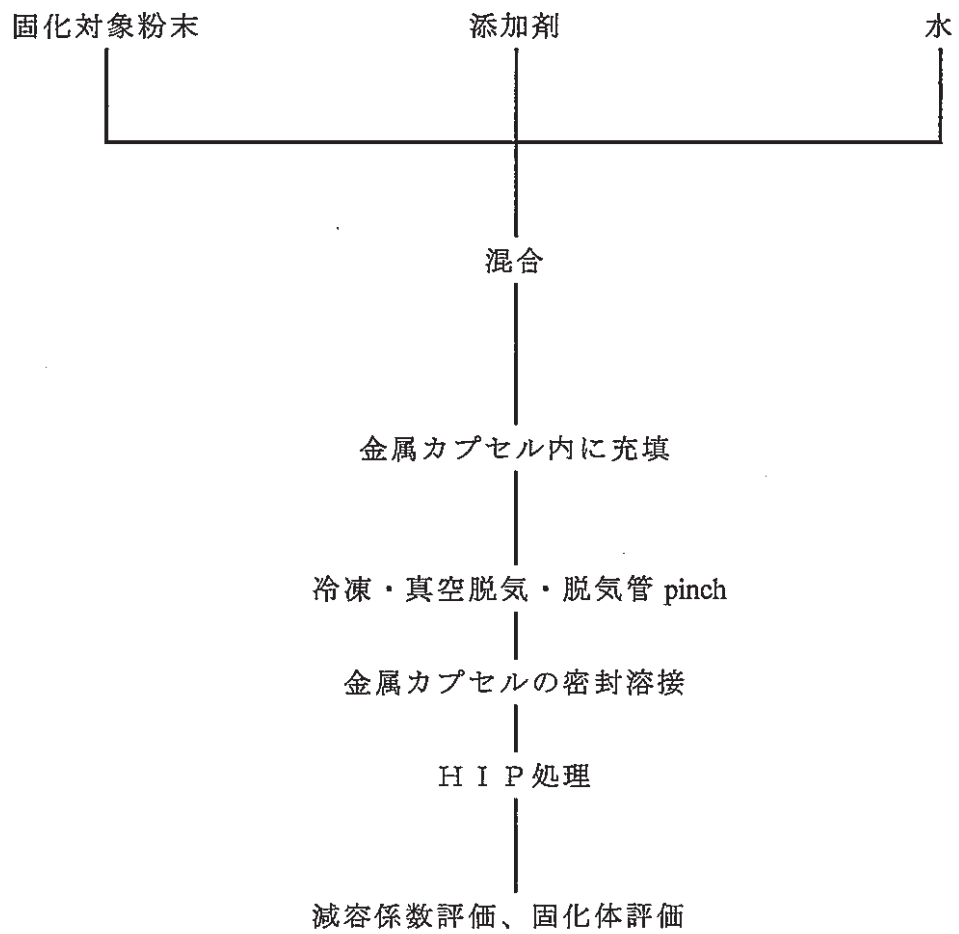
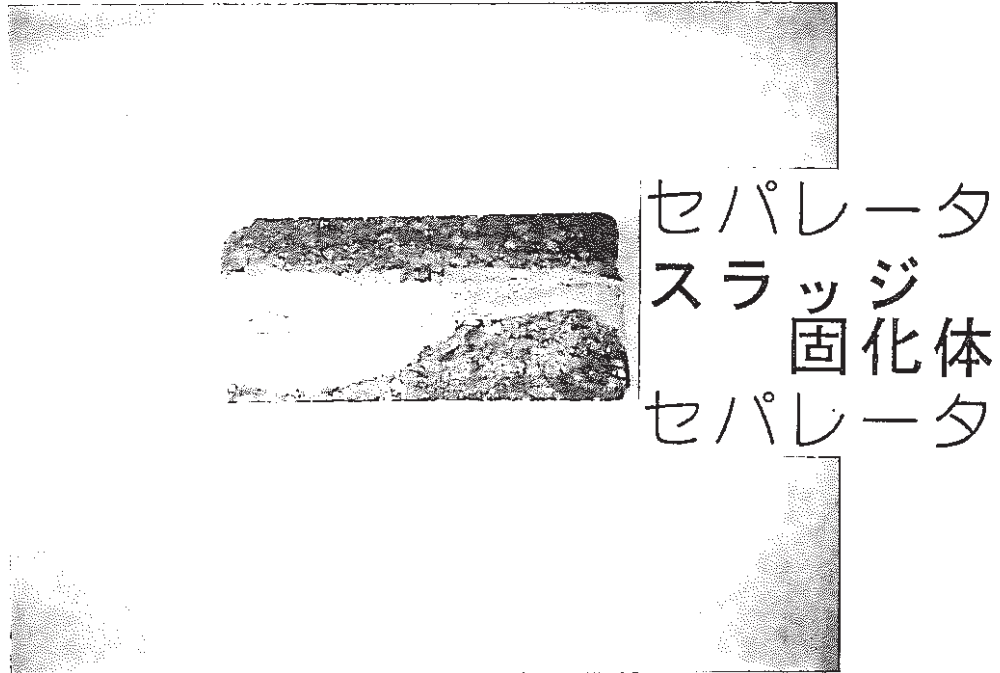


図 5.1.2 水熱HIP法固化試験手順



スラッジ固化体（水添加量 284g/1000g -スラッジ）

図5.3.1 固化体の断面（水熱ホットプレス法）

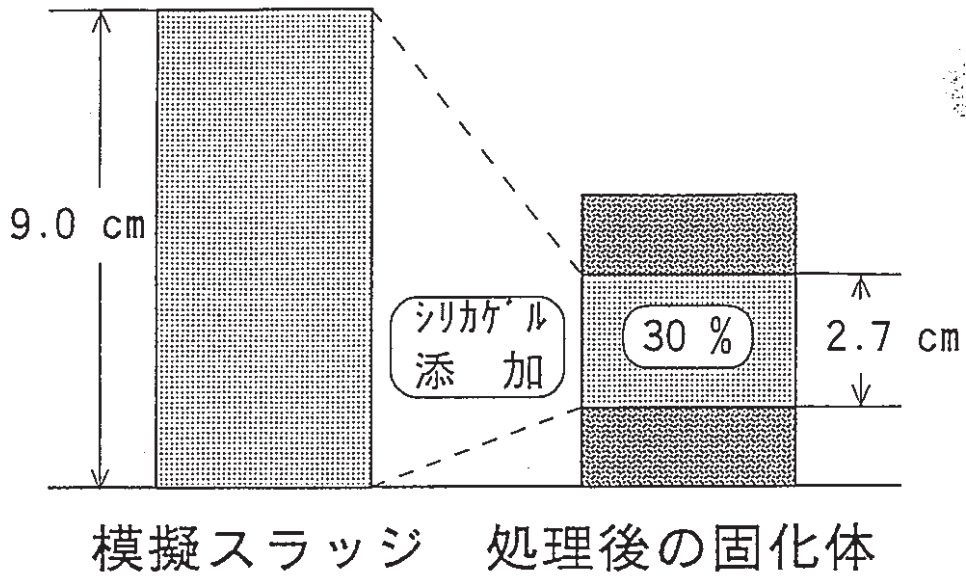


図 5.3.2 スラッジの減容係数

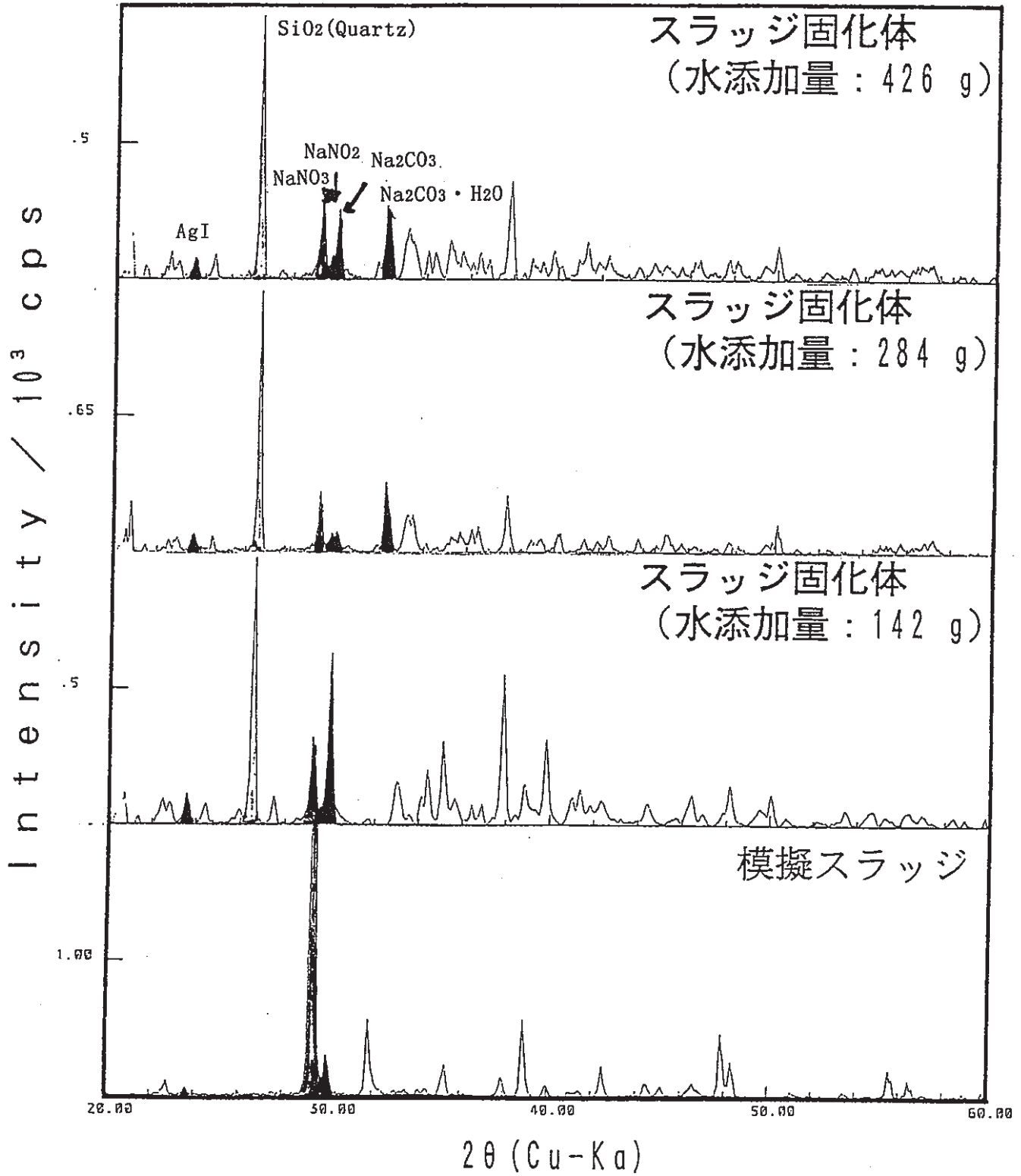


図 5. 3. 3 固化体の粉末 X 線回折像

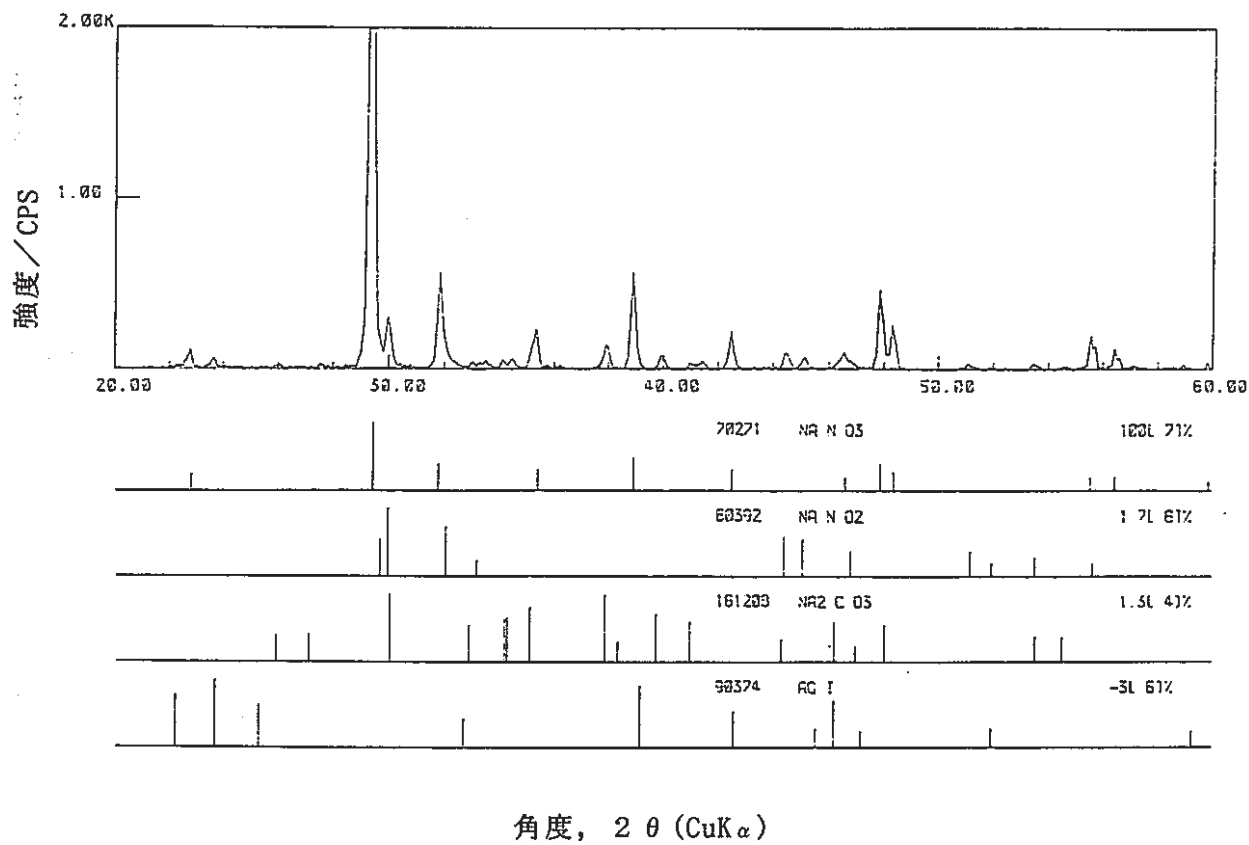


図 5.3.4 X線回折像 (模擬スラッジ)

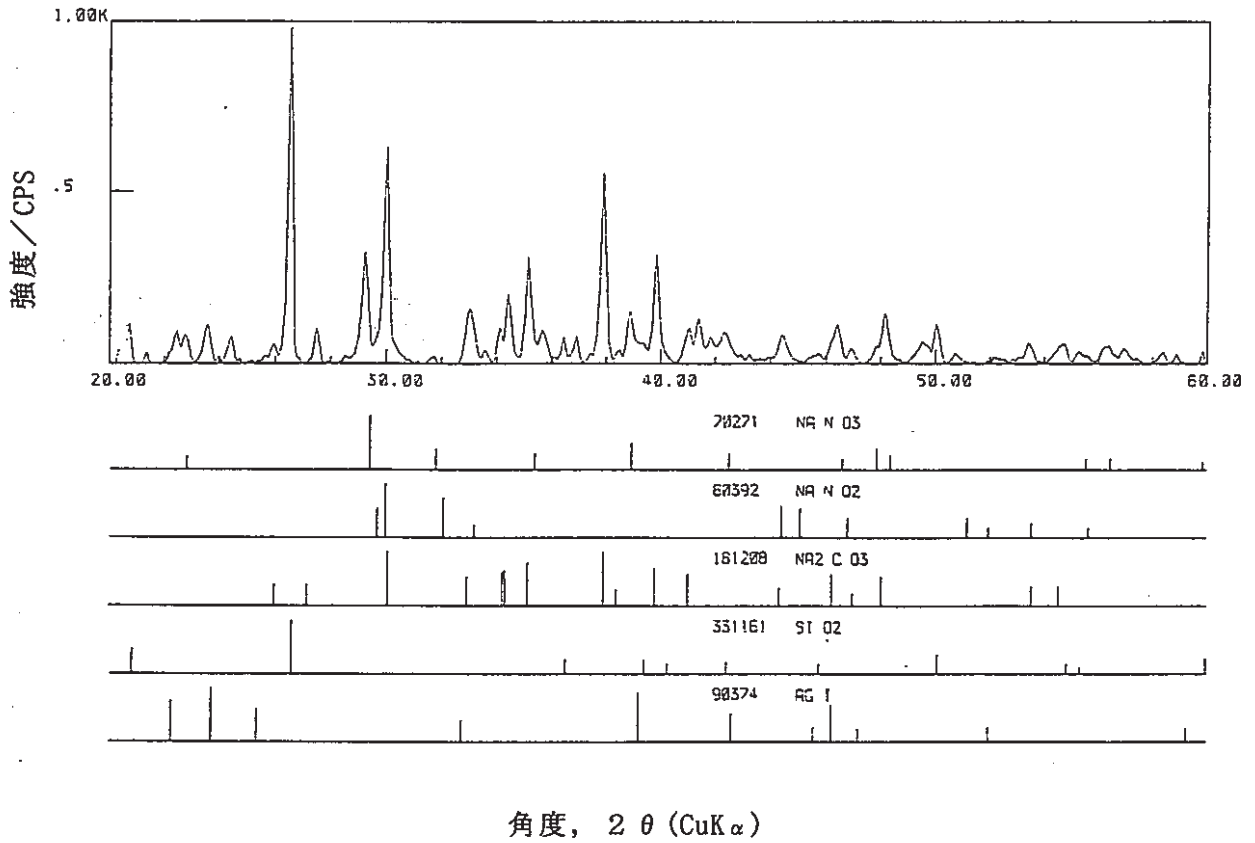


図 5.3.5 X線回折像 (スラッジ固化体 (水添加量 142g/1000g -スラッジ))

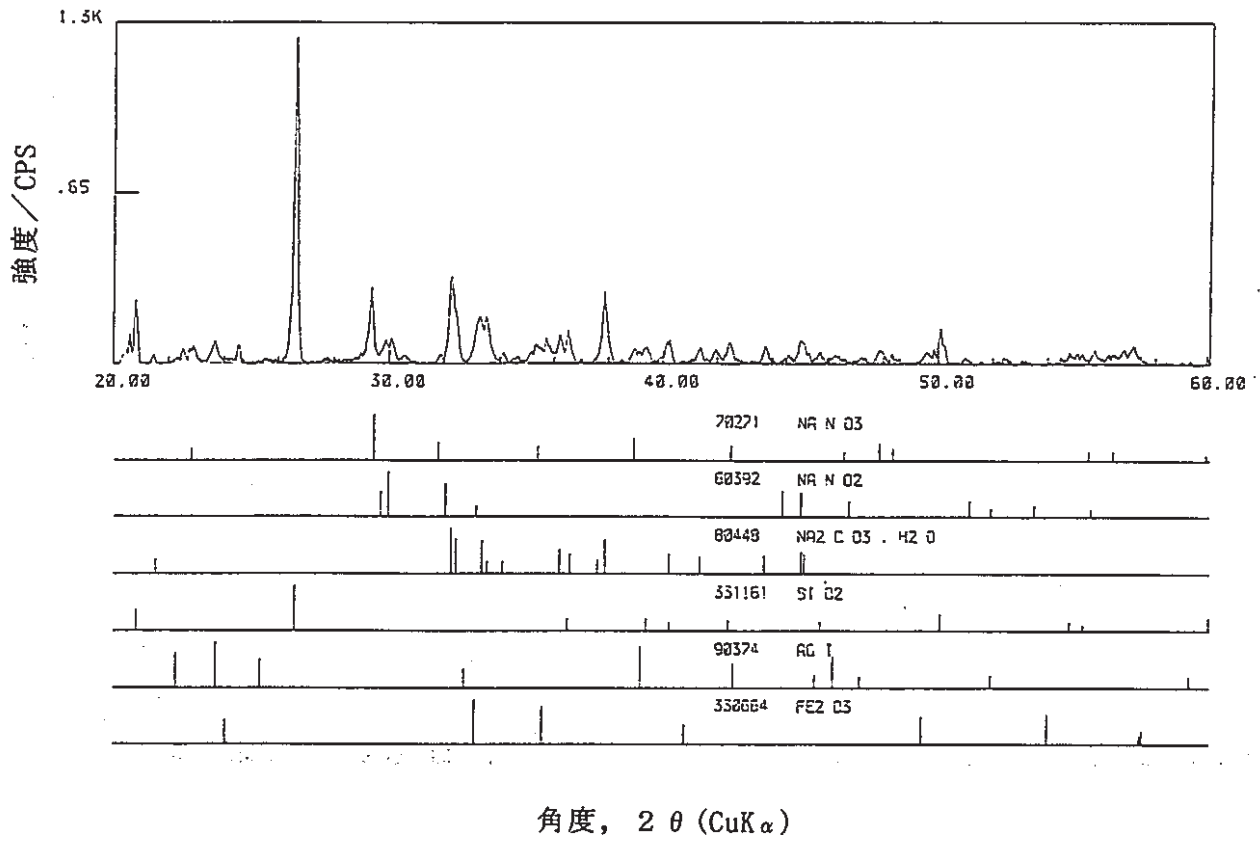


図 5.3.6 X線回折像 (スラッジ固化体 (水添加量 284g/1000g -スラッジ))

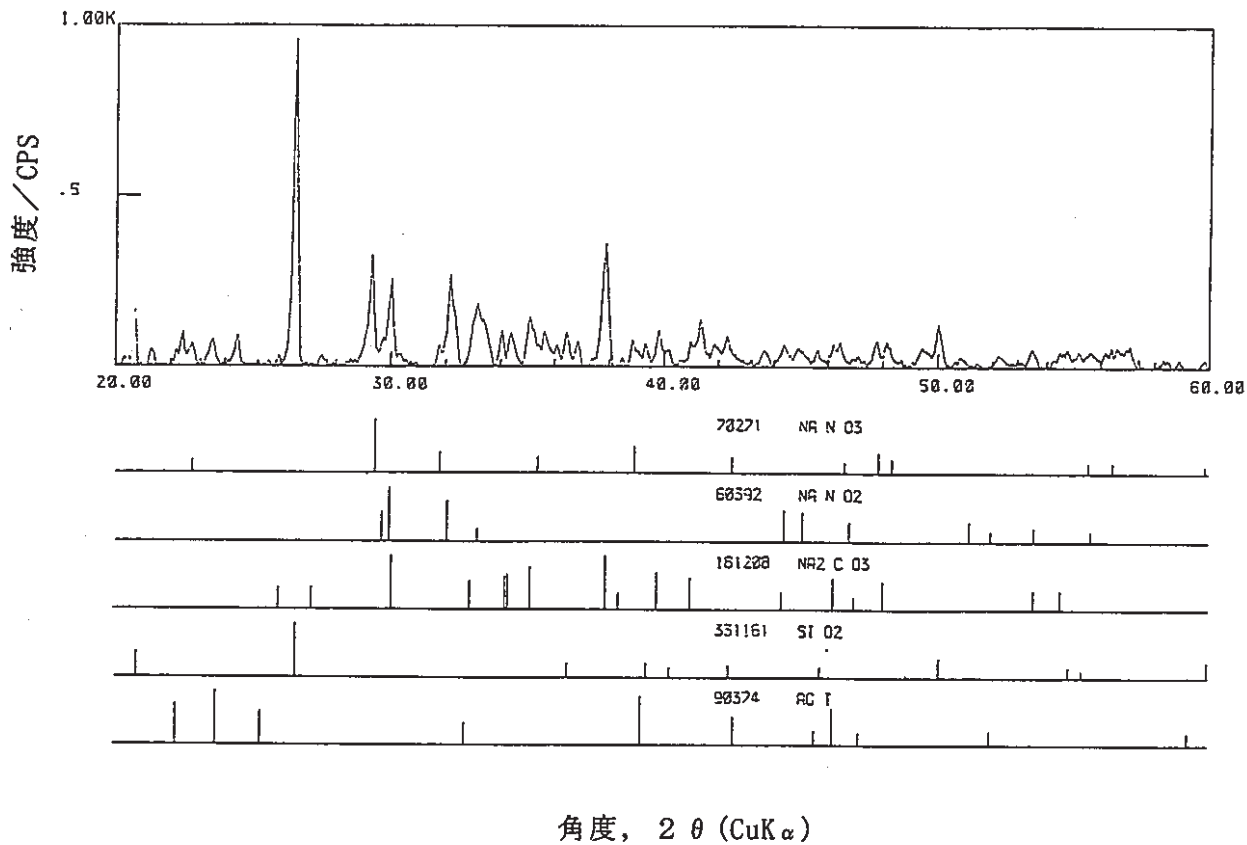


図 5.3.7 X線回折像 (スラッジ固化体 (水添加量 426g/1000g -スラッジ))

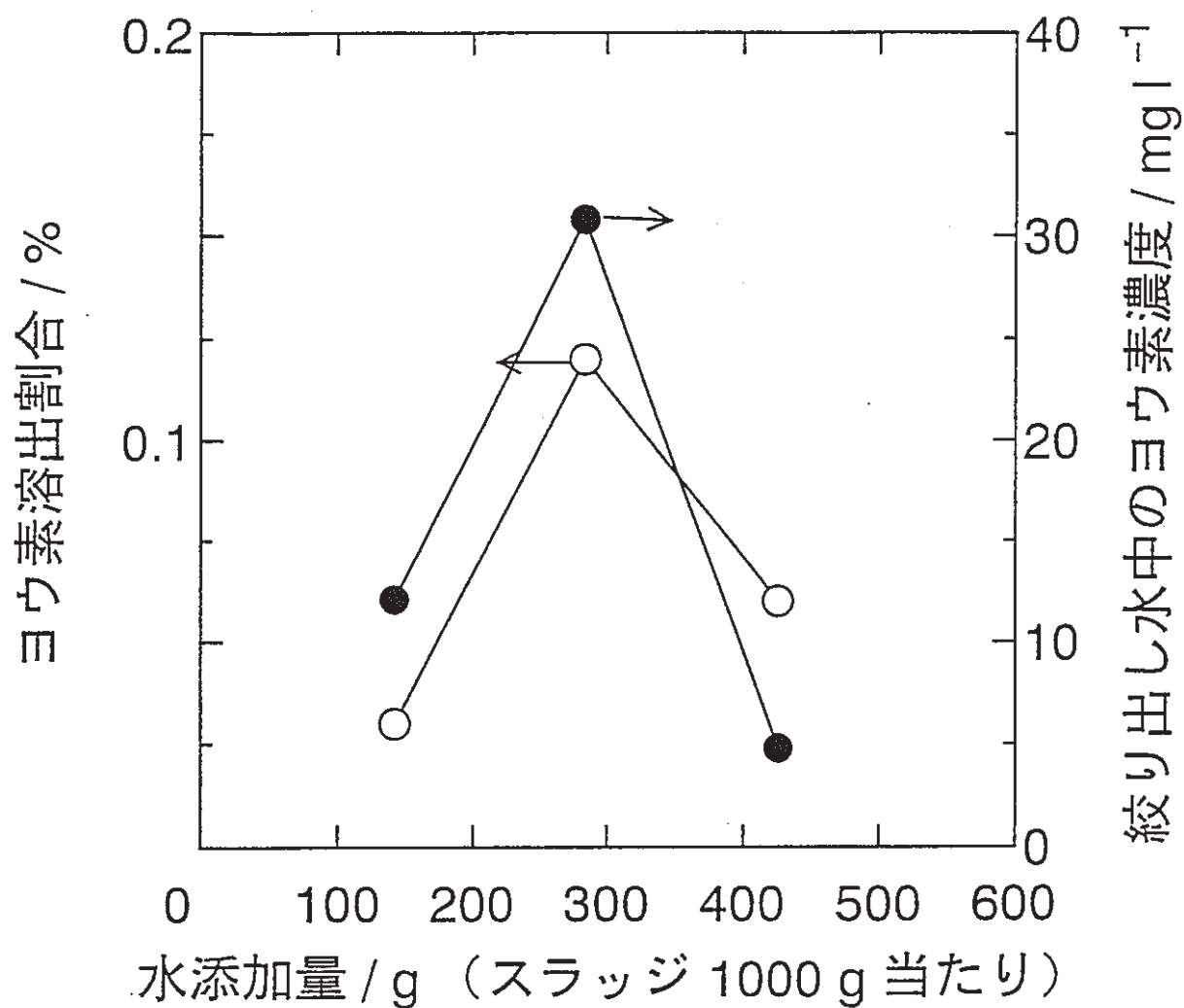


図 5.3.8 絞り出し水中へのヨウ素の溶出割合

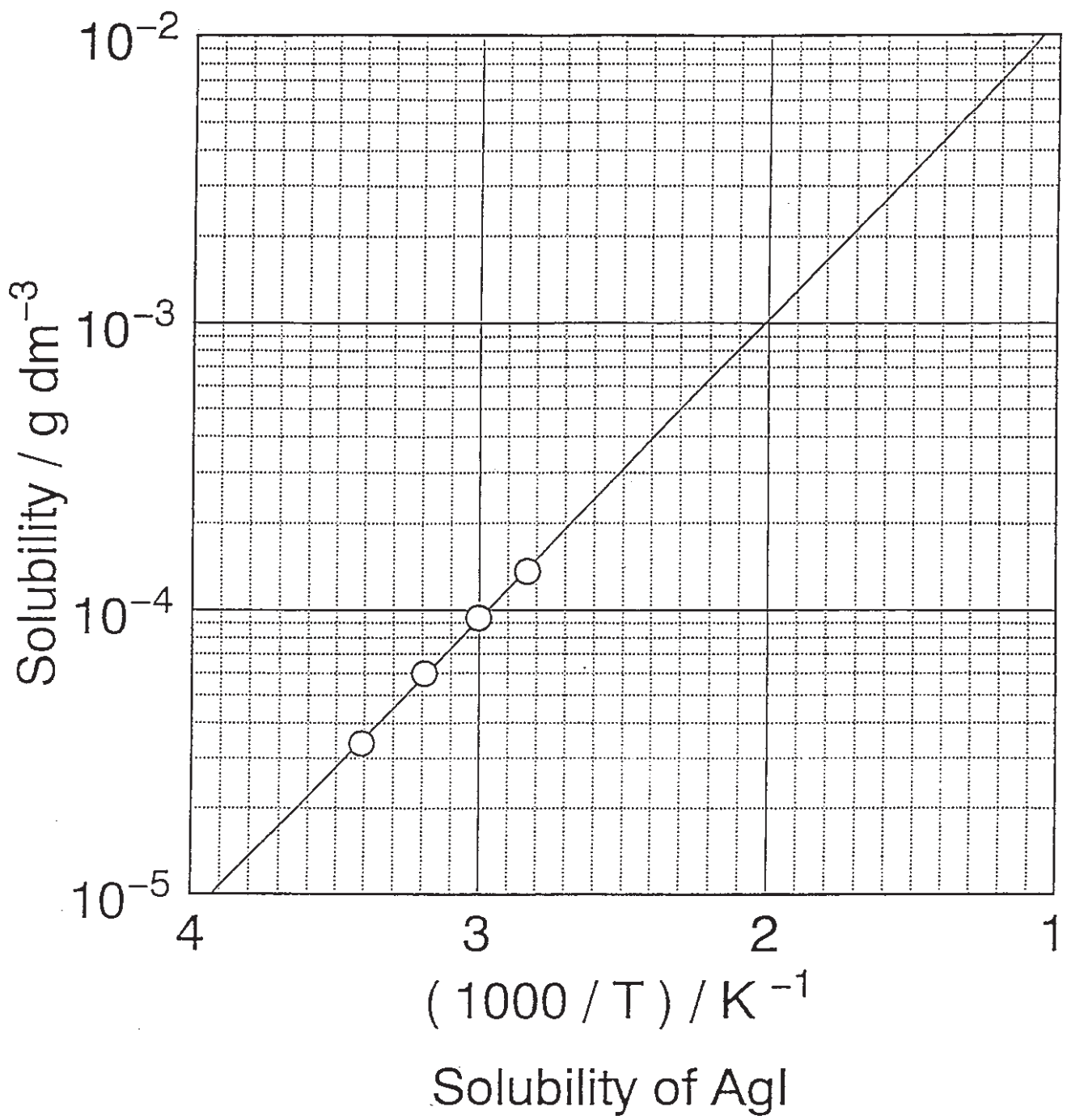


図 5.3.9 ヨウ化銀の溶解度



図 5.3.10 固化体 Fe99-873 の外観

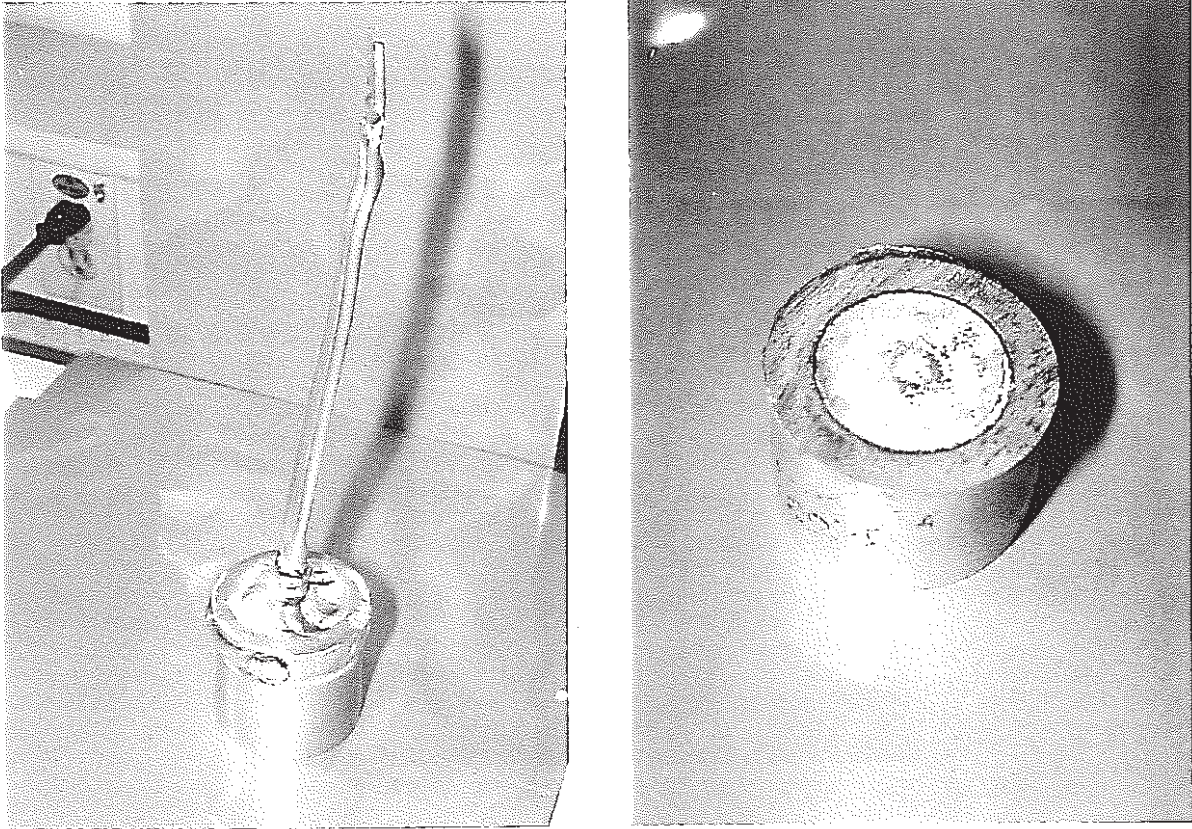


図 5.3.11 固化体 AgI95 の外観及び断面

イオンエッチング電顕写真  
50000×

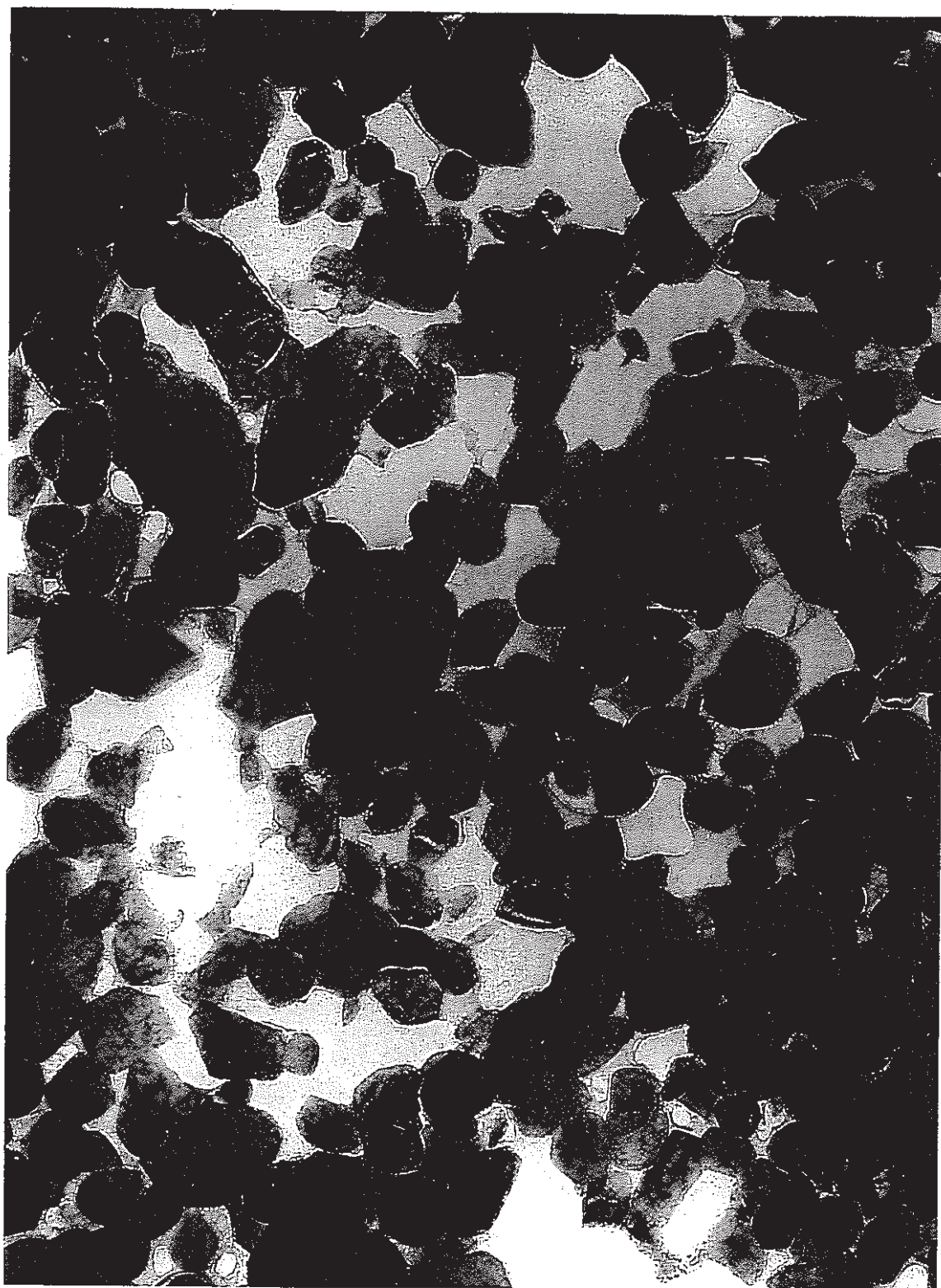


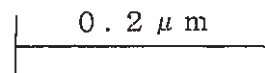
図 5.3.12 固化体 Fe95 の TEM 像

0.5  $\mu$ m  
|-----|

イオンエッチング電顕写真  
200000×



図 5.3.13 固化体 Fe95 の TEM 像



イオンエッチング電顕写真  
500000×

A

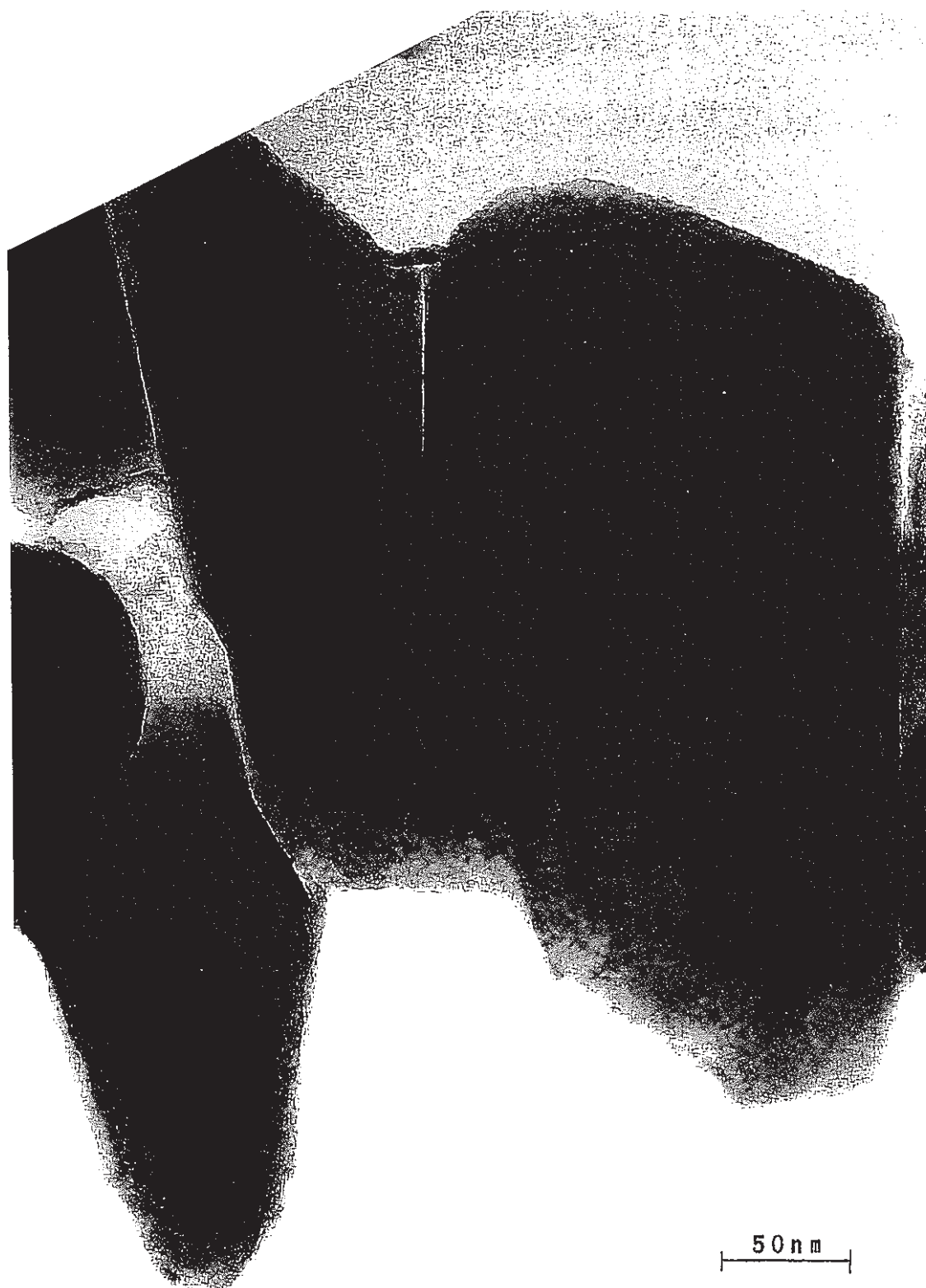


図 5.3.14 固化体 Fe95 の TEM 像 (粒界 A)

イオンエッチング電顕写真  
2000000×

A



10 nm

図 5.3.15 固化体 Fe95 の TEM 像 (粒界 A)

イオンエッチング電顕写真  
500000×

B



50 nm

図 5.3.16 固化体 Fe95 の TEM 像 (粒界 B)

B  
イオンエッチング電顕写真  
2000000X

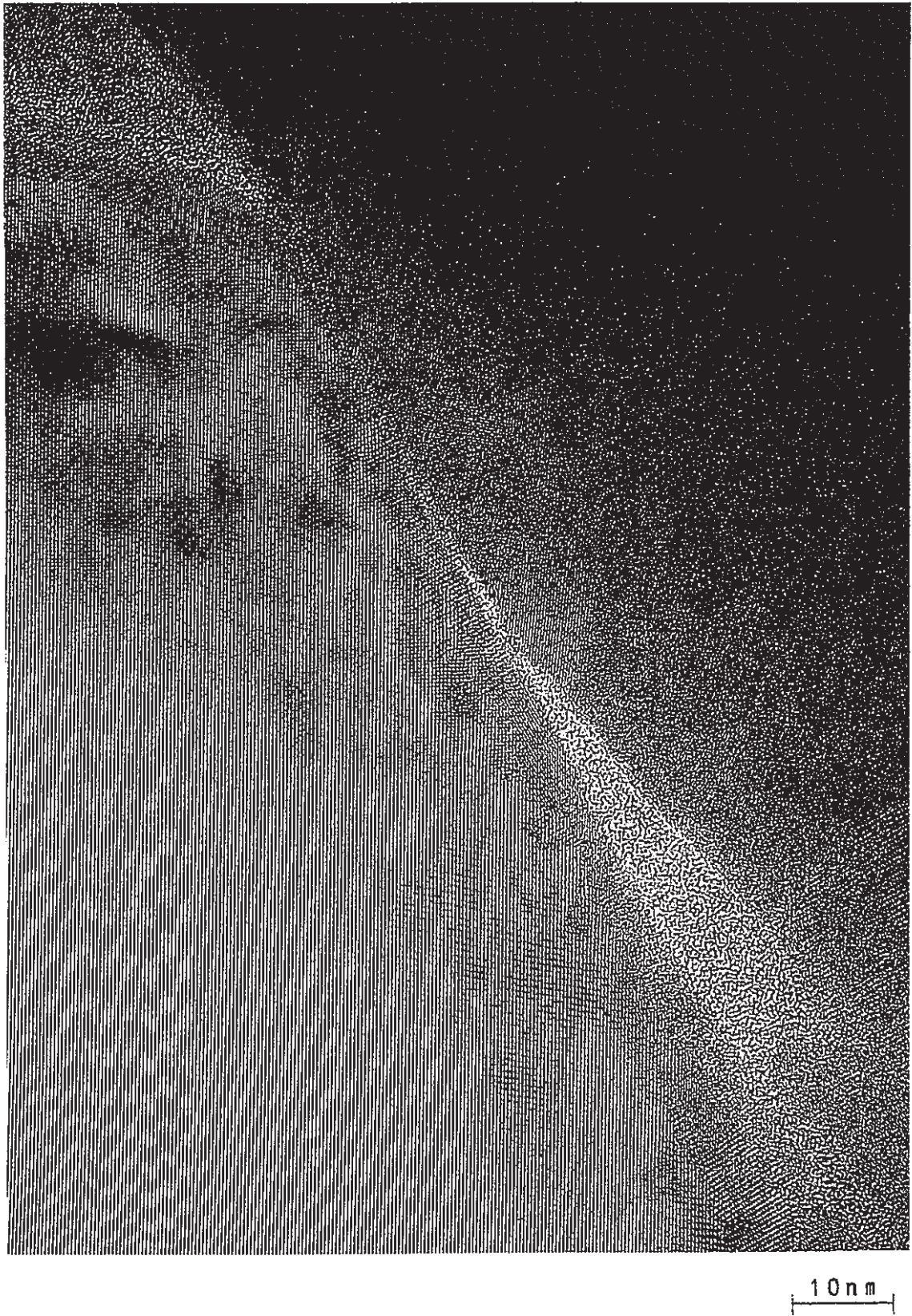


図 5.3.17 固化体 Fe95 の TEM 像 (粒界 B)

イオンエッチング電顕写真  
1000000×

C



20nm

図 5.3.18 固化体 Fe95 の TEM 像 (粒界 C)

イオンエッチング電顕写真  
8000000×

C



5 nm

図 5.3.19 固化体 Fe95 の TEM 像 (粒界 C)

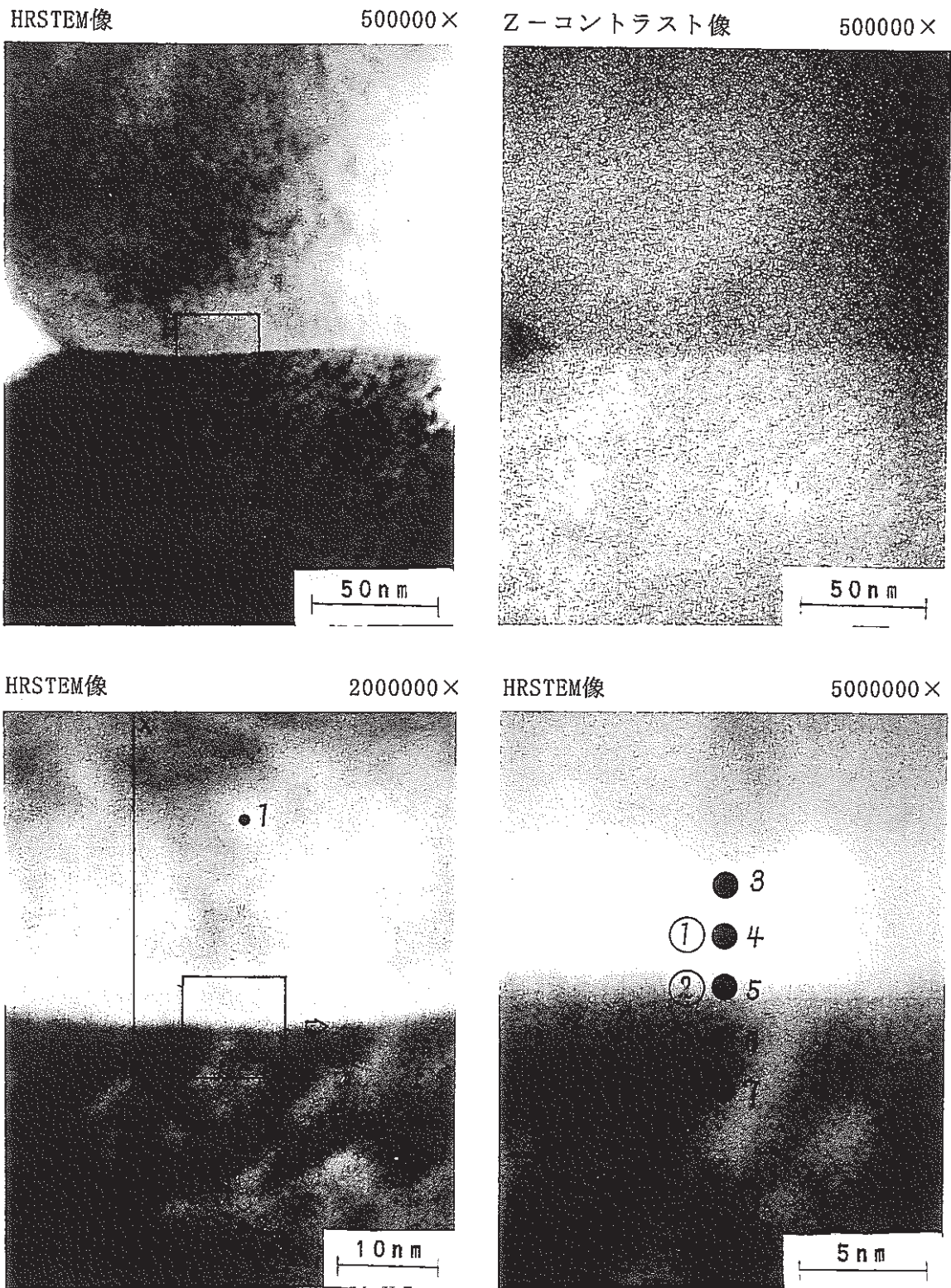


図 5.3.20 固化体 Fe95 の S T E M 像 (粒界 C タイプ)

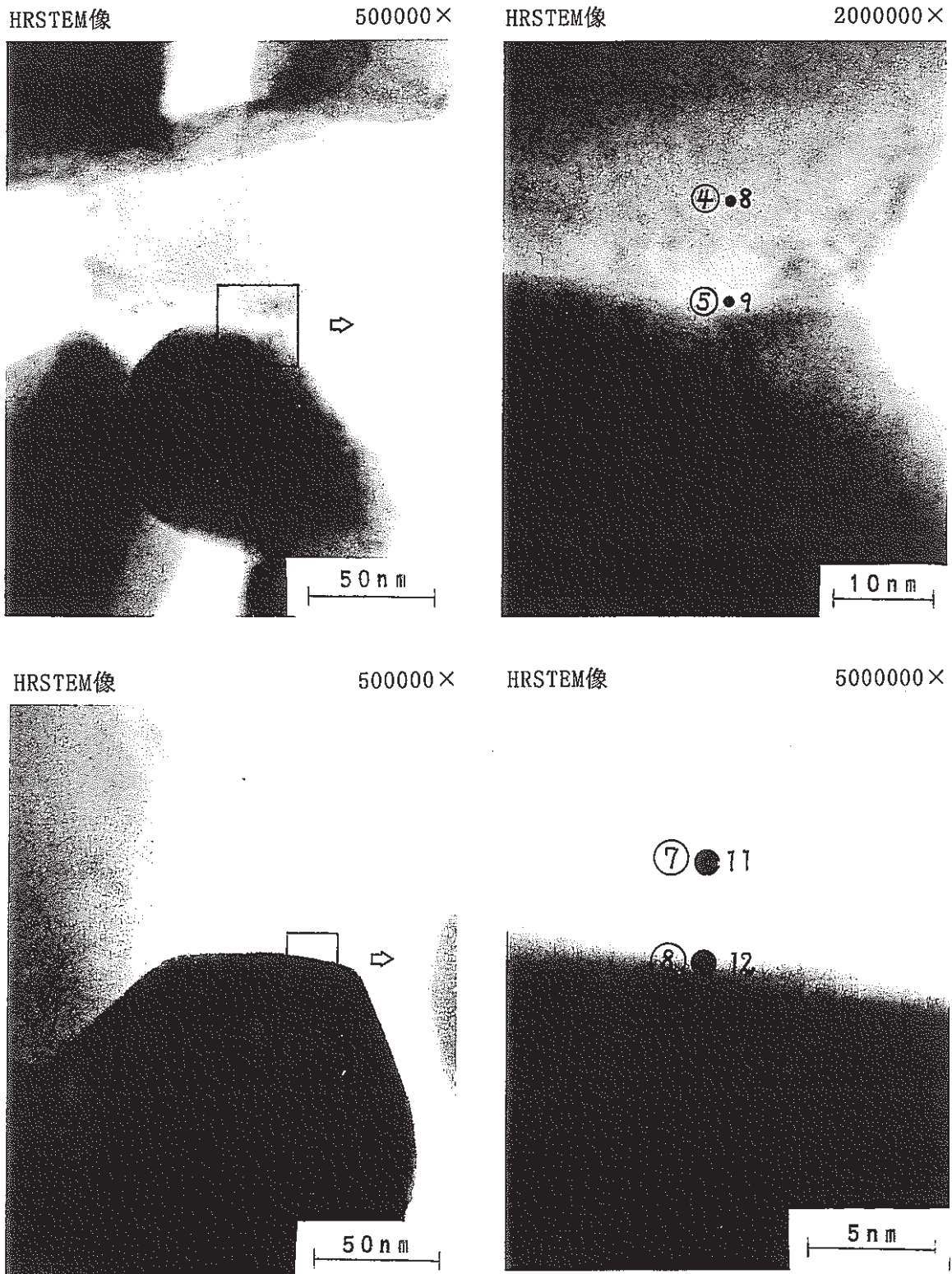


図 5.3.21 固化体 Fe95 の S T E M 像  
(上段粒界 B タイプ, 下段粒界 A タイプ)

分析位置 1

X線スペクトル

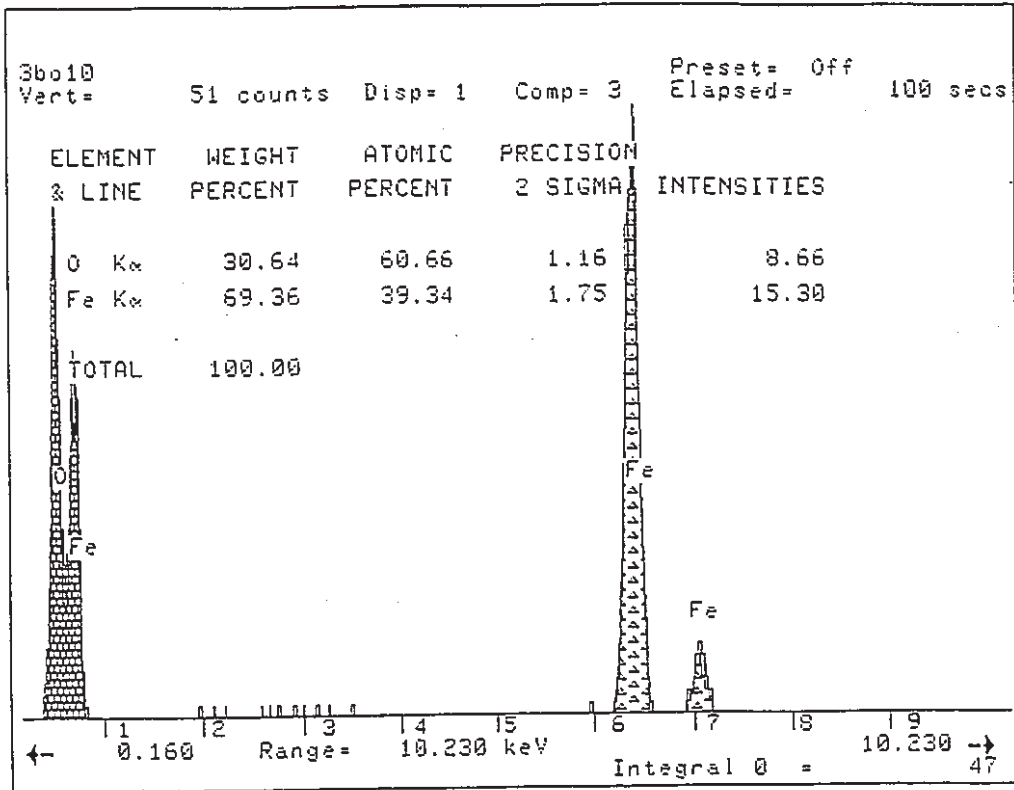


図 5.3.22 X線スペクトル (分析位置 1)

分析位置 2

X線スペクトル

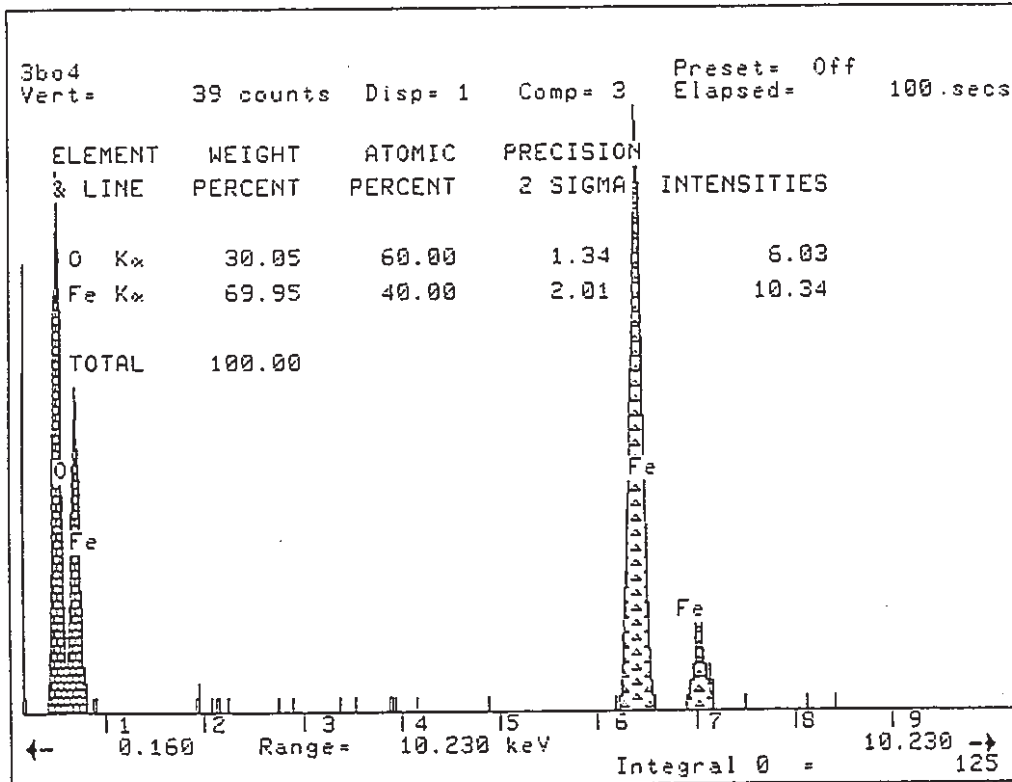


図 5.3.23 X線スペクトル (分析位置 2)

分析位置 3

X線スペクトル

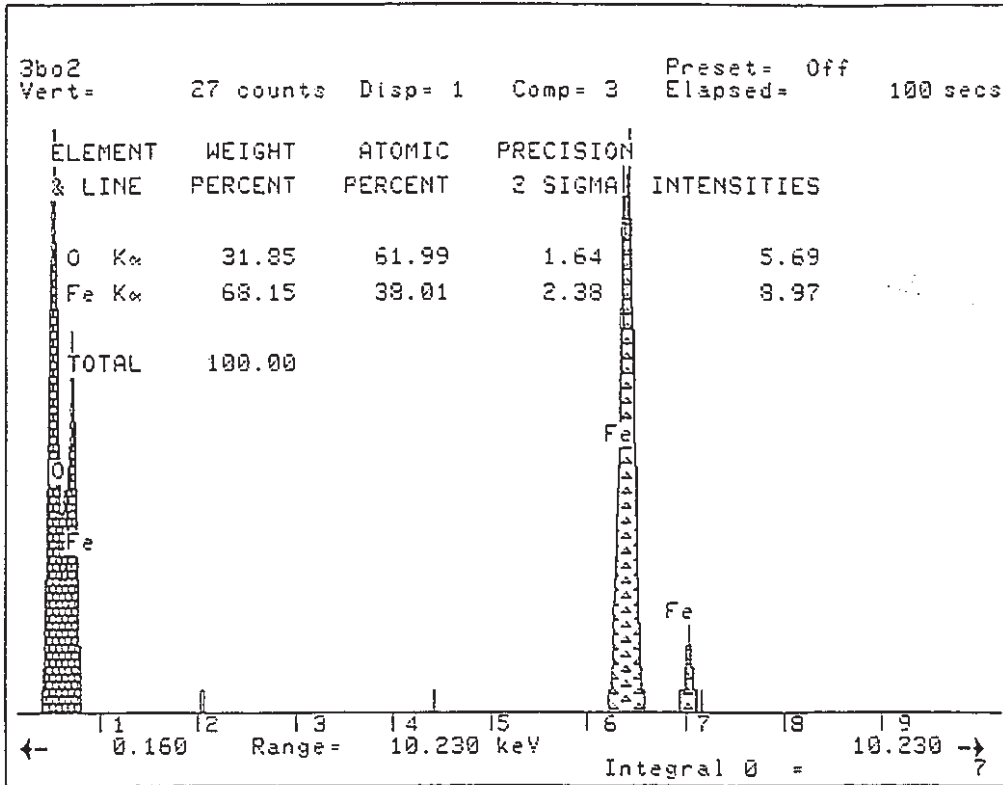


図 5.3.24 X線スペクトル (分析位置 3)

分析位置 4

X線スペクトル

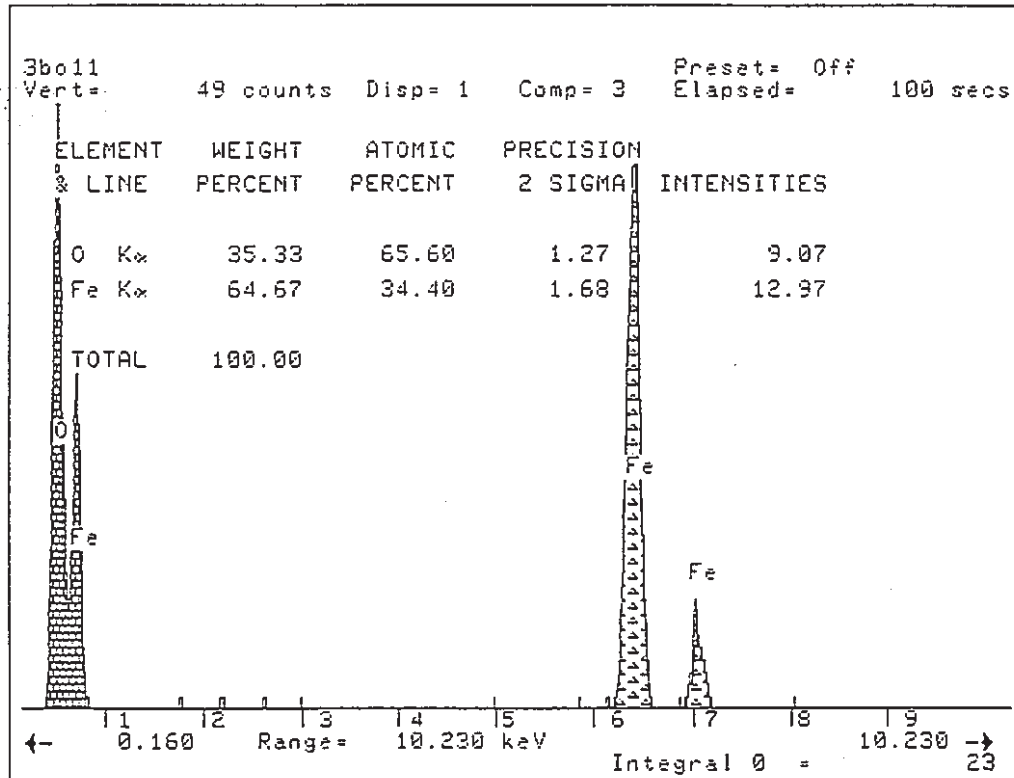


図 5.3.25 X線スペクトル (分析位置 4)

分析位置 5

X線スペクトル

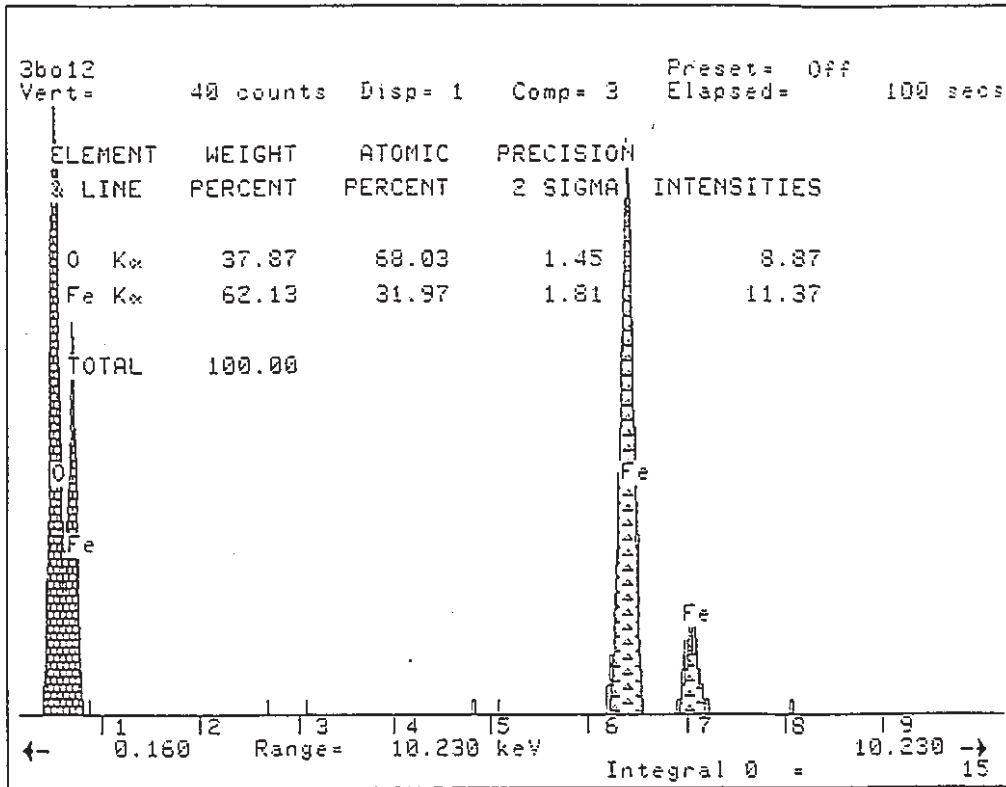


図 5.3.26 X線スペクトル (分析位置 5)

分析位置 6

X線スペクトル

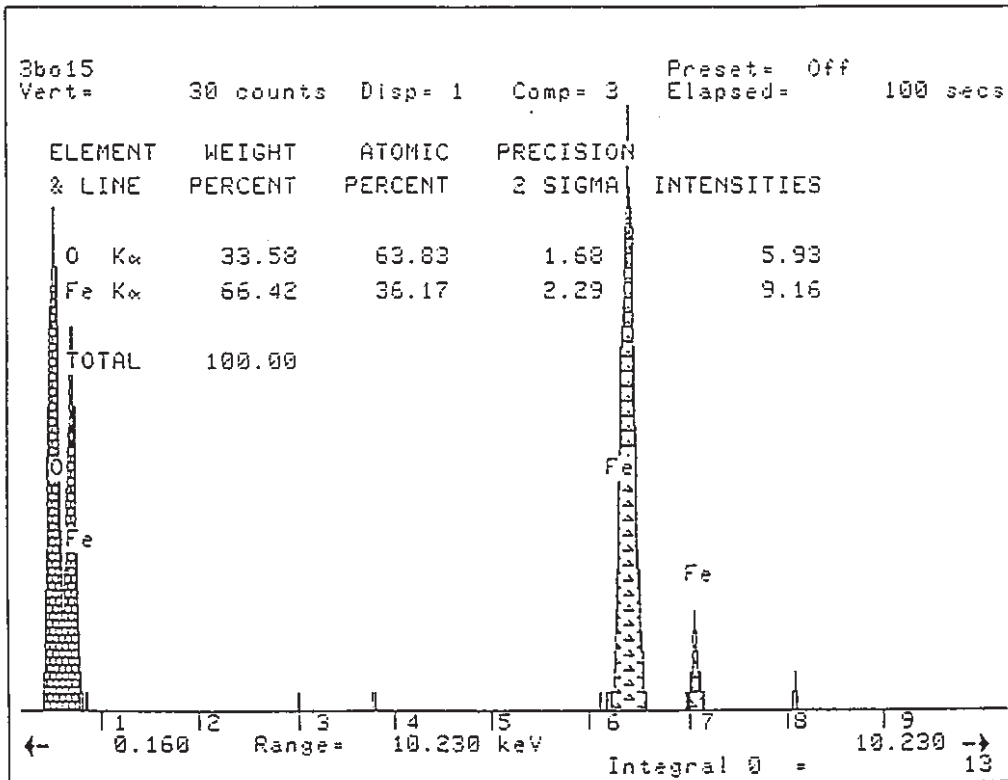


図 5.3.27 X線スペクトル (分析位置 6)

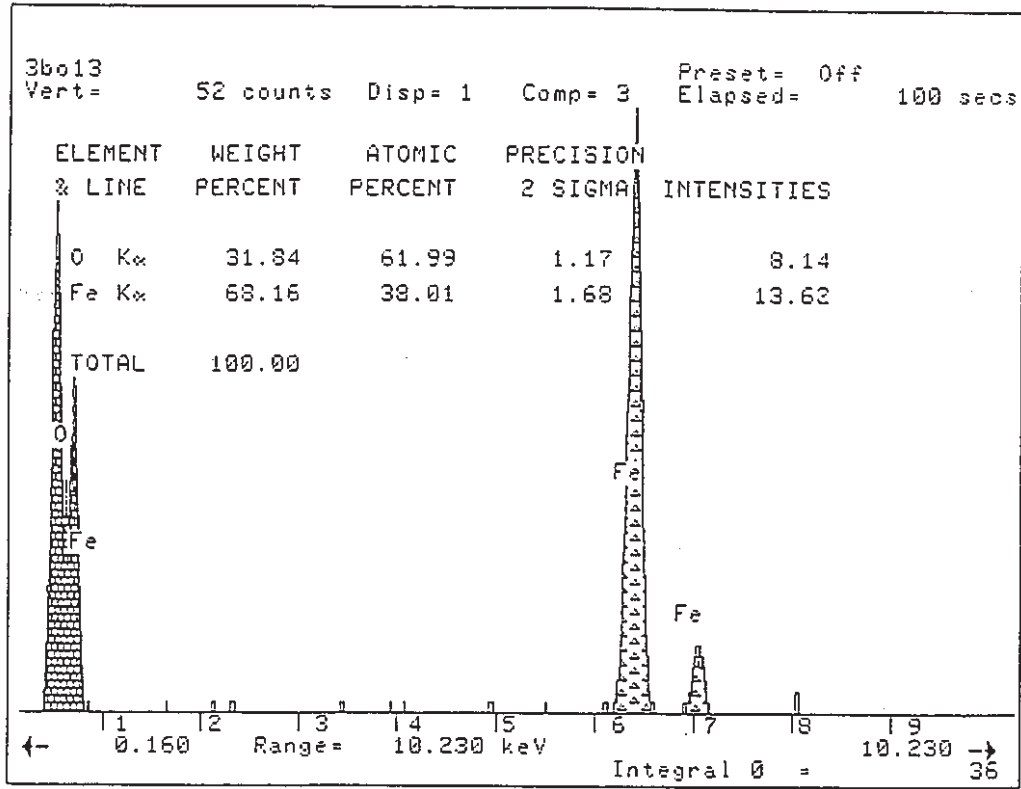


図 5.3.28 X線スペクトル (分析位置 7)

線分析

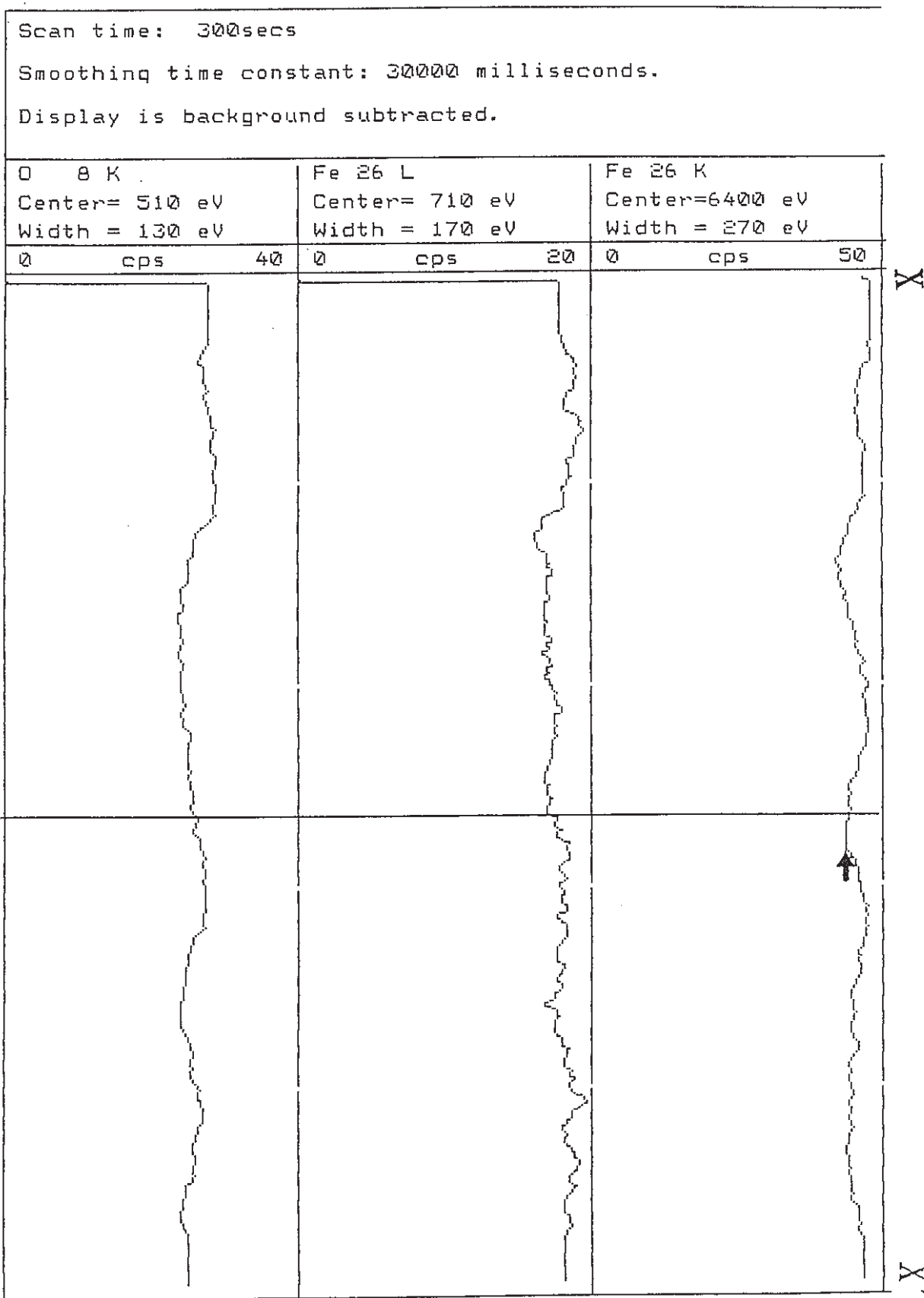
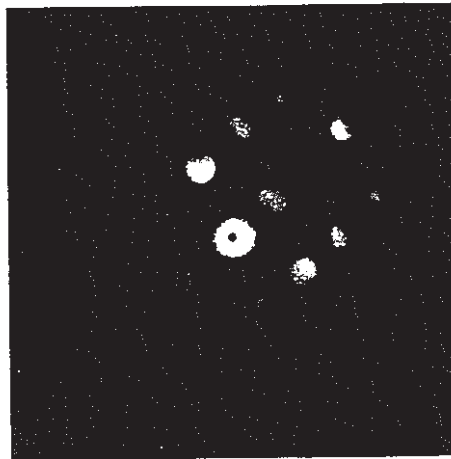


図 5.3.29 X-X 部 線分析

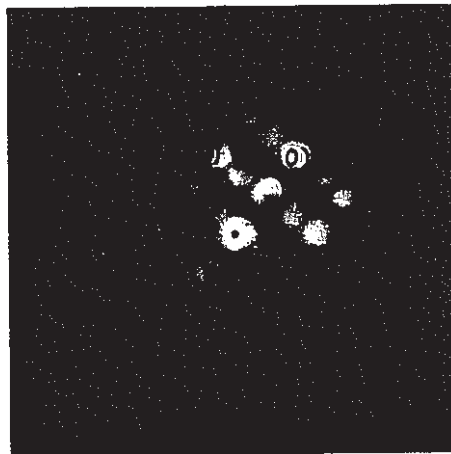
極微電子線回折像

$$L \lambda = 4 \text{ [mm]} \cdot \text{[nm]}$$

分析位置 ①



分析位置 ②



分析位置 ③

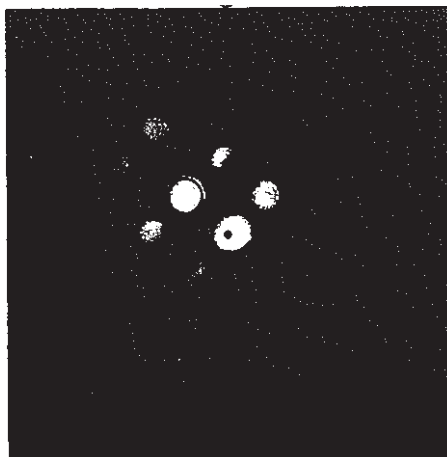


図 5.3.30 極微電子線回折像 (分析位置①②③)

分析位置 8

X線スペクトル

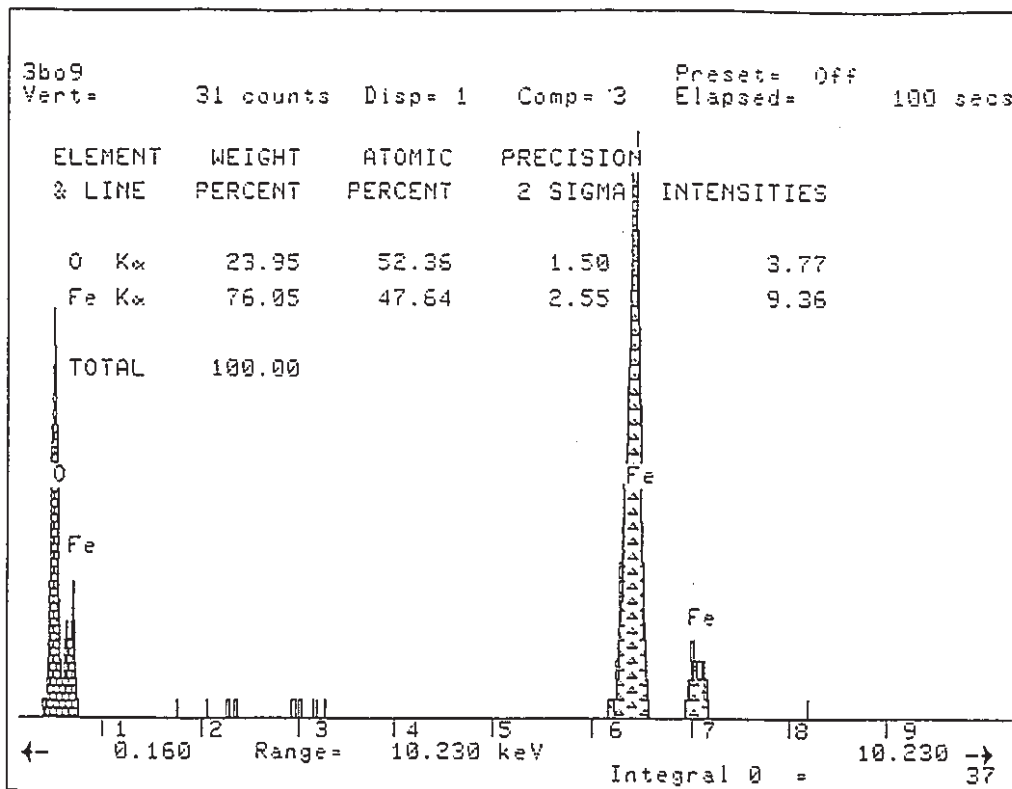


図 5.3.31 X線スペクトル (分析位置 8)

分析位置 9

X線スペクトル

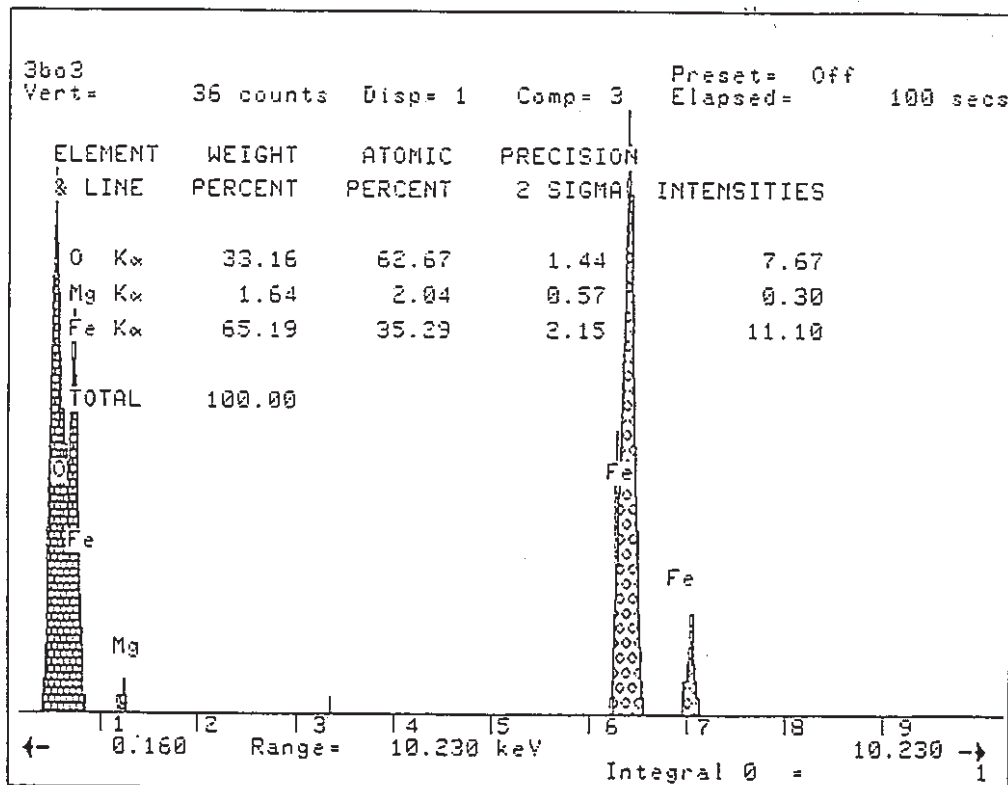


図 5.3.32 X線スペクトル (分析位置 9)

分析位置 10

X線スペクトル

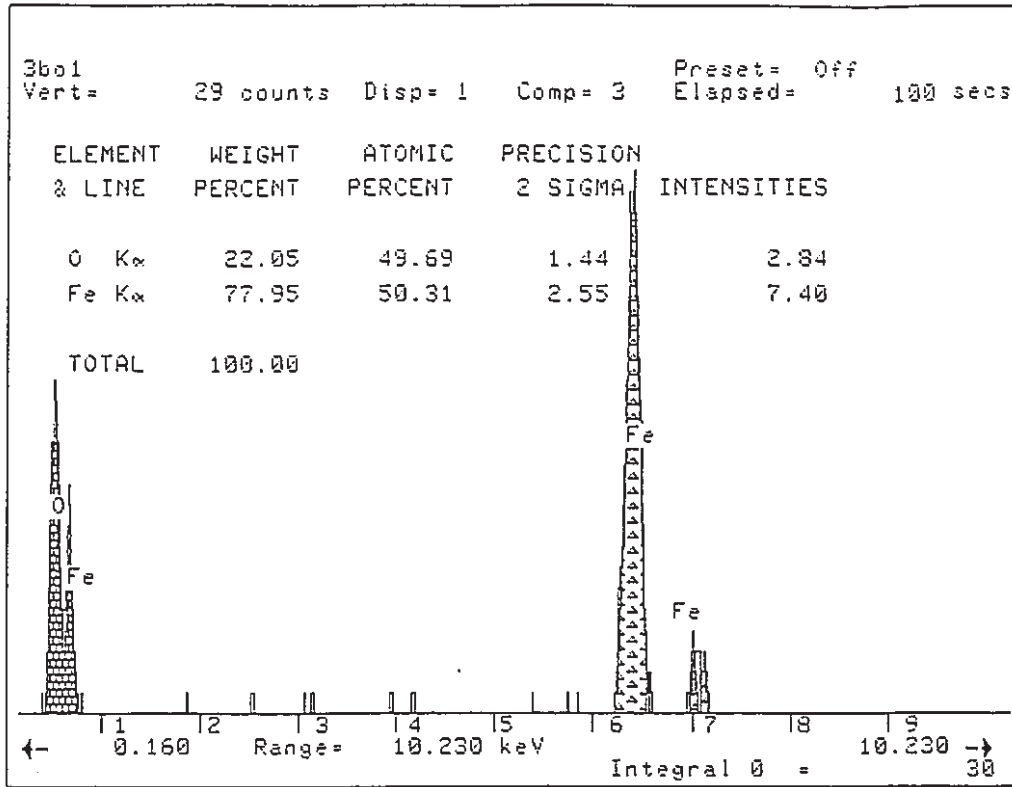
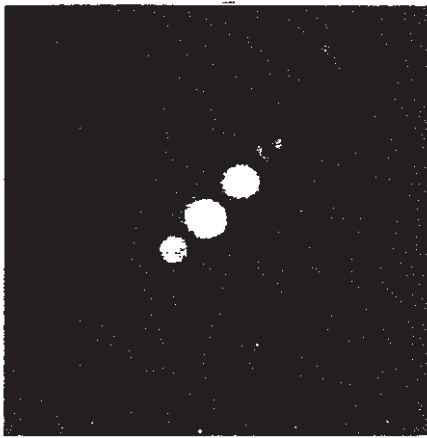


図 5.3.33 X線スペクトル (分析位置 10)

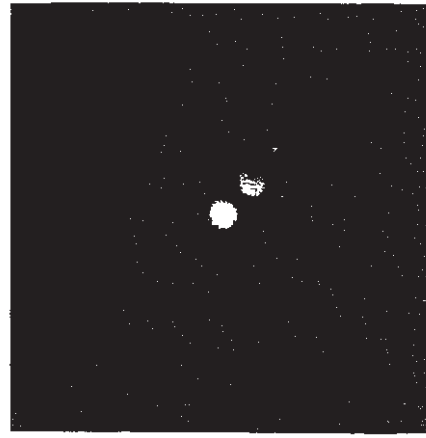
分析位置

④



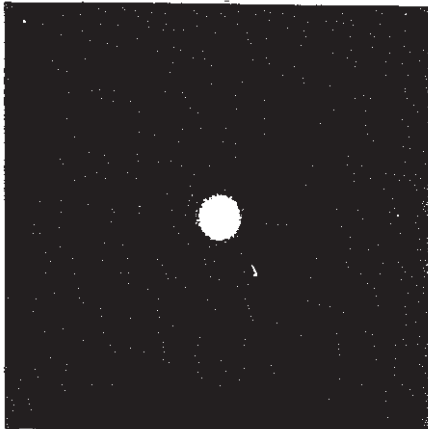
分析位置

⑦



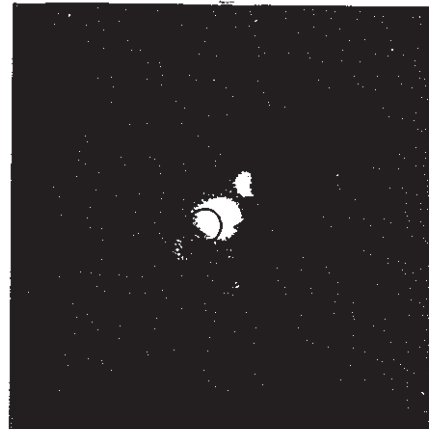
分析位置

⑤



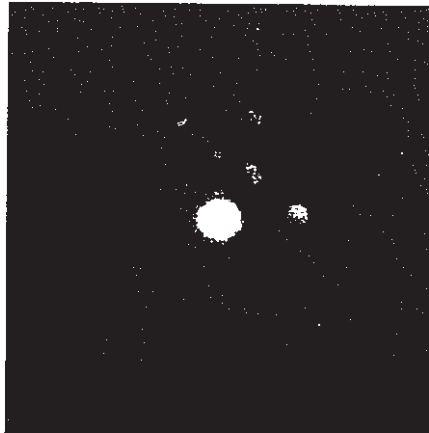
分析位置

⑧



分析位置

⑥



分析位置

⑨

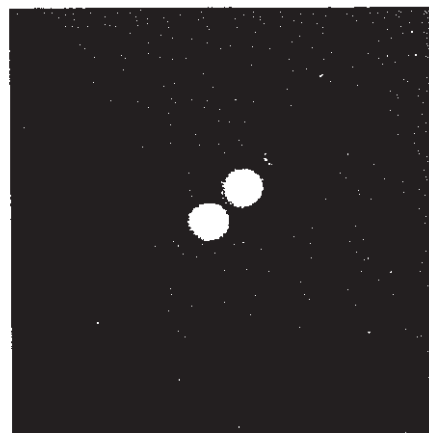


圖 5.3.34 極微電子線回折像 (分析位置④-⑨)

分析位置 1 1

X線スペクトル

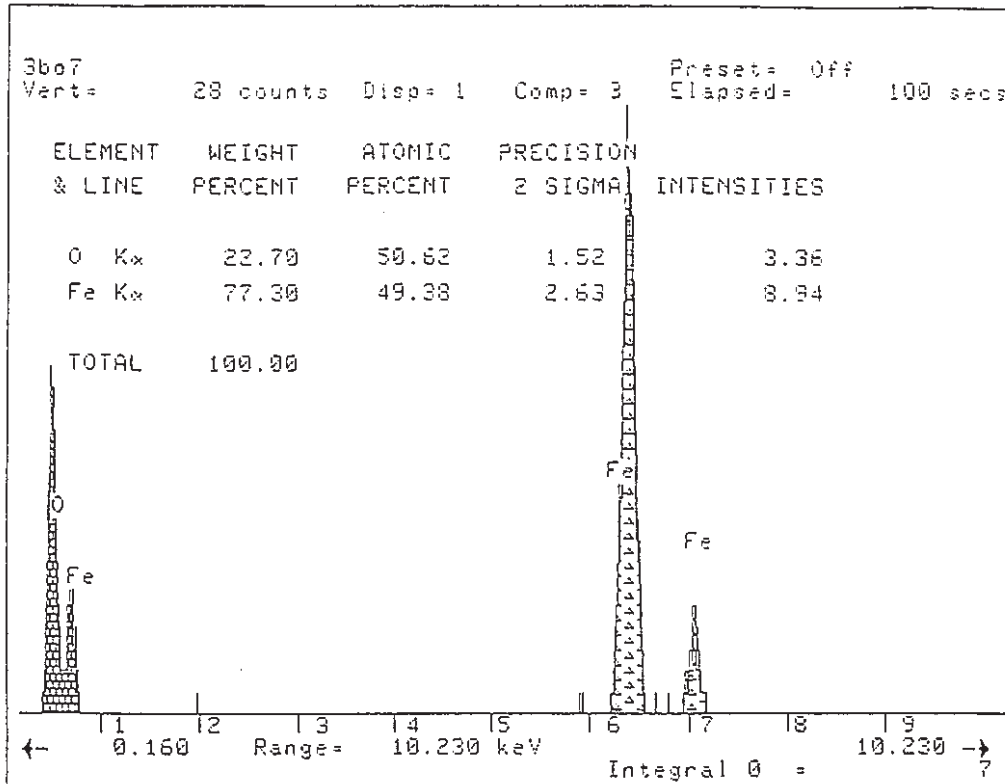


図 5.3 35 X線スペクトル (分析位置 11)

分析位置 1 2

X線スペクトル

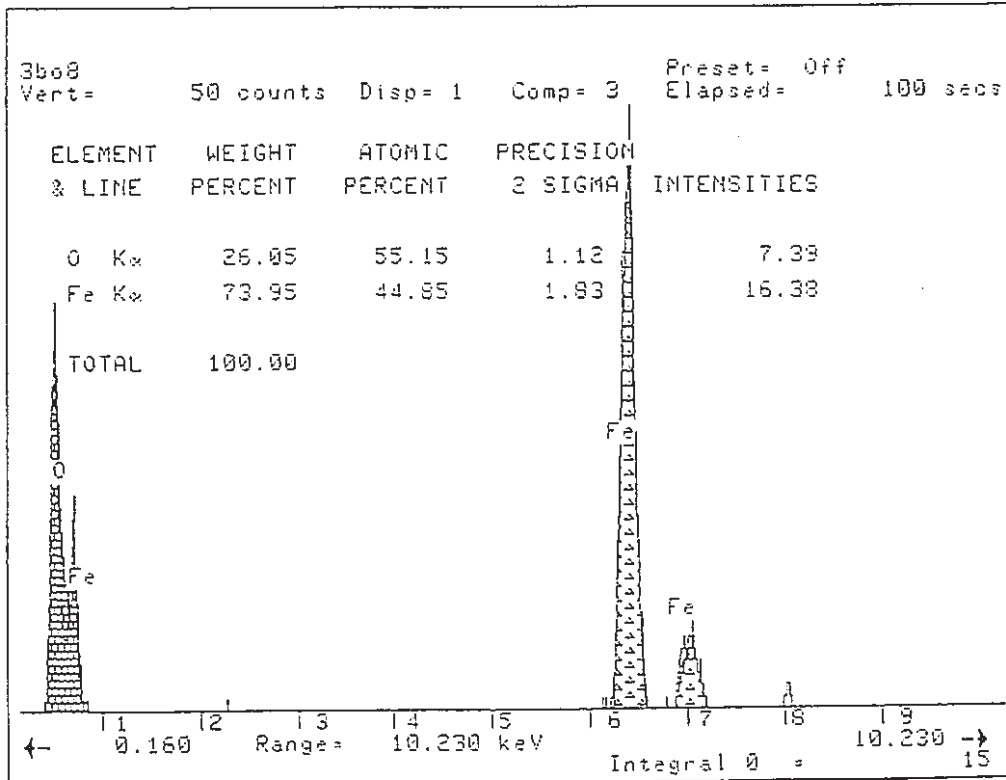


図 5.3 36 X線スペクトル (分析位置 12)

分析位置 13

X線スペクトル

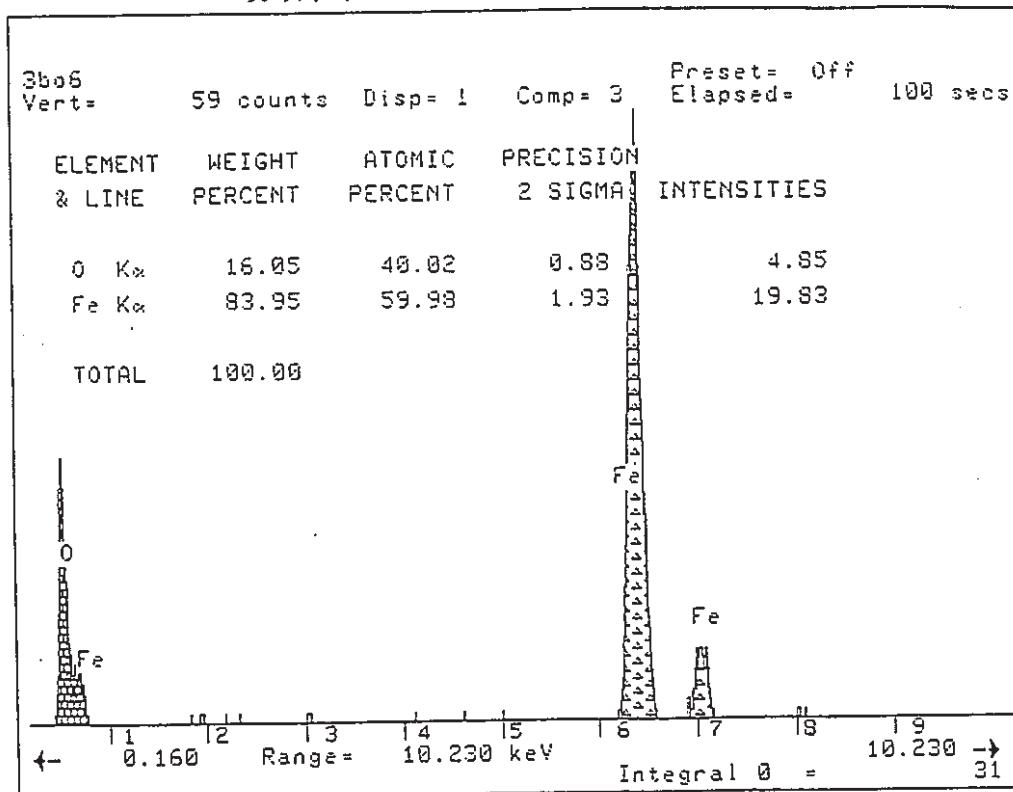


図 5.3.37 X線スペクトル (分析位置 13)

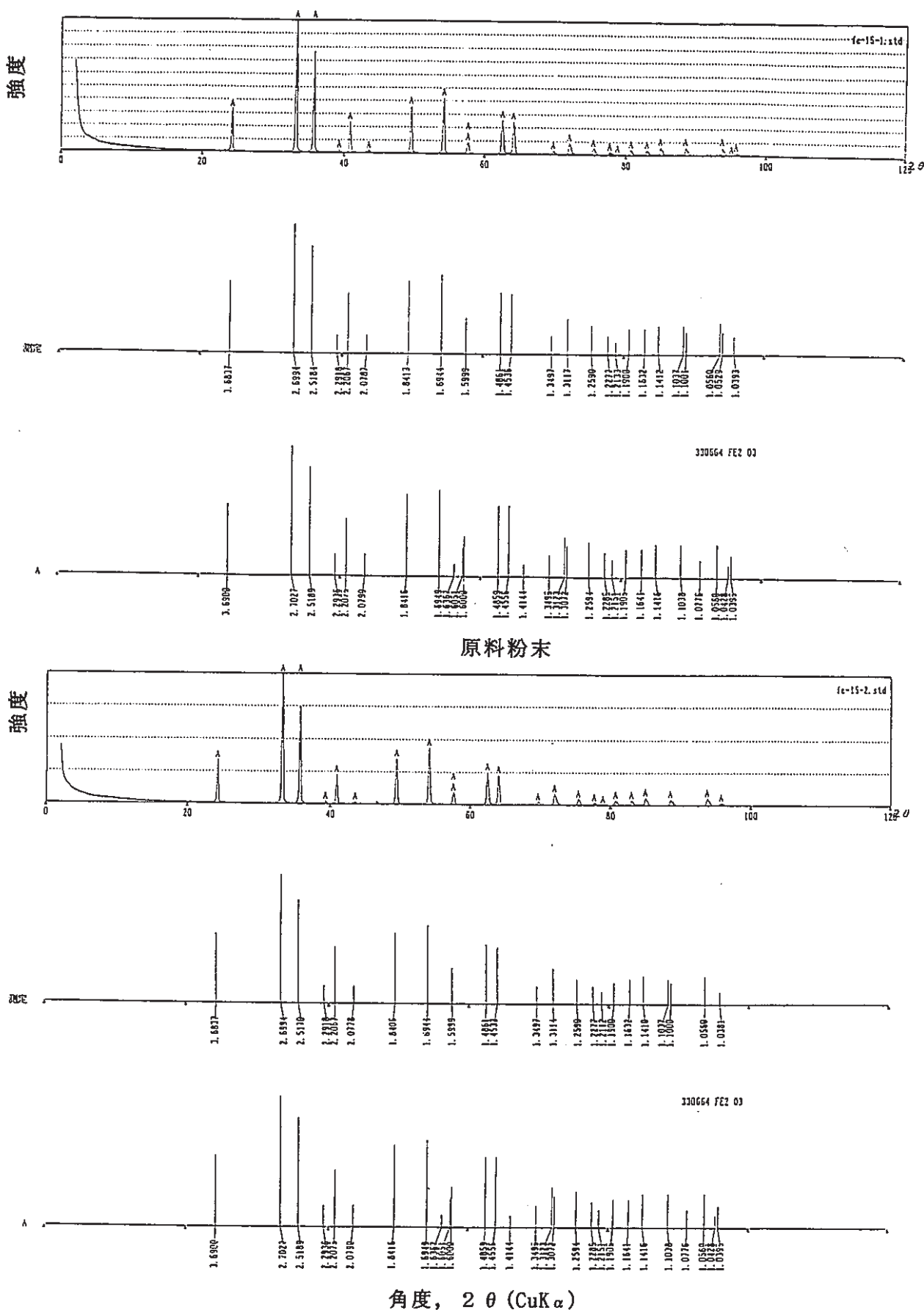


図 5.3.38 固化体 Fe95 の X線回折像

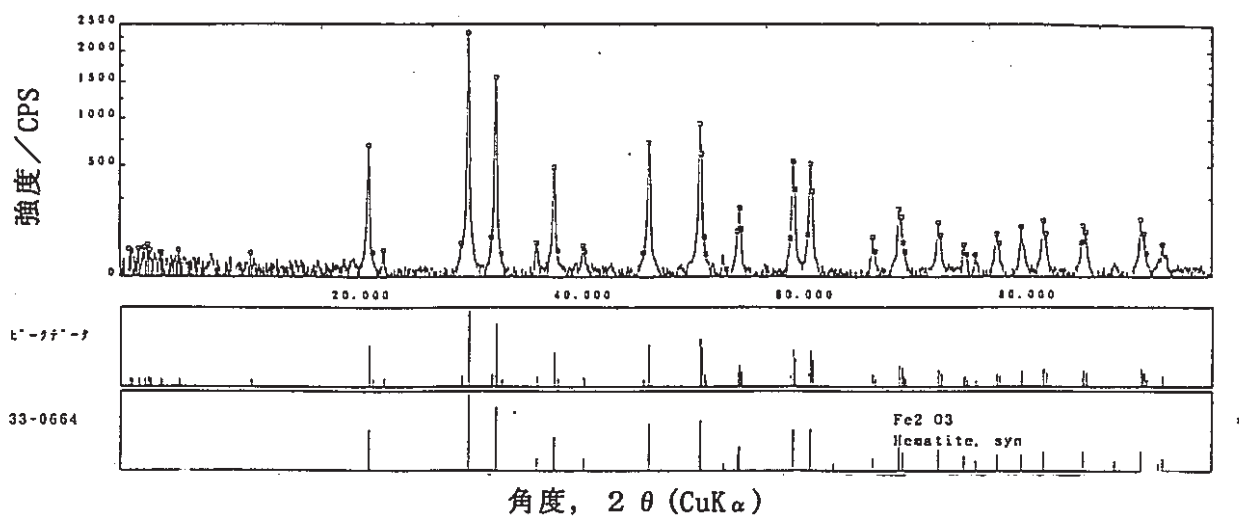


図 5.3.39 固化体 Fe99-873 の X線回折像

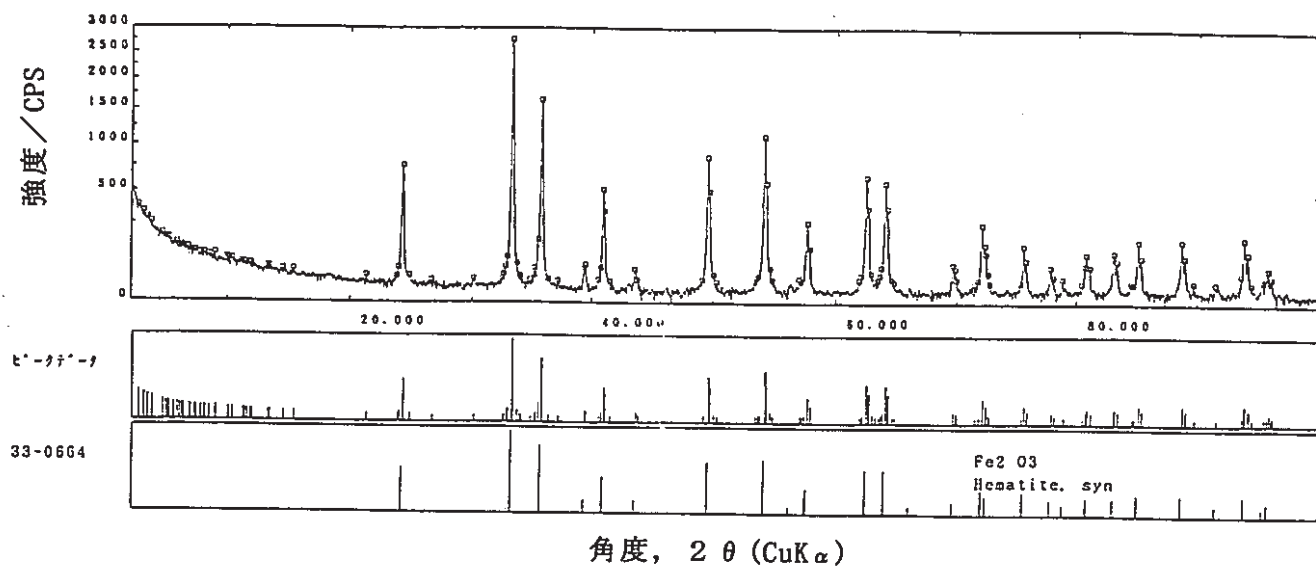


図 5.3.40 固化体 Fe95 - N2.5 の X線回折像

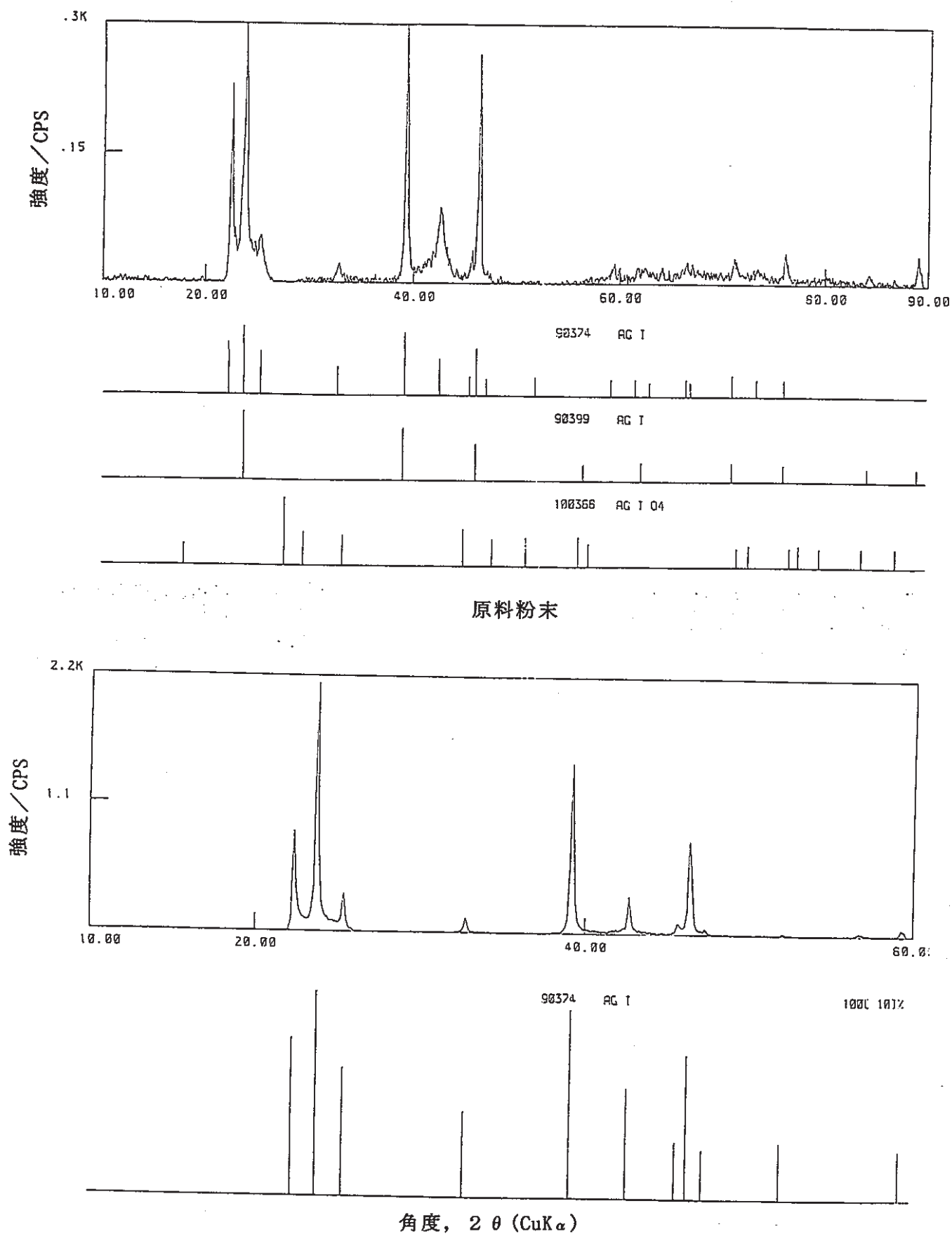


図 5.3.41 固化体 AgI95 の X 線回折像

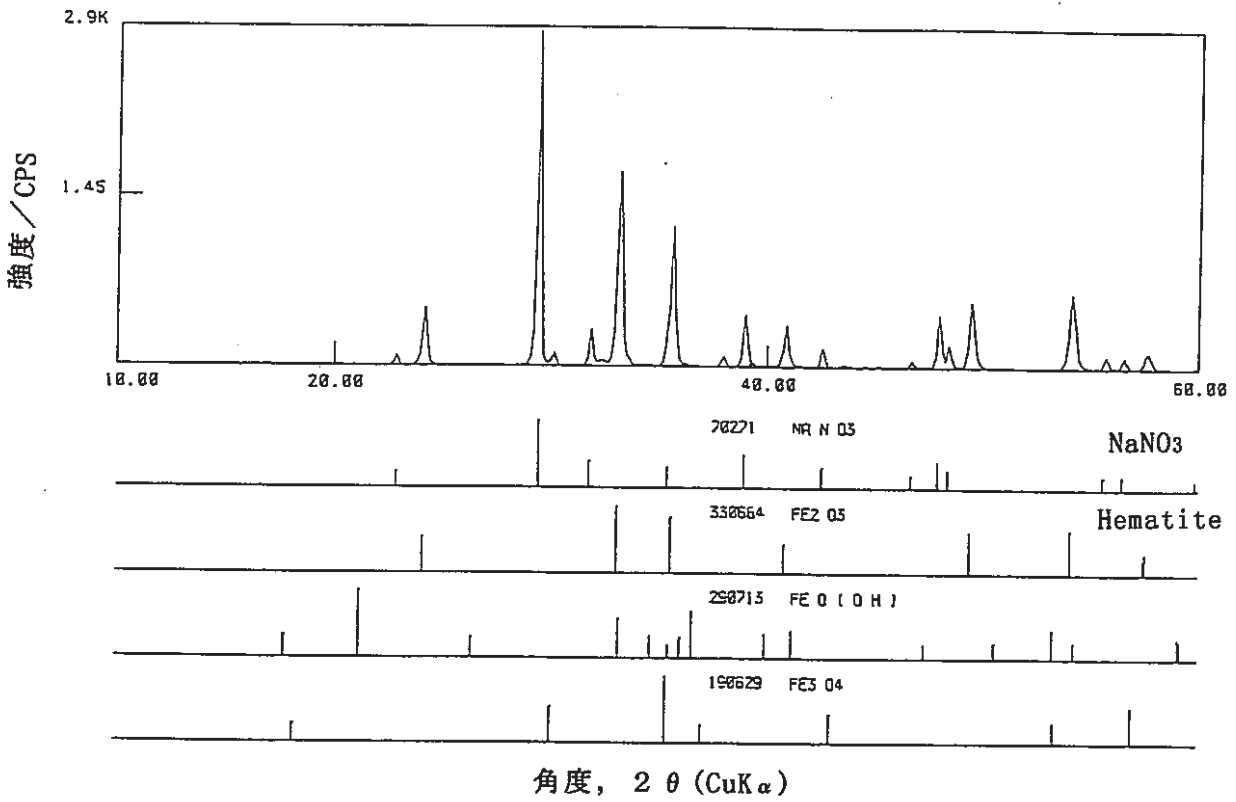
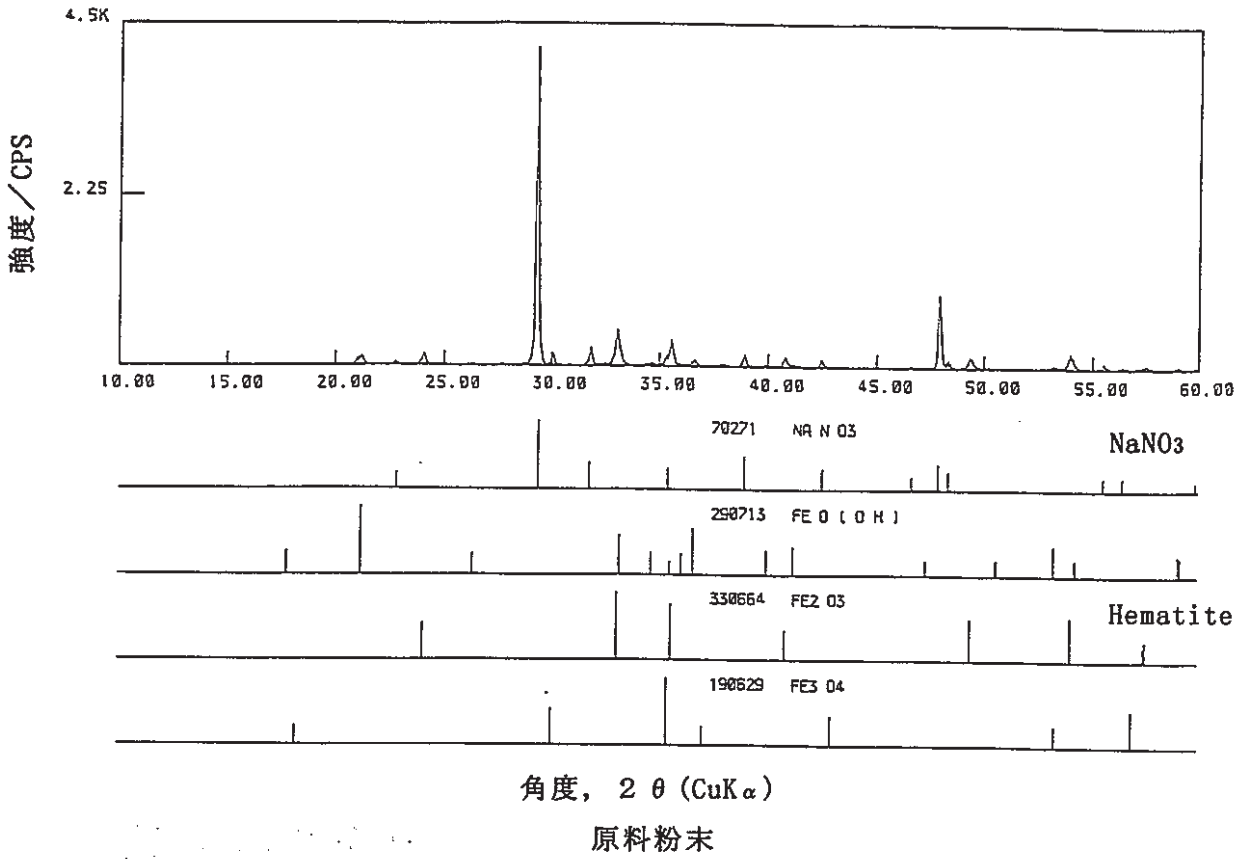


図 5.3.42 固化体 FeNa<sub>5</sub> の X 線回折像

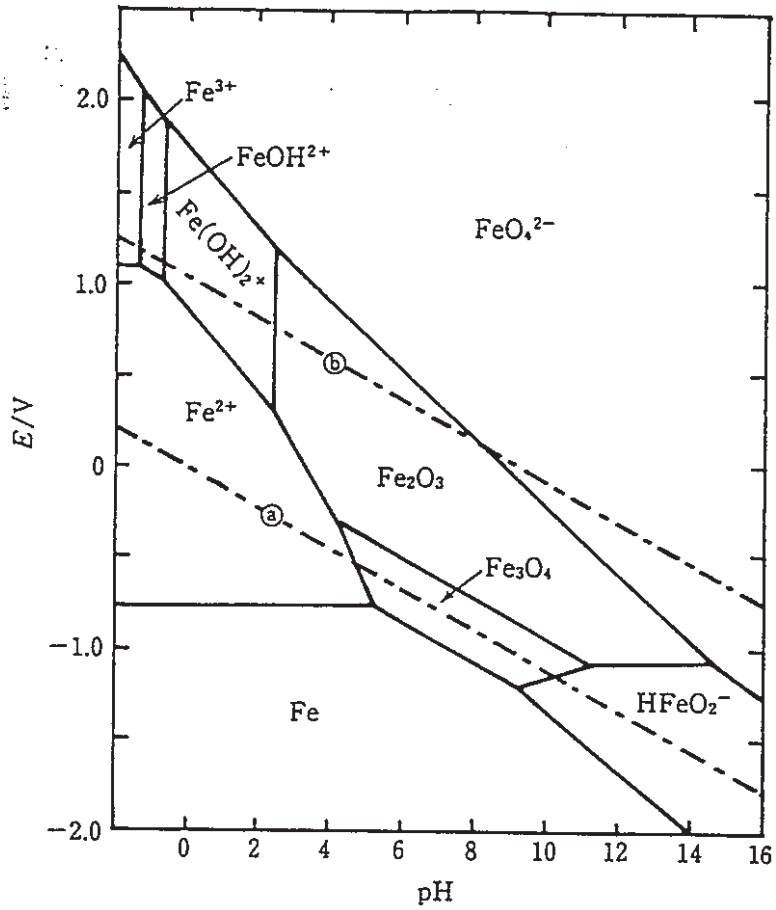


図 4.19 Fe-H<sub>2</sub>O 系 (290°C)

平野秀朗, 黛 正巳, 黒沢辰雄, 防食技術, 31, 517 (1982).

図 5.3.43 Fe-H<sub>2</sub>O 系の Eh-pH 図 (563k)

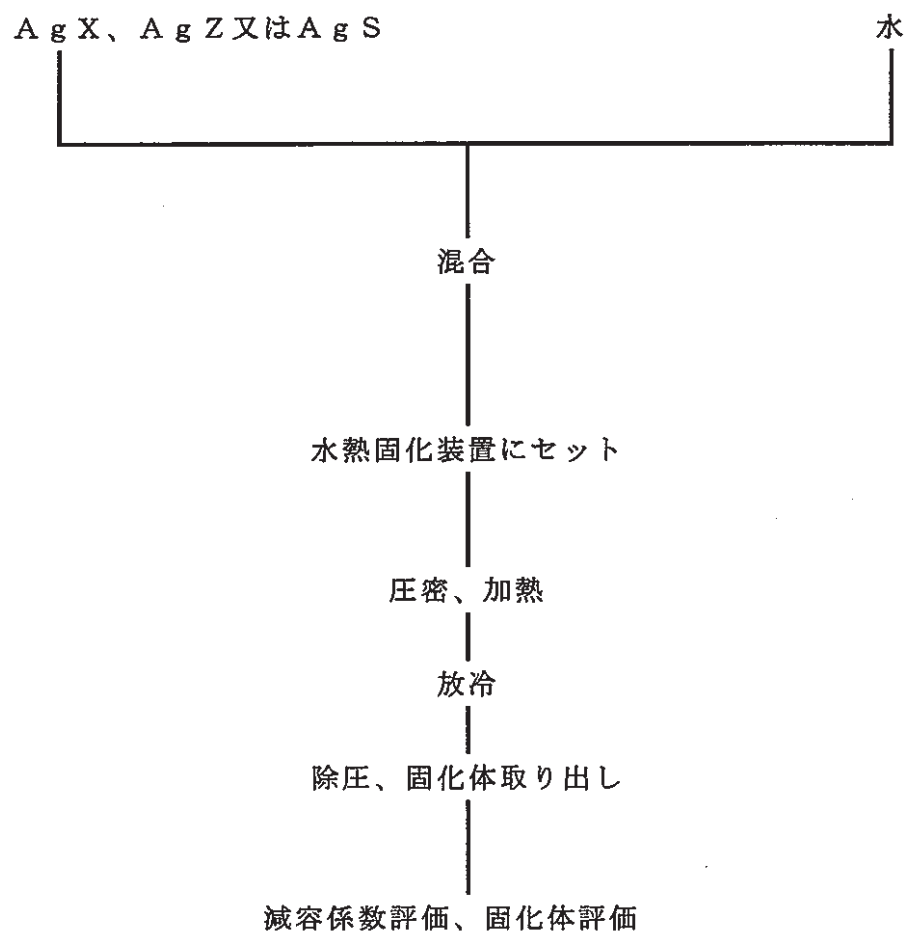


図6.1.1 ヨウ素フィルターの水熱ホットプレス法固化試験手順

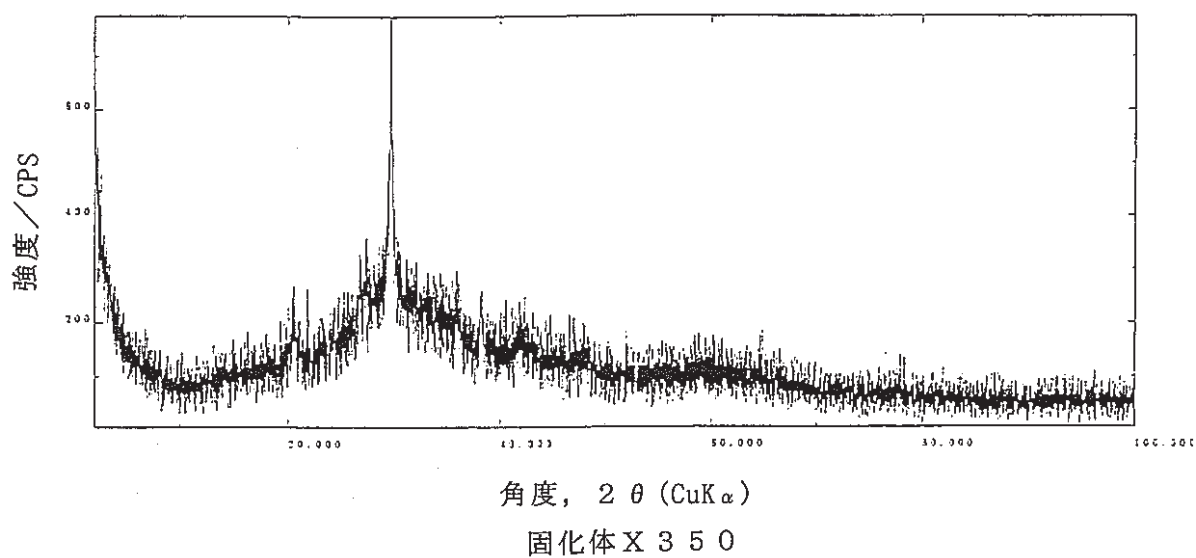
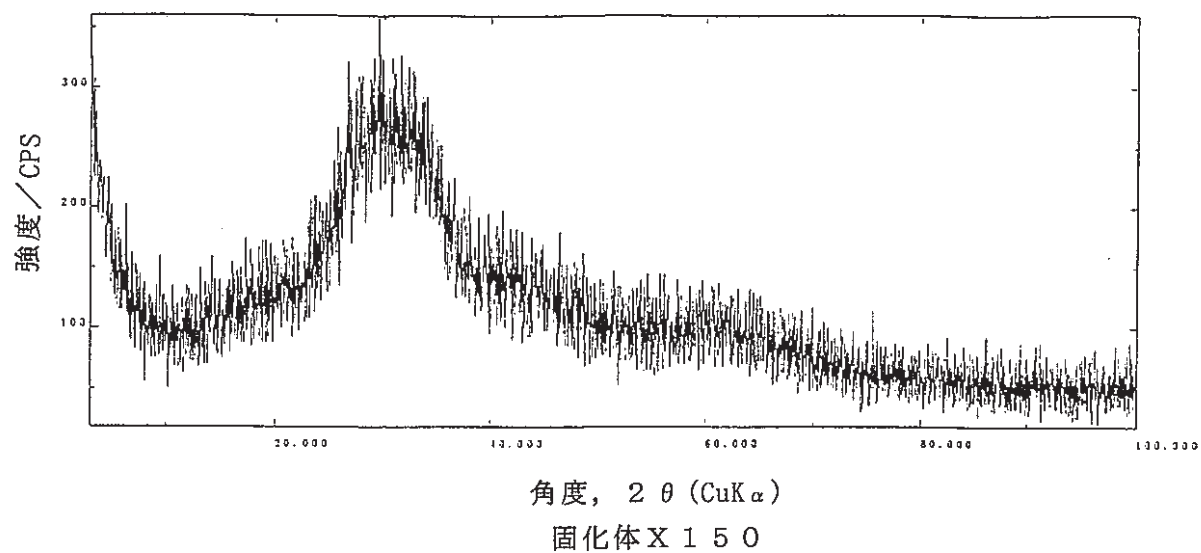
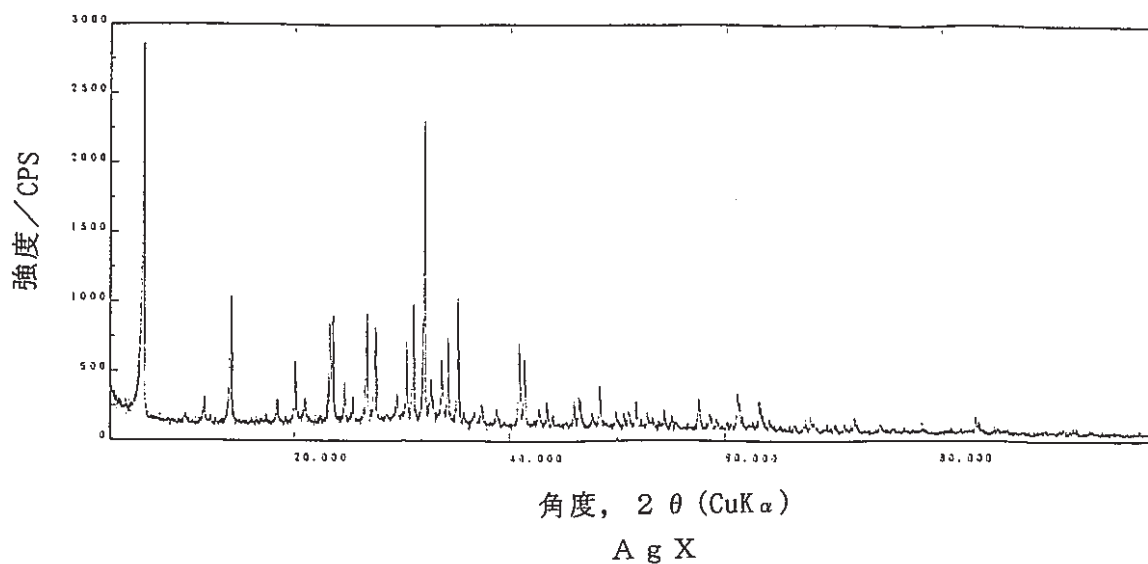
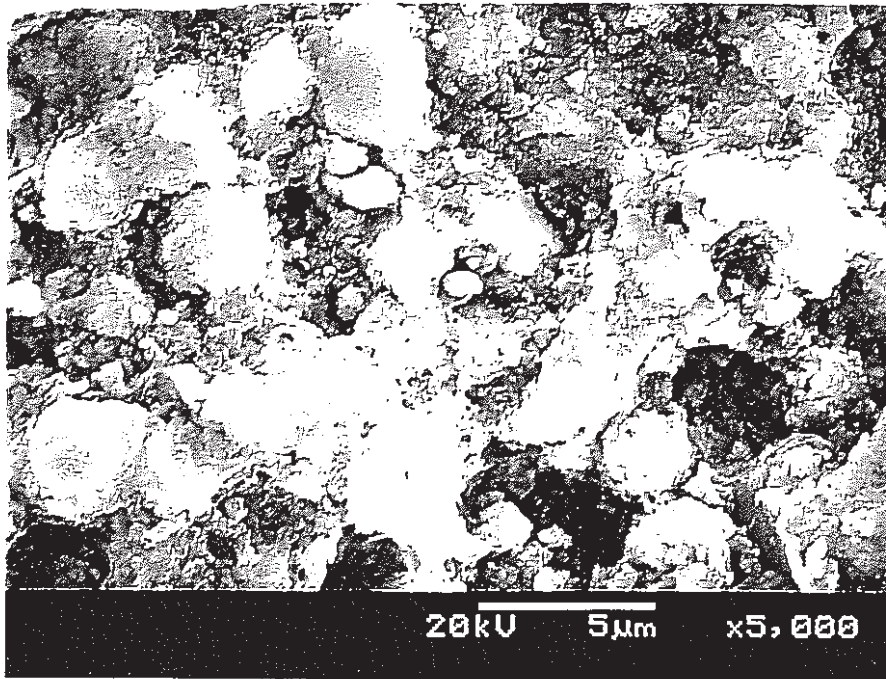


図 6.3.1 AgX の固化体の X 線回折像



6.3.2 固化体 X150 の二次電子像

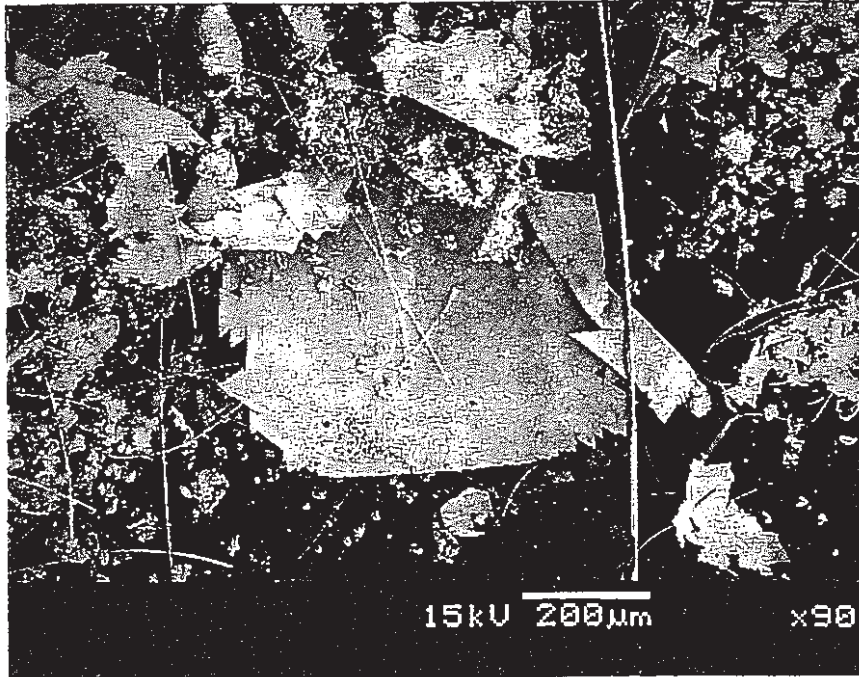


図 6.3.3 固化体 X5100 の絞り出し水中の銀粒子の二次電子像

JEOL JED2110  
定性分析 vers. 1.0

試料名 : AgX - C  
測定日時 : 1995年 7月 3日 16時39分35秒

—— 測定—ジオメトリ パラメータ ——

加速電圧 : 20.0 kV 取り出し角度 : 35.00 °  
経過時間 : 55.29 秒 有効時間 : 50.00 秒

—— 分析 結果 ——

元素	(keV)	重量%	誤差%	原子量%	化合物	重量%	Kレシオ
N_K	0.39	33.4	1.3	59.81			0.1077
O_K	0.52	14.9	0.7	23.34			0.0077
Si_K	1.74	0.7	0.0	0.61			0.0046
Cl_K	2.62	1.0	0.0	0.68			0.0097
Ar_K	2.96	9.9	0.1	6.22			0.0859
Ag_L	2.98	35.9	0.4	8.35			0.3489
合計		95.7		99.01			

LIN 4K カウント

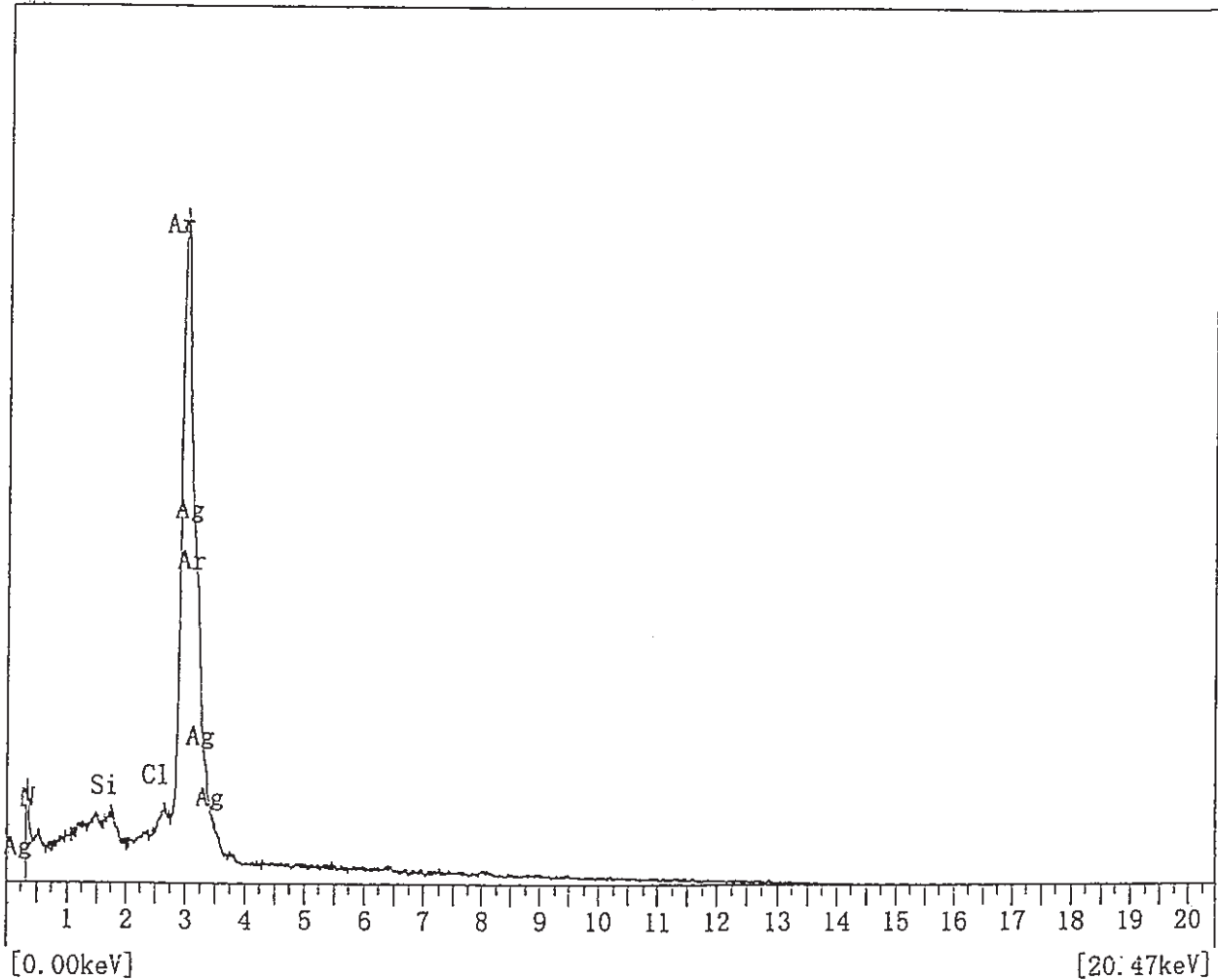


図 6.3.4 固化体 X5100 の絞り出し水中の粒子(大きな薄片)の特性 X線分析結果

JEOL JED2110  
定性分析 vers. 1.0

試料名 : AgX  
測定日時 : 1995年7月3日 16時12分38秒

測定ジオメトリ パラメータ

加速電圧 : 20.0 kV 取り出し角度 : 35.00°  
経過時間 : 53.03 秒 有効時間 : 50.00 秒

分析結果

元素	(keV)	重量%	誤差%	原子量%	化合物	重量%	Kレシオ
O_K	0.52	37.6	0.9	56.63			0.0587
Si_K	1.74	35.4	0.4	30.37			0.2525
Ar_K	2.96	2.5	0.1	1.49			0.0165
Ca_K	3.69	0.0	0.0	0.00			0.0000
Ag_L	2.98	7.7	0.2	1.73			0.0563
合計		83.2		90.22			

LIN 4K カウント

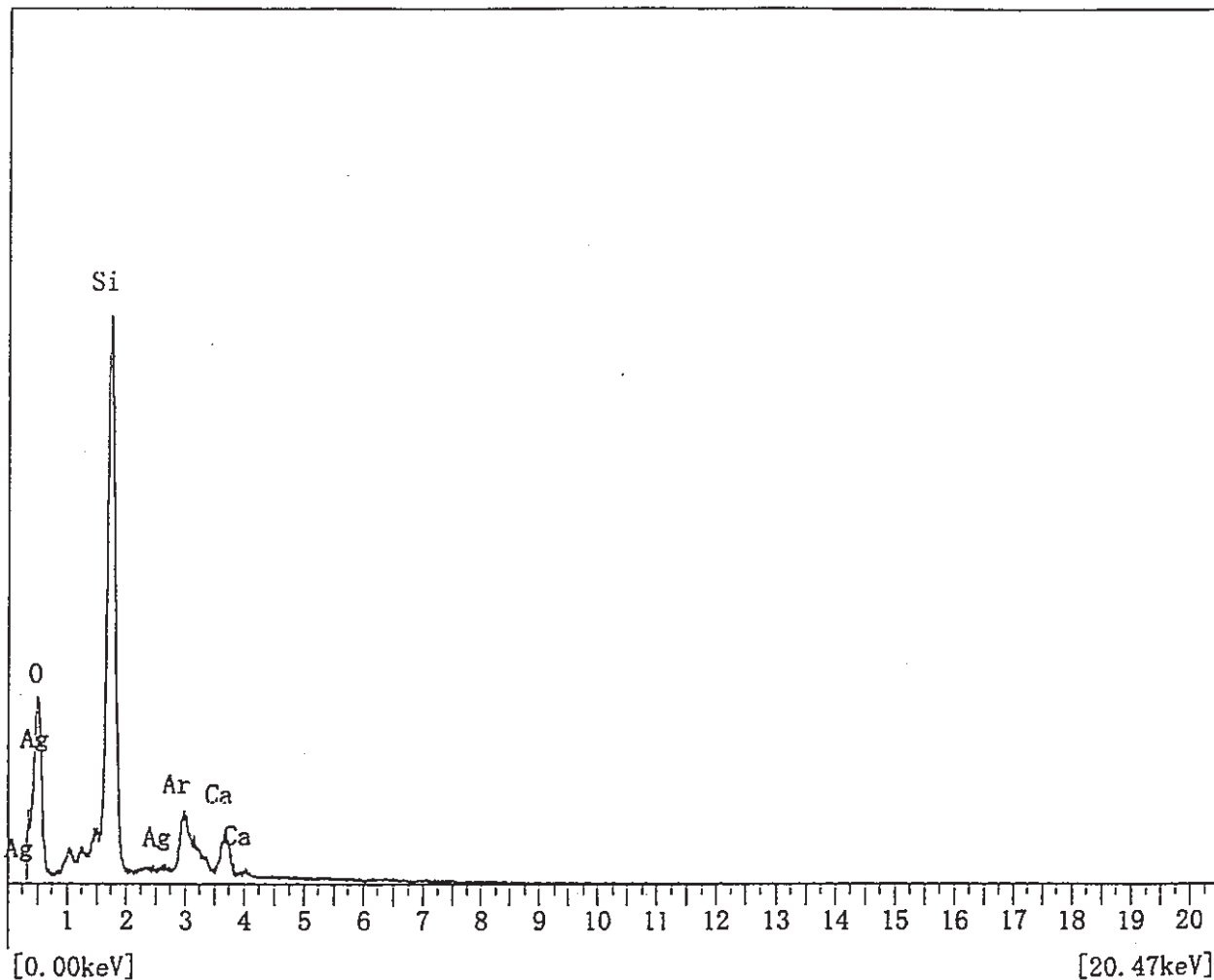


図 6.3.5 固化体 X5100 の絞り出し水中の線状物の特性 X 線分析結果

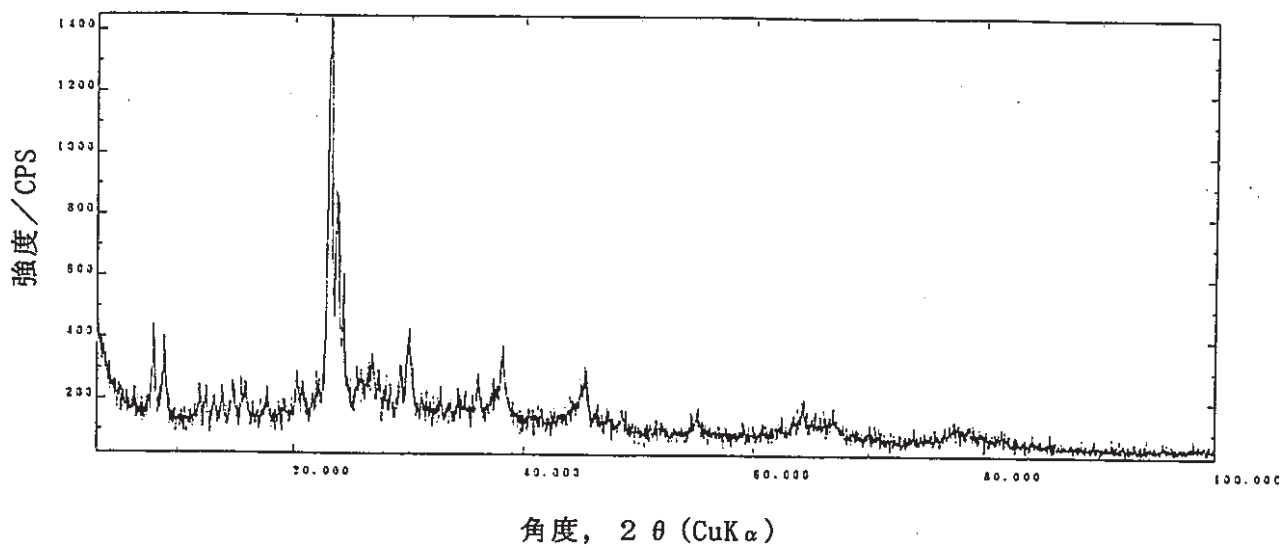
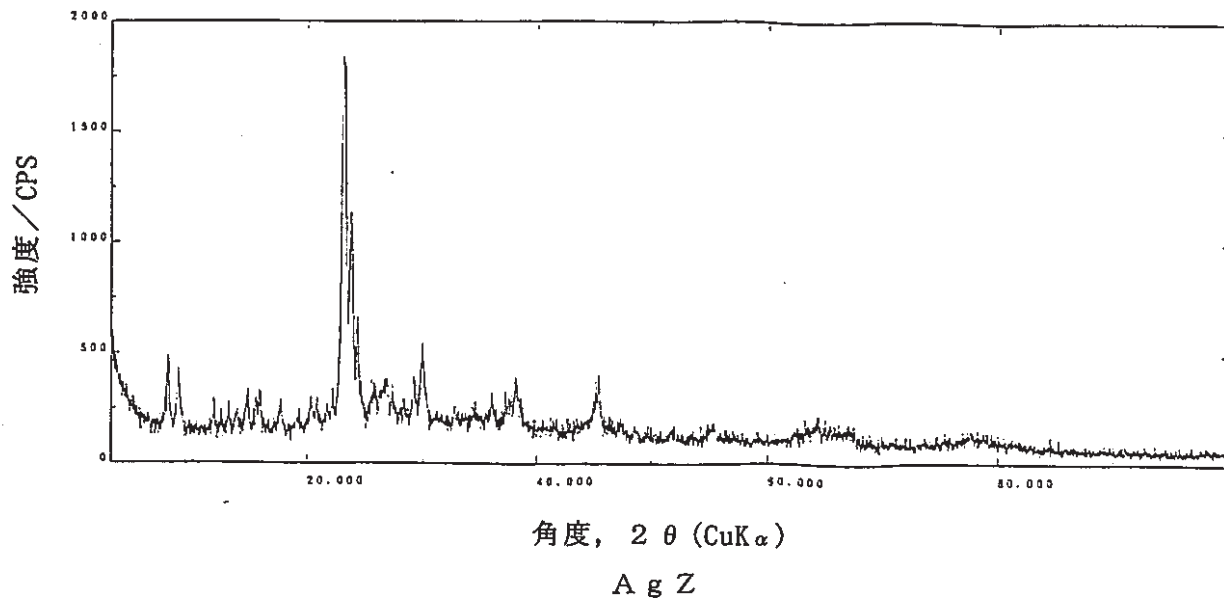
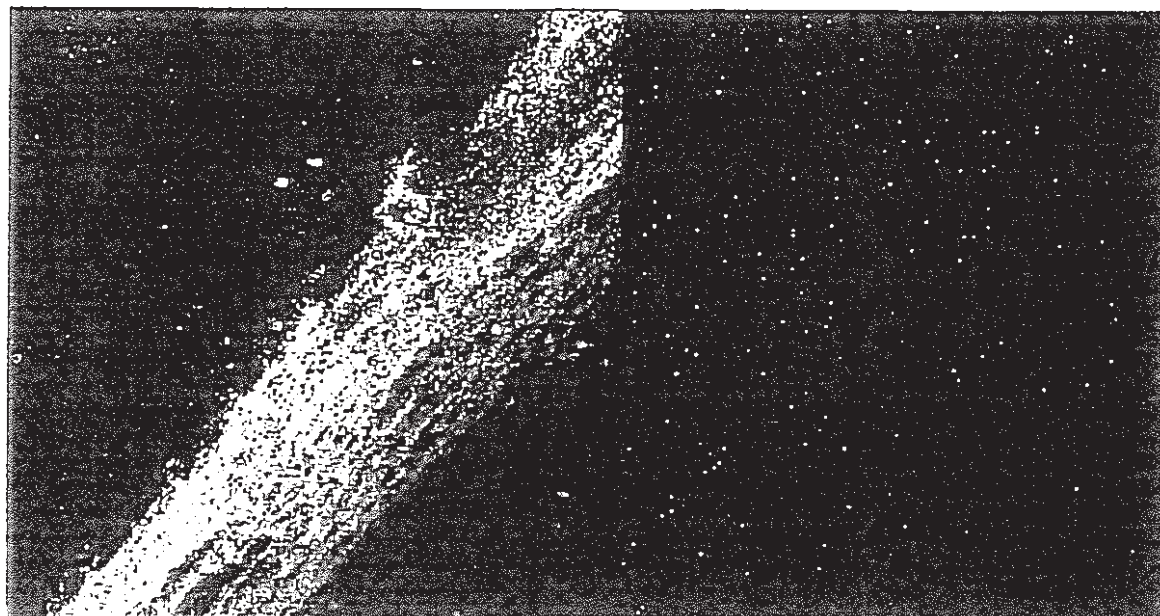
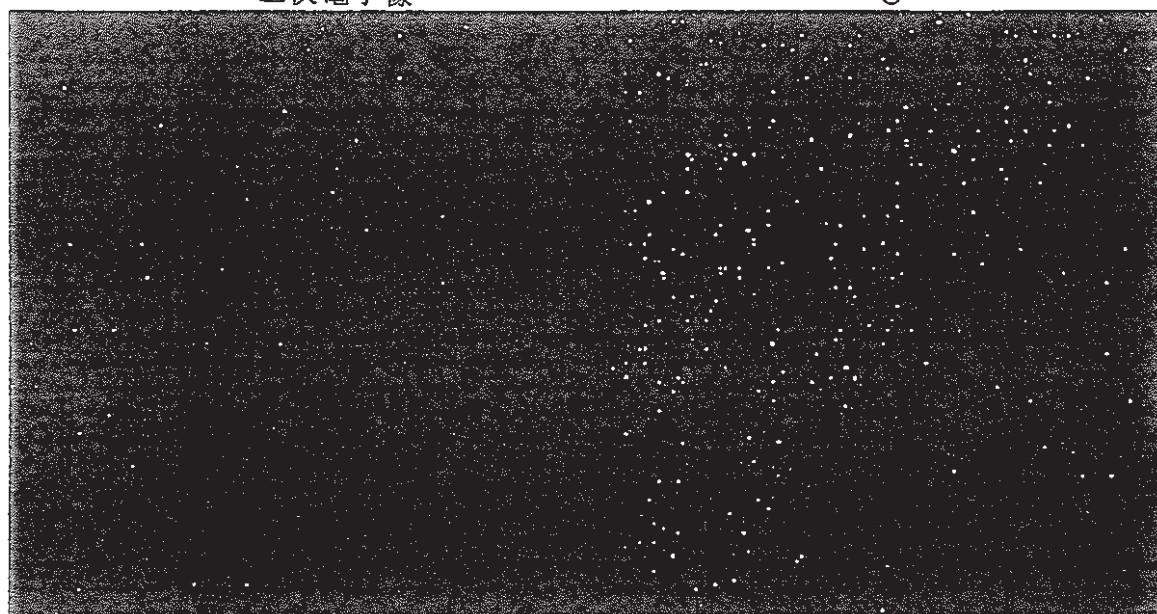


図 6.3.6 固化体 Z150 の X 線回折像



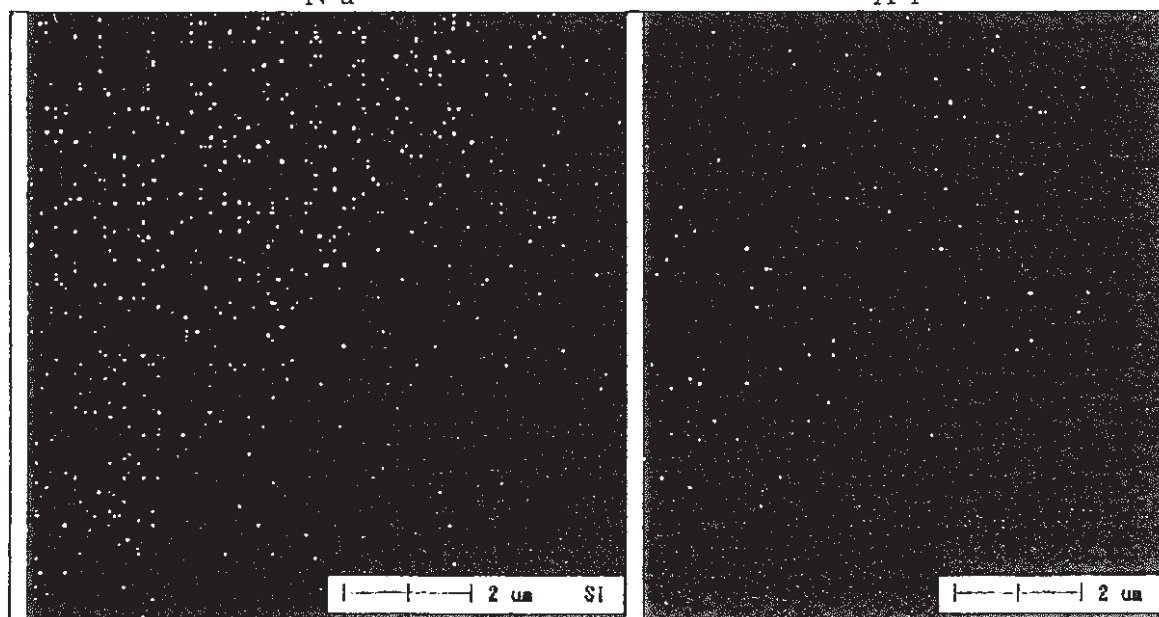
二次電子像

○



N a

A l



S i

A g

図 6.3.7 固化体 Z150 の二次電子像と元素のマッピング

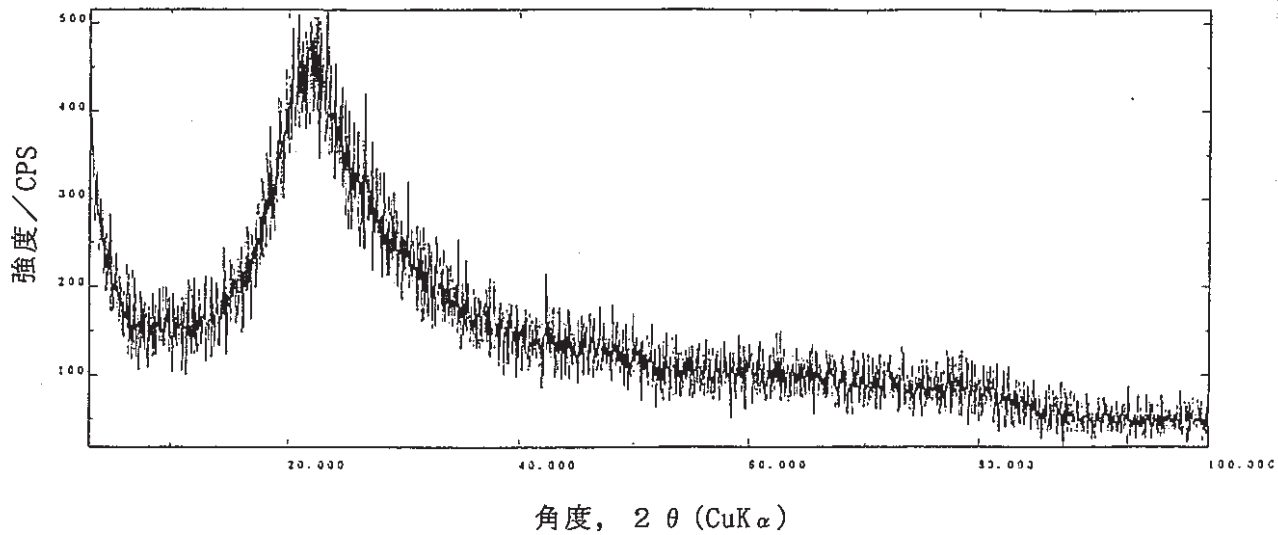
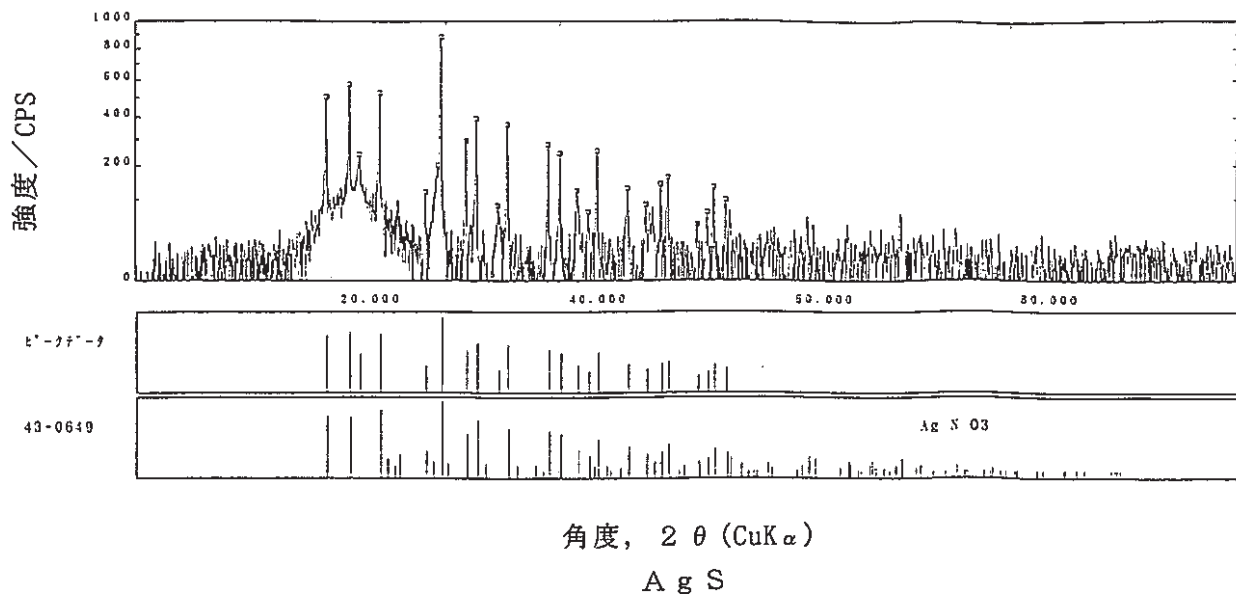
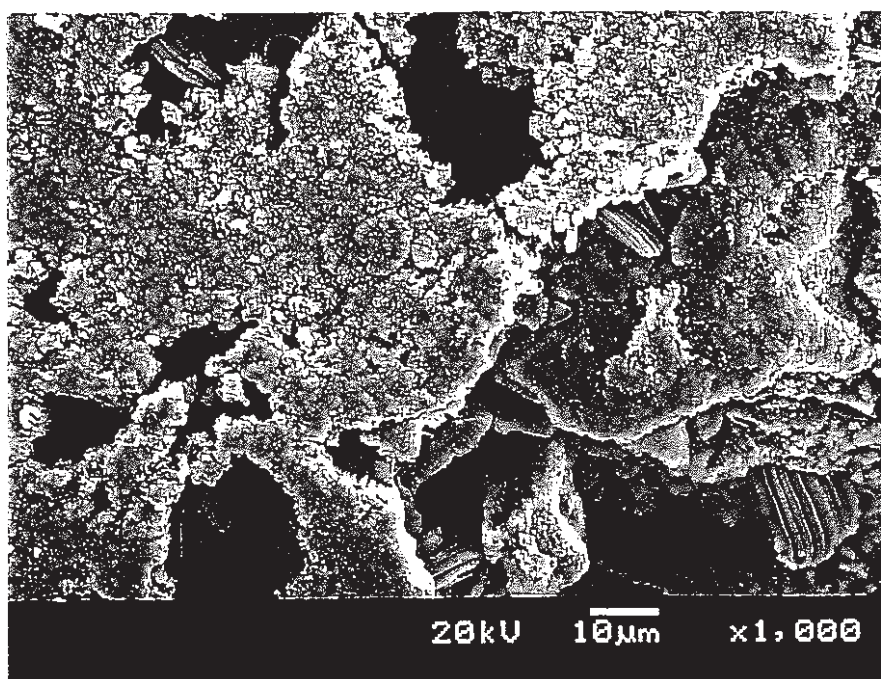
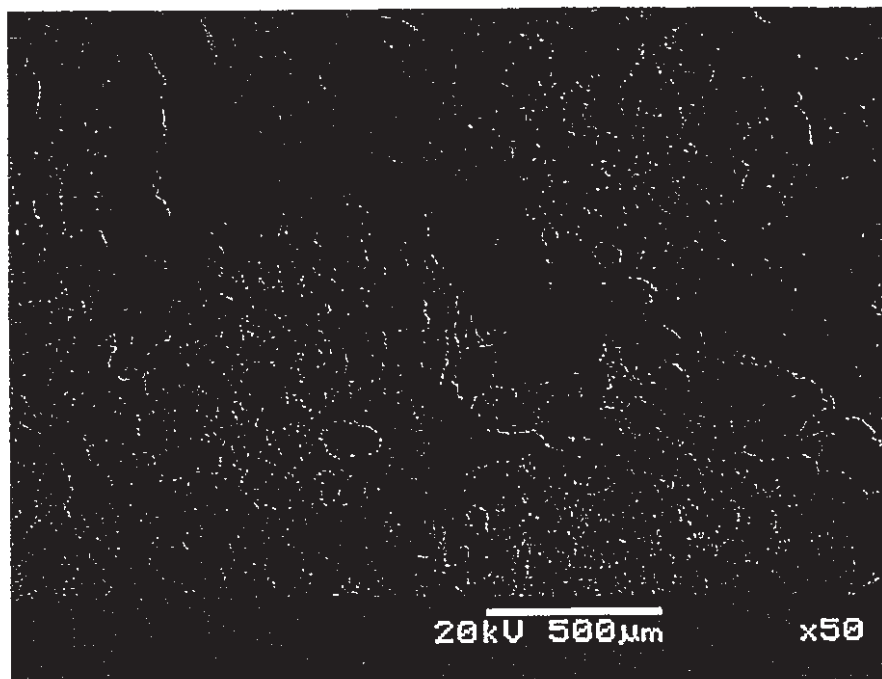


図 6.3.8 固化体 S150 の X 線回折像



粒子間の結合部

図 6.3.9 固化体 S150 の二次電子像

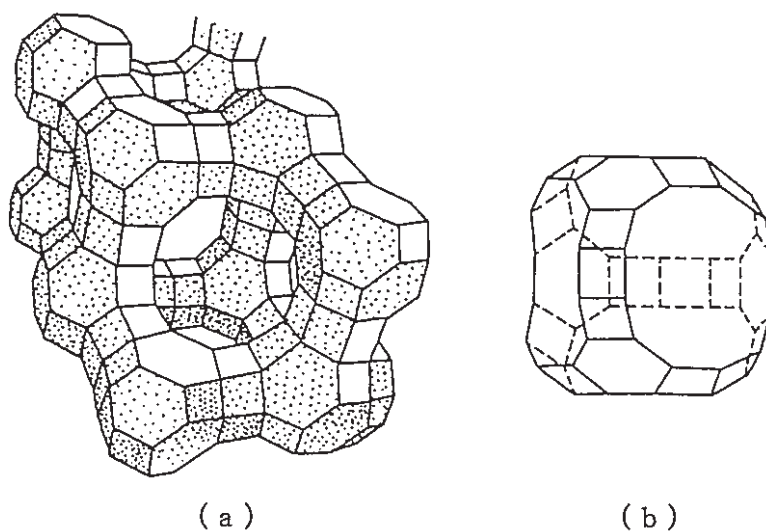


図 6.4.1 XおよびY型ゼオライトの結晶構造  
 (a) 単位胞の骨組み構造, (b) 主空洞

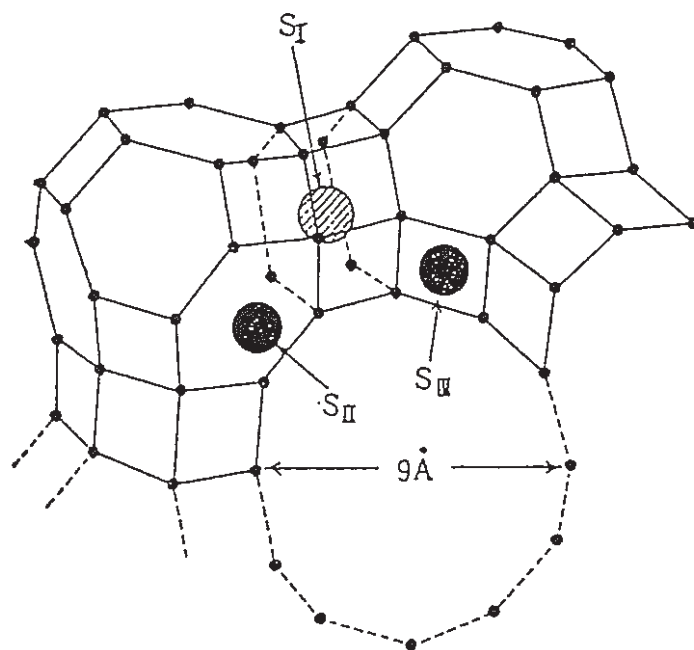
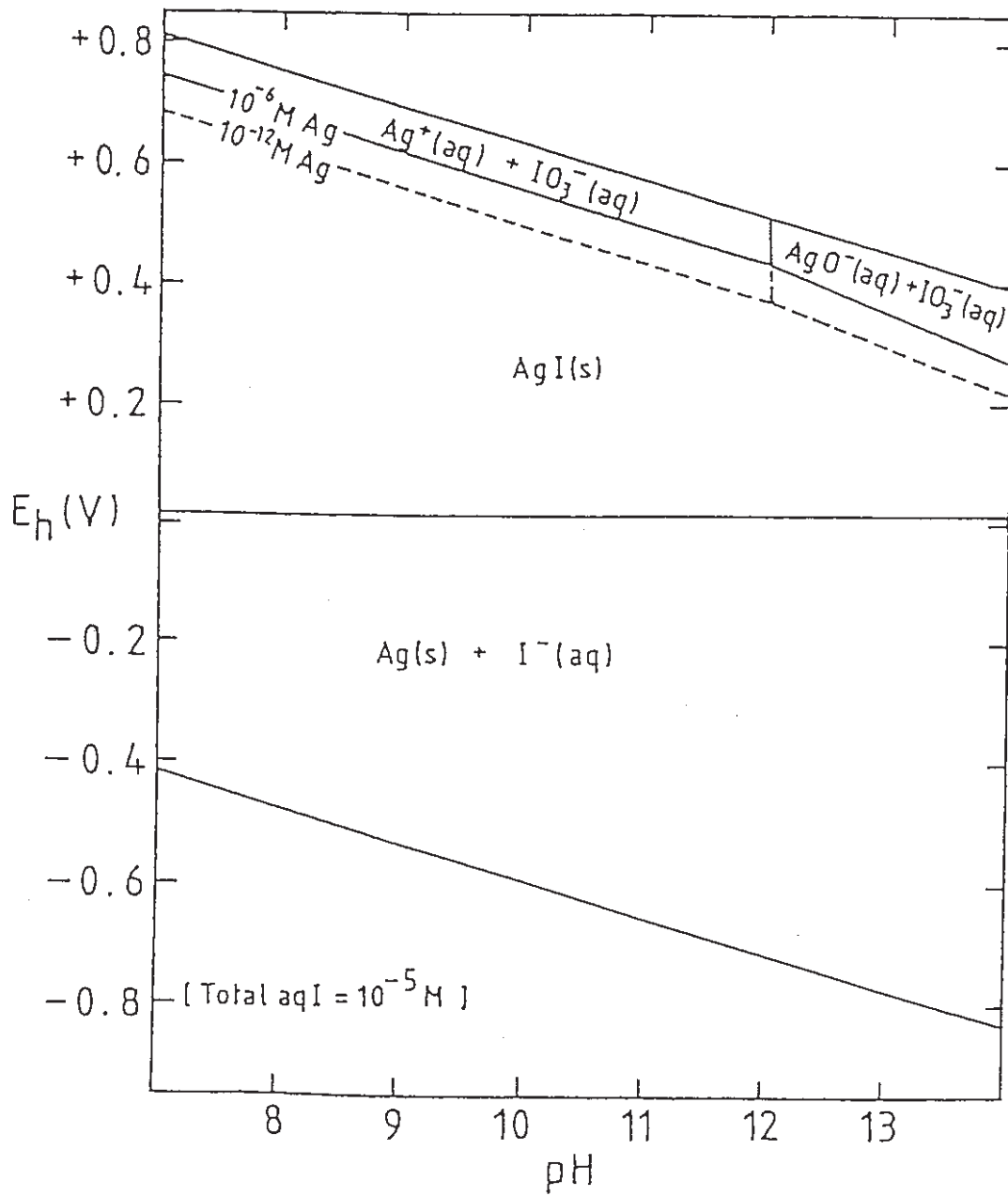


図 6.4.2 ホージャサイトの交換性カチオンの位置



⊠ 6.4.3 Alkaline portion of the 'Pourbaix' diagram for the Ag-I system at 25 °C and 1 atm. pressure. Calculated from data in [22,23]. The outer diagonal lines delineate the stability field of H<sub>2</sub>O.

規格化濃度指数 (希釈水量 $10^8\text{m}^3/\text{y}$ )

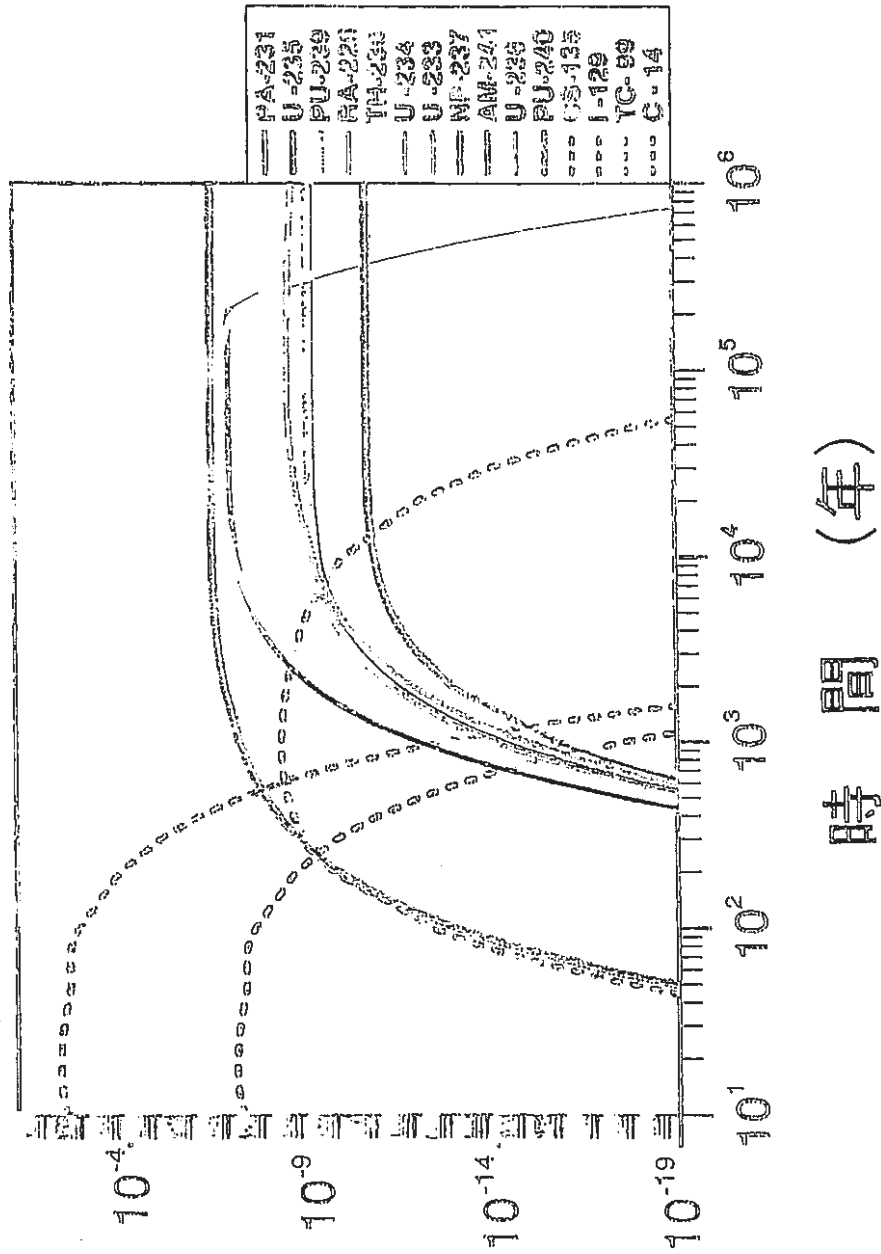


図6.4.4 人工バリアからの核種の放出率 (A-C-O)

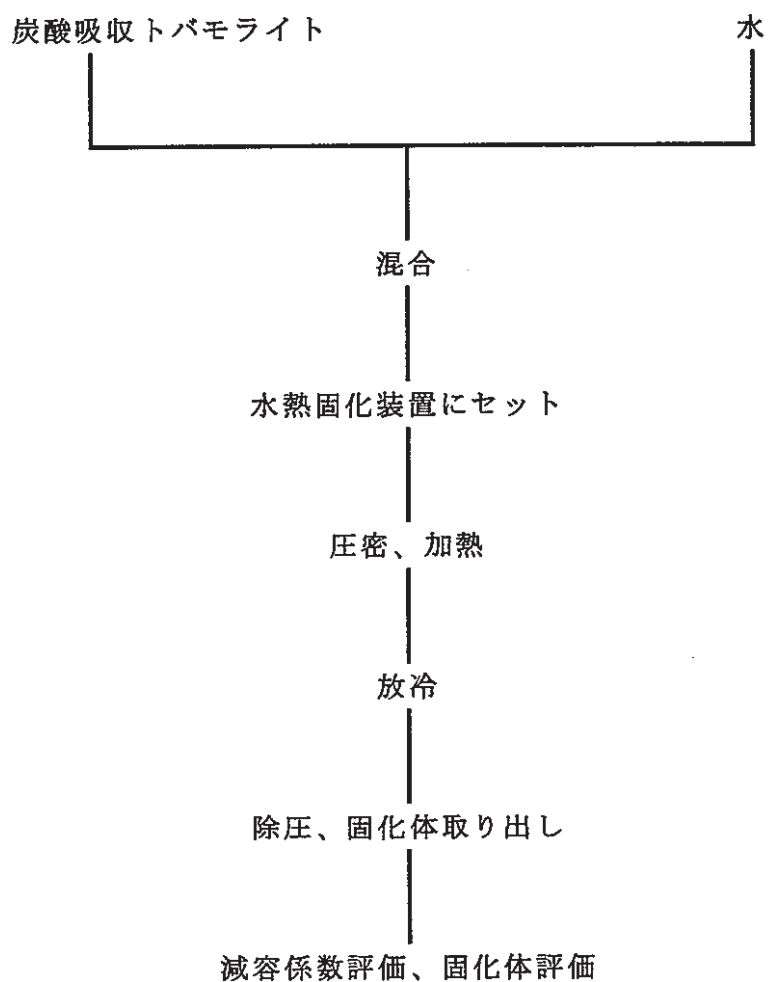


図 7.1.1 炭酸吸収タバモライトの水熱ホットプレス法固化試験手順

焼却灰，模擬廃溶媒処理残渣，又は，二酸化ケイ素

(リン酸ランタン)

(NaOH)

水

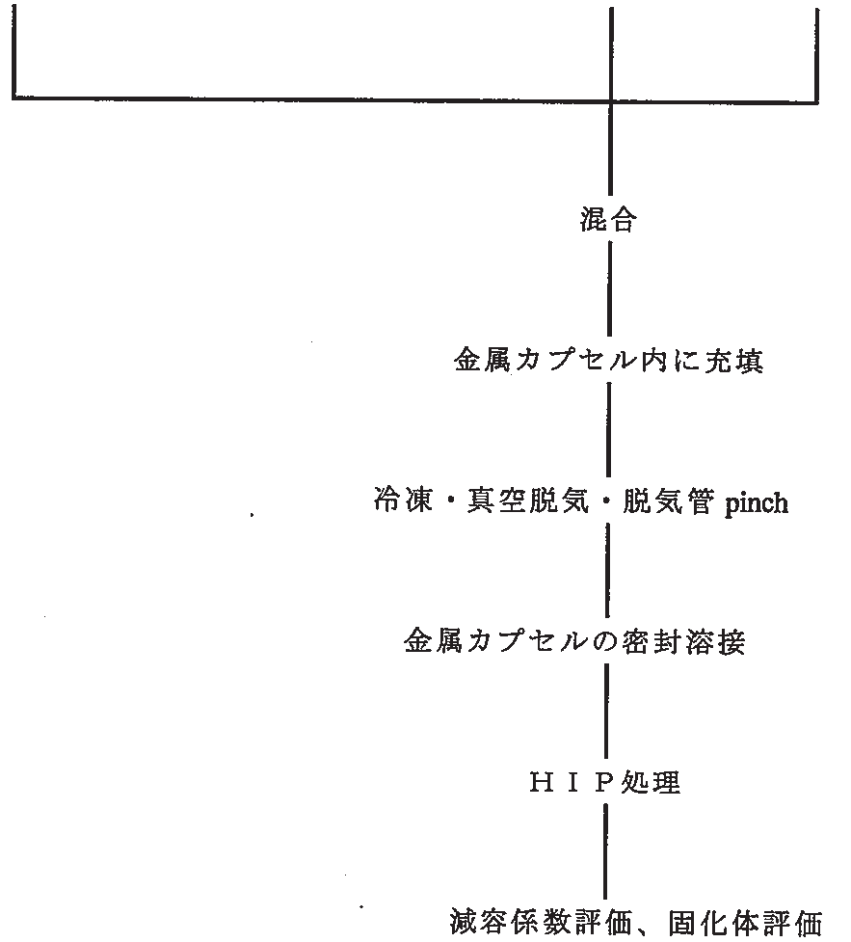


図 7.1.2 焼却灰等の水熱HIP法固化試験手順

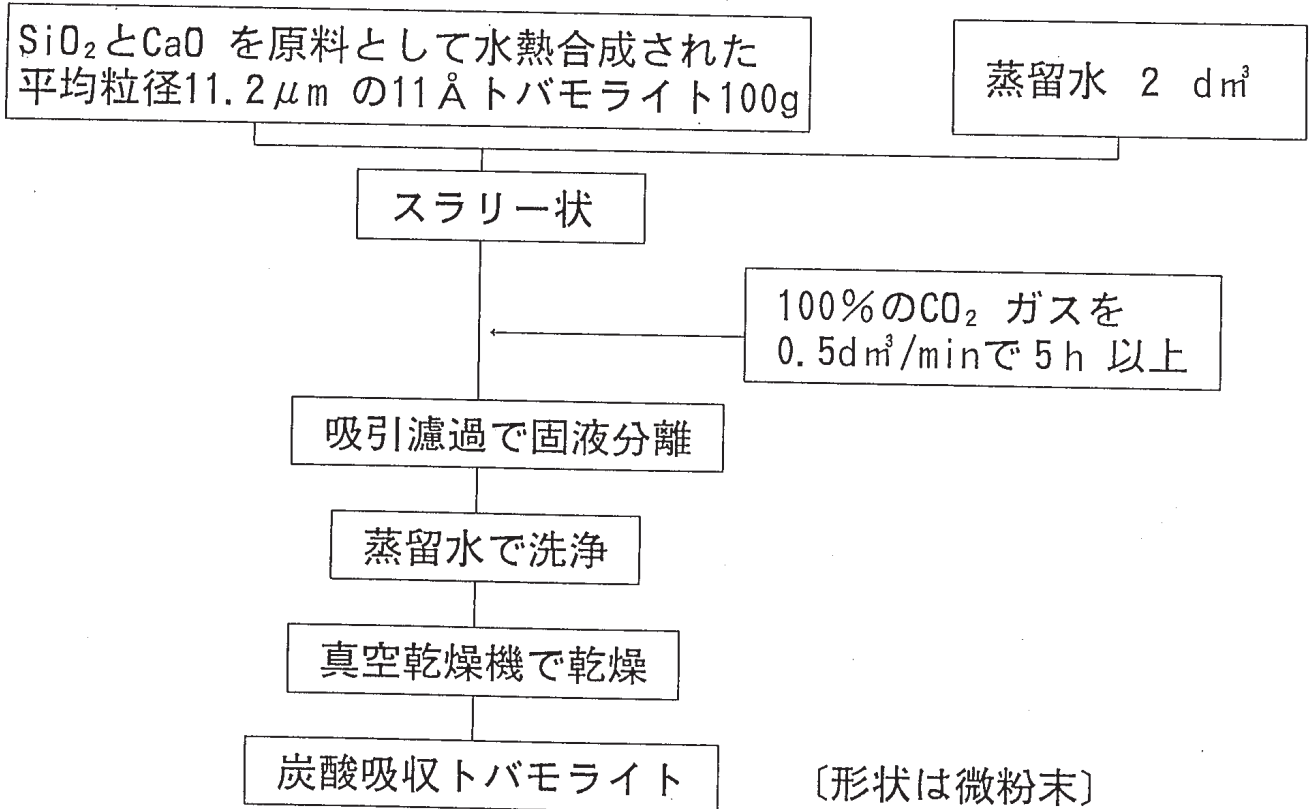


図 7. 2. 2 炭酸吸収トバモライトの作製手順

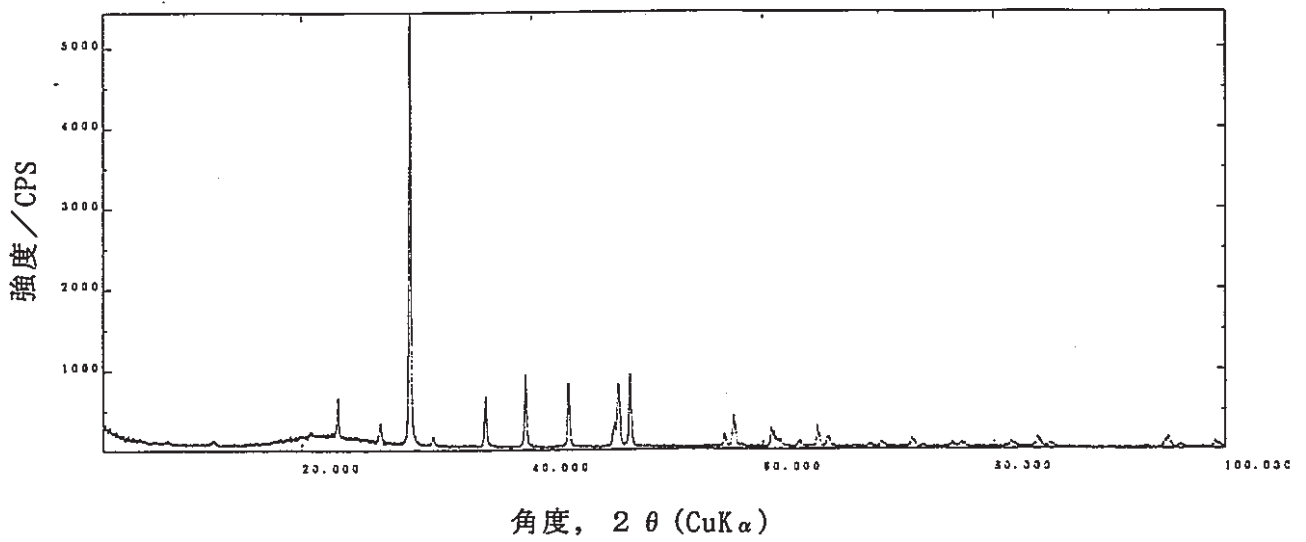
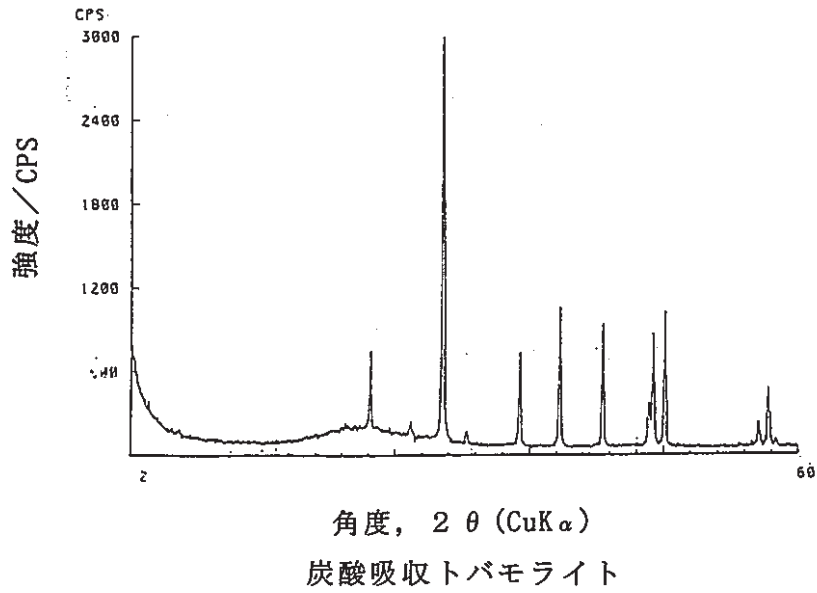


図 7.3.2 固化体 T150 の X 線回折像

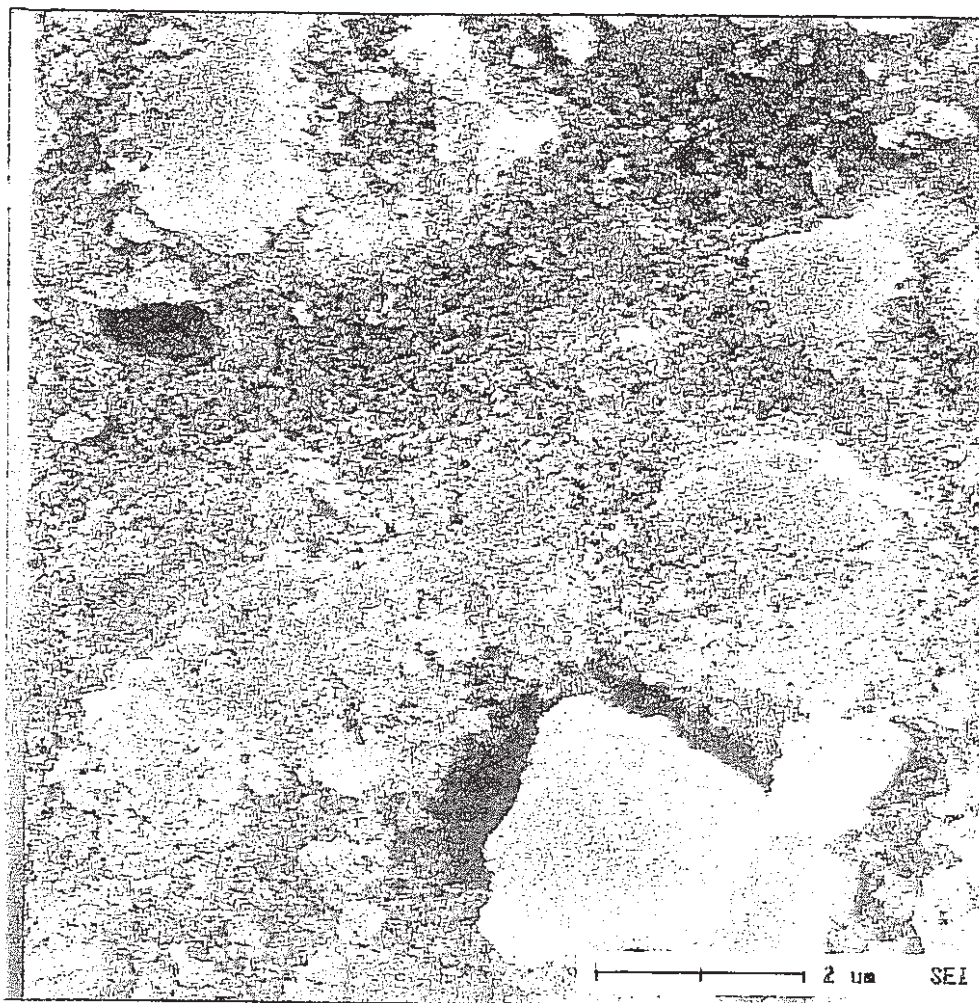


図 7.3.3 固化体 T150 の二次電子像

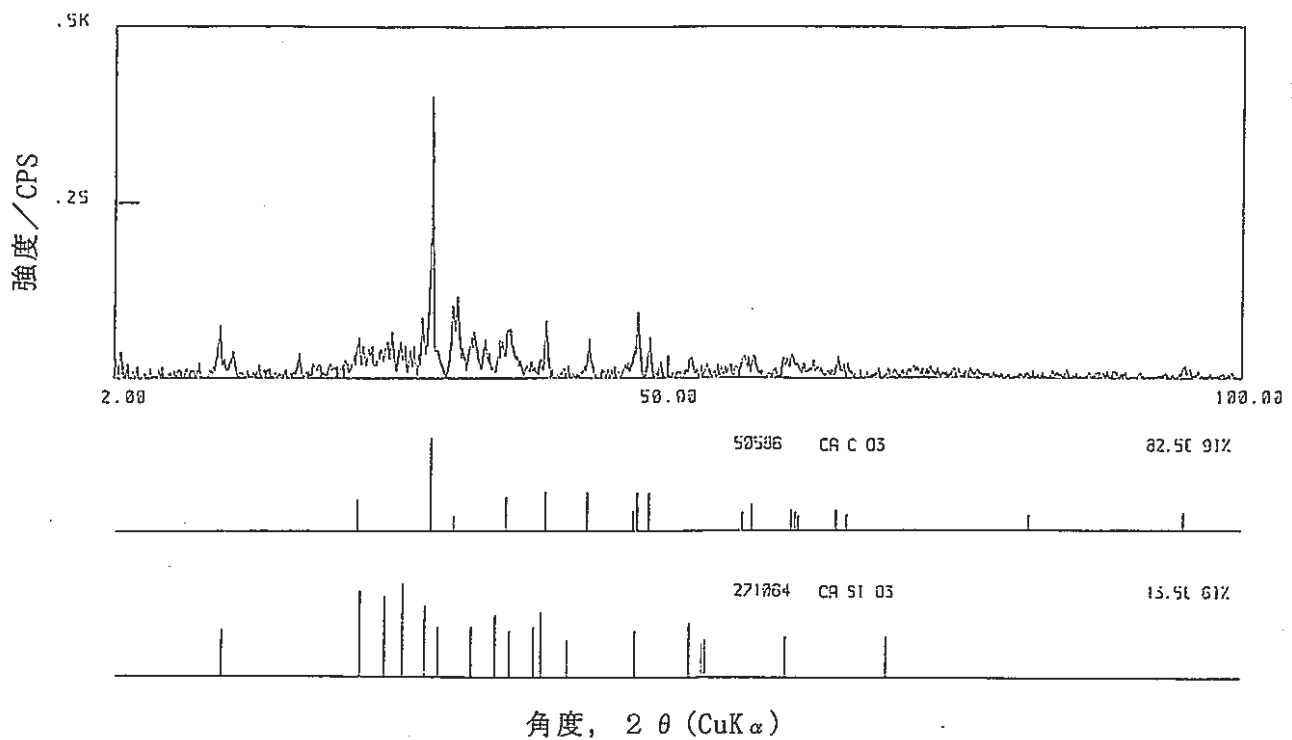
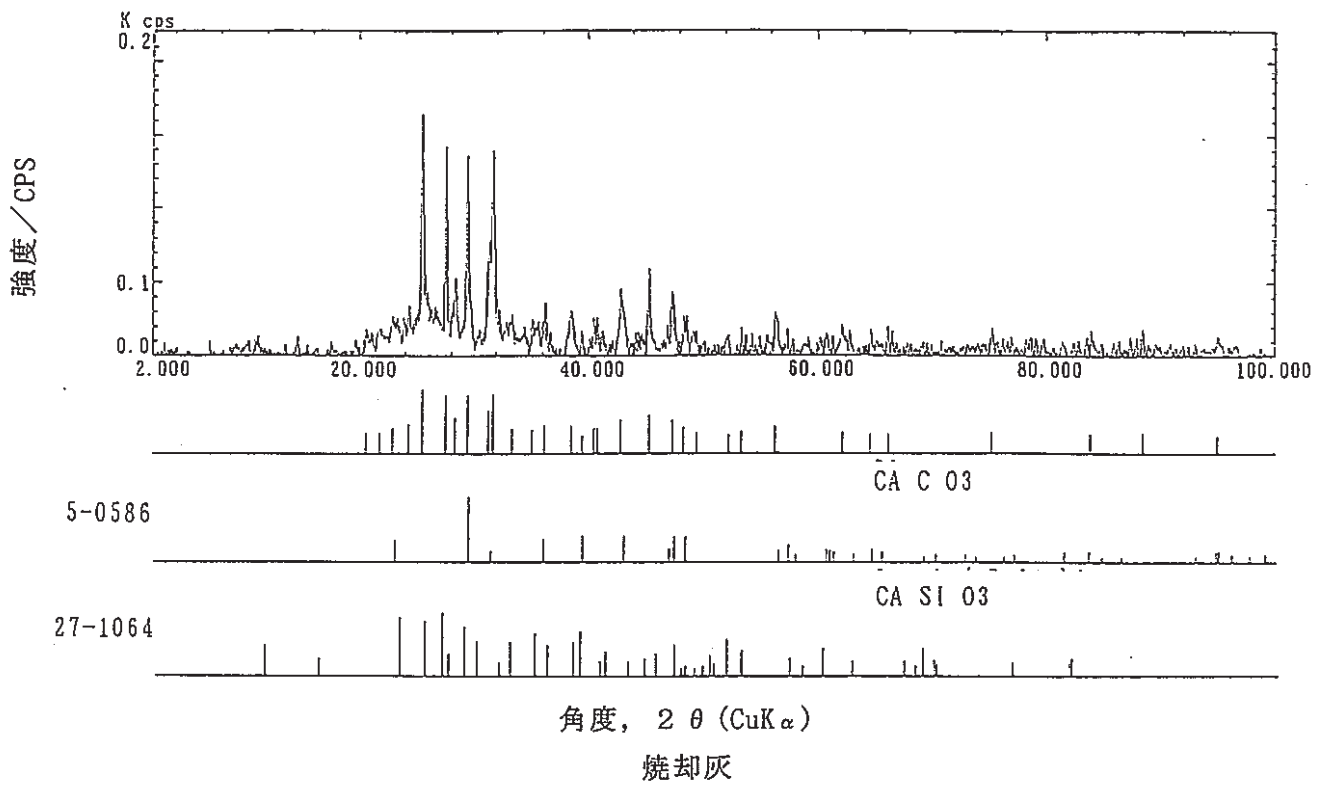


図 7.3.4 焼却灰の水熱HIP法による固化体 (水 5wt%) のX線回折像

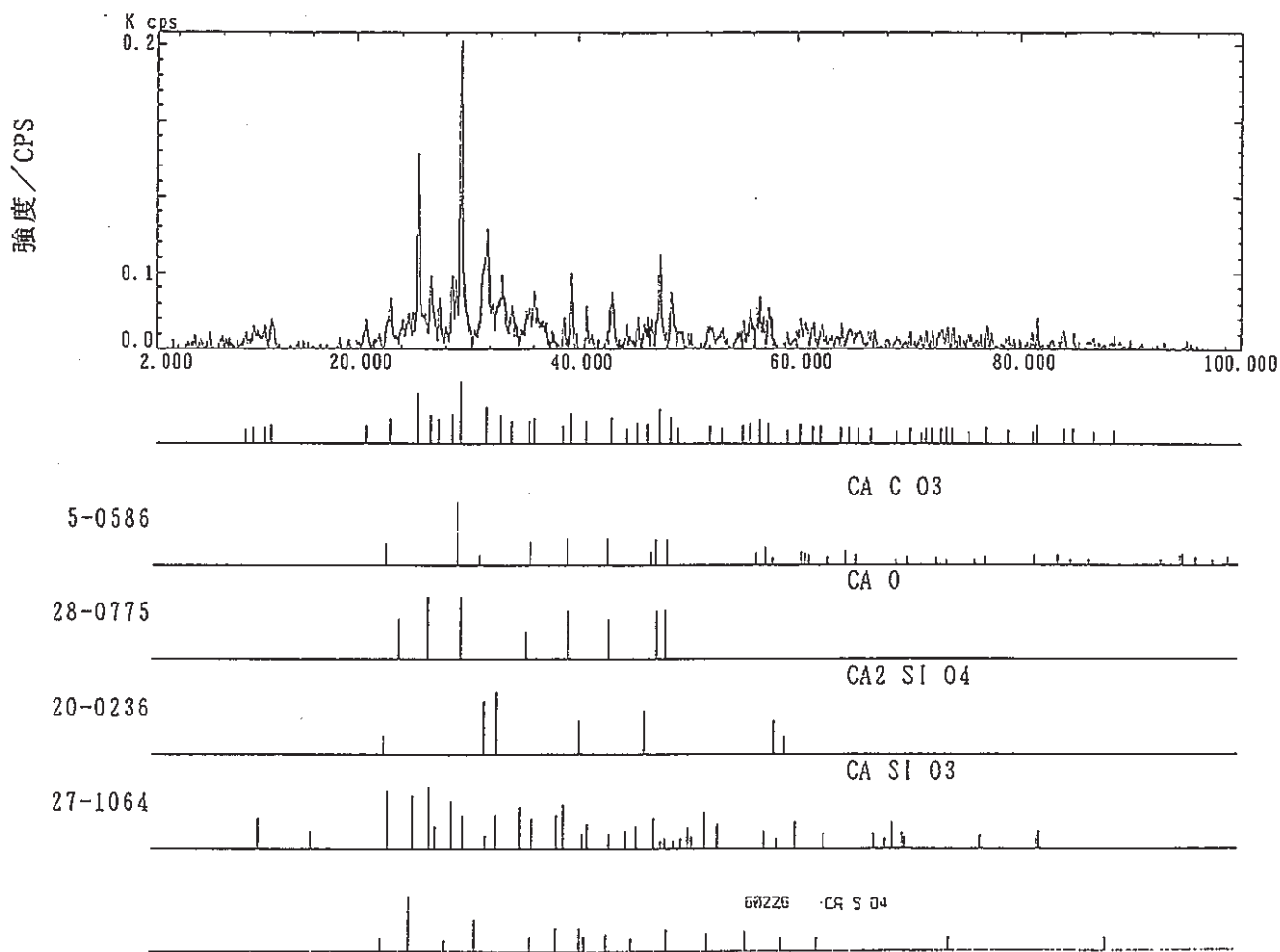
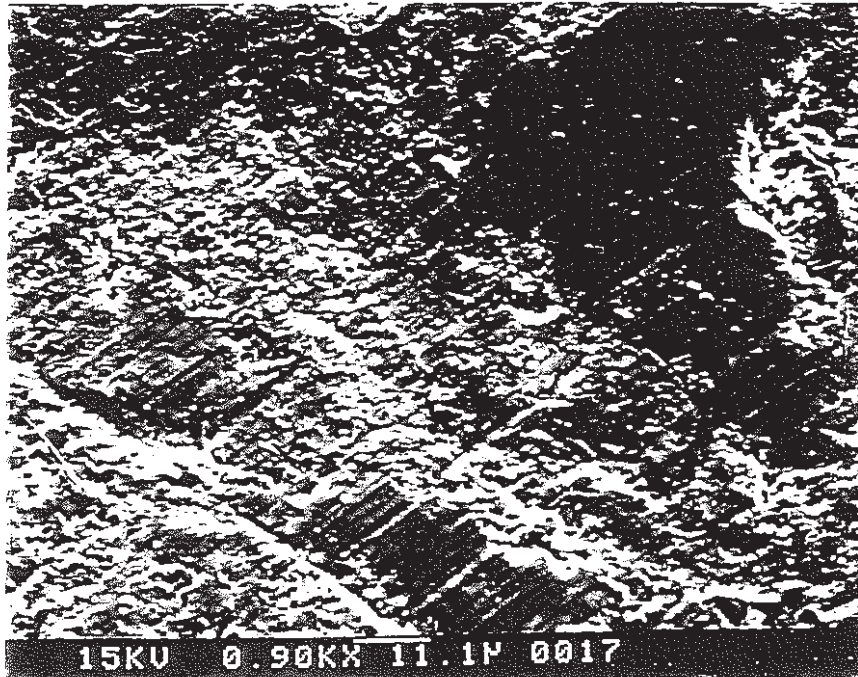
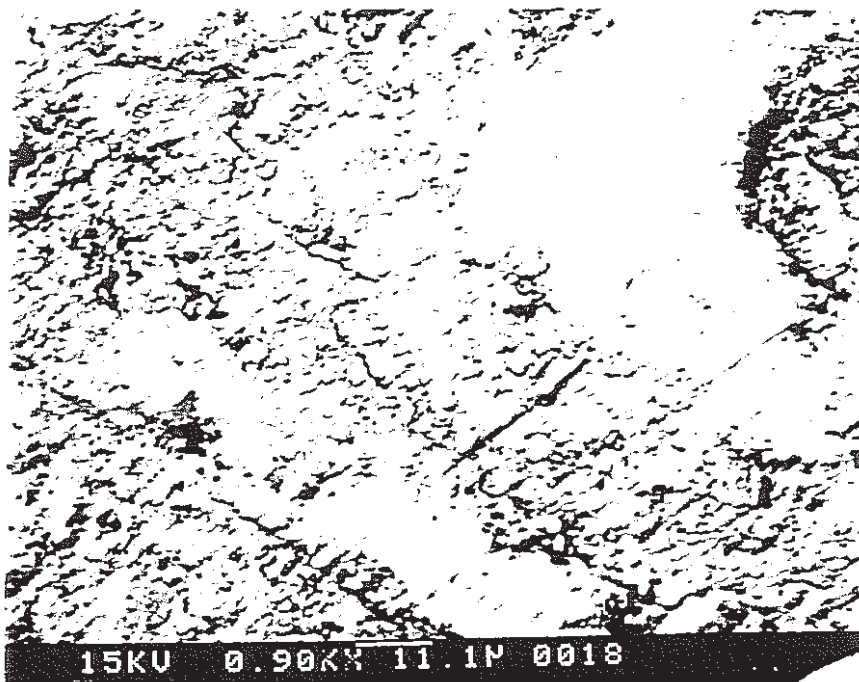


図 7.3.5 焼却灰の水熱HIP法による固化体 (NaOH1wt%,水 4wt%)  
のX線回折像



二次電子像



反射電子像

図 7.3.6 焼却灰の水熱HIP法による固化体(水 5wt%)  
の二次電子像及び反射電子像

RATE: CPS TIME 100LSEC  
00-20KEV: 10EV/CH PRST: 100LSEC  
A: B:  
FS= 1394 MEM: A FS= 200

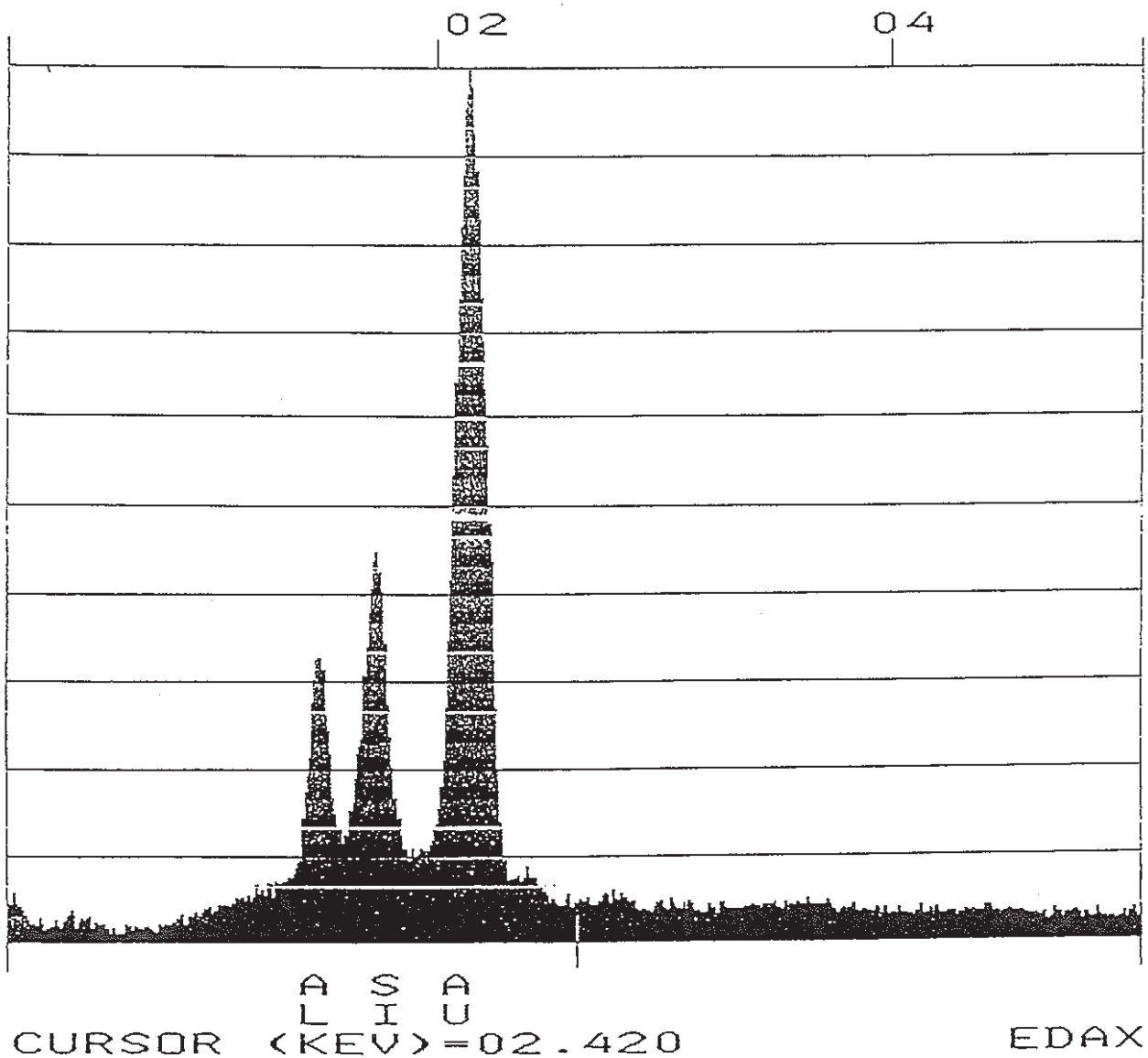
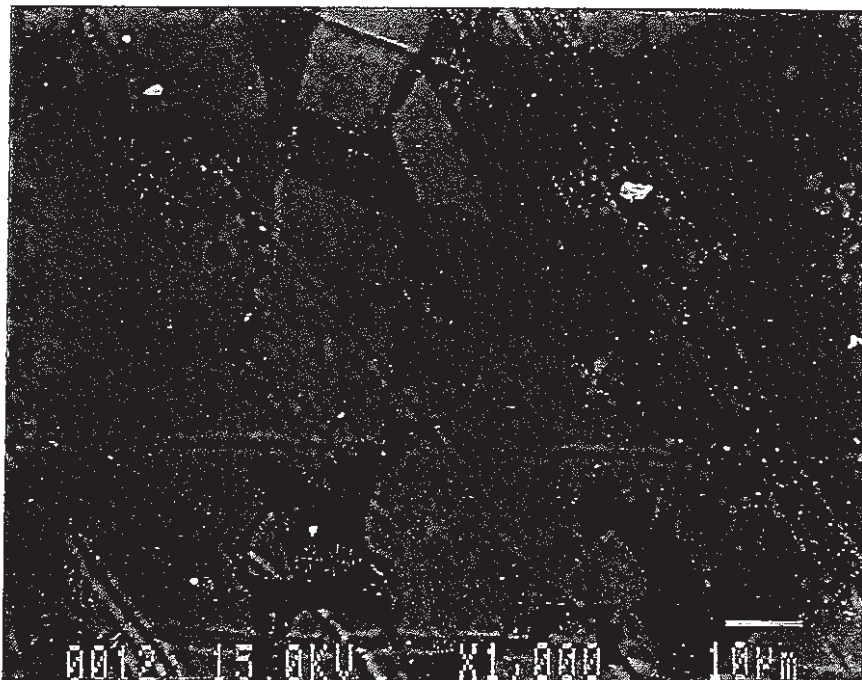


図 7.3.7 焼却灰の固化体(水 5wt%) の特性 X 線スペクトル  
(二次電子像の右上島状の黒い部分)

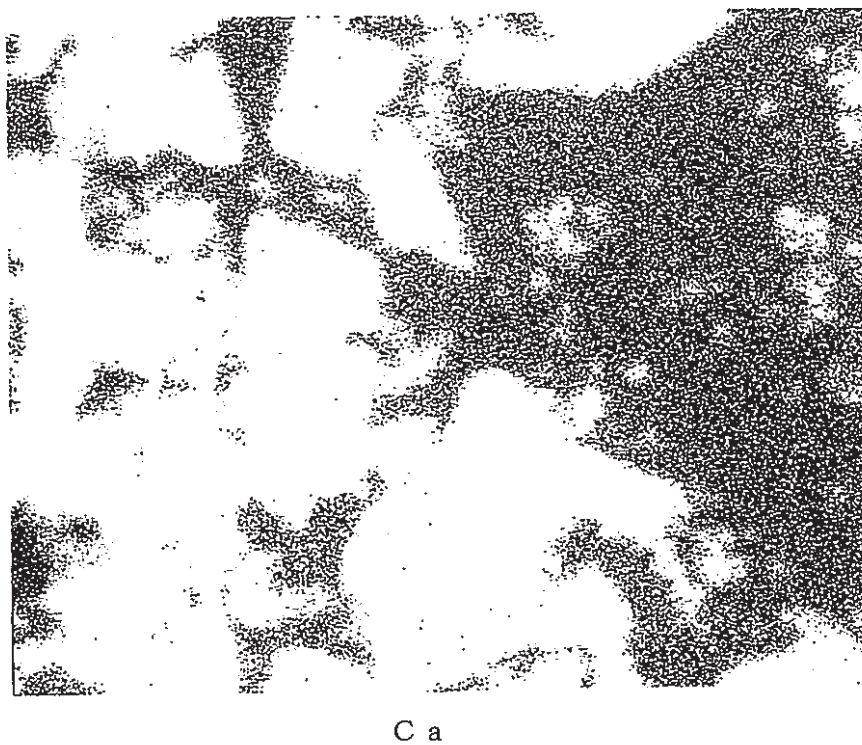


二次電子像

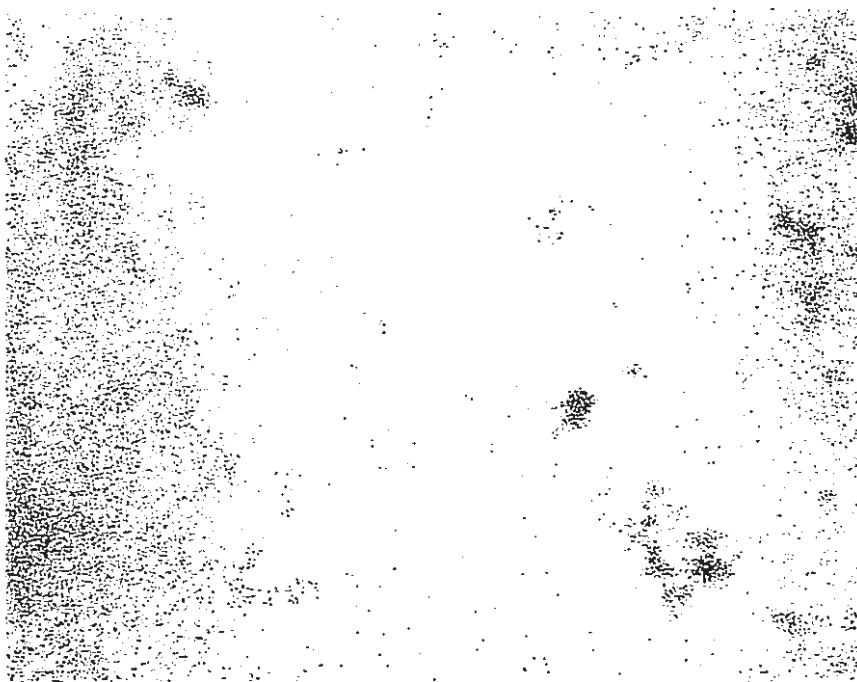


反射電子像

図 7.3.8 焼却灰の固化体 (NaOH1wt%, 水 4wt%)  
の二次電子像及び反射電子像

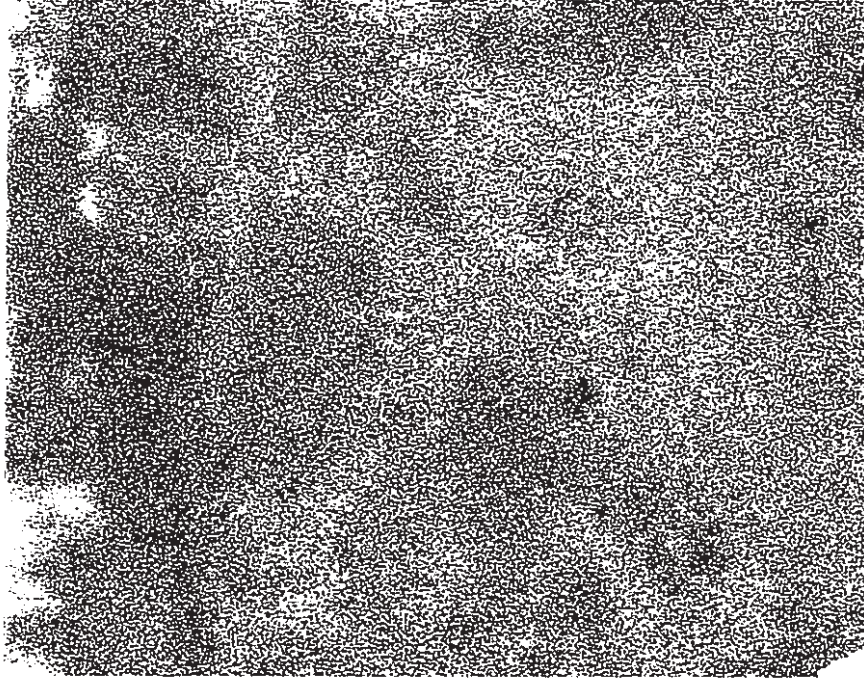


C a



S i

図 7.3.9 (1) 焼却灰の固化体 (NaOH1wt%, 水 4wt%)  
の元素のマッピング



A i

図 7.3.9 (2) 焼却灰の固化体 (NaOH1wt%, 水 4wt%)  
の元素のマッピング

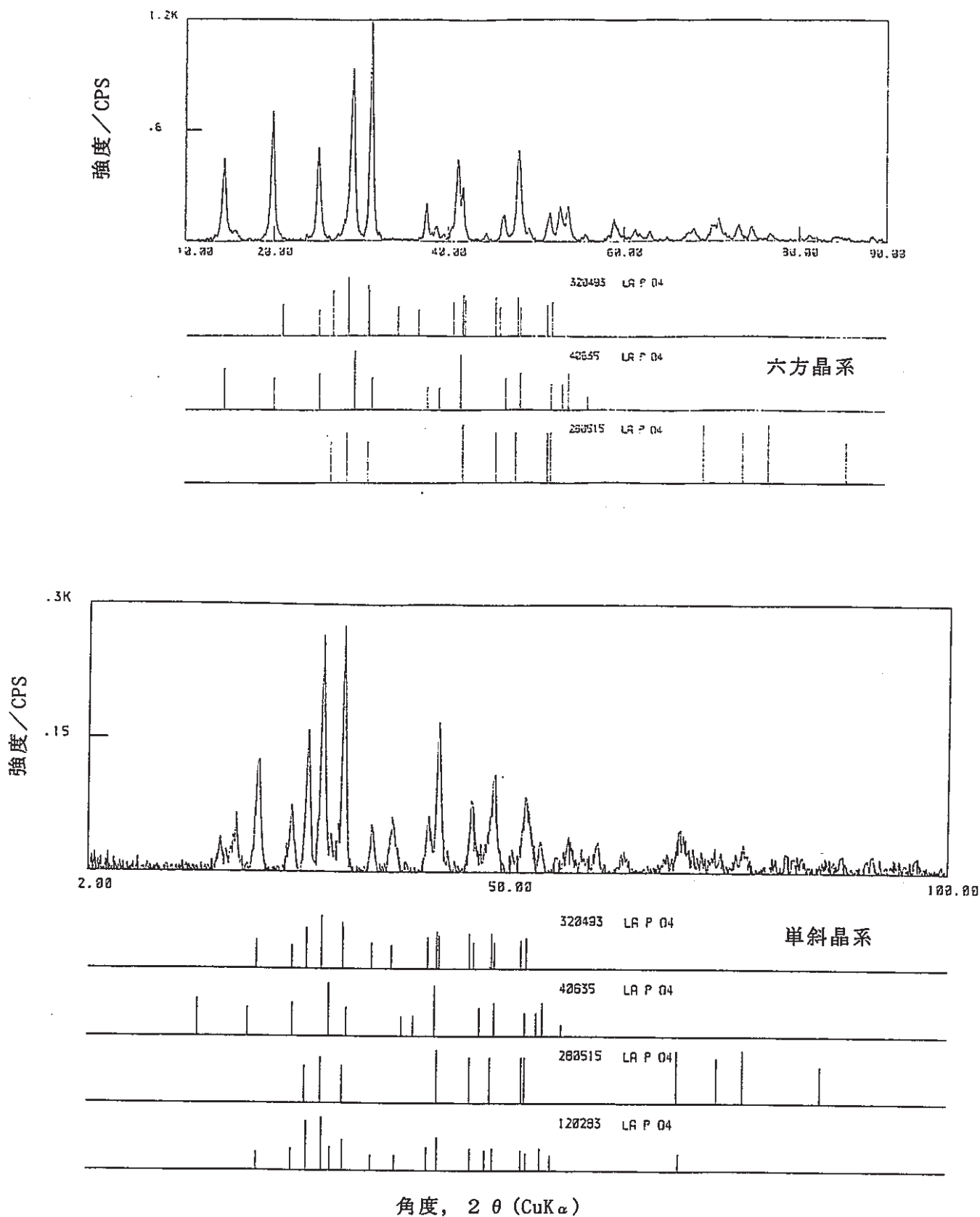
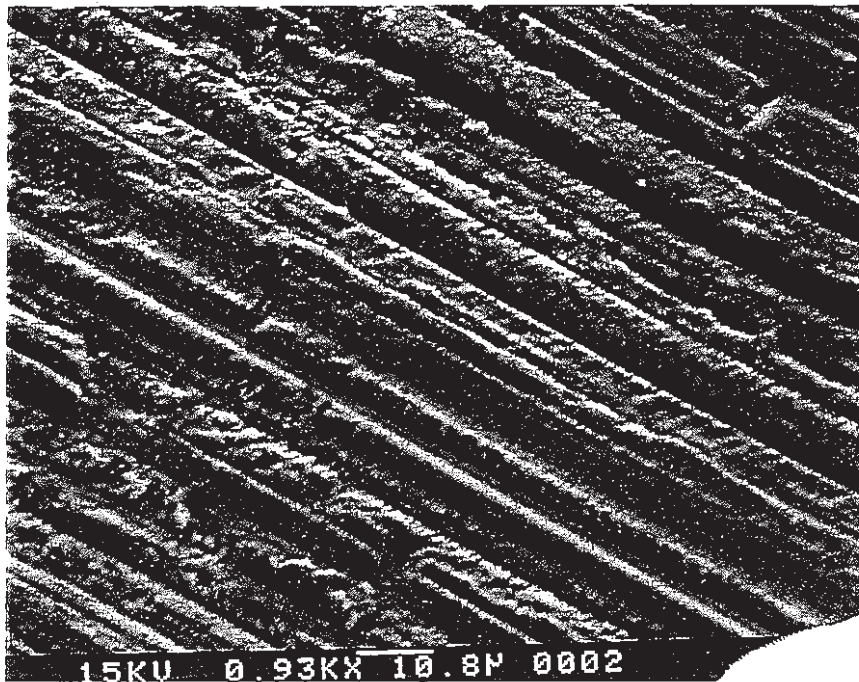
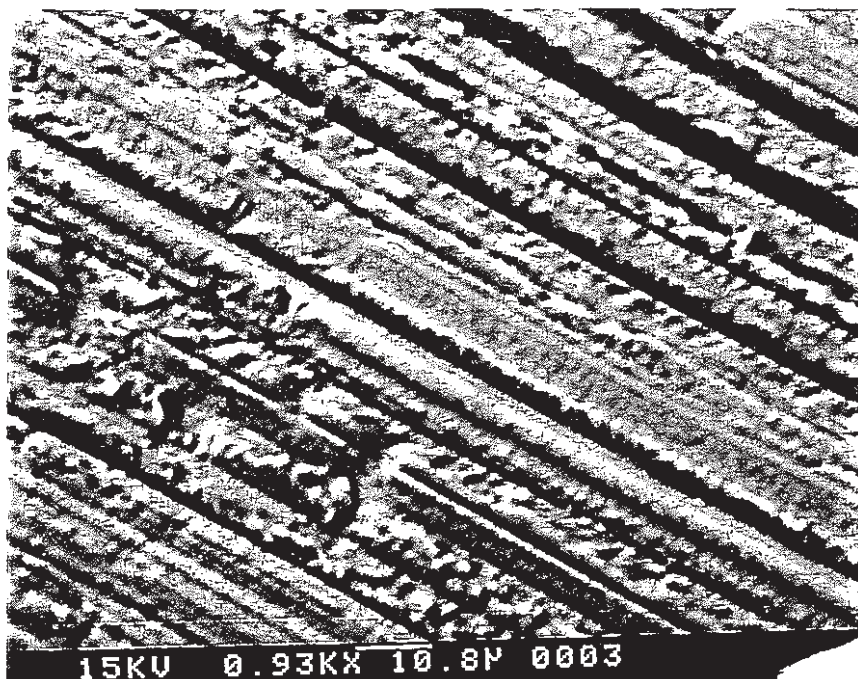


図 7.3.10 模擬廃溶媒処理残渣の水熱HIP法による  
 固化体(水 5wt%) のX線回折像



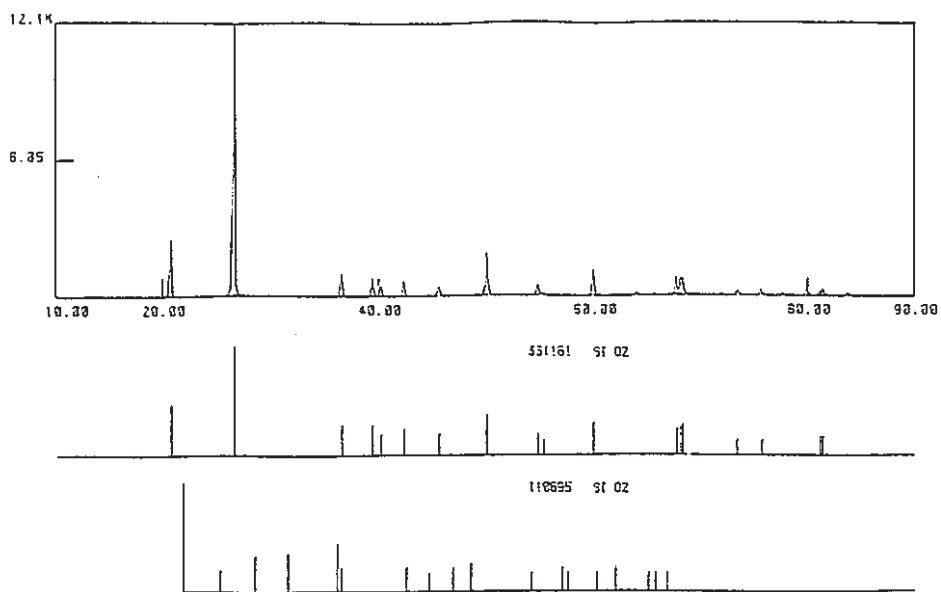


二次電子像



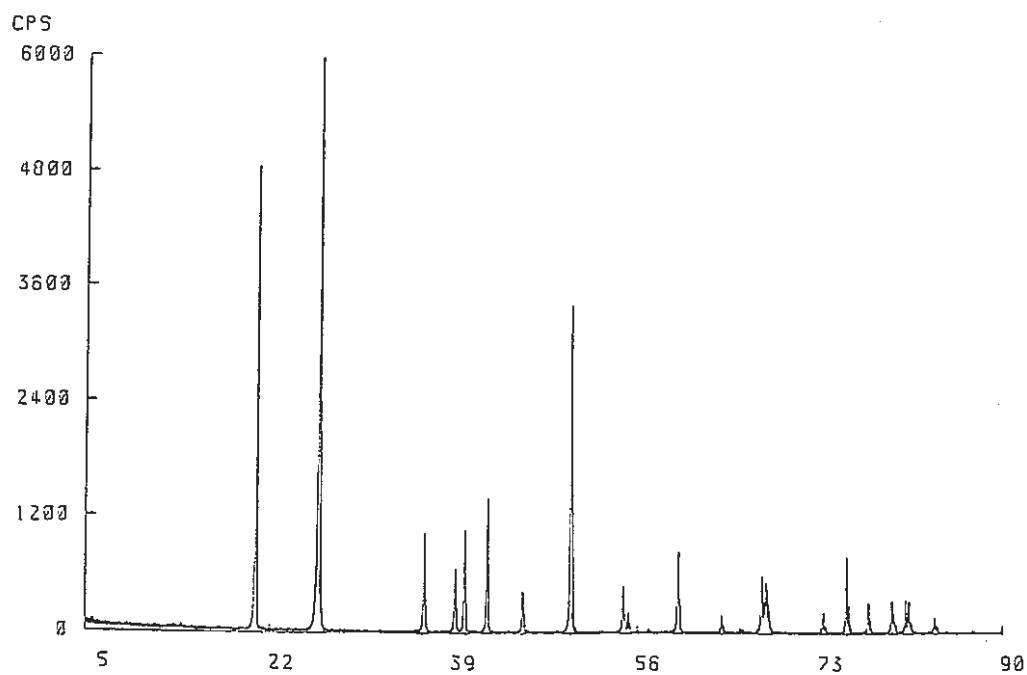
反射電子像

図 7.3.12 模擬廃溶媒処理残渣の水熱HIP法による  
固化体(水 5wt%) の二次電子像及び反射電子像



角度,  $2\theta$  (CuK $\alpha$ )

二酸化ケイ素



角度,  $2\theta$  (CuK $\alpha$ )

図 7.3.13 二酸化ケイ素の水熱HIP法による固化体(水5wt%)  
の X 線回折像

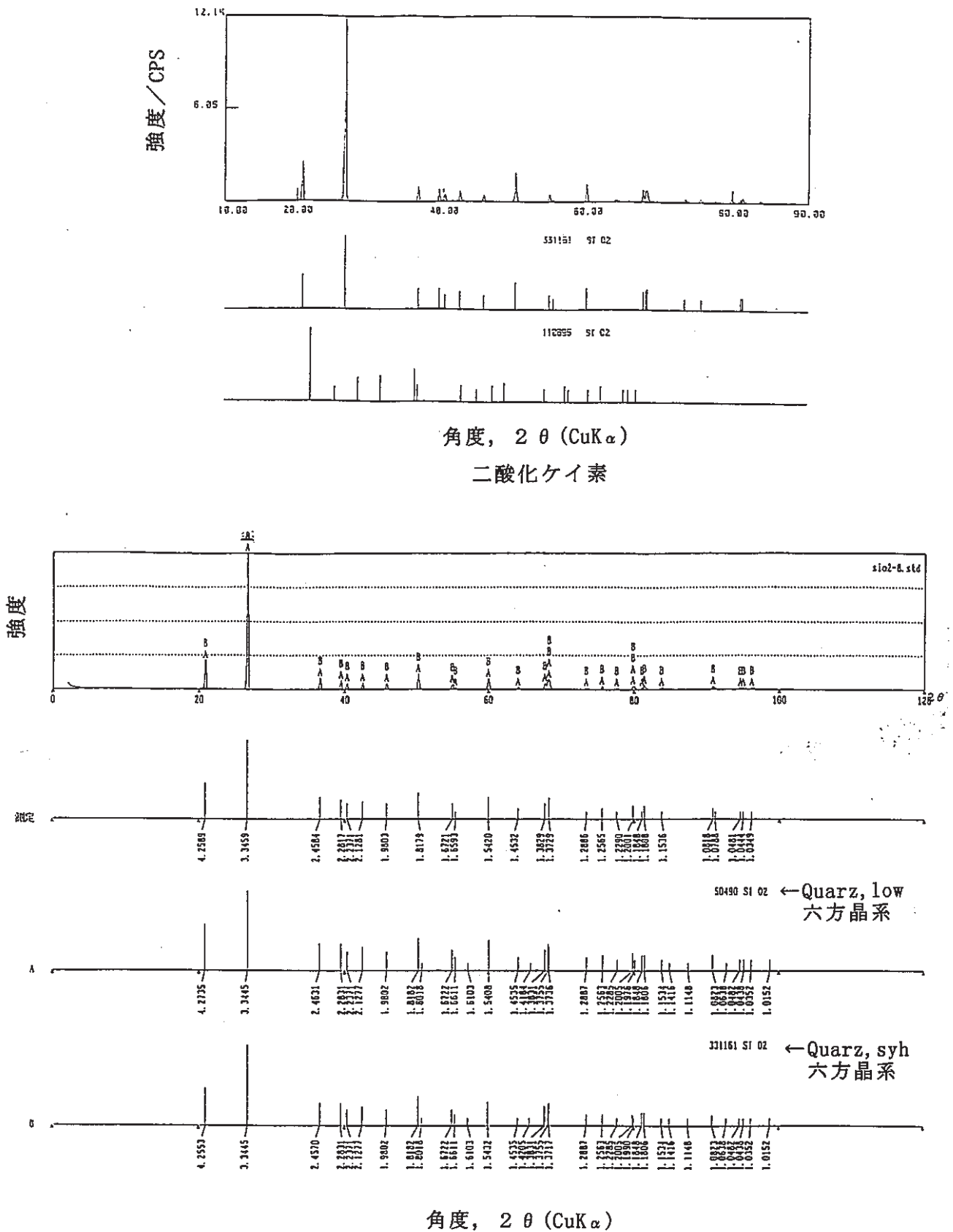


図 7.3.14 二酸化ケイ素の水熱HIP法による  
 固化体 (NaOH1wt%、水4wt%) の X線回折像

# 表 一 覽

表2.1.1 ヨウ化銀の蒸気圧

物質	蒸気圧 / mmHg								
	1	5	10	20	60	100	200	400	760
	温度 / K								
AgI	1093	1200	1256	1318	1425	1483	1570	1673	1839

表3.5.1 対象廃棄物と実施した固化試験

対象廃棄物	100mmφ水熱 ホットプレス固化	30mmφ水熱 ホットプレス固化	水熱HIP固化
廃シリカゲル	○	○ <sup>*1</sup>	
低レベル濃縮廃液核種除去スラッジ	○		○
廃AgX		○	
廃AgZ		○	
廃AgS		○	
炭酸吸収トバモライト		○	
焼却灰			○
廃溶媒処理残渣			○
廃砂			○

\* 1 : 一軸圧縮強度測定用

表4.2.1 シリカゲルの水熱ホットプレス固化条件及び試験結果

シリカゲル [wt%]	添加剤 [wt%]	水 [wt%]	保持時間 [h]	一軸圧縮強度 [kg/cm <sup>2</sup> ]	減容係数 [-]
85	-	15	5	-	-
85	NaOH-12.5	2.5	1	-	-
79.1	NaOH-6.0	14.9	1	-	1.52
81.4	Mg(OH) <sub>2</sub> -3.2	15.4	1	-	-
79.5	Ca(OH) <sub>2</sub> -5.5	15.0	1	-	1.31
74	Ba(OH) <sub>2</sub> -12.0*	14.0**	1	105	1.32

\* : 結晶水を含まないBa(OH)<sub>2</sub>としてのwt%

\*\* : 試薬としてBa(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>Oを用いており、その結晶水分を含む。

表 4.3.1 シリカゲル+NaOH (6 wt%) 固化体浸出試験データシート

試料 No.	見かけの 表面積 (cm <sup>2</sup> )	総重量 (g)		浸出 期間 (d)	試料重量 (g)			重量減少率 (g/cm <sup>2</sup> )	1日当たりの 重量減少率 (g/cm <sup>2</sup> ・d)	pH	
		試験前	試験後		試験前	試験後	減少量			試験前	試験後
Na 2-1	13.88	295.31	295.11	3	4.98794	4.73853	0.24941	0.01797	5.99×10 <sup>-3</sup>	5.95	10.51
Na 2-2	13.60	295.11	295.09	7	4.76086	4.36761	0.39325	0.02892	4.13×10 <sup>-3</sup>	5.91	10.91
Na 2-3	14.16	302.37	302.17	14	5.07396	4.66328	0.41068	0.02900	2.07×10 <sup>-3</sup>	5.91	11.16
Na 2-4	13.81	294.28	294.23	28	4.94956	4.45323	0.49633	0.03594	1.28×10 <sup>-3</sup>	5.91	11.20
Na 3-1	14.20	298.71	298.65	3	4.77680	4.58741	0.18939	0.01334	4.45×10 <sup>-3</sup>	5.95	10.55
Na 3-2	12.43	285.05	285.03	7	3.72962	3.42582	0.30380	0.02446	3.49×10 <sup>-3</sup>	5.91	10.87
Na 3-3	13.13	292.06	291.87	14	4.15100	3.80945	0.34155	0.02601	1.86×10 <sup>-3</sup>	5.91	11.26
Na 3-4	11.77	277.12	276.78	28	3.54984	3.19785	0.35199	0.02991	1.07×10 <sup>-3</sup>	5.91	11.28
Na 4-1	13.29	292.15	292.09	3	4.17545	3.98791	0.18754	0.01411	4.70×10 <sup>-3</sup>	5.95	10.57
Na 4-2	12.52	282.85	282.79	7	3.85180	3.54780	0.30400	0.02428	3.47×10 <sup>-3</sup>	5.91	10.81
Na 4-3	12.42	282.40	282.26	14	3.74889	3.39151	0.35738	0.02877	2.06×10 <sup>-3</sup>	5.91	11.25
Na 4-4	11.73	277.87	277.79	28	3.42455	3.05345	0.37110	0.03164	1.13×10 <sup>-3</sup>	5.91	11.31

表 4.3.2 シリカゲル+Ca(OH)<sub>2</sub>固化体浸出試験データシート

試料 No.	見かけの 表面積 (cm <sup>2</sup> )	総重量 (g)		浸出 期間 (d)	試料重量 (g)			重量減少率 (g/cm <sup>2</sup> )	1日当たりの 重量減少率 (g/cm <sup>2</sup> ・d)	pH	
		試験前	試験後		試験前	試験後	減少量			試験前	試験後
Ca 2-1	13.29	290.21	290.19	3	3.89209	3.85901	0.03308	0.00249	8.30×10 <sup>-4</sup>	5.95	9.63
Ca 2-2	13.26	292.26	292.09	7	3.81289	3.76741	0.04548	0.00344	4.93×10 <sup>-4</sup>	5.91	9.71
Ca 2-3	13.14	288.06	287.92	14	3.75026	3.69160	0.05866	0.00446	3.19×10 <sup>-4</sup>	5.91	9.81
Ca 2-4	12.96	287.50	287.38	28	3.74024	3.67826	0.06198	0.00478	1.71×10 <sup>-4</sup>	5.91	9.90
Ca 3-1	13.17	291.02	291.00	3	3.84046	3.82289	0.01757	0.00133	4.45×10 <sup>-4</sup>	5.95	9.86
Ca 3-2	14.18	298.99	298.92	7	4.35469	4.33426	0.02043	0.00144	2.06×10 <sup>-4</sup>	5.91	9.87
Ca 3-3	13.72	297.08	297.01	14	4.10638	4.07589	0.03049	0.00222	1.59×10 <sup>-4</sup>	5.91	10.15
Ca 3-4	13.31	290.39	289.10	28	3.77565	3.74061	0.03504	0.00263	9.40×10 <sup>-5</sup>	5.91	10.22
B-1		294.65	294.57	3						5.95	7.69
B-2		294.58	294.50	7						5.91	8.41
B-3		291.53	291.35	14						5.91	8.44
B-4		295.99	295.61	28						5.91	8.46

B-1 : 3日目のブランク  
 B-2 : 7日目のブランク  
 B-3 : 14日目のブランク  
 B-4 : 28日目のブランク

表 4.3.3 シリカゲル+Ba(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O 固化体浸出試験データシート

試料 No.	見かけの 表面積 (cm <sup>2</sup> )	総重量 (g)		浸出 期間 (d)	試料重量 (g)			重量減少率 (g/cm <sup>2</sup> )	1日当たりの 重量減少率 (g/cm <sup>2</sup> ・d)	pH	
		試験前	試験後		試験前	試験後	減少量			試験前	試験後
B a 2 - 1	13.70	293.22	293.18	3	4.33005	4.27341	0.05664	0.00413	1.38×10 <sup>-3</sup>	5.95	9.68
B a 2 - 2	13.13	289.37	289.29	7	4.15674	4.07110	0.08564	0.00652	9.32×10 <sup>-4</sup>	5.91	10.01
B a 2 - 3	13.43	291.91	290.91	14	4.16896	4.07989	0.08907	0.00663	4.74×10 <sup>-4</sup>	5.91	10.31
B a 2 - 4	13.99	295.30	295.19	28	4.50908	4.41523	0.09385	0.00671	2.40×10 <sup>-4</sup>	5.91	10.41
B a 3 - 1	13.65	292.65	292.61	3	4.27486	4.22848	0.04638	0.00340	1.13×10 <sup>-3</sup>	5.95	9.80
B a 3 - 2	14.01	300.44	300.36	7	4.36994	4.30066	0.06928	0.00495	7.06×10 <sup>-4</sup>	5.91	10.09
B a 3 - 3	13.72	295.95	295.91	14	4.22356	4.13541	0.08815	0.00642	4.59×10 <sup>-4</sup>	5.91	10.32
B a 3 - 4	13.97	304.94	304.76	28	4.31960	4.22614	0.09346	0.00669	2.39×10 <sup>-4</sup>	5.91	10.45
B a 4 - 1	13.90	297.33	297.31	3	3.78658	3.71286	0.07372	0.00530	1.77×10 <sup>-3</sup>	5.95	9.62
B a 4 - 2	14.31	299.85	299.82	7	4.06785	3.98934	0.07851	0.00549	7.84×10 <sup>-4</sup>	5.91	9.85
B a 4 - 3	14.49	301.92	301.43	14	4.14164	4.05478	0.08686	0.00600	4.28×10 <sup>-4</sup>	5.91	10.21
B a 4 - 4	13.89	295.22	294.99	28	3.78737	3.69162	0.09575	0.00689	2.46×10 <sup>-4</sup>	5.91	10.32

表5.2.1 水熱ホットプレス固化の模擬スラッジ（含水分を除く）の原料（1固化体分）

可溶性成分		不溶性成分		
NaNO <sub>3</sub>	552g	AgI	6.54g	
NaNO <sub>2</sub>	81g	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.29g	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	191g	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	76.7g	
NaOH	72g	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	41.7g	
		Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	24.8g	
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.68g	
合計	896g	合計	159.71g	総計1056g/固化体

表5.2.2 水熱HIP法固化試験条件

記号	固化対象粉末	添加剤	水	保持温度 [K]	圧密力 [MPa]	保持時間 [h]
Fe95	酸化第二鉄(95)	—	(5)	673	200	1
Fe99-873	酸化第二鉄(99)	—	(1)	873	200	1
Fe95-N2.5	酸化第二鉄(95)	NaOH(2.5)	(2.5)	673	200	1
AgI95	ヨウ化銀 (95)	—	(5)	673	200	1
FeNa5	鉄の沈澱スラッジ(95)	—	(5)	673	200	1

( ): wt%

表5.3.1 水熱ホットプレス固化体の粉末法X線回折分析で認められた物質

AgI	Iodargyrite, syn	JCPDS 90374
NaNO <sub>3</sub>		JCPDS 70271
NaNO <sub>2</sub>		JCPDS 60392
NaCO <sub>3</sub>		JCPDS 181208
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O		JCPDS 80448
SiO <sub>2</sub>		JCPDS 33161
(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Hematite, syn		JCPDS 330664)

表5.3.2 水熱HIP固化体の減容係数

記号	固化対象粉末 のかさ密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	固化体の かさ密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	減容係数* <sup>2</sup>
Fe95	$7.23 \times 10^2$	$3.73 \times 10^3$	5.2
Fe99-873	$7.23 \times 10^2$ * <sup>1</sup>	$3.75 \times 10^3$	5.2
Fe95-N2.5	$7.23 \times 10^2$ * <sup>1</sup>	$4.40 \times 10^3$	6.1
AgI95	$3.53 \times 10^3$	$4.89 \times 10^3$	1.4
FeNa5	$1.30 \times 10^3$	$2.23 \times 10^3$	1.7

\* 1 : Fe95と同じとした。

\* 2 : 固化体のかさ密度 ÷ 固化対象粉末のかさ密度 により算出した。

表6.2.1 ヨウ素フィルターの水熱ホットプレス固化条件

記号	ヨウ素フィルター の種類	ヨウ素フィルター の重量[g]	水 [g]	圧縮力 [MPa]
X050	AgX	40	0	50
X150	AgX	40	4	50
X350	AgX	40	12	50
X550	AgX	40	20	50
X1100	AgX	40	4	100
X3100	AgX	40	12	100
X5100	AgX	40	20	100
Z050	AgZ	40	0	50
Z150	AgZ	40	4	50
Z350	AgZ	40	12	50
Z550	AgZ	40	20	50
Z1100	AgZ	40	4	100
Z3100	AgZ	40	12	100
Z5100	AgZ	40	20	100
S050	AgS	40	0	50
S150	AgS	40	4	50
S350	AgS	40	12	50
S550	AgS	40	20	50
S1100	AgS	40	4	100
S3100	AgS	40	12	100
S5100	AgS	40	20	100

表 6. 2. 2 A g X 仕様

組 成	合成ゼオライト, X型モレキュラーシープ SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 比 2.8
交換金属カチオン	銀
銀交換率	98%以上
銀成分	36%以上 (Dry Base)
粒子形状・寸法	1.6 mm φ球形 10~16mesh (JIS K1474-4-6)
充填密度	約1.1 g/cm <sup>3</sup> (JIS K1474-4-9)
硬 度	有姿(含水) 約1.25g/cm <sup>3</sup> (JIS K1474-4-9)
水分含有量	75%以上 (JIS K1474-4-7)
バインダー	12%以下 (150°C, 3時間乾燥減量)
着火温度	20%以下, Acid resistant type
最高使用温度	不燃性 900 °C

表 6.2.3 Ag Z 仕様

組 成	合成高シリカゼオライト
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 比 20
交換金属カチオン	銀
銀成分	11.4 %
粒子形状・寸法	1.2 mm φペレット 10~16mesh (JIS K1474-4-6)
充填密度	0.67 g/cm <sup>3</sup> (JIS K1474-4-9)
硬 度	99.1 % (JIS K1474-4-7)
水分含有量	2.68 %
着火温度	不燃性

(検査証の測定値から引用した)

表 6. 2. 4 A g S 仕様

組 成	特殊シリカ担体
活 性 成 分	硝 酸 銀
銀 成 分	12.0 %
粒 子 形 状 ・ 寸 法	1.4 mm $\phi$ 球形 公称 1 ~ 2 mm $\phi$
充 填 密 度	0.66 g/cm <sup>3</sup>
灼 熱 減 量	1.02 %

(製品の一般的な代表性状から引用した)

表 6.3.1 Ag X 固化体の減容係数, 一軸圧縮強度等

試料No	吸着剤 試料量	添加 純水量	シリンダ- 加圧力	水熱固化体 寸法 重量		試験後 残水量	試料の 基準寸法	固化体の かさ密度	減容 係数	一軸圧縮 強度	見かけ 密度*	開孔 率	残水
X050	Ag X 40g	0 g	50Mpa	φ30×24.0 mm	34.5 g	4.0 g	φ30 × 49 mm	2.03 g/cm <sup>3</sup>	2.04	236 Kg/cm <sup>2</sup>	2.84	29vol%	
X150	Ag X 40g	4 g	50Mpa	φ30×23.7 mm	34.4 g	7.5 g		2.05 g/cm <sup>3</sup>	2.07	306 Kg/cm <sup>2</sup>	3.19	36vol%	
X350	Ag X 40g	12 g	50Mpa	φ30×18.5 mm	35.8 g	13.2 g		2.74 g/cm <sup>3</sup>	2.65	457 Kg/cm <sup>2</sup>	3.07	11vol%	☆
X550	Ag X 40g	20 g	50Mpa	φ30×17.8 mm	37.0 g	17.3 g		2.94 g/cm <sup>3</sup>	2.75	958 Kg/cm <sup>2</sup>	3.02	4vol%	☆
X1100	Ag X 40g	4 g	100Mpa	φ30×23.1 mm	34.2 g	7.3 g		2.09 g/cm <sup>3</sup>	2.12	536 Kg/cm <sup>2</sup>	3.12	33vol%	
X3100	Ag X 40g	12 g	100Mpa	φ30×15.9 mm	33.6 g	13.5 g		2.99 g/cm <sup>3</sup>	3.08	944 Kg/cm <sup>2</sup>	3.23	8vol%	☆
X5100	Ag X 40g	20 g	100Mpa	φ30×17.3 mm	36.1 g	20.6 g		2.95 g/cm <sup>3</sup>	2.83	1097 Kg/cm <sup>2</sup>	3.06	4vol%	☆

☆: 絞り出し残水中にAg (銀) が固体として出ている。(SEM/EDSにて分析)

表 6.3.2 A g Z 固化体の減容係数, 一軸圧縮強度等

試料No	吸着剤 試料量	添加 純水量	シリンダ- 加圧力	水熱固化体 寸法	重量	試験後 残水量	試料の 基準寸法	固化体の かさ密度	減容 係数	一軸圧縮 強度	見かけ 密度*	開気 率
Z050	A g Z 40g	0 g	50Mpa	φ30×48.8 mm	39.7 g	0.0 g	φ30 × 71 mm	1.15 g/cm <sup>3</sup>	1.45		1.79	36vol%
Z150	A g Z 40g	4 g	50Mpa	φ30×48.0 mm	40.1 g	2.9 g		1.18 g/cm <sup>3</sup>	1.48			
Z350	A g Z 40g	12 g	50Mpa	φ30×46.1 mm	40.4 g	9.9 g		1.24 g/cm <sup>3</sup>	1.54	117 Kg/cm <sup>2</sup>	2.16	43vol%
Z550	A g Z 40g	20 g	50Mpa	φ30×45.0 mm	42.0 g	14.7 g		1.32 g/cm <sup>3</sup>	1.58			
Z1100	A g Z 40g	4 g	100Mpa	φ30×42.1 mm	40.4 g	3.6 g		1.36 g/cm <sup>3</sup>	1.69	403 Kg/cm <sup>2</sup>		
Z3100	A g Z 40g	12 g	100Mpa	φ30×40.0 mm	39.5 g	9.9 g		1.40 g/cm <sup>3</sup>	1.78	208 Kg/cm <sup>2</sup>		
Z5100	A g Z 40g	20 g	100Mpa	φ30×40.2 mm	40.6 g	14.7 g		1.43 g/cm <sup>3</sup>	1.77	278 Kg/cm <sup>2</sup>		

表 6.3.3 A g S 固化体の減容係数, 一軸圧縮強度等

試料No	吸着剤 試料量	添加 純水量	シリンダ 加圧力	水熱固化体 寸法 重量		試験後 残水量	試料の 基準寸法	固化体の かさ密度	減容 係数	一軸圧縮 強度	見かけ 密度*	開孔 率	残水	
S050	A g S 40g	0 g	50Mpa	φ 30×50.2 mm	39.3 g	0.0 g	φ 30 × 86 mm	1.11 g/cm <sup>3</sup>	1.71		2.13	48vol%		
S150	A g S 40g	4 g	50Mpa	φ 30×48.7 mm	39.6 g	1.9 g		1.15 g/cm <sup>3</sup>	1.77					
S350	A g S 40g	12 g	50Mpa	φ 30×48.0 mm	40.7 g	9.5 g		1.20 g/cm <sup>3</sup>	1.79	194 Kg/cm <sup>2</sup>	2.04	41vol%		
S550	A g S 40g	20 g	50Mpa	φ 30×47.3 mm	42.9 g	15.4 g		1.28 g/cm <sup>3</sup>	1.82	222 Kg/cm <sup>2</sup>	1.96	35vol%	☆	
S1100	A g S 40g	4 g	100Mpa	φ 30×42.9 mm	38.3 g	1.0 g		1.26 g/cm <sup>3</sup>	2.00					
S3100#	A g S 40g	12 g	100Mpa	φ 30×40.0 mm	40.3 g	10.4 g		1.43 g/cm <sup>3</sup>	2.15	533 Kg/cm <sup>2</sup>	2.03	30vol%		
S5100#	A g S 40g	20 g	100Mpa	φ 30×41.1 mm	41.2 g	12.0 g		1.42 g/cm <sup>3</sup>	2.09	528 Kg/cm <sup>2</sup>	2.11	33vol%	☆	

☆: 絞り出し残水中にAg (銀) が固体として出ている。(SEM/EDSにて分析)

表7.2.1 炭酸吸収トバモライトの水熱ホットプレス固化条件

記号	炭酸吸収トバモライト [g]	水 [g]	圧縮力 [MPa]
T050	40	0	50
T150	40	4	50
T350	40	12	50
T550	40	20	50
T1100	40	4	100
T3100	40	12	100
T5100	40	20	100

表 7.3.1 炭酸吸収トバモライト固化体の減容係数，一軸圧縮強度等

試料No.	吸着剤 試料量	添加 純水量	シリンダ 加圧力	水熱固化体		試験後 残水量	試料の 基準寸法	固化体の かさ密度	減容 係数	一軸圧縮 強度	見かけ 密度*	開孔 率	残水	
				寸法	重量									
T050	トバモライト 40g	0 g	50Mpa	φ30×42.5 mm	38.1 g	0.5 g	φ30 × 100 mm	1.27 g/cm <sup>3</sup>	2.35		1.85	31vol%	pH 8 { 9	
T150	トバモライト 40g	4 g	50Mpa	φ30×39.6 mm	38.7 g	3.8 g		1.38 g/cm <sup>3</sup>	2.53					
T350	トバモライト 40g	12 g	50Mpa	φ30×39.3 mm	39.4 g	11.5 g		1.42 g/cm <sup>3</sup>	2.54	694 Kg/cm <sup>2</sup>	2.28	37vol%		
T550	トバモライト 40g	20 g	50Mpa	φ30×24.8 mm	31.9 g	5.9 g		1.82 g/cm <sup>3</sup>	—					
T1100	トバモライト 40g	4 g	100Mpa	φ30×35.8 mm	37.8 g	4.0 g		1.49 g/cm <sup>3</sup>	2.79	903 Kg/cm <sup>2</sup>				
T3100	トバモライト 40g	12 g	100Mpa	φ30×34.1 mm	40.5 g	9.1 g		1.68 g/cm <sup>3</sup>	2.93	889 Kg/cm <sup>2</sup>				
T5100	トバモライト 40g	20 g	100Mpa	φ30×18.2 mm	24.9 g	1.3 g		1.94 g/cm <sup>3</sup>	—					

表 7.3.2 Solubility of salts in water at 500°C,  
and 100bar (water density 0.54g/cm<sup>3</sup>) in ppm

UO <sub>2</sub>	0.2	CaSO <sub>4</sub>	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8	BaSO <sub>4</sub>	40
SnO <sub>2</sub>	3	PbSO <sub>4</sub>	110
NiO	20	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4300
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	28		
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30	CaCO <sub>3</sub>	120
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90		
BeO	120	ZnS	204
SiO <sub>2</sub>	2600		
GeO <sub>2</sub>	8700	NaCl	561000

添付 1 . 水熱固化文献概要

PNCにおける水熱固化処理に関する技術的成果物と内容のポイント

技術的成果物名称	研究の目的	固化対象廃棄物	固化体寸法	固化処理条件	固化体のキャラクタリゼーション	研究結果																																
低放射性廃棄物の水熱固化技術開発 一液体系廃棄物の水熱固化基礎試験 PNC ZJ122 85-08(1) 柿井俊彦他 三菱重工業	再処理工場で発生する低レベル液体系廃棄物を対象として水熱固化処理技術の適用性を判断するための基礎試験	1) NaVO <sub>3</sub> を主成分とする含硝酸塩廃液 2) 水酸化鉄、炭酸カルシウムなどを主成分とするスラッジ系廃液 3) PbI <sub>2</sub> を主成分とするPbI <sub>2</sub> 系廃液	30mmφ 30mm h	温度: 523K 圧力: 約30MPa アルカリ: Al(OH) <sub>3</sub> NaOH Ca(OH) <sub>2</sub> 固化助剤: シラス、シリカ ガラスビーズ 反応時間: 20分~60分	a. 外観 b. かさ密度 c. 一軸圧縮強度 d. 耐水性 e. 浸出率 f. 耐熱性 g. 耐放射線性 h. 耐候性 i. 化学形態 (XRD, SEM, EPMA) j. 揮発性 (Ru, Ce, I)	<p>固化試験まとめ</p> <p>1) 含硝酸塩系廃液 温度: 523K 圧力: 約30MPa 反応時間: 20~60分 固化助剤: ガラス系が適する。 アルカリ: NaOHが適する。 廃棄物添加量を30wt%以上に増加すると耐水性、耐候性が悪化。</p> <p>2) スラッジ系廃液 温度: 523K 圧力: 約30MPa 反応時間: 20~60分 固化助剤: シラスが適する。 アルカリ: NaOHが適する。</p> <p>3) PbI<sub>2</sub>系廃液 温度: 523K 圧力: 約30MPa 反応時間: 20~60分 固化助剤: シラスが適する。 アルカリ: Al(OH)<sub>3</sub>が適する。</p> <p>物性試験まとめ</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>含硝酸塩廃液</th> <th>スラッジ系廃液</th> <th>PbI<sub>2</sub>系廃液</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>圧縮強度 (MPa)</td> <td>500以上</td> <td>500以上</td> <td>500以上</td> </tr> <tr> <td>耐水性</td> <td>廃棄物含有率が30wt%以上で悪化。</td> <td>良</td> <td>良</td> </tr> <tr> <td>浸出率 (kg/m<sup>2</sup>・30d)</td> <td>10<sup>-3</sup></td> <td>10<sup>-4</sup></td> <td>10<sup>-4</sup></td> </tr> <tr> <td>耐熱性</td> <td>873K以上でひび割れ 1073Kまで着火せず</td> <td>同左</td> <td>同左</td> </tr> <tr> <td>耐放射線性</td> <td>問題無し</td> <td>問題無し</td> <td>問題無し</td> </tr> <tr> <td>耐候性 (333K×1.5h 233K×1.0h)</td> <td>水分凝縮の為5サイクルで上部崩壊</td> <td>問題無し</td> <td>問題無し</td> </tr> <tr> <td>揮発性</td> <td>問題無し</td> <td>問題無し</td> <td>問題無し</td> </tr> </tbody> </table> <p>含硝酸塩系廃液水熱固化体の耐水性改善の検討 1) 固化助剤の検討 (早強セメント、超微細セメントを使用) → 効果なし 2) 2段水熱法 (硝酸塩を固形化させ、他の固化助剤で再び水熱固化) → 耐水性は若干向上 3) 脱硝法 (硝酸根を除き、難溶性化合物とする) → 検討のみ</p>		含硝酸塩廃液	スラッジ系廃液	PbI <sub>2</sub> 系廃液	圧縮強度 (MPa)	500以上	500以上	500以上	耐水性	廃棄物含有率が30wt%以上で悪化。	良	良	浸出率 (kg/m <sup>2</sup> ・30d)	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	耐熱性	873K以上でひび割れ 1073Kまで着火せず	同左	同左	耐放射線性	問題無し	問題無し	問題無し	耐候性 (333K×1.5h 233K×1.0h)	水分凝縮の為5サイクルで上部崩壊	問題無し	問題無し	揮発性	問題無し	問題無し	問題無し
	含硝酸塩廃液	スラッジ系廃液	PbI <sub>2</sub> 系廃液																																			
圧縮強度 (MPa)	500以上	500以上	500以上																																			
耐水性	廃棄物含有率が30wt%以上で悪化。	良	良																																			
浸出率 (kg/m <sup>2</sup> ・30d)	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>																																			
耐熱性	873K以上でひび割れ 1073Kまで着火せず	同左	同左																																			
耐放射線性	問題無し	問題無し	問題無し																																			
耐候性 (333K×1.5h 233K×1.0h)	水分凝縮の為5サイクルで上部崩壊	問題無し	問題無し																																			
揮発性	問題無し	問題無し	問題無し																																			

PNCにおける水熱固化処理研究に関する技術的成果物と内容のポイント

技術的成果物名称	研究の目的	固化対象廃棄物	固化体寸法	固化処理条件	固化体のキャラクタリゼーション	研究結果
低放射性廃棄物の水熱固化技術開発 一 固体系廃棄物の水熱固化基礎試験 PNC ZJ133 85-09 久保田健他 三井造船	再処理工場で発生する低放射性固体廃棄物に対する固化処理技術として、技術の適用性を判断するための基礎試験	βγ焼却灰 ヨウ素7109-(AgX) シリカゲル(ST, Kr)	20mmφ 20mm h	温度： 523K~623K 圧力： 約30~40MPa アルカリ： 5N-NaOH Ba(OH) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O Ca(OH) <sub>2</sub> 水： 200ml/kg 固化剤(SiO <sub>2</sub> )： 25wt%, 50wt% 反応時間： 20分	a. 外観及びかさ密度 b. 一軸圧縮強度 c. 耐水性及び耐浸出性試験 d. 耐熱性 e. 耐放射線性 f. 耐候性 g. 化学形態(XRD, SEM)	固化条件の選定及び固化体の物性 1) 焼却灰 温度：573K, 圧力：約35MPa, アルカリ：5N-NaOH(100ml/kg) 固化剤：SiO <sub>2</sub> (25wt%) 固化体のかさ密度は約1800kg/m <sup>3</sup> であり、一軸圧縮強度は約36MPa。 焼却灰のかさ密度を300kg/m <sup>3</sup> とすると減容比は4.5。 水に対する浸出性は浸出時間に従い低下する。Ru及びCsの浸出率は10 <sup>-6</sup> kg/m <sup>2</sup> ・d 耐熱性、耐候性は良好。 2) ヨウ素フィルター (AgX) 温度：523K, 圧力：約35MPa, アルカリ：Ba(OH) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O(200g/kg) 固化剤：0wt% 固化体のかさ密度は約2100kg/m <sup>3</sup> であり、一軸圧縮強度は約20MPa。 ヨウ素フィルターのかさ密度を300kg/m <sup>3</sup> とすると減容比は1.7。 水に対する浸出率は10 <sup>-6</sup> kg/m <sup>2</sup> ・d 耐放射線性、耐候性は良好。 耐熱性では673Kで若干の重量減少あり。 3) シリカゲル (ST) 温度：573K, 圧力：約35MPa, アルカリ：Ca(OH) <sub>2</sub> (0.5kg/kg) 固化剤：0wt% 固化体のかさ密度は約1200kg/m <sup>3</sup> であり、一軸圧縮強度は約27MPa。 シリカゲルのかさ密度を710kg/m <sup>3</sup> とすると減容比は1.1。 水に対する浸出性は浸出時間に比例し、各成分の浸出率は低下する。 耐熱性、耐放射線性及び耐候性は良好。 4) シリカゲル (Kr) 温度：573K, 圧力：約35MPa, アルカリ：Ca(OH) <sub>2</sub> (0.5kg/kg) 固化剤：0wt% 固化体のかさ密度は約1100kg/m <sup>3</sup> であり、一軸圧縮強度は約64MPa。 シリカゲルのかさ密度を710kg/m <sup>3</sup> とすると減容比は1.05。 水に対する浸出性は浸出時間に比例。 耐熱性、耐放射線性及び耐候性は良好。

PNCにおける水熱固化処理に関する技術的成果物と内容のポイント

技術的成果物名称	研究の目的	固化対象廃棄物	固化体寸法	固化処理条件	固化体のキャラクタリゼーション	研究結果
使用済ヨウ素吸着剤の水熱固化技術開発  PNC SJ133 85-11 (2)  久保田雄他  三井造船株式会社	再処理工場で発生する低放射性固体廃棄物に対する固化処理技術として、技術の適用性を判断するための基礎試験	AgS (銀シリカゲル)  AgA (銀アルミナ)	20mm φ  20mm h程度	温度： 523K～623K  圧力： 約30～40MPa  アルカリ： Ca(OH) <sub>2</sub> 0.3g/g-廃棄物 0.5g/g-廃棄物 0.7g/g-廃棄物  バインダー： 0.0, 0.25, 0.5 /g-廃棄物  水： 0.15, 0.3, 0.45 cm <sup>3</sup> /g-廃棄物  反応時間： 20分	a. 外観及びかさ密度 b. 一軸圧縮強度 c. 耐水性及び耐浸出性試験 d. 耐熱性 e. 耐放射線性 f. 耐候性 g. 化学形態 (XRD, SEM)	固化条件の選定及び固化体の物性  1) 廃AgS 温度：627K又は573K、圧力：約35MPa、 アルカリ：Ca(OH) <sub>2</sub> 0.3又は0.5g/g-廃AgS バインダー：0.25g/g-廃AgS 627K Ca(OH) <sub>2</sub> を0.5g/g-廃AgSの場合、 固化体のかさ密度は1420kg/m <sup>3</sup> であり、一軸圧縮強度は約33MPa、 減容比は1.14、 水に対する浸出性は浸出時間に従い低下し、Si, Ca, Ag, Iの浸出率（規格化していない）は28dでそれぞれ2.36×10 <sup>-4</sup> , 1.19×10 <sup>-4</sup> , <3.37×10 <sup>-6</sup> , 3.37×10 <sup>-6</sup> kg/m <sup>2</sup> ・dであった。また、X線回折分析から、固化によってシリカゲルの幅広いピークが消え、新たなピークが現れたが同定出来なかった。 耐熱性、耐候性は良好。  2) 廃AgA 温度：627K又は573K、圧力：約35MPa、 アルカリ：Ca(OH) <sub>2</sub> 0.3又は0.5g/g-廃AgA 627K Ca(OH) <sub>2</sub> を0.5g/g-廃AgSの場合、 固化体のかさ密度は1910kg/m <sup>3</sup> であり、一軸圧縮強度は約23MPa、 減容比は0.94、 水に対する浸出性は浸出時間に従い低下し、Al, Ca, Ag, Iの浸出率（規格化していない）は28dでそれぞれ7.96×10 <sup>-6</sup> , 7.39×10 <sup>-4</sup> , <3.41×10 <sup>-6</sup> , <1.14×10 <sup>-6</sup> kg/m <sup>2</sup> ・dであった。また、X線回折分析から、固化によって新たなピークが現れたが同定出来なかった。 耐熱性、耐候性は良好。

PNCにおける水熱固化処理研究に関する技術的成果物と内容のポイント

技術的成果物名称	研究の目的	固化対象廃棄物	固化体寸法	固化処理条件	固化体のキャラクタリゼーション	研究結果
不燃性残渣等安定 化固化処理試験 PNC SJ4164 87-002 (1) 角田章男他 株式会社東芝	再処理場で発生 する低レベル廃棄 物の内、不燃性残 渣について水熱固 化処理技術の適用 性を判断するため の基礎試験	1) 低レベル廃液 乾燥粉体 2) 廃活性炭 3) 廃砂	20mmφ 30mm h	温度： 523K～573K 圧力： 約25～35MPa アルカリ： NaOH 固化助剤： ホウケイ酸ガラ ス 約40～80wt% 反応時間： 20分	a. かさ密度 b. 一軸圧縮強度	最適な固化条件及び物性評価 1) 低レベル廃液乾燥粉体 温度：523K 圧力：約25MPa、アルカリ水溶液：25wt% 固化助剤：ホウケイ酸ガラス(33wt%) 保持時間：20分 廃棄物含有率：35wt% 固化体のかさ密度は約1980kg/m <sup>3</sup> であり、一軸圧縮強度は約26MPa。 2) 廃活性炭 温度：573K、圧力：約35MPa、アルカリ水溶液：7wt% 固化助剤：ホウケイ酸ガラス(83wt%) 保持時間：20分 廃棄物含有率：10wt% 固化体のかさ密度は約1930kg/m <sup>3</sup> であり、一軸圧縮強度は約29MPa。 3) 廃砂 温度：573K、圧力：約35MPa、アルカリ水溶液：16.5wt% 固化助剤：ホウケイ酸ガラス(53.5wt%) 保持時間：20分 廃棄物含有率：30wt% 固化体のかさ密度は約1890kg/m <sup>3</sup> であり、一軸圧縮強度は約19MPa。

添付 2. 鉄の沈澱物の乾燥粉末の X 線回折分析結果

## 1. はじめに

鉄のアルカリ沈澱物の乾燥粉末の構成物質を調べる目的で粉末法 X 線回折分析を行ったので報告する。

## 2. 鉄のアルカリ沈澱の乾燥粉末の作製方法

鉄のアルカリ沈澱の乾燥粉末は以下の方法で作製した。

- ①  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を脱イオン・蒸留水に溶かし、硝酸鉄水溶液を作る。鉄の重量濃度は 5wt% とした。
- ② ①の硝酸鉄水溶液に 10N NaOH を加え、pH が約 10 となるようにする。
- ③ ②の溶液をろ紙にてろ過し、12h 以上静置した後、filtrate をステンレスプレートに移し、恒温槽で 403K に 12h 以上保持し、乾固体を得る。
- ④ 乾固体を自動乳鉢にて粉碎し、mesh (孔眼寸法 1180  $\mu\text{m}$ ) を通過する粒度の粉末とした。

## 3. 鉄のアルカリ沈澱の乾燥粉末中の鉄の含有率

鉄のアルカリ沈澱の乾燥粉末中の鉄の含有率は、硝酸鉄水溶液中の全ての鉄が沈澱したと仮定すると、23.6wt% であった。

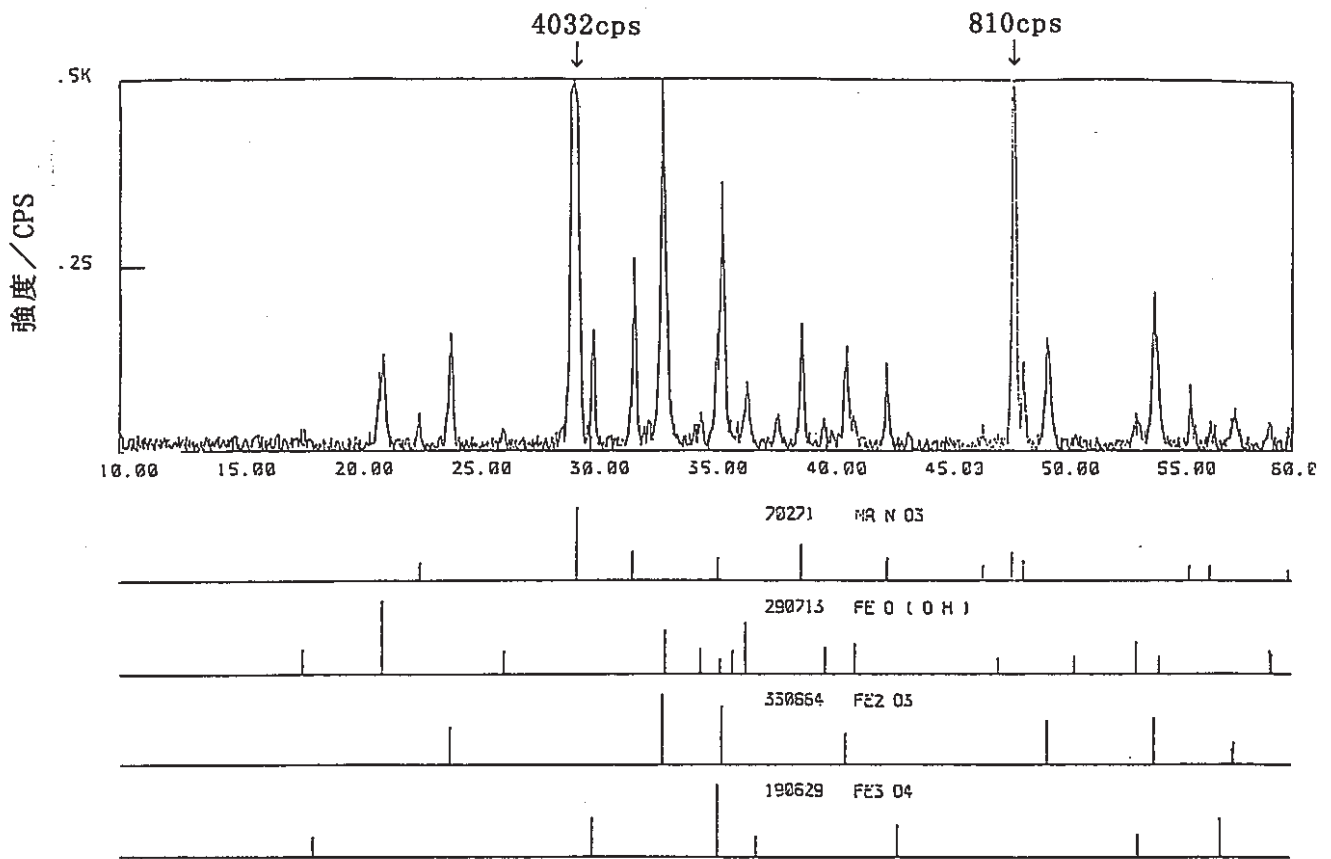
## 4. 鉄のアルカリ沈澱の乾燥粉末の X 線回折分析結果

X 線回折分析結果を図添 1 に示す。

鉄のアルカリ沈澱の乾燥粉末は以下の相から構成されている。

- ① sodium nitrate (JCPDS 70271)
- ② hematite (JCPDS 330664)
- ③  $\alpha$  - iron (III) hydroxide (JCPDS 290713)
- ④ (magnetite)\* (JCPDS 190629)

\* : あまり clear ではない。



X線回折像 (鉄のアルカリ沈澱の乾燥粉末)