

平成 29 年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業
英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

高汚染吸着材廃棄物の処理処分技術の
確立と高度化

成果報告書

平成 30 年 3 月

国立大学法人 九州大学

本報告書は、文部科学省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、国立大学法人九州大学が実施した平成 27-29 年度「高汚染吸着材廃棄物の処理処分技術の確立と高度化」の成果を取りまとめたものです。

目次

概略	viii
1. はじめに	1-1
2. 業務計画		
2.1 全体計画	2.1-1
2.2 平成 29 年度の成果の目標及び業務の実施方法	2.2-1
3. 実施内容及び成果		
3.1 吸着材廃棄物溶融ガラス固化体の各種性能評価と総合評価 (H27～H29)	3.1-1
3.1.1 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験 (コールド試験) (H27～H29)	3.1-1
3.1.2 溶融ガラス固化体の熱伝導率評価 (H27～H29)	3.1-13
3.1.3 溶融ガラス固化体の化学的耐久性評価 (H27～H29)	3.1-23
3.1.4 溶融ガラス固化体性能の総合評価 (H29)	3.1-35
3.2 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化条件と固化体基礎物性評価 (H27～H29)		
(再委託先：東北大学)	3.2-1
3.2.1 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験 (コールド試験、ホット試験) (H27～H29)	3.2-1
3.2.2 溶融ガラス固化体の基礎物性評価 (コールド試験) (H27～H29)	3.2-11
3.2.3 溶融ガラス固化条件の総合評価 (H29)	3.2-15
3.3 英国側機関の実施内容及び成果 (H29)	3.3-1
3.3.1 成果要約 (和文)	3.3-1
(1) 本プロジェクトについて	3.3-1
(2) 研究の目的	3.3-1
(3) 期待される成果	3.3-1
(4) ミーティング	3.3-1
(5) 発表／ポスター	3.3-2
(6) 論文／プロシーディングス	3.3-2
(7) シェフィールド大学における研究	3.3-3
(8) インペリアルカレッジロンドンにおける研究	3.3-4
3.3.2 オリジナルレポート (英文)	3.3-4
(1) Project Information	3.3-4
(2) Research Aims and Objectives	3.3-4
(3) Expected Outcomes	3.3-5
(4) Annual Project Meeting	3.3-6

(5) Presentations/Postres	3. 3-6
(6) Publications/Conference Proceedings	3. 3-7
(7) The University of Sheffield	3. 3-7
(8) Imperial College London	3. 3-12
4. 研究推進	4-1
5. 結言	5-1

表一覧

	項
表 2. 1-1 本業務の3年間の全体計画	2. 1-1
表 3. 1. 1-1 Cs 吸着ゼオライトの作製条件 (H29)	3. 1-2
表 3. 1. 1-2 Cs 吸着試験結果 (H29)	3. 1-2
表 3. 1. 1-3 Cs (1wt%) 吸着ゼオライトの理想組成 [wt%]	3. 1-3
表 3. 1. 1-4 Sr 吸着ゼオライトの作製条件 (H29)	3. 1-3
表 3. 1. 1-5 Sr 吸着試験結果 (H29 年度)	3. 1-3
表 3. 1. 1-6 Cs 吸着ゼオライトの溶融ガラス固化条件 (H27)	3. 1-4
表 3. 1. 1-7 Cs 吸着ゼオライトのガラス固化条件 (H27-29)	3. 1-5
表 3. 1. 1-8 ガラス均質性の評価結果のまとめ (溶融時間 3h) (H27-29)	3. 1-7
表 3. 1. 1-9 ガラス均質性と Cs 固定化率の評価結果のまとめ (H27-29)	3. 1-9
表 3. 1. 1-10 HIP 固化体の作製に用いた吸着剤と作製条件 (UoS) (H29)	3. 1-11
表 3. 1. 1-11 鉛ホウケイ酸ガラス固化体の作製に用いたガラス融剤と作製条件 (ICL) (H29)	3. 1-12
表 3. 1. 2-1 各種ガラスの組成 (wt%) (H29)	3. 1-14
表 3. 1. 2-2 ポテンシャルパラメータ (H29)	3. 1-19
表 3. 1. 2-3 模擬ゼオライト溶融ガラスとイオン数 (H29)	3. 1-19
表 3. 1. 2-4 イオン半径 (Å) と配位数 (H29)	3. 1-19
表 3. 1. 3-1 ガラス固化体初期溶解速度 (r_0) の溶液 pH 依存性評価の試験条件 (H28-29)	3. 1-26
表 3. 1. 3-2 ガラス固化体初期溶解速度 (r_0) の温度依存性評価の試験条件 (H28-29)	3. 1-29
表 3. 1. 3-3 ガラス固化体溶解挙動の酸化還元雰囲気依存性評価の試験条件 (H28)	3. 1-30
表 3. 1. 3-4 HIP 固化体初期溶解速度 (r_0) 評価の試験条件 (H29)	3. 1-33
表 3. 2. 1-1 ゼオライトの溶融ガラス固化条件とガラス均質性評価結果 (H27)	3. 2-2
表 3. 2. 1-2 A 型ゼオライトおよび X 型ゼオライトの溶融ガラス固化条件 (H29)	3. 2-3
表 3. 2. 1-3 Cs (1wt%) 吸着ゼオライトの溶融ガラス固化条件 (H28)	3. 2-4
表 3. 2. 1-4 放射性 ^{137}Cs , ^{85}Sr 吸着ゼオライトのガラス固化条件 (H29)	3. 2-6
表 3. 2. 1-5 放射性 ^{137}Cs , ^{85}Sr 吸着ゼオライトのガラス固化条件 (溶融時間依存性評価) (H29)	3. 2-9
表 3. 2. 1-6 放射性 ^{137}Cs , ^{85}Sr 吸着ゼオライトのガラス固化条件 (核種吸着量依存性評価) (H29)	3. 2-10
表 3. 2. 2-1 減容率 (X) を評価した試料の溶融ガラス固化条件 (H28)	3. 2-12
表 3. 2. 2-1 ガラス転移点測定 (TG-DTA) を評価した試料の溶融ガラス固化条件 (H28-29)	3. 2-13
Table 1 Encapsulant glass compositions	3. 3-14

図一覧

	項
図 1-1 福島第一原子力発電所汚染水処理設備の概略	1-2
図 1-2 セシウム吸着装置及び第二セシウム吸着装置の構成	1-2
図 3. 1. 1-1 ゼオライト試料の外観 (IE-96)	3. 1-2
図 3. 1. 1-2 熔融ガラス固化の温度プログラムと熔融ガラスの黒鉛製るつぼへの流下	3. 1-6
図 3. 1. 1-3 黒鉛製るつぼから取り出したガラス固化体と切断研磨後のガラス固化体	3. 1-6
図 3. 1. 1-4 アルミナ製るつぼ中での冷却により作製したガラス固化体の外観	3. 1-6
図 3. 1. 1-5 ガラス均質性の評価結果の一例 (H29)	3. 1-7
図 3. 1. 1-6 Cs 固定化率の測定結果 (熔融温度および融剤添加量依存性) (H27-29)	3. 1-8
図 3. 1. 1-7 減容率の評価結果 (熔融温度および融剤添加量依存性) (H27-29)	3. 1-11
図 3. 1. 1-8 HIP 固化体の外観 (UoS) (H29)	3. 1-12
図 3. 1. 1-9 鉛ホウ酸ガラス固化体 (PB) および鉛ホウケイ酸ガラス固化体 (PBS) の外観 (ICL) (H29)	3. 1-12
図 3. 1. 2-1 レーザーフラッシュ法測定装置及び試料の熱応答	3. 1-15
図 3. 1. 2-2 ガラス試料測定のための白金膜蒸着及び黒化処理	3. 1-15
図 3. 1. 2-3 各種ガラス試料の写真 (H27-29)	3. 1-16
図 3. 1. 2-4 各種ガラス試料の熱伝導率 (H29)	3. 1-16
図 3. 1. 2-5 熱伝導率の Li 添加率依存性 (25°C) (H29)	3. 1-17
図 3. 1. 2-6 HIP 固化体とゼオライト熔融ガラスの熱伝導率 (H29)	3. 1-17
図 3. 1. 2-7 No. 2 サンプル (CSZG2 に対応) のスーパーセルのスナップショット (H29)	3. 1-20
図 3. 1. 2-8 ゼオライト熔融ガラスの熱伝導率 (H29)	3. 1-20
図 3. 1. 2-9 ゼオライト熔融ガラスの室温での熱伝導率 (H29)	3. 1-21
図 3. 1. 2-10 各種ガラスのネットワーク構造	3. 1-21
図 3. 1. 2-11 SiO ₂ -Na ₂ 及び SiO ₂ -Li ₂ O ガラスの二体相関関数 (a) と配位数 (b) (H29)	3. 1-22
図 3. 1. 2-12 SiO ₂ -Na ₂ (a) 及び SiO ₂ -Li ₂ O (b) ガラスの Si 四面体への配位割合 (H29)	3. 1-22
図 3. 1. 3-1 マイクロチャンネル流水試験法 (MCFT) の概略	3. 1-25
図 3. 1. 3-2 各元素の規格化溶解速度 NR_i の時間変化 (pH5. 6、90°C) (H28)	3. 1-27
図 3. 1. 3-3 Si の規格化溶解速度 NR_{Si} の時間変化 (pH5. 6、90°C) (H28)	3. 1-27
図 3. 1. 3-4 各種ガラス固化体の初期溶解速度 (r_0) の pH 依存性 (90°C) (H28-29)	3. 1-28

図 3. 1. 3-5	各種ガラス固化体の初期溶解速度 (r_0) の温度依存性 (pH9) (H28-)	3. 1-29
図 3. 1. 3-6	水 (H ₂ O) の安定状態図	3. 1-31
図 3. 1. 3-7	酸化還元各雰囲気での溶解試験における溶液 pH/Eh の時間変化 (H28)	3. 1-32
図 3. 1. 3-8	酸化還元各雰囲気での溶解試験における各元素の規格化質量減少量 (NL_j) (H28)	3. 1-33
図 3. 1. 3-9	HIP 固化体の初期溶解速度 (r_0) (90°C、pH9) (H29)	3. 1-34
図 3. 2. 1-1	熔融ガラス固化後の試料外観 (H27)	3. 2-2
図 3. 2. 1-2	A 型ゼオライト及び X 型ゼオライトの熔融ガラス固化後の試料外観 (H29)	3. 2-3
図 3. 2. 1-3	1wt%Cs 吸着ゼオライトのガラス熔融時における Cs 固定化率の Na ₂ O 添加量依存性 (熔融温度 1100°C、熔融時間 3h) (コールド試験) (H29)	3. 2-5
図 3. 2. 1-4	NaI シンチレーションカウンターを用いて測定した放射性 ¹³⁷ Cs 吸着 ゼオライトの γ 線スペクトル例 (H29)	3. 2-6
図 3. 2. 1-5	Cs (1wt%) 吸着ゼオライトのガラス熔融時における Cs 固定化率の Li ₂ O 添加量依存性 (ホット試験) (H29)	3. 2-7
図 3. 2. 1-6	Sr (1wt%) 吸着ゼオライトのガラス熔融時における Sr 固定化率の Li ₂ O 添加量依存性 (ホット試験) (H29)	3. 2-7
図 3. 2. 1-7	Cs (1wt%) 吸着ゼオライトのガラス熔融時における Cs 固定化率の熔融 時間依存性 (ホット試験) (H29)	3. 2-9
図 3. 2. 1-8	Sr (1wt%) 吸着ゼオライトのガラス熔融時における Cs 固定化率の熔融 時間依存性 (ホット試験) (H29)	3. 2-10
図 3. 2. 1-9	Cs 吸着ゼオライトのガラス熔融時における Cs 固定化率の Cs 吸着量 依存性 (ホット試験) (H29)	3. 2-11
図 3. 2. 1-10	Sr 吸着ゼオライトのガラス熔融時における Sr 固定化率の Sr 吸着量 依存性 (ホット試験) (H29)	3. 2-11
図 3. 2. 2-1	ガラス固化体減容率の Na ₂ O 添加量および熔融温度依存性 (H28) ..	3. 2-12
図 3. 2. 2-2	熔融ガラス固化体の TG-DTA 測定結果 (H28)	3. 2-13
図 3. 2. 2-3	熔融ガラス固化体の TG-DTA 測定結果 (DTA 拡大図) (H28)	3. 2-14
図 3. 2. 2-4	TG-DTA 測定により得られたガラス転移点のアルカリ融剤添加量依存性 (H28-29)	3. 2-14
図 3. 2. 2-5	(ゼオライト+ Na ₂ B ₄ O ₇ 30wt%+ Li ₂ O10wt%) 試料の昇温時の TG/MS 測定 結果 (H29)	3. 2-15

Figure 1	Chabazite as-received composition	3. 3-8
Figure 2	A) Diffraction patterns and B) SEM/EDX micrographs showing the phase assemblage and microstructure of as-received (XRD only) and IX Cs-chabazite	3. 3-9
Figure 3	Diffraction patterns of HIPed Cs-exchanged chabazite at A) 100 MPa and B)50 MPa	3. 3-10
Figure 4	Backscattered micrographs of HIPed Cs-exchanged chabazite at 100 MPa and 50 MPa	3. 3-10
Figure 5	Photographs of: Packed canister (left), HIPed canister (top right) and Cs-chabazite HIPed wasteform (bottom right)	3. 3-11
Figure 6	XRD and SEM/EDX (1100 °C only) of RSPS Cs- chabazite processed at 15 MPa for 10 minutes	3. 3-12
Figure 7	Cs loaded chabazite particle in lead borosilicate glass. EDX maps of Pb, Si, Al and Cs	3. 3-15
Figure 8	Heat deposited in 1s of simulation time for a cylinder glass with the Kyushu glass (containing 0.86wt% Cs-137)	3. 3-17
Figure 9	FISPACT-II calculated inventory for Cs-137 and its decay products	3. 3-18
Figure 10	Total energy deposited per second in glass cylinder per second as a function of decay time	3. 3-19
Figure 11	Total energy deposited per second in cylinders of increasing radius after 1 month of decay for the glass wasteform developed by the project's Japanese partners containing 0.86 wt% Cs-137	3. 3-19

略語一覧

- HIP : Hot Isostatic Pressing (高温等圧プレス)
- ISG: International Simple Glass (国際標準模擬高レベルガラス固化体)
- MCC: Materials Characterization Center (米国材料分析標準化センター)
- MCFT: Micro-channel flow-through (マイクロチャネル流水試験法)
- MD: Molecular Dynamics (分子動力学法)
- NKR: Neumann-Kopp Rule (ノイマンコップ則)
- SEM/EDX: Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray spectrometry (走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型 X 線分析)
- SPFT: Single-pass flow-through (シングルパス流水試験法)
- TGA: Thermo Gravimetry Analysis (熱重量測定)
- TG/DTA: Thermo Gravimetry/Differential Thermal Analysis (熱重量測定・示差熱分析)
- XRD: X-Ray Diffraction (X 線回折)
- XRF: X-Ray Fluorescence analysis (蛍光 X 線分析)

概略

福島第一原子力発電所の安全管理および廃止措置においては様々な種類の廃棄物が発生する。それら多様な廃棄物のそれぞれについて、安全かつ効率的、合理的に処理・処分する技術を整備、確立する事は、作業全体の安全性、効率性、合理性の向上ならびに廃止措置計画の円滑な進展をはかる上において必要不可欠な課題である。これらの多様な廃棄物の中で、福島第一原子力発電所 1~4 号機の原子炉建屋およびタービン建屋内に滞留した汚染水の処理により発生する吸着材廃棄物（Cs 等を吸着したゼオライト）は、発生量および放射能の観点から最も重要な対象となる廃棄物の一つである。また、この吸着材廃棄物は、共存する水（ゼオライト結晶水を含む）の放射線分解による可燃性ガス（水素）発生と爆発の可能性および発熱による水蒸気発生と容器腐食の可能性があることから、早急に安定な形態に処理し安全な状態で保管することが望ましい。吸着材廃棄物の処理の目的は、廃棄物を保管および処分に適した化学的に安定な固体とする事（安定固化処理）であるが、処理方法の選定に当たっては、簡便かつ容易な方法で早期に処理できる事、処理による減容率が高い事、処理工程での二次廃棄物の発生量が少ない事等も重要な要素となる。最終的にこれら複数の観点からの総合的な性能評価によって最適な処理方法を選定することが必要である。なお、安定固化処理した廃棄物の最終処分については、現時点でその方法が確定されていない事から、複数の有望な処理方法を確立するとともにその特徴（複数の観点からの利点、欠点）を合わせて評価し、今後の廃止措置の進展に応じて柔軟に対応できる選択肢を整理しておく事も必要である。本業務は、汚染水処理で発生した吸着材廃棄物を主な対象として、その最適な安定固化処理方法を複数の観点から総合的に評価することを目的とし、アルカリホウケイ酸ガラスによるガラス固化を中心とするいくつかの固化処理方法（英国側機関で実施する鉛ホウケイ酸ガラス固化、HIP 固化（高温等圧プレス固化）等）について、その固化処理条件（添加剤種類／量、処理温度／時間、等）と作製した固化体の諸物性および諸性能の相関を実験および解析により定量的に評価するものである。

平成 27 年度～29 年度に実施した本業務の内容と主な成果は次の通りである。まずはじめに、Cs 及び Sr を吸着させた模擬吸着材廃棄物（ゼオライト）を作製し、ガラス融剤添加／加熱溶解／冷却によりガラス固化を行った。ガラス固化では、ガラス融剤の種類（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Li_2CO_3 （ガラス中では Li_2O となる）、 Na_2CO_3 （ガラス中では Na_2O となる））と添加量（合計で最大約 40wt%）、溶解温度（950-1200℃）等の固化条件をパラメータとし、また、熱伝導率および化学的耐久性等の測定が可能な 40mmx10mmx5mm 以上のサイズのガラス固化体を作製した。この際、割れや気泡の少ない固化条件（昇温／冷却条件等）を検討した。次に、作製したガラス固化体の基礎物性（減容率、ガラス転移点、Cs 及び Sr の揮発脱離率（固定化率）、熱伝導率、等）および固化体性能（化学的耐久性）を測定評価した。特に加熱溶解過程での Cs 及び Sr の固定化率の測定においては、放射性の Cs (^{137}Cs) 及び Sr (^{85}Sr) を用いた試験も実施し、より正確な評価を行った。また、ガラス固化体の熱伝導率は比較的サイズの小さな試料でも測定可能なレーザーフラッシュ法測定装置を用いて測定評価するとともに、分子動力学（MD）計算により熱伝導率のガラス組成依存性および温度依存性についても評価した。更に、ガラス固化体の化学的耐久性評価については流水溶解試験等によりガラス溶解速度を測定してその pH 依存性等を評価し、これまでに多く報告されている高レベルガラス固化体のデータと比較評価した。これらの結果を基にガラス固化条件とガラス固化体の基礎物性および固化体性能の相関を整理し、最適なガラス固

化条件を検討するとともに、製造、貯蔵、処分の総合的観点からガラス固化体性能を検討した。その結果、Cs 固定化率が 95%以上で均質なガラス固化体を得るための固化条件として、ガラス融剤：Na₂B₄O₇(30wt%)+Li₂O (2.5-5.0wt%)、熔融温度：1025-1050℃、熔融時間：3時間程度、が最適な条件の一つであることが示された。この熔融温度は高レベルガラス固化体作製時の熔融温度に比べて 50-100℃低く、ガラス固化体の製造容易性に寄与すると考えられる。なお、加熱熔融過程での Cs の固定化率（または揮発率）は熔融時間およびガラスの大きさ（重量または体積）に依存して変化するため、実規模のガラス固化を行う際は速度論的な詳細評価が重要となる。また、この固化条件で作製されたガラス固化体の熱伝導率は 1.5-1.8 [W/mK] (300-700K)、化学的耐久性の指標となる初期溶解速度 (r_0) は 0.5 [g/m²/d] (at 90℃, pH9) と評価され、いずれもこれまでに報告されている高レベルガラス固化体の値とほぼ同程度であることが示された。また、英国側で作製された HIP 固化体についても熱伝導率および初期溶解速度 (r_0) を評価し、日本側のガラス固化体と同程度の値となることが示された。これらの成果は実際の吸着材廃棄物の安定固化を計画・実施する上で有用な基礎データになるものと考えられる。

なお、本業務では総合的観点から吸着材廃棄物の最適なガラス固化条件を実験室スケール（最大数十gオーダーの試料）の基礎試験により評価したが、実際の吸着材廃棄物はtonオーダーで存在し、作製するガラス固化体の大きさも一体あたり数十～数百kg程度になると予想される。従って、実規模のガラス固化体を安全、确实、効率的に作製するための工学的な研究開発が今後の課題であり、その早急な実施が望まれる。

1. はじめに

福島第一原子力発電所の安全管理および廃炉解体作業では様々な種類の廃棄物が発生しており、また、今後の廃止措置に向けた活動においてはさらに多種多様な廃棄物が発生する事が予想される。それらの多様な廃棄物を安全かつ効率的、合理的に処理・処分する技術を確認、整備する事は、作業全体の安全性、効率性、合理性の向上および廃止措置計画の進展をはかる上において必要不可欠な課題である。

これらの多様な廃棄物の中で除染等の作業で発生する吸着材廃棄物は、放射能および発生量の観点から最も重要な対象となる廃棄物の一つである。現在、福島第一原子力発電所1~4号機の原子炉建屋およびタービン建屋内に滞留した汚染水は、周辺環境への汚染拡大防止や作業環境の改善を目的として汚染水処理設備を用いた除染および再利用がはかられている（図1-1）[1]。除染の対象となる主な核種は ^{134}Cs 、 ^{137}Cs であり、セシウム吸着装置（米国・キュリオン社）および第二セシウム吸着装置 SARRY（日本・東芝）（図1-2）により除染が進められているが、これらの吸着装置では吸着剤としてCs吸着能に優れたゼオライト（合成チャバザイト IE96）が用いられている。吸着剤を充填した吸着塔はCs吸着により表面の線量当量率が4mSv/h程度に達した時点で新しいものへ順次交換されており、吸着装置の運転開始から現在までに発生した使用済み吸着塔は959体にのぼる（2018年3月時点）[2]。使用済み吸着塔は、現在、水抜き／乾燥の後、キュリオン社の使用済み吸着塔については放射線遮蔽のためコンクリート容器に収納され、また、SARRYの使用済み吸着塔（遮蔽容器込）については転倒防止ラックに収納されて、発電所敷地内の使用済み吸着塔一時保管施設にて保管されており、放射能および物量の観点から主要な廃棄物の一つとなっている。使用済み吸着塔中のCs吸着ゼオライトは、吸着塔内に含まれる水（主にゼオライト結晶水）の放射線分解による可燃性ガス（水素）発生と爆発の可能性および発熱による水蒸気発生と容器腐食の可能性を回避してより安全に保管するために、早急に安定な形態に処理することが望ましい。また、廃棄物の最終処分の観点からも化学的に安定な形態に固化処理することが必要である。吸着材廃棄物の処理の目的は化学的に安定な固体とすること（安定固化処理）であるが、その処理方法の確立には以下に示すいくつかの観点からの総合的な性能評価が必要である。まず第一に挙げられる点は、安定固化した固化体はその保管および最終処分に適した化学的安定性を有する事である。また、出来る限り簡便かつ容易な処理方法で早期に処理できる事も重要な観点となる。さらに、処理による減容率が高い事、処理工程で発生する二次廃棄物の量が少ないことも重要な観点となる。最終的にこれら複数の観点からの総合的な性能評価によって最も適切な処理方法が決定されなければならない。なお、処理された吸着材廃棄物の最終処分については現時点でその方法が確定されていない事から、複数の有望な処理方法を確立するとともにその特徴（複数の観点からの利点、欠点）を合わせて評価し、今後の廃止措置の進展に応じて柔軟に対応できる処理方法の選択肢を整理しておく事も必要である。また、今後の廃止措置活動においては状況に応じて上述の汚染水処理で用いられるゼオライト以外の各種無機吸着材も使用される事が予想され、それら吸着材廃棄物についても安全かつ合理的な処理・処分方法を早期に確立しておく事が望まれる。

本業務は、汚染水処理で発生した吸着材廃棄物（Cs吸着合成チャバザイト）を含む数種の吸着材廃棄物を対象として、その安定固化処理方法を複数の重要観点から総合的に評価することを目的とし、いくつかの処理方法（ガラス固化、HIP（高温等圧プレス）固化）についてその処理

条件（処理温度、添加剤種類／量、等）と固化体の諸物性および諸性能の相関を実験および解析により定量的に評価するものである。アルカリホウケイ酸ガラスによるガラス固化については高レベル廃棄物の安定固化に用いられている実績のある処理方法であり、最も実現性が高い方法と考えられ、本業務において評価を実施する。また、鉛ホウケイ酸ガラスによるガラス固化およびHIP 固化については共同研究者である英国側機関（インペリアルカレッジロンドン：ICL、シェフィールド大学：UoS）において評価を実施し、それらの成果を総合性能の観点から体系的に整理して安全で合理的な処理・処分のための最適な処理方法及び処理条件を提示する。本業務で得られる成果は、今後の廃止措置の進展に大きく寄与することが期待されるとともに、原子力発電所を有する多くの国において今後本格化する廃炉および廃棄物処理・処分の進展にとっても有益な情報を与える事が期待される。

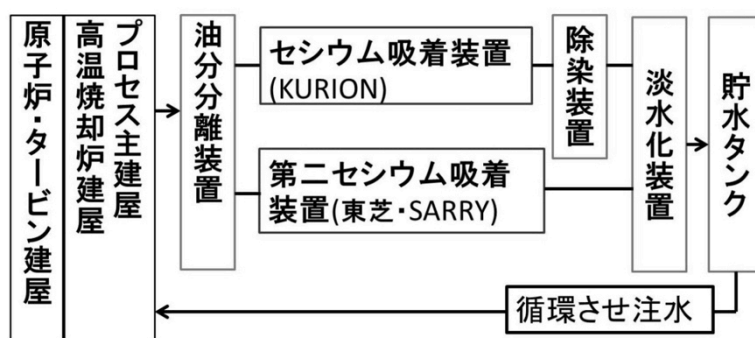
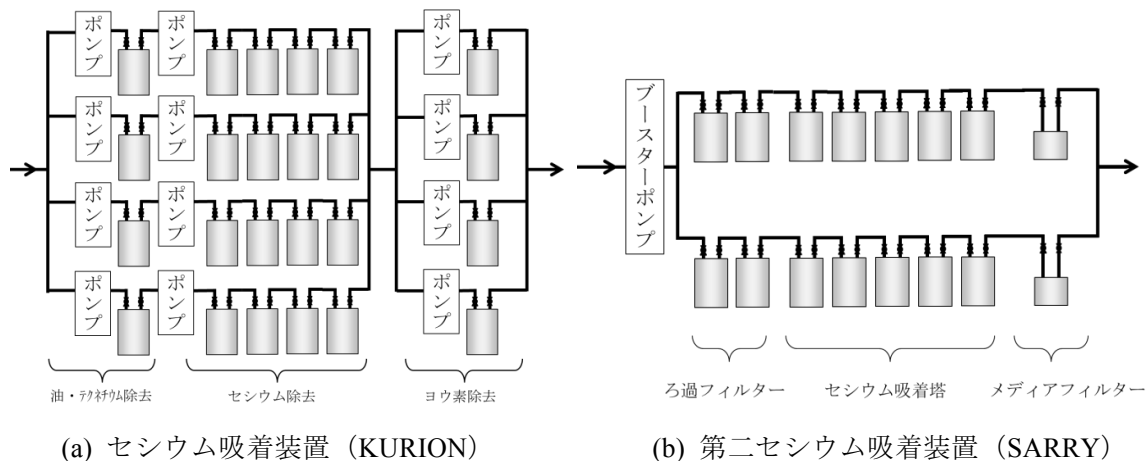


図 1-1 福島第一原子力発電所汚染水処理設備の概略



(a) セシウム吸着装置 (KURION)

(b) 第二セシウム吸着装置 (SARRY)

図 1-2 セシウム吸着装置及び第二セシウム吸着装置の構成

参考文献

- [1] 東京電力株式会社：”福島第一原子力発電所第1～4号機に対する「中期的安全確保の考え方」に基づく施設運営計画に係る報告書（その1）（改訂2）」(2012).
- [2] 東京電力株式会社：”福島第一原子力発電所における高濃度の放射性物質を含むたまり水の貯蔵及び処理の状況について（第346報）”，2018年3月.

2. 業務計画

2.1. 全体計画

本業務の全体計画を表 2.1-1 に示す。

表 2.1-1 本業務の3年間の全体計画

研究項目	平成27年度	平成28年度	平成29年度
(1) 吸着材廃棄物溶融ガラス固化体の各種性能評価と総合評価（九大）			
① 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（コールド試験）	← 模擬吸着材廃棄物の作製（コールド）、溶融ガラス固化試験 →		
② 溶融ガラス固化体の熱伝導率評価	熱伝導率測定装置の設定・調整	← 溶融ガラス固化体の熱伝導率測定評価 →	
③ 溶融ガラス固化体の化学的耐久性評価	化学的耐久性測定装置の設定・調整	← 溶融ガラス固化体の化学的耐久性測定評価 →	
④ 溶融ガラス固化体性能の総合評価			← ガラス固化条件と固化体性能の総合評価 →
(2) 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化条件と固化体基礎物性評価（東北大）			
① 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（ホット試験、コールド試験）	← 模擬吸着剤廃棄物の作製（ホット、コールド）、溶融ガラス固化試験と固化条件の評価 →		
② 溶融ガラス固化体の基礎物性評価（コールド試験）		← ガラス固化体の基礎物性測定評価 →	
③ 溶融ガラス固化条件の総合評価			← ガラス固化条件と固化体物性の相関評価 →

本業務では、以下の研究項目を実施する。

(1) 吸着材廃棄物溶融ガラス固化体の各種性能評価と総合評価（H27～H29）

① 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（コールド試験）（H27～H29）

これまでの原子炉内の汚染水処理（KURION および SARRY）で発生したゼオライト吸着材（合成チャバサイト等）廃棄物に加え、今後の廃炉解体作業で使用される事が予想される各

種のゼオライト吸着材も評価対象とし、Cs および Sr を吸着させた各種模擬ゼオライト廃棄物を作製の後、ガラス融剤添加混合と加熱処理による溶融ガラス固化試験を行う（コールド試験）。作製したガラス固化体の特性に影響を及ぼす条件としては、ガラス融剤の種類／量、溶融温度、溶融時間、冷却速度等が挙げられ、これらをパラメータとして溶融ガラス固化試験を行い、それぞれの条件で作製したガラス固化体の特性を評価する事で、最適な溶融ガラス固化条件を評価する。

② 溶融ガラス固化体の熱伝導率評価（H27～H29）

ガラス固化体の基礎物性の中で、その熱伝導率は固化体の保管および処分施設的设计またその性能評価において必要不可欠な情報である。本試験では、前述の「① 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（コールド試験）」において各種条件で作製したガラス固化体の熱伝導率をレーザーフラッシュ法を用いて温度の関数として測定する。また、分子動力学（MD）シミュレーション法を用いた計算によってもガラス固化体の熱伝導率を評価する。これにより、ガラス固化体の性状（化学組成、微細構造など）および温度と熱伝導率の関係に理論的裏付けを与えることが可能となる。また、英国で作製予定の固化体（HIP 固化体等）の一部についても同様に熱伝導率を測定する。

③ 溶融ガラス固化体の化学的耐久性評価（H27～H29）

ガラス固化体の化学的耐久性（溶解／浸出特性）は保管・処分の性能評価において必要不可欠な情報である。本試験では、前述の「① 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（コールド試験）」において各種条件で作製したガラス固化体について、新たに開発した溶解試験法であるマイクロチャンネル流水試験法によりその溶解速度を温度、pH、Eh、溶液組成等の環境因子をパラメータとして正確に測定評価する。また、英国で作製する固化体（HIP 固化体等）の一部についても同様に溶解速度を測定する。

④ 溶融ガラス固化体性能の総合評価（H29）

前述の「①吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験」と「②溶融ガラス固化体の熱伝導率測定」および「③溶融ガラス固化体の化学的耐久性評価」の結果から、溶融ガラス固化条件と固化体性能の相関を評価し、また、後述の「溶融ガラス固化体の基礎物性評価」の結果と合わせて、ガラス固化体の製造、保管、処分の総合的観点から最適な溶融ガラス固化条件を評価する。さらに、英国側（シェフィールド大、インペリアルカレッジロンドン）で実施する HIP 固化およびガラス固化の評価結果と合わせて、固化体の製造、保管、処分の総合的観点から各種吸着材廃棄物の最適な固化方法、固化条件および固化体性能を評価する。

(2) 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化条件と固化体基礎物性評価（再委託先：東北大学）（H27～H29）

① 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（ホット試験、コールド試験）（H27～H29）

ガラス固化体の主要な特性の一つとして核種の固定化率、即ち、溶融ガラス固化過程で核種が揮発脱離せずに固化体内に固定化される割合が挙げられる。作製したガラス固化体試料の核種の固定化率は XRF（蛍光 X 線分析）による元素濃度測定で可能であるが、核種の含有率が小さい場合（実際の汚染水処理で発生したゼオライト吸着材廃棄物の Cs 含有率は 0.1% 以下である）、その定量性は充分ではない。そのような場合には放射性トレーサー（¹³⁷Cs 及

び⁸⁵Sr)を用いた熔融ガラス固化試験とガラス固化体の放射能測定(NaIシンチレーションカウンタ)が有効である。従って、放射性トレーサーを用いた熔融ガラス固化試験(ホット試験)を、十分な設備と経験を持つ東北大学多元物質科学研究所において実施する。なお、非放射性的のCsおよびSrを用いた熔融ガラス固化試験(コールド試験)については、東北大学、九州大学の両者で実施し、十分な情報交換によって必要な各種条件での熔融ガラス固化試験を効率的に実施する。

② 熔融ガラス固化体の基礎物性評価(コールド試験)(H27~H29)

熔融ガラス固化体の基礎物性は、固化体の保管および処分施設的设计において必要不可欠な情報である。本研究では、前述の「①吸着材廃棄物の熔融ガラス固化試験(ホット試験、コールド試験)」において各種条件で作製したガラス固化体について、特に重要と考えられるガラス転移点、固化体構成元素の揮発脱離特性等を主に示差熱分析装置(TG-DTA)等により測定評価する。また、熔融ガラス固化による廃棄物の減容率についても評価する。

③ 熔融ガラス固化条件の総合評価(H29)

前述の「①吸着材廃棄物の熔融ガラス固化試験」および「②熔融ガラス固化体の基礎物性評価」の結果から、熔融ガラス固化条件と固化体の基礎物性の相関を評価し、また、前項の「②熔融ガラス固化体の熱伝導率測定」および「③熔融ガラス固化体の化学的耐久性評価」の結果と合わせて、最適な熔融ガラス固化条件を評価する。

2.2. 平成 29 年度の成果の目標及び業務の実施方法

平成 29 年度の計画の概要を以下に示す。

(1) 吸着材廃棄物溶融ガラス固化体の各種性能評価と総合評価

① 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（コールド試験）

CsClおよびSrCl₂水溶液（コールド）にゼオライト試料（合成チャバザイト等）を浸漬させ、Cs及びSrを吸着させた模擬ゼオライト廃棄物を作製する。作製した模擬ゼオライト廃棄物にガラス融剤（Na₂B₄O₇, Li₂CO₃：合計で最大40%程度）を添加し、加熱溶融（975-1100℃程度）／冷却によりガラス固化体を作製する。作製するガラス固化体のサイズはマイクロチャネル流水試験を用いた化学的耐久性測定を可能とする為、40mm x 10mm x 5mm程度以上とする。ガラス融剤の種類／添加量と溶融温度をパラメータとして数種類のガラス固化体を作製するとともに、溶融冷却条件（アニール温度、冷却速度、等）を検討して割れおよび気泡の少ないガラス固化体の作製条件を検討し、適切な作製条件を得る。

② 溶融ガラス固化体の熱伝導率評価

前述の「①吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（コールド試験）」で作製したガラス固化体について、レーザーフラッシュ法測定装置を用いて熱伝導率を測定する。具体的には、ガラス固化体の作製条件と熱伝導率の相関性を評価するとともに、分子動力学（MD）計算により、ガラス固化体熱伝導率の組成依存性および温度依存性について評価する。

③ 溶融ガラス固化体の化学的耐久性評価

前述の「①吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（コールド試験）」で作製したガラス固化体について、化学的耐久性を測定する。具体的には、流水溶解試験および静的溶解試験によりガラス溶解速度を測定し、溶解速度のpH依存性、温度依存性、酸化還元雰囲気依存性を評価する。加えて英国側で作製した固化体の一部についてもその化学的耐久性を測定する。

④ 溶融ガラス固化体性能の総合評価

前述の「①吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（コールド試験）」、「②溶融ガラス固化体の熱伝導率評価」、「③溶融ガラス固化体の化学的耐久性評価」の結果および後節の「①吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（コールド試験、ホット試験）」、「②溶融ガラス固化体の基礎物性評価」、「③ 溶融ガラス固化条件の総合評価」の結果から溶融ガラス固化条件とガラス固化体性能の相関を整理し、ガラス固化体の製造、貯蔵、処分の総合的観点から最適な溶融ガラス固化条件を評価する。また、英国側で実施するHIP固化および鉛ホウケイ酸ガラス固化の評価結果と合わせて、各種吸着材廃棄物の最適な固化方法／条件を評価する。

(2) 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化条件と固化体基礎物性評価（再委託先：東北大学）

① 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（ホット試験、コールド試験）

前節の「①吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（コールド試験）」と同様の方法で模擬吸着材廃棄物の作製および溶融ガラス固化体の作製を行う。ここではガラス融剤の種類（Na₂B₄O₇, B₂O₃, Na₂CO₃）と添加量（融剤合計で最大40wt%程度）、溶融温度（1000～1100℃程度）をパラメータとして溶融ガラス固化体を作製し、特に溶融ガラス固化過程でのCs及びSrの固定化率（又は揮発脱離率）に着目して最適なガラス固化条件を検討する（コールド試験）。また、その結果を基に

放射性の Cs (^{137}Cs) 及び Sr (^{85}Sr) 吸着模擬ゼオライト廃棄物を作製し、Cs 及び Sr の固定化率のより正確な評価を行う（ホット試験）。

② 溶融ガラス固化体の基礎物性評価（コールド試験）

前述の「①吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（コールド試験、ホット試験）」で作製したガラス固化体について、減容率、ガラス転移点、揮発脱離の測定評価を行う。減容率はアルキメデス法により、ガラス転移点は DTA（示差熱分析）により測定する。また、揮発脱離特性について模擬吸着剤廃棄物成分とガラス融剤成分の高温における基本的な物性及び反応を DTA/TG（示差熱分析／熱重量分析）と MS（質量分析）を用いて調べ、溶融ガラス固化時の揮発脱離特性を評価する（コールド試験）。

③ 溶融ガラス固化条件の総合評価

前述の「①吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（コールド試験、ホット試験）」、「②溶融ガラス固化体の基礎物性評価（コールド試験）」の結果から溶融ガラス固化条件とガラス固化体各種物性の相関を体系的に整理、評価し、前節の「④溶融ガラス固化体性能の総合評価」に必要な定量的知見を得る。

3. 実施内容及び成果

3.1. 吸着材廃棄物溶融ガラス固化体の各種性能評価と総合評価 (H27~H29)

3.1.1. 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験 (コールド試験) (H27~H29)

本試験では、ゼオライト試料に非放射性の Cs または Sr を吸着させた模擬ゼオライト廃棄物を作製し、ガラス融剤を加えて加熱溶融、冷却することでガラス固化体を作製した。H27 年度の試験では、ガラス融剤に $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (30wt%) を用い、アルミナ製のつぼ中で 1100°C に加熱した溶融ガラスを黒鉛製のつぼ (600°C) 中に流下する方法で、熱伝導率測定および化学的耐久性測定が可能なサイズ ($40\text{mm}\times 10\text{mm}\times 5\text{mm}$ 程度以上) のクラック (ひび割れ) の無い均質なガラス固化体試料が得られる事を確認した。また、H28 年度の試験では、ガラス融剤 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) に少量の Li_2CO_3 を加えることで溶融温度を 1050°C 程度まで下げて均質なガラス固化体試料を得られる事を確認した。本年度の試験では、ガラス固化体の製造容易性の向上を目的として、より低い溶融温度でガラス固化体を製造するための固化条件を詳細に検討した。具体的には、これまで融剤として用いてきた ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Li}_2\text{CO}_3$) の Li_2CO_3 添加量及び溶融温度をパラメータとし、各パラメータをより細かく変化させてガラス固化を行った。作製したガラス固化体について幾つかの特性 (ガラス均質性、減容率、Cs 固定化率 (Cs が揮発散逸せずにガラス中に固定化される割合)) を測定評価し、最適なガラス固化条件を検討した。

(1) 模擬ゼオライト廃棄物の作製 (H27~H29)

本試験では、Cs または Sr を吸着させた模擬ゼオライト廃棄物を作製した。ゼオライト試料には、第二セシウム吸着装置 SARRY において使用されている合成チャバザイト (IE-96、UOP 社) と同一のものをを用い (図 3.1.1-1)、その化学組成は UOP 社公開資料[1]及びスリーマイル島原子力発電所 2 号機での事故時に吸着材として用いられた合成チャバザイト (IE-96、Linde 社) の化学組成[2]を参考として、ゼオライト試料の理想化学組成を $\text{Na}_2(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と仮定した (実際には Fe、Ca 等の添加成分が少量含まれる)。また、大気と平衡状態にあるゼオライト試料の含水率は、熱重量測定・示差熱分析 (TG/DTA: Thermo Gravimetry/ Differential Thermal Analysis) を用いた測定評価により、約 14 wt% ($x=3$) である事を確認した。

まず、このゼオライト試料を CsCl 水溶液に浸漬させることで Cs を吸着させた。浸漬条件を表 3.1.1-1 に示す。浸漬時の固液比は CsCl 水溶液 2 L に対してゼオライト試料 60 g とし、大気中、室温 25°C で 72 時間の浸漬を行った。ここで、ゼオライトへの Cs 吸着量 (W_{ad}) は浸漬溶液の Cs 濃度を ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析装置 7500C、Agilent 製) を用いて測定し、その減少量から以下の式を用いて決定した。

$$W_{ad} = \frac{C_0 - C}{M} V \quad (3.1.1 - 1)$$

W_{ad} : Cs 吸着量 [wt%]

C_0 : 初期溶存 Cs 濃度 [g L^{-1}]

C : 浸漬後の溶存 Cs 濃度 [g L^{-1}]

M : ゼオライト重量 [g]

V : 液相体積 [L]

また、Csの吸着率（ q ）およびCs分配係数（ K_d ）を以下の式より決定した。

$$q = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (3.1.1 - 2)$$

$$K_d = \frac{C_0 - C}{C} \frac{V}{M} \quad (3.1.1 - 3)$$

Cs吸着試験の結果を表3.1.1-2に示す。Cs吸着率、分配係数とも、平成27～29年度の試験において同様の結果が得られた。ここで、実際のセシウム吸着塔におけるCs吸着ゼオライト廃棄物のCs吸着量は0.07 wt%程度と報告されているが、本試験（コールド試験）では非放射性Csの分析精度の観点からCs吸着量を約1 wt%と設定した。Cs吸着（1wt%）ゼオライトの理想成分組成を表3.1.1-3に示す。

次に、Cs吸着の場合と同様にゼオライト試料をSrCl₂水溶液に浸漬させることでSrを吸着させた。浸漬条件を表3.1.1-4に、Sr吸着試験の結果を表3.1.1-5に示す。Sr吸着率、分配係数とも、平成28～29年度の試験で同様の結果が得られ、表3.1.1-2に示すCs吸着試験結果との比較より、SrはCsに比べて吸着され難く、吸着能の指標となる分配係数（ K_d ）はCsに比較して2-3桁低い値となることが分かる。

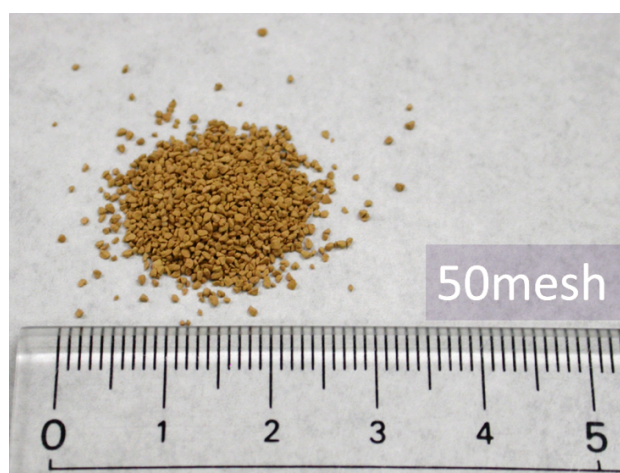


図 3.1.1-1 ゼオライト試料の外観（IE-96）

表 3.1.1-1 Cs吸着ゼオライトの作製条件（H29）

浸漬条件	
ゼオライト試料	合成チャバザイト(IE-96)
初期 CsCl 濃度 [mol L ⁻¹]	2.25 × 10 ⁻³
固液比 [g L ⁻¹]	60g / 2L
温度 [°C]	25
浸漬期間 [h]	72

表 3. 1. 1-2 Cs 吸着試験結果 (H29)

経過時間	溶存 Cs 濃度	Cs 吸着率	分配係数	Cs 吸着量
[h]	[mol L ⁻¹]	q [%]	K _d [L kg ⁻¹]	W _{ad} [wt%]
0	2.25 × 10 ⁻³	-	-	-
72	7.52 × 10 ⁻⁷	~100.0	9.97 × 10 ⁴	0.998

表 3. 1. 1-3 Cs (1wt%) 吸着ゼオライトの理想組成 [wt%]

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Cs ₂ O	H ₂ O
Cs (1wt%) 吸着 IE96	50.68	21.50	12.85	1.00	13.98

表 3. 1. 1-4 Sr 吸着ゼオライトの作製条件 (H29)

浸漬条件	
ゼオライト試料	合成チャバザイト(IE-96)
初期 SrCl ₂ 濃度 [mol L ⁻¹]	6.62 × 10 ⁻³
固液比 [g L ⁻¹]	60g / 2L
温度 [°C]	25
浸漬期間 [h]	72

表 3. 1. 1-5 Sr 吸着試験結果 (H29)

経過時間[h]	溶存 Sr 濃度	Sr 吸着率	分配係数	Sr 吸着量
	[mol L ⁻¹]	[%]	[L kg ⁻¹]	[wt%]
0	6.62 × 10 ⁻³	-	-	-
72	3.25 × 10 ⁻³	50.6	34.6	0.978

(2) 模擬ゼオライト廃棄物の熔融ガラス固化 (H27~H29)

前項で示した Cs 吸着および Sr 吸着ゼオライトのうち、ここでは主に Cs 吸着ゼオライトを用いて熔融ガラス固化を行った。熔融ガラス固化の条件については、平成 27 年度の試験において目的のサイズ (40mm x 10mm x 5mm 程度) のクラック (ひび割れ) の無いガラス固化体試料を作製するための条件が得られている (表 3. 1. 1-6)。ここで、融剤の種類/添加量については、ガラス固化体の組成がこれまでに多くの性能評価実績がある既存の高レベルガラス固化体 (日本の標準模擬ガラス P0798、国際標準 6 成分模擬ガラス ISG、等) に近くなる様に設定されている。

本試験では、この条件を基にガラス固化体の製造容易性を向上させることを目的とし、より低い熔融温度でガラス固化を行うための条件を検討した。熔融温度を下げるには融剤の添加量を増やす方法が一般的である。平成 27 年度の試験では融剤として Na₂B₄O₇ を用いており、Na₂B₄O₇ を増量することで熔融温度を下げることは可能である。しかしながら、Na₂B₄O₇ を増量した場合、試料中の Cs がホウ酸化合物 (CsBO₂、Cs₂(BO₂)₂) を形成し蒸気圧が上昇することで Cs 固定化率 (Cs が揮発せずにガラス中に固定化される割合) が下がることが報告されている [4, 5]。従って、平成 28 年度の試験では Na₂B₄O₇ を増量する代わりに Li₂O を少量添加する方法を試み、Li₂O 添加に

より熔融温度を 1100°C から 1050°C 程度に下げてガラス固化できることが分かった。なお、Li₂O は吸水性が高く大気中での取り扱いが難しいため、実験においては添加試薬として Li₂CO₃ を用いた。Li₂CO₃ はガラス熔融過程で分解し、Li₂O としてガラスマトリクス中に固溶する。平成 29 年度の試験では、最適なガラス固化条件をより詳細に評価するために、Li₂CO₃ 添加量および熔融温度をパラメータとし、各パラメータをより細かく変化させてガラス固化を行った。作製したガラス固化体について幾つかの特性（ガラス均質性、減容率、Cs 固定化率（Cs が揮発散逸せずにガラス中に固定化される割合））を測定評価し、最適なガラス固化条件を詳細に検討した。本試験でのガラス固化条件を表 3.1.1-7 に示す。ここで、融剤の添加量（A）は最終的なガラス固化体重量に対する融剤（酸化物換算）重量の割合として以下に定義される。また、ゼオライトの大気中での含水率は 14wt% であることから、 $W_{H_2O} = 0.14W_z$ とおくことができる。なお、添加した Li₂CO₃ はガラス中で Li₂O となるため、その添加量は Li₂O に換算した値で示している。

$$A = \frac{W_A}{W_G} = \frac{W_A}{W_z - W_{H_2O} + W_A} = \frac{W_A}{0.86W_z + W_A} \quad (3.1.1 - 4)$$

A: 融剤添加量（ガラス固化体に対する融剤（酸化物換算）の重量割合）

W_A: 融剤の重量（酸化物換算）

W_G: ガラス固化体の重量

W_z: ゼオライトの重量（結晶水を含む）

W_{H₂O}: ゼオライト中の結晶水の重量

表 3.1.1-6 Cs 吸着ゼオライトの熔融ガラス固化条件 (H27)

ゼオライト試料	Cs 吸着 (1wt%) 合成チャバザイト(IE-96)
融剤	Na ₂ B ₄ O ₇ , 30wt%
熔融温度/熔融時間	1100°C/3 時間 (アルミナ製るつぼ)
冷却	1100°C→600°C (黒鉛製るつぼへの流下) 600°C (黒鉛製るつぼ内でアニール 2 時間) 600°C→200°C (冷却速度 15°C/h) 200°C→室温 (大気解放)

熔融ガラス固化は、まず前項で示した Cs(1wt%) 吸着ゼオライト (約 40g) にガラス融剤を加え混合した後、アルミナ製るつぼに入れ電気炉中で昇温し、所定の温度で所定の時間熔融した。次に、アルミナ製るつぼ中の熔融ガラスをあらかじめ 600°C に調整した黒鉛製るつぼに流下し、アニール及び徐冷によりガラス固化体を作製した。作製したガラス固化体は黒鉛製るつぼから取り出した後、ダイヤモンド低速カッターを用いて切断し、SiC 研磨紙およびダイヤモンドペースト (粒径 1 μm) を用いて研磨する事で、目的とするサイズ (40mm x 10mm x 5mm 程度) のガラス固化体試料とした。熔融ガラス固化の温度プログラムおよび熔融ガラスの黒鉛製るつぼへの流下の様子を図 3.1.1-2 に示す。温度プログラムにおいては、気泡の原因となる水分および CO₂ を試料

中から除去する目的で昇温時に 750℃で 1 時間保持し、また、歪み応力を緩和するため冷却時に 600℃で 2 時間のアニールを行った。このような方法により、クラックが無く気泡の少ない目的のサイズのガラス固化体試料を作製することができた。黒鉛製るつぼから取り出したガラス固化体と切断研磨後のガラス固化体の外観を図 3. 1. 1-3 に示す。なお、後述のガラス均質性、減容率、Cs 固定化率 (Cs が揮発せずにガラス中に固定化される割合) のみの測定に供する (熱伝導率測定および化学的耐久試験に供しない) ガラス固化体については多少のクラックが存在しても測定に支障がないため、その作製にあたっては使用する Cs (1wt%) 吸着ゼオライトの量を約 10g とし、上述の黒鉛製るつぼへの流下プロセスを省略してアルミナ製るつぼ中で同様の冷却を行うことでガラス固化体試料を作製した。アルミナ製るつぼ中での冷却により作製したガラス固化体の外観を図 3. 1. 1-4 に示す。

表 3. 1. 1-7 Cs 吸着ゼオライトのガラス固化条件 (H27-29)
(ゼオライト試料 : Cs 吸着 (1wt%) 合成チャバザイト (IE-96))

融剤添加量 A	熔融温度 [°C]	熔融時間 [h]	冷却条件
Na ₂ B ₄ O ₇ : 30wt%* Li ₂ O: 0wt%	1000, 1050, 1075 ^{a)} , 1100, 1150	3	熔融温度→600℃ (黒鉛製るつぼへ流下) 600℃ 2 時間保持 (黒鉛製るつぼ内でアニール) 600℃→200℃ (冷却速度 15℃/h) 200℃→室温 (大気解放)
Na ₂ B ₄ O ₇ : 30wt% Li ₂ O: 2.5wt%	1000 ^{a)} , 1025 ^{a)} , 1050 ^{a)}		
Na ₂ B ₄ O ₇ : 30wt% Li ₂ O: 5wt%	1000, 1050, 1100, 1150		
Na ₂ B ₄ O ₇ : 30wt% Li ₂ O: 7.5wt%	975 ^{a)} , 1000 ^{a)}		
Na ₂ B ₄ O ₇ : 30wt% Li ₂ O: 10wt%	1000, 1050, 1100, 1150		
Na ₂ B ₄ O ₇ : 30wt% Li ₂ O: 12wt%	975 ^{a)} , 1000 ^{a)}		

* Na₂B₄O₇: 30wt% = Na₂O: 9.2wt%、B₂O₃: 20.8wt%

^{a)} 平成 29 年度実施

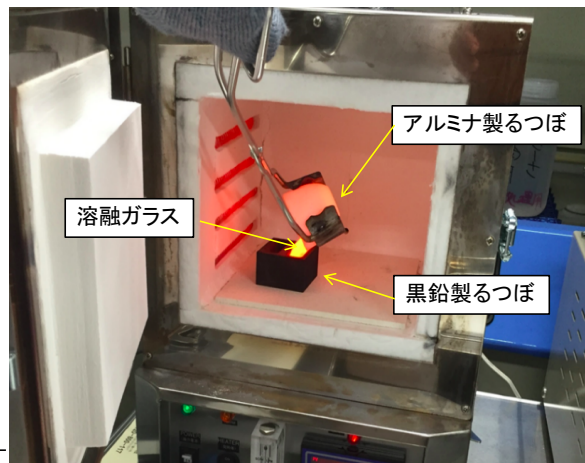
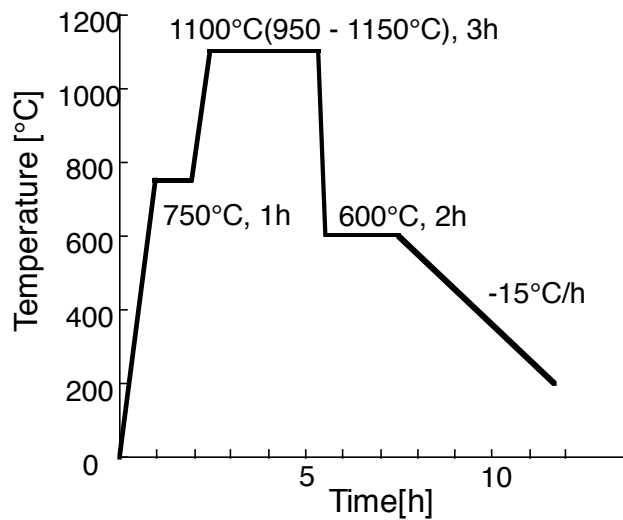


図 3. 1. 1-2 溶融ガラス固化の温度プログラムと溶融ガラスの黒鉛製るつぼへの流下



図 3. 1. 1-3 黒鉛製るつぼから取り出したガラス固化体と切断研磨後のガラス固化体

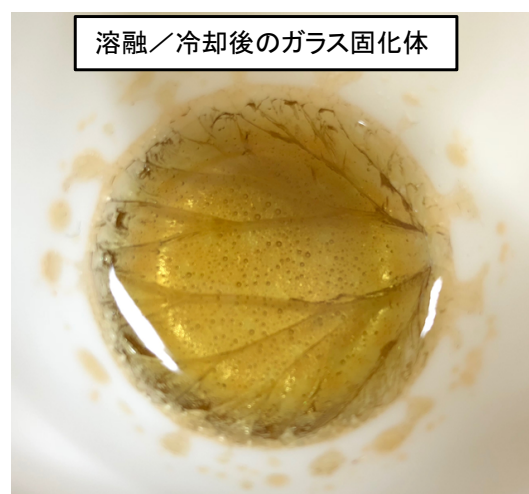


図 3. 1. 1-4 アルミナ製るつぼ中での冷却により作製したガラス固化体の外観

(3) ガラス固化体の特性評価 (H27~H29)

前項の表 3. 1. 1-7 に示す条件で作製したガラス固化体の特性評価として、ここでは、ガラス均質性、減容率、Cs 固定化率 (Cs が揮発せずにガラス中に固定化される割合) を測定した。

① ガラス均質性

ガラス均質性については、ガラス固化体中の分離相 (溶け残り、析出相、結晶相) および気泡の有無を目視で観察し、また、結晶相の有無を粉末 X 線回折にて確認した。いずれのガラス固化条件においても粉末 X 線回折による結晶相の存在は確認できなかったが、熔融温度が低い条件および Li_2O 添加量が少ない条件ではアルミナ製るつぼの内壁に微小な溶け残りが確認され、ガラス均質性が充分でないことが分かった。また、一部の熔融ガラス固化条件 (熔融温度 975°C 、 Li_2O 添加量 10wt%以上) においてはガラス固化体中に失透 (小さな分離相の形成によりガラスの透明度が下がる現象) が確認され、ガラス均質性が充分でないことが分かった。観察結果の一例を図 3. 1. 1-5 に示す。また、ガラス均質性評価の結果をまとめて表 3. 1. 1-8 に示す。 Li_2O 添加により熔融温度が下がり、 Li_2O 添加量 2.5wt% の場合は 1025°C 、 Li_2O 添加量 7.5wt% の場合は 1000°C で均質なガラス固化体ができること、また、 Li_2O 添加量を 10wt%以上にすると失透が起こり熔融温度を下げられないことが分かった。



図 3. 1. 1-5 ガラス均質性の評価結果の一例 (H29)

表 3. 1. 1-8 ガラス均質性の評価結果のまとめ (熔融時間 3h) (H27-29)

ガラス融剤		熔融温度 [$^\circ\text{C}$]								
		950	975	1000	1025	1050	1075	1100	1150	
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 30[wt%]	Li_2O x[wt%]	x=0	-	-	-	-	-	×	○	○
		x=2.5	-	-	×	○	○	-	-	-
		x=5.0	-	-	×	○	○	-	○	○
		x=7.5	×	×	○	-	-	-	-	-
		x=10	×	×	○	-	○	-	○	○
		x=12	×	×	○	-	-	-	-	-

○: ガラス均質性良、 ×: ガラス均質性不充分、 -: 確認せず

② Cs 固定化率

Cs 固定化率 (Cs が揮発せずにガラス中に固定化される割合) については、作製したガラス固化体中の Cs 含有量を XRF (X-ray Fluorescence : エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 EDX-800、島津製作所製) を用いて測定し、ガラス固化前のゼオライトの Cs 吸着量との比較から評価した。XRF を用いて Cs 含有量を精度よく測定するには、検量線に用いる標準試料の組成と形状を測定試料に近付けることが重要である。そこで、Cs 吸着量が異なる (0 ~1.0 wt%) 数種類のゼオライトを調整し、これらを先行研究[3]で得られている Cs 固定化率が 100%となる条件

($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$: 30wt%、溶融温度/時間: 1100°C/3h) でガラス固化して標準試料とし、検量線を作成した。なお、XRF による Cs 含有量測定は、ガラス固化体試料を粉末状 (粒径 150 ~ 300 μm) にし、所定量を専用容器に入れて行った。Cs 固定化率の測定結果を図 3.1.1-6 に示す。Cs 固定化率は溶融温度の上昇とともに少しずつ減少し、また、 Li_2O 添加量の増加とともに少しずつ減少することが分かる。

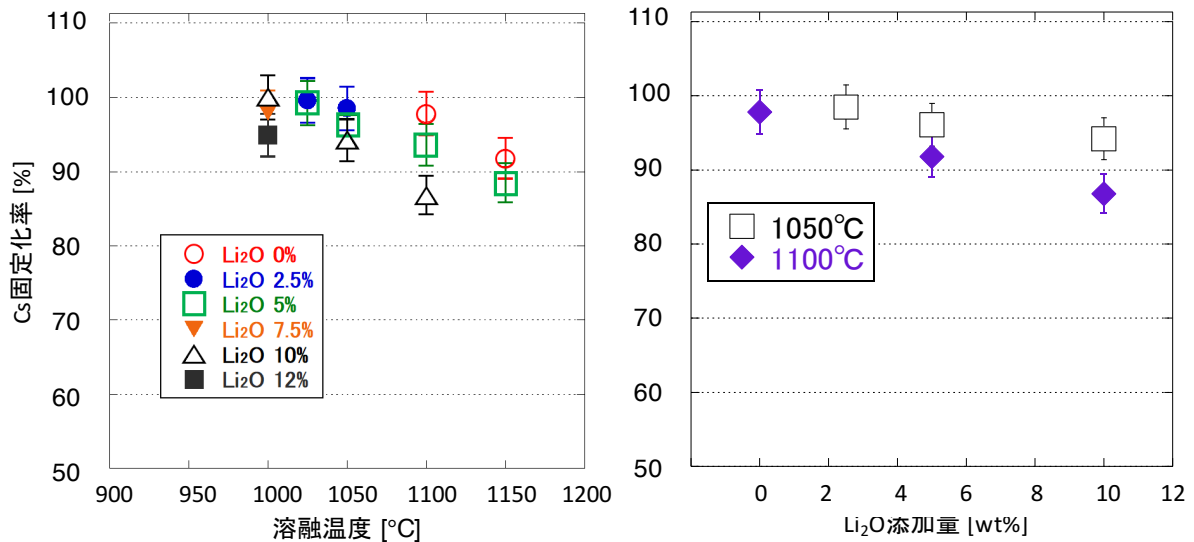


図 3.1.1-6 Cs 固定化率の測定結果 (溶融温度および融剤添加量依存性) (H27-29)

次に、Cs 固定化率の測定結果と先述のガラス均質性の評価結果を合わせて両者を満足するガラス固化条件を評価した。まず、ガラス均質性の評価結果 (表 3.1.1-8) より、均質なガラス固化体を得るための Li_2O 添加量と溶融温度の組み合わせが分かる。次に、Cs 固定化率の適正条件の一例として 95%以上を設定し、ガラス均質性と Cs 固定化率の両者の満たす条件を評価した。評価結果を表 3.1.1-9 に示す。ガラス均質性と Cs 固定化率の両者を満足するガラス固化条件は Li_2O 添加量 0wt%で溶融温度 1100°C、 Li_2O 添加量 2.5-10wt%で溶融温度 1000-1050°Cの範囲にあり、 Li_2O 添加量の増加とともに溶融温度が下がることが分かる。

表 3.1.1-9 ガラス均質性と Cs 固定化率の評価結果のまとめ (H27-29)

ガラス融剤			溶融温度 [°C]							
			950	975	1000	1025	1050	1075	1100	1150
Na ₂ B ₄ O ₇ 30[wt%]	Li ₂ O x[wt%]	x=0	-	-	-	-	-	×	○	○
		x=2.5	-	-	×	○	○	-	-	-
		x=5.0	-	-	×	○	○	-	○	○
		x=7.5	×	×	○	-	-	-	-	-
		x=10	×	×	○	-	○	-	○	○
		x=12	×	×	○	-	-	-	-	-

○: ガラス均質性良 + Cs 固定化率 95%以上、 ○: ガラス均質性良、 ×: ガラス均質性不十分、
-: 確認せず

③ 減容率

減容率については、ガラス固化体の密度をアルキメデス法により測定し、ゼオライトの嵩密度との比較から次の様に評価した。まず、減容率 (**X**) を、ガラス固化体の体積を **V_G**、ゼオライトの体積を **V_Z**として、以下に定義した。

$$X = \frac{\Delta V}{V_Z} = \frac{V_G - V_Z}{V_Z} = \frac{V_G}{V_Z} - 1 \quad (3.1.1 - 5)$$

ここで、ゼオライトの嵩密度を ρ_Z 、ガラス固化体の密度を ρ_G とすると、

$$\rho_Z = \frac{W_Z}{V_Z} \text{ より、 } V_Z = \frac{W_Z}{\rho_Z} \quad (3.1.1 - 6)$$

$$\rho_G = \frac{W_G}{V_G} = \frac{W_Z - W_{H_2O} + W_A}{V_G} \text{ より、 } V_G = \frac{W_Z - W_{H_2O} + W_A}{\rho_G} \quad (3.1.1 - 7)$$

(3.1.1-6)式および(3.1.1-7) 式を(3.1.1-5) 式に代入して、

$$X = \frac{V_G}{V_Z} - 1 = \frac{\frac{W_Z - W_{H_2O} + W_A}{\rho_G}}{\frac{W_Z}{\rho_Z}} - 1 = \frac{\rho_Z}{\rho_G} \cdot \frac{W_Z - W_{H_2O} + W_A}{W_Z} - 1 \quad (3.1.1 - 8)$$

ここで、ゼオライトの含水率は 14wt%であるため、(3.1.1-8)式は次のようになる。

$$X = \frac{\rho_Z}{\rho_G} \cdot \frac{W_Z - 0.14W_Z + W_A}{W_Z} - 1 = \frac{\rho_Z}{\rho_G} \left(0.86 + \frac{W_A}{W_Z} \right) - 1 \quad (3.1.1 - 9)$$

また、(3.1.1-9)式中 W_A/W_Z は、融剤添加量 (A) の定義 ((3.1.1-4)式) より次の様に表される。

$$\frac{W_A}{W_Z} = \frac{0.86A}{1-A} \quad (3.1.1-10)$$

(3.1.1-10)式を(3.1.1-9)式に代入することで、最終的に、減容率 (X) はガラス固化体密度 (ρ_G)、ゼオライト嵩密度 (ρ_Z)、融剤添加量 (A) を用いて以下の様に表される。

$$X = 0.86 \frac{\rho_Z}{\rho_G} \frac{1}{1-A} - 1 \quad (3.1.1-11)$$

X : 減容率

ρ_Z : ゼオライトの嵩密度 (0.96[g/cm³])

ρ_G : ガラス固化体の見かけ密度

W_Z : ゼオライトの重量 (結晶水を含む)

W_G : ガラス固化体の重量

W_A : 融剤の重量 (酸化物換算)

W_{H_2O} : ゼオライト中の結晶水の重量

A : 融剤添加量 (ガラス固化体に対する融剤 (酸化物換算) の重量割合)

上記の(3.1.1-11)式を用いて、各種条件で作製したガラス固化体の減容率を求めた。減容率の評価結果を図3.1.1-7に示す。図より、いずれのガラス固化条件においても減容率は-43~-50%であり、ガラス固化により元の体積の1/2程度に減容されることが分かる。また、減容率の熔融温度依存性は小さいが、有意な融剤添加量依存性があることが分かる。Li₂O添加量が5wt%までは減容率の変化は小さいが、5wt%以上になると減容率が有為に増加する(減容性が低下する)ことが分かった。

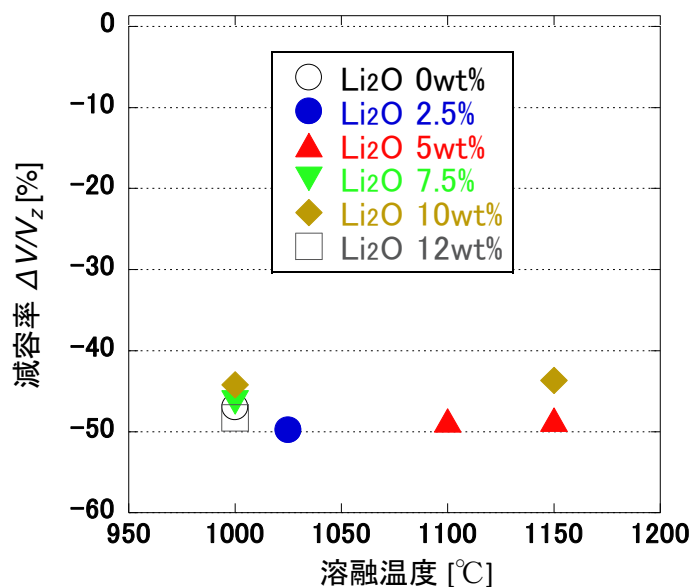


図 3.1.1-7 減容率の評価結果（溶融温度および融剤添加量依存性）（H27-29）

④ 英国側機関で作製した固化体

英国側機関では、吸着剤廃棄物の HIP（高温等圧プレス：Hot Isostatic Pressing）による固化（シェフィールド大学：UoS）および低融点の鉛ホウケイ酸ガラスによるガラス固化（インペリアルカレッジロンドン：ICL）を実施している。その詳細は後節の「3.3 英国側の研究内容及び成果」に示すが、それら固化体の一部について日本側で性能評価（熱伝導率および化学的耐久性）を実施した。評価を行った HIP 固化体は「Zeover」と呼ばれる天然起源のチャバザイト吸着剤に Cs を 0.94wt% 吸着させ、HIP 固化したものである。その作製条件と固化体の外観を表 3.1.1-10 および図 3.1.1-8 に示す。また、HIP 固化体の熱伝導率および化学的耐久性の測定結果については後節に示す。一方、鉛ホウケイ酸ガラス固化体は合成チャバザイト（IE96）に Cs を 0.27wt% 吸着させ、ガラス融剤としてホウ酸鉛（PB）またはホウケイ酸鉛（PBS）を加えて焼結したものである。その作製条件と固化体の外観を表 3.1.1-11 に、図 3.1.1-9 に示す。なお、鉛ホウ酸ガラス固化体（PB）および鉛ホウケイ酸ガラス固化体（PBS）については、図 3.1.1-9 に示す様に多数のクラックおよび空隙が存在するため非常に脆く、熱伝導率および化学的耐久性の測定に必要な平滑な表面を得ることができなかつたため、これらの測定は実施できなかった。

表 3.1.1-10 HIP 固化体の作製に用いた吸着剤と作製条件（UoS）（H29）

Zeover	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	MgO	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	H ₂ O
Oxide[wt%]	52.0	17.0	0.5	0.3	0.2	2.0	0.6	5.7	3.6	6.1	12.0

吸着剤廃棄物	脱水	HIP 温度	HIP 圧力	HIP 時間
Cs (0.94wt%) 吸着 Zeover	300°C/12h	1250°C	110Mpa	4h

表 3.1.1-11 鉛ホウケイ酸ガラス固化体の作製に用いたガラス融剤と作製条件 (ICL) (H29)

ガラス融剤		PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂
PB (Lead-borate)	Oxide [wt%]	80	20	0
PBS (Lead-borosilicate)	Oxide [wt%]	63	25	12

吸着剤廃棄物	ガラス融剤	仮焼温度	焼結温度
Cs (0.27wt%) 吸着 IE96: 25wt%	PB: 75wt%	600℃	400℃
Cs (0.27wt%) 吸着 IE96: 25wt%	PBS: 75wt%	600℃	500℃



図 3.1.1-8 HIP 固化体の外観 (UoS) (H29)

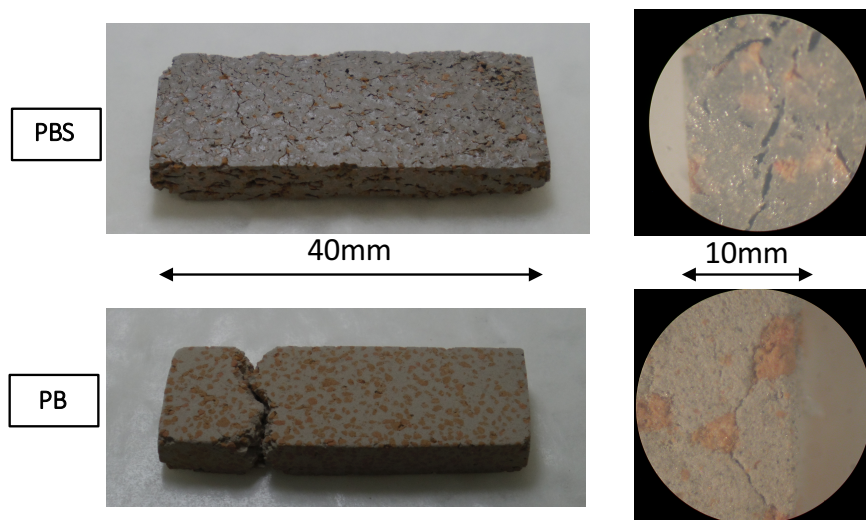


図 3.1.1-9 鉛ホウ酸ガラス固化体 (PB) および鉛ホウケイ酸ガラス固化体 (PBS) の外観 (ICL) (H29)

参考文献

- [1] ユニオン昭和株式会社 HP カタログ資料：“UOP IONSIV™ R9150(IE-95)および R9160(IE-96) イオン選択剤”，
<http://www.uskk.co.jp/assets/files/PDF/UOP-IONSIV-R9150-R9160-JPrev1.pdf>
- [2] L.R.Eisenstatt, Description of the West Valley Demonstration Project Reference High-Level Waste Form and Canister, DOE/NE/44139-26(1986).

- [3]“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：(27) Cs吸着ゼオライトの溶融ガラス固化条件に関する研究（その3）”,木村 涼, 稲垣八穂広, 出光一哉, 有馬立身, 2014年日本原子力学会秋の大会, 京都大学(2014)
- [4]“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：(38) Cs吸着ゼオライトの溶融ガラス固化条件に関する研究（その4）”, 稲垣八穂広, 木村 涼, 出光一哉, 有馬立身, 2015年日本原子力学会春の年会, 茨城大学(2015)
- [5] M.Asano, T.Kou, Y.Mizutani, “Vaporization of Alkali Borosilicate Glasses”, J.Non-Crystalline Solids, 112, 381-384(1989).

3.1.2 溶融ガラス固化体の熱伝導率評価 (H27～H29)

本試験では、ゼオライト溶融ガラス固化体の作製条件と熱伝導率の相関性を評価すると共に、分子動力学 (MD) 計算でも熱伝導率を評価し、その組成依存性および温度依存性について分析した。

(1) 熱伝導率の測定 (H27～H29)

本試験では、先述の 3.1.1 節で作製したガラス固化体のうち、ガラス均質性と Cs 固定化率 (95%以上) の両者を満足するガラス固化体のいくつかの試料について、レーザーフラッシュ法 (LF 法) 測定装置 (LFA-502) を用いて熱伝導率 λ を評価した (図 3.2.1-1)。H27 年度に導入した LFA-502 は、熱物性値として熱拡散率 α および比熱容量 C_p が同時に測定可能である。熱拡散率は試料からの熱応答をカーブフィッティングすることにより求まり [1]、比熱容量は参照試料 (モリブデン板) を用いた示差熱方式により測定される。その結果、熱伝導率は以下の式で算出される。

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (3.1.2-1)$$

ここで ρ は密度である。

熱伝導率測定に用いたゼオライト溶融ガラス固化体 (以後 CSZG と略す) および模擬高レベルガラス固化体 (国際標準 6 成分模擬ガラス : ISG、日本の標準模擬ガラス : P0798 ガラス) の組成を表 3.1.2-1 に示す [2,3]。H28 年度までに確立したガラス試料の LF 法による測定法は、次のようなものであった。ガラス試料の片側 (レーザーが照射される側) に金属膜蒸着装置 (SC-701MkII、H28 年度導入) を用いて白金膜を蒸着し、両側にカーボンスプレーにて黒化処理する (図 3.1.2-2)。この時、モリブデン板も同時に黒化処理する。白金膜のガラス表面への蒸着はレーザー光の透過を防止するため、黒化処理はレーザー光の透過防止および熱の吸収の効率を高めるために行う。

ゼオライト溶融ガラス固化体は、当初、原料粉末を 1.5 時間かけて 1100°C まで昇温し、そのまま 3 時間保持、その後 600°C まで急冷し、2 時間保持した後炉冷することで作製していた。その後、原料粉末に含まれる水分及びガラス融材として加えた Li_2CO_3 から発生する炭酸ガスを十分に脱水・脱ガスする目的で、新たに「750°C で 1 時間保持」の熱処理工程を昇温過程に加えた。CSZG1 は改良前、CSZG2 及び CSZG3 は改良後の熱処理工程を通して作製した。

各種ガラスの写真を図 3.1.2-3 に示す。(a)CSZG1 は Li_2O が添加されておらず、ガラス試料内部には球形の気泡が多数観察された。(b)CSZG2 は Li_2O が 5 wt% 添加されており、試料中の気泡はわずかであった。これは先述の脱水・脱ガス熱処理の効果によるものと考えられる。(c)CSZG3 は Li_2O が 10 wt% 添加されており、気泡は見られないものの、微細な析出物が試料全体に観察された。(d)ISG には気泡はわずかしか見られなかった。(e)P0798 ガラスには気泡は観察されないものの、試料全体にわたって析出物が観察された。

各種ガラスの熱伝導率を図 3.1.2-4 に示す。いずれのガラス試料に対しても熱伝導率は温度と共に緩やかに増加した。これは、昨年度に示した (1) 熱拡散率は温度と共に減少するものの、減少割合は小さい、(2) 比熱容量は温度共に増加するという、測定対象となった全てのガラス試料に共通する性質が反映されたもので、結局、2つの効果で上のような熱伝導率の温度依存性になったものと理解できる。また、ゼオライト溶融ガラスの熱伝導率は Li_2O 添加量に関係ないか、わずかに増加するようにも見えるが (図 3.1.2-5)、CSZG1 や CSZG3 に観察された気泡や析出物による熱伝導率を低下させる要因も無視できないため、これだけの結果からは、 Li_2O 添加量依存性は分からない。

シェフィールド大学では、Cs 吸着ゼオライトを直接ステンレスキャニスタに詰め、高温-高圧状態で HIP 処理し、固化したもの (HIP 固化体と略す) を安定固化体の形態として提案している。そこで、前節「3.1.1. 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験 (コールド試験)」の表 3.1.1-10 に示した HIP 固化体について、その熱伝導率をゼオライト溶融ガラスと同様に LF 法で測定した。その結果を図 3.1.2-6 に示す。HIP 固化体の熱伝導率は、ゼオライト溶融ガラスよりもわずかに低いものであった。HIP 固化体には元々のゼオライト (チャバザイト) は残っておらず、曹長石 (albite) をはじめとする様々な鉱物が生成していること、又、その微細構造はガラス母材中に鉱物が分散したものであることが、XRD 及び電子顕微鏡観察により明らかになっている。従って、HIP 固化体の低い熱伝導率は、微細構造の不均一性が原因であると解釈できる。

表 3.1.2-1 各種ガラスの組成 (wt%) (H29) [2,3]

	$\text{Na}_2(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$			$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$			Li_2O	溶融温度
CSZG1	70			30			-	1100°C
CSZG2	65			30			5	1050°C-
CSZG3	60			30			10	1000°C
	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	CaO	ZrO_2	Li_2O	その他
ISG	56.3	17.3	12.1	6.0	5.0	3.0	-	-
P0798	46.6	14.2	10.0	5.0	3.0	1.46	3.0	16.74

CSZG: セシウム吸着ゼオライトガラス

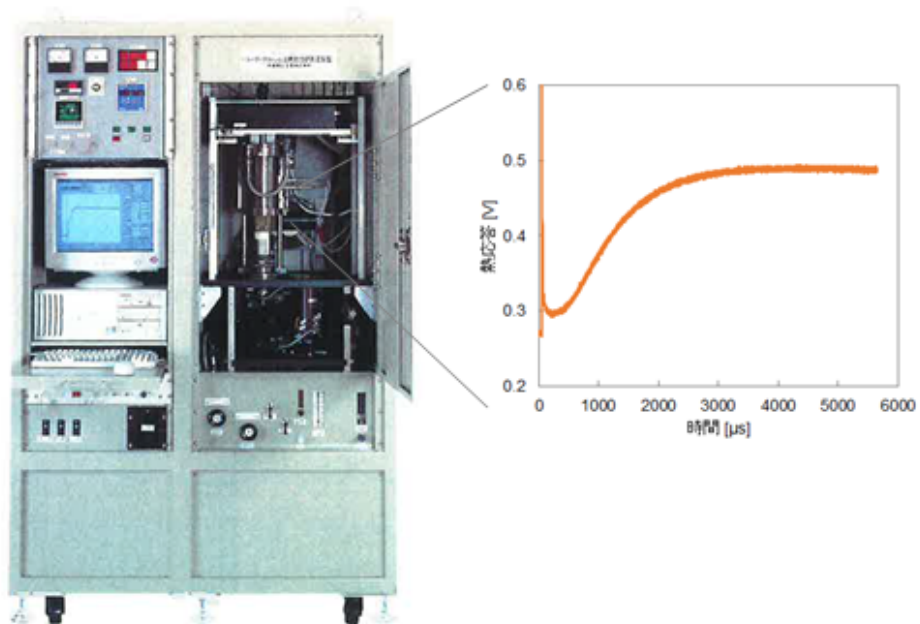


図 3.1.2-1 レーザーフラッシュ法測定装置及び試料の熱応答

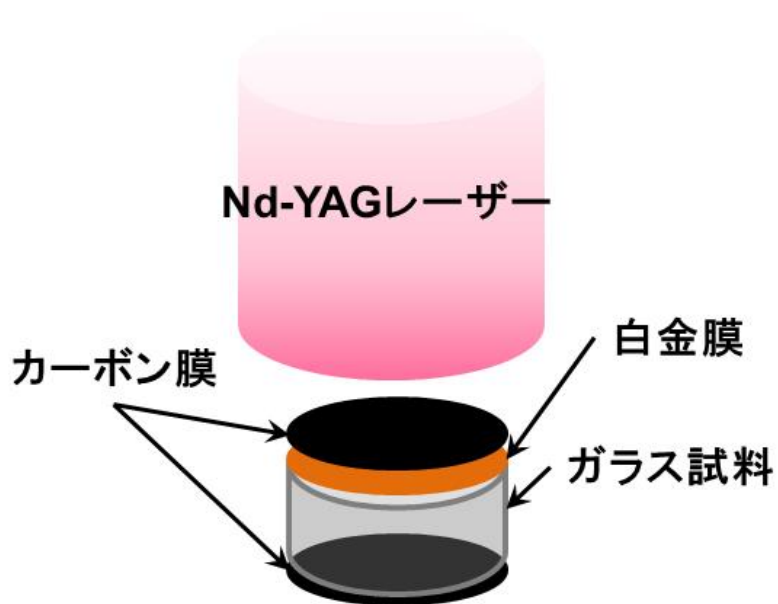


図 3.1.2-2 ガラス試料測定のための白金膜蒸着及び黒化処理

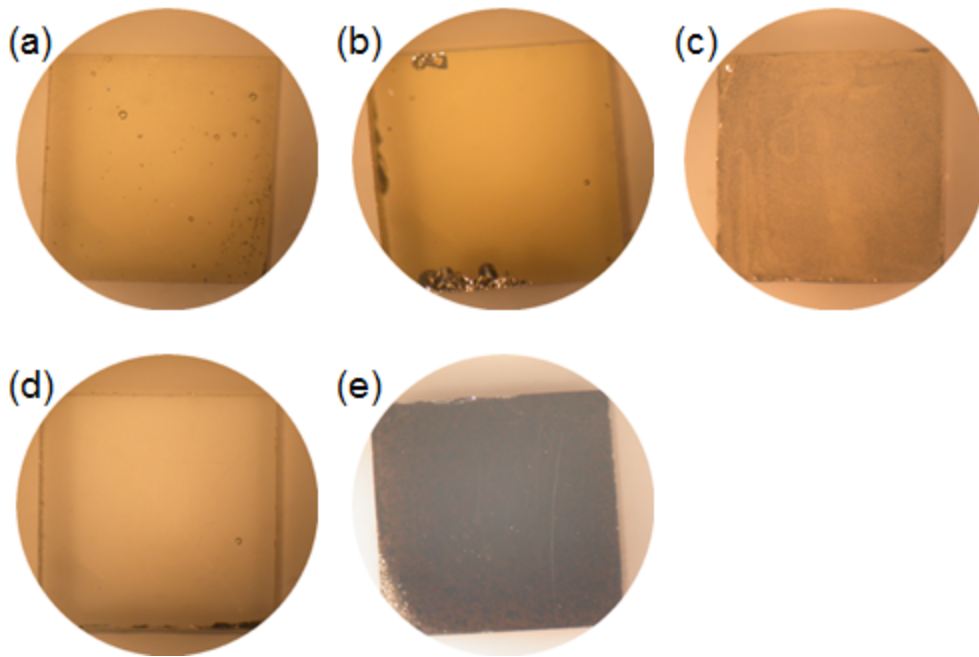


図 3.1.2-3 各種ガラス試料の写真 (H27-29)
 ((a)CSZG1、(b)CSZG2、(c)CSZG3、(d)ISG、(e)P0798)

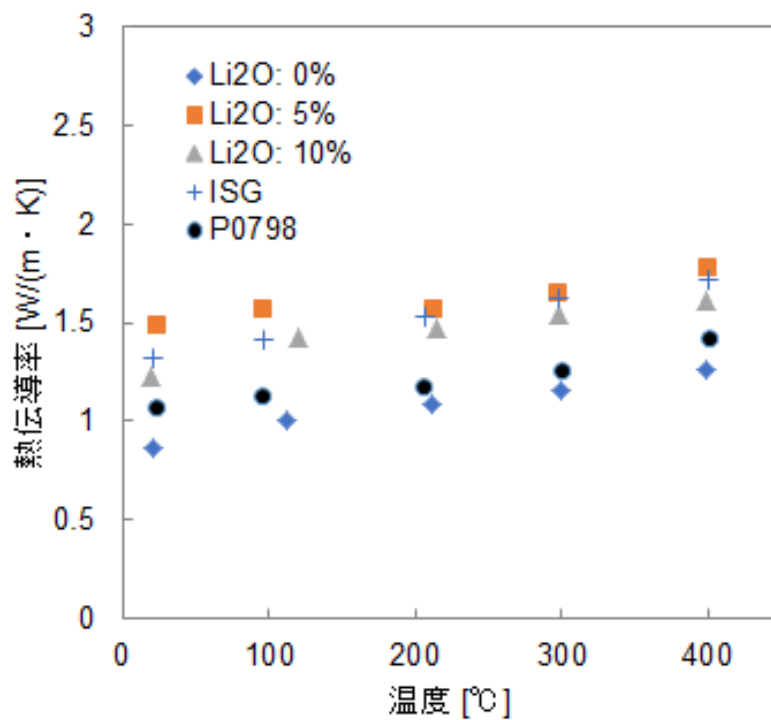


図 3.1.2-4 各種ガラス試料の熱伝導率 (H29)

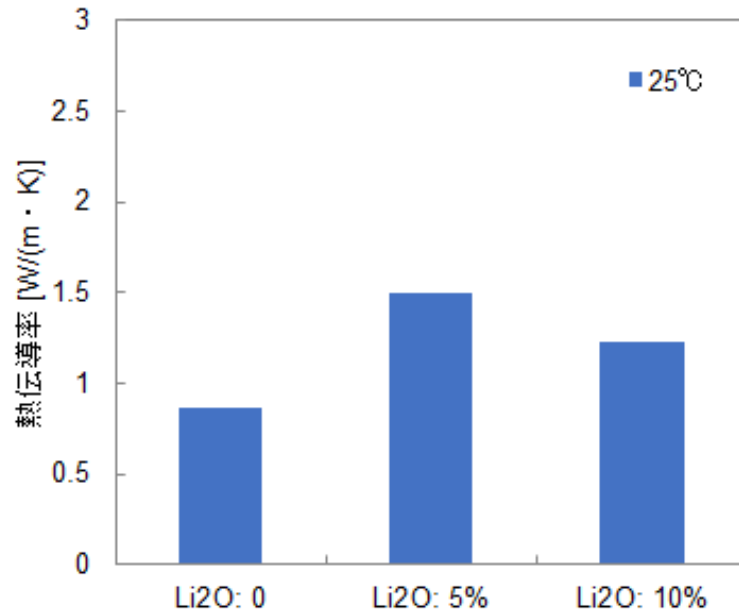


図 3.1.2-5 熱伝導率の Li 添加率依存性 (25°C) (H29)

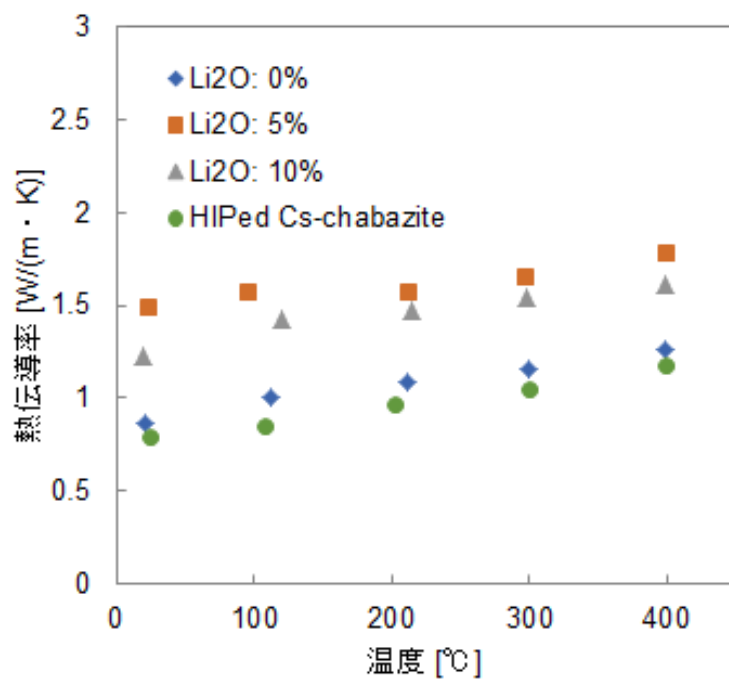


図 3.1.2-6 HIP 固化体とゼオライト溶融ガラスの熱伝導率 (H29)

(2) 熱伝導率の MD 計算 (H27~H29)

本研究では、実験と併せて分子動力学法 (Molecular Dynamics: MD) からガラスの熱伝導率を評価した。本年度はゼオライト溶融ガラスを模擬したものを中心に、これまでと同様に Pedone 等の開発した二体ポテンシャル関数を使って熱伝導率を計算した。計算に使用したポテ

ンシャル関数は以下の式で表される。ここで z は電荷、 r は原子間距離、 e は素電荷、 D 、 a 、 r_0 、 C はポテンシャルパラメータである[4]。

$$U(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + D_{ij} \left[\left\{ 1 - e^{-a_{ij}(r-r_0)} \right\}^2 - 1 \right] + \frac{C_{ij}}{r^{12}} \quad (3.1.2-2)$$

このポテンシャル関数ではイオン電荷は形式電荷の 60%としている。溶融ガラスの熱伝導率の評価に必要な構成元素（ここではイオン）のポテンシャルパラメータを表 3.1.2-2 にまとめた。

熱伝導率は、非平衡 MD 法 (NEMD) を利用したフーリエ則をもとに計算した[5]。NEMD 法では、スーパーセルの一つの方向に温度勾配を付加し、熱流束が温度勾配に比例することを利用して熱伝導率が決定される (フーリエ則)。 \vec{j}_E を z 方向の熱流束とすると次の式で表される。

$$\vec{j}_z = -\lambda \left(\frac{dT}{dz} \right) \quad (3.1.2-3)$$

MD 計算におけるガラスは、温度 5000 K、体積一定の条件下で十分に溶融した後、 2×10^{12} K/s の速度で系の温度を 300 K まで下げるにより作成した。計算対象となるゼオライト溶融ガラスの組成を表 3.1.2-3 にまとめる。No.1 サンプルは CSZG1、No.2 は CSZG2、No.3 は CSZG3 の組成に対応しており、No.4 は Li_2O 添加量が 15 wt%、No.5 は Li_2O の代わりに Na_2O を 20 wt% 増量したものとなっている。また、実験で使用したゼオライト IE-96 に少量含まれる元素は、表中の元素の酸化物に類似しているものとして扱った。No.2 サンプルのスーパーセルを図 3.1.2-7 に示す。

図 3.1.2-8 にゼオライト溶融ガラスの熱伝導率の温度依存性を示す。熱伝導率は $1.5 \sim 2.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ の間にあり、温度と共に増加しているが、その増加量は小さいことが分る。また、(a) から (e) へとアルカリイオン (Na^+ 及び Li^+) の添加量が増加すると共に、熱伝導率は低下している。(b) から (d) では、アルカリイオン中の Li の割合が増加しているにも関わらず、熱伝導率の変化は小さい (図 3.1.2-9)。つまり、アルカリイオンの添加という観点から見ると、一般にモディファイアとして分類される Na イオンの添加は熱伝導度を減少させ、Li イオンの添加は影響を与えないか、やや増加させるのではないかと推察される。そこで、より単純な組成の $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 及び $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ ガラスを作成し、その構造から熱伝導率と Li 添加の関係を考察した。 SiO_2 ガラスとこれら 2 つのガラスの構造を図 3.1.2-10 に示す。 SiO_2 ガラスは Si 四面体からなるネットワーク構造 (6 員環や 8 員環など) を持つのに対し、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ガラスでは、Na はネットワークから外れている。一方、 $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ ではネットワークは完全ではないものの、Li が Si 四面体にある程度繋がっているのが分かる。これらのアルカリイオンと酸素の二体相関関数及び配位数を図 3.1.2-11 に示す。Li-O 距離は Na-O 距離に比べて短く、Li の酸素の配位数が 4 程度であるのに対し、Na は 6~8 程度と大きい。図 3.1.2-12(a) は Si 四面体に配位する Na 四面体及び Si 四面体の割合を示したものであるが、Na 四面体は全く配位していない。一方、図 3.1.2-12 (b) は同じく Li 四面体及び Si 四面体の配位する割合を示したものであるが、Si 四面体に Li 四面体が 1 つと Si 四面体が 3 つ配位するケースも高い割合で存在することを表している。以上のことから、Li イオンは Na と

同じアルカリイオンであるにも拘らず、イオン半径が約半分しかないため、Naほどガラスネットワークを破壊する作用はないと理解できる（表 3.1.2-4）[6]。又、ガラスの熱伝導率において、その担い手であるフォノンの自由行程は～1 nm 以下と考えられており[7,8]、これはガラスのネットワークを構成する最小単位 Si 四面体が環状に結合している大きさ程度である（図 3.1.2-9 参照）。従って、MD 計算からは、Li は Na 添加ほどガラスの熱伝導率の低下に寄与しないことが明らかとなった。LF 法で得られたゼオライト溶融ガラスの熱伝導率の Li 添加依存性は、Li 添加よりは、ガラス中の気泡や析出物の影響が大きく作用した結果であると理解できる。

表 3.1.2-2 ポテンシャルパラメータ (H29) [4]

	D [eV]	a [\AA^2]	r_0 [\AA]	C [eV \AA^{-12}]	Reference
$\text{O}^{-1.2}\text{-O}^{-1.2}$	0.042395	1.379316	3.618701	22.0	Pedone (2006)
$\text{Si}^{2.4}\text{-O}^{-1.2}$	0.340554	2.006700	2.100000	1.0	Ibid.
$\text{Zr}^{2.4}\text{-O}^{-1.2}$	0.206237	2.479675	2.436997	1.0	ibid.
$\text{B}^{1.8}\text{-O}^{-1.2}$	1.169075	2.775623	1.508041	0.0	Arima (2015)
$\text{Al}^{1.8}\text{-O}^{-1.2}$	0.361581	1.900442	2.164818	0.9	Pedone (2006)
$\text{Fe}^{1.8}\text{-O}^{-1.2}$	0.418981	1.620376	2.382183	2.0	ibid
$\text{Ca}^{1.2}\text{-O}^{-1.2}$	0.030211	2.241334	2.923245	5.0	ibid
$\text{Li}^{0.6}\text{-O}^{-1.2}$	0.001114	3.429506	2.681360	1.0	ibid
$\text{Na}^{0.6}\text{-O}^{-1.2}$	0.023363	1.763867	3.006315	5.0	ibid.

表 3.1.2-3 模擬ゼオライト溶融ガラスとイオン数 (H29)

サンプル	0	Si	B	Al	Fe	Ca	Li	Na
No. 1	10015	2500	1892	754	112	83	0	1590
No. 2	10842	2500	2038	754	112	83	1144	1662
No. 3	11807	2500	2208	754	112	83	2478	1748
No. 4	12946	2500	2408	754	112	83	4056	1848
No. 5	12775	2500	2650	754	112	83	0	4836

表 3.1.2-4 イオン半径 (\AA) と配位数 (H29) [6]

	CN = 4	5	6	7	8
Li^+	0.59		0.76		0.92
Na^+	0.99	1	1.02	1.12	1.18

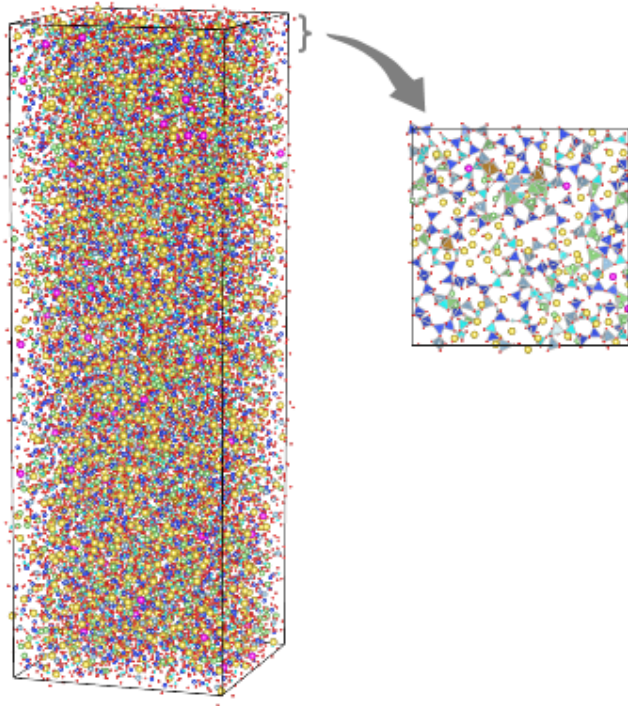


図 3.1.2-7 No.2 サンプル (CSZG2 に対応) のスーパーセルのスナップショット (H29)
 (青 Si、水色 B、灰 Al、茶 Fe、紫 Ca、緑 Li、黄 Na、赤 O)

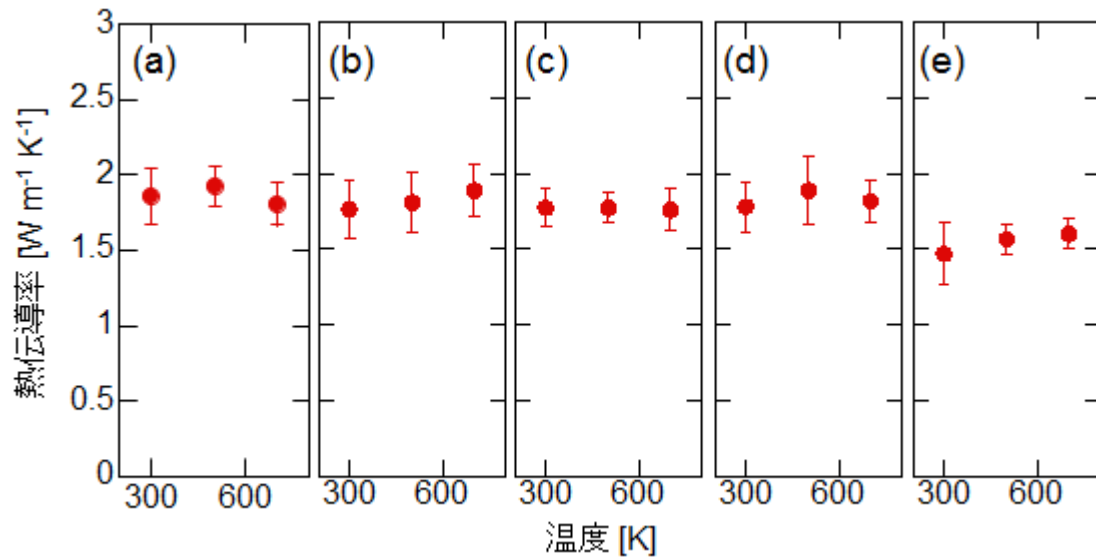


図 3.1.2-8 ゼオライト熔融ガラスの熱伝導率 (H29)
 ((a)No.1、(b)No.2、(c)No.3、(d)No.4、(e)No.5)

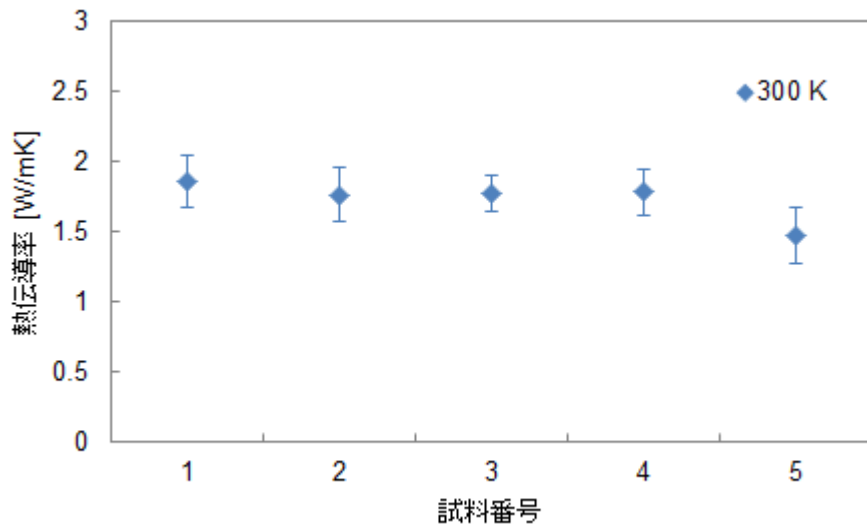


図 3.1.2-9 ゼオライト溶融ガラスの室温での熱伝導率 (H29)

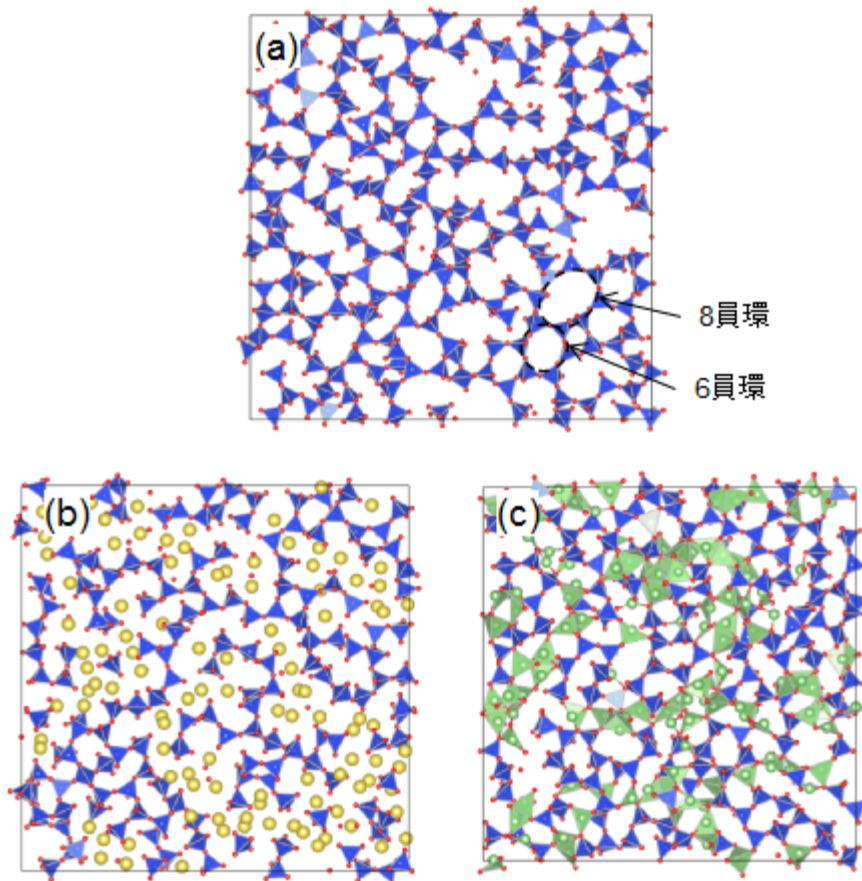


図 3.1.2-10 各種ガラスのネットワーク構造 (H29)
 ((a)SiO₂、(b)SiO₂-Na₂O、(c)SiO₂-Li₂O 青 Si、緑 Li、黄 Na、赤 O)

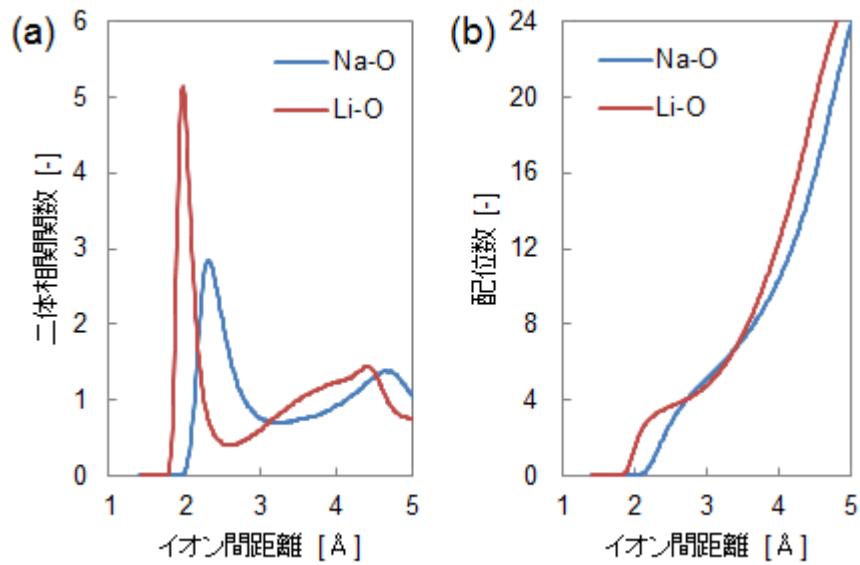


図 3.1.2-11 SiO₂-Na₂ 及び SiO₂-Li₂O ガラスの二体相関関数(a)と配位数(b) (H29)

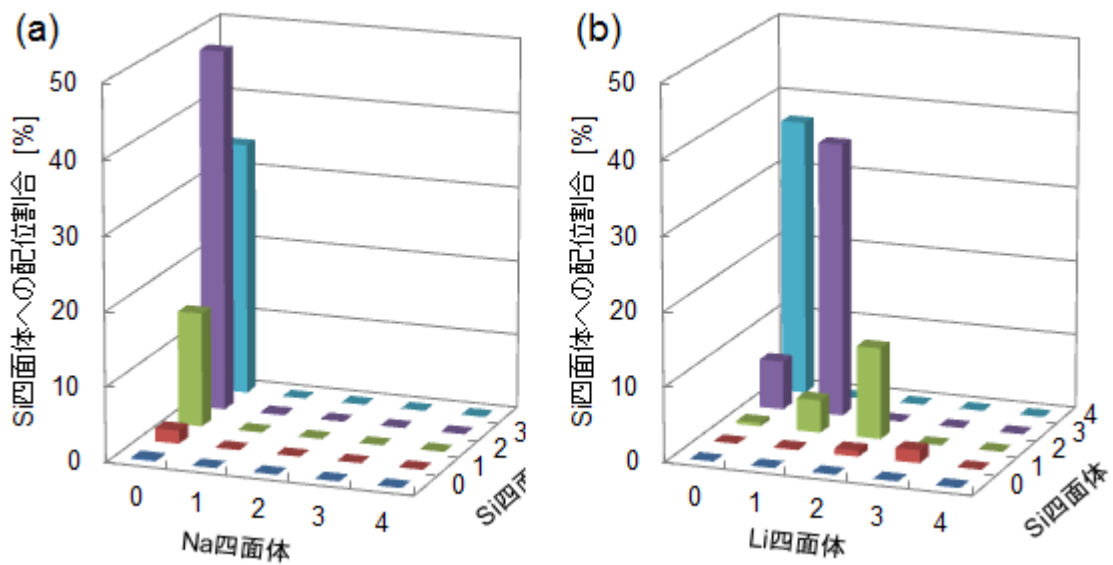


図 3.1.2-12 SiO₂-Na₂(a)及び SiO₂-Li₂O(b)ガラスの Si 四面体への配位割合 (H29)

参考文献

- [1] 阿子島めぐみ, 「レーザフラッシュ法による熱拡散率測定」, 高温学会誌, 34, (2008年9月).
- [2] Y. Inagaki, T. Kikunaga, K. Idemitsu, T. Arima, “Initial Dissolution Ratio of the International Simple Glass as a Function of pH and Temperature Measured Using Microchannel Flow-Through Test Method,” Int. J. Appl. Glass Sci., 4, 317 (2013).

- [3] M. Guerette, L. Huang, “In-situ Raman and Brillouin Light Scattering Study of the International Simple Glass in Response to Temperature and Pressure,” J. Non-Cryst. Sol., 411, 101 (2015).
- [4] A. Pedone, G. Malavasi, M.C. Menziani, A.N. Cormack, U. Segre, “A New Self-Consistent Empirical Interatomic Potential Model for Oxides, Silicates, and Silica-Based Glasses,” J. Phys. Chem. B 110, 11780 (2006).
- [5] F.M. Plathe, D. Reith, “Cause and Effect Reversed in Non-Equilibrium Molecular Dynamics: An Easy Route to Transport Coefficient,” Comput. Theor. Polym. S., 9, 203 (1999).
- [6] R. Shannon, “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides” , Acta Crystallogr. A32, 751 (1976).
- [7] 稲葉誠二, 小田周平, 森永健次, 「酸化物ガラスの熱拡散率, 比熱および熱伝導率の推定式」, 日本金属学会誌, 65, 680 (2001).
- [8] 松岡純, 「無機ガラスの熱伝導特性」, Netsu Sokutei, 39, 106 (2012).

3.1.3 溶融ガラス固化体の化学的耐久性評価 (H27~H29)

本試験では、先述の 3.1.1 節で作製したガラス固化体のうち、ガラス均質性と Cs 固定化率 (95%以上) の両者を満足するガラス固化体のいくつかについて各種の溶解試験を実施し、ガラス溶解速度を測定評価した。ガラス溶解速度の指標となる初期溶解速度 (r_0) の pH 依存性 (H28-H29 年度)、温度依存性 (H28-H29 年度) を測定評価するとともに、ガラス溶解挙動の酸化還元雰囲気依存性 (H28 年度) を測定評価した。また、得られたガラス溶解速度の結果をこれまでに報告されている高レベルガラス固化体の溶解速度データと比較評価した。加えて、英国側 (シェフィールド大) で作成した HIP 固化体についても初期溶解速度 (r_0) を測定し、日本側で作製したガラス固化体と比較評価した。

(1) ガラス固化体の初期溶解速度の評価

ガラス固化体の化学的耐久性の評価には様々な指標があり、目的に応じてそれらの指標を適切に組み合わせた総合的な評価が必要である。その最も重要な指標の一つは、ガラス固化体が処分時に水と接触した際のガラス固化体の溶解速度であるが、溶解速度はガラス組成に加えて環境条件 (反応溶液の組成/pH、温度、共存物質、時間、等) にも依存して複雑に変化する。従って、ガラス固化体の溶解速度評価においては、環境条件を考慮した速度論的评价が必要となる。高レベルガラス固化体については、これまでに多くの実験的、解析的研究によりガラス溶解の速度論的评价が進められており、それら多くの結果に基づいて、現在の所、ガラス溶解速度式としてガラスの主要成分であるシリカ (SiO_2) の一次溶解則を基礎とする以下の様な速度式が提案されている [1]。

$$R = r_0 [1 - (Q/K)] + r_{\text{residual}} \doteq r_0 (1 - C_{\text{Si}}/C_{\text{sat}}) + r_{\text{residual}} \quad (3.1.3-1)$$

R : ガラス溶解速度 [$\text{g/m}^2/\text{d}$]

r_0 : 初期溶解速度 (温度、pH 等の関数)

Q : イオン活量積

K : ガラス溶解反応のみかけの平衡定数

$r_{residual}$: 残存溶解速度 (化学親和力 $[1-(Q/K)]$ に依存しない長期溶解速度。pH、溶液組成、温度、ガラス表面変質層の性状、反応進行度 (時間) に依存して変化すると考えられる。)

C_{Si} : 溶存シリカ濃度

C_{sat} : 溶解平衡時の溶存シリカ濃度 (飽和濃度)

ここで、(1)式の右辺第1項の r_0 は初期溶解速度 (Initial dissolution rate) と呼ばれ、イオン活量積 $Q = 0$ すなわち溶存シリカ濃度 $C_{Si} = 0$ の溶液と接触した際の溶解速度に対応する。初期溶解速度はガラス組成に固有の (Intrinsic) パラメータであり、溶液 pH や温度によって変化するが、高レベルガラス固化体についてはその pH/温度依存性が詳細に評価されている [2, 3]。本研究では、3.1.1節で作製したガラス固化体の初期溶解速度 (r_0) について、その pH 依存性および温度依存性を測定評価した。

ガラス固化体の溶解速度を測定するための標準試験法については、これまでに多くの試験法が提案され実際の測定に適用されている。その中で最も一般的な試験法は米国のMCC (Materials Characterization Center) が提案する一連のMCC試験法である [4]。MCC試験法には目的に応じて5種類の試験法があり、MCC-1は種類の異なるガラスの溶解挙動の比較を目的とする静的溶解試験、MCC-2はMCC-1と同様の試験を高温 (110–190°C) で実施する試験、MCC-3はガラスから浸出液に溶解する元素の最大濃度の評価を目的とする粉末状ガラスを用いた攪拌試験、MCC-4は溶解速度を浸出液流速と温度の関数として求めるための流水試験、MCC-5は種類の異なるガラスの溶解挙動の比較を迅速に行うためのソックスレー流水試験である。これらの試験法は異なる種類のガラスの溶解挙動の比較評価に有効であり、これまで数多くの試験が実施され多くの試験データが得られている。しかしながら、これらの試験のみではガラス固化体の処分時の性能評価に必要なガラス溶解の速度論的評価に関する十分な情報は得られない。例えば、ガラス溶解速度のpH依存性を測定する場合、MCC-1、-2、-3の試験法では試験中に浸出液のpHや組成が変化するため正確な測定は不可能である。また、MCC-4試験法ではS/V (ガラス表面積/浸出液体積比) が小さく浸出液中元素濃度測定の精度が悪いため正確な測定は不可能である。即ち、ガラス固化体の処分時の性能評価においては、様々な環境条件におけるガラス溶解の速度論的評価に適した試験法の開発が必要となる。そこで、ガラス溶解の速度論的評価を目的として新たに開発された試験法がシングルパス流水試験法 (SPFT: Single-pass flow-through) [5]およびマイクロチャンネル流水試験法 (MCFT: Micro-channel flow-through) [2, 3]である。この2つの方法はいずれもガラスと接触反応する溶液の液性を任意の一定値に保つことを目的とした流水試験であり、それぞれに利点と欠点があるが、様々な環境条件におけるガラス溶解速度の正確な測定に関しては、マイクロチャンネル流水試験法が優れている。マイクロチャンネル流水試験法の概略を図3.1.3-1に、その特徴を以下に示す。

- ・ 流水試験によりガラスと接触反応する溶液の液性を任意の一定値に保つことが出来る。
- ・ バルク (クーポン) 状ガラス試料を用いることにより、溶解速度 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) 評価の基礎となる反応表面積を正確に決定できる。

- ・ マイクロチャネル (20x2x0.16mm³) においてガラスと溶液を接触反応させることにより、クーポン状ガラスを用いても高いS/V (ガラス表面積/溶液体積) が得られる。
- ・ クーポン状ガラスの使用によりガラス表面変質層分析と溶液分析の整合性評価が可能。
- ・ 装置が単純で小型。

従って、本研究ではガラス固化体の初期溶解速度測定にマイクロチャネル流水試験法を採用し、初期溶解速度 (r_0) の測定を行った。

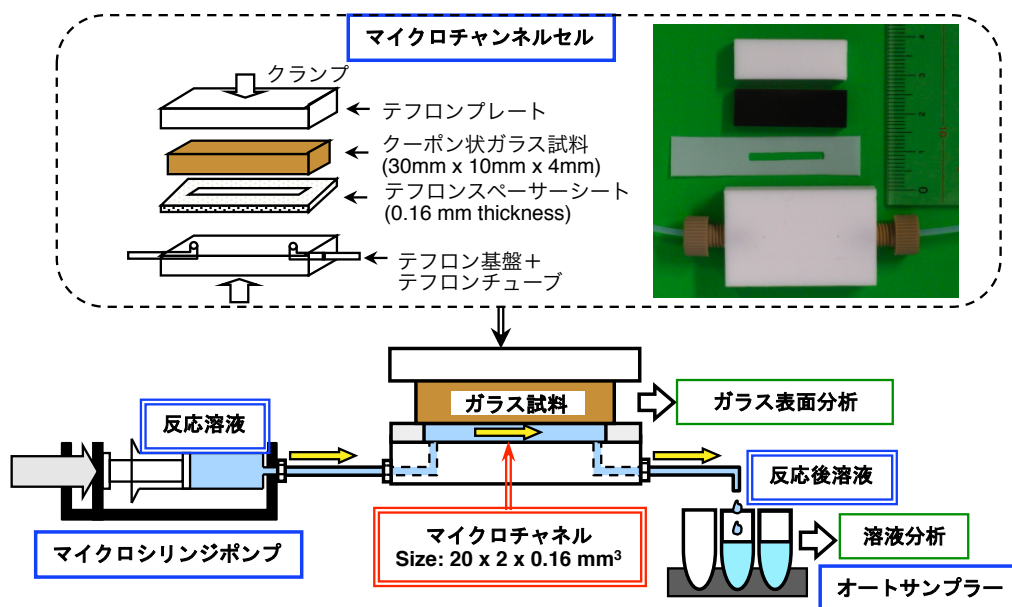


図 3.1.3-1 マイクロチャネル流水試験法 (MCFT) の概略[3]

(2) ガラス固化体の初期溶解速度の pH 依存性 (H28~H29)

ここでは、先述の 3.1.1 節で作製したガラス固化体のうち、ガラス均質性と Cs 固定化率 95% 以上 (3.1.1. (3) 節参照) の両者を満足するいくつかのガラス固化体について、マイクロチャネル流水試験法により溶解試験を実施し、初期溶解速度 (r_0) の溶液 pH 依存性を測定した。試験条件を表 3.1.3-1 に示す。反応溶液は 10^{-3} M KCl 溶液とし、KOH または HCl 試薬を適量加えて目的の pH に調整した。ここで、溶液 pH は温度によって変化するため、熱力学平衡計算コード PHREEQE を用いた計算結果から試験温度である 90°C において設定 pH (3、4、5.6、9) となる様に調整した。溶解試験により得られる反応後溶液を一定期間毎にサンプリングし、溶液中の各元素の濃度を ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析装置 7500C、Agilent 製) を用いて測定し、ガラス溶解速度を求めた。ガラス固化体は多種の元素から成り、その含有量 (濃度) は元素によって異なるため、溶液への溶解量および溶解速度も元素毎に異なる。従って、ガラス溶解速度はガラス組成を考慮して次式に示す規格化溶解速度 NR_i を用いて整理した[2, 3]。 NR_i は各元素の溶解速度をガラス全体の溶解速度に換算した値であり、ガラス中の各元素がその組成比に従ってガラス表面から調和的 (congruent) に溶解する場合、 NR_i は全ての元素で同一の値となる。

$$NR_i [\text{g/m}^2/\text{d}] = \frac{NL_i}{\Delta t} = \frac{C_i}{\Delta t} \frac{1}{f_i} \frac{V}{S} \quad (3.1.3 - 2)$$

NL_i : i 元素の規格化質量減少量 (規格化溶解量 Normalized elemental mass loss [g/m^2])

Δt : 各サンプリング時間 [day]

C_i : サンプリング溶液中の i 元素濃度 [g/m^3]

f_i : 反応前ガラス試料中の i 元素重量分率 [-]

V : サンプリング溶液体積 [m^3]

S : 反応表面積 [m^2]

表 3.1.3-1 ガラス固化体初期溶解速度 (r_0) の溶液 pH 依存性評価の試験条件 (H28-29)

試験法	マイクロチャンネル流水試験法 (MCFT)
ガラス試料	Cs(1wt%)吸着ゼオライト溶融ガラス固化体 (形状: 40mm×10mm×4mm、表面 1 μm DP 研磨) <ul style="list-style-type: none"> • 融剤: Na₂B₄O₇ 30wt%+Li₂O0wt%、溶融温度: 1100°C • 融剤: Na₂B₄O₇ 30wt%+Li₂O5wt%、溶融温度: 1050°C • 融剤: Na₂B₄O₇ 30wt%+Li₂O10wt%、溶融温度: 1000°C
反応溶液	pH3, 4, 5.6, 9 (10 ⁻³ mol/L KCl 溶液: HCl, KOH にて pH 調整)
マイクロチャンネル容積	20mm×2mm×0.16mm
反応表面積	20mm×2mm
流速	5 $\mu\text{L}/\text{min}$ or 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ (マイクロチャンネル中流速: 16mm/min or 64mm/min)
SA/V 比	6300m ⁻¹
温度	90°C
雰囲気	大気中
反応期間	~100hr (~5d)
分析	液相: ICP-MS による Si, B, Al, Na 濃度測定

溶液 pH5.6 の条件における各元素の規格化溶解速度 NR_i の測定結果を反応時間の関数として図 3.1.3-2 に示す。各元素は非調和的 (incongruent) に溶解し、可溶性の元素である Na、B、Cs の規格化溶解速度は Si に比べて数倍大きく、ガラス表面から選択的に溶解し、また、溶解速度は時間とともに減少することが分かる。一方、Si の規格化溶解速度は時間によらずほぼ一定であることが分かる。次に、Si の規格化溶解速度 NR_{Si} の時間変化について、スケールを拡大して示した結果を図 3.1.3-3 に示す。Si の溶解速度は試験期間 3 日目以降ほぼ一定の値に収束することが分かる。ここで、Si はガラスマトリクスの主要構成元素であり、その溶解速度はガラスマトリクスの溶解速度と見なすことができる。また、反応後溶液中の Si 濃度はいずれも ppb オーダーであり、前節の (3.1.3.1) 式に示す溶解平衡時の Si 濃度 (飽和濃度 C_{sat} 、pH5.6、90°C では ~180 ppm) に比べて 3 桁以上小さい。従って、(3.1.3.1) 式中の化学親和力の項 $[1-(Q/K)]$ を 1 と見なせ、この Si 溶解速度 (試験期間 3 日目以降の一定値) を初期溶解速度 r_0 と見なすことができ、その値は 0.44 [$\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$] となった。

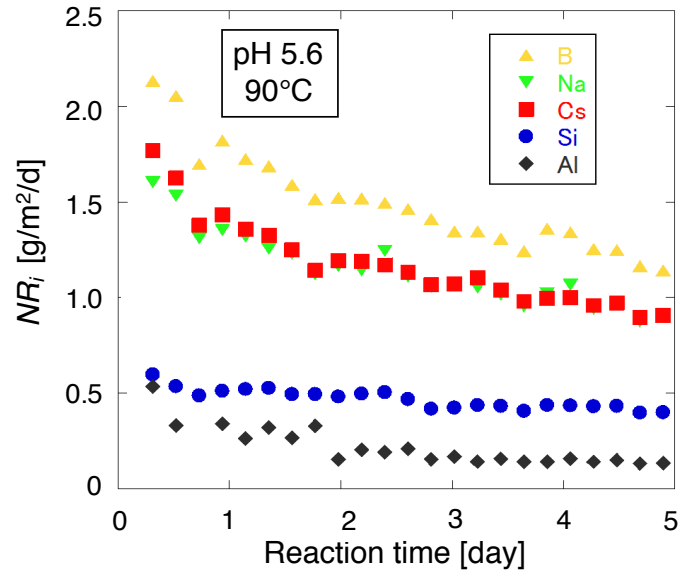


図 3.1.3-2 各元素の規格化溶解速度 NR_i の時間変化 (pH5.6、90°C) (H28)
 (Cs(1wt%)吸着ゼオライト溶融ガラス固化体 (融剤 $Na_2B_4O_7$: 30wt%、溶融温度 1100°C))

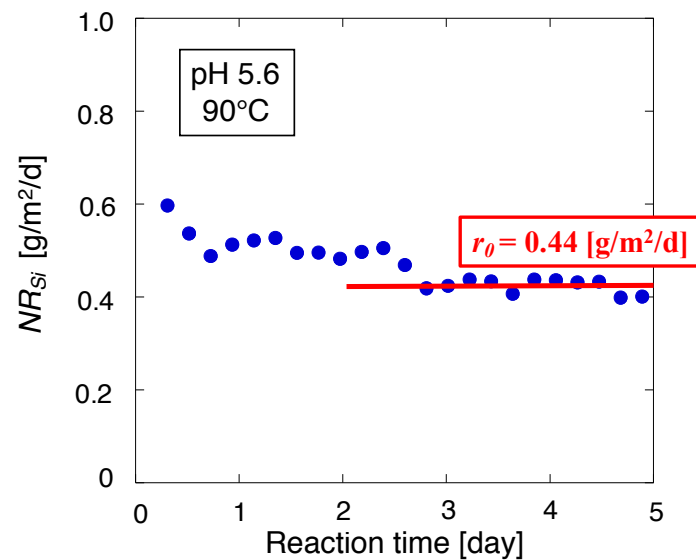


図 3.1.3-3 Si の規格化溶解速度 NR_{Si} の時間変化 (pH5.6、90°C) (H28)
 (Cs(1wt%)吸着ゼオライト溶融ガラス固化体 (融剤 $Na_2B_4O_7$: 30wt%、溶融温度 1100°C))

同様にして pH3、pH4 および pH9 における初期溶解速度 (r_0) を求め、pH5.6 の結果と合わせて図 3.1.3-4 に示す。図にはまた、これまでに報告されている高レベルガラス固化体 (国際標準 6 成分模擬ガラス ISG) の結果[3]を比較として示している。図より、いずれのガラス固化体も高レベルガラス固化体 (ISG) と同程度の初期溶解速度を示し、また、pH4 を底とする「V-shape」の pH 依存性を示すことが分かった。また、 Li_2O を添加したガラス固化体は添加しないガラス固化体に比べてアルカリ領域では溶解速度が低く、酸性領域では溶解速度が高くなることが分か

った。また、融剤に少量（5wt%程度）の Li_2O を添加することで酸性からアルカリ性の全 pH における初期溶解速度の平均値が最も低くなることが分かった。

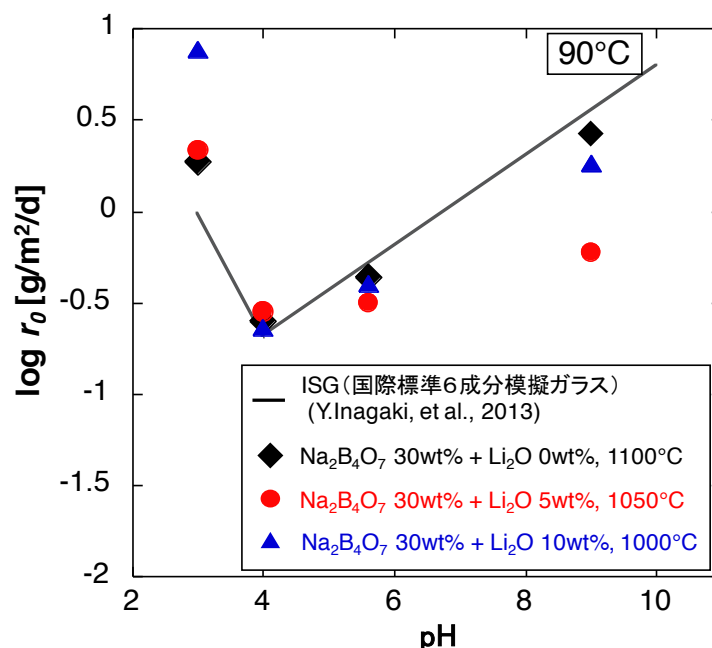


図 3.1.3-4 各種ガラス固化体の初期溶解速度 (r_0) の pH 依存性 (90°C) (H28-29)

(3) ガラス固化体の初期溶解速度の温度依存性 (H28~H29)

ここでは、先述の 3.1.1 節で作製したガラス固化体のうち、ガラス均質性と Cs 固定化率 (95% 以上) の両者を満足する 2 種類のガラス固化体について、前節と同様にマイクロチャンネル流水試験法により溶解試験を実施し、初期溶解速度 (r_0) の温度依存性を測定した。試験条件を表 3.1.3-2 に、得られた初期溶解速度をアレニウスプロットとして図 3.1.3-5 に示す。図より、融剤に Li_2O を添加しないガラス固化体の初期溶解速度は、90°C においては高レベルガラス固化体 (ISG) とほぼ同じであるが、50°C においては ISG に比べて一桁程度小さい値を示すことが分かった。一方、 Li_2O を 5wt% 添加したガラス固化体の初期溶解速度は、90°C と 50°C のいずれにおいても ISG に比べて一桁程度小さい値を示すことが分かった。このことから、融剤に少量 (5wt% 程度) の Li_2O を添加することでガラス固化体の耐久性が有意に向上することが分かった。

表 3. 1. 3-2 ガラス固化体初期溶解速度 (r_0) の温度依存性評価の試験条件 (H28-29)

試験法	マイクロチャンネル流水試験法 (MCFT)
ガラス試料	Cs(1wt%)吸着ゼオライト溶融ガラス固化体 (形状: 40mm×10mm×4mm、表面 1 μ m DP 研磨) ・融剤: Na ₂ B ₄ O ₇ 30wt%+Li ₂ O0wt%、溶融温度: 1100 $^{\circ}$ C ・融剤: Na ₂ B ₄ O ₇ 30wt%+Li ₂ O5wt%、溶融温度: 1050 $^{\circ}$ C
反応溶液	pH9 (10 ⁻³ mol/L KCl 溶液: HCl, KOH にて pH 調整)
マイクロチャンネル容積	20mm×2mm×0.16mm
反応表面積	20mm×2mm
流速	5 μ L/min or 20 μ L/min (マイクロチャンネル中流速: 16mm/min or 64mm/min)
SA/V 比	6300m ⁻¹
温度	50, 90 $^{\circ}$ C
雰囲気	大気中
反応期間	~100hr (~5d)
分析	液相: ICP-MS による Si, B, Al, Na 濃度測定

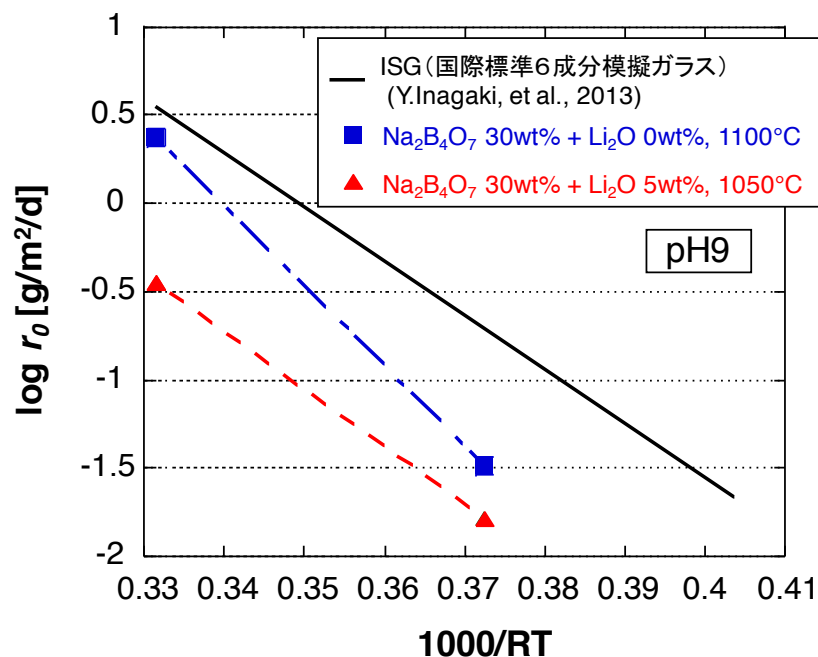


図 3. 1. 3-5 各種ガラス固化体の初期溶解速度 (r_0) の温度依存性 (pH9) (H28-29)

(4) ガラス固化体溶解挙動の酸化還元雰囲気依存性 (H28)

ここでは、先述の 3. 1. 1 節で作製したガラス固化体のうち、融剤: Na₂B₄O₇ 30wt%、溶融温度: 1100 $^{\circ}$ C の条件で作製したガラス固化体について溶解試験を実施し、ガラス溶解挙動の酸化還元雰

雰囲気依存性を評価した。還元雰囲気での溶解試験は（アルゴン 95%+水素 5%）混合ガスで置換した真空型グローブボックス（UN-1200L 型、UNICO 製）内で実施した。なお、グローブボックス内には前節で用いたマイクロチャンネル流水試験装置を設置することが難しいため、MCC-1 試験法に準拠した静的試験を実施した。これに対応して酸化雰囲気での溶解試験は同様の静的試験を大気中で実施した。試験条件を表 3.1.3-3 に示す。

表 3.1.3-3 ガラス固化体溶解挙動の酸化還元雰囲気依存性評価の試験条件（H28）

試験法	静的溶解試験（MCC-1 に準拠）
ガラス試料	ゼオライト溶融ガラス固化体 (形状：粒径 150–300 μm 粉末、比表面積：0.088m ² /g) ・融剤：Na ₂ B ₄ O ₇ 30wt%+Li ₂ O0wt%、溶融温度：1100°C
反応溶液	10 ⁻³ mol/L KCl 溶液：pH9（HCl, KOH にて pH 調整）
固／液比	1g／100 ml
SA/V 比	880 m ⁻¹
温度	25°C
雰囲気	酸化雰囲気：大気中 還元雰囲気：（アルゴン 95%+水素 5%）混合ガス
反応期間	～190hr（～8d）
分析	液相：ICP-MS による Si, B, Fe 濃度測定

ガラス試料をジルコニア乳ばち中で粉砕しステンレス製メッシュを用いて粒径 150–300 μm の粉末状に整粒した。その比表面積は BET 比表面積計による測定で 0.088m²/g であった。次に、反応溶液を以下のように準備した。還元雰囲気での溶解試験では、まず、（アルゴン 95%+水素 5%）混合ガスで置換したグローブボックス内に脱イオン水 2L を密封型ポリプロピレン容器に入れて搬入し、触媒として白金メッシュを投入した後、多孔質アルミナ製バブラーを用いて同混合ガスで約 1 時間バブリングを行う事で脱イオン水中の溶存酸素および二酸化炭素を除去した。次に、pH メーターと Eh メーター（ORP 電極：Pt/Ag/AgCl 電極）をグローブボックス内に搬入し、バブリング後の脱イオン水の pH および Eh を測定した。その結果、pH=6.96(24.5°C)、Eh=-320[mV vs SHE]の値が得られた。この値を水（H₂O）の安定状態図にプロットした結果を図 3.1.3-6 に示す。ここで、水の安定領域は以下の 2 つの反応で規定される。



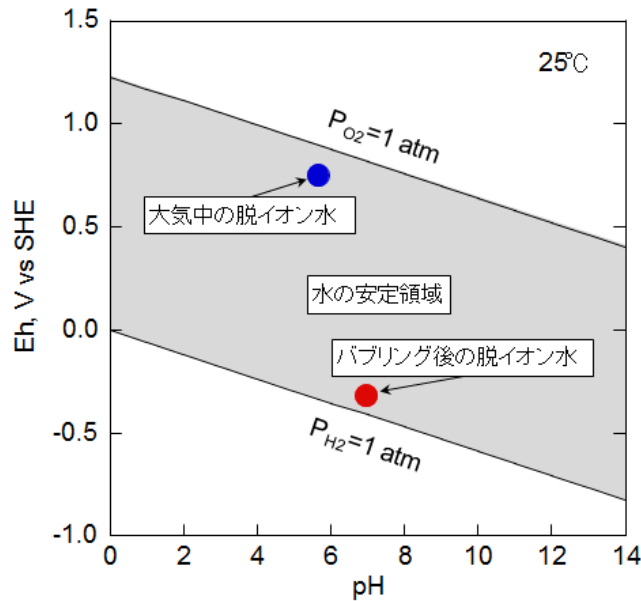


図 3. 1. 3-6 水 (H₂O) の安定状態図

図中の縦軸の Eh (酸化還元電位) は酸化還元の強さを表す指標であり、一般的に、大きな値 (+側) は酸化雰囲気、小さな値 (-側) は還元雰囲気であることを示す。図よりバブリング後の脱イオン水の pH/Eh は水の安定下限付近に位置し、本方法により強い還元雰囲気を作成維持できることが分かった。また、酸化雰囲気である大気中 ($P_{O_2}=0.2\text{atm}$, $P_{CO_2}=0.0004\text{atm}$) で測定した脱イオン水の pH/Eh は、 $\text{pH}=5.65$ (25°C)、 $\text{Eh}=+750$ [mV vs SHE] 程度で強い酸化雰囲気であり、酸化雰囲気と還元雰囲気の両者の脱イオン水を得た。これらの脱イオン水にそれぞれ KCl 試薬を溶解させて 10^{-3}M KCl 溶液とし、さらに KOH 試薬を加えて pH9 に調整した。これらの反応溶液と先述のガラス試料 (粉末状) をテフロン製密封容器に入れ、酸化、還元各雰囲気において室温での静的溶解試験を行った。試験期間中、一定期間毎に反応溶液の pH/Eh を測定し、また、反応溶液の一部を分取して各元素の濃度を ICP-MS を用いて測定し、次式に示す各元素の規格化質量減少 (NL_i) を求めた。ここで、各記号の定義は前節 (3. 1. 3. 2) 式と同じである。

$$NL_i [\text{g}/\text{m}^2] = \frac{1C_i V}{f_i S} \quad (3.1.3 - 5)$$

ガラス固化体に含まれる元素のうち、酸化還元雰囲気により酸化状態や化学形が変化し溶解挙動が変化する可能性がある元素 (redox active element) は、ゼオライトの少量添加成分として含まれる Fe (鉄) のみである。Fe は酸化雰囲気では Fe(III) の酸化状態をとり水に対する溶解度は極めて低い、還元雰囲気では Fe(II) の酸化状態となり Fe^{2+} の化学形である程度の濃度まで溶存できる (pH9 では 10^{-6}mol/L 程度)。Fe はガラス固化体中で Fe_2O_3 (Fe(III)) の化学形で存在しており、還元雰囲気での溶解試験時にガラス表面で速やかに還元されて Fe(II) になれば、ガラスからの溶解速度および溶解量が酸化雰囲気の場合に比べて増加するはずである。従って、ここではガラス固化体の溶解挙動としてその主要構成元素である Si、B と共に Fe の溶解に着目し

て測定を行った。なお、 NL_i の算出にあたりゼオライト中の Fe 含有量は Fe_2O_3 で 4.0% と仮定した [6]。

酸化還元各雰囲気での溶解試験における溶液 pH と Eh の時間変化を図 3.1.3-7 に示す。酸化雰囲気での試験では試験初期に溶液 pH が 7.5 まで低下したが、これは大気中の CO_2 が溶液中にゆっくりと溶解したためと考えられる。一方、還元雰囲気の試験では溶液 pH がわずかに上昇したが、これはガラスからの Na の溶解によるものと考えられる。溶液 Eh については pH 変化に応じてわずかに変化した。酸化還元いずれの雰囲気も試験期間中にわたって十分に維持されていることが分かる。

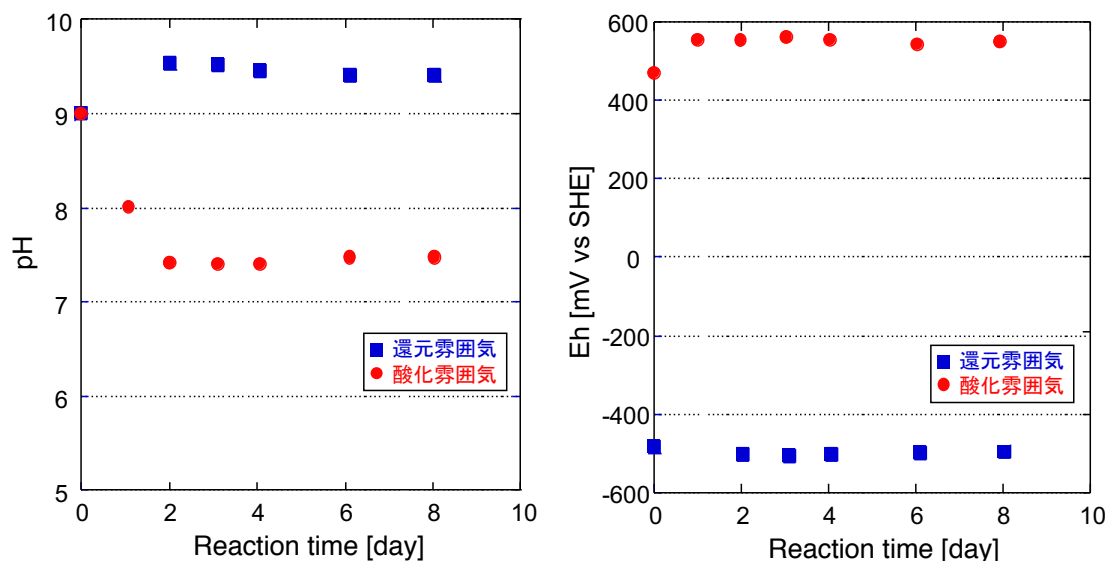


図3.1.3-7 酸化還元各雰囲気での溶解試験における溶液pH/Ehの時間変化 (H28)

酸化還元各雰囲気での溶解試験における各元素の規格化質量減少量 (NL_i) の時間変化を図 3.1.3-8 に示す。先述の様に、還元雰囲気の溶解試験においてガラス中の Fe がガラス表面で速やかに還元されて Fe(II) になれば、ガラスからの溶解速度および溶解量が酸化雰囲気の場合に比べて増加するはずである。図 3.1.3-8 より、Fe の NL_i の値を酸化還元雰囲気で比較すると、いずれの雰囲気でも測定下限付近 (実濃度で 10^{-8} mol/L 程度) またはそれ以下の極めて低い値となり、両雰囲気間で溶液 pH に多少の違いがあるものの、酸化還元雰囲気による明確な違いは確認できない。従って、還元雰囲気においてもガラス表面での Fe の還元反応は極めてゆっくりとしか進行せず、大半は Fe(III) (Fe_2O_3 、 $Fe(OH)_3$ 、 $FeOOH$ 等) としてガラス表面に析出し、ガラスからの溶解速度および溶解量は酸化雰囲気と同様に極めて低いものと判断された。

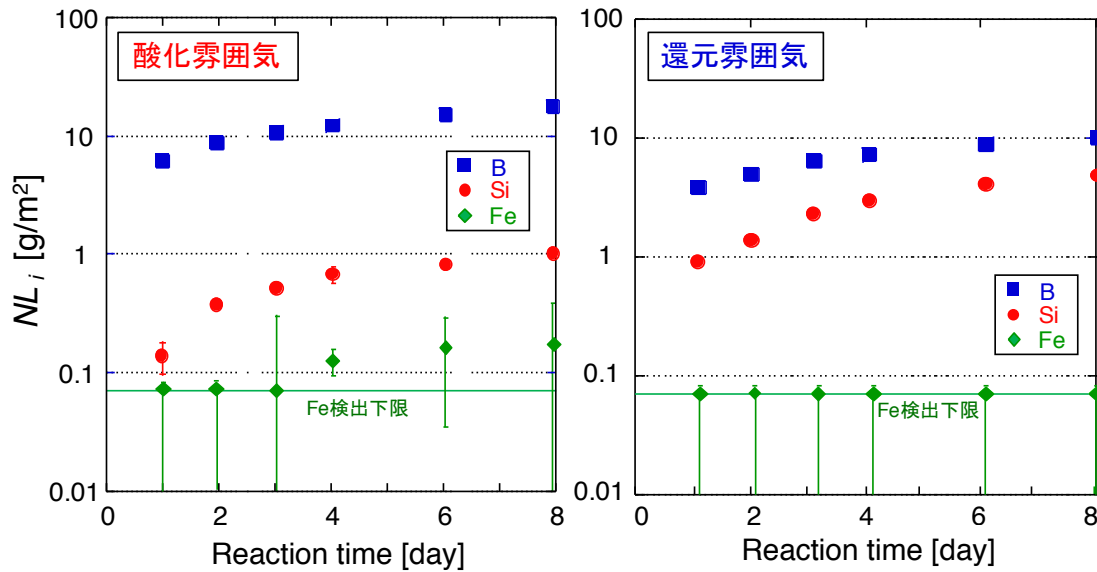


図3. 1. 3-8 酸化還元各雰囲気での溶解試験における各元素の規格化質量減少量 (NL_i) (H28)

(5) 英国側機関で作製した固化体試料の初期溶解速度 (H29)

先述の3. 1. 1節で作製した英国側機関で作製した固化体のうち、シェフィールド大学で作製したHIP固化体 (表3. 1. 1-10、図3. 1. 1-8) について、先述のガラス固化体と同様にマイクロチャンネル流水試験法を用いて初期溶解速度 (r_0) を測定した。その試験条件を表3. 1. 3-4 に示す。なお、インペリアルカレッジロンドンで作製した鉛ホウケイ酸ガラス固化体については、多数のクラックおよび空隙が存在するため非常に脆く、マイクロチャンネル流水試験に必要な平滑な表面を得ることができなかつたため、測定は実施できなかった。

表3. 1. 3-4 HIP固化体初期溶解速度 (r_0) 評価の試験条件 (H29)

試験法	マイクロチャンネル流水試験法 (MCFT)
固化体試料	HIP 固化体 HIP 温度 : 1250°C、圧力 : 110MPa、時間 : 4h (形状 : 40mm×10mm×4mm、表面 1μm DP 研磨)
反応溶液	pH9 (10^{-3} mol/L KCl 溶液 : HCl, KOH にて pH 調整)
マイクロチャンネル容積	20mm×2mm×0.16mm
反応表面積	20mm×2mm
流速	5μL/min (マイクロチャンネル中流速 : 16mm/min)
SA/V 比	6300m ⁻¹
温度	90°C
雰囲気	大気中
反応期間	~100hr (~5d)
分析	液相 : ICP-MS による Si, B, Al, Na 濃度測定

HIP固化体の初期溶解速度 (r_0) の測定結果をガラス固化体の結果 (図3.1.3-4) と合わせて図3.1.3-9に示す。HIP固化体の初期溶解速度は、90°C、pH9の条件においては先述のガラス固化体と同程度となることが分かる。なお、本測定では今後は90°C、pH9の条件のみの測定であったが、今後はそのpH依存性や温度依存性を評価するとともに、HIP固化体からのCsの溶解挙動についても詳細に評価することが必要である。

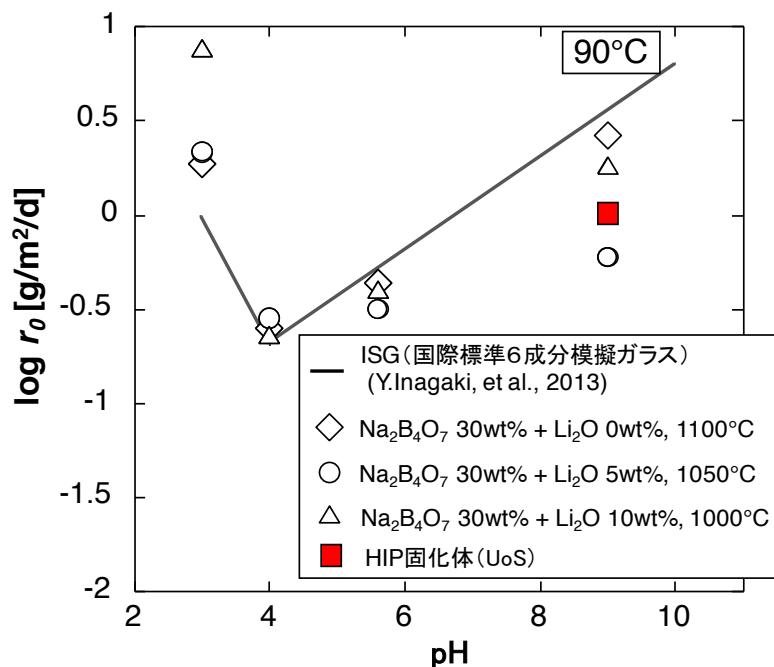


図3.1.3-9 HIP固化体の初期溶解速度 (r_0) (90°C、pH9) (H29)

参考文献

- [1] Civilian Radioactive Waste Management System Management and Operating Contractor: High Level Waste Glass Degradation. ANL-EBS-MD-000016(2000).
- [2] Y.Inagaki, H.Makigaki, K.Idemitsu, T.Arima, S.Mitsui, K.Noshita, Initial dissolution rate of a Japanese simulated high-level waste glass P0798 as a function of pH and temperature measured by using micro-channel flow-through test method, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol.49, No.4, pp.438–449(2012).
- [3] Y.Inagaki, T.Kikunaga, K.Idemitsu, T.Arima, Initial dissolution rate of the International Simple Glass as a Function of pH and Temperature Measured by Using Micro-channel Flow-through Test Method, International Journal of Applied Glass Science, Vol.4, No.4, 317-327(2013).
- [4] Material Characterization Center, Nuclear Waste Materials Handbook, DOE/TIC 11400, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, USA(1981).
- [5] B.P.McGrail, D.K.Peeler, Evaluation of the single-pass flow-through test to support a low-activity waste specification, PNL-10746, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, USA(1995).
- [6] L.R.Eisenstatt, Description of the West Valley Demonstration Project Reference High-Level Waste Form and Canister, DOE/NE/44139-26(1986).

3.1.4 溶融ガラス固化体性能の総合評価 (H29)

ここでは、前述の「3.1.1 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（コールド試験）」「3.1.2 溶融ガラス固化体の熱伝導率測定」「3.1.3 溶融ガラス固化体の化学的耐久性評価」の結果から溶融ガラス固化条件と固化体性能の相関を評価し、また、後述の「3.2 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化条件と固化体基礎物性評価」の結果と合わせて、ガラス固化体の製造、保管、処分の総合的観点から最適な溶融ガラス固化条件を評価した。さらに、英国側（シェフィールド大：UoS、インペリアルカレッジロンドン：ICL）で実施した HIP 固化および鉛ホウケイ酸ガラス固化の評価結果と合わせて、固化体の製造、保管、処分の総合的観点から吸着材廃棄物の最適な固化方法、固化条件を評価した。

(1) ガラス均質性、核種固定化のための溶融ガラス固化条件

吸着材廃棄物の溶融ガラス固化にあたり、まず始めに検討すべき条件は均質なガラス固化体を作製できることであり、また、Cs や Sr といった放射性核種をガラス固化体中に固定化できることである。福島第一原子力発電所の汚染水処理で発生した吸着材廃棄物（合成チャバザイト IE96）の溶融ガラス固化体については、「ガラスの均質性」と「核種固定化率」に関する前述の様々な試験・評価から、適切な溶融ガラス固化条件として以下の条件が導かれる。

- ・ ガラス融剤： $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (30wt%程度) + Li_2O または Na_2O (0-10wt%)
- ・ 溶融温度：1000-1100°C
- ・ 溶融時間：30 分-3 時間

放射性核種の固定化について、上記の条件において Sr はほとんど揮発せず固化体中に固定化されるが、Cs はガラス融剤の添加量の増加、溶融温度の上昇、溶融時間の増加とともに揮発が進み、固定化率が減少する。また、Cs の揮発率（または固定化率）は固化体の大きさ（重量または体積）にも依存して変化し、固化体が小さいと S/V（表面積/体積）比が大きくなり、Cs の揮発が増加する。従って、Cs 揮発率（または固定化率）の速度論的評価を基に、融剤の添加量、溶融温度、溶融時間、固化体の大きさを上記条件の範囲で適切に調整することが重要である。

ガラス均質性については吸着剤である合成チャバザイトの溶け残りとともに、ガラス中の気泡の生成が問題となる。この気泡は主に融剤として添加する炭酸塩（ Li_2O および Na_2O は炭酸塩として添加する）の分解で発生する CO_2 ガスが集合して形成される。 Li_2O と Na_2O を比較した場合、 Li_2O の方がガラス転移点を下げ溶融ガラスの粘性を下げ溶融ガラス中のガスの移動を容易にする効果が大きく、最終的に気泡の生成を抑制する効果が大きいと考えられる。従って、融剤としては Li_2O の方が優れている。また、気泡の生成を抑制する方法として、ガラス溶融プロセスの途中で溶融温度よりも低い温度（750°C程度）で一定期間保持することも有効である。

(2) 製造容易性の観点からの溶融ガラス固化条件

実際のガラス固化体の製造にあたり重要な条件の一つは、溶融温度または処理温度が低いことである。温度が低ければ製造装置材料の劣化を抑制でき、管理が容易で安全性も高く、また、投入するエネルギーも少なく済む。また、放射性核種の固化体中への固定化率も重要な条件となる。固定化できない核種は回収して再度固化する必要があるため、処理設備の複雑化を避け二次廃棄物の発生量を抑制する観点から重要な条件となる。前述の評価より、融剤に Li_2O を少量添加することで Cs 固定化率を高く保ったまま溶融温度を 50-100°C 下げることが可能である。従って、

溶融温度の観点から適切な溶融ガラス固化条件として以下の条件が導かれる。

- ・ ガラス融剤： $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (30wt%程度) + Li_2O (2.5-10wt%)
- ・ 溶融温度：1000-1050°C
- ・ 溶融時間：Cs 揮発の速度論的評価を基に、融剤の添加量、溶融温度、溶融時間、固化体の大きさから評価

(3) 固化体の保管、処分の観点からの溶融ガラス固化条件

製造したガラス固化体の保管および最終処分において重要な固化体性能は、固化体の発熱による温度上昇を抑えるための高い熱伝導性と、長期間にわたる大気や水との接触時の優れた化学的耐久性である。なお、本試験で用いたホウケイ酸ガラスは本質的に化学的耐久性が高い材料であり、高レベル放射性廃棄物の安定固化にも使用される材料である。

固化体の熱伝導率については、前述の評価より、ガラスの化学組成依存性は小さく、一方、ガラス中の気泡や分離相の存在により熱伝導率が低下することが分かっている。従って、先に示した気泡の生成が少ない溶融ガラス固化条件を選定する必要がある。また、化学的耐久性については、その指標の一つである初期溶解速度の評価から、適切な溶融ガラス固化条件として以下の条件が導かれる。

- ・ ガラス融剤： $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (30wt%程度) + Li_2O (5wt%程度)
- ・ 溶融温度：1000-1050°C
- ・ 溶融時間：Cs 揮発の速度論的評価を基に、融剤の添加量、溶融温度、溶融時間、固化体の大きさから評価

(4) 総合評価

本評価では、福島第一原子力発電所の汚染水処理で発生した吸着材廃棄物（合成チャバザイト IE96）の安定固化を対象としてホウケイ酸ガラスによるガラス固化を選定し、その固化条件を複数の観点から総合的に評価し、最適な固化条件として以下の条件を導いた。

- ・ ガラス融剤： $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (30wt%程度) + Li_2O (5wt%程度)
- ・ 溶融温度：1000-1050°C
- ・ 溶融時間：Cs 揮発の速度論的評価を基に、融剤の添加量、溶融温度、固化体の大きさから評価

なお、この条件は実験室スケール（最大数十 g オーダーの試料）の基礎試験により評価した結果であり、実規模のガラス固化体製造への適用には更なる検討が必要である。実際の吸着材廃棄物は ton オーダーで存在し、実際に作製するガラス固化体は一体あたり数十～数百 kg 程度になると考えられることから、実規模のガラス固化体を安全、確実、効率的に作製するための工学的な研究開発が今後の課題であり、その早急な実施が望まれる。

一方、英国側機関においては吸着剤廃棄物の HIP 固化試験（UoS）および鉛ホウケイ酸ガラス固化試験（ICL）が実施されている。このうち HIP 固化については、最適な固化条件の検討のもと実際に実験室規模の緻密な HIP 固化体が作製され、既に実用段階に近い状況にある。その固化体の性能について、日本側において熱伝導率および化学的耐久性（初期溶解速度）を測定評価した結果、日本側で作製したホウケイ酸ガラス固化体と同程度の性能を持つことが示された。HIP

固化法は、高温・高圧が必要なため大規模な処理施設が必要であるが、一方、二次廃棄物の発生が少ない事等の特徴を持つ。従って、HIP 固化も可能性のある固化方法の候補の一つと考えられる。一方、鉛ホウケイ酸ガラス固化については低融点のガラスを用いて低温で処理する事を目的とした方法であるが、現時点で最適な固化条件による緻密な固化体の作製には至っておらず、その性能もまだ十分に評価されていないことから、更なる開発が必要と判断される。

3.2 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化条件と固化体基礎物性評価 (H27~H29) (再委託先：東北大学)

3.2.1 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験 (コールド試験、ホット試験) (H27~H29)

本試験では、溶融ガラス固化条件がガラス固化体の基礎物性に及ぼす影響を評価するため、前節の「3.1.1. 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験 (コールド試験)」と同様の方法で模擬ゼオライト廃棄物の溶融ガラス固化を行った。まずはじめに、Cs および Sr を吸着していないゼオライト試料 (合成チャバザイト IE96) を用いて溶融ガラス固化体を作製し、ガラス融剤の種類／添加量および溶融温度をパラメータとして最適なガラス固化条件を検討した。次に、それらの結果を基に放射性の Cs (^{137}Cs) 及び Sr (^{85}Sr) を吸着させた模擬ゼオライト廃棄物を用いて溶融ガラス固化 (ホット試験) を行い、溶融ガラス固化過程での Cs 及び Sr の固定化率 (又は揮発脱離率) を評価した。また、合成チャバザイト IE96 とは別に、A 型ゼオライトおよび X 型ゼオライトについても同様の溶融ガラス固化試験を行い、その固化条件を評価した。

(1) 模擬ゼオライト廃棄物の溶融ガラス固化 (コールド試験) (H27~H29)

本試験では、前節の「3.1.1. 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験 (コールド試験)」と同様の方法で、模擬ゼオライト廃棄物の溶融ガラス固化を行った。ここでは、溶融ガラス固化条件がガラス固化体の基礎物性に及ぼす影響に着目し、Cs および Sr を吸着していないゼオライト試料 (合成チャバザイト IE96) を用いてガラス融剤の種類／添加量 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:30\text{wt}\% + \text{Na}_2\text{CO}_3:0-15\text{wt}\%$ 程度) および溶融温度 (1000~1150°C程度) をパラメータとしてガラス固化体を作製し最適なガラス固化条件を検討した。その結果を基に溶融ガラス固化過程での Cs 及び Sr の固定化率 (又は揮発脱離率) を評価するための放射性の Cs (^{137}Cs) 及び Sr (^{85}Sr) 吸着模擬ゼオライト廃棄物の作製条件を検討した。さらに、合成チャバザイト IE96 とは別に、A 型ゼオライトおよび X 型ゼオライトについても溶融ガラス固化試験を行い、その固化条件を評価した。

① 溶融ガラス固化試料の均質性の確認

ゼオライト試料 (合成チャバザイト IE96 : 約 1g) に所定量の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と Na_2CO_3 を加え混合した後、容量 5ml 程度のボート型アルミナ製のつぼに入れ、管状電気炉を用いて 1000°C または 1150°C にて加熱 (3 時間) 後、大気開放冷却によりガラス固化体を作製した。表 3.2.1-1 にその溶融ガラス固化条件を示す。 Na_2CO_3 は溶融過程で Na_2O に分解するため、表 3.2.1-1 では Na_2O に換算した量を示している。溶融ガラス固化後の試料の外観を図 3.2.1-1 に示す。外観観察より、溶融温度 1000°C (条件 No. 1~3) では一部未溶融のゼオライトが残っていることが確認されたが、 Na_2O 量の増加と共に未溶融部分が減少し、 Na_2O 量 4.5wt% (Na_2CO_3 量 15wt%) では未溶融部分がほぼ消失することが分かった。一方、溶融温度 1150°C (条件 No. 4~6) ではガラス融剤添加量に依存せず、いずれもゼオライトはほぼ完全に溶融し均質なガラスとなり、 Na_2CO_3 量の増加によって均質性が高まることが分かった。このように Na_2O の添加によってより低い溶融温度で均質なガラスが得られることが分かった。

表 3. 2. 1-1 ゼオライトの熔融ガラス固化条件とガラス均質性評価結果 (H27)

条件 No.	Na ₂ B ₄ O ₇ [wt%]	Na ₂ O [wt%]	熔融温度 [°C]	熔融時間 [h]	均質性*
1	30	0	1000	3	×
2		3.0		3	△
3		4.5		3	△
4		0	1150	3	○
5		3.0		3	○
6		4.5		3	○

* ○: ガラス均質性良、 △: 一部ゼオライト未熔融、 ×: 多量のゼオライト未熔融



条件No. 1
%Na₂B₄O₇30wt%, 1000°C, 3h



条件No. 4
Na₂B₄O₇30wt%, 1150°C, 3h



条件No. 2
Na₂B₄O₇30wt%+Na₂O3wt%, 1000°C, 3h



条件No. 5
Na₂B₄O₇30wt%+Na₂O3wt%, 1150°C, 3h



条件No. 3
Na₂B₄O₇30wt%+Na₂O4.5wt%, 1000°C, 3h



条件No. 6
Na₂B₄O₇30wt%+Na₂O4.5wt%, 1150°C, 3h

図 3. 2. 1-1 熔融ガラス固化後の試料外観 (H27)

② 各種ゼオライトの熔融ガラス固化

前述の合成チャバザイト IE96 とは別に、A 型ゼオライトおよび X 型ゼオライトについて同様の熔融ガラス固化を行った。ガラス熔融固化条件を表 3. 2. 1-2 に示す。熔融温度は 1050°C から 1150°C とし、融剤として Na₂B₄O₇ を 30wt% 添加した条件で熔融ガラス固化を行った。ここでゼオライト試料の重量は約 5g とし、また、るつぼは通常のアルミナ製るつぼを用いた。その結果、図 3. 2. 1-2 に示すようにいずれの固化条件においても均質なガラス固化体を得られ、各種のゼオライトについても同様の熔融ガラス固化の手法が適用できることが示唆された。

表 3. 2. 1-2 A 型ゼオライトおよび X 型ゼオライトの溶融ガラス固化条件 (H29)

条件 No.	ゼオライト	Na ₂ B ₄ O ₇ [wt%]	溶融温度 [°C]	溶融時間 [h]
1	A 型ゼオライト	30	1050	3
2			1100	
3			1150	
4	X 型ゼオライト	30	1050	
5			1100	
6			1150	



条件No. 1
(A型ゼオライト, 1050°C, 3h)



条件No. 2
(A型ゼオライト, 1100°C, 3h)



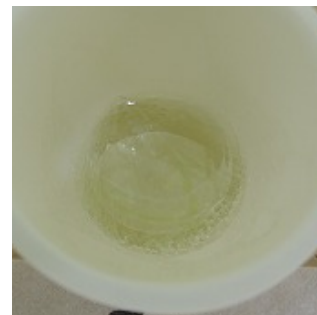
条件No. 3
(A型ゼオライト, 1150°C, 3h)



条件No. 4
(X型ゼオライト, 1050°C, 3h)



条件No. 5
(X型ゼオライト, 1100°C, 3h)



条件No. 6
(X型ゼオライト, 1150°C, 3h)

図 3. 2. 1-2 A 型ゼオライト及び X 型ゼオライトの溶融ガラス固化後の試料外観 (H29)

(2) 溶融ガラス固化時の Cs 固定化率評価(コールド試験) (H28)

ここではガラス溶融固化時の Cs の固定化率について非放射性 Cs を用いたコールド試験により評価した。まず、前節の「3. 1. 1. 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験(コールド試験)」と同様の方法で CsCl 水溶液 (2.26×10^{-4} mol/L, 1L) にゼオライト試料 (30g) を浸漬し、Cs を 1wt% 吸着させた模擬ゼオライト廃棄物を作製した。次に、前述の結果より、合成チャバザイト IE96 について均質なガラス固化体が得られる溶融温度である 1100°C にて溶融ガラス固化を行った。Cs を吸着させた模擬ゼオライト廃棄物 (約 1g) に所定量の H₃BO₃ と Na₂CO₃ を加えて混合した後、容量 5ml 程度のボート型アルミナ製のつぼに入れ、マッフル炉 (FO300、ヤマト科学株式会社

社) を用いて 20°C/min で 1100°C まで昇温した後、3 時間加熱保持し、大気開放冷却によりガラス固化体を作製した。その熔融ガラス固化条件を表 3.2.1-3 に示す。なお、先述のガラス固化においてはガラス融剤として $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と Na_2CO_3 (Na_2O) を用いたが (表 3.2.1-1、表 3.2.1-2)、ここでは Na_2O 添加量の影響を広範囲で確認するため B_2O_3 と Na_2CO_3 (Na_2O) を用いた。

表 3.2.1-3 Cs (1wt%) 吸着ゼオライトの熔融ガラス固化条件 (H28)

条件 No.	ゼオライト [wt%]	B_2O_3 [wt%]	Na_2O [wt%]	熔融温度 [°C]	熔融時間 [h]
1	81.9	18.1	0	1100	3
2	79.5	17.5	3.0	1100	3
3	76.5	16.8	6.7	1100	3
4	72.6	16.0	11.4	1100	3

熔融ガラス固化における Cs 固定化率を評価するため、XRF (X-ray Fluorescence : 蛍光 X 線分析装置) を用いて試料中の Cs 含有量を求めた。XRF 装置は、H28 年度に購入した波長分散小型蛍光 X 線分析装置 Supermini200 (株式会社リガク) を使用した。なお、Cs 固定化率の評価にあたっては、ガラス固化体を強酸を用いて全溶解し、溶解液中の Cs 量を ICP-MS を用いて測定する方法も併用した。強酸を用いた全溶解法では、まず、Cs 吸着 (1.0 wt%) ゼオライト及び表 3.2.1-3 の条件 No. 1 で作製したガラス固化体 5mg をそれぞれヒータブルビーカーに分取し濃硝酸 (68 %) を 3~4ml 加え表面温度 150°C のホットプレート上で加熱した。硝酸を蒸発させた後、濃硝酸 3~4ml とフッ化水素酸 (46 %) 約 300 μ l を加え、再度ホットプレート上で加熱した。ヒータブルビーカー内の試料がすべて溶解したことを確認し、溶液が干上がるまで加熱をつづけた後、硝酸 (0.5mol/L) を 10ml 加えて試料を全て溶解させた。この溶液の重量および体積を測定した後、0.45 μ m の混合セルロースフィルターにてろ過し、さらに硝酸 (0.5mol/L) で適宜希釈し ICP-MS (高分解能誘導結合プラズマ質量分析装置 ELEMENT 2TM ICP-MS、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製) により Cs 量を測定した。このようにして求めたゼオライト試料中の Cs 量とガラス固化体試料の Cs 量の比から Cs 固定化率を算出した。また、他の条件で作製したガラス固化体については、XRF を用いてガラス中の Cs/Fe の量比を測定し (Fe はゼオライト中に少量含まれる添加成分であり、ガラス熔融固化時に揮発しないため基準物質となる)、先述の強酸を用いた全溶解法で測定した Cs 固定化率の結果を基準として Cs 固定化率を評価した。得られた Cs 固定化率を図 3.2.1-3 に示す。図より、Cs の固定化率は Na_2O を添加しない場合で約 70% となり、また、 Na_2O 添加量とともに増加する結果となった。なお、この結果は前節の「3.1.1. 吸着材廃棄物の熔融ガラス固化試験 (コールド試験)」で得られた結果と整合せず、また、一般的な物理化学則とも整合しないことから、本測定法による Cs 固定化率の定量精度は十分ではないと判断され、測定プロセスの見直しが必要であることが分かった。特に強酸を用いた全溶解プロセスにおける Cs の溶け残りまたは Cs の揮発が定量精度悪化させる要因の一つと推測される。

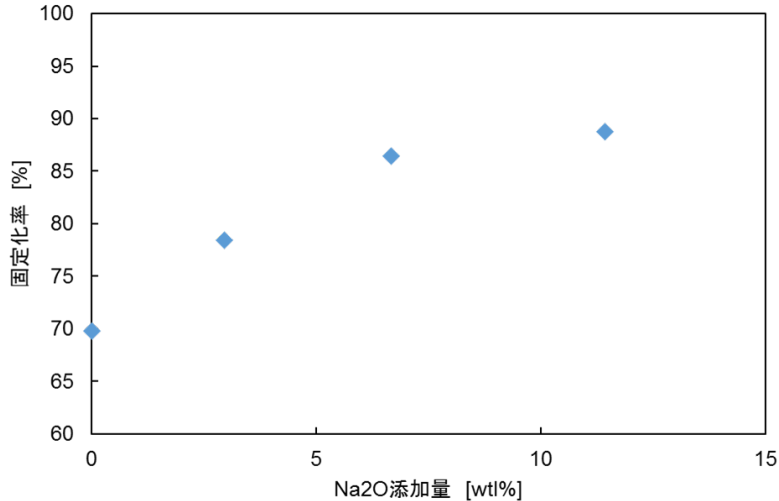


図 3.2.1-3 1wt%Cs 吸着ゼオライトのガラス溶融時における Cs 固定化率の Na₂O 添加量依存性 (溶融温度 1100°C、溶融時間 3h) (コールド試験) (H29)

(3) 放射性 Cs 及び Sr 吸着模擬ゼオライト廃棄物のガラス固化 (H28~H29)

本試験では、ガラス溶融固化時の核種の固定化率をより正確に評価することを目的として、放射性 Cs (¹³⁷Cs) 及び Sr (⁸⁵Sr) を吸着させたゼオライト試料の溶融ガラス固化を行い、固化前後の放射能測定により核種固定化率を評価した。ガラス融剤の添加量は Na₂B₄O₇ 30wt% (Na₂O: 9.2wt%, B₂O₃: 20.8wt%)を基準とし、さらに溶融温度を下げることを期待される Li₂O (添加試薬は Li₂CO₃) を添加して実験を行った。

模擬ゼオライト廃棄物の核種吸着量は、前述の非放射性 Cs を用いた試験と比較するため Cs 及び Sr 吸着量 (放射性+非放射性) を 1wt%とした。¹³⁷Cs を 671 Bq mL⁻¹ 含む全 Cs 濃度 1.7x10⁻³ mol L⁻¹ の CsCl 水溶液 210mL にゼオライト試料 7g を浸漬させて Cs (1wt%) 吸着ゼオライトを作製した。放射性 Sr (⁸⁵Sr) 吸着模擬ゼオライト廃棄物についても同様に調整した。放射能測定は日立アロカメディカル (株) 製の井戸型 NaI シンチレーションカウンター PS-201 を用いて行った。¹³⁷Cs は半減期 30.167 年で β⁻崩壊をして ^{137m}Ba に壊変する。^{137m}Ba の半減期は 2.552 分で ¹³⁷Cs の半減期に比べ圧倒的に短いため、¹³⁷Cs と ^{137m}Ba は永続平衡となっており、^{137m}Ba が放出する γ 線を測定することで ¹³⁷Cs の放射能を定量することができる。^{137m}Ba の壊変形式は主に核異性体転移で、662keV の γ 線を放出する。これより ¹³⁷Cs の放射能測定は、662keV の γ 線を計測して定量を行った。測定データは Ch 毎のカウントで出力されるので、Ch 数をエネルギーに変換した。今回は ²⁴¹Am の α 壊変により放出される 59.5keV の γ 線が 67Ch、¹³³Ba の EC 壊変により放出される 81.0keV の γ 線が 90Ch、303keV の γ 線が 320Ch であることから、エネルギー E(keV) を Ch の関数として以下の式(3.3-1)を用いて変換した。

$$E = 1.2016 \times 10^{-4} \times (\text{Ch})^2 + 0.91595 \times \text{Ch} - 2.4084 \quad (3.2.1-1)$$

放射能測定の一例として、 ^{137}Cs 吸着ゼオライトの γ 線スペクトル例を図 3.2.1-4 に示す。662keV で ^{137}Cs 由来とみられるピークが確認され、ブランク測定で得られたバックグラウンドから差し引くことで ^{137}Cs の計測値を算出した。

ガラス固化前後の放射能を比較するためには測定時の幾何学条件を等しくする必要がある。ここでは固化体試料を点線源と見なせるように、小型のアルミナ試料容器($\phi 5 \times 5\text{mm}$ 、リガク社製)に Cs 吸着ゼオライトとガラス融剤を混合した試料を合計約 20 mg 入れて熔融ガラス固化を行い、放射能測定を行った。また、放射線の自己吸収による測定誤差の影響を小さくするため、Cs 吸着ゼオライトとガラス融剤の混合試料をまず 1000°C で 3 時間加熱処理して放射能測定を行い、この試料の放射能を固定化率 100% と仮定した。その後、表 3.2.1-4 の条件で熔融ガラス固化を行い、固化体の放射能測定から Cs および Sr の固定化率を評価した。Cs 固定化率の測定結果を図 3.2.1-5 に、Sr 固定化率の結果を図 3.2.1-6 に示す。図 3.2.1-5 より、 Li_2O 添加量 10wt% の条件について熔融温度が高くなると Cs 固定化率が低下する傾向が確認された。また、 Li_2O 添加量が増加すると Cs 固定化率が低下する傾向が確認された。一方、Sr の固定化率はいずれの条件においてもほぼ一定で 93% 以上となり、本実験条件においては Sr の揮発は十分に小さいと考えられる。

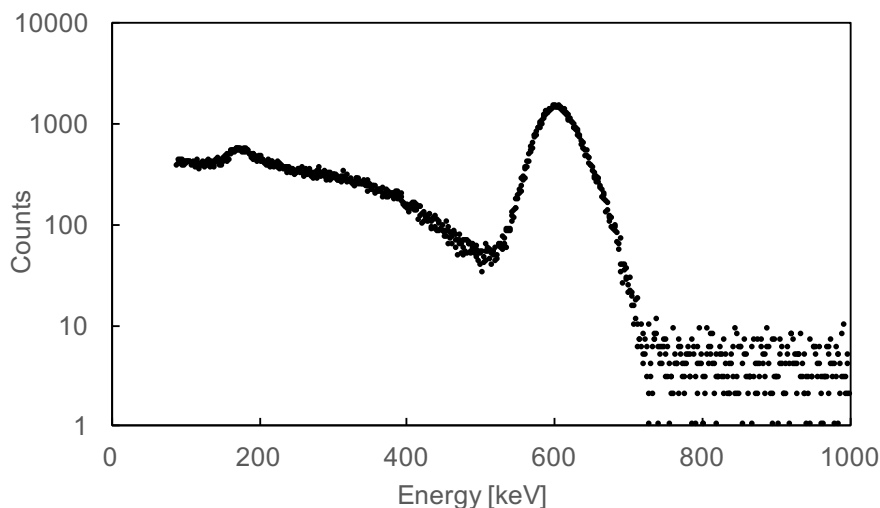


図 3.2.1-4 NaI シンチレーションカウンターを用いて測定した放射性 ^{137}Cs 吸着ゼオライトの γ 線スペクトル例 (H29)

表 3.2.1-4 放射性 ^{137}Cs , ^{85}Sr 吸着ゼオライトのガラス固化条件 (H29)
(ゼオライト試料 : Cs_{tot} , Sr_{tot} (1wt%) 吸着合成チャバザイト (IE-96))

条件 No.	ガラス融剤		熔融温度 [°C]	熔融時間 [h]
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Li_2O		
1	30	0	1100	3
2		5	1025	
3		10	1000	
4			1050	
5			1100	

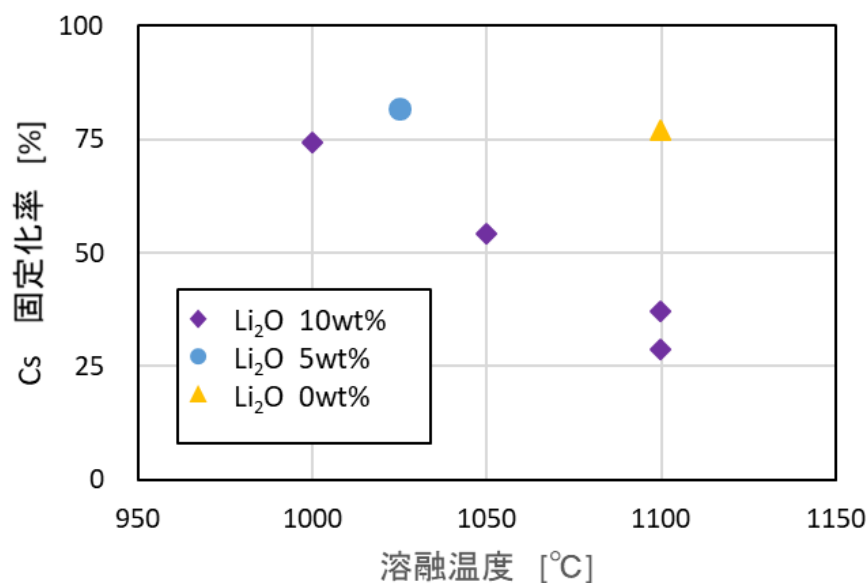


図 3.2.1-5 Cs(1wt%)吸着ゼオライトのガラス溶融時における Cs 固定化率の Li₂O 添加量依存性 (ホット試験) (H29)

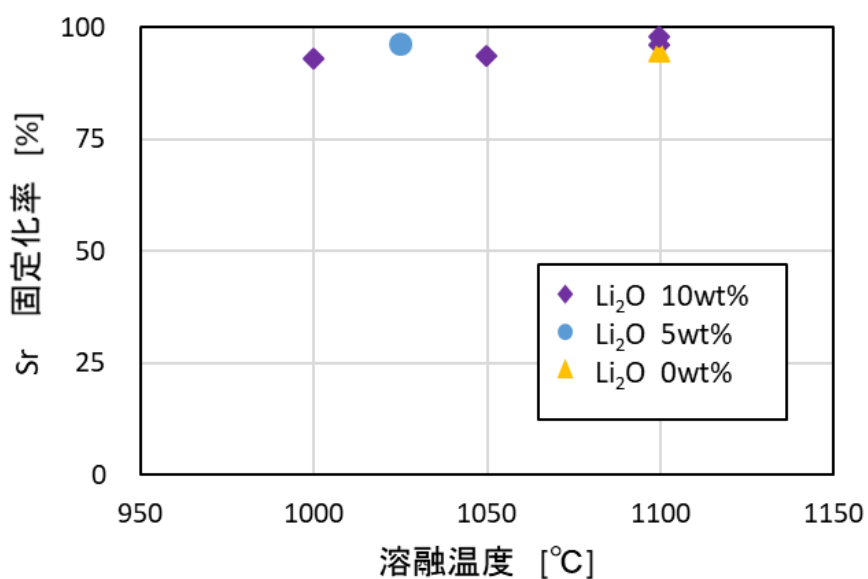


図 3.2.1-6 Sr(1wt%)吸着ゼオライトのガラス溶融時における Sr 固定化率の Li₂O 添加量依存性 (ホット試験) (H29)

ここで、図 3.2.1-5 に示す放射性 Cs を用いた Cs 固定化率の測定結果 (ホット試験) を前節の「3.1.1. 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験 (コールド試験)」で得られた結果 (図 3.1.1-6) と比較すると、溶融温度依存性及び Li₂O 添加量依存性の傾向は同じであるが、Cs 固定化率の絶対値はホット試験の方が有意に低い値となった。例えば、溶融温度 1025°C、Li₂O 添加量 5wt% の条件での結果を比較すると、コールド試験では Cs 固定化率が 98%程度であるのに対しホット試

験では 83%程度である。コールド試験とホット試験でゼオライトの Cs 吸着量 (1wt%) 及び溶融ガラス固化条件 (ガラス融剤の種類/量、溶融温度/時間) は全く同じであり、唯一異なるのは用いたゼオライト試料の絶対量である (コールド試験では 5g または 40g、ホット試験では 20 mg)。これは溶融プロセスでの Cs 揮発の評価には速度論的評価が必要であることを示唆するものである。溶融プロセスでの Cs の揮発は溶融ガラス表面で起こり、表面積当たりの Cs 揮発速度は温度が一定であれば一定と考えられる。一方、Cs 固定化率は揮発せずにガラス中に残った Cs 量の割合である。すなわち、表面積当たりの Cs 揮発速度及び揮発時間 (溶融時間) が同じであれば、Cs 固定化率 (または Cs 揮発率) はガラスの表面積/重量比 (S/M 比) によって変化することになる。ここで、Cs 揮発量が小さく、また、溶融ガラス中で Cs の移行速度が Cs 揮発速度よりも十分に速いと仮定すれば、Cs 揮発率 (Cs 揮発量/初期ガラス中 Cs 量) は以下のように表される。

$$Cs \text{揮発率} = \frac{Cs \text{揮発量}}{\text{初期ガラス中 Cs 量}} = \frac{\alpha St}{M} \quad (3.2.1-2)$$

α : 比例定数、 S : 試料表面積、 t : 揮発時間、 M : 試料重量

ここで球形試料を仮定すると、以下の関係が成り立つ。

$$S = 4\pi r^2, M = \rho V = \frac{4}{3}\rho\pi r^3 \text{ より}$$

$$Cs \text{揮発率} = \frac{\alpha St}{M} = \frac{\alpha t 4\pi r^2}{\frac{4}{3}\rho\pi r^3} = 3 \frac{\alpha t}{\rho r} \quad (3.2.1-3)$$

r : 試料半径、 ρ : 試料密度

また、試料の半径 r と体積 V の関係より、以下の関係が成り立つ。

$$r = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} V^{1/3} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \left(\frac{M}{\rho}\right)^{1/3}$$

$$Cs \text{揮発率} = 3 \frac{\alpha t}{\rho r} = 3 \frac{\alpha}{\rho} \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{-1/3} M^{-1/3} t = A M^{-1/3} t \quad (3.2.1-4)$$

A : 比例定数

すなわち、Cs 揮発率は試料重量 (M) のマイナス三乗根及び揮発時間 (t) に比例して変化することになる。ここで、ホット試験での試料重量を 20mg、コールド試験での試料重量を 10g とすれば、両者の重量比は 1/500 であり、揮発時間が同じであれば Cs 揮発率に約 8 倍の差が生じることとなる。実際の Cs 揮発率はホット試験で 17%程度 (Cs 固定化率約 83%)、コールド試験で 2%程度 (Cs 固定化率約 98%) であり、その差は 8 倍程度であることから、計算結果と試験結果は良く整合し、この速度論的評価は妥当であると判断される。

この速度論的評価の妥当性をさらに確認するには、(3.2.1-4)式から Cs 揮発率の揮発時間 (t) 依存性を評価することが有効である。そこで、ホット試験における Cs および Sr の固定化率 (揮

発率)を溶融時間をパラメータとして測定した。試験条件を表 3.2.1-5 に、Cs 固定化率及び Sr 固定化率の測定結果をそれぞれ図 3.2.1-7 及び図 3.2.1-8 に示す。Cs 固定化率の測定結果(図 3.2.1-7)では、Cs 固定化率が溶融時間にほぼ比例して減少しており、先述の速度論的評価の妥当性が確認できる。また、(3.2.1-4)式から、ホット試験とコールド試験の試料の重量比(1/500)においてコールド試験と同じ Cs 固定化率(揮発率)を得るための揮発時間は約 1/8 と計算され、コールド試験の溶融時間を 3 時間とすると対応するホット試験の溶融時間は約 23 分となる。図 3.2.1-7 より溶融時間 23 分における Cs 固定化率を外挿すると約 94%となり、これはコールド試験の結果(約 98%)に近いことから、この速度論的評価の妥当性が確認できる。従って、Cs 固定化率に影響を及ぼす溶融固化条件として、ガラス融剤や溶融温度に加え、ガラス試料の大きさと溶融時間も主要なパラメータになることが分かる。一方、Sr 固定化率の測定結果(図 3.2.1-8)については、いずれの溶融時間においても Sr 固定化率は 95%以上の高い値となるが、溶融時間の増加とともに Sr 固定化率がわずかに減少する傾向が見られ、Sr 固定化率についても同様の速度論的評価が妥当であると考えられる。

表 3.2.1-5 放射性 ^{137}Cs , ^{85}Sr 吸着ゼオライトのガラス固化条件(溶融時間依存性評価) (H29)
(ゼオライト試料: Cs_{tot} , Sr_{tot} (1wt%) 合成チャバザイト(IE-96))

模擬ゼオライト廃棄物	ガラス融剤		溶融温度 [°C]	溶融時間
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Li_2O		
・ Cs_{tot} (1wt%)吸着ゼオライト	30	5	1025	30+60+90 min
・ Sr_{tot} (1wt%)吸着ゼオライト				180min (連続)

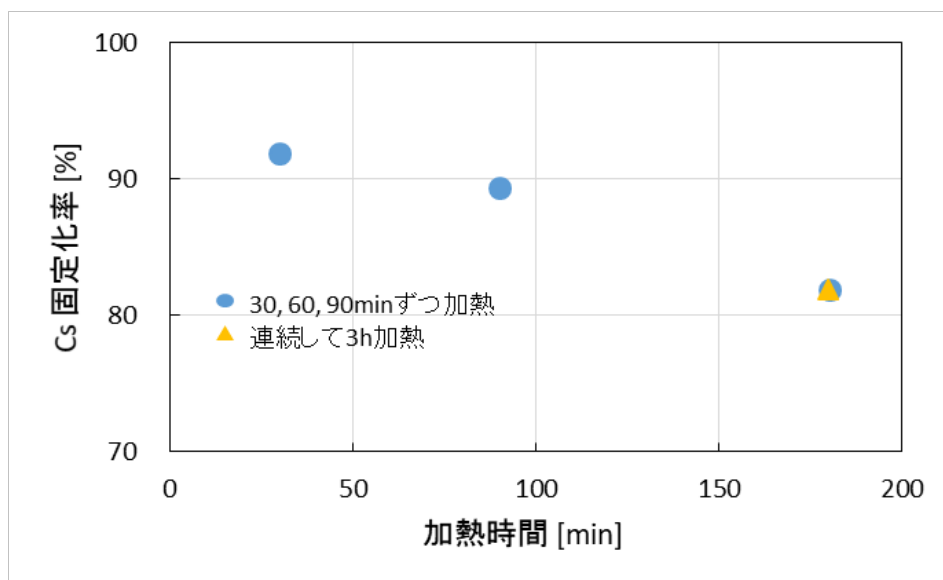


図 3.2.1-7 Cs(1wt%)吸着ゼオライトのガラス溶融時における Cs 固定化率の溶融時間依存性
(ホット試験) (H29)

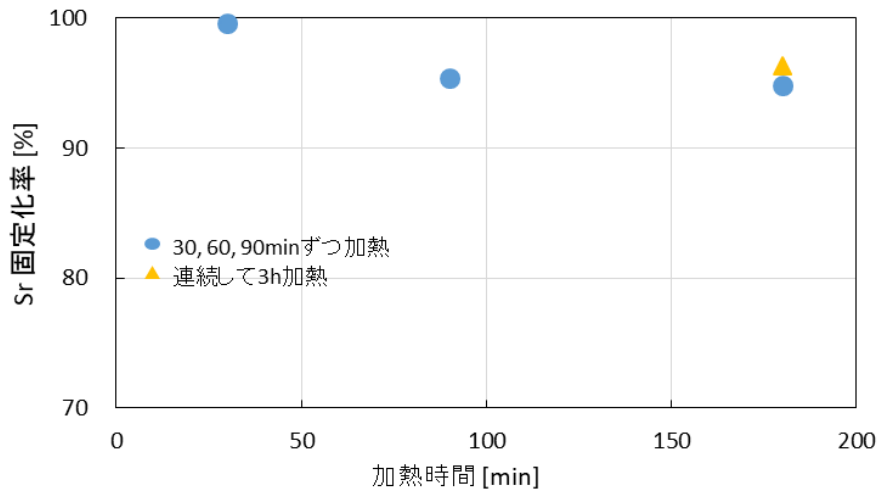


図 3.2.1-8 Sr(1wt%)吸着ゼオライトのガラス溶融時における Cs 固定化率の溶融時間依存性
(ホット試験) (H29)

また、ゼオライトの核種吸着量によるガラス溶融時の核種揮発挙動の変化を確認するため、Cs 及び Sr の吸着量 (放射性+非放射性) が 1wt% の場合と 0.1wt% の場合について同様の溶融ガラス 固化試験を行い、Cs 及び Sr の固定化率を測定した。その試験条件を表 3.2.1-6 に、測定結果を 図 3.2.1-9 及び図 3.2.1-10 に示す。いずれの条件においても Cs 及び Sr の吸着量の違いによる核種 固定化率に有意な差がないことが確認された。

表 3.2.1-6 放射性 ^{137}Cs , ^{85}Sr 吸着ゼオライトのガラス固化条件 (核種吸着量依存性評価) (H29)
(ゼオライト試料: Cs_{tot} , Sr_{tot} (1wt%) 合成チャバザイト (IE-96))

模擬ゼオライト廃棄物	ガラス融剤[wt%]		溶融温度 [°C]	溶融時間 [h]
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Li_2O		
<ul style="list-style-type: none"> • Cs_{tot}(1wt%)吸着ゼオライト • Cs_{tot}(0.1wt%)吸着ゼオライト • Sr_{tot}(1wt%)吸着ゼオライト • Cs_{tot}(0.1wt%)吸着ゼオライト 	30	5, 10	1025, 1100	3

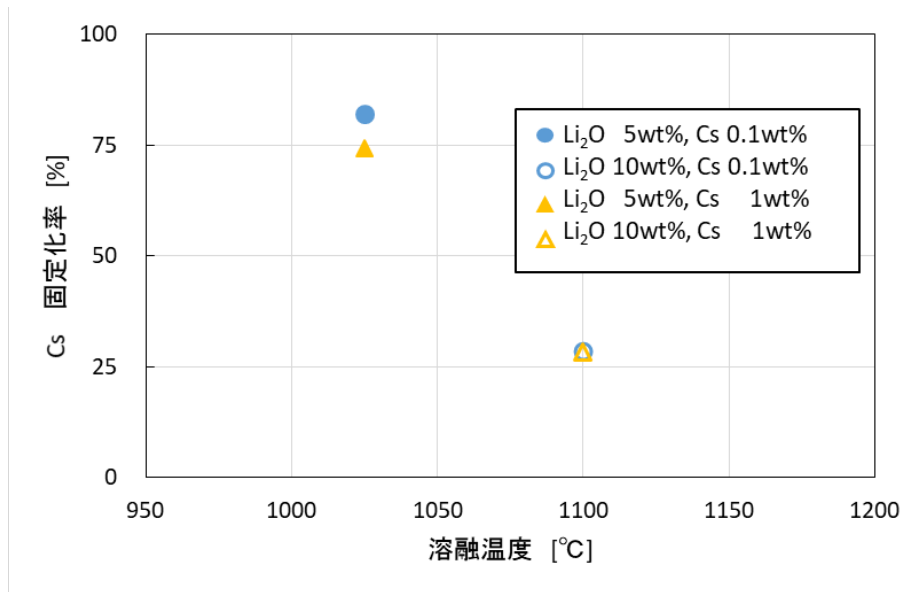


図 3.2.1-9 Cs 吸着ゼオライトのガラス溶融時における Cs 固定化率の Cs 吸着量依存性
(ホット試験) (H29)

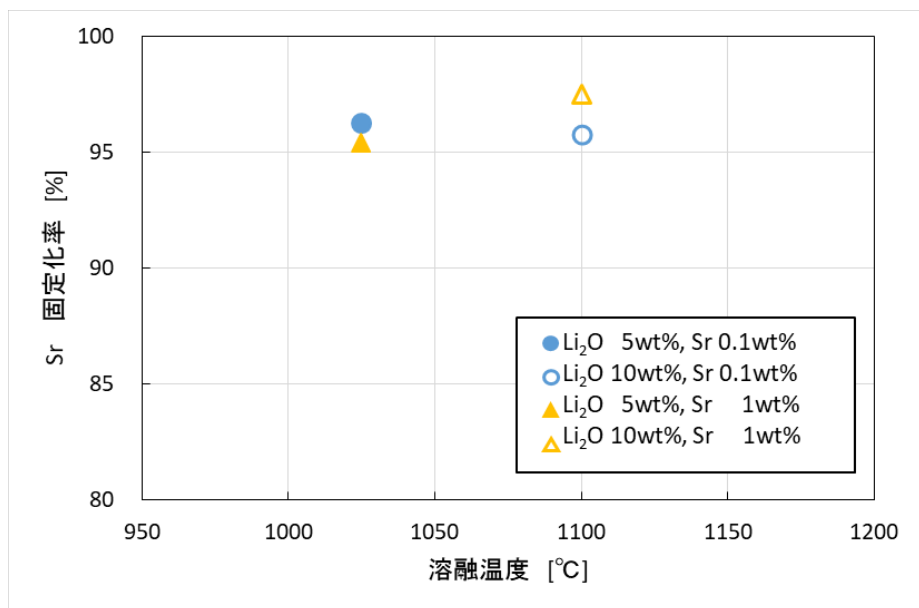


図 3.2.1-10 Sr 吸着ゼオライトのガラス溶融時における Sr 固定化率の Sr 吸着量依存性
(ホット試験) (H29)

3.2.2 溶融ガラス固化体の基礎物性評価 (コールド試験) (H27~H29)

(1) 減容率 (H28)

ここでは前述の表 3.2.1-3 に示す Na_2O を融剤として添加したガラス固化体について、減容率 (X) を求めた。減容率は、前節の「3.1.1. 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験 (コールド試験)」と同様に、ゼオライト試料の嵩密度 (0.96 g/cm^3) とガラス固化体試料の密度から前節 (3.1.1.5)式及び(3.1.1.11)式により求めた。

減容率 (X) を評価したガラス試料の熔融ガラス固化条件を表 3.2.2-1 に示し、求めた減容率を Na₂O 濃度で整理した結果を図 3.2.2-1 に示す。いずれの条件においても減容率は-40~-44%程度となり、Na₂O 添加量の依存性は小さく、また、Na₂B₄O₇(30wt%)に Li₂O を少量 (0-12wt%)添加した場合 (前節の図 3.1.1-7) と同程度となることが分かった。なお、Na₂B₄O₇(30wt%)の添加は B₂O₃(21wt%)と Na₂O(9wt%)の添加に等しく、表 3.2.2-1 における B₂O₃(16.0wt%)と Na₂O(11.4wt%)を添加した条件に近い。このことより、融剤として B₂O₃、Na₂O、Li₂O を添加する場合、ある程度の添加量までは減容率に大きな影響を及ぼさないことが分かる。

表 3.2.2-1 減容率 (X) を評価した試料の熔融ガラス固化条件 (表 3.2.1-3 に同じ) (H28)

ゼオライト試料[wt%]	融剤[wt%]		熔融温度 [°C]	熔融時間 [h]
	B ₂ O ₃	Na ₂ O		
Cs (1wt%)吸着 IE96	B ₂ O ₃	Na ₂ O	1100	3
81.9	18.1	0		
79.5	17.5	3.0		
76.5	16.8	6.7		
72.6	16.0	11.4		

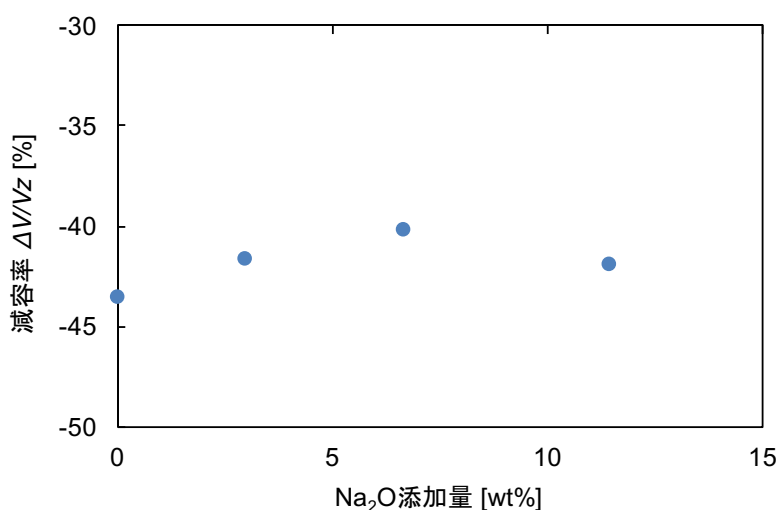


図 3.2.2-1 ガラス固化体減容率の Na₂O 添加量および熔融温度依存性 (H28)

(2) TG-DTA を用いたガラス転移点の評価 (H28~H29)

TG/DTA 測定により、熔融ガラス固化体のガラス転移点を測定した。ガラス転移現象は、ガラスの特徴的な性質であり、ガラス転移点でガラスは過冷却液体に変わって、膨張のしかたが大きくなる。ガラス転移点は、熱膨張係数が増加する温度でもあるが、比熱が増加する温度としても求められる。ここでは表 3.2.1-3 の熔融ガラス固化条件で作製したガラス固化体について、TG/DTA 測定によりガラス転移点を求めた。表 3.2.1-3 の条件 4 で作製したガラス試料の TG/DTA 測定結果を図 3.2.2-2 に示す。図より、温度が 1300°C 以上で重量の減少が見られるが、これは熔融ガラス中の B₂O₃ および Cs₂O が揮発したことによるものと考えられる。また、ガラス転移点付近の拡大図を図 3.2.2-3 に示す。ガラス転移点では比熱が増大するために、温度を上昇させた際

に見かけの吸熱が観測され、見かけの吸熱が起きた点をガラス転移点と見なすことができる。このようにして求めたガラス転移点の測定結果をアルカリ融剤添加量の関数として図 3.2.2-4 に示す。Na₂O 添加によりガラス転移点は減少するが、添加量とガラス転移点の明確な依存性は確認されなかった。また、高レベルガラス固化体（国際標準 6 成分模擬ガラス ISG）のガラス転移点の報告値[1]と同程度の結果となり、本実験結果の信頼性が確認された。一方、Li₂O を添加するとガラス転移温度の顕著な低下が確認された。このことから、アルカリ融剤は Na₂O、Li₂O いずれもガラス転移温度を下げる効果があるが、Li₂O のほうがガラス転移温度を低下させる効果が高く、ガラス熔融温度を効果的に下げることが期待される。

表 3.2.2-1 ガラス転移点測定 (TG-DTA) を評価した試料の熔融ガラス固化条件 (H28-29)

条件 No.	ゼオライト [wt%]	B ₂ O ₃ [wt%]	アルカリ融剤		熔融温度 [°C]	熔融時間 [h]
			Na ₂ O [wt%]	Li ₂ O [wt%]		
1	81.9	18.1	0	-	1100	3
2	79.5	17.5	3.0	-		
3	76.5	16.8	6.7	-		
4	72.6	16.0	11.4	-		
5	80.7	17.8	-	1.43		
6	79.3	17.5	-	3.21		
7	77.4	17.0	-	5.50		

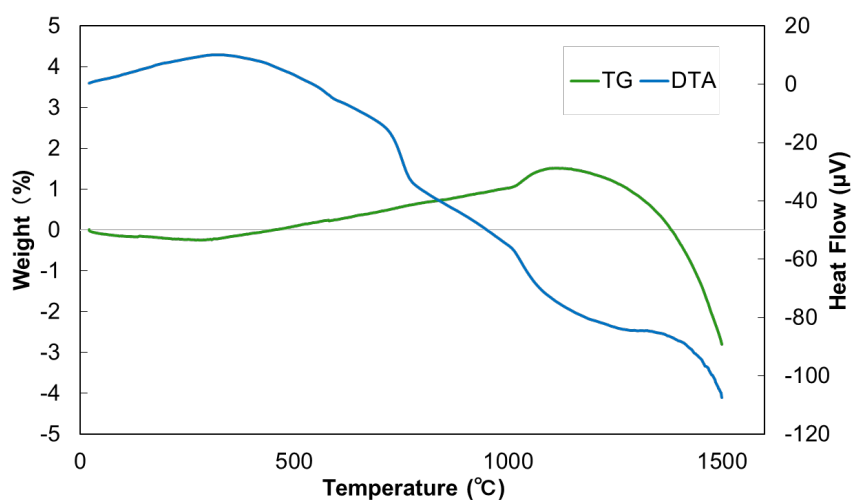


図 3.2.2-2 熔融ガラス固化体の TG-DTA 測定結果 (H28)

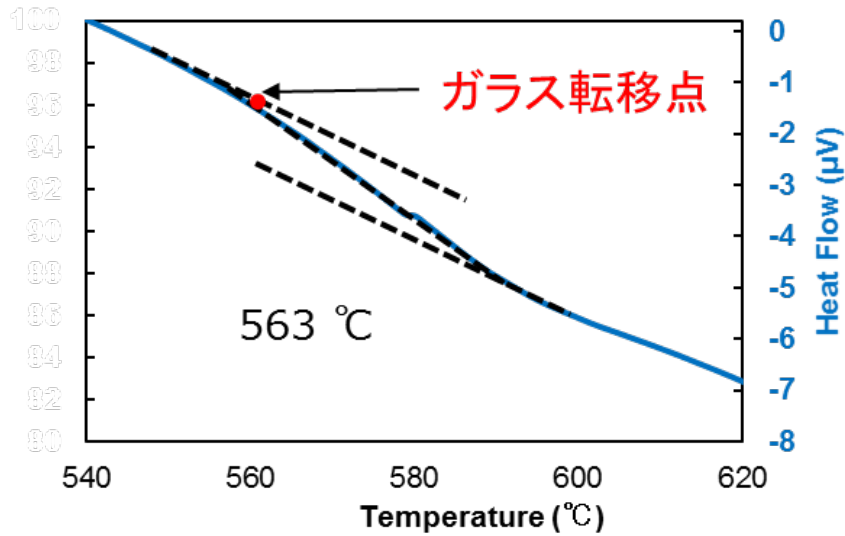


図 3.2.2-3 溶融ガラス固化体の TG-DTA 測定結果(DTA 拡大図) (H28)

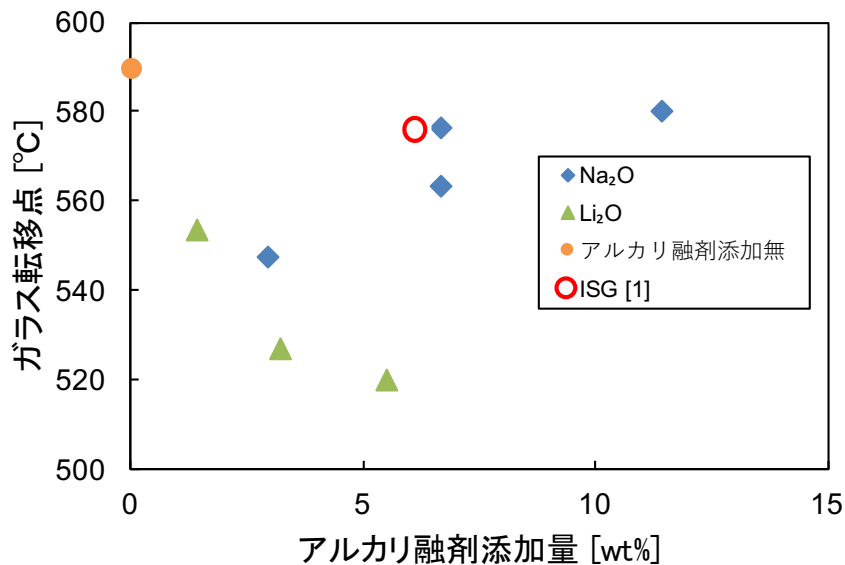


図 3.2.2-4 TG-DTA 測定により得られたガラス転移点のアルカリ融剤添加量依存性 (H28-29)

(3) ガラス溶融プロセスでの化学反応 (H29)

ここでは、ガラス固化体中に生成する気泡の生成過程を評価するため、ガラス溶融プロセスで発生するガスの分析を TG/DTA および質量分析を用いて行った。TG/DTA は既存のリガク社製 Thermoplus evo2 を使用し、ガス分析は質量分析装置(リガク社製 mass attachment)を使用した。ガラス溶融温度プログラムは前節の「3. 1. 1. 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験 (コールド試験)」の図 3. 1. 1-2 を参考にし、750°Cまで1時間で昇温、750°Cで1時間保持、その後 1100°Cまで1時間で昇温した。ガス分析を行うため、He ガスを流量 500ml/min で流しながら溶融および測定を行った。用いた試料はゼオライト (IE96) に $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (30wt%) + Li_2O (10wt%) を混合して合計 10mg とし、白金パンに入れ測定を行った。ガラス溶融時の重量変化とその際に発生するガス

の分析結果を図 3.2.2-5 に示す。まず 200℃までに重量の減少が確認された。この際、質量分析より質量数 18 のピークが確認されたため、これはゼオライトに含まれる水分の揮発によるものと判断される。続いて 500℃付近で急激な重量の減少が確認された。質量分析では質量数 44 のピークが確認されたため、これは Li_2CO_3 分解による CO_2 の発生によるものと判断される。また本試験では 750℃で 60 分維持したが、その際ガスの発生は確認されなかった。しかし、固化体試料が大きくなると 500℃付近で発生した CO_2 が外部に放出されるには溶融ガラス中を固体表面まで長距離移行する必要がある、溶融時間が短い場合には一部が溶融ガラス中に気泡として残留することも予想される。実際に前節の「3.1.2 溶融ガラス固化体の熱伝導率評価」においては溶融ガラス固化時に一度 750℃で 1 時間保持することによって溶融ガラス固化体中の気泡が減少することが報告されている。ガラス固化体中の気泡は熱伝導度を低下させる主な要因となるため、実規模のガラス固化体を製造する際には溶融ガラス固化時に発生する CO_2 を効果的にガラスから放出させる工夫が必要であることが示唆された。

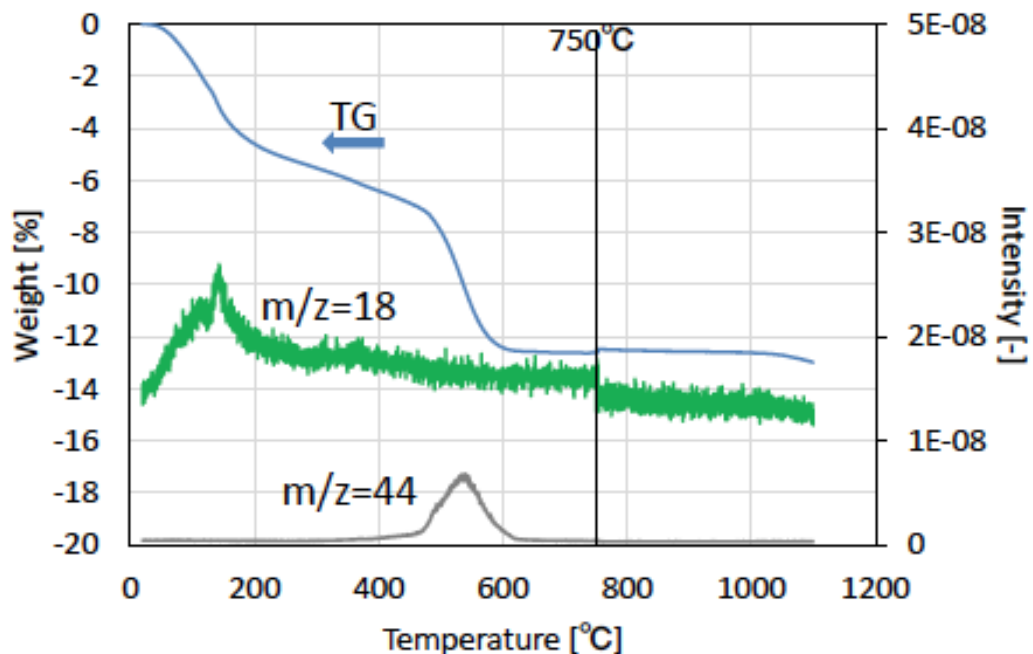


図 3.2.2-5 (ゼオライト+ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 30wt%+ Li_2O 10wt%) 試料の昇温時の TG/MS 測定結果 (H29)

3.2.3 溶融ガラス固化条件の総合評価 (H29)

ここでは、上述の試験結果を基にガラス固化体の均質性、CsおよびSrの固定化率、減容率、ガラス転移点、等の観点から最適な溶融ガラス固化条件を検討した。

まず、ガラス固化体の均質性の観点からはガラス融剤として $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (30wt%程度) を用いることで 1100℃程度の溶融温度で均質なガラス固化体を得られ、また、 Na_2O または Li_2O を少量加えることでガラス溶融温度を下げられることが分かった。なお、ガラス転移点を下げる効果は Na_2O よりも Li_2O の方が高く、より効果的にガラス溶融温度を下げるとともに溶融ガラスの粘性を下げガラス中の気泡 (主に炭酸塩の分解で発生する CO_2) を減少させる効果も高いと判断される。次に、核種の固定化率については、ガラス融剤の添加量の増加および溶融温度の上昇によって

Cs の揮発が起こり Cs 固定化率が下がるが Sr はほとんど揮発しないことが分かった。以上のことより、ガラス融剤：Na₂B₄O₇ (30wt%程度) + Li₂O (0-5wt%程度)、熔融温度 1025-1100°C程度、熔融時間：30分-3時間程度が最適な熔融ガラス固化条件と判断された。なお、Cs 固定化率は作製するガラス固化体の大きさ（重量または体積）及び熔融時間にも大きな影響を受けることが分かった。これは熔融プロセスでの Cs の揮発が熔融ガラス表面で起こり、同じ温度であれば表面積当たりの Cs 揮発速度が一定であり、ガラスの表面積／重量比（S/M比）に従って Cs 固定化率（Cs 揮発率）が変化するためと考えられる。従って、熔融プロセスでの Cs 固定化率（Cs 揮発率）の評価には速度論的評価が必要であることが分かった。単純な計算評価では Cs 揮発率が試料重量（*M*）のマイナス三乗根及び揮発時間（*t*）に比例して変化することから、熔融ガラス固化条件（ガラス融剤の種類／量、熔融温度／時間）が同じであれば、Cs 揮発率は作製するガラス固化体の重量（または体積）のマイナス三乗根に比例して減少し、その分 Cs 固定化率が増加することが分かった。これらの知見は実際の吸着材廃棄物を合理的にガラス固化するための有用な基礎情報になると考えられる。なお、実規模の吸着材廃棄物（数十～数百 kg）のガラス固化を考えた場合、先に述べた Cs 固定化率（Cs 揮発）の速度論的な評価が重要になると考えられ、工学的評価も含めた更なる検討が必要である。

参考文献

- [1] Michael Guerette, Liping Huang, “In-situ Raman and Brillouin light scattering study of the international simple glass in response to temperature and pressure”, Journal of Non-Crystalline Solids, 411, 101-105(2015).

3.3 英国側の研究内容及び成果 (H29)

ここでは、英国側共同研究機関（シェフィールド大学：UoS、インペリアルカレッジロンドン：ICL）における 2017 年 4 月から 2018 年 3 月までの研究内容と成果を示す。なお、3.3.1 として成果要約（和文）を、3.3.2 としてオリジナルレポート（英文）を示す。

3.3.1 成果要約（和文）

(1) 本プロジェクトについて

プロジェクト名：高汚染吸着材廃棄物の先進的な管理手法と考え方

研究報告期間：2017 年 4 月から 2018 年 3 月

本プロジェクトは日英共同研究プログラムとして実施したものである。英国側研究機関を以下に示す。

シェフィールド大学：Prof. Neil Hyatt and Dr. Laura Gardner

インペリアルカレッジロンドン：Prof. Bill Lee and Dr. Michael Rushton

(2) 研究の目的

本研究は、福島第一発電所で発生する高汚染吸着材廃棄物（HDSAs：high dose spent adsorbents）を長期保管及び最終処分に適した安定な固化体とするための固化方法の開発を目的として実施する。また、英国セラフィールド及びハンフォード施設の廃止措置で発生する無機吸着材廃棄物の安定固化への適用も考慮し、汎用性のある技術として安全性やコストも含めた知見を整備することも目的である。その具体的な項目を以下に示す。

- ・HIP (Hot Isostatic Pressing) 法による安定固化方法の開発
- ・HIP 固化体の微細組織分析及び性能評価
- ・HIP 固化条件のモデル化
- ・HIP 固化体性能のモデル化
- ・最適なガラス固化方法の開発

(3) 期待される成果

- ・HDSAs の安定固化に関する物理化学的機構の理解
- ・安定固化体の熱／放射線／水に対する安定性の理解と発熱特性のモデル化
- ・HIP 固化及びガラス固化条件の定量化と最適化
- ・固化体の保管／処分を含む総コスト評価のための固化体の体積及び発生量の予測

(4) ミーティング

- ・2017 年 5 月 25 日、ハワイ

ハワイ、ワイコロアにおいて開催された米国セラミック学会主催の PACRIM 12 国際会議（2017 年 5 月 21-26 日）に参加した本プロジェクトのメンバーが集まり、日英共同研究に関する定期ミーティングを実施した。

- ・2018 年 3 月 26 日、大阪

大阪大学に置いて開催された日本原子力学会 2018 春の年会（2018 年 3 月 25-27 日）に参加した本プロジェクトのメンバーが集まり、日英共同研究に関する定期ミーティングを実施

した。

(5) 発表／ポスター

- Joint presentation to the Annual Meeting of the AESJ (26th March 2018, Osaka, Japan):
“Advanced Waste Management Strategies for High Dose Spent Adsorbents”, N.C. Hyatt*, T. Arima*, M.J.D. Rushton*, L.J. Gardner, D.Pletser, W.E. Lee, Y. Inagaki, N. Sato, D. Akiyama, A. Kirishima, MEXT and EPSRC Nuclear Joint Research Collaboration EPSRC Network. (*University of Sheffield, Imperial College London, Kyushu University and Tohoku University*).
- Waste Management Symposium (18th-22nd March 2018, Phoenix, Arizona):
“Hot Isostatic Pressed Ceramic Wasteforms for High Dose Spent Adsorbents”, N Hyatt*, L. Gardner, S. Thornber, C. Corkhill, P. Heath, M. Stennett and R. Hand (*University of Sheffield*).
- Materials Research Society; Scientific Basis for Nuclear Waste Management (29th October – 3rd November 2017, Sydney, Australia):
Presentation: “Hot Isostatic Pressing of Simulant Radioactive Wastes from the Fukushima and Sellafield sites” N.C. Hyatt*, L.J. Gardner, R.A. McCaig, C.L. Corkhill and M.C. Stennett (*University of Sheffield*).
- Presentations at PACRIM 12 Conference (21st-26th May 2017, Hawaii):
“Modelling Heat Production by Fukushima Wasteforms”, M.J.D. Rushton*, D. Pletser, L. Vandeperre, W.E. Lee. (*Imperial College*).
“Hot isostatic pressing of ion exchange materials, from the Fukushima and Sellafield sites, to produce ceramic wasteforms”, N.C. Hyatt*, L.J. Gardner, P. Heath, M.C. Stennett, S. Thornber, R.J. Hand, C.L. Corkhill. (*University of Sheffield*).
“Hot Isostatic Pressing of Spent Ion Exchange Materials from the Fukushima and Sellafield Sites”, L.J. Gardner*, C.L. Corkhill, R.A. McCaig, N.C. Hyatt. (*University of Sheffield*).

(6) 論文／プロシーディングス

- N.C. Hyatt, L.J. Gardner, P.G. Heath, S.M. Thornber, C.L. Corkhill, M. C. Stennett and R.J. Hand, “Hot isostatically pressed ceramic wasteforms for high dose spend adsorbents - 18129” (2018), WM2018 conference proceedings.
- N.C. Hyatt, L.J. Gardner, P.G. Heath, S.M. Thornber, C.L. Corkhill, M. C. Stennett and R.J. Hand, “Hot isostatically pressed ceramic wasteforms for ion exchange materials” 2017, MRS conference proceedings.
- R. A. McCaig (2016) “Analysis of cement and ceramic wasteforms generated when immobilising the ion exchange material CoTreat”, University of Sheffield, MSc Thesis.
- D. Pletser, Y. Yoshii and W.E. Lee, “Temperature dependence of Cs volatilization from Fukushima adsorbents”, Proceedings of the 3rd DISTINCTIVE Annual Meeting, York (2017).
- P.C.M. Fossati and W.E. Lee, “Assessment of empirical potentials for simulations of glass/crystal interfaces”, Proceedings of the 3rd DISTINCTIVE Annual Meeting, York (2017).

- M.J.D. Rushton, D. Pletser, L.J. Vandeperre and W.E. Lee, “Heat output predictions for vitrified Fukushima-Daiichi high dose spent adsorbent waste”, (2018, *manuscript in preparation*).

(7) シェフィールド大学における研究

シェフィールド大学では、二種類の吸着材 (CoTreat® (Fortum)、Chabazite (natural source)) について HIP 固化の適用性を評価した。

① 全体プログラムと研究手法

- 1) 模擬 HDSA 試料の作製
- 2) 模擬 HDSA 試料の脱水
- 3) HIP の試験条件
- 4) HIP 試験条件の最適化
- 5) HIP 試験のスケールアップ
- 6) HIP 固化体の溶解メカニズムの検討

② 研究成果の概要

チャバザイト (Chabazite (natural source))

天然起源のチャバザイト吸着材 (Zeover, Verdi 製, Italy) を用いて HIP 固化試験を実施した。このチャバザイト吸着材 (Zeover) のチャバザイト含有量は 70%であり、その他に火山ガラス、カリ長石等を含む。Zeover を 0.1M CsNO₃ 溶液に浸漬して Cs を吸着させ、真空乾燥させたものを Cs 吸着チャバザイト試料とした。

高温等圧プレス固化 (Hot isostatic pressing)

Cs 吸着チャバザイト試料を温度 950–1250°C、圧力 25–100MPa の範囲で HIP 固化し、最適な HIP 固化条件 (脱水、HIP 温度、HIP 圧力、等) を評価した。

HIP 固化体の特性評価 (Characterisation of HIPed wasteforms)

作製した HIP 固化体のいくつかについて、固体特性および鉱物特性等を XRD、SEM/EDX 等を用いて分析評価した。

スケールアップ試験

これまでの HIP 固化用試料容器 (canister) のサイズは直径 38mm であったが、より大型の容器 (直径 60mm) を用いて HIP 固化体を作製した。作製した固化体の一部は九州大学において実施した MCFT 溶解試験用の試料 (40mmx10mmx4mm サイズ) とした。

プラズマスパークによる焼結 (Reactive spark plasma sintering)

HIP による熱処理の新しい代替法として RSPS 法 (Reactive Spark Plasma Sintering: スパークプラズマ焼結) を用いて固化を実施した。

主な成果

- HIP 固化処理によりチャバザイト吸着剤はより安定な複数の鉱物相の集合体であるガラス-セラミック固化体になることが分かった。
- 高温での HIP 固化においては、Cs は固化体中の高温型白榴石 (high temperature leucite) 相中に固定化され他の鉱物相ガラス相とともにガラス相中に分散されて存在することが分かった。

- ・ RSPS 法を用いた固化では HIP 固化と同等の固化体の製造が可能であったことが分かった。
- ・ HIP 固化体を構成する相（鉍物相、ガラス相）の状態は主に処理温度に依存することが分かった。

(8) インペリアルカレッジロンドンにおける研究

インペリアルカレッジでは、吸着材廃棄物中の放射性核種の揮発を抑制するため吸着材廃棄物を低温でガラス固化することを目的とし、鉛ホウ酸ガラス及び鉛ホウケイ酸ガラスを用いた低温処理による吸着材廃棄物のガラス固化に関する実験的研究と放射性核種の崩壊熱による固化体温度分布の計算評価手法の開発研究を実施した。

① 全体プログラムと研究手法

- 1) 照射による発熱量の評価手法
- 2) 発熱によるガラス固化体の温度分布の評価
- 3) ガラス固化体の熱及び照射による損傷の評価
- 4) ガラス固化処理条件評価ツールの開発
- 5) ガラス固化処理条件評価ツールの実証のためのデータ取得

② 研究プログラム概要

ここでは以下の2つの研究項目を実施した。

- ・ 低温での処理が可能なガラス固化方法の開発に関する実験的研究
- ・ 放射性核種の崩壊熱によるガラス固化体の温度分布評価ツールの開発

③ 研究成果の概要

幾つかの吸着剤廃棄物について Cs の揮発挙動を温度の関数として測定評価した。その結果、多くの吸着剤廃棄物において 900°C 程度から Cs が揮発し始めることが分かった。また、合成チャバザイトの鉛ホウケイ酸ガラス固化体（焼結温度 500°C）の固体分析および鉍物分析を行い、Cs はチャバザイト粒子に吸着された状態で固化体中に固定化されていることを確認した。一方、放射性核種の崩壊熱によるガラス固化体の温度分布評価では、有限要素法を用いた解析ツールを開発中であり、様々な処理条件および保管条件での解析を可能とする汎用的な解析ツールとする予定である。

3.3.2 オリジナルレポート（英文）

(1) Project Information

Project: Advanced waste management strategies for high dose spend absorbents

Reporting Period: April 2017 to March 2018

This project is an integrated UK/Japan collaborative research programme, the UK partners are:

University of Sheffield - Prof. Neil Hyatt and Laura Gardner

Imperial College London - Prof. Bill Lee and Dr. Michael Rushton

(2) Research Aims and Objectives

This research programme aims to develop thermal solidification techniques for high dose spent adsorbents (HDSAs) present on the Fukushima Daiichi site, yielding passively safe glass or ceramic products, suitable for long term near surface storage or disposal. This approach will eliminate radiolytic hydrogen production, steam generation, and potential stress corrosion cracking of the steel containment, by dehydrating the HDSAs during the thermal solidification process. This approach will also eliminate the dispersal and desorption hazard associated with the untreated HDSAs, by conversion into a solid monolithic product.

The overarching aim of the research are to develop viable and efficient processes to immobilise inorganic HDSAs for disposal, principally in support of Fukushima Daiichi site decommissioning, but also supporting the long term decommissioning strategy of Sellafield, Hanford and other legacy nuclear sites. The prime novelty of the research is to create a flexible toolbox of processes, capable of supporting Fukushima Daiichi and NDA decommissioning strategies by underpinning future Best Available Technology appraisals to implement new disruptive technologies within the next decade. The implementation of such innovative waste treatment strategies will yield immediate results of reduced on site hazard and recurrent management costs. Longer term benefits include improved public confidence, as a result of successful acceleration of site decommissioning, and reduced interim storage and final disposal costs associated with a lower volume of packaged wastes. The measurable objectives are:

- To develop and demonstrate Hot Isostatic Pressing as an effective approach to treatment of HDSAs to produce a passively safe glass/ceramic composite product, and establish an optimised waste processing envelope.
- To characterise radionuclide partitioning within the phase assemblage of HIPed ceramic wastefoms (using stable isotopes) and demonstrate their long term chemical and radiation stability for storage and disposal.
- To develop and validate modelling tools capable of predicting the variation with time of temperature profiles in HDSA wastefoms, and allowing design of containers to limit centre line temperatures by enhancing heat extraction.
- To model the physical alterations of the wastefoms and their interaction with the containers as a consequence of the temperature, including densification, crystallisation and cracking.
- To develop vitrification of HDSAs to produce a passively safe vitrified product with characterisation of the physical/chemical properties, and establish optimised waste processing conditions for storage and disposal.

(3) Expected Outcomes

This research will provide the evidence required to make a preliminary assessment of the Best Available Technology for treatment of HDSAs wastes, including:

- Fundamental mechanistic understanding of the solid state and melt process of conversion of HDSAs into a wastefom product and the partitioning of radionuclides of concern within the product phase assemblage.

- Fundamental understanding of the thermal, radiation, and aqueous stability of wastefrom products and quantitative models of waste package heat output.
- Process envelopes, wastefrom formulations, off gas/secondary waste considerations; enabling us to quantify the relative efficacy, environmental impact, and deployability of Hot Isostatic Pressing and vitrification technology.
- Quantitative data concerning the volume and number of waste packages, enabling us to estimate the post-production costs of packaging, storage, and potential disposal, compared to indefinite storage of untreated HDSAs.

(4) Annual Project Meeting

Project meeting, Waikoloa, Hawaii (25th May 2017)

The project partners were all in attendance at the American Ceramic Society's 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 12) which was held in Hawaii between 21st-26th May. This provided a convenient opportunity to convene the annual meeting for the UK-Japan HDSA project which was held in Hawaii during the conference.

A further meeting was held to conclude the project which was held on the 26th March 2018 in Osaka and coincided with the Atomic Energy Society of Japan's Annual Meeting.

(5) Presentations/Posters

- Joint presentation to the Annual Meeting of the AESJ (26th March 2018, Osaka, Japan):
 "Advanced Waste Management Strategies for High Dose Spent Adsorbents", N.C. Hyatt*, T. Arima*, M.J.D. Rushton*, L.J. Gardner, D.Pletser, W.E. Lee, Y. Inagaki, N. Sato, D. Akiyama, A. Kirishima, MEXT and EPSRC Nuclear Joint Research Collaboration EPSRC Network. (*University of Sheffield, Imperial College London, Kyushu University and Tohoku University*).
- Waste Management Symposium (18th-22nd March 2018, Phoenix, Arizona):
 "Hot Isostatic Pressed Ceramic Wasteforms for High Dose Spent Adsorbents", N Hyatt*, L. Gardner, S. Thornber, C. Corkhill, P. Heath, M. Stennett and R. Hand (*University of Sheffield*).
- Materials Research Society; Scientific Basis for Nuclear Waste Management (29th October – 3rd November 2017, Sydney, Australia):
 Presentation: "Hot Isostatic Pressing of Simulant Radioactive Wastes from the Fukushima and Sellafield sites" N.C. Hyatt*, L.J. Gardner, R.A. McCaig, C.L. Corkhill and M.C. Stennett (*University of Sheffield*).
- Presentations at PACRIM 12 Conference (21st-26th May 2017, Hawaii):
 "Modelling Heat Production by Fukushima Wasteforms", M.J.D. Rushton*, D. Pletser, L. Vandeperre, W.E. Lee. (*Imperial College*).
 "Hot isostatic pressing of ion exchange materials, from the Fukushima and Sellafield sites, to produce ceramic wasteforms", N.C. Hyatt*, L.J. Gardner, P. Heath, M.C. Stennet, S. Thornber, R.J. Hand, C.L. Corkhill. (*University of Sheffield*).

“Hot Isostatic Pressing of Spent Ion Exchange Materials from the Fukushima and Sellafield Sites”, L.J. Gardner*, C.L. Corkhill, R.A. McCaig, N.C. Hyatt. (*University of Sheffield*).

(6) Publications/Conference Proceedings

- N.C. Hyatt, L.J. Gardner, P.G. Heath, S.M. Thornber, C.L. Corkhill, M. C. Stennett and R.J. Hand, “Hot isostatically pressed ceramic wasteforms for high dose spent adsorbents - 18129” (2018), WM2018 conference proceedings.
- N.C. Hyatt, L.J. Gardner, P.G. Heath, S.M. Thornber, C.L. Corkhill, M. C. Stennett and R.J. Hand, “Hot isostatically pressed ceramic wasteforms for ion exchange materials” 2017, MRS conference proceedings.
- R. A. McCaig (2016) “Analysis of cement and ceramic wasteforms generated when immobilising the ion exchange material CoTreat”, University of Sheffield, MSc Thesis.
- D. Pletser, Y. Yoshii and W.E. Lee, “Temperature dependence of Cs volatilization from Fukushima adsorbents”, Proceedings of the 3rd DISTINCTIVE Annual Meeting, York (2017).
- P.C.M. Fossati and W.E. Lee, “Assessment of empirical potentials for simulations of glass/crystal interfaces”, Proceedings of the 3rd DISTINCTIVE Annual Meeting, York (2017).
- M.J.D. Rushton, D. Pletser, L.J. Vandeperre and W.E. Lee, “Heat output predictions for vitrified Fukushima-Daiichi high dose spent adsorbent waste”, (2018, *manuscript in preparation*).

(7) The University of Sheffield

Researchers: Prof. Neil Hyatt and Dr. Laura Gardner

Two HDSAs have been identified for use within this project: CoTreat® (Fortum) and Chabazite (natural source).

① Overall Programme and Methodology

- 1) Development of HDSA simulants: Produce simulant HDSAs by batch and column ion exchange experiments using stable isotopes, chemical analysis using ICP-OES, IC, XRF and XRD.
- 2) Dehydration of HDSA simulants: To optimise the bake-out step in the HIP cycle, each HDSA (as received and ion exchanged) will be characterised using TGA, DSC, mass spectrometry and high temperature XRD. This will enable the water loss events to be identified and selection of the minimum reasonable bake-out temperature to avoid loss of volatile radionuclide or entrained chloride salts.
- 3) HIP formulation: HIP experiments (30 mL) will focus on treatment of HDSA simulants without process additives, to achieve maximum theoretical waste loading. The bake-out temperature will be optimised in task 1.2, the process temperatures to be investigated are; 900, 1050 and 1200 °C under 20 and 200 MPa for 4 hours. The HIPed products will be characterised using XRD, SEM/EDX, XRF, ss-NMR, Mossbauer, pycnometry and Raman.
- 4) HIP optimisation: Optimise the phase assemblage to control partitioning of radionuclides into durable host phases, by exploiting ion charge/size ratio and host crystal chemistry.
- 5) HIP scale up experiments: Building on tasks 1.3 and 1.4, HIPed HDSA simulants will be produced at 300 mL scale and characterised as above.
- 6) Investigation of wasteform dissolutions mechanism: Dynamic alteration experiments over a pH range of 2-12 and temperatures of 40-90 °C will be used to determine the elemental release rates as a

function of the ratio of surface area/flow rate. Batch dissolution experiments will be used under saturated solutions conditions to investigate the nature of the crystalline alteration phases using XRD, Raman, SEM/EDX and supported by PHREEQC modelling. Using the micro-channel flow dissolution methodology and AFM, the retreat rate of different components will be monitored, determining the relative contribution of each to the overall elemental release rate.

② Results and Discussion

Chabazite

A natural source of chabazite was purchased from an Italian company (Verdi, product sold as “zeover”). This material is also used by researchers at Imperial College London so the results can be directly compared, however a limitation with this source of chabazite is the purity (Figure 1), where the HDSA only accounts for 70 % of the product. As such, the waste loading of this case study is limited to 70 % with 18 % glass former that will result in the formation of glass-ceramics. The ion exchange was undertaken using a 0.1 M solution of CsNO₃ in 1 L UHQ (18.2 MΩ) for 24 hours. The solution was then replaced and mixed for an additional 24 hours. After 48 hours, ion exchanged Cs-chabazite was vacuum filtered and dried for 48 hours at 95 °C.

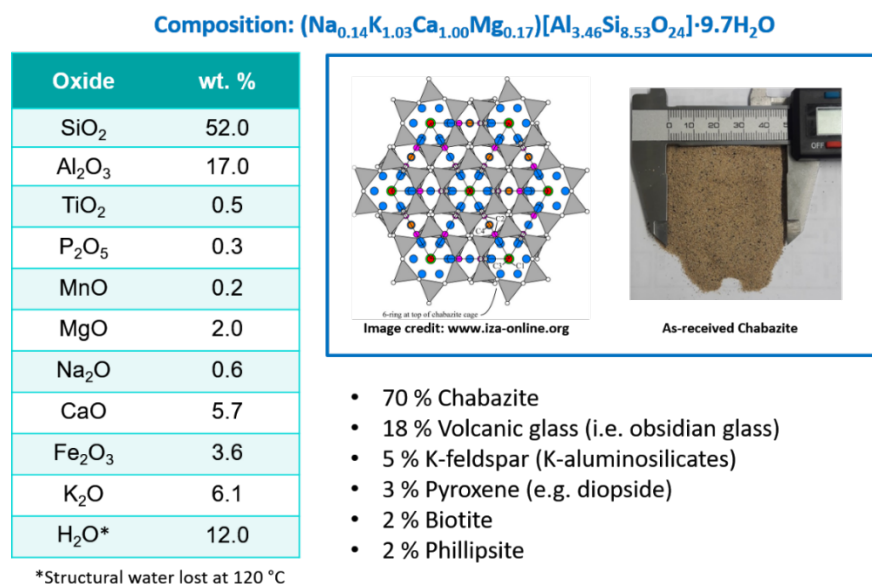


Figure 1 Chabazite as-received composition

Characterisation of the as-received and IX Cs-chabazite (Figure 2) revealed that the main crystalline phases identified were: chabazite, K-feldspar as orthoclase (KAlSi₃O₈, powder diffraction file (PDF) #01-075-1190) and anorthite (CaAl₂Si₂O₈, PDF #00-041-1486). The microstructural analysis of IX Cs-chabazite (Figure 1B) revealed that the caesium was solely associated with the porous chabazite particles (elemental maps: Cs, K, Al, Si) and not with any of the minor constituents present in the material. Obsidian glass is identified by the Si-rich spherical particles whilst anorthite, K-feldspar and phillipsite ((K, Na, Ca)₁₋₂(Si, Al)₈O₁₆·6H₂O) are represented by angular particles of varying elemental compositions.

A similar microstructure was observed for the as-received chabazite minus the Cs contributions (data not shown).

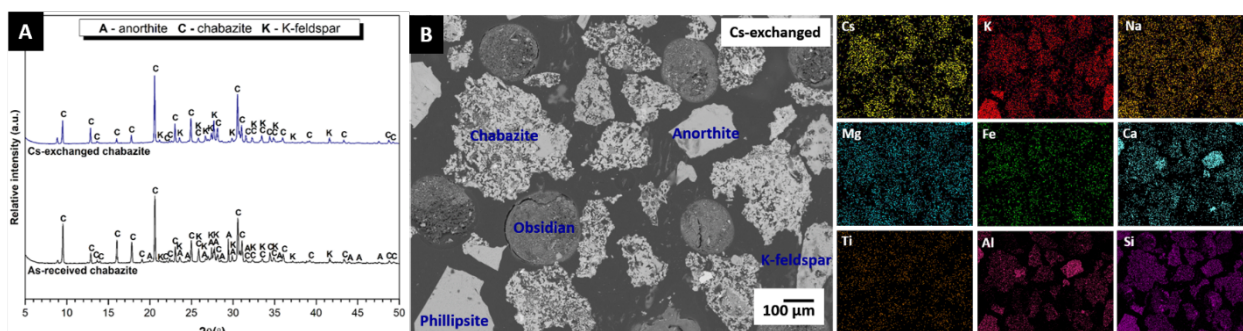


Figure 2 A) Diffraction patterns and B) SEM/EDX micrographs showing the phase assemblage and microstructure of as-received (XRD only) and IX Cs-chabazite

Hot isostatic pressing

The aim of this project was to define a suitable temperature/pressure regime that will ensure collapse of the zeolite structure and trap radionuclides in a ceramic/glass-ceramic structure. The HIP cycles investigated were 1250, 1150, 1050 and 950 °C, at pressures of 100, 50 and 25 MPa, all HIP cycles were processed with a 4-hour dwell period. Prior to HIPing, samples are hydraulically pressed directly into stainless steel canisters ($\phi = 38$ mm). Thermal analysis of the Cs-chabazite indicated the main mass loss occurred below 300 °C, which was associated with the loss of bound and sorbed water (TGA/MS data not shown). These data supported selection of the bake-out temperature of IX Cs-chabazite to ensure that the excess water removed whilst avoiding Cs volatilisation, which will not occur below 400 °C. All Cs-chabazite HIP samples underwent the pre-treatment regime detailed above to ensure comparability.

Characterisation of HIPed wasteforms

For brevity, only the characterisation of the HIPed wasteforms will be described for HIP cycles; 1250-1050 °C at 100 and 50 MPa. In all the HIP samples investigated, the chabazite structure was completely collapsed. At lower temperatures, the phase assemblage was assigned to: albite ($\text{NaSi}_3\text{AlO}_8$, PDF #00-010-393), diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, PDF #01-075-1092), whilst at higher temperature the phase with the highest relative intensity reflections was associated with K-feldspar, present as high temperature leucite (KAl_2SiO_6 , PDF #01-076-2298). It is postulated that Cs incorporation occurred with the stabilisation of high-temperature leucite, which has also been observed in K-geopolymers exposed to 1200 °C, where a partial 20% K to Cs replacement stabilised the cubic structure when quenched to room temperature.

The microstructure of HIPed Cs-chabazite (Figure 4) shows the formation of a multi-phase glass/ceramic. The crystallites are strongly associated with Cs, K, Al, Si (identified as Cs

incorporated K-feldspar), which are interspersed throughout the glass matrix. As the temperature increased, the definition of the individual phases (e.g. albite, anorthite, diopside) present in the Cs-exchanged chabazite (Figure 1) decreased until 1250 °C, where no angular particles were present, indicating incorporation in the bulk matrix. No unreacted obsidian glass particles were observed in HIPed Cs-chabazite samples. This results from the relatively low melting temperature of the ~18 wt.% obsidian glass (700-900 °C). From the results shown, the effect of temperature is greater on the phase assemblage and microstructural properties than the effect of pressure. As such, the pressure can be lowered without detrimental effect on the phase formation. Any preference for a particular phase assemblage/microstructure should therefore be defined by the durability of the differing HIPed Cs-chabazite samples.

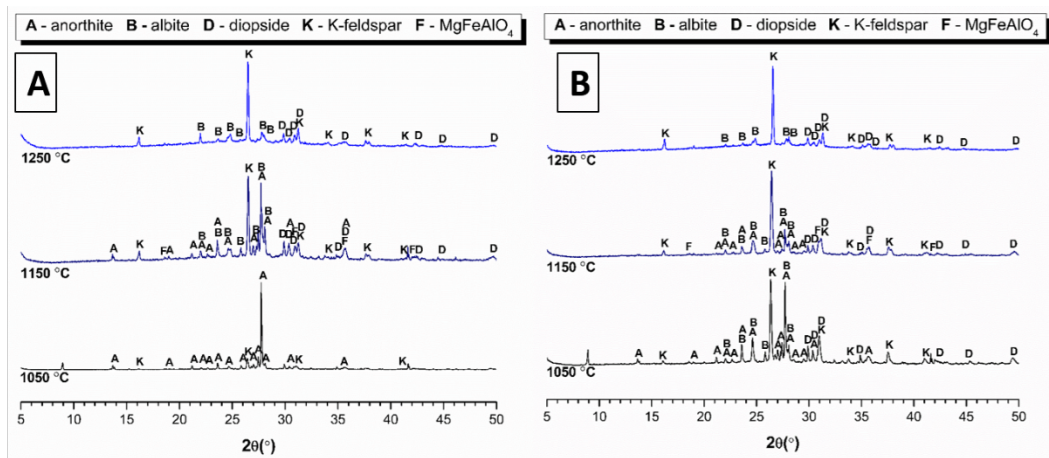


Figure 3 Diffraction patterns of HIPed Cs-exchanged chabazite at A) 100 MPa and B) 50 MPa

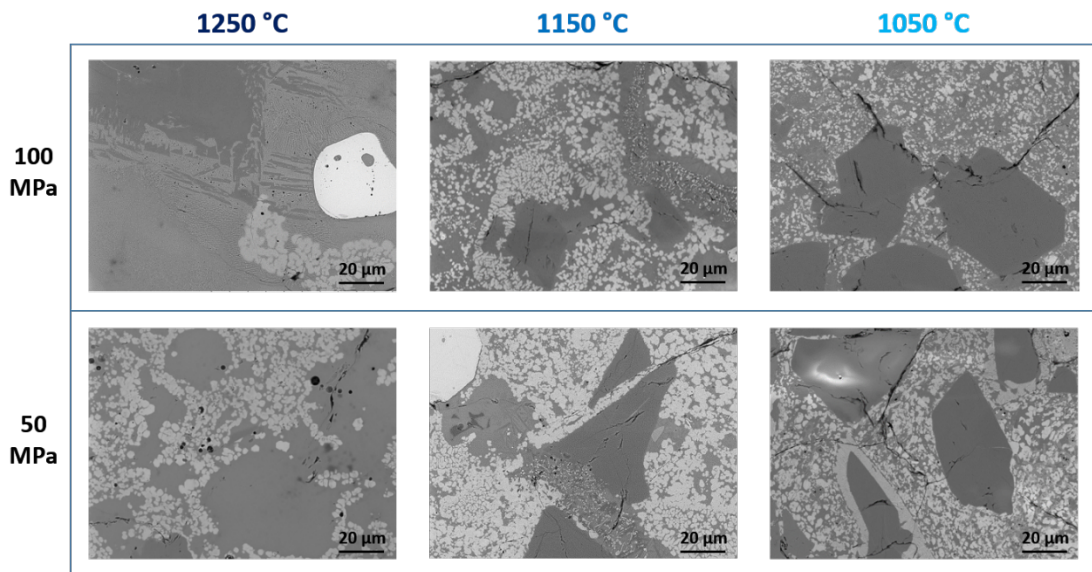


Figure 4 Backscattered micrographs of HIPed Cs-exchanged chabazite at 100 MPa and 50 MPa

Scaled-up canister

A larger scale HIP canister (Figure 5) with dimensions of: 60 mm height and 60 mm diameter was processed with Cs-chabazite to demonstrate the effect of scalability using the small research HIP facility at the University of Sheffield. The sample size was 165 g, four times greater than the typical canister produced during this experimental programme (40 g in a 30mm height/38mm diameter canister). The HIP canister was processed at 1250 °C and 100 MPa for a 4-hour dwell. The photographs in Figure 5 show the progression from the packed canister to the HIPed canister and the final wasteform (can removed). The XRD and SEM/EDX analysis (not shown) was in agreement with results for the smaller canisters. The main crystalline phase was a K-feldspar (leucite) with relatively low intensity reflections present for albite and anorthite. From the large canister, samples were prepared for MCFT measurements at Kyushu University with dimensions of 40mm (length), 10 mm (width) and 4 mm (depth).



Figure 5 Photographs of: Packed canister (left), HIPed canister (top right) and Cs-chabazite HIPed wasteform (bottom right)

Reactive spark plasma sintering

As an alternative to HIPing as a thermal treatment method, recent work was carried out using reactive spark plasma sintering (RSPS) to determine the effect of time on the phase assemblage formed during the heat-treatment of Cs-chabazite. RSPS was conducted at 1000/1100 °C for 10 and 30 minutes' duration at a fixed uniaxial pressure of 15 MPa. The X-ray diffraction patterns (Figure 6) reveal that the main crystalline phases present were: orthoclase, K-feldspars (leucite), albite, diopside. The microstructural analysis (Figure 6) indicated the formation of a multi-phase glass/ceramic wasteform with Cs incorporated into a Cs-rich leucite, no remnants of unreacted chabazite were identified. The results for the RSPS experiment strongly support the HIPing experimental programme, that the phase formation is controlled by temperature rather than time or pressure.

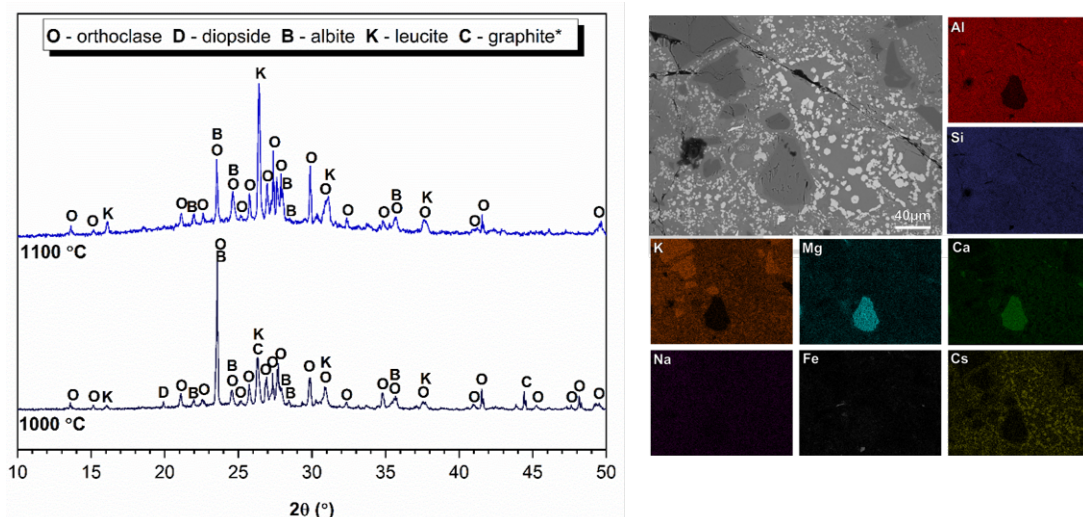


Figure 6 XRD and SEM/EDX (1100 °C only) of RSPS Cs- chabazite processed at 15 MPa for 10 minutes.

Key findings:

- Chabazite can be completely converted into multiphase glass-ceramic product with stable minerals: K-feldspars, anorthite, albite and diopside formed at all temperatures investigated.
- At higher processing temperatures (1250 °C), the main crystalline phase is a form of stabilised high temperature leucite with Cs incorporation interspersed within a Ca-Mg-Na-Al-Si glass of unknown composition resulting from the incorporation of albite, anorthite and diopside minerals.
- RSPS experiments emulated the likely phase assemblage of HIP wastefoms processed at similar temperatures (potential to use as an initial scoping technique)
- The final phase assemblage is temperature dependent but independent of the pressure or dwell applied.

Summary

Work is continuing to determine the durability of the K-feldspar-rich wastefom (higher processing temperature) and the anorthite/albite-rich wastefoms (lower processing temperatures) using ASTM PCT-B test methodology. For comparison, these results will be compared to international simple glass experiments conducted at the University of Sheffield. The results for the RSPS experiment strongly support the HIPing experiment programme, that the phase formation is controlled by temperature rather than time/pressure. Upon completion of the durability assessments, three peer-reviewed manuscripts will be submitted to the Journal of Nuclear Materials based on (approx.) titles of: 1) Characterisation of Cs-exchanged chabazite processed by Hot Isostatic Pressing, 2) Thermal treatment of simulant radioactive wastes from the Fukushima and Sellafield sites and 3) Immobilisation of Cs-chabazite using reactive spark plasma sintering.

(8) Imperial College London

Researchers: Prof. Bill Lee , Dr. Luc Vandepierre, Dimitri Pletser and Dr. Michael Rushton

① Overall Programme and Methodology

- 1) Radiolytic heat generation tool: Implement a database and algorithm to calculate the heat generation of the encapsulated radionuclides as a function of time. Using existing information on the heat released and the species generated through radioactive decay, the values for volumetric heat generation will be included in a finite element model, which is necessary to understand how wastefrom composition and package design affects the transfer of heat out of the waste. This will allow the evolution of temperature profiles within the eventual wastefroms to be predicted as a function of time and package design. Moreover, by populating the tool with other radionuclides that might be present in limited amounts the aim is to create a generally useful tool.
- 2) Implementation of radiolytic heat in temperature distribution calculations: Initially, material data for thermal conductivity, heat capacity, stiffness and density will be gathered from relevant sources and where necessary determined by researchers at Imperial College London and the University of Sheffield, and by conducting key experiments to determine valid boundary conditions for heat exchange with environment and containers. Using the tool developed in task 2.1, a parametric study will be conducted to determine the effects of waste loading, wastefrom shape and size on the evolution of stress and temperature distributions in the wastefroms to ensure efficient design of waste packages. Predictions will be validated against experimental data obtained from real encapsulated systems or from experiments in which microwaves are used to simulate the heating caused by radiolytic decay at Hitachi.
- 3) Implementation of damage predictions for the wastefroms: Stresses acting on the wastefroms, temperature differences can be substantial and lead to separation between the container and the wastefrom and the formation of internal cracks. Such changes may also affect the efficiency of heat extraction from the wastefroms and initiate a series of events by which the entire wastefrom is degraded. To account for this, failure mechanisms will be incorporated into the model developed in task 2.2 so that these effects can be predicted.
- 4) Development of predictive tool for processing of glass composite wastefroms containing HDSAs: To model the sintering and crystallisation of the wastefrom and the resulting changes in thermo-mechanical and thermo-physical properties. This will be carried through bespoke routines coupled to a commercial finite element code.
- 5) Data generation for prediction of processing of glass composite wastefroms: To fine tune the tool developed in task 2.4, a range of measurements on the properties and evolution of crystallisation during densification will be collected as crystallisation is always highly system-specific and can be influenced by the presence of otherwise inert phases.

② Summary of Research Programme 2017-2018

The research being conducted into HDSA wastefroms at Imperial College has two main components. Firstly, a programme of experimental work, in which glass composite wastefroms with low processing temperatures (to reduce Cs volatilisation) have been developed around lead-borate and lead-borosilicate

glass systems. Secondly, a general purpose computational tool has been developed which allows the heat deposited from radioactive decay to be predicted for HDSA wastefoms.

③ Experimental Work

The experimental work on glass composites has been conducted by Dimitri Pletser through his PhD studentship. This work was sponsored by Hitachi but was conducted in conjunction with the UK-Japan project as it is so closely-related its key findings are reported here.

Glass Composite Wastefoms

By design, in the composite wastefoms, adsorbent granules are fully encapsulated by a glass binder, with the intention that radionuclides remain sequestered within the granules for the lifetime of the wastefom. In developing these composites the key aim was to minimize volatilisation of Sr and Cs radionuclides from the HDSAs during processing by keeping temperatures below 600°C. In order to achieve this, HDSA granules are encapsulated in the glass binder by first compacting them with glass frit before consolidating the wastefom by sintering to produce a dense product. Two glass compositions were chosen for close consideration due to their low softening temperatures: namely the lead-borate and lead-borosilicate compositions shown in Table 1.

Table 1 Encapsulant glass compositions

Glass	Composition / wt%		
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂
Lead-borate	80	20	-
Lead-borosilicate	63	25	12

In the previous reporting period, the process of optimising the sintering routes had been completed. These indicated that well consolidated wastefoms could be manufactured using processing routes having peak temperatures of only 500°C and 400°C for the lead-borosilicate and lead borate routes respectively. As part of this work a number of volatilisation studies were conducted to establish the temperature at which Cs is released from a number of relevant adsorbents, these results (see next section) demonstrate that these processing temperatures are sufficiently low to prevent the release of volatile radionuclides from the composite wastefoms.

Cs Volatilisation from Commercial Adsorbents

Volatilisation tests were conducted for A-51 JHP, IE-96, IE-911 adsorbents using a bespoke experimental rig. Each adsorbent was first dried before being loaded with Cs by exposing 1g of adsorbent to 100ml of a solution containing 1000 ppm CsCl for 24 hours. This process produced a Cs loading of 7.5 wt% for the A-51 adsorbent with similar loadings expected for the other adsorbents.

Tests were conducted for the Cs bearing adsorbents for temperatures of 600, 700, 800, 900 and 1000°C. The Cs content of the gas flowing through the experimental rig was measured and in conjunction with precise measurements of the adsorbents mass before, during and after runs, any Cs loss from the samples

could be accurately gauged. These revealed that A-51 JHP retained almost all Cs up to 900°C, similarly although IE-96 showed measurable Cs release above 900°C this was at a very low level with only 0.03% Cs released which only increased to 0.1% on reaching 1000°C. The performance of IE-911 was considerably worse: minor volatilisation (0.03%) was detected at 600°C which increased to almost 8% at 900°C.

Wasteform characterisation

As mentioned above, for the lifetime of the wasteforms it is intended that waste elements remain inside the adsorbent phase of the composite material. Given that Sr and Cs would be expected to act as network modifiers within a glass it was important to establish whether these species remained in the adsorbent granules during processing or if they could escape into the composite's glass matrix. If such partitioning from the HDSA granule to the glass took place, it would be expected to reduce the softening point of the binder beyond what are already very low temperatures, as this could have had deleterious effects on the long-term behaviour of the wasteform it was important to understand if this occurred.

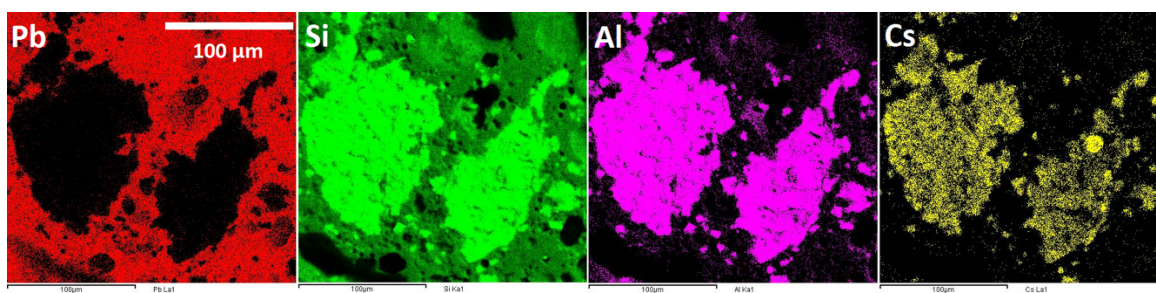


Figure 7 Cs loaded chabazite particle in lead borosilicate glass. EDX maps of Pb, Si, Al and Cs. The correspondence between the Cs distribution and the location of the chabazite particle demonstrates that the Cs remains localised to the adsorbent granules during

Composite wasteforms were prepared containing Cs loaded adsorbent granules. These were then cut, ground and polished before being subjected to an EDX elemental mapping study. This revealed (see Figure 7) that the Cs remained within the adsorbent particles. Furthermore, by comparing composites containing adsorbents that had previously been loaded with Cs with composites which did not contain Cs, it was found that the presence of Cs in the adsorbents had no measurable effect on the sintering behaviour of the material.

Development of Heating Tool

A piece of computer software has been developed to allow the heat generated due to radioactive decay to be predicted for the various wasteforms proposed as part of this project. Due to the quite different nature of Sheffield, Kyushu and Imperial College's wasteform concepts this tool has been designed to be flexible enough to simulate materials with different compositions and densities. In addition it provides support for a wide range of sample geometries – this capability has been built into the simulation tool to allow the effects of wasteform package design to be studied at a future date.

The computer programme is built on the GEANT-IV particle transport toolkit. This was originally created at CERN to aid in particle detector design and is a software library which provides the building blocks required to develop sophisticated simulation tools. At the heart of GEANT-IV and by extension the simulation tool developed for this project, is a Monte-Carlo particle transport solver. This is coupled to a powerful physics package which, importantly for the type of decay chains exhibited by Cs and Sr, allows β and γ processes to be tracked.

The simulation tool works in two steps: first, an initial isotopic composition is provided to the tool. This is passed to the FISPACT-II inventory code which acts as a pre-processor which determines how the starting composition evolves due to radioactive decay therefore providing an updated composition representing a given point in the wasteform's future. The second step then involves using the GEANT-IV physics engine to reproduce a representative sample of the decay events occurring in the wasteform for the composition passed forward from the first step. This is achieved by identifying the unstable isotopes in the sample and identifying their half-lives (this process occurs automatically within the code by interrogating the nuclear decay database embedded in GEANT-IV). The activity of each species in the system is then calculated - Monte Carlo decay events are then triggered in proportion to these activities. The various decay events and the daughter-events they trigger, such as Compton scattering and ionisation are tracked within the computer code. As energy is deposited through these processes, the magnitude and location of where this is happening in the material is recorded. By averaging across many such Monte-Carlo events it is possible to get a representative picture of the heat deposited in a material for a particular snapshot in time.

The heating prediction tool developed for this project allows complex systems to be defined. In addition the simulation engine provided by GEANT-IV has been coupled to the Visualisation Toolkit (VTK) in order to enable straightforward visualisation of results. In order to demonstrate these capabilities an example of the typical outputs from the tool are now provided.

Heat Deposited in a Sample of the Kyushu Wasteform

The heating tool was used to predict the heat deposited in a cylinder of glass with the composition developed at Kyushu University and included a Cs-137 loading of 0.86 wt% in these calculations. The initial simulation configuration is illustrated in Figure 8 a. This shows a cubic simulation system with side lengths of 20cm, at its centre is a glass wasteform cylinder with a radius of 33.2mm and height of 115.2mm (this is similar to the dimensions of an average soda can). In Figure 8a)-f) the results of simulation runs are presented. These show how the energy from decay processes was deposited across the cylinder – to make this easier to visualise, these were plotted using the Paraview software, on transverse and longitudinal cross-sections taken at the mid-section of the cylinder (the location of these cutting planes are shown in Figure 8 a in red and green). As the Cs-137 in the glass decays, the isotopic composition of the cylinder changes (as shown by the results of the FISPACT-II Figure). As the isotopic content of the glass changes, so too does the amount of energy deposited in the wasteform every second. Figure 8a)-f) shows how this varies as decay proceeds, through plots of the condition after 1 day, 1 month (30 days), 1 year (365 days), 60 years (21915 days) and 100 years (36525 days). Although there

is a slight decrease towards the edge (as radiation is emitted into the air surrounding the cylinder), the energy distribution is remarkably uniform across the sample. The distributions shown between 1 day and 1 year (sub-figures b,c and d) are very similar, as may be expected given that the Cs-137 content of the material only starts to show significant decrease after about 10 years (as demonstrated by the Cs-137 decay curve in Figure 9).

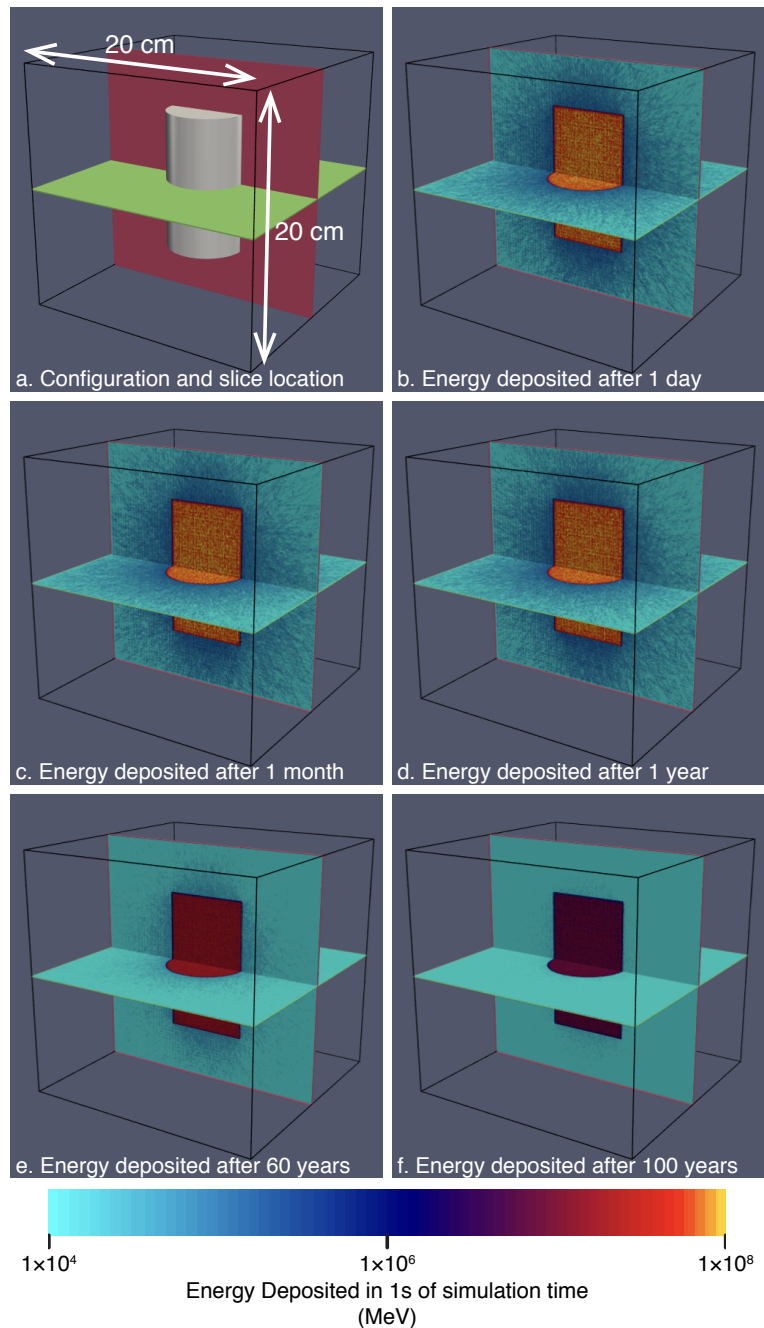


Figure 8 Heat deposited in 1s of simulation time for a cylinder glass with the Kyushu glass (containing 0.86wt% Cs-137). Cylinder has dimensions of $r = 33.2\text{mm}$, $h = 115.2\text{mm}$ and mass = 966g and is surrounded by air.

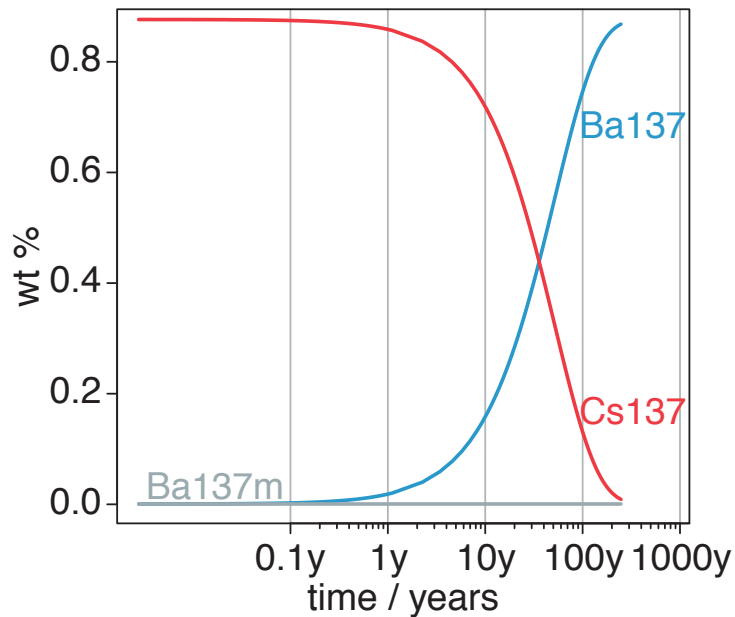


Figure 9 FISPACT-II calculated inventory for Cs-137 and its decay products.

By integrating across the entire volume of the cylinder, the total amount of energy deposited may be obtained. This is represented as a function of decay time in Figure 10 where it is given in J/kg by normalising to the cylinder's mass.

In the simulations illustrated by Figure 8 the cylinders were surrounded by air. In the figure it can be observed that a significant amount of energy is deposited in this air (this is seen as the green halo surrounding the cross sections which is particularly apparent during the early stages of decay). Cs-137 decays through beta and gamma processes which can travel a significant distance through the glass before their energy is completely dissipated. As a result, assuming they have the same ratio between their radius and height, more of the energy from decay would be lost to the surroundings for lower volume cylinders due to their higher surface area to volume ratio. In simple terms this is because the average distance between points inside the cylinder and its surface is reduced, meaning that the average interaction length for a gamma ray or beta particle is also decreased, reducing the chances of their energy being completely dissipated within the wasteform before a portion of their energy is allowed to escape into its surroundings.

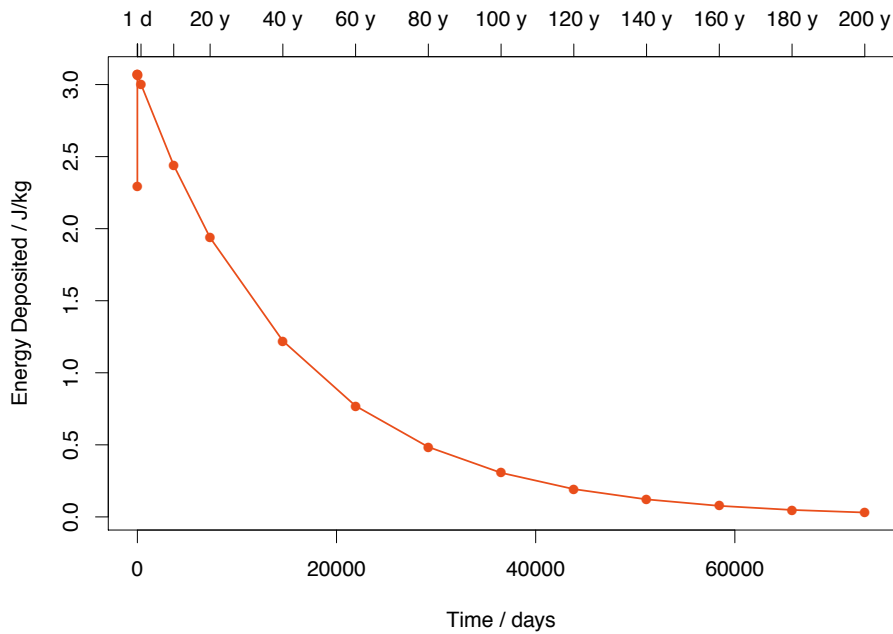


Figure 10 Total energy deposited per second in glass cylinder per second as a function of decay time.

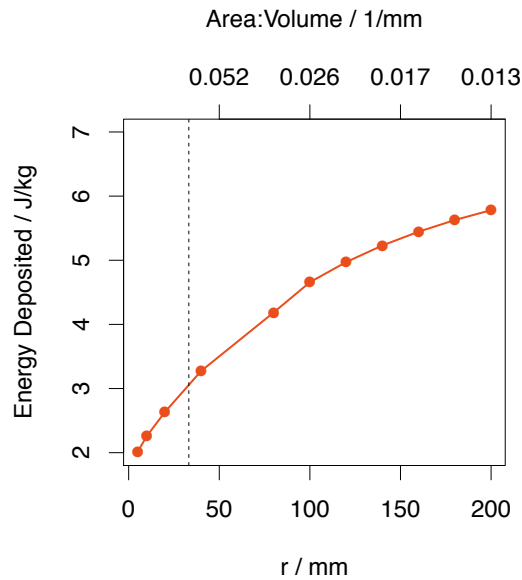


Figure 11 Total energy deposited per second in cylinders of increasing radius after 1 month of decay for the glass wasteform developed by the project's Japanese partners containing 0.86 wt% Cs-137. The dashed vertical line indicates the cylinder illustrated in figures Figure 8 and Figure 10.

This effect was tested using the heating tool by performing a series of calculations for cylinders of consistent aspect ratio but increasing radius. The results of these are shown in Figure 11 where the total energy deposited in the cylinder per kg are presented after 1 month of decay for cylinders with radii between 10mm and 200mm. Across this range the energy deposited almost triples from being close to 2

$\text{Jkg}^{-1}\text{s}^{-1}$ to almost $6 \text{ Jkg}^{-1}\text{s}^{-1}$ at the largest radius considered. This has implications for waste-package design as those with higher surface area to volume ratios would be expected to exhibit lower radiolytic heating. This effect would be further enhanced by the more effective heat transfer possible out of such packages. As making many small packages may be difficult to manage, a similar effect may be obtained by designing high aspect ratio waste-packages (e.g. tall and thin cylinders).

Summary

Leach tests are ongoing for the Imperial composite wasteforms but are due to complete imminently. Once the results of this have been finalised, a pair of papers are planned for publication in the Journal of Nuclear Materials: the first will describe volatilisation of radionuclides from adsorbents and the composite wasteform design. The second, will focus on wasteform durability.

In terms of the modelling effort, the simulation tool currently provides the source heating term for finite element calculations and a series of such calculations are planned. These will allow the radiolytic heat production term to be converted into wasteform temperatures which can be modelled for number of package designs in various storage scenarios. These will be greatly aided by Kyushu University's recent laser flash measurements of their wasteform's thermal conductivities. Which will allow this to be the subject of a modelling paper, again planned for the Journal of Nuclear Materials. Finally, it is intended that the heating tool will be made available for more general use by the wider research community.

Future Work

Although this project is formally complete, a pair of collaborative papers are planned, involving all members of the consortium. The first will be a review of the work conducted on the Fukushima-Daiichi adsorbents and the second will bring the collaborating authors together to write a paper on the relative durability of the three waste concepts.

4. 研究推進

本業務では、研究開発の効率的かつ効果的な遂行を目的として、各研究項目間の密な連携と整合性をはかるため、各研究項目の担当者が集まって議論する会合を以下の様に平成 29 年度に計 6 回実施した。その結果、担当者間の十分な情報共有がはかれ、研究開発を効率的かつ効果的に遂行することができた。

(1) 第 1 回会合

日 時 平成 29 年 5 月 12 日 13:30～17:00

場 所 東北大学多元物質科学研究所会議室

出席者 稲垣八穂広(九大)、有馬立身(九大)、佐藤修彰(東北大)、桐島陽(東北大)
秋山大輔(東北大)

主な議事 ①研究計画全体の確認
②各研究の内容と計画の確認
③英国側との打合わせ内容について

(2) 第 2 回会合

日 時 平成 29 年 5 月 25 日 10:00～12:00

場 所 ワイコロアビーチヒルトン会議室

出席者 稲垣八穂広(九大)、有馬立身(九大)、秋山大輔(東北大)

Prof. W. Lee (ICL)、Prof. N. Hyatt (UoS)、Dr. M. Rushton (ICL)、Dr. L. Gardner (UoS)

主な議事 ①各研究の進行状況の確認
②共著論文投稿について

(3) 第 3 回会合

日 時 平成 29 年 9 月 15 日 9:00～10:10

場 所 北海道大学 (原子力学会 2017 秋の大会会場)

出席者 稲垣八穂広(九大)、有馬立身(九大)、佐藤修彰(東北大)、秋山大輔(東北大)

主な議事 ①各研究の進行状況の確認
②コールド試験とホット試験の条件設定について

(4) 第 4 回会合

日 時 平成 29 年 11 月 13 日 10:00～14:00

場 所 九州大学工学部エネルギー量子工学部門会議室

出席者 稲垣八穂広(九大)、有馬立身(九大)、佐藤修彰(東北大)、秋山大輔(東北大)

主な議事 ①各研究の進行状況の確認
②各研究成果の取りまとめ確認

(5) 第5回会合

日 時 平成 29 年 12 月 27 日 10:30～12:30

場 所 東北大学多元物質科学研究所会議室

出席者 稲垣八穂広(九大)、有馬立身(九大)、佐藤修彰(東北大)、秋山大輔(東北大)

主な議事 ①各研究の進行状況の確認

②研究成果全体の取りまとめ確認

③英国側固化体試料について

(6) 第6回会合

日 時 平成 30 年 3 月 26 日 18:00～19:10

場 所 大阪大学 (原子力学会 2018 春の年会会場)

出席者 稲垣八穂広(九大)、有馬立身(九大)、佐藤修彰(東北大)、秋山大輔(東北大)、
Dr. M. Rushton (ICL)

主な議事 ①各研究の進行状況の確認

②最終報告書のまとめ方について

5. 結言

本業務では平成 27～29 年度の実施計画に従って研究を実施し、次のような成果が得られた。

(1) 吸着材廃棄物溶融ガラス固化体の各種性能評価と総合評価

① 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（コールド試験）

CsClおよびSrCl₂水溶液（コールド）にゼオライト試料（合成チャバザイトIE96）を浸漬させ、Cs及びSrを吸着させた模擬ゼオライト廃棄物を作製し、ガラス融剤の種類／添加量と加熱溶融／冷却条件をパラメータとしてガラス固化体を作製した。融剤としてこれまでのNa₂B₄O₇に加えLi₂CO₃を少量添加することで、溶融温度を1100℃から1000-1050℃に下げ、Cs固定化率95%以上の均質なガラス固化体を作製できることが分かった。また、ガラス中の気泡生成を抑えるために加熱過程において750℃程度で1時間程度保持しCO₂ガスを拡散放出させるプロセスの有効性を確認した。

③ 溶融ガラス固化体の熱伝導率評価

上記①で作製した溶融ガラス固化体の他、高レベル模擬ガラス固化体（ISG、P0798）および英国側機関（シェフィールド大学）で作製したHIP固化体について、レーザーフラッシュ法測定装置を用いて熱伝導率を測定した。その結果、全ての固化体の熱伝導率は温度とともに増加すること、ガラス組成依存性は小さいこと、固化体中の気泡や分離相等の微細組織が熱伝導率に大きく影響することが分かった。また、分子動力学（MD）計算を用いた平衡MD法および非平衡MD法による計算から、実験と同様にガラス固化体の熱伝導率の組成依存性は小さく、また、温度とともに増加することが示された。

④ 溶融ガラス固化体の化学的耐久性評価

融剤としてNa₂B₄O₇ (30wt%) + Li₂O (0-10wt%)を用い、溶融温度1000-1100℃の条件で作製したガラス固化体の化学的耐久性評価として各種の溶解（浸出）試験を実施し、初期溶解速度（*r*₀）のpH依存性、温度依存性およびガラス溶解挙動の酸化還元雰囲気依存性を測定評価した。初期溶解速度のpH依存性および温度依存性については、これまでに報告されている高レベルガラス固化体（ISG）とほぼ同様の挙動を示すことが分かった。また、Li₂Oを5wt%程度添加することで初期溶解速度が最も低くなることを確認した。酸化還元雰囲気依存性については、ゼオライト中に微量添加物として含まれるFeの溶解挙動が変化する可能性が予想されたが、実際の溶解試験では酸化還元雰囲気依存性は見られず、ガラス表面でのFeの還元反応速度は遅いことが推測された。また、英国側機関（シェフィールド大学）で作製したHIP固化体についても初期溶解速度を測定し、pH9、90℃の条件においては日本側のガラス固化体と同程度の値となることが分かった。

④ 溶融ガラス固化体性能の総合評価

ここでは溶融ガラス固化体性能の総合評価として、各種の試験結果を基に「ガラス均質性、核種固定化のための溶融ガラス固化条件」「製造容易性の観点からの溶融ガラス固化条件」「固化体の保管、処分の観点からの溶融ガラス固化条件」の観点から固化条件を検討し、最適な固化条件として以下の条件を導いた。

- ・ガラス融剤：Na₂B₄O₇ (30wt%程度) + Li₂O (5wt%程度)
- ・溶融温度：1000-1050℃
- ・溶融時間：Cs揮発の速度論的評価を基に、融剤の添加量、溶融温度、溶融時間、固化体の

大きさから評価

なお、この条件は実験室スケール（最大数十gオーダーの試料）の基礎試験により評価した結果であり、実規模のガラス固化体を安全、確実、効率的に作製するための工学的な研究開発が今後の課題であることを示した。

(2) 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化条件と固化体基礎物性評価

① 吸着材廃棄物の溶融ガラス固化試験（ホット試験、コールド試験）

上記項目(1)①と同様の方法で溶融ガラス固化体の作製を行った。ここでは、融剤の種類（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_2O 、 Na_2O ）と添加量をパラメータとして溶融ガラス固化体を作製した。特に溶融ガラス固化過程でのCsおよびSrの固定化率（または揮発率）について、放射性のCs (^{137}Cs) 及びSr (^{85}Sr) 吸着ゼオライトを用いて溶融ガラス固化を行い、最適なガラス固化条件を検討した（ホット試験）。その結果、ガラス溶融プロセスにおけるCsの揮発はガラス融剤の添加量および溶融温度に加え、固化体の大きさ（重量または体積）及び溶融時間にも大きな影響を受けることが分かった。これは溶融プロセスでのCsの揮発が溶融ガラス表面で起こり、同じ温度であれば表面積当たりのCs揮発速度が一定であり、ガラスの表面積／重量比（S/M比）に従ってCs固定化率（Cs揮発率）が変化するためと考えられ、単純な計算評価ではCs揮発率が試料重量（ M ）のマイナス三乗根及び揮発時間（ t ）に比例して変化することが示された。一方、Srはほとんど揮発しないことが分かった。

② 溶融ガラス固化体の基礎物性評価（コールド試験、ホット試験）

上記①で作製したガラス固化体について、減容率、ガラス転移点、等をTG/DTA、MS等を用いて測定評価した。これらの評価結果より、融剤とし Li_2O や Na_2O を添加しても減容率の変化は僅かであること、ガラス転移点は Li_2O の少量添加により低下することが確認された。

③ 溶融ガラス固化条件の総合評価

ここでは、上述の試験結果を基にガラス固化体の均質性、Cs および Sr の固定化率、減容率、ガラス転移点、等の観点から最適な溶融ガラス固化条件を検討した。その結果、ガラス融剤： $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ （30wt%程度）+ Li_2O （0-5wt%程度）、溶融温度 1025-1100℃程度、溶融時間：30分-3時間程度が最適な溶融ガラス固化条件と判断された。また、Cs 固定化率は作製するガラス固化体の大きさ（重量または体積）及び溶融時間にも大きな影響を受け、実際の溶融プロセスでのCs 固定化率（Cs 揮発率）の評価には速度論的評価が必要であることが示された。

(3) 吸着材廃棄物の安定固化に関する総合評価

本研究では、福島第一原子力発電所の汚染水処理で発生した吸着材廃棄物（合成チャバザイトIE96）の安定固化を対象として、その固化方法（ホウケイ酸ガラス固化：九州大および東北大、鉛ホウケイ酸ガラス固化：インペリアルカレッジロンドン、HIP 固化：シェフィールド大）と最適な固化条件を評価した。評価は、放射性核種の固定化、製造容易性、固化体の保管および処分時の性能、等の複数の観点から総合的に実施した。

まず、ホウケイ酸ガラス固化については、総合的評価から最適な固化条件として以下の条件を導いた。

- ・ガラス融剤： $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ （30wt%程度）+ Li_2O （5wt%程度）

- ・ 溶融温度：1000-1050℃
- ・ 溶融時間：Cs 揮発の速度論的評価を基に、融剤の添加量、溶融温度、固化体の大きさ等から評価

なお、この条件は実験室スケール（最大数十 g オーダーの試料）の基礎試験により評価した結果であり、実規模のガラス固化体製造への適用には更なる検討が必要である。実際の吸着材廃棄物は ton オーダーで存在し、実際に作製するガラス固化体は一体あたり数十～数百 kg 程度になると考えられることから、実規模のガラス固化体を安全、確実、効率的に作製するための工学的な研究開発が今後の課題であり、その早急な実施が望まれる。特に放射性核種である Cs の固定化については、その揮発挙動の速度論的評価に基づいたガラス固化設備の設計が重要になると考えられる。

一方、HIP 固化については、最適な固化条件の検討のもと実際に実験室規模の緻密な HIP 固化体が作製され、既に実用段階に近い状況にある。その固化体の性能については、熱伝導率および化学的耐久性（初期溶解速度）でホウケイ酸ガラス固化体（日本側で作製）と同程度の性能を持つことが示された。HIP 固化法は、高温・高圧が必要なため大規模な処理施設が必要であるが、一方、二次廃棄物の発生が少ない事等の特徴を持つ。従って、HIP 固化も可能性のある固化方法の候補の一つと考えられる。

なお、鉛ホウケイ酸ガラス固化については低融点のガラスを用いて低温で処理する事を目的とした方法であるが、現時点で最適な固化条件による緻密な固化体の作製には至っておらず、その性能もまだ十分に評価されていないことから、更なる開発が必要と判断される。