

「平成28年度補正予算廃炉・汚染水対策事業費補助金 固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発」、及び「平成29年度補正予算廃炉・汚染水対策事業費補助金 固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発（先行的処理手法及び分析手法に関する研究開発）」

（処理に係る検討）

平成30年度実施分成果報告

令和元年7月

技術研究組合 国際廃炉研究開発機構

目次

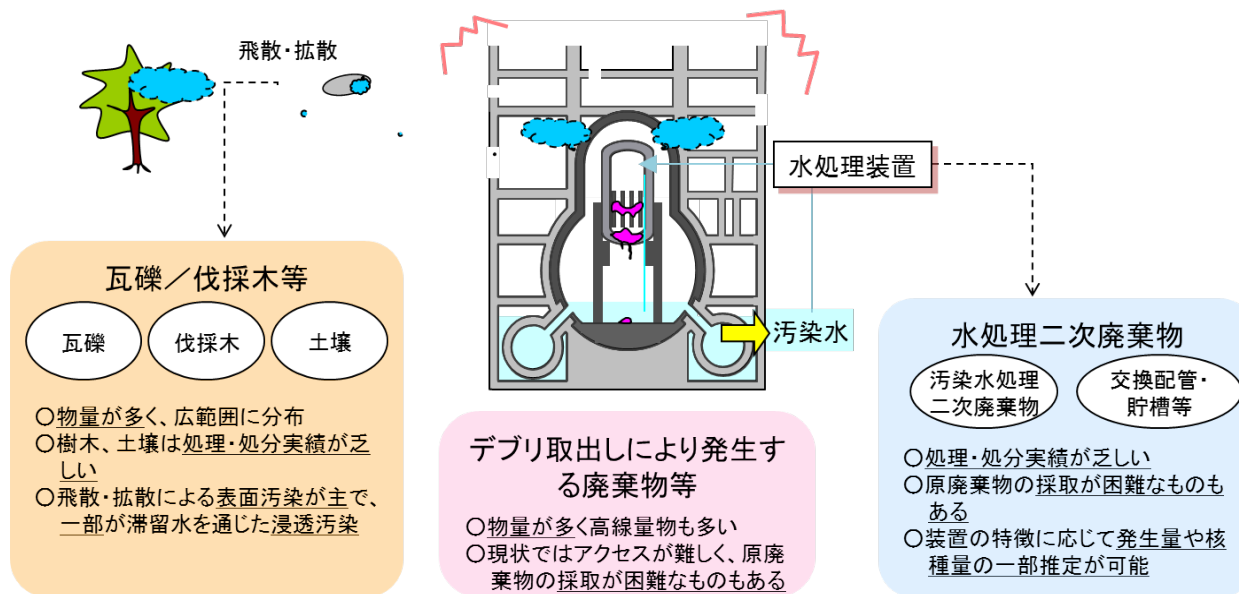
1. 研究開発の目的と取り組み (P.2～5)
2. 処理技術適用性評価に係る検討 (P.6～19)
 - ・処分前管理に関わる検討のうち固体廃棄物の特徴に応じた適用性評価 (H28年度補正予算事業)
 - ・実績のある処理技術の固体廃棄物処理への適用性に係る見通しの評価の一部 (H29年度補正予算事業)
3. 低温処理に係るデータ取得 (P.20～39)
 - ・実績のある処理技術の固体廃棄物処理への適用性に係る見通しの評価 (H29年度補正予算事業)
4. 高温処理に係るデータ取得 (P.40～64)
 - ・処分前管理に関わる検討のうちインドラム式ガラス固化処理技術の適用性評価 (H28年度補正予算事業)
5. 実施スケジュールと体制 (P.65～73)
 - ・スケジュールと実施体制 (H28年度補正予算事業及びH29年度補正予算事業)

1. 研究開発の目的と取り組み

1F廃棄物の処理・処分に係る技術開発の全体目的

- ◆ 福島第一原子力発電所の固体廃棄物の特徴を考慮し、「2021年度頃を目処に処理・処分方策とその安全性に関する技術的な見通しを示す※」ための技術的根拠を提示する

※「東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」及び「東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃炉のための技術戦略プラン2017」



2021年に向けた研究開発の取り組み

原子力損害賠償・廃炉等支援機構
「東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃炉のための技術戦略プラン2017」より

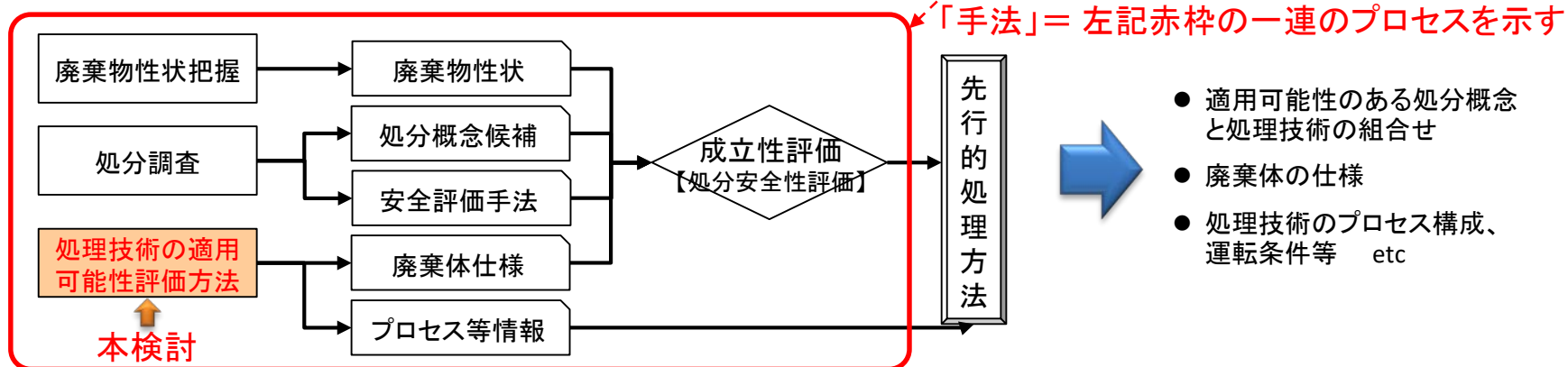
【基本方針】処分の見通しを得るまでの間は、処分前管理のうち性状把握、保管・管理、先行的処理等を重点的に検討する

(5) 処分を念頭に置いた先行的処理方法の選定方法の構築

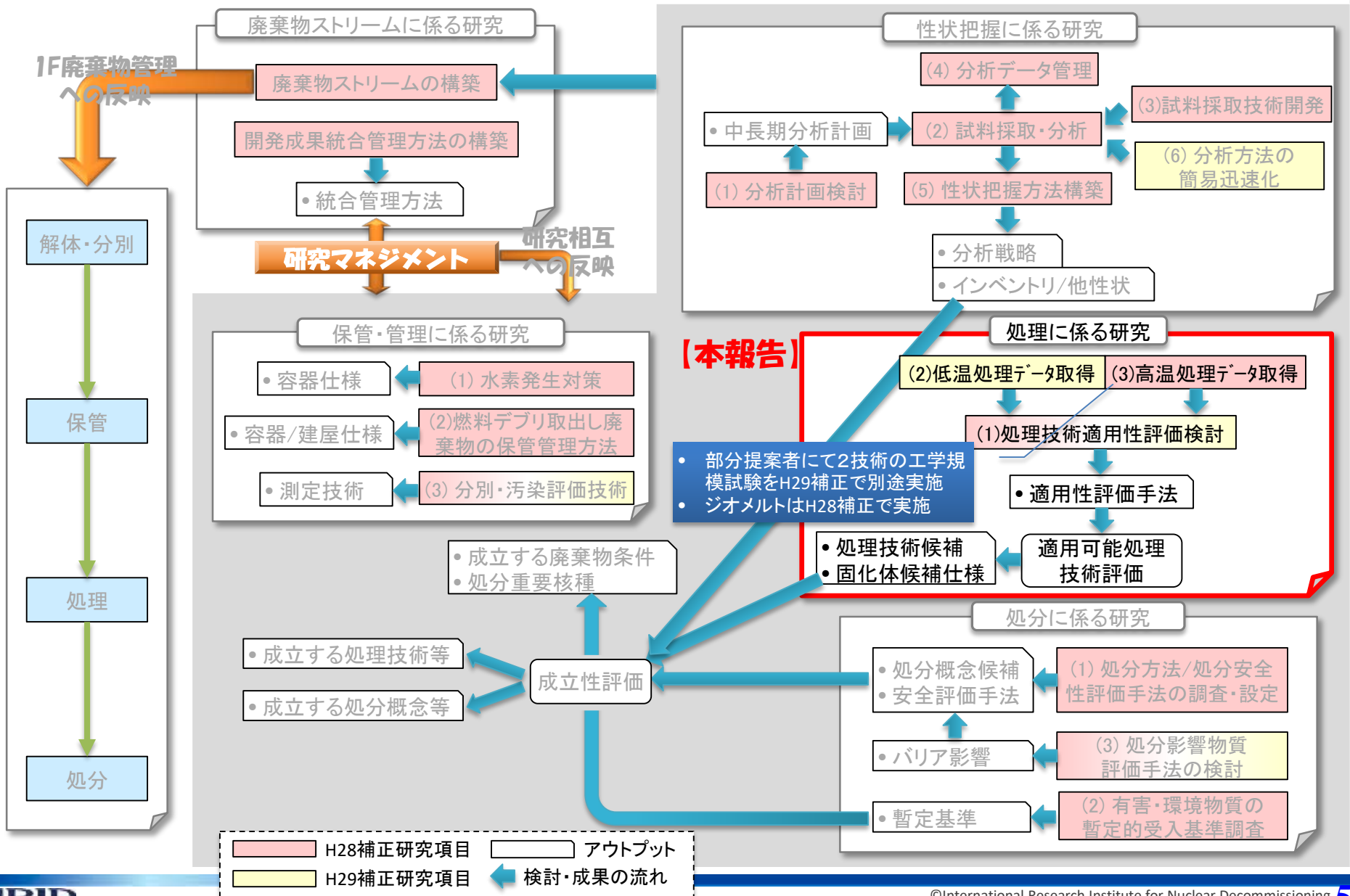
複数の処分方法に対して、**暫定的な廃棄体の安全性の評価を実施し、処理方法を選定する手法を構築する。**

(「第51回廃炉汚染水対策チーム会合/事務局会議 平成30年3月1日より)

	第2期(燃料デブリ取り出しが開始されるまでの期間)					
	2015	2016	2017	2018	2019	2020以降
中長期ロードマップにおける主要イベント	▽処理・処分に関する基本的な考え方のとりまとめ 処理・処分方策とその安全性に関する技術的見通し(2021年度頃)▽					
固体廃棄物の特徴に適した先行的処理方法の抽出	技術の調査、試験、評価、カタログ作成、候補技術の提示		実処理に適用できる見通しのある 処理技術の抽出のためのデータ取得・評価 、塩分、放射線、発熱等の 処理技術への影響評価			先行的処理方法の抽出



廃棄物処理・処分に係る研究開発項目全体と検討・成果の流れ及び本報告の位置づけ



2. 処理技術適用性評価に係る検討

【H28年度補正予算事業】

(2) 処分前管理に関わる検討

i) 固体廃棄物の特徴に応じた適用性評価

【H29年度補正予算事業】

(1) 実績のある処理技術の固体廃棄物処理への適用性に係る見通しの評価

① 固体廃棄物処理に係る要素技術の工学規模での適用性評価の一部

実施計画と目標とする指標

【H28年度補正】

- (2) 処分前管理に関わる検討 i) 固体廃棄物の特徴に応じた適用性評価

年度	実施計画	目標とする指標
2017	事故廃棄物に特徴的な廃棄物を抽出し、従来、放射性廃棄物の処理において実績のある固化技術(セメント系の固化技術、高温処理技術等)を対象とし、線量や発熱の影響を考慮してそれらの適用性を評価し、継続して確認すべき課題を特定する。	・従来技術の高線量廃棄物へ適用する場合の課題を示す。
2018	新たな固化技術を調べ、先に抽出した課題を解決する可能性を評価し、必要に応じて試験等によって期待される効果を評価する。	・抽出した課題を解決する方法を提案する。

- 2017年度の検討において現有情報での正確な適用性評価は困難と判断
- 適用性評価に必要な課題を抽出・整理
- 新たに廃棄物処理・処分検討加速のため、2018年度に新規PJ(H29年度補正事業)が立ち上がり



新規PJの中で抽出された課題をまとめて検討

検討結果

➤ 特徴的な事故廃棄物

- 大部分の固体廃棄物は放射能インベントリ以外は既存原子力施設廃棄物に類似
- 水処理二次廃棄物は多種多様でこれまでに処理経験のない性状が多い
- 主たる水処理二次廃棄物: ALPSスラリー、AREVAスラッジ、廃Cs吸着塔(表1)

表1 水処理二次廃棄物の特性

廃棄物	主成分	インベントリ(分析値)
ALPSスラリー	炭酸塩(CaCO ₃)、鉄共沈(Fe(OH)・H ₂ O)	Srが主(9.0×10 ⁷ 、1.2×10 ⁶ Bq/mℓ)※
AREVAスラッジ	硫酸バリウム(Ba ₂ SO ₄)	CsとSrが同等(それぞれ、7.1×10 ⁶ 、6.6×10 ⁷ Bq/mℓ)※
廃Cs吸着塔	ゼオライト	Csが主と推定(分析値なし)
想定される影響	① 固型化材との反応による固化体母材の変化に伴う性能変動(強度、固化特性、熱特性等)	② 崩壊及び熱拡散特性に伴う集積熱、放射線損傷による固化体母材変化 ③ 含有水の放射線分解に伴うガス発生

※日本原子力研究開発機構HP福島第一原子力発電所事故廃棄物に関する分析データ集(FRAnDLi)、URL: <https://frandli-db.jaea.go.jp/FRAnDLi/>
複数の分析結果があるものについてはその最大値を記載

➤ 評価対象とする処理技術

- 2016年度までに抽出された6技術(ガラス固化、溶融固化、セメント固化、AAM(Alkali Activated Materials)固化、ペレット固化、焼結固化)のうち、十分な強度と安定性を有する前4技術を対象



上表①～③の影響に係る既往情報を調査・整理

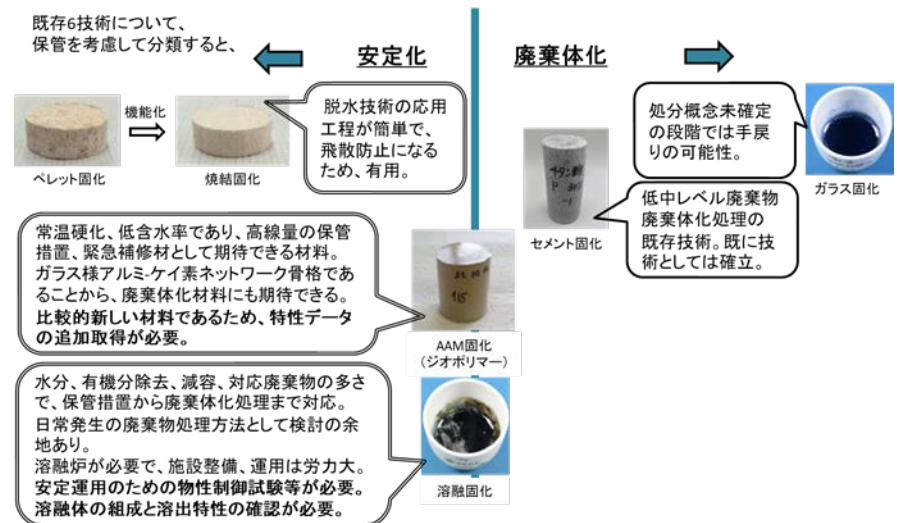


図1 抽出した6技術の区分整理結果

検討結果

➤ 既往情報の調査・整理結果

固化技術		①母材反応性	②熱特性	③ガス発生特性
高温処理	ガラス固化	<ul style="list-style-type: none"> 特殊用途向けに固有の材質有 熔融組成DBが存在 	<ul style="list-style-type: none"> 処理時に加熱するため熱による変質可能性低い 熱特性データ多数あり。但し前頁物質混合時のデータはなし 	<ul style="list-style-type: none"> マトリクス内に水分を含まないため、水素ガス発生の可能性低い HLWでも採用されており放射線損傷による影響は低い
	熔融固化	<ul style="list-style-type: none"> 熔融する物によってガラスマトリクスと同等な構造を有する ゼオライトの基本成分はガラス成分と同じのため、廃棄物混合率、助剤添加等によりガラスと同等にできる可能性あり 	<ul style="list-style-type: none"> 同上(但し、処理によりガラス固化と同等特性が得られる場合) 	<ul style="list-style-type: none"> 同上(但し、処理によりガラス固化と同等特性が得られる場合)
低温処理	セメント固化	<ul style="list-style-type: none"> 土木的視点での情報に偏り、固型化材としての化学的反応性に関する情報はそのメカニズム含めて少ない 特殊用途向けに固有の材質有 	<ul style="list-style-type: none"> セメント自体の熱特性データは存在 前頁物質混合時のデータはなし 	<ul style="list-style-type: none"> G値等の情報は多数あるも、特定のものに対する工学的データが主
	AAM固化	<ul style="list-style-type: none"> セメントに比べ固型化材として着目された歴史が短いためメカニズム含めたデータはほとんど存在しない 		



➤ 適用性評価に向けた課題

高温処理	低温処理	低温・高温処理共通
<ul style="list-style-type: none"> 廃棄物混合時のガラス特性が維持可能な範囲の特定 ガラス特性と同等となる廃棄物混合割合、助剤添加率等の把握 	<ul style="list-style-type: none"> 固型化材自体の基本特性、メカニズム等把握 廃棄物混合時のデータ取得とそれによる特性・メカニズムの検証 	<ul style="list-style-type: none"> 異なる技術を比較評価する項目の抽出と比較手法の整備 比較可能なデータの取得 経済性、運転安定性等に係る情報の整理

実施計画と目標とする指標

【H29年度補正】

- (1)実績のある処理技術の固体廃棄物処理への適用性に係る見通しの評価
 - ①固体廃棄物処理に係る要素技術の工学規模での適用性評価

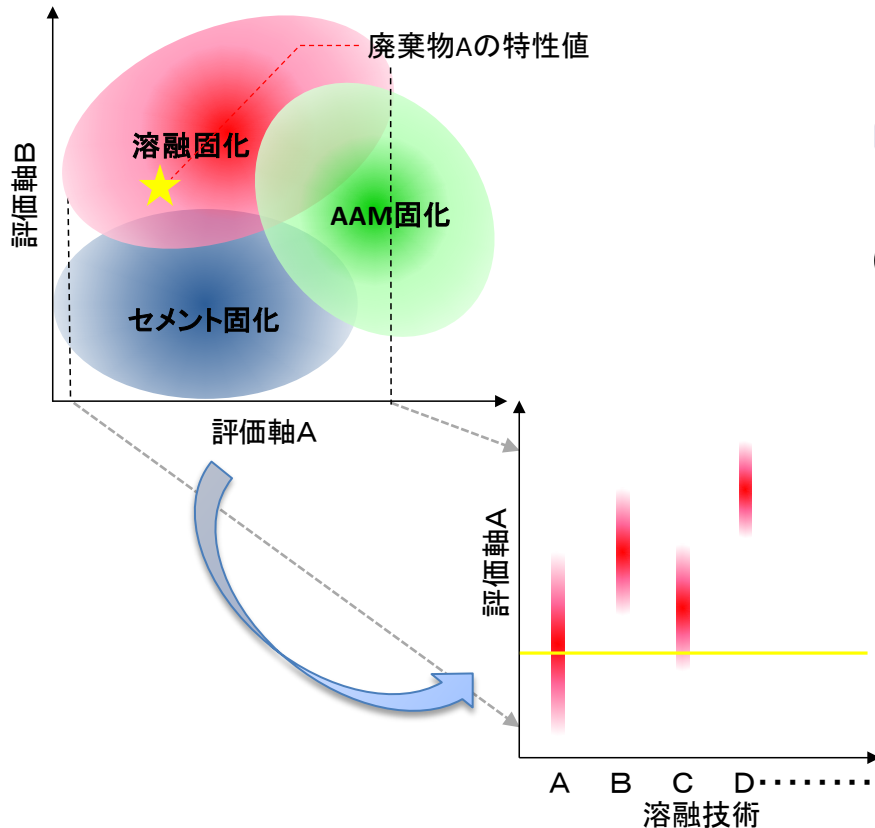
年度	実施計画	目標とする指標
2018	<p>a. <u>処理技術抽出のためのアプローチの検討</u> 廃棄物特性と処理技術を合わせて評価するための評価軸の洗い出しを行い、技術の多角的な評価を可能とする手法(アプローチ)を検討する。</p>	<p>調査を行い評価軸となりうる項目をリストとして示す。</p>

a. 処理技術抽出のためのアプローチの検討

処理技術の適用可能性評価手法(評価アプローチ)の検討目標

2021年に向けた最終アウトプット

- 技術導入を想定し、国内外の廃棄物処理に適用実績のある固化技術(溶融(ガラス固化含む)、セメント固化、AAM固化)を対象に、適用可能な廃棄物特性等(評価軸)の範囲を示すとともに、その際の固化体の仕様と、成立するプロセス構成や運転条件、二次廃棄物などの技術情報を提示する。



溶融技術Aの技術情報

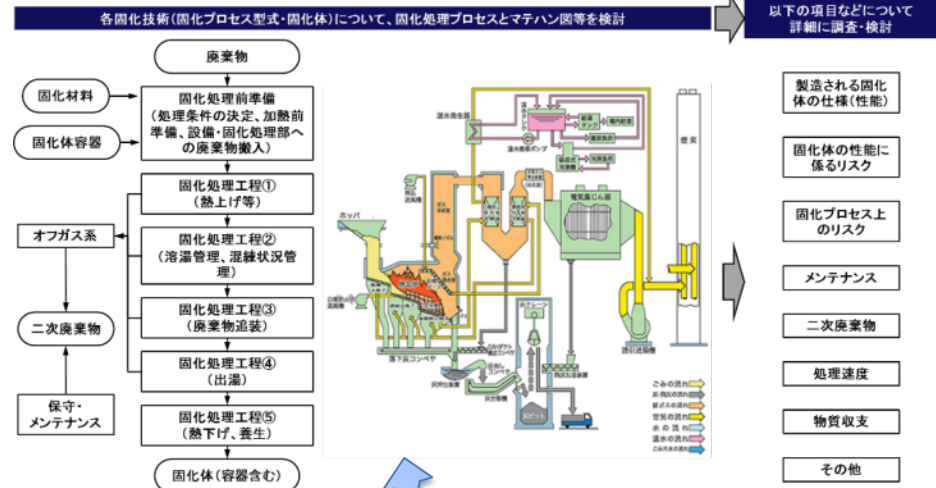


図1 開発する適用可能性評価手法(評価アプローチ)のイメージ

本年度の情報の調査対象技術

表1 情報調査対象の技術一覧

分類		固化プロセス型式		固化体 (使用固化材料種類)	調査	詳細 検討 ^{注1)}
高温 処理 技術	ガラス 固化	流下式	誘導加熱コールドクルーシブル (CCIM)	ガラス固化体	※	※
			ジュール加熱 (LFCM)	ガラス固化体	×	×
			誘導加熱 (AVM、AVH)	ガラス固化体	×	×
		In Can式	ジュール加熱 (GeoMelt ICV)	ガラス固化体	● ^{注2)}	● ^{注2)}
			外部加熱 (Dem&Melt)	ガラス固化体	※	※
	溶融 固化	流下式	誘導加熱 (低周波)	溶融固化体	×	×
			プラズマ加熱	溶融固化体	×	×
In Can式		誘導加熱 (超高周波)	溶融固化体	●	●	
低温 処理 技術	セメン ト固化	アウトドラム式		セメント固化体 (普通ポルトランドセメント (OPC)、 高炉セメントB種)	●	● (OPC)
		インドラム式			●	● (OPC)
	AAM固 化	アウトドラム式		AAM固化体 (SIAL [®] 、Duralith [®] 、CEA開発AAM、 Geopolymère [®])	●	×
		インドラム式			●	● (SIAL)

注1) 具体的な水処理二次廃棄物の処理を想定した際のマテリアルハンドリング、マテリアルバランス等を検討

注2) 既存の技術情報調査に合わせて実機による水処理二次廃棄物の溶融試験を実施

●: 今年度調査(既存実績等、一部評価に必要な不足データの取得)

※: 部分事業者により実施

×: 調査未実施

情報調査内容

■ 水処理二次廃棄物の処理を想定して、以下の項目を調査・整理

- 各固化技術の適用可否を左右する固化体性能に対して悪影響を及ぼす廃棄物性状(評価軸)とその影響度
- 適用可能性のある組合せに対する、実際に処理する際の工程・手順(プロセスフローチャート)
- マテリアルハンドリング(要素設備、製造経路等)
- マテリアルバランス(廃棄物や添加物の物量、固化体量、二次廃棄物量等)
- 製作される固化体の強度、寸法、性能(見込み)等の仕様
- 各調査結果を受け、処理が成立するための課題、不足する情報の抽出

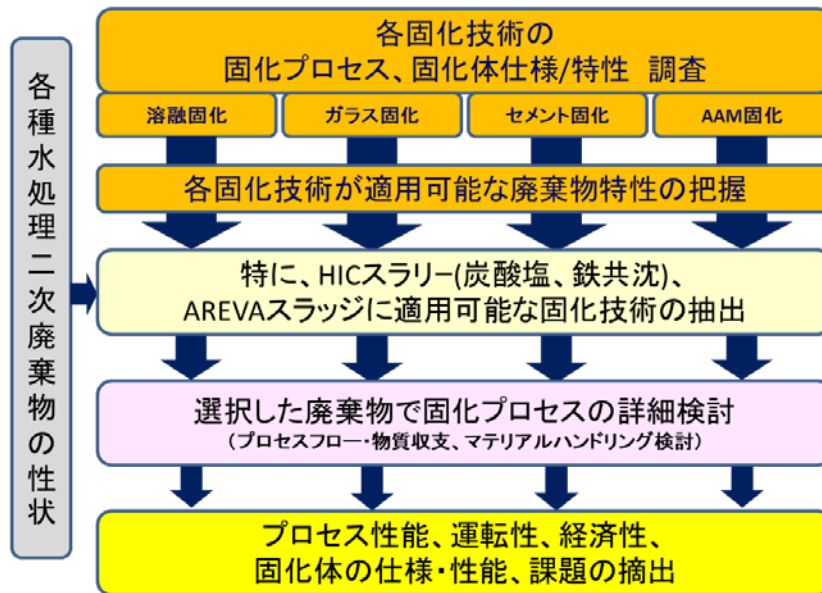


図1 情報調査・整理のフロー図

実機製作のノウハウを持つ企業を対象に
各々の技術の調査を実施。

調査結果①(技術情報の整理)

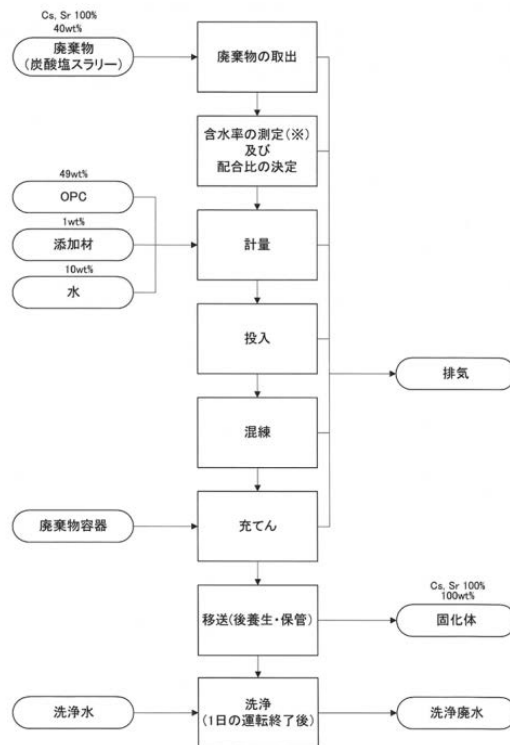
評価大項目		評価小項目		GeoMelt (In-Container Vitrification)	
概要	固化処理分類 (高温 or 低温)	高温 (1200~1250°C)			
	適用される固化プロセス型式	GeoMelt (In-Container Vitrification)			
固化体材料種類	固化体材料種類	<ul style="list-style-type: none"> ・廃棄物自体に含まれる成分 (SiO₂, Al₂O₃ 等) のガラス特性 (化学的耐久性 (浸出率)、処理時の粘主にした添加剤 (Na₂CO₃, Li₂CO₃, B₂O₃ 等) を添 ・また、GeoMelt 技術は土壌だけでなく、土壌に、等の固形物やプラスチック等の可燃物を、そのまま 		廃棄物特性が及ぼす影響の整理と対処方策 (ジオメルト) 凡例の意味: --: 検討不要	
		<ul style="list-style-type: none"> ・廃棄物自体が最も効率的であるが、有機廃棄物もせれば可能である。可燃・難燃物も適用可能である。 ・また、GeoMelt 技術は土壌だけでなく、土壌に、等の固形物やプラスチック等の可燃物を、そのまま 	インドラム式 固化プロセス型式 固化体性能		
固化メカニズム	固化メカニズム	<ul style="list-style-type: none"> ・目標とするガラス温度と粘性になるように米国 ・通常の溶解においては小さい開口部から供給 		インコンテナ方式 当該廃棄物性状が及ぼす影響の具体的内容 処理可能範囲 (区分値) 処理可能範囲外である場合の対処方策 対処方策に関する検討事項	
		<ul style="list-style-type: none"> ・目標とするガラス温度と粘性になるように米国 ・通常の溶解においては小さい開口部から供給 	当該廃棄物性状が及ぼす影響の具体的内容 処理可能範囲 (区分値) 処理可能範囲外である場合の対処方策 対処方策に関する検討事項		
固化後の固化体構成物質/組織構造	固化後の固化体構成物質/組織構造	<ul style="list-style-type: none"> ・ガラスの 1 相構造 (金属を加える場合は 2 相) 発生し易い。 		当該廃棄物性状が及ぼす影響の具体的内容 処理可能範囲 (区分値) 処理可能範囲外である場合の対処方策 対処方策に関する検討事項	
固化プロセス・操業条件に係る事項 (成果 d,e に対応)	固化設備に対して求める仕様	<ul style="list-style-type: none"> ・固化設備となる ICV コンテナは、高温の溶融 		当該廃棄物性状が及ぼす影響の具体的内容 処理可能範囲 (区分値) 処理可能範囲外である場合の対処方策 対処方策に関する検討事項	
	固化プロセス制御に対して求める事項	<ul style="list-style-type: none"> ・固化体性能保持に対して固化プロセス制御に 		当該廃棄物性状が及ぼす影響の具体的内容 処理可能範囲 (区分値) 処理可能範囲外である場合の対処方策 対処方策に関する検討事項	
	固化性状 (固化までの時間)	<ul style="list-style-type: none"> ・溶解終了後、ガラスが固体となる約 700°C まで 		当該廃棄物性状が及ぼす影響の具体的内容 処理可能範囲 (区分値) 処理可能範囲外である場合の対処方策 対処方策に関する検討事項	
	流動性の制御方法	<ul style="list-style-type: none"> ・電極間のジュール加熱により投入廃棄物の溶 		当該廃棄物性状が及ぼす影響の具体的内容 処理可能範囲 (区分値) 処理可能範囲外である場合の対処方策 対処方策に関する検討事項	
	固化体の均質性の制御方法	<ul style="list-style-type: none"> ・固化体の均質性は流動性の強さに依存するた 		当該廃棄物性状が及ぼす影響の具体的内容 処理可能範囲 (区分値) 処理可能範囲外である場合の対処方策 対処方策に関する検討事項	
固化体の特性 (成果 d,e に対応)	強度とその時間的安全性	<ul style="list-style-type: none"> ・ホウケイ酸ガラスの圧縮強度は約 300MN/m² での 		当該廃棄物性状が及ぼす影響の具体的内容 処理可能範囲 (区分値) 処理可能範囲外である場合の対処方策 対処方策に関する検討事項	
	衝撃に対する耐性 (脆性破壊 or Not)	<ul style="list-style-type: none"> ・ガラス相は硬いため衝撃に対する耐性は弱い 		当該廃棄物性状が及ぼす影響の具体的内容 処理可能範囲 (区分値) 処理可能範囲外である場合の対処方策 対処方策に関する検討事項	
	耐浸出性	<ul style="list-style-type: none"> ・一般的にガラスの耐浸出性は 10⁻⁴kg/m²d オーダーと 		当該廃棄物性状が及ぼす影響の具体的内容 処理可能範囲 (区分値) 処理可能範囲外である場合の対処方策 対処方策に関する検討事項	
耐熱性 (熱的負荷が性能に及ぼす影響)	耐熱性 (熱的負荷が性能に及ぼす影響)	<ul style="list-style-type: none"> ・ホウケイ酸ガラスの熱処理の結果、結晶化度が 1% 程度 		当該廃棄物性状が及ぼす影響の具体的内容 処理可能範囲 (区分値) 処理可能範囲外である場合の対処方策 対処方策に関する検討事項	

図1 情報調査・整理イメージ

対象技術ごとに対して抽出された情報を上表のように取り纏め

調査結果②(プロセスフローチャートとマテリアルハンドリング)

- プロセスフローチャートで工程の洗い出しを行い、マテリアルハンドリング図を作成
 - ⇒必要となる作業工程、設備、投入材料、二次廃棄物などを洗い出し
 - ⇒各技術の図を比較することで、視覚的に違いを確認可能(例えば、インドラムと比較して、アウトドラムでは、廃棄物を投入する装置部分が必要となり大型化する等)
 - ⇒包蔵設備、遮蔽設備などの付帯設備を要する範囲なども確認可能



wt%で示す数字は、固化体中の内容物重量を100wt%とした場合の物質収支
 Cs添字及びSr添字の数字は、それぞれCs及びSrの移行率
 (※)炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム濃度等の炭酸塩濃度の測定は固化プロセス投入前の段階で事前にサンプリングして測定する必要がある。

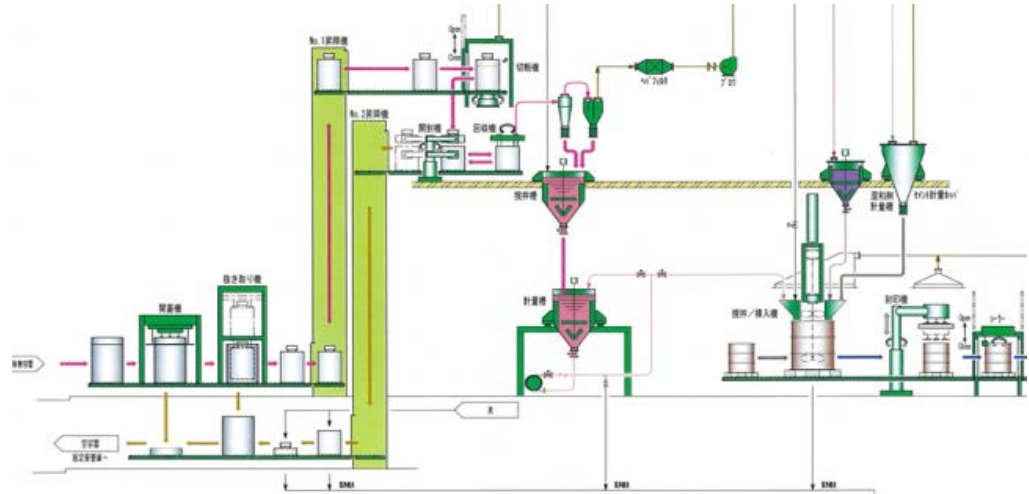
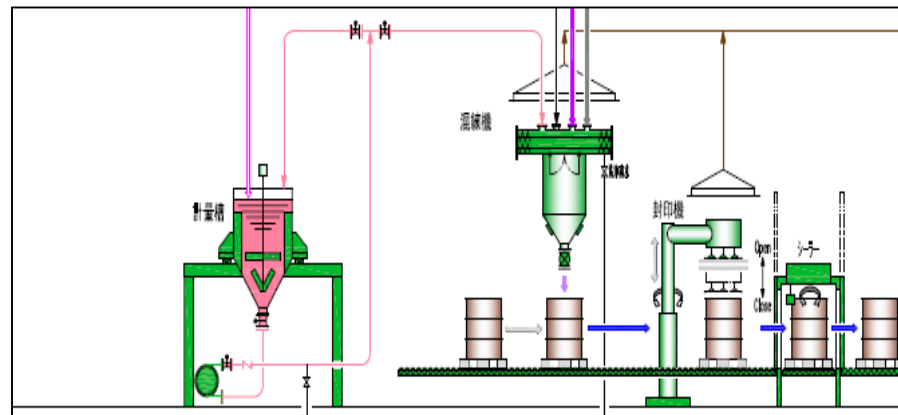
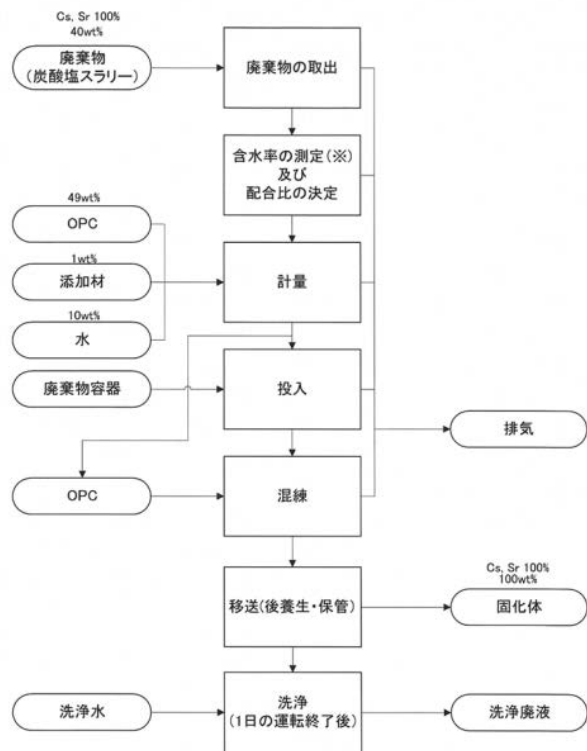


図1 低温固化処理(アウトドラム)のプロセスフローチャートとマテリアルハンドリング図

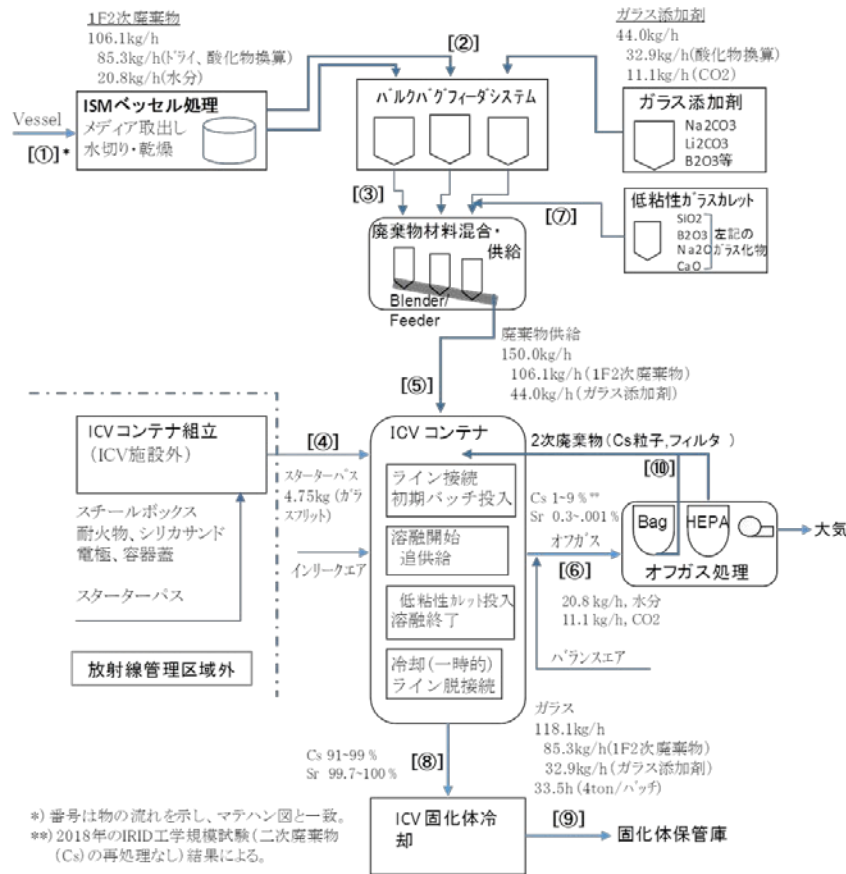
参考 (各技術のプロセスフローチャートとマテリアルハンドリング)



wt%で示す数字は、固化体中の内容物重量を100wt%とした場合の物質収支
 Cs添字及びSr添字の数字は、それぞれCs及びSrの移行率
 (※)炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム濃度等の炭酸塩濃度の測定は固化プロセス投入前の段階で事前にサンプリングして測定する必要がある。

図1 低温固化処理(インドラム)のプロセスフローチャートとマテリアルハンドリング図

参考 (各技術のプロセスフローチャートとマテリアルハンドリング)



* 番号は物の流れを示し、マテハン図と一致。
** 2018年のIRID工学規模試験(二次廃棄物(Cs)の再処理なし)結果による。

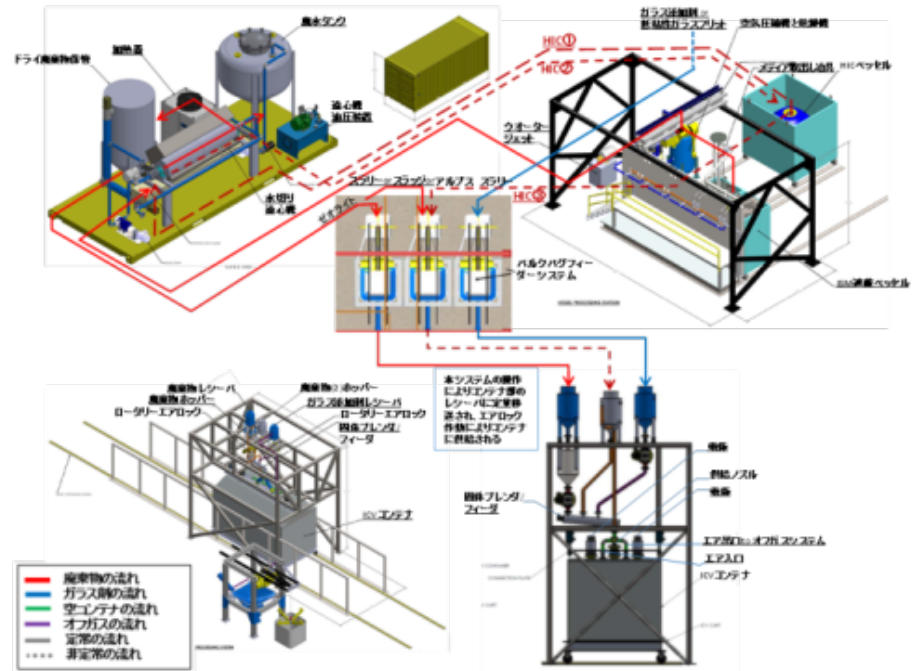


図1 ガラス固化(In Can式ジュール加熱: ICV溶融(GeoMelt ICV))のプロセスフローチャートとマテリアルハンドリング図

参考 (各技術のプロセスフローチャートとマテリアルハンドリング)

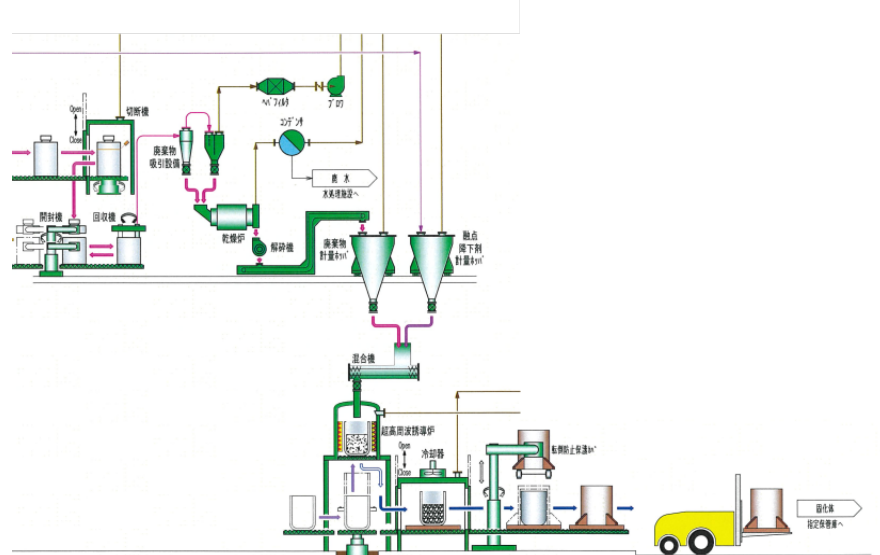
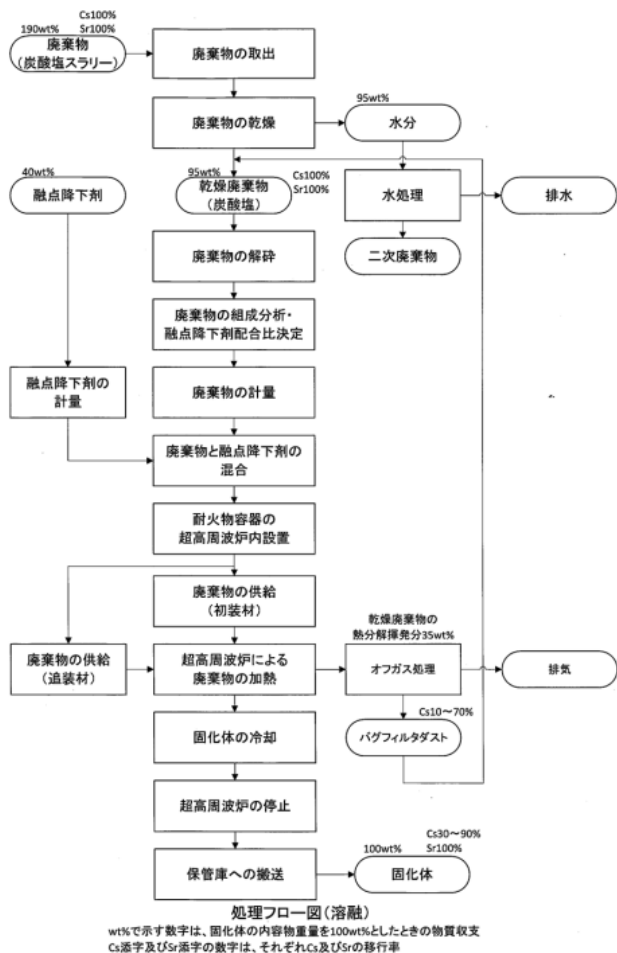


図1 溶融固化 (In Can式誘導加熱: 超高周波) のプロセスフローチャートとマテリアルハンドリング図

調査結果③(評価軸案の抽出と比較情報の整理)

表1 情報調査・整理取り纏め表(概要版)

本年度調査した技術		Geo Melt ICV	超高周波熔融固化	セメント固化 インドラム式	セメント固化 アウトドラム式	AAM 固化 インドラム式	
対象とした水処理二次廃棄物 → 固化体製品		炭酸塩, 鉄共沈, ゼオライト → ガラス固化体	炭酸塩スラリー → 熔融固化体 (スラグ)	炭酸塩スラリー → セメント固化体	炭酸塩スラリー → セメント固化体	炭酸塩スラリー → AAM 固化体	
主な 評価 軸	技術実績	3400t 処理(一般廃棄物) 工学実証・実機建設(米英)	国内で小型装置 (30L/バッチ)の実証試験	国内外で廃棄物(低レ) の処理実績多数	国内外で廃棄物(低レ) の処理実績多数	国外で廃棄物(低レ～ 中レ)の処理実績あり	
	プロセス	プロセス数/処理温度 処理容量 Cs 揮発率	11steps / 1250°C 約 0.18t/h-0.32t/h Cs 1-10%	10steps/1500°C 0.07t/h Cs 不明	7steps / 常温 約 0.3t/h 無	8steps / 常温 約 4t/h 無	7steps / 常温 約 0.1t/h 無
	運転性	高影響パラメータ プロセスリスク 遠隔操作対応	組成調整, 追装速度 (コールドキャップ形成), 処理温度 非均質な固化体生成, 内圧 上昇, 容器損傷 可	融点降下剤調整, 処理温度 非均質な固化体生成, 内圧上昇, 容器損傷 可	廃棄物の含水量, 炭酸 Na 量 流動性不良時のバック アップ(水追加)困難 可	廃棄物含水量, 炭酸 Na 量 流動性不良による容器 への充填不良 可	廃棄物含水量 流動性不良時のバック アップ(水追加)困難 可
	経済性	主要設備構成 発生二次廃棄物	電力供給設備(600kVA), 乾燥設備, オフガス系 HEPA フィルタ, フィルタ残渣	電力供給設備, 乾燥設備, 水冷コイル, オフガス系 HEPA フィルタ, フィルタ残渣	混練設備, 防塵・排気 設備 洗浄廃水 (~0.2m ³)	混練設備, 充てん設備, 防塵・排気設備 洗浄廃水 (~5m ³ /d)	混練設備, 防塵・排気 設備 洗浄廃水 (~0.2m ³)
	固化体	固化体寸法 浸出率 ※ 水素発生 (G 値)	1~3m/辺の直方体 NML _{Na} <0.2g/m ² /d 無し	200 リットルドラム缶 CaO-MgO-SiO ₂ 系と同様 無し	200 リットルドラム缶 LI _{Cs} =8~10 有 (G 値=0.34)	200 リットルドラム缶 LI _{Cs} =8~10 有 (G 値=0.34)	200 リットルドラム缶 LI _{Cs} =8.72 有 (G 値=0.12)

※NML_{Na}: MCC-1浸出試験法によるNaの規格化質量損失(Normalized mass loss)

LI_{Cs} : ANS標準試験法によるCsに関するLeachability Index(LI)

- 調査結果より、技術比較ができる項目を選定しその情報を整理
- 今後、定量的な経済性評価、貯蔵施設や処分場を考慮した固化体の安定性、浸出率等、安全評価に必要な固化体物性の詳細なデータの取得が必要

3. 低温処理に係るデータ取得

【H29年度補正予算事業】

(1)実績のある処理技術の固体廃棄物処理への適用性に係る見通しの評価

①固体廃棄物処理に係る要素技術の工学規模での適用性評価の一部

実施計画と目標とする指標

【H29年度補正】

- (1)実績のある処理技術の固体廃棄物処理への適用性に係る見通しの評価
 - ①固体廃棄物処理に係る要素技術の工学規模での適用性評価

年度	実施計画	目標とする指標
2018	<p><u>b. 評価に必要な不足データの取得</u> a.で洗い出しを行う評価軸を見据えて、評価に際して参考となるデータのうち、不足しているデータを取得する。</p> <p><u>(a) 固化材料の物性測定法等の調査</u> 処理技術で固化体性能と重要な関係性を有すると考えられている固化材料の流動性に係る測定方法等の調査を行う。</p> <p><u>(b) 放射線、発熱等の影響の調査</u> 放射線、発熱等の影響について、崩壊熱等放射線による発熱の影響に関する、シミュレーション等を活用した調査を行う。</p> <p><u>(c) 新規材料の適用性評価に必要なデータ取得</u> 新規材料であるAAM固化について水素ガス発生、溶解安定性等の基本的な物性について実験的な調査を行う。</p>	<p>流動物性調査を行い、測定方法等を整理したリストを示す。</p> <p>試算による固化体温度の評価結果を提示する。</p> <p>AAM固化の硬化状態、組織、水素発生に係るデータリスト(一部)を提示する。</p>

b. 評価に必要な不足データの取得

実施項目

- (a) 固化材料の物性測定法等の調査
 - セメント固化処理時の影響因子に関する調査
 - 流動性評価手法の調査
 - セメント固化に影響を及ぼす化学的成分に関する調査

- (b) 放射線、発熱等の影響の調査
 - シミュレーションを用いた固化体温度の試解析

- (c) 新規材料の適用性評価に必要なデータ取得
 - セメント、AAMの各種データ取得

b. 評価に必要な不足データの取得

(a) 固化材料の物性測定法等の調査①

セメント固化処理時の影響因子に関する調査

- セメント固化処理が可能な範囲を決定するためには、固化後の性質だけでなく、セメント固化処理の各々の過程で、要求される性能を満たす必要があり
- 要求される性能に影響する廃棄物の物性に係る様々な因子を代替・集約して判定する手法があれば、適用範囲に係る判定と運転管理を簡便に実施することが可能
- 原子力発電所から排出される低レベル放射性廃棄物の均質・均一固化法、土木学会などの指針基準類および環境省通知などを参考として、処理時に想定される要求性能と主な影響因子を整理(表1)

表1 処理時に想定される要求性能と主要影響因子

セメント 固化の過程	要求性能	性能概要	主な影響因子
練混ぜ 成形時	流動性	・均質に練混ぜられること ・練混ぜおよび成形可能な可塑性を有すること	・含水率 ・廃棄物の物理的特性・ 化学的特性 ・分散剤作用
	化学反応性	・セメントのアルカリ成分によって有害なガス等が発生しないこと	
	材料分離 抵抗性	・硬化するまで各材料や廃棄物が分離しないこと	・廃棄体の形状密度 ・ペースト部の粘性 ・硬化速度
硬化過程 (要求される 基準に達する まで)	低発熱性	・水和発熱や崩壊熱で、温度応力によるひび割れ等が生じないこと	・廃棄体の崩壊熱 ・セメント水和熱
	強度発現性	・水和を過度に阻害せず、強度がすみやかに発現すること	・水セメント比 ・廃棄物含有率 ・廃棄物の物性 ・水和阻害物 (廃棄物の化学的特性)
硬化後	力学特性	・固化体として所定の強度を有すること	・廃棄物-セメント相互作用 ・含水率/廃棄物の放射能
	物理的・化学的安定性	・硬化後の各性能に影響する化学的変質・物理的変質が生じない ・過度な収縮や膨張が生じず、保持機構(ドラム缶等の容器)と一体化が図れること ・放射線影響などにより、有害なガスの発生等がないこと	
	固定性	・放射性核種や有害物質の環境作用による移行が抑制されること	・固化体の緻密性、収着性
	耐久性	・環境作用によって、硬化後の各性能が所定の期間、保持されること	・海水/地下水影響 ・乾湿/温度変化 ・劣化因子の固化体への浸入

処理中の主な要求性能としては流動性があり、その影響因子としては、廃棄物の含水率や廃棄物の形状などの物理的特性、溶解性や反応性などの化学的特性が寄与



- 流動性の影響因子もしくは関連する因子を検査することでセメント固化可能範囲を設定するような具体的な廃棄物検査フローを設定可能
- 廃棄物中のセメント混練時の流動性を合わせて確認することで、運転制御、固化性能の一括管理が可能となる可能性

(a) 固化材料の物性測定法等の調査②

流動性評価手法の調査

- 混練時の要求性能の一つである流動性は、固化体の均一性や強度にも関連
 - 高線量な水処理二次廃棄物に適用できる混練時の流動性を評価し確認できる検査手法が必要
 - セメントの流動性は、いくつもの現象が重なって変化するため、各々の目的に応じて、個別の試験が行われており、統一的な評価手法なし
- ↓
- これまでに様々な分野で利用されている流動性に関する試験方法を調査し整理
 - 放射性物質を扱う観点から、遠隔で流動性を評価する場合の個別の改良案を検討(表1)

表1 流動性に関する試験調査結果と改良案

試験の分類	個別の改良内容(案)	共通の改良内容(案)
流動性試験	<ul style="list-style-type: none"> ・平板素材の変更(高耐久のものに) ・広がった試料の直径計測の自動化(カメラ撮影、画像解析など) 	<ul style="list-style-type: none"> ・試験機水平維持のシステム化 ・試料充填及び充填完了検知のシステム化 ・容器上部への余剰試料受けの設置
漏斗試験	<ul style="list-style-type: none"> ・流出口の自動開閉化 ・流出時間と流出量の自動計測化(ロードセルの利用など) 	
充填性試験	<ul style="list-style-type: none"> ・仕切板の自動開閉化 ・試料の移動距離、移動時間、沈下量の自動計測化(カメラ撮影、画像解析など) 	
回転粘度計による粘度試験	<ul style="list-style-type: none"> ・流出口の自動開閉化 	
材料分離試験	<ul style="list-style-type: none"> ・容器の透明化 	
	<ul style="list-style-type: none"> ・ブリーディング量の自動計測化(カメラ撮影、画像解析) 	

- 処理フロー前段に影響因子と当該流動性検査を導入することで、運転制御と固化性能の一括管理の可能性あり
- 今後、セメント固化技術の適用性を評価するための、具体的な廃棄物検査フローの検討時に反映

(a) 固化材料の物性測定法等の調査③

セメント固化に影響を及ぼす化学的成分に関する調査

- セメント固化時の流動性や硬化性は、廃棄物中から溶出する成分によっても影響
- 土木や建築の分野においては、セメントやコンクリートの性質を調整するために、使用されている成分などもあることから、凝結への影響に着目し、文献調査を実施(表1)

表1 化学成分(種)の凝結、流動性への影響調査結果(例)

化学種	凝結、流動性への影響	出典
塩化物		
塩化Ca	<1%(C比:以下、記載無しは同じ):遅延 2%:促進 3%:凝結	Troxell et al. (1968)
塩化Na	2~3.5%:促進	Taylor (1990)
塩化Mg	かなり促進	Lea (1971)
塩化Al	かなり促進	Lea (1971)
塩化Ba	わずかに促進	Lea (1971)
塩化Sr	わずかに促進	Lea (1971)
塩化アンモニウム	<2%:遅延	Lea (1971)
塩化Fe	>2%:促進	Lea (1971)
塩化Co		
沸水	31g Cl/L : わずかに促進	Ghorab et al. (1990)
炭酸塩		
炭酸K	0.25%:遅延 >0.25%:促進、凝結	Lea (1971)
炭酸アルカリ	1~2%:強く促進	Lea (1971)
炭酸Na	促進、3%で吹付けモルタルが付着(急結)	浜崎ほか(1995)
炭酸Ca	エーライトの水和を促進、メカニズム不明	Regourd (1982)
炭酸イオンは濃度により遅延~促進、低濃度で遅延の時は、セメント粒子表面に凝縮の層を形成		Taylor (1990)
硫酸塩		
硫酸Ca	gypsum(2水塩):遅延 hemihydrate(半水塩):促進 anhydrite(無水塩):促進	Conner (1992)
硫酸Na	hemihydrate: 結晶0.5h、gypsum: 結晶5h (いずれも4%添加時)	Lea (1971)
希薄な硫酸塩溶液は、特段の影響無し	225g/L溶液は問題無く固化可能	Vijmelko and Samboli (1984)
硫酸Al	液体急結剤(主成分)として吹き付けモルタルに使用、急結剤として添加率2.5%で急結。	谷口ほか(1998)
硝酸塩		
<1M NO3溶液: わずかに促進		Dole (1985)
>1M NO3溶液: 遅延		
希薄な硝酸塩溶液は、特段の影響無し		Lea (1971)
水酸化物		
水酸化Na	<1M溶液:促進 2M溶液:促進 4.5M溶液:強く促進	Way and Shayan (1989)
水酸化Ca	0.25~0.8M溶液:促進 促進、水和初期からCa(OH)2が過飽和状態	Atkins et al. (1991) 内川ほか(1985)
促進、Ca(OH)2が核として作用し過飽和度を低下		加藤ほか(2008)



化学種	含有量	凝結への効果	文献
炭酸K	0.25%	遅延	Lea(1971)
	>0.25%	促進	
炭酸アルカリ	1~2%	促進	
炭酸Na	3%	促進、3%で急結	浜崎他(1995)

- 化学種の違いや含有量の違いにより、セメントの硬化性に及ぼす影響が異なる
- 添加材としての使用が想定され、含有量の少ない範囲の知見が多いことから、廃棄物中の含有量が多い成分に関しては、試験等による確認が必要

セメント固化の禁忌成分等について、セメント固化技術適用範囲の検討(廃棄物性状に係る評価軸含む)に反映

(b)放射線、発熱等の影響の調査①

【背景】

- 固化体は、廃棄物中の核種による放射線により、物理的(放射線損傷等)、化学的(ラジカル反応等)及び熱的(素材温度上昇)により影響を受ける可能性あり
- 特に熱的影響は、温度上昇により固型化材の性能劣化に係る温度制限値より、廃棄物の種類や充填量に与える影響を明らかにしておく必要あり
- 固化体の温度は、核種の種類と量だけでなく、素材の熱伝導率や形状、寸法、配置等の体系にも依存するため、シミュレーションを用いた固化体温度の試解析を実施

【使用した解析コードと評価体系】

- 発熱量となる吸収線量の解析コード:PHITS
- 熱の移動による最高温度の解析:COMSOL
- 200リットルドラム缶のセメント固化体のモデルを作成して解析実施

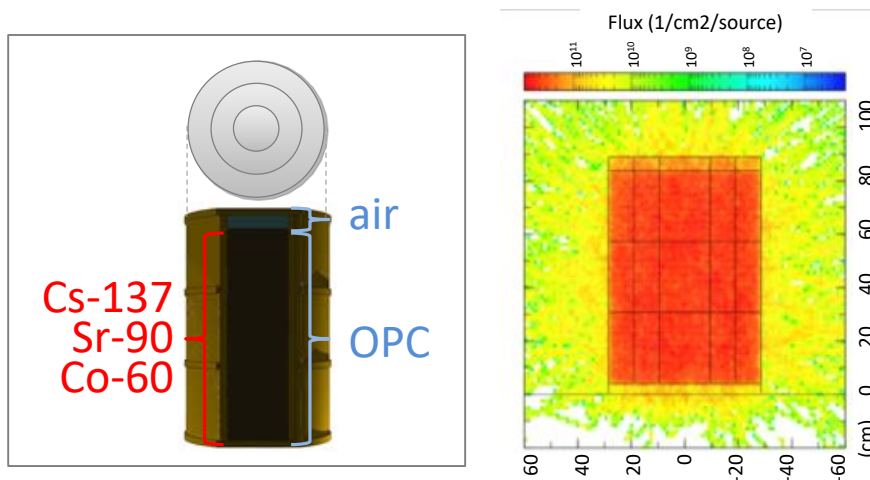


図1 ドラム缶の評価体系例(左図)とPHITS解析のアウトプット例(右図)

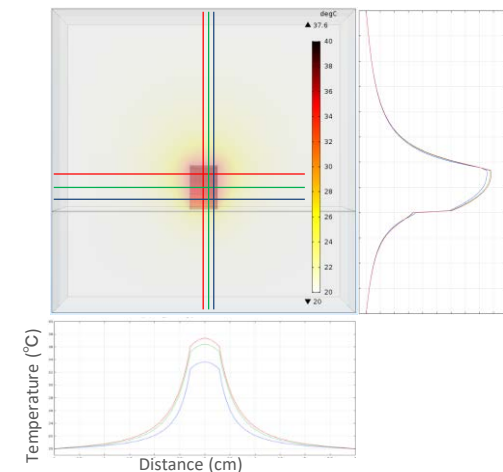


図2 COMSOL解析のアウトプット例(温度分布図)

(b)放射線、発熱等の影響の調査②

● 主要3核種(Cs-137、Sr-90、Co-60)の含有量と最大温度の解析結果

- 放射エネルギーを変化させて、最大温度の変化を解析
- 核種により放射エネルギーと最大温度の関係は異なり、素材による一定の温度制限値を設けた場合、200ℓドラム缶での固化可能な含有放射エネルギーは、Co-60<Cs-137<Sr-90(図1)
- スラリーの実測値を基に、スラリーを50wt%添加した想定では、Cs-137は 4.1×10^8 Bq/本、Sr-90は 1.9×10^{12} Bq/本となるため、図1より室温からの温度上昇の可能性は低い

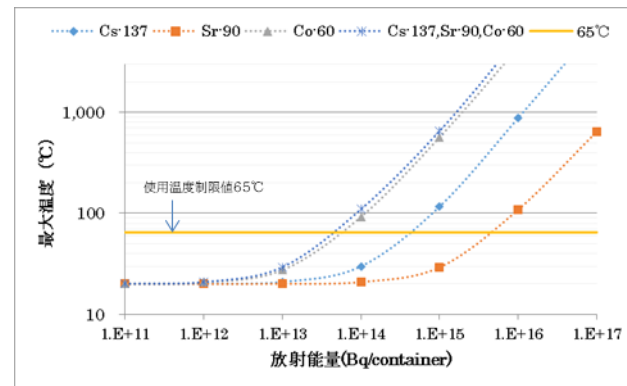


図1 核種別含有放射エネルギーと最大温度の関係

● セメント固化体の物性変化の影響の試算

- 普通ポルトランドセメント(OPC)は乾燥状態により熱伝導率の変化
- 文献から得たOPCの熱伝導率の変化の幅が、各々の放射エネルギーでの最高温度に対してどの程度影響するかを試算(絶乾状態の熱伝導率0.5W/m/K、飽水状態の熱伝導率1.3W/m/K)



- ドラム缶内のCs-137の総インベントリが 1×10^{13} Bq/本以上で最高温度に差が表れ、 1×10^{14} Bq/本でも $\Delta 2^\circ\text{C}$ 程度の変動
- スラリーの実測値を基に、スラリーを50wt%添加した想定であるCs-137 4.1×10^8 Bq/本では、熱伝導率による最高温度に違いはない
- OPCの状態変化に伴う熱伝導率の違いの影響を考慮する必要性は小さい

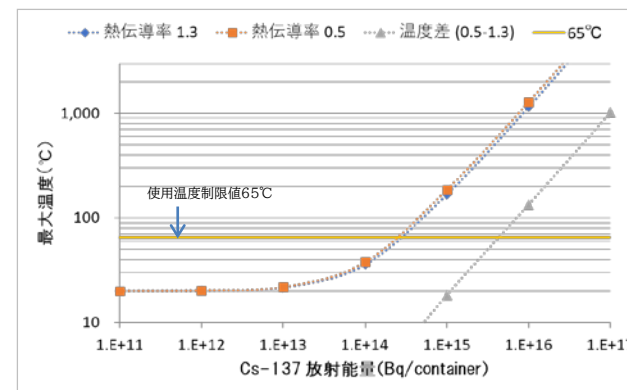


図2 熱伝導率の異なる材料での最大温度の違い

- 技術的な温度制限値の範囲から、固化可能な廃棄物中の含有核種量を算出する方法に目途
- 除熱量が変化する形状や大きさの違いによる解析等を行い、含有制限量を導出することで、アプローチの検討の評価範囲として反映可能

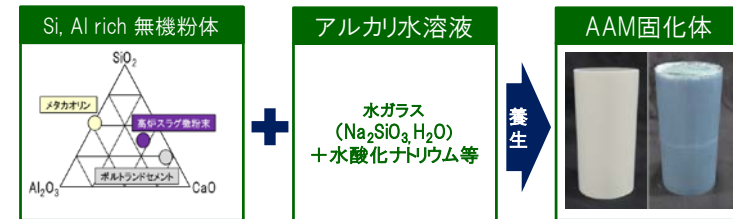
(c) 新規材料の適用性評価に必要なデータ取得①

AAMに係る基礎データ取得の必要性

- 文献から、放射性廃棄物の固化に有用な特徴を持つ可能性が示唆(海外での実適用、適用性評価等の事例あり)
- Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO の無機物にアルカリ水溶液(主にNa系)を加えたもので、これら成分の構成比率は多様
- 構成比率によって、コンクリートのような特徴を有するものから、非晶質系の特徴を有するものまで、幅広い特徴を示すと推測され、その全容は不明確
- 混合する放射性廃棄物は、これら特徴を混乱させる要因
- 放射性廃棄物の固型化材として使用するために、安定した処理操作性(混練による均一性担保やスムーズな容器への排出)と、製品としての要求性能(強度や安定性など)の担保が必要



- 純粋な系において、処理操作性を満足する構成比率(配合)を見出し、その条件下での基本的な特徴と性能を平成30年度確認
- 放射性廃棄物混合による影響を、これら基本的な特徴と性能のズレ幅として評価することで、AAMの適用範囲を導出することが可能



主生成物 (イメージ)	N-A-S-H系			C(-A)-S-H系
粉体構成	メタカオリン (Si, Al) スラグ0%	メタカオリン スラグ20%	メタカオリン 高炉スラグ (Ca, Si, Al) スラグ40%	ポルトランド セメント (Ca, Si, (Al, Fe))
試料名	M	MB20	MB40	OPC

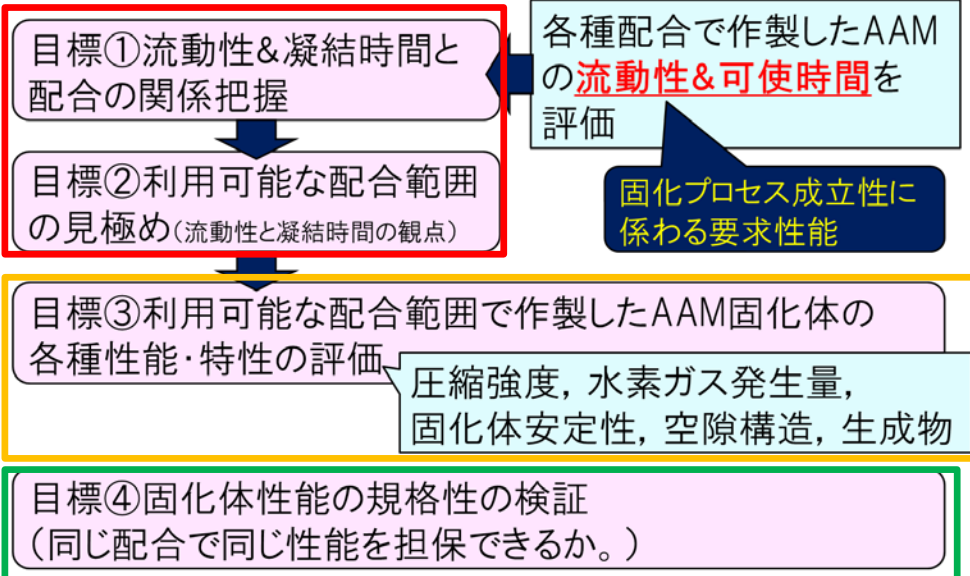
図1 AAM固化体の製作方法と本試験で設定した混合比(wt%)

(c) 新規材料の適用性評価に必要なデータ取得②

実施内容

- 放射性廃棄物固化材としてのAAM(Alkali Activated Materials)固化体の適用可能性を評価するため、必要なデータを取得・検討

実施内容と目標



分析項目

可塑性	流動性	フロー測定	温度依存性の確認
		粘性測定	
	硬化性	ビカー針凝結試験	
固化体性能	圧縮強度	圧縮強度測定	空隙量
	溶出性	平衡溶出試験	結晶相、熱重量分析、NMR、溶液分析
		非平衡溶出試験	様態分析(SEM、EPMA)、溶液分析
	水素発生量	γ線照射試験	GC
放射線耐性		圧縮強度、結晶相、熱重量分析	
規格性		複数機関での材料合成による比較	圧縮強度、硬化性

NMR: 核磁気共鳴装置
 SEM: 走査型電子顕微鏡
 EPMA: 電子線マイクロアナライザ
 GC: ガスクロマトグラフ

(用語)

凝結時間: セメントの凝結の始発時間と終結時間の両者を指して通例、凝結時間という。
 可使時間: 主剤と硬化剤を混合して使う塗料や接着剤などで、混合後の作業(施工)が可能な時間をいう。

(c) 新規材料の適用性評価に必要なデータ取得③

流動性/凝結時間と配合の関係把握(目標①)及び利用可能な配合範囲(目標②)

- 水/粉体比及びNaOH増加に伴い流動性(アウトドラムの場合流下性のパラメータ)も増加(図1)
- Mは他のAAMと比較して、同じ水/粉体比でもNaOH量による流動性への影響が大きい(図1)
- 液相中のNa/Siの比率と始発時間(固まり始める時間。均一混合等に必要な混合時間に影響)に相関性(図2)
- 純粋なメタカオリン系とスラグ混合系ではNa/Si比率と始発時間の関係性が逆(図2)
- 原子力発電所のセメント固化体に適用されている流動性と始発時間と同等となる配合条件を試験の条件として設定(表1)
- 本データからは凝結の視点で利用可能な配合条件の設定が可能
- 利用可能な配合範囲を詳細に設定するには、均一性、強度など求められる固化体性能と、適用される処理形式(アウトドラムorインドラム)により異なるため、それぞれの要求事項を整理した上で、再検討が必要

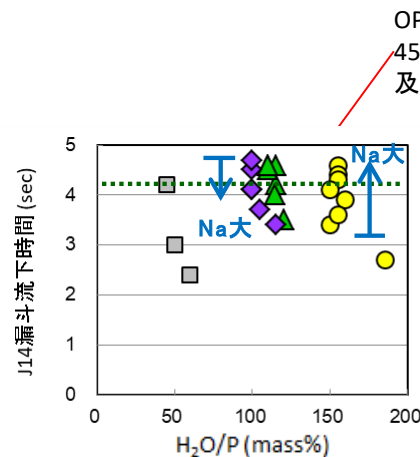


図1 水/粉体比と流動性の関係

OPC(水/粉体比=45wt%)時の流動性及び始発時間

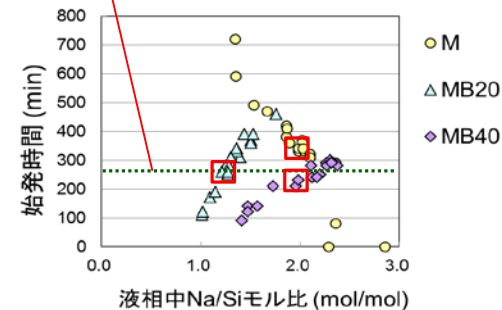


図2 凝結時間とNa/Si比の関係

表1 設定した試験に用いる配合条件

試料名	配合条件				
	スラグ割合	水/粉体比	Na濃度	組成	
	BFS/P	H ₂ O	Na/H ₂ O	Si/Al	Na/Al
	wt%	wt%	mol/mol	mol/mol	mol/mol
M	0	150	0.16	1.80	1.51
MB20	20	110	0.11	1.80	0.90
MB40	40	100	0.13	1.80	1.13
OPC	0	45			

(c) 新規材料の適用性評価に必要なデータ取得④

AAM固化体の各種性能・特性の評価(目標③)

圧縮強度と空隙構造に係るデータ取得

- 圧縮強度の時間変化を取得するとともに、圧縮強度に影響する空隙率及びその時間変化を測定
 - ➡
- AAMは、OPC(セメント)に比べ短期間で強度発現し、時間変化が少ない(図1)
- AAMは、OPCに比べ小さい空隙が多く構成(図2)
- AAMは、OPCと比べ空隙率が多いが、強度が高い(図3)
- AAMは、空隙率及び空隙直径と強度の間に相関性がない
- ➡
- AAMはOPCと比較して強度の強い骨格を、反応初期に生成していることを示唆
- 内部にゲル相を含むスラグを含むものと、含まないものでの圧縮強度との関係性についての知見を蓄積し、ゲル相が増えた場合でも同様の強度発現であるか調査が必要

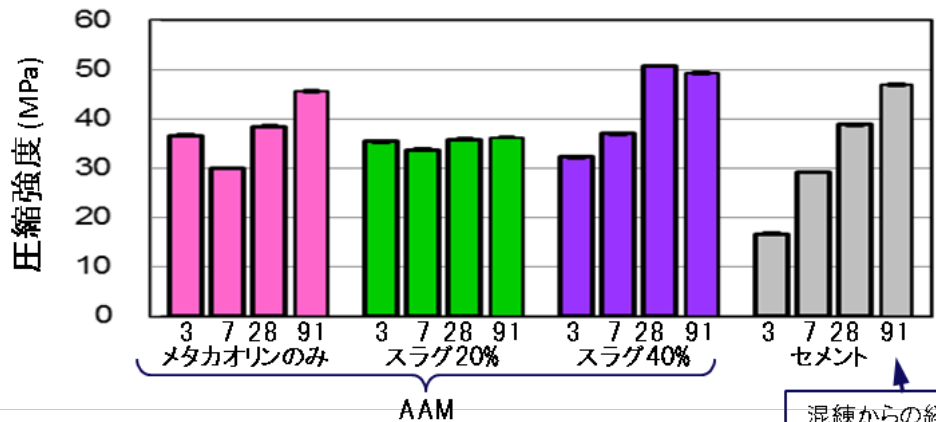


図1 養生時間と強度の関係

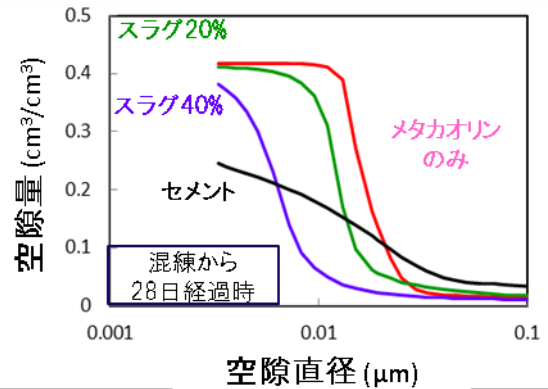


図2 混合比と空隙直径の関係

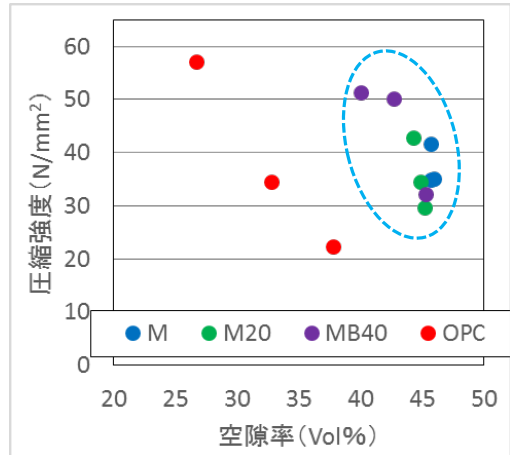


図3 圧縮強度と空隙率の関係

(c) 新規材料の適用性評価に必要なデータ取得⑤

AAM固化体の各種性能・特性の評価(目標③)

溶出性に係るデータ取得

- 材料(母材)の溶出性(溶解安定性)に関するデータを取得するために、平衡溶出試験と非平衡溶出試験の2種類の試験を実施

【平衡溶出試験】

- 粉末試料を使用して溶出性を測る
- 液固比を変化させることで溶出の度合いを変化させる(処分の長期溶出挙動に係る試験でも実施)
- 純水中に粉末試料(0.5~4g)を浸漬し、液固比を10、100、500、1000、2000で変化、浸漬期間は4週間
- 試験後の粉末について結晶相、熱重量分析(TG)、NMR分析を実施。溶出液については、ICP-AESで組成分析



図1 平衡溶出試験の浸漬状況

【非平衡溶出試験】

- バルク試験体の溶出に伴う時間的变化(溶出速度)を測る
- 浸漬試料: 20×20×40mmの直方体を切り出し、20×20mmの1面以外を遮水塗料でコーティングしたもの
- 純水中に浸漬し、浸漬期間を1週間、4週間と変えて試料を採取
- 試験後の固体について様態分析(SEM、EPMA)を、溶出液についてはICP-AESで組成分析を実施



図2 非平衡溶出試験の浸漬状況

(c) 新規材料の適用性評価に必要なデータ取得⑥

AAM固化体の各種性能・特性の評価(目標③)

平衡溶出試験結果

- AAMは非晶質相で構成され、溶出に伴う変化はほとんど見られない(図1)(原料中に含まれるTiO₂以外が非晶質相)
- OPCは溶出の進行にともなう鉱物相の変遷を確認(図1 既往知見と一致)
- 固化体成分の変化を算出した結果、OPCでは、固化体成分の比率が大きく変化していくのに対し、AAMでは、Si/Al比の変化が小さい(図2)
- AAMでは、スラグを含む場合と、含まない場合で、溶出後のNa/Al比が大きく異なる(図2)
- NMR分析、TGの結果については、大きな違いが認められず

溶解試験試料の粉末X線回折 (M、OPC)

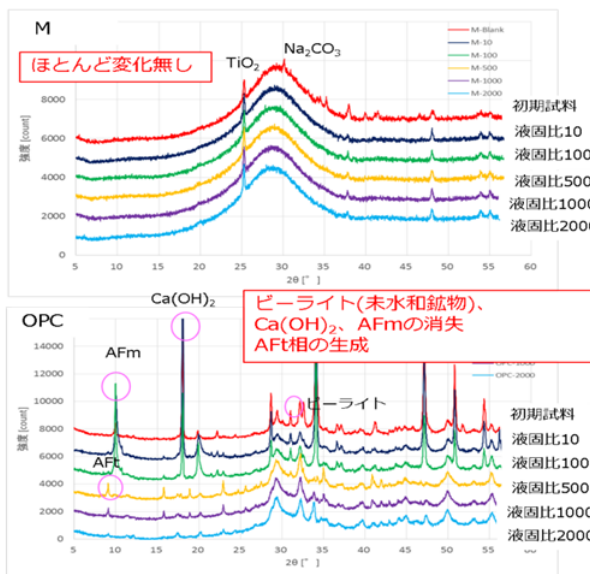


図1 試験粉末試料のX線回折データ

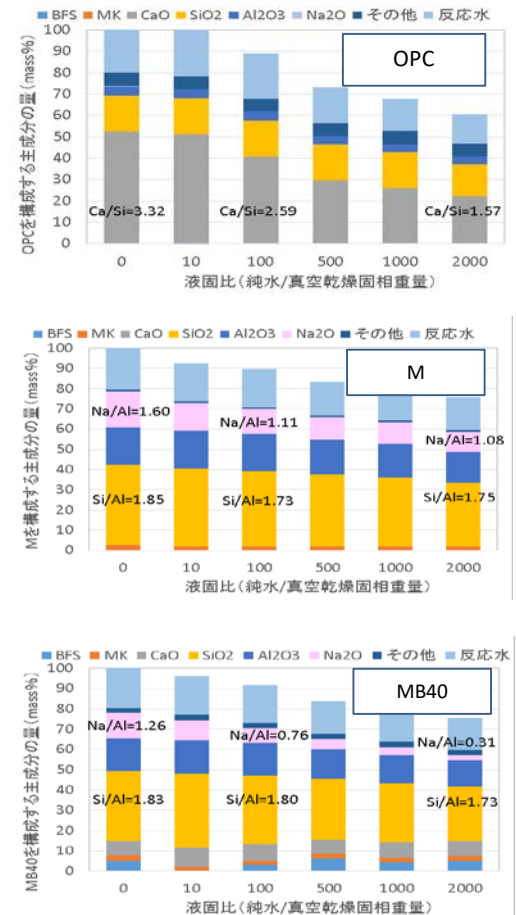


図2 液相分析による固体成分変化

⇒OPCではCaが選択的に溶出し鉱物相が変化するのに対し、AAMでは非晶質相全体が溶出し、鉱物相の変化が少ないことを示唆

(c) 新規材料の適用性評価に必要なデータ取得⑦

AAM固化体の各種性能・特性の評価(目標③)

非平衡溶出試験結果

AAM

Na以外の成分に変化無し

→間隙水に存在する余分なNaが溶出

→Mと比べるとMB20、40はNa濃度低下の深さが小さくスラグ混入によるNa移動抑制を示唆

→マトリックス構造に変化無し

OPC

表層のCa濃度低下

→主要鉱物であるCa(OH)₂、C-S-Hが溶出

表層のNa濃度低下

→間隙水に存在する余分なNaが溶出



- AAMとOPCとは異なる溶出性を示す
- 平衡試験の結果と合わせて、AAMの溶出性はOPCと異なり、ガラスに類似の溶出性を持つことを示唆
- 溶出期間を長くした試験を行い、溶出メカニズムに関する知見を集積するとともに、溶出速度についてのデータ取得を行う必要がある

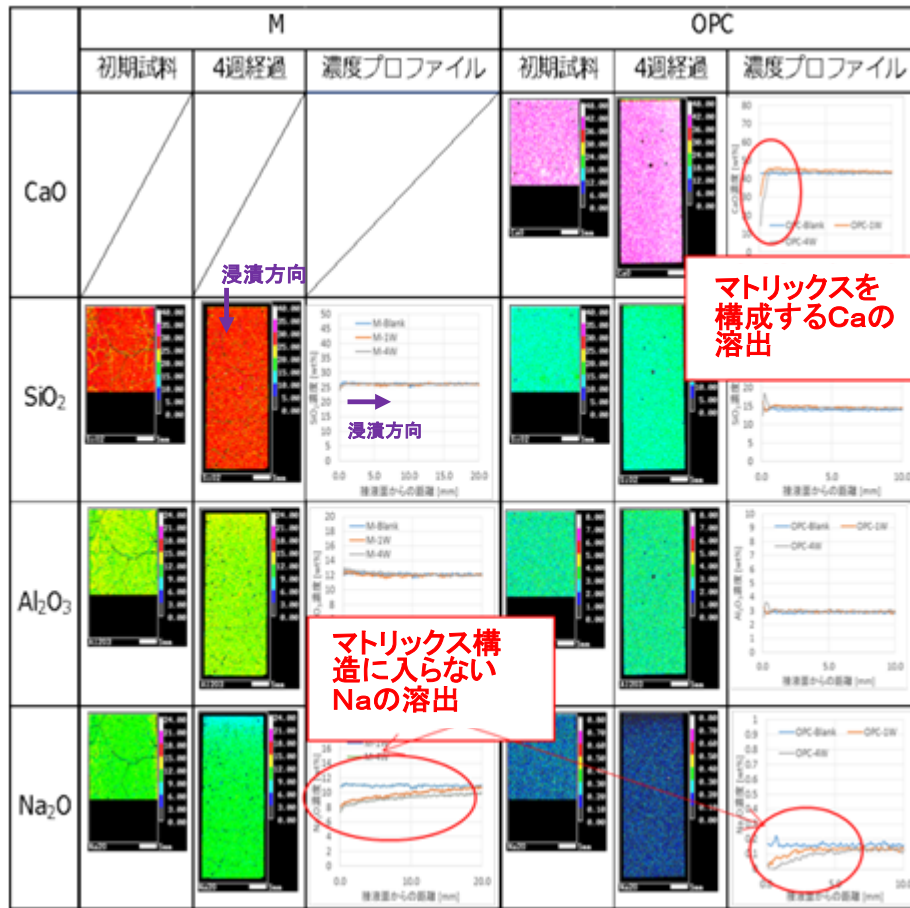


図1 溶出試験試料断面の元素組成分布

(c) 新規材料の適用性評価に必要なデータ取得⑧

AAM固化体の各種性能・特性の評価(目標③)

水素発生・放射線耐性に係るデータ取得

- 材料(母材)の放射線耐性に係るデータ取得のため γ 線照射を行い、各種測定を実施
- 照射後の物性変化についてもデータを取得するために、JISの圧縮強度試験に用いる寸法($\Phi 50 \times 100\text{mm}$)の供試体(図1)を使用。照射の条件は表1の通り
- 照射積算線量はスラリーを50wt%混合した場合の300年間積算線量である3kGyを参考に、長期影響を見るために高線量側で設定
- 放射線照射による水素ガス発生挙動を評価するため、図2に示す治具を作成
- 照射後フランジより内部ガスをガスクロマトグラフィーにより測定し水素発生量を評価
- 照射後の試料は放射線損傷による影響の有無を確認するため、圧縮強度、X線回折による結晶相の測定、熱重量分析を実施

表1 照射に係る各種条件

照射施設	高崎量子応用研究所	日本照射サービス(株)
供試体	OPC、M、MB20、MB40 (28日養生、 $\phi 50 \times 100\text{mm}$)	
照射容器	SUS製容器	
照射方法	固定照射 (線源に対して照射容器を固定)	移動照射 (線源の周りを照射容器が移動)
照射方向	照射セルを固定しているため、線源に対して照射容器の片側方向からの照射となる	照射容器が線源周りを移動するため、照射容器の両側より照射している
線源	Co-60	
線量率	約3~5kGy/h	約7kGy/h
積算線量(計画値)	3kGy、10kGy、30kGy	10kGy、30kGy、90kGy

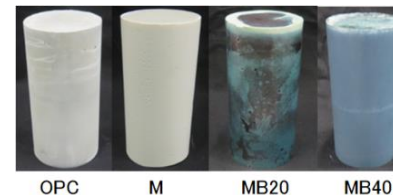


図1 照射に供した試験体外観



図2 水素ガス発生量評価のために作成した治具

(c) 新規材料の適用性評価に必要なデータ取得⑨

AAM固化体の各種性能・特性の評価(目標③)

- 積算線量の上昇に従って、水素発生量は増加(図1)
- 90kGy付近のデータにおいては、水素発生量は OPC=M<MB20<MB40(図1)
- G値は0~0.37までの間で値にばらつき(図2)
- AAMはOPCと比較して、自由水量が多いながらも、小さいG値となるものもあり(図2)

⇒自由水が存在する空隙径が小さいことによる再結合効果やマトリクスの稠密性による気体の抜けにくさなどが想定されるものの、更なる現象理解が必要

- 照射後の圧縮強度はOPCに比べAAMでは低下を確認(図3)

- 一方で結晶層及びTGによる違いは見受けられず

- AAMは照射に関わらずクラックが発生した試料が存在(図4)
- 水素発生量評価のために、水研磨せずに圧縮強度を測定

⇒圧縮強度へのこれら影響についての詳細な検討要

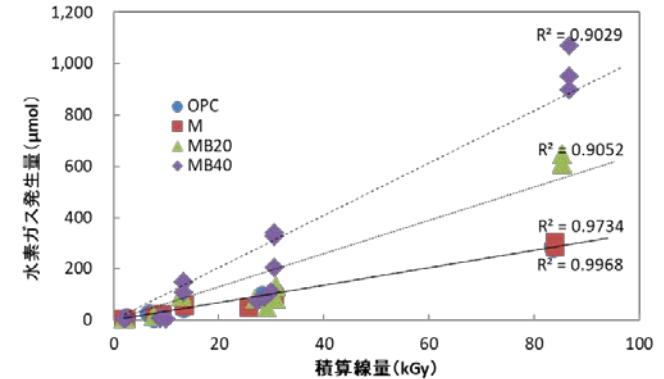


図1 積算線量と水素発生量の関係

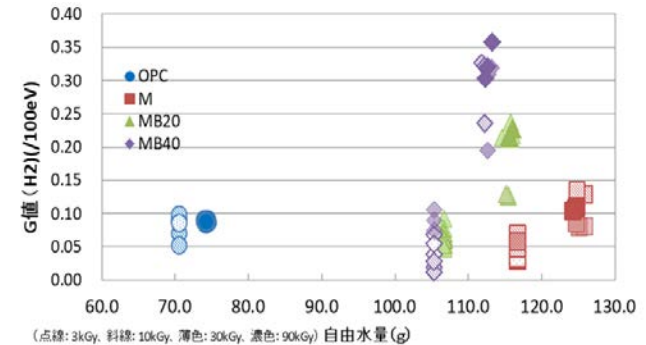


図2 自由水量とG値の関係

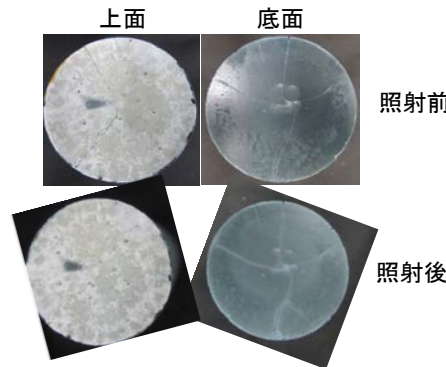


図4 照射前後の供試体(MB40)の表面

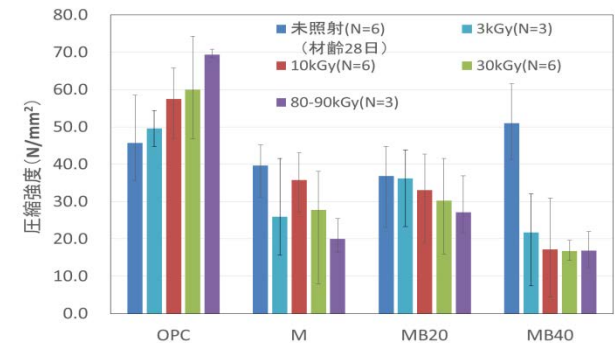


図3 照射前後の圧縮強度の変化

(c) 新規材料の適用性評価に必要なデータ取得⑩

固化体性能の規格性の評価(目標④)

- 予備試験時に、複数機関で同じ原料、同じ器具、同じ配合で作製したにも関わらず、硬化性等に差が発現
 - このため、圧縮強度、凝結(始発)時間を複数機関で測定し、ばらつきを確認(図1)
 - ものにより試験機関による測定値に数十%の違いが生じたものの、固化材の違いによる顕著な相違は確認されず
(凝結時間に違いが生じる事象報告は別途あり)
 - 混練操作時の室温(環境温度)によって固化特性に差があることを確認(図2)
 - 材料の配合条件によってはAAMの方がOPCに比べて固化速度に対する温度感受性がやや高い傾向が見受けられるが、全般的にはAAMとOPCで温度依存性に関する大きな違いは確認されず(図3)
- ↓
- 製作マニュアル構築時には、原材料の配合条件などのみではなく、混練時の温度を考慮する必要あり

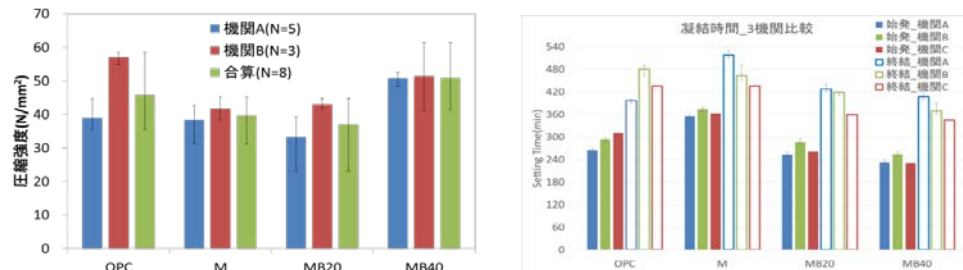


図1 作成機関による性能の相違(左:圧縮強度、右:凝結時間)

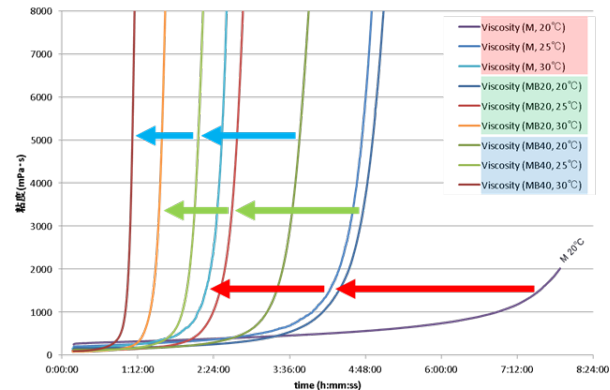


図2 混練時の環境温度と粘度の関係

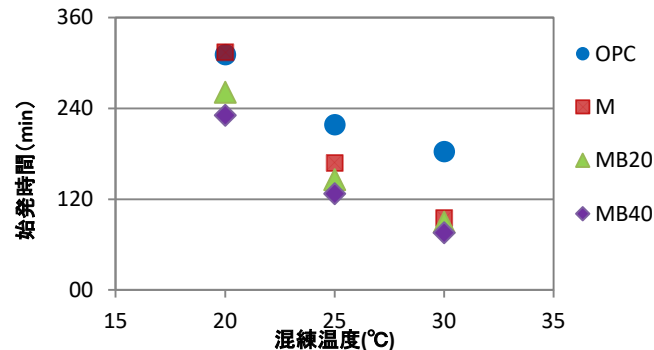


図3 混練時の環境温度と始発時間の関係

(c) 新規材料の適用性評価に必要なデータ取得⑪

まとめ

AAMに関して理解した特性等

- ✓ AAMは十分な圧縮強度を短時間で発現
- ✓ AAM固化体は、OPCとは異なり、ガラス類似の溶出性を持つ可能性を示唆
- ✓ 水素発生量はOPCと比較して、配合により同等か高い一方で単位自由水量当たりでは低い傾向
- ✓ スラグを多く含むAAMでは、脱型後に割れが発現
- ✓ 混合する材料と量により、性能が変化
- ✓ 操作時の温度管理が厳しい可能性



- AAMも固化技術としては、適用可能と考えられるが、硬化や溶出メカニズム等に踏み込んだより詳細なデータの蓄積が必要
- 特に本研究では、OPCと同様の流動性を確保した配合で実施したため、水素発生量や割れといった項目を助長した可能性がある。流動性を抑えた配合にすることで、アウトドラム式には対応できなくなる一方で、性能が上がる可能性あり

まとめ：平成30年度実施後に整理した今後の課題について

a. 処理技術抽出のためのアプローチの検討

- ・平成30年度調査未実施分に関する調査
- ・技術範囲の図示による不足情報の抽出と取得
- ・高温処理の適用範囲評価に必要な元素の揮発と抑制等に関する調査
- ・固化体仕様と性能に関する調査

b. 評価に必要な不足データの取得

(a) 固化材料の物性測定法等の調査

- ・セメント固化可能範囲を評価するための、廃棄物のスクリーニング検査手法の検討

(b) 放射線、発熱等の影響の調査

- ・寸法、形状、配置等の体系などを変化させた場合の影響の評価
- ・乾燥など保管環境に生じる影響の評価

(c) 新規材料の適用性評価に必要なデータ取得

- ・模擬廃棄物を混合し、廃棄物の影響を含めたデータの取得
- ・流動性を低減したAAM組成の調査
- ・特殊セメント等の調査
- ・長期安定性(溶出性)に関する多角的な調査

4. 高温処理に係るデータ取得

【H28年度補正予算事業】

(2) 処分前管理に関わる検討

ii) 固体廃棄物の特徴に適した保管・管理方法の検討評価

② 水処理二次廃棄物の安定化技術の評価

(うち、インドラム式ガラス固化処理技術の適用性評価)

年度	実施計画	目標とする指標
2017	<ul style="list-style-type: none"> ガラス固化の条件を明確にすることを目的として、ガラス組成の検討とるつぼ溶融試験を行い、処理条件や減容率、ガラス物性等のデータを得る。 	<ul style="list-style-type: none"> ガラス組成の検討とるつぼ規模の溶融試験を行い、ガラス固化のための条件を提示する。
2018	<ul style="list-style-type: none"> 2017年度の試験結果から得られたガラス固化条件を用いて工学規模試験を実施し、ジュール加熱によるガラス溶融条件、ガラス性状やオフガス系への核種の影響について評価すると共に、装置の耐久性、メンテナンス性等について確認する。 	<ul style="list-style-type: none"> 工学規模のジュール加熱式ガラス溶融試験を行い、ガラス性状やオフガス系への核種の移行、装置の耐久性、メンテナンス性に関する検討結果を提示する。

1. 背景・目的

- ① 1Fには汚染水処理により生じた膨大な量の使用済吸着材(ゼオライト等)とスラリー、スラッジが二次廃棄物として保管されている。これら固体廃棄物は、一定の処理を行って長期保管できるようにする必要がある。
- ② 本研究開発は、汚染水処理に用いられたゼオライトをガラス形成材の主成分として他の水処理二次廃棄物(模擬廃棄物)と同時に溶融し、廃棄物をより低減できるガラス組成を検討・評価する。
- ③ 水処理二次廃棄物の処分前管理に必要となる安定化技術の一つとして、インドラム式ガラス固化処理技術(GeoMelt ICV)に着目し、ゼオライトやスラリー等に対する処理の適用性について検討・評価する。

表1 実施スケジュール

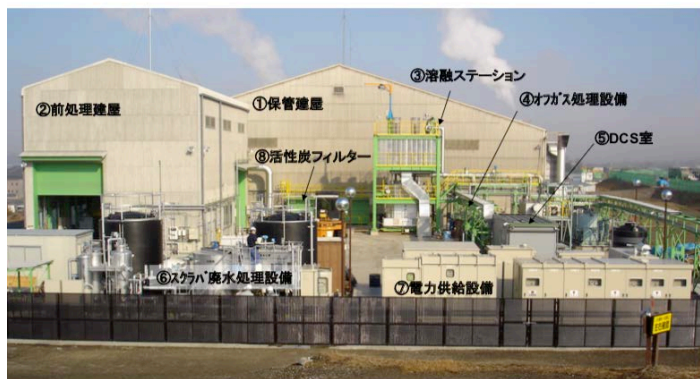
項目	2017年度				2018年度			
	1Q	2Q	3Q	4Q	1Q	2Q	3Q	4Q
基礎試験								
1.仕様検討	■							
2.試験準備		■						
3.溶融試験 観察・分析		■	■	■				
4.評価・まとめ				■				
工学規模試験								
1.仕様検討					■	■		
2.試験準備						■		
3.るつぼ溶融試験						■	■	
4.溶融試験(3回)						■	■	■
5.観察・分析						■	■	■
6.評価・まとめ								■

■ 実施済み □ 実施中又は今後実施予定

2. GeoMelt ICVの特徴および利点

- ① 国内でさまざまな有害廃棄物の処理実績あり。(図1の(1))
- ② 海外でさまざまな放射性廃棄物の処理実績あり。(同(2))
- ③ ジュール加熱(直接通電)により廃棄物を溶融し、異なる種類の廃棄物を同時に処理可能である。(同(1)、(2))
- ④ バッチの処理を行うシンプルな溶融炉システムであるため保守性や信頼性に優れ、他のガラス固化技術と比べて資本コストや運転コストを低減できる。(同(1)、(2))
- ⑤ 正方形や長方形など、さまざまな形状の溶融容器を用いることができ、溶融容器の規模を柔軟に変える(例えば10トン以上)ことができる。(同(1))
- ⑥ 溶融容器への廃棄物の投入、溶融および溶融容器(固化体含む)の運搬・保管まで同一の溶融容器で行うため、取扱いが容易である。(同(1)、(2))
- ⑦ 有害廃棄物をガラス固化する場合、溶融容器内に有害廃棄物を充填して、上部から溶融を開始(トップダウン・スタート)する。(同(1))
- ⑧ 放射性廃棄物をガラス固化する場合には、溶融容器底部から溶融を開始(ボトムアップ・スタート)し、放射性廃棄物を溶融容器の上部から投入しコールドキャップを維持する運転モードで溶融する。これにより、Csの揮発を抑制することができる。(同(2))

施設全景



(1)伊賀市のGeoMelt ICV施設(有害廃棄物をガラス固化) (2)セラフィールドのGeoMelt ICV施設(放射性廃棄物をガラス固化)

図1 GeoMelt ICV施設の一例

3. 実施結果

【2017年度成果の概要】

3.1 基礎試験(ガラス組成の検討とるつぼ溶融試験)

3.1.1 概要

1Fで発生した20種類の固体廃棄物(水処理二次廃棄物)に対して、1250°Cにおいて粘度60Pになるように、PNNLのガラス配合モデル^{*a)}により約40種類の配合比(ゼオライト(主成分)、模擬廃棄物、添加剤の質量百分率)を求めた。各配合比について、るつぼ溶融試験を行い、一定の配合比において均質なガラス固化が可能であることが確認された。

3.1.2 るつぼ溶融試験(図1)

① 模擬廃棄物

現地の水処理二次廃棄物から20種類を選択(表1)

② 配合

解析により得られた組成でゼオライト(主成分)、模擬廃棄物、添加剤を配合(合計40配合比)、トレーサを添加。

③ 溶融手順

揮発性物質(水分等)を除去(700°C)し、溶融状況を確認しながら1250°Cまで昇温、アニール処理(500°C)の順。

*a) J.D.Vienna(2014): "Compositional Models of Glass/Melt Properties and their Use for Glass Formulation", Procedia Materials Science、7、pp.148-155 (2014).

表1 模擬廃棄物およびトレーサ

水処理設備	模擬廃棄物 ^{*1)}	トレーサ
除染装置(AREVA)	スラッジ(1種類)	Sr、Cs
セシウム吸着装置(KURION)	ろ過材(1種類) 吸着材(4種類) ^{*2)}	Sr、Cs
第二セシウム吸着装置(SARRY)	ろ過材(2種類) ^{*3)} 吸着材(1種類) ^{*4)}	Sr、Cs
多核種除去設備	スラリー(2種類)	Sr、Cs
	吸着材(9種類)	吸着材により異なる ^{*5)}

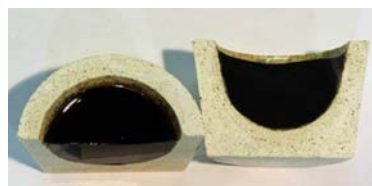
*1) 模擬廃棄物には添加剤(B₂O₃、CaO、Na₂Oなど)を混合

*2) 吸着材はゼオライト(2種類)、銀ゼオライト(1種類)、珪チタン酸塩(1種類)

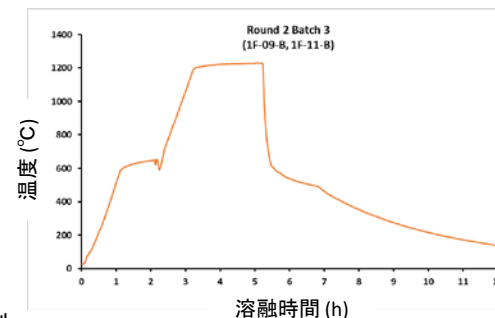
*3) ろ過材(2種類)のうち、1種類のろ過材にはゼオライトを含む

*4) 吸着材(1種類)は、ゼオライト

*5) 吸着材の除去対象元素に合わせてSr、Cs、Co、Sbを添加



(1) るつぼ溶融した固化体の例
(ゼオライト、スラッジおよび添加剤(B₂O₃等)を配合)



(2) 溶融時の温度変化

図1 るつぼ溶融試験の一例

(3.1 基礎試験(ガラス組成の検討とるつぼ溶融試験))

3.1.3 固化体の観察・分析結果

① 流動性

それぞれの配合比において、1150°C以上でガラス流動性があることを目視で確認した。

② 減容率、廃棄物充填率

減容率(固化体体積/模擬廃棄物体積×100)は、全ての試験で約20%であった。廃棄物充填率(配合比のうちゼオライト、模擬廃棄物の占める割合)は約70~80%であった。

③ 目視観察

ゼオライトと他の模擬廃棄物は共にガラス化していることを確認した。一部の固化体では析出物等(例えば、珪チタン酸塩を含む固化体におけるルチルの析出)が確認された。

④ 分析

析出物等のある固化体については元素分析(EDS、7個)、結晶相分析(XRD、7個)を行い、析出物等を特定した。その結果、1Fで保管量の多い炭酸塩沈殿物は配合比21wt%まで、鉄共沈沈殿物は12wt%まで均質な固化体を得られた。なお、ゼオライトを主成分として、炭酸塩沈殿物約16wt%と鉄共沈沈殿物約2wt%を同時に混合しガラス固化できることを確認した。

同様に保管量の多いチタン酸塩は配合比18wt%まで均質な固化体を得られた。

固化体に析出物が発生する可能性のあるスラッジは配合比5.7wt%まで硫酸塩層のない固化体を得られた。

⑤ 溶出試験(図1)

40個のうち15個の固化体について溶出試験(MCC-1、28日間)を実施した。全ての固化体の質量損失 $NL_{(B)}$ は、旧動燃で開発されたP0798ガラス(図1の「←」)と同程度であり、化学的耐久性が高いことが分かった。

⑥ トレーサ保持率

固化体のトレーサ保持率(固化体中のトレーサ質量/添加したトレーサ質量)は模擬廃棄物の種類・配合比によらず、Sr保持率:約72~128%、Cs保持率:59~95%の範囲であった(分析誤差を含む。るつぼ溶融ではCsの揮発抑制効果が小さい)。

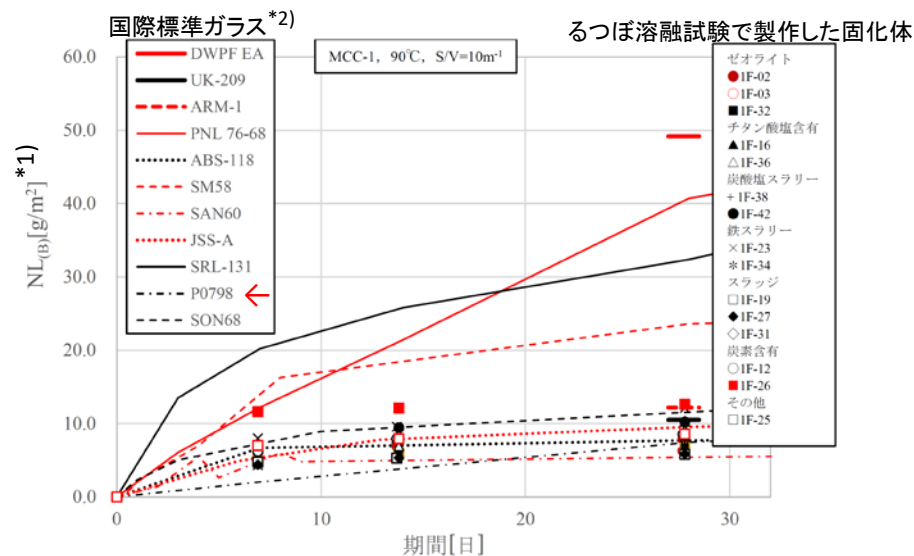


図1 るつぼ溶融試験で製作した固化体の溶出試験結果

*1) 質量損失 $NL_{(B)}$ は、可溶性元素であるホウ素(B)の浸出量から固化体の溶解挙動を評価するための値

*2) 高レベル放射性廃棄物用ガラスとして世界で広く採用されているガラス

【2018年度成果の概要】

3.2 工学規模試験

3.2.1 概要

以下の視点から200kg規模のジュール加熱式ガラス溶融設備(図1)を用いてガラス溶融・固化試験を行い、インドラム式ガラス固化処理技術(GeoMelt ICV)の適用性を評価する。

- ① 1Fの水処理二次廃棄物のうち保管量の多いものを中心に、廃棄物として3種類(スラリー系、チタン酸塩系、スラッジ系)を選択。
- ② 固化体への析出物が予測される水処理二次廃棄物(スラッジ)も対象とする。
- ③ ボトムアップ・スタートおよびコールドキャップを維持する運転モードによる溶融試験を行い、Csの揮発抑制効果の有効性を確認する。
- ④ トレーサのオフガス処理系への移行挙動を確認する。
- ⑤ 設備の耐久性、メンテナンス性を検討する。



図1 GeoMelt ICV工学規模試験設備

3.2.2 工学規模試験のための追加るつぼ溶融試験(表1)

水処理二次廃棄物をGeoMelt ICVで処理する場合、ゼオライト以外の配合比をより多くすることで、廃棄物全体の効率的な処理が可能となる。そこで、2017年度の基礎試験の結果を踏まえ、工学規模試験に先立って、表1のように模擬廃棄物の投入量を最適化するため追加るつぼ溶融試験を実施し、配合比と析出物の有無の関係を確認した上で、工学規模試験に供する模擬廃棄物の配合比を決定した。

表1 追加るつぼ溶融試験で用いる模擬廃棄物

分類	模擬廃棄物配合比
スラリー系 (M#1)	2017年度のスラリー系の配合比(ゼオライト約65wt%、炭酸塩沈殿物約16wt%、鉄共沈沈殿物2wt%)を基本に、炭酸塩沈殿物、鉄共沈沈殿物をより多く含む配合比
チタン酸塩系 (M#2)	2017年度のチタン酸塩系の配合比(ゼオライト約60wt%、珪チタン酸塩約18wt%)を基本に、珪チタン酸をより多く含む配合比
スラッジ系 (M#3)	2017年度のスラッジ系の配合比(ゼオライト約64wt%、スラッジ約5.7wt%)を基本に、スラッジをより多く含む配合比

3.2.3 工学規模試験内容

① 溶融試験(図1左側、47ページの図1)

実廃棄物の性状に近づけるためトレーサ(Cs)を吸着させたゼオライトを用いる。2018年度の追加するつぼ溶融試験の結果も踏まえて決定した配合比により、ボトムアップ・スタートでコールドキャップを維持する運転モードにより1250°Cを目標に溶融する(48ページの図1)。

② 試験設備各部および固化体の観察・分析(図1右側、49ページの表1、50ページの表1、51ページの図1)

Csの揮発抑制効果の有効性を確認するため、オフガス処理系および成形耐火物等からサンプリング(51ページの図1)を行い、固化体のCs保持率、オフガス処理系および成形耐火物等に移行したCsを定量し、Csのマスバランスを確認する。固化体の化学的耐久性等を確認し、適切にガラス化されているかどうかを判断する。

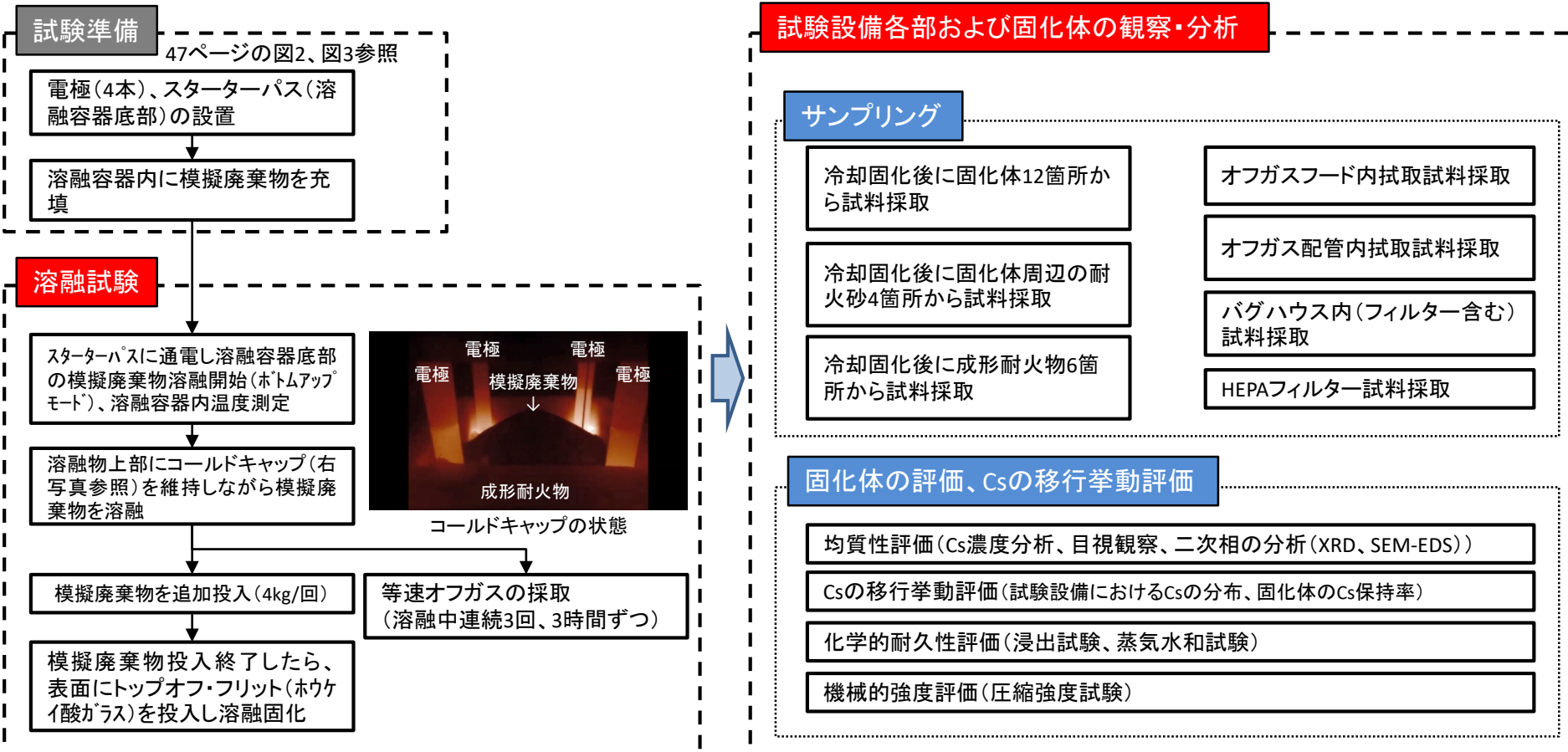
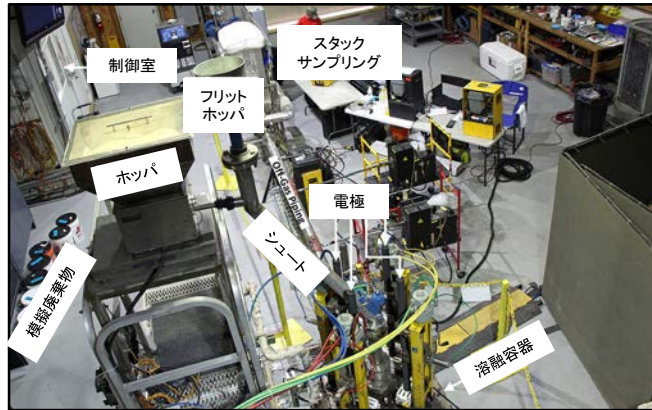


図1 工学規模試験に係るフロー図

(3.2.3 工学規模試験内容)

(① 溶融試験)



溶融容器上部付近

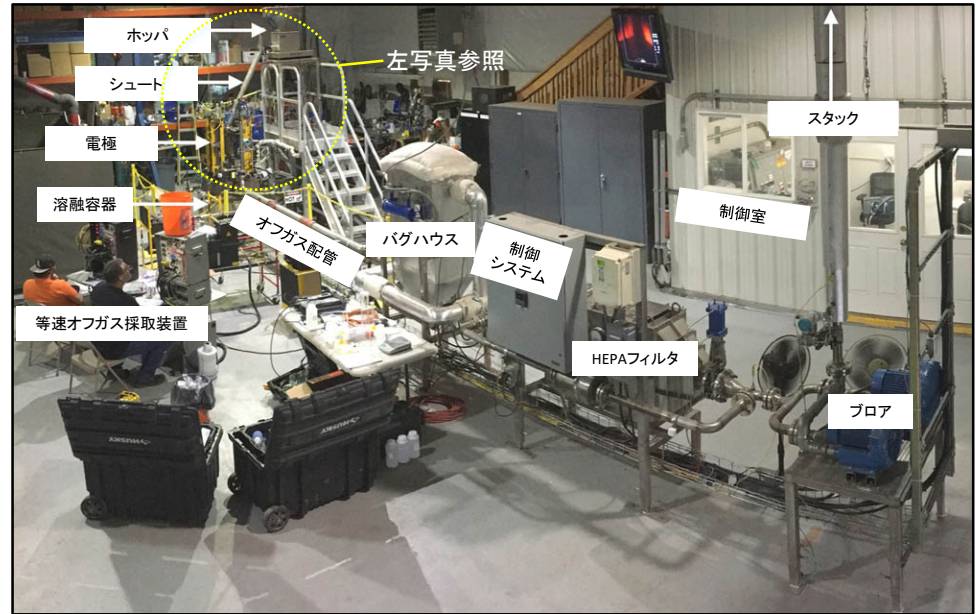


図1 溶融試験中のGeoMelt ICV工学規模試験設備

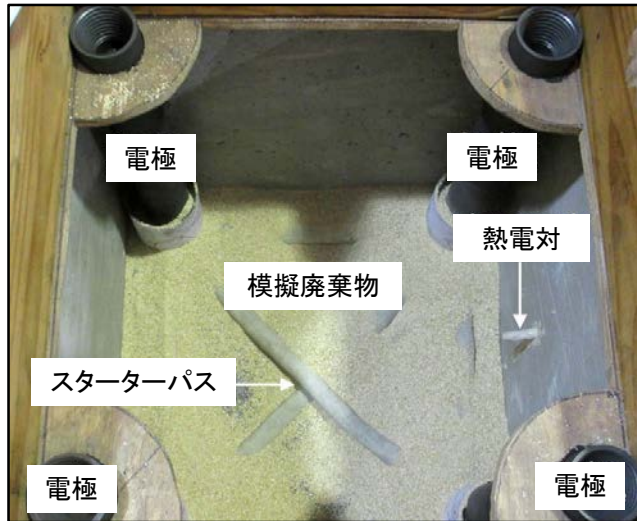


図2 電極(4本)およびスターターパスの設置

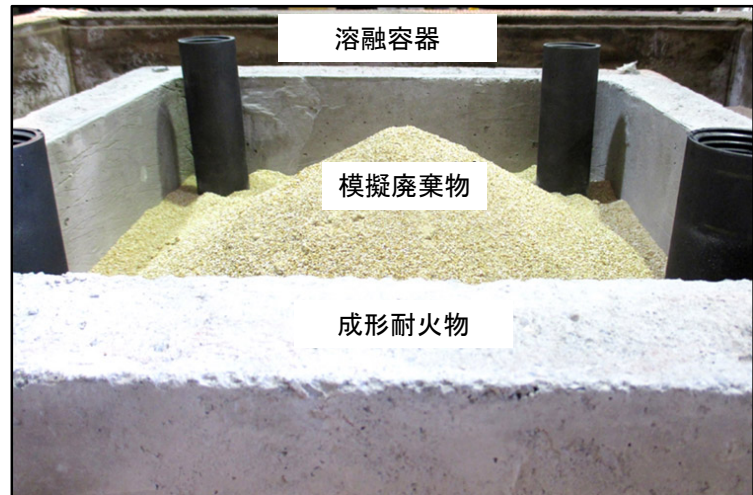
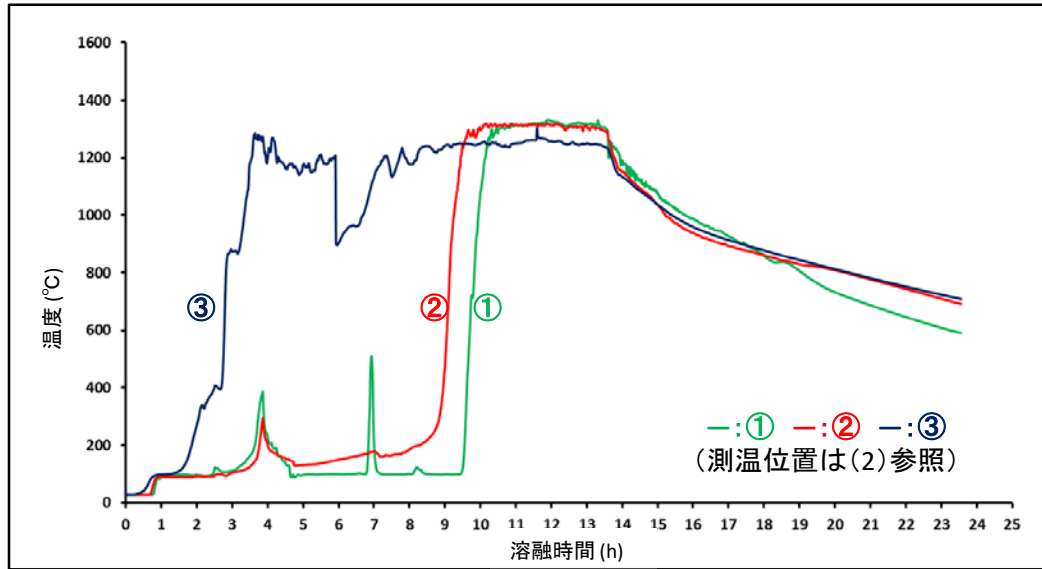


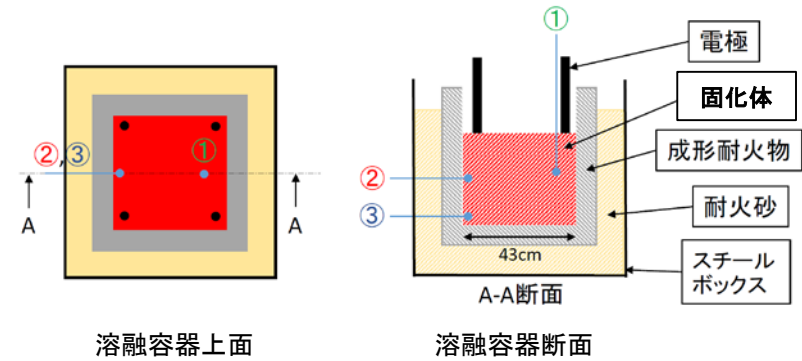
図3 模擬廃棄物の充填

(3.2.3 工学規模試験内容)

(①溶融試験)



(1) 溶融試験時の温度変化



(2) 溶融試験における測温位置

図1 溶融試験時の温度変化の状況(スラリー系(M#1) の例)

(3.2.3 工学規模試験内容)

(②試験設備各部および固化体の観察・分析)

表1 試験設備各部および固化体の観察・分析項目(固化体の評価)

目的	観察・分析項目	観察・分析箇所	方法
均質性評価	Cs濃度分析	各固化体を4分割し、それぞれの上 部、中部、底部からサンプリング	アルカリ融解後、酸溶解を行いICP-AESによる固 化体成分元素の定量
	目視観察	各固化体の上面およびダイヤモンド 鋸で切断した断面	クラック、気泡、色むら、沈殿物、析出物等の有無 を目視観察および写真撮影
	X線回折分析 (XRD)	各固化体の代表的な部分(目視観察 において二次相が確認された場合)	1~2gを粉碎し、XRDによる結晶相の分析
	電子顕微鏡観察 (SEM-EDS)	各固化体の代表的な部分(目視観察 において二次相が確認された場合)	SEM-EDSによる表面の元素分析
化学的耐久性評価	浸出試験 (MCC-1)	各固化体から3箇所	ASTM法 C1220-10に準拠した浸出試験を行い検 液中の固化体成分元素を定量
	蒸気水和試験 (VHT)	各固化体から3箇所	ASTM法 C1663に準拠した蒸気水和試験を行い光 学顕微鏡/画像解析から表面変化を観察
機械的強度評価	一軸圧縮強度試験	各固化体から1~2箇所	ASTM法 C39/C39Mに準拠した一軸圧縮強度試験
質量減少率および 減容率の評価	質量および 体積測定	各模擬廃棄物および各固化体	模擬廃棄物の質量および嵩密度を測定、熔融後 の固化体の質量および体積を測定

(3.2.3 工学規模試験内容)

(②試験設備各部および固化体の観察・分析)

表1 試験設備各部および固化体の観察・分析項目(Csの移行挙動評価)

場所	分析項目	目的	採取箇所・付着量算出方法	採取時期	方法
①	フード拭き取り採取	オフガスフード内のCs付着量	オフガスフード内部の面積100mm×100mm(各側面1箇所と天井部1箇所(計5箇所)の拭き取り濃度(g/cm ²)から外挿によりフード内全面の付着量を算出)	各溶融完了後	NIOSH9100法に準拠したサンプリングを行いICP-MSで測定
②	配管拭き取り採取	配管(全長5m)内のCs付着量	配管内(フード出口から約1.5m)の面積100mm×100mm(1箇所)(拭き取り濃度(g/cm ²)から外挿により配管内全面の付着量を算出)	各溶融完了後	NIOSH9100法に準拠したサンプリングを行いICP-MSで測定
③	バグハウス微粒子採取	バグハウスに捕集されたCs量(⑤等速オフガスサンプリングによるオフガス中へのCs量評価の半定量チェック(④HEPAフィルタ微粒子採取も同じ))	バグハウスから回収した微粒子の質量を測定し、微粒子のCs濃度と質量からバグハウスのCs量を算出	各溶融完了後	微粒子を酸溶解し、ICP-MSで測定
④	HEPAフィルタ微粒子採取	HEPAフィルタに捕集されたCs量	HEPAフィルタ採取(HEPAフィルタの一部(3箇所)のCs濃度から、外挿によりHEPAフィルタ全体に保持されたCs量を算出)	各溶融完了後	HEPAフィルタを切り取り、酸溶解しICP-MSで測定
⑤	等速オフガスの採取	オフガス中のCs量	溶融中連続3回、3hずつ等速吸引(フード出口から約1.5m)によりオフガス中の微粒子を採取し、サンプリングガスとオフガスの流量比からCs濃度(g/m ³)を求め、オフガスへの排出量(g)を算出	溶融開始後	EPA法 5 air samplingに準拠したサンプリングを行いICP-MSで測定
⑥	耐火砂の採取	耐火砂に移行したCs量	固化体周辺の耐火砂(各側面4箇所)	各溶融完了後	耐火砂を酸溶解し、ICP-MSで測定
⑦	成形耐火物の採取	成形耐火物へ移行したCs量および侵食部の組成分析(固化体の侵食部が目視によって確認できた場合)	底部2箇所および各側面1箇所(計6箇所)	各溶融完了後	アルカリ融解後、酸溶出しICP-MSで測定 侵食部に対してはXRDによる結晶相の確認またはSEM-EDSによる元素分析
⑧	固化体	固化体中のCs質量	各固化体を4分割し、それぞれの上部、中部および底部からサンプリング(51ページの図1)	各溶融完了後	各固化体サンプルをアルカリ融解後、酸溶解しICP-MSで測定し、Cs濃度の平均から固化体全体のCs質量を算出

(3.2.3 工学規模試験内容)

(②試験設備各部および固化体の観察・分析)

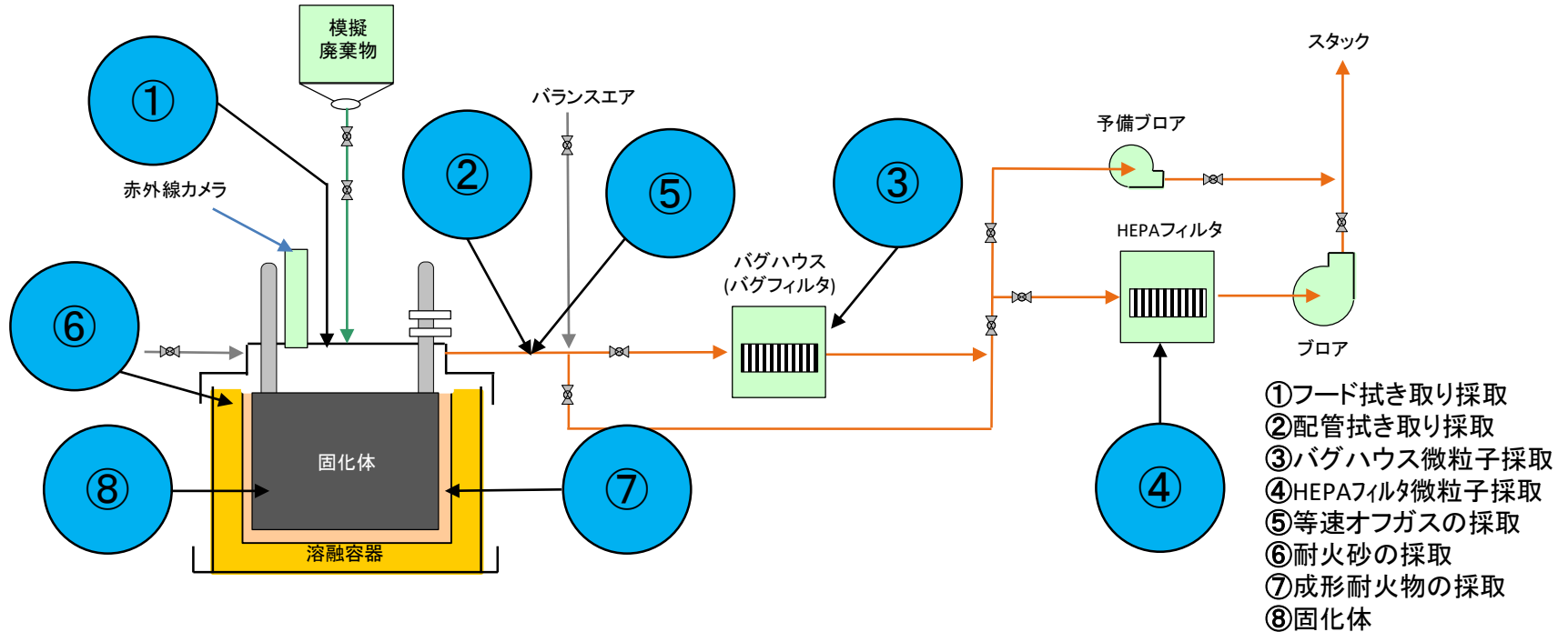


図1 GeoMelt ICV工学規模試験設備におけるサンプリング場所

3.2.4 工学規模試験結果

① 溶融試験

スラリー系(M#1)、チタン酸塩系(M#2)およびスラッジ系(M#3)の溶融試験の条件および結果を表1にそれぞれ示す。それぞれの模擬廃棄物配合比は、1250℃において粘度60PになるようにPNNLのガラス配合モデルにより求めた。

表1 各溶融試験の条件および結果

項目	スラリー系(M#1)		チタン酸塩系(M#2)		スラッジ系(M#3)	
模擬廃棄物質量*1)	195.1kg		182.8kg		188.9kg	
模擬廃棄物体積*2)	268L		283L		317L	
模擬廃棄物 配合比*3)	ゼオライト	57wt%	ゼオライト	61wt%	ゼオライト	64wt%
	炭酸塩沈殿物	19wt%	珪チタン酸塩	22wt%	スラッジ	5.7wt%
	鉄共沈沈殿物	5.2wt%	-	-	-	-
	添加剤	19wt%	添加剤	17wt%	添加剤	30wt%
水分	10.9kg		16.7kg		36.1kg	
トップオフ・フリット	15kg		12.5kg		15kg	
電力量	220kWh		233kWh		336kWh	
溶融時間	13.6h		16.8h		15.0h	
固化体質量	176.6kg		155.8kg		170kg	
質量減少率*4)	84%		80%		83%	
固化体体積	69L		64L		66L	
減容率*5)	約26% (固化体体積に成形耐火物の体積を含めた場合、約53%)		約22% (固化体体積に成形耐火物の体積を含めた場合、約49%)		約21% (固化体体積に成形耐火物の体積を含めた場合、約44%)	

*1) 模擬廃棄物質量には、水分およびトップオフ・フリットを含まない。

*2) 模擬廃棄物体積には、水分およびトップオフ・フリットを含む。

*3) 模擬廃棄物配合比は、ゼオライト、模擬廃棄物、添加剤の質量百分率である。

*4) 質量減少率 = (固化体質量 / 模擬廃棄物質量) × 100

*5) 減容率 = (固化体体積 / 模擬廃棄物体積) × 100

(3.2.4 工学規模試験結果)

②試験設備各部および固化体の観察・分析

(i) 均質性評価

各固化体のCs濃度分析および目視観察で均質性評価を行い、二次相はX線回折分析(XRD)および電子顕微鏡観察(SEM-EDS)によって分析した。

(a) Cs濃度分析

各固化体から12箇所サンプリング(図1)し、Cs濃度を分析した結果(表1)、Cs濃度の変動係数は約2%であり、均質性が高いことが認められた。

表1 各固化体のCs濃度分析結果

スラリー系固化体(M#1)		チタン酸塩系固化体(M#2)		スラッジ系固化体(M#3)	
サンプルID	Cs濃度 (mg/kg)	サンプルID	Cs濃度 (mg/kg)	サンプルID	Cs濃度 (mg/kg)
IRID-ES1-8	503	IRID-ES2-8	503	IRID-ES3-8	467
IRID-ES1-9	497	IRID-ES2-9	507	IRID-ES3-9	467
IRID-ES1-10	509	IRID-ES2-10	525	IRID-ES3-10	471
IRID-ES1-11	518	IRID-ES2-11	477	IRID-ES3-11	457
IRID-ES1-12	510	IRID-ES2-12	498	IRID-ES3-12	453
IRID-ES1-13	521	IRID-ES2-13	501	IRID-ES3-13	461
IRID-ES1-14	483	IRID-ES2-14	501	IRID-ES3-14	458
IRID-ES1-15	525	IRID-ES2-15	510	IRID-ES3-15	461
IRID-ES1-16	500	IRID-ES2-16	494	IRID-ES3-16	452
IRID-ES1-17	505	IRID-ES2-17	506	IRID-ES3-17	468
IRID-ES1-18	507	IRID-ES2-18	507	IRID-ES3-18	(棄却)
IRID-ES1-19	506	IRID-ES2-19	497	IRID-ES3-19	467
平均	507	平均	502	平均	464
標準偏差	11	標準偏差	11	標準偏差	9
変動係数*1)	2.13%	変動係数	2.14%	変動係数	2.03%

*1) 変動係数=Cs濃度の標準偏差/Cs濃度平均値×100(%)、約10%以下なら均質性は高いとされる

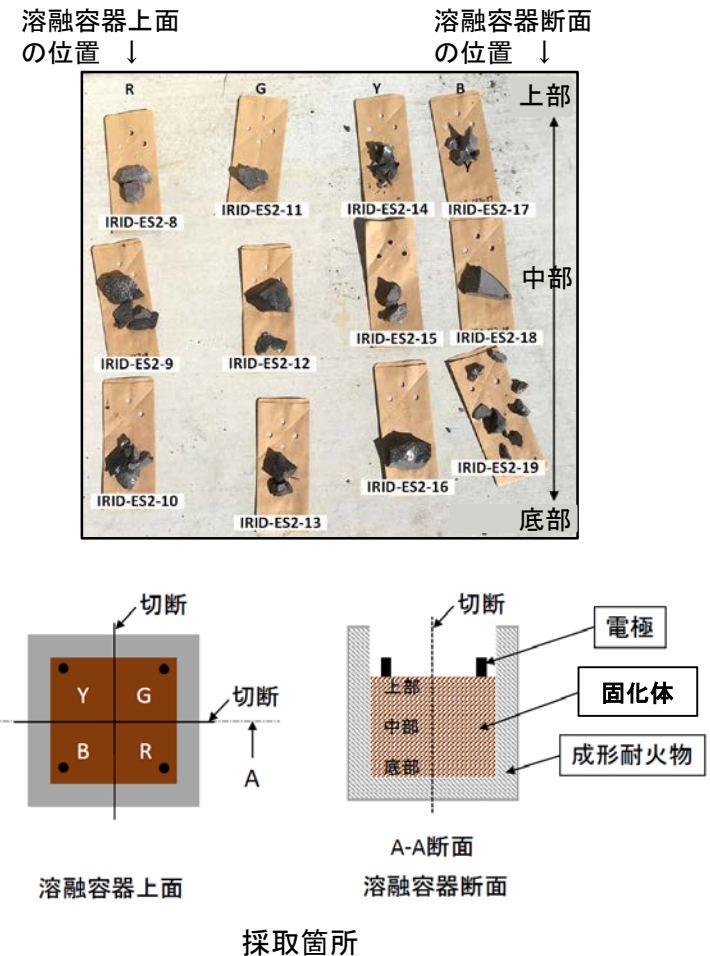


図1 採取した固化体の一例

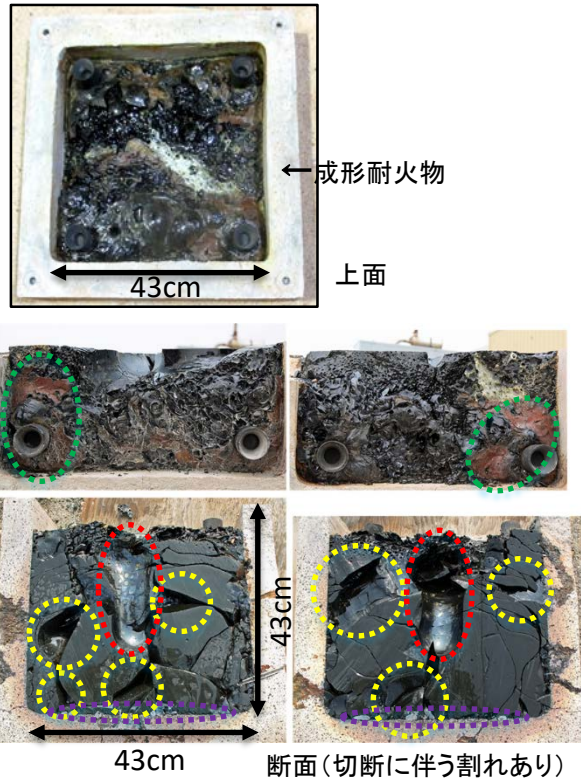
(3.2.4 工学規模試験結果)

((2)試験設備各部および固化体の観察・分析)

((i) 均質性評価)

(b) 目視観察

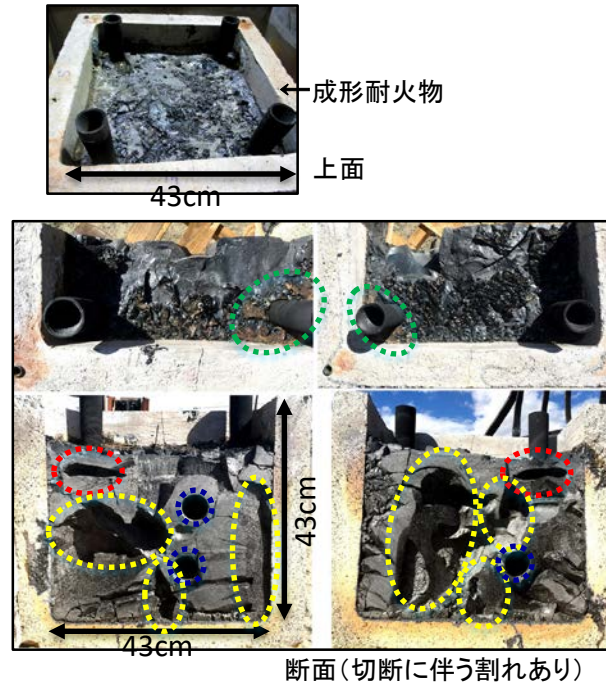
各固化体の上面および断面を目視観察した。それぞれの写真および目視観察の結果を図1～図3に示す。



目視観察

色は暗緑色
2本の電極付近(表面)に赤色の薄層(緑○)
固化体底部に鉄と思われる金属(紫○)
固化体内部に収縮による空洞(赤○)
切断に伴う割れ(黄○)

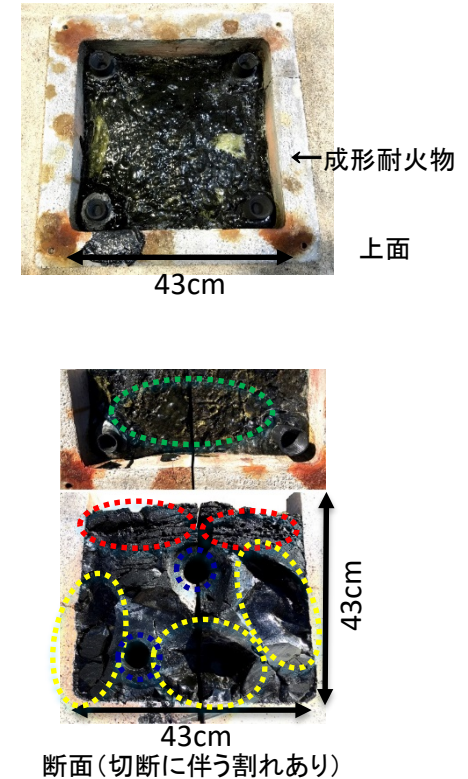
図1 スラリー系固化体(M#1)



目視観察

色は濃灰色から黒色
2本の電極付近(上面)に赤色の薄層(緑○)
固化体内部に収縮による空洞(赤○)
切断に伴う割れ(黄○)
コアボーリングの穴(青○)

図2 チタン酸塩系固化体(M#2)



目視観察

色は黒色
上面に黄緑色の薄層(緑○)
上層付近に小さな空洞(赤○)
切断に伴う割れ(黄○)
コアボーリングの穴(青○)

図3 スラッジ系固化体(M#3)

(3.2.4 工学規模試験結果)

(②試験設備各部および固化体の観察・分析)

((i) 均質性評価))

(c) 二次相の分析

各固化体の変色部および析出物(二次相)についてX線回折分析(XRD)および電子顕微鏡観察(SEM-EDS)によって分析した。

一例として、チタン酸塩系固化体(M#2)(図1)を分析した結果を図2および図3に示す。SEM-EDSマッピングの結果(図2)から、チタンおよび鉄の多い部分が認められ、XRDの結果(図3)からそれぞれルチルおよび鉄であることを確認した。



図1 チタン酸塩系固化体(M#2)

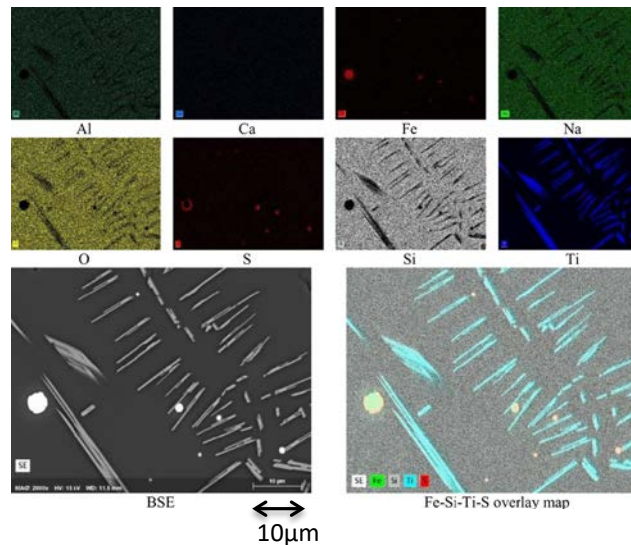


図2 SEM-EDSマッピング

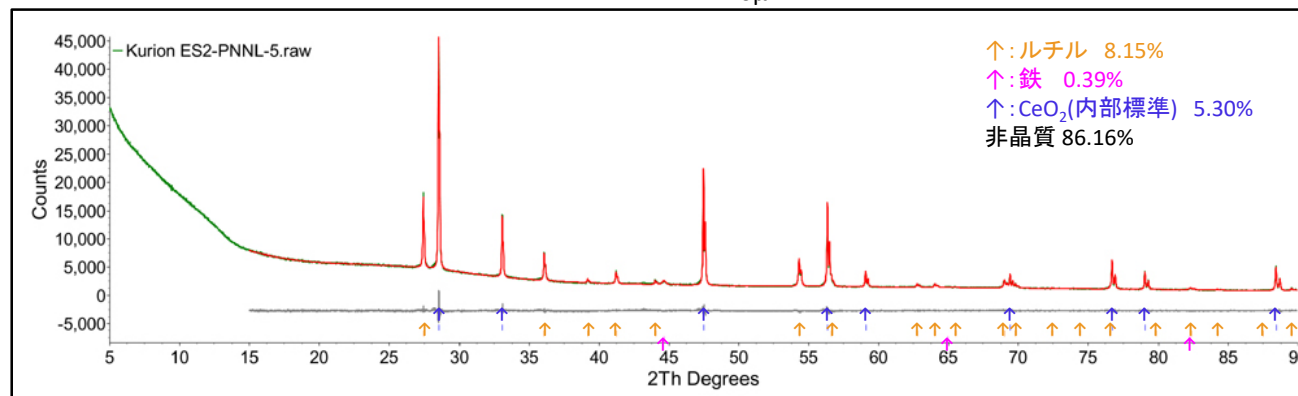


図3 X線回折図

(3.2.4 工学規模試験結果)

(②試験設備各部および固化体の観察・分析)

(ii) Csの移行挙動評価

(a) 固化体および試験設備におけるCsの分布

固化体および試験設備各部(図1)におけるCsの分布を表1に示す。固化体(⑧)以外の部分では、オフガス(⑤)中のCsが最大となった。フード(①)および配管(②)では少量検出されたが、耐火砂(⑥)および成形耐火物(⑦)にはほとんど移行しなかった。

表1 固化体および試験設備各部におけるCsの質量(g)および質量割合(%)*1

	模擬廃棄物中のCs質量	① フード	② 配管	③ バグハウス	④ HEPAフィルタ	⑤ オフガス	⑥ 耐火砂	⑦ 成形耐火物	⑧ 固化体
スラリー系 固化体(M#1)	86.5g	0.14g (0.16%)	1.7×10^{-3} g (0.002%)	1.8g (2.1%)	0.01g (0.01%)	7.2g (8.3%)	3.8×10^{-4} g (0.0004%)	1.2×10^{-3} g (0.0013%)	89.5g (103%)
チタン酸塩系 固化体(M#2)	93.7g	0.01g (0.01%)	0.02g (0.02%)	0.01g (0.01%)	0.20g (0.21%)	0.64g (0.68%)	3.4×10^{-5} g (0.000036%)	1.2×10^{-3} g (0.0012%)	78.2g (83.5%)
スラッジ系 固化体(M#3)	91.7g	0.07g (0.076%)	0.05g (0.054%)	8.2×10^{-3} g (0.0089%)	0.04g (0.04%)	5.7g (6.2%)	8.8×10^{-5} g (0.0001%)	0.0g (0.0%)	78.5g (85.6%)

*1) Csの質量割合(%) = (①~⑧におけるCsの質量(g) / 模擬廃棄物中のCsの質量(g)) × 100

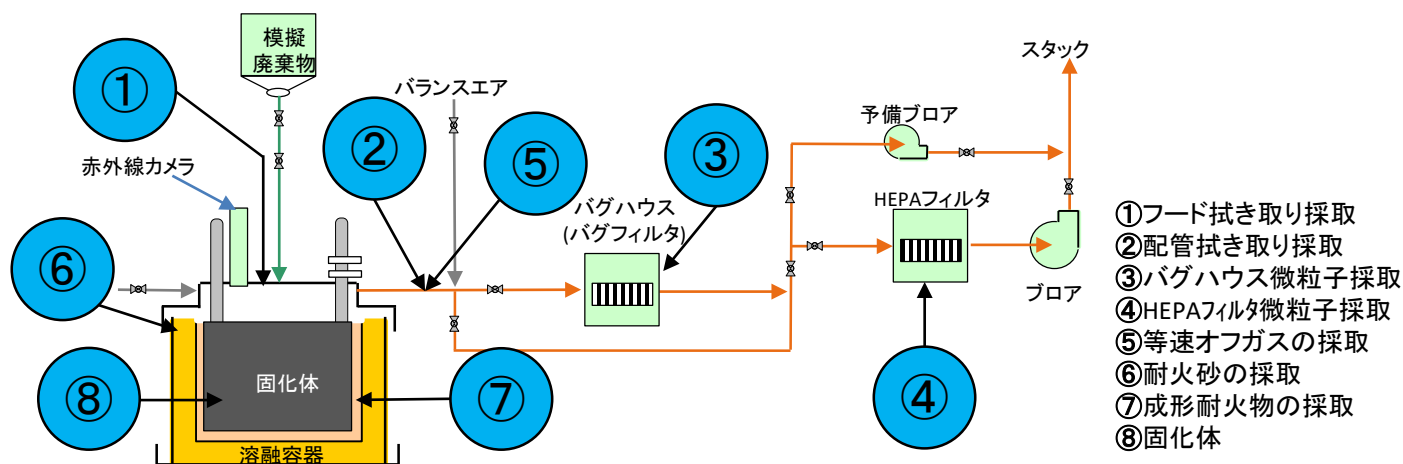


図1 GeoMelt ICV工学規模試験設備におけるサンプリング場所

(3.2.4 工学規模試験結果)

(②試験設備各部および固化体の観察・分析)

((ii) Csの移行挙動評価)

(b) 固化体のCs保持率

固化体のCs保持率の計算結果を表1に示す。除染係数 DF_i はCsの投入量(模擬廃棄物のCs質量)と排出量(固化体以外に移行したCs質量)の比であり、固化体中のCs保持率 v_i は、除染係数 DF_i から求めた^{*a)}。これらの値は、ハンフォードWTP^{*b)}におけるCs保持率と同等以上であった。

*a) L. L. Petkus, J. D. Vienna (2012): "Component Partitioning between Glass and Offgas Streams in Low-Activity Waste Melters", prepared by Bechtel National, Inc. for the U.S. Department of Energy Office of River Protection, 24590-LAW-RPT-RT-10-001, Rev.0, December 4, 2012, Richland WA.

*b) Waste Treatment & Immobilization Plant Projectの略称、ハンフォードサイトの老朽化タンクに保管中の液体、スラッジ廃棄物の安定化プロジェクト

表1 固化体のCs保持率

	模擬廃棄物のCs質量(g)	固化体以外に移行したCs質量 ^{*1)} (g)	除染係数 DF_i ^{*2)}	固化体のCs保持率 v_i (%) ^{*3)}
スラリー系固化体(M#1)	86.5	7.38	11.7	91.5
チタン酸塩系固化体(M#2)	93.7	0.65	143.3	99.3
スラッジ系固化体(M#3)	91.7	5.72	16.0	93.8

*1) フード(54ページの図1の①)、オフガス(同⑤)、耐火砂(同⑥)、成形耐火物(同⑦)に含まれるCs質量の合計

$$*2) \text{ 除染係数 } DF_i = \frac{\text{input mass}}{\text{output mass}} = \frac{\text{模擬廃棄物のCs質量(g)}}{\text{固化体以外に移行したCs質量(g)}}$$

$$*3) \text{ 固化体のCs保持率 } v_i(\%) = 1 - \frac{1}{DF_i} \times 100$$

(3.2.4 工学規模試験結果)

(②試験設備各部および固化体の観察・分析)

(iii) 化学的耐久性評価

各固化体について溶出試験および蒸気水和試験を行い、国際標準ガラス等と比較することにより化学的耐久性を評価した。

(a) 溶出試験 (MCC-1、90°C、28日間)

試験片を90°Cの水中に浸漬し、7日、14日および28日後の検液中の固化体成分元素を分析した。

溶出試験における28日の質量損失 $NL_{(Na)}$ および14日～28日の浸出率 $r_{(Na)}$ を表1、溶出期間における質量損失 $NL_{(Na)}$ の変化を図1にそれぞれ示す。各固化体の質量損失 $NL_{(Na)}$ は、旧動燃で開発されたP0798ガラス(図1の「←」)と同程度又はそれ以下であり、化学的耐久性が高いことが分かった。

表1 溶出試験(MCC-1)の結果

		質量損失 $NL_{(Na)}$ (28日) (g/m^2) *1)	浸出率 $r_{(Na)}$ (14日～28日) ($g/m^2/d$) *2)
スラリー系固化体 (M#1)		6.85	4.5×10^{-2}
チタン酸塩系固化体 (M#2)		6.20	1.4×10^{-1}
スラッジ系固化体 (M#3)		4.96	3.7×10^{-2}
国際標準ガラス	EA Glass	34.97	1.4
	P0798	9.59	1.4×10^{-1}

*1) 質量損失 $NL_{(Na)}$ (28日)は、可溶性元素であるナトリウム(Na)の28日の浸出量から固化体の溶解挙動を評価するための値

*2) 浸出率 $r_{(Na)}$ (14日～28日)は、当該期間の質量損失 $NL_{(Na)}$ を当該期間で除した値

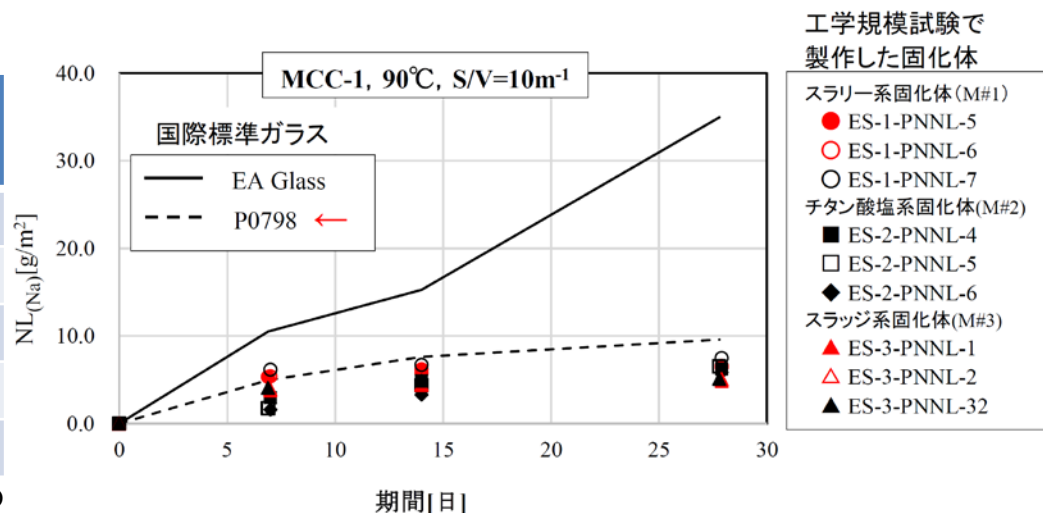


図1 工学規模試験で製作した固化体の溶出試験結果

(3.2.4 工学規模試験結果)

(②試験設備各部および固化体の観察・分析)

((iii) 化学的耐久性評価)

(b) 蒸気水和試験(VHT、200°C、16日間)

試験片を200°Cの水蒸気中に16日間保持し、試験前後のガラス試験片の厚さを測定することで変質速度を求めた。

試験結果を表1、試験前後の試験片の外観を図1にそれぞれ示す。各試験片の変質速度は、ハンフォードWTPのガラスの基準^{*a)}(50g/m²/d)より低く、化学的耐久性が高いことがわかった。

^{*a)} DOE(2000):“Design, Construction, and Commissioning of the Hanford Tank Waste Treatment and Immobilization Plant”, Contract DE-AC27-01RV14136, as amended, U.S. Department of Energy, Office of River Protection, Richland, WA.

表1 蒸気水和試験の結果

	試験前厚さ (mm)	試験後厚さ (mm)	表面積 (mm ²)	変質量 (g/m ²)	変質速度 ^{*1)} (g/m ² /d)
スラリー系固化体(M#1)	1.15	1.13	108.2	32.1	2.0
チタン酸塩系固化体(M#2)	1.27	1.08	136.02	212	13.2
スラッジ系固化体(M#3)	2.00	1.93	131.37	89.7	5.6

*1) 試験片単位表面積あたりの変質した試験片質量を試験期間16日で除した値(ハンフォードWTPの変質速度の基準は50g/m²/d)

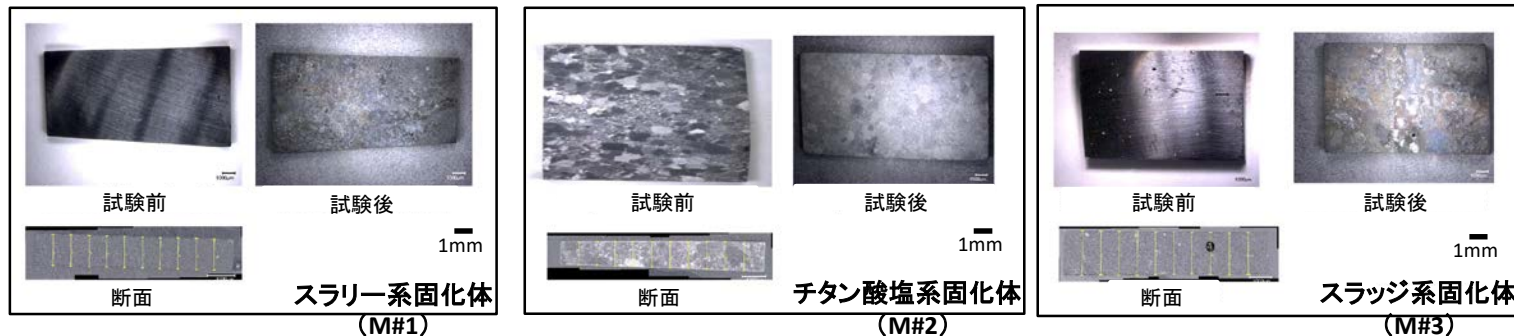


図1 蒸気水和試験の試験片

3.2.4 工学規模試験結果(つづき)

(②試験設備各部および固化体の観察・分析)

(iv) 機械的強度評価

各固化体についてASTM法 C39/39M「円筒コンクリート試験片の圧縮強度に関する標準試験方法」に準拠した一軸圧縮強度試験を実施した。試験結果を表1、試験用コアを図1にそれぞれに示す。一軸圧縮強度は108MPa～148MPaの範囲であり、典型的な高レベル廃棄物ガラス固化体^{*a)}(22MPa～54MPa)および日本におけるセメント固化体の基準^{*b)}(1.47MPa以上)と比較して十分な強度を有すること分かった。

*a) Ojovan, M.I., and Batyukhnova, O.G.(2007):“Glasses for Nuclear Waste Immobilization”, WM’07 Conference, February 25 - March 1, 2007, Tucson, AZ.

*b) 核燃料物質等の第二種廃棄物埋設に関する措置等に係る技術的細目を定める告示

表1 一軸圧縮強度試験の結果

	長さ (cm)	直径 (cm)	表面積 (cm ²)	長さ／直径	一軸圧縮強度 (MPa)	密度 (g/cm ³)
スラリー系固化体(M#1)①	6.91	5.89	27.26	1.17	111	2.70
スラリー系固化体(M#1)②	6.81	5.89	27.26	1.16	108	2.73
チタン酸塩系固化体(M#2)	8.20	4.34	14.81	1.89	148	2.63
スラッジ系固化体(M#3)	8.13	4.37	14.98	1.86	134	2.64

スラリー系固化体(M#1)① スラリー系固化体(M#1)② チタン酸塩系固化体(M#2) スラッジ系固化体(M#3)



図1 一軸圧縮強度試験用コア

(3.2.4 工学規模試験結果)

(②試験設備各部および固化体の観察・分析)

表1 試験設備各部および固化体の観察・分析項目、結果のまとめ

観察・分析項目	方法	主な結果
均質性評価	各固化体についてCs濃度分析、目視観察、二次相の分析(X線回折分析(XRD)、電子顕微鏡観察(SEM-EDS))を実施した。	各固化体の12箇所におけるCs濃度の変動係数 ^{*1)} は約2%であり、均質性が高いことが認められた。さらに各固化体の二次相について分析を行い、スラリー系固化体における鉄および酸化鉄等の析出、チタン酸塩系固化体におけるルチルの析出(低速冷却に起因)等を確認した。
Csの移行挙動評価	採取した試料中のCsを定量し、試験設備におけるCsの分布、固化体のCs保持率を評価した。	試験設備各部におけるCsの分布は、オフガス中のCsが最大となった。固化体のCs保持率は、スラリー系固化体で91.5%、チタン酸塩系固化体で99.3%、スラッジ系固化体で93.8%であり、ハンフォードWTP ^{*2)} におけるCs保持率と同等以上であった。
化学的耐久性評価	各固化体について溶出試験(MCC-1、90°C、28日間)および蒸気水和試験(VHT、200°C、16日間)を実施した。	溶出試験による各固化体の質量損失 $N_{L(Na)}$ は、旧動燃で開発されたP0798ガラスと同程度又はそれ以下であり、化学的耐久性が高いことが分かった。蒸気水和試験(VHT)による変質速度は、スラリー系固化体で2.0g/m ² /d、チタン酸塩系固化体で13.2g/m ² /d、スラッジ系固化体で5.6g/m ² /dであり、化学的耐久性が高いことが分かった(ハンフォードWTPのガラスの基準は50g/m ² /d)。
機械的強度評価	各固化体についてASTM法C39/39Mに準拠した一軸圧縮強度試験を実施した。	一軸圧縮強度はスラリー系固化体で108MPa、チタン酸塩系固化体で148MPa、スラッジ系固化体で134MPaであり、十分な強度を有すること分かった(典型的な高レベル廃棄物ガラス固化体は22MPa～54MPa、日本におけるセメント固化体の基準は1.47MPa以上)。
質量減少率および減容率の評価	各模擬廃棄物および各固化体の質量、体積を測定し、質量減少率 ^{*3)} 、減容率 ^{*4)} を求めた。	質量減少率は80%～84%、減容率は21%～26%(元の体積の約1/4～1/5)であった。(固化体体積に成形耐火物の体積を含めた場合、減容率は44%～53%)

*1) 変動係数=Cs濃度の標準偏差/Cs濃度平均値×100(%)、約10%以下なら均質性は高いとされる

*2) Waste Treatment & Immobilization Plant Projectの略称、ハンフォードサイトの老朽化タンクに保管中の液体、スラッジ廃棄物の安定化プロジェクト

*3) 質量減少率=(固化体質量/模擬廃棄物質量)×100

*4) 減容率=(固化体体積/模擬廃棄物体積)×100

3.3 設備の耐久性・メンテナンス性

工学規模試験において使用したGeoMelt ICV工学規模試験設備における処理廃棄物の特性および溶融温度等の運転実績を調査すると共に以下の設備各部(図1)ごとに耐久性・メンテナンス性に関する机上検討を行った。

① 溶融容器

溶融容器を最終処分コンテナとして扱う場合、溶融容器を都度交換するため溶融容器のメンテナンスは必要ない。数十時間の加熱のみであり、影響を与えるほどではない。

② フード

内面および外面を目視確認し、必要に応じて定期的なメンテナンスを実施する。熱サイクルによってフードが反り、システムの負圧状態を維持することが困難になった場合はフードを交換(使用法によるが約10年に1回)する。

③ オフガス処理系

プレフィルタ(バグフィルタ)は数バッチに1度の頻度でろ布の健全性を確認し、約500バッチで交換する。

HEPAフィルタのメンテナンスは日常的に行い、HEPAフィルタ前後の差圧によりメンテナンスの頻度を決定する。

溶融容器からプレフィルタ入口までの配管は洗浄の必要はない。この配管の交換頻度は、SUS304の場合、約15年に1回である。プレフィルタより下流の配管の平均寿命は数十年である。

ブロアは、モーターおよびベアリングの潤滑、音と振動の観察等、日常的なメンテナンスを必要とする。

④ 廃棄物供給系

供給ダクトと供給バルブの清掃が最も重要なメンテナンス作業であり、頻度は供給廃棄物の含水率に大きく依存する。これまでの運転実績によると、含水率が30wt%を超える場合、自動又は遠隔の清掃機能を追加する必要がある。

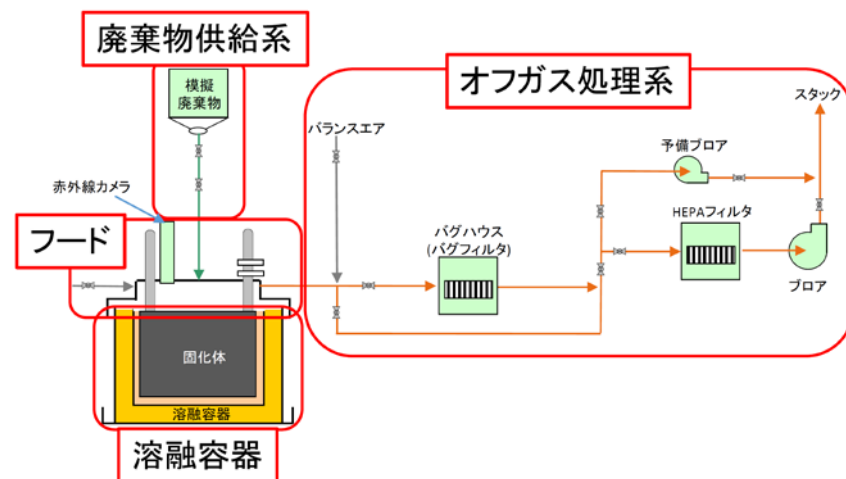


図1 GeoMelt ICV工学規模試験設備各部

4. まとめ

基礎試験と工学規模試験の結果から、インドラム式ガラス固化処理技術(GeoMelt ICV)の適用性評価について以下の成果・知見が得られた。

- ① 水処理二次廃棄物であるゼオライト(主成分)と他の模擬廃棄物(スラリー系、チタン酸塩系、スラッジ系)の配合で化学的耐久性、機械的強度の高い固化体を製作できることが分かった。
- ② 固化体のCs保持率は91.5%~99.3%であり、ハンフォードWTPにおけるCs保持率と同等以上であった。
- ③ スラリー系の廃棄物充填率(配合比のうちゼオライト、模擬廃棄物の占める割合)は約81%であった。1Fにおけるゼオライトとスラリーの保管量は多く、効率的な処理が期待できる。
- ④ チタン酸塩系の廃棄物充填率は約83%であった。固化体中に低速冷却に起因したルチル結晶が析出したが、化学的耐久性に影響を及ぼさないことが分かった。
- ⑤ スラッジ系におけるスラッジの配合比は5.7wt%が上限であったため、廃棄物充填率は約70%であった。
- ⑥ GeoMelt ICV工学規模試験設備の耐久性・メンテナンス性については、設備各部(熔融容器、フード、オフガス処理系、廃棄物供給系)ごとの運転上の留意点、部材の交換頻度などについてポイントを抽出した。

5. 今後の課題

1Fの水処理二次廃棄物の安定化にインドラム式ガラス固化処理技術(GeoMelt ICV)を適用するにあたり、今後以下の課題について検討する必要がある。

- ① オフガス処理系の遮へいを軽微なものとするためには、固化体のCs保持率をできるだけ高くする必要がある。
- ② 本研究開発では、1Fで保管量の多い水処理二次廃棄物を対象としたが、保管量の少ない水処理二次廃棄物の同時処理も想定しておく必要がある。また、ガラス形成の主成分であるゼオライト系廃棄物が不足することも考えられるため、汚染土壌を代替物とした試験を行う必要がある。
- ③ 水処理二次廃棄物をガラス固化するにあたり、廃棄物の溶融容器からの取出、移送および前処理(乾燥、混合等)、溶融容器への供給に関する統合的な試験を行う必要がある。
- ④ 実寸大プラントに近い溶融容器による溶融試験を行い、化学的、熱的、物理的および電氣的等各種パラメータを取得する。
- ⑤ ホット試験が可能なGeoMelt ICV工学規模試験設備における溶融試験によってCsのマスバランス評価と固化体性能の検証を行い、コールド試験の結果を補完する。

5. 実施スケジュールと体制

凡例
青:計画
赤:実績

固体廃棄物の処理・処分にに関する研究開発 平成30年度の検討経緯(1/6)

実施内容	平成30年度											
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
1. 性状把握												
i) 分析データの取得・管理等												
①汚染分布の把握												
・分析計画												次年度計画検討 ▽
												* 分析計画は必要に応じて適宜見直す。
・分析試料輸送		分析試料輸送(1回) ▽				分析試料輸送(2回) ▽			分析試料輸送(3回) ▽			
												* 採取は通年実施する。輸送実施日は試料の準備状況に応じて適宜見直す。
・分析の実施			報告 ▽			報告 ▽			報告 ▽			報告 ▽
												* 四半期末を目安として分析データを報告する。分析データの内容に応じて時期は適宜見直す。
・廃棄物分類の検討		検討(見直し) ▽										
												* 検討の結果は分析方法に関する検討に反映する。
②サンプリング技術の開発等												
・廃スラッジ等水処理二次廃棄物試料の採取 (セシウム吸着材等の採取)	検討計画立案 ▽			採取設備具体化検討・モックアップ装置検討 ▽								まとめ ▽
(第二セシウム吸着塔吸着材の採取)	検討計画立案 ▽			採取設備具体化検討・モックアップ装置検討 ▽								まとめ ▽
(除染装置スラッジの採取)	工事準備 ▽			スラッジ採取 ▽								
・原子炉施設建屋内試料等の採取方法の検討	検討計画立案 ▽			採取装置実機の検討・準備 ▽			試料採取(※) ▽					まとめ ▽
												(※採取作業は分析の必要性に応じて実施)

凡例
青:計画
赤:実績

固体廃棄物の処理・処分にに関する研究開発 平成30年度の検討経緯(2/6)

実施内容		平成30年度												
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	
③分析方法の効率化	・汚染機構・データ代表性検討	汚染機構の検討(見直し)		▼データ代表性の検討(見直し)			▼代表性評価方法の検討			▼まとめ			▼	
	・分析法合理化	計画検討		▼			▼合理化方法の検討			▼			▼まとめ	▼
④分析データの管理	・分析データベースの作成	仕様検討		▼			▼データベースの作成(改良)			▼			▼運用・まとめ	▼
	・廃棄物データの整理・更新	検討計画立案		▼			▼整備改訂方針の検討、改訂データ集の公開			▼			▼まとめ	▼
ii) 解析的評価手法の精度向上	・解析的評価手法	計画検討		▼			▼精度向上の検討・手法の整備			▼インベントリ計算			▼手順整理・まとめ	▼
	・基礎データの収集	計画検討		▼			▼実験的な基礎データの収集			▼			▼まとめ	▼
iii) 総合的なインベントリ評価の取りまとめ		計画検討		▼			▼インベントリ計算・設定、手順の構築			▼			▼まとめ	▼
iv) 処分影響物質等への対応	・許容濃度等設定の考え方	計画検討		▼			▼許容濃度等設定の考え方の検討			▼			▼まとめ	▼
	・処分安全への影響検討	計画検討		▼			▼定量評価方法の検討			▼			▼まとめ	▼

凡例
青:計画
赤:実績

固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発 平成30年度の検討経緯(3/6)

実施内容	平成30年度											
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
2. 処分前管理に関わる検討												
i) 固体廃棄物の特徴に応じた適用性評価		計画検討		既存技術適用性の検討			事故廃棄物への適用課題				まとめ	▽
ii) 固体廃棄物の特徴に適した保管・管理方法の検討・評価												
①高線量廃棄物の保管対策の検討 ・水素発生への対策(国外の実例調査)		計画検討		▽ベント要件等の海外知見の1F適用性評価・検討							まとめ	▽
・デブリ取出しの伴い発生する廃棄物の対策		計画検討		▽燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物の分類・保管検討							まとめ	▽
②水処理二次廃棄物の安定化技術の評価 ・インドラム式ガラス固化処理技術適用性評価	試験計画立案		▽	インドラム式ガラス固化工学的(スケールアップ)試験							まとめ	▽
・除染装置スラッジの安定化検討				(計画変更により、平成29年度検討にて終了)								
iii)廃棄物量の低減に関する技術の検討	検討計画立案		▽	α汚染廃棄物の低減及び分別方法調査・検討							まとめ	▽
3. 固体廃棄物の特徴に適した処分概念及び安全評価 手法の検討	検討計画立案		▽	対象処分場の調査			▽処分制度の調査・評価				まとめ	▽
4. 研究開発成果の統合(廃棄物ストリーム)	検討計画立案		▽	進捗、成果の整合性及び残された課題の統合的評価							まとめ	▽

凡例
青:計画
赤:実績

固体廃棄物の処理・処分にに関する研究開発(先行的処理手法及び分析手法に関する研究開発)平成30年度の検討経緯(4/6)

実施内容	平成30年度											
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
ア. 実績のある処理技術の固体廃棄物処理への適用性に係る見通しの評価												
(ア) 固体廃棄物処理に係る要素技術の工学規模での適用性評価												
a. 処理技術抽出のためのアプローチの検討	調査計画打合、発注等手続			契約	調査					評価軸案の取りまとめ		
											報告書作成	
b. 評価に必要な不足データの取得												
(a) 固化材料の物性測定法等の調査	調査計画打合、発注等手続			契約	調査					調査結果の取りまとめ		
											報告書作成	
(b) 放射線、発熱等の影響の調査												
	評価計画打合、資機材準備						評価準備完了			発熱影響評価の取りまとめ		
											報告書作成	
(c) 新規材料の適用性評価に必要なデータ取得												
	評価計画打合、資機材準備			評価準備完了						取得データの中間取りまとめ		
					データ取得						報告書作成	
(イ) 固体廃棄物処分の安全評価に影響を及ぼす仕様項目の抽出												
a. 固体廃棄物の特徴と処分への影響に関する既存情報の整理	計画策定、外注手続き			契約	既存情報整理			リスト作成			リスト更新	
											報告書作成	
b. 処分への影響として留意すべき廃棄物の仕様項目の評価	計画策定、外注手続き			契約						評価手法例		
									留意する仕様項目等の評価		報告書作成	

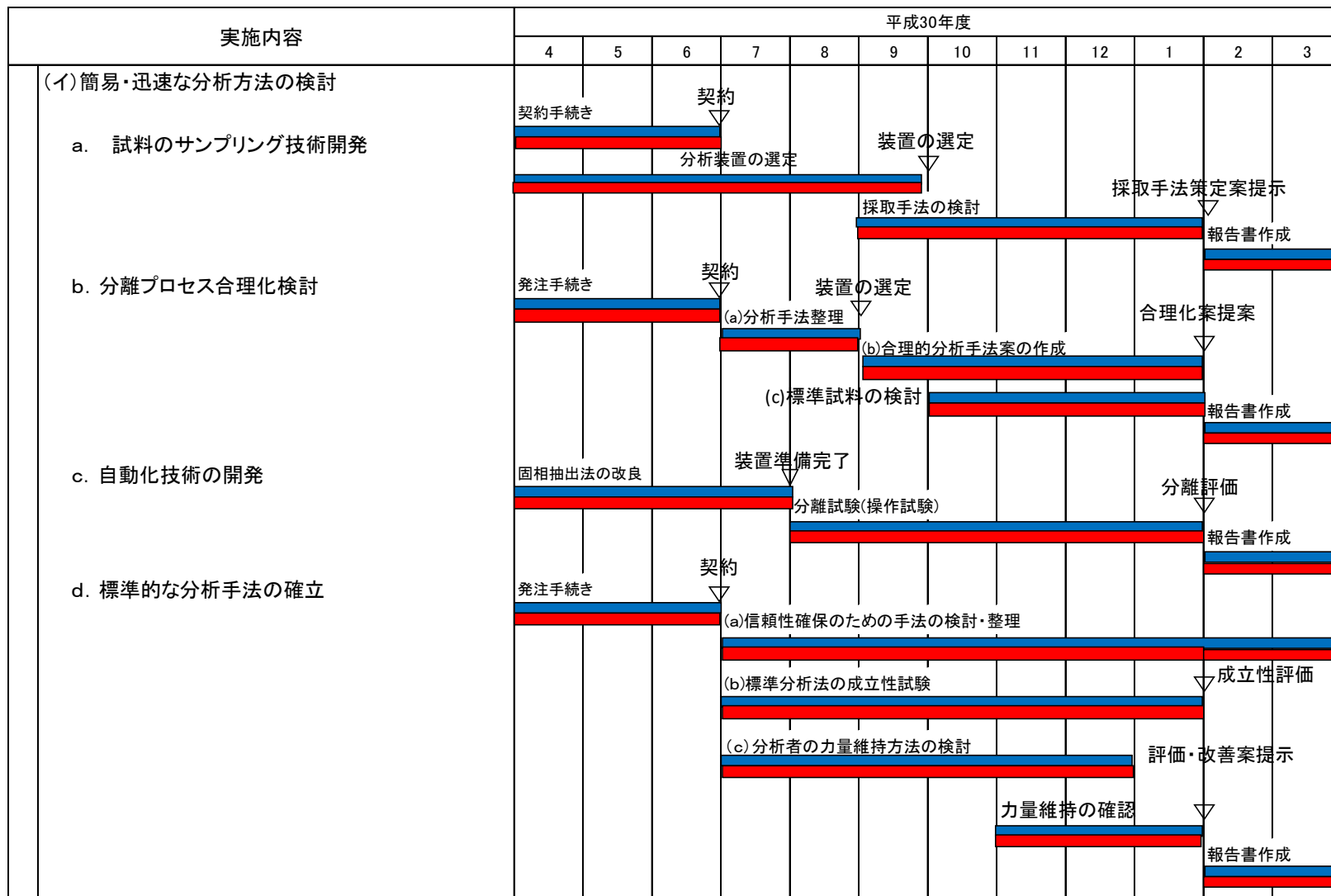
凡例
青:計画
赤:実績

固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発(先行的処理手法及び分析手法に関する研究開発)平成30年度の検討経緯(5/6)

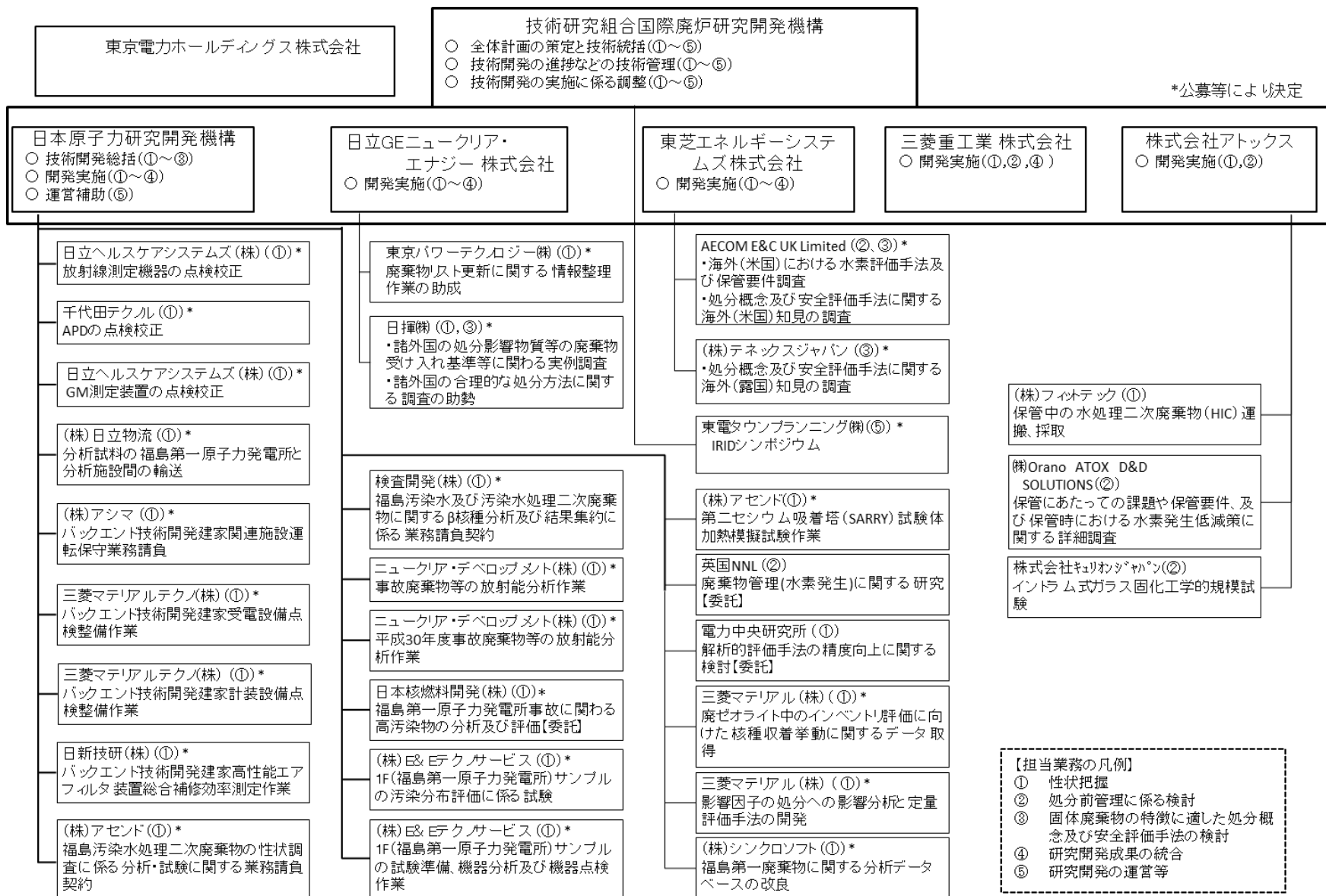
実施内容	平成30年度												
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	
(ウ) 固体廃棄物に含まれる処分への影響物質等に関する解析評価手法の検討	a. 処分への影響物質等の影響評価手法の検討	計画策定, 外注手続き			契約								
		共通的影響評価手法の検討										評価手法	
		報告書作成											
	b. 影響評価に必要な情報調査及びデータ取得	計画策定, 外注手続き			契約								
		既存データ調査・データ取得										データセット	
		報告書作成											
	c. 定量的影響評価手法の構築と適用性評価	計画策定, 外注手続き			契約								
		影響物質による定量的影響評価手法の構築と試行										評価手法と試行結果	
		報告書作成											
イ. 固体廃棄物の保管・管理関連技術の開発													
(ア) 固体廃棄物の分別に係る汚染評価技術開発	検討計画立案												
	浸透した α 核種を測定する技術の調査											調査結果まとめ	
	報告書作成												
	検討計画立案												
表面 α 汚染測定装置の検出器の試作・試験												試験結果まとめ	
報告書作成													

凡例
青:計画
赤:実績

固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発(先行的処理手法及び分析手法に関する研究開発)平成30年度の進捗状況(6/6)



固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発(平成30年度) 実施体制



- 【担当業務の凡例】**

 - ① 性状把握
 - ② 処分前管理に係る検討
 - ③ 固体廃棄物の特徴に適した処分概念及び安全評価手法の検討
 - ④ 研究開発成果の統合
 - ⑤ 研究開発の運営等

固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発(先行的処理手法及び分析手法に関する研究開発) (平成30年度) 実施体制

