



Tokyo Tech

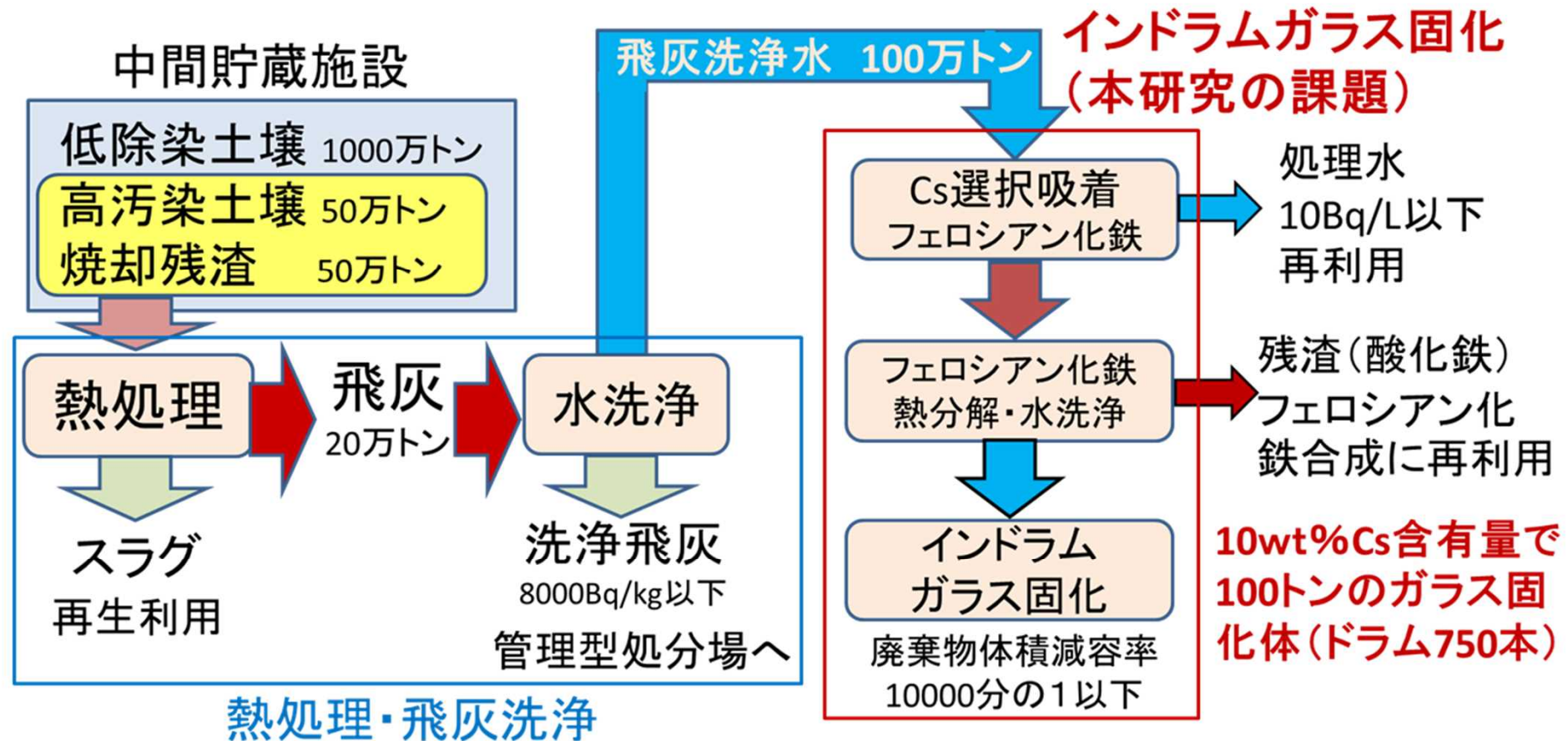


実飛灰洗浄水を用いたインドラム式ガラス 固化技術による放射性Cs固化の実証研究

東京工業大学 理事副学長特別補佐
福島復興・再生研究ユニット代表
竹下 健二

第11回環境放射能除染学会 企画セッション「知のネットワーク」
令和4年8月25日

実飛灰洗浄水中の放射性Csのインドラムガラス固化



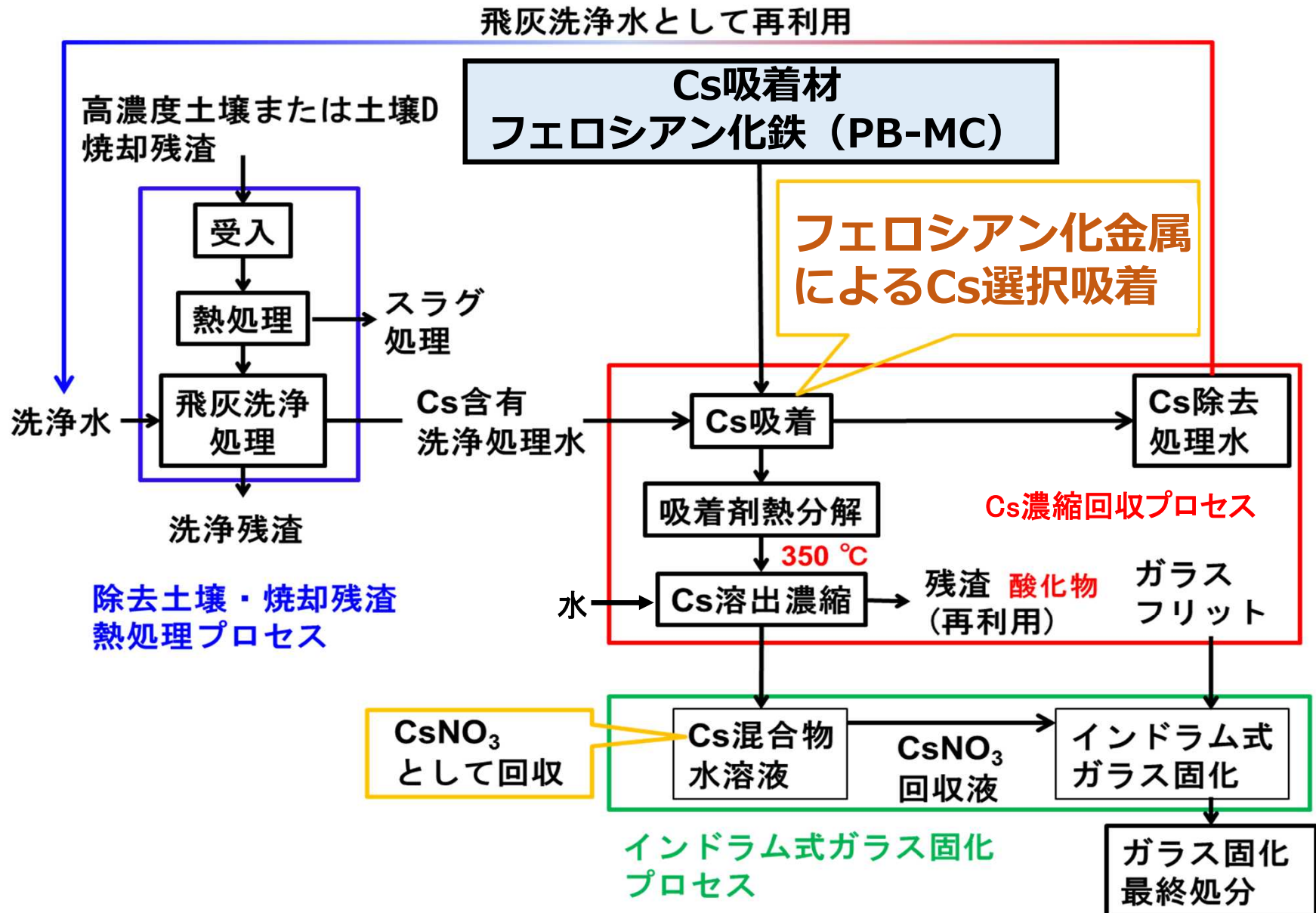
本研究の目的

- 飛灰洗浄水に対するインドラム式ガラス固化技術の実証
- 低温ガラス固化(ポルサイト分散ガラス)技術の実証(Cs揮発抑制、低浸出、水素不生成)

数値目標

- 廃棄物の体積減容率: 10000分の1以下
- ガラス固化体から水への浸出率: セメント固化の100分の1以下

インドラム式ガラス固化技術による飛灰洗浄処理水からのCs固定化



本研究では、赤枠内の「飛灰洗浄水からのCsの濃縮回収プロセス」と
緑枠内の「インドラムガラス固化プロセス」を検討する。

PB-MCによる模擬飛灰洗浄水からのCs回収

JESCOから情報に基づき模擬飛灰洗浄水を調整した。

	重量 (g/l)	濃度 (mol/l)
NaCl	60	1.03
KCl	80	1.07
CaCl ₂	0.5	4.51×10 ⁻³
MgCl ₂	0.055	5.78×10 ⁻⁴
CsCl	0.008	4.75×10 ⁻⁵

2万倍以上の濃度差

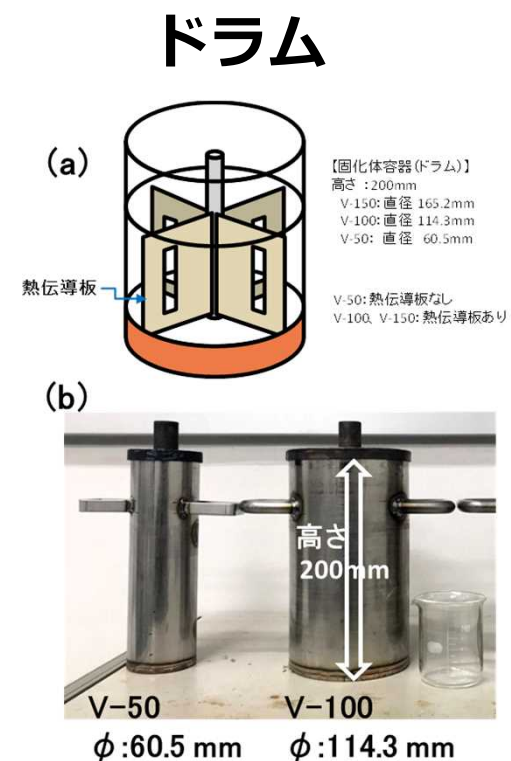
吸着試験後のPB-MCを熱分解し、残渣の水洗浄で得られたCs回収液の分析結果

吸着条件	Ca (44) (mg/l)	Cs (133) (mg/l)	K (39) (mg/l)	Mg (24) (mg/l)	Na (23) (mg/l)
PB-MC 0.2g + 飛灰洗浄水 1L	ND	140	317	ND	101
PB-MC 0.4g + 飛灰洗浄水 1L	ND	272	294	ND	99

PB-MCはCsを選択吸着 Cs>>K>Na。Cs吸着量の増加でK,Na吸着量は減少4

インドラムガラス固化装置全体図

排ガス処理系にガストラップ装置を増設



ガラス溶融装置に排ガス処理系 (気相ガストラップ装置) を加えた
→ガラス固化により揮発するCsをトラップし、回収・再固化へ

ガラス固化試験（ガラス固化体の作製手順）

1. 原料調製

- ・ガラス原料(PF798-N10, Na₂O 10 wt%)
- ・Cs回収液 (Cs, Na, KNO₃ を加熱溶解)



2. ドラム中での乾固

- ・ガラス原料とCs回収液をドラムに入れ、90 °Cで真空引き(-0.06 MPa)し、蒸発乾固。さらに約90 °Cの水を追加し上部に溜まった塩を洗い落として蒸発乾固



3. ガラス原料+Cs回収水の乾固体のガラス固化

- ・2で製造した乾固体を電気炉中N₂雰囲気中(100 ml/min.)でガラス固化
- ・昇温方法は以下の通り。
 - ①室温から10 °C/minで300 °Cまで昇温、30分保持
 - ② 10°C/min.で900/950 °Cまで昇温、 3-12時間保持
 - ③自然冷却



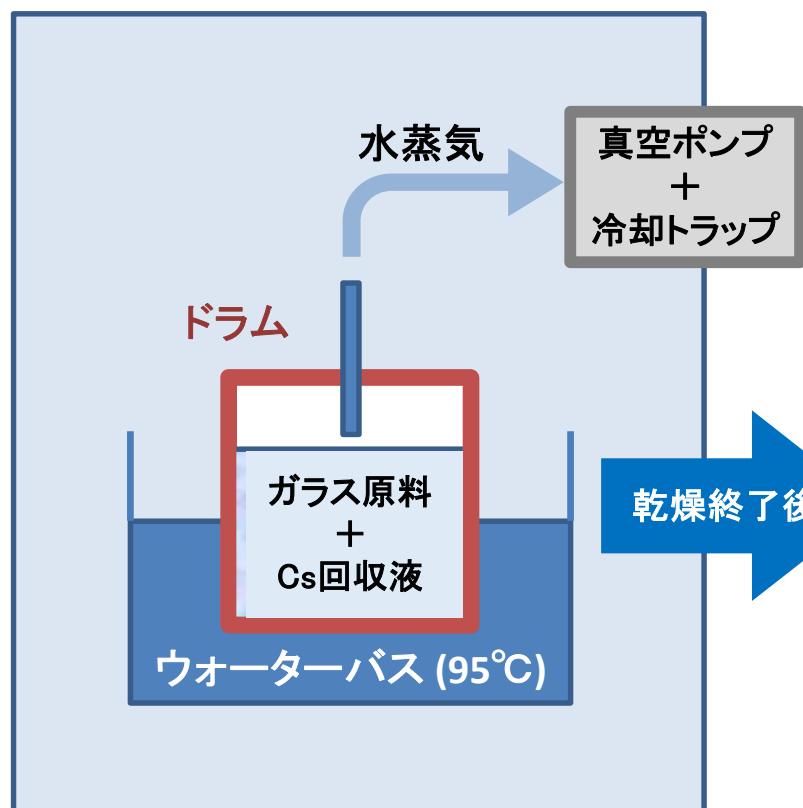
インドラムガラス固化プロセス



Tokyo Tech

【ガラス・Cs塩混合濃縮装置】

ドラムにガラス原料とCs回収液を入れ、加熱真空乾燥を行う。

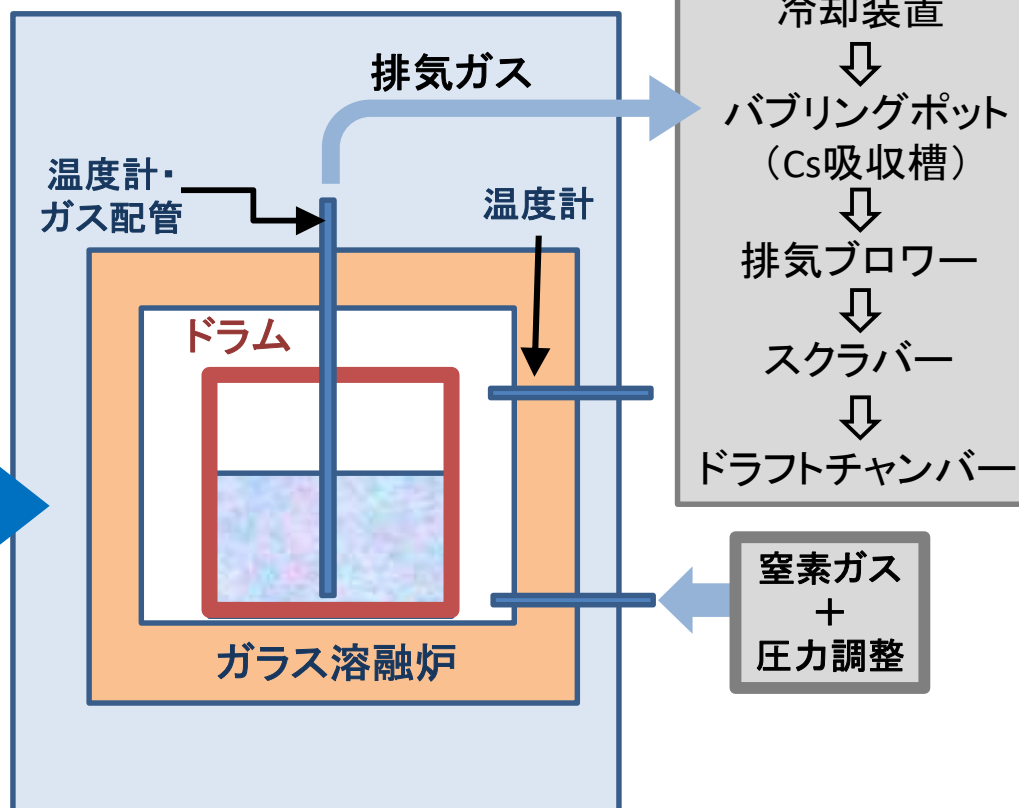


【固化体容器(ドラム)】

高さ: 200mm
V-150: 直径 165.2mm
V-100: 直径 114.3mm
V-50: 直径 60.5mm

【ガラス溶融装置】

ドラムをガラス溶融炉内に設置し加熱を行う。



【ガラス溶融炉】

高さ : 604mm
奥行 : 748mm
幅 : 600mm

ガラス固化体製造条件（予備試験）

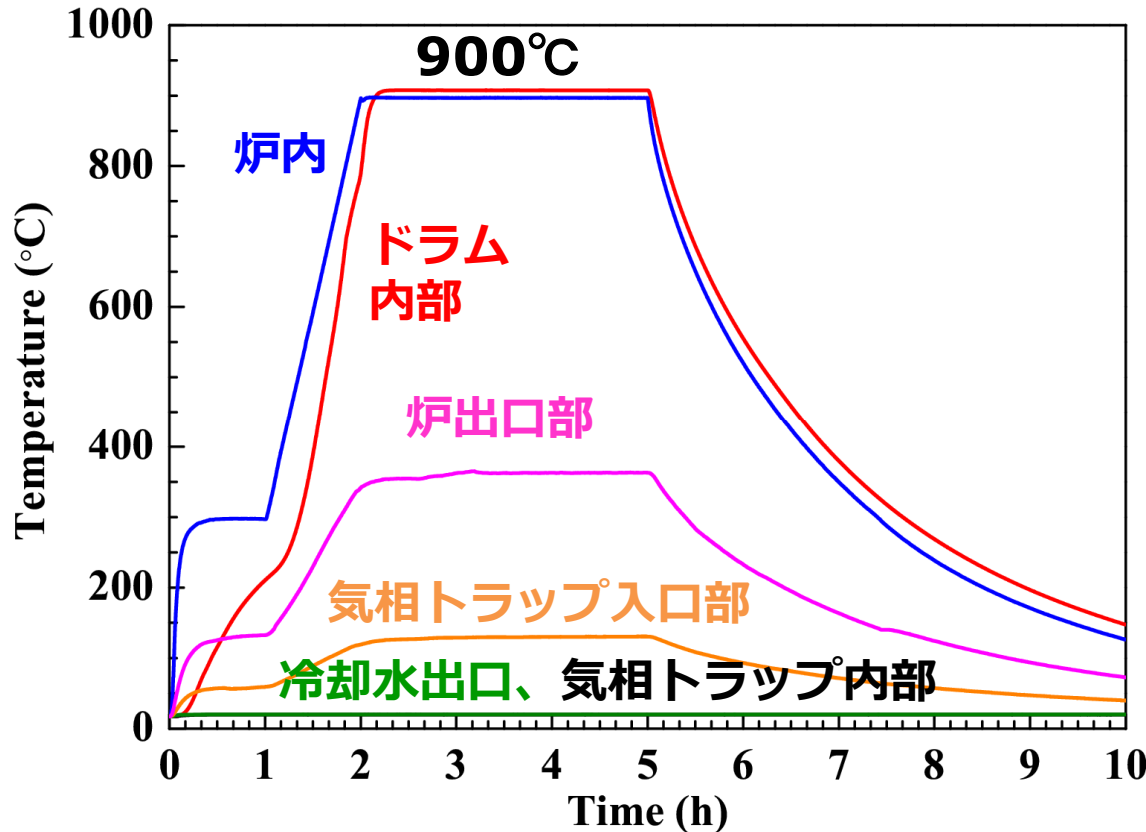
固化体ID	G21	G22	G23	G24	G25
ドラム径 (cm)	5	5	5	5	5
Glass重量 (g)	300	300	300	300	300
CsNO ₃ 重量 (g)	60	66	60	66	66
NaNO ₃ 重量 (g)	15	16.5	15	16.5	16.5
KNO ₃ 重量 (g)	0	0	6	0	6.6
Cs ₂ O換算 wt% (CsNO ₃ wt%)	14.5 (20)	15.9 (22)	14.5 (20)	15.9 (22)	15.9 (22)
Na ₂ O wt% (NaNO ₃ 換算 wt%)	1.82 (5)	2.01 (5.5)	1.82 (5)	2.01 (5.5)	2.01 (5)
K ₂ O wt% (KNO ₃ 換算 wt%)	0 (0)	0 (0)	0.93 (2)	0 (0)	1.02 (2.2)
H ₂ O量 (ml)	270	270	270	270	270
作製温度 (°C)	900	900	900	950	950

G21ガラス固化体

Cs_2O 14.5wt%、 Na_2O 1.82wt%
 K_2O 0 wt%、 $T=900^\circ\text{C}$



作製温度プロフィール



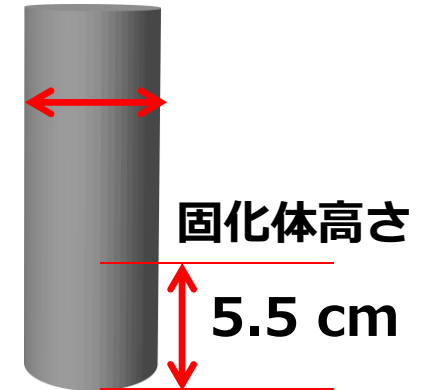
ガラス固化体密度 : 約 2.77 g/cm^3

ガラス固化体作成後の気相ガストラップ内pH : 4.46(固化前7.10)@ 20.0°C

ガラス固化体



V-50ドラム

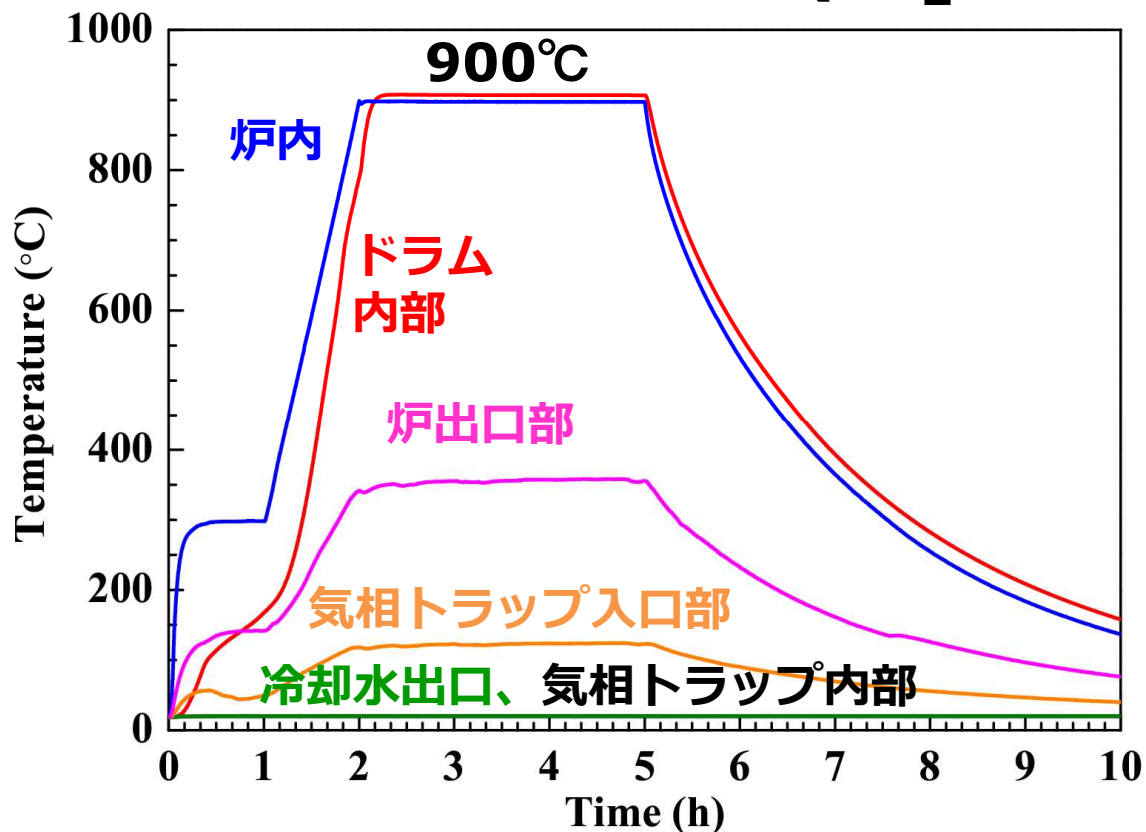


ウォータージェットにより切断



- H31年度条件からスケールを2倍
→ポルサイト結晶がガラスに分散した固化体 (コンポジット型)
→再現性あり
- 硝酸および亜硝酸発生によりガストラップ内pHの低下

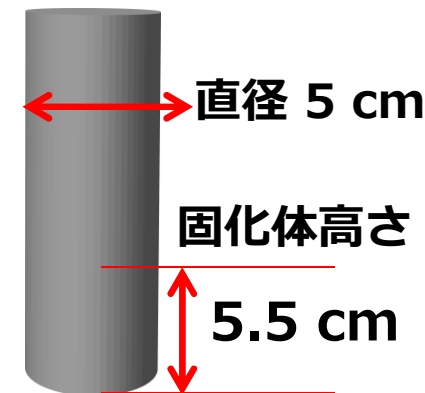
■ Cs含有量の増加の影響 (Cs_2O 換算で14.5 wt%→15.9 wt%)



ガラス固化体密度：約 2.77 g/cm^3

ガラス固化体作成後の気相ガストラップ内pH :3.40(固化前7.12)@ 18.7°C

ガラス固化体 V-50ドラム



(固化前ガラスレット高さ = 11 cm)

ウォータージェットにより切断



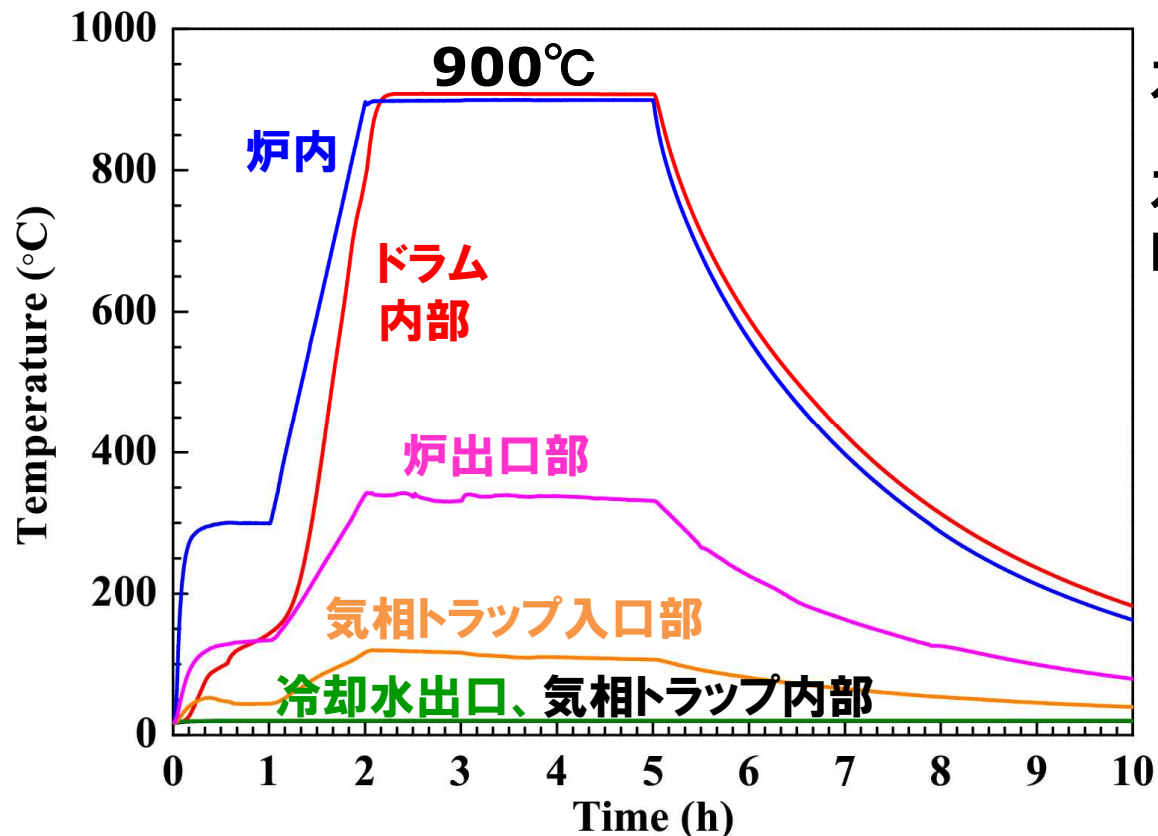
- Cs含有量を15.9 wt%まで増加→わずかに相分離傾向
- ・均質化のためには、Cs含有量15wt%程度が最適。
- ・発生 NO_x 量も増えることでガス抜けが不十分になる。

G23ガラス固化体

Cs_2O 15.9wt%、 Na_2O 2.01wt%
 K_2O 0.93wt%、 $T=900^\circ\text{C}$



■ K含有影響 (K₂O換算で0.93 wt%含有)



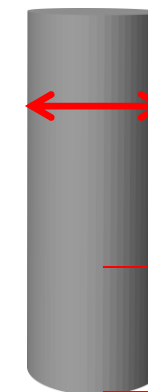
ガラス固化体密度 : 約2.77 g/cm³

ガラス固化体作成後の気相ガストラップ内pH : 3.49(固化前7.13)@19.9°C

ガラス固化体



V-50ドラム



直径 5 cm

固化体高さ

5.5 cm

(固化前ガラスカレット高さ = 11 cm)

ウォータージェットにより切断



■ K含有→相分離傾向

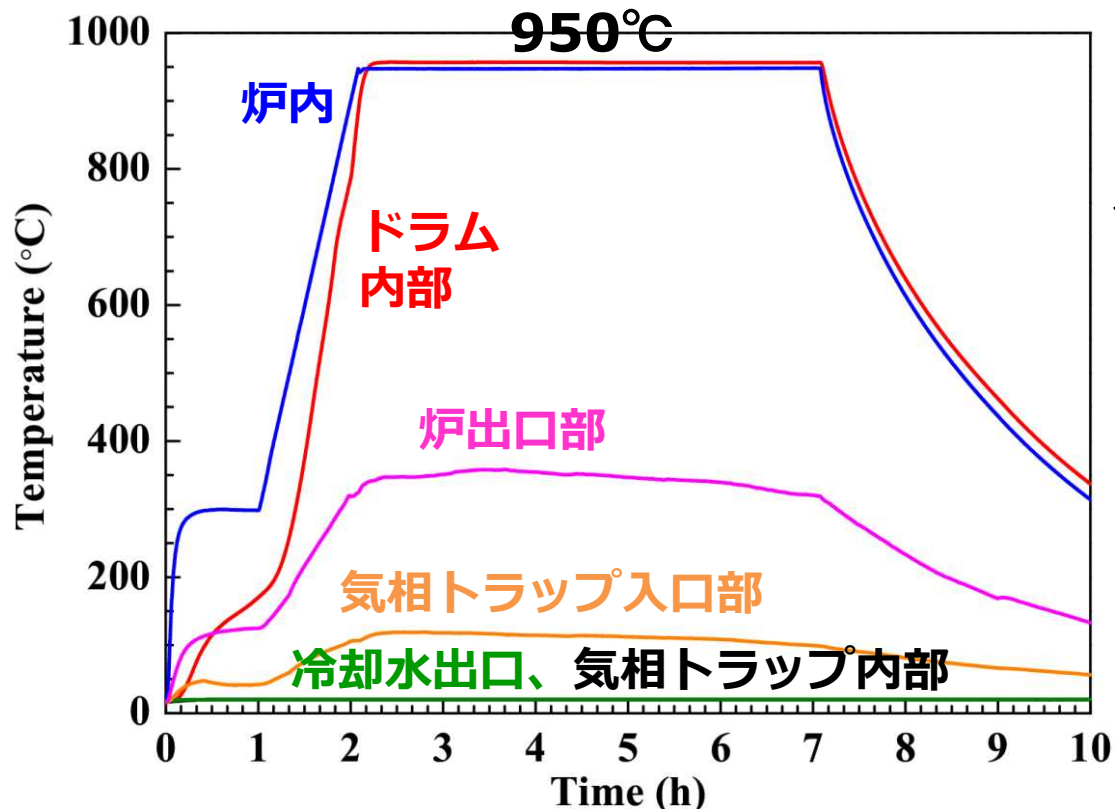
- ・ Kは固化体の均質化を阻害する傾向。
- ・ 発生NO_x量も増えることでガス抜けが不十分になる。

G24ガラス固化体

Cs_2O 15.9wt%、 Na_2O 2.01wt%
 K_2O 0 wt%、 $T=950^\circ\text{C}$

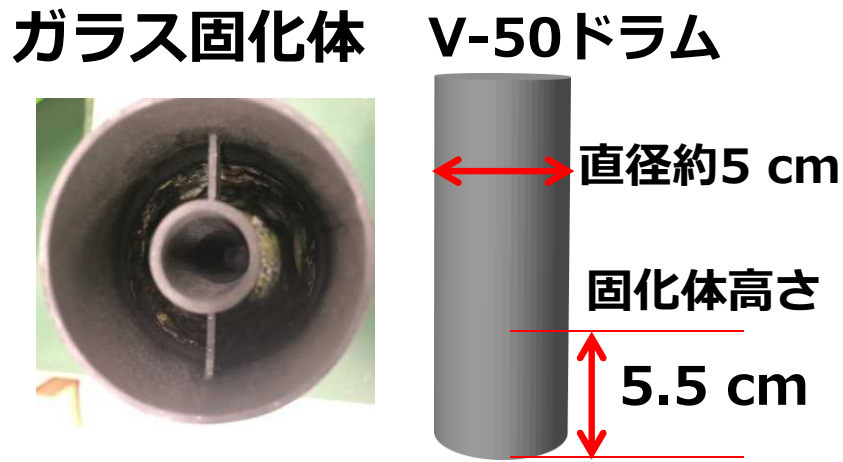


■ 作製温度の影響 (950°Cでの作製)



ガラス固化体密度 : 約2.77 g/cm³

ガラス固化体作成後の気相ガストラップ内pH : 2.87 (固化前7.52) @ 19.7°C



ウォータージェットにより切断



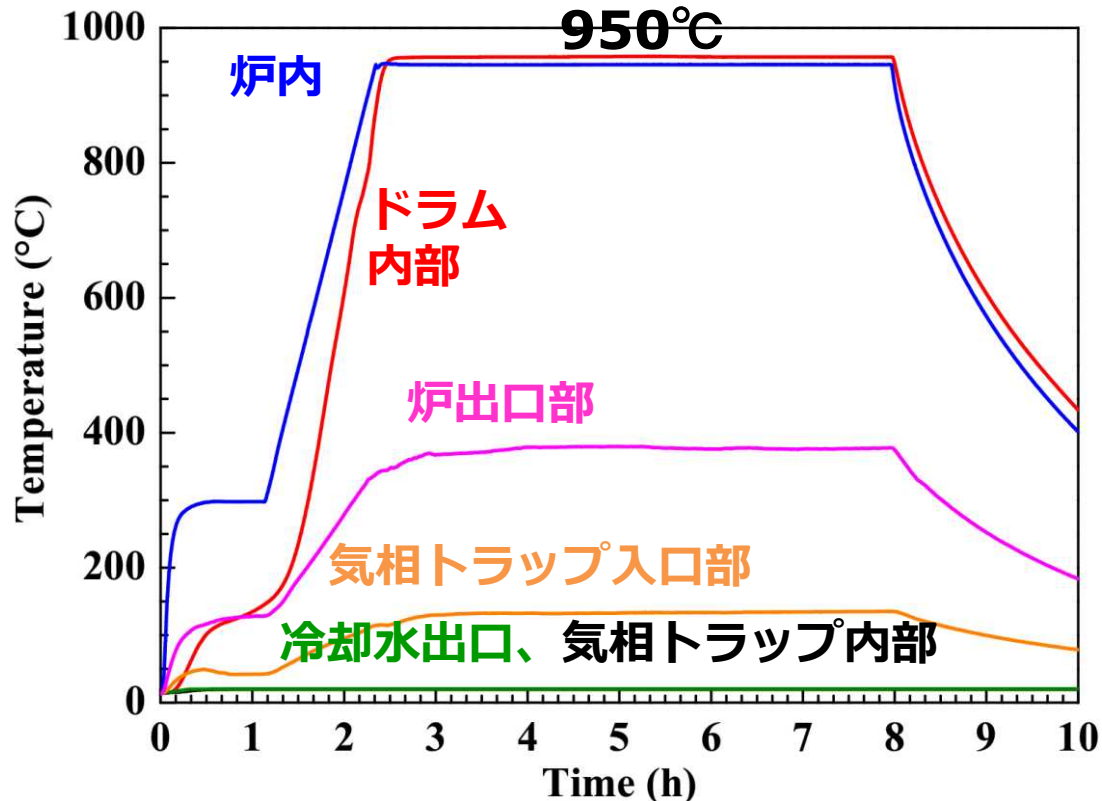
- 950°Cでの作製でガラス化。
- 原料量同条件、作製温度900°CのG22と比較すると気相ガストラップ内pHはより低下→NO_xガス発生は900°Cで3h以上続いていると考えられる。

G25ガラス固化体

Cs_2O 15.9wt%、 Na_2O 2.01wt%
 K_2O 0.93 wt%、 $T=950^\circ\text{C}$



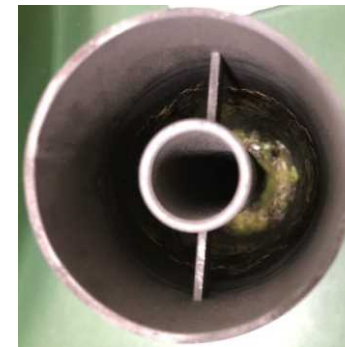
■ 作製温度およびK含有の影響 (950°Cでの作製)



ガラス固化体密度：約 2.77 g/cm^3

ガラス固化体作成後の気相ガストラップ内pH :3.11(固化前7.48)@ 19.6°C

ガラス固化体



V-50ドラム



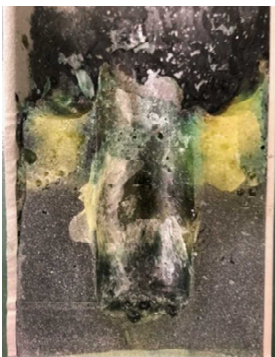
直径 約5 cm

固化体高さ

5.5 cm

(固化前ガラスカレット高さ = 11 cm)

ウォータージェットにより切断



- 概ねガラス化。
- G24との比較から、K含有で相分離傾向
→950での固化体作製においても、Kは均質化を阻害する傾向

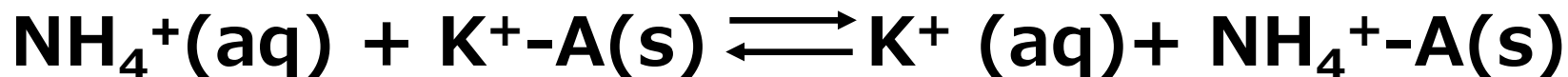
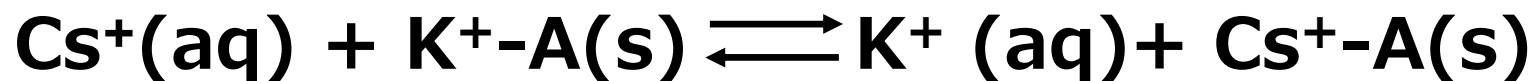
ガラス固化予備試験のまとめ

900℃での作製→Csはポルサイトとしてガラス中に分散保持(コンポジット型固化体)
950℃での作製→固化体はガラス化(ガラス固化体)

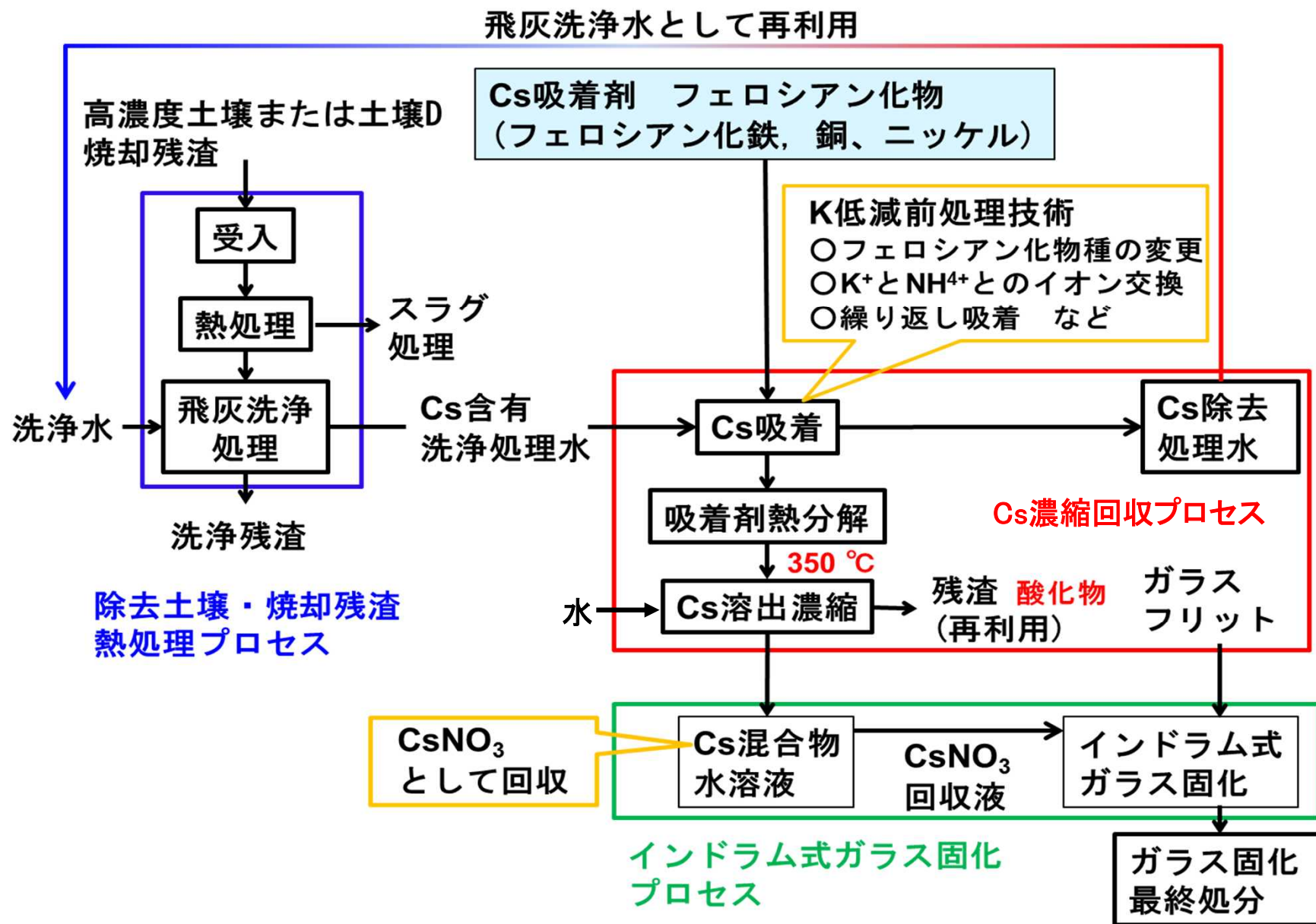
- 飛灰洗浄水中に、多量に含まれる K^+ は、ガラス固化において均質性を阻害し、固化体の相分離傾向を強める
- **Cs⁺吸着量を増やして共吸着するK⁺量を減らし、ガラスへのK⁺移行量低減のための前処理技術の開発**



- フェロシアン化鉄、フェロシアン化銅、フェロシアン化ニッケルなどの吸着剤を用いて、 K^+ より Cs^+ を吸着しやすい吸着材を見出す。
- さらに、フェロシアン化物に吸着した K^+ 量を低減するために、 NH_4^+ によるイオン交換で吸着している K^+ を脱離させる。



インドラム式ガラス固化技術による飛灰洗浄処理水からのCs固定化



模擬飛灰洗浄水の組成及びフェロシアン化物

模擬飛灰洗浄水：Cs及び1000 ppmを超える金属イオン

	mg/L	mol/L
Zn	2100	3.21×10^{-2}
Cs	3.5	2.63×10^{-5}
Na	22000	0.957
K	36000	0.921
Ca	1500	3.74×10^{-2}

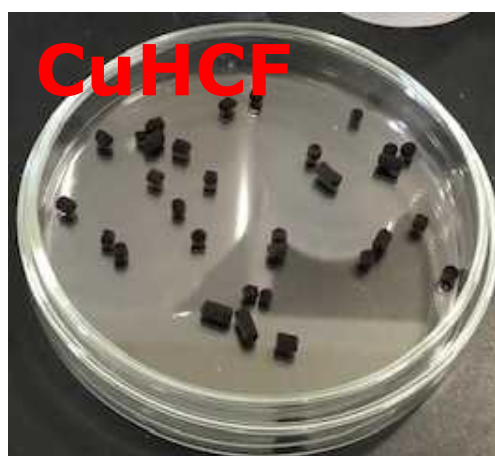
塩化物塩を1 L蒸留水に溶解して作製

試験に用いたフェロシアン化物

フェロシアン化鉄



フェロシアン化銅



フェロシアン化ニッケル



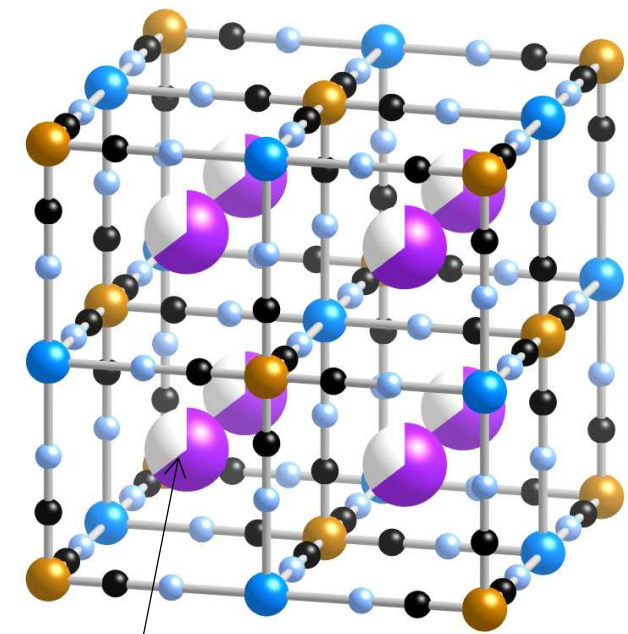
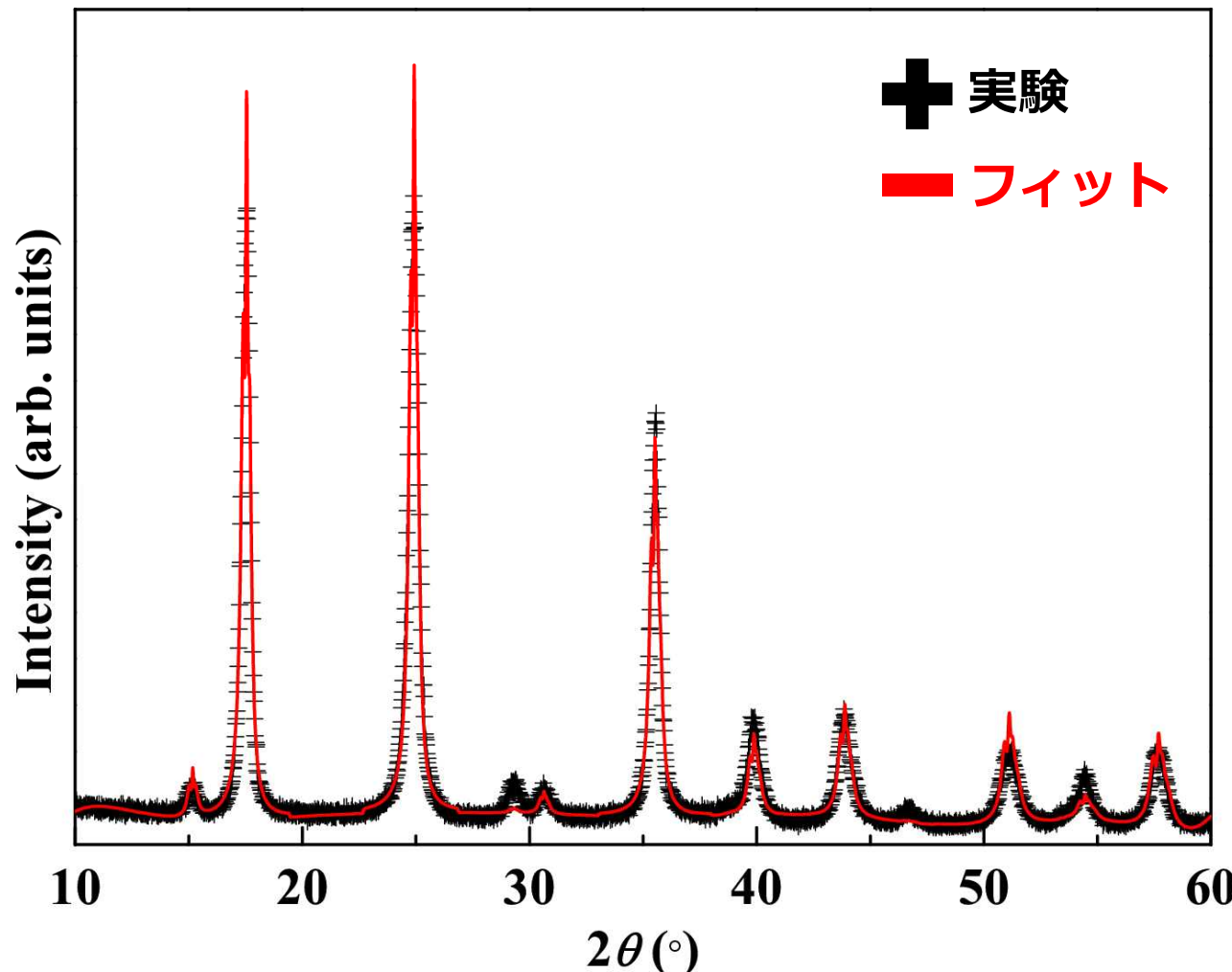
NiHCF吸着剤の合成と構造解析



粉末XRDパターンとリートベルト解析



Fm-3m



K:空隙(4c)サイトの
64.8 %を占有

結晶子サイズ 33 nm
格子定数 1.0694 nm¹⁷

約0.5 nmの空隙を有するフェロシアン化物構造

回分式吸着試験（吸着剤 1g / 模擬飛灰洗浄水 1L）

模擬飛灰洗浄水 1 L, 吸着剤 1 g (固液比 = 1000)

5 h, 220 rpmで攪拌、ICP-AESで濾液中の非吸着成分を分析

金属イオン	吸着率 (%) PB-MC	吸着率 (%) CuHCF	吸着率 (%) NiHCF
Zn ²⁺	6.8	6.2	7.8
Cs ⁺	(100)	(100)	(100)
Na ⁺	5.6	9.2	2.6
K ⁺	2.4	1.6	0.6
Ca ²⁺	1.5	4.2	0

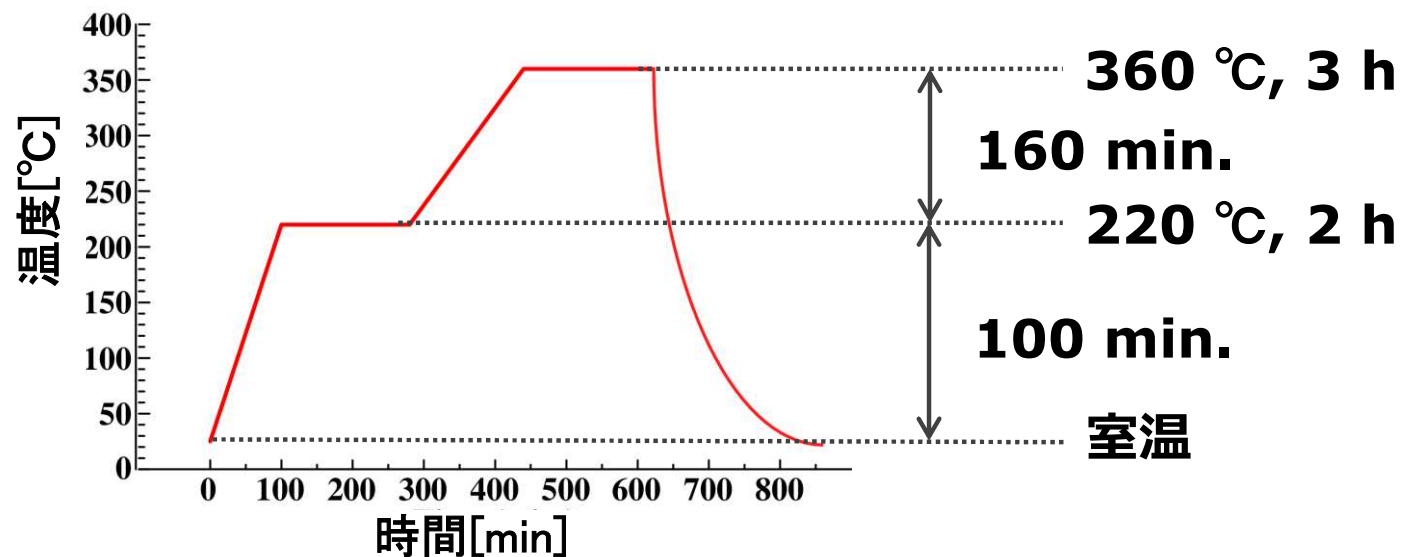
- Zn: いずれの吸着剤もわずかに吸着(骨格置換型、燃焼後はZnOになると思われる)
- Csはいずれの試料ND: 吸着剤1gによる試験では全量吸着
- K吸着量は、CuHCFが最も少ない。
- マトリックス中のNa, K量が多く、定量性に欠けるため、燃焼溶出後の元素分析から再度定量する。

Cs吸着フェロシアン化物の燃焼試験

燃焼試験用ロータリーキルン炉



Cs吸着後吸着剤の燃焼試験温度プログラム



燃焼温度プログラム
はこれまでのPB燃焼
試験の知見から決定

Cs吸着フェロシアン化物の燃焼・溶出試験

- Cs吸着フェロシアン化物（1 g）の燃焼試験後、熱分解残渣に100 mL蒸留水を加え、24h, 100 rpmで振盪溶出
- 濾過(洗浄水100mL)により固液分離後、溶出液の金属組成を分析

フェロシアン化金属	Zn (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Cs (mg/L)	K/Cs比
PB-MC	36.7	25.9	172.3	30.0	9.8	17.6
CuHCF	0	13.9	60.4	0	13.4	4.50
NiHCF	0	5.5	18.4	0	17.1	1.08

- Ni系でK/Csの分配比が最も良く、Cs : K = 1 : 1程度
- K/Cs比は、PB-MCで17.6、CuHCFで4.5程度

Cs/K濃縮係数 $K_{Cs/K}$ の評価

模擬飛灰洗浄水と溶出液のCs⁺、K⁺濃度を測定し、その結果からCs/K濃縮係数 $K_{Cs/K}$ を求めた。



	Cs 初期濃度 (mol/L)	K 初期濃度 (mol/L)	初期濃度比 [K]/[Cs]	溶出Cs濃度 (mol/L)	溶出K濃度 (mol/L)	Cs/K濃縮係数 $K_{Cs/K}$
PB-MC	2.91×10^{-5}	0.921	31636	1.48×10^{-5}	8.81×10^{-4}	529
CuHCF	2.73×10^{-5}	0.921	33701	2.02×10^{-5}	3.09×10^{-4}	2203
NiHCF	2.61×10^{-5}	0.921	35245	2.57×10^{-5}	9.40×10^{-5}	9625

NH₄⁺処理と2回目吸着試験

吸着燃焼試験後、熱分解残渣に100 mL蒸留水を加え、24h, 100 rpmで振盪溶出。
濾過(洗浄水100mL)により固液分離後、溶出液をICP-AES, MSで分析。

	Na (mg/L)	K (mg/L)	Cs (mg/L)	K/Cs比 NH ₄ 処理前後
PB-MC NH ₄ ⁺ 処理後	0.5	0.9	8.4	17.6→ 0.11
CuHCF NH ₄ ⁺ 処理後	0.5	0.4	13.8	4.5→ 0.029
PB-MC 2回吸着	12	67	25.5	2.6
CuHCF 2回吸着	5.2	51	55.6	0.92

○NH₄⁺の後処理によりCsはKの9.3倍(PB-MC), 34.5倍(CuHCF)を達成



溶出試験後の固体残渣中の元素分析

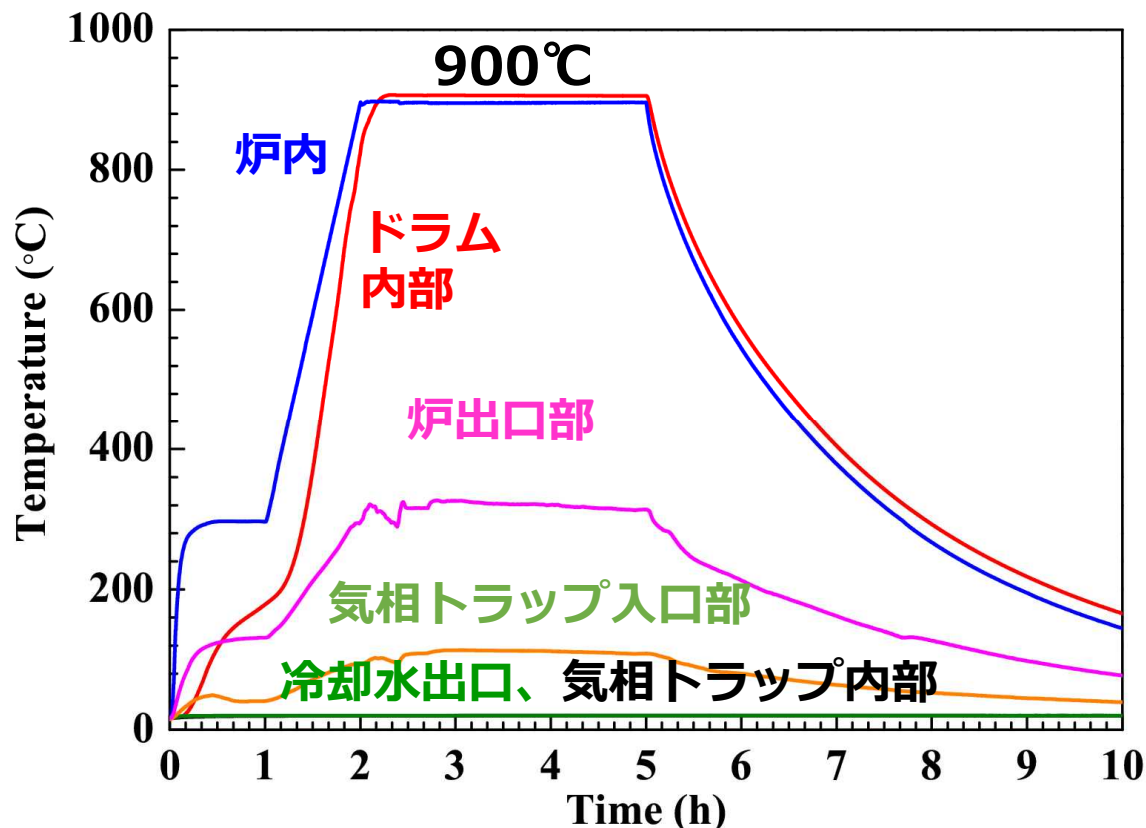
固液比1000での吸着試験を実施した各種吸着剤について、燃焼・溶出試験後の固体残渣に含まれる元素をXRFで分析

	PB-MC残渣 mass%	CuHCF残渣 mass%	NiHCF残渣 mass%	
Cs	0.0454	0	0	飛灰洗浄水由来
Na	10.9	10.1	11.3	
K	3.02	2.44	2.56	
Ca	0.478	0.225	0.204	
Zn	12.6	6.37	10.3	
Cl	5.32	4.05	4.75	
Fe	66.9	26.9	31.6	
Cu	0	47.7	0	
Ni	0	0	38.9	

水による振盪溶出で全量回収可能。

ガラス固化試験 G31 (Cs/K) = 5

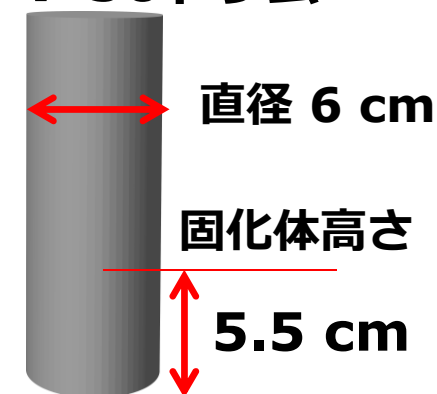
ガラス300 g, Cs 10 wt%, K 2 wt%, Cs/K = 5



ガラス固化体密度 : 約2.77 g/cm³

ガラス固化体作成後の気相ガストラップ内pH : 4.57(固化7.01)@19.3°C

ガラス固化体 V-50ドラム



(固化前ガラスカレット高さ = 11 cm)

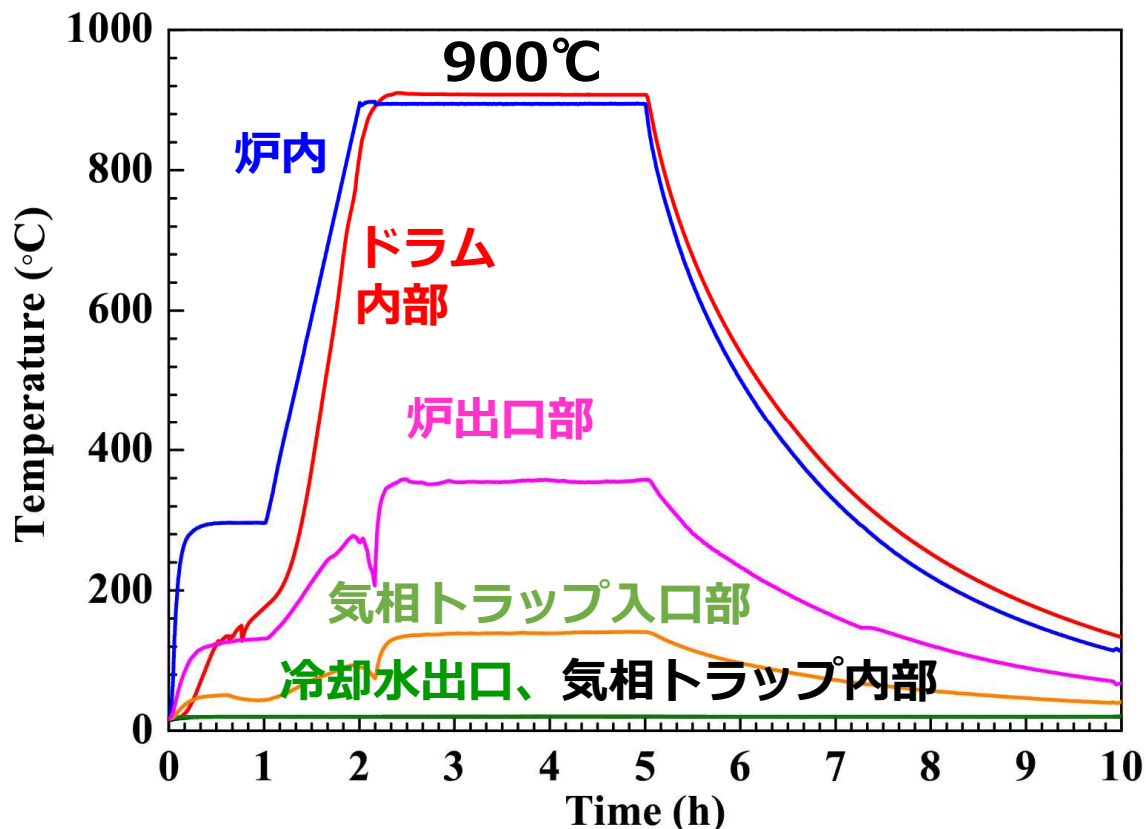
ウォータージェットにより切断



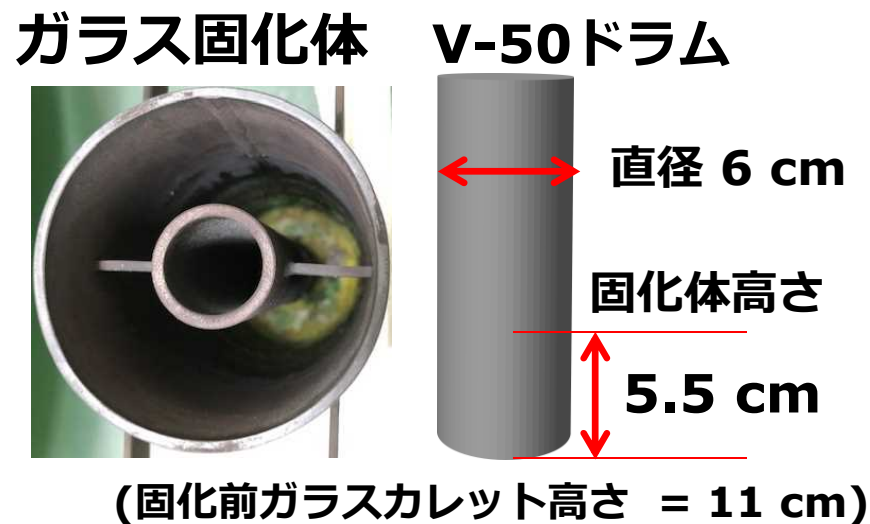
- 均質なポルサイト結晶含有ガラス
- Csを10 wt%(対ガラス)程度に押さえれば、Kを1/5程度含有していても均質なハイブリッド固化体が900°Cで作製可能

ガラス固化試験 G32 (Cs/K) = 2

ガラス300 g, Cs 10 wt%, K 5 wt%, Cs/K = 2



ガラス固化体密度 : 約2.77 g/cm³
ガラス固化体作成後の気相ガストラップ内pH : 3.71 (固化前7.02) @ 20.1°C



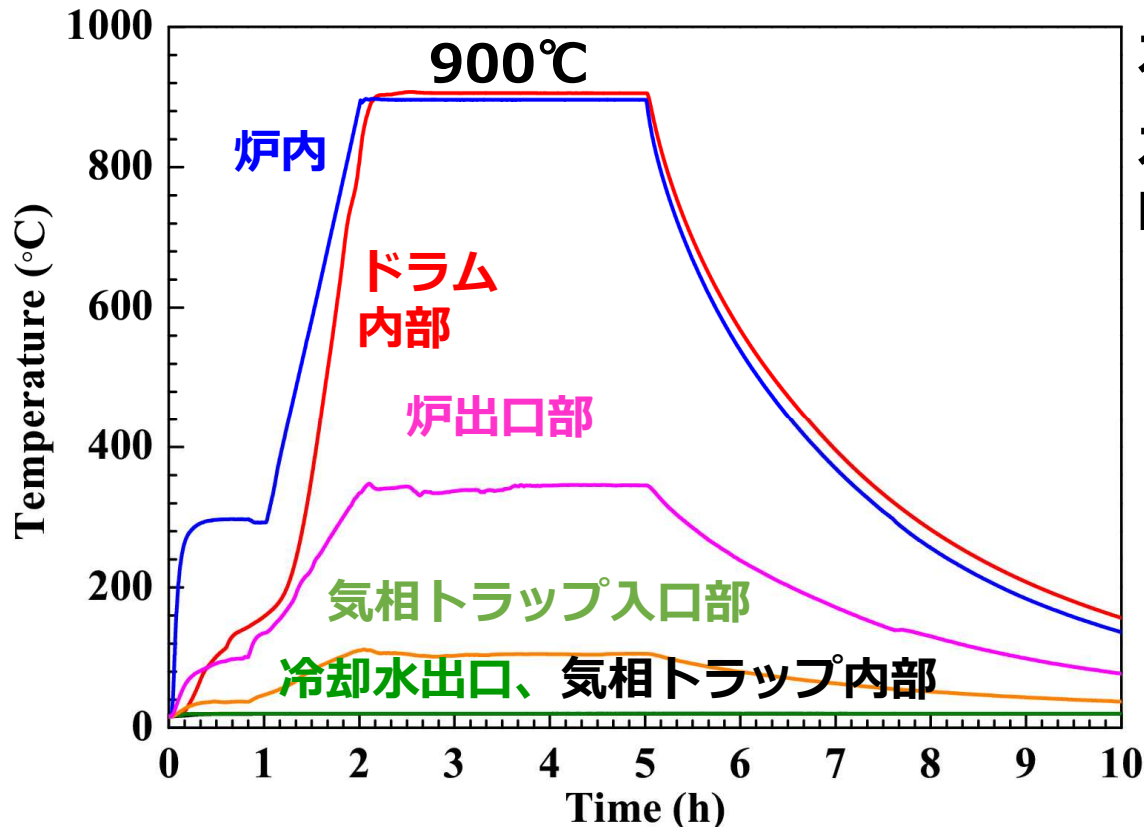
ウォータージェットにより切断



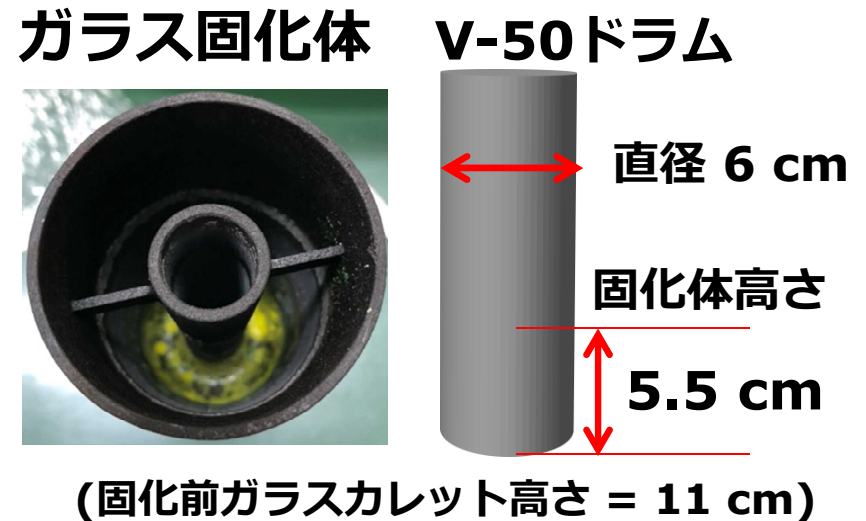
- 均質なポルサイト結晶含有ガラス
- Kを5 wt%(対ガラス) まで増量すると、ポルサイト成分は減少し、よりガラス成分が増加化する傾向にある

ガラス固化試験 G33 (Cs/K) = 1

ガラス300 g, Cs 10 wt%, K 10 wt%, Cs/K = 1



ガラス固化体密度 : 約2.77 g/cm³
 ガラス固化体作成後の気相ガストラップ内pH : 3.63(固化前7.01)@20.0°C



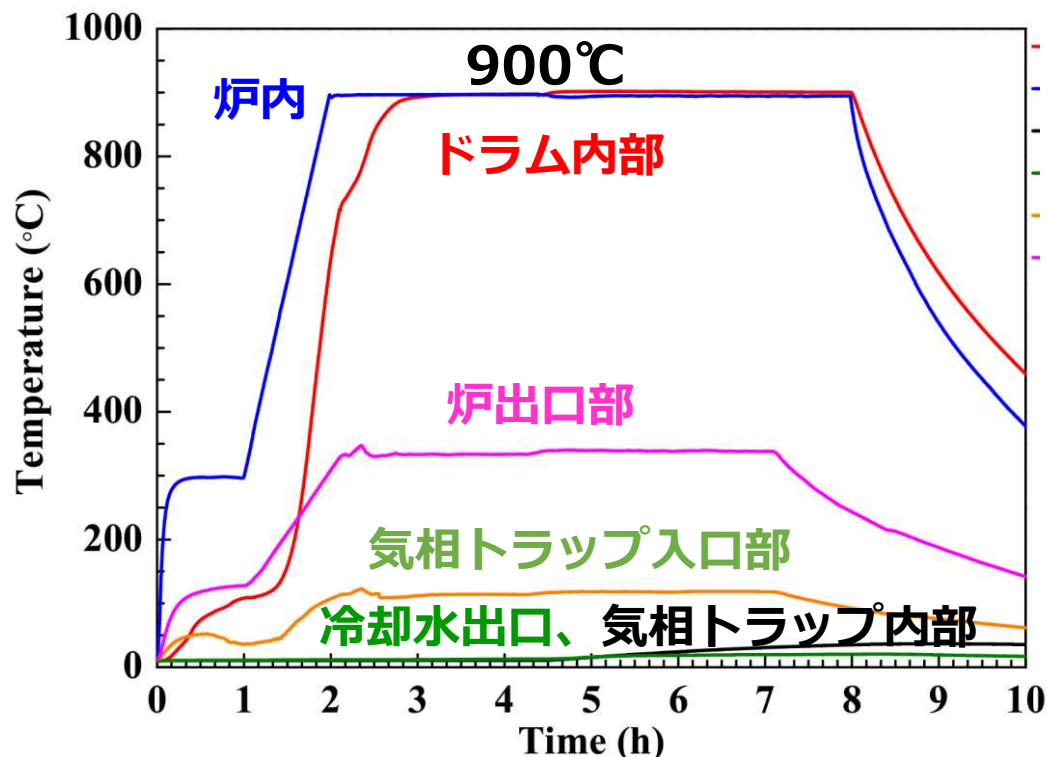
ウォータージェットにより切断



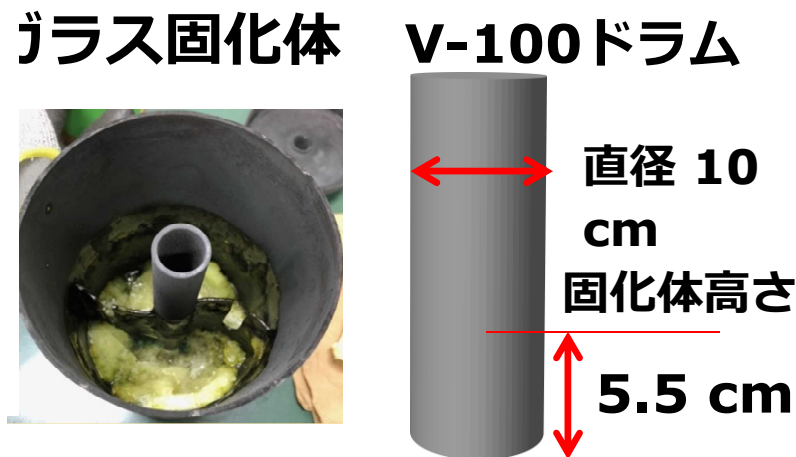
- 均質なガラス
- Kを10 wt%(対ガラス)まで増量すると、ポルサイト成分はかなり減少し、ガラス単一成分化する傾向にある。

ガラス固化試験 G331 (Cs/K) = 34.5

ガラス1200 g, Cs 15 wt%, K 0.44 wt%, Cs/K = 34.5 (CuHCFNH₄⁺後処理)



ガラス固化体密度 : 約2.77 g/cm³
ガラス固化体作成後の気相ガストラップ
内pH : 3.11(固化前7.10)@16.7 °C



(固化前ガラスカレット高さ = 11 cm)

ウォータージェットにより切断

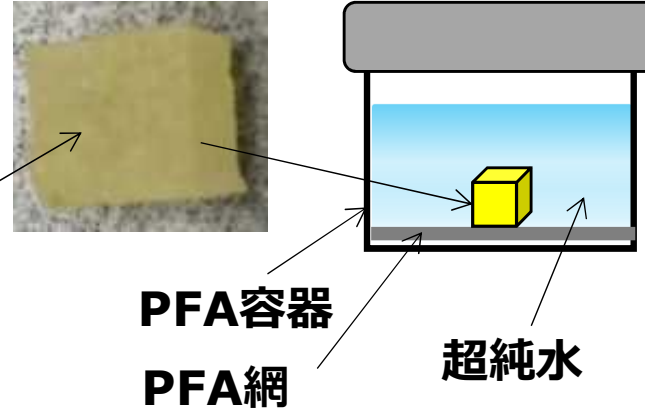
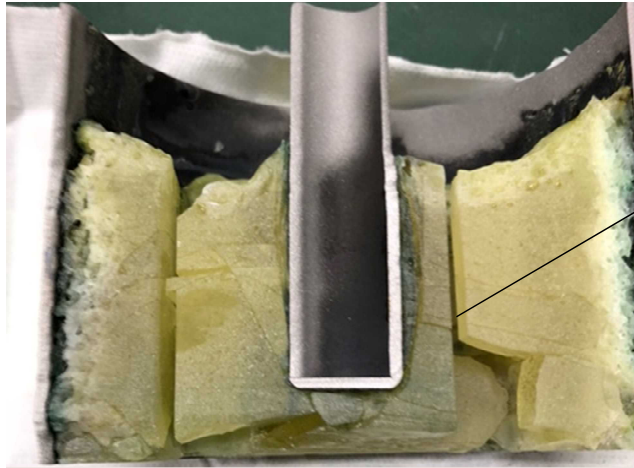


- 均質なポルサイト微結晶含有ガラス固化体
- CuHCF吸着NH₄⁺後処理したCs混合物水溶液組成を用いれば、Csを15wt%まで高充填化可能

G311ガラス固化体 耐水性試験

中央部から1 cm角立方体を切り出し

浸出試験条件



ANSI/ANS-16.1-2019
 T = 20 °C
 浸出液交換頻度：
 30秒、1時間、3時間、6時間、
 1日、2日、3日、4日、5日

○ **規格化浸出率 : 3.9×10^{-6} g/cm²/day**

セメントやセラミックス固化体と比較して、4桁程度小さい値を達成

$$L = \log\left(\frac{1}{D_e}\right) D_e = \frac{\pi}{4} m^2$$

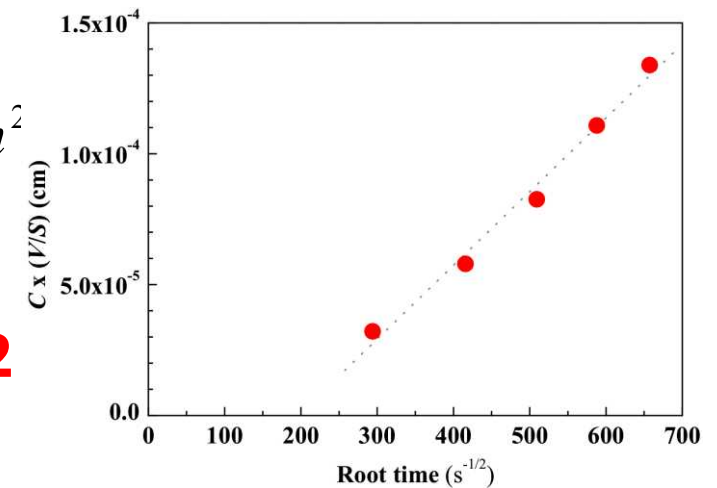
D_e : 有効拡散係数

○ **浸出指数 L値 : 13.2**

浸出試験前後のG311固化体重量変化

表面積 (cm ²)	5.89
試験前重量 (g)	2.3969
試験後重量 (g)	2.3967

浸出試験後0.2 mgの重量減少



L値 6 以上で低レベル放射性廃棄物の固化体として有効

→非常に高い耐水性を有し、Csの安定固化が可能

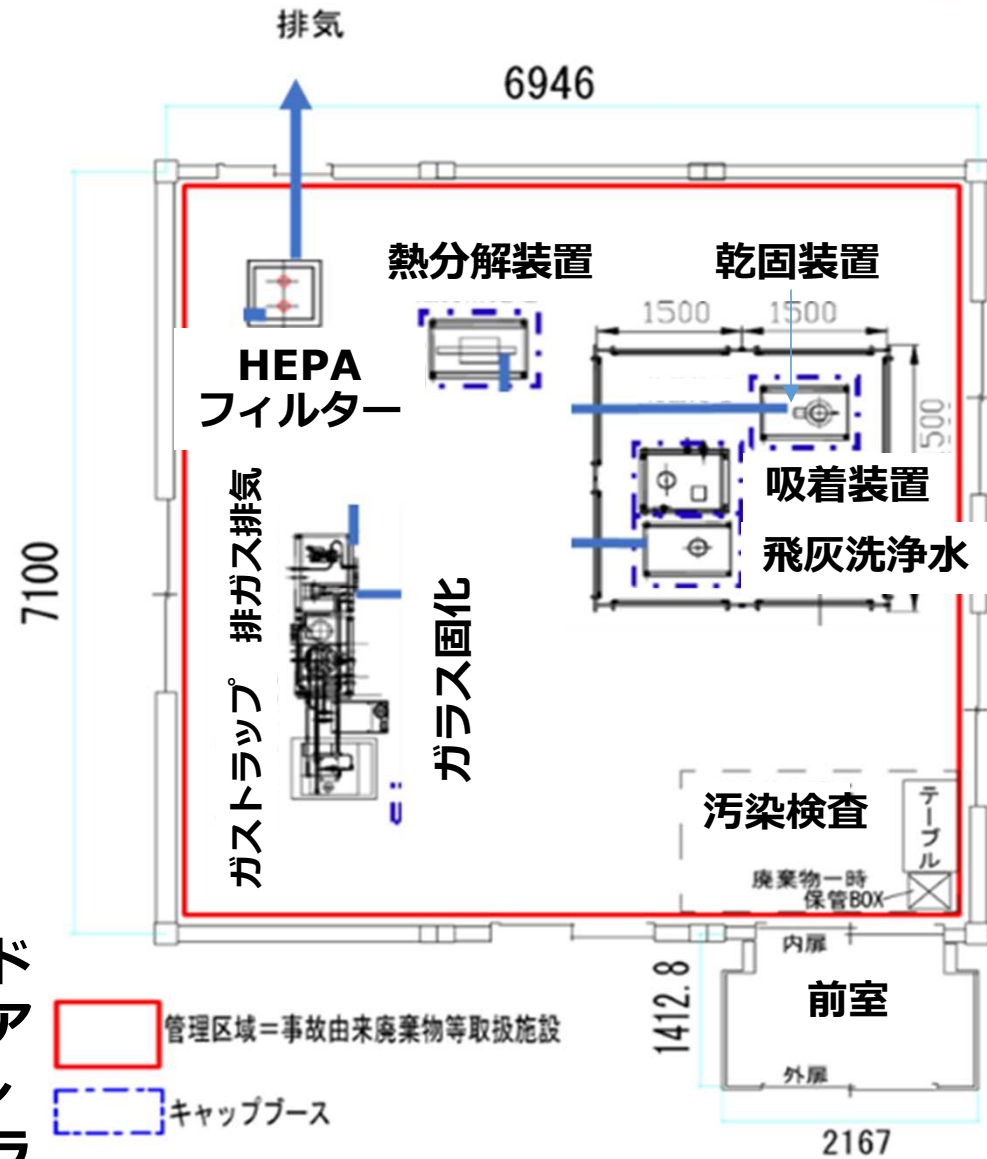
→コンポジット型固化体は、外部へのCsの浸出に対して、

ポルサイト結晶とガラスの2重の防壁が存在することで、高い耐水性



試験室全景

中間貯蔵施設区域内の技術実証フィールドに仮設建屋を建設し、各工程（フェロシアン化物へのCs吸着工程、Cs吸着フェロシアン化物の熱分解・水洗浄工程、インドラム式ガラス固化工程）を実施するのに必要な試験機材を設置した。

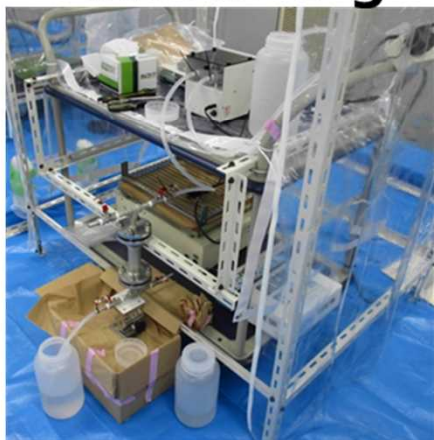


ホット試験室の構成

ホット試験の試験フロー

吸着

5mL/min.
CuHCF 5 g



燃焼

220 °C, 2 h
360 °C, 2 h



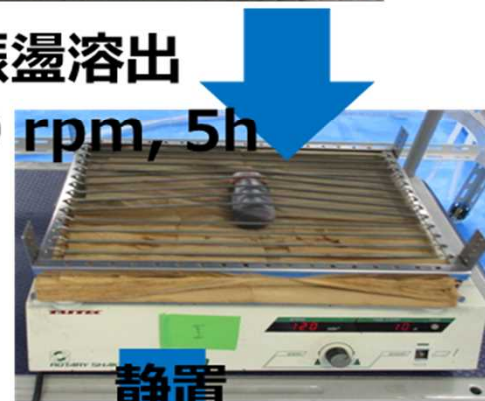
燃焼後

CuHCF吸着剤



振盪溶出

100 rpm, 5h



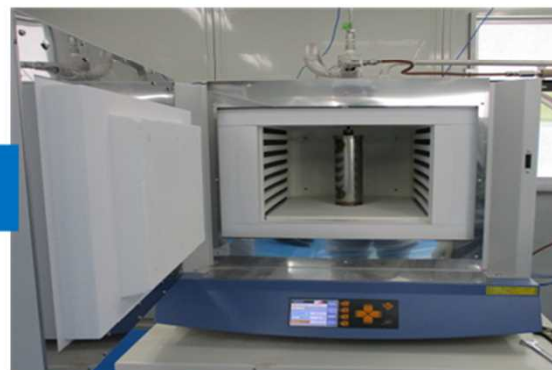
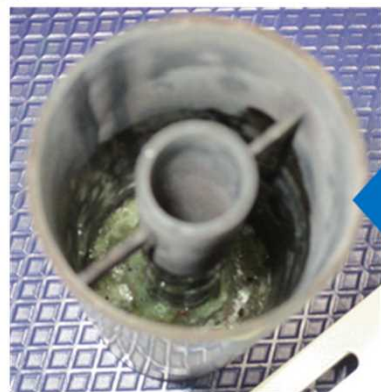
静置



固液分離



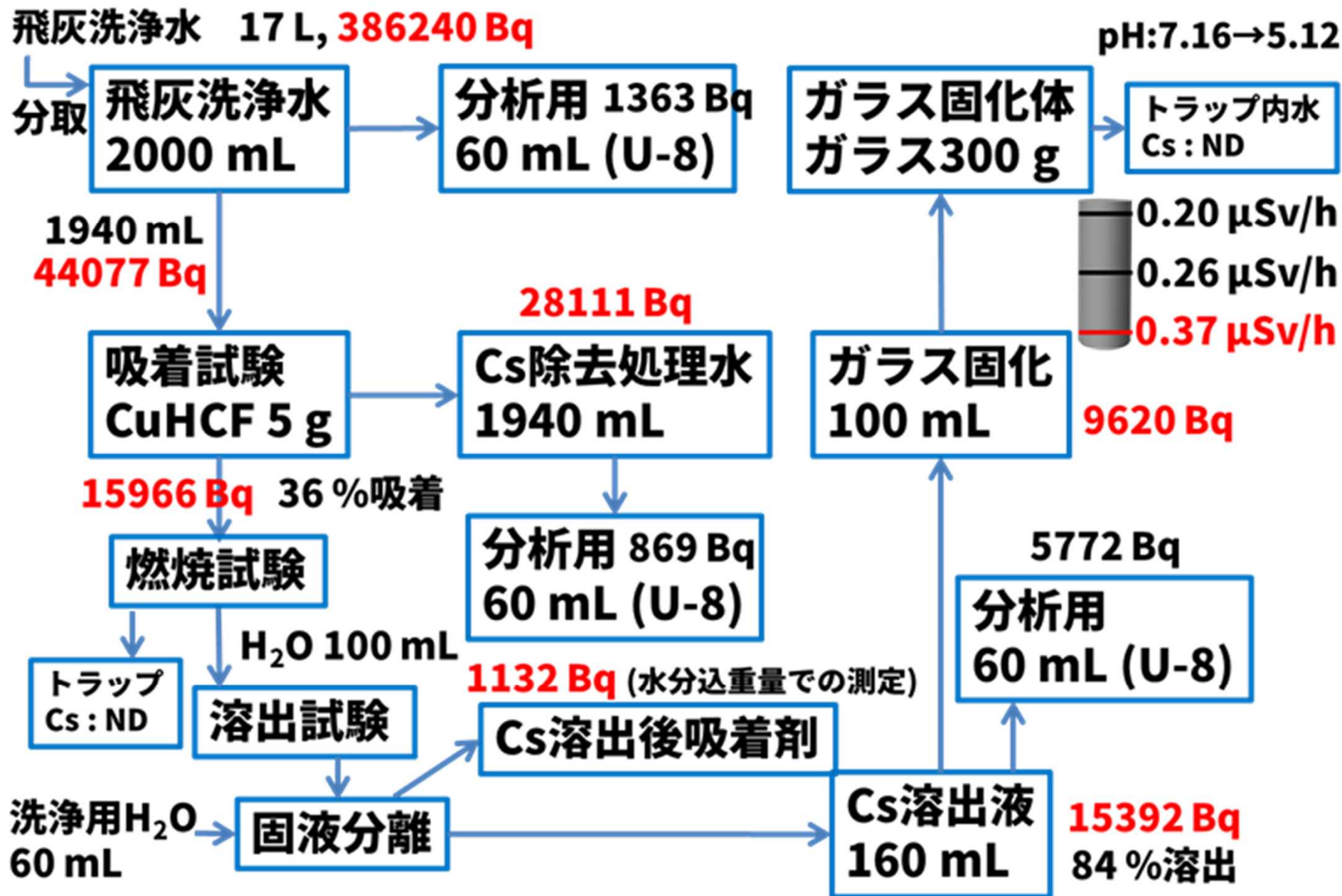
ガラス固化 ガラス300 g + コールドCs
30 g + ホット溶出液 900 °C, 3 h保持



乾固



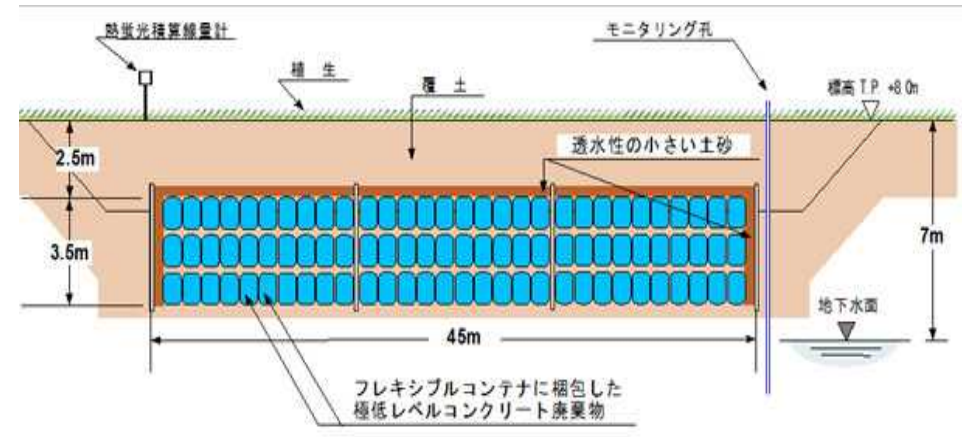
ホット試験 放射能収支



浅地層処分（トレンチ処分、ピット処分）

トレンチ処分（100MBq/ton以下）

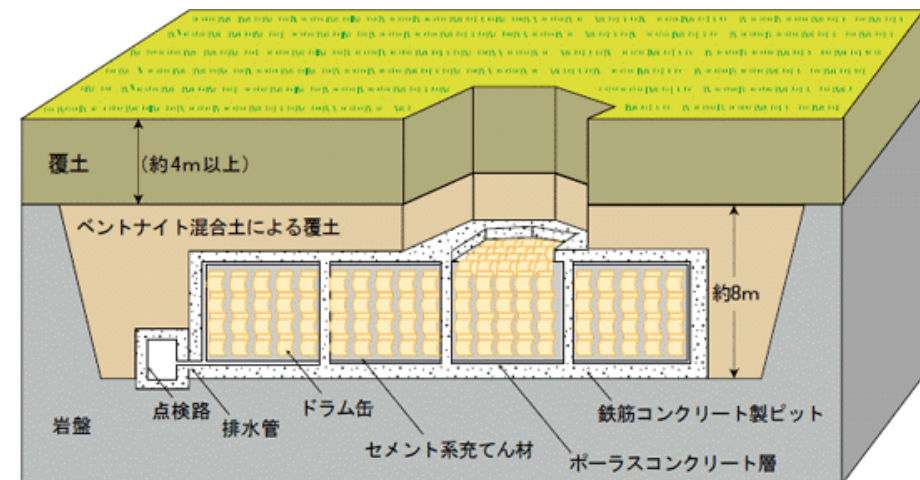
- 容器に**固型化しない**放射性廃棄物を人工バリアのない廃棄物埋設地に浅地中処分する
- 天然バリアによる遮蔽機能・移行抑制



トレンチ処分

ピット処分（100TBq/ton以下）

- 容器に**固型化した**放射性廃棄物を人工バリアを設置した廃棄物による浅地層処分
- 人工バリアの閉じ込め機能、天然バリアの移行抑制機能
- 人工バリアと天然バリアの遮蔽機能



ピット処分

飛灰洗浄水から作製したCs含有ガラス固化体の処分

- 灰洗浄によりCsは全て洗浄水に溶出、洗浄水は飛灰量の5倍量 (**9.6万m³**)
- 土壌推定処理量 (環境省ケースⅣ 物質収支詳細数値) 65万tを (比重1として) 採用し、灰処理と同様な飛灰組成、量、および灰洗浄水組成、量と仮定(土壌処理の場合の洗浄水は**27万m³**) **合計36.6万m³**
- 飛灰の放射能濃度24万Bq/kg、灰洗浄水に溶存するCs 3.5 g/m³
- 実機でのガラス充填量を150 kgとし、Cs充填量を10 wt% (ケース①) および15 wt% (ケース②) と想定

含有Cs (g/m ³)	Cs回収総量 (kg)	イオンドラム本数 ケース① (本)	イオンドラム本数 ケース② (本)
3.5	1281	86	57

全Csの放射能濃度	ガラスに対してのCs含有量 10 wt% 15 kg-Cs (ケース①)		ガラスに対してのCs含有量 15 wt% 22.5 kg-Cs (ケース②)	
	GBq/kg-固化体	TBq/ドラム	GBq/kg-固化体	TBq/ドラム
68.6	6.83	1.03	10.2	1.54

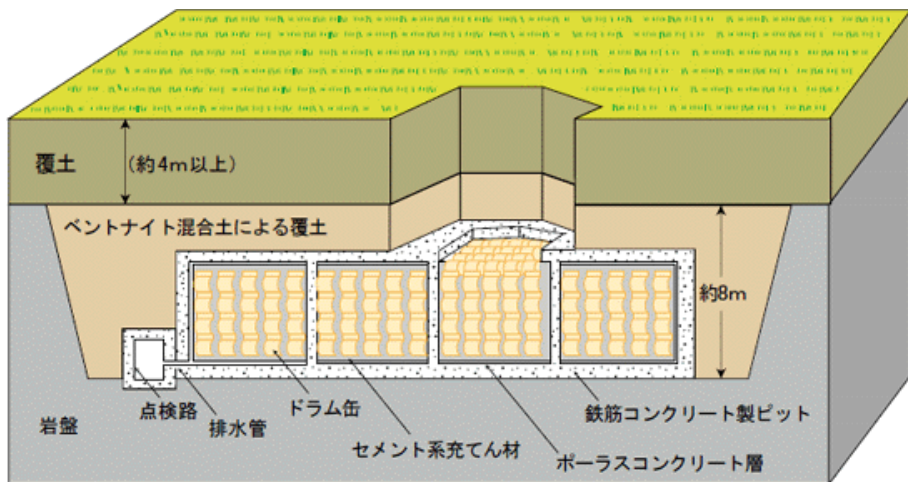
- Cs含有量を3.5 g/m³と想定すれば、灰、土壌処理の最終処分形態としてのイオンドラム数量は**100本以下**。低レベル廃棄物として**ピット処分可能**。
- ガラスの比重2.5t/m³、ケース①のガラス体積5.16m³→**7万分の1**

飛灰洗浄水から作製したCs含有ガラス固化体の処分

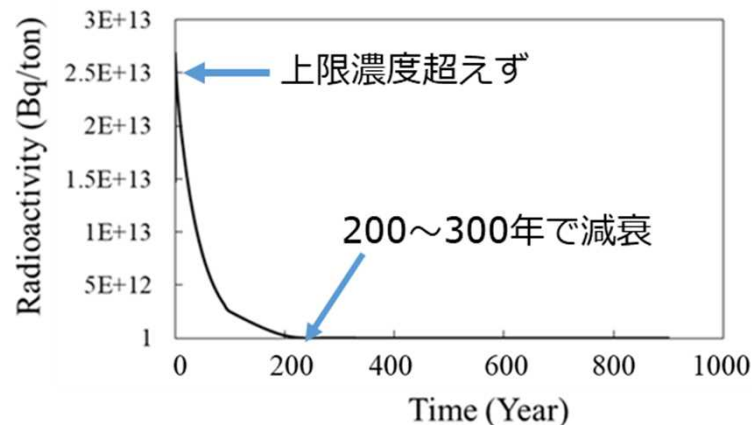
● **ピット処分**：上限濃度：Cs-137 (100TBq/ton)

● 200Lドラム缶充填ガラス固化体を処分を考える。

● ドラム缶当たり6.75gの放射性Cs含有する時（含有率0.001wt%）のドラム缶の放射線量の時間変化は



浅地中コンクリートピット処分の概念図

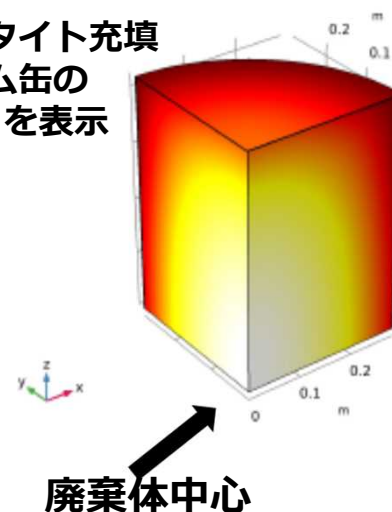


● **ピット処分の最大放射線量を上回らず、アパタイト充填ドラム缶を処分できる。**

● 放射性Cs含有アパタイトを充填したドラム缶の発熱量を以下の条件で計算。

- ✓ 廃棄体：200Lドラム缶（内径：0.285m、厚み：2mm、外径：0.287m、高さ：0.844m、密度：7850 kg/m³、
- ✓ **境界条件：ドラム缶より外側全方位断熱条件**
- ✓ **廃棄体1本当たりの放射性Cs積載量：0.32g程度**

アパタイト充填ドラム缶の1/8を表示



900年後のドラム缶の温度分布

放射性Cs 充填量	中心温度
6.75g	1140℃
1.35g	242℃
0.68g	130℃

全方位断熱という最も厳しい条件でも、放射性Cs含有量1.35g（含有率0.0002wt%）以下であればガラス固化体の中心温度はガラス転移温度（525℃）には到達せず、ガラス状態を安定に維持できる。

コールド試験

- Cs/K濃縮係数 PB-MC:529, CuHCF:2203, NiHCF:9625
- NH_4^+ 処理により、溶出液組成でCs/K = 9.33 (PB-MC), 34.5 (CuHCF)を達成
- 水による振盪・溶出操作により、吸着剤燃焼残渣から吸着Csの全量を回収可能
- Cs充填量を対ガラスで10 wt%にすれば、Cs/K=1程度までK含有しても均質な固化体が作製可能
- CuHCFで吸着、 NH_4^+ 後処理 (Cs/K= 34.5)により得たCs水溶液組成を用いたガラス固化体作製において、均質なポルサイト含有ガラス固化体の作製に成功。
- 作製した固化体は非常に高い耐水性を有し、Csの安定固化が可能（規格化浸出率： 3.9×10^{-6} g/cm²/day, L値：13.2）。規格化浸出率において、他の低温固化技術であるセメントやセラミックス比較して、4桁程度小さい値を達成

ホット試験

- インドラム式ガラス固化プロセス一連の試験を実施
- 放射能収支のずれは3%程度(→吸着剤残渣の水分量を1.8 g程度と仮定すれば一致)であり、放射性Csの完全なトレーサに成功

物質収支・最終処分

- Cs含有量を3.5 g/m³と想定すれば、灰、土壌処理の最終処分形態としてのインドラム数量は100本以下あり、低レベル放射性廃棄物としてのピット処分可能