

(技術資料)

# HIP 法による放射性ヨウ素含有廃棄物の岩石固化技術

## HIP Rock Solidification Technology for Radioactive Iodine Contaminated Waste



和田隆太郎\*  
Ryutaro Wada



西村 務\*  
Tsutomu Nishimura



栗本宜孝\*\*  
Yoshitaka Kurimoto



今北 毅\*\*(工博)  
Dr. Tsuyoshi Imakita

To reduce the rate of radioactive explosion from radioactive iodine contaminated waste, a HIP (Hot Isostatic Pressing) solidification method has been developed for iodine filter (silver silica gel) waste. In solidified waste manufactured at 750 (treatment temperature), 100MPa (treatment pressure) using HIP treatment, the base material is transformed from silica gel to high density and high compression strength quartz. In the simulated test, a standardized leaching rate of I and Si was about  $10^{-7}$  to  $10^{-8}$ g/cm<sup>2</sup>/day, respectively, was achieved with HIP "rock" solidified waste in groundwater.

まえばき = 原子力発電所で発生する使用済燃料の再処理工場では、オフガスから放射性ヨウ素・129 及び・131 が回収される予定である<sup>1)</sup>。放射性ヨウ素・131(半減期8.05日)は短時間で減衰してキセノン・131 となるが、長半減期核種である放射性ヨウ素・129 (I・129) は、ほとんど減衰しないため銀系吸着材を使用したヨウ素フィルタで回収される予定である。そのため、I・129 を多く含有した固体廃棄物として、使用済銀系吸着材(以降、廃銀吸着材)が発生する。I・129 は半減期が1570万年と長い為、将来的に廃銀吸着材は地下深部の処分場に埋設し、人間生活圏から隔離することによって、安全が確保される見通しが報告されている<sup>2)</sup>。

ヨウ素フィルタはI(ヨウ素)を化学吸着により除去するため、廃銀吸着材中のI・129 はほとんどAgI(ヨウ化銀)として存在する<sup>3)</sup>。処分環境で予想される還元性雰囲気下では、廃銀吸着材が地下水と接触するとAgIはAg<sup>0</sup>(金属銀)に還元され、I(ヨウ素イオン)が地下水中に溶解する<sup>4)</sup>。溶解したIは、岩盤及び処分場の充填材料(セメントなど)への吸着率が低いことから、I・129 は人間生活圏に移行し易い。上述の背景により、超ウラン元素を含む廃棄物(TRU 廃棄物)の地層処分場の予備的安全評価においては、長半減期であるI・129 が被ばく線量ピークを支配し、寄与が大きいと報告されている<sup>2)</sup>。

日本では、I・129 が放射性廃棄物処分における安全性評価の上で重要な核種であると評価されており、廃銀吸着材中のヨウ素固定化技術を開発し、I・129 を長期間保持することが非常に重要な課題であると認識されている<sup>2)</sup>。

本報は、天然の火成岩の形成過程と同様の高温高压条件を地上で再現するHIP(Hot Isostatic Pressing: 熱間等方圧加圧)法<sup>5)</sup>による岩石状の廃銀吸着材固化体の作製方法と性状評価の結果、及びそのヨウ素保持性能について述べる。

### 1. 対象廃棄物と処理方法

対象廃棄物としたヨウ素吸着材は、非晶質SiO<sub>2</sub>ゲルを球状に成形し、硝酸銀を添着させた銀シリカゲル("Ag-S<sub>GL</sub>")である<sup>3)</sup>。

処理方法は、廃銀吸着材をそのまま処理して固化体を得ることのできるHIP法を選択した。HIP法は、天然事象の例から長期間安定な岩石に比較しうる固化体を得ることが可能であり、高温処理中に高压条件を維持することによりIの揮発(オフガス系への移行)を防止し、2次廃棄物を著しく低減できる。HIP法の原理図を図1に、装置の外観を図2に示す。

産業界において、HIP法は緻密で高強度なセラミックを製造する設備として多く用いられており、高強度切削工具などの高強度材料、粉末冶金歯車などの高靱性材

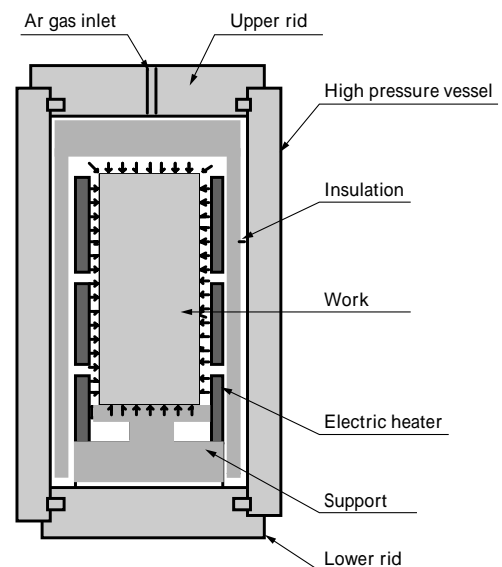


図1 HIP法の原理<sup>5)</sup>  
Fig. 1 Principle of HIP method<sup>5)</sup>

\*エンジニアリングカンパニー 原子力本部 技術部 \*\*磯コベルコ科研 環境化学事業部



図2 HIP装置の外観  
Fig. 2 Overview of HIP equipment

料，フェライト磁気ヘッドなどの電子部品が製造されている<sup>5)</sup>。また，地球科学の研究分野においては，HIP処理したケイ酸塩は水分含有量に応じて結晶質または非晶質のマトリックス構造となることより，高温・高圧環境である地下深部でのケイ酸塩鉱物などの変成・続成作用の研究に活用されている<sup>6)</sup>。

## 2. HIP法による岩石固化体の作製方法と性状評価

HIP法による廃銀吸着材の岩石固化処理試験は，以下の方法で行った。固化処理フローを図3に示す。

対象物を粉碎し，十分に混合する。

対象物を加熱し，ガス成分を放出する。

対象物を金属カプセル（SUS304）に溶接封入する。

金属カプセルのまま熱間等方圧加圧（HIP）処理する。

本固化処理システムでは，前処理プロセスで廃銀吸着材からIを分離しないこと，また廃銀吸着材を充填し密封した金属容器をそのまま処理するため，2次廃棄物の発生量を極小化できるものと考えられる。

### 2.1 模擬対象物の作製

模擬対象物は，Ag・S<sub>GL</sub>に再処理工場と同じ運転条件

表1 銀シリカゲル諸元及び模擬廃銀吸着材の化学組成（ヨウ素飽和吸着後）<sup>2)</sup>

Table 1 Specification and chemical composition of simulated iodine filter waste (After saturated adsorption with iodine)<sup>12)</sup>

| 【Specification】      |                        |
|----------------------|------------------------|
| Item                 | Content                |
| Carrier              | Silica-gel             |
| Composition          | SiO <sub>2</sub>       |
| Holding method of Ag | Adhesion by adsorption |
| Active composition   | AgNO <sub>3</sub>      |
| Adhesion rate of Ag  | 12wt%                  |
| Density              | 0.7 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Shape                | Bead                   |
| Grain size           | 1 ~ 2mm                |
| Special surface area | 60m <sup>2</sup> /g    |
| Adsorption water     | ~ 4wt%                 |

| 【Chemical composition】         |                     |
|--------------------------------|---------------------|
| Element                        | Concentration (wt%) |
| I                              | 12.4                |
| Ag                             | 10.5                |
| SiO <sub>2</sub>               | 76.4                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.3                 |
| CaO                            | 0.1                 |
| MgO                            | 0.2                 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.1                 |
| Total                          | 100.0               |

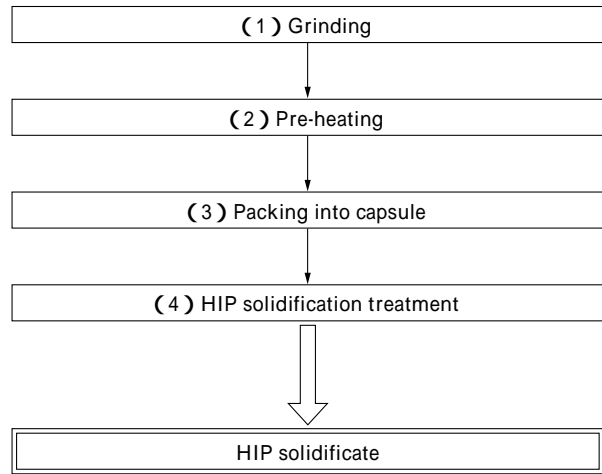


図3 HIP法による固化処理フロー<sup>6)</sup>  
Fig. 3 Rock solidified treatment flow by HIP method<sup>6)</sup>

でヨウ素・125 (I-125) を吸着させて作製した。I-125 吸着前の Ag・S<sub>GL</sub> の諸元及び模擬廃銀吸着材の化学組成を表1に示す。

模擬廃銀吸着材の元素分布分析によれば，Iは均一に吸着していない。固化体の長期安定性をモデル評価するためには均質性の高い方が望ましいため，振動ミルを用いて粉碎・混合した。

### 2.2 固化処理試験方法

評価した試験条件の範囲及び選定したHIP処理条件を表2に示す。ここでは粉碎程度，処理温度，処理圧力などの処理条件をパラメータとした。

昇圧昇温パターンは，Iを揮発させることがないように加圧を先行させた。降圧降温パターンは降温先行とした。保持時間は固化体直径により個別に決定される。本研究で用いた固化体寸法は，直径50mm × 高さ60mm，容積は約0.1lである。過去の実績からは最大容積2.0lまで製作可能である<sup>6)</sup>。得られた固化体の外観写真を図4に，固化体の断面写真を図5に示す。

#### 2.2.1 粉碎程度の選定

前処理工程での粉碎による固化体の均質性向上効果を

表2 HIP 固化処理試験条件<sup>12)</sup>

Table 2 Test condition of HIP solidified treatment<sup>12)</sup>

| Item                       |                       |     | Estimated parameter        | Decided parameter |
|----------------------------|-----------------------|-----|----------------------------|-------------------|
| Pre-treatment              | Evaporation           |     | 480                        | 480               |
|                            | Grinding grade        | μm  | < 40<br>< 250<br>non-grind | < 250             |
| Treatment (Solidification) | Treatment temperature |     | 450<br>600<br>750<br>1 050 | 750               |
|                            | Treatment pressure    | MPa | 100<br>200                 | 100               |
|                            | Treatment time        | h   | 1<br>3                     | > 1*              |

\* Treatment time is decided by the size of solidified waste.



図4 HIP 処理後の HIP カプセルの外観写真<sup>12)</sup>  
Fig. 4 Overview of HIP capsule after HIP treatment<sup>12)</sup>

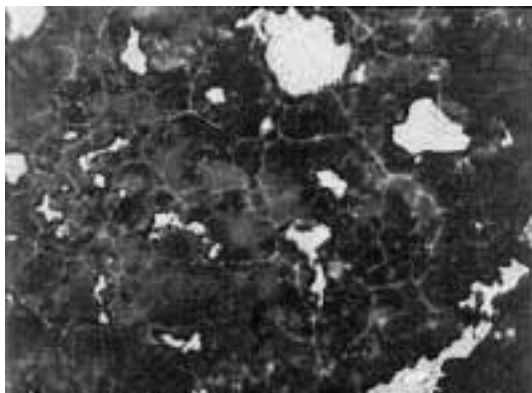


図5 HIP 固化体の断面写真<sup>10),12)</sup>  
Fig. 5 Photograph of horizontal section for HIP solidified waste<sup>10),12)</sup>

調べるために、廃銀吸着材を 40 μm 以下と 250 μm 以下に粉砕し、HIP 固化処理を行った。また比較のために、粉砕しないもの(粒径:2mm)についても実施した。固

化処理条件としては、温度 750 °C、圧力 100MPa、保持時間 3 時間で実施した。

固化体断面をビデオマイクロスコープにより観察したところ、粉砕の有無にかかわらず、いずれの固化体にも割れ・クラックは認められなかった。

EPMA (X 線マイクロアナライザ) により固化体断面の I 分布を分析した。その結果を図 6 に示す。粉砕を施した 2 水準 (40 μm 以下, 250 μm 以下) はともに均質に I が分布していることが確認できた。一方、粉砕しない場合は、I に不均質分布が認められた。これは、供試した銀系吸着材に I が不均一に吸着していることによると考えられる。

以上より、今回の処理条件で HIP 固化処理を行った場合 250 μm 以下に廃銀吸着材を粉砕することにより固化体の均質性は確保できるといえる。以降の試験では、40 μm 以下の粉砕物を用いて固化体を作製した。

### 2.2.2 固化処理温度の選定

固化処理温度は 450, 600, 750, 1 050 °C の範囲で評価した。圧力は 100MPa、保持時間は 3 時間で実施した。作製した固化体について、体積収縮率の測定、ビデオマイクロスコープと SEM (走査型電子顕微鏡) による断面観察及び EPMA による断面内 I 分布調査を行った。

ビデオマイクロスコープにより固化体断面のマクロ観察を行ったところ、1 050 °C で固化処理した固化体にはクラックが認められた。さらに SEM による詳細な断面観察を行い、その結果を図 7 に示す。450, 600 及び 750 °C で固化処理した固化体に割れ・クラックは認められなかった。

他方、I の濃度分布を調べるために固化体断面について EPMA 分析を行った結果を図 8 に示す。固化処理温度

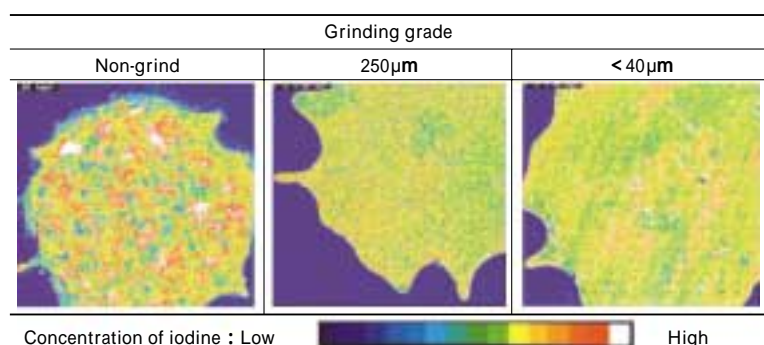


図6 断面 EPMA マッピングによる粉砕程度の評価<sup>6),9)</sup>  
Fig. 6 Comparison with the effect of grinding grain size by EPMA element mapping of horizontal section for HIP solidified waste<sup>6),9)</sup>

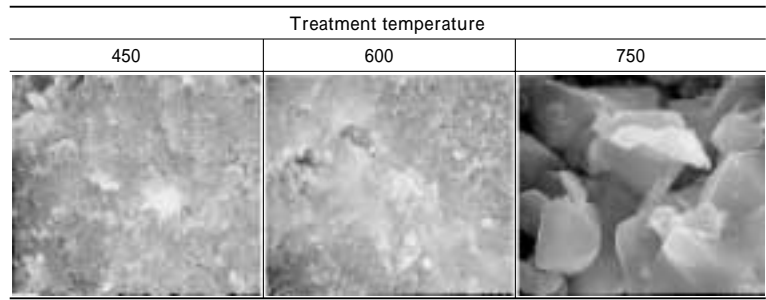


図7 断面 SEM 観察による処理温度の評価<sup>6),9)</sup>  
 Fig. 7 Comparison with the effect of HIP treatment temperature by SEM micrograph of horizontal section for HIP solidified waste<sup>6),9)</sup>

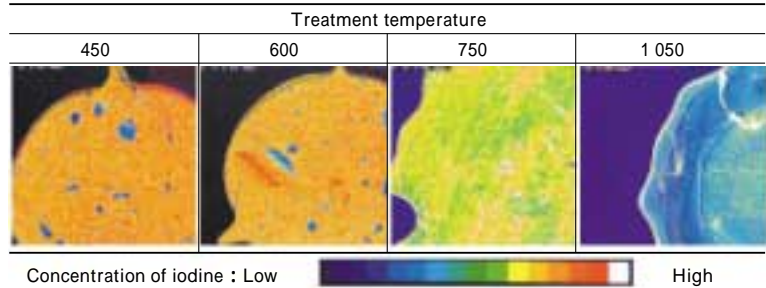


図8 断面 EPMA マッピングによる処理温度の評価<sup>6),9)</sup>  
 Fig. 8 Comparison with the effect of HIP treatment temperature by EPMA element mapping of horizontal section for HIP solidified waste<sup>6),9)</sup>

450, 600 及び 750 °C では、ほぼ均一に分布していることが分かる。750 °C 以下の固化処理温度では、金属カプセル中で I の移行・揮発は発生しないといえる。一方、固化処理温度 1050 °C では、同心円状に I の分布が見られた。Ag (銀) についても同様な分析を行ったところ、I と同様な濃度分布を示した。このことから、固化処理温度 1050 °C では I は揮発したのではなく、AgI の状態で融解し、固化体内を移行し、偏在したものと考えられる。

これらの結果より、割れのない均質な結晶質の固化体が得られる 750 °C を HIP 処理温度に選定した。

### 2.2.3 固化処理圧力の選定

固化処理圧力は 100 ~ 200MPa の範囲で評価した。750 °C では圧力による固化密度の大きな差異は確認されなかったため、固化処理条件を温度 750 °C、圧力 200MPa、保持時間 3 時間として固化体を作製した。固化体断面のビデオマイクロスコープによるマクロ観察の結果では割れが確認され、EPMA 分析結果では I の偏在程度は 100MPa で処理した場合と同様であった。従って、廃銀吸着材の固化体の性状向上には、圧力の寄与は小さいものと考えられる。

これらの結果より、合理的に同等の健全な固化体が得られる 100MPa を HIP 処理圧力として選定した。

### 2.2.4 固化処理条件の選定

以上の結果より、均質性、稠密性などの性状に優れた固化体作製のための HIP 固化処理条件として、温度 750 °C、圧力 100MPa、保持時間 3 時間及び粉碎粒度 250 μm

以下が最も適切であることをみだした<sup>6),9)</sup>。

### 2.3 固化体の性状評価

表 2 の条件により割れがない均質な固化体を作製し、これらの高密度、真密度比、透水係数、一軸圧縮強度などの物性値を評価した。代表的な固化体の物性値を表 3 に示した。表 3 には花崗岩の物性値を参考欄に併記した。

HIP 岩石固化体は、ほぼ真密度に近い固化体となっていることが分かる。透水係数及び圧縮強度は、花崗岩と同等もしくはそれ以上の数値が得られている。

また、HIP 岩石固化体のマトリックス構造の分析を XRD (X 線回折) により行った。その結果、AgI (・, ・), SiO<sub>2</sub> (quartz, ・-cristobalite), Ag が確認された。すなわち、マトリックス部の結晶構造は、石英化の進んだ結晶質 SiO<sub>2</sub> が支配的であると理解できる<sup>12)</sup>。

## 3. 岩石固化体のヨウ素保持性能と考察

### 3.1 固化体の浸出試験結果

前章で選定した処理条件で作製した HIP 固化体のヨウ素保持性能を評価するために、1981 年に PNL が提案した MCC-1 法<sup>14)</sup>に準拠した静的浸出試験による 300 日間の還元性雰囲気下での長期浸出試験を実施した。これにより I と Si などの固化体成分の浸出速度を評価し、ヨウ素保持性能を確認した。

#### 3.1.1 浸出試験条件

表 2 の条件で作製した HIP 岩石固化体の中心部から、

表 3 HIP 岩石固化体の物性<sup>6),12)</sup>  
 Table 3 Physical characteristic of "rock" solidified waste by HIP<sup>6),12)</sup>

| Item                               | Unit              | Physical characteristics | Ref. [7] (Granite) |
|------------------------------------|-------------------|--------------------------|--------------------|
| Density                            | g/cm <sup>3</sup> | 2.59                     | 2.67               |
| Water permeable coefficient (rate) | cm/sec            | < 10 <sup>-8</sup>       | 10 <sup>-7</sup>   |
| Compression strength               | MPa               | > 100                    | 115                |

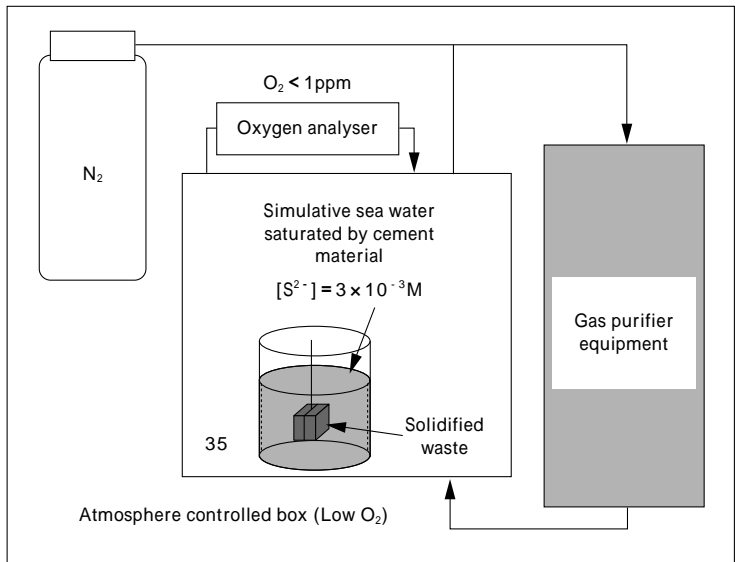


図9 長期浸出試験装置の概念図<sup>13)</sup>  
Fig. 9 Outline of test equipment long-term leaching<sup>13)</sup>

表4 長期浸出試験の試験条件<sup>13)</sup>  
Table 4 Test condition of long-term leaching test<sup>13)</sup>

| Item                              | Parameter   |
|-----------------------------------|---|
| Sample size                       | 20mm × 20mm × 20mm  |
| Test solution                     | Simulative sea water saturated by cement material   |
| pH                                | 12  |
| Test temperature                  | 35  |
| Reducing agent (concentration)    | Na <sub>2</sub> S (3 × 10 <sup>-3</sup> M)<br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (1.25 × 10 <sup>-4</sup> M) |
| Solid/water rate                  | 0.1cm <sup>-1</sup>   |
| Oxygen concentration of gas phase | O <sub>2</sub> < 1ppm   |
| Test period                       | 300days   |

20mmW × 20mmL × 20mmH 程度の立方体形状の試験片を切出し、長期浸出試験の供試体とした。試料はダイヤモンドカットで切断成形した。試料の表面に付着する切削時の微粉と露出する化合物は、試験溶液と同じ組成の溶液中で事前の超音波洗浄により取除いた。

### 3.1.2 浸出試験条件

長期浸出試験は、ガス循環精製タイプ雰囲気制御グローブボックス(酸素濃度 < 1ppm)内で実施した。試験装置の概念図を図9に、試験条件を表4に示した。試験溶液は、表5に主要な化学組成を示す海水系セメント平衡水を用いた。この溶液は、OPC/BFS (1/4)系のセメント平衡水組成の文献値<sup>7)</sup>に人工海水組成<sup>8)</sup>を合成したもので、試薬にて調整した。pHはCa(OH)<sub>2</sub>により12に調整した。還元剤には、Na<sub>2</sub>S(硫化ナトリウム)3 × 10<sup>-3</sup>Mを添加した。また、100日間の短期試験では還元剤の作用を考察するために、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(ジチオン酸ナトリウム)1.25 × 10<sup>-4</sup>Mを添加した試験も実施した。

### 3.1.3 浸出試験結果

溶液中へのIとSiの浸出量の経時変化を図10に、溶液の酸化還元電位(Eh)/pHの経時変化を図11に示す。

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>還元剤添加系では、浸漬開始直後の溶液のEhは+200mV vs. NHE、pHは12である。この溶液の化学的条件下では、1~3日後のI浸出量は10<sup>-6</sup>g/cm<sup>2</sup>程度であった。AgIは酸性条件下では難溶解性であり、このI浸出量は[Ag<sup>+</sup>][I<sup>-</sup>]の溶解度積10<sup>-16.5</sup>に良く一致する事実から理解できる。他方、還元性条件下では

表5 試験溶液の主要な化学組成<sup>13)</sup>  
(セメントと平衡した人工海水)  
Table 5 Main chemical composition of test solution<sup>13)</sup>  
(Simulative sea water saturated by cement material)

| Element  | Concentration (wt%) |
|--|---------------------|
| Na <sup>+</sup>  | 1.03                |
| K <sup>+</sup>   | 0.04                |
| Ca <sup>2+</sup>   | 0.04                |
| Mg <sup>2+</sup>   | 0.13                |
| Cl <sup>-</sup>  | 1.92                |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                  | 0.27                |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) | 0.01                |

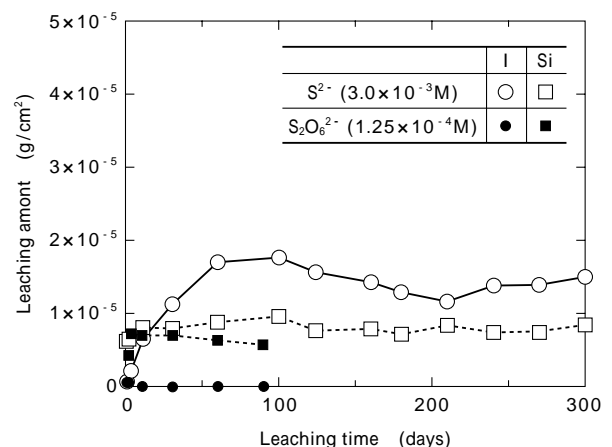


図10 長期浸出試験の結果(IとSiの浸出量)<sup>11),13)</sup>  
Fig.10 Result of leaching test (leached amount of I and Si)<sup>11),13)</sup>

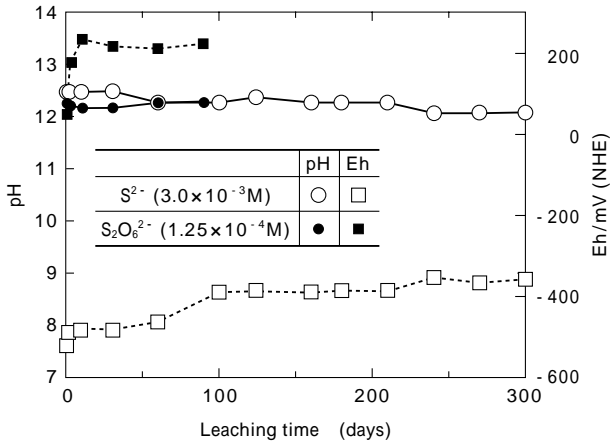


図11 長期浸出試験の結果(溶液のEhとpH)<sup>13)</sup>  
 Fig.11 Result of leaching test (Eh and pH in solution)<sup>13)</sup>

AgIはAg<sup>0</sup>に還元されてI<sup>-</sup>が溶液中に溶解するとされている<sup>4)</sup>。Siの場合は、試験開始直後に10<sup>-5</sup>g/cm<sup>2</sup>程度の浸出が認められるが、その後は顕著な増加が認められなかった。

他方、Na<sub>2</sub>S還元剤添加系では、浸漬開始直後の溶液のEhは-500mV vs. NHE、pHは約12である。固化体表層部のAgIが還元されることにより、この化学的条件下ではI<sup>-</sup>が初期よりNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>還元剤添加系より高い濃度で溶液中に溶解する。60日後のI浸出量は10<sup>-5</sup>g/cm<sup>2</sup>程度であった。試験開始約60日まではI浸出量は増加しているが、60日以降は浸出速度が低下する傾向を示した。また、100日後以降は一旦浸出量が低下し、200日後以降に元の浸出量に戻った。Siの場合はNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>還元剤添加系と同様であった。IとSiは両元素で非調和な浸出挙動を示した<sup>11),13)</sup>。

試験期間中の浸漬溶液のEhは、-500~-350mV vs. NHEの範囲内であった。pHは12付近でほとんど変化し

なかった<sup>13)</sup>。

還元剤として用いたNa<sub>2</sub>SのS<sup>2-</sup>はNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>のS<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>よりも還元力が強いため、溶液のEh及び初期の固化体表層部のAgI溶解及びこれに伴うI<sup>-</sup>浸出挙動が全く異なっている<sup>13)</sup>。

上述のNa<sub>2</sub>S還元剤添加系の浸出挙動を、接液表面積で規格化した(1)式に示す規格化浸出率N<sub>L1</sub>(g/cm<sup>2</sup>/日)で整理した。

$$N_{L1} = \frac{A}{A_0} \times \frac{m}{S \times T} \dots\dots\dots(1)$$

- A: よう素浸出量(単位:g)
- A<sub>0</sub>: 浸出試験片中のよう素量(単位:g)
- m: 浸出試験片の重量(単位:g)
- S: 浸出試験片の表面積(単位:cm<sup>2</sup>)
- T: 浸漬時間(単位:日)

その結果、300日間後の規格化浸出率は、Iが3.5 × 10<sup>-7</sup>g/cm<sup>2</sup>/日、Siが6.9 × 10<sup>-8</sup>g/cm<sup>2</sup>/日と極めて低い数値であった。

### 3.2 固化体の物理分析

HIP岩石固化体の物理分析部位と分析方法を図12に整理する。

固化体の分析部位は、固化体表面、浸漬後の固化体表層部の黒変層、黒変層とマトリックスの境界部、固化体基質(マトリックス)部の4つである。物理分析は、SEM、XRD、EPMA分析、TEM(透過型電子顕微鏡)などを利用した。

Na<sub>2</sub>S還元剤添加系で浸漬期間300日後に取出した固化体の部位 ~ の物理分析結果を以下に示す。

#### 3.2.1 SEMによるマイクロ観察

Na<sub>2</sub>S還元剤添加系で浸漬期間300日後に取出した固化体の外観写真とSEMの観察結果を図13に示す。固化体表面・断面に顕著な割れ・クラックの発生は観察されず、

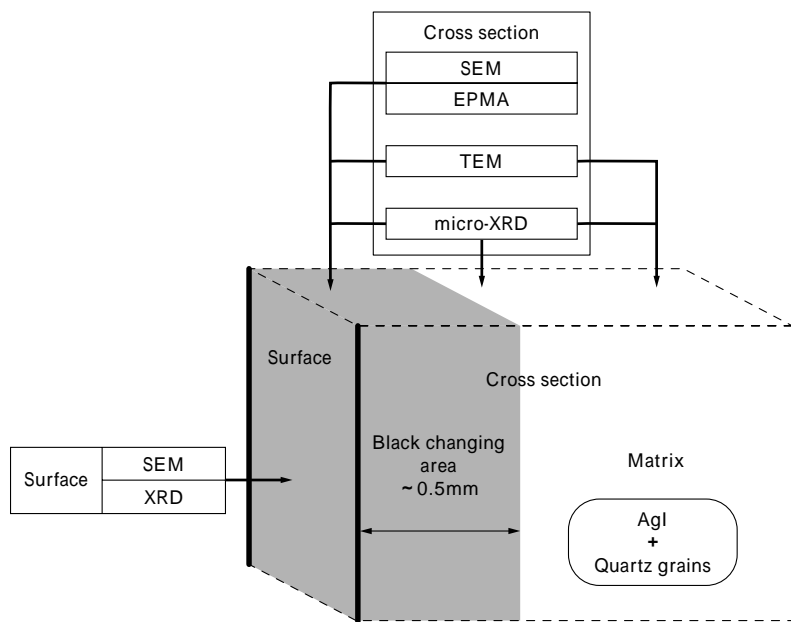


図12 HIP岩石固化体の物理分析の位置と方法<sup>13)</sup>  
 Fig.12 Location and method of physical analysis for "Rock" solidified waste by HIP<sup>13)</sup>

|                 | part | part | part | part |
|-----------------|------|------|------|------|
| Before leaching | -    | -    | -    |      |
| After leaching  |      |      |      |      |

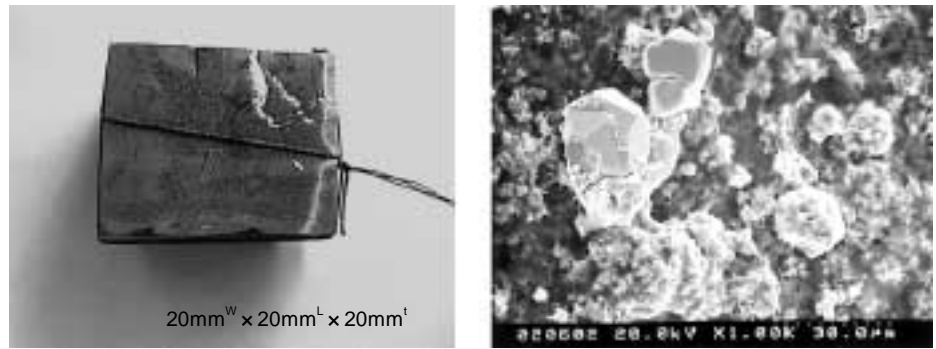


図13 試験片のSEM ミクロ観察結果  
(長期浸出後)<sup>13)</sup>  
Fig.13 Overview and SEM micrograph of  
sample (After long-term leaching)<sup>13)</sup>

(a) Overview of solidified waste  
after 300 days leaching

(b) SEM image of solidified waste  
after 300 days leaching  
(× 1 000)

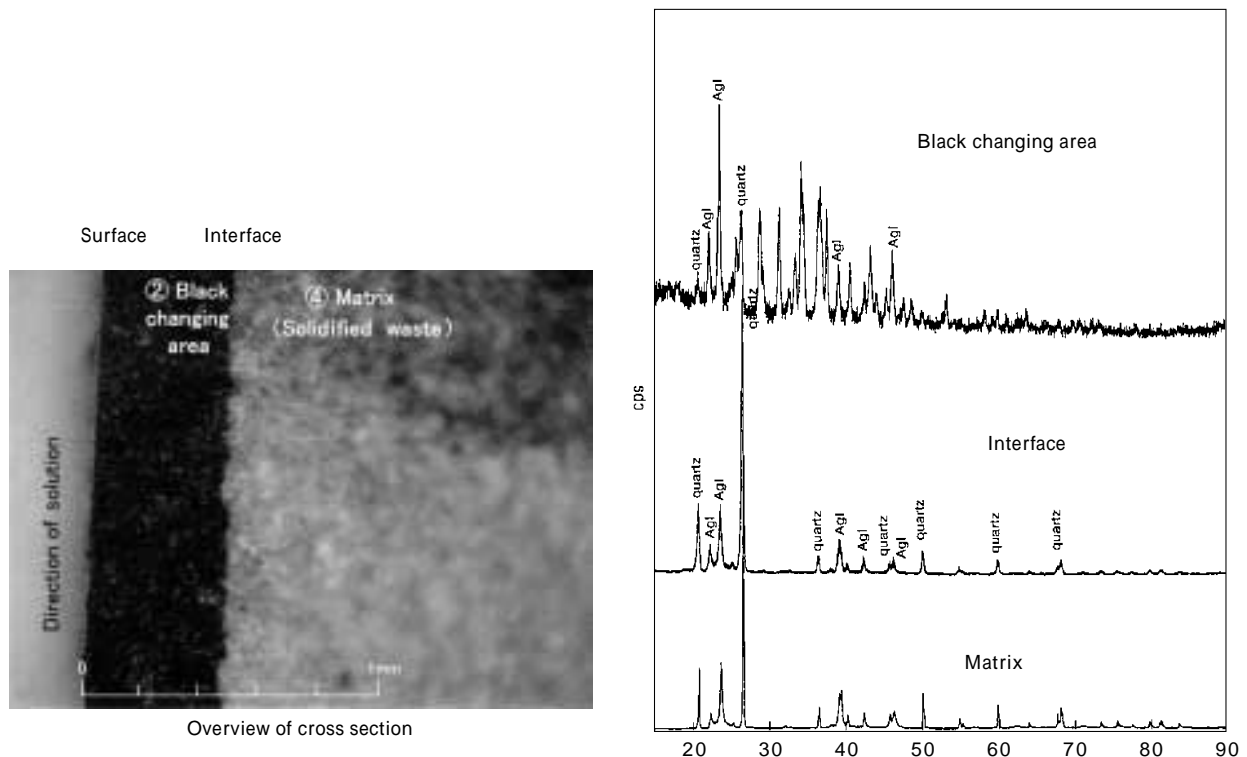


図14 HIP岩石固化体断面のマイクロXRD観察と同定結果<sup>13)</sup>  
Fig.14 Result of observation and micro-XRD analysis for horizontal section of "Rock" solidified waste by HIP<sup>13)</sup>

浸漬期間にわたって固化体の健全性が維持されたことが確認できた。浸漬後の固化体表面には黒変が観察された。黒変層に関する物理分析及び評価結果は次項以下に示す。

### 3.2.2 XRDによる結晶構造分析

浸漬後のHIP岩石固化体破面の光学顕微鏡による観察結果と、断面上の3部位(黒変層、界面、マトリックス)のマイクロXRD(微少領域X線回折)結果を図14に示した。

黒変層内部では、マトリックスの結晶質 $\text{SiO}_2$ と $\text{Ag}_2\text{S}$ (硫化銀)、 $\text{AgI}$ が認められた。また、マトリックスと界面近傍では $\text{SiO}_2$ と $\text{AgI}$ が検出された。

$\text{Na}_2\text{S}$ 還元剤添加系の溶液中では浸漬開始直後に固化体からの $\text{I}^-$ の浸出が認められており、黒変層内部では $\text{AgI} + \text{I}^- + \text{Ag}^0$ により金属銀が生成しているものと考えられる。 $\text{Ag}_2\text{S}$ は、結晶質 $\text{SiO}_2$ 粒間に侵入した溶液中の

$\text{S}^{2-}$ (硫化物イオン)と $\text{Ag}^0$ が反応し、 $\text{I}^-$ の浸出と同時に生成したものと推定される。

### 3.2.3 EPMAによる固化体断面の元素分析

EPMA線分析により測定した浸漬後の固化体破断面の表面(部位 )からマトリックス部(部位 )までの深さ方向の元素濃度分布を図15に示す。

$\text{Si}$ は全領域で濃度の変化は確認されなかった。 $\text{I}$ は表面から深さ0.5mmまで濃度の低減が確認された。 $\text{Ag}$ は深さ0.5mmまでは $\text{S}$ (イオウ)と同一で、これ以深では $\text{I}$ と同一の分布パターンであった。この深さ0.5mmまでの領域は、図13の破断面の観察写真における黒変層と一致している。そのため、ここでも固化体表面の黒変の原因は $\text{Ag}_2\text{S}$ であることが示されている。表面から深さ0.5mmまでには、溶液起源の $\text{Cl}$ (塩素)及び $\text{Ca}$ (カルシウム)が存在している。すなわち、この深さまで浸漬液が浸入したと考えられる。深さ0.5mmまでの $\text{I}$ と

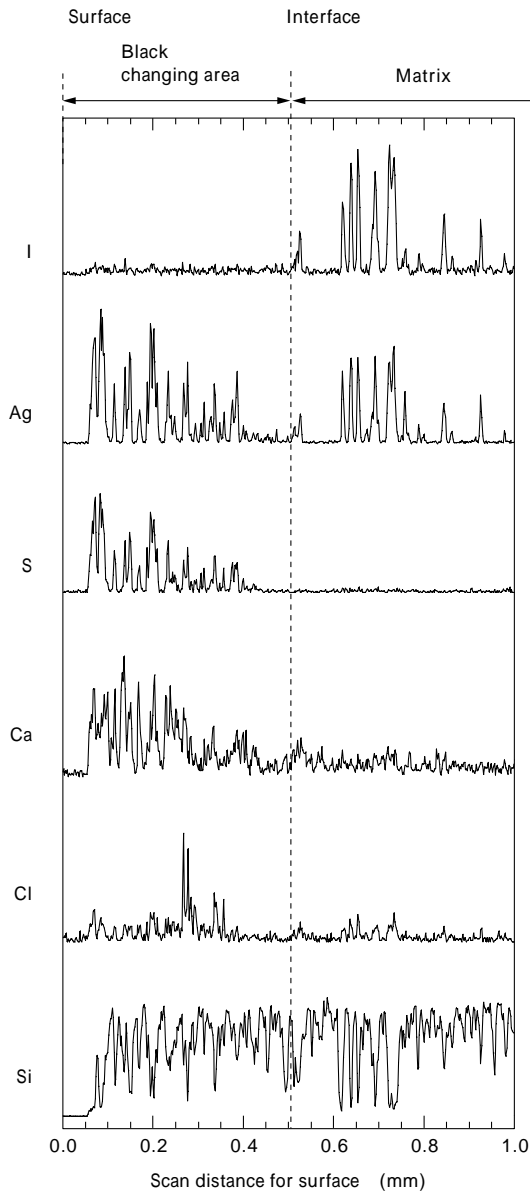


図15 HIP岩石固化体断面のEPMA元素マッピング分析結果(浸漬後)<sup>3)</sup>

Fig.15 EPMA element mapping analysis after leaching test on horizontal section of "Rock" solidified waste by HIP<sup>13)</sup>

AgI 濃度の変化は、浸漬液中の  $S^{2-}$  が侵入し、AgI を分解し、I を溶出させた結果と考えられる。また、浸漬液が侵入していない領域(部位)のマトリックス部は、浸漬前後の XRD の結果に変化なかった。

浸漬直後と 270 日浸漬後の試料で浸漬液の侵入深さを比較したが、浸漬期間が短く、顕著な差異が確認できなかった。そのため、浸漬開始後の早い時期に浸漬液の固化体への侵入は起こり、その後ほとんど進まないことが示唆された。

### 3.2.4 TEM による溶液接触部の観察・元素分析

固化体破断面の溶液接触領域(部位)の TEM 観察結果を図 16(b)に示す。図 16(a)には、参考として浸漬前の固化体破断面(部位)の TEM 観察結果に示した。

図 16 の TEM 観察写真で浸漬前(a)と浸漬後(b)を比較すると、直径数  $\sim 10 \mu m$  まで成長した石英化が進んだ結晶質  $SiO_2$  粒の間隙部(石英粒間)に、黒色介在物とすきまが認められた。EDX(エネルギー分散分析)による元素分析により、黒色介在物は溶液中に添加した還元剤成分である硫黄化合物であることが確認された。これは前述した XRD と EPMA の結果より  $Ag_2S$  と考えられる。

また、すきま部には溶液成分である Ca が検出された。これは溶液がここまで侵入し、沈殿を形成した痕跡である。このことから、I の固化体内からの浸出経路は石英粒間であると言える<sup>11),13)</sup>。

### 3.2.5 固化体の物理分析結果のまとめ

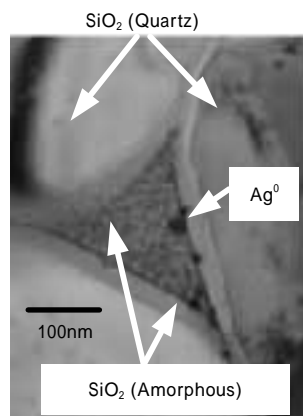
固化体の物理分析結果により、浸漬期間で固化体の割れは認められず健全であることが分かった。

$Na_2S$  還元剤添加系では、浸漬開始直後に極表面部は  $Ag_2S$  の沈殿により黒変する。この黒変層は表面から 0.5mm であり、黒変層内が水の侵入領域である。固化体への水の侵入は浸漬開始後の早い時期に起こり、その後

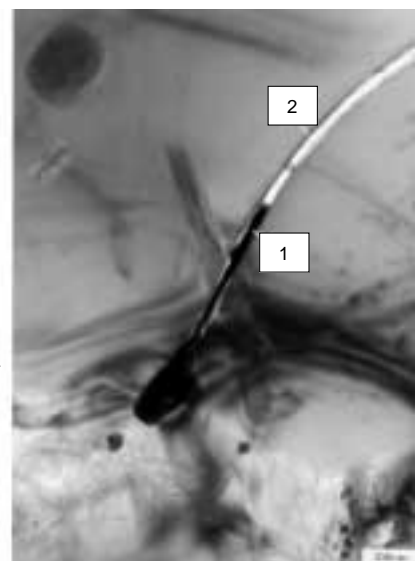
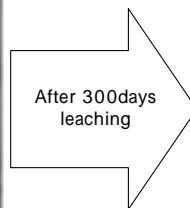
| No | Observation        | EDX analysis                             |
|----|--------------------|--|
| 1  | Black intervention | Ag, Si, S, Ca, O<br>(Ag:S = 53.4 : 46.6) |
| 2  | None (crack)       | Si, O, Ca, Ag                            |

図16 HIP岩石固化体断面のTEM像の観察結果(浸漬前後)<sup>3)</sup>

Fig.16 TEM micrograph for both before and after leaching test on horizontal section of "Rock" solidified waste by HIP<sup>13)</sup>



(a) Part before leaching (reference)



(b) Part after leaching



ほとんど進まないと考えられる。

なお、水の侵入がない領域では、浸漬前後で結晶構造の変化はない。水の侵入する領域（黒変層）では、Iの溶解、 $Ag_2S$  沈殿生成などの変化がある。

すきま部に溶液成分が確認されたことから、Iの固化体内からの浸出経路は石英粒間であると考えられる。また、固化体を構成する結晶質  $SiO_2$  粒は、水の浸入の有無にかかわらず変化はないものと考えられる<sup>13)</sup>。

#### 4. HIP 岩石固化技術のまとめ

前述した研究成果により、廃銀吸着材を高温高压処理することで、シリカゲルの母材を石英（結晶質）に変質させたHIP 岩石固化体を得ることができた。HIP 岩石固化体は極めて高強度であり、特性的に割れが発生し難いうえに、透水係数が低いため固化体中に地下水が侵入し難い。石英化が進んだ結晶質  $SiO_2$  粒は極めて溶解度が低く、長期健全性に優れるものと考えられる<sup>10),12)</sup>。

また、HIP 岩石固化体からのI, Siの規格化浸出率は極めて低い数値であることが判明した。上記により、固化体中のI-129は処分期間中に地下環境に移行し難いものと考えられる<sup>11),13)</sup>。

$AgI$ の固化化構造は、直径数~10 $\mu m$ まで成長した石英化が進んだ結晶質  $SiO_2$ の粒間への閉込めであると推定される<sup>12)</sup>。処分時を想定した模擬地下水溶液中でのIの固化体内からの浸出経路は、石英粒間であると考えられる<sup>13)</sup>。

むすび = 本技術資料は、放射性ヨウ素固定化技術として、HIP法による岩石固化技術を対象に電力各社から受託した研究の成果の公開報告（後記参考文献6)9)~13)を集大成して作成したものである。

東京電力の藤原啓司氏、斎藤典之氏の取りまとめ及びご指導の下で本研究を実施できたことについてここに謝辞を表します。また、ヨウ素廃棄物処分用固化体の特性・性能評価では、田中知教授と長崎晋也助教授（東京大学）、田辺哲朗教授（名古屋大学）、大江俊昭教授（東海大学）、出光一哉助教授（九州大学）ならびに佐々木憲明研究主席、福本雅弘研究主幹（核燃料サイクル開発機構）にご指導を賜り、ここに謝辞を表します。

#### 参考文献

- 1) 日本原燃㈱：六ヶ所事業所再処理事業指定申請書（1988）。
- 2) 原子力委員会原子力バックエンド対策専門部会：超ウラン核種を含む放射性廃棄物処理処分の基本的考え方について(案)（2000）。
- 3) TRU 廃棄物処分概念検討書，JNC TY1400 2000 - 001(2000)。
- 4) Y. Kurimoto et al. : CHEMICAL BEHAVIOR OF SILVER IODIDE UNDER REDUCING CONDITION, Sixth Int. Conf. Migration, SENDAI(1997)。
- 5) 小泉光恵ほか：等方加圧技術（HIP・CIP 技術と素材開発への応用），日刊工業新聞社。
- 6) T. NISHIMURA et al. : FIXATION OF RADIOACTIVE IODINE BY HOT ISOSTATIC PRESSING, ICEM 99(#1182 full paper), NAGOYA(1999)。
- 7) 核燃料サイクル開発機構：わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性(分冊1)，JNC TN1400 99 - 021(1999)， - 122。
- 8) Hughes et al. : THE SIGNIFICANCE OF LEACH RATES IN DETERMINING THE RELEASE OF RADIOACTIVITY FROM VITRIFIED NUCLEAR WASTE, NUCLEAR TECHNOLOGY, Vol.61(1983) p.496。
- 9) 藤原啓司ほか：放射性ヨウ素を含む廃棄物(3)HIP法によるヨウ素固定化技術，日本原子力学会原子力バックエンド研究 Vol.6, No.1(1999)。
- 10) 藤原啓司ほか：放射性ヨウ素固定化技術の開発(4)HIP 岩石固化体によるヨウ素固定化技術( )：固化技術の最適化，日本原子力学会「2001 年秋の大会」要旨集 O31(2001)，北海道大学。
- 11) 藤原啓司ほか：放射性ヨウ素固定化技術の開発(5)HIP 岩石固化によるヨウ素固定化技術( )：ヨウ素保持性能評価，日本原子力学会「2001 年秋の大会」要旨集 O32(2001)，北海道大学。
- 12) 和田隆太郎ほか：HIP 法による岩石固化体の製造（日本原子力学会誌に投稿，2003 年 8 月 21 日受理）。
- 13) 和田隆太郎ほか：岩石固化体からのヨウ素浸出メカニズムの解明（日本原子力学会誌に投稿，2003 年 8 月 21 日受理）。
- 14) MCC (Materials Characterization Center, 1981): Nuclear Waste Materials Handbook - Waste Form Test Methods, DOE/TIC - 11400, Pacific Northwest Laboratory。