研究論文

1171. HIP 法による岩石固化体の製造

和田 隆太郎^{1,*}, 西村 務¹, 加藤 修¹, 栗本 宜孝²,
今北 毅², 小澤 孝³, 齋藤 典之⁴, 藤原 啓司⁴

Manufacturing of Rock Solidified Waste by HIP

Ryutaro WADA, Tsutomu NISHIMURA, Osamu KATO, Yoshitaka KURIMOTO,
Tsuyoshi IMAKITA, Takashi KOZAWA, Noriyuki SAITO and Hiroshi FUJIHARA

In Japan, a preliminary safety assessment for geological isolation of TRU waste has reported that the rate of radioactive exposure can be controlled by radioactive iodine (I-129). In order to decrease the rate of radioactive exposure, the HIP (Hot Isostatic Pressing) solidified method has been developed for an iodine adsorbent waste (silver loaded silica gel).

The HIP method can manufacture a solidified waste, which don't separate and volatilize I-129 from iodine filter waste. For the solidified waste manufactured at 750°C (treatment temperature), 100 MPa (treatment pressure), the base material changed from silica gel to quartz which is high density and high strength. The grain size grew up and became a few-10 μm in diameter. Iodine was solidified between quartz grains as AgI on physically stable form.

The test and estimation result for iodine-solidified structure of the HIP "rock" solidified waste show on this report.

KEYWORDS: iodine-129, radioactive waste, iodine filter, treatment, solidification, HIP, quartz, AgI, TEM, silver silica gel

I. 緒 言

1. 背景と目的

原子力発電所で発生する使用済み燃料の再処理工場では、オフガスから放射性ヨウ素が回収される予定である¹⁾。これらは銀系吸着材を使用したヨウ素フィルターで回収する予定であるため、長半減期核種である放射性ヨウ素(I-129)を多く含有した固体廃棄物として使用済み銀系吸着材(以降、廃銀吸着材)が発生する。I-129は半減期が1570万年と長いこと、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²⁾。

廃銀吸着材はヨウ素を化学吸着により除去するため、I-129は主にAgI(ヨウ化銀)として存在する³⁾。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Ag⁰(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⁴⁾。溶解したI⁻は岩盤および処

分場の充填材料(セメント等)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く、廃銀吸着材を埋設した処分場からの被ばく線量当量を評価すると、I-129の寄与は大きいとされている²⁾。

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、処分の合理化や安全性の一層の向上を目指すために廃棄体によるヨウ素閉じ込め性能の向上を目的とした研究開発が重要であると位置付けられている²⁾。

本報は、高温・高圧環境である地下深部でのケイ酸塩鉱物等の変成・結成作用の研究に活用されているHIP(Hot Isostatic Pressing: 熱間等方圧加圧)法により作製した岩石状の廃銀吸着材固化体中のヨウ素固定化構造を評価したので、その結果を述べる。

2. 対象廃棄物とヨウ素固定化処理の考え方

ヨウ素吸着材は一般に母材に銀を添着させたものが利用されているが、母材の種類により銀シリカゲル、銀アルミナ、銀ゼオライトがある。今回対象としたヨウ素吸着材は、非晶質SiO₂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-SGL")である³⁾。前述のI-129の処分場での溶解・吸着を考慮すると、廃銀吸着材に含まれるI-129を長期間固定化するには大別して2つの方法が考えられる。

1つは廃銀吸着材をそのまま(またはI-129を分離して)固化処理し、表面積が小さく、長期耐久性に優れた固化体を得ることにより、固化体中から地下水中へのヨウ素の放

¹ 神戸製鋼所原子力本部技術部(Nuclear System Center, Kobe Steel Ltd.)

² 株式会社コベルコ科学研究環境化学事業部(Environment & Chemical Div., KOBELCO Research Institute Ltd.)

³ 日本原燃廃埋設計画部(Radioactive Waste Disposal Business Div., Japan Nuclear Fuel Ltd.)

⁴ 東京電力株式会社原子力技術部(Nuclear Power Engineering Dept., Tokyo Electric Power Company)

(2003年8月21日受理; 2004年3月18日査読通過)

* 著者連絡先: Tel. 078-261-7048, Fax. 078-261-7052,
E-mail: r.wada@engnet.kobelco.co.jp

出率を極小化する方法である。他の1つは地下水中に放出されたI-129を吸着保持する方法である。処分場の環境条件下でのセメント・ベントナイトへのヨウ素の分配係数は0または $0.0001 \text{ m}^3/\text{kg}$ (核種の濃度に依存)と評価³⁾されており、現状では必ずしも十分ではない。

本研究では、前者(廃銀吸着材をそのまま処理して固化体を得る方法)を選択した。処理方法には、天然事象の例から長期間安定な岩石に比較する固化体を得ることが可能であり、高温処理中に高圧条件を維持することによりヨウ素の揮発(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法を選択した。HIP法の原理図をFig. 1に示し、装置の外観をFig. 2に示す。一般産業界において、HIP法は緻密で高強度なセラミックを製造す

Fig. 1 The principle of HIP method

Fig. 2 Overview of HIP equipment

る設備として多く用いられており、高強度切削工具等の高強度材料、粉末冶金歯車等の高靱性材料、フェライト磁気ヘッド等の電子部品が製造されている⁵⁾。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等の変成・続成作用の研究に活用されている⁶⁾。

花崗岩等の天然の硬質岩は高密度・高強度であり、地下環境中で長期耐久性を有している。硬質岩はマトリックス(岩石の母材)自身は溶解しにくく、透水し難いことから容易には内部の化学成分が放出されない。

HIPにより廃銀吸着材をそのまま処理して得た固化体は、上述の硬質岩と同様の長期耐久性とヨウ素固定化性能を持たせることを目標に設定した。本報では、HIP処理により、あたかも花崗岩のような岩石状となるこの固化体をHIP岩石固化体(“Rock” solidified waste by HIP)と呼ぶものとする。

II. 試験方法と試験条件

1. HIP法による岩石固化体の作製

(1) 固化処理フロー

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Fig. 3に示す。

- ① 対象物を加熱し、ガス成分を放出する。
- ② 対象物を粉砕し、十分に混合する。
- ③ 対象物を金属カプセル(SUS304)に充填し、溶接封入する。
- ④ 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ヨウ素を分離しないこと、また廃銀吸着材を充填し、溶接密封した金属カプセルをそのままHIP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) 模擬対象物の作製

模擬対象物は、銀シリカゲル(“Ag-S_{GL}”)に再処理工場と同じ運転条件(保持温度: 150°C)で非放射性であるヨウ素-127(I-127)を吸着させて作製した。I-127吸着前のAg-S_{GL}に要求される仕様および模擬対象物の化学組成をTable 1に示す。

Table 1ではI(原子量126.90447)が13.2重量%であり、Ag(原子量107.8682)が18.4重量%であり、I/Agモル比は0.6である。すなわちI-127吸着に伴いAg-S_{GL}中の約60%程度のAgNO₃がヨウ素と銀の化合物となり、残りの約40%はヨウ素が化学吸着しない状態で余剰Agとして残留しているものと考えられる。ヨウ素と銀の化合物はAgIとAgIO₃であることがX線回折測定結果によりわかった。また、Ag-S_{GL}および模擬対象物の熱分析(TG-DTA)結果をFig. 4に示す。Fig. 4により、AgNO₃は450°C以上で、AgIO₃は480°C以上でそれぞれ熱分解可能であることがわかった。

Fig. 3 The flow of rock solidified treatment by HIP method

Table 1 Outline and chemical composition of simulated iodine filter waste (After saturated adsorption with iodine)

【要求される仕様】		【化学組成】		
担体組成式	シリカゲル SiO ₂	元素	濃度 (重量%)	備考
銀担持法	添着法	I	13.2	実測値(ICP-AES)
活性成分	AgNO ₃	Ag	18.4	同上
銀吸着率 (重量%)	12	SiO ₂	67.73	Ag-S _{GL} 組成より算出
充填密度 (g/cm ³)	0.7	Fe ₂ O ₃	0.03	同上
粒子形状	ビーズ	Al ₂ O ₃	0.25	同上
粒径 (mm)	φ1~2	CaO	0.12	同上
比表面積 (m ² /g)	60	MgO	0.14	同上
		Na ₂ O	0.04	同上
		K ₂ O	0.09	同上
		Total	100.0	

(3) 前処理方法

模擬対象物が AgNO₃・AgIO₃ を含有した状態で HIP 固化処理するとカプセル内での分解ガスの発生により、固化体の稠密化が阻害される可能性がある。I-127 吸着後の模擬対象物は恒温槽内で加熱・保持し、HIP 処理を阻害する NO_x および O₂ 等のガス化成分を除去した。ヨウ素は常圧下では 500℃ 以上で揮発を開始する可能性があることから、加熱温度を 480℃ とすることとした。加熱処理後にヨウ素と銀の化合物は、ほとんどが AgI となったことを X 線回折測定結果により確認した。

加熱処理を終えた模擬対象物は振動ミルを用いて粉碎・混合した。I-127 を付着させた廃銀吸着材粒の元素分布分析によればヨウ素は均一に吸着していないことから、実廃銀吸着材でも同様のことが考えられる。この粉碎・混合は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との理由で実施した。HIP 処理自体には粉碎は必要ないため、実廃銀吸着材を処理する際には処分時に固化体に必要とされる均質性より判断することとする。

粉碎・混合後の模擬対象物は 0.1 L のステンレス鋼 (SUS304) 製の金属カプセルに充填し、蓋を溶接接合した。

(4) 固化処理試験方法

固化処理温度は 450~1050℃ の範囲で評価した。Table 2 に各固化処理温度と体積収縮率・割れ有無とマトリックス構造の相関を示す。処理温度が低い場合は体積収縮率が低く、非晶質の固化体となった。温度が高い場合は、結晶質の固化体が得られたが、固化体断面に熱移動によるヨウ素偏在が確認された。また、1050℃ の場合は、固化体の割れが観察された。これらの結果より、割れのない均質で収縮率の高い結晶質の固化体を得られる 750℃ を HIP 処理温度に選定した。

固化処理圧力は 100~200 MPa の範囲で評価した。圧力による固化密度の大きな差異は確認されなかった。そのため、100 MPa を HIP 処理圧力に選定した。また、昇圧昇温パターンはヨウ素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。別途の系で HIP 処理後の金属カプセル内面残留物の X 線回折を

Fig. 4 Thermal analysis (TG-DTA) for silver loaded silica gel

Table 2 Volume reduction and Matrix structure of “rock” solidified waste by HIP

HIP 固化 処理温度 (°C)	体積収縮率		XRD 化合物同定結果
	(容積%)	固化体 割れ	
450	20	無	SiO ₂ (非晶質), AgI, Ag
600	25	無	SiO ₂ (非晶質), AgI, Ag
750	48	無	SiO ₂ (quartz), AgI, Ag
1050	54	有	SiO ₂ (quartz), AgI(α, γ-), Ag

Table 3 Test condition of HIP solidified treatment

項目	評価した試験条件	選定条件
前 処 理	加熱脱水 °C 480	480
	粉碎混合 μm <40, <250, 粉碎なし	<250
固 化 処 理	処理温度 °C 450, 600, 750, 1050	750
	処理圧力 MPa 100, 200	100
	保持時間 hr 1, 3	>1*

* 処理時間は固化体内部温度上昇に必要な時間に依存し、固化体の直径により異なるため、ここでは1 hr 以上と記載した

行い、付着物を10%チオ硫酸溶液で回収し、ICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析装置)による機器分析を行った。金属カプセル内面へのヨウ素移行率は0.23%であったが、これはカプセル剥離時に固化体の一部と共に付着したAgIであった。また、対象物と固化体のAg, I濃度を比較したところ、その差は1重量%未満であり、対象物中のAg, Iはそのほとんどが固化体に移行していた。これにより上述の昇圧降圧パターンでHIP処理することによりヨウ素の揮発がないことを確認した。そのため、HIP処理期間中に金属カプセルが健全であれば系外への漏出はなく、廃棄物中の元素のはほぼ全てが固化体中に固化できることがわかった。

保持時間は固化体直径により個別に決定される。本報で用いた固化体寸法は直径φ50 mm×高さ60 mmH、容積は

約0.1 Lであり、上述の処理温度・圧力に3時間保持した。過去の実績から1時間保持でも小規模な固化体は作製できることが判明している。これまでの研究において最大容積2.0 Lまで製作した⁶⁾。

本報で評価した試験条件の範囲および選定したHIP処理条件をTable 3に示す。また、後述の通り、模擬対象物には水分調整を行わず、未処理とした。

2. 固化体の評価方法

Ag-SGLにI-127を吸着し、今回設定した処理条件下で作製したHIP岩石固化体を対象として以下の固化体の評価を行った。

(1) 固化体の性状評価

HIP岩石固化体の性状評価として外観観察、断面観察

を行い、切り出し試験片により嵩密度(真密度比)、透水係数、圧縮強度を評価した。透水係数と圧縮強度は岩石等良く用いられる変水位透水法と一軸圧縮試験法で測定した。

(2) 固化体の物理分析

HIP 岩石固化体の物性を把握するために表面および内部断面を対象に多数の物理分析を行った。適用した物理分析方法は、SEM(走査型電子顕微鏡)、XRD(X 線回折)、EPMA(X 線マイクロアナライザー)、TEM(透過型電子顕微鏡)である。

III. 試験結果と考察

1. 固化体の性状評価結果

得られた固化体の外観写真を Fig. 5 に、固化体の断面写真を Fig. 6 に示す。

Fig. 5 では円筒形金属カプセルの鼓型への凹み、すなわち、廃棄物容積の低減が確認できる。Table 2 より容積の低減は約50容積%程度である。Fig. 6 では、黒色部分が SiO₂、白っぽい部分が AgI に相当するものと考えられる。SiO₂ に取り囲まれるように AgI 塊が存在し、マトリックスを構成する SiO₂ のサイズは 2~10 μm であり、マトリックス粒界に数 μm の AgI と思われる塊が観察された。HIP 岩石固化体は高温高压処理に伴い成長した結晶粒の粒界が密着しており、固化体内部に空隙部分は認められず、マイクロ空隙の残留がないこと、稠密に固化されていることが確認できた。模擬対象物は隙間のある Ag-S_{GL} 球の充填層であるため大きな幾何学的表面積を有していたが、HIP 岩石固化体では幾何学的表面積が低減している。

作製した代表的な固化体の物性値を Table 4 に示す⁶⁾。Table 4 には花崗岩の物性値を参考欄に併記した。得られた固化体の空隙はほとんどなく、固化密度は 2.59 g/cm³ であった。Ag-S_{GL} 球で測定された粒子密度は 2.6 g/cm³ であったことから粒子密度比(固化密度/粒子密度)は約1.0である。また、Table 1 の化学組成から算出される計算理論密度は2.99であり、計算理論密度比(固化密度/計算理論密度)は約0.87である。HIP 岩石固化体はほぼ当初の Ag-S_{GL} 球の粒子密度に近い固化体が得られていることがわかる。透水係数および圧縮強度は結晶質系岩盤と同等もしくは

はそれ以上の数値が得られている。

すなわち、Table 3 の選定条件により、幾何学的表面積が低減し、割れない均質な HIP 岩石固化体を作製することができることを確認できた。

2. 固化体の物理分析結果

(1) SEM によるミクロ観察

ここでは、a)固化処理前の模擬対象物、b)Table 2 の処理条件で作製した HIP 岩石固化体断面を対象に性状分析を行った。これらの対象試料の表面部について外観写真と SEM 観察写真を一覧して Fig. 7 に示す。Fig. 7 から、固化処理前の模擬対象物の表面上では AgI は 10 μm オーダーの柱状結晶として多孔質シリカゲル中に分散していることが観察できた。固化処理後の HIP 岩石固化体では、マトリックスの SiO₂ はガラス状に溶融したように観察できる。このガラス状の SiO₂ 中で、AgI は直径がサブミクロンからミクロンオーダーの粒として均一分散していることが確認できた。

(2) XRD による結晶構造分析

X 線回折分析により、AgI(α-, γ-), SiO₂(quartz, β-cristobalite), Ag が確認された。また、SiO₂ は quartz (石英)の割合の方が高かった。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 SiO₂ が支配的であると理解できる。

HIP 岩石固化体は、廃銀吸着材の主成分である非晶質 SiO₂ を高温高压処理しているためガラス等の非晶質の高温処理とは異なり、石英化の進んだ結晶質 SiO₂ によってマトリックスが形成されるものと考えられる。

100 MPa の高压下とはいえ、750℃領域のシリカゲルが石英化の進んだ結晶質 SiO₂ にまで短時間で変成することは一般的な理解ではないが、今回は適切な水の共存と処理圧力が寄与したものと考えられる。今回の処理温度・圧力条件では水は超臨界状態である。裏付けはないが超臨界水の高溶解性と高压による稠密化の相乗効果により石英化の進んだ結晶質 SiO₂ が得られたものと推定される。結晶質 SiO₂ は地下水への溶解量が極めて少ないことが知られているため⁷⁾、HIP 岩石固化体は花崗岩等の硬岩と同レベル

Table 4 Physical characteristic of "rock" solidified waste by HIP

項目	単位	固化体の物理的特性	参考 ⁷⁾ (結晶質系岩盤の数値)
嵩密度	g/cm ³	2.59	2.67
粒子密度比 ^{a)}	—	1.0	—
透水係数	cm/s	2 × 10 ⁻⁹ ~ 5 × 10 ⁻⁸	10 ⁻⁷
一軸圧縮強度	MPa	167 ~ 216	115

^{a)} 粒子密度比は以下の定義とした

$$\text{粒子密度比} = \frac{\text{固化密度}}{\text{粒子密度}}$$

^{b)} 粒子密度：粒子の体積と質量から100点平均で算出した密度であり、今回使用した銀シリカゲルの場合は 2.6 g/cm³ である。

Table 5 Relations between adsorbed water and chemical compound composition of "rock" solidified waste by HIP

吸着水処理条件	吸着水分量	XRD 化合物同定結果
過剰添加処理	約 4 重量%	SiO ₂ (quartz), AgI, わずかに Ag
未処理	約 2 重量%	SiO ₂ (quartz), AgI, わずかに Ag
真空脱気処理	ほとんどなし	わずかに SiO ₂ (quartz), AgI, わずかに Ag

HIP 処理条件 処理温度：750℃
処理圧力：100 MPa
処理時間：3 hr

の、緻密、高強度、かつ力学的な長期耐久性を期待することができる。HIP 法ももともとは450℃領域での水熱固化を目指していたが、この事実が判明したために、750℃領域の岩石固化に研究方針を変更した経緯がある。

他方、シリカゲルは良好な水分吸着剤であるため、吸着水が固化体の化合物組成に与える影響をXRDにより評価した。水分添加処理(吸着水分量：約4重量%)、未処理

(同：約2重量%)、真空脱気処理(同：ほとんどなし)の3条件をパラメータとした模擬対象物で作製した固化体のX線回折測定結果をFig. 8に示し、Table 5に同定結果を整理した。Fig. 8で明らかなように、吸着水処理条件で

Fig. 5 Overview of HIP capsule after HIP treatment

Fig. 6 Micrograph of horizontal section for HIP solidified waste

Fig. 8 XRD chart under parameters of variable adsorption water for HIP solidified waste

	Overview	SEM Micrograph
(a) Sample before HIP treatment. (Surface part of iodine adsorbent waste above)		
HIP treatment		
(b) Sample after HIP treatment. (Horizontal section of the HIP "rock" solidified waste)		

Fig. 7 Overview and SEM micrograph of sample (HIP solidified waste)

明らかに X 線回折チャートのパターンが異なり、吸着水未処理のケースと過剰添加の系では石英に帰属される結晶性のパターンに対して、真空脱気処理では非晶質の存在を示す幅広いハローパターンが認められた。Table 5 の同定結果も同様に、吸着水が存在する条件で quartz(石英)が認められるのに対して、吸着水が存在しない条件ではわずかにしか石英が認められなかったため、ほとんどは非晶質である。

(3) EPMA による固化体断面上の元素分析

元素分布分析によるマトリックス部の元素分布状態を Fig. 9 に示した。前述の通り、HIP 処理温度は750℃に選定したのであるが、Fig. 9 では各元素の熱拡散による移動の有無を保守的に評価するため、さらに高温側の1000℃で実施した。これらの結果では、銀、ヨウ素、ケイ素濃度にわずかにばらつきがあるように見える。ただし、φ50 mm 固化体断面の分析前処理時の研磨では、断面は水平でなかった。表中の各元素分布図の左上から右下に向かって研削痕が残留しており、元素分布結果は各元素共通して右下に向かって濃度が高くなる傾向が伺える。すなわち、断面は各元素分布図の左上が若干凹んでいたものと考えられる。これらの影響を差し引くと、銀・ヨウ素・ケイ素等の

各元素が均質に分布していることが確認された⁶⁾。この固化体では、HIP 処理中にヨウ素の揮発・熱拡散・熱分解等による顕著な移動はないことがわかった。すなわち、固化体のどの部位が水と接触してもヨウ素浸出率は同程度とすることが期待できる。

(4) TEM による微細構造分析

マトリックス部の TEM 観察写真を Fig. 10 に示し、ナノ電子線回折による結晶構造解析および EDX(エネルギー分散型 X 線検出器)による元素分析の結果を Table 6 に示す。

Fig. 10 の a.(倍率×7000倍)において組織が欠落している部分は AgI が存在していた部分であるが、電子線照射により AgI が揮散したために欠落して観察された。

Fig. 10 の b.(倍率×10,000倍)にマトリックス(a.のポイント B)部分を拡大した。マトリックスは、粒径が数~10 μm 程度の結晶粒から構成されている。ナノ電子線回折でこの結晶粒の構造を解析した結果、図中ポイント-1, 2 ともに石英であることを確認した。

Fig. 10 の c.(倍率×100,000倍)に結晶粒界(b.のポイント-D)近傍を拡大した。

ポイント-4, -5 の解析結果は、石英の粒の周囲は厚

Fig. 9 Element mapping analysis by EPMA

Fig. 10 TEM micrograph for horizontal section of HIP rock solidified waste form

み 30~50 nm ($3 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-2} \mu\text{m}$) の非晶質 SiO_2 で覆われていることを示している。ポイント-5, -7, -8 の解析結果は、結晶粒間に Ag を含む非晶質 SiO_2 部分が存在することを示している。またこの結晶粒間部分で認められる黒く観察される部分(ポイント-9)には顕著に銀の存在が認められたが、ヨウ素は認められなかった。ポイント-10 には少量ながらヨウ素が認められた。

電子線回折によれば廃銀吸着材中の残留銀の化学形態は主として Ag^0 (金属銀) であり、 AgI とは異なる粒間で非晶質 SiO_2 にトラップされる形態で存在する傾向にあることが示されている。

上記により、HIP 岩石固化体では AgI および Ag^0 は石英化が進んだ結晶質 SiO_2 を主成分とするマトリックスの粒間に固定化されているものと推定される。

3. HIP 岩石固化体のヨウ素固定化構造の考察

前項に示す通り HIP 岩石固化体は極めて高強度であり、マクロ的・ミクロ的な割れがなく、透水係数が低い。また、HIP 岩石固化体による I-129 を含む AgI の固定化構造は、直径数~10 μm まで成長した石英化が進んだ結晶質 SiO_2 粒間の隙間への閉じ込めであると理解できる。これまでの知見により推定ができる HIP 岩石固化体のヨウ素固定化構造略図を Fig. 11 に示す。

Table 6 Element analysis by EDX (Point on TEM micrograph)

ポイント	分析方法	分析結果
1	ナノ電子線回折	石英
2		石英
3		石英
4		非晶質
5		非晶質
6	EDX 元素分析	Si, O
7		Si, O, (Ag)
8		Si, O, (Ag)
9		Si, O, Ag
10		Si, O, (Ag, I)

HIP 岩石固化体は特性的に長期間にわたり割れを発生し難いことより、地下水との接触面積(I-129 の放出表面積)は小さいままで維持される。また、マトリックス自体が難透水性であることから、地下水は固化体外表面からのみ侵入し、固化体内部への地下水の侵入量は制限されるものと考えられる。I-129 は固化体外表面近傍領域で地下水と接触した部分より溶解して放出が開始されるものと考えられる。また、マトリックスを形成する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。

上記により HIP 岩石固化体中の I-129 は AgI の形態で低溶解性の石英等の結晶質 SiO_2 マトリックス中に固定化され、長期的に地下環境には移行し難いことが予想できる。

IV. 結 言

本研究により、得られた結果を以下に列記する。また、HIP 岩石固化体の長期浸出試験およびその固化体の物理分析結果および固化体内部の元素の放出経路に関する考察は後報⁹⁾で述べる。

- (1) HIP 法によれば、廃銀吸着材から I を分離することなく、また、I-129 を揮発させることなく固化体を作製できることがわかった。
- (2) 処理温度 750°C、圧力 100 MPa の HIP 処理で得られた固化体の水平断面には、マクロ的・ミクロ的な割れがなく、銀・ヨウ素・ケイ素等の各元素が均質に分布していることが確認された。
- (3) 処理温度 750°C で得られた HIP 岩石固化体は、廃銀吸着材を緻密で高強度な結晶質 SiO_2 の基質(マトリックス)へ変質させることができたことがわかった。
- (4) 石英化が進んだ結晶質 SiO_2 粒は直径数~10 μm まで成長しており、ヨウ素はその粒間に AgI の形態で物理的に閉じ込められていることがわかった。
- (5) 上記により廃銀吸着材を高温高圧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 岩石固化体が放射性ヨウ素等の長半減期核種を固定化する構造を理解することができた。上記の結果により母

Fig. 11 Estimation figure of iodine solidified structure of "rock" solidified waste by HIP

材が HIP 処理により岩石状に変質するため、固化体中の I-129 は処分期間中に移行し難いものと推定される。

本研究の HIP 岩石固化体の特性・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、ここに謝意を表します。

また、本研究は、東京電力㈱を幹事とする電力10社(北海道電力㈱、東北電力㈱、東京電力㈱、中部電力㈱、北陸電力㈱、関西電力㈱、中国電力㈱、四国電力㈱、九州電力㈱、日本原子力発電㈱)および日本原燃㈱による共同研究の成果の一部である。

— 参考文献 —

1) 日本原燃株式会社, 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, (2000).
- 3) Y. Kobayashi, *et al.*, "Removal Characteristic of some organic iodine forms by silver impregnated adsorbents," *Proc. 21st DOE/NRC Nucl. Air Cleaning Conf.*, CONF-900813, Vol. 2, 594 (1990).
- 4) Y. Kurimoto, *et al.*, "Chemical behavior of silver iodide under reducing condition," *Sixth Int. Conf. Migration*, Sendai, (1997).
- 5) 小泉光恵・西原正夫編著, 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) Hughes, *et al.*, "The significance of leach rates in determining the release of radioactivity from vitrified nuclear waste," *Nuclear technology*, Vol. 61, p. 496~502, June (1983).
- 8) 和田隆太郎, 西村 務, 栗本宜孝, 他, "岩石固化体からのヨウ素浸出メカニズムの解明," 原子力と文論文誌, 3[2], 174 (2004).