

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)

In-Canガラス固化技術の適用性評価
- 2021年度 成果報告 -

Orano ATOX D&D SOLUTIONS Co., Ltd.
(ANADEC)



本資料に関するお問い合わせ:
Orano Japan (担当者: 小川ダフネ)
105-0001 東京都港区虎ノ門1-16-4 アーバン虎ノ門ビル5F
Tel: 03-3597-8791

事業の狙い

- 2020年度までの事業で、In-Canプロセスの福島第一原子力発電所で発生した水処理二次廃棄物(以下、福島第一廃棄物)への適用性を、異なる廃棄物を混合する方針および各廃棄物を単独処理する方針という2つの処理方針の下に評価してきた。
- 2021年度事業では、In-Canガラス固化技術の適用性をさらに向上させるため、実規模でのフィーディング系の適用性、実規模でのALPSスラリー脱水物の処理可能性、CAN材料の腐食耐性、珪チタン酸塩処理体の耐久性について明らかにすることを目標とした。

成果概要

1. 2種類のフィーディングシステム（粘性のある廃棄物用のシステム 1と、粉末状廃棄物用のシステム 2）のALPSスラリー脱水物および粉末状廃棄物への適用性をフィーディング試験で評価した。また、パラメータ試験および実規模試験により、システム 1がDem&MeltでのALPSスラリー脱水物のガラス固化処理に適用可能であることを確認した。
2. 発泡現象に関する試験を実施、現象の性質や挙動を明らかにした。その結果から、発泡現象に対する対策を考案した。（補助事業外で実施）
3. 模擬ALPSスラリー脱水物を用いたパラメータ試験および実規模試験で、模擬放射性核種を含む約300kgのガラス固化体2本を作製することに成功した。これらの結果から、プロセスの柔軟性、堅牢性、発泡対策の有効性が確認された。
4. 腐食試験により複数のCAN材料候補が高腐食性廃棄物の処理に必要な技術的要件を満たすことを示した。最も低コストなソリューションの場合、安価な代替材料を使用しない場合と比べて材料コストを70～80%程度削減できる可能性があることが判明した。
5. 2019-2020年度事業で作製した珪チタン酸塩処理体の耐久性を試験し、非常に良好な結果を得た。

目次

1. バックグラウンド
2. 2021年度事業の概要
3. スケジュール
4. 実施体制
5. 実施内容

STEP 1: 模擬ALPSスラリー脱水物の調達

STEP 2: Dem&Melt固体フィーディング試験

STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験

STEP 4: CAN材料腐食試験

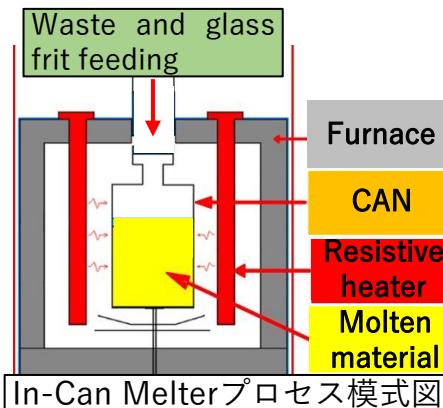
STEP 5: 硅チタン酸塩処理体の耐久性確認試験

6. まとめと今後の見通し



1. バックグラウンドと過去の事業

In-Can Melterプロセスと“Dem&Melt”の特徴



Dem&Melt: In-Canプロセスの産業スケール(~300kg)実証機で、技術成熟度 (TRL) 7に到達すべく2020年から稼働している。

In-Can Melterプロセス: 热処理技術の1種で、廃棄物やガラスフリットを入れたCANを炉内の抵抗加熱器で加熱し、CANを直接廃棄物パッケージとして使用することを特徴とする

- 元々はアルファ液体廃棄物を処理するために開発され、その後、D&D廃棄物や環境修復に由来する廃棄物が処理対象に加えられた
- 溶融ガラス出湯の必要なし
- 加熱処理の開始や終了に特別なプロセスや資材の必要なし
- 幅広い温度域(100°C~1100°C)で、加熱サイクルの柔軟な制御による段階的な運転や処理が可能：脱水処理、か焼、溶融処理等
- ➔ 放射性廃棄物に対しロバストで汎用的なプロセスである

Dem&Melt: In-Canプロセスの産業スケール実証機

- 中レベルおよび高レベル廃棄物処理用に設計
- ホットセル内の運転やメンテナンスといった分野でのOranoの広範な経験に基づく、遠隔制御の設計
- 溶融により放出される可能性のある少量の元素をリサイクルする、高い除染係数を持つ完全に認証されたオフガス処理系
 - ✓ Cs揮発率は低く、二次廃棄物量は限定的
- UC(Universal Canister)を高レベル廃棄物向け廃棄体パッケージとして使用
 - ✓ 最終処分に適合

Dem&Meltの下記の機能は既にTRL 9に到達しており、仏国ラアーグやマルクールで運用している。なお、Dem&Meltプロセス全体はTRL7を目指して研究開発している。

- オフガス処理系
- CANの取扱い
- 遠隔制御の運転とメンテナンス
- 液体廃棄物のフィーディング系
- 各種付帯設備

上流機能から下流機能まで、仏国ラアーグとマルクールでの40年以上に渡る高レベル廃棄物取り扱いに基づく、成熟した実績のある技術で構成



米国エネルギー省によるTRLの定義

TRL 技術開発の相対的なレベル

7 システムの試運転段階

9 システムの運転段階

過去の補助事業での成果

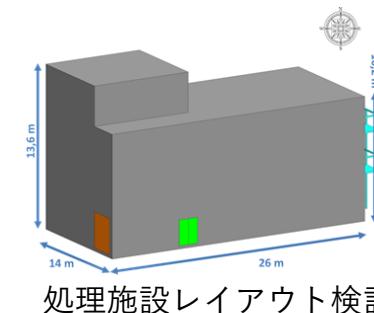
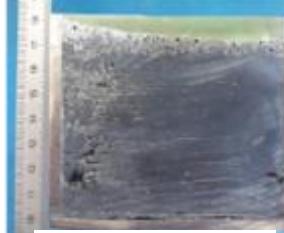
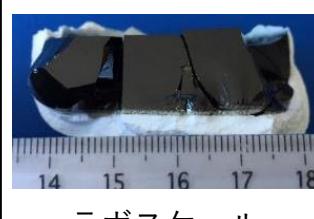
福島第一廃棄物特有の性質として、多岐にわたる廃棄物、廃棄物組成の変動、塩分等がある。それらを考慮の上、2018年度から、補助事業でIn-Canプロセスの福島第一廃棄物への適用性を2つの処理方針の下に評価してきた。異なる廃棄物を混合する方針および各廃棄物を単独処理する方針

		異なる廃棄物を混合	各廃棄物を単独処理
特徴		<ul style="list-style-type: none"> 廃棄物充填率の最大化 作製される廃棄物パッケージ数の最小化 	In-Can 処理の適用にあたっての選択肢を提供する
実験研究	ラボ (~100g)	<p>4シナリオ*</p> <p>全廃棄物混合(2), Csリッチ廃棄物(1), Srリッチ廃棄物(1)**</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> 全廃棄物混合: ALPSスラリー, ゼオライト, 珪チタン酸塩、砂 Csリッチ廃棄物: ゼオライト, 珪チタン酸塩、砂 Srリッチ廃棄物: ALPSスラリー, Kurion用珪チタン酸塩 </div>	<p>10シナリオ*:</p> <p>ALPSスラリー脱水物(4), ゼオライト(1), 珪チタン酸塩(2), 高炭素廃棄物(3)**</p>
	ベンチ (~1kg)	ラボスケールと同様	2シナリオ*: 珪チタン酸塩(1)およびALPSスラリー脱水物(1)**
	パイロット (~100kg)	2シナリオ*: 全廃棄物混合(1)およびCsリッチ廃棄物(1)**	1シナリオ*: ALPSスラリー脱水物(1)**
固化体性能		パイロット試験で作製した2固化体について圧縮強度、微細構造および化学的耐久性	目視観察
エンジニアリングスタディ		<ul style="list-style-type: none"> CAN材料: 腐食試験を5材料、4種の廃棄物で実施 1F導入にかかる検討: 作製されるCAN本数, CANの放射能, 処理速度, 施設レイアウト, 運転とメンテナンスの基本的な考え方および手順や方法等 コスト評価: In-Canプロセス導入にかかるCAPEXおよびOPEX 日本の規制への適合性 	

*シナリオとは処理対象廃棄物、廃棄物の混合割合、廃棄物充填率、処理温度等の処理条件の組み合わせのこと。

**()はシナリオ数を表す。

作製したガラス固化体の例：ラボからパイロットへのスケールアップ



過去3年間にわたり、In-Canプロセスの福島第一廃棄物への適用性を着実に検討し実証してきた。

2018～2020年度の事業で得られた成果により、In-Canガラス固化技術の適用性をさらに向上させるための研究項目を明らかにした。

2021年度の狙い: Dem&Melt In-Canプロセス (D&Mプロセス) が福島第一廃棄物に適用可能であることの実証を完了するために、以下の項目を明らかにする。

1. 実規模でのフィーディング系の適用性
2. 実規模でのALPSスラリー脱水物の処理可能性
3. CAN材料の腐食耐性
4. 珪チタン酸塩処理体の耐久性

ステップバイステップの進め方を採用し、事業を効率的に進め目標と達成させる。

STEP	実施項目
1	模擬ALPSスラリー脱水物の調達 - ALPSスラリー脱水物を調達し、試験用に調整する。
2	<u>Dem&Melt固体フィーディング試験</u> - 仏国事業で開発されている新しいフィーディングシステムの福島第一廃棄物への適用性を試験する。
3	<u>Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験</u> - ALPSスラリー脱水物のガラス固化処理に対するDem&Meltの適用性を実証する。
4	<u>CAN材料腐食試験</u> - 2019-2020年度事業で得られたCAN材料候補に関する知見を、専用の試験装置を用い検証し発展させる。
5	<u>珪チタン酸塩処理体の耐久性確認試験</u> - 2019-2020年度事業で作製した処理体の化学的耐久性と微細構造を分析し評価する。

2021年度 日本の補助事業のフローチャート

2019-2020年度の日本の補助事業での試験内容

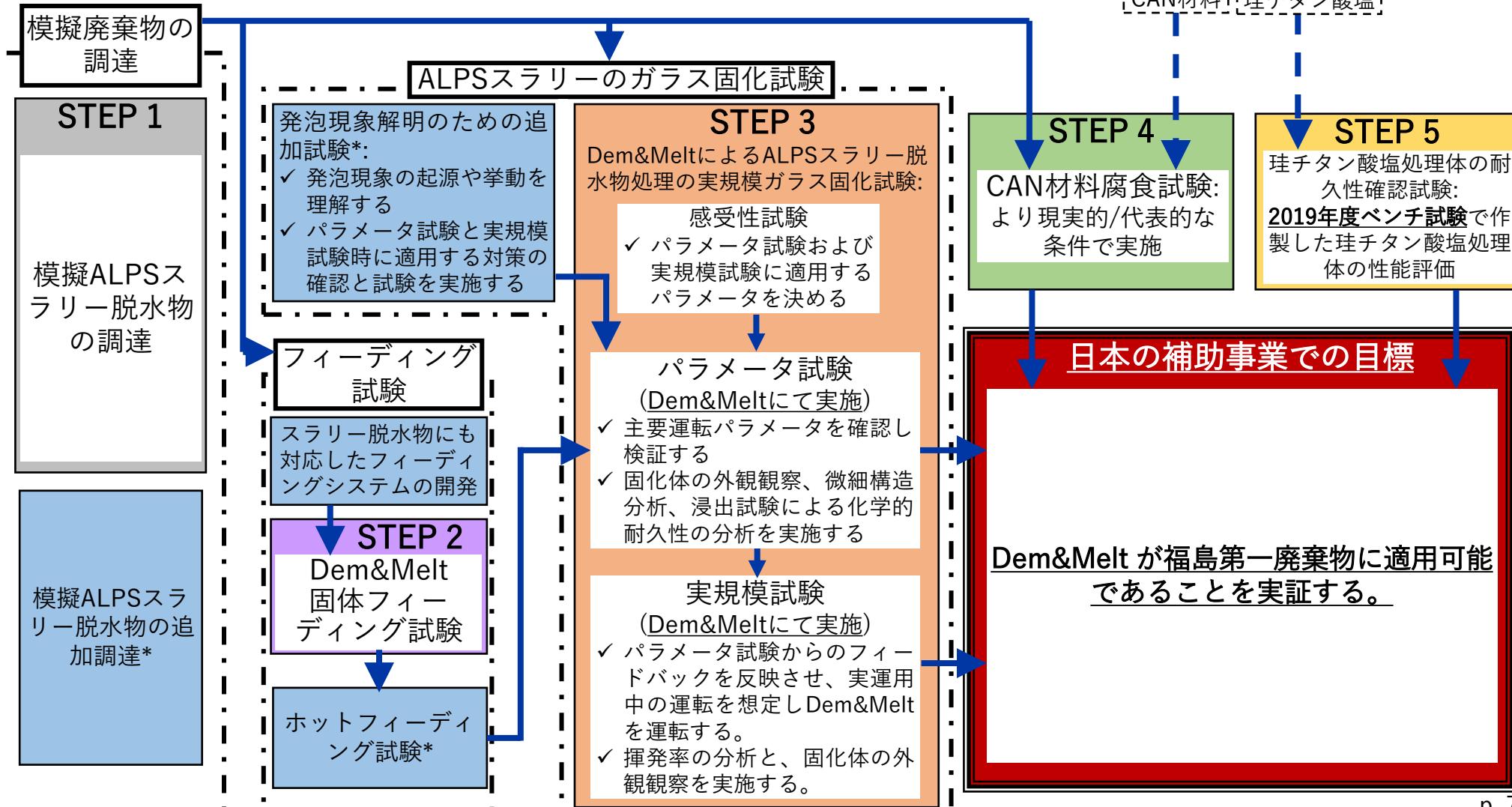
ラボ試験 10種: ALPSスラリー, ゼオライト, 硅チタン酸塩, 高炭素廃棄物

ベンチ試験 2種: 硅チタン酸塩, ALPSスラリー

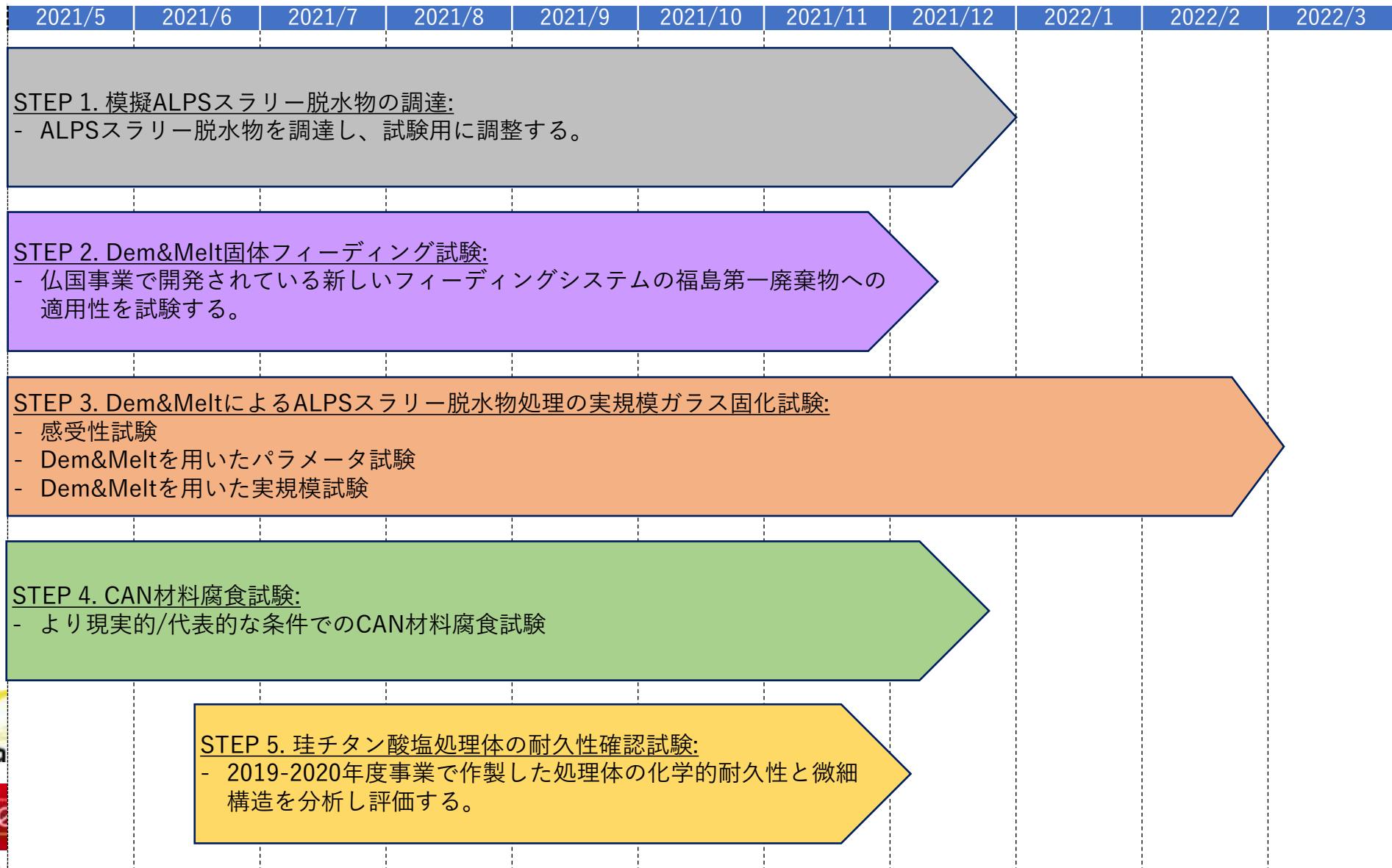
パイロット試験 2種: Csリッチ廃棄物, ALPSスラリー

CAN材料腐食試験:

*日本の補助事業外(仏国事業)で実施した項目



3. スケジュール



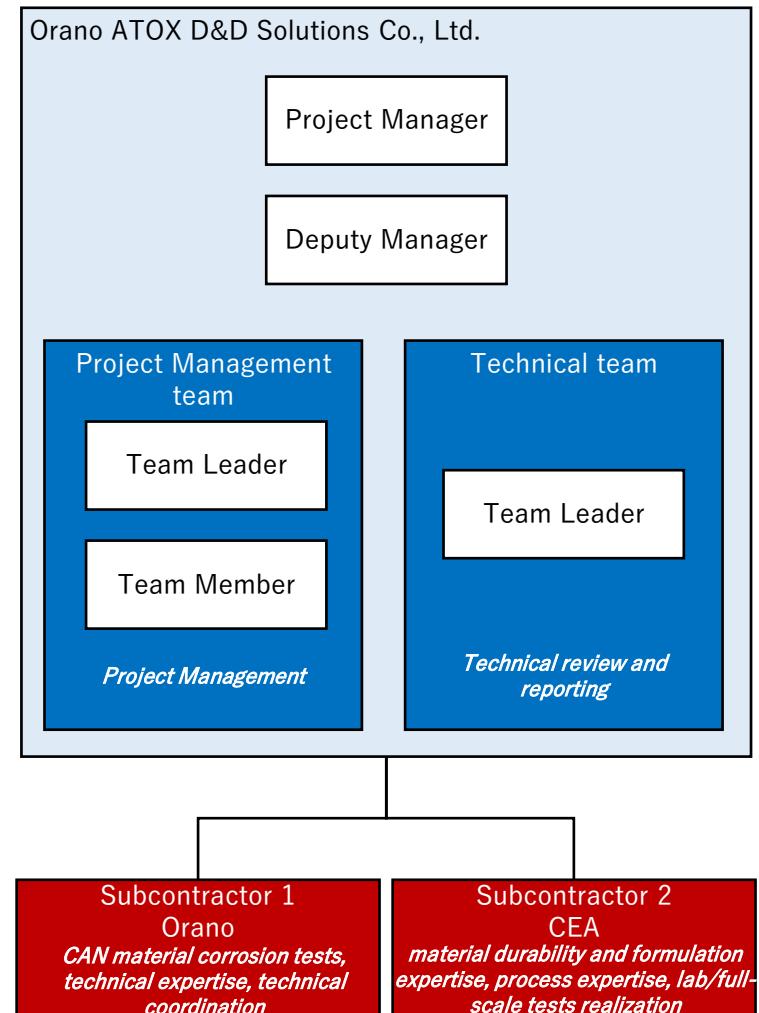
4. 実施体制

事業はANADECが管理する。外注先の実施内容は以下のとおりである：

- **CEA:** 固化体の耐久性および固化体作製に関する検討、プロセス実施に係る検討、ラボ/実規模試験の実施
- **Orano:** CAN材料腐食試験、各種技術検討及び統合

ANADEC は以下の役割を担保する：

- 全ての外注先へ必要な情報を適宜提供する。
- 顧客からの要求を適切に事業に反映する。
- 全ての文書を、ANADECのレビューと検証後、仕様に従い期限内に提出する。（中間報告資料、最終報告資料、最終報告書）



5. 実施内容

STEP 1. 模擬ALPSスラリー脱水物の調達 2種類の模擬スラリー

➤ 2種類の模擬ALPSスラリー:

1. 模擬スラリー1：日本でALPSスラリー安定化研究開発*等で使用されている。
 - ✓ 脱水プロセスの実現性確認のために製造されている。
 - ✓ 主に含水率、硬さ、粘性、取り扱い等の物理的特性に着目したものである。
2. 模擬スラリー2：2019-2020年度にANADECが補助事業で使用したもの。
 - ✓ ガラス固化試験用に化学組成および物理的特性を模擬するために製造した。

➤ 当初、2021年度事業では模擬スラリー1のみを使用する計画だった。

- ✓ しかし、模擬スラリー1を分析した結果、実際のALPSスラリーとは化学組成が異なることが判明した。
 - 塩素濃度や含有元素が実スラリーと異なっていた。
 - 廃棄物の反応性、処理時の揮発性、溶融ガラスの粘性、ガラス固化体の化学的耐久性、許容できる廃棄物充填率、熱挙動などに影響を及ぼす可能性がある。

* 経済産業省平成25年度補正予算「廃炉・汚染水対策事業費補助金（事故廃棄物処理・処分技術の開発）」内や、経済産業省平成26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）」内で実施。

各試験の特徴を考慮し、適切なスラリーを選定することとした。



5. 実施内容

STEP 1. 模擬ALPSスラリー脱水物の調達 模擬スラリー1と模擬スラリー2

試験の種類	コールド フィーディン グ試験	ラボスケール試験 ・感受性試験 ・発泡現象解明のた めの追加試験*	ホット フィーディ ング試験*	パラメータ 試験	実規模試験
使用するスラリー	模擬スラリー1 模擬スラリー2	模擬スラリー1 模擬スラリー2	模擬スラリー1 模擬スラリー2	模擬スラリー2	模擬スラリー2

黒枠内の試験をDem&Melt実機上で実施した。

- 模擬スラリー2によるガラス固化試験: 化学的および物理的観点から実スラリーを模擬
 1. 実スラリーの処理中にも発生する可能性のある、"発泡現象"を正しく理解するため
 2. 腐食現象についての適切な結果を得るため
 3. 化学組成の違いによる、R&Dの結果への影響を避けるため
 - ・ 反応性、揮発率、粘度、化学的耐久性、廃棄物充填率等
- *発泡現象解明のための追加試験とホットフィーディング試験は補助事業外で実施
- 模擬スラリー1および模擬スラリー2によるフィーディング試験: 物理的観点から実スラリーを模擬
 1. フィーディングシステムの適用性の確認のため
 - ・ 含水率, 硬さ, 粘性等.
- Dem&Melt実機で3回の試験を実施: ホットフィーディング試験、パラメータ試験、実規模試験

ALPSスラリーの処理についてのIn-Canプロセスの適用性評価において、
正確で信頼性の高い結果を得ることが可能となる。

5. 実施内容

STEP 2: Dem&Melt固体フィーディング試験

フィーディングシステムの開発ステップ

仏国でのR&D事業で、粘着性・粘性のある廃棄物から粉末状廃棄物までをフィーディングするため、2種類のフィーディングシステムを開発した。

名前	対象廃棄物	福島第一廃棄物での対象
システム 1	粘着性および粘性のある廃棄物	ALPSスラリー脱水物
システム 2	粉末状廃棄物	ゼオライト、乾燥させたALPSスラリー脱水物

フィーディングシステムの試験の進め方

1. フィーディングシステム製造メーカーの工場にて、適用性確認の初期要素試験:
 - システム 1はALPSスラリー脱水物について
 - システム 2はゼオライトや乾燥させたALPSスラリー脱水物等の粉末状廃棄物について
 2. スラリー脱水物と粉末状廃棄物について両システムで広範な試験
 3. ALPSスラリー脱水物*のフィーディングに適したシステムの選定とDem&Meltへの据付
 4. Dem&Melt上でのALPSスラリー脱水物*によるコールドフィーディング試験
 5. Dem&Melt上でのALPSスラリー脱水物*によるホットフィーディング試験
- ホットフィーディング試験で適用性を確認後、パラメータ試験および実規模試験にて使用

*STEP 3にてDem&Meltでのガラス固化試験に
使用した廃棄物

ALPSスラリー脱水物と粉末状廃棄物への適用性を確認するため、システム 1とシステム 2の両方の試験を実施した。

5. 実施内容

STEP 2: Dem&Melt固体フィーディング試験

結論

システム 1: 粘着性および粘性のある廃棄物向けフィーディングシステム

- 模擬スラリー1と模擬スラリー2について含水率を変化させてフィーディング試験を実施し、システム 1は含水率50%程度の模擬スラリー1と模擬スラリー2をフィーディングできることを確認した。
 - ✓ 含水率の調整／追加はシステム 1内で追加装置なしで実施可能である。
- 洗浄（フィーディングスリーブへの注水）プロセスはうまく機能した。

システム 2: 粉末状廃棄物向けフィーディングシステム

- 異なる含水率のゼオライトを用いたフィーディング試験により、広範囲におよぶ含水率の湿潤状態のゼオライトのフィーディングが可能であることを確認した。

システム 1を2021年度事業のALPSスラリー脱水物のDem&Melt試験用に選択した。

システム 1を補助事業内へ統合

- システム 1をDem&Meltへ据え付け、コールドフィーディング試験とホットフィーディング試験を実施した（ホットフィーディング試験は補助事業外で実施）。これらのDem&Meltで実施したフィーディング試験にて、システムが正常に動作することを確認した。



補助事業外で、システム 2もDem&Meltへ据え付けてフィーディング試験を実施した。これらのDem&Melt上でのフィーディング試験で、システムが正常に動作することを確認した。



5. 実施内容

STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験 感受性試験 一覧

STEP 3の目的:

- ALPSスラリー脱水物のガラス固化処理に対するDem&Meltの適用性を実証する。

ステップバイステップのプロセス: 感受性試験 → パラメータ試験 → 実規模試験

- 感受性試験: パラメータ試験条件決定のためのラボスケール試験

試験番号	試験項目	試験項目に対応するパラメータ試験条件	酸化物換算廃棄物充填率[wt%]	スラリーの種類
1	リファレンス	-	40	模擬スラリー1
2	加熱温度の変更 (特にRefining工程での温度)	加熱温度 (特にRefining工程での温度)	40	模擬スラリー1
3			40	模擬スラリー1
4			40	模擬スラリー1
5	ガラスフリットとスラリーの混合物形状	ガラスフリットの形状	40	模擬スラリー1
6			40	模擬スラリー1
7			40	模擬スラリー1
8	溶融ガラスと廃棄物の反応性	廃棄物フィーディング速度	40	模擬スラリー2
9			40	模擬スラリー2
10			40	模擬スラリー2
11	廃棄物充填率	廃棄物充填率	30	模擬スラリー2
12			40	模擬スラリー2
13			50	模擬スラリー2

5. 実施内容

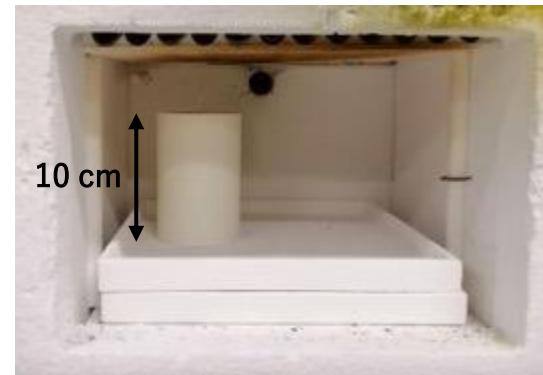
STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験 感受性試験 一般的な試験手順

試験番号1 模擬スラリー1での試験の例:

- 模擬スラリー1とガラスフリットの混合物を酸化物換算廃棄物充填率40%で用意:
 - 炭酸塩スラリーと鉄共沈スラリーの5:1混合物：40%
 - ガラスフリット：60%
- 廃棄物アルミナるつぼに模擬スラリー1/ガラスフリット混合物を入れ、マッフル炉で1100°Cで3時間加熱する。ガラス固化体量は100g程度。



フレーク形状ガラスフリット



マッフル炉とアルミナるつぼ



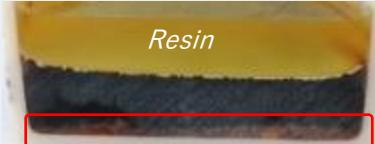
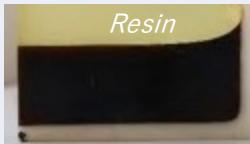
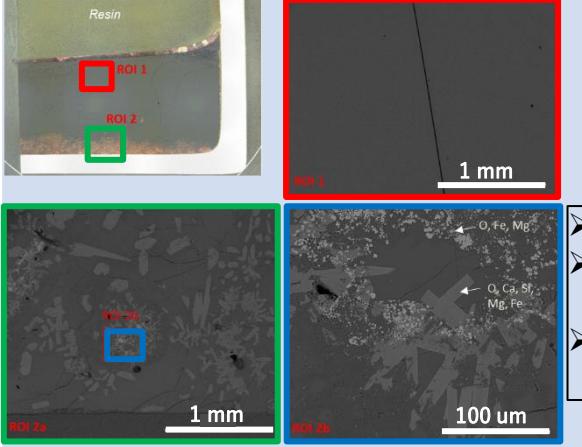
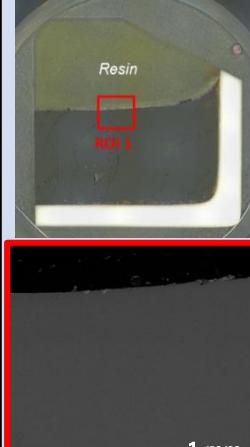
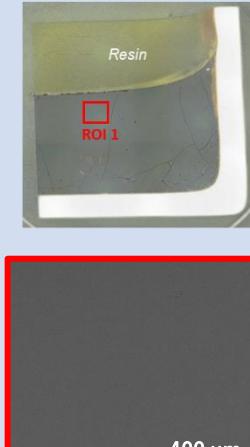
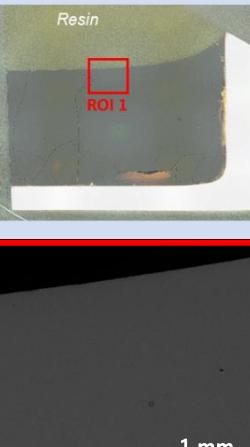
{模擬スラリー1 (炭酸塩 + 鉄共沈) +
ガラスフリット}混合物 ガラス固化
体量で100g程度 热処理前

5. 実施内容

STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験 感受性試験結果 – 加熱温度の変更

目標: リファレンス加熱温度との温度差の影響を評価する。

試験条件: 模擬スラリー1 炭酸塩5:鉄共沈1 混合物, 酸化物換算廃棄物充填率40%, フレーク形状ガラスフリット, 加熱時間3時間, 徐冷

試験番号	#2	#3	#1 リファレンス	#4
加熱温度[°C]	温度2	温度3	温度1	温度4
固化体断面	 不均質な部分			
微細構造	 > Caの多い針状結晶 > Feを多く含む白色微小結晶 > 反応中間体の代表的な構造			 全温度で均質なガラスが得られた

4種類の試験のうち3種類の試験で均質なガラスを製造することができた。
 > 微細構造解析により、ガラスの均質性を確認した。

5. 実施内容

STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験 感受性試験結果 – 混合物の形状

目標: スラリーとガラスフリット混合物形状の熱処理反応性に対する影響を評価する。

試験条件: 模擬スラリー1 炭酸塩5: 鉄共沈1 混合物, 酸化物換算廃棄物充填率40%, 1100° Cで3時間加熱, 徐冷

試験番号	#1 (リファレンス)	#5	#6	#7
混合物形状	フレーク形状フリットとスラリーの均質な混合物	フレーク形状フリットとスラリーの不均質な混合物	球状フリットとスラリーの均質な混合物	粉末状フリットとスラリーの均質な混合物
固化体断面				
微細構造				
全温度で均質なガラスが得られた				

すべての混合物で均質なガラスを作製することができた。

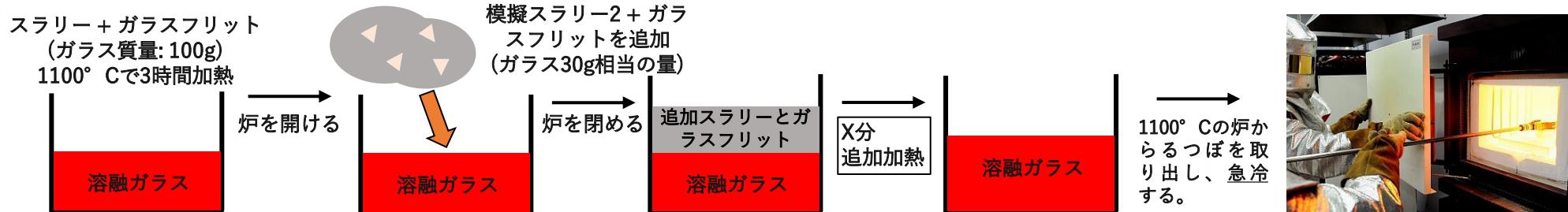
- 微細構造解析により、すべての試験で固化体の均質性が確認した。
- 混合物の形状は、ガラスの品質に大きな影響を与えないことが判明した。

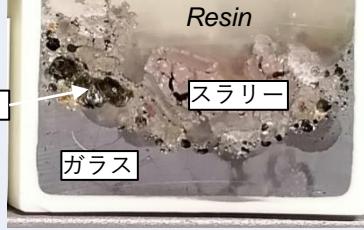
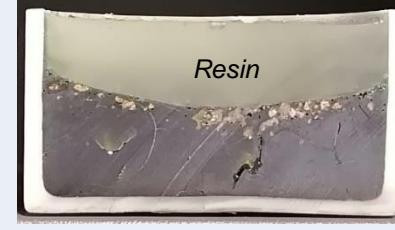
5. 実施内容

STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験 感受性試験結果 – 溶融ガラスと廃棄物の反応性 (1/2)

目標: 溶融ガラスと廃棄物の反応性を確認する。

試験条件: 模擬スラリー2 炭酸塩5 : 鉄共沈1 混合物, 酸化物換算廃棄物充填率40%, フレーク形状ガラスフリット, 1100° Cで3時間加熱, 急冷



試験番号	#8	#9	#10
追加加熱時間 X [分]	2	7	17
固化体断面	 <ul style="list-style-type: none"> 固化体下部は均質なガラスであったが、表面には大量の未溶融スラリーが残った。 ガラスとスラリーの境界には大きな気泡が確認された。これはスラリーの分解過程で発生する気泡である。 	 <ul style="list-style-type: none"> 表面に少量の未溶融スラリーや小さな気泡がある均質なガラス固化体。 	 <ul style="list-style-type: none"> 目視観察上は均質なガラス固化体。

固化体の目視観察により、スラリーは早く溶融し、反応性が良いことを確認した。

5. 実施内容

STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験 感受性試験結果 – 廃棄物充填率の最適化

目標: 許容可能な廃棄物充填率の範囲を確認する。

試験条件: 模擬スラリー2 炭酸塩5:鉄共沈1 混合物, フレーク形状ガラスフリット, 1100° Cで3時間加熱, 徐冷

試験番号	#11	#12	#13
酸化物換算廃棄物充填率[%]	30	40	50
固化体断面			
微細構造	<p>目視観察では表面に結晶が少し見られるものの、均質なガラスであることが確認された。</p>		

基本的には、どの廃棄物充填率でも大半の部分が均質なガラスであった。

- 固化体表面とるつぼ付近に灰色のケイ酸塩結晶: Ca, Mg, Feおよび多少のNiとCrを含む。
- 灰色結晶付近に白色微小結晶: Fe, NiおよびCrを含む。

微細構造解析の結果、すべての廃棄物充填率で固化体の大部分は均質であることが判明した。

5. 実施内容

STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験 感受性試験結果まとめ

感受性試験により、以下のことが判明した。

- Dem&Meltの運用温度範囲(Dem&Meltでの運用が可能な温度範囲)内で均質なガラスが得られた。
 - ✓ 微細構造分析でもガラスの均質性を確認した。
- 混合物の形状は、ガラスの品質に大きな影響を与えないことが判明した。
- 溶融ガラスと廃棄物の反応性を試験した結果から、これらの物質同士の良好な反応性を確認した。
- 実規模試験に向け酸化物換算廃棄物充填率40%を選択した。

これらの試験結果をもとに、パラメータ試験の試験項目・試験条件を決定した。



5. 実施内容

STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験

パラメータ試験概要

ステップバイステップのプロセス: 感受性試験 → パラメータ試験 → 実規模試験

➤ パラメータ試験: 主要運転パラメータを確認し検証する。

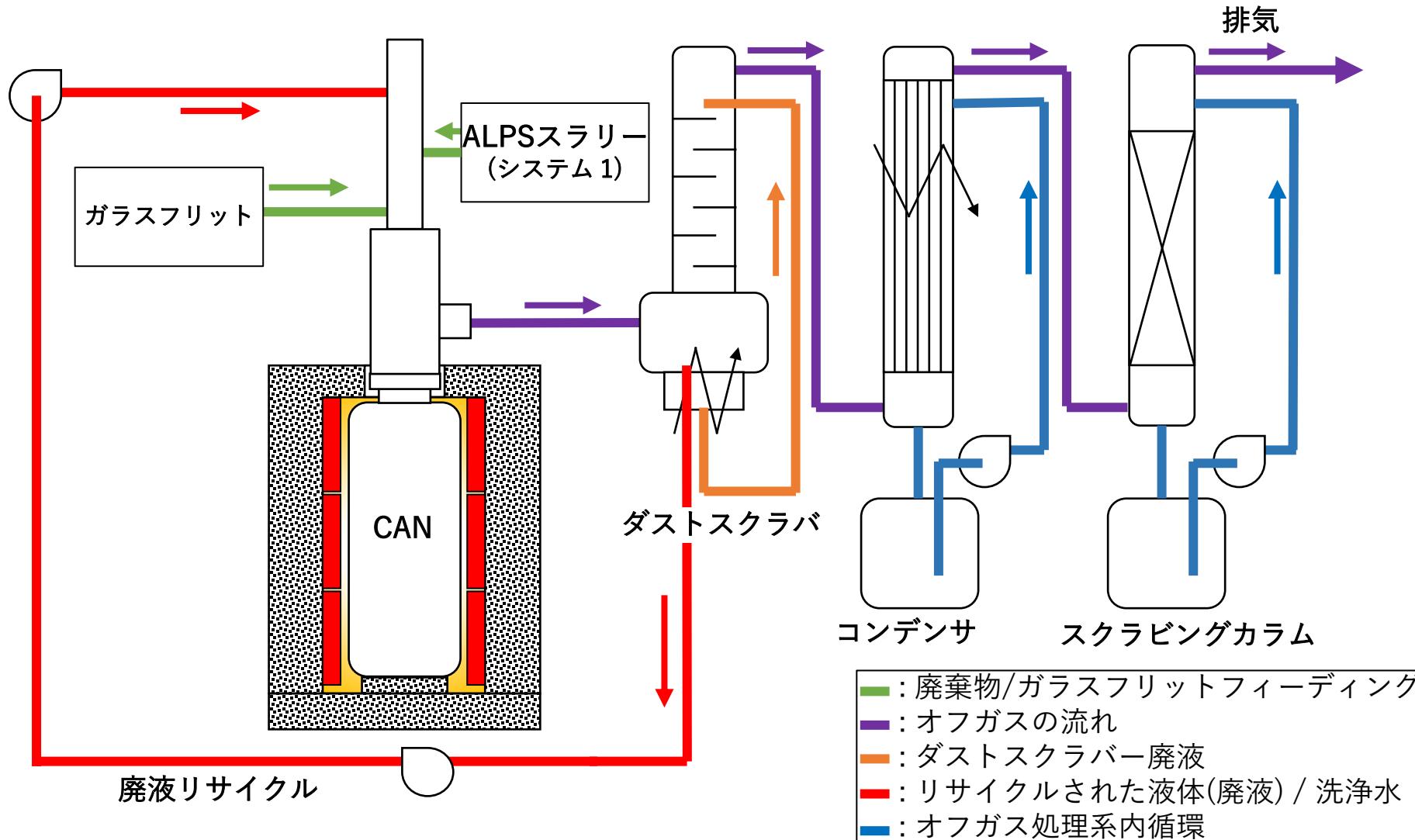
- ✓ 廃棄物の減容
- ✓ ガラス固化体中の酸化物換算廃棄物充填率が40%程度
- ✓ 1バッチで最大300kgのガラス固化体の作製
- ✓ 固化処理前の廃棄物中に存在するSrをガラス固化体中に保持
- ✓ Dem&Meltのフィーディングシステムによる連続供給で、過渡モード(フィーディングの停止/再開)の試験も実施



備考:

- ホットフィーディング試験:
 - ✓ 高温処理プロセスにおいて、フィーディングシステムがスラリー脱水物をフィーディングできるかどうかを確認する試験
- パラメータ試験:
 - ✓ 通常運転下およびプロセスの過渡モード下において、スラリー脱水物をフィーディングし処理する試験

STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験
Dem&Meltプロセス (イメージ)



STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験 パラメータ試験 –まとめ

段階	パラメータ	結果
準備	模擬廃棄物	<ul style="list-style-type: none"> 実スラリーを模擬した模擬スラリー2 SrとClを含む
	含水率	<ul style="list-style-type: none"> 約53%のスラリー脱水物を使用
	廃棄物充填率	<ul style="list-style-type: none"> 乾燥重量換算で63% (酸化物換算で42%) ガラス固化処理による減容率: <ul style="list-style-type: none"> フィルタープレスされたスラリー脱水物(含水率50%程度)と比較し、体積は1/2へ減少する。 HICに保管されている状態のスラリー(含水率88%程度)と比較し、体積は1/12へ減少する。
	試験の開始条件	<ul style="list-style-type: none"> CANへの事前投入有
試験中	フィーディング速度	<ul style="list-style-type: none"> スラリー投入速度を変更させながら試験: システム1は詰まりや困難なく運転し、停止/再開の試験も実施した。 合計347kgのスラリー脱水物をフィーディング 試験中に発泡を示す形跡は見られなかった。
	溶融温度	<ul style="list-style-type: none"> 約1100°C
	オフガス系の運転	<ul style="list-style-type: none"> 安定した挙動 ダストスクラバ廃液のリサイクルを実施 揮発率分析のために廃液をサンプリング
	過渡モード	<ul style="list-style-type: none"> 2種類の停止期間: 1時間と10時間
試験後	最終的な固化体重量	<ul style="list-style-type: none"> 279 kg (CAN満充填)
	揮発率	<ul style="list-style-type: none"> Sr: $7 \times 10^{-3}\%$
	固化体の性状分析	<ul style="list-style-type: none"> 目視観察および微細構造分析にて、若干の結晶を含むガラス固化体が全体的に均質であることを確認した。 浸出試験にて、化学的耐久性の面で良好な固化体性能を確認した。
	まとめ:	<ul style="list-style-type: none"> フィーディングシステムとDEM&MELTプロセスが安定して機能し、CANを満充填させるまで運転することができた。 過渡モードに対し、フィーディングシステムは優れた対応を示した。(フィーディングを10時間停止した後も再開可能であった。) 発泡対策は効果的であった。(補助事業外で実施)

5. 実施内容

STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験 パラメータ試験 – ALPSスラリー脱水物処理への全体的なアプローチ

発泡対策

- 実施した発泡対策は成功した。

ALPSスラリー脱水物のパラメータ試験および実規模試験

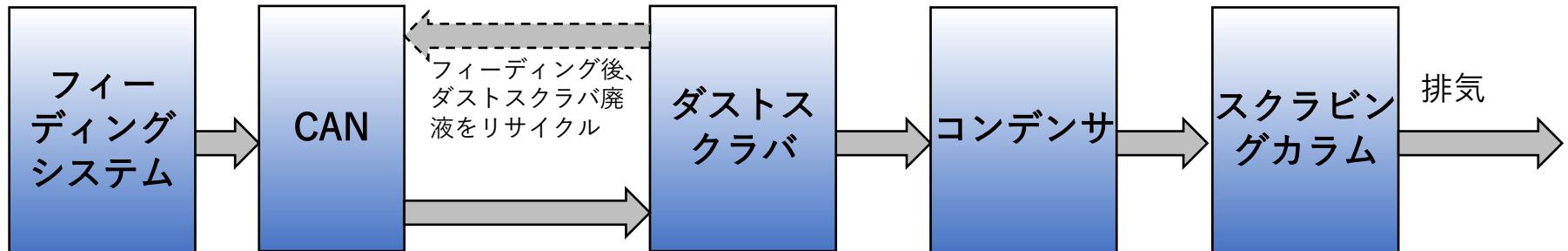
- Dem&Meltによる実規模の試験を2回実施した。
 - ✓ パラメータ試験
 - ✓ 通常モードの実規模試験
- パラメータ試験の成功をうけ、実規模試験において新しい事項を実施した。
 - ✓ プロセス（フィーディング装置 + 溶融炉）の性能を試験するため、パラメータ試験からスラリーのフィーディング流量を段階的に増加させた。
 - ✓ ガラスフリットの形状を変更した。
 - ✓ フィーディングの感受性を試験した。



5. 実施内容

STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験 パラメータ試験 – Srの揮発

オフガス廃液および配管堆積物中に含まれるSr量から、揮発率を計算



$$\text{揮発率} = \frac{\text{オフガス処理系で回収したSrの重量}}{\text{炉に投入したSrの重量}}$$

揮発率
• Sr: $7 \times 10^{-3}\%$

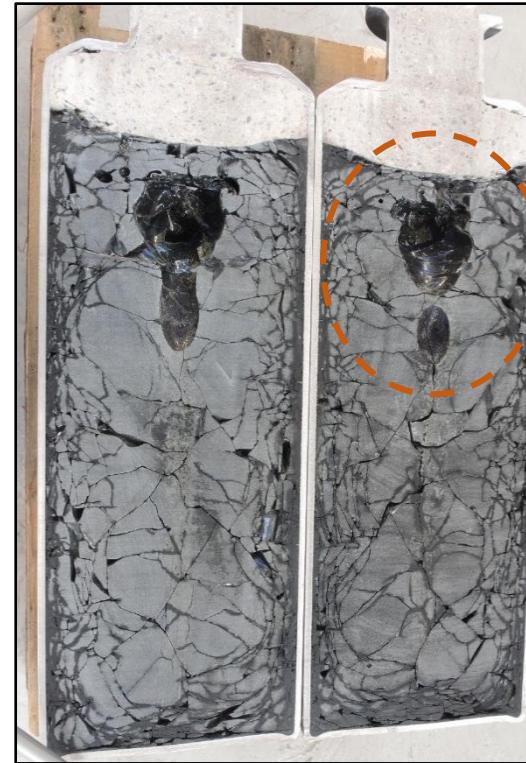
- 配管およびオフガス系から回収された堆積物は極めて少量であった。
- プロセスの適切な運転を確認した。
- 期待どおり、低揮発率を示す結果が得られた。

5. 実施内容

STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験 パラメータ試験 – 試験後の観察



試験後のCAN外観



切断したCAN
279 kg

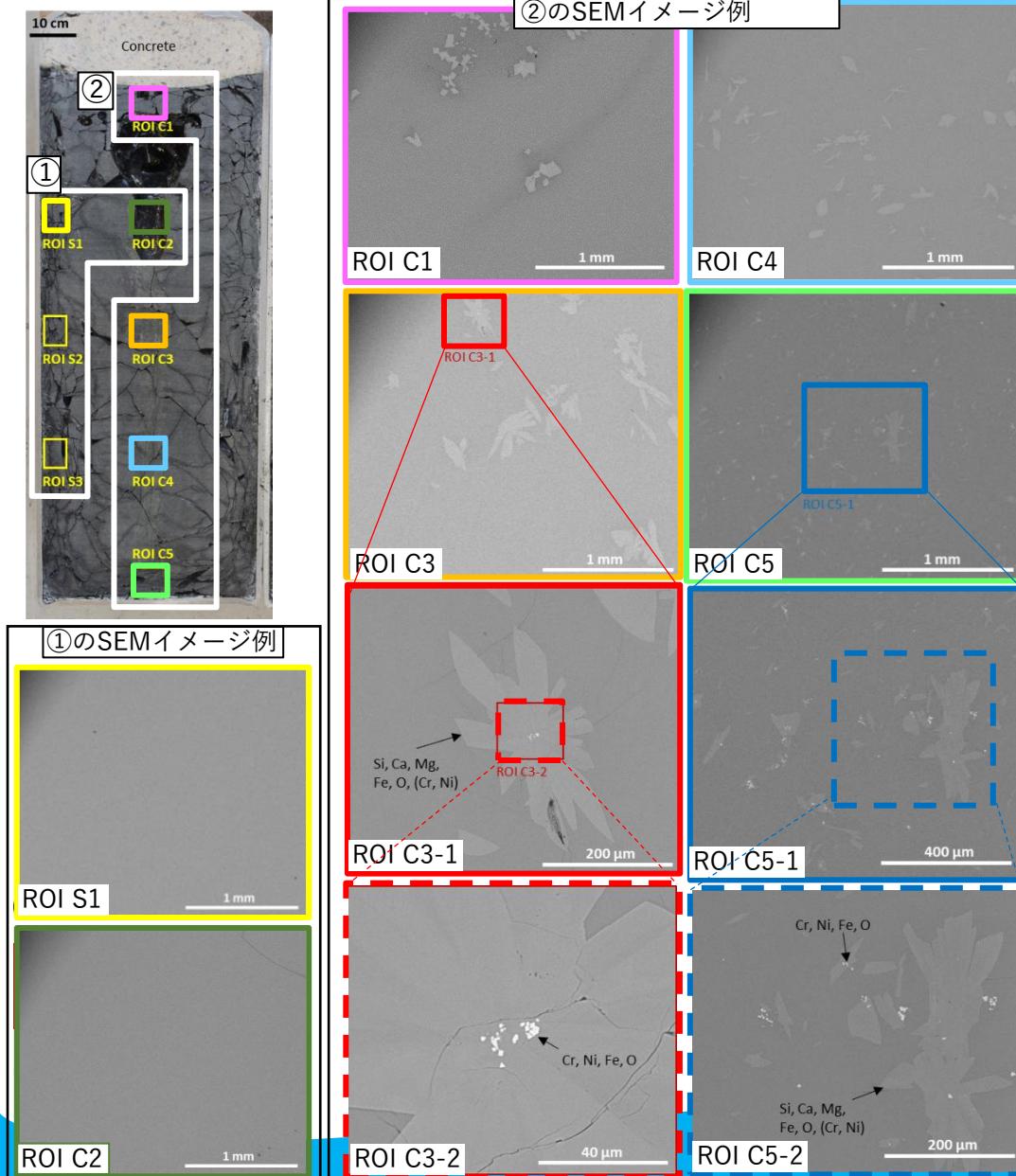
溶融ガラスの収縮



- ▶ ラボスケール試験と同様の均質でガラス質な黒色の固化体が得られた。
- ▶ CAN満充填のガラスを作製し、重量は279kgであった。
- ▶ 目立ったCANの変形は確認されなかった。
- ▶ 化学分析、SEM/EDS分析、浸出試験用にサンプルを採取した。

5. 実施内容

STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験 パラメータ試験 – 微細構造



微細構造分析により若干の結晶を含むガラス固化体が全体的に均質であることを確認した。

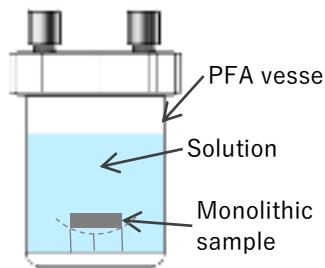
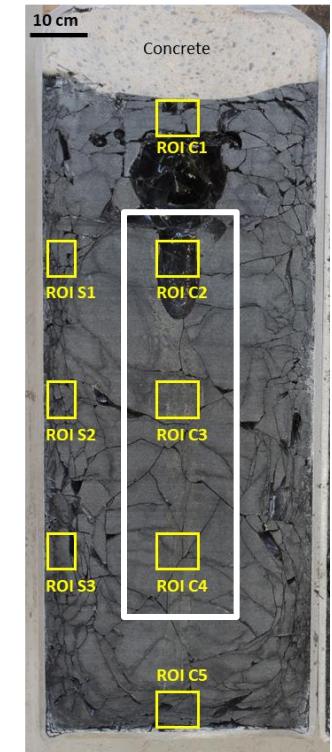
5. 実施内容

STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験

パラメータ試験 – 化学的耐久性評価のための浸出試験

3か所のROI: ROI C2, C3およびC4に加えEAガラス*で浸出試験を実施

*米国の高レベル廃棄物基準ガラス



- 超純水: 90 ° C
- 溶液サンプリング: 1, 3, 7, 14, 28日目
- 各ROIにつき2サンプルを試験

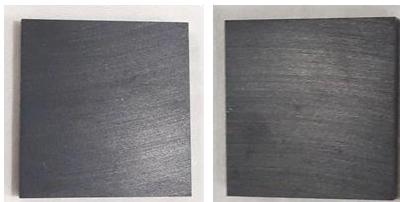
$$NL(i) = \frac{C(i)}{x(i) \times \frac{S}{V}(t)}$$

記号	説明
$NL(i)$ [g/m ²]	元素iの規格化浸出量
$C(i)$ [g/m ³]	元素iの溶液中濃度
$x(i)$ [-]	固化体中の元素iの質量割合
$S/V(t)$ [1/m]	サンプリング時刻tでのサンプル表面積-溶液量割合

試験前のサンプル

パラメータ試験の固化体

- 正方形: 25 mm × 25 mm
- 厚さ: 3 mm

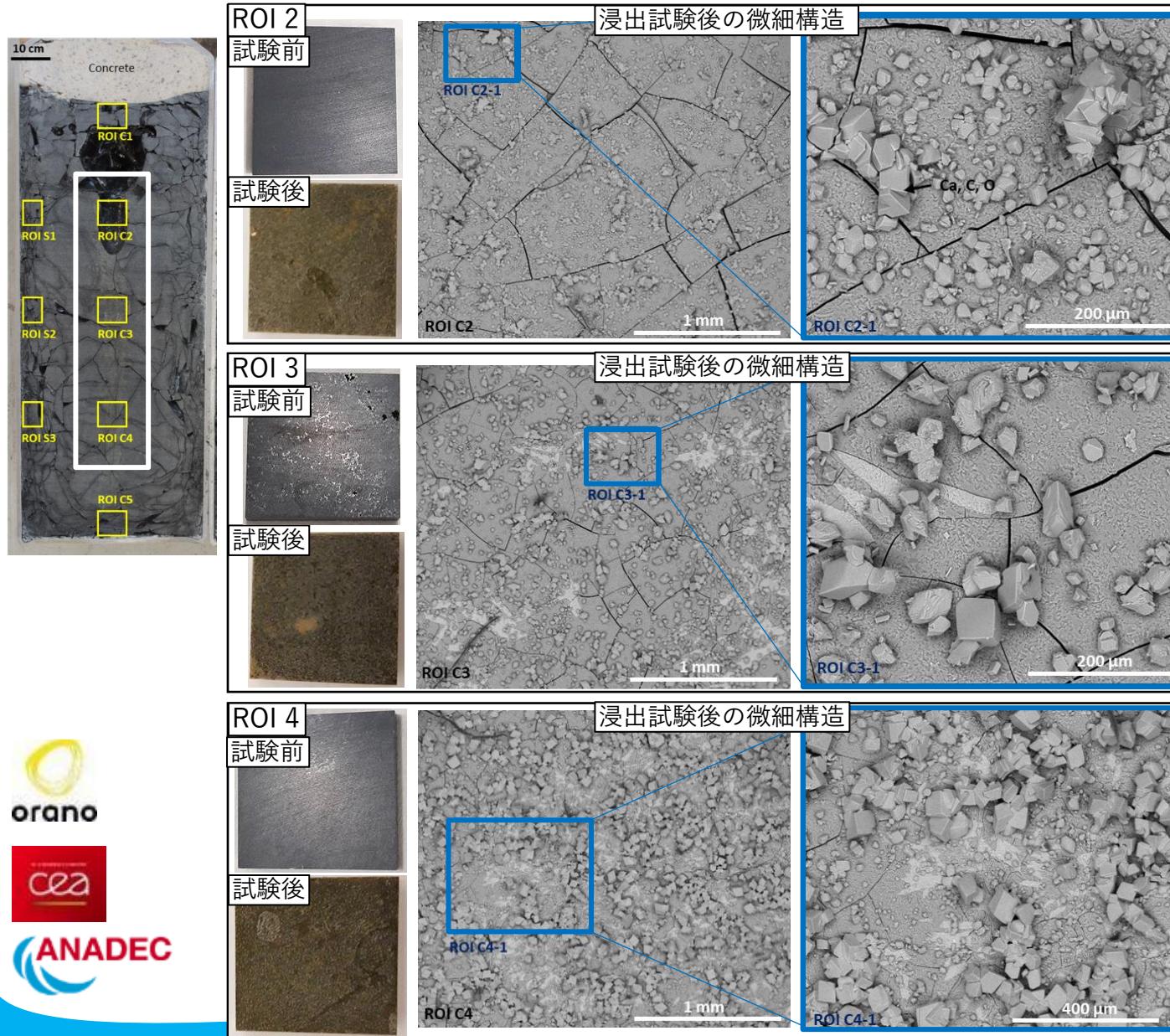


- 試験後のサンプル表面状態をSEMで観察した。
- 浸出速度 r (g·m⁻²·d⁻¹) を NL の時間変化から計算した。



5. 実施内容

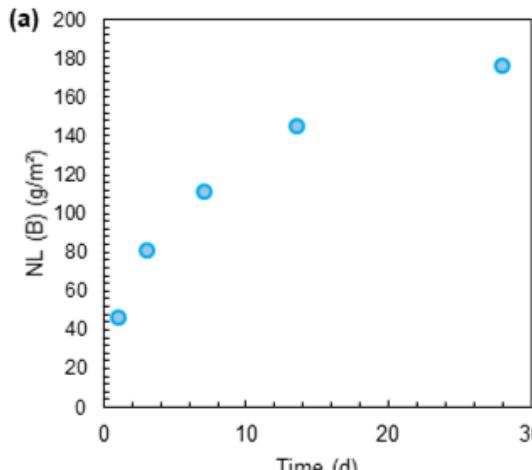
STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験 パラメータ試験 – 浸出試験後の表面状態



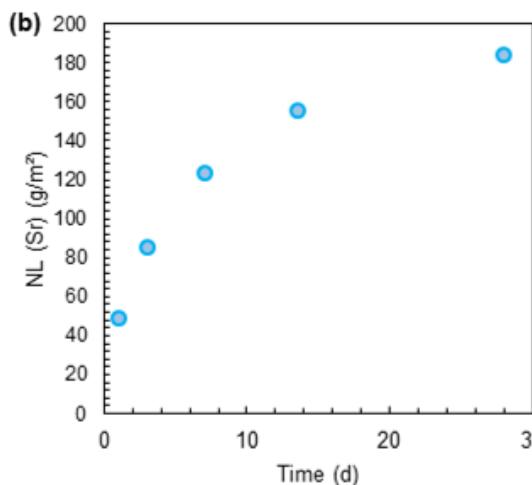
浸出試験後

- 当初のガラス固化体上に立方体状の二次相が形成された。
- ガラスの微細構造は、アモルファス状態のゲル層の発達に対応していた。
- この立方体状の相は、二次相が析出したものである。

STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験 パラメータ試験 – 浸出試験の結果



試験結果の例: ROI C3のNL(B)



試験結果の例: ROI C3のNL(Sr)

- すべてのサンプルは再現性のある不調和溶解挙動を示した。
- NL(i)の増加、すなわち浸出速度は、最初の1週間を過ぎると緩やかになった。

- NL(Sr)の変化が浸出速度の低下を示している。
 - 結果は、サンプル間で、またすべてのROIで、再現性のある値を示した。
 - この再現性のある挙動は、作製された固化体全体の化学的均質性を示唆している。
 - NLにより算出された平均浸出速度は、7日後*で $5.4 \text{ g} \times \text{m}^{-2} \times \text{d}^{-1}$ 、14日後**で $2.5 \text{ g} \times \text{m}^{-2} \times \text{d}^{-1}$ であった。
- *3日目から14日目までの平均値
**7日目から28日目までの平均値

浸出試験により、化学的耐久性の面で良好な固化体性能を確認した。

- 固化体性能と廃棄物充填率は適切な組成のガラスフリットを検討することで最適化可能。

5. 実施内容

STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験 実規模試験 – パラメータ試験結果に基づく試験パラメータ

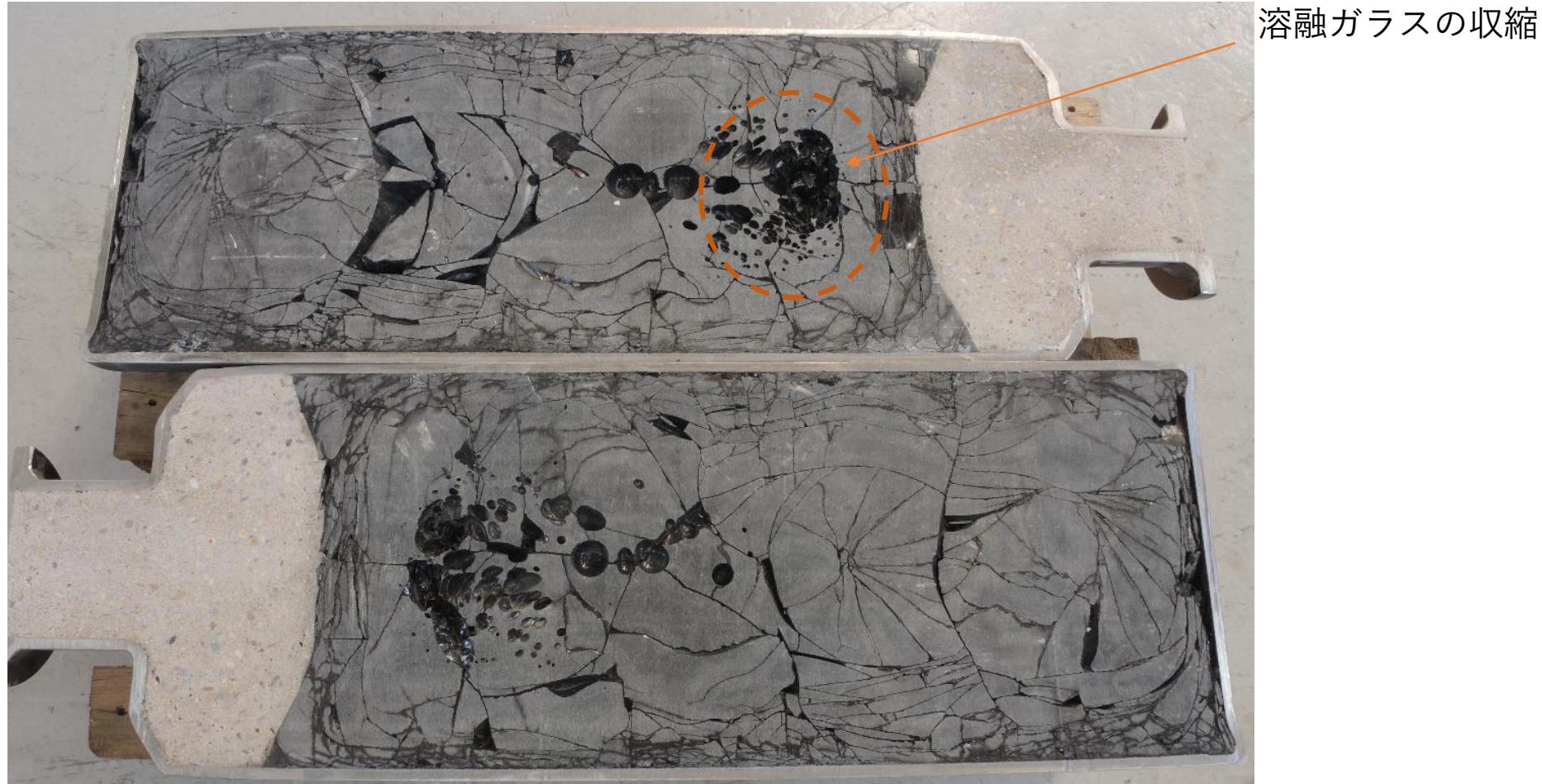
ステップバイステップのプロセス: 感受性試験 → パラメータ試験 → 実規模試験

➤ 実規模試験: パラメータ試験からのフィードバックを反映させ、実運用中の運転を想定しプロセスを運転する。

段階	パラメータ	結果のまとめ
準備	模擬廃棄物	模擬スラリー2 実スラリーを模擬したもので、SrとClを含む
	乾燥重量換算廃棄物充填率	61 % (廃棄物乾燥重量 / 固化体重量)
	酸化物換算廃棄物充填率	39 %
	試験の開始条件	事前投入あり
試験中	フィーディング速度	➤ フィーディングシステム 1の効率的な運用により、含水率50%のスラリーを 322kgをフィーディングした ➤ 直径2~4mmの球状ガラスフリットをガラス添加剤としてフィーディング
	溶融温度	約1100° C
	オフガス系の運転	ダストスクラバ廃液のリサイクル
試験後	最終的な固化体重量	265 kg
	揮発率	Sr: $1 \times 10^{-3} \%$
	固化体の性状分析	固化体断面の外観観察: CANを2つに切断し目視観察し、巨視的に均質な固化体が得られた
キーポイント	➤ 最大フィーディング速度をパラメータ試験から向上 ✓ 処理速度を向上させた場合の挙動の確認のため ➤ パラメータ試験からガラス添加剤の形状を変更 ✓ プロセスの挙動への影響の可能性の確認のため ➤ 巨視的に均質な(目視観察において均質な)ガラス固化体の作製	



STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験
実規模試験 – 試験後の観察

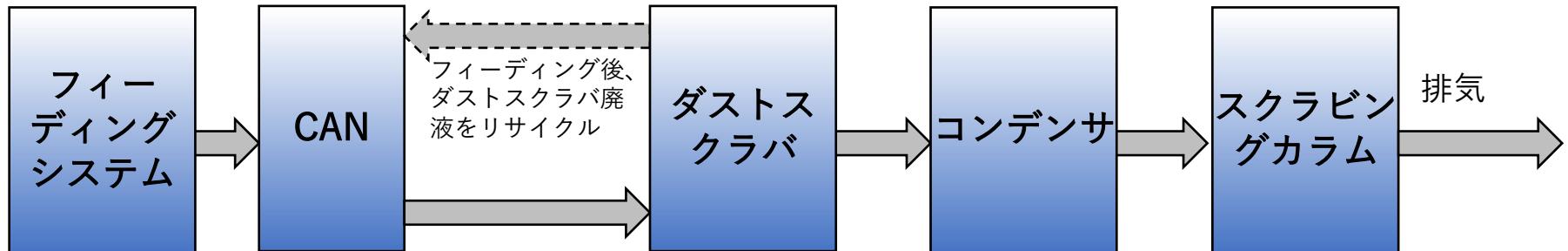


- ラボスケール試験およびパラメータ試験と同様の均質でガラス質な黒色の固化体が得られた。
- CAN満充填のガラスを作製し、重量は265kgであった。
- 目立ったCANの変形は確認されなかった。

5. 実施内容

STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験 実規模試験 – Srの揮発

オフガス廃液および配管堆積物中に含まれるSr量から、揮発率を計算



$$\text{揮発率} = \frac{\text{オフガス処理系で回収したSrの重量}}{\text{炉に投入したSrの重量}}$$

揮発率
• Sr: $1 \times 10^{-3}\%$

パラメータ試験の結果と同様に、以下のことを確認した。

- 配管およびオフガス系から回収された堆積物は極めて少量であった。
- プロセスの適切な運転を確認した。
- 期待どおり、低揮発率を示す結果が得られた。

5. 実施内容

STEP 3: Dem&MeltによるALPSスラリー脱水物処理の実規模ガラス固化試験 実規模試験 – 結論

1. パラメータ試験および実規模試験の両方(両方ともDem&Melt上で実施)で、約300kgのガラス固化体2体の作製に成功し、安全な方法で模擬放射性核種を閉じ込め、Dem&Meltプロセスの柔軟性と堅牢性を確認した。
2. 過渡的なモード（最大10時間のフィーディング停止後の再開）においてもフィーディングシステムは適切に動作した。
3. 発泡防止のための対策は成功した。
4. プロセスの汎用性や堅牢性を確認するため、異なる運転条件を試験に適用した。
5. 非常に低いSrの揮発性を確認した。
6. ラボスケール試験の結果と同様に、均質なガラス質の固化体が得られた。
7. 浸出試験により、化学的耐久性の面で良好な固化体性能を確認した。



補足 : Dem&Meltによるゼオライトのガラス固化試験 ※補助事業外

▶ 粉末状廃棄物向けのフィーディングシステム

- 2種類のフィーディングシステムを仏国事業で開発した。粘性のある廃棄物用のシステム 1(ALPS スラリー脱水物の試験で使用したもの)と、粉末状廃棄物用のシステム 2である。
- 仏国事業において、両方のシステムをDem&Melt 実機に据え付けた。
- システム 2を用いてゼオライトのフィーディングを適切に実施した。
- 両方のフィーディングシステムを用いることで、 Dem&Meltはすべての廃棄物の物理的性質に対応可能である。

▶ 廃棄物の性状

- 廃液の除染に用いられている、チャバサイト型ゼオライト(40%の難溶融性スラグを含む)
- 主にSi, Al, Ca, K, およびFeからなる。

▶ 実現性の実証

- ラボスケールでの予備試験では、均質なガラス質固化体が得られた。
- Dem&Meltでの試験を2022年2月に実施。
- 酸化物換算廃棄物充填率 : 51%



使用したゼオライト



ラボスケール予備試験で得られた固化体



Dem&Meltでの試験で得られた固化体

STEP 4: CAN材料腐食試験 バックグラウンド

CANの機能：ガラス固化工程からオーバーパックするまでのCANの安定した挙動を保証すること

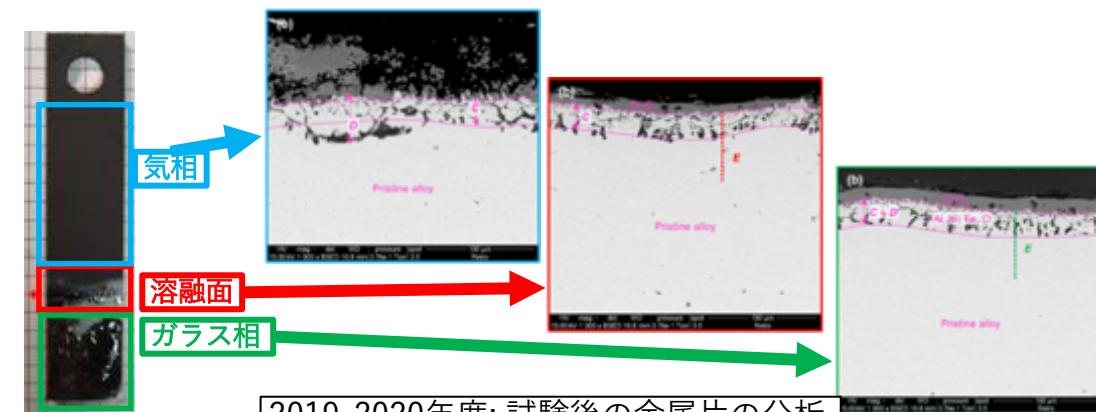
- CAN材料について、必要な耐熱性と耐腐食性を備えた最も安価な材料を選択することが、Dem&Meltのプロセスコストを抑えるためには重要となる。

これまでの成果

- 5種類の材料候補を選定（最も安価な材料から高価な材料まで）：
- 選定した5種類の材料について、腐食試験を実施：
 - ✓ 材料の耐久性の比較に利用可能な結果を得た。



2019-2020年度: 金属板による試験



2019-2020年度: 試験後の金属片の分析

さらなる研究の必要性:

- 気相の腐食およびガラス相と溶融面の腐食評価のため、より代表的な条件での試験
 - ✓ 塩素、酸素等の腐食を引き起こす要素を継続して気体状で供給することで腐食反応を再現し、腐食性のある気相を連続的に生成することで、腐食試験の実機条件再現性が大幅に向上する。

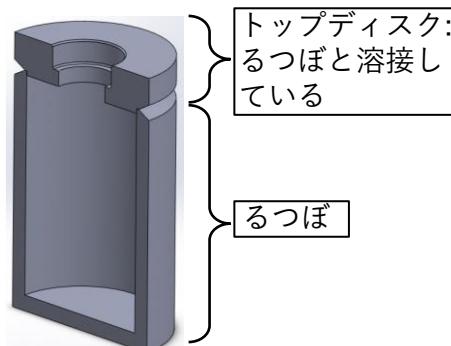
STEP 4: CAN材料腐食試験

概要

目的: ALPSスラリー処理のためのCAN代替材料を、技術的・経済的な観点から検討する。

- CAN代替材料候補で作製したCANを用いて、NaCl飽和状態での腐食試験を行い、NaClガスによる腐食の影響を評価した。
 - ✓ 廃棄物: 炭酸塩5:鉄共沈1で混合した模擬スラリー1脱水物（試験条件を厳しくするため。実スラリーの30倍の塩素濃度。）
 - ✓ 試験材料: 5種類のCAN材料候補
- 腐食試験条件が実際より厳しい条件であることを確認するため、パラメータ試験および実規模試験のCANで追加腐食評価を実施。

腐食試験用実験装置概要



2つの部品からなるCAN:
トップディスクとるつぼ



- 事前投入した模擬ALPSスラリー*、ガラスフリット、NaCl**を含むるつぼ
- 酸化環境を維持するための空気(20°Cの飽和空気)の供給
- 排気管をCANのトップディスクに溶接
- 給気管を排気管内に通し、非気密のふたとして機能させるため、排気管の上にセラミックれんがを設置。

腐食性の気相を連続的に生成することが可能

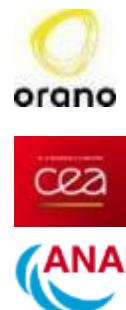
*スラリーのフィーディングはなし

**試験中に気相がNaClで飽和した状態を確実に維持するために、NaClを必要量より多く投入

STEP 4: CAN材料腐食試験

結論

- 2019-2020年度の研究成果を発展させるために、5種類のCAN代替材料についてALPSスラリー処理を考慮した腐食試験を行った。
 - ✓ この試験は、気相でのるつぼ表面のアクティブ酸化(塩化物ガスの存在下での酸化)のリスクを考慮し、実際の条件よりも厳しい腐食条件で1140°Cで実施した。
- 実際より厳しい条件での試験にもかかわらず、明らかに異常な腐食を示したCANはなかった。
 - ✓ 全ての材料で、溶融面やガラス相よりも気相が腐食されていた。溶融面の腐食は全ての材料で同程度であった。
 - ✓ 実際より厳しい腐食条件での試験結果を考慮すると、安価な代替材料を実際の廃棄物処理に適用可能であると考えられる。
 - 2022年度以降、仏国事業で安価な代替材料を用いたより大きなスケールでの試験を検討している。
- 腐食試験結果と、パラメータ試験のCANおよび実規模試験のCANでの腐食評価、実規模試験のCANに取り付けたサンプルの厚み測定との比較から、腐食試験条件が実際より厳しいものであったことを確認した。



- 検討したすべての金属材料がALPSスラリー処理のための技術的要件を満たすことが可能である。
- コスト最適化の観点で、最も安価なソリューションでは、安価な代替材料を使用しない場合と比べて材料コストを70~80%程度削減することができる可能性がある。

5. 実施内容

STEP 5: 珪チタン酸塩処理体 耐久性確認試験



2019-2020年度のラボスケール試験

	ケース1	ケース2
廃棄物充填率	41	70 ~ 81
酸化物換算廃棄物充填率	33	60 ~ 65
処理温度	温度1	温度2

- 低揮発率での処理が可能:
 - ✓ Cs < 0.1%
 - ✓ Sr < 0.01%

➤ ケース2が珪チタン酸塩を高廃棄物充填率で固定化するための適切なソリューションであることを示している。

2021年度事業では、2019-2020年度に実施したケース2のベンチスケール試験で作製した珪チタン酸塩処理体*の化学的耐久性の評価を、MCC-1浸出試験により実施した。



*本資料では、「珪チタン酸塩処理体」とは「2019-2020年度に実施したケース2のベンチスケール試験で作製した珪チタン酸塩処理体」を指す。

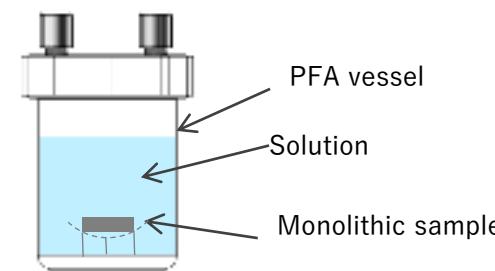
5. 実施内容

STEP 5: 珪チタン酸塩処理体 耐久性確認試験

MCC-1浸出試験 方法

浸出試験を3種類の物質、計6サンプルで実施

1. 珪チタン酸塩処理体: 2019-2020年度のベンチスケール試験で作製した固化体
2. (参考) P0798: 日本の模擬高レベル廃棄物ガラス固化体で、仏国のリファレンスガラスR7T7ガラスに匹敵する高い化学的耐久性をもつ。
3. (参考) DWPFスタートアップフリット: 米国のリファレンスガラスで、高レベル廃棄物ガラスとして典型的な組成を持つ



- 超純水: 90 ° C
- 溶液サンプリング: 1, 3, 7, 14, 28日目
- 各物質につき2サンプル(coupon 1およびcoupon2)で試験を実施



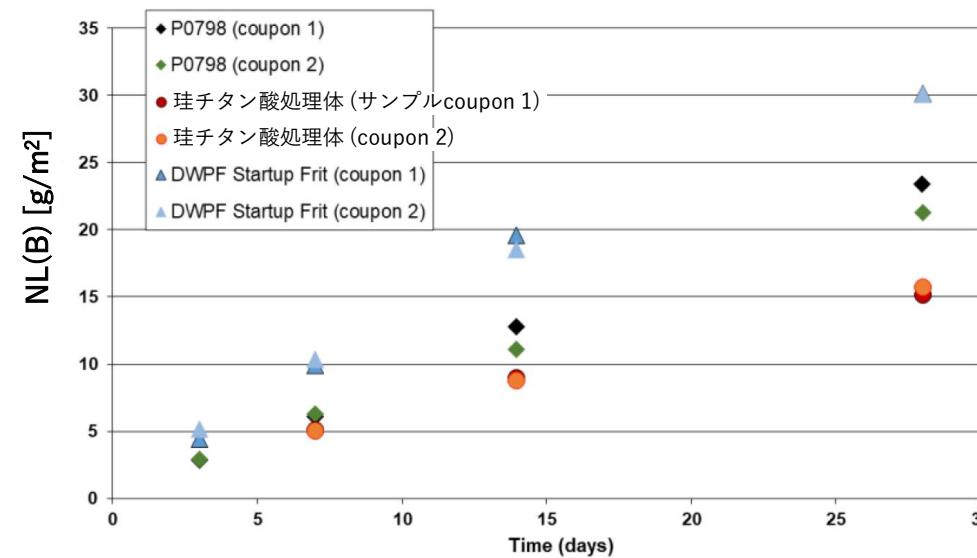
$$NL(i) = \frac{C(i)}{x(i) \times \frac{S}{V}(t)}$$

記号	説明
$NL(i) [g/m^2]$	元素iの規格化浸出量
$C(i) [g/m^3]$	元素iの溶液中濃度 ➤ 10元素: Al, B, Ce, Cs, Na, Nb, Si, Sr, Ti, ZrをICPで測定。
$x(i) [-]$	固化体中の元素iの質量割合
$S/V(t) [1/m]$	サンプリング時刻tでのサンプル表面積-溶液量割合

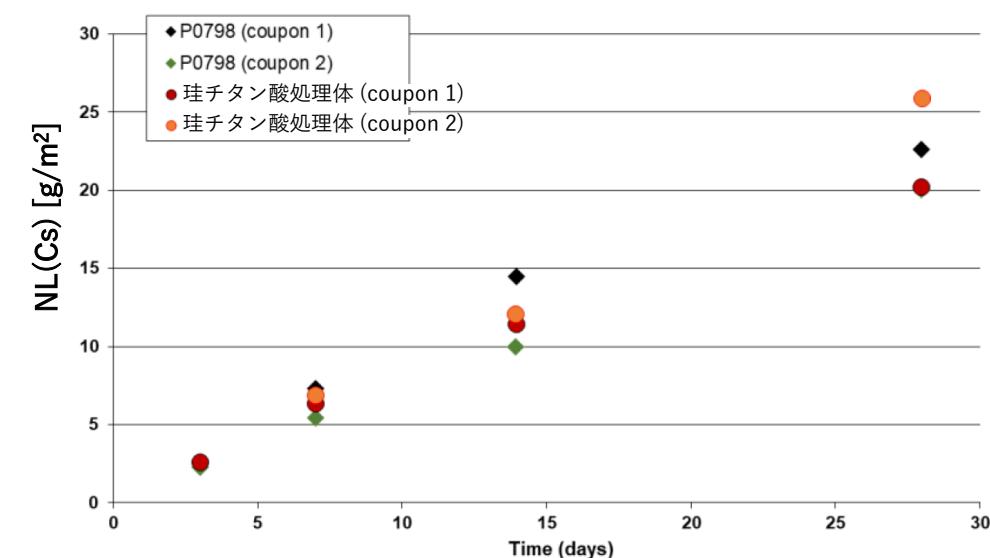
- 試験前後のサンプル表面状態をSEMで観察した。
- 浸出速度 $r(g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1})$ をNLの時間変化から計算した。

5. 実施内容

STEP 5: 珪チタン酸塩処理体 耐久性確認試験 浸出試験の結果 – 3物質の比較



- 2つのサンプルで再現性のある結果が得られた。
- 高レベル廃棄物ガラス固化体P0798およびDWPFスタートアップフリットと比較し、珪チタン酸塩処理体からのB浸出量は低く、高い化学的耐久性を示している。



- 珪チタン酸塩処理体からのCs浸出量は、高レベル廃棄物ガラス固化体P0798とほぼ同等であった。
- ✓ 非常に良い結果が得られた。

28日目のNL(i)

物質	NL(B)	NL(Cs)
珪チタン酸塩処理体	15.1	20.2
P0798	23.4	22.6
DWPFスタートアップフリット	30.1	

- 再現性のある結果が得られた。
- 珪チタン酸塩処理体のNLは高レベル廃棄物ガラス固化体に匹敵するものであった。

STEP 5: 珪チタン酸塩処理体 耐久性確認試験

結論

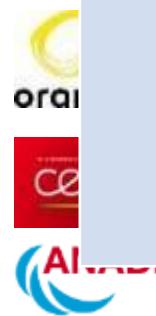
- 2019-2020年度、珪チタン酸塩の熱処理を提案した。
 - ✓ Dem&Meltプロセスは廃棄物充填率を最低でも81%(酸化物換算で65%)まで向上可能であり、粉末状であり飛散してしまうという珪チタン酸塩の特徴を消去することができる。
- 珪チタン酸塩の熱処理の実現性を研究するにあたり、2019-2020年度に作製した珪チタン酸処理体の化学的耐久性をMCC-1浸出試験により評価した。
- 浸出試験の結果、以下のことが判明した。
 - ✓ 28日間の浸出試験の結果、珪チタン酸塩の構成元素は溶液中から測定されなかった。
 - ✓ Srは溶液中では測定されなかった。これは、放出量が非常に少ないか、放出がないことを示している。
 - ✓ BとCsの放出量は、リファレンスの高レベル廃棄物ガラス固化体と同程度であった。

これらの結果から、処理体の高い耐久性が示された。



2021年度事業の実施内容のまとめ (1/2)

STEP	実施内容
1	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 模擬ALPSスラリー脱水物として、模擬スラリー1、模擬スラリー2の2種類を調達した。 <ul style="list-style-type: none"> ✓ 各スラリーと各試験の特性を考慮し、各試験に適したスラリーを選定した。
2	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 一連のフィーディング試験により、Dem&MeltへのALPSスラリー脱水物および粉末状廃棄物のフィーディングに関するフィーディングシステムの適用性を確認した。
3	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 模擬ALPSスラリー脱水物に関する13回の感受性試験にて、パラメータ試験の試験条件を決定した。 ➤ 発泡問題をラボスケールで再現し理解した。<u>(補助事業外にて実施)</u> <ul style="list-style-type: none"> ✓ 適切な対策を検討し、発泡現象の大幅な抑制を確認した。 ➤ Dem&Melt上でのパラメータ試験では、酸化物換算廃棄物充填率42%で均質な固化体が得られた。 <ul style="list-style-type: none"> ✓ フィーディングシステムは、フィーディングプロセス中の停止/再開の試験も含め、適切に動作した。 ✓ 発泡現象は確認されなかった。 ✓ 試験終了後Dem&Meltを分解・観察し、オフガス廃液を分析を実施し、配管内の堆積物は非常に少なく、Srの揮発も少ないことを確認した。 ✓ また、微細構造分析とMCC-1浸出試験により、固化体の微細構造の均質性と良好な化学的耐久性を確認した。 ✓ これらの結果から、感受性試験に基づく試験条件が実規模のDem&Meltに適用可能であることを確認した。 ➤ Dem&Melt上での実規模試験では、フィーディング速度を速めた上で、酸化物換算廃棄物充填率39%の均質な固化体を作製することに成功した。 <ul style="list-style-type: none"> ✓ 試験終了後Dem&Meltを分解・観察し、配管内の堆積物は非常に少ないことを確認した。



2021年度事業の実施内容のまとめ (2/2)

STEP	実施内容
4	<ul style="list-style-type: none"> 模擬スラリー1を用いたCAN材料の腐食試験により、検討したすべての金属材料がCAN材料としてALPSスラリーの処理に適用可能であることを確認した。 各材料で必要なCAN厚と材料コストを比較した結果、最も安価なソリューションでは、安価な代替材料を使用しない場合と比べて材料コストを約70~80%削減できる可能性があることが判明した。
5	<ul style="list-style-type: none"> 珪チタン酸塩処理体のMCC-1浸出試験と微細構造解析により、珪チタン酸塩処理体の高レベル廃棄物ガラスに匹敵する良好な化学的耐久性を確認した。 <ul style="list-style-type: none"> これらの結果から、処理体の高い耐久性が示された。

2021年度の狙い: Dem&Melt In-Canプロセス (D&Mプロセス) が福島第一廃棄物に適用可能であることの実証を完了するために、以下の項目を明らかにする。

1. 実規模でのフィーディング系の適用性
2. 実規模でのALPSスラリー脱水物の処理可能性
3. CAN材料の腐食耐性
4. 硅チタン酸塩処理体の耐久性

2021年度事業はすべての項目を示すことに成功した。

