

平成 25 年度
地層処分技術調査等事業
TRU廃棄物処理・処分技術高度化開発
報 告 書
(第 1 分冊)

—ヨウ素 129 対策技術の信頼性向上—

平成 26 年 3 月

公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター

本報告書は、経済産業省からの委託研究として、公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センターが実施した平成 25 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発のうちヨウ素 129 対策技術の信頼性向上の成果を取りまとめたものです。

報告書の構成

平成 25 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－ヨウ素 129 対策技術の信頼性向上－は、以下の分冊により構成されている。

当該報告書	分冊名	報告書の標題
◎	第 1 分冊	平成 25 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－ヨウ素 129 対策技術の信頼性向上－
	第 2 分冊	平成 25 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－炭素 14 長期放出挙動評価－
	第 3 分冊	平成 25 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－ナチュラルアナログ調査－
	第 4 分冊	平成 25 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定－
	第 5 分冊	平成 25 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 人工バリア長期性能評価技術開発－ガス移行連成挙動評価手法の開発－

はじめに

TRU 廃棄物の処分方策については、原子力委員会での方針等（平成 6 年の原子力長期計画等）を受けて、「TRU 廃棄物処分概念検討書」（以下、第 1 次 TRU レポート）、「TRU 廃棄物処分技術検討書—第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ—」（以下、第 2 次 TRU レポート）によって、その地層処分の技術的成立性が示され、平成 19 年 6 月には最終処分法の一部改正により、地層処分の対象廃棄物に追加された。これに伴い、平成 20 年 3 月に「特定放射性廃棄物の最終処分に関する基本方針」及び「特定放射性廃棄物の最終処分に関する計画」が改定され、併置処分の実施も念頭に、TRU 廃棄物と高レベル放射性廃棄物は地層処分事業という統合された計画の中で、最終処分の開始を平成 40 年代後半を目途に事業を進めるというスケジュールが示されている。また、同改正法は平成 20 年 4 月より施行され、NUMO が高レベル放射性廃棄物の地層処分に加え、TRU 廃棄物の地層処分の実施主体としての認可を受けた。これらの背景を踏まえて、TRU 廃棄物の処分に向けた技術開発については、TRU 廃棄物の地層処分に関する全体基本計画（以下、基盤研究開発計画）に示されるように、高レベル放射性廃棄物処分の技術開発との整合を図りつつ、併置処分の技術的成立性をより確実にするための検討を含め、地層処分事業のスケジュールを考慮して進める必要がある。そして、NUMO が目的とする技術開発等へ直接的に反映させるために、処分事業に先行して技術基盤の整備を進めることに加え、科学的知見の拡充による技術的信頼性や安全性の向上を図るために、国の基盤研究開発として実施することが期待されている。

このような TRU 廃棄物特有の重要課題として、人工バリア材および地質媒体への収着分配係数が小さく、レファレンスケースの被ばく線量評価では高レベル放射性廃棄物に比べ 2 桁以上高いことが示されている（第 2 次 TRU レポートから最大線量が処分後 10,000 年で $2\mu\text{Sv/y}$ ）ヨウ素 129 および炭素 14 の低減対策に加え、その廃棄体の特性から大量のセメント系材料を使用することや金属腐食等によるガス発生による人工バリアの長期挙動への影響があげられる。

したがって、TRU 廃棄物処分の技術開発において、TRU 廃棄物処分の重要核種であるヨウ素 129（グループ 1）および炭素 14（グループ 2）の影響を低減するための代替技術の開発として、10 万年以上のヨウ素閉じ込め性能を目標とした複数のヨウ素固化体開発に関して、その処理プロセスの成立性の見通しを示すとともに、長期評価のためのヨウ素放出の評価モデルを提案した。一方、炭素 14 対策としては、ソースタームの現実的な評価として、インベントリ設定方法の基本的な考え方を示すとともに、金属の腐食や炭素 14 浸出率のデータを一部取得して、長期予測のためのモデル化を検討した。さらに、炭素 14 の 10 半減期に相当する 6 万年間の閉じ込めのための容器を開発し、その実現性を示した。これらの成果により、環境条件に応じた評価・概念設計に対応できる基礎的な技術・手法を整備することができたが、それらを用いた長期安全性評価の信頼性を確保するためには、これまでに提案、構築した評価手法、評価モデルの信頼性を向上させるとともに、その説明の妥当性について十分な根拠を示すことが必要である。また、精密調査地区の選定時に、対象となる地質環境に応じた予備的安全評価や施設の概念設計を実現可能な現実的な条件で実施可能とするため、材料および地質環境の多様性に対応した、人工バリアの長期挙

動に係わるデータ取得ならびに評価モデルの開発が行われたが、さらにその精緻化、信頼性向上が必要である。

長期安全性評価の信頼性を確保するためには、これまでに提案、構築した評価手法、評価モデルの信頼性を向上させるとともに、その説明の妥当性を示すための根拠を示すことが重要であり、そのためには、長期試験による評価モデルの確証に加え、類似の天然事例等による説明性の確保が必要である。

本開発では、TRU 廃棄物の地層処分における人工バリア材の特性ならびに重要核種の影響について、特に長期評価の信頼性確保の観点から、これまでに明らかになった課題を解決し、安全評価の信頼性を向上させることを目的とし、以下の各開発を実施した。

ヨウ素・炭素移行挙動評価技術高度化開発

- (1) ヨウ素 129 対策技術の信頼性向上
- (2) 炭素 14 長期放出挙動評価

人工バリア特性変化評価技術開発

- (3) ナチュラルアナログ調査
- (4) 人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定
- (5) ガス移行連成挙動評価手法の開発

本分冊（第 1 分冊）では、ヨウ素 129 対策技術の信頼性向上に関する平成 25 年度の成果を取り纏めた。

目 次

第 1 章 事業概要.....	1-1
1.1 背景.....	1-1
1.2 目的.....	1-1
1.3 本事業のこれまでの成果概要	1-3
1.3.1 開発経緯.....	1-3
1.3.2 これまでの成果と課題.....	1-5
1.4 実施概要.....	1-7
1.4.1 全体計画.....	1-7
1.4.2 平成 25 年度の実施事項	1-8
参考文献	1-10
 第 2 章 岩石固化技術	2-1
2.1 緒言	2-1
2.2 岩石固化技術の概要	2-3
2.2.1 岩石固化体の処理プロセス	2-3
2.2.2 岩石固化体	2-4
2.3 5 年程度の計画	2-7
2.3.1 これまでの成果の概要.....	2-7
2.3.2 5 年計画.....	2-13
2.3.3 平成 25 年度の実施内容.....	2-15
2.4 岩石固化体の長期性能評価.....	2-16
2.4.1 岩石固化体のヨウ素放出挙動評価モデル	2-16
2.4.2 緻密化固化体作製条件の検討.....	2-18
2.4.3 ヨウ素放出過程の評価・検討	2-32
2.4.4 ヨウ素放出モデル式の検証	2-55
2.5 まとめと今後の課題	2-58
参考文献	2-59
 第 3 章 BPI ガラス固化技術.....	3-1
3.1 諸言.....	3-1
3.2 BPI ガラス固定化技術の概要	3-2
3.3 5 年程度の計画.....	3-5
3.3.1 これまでの成果の概要.....	3-5
3.3.2 5 年計画.....	3-12
3.3.3 平成 25 年度の実施内容	3-14
3.4 BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討	3-15

3.4.1	これまでの検討経緯及び本年度の実施内容	3-15
3.4.2	原子間ポテンシャルの導出	3-16
3.4.3	原子間ポテンシャルの定式化	3-16
3.4.4	原子間ポテンシャルの検証及び RMC 構造モデルの修正	3-18
3.5	BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の解明	3-21
3.5.1	多様な環境条件における浸漬試験	3-21
3.5.2	長期浸漬試験	3-41
3.6	BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルの検討	3-50
3.6.1	解析モデルの改良	3-50
3.6.2	性能評価モデルの構築	3-60
3.7	BPI ガラス固化体の X 線 CT 分析	3-64
3.7.1	ハードニング補正	3-64
3.7.2	ガラス固化体による補正後の撮像データ	3-65
3.7.3	ガラス固化体による補正後の密度分析	3-66
3.7.4	ガラス固化体による補正効果の検証	3-68
3.7.5	まとめ	3-71
3.8	Pb ₃ O ₄ をガラスフリット原料とした BPI ガラス固化体の作製	3-72
3.8.1	Pb ₃ O ₄ を原料としたガラスフリットの作製	3-72
3.8.2	P ₃ O ₄ を原料としたガラスフリットを用いた BPI ガラス固化体の作製	3-72
3.8.3	浸漬試験条件	3-72
3.8.4	浸漬手順	3-73
3.8.5	試験結果と考察	3-73
3.9	まとめ	3-87
	参考文献	3-90
第 4 章 セメント固化技術		4-1
4.1	緒言	4-1
4.2	ヨウ素固定化技術の概要	4-1
4.3	5 年程度の計画	4-5
4.3.1	これまでの成果の概要	4-5
4.3.2	実用化に向けた課題の整理	4-7
4.3.3	中期計画（5 年間）の立案	4-9
4.3.4	平成 25 年度の実施内容	4-9
4.4	セメント固化体への熱的影響の評価	4-10
4.4.1	目的	4-10
4.4.2	温度分布解析方法の検討	4-12
4.4.3	セメント固化体の熱的性質の測定	4-14
4.4.4	セメント固化体内部の温度分布データ取得方法の検討	4-14
4.5	核種移行解析へのヨウ素放出モデルの反映手法の検討	4-38

4.5.1. 平成 24 年度の状況	4-39
4.5.2 ヨウ素放出モデルの反映手法の検討	4-43
4.5.3 ヨウ素放出モデルに係る化学モデル改良	4-44
4.5.4 ヨウ素放出モデルの反映手法の検討のまとめ	4-47
4.6 まとめ	4-48
参考文献	4-51
 第 5 章 まとめ	 5-1
5.1 岩石固化技術のまとめ	5-1
5.2 BPI ガラス固化技術のまとめ	5-2
5.3 セメント固化技術のまとめ	5-3

図 目 次

図 1.2-1 ヨウ素固定化技術による I-129 被ばく線量低減概略図	1-2
図 1.2-2 I-129 の最大被ばく線量と浸出期間の関係	1-3
図 1.3.1-1 開発経緯の概要	1-3
図 1.3.1-2 候補となる代替固化技術の概要	1-4
図 1.4.1-1 計画概要	1-8
図 2.2.1-1 岩石固化体作製フロー	2-3
図 2.2.2-1 岩石固化体断面	2-5
図 2.2.2-2 SEM 観察結果	2-5
図 2.2.2-3 マトリクス中のヨウ素保持状態	2-5
図 2.2.2-4 岩石固化体の組成分析結果	2-6
図 2.2.2-5 元素分布分析結果	2-6
図 2.3.1-1 水分量と空隙率の関係（圧力 175 MPa、処理時間 3 時間）	2-7
図 2.3.1-2 市販 α アルミナの HIP 固化体及び銀吸着材由来のアルミナ単体の HIP	2-8
図 2.3.1-3 pH の異なる浸漬試験における固化体からのアルミとヨウ素の放出挙動の比較	2-9
図 2.3.1-4 マトリクス溶解速度及び飽和濃度に関する試験結果	2-10
図 2.3.1-5 岩石固化体中の内部構造模式図	2-12
図 2.3.1-6 固化体(空隙率 10~15%)におけるヨウ素放出過程（高濃度 HS 条件）	2-12
図 2.4.1-1 緻密化固化体におけるヨウ素放出メカニズム	2-16
図 2.4.2-1 概略試験装置フロー	2-18
図 2.4.2-2 模擬廃銀吸着材の TG-DTA 分析結果	2-22
図 2.4.2-3 模擬廃銀吸着材の TG-MS 分析結果	2-22
図 2.4.2-4 昇温パターン及び圧力パターンの比較	2-24
図 2.4.2-5 脱気温度の影響確認試験	2-25
図 2.4.2-6 脱気処理時間延長時の圧力変化	2-26
図 2.4.2-7 HIP 処理後の固化体の外観への前処理の影響比較	2-27
図 2.4.2-8 加熱脱気処理時に揮発したヨウ素を捕捉するための試験装置	2-27
図 2.4.2-9 AgI の密度の温度変化（計算値）	2-29
図 2.4.2-10 固化体内部構造に及ぼす AgI/Al ₂ O ₃ 比の影響（2 次元シミュレーション）	2-30
図 2.4.2-11 試薬アルミナ、AgI 及び廃銀吸着材をアルミナで希釈した固化体の SEM	2-31
図 2.4.2-12 拡張型アルミナ閉じ込め固化体のイメージ図	2-32
図 2.4.3-1 電子顕微鏡の反射電子像（1 万倍）研磨断面の観察結果	2-36
図 2.4.3-2 SEM 画像の画像処理による空隙率の算出	2-36
図 2.4.3-3 従来固化体による長期浸漬試験継続 Al 濃度推移	2-37
図 2.4.3-4 従来固化体による長期浸漬試験継続 ヨウ素濃度推移	2-37
図 2.4.3-5 緻密化固化体の浸漬試験の状況	2-38

図 2.4.3-6	AgI 溶解実験のフローチャート	2-40
図 2.4.3-7	テフロン製試料固定治具.....	2-41
図 2.4.3-8	溶液 pH/Eh の経時変化.....	2-42
図 2.4.3-9	溶液中の各元素濃度の経時変化 (25℃)	2-44
図 2.4.3-10	I および Al の規格化浸出量 NLi (25℃)	2-44
図 2.4.3-11	溶液中の各元素濃度の経時変化 (42℃)	2-46
図 2.4.3-12	I および Al の規格化浸出量 NLi (42℃)	2-46
図 2.4.3-13	溶液中の各元素濃度の経時変化 (60℃)	2-48
図 2.4.3-14	I および Al の規格化浸出量 NLi (60℃)	2-48
図 2.4.3-15	I および Al の規格化浸出量 NLi の温度依存性.....	2-49
図 2.4.3-16	I および Al の規格化浸出量 NLi の温度依存性 (リニアプロット)	2-49
図 2.4.3-17	反応後固化体試料の XRD 分析結果.....	2-50
図 2.4.3-18	反応後固化体試料 (反応温度 60℃、反応期間 31 日) の断面の SEM/EDX 分析 結果.....	2-51
図 2.4.3-19	反応後固化体試料 (反応温度 60℃、反応期間 31 日) の断面の SEM/EDX 分析 結果 (内部析出物の拡大)	2-51
図 2.4.3-20	I および Al の規格化浸出量の温度依存性 (直線近似)	2-52
図 2.4.3-21	I および Al の規格化溶解速度 NRi のアレニウスプロット.....	2-53
図 2.4.3-22	AgI 溶解/Ag ₂ S 析出による空隙形成に基づく固化体からのヨウ素溶出モデル	2-54
図 2.4.4-1	浸漬試験 (図 2.4.3 10) における Al 及びヨウ素の濃度変化と回帰分析.....	2-56
図 2.4.4-2	R の時間推移推算.....	2-56
図 2.4.4-3	加速試験の方法	2-57
図 3.2-1	BPI ガラス固化プロセス技術の概要.....	3-2
図 3.2-2	BiPbO ₂ I (BPI) の結晶構造.....	3-2
図 3.2-3	対象とした低熔融鉛ガラスの基本組成	3-3
図 3.2-4	BPI ガラス固化体の概念.....	3-4
図 3.2-5	BPI ガラス固化体の処分概念	3-5
図 3.3.1-1	ヨウ素放出挙動評価のアプローチ方法	3-6
図 3.3.1-2	RMC 計算により得られた BPI ガラス固化体の構造モデル	3-8
図 3.3.1-3	表面変質層上に析出した結晶の SEM 観察図及び XRD パターン	3-9
図 3.3.1-4	変質層の成長とガラスの寿命.....	3-10
図 3.3.1-5	BPI ガラス溶融パイロット試験装置の概要図	3-11
図 3.3.1-6	BPI ガラス固化体の外観.....	3-11
図 3.4.1-1	RMC 構造モデル中に見られるエネルギー的に不利な配位構造の例	3-16
図 3.4.3-1	B ₂ O ₃ 結晶の DFT 全エネルギー変化及び原子間ポテンシャル曲線	3-18
図 3.4.4-1	2 成分ガラスの X 線構造因子及び中性子構造因子	3-19
図 3.4.4-2	RMC 構造モデルと MD 修正後の構造モデルにおける B-O 結合距離及び O-B-O	

結合角の分布.....	3-19
図 3.4.4-3 RMC 構造モデルと MD 修正後の構造モデルにおける PbOx 多面体の配位数分布	3-20
図 3.5.1-1 BPI ガラス固化体の SEM 写真及び電子線回折パターン	3-22
図 3.5.1-2 ベントナイト平衡水 600 日浸漬後の BPI ガラス固化体の XRD	3-23
図 3.5.1-3 0.01M NaHCO ₃ を添加したベントナイト平衡水中での規格化浸出量..	3-27
図 3.5.1-4 0.01M NaHCO ₃ を添加したベントナイト平衡水中での規格化浸出率..	3-28
図 3.5.1-5 0.1M NaHCO ₃ を添加したベントナイト平衡水中での規格化浸出量	3-29
図 3.5.1-6 0.1M NaHCO ₃ を添加したベントナイト平衡水中での規格化浸出量	3-30
図 3.5.1-7 初期炭酸イオン濃度とホウ素浸出率の関係	3-31
図 3.5.1-8 初期炭酸イオン濃度とヨウ素浸出率の関係	3-31
図 3.5.1-9 炭酸イオン影響試験結果（ホウ素とヨウ素の浸出量の比較）	3-32
図 3.5.1-10 NaHCO ₃ を添加したベントナイト平衡水中における Eh 変化	3-33
図 3.5.1-11 NaHCO ₃ を添加したベントナイト平衡水中における pH 変化	3-34
図 3.5.1-12 0.01M NaHCO ₃ を添加したベントナイト平衡水中における IC 変化.....	3-35
図 3.5.1-13 0.1M NaHCO ₃ を添加したベントナイト平衡水中における IC 変化.....	3-35
図 3.5.1-14 変質層の SEM 画像と変質層の厚さ	3-36
図 3.5.1-15 模擬海水に 30 日浸漬後の変質層の XRD.....	3-37
図 3.5.1-16 模擬海水に浸漬後の変質層の SEM 画像.....	3-37
図 3.5.1-17 X 線 CT 用試料の加工.....	3-39
図 3.5.1-18 X 線 CT 撮像に用いた固化体の外観.....	3-39
図 3.5.1-19 X 線 CT 撮像に用いた容器の外観	3-40
図 3.5.1-20 浸漬開始直後の X 線 CT 画像	3-41
図 3.5.1-21 浸漬後の X 線 CT 画像の経時変化	3-41
図 3.5.2-1 2.5L 固化体の長期浸漬試験における各元素の規格化浸出量	3-44
図 3.5.2-2 2.5L 固化体の長期浸漬試験における各元素の規格化浸出率	3-46
図 3.5.2-3 2.5L 固化体の長期浸漬試験における Eh 変化	3-47
図 3.5.2-4 2.5L 固化体の長期浸漬試験における pH 変化.....	3-48
図 3.5.2-5 ホウ素とヨウ素の浸出量の比較	3-49
図 3.5.2-6 ホウ素とヨウ素の浸出量の比較	3-49
図 3.6.1-1 変質層形成過程の Monte Carlo シミュレーションのフローチャート	3-51
図 3.6.1-2 初期状態の例：PbO(5)－赤色，PbO(4)－黄色，B4－緑色，B3－青色	3-52
図 3.6.1-3 リバースモンテカルロシミュレーション解析結果.....	3-52
図 3.6.1-4 RMC の解析結果を 1 ブロックとして空間的に拡張するモデル	3-54
図 3.6.1-5 結合が解離する例.....	3-55
図 3.6.1-6 沈殿サイトと溶解サイトの識別の例	3-56
図 3.6.1-7 溶解モデルに関する解析結果の比較：液相中の Pb の濃度変化	3-57
図 3.6.1-8 溶解モデルに関する解析結果の比較：変質層中の成分比分布.....	3-57
図 3.6.1-9 溶解モデルに関する解析結果の比較：変質層中の空隙率分布.....	3-58

図 3.6.1-10 溶解モデルに関する解析結果の比較：変質層中のガラスの成分分布（Pb=2.0, B=1.5, Csol=1E-6, SV=0.1）	3-58
図 3.6.1-11 溶解モデルに関する解析結果の比較：液相中の Pb の濃度変化	3-59
図 3.6.1-12 溶解モデルに関する解析結果の比較：変質層中の成分比分布	3-59
図 3.6.1-13 溶解モデルに関する解析結果の比較：変質層中の空隙率分布	3-59
図 3.6.1-14 溶解モデルに関する解析結果の比較：変質層中のガラスの成分分布	3-60
図 3.6.2-1 性能評価モデルを構築する上で必要となる構成要素と相互補完的な組合せ	3-61
図 3.6.2-2 BPI ガラスの変質過程に関するモデル	3-62
図 3.6.2-3 BPI ガラスの変質層中での現象モデル	3-62
図 3.6.2-4 BPI ガラスの一次元差分モデル	3-62
図 3.7.1-1 各種材料の質量減衰係数	3-64
図 3.7.1-2 ガラス固化体ファントムによるハードニング補正の構成	3-65
図 3.7.1-3 投影データによるハードニングの補正方法	3-65
図 3.7.2-1 減衰率実測結果	3-66
図 3.7.2-2 撮像データ（底面からの高さ 33mm）	3-66
図 3.7.3-1 密度分析処理フロー	3-67
図 3.7.3-2 セル値と密度の換算方法	3-67
図 3.7.3-3 ガラス固化体内領域分割方法	3-67
図 3.7.3-4 平成 25 年度 ガラス固化体 3 次元密度分布	3-68
図 3.7.3-5 平成 24 年度 ガラス固化体 3 次元密度分布	3-68
図 3.7.4-1 ガラス固化体 角度－高さ断面内平均密度分布	3-69
図 3.7.4-2 ガラス固化体 相対密度の度数分布	3-69
図 3.7.4-3 ガラス固化体撮像データ（底面からの高さ 33mm）	3-70
図 3.7.4-4 ガラス固化体 撮像データ	3-70
図 3.8.5-1 Pb ₃ O ₄ を原料としたガラスフリット XRD パターン	3-73
図 3.8.5-2 BPI ガラスの外観	3-74
図 3.8.5-3 P ₃ O ₄ を原料とした BPI ガラス固化体の XRD パターン	3-74
図 3.8.5-4 BPI ガラスのヨウ素含有率	3-75
図 3.8.5-5 Pb ₃ O ₄ を原料とした BPI ガラスのベントナイト平衡水中での規格化浸出量	3-77
図 3.8.5-6 Pb ₃ O ₄ を原料とした BPI ガラスのベントナイト平衡水中での規格化浸出率	3-78
図 3.8.5-7 Pb ₃ O ₄ を原料とした BPI ガラスの Ca(OH) ₂ 溶液中での規格化浸出量	3-79
図 3.8.5-8 Pb ₃ O ₄ を原料とした BPI ガラスの Ca(OH) ₂ 溶液中での規格化浸出率	3-80
図 3.8.5-9 Pb ₃ O ₄ を原料とした BPI ガラスの模擬海水中での規格化浸出量	3-81
図 3.8.5-10 Pb ₃ O ₄ を原料とした BPI ガラスの模擬海水中での規格化浸出率	3-82
図 3.8.5-11 Pb ₃ O ₄ を原料とした BPI ガラスのホウ素とヨウ素の浸出挙動の比較	3-83
図 3.8.5-12 Pb ₃ O ₄ を原料とした BPI ガラスのホウ素とヨウ素の浸出挙動の比較	3-83
図 3.8.5-13 Pb ₃ O ₄ を原料とした BPI ガラスのホウ素とヨウ素の浸出挙動の比較	3-84
図 3.8.5-14 Pb ₃ O ₄ を原料とした BPI ガラスの浸漬試験における Eh 変化	3-85

図 3.8.5-15	Pb ₃ O ₄ を原料とした BPI ガラスの浸漬試験における pH 変化	3-86
図 4.2-1	セメント固化体の SEM 像	4-3
図 4.2-2	セメント固化体中での IO ₃ -存在状態の想定	4-4
図 4.2-3	廃銀吸着材中のヨウ素のセメント固化プロセスの概要	4-5
図 4.3.1-1	固化体モデルとヨウ素放出モデルの概要	4-7
図 4.3.2-1	セメント固化体の処理・処分フローと検討項目	4-8
図 4.3.3-1	中期計画の工程案	4-10
図 4.4.1-1	CaO-Al ₂ O ₃ -CaSO ₄ -H ₂ O 系水和物の熱影響	4-11
図 4.4.1-2	初期鉱物組成への温度影響の検討手順	4-12
図 4.4.3-1	熱線法の模式図	4-15
図 4.4.3-2	熱伝導率測定前後のセメント固化体試料の外観	4-16
図 4.4.3-3	比熱測定に用いたセメント固化体試料の外観	4-17
図 4.4.3-4	水和発熱トレンド (20℃、1 週間)	4-17
図 4.4.3-5	水和発熱トレンド (20~50℃、1 日)	4-18
図 4.4.3-6	熱伝導率測定結果と DSC 測定結果の比較	4-19
図 4.4.3-7	比熱測定結果と DSC 測定結果の比較	4-19
図 4.4.4-1	20L 固化体寸法の概略	4-22
図 4.4.4-2	セメント固化体の温度測定位置の概要	4-22
図 4.4.4-3	20L スケール固化試験手順の概要	4-23
図 4.4.4-4	20L スケール固化試験状況 (Run1)	4-23
図 4.4.4-5	20L スケール固化体の温度トレンド (Run1)	4-24
図 4.4.4-6	20L スケール固化体の温度トレンド (Run2)	4-24
図 4.4.4-7	20L スケール固化体中心温度の比較 (全景)	4-25
図 4.4.4-8	20L スケール固化体中心温度の比較 (初期部分を拡大)	4-25
図 4.4.4-9	20L スケール固化試験における昇温速度トレンド	4-26
図 4.4.4-10	温度解析手順	4-28
図 4.4.4-11	発熱速度の熱活性に係る定数の水和度依存性 (データベース)	4-29
図 4.4.4-12	発熱速度の熱活性に係る頻度因子の水和度依存性 (データベース)	4-30
図 4.4.4-13	発熱速度の水和度依存性 (データベースからの再現計算結果)	4-30
図 4.4.4-14	発熱速度の水和度依存性 (測定値の温度毎平均値)	4-31
図 4.4.4-15	20L 固化体温度分布の時間変化解析結果 (初期温度 14℃、環境温度 23℃)	4-33
図 4.4.4-16	20L 固化体温度分布の時間変化解析結果 (初期温度 17℃、環境温度 23℃)	4-33
図 4.4.4-17	200L 固化体温度分布の時間変化解析結果 (初期温度 14℃、環境温度 23℃)	4-34
図 4.4.4-18	200L 固化体温度分布の時間変化解析結果 (初期温度 17℃、環境温度 23℃)	4-34
図 4.4.4-19	200L 固化体温度分布の時間変化解析結果 (初期温度 10℃、環境温度 10℃)	

.....	4-35
図 4.4.4-20 200L 固化体温度分布の時間変化解析結果（初期温度 20℃、環境温度 20℃）	4-35
.....	4-36
図 4.4.4-21 200L 固化体温度分布の時間変化解析結果（初期温度 30℃、環境温度 30℃）	4-36
.....	4-39
図 4.5-1 改善策の検討.....	4-39

表 目 次

表 2.2.2-1	HIP 処理条件	2-4
表 2.2.2-2	マトリクス物性分析結果	2-5
表 2.3.1-1	HS 存在下及び Fe ²⁺ 存在下における AgI の溶解速度の検討結果	2-11
表 2.3.2-1	全体スケジュール (案)	2-15
表 2.4.2-1	加熱高真空処理の検討	2-19
表 2.4.2-2	HIP 処理条件	2-20
表 2.4.2-3	分析実施項目	2-21
表 2.4.2-4	模擬廃銀吸着材の分析値	2-21
表 2.4.2-5	脱気処理前後の分析値 (加熱温度の影響)	2-24
表 2.4.2-6	脱気処理前後の分析値 (加熱保持時間の影響)	2-25
表 2.4.2-7	脱気前処理効果を確認するための HIP 処理の結果	2-26
表 2.4.2-8	吸着材中のヨウ素濃度	2-28
表 2.4.2-9	HIP 処理条件	2-29
表 2.4.3-1	長期浸漬試験	2-34
表 2.4.3-2	固化体浸漬条件	2-35
表 2.4.3-3	pH 影響評価試験の試験条件	2-35
表 2.4.3-4	浸漬用固化体の製造条件と浸漬条件	2-35
表 2.4.3-5	密度測定結果と空隙率の算出値	2-35
表 2.4.3-6	実験条件	2-41
表 2.4.3-7	I および Al の規格化溶解速度の温度依存性	2-52
表 3.2-1	BPI ガラスフリットの化学組成	3-3
表 3.2-2	BPI ガラス固化体の化学組成	3-3
表 3.2-3	BPI ガラス固化体の仕様及び数量	3-4
表 3.2-4	BPI ガラス固化体の物理・化学的特性	3-4
表 3.3.1-1	BPI ガラス固化体の長期性能調査に関する全体工程	3-6
表 3.3.1-2	BPI ガラスの化学構造分析一覧表	3-7
表 3.3.1-3	BPI ガラスによるヨウ素固定化処理プロセスに関する技術開発工程	3-10
表 3.3.2-1	BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討に関する計画	3-12
表 3.3.2-2	BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構に関する計画	3-12
表 3.3.2-3	長期性能評価モデルの構築に関する計画	3-13
表 3.4.3-1	原子間ポテンシャルパラメータ	3-17
表 3.5.1-1	多様な環境条件における浸漬試験一覧	3-21
表 3.5.1-2	BPI ガラス固化体の炭酸イオン濃度依存性確認試験条件	3-24
表 3.5.1-3	炭酸イオン添加ベントナイト平衡水中での浸出試験結果 (規格化浸出量) ..	3-26
表 3.5.1-4	炭酸イオン添加ベントナイト平衡水中での浸出試験結果 (規格化浸出率) ..	3-26
表 3.5.1-5	模擬海水中で浸漬した XRD 及び STEM-EDS 分析試料一覧	3-36

表 3.5.1-6	接液面の観察試験.....	3-38
表 3.5.1-7	接液面の観察試験.....	3-38
表 3.5.2-1	2.5L ガラス固化体を使用した長期浸漬試験	3-42
表 3.5.2-2	2.5L 固化体の長期浸漬試験結果（規格化浸出量）	3-43
表 3.5.2-3	2.5L 固化体の長期浸漬試験結果（規格化浸出率）	3-45
表 3.6.1-1	原子数の内訳.....	3-53
表 3.6.1-2	各元素の配位数分布及び平均配位数	3-53
表 3.6.1-3	各原子と結合している相手原子数.....	3-53
表 3.8.3-1	Pb ₃ O ₄ をガラスフリット原料とした浸漬試験	3-72
表 3.8.5-1	P ₃ O ₄ を原料とした BPI ガラスの密度.....	3-74
表 3.8.5-2	Pb ₃ O ₄ を原料とした BPI ガラスの浸出試験結果（規格化浸出量）	3-76
表 3.8.5-3	Pb ₃ O ₄ を原料とした BPI ガラスの浸出試験結果（規格化浸出率）	3-76
表 4.2-1	普通ポルトランドセメントとアルミナセメントの化学組成	4-2
表 4.2-2	普通ポルトランドセメントのアルミナセメントの特徴の比較.....	4-2
表 4.2-3	セメント固化体の組成	4-3
表 4.2-4	セメント固化体の物理性状の一例	4-3
表 4.3.2-1	実機適用にあたっての検討項目に対する実績と課題	4-8
表 4.4.2-1	各種セメントの化合物組成	4-13
表 4.4.2-2	各クリンカー鉱物が 21℃において示す水和熱	4-13
表 4.4.2-3	各種セメントの化合物組成と水和熱から算定した硬化反応時の発熱量	4-14
表 4.4.2-4	普通ポルトランドセメントの水和熱	4-14
表 4.4.3-1	セメント固化体の水和熱測定条件.....	4-15
表 4.4.3-2	セメント固化体の熱伝導率測定条件	4-16
表 4.4.3-3	セメント固化体の比熱測定条件	4-16
表 4.4.4-1	セメント固化体作製における各材料の混合条件	4-21
表 4.4.4-2	使用したアルミナセメントの組成.....	4-21
表 4.4.4-3	温度解析の条件（20L スケール固化体の検証解析用）	4-31
表 4.4.4-4	温度解析の条件（200L ドラム缶予測解析用）	4-32
表 4.5.1-1	セメント固化体の鉱物モデル.....	4-40
表 4.5.1-2	鉱物・イオン種の取扱い方および熱力学データ	4-41

第1章 事業概要

1.1 背景

放射性廃棄物の地層処分のうち、超ウラン核種を含む廃棄物（以下、TRU 廃棄物という）の処分対策や技術的検討について、核燃料サイクル開発機構と電気事業連合会により平成 12 年 3 月「TRU 廃棄物処分概念検討書」[1](以下、「第 1 次 TRU レポート」という)において概念検討が、平成 17 年 3 月「TRU 廃棄物処分技術検討書」[2]（以下、「第 2 次 TRU レポート」という）において技術的検討が公開されている。そこでは、グループ 1 の廃銀吸着材に含有されるヨウ素 129（以下、I-129 という）が被ばく線量評価上の重要核種であると示されており、これは、I-129 が長半減期核種(1,570 万年)であり、バリア材への吸着性が低いことに起因している。そのため、資源エネルギー庁の統括の下に放射性廃棄物地層処分に関する国の基盤的研究開発を進める関係機関によって組織された「地層処分基盤研究開発調整会議」等において検討された成果をまとめた、「地層処分基盤研究開発に関する全体基本計画（平成 25 年度～平成 29 年度）」（地層処分基盤研究開発調整会議、2013 年 3 月）[3]においても、I-129 の影響低減のための代替技術の開発について、「今後 5 年間で検討すべき課題」として挙げられている。また、「地層処分低レベル放射性廃棄物に関わる処分の技術と安全性」（原子力発電環境整備機構、2011）[4]においても、I-129 や C-14 に対して十分な安全性を確保するための高度化対策の必要性が示されている。

一方、諸外国においては、使用済燃料の直接処分を予定している国では I-129 を特別に含有する廃棄物（廃銀吸着材のようなヨウ素フィルター等）は発生しない。また、使用済燃料の再処理を行っている国では、環境面への配慮を考えると将来的に回収される可能性も否定できないものの、現状では主に I-129 の海洋放出を行っており積極的な回収や処理は行われていない。一部、フランスでのヨウ素回収等の検討例はあるが効果は示されていない。したがって、一部の基礎的な研究例を除き、ヨウ素固定化技術について諸外国からの技術導入はほとんど期待できないのが現状である。

1.2 目的

ヨウ素129は上述のように長半減期核種であり、移行遅延に効果も大きく期待できない。特に、第2次TRUレポート[2]では、レファレンスの地質環境条件において最大被ばく線量は10 $\mu\text{Sv/y}$ 以下と評価されているが、レファレンスの地質環境よりも水理物質移行の観点から良好とされない条件においては、より大きな被ばく線量となる可能性が指摘されている。しかしながら、図1.2-1に概略図を示すように廃棄体容器等の人工バリアへの完全閉じ込めによる放射能減衰に期待することは困難であるため、コントロールリリースという考え方を導入し、固化体からのヨウ素の放出を長期的に抑制可能なヨウ素固定化技術を開発することで被ばく線量ピークの低減を目指している。

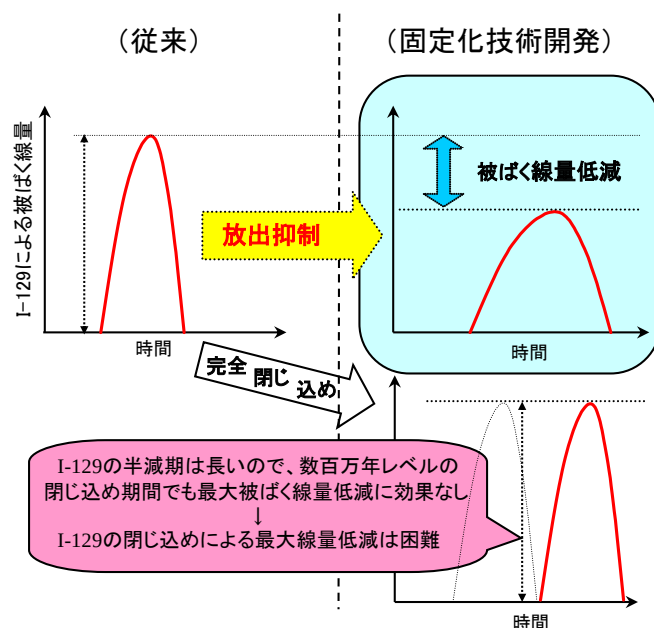


図1.2-1 ヨウ素固定化技術によるI-129被ばく線量低減概略図

目標とするヨウ素放出抑制能について検討を行うため、固化体からのヨウ素放出期間をパラメータとした核種移行／被ばく線量の感度解析を行った（図1.2-2）[5]。この解析結果から、地下水流速が速い条件でも固化体からのヨウ素放出期間が10年以上であれば最大被ばく線量を10 $\mu\text{Sv/y}$ よりも1桁低減できることがわかった。したがって、処分場設計等における安全裕度確保の観点(10 $\mu\text{Sv/y}$ よりも約1桁低減)から、本技術調査におけるヨウ素放出抑制能の目標値をヨウ素放出期間10年以上に設定した。また、ヨウ素処理プロセスにおけるヨウ素回収率は、未回収のヨウ素すなわち2次廃棄物の観点から、工学的なゆ度も考慮し、目標値を95%以上と設定した。

本調査では、現段階で処分サイトが特定されていないことを考慮し、より幅広い地質環境においても安全性を見通すことができるヨウ素固定化の代替技術として、I-129の被ばく線量の低減、固化体からの長期的なヨウ素放出挙動評価の信頼性、及びヨウ素固定化処理プロセスの成立性やコスト等の観点から、ヨウ素固定化技術を開発することを目的としている。

しかしながら、昨今の環境基本法の改正により放射性物質の環境汚染についても環境法による規制の対象となるなど、放射性物質の環境放出についての社会情勢的な変化が認められる。そのため、現状、ヨウ素固化体の性能要求としてコントロールリリースという考え方を提案しているが、将来的には一定の閉じ込め期間を要求されるなど、放出を限りなくゼロにする努力が求められる可能性があることに留意する必要がある。その際には、処分施設の安全評価における隆起浸食などの稀頻度事象シナリオとの整合性含めた対応が必要となる。

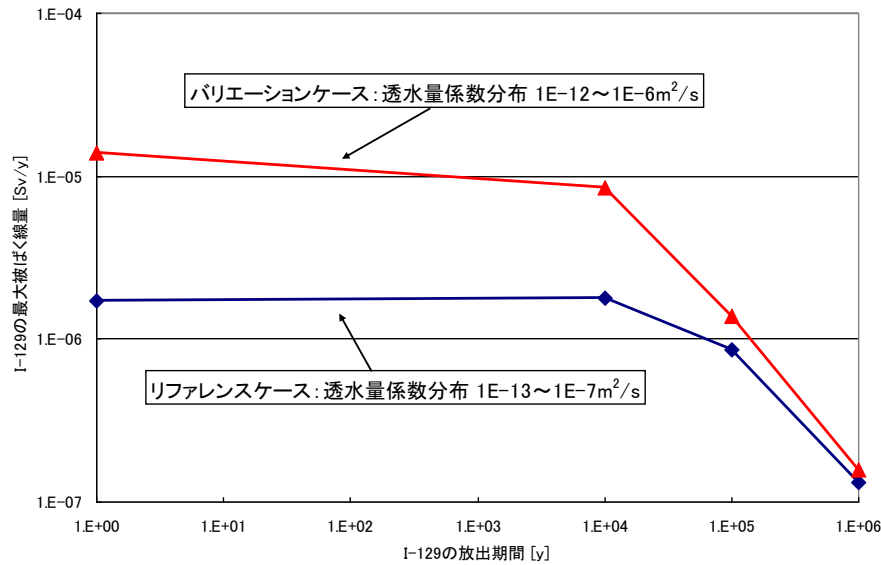


図1.2-2 I-129の最大被ばく線量と浸出期間の関係

1.3 本事業のこれまでの成果概要

1.3.1 開発経緯

1.1および1.2の背景・目的のもと、平成12年度よりI-129の被ばく線量の低減に期待出来るヨウ素固定化技術開発を開始した。開発経緯の概要を図1.3.1-1に示す。平成12年度には、我が国で開発されたヨウ素固定化技術を網羅的に調査[6]し、その結果、表1.3-2に示す7技術について、

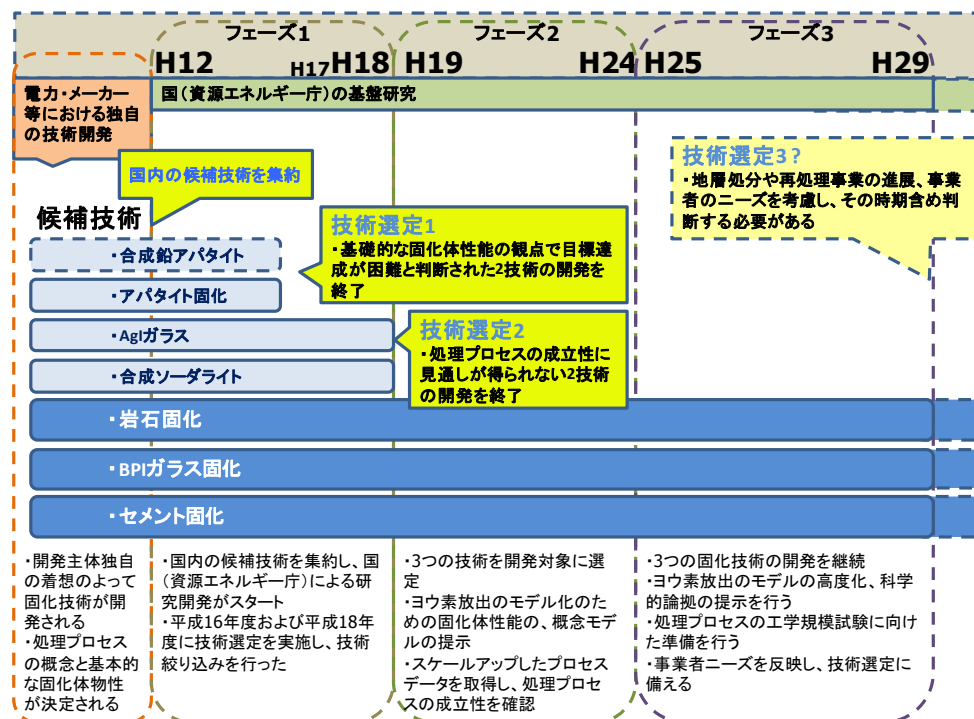


図1.3.1-1 開発経緯の概要

策定した開発計画に従い開発が進められた。平成 16 年度には中間技術評価を実施[7]し、以下に示す開発状況が整理され開発課題が抽出された。

- ・ 固化体性状(物理特性、ヨウ素固定化構造)
- ・ ヨウ素放出メカニズム
- ・ 長期的なヨウ素放出抑制能の理解
- ・ 性能評価モデル
- ・ 固化処理プロセスの成立性(ヨウ素回収率等)

開発状況を整理した結果に基づき、各固定化技術の開発方針の見直しを行い、平成 17 年度以降について、岩石固化技術、AgI ガラス固化技術、及びセメント固化技術は長期性能の明確化と全体固化処理プロセスの検討(実用的な固化体サイズの検討等)の開発を中心にを行い、BPI ガラス固化技術及び合成ソーダライト化技術については固化体性能を定量的に示すには至っていないため、ヨウ素放出機構を把握するための各種試験を中心に実施することとした。また、アパタイト固化技術と合成鉛アパタイト化技術については開発目標達成が困難と判断して開発を中止し、平成 17 年度当初の段階で 7 技術から 5 技術への絞り込みが実施された。

平成 18 年度には固化体長期性能と固定化技術に基づく技術評価を行い[8]、AgI ガラス固化技術及び合成ソーダライト固化技術は、固化処理プロセスについての開発目標に達成の見通しが得られていないため、平成 19 年度以降の開発を凍結するものとし、5 技術から 3 技術への絞り込みが行われ、岩石固化技術、BPI ガラス固化技術、及びセメント固化技術について開発が継続された[9]。平成 24 年度終了時点で技術選定は行われていない。

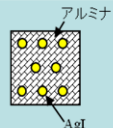
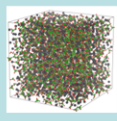
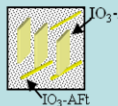
固化体	固化体概略図	固化体組成	ヨウ素固定化原理	処理プロセス	ヨウ素放出モデル
岩石固化体		- Al_2O_3(コランダム) - AgI(14wt%)	アルミナマトリクス中に物理的に閉じ込める	廃銀吸着材をカプセルに詰め、HIP(熱間等方圧加圧)固化処理	マトリクス溶解モデル
BPIガラス固化体	 均質なガラスマトリクス	- $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ガラス - BiPbO_2 (ヨウ素:2wt%)	BiPbO_2 を鉛ガラス中に均一に固化する	脱離したヨウ素を、無機イオン交換体に吸着させ、Pbガラスフリットと混ぜて低温で溶融固化	ガラス溶解モデル
セメント固化体		- AFm - Aft - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (ヨウ素1.7wt%)	ヨウ素酸の形態で AFm、Aft 鉱物に固定化する	脱離したヨウ素を、ヨウ素酸に転換し、アルミナセメントに二水石膏を加えたセメントに混練し固化	鉱物溶解-分配平衡モデル

図 1.3.1-2 候補となる代替固化技術の概要

候補となる代替固化技術の概要を図 1.3-2 に示す。岩石固化体は、アルミナマトリクスにヨウ素 (AgI) を閉じ込める技術であり、廃銀吸着材を直接 HIP 処理するため、処理プロセスは比較的単純であり、マトリクスの頑健性により固化体性能の処分環境に対する汎用性が高いと考えられる。BPI ガラス固化体は、ヨウ素を鉛とホウ素を主成分とする低温溶融ガラスに均質に固化す

る。ガラス溶解モデルが提案されており、HLW ガラスの性能評価研究の一部について応用が期待されている。セメント固化体は、エトリンガイト等のヨウ素と親和性の高い成分比率を高めたアルミナセメントであり、ヨウ素を含有する鉱物の溶解平衡（地球化学解析）によってヨウ素を放出するモデルが提案されている。既存の廃棄物処理プロセス技術の転用が可能である。

なお、今後の技術選定を含めた開発スケジュールについては、地層処分のサイト選定や再処理事業の進展・施設の設計などの計画に基づき、事業者のニーズを反映させたいマイルストーンを設けるべきであるが、昨今、原子力を取り巻く状況が甚だしく不透明であるため、当面、本事業では将来の計画や見通しを具体的に明示しないこととする。

1.3.2 これまでの成果と課題

これまでの成果と課題については、平成 24 年度に取りまとめを行っている[10]。ここでは、その概要を記載する。

(1) 固化体の性能調査およびヨウ素放出のモデル化検討

岩石固化体は、アルミナマトリクスの粒界（粒径は数ミクロン程度）に、ヨウ素が AgI の形態で均一に分布し、物理的に閉じ込められている。空隙率はおおよそ 10~15%程度である。したがって、ヨウ素放出の素過程としては、マトリクスおよび AgI の溶解が想定され、それぞれ速度論的に検討することで、ヨウ素放出の概念的なモデル式を構築した。また、マトリクスの溶解に影響を与える pH、AgI の溶解に影響を与える HS 濃度をパラメータとした固化体の浸漬試験の結果などから、概念モデルの妥当性がおおむね確認できているが、モデルパラメータについては試験結果を単純外挿しており、今後はヨウ素放出挙動の理解を深め、説明性（科学的論拠）を向上させることが求められる。さらに、処理プロセスの前処理を改善することで、固化体の空隙率の低減について見通しを得ることができた。これは、基本的な固化体性能を向上させるとともに、ヨウ素放出モデルの説明性の向上にも資することが期待できることから、今後は低空隙の固化体を対象に検討を進めて行く必要がある。

BPI ガラス固化体は、各種浸出試験によって、ヨウ素およびガラス構成元素の規格化浸出率を得、ガラスマトリクスとの調和性など、基本的なヨウ素放出特性を把握した。一方、長期的な評価やモデル化のため、ガラスの化学構造からヨウ素放出を説明するモデル化について検討を着手した。分光学的な手法等の各種試験と、リバースモンテカルロ法等による解析によってバルクガラスの化学構造が明らかになりつつある。さらに、ガラスの表面変質層の化学構造などキャラクターゼーションが進み、浸漬環境との関係から、地球化学的な説明性も今後期待される。このようなガラスの変質過程やヨウ素放出挙動について、多角的な説明によって、より長期的な評価の信頼性向上が今後求められる。

セメント固化体は、構成する鉱物組成と、各鉱物へのヨウ素含有率をおおむね把握することができ、液交換による加速的な浸漬試験によって、各鉱物の溶解変質とヨウ素放出の関連性についてデータが取得された。また、いくつかの仮定・想定はあるものの、熱力学パラメータをもちいた溶解平衡の計算によって、ヨウ素放出や固化体寿命がおおむね説明できることが分

かった。特に、海水等の浸漬液の環境条件による固化体性能を明確にすることができた。

個別技術の詳細な課題については第 2 章以降に記載するとして、ここでは、各固化体に共通的な今後の課題について記載する。いずれの技術においても、ヨウ素固定化技術を実用化するためには、想定される地質環境条件下において、長期的なヨウ素放出挙動を予測する必要がある。また、目標である 10 万年以上の長期挙動を予測するためには、試験結果の単純な外挿だけでは、その性能及び根拠を示すには不十分であり、ヨウ素放出の評価モデルを構築し、その求められる科学的根拠を十分に説明する必要がある。現状、3 つの代替固化体のヨウ素放出モデルは、進捗や程度に多少の高低があるものの、短期のデータや加速条件におけるデータを用いることで構築することが可能となっている。初期段階のモデルとして当初の目的達成が為されているが、より深いニーズや長期予測の適応性に対して十分なコンセンサスを得る必要がある。そのため、各モデルの説明性をより高めるためには、多角的な観点からの説明オプション、新しい解析・評価手法の提示を継続的に進めるとともに、長期浸出試験や多様な処分環境条件におけるヨウ素浸出特性データの取得・蓄積を継続し適宜モデルへ反映させることが重要である。

一方、各ヨウ素放出モデルを処分システムの全体評価（TSPA）へと応用させるためには、固化体材料（成分）と人工バリア材との相互作用や地質環境条件の適切な反映方法など、地球化学解析や核種移行解析との連成への課題がある。また、モデル検討において実施した試験条件は、特に還元条件など処分環境の想定に比べ、過度に保守的な条件設定である可能性が高い。評価の保守性を明確にするためにも、より現実的な処分環境を想定し、固化体の実力寿命（性能）としての評価が今後期待される。

(2) 固定化処理プロセスの成立性

ヨウ素固定化処理施設設計の概念検討に反映するため、取得したプロセスデータを反映し、各処理工程の条件等の検討結果を整理した。処理条件等から、処理フローや運転条件の設定、主要機器リストの検討、施設の配置計画等について検討した。その際、2 次廃棄物を含めて廃棄物発生量について検討した。いずれの固化技術においても、廃棄物発生量は第 2 次 TRU レポートにおける想定よりも少なくなったが、2 次廃棄物の取り扱いについては今後具体的な検討を要する。また、工学規模試験に必要な課題を抽出するとともに、主要設備や運転管理条件などから、経済的な観点も踏まえた整理を行った。上記を踏まえ、処理プロセスの成立性について検討した。いずれの固化技術においても、重大な欠陥など処理プロセスにおける成立性を阻害する要因は抽出されず、成立性の見込みは得られた。ただし、実廃銀吸着材の性状（放射性核種や放射能）によっては、プロセスの見直しなど必要になる可能性がある。

今後は、処理プロセスの工業的成立性を示すため、特にスケールアップの観点から抽出される検討項目に対し、対応策の検討およびその合理的な進め方を検討する必要がある。また、実廃銀吸着材の特性の把握を行い、ハンドリング含めて品質管理方策に反映させる必要がある。さらに、原子力施設・活動としては、廃棄物のハンドリング、保管、輸送など全プロセスを通じ、従来は想定外とされた事象等も考慮し、すべての有意な影響についてリスク抑制とその継続的な取り組みが今後求められる。

(3) 技術選定に向けた準備・検討

以上のように、3つの代替固化技術に対する技術開発は、実用化やスケールアップを見据えた段階むけて進みつつある。開発事業の合理化のためには、近い将来、候補技術を選定し、特に処理プロセスの工学的成立性などの検証を行っていく必要がある。したがって、技術選定にあたってはこれまでの検討を踏まえ、処理プロセスと処分の安全性の両面からの検討・調整が必要であり、廃棄物発生者や処分実施主体など関係者との調整を行い、事業を進める必要がある。特に、今後の処分事業の進展を鑑みて、精密調査地区の選定や予備的安全評価などの段階において必要な固化体特性と性能目標、品質管理方策を含めた検討項目を整理するなど、技術選定へ向けた準備が今後必要である。ただし、1.3.1に記載したように、現状の処分事業や再処理事業は不透明である。見通しが得られ次第、具体的に取り組めるよう、事前の準備が求められる。

1.4 実施概要

1.4.1 全体計画

本研究開発では、現段階で処分サイトが特定されていないことを考慮し、より幅広い地質環境においても安全性を見通すことができるヨウ素固定化の代替技術の実用化について検討する。今後5カ年程度は、引き続き上記3つの固化技術を対象とした研究開発を継続する。計画概要を図1.4.1-1に示す。

(1) ヨウ素固化体の性能評価

3つのヨウ素固定化技術を対象として、安全性評価に資する固化体性能の長期評価モデルを確立する。各固化体の長期挙動モデルの信頼性を確保するためには、固化体特性の評価や長期試験によるヨウ素放挙動確認、さらに海水系地下水等の影響因子の特定およびその影響の評価が必要であることから、これらを整備し、モデル化へ反映させる。

なお、仮に固化技術が1つに選定された場合においても、処分事業は安全性を常に評価・向上させる必要があることから、固化体性能の評価検討などについては継続的に取り組むべきである。

(2) 工学規模試験計画の策定

平成24年度までの実施したプロセス情報等を基盤に、3つの固化技術について、ヨウ素固定化技術の工学規模試験計画を策定する。その際、一部のプロセス情報については、上記(1)で得られるデータについても活用する。なお、計画策定にあたっては、再処理事業の進展や再処理施設の設計・計画などを考慮し、適切な時期や規模などについて判断するものとする。

(3) 技術選定の検討・準備

工学規模試験などの実証は、再処理事業者が実施することが適当と考えられるが、その前提となる固化体の絞り込みに当たってはこれまでの成果を整理した上で、それぞれの固化体の特性と、今後想定される処分地選定プロセスをにらみつつ、処分実施主体および再処理事業者を交えて進めていく必要がある。技術選定のために考え方や必要な評価項目など適宜整理し、必要な R&D について抽出・反映する。

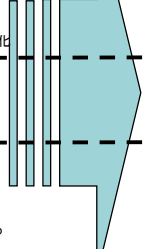
事業項目	～平成24年度	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度	平成29年度	平成30年度以降
1. 実施計画策定	(平成24年度までの「ヨウ素・塩素処理・処分技術高度化開発」の成果を反映)	全体計画の策定	年度計画の策定	年度計画の策定	年度計画の策定	年度計画の策定	
2. ヨウ素固化体の性能評価							
2.1 岩石固化技術		緻密化固化体の処理プロセスの最適化検討		環境の多様性、緻密化固化体によるヨウ素放出モデルの高度化			・(技術選定された場合でも)モデルの信頼性向上のためのR&Dは継続する必要がある 
2.2 BPIガラス固化技術	ガラス均質性の確認手法等の処理プロセスの反映手法の検討	緻密化の条件を把握 緻密化固化体の特性把握	緻密化によるマトリクス溶解挙動の理解	緻密化による AgI 溶解挙動の理解	緻密化による放出モデルの評価		
2.3 セメント固化技術		ガラスの構造および変質層特性の理解、さらにシミュレーション手法への反映方法 MD法適応性の確認 MD法を反映した構造モデルの提示	環境の多様性、シミュレーション手法によるヨウ素放出モデルの高度化 表面変質層の特性データ提示	表面変質層の特性理解	構造モデルや変質層の特性を取り込んだ評価		
		発熱特性を踏まえた処理プロセス・固化体特性の基礎データの取得	発熱特性の把握	モデルに必要な試験計画の策定	データ取得	モデルへの適応性の確認	
				プロセス条件の反映			
3. 工学規模試験計画の策定			対象技術と精緻度について、技術選定の動向等を勘案しながら、検討を進める	必要なプロセス情報・ニーズの整理	全体計画(概念)の提示	経済性を含めた詳細計画の提示	・(事業の進展を見極めたうえで)工学規模試験の具体化
4. 技術選定の検討・準備		技術選定に必要な評価項目の整理(事業者ニーズの明確な反映)		事業の進展に伴う応じた技術評価	技術選定に必要な評価項目の検討(必要に)		・事業の進展等によって技術選定を実施
総合評価(目標)							

図 1.4.1-1 計画概要

1.4.2 平成25年度の実施事項

平成25年度は3つの固化技術を対象に、主に固化体からの長期のヨウ素放出モデルを高度化するための検討を実施する。

(1) 岩石固化技術

ヨウ素放出挙動評価モデルの構築に向け、各種試験、分析結果に基づき、固化体からのヨウ素放出挙動の解明及び物理・化学的な長期安定性に関する知見を蓄積する。岩石固化体は、ヨウ素 (AgI の形態) とそれを取り巻くマトリクス (アルミナ) から成る固化体であり、ヨウ素放出に関わる素過程としてはマトリクス溶解と AgI 溶解が考えられる。これまで、固化体中のヨウ素はマトリクス中に閉じ込められ、マトリクスの溶解に連動してヨウ素を放出する評価モデルを構築してきた。加えて、固化体中の空隙 (率 10%~20%) を原因とする液相との接触表面積の経時変化や固化体内部への液相の浸潤等を踏まえたヨウ素放出モデル式を構築し、予

測精度を高めてきた。一方、固化体作製技術に関しては、固化前の粉体に残留する水分量を減少させることが、固化体の低空隙化（緻密化）に繋がることを昨年度見出すことに成功した。

これらをうけて平成 25 年度は、ヨウ素固化体の長期放出モデルを高度化するための検討を実施する。昨年度見出した低空隙固化体を対象とすることで、高い空隙の存在を原因とする素過程の影響を最小限に留める。これによりヨウ素浸出はマトリクスの溶解速度と AgI 溶解速度のみに着目すればよく、より明快な信頼性の高い評価モデルへと高度化できる。AgI 溶解は地下水中の代表的な還元剤である HS⁻の濃度が高いときには瞬時溶出となることが知られており、より簡単には、粒界等を考慮しながらマトリクス（アルミナ）の溶解速度だけで評価できる可能性がある。このため、低空隙固化体（約 5%以下）を製作可能な低残留水分量となる処理条件範囲を明らかにし、安定して低空隙固化体を得る条件を規定する。また、マトリクスの溶出速度に影響を及ぼす液相の pH や AgI 溶解に影響する硫黄濃度の影響を把握するための浸漬試験を実施し、結果を踏まえた長期挙動を検討・推定する。

(2) BPI ガラス固化技術

BPI ガラス固化体からの長期放出モデルを高度化するための検討を実施する。そのため、各種試験・解析評価に基づいて巨視的スケールの課題、微視的スケールの課題について検討し（下図左）、固化体からのヨウ素放出挙動の解明及び固化体の物理・化学的な長期安定性に関する知見を蓄積する。具体的には、固化体の詳細構造を把握するため、これまでの分析・解析結果をさらに発展させ、リバースモンテカルロ法（RMC 法）に加え、分子動力学法（MD 法）についての検討を行い、BPI ガラスの化学構造モデルの精度を向上させる。これらのガラス構造の情報は、モンテカルロ（MC）法による BPI ガラスの溶解・変質シミュレーションの初期構造への反映方法を検討する。また、BPI ガラス固化体の溶解に伴うヨウ素放出挙動の確認試験として、多様な環境条件下における浸出試験を継続し、これまで得られた浸出データを拡充する。特に、浸漬試験後のガラス表面について、STEM-EDS や XPS 等を用いて詳細に分析し、その形成過程や厚さの経時変化の確認を行う。さらに、モデルの適応性を評価するために、平成 23 年度までに実施した長期浸漬試験によるデータ取得を継続するとともに、上記の知見や地球化学解析等に基づき、BPI ガラスマトリクスの溶解挙動をモンテカルロシミュレーションにより検討し、ヨウ素放出挙動評価モデルを高度化し、信頼性を向上させる。

(3) セメント固化技術

セメント固化体は、アルミナセメントの硬化反応時の発熱影響により、初期鉱物組成が大幅に変動する可能性が有る。ヨウ素を含む鉱物の溶解をモデル化した熱力学平衡計算によるセメント固化体の性能評価では、鉱物組成は重要な情報であり、実廃棄体温度を試算し、廃棄体の鉱物組成範囲を設定する必要がある。そのため、平成 25 年度は、固化体生成熱の影響による初期鉱物組成の変動を把握するため、発熱特性の評価の基礎データとして、セメント固化体の水和熱測定や固化体の熱伝導率などの検討を行う。また、熱力学平衡計算によるモデルの収束条件などについて検討する。

参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構，電気事業連合会：TRU 廃棄物処分概念検討書，JNC TY1400 2000-001，TRU TR-2000-01 (2000)
- [2] 電気事業連合，核燃料サイクル開発機構：TRU 廃棄物処分技術検討書－第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－，JNC TY1400 2005-013，FEPC TRU-TR2-2005-02，2005 年 9 月 (2005)
- [3] 地層処分基盤研究開発調整会議：地層処分基盤研究開発に関する全体基本計画（平成 25 年度～平成 29 年度）、2013 年 3 月
- [4] 原子力発電環境整備機構：地層処分低レベル放射性廃棄物に関わる処分の技術と安全性、NUMO-TR-10-03、2011 年 1 月
- [5] 原子力環境整備促進・資金管理センター，平成 17 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書，平成 18 年 3 月
- [6] 原子力環境整備促進・資金管理センター，平成 12 年度地層処分経済性向上調査 地層処分システム開発調査報告書，平成 13 年 3 月
- [7] 原子力環境整備促進・資金管理センター，平成 16 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書，平成 17 年 3 月
- [8] 原子力環境整備促進・資金管理センター，平成 18 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書，平成 19 年 3 月
- [9] 原子力環境整備促進・資金管理センター，ヨウ素固定化技術調査，平成 19 年 3 月
- [10] 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 24 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物処分技術ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発－平成 19 年度～平成 24 年度の取りまとめ報告書－平成 25 年 3 月

第2章 岩石固化技術

2.1 緒言

本開発は、超ウラン核種を含む放射性廃棄物のうち、安全評価における被ばく線量への寄与が最も大きいとされている廃銀吸着材に含有されるヨウ素 129[1]について、被ばく線量を低減し地層処分の安全性を向上させることを目的として、固定化技術の開発を行うものである。

ヨウ素 129 は半減期が極めて長いため、廃棄体からの放出期間を 10 万年以上とする固化体性能目標が設定されている[2]。このため、長期間の閉じ込め性能を有するヨウ素固定化処理技術が必要とされる。ここでは、ヨウ素固定化技術の候補の一つである岩石固化技術に関する固定化処理技術開発について取りまとめる。

岩石固化技術とは、活性アルミナに銀を添着した銀アルミナ吸着材にヨウ素が吸着されたもの（廃銀吸着材）を、HIP（Hot Isostatic Pressing：熱間等方圧加圧）処理によって焼結し、廃銀吸着材を岩石状の固化体にする技術である[3]。この方法によって作製された固化体を岩石固化体と称するものとする。

岩石固化体は、HIP 法によって焼結された、幅広い環境に対して化学的に安定なアルミナマトリクス中にヨウ素を物理的に閉じ込めるものであるため、地層処分後においても長期に健全性を保つことが期待できる。また、ヨウ素を分離せずそのまま処理することができるため、二次廃棄物の発生を抑えることができる。さらに、乾式処理であることから廃液などの処理が必要なく、シンプルなプロセスとすることができる等の利点を有している。

岩石固化体において、長期にわたるヨウ素閉じ込め性を確保するには、物理的に閉じ込め性の優れた固化体の作製する必要がある。さらに、ヨウ素放出挙動評価モデルを構築するには、ヨウ素の閉じ込め機構及び放出機構を理解することが求められる。そこで、これまで長期にわたりヨウ素を保持することが可能と考えられる緻密なマトリクスを持つ固化体の作製と、作製した岩石固化体からのヨウ素放出挙動を把握するための研究を実施してきた[4]。

緻密なマトリクスを持つ固化体の作製については、HIP 処理時の温度や圧力をパラメータにした試験を行い、温度や圧力を上げるほど空隙の少ない固化体となることが分かった。そこで、装置等の制約も考慮して HIP 処理条件を温度 1200 °C、圧力 175 MPa と設定した。設定した条件で HIP 処理し、作製した固化体は、ヨウ素はマトリクスである α -アルミナの結晶粒間にヨウ化銀（AgI）の化学形で保持されていることが分かった。また、固化体組成は、 α -アルミナ、AgI 及び銀（Ag）から成ることが分かった[5]。

岩石固化体のヨウ素放出挙動評価においては、下記の 3 つの素過程が関与していると想定され、これらの反応機構や反応速度の取得がヨウ素放出挙動評価モデルの構築に必要と考えられた[6]。

- ① 固化体マトリクスの溶解
- ② ヨウ化銀 (AgI) の溶解
- ③ マトリクス空隙中の拡散

これまでの開発で、これら 3 つの素過程の反応機構の理解や反応速度の取得のための試験を実施し、岩石固化体からのヨウ素の放出には固化体マトリクスの溶解が大きく寄与していると想定された。[7]

そこで、マトリクス溶解に伴うヨウ素放出を仮定して、長期浸漬試験結果を解析することにより、仮定の妥当性の確認を行った。この結果、岩石固化体からのヨウ素放出はマトリクス溶解に関連しているとの仮定の妥当性が示された。このことから、マトリクス溶解速度式をベースとした岩石固化体からのヨウ素放挙動評価モデルを構築した[4]。

このモデル式は、マトリクス溶解速度式に浸出係数 R を乗ずることによりヨウ素放出速度を算出する。ここで、 R はマトリクス溶解速度及び AgI 溶解速度と、固化体の構造によって決まると考えられ、各環境条件に対する浸漬試験結果から解析により導出した。このように構築したヨウ素放挙動評価モデルについて、長期浸漬試験及び液の入れ替え試験の結果を用いて検証し、モデルとしての妥当性が示された[8]。

ここで、構築した岩石固化体のヨウ素放挙動評価モデルは、試験結果及びその解析から求めた浸出係数 R を用いることにより表されている。 R に関しての理論的考察においては、AgI 溶解挙動に影響を及ぼす硫黄や、固化体中への溶液の浸入に影響する空隙率などの固化体性状が影響を及ぼすと考えられた。モデルの信頼性を向上させるためには、これらの影響を小さくする必要があると考えられた。このためには、固化体の空隙率をより低減することにより、AgI のマトリクス内への閉じ込め性を向上させることが重要と考えられる。

そこで、岩石固化体のマトリクスの空隙率を低減させるための処理条件の検討を行う。昨年度の検討で、空隙率は廃銀吸着材に吸着している水分量が大きな影響を及ぼすことが分かった。水分量を低減することより、空隙率が低減することが確認されており、水分量を低減させるための前処理条件、及び HIP 処理における水分量と空隙率の関係について把握し、最適な処理条件を決定する。また、作製した固化体の浸漬試験を行い、空隙率の低減によるヨウ素の閉じ込め性の確認を行う。

3 つの素過程のうちの 1 つである AgI 溶解について、 Fe^{2+} 還元環境及び HS^- 還元環境での溶解実験結果整理し、それぞれの環境において溶解速度式を示した[8]。ここでは、これらの基礎データに基づき実際の処分環境における岩石固化体中での AgI 溶解速度を評価し、岩石固化体からのヨウ素放出速度を評価する。

これらの結果から、岩石固化体の長期のヨウ素放挙動評価及び放出モデルを検討する。また、実際の浸漬試験などを通じてモデル及びモデル式の検証を行う。

2.2 岩石固化技術の概要

2.2.1 岩石固化体の処理プロセス

花崗岩などの天然の硬質岩は、マトリクス自身は溶解し難く、さらに透水し難いことから長期耐久性を有している。このため、容易には内部の化学元素が放出されない。本研究において以前行われた銀シリカゲル系廃銀吸着材（AgS）の HIP 固化体は、吸着材の主成分である非晶質シリカが、稠密で高強度かつ長期健全性に優れた石英（ SiO_2 ）へと変質している[2]。同様に、銀アルミナ系廃銀吸着材（AgA）の場合においても、吸着材の主成分であるアルミナ（ Al_2O_3 ）がコランダムとなり、稠密で長期健全性に優れたマトリクスを有する固化体とすることが可能であることが分かっている[1]。このとき、各々の固化体において廃銀吸着材に吸着していたヨウ素は、結晶化したマトリクスの粒間に保持されている。また、マトリクスは天然の硬質岩同様溶解し難く、透水し難い。このように、ヨウ素を吸着した廃銀吸着材を、HIP 処理により結晶質に変質させた岩石状の固化体（岩石固化体）は、長期間に亘り強度を維持し、外形（表面積）を保ち、低透水性であることにより、硬質岩と同様に元素を内部に保持し、ヨウ素放出抑制性能が期待できる。そこで、本固化技術と製造された固化体を岩石固化技術及び岩石固化体と呼び、人工的に合成した岩石という意味で、**Synthetic rock technology** と呼ぶこととした。

岩石固化技術は、ヨウ素を吸着した廃銀吸着材を、ヨウ素を分離することなく HIP 処理し、固化体マトリクス内にヨウ素を物理的に閉じ込める技術である。岩石固化体の作製は、加熱処理工程、カプセルへの充填・密封工程、HIP 処理工程の 3 つの工程からなるシンプルなプロセスとなっている。図 2.2.1-1 に岩石固化体の作製フローを示す。

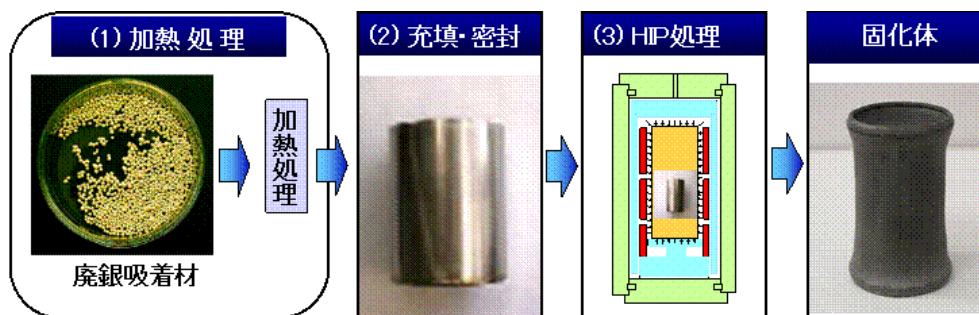


図 2.2.1-1 岩石固化体作製フロー

加熱工程では、HIP 処理時のガス発生による割れを防ぐため、 NO_x や酸素ガス成分を除去する。次のカプセルへの充填・密封工程では、加熱処理した廃銀吸着材を、ステンレス製のカプセルに充填し、溶接により密封する。最後に HIP 処理工程にて HIP 処理を行い岩石固化体とする。

固化プロセスの面から見られる岩石固化体の特徴は以下の通りである。

- ① 発生する廃銀吸着材からヨウ素脱離・回収工程等を経ずに直接行われるため、ヨウ素回収率は、ほぼ 100%に近い値になると考えらえる。
- ② HIP 工程において、廃銀吸着材は圧縮されて緻密化されるため、大きな体積減容化率が期待できる（これまでの成果では 65%程度）。
- ③ 加熱工程での揮発ヨウ素、プロセスのハンドリング工程でロスする微粉等を再回収したものが二次廃棄物となるが、その量は非常に少なく、また、同じ固化プロセスにフィードバックできるため、二次廃棄物をほとんど発生させないと期待される。

2.2.2 岩石固化体

設定した岩石固化体を作製する HIP 処理条件を表 2.2.2-1 に示す。

表 2.2.2-1 HIP 処理条件

項目		設定値
処理温度	℃	1200
処理圧力	MPa	175
保持時間	hr	3

作製した岩石固化体を図 2.2.1-1 に示す。固化体の断面の SEM 観察結果を図 2.2.2-1 に示す。

また、マトリクスの物性の分析結果を表 2.2.2-2 に示す[5]。固化体中のヨウ素は、図 2.2.2-3 に示すようにアルミナ結晶のマトリクス中にヨウ化銀（AgI）の形で閉じ込められている。図 2.2.2-4 に XRD による組成分析結果を示す。岩石固化体は、主に α -アルミナ（ α - Al_2O_3 ）及びヨウ化銀（AgI）、銀（Ag）からなることが分かる。図 2.2.2-5 に EPMA による固化体を構成する元素である Al、I、Ag 分布の分析結果を示す。各元素は均一に分布していることが分かる。以上、岩石固化体の特徴をまとめると下記の通りである。

- ① 緻密なマトリクスを持つ
- ② ヨウ素をヨウ化銀（AgI）の化学形で保持する
- ③ 処分後の地圧に耐え得る強度を有する（割れ難いことより表面積の増加を防ぐ）
- ④ ヨウ素が均一に分布している
- ⑤ α - Al_2O_3 、AgI からなるシンプルな組成である（マトリクス溶解挙動評価の単純化が可能）



図 2.2.2-1 岩石固化体断面

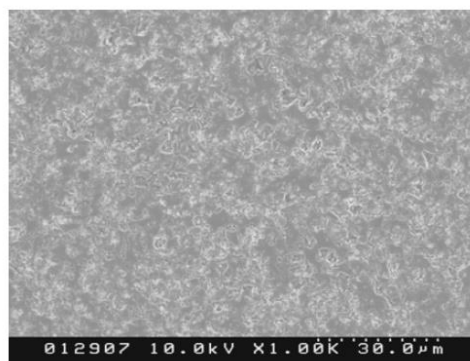


図 2.2.2-2 SEM 観察結果

表 2.2.2-2 マトリクス物性分析結果

項目		物性値
真密度	g/cm^3	4.40 ± 0.07 (粉碎) 4.31 ± 0.12 (未粉碎)
一軸圧縮強度	N/cm^2	$(1.0 \pm 0.3) \times 10^5$ (粉碎) $(1.1 \pm 0.5) \times 10^5$ (未粉碎)
開気孔率	%	1.9 ± 0.6 (粉碎) 3.1 ± 1.8 (未粉碎)
空隙率	%	8~12 (粉碎) 10~15 (未粉碎)

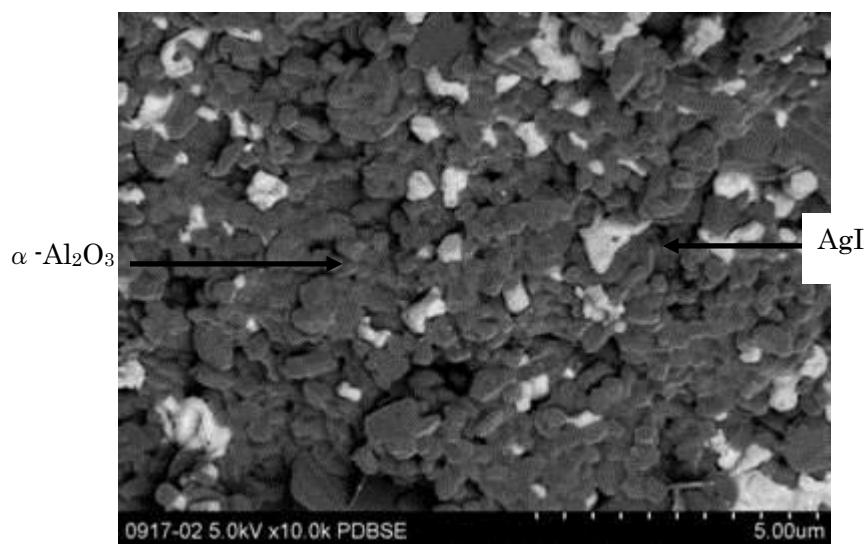


図 2.2.2-3 マトリクス中のヨウ素保持状態

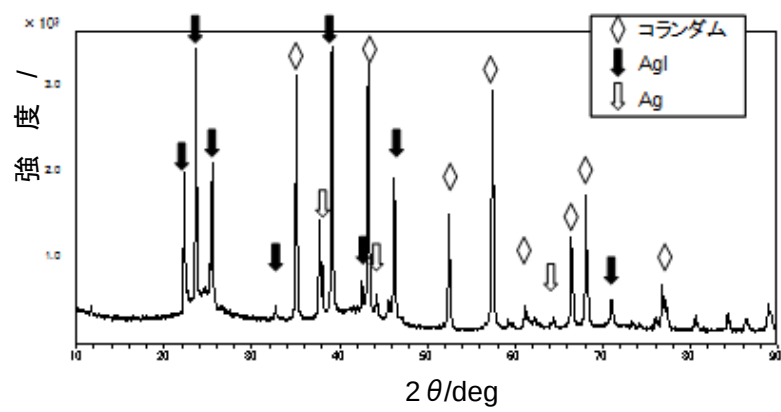


図 2.2.2-4 岩石固化体の組成分析結果

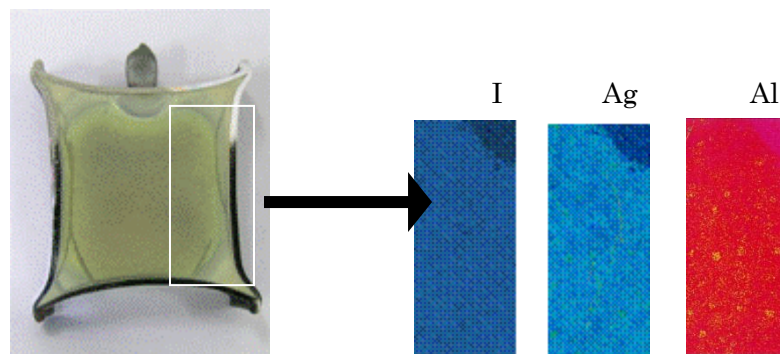


図 2.2.2-5 元素分布分析結果

2.3 5年程度の計画

2.3.1 これまでの成果の概要

(1) 岩石固化体の製造条件

岩石固化体の製造条件は、概要で示した通りであるが、HIP 処理の条件としては、温度、圧力および処理時間の影響を検討し、高温・高圧ほど緻密化が進むことから、処理装置の性能との関係から、1200℃、175MPa および 3 時間としてきた。

上記の条件のもとで製造した固化体に対し、さらなる信頼性の向上のために、より緻密化するための諸条件の検討を開始した。

その検討の結果、HIP 処理前の前処理工程における脱気条件の影響が大きいことがわかった。脱気条件により、HIP 前の廃銀吸着材の残留水分量が異なり、残留水分量が HIP 処理後の緻密化と関係があると考えられた。

水分量と空隙率の関係について評価した結果を図 2.3.1-1 に示す。

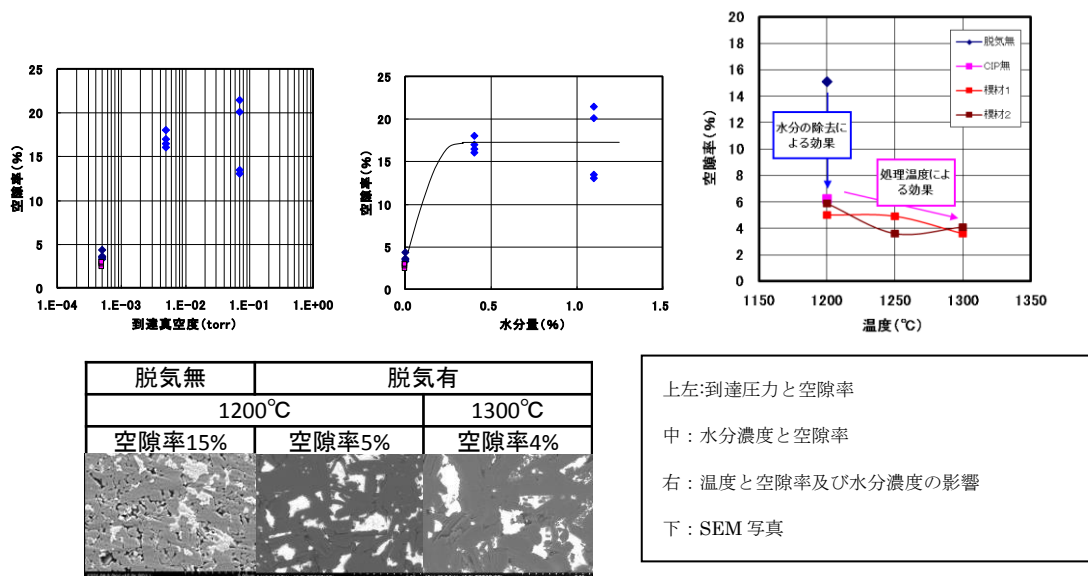


図 2.3.1-1 水分量と空隙率の関係（圧力 175 MPa、処理時間 3 時間）

上図に示したように、脱気時の到達圧力を 1×10^{-3} torr (0.13Pa) 以下に低減することにより岩石固化体の空隙率を小さくすることができる可能性が見出された。脱気時の到達圧力の違いは残留水分濃度に関係していると考えられ、到達圧力を変えた処理を行った後の固化体の水分測定を行った。その結果から、到達圧力 1×10^{-3} torr 以下で残留水分濃度が 0.1% になっていることが確認された。このことから、残留水分量が固化体の空隙率に大きな影響を及ぼすと考えられた[8]。

その他の因子として検討した初期充填密度の影響は小さく、また HIP 時の温度は標準条件としてきた 1200℃を超える条件では低減効果はあるものの、残留水分量を低くする

効果に比べて大きなものではなかった[8]。このように、温度影響が小さいことから、水分濃度を低減した脱気条件のもとでは、より低温での HIP 条件においても、低空隙率化が実現される可能性もあると考えられた。

一方、固化体組成中のアルミナの性状と緻密化の関係について調べた結果を図 2.3.1-2 に示す。ここでは、廃銀吸着材の代わりに、市販の α アルミナ（大明化学 TM-DAR）単独を用いて HIP 処理（1300℃）をすると、緻密度の高い固化体が得られた[8]。しかし、銀吸着材から担持されている AgNO_3 を洗浄除去したもの（洗浄アルミナ）では緻密度の高い固化体は得られなかった[8]。

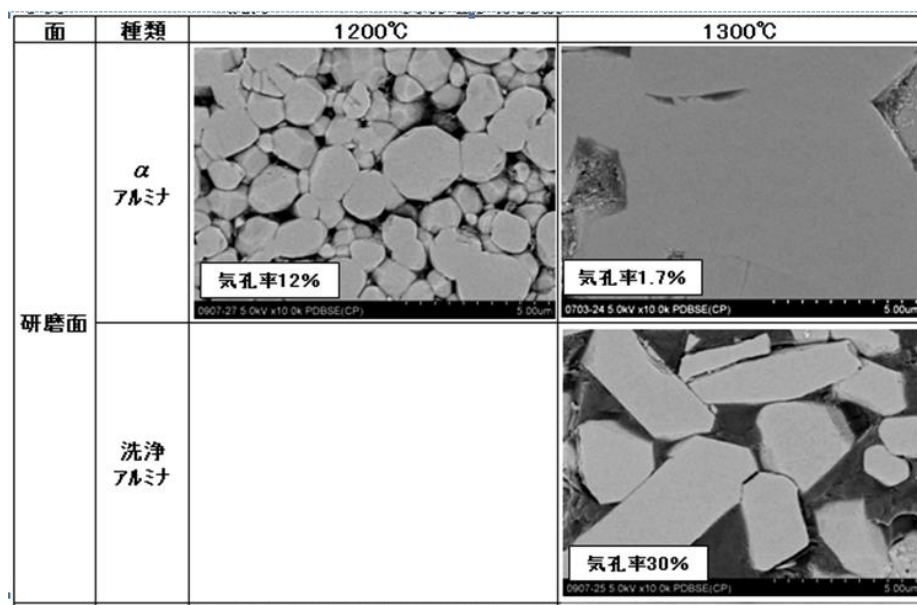


図 2.3.1-2 市販 α アルミナの HIP 固化体及び銀吸着材由来のアルミナ単体の HIP
HIP 処理 1200℃及び 1300℃、圧力 175MPa、処理時間 3 時間
 α アルミナ：大明化学 TM-DAR（低温焼結性の市販アルミナ）
洗浄アルミナ：銀吸着材から AgNO_3 を酸抽出除去したもの

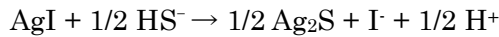
(2) ヨウ素放出モデル

1) 岩石固化体からのヨウ素放出挙動

岩石固化体から試験片を切り出し、ヨウ素の放出挙動を評価した。岩石固化体を構成する成分は、マトリクスのアルミナ（コランダム）とヨウ化銀（ AgI ）である。温度一定の条件では、アルミナの溶解は pH に依存し、 AgI の溶解は酸化還元電位及び-II 価の硫黄濃度に依存するため、浸漬試験は、地下環境を模擬した低酸素グローブボックス中で行い、pH と硫黄濃度をパラメータとして実施した。

図 2.3.1-3 は、その中から、初期硫黄（ HS^- ）濃度は $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ と共通しているが、pH が 8 と 12.5 と異なる系の浸漬試験結果を比較したものを示す。 HS^- 濃度が高いため、試薬の AgI においては、低 pH でも高 pH でも次の反応式で HS^- 濃度に

応じてほぼ定量的にヨウ素が溶解する。



しかし、図からわかるように、岩石固化体からのヨウ素放出速度は、pH が違うと明らかに異なっており、pH8 では pH12.5 に比べヨウ素の放出が非常に遅くなったと考えられる（初期の 100 日付近までは開気孔中の AgI の溶解が影響しており違いが表れていない）。これは、pH12.5 に比べ pH8 ではマトリクスを構成するアルミナが溶解難くなっていることに対応しており、岩石固化体では AgI がマトリクスに囲まれて、マトリクスの溶解が進まないと AgI の溶解も進まず、ヨウ素の放出も抑制されることを示していると考えられる。

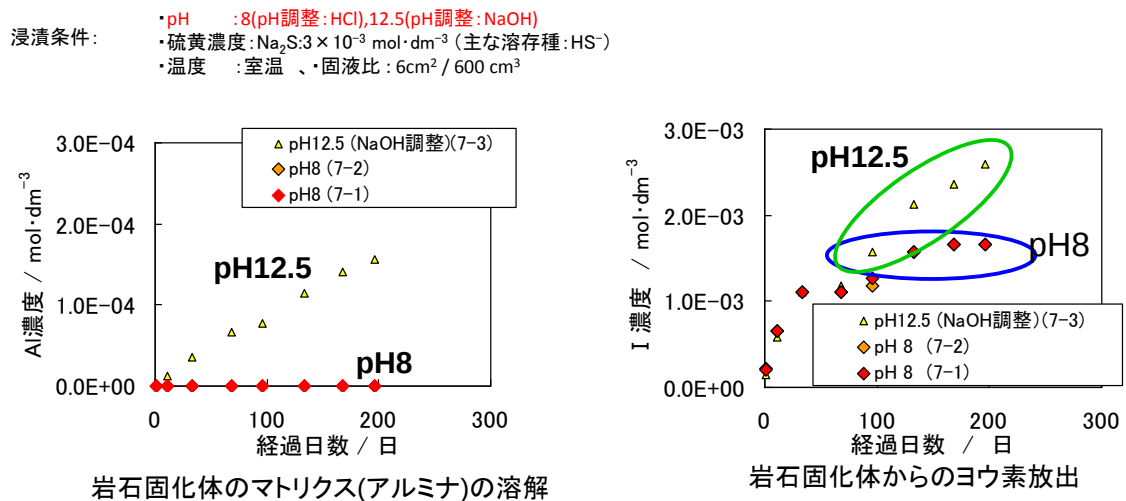


図 2.3.1-3 pH の異なる浸漬試験における固化体からのアルミとヨウ素の放出挙動の比較
(高硫黄濃度条件)

2) 素過程の速度評価

岩石固化体は、コランダム (Al_2O_3) をマトリクスとして、ヨウ素が AgI として固定されているものである。このため、図 2.3.1-3 に示したような各種条件における浸漬試験におけるヨウ素放出挙動を考察するためには、構成成分の溶解過程を重要な素過程として把握しておく必要がある。そこで、マトリクスの溶解速度と AgI の溶解速度に対して影響の大きな因子と各素過程の関係を実験的に求め、両者の関係を関数化（速度式の定式化）した。

図 2.3.1-4 は、マトリクスの溶解速度に関する pH と温度の影響（試験結果）を示す。

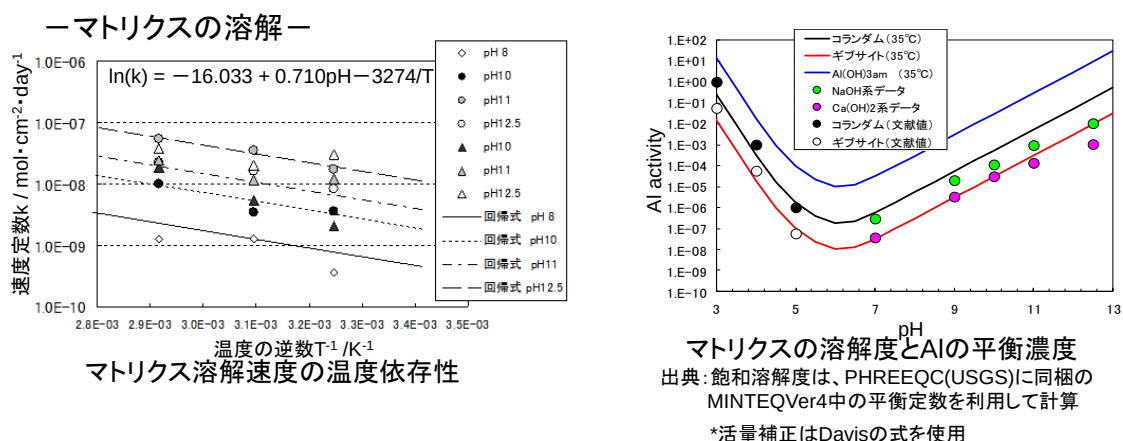


図 2.3.1-4 マトリクス溶解速度及び飽和濃度に関する試験結果

サンプルは、岩石固化体の粉砕物を用いて行った。試験結果は、pH と温度の他に各条件での飽和溶解度をパラメータとして、溶解速度を次のように表すことができた。溶解度の制限固相の違いを表すと考えられる飽和溶解度の値は、Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) の熱力学データと対応した。ただし、Ca 存在下では、Ca-Al 複合酸化物 (ハイドロガーネット等) であり溶解度は低く抑制されると考えられた。

$$\frac{dC_{\text{Al}}}{dt} = kA \left(1 - \frac{C_{\text{Al}}}{C_{\text{Max}}} \right)$$

ここで、 C_{Al} : 溶液中 Al 濃度、 C_{Max} : 溶液中 Al 飽和濃度、 k は速度定数で、 A は表面積である。速度定数 k は、水素イオン濃度 $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ 、溶液の絶対温度 T と以下の関係がある。

$\ln k = -16.033 + 0.710[\text{H}^+] - 3274/T$ 、すなわち、 $k = 1.09 \times 10^{-7} \times [\text{H}^+]^{-0.309} \times \exp(-27200/RT)$

一方、試薬の AgI を用いて、低酸素環境下において、硫黄 (HS^-) 存在下および還元剤として Fe^{2+} の存在下での溶解速度データを、pH 及び温度をパラメータにして取得した。その結果を表 2.3.1-1 に示す。 HS^- 存在下では、 AgI は HS^- と反応して、ヨウ素を放出し、その速度は HS^- 濃度とともに増加した。 Fe^{2+} 存在下では、溶解速度は極めて遅く、また Fe^{2+} 濃度に対する依存性はなく、時間の $1/2$ 乗則で整理できたため、 Fe^{2+} による還元反応で AgI の表面に生じた金属銀皮膜を通した表面皮膜拡散律速であると考えられた。

表 2.3.1-1 HS⁻存在下及び Fe²⁺存在下における AgI の溶解速度の検討結果

環境	HS ⁻ 還元環境	Fe ²⁺ 還元環境
溶解反応	$2\text{AgI} + \text{HS}^- = \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{I}^- + \text{H}^+$	$\text{AgI} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ag(s)} + \text{FeOOH}(\text{goethite}) + \text{I}^- + 3\text{H}^+$
活性化エネルギー	$E_{act} = 38 \text{ kJ/mol}$	$E_{act} = 68 \text{ kJ/mol}$
律速過程	表面反応律速	拡散律速 (表面変質層形成、バリア効果)
溶解量の時間変化	時間 t に比例	$\sqrt{t}$ に比例
溶解速度	溶解速度は 速い HS ⁻ 濃度とともに増加し、 時間によらず一定 $R_{\text{AgI}}[\text{mol/cm}^2/\text{d}] = k' C_{\text{HS}^-}$ $k' = 1.0 \times 10^{-2} \text{ [L/cm}^2/\text{d]}$ at 25°C	溶解速度は極めて 遅い Fe ²⁺ 濃度に依存せず、 時間とともに減少 $R_{\text{AgI}}[\text{mol/cm}^2/\text{d}] = k' t^{-1/2}$ $k' = 6 \times 10^{-7} \text{ [mol/cm}^2/\text{d}^{1/2}]$ at 25°C

3) 岩石固化体のヨウ素放挙動モデルの状況

これまでの各種検討を通じて構築した岩石固化体のヨウ素放挙動評価モデルを説明する。

岩石固化体は、ヨウ素吸着材の単体に由来するアルミナ及びヨウ化銀 (AgI) の形で固定化されたヨウ素からなる。また、構造上一部空隙が存在する。使用済みのヨウ素吸着材 (模擬廃銀吸着材) には結晶構造の異なるアルミナも含まれているが、HIP 工程を経ることによってほぼ α -アルミナとなる。また、ヨウ素も AgI やヨウ素酸銀 (AgIO₃) の形で存在しているが、HIP 前の加熱処理工程によって AgI に単純化されている[5]。

図 2.3.1-5 に、固化体中の破断面の SEM 観察像とそれを元に模式化した図を示す。岩石固化体では、このようにヨウ素が保持されていると考えられる。

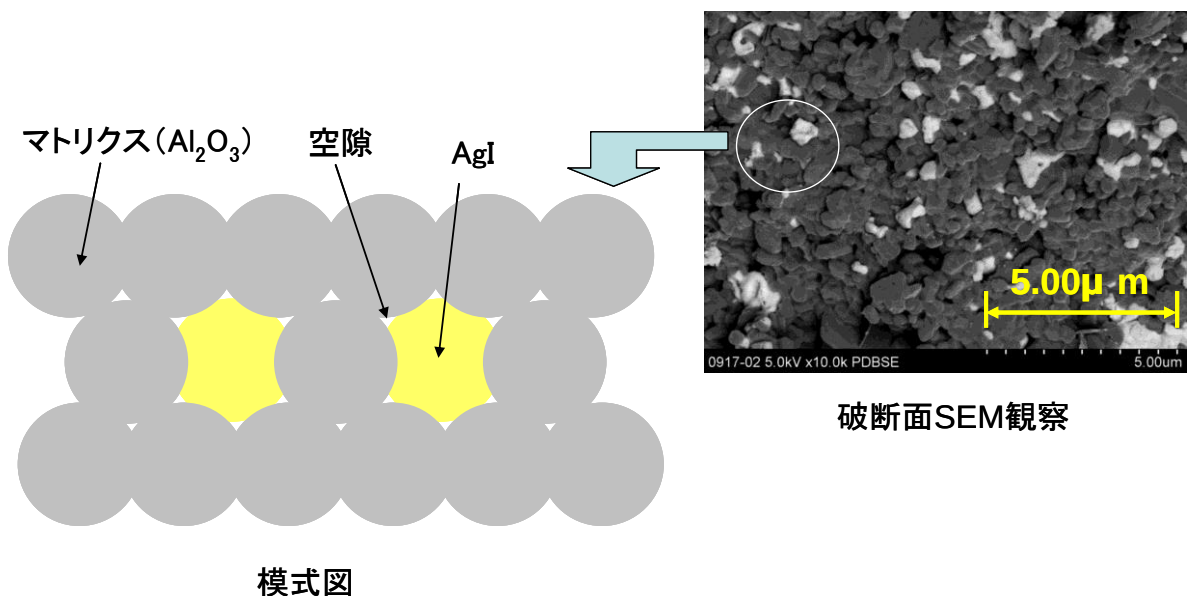


図 2.3.1-5 岩石固化体中の内部構造模式図

これまでに、このような断面観察や、マトリクスの溶解、AgI の溶解あるいは固化体の浸漬試験など種々の実験を行ってきた。

この結果、岩石固化体からのヨウ素放出は、図 2.3.1-6 に示すように、マトリクス粒間の溶解に伴い生成した隙間を水が浸入して、水中に溶解している HS^- などの反応により AgI が溶解することにより起こると考えられる。さらに Ag_2S に変化する際の体積収縮によって空隙が生じ、それらが連結して液の固化体への浸入が進むと考えられた。

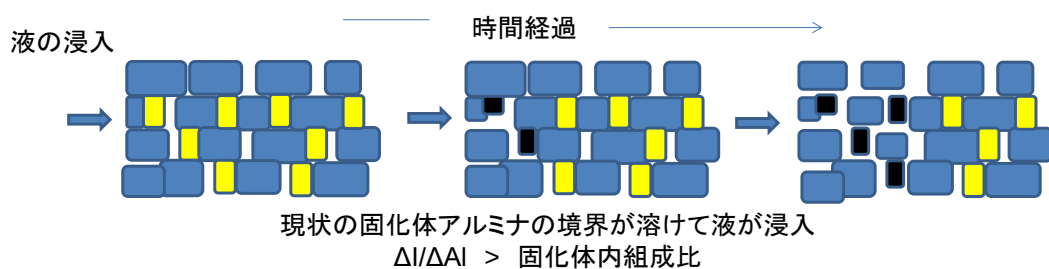


図 2.3.1-6 固化体(空隙率 10~15%)におけるヨウ素放出過程 (高濃度 HS^- 条件)

これらの結果をもとに、以下の通りモデル式を構築した[8]。

$$\frac{dC_I}{dt} = R \cdot X_{I/\text{Al}} \cdot \frac{dC_{\text{Al}}}{dt} \quad (2.3.1-1)$$

ここで、 dC_I/dt : ヨウ素の放出速度、 dC_{Al}/dt : アルミナマトリクスの溶解速度、 $X_{I/\text{Al}}$ は固化体中のヨウ素と Al の組成比、 R は比例定数と考え、浸出係数とした。

このとき、固化体の構造が同じであれば浸出係数 R は pH 等の条件によって変わると考えられ、例えば高硫黄濃度の溶液条件の時には、AgI 溶解によるヨウ素放出速度は速いため、AgI を取り囲んでいたマトリクスの隙間が少しでも溶解し空くことによってヨウ素が放出され、 R は大きくなる傾向にあると考えられた。長期浸漬試験の試験結果の解析から、 R の実験値を求めたところ、 $R \gg 1$ となり、上記の推測を示していた。このように、少しのアルミナが溶解して通路が形成されて空隙がつながり、溶液が浸入していくことによって AgI の溶解が進むと考えられる。硫黄濃度が高いと液に触れた AgI はすべて溶解するため、浸出係数が大きくなる。このような状態は、固化体中の構造を模擬したシミュレーションによっても定性的に理解することができた [8]。

(3) 残された課題

これまでの高空隙率（～15%）の岩石固化体の浸漬挙動を評価可能なモデルを作成した。このモデルでは、アルミナの結晶粒間のわずかな溶解によって生じた通路を通じて空隙がつながり、そこを通じて溶液が浸透し、高硫黄濃度下では AgI が瞬時に溶けて多量にヨウ素が放出する。浸漬試験の結果により R を得られることができたが、その値は $R \gg 1$ となり、調和的溶解とは大きく離れる。また、 R の数値も時間とともに変化するような傾向が示された。この傾向は、シミュレーションモデルによって定性的に示すことができることが分かったが、理論的な説明が十分でない状況であると考えられた。そこで、より理想的な緻密化固化体の製造条件を確立して長期信頼性のあるモデルが適用な固化体とすることが重要と考えられる。

2.3.2 5年計画

前項で上げた課題を解決するために、5 カ年の計画を立案した。その詳細内容は研究を進めていく段階で見直しを行い進めるが、以下のようなマスタープランとした。

(1) 固化体マトリクスの緻密化

岩石固化体を構成するアルミナと AgI の溶解が調和的になる理想的な固化体を製造することが、長期的なヨウ素放出挙動評価モデルの信頼性を高めることにつながると考えられる。したがって、理想的な固化体を目指した固化体製造方法の検討を進める。

検討内容としては、昨年度に見出された HIP 処理に先立つ前処理条件の最適化を行い、5%よりもさらに空隙率を低減させる条件を検討する。さらに、前処理条件を最適化した上で、HIP 処理の温度・圧力・処理時間の最適化を行うことである。併せて、固化体構造のシミュレーションモデルの検討などをもとに、アルミナによる希釈効果等を利用して、より閉じ込め性を確保する固化体のコンセプトの検討を行う。

(2) 緻密化固化体のヨウ素放出モデルの検討

一方で、調和溶解をもたらす理想的な固化体構造を想定したヨウ素放出挙動評価モデル式を検討し、上記検討で得られる固化体の浸漬試験結果を解析して、モデル式の妥当性の検証を行い、ヨウ素放出挙動のモデルを構築する。

(3) 緻密化固化体における素過程の評価

緻密化固化体についても、マトリクスの溶解速度は基本的には変わらないと考えられるが、緻密化固化体について、pH、温度および粒径をパラメータとしてマトリクス溶解速度を測定して、速度論的に評価する。

(4) ヨウ素放出の長期挙動評価の把握

緻密化固化体について(2)で検討したヨウ素放出モデルの適用性を確認するため、長期浸漬試験を行う。マトリクスの溶解速度に影響の大きい pH の影響把握と AgI 溶解速度に影響の大きい HS⁻濃度の影響把握を中心に行う。

また、処分環境を想定した、より現実的な試験条件での浸漬試験、すなわち、低硫黄濃度条件、ベントナイト平衡状態を模擬した条件、セメントバリアが劣化したあとを模擬した条件等によるヨウ素放出データを取得する。これらについても、適用可能なヨウ素放出モデルであることを確認し、問題があれば修正を行う。

(5) 長期挙動評価のための試験方法の考案

理想的固化体としての緻密化固化体において、アルミナ溶解とヨウ素放出の調和性が確認されることによって、岩石固化体の長期的な挙動に対する信頼性が高まると考えられるが、さらに実証的に確認できることが好ましい。岩石固化体において、数万年から 10 万年単位での長期挙動を推測するためには、初期特有の現象と長期経過後の挙動を識別することが必要になる。そこで、初期の状況を早く終わらせるために、なんらかの方法で加速させる試験方法を検討する方法を検討して適用する。

(6) 大型固化体の製造と性能確認

各種検討は、0.05dm³～0.1 dm³ サイズの HIP 用容器を用いて行うが、実プロセスで適用予定の数 10 dm³ レベルの容器を用いて大型固化体の製造を行う。小型固化体との性状の比較を行う。また、密度分布や組成分布を取得し、大型化によって固化体性能に大きな変化のないことを確認する。

(7) 岩石固化プロセスの成立性の確認

緻密化固化体を製造するための前処理条件や HIP 処理条件の見直し結果を反映して、プロセス全体の成立性を確認する。前処理温度の上昇等による揮発ヨウ素の回収量変化等も考慮して全体プロセスを検討する。

(8) 全体スケジュール

以上の検討を全体スケジュールとして表 2.3.2-1 にまとめた。

表 2.3.2-1 全体スケジュール（案）

事業項目	～平成24年度	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度	平成29年度	平成30年度以降
1. ヨウ素放出挙動評価モデルの信頼性向上 (1) 低空隙率固化体のヨウ素放出モデルの構築 (2) 固化体空隙率の低減化 (3) ヨウ素放出の素過程の評価	空隙率15%程度の固化体へ適用するモデルの検討 前処理の重要性を確認	数式化検討 処理条件の設定 低空隙率固化体の値を取得	パラメータ導出 固化体性状への影響因子の確認 マトリクス溶解 AgI溶解 廃銀吸着材の性状と固化体性状の関係把握	検証と高度化 検証と高度化	検証と高度化		
2. ヨウ素放出の長期挙動の把握 (1) pH影響評価 (2) 地下水組成影響評価 (3) 長期評価のための試験 (4) 大型固化体による浸漬試験			低空隙率固化体でのデータ取得 低空隙率固化体でのデータ取得より実環境に近い評価 加速試験による超長期の挙動検討	低空隙率固化体でのデータ取得 加速試験による超長期の挙動検討	工業化レベルでの固化体の評価		ベンチプラントによるプロセス検討
3. ヨウ素放出挙動評価モデルの高度化			シミュレーションモデルによるメカニズム解明		最終的なモデルの構築		
4. 岩石固化処理プロセスの成立性の確認			諸検討結果をもとに、固化体サイズ決定プロセス検討を行い、成立性確認				

2.3.3 平成25年度の実施内容

前項でまとめた5年計画に基づき、平成25年度は以下の項目を実施する。

(1) 岩石固化体のヨウ素放出挙動評価モデル

これ前の評価モデルから、緻密化固化体において想定されるヨウ素放出モデルの検討を行う。

(2) 緻密化固化体作製条件の検討

HIP 前処理条件の最適化による低空隙率固化体の製造方法を検討する。

具体的には、脱気前処理条件の検討および最適化前処理品による HIP 処理の温度・圧力・時間効果の確認を行う。

(3) ヨウ素放出素過程の評価・検討

マトリクス溶解に伴うヨウ素放出挙動を把握するため、長期浸漬試験を開始する。また、これまで調査してきた試薬の AgI 溶解挙動と固化体中に閉じ込めた AgI 溶解の差を評価して岩石固化体中での AgI 溶解機構を評価・検討する。

(4) ヨウ素放出モデル式の検証

浸漬試験の結果を解析して、(1)で検討したヨウ素放出挙動評価モデルを検証する。

2.4 岩石固化体の長期性能評価

2.4.1 岩石固化体のヨウ素放出挙動評価モデル

(1) 緻密化固化体の評価モデルの概要

昨年度の検討により、岩石固化体の空隙率を従来の 10～15%から 5%以下にまで低減できることが確認され、ヨウ素の閉じ込め性能の向上が期待される。今年度はさらに空隙を低減した固化体の製造条件の検討を進めるが、このように、空隙が低減した理想的な固化体においては、図 2.4.1-1 に示すようなヨウ素放出過程となることが期待される。

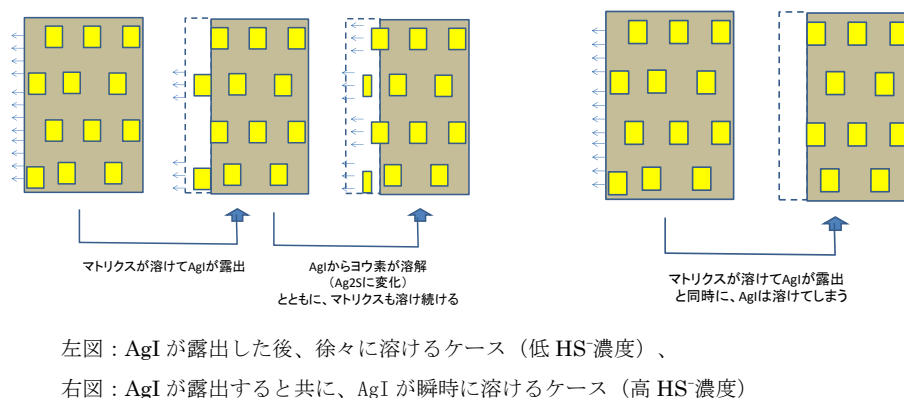
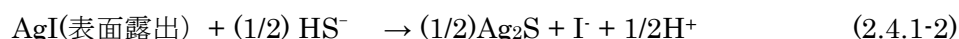


図 2.4.1-1 緻密化固化体におけるヨウ素放出メカニズム

この場合に、マトリクス溶解と調和的に AgI が溶液に露出することが期待される。「露出する」としたのは、AgI は溶液中の HS⁻濃度が高ければ、露出=ヨウ素放出であるが、HS⁻濃度が低いと露出してもすぐにはヨウ素放出に至らないからである。このとき、固化体からのヨウ素放出は、ヨウ素の露出速度（マトリクス溶解速度）×AgI 溶解速度を基本式として表すことができると考えられる。

反応式として表すと、次のようになる。



ヨウ素放出反応の律速段階は、溶液条件によって次のように変化すると考えられる。

- ① HS⁻濃度が非常に高いときは、式(2.4.1-1)の過程が律速段階となる。速度は、マトリクス溶解速度に組成比を乗じたものになる（マトリクスの溶解と調和的にヨ

ウ素が放出される)。

- ② HS^- 濃度が非常に低い場合には、式(2.4.1-2)の反応の速度及び HS^- 供給量律速になる。
- ③ HS^- 濃度が高い場合でも、地下水流速が遅く HS^- 供給が遅い場合には、 HS^- 供給律速となる可能性がある。
- ④ 上記のいずれの場合にも相当しない場合は、式(2.4.1-1)と式(2.4.1-2)の逐次反応となるが、最大の速度は①のケースである。したがって、式(2.4.1-1)と式(2.4.1-2)の式を厳密に解いてもよいが、①の速度を把握し、それ以外の速度については、どの程度低下するかを評価すればよいと考えられる。

速度式から上記の議論を整理すると、以下ようになる。

固化体内の AgI が表面に露出する速度は、下式に示すようにマトリクス溶解速度に比例する (図 2.4.1-1)。ただし、表面露出 AgI は溶液の HS^- との反応等によって溶解する。

$$dC_{\text{AgI},\text{sur}}/dt = X \cdot (dC_{\text{Al}}/dt) \cdot dC_{\text{I},\text{solu}}/dt \quad (2.4.1-3)$$

ここで、 $C_{\text{AgI},\text{sur}}$ は表面に露出した AgI の量、 X は固化体内の AgI とアルミナの組成比(I/Al モル比)、 dC_{Al}/dt : マトリクス溶解速度、 $dC_{\text{I},\text{solu}}/dt$: 溶液中ヨウ素量の増加速度 (溶解速度) である。

表面に露出した AgI の溶解する速度は、表面露出 AgI 量と溶液の HS^- 濃度に関係する。

$$dC_{\text{I},\text{solu}}/dt = k \cdot [\text{HS}^-] \cdot C_{\text{AgI},\text{sur}} \quad (2.4.1-4)$$

HS^- 濃度が非常に高い場合には、表面露出 AgI は即座に消費されるため式(2.4.1-3)において、表面露出 AgI の増加速度はゼロとなる。したがって、以下の通りとなる。

$$dC_{\text{AgI},\text{sur}}/dt = 0 = X \cdot (dC_{\text{Al}}/dt) \cdot dC_{\text{I},\text{solu}}/dt \quad (2.4.1-5)$$

すなわち、

$$dC_{\text{I},\text{solu}} = X \cdot (dC_{\text{Al}}/dt) \quad (2.4.1-6)$$

先に示した①のケースにおいて、ヨウ素がマトリクスの溶解と調和的に放出される形になることが示される。

(2) 評価モデルの課題

緻密固化体におけるヨウ素放出挙動評価により、理想的にはヨウ素がマトリクスの溶解と調和的に放出される形になることが期待される。

これを確認するために、固化体製造試験によって、図 2.4.1-1 に示したような構造と溶解様式を示す理想的な固化体に近づける必要がある。また、このような固化体におい

ては、高 HS⁻濃度においてマトリクスの溶解速度とヨウ素放出速度が固化体の組成比に関係づけられるはずである。したがって、これまでの固化体で実施してきた高 HS⁻濃度における各種 pH における浸漬試験を行い、モデル検証を行う必要がある。

2.4.2 緻密化固化体作製条件の検討

(1) 目的

岩石固化体の空隙率を低減することを目的として、前処理工程（脱気工程）を含む岩石固化体の作製条件の最適化検討を行う。真空脱気による前処理と HIP 処理条件最適化に加え、さらに、ヨウ素保持性能を高められることが期待されるような固化体の内部構造等を検討し、今後の実施計画につなげることとする。

(2) 試験方法

1) 模擬廃銀吸着材

HIP 処理に供するために、ヨウ素未吸着の銀吸着材にヨウ素ガスを通すことにより、模擬廃銀吸着材を作製した。吸着温度は 150℃、ヨウ素 4%を含む模擬排ガスを流通させてヨウ素を吸着させた。ヨウ素吸着後、加熱処理として窒素気流中 480℃で 6 時間処理したものを試験に供した。模擬廃銀吸着材の初期水分量は重量法測定により 1.8wt%であった。

2) 加熱高真空処理条件の影響の把握

加熱高真空処理条件としては、温度、到達圧力、減圧時間が重要と考えられる。温度については、AgI の分解や飛散[8]との関係も確認する必要がある。減圧時間については、一定の到達圧力に達する時間で十分なのか、さらに保持時間が必要かなどの検討を行う。

試験の概略試験装置フロー図を図 2.4.2-1 に示す。

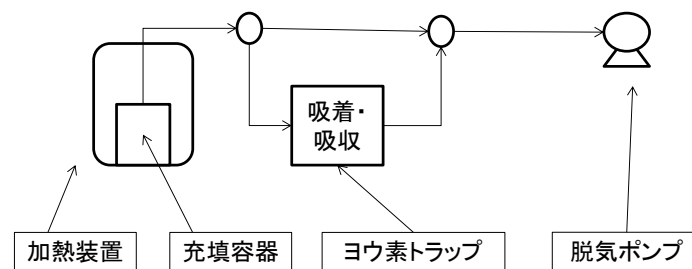


図 2.4.2-1 概略試験装置フロー

試験は、脱気ポンプで排気を行いながら廃銀吸着材を充填した容器を加熱装置内で加熱し行う。一部の試験条件では、ヨウ素トラップのラインを通し、廃銀吸着材からのヨウ素の脱離の有無を確認する。ヨウ素トラップは具体的には、未使用銀吸着材の利用を計画している。

到達真空度の影響について、図 2.3.1-1 に示した結果を元に温度効果に着目して検討する。ここでは、到達圧力に対する脱気時の温度の影響を中心に、水分濃度低減への影響を評価する。試験条件の一覧表を表 2.4.2-1 に示す。

表 2.4.2-1 加熱高真空処理の検討

事前粉砕	加熱温度/℃	加熱時間/h
<u>なし</u> ・あり	350、400、 <u>450</u> 、500、650	<u>2</u> 、4

この結果により、以下の関係を整理する。

- ① 処理温度と到達真空度の関係
- ② 到達真空度と水分濃度の関係
- ③ 到達真空度とヨウ素放出量の関係
- ④ 処理時間と水分・ヨウ素放出量の関係

また、脱気時に脱離する成分についての知見を得るために、熱重量分析 (TG-DTA)および熱重量・質量分析 (TG-MS) によって模擬廃銀吸着材の加熱脱離分析を行った。各条件の分析条件を以下に示す。

【TG-DTA 分析条件】

分析装置 : (株)リガク製 Thermo plus EVO II 差動型熱天秤
 試料量 : 約 10 mg
 試料容器 : アルミナ容器(外径 5 mm、高さ 5 mm)
 温度条件 : 室温 → 1300℃
 昇温速度 : 10℃/分
 雰囲気 : アルゴン
 流量 : 800 ml/分

【TG-MS 分析条件】

<質量分析計部>

装置 : Agilent Technologies 社製 5973N 型 質量分析計
 イオン源温度 : 230℃
 イオン化法 : 電子衝撃法 (EI 法)
 測定モード : SCAN モード (m/z 10～600)

<熱分解装置>

装置 : フロンティア・ラボ社製 PY-2020iD 型
 ダブルショット・パイロライザー
 加熱条件 : ヘリウム中、40℃→600℃
 昇温速度 : 10℃/分

3) HIP 処理の温度・圧力・時間の効果の確認

これまでは、水分濃度が高い材料での HIP 処理を行っていたと考えられることから、改良した前処理条件により水分濃度を低減させた上で、HIP 処理の温度・圧力についての基礎データを採取する。昨年度確認された空隙率 5%の再現性・信頼性を確認し、かつその中から可能な限り空隙率を下げる条件を見出す。

1) 項にて確認した前処理条件によって水分濃度を低減した前処理材を用いて、HIP 処理の温度・圧力についての基礎データを採取する。ここで、HIP 条件はこれまでの通り 1200 °C, 175 MPa, 3 時間とし、これまでに得られた条件での前処理条件後の HIP 処理結果と比較する。

得られた固化体の空隙率を分析し、さらなる低減の可能性等を固化体の空隙構造分析や浸漬試験などにより評価する。また、単独で空隙率 1%以下の固化体を得た α -アルミナ試薬に AgI 試薬を混合する等によって廃銀吸着材由来のものとの違いを調べるための固化体を製造し、評価する。

評価を行う条件範囲を以下に示す。

- ① HIP時温度 : 3 水準 (1200, 1250, 1300 °C)
- ② HIP時圧力 : 1 水準 (175 MPa)
- ③ HIP装置 : Dr.HIP (容器容積 : 0.05 dm³)
- ④ 処理物質 : 廃銀吸着材 (吸着材にヨウ素を担持)、 α -アルミナ

表 2.4.2-2 HIP 処理条件に試験条件をまとめる。

表 2.4.2-2 HIP処理条件

試験目的	No.	HIP時条件				備考
		温度 /°C	圧力 /MPa	処理時間/h	添加物	
脱気条件	P1	1200	175	3	なし	脱気条件 : 400°C、到達真空度 1E-3torr以下
	P2	1200	175	3	なし	最適脱気条件 (残留水分濃度、放出ヨウ素濃度の観点から a. 項の検討で最適化した条件。
温度効果	1	1300	175	3	なし	空隙率低下条件候補として重要視する。 以下、前処理は P2 と P3 の結果から決定する。
	2	1200	175	3	なし	試験 3 と同様
	4	1200	175	6	なし	空隙率低下条件候補として重要視する
圧力効果		1200	175	3	なし	今回は条件固定する
試薬アルミナによる調製	8	1300	175	3	なし	アルミナ単独
	9	1300	175	3	なし	AgI 添加
	10	1300	175	3	アルミナ	廃銀吸着材をアルミナで希釈

作製した固化体について以下について分析する。これらをまとめて表 2.4.2-3に示す。

- ① 固化体性状（密度、空隙率）
- ② 断面観察（SEM、EDX）：分布（空隙、AgI）、サイズ（空隙、AgI、アルミナ）
- ③ ヨウ素保持性 浸漬試験（後述）

表 2.4.2-3 分析実施項目

	分析項目	対象固化体	
①	密度（空隙率）	全試験	今年度実施する脱気処理条件やHIP処理結果の密度（空隙率）に基づきサンプルを選ぶ
②	SEM観察	最適品：3条件程度	
③	浸漬試験	最適品：1条件	

(3) 結果

1) 模擬廃銀吸着材

廃銀吸着材工程で窒素気流中 480℃・6 時間加熱処理をし、室温下で保存したものを検討に用いた。室温保管後の模擬廃銀吸着材の組成は表 2.4.2-4 の通りであった。

表 2.4.2-4 模擬廃銀吸着材の分析値

組成/wt%		
Ag	I	水分
11	12	1.8

表 2.4.2-4 に示した成分以外の 75.2%がアルミナとすると、廃銀吸着材中の I/Al の原子比は、0.064 となる。

$$I/Al \text{ 原子比} = (12 \div 127) \div (75.2 \times 2 \div 102) = 0.064$$

（127：Iの原子量、102：Al₂O₃の式量）

2) 脱気条件の影響

図 2.4.2-2 に、模擬廃銀吸着材の TG-DTA 測定結果を示す。Ar 気流中での常圧での試験結果であるが、100℃から 200℃程度のところで水の蒸発と考えられる重量変化がみられ、600℃以上でさらに重量低下が見られた。600℃以上の重量低下は AgI が融解とともに一部の蒸発が起きているものと推定される。

図 2.4.2-3 に、模擬廃銀の TG-MS の分析結果を示す。質量ごとに調べた結果から、脱離成分は水であることが確認された。

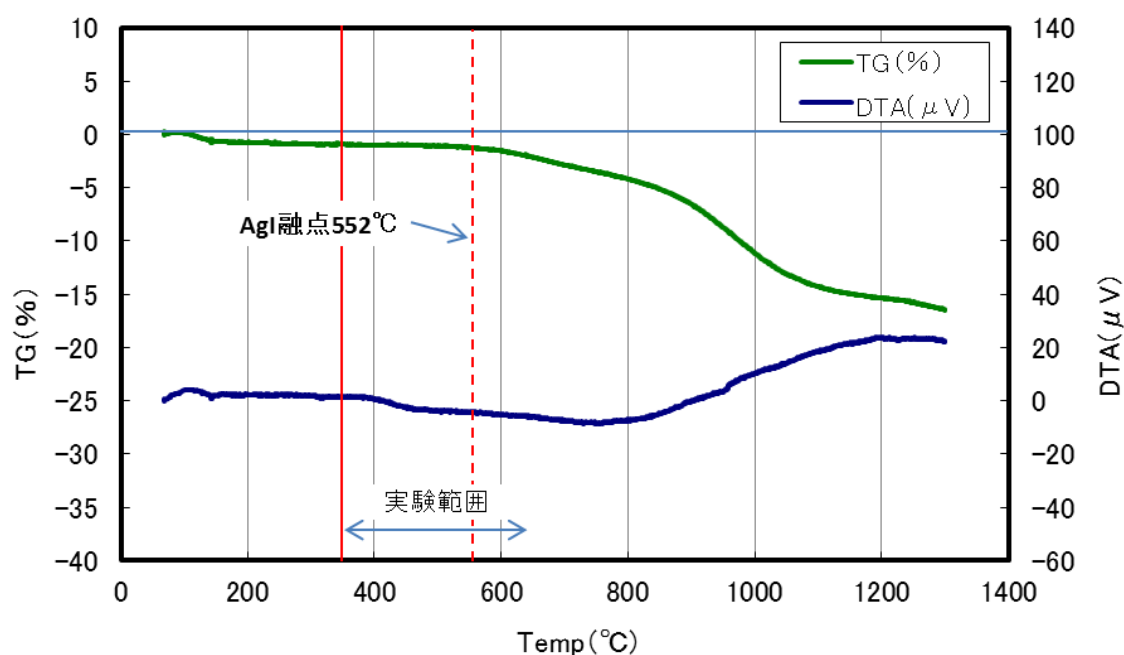


図 2.4.2-2 模擬廃銀吸着材の TG-DTA 分析結果

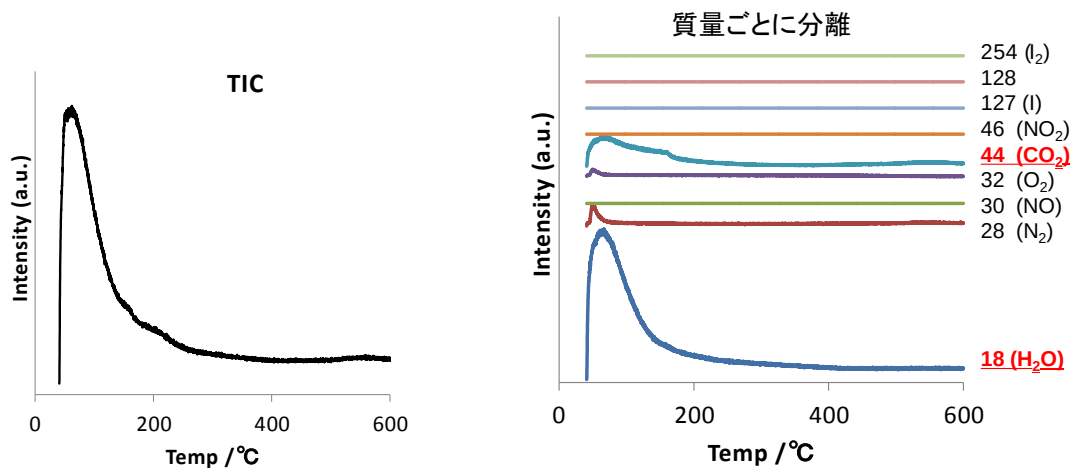


図 2.4.2-3 模擬廃銀吸着材の TG-MS 分析結果

上記の結果から、昨年度の処理条件である 400°C の脱気温度までの脱離成分はほぼ水であることが確認された。また、600°C を超えるような条件では、AgI が揮発する可能性が考えられた。

図 2.4.2-4 に、350～450°C の前処理条件における減圧パターン（真空圧力計出力

値：圧力換算前)を示す。100℃前後の所で水が脱着しているものと考えられ、400℃付近にも若干圧力の変動が見られる。圧力パターンに大きな差異は見られなかった。

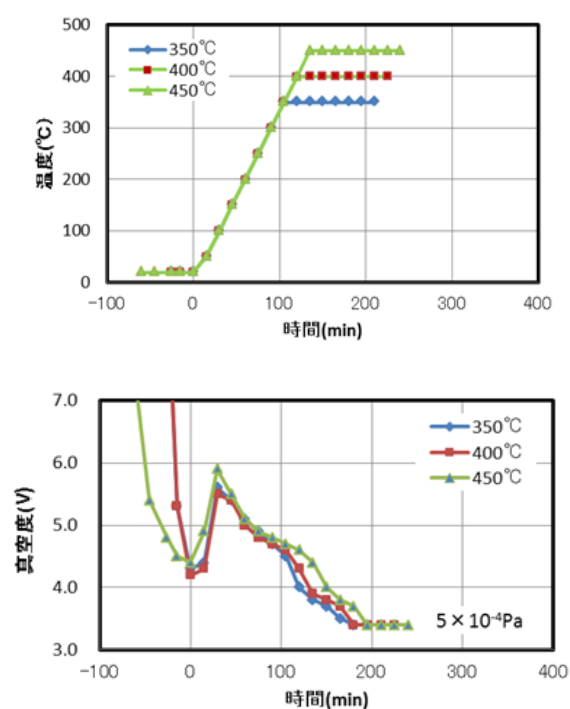


図 2.4.2-4 昇温パターン及び圧力パターンの比較

上図：昇温パターン（保持 2 時間）、下図：圧力変化（縦軸は圧力計の出力値（換算前）、
おおよそ 1V で圧力一桁変化）

表 2.4.2-5 に加熱温度と脱気処理前後での重量変化の関係を示すが、重量が処理後に増える等の結果がみられた。これは、図 2.4.2-3 で示されているように、水の脱離はおそらく 200℃程度までで大方終了しており、むしろ、大気開放した際の水分の吸着等で重量が増加した可能性が考えられる。また、固化体の分析として Ag 及び I の脱気前後の分析値を示した。少なくとも、固化体の分析値が大きく変化するほどに、ヨウ素や AgI の飛散は無いものと考えられる。

表 2.4.2-5 脱気処理前後の分析値（加熱温度の影響）

加熱温度 /℃	保持時間 /h	到達真空度 /Pa	処理後の分析 ^{*1}		処理前後の重量変化 /wt% (+増加、-減量)
			Ag /wt%	I /wt%	
350	2	5.4E-4	11	12	-0.08
400	2	5.4E-4	11	12	+0.20
450	2	5.4E-4	11	12	+0.51

^{*1} 処理前の分析値 Ag:11wt%, I:12wt%（処理前後で同じ値となった）

また、表 2.4.2-6 に、加熱温度は 400℃に固定し、減圧処理時間を 4 時間迄延長したものと 2 時間処理のものを比較した。

表 2.4.2-6 脱気処理前後の分析値（加熱保持時間の影響）

加熱温度 /℃	保持時間 /h	到達真空度 /Pa	処理後の分析*1		処理前後の重量変化 /wt% (+増加、-減量)
			Ag /wt%	I /wt%	
400	2	5.4E-4	11	12	+0.20
400	4	5.4E-4	11	12	-0.05

*1 処理前の分析値 Ag:11wt%, I:12wt%（処理前後で同じ値となった）

この結果も、温度の影響と同様、変化が少ないことから、ここでは、HIP 処理によって固化体を作製し、空隙率への影響を調べることにより差異を確認する。HIP 処理の条件は従来からの標準条件である 1200℃、175MPa、3 時間とした。その結果を表 2.4.2-7 と図 2.4.2-5 に示す。

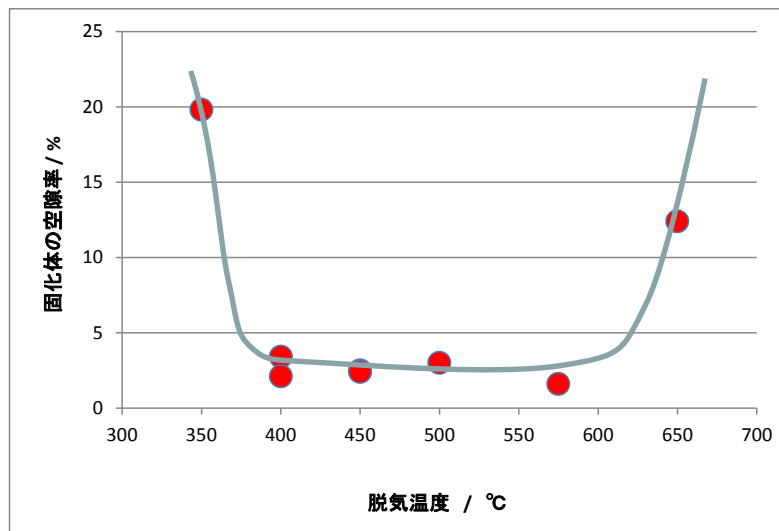


図 2.4.2-5 脱気温度の影響確認試験
（縦軸は、脱気後に標準条件で HIP 処理した後の空隙率）

表 2.4.2-7 脱気前処理効果を確認するための HIP 処理の結果

	脱気前処理の条件			HIP 処理の結果	
	加熱温度 /℃	保持時間 /h	到達真空度 /Pa	処理後の固化体性状 かさ密度/g・cm ⁻³	空隙率/%
温度影響	350	2	5.4E-4	3.36	19.8
	400	2	5.4E-4	4.06	3.1
	450	2	5.4E-4	4.09	2.4
	500	2	5.4E-4	4.04	3.0
	575	2	5.4E-4	4.10	1.6
	650	2	5.4E-4	3.65	12.4
脱気時間 影響	400	2	5.4E-4	4.06	3.1
	400	2	5.4E-4	4.06	3.0
	400	4	5.4E-4	3.89	7.2
	400	4	5.4E-4	3.88	7.4

HIP 条件：1200℃,175MPa,3h 処理、Dr.HIP 使用

350℃処理のものを HIP 処理したところ、容器が膨れる変化が見られた。中に残された固化体を採取して密度測定を行ったところ、かさ密度は 3.36 g・cm⁻³ の値にとどまった。

400℃と 450℃処理後の HIP 品はかさ密度 4.06 及び 4.09 g・cm⁻³ の値を示し、空隙率で 3.1%及び 2.4%と 450℃処理でわずかに緻密化された。

400℃の処理を 2 時間から 4 時間に延長したものは、かさ密度が低下し、むしろ空隙率が 3%程度から 7%程度に増加する結果となった。再現性を調べても同様であった。図 2.4.2-6 に示すように、両者において真空度の変化はほぼ同じで、2 時間経過から 4 時間までは、真空度の変化もなく特別に発生するものも無い状態で進んだと考えられる。したがって、両者の差は、水分等の揮発成分の多寡によるものでは無いと考えられる。

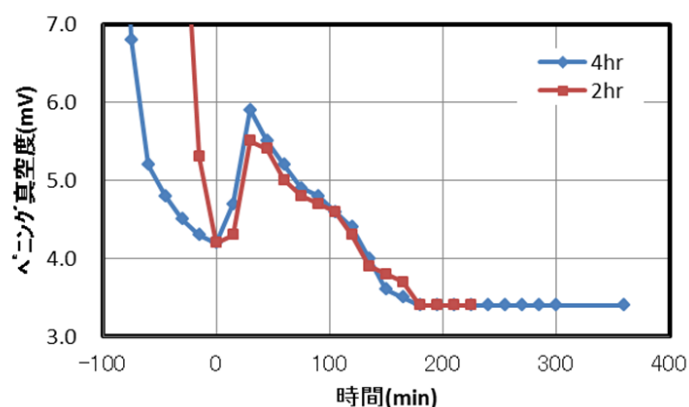


図 2.4.2-6 脱気処理時間延長時の圧力変化

図 2.4.2-7 には、 $400^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間及び 4 時間と $450^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間の加熱脱気前処理を行った後 HIP 処理した HIP 固化体断面の写真（デジタルカメラ：目視）を示す。4 時間処理において、まだら模様が強くなっているように見える。2 時間から 4 時間の間に固化体内部の構造変化があった可能性も考えられる。前述した通り、ここでの試験前に 480°C の熱履歴を受けており、 400°C の処理 4 時間が新たな影響を受けるかどうかは確認が必要である。

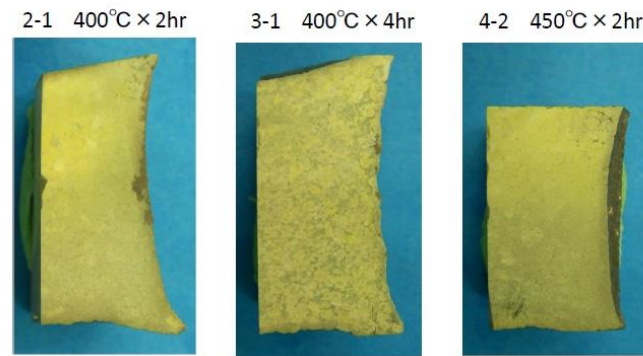


図 2.4.2-7 HIP 処理後の固化体の外観への前処理の影響比較
左から前処理 $400^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$, $400^{\circ}\text{C} \times 4\text{h}$, $450^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$
HIP 条件は 1200°C 、 175MPa , 3h

3) 脱気処理によるヨウ素等の揮発

表 2.4.2-5 及び表 2.4.2-6 に示した固化体中の Ag と I の分析結果から、脱気処理前と HIP 処理後の Ag と I の含有率の変化は見られなかったが、よりの確に確認できるように、図 2.4.2-8 に示す装置を組んで試験を行い、吸着材にトラップされたヨウ素の量を定量した。吸着材には未使用の銀担持吸着材 1g を充填した。試験終了後に吸着材をとりだし、その 0.1g を分析に供してヨウ素の定量を行った。

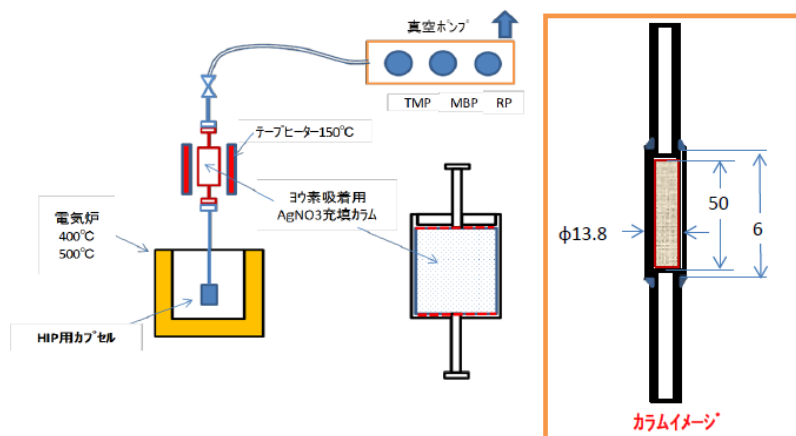


図 2.4.2-8 加熱脱気処理時に揮発したヨウ素を捕捉するための試験装置
(フロー図) (図 2.4.2-1 の具体化)

結果を表 2.4.2-8 示す。

表 2.4.2-8 吸着材中のヨウ素濃度

脱気温度/℃	ヨウ素濃度/wt%
450	<0.1
500	<0.1
575	0.2
650	1.6

この結果から、575℃以降でヨウ素が脱離しはじめることがわかる。TG-DTA の分析結果においても 600℃付近で模擬廃銀吸着材の重量変化が大きくなった。両者の結果から、AgI が融点を超えて液体となる温度領域では蒸気圧が高くなり、揮発による脱離が起きるものと考えられる。前処理温度 650℃での HIP 固化体の空隙率が大きくなった現象も、これに関係しているものと考えられる。

以上のことから、脱気前処理条件としては、温度範囲として 400℃～500℃、処理時間 2 時間が最適点と考えられた。昨年度実施した 400℃はこの範囲に入るが、より確実な温度として 450℃にすることとした。

4) 緻密化の限界についての考察

AgI は融点 558℃であるため、1200℃以上となる HIP 条件では液体である。HIP 処理後、降温する際には凝縮して固体となるため、その間に相変化に伴う体積変化を生じると考えられる。液体の AgI の密度式として以下の式が報告されている[9]。

$$\rho = 5.58 - 0.00101(T - 558)$$

この式を用いて、AgI の密度の温度変化を計算したものを図 2.4.2-9 に示す。

図に示したように、1200℃の体積に対する各温度での体積比率（右軸）から、1200℃で HIP 処理をしたあと、凝固点までの間に 12%の体積減少が生じる。固化体中の AgI の配合率が高いと、AgI の体積収集によって避けられない空隙率が生じる可能性があると考えられる。

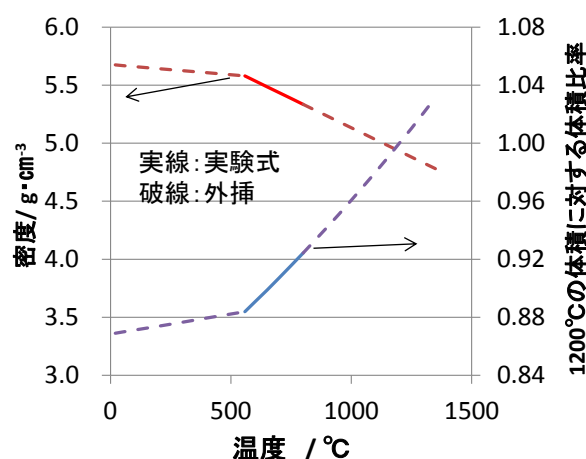


図 2.4.2-9 AgI の密度の温度変化（計算値）

5) HIP 処理条件の影響検討

前処理条件として、最適化条件として、脱気温度 450°C、処理時間 2 時間を採用して、温度の影響と時間の影響を確認した。結果を表 2.4.2-9 に示す。温度の効果は大きくはないが、効果が見られ、1300°Cで空隙率が低下した。一方、時間効果については標準条件 3 時間から 6 時間に延ばしたところ、逆に空隙率が低下する結果が得られた。

表 2.4.2-9 HIP 処理条件

試験目的	No.	脱気温度/°C	HIP時条件				空隙率/%
			温度 /°C	圧力 /MPa	処理時間/h	添加物	
脱気条件	P1	400	1200	175	3	なし	2.1 / 3.4
	P2	450	1200	175	3	なし	2.4 / 2.5
温度効果	1	450	1300	175	3	なし	1.7
時間効果	4	450	1200	175	6	なし	5.3

6) α アルミナ試薬による固化体製造

α-アルミナ市販品（大明化学 TM-DAR）及び試薬 AgI を用いた HIP 固化体の製造を検討した。その目的は 2 つある。1 つは、アルミナと AgI の混合比率の影響を確認することである。図 2.4.2-10 に、黒で表される AgI と白で表されるアルミナの混合率を変えて 2 次元格子状にランダムに配置したときのシミュレーション結果を示す。図では、黒で表される AgI と白で表されるアルミナの混合率を変えて、2 次元格子状にランダムに配置したときのシミュレーション結果である。AgI とアルミナの結晶サイズがほぼ等しいとの仮定のもと計算している。

現状の岩石固化体では、左に示したような 1/5 に相当する混合率であり、見た目に AgI が近く存在している部分が多く、AgI がマトリックスのアルミナに十分囲まれてい

ない。AgI の回りに十分にアルミナが存在するような条件は 1/29 (1/5 に比べてアルミナで 5 倍希釈) となるような配合率であると考えられる。そこで、 α -アルミナと AgI 試薬の混合比を変えた条件での HIP 処理及び廃銀吸着材を α -アルミナで希釈した HIP 固化体の製造を行った。模擬廃銀吸着材の希釈は図では 5 倍希釈で十分ともみえるが、効果の判断をするため実験では 10 倍とした。

第 2 の目的は、アルミナの結晶粒子の影響と、その制御性を調べることである。 α -アルミナの 1300℃ の HIP 条件での固化体中のアルミナ結晶粒子の大きさは SEM 観察から数 μ 程度の大きさを持つことが分かるが、廃銀吸着材の HIP 固化体ではその粒径が 1 μ 程度である。結晶粒径が大きくなっているほど結晶粒間の水の浸透が抑制されると考えられるため、そのような固化体を作製して溶出特性を調査する。また、廃銀吸着材を α -アルミナで希釈して、そのような固化体が得られるかを確認することを目的とした。

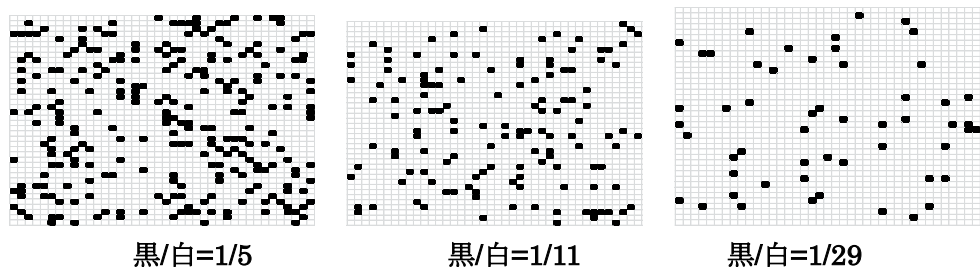


図 2.4.2-10 固化体内部構造に及ぼす AgI/Al₂O₃ 比の影響 (2 次元シミュレーション)

(黒と白の割合が 1/5 では、黒が連続する確率が高い⇒1/30 にするとほぼ孤立)

得られた HIP 固化体の SEM 像を図 2.4.2-11 に示す。 α -アルミナ単独のものに比べて AgI を添加するとアルミナの結晶粒の縮小がみられるが、AgI/アルミナ比率が 1/19 のものでは 3.3 のものに比べ、では、AgI 同志がとアルミナのサイズが。廃銀吸着材を 10 倍希釈したものについては、1000 倍画像では若干分布に不均一性があるが、AgI が込み合ったところを 1 万倍の画像で観察しても、アルミナの結晶粒は比較的大きくなり、AgI の集合体同志の間がアルミナによって阻まれている状態になっていると考えられる。

これらの結果から、AgI とアルミナの比率を最適化することによって、より AgI の閉じ込め性を確保した固化体を製造しうるものと考えられる。

今回は、廃銀吸着材を α アルミナで希釈したが、実プロセスにおいては、未使用銀吸着材を熱処理したもの、すなわち Ag が担持されたアルミナを用いることも可能であると考えられる。この場合、アルミナの粒間に金属 Ag が存在するような固化体となり、浸入してきた HS と反応して、Ag₂S を形成することにより HS の浸入をブロックする効果も期待される。今後、検討していく。

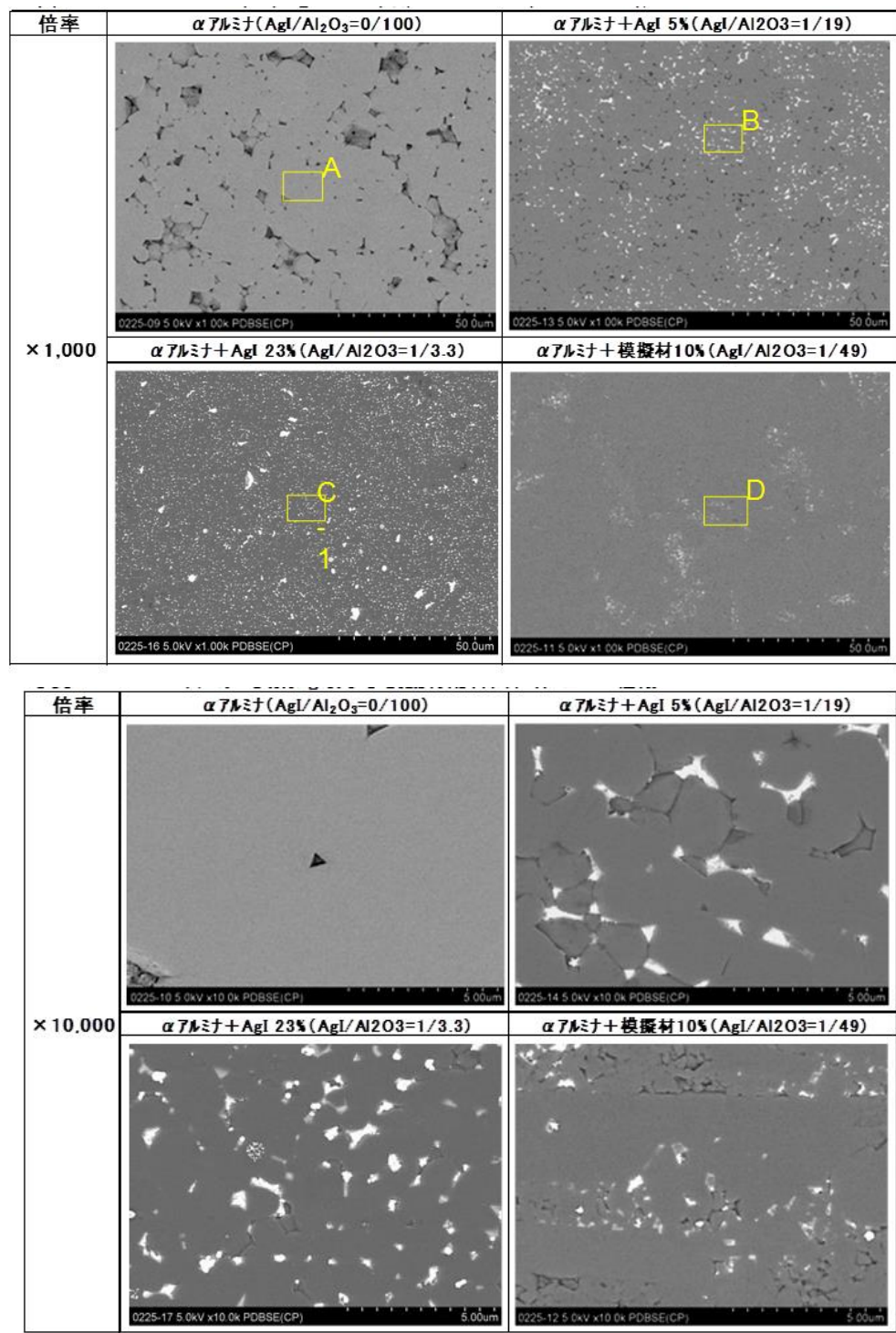


図 2.4.2-11 試薬アルミナ、AgI 及び廃銀吸着材をアルミナで希釈した固化体の SEM

(4) 今後の課題（ヨウ素閉じ込め性能のさらなる向上のための検討）

これまでの成果として、加熱高真空処理が空隙率低下に大きな効果があることが明らかになった。一方で、後述するが、固化体の浸漬試験において、調和的な溶解を示さない可能性も示された。そのように、空隙率が低下しただけでは、岩石固化体が目指す理

想的な固化体とは異なるとすると、その要因として以下のことが考えられる。

- ① 現状の組成では、約 20wt%が AgI である。残りがアルミナで 80wt%とすると、AgI の密度が $5.7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、アルミナが約 $4.4\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であるとする、体積比で、AgI とアルミナの比が約 1:5 となる。AgI は HS^- の反応で Ag_2S に変化して Ag 1 原子当たりの体積は収縮するので、 HS^- 環境下では、AgI の部分は空隙に変化する可能性があり、実質の空隙率が高い可能性がある。
- ② 同じく、上記のような組成の場合、AgI を取り囲むアルミナが不足している可能性がある。そこで、AgI の比率を低くした組成での固化体の作製を検討しておく必要があると思われる。
- ③ 緻密化できた固化体について、断面の SEM 写真において、アルミナの結晶粒子は高空隙率のものに比べて相対的に大きくなっているように見えるが、 α アルミナ単体の HIP 処理品に比べるとまだ粒子が小さい。したがって、緻密化したものの、マトリクス粒界が溶けて水の道ができるとした従来固化体のヨウ素放出メカニズムがまだ残っている可能性が考えられる。 α アルミナを活用した条件検討などをさらに行うべきと考えられる。上記のようなことを今後の課題として取り組む。
- ④ また、アルミナ単体で理想的な固化体ができる場合、アルミナマトリクスに閉じ込める概念を拡張して考えれば、下記の図のようなマクロ的に閉じ込める概念も考えられる。図 2.4.2-12 にイメージ図を示す。

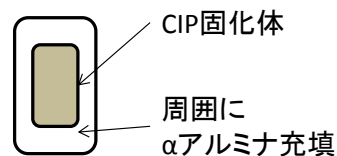


図 2.4.2-12 拡張型アルミナ閉じ込め固化体のイメージ図

2.4.3 ヨウ素放出素過程の評価・検討

(1) マトリクス溶解に伴うヨウ素放出の確認

1) 目的

岩石固化体からのヨウ素放出については、マトリクス溶解に伴うモデルを想定している。マトリクスが溶解することにより固化体に溶液と共に還元剤が浸入、AgI を溶解し、ヨウ素が放出されると考えた。ここではこの考え方の妥当性について確認を行う。

ヨウ素放出に対する空隙率の影響を評価するため、実施している長期浸漬試験について、液入れ替えに伴うヨウ素放出挙動を確認し、想定される挙動となっているか確認を行う。

また、新たに製造する緻密化固化体のブロック状試験片を作製し、固化体形状にお

ける浸漬試験を行う。

2) 試験方法

a. 長期浸漬試験

ヨウ素放出の空隙率の影響を評価するため、これまで実施していた液入れ替えを伴う長期浸漬試験を継続し、データの取得を行う。

試験は、I 及び Al の浸出が定常となったと考えられた試験片について、溶液を入れ替え、浸漬条件を変えることにより行う。ここでは、昨年度に実施した液入替え試験について、液交換後浸出挙動がほぼ安定しているため、一部について、再度、別の種類の溶液に入れ替えて、想定した浸出挙動を示すことを確認するとともに、一部の試験については終了し固化体の分析を行う。

表 2.4.3-1 に、昨年度に行った液の入替え試験の条件を示すとともにここでの液交換条件を示す。2 系列の試験を継続し、4 系列の試験を停止して、その内 2 系列について固化体観察を行う。

表 2.4.3-1 長期浸漬試験

Run No.	H24 年度実施内容				H25 年度条件	
	以前の浸漬条件		変更後の条件	状況	変更方法	予想
変更後	pH	[HS ⁻]/ mol・dm ⁻³				
7-1	8	3×10^{-3}	継続	Al 濃度、I 濃度とも頭打ち。同じ傾向継続。	停止する。	pH による浸入距離等の比較をする。
7-2B	同上	同上	現条件で液交換し、I 浸出の傾きを確認	Al 濃度、I 濃度とも頭打ちで予想通り	① pH12.5 に変更する。	緻密化固化体での結果と R の違いを比較することにより、緻密化固化体ではより理想に近づく(調和的)可能性を示す。
7-3	12.5(Na)*	3×10^{-3}	継続	Al 濃度、I 濃度とも増加。同じ傾向継続。	① pH8 に変更する。	緻密化固化体での結果と R の違いを比較することにより、緻密化固化体ではより理想に近づく(調和的)可能性を示す
5A-2B	11	3×10^{-3}	同じ溶液組成に交換	初期立ち上がり影響が除かれ Al と I が共に増加。予想通り。	停止する。	pH による浸入距離等の比較をする。
5A-3B	12.5(Ca)*	3×10^{-3}	pH12.5(Na)に液交換	Al 濃度が上昇し、I 濃度も上昇。予想通り。	停止する。	ヨウ素放出量と放出時間が異なる試料として分析する。
6-2B	12.5(Ca)*	3×10^{-7}	[HS ⁻]を $10^{-7} \rightarrow 10^{-3}$	液入れ替え後、I 濃度が上昇したが、すぐ上昇が止まった。開気孔からの I が放出されたが、HG 生成によってヨウ素放出が止まったものと考えられる。予想通り。	停止する。	表面状態を観察する。

b. 緻密固化体による確認

2.3.2 項での検討により作製した緻密固化体を用いて、ヨウ素放出機構を評価する。試験条件は、これまでの結果と比較、評価するため同様とする。

固化体の浸漬条件を表 2.4.3-2 に、溶液条件を表 2.4.3-3 に示す。液性として、pH8、(10)、12.5 (NaOH 系)、12.5(Ca(OH)₂)系で、HS⁻濃度は $3 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

表 2.4.3-2 固化体浸漬条件

試料形状	ブロック (1 cm×1 cm×1 cm)
固液比	0.01 cm ⁻¹ (6 cm ² / 0.6 dm ³)
試験雰囲気	N ₂ ([O ₂]<1 ppm)

表 2.4.3-3 pH 影響評価試験の試験条件

ベース 溶液	溶液 pH	pH 調整剤	還元剤	還元剤濃度	温度
				mol・dm ⁻³	℃
純水	8	HCl	Na ₂ S	3×10^{-3}	室温
純水	8	HCl	Na ₂ S	3×10^{-3}	室温
純水	10	(NaOH)	Na ₂ S	3×10^{-3}	室温
純水	11	(NaOH)	Na ₂ S	3×10^{-3}	室温
純水	12.5	Ca(OH) ₂	Na ₂ S	3×10^{-3}	室温
純水	12.5	NaOH	Na ₂ S	3×10^{-3}	室温

なお、予備試験として、H24 年度に作製した固化体を試験に供した。その固化体の製造条件と固化体性状及び浸漬条件を表 2.4.3-4 と表 2.4.3-5 に、また、固化体断面及び画像処理結果を図 2.4.3-1 と図 2.4.3-2 に示す。

表 2.4.3-4 浸漬用固化体の製造条件と浸漬条件

項目	内容
前処理	加熱・高真空脱気処理適用 400℃×2 時間
HIP 条件	200mm φ 容器 (神鋼高砂 HIP 装置) 温度 1200℃、圧力 175MPa、HIP 処理時間 3 時間
浸漬条件	No.8-1, 8-2 (同じ条件で 2 系列) pH12.5 (NaOH で調整)、Na ₂ S 濃度 : $3 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 液固比 : 600 cm (0.6dm ³ /6cm ²)

表 2.4.3-5 密度測定結果と空隙率の算出値

かさ密度 (水銀法) /g・cm ⁻³	真密度 (粉碎・気相法) /g・cm ⁻³	空隙率 /%	固化体組成 /wt%	
			Ag	I
4.08	4.27	4.4	10	11

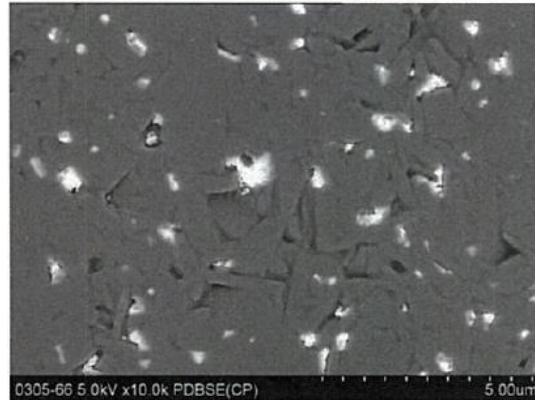


図 2.4.3-1 電子顕微鏡の反射電子像（1 万倍）研磨断面の観察結果

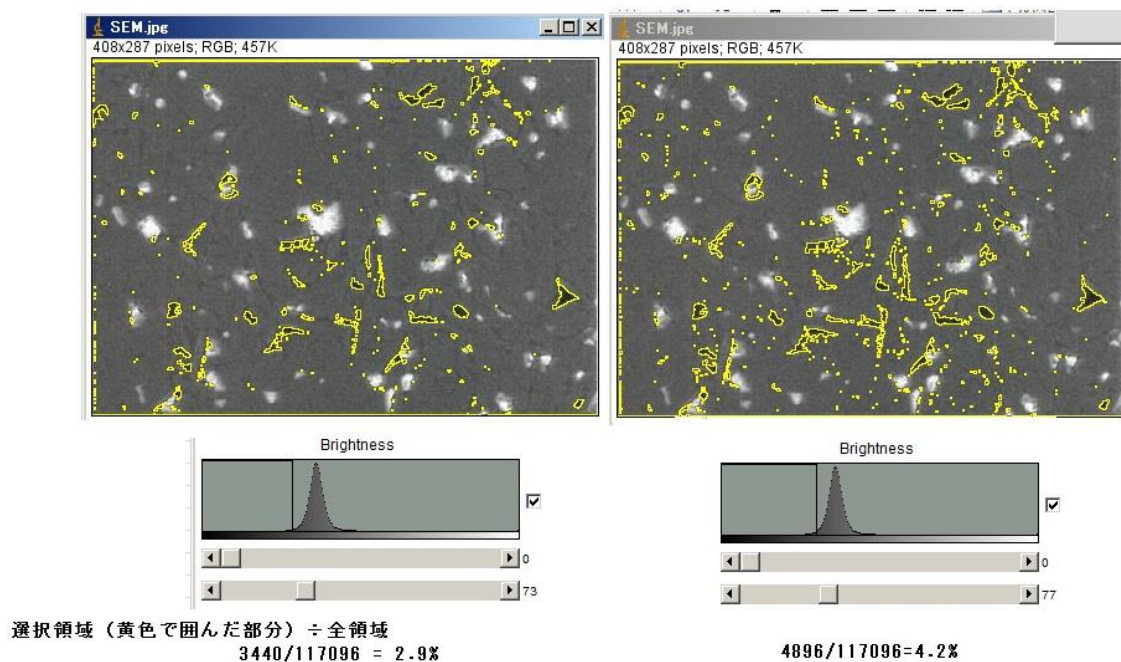


図 2.4.3-2 SEM 画像の画像処理による空隙率の算出

3) 結果

a. 長期浸漬試験

昨年度からの継続試験として、pH8 及び pH12.5 の条件を選んで実施中である。現在液入れ替え後 90 日までの結果が得られている。その結果を図 2.4.3-3 と図 2.4.3-4 に示す。図中には比較データとして 3 種類のデータを線でプロットした。その 3 種類のデータは以下のものである。

No.7-2, pH8 入れ替え前 : 昨年度に実施した pH8 の浸漬試験のデータ

No.7-2, pH8 入れ替え後 : 昨年度に実施した上記浸漬試験の液入れ替え後のデータ

No.7-3, pH12.5 : 昨年度まで実施した、pH12.5 (NaOH で制御) のデータ

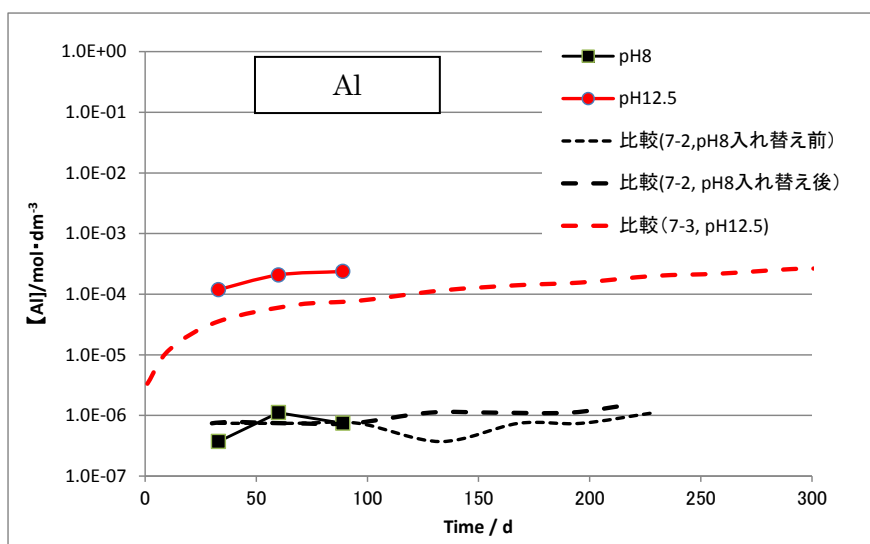


図 2.4.3-3 従来固化体による長期浸漬試験継続 Al 濃度推移
(pH8 及び pH12.5 の溶液で新たに開始)

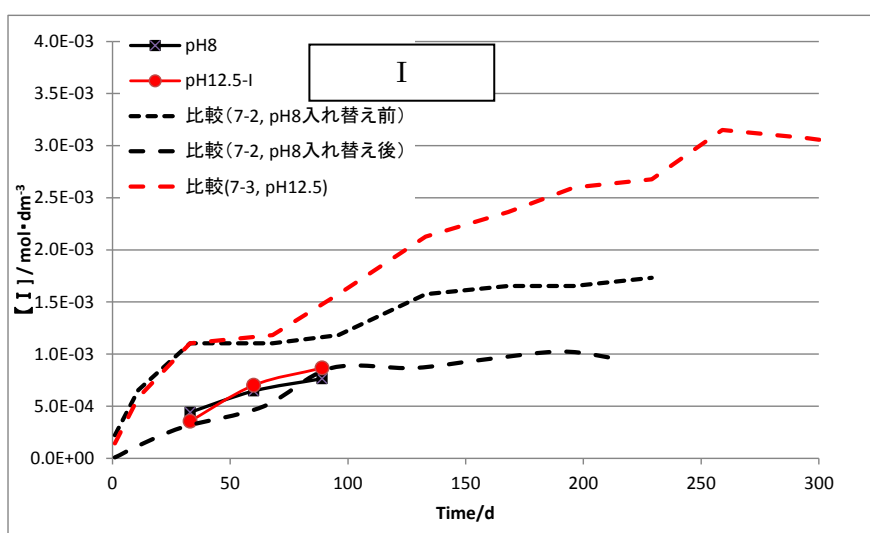


図 2.4.3-4 従来固化体による長期浸漬試験継続 ヨウ素濃度推移
(pH8 及び pH12.5 の溶液で新たに開始)

両者のグラフから次のようなことが分かる。

- ・ Al濃度は、pHが高いほど大きく、再現性がある。
- ・ 一方、ヨウ素は若干、複雑な挙動を示す。比較データとして、pH8入れ替え前とpH12.5のヨウ素濃度立ち上りに比べて、今回のpH8とpH12.5は立ち上りが緩やかである。昨年度に液の入れ替え（同じ液性に入れ替え：pH8⇒pH8）のときの立ち上がりと同じようになっている。これはフレッシュな固化体に残る表面層のAgI影響が液入れ替えには無くなっているため、差が見られたものと考えられる。
- ・ 90日の範囲ではpH8とpH12.5の差が少ないが、これから、pH12.5は赤い点線で示されている同条件（pH12.5）の傾きに沿ってヨウ素が溶出し、pH8については、黒い点線で表されているpH8の傾きに沿ってヨウ素が溶出していくと考えられる。

b. 緻密化固化体の試験

(a) 予備試験

昨年度の加熱高真空前処理条件（ $400^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$ ）を適用した、HIP 固化体から切り出した 10mm 角の固化体の浸漬試験の結果を図 2.4.3-5 に示す。比較のため、従来の空隙率の高い固化体との比較をしている（過去の No.7-3（pH12.5、NaOH で調整）と比較）。現在、120 日迄のデータが得られた状況であり、まだ、表面近傍の空隙からの放出段階と考えられるが、従来の固化体よりヨウ素濃度が低く推移している。90 日時点では、ヨウ素が $1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、Al が $5 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の濃度となっており、I/Al 原子比が約 20 であり、固化体内の I/Al 組成比 0.064（2.4.2(3)参照）に対して 300 倍となっている。90 日時点でヨウ素の溶解が若干頭打ちになりそうな傾向も見られているので、あと数か月は状況を見続ける必要があると考えられる。

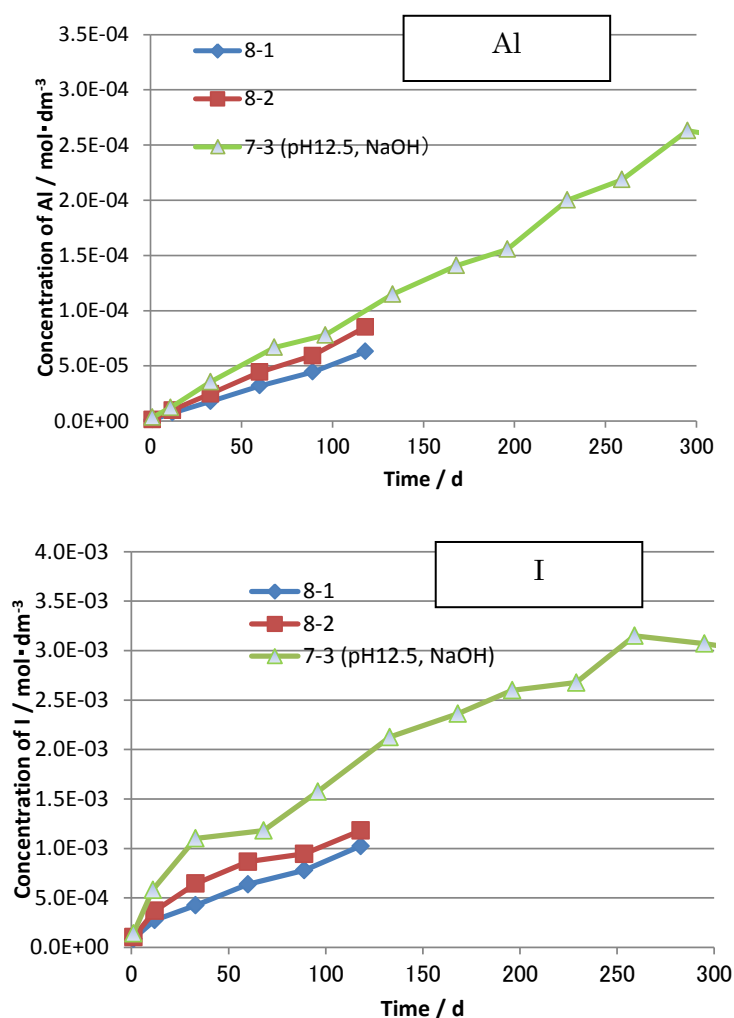


図 2.4.3-5 緻密化固化体の浸漬試験の状況

No.8-1, 8-2:同一 HIP 条件の固化体（ばらつき確認及び今後の試験変更に備えた n=2 とした）

(b) 緻密化固化体試験

ここで、処理条件を検討した結果により設定した条件で作製した固化体で浸漬試験を開始した。

4) まとめ

今回浸漬試験に用いた固化体は空隙率が 5%以下になっており、従来の固化体（空隙率 10～15%程度）に比べ、緻密化されており、ヨウ素の放出も抑制されていることは確認された。しかし、その抑制割合は、従来のものに比べて数分の 1 程度であり、固化体組成から考えたヨウ素と Al の溶出量の比（浸出比）とは離れており、理想とする調和性溶解を示しているとはいえない。

これは、空隙率が減少したものの、アルミナの結晶粒子が小さいことや AgI 集合体同志が比較的近く存在しているために、①アルミナの結晶の隙間を溶液が浸入しやすいこと、② AgI が溶けて新たな空隙を形成し、実質の空隙率が高くなること、などが影響して、従来の空隙率の高い固化体に近いヨウ素放出メカニズムが生じているためと考えられる。

その観点から、アルミナによる廃銀吸着材を希釈した固化体及び試薬 AgI をアルミナで希釈率を変えて固化体を作製した。これらにおいて、希釈率を高めれば、アルミナ結晶粒子が大きくなり、また AgI 集合体同志の距離も遠くなる傾向が見られたことから、これらにおいては、より調和溶解に近い溶出挙動が見られる可能性があり、今後の浸漬試験の結果を評価していく必要がある。

(2) 岩石固化体の HS⁻還元環境における溶解機構の評価

1) 目的

岩石固化体の溶解および固化体からのヨウ素の溶解挙動については、これまでに様々な条件での溶解試験が行われ、また、固化体を構成する岩石マトリクス（Al₂O₃）およびヨウ化銀（AgI）のそれぞれの溶解試験も加えた試験結果から速度論的評価が行われてきている。しかしながら、地層処分における数十万年という超長期の挙動を十分な信頼性を持って評価できるまでには至っていないのが現状である。評価の信頼性向上において最も重要な因子の一つは、反応メカニズムの十分な理解とそれに基づく速度論的評価であり、そのための様々な基礎データを取得収集することが必要である。

ここでは、新たに作製した従来よりも空隙率の低い岩石固化体について、HS⁻還元環境における溶解試験を行い、溶解挙動の温度依存性から反応メカニズムの理解および溶解の速度論的評価を行うことを目的とした。

2) 実験方法

a. 岩石固化体試料

HIP 固化時の水分量の制御等により空隙率を低減した岩石固化体を試料とした。この固化体の空隙率は 4.4%、組成は Ag: 10wt%, I: 11wt%, Al₂O₃: 79wt%である。この固化体をダイヤモンド低速カッターで約 9×9×3mm³ のサイズに切り出し、研磨紙#1000、#1500、#2000、1 μm ダイヤモンドペーストの順に研磨して最終的に 9×8×2.8mm³ の試料サイズとした。

b. 溶解試験

実験のフローチャートを図 2.4.3-6 に示す。(Ar+5% H_2)ガス雰囲気のグローブボックス (GB) 中で $10^{-3}M$ Na_2S 水溶液を作製し、pH を 11 に調整した。この溶液中の硫黄の化学形は熱力学平衡計算から HS^- と判断される。この溶液 250ml を密閉式 PP 容器に分取し、図 2.4.3-7 に示すテフロン製ジグに固定しに固化体試料 (1 個) を浸漬して溶解試験を行った。実験温度は 25、42、60℃とし、実験期間は最大 30 日程度とした。なお、設定温度 42℃は GB 内に設置した恒温槽で設定可能な最低温度である。ここで、溶解反応の精密な速度論的評価を行うには実験期間中の溶液液性 (HS^- 濃度、pH/Eh 等) を一定に保つ必要があるため、1 週間程度毎に浸漬溶液を新しいものと交換した。また、溶液 pH は温度によって変化するため、所定の温度で pH11 となるようにあらかじめ pH 調整を行った。42、60℃での溶解実験は恒温槽を設置した別の GB (昇温用 GB) 中に試料を密封した PP 容器を搬入して行った。実験条件を表 2.4.3-6 に示す。実験期間中、溶液の pH/Eh を適宜測定するとともに溶液のサンプリングを行い、限外ろ過 (NMWL10,000) 後、0.1M HNO_3 または 0.1%TMAH (Tetramethylammonium Hydroxide) 水溶液で希釈して GB から搬出し、I, Al, Ag, S 濃度を ICP-MS (Agilent 製 7700X) を用いて測定した。また、溶解実験終了後、反応後固化体試料を GB 内で乾燥 (室温) して GB から搬出し、表面分析を行った。

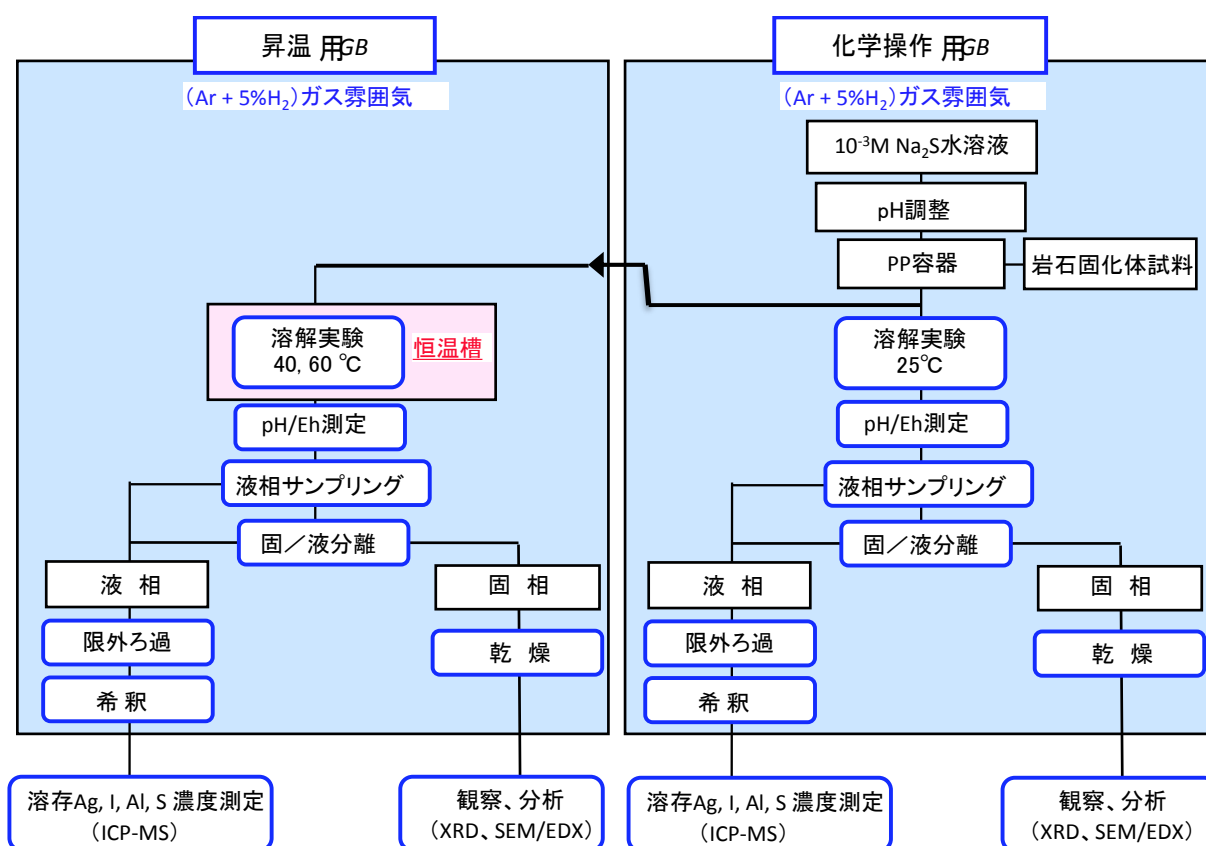


図 2.4.3-6 AgI 溶解実験のフローチャート

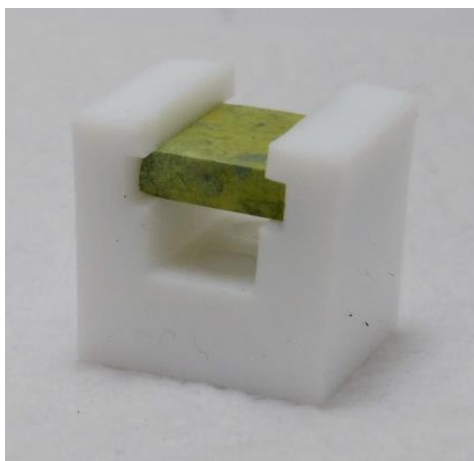


図 2.4.3-7 テフロン製試料固定治具

表 2.4.3-6 実験条件

実験	静的溶解試験
試料	低空隙率岩石固化体 (9 x 8 x 2.8mm ³)
反応溶液	10 ⁻³ M Na ₂ S 水溶液 ([HS ⁻]=10 ⁻³ M)、pH11
S/V	153mm ² / 250ml
温度	25, 42, 60℃
雰囲気	Ar+5%H ₂ gas 還元雰囲気
溶液交換	1 回 / 3-7 日
実験期間	～30 日 (一部は～50 日)
分析	液相 : pH/Eh, I, Al, Ag, S 濃度 (ICP-MS) 固相 : 表面分析 (SEM/EDX, XRD)

3) 実験結果

a. 溶液 pH/Eh の経時変化

溶解実験期間における溶液 pH/Eh の経時変化を図 2.4.3-8 に示す。いずれの温度においても pH/Eh は実験期間中ほぼ一定の値に維持されていることが分かる。

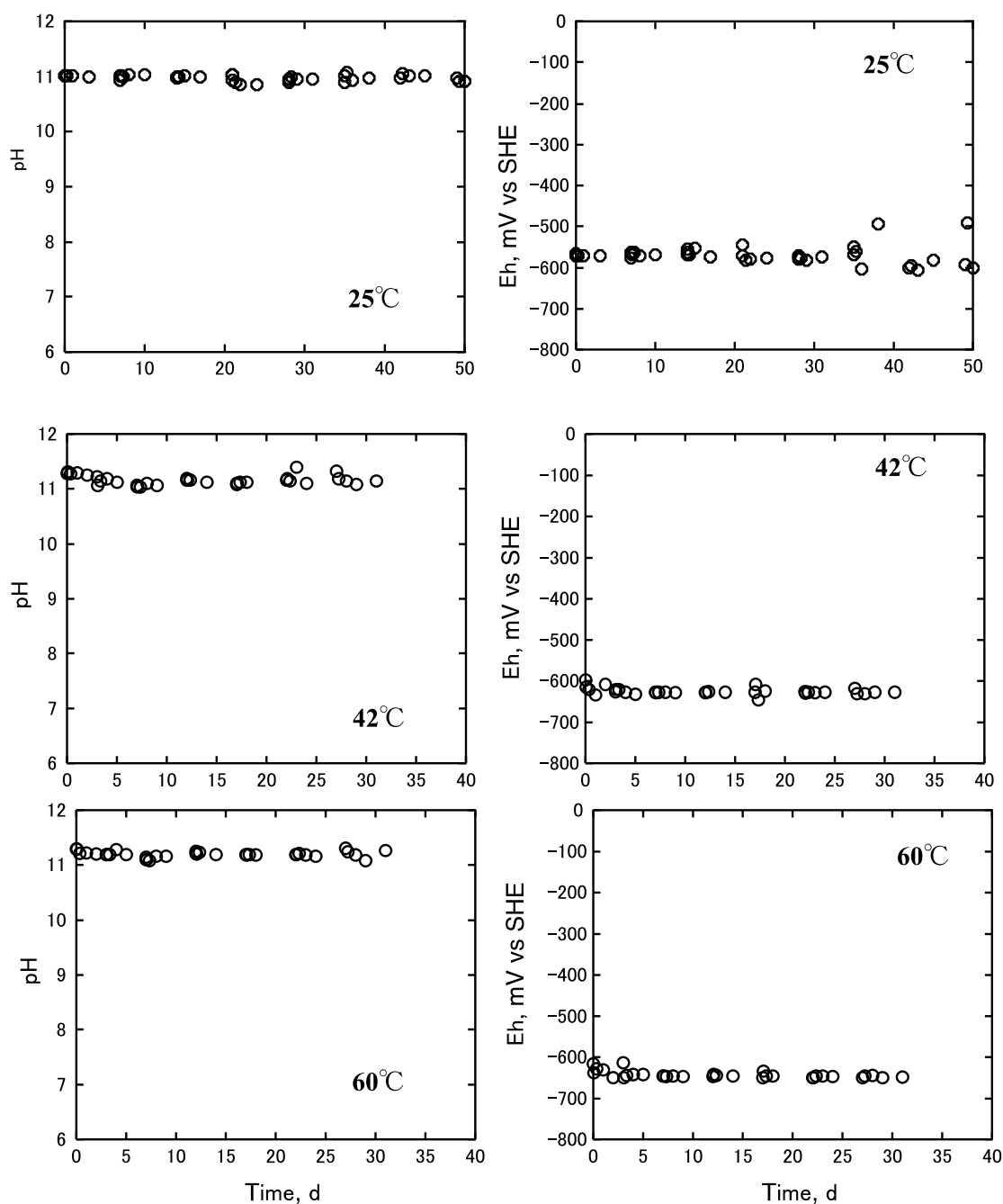


図 2.4.3-8 溶液 pH/Eh の経時変化

b. 溶液中元素濃度の経時変化

溶解実験における溶液中の各元素濃度の経時変化を温度毎に示す。25°Cにおける溶液中の各元素濃度の経時変化を図 2.4.3-9 に示す。図 2.4.3-9 下段に示す硫黄 (S) 濃度の結果から、溶解実験期間の S 濃度は $1.0 \sim 0.8 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の範囲に維持されている事が分かる。ヨウ素 (I) 濃度の経時変化およびその積算値 (固化体からの溶解量合計) を図 2.4.3-9 上段に示す。I 濃度の増加量は溶液交換毎に小さくなり、溶解量 (濃度の積算値) の増加も緩やかになることが分かる。なお、溶解実験期間 5~10 日以降の溶解量 (濃度の積算値) はほぼ直線的に増加する傾向が見られ、ほぼ一定の速度で溶解が進むことが分かる。Al 濃度の経時変化およびその積算値 (固化体からの溶解量合計) を図 2.4.3-9 中段に

示す。Al 濃度の増加量は溶液交換によって大きな変化は無く、その積算値は初期から直線的に増加することが分かる。なお、銀 (Ag) 濃度については、いずれの実験期間においても $10^{-12} \sim 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$ またはそれ以下で測定下限付近またはそれ以下の極めて低い濃度であり、定量性は得られなかった。次に、各元素の溶解量を規格化浸出量 NL_i で整理した結果を図 2.4.3-10 に示す。ここで、規格化浸出量 NL_i は以下に定義される量であり、各元素が固化体からその組成比に従って調和的に溶解した場合に各元素の規格化浸出量は同じ値となる。図 2.4.3-10 より、I の規格化浸出量は Al に比べて 2～3 桁高く、I が選択的に溶解していることが分かる。

$$NL_i = \frac{V}{S} \cdot \frac{C_i}{f_i}$$

ここで、

V : 溶液体積[m³]

S : 接触表面積[m²]

C_i : 溶液中 i 元素濃度 (積算値) [g/m³]

f_i : 固化体中 i 元素重量分率[-]

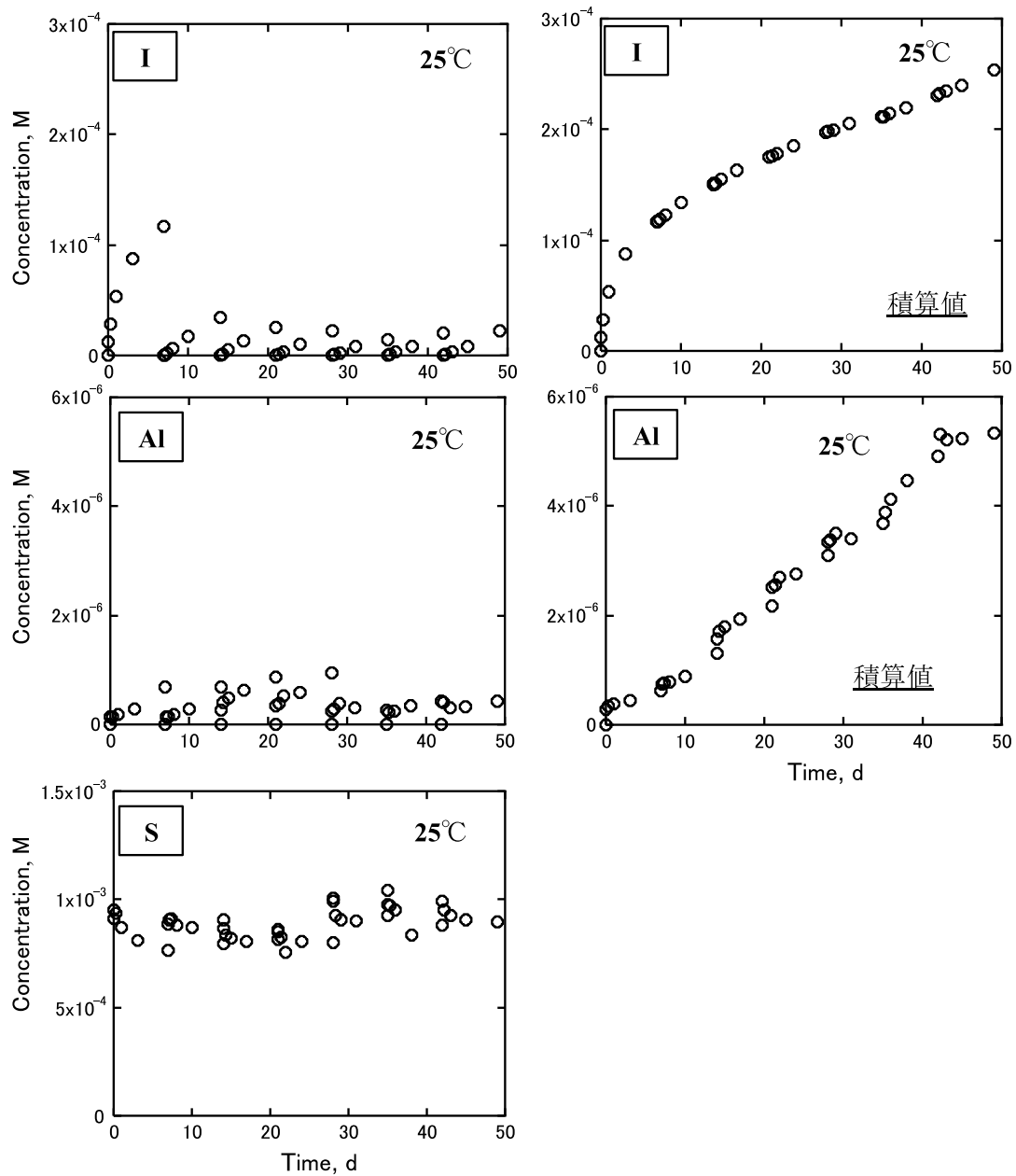


図 2.4.3-9 溶液中の各元素濃度の経時変化 (25°C)

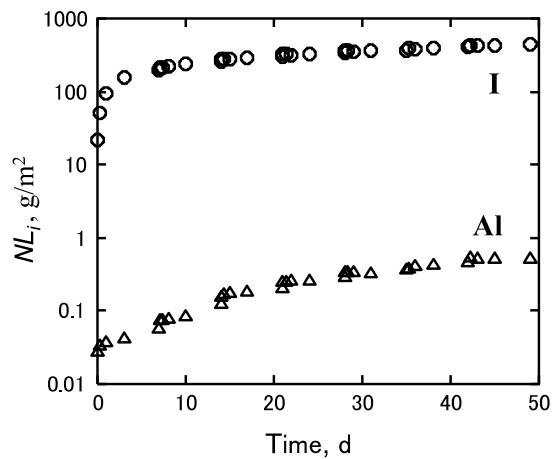


図 2.4.3-10 I および Al の規格化浸出量 NLi (25°C)

42℃における溶液中の各元素濃度の経時変化を図 2.4.3-11 示す。図 2.4.3-11 下段に示す硫黄 (S) 濃度の結果から、溶解実験期間の S 濃度は $1.0 \sim 0.8 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の範囲に維持されていることが分かる。図 2.4.3-11 上段に示す I 濃度の経時変化および溶解量（濃度の積算値）から、I 濃度の増加量は溶液交換毎に小さくなり、溶解量（濃度の積算値）の増加も緩やかになることが分かる。なお、溶解実験期間 5～10 日以降の溶解量（濃度の積算値）はほぼ直線的に増加する傾向が見られ、ほぼ一定の速度で溶解が進むことが分かる。図 2.4.3-11 中段に示す Al 濃度の経時変化および溶解量（濃度の積算値）から、Al 濃度の増加量は溶液交換によって大きな変化は無く、溶解量（濃度の積算値）は初期から直線的に増加することが分かる。なお、銀 (Ag) 濃度については、いずれの実験期間においても $10^{-12} \text{ mol/dm}^3$ 以下で測定下限以下の極めて低い濃度であり、定量性は得られなかった。次に、各元素の溶解量を規格化浸出量 NLi で整理した結果を図 2.4.3-12 に示す。図 2.4.3-12 より、I の規格化浸出量は Al に比べて 2～3 桁高く、I が選択的に溶解していることが分かる。

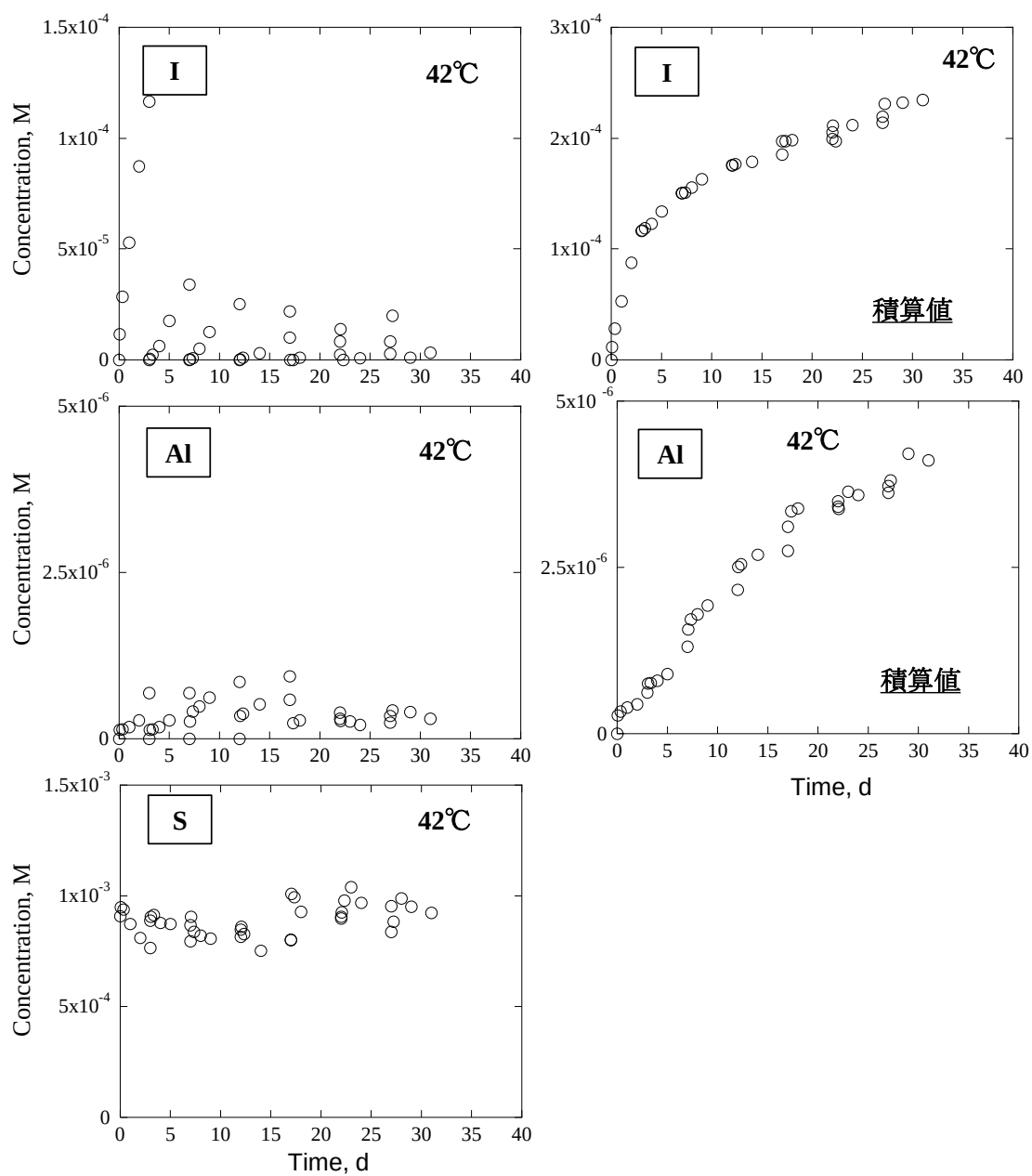


図 2.4.3-11 溶液中の各元素濃度の経時変化 (42°C)

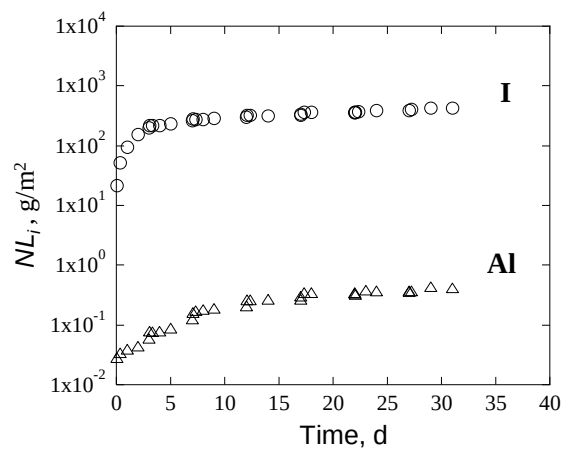


図 2.4.3-12 I および Al の規格化浸出量 NLi (42°C)

60℃における溶液中の各元素濃度の経時変化を図 2.4.3-13 に示す。図 2.4.3-13 下段に示す硫黄 (S) 濃度の結果から、溶解実験期間の S 濃度は $1.0 \sim 0.8 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の範囲に維持されていることが分かる。図 2.4.3-13 上段に示す I 濃度の経時変化および溶解量（濃度の積算値）から、I 濃度の増加量は実験初期においては溶液交換毎に僅かではあるが小さくなり、溶解量（濃度の積算値）の増加も緩やかになることが分かる。なお、溶解実験期間 5～10 日以降の溶解量（濃度の積算値）はほぼ直線的に増加する傾向が見られ、ほぼ一定の速度で溶解が進むことが分かる。図 2.4.3-13 中段に示す Al 濃度の経時変化および溶解量（濃度の積算値）から、Al 濃度の増加量は溶液交換によって大きな変化は無く、溶解量（濃度の積算値）は初期から直線的に増加することが分かる。なお、銀 (Ag) 濃度については、いずれの実験期間においても $10^{-12} \text{ mol/dm}^3$ 以下で測定下限以下の極めて低い濃度であり、定量性は得られなかった。次に、各元素の溶解量を規格化浸出量 NLi で整理した結果を図 2.4.3-14 に示す。図 2.4.3-14 より、I の規格化浸出量は Al に比べて 2-3 桁高く、I が選択的に溶解していることが分かる。

溶解試験は予定した温度 25、42、60℃に加えて 50℃でも実施した。50℃の試験においても溶液中の各元素濃度の経時変化は他の温度の場合と同様の結果が得られた。

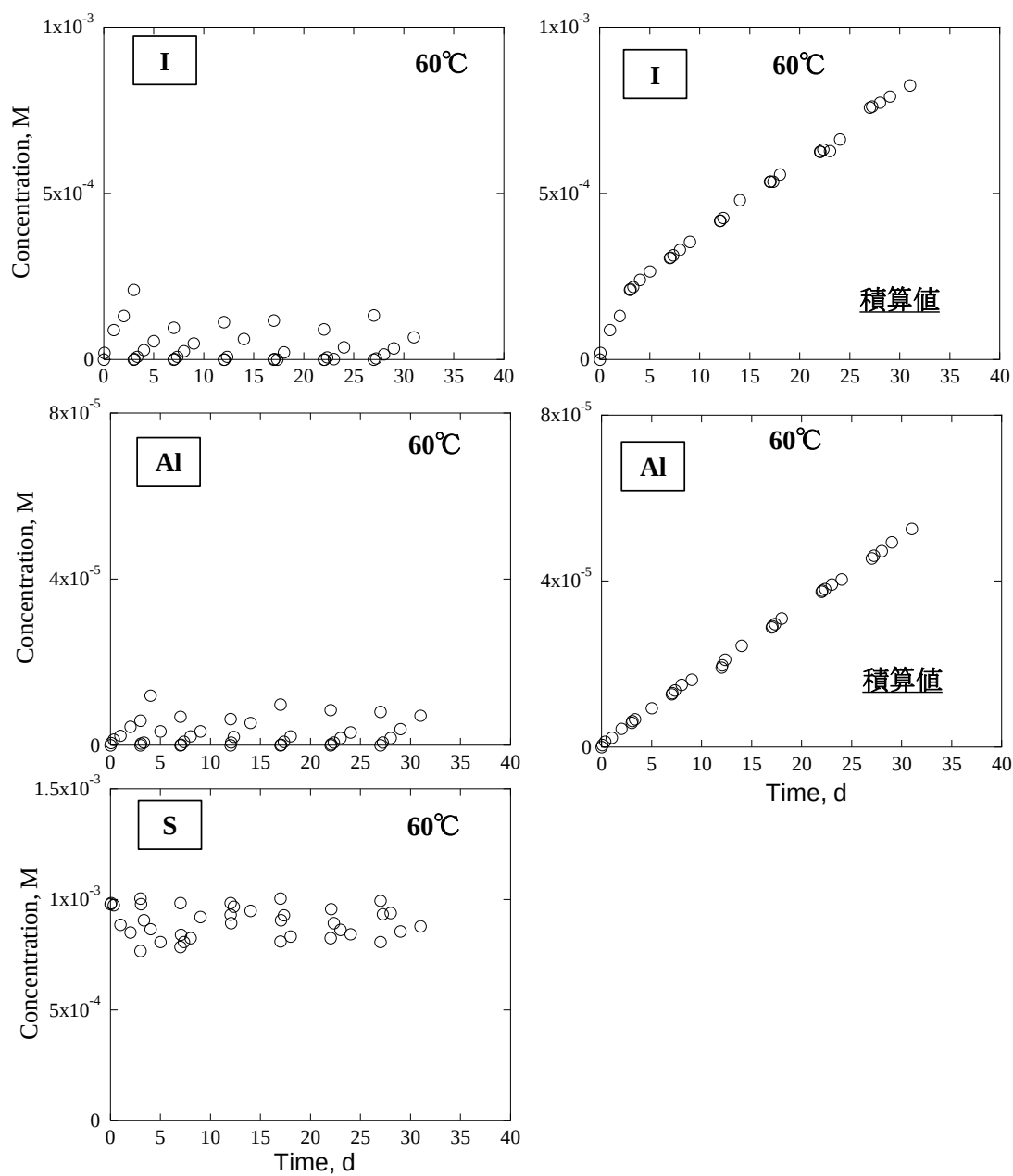


図 2.4.3-13 溶液中の各元素濃度の経時変化 (60°C)

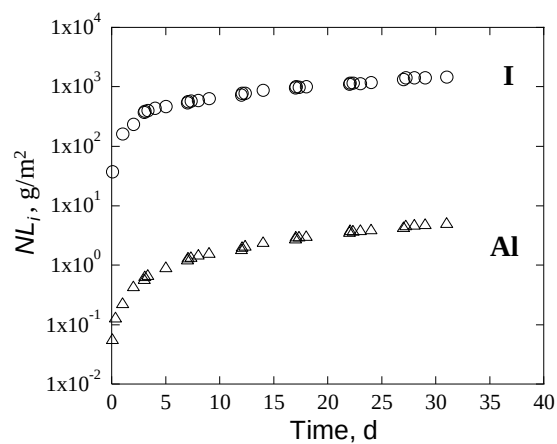


図 2.4.3-14 IおよびAlの規格化浸出量 NLi (60°C)

各温度における I および Al の規格化浸出量をまとめて図 2.4.3-15 に示す。いずれの温度においても I の規格化浸出量は Al に比べて 2～3 桁高く、I が選択的に溶解していることが分かる。また、I および Al のいずれも温度の増加とともに溶解量が増加することが分かる。次に、各温度における I および Al の規格化浸出量をリニアプロットによりまとめた結果を図 2.4.3-16 に示す。I はいずれの温度においても試験初期の 3 日程度までは速い速度で溶解するが、その後溶解速度は緩やかに減少し、7 日以降はほぼ一定の速度で溶解することが分かる。初期の速い溶解は固化体表面に露出している AgI の溶解によるもの、また、7 日以降の一定速度の溶解は固化体内部の AgI の溶解によるものと推測される。一方、Al はいずれの温度においても試験初期から一定速度で溶解することが分かる。

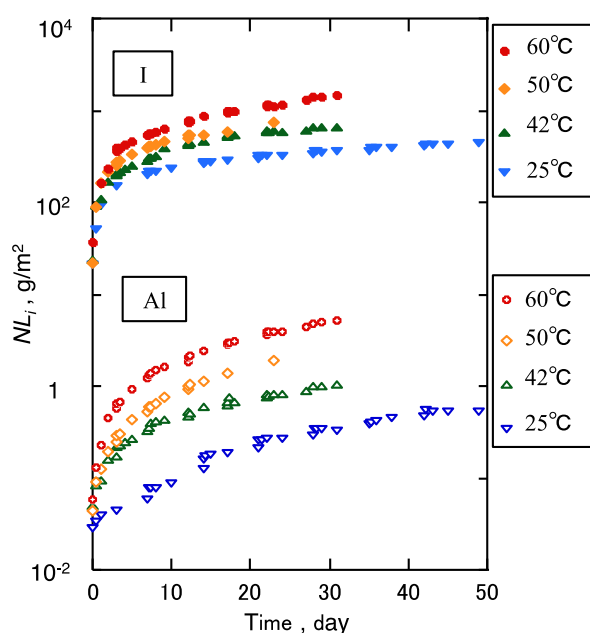


図 2.4.3-15 I および Al の規格化浸出量 NLi の温度依存性

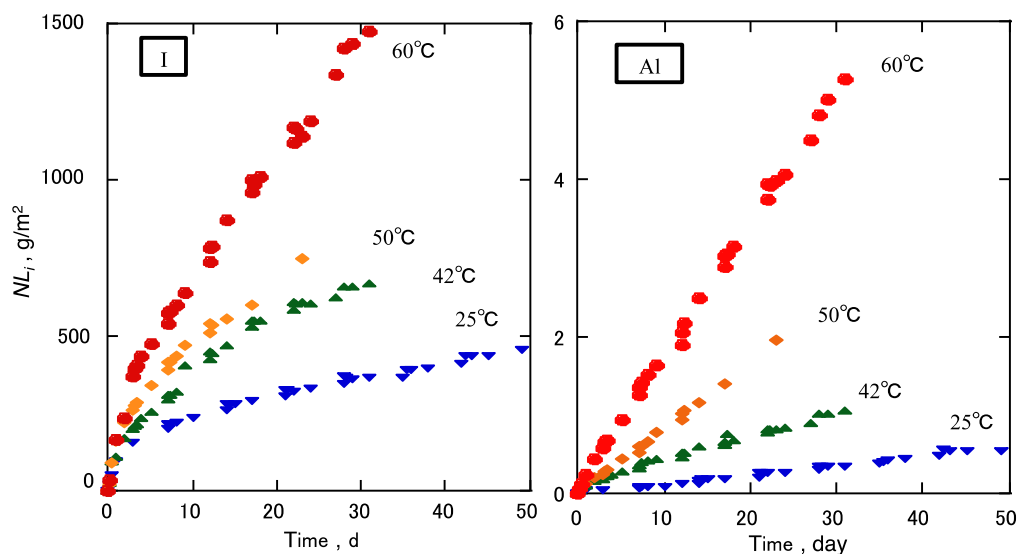


図 2.4.3-16 I および Al の規格化浸出量 NLi の温度依存性（リニアプロット）

c. 反応後固化体試料の表面分析

反応後固化体試料の XRD 分析結果を図 2.4.3-17 に示す。未反応の固化体では、 α - Al_2O_3 、 β - AgI 、 γ - AgI が観察されたが、反応後の固化体では試験温度に関わらずすべての試料で Ag_2S の生成が確認された。試験温度が高いほど Ag_2S の生成量が多く、また、 α - Al_2O_3 、 β - AgI 、 γ - AgI の減少量が多いことが確認された。

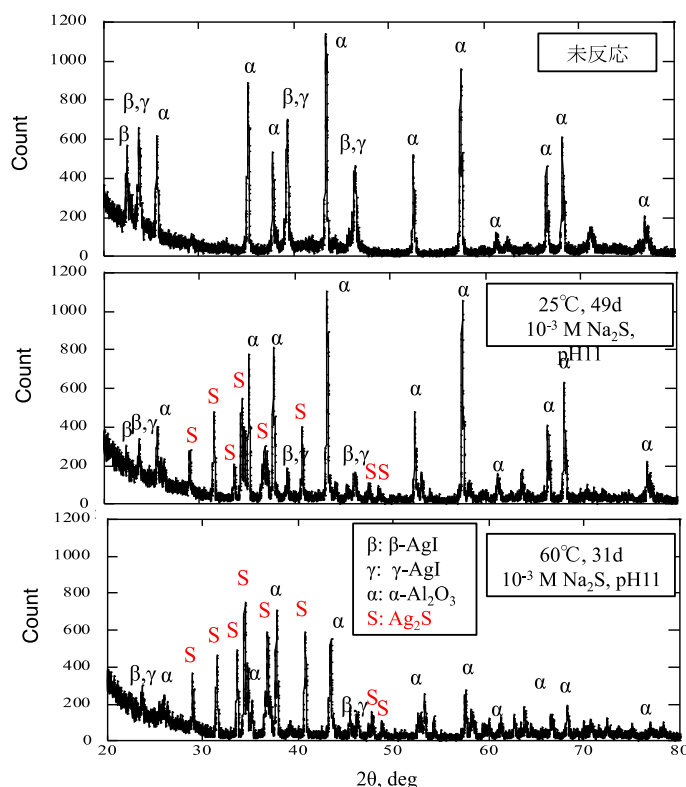
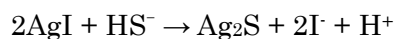


図 2.4.3-17 反応後固化体試料の XRD 分析結果

反応後固化体試料（反応温度 60°C、反応期間 31 日）の断面の SEM/EDX 分析結果を図 2.4.3-18 に示す。図より、I は固化体表面より 200~300 μm の深さまで一様に溶出し、また、I の溶出に対応して S が侵入していることが分かる。また、S は Ag とともに最表面に濃集していることが分かる。これらの結果から、固化体表面付近の AgI は以下の HS^- との反応による硫化銀 (Ag_2S) 生成反応によって溶解していると判断される。



また、固化体表面より 50 μm 程度の深さに存在する析出物について倍率を上げた SEM/EDX 分析結果を図 2.4.3-19 に示す。S と Ag が濃集し Al と I が存在しないことより、この析出物は Ag_2S と判断され、固化体内部の AgI も同様に Ag_2S 生成反応によって溶解していると判断される。

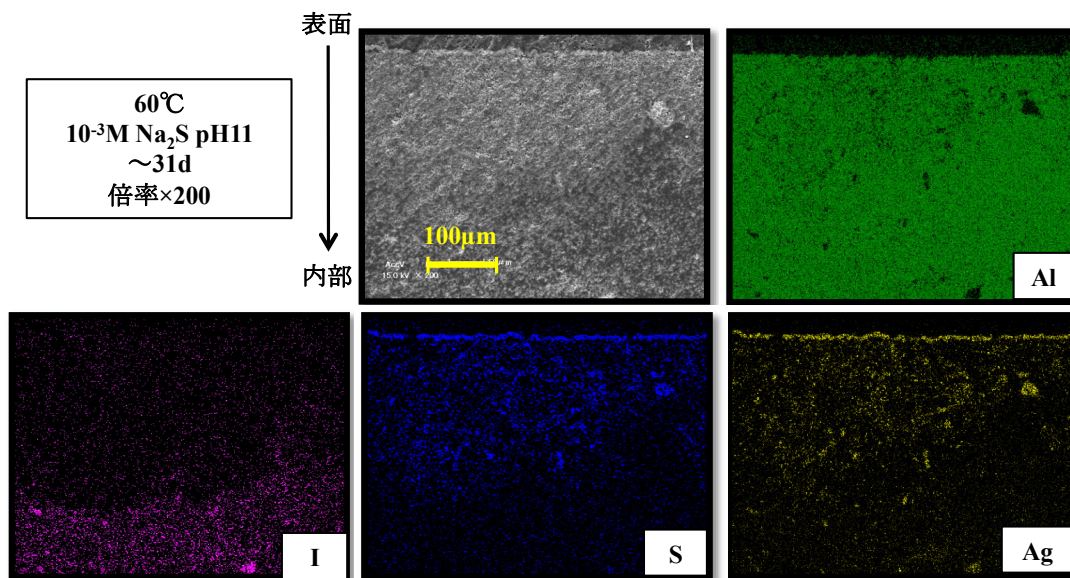


図 2.4.3-18 反応後固化体試料（反応温度 60°C、反応期間 31 日）の断面の SEM/EDX 分析結果

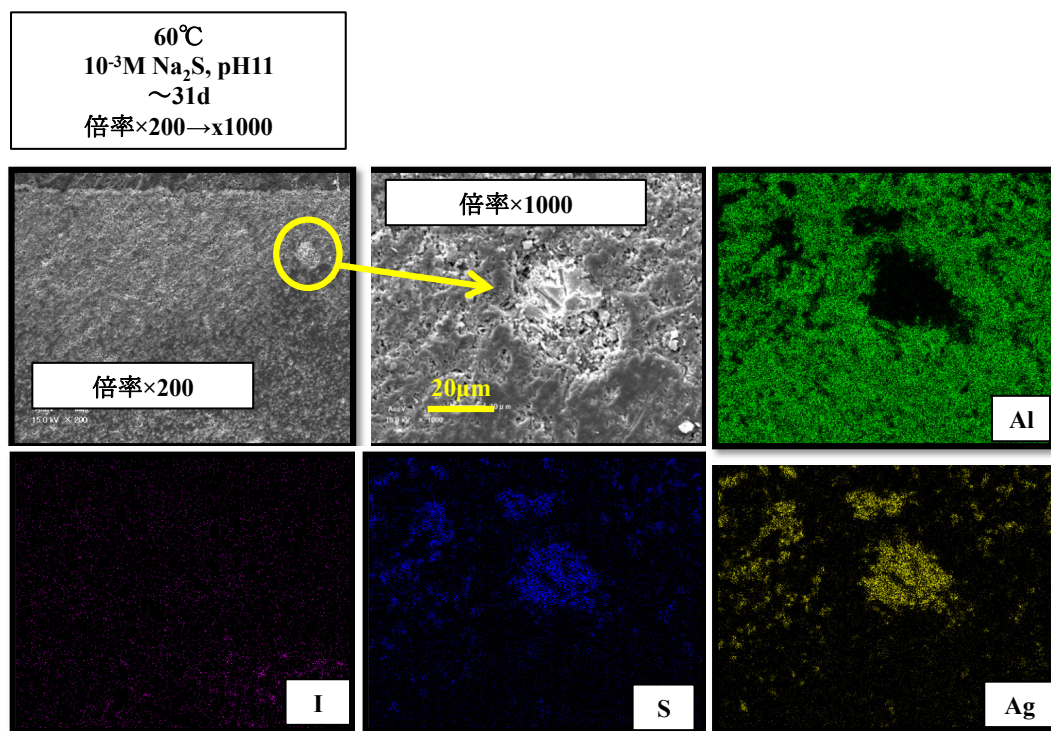


図 2.4.3-19 反応後固化体試料（反応温度 60°C、反応期間 31 日）の断面の SEM/EDX 分析結果
(内部析出物の拡大)

4) 考察

a. 溶解速度の温度依存性

先述の図 2.4.3-16 に示す規格化浸出量の測定結果より、I の溶解速度はいずれの温度においても、実験初期から徐々に緩やかになるが、実験期間 5～10 日目以降は時間に対してほぼ直線的に増加し、浸出速度は一定値に近づいた。ここで実験期間 7 日以降の規格化浸出量を時間に対して直線近似（溶解速度一定）し、得られた規格化溶解速度 $NR_i (=dNLi /$

d)を温度について整理した結果を図 2.4.3-20 および表 2.4.3-7 に示す。Al の溶解速度についても同様に時間に対して直線近似（溶解速度一定）し、得られた規格化溶解速度 NR_i を図 2.4.3-20 および表 2.4.3-7 に示す。

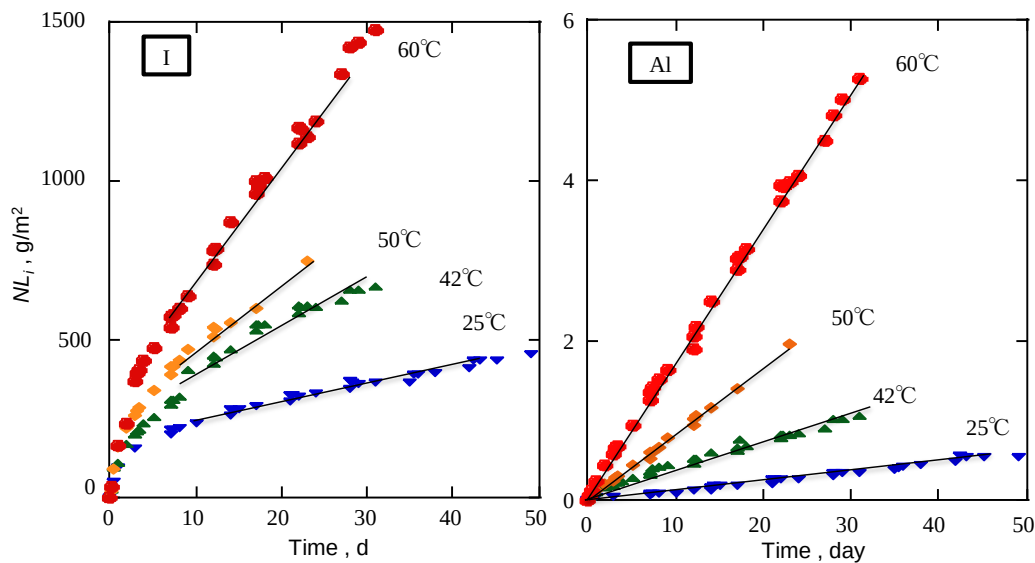


図 2.4.3-20 I および Al の規格化浸出量の温度依存性（直線近似）

表 2.4.3-7 I および Al の規格化溶解速度の温度依存性
(ヨウ素については実験期間 7 日以降の溶解速度を一定と仮定)

	$NR(I) / \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}$	$NR(Al) / \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}$
T=25°C	6.58	0.0116
T=42°C	15.4	0.0320
T=50°C	20.6	0.0817
T=60°C	37.7	0.1656
$E_{act} [\text{kJ/mol}]$	40 ± 3	63 ± 7

表 2.4.3-7 に示した I および Al の規格化溶解速度の温度依存性からアレニウスプロットを行った結果を図 2.4.3-21 に示す。

図より、I および Al のいずれも良い直線性を示し、その傾きから求めた活性化エネルギー E_{act} は、I : $40 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ 、Al : $63 \pm 7 \text{ kJ/mol}$ となった。この様にして求めたヨウ素溶解の活性化エネルギーは、昨年度までに求めた AgI 単体の[HS⁻]還元環境における溶解の活性化エネルギー ($E_{act}=38 \pm 3 \text{ kJ/mol}$) と良く一致した。

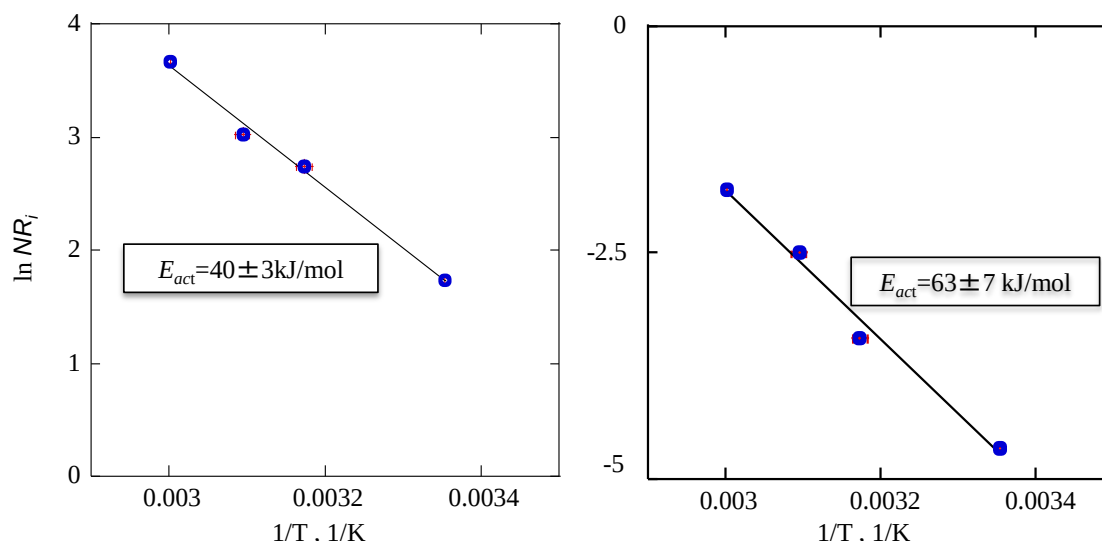


図 2.4.3-21 I および Al の規格化溶解速度 NR_i のアレニウスプロット

b. 固化体からのヨウ素溶出の機構

上記の溶解実験結果より、ヨウ素は以下の反応式で示される硫化銀 (Ag_2S) 生成による AgI の溶解によって固化体から溶出すると判断される。

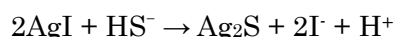


図 2.4.3-18、図 2.4.3-19 に示した反応後固化体試料の断面の SEM/EDX 分析結果より、これは固化体最表面に露出して存在する AgI のみではなく、表面から数百 μm の深さに存在する AgI も同様の機構で溶解すると判断される。

また、固化体からの I 溶出の律速過程としては、(1)反応物である HS^- や生成物である I^- の固化体中の移行過程（空隙や Al_2O_3 結晶粒界を介した）と、(2) AgI 自身の溶解過程、の二つが考えられる。ここで、実験により得られた結果、即ち、固化体からの I 溶出速度は時間によらず一定であること、固化体表面から I は一様に溶出し拡散プロファイルが見られないこと、I 溶出の活性化エネルギーは $E_{\text{act}}=40\pm3\text{ kJ/mol}$ であり AgI 単体の溶解の活性化エネルギー ($E_{\text{act}}=38\pm3\text{ kJ/mol}$) と良く一致すること、等から、固化体からの I 溶出は AgI 自身の溶解が律速過程であると判断される。

このように、 AgI 自身の溶解が律速過程となるためには、 HS^- や I^- が固化体中を空隙や粒界を介して素速く移行できることが必要である。しかしながら本試験で用いた固化体は空隙率が小さく移行経路となりうる空隙が固化体内部までつながっているとは考え難い。このような状況で発現する可能性のある移行経路として、 AgI 溶解/ Ag_2S 析出により形成される移行経路が挙げられる。図 2.4.3-22 に示す様に固化体表面に HS^- が供給されると表面および粒界に存在する AgI は溶解し Ag_2S が析出する。ここで、 Ag_2S のモル体積は AgI に比べて有為に小さいことから、 AgI 溶解/ Ag_2S 析出が起こった場所は新たな空隙となる。このような空隙が連続して固化体内部まで広がることで、 AgI 自身の溶解が律速過程となって I の溶出が継続する。なお、このような機構が発現するためには AgI が粒

界に一様に存在していることが必要である。これまでの電顕観察では、固化体中の AgI の多くは $1\ \mu\text{m}$ 程度の大きさの結晶粒として Al_2O_3 結晶粒界に点在し、粒界に一様に存在しているかどうかは確認できていない。固化体の微細構造について今後更なる評価が必要である。

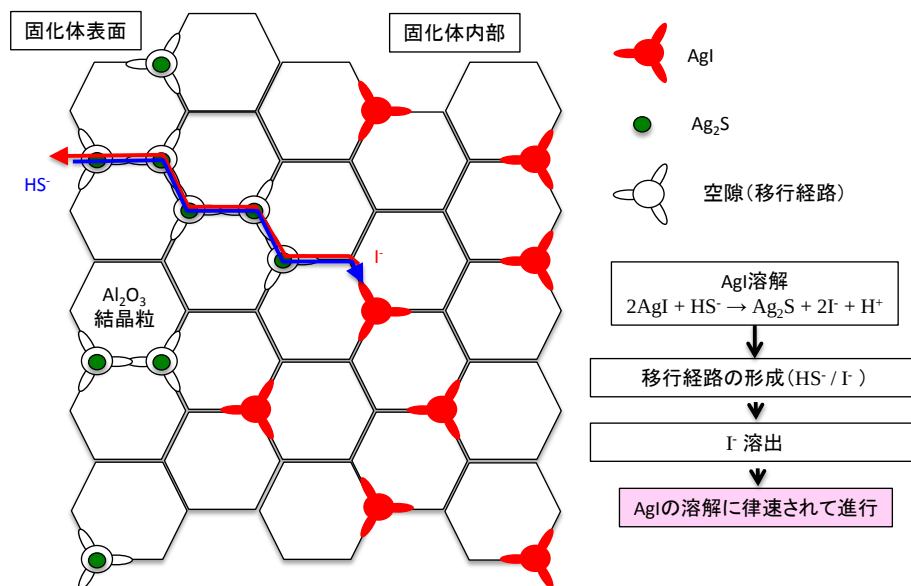


図 2.4.3-22 AgI 溶解／ Ag_2S 析出による空隙形成に基づく固化体からのヨウ素溶出モデル

5) まとめと今後の課題

10^{-3}mol/dm^3 HS^- 還元環境、 $\text{pH}11$ の条件において、温度をパラメータとして岩石固化体の溶解実験を行った。その結果、ヨウ素は硫化銀 (Ag_2S) 生成による AgI の溶解 ($2\text{AgI} + \text{HS}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{I}^- + \text{H}^+$) によって固化体から溶出し、また、AgI は固化体内部からも選択的に溶解することが分かった。ヨウ素溶出の活性化エネルギーは $E_{\text{act}}=40\pm3\ \text{kJ/mol}$ 、アルミニウム溶出の活性化エネルギーは $E_{\text{act}}=63\pm7\ \text{kJ/mol}$ であり、ヨウ素とアルミニウムは異なる機構で溶解する。ヨウ素溶出の活性化エネルギー $E_{\text{act}}=40\pm3\ \text{kJ/mol}$ は AgI 単体の溶解の活性化エネルギー ($E_{\text{act}}=38\pm3\ \text{kJ/mol}$) と良く一致すること、等の結果から、固化体からのヨウ素溶出は AgI 自身の溶解が律速過程となって進行すると考えられる。今後は、岩石固化体微細構造（結晶粒径、空隙率、AgI 存在状態）の特性がヨウ素溶出に及ぼす影響を評価するとともに、溶液の pH 、 HS^- 濃度、組成等の異なる条件でのヨウ素溶出の速度論的評価を行うことが必要であると考えられる。

2.4.4 ヨウ素放出モデル式の検証

(1) 目的

2.3.1 項で検討したように、緻密化された岩石固化体は、溶液中の HS^- 濃度が十分に高いときに、マトリックスの溶解と調和的にヨウ素が放出されるというヨウ素放出機構を持つ可能性が考えられる。

しかしながら、昨年度の暫定条件で製造した固化体（空隙率 4.4%）の固化体の浸漬試験は、薄片状の試料の試験においても、ブロック状の試料の試験においても、現状ではマトリックス溶解に対して、ヨウ素の放出が溶解に対して大きくなっている。この現象については、これまでの固化体においても、浸漬初期においては、固化体や溶液種によらず同じようなパターンでのヨウ素放出が見られたことから、まだ定常的になっていない可能性もある。

一方で、調和溶解より乖離しているのが、従来の固化体で考えてきたアルミナ結晶粒間の溶解が、暫定的な緻密化固化体でも起きている可能性も考えられる。

そこで、ここでは、まず、マトリックスの溶解とヨウ素の放出速度の関係を経時的に追跡して、その比率が時間とともに変化する様子を解析する。一方で、表面露出したヨウ素の溶解（液性に関係なく放出されるヨウ素）等の浸漬試験初期の挙動を排除した条件での浸漬試験や加速試験を行い、地層処分スケールでの時間経過後の挙動を把握する方法について検討する。

(2) 検討方法

前項に示した緻密化固化体を用いた浸漬試験の結果から、Al 溶解量とヨウ素放出量の比（浸出比 R に関係する）の経時変化を評価する。この際に、二次鉱物の溶解度の影響による溶液中 Al 濃度の飽和の影響などを加味して評価する必要があることから、液の入れ替え試験を利用して解析する。

また、表面露出したヨウ素の溶解（液性に関係なく放出されるヨウ素）等の浸漬試験初期の挙動を排除した条件での浸漬試験や加速試験及び地層処分スケールでの時間経過後の挙動を把握する方法については、今後の試験方法案を検討する。

(3) 検討結果

1) ヨウ素／Al 浸出比の推移

浸漬試験の期間が短く、初期における表面開気孔内の AgI 溶解の影響が大きいと考えられるため、ヨウ素放出モデルでの R （ヨウ素放出速度÷マトリックス溶解速度）の算出は今後の試験の進行によって確認することになるが、いずれの浸漬試験においても、空隙率の影響が出ていると考えられる。特に、図 2.4.4-1 の試験結果では、ヨウ素の積算値が急激に頭打ちになっている。

ここで、得られた試験結果をもとに、 R の推移を試算した。

溶液中に溶出するヨウ素と Al の濃度比は、固化体中の両元素の割合によって異なるはずである。

$$\frac{dC_I}{dC_{Al}} = R \times X_{I/Al}$$

固化体中の AgI と Al_2O_3 の存在比 $X_{I/Al}$ は、重量比で 22/78、I / Al のモル比にすると以下

の通りとなる。

$$X_{I/AI} = \frac{22/127}{\{78/(2 \times 27 + 3 \times 16)\} \times 2} = 0.113$$

また、その他の項も以下の通り計算される。

- ① まず、AI 濃度の積算値は直線的であり、AI 濃度の増加速度は、その直線の傾きで計算できる。すなわち、図 2.4.4-1 より、

$$\frac{dC_{AI}}{dt} = 1.13 \times 10^{-7}$$

- ② ヨウ素濃度は頭打ち傾向のため、図 2.4.4-1 より、べき乗関数で回帰して得た回帰式を時間微分して下式を得る。

$$\frac{dC_I}{dt} = 1.13 \times 10^{-4} \times t^{-0.569}$$

以上より、

$$R \times X_{I/AI} = \frac{dC_I}{dC_{AI}} = \frac{dC_I/dt}{dC_{AI}/dt}$$

R が求めることができるので、 $X_{I/AI}=0.113$ を用いて、R の時間推移を試算した結果を図 2.4.4-2 に示す。

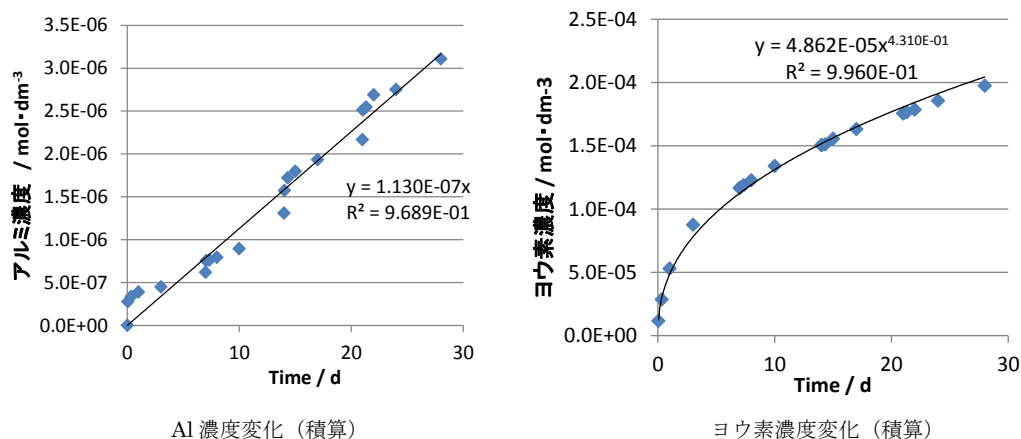


図 2.4.4-1 浸漬試験（図 2.4.3-10）における AI 及びヨウ素の濃度変化と回帰分析

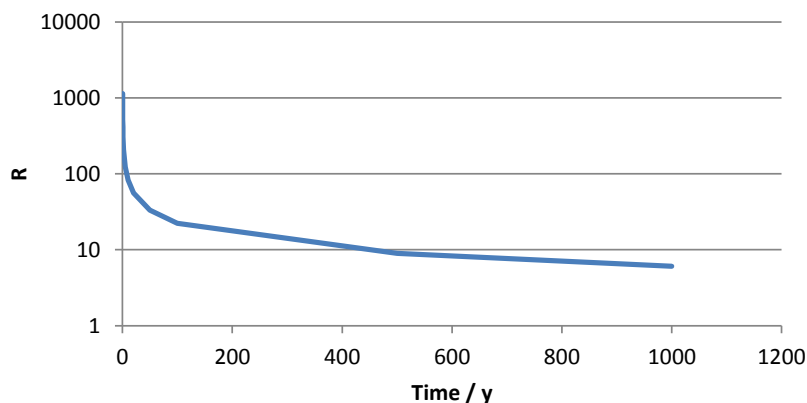


図 2.4.4-2 R の時間推移推算

この結果から、 R は 1 に収束していくことが期待されるが、今後の浸漬試験の傾向を確認していく必要がある。

今後、緻密化固化体について実施した各試験結果から、固化体からのヨウ素放出挙動を整理し、想定したモデル式の検証を行う。

2) 加速試験方法の検討

これまでの長期浸漬試験においては、たとえば $\text{pH}8$ と $\text{pH}12.5$ のように条件を変えても初期の 100 日程度の間には差がみられず、これが表面近傍の残留ヨウ素や開気孔に存在するヨウ素と考えられる。そこで、この影響をなるべく早く除去する方法として、高濃度の HS^- 溶液で洗浄することが考えられる。ただし、 pH が高いと、 AgI が溶けつつ、アルミナも溶ける可能性もあり、表面近傍で AgI が露出し続ける可能性もあることから、アルミナの溶解速度が極小になる中性付近での pH での適用が必要と考えられる。

次に、前項で示したように、 R については、時間をかけて低下していくことが予想されるため、アルミナと AgI が十分溶解したような長時間経過時の状況を調べる必要がある。そこで、そのためには、アルミナが多量に溶ける条件として、高 pH 及び高温での溶解処理が必要である。具体的には、10% NaOH のような濃厚なアルカリ溶液を压力下で 100°C を超える温度で処理して大量にアルミナを溶かす方法を考えられた。この考え方を図 2.4.4-3 に示す。図示したように、この場合は AgI が溶けない条件 (HS^- を加えない条件) で実施し、表面から溶けたアルミナの量は溶液中のアルミ濃度の分析を行う。脱離した AgI については、固化体表面に露出した AgI 及び容器内に沈降した AgI の量を分析して評価する。

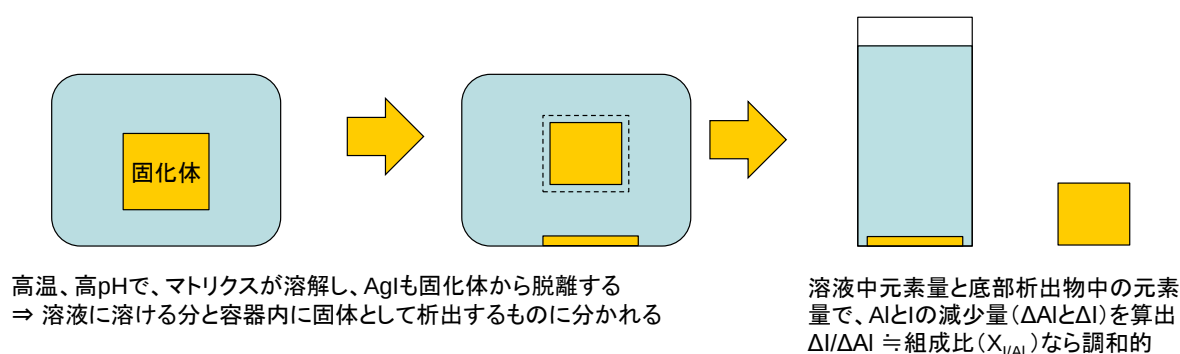


図 2.4.4-3 加速試験の方法

2.5 まとめと今後の課題

岩石固化体からのヨウ素放出については、昨年度までの空隙率 15%程度の固化体では、ヨウ素の放出はアルミナの溶解によって抑制されるものの、ヨウ素と Al の比率は調和溶解の値とは大きく異なった。そこで、アルミナ結晶の粒間が溶けて水みち（路）ができると考えたモデル化を行ってきた。しかしながら、そこでは、ヨウ素とアルミの放出量の比を実験値（浸出率 $R \gg 1$ ）で表現できるものの、実験値の適用は長期間経過後のモデルとして信頼性が低い。そこで、調和溶解を実現できるような理想的な固化体を目指して、緻密化固化体の製造条件の検討を行った。今回、比較的長時間の浸漬試験を行うことができた固化体は、昨年度時点での暫定的な前処理条件による緻密化固化体（空隙率 4.4%）であり、最適化された固化体の評価結果ではないが、浸漬試験の結果から、調和的な溶解とはまだ乖離した状態であった。その要因としては、固化体そのものの構造起因のものもあるが、浸漬試験条件の課題もあり、以下のことが考えられる。

① 浸漬試験において初期に表面や開気孔中のAgIがアルミナの溶解と関係なく溶けだしている可能性があり、その影響を除外して評価できるような試験系が必要である。

② 長期間の挙動を調べるためには、反応を加速させる方法を検討して、外挿する場合でも、その延長範囲が小さくなるような試験系が必要である。

①については、pH が低く硫黄濃度が高い溶液を用いて AgI のみを溶解してしまうような溶液中での処理を十分に行った後で、浸漬試験を開始する方法を検討する。

②については、逆にpHを非常に高くする（NaOH濃度をpH>14となるくらい高濃度とする）ことによって、アルミナマトリクスの溶解を加速して、長時間の経過を模擬するような試験系を適用し、そこで、長期間にわたるマトリクスの溶解量とヨウ素の放出量の比率を調べて調和性の確認ができるように検討する。

一方、固化体性能の側面から考えて、理想的な固化体として空隙率だけではなく、閉じ込め性を確保するためのAgIの混合率（ヨウ素とAlの比率）やアルミナ結晶粒の大きさの影響というアプローチによって、より閉じ込め性が確実な固化体を製造する検討が必要である。

参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構・電気事業連合会:「TRU」廃棄物処分技術検討書, JNC-TY1400 2005-013, FEPC TRU TR2-2005-2, 2005
- [2] (財)原子力環境整備促進・資金管理センター,「平成 17 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書」, 平成 18 年 3 月
- [3] 西村ら, 特許第 3720620 号「廃棄物固化体及びその製造方法」, 株式会社神戸製鋼所
- [4] (財)原子力環境整備促進・資金管理センター,「平成 23 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書 (第 1 分冊) ヨウ素固定化処理技術開発」, 平成 24 年 3 月
- [5] (財)原子力環境整備促進・資金管理センター,「平成 22 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書 (第 1 分冊) ヨウ素固定化処理技術開発」, 平成 23 年 3 月
- [6] (財)原子力環境整備促進・資金管理センター,「平成 20 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書 (第 1 分冊) ヨウ素固定化処理技術調査」, 平成 21 年 3 月
- [7] (財)原子力環境整備促進・資金管理センター,「平成 21 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書 (第 1 分冊) ヨウ素固定化処理技術調査」, 平成 22 年 3 月
- [8] (財)原子力環境整備促進・資金管理センター,「平成 24 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書 (第 1 分冊) 「ヨウ素固定化処理技術開発」」, 平成 25 年 3 月
- [9] Molten Salt Energy Technologies Web Site

第3章 BPI ガラス固化技術

3.1 諸 言

再処理施設から発生する廃銀吸着材に含まれる I-129 は半減期が極めて長いことから、10 万年以上にわたる長期的な閉じ込め性能を有するヨウ素固化処理技術が望まれている。本章では、その候補のひとつである、BPI ガラス固化に関する固定化技術開発について取りまとめる。

BPI ガラス固化技術は、再処理工場から発生する廃銀吸着材から水素を使用してヨウ素を乾式脱離した後、無機イオン交換体 $\text{BiPbO}_2\text{NO}_3$ (BPN) を使用して BiPbO_2I (BPI) に転換し、これを $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ ガラスフリットと混合させ、低温にてガラス熔融固化する固定化技術である。この技術の特徴は、ガラス熔融温度が 540°C と比較的低温であることから、熔融中のヨウ素の揮発率が低く、固化ガラスの均質性が期待できることがあげられる。

BPI ガラス固化体の長期性能評価のためのヨウ素放出機構については、ヨウ素をガラス中に均一に分散することにより、ヨウ素の溶出を高レベル放射性廃棄物ガラス固化体と同様にガラスマトリクス溶解で制限できる可能性がある。そのため、BPI ガラス固化体の化学構造に関する分析と微視的構造を検討することで、ガラスの溶解に関する基礎的な知見が必要となる。また、ヨウ素浸出機構の詳細化のため、実際の処分環境を想定した多様な条件下における浸漬試験等により、BPI ガラスの溶解とヨウ素やガラス成分の放出挙動を把握することで、長期的なヨウ素放出メカニズムを理解する必要がある。

平成 25 年度は、昨年度までの検討成果及び課題を踏まえ、下記項目について試験・評価を実施し、BPI ガラス固化体の溶解挙動及び長期性能についてより詳細に検討する。

- ①BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討
- ②ヨウ素保持機構に関する試験評価
- ③ヨウ素浸出機構のモデル化検討

3.2 BPI ガラス固定化技術の概要

BPI ガラス固定化技術は、還元剤として水素を使用して廃銀吸着材からヨウ素を脱離し、これを独立行政法人 物質・材料研究機構が開発した無機イオン交換体 $\text{BiPbO}_2\text{NO}_3$ [12],[13],[14],[15]（以下、「BPN」という。）に吸着させた後、ガラスフリットと混合して低温ガラス固化（溶融温度：540℃）する技術である。BPI ガラス固化プロセスの概要は、図 3.2-1 に示すとおりである。

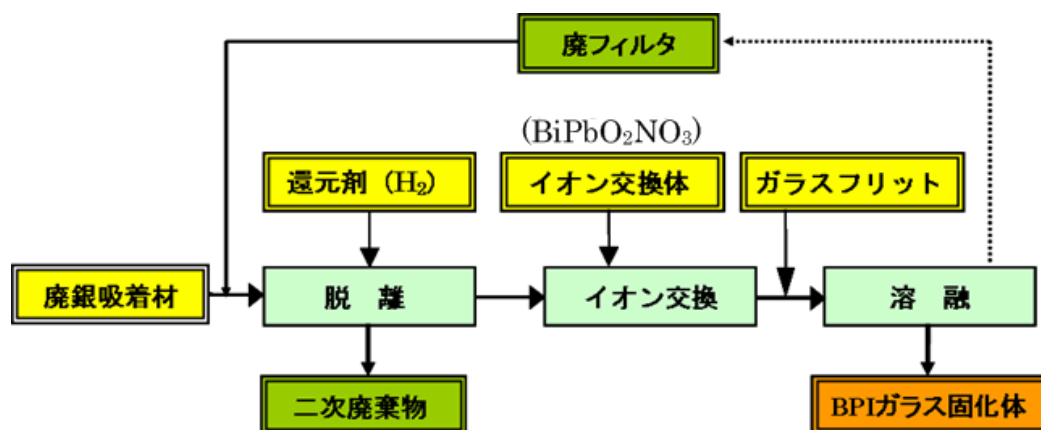
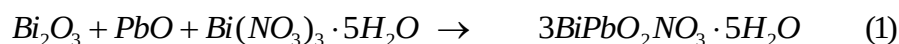


図 3.2-1 BPI ガラス固化プロセス技術の概要

BPN は市販の試薬を使用して比較的容易に合成（圧力容器を使用して 380℃, 10h で合成可能）できる陰イオン交換体であり、反応式は以下のとおりである。



BPN を NaI 溶液に添加し、pH 調整して 90℃で 24h 加熱すれば、 BiPbO_2I （以下、「BPI」という。）が合成できる。反応式は、以下のとおりである。



BPI の結晶構造は図 3.2-2 に示すとおりであり、天然鉱物 Perite（ BiPbO_2Cl ）等と結晶構造が類似しており、化学的に安定している。

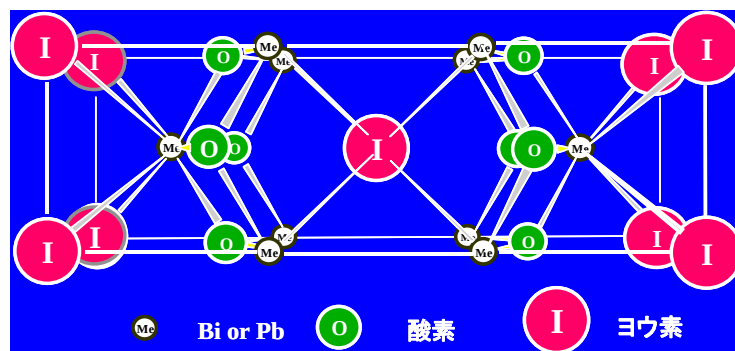


図 3.2-2 BiPbO_2I (BPI) の結晶構造

上記反応原理に基づき、水素等の還元剤を用いて廃銀吸着材からヨウ素を溶離し、この溶離されたヨウ素ガスをアルカリ溶液中の BPN に吸着させて、BPI の形態で回収する。

上記において得られた BPI を固定化する方法としては、長期間に亘りヨウ素 129 (以下、「I-129」という。) を固化体のマトリクス中に均一分散させるために、融点が高い鉛ガラス固化を採用する。

BPI の分解温度は 650℃であるが、ガラスと混合した場合は 560℃近傍で分解し、ヨウ素ガスが揮発する。BPI を固定するマトリクス材としてのガラスフリットとしては、浸出性及び製作性を総合的に判断して、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系ガラスの鉛含有率が 65mol%のガラスフリットを採用することとし、ヨウ素含有率は 2wt%に決定した。ガラスフリット及び BPI ガラス固化体の組成は、表 3.2-1 (図 3.2-3 における赤ポイントに相当) 及び表 3.2-2 に示すとおりである。

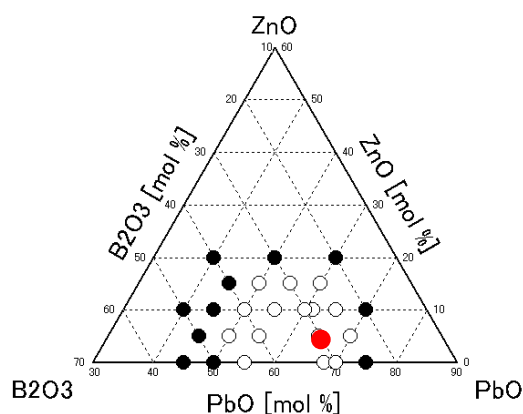


図3.2-3 対象とした低溶融鉛ガラスの基本組成

表3.2-1 BPIガラスフリットの化学組成

組成	PbO	B ₂ O ₃	ZnO
Mol%	65	30	5
wt%	85.2	12.4	2.4

表3.2-2 BPIガラス固化体の化学組成

組成	I	B	Pb	Zn	Bi	O
mol%	1.0	19.8	22.1	1.6	1.0	54.5
wt%	2.0	3.5	75.2	1.8	3.3	14.3

BPI ガラス固化体の基本仕様及び物理学的特性は、表 3.2-3、図 3.2-4 及び表 3.2-4 に示すとおりである。廃棄体容器は、ガラス固化体の製作性及び廃棄体のハンドリングの観点から、高レベルガラス固化体やハル・エンドピースと同じキャニスタを使用する予定であり、廃棄体数は 390 体となる。また、BPI ガラス固化体は弱アルカリ雰囲気で固化体の閉じ込め性がより一層発揮されること及び人工バリア材であるベントナイト系材料の長期健全性維持の観点から、人工バリアとしてセメント系材料は使用しないこととし、図 3.2-5 に示すようなベントナイト系材料のみを使用した比較的小断面坑道に定置することを想定している。

表3.2-3 BPIガラス固化体の仕様及び数量

項 目	仕 様
固化体内容積	150L
BPI ガラス固化体密度	6.8kg/L
BPI ガラス固化体重量	1,000kg
ヨウ素 129 含有量	20kg (2wt%)
キャニスタ容器重量	110kg
廃棄体重量	1,100kg
廃棄体総本数	390 体

*1 ヨウ素量＝I-129 放射能量 (5.1E+13Bq) ×比放射能 (1.53E-07g/Bq)

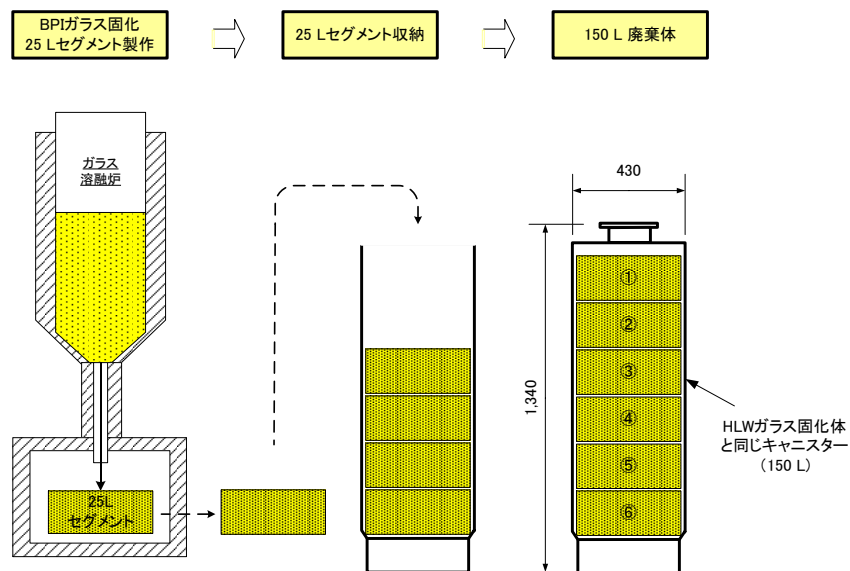


図 3.2-4 BPI ガラス固化体の概念

表3.2-4 BPIガラス固化体の物理・化学的特性

項 目	単位	物性値	分析方法
均一性		均一	EPMA 分析
圧縮強度	MPa	40.8 以上	小型物性試験機, EZ-graph (島津製作所製)
熱伝導率	W/m/K	0.46	レーザーフラッシュ法
熱膨張係数	10 ⁻⁷ /°C	122	押し棒式変位検出法
融 点	°C	520	熱重量示差熱分析 (TG-DTA)
ガラス転移温度	°C	300	熱重量示差熱分析 (TG-DTA)

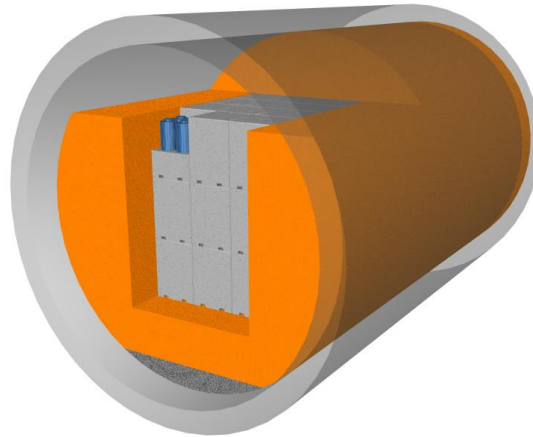


図3.2-5 BPIガラス固化体の処分概念

3.3 5年程度の計画

3.3.1 これまでの成果の概要

BPI ガラス固化技術の開発に際しては、平成 10～13 年度に独立行政法人 物質・材料研究機構と「硝酸ビスマス系陰イオン交換材による I-129 等の吸着」について共同研究を実施し、硝酸ビスマス系陰イオン交換材の試作、吸脱着性試験及び化学的耐久性試験を開始した。

廃銀吸着材から溶離したヨウ素を BPN とイオン交換し、BPI として回収することから、BPN のヨウ素イオンの吸着性能を確認するため、BPN の陰イオン交換容量の pH 依存性及び反応時間について試験・評価した。グローブボックス内において還元剤として還元鉄を使用した試験により、AgI からヨウ素が速やかに溶離すること及び還元環境下の中性～アルカリの範囲で BPN が安定した陰イオン交換性能を有することを確認した。また、BPI を固定化する方法としては、長期間に亘り I-129 をガラス固化体のマトリクス中に均一分散させるために、融点が高い鉛ガラス固化を採用することとした。

BPI ガラス固化体の長期性能評価のためのヨウ素放出機構については、ヨウ素をガラス中に均一に分散することにより、ヨウ素の溶出を高レベル放射性廃棄物ガラス固化体と同様にガラスマトリクス溶解で制限できる可能性がある。そのため、BPI ガラス固化体の化学構造に関する分析と微視的構造を検討することにより、ガラスの溶解に関する基礎的な知見が必要となる。また、ヨウ素浸出機構の詳細化のため、実際の処分環境を想定した多様な条件下における浸漬試験等により、BPI ガラスの溶解とヨウ素やガラス成分の放出挙動を把握することで、長期的なヨウ素放出メカニズムを理解する必要がある。そのために策定した全体計画を表 3.3.1-1 に示す。

表 3.3.1-1 BPIガラス固化体の長期性能調査に関する全体工程

研究項目	実施内容	平成 19 年度	平成 20 年度	平成 21 年度	平成 22 年度	平成 23 年度	平成 24 年度
1. BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討	(1) BPI ガラス構造の分析						
	2) BPI ガラス固化体構造の検討	調査・検討			BPI ガラス固化体構造の再現		
2. ヨウ素保持機構に関する試験評価	(1) 多様な環境における溶出機構の解明	基礎試験					
				処分環境条件における浸漬試験			
	(2) マイクロリアクタによる通水試験	試験装置の設計・製作					
	(3) 長期浸漬試験						
3. ヨウ素浸出機構モデル化検討							

(1) BPI ガラス固化体からのヨウ素の放出挙動

BPI ガラス固化体の長期性能評価のためのヨウ素放出機構については、ヨウ素をガラス中に均一に分散することにより、ヨウ素の溶出を高レベル放射性廃棄物ガラス固化体と同様にガラスマトリクス溶解で制限できる可能性がある。そのため、BPI ガラス固化体の化学構造に関する分析と微視的構造を検討することでガラスの溶解に関する基礎的な知見が必要となる。また、ヨウ素浸出機構の詳細化のため、実際の処分環境を想定した多様な条件下における浸漬試験等により、BPI ガラスの溶解とヨウ素やガラス成分の放出挙動を把握することで長期的なヨウ素放出メカニズムを理解する必要がある。BPI ガラス固化体の長期性能評価のためのヨウ素放出モデルへのアプローチ方法は、図 3.3.1-1 に示す通りである。

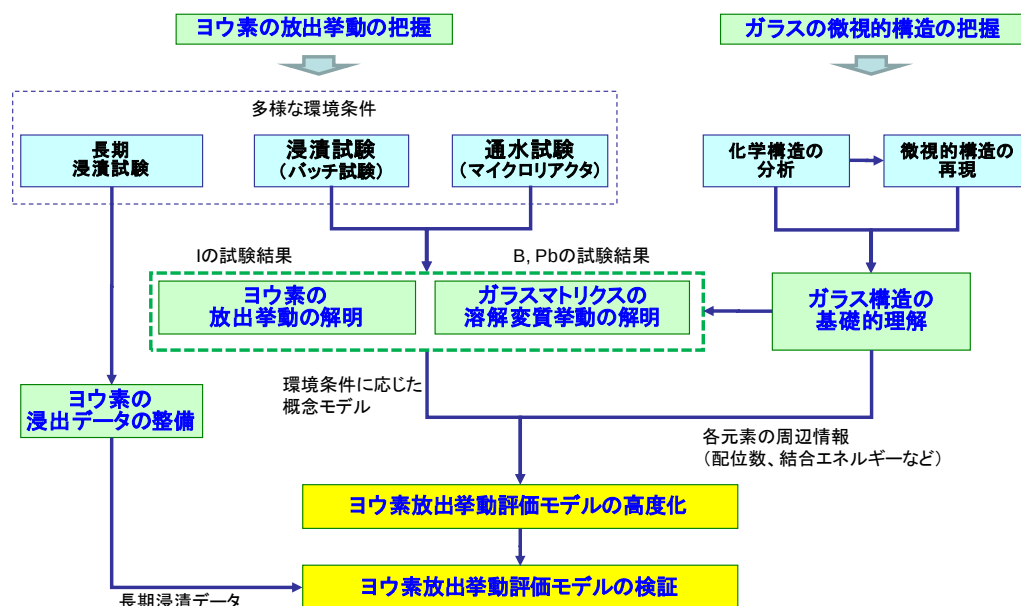


図 3.3.1-1 ヨウ素放出挙動評価のアプローチ方法

1) BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討

BPI ガラスの構造を解析するために XRD、NMR、XPS 及び XAFS を使用して分析を平成

23 年度まで実施した。BPI ガラスの化学構造分析一覧を表 3.3.1-2 に示す。

なお、構造解析分析用の試料としては、基礎的な情報を得るため、BPI ガラスに限らず、組成比の異なる鉛含有ガラスを分析試料として準備した。

表 3.3.1-2 BPIガラスの化学構造分析一覧表

分析試料	分析手法	XRD	NMR	XPS		XAFS				中性子線 回折
		動径分 布関数	ホウ素 周辺構造	酸素 周辺構造	ヨウ素 周辺構造	鉛 周辺構造	ヨウ素 周辺構造	亜鉛 周辺構造	ビスマス 周辺構造	ホウ素 周辺構造
①2成分ガラス ¹⁾		○	○	○						○
②3成分ガラス ²⁾		○	○	○		○		○		○
③BPIガラス		○	○	○	○	○	○	○	○	○
④BPI結晶						○	○			
⑤BPN結晶						○				

1) 2 成分ガラス：66.7PbO+33.3B₂O₃ ガラス， 2) 3 成分ガラス：PbO+30B₂O₃+5ZnO ガラス

BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討として、平成 23 年度[10]はリバースモンテカルロ法（RMC 法）について X 線構造因子及び ¹¹B MAS NMR によるホウ素の配位数に中性子構造因子を拘束条件に加えることにより、軽元素である B 及び O によるホウ酸塩骨格に対してより高精度で構造再現することを確認した。具体的には、大強度陽子加速器施設（J-PARC）の物質・生命科学実験施設（MLF）内にある BL20 茨城県材料構造解析装置（iMATERIA）の各バンクの補正済データに基づき、中性子構造因子を導出し、RMC 計算による X 線構造因子及び中性線構造因子と実測値を比較した。その結果、2 成分系ガラスについて良好な再現性があることが確認された。

平成 24 年度[11]は、ガラス成分である亜鉛及び BPI ガラスにおける微量成分のヨウ素とビスマスの構造情報と構造再現性について検討した。また、BPI ガラスについては添加された BPI 由来の元素（Bi、I）、特に I の結合状態及びそれによる Pb 配位多面体の変化にも着目する必要がある、RMC 構造モデル中の局所構造については Pb-I をはじめ、主要な部分動径分布の検証と併せて、その妥当性確認した。

RMC 法により得られた BPI ガラス固化体の構造モデルを図 3.3.1-2 に示す。ヨウ素（紫色）は平均して 5 個の Pb（灰色）に取り囲まれて緩やかな結合を生成している。

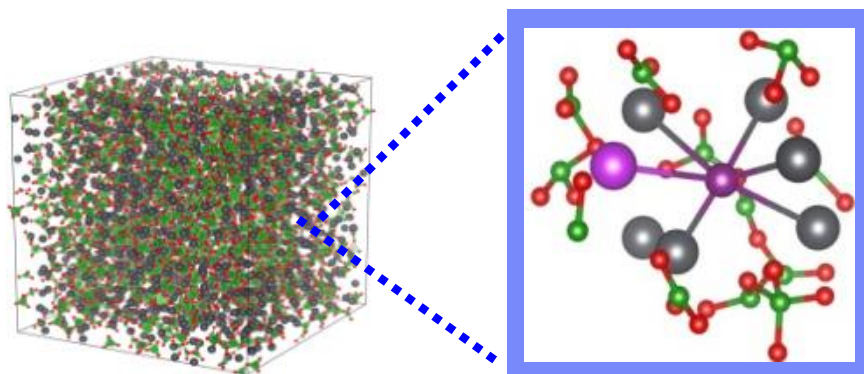


図 3.3.1-2 RMC計算により得られたBPIガラス固化体の構造モデル

2) ヨウ素保持機構に関する試験評価

ヨウ素保持機構に関する試験的な評価として、平成 19 年度[6]は多様な環境条件における溶出機構を解明するために、NaCl 濃度の影響を確認するための浸漬試験及び緩衝材間隙水の浸漬試験等を実施した。平成 20 年度[7]は、BPI 結晶のヨウ素保持特性試験を開始するとともに、緩衝材間隙水の浸漬試験を継続しつつ、その表面層の分析を実施するとともに、緩衝材間隙水に含まれる Na_2SO_4 濃度の影響を確認するための浸漬試験を実施した。また、一定溶液条件でのガラス溶解挙動を評価することを目的とし、マイクロリアクタを設計・製作し、通水試験を実施した。さらに、模擬緩衝材間隙、降水系地下水と海水系地下水に関する長期浸漬試験データを蓄積・整備するため、浸漬試験を実施し、平成 22 年度までに小型試験体について浸漬期間 800 日の浸漬データ及び 0.5L ガラス固化体については浸漬期間 400 日の浸漬データを取得した。

平成 23 年度[10]は、BPI ガラス固化体の表面変質層の形成過程を観察するため、ベントナイト平衡水を使用した短期間の浸漬試験を実施し、X 線 CT 装置による in-situ 観察と浸漬試験料について STEM-EDS、EPMA、XPS 及び XRD 等による固相分析を実施し、表面変質層の形成過程を観察するとともに、構成物質を同定することを試みた。その結果、表層付近は比較的ポーラス（多孔質）であり、結晶粒が形成されていること及び健全部近傍はそれほど多孔質ではなく、変質層上部と下部で異なる構造であることが確認された。

平成 24 年度[11]は、低酸素雰囲気中で浸漬したサンプルでの STEM-EDS 及び XRD 等による固相分析を実施し、表面変質層の形成過程を観察するとともに構成物質の同定を試み、表面に析出した変質層は $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (hydrocerussite) であることを確認した。(図 3.3.1-3 参照)

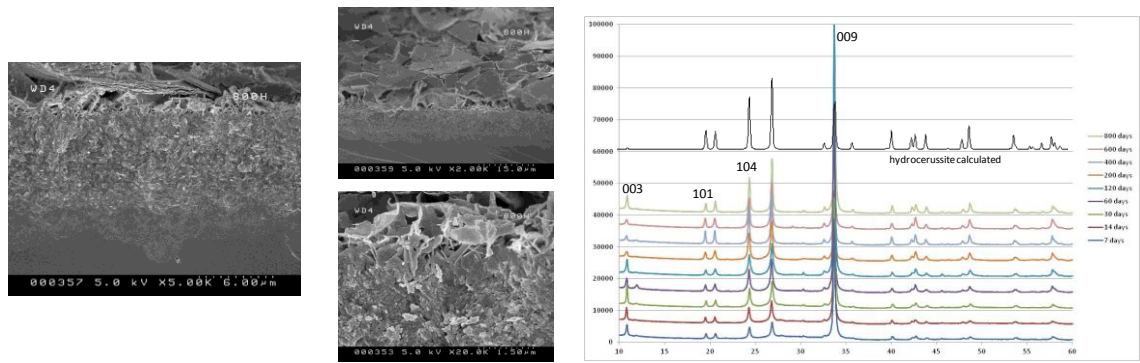


図 3.3.1-3 表面変質層上に析出した結晶のSEM観察図及びXRDパターン

3) ヨウ素浸出機構のモデル化検討

処分環境における BPI ガラスからの長期のヨウ素浸出挙動の信頼性を確保するためには、短期間の浸出データの単純な外挿では不十分であり、浸出メカニズムを理解したうえでモデルを構築することが重要である。特に、本事業の開発目標であるヨウ素の浸出期間が 10 万年以上であることを適切に説明するためには、BPI ガラス固化体からのヨウ素放出評価モデルを構築し、信頼性を高める必要がある。これまで、浸漬試験及び各種分析結果等に基づいて BPI ガラスからのヨウ素の溶出現象を確認したところ、ヨウ素の溶出傾向は浸漬液の性状に依存し、①可溶性元素であるホウ素とヨウ素とが同じ速度で溶出する場合（調和溶解）と②ホウ素に比較してヨウ素の溶出が抑制される場合（非調和溶解）の 2 種類に大別されることがわかった。その際、ガラス表面に変質層が形成され、変質層中の元素分布結果とヨウ素放出の傾向は一致することから、上記のヨウ素放出の概念モデルを提示した。また、ガラス表面での変質層の形成過程を微視的スケール（nm～ μm 程度）で追跡するためのモンテカルロシミュレーションの試解析を実施し、本手法により変質層の形態、特に変質層が鉛リッチになる特徴等、観察事実と一致することが確認された。

平成 24 年度[11]は、平成 23 年度までに得られたデータと合わせて浸出モデルの詳細化を実施し、上記のヨウ素放出挙動の解明や固化体の物理・化学的な長期安定性に関する考察を反映させることで、BPI ガラス固化体からのヨウ素放出挙動評価モデルの妥当性や環境条件への適応性を検討した。また、モンテカルロシミュレーションについては、種々の感度解析（エネルギー、組成比、S/V 比等）を実施することにより、本シミュレーションにおけるこれらパラメータの影響の傾向を把握するとともに、シミュレーションステップと実時間との対応に関する検討を行うことにより、実現象における経時変化挙動への理解を深めた。

上記の検討結果と粉碎試料を使用した浸漬試験結果も踏まえれば、変質層形成の早いケースでも、10 万年経過後の変質層厚さは最大 2mm 未満であることを推察される。これは、初期状態で割れが生じている場合でも $\Phi 4\text{mm}$ 以上のガラス片として存在していれば、10 万年以上の浸出期間が確保される見通しが得られることを示唆している。（図 3.3.1-4 参照）

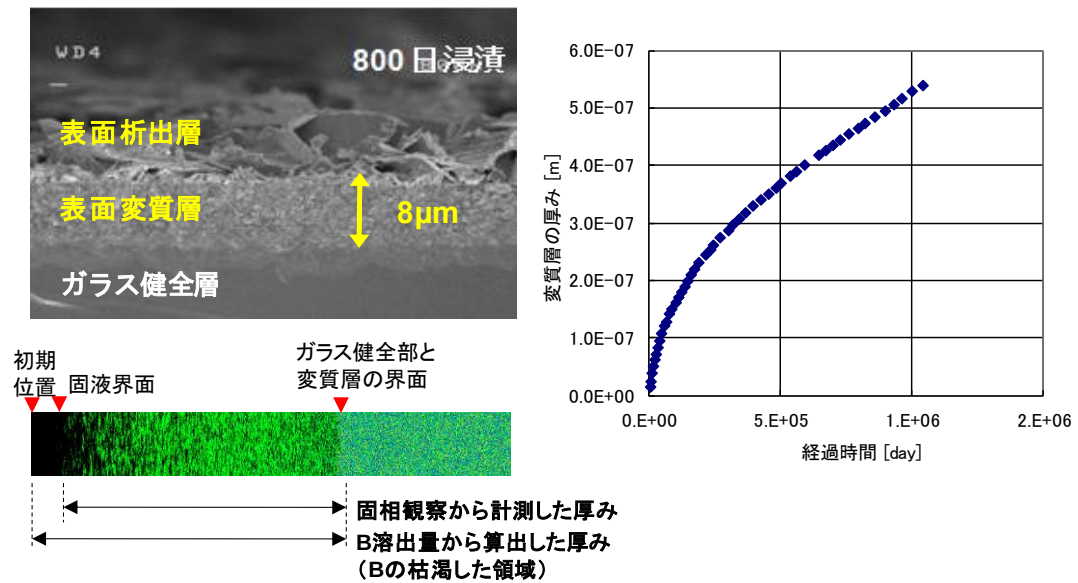


図 3.3.1-4 変質層の成長とガラスの寿命

(2) BPI ガラス固化技術の処理プロセスと処理施設の概念

処理プロセスについては、平成 17 年度[4]よりヨウ素回収率向上のための検討を開始し、平成 18～19 年度[5],[6]にプロセスフローダイアグラムを作成するとともに主要機器プロセスについて仕様を検討した。また、平成 20 年度[7]に 0.5L ガラス固化体を作製するための小型溶融試験装置を設計・製作し、平成 21 年度[8]にヨウ素含有量及び密度が均一であることを確認するとともに、小型試験体と同じ特性を有していることを確認した。これに引き続き、平成 22 年度[8]に 2.5L ガラス固化体を作製するための BPI ガラス溶融パイロット試験装置を設計・製作し、平成 23 年度[9]から 2.5L 固化体を作製し、固化体の密度、ヨウ素含有量及びヨウ素揮発率等のプロセスデータを取得した。廃銀吸着材からのヨウ素脱離試験についても平成 20 年度[7]より開始し、小型試験装置を使用して反応温度、水素濃度及びガス流量等のプロセスデータを蓄積・整備し、平成 24 年度[11]は実用化に向けてロータリーキルン装置を使用し、ヨウ素脱離試験を実施した。(表 3.3.1-3 参照)

表 3.3.1-3 BPIガラスによるヨウ素固定化処理プロセスに関する技術開発工程

検討項目		平成19年度	平成20年度	平成21年度	平成22年度	平成23年度	平成24年度
(1) 固定化処理プロセスに関する検討		プロセス検討					
(2) 小規模装置による試験	廃銀吸着材からのヨウ素脱離試験						
	0.5L BPI ガラス固化体の作製						
(3) パイロット設備による試験				設計	製作	試験(2.5L BPI ガラス固化体作製)	

BPI ガラス固化技術の実用化には、固化体作製のスケールアップが必要であり、平成 22 年度[9]に実規模の 1/10 サイズである 2.5L の BPI ガラス固化体を作製するための BPI ガラス溶融

パイロット試験装置を設計・製作した。当該装置は、炉体部、徐冷炉、試料投入機構、オフガス処理及び制御盤から構成されている。

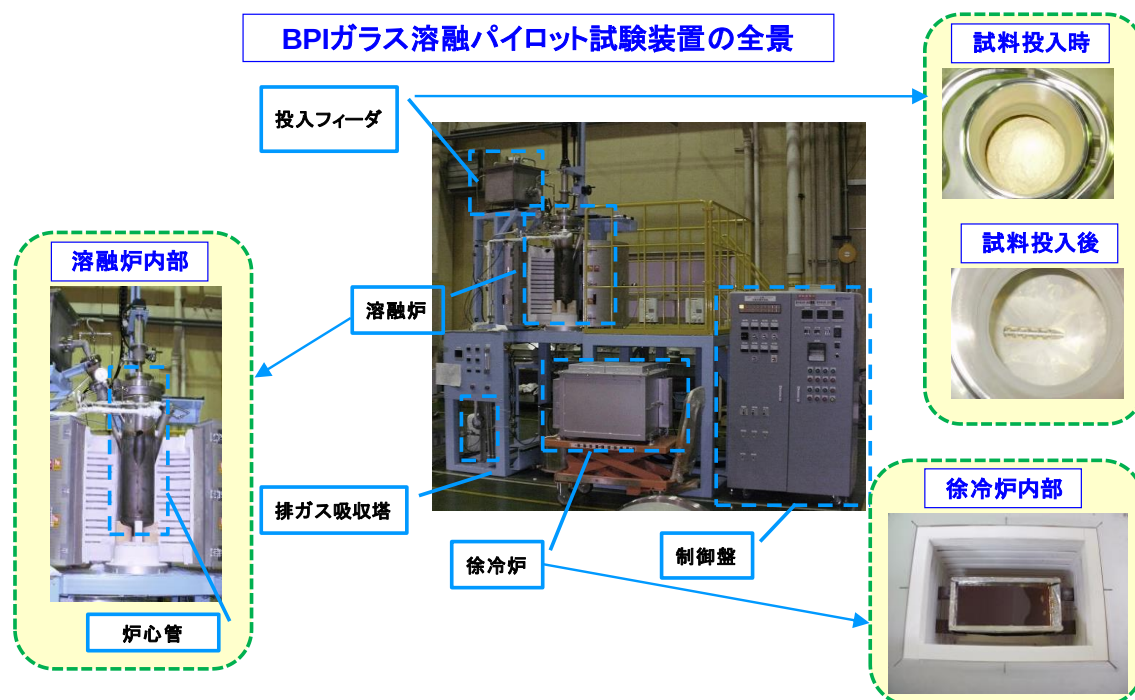


図 3.3.1-5 BPIガラス溶融パイロット試験装置の概要図

作製した 2.5L ガラス固化体の外観は、図 3.3.1-6 に示すとおりである。また、これを 9 分割に切断して測定した密度及びヨウ素含有量に有意な分布はなく、均一であること及びヨウ素揮発率は、2%以下であることを確認した。

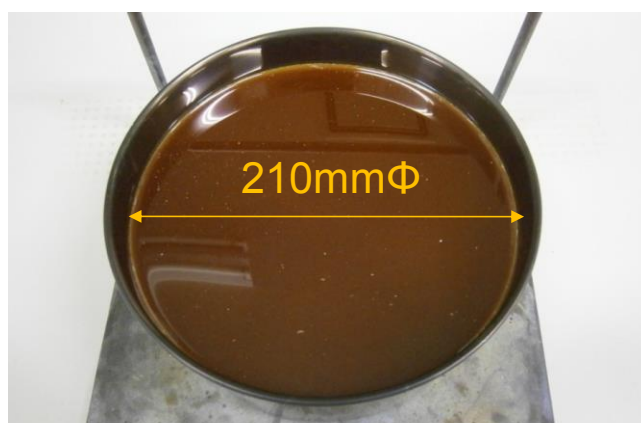


図 3.3.1-6 BPIガラス固化体の外観

3.3.2 5年計画

(1) BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討

BPIガラス固化体の化学構造を詳細に検討するため、配置構造の精密化と分子動力学（MD）法の適用性について検討する。（表 3.3.2-1参照）

表 3.3.2-1 BPIガラス固化体の化学構造の詳細検討に関する計画

検討項目	平成 25 年度	平成 26 年度	平成 27 年度	平成 28 年度	平成 29 年度
①配置構造の精密化	Zn、Bi 及び I 等の微量成分の精密構造解析に基づいて BPI 関連ガラスの配置構造の精密化を図る。 BiZnBO 系ガラスの中性子線回折結果に基づき、Bi 配位構造を精密化する。				
②分子動力学（MD）法の適用性検討	分子動力学（MD）法による構造モデルについて高度化を図る。		ヨウ素溶出モデルとの接点を探るため、BPI ガラス固化体中のイオンのダイナミクスに着目した分子動力学（MD）モデルについて検討する。		

(2) BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の検討

BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構を詳細に検討するため、多様な環境条件における浸漬試験及び長期浸漬試験を実施するとともに、実用化に向けてガラス原材料について検討する。（表 3.3.2-2 参照）

表 3.3.2-2 BPIガラス固化体からのヨウ素浸出機構に関する計画

検討項目	平成 25 年度	平成 26 年度	平成 27 年度	平成 28 年度	平成 29 年度
①多様な環境条件における浸漬試験	マイクロ X 線 CT 等で表面変質層の形成過程を観察する。表面変質層形成に及ぼす炭酸塩の影響を確認する。		地層処分において想定される人工バリアの主要成分（セメント、鉄、ベントナイト）及び地下水性状（降水系、海水系）を考慮し、体系的な浸漬試験を実施する。		
	表面変質層の形成過程を観察するとともに、形成物質を同定する。		固相分析を実施し、炭酸塩及びその他塩が変質層形成に及ぼす影響を確認する。		浸漬期間 2000 日の変質層を観察する。
②長期浸漬試験	地層処分環境を踏まえた浸漬期間 2000 日の浸漬データを取得する。また、より長期の浸漬試験を継続し、浸漬期間 800 日で得た浸出挙動の知見と比較する。				
③実用化に向けたガラス原材料に関する検討	工業用鉛ガラス原料として一般的な鉛丹（ Pb_3O_4 ）を鉛原料とし、BPI ガラスを作製し、浸出挙動を確認する。 鉛丹を使用した BPI ガラスの構造を確認し、従来の BPI ガラスの構造と比較する。 2.5L 規模の鉛丹を使用した BPI ガラス固化体を作製し、浸出挙動を確認する。			鉛丹を使用した 2.5L 規模の BPI ガラス固化体の浸出挙動を確認する。（～800 日）	

(3) 長期性能評価モデルの構築

BPI ガラス固化体の長期性能評価モデルを構築するために、①Monte Carlo シミュレーション、②反応移動モデル及び③地球化学モデルについて検討し、長期性能評価モデルの高度化を図る。

表 3.3.2-3 長期性能評価モデルの構築に関する計画

検討項目	平成 25 年度	平成 26 年度	平成 27 年度	平成 28 年度	平成 29 年度
①Monte Carlo シミュレーション	RMC 法に基づく初期配置設定及び主要元素の乖離・再結合のアルゴリズム高度化することにより、Monte Carlo シミュレーション手法の高度化を検討する。		BPI ガラス固化体の化学構造詳細検討 (MD モデルとヨウ素溶出モデルとの接点を探り、溶出パラメータを予測) を踏まえて、Monte Carlo シミュレーションの高度化を図る。		安全評価の観点からの結果の解釈と整理、核種移行解析に必要な知見の提供 上記知見の妥当性に関する実験的証拠等の整理
②反応移動モデル	長期性能評価モデルの構築に必要な構成要素の抽出及び要素間の相互補完的組合せ方法について検討する。	反応移動モデルの開発と適用性の評価 地球化学解析結果に基づいた、反応移動モデルによるガラスの溶解変質、主要元素放出に関する現象解析			
③地球化学モデル		BPI ガラス近傍における地球化学モデルの開発と例題演習 人工バリア内の環境状態変遷に関する地球化学解析			

3.3.3 平成 25 年度の実施内容

(1) BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討

平成 25 年度は、分子動力学 (MD) 法による構造モデルについて高度化を図る。具体的には、これまで仮想電荷モデル (ダミー電荷を使用した基本構造の再現) を採用し、X 線構造解析により得られた動径分布関数 (RDF) の再現性について検討したが、今回は新たなアプローチ (コアシェルモデルと多体ポテンシャルの組合せ) を採用し、BPI ガラス固化体の MD による構造モデルの高度化を試みる。

(2) ヨウ素保持機構に関する試験評価

平成 25 年度は、上記を踏まえ、表面変質層の形成過程をより詳細に観察するとともに、浸漬液中の炭酸イオンの BPI ガラス固化体の溶解挙動及び変質層の形成に及ぼす影響を確認する。また、模擬海水中で浸漬試験を実施したサンプルを使用し、表面変質層の固相分析を実施し、海水系地下水における表面変質層の形成過程を観察する。さらに、X 線 CT による in-situ の表面観察や長期浸漬試験を継続する。なお、X 線 CT 分析については、ハードニング等の補正方法についても合わせて検討し、2.5L 固化体に対して非破壊観察で密度分布を計測する。

(3) ヨウ素浸出機構のモデル化検討

平成 25 年度は、MC シミュレーションの高度化を図る。初期配置について、これまでは成分組成を反映したランダム配置となっていたものを既述の RMC 法で再現した構造を取り込み、本研究全体としての成果をより有機的に統合する。また、これまでは主要元素の基本構成単位ごとの乖離の有無を判定していたものを結合単位ごとに順次乖離を判定するアルゴリズムに変更することを試みる。また、性能評価モデルを構築する上で MC シミュレーション以外に必要な構成要素 (例えば、ガラス表面変質層の地球化学的なキャラクターゼーション評価) を抽出するとともに、構成要素間の相互補完的な組合せ方法について検討する。

3.4 BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討

3.4.1 これまでの検討経緯及び本年度の実施内容

BPI ガラス固化体の微視的構造の再現に関する検討では、BPI 関連ガラスの構造に関する分析により得られた各種構造解析実験の結果を利用し、リバースモンテカルロ (RMC) 法及び分子動力学 (MD) 法によるガラス構造モデルの構築を目的とした構造シミュレーションとその精密化を継続して実施している。

平成 24 年度[11]においては、これまでに実施された実験測定に基づくガラス構造情報である X 線構造因子、中性子構造因子、 ^{11}B MAS NMR によるホウ素の配位数及び EXAFS 振動による局所構造因子を拘束条件とした RMC 構造シミュレーションを実施し、BPI 関連ガラスの 3 次元構造モデルを構築した。得られたガラス構造モデルは、X 線や中性子回折、NMR 及び XAFS 等の実験結果を概ね再現するものであり、ガラスの微視的構造を議論する上で、構造単位の配位数や配位多面体間の連結様式など、ガラスの平均構造に関する有用な情報を与えるものであった。ガラスフリットの主要成分 (B_2O_3 、 PbO) 以外の成分 (Zn) や BPI との混合溶融により導入される成分 (Bi, I) は、BPI ガラス中での存在比が少ないことから構造因子に含まれる構造情報が少なく、それらの局所構造を決定することが困難であったが、Zn-K 端、Bi-L_{III} 端及び I-L_{III} 端による EXAFS 振動を RMC 計算の拘束条件に加えた平成 24 年度の取り組みにより、これらの微量成分の局所構造についても一定の再現性向上が達成したと考えられる。

BPI 関連ガラスに関わる原子間ポテンシャルに関しては、これまでに、 PbO_x の非対称な配位形態を再現するダミー電荷の導入 (平成 23 年度実施[10]) により検討したが、この手法はポテンシャルパラメータの最適化に経験的及び試行錯誤的な要素を含み、構造情報の少ない微量成分も含めて全ポテンシャルパラメータを最適化させる際の困難も指摘された。

本年度は、BPI ガラス固化体の MD シミュレーション等に必要不可欠な原子間ポテンシャルモデル (MD では極めて重要な要素) の構築最適化に取り組んだ。具体的には、BPI ガラス固化体を構成する元素を含む各種結晶 (クラスター) に非経験的なエネルギー計算手法である密度汎関数理論 (DFT) に基づいた計算を適用し、それらの結晶のエネルギー計算と変形に伴うエネルギー変化からポテンシャル曲線を導出し、原子間ポテンシャルパラメータを決定する手法を採用した。

DFT 計算により導出される原子間ポテンシャルは、BPI 関連ガラスの MD シミュレーションに利用可能であることはもちろん、すでに得られている RMC 構造モデルの修正にも利用可能である。前述の通り、RMC 法による非晶質の構造モデル構築は、各種回折実験やその他の構造解析手法による実験結果を再現する 3 次元構造を解として求めるものであるが、拘束条件としての実験事実を満足する多数の構造の中で最も乱れた構造を解として与えることが知られている。

BPI 関連ガラスの RMC 構造モデルの個々の局所構造に着目すると、極端に歪んだ配位構造など、エネルギー的に不利かつ非現実的な構造が確認された (図 3.4.1-1 参照)。これはエネルギーの観点を考慮せず、構造解析実験の観点のみで構造モデル構築していることが原因と考えられる。したがって、構造解析実験に基づく RMC 構造モデルを初期構造として、適切な原子間ポテンシャルを使用した MD 計算から構造を修正 (あるいは、構造の再構築) することにより、非現実的な局所構造の緩和や排除

が期待できる。

本年度の取り組みでは、BPI 関連ガラスの主要成分である Pb、B 及び O 間の原子間ポテンシャルを導出することを目的とした。また、2 成分ガラスの RMC 構造モデルを初期配置として MD 計算を実施し、構造修正された構造モデルを精査することにより、原子間ポテンシャルを導出方法の妥当性を検証した。

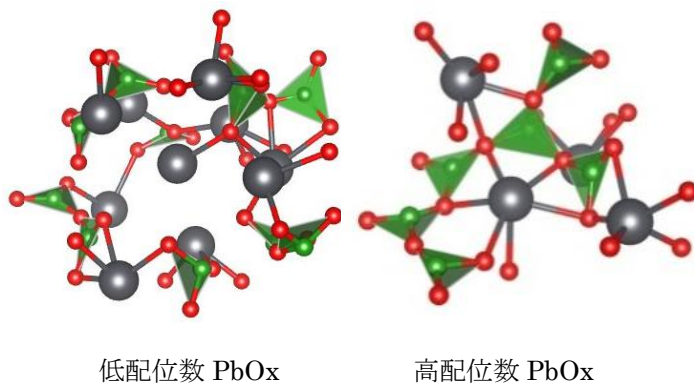


図 3.4.1-1 RMC構造モデル中に見られるエネルギー的に不利な配位構造の例

3.4.2 原子間ポテンシャルの導出

ガラスフリットの組成を単純化した 2 成分ガラスを対象として原子間ポテンシャルを構築した。このガラスは、鉛、3 配位ホウ素 (B(3))、4 配位ホウ素 (B(4)) および酸素を含み、これらの原子間に作用するポテンシャル曲線の導出に必要となる結晶として、 B_2O_3 結晶 (B(3)のみを含む)、 LiB_3O_5 結晶 (B(3)および B(4)を含む)、 Li_2O 結晶、 α -PbO 結晶を選択した。なお、 Li_2O 結晶は、 LiB_3O_5 結晶中の Li-O 原子間ポテンシャルを差し引くことを目的に追加した結晶である。各結晶とも複数の変形様式に従って変形させた結晶構造の全エネルギー変化を DFT 計算から算出し、原子間ポテンシャル曲線を導出した。DFT 計算には、第一原理擬ポテンシャルバンド計算ソフトウェア PHASE[16]を使用した。

3.4.3 原子間ポテンシャルの定式化

原子間ポテンシャルの定式化には、クーロン項、指数関数型の反発項及び分散項で表現される Buckingham 型の関数を使用し、3 配位(B(3))及び 4 配位(B(4))ホウ素には O-B-O 結合角とその最適角度 (それぞれ 120° 、 109.5°) で表される 3 体項を追加した。また、分極と異方的な局所構造が無視できない鉛にはシェルモデルを適用し、質量を有するコア (鉛原子の大部分に相当) とバネで繋がったシェル (鉛原子の分極成分となる電子に相当) により鉛原子を表現した。

DFT 計算により得られた原子間ポテンシャル曲線を満足するように電荷以外のポテンシャルパラメータを最適化することで、対象とした結晶に一意に原子間ポテンシャルが得られ、類似組成を有するガラスに対して適用の可能性がある。なお、各原子の電荷パラメータは電気陰性度から算出したイオン結合性により決定し、Allred-Rochow による電気陰性度を使用する手法が合理的であることを確認した。

Buckingham 型の原子間ポテンシャル関数モデルは、クーロン項を含めて次式で表される。

$$U_{ij}(r) = U_{ij}^{\text{Coulomb}}(r) + U_{ij}^{\text{Buckingham}}(r) \\ = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6}$$

ここで、 q は電荷、 A 、 ρ 、 C は短距離力（反発項、分散項）に関するパラメータである。また、3 配位及び 4 配位ホウ素と酸素との間に適用した 3 体項は次式で表される。

$$U_{ijk}(r) = \frac{1}{2} k_2 (\theta - \theta_0)^2$$

ここで、 θ および θ_0 は、結合角および結合角の最適値（3 配位：120°，4 配位：109.5°）、 k_2 は 3 体項の導入の程度を表す定数である。

前述の DFT 計算による原子間ポテンシャル曲線を満たすように、これらのポテンシャルパラメータを最適化した結果、主要成分 Pb、B、O から構成される結晶及びガラス系に適した原子間ポテンシャルパラメータを導出した（表 3.4.3-1 参照）。格子エネルギーの計算及び原子間パラメータの最適化の過程では GULP[17]を使用した。

表 3.4.3-1 原子間ポテンシャルパラメータ

Buckingham パラメータ									
				A_{ij}			ρ_{ij}	C_{ij}	
O	core	O	core			4819.613913		0.288859	200.676534
B3	core	O	core			12115.068030		0.144397	4.218239
B4	core	O	core			12115.068030		0.144397	4.218239
Pb	core	O	core			25874.595550		0.204297	0.000000
Pb	core	Pb	core			9300.171152		0.330184	0.000000
B	core	B	core			21000.000000		0.208619	0.000000
Pb	core	B	core			21000.000000		0.258619	0.000000
3 体項パラメータ									
						k_2	θ_0		
B3	core	O	core	O	core	3.0	120.00		
B4	core	O	core	O	core	8.0	109.47		
シェルモデルパラメータ									
k_2									
Pb	32.599903								
電荷パラメータ									
O	core	-1.002							
B3	core	1.278							
B4	core	1.278							
Pb	core	2.227							
Pb	shell	-1.000							

原子間ポテンシャル曲線の例として、 B_2O_3 結晶の変形より求めた B-O 原子間ポテンシャルを図 3.4.3-1 に示す。ここで、実線は DFT 計算による全エネルギー計算値であり、破線は最適化されたパラメータによる原子間ポテンシャル曲線である。他の結晶の場合も含めて各種変形様式について、全エネルギーの変化が単純な原子間ポテンシャル関数式を使用して表現されていることを確認し、この原子間ポテンシャルが DFT 計算の対象としたいずれの結晶も構造を維持することを確認した。

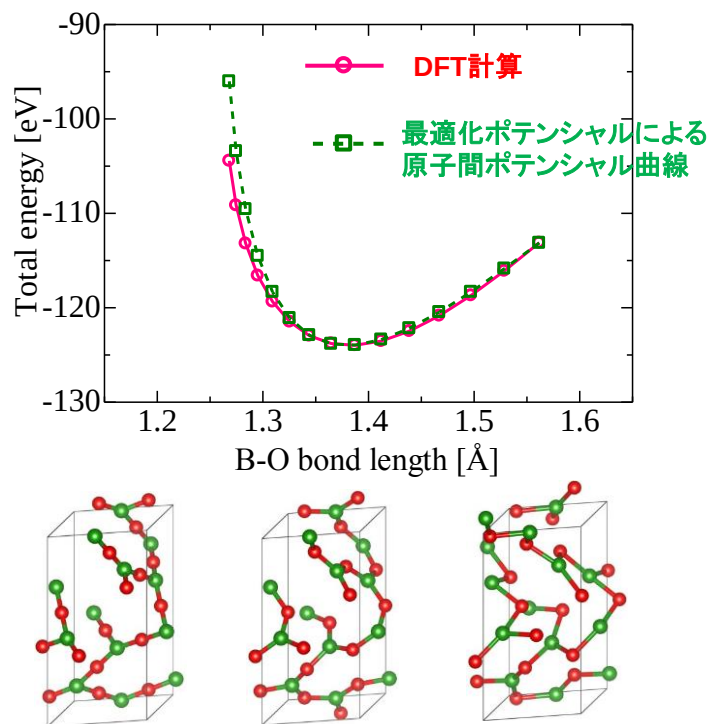


図 3.4.3-1 B_2O_3 結晶のDFT全エネルギー変化及び原子間ポテンシャル曲線

3.4.4 原子間ポテンシャルの検証及び RMC 構造モデルの修正

得られた原子間ポテンシャルの妥当性は、原子間ポテンシャル導出に使用した各結晶及び $6PbO \cdot 5B_2O_3$ 結晶の構造再現性により評価した。いずれも数 ps 程度の MD シミュレーションにおいて初期構造が概ね維持されたことから原子間ポテンシャル有効性は確認できたが、温度及び圧力等の MD 計算条件を変化させた場合の妥当性については、今後詳細に検討することが不可欠である。また、2 成分ガラスの RMC 構造モデルを初期配置として MD 計算を実施し、RMC 構造モデル中に存在するエネルギー的に不利な構造を緩和させた。MD 計算により修正された構造モデルの X 線構造因子および中性子構造因子を図 3.4.4-1 に示し、実験値のそれらと比較した。MD 計算により修正された構造モデルは、双方の回折実験の結果を概ね満足している。

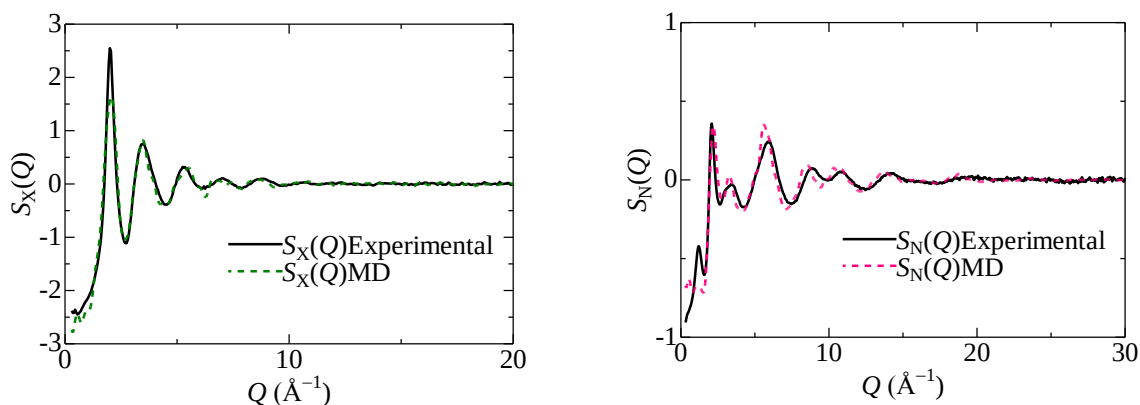


図 3.4.4-1 2成分ガラスのX線構造因子及び中性子構造因子

原子間ポテンシャルを使用した MD 計算で修正された構造モデルを解析した結果、以下の点に RMC 構造モデルとの差が見られた。

- ・ 3 配位と 4 配位ホウ素のいずれについても、B-O 結合距離の変化が顕著でないのに対し、O-B-O 結合角分布が大きく減少した。(図 3.4.4-2) 3 体項の導入に伴い、設定した最適角度 (3 配位 : 120° , 4 配位 : 109.5°) との差が大きい BO_3 、 BO_4 単位に対して、構造修正されたと考えられる。
- ・ PbOx 多面体の配位数分布において、平均配位数はほとんど変化せず、極端な低位配位数 (1 配位、2 配位) 及び高配位数 (5 配位、6 配位) の PbOx 多面体が減少し、3 配位と 4 配位の PbOx 多面体が増加した。(図 3.4.4-3)

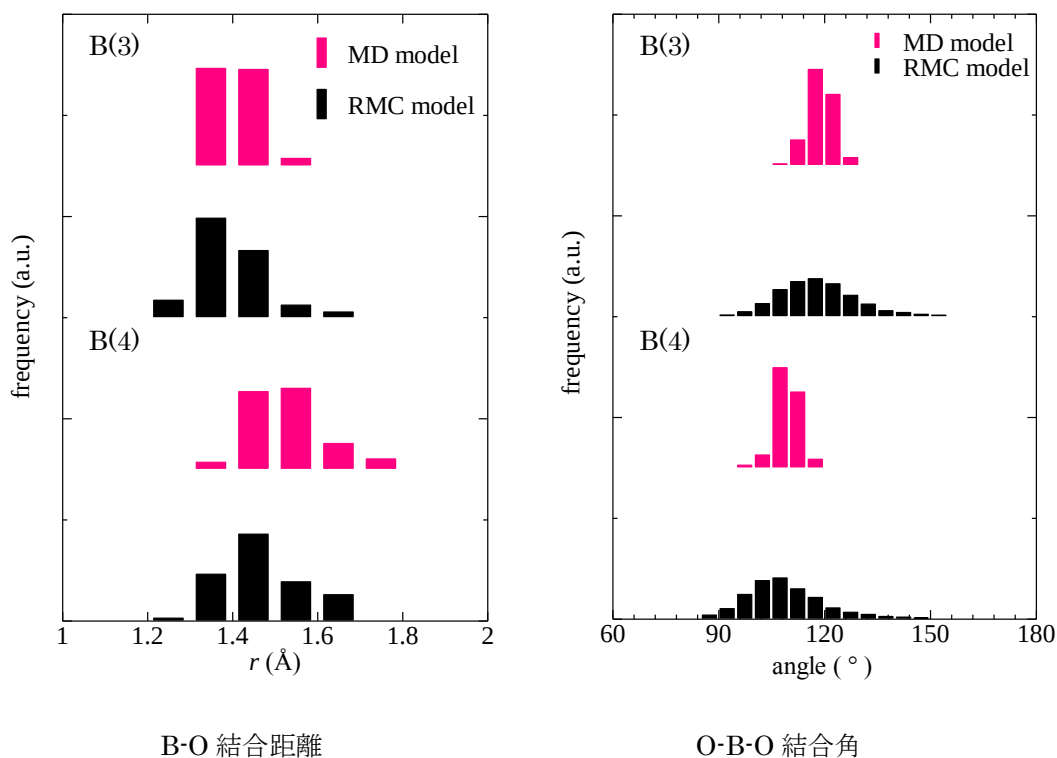


図 3.4.4-2 RMC構造モデルとMD修正後の構造モデルにおけるB-O結合距離及びO-B-O結合角の分布

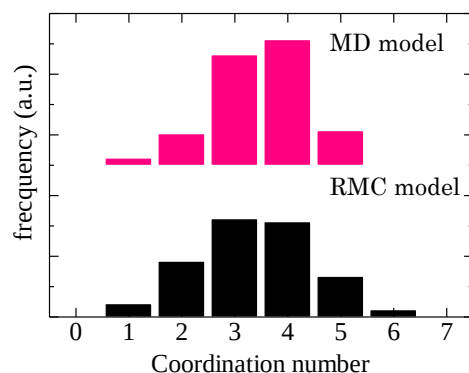


図 3.4.4-3 RMC構造モデルとMD修正後の構造モデルにおけるPbO_x多面体の配位数分布

いずれも、原子間ポテンシャルによるエネルギー評価に伴い、エネルギー的に不利な局所構造が減少したものと考えられる。2成分ガラスのRMC構造モデル中には、類似組成を有する6PbO・5B₂O₃結晶の構造中に見られない非現実的な局所構造（例えば、図3.4.1-1）が一定の割合で存在したが、適切な原子間ポテンシャルを導入したMD計算による構造修正により、平均的なガラス構造に大きな影響を与えることなく、それらの緩和や排除が可能であることが示された。

その他の成分（Zn、Bi、I）についても、同様のエネルギー評価手法により原子間ポテンシャルを決定し、BPIガラス固化体の微視的構造再現に適用することが有効である。これにより、BPIガラス固化体においても2成分ガラスと同様にRMC構造モデルにおける非現実的な局所構造が緩和・排除され、より現実的な静的構造モデルの構築が可能となる。また、この原子間ポテンシャルを利用したMDシミュレーションに基づいて、BPIガラス固化体中の構成原子のダイナミックスの評価及び予測も期待されるところである。

3.5 BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の解明

3.5.1 多様な環境条件における浸漬試験

BPI ガラスの性能を評価するためには、BPI ガラス固化体からのヨウ素放出挙動の解明及び BPI ガラス固化体の物理・化学的な長期安定性に関する評価が重要である。長期のヨウ素放出の評価は、短期試験で得られた浸出データの単純な外挿だけでなく、ガラスからのヨウ素放出に関する基本的事象の理解と浸出モデルの構築が必要となり、ガラスの特性に加え、処分環境の条件（地下水組成）の影響を理解することが重要となる。

これまで、BPI ガラスからのヨウ素の放出挙動を把握するための試験として、多様な環境条件における浸漬試験を実施し、処分環境を考慮したベントナイト平衡水や海水系地下水において、ガラスの可能性マトリクス成分であるホウ素とヨウ素の調和性を明らかにしてきた。

表 3.5.1-1 多様な環境条件における浸漬試験一覧

試験条件	浸漬液の種類	溶液性状	雰囲気		還元剤	SA/V (cm ⁻¹)
			大気	低酸素		
溶液種類	Ca(OH) ₂	pH9, (pH11)	○	○	電解鉄	0.1
	NaCl 溶液	0.0055, 0.055M	—	○	電解鉄	0.1
		0.55M	○	○	電解鉄	0.1
	模擬海水	NaCl 0.55M+ NaHCO ₃ 0.05M	—	○	電解鉄	0.1
	Na ₂ SO ₄ 溶液	0.0001, 0.001, 0.01M	—	○	電解鉄	0.1
	ベントナイト 平衡水	クニゲル V1/イオン交換水= 1/50 (g/ ml)	○	○	電解鉄	0.1
	ベントナイト —セメント 平衡水	OPC セメント／クニゲル V1 平衡水	—	○	電解鉄	0.1
		HFSC セメント／クニゲル V1 平衡水	—	○	電解鉄	0.1
固液比	ベントナイト 平衡水	クニゲル V1/イオン交換水= 1/50 (g/ ml)	—	○	電解鉄	0.17～ 9.0

平成 24 年度[11]は、低酸素雰囲気浸漬したサンプルでの XRD 及び STEM-EDS 等による固相分析を実施し、表面変質層形成過程の観察と構成物質の同定を実施した。その結果、低酸素雰囲気においても、表面変質層の主要なピークは全てハイドロセルサイト (Pb₃(CO₃)₂(OH)₂) に帰属されたことから、ハイドロセルサイトの炭酸根はベントナイト平衡水中の炭酸イオンに由来するものと示唆された。また、SEM 観察による変質層の厚さの経時変化とホウ素溶出量から計算される変質層の厚さの経時変化は整合的であった。

これと並行して、試料先端を細く加工した固化体を使用し、X 線 CT による in-situ の表面観察を実施したが、X 線 CT 画像では変化が見られなかった。この時点での変質層の厚さは、X 線 CT 装置の分解能 (5μm) 以下であると予想される。

上記を踏まえ、平成 25 年度は、表面変質層の形成過程をより詳細に観察するとともに、浸漬液中の炭酸イオンの BPI ガラス固化体の溶解挙動及び変質層の形成に及ぼす影響を確認する。また、模擬海水中で浸漬試験を実施したサンプルを使用し、表面変質層の固相分析を実施し、海水系地下水における表面変質層の形成過程を観察する。さらに、X 線 CT による in-situ の表面観察を継続する。

(1) 変質層形成過程の詳細観察

XRD 及び STEM-EDS 等による固相分析を実施し、表面変質層形成過程の観察と構成物質の同定を実施してきた。その結果、低酸素雰囲気においても、表面変質層の主要なピークは全てハイドロセルサイトに帰属されたが、鉛は X 線等の吸収が大きいため、比較的表面の構造の影響が強く出る可能性がある。変質層内部（健全なガラスに近い部分）の構造を確認するため、ベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス固化体サンプルを使用し、①イオンビーム等による変質層への影響を軽減するために、FIB とは異なる方法で BPI ガラス固化体の変質層断面を作製するとともに、②健全な BPI ガラス固化体と変質層の境界近傍を詳細に観察し、変質層の形成過程をより詳細に観察した。

1) SEM 及び電子線回折

ベントナイト平衡水に 30 日浸漬後の BPI ガラス固化体の SEM 写真及び電子線回折パターンを、図 3.5.1-1 に示す。変質層の電子線回折パターンとハイドロセルサイトのパターンは良好な一致を示し、変質層の構成物質は、ハイドロセルサイトであることが裏付けられた。

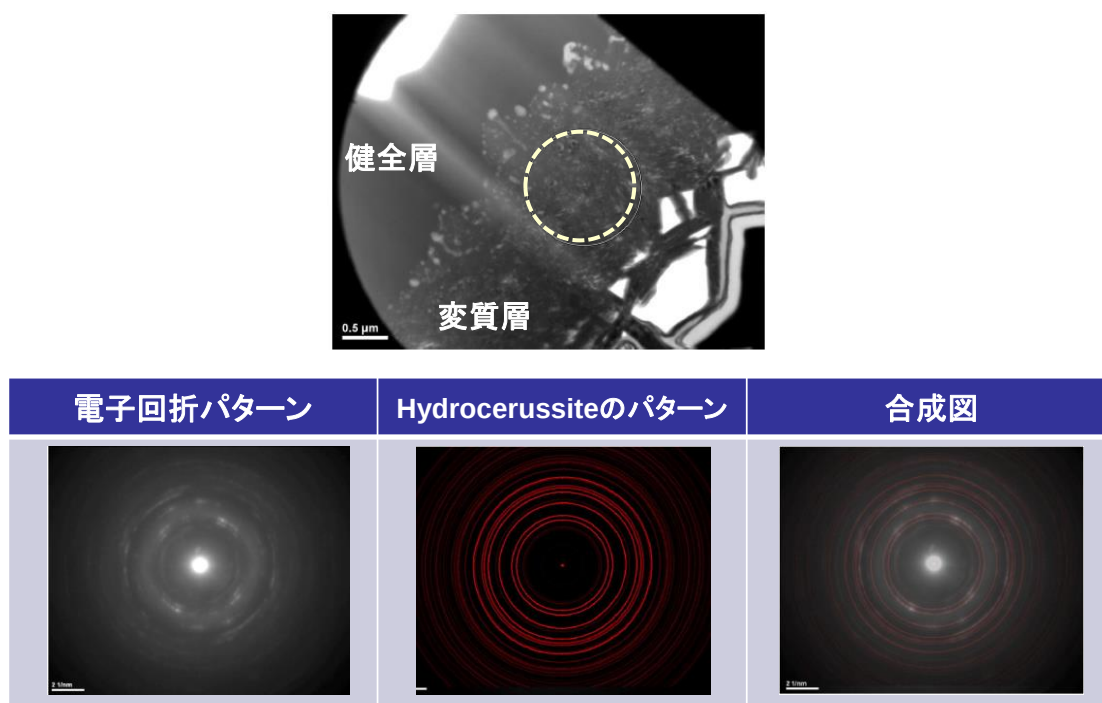


図 3.5.1-1 BPIガラス固化体のSEM写真及び電子線回折パターン

2) XRD

昨年度までの XRD パターンのピークはハイドロセルサイトで説明されるが、試料中の Pb 量が多いため、X 線が試料内に入らず、表面結晶からの回折が非常に強調されているのではないかという危惧がある。そのため、ベントナイト平衡水に 600 日浸漬した試料を用いて、FIB とは異なる下記試験を実施した。

- ① 質層表面に析出した大型板状結晶を除去した表面からの XRD 測定
- ② 記試料を反対側から研削し、表面から 50-100 μm を残した薄板状とし、その粉末試料の XRD 測定

分析結果を、図 3.5.1-2 に示す。表面結晶を除去してもピークは変化しないが、その半値幅がかなり広がり、微結晶のハイドロセルサイトから回折を起こしていることが確認された。さらに、表面 50-100 μm の粉末は未変質ガラスからのハローとともに主要なピークは hydrocerussite であり、主要な形成物質であることが確認された。ただし、矢印で示した 3.02 Å のブロードなピークが、今回の測定法では強くなり、変質層内あるいはその下に未同定の微結晶物質が存在することを示唆している。

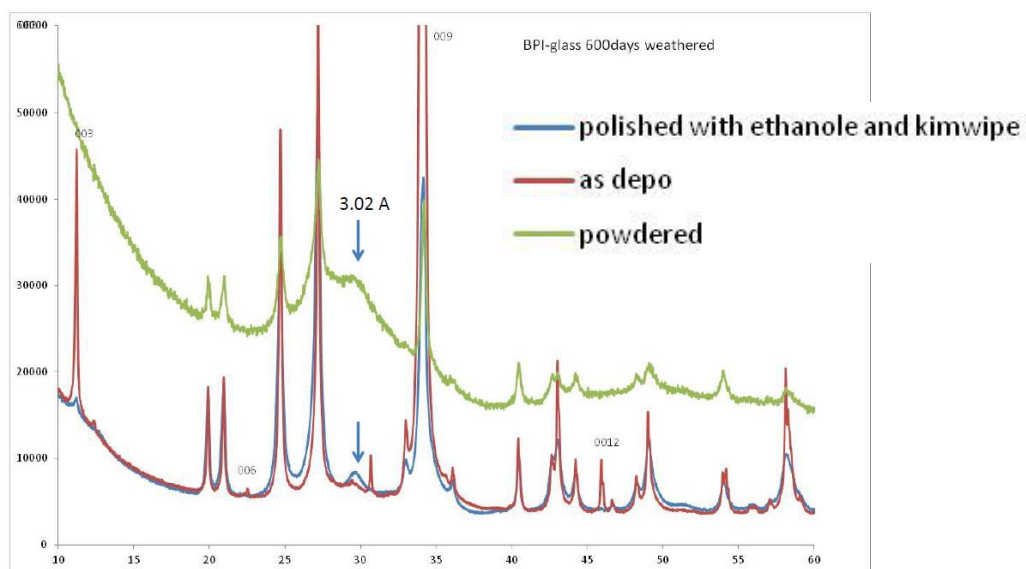


図 3.5.1-2 ベントナイト平衡水600日浸漬後のBPIガラス固化体のXRD

(2) 炭酸イオン濃度依存性確認試験

ベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス固化体上に形成される主要な変質層は、鉛の炭酸塩鉱物の一種である $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (ハイドロセルサイト) であることから、浸漬液中の炭酸イオンの影響を確認し、BPI ガラスの表面変質層の生成過程を明らかにするため、浸漬液中の炭酸イオン濃度が異なる浸漬試験を実施した。浸漬液としては、ベントナイト平衡水に炭酸イオン(NaHCO_3)を添加した平衡水を使用した。

1) 試験条件

炭酸イオン濃度依存性確認試験の浸漬試験条件は、表 3.5.1-2 に示すとおりである。

表 3.5.1-2 BPIガラス固化体の炭酸イオン濃度依存性確認試験条件

項 目		浸漬条件
液固比		10 ml/g
固相	ガラス	BPI ガラス固化体, 約 10×20×5 mm (約 7 g)
液相	浸漬液	① クニゲル V1 ベントナイト平衡水+NaHCO ₃ 0.01M 添加 ② クニゲル V1 ベントナイト平衡水+NaHCO ₃ 0.1M 添加
気 相		低酸素雰囲気
試験期間		14 日, 30 日, 60 日, 120 日, 200 日, 400 日, 600 日, 800 日
全試験数		n=2, 全 32 サンプル(=期間 8×繰返し 2×浸漬液 2)
分析項目		①液相の pH, Eh, 温度 ③ 相化学成分 (I, B, Pb, Zn, Bi, Fe, pH*, Eh*, IC)

* : pH, Eh は定期的に測定する。その他の分析項目は試験期間終了後に実施する。

2) 試験手順

浸漬試験は、以下の手順で実施した。

- ① グローブボックス内で、浸漬液に還元剤として電解鉄を浸漬液に対して約 1 wt%添加し、浸漬液の Eh を-200 mV 以下に調整した。
- ② アルゴンで一昼夜バブリング後に Eh を測定し、所定値になっていない場合には再度電解鉄を添加して性状を調整した。
- ③ BPI ガラス固化体を秤量し、所定の液固比となる浸漬液量を算出した。
- ④ 浸漬液を浸漬容器に③で算出した液量を添加した。
- ⑤ 所定期間浸漬後の浸漬液を、グローブボックス内においてディスミックフィルタ（孔径 0.45 μm）を用いてサンプル容器に採取した。分析試料をグローブボックスから取り出し、ICP-AES または ICP-MS を使用し、ホウ素、ヨウ素、鉛、亜鉛及びビスマスの濃度を分析した。

3) 試験結果と考察

炭酸イオンを添加したベントナイト平衡水中での 60 日までの規格化浸出量及び浸出率の結果を、それぞれ表 3.5.1-3 と表 3.5.1-4 に示す。また、NaHCO₃ 0.01M を添加したベントナイト平衡水中とベントナイト平衡水中での規格化浸出量の経時変化の比較を図 3.5.1-3 に、規格化浸出率の経時変化を図 3.5.1-4 に示す。NaHCO₃ 0.1M を添加したベントナイト平衡水中と模擬海水（0.55M NaCl+0.05M NaHCO₃）中での規格化浸出量の経時変化の比較を

図 3.5.1-5 に、規格化浸出率の経時変化を図 3.5.1-6 に示す。0.01M の NaHCO_3 を添加しても、ホウ素、ヨウ素、鉛の浸出量に大きな影響を及ぼさないが(図 3.5.1-3)、0.1M の NaHCO_3 を添加すると、0.05M の NaHCO_3 を含む模擬海水と同等以上浸出量(図 3.5.1-5 参照)となった。

初期炭酸イオン濃度とホウ素浸出量の関係を図 3.5.1-7 に、ヨウ素浸出量の関係を図 3.5.1-8 に示す。ベントナイト平衡水をベースにした浸漬液及び NaCl をベースにした浸漬液で、ホウ素、ヨウ素いずれの浸出量も、ほぼ同一直線上にプロットでき、炭酸イオンが、浸出量に影響を及ぼすことが示唆された。

炭酸イオンを添加したベントナイト平衡水中及び模擬海水中でのホウ素とヨウ素の浸出率の結果を図 3.5.1-9 示す。なお、炭酸イオンを添加しない場合のベントナイト平衡水中の炭酸イオン(IC)濃度は約 0.002M である。炭酸イオンの濃度にかかわらず、ホウ素とヨウ素は調和的に溶解しており、ベントナイト平衡水と同じ溶解挙動を示した。

Eh の経時変化は、図 3.5.1-10 に示すとおりである。いずれの浸漬液中でも Eh は 300mV 以下で還元雰囲気を保持している。pH の経時変化は図 3.5.1-11 に示すとおりであり、0.01M NaHCO_3 を添加した場合当初 9 付近であった pH が 10 程度まで上昇した。また、0.1M NaHCO_3 を添加した場合は、pH8.5 から 9.5 付近まで上昇した。従来のベントナイト平衡水では pH 10 程度であったが、炭酸塩を添加したことで、初期 pH に影響が現れている。

0.01M NaHCO_3 を添加したベントナイト平衡水中の IC の経時変化を図 3.5.1-12 に、0.1M NaHCO_3 を添加したベントナイト平衡水中の IC の経時変化を図 3.5.1-13 に示す。いずれの浸漬液中においても IC は、徐々に低下していた。

表 3.5.1-3 炭酸イオン添加ベントナイト平衡水中での浸出試験結果（規格化浸出量）

元素	浸漬期間 /日	規格化浸出量 / $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	
		ベントナイト平衡水 (NaHCO_3 0.01M)	ベントナイト平衡水 (NaHCO_3 0.1M)
ホウ素	14	4.9E+00	3.6E+01
	31	1.0E+01	8.4E+01
	60	1.4E+01	1.2E+02
ヨウ素	14	4.1E+00	3.1E+01
	31	9.5E+00	8.3E+01
	60	1.2E+01	1.0E+02
鉛	14	1.4E-02	1.3E-01
	31	6.1E-02	3.3E-01
	60	ND(1.3E-02)	1.7E-01
ビスマス	14	3.2E-01	1.2E+00
	31	8.9E-01	2.7E+00
	60	6.1E-01	2.3E+00
亜鉛	14	6.7E-01	3.0E+00
	31	6.6E-01	3.8E+00
	60	ND(5.4E-01)	2.6E+00

表 3.5.1-4 炭酸イオン添加ベントナイト平衡水中での浸出試験結果（規格化浸出率）

元素	浸漬期間 /日	規格化浸出率 / $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$	
		ベントナイト平衡水 (NaHCO_3 0.01M)	ベントナイト平衡水 (NaHCO_3 0.1M)
ホウ素	14	3.5E-01	2.6E+00
	31	3.3E-01	2.7E+00
	60	2.3E-01	2.0E+00
ヨウ素	14	2.9E-01	2.2E+00
	31	3.1E-01	2.7E+00
	60	1.9E-01	1.7E+00
鉛	14	1.0E-03	9.3E-03
	31	2.0E-03	1.1E-02
	60	ND(2.1E-04)	2.8E-03
ビスマス	14	2.3E-02	8.9E-02
	31	2.9E-02	8.6E-02
	60	1.0E-02	3.8E-02
亜鉛	14	4.8E-02	2.1E-01
	31	2.1E-02	1.2E-01
	60	ND(9.1E-03)	4.3E-02

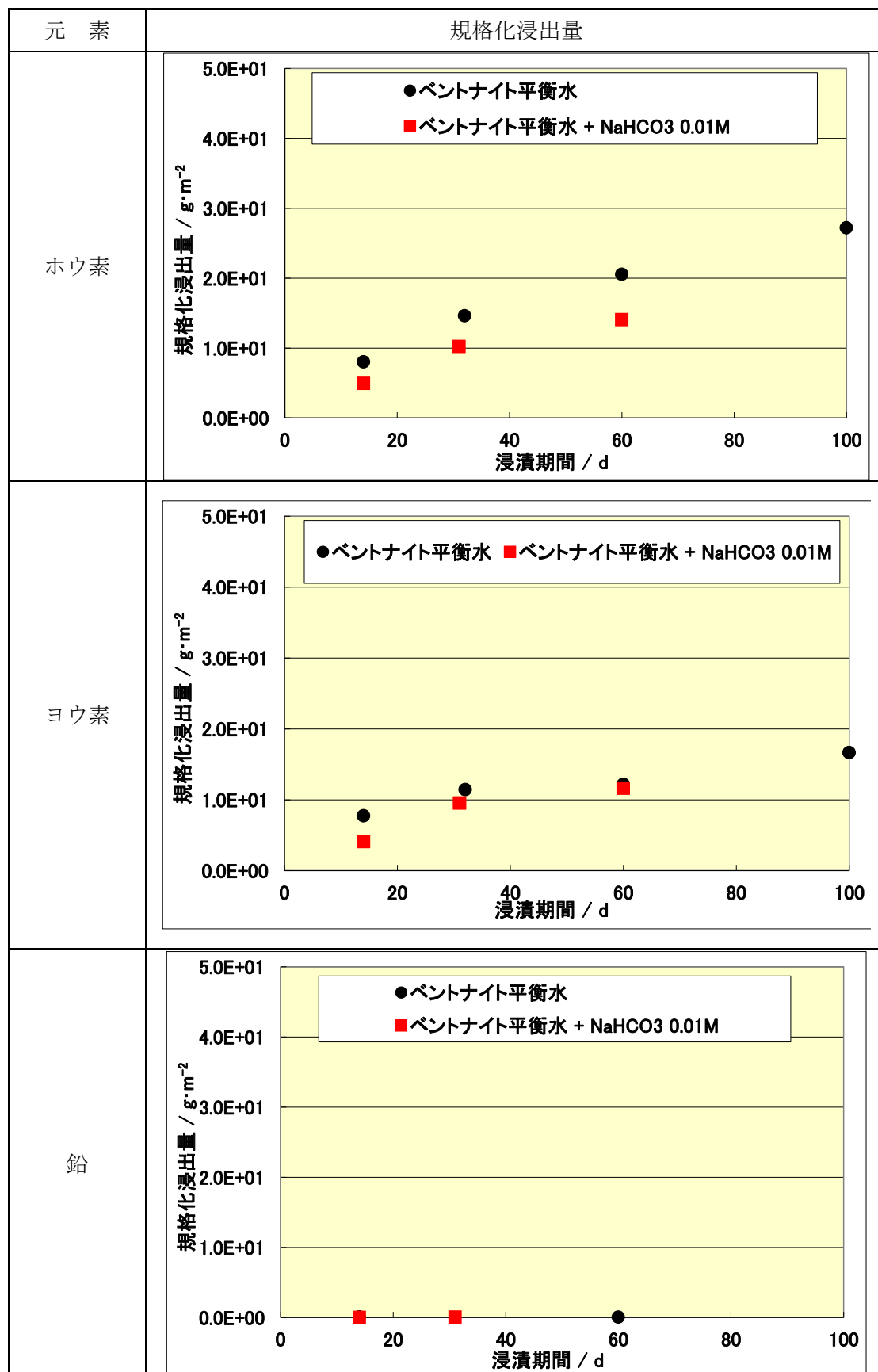


図 3.5.1-3 0.01M NaHCO_3 を添加したベントナイト平衡水中での規格化浸出量

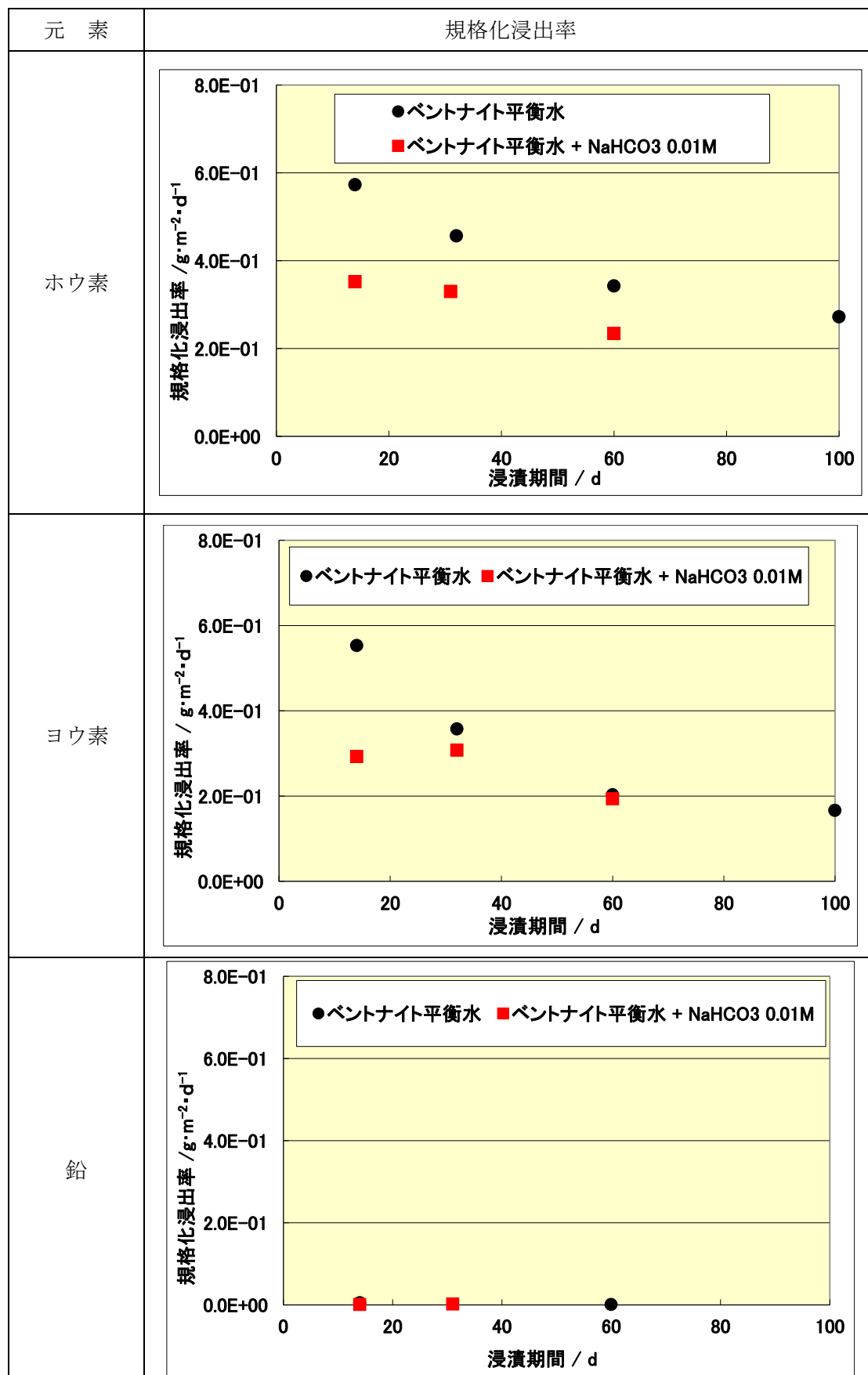


図 3.5.1-4 0.01M NaHCO_3 を添加したベントナイト平衡水中での規格化浸出率

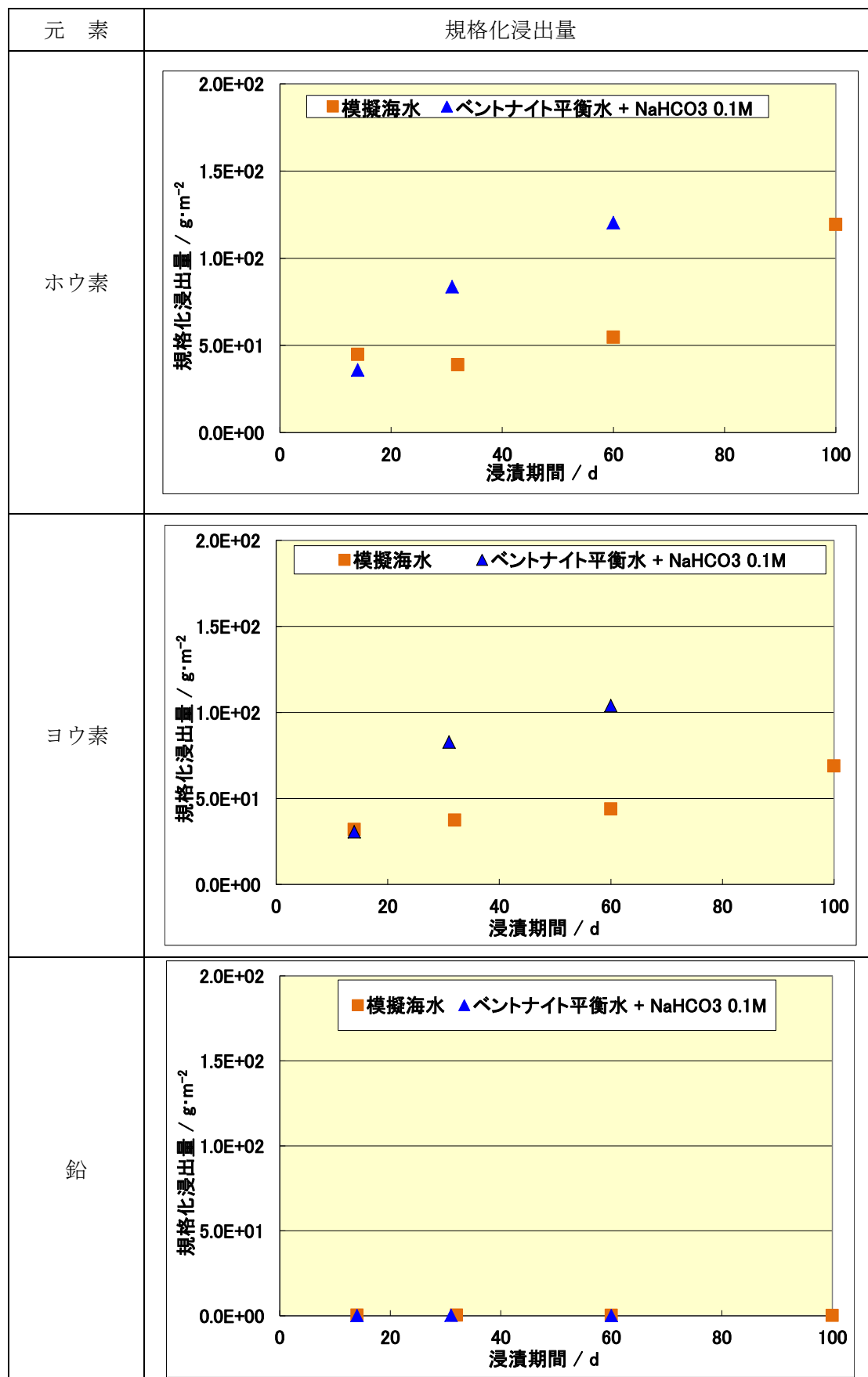


図 3.5.1-5 0.1M NaHCO₃を添加したベントナイト平衡水中での規格化浸出量

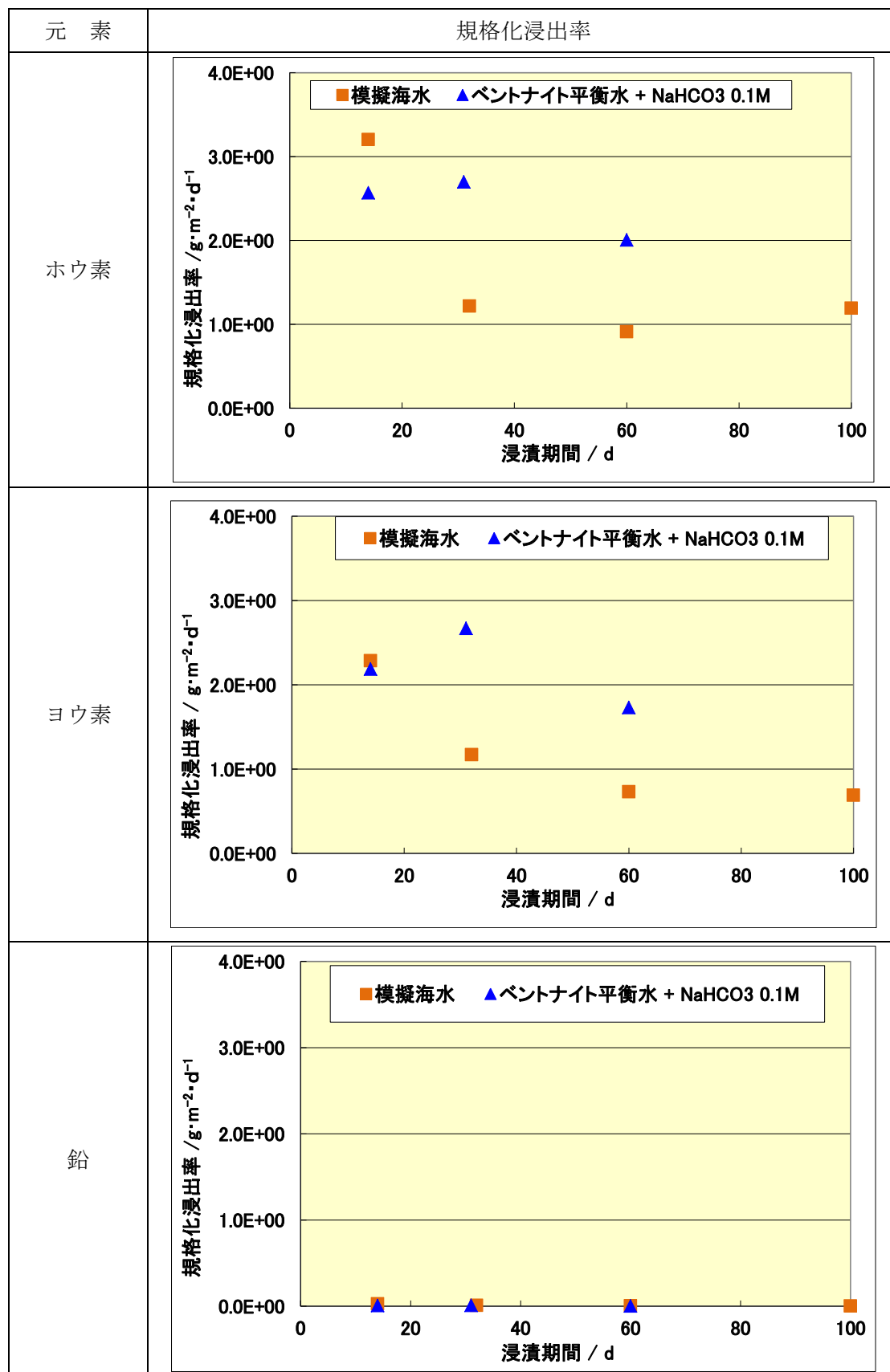


図 3.5.1-6 0.1M NaHCO₃を添加したベントナイト平衡水中での規格化浸出量

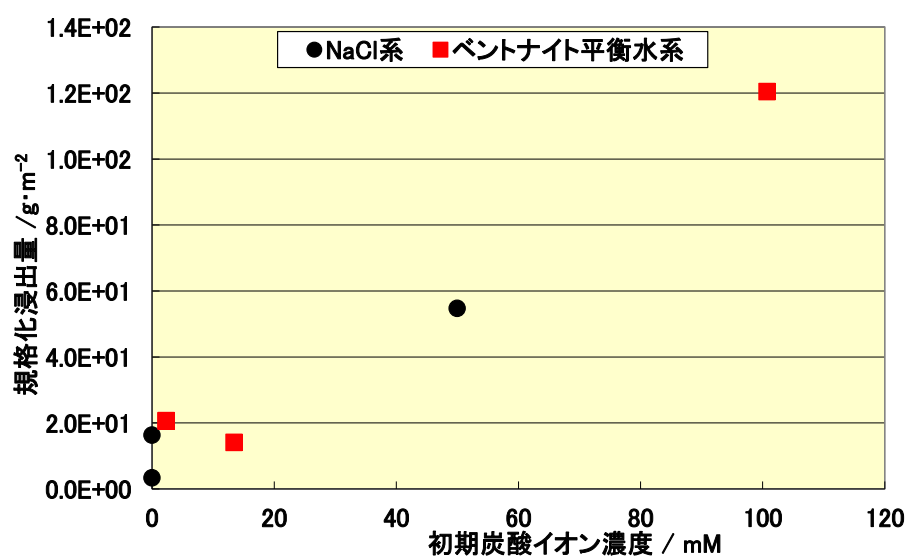


図 3.5.1-7 初期炭酸イオン濃度とホウ素浸出率の関係

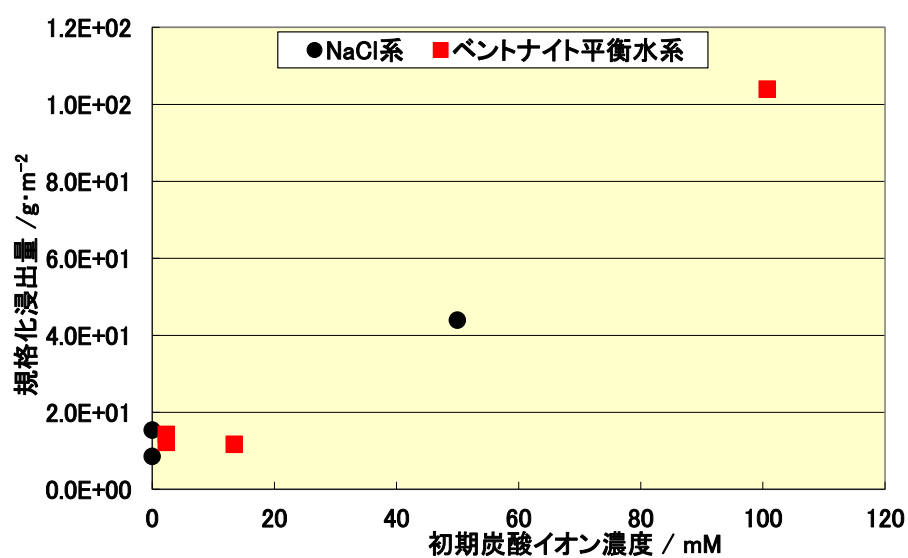


図 3.5.1-8 初期炭酸イオン濃度とヨウ素浸出率の関係

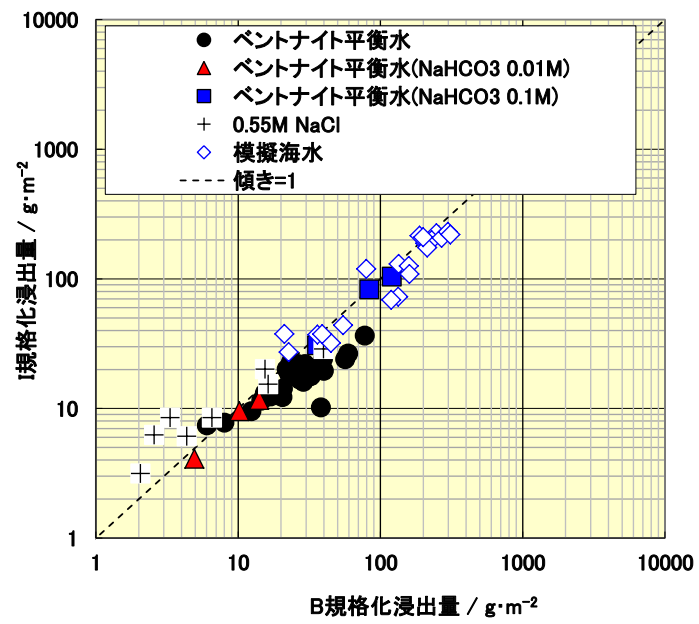


図 3.5.1-9 炭酸イオン影響試験結果（ホウ素とヨウ素の浸出量の比較）

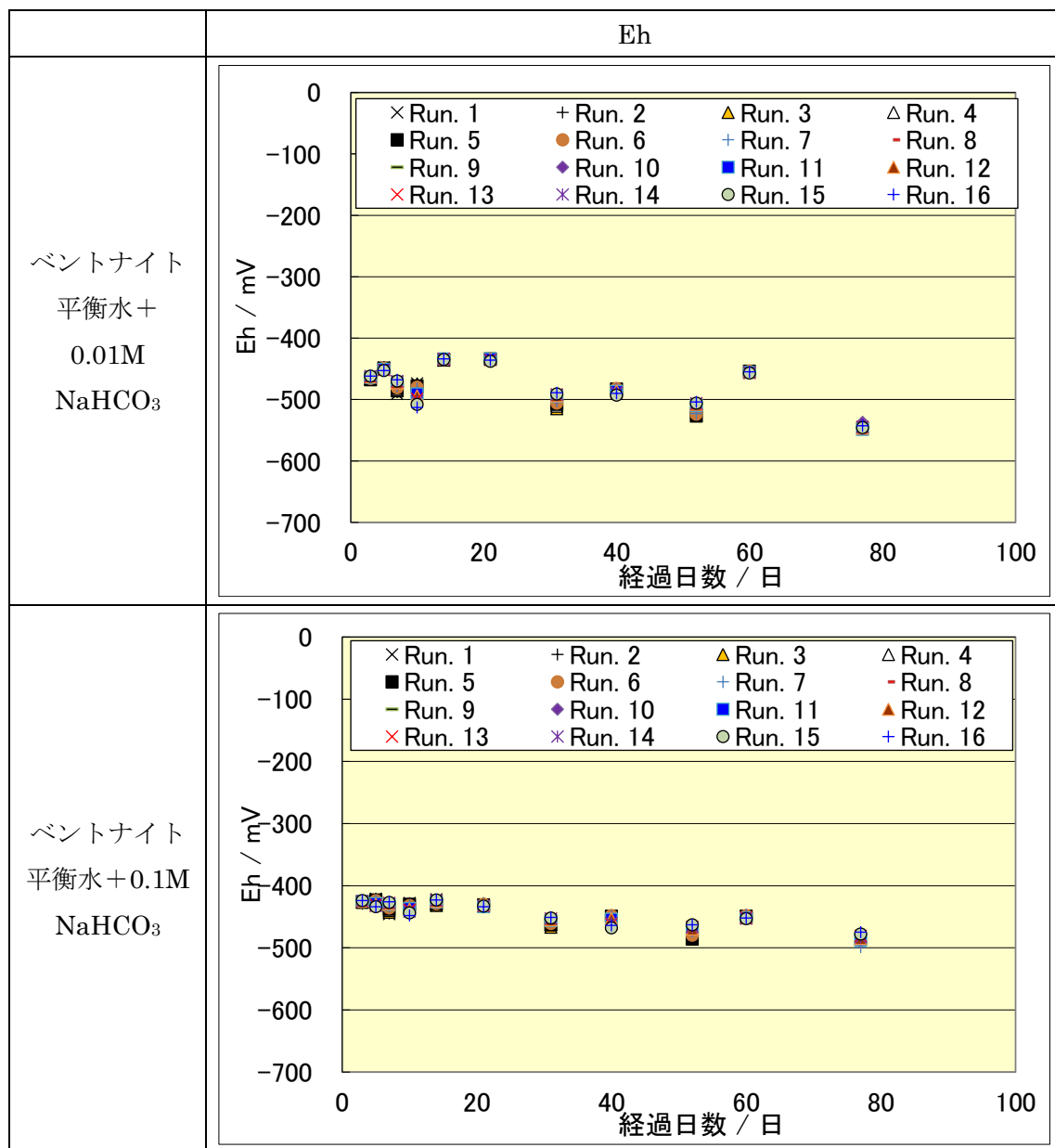


図 3.5.1-10 NaHCO₃を添加したベントナイト平衡水中におけるEh変化

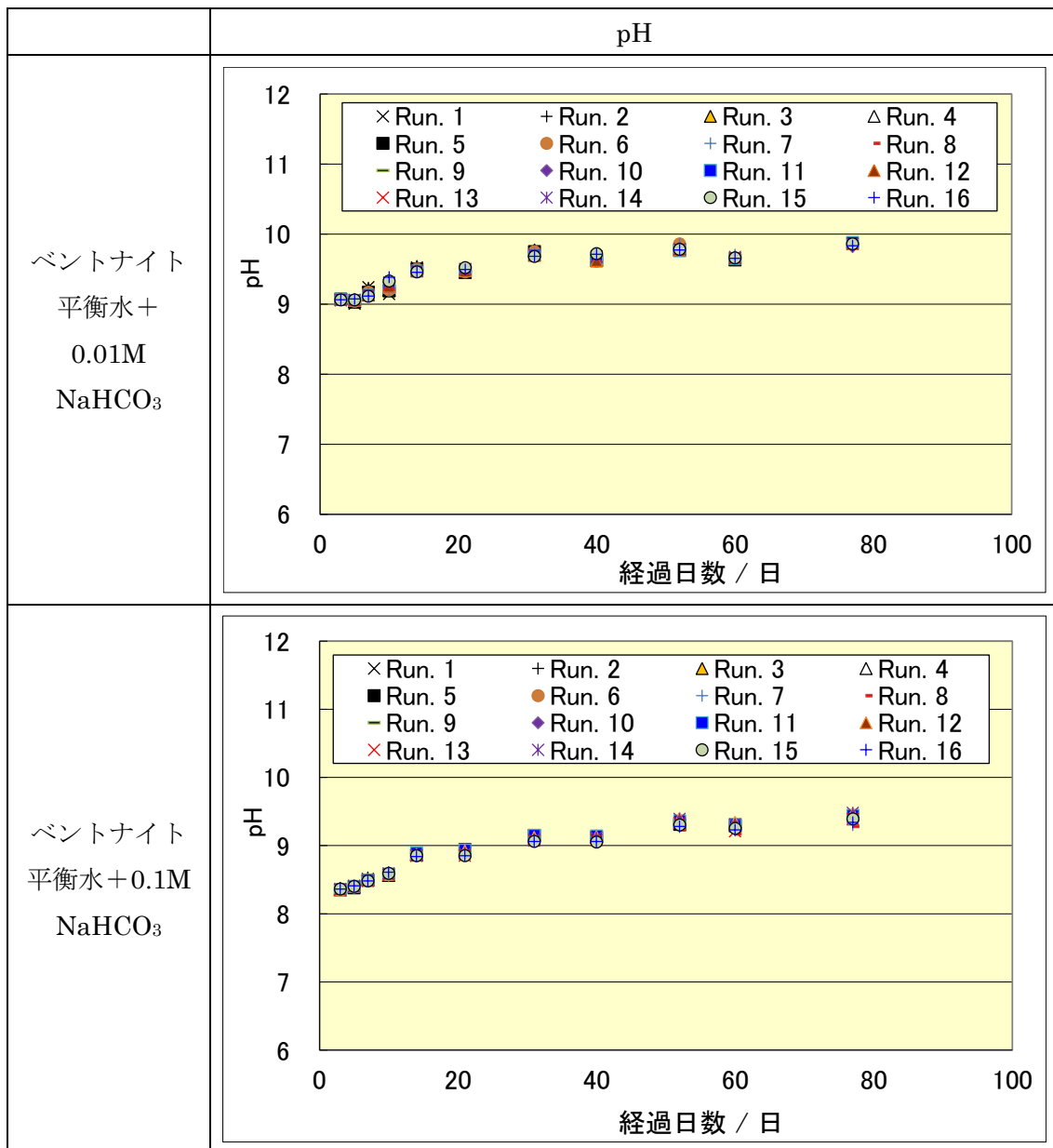


図 3.5.1-11 NaHCO₃を添加したベントナイト平衡水中におけるpH変化

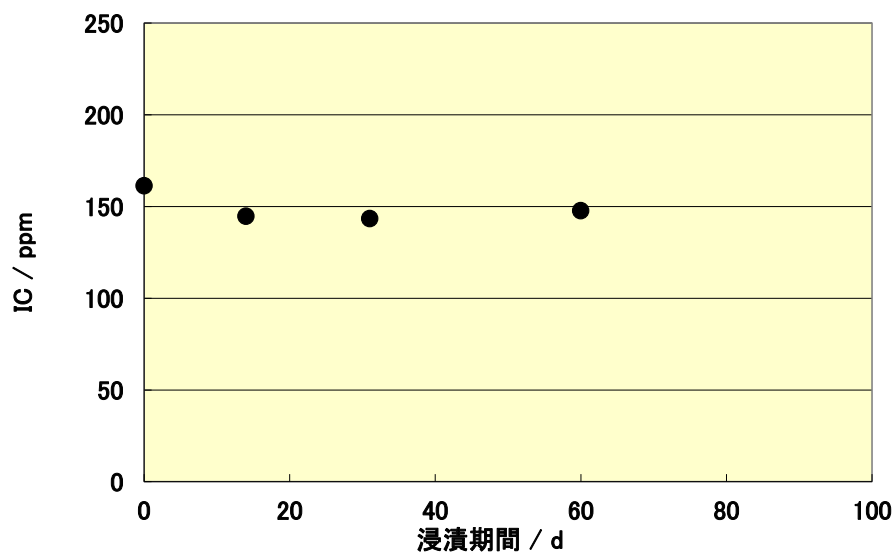


図 3.5.1-12 0.01M NaHCO_3 を添加したベントナイト平衡水中におけるIC変化

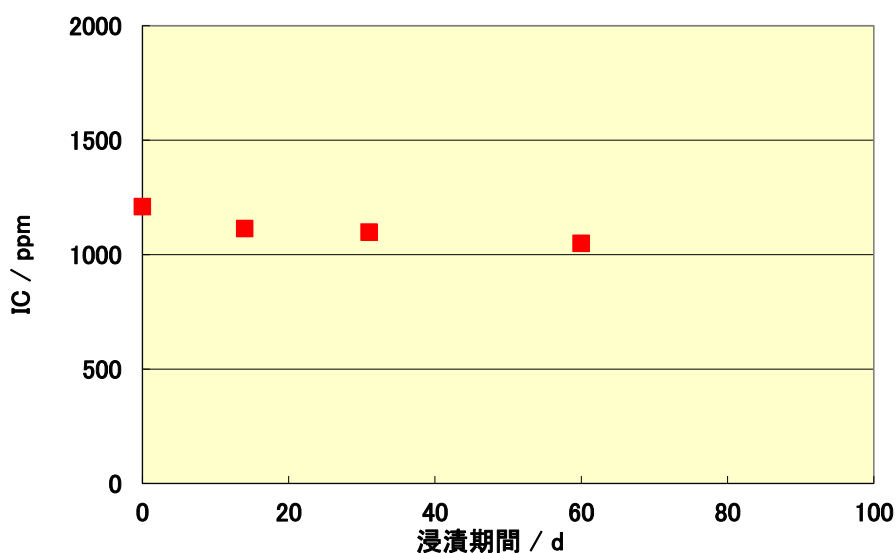


図 3.5.1-13 0.1M NaHCO_3 を添加したベントナイト平衡水中におけるIC変化

(3) 表面変質層の固相分析

平成 24 年度までは、降水系地下水を想定したベントナイト平衡水に浸漬した試料の固相分析を実施してきたが、本年度は海水中での影響を確認するため、模擬海水中での浸漬試料（浸漬期間：14, 30, 60, 120, 200, 400, 600, 800 日の中から選択）を使用し、表面変質層を STEM-EDS 及び XRD 分析し、その詳細を観察した。これにより、海水系地下水での炭酸イオン存在下での変質層の形成過程が観察でき、表面変質層の形成過程及ぼす炭酸イオンの影響を確認することができると考えられる。分析試料の一覧を図 3.5.1-9 示す。

表 3.5.1-5 模擬海水中で浸漬したXRD及びSTEM-EDS分析試料一覧

固化体形状	浸漬日数	浸漬液
20mm×10mm×5mm	14 日	模擬海水 (0.55M NaCl+ 0.055M NaHCO ₃)
	30 日	
	60 日	
	120 日	
	200 日	
	400 日	
	600 日	
	800 日	

1) 変質層の厚さ

模擬海水及びベントナイト平衡水に浸漬したガラス試料の SEM 画像と、SEM 画像から計測した変質層の厚さ及びホウ素の溶出量から計算した変質層の厚さの関係を図 3.5.1-14 に示す。いずれの浸漬液においても、SEM 画像と浸漬液の分析結果と整合的であることが確認された。

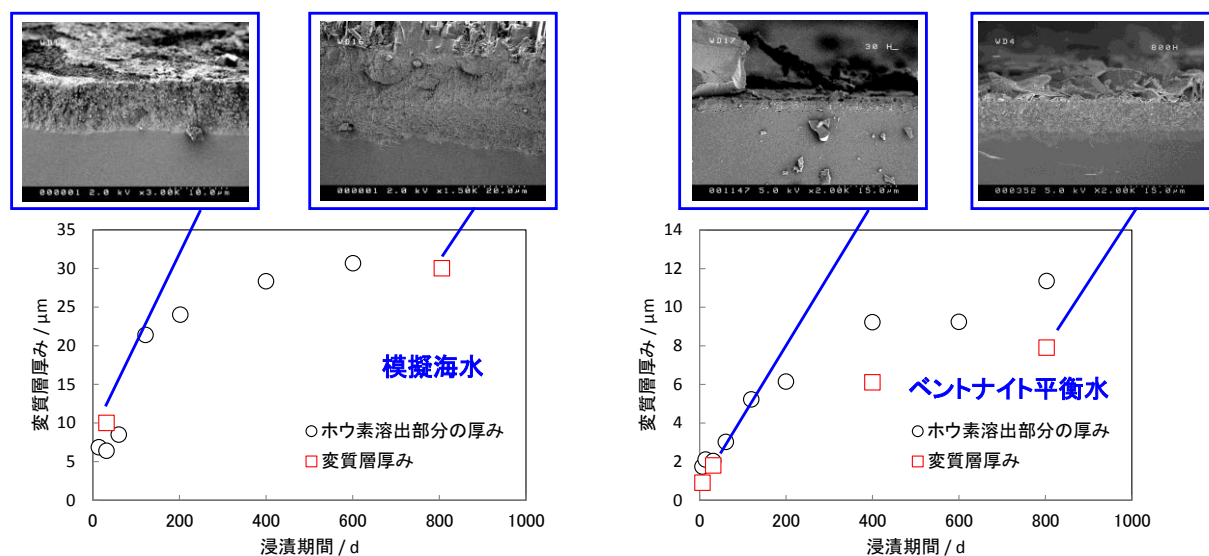


図 3.5.1-14 変質層のSEM画像と変質層の厚さ

2) 表面変質層の構造

模擬海水に浸漬した試料の変質層を観察した。模擬海水に 30 日浸漬後の変質層の XRD 結果を図 3.5.1-15、30 日及び 800 日浸漬後の SEM 画像を図 3.5.1-16 に示す。Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ (ヒドロセルサイト) ではなく、NaPb₂(CO₃)₂(OH)が形成されていることが確認された。また、その表面には、CaCO₃ (アラゴナイト) 及び亜鉛の炭酸塩が析出していた。

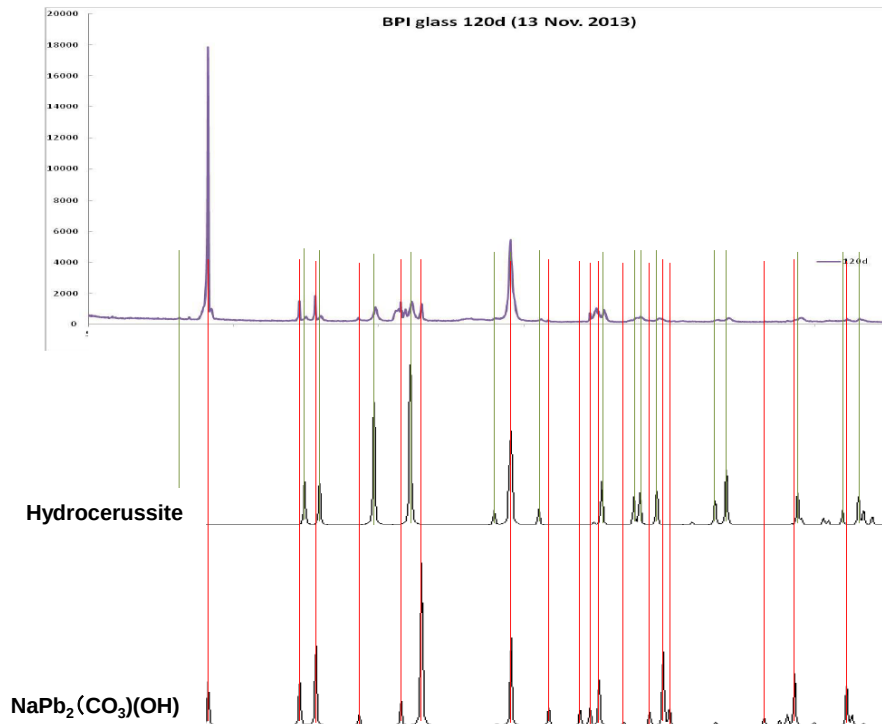
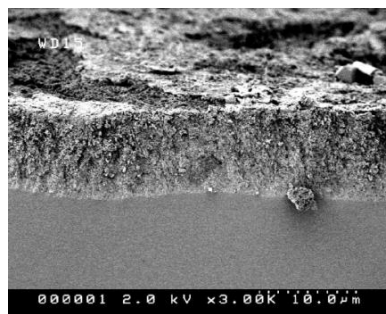
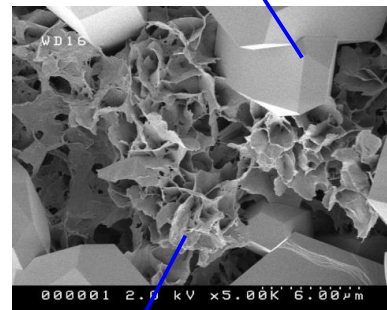
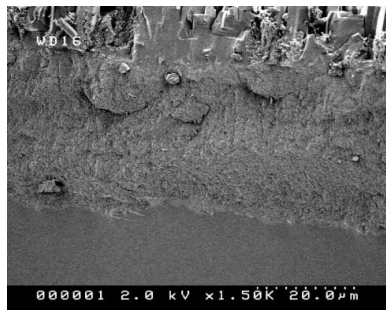


図 3.5.1-15 模擬海水に30日浸漬後の変質層のXRD

浸漬30日の変質層



浸漬800日の変質層のSEM



CaCO_3 (アラゴナイト)

亜鉛の炭酸塩

図 3.5.1-16 模擬海水に浸漬後の変質層のSEM画像

(4) マイクロ X 線 CT 観察

平成 24 年度は、X 線を透過させるため、試料の先端を 2mm φ 程度に細く加工した固化体を使用し、ベントナイト平衡水中で in-situ 観察を実施したが、変質層厚さがマイクロ X 線 CT 装置の解像度 (5μm) 以下であるため、変質層は検出されなかった。そのため、本年度もマイクロ X 線 CT を使用した in-situ 観察を継続実施した。

表 3.5.1-6 接液面の観察試験

項 目		条 件
固相ガラス		BPI ガラス固化体：先端を 2mm φ に加工
液 相	浸漬液	① ベントナイト平衡水 (クニゲル V1/イオン交換水= 1/50(g/ml), 1 ヶ月振とう)
	温 度	常 温
気 相		大気雰囲気
繰り返し(n)数, 全試験数		n = 1
分析項目		マイクロ X 線 CT スキャン

1) 試験条件

接液面の観察条件を表 3.5.1-7 に示す。X 線 CT 撮影では X 線源からファンビームを発生させ、被検体を設置した試料テーブルが 360° 回転し、検出器にて再構成データを得る。そのため、試料形状によっては撮影方向により X 線透過距離が大幅に異なる場合があり、画像中にアーチファクトが出現することがある。本試験ではアーチファクトの出現を抑えるため、X 線透過距離が回転角度によらず常に一定となるよう円柱状に加工した。BPI ガラス固化体の形状及び外観を、それぞれ図 3.5.1-17、図 3.5.1-18 に示す。この BPI ガラス固化体を固定するためのガイドを設置したアクリル製の円筒容器（図 3.5.1-19 参照）に BPI ガラス固化体を入れ、所定量のベントナイト平衡水を入れて密閉し、所定期間ごとに X 線 CT で接液面の観察を行うとともに、浸漬終了後の固化体について、STEM-EDS 及び XRD で変質層を分析した。

X 線 CT の観察条件として、X 線透過能力を高め、カップリングの影響を小さくするため、X 管電圧を最大である 130kV とした。さらに得られる CT 画像のコントラストを大きくするため、X 管電流を最大値である 62μA とした。X 線管から発生した X 線のうち、撮影には不要な X 線はコリメーターによりカットし、撮影誤差の原因となる散乱 X 線の発生を防いだ。

表 3.5.1-7 接液面の観察試験

項 目		条 件
固相ガラス		BPI ガラス固化体
液 相	浸漬液	① ベントナイト平衡水 (クニゲル V1/イオン交換水= 1/50(g/ml), 1 ヶ月振とう)
	温 度	常 温

項 目	条 件
気 相	大気雰囲気
試験期間	30 日, 60 日, 120 日, 150 日
繰り返し(n)数	n = 1
分析項目	マイクロ X 線 CT スキャン

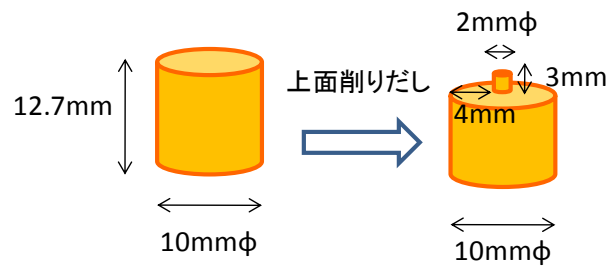


図 3.5.1-17 X線CT用試料の加工



図 3.5.1-18 X線CT撮像に用いた固化体の外観



図 3.5.1-19 X線 CT 撮像に用いた容器の外観

2) 試験結果と考察

浸漬開始直後の写真と X 線 CT 画像を図 3.5.1-20 に示す。また、浸漬開始から 180 日後、210 日後及び 240 日後の供試体の写真と X 線 CT 画像を図 3.5.1-21 に示す。240 日目までの X 線 CT 画像からは、接液面に顕著な変化が認められなかった。その理由として以下の可能性が考えられる。

- ① BPI ガラス固化体は高密度（6.7 kg/L）であるために、X 線吸収係数が高く、試料内部まで十分に X 線が透過しなかった。そのため、再構成画像のコントラストが小さくなってしまい、変質層と未変質層のコントラストに差が生じず、変質を観察することができなかったと考えられる。
- ② 変質層と未変質層の密度に差が生じなかったため、CT 画像からは変化を捉えることができなかった。
- ③ 変質層の厚さが X 線 CT 分解能以下であったために検出されなかった。

FE-SEM により変質層の厚みを観察したところ、200 日目で約 $5\mu\text{m}$ であった。そのため、実験開始から 240 日目までの変質層厚さは $5\mu\text{m}$ 程度と推察される。本観察に使用している X 線 CT 装置の分解能は $5\mu\text{m}$ であることから、上記変質層を明確に観察できなかったものと推測される。したがって、上記 1 の可能性は否定できないものの、変質層の発達が非常に遅く、観察に十分な変質層の発達が認められなかったため、接液面に顕著な変化が認められなかったものと考えられる。

一方、400 日目以降の試料では、これまでのデータから外挿して $6\mu\text{m}$ 程度の変質層の発達が予測されるため、400 日目以降に CT 観察を予定している。

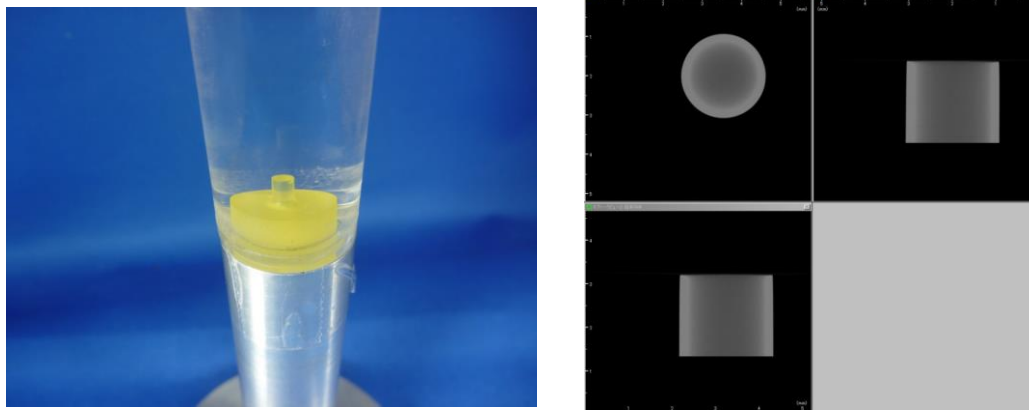


図 3.5.1-20 浸漬開始直後のX線CT画像

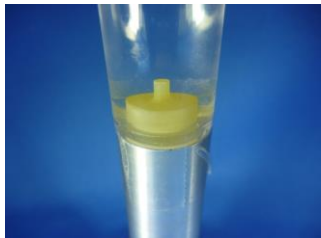
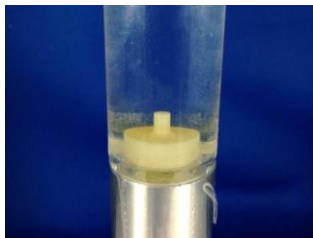
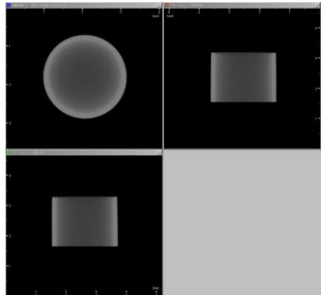
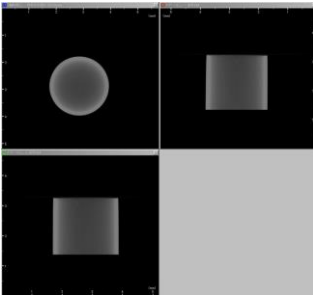
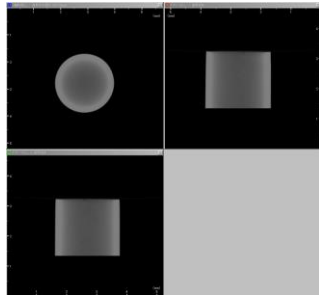
経過日数	180 日	210 日	243 日
写真			
X線 CT 画像			

図 3.5.1-21 浸漬後のXせんCT画像の経時変化

3.5.2 長期浸漬試験

BPI ガラス固化体はセメント系材料を使用せず、ベントナイト系緩衝材を使用した処分施設を想定していることから、模擬緩衝材間隙、降水系地下水と海水系地下水に関する長期浸漬試験データ（800 日）を蓄積・整備するため、浸漬試験を実施中である。平成 23 年度までに、小型試験体及び 0.5L ガラス固化体の 800 日までの浸漬データを取得し、両固化体で浸漬データに大きな差異はないことを確認している。また、平成 24 年度に 2.5L ガラス固化体について、400 日までの浸漬データを取得した。

平成 25 年度は、引き続き 2.5L ガラス固化体の 600 日及び 800 日の浸漬データを取得する。また、これと並行して 2,000 日の長期浸漬試験データを取得するための浸漬試験を継続実施した。

(1) 試験条件

BPI ガラス固化体の長期浸漬試験条件は、表 3.5.2-1 に示すとおりである。

表 3.5.2-1 2.5L ガラス固化体を使用した長期浸漬試験

項 目		条 件
固液比		10 mL/g
固相	ガラス	約 1×2×0.5 cm (約 7g)
液相	浸漬液	① ベントナイト平衡水 (クニゲル V1/イオン交換水 = 1/50 : 1 ヶ月浸漬) ② Ca(OH) ₂ 溶液 (pH9) ③ 模擬海水 (0.55M NaCl+0.05M NaHCO ₃) (浸漬液量 : 約 70 mL)
	pH	降水系地下水 (pH =9) については、定期的に pH を測定し、pH が低下している場合は、浸漬液に Ca(OH) ₂ を添加して pH を調整する。
	温 度	室 温
	初期 Eh/還元剤	−300〜−200mV/電解鉄(浸漬液量の約 1wt%添加)
気相		低酸素雰囲気
試験期間		100 日, 200 日, 400 日, 600 日, 800 日
繰り返し(n)数		n=2, 全 30 サンプル (=期間 5×繰り返し 2×浸漬液 3)
分析項目		液相 : I, B, Pb, Zn, Bi, Fe, pH*, Eh*

* : pH, Eh は定期的に測定する。その他の分析項目は試験期間終了後に実施する。

(2) 試験結果及び考察

2.5L 固化体の 800 日までの規格化浸出量の経時変化を表 3.5.2-2 と図 3.5.2-1 に、規格化浸出率の経時変化を表 3.5.2-3 と図 3.5.2-2 に示す。小型試験体と 0.5L 固化体の長期試験の結果に重ねて示すが、既往の小型試験体や 0.5L 固化体の浸漬試験結果と整合的である。

Eh の経時変化は、図 3.5.2-3 に示すとおりである。いずれの浸漬液中でも Eh は-300mV 以下で還元雰囲気を保持している。pH の経時変化は図 3.5.2-4 に示すとおりであり、ベントナイト平衡水では pH 10、Ca(OH)₂ 溶液では pH 9、模擬海水では pH 9.5~10 で安定している。

これまで実施した長期浸漬試験における、ベントナイト平衡水中及び模擬海水中長期試験におけるホウ素とヨウ素の溶解挙動の比較結果を、図 3.5.2-5 に示す。2.5L 固化体も、ホウ素とヨウ素は調和的溶解しており、固化体作製のスケールアップによる、溶解挙動の差は認められない。Ca(OH)₂ 溶液中での結果を、図 3.5.2-6 に示すが、これまでの結果と同様にヨウ素の溶解は抑制され、非調和的に溶解していた。

表 3.5.2-2 2.5L固化体の長期浸漬試験結果（規格化浸出量）

元素	浸漬期間 /日	規格化浸出量 / $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$		
		ベントナイト平 衡水	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	模擬海水
ホウ素	100	2.7E+01	1.3E+02	1.2E+02
	202	2.9E+01	1.4E+02	1.6E+02
	400	3.4E+01	1.7E+02	1.9E+02
	601	4.0E+01	2.1E+02	2.0E+02
	806	4.4E+01	2.4E+02	2.2E+02
ヨウ素	100	1.7E+01	ND(4.4E+00)	6.9E+01
	202	1.6E+01	ND(4.4E+00)	1.1E+02
	400	2.0E+01	4.8E+00	2.2E+02
	601	1.9E+01	3.5E+01	2.1E+02
	806	2.3E+01	2.7E+01	2.1E+02
鉛	100	ND(1.3E-02)	9.3E+00	2.5E-01
	202	ND(1.3E-02)	4.2E+01	2.7E-01
	400	4.3E-02	4.9E+01	1.2E-01
	601	ND(1.3E-02)	9.7E-01	2.0E-01
	806	ND(1.3E-02)	ND(1.3E-02)	ND(1.3E-02)
ビスマス	100	8.6E-01	4.1E+00	6.2E-01
	202	3.2E-01	1.6E+01	3.2E-01
	400	1.8E+00	8.3E+01	3.3E-01
	601	6.9E-01	7.3E-01	7.4E-01
	806	ND(2.9E-01)	ND(2.9E-01)	1.4E+00
亜鉛	100	ND(5.4E-01)	1.0E+00	ND(5.4E-01)
	202	ND(5.4E-01)	2.9E+00	ND(5.4E-01)
	400	ND(5.4E-01)	2.2E+00	5.7E-01
	601	ND(5.4E-01)	1.3E+00	ND(5.4E-01)
	806	ND(5.4E-01)	ND(5.4E-01)	ND(5.4E-01)

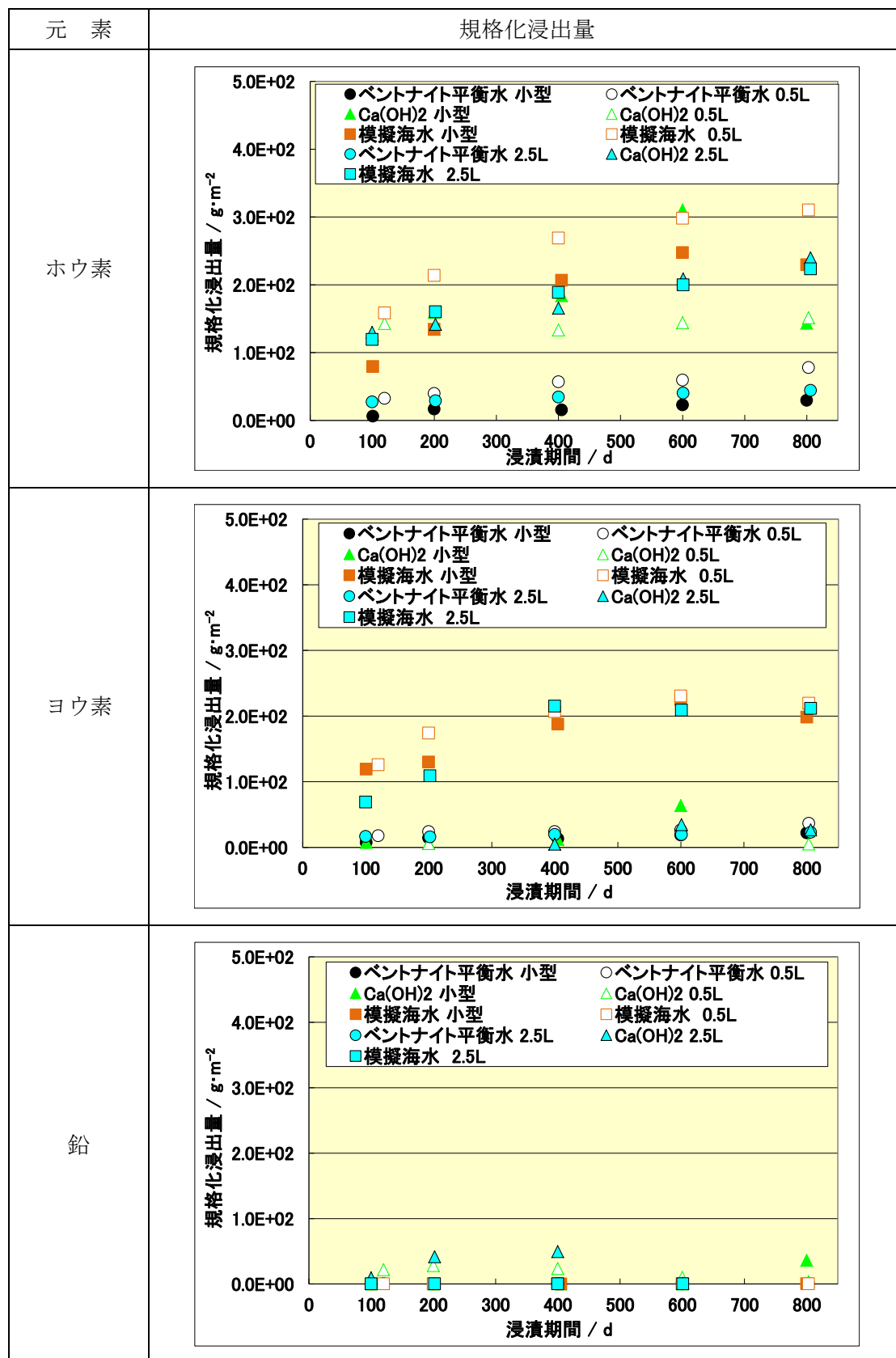


図 3.5.2-1 2.5L固化体の長期浸漬試験における各元素の規格化浸出量

表 3.5.2-3 2.5L固化体の長期浸漬試験結果（規格化浸出率）

元素	浸漬期間 /日	規格化浸出率 / $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$		
		ベントナイト平 衡水	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	模擬海水
ホウ素	100	2.7E-01	1.3E+00	1.2E+00
	202	1.4E-01	7.0E-01	7.9E-01
	400	8.6E-02	4.1E-01	4.7E-01
	601	6.7E-02	3.5E-01	3.3E-01
	806	5.5E-02	3.0E-01	2.8E-01
ヨウ素	100	1.7E-01	ND(4.4E-02)	6.9E-01
	202	7.9E-02	ND(2.2E-02)	5.4E-01
	400	4.9E-02	1.2E-02	5.4E-01
	601	3.2E-02	5.8E-02	3.5E-01
	806	2.8E-02	3.3E-02	2.6E-01
鉛	100	ND(1.3E-04)	9.3E-02	2.5E-03
	202	ND(6.2E-05)	2.1E-01	1.3E-03
	400	1.1E-04	1.2E-01	2.9E-04
	601	ND(2.1E-05)	1.6E-03	3.4E-04
	806	ND(1.6E-05)	ND(1.6E-05)	ND(1.6E-05)
ビスマス	100	8.6E-03	4.1E-02	6.2E-03
	202	1.6E-03	7.8E-02	1.6E-03
	400	4.5E-03	2.1E-01	8.1E-04
	601	1.1E-03	1.2E-03	1.2E-03
	806	ND(3.6E-04)	ND(3.6E-04)	1.7E-03
亜鉛	100	ND(5.4E-03)	1.0E-02	ND(5.4E-03)
	202	ND(2.7E-03)	1.4E-02	ND(2.7E-03)
	400	ND(1.3E-03)	5.4E-03	1.4E-03
	601	ND(9.0E-04)	2.2E-03	ND(9.0E-04)
	806	ND(6.7E-04)	ND(6.7E-04)	ND(6.7E-04)

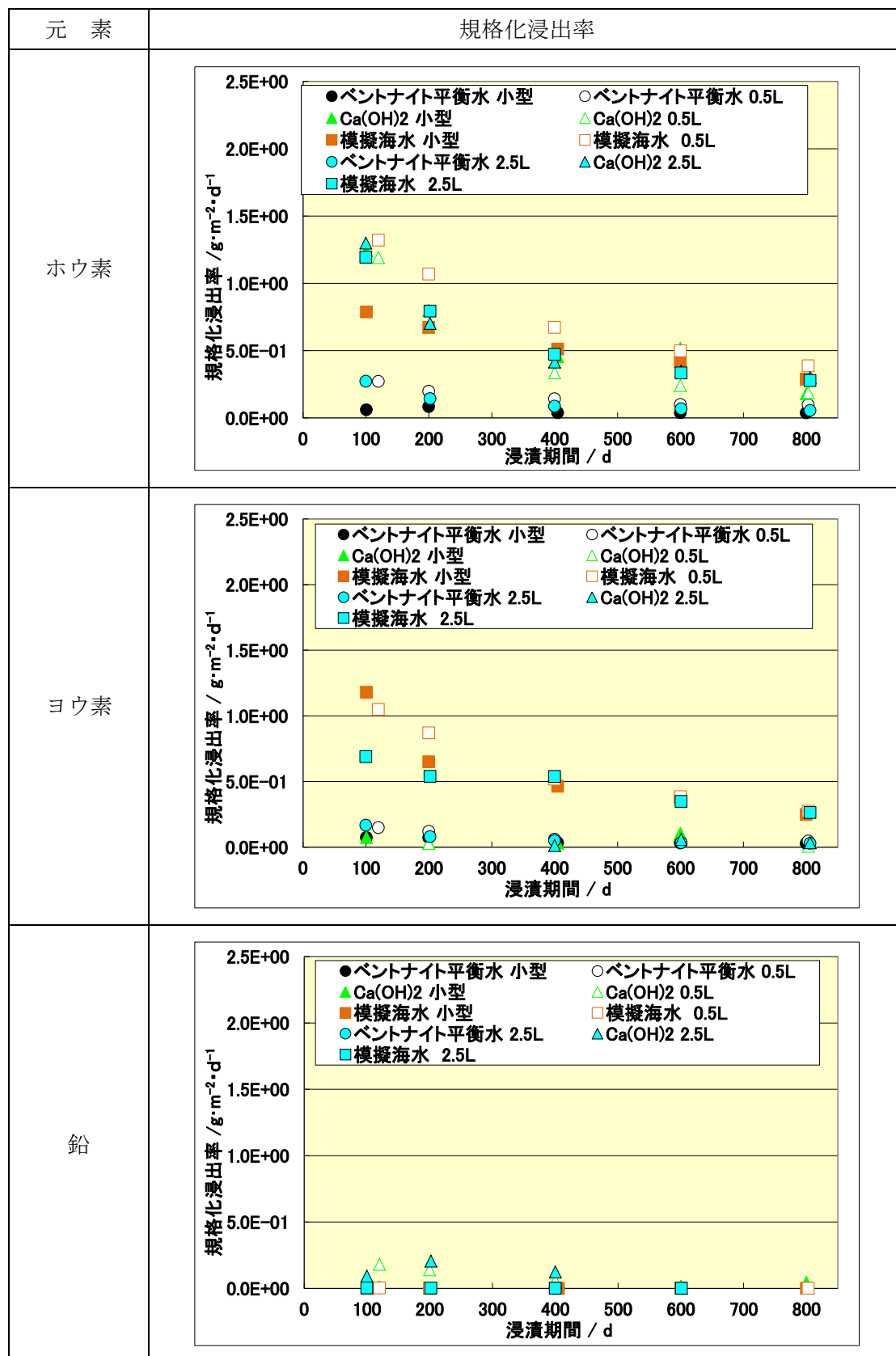


図 3.5.2-2 2.5L固化体の長期浸漬試験における各元素の規格化浸出率

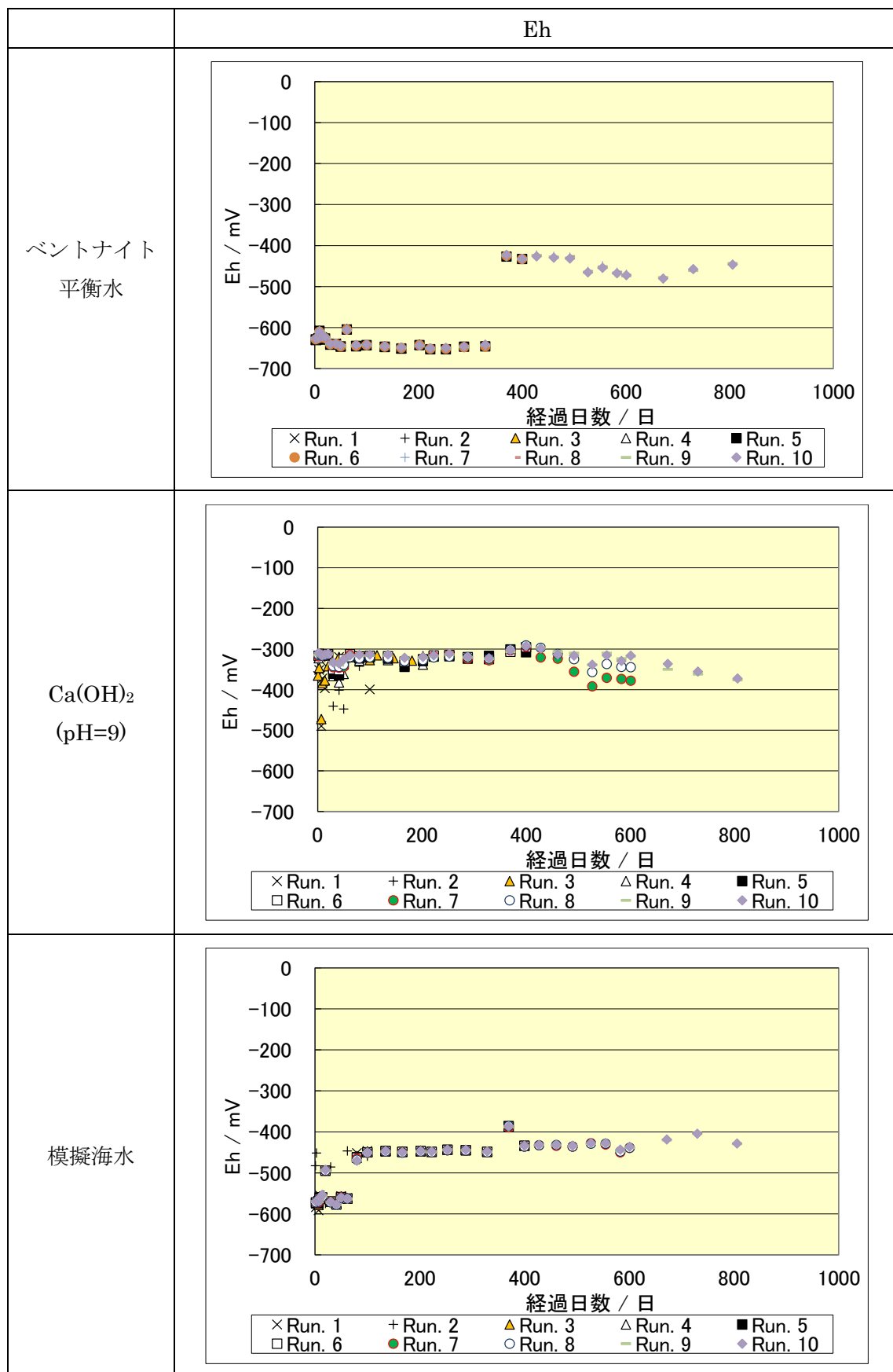


図 3.5.2-3 2.5L固体体の長期浸漬試験におけるEh変化

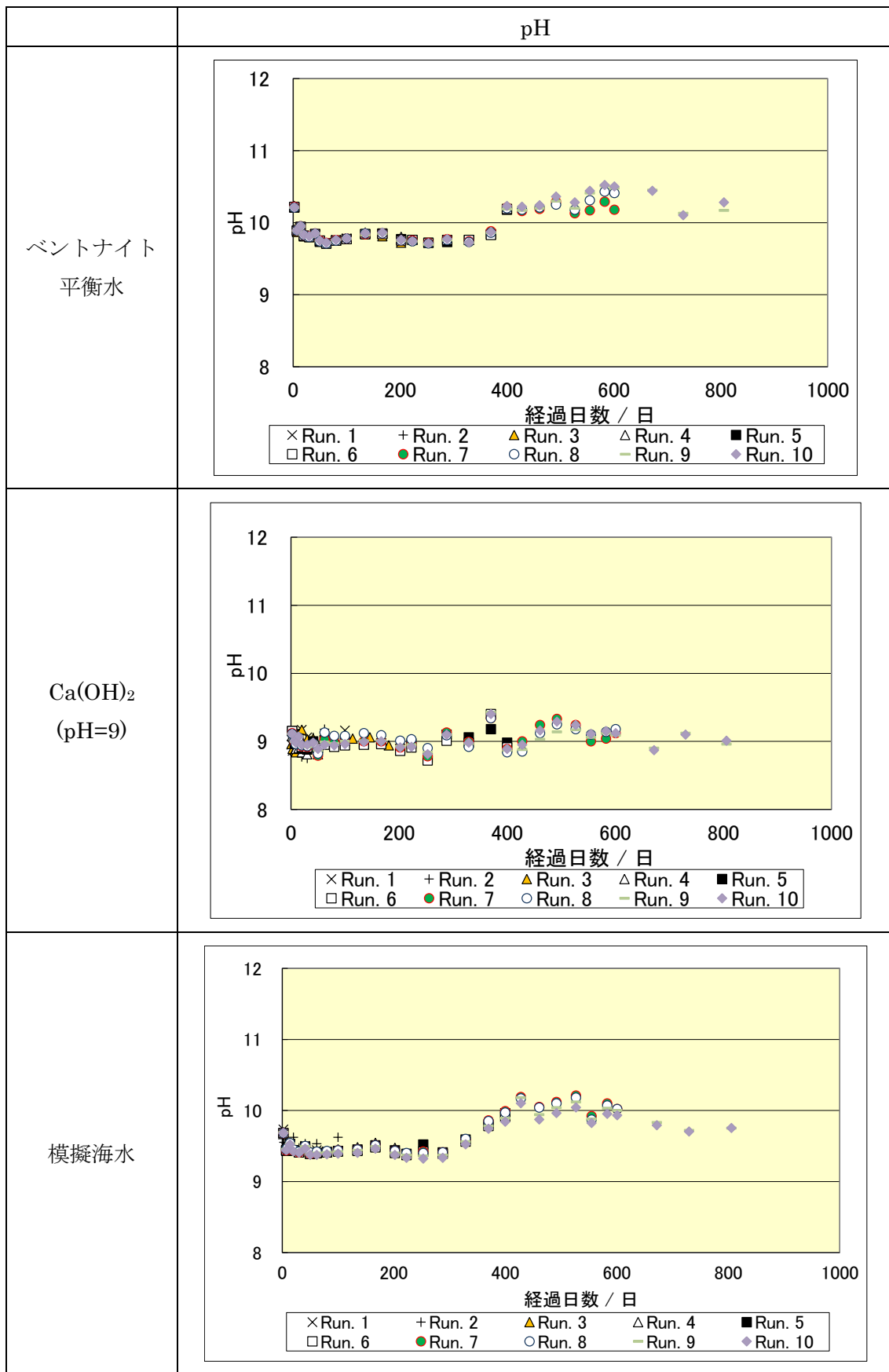


図 3.5.2-4 2.5L固体の長期浸漬試験におけるpH変化

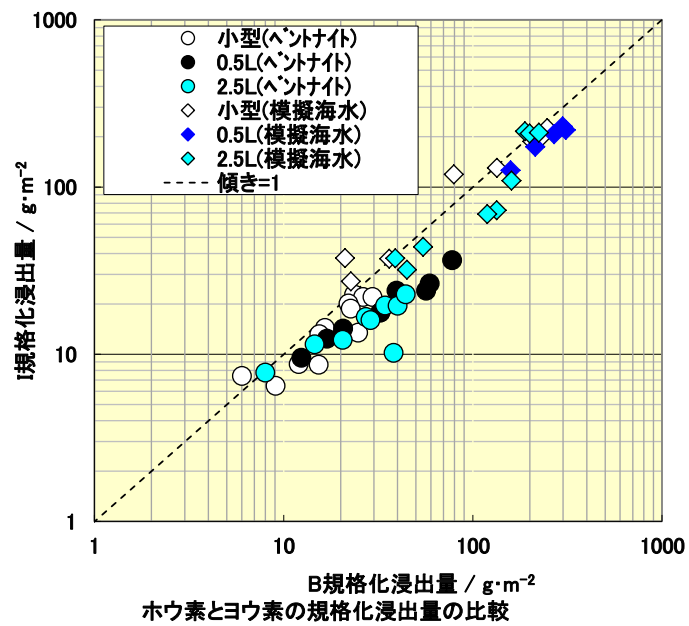


図 3.5.2-5 ホウ素とヨウ素の浸出量の比較
(浸漬液：ベントナイト平衡水及び模擬海水)

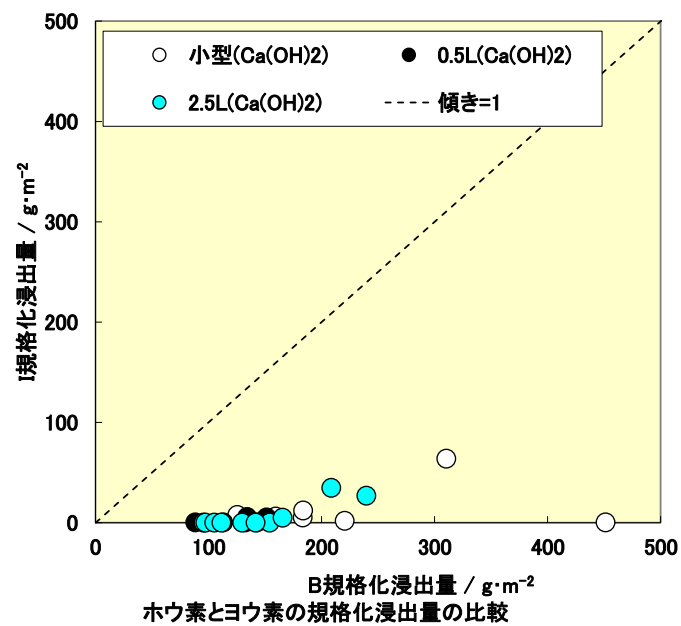


図 3.5.2-6 ホウ素とヨウ素の浸出量の比較
(浸漬液： $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pH=9))

3.6 BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルの検討

平成 24 年度までに、変質層形成過程における MC シミュレーションのガラス寿命評価への適用性について検討し、変質層厚さを指標とした寿命評価に適用可能であることが示唆された。

平成 25 年度は、MC シミュレーションの高度化を図る。初期配置について、これまでは成分組成を反映したランダム配置となっていたものを、既述の RMC 法で再現した構造を取り込み、本研究全体としての成果をより有機的に統合する。また、これまでは主要元素の基本構成単位

(Pb(4)/Pb(5)、B(3)/B(4)など) ごとの乖離の有無を判定していたものを結合単位ごとに順次乖離を判定するアルゴリズムに変更することを試みる。

また、性能評価モデルを構築する上で MC シミュレーション以外に必要となる構成要素を抽出するとともに、構成要素間の相互補完的な組み合わせ方法について検討する。

3.6.1 解析モデルの改良

平成 24 年度までの解析モデルは、ガラスを構成する結合数 4 及び 5 の PbO と結合数 3 及び 4 のホウ酸 (B3、B4) の分子をその組成に従ってランダムに立方格子の上に配置し、各分子は分子間の結合数や結合パラメータ・溶解速度定数等から求まる確率で溶解し、溶液中の濃度と沈殿速度定数で定まる確率で沈殿するモデルであった。平成 25 年度は、初期状態設定及び溶解過程に関して、モデルの改良を検討した。また、解析プログラムの高速化も実施した。

モデル上の主な特徴は、以下のとおりである。解析のフローを図 3.6.1-1 に示す。

- ①扱える分子：結合数 4 及び 5 の PbO と結合数 3 及び 4 のホウ酸 (B3、B4) とする。
- ②結合パラメータ：各分子にそれぞれ結合パラメータを与えることができる。
- ③結合の乖離：成分単位ごと (複数の結合が同時に解離する) ではなく結合単位ごとに順次乖離を判定する。
- ④再沈殿：沈殿した Pb 成分は、最大 4 結合まで、変質層中の成分と同時に結合する。
- ⑤一旦乖離した結合の再結合は考慮しない。ただし、再沈殿成分との結合は考慮する。

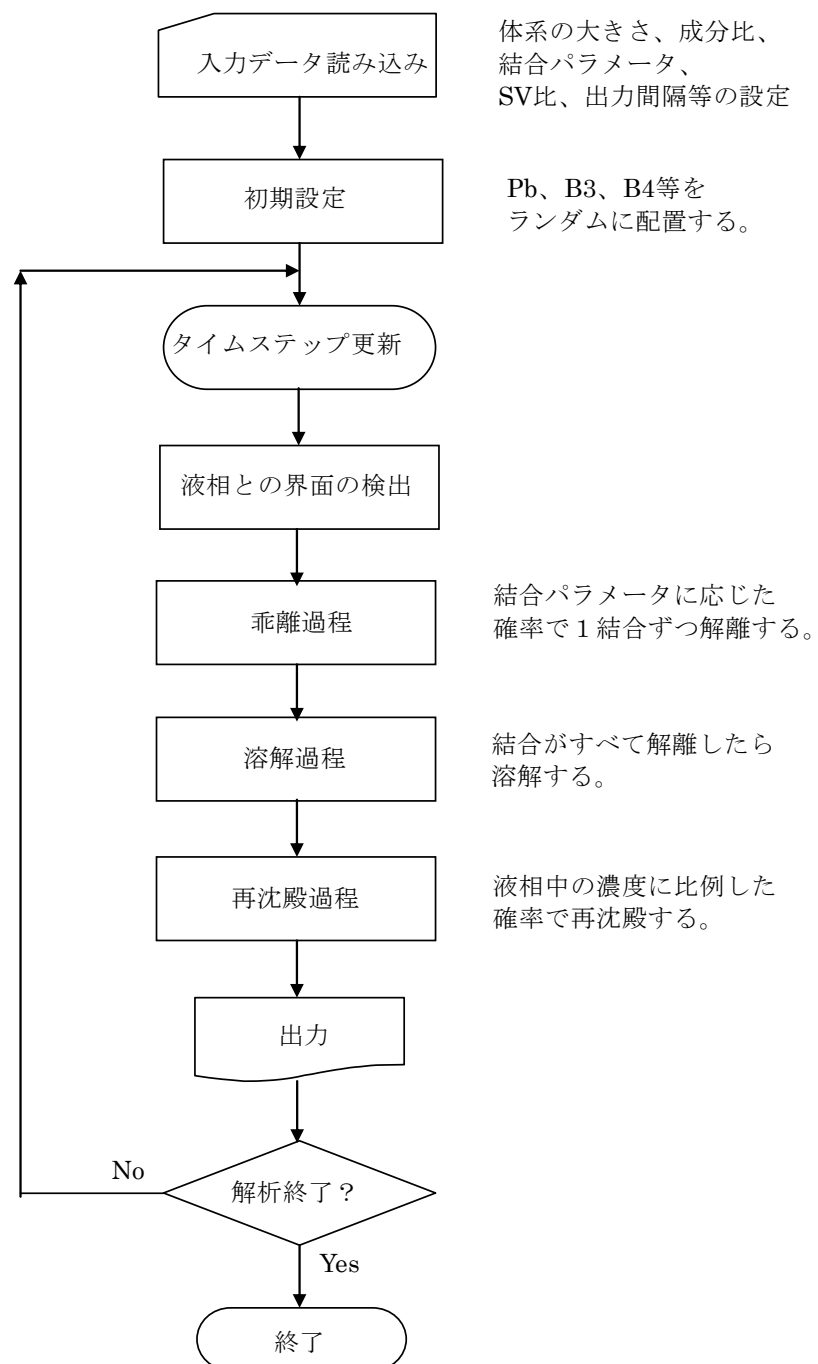


図 3.6.1-1 変質層形成過程のMonte Carloシミュレーションのフローチャート

(1) 初期設定

昨年度までは、図 3.6.1-2 に示すように、ガラスを構成する結合数 4 及び 5 の PbO と結合数 3 及び 4 のホウ酸 (B3、B4) の分子をその組成に基づき、ランダムに立方格子に配置していた。本年度は、リバースモンテカルロシミュレーション (RMC) の計算結果 (図 3.6.1-2 参照) を初期状態に反映する可能性及び問題点について検討した。

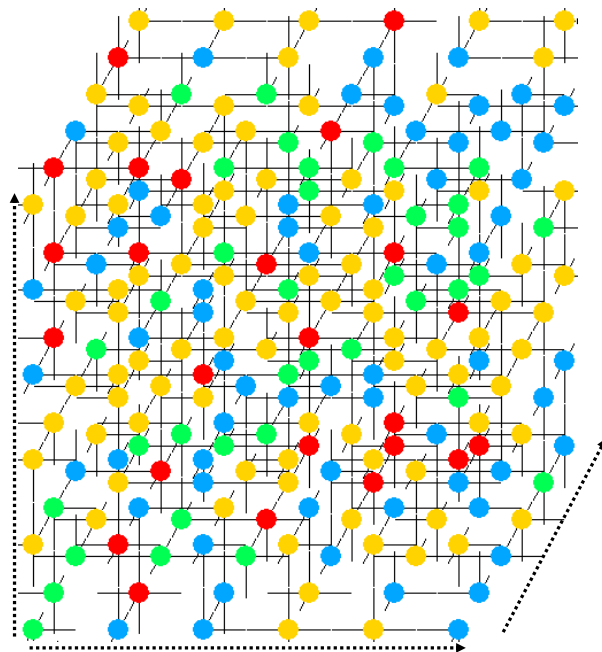
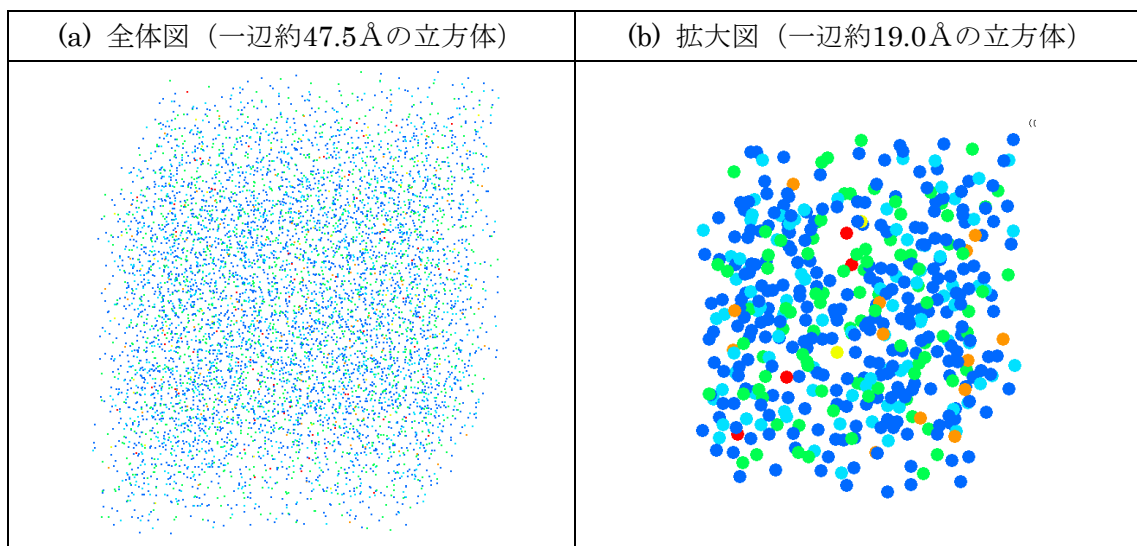


図 3.6.1-2 初期状態の例：PbO(5)－赤色，PbO(4)－黄色，B4－緑色，B3－青色



青色：O，水色：B，緑色：Pb，黄色：Bi，橙色：Zn，赤色：I

図 3.6.1-3 リバースモンテカルロシミュレーション解析結果

RMC 解析対象の原子数の内訳を表 3.6.1-1 に示す。BPI ガラスの成分である原子数の比率は I:B:Pb:Zn:Bi:O=1.0 : 19.8 : 22.1 : 1.6 : 1.0 : 54.5 であり、BPI ガラス固化体の化学組成と一致していることが確認された。

各原子の配位数を表 3.6.1-2 に示す。ホウ素は 3 配位と 4 配位のみであり、その比は 0.72 : 0.28 であり、BPI ガラス固化体の化学組成の比率と整合している。

各原子に配位している相手原子数を表 3.6.1-3 に示す。酸素は全ての原子がホウ素と結合していること、Pb には酸素とヨウ素が 0.923:0.077 の比率で結合していること等が確認できた。

表 3.6.1-1 原子数の内訳

元素	Pb	Zn	Bi	I	B	O	合計
原子数	1,575	115	70	70	1,410	3,875	7,115
比率	0.221	0.016	0.010	0.010	0.198	0.545	1.000

表 3.6.1-2 各元素の配位数分布及び平均配位数

	1	2	3	4	5	6	7	8	総配位数	平均配位数
B	0	0	1022	388	0	0	0	0	4618	3.28
Pb	95	373	575	383	123	17	1	0	4822	3.06
Bi	0	0	2	32	22	10	3	1	333	4.76
Zn	0	0	0	114	1	0	0	0	461	4.01
I	0	0	3	9	17	34	7	0	383	5.47
O	177	1655	1805	236	1	0	0	0	9851	2.54

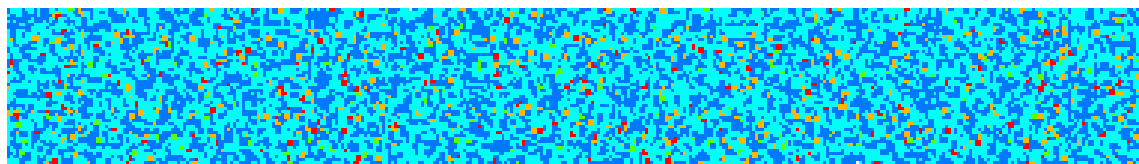
表 3.6.1-3 各原子と結合している相手原子数

	総配位数	Pb	Bi	Zn	B	O	I
B	4618	0	0	0	0	4618	0
Pb	4822	0	0	0	0	4452	370
Bi	333	0	0	0	0	320	13
Zn	461	0	0	0	0	461	0
I	383	370	13	0	0	0	0
O	9851	4452	320	461	4618	0	0

以上の分析結果を踏まえて、RMC 結果を初期状態設定に反映する場合について検討した。RMC の解析範囲は原子数で数万であり、大きさで 10nm のオーダーであるが、本モンテカルロシミュレーションで扱う範囲は 3 桁ほど大きい。そのため、RMC の結果を何らかの方法で拡張しなければならない。一つの方法として、RMC の結果を 1 つのブロックとして、ブロックを何段にも重ねることが考えられる。RMC で得られた結果から中央部を切り出し 1 つのブロックとして、縦 2 ブロック・左右 10 ブロック分を重ねた結果を(約 8nm×40nm)である。

溶解過程において、1 配位当たりの解離確率はその時の配位数によらず同じとしてモデル化

する。また、再沈殿する Pb 原子の配位数は 4 以下とし、立方格子上に配置させる。



青色 : O, 水色 : B, 緑色 : Pb, 黄色 : Bi, 橙色 : Zn, 赤色 : I

図 3.6.1-4 RMCの解析結果を1ブロックとして空間的に拡張するモデル
(縦2ブロック×横10ブロック)

(2) 溶解過程

溶解は、変質層中の固液界面で起こり、昨年度までのモデルにおける溶解確率は以下の式で表される結合数と 1 結合当りの結合パラメータとの積の関数で決まるものとしてきた。

$$p_i(n) = p_0 \exp \left\{ -n \left(\frac{dE}{kT} \right)_i \right\}$$

ここで、 $p_i(n)$ は分子 i の溶解確率、 n は結合数、 $\left(\frac{dE}{kT} \right)_i$ は分子 i の 1 結合あたりの結合パラメータ、 p_0 は規格化された溶解速度定数で解析では 1.0 を使用した。

本年度は、結合数が順次減少する（解離する）現象をモデル化するため、1 結合あたりの解離確率を以下の式で求め、全ての結合が解離した時に溶解するとした。

$$p_i(n) = p_0 \exp \left\{ - \left(\frac{dE}{kT} \right)_i \right\}$$

現在は、1 結合あたりの結合パラメータは、結合相手の分子の種類や結合数によらず同じ値としている。また、一度解離した結合は、再沈殿の場合を除き、再結合しないものとした。1 本の結合が解離する様子を図 3.6.1-5 に示す。

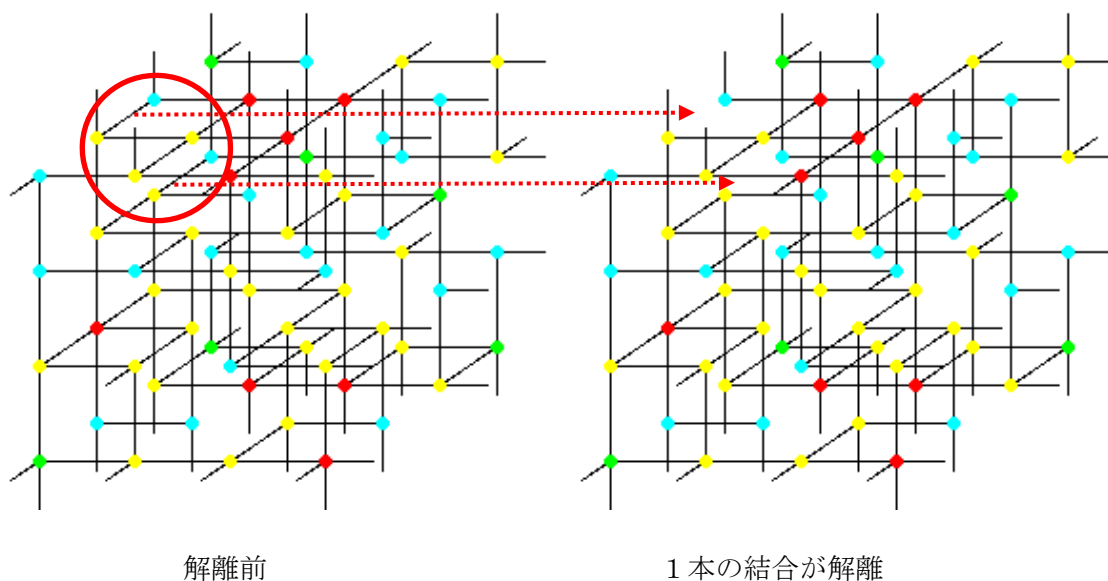


図 3.6.1-5 結合が解離する例

(3) 再沈殿過程

再沈殿は、結合数4のPbOのみ考慮する。溶液中の分子の再結合（沈殿）は、図 3.6.1-6に示すような固液界面上の液相側の格子点で起きる。再結合は、液相中の濃度と入力で与える沈殿速度の積で定まる確率で起きるとする。沈殿サイトにおける固相の分子の結合状態には依らない。沈殿確率は、次式で与えられる。

$$w_{r,i} = w_{c,i} \cdot c_{aq,i}$$

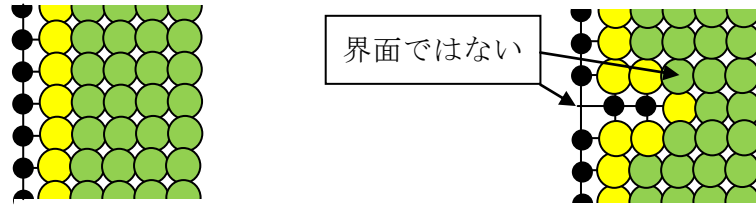
ここで、 $w_{r,i}$ は分子iの沈殿確率、 $w_{c,i}$ は規格化された沈殿速度定数、 $c_{aq,i}$ は液相中の分子iの濃度である。液相中のPbの濃度が溶解度 $c_{sol,Pb}$ に達した場合の1タイムステップ当たりの溶解量と沈殿量は等しいので、沈殿サイト数を N_r 、溶解サイト数を N_s とすると、次式が成り立つ。

$$w_{r,Pb} \cdot N_r = p_{Pb} \cdot N_s$$

沈殿サイト数 N_r と溶解サイト数 N_s が等しければ、 $w_{r,Pb} = p_{Pb} = w_{c,i} \cdot c_{aq,i}$ となり、規格化された沈殿速度定数 $w_{c,i}$ は、次式で求められる。

$$w_{c,i} = p_{Pb} / c_{aq,i}$$

しかし、実際には、溶解速度の異なるホウ酸が存在するなどの理由により、必ずしも、沈殿サイト数 N_r と溶解サイト数 N_s は等しくならない。そこで、解析に用いた規格化された沈殿速度定数 $w_{c,i}$ は、Pbの濃度が溶解度 $c_{sol,Pb}$ で一定となるように微調整した。



(a) 沈殿サイト数と溶解サイト数が等しい例 (b) 等しくない例

● 沈殿サイト ● 溶解サイト ● 溶解しないサイト

図 3.6.1-6 沈殿サイトと溶解サイトの識別の例

液相の体積は、SV比(m^{-1})と初期の表面積 $A(\text{m}^2)$ から $V_{\text{liq}} = A / SV (\text{m}^3)$ で一定とし、液相中の分子 i の濃度 $c_{\text{aq},i} (\text{mol}/\text{m}^3)$ は、溶出した正味の量 $m_i (\text{mol})$ より、 $c_{\text{aq},i} = m_i / V_{\text{liq}} (\text{mol}/\text{m}^3)$ とした。

(4) 入力データ

従来の初期配置モデルを使用する場合、必要な入力データは以下のデータである。

【必須】

- ・ ガラスの成分 i のモル比：結合数4及び5の PbO 、B3、B4のモル比
- ・ 各成分の結合数 n 、結合パラメータ $\left(\frac{dE}{kT} \right)$
- ・ 各成分の溶解度、規格化した溶解速度 p_0 ，規格化した沈殿速度 w_c
- ・ 各成分の溶液中の初期濃度 $c_{\text{aq},\text{init}}$
- ・ S/V比
- ・ 液相及び変質層中の拡散係数

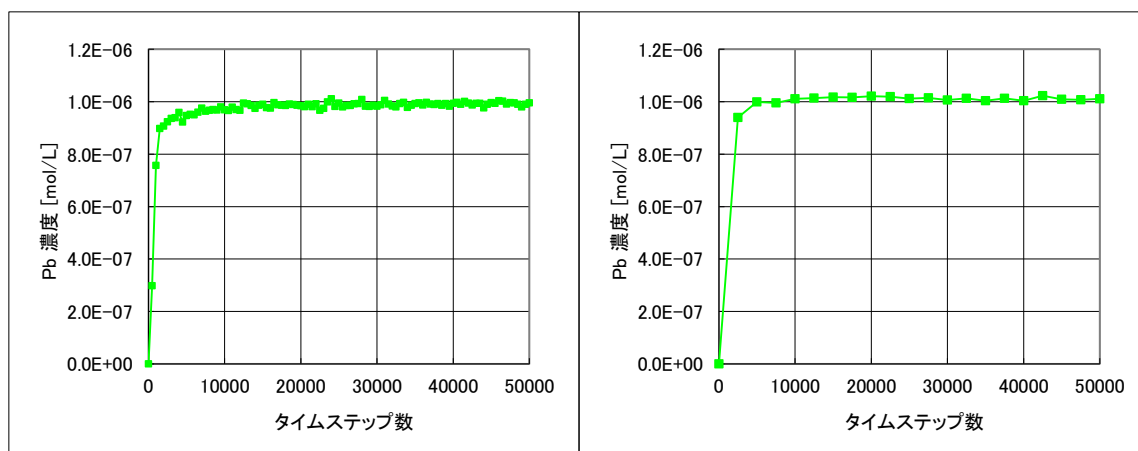
(5) プログラムの高速化

従来の計算は、解析ケースによっては数日あるいはそれ以上の時間がかかることがあった。そこで、プログラムの高速化とリスタート機能を追加した。

(6) 溶解モデルの改良に関する検証

初期配置は、従来のままで、結合パラメータを $\text{Pb}=2.0$, $B=1.5$, Pb の溶解度 $C_{\text{sol}}=1\text{E}-6$, SV 比 $=0.1$ のケースについて、溶解モデルの違いによる解析結果の比較を図 3.6.1-7～図 3.6.1-10 に示す。液相中の Pb の濃度は、図 3.6.1-7 に示すように、両モデルともに溶解度制限 $1\text{E}-6 \text{ mol/L}$ で一定となっている。健全相が約 $0.8 \mu\text{m}$ 変質した時の変質層中のガラスの成分比の比較結果を図 3.6.1-8 に示す。結合が同時に解離するモデルでは、変質層中に未溶解の $\text{PbO}(5)$ が残り、 $\text{PbO}(4)$ は極大値を有していたが、結合が順次解離するモデルでは変質層中に未溶解の $\text{PbO}(5)$ はほとんど残らず、 $\text{PbO}(4)$ の成分比は健全なガラス層から浸漬液接触面方向に向かって減少する結果が得られた。また、再沈殿した $\text{PbO}(4)$ は、ガラスの健全相側ほど緻密となり、変質層の厚みも薄くなっている。変質層の空隙率分布の比較を図 3.6.1-9 に示す。結合が同時に解離するモデルでは空隙

率に極小値が見られたが、結合が順次解離するモデルでは、空隙率は健全なガラス層から浸漬液接触面方向に向かって低下する結果が得られた。変質層中のガラス成分の分布を図 3.6.1-10 に示す。結合が順次解離するモデルの方が、変質層の厚みが薄く、かつ、緻密であることがわかる。

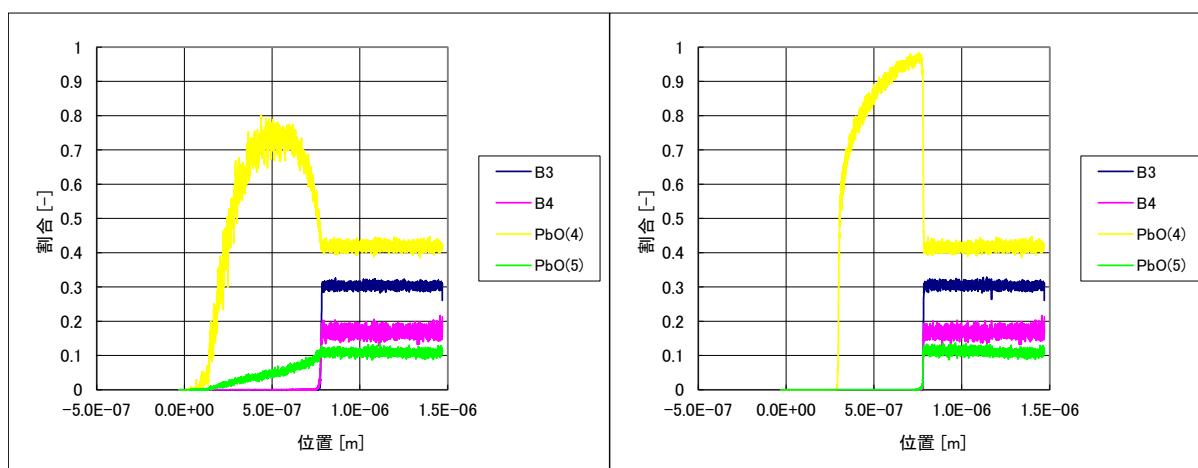


結合が同時に解離するモデル

結合が順次解離するモデル

図 3.6.1-7 溶解モデルに関する解析結果の比較：液相中のPbの濃度変化

(Pb=2.0, B=1.5, Csol=1E-6, SV=0.1)

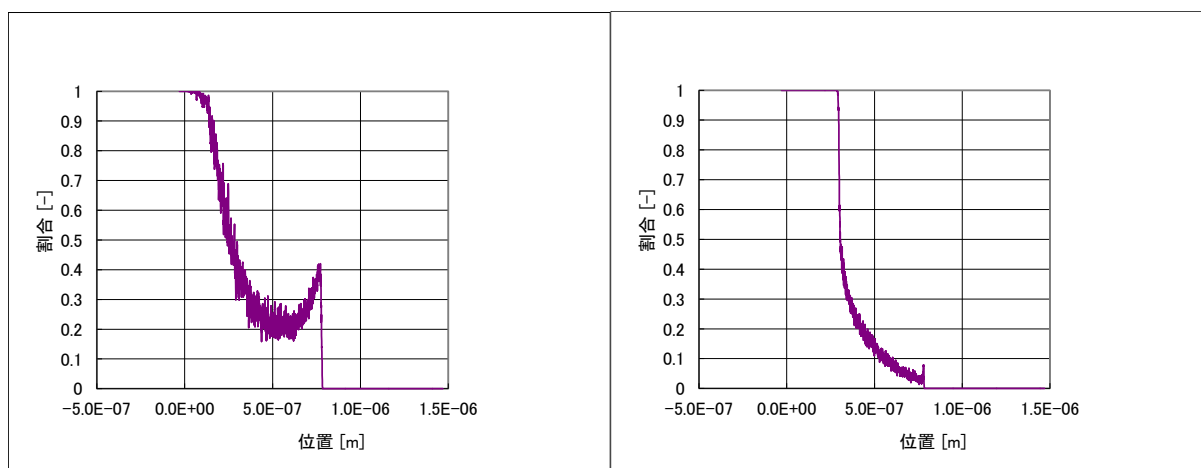


結合が同時に解離するモデル

結合が順次解離するモデル

図 3.6.1-8 溶解モデルに関する解析結果の比較：変質層中の成分比分布

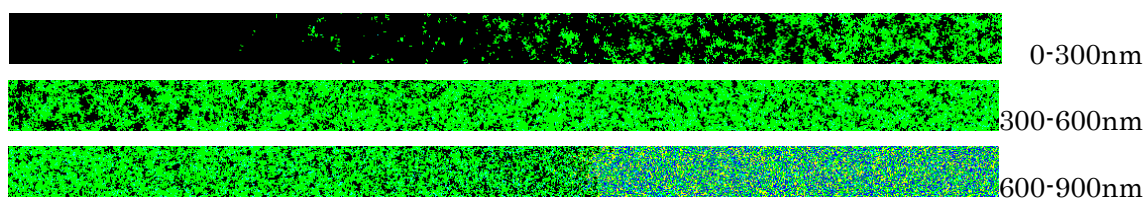
(Pb=2.0, B=1.5, Csol=1E-6, SV=0.1)



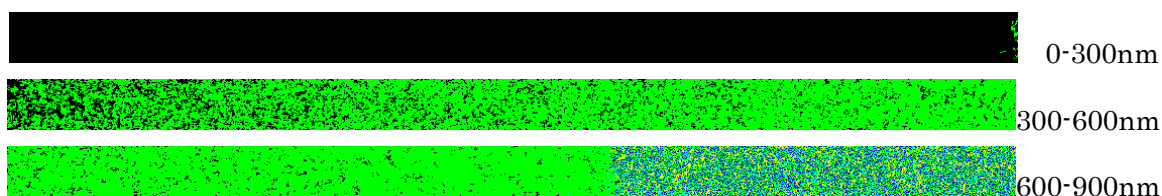
結合が同時に解離するモデル

結合が順次解離するモデル

図 3.6.1-9 溶解モデルに関する解析結果の比較：変質層中の空隙率分布
($Pb=2.0$, $B=1.5$, $C_{sol}=1E-6$, $SV=0.1$)



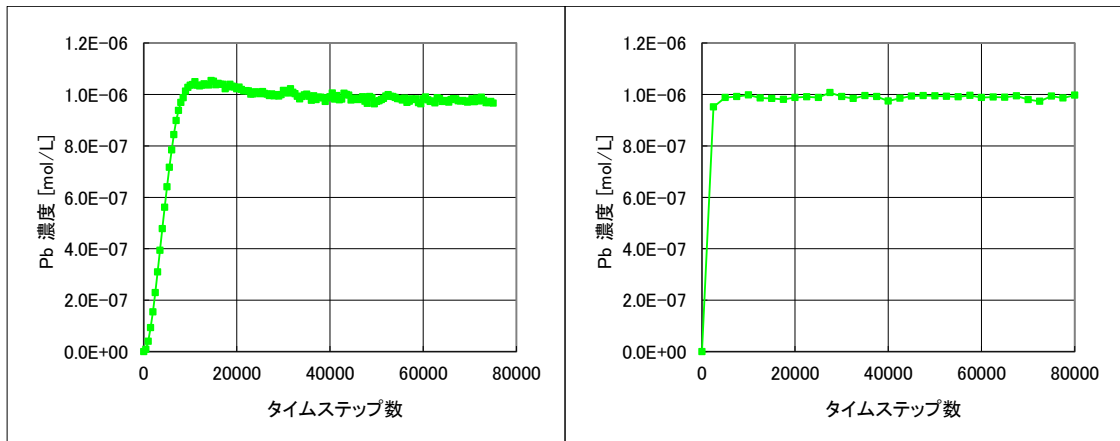
結合が同時に解離するモデル



結合が順次解離するモデル

図 3.6.1-10 溶解モデルに関する解析結果の比較：変質層中のガラスの成分分布 ($Pb=2.0$, $B=1.5$, $C_{sol}=1E-6$, $SV=0.1$)

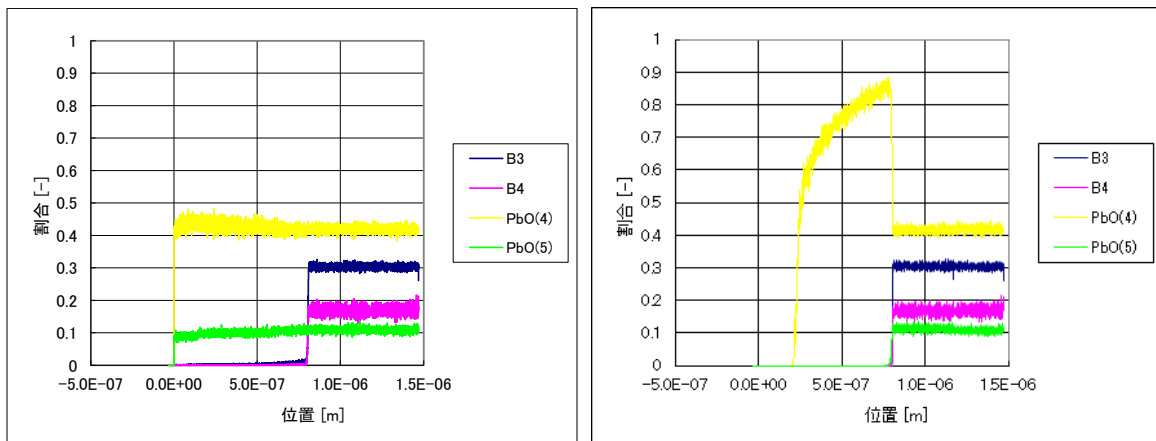
結合パラメータを $Pb=3.0$, $B=1.5$, Pb の溶解度 $C_{sol}=1E-6$, SV 比 $=0.1$ のケースについて、健全相が約 $0.8\mu m$ 変質した時の溶解モデルの違いによる解析結果の比較を図 3.6.1-11～図 3.6.1-14 に示す。結合パラメータを $Pb=3.0$ とした場合も、結合が順次解離するモデルの方が変質層の厚みは薄くかつ緻密となっている。



結合が同時に解離するモデル

結合が順次解離するモデル

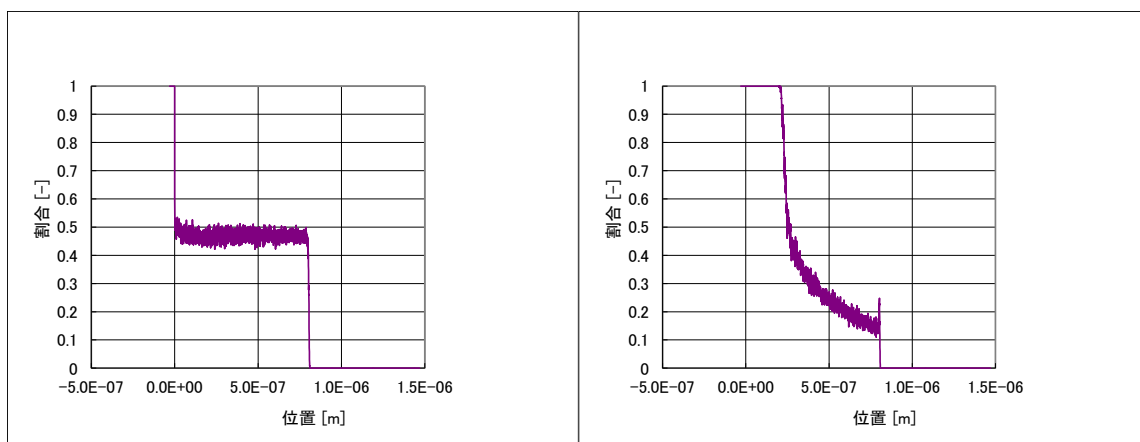
図 3.6.1-11 溶解モデルに関する解析結果の比較：液相中のPbの濃度変化
(Pb=3.0, B=1.5, Csol=1E-6, SV=0.1)



結合が同時に解離するモデル

結合が順次解離するモデル

図 3.6.1-12 溶解モデルに関する解析結果の比較：変質層中の成分比分布
(Pb=3.0, B=1.5, Csol=1E-6, SV=0.1)



結合が同時に解離するモデル

結合が順次解離するモデル

図 3.6.1-13 溶解モデルに関する解析結果の比較：変質層中の空隙率分布
(Pb=3.0, B=1.5, Csol=1E-6, SV=0.1)

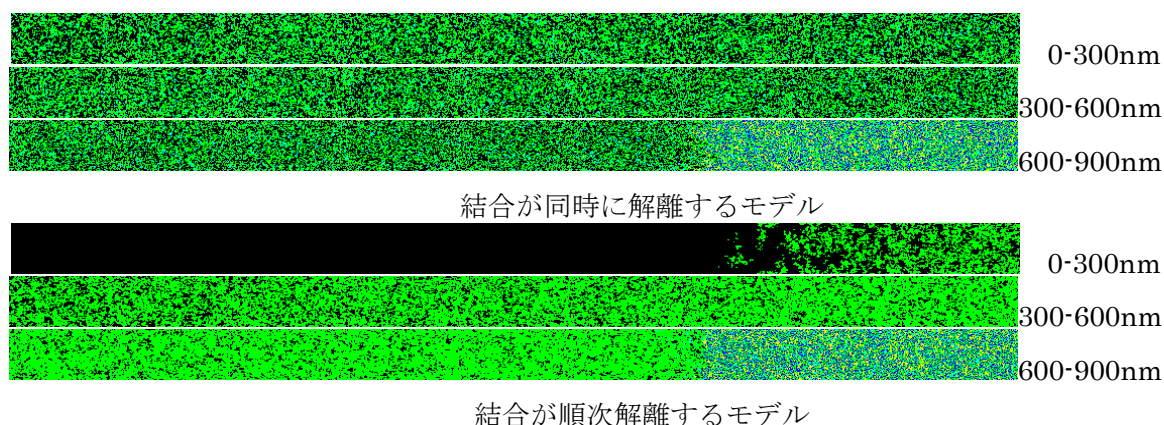


図 3.6.1-14 溶解モデルに関する解析結果の比較：変質層中のガラスの成分分布
($Pb=3.0$, $B=1.5$, $C_{sol}=1E-6$, $SV=0.1$)

3.6.2 性能評価モデルの構築

平成 24 年度までの MC シミュレーションでは、浸漬試験結果との比較により、ガラスの変質・溶解過程において水和変質が重要であり、変質層中の水分の拡散が律速過程であることを示した。しかしながら、浸漬試験で観測されたハイドロセルサイトのような緻密な鉱物の生成を示すことはできなかった。MC シミュレーションは、BPI ガラスの溶解・変質層の厚みでミリメートル、時間にして数 10 日の解析であり、その結果を 10 万年に外挿していた。また、RMC 法では大きさにしてミクロン、浸漬試験では期間にして数 100 日の結果が得られており、それらの結果に基づき結果を外挿したが、不確実性が大きいことは否めない。

ハイドロセルサイトは液相中の Pb イオンと炭酸イオンと関連するため、液相中の化学反応を考慮する必要がある。そこで、ハイドロセルサイトのように実験で観測された二次鉱物の生成を地球化学モデルにより整理する必要がある。一般の地球化学モデルは変質層や健全相の間隙水中の溶質の濃度を管理し、それらの拡散はモデル化できるが、水分の移動は考慮していない。

そこで、各種試験や分析結果に基づく、MC シミュレーションモデル及び地球化学モデルで得られた知見を統合したモデルが必要となる。その概念図を図 3.6.2-1 示す。

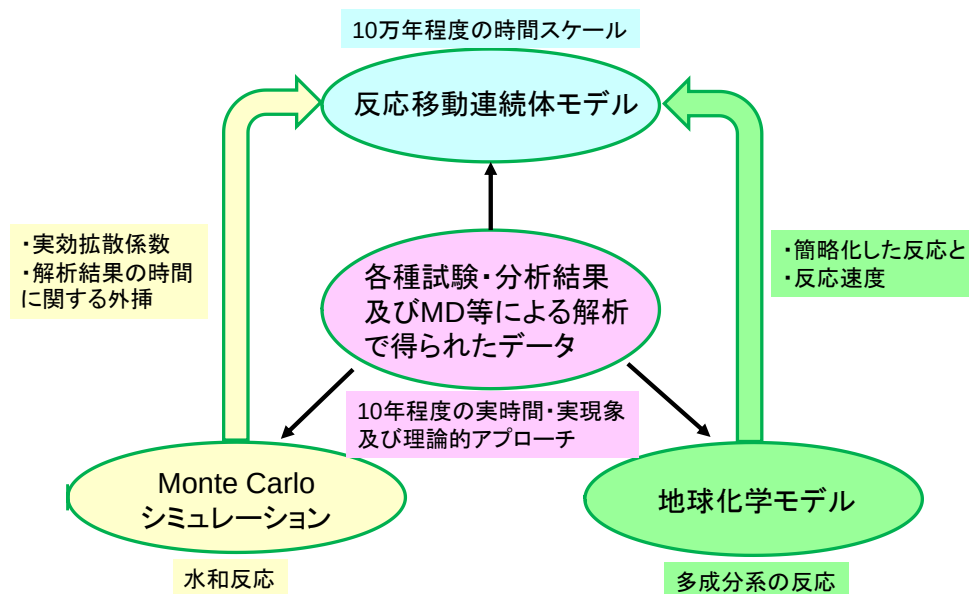


図 3.6.2-1 性能評価モデルを構築する上で必要となる構成要素と相互補完的な組合せ

MC シミュレーションでは、ガラスの変質層中の水分拡散を律速と仮定した、ガラスの各構成分子の水和反応による溶解・沈殿反応の進展を解析する。浸漬試験・分析結果より得られるガラスの成分比、分子の初期配置及び反応エネルギー等を使用し、変質層の厚み等の測定データから、変質層中の水分の実効拡散係数や変質層の進展速度等を推定する。

地球化学モデルでは、種々の地下水条件下（成分、pH 等）におけるガラスの変質・溶解及び二次鉱物等の生成を解析する。浸漬試験・分析結果より、起こりうる地球化学反応とその反応速度を推定する。

反応移動モデルでは、浸漬試験・分析結果及び種々の解析結果と矛盾のないモデルで、かつ、上記 2 つのモデルから得られる変質層中の実効拡散係数や簡略化した反応モデルを作成することにより、10 万年を越える時間スケールでのガラス変質層の進展について、ガラス固化体を連続体としてモデル化して解析する。

BPI ガラスの変質溶解過程は、以下のように起こると想定される。

- ① BPI ガラス健全相と液相との界面でのホウ酸や Pb 酸化物の水和反応等による溶出による変質層の進展（変質層と健全相の界面の移動）
- ② 変質相中での液相成分(H_2O , Pb, CO_3 分子・イオン等)の拡散
- ③ 変質層中及び変質層と液相界面での BPI ガラス未溶解成分の溶解・再沈殿・二次鉱物（ハイドロセルサイト等）の生成

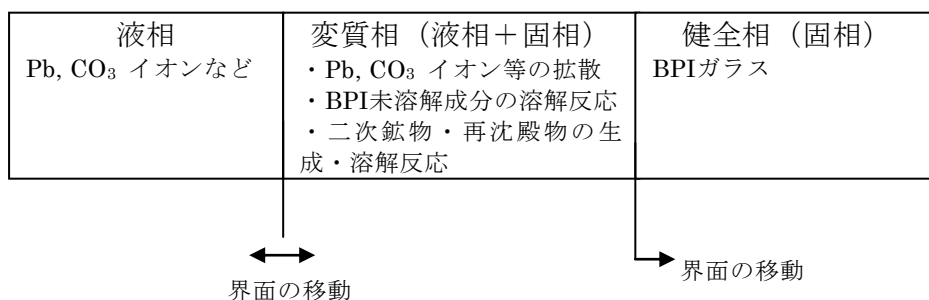


図 3.6.2-2 BPIガラスの変質過程に関するモデル

変質層中での溶解・沈殿反応により、空隙率等が変化し、変質層中での物質の拡散に影響を及ぼす。その結果、ガラスの健全相の変質速度が影響を受ける。また、健全相の変質速度や変質層と液相界面での溶解・沈殿反応による、変質層の厚みの変化も拡散に影響を及ぼす。

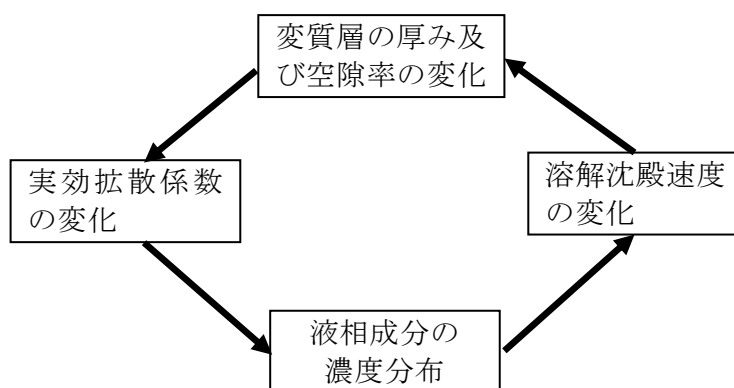


図 3.6.2-3 BPIガラスの変質層中での現象モデル

そのため、BPI ガラスを1次元差分モデルでモデル化し、各セル内で各成分(Pb, H₂O, CO₃ イオン等)の液相中の濃度、空隙率及び固相中の量を管理する解析モデルを開発することにした。

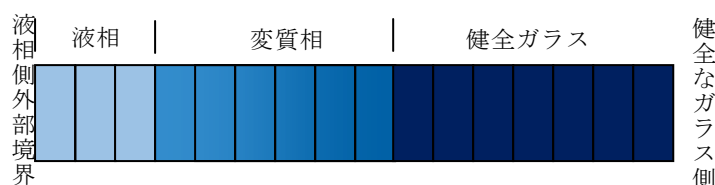


図 3.6.2-4 BPIガラスの一次元差分モデル

溶解沈殿反応は変質層の液相中の濃度の一次反応を仮定し、溶質は空隙率の関数として表される実効拡散係数に従って変質層の液相中を拡散する。例えば、変質層中の水分子は、以下の反応拡散方程式で表される。

$$\frac{\partial C_{H_2O,gl}}{\partial t} = D_{H_2O,eff} \frac{\partial^2 C_{H_2O,gl}}{\partial x^2} - k C_{H_2O,gl}$$

ここで、 $C_{H_2O,gl}$ は、ガラス中の自由に移動できる水分子の空間・時間依存した濃度、 x は位置

($x=0$ は、ガラス／水反応が始まる前のガラスの本来の表面位置)を表す。境界条件は、 $x>0$ かつ $t=0$ で $C_{H_2O,gl}=0$ 、すべての時間で $x=0$ では $C_{H_2O,gl}=const.$ 、 $D_{H_2O,eff}$ は変質層内における水分子の実効拡散係数、 k はガラスの溶解・沈殿反応によって消滅・生成する水分子の反応速度に関する変数であり、ガラス成分の液相中の濃度の関数でもある。同様に、ガラス成分も反応拡散方程式で表すことができる。

3.7 BPI ガラス固化体の X 線 CT 分析

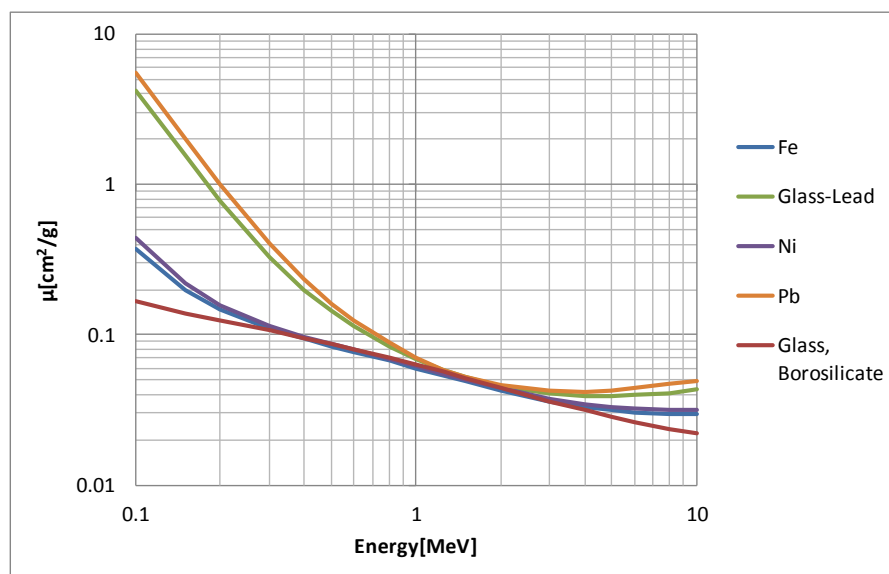
3.7.1 ハードニング補正

平成 24 年度は、BPI ガラス固化体内部状況を高エネルギー X 線 CT 分析装置 (X 線エネルギー：9 MeV) により非破壊観察し、ひび割れの有無及び均質性を示す密度分布データを取得した。その結果、BPI ガラス固化体内にはひび割れやボイド等がないことが確認されたが、ハードニングにより中心部分のセル値が辺縁部分より大きくなった。この要因としては、ハードニングまたは径方向の密度分布が考えられる。

X 線 CT では、X 線を被検体のあらゆる方向から照射して、その減衰率を検出器で計測する。これを投影データという。撮像データは、投影データを再構成演算して作成する。コンプトン散乱が主体の 1MV 近傍の単一エネルギーの X 線であれば、減衰率は透過長と密度のみに比例し、図 3.7.1-1 より質量減衰係数はほぼ定数といえる。そのため、撮像データの各々のセル値は被検体の密度にほぼ比例する。ここで、 μ は質量減衰係数、 ρ は密度、 t は透過長を表す。

$$-\log[I/I_0] = \mu \cdot \rho \cdot t \cdots \text{数式 1}$$

しかし、 $\phi 230\text{mm}$ のガラス固化体を透過する汎用の高エネルギー X 線源は、白色光を照射する。質量減衰係数は 0.1MV オーダーの低い X 線エネルギーで増加するため、被検体の透過長が短い領域で低エネルギー側の X 線から選択的に吸収される、ハードニングが発生する。



引用：NIST X-Ray Mass Attenuation Coefficients よりデータを抜粋

URL：<http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/ElemTab/z26.html>

図 3.7.1-1 各種材料の質量減衰係数

ハードニングが起こると、透過長の短い被検体の辺縁部ほどセル値が実際の密度に対して高くなる。そこで、透過長が減衰率に比例するよう、投影データを補正する。補正には寸法と密度が均一かつ既知のブロック（以下、「ファントム」という。）を用いる。図 3.7.1-2 の通り、各検出器の透過長に対する X 線の減衰率を計測することで、図 3.7.1-3 のように透過長が減衰率に比例するよう、投影データを補正することができる。

平成 24 年度は、補正の際のファントムに鉄を使用していた。しかし、撮像データにハードニングの影響が疑われるセル値分布が顕著にあらわれたことから、ガラス固化体の X 線エネルギーに対する質量減衰係数の変化が鉄とは異なっている可能性が示唆された。そこで、平成 25 年度は密度が均一なガラス固化体を使用して投影データの補正を行い、密度分布の計測精度を向上させる。

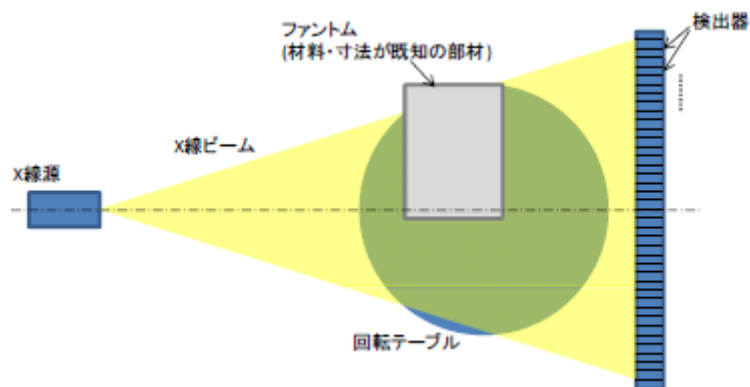


図 3.7.1-2 ガラス固化体ファントムによるハードニング補正の構成

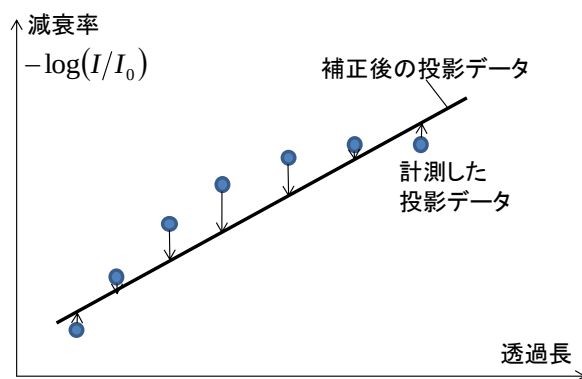
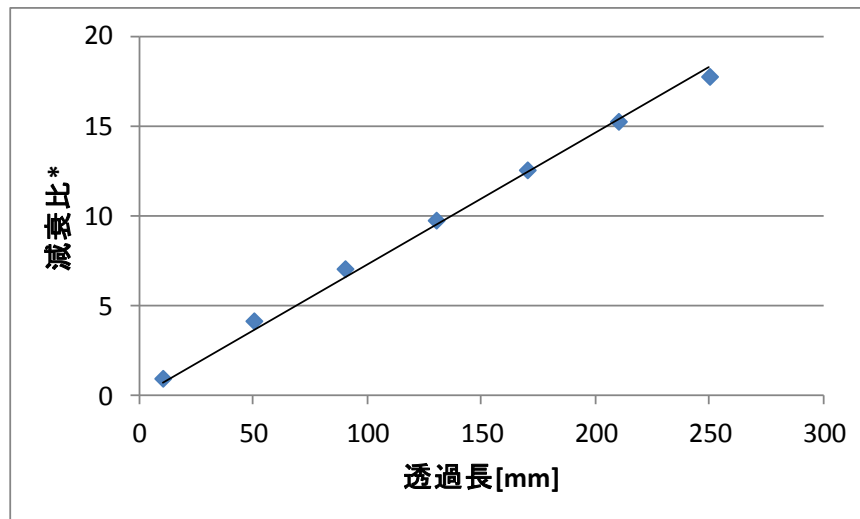


図 3.7.1-3 投影データによるハードニングの補正方法

3.7.2 ガラス固化体による補正後の撮像データ

補正には透過長が約 10.0～250.0mm、密度が 6.73～6.76g/cm³ のガラス固化体サンプルを使用した。実測結果を図 3.7.2-1 に示す。ここで縦軸は、透過長 10.0mm における減衰率を 1 とした比率である。



*: 透過長10.0mmにおける減衰率を1とした比率

図 3.7.2-1 減衰率実測結果

投影データは平成 24 年度に取得したものを用いて、ハードニング補正のみ変更した。階調幅を 1000 とした撮像データのスクリーンショットを示す。密度分布は、平成 25 年度の方が平成 24 年度より小さくなった。

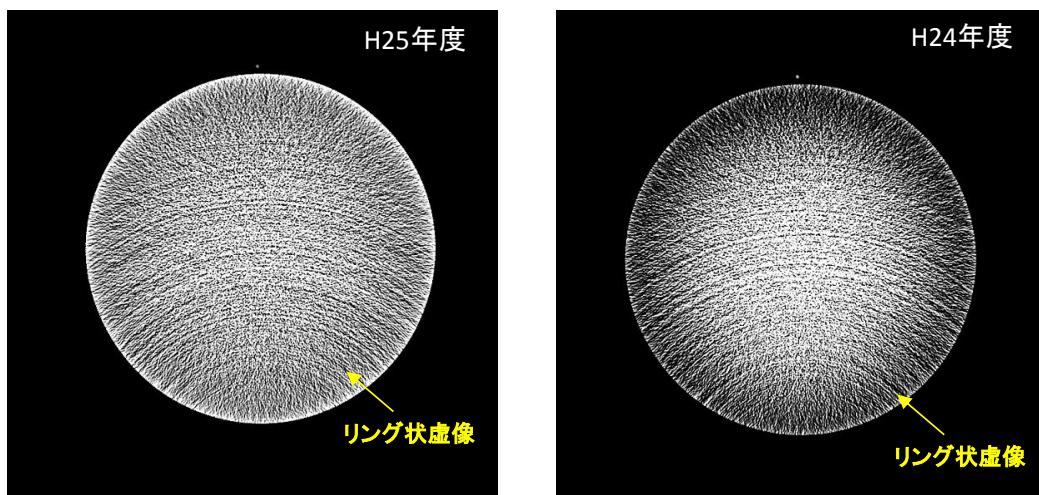


図 3.7.2-2 撮像データ（底面からの高さ33mm）

3.7.3 ガラス固化体による補正後の密度分析

平成 24 年度と同じ方法で、ガラス固化体による補正後の密度分析結果データと画像の作成処理を実施した。

処理フローを図 3.7.3-1 に示す。概略密度分析では、空気と同時撮像した密度が既知のガラス固化体サンプルにも領域を設定し、その平均セル値と密度からそれらが比例するとして換算式を求めた(図 3.7.3-2 参照)。ガラス固化体の断面が円形であるとして日立製作所開発のサブボクセル計測アルゴリズムである仮想プローブ法により半径と中心座標を計測した後、図 3.7.3-3 のように半径および角度方向に分割した各領域内のセル値の平均を計測した。このとき、サン

プリング数による統計的なばらつきの影響を抑制するため、1領域の幾何学的な面積を揃えるよう、半径方向については中心部ほど分割間隔を広くした。また、X線CTの特性によりガラス固化体辺縁部がぼやけてセル値が低下するため、領域はガラス固化体の境界より若干内側に設定した。最後に密度に応じた着色を施した表示用の画像を作成した。換算式によりセル値を密度に変換し、3次元着色表示とグラフを作成した。



図 3.7.3-1 密度分析処理フロー

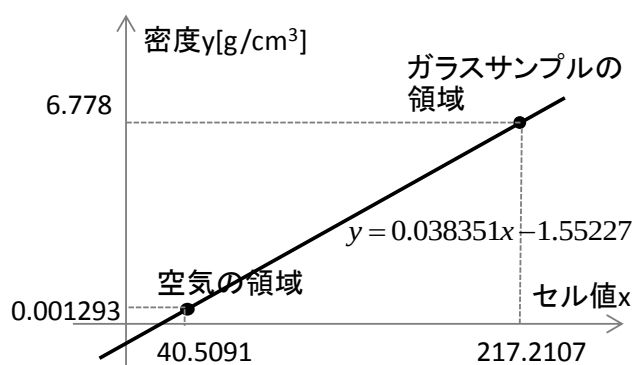


図 3.7.3-2 セル値と密度の換算方法

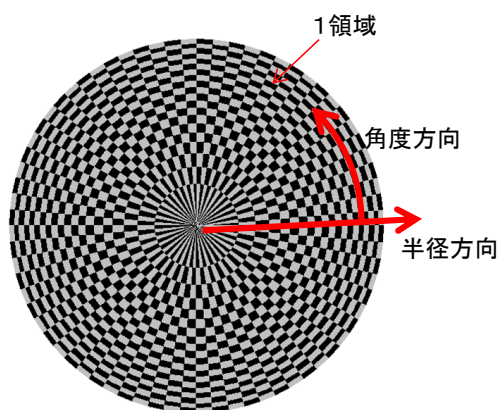


図 3.7.3-3 ガラス固化体内領域分割方法

ガラス固化体の3次元密度計測結果を図 3.7.3-4 に示す。撮像データを3次元化した画像上に密度に応じた着色を施して重ね合せている。図 3.7.3-5 の平成24年度の計測結果に比べて密度分布はほぼ均一となった。

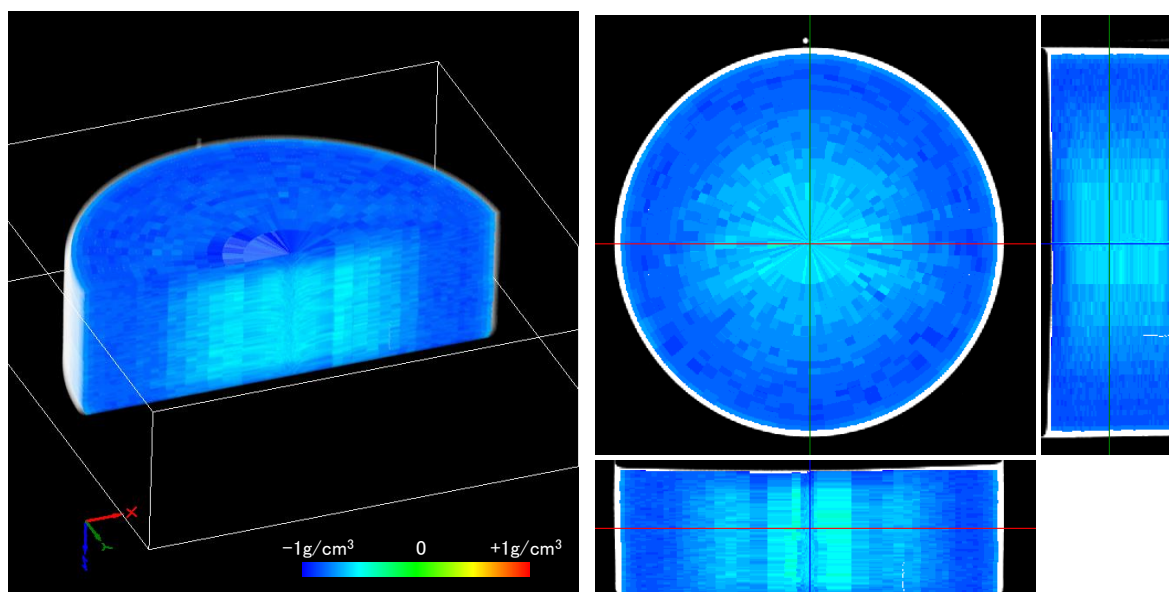


図 3.7.3-4 平成25年度 ガラス固化体 3次元密度分布

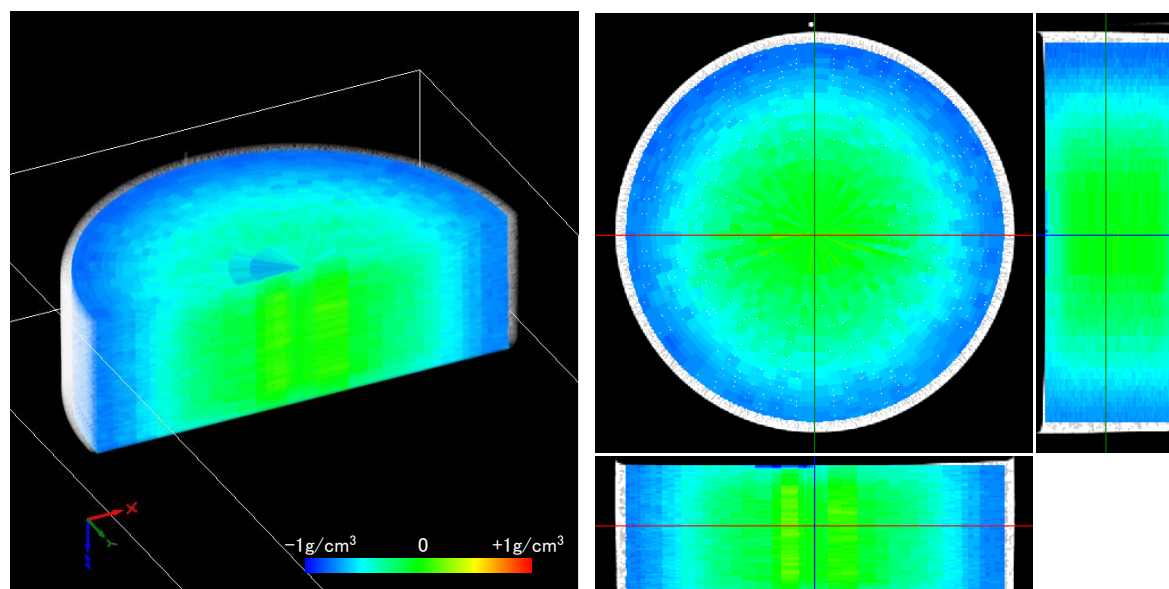


図 3.7.3-5 平成24年度 ガラス固化体 3次元密度分布

3.7.4 ガラス固化体による補正効果の検証

ガラス固化体で投影データを補正したことによる密度分析精度向上の効果を検証した。

ハードニングの影響は、ガラス固化体の半径に対して一意に発生する。角度（周）方向およびガラス固化体の高さ（軸）方向には発生しない。これは、使用した X 線 CT 装置がファンビームを採用しており、ガラス固化体の軸方向に垂直な断面のみを撮像するためである。このとき X 線がガラス固化体を透過する際の透過長の分布は、ガラス固化体の中心軸からの距離に対して一意に決まるので、ハードニングの影響は半径方向だけに現れる。

そこで、ガラス固化体の中心軸に対して半径方向と角度方向および高さ方向の円柱座標系に変換し、角度－高さ断面内の平均密度を評価することで、ハードニングの補正効果を検証した。その結果を以下に示す。

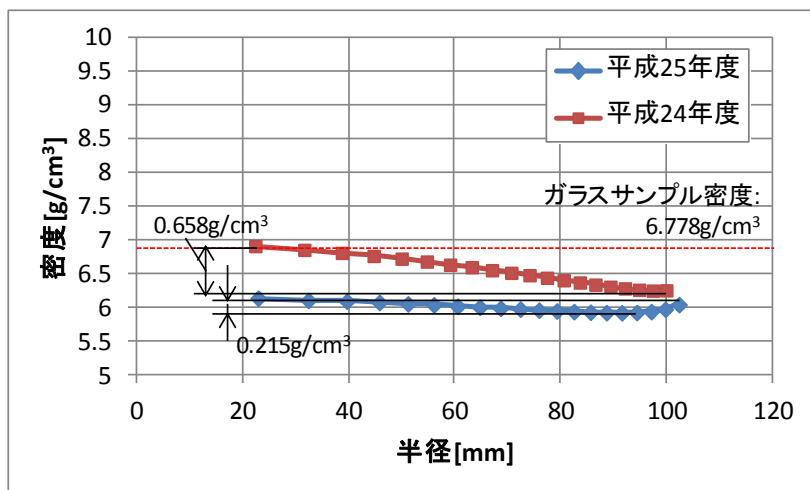


図 3.7.4-1 ガラス固化体 角度一高さ断面内平均密度分布

平成 24 年度に半径方向に最大 0.658g/cm^3 あった相対密度差が、ハードニング補正変更により 0.215g/cm^3 にまで改善した。

しかし、絶対密度は全体に減少し、平成 24 年度の平均 6.527g/cm^3 に対して 6.001g/cm^3 であった。この結果については、3.7.4(1)2)にて改めて考察する。

(1) 透過長依存性を除いた相対密度分布の評価

1) ガラス固化体の相対密度分布

撮像データへのハードニングの影響はガラス固化体の半径方向に限定されるため、前節で求めた角度一高さ断面をその平均値との相対密度として評価した。

以下に全ての高さに対して図 3.7.3-3 の方法で分割した全領域の相対密度の度数分布を示す。

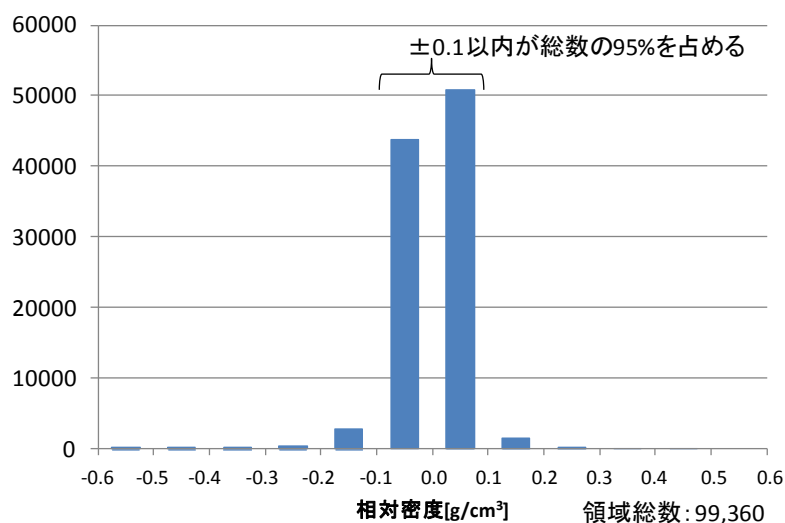


図 3.7.4-2 ガラス固化体 相対密度の度数分布

領域総数 99,360 個の 95%が、相対密度 $\pm 0.1\text{g/cm}^3$ 以内に収まっている。残り 5%の外れ値の原因としては、下記が考えられる。

- ① ガラス固化体の容器の変形
- ② 検出器素子の個体間の感度のばらつきによるリング状アーチファクト

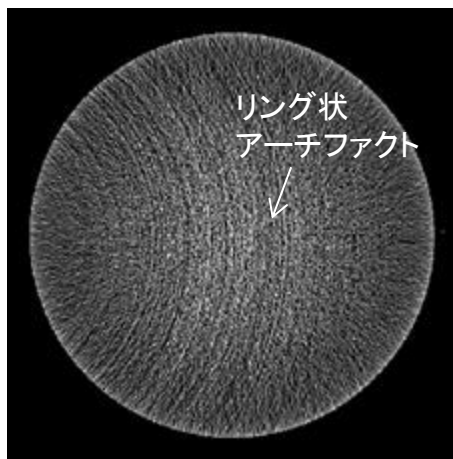


図 3.7.4-3 ガラス固化体撮像データ（底面からの高さ33mm）

2) ガラス固化体の絶対密度分布の評価

a. ガラス固化体の絶対密度低下要因

図 3.7.4-1 において、ガラス固化体の絶対密度がサンプルより全体的に低下した要因を分析し、密度計測精度を向上する方法を検討する。

要因としては、ごく低エネルギーの X 線に対するガラス固化体の質量減衰係数が極めて大きく、現状のハードニング補正方法では誤差が拡大したことが考えられる。さらにサイズが小さいガラス固化体サンプル（密度 6.778g/cm^3 ）をセル値から絶対密度に換算する際の基準としたために、絶対密度が全体的に低下した。撮像データからもガラス固化体のセル値がサンプルより小さいことが分かる。

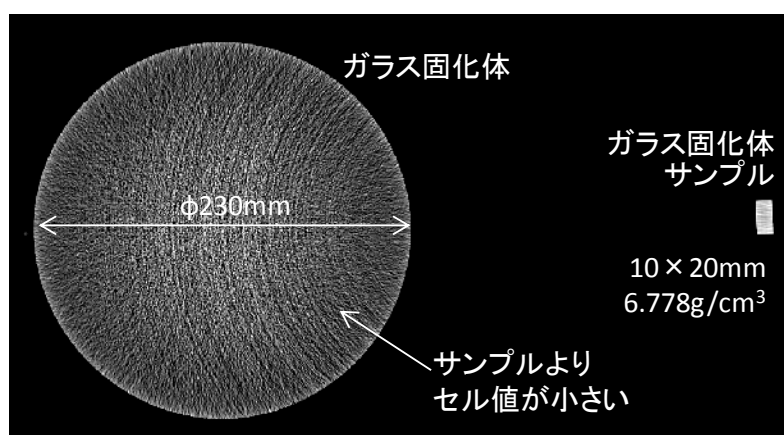


図 3.7.4-4 ガラス固化体 撮像データ

b. 絶対密度計測精度の向上方法の検討

円形で密度が均一な被検体の撮像データでは、同一半径にあるセルの X 線の透過長の分布が同

じでかつ既知であるので、角度－高さ断面のセル値の平均をとることで、撮像データのランダムノイズの影響を低減した状態で透過長ごとのハードニング補正データが算出できる。これと、密度が均一で半径が異なる円形ガラスサンプルを別途撮像し、相互に補正データの算出と密度分布を比較評価することで、絶対密度の計測精度向上が図れると考えられる。

3.7.5 まとめ

- ・ガラス固化体による補正で、相対密度計測精度を $\pm 0.1\text{g/cm}^3$ 程度に向上できた。

撮像データの断面ごとではなく、①角度－高さ断面の平均密度と、②それとの相対密度の分布を評価した。

① ガラス固化体ファントムを用いた投影データの補正により、半径方向の偏差 0.215g/cm^3 ま で密度分布が改善した。

② 全領域の 95%が角度－高さ断面平均密度に対して相対密度が $\pm 0.1\text{g/cm}^3$ 以内であった。

- ・ガラス固化体の相対密度分布は X 線 CT による計測限界以下である。

模擬試験体（鉄）を上記手法で評価したところ、相対密度分布はガラス固化体と同程度であった。

絶対密度が全体的に 6.001g/cm^3 程度に減少したが、下記要因が考えられる。

①ごく低エネルギーの X 線に対してガラス固化体の質量減衰係数が大きく、現状の補正では誤差が拡大したため。

②サイズが小さくハードニングの影響が顕著なサンプルのセル値を基準に絶対密度に換算したため。

- ・隘路事項

①絶対密度の計測精度向上

撮像データからハードニング補正係数の真値を算出し、別途撮像する均一で半径が異なる円形ガラスサンプルとともに密度分布を比較評価する。

②相対密度の計測精度向上

精度低下要因となったリング状アーチファクトを以下の方法で低減し、さらなる密度計測精度の向上を目指す。

- ・検出器素子の感度調整により、アーチファクト自体を低減する。
- ・テーブル上で設置位置を変えて複数回撮像し、アーチファクトの影響が少ないセル値を選択的に処理する。

3.8 Pb₃O₄をガラスフリット原料とした BPI ガラス固化体の作製

現時点においては、ガラスフリット原料鉛として PbO₂ を使用しているが、工業用鉛ガラスの原料としては鉛丹 (Pb₃O₄) が一般的であることから、汎用性のある鉛原料 (Pb₃O₄) をガラスフリット原料に使用した BPI ガラス (20ml サイズ) を作製し、浸出挙動を開始した。なお、ホウ素 (B3/B4) の比率及び鉛の配位数等に影響がないことを確認するための固相分析は、平成 26 年度に実施する予定である。

3.8.1 Pb₃O₄を原料としたガラスフリットの作製

- ① 所定量のホウ酸 (H₃BO₃)、四酸化三鉛 (Pb₃O₄)、酸化亜鉛 (ZnO) を秤量して粉碎ジャーに入れ、ボールミルを用いて混合する。
- ② 粉体を 650℃で 30 分間加熱・熔融する。
- ③ 放冷後、固形物 (ガラス) を、ボールミルを用いて粉碎する。

3.8.2 P₃O₄を原料としたガラスフリットを用いた BPI ガラス固化体の作製

- ① 所定量の BPIg と P₃O₄を原料としたガラスフリットを秤量し、ボールミルを用いて混合する。
- ② 粉体を 540℃で 3 時間加熱・熔融する。
- ② 1 時間に 1 回程度、トングを用いて蒸発皿をゆすって熔融物を混合する。
- ③ 徐冷用電気炉をあらかじめ 300℃に加熱しておく。
- ④ 540℃で 3 時間熔融した熔融ガラスを 300℃に予熱した徐冷炉の型枠に流し出す。
- ⑤ 300℃で 1 時間保持した後、徐々に放冷する。

3.8.3 浸漬試験条件

Pb₃O₄をガラスフリット原料とした浸漬試験の条件は、表 3.8.3-1 に示す。

表 3.8.3-1 Pb₃O₄をガラスフリット原料とした浸漬試験

項目		条 件
固液比		10 mL/g
固相	ガラス	ガラスフリット原料：Pb ₃ O ₄ ・H ₃ BO ₃ ・ZnO ガラス形状：約 1×2×0.5 cm (約 7g)
液相	浸漬液	①ベントナイト平衡水 (クニゲル V1/イオン交換水 = 1/50 : 1 ヶ月浸漬) ②Ca(OH) ₂ 溶液 (pH9) ③模擬海水 (0.55M NaCl+0.05M NaHCO ₃) (液量：70 mL)
	pH	降水系地下水 (pH =9) については、定期的に pH を測定し、pH が低下している場合は、浸漬液に Ca(OH) ₂ を添加して pH を調整する。
	温 度	室 温
	Eh／還元剤	－300～－200mV／電解鉄(浸漬液量の約 1wt%添加)

気 相	低酸素雰囲気
試験期間	14 日, 30 日, 60 日, 120 日
繰り返し(n)数	n=2, 全 24 サンプル (=期間 4×繰り返し 2×浸漬液 3)
分析項目	液相 : I, B, Pb, Zn, Bi, Fe, pH*, Eh*

* : pH, Eh は定期的に測定する。その他の分析項目は試験期間終了後に実施する。

3.8.4 浸漬手順

- ①グローブボックス内で、浸漬液に還元剤として電解鉄を浸漬液に対して約 1 wt%添加し、浸漬液の Eh を−200 mV 以下に調整する。
- ②アルゴンで一昼夜バブリング後に Eh を測定し、所定値になっていない場合には再度電解鉄を添加して性状を調整する。
- ③BPI ガラス固化体を秤量し、所定の液固比となる浸漬液量を算出する。
- ④浸漬液を浸漬容器に③で算出した液量を分取する。
- ⑤Ca(OH)₂溶液 (pH9) は、分取後の pH が低下している場合は Ca(OH)₂ で pH を調整する。
(pH>9 の場合は調整しない)

3.8.5 試験結果と考察

(1) Pb₃O₄を原料としたガラスフリットの作製

Pb₃O₄を原料として作製したガラスフリットの結晶構造を確認した。粉末 XRD 結果を図 3.8.5-1 に示す。従来材料と比較するために PbO₂を使用したガラスフリットの XRD パターンも同図に示すが、いずれも非晶質構造であり、原料を変更したことに伴う結晶性の物質は確認されなかった。

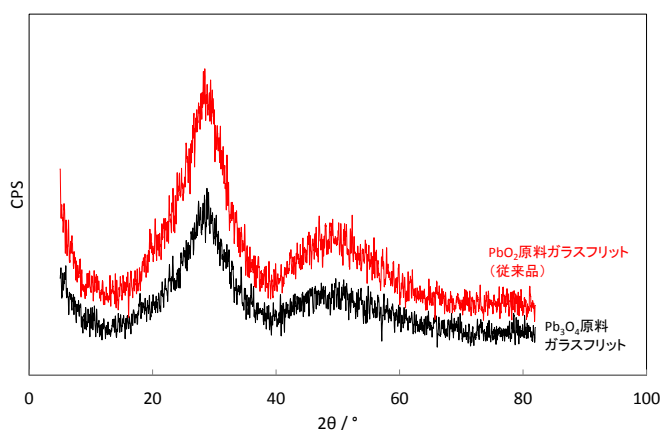


図 3.8.5-1 Pb₃O₄を原料としたガラスフリットXRDパターン

(2) P₃O₄を原料としたガラスフリットを用いた BPI ガラス固化体の作製

作製した BPI ガラスは、浸漬試験用に 10mm×20mm×5mm に切断加工を施した。加工後の写真を図 3.8.5-2 に示す。比較のため従来の BPI ガラスの外観も示すが、その大きな違いは見られない。

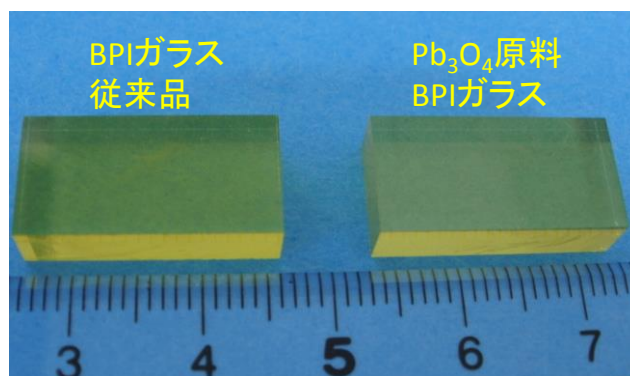


図 3.8.5-2 BPIガラスの外観

1) 密度

10mm×20mm×5mm に切断加工した Pb_3O_4 を原料とした BPI ガラスの重量を測定し、密度を算出した結果を表 3.8.5-1 に示す。今回作製した固化体の密度は約 6.6g/cm^3 であり、従来の BPI ガラスと同等の密度であることが確認できた。

表 3.8.5-1 Pb_3O_4 を原料としたBPIガラスの密度

縦寸法(mm)	横寸法(mm)	高さ寸法(mm)	重量(g)	密度(g/cm^3)
9.98	20.02	5.02	6.5767	6.557
10.02	20.03	5.01	6.652	6.616
10.01	20.03	5.01	6.6433	6.613

2) 結晶構造

Pb_3O_4 を原料としたガラスフリットが従来のガラスフリットの同じ構造であることが確認できたことから、これを使用して BPI ガラスを作製した。 Pb_3O_4 を原料としたガラスフリットを用いた BPI ガラス固化体の粉末 XRD パターンを図 3.8.5-3 に示す。従来の BPI ガラス同様に非晶質となり、結晶構造に及ぼす原料鉛の影響は認められなかった。

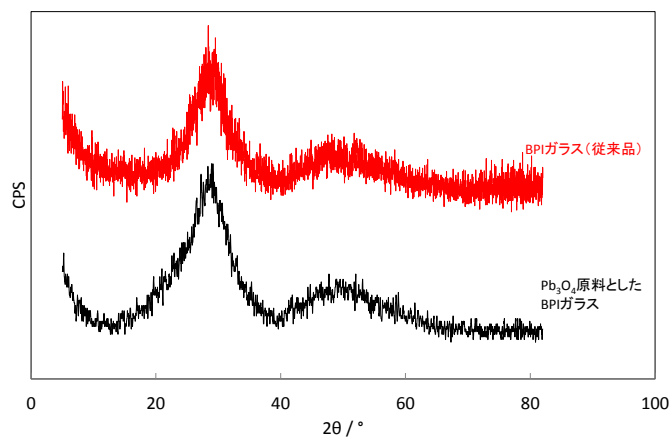


図 3.8.5-3 Pb_3O_4 を原料としたBPIガラス固化体のXRDパターン

3) ヨウ素含有率

作製した固化体のヨウ素含有率は 1.7wt%であり、従来の固化体と同等であり、外観、結晶構造及び密度を含め、従来の固化体と同等の物性の固化体を作製できた。(図 3.8.5-4 参照)

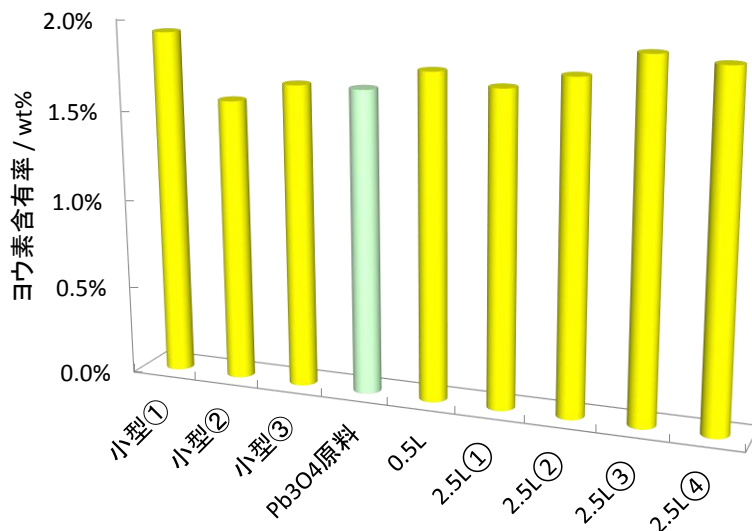


図 3.8.5-4 BPIガラスのヨウ素含有率

(3) 浸漬試験結果

Pb_3O_4 を原料としたBPIガラスの60日までの規格化浸出量を表 3.8.5-2に、規格化浸出率を表 3.8.5-3に示す。また、ベントナイト平衡水中での規格化浸出量の経時変化を図 3.8.5-5に、規格化浸出率の経時変化を図 3.8.5-6に示す。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中での結果はそれぞれ、図 3.8.5-7と図 3.8.5-8に、模擬海水中での結果は、図 3.8.5-9と図 3.8.5-10に示す。いずれも○が、 Pb_3O_4 を原料としたBPIガラスの結果であるが、従来のBPIガラスの浸出量と比較し、同等またはむしろ低い結果となった。

ホウ素とヨウ素の溶解挙動をの比較を図 3.8.5-11～図 3.8.5-13 に示す。ベントナイト平衡水と模擬海水中では、調和的に溶解している (図 3.8.5-11 図 3.8.5-13)。一方、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中では、非調和的に溶解していた (図 3.8.5-12)。

E_h の経時変化は、図 3.8.5-14 に示すとおりである。いずれの浸漬液中でも E_h は-300mV以下で還元雰囲気を持している。 pH の経時変化は図 3.8.5-15 に示すとおりであり、ベントナイト平衡水では pH 10.5 で、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液では pH 9 で安定している。模擬海水では当初 8 付近であった pH が 9 付近ま上昇した。

表 3.8.5-2 Pb₃O₄を原料としたBPIガラスの浸出試験結果（規格化浸出量）

元素	浸漬期間 /日	規格化浸出量 / g・m ⁻²		
		ベントナイト平 衡水	Ca(OH) ₂	模擬海水
ホウ素	14	3.2E+00	2.7E+01	2.0E+01
	35	2.5E+00	2.4E+01	2.0E+01
	60	2.8E+00	3.1E+01	2.2E+01
ヨウ素	14	2.7E+00	3.8E+00	1.9E+01
	35	1.5E+00	2.5E+00	1.8E+01
	60	1.6E+00	2.7E+00	1.9E+01
鉛	14	2.2E-02	5.1E-01	2.0E-01
	35	ND(1.2E-02)	2.7E+00	1.9E-01
	60	ND(1.2E-02)	5.6E+00	2.1E-01
ビスマス	14	8.3E-01	1.1E+00	1.1E+00
	35	7.9E-01	8.5E-01	9.6E-01
	60	ND(2.8E-01)	ND(2.8E-01)	ND(2.8E-01)
亜鉛	14	ND(5.3E-01)	ND(5.3E-01)	1.1E+00
	35	ND(5.3E-01)	2.6E+00	ND(5.4E-01)
	60	ND(5.3E-01)	3.3E+00	6.0E-01

表 3.8.5-3 Pb₃O₄を原料としたBPIガラスの浸出試験結果（規格化浸出率）

元素	浸漬期間 /日	規格化浸出率 / g・m ⁻² ・d ⁻¹		
		ベントナイト平 衡水	Ca(OH) ₂	模擬海水
ホウ素	14	2.3E-01	1.9E+00	1.4E+00
	35	7.2E-02	6.9E-01	5.7E-01
	60	4.7E-02	5.1E-01	3.7E-01
ヨウ素	14	2.0E-01	2.7E-01	1.3E+00
	35	4.3E-02	7.3E-02	5.1E-01
	60	2.7E-02	4.4E-02	3.2E-01
鉛	14	1.5E-03	3.6E-02	1.4E-02
	35	ND(3.5E-04)	7.7E-02	5.3E-03
	60	ND(2.1E-04)	9.3E-02	3.5E-03
ビスマス	14	5.9E-02	7.8E-02	8.2E-02
	35	2.3E-02	2.4E-02	2.7E-02
	60	ND(4.7E-03)	ND(4.7E-03)	ND(4.8E-03)
亜鉛	14	ND(3.8E-02)	ND(3.8E-02)	7.8E-02
	35	ND(1.5E-02)	7.5E-02	ND(1.5E-02)
	60	ND(8.9E-03)	5.5E-02	1.0E-02

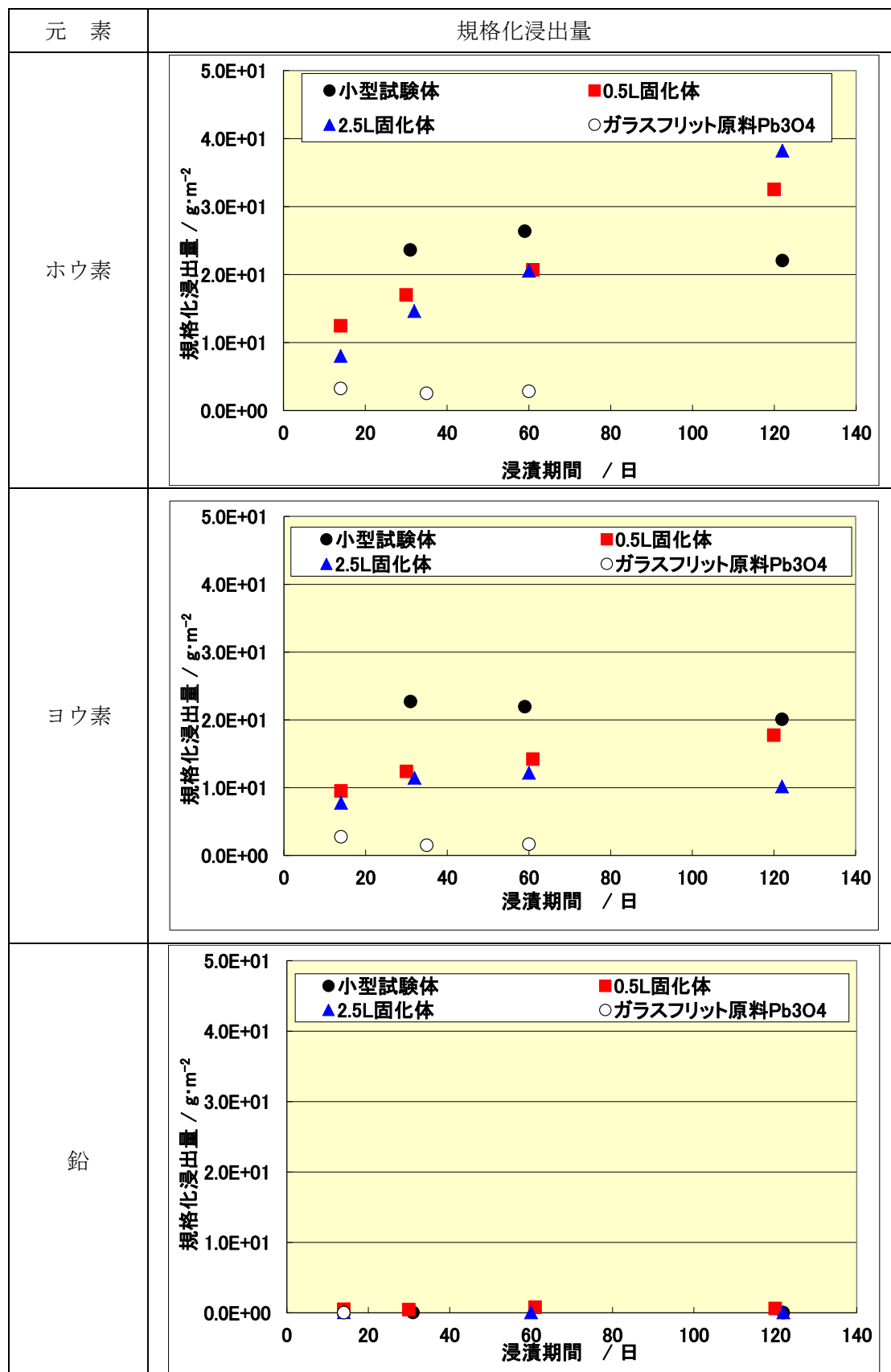


図 3.8.5-5 Pb_3O_4 を原料としたBPIガラスのベントナイト平衡水中での規格化浸出量

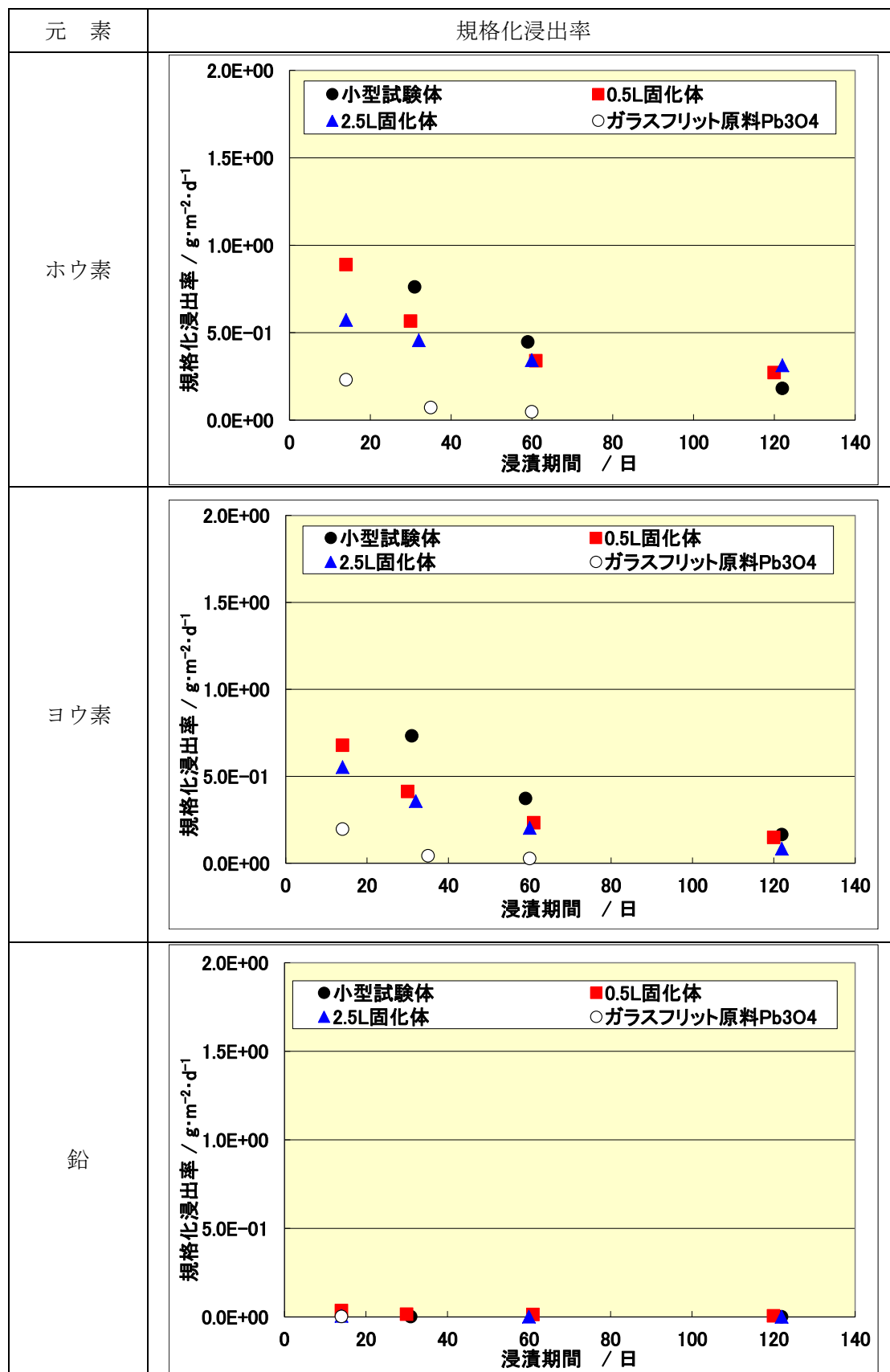


図 3.8.5-6 Pb_3O_4 を原料としたBPIガラスのベントナイト平衡水中での規格化浸出率

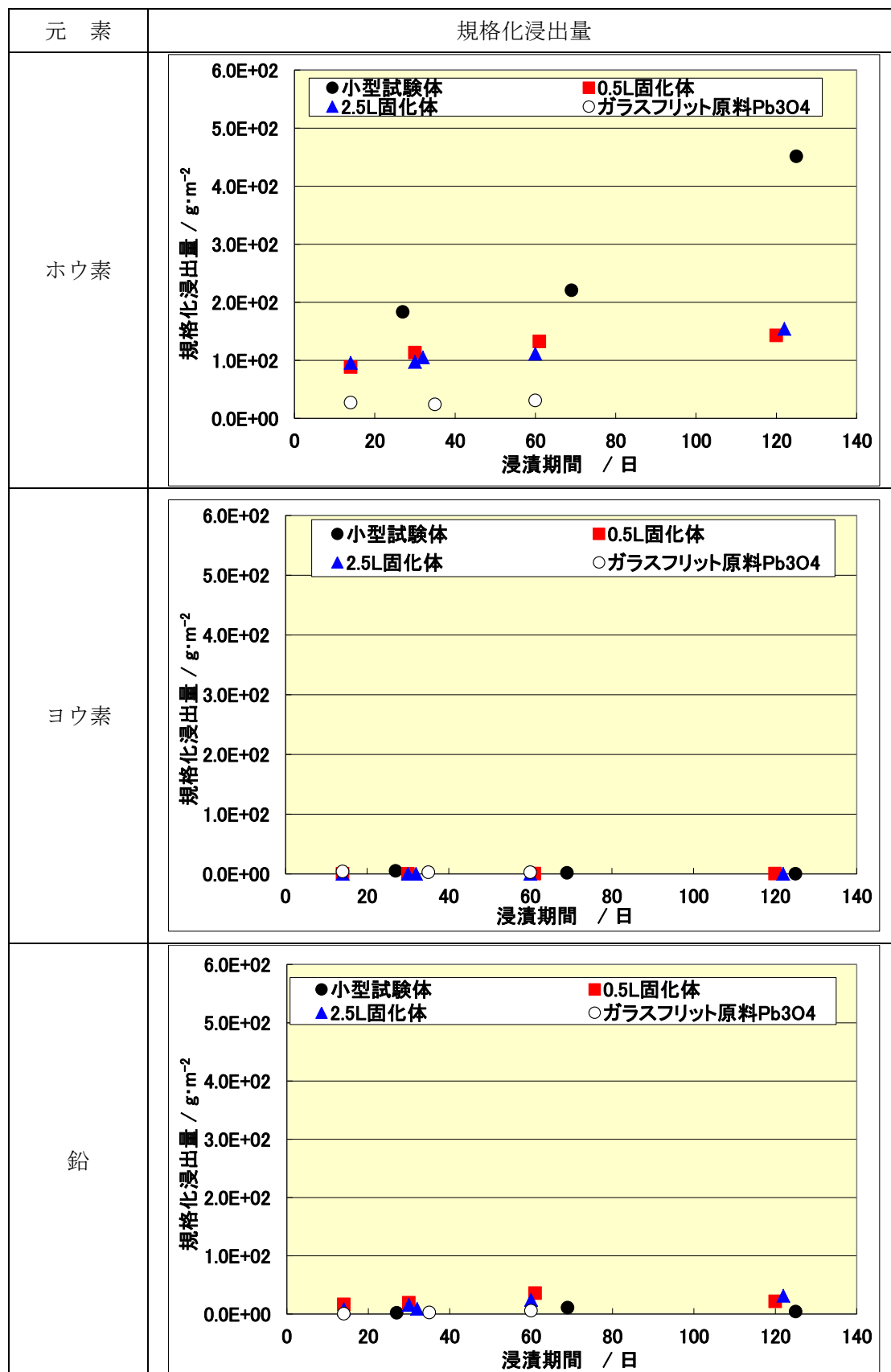


図 3.8.5-7 Pb_3O_4 を原料としたBPIガラスの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中での規格化浸出量

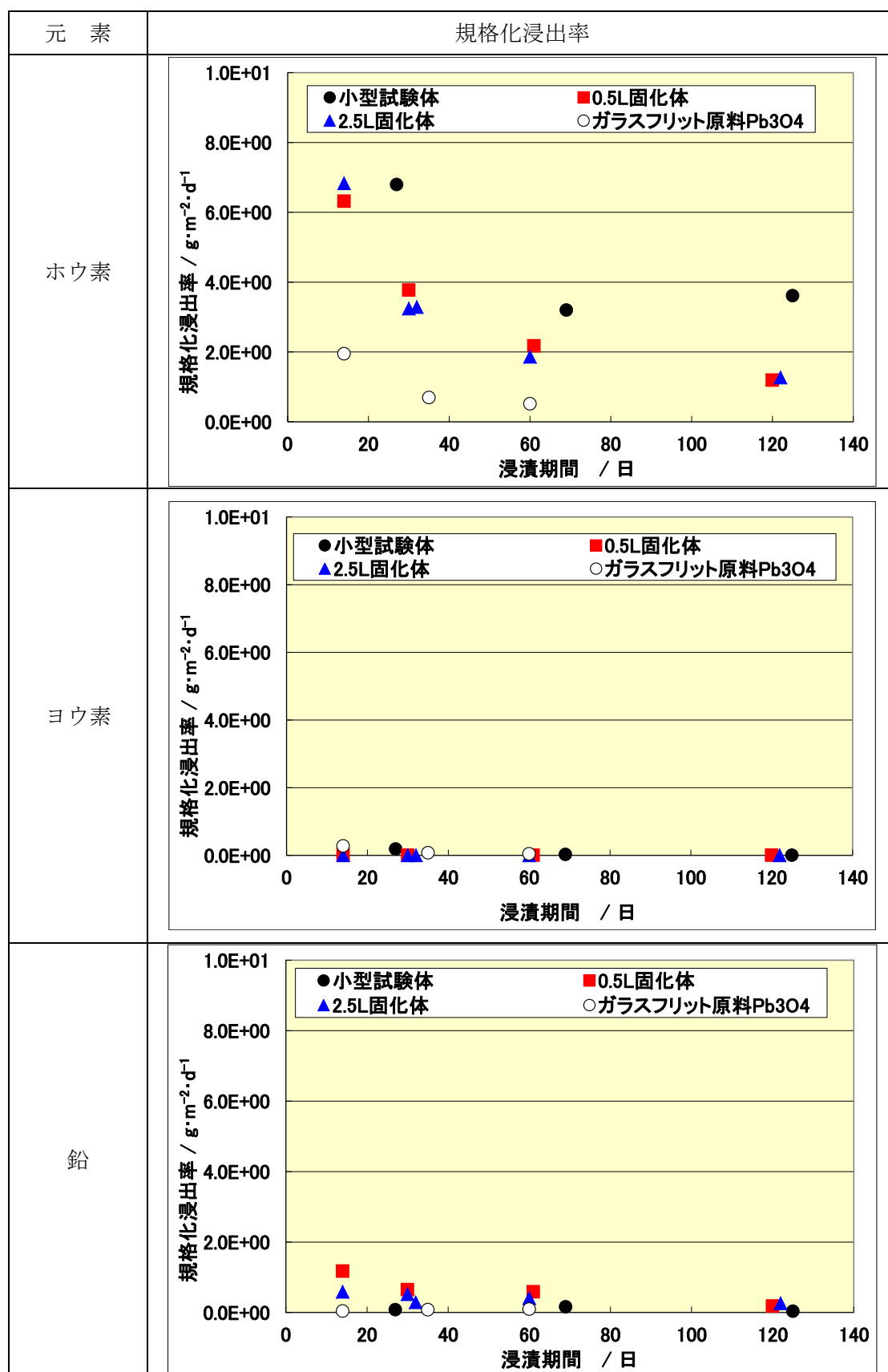


図 3.8.5-8 Pb_3O_4 を原料としたBPIガラスの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中での規格化浸出率

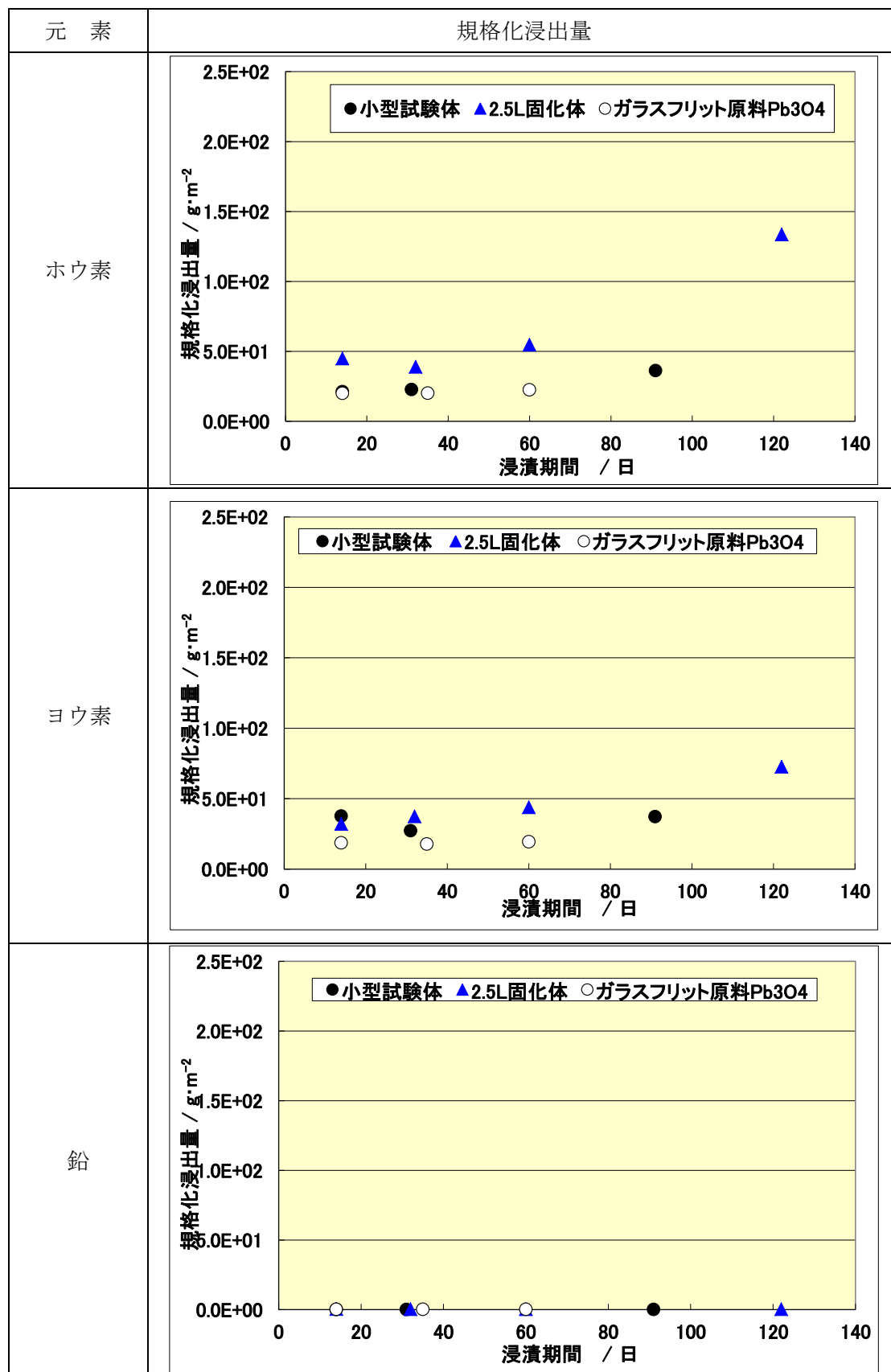


図 3.8.5-9 Pb₃O₄を原料としたBPIガラスの模擬海中での規格化浸出量

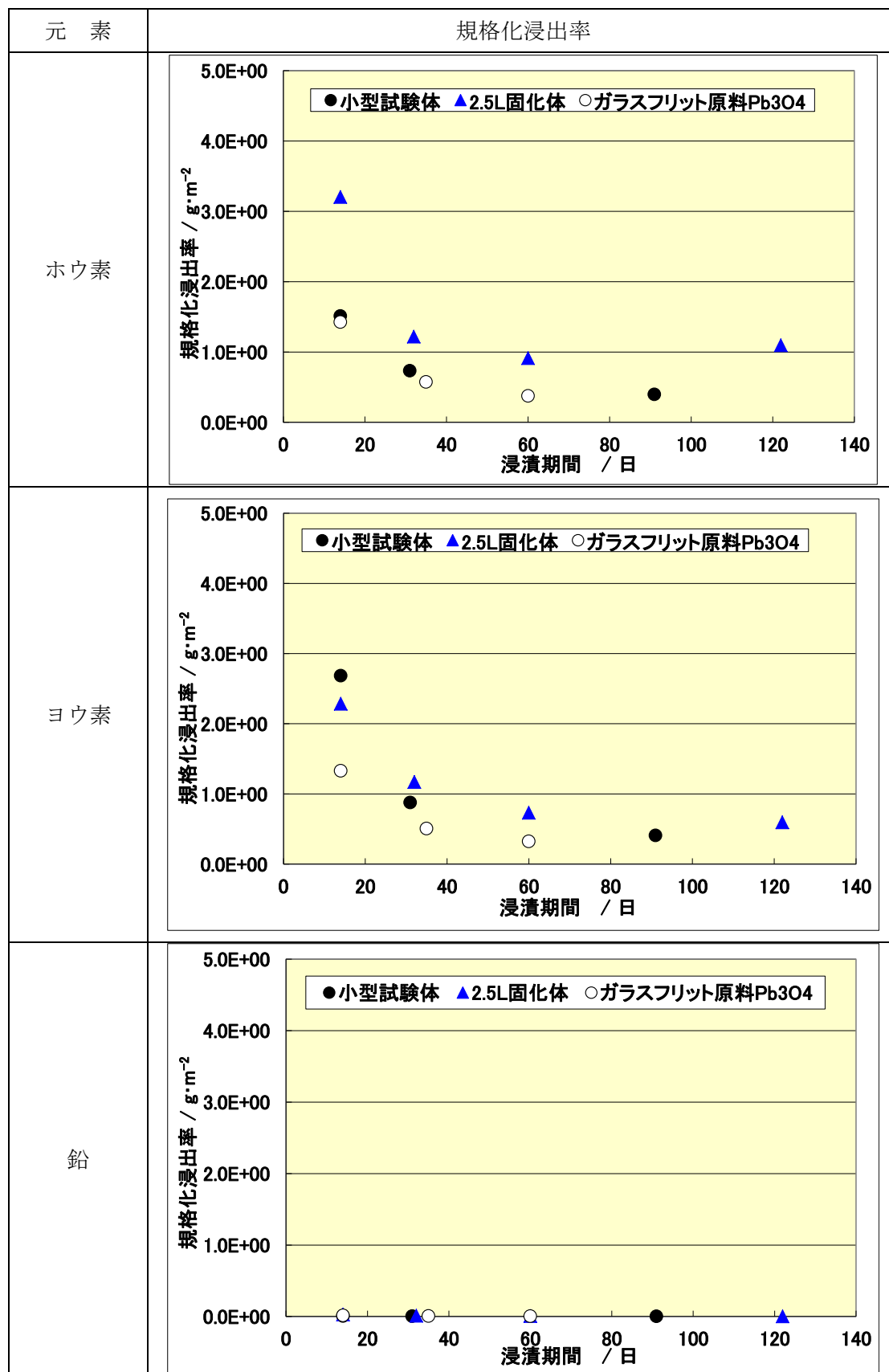


図 3.8.5-10 Pb_3O_4 を原料としたBPIガラスの模擬海水中での規格化浸出率

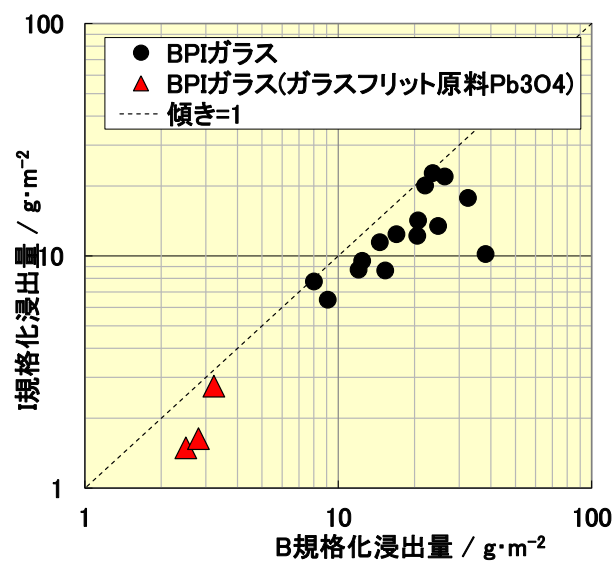


図 3.8.5-11 Pb_3O_4 を原料としたBPIガラスのホウ素とヨウ素の浸出挙動の比較
(ベントナイト平衡水)

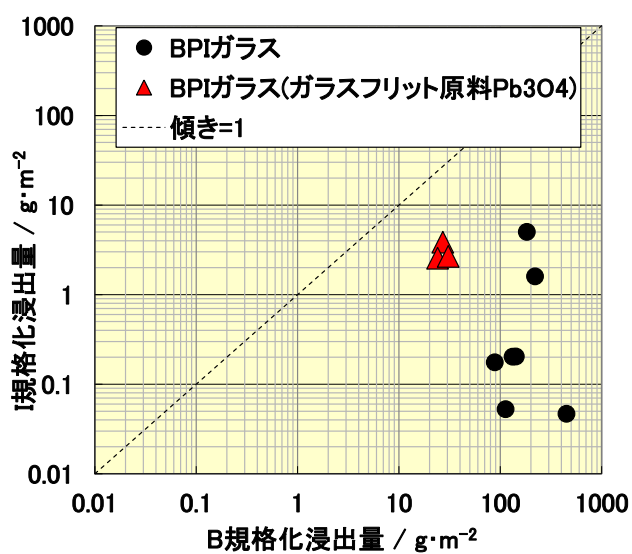


図 3.8.5-12 Pb_3O_4 を原料としたBPIガラスのホウ素とヨウ素の浸出挙動の比較
($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液 (pH9))

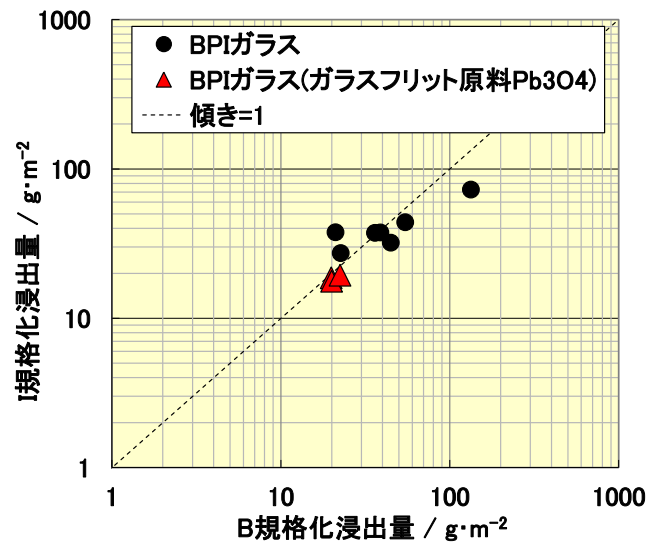


図 3.8.5-13 Pb_3O_4 を原料としたBPIガラスのホウ素とヨウ素の浸出挙動の比較
(模擬海水)

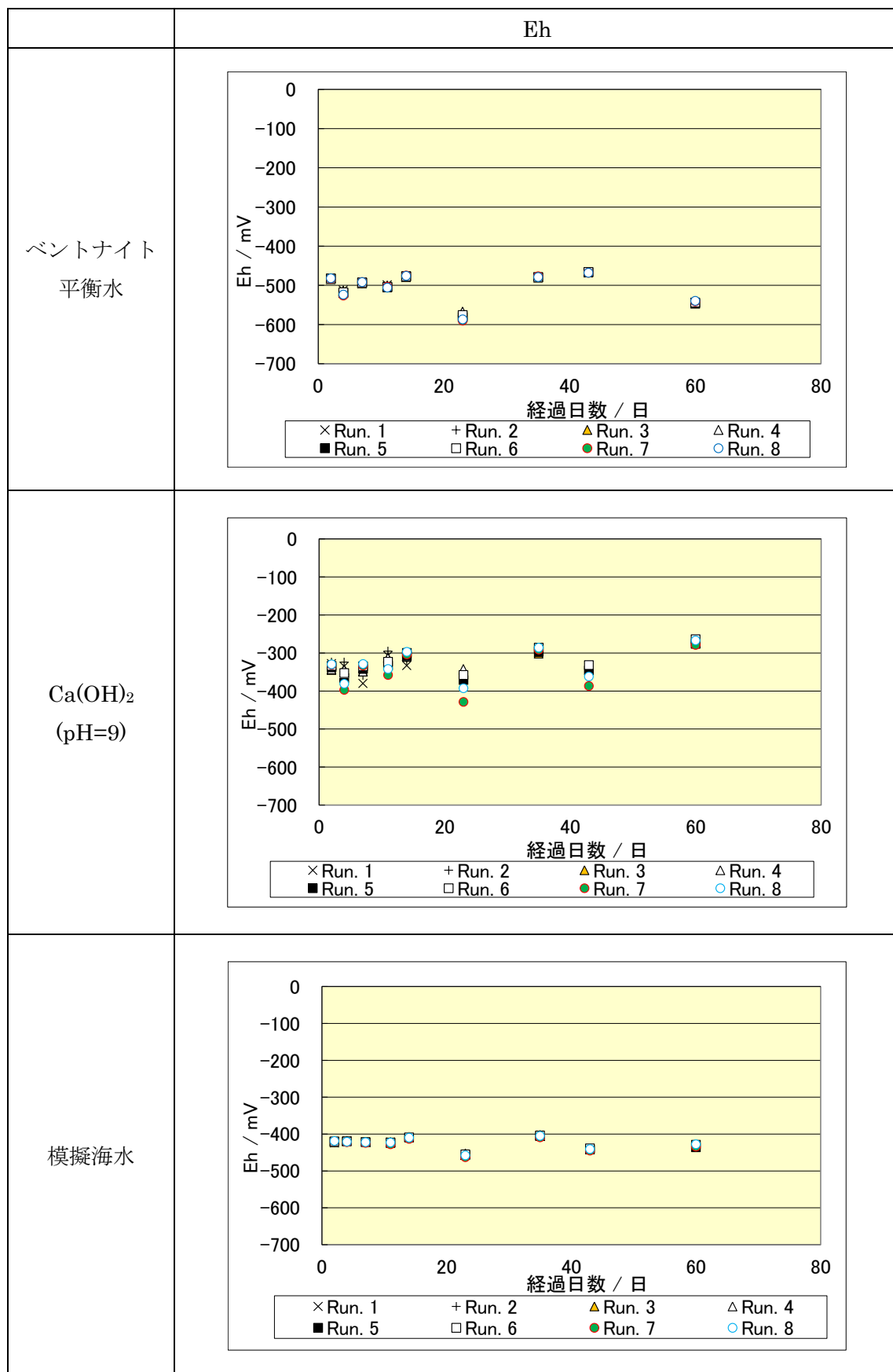


図 3.8.5-14 Pb₃O₄を原料としたBPIガラスの浸漬試験におけるEh変化

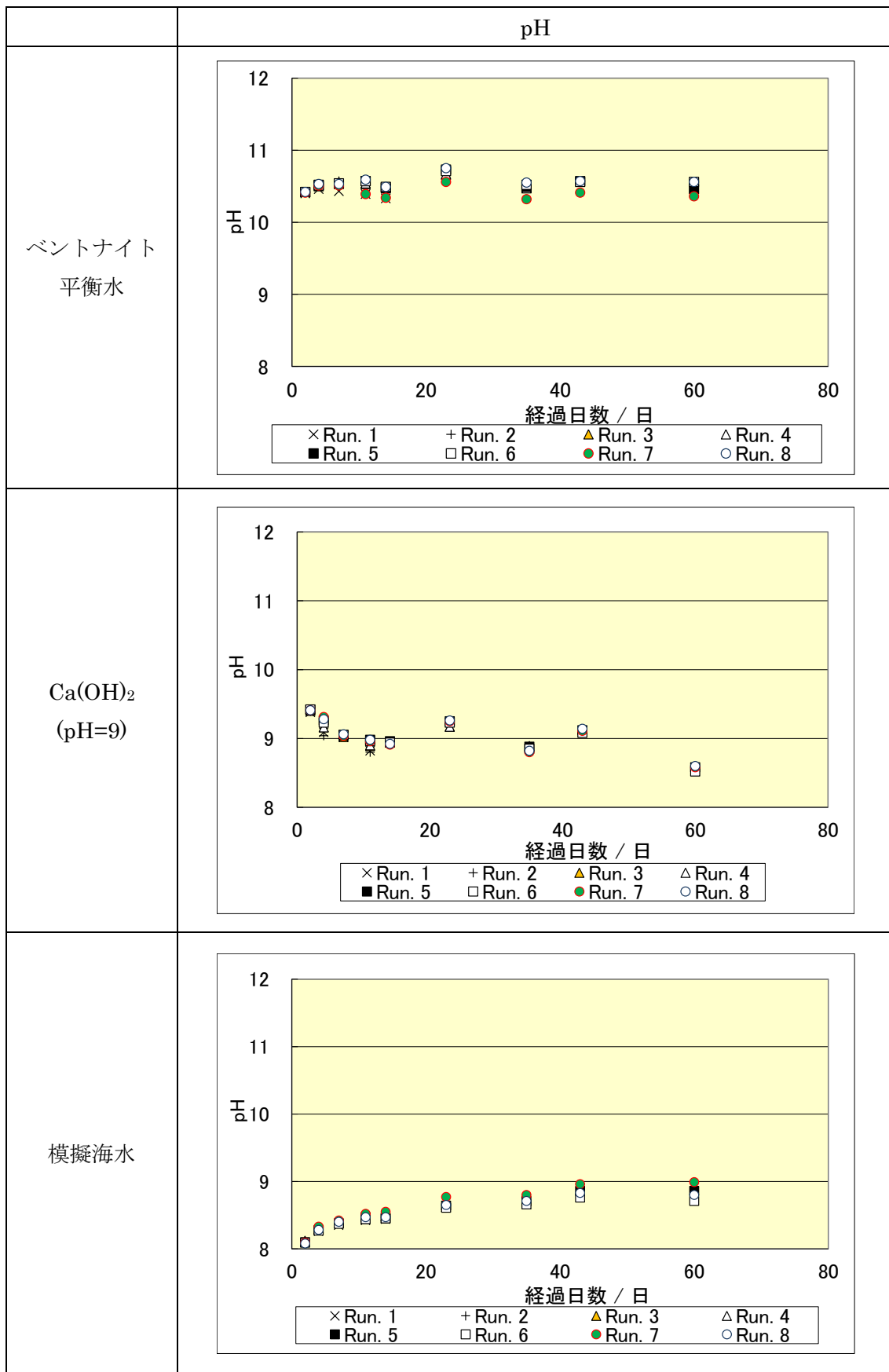


図 3.8.5-15 Pb₃O₄を原料としたBPIガラスの浸漬試験におけるpH変化

3.9 まとめ

(1) BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討

- ①BPI 関連ガラスの主要成分である **Pb**、**B** 及び **O** を含む各種結晶に対して密度汎関数理論 (DFT) 計算を実施し、変形に伴うエネルギー変化から原子間ポテンシャル曲線を導出した。また、**Buckingham** モデルによる 2 体ポテンシャルを採用し、得られた原子間ポテンシャル曲線を満たすポテンシャルパラメータを算出した。
- ②得られた原子間ポテンシャルの妥当性は、原子間ポテンシャル導出に使用した各結晶及び **6PbO·5B₂O₃** 結晶の構造再現性により評価した。いずれも分子動力学 (MD) シミュレーションにおいて初期構造が概ね維持されたことから、原子間ポテンシャル有効性は確認できた。但し、温度及び圧力等の MD 計算条件を変化させた場合の妥当性については、今後詳細に検討する必要がある。
- ③2 成分ガラスのリバースモンテカルロ (RMC) 構造モデルを初期配置として MD 計算を実施し、RMC 構造モデル中に存在するエネルギー的に不利な構造を緩和させた。今後の計画として、その他の成分 (**Zn**, **Bi**, **I**) に関する原子間ポテンシャルについても、同様のエネルギー評価手法により決定し、BPI ガラス固化体の微視的構造再現への適用を図る計画である。これにより、RMC 構造モデルにおける非現実的な局所構造を緩和・排除することが可能となり、より現実的な静的構造モデルの構築が期待される。

(2) BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の解明

- ①ベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス固化体の変質層の表面結晶を除去しても X 線回折 (XRD) のピークは変化しないが、その半値幅がかなり広がることから、変質層は微結晶の **hydrocerussite** から構成されていることが確認された。また、表面 50~100 μm の範囲の健全ガラスを含む粉末試料を分析した結果、主要なピークは **hydrocerussite** であり、変質層の主要な形成物質であることが確認された。
- ②初期炭酸イオン濃度とホウ素、ヨウ素の浸出量の関係は、ベントナイト平衡水及び **NaCl** をベースにした浸漬液でほぼ同一直線上にプロットできたことから、炭酸イオンが浸出量に影響を及ぼすことが示唆された。
- ③模擬海水に浸漬した試料の変質層を観察したところ、**NaPb₂(CO₃)₂(OH)** が形成されていることが確認された。また、その表面にはカルシウム及び亜鉛の炭酸塩が析出していた。これらについては、地球化学計算によりその生成を確認するとともに、表面変質層をより詳細に観察する予定である。
- ④2.5L ガラス固化体を使用した長期浸出試験の 800 日までの規格化浸出率は、小型試験体及び 0.5L ガラス固化体の規格化浸出率と同等であった。

(3) BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルの検討

- ① **Monte Carlo** シミュレーションを高度化するため、初期配置における **Reverse Monte Carlo** 等構造解析結果を取り込むとともに、乖離・再結合アルゴリズムを改良した結果、液

相中の Pb の濃度変化、変質層中の成分比分布及び空隙分布が改善された。

- ②長期性能評価モデルの構築に向けて、必要となる構成要素の抽出と要素間の相互補完的組合方法について予備的に検討し、Monte Carlo シミュレーション以外の構成要素（反応移動モデル及び EBS 環境状態変遷の地球化学モデル）の必要性について検討した。

(4) BPI ガラス固化体の X 線 CT 分析

- ①ガラス固化体ファントムを使用した投影データの補正により、半径方向の偏差 0.215g/cm^3 まで密度分布が改善した。
- ②2.5L ガラス固化体の全領域の 95%が角度－高さ断面平均密度に対して相対密度が $\pm 0.1\text{g/cm}^3$ 以内であることが確認された。

(5) Pb_3O_4 をガラスフリット原料とした BPI ガラス固化体の作製

- ① Pb_3O_4 を原料として作製したガラスフリットの結晶構造を XRD により確認した結果、 PbO_2 と同様に非晶質構造となり、原料を変更したことに伴う結晶性の物質は確認されなかった。
- ②作製した固化体のヨウ素含有率は 1.7wt%であり、従来の固化体と同等であり、外観、結晶構造及び密度を含め、従来の固化体と同等な物性の固化体を作製できた。
- ③ Pb_3O_4 をガラスフリット原料にした BPI ガラス主要元素の浸出率は、ベントナイト平衡水、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び模擬海水いずれの浸漬液においても、従来の BPI ガラスと同等であることが確認された。

以上のように、BPI ガラス固化技術に対する技術開発は、実用化やスケールアップを見据えた段階むけて進みつつある。開発事業の合理化のためには、近い将来、候補技術を選定し、特に処理プロセスの工学的成立性等を検証する必要がある。そのため、技術選定にあたってはこれまでの検討を踏まえ、処理プロセスと処分の安全性の両面からの検討・調整が必要であり、廃棄物発生者や処分実施主体等の関係者と調整し、事業を進める必要がある。特に、今後の処分事業の進展を鑑みて、精密調査地区の選定や予備的安全評価等の段階において必要な固化体特性と性能目標、品質管理方策を含めた検討項目を整理する等、技術選定へ向けた準備が今後必要である。

しかしながら、現状の処分事業や再処理事業は不透明である。これら見通しが得られ次第、具体的に取るように事前の準備が求められる。ここでは、そのための準備として、代替技術の目的・目標を踏まえ、技術評価の際に必要なと考えられる情報について予備的に考察する。

BPI ガラス固化技術の主な特徴は、ヨウ素が鉛とホウ素を主成分とする低温熔融ガラス内に均質に固化されていることから、ヨウ素の溶出を高レベル放射性廃棄物ガラス固化体と同様にガラスマトリクス溶解で制限できる可能性があることである。したがって、固化体性能の観点からは、BPI ガラス固化体の化学構造に関する分析と微視的構造を検討することで、ガラスの溶解に関する基礎的な知見が必要となる。また、ヨウ素浸出機構の詳細化のため、実際の処分環境を想定した多様な条件下における浸漬試験等により、BPI ガラスの溶解とヨウ素やガラス成分の放出挙動を把握することで、長期的なヨウ素放出メカニズムを理解するための情報が必要である。

一方、処理プロセスの観点からは、実際のプロセスでは 25L 固化体を作製する計画であること

から、スケールアップの検討が必要である。また、前処理プロセス（ヨウ素脱離、アルカリでのヨウ素回収、BPI への転換・粉体化）のパイロット試験・装置を設計製作し、プロセスデータを取得するとともに、大量の鉛ガラスフリット及び BPN の製造方法及び品質管理に関する情報が必要である。

以上の考察・検討は、処分事業・再処理事業の進展を考慮し、事業者ニーズを反映させながら、より具体的に進めていく必要がある。その一方で、現状の処分事業や再処理事業は不透明である。また、技術選定のためには各固化技術に関する詳細な情報が欠かせない。したがって、このような環境条件において、将来の着実な技術選定のために最も必要な点は、拙速な技術評価ではなく、BPI ガラス固化技術開発を着実に進めていくことである。

参考文献

- [1] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター，平成 14 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書，平成 15 年 3 月
- [2] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター，平成 15 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書，平成 16 年 3 月
- [3] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター，平成 16 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書，平成 17 年 3 月
- [4] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター，平成 17 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書，平成 18 年 3 月
- [5] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター，平成 18 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書，平成 19 年 3 月
- [6] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター，平成 19 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書，平成 20 年 3 月
- [7] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター，平成 20 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書，平成 21 年 3 月
- [8] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター，平成 21 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書，平成 22 年 3 月
- [9] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター，平成 22 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書，平成 23 年 3 月
- [10] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター，平成 23 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書，平成 24 年 3 月
- [11] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター，平成 24 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書，平成 25 年 3 月
- [12] H. Kodama, A. Dyer, M. J. Hudson, P. A. Williams, Progress in Ion Exchange, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1997, p39
- [13] H. Kodama; in Proc. of the Ion ICIE'95 Conf., Takamatsu Japan 1995, P285
- [14] H. Kodama; Czechoslovak J. of Physics, Vol. 49 (1999), Suppl. S1, P971
- [15] H. Kodama, N. Kabay; "Reactivity of Inorganic Anion Exchanger $\text{BiPbO}_2\text{NO}_3$ with Ions in Solution" Solid State Ionics 141-142 (2001) p603-607
- [16] <http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/rss21/index.html>
- [17] J.D. Gale and A.L. Rohl, The General Utility Lattice Program (GULP), Mol. Simul. 29, 291-341 (2003)
- [18] D.L. Purkhurst and A.J. Appel ; User's Guide to PHREEQC (version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, Water-Resources Investigations Report 99-4259, US Geological Survey (1999).
- [19] 竹野直人, Eh-pH 図アトラス 熱力学データベースの相互比較, 地質調査総合センター研究

資料集 No. 419, 2005 年 5 月

- [20] F.Devreux, P.Barboux : Numerical modeling og glass dissolution : gel layer morphology, Journal of Nuclear Materials 298 (2001) 145-149.
- [21] 電気事業連合会, 核燃料サイクル開発機構, TRU 廃棄物処分技術検討書, JNC TY1400 2005-013, 2005 年 3 月
- [22] G. Modolo and R. Odoj, Investigation on the Partitioning of 129I from Silver-Inpregnated Silica in Preparation for Future Transmutation, Nuclear Technology Vol.117, 1997
- [23] Devreux, F. & Barboux, P. (2001): Numerical modeling og glass dissolution : gel layer morphology, Journal of Nuclear Materials 298 (2001) 145-149.
- [24] Matsumoto, M & Nishimura, T. (1998) : "Mersenne Twister: A 623-Dimensionally Equidistributed Uniform Pseudo-Random Number Generator", ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation, Vol. 8, No. 1, January 1998, pp 3-30.
- [25] F.Devreux, P.Barboux : Numerical modeling of glass dissolution : gel layer morphology, Journal of Nuclear Materials 298 (2001) 145-149.
- [26] M. Matsumoto and T. Nishimura, "Mersenne Twister: A 623-Dimensionally Equidistributed Uniform Pseudo-Random Number Generator", ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation, Vol. 8, No. 1, January 1998, pp 3--30.
- [27] B. Grambow, R. Müller, First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment, J. Nucl. Mater. 298 (2001) 112-124

第4章 セメント固化技術

4.1 緒言

TRU 廃棄物の地層処分においては、廃銀吸着剤から放出される I-129 が支配核種であり、その長半減期(約 1570 万年)および地質媒体や人工バリア材への低収着性等のために、特に地質環境としての透水性が高い、または動水勾配が大きいなどの場合に、その影響が大きくなることが懸念されている。I-129 は地質媒体やバリア材への収着性を期待できないため、影響低減の対策としてその放出を抑制する代替技術としてヨウ素固定化技術の開発が実施されている。

本セメント固化技術は、このような背景のもとに I-129 を固定化し、その放出を抑制する目的で開発されるものであり、その目標とする性能を、ヨウ素の影響低減が可能で、かつ地質環境が理想的でない場合でも、評価上、被ばく線量が上昇しない 10 万年間以上の放出抑制期間とした。更に、後述するように本セメント固化体は、水和物にヨウ素酸が置換固溶することでヨウ素を固定化するため、その溶脱等に伴う急激なヨウ素の放出が起きないことも求められる。

本セメント固化技術は、陰イオンに対する収着性の高いセメント鉱物であるエトリングイト(Aft)やモノサルフェート(AFm)の含有量を高めることで、陰イオン形態のヨウ素を化学的に閉じ込めるヨウ素固定化技術である。固型化材料としてアルミナセメント、二水石膏を用い、混練水中のヨウ素形態をヨウ素酸イオン (IO_3^-) とすることで、ヨウ素をセメント固化体中に固定化することができる(セメント固化体と称する)。

10 万年以上の放出抑制期間を持つことを説明するため、本研究では主にセメント固化体のヨウ素閉じ込め性能に関して検討してきた。セメント固化体の長期に亘るヨウ素閉じ込め性能を評価するためには、閉じ込めおよび放出の機構を理解し、その機構に基づく解析評価モデルを構築することが望まれる。これまで、セメント固化体からのヨウ素放出を検討するために、放出の機構、ヨウ素の存在形態、セメント固化体中の水和物、評価上必要な物理量データの取得についての研究を進めてきた[1]～[10]。得られた結果からヨウ素放出挙動評価モデルを構築し、検証データの取得と構築した評価モデルの改訂、環境影響を考慮した際のヨウ素放出挙動について検討し、改訂後のヨウ素放出挙動評価モデルが幅広い環境条件下で適用できる可能性を示した[10]～[12]。一方、実際に固化体を作製するには実廃棄物を想定した処理プロセスの成立性が重要である。処理プロセスの成立性に関してはプロセス関連データの取得と概念検討を実施し、200L ドラム缶相当で年間 54 体のセメント固化体を製作できるシステムの成立性を机上で確認した[7]～[12]。

4.2 ヨウ素固定化技術の概要

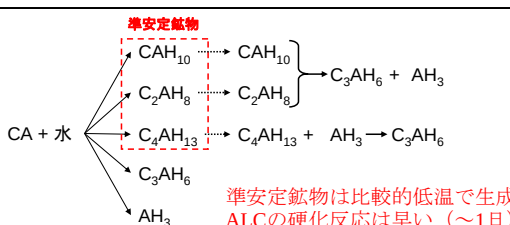
セメント固化体にはアルミナセメント (ALC) と二水石膏を混合した材料を用いる。主要成分であるアルミナセメントは一般的に用いられている普通ポルトランドセメント (OPC) に比較して早強性・耐火性に優れた材料となっており、道路急修理用など短時間に強大なコンクリートの強度発現が求められる場合、あるいは耐火物の硬化材として用いられる。アルミナセメントの化学組成は表 4.2-1 のとおりであり、特徴の比較を表 4.2-2 に示す。アルミナセメントの主要水和鉱

物は CA であり、CA は水と反応して CAH_{10} , C_2AH_8 , C_4AH_{13} , C_3AH_6 および AH_3 を生成する。このうち CAH_{10} , C_2AH_8 , C_4AH_{13} は準安定鉱物であり、常温または比較的低温で生成し、温度が高い場合には安定鉱物である C_3AH_6 が生成する。アルミナセメントの凝結は比較的緩慢であるが、硬化は急速であり 1 日程度までに強度を発現する性質がある。

表 4.2-1 普通ポルトランドセメントとアルミナセメントの化学組成

	化学組成							化合物組成				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	FeO	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	その他
普通ポルトランドセメント (OPC)	22.2	5.1	3.2	65.1	1.4	1.5	—	53	24	8	10	3 (セッコウ)
アルミナセメント (ALC)	2.8	39.8	6.6	37.4	0.1	—	10.5	0	8	0	20	46 (CA) 12 (C ₁₂ A ₇)

表 4.2-2 普通ポルトランドセメントとアルミナセメントの特徴の比較

	普通ポルトランドセメント (OPC)	アルミナセメント (ALC)
主要水和反応	$C_3S + \text{水} \longrightarrow C_2SH_2$ $C_2S + \text{水} \longrightarrow C_3S_2H_{1.5}$ C_3S の反応は比較的早い (～7日) C_2S の反応は比較的遅い (～数ヵ月)	 $CA + \text{水} \longrightarrow \begin{cases} CAH_{10} \\ C_2AH_8 \\ C_4AH_{13} \\ C_3AH_6 \\ AH_3 \end{cases}$ $CAH_{10} \longrightarrow C_3AH_6 + AH_3$ $C_2AH_8 \longrightarrow C_3AH_6 + AH_3$ $C_4AH_{13} + AH_3 \longrightarrow C_3AH_6$ 準安定鉱物は比較的低温で生成 ALC の硬化反応は早い (～1日)
硬化体主要鉱物	CSH, ポルトランドライト 等	ハイドログアーネット, 水酸化アルミニウム, モノサルフェート*, エトリンガイト* 等
特徴		耐火性, 早強性

*) ヨウ素固化体では石膏の混合によりサルフェート系鉱物が主要鉱物として生成

ヨウ素固定化セメントは、液相成分をヨウ素酸ナトリウム溶液 : 0.4 mol dm^{-3} とし、また固相成分をアルミナセメント : $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 比を 100 : 15.5 に配合した固相を液相／セメント=0.56 にて混練固化したセメントである。これにより作製した固化体は、ヨウ素がアルミナフェライト系化合物に保持され、長期間にわたってヨウ素の放出抑制、つまり保持性能の向上が期待できることを特徴としている。具体的には、セメント水和物のひとつであるアルミン酸硫酸カルシウム系鉱物エトリンガイト (AFt : $Ca_6[Al(OH)_6]_2 \cdot 24H_2O(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$)、モノサルフェート (AFm : $[Ca_2Al(OH)_6]_2(SO_4) \cdot 6H_2O$) がヨウ素酸イオン (IO_3^-) に対し、高い保持機能を有することを利用した固化手法である。図 4.2-1 にセメント固化体の SEM 像を示す。図中に示されている針状結晶が AFt、板状結晶が AFm であり、これら鉱物にヨウ素が固定化される。本セメントは $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ を添加することによりヨウ素を固定化できる鉱物の生成量を増加させている。

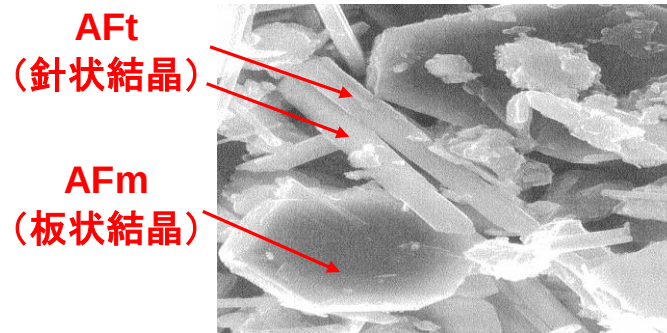


図 4.2-1 セメント固化体の SEM 像

本セメント固化体の鉱物相組成は化学分離による鉱物相の定量方法に従い、概ね表 4.2-3 に示すように定量されている。なお、ハイドロガーネットについては XRD による結晶構造は同定されていないため、表 4.2-3 では HG 相当として割り当てている[10]。また、表 4.2-4 には、セメント固化体の物理性状の一例をまとめて示す。

表 4.2-3 セメント固化体の組成

組 成		割合
アルミン酸硫酸カルシウム系鉱物 エトリンガイト (AFt)	$\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21%
モノサルフェート (AFm)	$[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	13%
ハイドロガーネット (HG)	$3\text{CaO} \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	17%
ギブサイト・アルミナゲル (Al 相)	$\text{Al}(\text{OH})_3$	33%
その他	(未水和成分含む)	16%

表 4.2-4 セメント固化体の物理性状の一例

混練特性	フロー値 / sec	29.2, 27.8
	P ロート値 / sec	12.2, 12.7
	粘度 / dPa sec	16, 12
硬化特性	凝結時間	凝結開始 : 45 分 凝結終了 : 120 分
	ブリージング率	3 時間後 : 0% 20 時間以上 : 0%
	膨張率	0.35%
固化体特性*)	一軸圧縮強度 / kg cm^{-2}	30 日後 : 222
	密度 / g cm^{-3}	1.74
	外観	亀裂なし、良好

*) 直径 50mm、高さ 100mm の固化体で評価

図 4.2-2 に現状想定されているセメント固化体中でのヨウ素酸イオンの存在状態を示す。本セメント中でのヨウ素の存在状態について、初期状態のセメント固化体では、ヨウ素はヨウ素酸イオン (IO_3^-) としてセメント固化体中の AFt (IO_3 型 AFt) や AFm (IO_3 型 AFm) 中に固定化されていると考えられる。また、ヨウ素は、これらの鉱物の溶解に伴って放出されると考えられる。同図の左側に AFt ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を単位 (Column: 円柱状) としたセメント固化体のイメージ示す。Column と Column に陰イオンが取り込まれるすき間 (Channel) があり、この部分に硫酸イオンやヨウ素酸イオンが取りこまれる。同図右上には、 $\text{SO}_4\text{-AFt}$ の模式図を示す。Column 断面を便宜上黄色にし、Channel 部に赤色で示した硫酸イオンが取り込まれている状態を模擬して示している。また同図の右下には、同様に硫酸イオンと青色に示したヨウ素酸イオンが置換した IS-AFt の状態を模式的に示している。ヨウ素は主に IS-AFt の溶解に伴って放出される傾向にある。AFt は環境条件に応じて徐々に溶解するため、ヨウ素は急激に放出されることなく長期にわたって放出が抑制され、被ばく量低減につながる。

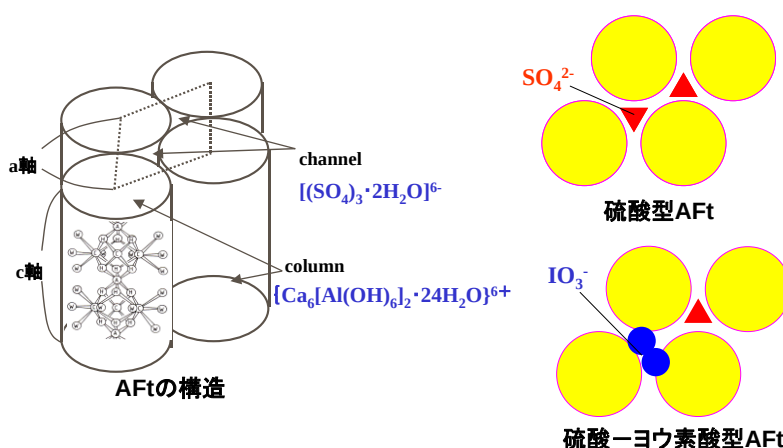


図 4.2-2 セメント固化体中での IO_3^- 存在状態の想定

セメントを用いた廃銀吸着材中のヨウ素のセメント固化プロセス概要を図 4.2-3 に示す。本プロセスは、前処理プロセスと、固定化プロセスとから構成される。このうち前処理プロセスは、廃銀吸着材（使用済燃料のせん断・溶解時等にオフガス中に発生する放射性ヨウ素を吸着する吸着材）からのヨウ素の脱離を硫化ナトリウム (Na_2S) による還元処理で行なう脱離工程と、ヨウ素の酸化処理を二次廃棄物低減の観点からオゾンにより IO_3^- 形態に転換する転換工程からなっている。オゾン酸化処理によって、液中のヨウ素のうち 99.5% 以上を IO_3^- の形態に転換できることを確認している[6]。固定化プロセスは、酸化後の IO_3^- 溶液の濃縮液を用いて混練固化を行うセメント固化工程である。混練の最適条件は、水/セメント比 0.56、濃縮溶液中の IO_3^- 濃度 0.4 mol dm^{-3} としている。実際のヨウ素固定化セメントサイズとして、200 L ドラム缶規模を想定して検討を進めてきており、これまでに 200 L ドラム缶規模の 1/10 スケールである 20 L ペール缶規模で固化体を作製した実績があり、固化体にはひび割れ、ブリージングは確認されず、問題なく固化できることが確認されている。このことより、実規模想定サイズ (200 L ドラム缶規模以上) の固化体も作製可能と考えている[6]。

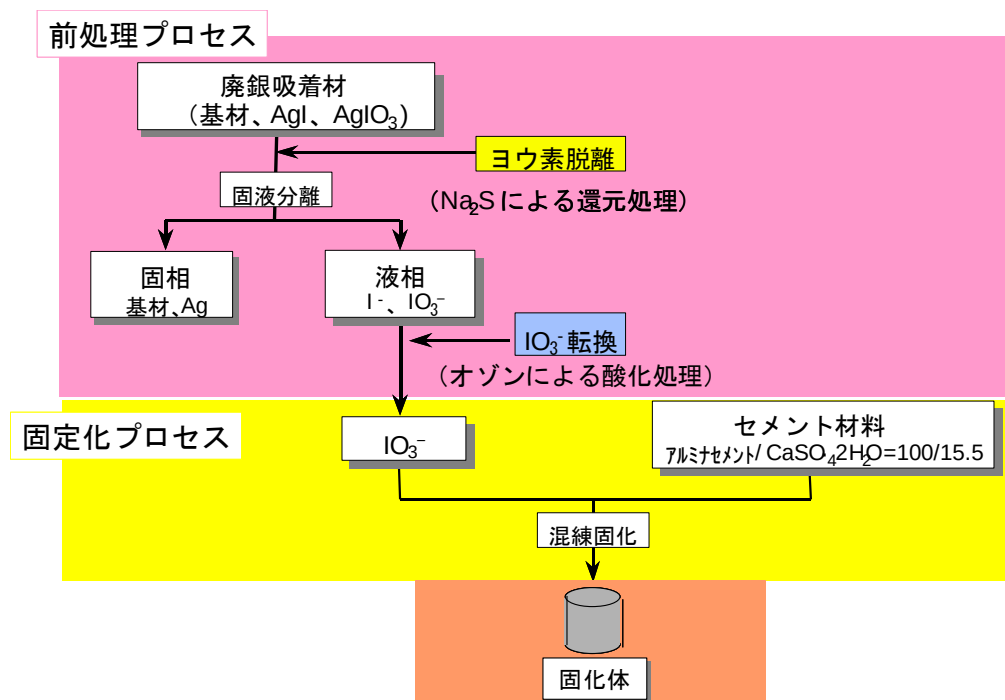


図 4.2-3 廃銀吸着材中のヨウ素のセメント固化プロセスの概要

4.3 5年程度の計画

本研究では超ウラン核種を含む放射性廃棄物のうち、廃銀吸着材に含有するヨウ素 129 の地層処分安全性の向上を目的として、ヨウ素 129 対策技術の 1 つであるセメント固化技術の開発を行うものである。セメント固化体からのヨウ素放出挙動評価に関する従来までの成果を踏まえて抽出された課題を整理し、ヨウ素放出挙動評価モデル信頼性向上を図ることを目的に実際にセメント固化技術を適用するために今後必要となる調査、試験、解析等について検討した。これらの年度展開を踏まえ、セメント固化体からのヨウ素放出挙動評価の 5 年程度の計画を策定した。

4.3.1 これまでの成果の概要

これまでに実施してきたセメント固化体からのヨウ素放出挙動検討により得られた主な知見を以下にまとめる。

- (1) セメント固化体でのヨウ素固定化に係わる IO_3^- と SO_4^{2-} との交換反応は不可逆的であり、ヨウ素を収着する鉱物では、単純なイオン交換反応を想定できない。不可逆的であるため、ヨウ素の放出を分配平衡で評価することは不適切と考えられる[6],[7]。
- (2) セメント固化体中で、AFt 特有の針状形態を持つ鉱物結晶において、ヨウ素は鉱物表層だけでなく、鉱物内部にも存在することが示唆される[8]。
- (3) セメント固化体から放出されるヨウ素の支配的化学形態が IO_3^- であることを確認しており、このことから、セメント固相でのヨウ素は IO_3^- 形態が支配的であると考えられる[6],[7],[8]。
- (4) セメント固化体に存在が想定される、 SO_4^{2-} と IO_3^- とが共存する AFt 型鉱物

($\text{IO}_3/\text{SO}_4\text{-AFt}$) を合成した結果、AFt 型鉱物においては、 $\text{IO}_3/\text{SO}_4\text{-AFt}$ 中の IO_3 -比率が高まると溶解度積が大きくなることを確認した[9]。

(5) 合成した鉱物 $\text{IO}_3/\text{OH-AFt}$ を IO_3 -イオン溶液 (NaIO_3 溶液) に浸漬しても、 $\text{IO}_3/\text{OH-AFt}$ には、過剰量の IO_3 が取り込まれないことがわかった[9]。

(6) IO_3 型鉱物 ($\text{AFt} \cdot \text{AFm}$) と SO_4 型鉱物 ($\text{AFt} \cdot \text{AFm}$) が共存した場合の溶解挙動を試験した結果、 SO_4 型鉱物が存在することで、 IO_3 型鉱物の溶解が抑制されることがわかった[9]。

これら既往の成果をもとに、平成 21 年度までに、セメント固化体中のヨウ素は IO_3 -の形態で、概ね(約 85%)がアルミノフェライト相(モノサルフェートおよびエトリンガイト相)に置換固溶していることを明らかにし[1],[2],[3]、ヨウ素の放出がこれら固溶体の溶解に伴って起こることを想定して、固化体に含まれる水和物の溶解平衡モデルで評価できる可能性を提示した[4]。

そこで、ヨウ素浸出データを整備すること、およびセメント固化体からのヨウ素放出挙動評価モデルの検証および高度化を目的として、水との接触に伴う固化体の溶解・変遷挙動と、ヨウ素の溶出を確認する溶解加速試験(液交換試験)を実施した[5],[10],[11]。液相分析および鉱物相分析の結果、初期の瞬時放出的なヨウ素の放出がないこと、ハイドロガーネットの溶解がヨウ素放出に影響する可能性、AFt の減少に伴いヨウ素が放出されること、イオン交換水条件では液/固比 1400 で AFt がほぼ消失して固化体中ヨウ素のほぼ全量が液相放出されることなどが確認できた。これらの結果から、セメント固化体中においてヨウ素は主に AFt に保持されており、AFt の溶解に伴ってヨウ素が放出されることがわかった。ヨウ素濃度の増加傾向は緩やかであり、極大到達濃度も十分に低く、濃度の急激な上昇(スパイク)も起こらないことを確認した。

これらの情報をもとに、セメント固化体中のヨウ素を含む鉱物(主に AFt 型鉱物)の溶解によりヨウ素が放出されるモデルを設定し、液交換試験の再現を試みたが乖離がみられたことから、ヨウ素を含むハイドロガーネット相(I-HG)を初期鉱物メンバーとして仮定、液相ヨウ素の AFt 相への再取り込み反応の抑制などの制限固相を改良したモデルに改訂を行った。これにより解析値は試験値をよく再現できた。改訂したモデルの概要を図 4.3.1-1 に示す。

セメント固化体の環境影響評価を目的とし、降水系・海水系地下水を考慮したセメント溶解試験を実施した結果、ヨウ素保持鉱物として想定している AFt、AFm のうち、AFm は低液固比条件で溶解するが、AFt は AFm に比較してより高液固比条件で溶解することが試験・解析の両面から確認できた。またフリーデル氏塩(海水系地下水条件)、カルサイト(海水系・降水系地下水条件)など、特定の二次鉱物生成も確認されたが、これら鉱物にはヨウ素が存在しないことが確認できた。これらのことから、モデル環境条件においてもセメント固化体のうちまず AFm が溶解し、その後 AFt が溶解すると考えられる。AFt は主要なヨウ素保持鉱物であり、ヨウ素の放出は AFt の溶解に伴うとの考え方は広い環境条件で適用可能と考えられた[12]。

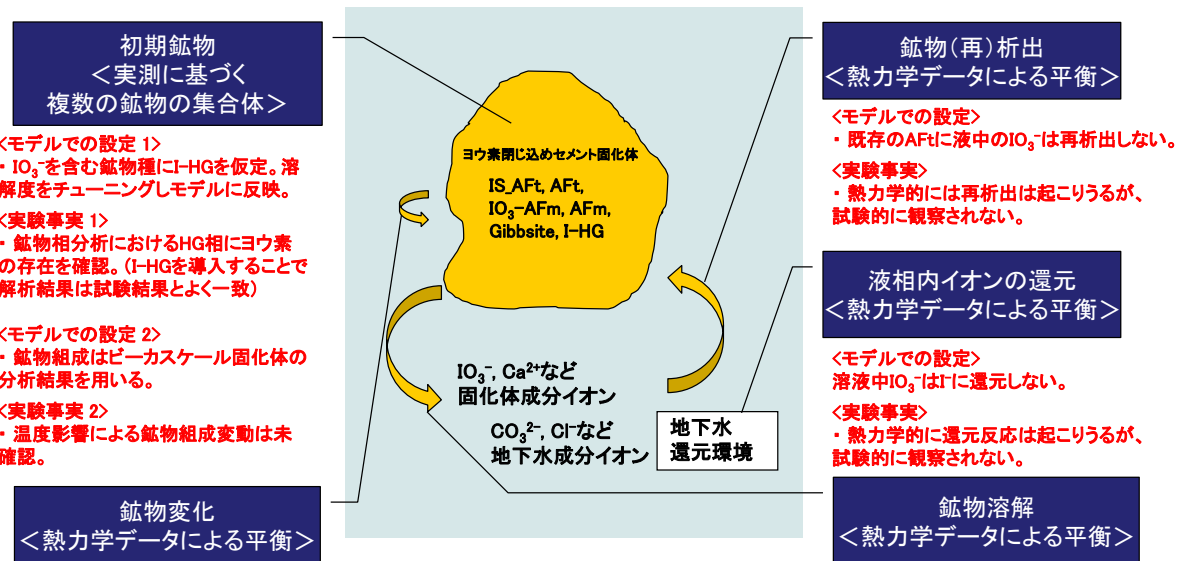


図 4.3.1-1 固化体モデルとヨウ素放出モデルの概要

4.3.2 実用化に向けた課題の整理

これまでの研究で本セメント固化体からのヨウ素放出挙動について調査検討が行われてきた。一方で本技術を実際に適用するに当たって、更なるデータ取得や影響度検討が必要な事項も存在する。図 4.3.2-1 にセメント固化体の処理・処分フローと検討項目を示す。

セメント固化体の処理・処分では、放射性ヨウ素を吸着した廃銀吸着材からのヨウ素廃棄物の取り出し、廃棄体製作、廃棄体検認、輸送・定置・埋設の工程が必要である。また、長期的安全性の評価を実施しておく必要がある。これまで本研究においては、廃棄体製作手法および長期安全性評価手法に着目して検討を実施してきた。

廃棄体製作手法検討ではピーカスケールでの検討を主に実施してきており、基礎的な試験データを蓄積している。実用化に向けての工学規模試験も一部着手しており、I⁻ から IO_3^- への化学形態調整方法については小規模工学試験で性能を確認した。固化プロセスでは、20L 規模までの固化試験を実施し、20L 規模までの廃棄体製作が可能であることは検証できているが、更にスケールアップした際の固化時の発熱特性など、固化体内鉱物組成や固化体強度等に影響を与える可能性のある因子について調査することは重要と考えられる。一方で実廃棄物を用いた小規模試験によるデータ取得や、還元・酸化・濃縮プロセスのスケールアップした工学規模での確認を実機製作前に検討することが望ましい。

長期安全性評価手法の検討では、放出モデルの提案と検証を試験と解析の両面から検討してきた。これまでの検討で標準的条件での放出モデルは確立しているものの、ヨウ素を保持した鉱物 (I-HG) の仮定や、熱力学的には起こり得るが試験で確認できていない、非常に速度が遅いと想定される化学反応 (AFt へのヨウ素再取込反応、ヨウ素酸の還元反応) の排除などを行っており、これらについてより詳細な検討を実施することでヨウ素放出モデルの高度化に繋がると考えられる。また、実際の安全評価 (被ばく評価) ではヨウ素放出と移流拡散を連結した計算が必要となることから、これら安全評価可能な計算コードを確立することが非常に重要である。現時点では処分サイトとその環境は明確ではないが、セメント固化体が適する環境条件について整理するこ

とで、施設設計への提案を行うことも重要と思われる。

表 4.3.2-1 に実機適用にあたっての検討項目に対する実績と課題のまとめを示す。スケールアップ時の発熱影響による鉱物組成および固化体強度への影響確認、安全評価コードの確立、ヨウ素酸を含む C_3A 鉱物に関する調査、合成 AFt へのヨウ素酸再取込反応の調査、ヨウ素酸イオンの還元反応と鉱物内安定性の調査およびこれら調査結果のモデルへの反映、セメント固化体に適した埋設環境の提案が課題として抽出された。今後、これらの課題について検討を進めることで実用化に繋がると考えられる。

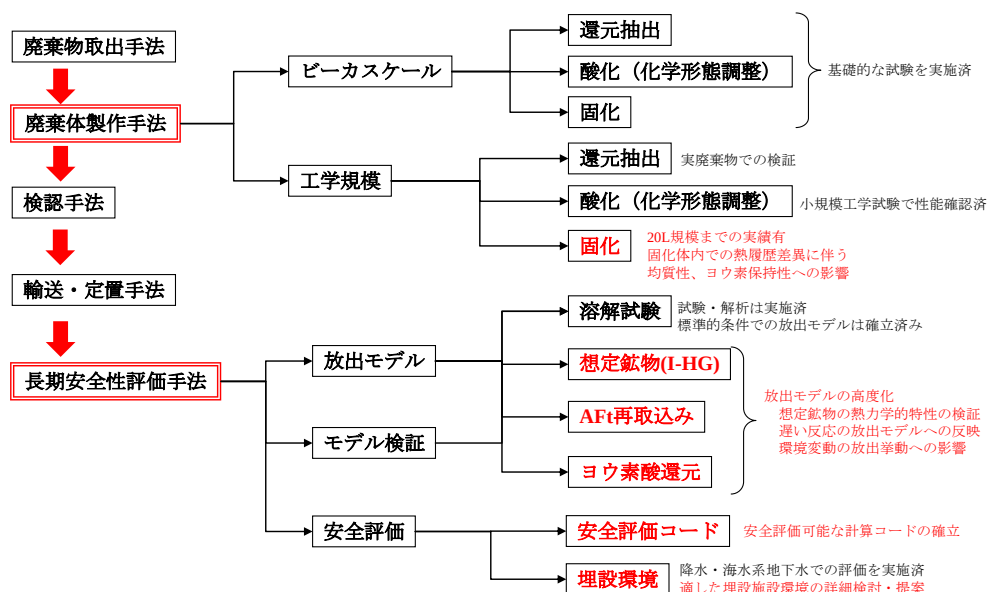


図 4.3.2-1 セメント固化体の処理・処分フローと検討項目

表 4.3.2-1 実機適用にあたっての検討項目に対する実績と課題

	これまでの実績	今後の課題
固化体の信頼性	- 還元処理工程(ピーカスケール) : 液相抽出率99.95%以上 - 酸化処理工程(小規模工学試験) : 転換率99.5%以上 20L規模による固化体特性 (混練特性、硬化特性、固化体特性)を取得	アルミナセメント特有の発熱特性による 鉱物組成、固化体強度への影響
ヨウ素放出モデル	- セメント固化体を構成する鉱物と 地下水成分の熱力学平衡に基づく 地球科学平衡計算によるモデル構築 - 溶解試験(純水中)固相中の ヨウ素の全量が放出されるまでの過程を確認 - 降水系、海水系溶解試験により固相中の ヨウ素の全量が放出されるまでの過程を確認	- 安全評価可能な計算コードの確立 - ヨウ素酸を含むC_3A鉱物に関する調査、 モデルへの反映 - 合成AFtへのヨウ素酸取込反応の調査、 モデルへの反映 - ヨウ素酸イオンの還元と鉱物内安定性の把握、 モデルへの反映
安全評価	化学反応・物質移行連成解析コードへの導入の 試み	- 化学反応・物質移行連成解析コードによる安全 評価の完遂 - 固化体に適した埋設施設環境の提案

4.3.3 中期計画（5年間）の立案

平成 24 年度までの成果と課題を踏まえて、ヨウ素放出挙動モデルの信頼性向上に向けて以下に示す検討項目について中期的な計画概要を整理した。

(1) 固化体の信頼性に関する検討

アルミナセメントの特徴として、① 急硬性を有する、②耐化学薬品性に優れる③耐火性がある等のポルトランドセメントには無い特徴を有している。しかし、この急硬性があるために固化体のスケールアップに伴い、製作時の固化体温度の上昇が急激に起こることが懸念される。アルミナセメントの硬化反応時の発熱影響により、初期鉍物組成が変動する可能性が有るため、水和熱測定、種々温度における鉍物組成分析を踏まえ、実廃棄体温度を試算し、廃棄体の鉍物組成範囲を設定する。その温度範囲においてセメント固化体を作製し、鉍物組成変動の検討およびヨウ素保持状態の確認を行い、影響が認められる場合にはヨウ素放出挙動評価モデルへ反映する。また、スケールアップに伴った高温下でのセメント固化体への固化体強度への影響等についても検討し、固化体製作要件の詳細化に繋げる。

(2) ヨウ素放出モデルの信頼性向上

1) ヨウ素含有鉍物へのヨウ素の再取り込み挙動に関する調査

平成 24 年度までに構築してきたヨウ素放出モデルでは固相中の AFt が液相ヨウ素酸イオンを取り込んで IS_AFt を析出することによるヨウ素放出抑制の効果を織り込んでいない。

再取り込みの挙動を調べるために、放射性ヨウ素を用いた溶解試験により、 IS_AFt からのヨウ素の再放出挙動を確認し、その成果を放出挙動評価モデルに反映する。

2) ヨウ素を放出する鉍物のひとつとした I-HG に関する調査

C_3A 鉍物の陰イオンがヨウ素酸イオンと置換した鉍物を合成し、その特性(溶解平衡定数等)を把握する。

3) ヨウ素酸イオンの還元と鉍物内安定性に関する調査

還元環境での鉍物中及び液相中でのヨウ素酸の変化、および鉍物中で還元された場合のヨウ素の閉じ込めに係る安定性について調査する。

4) セメント固化体を構成する鉍物の熱力学的パラメータの信頼性向上

以上の信頼性向上に係る検討結果を踏まえ、 IS_AFt 、 $\text{IO}_3\text{-AFm}$ などのセメント固化体を構成する鉍物の熱力学的パラメータの信頼性の向上を図る。

(3) 処分概念に係る検討

1) 核種移行解析へのヨウ素放出モデルの反映手法の検討

平成 24 年度に着手した計算コードの検討では、解析が途中で停止してしまう現象が起り、最終的なヨウ素放出に伴う安全評価を完了できなかった。この課題を解消し、安全評価に適用可能な計算コードを確立する必要がある。ヨウ素放出モデルと核種移行解析はそれぞれ単体では計算可能であることから、その受渡しの部分に課題があると推測される。

問題点を明らかにし、処分概念を検討するために必要な処分場からの核種漏えい計算ツールを検討する。

2) セメント固化体の処分概念の検討

平成 24 年度までの検討によりセメント固化体は地下水条件によってヨウ素固定化性能に差があることがわかってきた。より安全な処分を実施するためにはセメント固化体の特長からより有利な環境を選択することが望まれる。現時点で処分サイト環境が明確でないことから、廃棄体として性能を発揮できる施設条件を提案する。

(4) 中期計画に関するまとめ

以上の内容から、年度展開として図 4.3.3-1 に工程案を示す。なお、本計画は今後の試験の進捗に応じて随時見直しを行う。

	1年目	2年目	3年目	4年目	5年目
0. 全体計画の策定					
1. 固化体の信頼性に関する検討					
(1) セメント固化体の熱的性質の測定					
(2) セメント固化体内部の温度分布の検討					
(3) ヨウ素放出挙動評価					
2. ヨウ素放出モデルの信頼性向上					
(1) ヨウ素含有鉱物へのヨウ素の再取込挙動に関する調査					
(2) ヨウ素を放出する鉱物のひとつとしたI-HGに関する調査					
(3) ヨウ素酸イオンの還元と鉱物内安定性に関する調査					
(4) セメント固化体を構成する鉱物の熱力学パラメータの信頼性向上					
3. 処分概念に係る検討					
(1) 核種移行解析へのヨウ素放出モデルの反映手法の検討					
(2) セメント固化体の処分概念の検討					

図 4.3.3-1 中期計画の工程案

4.3.4 平成 25 年度の実施内容

セメント固化体のヨウ素放出モデルの基礎データの整備およびヨウ素放出挙動評価モデルの改善を行うため、平成 25 年度は固化体の信頼性に関する検討のうち、セメント固化体への熱的影響の評価として、(1)セメント固化体の熱的性質の測定（水和熱、熱伝導率、比熱）、(2)セメント固化体内部の温度分布の検討を、処分概念に係る検討のうち、(3)核種移行解析へのヨウ素放出モデルの反映手法の検討をそれぞれ実施した。

4.4 セメント固化体への熱的影響の評価

4.4.1 目的

これまでの検討では、セメント固化体浸漬試験とヨウ素放出モデルによる解析の結果はよく一致しているが、ヨウ素放出モデルの解析の初期入力条件には浸漬試験に用いた浸漬前固相試料の鉱物層分析結果を用いてきた。解析では熱力学的平衡状態を計算するため、初期に入力した鉱物層組成は計算開始直後に熱力学的に最も安定な組成に変化する。このことから初期鉱物相組成は

長期的な鉱物変遷への寄与は小さいと予想される。しかしながら、初期鉱物組成が変動したときのヨウ素の存在位置、状態は変化する可能性があり、その影響について検討することでヨウ素放出挙動評価モデルの高度化に繋がると考えられる。

初期鉱物組成を分析した固相試料はビーカスケールで作製したものであり、想定される実規模固化体の 1/1000 程度の大きさである。水和反応熱と固化体から外部への放熱の関係から、実規模固化体ではビーカスケールで作製した固化体に比べて中心部温度が高くなり、固化体内での温度分布が大きくなることが考えられる。

セメントの硬化反応時の温度影響により生成する鉱物相が変化することが知られている。セメント固化体に用いるアルミナセメントでは、ヨウ素の固定化に寄与すると考えられるエトリンガイト (AFt) やモノサルフェート (AFm) は CaO , Al_2O_3 , CaSO_4 , H_2O から成るが、D.damidot 等によると図 4.4.1-1[13]のように 50 °C から 85 °C にかけて AFt 安定相領域が小さくなる傾向にあり、高温領域では AFm が安定であると考えられる。これにより、セメント硬化反応時の温度分布に応じ鉱物組成が変動すると予想される。

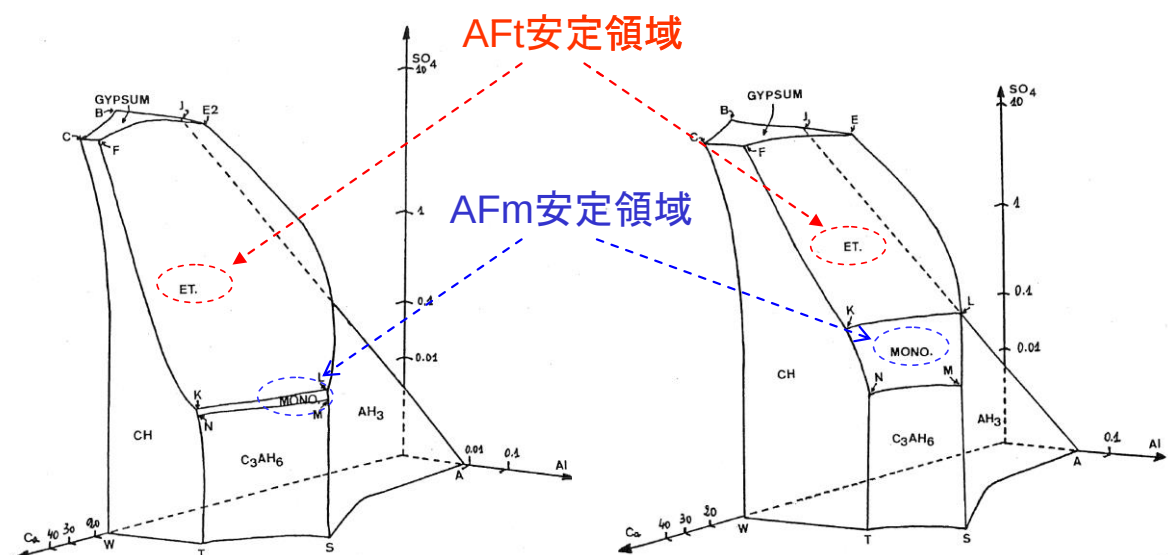


FIG. 7. Three dimensional representation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 50°C. The points reported in table 2 are defined on the figure.

FIG. 13. Three dimensional representation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 85°C. The points reported in table 3 are defined on the figure.

図 4.4.1-1 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系水和物の熱影響[13]

これまでの検討では主に AFt 相がヨウ素保持に寄与しており、水和反応時の熱影響による AFt 相減少がヨウ素保持性能に影響を与える可能性が懸念されるため、その影響度を把握することは重要である。

以上のことから、実規模セメント固化体を念頭に初期鉱物組成への温度影響について図 4.4.1-2 に示す手順により検討を行うこととした。実規模スケールでの温度分布推定では、ビーカスケールでの水和反応熱測定、固化体熱伝導率測定、固化体比熱測定を行い、その結果を元に温度分布を解析、固化体スケールと温度分布の関係について整理する。予備的に実施した 20L スケール固化試験での温度分布実測結果と比較することで、温度分布解析の精度を調査する。実規模温度分布に応じた鉱物相変動幅の推定では、実規模固化体での温度分布解析結果から、加温養生固化試験の条件を選定、その温度下で生成する鉱物組成を分析し、実規模固化体での

初期生成鉱物組成の幅を求め、長期的鉱物変遷への影響について検討する。実規模温度分布に応じた鉱物相変動幅の推定では、加温養生試験で作製した固化体を用いた浸出試験でヨウ素溶出挙動を確認すると共に、放射光分析などを用いたヨウ素存在状態の測定により、長期的なヨウ素放出挙動の解析を試みる計画とした。

本年度はこのうち、温度分布解析を行うためのセメント固化体の熱的性質として、セメント固化体の水和熱・熱伝導率・比熱を測定すると共に、得られた結果からセメント固化体内部の温度分布のデータ取得・評価方法の検討を行った。

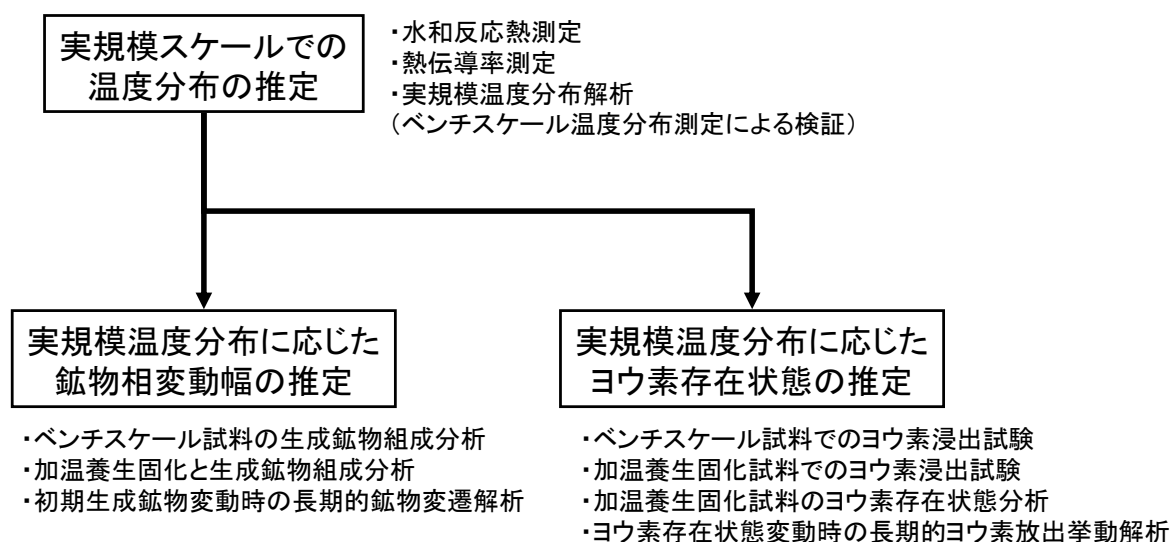


図 4.4.1-2 初期鉱物組成への温度影響の検討手順

4.4.2 温度分布解析方法の検討

セメント固化体の温度分布は時間と共に変化する。水和反応と共に発熱が起こり、固化体外部へ向けて熱が伝搬、固化体表面から放熱される。しかしながら、水和反応は周辺温度によって反応速度が異なり、一般に高温下において反応速度は上昇する。つまり、固化体の熱伝搬速度が遅い場合、固化体内部に熱の蓄積が起こり、水和反応速度の上昇を引き起こす。これらのことから、任意の温度での水和反応速度を求めると共に熱の伝搬を考慮した温度上昇、上昇した温度での水和反応速度の反映を繰り返すことにより、固化体全体の温度分布の時間変化を追跡することができると考えられる。

熱の伝搬に関しては、固化体の熱伝導率および比熱を測定することで、固化体の熱の受渡し挙動および温度の上がりやすさを求め、放熱までの過程を計算することができる。一方で水和反応速度については温度上昇と共に連続的に増加することが予想されるため、温度依存性に関する調査が必要と考えられた。既往研究[14]では、3水準の温度条件での水和発熱トレンドを取得し、完全水和時の発熱量を基準としてある時間までの積算発熱量を水和度として、水和反応速度をその時間微分として定義した。各水和度における水和反応速度はアレニウスの式に従うとし、下式の E_0 （見かけの活性化エネルギー）、 k_0 （頻度因子）を求めた。

$$k = k_0 \exp(-E_0 / RT)$$

ここで、 E_0 ：見かけの活性化エネルギー、 k_0 ：頻度因子、 R ：気体定数、 T ：絶対温度である。これにより水和度と E_0 、 k_0 の関係が整理され、そのトレンドから任意の水和度における水和反応速度が算出できるようになり、任意温度での発熱量の算出を可能とした。これらのことから本研究でもセメント固化体の水和反応熱、熱伝導率、比熱の情報を得ることにより固化体内温度分布解析に用いる方針とした。

なお、温度分布解析を実施するために必要な熱的性質のうち、水和反応熱に関してはセメント材料のクリンカー組成と各クリンカーの水和発熱量からある程度推定可能である。表 4.4.2-1 に普通ポルトランドセメント（OPC）とアルミナセメント（ALC）のクリンカー成分の組成の例[15]を、表 4.4.2-2 に各クリンカー鉱物が 21℃において示す水和熱の一覧[16]をそれぞれ示す。これらの情報から、セメント硬化時の発熱量を算出すると表 4.4.2-3 のようになる。また、OPC については表 4.4.2-4 のような水和熱の測定結果の例が示されている[17]。

表 4.4.2-1 各種セメントの化合物組成[15]

	化合物組成／%				
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	その他
OPC	53	24	8	10	3(セッコウ)
ALC	0	8	0	20	46(CA), 12(C ₁₂ A ₇)

表 4.4.2-2 各クリンカー鉱物が 21℃において示す水和熱[16]

水和期間	発熱量／cal g ⁻¹			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
3日	58±8	12±5	212±28	69±27
7日	53±11	10±7	372±39	118±37
28日	90±7	25±4	329±23	118±22
3ヵ月	104±7	42±3	311±17	98±16
1ヵ年	117±7	54±4	279±23	90±22
6.5ヵ年	117±7	53±5	328±25	111±24

表 4.4.2-3 各種セメントの化合物組成と水和熱から算定した硬化反応時の発熱量

水和期間	OPC発熱量／cal g ⁻¹	ALC発熱量／cal g ⁻¹
3日	57.5 ±10.4	14.8 ±5.8
7日	72.1 ±14.3	24.4 ±8.0
28日	91.8 ±8.7	25.6 ±4.7
3ヵ月	99.9 ±7.4	23.0 ±3.4
1ヵ年	106.3 ±8.7	22.3 ±4.7
6.5ヵ年	112.1 ±9.3	26.4 ±5.2

表 4.4.2-4 普通ポルトランドセメントの水和熱[17]

水和期間	7 日	28 日	備考
OPC	67.4 cal g ⁻¹	84.1 cal g ⁻¹	33 試料平均

表 4.4.2-3 と表 4.4.2-4 を比較すると、OPC の水和熱の発熱量試算結果はやや差異はあるものの実測値をほぼ再現できた。一方で ALC では CA の水和発熱量に関する情報がなく、現実を再現できていない可能性が高い。これら温度影響を受ける水和反応について精緻な発熱量推定は困難であること、実際のセメント固化配合条件によっても変動が起こることなどから、実測値を用いて実規模固化体の温度分布推定を行うことが望ましい。したがって本研究ではセメント固化体の基本配合における水和熱を実測し、その値を用いて温度分布解析を実施する方針とした。

4.4.3 セメント固化体の熱的性質の測定

(1) 熱的性質の測定方法

1) 水和熱測定

熱量測定にはコンダクションカロリメータ（東京理工製 マルチマイクロカロリメータ MMC-511SV6）を使用した。コンダクションカロリメータは装置内温度を一定に保持し、その装置内で発生する熱量を測定した。装置内でセメント材料を混練し、溶液とセメントの混合から混練、養生時の発熱を測定した。なお得られた水和発熱曲線の面積はセメントの水和反応熱の総量に相当する。

水和熱測定条件を表 4.4.3-1 に示す。セメントの水和反応熱は周辺温度に影響されることから、20℃～50℃条件での測定を行うことで影響度を調査した。固相にはアルミナセメントと CaSO₄・2H₂O を重量比で 100:15 に予め混合したものを用いた。溶液は 0.4 mol dm⁻³ の NaIO₃ 溶液を用いた。固相と溶液の混合比は重量比で 10:5.6 とし、50℃条件のみ発熱速度が大きく定量ができなかったため、共試量を 20℃、30℃条件の半量とした。なお、水和反応は初期に大きく、その後徐々に低下していくため、終了点を見極めることは困難で

あるが、ここでは1日間の水和熱測定を基本条件とし、室温（20℃）において1週間の測定を行うことで、長期的な総発熱量との比較を実施した。

表 4.4.3-1 セメント固化体の水和熱測定条件

Run No	測定温度	混合量 / g		混練条件	材齢 (測定時間)	N 数
		固相	溶液			
1	20℃	10	5.6	5 秒注水 3 分混練	7 日	2
2	30℃	10	5.6		1 日	2
3	50℃	5	2.8		1 日	2

固相：アルミナセメント / $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 100 / 15.5

溶液：0.4 mol dm^{-3} NaIO_3 溶液

2) 熱伝導率測定

熱伝導率測定には熱線法を用いた（アグネ製 熱伝導率測定器 ARC-TC-1000 型）。試料間に直線状ヒータを置き、直流電源を流した際のヒータ温度上昇から試料の熱伝導率を求めた（図 4.4.3-1）。ヒータ線に単位長さの放出熱量 H (W m^{-1}) を一定に与えたとき、時間 t_1 から t_2 までのヒータ線の温度上昇 ΔT (K) は次式で表される。

$$\Delta T = 18.33(H/\lambda) \log(t_2/t_1)$$

ここで λ は熱伝導率 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) で、時間 t の対数を横軸に、温度上昇 ΔT と縦軸にプロットした際の直線の傾きから熱伝導率 λ が自動的に得られる機構を備えている。

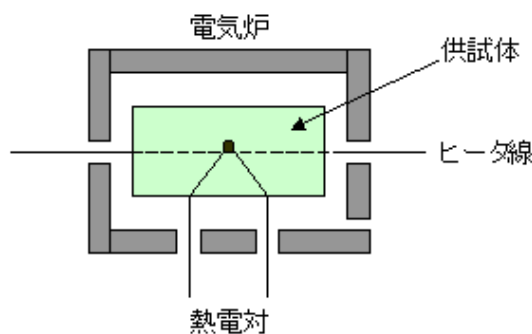


図 4.4.3-1 熱線法の模式図

測定試料はヒータ線の出し入れの容易さを考慮して粉末状とした。アルミナセメントと $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を重量比で 100:15 に混合した固相と 0.4 mol dm^{-3} NaIO_3 水溶液を 10:5.6（重量比）で混合・混練し、1 週間養生した後に 300 μm 以下となるよう粉砕したものを試料とした。熱伝導率測定前後の試料の外観を図 4.4.3-2 に示す。

また、熱伝導率の測定条件を表 4.4.3-2 に示す。熱伝導率は周辺温度により変化するため、固化体中での温度分布を考慮し、測定温度範囲を 10℃～150℃と設定した。セメント固化体中に存在する鉱物は加温によって変質する可能性が考慮されたため、10℃から 150℃まで昇温後、10℃まで冷却する手順で測定を行い、鉱物変化に伴う熱伝導率変化を確認した。



図 4.4.3-2 熱伝導率測定前後のセメント固化体試料の外観

表 4.4.3-2 セメント固化体の熱伝導率測定条件

試料	セメント固化体（粉末）
粒径	< 300 μm
かさ密度	0.54 g cm^{-3}
測定方法	熱線法
測定温度	10, 24, 80, 120, 150°C (150°Cまで昇温後、10°Cまで降温)

3) 比熱測定

比熱の測定は断熱型連続法を用いた（真空理工製 比熱測定装置 SH-3000 型）。断熱型連続法では、試料を設置した装置内を断熱状態とし、連続的に装置内温度を上昇させるようにエネルギーを与えた際の試料の温度上昇を計測することで試料の比熱を算出した。

$$C_p = Q \times t / \Delta T / w$$

ここで、 C_p : 比熱 ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)、 Q : 単位時間あたりに与えた熱量 (J)、 ΔT : 試料の上昇温度 (K)、 t : ΔT 上昇するのに要した時間 (秒)、 w : 試料質量 (g) である。

アルミナセメントと $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を重量比で 100:15 に混合した固相と 0.4 mol dm^{-3} NaIO_3 水溶液を 10:5.6（重量比）で混合・混練して型枠に流し込み、1 週間養生後に取り出し、測定容器形状に合うように成形したものを試料とした。比熱測定条件を表 4.4.3-3 に、測定試料外観を図 4.4.3-3 にそれぞれ示す。

表 4.4.3-3 セメント固化体の比熱測定条件

試料	セメント固化体
試料形状	$\phi 16 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$
測定法	断熱型連続法
測定温度範囲	25°C ~ 300°C



図 4.4.3-3 比熱測定に用いたセメント固化体試料の外観

(2) 熱的性質の測定結果

1) 水和熱測定結果

水和熱測定結果として Run1 の 1 週間の水和発熱速度トレンドを図 4.4.3-4 に、Run1～3 の 1 日の水和発熱トレンドを図 4.4.3-5 にそれぞれ示す。これらの図から、セメント固化体の水和反応は 3 段階（20℃条件では混合直後、混合後 6～7 時間、混合後 10～12 時間）であることがわかった。アルミナセメントに含まれる鉱物の水和反応から 3 段階目に現れる最大面積を示す水和発熱ピークが比較的高温下で進行する $CA \rightarrow C_3AH_6$ 反応と考えられる。1 段階目、2 段階目の水和発熱ピークは CA の準安定鉱物（ CAH_{10} , C_2AH_8 , C_4AH_{13} ）への水和反応と想定される。これらの反応は環境温度の上昇と共に反応開始時間が早まる傾向にあり、30℃、50℃条件では、2 段階目と 3 段階目の反応開始時間が接近し、明瞭なピークが確認できなくなっている。特に 50℃条件では 2 つのピークはほぼ重なっており、2 段階目と 3 段階目の水和反応がほぼ同時に起こり、両反応の水和熱が同時に生じ、固化体の温度上昇に寄与することが考えられる。

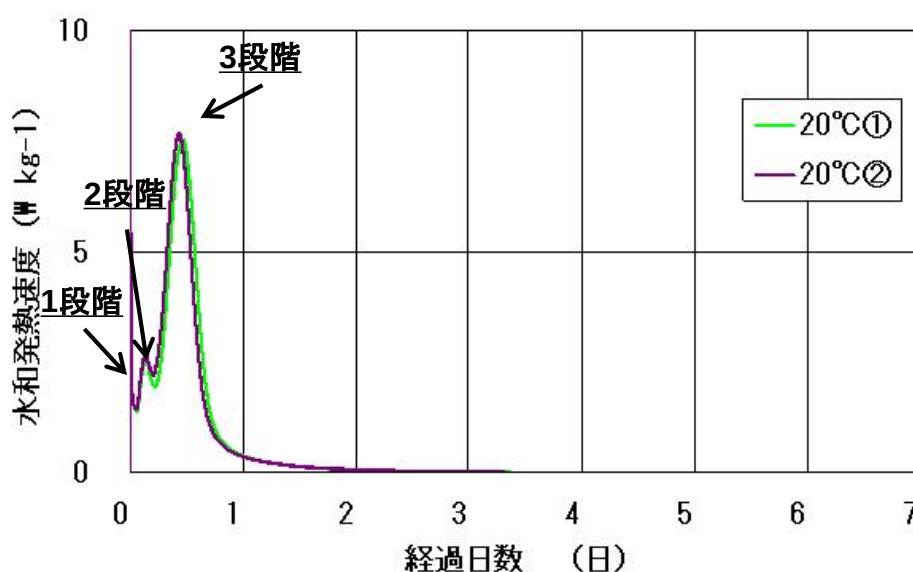


図 4.4.3-4 水和発熱トレンド（20℃、1 週間）

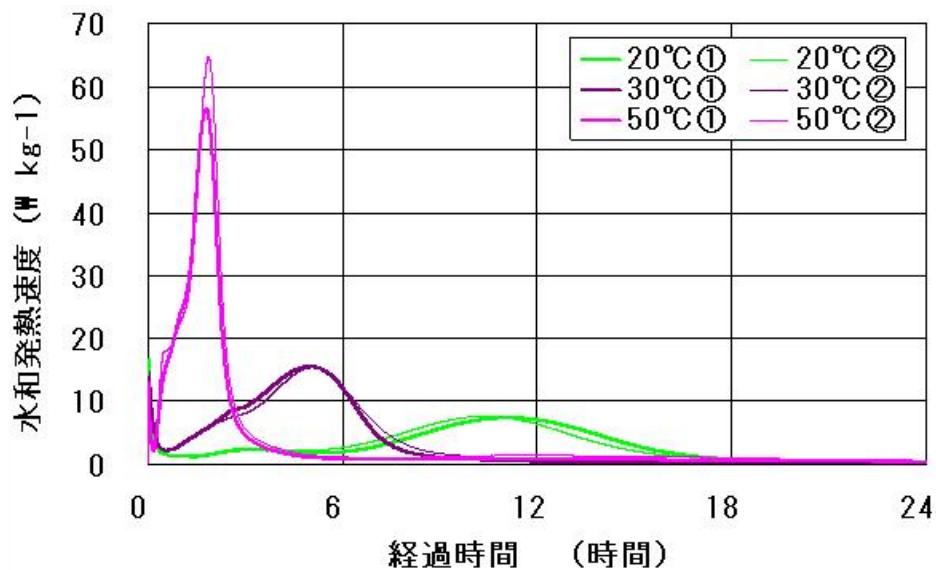


図 4.4.3-5 水和発熱トレンド (20~50°C、1 日)

2) 熱伝導率測定結果

熱伝導率測定結果を図 4.4.3-6 に示す。図には平成 21 年度に取得した熱分析 (DSC : 示差操作熱量測定) の結果[9]も比較のために表示した。セメント固化体の熱伝導率は測定温度と共に変化することが確認できた。昇温時には 80°C、120°C で高い熱伝導率を示し、変動が大きかったが、降温時には同様の変動はみられず、 $0.25 \sim 0.31 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の範囲で比較的安定していた。昇温時、高温時に熱伝導率が変化したのはセメント固化体中の水分量や鉱物相が変化したためと考えられた。平成 21 年度に取得した DSC の結果では、80°C、120°C で吸熱反応がおこることが示されており、それぞれ自由水の脱離、エトリンガイト (AFt) 水和水の一部脱離反応であると考えられている[9]。熱伝導率測定の結果では 80°C、120°C で昇温/降温の差が大きいことから、初期の試料に含有されていた自由水・水和水が昇温により脱離され、降温時には脱水された試料としての熱伝導率を示したと想定される。

なお、今回の熱伝導率測定試料は粉体を用いており、測定時のかさ密度は 0.54 g cm^{-3} であった。実際のセメント固化体の密度はおおよそ 1.7 g cm^{-3} であり、 $1.7 / 0.56 = 3.0$ が補正係数となるが、既往研究例[14]での値 ($2.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) と比較すると非常に小さな値であり、厳密には温度依存性から間隙の熱複写効果を取り入れた補正が必要と考えられたため、固化体の温度分布解析においては基本条件として既往研究例の値 ($2.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) を使用する方針とした。

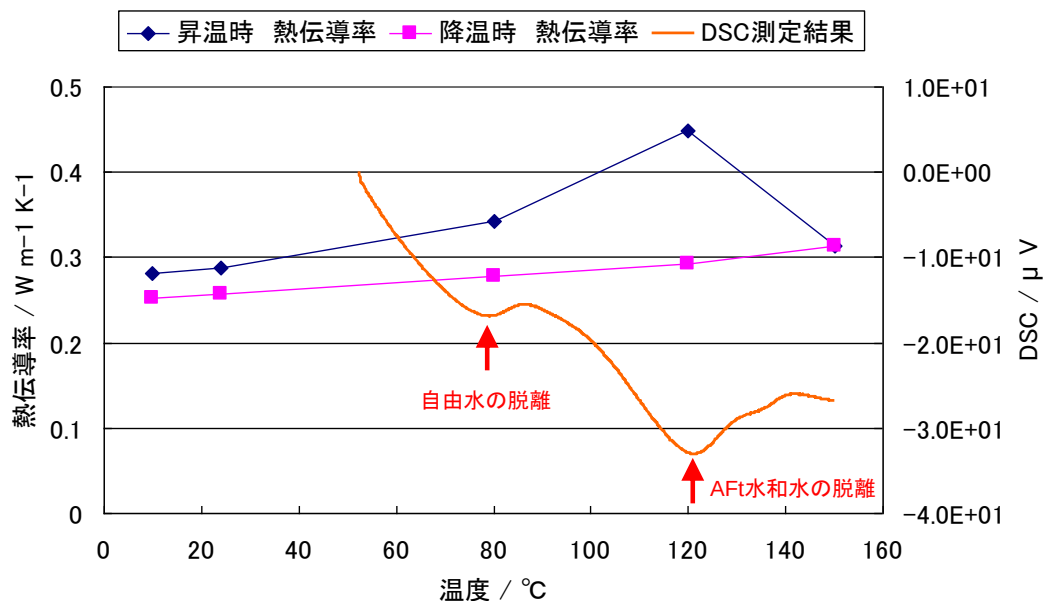


図 4.4.3-6 熱伝導率測定結果と DSC 測定結果[9]の比較

3) 比熱測定結果

比熱の測定結果を図 4.4.3-7 に示す。図には平成 21 年度に取得した熱分析 (DSC) の結果[9]も比較のために表示した。セメント固化体の比熱も熱伝導率と同様に温度と共に変化する傾向が確認できた。比熱の変動トレンドと平成 21 年度に取得した DSC パターンを比較すると、エトリンガイト (AFt) の変質、ギブサイト (Gibbsite), モノサルフェート (AFm) の変質温度で比熱が急激に変動している傾向が確認できた。その他同定できていない DSC ピークも比熱の変動とほぼ一致しており、セメント固化体の鉱物相変化によって比が変動していることが確認できた。

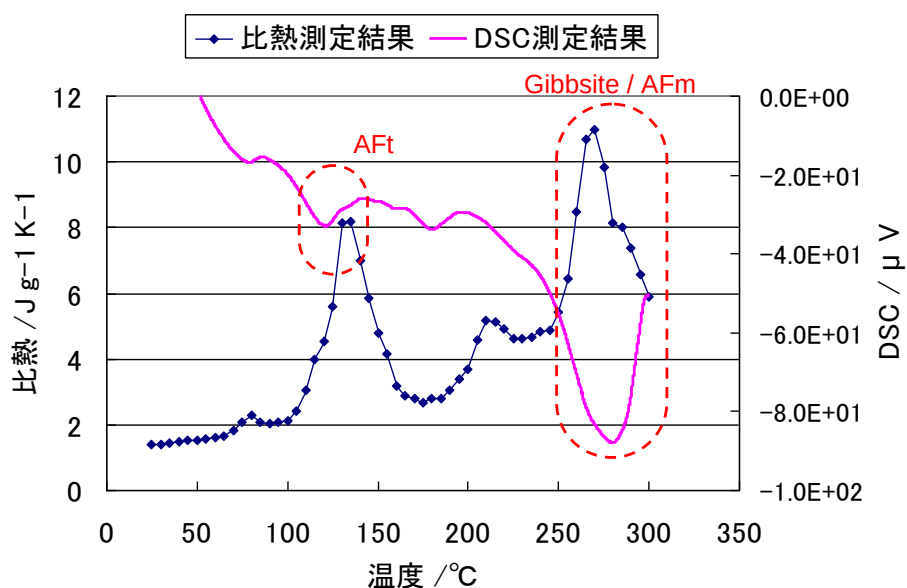


図 4.4.3-7 比熱測定結果と DSC 測定結果[9]の比較

(3) セメント固化体の熱的性質のまとめ

セメント固化体の各種熱的性質の測定を実施し、水和発熱トレンド、熱伝導率の温度変化、比熱の温度変化の情報を得た。水和発熱トレンドからは、本固化体が3段階の水和反応を有すること、周辺温度上昇と共に反応ピークが早まることが確認できた。熱伝導率、比熱は温度と共に変化することがわかり、これは固化体内鉱物変化に起因すると推定できた。

温度分布解析においては、前述のように水和反応熱トレンドは水和度と水和速度の関係として整理し、周辺温度に対して連続的な評価ができるようにする。熱伝導率は粉体（かさ密度： 0.56 g cm^{-3} ）での測定であることから、実固化体に適用する場合には補正が必要と考えられる。実固化体の密度は 1.7 g cm^{-3} であり、その比から実固化体での比熱を算出する方針とし、 $1.7 / 0.56 = 3.0$ が補正係数となるが、既往研究例[14]での値（ $2.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ）と比較すると非常に小さな値であり、温度依存性から見て間隙の熱輻射効果を取り入れた補正が必要であると考えられたため、セメント固化体の温度分布解析には一定値として既往研究例の値を用いることとした。比熱も温度と共に変化するが、温度分布解析においては固化体温度に応じ、その温度における比熱の値を適用する方針とした。

4.4.4 セメント固化体内部の温度分布データ取得方法の検討

(1) 温度分布解析の検証データの取得

セメント固化体の熱的性質からもとめた固化体中温度分布の検証のため、ベンチスケール固化体（20L 規模）を作製し、硬化反応時の温度トレンドを取得した。

1) 20L スケール固化体の温度分布測定方法

固化体作製に係る、各材料の混合条件を表 4.4.4-1 に、使用したアルミナセメント組成を表 4.4.4-2 に、固化容器から見積もった固化体寸法を図 4.4.4-1 に、固化体の温度測定点の概要を図 4.4.4-2 にそれぞれ示す。温度測定点は Run1 では中央①・容器外部側面⑥・室温⑦、Run2 では中央①、中央下面②、上面③、中央と同等高さに周方向に 2 点（④、⑤）、容器外部側面⑥、室温⑦とした。試験手順の概要を図 4.4.4-3 に示す。まず 20L 固化容器に純水を所定量秤量し、ヨウ素酸ナトリウム（ NaIO_3 ）を投入、溶解するまで攪拌した。その後アルミナセメントと $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を混合したセメントを攪拌しながら投入し、投入完了後から 5 分間攪拌を継続した。養生用実験室に試料を移動し、熱電対を差し込み、各点での温度の経時変化を測定した。

図 4.4.4-4 に 20L スケール固化試験（Run1）での状況として混練状況、熱電対設置状況、固化状況を示す。固化体の養生は空調管理された実験室で行い、温度測定の結果、室温は約 23℃で推移していた。

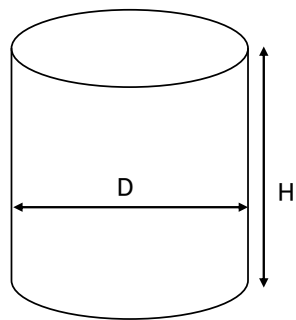
表 4.4.4-1 セメント固化体作製における各材料の混合条件

模擬液	ヨウ素化学形態	IO_3^-
	ヨウ素濃度	0.4 mol dm^{-3}
セメント	セメント種類	アルミナセメント
	添加剤	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	セメント／添加剤 重量比	100／15.5
模擬液／セメント 重量比		0.56

表 4.4.4-2 使用したアルミナセメントの組成

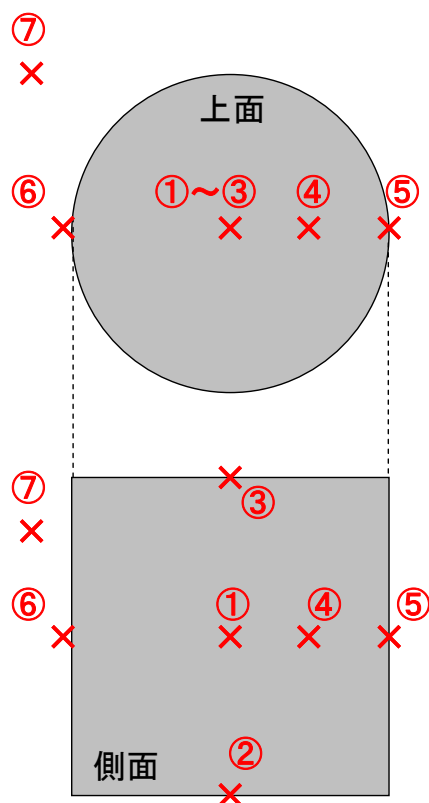
	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	TiO_2	SO_3
代表値	69.5 - 71.5	27 - 29	< 0.8	< 0.3	< 0.3	< 0.5	< 0.1	< 0.3

アルミナセメント粉末の比表面積：3900 - 4500 $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$



D(cm)	28.6
H(cm)	36
固化体容積(L)	20
固化体高さ(cm)	31.1

図 4.4.4-1 20L 固化体寸法の概略



	Run1		Run2	
	側面から	下面から	側面から	下面から
①	14.3cm	15.5cm	14.3cm	15.5cm
②	—	—	14.3cm	0cm
③	—	—	14.3cm	30cm
④	—	—	7.2cm	15.5cm
⑤	—	—	0cm	15.5cm
⑥	外部側面	15.5 cm	外部側面	15.5 cm
⑦	室温		室温	

図 4.4.4-2 セメント固化体の温度測定位置の概要

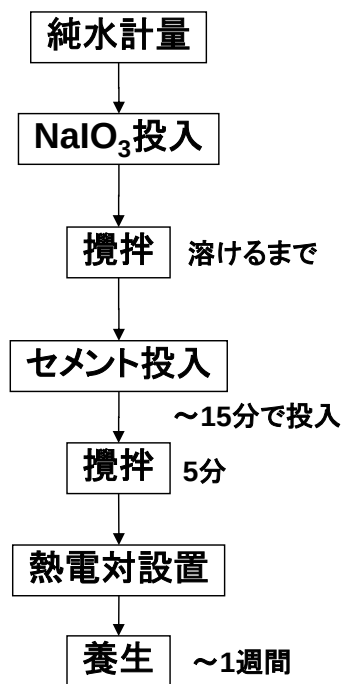


図 4.4.4-3 20L スケール固化試験手順の概要



図 4.4.4-4 20L スケール固化試験状況 (Run1)

2) 20L スケール固化体の温度分布測定結果

20L スケール固化試験時の固化体内温度測定結果 Run1, 2 を図 4.4.4-5 および図 4.4.4-6 にそれぞれ示す。セメント固化体は水和反応の開始と共に急激に温度が上昇し、放熱と共に温度が低下していく傾向が確認できた。各固化体の最高到達温度は Run1 で 151.8℃、Run2 で 149.3℃であった。Run2 の温度トレンドから、最高温度となったのは固化体中心①ではなく、壁面と中心の間の点④であった。このことから、中心部から水和反応が開始し、徐々に外方向に向かって反応が進む際の中心で起こった反応熱の伝搬と周辺部位での水和発熱の重ね合わせで最高温度に達していることが考えられる。

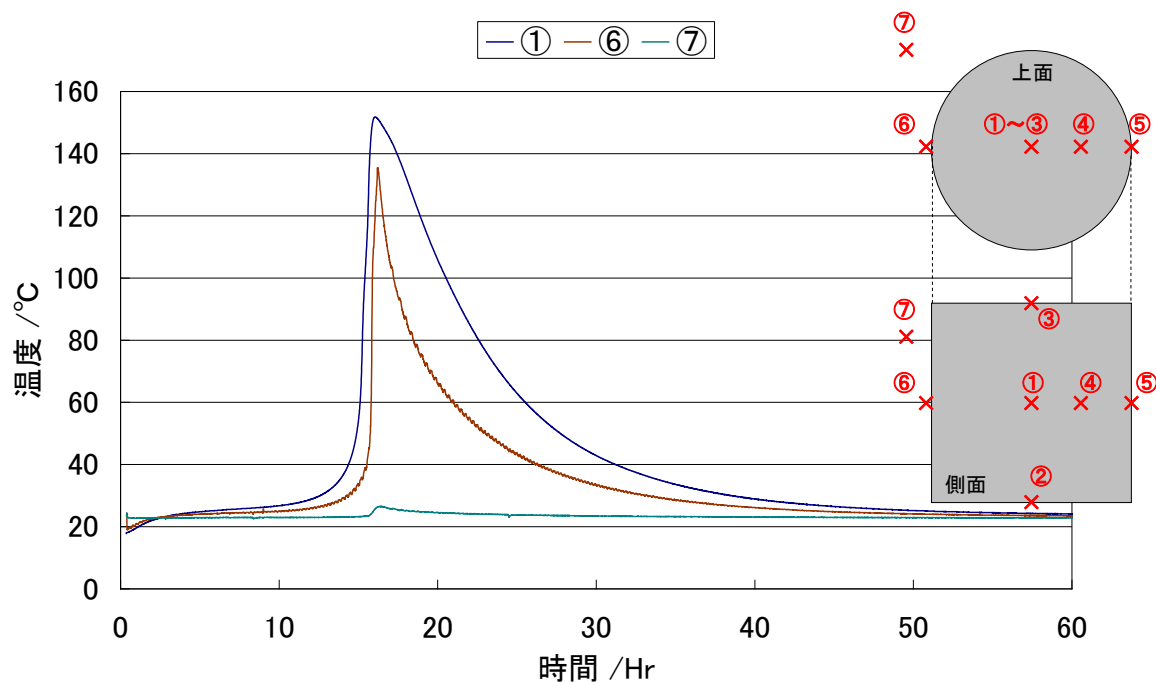


図 4.4.4-5 20L スケール固化体の温度トレンド (Run1)

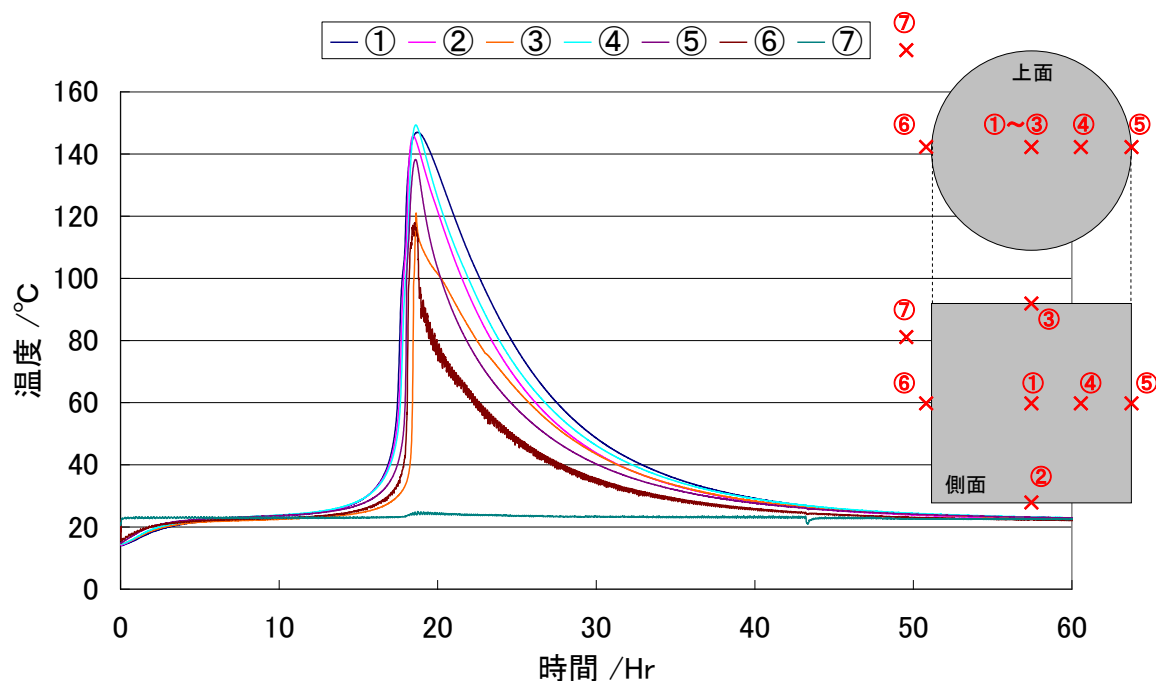


図 4.4.4-6 20L スケール固化体の温度トレンド (Run2)

図 4.4.4-7 に Run1 と Run2 の中心部温度の比較を示す。図には室温変動もプロットした。図から、Run1 と Run2 で温度ピークの現れる時間に差異が確認された。図 4.4.4-8 に初期の温度トレンドの拡大図を示す。図から、室温は両者共に 23°C に保持されているものの、初期の温度に差があり、この差が維持されたまま徐々に温度が上昇していく。Run1, Run2 共に温度が約 40°C を超えたところから急激に温度が上昇していることから、この初期温度

の差によりピーク温度の発現時刻に差が現れたと考えられる。温度上昇の開始以降のトレンドは Run1 と Run2 で大差なく、ほぼ同様の水和発熱、放熱が行われたと予想される。

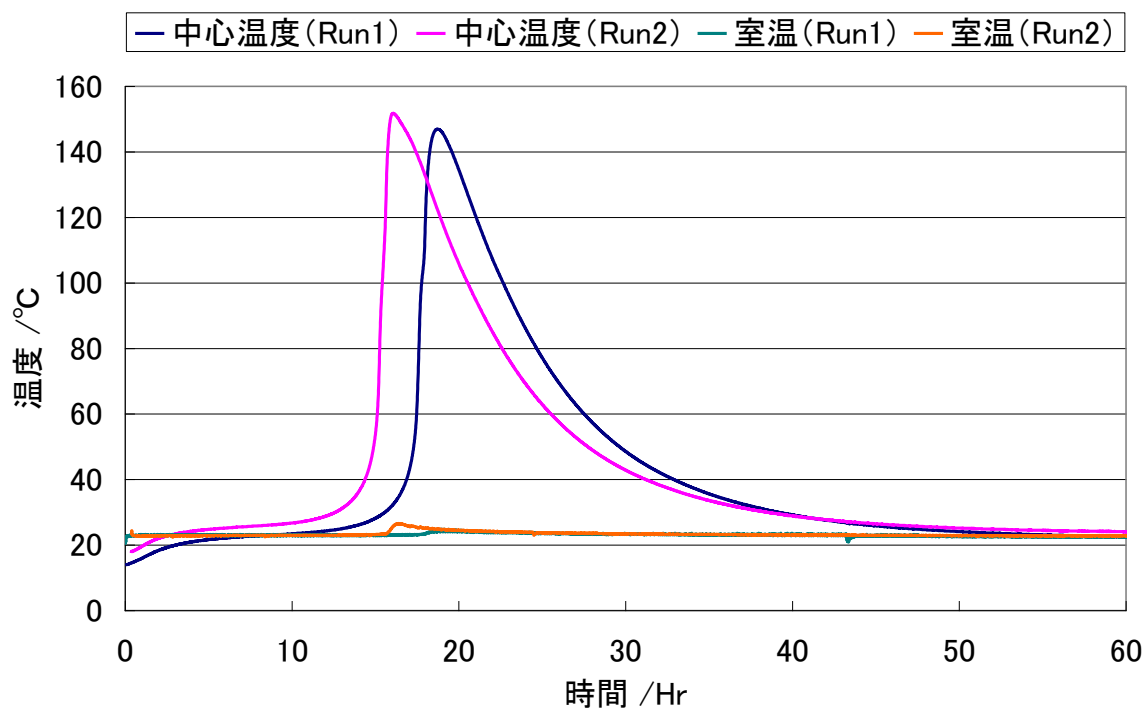


図 4.4.4-7 20L スケール固化体中心部温度の比較（全景）

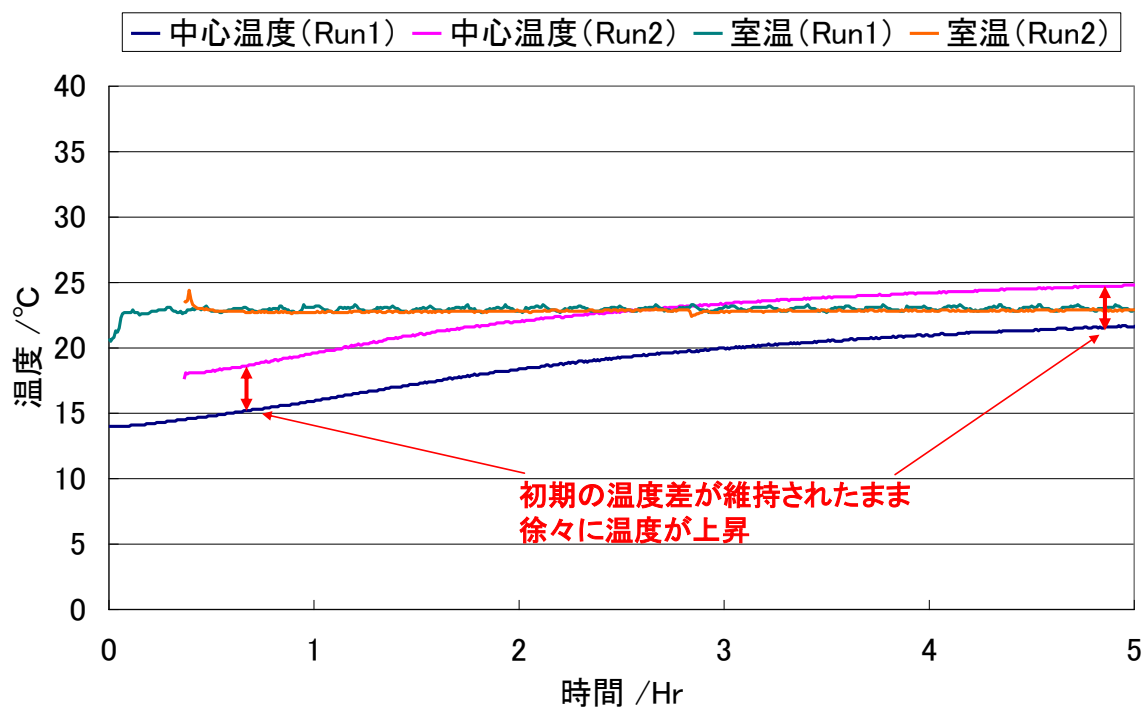


図 4.4.4-8 20L スケール固化体中心温度の比較（初期部分を拡大）

図 4.4.4-9 に 20L スケール固化試験における昇温速度のトレンドを示す。昇温速度は Run1, Run2 共に 2 つのピークを示しており、水和反応が少なくとも 2 段階存在することが示唆された。20L スケール固化試験では混練時の温度データを取得していないが、前に述べた水和熱測定結果で混合直後に観察された水和反応と合わせ、3 段階の水和反応が存在することが示された。また、2 段階目・3 段階目の昇温速度は急峻であり、両者を合わせても比較的短時間（1.5 時間程度）で主要な反応を終了していることがわかった。

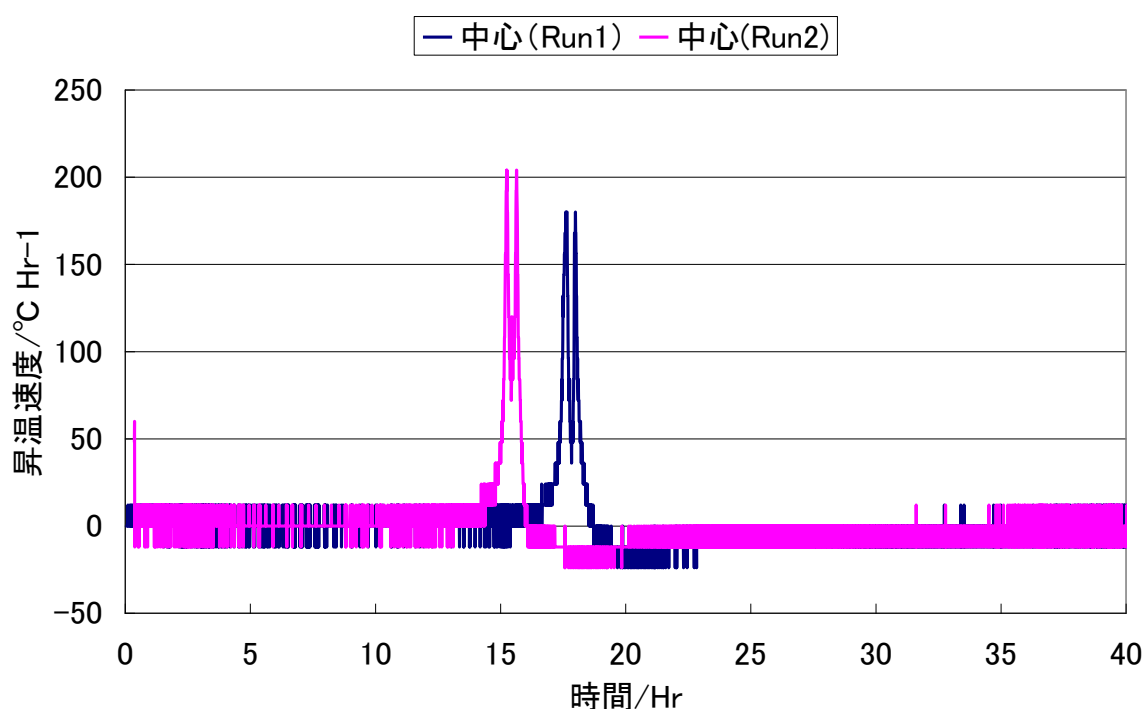


図 4.4.4-9 20L スケール固化試験における昇温速度トレンド

(2) セメント固化体の硬化反応時の予備的温度分布解析

前記 4.4.3 セメント固化体の熱的性質の測定で得られた、セメント固化体の水和熱、熱伝導率、比熱を用い、固化体表面温度を境界条件として与えた無限円柱形状体系で解析し、セメント固化体の硬化反応時の温度分布について予備的に検討した。

1) 温度分布解析手法

a. 温度分布解析の手順

固化体は単純な円柱形状をしており、解析は力学的連成など考えない温度分布を行うのみの単純なものであるため、ここでの方法は、3次元有限要素法（FEM）などの解析ツールを用いず、1次元の半径方向温度分布計算とする。

発熱を伴う物体(固化体)の温度変化は以下の式で計算できる。

$$\begin{aligned}
\int_V \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} dV &= \int_S \lambda \bar{\nabla} T d\bar{S} + \int_V q dV \\
\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{r=0} &= 0 \\
T \Big|_{r=r_0} &= T_s
\end{aligned} \tag{1}$$

ここで、

T : 固化体の任意位置での温度(K)

t : 時間(s)

dV : 体積要素(m³)

$d\bar{S}$: 面積要素(m²)

ρ : 固化体密度(kg/m³)

C_p : 固化体定圧比熱(J/K/kg)

λ : 固化体熱伝導度(W/m/K)

q : 固化体発熱速度密度(W/m³)

r : 固化体半径方向位置(m)

r_0 : 固化体表面位置(m)

T_s : 固化体表面温度(K)

である。

式(1)を軸方向無限長の円柱の一次元半径方向熱伝導を仮定して、空間・時間で離散化し差分法で解くことで、時間発展を追った非定常熱伝導解析ができる。

ここで最も外側のノード ($r = r_0$) では一定の熱伝達率 g (W/m²/K) で一定の環境温度 T_b (K) に接するようにする。具体的には、以下の 3 重対角要素を持つ連立方程式を解くことに帰着する。

$$\sum_{j=1}^N a_{nj} T_j^{v+1} = w_n^v$$

$$a_{11} = \frac{1}{2} \left(\lambda_{r1} h_{r1,S} + \frac{2c_{r1} h_{r1,V}}{\Delta t} \right)$$

$$a_{NN} = \frac{1}{2} \left(\lambda_{IN} h_{IN,S} + \frac{2c_{IN} h_{IN,V}}{\Delta t} + 2\pi Rg \right)$$

$$n = 2 : N - 1$$

$$a_{nn} = \frac{1}{2} \left(\lambda_{ln} h_{ln,S} + \lambda_{rn} h_{rn,S} + 2 \frac{(c_{ln} h_{ln,V} + c_{rn} h_{rn,V})}{\Delta t} \right)$$

$$n = 1 : N - 1$$

$$m = n + 1$$

$$a_{nm} = -\frac{1}{2} \lambda_{rn} h_{rn,S}$$

$$a_{mn} = -\frac{1}{2} \lambda_{lm} h_{lm,S}$$

ここで、 T_j^{v+1} は時刻 $v + 1$ でのメッシュ $j(j=1 \sim N)$ の温度を表す。ノード n 番の左側メッシュ、右側メッシュの面積要素の重み、体積要素の重みを $h_{ln,S}, h_{ln,V}, h_{rn,S}, h_{rn,V}$ とする添え字着き変数で表している。また、熱伝導度、比熱に関しても同じ規則の添え字としている。

解析は、図 4.4.4-10 に示すフローにしたがって行った。

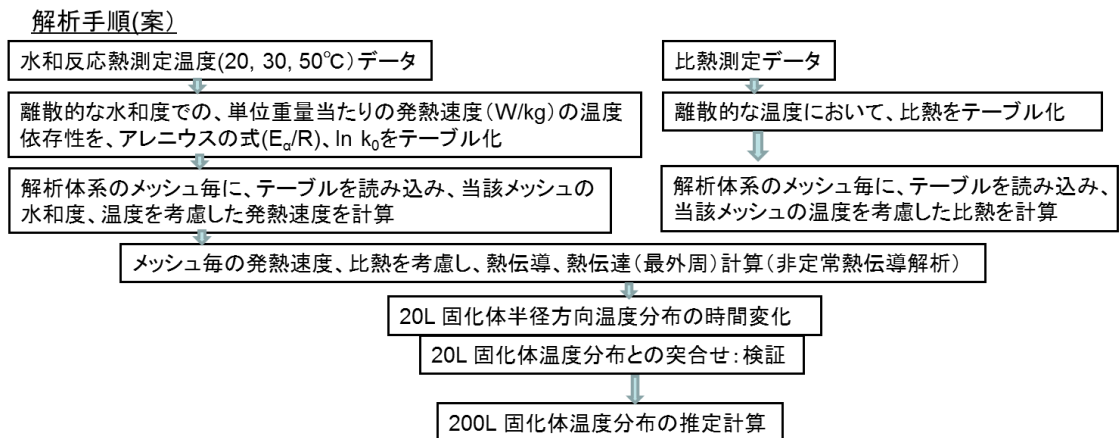


図 4.4.4-10 温度解析手順

b. 発熱速度の温度依存性データベースの作成

20, 30, 50 ℃での水和反応熱測定の結果から、熱活性を仮定した発熱速度の温度依存性データベースを作成した。具体的には、3 温度点の試験で得られた発熱速度を、アレニウス式でフィッティングし、活性エネルギー、頻度因子に関するデータセットを 0.0001

刻みの離散的な水和度のテーブルとして整理した。温度解析においては、任意の位置での水和度に対し、テーブルを直線補間することで活性エネルギー、頻度因子に関するデータを得て、当該温度の発熱速度を求める。テーブルは、アレニウス式、

$$k = k_0 \exp(-E_0 / RT)$$

において、 $-E_0 / R$ 、 $\ln(k_0)$ を整理した。

ここで、

k : 発熱速度(W/kg)

k_0 : 頻度因子(W/kg)

E_0 : 活性化エネルギー(J/kg)

R : 気体定数(J/kg/K)

T : 温度 (K)

である。それぞれの値の水和度依存性を図 4.4.4-11, 12 に示す。

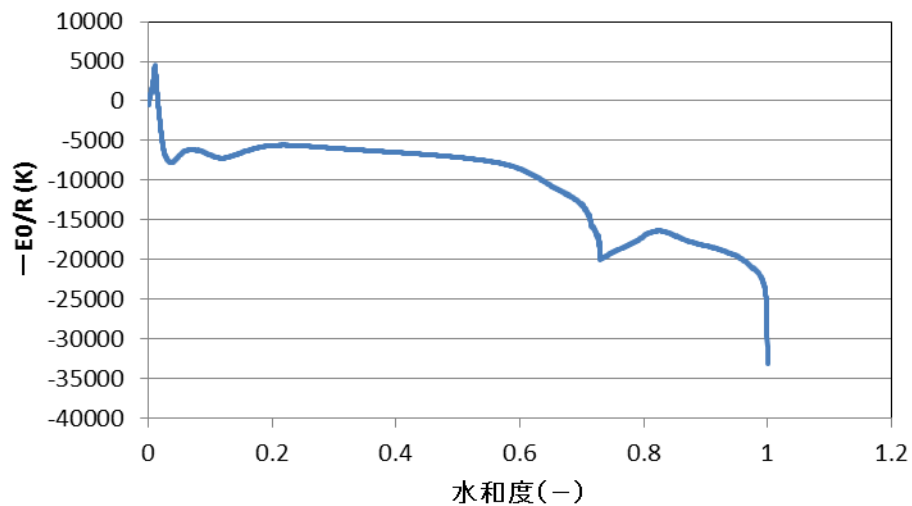


図 4.4.4-11 発熱速度の熱活性に係る定数の水和度依存性 (データベース)

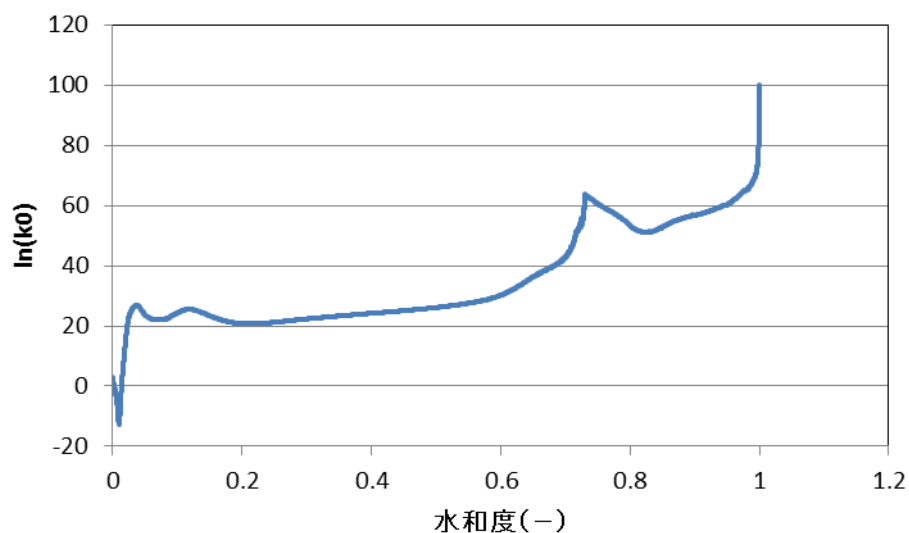


図 4.4.4-12 発熱速度の熱活性に係る頻度因子の水和度依存性（データベース）

水和熱測定を行った 3 温度点につき、得られたデータベースを用いて再現計算を行った結果を、図 4.4.4-13 に示す。試験で得られた発熱速度の水和度依存性を示す図 4.4.4-14 をよく表していることが確認できた。

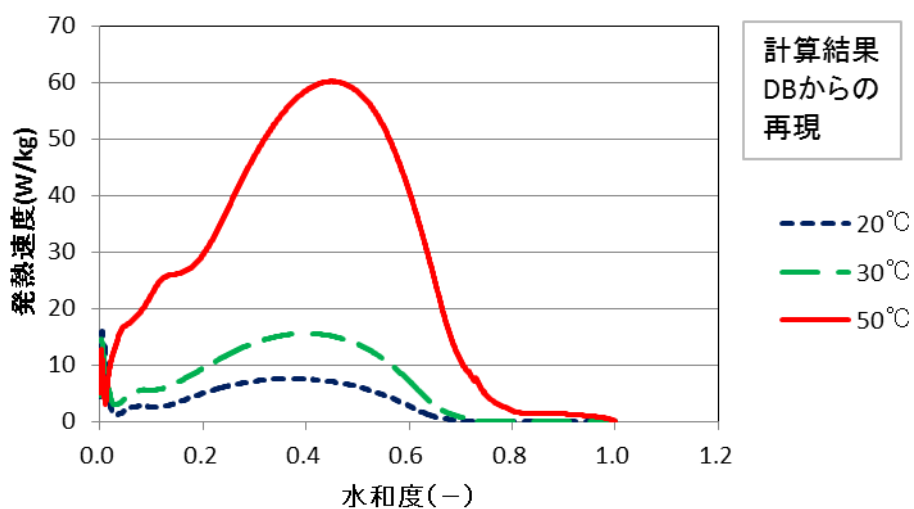


図 4.4.4-13 発熱速度の水和度依存性（データベースからの再現計算結果）

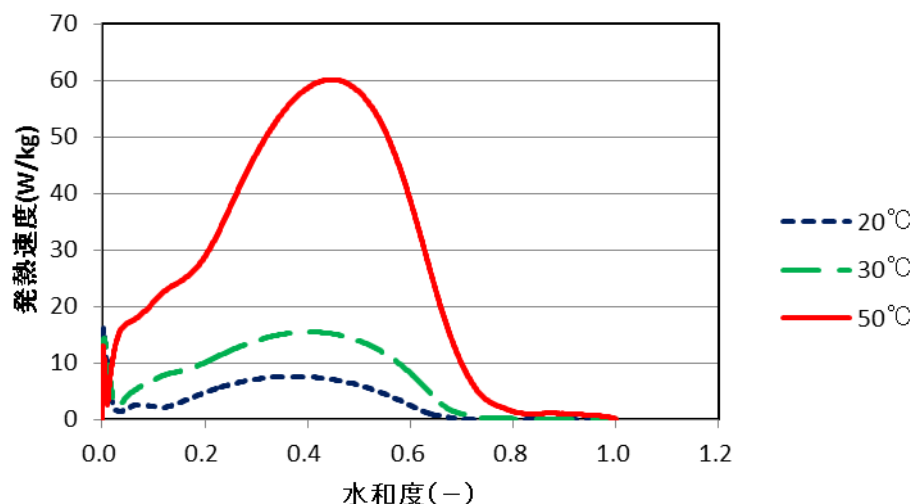


図 4.4.4-14 発熱速度の水和度依存性（測定値の温度毎平均値）

c. 計算条件

20L スケール固化体の温度測定結果とつき合わせるため、表 4.4.4-3 に示す条件で解析を行った。密度は本固化体の経験的な値を設定した。熱伝導度、熱伝達率については、既往研究例[14]からの値を用いた。なお、測定された熱伝導は温度依存性を持っているが、測定は粉体の場合の間隙での熱輻射を伴っていると考えられた。密度補正をしても熱輻射の効果があるため正確な値は出ないと考えられたため、ここでは一定値を用いた。一方で、比熱は実験データからも示されたとおり温度依存性があり、固化体温度の絶対値を決めるうえで重要なため、実験データをテーブル化し、温度依存性を考慮した。

表 4.4.4-3 温度解析の条件（20L スケール固化体の検証解析用）

解析モデル	一次元無限長円柱／半径方向 10 ノード分割・非定常熱伝導解析モデル
固化体寸法	20L ペール缶 半径 $r=14.3\text{cm}$
材料初期温度	14~17℃（RUN の実条件にあわせて設定）
環境温度	23℃（RUN の実条件にあわせて設定）
材料密度	1.7g/cc
材料比熱	測定データを使用（温度依存性設定） 4.4.3 参照
材料熱伝導率	2.0 W/m/K
表面熱伝達率	8 W/m ² /K

同様に、200L ドラム缶を対象とした温度解析については、表 4.4.4-4 に示すように、固化体寸法を 200L ドラム缶の値をもちいて、20L 試験と同じ材料初期温度・環境温度条件で計算した。そのほかは同じとして計算した。また、固化体初期温度は環境とおなじ温度と考え同一とし、パラメータ化して 10, 20, 30℃としたケースでも計算した。

表 4.4.4-4 温度解析の条件（200L ドラム缶予測解析用）

解析モデル	一次元無限長円柱／半径方向 10 ノード分割・非定常熱伝導解析モデル
固化体寸法	200Lドラム缶 半径 $r=28.35\text{cm}$ (JISZ1600内径)
材料初期温度	(20L 試験と同じケース) 14, 17℃／（環境温度と同じケース）10, 20, 30℃
環境温度	23, 23℃／10, 20, 30℃
材料密度	1.7g/cc
材料比熱	測定データを使用（温度依存性設定） 4.4.3 参照
材料熱伝導率	2.0 W/m/K
表面熱伝達率	8 W/m ² /K

2) 温度分布解析の結果

20L スケール固化体の、固化体初期温度 14,17℃の場合の温度分布解析結果を図 4.4.4-15, 4.4.4-16 にそれぞれ示す。非常に大きな発熱速度を反映して、きわめて短時間で全水和が完了し、ほぼ断熱的に最高温度に達する。

固化体初期温度に応じて温度上昇の開始時期が変わる、これは水和反応がきわめて温度に敏感で、水和が急激に進展する開始温度に達する時間に影響を与えているためである。中心最高温度は初期温度 14℃、17℃それぞれで、144℃(3.7hr), 145℃(3.2hr)であった。測定値と比較して最高温は約 5℃低めに計算されている。この差を生じる理由には、比熱、低い温度での発熱速度依存性の影響があると考えられるが、現状の範囲ではこれ以上の検討はできず、詳細化には今後データが必要である

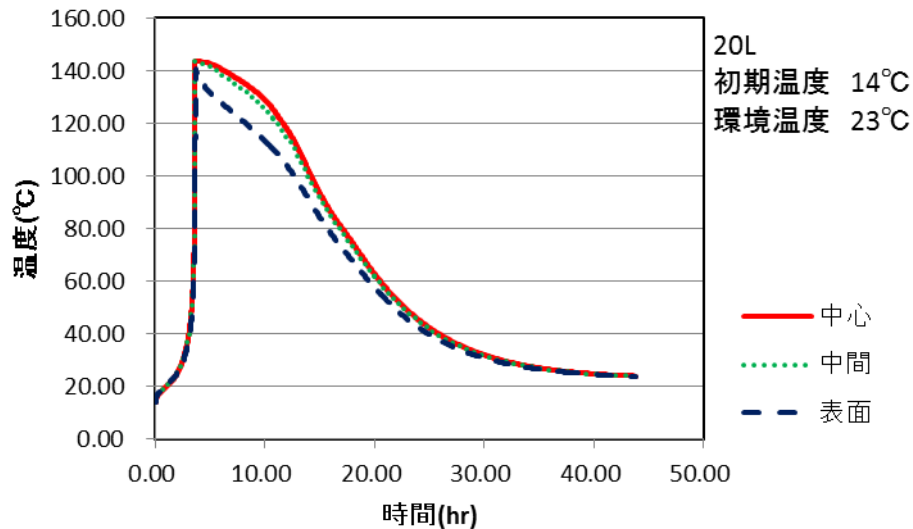


図 4.4.4-15 20L 固化体温度分布の時間変化解析結果（初期温度 14°C、環境温度 23°C）

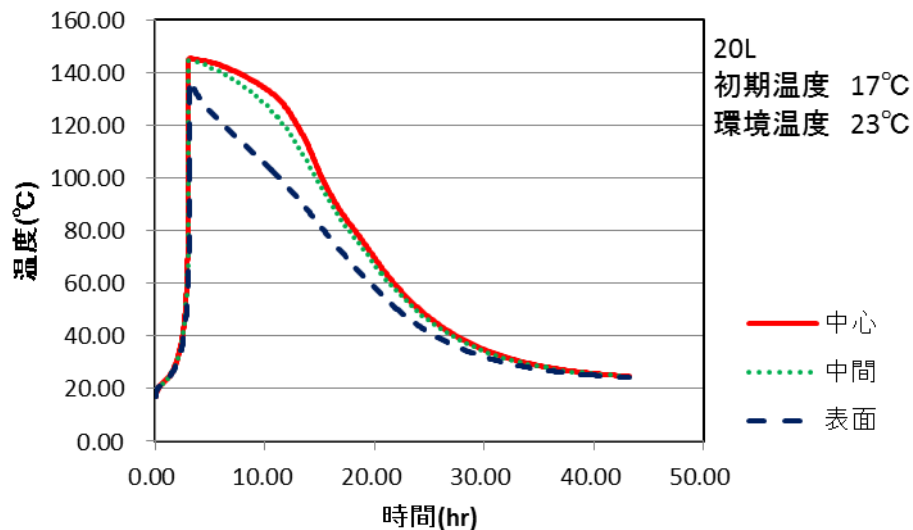


図 4.4.4-16 20L 固化体温度分布の時間変化解析結果（初期温度 17°C、環境温度 23°C）

次に、この方法を用いて 200L ドラム缶の予測計算を行った。

表 4.4.4-4 に従い計算した、200L ドラム缶の予測解析結果を図 4.4.4-17～4.4.4-21 に示す。20L 試験と同じ温度条件の場合、初期温度・環境温度が同一の場合である。それぞれの場合の中心最高温度は、20L 試験と同じ温度条件の時は、初期温度が 14,17°C の場合で、それぞれ 143°C(4.4hr), 152°C(3.2hr)であった。ただし、14°C の場合には、中間部の温度上昇が早く、146°C(3.7hr)であった。また、初期材料温度・環境温度が同じで 10, 20, 30°C の場合で、それぞれ 146°C(5.2hr), 147°C(2.6hr), 149°C(5.2hr)であった。しかし、30°C の場合には、中間での温度が中心をわずかに上回り、150°C(1.4hr)と早い時期に温度上昇していた。中間部が速やかに温度上昇する現象が生じることは、20L スケール固化試験においても見られている。熱伝導度、表面熱伝達率のバランスによりどの位置で最高温度が発生するかが決まるが、しかしながら、その差はわずかと考えられる。

初期・環境温度に従い温度上昇開始時期に変化はみられるが、最高温度に与える影響は小さく、計算をした範囲では、最高温度は 143℃～150℃であり、約 6℃の差があるのみである。また、20L の場合と比較しても、径が増加したことに伴い冷却に時間を要していることがみられるが、最高温度に与える影響は小さい。20L 規模に比べて 5℃程度しか温度の上昇はなかった。これは、発熱速度が非常に大きいため、断熱に近い状態で温度が上昇するためと考えられる。20L の測定値に比べると、150℃程度まで上昇すると予想される。

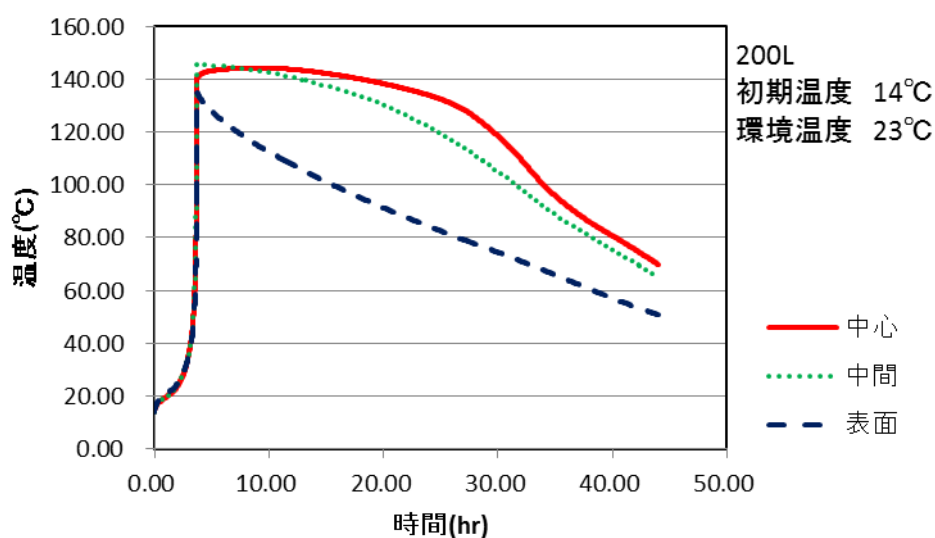


図 4.4.4-17 200L 固化体温度分布の時間変化解析結果（初期温度 14℃、環境温度 23℃）

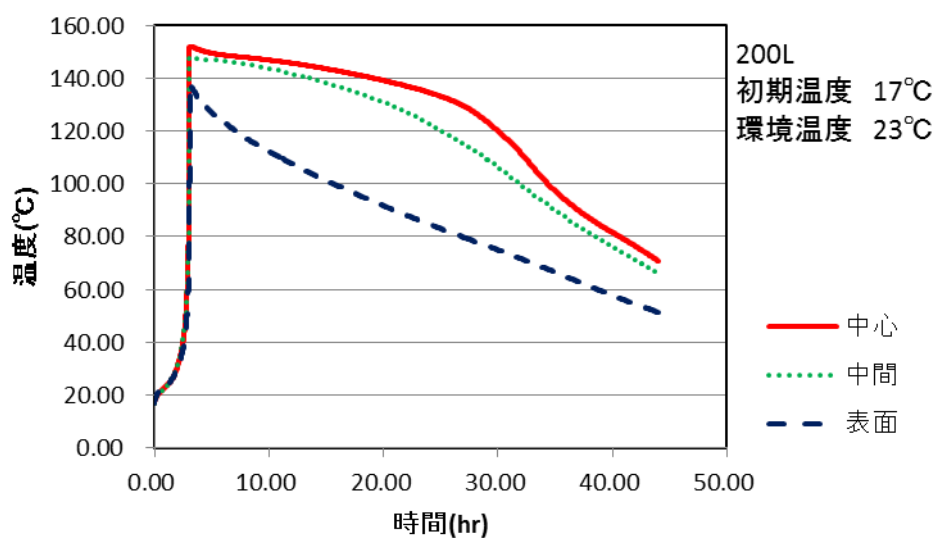


図 4.4.4-18 200L 固化体温度分布の時間変化解析結果（初期温度 17℃、環境温度 23℃）

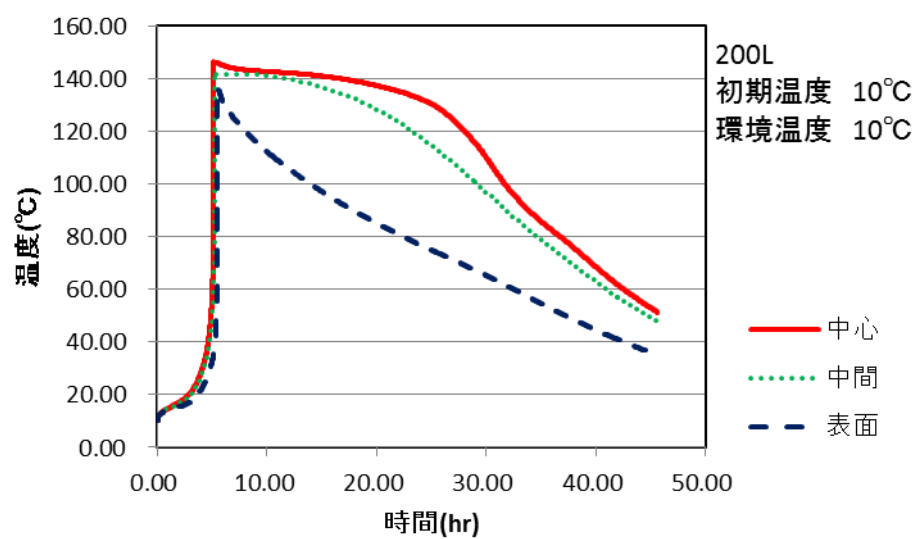


図 4.4.4-19 200L 固化体温度分布の時間変化解析結果（初期温度 10°C、環境温度 10°C）

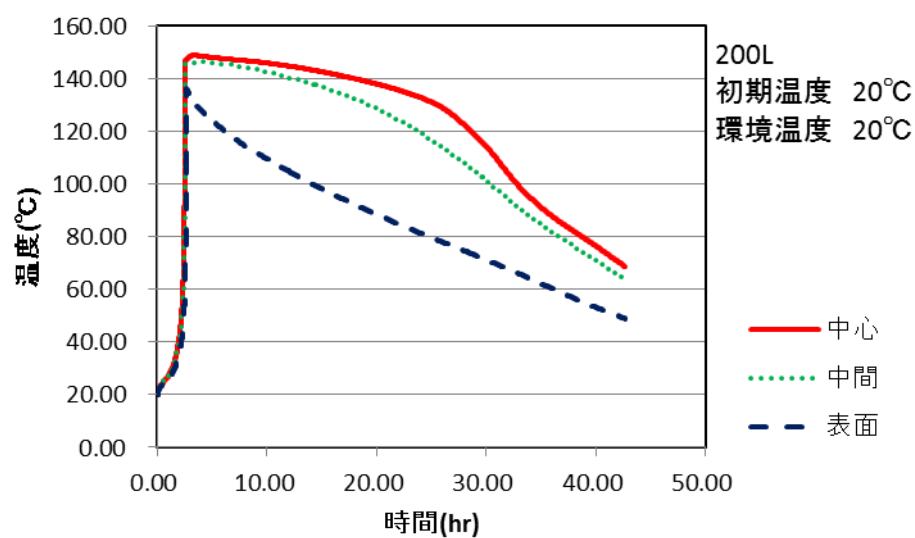


図 4.4.4-20 200L 固化体温度分布の時間変化解析結果（初期温度 20°C、環境温度 20°C）

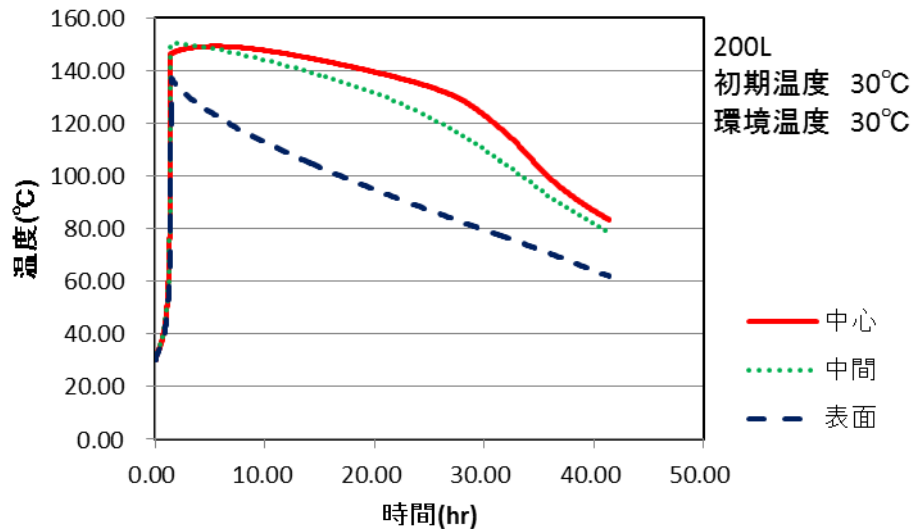


図 4.4.4-21 200L 固化体温度分布の時間変化解析結果（初期温度 30°C、環境温度 30°C）

今後は、この程度の温度が固化体作製プロセス、ヨウ素閉じ込め性能に与える影響を調査し、必要に応じてさらに低減策の検討が望まれる。

3) 20L スケール固化試験データとの比較

4.4.4(1)で取得した 20L スケール固化体の温度測定値と解析の結果を比較すると、急激に温度上昇し、中心最高温度が約 150°Cになり、そこから、熱伝導で冷却していくという全体のトレンドはほぼ再現できた。しかし、上昇開始時間、表面温度、冷却カーブが若干異なっている。上昇開始時間については、初期温度の違いを反映しているものの、絶対値は解析で早目の結果となった。水和反応の温度活性に関する情報が 20°C以上で得られているが、これよりも低い温度での活性が今回外挿で得た値と異なり、より温度に敏感であるからと考えられる。しかし、急激に温度上昇した後についての全体的な傾向はほぼ再現できていることは前述したとおりである。表面温度、冷却カーブが細部で異なる理由は、実験で得られている 50°Cまでの水和反応の温度活性データの外挿に伴う誤差があること、および相変化に伴う熱伝導率の変化、表面熱伝達率の温度依存性などについて詳細な値が必要であることが示唆された。

(3) セメント固化体内部の温度分布検討のまとめ

20L スケール固化体の温度分布の時間変化を測定した。また、水和熱測定に基づき、固化体の温度解析を行った。温度変化は、きわめて大きい発熱速度を反映して、短時間で水和が完了し、それに伴い温度が急激に上昇した。最高温度は約 150°Cに達した。解析は、ほぼ試験で得られた温度変化傾向を再現した。温度上昇開始時間については、低温での水和熱測定データが必要であることが示唆された。冷却の過程においては、熱伝導率、熱伝達率及び高温での水和熱測定データなどの詳細化が必要であることが示唆された。

本方法を用いて、試験条件と同じ温度、および 10, 20, 30°Cの初期温度・環境温度を仮定して 200L ドラム缶の温度を推定した。計算ではおよそ 150°Cの最高温度を得た。急激な水

和を反映して、固化体寸法が最高到達温度に与える影響は大きくなく、20L 規模に比べて 5℃ 程度しか温度の上昇はなかった。これは、発熱速度が非常に大きいため、断熱に近い状態で温度が上昇するためと考えられる。一方で冷却には時間がかかると推定された。

4.5 核種移行解析へのヨウ素放出モデルの反映手法の検討

セメント固化技術で提案されているヨウ素放出モデルは、処分システム全体の安全評価へ反映させる必要がある。本検討ではその適用性についての検討を行うものである。

H24 年度は、それまでに開発されたセメント固化体からのヨウ素放出を表す化学モデルに基づき、化学反応・物質移行連成解析コード PHREEQC-TRANS[18]を用いて、処分場における核種移行解析を行った結果[12]、セメント固化体は、ヨウ素を固定化した鉱物以外のセメント系鉱物と共存している場合に、ヨウ素の放出速度は抑えられることが分かった。ヨウ素を固定化した鉱物以外は処分場環境では数万年安定であり、ヨウ素の放出は数万年以降に本格的に開始するという挙動を示す可能性があることが分かった。しかし、その解析は最大で約 3 万年で停止しており、最終的に全ヨウ素が放出される迄の評価には至っていない。何等かの問題で計算が収束しない状態になっていると考えられた。そこで平成 24 年度に実施されたセメント固化体の解析のクロスチェックを行い、課題として抽出されている収束しない計算結果を確認するとともに、解析が収束しない要件の推定を行い、関係しそうな条件について改善案について、セメント固化体のモデル開発の観点から検討を行う。

解析が収束せず発散するのは、化学モデル計算に用いる PHREEQC 計算部分である。しかしながら、途中まで計算が進んでいることを見ると、連成計算には無関係な化学計算の本質的な不都合が原因とは考えにくい。むしろ、移行解析コードに実装された固化体化学モデルが、昨年度までに提案されたモデルと同等になっていないためである可能性がある。あるいは、正しく実装されていた場合にも、物質移行を行わせたあとに次タイムステップの化学計算のために作成された入力の不都合な条件になっていることが原因である可能性も考えられる。

したがって、改善策を検討する流れとしては、図 4.5-1 に示すように、まず実装モデルが、昨年度までに提案された化学モデルと同等であるか否かを調査する。同等であることがわかれば、PHREEQC 自体の計算上の弱さとなるが、PHREEQC 改造は本研究の範疇から外れるためそれは行わず、連成計算における計算手法上のテクニックで PHREEQC にとって不都合な入力はオミットするなど回避策を立てることを検討する。一方で、実装モデルが同等でない場合には、同等に実装されていない理由を明らかにしなければならない。連成計算コード PHREEQC-TRANS への実装を行う際、単純な実装ミスではなく当初の化学モデル計算開発の際に行った取扱いに即した実装がそのままでできなかったことが理由であるならば、PHREEQC-TRANS の改造を試みるか、化学計算モデルを変更して同等の効果を果たせられる可能性を検討する必要がある。以上の流れで検討を行うものとする。

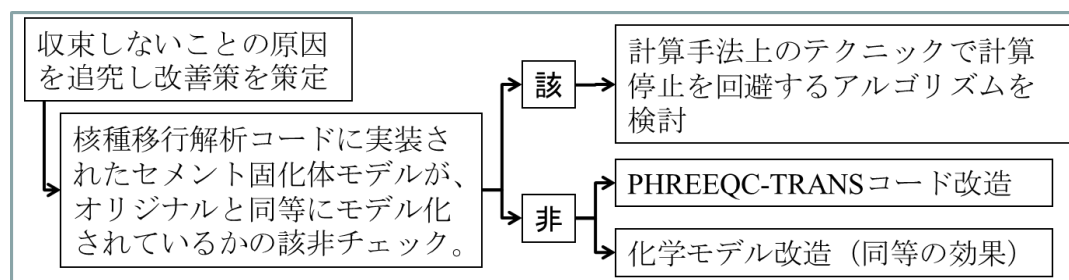


図 4.5-1 改善策の検討フロー

4.5.1. 平成 24 年度の状況

(1) 単独化学モデルの概要

本セメント固化体に関する化学解析モデルは、平成24年度までに構築したモデルである。[1 2]このモデルを用いてセメント固化体が水に接触している状態での固相と液相の熱力学的平衡状態を計算することで、固化体が接する液相中のヨウ素平衡濃度を予測する。平衡計算コードはUS. Geological Survey の公開コードPHREEQC[19]を用いた。施設における核種拡散条件、地下水移行条件がわかれば、その移行解析ルーチンを組み合わせることで施設出口の放射能フラックスが解析可能である。

セメント固化体初期鉱物は化学分離法結果に基づきAFt型、AFm型、HG型、その他のCa-Al系、Alを含む鉱物を初期メンバーとして、それぞれの初期量を決定した。ヨウ素については、陰イオンチャンネルに IO_3^- と SO_4^{2-} を1:1に含むAFt型鉱物 (IS_AFt)、陰イオンチャンネルを全て IO_3^- イオンで満たしたAFm型鉱物($\text{IO}_3\text{-AFm}$)、および陰イオンの一部が IO_3^- イオンと置換したHG型鉱物 (I-HG) にヨウ素を帰属させた。

2次鉱物には陰イオンチャンネルを全てI⁻イオンで満たしたAFm型鉱物 (I-AFm) を含み、そのほか系を構成する元素から考えられる鉱物を考慮した。鉱物モデルを表4.5-1に、鉱物・イオン種の取扱い方及び熱力学データを表4.5-2に示す。

鉱物の平衡計算上の取り扱い方は、ヨウ素を含む主たる鉱物と考えられるAFt型鉱物を、IS_AFt(0.5)、AFtをエンドメンバーとする理想的固溶体として取り扱い、その他の鉱物は単体として取り扱う。IS_AFt(0.5)が析出する条件では、IS_AFt(0.5)、 $\text{IO}_3\text{-AFm}$ の量に一切の変化をさせない。これは、計算結果を見たのち入力を取り換えることで行う。イオン種の取扱いは、JNC-TDB[19]に従う。これにより、酸化・還元条件に応じて、化学種が変化する。

表 4.5.1-1 セメント固化体の鉱物モデル

本セメント固化体		TRU2 次レポートセメント系材料
初期鉱物		
初期鉱物	組成量 / mol kg ⁻¹	初期鉱物メンバー
IS_AFt(0.5)	6.7×10^{-2}	PORTLANDITE (Ca(OH) ₂)
AFt	2.2×10^{-2}	CSH ゲル
IO3-AFm	3.5×10^{-3}	HYDROGARNET (C3AH6)
AFm	3.7×10^{-1}	AFt (C6As3H32)
I-HG	5.0×10^{-3}	BRUCITE (MH)
HYDROGARNET	4.7×10^{-1}	NaOH
GIBBSITE	5.7×10^0	KOH
CAH10	6.5×10^{-2}	
2 次鉱物メンバー (初期鉱物との重複を避けて記述)		
C3ASH4		C3ASH4
C4AH13		C4AH13
C4AH19		C4AH19
GHELENITE-HYDRATE (C2ASH8)		GHELENITE-HYDRATE (C2ASH8)
KAOLINITE (AS2H2)		KAOLINITE (AS2H2)
PYROPHYLLITE (AS4H)		PYROPHYLLITE (AS4H)
		SEPIOLITE (M4S6H7)
FRIEDEL'S SALT (Cl-AFm)		FRIEDEL'S SALT (Cl-AFm)
		AFm
CALCITE (CaCO ₃)		CALCITE (CaCO ₃)
		BRUCITE (MH)
ANALCIME (NaAlSi ₂ O ₆ :H ₂ O)		ANALCIME (NaAlSi ₂ O ₆ :H ₂ O)
LAUMONTITE (CAS4H4)		LAUMONTITE (CAS4H4)
		HYDROTALCITE (M4AH10)
注) C: CaO H: H ₂ O A: Al ₂ O ₃ S: SiO ₂ s: SO ₃ M: MgO		
を意味している。例 C3ASH4: 3CaO・Al ₂ O ₃ ・SiO ₂ ・4H ₂ O		

表 4.5.1-2 鉱物・イオン種の取扱い方および熱力学データ

鉱物の平衡計算上の取り扱い方	(1) IS_Aft(0.5)、(2) Aft を固溶体として取り扱い、その他の鉱物は単体として取り扱う。(1) IS_Aft(0.5)が析出した場合には、(1) IS_Aft(0.5)、(3) IO3-AFm の量に一切の変化をさせない。	
イオン種の取り扱い	JNC-TDB に従う。これにより、酸化・還元条件に応じて、化学種が変化する。 ただし、試験の追解析の場合には、還元状態においても液相中の IO3 ⁻ イオンは I ⁻ イオンに還元されないという実験事実に基づき、以下の式を用いる。 + 1.0I ⁻ + 3.0H ₂ O - 6.0H ⁺ - 6.0e ⁻ = IO3 ⁻ log_k + 111.566 (オリジナルの値の符号を逆転)	
熱力学データ		出典
(1) IS_Aft(0.5)	Ca6(Al(OH)6)2((IO3)0.5(SO4)0.5)(H2O)24.5(OH)1.5 = 6Ca+2 + 2Al(OH)4 ⁻ + 1.5IO3 ⁻ + 1.5SO4 ⁻² + 5.5OH ⁻ + 24.5H2O log Ksp -51.29	H20 年度報告書
(2) Aft	Ca6Al2O6(SO4)3:32H2O = 6Ca+2 + 2Al(OH)4 ⁻ + 3SO4 ⁻² + 4OH ⁻ + 26H2O log Ksp -43.94	E.J.Reardon, Waste Management vol.12(1992)
(3) IO3-AFm	(CaO)3Al2O3Ca(IO3)2:12H2O = 4Ca+2 + 2Al(OH)4 ⁻ + 2IO3 ⁻ + 4OH ⁻ + 6H2O log Ksp -36.8	H19 年度報告書
(4) AFm	Ca4Al2O6SO4:12H2O = 4Ca+2 + 2Al(OH)4 ⁻ + SO4 ⁻² + 4OH ⁻ + 6H2O log Ksp - 29.25	E.J.Reardon, Waste Management vol.12(1992)
(5) I-HG	Ca3Al2(OH)8(IO3)4= 3Ca+2 + 2Al(OH)4 ⁻ + 4IO3 ⁻ log Ksp - 33.20	H22 年度報告書
(6) HG	Ca3Al2(OH)12= 3Ca+2 + 2Al(OH)4 ⁻ + 4OH ⁻ log Ksp - 20.84	T.Matschei, B.Lothenbach, F.P.Glasser Cement and Concrete Research 37(2007)1379-1410
(7) CAH10	Al 2.000Ca 1.000H 20.000O 14.000 = -8.000H+1 +14.000H2O +2.000Al+3 +1.000Ca+2 log Ksp 40.410	JNC-TDB
(8) Gibbsite	Al(OH)3 + 3H ⁺ = Al+3 + 3H2O log Ksp 8.11	D.L.Parkhurst and C.A.J.Apple,"User's Guide to PHREEQC(VERSION2),US. Geological Survey,1999
(9) C3ASH4	Al2.000 Ca3.000 Si1.000 H8.000 O12.000 = -12.000H+1 + 8.000H2O + 2.000Al+3 + 3.000Ca+2 + 1.000H4SiO4 log_Ksp 71.410	JNC-TDB
(10) C4AH13	Al2.000 Ca4.000 H26.000 O20.000 = -14.000H+1 + 20.000H2O + 2.000Al+3 + 4.000Ca+2 log_Ksp 102.000	JNC-TDB
(11) C4AH19	Al2.000 Ca4.000 H38.000 O26.000 = -14.000H+1 + 26.000H2O + 2.000Al+3 + 4.000Ca+2 log_Ksp 101.970	JNC-TDB
(12) GHELENITE-HYDRATE (C2ASH8)	Al2.000 Ca2.000 Si1.000 H16.000 O15.000 = -10.000H+1 + 11.000H2O + 2.000Al+3 + 2.000Ca+2 + 1.000H4SiO4 log_Ksp 50.320	JNC-TDB
(13) KAOLINITE (AS2H2)	Si2.000 Al2.000 H4.000 O9.000 = -7.000H2O + 2.000H+1 + 2.000H4SiO4 +2.000Al(OH)4 ⁻ log_Ksp -36.920	JNC-TDB
(14) PYROPHYLLITE (AS4H)	Si4.000 Al2.000 H2.000 O12.000 = +4.000H4SiO4 - 4.000H2O - 6.000H+1 + 2.000Al+3 log_Ksp 0.440	JNC-TDB
(15) FRIEDEL'S SALT (Cl-AFm)	(CaO)3Al2O3CaCl2:10H2O = 4Ca+2 + 2Al(OH)4 ⁻ + 2Cl ⁻ + 4OH ⁻ + 4H2O log_Ksp -27.1	U.A. Birnin-Yauri1 and F.P. Glasser, Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 12, pp. 1713.1723, 1998
(16) CALCITE (CaCO3)	C1.000 Ca1.000 O3.000 = +1.000CO3 ⁻² + 1.000Ca+2 log_Ksp -8.480	JNC-TDB
(17) ANALCIME (NaAlSi2O6:H2O)	Si2.000 Na1.000 Al1.000 H2.000 O7.000 = +2.000H4SiO4 - 1.000H2O - 4.000H+1 + 1.000Na+1 + 1.000Al+3 log_Ksp 6.950	JNC-TDB
(18) LAUMONTITE (CAS4H4)	Si4.000 Ca1.000 Al2.000 H8.000 O16.000 = +4.000H4SiO4 +1.000Ca+2 - 8.000H+1 + 2.000Al+3 log_Ksp 13.670	JNC-TDB

(2) 連成解析の発散箇所の確認

H24 年度の処分場条件での解析では、物質移行との連成コード (PHREEQC-TRANS) 内に、1 タイムステップにおいて全部で 28 回のシミュレーションがあり、それらは以下の領域セルに対応する。

セル番号	材質
1~4	: 支保
5~14	: 緩衝材
15~24	: セメント系充填材 (ヨウ素は含まない)
25~28	: ヨウ素固定化セメント (ヨウ素を含んでいる部分)

解析は大きく分けて 2 ケース行われ、以下のように、それぞれで計算が止まる領域は異なっていた。

FRHP で境界を固定したケース (c-1) : セル番号 16 (セメント系充填剤)

緩衝材の止水性を喪失したケース (c-3) : セル番号 25 (固定化セメント)

つまり、c-1 はセメント系充填材 2 層目計算でエラー、c-3 は固定化セメント 1 層目でエラーとなっていた。これから、計算の発散原因は本固定体化学モデルの本質的な欠陥によるものではなく、PHREEQC-TRANS 計算の実行上のものであることがわかる。化学計算では入力によってはうまく収束できないで終了することは往々にしてあり、それは、収束を求める PHREEQC 内でのアルゴリズムにかかわるところである。おそらく今回もそれが原因と考えられる。

(3) モデルの実装状態の確認

PHREEQC のバージョンは 2.8 であり、これは化学モデル開発時のバージョンとは矛盾しない。以下に MMC 殿が実施した計算の化学計算部分を見て、モデルの実装状態を確認した内容を記す。

c-3 ケースの領域セル 25 での発散が生じる直前の入力を見ると、平衡固相のメンバーは以下の通りである。

CSH(1.8), CSH(1.5), CSH(1.3), CSH(1.1), CSH(1.0), CSH(0.9), HG, C3ASH4, BRUSITE, AFm, I-HG, CAH10, I-AFm, ANHYDRITE, GYPSUM, PYROPHYLLITE, LAUMONTITE, CALCITE, CALCEDONI, GIBBSITE

これらを、表 4.5-2 に示した化学モデルの設定鉱物と比較すると、基の化学モデルにはない CSH, BRUSITE, I-AFm, ANHYDRITE, GYPSUM, CALCEDONI が設定されている。これは、物質移行解析では本セメント固化体にはない成分の計算も必要なために以上の鉱物を入れているためである。なお、CSH, BRUSITE, ANHYDRITE, GYPSUM, CALCEDONI は地下水成分によっては化学モデルにも取り入れる可能性はあるが、H24 年度の固化体単独の計算においては析出しなかったので省いてあるものである。I-AFm も同様の理由で省いて

ある。

逆に、基の化学モデルに設定してある IS-AFt(0.5), AFt, IO₃-AFm が平衡固相データには見られない。このうち、IS-AFt(0.5), AFt はこれらをエンドメンバーとする固溶体として表す必要があり、かつ IS-AFt(0.5), IO₃-AFm は析出条件が整っても析出させない扱いが必要であるので、別途定義する。

後者の条件を満たすように IS-AFt(0.5), IO₃-AFm についてはこれら 2 つの鉱物のそれぞれについて、反応速度式を定義するルーチン (RATES-KINETICS) で IAP (イオン活量積) が正の値をとった時 (析出可能条件に対応) には反応しないようモデル化されていることが確認できている。しかし、前者の IS-AFt(0.5), AFt 固溶体はモデル化されておらず、AFt 自身もはいていないため、たとえ計算が収束して出力がえられた場合でも、正しい答えを出さなかったと推定される。

実装は、基の化学計算モデルを再現していなかったもので、図 4.3.5-1 に示した分岐により、以下に PHREEQC-TRANS の改造について、化学モデルの改造について可能性のある方策を記述する。しかしながら、実装で元のモデルを再現していなかったこと自体が発散の原因とは考えにくく、さきに述べたように、収束を求める PHREEQC 内でのアルゴリズムにかかわるところが原因と考えられる。そのため、計算上のテクニックで回避することも考慮に入れることが必要であるので、PHREEQC-TRANS の改造の一方策としてこれについても言及する。

4.5.2 ヨウ素放出モデルの反映手法の検討

PHREEQC-TRANS の改造について、考え方を以下に示す。

本連成解析コードの構造は不明であるが、およそ以下のような手順で実施されていると推定できる。

- ① 化学計算をすべての空間領域（ここでは一次元セルの連なり）で独立におこないそれぞれのセルの液相元素濃度を求める
- ② ①の元素濃度分布をもとに、入力で決めた有限の時間幅の 1 タイムステップに対して移流・拡散式を連立させて解き、元素濃度分布を更新する
- ③ ②の元素濃度分布を新たな化学計算入力セットとする
- ④ ①に戻る

ここで、③の入力セットの状態により化学計算が不安定になることは往々にして生じることは先述したとおりである。したがって、そのような条件が生じた場合には、②のタイムステップを短くするなどして、計算条件を変えるような操作を PHREEQC-TRANS コードに持たせることは一つの方策と考えられる。

あるいは、そのような条件が生じたら、むしろそのタイムステップの結果は捨てて、更新しないで③に移るのも一つの近似的な方策と考えられる。

一方で、IS-AFt(0.5), AFt 固溶体モデル化と IS-AFt(0.5), IO₃-AFm の析出をさせない操作を同時に満たしていない現状を改善することについては、PHREEQC の固溶体モデルのキーワード

(SOLID_SOLUTIONS) を用い、かつ化学計算の結果①を見て析出条件が満たされていたら PHREEQC 入力作成③に後戻りして、入力から IS-AFt(0.5), IO₃-AFm を省くという処理ルーチンを PHREEQC-TRANS に実装するという方法も考えられる。

4.5.3 ヨウ素放出モデルに係る化学モデル改良

化学モデルそのものには本質的な欠陥があるわけではないと考えられるので、収束しないことに対する対処を化学モデルに求めることはしない。ここでは、現在実装において再現されていない、固溶体と析出操作の両立を PHREEQC モデルで行えるかにつき記述する。

析出操作を(2)に述べたような PHREEQC-TRANS の処理ルーチンで行わないとするならば、IAP に応じて反応計算を行わせない分岐を PHREEQC 内に持たせる必要があり、H24 年度の解析で用いられたように速度式を記述する部分で表現する以外にないと考えられる。しかし、速度式を定義する PHREEQC でのキーワードでの操作では平衡固相で定義された鉱物しか扱えず、固溶体で定義されなければならない IS-AFt(0.5)についての析出操作は不可能と思われる。したがって、化学モデルだけではいまのところモデル化はできない。

これに対処する方法としては、

- ① 析出を許してしまう考え方をとる
- ② 固溶体として扱わない

という方策がある。いずれにしろ試験で得られたヨウ素放出プロファイルを再現しないが、どの程度影響があるかを確認しておき、そのことを考慮したうえで評価に使うという条件付きで許容される。①では、実験室の時間範囲では析出しなかったので保守性を考えてそのようにモデル化してあるが、処分にかかわる長期評価ではいずれは熱力学的安定点に落ち着くため、本来は熱力学的データを用いるべきである、という立場である。また、②では、IS-AFt(0.5), AFt は単なる個々の固相とする方法である。しかし、析出を許さないことを考慮できるが、本来の固溶体の振る舞いとは離れてしまうという欠点がある。

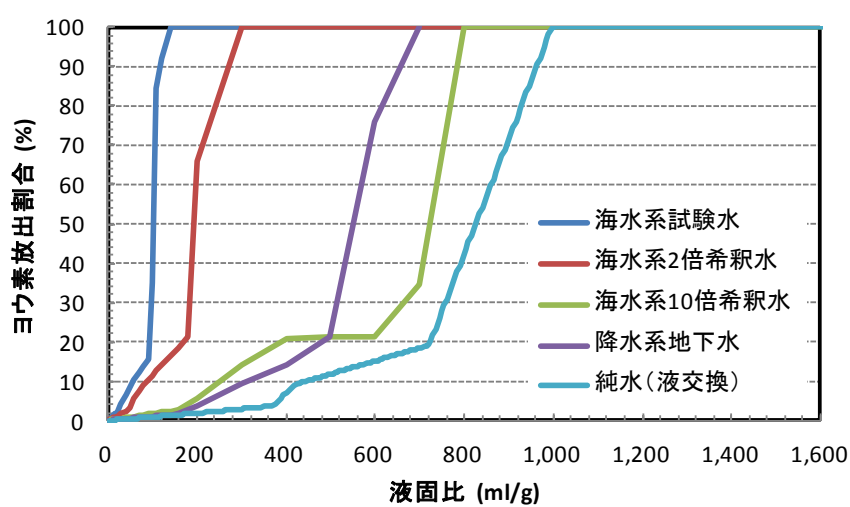
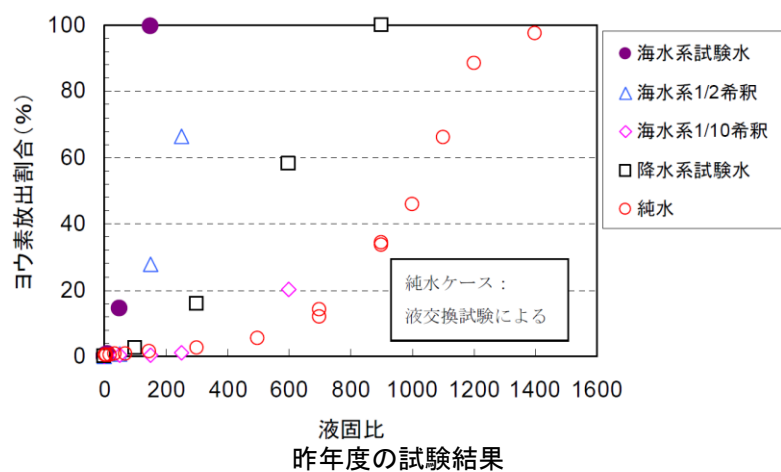
それぞれ欠点はあるため、解析結果を吟味して、注意しつつ評価を行うことが重要である。

②について、液固比を変化させた溶解試験の再現計算を行った。計算結果を、図4.5.3-1に示す。中央の図が、計算結果であるが、上の図の試験結果と比較すると非常に似た結果となった。固溶体を考慮していないが、近似的に取り扱う範囲においては妥当であると考えられる。

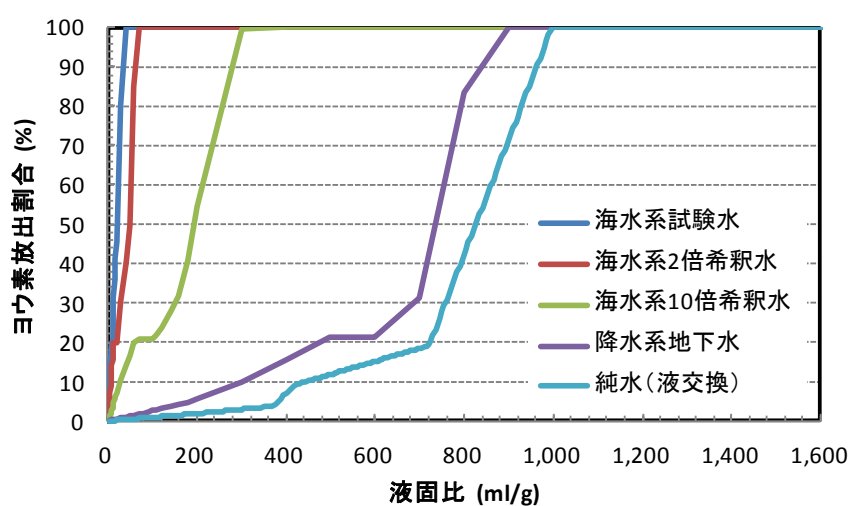
また、この化学モデルで物質移行を含んだ計算をしたところ、収束性が悪かった。そこで、熱力学データのうちのIO₃⁻の取り扱いについて、JNC-TDBと同様にしたところ、収束性が良くなった。そこで、このIO₃⁻の取り扱いの違いについて、液固比を変化させた溶解試験との比較を行う。図4.5.3-1の下図が計算結果である。とくに海水系について、非常に早くヨウ素が溶出するモデルになっていることが分かった。つまり、IO₃⁻イオンの取り扱いを、JNC-TDBではなく、I⁻に還元されないようなモデルとしたほうが、試験を再現する化学モデルとなっているといえる。これは、溶液に放出されたIO₃⁻がI⁻に還元されたために固相との平衡バランスが取れずに放出の追加が進んだためと考えられる。

計算の収束性のためにIO₃⁻イオンの取り扱いをJNC-TDBに戻した検討を行ったが、IO₃⁻イオンの取り扱いについては長期的な振る舞いを考慮し検討する必要がある。物質移行を伴った長期間

を対象とした場合にもIに還元されないのか、長期間にはIに還元されるのか、といった検討が必要である。この取り扱いの違いによって、ヨウ素の放出期間が異なる可能性がある。



本年度のバッチ計算結果（純水系は液交換）



本年度のバッチ計算結果（ IO_3^- イオンは JNC-TDB）（純水系は液交換）

図 4.5.3-1 浸漬液相条件ごとのヨウ素放出割合の変化

4.5.4 ヨウ素放出モデルの反映手法の検討のまとめ

これまでは、化学計算モデル開発を行ってきた。そこでは、鉱物の平衡計算上の取り扱い方は、ヨウ素を含む主たる鉱物と考えられるAFt型鉱物を、IS_AFt(0.5)、AFtをエンドメンバーとする理想的固溶体として取り扱い、その他の鉱物は単体として取り扱う。IS_AFt(0.5)が析出する条件では、IS_AFt(0.5)、IO₃-AFmの量に一切の変化をさせない。これは、計算結果を見たのち入力を取り換えることで行っていた。今回、この化学モデルを用いて、空間的に有限個のメッシュを用いた移流拡散計算を行ったところ、析出させない取扱いをPHREEQ-TRANSの中では実現できず、計算がうまくいかなかった。またこの機能を化学計算部分だけで表すのはPHREEQCの構造上不可能であることも分かった。これを回避するために本来の化学モデルを変更して組み込んだため、30000年以上で計算が不可能になるという事態が生じたことが明らかになった。

この不具合を解消するために、化学モデルに固溶体モデルと析出させないモデルを入れることが不可能である限りは、PHREEQC-TRANSにその機能を持たせるしかないが、それも今回は避けることになった。したがって、正確なモデル再現はできないこととなったが、次善の策として次の2点を挙げ、今後の検討に資することとした。

- ① 析出を許してしまう考え方をとる
- ② 固溶体として扱わない

それぞれ欠点はあるため、解析結果を吟味して、注意しつつ評価を行うことが重要である。

また、本化学モデルで設定しているのとは異なり、液相中の IO₃⁻イオンの還元熱力学パスを通るようにする取扱いは、実験観察で得られている知見をベースにしたモデルとは異なる扱いとなっているものの、還元を許す場合には鉱物からの IO₃⁻イオンの放出を加速する方向に働くため長期評価においては安全側になっているので、その点を考慮して評価に用いることは考慮されてよいと考えられる。ただし、液相中の IO₃⁻イオン還元の正しい振る舞いが現状ではわからないので、その点の今後の確認は必要と考える。

4.6 まとめ

平成 25 年度は、平成 24 年度フェーズ 2 とりまとめ成果を踏まえ、セメント固化体の実用化のための検討のための課題を抽出し、中期計画(5 年間)の立案を行った。更に、セメント固化体の信頼性向上のためにセメント固化体の熱的影響の評価として、セメント固化体の熱的性質の測定(水和熱、熱伝導率、比熱)、およびセメント固化体内部の温度分布の検討を行った。また処分概念の検討として核種移行解析へのヨウ素放出モデルの反映手法の検討を実施した。

中期計画(5 年間)の立案において、固化体の信頼性に関する検討では、アルミナセメントの硬化反応時の発熱影響により、初期鉱物組成が変動する可能性が有るため、水和熱測定、種々温度における鉱物組成分析を踏まえ、実廃棄体温度を試算して、廃棄体の鉱物組成範囲を設定し、その温度範囲においてセメント固化体を作製し、鉱物組成変動の検討およびヨウ素保持状態の確認を行う計画とした。更に初期鉱物における影響が認められる場合にはヨウ素放出挙動評価モデルへ反映する。また、スケールアップに伴った高温下でのセメント固化体への固化体強度への影響等について検討し、固化体製作要件の詳細化に繋げる計画とした。一方、ヨウ素放出モデルの信頼性向上に係る項目としては、ヨウ素含有鉱物へのヨウ素の再取り込み挙動に関する調査、ヨウ素を放出する鉱物のひとつとした I-HG に関する調査、ヨウ素酸イオンの還元と鉱物内安定性に関する調査、処分概念に係る検討、以上の信頼性向上に係る検討結果を踏まえ、IS-AFt、IO₃-AFm などのセメント固化体を構成する鉱物の熱力学的パラメータの信頼性向上についての計画を示した。更に、処分概念に係る検討では、従来までの検討結果を踏まえてセメント固化体は地下水条件によってヨウ素固定化性能に差があることがわかってきており、より安全な処分を実施するためにはセメント固化体の特長からより有利な環境を選択することが望まれる。現時点で処分サイト環境が明確でないことから、廃棄体として性能を発揮できる施設条件を提案する計画とした。

核種移行解析へのヨウ素放出モデルの反映方法の検討について、セメント固化技術で提案しているヨウ素放出モデルは、処分システム全体の安全評価へ反映させるべく、その適用性についての検討を進めてきている。平成 24 年度に実施された第三者機関により実施された解析内容のクロスチェックにおいて、抽出されていた課題である収束しない計算結果の確認を行った。実装条件を確認の結果、計算の発散の原因はセメント固化体用に検討してきた化学計算モデルの本質的な欠陥ではないことがわかった。化学計算では、条件によっては収束がうまくいかない場合は往々にしてあり、今回もそういった事態が生じて 30,000 年以上の計算が不能となったことが分かった。

また、セメント固化体モデルを核種移行解析コード(PHREEQC-TRANS)に実装する際、オリジナルの化学モデルそのままを実装できず、変更して組み込んだため、計算に不都合が生じていた。今後の検討として、化学モデルおよび PHREEQC-TRANS コードの改良が最善の策であるが、次善の策として、安全側の評価結果となることを前提に、ヨウ素を含む AFt 型鉱物の析出を許す考え方をとるか、理想固溶体として取り扱わないで計算する方法により、解析を試行したところ、液固比を変化させた溶解試験の結果をよく再現した。しかし、物質移行を考慮した解析を行ったところ、収束性が悪くなった。そこで、熱力学データのうちの IO₃⁻の取り扱いについて、JNC-TDB と同様にしたところ、収束性が良くなった。ただし、IO₃⁻イオンの取り扱いについてはよく考える必要がある。物質移行を伴った長期間を対象とした場合にも I に還元されないのか、長期間には I に還元されるのか、といった検討が必要である。この取り扱いの違いによって、ヨウ素の放

出期間が異なる可能性がある。

また、本化学モデルで設定しているのとは異なり、液相中の IO_3^- イオンの還元の熱力学パスを通るようにする取扱いは、実験観察で得られている知見をベースにしたモデルとは異なる扱いとなっているものの、還元を許す場合には鉱物からの IO_3^- イオンの放出を加速する方向に働くため長期評価においては安全側になっているので、その点を考慮して評価に用いることは考慮されてよいと考えられる。ただし、液相中の IO_3^- イオン還元の正しい振る舞いが現状ではわからないので、その点の今後の確認は必要と考える。

セメント固化体の構成鉱物に係る熱的影響の評価について、セメント固化体の構成鉱物に係る熱的影響の評価に係る実形状セメント固化体の温度分布評価を目的に、水和熱、熱伝導率、比熱を測定し、それらデータをもとに温度分布解析を行い、20L 規模温度分布測定結果と解析結果を比較評価した。この結果、温度分布解析結果は固化体製作時の温度トレンドをうまく表現できていることを確認した。この解析方法を用いて、200L ドラム缶ベースで計算した結果、固化体温度は、最大 150°C 程度になる計算結果得られた。この結果は、20L 規模の結果と比較して数%程度高い程度の温度であることが分かり、発熱速度が非常に大きいため、断熱に近い状態で温度が上昇するためと考察できた。

なお、以上のように、セメント固化技術に対する技術開発は、実用化やスケールアップを見据えた段階にむけて進みつつある。開発事業の合理化のためには、近い将来、候補技術を選定し、特に処理プロセスの工学的成立性などの検証を行っていく必要がある。したがって、技術選定にあたってはこれまでの検討を踏まえ、処理プロセスと処分の安全性の両面からの検討・調整が必要であり、廃棄物発生者や処分実施主体など関係者との調整を行い、事業を進める必要がある。特に、今後の処分事業の進展を鑑みて、精密調査地区の選定や予備的安全評価などの段階において必要な固化体特性と性能目標、品質管理方策を含めた検討項目を整理するなど、技術選定へ向けた準備が今後必要である。ただし、現状の処分事業や再処理事業は不透明である。見通しが得られ次第、具体的に取り組めるよう、事前の準備が求められる。ここでは、そのための準備として、代替技術の目的・目標を踏まえ、技術評価の際に必要と考えられる情報について予備的に考察する。

セメント固化技術の主な特徴は、液相成分をヨウ素酸ナトリウム溶液： 0.4 mol dm^{-3} とし、また固相成分をアルミナセメント： $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 比を 100 : 15.5 に配合した固相を液相／セメント = 0.56 にて混練固化したセメントである。これにより作製した固化体は、ヨウ素がアルミナフェライト系化合物に保持され、長期間にわたってヨウ素の放出抑制、つまり保持性能の向上が期待できることを特徴としている。具体的には、セメント水和物のひとつであるアルミン酸硫酸カルシウム系鉱物エトリンガイト ($\text{AFt} : \text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、モノサルフェート ($\text{AFm} : [\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) がヨウ素酸イオン (IO_3^-) に対し、高い保持機能を有することを利用した固化手法である。ヨウ素放挙動を算出するための解析モデルは、セメント固化体が水に接触している状態での固相と液相の熱力学的平衡状態を計算することで、固化体が接する液相中のヨウ素平衡濃度を予測することができ、平衡計算コードは US. Geological Survey の公開コード PHREEQC により計算が可能である。埋設施設における核種拡散条件、地下水移行条件がわかれば、その移行解析ルーチンを組み合わせることで施設出口の放射能フラックスが解析可能である。したがって、固化体性能の観点からは、セメント固化体の構成鉱物に係る熱的影響、

ヨウ素含有鉱物へのヨウ素の再取り込み挙動、ヨウ素を放出する鉱物のひとつとした I-HG の取り扱い、ヨウ素酸イオンの還元と鉱物内安定性に係る情報を踏まえ、IS-AFt、 $\text{IO}_3\text{-AFm}$ などのセメント固化体を構成する鉱物の熱力学的パラメータの信頼性向上に係る情報が必要である。一方、処理プロセスの観点からはスケールアップに伴った高温下でのセメント固化体への固化体強度への影響等について検討し、固化体製作要件の整備に関する情報が必要である。

以上の考察・検討は、処分事業・再処理事業の進展を考慮し、事業者ニーズを反映させながら、より具体的に進めていく必要がある。その一方で、現状の処分事業や再処理事業は不透明である。また、技術選定のためには各固化技術に関する詳細な情報が欠かせない。したがって、このような環境条件において、将来の着実な技術選定のために最も必要なのは、拙速な技術評価ではなく、セメント固化技術開発を着実に進めていくことである。

【参考文献】

- [1] “TRU 廃棄物処分技術検討書”、電気事業連合会、核燃料サイクル開発機構(2000)
- [2] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 14 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書、(2002)
- [3] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 15 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書、(2003)
- [4] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 16 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書、(2004)
- [5] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 17 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書、(2005)
- [6] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 18 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書、(2006)
- [7] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 19 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書、(2007)
- [8] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 20 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書、(2008)
- [9] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 21 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書、(2009)
- [10] 公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 22 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書、(2010)
- [11] 公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 23 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書、(2011)
- [12] 公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 24 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術処理・処分技術開発 報告書(第 1 分冊)－ヨウ素固定化処理技術開発－ 平成 25 年 3 月(2012)
- [13] D.Damidot, et al., Cem & Conc Res., Vol.22, p1179-1191(1992)
- [14] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査廃棄体開発調査 平成 17 年度報告書
- [15] 日本化学会著、化学便覧 応用化学編 II 材料編 初版 p.930, 表 12.34
- [16] 朝倉書店、コンクリート工学ハンドブック 第 11 版 p.34, 表 1.8
- [17] 朝倉書店、コンクリート工学ハンドブック 第 11 版 p.414, 表 10.9
- [18] 電気事業連合、核燃料サイクル開発機構：TRU 廃棄物処分技術検討書 ー第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめー, JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02, 2005 年 9 月 (2005)、根拠資料集 4-2
- [19] D.L. Parkhurst and C.A.J. Appelo, “User’s Guide to PHREEQC (Version2)”, US Geological Survey, (1999).

第5章 まとめ

5.1 岩石固化技術のまとめ

岩石固化体からのヨウ素放出は、マトリクス溶解に基づき起こると想定され、それに基づきヨウ素放出モデルを構築した。このとき、浸出試験等によりヨウ素の放出はアルミナの溶解によって抑制されることは確認されたが、ヨウ素と Al の浸出比率は調和溶解の値とは異なる結果となった。これは、液がマトリクスの空隙を伝わり浸入し、マトリクスであるアルミナの結晶粒間が溶解し、水の浸入経路ができること、また AgI 溶解によるヨウ素放出によっても空隙が生じるため、深部のヨウ素が放出されることによると考えられた。モデルにおいては、ヨウ素と Al の放出量の比を実験値（浸出率 $R \gg 1$ ）から表現することができ、そのメカニズムは定性的には説明することができた。また、目標とする固化体寿命（10 万年）は達成することができると考えられた。しかし、モデルの一部に実験値を適用することは、長期信頼性に影響があると考えられた。

これまでの成果をもとに、今後 5 ヶ年の開発計画の立案を行った。この結果、以下の順位で開発を行うことにより、より信頼性の高いモデルを構築することとした。

- ① より空隙率の小さな緻密化固化体の作製条件の検討
- ② 緻密化固化体における素過程(マトリクス溶解及び AgI 溶解)の評価
- ③ ヨウ素放出の長期挙動評価の把握（長期浸漬データの取得）
- ④ 長期挙動評価のための試験（加速試験、ナチュアナ検討など）
- ⑤ ヨウ素放出モデルの構築及び実証
- ⑥ 大型(実規模)固化体の製造と性能確認
- ⑦ 岩石固化処理プロセスの成立性の確認

モデルの信頼性を向上するため、開発計画に基づき、より調和溶解に近づけるようマトリクスの空隙率の低減、緻密化固化体の製造条件の検討を行った。昨年度までの評価により、緻密化固化体の製造には、HIP 処理の前処理として廃銀吸着材の水分量を低減することにより効果があることが分かった。そこで、水分量を低減するための加熱高真空処理について、条件検討を行った。その結果、 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 、 450°C 、2hr の条件で前処理後、HIP 処理を行うことにより、4%程度まで空隙率を低減することができた。 $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ の範囲では、その効果はほぼ同程度であった。しかし、より高温（例えば 650°C ）、長時間（例えば 4 時間）での処理により、水分は低減されたと考えられるが、HIP 処理後の固化体の空隙率は大きくなった。この原因評価は今後の課題と考えられた。

この緻密化固化体について、浸漬試験を行い、ヨウ素放出挙動の評価を行った。なおここで、試験は昨年度時点での暫定的な前処理条件による緻密化固化体（空隙率 4.4%）を用いて行った。結果は、昨年度までの高空隙率の固化体に比べてヨウ素保持性能が向上していることが確認されたが、調和的な溶解との間にはまだ差が見られる状態であった。この要因としては、浸漬試験において初期に表面や開気孔中の AgI がアルミナの溶解と関係なく溶け出している可能性、また、緻密化した固化体においても粒間を介したヨウ素放出反応が起こっている可能性が考えられた。

このとき、AgI は硫黄(HS-)との反応によりヨウ素を放出して Ag_2S を生成するが、 Ag_2S は AgI に比べて密度が大きいことから空隙を大きくすることが一因と考えられた。

そこで、今後は、より長期のデータを蓄積し、また固相の分析によりヨウ素放出機構を検討する必要がある。また、粒間を介したヨウ素の放出を抑制し、より閉じ込め性を確保するためには、AgI の混合率（ヨウ素と Al の比率、現状は体積比で 1:5）を小さくすること、またアルミナ結晶粒の大きさの影響という面からのアプローチによって、より閉じ込め性が確実な固化体の検討が必要と考えられた。

5.2 BPI ガラス固化技術のまとめ

平成 25 年度は、昨年度までの検討成果及び課題を踏まえ、下記項目について試験・評価を実施し、BPI ガラス固化体の溶解挙動及び長期性能についてより詳細に検討した。

- ①BPI ガラス固化体の化学構造に関する詳細検討
- ②ヨウ素保持機構に関する試験評価
- ③ヨウ素浸出機構のモデル化に関する検討
- ④BPI ガラス固化体の X 線 CT 分析
- ⑤ Pb_3O_4 をガラスフリット原料とした BPI ガラス固化体の作製

BPI ガラス固化体の化学構造に関する詳細検討では、BPI 関連ガラスの主要成分である Pb、B 及び O を含む各種結晶に対して密度汎関数理論（DFT）計算を実施し、変形に伴うエネルギー変化から原子間ポテンシャル曲線を導出した。また、Buckingham モデルによる 2 体ポテンシャルを採用し、得られた原子間ポテンシャル曲線を満たすポテンシャルパラメータを算出した。得られた原子間ポテンシャルの妥当性は、原子間ポテンシャル導出に使用した各結晶及び $6\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ 結晶の構造再現性により評価した。いずれも分子動力学（MD）シミュレーションにおいて初期構造が概ね維持されたことから原子間ポテンシャル有効性は確認できた。但し、温度及び圧力等の MD 計算条件を変化させた場合の妥当性については、今後詳細に検討する必要がある。2 成分ガラスの逆モンテカルロ（RMC）構造モデルを初期配置として MD 計算を実施し、RMC 構造モデル中に存在するエネルギー的に不利な構造を緩和させた。今後の計画として、その他の成分（Zn, Bi, I）に関する原子間ポテンシャルについても、同様のエネルギー評価手法により決定し、BPI ガラス固化体の微視的構造再現への適用を図る計画である。これにより、RMC 構造モデルにおける非現実的な局所構造を緩和・排除することが可能となり、より現実的な静的構造モデルの構築が期待される。

ヨウ素保持機構に関する試験評価では、ベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス固化体の変質層の表面結晶を除去しても X 線回折（XRD）のピークは変化しないが、その半値幅がかなり広がることから、変質層は微結晶のハイドロセルサイトから構成されていることが確認された。また、表面 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲の健全ガラスを含む粉末試料を分析した結果、主要なピークはハイドロセルサイトであり、変質層の主要な形成物質であることが確認された。初期炭酸イオン濃度とホウ素、ヨウ素の浸出量の関係は、ベントナイト平衡水及び NaCl をベースにした浸漬液でほぼ同一直線上にプロットできたことから、炭酸イオンが浸出量に影響を及ぼすことが示唆された。模擬海水に浸漬した試料の変質層を観察したところ、 $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ が形成されていること

が確認された。また、その表面にはカルシウム及び亜鉛の炭酸塩が析出していた。これらについては、地球化学計算によりその生成を確認するとともに、表面変質層をより詳細に観察する予定である。2.5L ガラス固化体を使用した長期浸出試験の 800 日までの規格化浸出率は、小型試験体及び 0.5L ガラス固化体の規格化浸出率と同等であった。

ヨウ素浸出機構のモデル化に関する検討では、Monte Carlo シミュレーションを高度化するため、初期配置における Reverse Monte Carlo 等構造解析結果を取り込むとともに、乖離・再結合アルゴリズムを改良した結果、液相中の Pb の濃度変化、変質層中の成分比分布及び空隙分布が改善された。長期性能評価モデルの構築に向けて、必要となる構成要素の抽出と要素間の相互補完的組合方法について予備的に検討し、Monte Carlo シミュレーション以外の構成要素（反応移動モデル及び EBS 環境状態変遷の地球化学モデル）の必要性について検討した。

BPI ガラス固化体の X 線 CT 分析では、ガラス固化体ファントムを使用した投影データの補正により、半径方向の偏差 0.215g/cm^3 まで密度分布が改善した。2.5L ガラス固化体の全領域の 95% が角度一高さ断面平均密度に対して相対密度が $\pm 0.1\text{g/cm}^3$ 以内であることが確認された。

Pb_3O_4 をガラスフリット原料とした BPI ガラス固化体の作製では、 Pb_3O_4 を原料として作製したガラスフリットの結晶構造を XRD で確認した結果、 PbO_2 と同様に非晶質構造となり、原料を変更したことに伴う結晶性の物質は確認されなかった。作製した固化体のヨウ素含有率は 1.7wt% であり、従来の固化体と同等であり、外観、結晶構造及び密度を含め、従来の固化体と同等な物性の固化体を作製できた。 Pb_3O_4 をガラスフリット原料にした BPI ガラス主要元素の浸出率は、ベントナイト平衡水、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び模擬海水のいずれの浸漬液においても、従来の BPI ガラスと同等であることが確認できた。

5.3 セメント固化技術のまとめ

平成 25 年度は、これまでの成果(平成 24 年度フェーズ 2 とりまとめ成果)を踏まえ、また、新たにセメント固化体の実用化のための検討を行い、溶解試験に基づくヨウ素放出挙動特性の取得、ヨウ素放出評価モデルの高度化、セメント固化体の製作手法に係る固化体の信頼性、実証の規模の観点から課題を抽出し、実用化へ向けた中期計画(5 年間)の立案を行った。更に、セメント固化体のヨウ素放出モデルの基礎データの整備およびヨウ素放出挙動評価モデルの改善を行うため、平成 25 年度は固化体の信頼性に関する検討のうち、セメント固化体への熱的影響の評価として、(1)セメント固化体の熱的性質の測定（水和熱、熱伝導率、比熱）、(2)セメント固化体内部の温度分布の検討を、処分概念に係る検討のうち、(3)核種移行解析へのヨウ素放出モデルの反映手法の検討をそれぞれ実施した。

中期計画(5 年間)の立案として、固化体の信頼性に関する検討では、アルミナセメントの硬化反応時の発熱影響により、初期鉱物組成が変動する可能性が有るため、水和熱測定、種々温度における鉱物組成分析を踏まえ、実廃棄体温度を試算して、廃棄体の鉱物組成範囲を設定し、その温度範囲においてセメント固化体を作製し、鉱物組成変動の検討およびヨウ素保持状態の確認を行う計画とした。更に初期鉱物における影響が認められる場合にはヨウ素放出挙動評価モデルへ反映する。また、スケールアップに伴った高温下でのセメント固化体への固化体強度への影響等について検討し、固化体製作要件の詳細化に繋げる計画とした。一方、ヨウ素放出モデルの信頼性

向上に係る項目としては、ヨウ素含有鉱物へのヨウ素の再取り込み挙動に関する調査、ヨウ素を放出する鉱物のひとつとした I-HG に関する調査、ヨウ素酸イオンの還元と鉱物内安定性に関する調査、処分概念に係る検討、以上の信頼性向上に係る検討結果を踏まえ、IS-AFt、IO₃-AFm などのセメント固化体を構成する鉱物の熱力学的パラメータの信頼性向上についての計画を示した。更に、処分概念に係る検討では、従来までの検討結果を踏まえてセメント固化体は地下水条件によってヨウ素固定化性能に差があることがわかってきており、より安全な処分を実施するためにはセメント固化体の特長からより有利な環境を選択することが望まれる。現時点で処分サイト環境が明確でないことから、廃棄体として性能を発揮できる施設条件を提案する計画とした。

セメント固化体の構成鉱物に係る熱的影響の評価では、セメント固化体の各種熱的性質の測定を実施し、水和発熱トレンド、熱伝導率の温度変化、比熱の温度変化の情報を取得した。水和発熱トレンドからは、本固化体が 3 段階の水和反応を有すること、周辺温度上昇と共に反応ピークが早まることが確認できた。熱伝導率、比熱は温度と共に変化することがわかり、これは固化体内鉱物変化に起因すると推定できた。温度分布解析においては、水和反応熱トレンドは水和度と水和速度の関係として整理し、周辺温度に対して連続的な評価ができるように考慮した。これら熱的物性の検討に基づき、固化体の温度解析を行い、20L スケール固化体の温度分布の時間変化を測定した結果と比較評価した。温度分布測定における温度変化は、きわめて大きい発熱速度を反映して、短時間で水和が完了し、それに伴い温度が急激に上昇し、最高温度は約 150℃に達した。解析は、試験で得られた温度変化傾向をほぼ再現した。ただし、温度上昇開始時間については、低温での水和熱測定データが必要であることが示唆され、冷却の過程においては、熱伝導率、熱伝達率及び高温での水和熱測定データなどの詳細化が必要であることが示唆された。この解析方法を用いて 10, 20, 30℃の初期温度・環境温度を仮定して 200L ドラム缶の温度を推定した結果、およそ 150℃の最高温度を得た。急激な水和を反映して、固化体寸法が最高到達温度に与える影響は大きくなく、20L 規模に比べて 5℃程度の温度の上昇留まり、発熱速度が非常に大きいため、断熱に近い状態で温度が上昇するためと考察できた。

核種移行解析へのヨウ素放出モデルの反映方法の検討では、平成 24 年度にセメント固化技術で提案しているヨウ素放出モデルを用いて実施した第三者機関によるクロスチェックにおいて発生した収束しない計算結果の確認を行った。実装条件を確認の結果、計算の発散の原因はセメント固化体用に検討してきた化学計算モデルの本質的な欠陥ではないことがわかった。化学計算では、条件によっては収束がうまくいかない場合は往々にしてあり、今回もそういった事態が生じて 30,000 年以上の計算が不能となったことが分かった。また、直接の関連は明確ではないが、セメント固化体モデルを核種移行解析コード(PHREEQC-TRANS)に実装する際、オリジナルの化学モデルそのままを実装できず、変更して組み込んだため、計算に不都合が生じていた。今後の検討として、化学モデルおよび PHREEQC-TRANS コードの改良が最善の策であるが、次善の策として、安全側の評価結果となることを前提に、ヨウ素を含む AFt 型鉱物の析出を許す考え方とるか、理想固溶体として取り扱わないで計算する方法により、解析を試行し、その結果を吟味することとした。また、本化学モデルで設定している事象とは異なり、液相中の IO₃⁻イオンの還元の熱力学パスを通るようにする取扱い、実験観察で得られている知見をベースにしたモデルとは異なる扱いとなっているものの、還元を許す場合には鉱物からの IO₃⁻イオンの放出を加速する方向に働くため長期評価においては安全側になっている。この点を考慮して評価に用いることは

可能と考えられる。ただし、液相中の IO_3^- イオン還元の正しい振る舞いが現状では解明されておらず、今後の課題としての確認が必要である。