

平成 26 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 27 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 26 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 26 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 26 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 26 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 26 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 26 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 26 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が改正により、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、その廃棄物の特性から大量のセメント材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を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、平成 25 年度から以下の各技術開発に取り組んできた。

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
- (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 26 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.....	1-8
1.4.1 全体計画.....	1-8
1.4.2 平成 26 年度の実施事項	1-9
参考文献	1-11
第 2 章 アルミナ固化技術	2-1
2.1 緒言.....	2-1
2.2 アルミナ固化技術の概要.....	2-3
2.2.1 アルミナ固化体の製造.....	2-3
2.2.2 アルミナ固化体の特性.....	2-4
2.2.3 アルミナ固化体からのヨウ素放出挙動評価モデル.....	2-7
2.2.4 マトリクス溶解及び AgI 溶解の速度評価	2-10
2.2.5 ヨウ素放出挙動評価モデルの高度化検討.....	2-12
2.2.6 アルミナ固化技術の開発計画.....	2-13
2.3 アルミナ固化体の緻密化検討	2-16
2.3.1 これまでの成果まとめ.....	2-16
2.3.2 アルミナ固化体の緻密化.....	2-19
2.3.3 マトリクス溶解速度	2-42
2.3.4 アルミナ固化体の HS-還元環境におけるヨウ素放出機構の評価.....	2-44
2.3.5 ヨウ素放出モデルの高度化	2-55
2.4 まとめ	2-59
参考文献	2-60
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 平成 26 年度の実施内容.....	3-5
3.3.1 BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討.....	3-5
3.3.2 BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の検討.....	3-6
3.3.3 BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルの検討.....	3-6

3.4	BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討	3-8
3.4.1	Bi 系ガラスのリバースモンテカルロシミュレーションのモデル化.....	3-8
3.4.2	BPI ガラス固化体の微視的構造の再現に関する検討	3-9
3.5	BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の解明	3-12
3.5.1	多様な環境条件における浸漬試験.....	3-12
3.5.2	長期浸漬試験.....	3-73
3.6	BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルの検討.....	3-75
3.6.1	HLW ガラス固化体と BPI ガラス固化体の溶出モデル	3-75
3.6.2	試解析.....	3-78
3.6.3	長期浸漬試験結果との比較.....	3-81
3.6.4	性能評価モデルの予備的検討	3-87
3.7	まとめ	3-92
	参考文献	3-94
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	セメント固化体への熱的影響の評価.....	4-5
4.3.1	目的	4-5
4.3.2	セメント固化体（ビーカースケール）の温度分布の検討	4-6
4.3.3	セメント固化体（20L）の鉍物組成の検討	4-21
4.4	まとめ	4-37
	参考文献	4-38
第 5 章	技術選定の検討・準備	5-1
5.1	目的	5-1
5.2	アルミナ固化技術の開発状況.....	5-1
5.3	BPI ガラス固化技術の開発状況.....	5-2
5.4	セメント固化技術の開発状況.....	5-3
5.5	まとめ	5-4
第 6 章	まとめ.....	6-1
6.1	アルミナ固化技術のまとめ	6-1
6.2	BPI ガラス固化技術のまとめ.....	6-1
6.3	セメント固化技術のまとめ	6-2
6.4	技術選定の検討・準備.....	6-3

表 目 次

表 1.3.1-1	平成 12 年度に調査したヨウ素固定化技術.....	1-4
表 1.3.1-2	候補となる代替固定化技術の概要.....	1-5
表 2.2.2-1	HIP 処理条件.....	2-5
表 2.2.2-2	マトリクス物性分析結果.....	2-5
表 2.2.4-1	HS 存在下及び Fe ²⁺ 存在下における AgI 溶解速度の検討結果.....	2-12
表 2.2.6-1	全体スケジュール.....	2-15
表 2.3.1-1	HIP 処理条件と固化体空隙率の関係.....	2-16
表 2.3.1-2	固化体の緻密化に及ぼす影響因子と検討状況.....	2-18
表 2.3.2-1	検討した固化体の作製条件.....	2-21
表 2.3.2-2	用いた市販 α -アルミナの物性 (カタログ値).....	2-22
表 2.3.2-3	使用した AgA の情報.....	2-23
表 2.3.2-4	開気孔及び閉気孔の割合などの評価方法.....	2-32
表 2.3.2-5	水銀ポロシメータ測定結果.....	2-32
表 2.3.2-6	浸漬試験条件.....	2-34
表 2.3.3-1	マトリクス溶解試験条件.....	2-42
表 2.3.3-2	α -アルミナ溶解速度 測定結果.....	2-43
表 2.3.4-1	試験条件.....	2-46
表 2.3.5-1	アルミナ関連の二次鉱物の熱力学安定性の計算.....	2-58
表 3.2.1-1	BPI ガラスフリットの化学組成.....	3-3
表 3.2.1-2	BPI ガラス固化体の化学組成.....	3-3
表 3.2.1-3	BPI ガラス固化体の仕様及び数量.....	3-4
表 3.2.1-4	BPI ガラス固化体の物理・化学的特性.....	3-4
表 3.4.1-1	Zn-O 原子間ポテンシャルパラメータ.....	3-9
表 3.4.1-2	Pb-I 原子間ポテンシャルパラメータ.....	3-10
表 3.5.1-1	多様な環境条件における浸漬試験一覧.....	3-12
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.....	3-13
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).....	3-15
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).....	3-16
表 3.5.1-5	BPI ガラス固化体の HS 濃度依存性確認試験条件.....	3-27
表 3.5.1-6	Na ₂ S の影響 (規格化浸出量).....	3-34
表 3.5.1-7	Na ₂ S の影響 (規格化浸出率).....	3-35
表 3.5.1-8	平衡計算に使用した入力データ (ベントナイト平衡水と Pb 濃度).....	3-50
表 3.5.1-9	Pb ₃ O ₄ をガラスフリット原料とした浸漬試験.....	3-56
表 3.5.1-10	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).....	3-57

表 3.5.1-11	Pb3O4 を原料とした BPI ガラスの浸出試験結果（規格化浸出率）	3-58
表 3.5.1-12	XPS 装置及び測定条件	3-69
表 3.5.1-13	固体 NMR 装置および 11B MAS NMR 測定条件	3-71
表 3.5.2-1	超長期浸漬試験	3-73
表 3.6.1-1	HLW ガラス固化体と BPI ガラス固化体の溶出モデルの比較	3-75
表 3.6.3-1	試験開始から 120 日までを一次反応式で近似したフィッティング係数	3-81
表 3.6.3-2	試験開始から 800 日までを \sqrt{t} に比例する曲線で近似したフィッティング係数	3-81
表 3.6.3-3	試験期間 100~800 日を \sqrt{t} に比例する曲線で近似したフィッティング係数	3-81
表 3.6.3-4	解析に用いた 1 配位当たりの結合に関するパラメータ	3-83
表 4.2.1-1	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 4.2.1-2	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 4.2.1-3	セメント固化体の組成	4-3
表 4.2.1-4	セメント固化体の物理性状の一例	4-3
表 4.3.2-1	ビーカースケール発熱温度測定試験の条件	4-9
表 4.3.2-2	発熱温度解析条件（平成 25 年度実施の 20L 固化体解析を踏襲）	4-13
表 4.3.3-1	セメント固化体作製における各材料の混合条件	4-21
表 4.3.3-2	使用したアルミナセメントの組成	4-21
表 4.3.3-3	鉍物組成の分析結果	4-26
表 4.3.3-4	20L 規模セメント固化体の構成元素分析結果	4-27
表 4.3.3-5	20L 規模セメント固化体中のヨウ素と水のマスバランス評価	4-27
表 4.3.3-6	各鉍物へのヨウ素の分配	4-28
表 4.3.3-7	硬化反応時の最高温度と生成鉍物割合およびヨウ素含有率の関係	4-29
表 4.3.3-8	セメント固化体の初期組成（200cm ³ と 20L）	4-31
表 4.3.3-9	鉍物・イオン種の取扱い方および熱力学データ	4-32

目 次

図 1.2.1-1	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 1.2.1-2	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 1.4.1-1	計画概要	1-9
図 2.2.1-1	廃銀吸着材 (左:外観、右:一粒子の断面の EPMA 分析結果)	2-3
図 2.2.1-2	アルミナ固化体作製フロー	2-4
図 2.2.2-1	アルミナ固化体の外観	2-5
図 2.2.2-2	アルミナ固化体表面の SEM 像	2-5
図 2.2.2-3	固化体断面 SEM 観察結果	2-6
図 2.2.2-4	アルミナ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 (EPMA 分析)	2-6
図 2.2.3-1	アルミナ固化体中の内部構造模式図	2-7
図 2.2.3-2	pH の異なる浸漬試験における固化体からの Al とヨウ素の放出挙動の比較	2-8
図 2.2.3-3	理想的固化体からの調和溶解	2-9
図 2.2.3-4	長期浸漬試験後の固化体の内部状態の観察	2-9
図 2.2.3-5	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)	2-10
図 2.2.4-1	マトリクス溶解速度及び飽和濃度に関する試験結果	2-11
図 2.2.5-1	水分量と空隙率の関係 (圧力 175 MPa、処理時間 3 時間)	2-13
図 2.3.1-1	真空加熱脱気温度の影響確認試験	2-16
図 2.3.1-2	緻密化固化体の長期浸漬試験の状況	2-17
図 2.3.1-3	緻密化固化体の内部構造の比較	2-17
図 2.3.2-1	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)	2-20
図 2.3.2-2	α アルミナの焼結特性 (カタログ値)	2-22
図 2.3.2-3	HIP 処理温度 1300°C 以上における空隙率の変化	2-24
図 2.3.2-4	α アルミナ単独の HIP 固化体の SEM 観察結果	2-25
図 2.3.2-5	アルミナ混合固化体の SEM 観察結果	2-26
図 2.3.2-6	アルミナの結晶サイズと HIP 処理温度の関係	2-27
図 2.3.2-7	アルミナ混合固化体中の AgI 量と空隙率の関係	2-28
図 2.3.2-8	AgI 量を変化させたときの研磨面の SEM 組織	2-29
図 2.3.2-9	試薬 AgI/市販 α アルミナ混合物および 未粉碎模擬廃銀吸着材を利用した固化体の比較 (破断面の SEM 観察像)	2-30
図 2.3.2-10	各種固化体中のアルミナ結晶サイズの比較	2-31
図 2.3.2-11	比較に用いた固化体	2-32
図 2.3.2-12	細孔径分布の比較	2-33
図 2.3.2-13	開気孔率および閉気孔率の比較	2-33

図 2.3.2-14	緻密化固化体（廃銀吸着材 100%、H25 年度版）の浸漬試験	2-35
図 2.3.2-15	アルミナ混合固化体の浸漬試験（pH12.5）	2-36
図 2.3.2-16	アルミナ混合固化体の浸漬試験（pH12.5）、規格化浸出量	2-37
図 2.3.2-17	アルミナ混合固化体の浸漬試験(pH8)	2-38
図 2.3.2-18	アルミナ混合固化体の浸漬試験(pH8)、規格化浸出量	2-39
図 2.3.2-19	アルミナ固化体の純水系での浸漬試験	2-40
図 2.3.2-20	未粉碎廃銀吸着材利用固化体の浸漬試験	2-41
図 2.3.3-1	α アルミナ溶解速度の pH 依存性および アルミナ固化体（旧固化体）マトリクス溶解速度との比較	2-43
図 2.3.4-1	AgI 溶解試験のフローチャート	2-45
図 2.3.4-2	テフロン製試料固定治具に固定されたアルミナ固化体試料	2-46
図 2.3.4-3	溶液 pH/Eh の経時変化	2-47
図 2.3.4-4	溶液中の各元素濃度の経時変化と溶解量（液交換毎の濃度の積算値）（60℃）	2-48
図 2.3.4-5	I および Al の規格化浸出量 NLi（60℃） （リニアプロットおよび対数プロット）	2-49
図 2.3.4-6	溶解試験後固化体試料の外観	2-50
図 2.3.4-7	溶解試験後固化体試料の XRD 分析結果	2-50
図 2.3.4-8	溶解試験前の固化体試料断面の SEM/EDX 分析結果	2-51
図 2.3.4-9	溶解試験後固化体試料断面の SEM/EDX 分析結果	2-52
図 2.3.4-10	I および Al の規格化浸出量 NLi の比較	2-53
図 2.3.4-11	ヨウ素の規格化浸出量 NLi の時間の平方根依存性（アルミナ混合固化体）	2-54
図 2.3.5-1	加速試験と試験後の露出 AgI の定量	2-56
図 2.3.5-2	AgI の存在状態と液の浸入の概念図	2-57
図 3.2.1-1	BPI ガラス固化プロセス技術の概要	3-2
図 3.2.1-2	BiPbO ₂ I（BPI）の結晶構造	3-2
図 3.2.1-3	対象とした低溶融鉛ガラスの基本組成	3-3
図 3.2.1-4	BPI ガラス固化体の概念	3-4
図 3.4.1-1	Pb 系及び Bi 系の 2 成分ガラスの中性子構造因子	3-8
図 3.4.2-1	c-ZnO 及び h-ZnO 結晶の変形に伴うエネルギー変化	3-10
図 3.4.2-2	PbI ₂ 結晶の変形に伴うエネルギー変化	3-11
図 3.5.1-1	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	3-17
図 3.5.1-2	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	3-18
図 3.5.1-3	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	3-19
図 3.5.1-4	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率	3-20
図 3.5.1-5	初期炭酸イオン濃度とホウ素浸出率の関係(200 日)	3-21
図 3.5.1-6	初期炭酸イオン濃度とホウ素浸出率の関係(400 日)	3-21
図 3.5.1-7	初期炭酸イオン濃度とヨウ素浸出率の関係(200 日)	3-22
図 3.5.1-8	初期炭酸イオン濃度とヨウ素浸出率の関係(400 日)	3-22

図 3.5.1-9	炭酸イオン影響試験結果（ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較）	3-23
図 3.5.1-10	炭酸イオン影響試験結果（ホウ素とヨウ素の規格化浸出率の比較）	3-23
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 Eh 変化	3-24
図 3.5.1-12	NaHCO ₃ を添加したベントナイト平衡水中における pH 変化	3-25
図 3.5.1-13	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	3-26
図 3.5.1-14	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	3-26
図 3.5.1-15	ベントナイト平衡水中での Na ₂ S の影響（規格化浸出量）	3-28
図 3.5.1-16	ベントナイト平衡水中での Na ₂ S の影響（規格化浸出率）	3-29
図 3.5.1-17	模擬海水中での Na ₂ S の影響（規格化浸出量）	3-30
図 3.5.1-18	模擬海水中での Na ₂ S の影響（規格化浸出率）	3-31
図 3.5.1-19	純水中での Na ₂ S の影響（規格化浸出量）	3-32
図 3.5.1-20	純水中での Na ₂ S の影響（規格化浸出率）	3-33
図 3.5.1-21	Na ₂ S 影響試験結果（ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較）	3-36
図 3.5.1-22	Na ₂ S 影響試験結果（ホウ素とヨウ素の規格化浸出率の比較）	3-36
図 3.5.1-23	Na ₂ S の影響（Eh 変化）	3-37
図 3.5.1-24	Na ₂ S の影響（pH 変化）	3-38
図 3.5.1-25	変質層の XRD パターン	3-39
図 3.5.1-26	変質層の TEM 観察結果	3-40
図 3.5.1-27	変質層の電子線回折パターン	3-40
図 3.5.1-28	変質層の HRTEM 観察結果	3-41
図 3.5.1-29	ベントナイト平衡水+0.01M NaHCO ₃ に浸漬した試料の XRD パターン	3-42
図 3.5.1-30	ベントナイト平衡水+0.01M NaHCO ₃ に 14 日浸漬した後の SEM 像	3-42
図 3.5.1-31	ベントナイト平衡水+0.01M NaHCO ₃ に 60 日浸漬した後の SEM 像	3-43
図 3.5.1-32	ベントナイト平衡水+0.01M NaHCO ₃ に 200 日浸漬した後の SEM 像	3-43
図 3.5.1-33	ベントナイト平衡水+0.01MNaHCO ₃ に 200 日浸漬した後の SEM 像 （その 2）	3-44
図 3.5.1-34	ベントナイト平衡水+0.01M NaHCO ₃ に 200 日浸漬後の TEM 像	3-44
図 3.5.1-35	ベントナイト平衡水+0.01M NaHCO ₃ に 200 日浸漬後の TEM 像（その 2）	3-45
図 3.5.1-36	変質層の厚さの経時変化	3-45
図 3.5.1-37	ベントナイト平衡水+0.1M NaHCO ₃ に 14 日浸漬後の XRD パターン	3-46
図 3.5.1-38	ベントナイト平衡水+0.1M NaHCO ₃ に浸漬後の XRD パターン	3-47
図 3.5.1-39	ベントナイト平衡水+0.1M NaHCO ₃ に 14 日及び 60 日浸漬後の SEM 像	3-47
図 3.5.1-40	ベントナイト平衡水+0.1M NaHCO ₃ に 200 日浸漬後の SEM 像	3-48
図 3.5.1-41	ベントナイト平衡水+0.1M NaHCO ₃ に 200 日浸漬後の SEM 像（その 2）	3-48
図 3.5.1-42	ハイドロセルサイト層の厚さの経時変化	3-49
図 3.5.1-43	ベントナイト平衡水における平衡計算結果（JAEA 熱力学データベース使用）	3-51
図 3.5.1-44	ベントナイト平衡水における平衡計算結果（JAEA 熱力学データベース使用）	

.....	3-52
図 3.5.1-45 ベントナイト平衡水における平衡計算結果 (Thermodem を使用した場合)	3-53
.....	3-53
図 3.5.1-46 ベントナイト平衡水における BPI ガラスの地球化学反応速度論計算結果.....	3-55
図 3.5.1-47 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	3-59
図 3.5.1-48 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	3-60
図 3.5.1-49 Pb_3O_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.....	3-61
図 3.5.1-50 Pb_3O_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.....	3-62
図 3.5.1-51 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量	3-63
図 3.5.1-52 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	3-64
図 3.5.1-53 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	3-65
図 3.5.1-54 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	3-65
図 3.5.1-55 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	3-66
図 3.5.1-56 Pb_3O_4 を原料とした BPI ガラスの浸漬試験における Eh 変化	3-67
図 3.5.1-57 Pb_3O_4 を原料とした BPI ガラスの浸漬試験における pH 変化	3-68
図 3.5.1-58 PbO_2 及び Pb_3O_4 を原料とする BPI ガラス固化体の全域光電子スペクトル	3-70
図 3.5.1-59 PbO_2 及び Pb_3O_4 を原料とする BPI ガラス固化体の Pb 4f 光電子スペクトル ...	3-71
図 3.5.1-60 PbO_2 及び Pb_3O_4 を原料とする BPI ガラス固化体の ^{11}B MAS NMR スペクトル	3-72
図 3.5.2-1 ベントナイト平衡水中での超長期浸漬試験 (Eh の経時変化)	3-74
図 3.5.2-2 ベントナイト平衡水中での超長期浸漬試験 (pH の経時変化)	3-74
図 3.6.1-1 RMC セルを空間的に拡張した MC モデルの初期設定	3-75
図 3.6.1-2 溶解過程の例 (配位結合が順次解離して溶解する)	3-76
図 3.6.1-3 沈殿過程の例 (沈殿する時に最大配位数の範囲で配位結合する)	3-77
図 3.6.2-1 溶液中の各元素の濃度変化の詳細	3-78
図 3.6.2-2 BPI ガラス成分の分布	3-79
図 3.6.2-3 5,000 ステップ後の空隙率とガラス成分比の分布	3-79
図 3.6.2-4 10,000 ステップ後の空隙率とガラス成分比の分布	3-80
図 3.6.2-5 15,000 ステップ後の空隙率とガラス成分比の分布	3-80
図 3.6.3-1 短期・長期 2.5L 固化体浸漬試験の結果(B, I).....	3-82
図 3.6.3-2 短期・長期 2.5L 固化体浸漬試験の結果 (Pb, Bi, Zn)	3-82
図 3.6.3-3 短期・長期 2.5L 固化体浸漬試験のフィッティング曲線	3-83
図 3.6.3-4 ホウ素に関する浸漬試験結果と MC 解析結果の比較	3-84
図 3.6.3-5 ヨウ素、鉛、ビスマス及び亜鉛に関する浸漬試験結果と MC 解析結果の比較 ...	3-84
図 3.6.3-6 モンテカルロシミュレーションによるガラス成分分布	3-85
図 3.6.3-7 浸漬初期 (t=0) の成分比分布.....	3-86
図 3.6.3-8 50,000 ステップ後の成分比分布	3-86
図 3.6.3-9 浸漬期間 800 日後の成分比分布	3-86
図 3.6.4-1 性能評価モデルの構築に必要な構成要素と相互補完的組合せの概念図	3-87

図 3.6.4-2	BPI ガラスの変質過程に関するモデル	3-88
図 3.6.4-3	BPI ガラスの一次元差分モデル	3-88
図 3.6.4-4	BPI ガラスの一次元簡易モデル	3-89
図 3.6.4-5	一次元簡易モデルで計算した変質層厚みの時間変化 (1,000 日)	3-91
図 3.6.4-6	一次元簡易モデルで計算した変質層厚みの時間変化 (10 万年)	3-91
図 4.2.1-1	セメント固化体の SEM 像	4-3
図 4.2.1-2	セメント固化体中での IO_3^- 存在状態の想定	4-4
図 4.2.1-3	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 4.3.2-1	発熱速度と経過時間の関係 (温度パラメータ) (平成 25 年度年度)	4-6
図 4.3.2-2	積算発熱量と水和度の関係 (平成 25 年度年度)	4-7
図 4.3.2-3	発熱速度の温度、水和度依存性 (平成 25 年度年度)	4-7
図 4.3.2-4	20 L 固化体寸法の概略	4-7
図 4.3.2-5	20 L 規模セメント固化体の固化時温度測定位置とその最高温度	4-8
図 4.3.2-6	20L スケール固化体の温度トレンド (Run1)	4-8
図 4.3.2-7	20 L 固化体温度に関する解析値と測定値との比 (平成 25 年度年度)	4-9
図 4.3.2-8	固化体規模と固化体寸法	4-10
図 4.3.2-9	ビーカースケール発熱温度測定試験の手順概要	4-10
図 4.3.2-10	固化体規模の差による温度トレンドへの影響	4-11
図 4.3.2-11	型枠材質の違いによる温度トレンドへの影響	4-11
図 4.3.2-12	200 cm^3 規模固化体における温度トレンドの再現性	4-12
図 4.3.2-13	ビーカースケール固化体温度に関する解析値と測定値との比較	4-14
図 4.3.2-14	発熱速度推定値と時間の関係 (ビーカースケール固化体)	4-15
図 4.3.2-15	発熱速度推定値と時間の関係 (20L 固化体)	4-15
図 4.3.2-16	積算発熱量推定値と水和度の関係	4-15
図 4.3.2-17	発熱速度推定値と水和熱測定試験の 発熱速度との比較 (ビーカースケール固化体)	4-17
図 4.3.2-18	発熱速度推定値と水和熱測定試験の 発熱速度との比較 (ビーカースケール固化体)	4-17
図 4.3.2-19	発熱速度推定値と水和度の関係 (ビーカースケール固化体)	4-18
図 4.3.2-20	発熱速度推定値と水和度の関係 (20L 固化体)	4-18
図 4.3.2-21	温度解析値 (補正有) と測定値の比較 (ビーカースケール固化体)	4-19
図 4.3.2-22	温度解析値 (補正有/無) と測定値の比較 (20L 固化体)	4-19
図 4.3.3-1	20L 固化体寸法の概略	4-22
図 4.3.3-2	20L スケール固化試験手順の概要	4-22
図 4.3.3-3	20L 規模セメント固化体の固化時温度測定位置とその最高温度	4-23
図 4.3.3-4	20L 規模セメント固化体からの試料採取方法の概略	4-23
図 4.3.3-5	試料採取状況および採取試料の外観	4-24
図 4.3.3-6	固相分析フロー図	4-25

図 4.3.3-7	セメント固化体の鋳物組成分析結果	4-26
図 4.3.3-8	硬化反応時最高温度と生成鋳物組成の関係	4-29
図 4.3.3-9	硬化反応時最高温度と各鋳物のヨウ素含有率の関係	4-30
図 4.3.3-10	カルシウムアルミネート系材料の温度と水和種の関係	4-30
図 4.3.3-11	液相中元素濃度と液／固比の関係	4-33
図 4.3.3-12	ヨウ素存在比率と液／固比の関係	4-34
図 4.3.3-13	液相中元素濃度と液／固比の関係（小型固化体と 20L 固化体の比較）	4-35
図 4.3.3-14	ヨウ素存在比率と液／固比の関係（小型固化体と 20L 固化体の比較）	4-35

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。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）は、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。このため、I-129 は被ばく線量評価上の重要核種となっている。平成 17 年 7 月に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「TRU 廃棄物の地層処分基盤研究開発に関する全体基本計画」（資源エネルギー庁・（独）日本原子力研究開発機構、2009）[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、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

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する。

I-129 は上述のように長半減期核種であり、移行遅延の効果は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。また、図 1.2.1-1 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。このため、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。

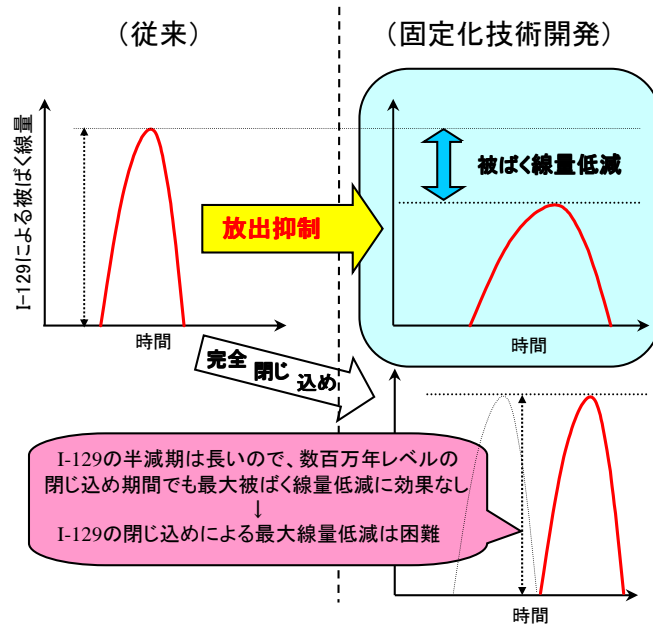


図1.2.1-1 ヨウ素固定化技術によるI-129被ばく線量低減概略図

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1.2.1-2）[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、工学的な尤度も考慮し、目標値を95%以上と設定した。

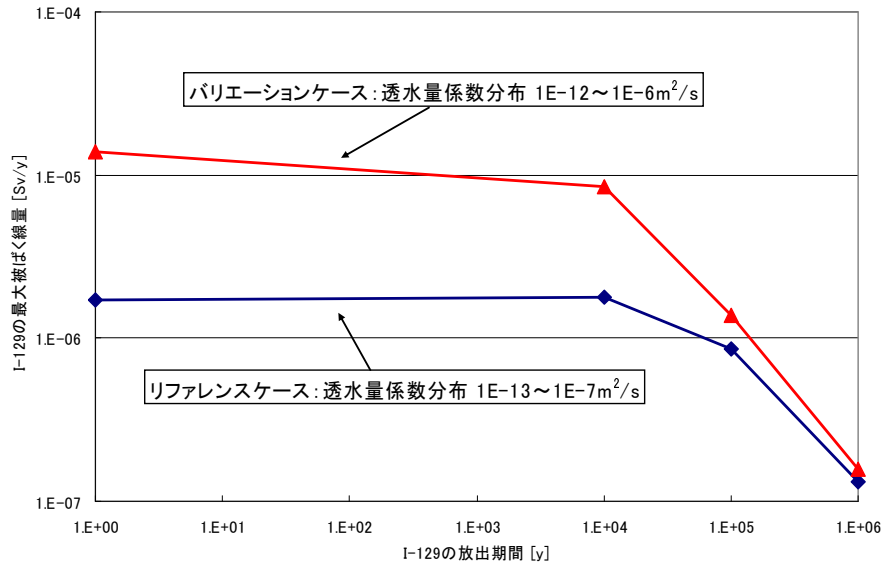


図1.2.1-2 I-129の最大被ばく線量と浸出期間の関係

1.3 本事業のこれまでの成果概要

1.3.1 開発経緯

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。

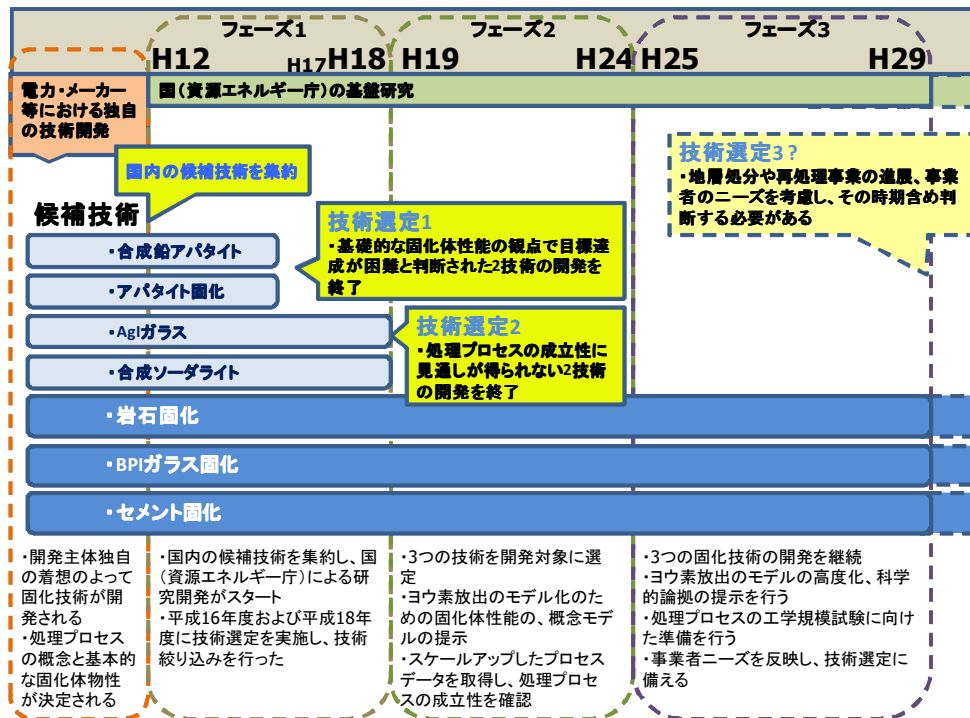
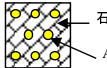
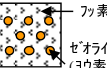
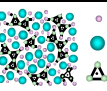
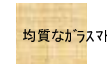
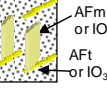
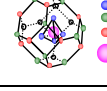
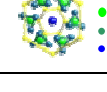


図1.3.1-1 開発経緯の概要

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1.3.1-1に示す7技術について、策定した開発計画に従い開発が進められた。

表1.3.1-1 平成12年度に調査したヨウ素固定化技術

固定化技術	固化体中でのヨウ素固定化	化学組成		ヨウ素固定化概略図	性能評価モデル	
		原料	固化体			
結晶質マトリクス	岩石固化体 現:アルミナ固化体	SiO ₂ (石英)粒間に AgI を固定	廃銀吸着材 (=シリカゲル, AgI)	SiO ₂ (石英), AgI (ヨウ素含有率:14wt%)	 石英 AgI	石英粒間拡散モデル
	アパタイト 固化体	フッ素アパタイト (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂)マトリクス中にヨウ素吸着ゼオライトを固定	フッ素アパタイト (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂):ゼオライト (ヨウ素吸着) = 85:15 (wt%)	フッ素アパタイト (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂): ゼオライト(ヨウ素吸着) (ヨウ素含有率:2wt%)	 フッ素アパタイト ゼオライト (ヨウ素吸着)	浸出モデル
ガラス	AgIガラス固化体	ガラス(3AgI-2AgI ₂ O-P ₂ O ₅) 構成成分として固定	AgI: Ag ₄ P ₂ O ₇ =3:1 (モル比)	3AgI-2Ag ₂ O-P ₂ O ₅ ガラス (ヨウ素含有率: 30wt%)	 Ag ⁺ I ⁻ P O ₄	浸出モデル
	BPIガラス固化体	ガラス(6.5PbO-3B ₂ O ₃ - 0.5ZnO)マトリクス中にIを固定	・ガラスフリット: BPI =91:9 (wt %)	6.5PbO-3B ₂ O ₃ -0.5ZnO ガラス, BiPbO ₂ I (ヨウ素含有率:2wt%)	 均質なガラスマトリクス	浸出モデル
セメント	セメント固化体	エトリンガイトとモノサル フェートにIO ₃ ⁻ を吸着	・アルミセメント/CaSO ₄ ·2H ₂ O =100/15.5 ・NaIO ₃ 0.4mol/L ・NaIO ₃ 溶液/セメント=0.56	AFm:10wt%, AFt :46wt% Al(OH) ₃ :44wt% (ヨウ素含有率:1.85wt%)	 AFm or IO ₃ -AFm AFt or IO ₃ -AFt	分配平衡 モデル
合成鉱物	合成ソーダライト (難溶性鉱物化)	合成ソーダライト (Na ₈ (AlSiO ₄) ₆ I ₂)成分として Iを固定	NaAlO ₂ : SiO ₂ : NaI =3:3:1 (モル比)	Na ₈ (AlSiO ₄) ₆ I ₂ (ヨウ素含有率: 11wt%)	 Na Si Al I	溶解度制限 モデル
	合成鉛アパタイト (難溶性鉱物化)	合成アパタイト (Pb ₁₀ (VO ₄) ₆ I ₂)成分としてI を固定	PbO: V ₂ O ₅ : PbI ₂ =9:3:1 (モル比)	Pb ₁₀ (VO ₄) ₆ I ₂ (ヨウ素含有率7.2wt%)	 Pb V O I	取着モデル (イオン交換)

平成 16 年度に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を抽出した。

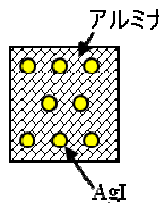
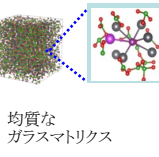
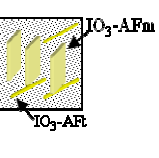
- ・ 固化体性状(物理特性、ヨウ素固定化構造)
- ・ ヨウ素放出メカニズム
- ・ 長期的なヨウ素放出抑制能の理解
- ・ 性能評価モデル
- ・ 固化処理プロセスの成立性(ヨウ素回収率等)

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、アルミナ固化技術、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を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、アルミナ固化技術、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]。

表 1.3.1-2 候補となる代替固化技術の概要

	概略図	組成	固化原理	特徴	環境の影響	マトリクス	放出モデル
アルミナ固化体		<ul style="list-style-type: none"> Al₂O₃ (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	<ul style="list-style-type: none"> 核種分離が不要 吸着材が二次廃棄物にならない 処分後の地圧に耐え得る強度 均質なマトリクス、ヨウ素分布(一定のヨウ素放出速度) 	<ul style="list-style-type: none"> 一般に幅広いpH、海水等の溶存成分に対して高い閉じ込め性(アルミナマトリクスの物理・化学的安定性)を期待できる 強アルカリ、強HS-環境はやや劣る 	コランダムマトリクスの頑健性(低溶解性、高硬度)は高く、天然鉱物として安定的に存在する	マトリクス溶解モデル
BPI 固化体		<ul style="list-style-type: none"> PbO B₂O₃ ZnOガラス BiPbO₂I (ヨウ素: 2wt%) 	BiPbO ₂ Iを鉛ガラス中に均一に固化する	<ul style="list-style-type: none"> AgIをBiPbO₂I (BPI)に転換し、PbO-B₂O₃-ZnO ガラスフリットと混合溶解することにより均質なガラス固化体が作製できる 熔融温度は540 °Cと低いことから、熔融中のヨウ素の揮発率は低い 	<ul style="list-style-type: none"> アルカリに弱くOPCとの共存は不可(低アルカリセメントに対応可) ただし、ベントナイトの緩衝作用によって影響が抑えられる 海水系での浸出特性はやや劣る 	<ul style="list-style-type: none"> 鉛-ホウ素(Bi, Zn)を主成分とした均質なガラスマトリクス 圧縮強度40.8MPa以上 化学的安定性はガラス溶解特性で評価される 	ガラス溶解モデル
セメント固化体		<ul style="list-style-type: none"> AFm, AFt Al(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	ヨウ素固定化性能の高いセメント系水和物(アルミン酸硫酸カルシウム系化合物)を増量したセメント	<ul style="list-style-type: none"> 海水(ベントナイト由来など)炭酸成分によっても変質が進む可能性がある。 	<ul style="list-style-type: none"> 地下水との接触による自己膨潤により割れが発生する 評価上マトリクスの頑健性は期待していないが、熱力学的に構成鉱物を評価 	鉱物溶解・分配平衡モデル

候補となる代替固化技術の概要を表 1.3.1-2 に示す。アルミナ固化体は、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、エトリンサ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・施設的设计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、その概要と、平成 25 年度の成果[11]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

アルミナ固化体は、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、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性への課題がある。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、ハンドリングを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出挙動確認、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切と考えられるが、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。

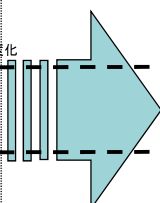
事業項目	～平成24年度	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度	平成29年度	平成30年度以降
1. 実施計画策定	(成果を反映)	全体計画の策定	年度計画の策定	年度計画の策定	年度計画の策定	年度計画の策定	
2. ヨウ素固化体の性能評価		緻密化固化体の処理プロセスの最適化検討	緻密化固化体の特性把握	環境の多様性、緻密化固化体によるヨウ素放出モデルの高度化	環境の多様性、緻密化によるAgI溶解挙動の理解	緻密化による放出モデルの評価	(技術選定された場合でも)モデルの信頼性向上のためのR&Dは継続する必要がある 
2.1 アルミナ固化技術		緻密化の条件を把握	緻密化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			
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	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検討	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				
2.3 セメント固化技術		MD法適用性の確認	MD法を反映した構造モデルの提示	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・固化体特性の検討・基礎データの取得	発熱特性の把握	発熱特性を踏まえたヨウ素放出モデルの高度化	データ取得	モデルへの適用性の確認	
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	プロセス条件の反映			
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)	ニーズの反映	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 ・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 26 年度の実施事項

平成 26 年度は 3 つの固化技術を対象に、固化体の長期評価モデルの確立や安全性評価における信頼性の確保のための検討を行った。

(1) アルミナ固化技術

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。アルミナ固化体は、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 (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) に繋がることを見出した。

そこで、平成 26 年度はヨウ素含有率や前処理条件などによる固化体のヨウ素閉じ込め性への影響を評価し、ヨウ素放出とマトリクス溶解がより調和的となるような前処理・HIP 処理の条件範囲を求める。さらに、固化体の空隙率を昨年度より低減させた固化体を作製し、空隙率を含む性状や断面などについて観察する。また浸漬試験等により、ヨウ素放出挙動についても検討する。

これら固化体の性状評価や浸漬試験などの結果を踏まえ、長期のヨウ素放出挙動、及び放出

モデルを考察し、実際の浸漬試験などを通じてモデルおよびモデル式の検証を行うものとする。

(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、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。

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。

平成 26 年度は、BPI ガラス固化体の化学構造モデルの精度向上を図り、固化体溶解モデルへの反映方法を検討する。そのため、BPI ガラス固化体の化学構造の検討、実用的なガラス原料を用いた場合のガラス固化体の物性調査、表面変質層のキャラクタリゼーション等を含めた BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の検討、モンテカルロシミュレーションや地球化学モデルの組み合わせも考慮した BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルを検討する。

(3) セメント固化技術

セメント固化体を構成する鉱物組成について、製造時における固化体の発熱特性を踏まえた性能影響を評価する必要がある。平成 25 年度は、セメント固化体の熱的性質の測定（水和熱、熱伝導率、比熱）および固化体内部の温度分布の検討を行った。

平成 26 年度は 20L サイズのセメント固化体の破壊分析等を行う。鉱物組成およびヨウ素含有量を測定することで、固化体特性に与える温度・発熱の影響について検討する。また、ピーカースケールの固化体を作製し、発熱温度を測定する。さらに、平成 25 年度に取得したセメント固化体の熱物性を用いて発熱温度の解析を行い、試験結果と合わせて固化体特性に与える発熱温度の影響について検討する。

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] 資源エネルギー庁・(独) 日本原子力研究開発機構：TRU 廃棄物の地層処分基盤研究開発に関する全体基本計画、2009年7月 (2009).
- [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 (2011).
- [5] (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 (2006).
- [6] (財) 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 (2001).
- [7] (財) 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 (2005).
- [8] (財) 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 (2007).
- [9] (財) 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] (公財) 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 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 (2013).
- [11] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター，平成 25 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 26 年 3 月 (2014).

第2章 アルミナ固化技術

2.1 緒言

アルミナ固化技術とは、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、廃銀吸着材をセラミックスの固化体にする技術である[3]。当初、シリカを基材とした廃銀吸着材の使用が計画されていたため、シリカから成る母材をよく表す岩石固化技術と称してきた。アルミナが基材として採用された後も岩石固化技術としてきたが、有識者らからの指摘を受け、今後マトリクスをよく表すアルミナ固化技術と称し、その固化体をアルミナ固化体と呼ぶものとした。

このアルミナ固化体は、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が可能であり、二次廃棄物の発生を抑制できる。さらに、乾式処理のため廃液などの処理不要であり、シンプルなプロセスとなる等の利点を有する。

長期にわたるヨウ素閉じ込め性を確保するには、物理的な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ために、ヨウ素の閉じ込め機構及び放出機構の理解が不可欠である。そこで、これまで長期間ヨウ素を保持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、作製したアルミナ固化体からのヨウ素放出挙動の把握を実施してきた[4]。

緻密なマトリクスを有する固化体の作製では、HIP 処理時の温度や圧力をパラメータとした試験を実施し、温度・圧力を上げるほど空隙が少なくなることが分かった。装置等の制約も考慮し、HIP 処理条件を温度 1200 °C、圧力 175 MPa と設定した。この固化体では、ヨウ素は α -アルミナマトリクスの結晶粒間にヨウ化銀 (AgI) 形で保持されていた。また、固化体組成は、 α -アルミナ、AgI 及び銀 (Ag) から成ることが判明した[5]。

ヨウ素放出挙動評価では、下記 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、ヨウ素放出にはアルミナマトリクス溶解の寄与が大きいと想定された[7]。

そこで、マトリクス溶解に伴うヨウ素放出を仮定し、長期浸漬試験結果を解析した。この結果、アルミナ固化体からのヨウ素放出はマトリクス溶解に関連する、とした想定が妥当であったため、マトリクス溶解速度式をベースとしたヨウ素放出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 を乗じてヨウ素放出速度を算出する式である。ここで導入した R は、マトリクス溶解速度及び AgI 溶解速度と固化体構造によって決まり、各環境条件に対する浸漬試験結果から解析的に導出した。長期浸漬試験等の結果を用いてモデルを検証し、妥当性が示された[8]。この浸出係数 R には、AgI 溶解挙動に影響を及ぼす HS や空隙率などの

固化体性状が影響すると考えられた。しかしながら、モデルの信頼性を向上させるために、これらの影響を小さくする必要があり、固化体の空隙率の低減により、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た。

そこで、低空隙のマトリクスを有する固化体を得るための製造処理条件を検討した。昨年度までに、廃銀吸着材に含有する水分量が空隙率に大きな影響を及ぼすことが判明した[10]。この結果、空隙率の低減によりヨウ素の閉じ込め性が向上することが分かった。しかし、ヨウ素放出のマトリクス溶解との調和性が確認できず、それが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 HS 濃度下では AgI が瞬時に溶けてヨウ素が放出することによると考えられた。これは、固化体に求められる 10 万年にわたる長期間の信頼性の担保に係わる課題にもなる。

ここでは、長期信頼性のあるヨウ素放出モデルとなるよう、モデルを単純化できるような理想的な緻密化固化体の製造条件を確立し、その固化体からのヨウ素放出挙動データ等を取得する。

これらの結果から、アルミナ固化体の長期のヨウ素放出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の検証を行う。

2.2 アルミナ固化技術の概要

2.2.1 アルミナ固化体の製造

ヨウ素 129 は使用済み燃料の再処理工場のオフガスからヨウ素吸着材により回収される。現在、ヨウ素吸着材はアルミナを担体として硝酸銀が担持されたものであり、ヨウ素は主に AgI の形で吸着回収される。このように、アルミナに AgI の形でヨウ素が吸着したものが廃棄物として処分の対象になる。これを銀アルミナ系廃銀吸着材 (AgA) と呼ぶ (以下、廃銀吸着材)。図 2.2.1-1 に廃銀吸着材及びその断面の EPMA 分析結果を示す。

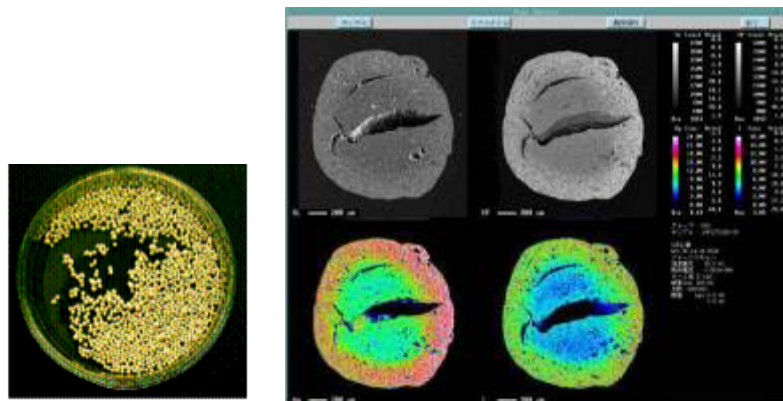


図 2.2.1-1 廃銀吸着材 (左:外観、右:一粒子の断面の EPMA 分析結果)

花崗岩などの天然の硬質岩は、マトリクス自身が溶解し難く、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、容易に内部に保持する元素が放出されない。廃銀吸着材に、熱間等方圧処理 (Hot Isostatic Press, HIP) プロセスを適用すると、吸着材の主成分である α -アルミナ (コランダム) がとなり、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 [1]。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、マトリクスの α -アルミナは天然の硬質岩と同じく溶解し難く、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固化体は、長期間に亘り強度を維持し、外形 (表面積) を保つ。また、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てヨウ素放出抑制性能が期待できる。

アルミナ固化技術は、ヨウ素を吸着した廃銀吸着材から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。吸着材からヨウ素を分離する工程が無く、担体のアルミもともに固化して処分するため、二次廃棄物の生成がほとんどない。

図 2.2.1-2 にアルミナ固化体の作製フローを示す。アルミナ固化体の作製は、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である。

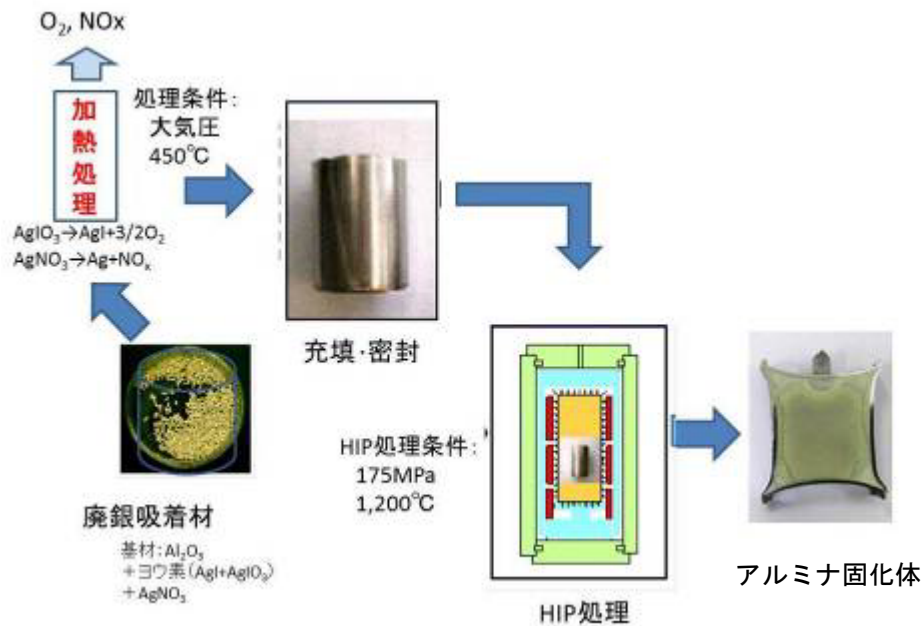


図 2.2.1-2 アルミナ固化体作製フロー

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 処理を行いアルミナ固化体となる。

なお、昨年度の成果から、カプセル充填後真空加熱脱気により水分などを除去する工程を設けることより、より緻密な固化体の作製が可能となった。

アルミナ固化体のプロセスの面の特徴は以下の通りである。

- ・ 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%となる。
- ・ HIP 処理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）。
- ・ 加熱工程での揮発ヨウ素を吸着回収した廃銀吸着材、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い。また、同じ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 アルミナ固化体の特性

アルミナ固化体を作製するため設定した 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	°C	1200
処理圧力	MPa	175
保持時間	hr	3

作製したアルミナ固化体を図 2.2.2-1 に、固化体の断面の SEM 観察結果を図 2.2.2-2 に示す。



図 2.2.2-1 アルミナ固化体の外観

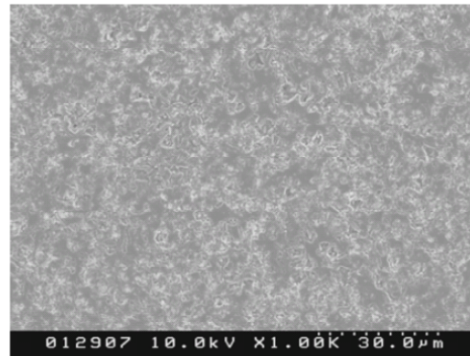


図 2.2.2-2 アルミナ固化体表面の SEM 像

また、マトリクス物性の分析結果を表 2.2.2-2 に示す[5]。

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
一軸圧縮強度	N/cm ²	(1.0±0.3)×10 ⁵
開気孔率	%	1.9±0.6
空隙率	%	8~12

図 2.2.2-3 に断面の SEM 観察結果を示す。固化体中のヨウ素は、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。アルミナ固化体は、主に α -アルミナ (α -Al₂O₃) 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。

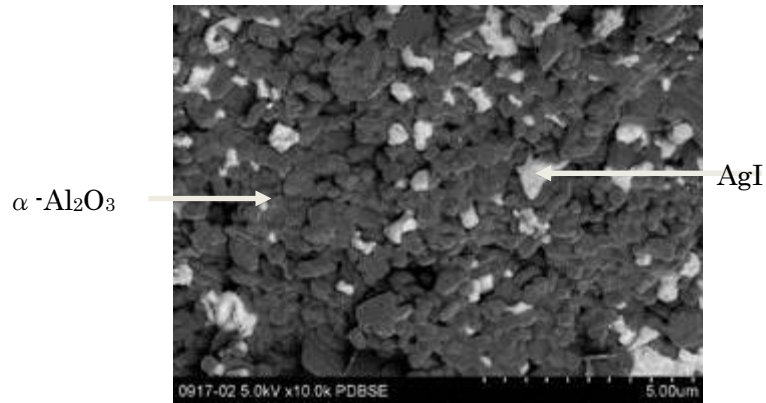


図 2.2.2-3 固化体断面 SEM 観察結果

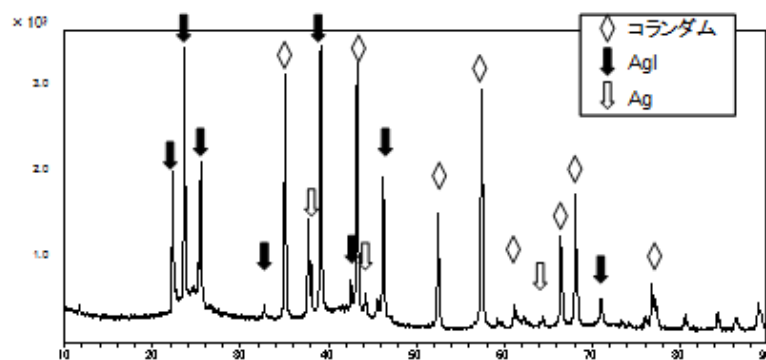


図 2.2.2-4 アルミナ固化体の組成分析結果

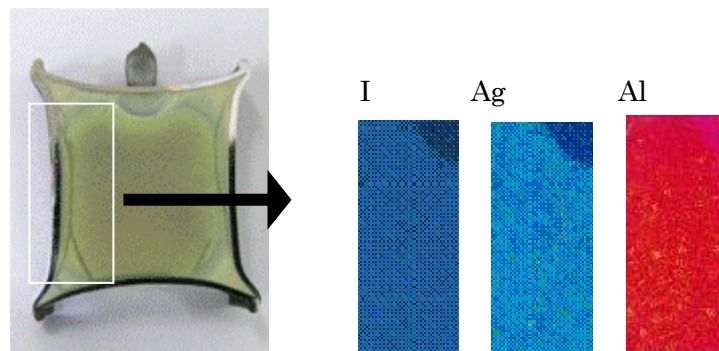


図 2.2.2-5 元素分布分析結果 (EPMA 分析)

以上、アルミナ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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、AgI からなるシンプルな組成 (マトリクス溶解挙動評価の単純化が可能)

2.2.3 アルミナ固化体からのヨウ素放出挙動評価モデル

(1) アルミナ固化体からのヨウ素放出挙動

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 (AgIO_3) 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]。このことから、アルミナ固化体は、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。

図 2.2.3-1 に、固化体中の破断面の SEM 観察像とそれを元にした模式図を示す。アルミナ固化体では、このようにヨウ素が保持されていると考えられる。

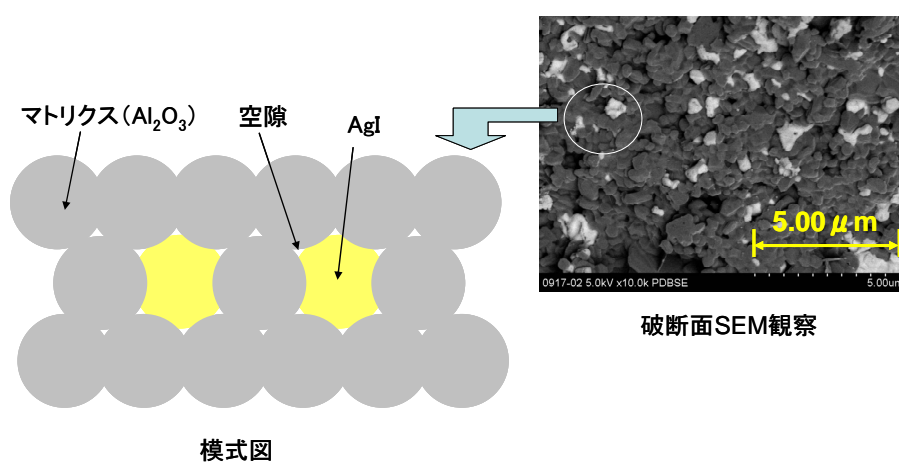


図 2.2.3-1 アルミナ固化体中の内部構造模式図

アルミナ固化体から試験片を切り出し、浸漬試験を行うことによりヨウ素放出データを取得し、ヨウ素の放出挙動を評価した。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 HS 濃度に依存する。このため、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 HS 濃度をパラメータとして実施した。図 2.2.3-2 に、初期 HS 濃度を $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ とし、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。

浸漬条件:
 ・pH : 8(pH調整:HCl), 12.5(pH調整:NaOH)
 ・硫黄濃度: $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (主な溶存種: HS^-)
 ・温度 : 室温、・固液比: $6 \text{ cm}^2 / 600 \text{ cm}^3$

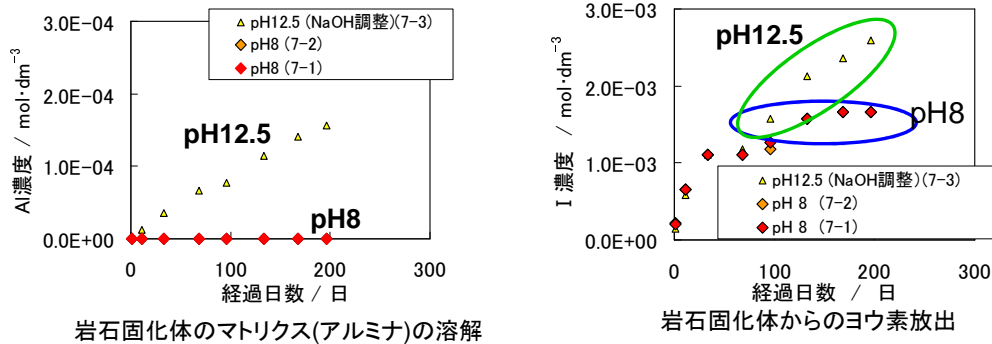
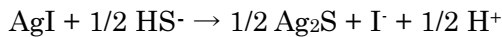


図 2.2.3-2 pH の異なる浸漬試験における固化体からの Al とヨウ素の放出挙動の比較

この条件では、地層処分環境で想定される濃度[1]よりも HS^- 濃度がかかなり高いため、 AgI 試薬を用いた溶解試験結果から、 AgI 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と考えられる。



しかし、図 2.2.3-2 から分かるように、アルミナ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 α -アルミナが溶け難くなっていることに対応しており、アルミナ固化体では 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。

(2) アルミナ固化体からのヨウ素放出挙動モデル

これらの結果から、ヨウ素の放出は、マトリクス溶解と相関すると考えられ、以下の通りモデル式を構築した[10]。

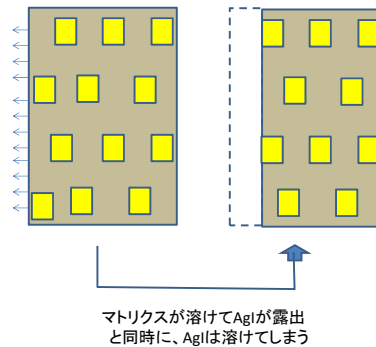
$$\frac{dC_I}{dt} = R \cdot X_{I/Al} \cdot \frac{dC_{Al}}{dt} \quad (2.2.3-1)$$

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、 $X_{I/Al}$ 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、pH の影響はマトリクスの溶解速度に影響するため、右辺の dC_{Al}/dt に含まれている。一方、 HS^- 濃度の変化はマトリクスの溶解速度とは無関係に AgI の溶解速度に影響すると考えられるため、浸出係数 R に関係づけられると考えた。したがって、上記の式を具体的に計算するには、マトリクスの溶解と AgI の溶解速度を pH や

HS濃度、温度等のパラメータで計算できるように関数化することが必要になる。

高濃度の HS 溶液条件で、pH を変化させた試験結果によって求めた R の値は、1000 を超える値であった[10]。上式の右辺には固化体内の I と Al の組成比で規格化されているため、固化体内の I と Al が調和的に溶解する場合は、図 2.2.3-3 に示すように、I と Al が同じように溶けるということであり、 $R=1$ となると考えられる。しかし、実験結果から求めた R が $R \gg 1$ であったことから、調和的な溶解ではないと考えられる。



(黄色:AgI, 灰色がマトリクス、点線で囲った部分:溶解した部分)

図 2.2.3-3 理想的固化体からの調和溶解

(3) アルミナ固化体からのヨウ素放出挙動モデルの信頼性向上

これまで、断面観察、マトリクス溶解、AgI 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。

図 2.2.3-4 に長期浸漬試験後の固化体の内部状態の観察結果を示す。

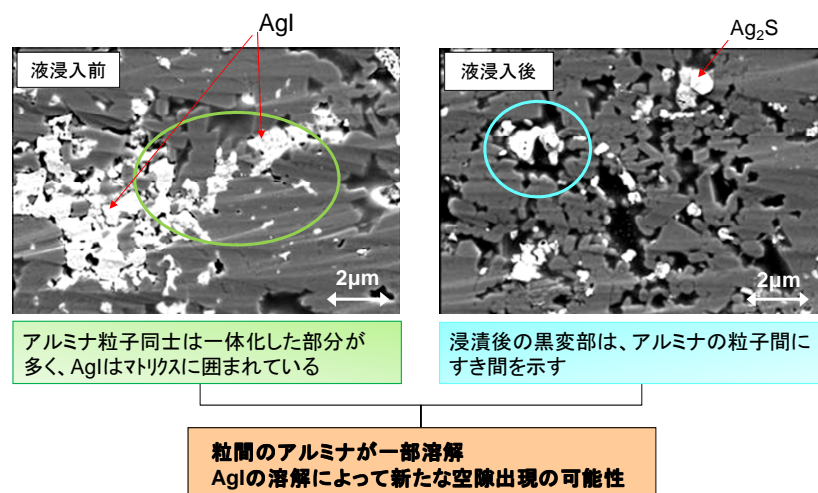


図 2.2.3-4 長期浸漬試験後の固化体の内部状態の観察

これは、HS濃度 $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、pH12.5 の条件で、300 日浸漬した固化体を取り出して、SEM 及び EDX で断面観察した結果である。浸漬試験後の固化体は目視により表面付近が黒く変色し、EDXによりその黒変領域には、元素として I が無くなり、Ag, S 及び Al が存在していること、XRD により Ag_2S が生成していることが確認された。しかし、それより内部では S は存在せず、Ag, I, Al が存在しており、 AgI が残っていることが確認されている。また、液の浸入した部分では、 $\text{AgI} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$ の反応に伴って、 AgI と Ag_2S の密度の違いから、体積収縮を生じるとともに、 α -アルミナが溶けて、液の未浸入部分に比べ空隙の割合が大きくなっている。これは、 α -アルミナは溶けていると考えられるが、図示したようにマクロな固化体の表面から徐々に溶けていくのではなく、 α -アルミナを残しながら、固化体の奥に浸入していることによると考えられた。

この結果から、現状のアルミナ固化体からヨウ素は、図 2.2.3-5 に示すようなメカニズムで放出されると考えられた。pH が高いほど α -アルミナが溶け易く、また溶解は粒子表面から始まるため、結果として結晶粒が集まった α -アルミナマトリクスでは、マトリクス粒間が溶解して隙間が生じる。その生成した隙間を、溶液中の HS 等が水と共に浸入して AgI に接する。 AgI と溶液中の HS が反応して、 Ag_2S が生成するとともに、I が溶液中に放出される。このとき、 AgI が 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とヨウ素の放出が進むと考えられた。

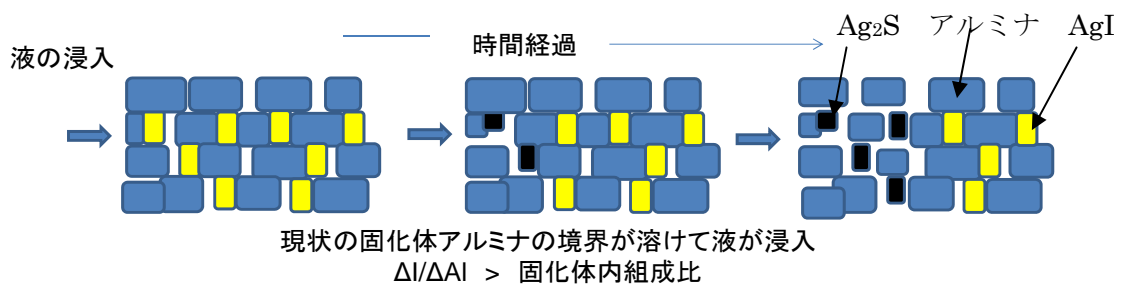


図 2.2.3-5 固化体（空隙率 10~15%）におけるヨウ素放出過程（高濃度 HS 条件）

このように、少しの α -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。HS 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 R が大きくなる。したがって、調和溶解とはならず、 $R \gg 1$ となると考えられる。

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[10]。

2.2.4 マトリクス溶解及び AgI 溶解の速度評価

ヨウ素放出モデルによるヨウ素放出挙動を計算するためには、アルミナ固化体を構成する α -アルミナと AgI について、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と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 2.2.4-1 に、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。

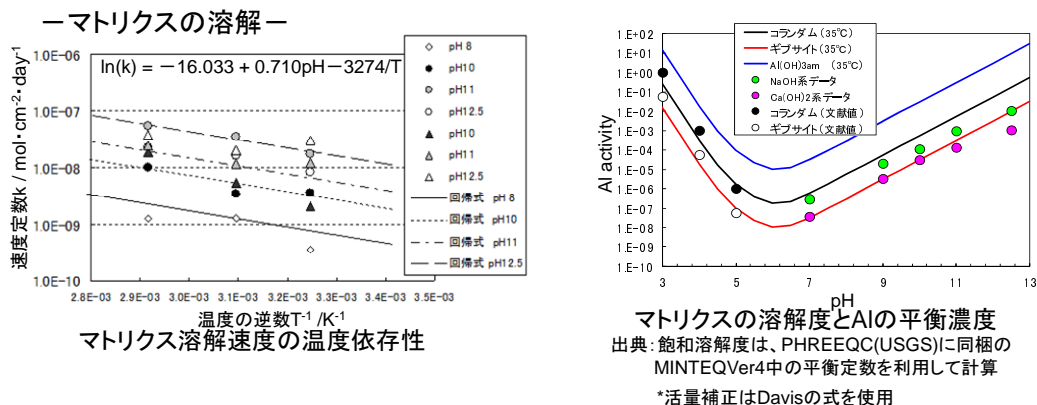


図 2.2.4-1 マトリクス溶解速度及び飽和濃度に関する試験結果

試験は、アルミナ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。

$$\frac{dC_{Al}}{dt} = kA \left(1 - \frac{C_{Al}}{C_{Max}} \right) \quad (2.2.4-1)$$

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、 A は表面積である。速度定数 k は、水素イオン濃度 $[H^+] = 10^{-pH}$ 、溶液の絶対温度 T と以下の関係がある。

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

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、ギブサイト (Al(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。

一方、試薬の AgI を用いて、低酸素環境下における HS⁻ 存在下及び還元剤として Fe²⁺ 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として取得した。結果を表 2.2.4-1 に示す。

表 2.2.4-1 HS⁻存在下及び Fe²⁺存在下における AgI 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	$2\text{AgI} + \text{HS}^-$ $= \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{I}^- + \text{H}^+$	$\text{AgI} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ag}(\text{s}) +$ $\text{FeOOH}(\text{goethite}) + \text{I}^- + 3\text{H}^+$
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 $R_{\text{AgI}} [\text{mol/cm}^2/\text{d}] = k' C_{\text{HS}^-}$ $k' = 1.0 \times 10^{-2} [\text{L/cm}^2/\text{d}] \text{ at } 25^\circ\text{C}$	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 $R_{\text{AgI}} [\text{mol/cm}^2/\text{d}] = k' t^{-1/2}$ $k' = 6 \times 10^{-7} [\text{mol/cm}^2/\text{d}^{1/2}] \text{ at } 25^\circ\text{C}$

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。Fe²⁺存在下では、溶解速度は極めて遅く、また Fe²⁺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、Fe²⁺による還元反応で AgI の表面に生じた金属銀皮膜を通じた表面皮膜拡散律速であると考えられた。

2.2.5 ヨウ素放出挙動評価モデルの高度化検討

これまでのアルミナ固化体（空隙率～15%）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、 α -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 HS⁻濃度下では AgI が瞬時に溶けてヨウ素が放出する。浸漬試験の結果により R を得ることができたが、その値は $R \gg 1$ となり、調和的溶解とは大きく離れる結果となった。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たことから、ヨウ素放出挙動はほぼ把握できたと考えられた。しかし、ヨウ素固化体に求められる 10 万年にわたる長期間の信頼性の担保が課題と考えられた。

長期間の信頼性向上のためには、図 2.2.3-3 に示したようなヨウ素放出モデルをより単純化できる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。

アルミナ固化体の製造条件は、先に示した通りであるが、HIP 処理条件としては、温度、圧力および処理時間の影響を検討した結果、高温・高圧ほど緻密化が進むこと、また処理装置の性能との関係から、1,200°C、175MPa および 3 時間としてきた。この条件のもとで製造した固化体

に対し、より緻密化するための諸条件の検討を開始した。

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。結果を図 2.2.5-1 に示す。

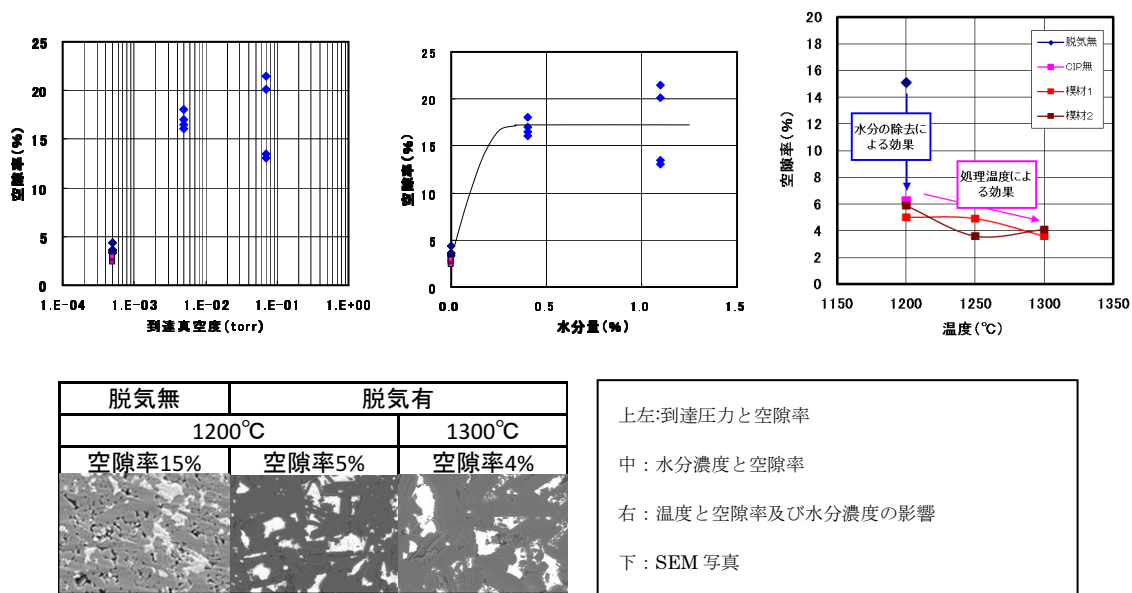


図 2.2.5-1 水分量と空隙率の関係 (圧力 175 MPa、処理時間 3 時間)

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、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[10]。

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°C 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[10]。

2.2.6 アルミナ固化技術の開発計画

前項に示した結果を踏まえ、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

アルミナ固化体を構成するアルミナと AgI の溶解が調和的になると、固化体からのヨウ素放出評価挙動モデルはより単純となり、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、このような固化体を目指した固化体製造方法の検討を進めることとした。

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、マトリクス中に閉じ込められた AgI が容易に連結することがないように、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検討を行う。

(2) 緻密化固化体のヨウ素放出挙動評価モデルの検討

一方で、調和溶解をもたらす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、ヨウ素放出挙動評価モデルを構築する。

(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、マトリクス溶解速度はこれまでのものと基本的には変わらないと考えられるが、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、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 HS 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後を模擬した条件等によるヨウ素放出データを取得する。

これらの結果についても適用可能な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

緻密化固化体において、 α -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、固化体の長期的な挙動に対する信頼性が向上すると考えられるが、さらに実証的に確認できることが好ましい。

アルミナ固化体において、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。このとき、初期の外乱を含んだような状況を早く終わらせ、ヨウ素放出の定常状態とするために、反応を加速させる試験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

各評価試験においては、 $0.05\text{dm}^3 \sim 0.1\text{dm}^3$ サイズの HIP 用容器を用いて行っているが、実際のプロセスにおいて適用予定の数 10dm^3 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い、構築した評価モデルが適用可能であることを確認する。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) アルミナ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 2.2.6-1 にまとめる。

表 2.2.6-1 全体スケジュール

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 炭銀吸着材の性状と固化体性状の関係把握 マトリクス溶解 AgI溶解	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	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		ベンチプラットフォーム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				

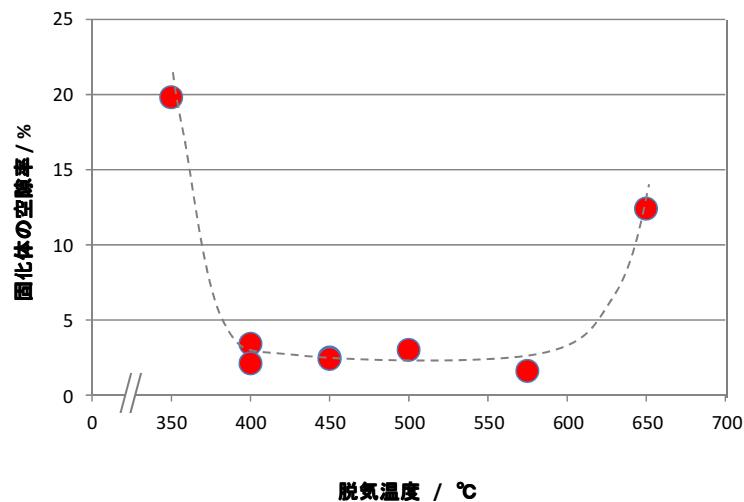
2.3 アルミナ固化体の緻密化検討

2.3.1 これまでの成果まとめ

(1) 緻密化固化体の製造条件の最適化

これまでの成果として、HIP 処理の前処理として真空加熱脱気の実施が空隙率低減に効果があることがわかり、昨年度は、その真空加熱脱気の条件の最適化を行った。その後最適化した前処理条件を用いて、HIP 処理条件の影響を調査した。

その結果、図 2.3.1-1 に示すように、真空加熱脱気は温度 400~600℃、2 時間が緻密化される領域であった。また、表 2.3.1-1 に示すように、その条件では HIP 温度を 1300℃にするとさらに緻密化が進むことがわかった。



(縦軸は脱気後に標準条件 (1200℃, 175MPa, 3h) で HIP 処理した後の空隙率)

図 2.3.1-1 真空加熱脱気温度の影響確認試験

表 2.3.1-1 HIP 処理条件と固化体空隙率の関係

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

(2) 緻密化固化体のヨウ素浸出挙動

これまでの検討で、比較的低空隙率 (4%) の固化体についての浸漬試験を行った。浸漬試験は pH12.5 (NaOH で調整)、HS 濃度 $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ とした。図 2.3.1-2 にその試験の 180 日までの結果を示す。

従来の空隙率 15% 程度の固化体に比べてヨウ素の放出が 1/2 程度と、低下することが確

認められた。しかし、調和的な溶解とはまだ差がある状態で推移している。

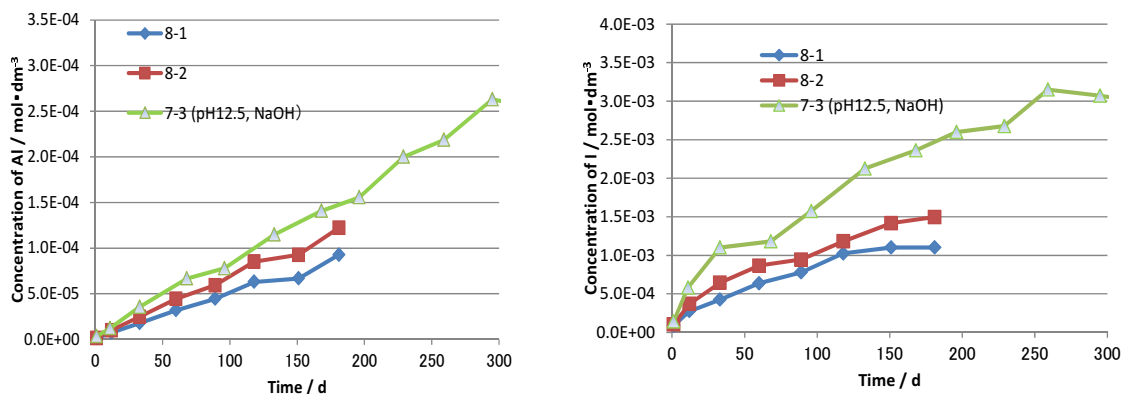
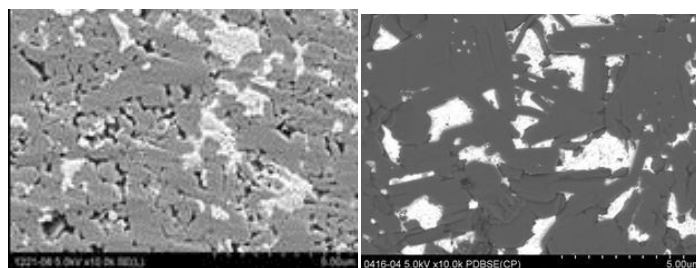


図 2.3.1-2 緻密化固化体の長期浸漬試験の状況

(3) 残された課題

図 2.3.1-3 に、これまでの空隙率の高い固化体と昨年度に作成した低空隙率の固化体の SEM による内部構造の比較観察結果を示す。



空隙率 15%

空隙率 5%

図 2.3.1-3 緻密化固化体の内部構造の比較

前節で整理したように、調和溶解が期待される固化体との比較で考えると、現状の緻密化固化体については空隙率が低下はしているものの、以下の点で課題が残っている。

- ① α -アルミナ結晶粒が従来のものとあまり変わらず小さく、結晶粒の表面が溶けて液の浸入経路が生じる従来の固化体のヨウ素放出機構に近いメカニズムが働いている可能性がある。したがって、 α -アルミナが溶ける量に対してヨウ素放出の割合が大きくなる。
- ② AgIに対してマトリクス中の α -アルミナの状態が、AgIを完全に囲んでいない部分があり、AgI同士がつながっているような部分も見られる。HS濃度が高い場合にはAgIが溶けて新たな空隙となって液が連続的に浸入していく可能性がある。
- ③ 固化体の問題ではなく、浸漬試験方法の課題として、従来から、初期の100日程度は表面付近に残留したAgIの影響（開気孔の影響）があった。そこで、100日以降の今後の挙動を確認していくが、このような初期挙動を早期に除く試験を適用する必要がある。一方で、浸漬試験を行う期間はこれまでも約3年間程度が最大で、今後も全体研究計画の

中で、それ以上の長期間の浸漬を行うことは困難である。したがって、短期間の試験期間で長期経過後の固化体からのヨウ素放出を模擬できる試験方法の確立が必要である。

そこで、今後は以下のような試験の適用を検討する必要がある。

- ① ヨウ素閉じ込め性の優れた固化体の製造条件検討とヨウ素放出挙動の確認するため、試薬アルミナで実現されたような結晶粒の大きなマトリクスを持った固化体[9]を製作し、ヨウ素放出挙動を確認する。また、AgI/アルミナ比率の低減により固化体内のAgIの閉じ込め性を向上させる。
- ② 浸漬試験の初期挙動と長期経過後の挙動を識別できるようにするため、加速試験等、これまでと異なる試験方法の適用を検討する。

(4) まとめ

緻密化に関わる全体の課題および現状での検討状況を表 2.3.1-2 に示す。ここで、物理的囲い込みとは、AgI を α -アルミナによって囲い込み、水との接触を長期に避けることができるようにアルミナを添加して、相対的にAgIを希釈することを想定している。

表 2.3.1-2 固化体の緻密化に及ぼす影響因子と検討状況

要因	小分類		標準値	パラメータ範囲	検討実施	検討状況
前処理要因	充填率		タップ充填	タップ充填 / CIP充填	○	CIPで初期充填率上昇するがHIP緻密効果少
	脱気条件	温度	400℃	室温～650℃	○	TG/MSで、H ₂ O、CO ₂ 脱離～400℃、最適点は450℃程度と見込む
		圧力	5E-3 Pa	5E-3 Pa	○	工業的可能な真空系
		時間	2 h	～4h	○	真空度変化やTG/MS挙動から脱離速度は早く長時間は悪影響
HIP条件	温度		1200℃	900-1300℃	○	最適化した前処理条件設定後に再検討
	圧力		175 MPa	100-175 MPa	○	空隙率だけでなく、結晶粒サイズへの影響なども考慮する必要あり
	時間		3h	1-6h	○	
	温度パターン		圧力先行	温度先行/圧力先行	○	低圧で高温の場合、AgIの気化等問題あり。
	昇圧・減圧パターン		標準的パターン	要検討	△	500℃付近のAgI相変化影響による空隙発生をカバーできる方法
原料起因	アルミナ性状	アルミナ性状	吸着材まま	吸着材基材 / 市販品	○	吸着基材は緻密化性困難
		粒径	未粉碎	粉碎・未粉碎	○	粉碎の効果なし
物理的囲いこみ	AgI/Al ₂ O ₃ 体積比	希釈率	1/5	市販アルミナで希釈	○	シミュレーションでは改良効果望めるため、早急に検討する
		幾何学的構造の工夫	均一充填	市販アルミナで困う等	△	二重構造等を検討する
焼結性改善	添加物	なし	なし	焼結性向上のための薬品添加	○	MgO、セオライト等効果少。但し、最適化前処理確立後に再確認する。
	空隙充填	なし	なし	各種化学反応で空隙を埋める	△	今後の検討（次スライド）
試薬利用	試薬合成	—	—	—	○	試薬AgIと低温焼結性アルミナにて実施中

○：実施済みおよび方法論（条件検討）はあり実施計画中、△：方法論検討から実施計画中

表中に△で示した「方法論から実施計画中」のものを以下に示す。

- ① 昇圧・減圧パターンの影響把握として、昇圧や減圧の速度やパターン（途中でホールドする・しない）等については、検討していない。
- ② 化学的な空隙充填として、アルミナは水和やCaとのハイドロガーネット形成など、それほど多くはないが、いくつかの化学反応で反応することが知られている。そこで、それらを使い、固化体の空隙を埋める形で空隙率低下も考えられる。開発オプション

として検討している。

2.3.2 アルミナ固化体の緻密化

(1) 目的

アルミナ固化体を構成する α -アルミナと AgI の溶解が調和的になると、固化体からのヨウ素放出評価挙動モデルはより単純となり、モデルの信頼性を高めることにつながると考えられる。このため、このよう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の検討を行う。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必要がある。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、マトリクス中に閉じ込められた AgI が容易に連結することがないように、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検討を行う。

(2) 試験方法

以下に述べる 3 種類の製造方法による固化体を製造し、空隙率や結晶粒径の評価を行い、後述する浸漬試験を適用して AgI の閉じ込め性能を把握する。

また、3 種類の製造方法を検討するにあたり、HIP 処理温度の影響もわずかではあるがみられたため、昨年度は 1300°Cにとどまった温度の影響把握について、より高温処理の影響を検討することとした。

1) 温度の影響把握

検討に用いる α -アルミナ試薬は大明化学社製の TM-DAR であるが、カタログ値として、焼結温度を 1300°Cでは密度が $3.95\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、温度を 1400°Cにすると $4.00\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ に達することが示されている。そこで、この α -アルミナ単独の場合と廃銀吸着材に混合した場合とにおいて、SUS304 カプセルの最高 HIP 温度の実績値 1370°Cを考慮して 1350°Cまでの温度範囲で、さらに緻密化を図ることができるかを検討する。

2) α -アルミナ試薬を用いた固化体の作製

α -アルミナ試薬を用いて試薬 AgI の閉じ込め性を確認する。

試験は、 α -アルミナ試薬と、粉末状の試薬 AgI を用いてアルミナ固化体を作製し、断面観察などにより AgI の閉じ込め性を確認する。

3) アルミナ混合固化体の作製

現状のアルミナ固化体は、廃銀吸着材の銀利用率 100%を想定して製造しているため、AgI と α -アルミナの比率は、20wt%/80wt%程度であり、体積比としても 1:5 程度である。図 2.3.2-1 に AgI と α -アルミナの体積比率をパラメータにして、両者が同程度の結晶粒であ

ると仮定して、両者をランダムに配置したときの様子を示す。

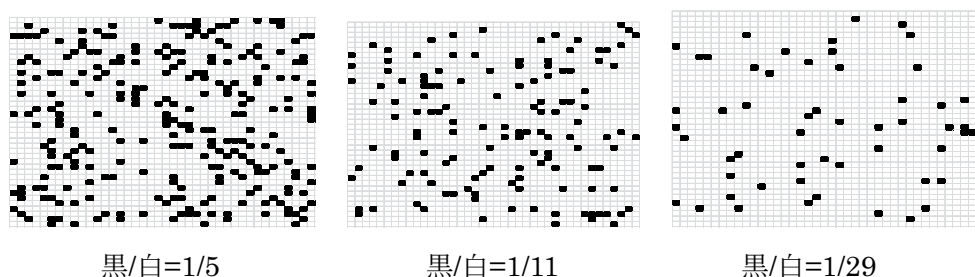


図 2.3.2-1 固化体内部構造に及ぼす AgI/Al₂O₃比の影響 (2次元シミュレーション)

現状の固化体製造条件 (1:5) では、5~6 個のマトリクスに対して 1 個の AgI が含まれるようなものであり、AgI を囲むマトリクスが少ない可能性がある。AgI/Al₂O₃ の体積比を 1/29 にまで削減すると、黒色で示した AgI がほぼ孤立している。そこで、 α -アルミナを添加して AgI の含有量を低減して固化体を作製し、ヨウ素の閉じ込め状態、ヨウ素放出挙動を確認する。

このとき、混合する α -アルミナは市販の α -アルミナで行うが、実プロセスへの対応を考えると未使用ヨウ素吸着材を加熱処理したもので希釈する方法も考えられる。加熱処理は、担持されている AgNO₃ を熱分解してメタル銀にするために行う。メタル銀は、HS⁻と反応して、Ag₂S を形成し、HS⁻の浸入の遅延剤として働くことも期待できる。また、実際の廃銀吸着材は銀利用率が 100%ではないため、実プロセスにおいても銀利用率 100%のものに比べて、実質上、未使用廃銀吸着材で希釈された状態と等しいような状態で廃棄物となると考えられる。したがって、ここで検討する α -アルミナの混合は有益な方法であると考えられる。

4) 未粉碎廃銀吸着材と試薬アルミナの混合

上記検討では、 α -アルミナと廃銀吸着材の混合状態を均一にするために廃銀吸着材を粉碎した上で混合するが、廃銀吸着材を未粉碎の状態でも α -アルミナを混合して固化体を作成する。均一な固化体ではなくなるが、廃銀吸着材がマクロな状態で α -アルミナマトリクスに閉じこめられる固化体を作成できる可能性がある。

表 2.3.2-1 に固化体の作製条件一覧を示す。ここで、脱気前処理は 450℃、2 時間で統一した。HIP 処理圧力は 175MPa、処理時間は 3 時間で統一した。

表 2.3.2-1 検討した固化体の作製条件

Step	内容	No	配合 wt%						HIP 温度 (°C)		
			α -アルミナ	廃銀吸着材	試薬 AgI	ヨウ素未吸着材	粉碎	AgI wt%		AgI/Al ₂ O ₃	
A	HIP 温度効果の確認	1	100				無		0	1325	
		2	100				無		0	1350	
		3	90	10			有	2.0	1/49	1300	
		4	90	10			有	2.0	1/49	1325	
		5	90	10			有	2.0	1/49	1350	
B	①AgI20%廃銀吸着材 / α -アルミナ	6	99	1			有	0.2	1/499	1325	
		7	95	5			有	1.0	1/99		
	②試薬 99.9%AgI / α -アルミナ	8	99.8		0.2		有	0.2	1/499		
		9	99		1		有	1.0	1/99		
		10	98		2		有	2.0	1/49		
	③AgI20%廃銀吸着材 / 未使用ヨウ素吸着材	11			1		99	有	0.2		1/499
		12			5		95	有	1.0		1/99
		13			10		90	有	2.0		1/49
	C	① AgI20%廃銀吸着材 / α -アルミナ	14	75	25			有	5.0		1/19
15			50	50			有	10.0	1/9		
② 顆粒廃銀吸着材 / α -アルミナ		16	90	10			無	2.0	1/49		

5) 原料及び固化体性状の評価

作製した固化体について以下の項目を分析する。

- ① 固化体性状（密度、空隙率、細孔径分布、強度）
- ② 断面観察（SEM、EPMA）：分布（空隙,AgI）、サイズ（空隙,AgI, α -アルミナ）
- ③ X線CT等の3次元測定（固化体内の空隙や成分分布の3次元可視化方法適用の検討）

6) 浸漬試験によるヨウ素放出挙動評価

各種緻密化固化体のヨウ素閉じ込め機能を把握するため、代表的な固化体について、長期浸漬試験に供し、これまでの固化体とのヨウ素放出挙動の比較を行う。

主な試験条件は以下の通りである。

温度：室温

固液比：表面積 6cm²（10mm 角の立方体）/600cm³ の溶液

HS 濃度：3×10⁻³ mol・dm⁻³ Na₂S

pH：8~12.5（HCl および NaOH で調整）

雰囲気：N₂ 雰囲気（O₂ 濃度<1ppm）のグローブボックス内

(3) 試験結果

1) 原料の性状

今回用いた市販 α -アルミナ、廃銀吸着材等の性状について示す。

a. α -アルミナ

α -アルミナには、大明化学社製の高純度アルミナ（商品名タイミクロン）の中で、低温焼結性を持つグレード **TM-DAR** を用いた。製法は、アンモニウム塩と炭酸水素アンモニウムから合成したアンモニウムドーズナイト ($\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$) の焼成によって行われる。**TM-DAR** の物性のカタログ値を表 2.3.2-2 に示す。一次粒子径は $0.1\ \mu\text{m}$ 、純度 99.99% の製品である。また、図 2.3.2-2 には、空気雰囲気下で高温焼成した際の温度と焼結密度との関係を示す。1300°C 付近において 100% に近い焼結密度が得られることが示されている（同じ図中にプロットされている **TM-5D** というグレードは、一次粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ のものである）。

表 2.3.2-2 用いた市販 α -アルミナの物性（カタログ値）

Al ₂ O ₃ (%)	不純物 (ppm)											BET 比表面積 (m ² ·g ⁻¹)	一次 粒子径 (μm)
	Si	Fe	Na	K	Ca	Mg	Cu	Cr	Mn	U	Th		
>99.99	10	8	8	3	3	2	1	<1	<1	<0.004	<0.005	14.5	0.10

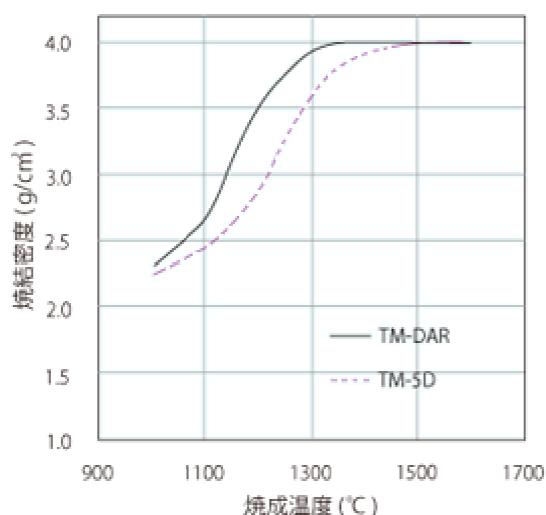


図 2.3.2-2 α -アルミナの焼結特性（カタログ値）
（1軸プレス成型（93MPa）後、1時間常圧焼成）

b. ヨウ素吸着材および模擬廃銀吸着材

ヨウ素吸着材 (**AgA**) はエヌ・イーケムキャット（株）製のものである。 α -アルミナ単体に硝酸銀が担持されたものであり、主な性状を表 2.3.2-3 に示す。

表 2.3.2-3 使用した AgA の情報

製造者	エヌ・イーケムキャット㈱	仕 様	
製造年月日	2008/9/16	項目	標準規格
作番	Q4RK279	貴金属含有率 Ag Dry Base (%)	≥10 ^{注)}
Lot No.	667-080090	水分含有率(%)	≤3
		充填密度 (g/L)	500~1500
		外観	白色球状
		銀吸着形態	AgNO ₃
		担体	α-アルミナ
		担体細孔容積 20nm 以下(ml/g)	≥0.2
		担体細孔容積 20nm 以上(ml/g)	≥0.1
		担体粒度 >1.70 mm (%)	≤1
	担体粒度 ≤1.70 mm (%)	≤5	

このヨウ素吸着材 (AgA) に、加熱発生させたヨウ素ガスを流通させてヨウ素を担持させた。吸着温度 150℃、ヨウ素ガス濃度は 4~5% (N₂ バランス) とした。ヨウ素担持後、残留した硝酸イオンや物理吸着しているヨウ素等を除去するために、480℃、6 時間の熱処理を行って模擬廃銀吸着材とした。模擬廃銀吸着材中の Ag と I の分析値は、ICP 発光法により定量し、11%および 12%の値を得た。

また、模擬廃銀吸着材に添加する α-アルミナとして、ヨウ素未吸着のヨウ素吸着材を 480℃、6 時間の熱処理をして調製した。

2) HIP 温度の影響把握

a. 空隙率変化

図 2.3.2-3 に、α-アルミナ単独とアルミナ混合固化体 (α-アルミナ 90/廃銀吸着材 10(wt/wt)、AgI2%) についての HIP 温度と空隙率との関係を示す。1300~1350℃の範囲でアルミナ混合固化体の空隙率は 2.8~3.1%と大きな変化は見られなかった。

この結果から、α-アルミナ種、配合量の影響など以降の検討には、HIP カプセルの限界温度、HIP 装置の余力などを考慮して 1325℃を適用することにした。

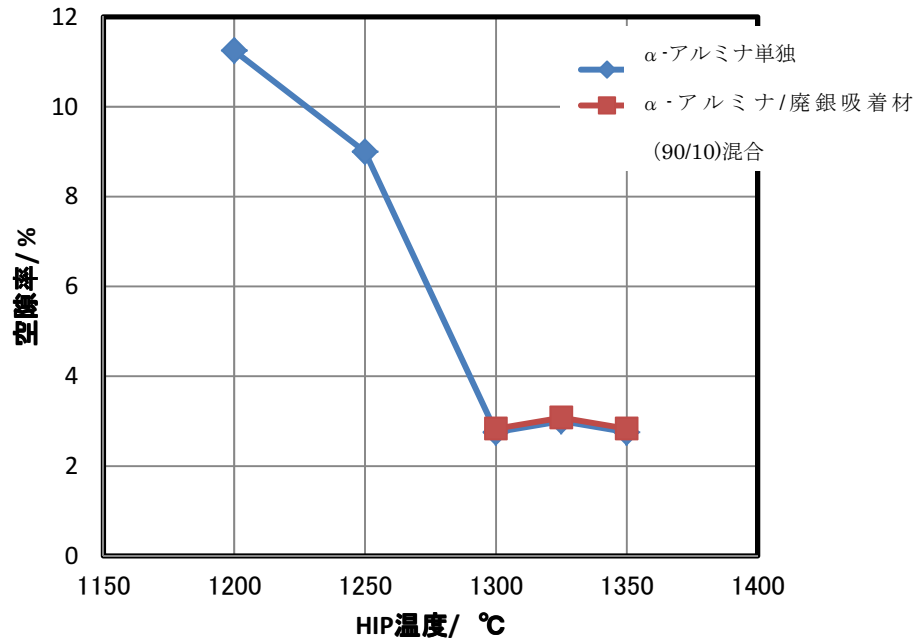


図 2.3.2-3 HIP 処理温度 1300°C 以上における空隙率の変化

b. 結晶粒径・結晶形状の変化

図 2.3.2-4 と図 2.3.2-5 にそれぞれ α -アルミナ単独とアルミナ混合固化体 (AgI2%) について、HIP 温度を 1300°C から 1350°C に上昇させたときの組織変化を示した。研磨面の反射電流像と対比させて結晶粒形状を明確に捉えるために破面の 2 次電子像を示した。

・ α -アルミナ :

研磨面の観察では α -アルミナの結晶粒界が明確ではないが、破面観察では結晶形状は塊状で温度上昇につれてサイズが大きくなる傾向が認められた。

・ アルミナ混合固化体 (廃銀吸着材 10%、AgI として 2%) :

研磨面では点在する AgI 組織を分断するような緻密な平行な組織が認められた。破面からこの組織は扁平状の α -アルミナ結晶の断面であることが分かった。その由来は廃銀吸着材の担持アルミナであると考えられる。扁平結晶の厚さと長さは温度上昇に伴い大きくなる傾向が認められる。また、扁平状アルミナ結晶の間には α -アルミナ由来の塊状のアルミナ結晶が存在するが、 α -アルミナ単独の場合と比較して結晶サイズが極めて小さく、温度の上昇に伴うサイズ変化はほとんど認められなかった。

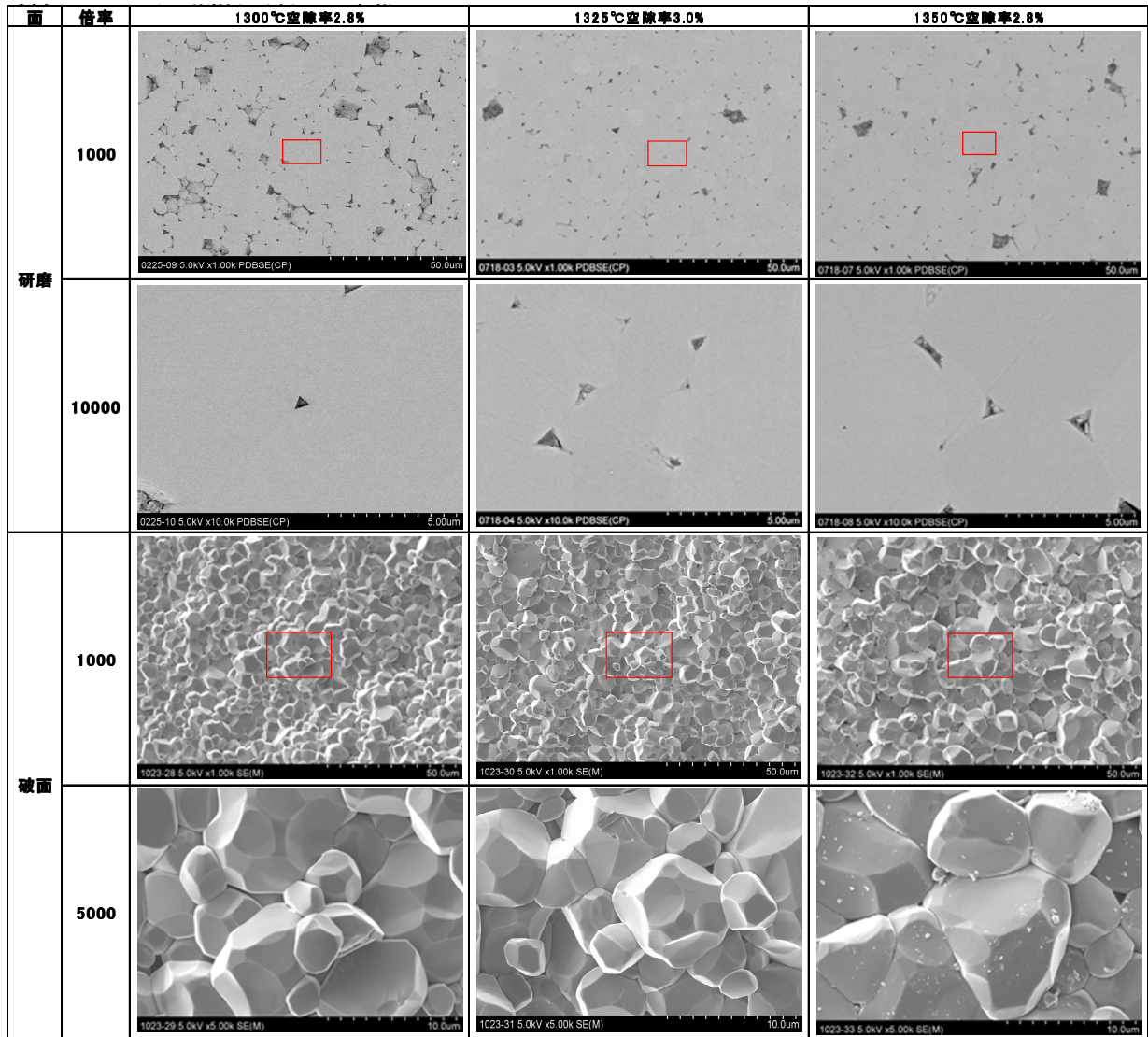


図 2.3.2-4 α -アルミナ単独の HIP 固化体の SEM 観察結果

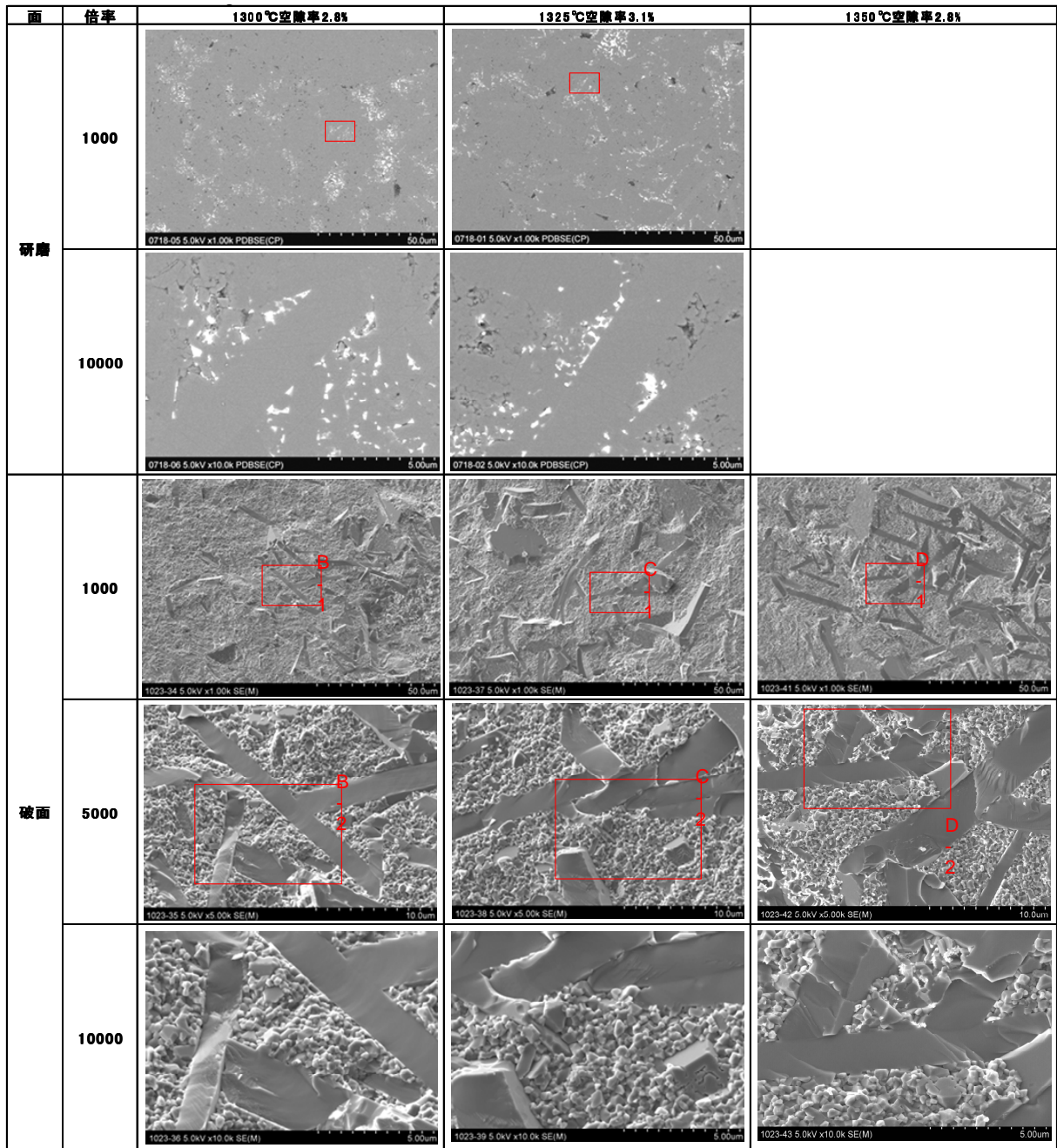


図 2.3.2-5 アルミナ混合固化体の SEM 観察結果
(α -アルミナ/廃銀吸着材 (90/10(wt/wt)))

図 2.3.2-6 に塊状、扁平状アルミナ結晶のサイズを上図から読み取り、温度に対してプロットした。 α -アルミナ単独の 1300℃での結晶サイズは 3~20 μm であるが、1350℃では 5~35 μm まで大きくなっており、未処理のサイズ 0.1 μm からは 50~350 倍成長していることになる。これに対して廃銀吸着材組織中の α -アルミナ由来の塊状結晶は 0.2~0.6 μm で温度による変化がなく、未処理から 2~6 倍の成長に留まっている。一方、扁平状アルミナ結晶サイズは、1300℃の厚 0.6~1.0 μm 、長さ 1~25 μm が 1350℃では厚さ

1~4 μm 、長さ 1~40 μm まで増大している。未処理担持アルミナのサイズは 0.05 μm であり、20~800 倍成長していることになる。扁平状アルミナ間の存在する塊状アルミナ結晶の成長を阻害しているのは、担持アルミナと推定されるがメカニズムは不明である。

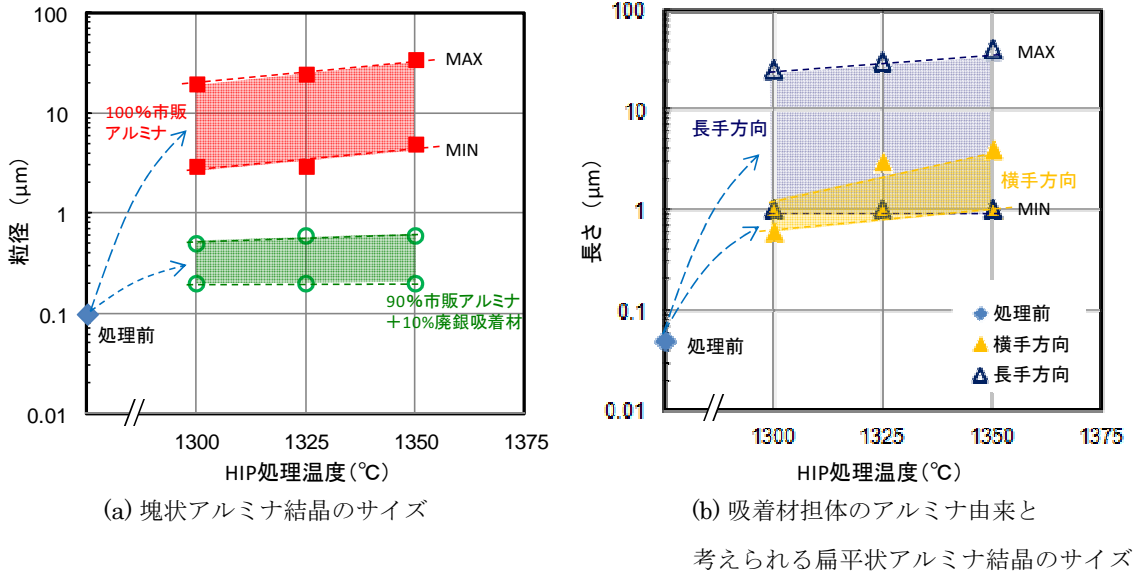


図 2.3.2-6 アルミナの結晶サイズと HIP 処理温度の関係

3) アルミナ混合固化体および試薬固化体の性状把握

a. 空隙率

アルミナマトリクス中の AgI 量と空隙率との関係を、 α -アルミナ種、AgI 種について図 2.3.2-7 に示す。図中には、 α -アルミナと未粉碎の廃銀吸着材（顆粒状態）を 90/10(wt/wt、AgI として 2%) で混合した固化体のものも示した。

- ・マトリクスに α -アルミナを適用した場合：

廃銀吸着材/ α -アルミナと試薬 AgI/ α -アルミナの組合せにおいては、AgI 量が増加しても空隙率は 3~4%の範囲にある。また、顆粒廃銀吸着材も空隙率は 3.1%で、 α -アルミナをマトリクスに適用した場合は AgI 種、形状には影響されず、3~4%の空隙率を確実に得ることができることを示している。

- ・マトリクスに未使用ヨウ素吸着材を適用した場合：

AgI 量が 0.2→1.0→2.0%と増加するに伴って、空隙率は 7→15→20%と急激に増加している。

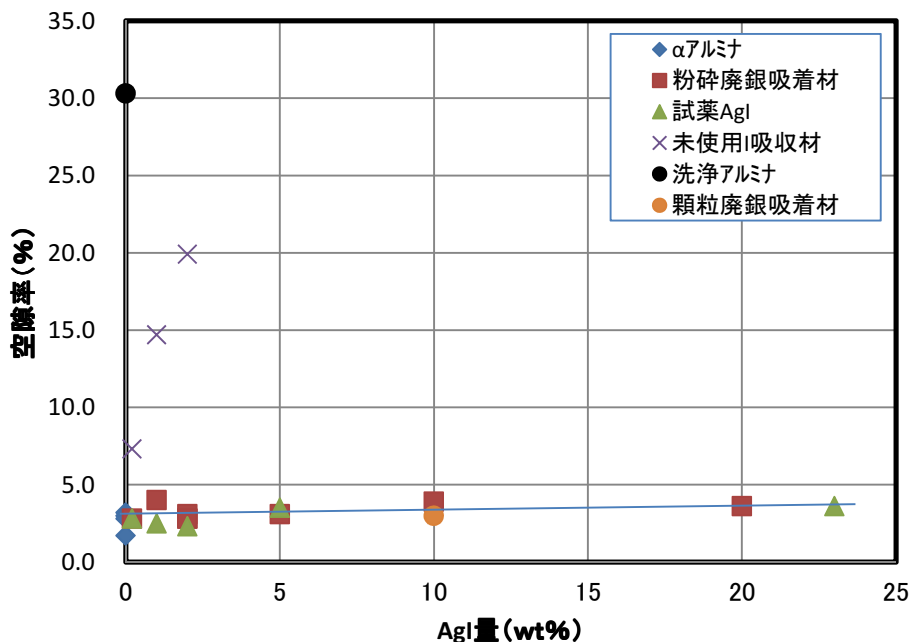


図 2.3.2-7 アルミナ混合固化体中の AgI 量と空隙率の関係

b. SEM 観察結果

図 2.3.2-8 に、粉碎廃銀吸着材/ α -アルミナ、試薬 AgI/ α -アルミナ、廃銀吸着材/未使用ヨウ素吸着材の組合せについて、AgI 量を変化させたときの研磨面の SEM 観察像を示す。図 2.3.2-9 には、試薬 AgI2%/ α -アルミナと顆粒廃銀吸着材 AgI2%/ α -アルミナについて、破面の SEM 像を示す。

- ・ 廃銀吸着材/ α -アルミナ：

AgI 配合量増加につれて塊状のアルミナ結晶割合が減少し、扁平状アルミナ結晶割合が増加している。

- ・ 試薬 AgI/ α -アルミナ：

AgI 配合量が増加してもアルミナ結晶の形状は塊状を保ったままである。AgI 組織中のアルミナ粒子サイズは AgI の存在しない部分に比較して小さく、かつ、粒子間の焼結が進んでいない。AgI の存在が α -アルミナの焼結を阻害しているようである。また、 α -アルミナ結晶粒間を埋めている AgI の面積が廃銀吸着材よりも大きい。これは試薬 AgI の粒径が $8\mu\text{m}$ と大きいことが影響しているものと考えられる。

- ・ 廃銀吸着材/ヨウ素未吸着ヨウ素吸着材：

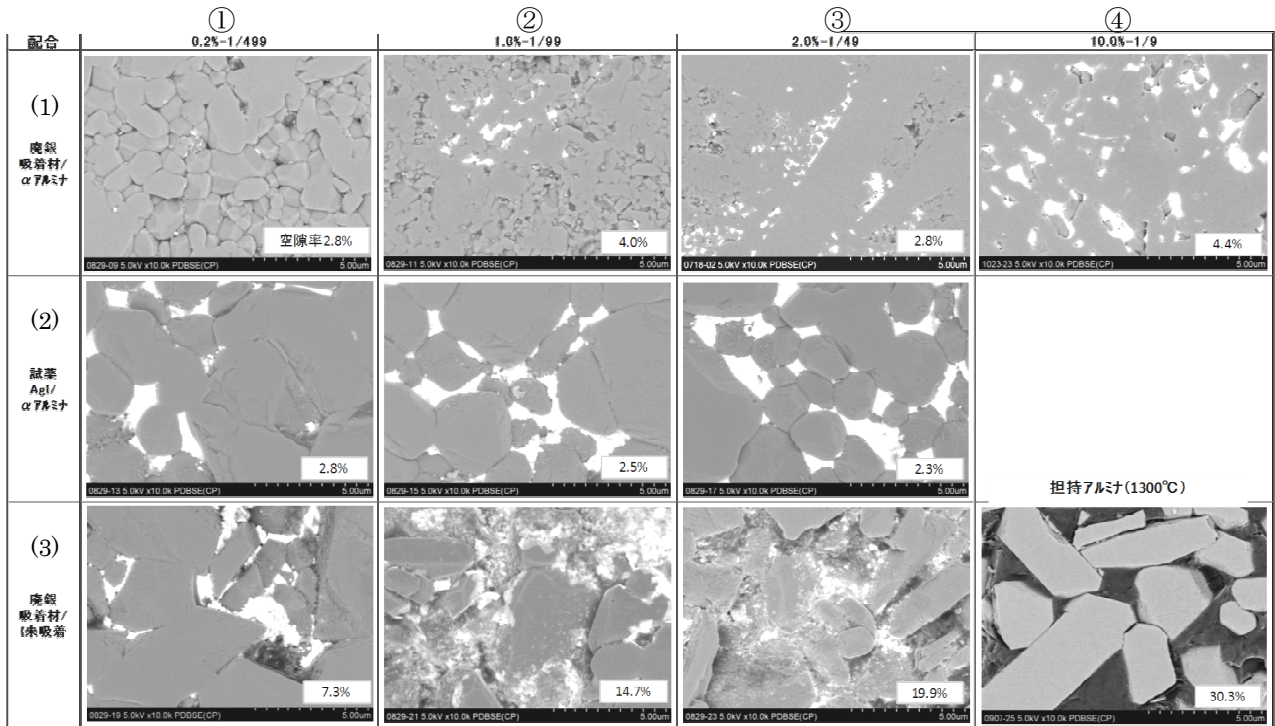
扁平状の α -アルミナ結晶粒が互いの焼結を阻害しており、空隙が多い。AgI はその空隙中に点在している。参考のために、廃銀吸着材を酸洗して担持アルミナのみにした場合の 1300°C 組織を示すが、扁平状の粒子が緻密化を阻害している様子がよくわかる。ヨウ素未吸着のヨウ素吸着材は緻密化しないため、 α -アルミナマトリクスには適していないと考えられる。

- ・ 顆粒廃銀吸着材/ α -アルミナ：

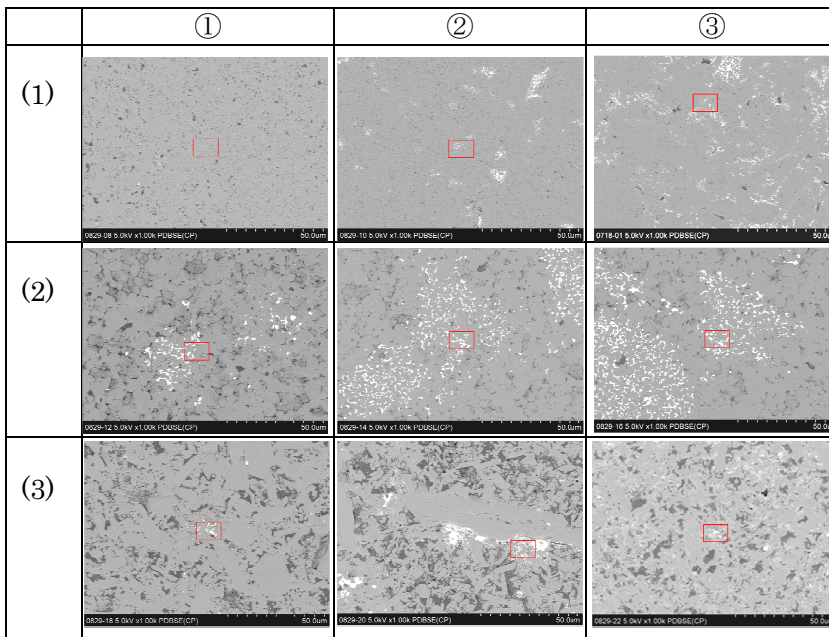
500 倍では α -アルミナマトリクスに顆粒廃銀吸着材が円形状でそのまま残ってい

る。しかし、倍率を 1000、5000 と上げていくと、各部位での組織に特徴が認められる。顆粒部内は AgI 組織に囲まれた扁平状アルミナ結晶は厚さ、長さともに小さく、一部にマイクロ気孔が認められる。顆粒部と α -アルミナマトリクス境界部には大きな扁平状アルミナ結晶が存在し、マイクロ気孔が認められる。 α -アルミナマトリクスは、 α -アルミナ単独と比較して若干小さいサイズの塊状結晶で埋まっている。

(a) 1 万倍の画像



(b) 1000 倍の画像



上の 1 万倍の観察画像は、1000 倍の画像中の赤い口部分を拡大して観察

(1) 廃銀吸着材/市販 α -アルミナ

(2) 試薬 AgI/市販 α -アルミナ

(3) 廃銀吸着材/未使用銀吸着材由来のアルミナ

① AgI 0.2% AgI/Al₂O₃=1/499

② AgI 1.0% AgI/Al₂O₃=1/99

③ AgI 2.0% AgI/Al₂O₃ = 1/49

図 2.3.2-8 AgI 量を変化させたときの研磨面の SEM 組織

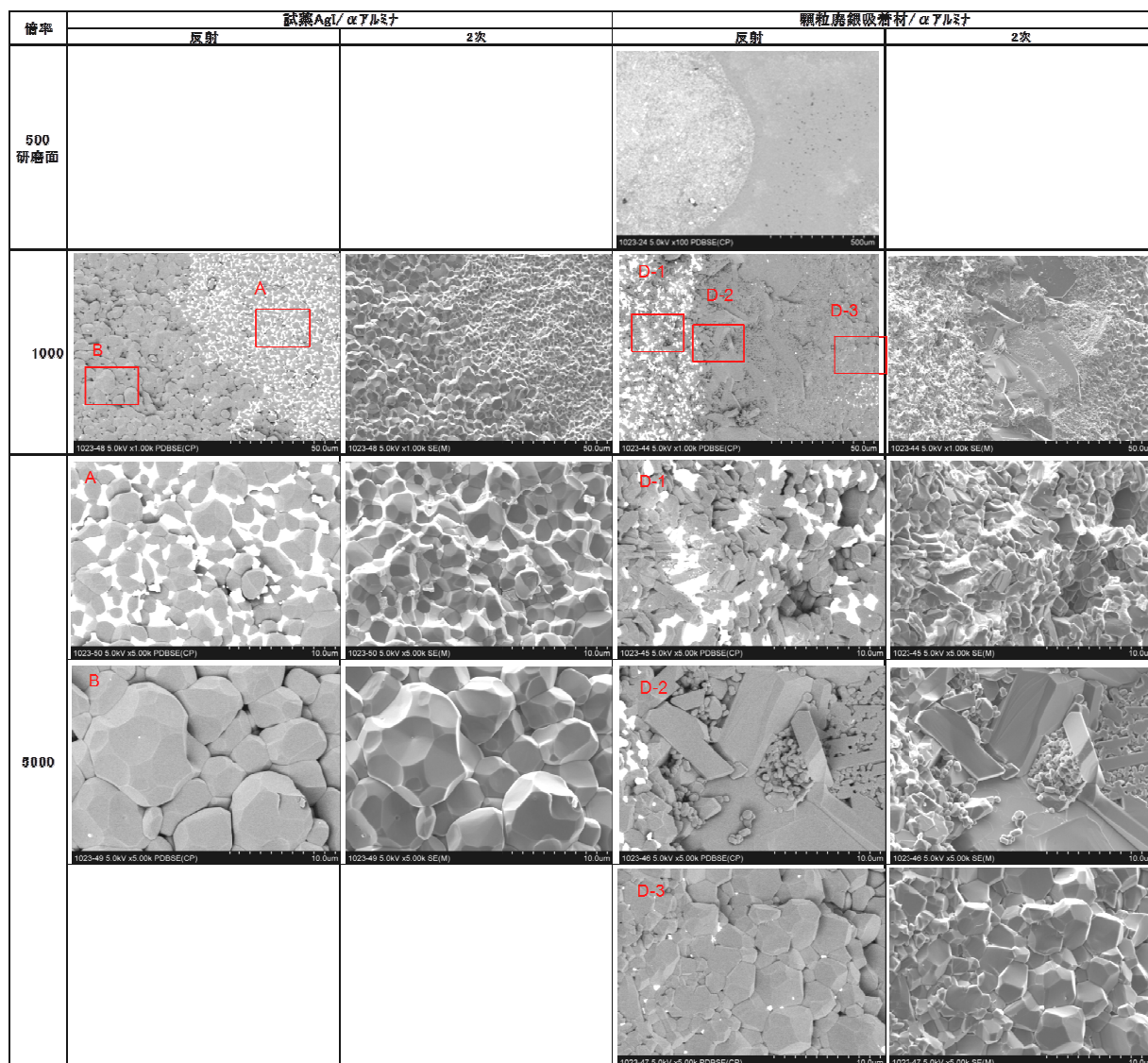


図 2.3.2-9 試薬 AgI/市販 α -アルミナ混合物および未粉碎模擬廃銀吸着材を利用した固化体の比較（破断面の SEM 観察像）

c. アルミナの結晶サイズ

図 2.3.2-10 に各配合についてアルミナ結晶サイズをまとめた。

- α -アルミナ単独：

塊状結晶のみで 1300→1350°C の温度上昇で 3~20 μm →5~35 μm に成長する。
- 粉碎廃銀吸着材/ α -アルミナ：

扁平状結晶と塊状結晶に分かれる。扁平結晶は温度上昇につれて厚が 0.6~1.0 μm →1~4 μm に、長さは 1~25 μm →長さ 1~40 μm に成長する。扁平状結晶の間に存在する塊状結晶は 0.2~0.6 μm と小さく、温度による変化は認められない。
- 試薬 AgI/ α -アルミナ：

AgI 部の有無に関係なくアルミナ結晶は塊状であるが、AgI 存在部は 0.4~1.0 μm と存在しない部分の 1~10 μm と比較して小さい。
- 顆粒廃銀吸着材/ α -アルミナ：

顆粒部、アルミナ部、その境界部でアルミナの形状、サイズが異なる。顆粒部のアルミナは厚さ $0.6\ \mu\text{m}$ 、長さ $0.7\sim 2\ \mu\text{m}$ の扁平状が、アルミナ部は α -アルミナ単独 $3\sim 25\ \mu\text{m}$ と比較して $0.5\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 小さい塊状結晶が存在する。境界部には厚さ $0.5\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 、長さ $1.3\sim 30\ \mu\text{m}$ の扁平状と $0.4\sim 1.0\ \mu\text{m}$ の塊状結晶が存在する。

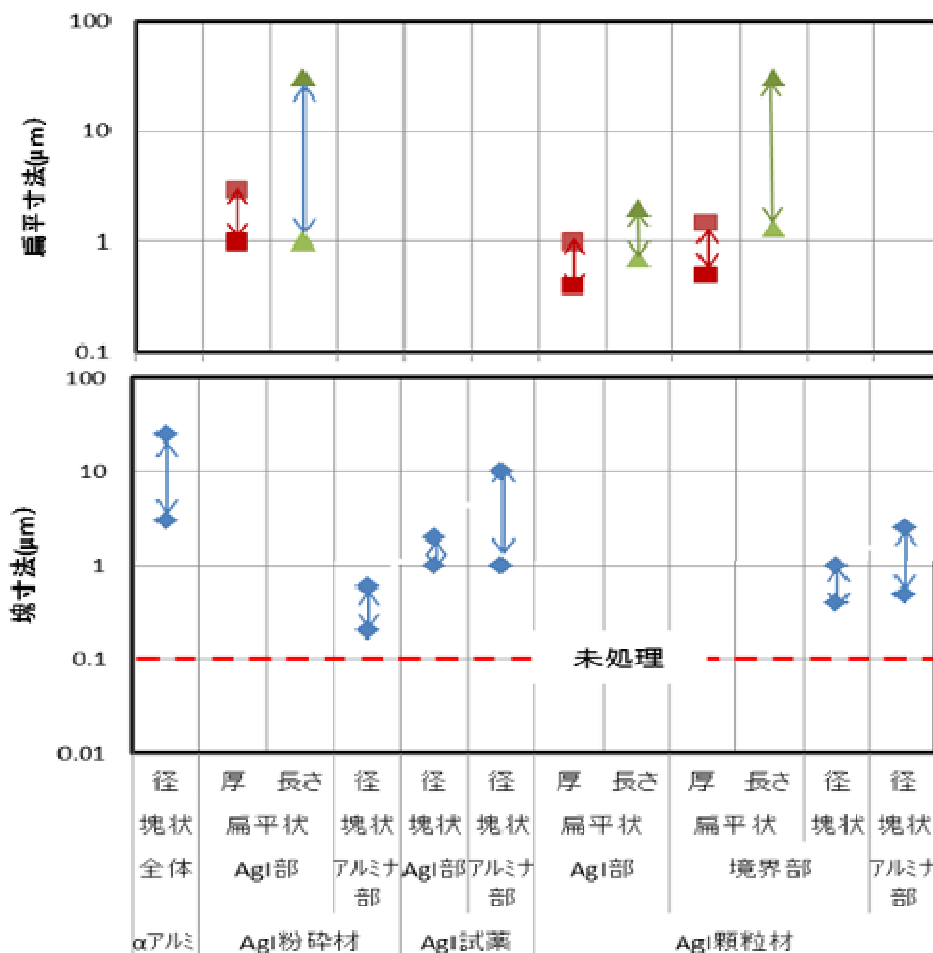


図 2.3.2-10 各種固化体中のアルミナ結晶サイズの比較

4) 細孔分布及び開気孔、閉気孔の把握

上記で得られた緻密化固化体について、固化体の空隙構造についての定量的データの一部として、水銀ポロシメータによる細孔径分布、細孔容積等の分析値の比較、かさ密度や見かけ密度にもとづく開気孔及び閉気孔の割合などの評価を試みた。用いた手法を表 2.3.2-4 に示す。また、比較した固化体の断面 SEM を図 2.3.2-11 に示す。図 2.3.2-9 の左から、緻密化検討前の旧固化体（空隙率 15%）、昨年度の緻密化固化体（廃銀吸着率 100%）[9]、アルミナ混合固化体（アルミナ/廃銀吸着材=90/10(wt/wt))である。

水銀ポロシメータによる細孔容積の分析結果を表 2.3.2-5、図 2.3.2-12 及び図 2.3.2-13 に示す。この結果から、空隙率が 15%程度ある緻密化処理以前の旧固化体に比べて、緻密化固化体、アルミナ混合固化体いずれも、細孔容積が減少するとともに、径も小さくなる傾向が見られた。

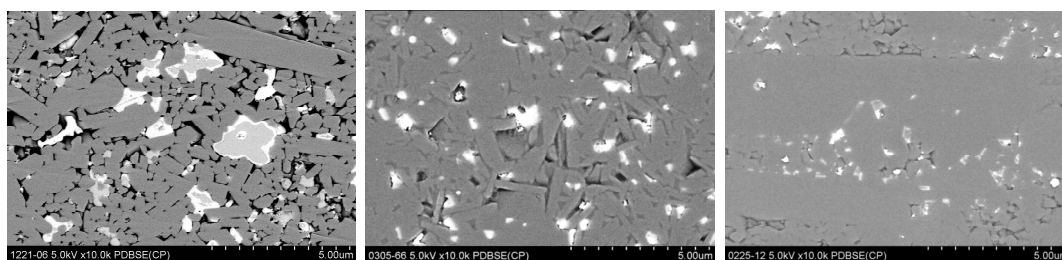
また、図 2.3.2-13 に示すように、真密度、かさ密度、見かけ密度から求めた開気孔と閉気

孔の割合からも、緻密化固化体とアルミナ固化体においては、表面から内部へつながった空隙（開気孔）が減少して、内部に閉じこめられた部分が多くなっていることがわかる。

このような差が、ヨウ素放出挙動にどのように影響してくるかを次項にて浸漬試験の結果とあわせて考察する。

表 2.3.2-4 開気孔及び閉気孔の割合などの評価方法

測定法	評価
水銀ポロシメータ	<ul style="list-style-type: none"> ・バルク分析：開気孔の細孔評価 ・細孔径分布、細孔容積、見かけ密度、かさ密度 固体試料に圧力を加えて水銀を浸入させ圧力と圧入された水銀量から比表面積や細孔分布を求める。また、水銀は物質を濡らさない性質があるため、常圧では試料表面の細孔には浸入しない。この性質を利用して嵩密度が測定できる。
He 置換法	<ul style="list-style-type: none"> ・粉砕して密度測定→真密度 一定の体積の試料室に固体試料を入れたあと、He を一定圧力まで注入する。体積のわかった別の試料室との間のバルブで両室を圧力の値から、固体試料によって排除された体積がわかる。重量と体積から密度が求まる（アルキメデスの原理）。微粉砕した粒子を用いてこの方法によって求めた密度は、真密度と考えられる。

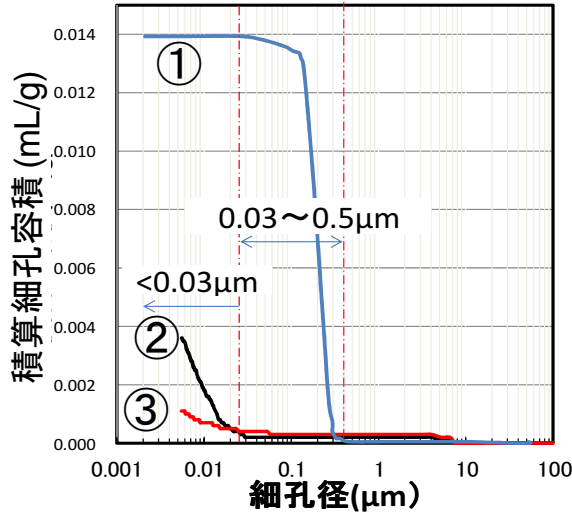


(a) 旧固化体（空隙率15%） (b) 緻密化固化体(2.4%) (c)アルミナ混合固化体(3.2%)

図 2.3.2-11 比較に用いた固化体

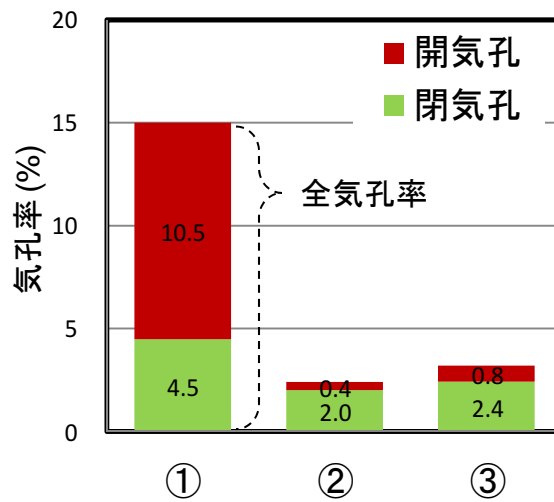
表 2.3.2-5 水銀ポロシメータ測定結果

試料	平均細孔径 (μm)	細孔容積 (開気孔) (mL/g)
旧固化体	0.260	0.014
緻密化固化体（高温真空脱気）	0.014	0.001
アルミナ混合固化体（ α -アルミナ添加）	0.010	0.004



① 旧固化体、②廃銀吸着材100%、③アルミナ混合固化体

図 2.3.2-12 細孔径分布の比較



① 旧固化体、②廃銀吸着材 100%、③アルミナ混合固化体

図 2.3.2-13 開気孔率および閉気孔率の比較

5) 長期浸漬試験によるヨウ素放出挙動の固化体間の比較

表 2.3.2-6 に実施した長期浸漬試験の条件を示す。浸漬試験結果を図 2.3.2-14～図 2.3.2-20 に示す。なお、浸漬試験結果については、規格化浸出率によっても示した。

表 2.3.2-6 浸漬試験条件

Run	固化体	固化体製造条件		固化体性状			浸漬条件	
		真空脱気温度 (°C)	HIP温度 (°C)	空隙率 (%)	組成(wt%)		pH	[HS ⁻]/mol・dm ⁻³
					I	Ag		
8-1	緻密化固化体 (0 / 100)	400°C	1250	4.4	10	11	12.5	3E-3
8-2							12.5	3E-3
9-1	アルミナ混合固化体 (90 / 10)	450°C	1300	3.2	1.0	1.0	12.5	3E-3
9-2							8	3E-3
9-3	緻密化固化体 (0 / 100)	450°C	1300	1.9	9.0	10.0	12.5	3E-3
10-1	アルミナ固化体 (50 / 50)	450 °C	1325	4.4	5.0	5.0	7	0 (イオン交換水)
11-1	未粉碎廃銀吸着材利用 (90 / 10)	450°C	1325	3.1	1.0	1.0	12.5	3E-3

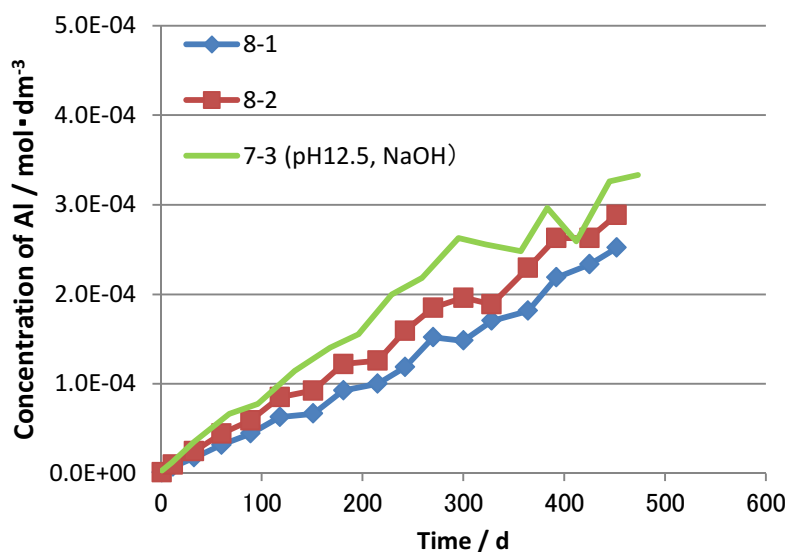
100%廃銀吸着材 (AgI として 20%含有) では、前処理の改善 (高温・真空脱気処理) で作製した緻密化固化体について旧固化体に比べ、約 50%程度のヨウ素放出抑制が見られたが、劇的な低下は見られなかった。

アルミナ混合固化体 (AgI として 2%含有) については、ヨウ素の含有量の低下以上に放出が抑制されている傾向が見られた。また、その傾向は、pH8 のときにおいてより顕著であった。また、pH12.5 においては、アルミナ混合固化体からの Al の溶出速度も低下した。

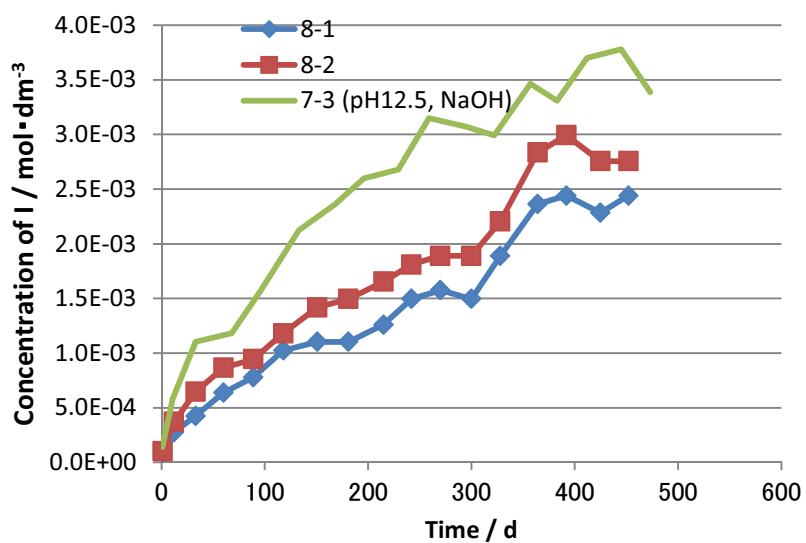
これらについて、固化体の SEM 観察や細孔径分布などの観点から、次のように推察した。

- 100%廃銀吸着材の緻密化固化体では、空隙の径は小さくなっているものの、空隙をとり囲むマトリクス部分において、アルミナとAgIがほぼ同じオーダーで存在しているため、今回のように高濃度HS⁻条件では、AgIが優先的に溶解して、Ag₂Sに変化することにより空隙を生じ、そこを起点にして固化体内部への液の浸入が進む。例えば、100%廃銀吸着材の緻密化固化体中にはおよそ20wt%のAgIと80wt%のアルミナからなるとすると、体積比は両者の密度を5.68 g・cm⁻³と4.00 g・cm⁻³とすると、AgIは固化体中約15%の体積率となる。このAgIがAg₂Sへ変化することにより、その密度差 (5.68→7.33 g・cm⁻³) の分の体積収縮があると仮定すると、 $15 \times (1 - 5.68/7.33) = \text{約}3.4\%$ の空隙が生まれる。したがって、初期空隙率2%程度の固化体を作っても、AgIを考えると $2 + 3.4\% > 5\%$ となり、初期は通路を塞いでいたAgIも新たな空隙を生じてパーコレーション理論から浸透してしまう可能性の高い空隙を生じてしまう可能性がある。
- 一方、アルミナ混合固化体では、SEM観察像等から見られたように、AgIがアルミナによって間を隔てられているため、露出しているAgIが溶けたとしても、マトリクスが溶けなければ、新たな液の進入路が形成されず、ヨウ素の放出も抑制される。

- また、試薬アルミナを加えると、試薬アルミナの部分は、結晶サイズがある程度大きくなるため、相対的に比表面積が低下して α -アルミナ自身の溶解速度も低下する。

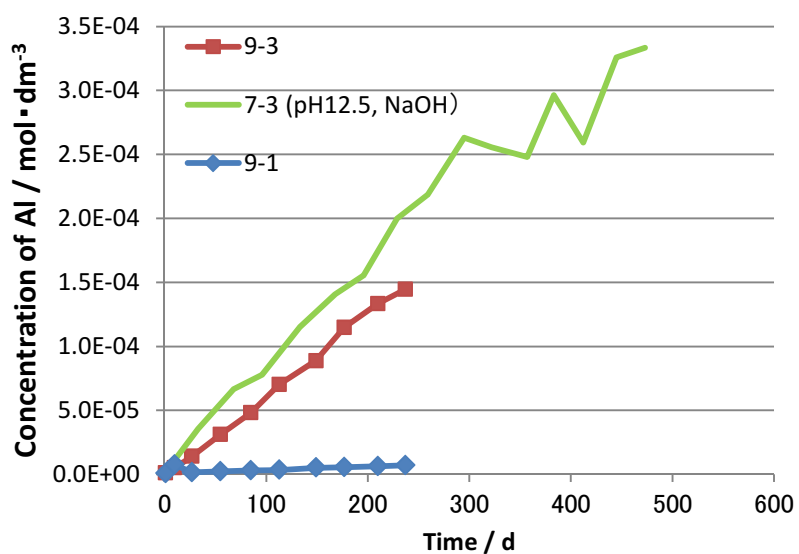


(a) Al

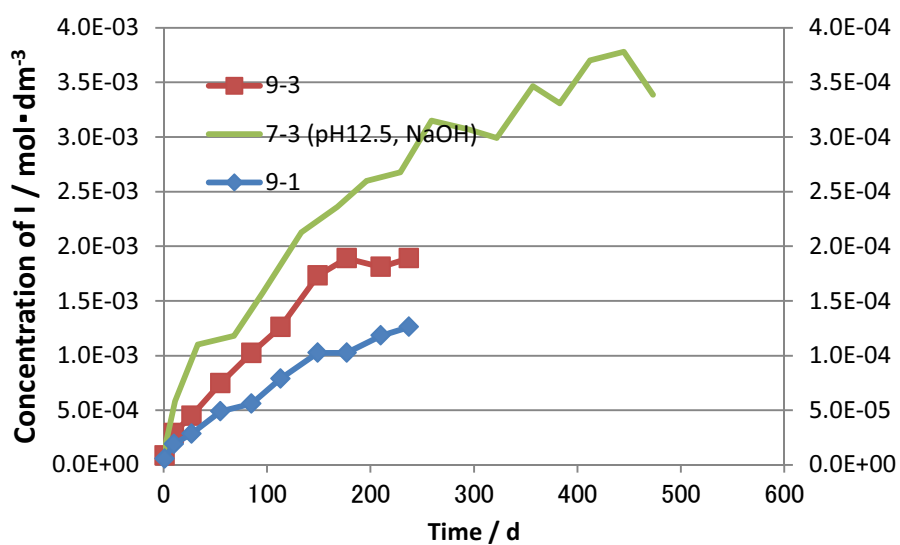


(b) ヨウ素

図 2.3.2-14 緻密化固化体（廃銀吸着材 100%、H25 年度版）の浸漬試験
(pH12.5、 $[\text{HS}^-]=3\text{E}-3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)



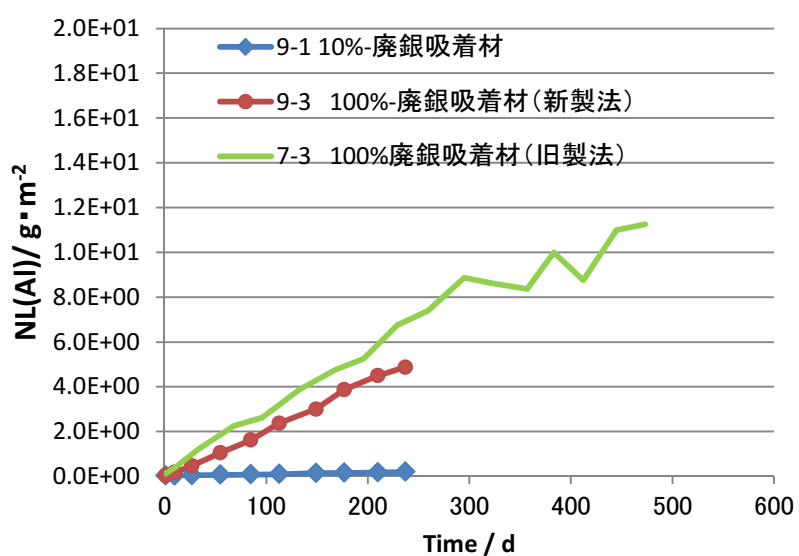
(a) Al



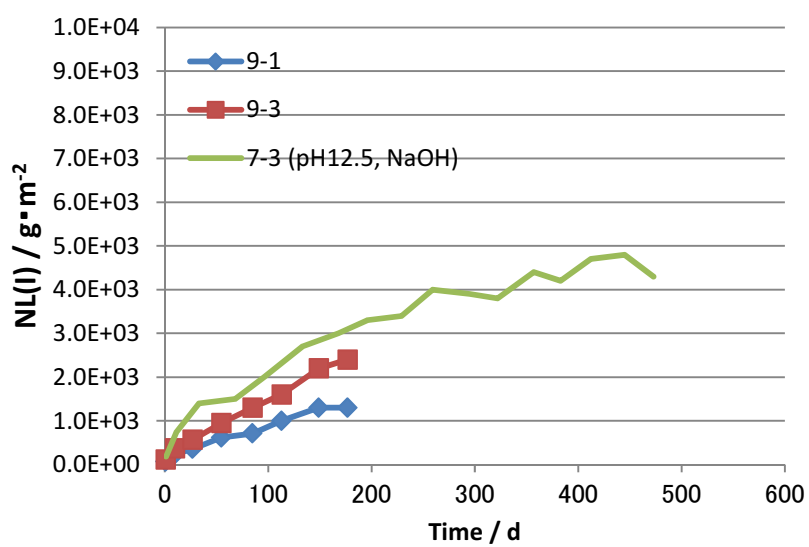
(b) ヨウ素

9-1 : アルミナ混合 (90/10), 9-3は100%廃銀吸着材,7-3は旧固化体

図 2.3.2-15 アルミナ混合固化体の浸漬試験 (pH12.5)



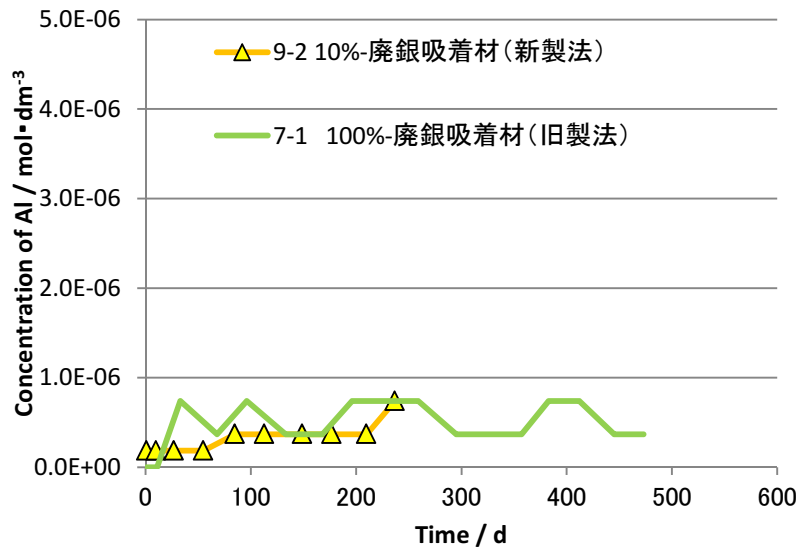
(a) Al



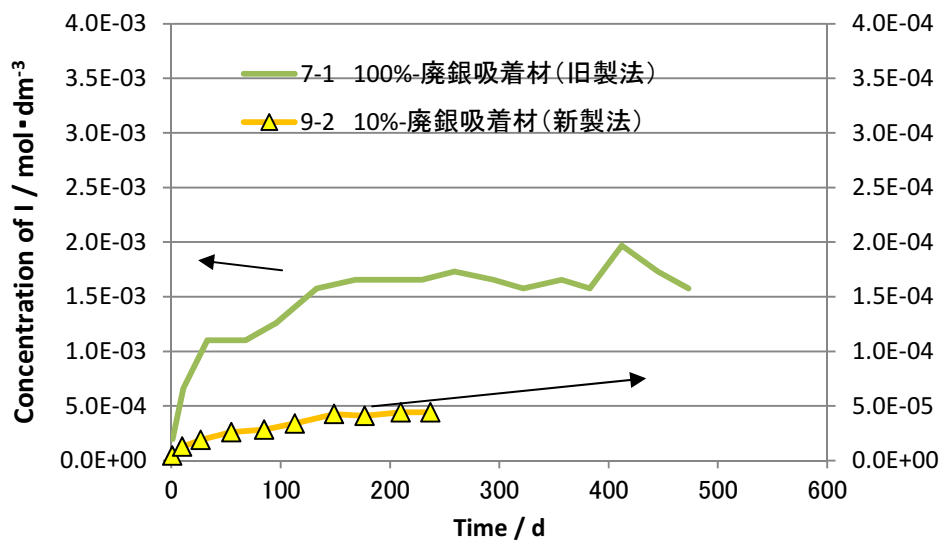
(b) ヨウ素

9-1 : アルミナ混合 (90/10), 9-3 は 100%廃銀吸着材, 7-3 は旧固化体

図 2.3.2-16 アルミナ混合固化体の浸漬試験 (pH12.5)、規格化浸出量



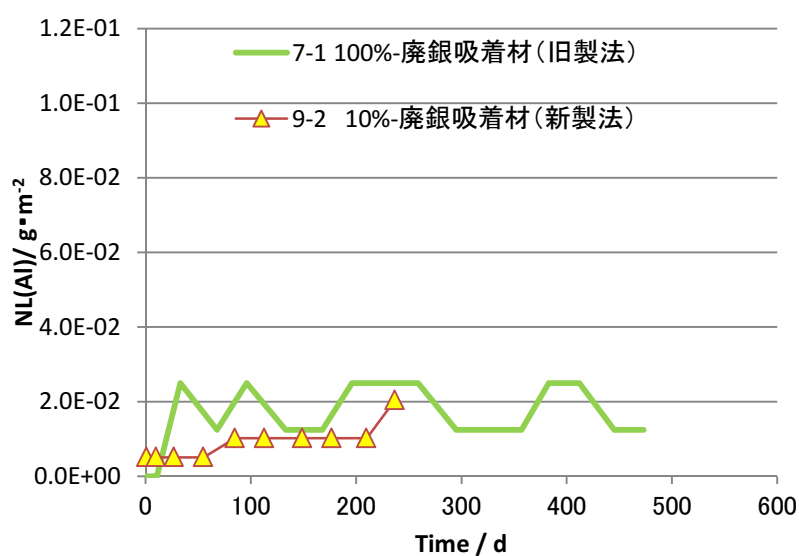
(a) Al



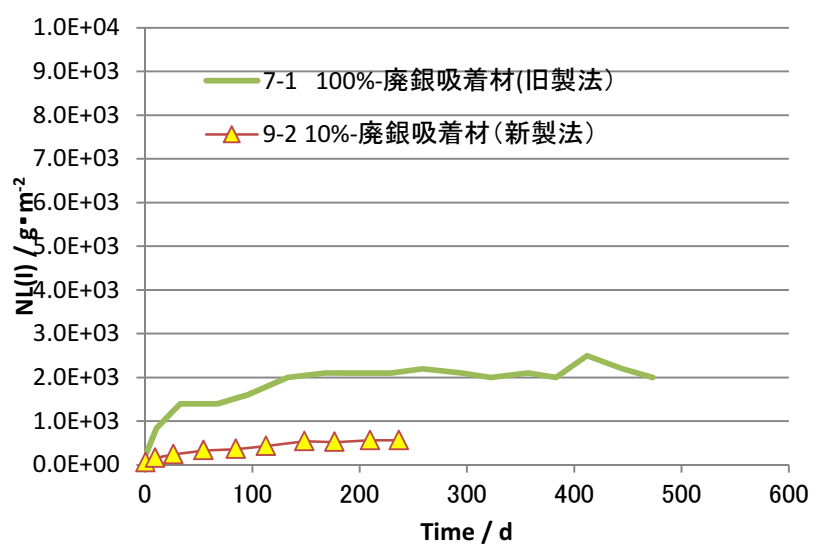
(b) ヨウ素

9-2 : アルミナ混合 (90/10), 7-1は旧固化体

図 2.3.2-17 アルミナ混合固化体の浸漬試験(pH8)
(pH8、[HS⁻]=3E-3 mol·dm⁻³)



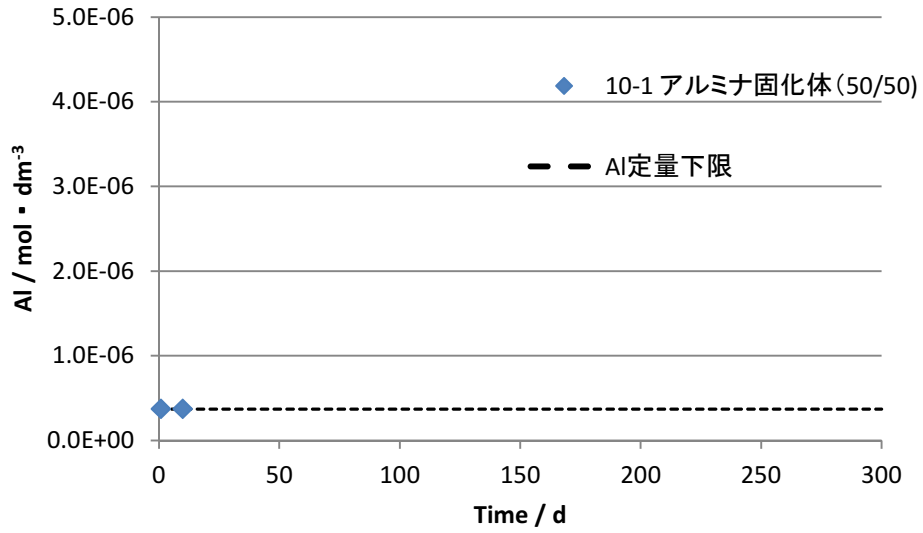
(a) Al



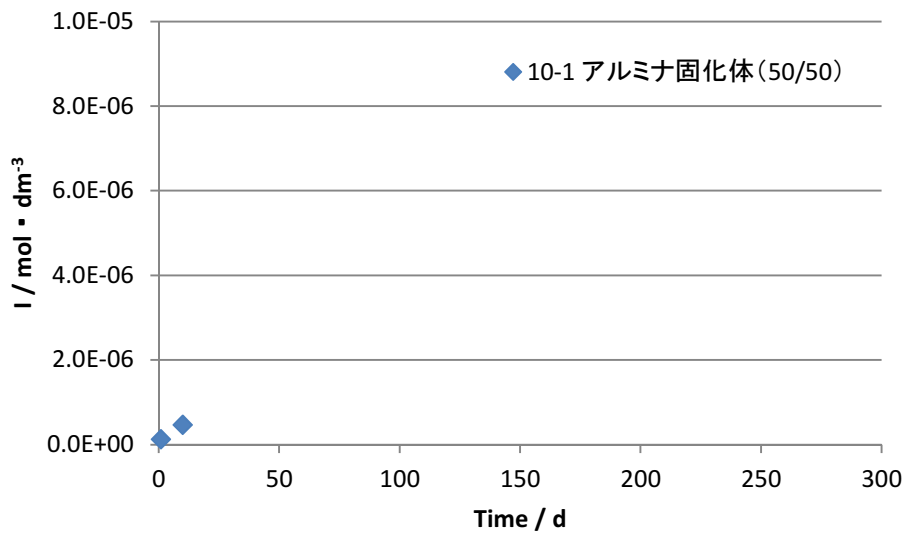
(b) ヨウ素

9-2 : アルミナ混合 (90/10), 7-1は旧固化体

図 2.3.2-18 アルミナ混合固化体の浸漬試験(pH8)、規格化浸出量 (pH8、[HS⁻]=3E-3 mol·dm⁻³)

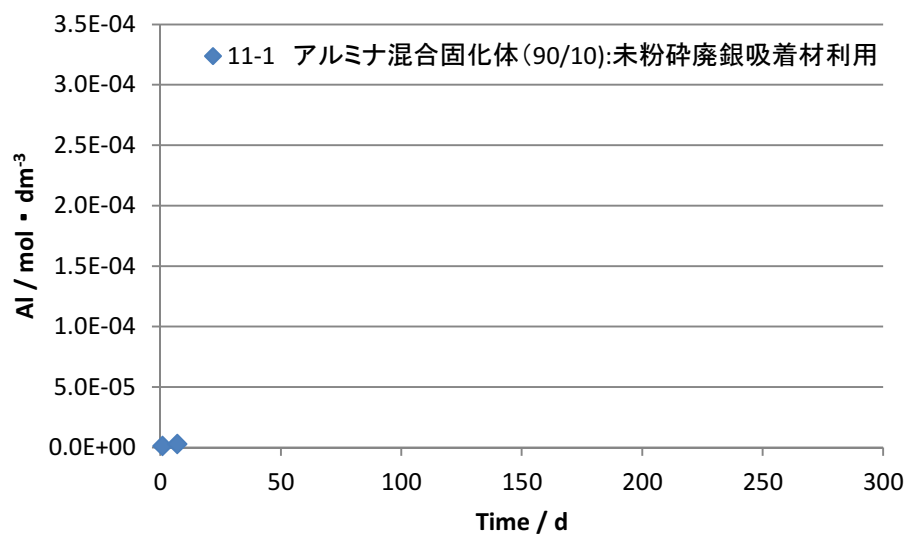


(a) Al

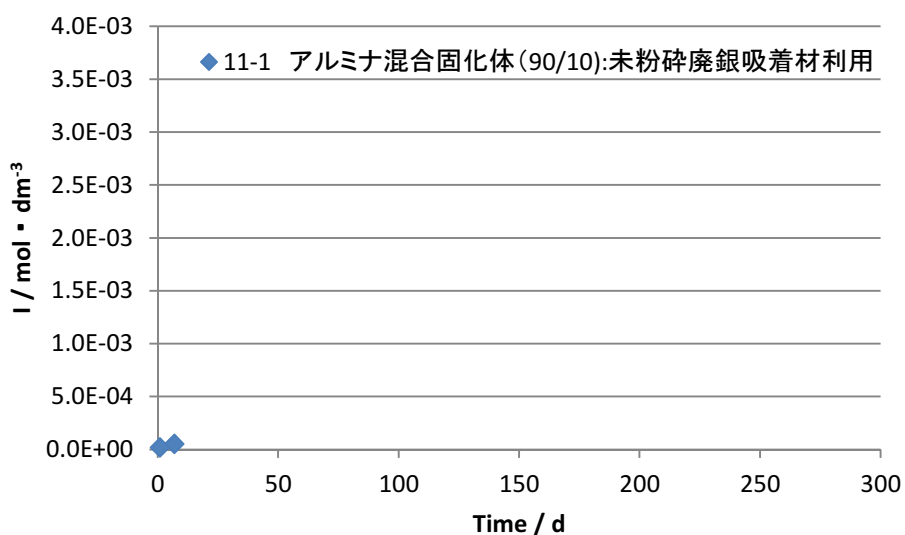


(b) ヨウ素

図 2.3.2-19 アルミナ固化体の純水系での浸漬試験
(イオン交換水 (初期pH7)、[HS⁻]=0 mol·dm⁻³)



(a) Al



(b) ヨウ素

未粉碎廃銀吸着材利用固化体：アルミナ(90)と未粉碎廃銀吸着材(10)を HIP 処理したもの)

図 2.3.2-20 未粉碎廃銀吸着材利用固化体の浸漬試験
(浸漬条件：pH12.5、[HS⁻]=3E-3 mol·dm⁻³)

2.3.3 マトリクス溶解速度

(1) 目的

アルミナ固化体からのヨウ素は、マトリクス溶解に律則されて放出されると考えている。これまでの評価で、マトリクス溶解速度を取得し、評価モデルの一部として用いているが、これは空隙率が大きかった固化体において取得したものである。ここで、緻密化した固化体においても、マトリクス成分は α -アルミナであることが確認されており、長期浸漬試験においても、従来固化体とほぼ同じ挙動を示している。しかし、市販 α -アルミナを添加した固化体においては、 α -アルミナの溶解速度も従来固化体に比べて低下する傾向が見られた。SEM 観察像においても吸着材由来の α -アルミナと市販 α -アルミナの結晶形が異なる可能性が示されており、両者の α -アルミナの溶解速度が異なる可能性がある。そこで、ここでは固化体市販の α -アルミナの溶解速度の測定を行った。

(2) 実験方法

1) 試料

アルミナ混合固化体に用いた α -アルミナ (TM-DAR) を用いて溶解試験を行った。

2) 溶解試験

温度及び pH をパラメータとして試験を行う。pH を NaOH にて調整した後、この溶液に固化体試料を浸漬して溶解試験を行う。試験期間は 33 日、アルミナ 2g に 200mL の溶液を添加して試験を行い、Al 濃度を ICP-MS で分析した。表 2.3.3-1 に試験条件を示す。

表 2.3.3-1 マトリクス溶解試験条件

pH	8~12.5
pH調整	NaOH (8~12.5)、Ca(OH) ₂ (12.5)
温度	25℃
アルミナ	α -アルミナ (TM-DAR) 比表面積 m ² /g
固液比	2g固体 / 200 mL溶液

3) 分析

固化体から溶解した溶液中の Al 濃度の初期の時間変化から溶解速度を求めた。

(3) 結果

表 2.3.3-2 と図 2.3.3-1 に試験結果を示す。 α -アルミナについては、pH12.5 では時間とともに溶液中の Al 濃度が増加したが、低 pH ではほとんど増えない結果となった。また、初期速度は 0~1 日の間の溶液中 Al 濃度の増加量を時間で割った値で求め、その値を BET 比表面積と固液比の値から、単位面積あたりの値として過去の実験値と比較して図に示した。pH に対して α -アルミナの溶解速度は大きく変化した。pH12.5 については、過去の廃銀吸着材での試

験結果とほぼ同じであったが、pH 変化に伴う変化は、今回の α -アルミナの方が大きかった。

これは、S. A. Carroll-Webb ら (1998) によるコランダムの溶解速度の pH 依存性の傾向 (溶解速度 $\propto [H^+]$) [11]とも近く、今回用いた試薬の α -アルミナの添加によって、 α -アルミナの溶解が廃銀吸着材中の α -アルミナよりも、低 pH でさらに抑制される可能性が示された。一方、先に示した浸漬試験において、 α -アルミナを混合したアルミナ混合固化体の pH12.5 における Al 溶解速度が低下していることが示されたが、ここで解析した α -アルミナの pH12 における溶解速度が HIP 固化体のマトリクスの溶解速度とほぼ同じであった。このことから、アルミナ混合固化体においては、結晶粒の成長あるいは結晶粒間の溶解の抑制などマトリクスの溶解速度を低下させる現象が生じていると考えられる。

表 2.3.3-2 α -アルミナ溶解速度 測定結果

(Al 濃度/ mol \cdot dm $^{-3}$)

時間 (day)	1	2	5	15	30
pH8	1.5E-07	8.9E-08	1.3E-07	1.8E-07	1.5E-07
pH10	1.1E-06	1.1E-06	7.4E-07	2.7E-07	1.5E-07
pH12.5	7.0E-04	1.2E-03	1.9E-03	7.4E-04	4.4E-03
pH12.5 (Ca(OH) $_2$ 共存)	6.7E-06	5.9E-06	5.9E-06	5.9E-06	5.9E-06

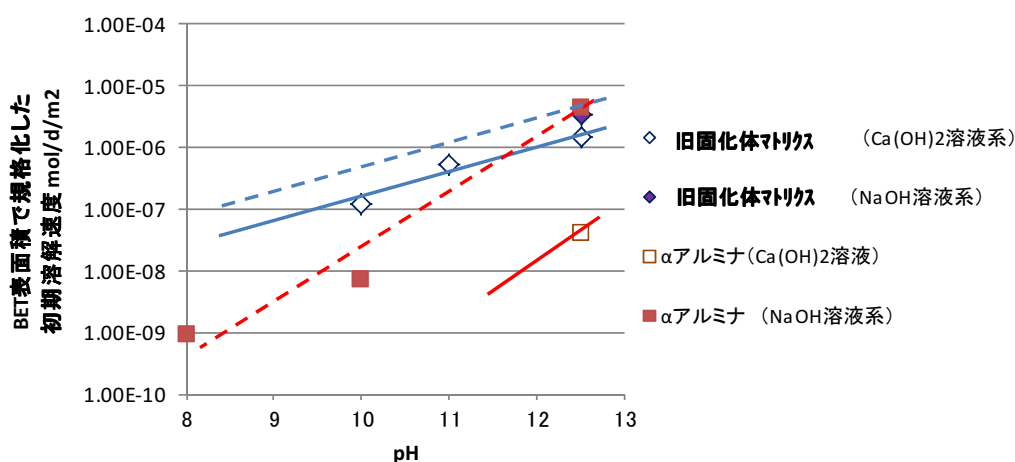


図 2.3.3-1 α -アルミナ溶解速度の pH 依存性およびアルミナ固化体 (旧固化体) マトリクス溶解速度との比較

(4) まとめ

溶解速度を評価した旧固化体のマトリクスと市販 α -アルミナの溶解速度の違いについて実験的な確認を行った。この結果から、長期浸漬試験における α -アルミナを添加した固化体に見られた Al の溶解量の低下は、アルミナ混合固化体において結晶粒子の増大等の影響でマトリクスの溶解速度を低下させている可能性があると考えられた。

2.3.4 アルミナ固化体の HS 還元環境におけるヨウ素放出機構の評価

(1) 目的

アルミナ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、固化体を構成するアルミナマトリクス (Al_2O_3) 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し整理評価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 AgI 含有量が少なく Al_2O_3 の結晶性が高いアルミナ固化体試料 (アルミナ混合固化体) について、HS 還元環境における溶解試験を行い、昨年度までのアルミナ固化体試料の溶解挙動[9]との比較から溶解挙動の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する。

(2) 実験方法

1) アルミナ固化体試料

昨年度の研究[9]では HIP 固化時の水分量の制御等により空隙率を低減したアルミナ固化体試料 (低空隙率固化体試料、 AgI : 21wt%、 Al_2O_3 : 79wt%、空隙率: 4.4 %) について、HS 還元環境における溶解試験を行った。その結果、I (ヨウ素) の規格化溶解速度はマトリクスである Al に比較して 2~3 桁速く I が選択的に溶解していること、I の選択的な速い溶解は AgI 溶解/ Ag_2S 析出によること、等が分かった。また、I の速い溶解 (溶解速度は時間によらずほぼ一定) が数十日以上継続した。これは AgI 溶解/ Ag_2S 析出により新たな空隙 (移行経路) が形成され AgI 溶解/ Ag_2S 析出反応が固化体内部まで継続して進行するためと推定された。今年度は新たにアルミナ試薬を混合して作製した従来よりも AgI 含有量が少なく α -アルミナの結晶性が高いアルミナ固化体試料 (アルミナ混合固化体) を試料とした。この固化体の組成は AgI : 1.8 wt%、 Al_2O_3 : 98.2 wt%、空隙率: 3.8 %である (2.3.2 項参照)。この固化体をダイヤモンド低速カッターで約 $10 \times 9 \times 3 \text{mm}^3$ のサイズに切り出し、SiC 研磨紙 #1000、#1500、#2000、 $1 \mu\text{m}$ ダイヤモンドペーストの順に研磨して最終的に $9.2 \times 8.3 \times 2.0 \text{mm}^3$ の試料サイズとした。

2) 溶解試験

実験のフローチャートを図 2.3.4-1 に示す。(Ar+5% H_2) ガスで置換した還元雰囲気グローブボックス (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 S (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 を密封式 PP (ポリプロピレン) 容器に分取し、図 2.3.4-2 に示すテフロン製ジグに固定した固化体試料 (1 個) を浸漬して溶解試験を行った。試験温度は 60°C とし、GB 内に設置した恒温槽に試料を密封した PP 容器を保持して試験を行った。また、実験期間は最大 30 日程度とした。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、3日から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 (60°C) で pH11 となるように熱力学平衡計算コード PHREEQE-C による計算を基にあらかじめ pH 調整を行った。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、ろ過 (孔径 0.45 μ m) の後、0.1M HNO₃ 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、溶解試験終了後、反応後固化体試料を GB 内で乾燥 (室温) して GB から搬出し、試料表面の XRD 分析 (リガク製 SmartLab) を行い、また、試料を切断して断面の SEM/EDX 分析 (島津製 SS-550) を行った。試験条件をまとめて表 2.3.4-1 に示す。

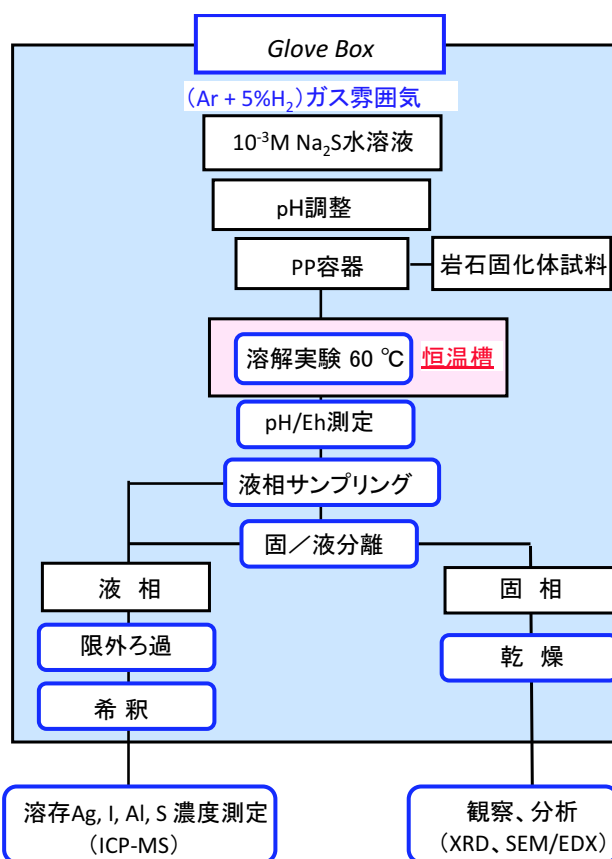


図 2.3.4-1 AgI 溶解試験のフローチャート

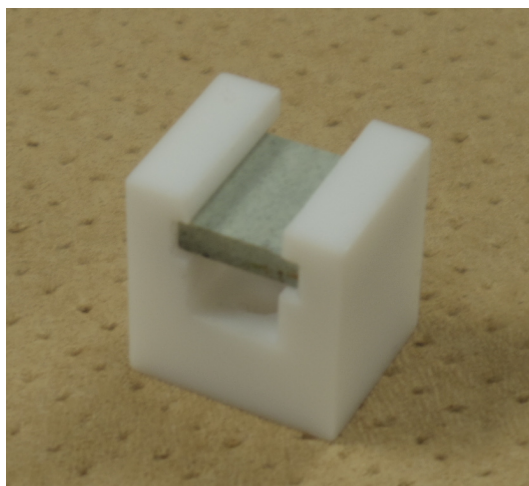


図 2.3.4-2 テフロン製試料固定治具に固定されたアルミナ固化体試料

表 2.3.4-1 試験条件

試験	静的溶解試験
試料	低空隙率アルミナ固化体 (9.2 × 8.3 × 2.0mm)
反応溶液	10 ⁻³ M Na ₂ S 水溶液 ([HS ⁻]=10 ⁻³ M)、pH11
S/V (固化体表面積/溶液体積)	186mm ² / 250ml
温度	60°C
雰囲気	Ar+5%H ₂ gas 還元雰囲気
溶液交換	1回/3-7日
試験期間	~30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) 結果

1) 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 2.3.4-3 に示す。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。なお、pH 測定値は 11.5 程度となっており設定値である pH11 よりも少し高いが、これは pH 測定時に試料溶液を恒温槽 (60°C) から取り出す際に溶液温度が 40~50°C まで低下する影響と考えられ、試験温度である 60°C においては pH11 程度に維持されているものと判断される。また、Eh は試験開始から 4 日間程度は少し高い値となったが、これは Eh 電極の不調によるものであり、5 日目以降は新しい Eh 電極を使用することにより安定した値が得られた。

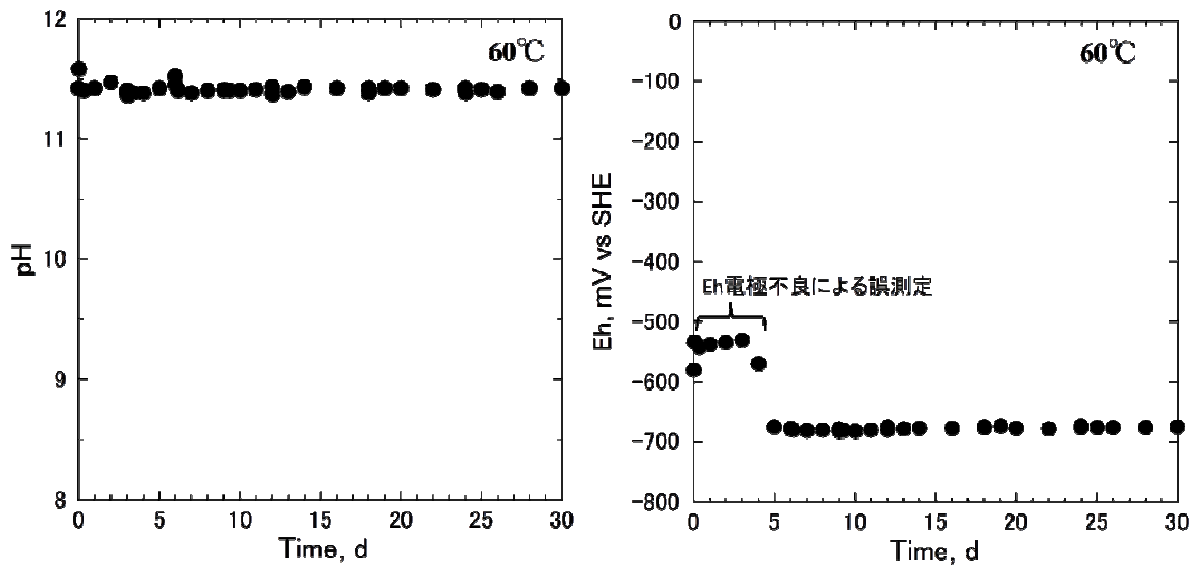


図 2.3.4-3 溶液 pH/Eh の経時変化

2) 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図 2.3.4-4 に示す。図 2.3.4-4 上段に示す全 S (硫黄) 濃度の結果から、溶解実験期間中の S 濃度は全 $0.9 \sim 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の範囲に維持されている事が分かる。図 2.3.4-4 中段左に示す I (ヨウ素) 濃度の経時変化から、I 濃度の増加量は溶液交換毎に小さくなり、また、中段右に示す溶液交換毎の濃度を積算した固化体からの I 溶解量 (溶液交換毎の濃度の積算値) の増加も時間と共に緩やかになることが分かる。図 2.3.4-4 下段左に示す Al 濃度の経時変化および下段右に示す固化体からの Al 溶解量 (溶液交換毎の濃度積算量) 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、Al 溶解量は初期から時間と共にほぼ直線的に増加することが分かる。なお、Ag (銀) 濃度については、いずれの試験期間においても $10^{-10} \sim 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$ 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、十分な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 2.3.4-5 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。

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

V : 溶液体積 [m^3]

S : 接触表面積 [m^2]

C_i : 溶液中 i 元素濃度 (積算値) [g/m^3]

f_i : 固化体中 i 元素重量分率 [-]

図 2.3.4-5 より、I の規格化浸出量は Al に比べて 3 桁程度高く、I が選択的に溶解している事が分かる。

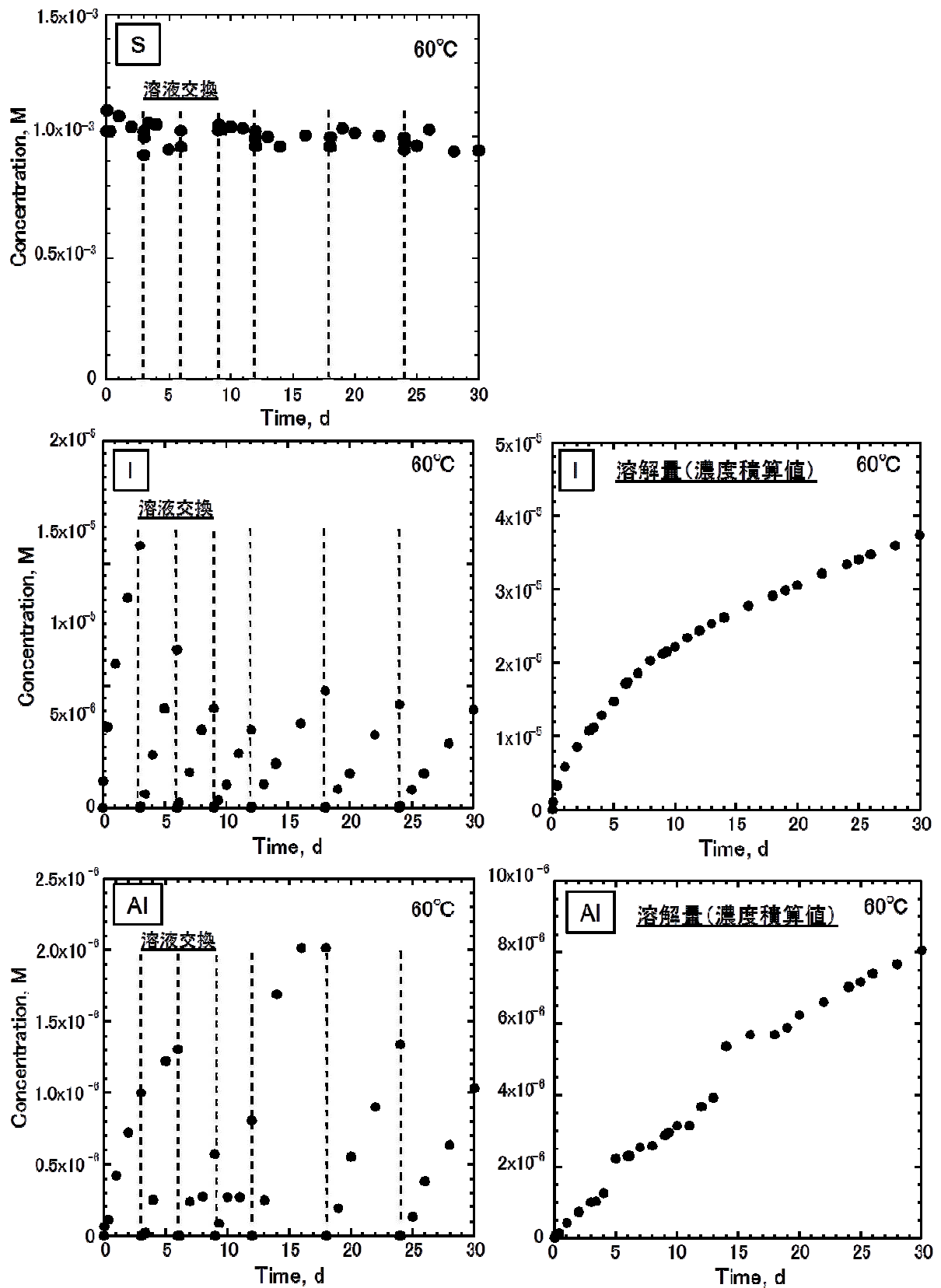


図 2.3.4-4 溶液中の各元素濃度の経時変化と溶解量（液交換毎の濃度の積算値）（60°C）

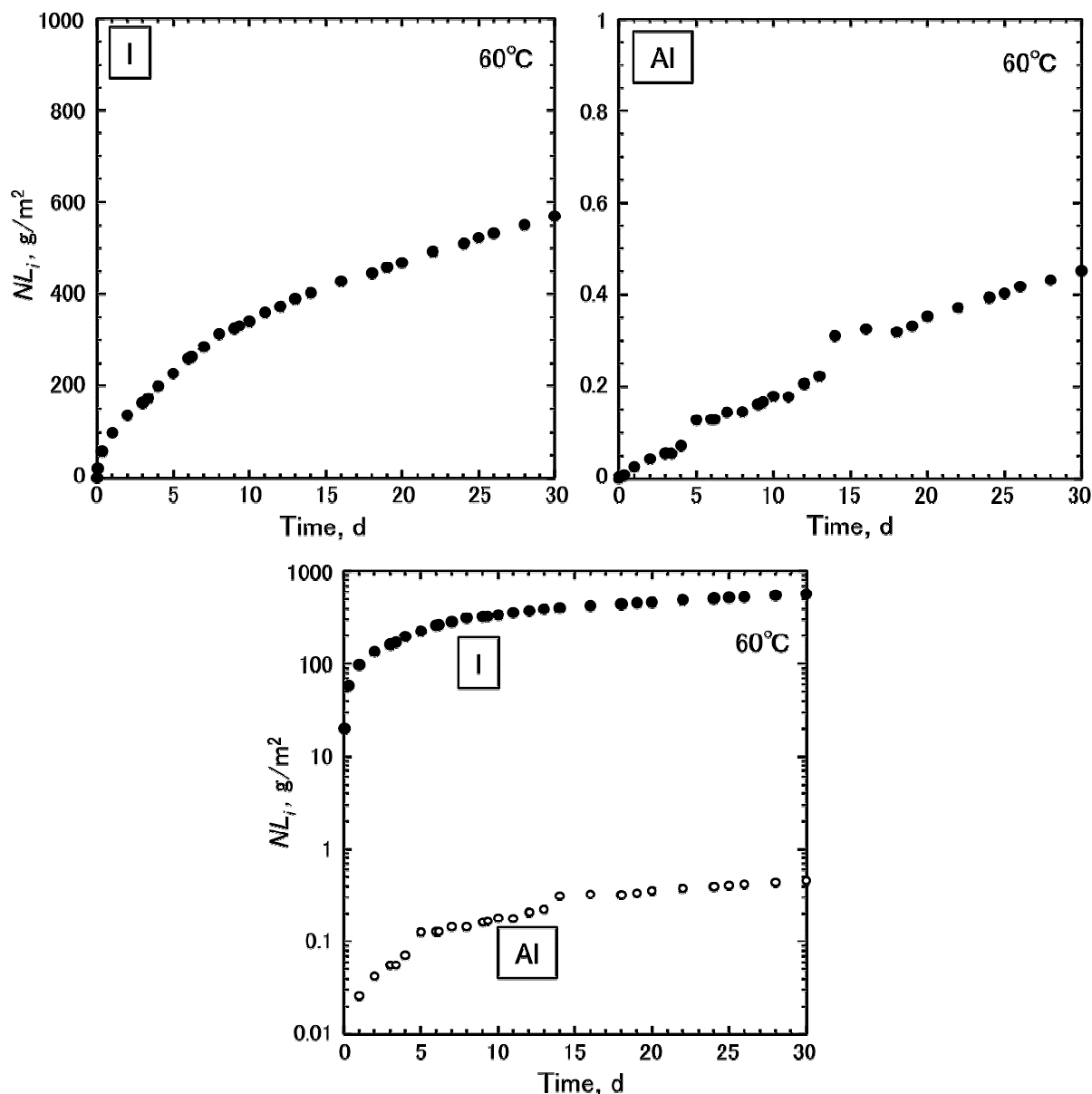


図 2.3.4-5 I および Al の規格化浸出量 NL_i (60°C) (リニアプロットおよび対数プロット)

3) 反応後固化体試料の表面分析

溶解試験 30 日後の固化体試料の外観を図 2.3.4-6 に示す。試験前の固化体試料 (図 2.3.4-2) と比較して表面は黒く変色しており、表面に Ag_2S (硫化銀) または $\text{Ag}(\text{metal})$ (金属銀) が生成していることが分かる。

溶解試験 30 日後の固化体試料の XRD 分析結果を試験前試料の分析結果と合わせて図 2.3.4-7 に示す。図 2.3.4-6 に示す外観観察より試験後試料には Ag_2S または $\text{Ag}(\text{metal})$ が生成していると推測されるが、それらのピークは α -アルミナの大きなピークに隠れて確認できなかった。そこで分析モードを表面薄膜モードに切り替え再度分析を行った。その結果、図 2.3.4-7 下段に示す様に試験後試料では僅かではあるが Ag_2S のピークが確認された。

溶解試験前の固化体試料断面の SEM/EDX 分析結果を図 2.3.4-8 に、溶解試験 30 日後の固化体試料断面の SEM/EDX 分析結果を図 2.3.4-9 に示す。溶解試験前の固化体試料では固

化体表面付近（表面から $30\mu\text{m}$ 程度）および内部（表面から $100\mu\text{m}$ 程度）で Ag（銀）が濃集している箇所に I（ヨウ素）も濃集しており AgI（ヨウ化銀）の存在が確認された。一方、溶解試験後の固化体試料では固化体表面付近で Ag が濃集している箇所に S（硫黄）が濃集していることから、 Ag_2S （硫化銀）の存在が確認された。また、固化体内部では Ag が濃集している箇所に I および S の明確な濃集は確認できず、AgI、 Ag_2S または Ag(metal) が共存していることが推測される。

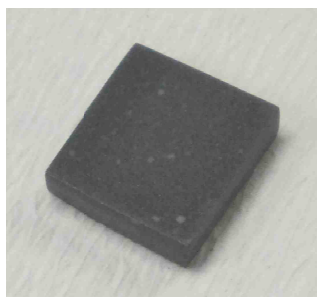


図 2.3.4-6 溶解試験後固化体試料の外観

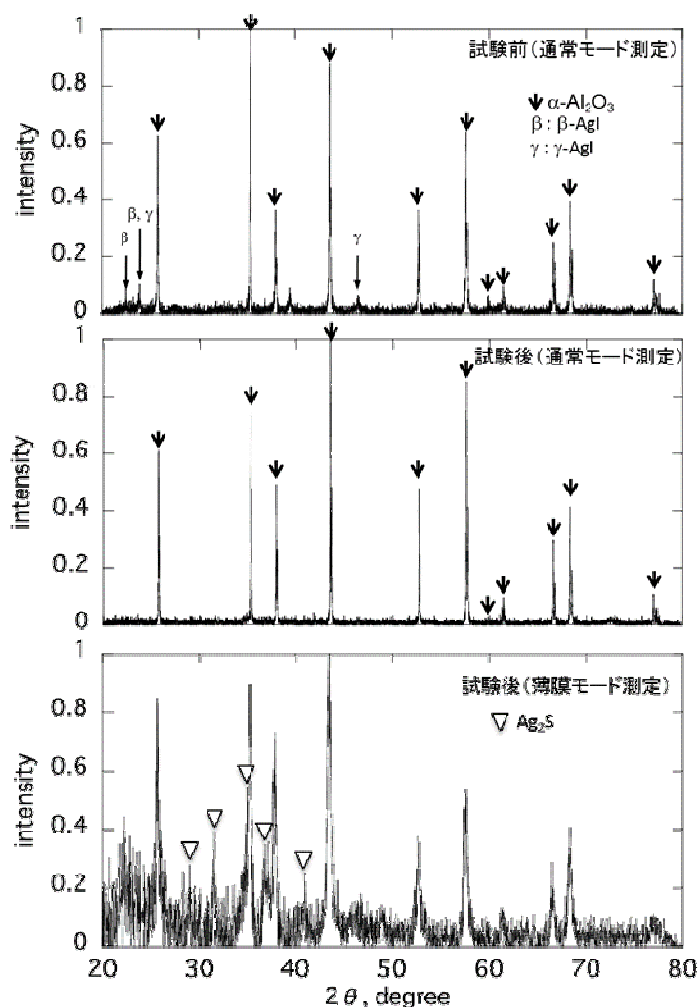


図 2.3.4-7 溶解試験後固化体試料の XRD 分析結果

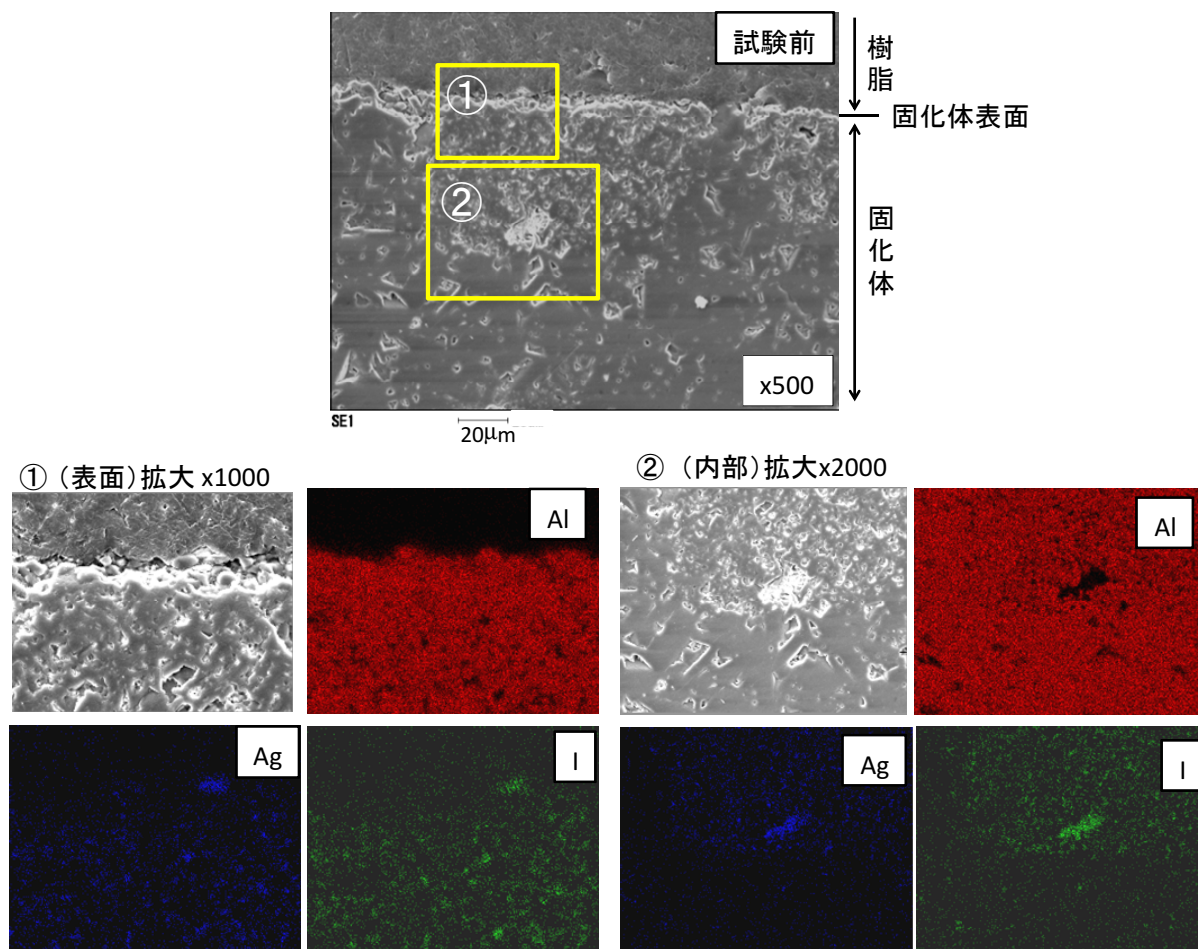


図 2.3.4-8 溶解試験前の固化体試料断面の SEM/EDX 分析結果

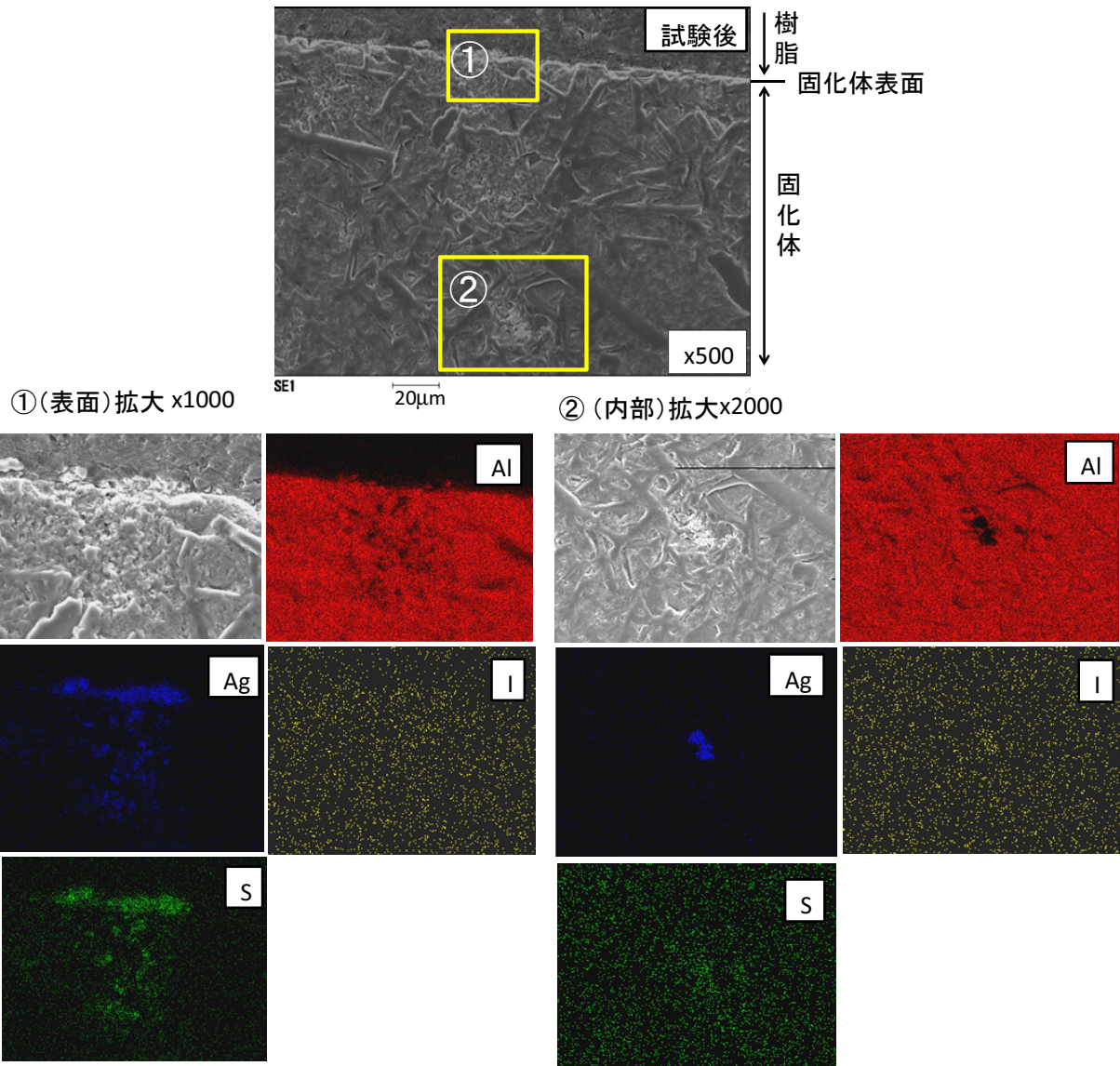


図 2.3.4-9 溶解試験後固化体試料断面の SEM/EDX 分析結果

(4) 考察

1) これまでの固化体試料との比較

ここでは、今年度の溶解試験で得られたアルミナ混合固化体試料 (AgI: 1.8 wt%、 Al_2O_3 : 98.2 wt%、空隙率: 3.8 %) の結果を昨年度実施した低空隙率固化体試料 (AgI: 21wt%、 Al_2O_3 : 79wt%、空隙率: 4.4 %) の結果と比較した。今年度と昨年度の溶解試験において、試験温度、反応溶液組成、pH の条件は同一であり、 S/V (固化体表面積/溶液体積) もほぼ同じである。図 2.3.4-10 に I および Al の規格化浸出量 NLi の比較を示す。I の浸出量については、試験期間 10-20 日においてアルミナ混合固化体は低空隙率固化体の 1/2 程度と低くなるのが分かる。また、低空隙率固化体では試験初期を除き試験期間 30 日までほぼ直

線的に増加（溶解速度一定）するのに対し、アルミナ混合固化体では試験初期から溶解速度がゆっくりと減少する事が分かる。一方、Al の浸出量については、アルミナ混合固化体、低空隙率固化体のいずれも試験期間 30 日までほぼ直線的に増加（溶解速度一定）したが、アルミナ混合固化体は低空隙率固化体の 1/5 程度と低くなる事が分かる。

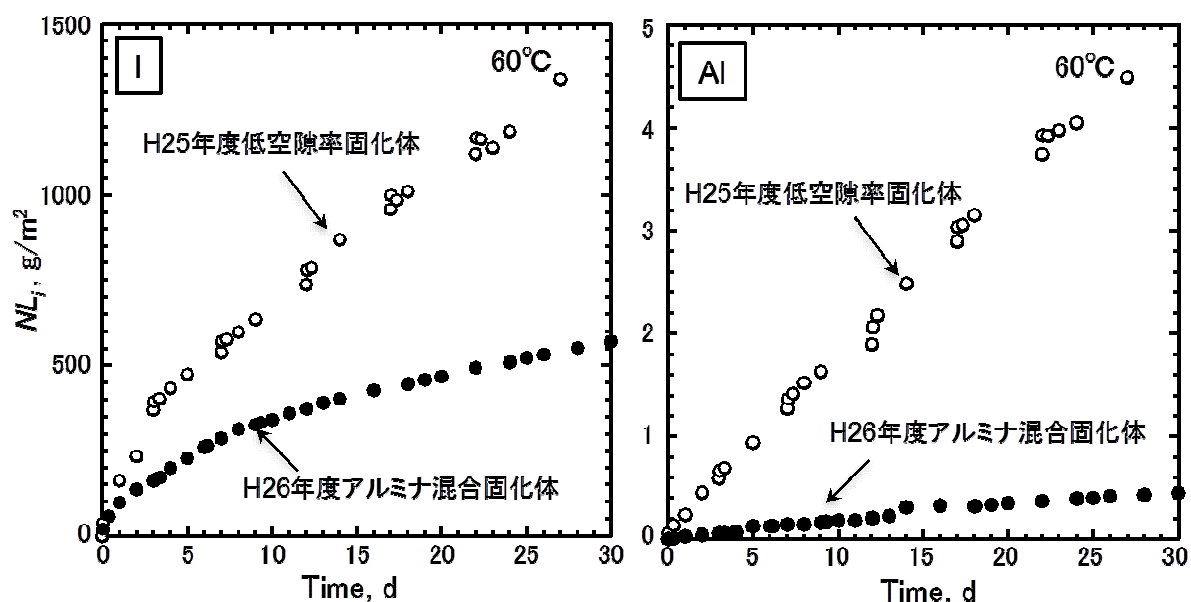


図 2.3.4-10 I および Al の規格化浸出量 NLi の比較
(H26 年度アルミナ混合固化体と H25 年度低空隙率固化体)

2) ヨウ素溶解の機構

図 2.3.4-10 に示す規格化浸出量 NLi の経時変化より、低空隙率固化体からの I の溶解速度は時間によらず一定であるのに対して、アルミナ混合固化体からの I の溶解速度は時間と共に低下し、両者で溶解機構が異なることが推測される。ここでは、アルミナ混合固化体からの I の溶解機構を考察するために、I の規格化浸出量を時間の平方根 (SQRT time) に対してプロットした。その結果を図 2.3.4-11 に示す。I の規格化浸出量は時間の平方根に対して良い直線性を示すことより、今回のアルミナ混合固化体では固化体最表面（深さ数 $10\mu\text{m}$ 程度）に存在する AgI は AgI 溶解/ Ag_2S 析出反応 ($2\text{AgI} + \text{HS}^- = \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{I}^- + \text{H}^+$) によって速やかに溶解するが、固化体内部に存在する AgI の溶解は反応物 (I または S または H_2O) の拡散移行過程または移行経路 (Al_2O_3 の結晶粒界に沿った空隙等) の形成過程に支配されてゆっくりと進行すると判断される。

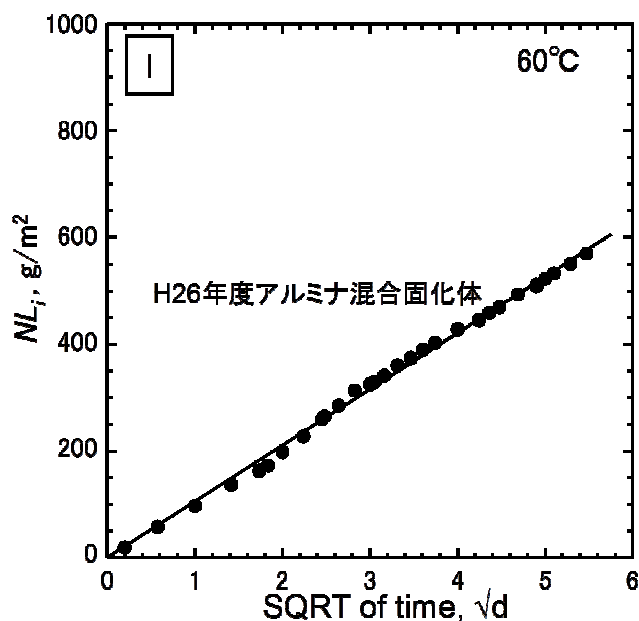


図 2.3.4-11 ヨウ素の規格化浸出量 N_{Li} の時間の平方根依存性 (アルミナ混合固化体)

(5) まとめと今後の課題

新たに作製したアルミナ混合固化体 (アルミナ試薬を混合して従来よりも AgI 含有量が少なく Al_2O_3 の結晶性が高い岩石固化体、AgI: 1.8 wt%, Al_2O_3 : 98.2 wt%、空隙率: 3.8 %) について、 $10^{-3}mol/dm^3$ HS⁻還元環境、pH11 の条件において溶解実験を行った。

その結果、昨年度に作製した低空隙率固化体 (AgI: 21wt%、 Al_2O_3 : 79wt%、空隙率: 4.4 %) [9] に比べて I の溶解量 (規格化浸出量 N_{Li}) および溶解速度が明確に低くなることが確認された。また、I の溶解速度は時間と共に低下することより、固化体内部に存在する AgI の溶解は反応物 (I または S または H_2O) の拡散移行過程または移行経路 (Al_2O_3 の結晶粒界) の形成過程に支配されて進行すると判断された。

一方、Al の溶解量および溶解速度も低空隙率固化体に比べて一桁程度低くなることが確認され、固化体の母相である Al_2O_3 の溶解速度は結晶粒および結晶粒界の状態によって大きく変化することが確認された。

また、今後の課題としては、溶解速度の温度依存性評価および固相の詳細分析等から反応の機構を確証するとともに、その反応機構が超長期にわたって継続すること確認することが必要である。また、実際の超長期の処分環境を考えた場合、その環境は時間とともに大きく変化する可能性もあるため、様々な環境条件 (温度、pH/Eh、HS⁻濃度、他の還元種の影響等) における溶解挙動の体系的な評価も必要と考えられる。

2.3.5 ヨウ素放出モデルの高度化

(1) 目的

アルミナ固化体からのヨウ素放出挙動の把握には、浸漬試験を行い、ヨウ素放出データを取得する必要がある。しかし、マトリクスである α -アルミナは化学的に安定であり、数年単位の試験では Al 及びヨウ素の浸出量は小さいことから、超長期評価のためには加速試験の検討が必要であると考えられる。

また、これまで高濃度 HS⁻条件の各種 pH 条件下で実施した浸漬試験では、浸漬試験初期 100 日程度のヨウ素放出挙動がほとんど同じ挙動を示し、これらが固化体切り出し時に切断面近傍に残った開気孔に存在している AgI がマトリクス溶解に関係なく HS⁻と反応して放出されるものと解釈している。ヨウ素放出モデルでは、この期間を過ぎた後の Al およびヨウ素の放出挙動をもとに解析してきたが、今後、このような初期挙動を加速させて、本来のモデルを表す時期の挙動を把握することが必要になる。

また、低減されたとしても緻密化固化体にも数%の空隙が残るため、溶液の浸入はその空隙を介して進む可能性があるとともに、高濃度 HS⁻環境においては、AgI も HS⁻に触れることにより溶解して体積減少を伴って Ag₂S へ変化するため、AgI の存在位置も高濃度 HS⁻環境下では、浸漬時間の経過とともに空隙の役割を担うと考えられる。そこで、HS⁻環境存在下では、元々の空隙と AgI 溶解に伴って生成する空隙とを加味して全体の液の浸入を考慮する必要があると考えられる。

以上の観点を考慮して、ヨウ素放出モデルの把握・検証のために、長時間経過後のマトリクス溶解とヨウ素放出の関係把握、AgI 溶解に伴う空隙の生成状況、初期の開気孔の影響の除外の目的のための試験方法（加速試験）の検討を行う。

一方で、実時間において、数年～数十年の間の長期挙動を把握するために、超長期の時間経過においても雰囲気を維持し周囲環境からの汚染を防ぐ方法を考察した。

また、自然界における超長期にわたるアルミナや AgI の挙動に関する情報を得る。

(2) 超長期挙動把握方法の検討

1) マトリクス溶解の加速

α -アルミナをより早く溶解する方法で、長時間にわたってマトリクスが溶けたときのヨウ素の放出挙動を調べる。アルミ製造法のバイヤー法におけるボーキサイトの溶解条件を参考にして、固化体サンプルを処理し、溶液を回収する。

例えば、バイヤー法では、 $9 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (約 36wt%) の NaOH 溶液で 100°C を超える温度でボーキサイトを溶解させる。また、アルミン酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$)の製造方法として、25～55wt%の NaOH での溶解方法が開示されている。高濃度の NaOH 溶液 ($10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 程度) に、固化体ブロックを入れて、オートクレーブを利用して、 140°C 以上の温度で加熱する。また、全量溶解すると調和性の確認ができないため、未溶解マトリクスが残るような時間で止める（予備試験により確認する）。ただし、HS⁻については、オートクレーブの腐食原因となりうる場合は危険なことから、添加しない条件とする。

そこで、溶解後の固化体を観察（レーザー顕微鏡等）し、AgI が露出している状況の確認を行った後、表面を低 pH の HS 溶液で洗浄して、露出した AgI を溶解しヨウ素量を定量する。また、容器内にこぼれ落ちた AgI についても分析し、両者を合算して加速試験によって溶解したアルミナの量と露出した AgI 由来のヨウ素との量の比較を行い、組成比との一致を確認して、長期間にわたる調和的溶解の検証とする。図 2.3.5-1 に概念図を示す。

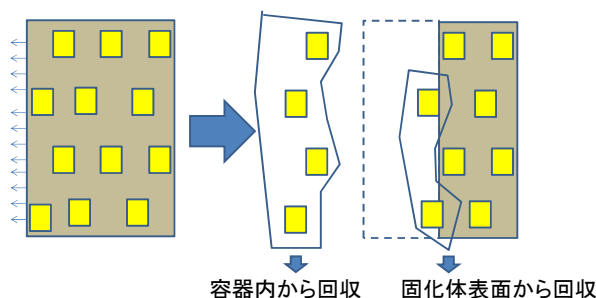


図 2.3.5-1 加速試験と試験後の露出 AgI の定量

具体的な分析とデータ解析は、次のように考える。容器内から溶液と固形物をすべて回収し、①溶液、②固化体、③固化体以外の固体に分ける。固化体以外の固体を低 pH、高 HS 濃度溶液で洗浄し、④洗浄液と⑤洗浄残渣を回収する。また、③の固化体も同様に低 pH・高 HS 濃度溶液で洗浄し、⑥洗浄液と⑦洗浄残渣を回収する。①溶液+④固化体以外の固体の洗浄液+⑥固化体の洗浄液を混ぜて酸化・酸性化処理をして Al 濃度とヨウ素濃度を ICP 分析で定量する。固化体以外の固体の洗浄残渣⑤は、溶液化して⑦もそれぞれ Al 濃度とヨウ素濃度を溶液化した後定量する（これはマトリクスが溶解して露出した AgI に由来するヨウ素が含まれる）。

上記の手順で分析できた Al 量（濃度×回収液の総和）からマトリクス溶解速度式を利用して、おおよその相当する浸漬時間を求める。また、分析できたヨウ素の量を求める。Al とヨウ素の量比を長期浸漬後の I/Al 溶解比とする。この値と、元の固化体組成から求まる比率との関係および残った固化体の断面から Na 元素の浸入距離等を確認して固化体から放出された Al およびヨウ素の量を見積り、物質収支を考察する。

2) 初期開気孔 AgI の除去及び AgI 溶解に伴う空隙の発生

浸漬試験初期に見られる急激なヨウ素の放出は開気孔中 AgI によるものが多いと考えられる。これまで、Na₂S 溶液での洗浄は行っていたが、Na₂S 溶液は pH11 程度であるため、マトリクスも溶けていた可能性がある。そこで、Na₂S 濃度を高くしながら、pH は中性付近に保つ条件で洗浄を行う。この操作によって得られる洗浄液中のヨウ素の濃度を分析する。

また、この結果から、AgI を介して固化体表面から固化体の奥にまでつながっている経路の有無を判断する。分析方法としては、以下のものが考えられる。

- ・ SEM 観察や TEM 観察およびそれと組合せた EDX 等による元素分析

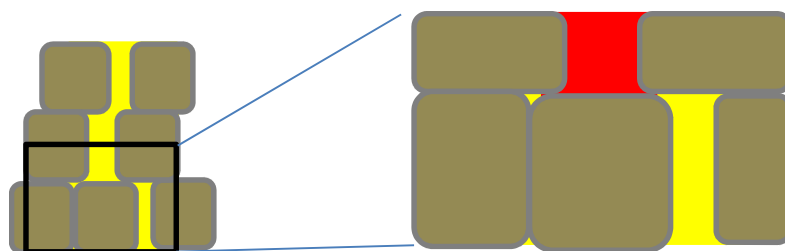
AgI 及び Ag₂S の固化体内の分布状況の把握を行うとともに、アルミナの結晶粒子の

間を拡大観察・分析して、結晶の隙間に AgI が存在して AgI を通じた空隙の連結の有無を確認する。

・細孔径分布・細孔容積の測定

既述したように緻密化した固化体の表面に露出した空隙は従来固化体よりも低減していることを確認したが、AgI の溶解に伴う Ag_2S への変化によって生じた空隙が溶液内部への液の浸入を著しく助長する可能性の有無を確認するため、HS 溶液処理後の細孔径の分析を行う。これによって HS 溶液処理前と後において空隙の発達がどの程度生じるかによって AgI の存在状態が分かる。SEM 観察ではアルミナ結晶粒子の間には隙間がなく接触しているように見えるが、上記の検討結果にもとづき、その間にも AgI が存在していることになり、その前提でモデル的に反映する (図 2.3.5-2 を参照)。

(a) α -アルミナマトリクスの結晶同士が接触した部分は隙間がなく、水が止まる



(b) α -アルミナマトリクスの結晶同士の間には微量 AgI が存在し、そこを通過して液が浸入

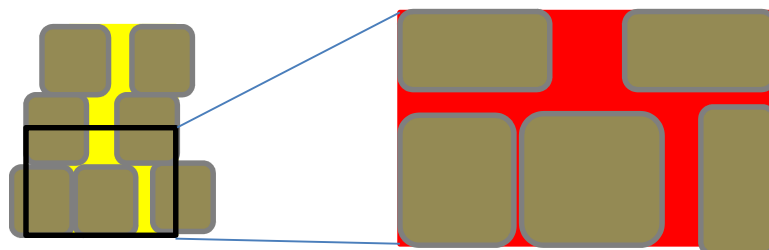


図 2.3.5-2 AgI の存在状態と液の浸入の概念図

左図：固化体内部構造イメージ

右図：左図中の□領域を拡大したイメージ

(灰色：マトリクス、黄色：AgI、赤：液の浸入領域)

(3) 熱力学データによる評価

アルミナ固化体は α -アルミナ及び AgI からなり、その個々の成分の熱力学データは数多く報告されている。そこで、これらを用いて解析を行い、地下環境での固化体の長期挙動について評価した。

1) 熱力学平衡計算

USGS の PHREEQC[12]を用いて、次のような計算を行った。純水をベースに、 Al_2O_3

(コランダム) 固体を共存させた条件で、NaOH を用いて溶液の pH を 8,9,10,11,12,12.5,13 に調製する熱力学平衡計算を行う。温度は 25°Cとする。この条件での計算は沈殿物を発生させず、液相に固相成分が過飽和で溶解している計算結果が得られる。そこで、作製された Al の過飽和溶液について、アルミ鉱物の飽和指数を調べて、沈殿可能性のある鉱物種をリストアップする。

次に、それぞれの pH で得られた溶液を固体のコランダムから分離して溶液部のみで、上記の計算で求めた鉱物種の沈殿を考慮した熱力学平衡計算を行って沈殿する成分の量と沈殿した後の溶液の pH や Al 濃度の変化を評価する。

2) 計算結果

表 2.3.5-1 に計算結果を示す。 α -アルミナを溶解した溶液においては、水酸化物鉱物のベーマイト (AlO(OH))、ダイアスポア (AlO(OH))、ギブサイト (Al(OH)₃) の飽和指数が高くなった。また、これらの沈殿生成を考慮した計算結果から、水酸化物の一種であるダイアスポアが固相種となる可能性が示された。コランダムは熱力学的には水酸化物鉱物の二次鉱物に変化するとみられ、Al は溶出して流出するのではなく、二次鉱物としての水酸化物に変化していき、その場にとどまる可能性が高いと考えられる。

表 2.3.5-1 アルミナ関連の二次鉱物の熱力学安定性の計算

計算条件	pH	溶解濃度	沈殿量 mol/L			飽和指数			
		Al(mol/L)	Boemite	Diaspore	Gibbsite	Corundum	Boehmite	Diaspore	Gibbsite
A	8.0	1.39E-05	-	-	-	0.00	1.25	2.95	1.54
	9.0	1.40E-04	-	-	-	0.00	1.25	2.95	1.54
	10.0	1.44E-03	-	-	-	0.00	1.25	2.95	1.54
	11.0	1.56E-02	-	-	-	0.00	1.25	2.95	1.53
	12.0	1.85E-01	-	-	-	0.00	1.25	2.95	1.53
	12.5	6.34E-01	-	-	-	0.00	1.24	2.95	1.52
	13.0	1.96E+00	-	-	-	0.00	1.23	2.94	1.49
B	9.2	2.22E-07	0	1.37E-05	0	-5.91	-1.71	0.00	-1.42
	10.2	2.24E-06	0	1.37E-04	0	-5.91	-1.71	0.00	-1.42
	11.2	2.31E-05	0	1.41E-03	0	-5.91	-1.71	0.00	-1.42
	12.2	2.49E-04	0	1.53E-02	0	-5.91	-1.71	0.00	-1.42
	13.1	2.87E-03	0	1.82E-01	0	-5.90	-1.71	0.00	-1.42
	13.6	9.35E-03	0	6.14E-01	0	-5.90	-1.71	0.00	-1.43
	14.1	2.62E-02	0	1.83E+00	0	-5.87	-1.71	0.00	-1.45

計算条件：A: pHを変えてコランダムを溶解させた過飽和溶液（沈殿は生成させない計算）

B:Aの計算で得られた過飽和溶液から沈殿する鉱物を調べる計算

2.4 まとめ

ヨウ素閉じ込め性を確実にするため、緻密化とともに α -アルミナ結晶粒径を制御する HIP 処理条件とアルミナ混合効果について検証を行った。その結果、HIP 処理温度 1300°Cで空隙率低減効果は飽和し、 α -アルミナ結晶粒径の粗大化は HIP 処理温度 1300°C以上に高めることで得られることがわかった。しかしながら、廃銀吸着材起因とみられる扁平な結晶粒子になる異方成長が認められ、温度を上げるだけでは十分なヨウ素閉じ込め性をもたらさない可能性が示された。

また、廃銀吸着材のみで HIP 処理をすると、緻密化固化体において表面の開気孔が減少し、細孔径も小さくなるが判明している。しかし、高濃度 HS 溶液での浸漬試験においてヨウ素放出抑制の効果は十分ではなく、空隙率の大きな旧固化体と同程度であった。これは、約 20%程度の AgI が含まれる廃銀吸着材によってアルミナマトリクスによって完全に閉じ込められず、溶液に触れた AgI が Ag_2S に変化して体積減少に伴い発現した空隙によって新たな水の浸入路ができるためと考えられた。

このように α -アルミナ結晶粒を大きくし、AgI を十分に取り囲める環境を作るというコンセプトから、廃銀吸着材に焼結性の高い α -アルミナ試薬を添加する方法が有効と考えられた。

一方、上記は高濃度 HS 溶液の浸漬試験時に得られる現象であり、低濃度 HS 環境と想定される通常の地下水環境では、旧固化体（空隙率 10~15%）であっても十分にヨウ素放出は抑制されると考えられた。

そこで、廃銀吸着材に α -アルミナ試薬を添加して、AgI 量を 2wt%程度としたアルミナ混合固化体を作製した。アルミナ混合固化体は、空隙率が 3%程度となり、浸漬試験においてもヨウ素の規格化浸出率はさらに低下し、よりヨウ素の閉じ込め性が向上したことが分かった。このとき、Al の規格化浸出率も以前のもと比べて低下した。これは、 α -アルミナの結晶粒界の状態が影響していると考えられた。

しかし、上記は高濃度 HS 溶液の浸漬試験時に得られる現象であり、低濃度 HS 環境と想定される通常の地下水環境[1]では、旧固化体（空隙率 10~15%）であっても十分にヨウ素放出は抑制されると考えられた。

今後の課題としては、溶解速度の温度依存性評価および固相の詳細分析等から反応の機構を確証するとともに、その反応機構が超長期にわたって継続すること確認することが必要である。また、実際の超長期の処分環境を考えた場合、その環境は時間とともに大きく変化する可能性もあるため、様々な環境条件（温度、pH/Eh、HS 濃度、他の還元種の影響等）における溶解挙動の体系的な評価も必要である。

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 (2006).
- [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] (公財)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 (2012).
- [5] (公財)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 (2011).
- [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 (2009).
- [7] (公財)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 (2010).
- [8] (財)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 20 年 3 月 (2008).
- [9] (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター,「平成 25 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 26 年 3 月 (2014).
- [10] (公財)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 (2013).
- [11] S. A. Carroll-Webb and J.V. Walther, A Surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rates., *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, pp.2609-2023, (1988).
- [12] Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J., Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, p.497 (2013).

第3章 BPI ガラス固化技術

3.1 諸 言

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。本技術の特徴は、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と考えられる。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 26 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。

- (1) BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討
- (2) BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の検討
- (3) BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルの検討

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 $\text{BiPbO}_2\text{NO}_3$ [13],[14],[15],[16] (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°C) する技術である。BPI ガラス固化プロセスの概要は、図 3.2.1-1 に示すとおりである。

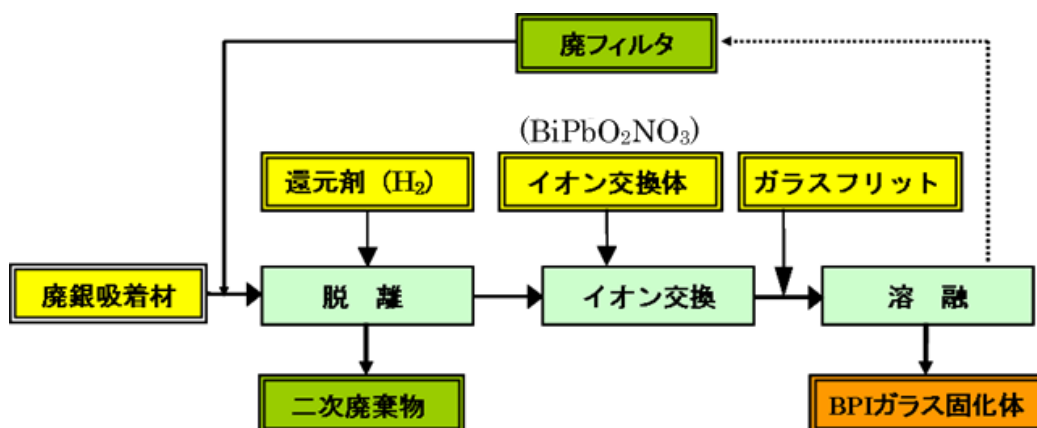
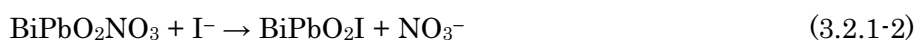


図 3.2.1-1 BPI ガラス固化プロセス技術の概要

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°C , 10h で合成可能) できる陰イオン交換体であり、反応式(3.2.1-1)で示される。

さらに BPN を NaI 溶液に添加し、pH 調整して 90°C で 24h 加熱すれば、 BiPbO_2I (以下、「BPI」という) が反応式(3.2.1-2)のように合成できる。



BPI の結晶構造は図 3.2.1-2 に示すとおりであり、天然鉱物ペライト (Perite ; BiPbO_2Cl) 等と結晶構造が類似して化学的に安定している。

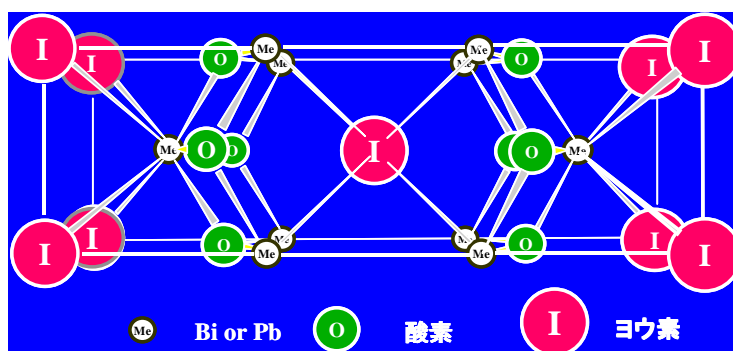


図 3.2.1-2 BiPbO_2I (BPI) の結晶構造

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、長期間にわたりヨウ素 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、PbO-B₂O₃-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 3.2.1-1（図 3.2.1-3 における赤ポイントに相当）及び表 3.2.1-2 に示すとおりである。

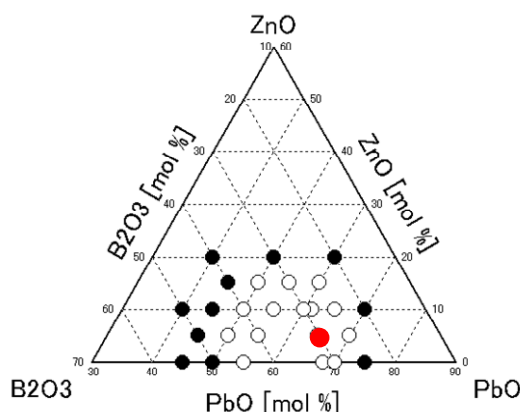


図3.2.1-3 対象とした低溶融鉛ガラスの基本組成

表3.2.1-1 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3.2.1-2 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を表 3.2.1-3、図 3.2.1-4 及び表 3.2.1-4 に示す。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中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、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3.2.1-3 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)

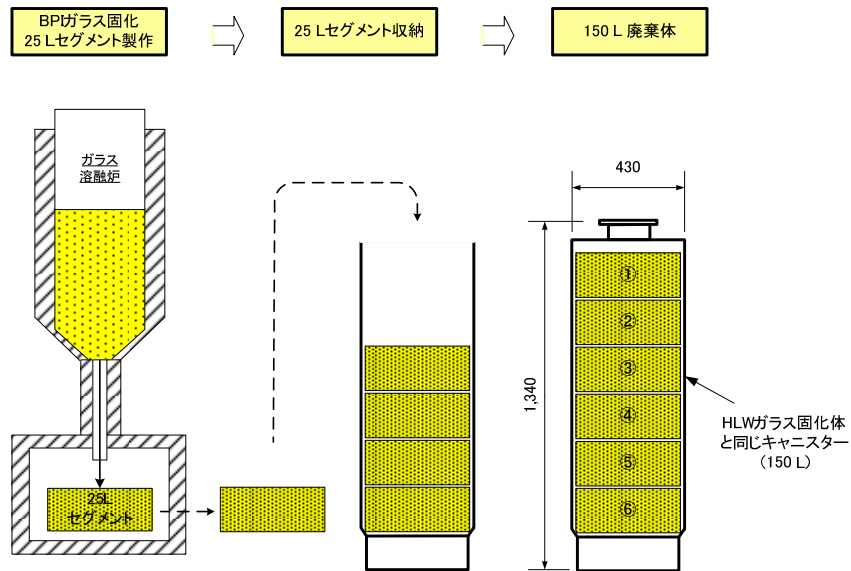


図 3.2.1-4 BPI ガラス固化体の概念

表3.2.1-4 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)

3.3 平成 26 年度の実施内容

本年度は、BPI ガラス固化体の化学構造モデルの精度向上を図り、固化体溶解モデルへの反映方法を検討する。そのため、BPI ガラス固化体の化学構造の検討、実用的なガラス原料を用いた場合の固化ガラスの物性調査、表面変質層のキャラクタリゼーション等を含めた BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の検討、モンテカルロ (Monte Carlo ; MC) シミュレーションや地球化学モデルの組み合わせも考慮した BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルを検討する。

3.3.1 BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討

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。そのための基礎データとして、ガラスの構造や物理・化学的な特性に関する理解が不可欠である。

ガラスの構造に関しては、高レベルガラス固化体 (ホウケイ酸ガラス) に対して分子動力学法等のナノスケールモデルによる解析が試みられ、将来的にはガラスの溶解等の挙動解明やモデル化への発展が期待されている。

BPI ガラスの構造の把握・解析のために、平成 24 年度までに、構成元素であるホウ素、鉛、酸素、ヨウ素、亜鉛、ビスマスについて、BPI ガラスや類似の鉛含有ガラスを対象として XRD、NMR、XPS、XAFS 及び中性子回折等の分析を実施した。また、それらの分析結果を反映することで、2 成分ガラスや 3 成分ガラス、BPI ガラスにおける主要なヨウ素の結合状態をリバースモンテカルロ (Reverse Monte Carlo ; RMC) 法によって提示した。平成 25 年度[12]は、引き続き、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するとともに、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。また、その原子間ポテンシャルの妥当性について、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結果、いずれも分子動力学 (Molecular Dynamics ; 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。このため、原子間ポテンシャルの利用の可能性が認められた。さらに、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。

平成 26 年度は、平成 22 年度[9]に実施した BiZnBO 系ガラスの中性子線回折結果を利用した RMC 計算からこれらのガラスの構造モデルを提示し、Bi の配位構造に関する知見を得る。また、BPI ガラス固化体における少量成分 (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。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。

3.3.2 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および 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。特に、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な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、ガラスの可溶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。また、ガラスの割れへの影響や、ガラスの溶解挙動に関する検討を行っている。これらの検討結果から、特に、ガラスの溶解やヨウ素放出に対してガラス表面の変質層が重要な役割を果たすと考えられ、その詳細な機能や特性を把握する試験に一部着手している。

平成 25 年度[12]は、ベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス固化体の表面 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 hidrocerussite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) 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。また、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。さらに、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、実用化に向けたガラス原材料に関する検討として、平成 25 年度は工業用鉛ガラス原料として Pb_3O_4 を鉛原料として小型の BPI ガラスを作製し、主要元素について短期の浸出挙動を確認した。

平成 26 年度は、上記を踏まえ、長期浸漬試験を継続するとともに、多様な環境条件における浸漬試験として、浸漬液中に炭酸イオンを添加した BPI ガラス固化体の浸漬試験を継続し、地下環境における代表的な還元物質の影響について試験評価を開始する。また、固相分析による変質層の形成やキャラクタリゼーションについて地球化学計算との比較検討を行う。さらに、実用化に向けたガラス原材料に関する検討として、工業用鉛ガラス原料として Pb_3O_4 を鉛原料として作製した小型の BPI ガラスについて、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を実施する。

3.3.3 BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルの検討

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、浸漬試験およ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が提示された。一方、微視的スケールによるアプローチとして、MCシミュレーションによる表面変質層の形成過程の再現が試みられ、結合エネルギーや溶解度等のパラメータに対する感度を把握した。

平成25年度[12]は、MCシミュレーションを高度化するため、RMC法等の構造解析結果を初期配置として取り込むことを検討するとともに、乖離・再結合アルゴリズムを改良し、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ることを確認した。

平成26年度は、MCシミュレーションを高度化するため、RMC法等の構造解析結果を初期配置として取り込むことを継続検討する。また、昨年度までは、BPIガラス固化体成分のうち、鉛とホウ素を検討対象としてきたが、これにヨウ素及び亜鉛等を追加し、ヨウ素の浸出挙動の再現を試みる。以上をふまえ、長期性能評価モデルの構築に向けて、MCシミュレーションと人工バリア環境状態の変遷を考慮した地球化学モデルとの組合せについて検討する。また、反応移動モデルの有効性について調査検討するとともに、変質層中の水分子及び溶出したガラス成分の拡散、変質層中の溶解・沈殿反応及びガラスの健全層界面での健全層の変質について簡易モデルを作成し、MCシミュレーション結果及び浸出試験結果等と比較し、改良すべき点等を抽出する。

3.4 BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討

3.4.1 Bi 系ガラスのリバースモンテカルロシミュレーションのモデル化

BPI ガラス固化体の少量成分である Bi 及び Zn の配位環境を回折実験に基づいて明らかにすることを目的として、J-PARC/MLF BL20 (iMATERIA) の 2010B 期実験において、 Bi_2O_3 -ZnO- B_2O_3 系ガラス①～⑤に対する中性子全散乱実験を実施した。また、2010A 期実験の再現性確認のため、Pb 系の 2 成分、3 成分ガラス及び BPI ガラス固化体 (⑥～⑧) についても同条件で測定を実施した。

本年度は、これらの全散乱強度の解析及びデータ処理を実施し、中性子構造因子 $S(Q)$ を導出した。

- ① $70\text{B}_2\text{O}_3$ - $20\text{Bi}_2\text{O}_3$ - 10ZnO
- ② $30\text{B}_2\text{O}_3$ - $60\text{Bi}_2\text{O}_3$ - 10ZnO
- ③ $30\text{B}_2\text{O}_3$ - $20\text{Bi}_2\text{O}_3$ - 50ZnO
- ④ $50\text{B}_2\text{O}_3$ - 50ZnO
- ⑤ $50\text{B}_2\text{O}_3$ - $50\text{Bi}_2\text{O}_3$
- ⑥ $33\text{B}_2\text{O}_3$ - 67PbO
- ⑦ $30\text{B}_2\text{O}_3$ - 65PbO - 6ZnO
- ⑧ BPI ガラス固化体

Bi 系 2 成分ガラス⑤及び Pb 系 2 成分ガラス⑥の中性子構造因子 $S(Q)$ を図 3.4.1-1 に示す。図中において、前者の $S(Q)$ を赤線、後者の $S(Q)$ を青点で示した。

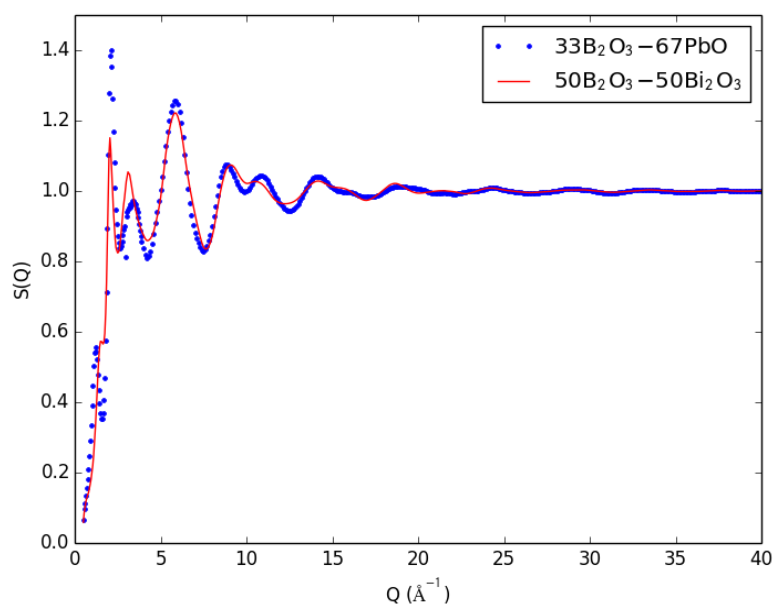


図 3.4.1-1 Pb系及びBi系の2成分ガラスの中性子構造因子

両者のガラスは Pb あるいは Bi と B との比が等しいことから、Pb-Pb、Bi-Bi、Pb-B 及び Bi-B

といった陽イオン相関に関して一定の類似性が示唆されるが、図 3.4.1-1 に示した中性子実験の結果に基づいて Pb と Bi の構造的な差異を読み取ることができる。Bi の配位環境や酸素充填に着目してガラス①～⑤の構造解析とガラス構造モデル構築を進めることにより、Bi のガラス構造における役割を Pb のそれと区別すること可能であり、少量 Bi 成分を含む BPI ガラス固化体において、より詳細な化学構造の解明に迫るものと考えられる。

J-PARC 実験による中性子構造因子と SPring-8 放射光実験による X 線構造因子とを合わせて利用することにより、重元素及び軽元素の双方に関する構造情報を利用できることになる。来年度は、RMC シミュレーション計算を実施することにより、従来と比較して構造再現の精度を高めた 3 次元構造モデルの構築を目指す。

3.4.2 BPI ガラス固化体の微視的構造の再現に関する検討

平成 25 年度は、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する DFT 計算から Pb-O 及び B-O 等の原子間ポテンシャルを導出し、2 成分ガラスの RMC 構造モデルの最適化に適用した。BPI ガラス固化体においては、特に、ガラス中のヨウ素の結合状態や動力学的な挙動が注目されることから、その原子間ポテンシャルの導出が必要とされる。

本年度は、3 成分ガラスおよび BPI ガラス固化体に対して同様の構造シミュレーションを実施することを目的として、Zn-O、Bi-O、Pb-I 等の BPI ガラス固化体の少量成分を含めた原子間ポテンシャルの導出を目指し、各種結晶の変形に伴う DFT エネルギー計算を実施した。

(1) Zn-O 原子間ポテンシャルの導出

立方晶及び六方晶 ZnO 結晶（それぞれ c-ZnO、h-ZnO）の各種変形様式（Zn-O 伸縮、O-Zn-O 変角を含む）に対してそれぞれ DFT エネルギー計算を実施し、Zn-O 結合距離の変化に伴う全エネルギー曲線を得た。また、静電項及び Buckingham 型の関数からなる原子間ポテンシャルを適用して、Zn-O に関する原子間ポテンシャルパラメータ A_{ij} 、 ρ_{ij} 、 C_{ij} を決定した。ここで、O-O 原子対に関わるパラメータに関しては、2 成分ガラスの原子間ポテンシャルと整合させる必要があることから、平成 25 年度に導出した値を採用し、Zn に関与する新たなパラメータのみを最適化して決定した。Zn-O 原子間ポテンシャルパラメータを表 3.4.2-1 に示す。

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6} \quad (3.4.2-1)$$

(i, j : ペアをとる原子の種類)

表 3.4.2-1 Zn-O 原子間ポテンシャルパラメータ

Atomic pair	A_{ij} (eV)	ρ_{ij} (Å)	C_{ij} (eVÅ ⁶)
O core O core	4819.61391*	0.288859*	200.6765*
O core Zn core	37895.720	0.167964	$0.17805537 \times 10^{-3}$
Zn core Zn core	11872.013	0.273306	$0.11700218 \times 10^{-3}$

(*印は平成 25 年度導出済み)

また、これらの原子間ポテンシャルパラメータを使用して DFT 計算によるエネルギーの再現性を図 3.4.2-1 に示す。同図において、黒点は DFT 計算値であり、実線は(3.4.2-1)式と表 3.4.2-1 のパラメータによる原子間ポテンシャルモデルである。

結晶の変形に伴うエネルギー変化が良く表式化されていることから、2 成分ガラス組成に ZnO を加えた 3 成分ガラスにおけるエネルギー観点での評価及び分子動力学シミュレーションに適用することが可能であると考えられる。

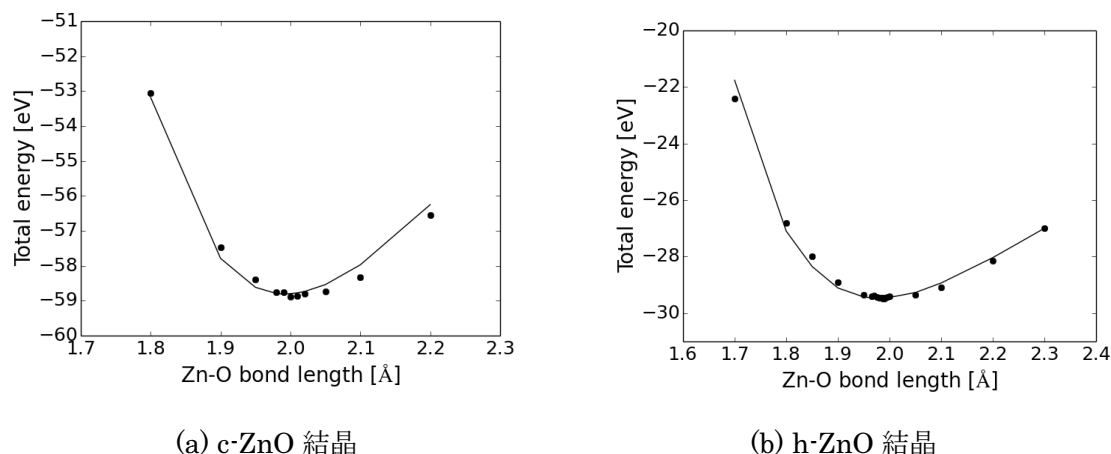


図 3.4.2-1 c-ZnO及びh-ZnO結晶の変形に伴うエネルギー変化

(2) Pb-I 原子間ポテンシャルの導出：

PbI₂ 結晶（構造（空間群）：*P3m1*, R.S. Mitchell, *Z. Kristallogr.* 111, 372-384 (1959)）の Pb-I 伸縮を伴う変形に対して DFT エネルギー計算を実施し、Pb-I 結合距離の変化に伴う全エネルギー曲線を得た。また、Zn-O 原子間ポテンシャルの導出と同様に静電項及び Buckingham 型の関数からなる原子間ポテンシャル式(1)中のパラメータ A_{ij} 、 ρ_{ij} 、 C_{ij} を最適化した。Pb-I 原子間ポテンシャルパラメータを表 3.4.2-2 に示す。

表 3.4.2-2 Pb-I原子間ポテンシャルパラメータ

Atomic pair	A_{ij} (eV)	ρ_{ij} (Å)	C_{ij} (eVÅ ⁶)
Pb core Pb core	9300.1712*	0.330184*	0.0000000*
I core Pb core	2230876.5	0.198825	$0.17800696 \times 10^{-3}$
I core Pb shell	30252.260	0.230332	140.05804
Pb shell Pb shell	23435.824*	0.284823*	0.10000000*
I core I core	417213.95	0.226003	$0.11700081 \times 10^{-3}$

Atom	charge
Pb core	2.227
Pb shell	-1.000
I core	-0.6135

(*印は平成 25 年度導出済み)

また、これらの原子間ポテンシャルパラメータを使用して DFT 計算によるエネルギーの再現性を図 3.4.2-2 に示す。同図において、黒点は DFT 計算値であり、実線は(1)式と表 3.4.2-1 のパラメータによる原子間ポテンシャルモデルである。

現時点では表 3.4.2-1 のパラメータではポテンシャルエネルギー曲線を十分に再現しているとは言えないことから、Pb-I 原子間ポテンシャルの導出には、PbI₂ 結晶に他の変形様式を利用し、I へのシェルモデルの適用等の工夫を加えた上で、さらなる原子間ポテンシャルパラメータ最適化が必要である。

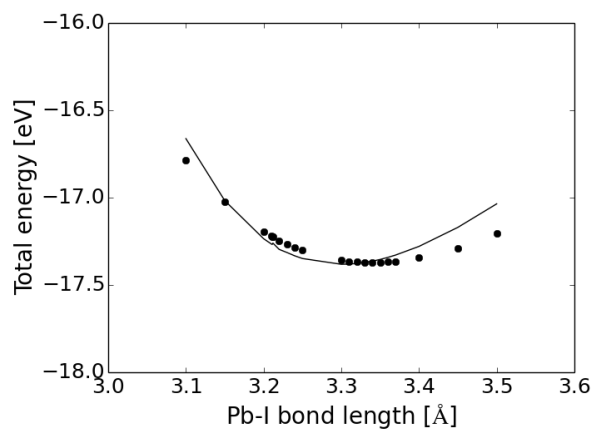


図 3.4.2-2 PbI₂結晶の変形に伴うエネルギー変化

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 25 年度は、ベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス固化体の表面 50~100µm 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。また、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。さらに、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。

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26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が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した。また、模擬海水中および炭酸イオンを添加したベントナイト平衡水中に浸漬したでサンプルを使用し、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した。さらに、X線CTによるin-situの表面観察を継続した。

(1)炭酸イオン濃度依存性確認試験

昨年度から開始した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継続した。今年度は、120日、200日及び400日のデータを取得した。

1)試験条件及び手順

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 ベントナイト平衡水+NaHCO ₃ 0.01M 添加 ② 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		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 ②液相化学成分 (I, B, Pb, Zn, Bi, Fe, pH*, Eh*, IC (無機炭素))

* : 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。

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。

2) 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 400 日までの規格化浸出量及び浸出率の結果を表 3.5.1-3 と表 3.5.1-4 に示す。また、 NaHCO_3 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 3.5.1-1 に、規格化浸出率の経時変化を図 3.5.1-2 に示す。 NaHCO_3 0.1M を添加したベントナイト平衡水中と模擬海水 ($0.55\text{M NaCl}+0.05\text{M NaHCO}_3$) 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。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 (図 3.5.1-1 参照) が、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 3.5.1-3 参照) となった。

初期炭酸イオン濃度と浸漬後 200 日及び 400 日におけるホウ素浸出量の関係を図 3.5.1-5 及び図 3.5.1-6 に、浸漬後 200 日及び 400 日におけるヨウ素浸出量の関係を図 3.5.1-7 と、図 3.5.1-8 に示す。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。この傾向は、平成 25 年度の結果 (60 日浸漬後の結果) と整合的である。

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規格化浸出量及び規格化浸出率の結果を図 3.5.1-9 及び図 3.5.1-10 に示す。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 3.5.1-11 に示すとおりである。いずれの浸漬液中においても、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 3.5.1-12 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 を添加した場合には、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 3.5.1-13 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 3.5.1-14 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 / $g \cdot m^{-2}$	
		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
	122	2.3E+01	2.0E+02
	200	3.5E+01	2.5E+02
	404	6.1E+01	4.0E+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
	122	1.9E+01	1.8E+02
	200	3.1E+01	2.3E+02
	404	5.7E+01	3.8E+02
鉛	14	1.4E-02	1.3E-01
	31	6.1E-02	3.3E-01
	60	ND(1.3E-02)	1.7E-01
	122	ND(1.3E-02)	1.0E-01
	200	1.3E-02	2.9E-01
	404	1.4E-02	1.4E-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
	122	ND(2.9E-01)	8.3E-01
	200	3.3E-01	1.6E+00
	404	ND(2.9E-01)	7.3E-01
亜鉛	14	6.7E-01	3.0E+00
	31	6.6E-01	3.8E+00
	60	ND(5.4E-01)	2.6E+00
	122	ND(5.5E-01)	1.5E+00
	200	ND(5.5E-01)	1.1E+00
	404	8.6E-01	7.4E-01

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
	122	1.9E-01	1.6E+00
	200	1.7E-01	1.3E+00
	404	1.5E-01	9.9E-01
ヨウ素	14	2.9E-01	2.2E+00
	31	3.1E-01	2.7E+00
	60	1.9E-01	1.7E+00
	122	1.6E-01	1.4E+00
	200	1.6E-01	1.1E+00
	404	1.4E-01	9.4E-01
鉛	14	1.0E-03	9.3E-03
	31	2.0E-03	1.1E-02
	60	ND(2.1E-04)	2.8E-03
	122	ND(1.0E-04)	8.5E-04
	200	6.4E-05	1.5E-03
	404	3.4E-05	3.4E-04
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
	122	ND(2.4E-03)	6.8E-03
	200	1.7E-03	8.1E-03
	404	ND(<7.2E-04)	1.8E-03
亜鉛	14	4.8E-02	2.1E-01
	31	2.1E-02	1.2E-01
	60	ND(9.1E-03)	4.3E-02
	122	ND(4.5E-03)	1.2E-02
	200	ND(2.7E-03)	5.6E-03
	404	2.1E-03	1.8E-03

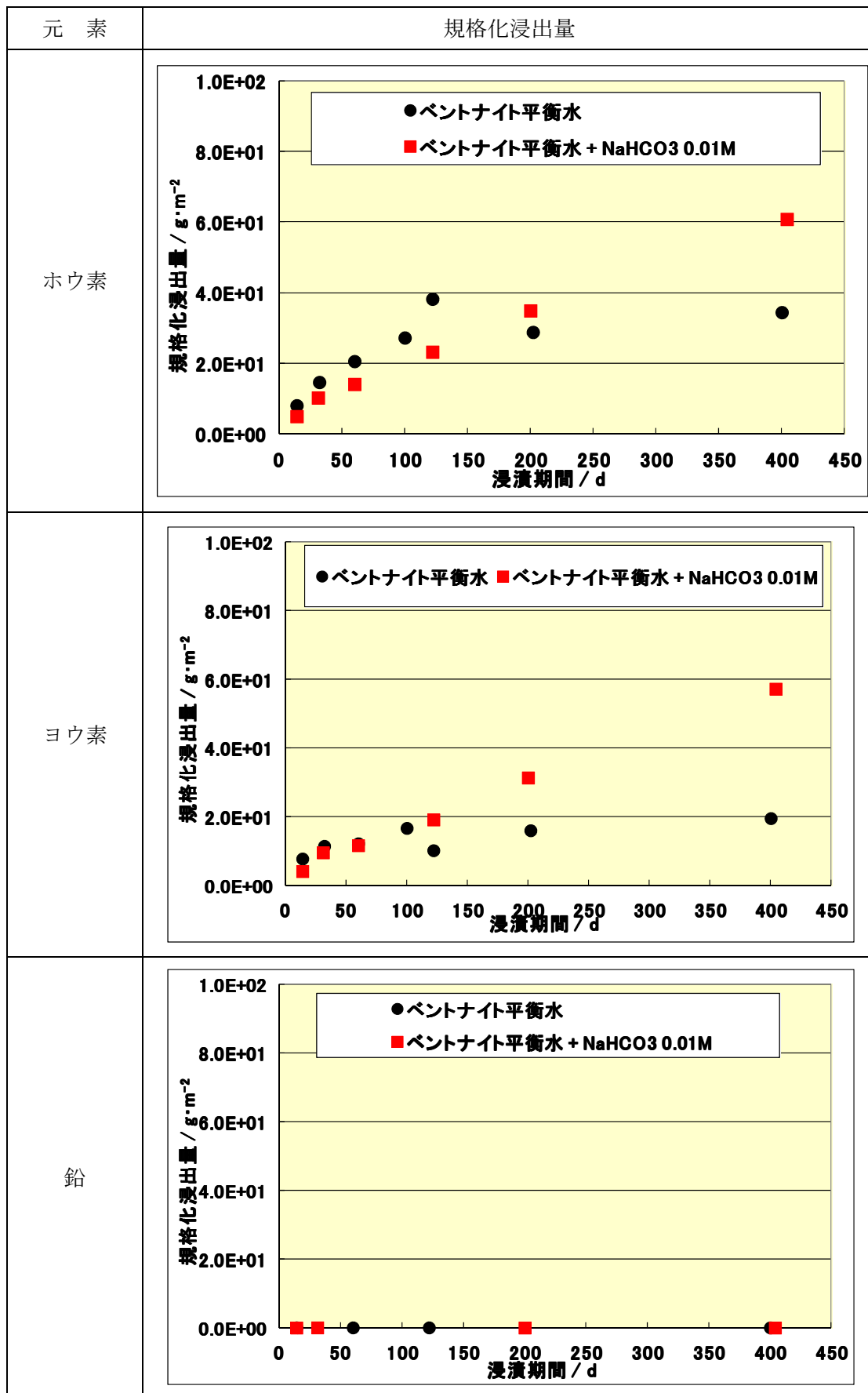


図 3.5.1-1 0.01M NaHCO₃を添加したベントナイト平衡水中での規格化浸出量

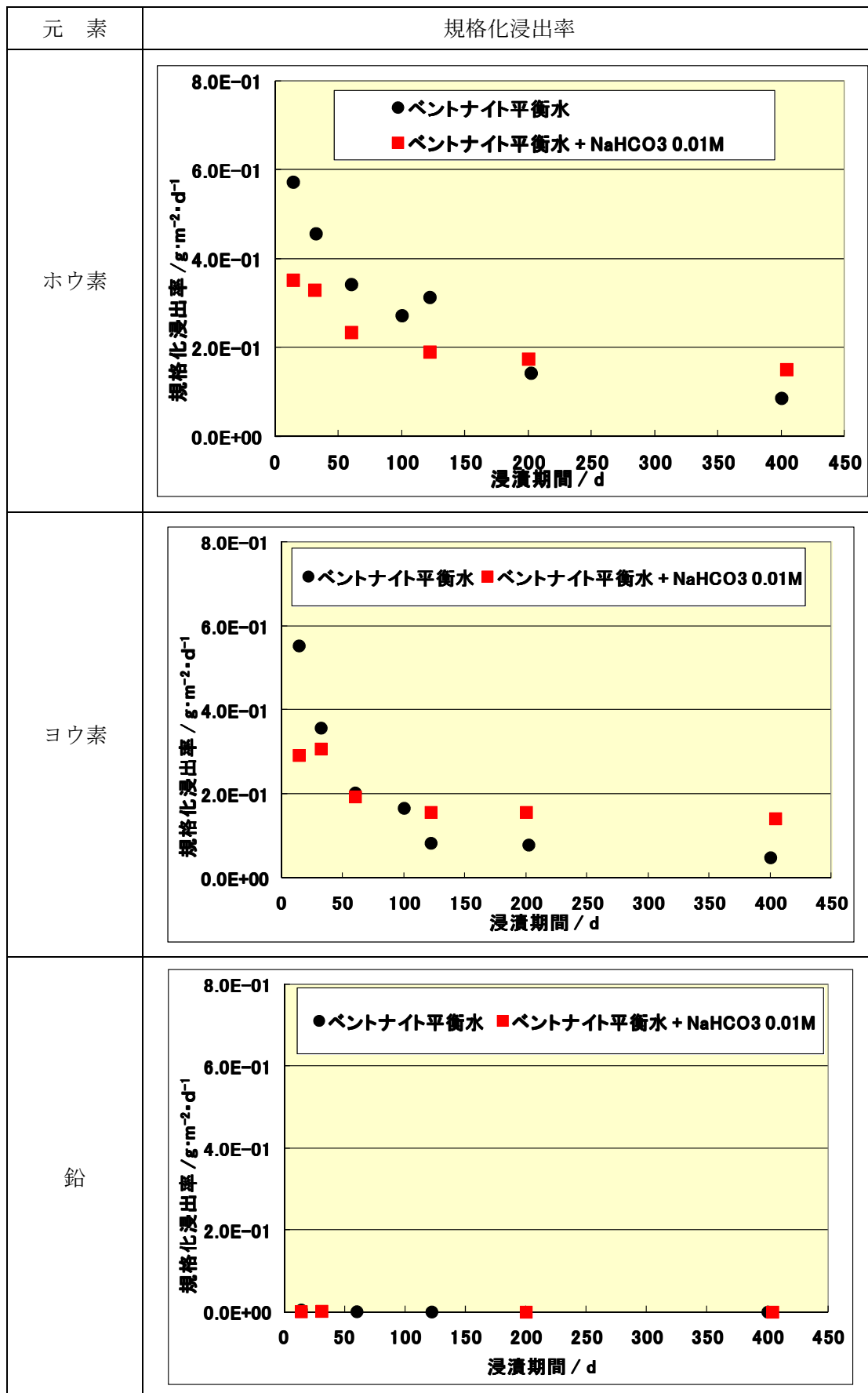


図 3.5.1-2 0.01M NaHCO₃を添加したベントナイト平衡水中での規格化浸出率

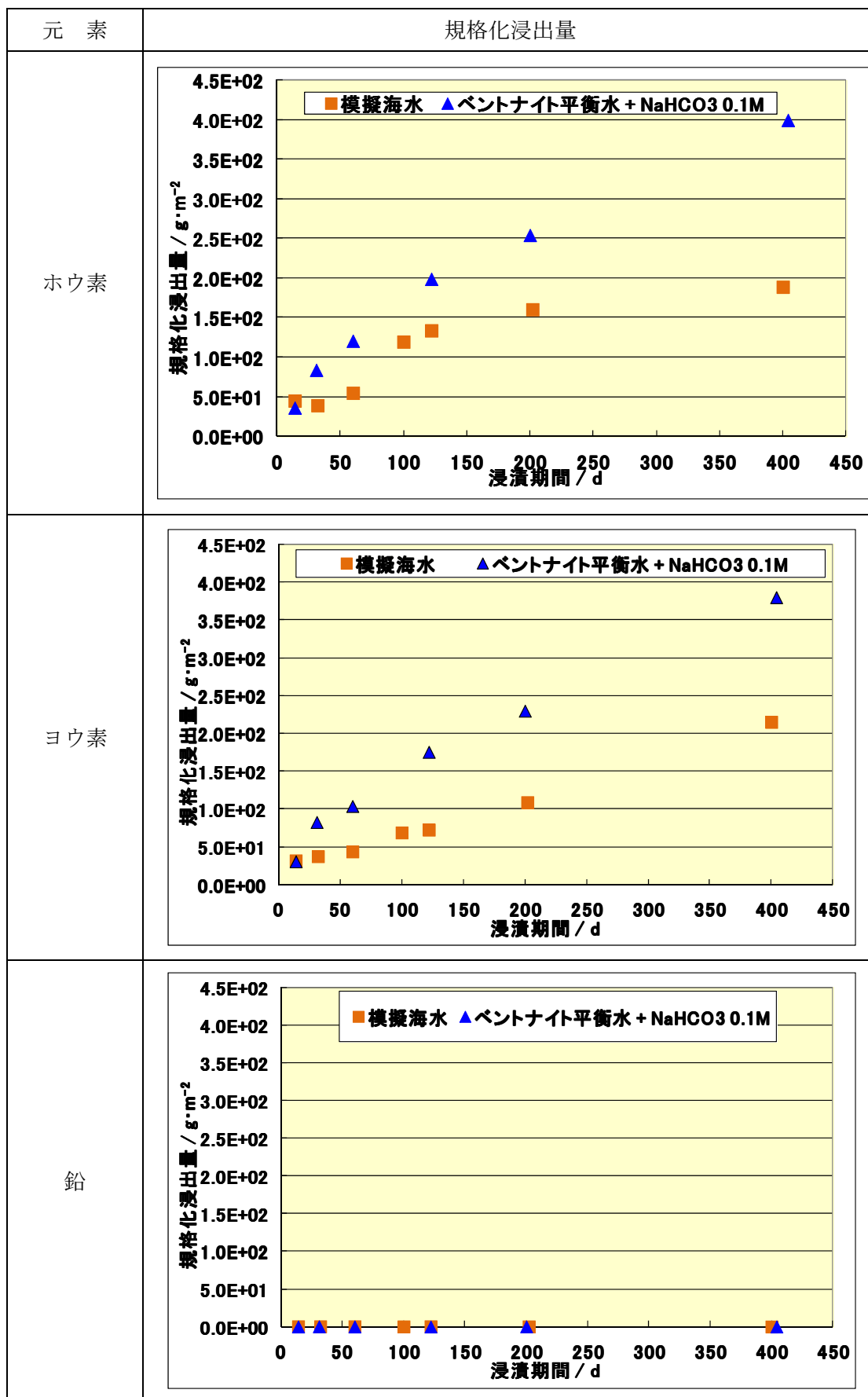


図 3.5.1-3 0.1M NaHCO₃を添加したベントナイト平衡水中での規格化浸出量

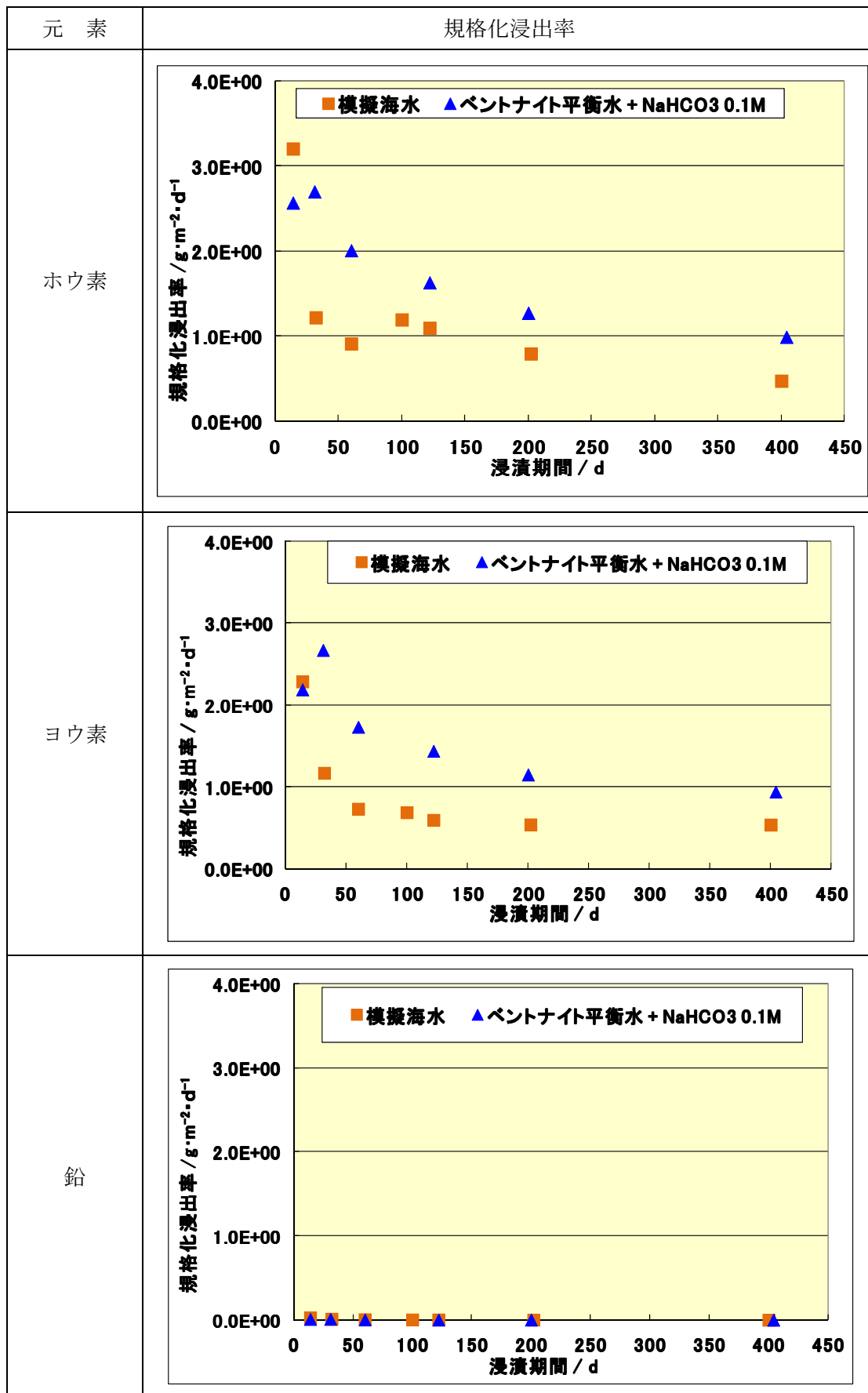


図 3.5.1-4 0.1M NaHCO_3 を添加したベントナイト平衡水中での規格化浸出率

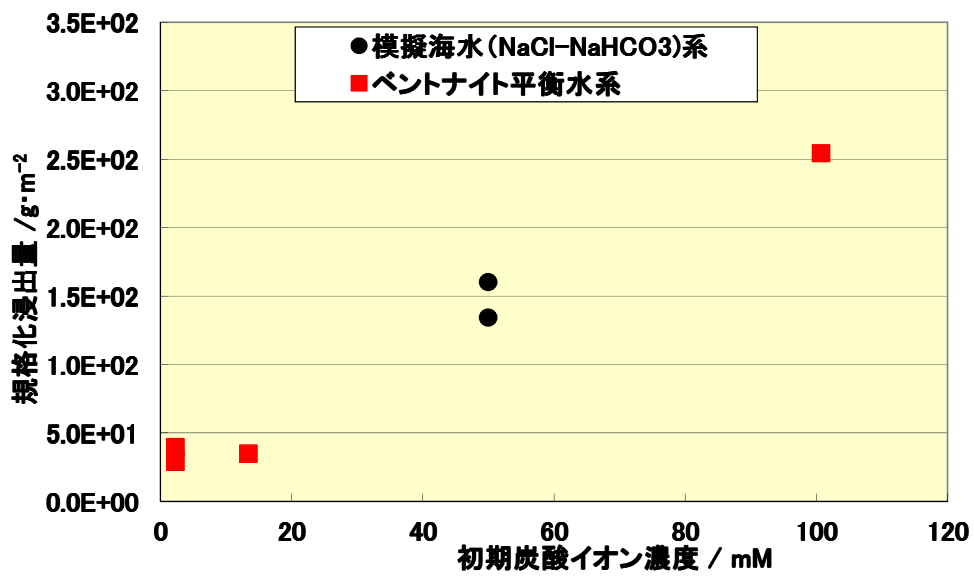


図 3.5.1-5 初期炭酸イオン濃度とホウ素浸出率の関係(200日)

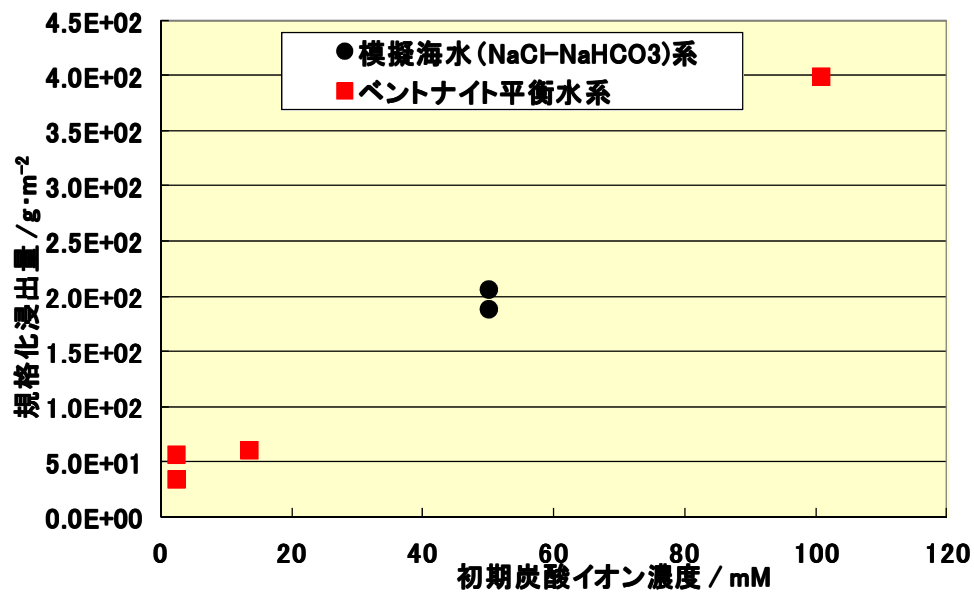


図 3.5.1-6 初期炭酸イオン濃度とホウ素浸出率の関係(400日)

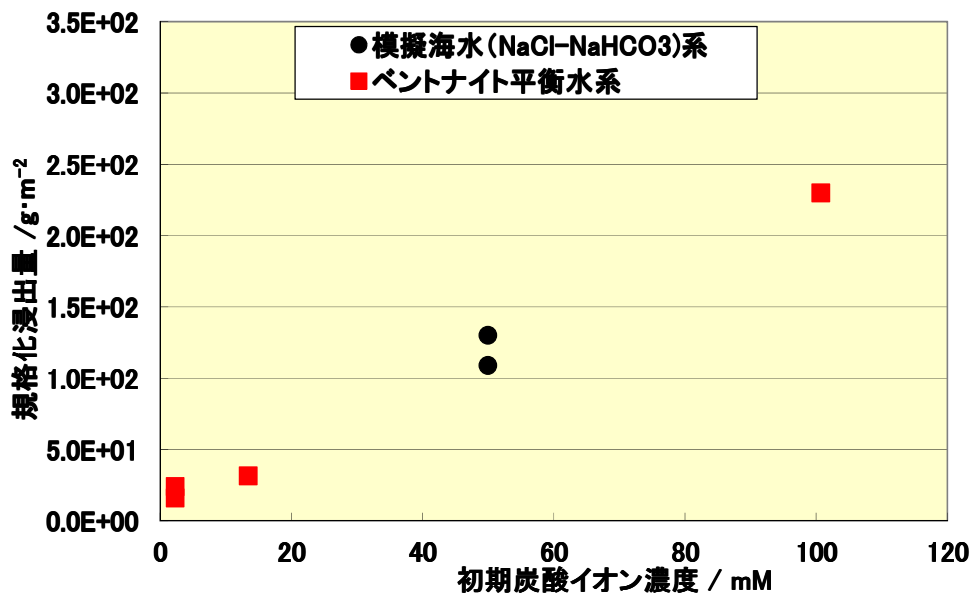


図 3.5.1-7 初期炭酸イオン濃度とヨウ素浸出率の関係(200日)

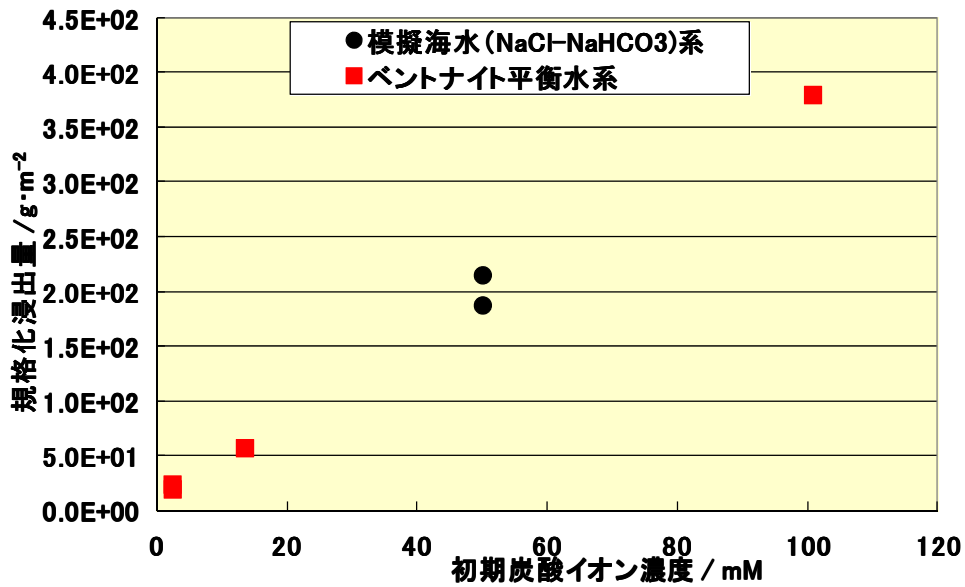


図 3.5.1-8 初期炭酸イオン濃度とヨウ素浸出率の関係(400日)

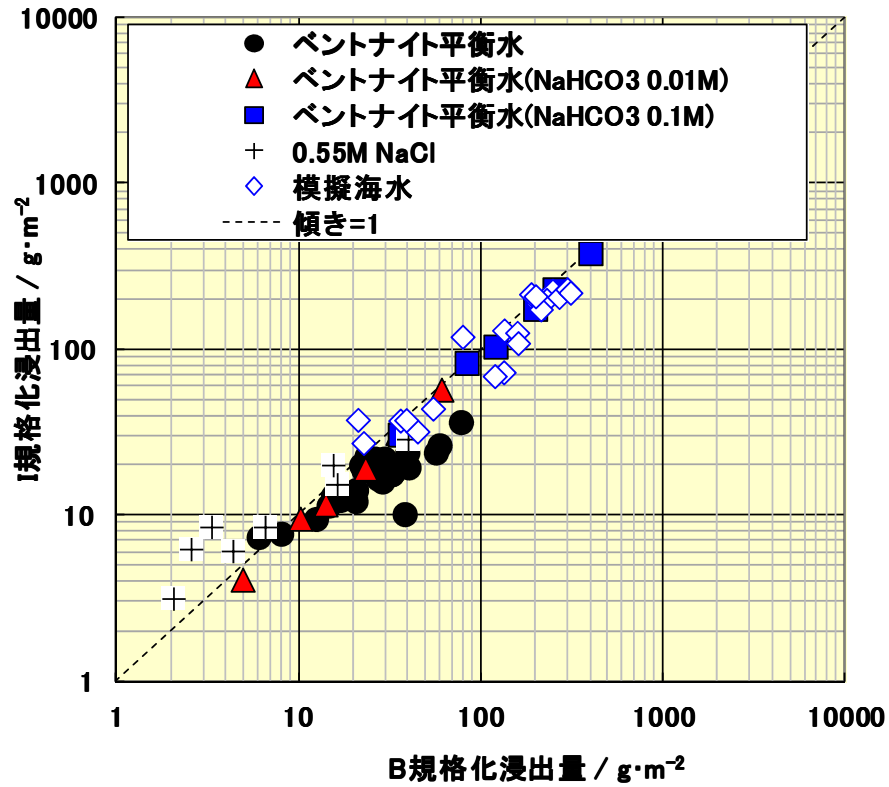


図 3.5.1-9 炭酸イオン影響試験結果（ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較）

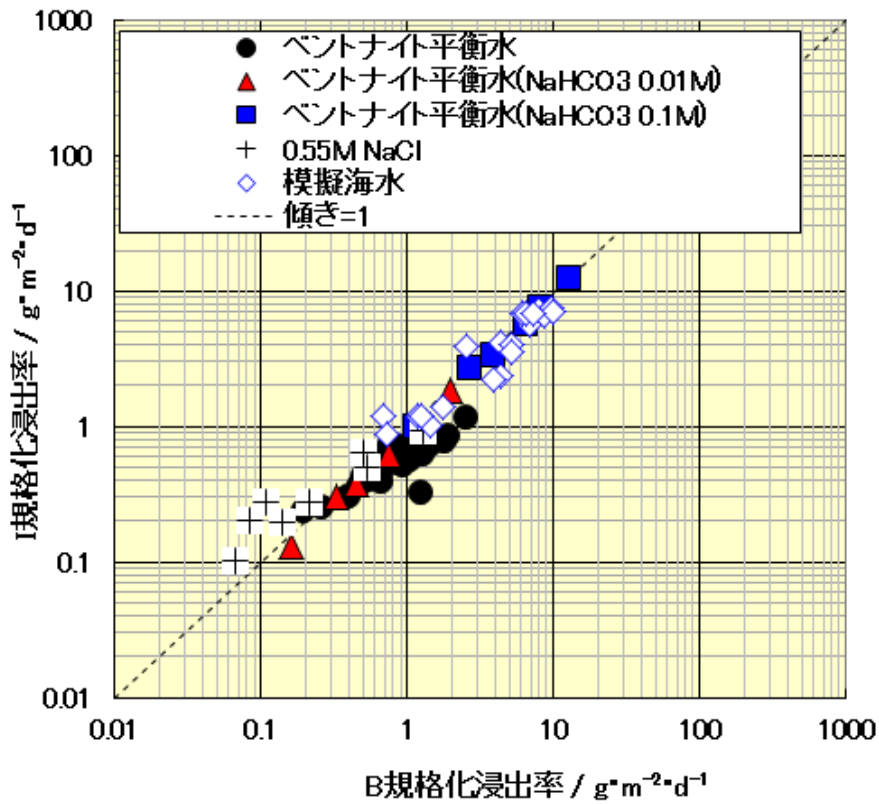


図 3.5.1-10 炭酸イオン影響試験結果（ホウ素とヨウ素の規格化浸出率の比較）

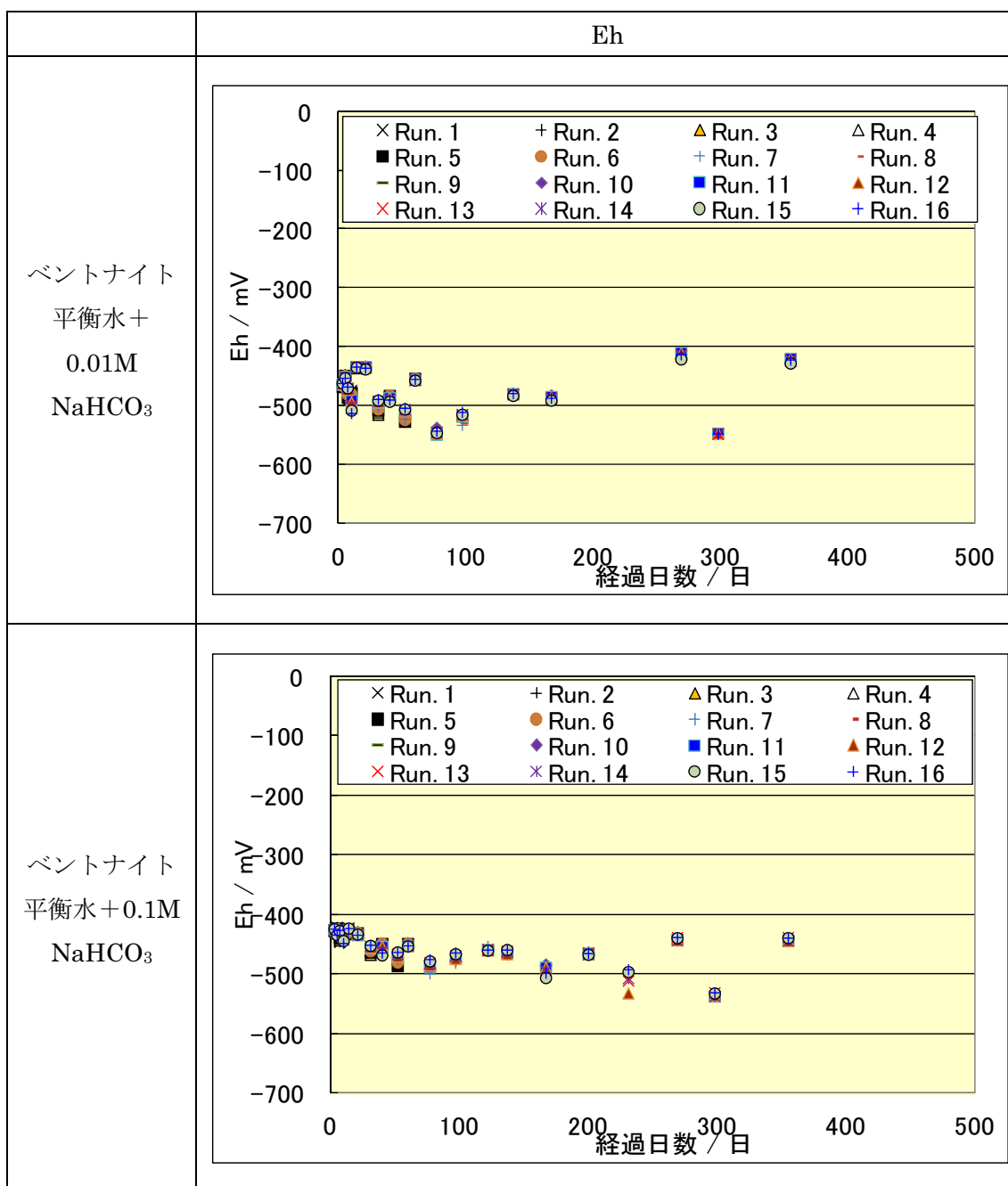


図 3.5.1-11 NaHCO₃を添加したベントナイト平衡水中におけるEh変化

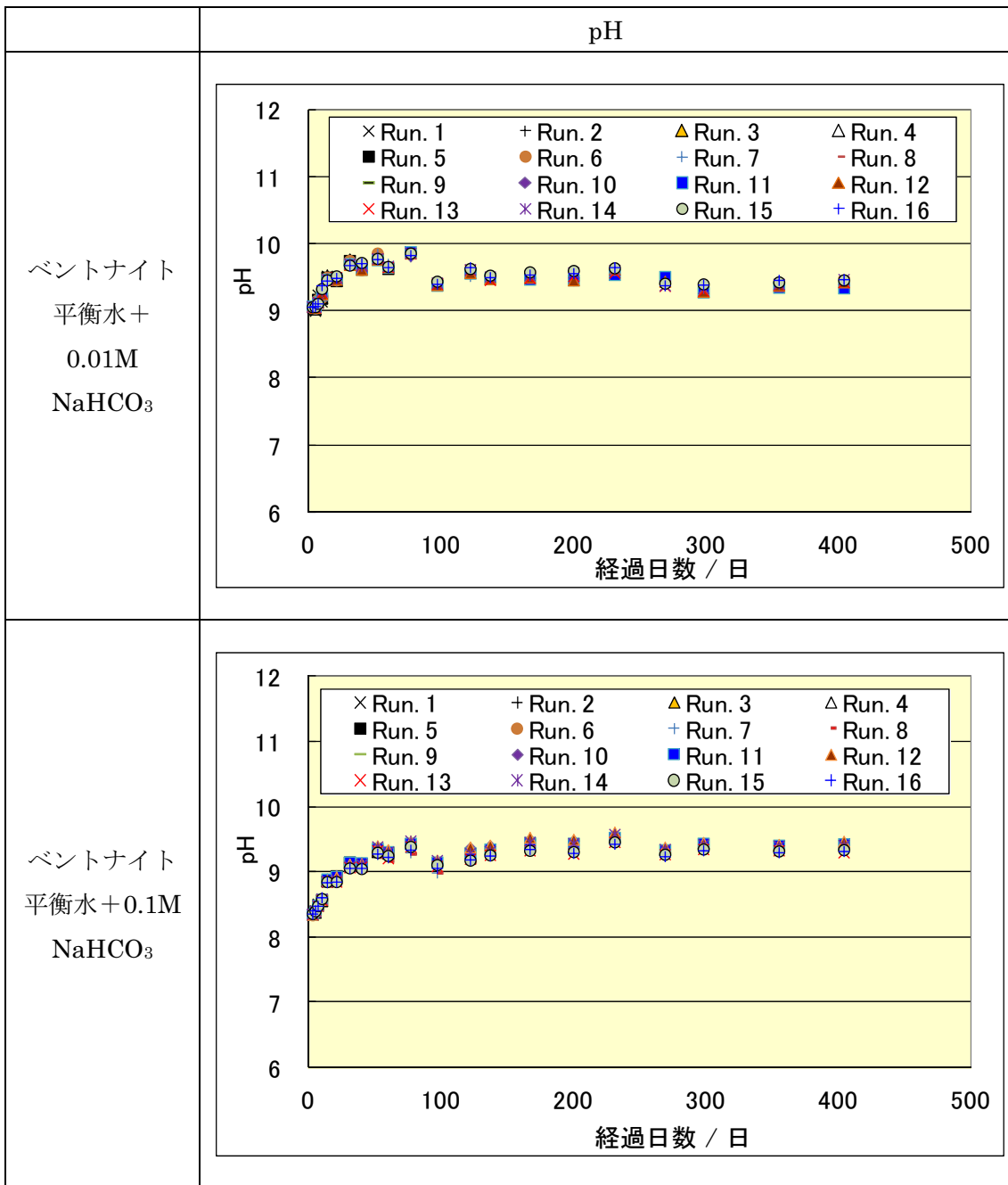


図 3.5.1-12 NaHCO₃を添加したベントナイト平衡水中におけるpH変化

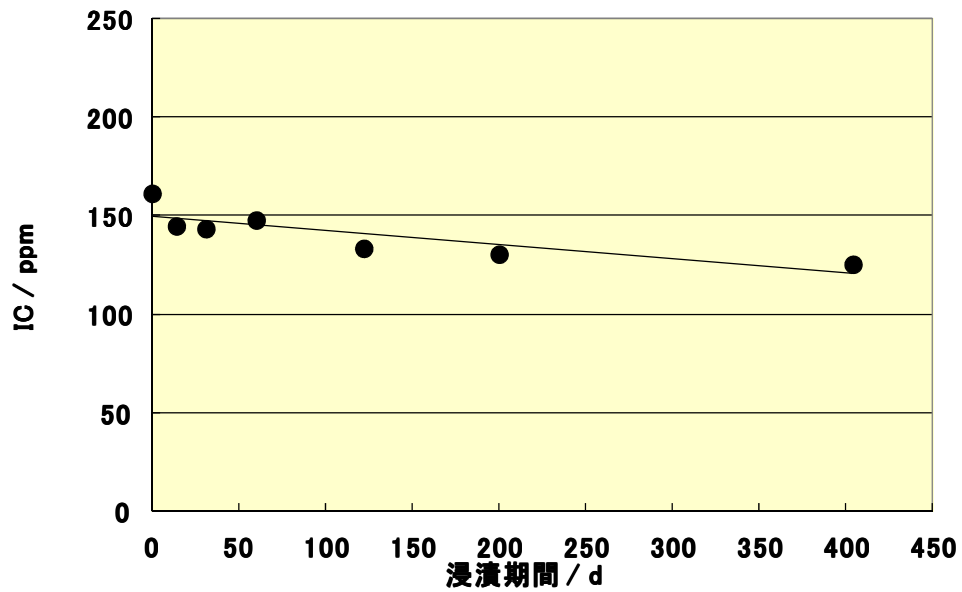


図 3.5.1-13 0.01M NaHCO₃を添加したベントナイト平衡水中におけるIC変化

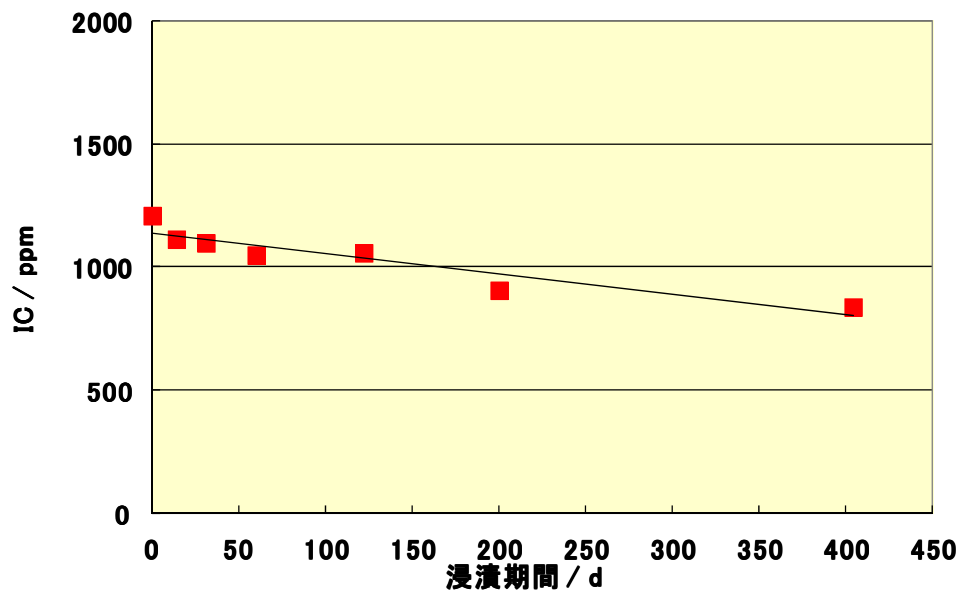


図 3.5.1-14 0.1M NaHCO₃を添加したベントナイト平衡水中におけるIC変化

(2) HS 影響確認試験

地下還元環境における代表的な硫黄の化学形態である HS⁻の影響を確認するため、ベントナイト平衡水、模擬海水およびイオン交換水に Na₂S が 0.5mM になるように添加した各浸漬液中での BPI ガラスの浸出挙動を観察した。

1) 試験条件

浸漬条件を表 3.5.1-5 に示す。

表 3.5.1-5 BPIガラス固化体のHS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) ベントナイト平衡水+0.5mM Na ₂ S 2) 模擬海水+0.5mM Na ₂ S 3) 純水+0.5mM Na ₂ S
気相		低酸素雰囲気
試験期間		14 日, 30 日, 60 日, 120 日
全試験数		全 24 サンプル (=期間 4×繰返し 2×浸漬液 3)
分析項目		① 液相の pH, Eh, 温度 ② 液相化学成分 (I, B, Pb, Zn, Bi, Fe, pH*, Eh**, S)

* : ベントナイト平衡水中には SO₄²⁻として、約 0.5mM のイオンが含まれている。

** : 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) 結果と考察

ベントナイト平衡水中に Na₂S を添加した時の規格化浸出量を図 3.5.1-15 に、規格化浸出率を図 3.5.1-16 に示す。Na₂S の添加による浸出率はやや低い傾向を示すものの、ほとんど変化はなかった。模擬海水中の規格化浸出量を図 3.5.1-17 に、規格化浸出率を図 3.5.1-18 に示す。こちらも Na₂S の顕著な影響は認められない。純水中での規格化浸出量を図 3.5.1-19 に、規格化浸出率を図 3.5.1-20 に示す。ホウ素とヨウ素の浸出率に Na₂S の影響は認められないが、鉛の浸出率は Na₂S の添加により大きくなった。Na₂S 影響試験の規格化浸出量と規格化浸出率の一覧は、表 3.5.1-6 と表 3.5.1-7 にまとめて示す。ホウ素とヨウ素の規格化浸出量及び規格化浸出率の比較を図 3.5.1-21 及び図 3.5.1-22 に示す。ベントナイト平衡水及び模擬海水に Na₂S を添加した系では、ホウ素とヨウ素は調和的に溶解している。一方、純水に Na₂S を添加した系では、ホウ素とヨウ素は非調和的な溶解挙動を示した。この結果は、Na₂S を添加しない場合と整合的であった。Eh の変化を図 3.5.1-23 に、pH の変化を図 3.5.1-24 に示す。Eh は概ね -300mV ~ -500mV の間で推移している。純水中での pH は Na₂S の加水分解により NaOH が生成するため、純水 (pH=7) に比べ高くなっていた。

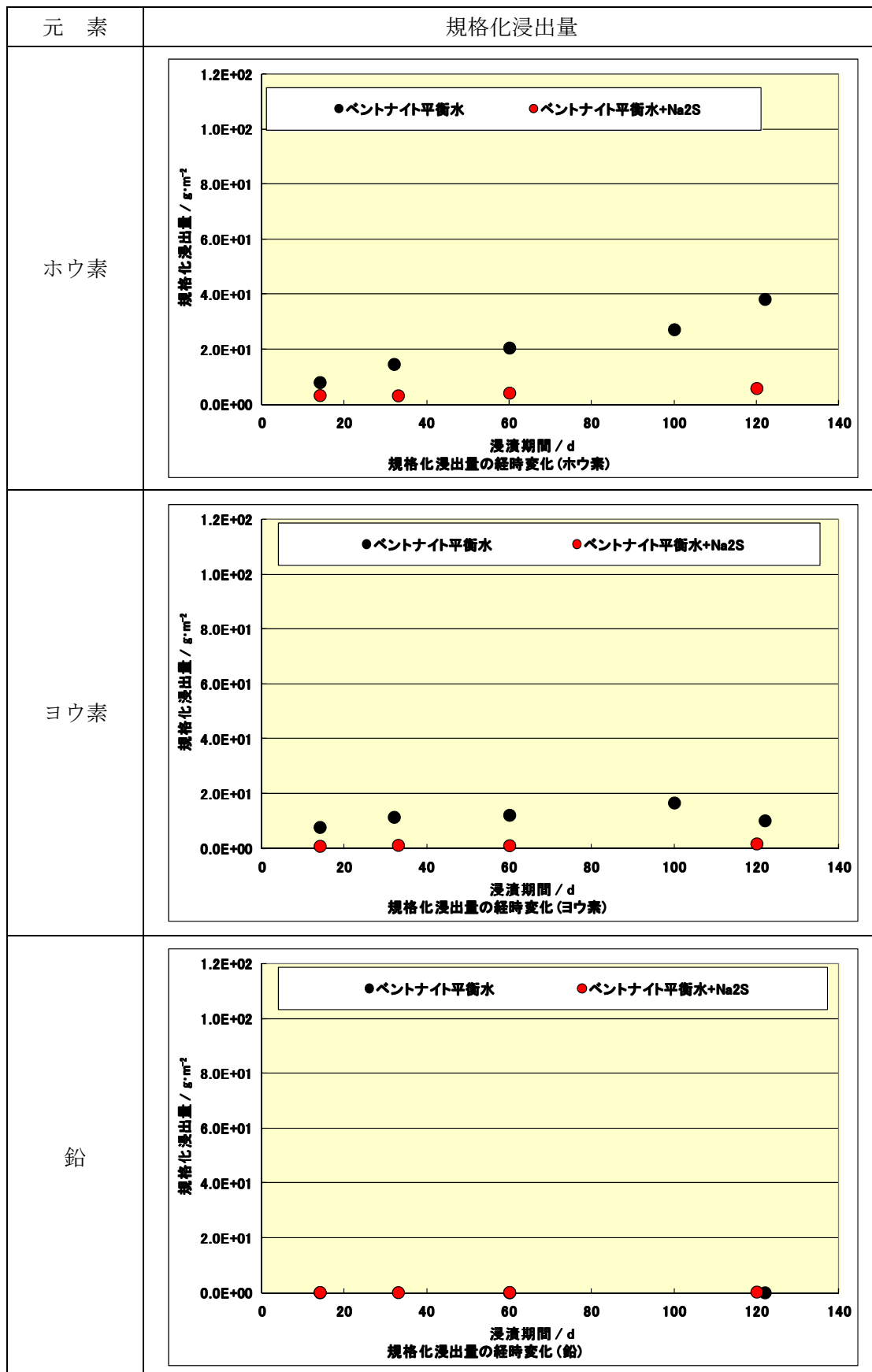


図 3.5.1-15 ベントナイト平衡水中での Na_2S の影響 (規格化浸出量)

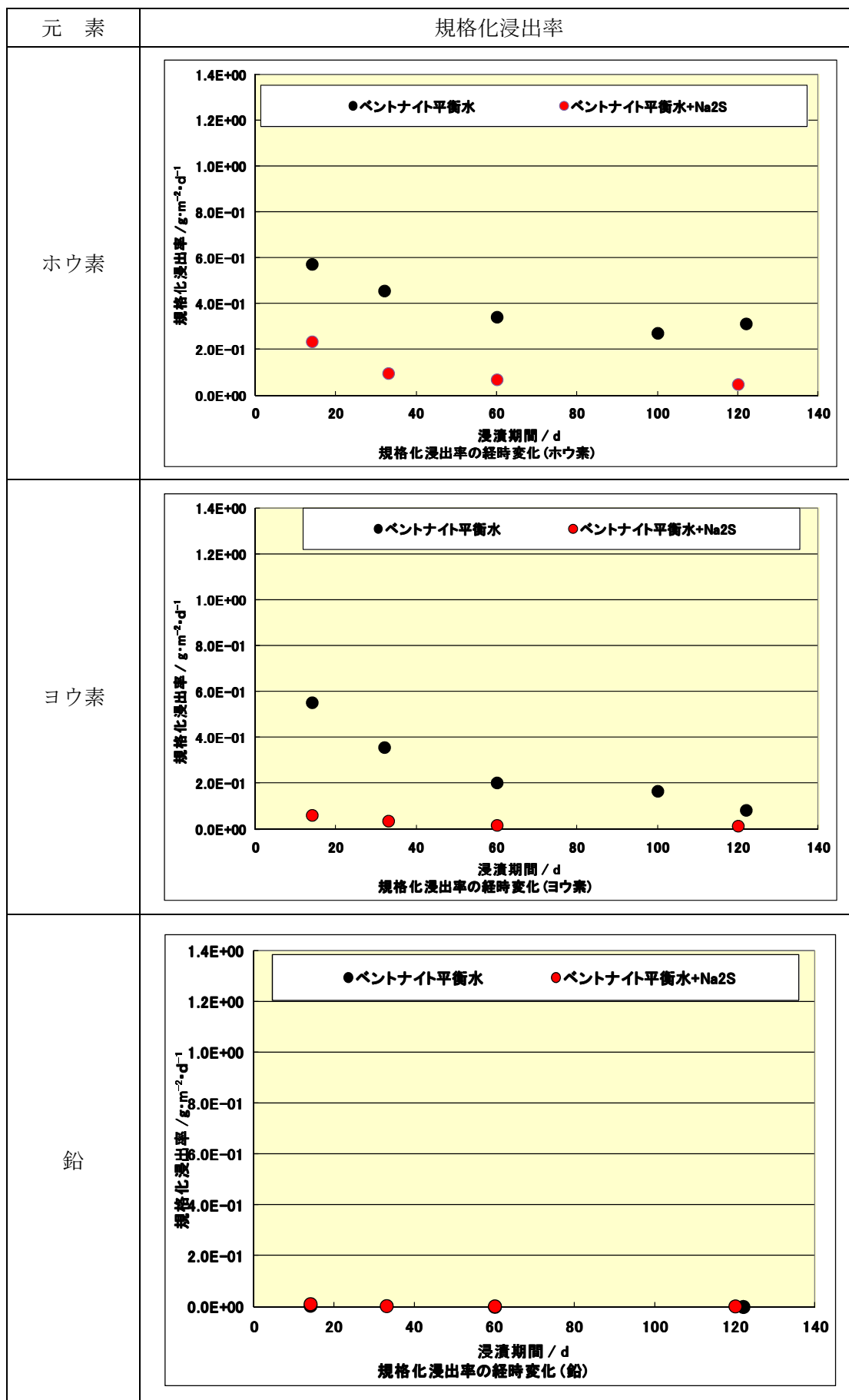


図 3.5.1-16 ベントナイト平衡水中での Na_2S の影響 (規格化浸出率)

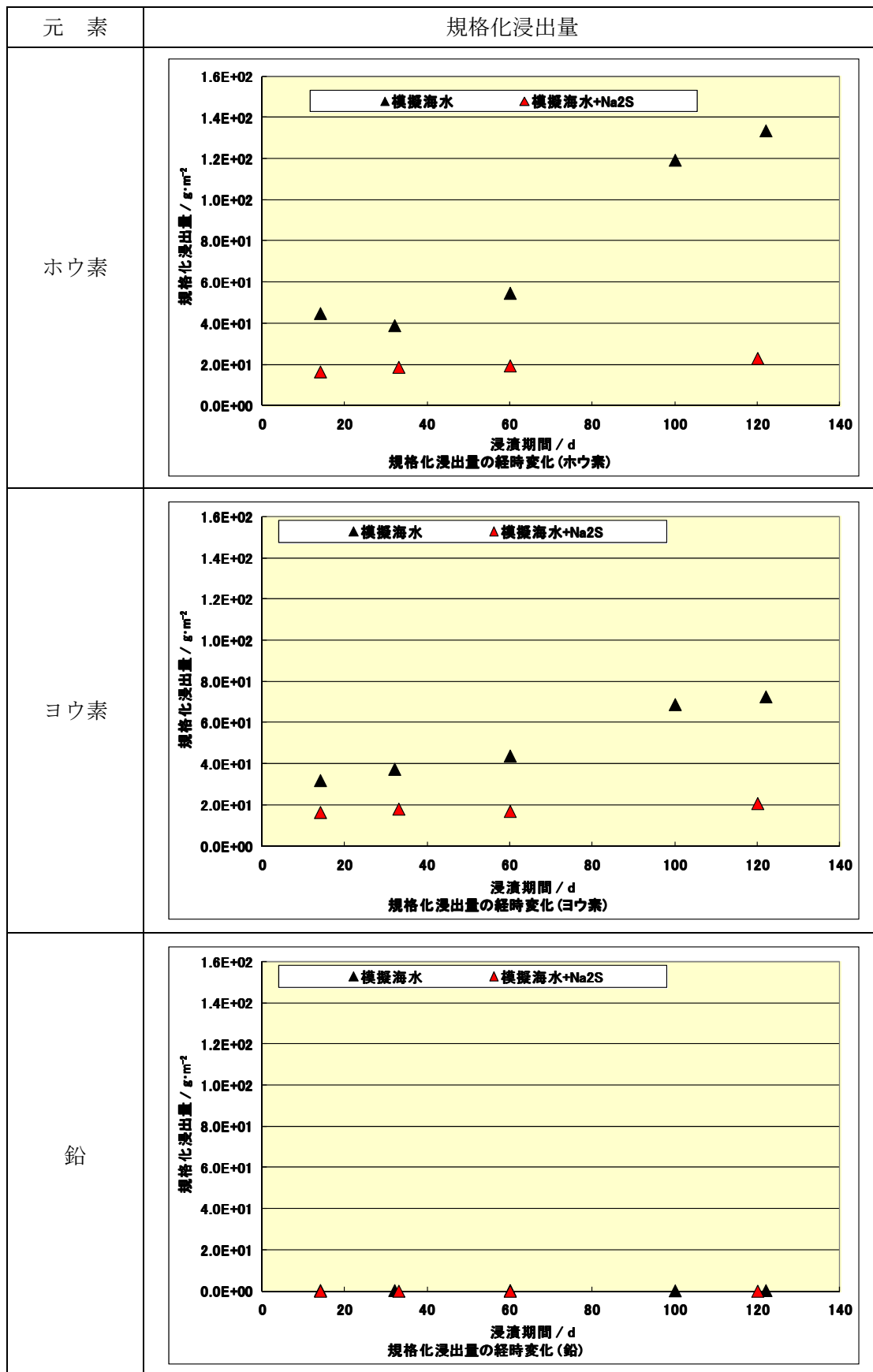


図 3.5.1-17 模擬海水中でのNa₂Sの影響(規格化浸出量)

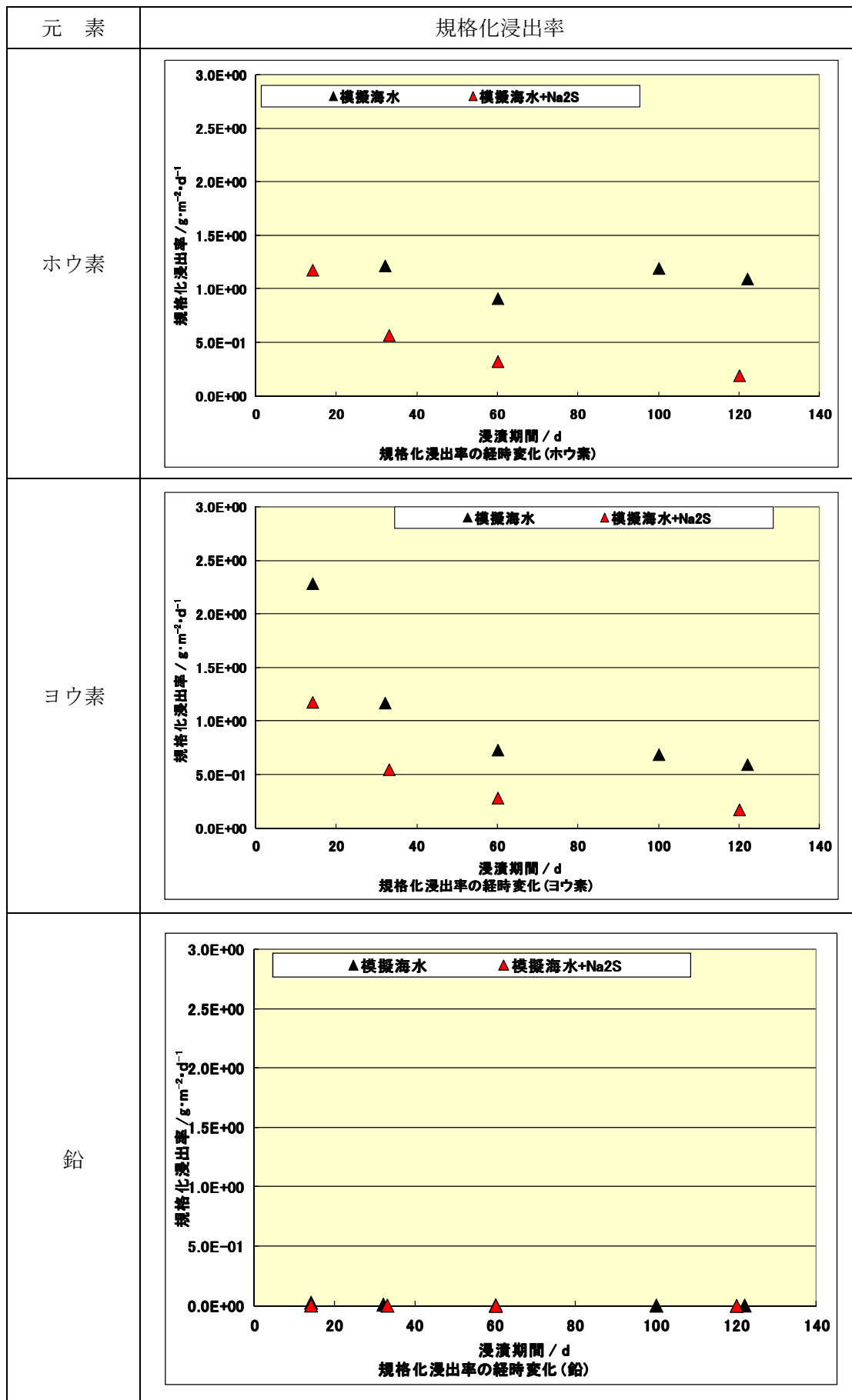


図 3.5.1-18 模擬海水中での Na_2S の影響 (規格化浸出率)

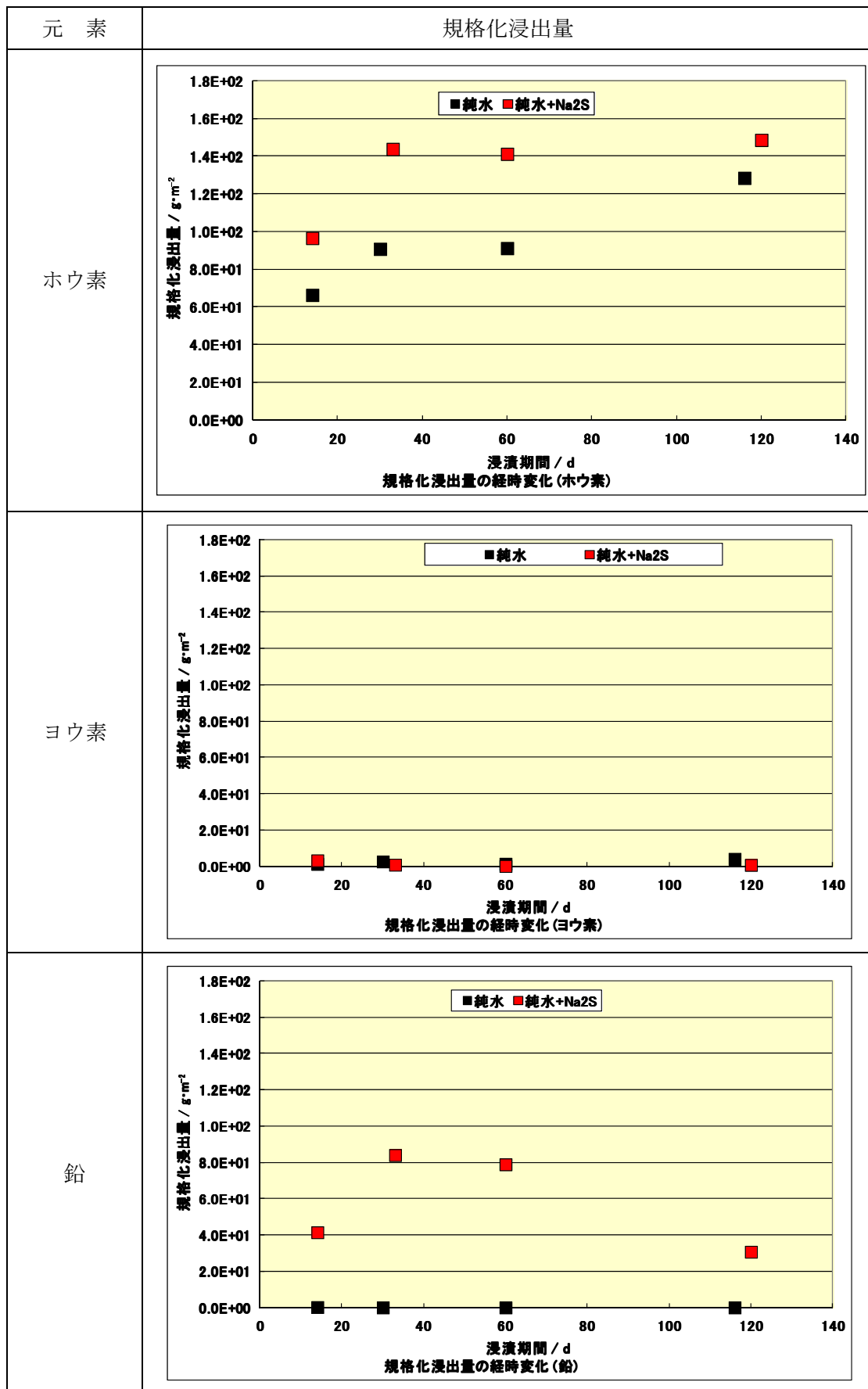


図 3.5.1-19 純水中でのNa₂Sの影響 (規格化浸出量)

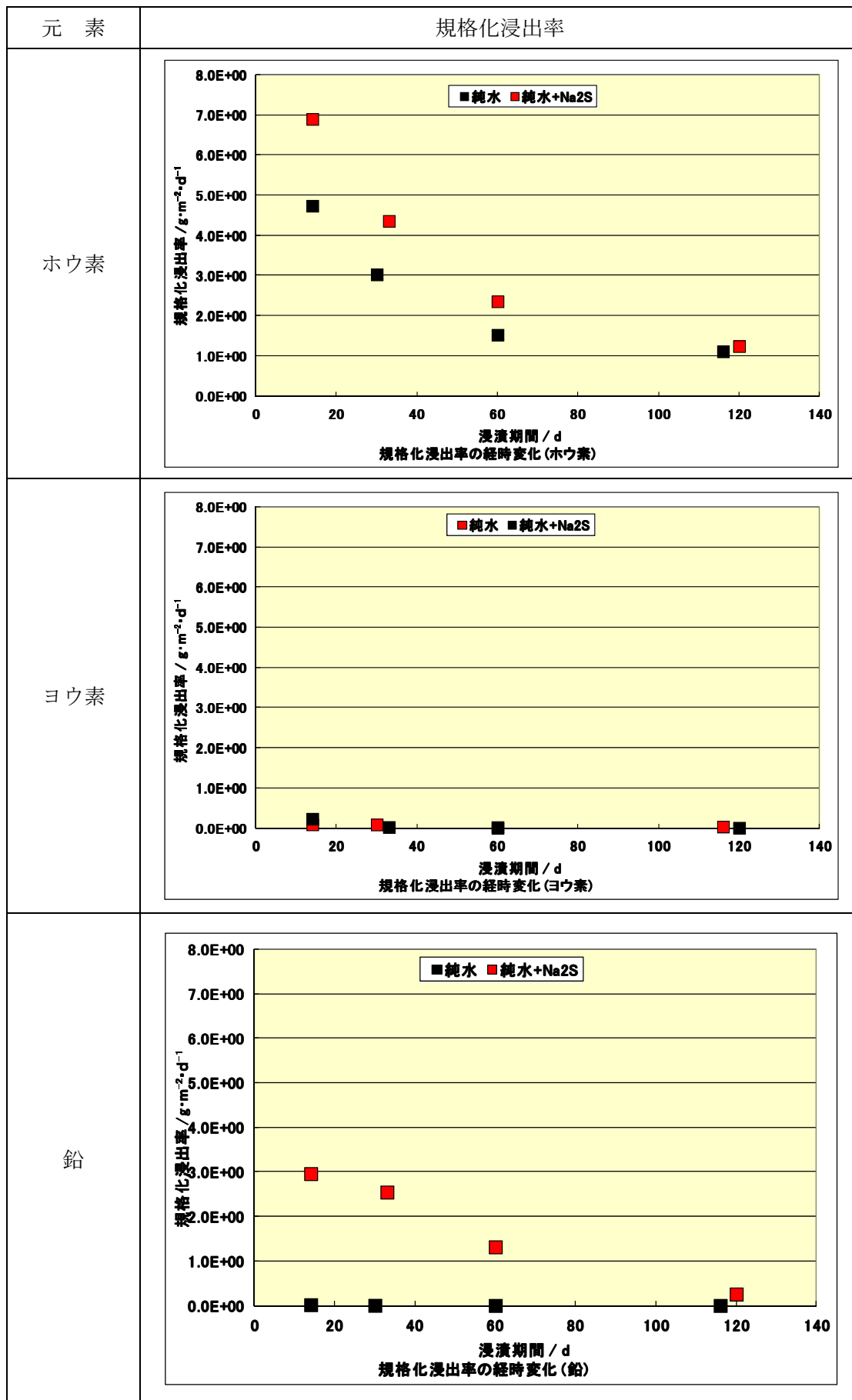


図 3.5.1-20 純水中でのNa₂Sの影響 (規格化浸出率)

表 3.5.1-6 Na₂Sの影響 (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+Na ₂ S	模擬海水 +Na ₂ S	純水+Na ₂ S
ホウ素	14	3.3E+00	1.6E+01	9.6E+01
	33	3.2E+00	1.9E+01	1.4E+02
	60	4.2E+00	1.9E+01	1.4E+02
	120	5.9E+00	2.3E+01	1.5E+02
ヨウ素	14	8.6E-01	1.6E+01	3.2E+00
	33	1.2E+00	1.8E+01	8.1E-01
	60	1.1E+00	1.7E+01	ND(6.5E-01)
	120	1.7E+00	2.1E+01	4.8E-01
鉛	14	1.6E-01	5.2E-02	4.1E+01
	33	1.2E-01	7.1E-02	8.4E+01
	60	1.7E-01	2.8E-02	7.9E+01
	120	3.1E-01	3.2E-02	3.1E+01
ビスマス	14	ND(2.9E-01)	ND(2.9E-01)	2.2E+01
	33	ND(2.9E-01)	ND(2.9E-01)	4.5E+01
	60	ND(2.9E-01)	ND(2.9E-01)	3.3E+01
	120	3.7E-01	ND(2.9E-01)	3.5E+00
亜鉛	14	ND(5.4E-01)	ND(5.4E-01)	8.6E-01
	33	ND(5.4E-01)	ND(5.4E-01)	1.9E+00
	60	ND(5.4E-01)	ND(5.4E-01)	9.4E-01
	120	ND(5.4E-01)	ND(5.4E-01)	3.0E-01

表 3.5.1-7 Na₂Sの影響（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+Na ₂ S	模擬海水 +Na ₂ S	純水+Na ₂ S
ホウ素	14	2.4E-01	1.2E+00	6.9E+00
	33	9.7E-02	5.7E-01	4.4E+00
	60	7.0E-02	3.2E-01	2.4E+00
	120	4.9E-02	1.9E-01	1.2E+00
ヨウ素	14	6.2E-02	1.2E+00	2.3E-01
	33	3.6E-02	5.5E-01	2.5E-02
	60	1.8E-02	2.8E-01	ND(1.1E-02)
	120	1.4E-02	1.7E-01	4.0E-03
鉛	14	1.1E-02	3.7E-03	3.0E+00
	33	3.7E-03	2.1E-03	2.5E+00
	60	2.8E-03	4.7E-04	1.3E+00
	120	2.6E-03	2.7E-04	2.6E-01
ビスマス	14	ND(2.1E-02)	ND(2.1E-02)	1.6E+00
	33	ND(8.7E-03)	ND(8.7E-03)	1.4E+00
	60	ND(4.8E-03)	ND(4.8E-03)	5.5E-01
	120	3.1E-03	ND(2.4E-03)	2.9E-02
亜鉛	14	ND(3.9E-02)	ND(3.9E-02)	6.2E-02
	33	ND(1.6E-02)	ND(1.6E-02)	5.9E-02
	60	ND(9.0E-03)	ND(9.0E-03)	1.6E-02
	120	ND(4.5E-03)	ND(4.5E-03)	2.5E-03

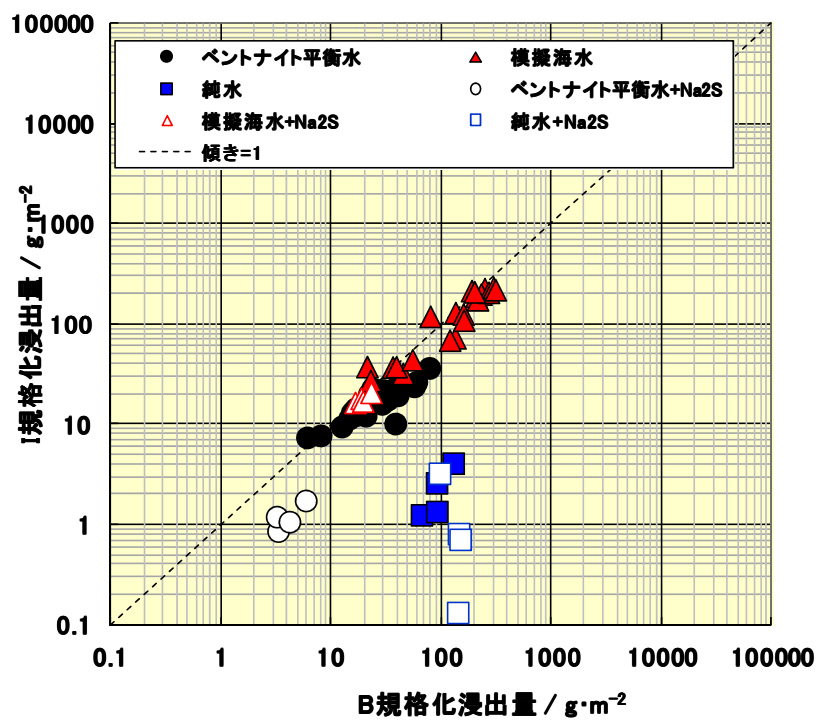


図 3.5.1-21 Na_2S 影響試験結果（ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較）

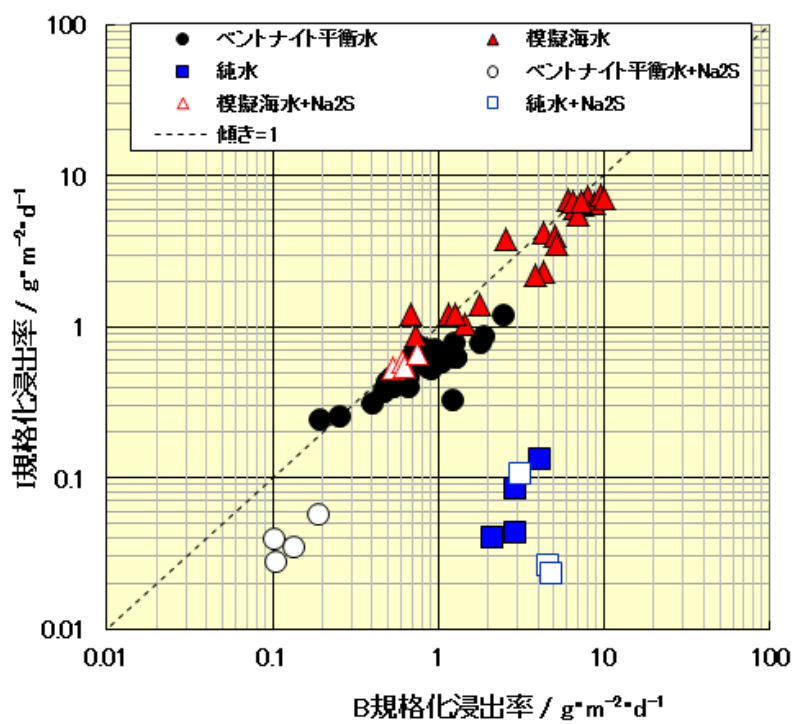


図 3.5.1-22 Na_2S 影響試験結果（ホウ素とヨウ素の規格化浸出率の比較）

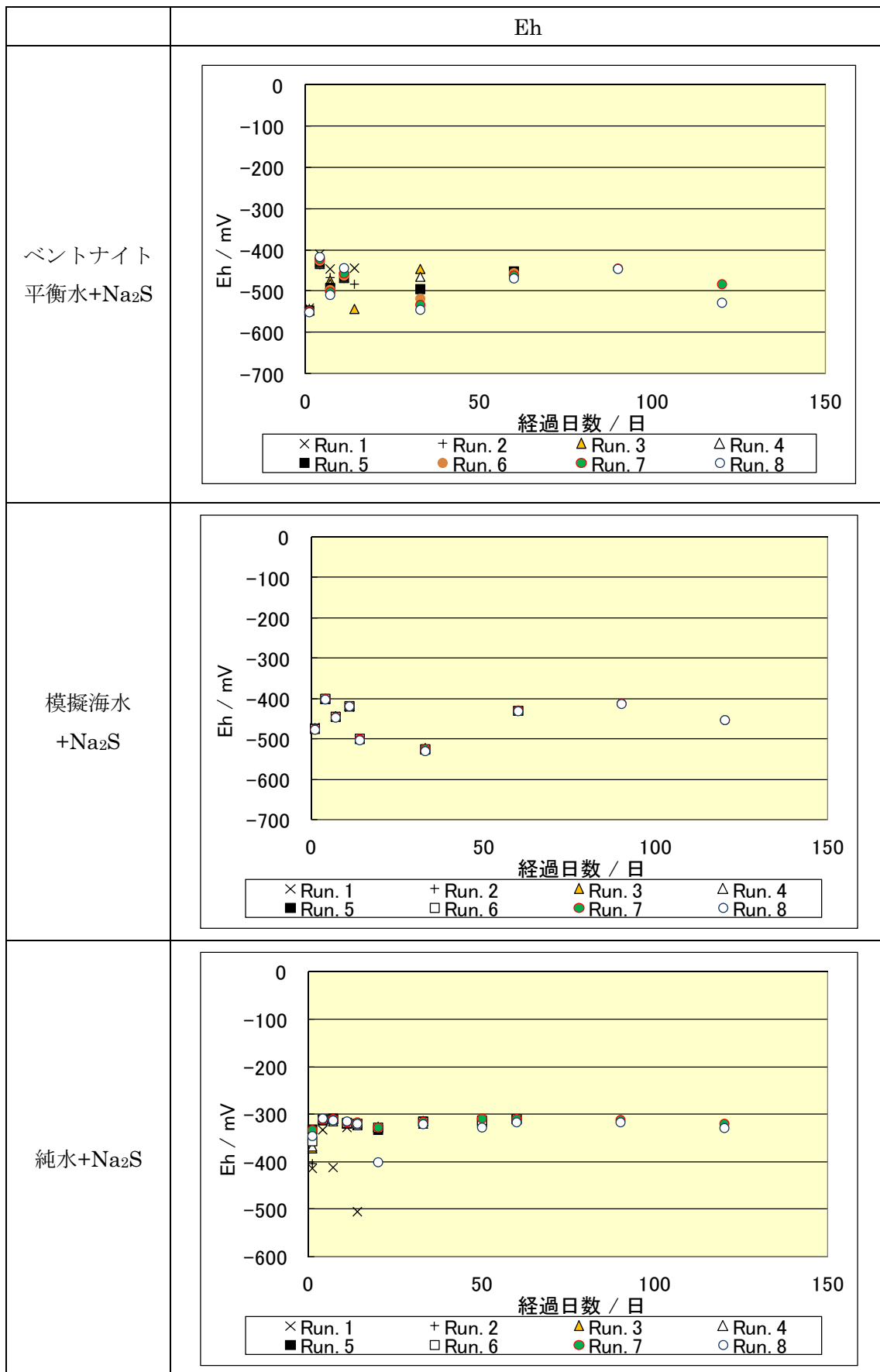


図 3.5.1-23 Na₂Sの影響 (Eh変化)

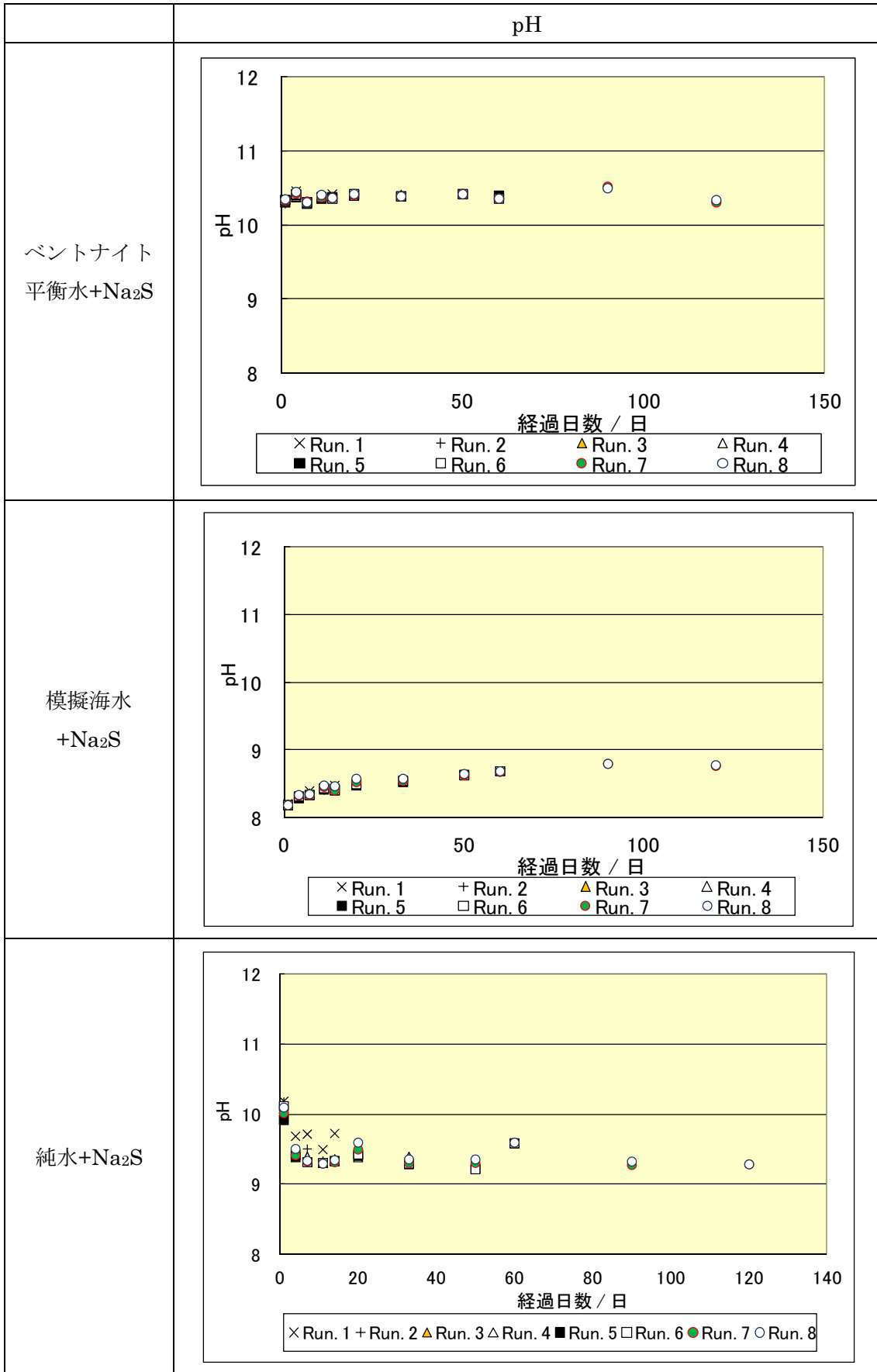


図 3.5.1-24 Na₂Sの影響 (pH変化)

(3)変質層形成過程の詳細観察

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昨年度確認された。また、その表面には亜鉛等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した。

また、昨年度から開始した炭酸イオン濃度依存性確認試験の試料のうち、浸漬が終了した14日、30日、60日、120日及び200日の浸漬試料から分析対象を選定し、固相分析を実施し、変質層の構造を観察するとともに、炭酸イオン濃度の関係について確認した。

1) 模擬海水に浸漬した試料の固相分析結果

ガラス表面からでは、X線がPbに吸収されて変質層下部からの情報が得られないため、800日浸漬試料を健全層側から研磨し、 $30\mu\text{m}$ 程度の厚さの試料からXRDを測定した。結果を図3.5.1-25に示す。XRDパターンには $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ と hidrocelサイト以外に面間隔6.26、3.77、2.87、2.80及び1.98Å付近¹⁾にブロードなピークが観察された。

2つの既知相のピークの試料厚さ依存性から、この新しい相は hidrocelサイトと同じような深さ位置に存在すると予想される。また、そのピーク半値幅から見積もられる(Scherrerの式)粒子サイズは、10~20nmの大きさと考えられる²⁾。

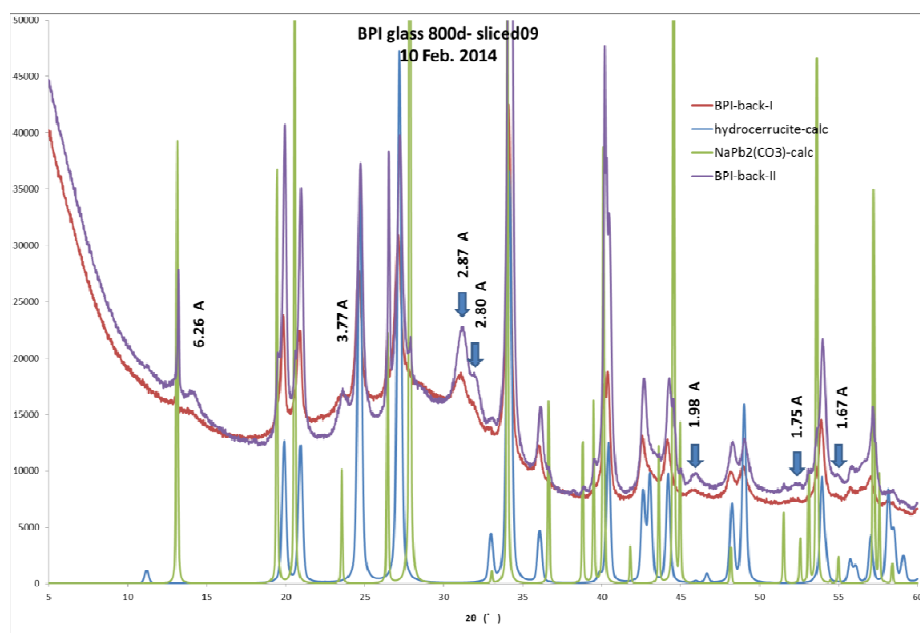


図 3.5.1-25 変質層のXRDパターン

¹ 各面間隔は、図 3.5.1-28 の縞模様の間隔の幅に相当している。

² 図 3.5.1-28 の各縞模様の粒子の大きさに相当している。

30日浸漬試料の断面から変質層—未変質ガラスの界面を中心にFIBを用いて試料を作製し、TEM観察した。TEM観察より、表面に形成された $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ の下部の連続的な変質層はポーラスであり、深さ方向に組織の違いは見られない(図3.5.1-26)。

電子回折パターンにはハイドロセルサイト以外にブロードなリング(6.2, 3.8, 2.9 Å)が見られ、これはXRDで見られたピークに対応すると考えられる(図3.5.1-27)。

また、高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)像でもこの格子間隔が確認され、それとともにその粒子サイズは10~20nmであることがわかった(図3.5.1-28)。

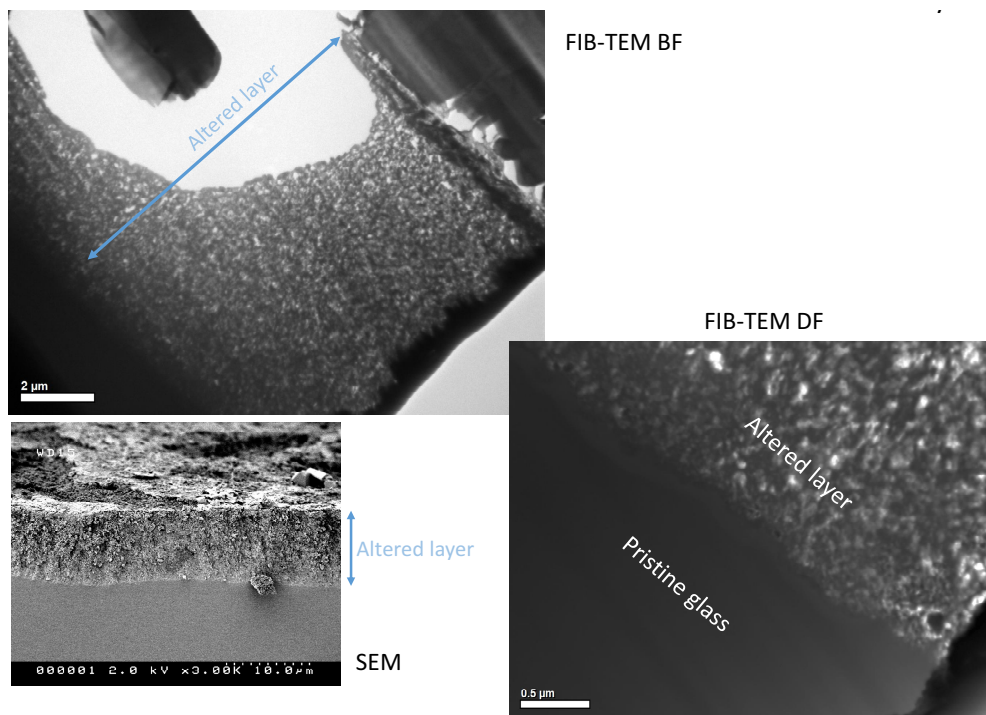


図 3.5.1-26 変質層のTEM観察結果

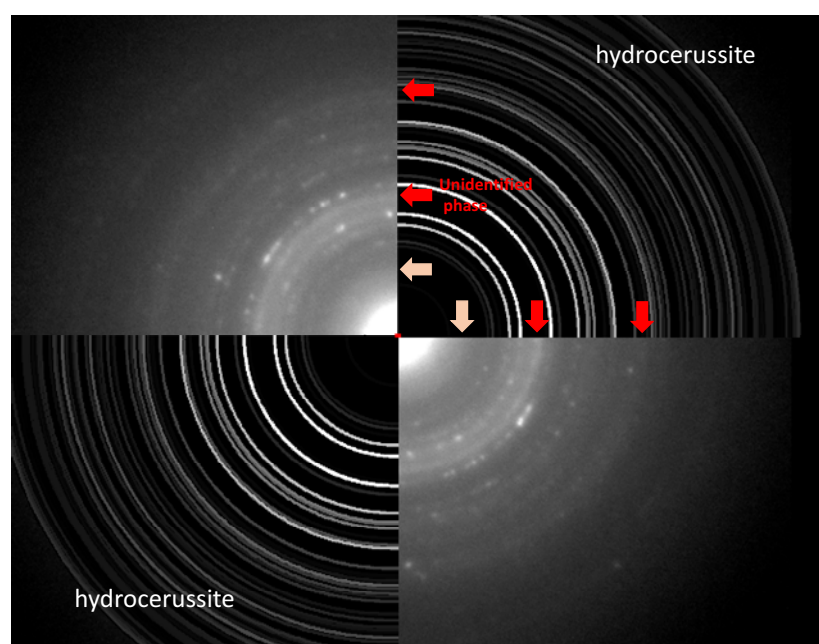


図 3.5.1-27 変質層の電子線回折パターン

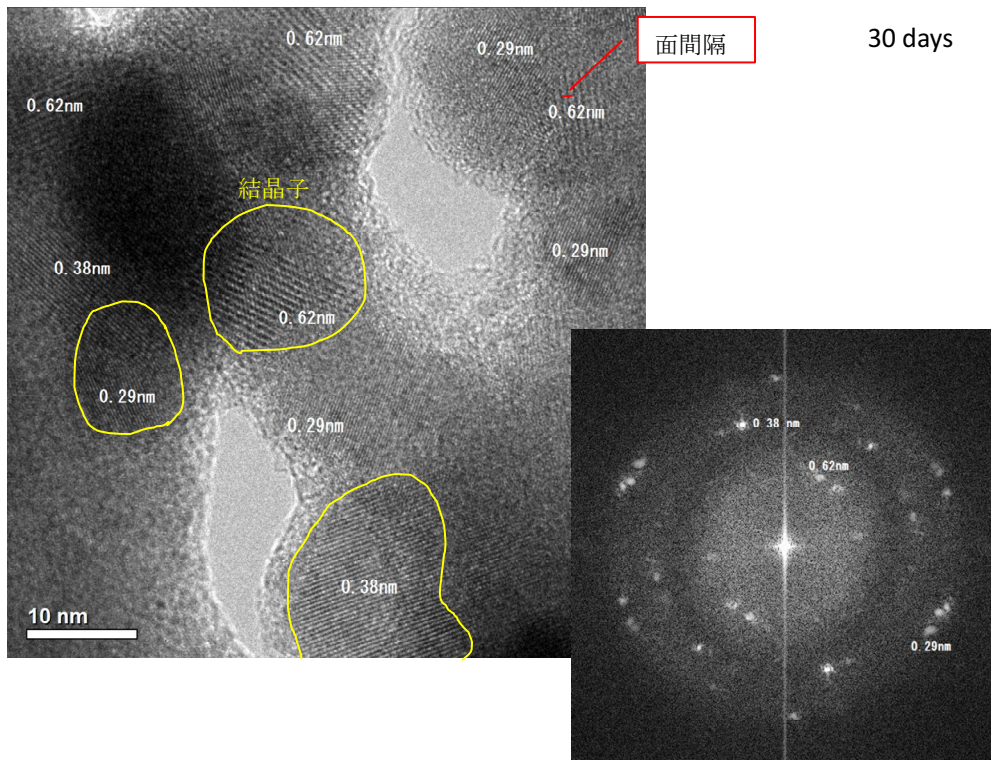


図 3.5.1-28 変質層のHRTEM観察結果

2) 炭酸イオン濃度依存性確認試験後の試料の固相分析結果

a. ベントナイト平衡水+NaHCO₃ 0.01M 溶液中で浸漬した試料の固相分析

浸漬後の XRD パターンを図 3.5.1-29 に、ベントナイト平衡水+0.01M NaHCO₃ 溶液中に 14 日、60 日、200 日浸漬した試料の SEM 像を図 3.5.1-30～図 3.5.1-32 に示す。未変質ガラスの表面にポーラスな hidrocel サイトの微結晶が層状に形成されていた。hydrocel サイト層は場所により多少のバラツキはあるが、14 日で約 1 μm、60 日で約 2 μm 及び 200 日で約 5 μm である。

また、200 日の試料の表面上には hydrocel サイトの大きな結晶以外に約 0.5 μm 程度の円板上の結晶が多く観察された (図 3.5.1-32、図 3.5.1-33)。TEM による解析の結果、この結晶は 7.7 Å 程度の層間隔を持ち、Zn 及び Al を主成分とする炭酸塩 (例えば LDH (layered double hydroxide、(Zn_{0.667} Al_{0.333}) (OH)₂ (CO₃)_{0.167} (H₂O)_{0.5}) であると考えられる (図 3.5.1-34、図 3.5.1-35)。

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調べた。なお、ホウ素溶出部分の厚さは、以下の方法で算出した。BPI ガラス中のホウ素含有量は、表 3.2.1-2 に示すように 3.5wt% である。BPI ガラス 1cm³ 当たりのホウ素重量は、密度を 6.75g/cm³ とすると 0.236g/cm³ となる。接液面積は 7cm² (固化体の大きさが 2cm×1cm×0.5cm) であることから、固化体の厚さ 1cm 当たりのホウ素含有量は 1.65g/cm となり、固化体の厚さ 1 μm 当たりでは、1.63×10⁻⁴g/μm となる。これと溶出したホウ素量の比が、ホウ素が溶出した部分の厚み (単位 μm) となる。

Bが溶解した厚み(cm)

$$=B \text{ の重量減少量(g)} / ((\text{ガラスの密度(g/cm}^3) \times B \text{ の重量分率}) \times \text{表面積(cm}^2))$$

$$=B \text{ の重量減少量(g)} / ((6.75\text{g/cm}^3 \times 3.5\text{wt}\%) \times 7\text{cm}^2)$$

$$=B \text{ の重量減少量(g)} / 1.65\text{g/cm}$$

変質層の厚さの経時変化の比較結果を図 3.5.1-36 に示す。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。

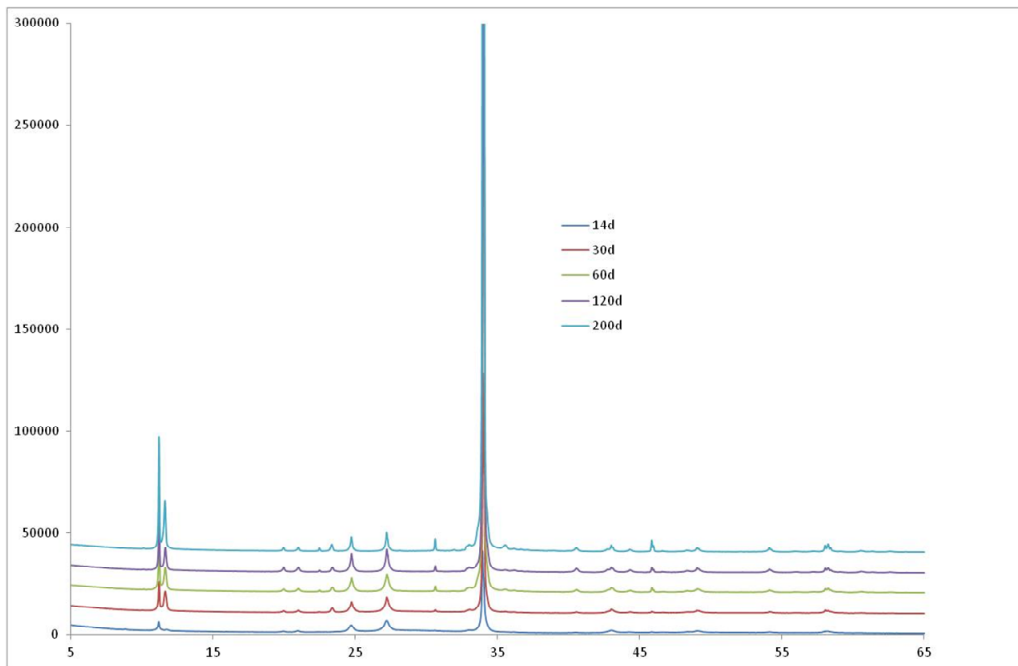


図 3.5.1-29 ベントナイト平衡水+0.01M NaHCO₃に浸漬した試料のXRDパターン

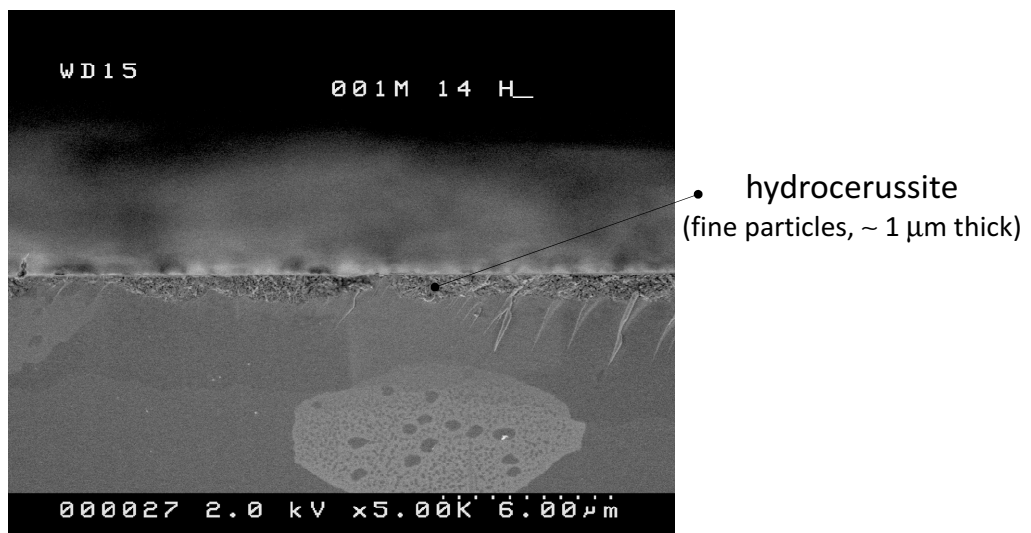


図 3.5.1-30 ベントナイト平衡水+0.01M NaHCO₃に14日浸漬した後のSEM像

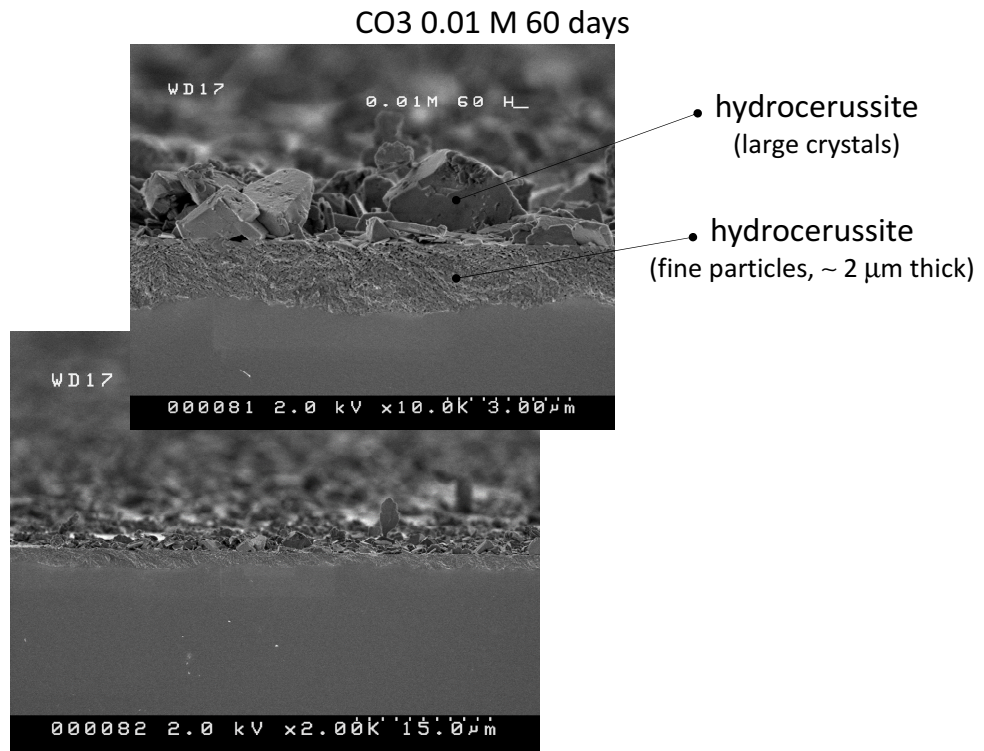


図 3.5.1-31 ベントナイト平衡水+0.01M NaHCO₃に60日浸漬した後のSEM像

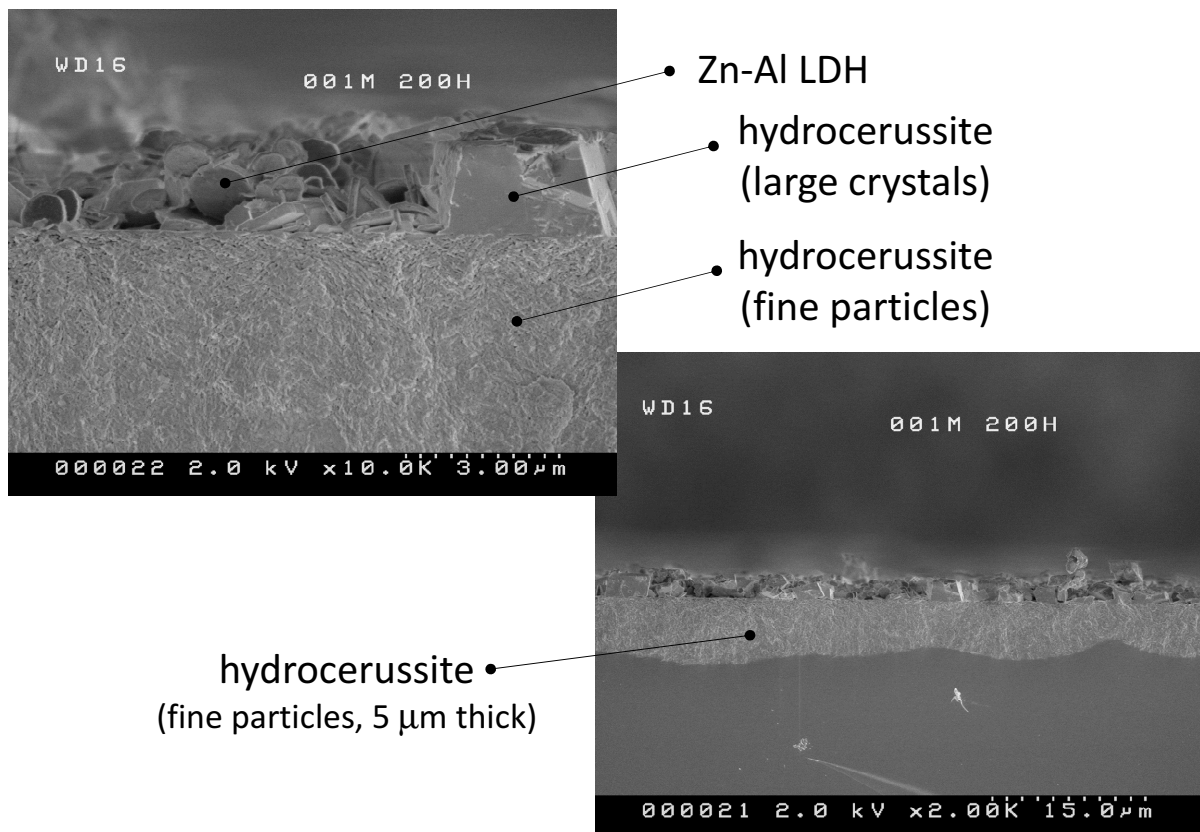


図 3.5.1-32 ベントナイト平衡水+0.01M NaHCO₃に200日浸漬した後のSEM像

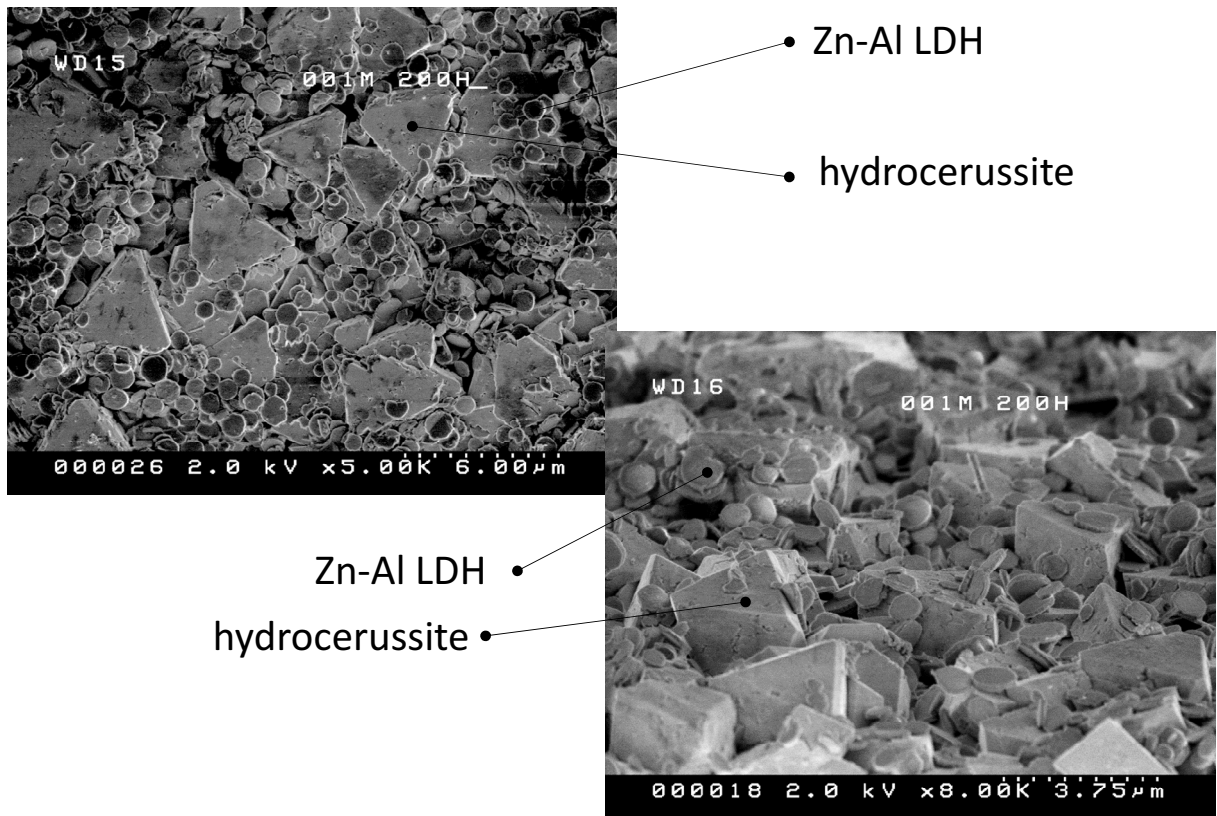


図 3.5.1-33 ベントナイト平衡水+0.01MNaHCO₃に200日浸漬した後のSEM像 (その2)

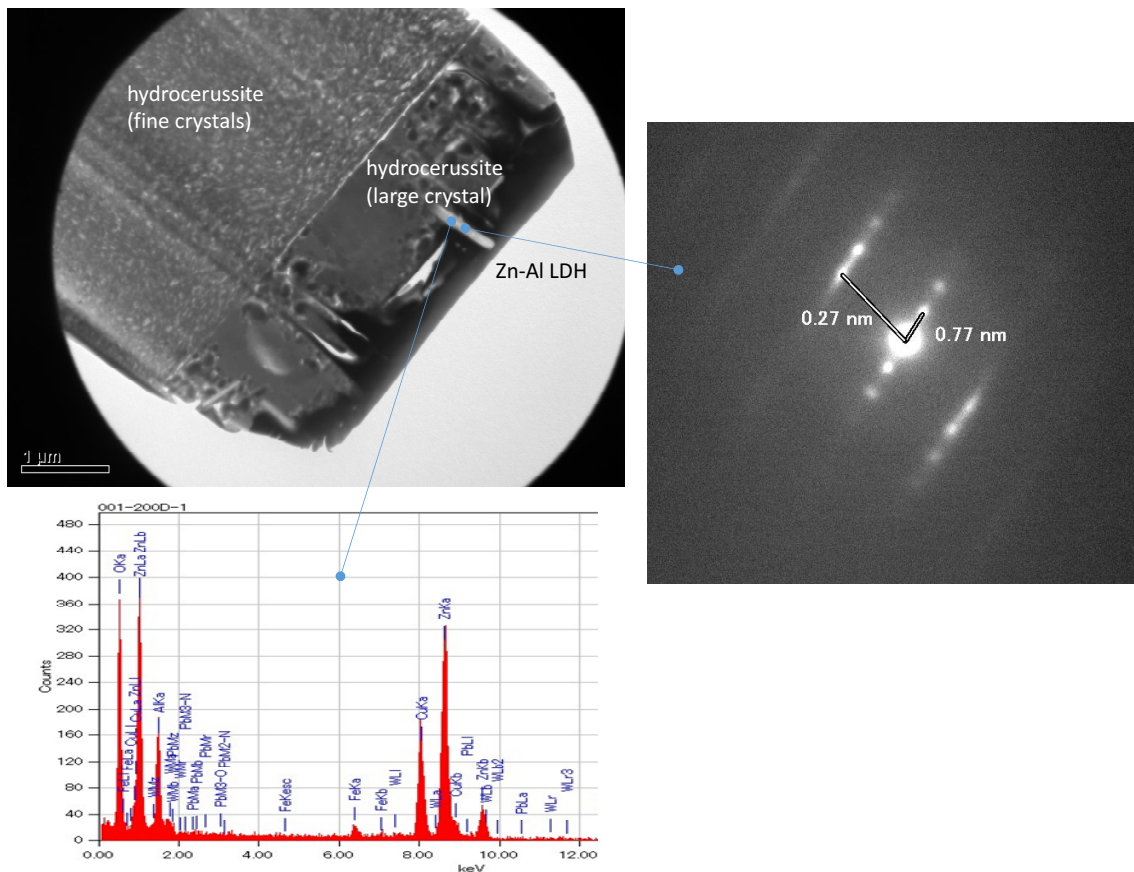


図 3.5.1-34 ベントナイト平衡水+0.01M NaHCO₃に200日浸漬後のTEM像

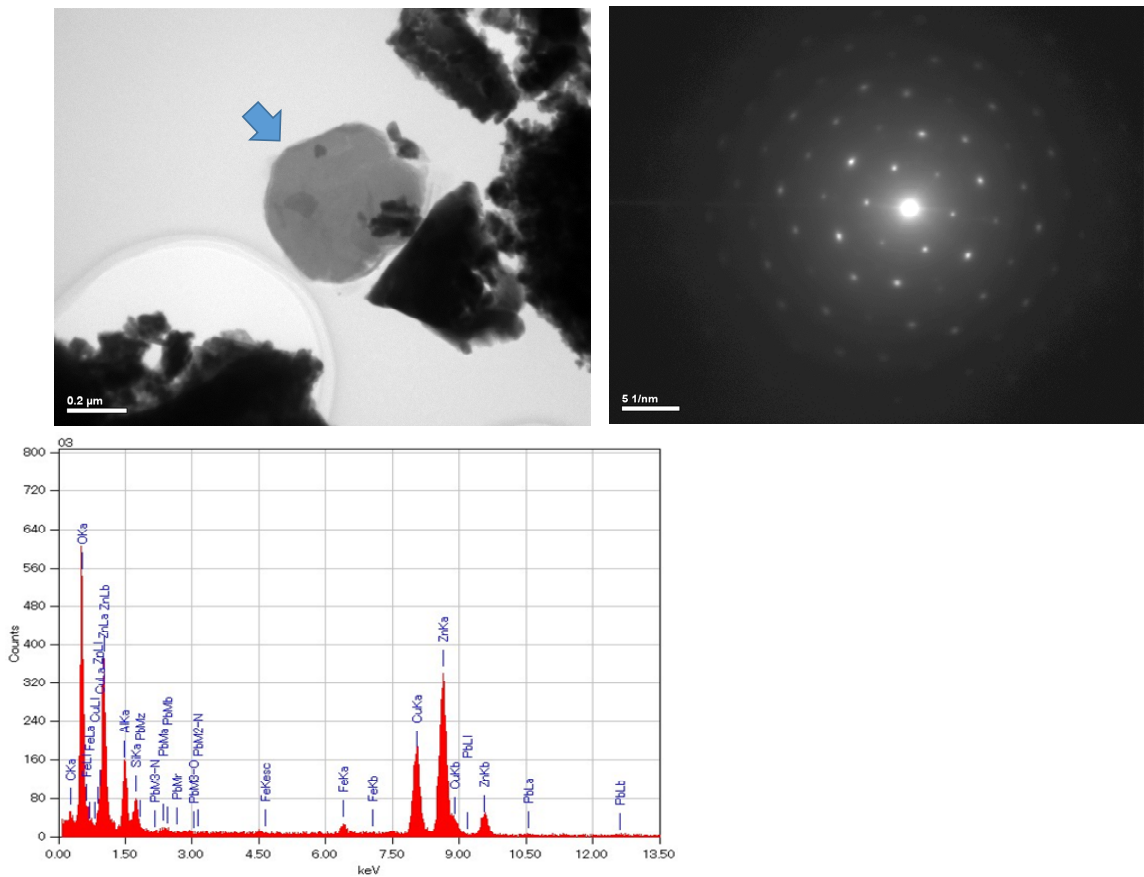


図 3.5.1-35 ベントナイト平衡水+0.01M NaHCO₃に200日浸漬後のTEM像 (その2)

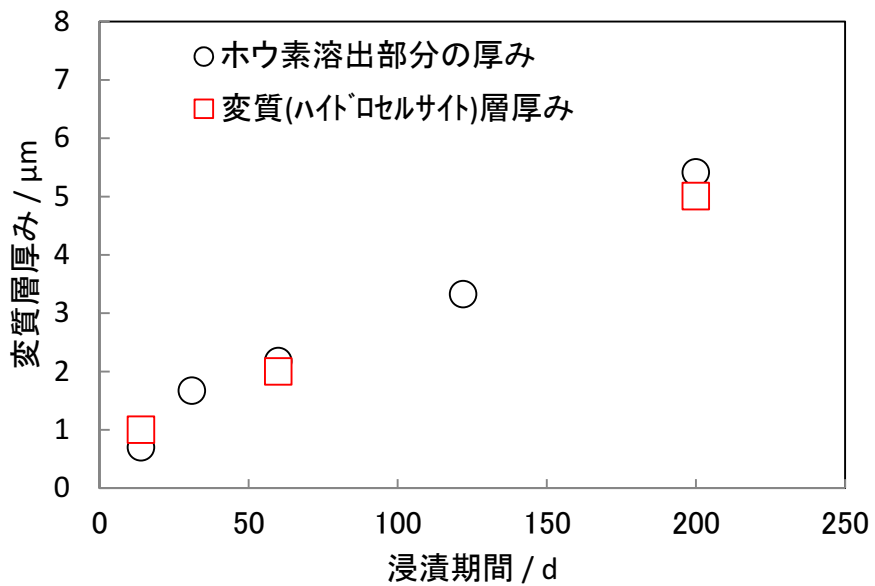


図 3.5.1-36 変質層の厚さの経時変化

b. ベントナイト平衡水+NaHCO₃ 0.1M 溶液中で浸漬した試料の固相分析

ベントナイト平衡水+0.1M NaHCO₃ 溶液に 14 日浸漬した試料の XRD パターンを図 3.5.1-37 に示すが、ハイドロセルサイト以外にセルサイト (PbCO₃) のピークも観察された。

浸漬後 14 日から 200 日までの XRD の結果は、図 3.5.1-38 に示す。いずれにおいてもセルサイトのピークが認められた。ベントナイト平衡水+0.1M NaHCO₃ 溶液に 14 日浸漬後と 60 日浸漬した後の SEM 像を図 3.5.1-39 に示す。また、200 日浸漬後の結果を図 3.5.1-40 に示す。未変質ガラスの表面にはポーラスなハイドロセルサイトの微結晶が層状に形成されており、その厚さは約 3 μ m である。厚さは浸漬期間の増加とともに厚くなり、60 日では 9 μ m であり、200 日では 20 μ m である。また、XRD パターンで確認された 0.1 mm 程度のセルサイト層がハイドロセルサイト層上に形成されていた。XRD パターン（図 3.5.1-38）を見ると、浸漬期間が長くなるにつれて、ハイドロセルサイトのピークが減少している。これは、ハイドロセルサイト層上にセルサイト層が形成した SEM 像の結果と対応している（図 3.5.1-39 及び図 3.5.1-40 参照）。

また、図 3.5.1-41 に示すように、200 日浸漬後の試料には、葉片状の Zn の（水）酸化物（おそらく炭酸塩とみられる）が厚く形成されていた。

SEM 画像から計測したハイドロセルサイト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 3.5.1-42 に示す。浸漬時間の経過とともに、ホウ素の溶出部分の厚みの計算値（40 μ m）と比較し、ハイドロセルサイト層の厚さ（20 μ m）は小さくなり、両者の差が大きくなった。図 3.5.1-40 に示すように、ハイドロセルサイト層の上にセルサイト層が認められるが、この厚さは～100 μ m 程度となり、ホウ素の溶出部分の厚みより、かなり大きくなっており、嵩高い変質層（あるいは析出相）を形成していることが分かる。

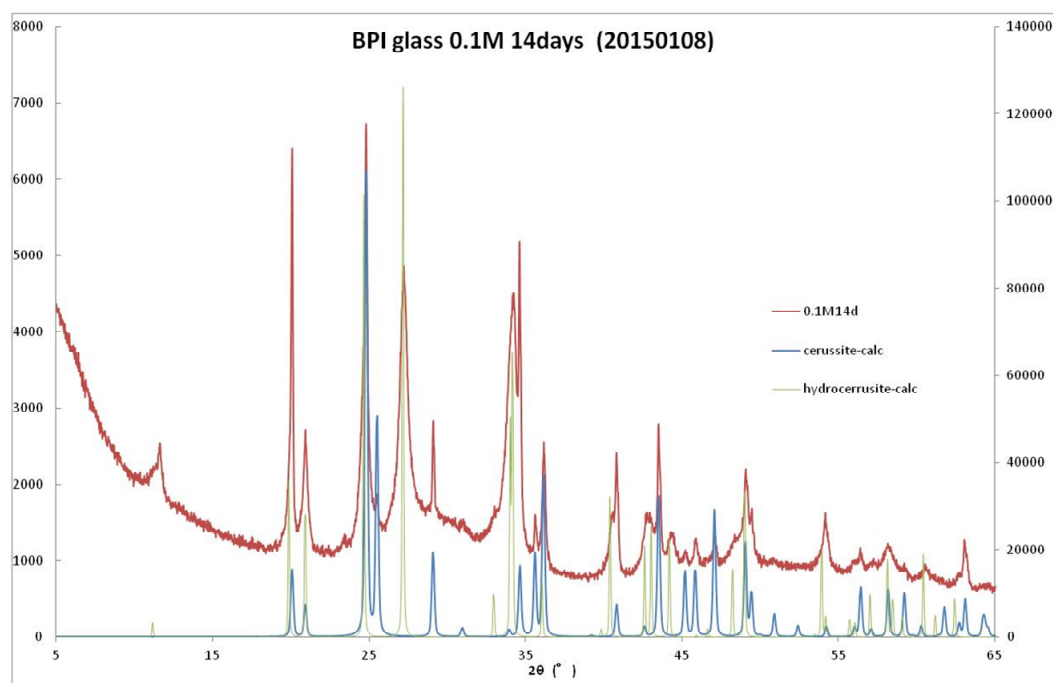


図 3.5.1-37 ベントナイト平衡水+0.1M NaHCO₃に14日浸漬後のXRDパターン

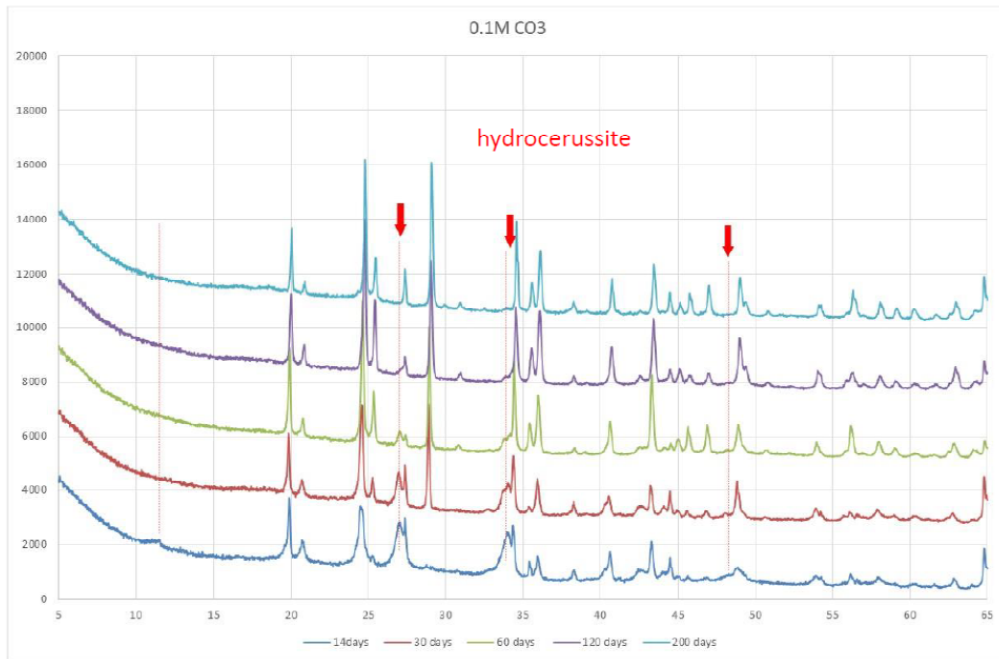


図 3.5.1-38 ベントナイト平衡水+0.1M NaHCO₃に浸漬後のXRDパターン

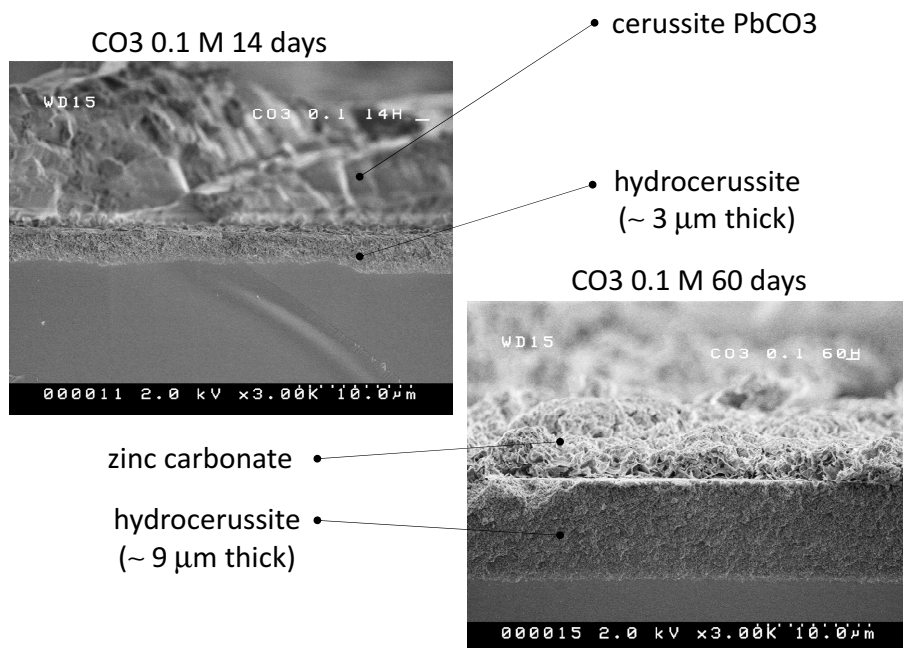


図 3.5.1-39 ベントナイト平衡水+0.1M NaHCO₃に14日及び60日浸漬後のSEM像

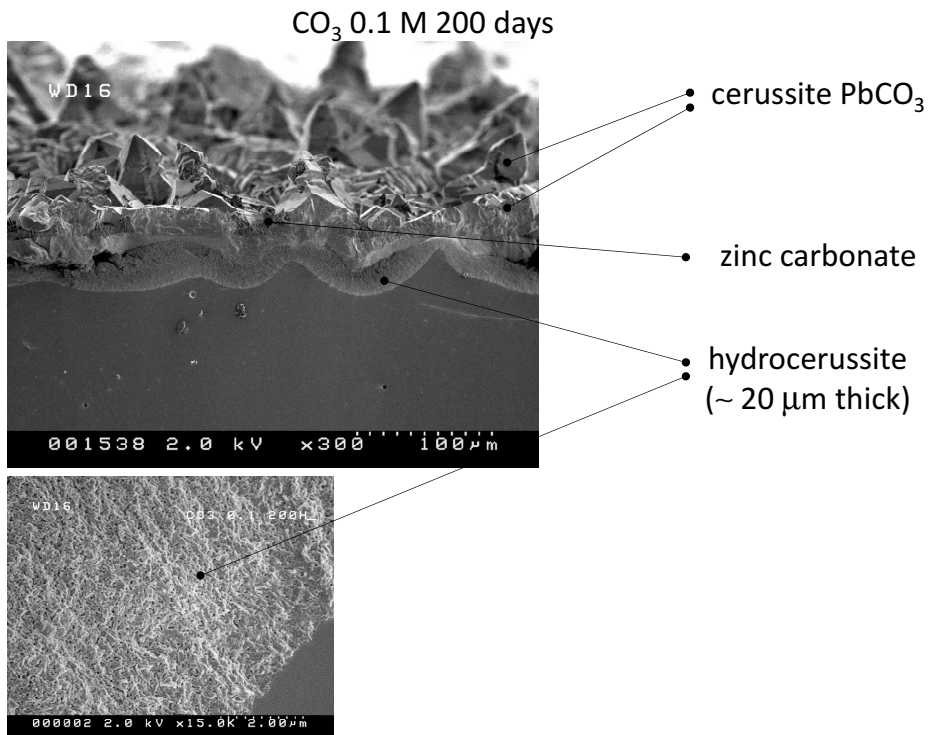


図 3.5.1-40 ベントナイト平衡水+0.1M NaHCO₃に200日浸漬後のSEM像

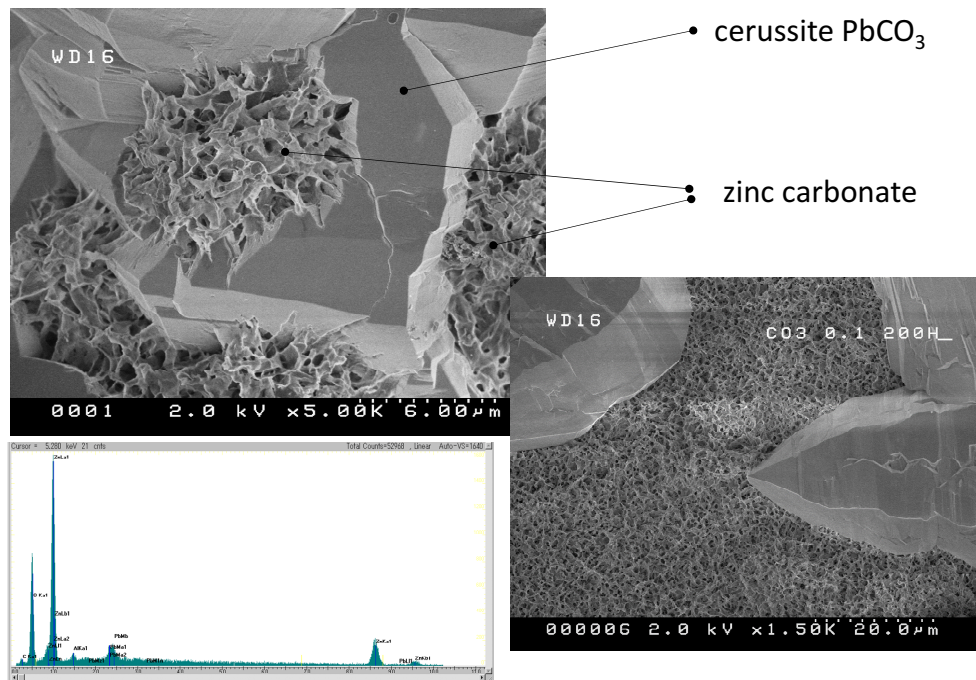


図 3.5.1-41 ベントナイト平衡水+0.1M NaHCO₃に200日浸漬後のSEM像 (その2)

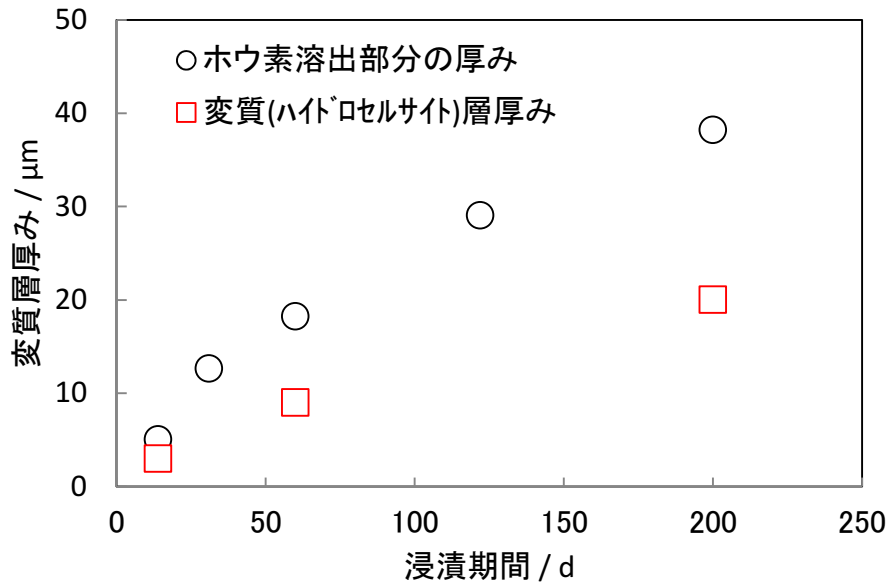


図 3.5.1-42 ハイドロセルサイト層の厚さの経時変化

(4)地球化学計算による評価

緩衝材間隙水を対象として、地球化学計算コード The Geochemist's Workbench v.10 中の Act2 を使用したシミュレーションにより、浸漬試験に対応した水溶液条件下の Pb の種分化及び鉱物の析出可能性について検討した。また、解析結果に基づき、固相分析による変質層の形成及びキャラクタリゼーションについて考察する。なお、熱力学データとしては、JAEA 公開の 140331g0.tdb(JAEA の 2014 年 3 月版溶解度計算用 TDB)及びフランス地質調査所 BRGM の熱力学データベース Thermoddem を使用した。解析の温度条件は、25℃である。

1) 地球化学平衡計算

平衡計算に使用した入力データ（ベントナイト平衡水と Pb 濃度）は、表 3.5.1-8 に示すとおりである。

表 3.5.1-8 平衡計算に使用した入力データ（ベントナイト平衡水と Pb 濃度）

主要溶存化学種	濃度(mg/L)	濃度(mol/L)
Al ³⁺	13.1	480E-6
Ca ²⁺	1.82	45E-6
Cl ⁻	1.34	37E-6
HCO ₃ ⁻	27.9 (as C)	2,300E-6
K ⁺	1.14	29E-6
Mg ²⁺	2.85	120E-6
Na ⁺	95	4,100E-6
SO ₄ ²⁻	59.9 (as S)	620E-6
SiO ₂ (aq)	32.6	540E-6
Pb ²⁺		1E-3
		1E-5
		1E-7

①JAEA 熱力学データベース（140331g0.tdb）を使用した場合

浸漬試験結果（表 3.5-8 参照）に基づき、ベントナイト平衡水の地球化学平衡計算を実施した結果は、図 3.5.1-43 に示すとおりである。浸漬試験におけるベントナイト平衡水の pH は 10 近傍であり、かつ、Pb²⁺濃度は 1E-5 mol/L 程度であることから、当該条件下では hidroセルサイトが形成されることが確認された。今回の解析結果は浸漬試験結果と整合的であり、浸漬試験結果が再現できたと考えられる。また、pH が 10 以下になれば、セルサイト（PbCO₃）が形成され、Eh が低下すれば、ガレナ（方鉛鉱、galena ; PbS）が形成されると予想される。Pb²⁺の濃度が 1E-7 mol/L の場合には鉛化合物は溶解度以下であり、沈殿物は形成されないことになる。

続いて、溶存炭酸イオン濃度がカルサイト（溶解度：1.5E-4 mol/L）の溶解平衡の場合の解析結果を図 3.5.1-44 に示す。Pb²⁺濃度が 1E-5 mol/L の場合には、hidroセルサイトの形成範囲が広がり、pH9 以上であれば、hidroセルサイトが形成されることになるが、顕著な差異はないと考えられる。Pb²⁺濃度が 1E-3 mol/L の場合には、pH が 11 を超えると plumbonacrite が形成されるという結果が得られた。

②フランス地質調査所（BRGM）熱力学データベース（Thermoddem）を使用した場合

フランス地質調査所（BRGM）の熱力学データベース Thermoddem を使用した解析結果を図 3.5.1-45 に示す。Pb²⁺濃度が 1E-5 mol/L の場合について、JAEA 熱力学データベースを使用した比較すると、hidroセルサイトの安定領域が酸性側にシフトしており、pH が 9～10 の範囲で形成される。pH9 以下の場合にはセルサイトが形成され、pH10 以上になるとアラムサイト（alamosite ; PbSiO₃）が出現することになる。

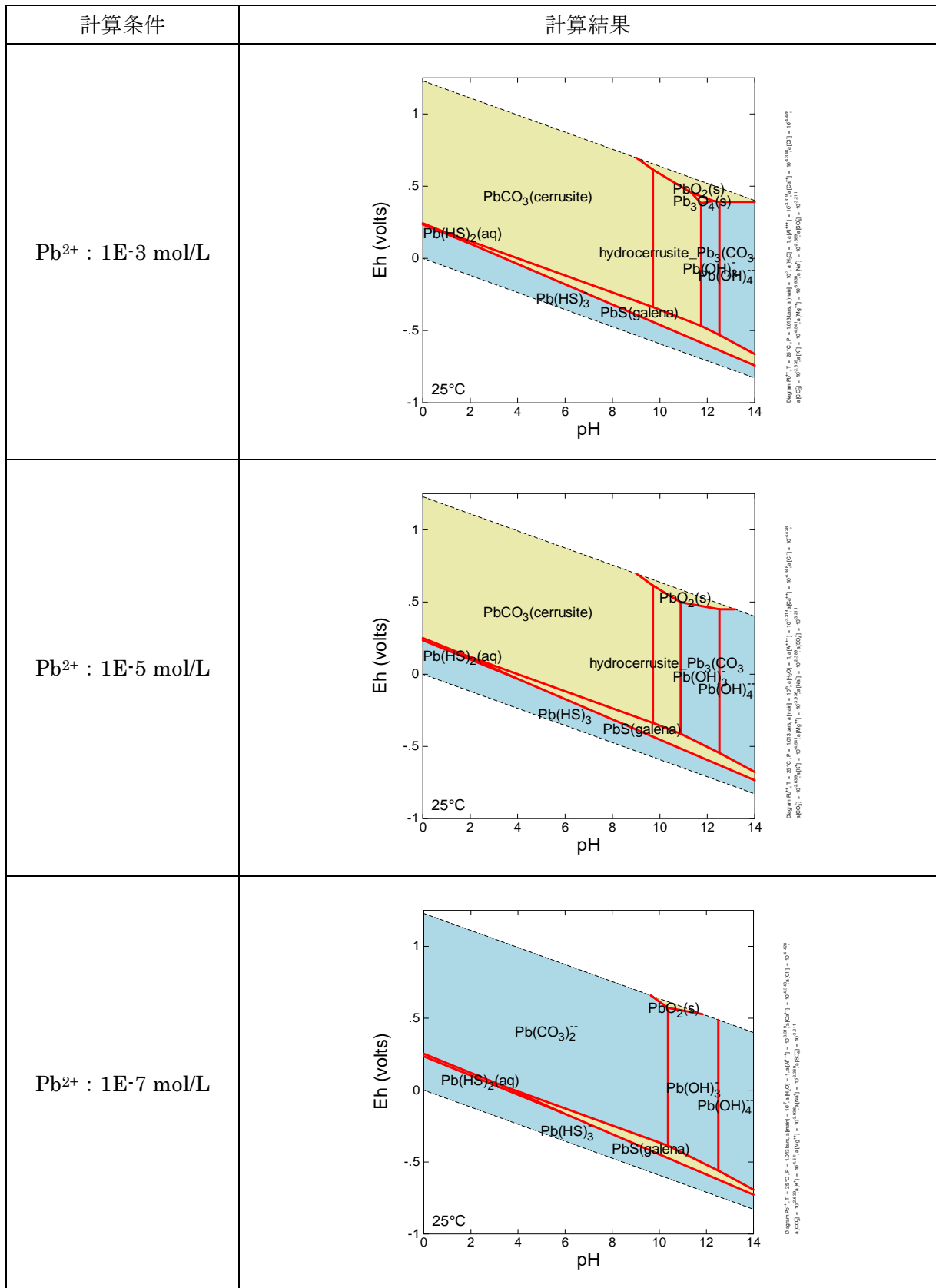


図 3.5.1-43 ベントナイト平衡水における平衡計算結果 (JAEA熱力学データベース使用)

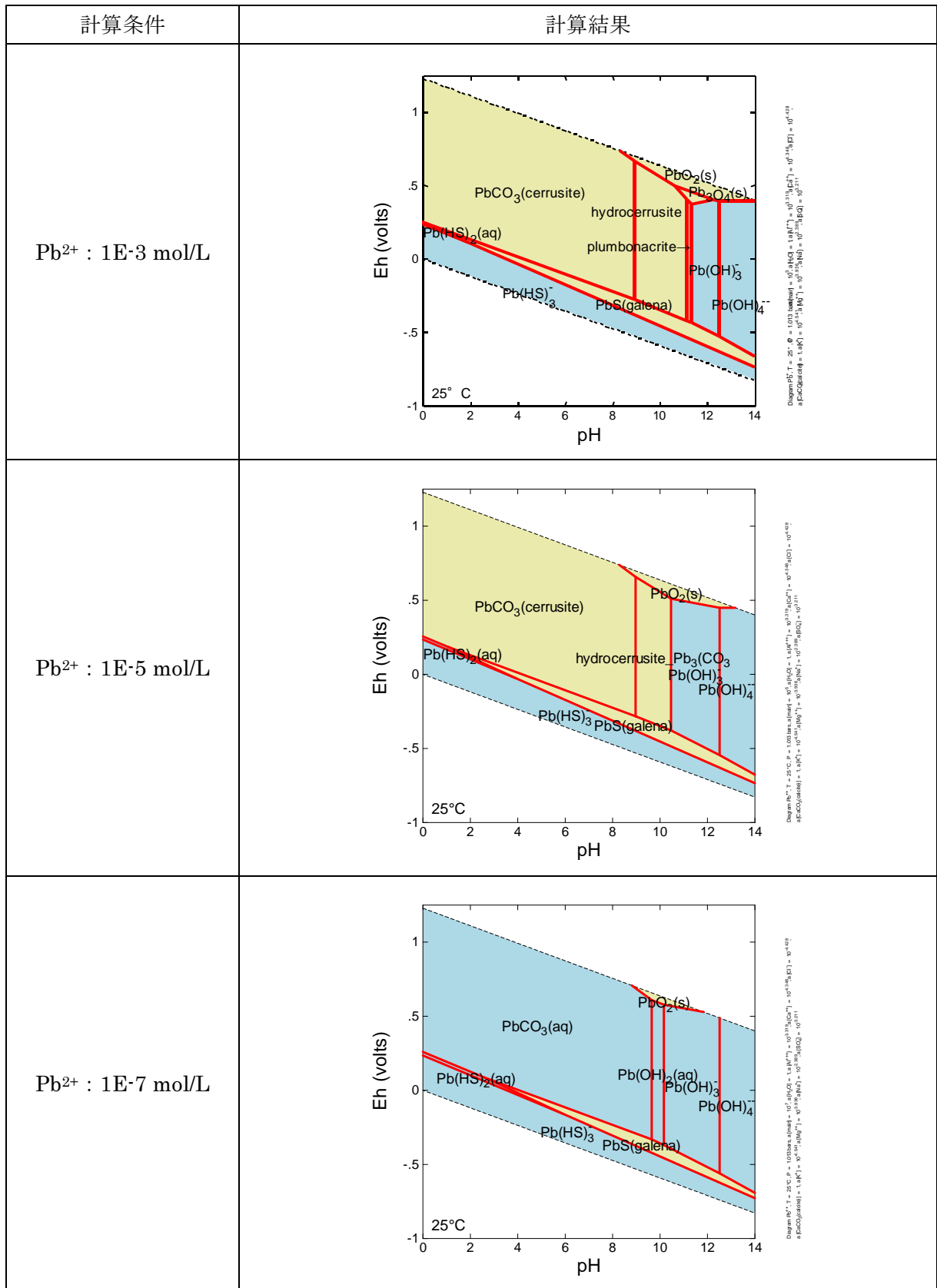


図 3.5.1-44 ベントナイト平衡水における平衡計算結果 (JAEA 熱力学データベース使用)
(溶存炭酸イオンはカルサイトの溶解平衡)

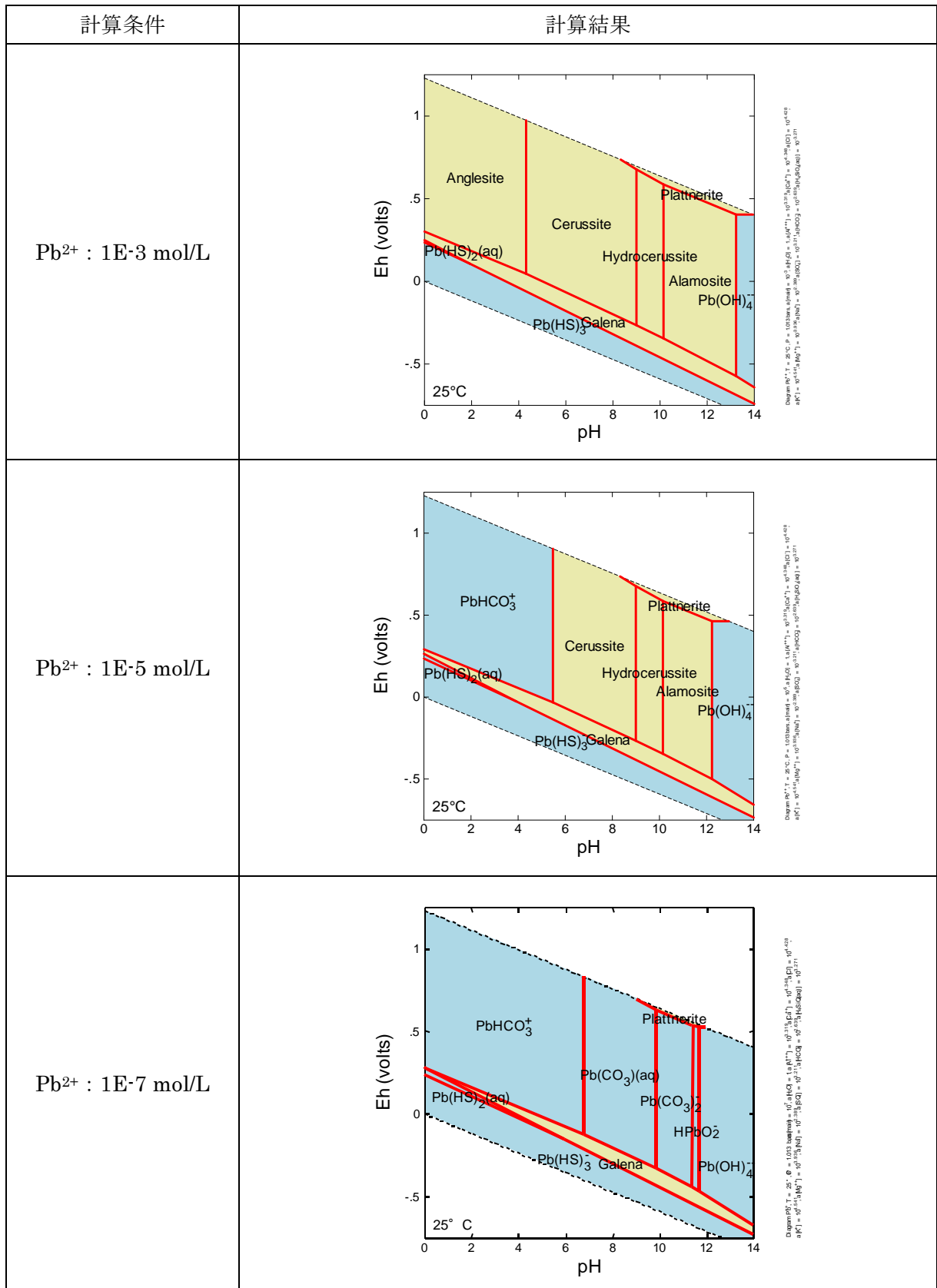


図 3.5.1-45 ベントナイト平衡水における平衡計算結果 (Thermodemを使用した場合)

2) 地球化学反応速度論計算

The Geochemist's Workbench v.10 中の React を使用して、地球化学反応速度論計算を実施した。熱力学データベースは、JAEA 熱力学データベース (140331g0.tdb) を使用した。ただし、JAEA 熱力学データベースには亜鉛炭酸塩がないため、LLNL の熱力学データベース (thermo.tdat) 中のスミソナイト (smithonite ; ZnCO_3) を追加した。

今回の地球化学反応速度論計算に使用した溶解反応式、溶解速度及び反応表面積は、以下に示すとおりである。

- ・溶解反応式 : $\text{BPI} + 4.94\text{H}^+ \rightarrow 2.21\text{Pb}^{2+} + 1.98\text{B}(\text{OH})_3 + 0.16\text{Zn}^{2+} + 0.1\text{I}^- + 0.1\text{Bi}^{3+}$
- ・溶解速度 : 1 g/m²/day (1.87E-12 mol/cm²/s)
0.1 g/m²/day (1.87E-13 mol/cm²/s)
- ・反応表面積 : 1.045 cm²/g

浸漬試験結果 (表 3.5.1-9 参照) に基づき、ベントナイト平衡水に BPI ガラスを浸漬した場合の地球化学反応速度論計算を実施した結果は、図 3.5.1-46 に示すとおりである。なお、同図に表示されている鉱物は BPI ガラスに含まれている成分のもののみを表示した。

今回の計算結果では、ハイドロセルサイトとスミソナイトが生成する。これは浸漬試料の観察結果と合致する。ただし、計算では $(\text{BiO})_4(\text{OH})_2\text{CO}_3$ が生成することになっているが、この相は観察では確認されていない。

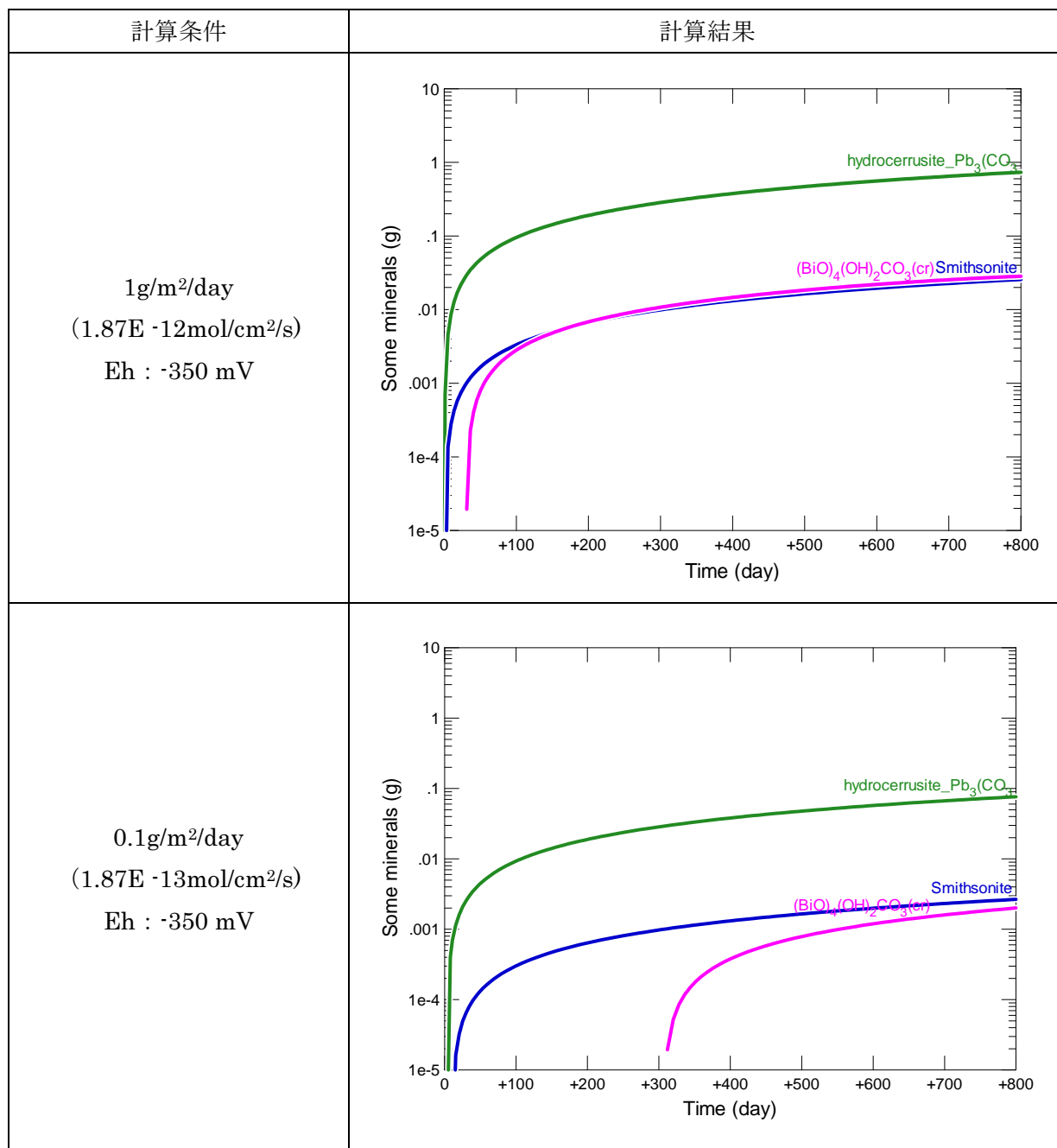


図 3.5.1-46 ベントナイト平衡水における BPI ガラスの地球化学反応速度論計算結果

(5) Pb_3O_4 をガラスフリット原料とした浸漬試験

昨年度は、20mL サイズの Pb_3O_4 をガラスフリット原料とした BPI ガラスを作製し、浸漬試験を開始した。本年度は 120 日目の結果を取得した。

1) 浸漬試験条件

浸漬試験の条件は、表 3.5.1-9 に示す。

表 3.5.1-9 Pb_3O_4 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： $Pb_3O_4 \cdot H_3BO_3 \cdot ZnO$ ガラス形状：約 $1 \times 2 \times 0.5$ 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 $NaHCO_3$) (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。

2) 結果と考察

Pb_3O_4 を原料とした BPI ガラスの 120 日までの規格化浸出量を表 3.5.1-10 に、規格化浸出率を表 3.5.1-11 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 3.5.1-47 に、規格化浸出率の経時変化を図 3.5.1-48 に示す。 $Ca(OH)_2$ 溶液中での結果はそれぞれ図 3.5.1-49 と図 3.5.1-50 に、模擬海水中での結果は図 3.5.1-51 と図 3.5.1-52 に示す。いずれも○印が、 Pb_3O_4 を原料とした BPI ガラスの結果であるが、平成 25 年度までの 60 日までの結果と同様、従来の BPI ガラスの浸出量と比較し、同等または低い結果となった。

ホウ素とヨウ素の溶解挙動をの比較を図 3.5.1-53～図 3.5.1-55 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 3.5.1-53 及び図 3.5.1-55 参照)。一方、 $Ca(OH)_2$ 溶液中では非調和的に溶解していた (図 3.5.1-54)。

Eh の経時変化は、図 3.5.1-56 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 3.5.1-57 に示すとおりであり、ベントナイト平衡水では pH 10.5 で、Ca(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 付近まで上昇した。

表 3.5.1-10 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
	120	7.5E+00	2.5E+01	3.7E+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
	120	5.4E+00	8.4E+00	2.7E+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
	120	ND(1.2E-02)	2.0E-01	2.0E-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)
	120	ND(2.8E-01)	ND(2.9E-01)	ND(2.9E-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
	120	ND(5.3E-01)	ND(5.4E-01)	ND(5.4E-01)

表 3.5.1-11 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
	120	6.2E-02	2.1E-01	3.1E-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
	120	4.5E-02	7.0E-02	2.3E-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
	120	ND(1.0E-04)	1.7E-03	1.6E-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)
	120	ND(2.3E-03)	ND(2.4E-03)	ND(2.4E-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
	120	ND(4.4E-03)	ND(4.5E-03)	ND(4.5E-03)

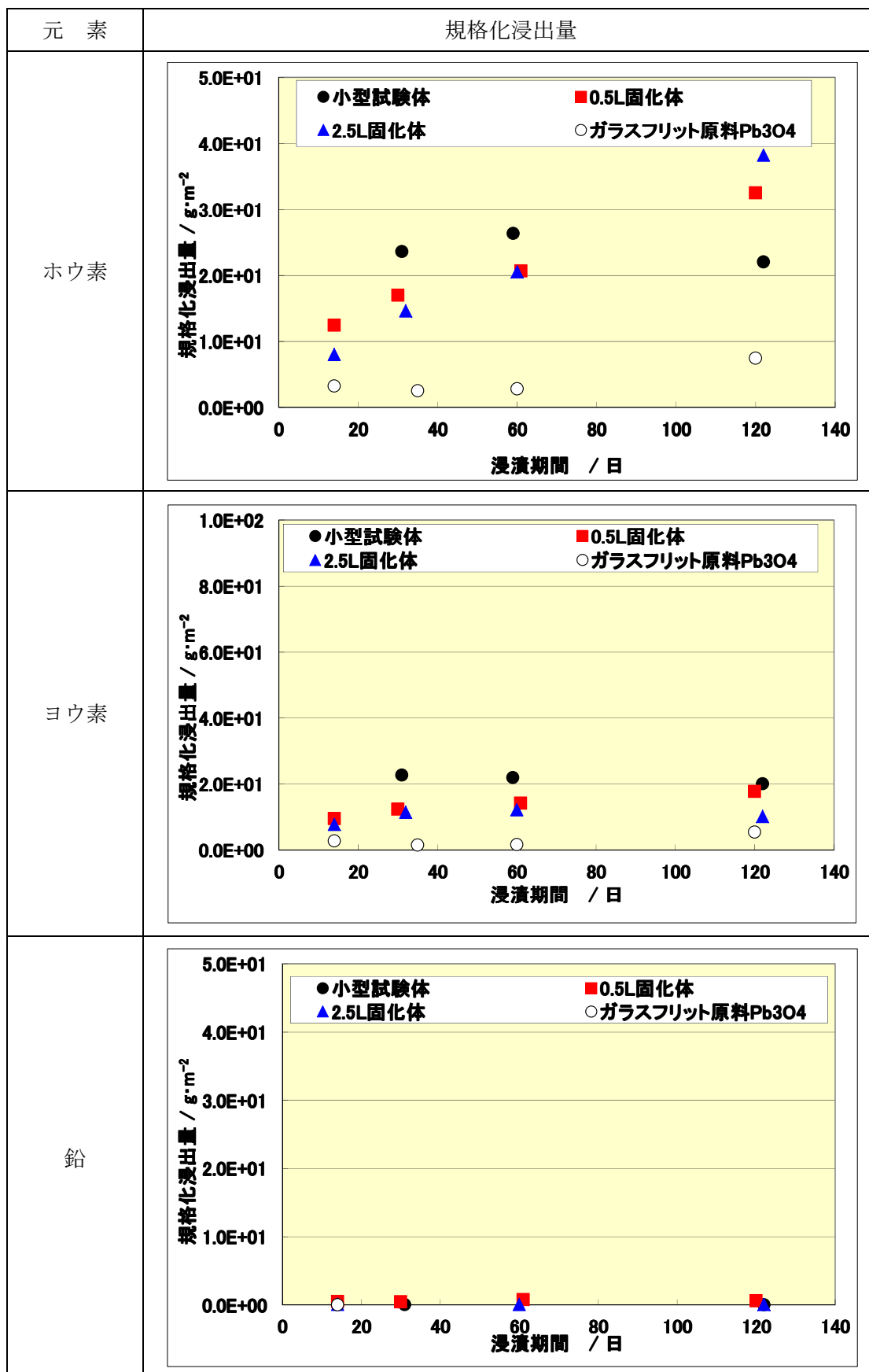


図 3.5.1-47 Pb₃O₄を原料としたBPIガラスのベントナイト平衡水中での規格化浸出量

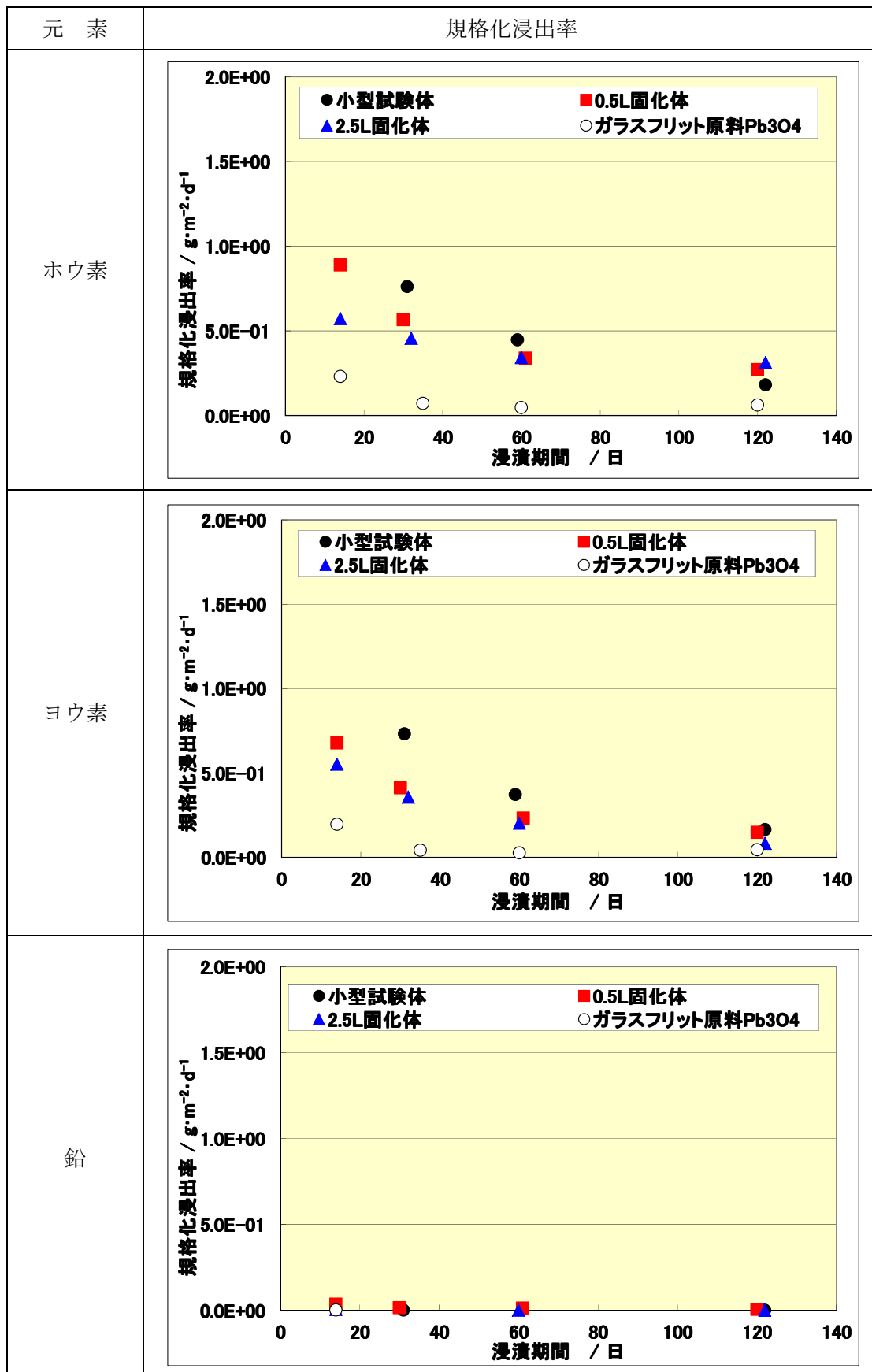


図 3.5.1-48 Pb₃O₄を原料としたBPIガラスのベントナイト平衡水中での規格化浸出率

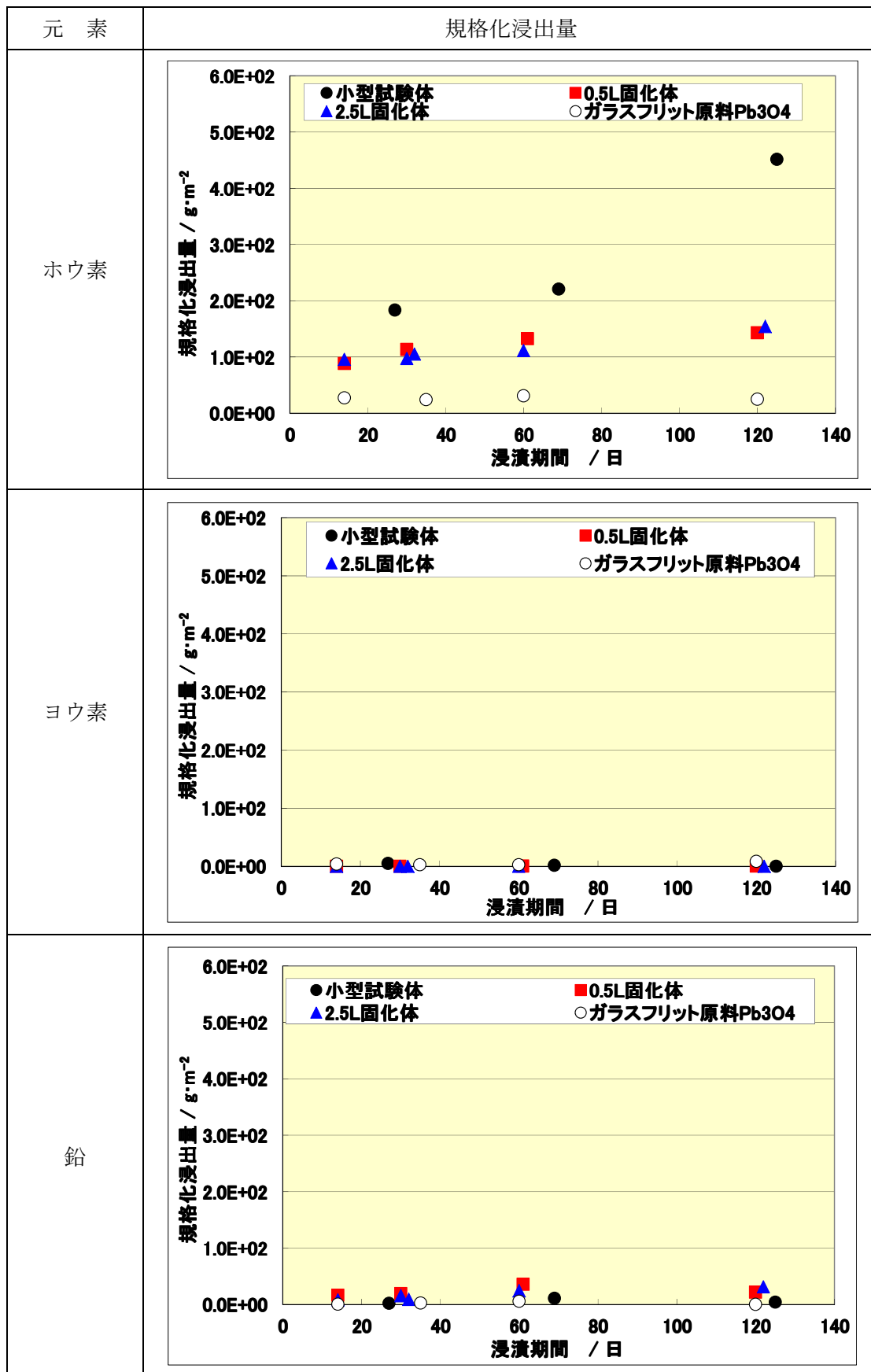


図 3.5.1-49 Pb₃O₄を原料としたBPIガラスのCa(OH)₂溶液中での規格化浸出量

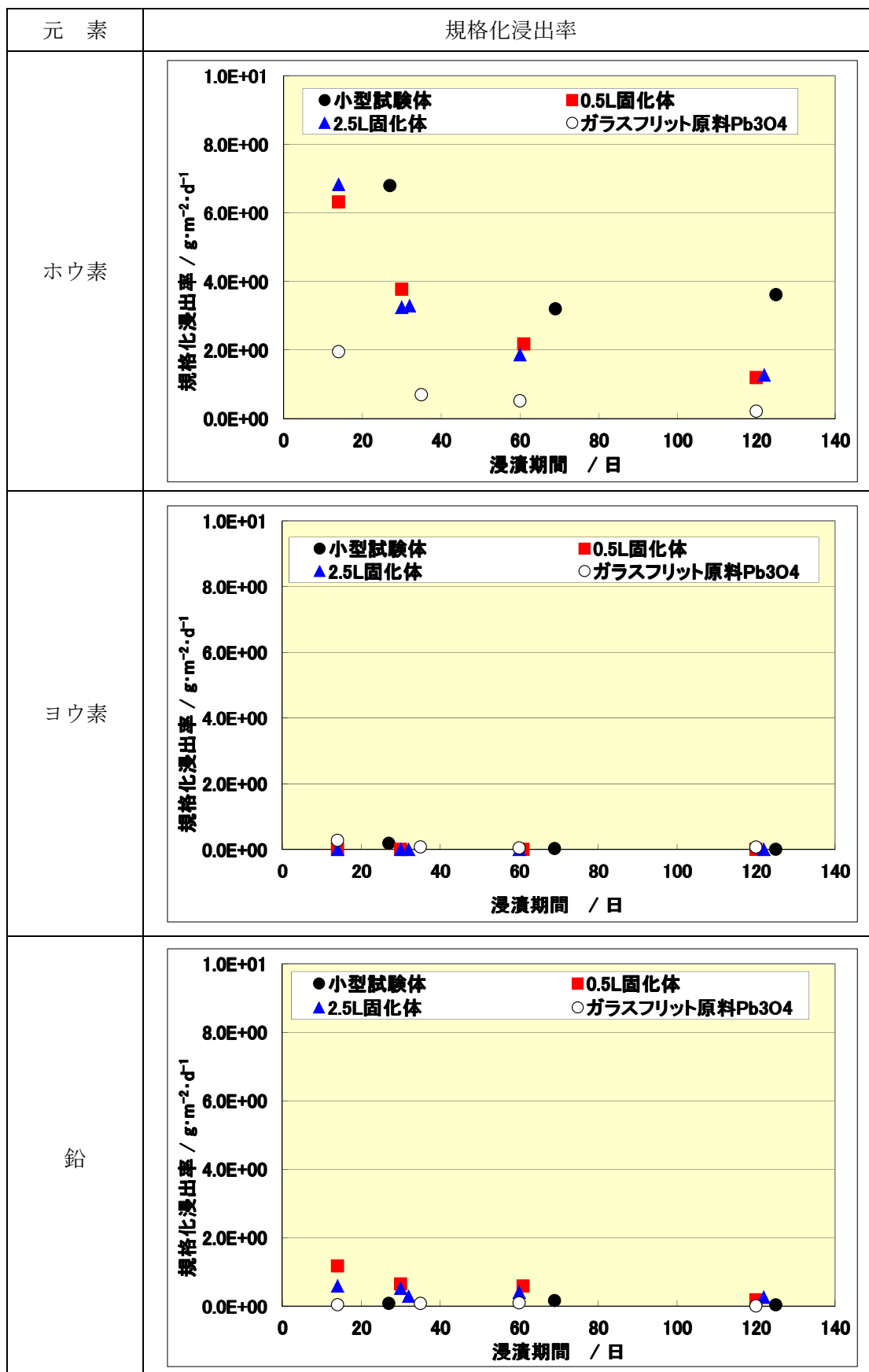


図 3.5.1-50 Pb₃O₄を原料としたBPIガラスのCa(OH)₂溶液中での規格化浸出率

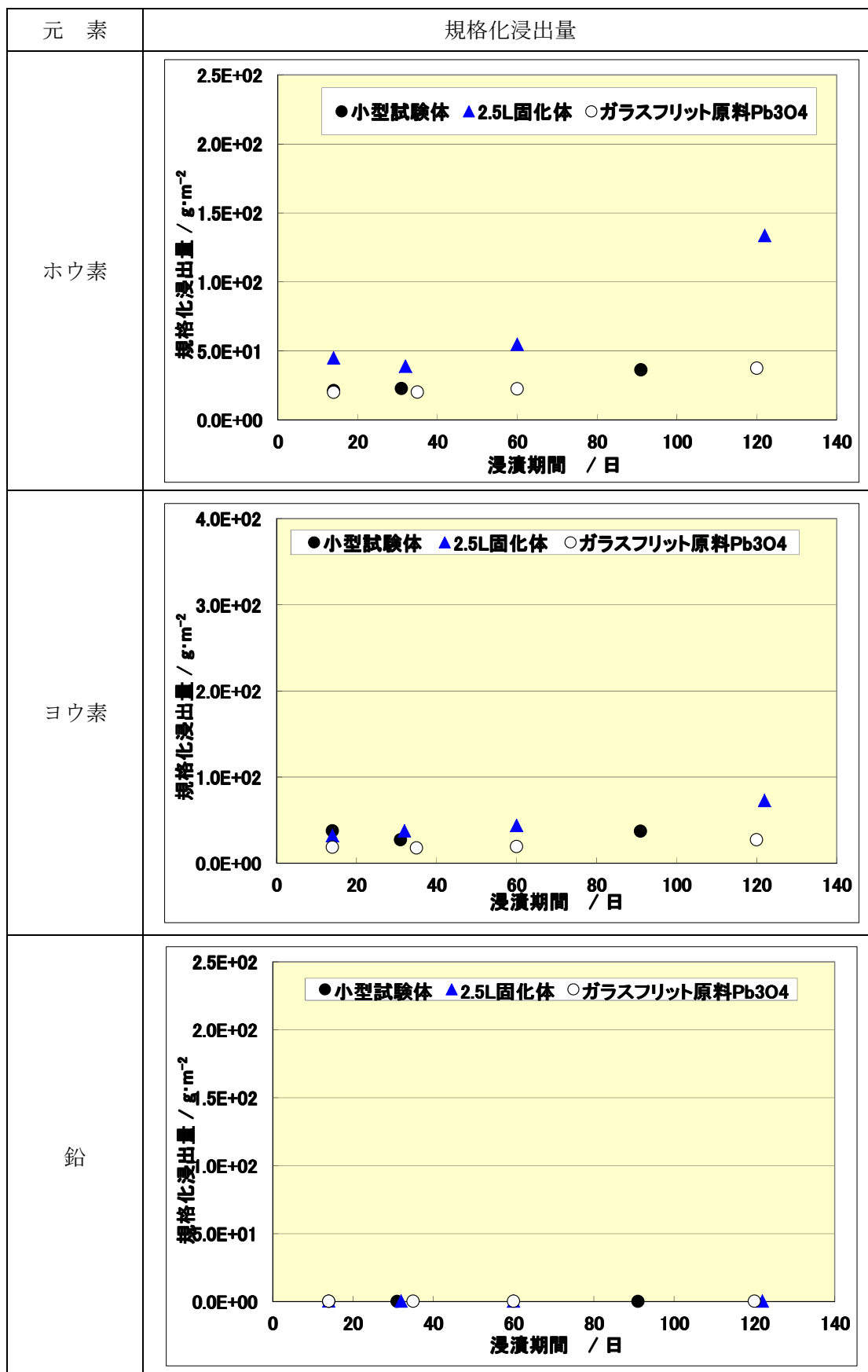


図 3.5.1-51 Pb₃O₄を原料としたBPIガラスの模擬海水中での規格化浸出量

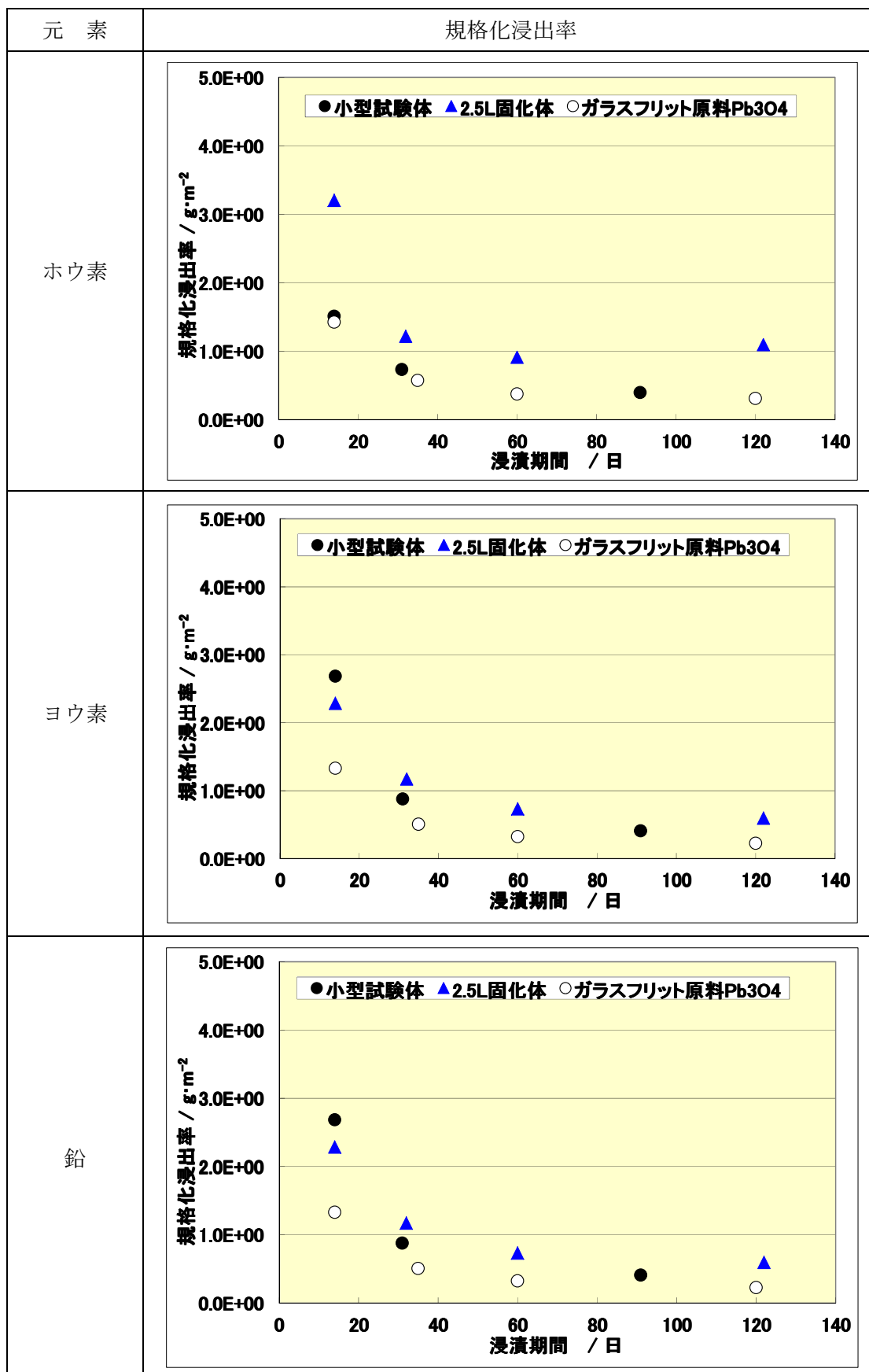


図 3.5.1-52 Pb₃O₄を原料としたBPIガラスの模擬海水中での規格化浸出率

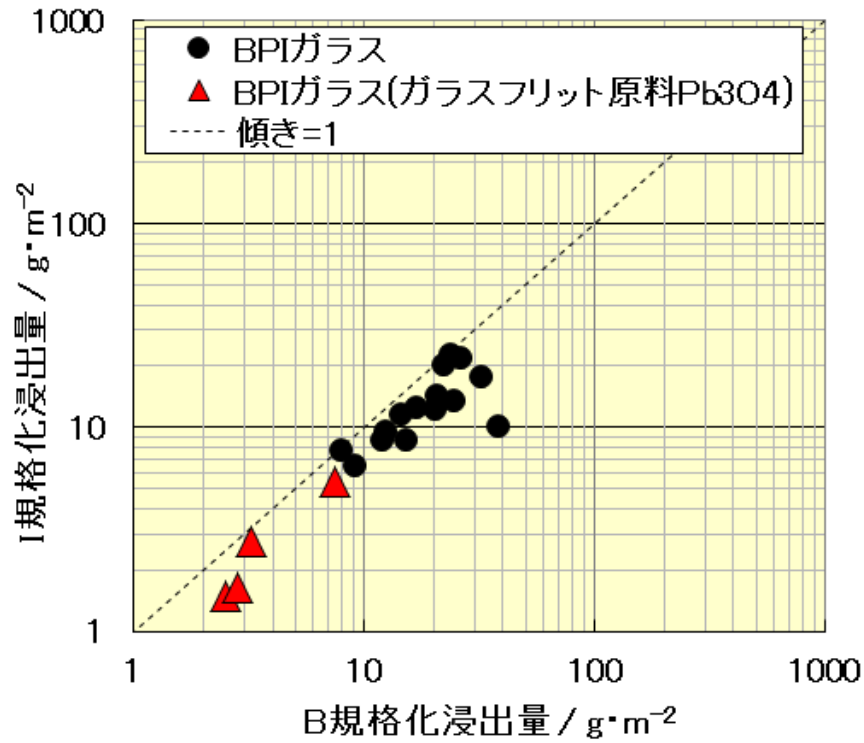


図 3.5.1-53 Pb_3O_4 を原料としたBPIガラスのホウ素とヨウ素の浸出挙動の比較
(ベントナイト平衡水)

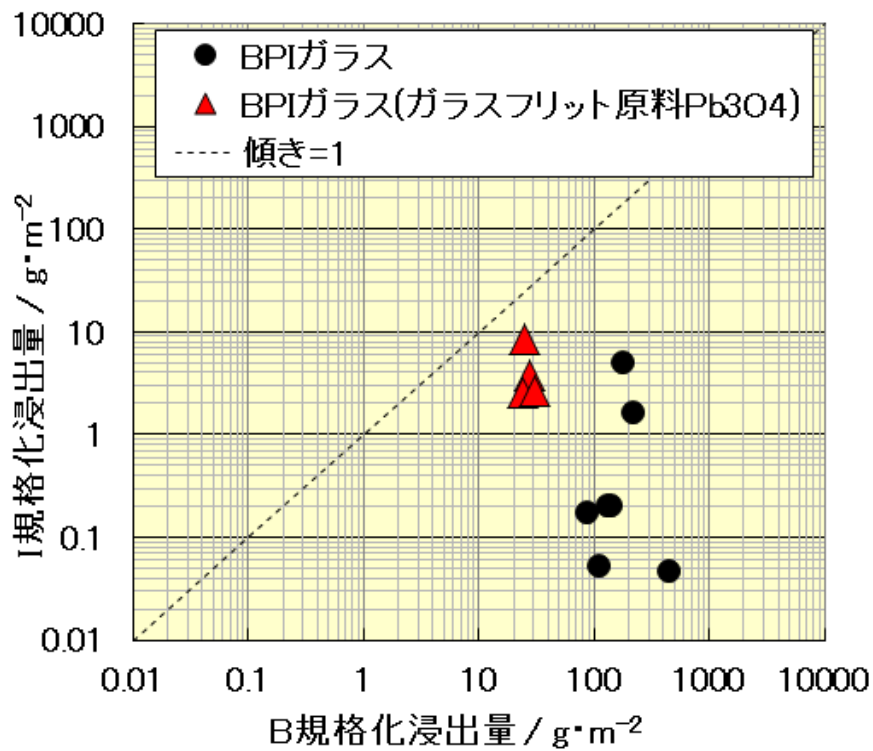


図 3.5.1-54 Pb_3O_4 を原料としたBPIガラスのホウ素とヨウ素の浸出挙動の比較
($Ca(OH)_2$ 溶液 (pH9))

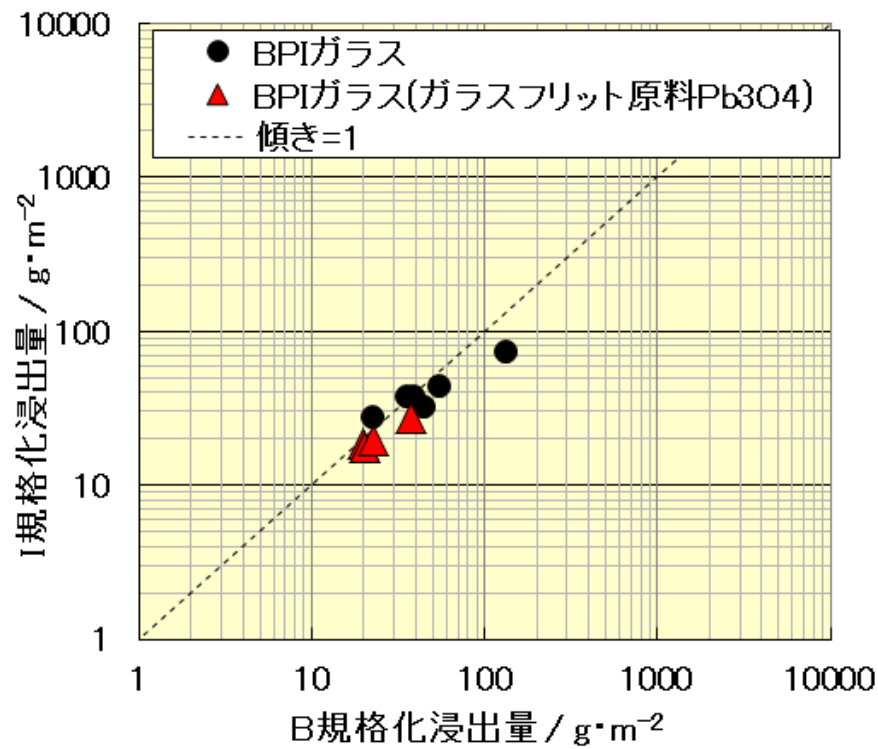


図 3.5.1-55 Pb_3O_4 を原料としたBPIガラスのホウ素とヨウ素の浸出挙動の比較
(模擬海水)

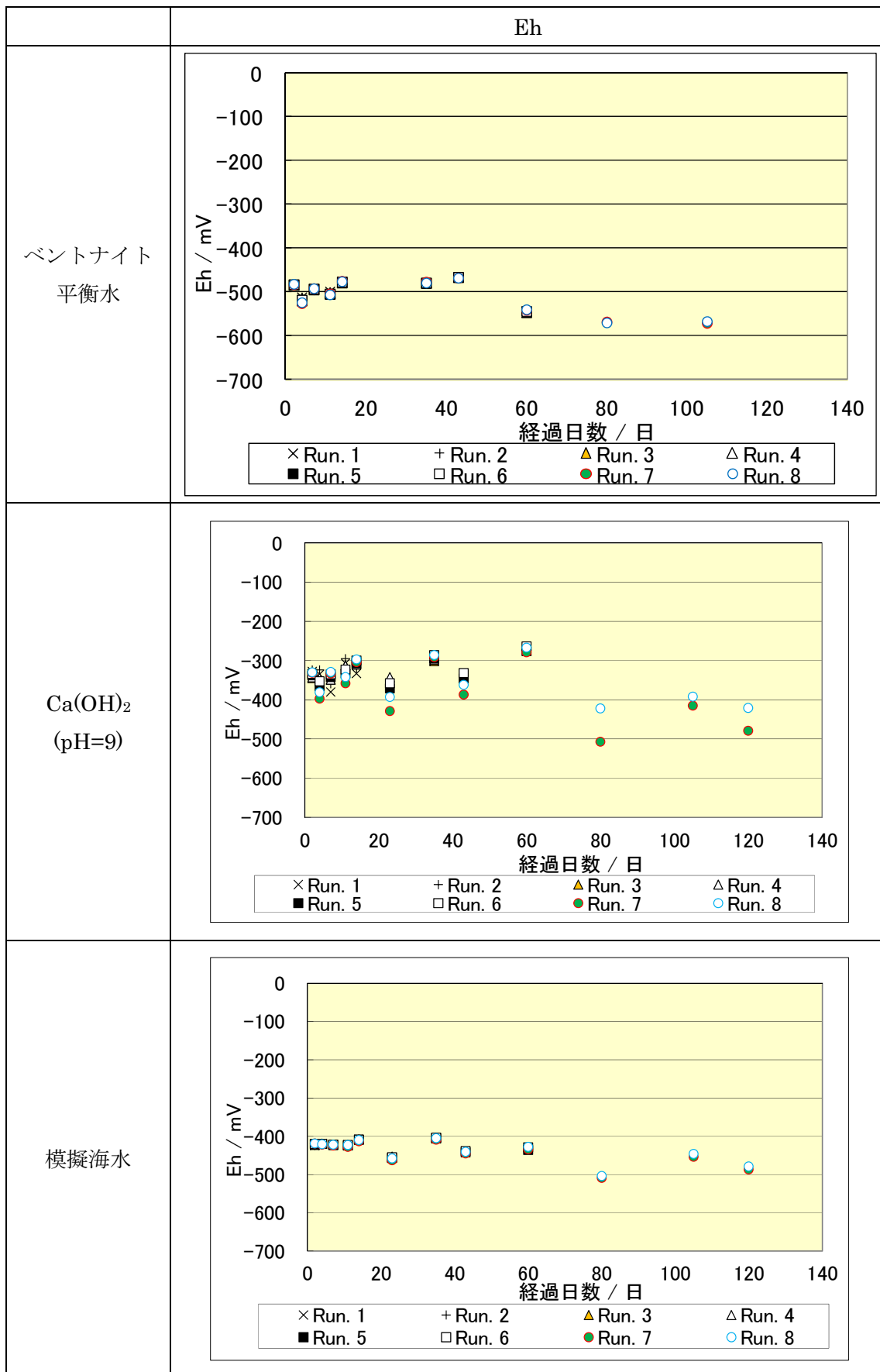


図 3.5.1-56 Pb₃O₄を原料としたBPIガラスの浸漬試験におけるEh変化

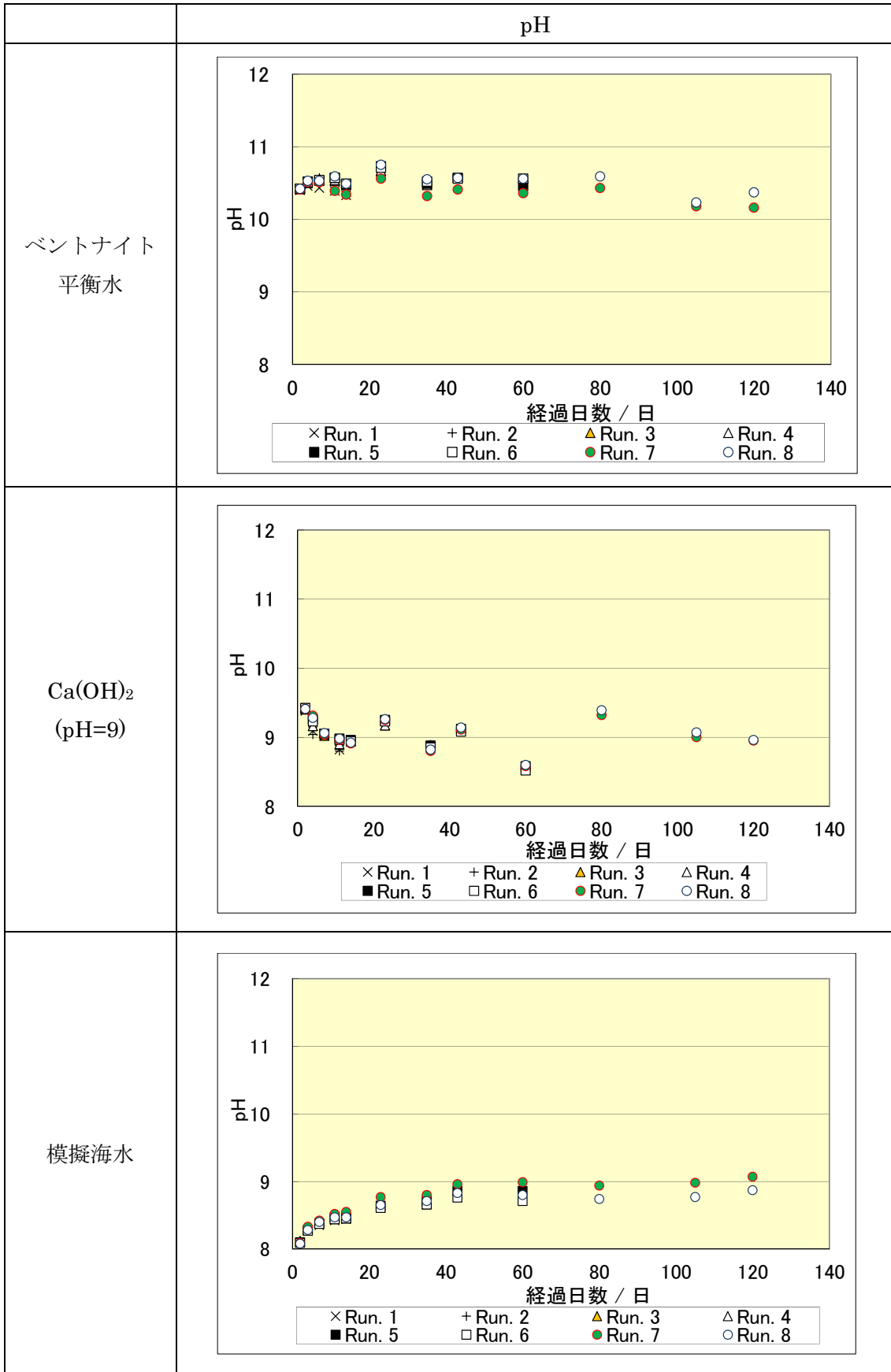


図 3.5.1-57 Pb₃O₄を原料としたBPIガラスの浸漬試験におけるpH変化

(6) Pb_3O_4 をガラスフリット原料とした BPI ガラス固化体の固相分析

昨年度は、工業用鉛ガラスの原料である Pb_3O_4 をガラスフリット原料に使用した BPI ガラスを作製し、浸出挙動を確認した。本年度は、X 線光電子分光分析 (XPS) 及び ^{11}B MAS NMR の固相分析を実施し、原料として PbO_2 を使用した場合と Pb_3O_4 を使用した場合の差異を確認する。

ガラス原料の違いによるガラス構造への影響を調査することを目的とし、Pb 原料の異なる 2 種類の BPI ガラス固化体を分析の対象とした。XPS 分析には $5 \times 5 \times 20\text{mm}$ の直方体棒状試料を使用し、 ^{11}B MAS NMR 分析用にガラス粉末試料を使用した。

- ① PbO_2 を原料とした BPI ガラス固化体
- ② Pb_3O_4 を原料とした BPI ガラス固化体

1) X 線光電子分光分析

XPS 測定に使用した装置及び測定条件を表 3.5.1-12 に示す。BPI ガラス固化体が絶縁体であることから、光電子放出に伴う帯電を防止する目的で帯電中和を行いながら測定した。帯電中和とは、試料測定面の上方約 1 mm の位置に接地した Ni 製メッシュを置き、測定面に向けて 5 eV の電子銃による電子照射を行うものである。光電子スペクトルにおける内殻電子の結合エネルギーは、真空槽内で成長した C1s ピークを予め Au 4f_{7/2} の測定値で校正した値 (~284.2 eV) とすることで補正した。

試料を高真空中で破断することにより、表面の汚染および化学変化の影響を最小限に留めた光電子スペクトルを得た。

表 3.5.1-12 XPS装置及び測定条件

測定装置	S-Probe ESCA SSX100S (Fisons Instruments)
X 線源	単色 Al-K α 線 (1486.6 eV)
分解能	0.2 eV
測定室真空度	$5 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-10}$ Torr
測定エネルギー範囲	0 ~ 1100 Ev (wide scan)
Pb 4f _{5/2} , 4f _{7/2}	132 ~ 148 eV
Bi 4f _{5/2} , 4f _{7/2}	154 ~ 168 eV
B 1s	182 ~ 198 eV
Pb 4d _{3/2} , 4d _{5/2}	398 ~ 448 eV
O 1s	525 ~ 535 eV
I 4d _{3/2} , 4d _{5/2}	612 ~ 636 eV
Zn 2p _{1/2} , 2p _{3/2}	1,014 ~ 1,050 eV
エネルギー補正	真空槽内で成長した C 1s ピークを基準とした。 B.E.(C 1s)=284.2 eV

全域光電子スペクトルを各ピークの帰属と併せて図 3.5.1-58 に示す。Pb 原料の異なる 2 つの BPI ガラス固化体について、光電子が確認できる元素構成に差異は認められなかったが、 Pb_3O_4 を原料とした BPI ガラス固化体において、I 3d の光電子ピーク強度が他の元素の強度に対して相対的に減少していた (1/2 程度)。

XPS 分析上の表面状態の違いに起因する強度変化である可能性も残されるが、Pb 原料に伴う熔融条件の変化がヨウ素含有量に影響を与えているのかについて、さらに精査する必要がある。

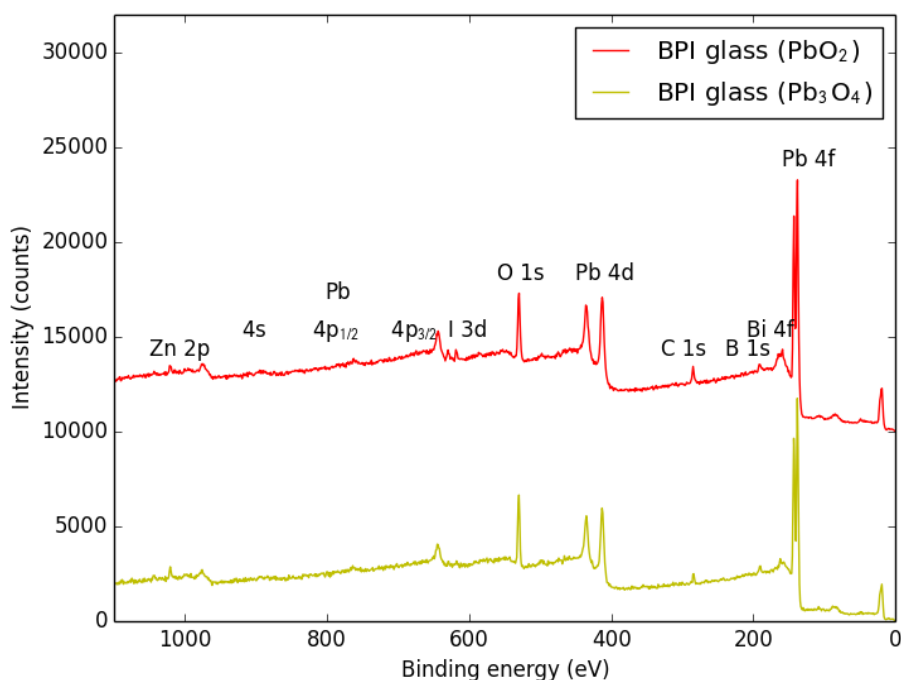


図 3.5.1-58 PbO_2 及び Pb_3O_4 を原料とする BPI ガラス固化体の全域光電子スペクトル

Pb 4f 光電子スペクトルを図 3.5.1-59 に示す。Pb 原料の異なる 2 つの BPI ガラス固化体について、Pb 4f 結合エネルギーに有意な差異はなく、酸化数の異なるガラス原料を使用した場合においても、ガラス熔融中に安定な酸化数への変化が生じることにより、ガラス原料の違いによるガラス構造の影響は小さいものと考えられる。

しかしながら、光電子ピークの半価幅及び低エネルギー側 (135 eV 付近) の形状に変化が生じており、BPI ガラス固化体中に電子状態の異なる Pb が一部存在する可能性も示唆される。光電子ピークの形状は、試料の破断表面の状態及び帯電制御の良し悪しによる影響を受けることから、分析試料の調製及び XPS 分析条件の最適化を試み、BPI ガラス固化体の密度、着色、均質性や微細構造の有無等と合わせて、本分析結果の妥当性についてさらに検証する必要がある。

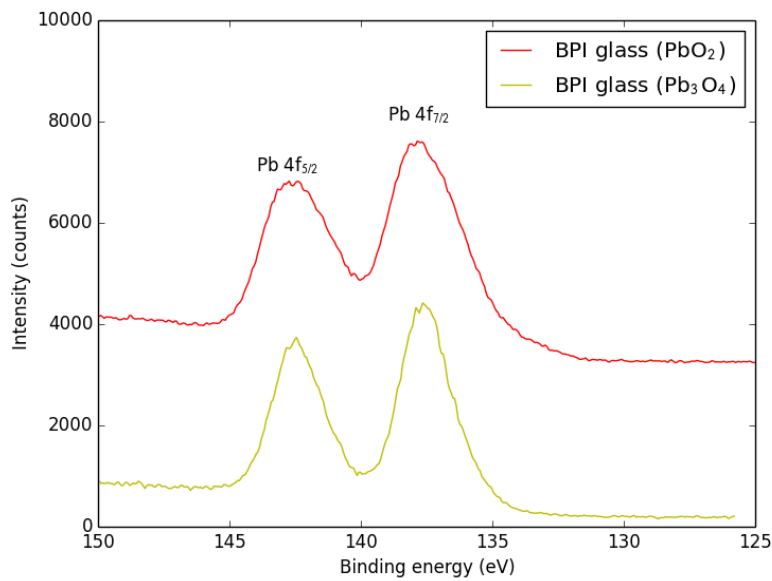


図 3.5.1-59 PbO₂及びPb₃O₄を原料とするBPIガラス固化体のPb 4f光電子スペクトル

2) ¹¹B MAS NMR 分析

測定に使用した装置と測定条件を表 3.5.1-13 に示す。BPI ガラス固化体①および②の ¹¹B MAS NMR スペクトルを図 3.5.1-60 に示す。両者には有意な差異がないことから、ガラス原料 PbO₂ と Pb₃O₄ の違いによるガラス構造、特に、ホウ酸塩網目構造への影響は小さいことが確認された。

前述した通り、酸化数の異なるガラス原料を使用した場合においても、ガラス熔融中に安定な酸化数への変化が生じることから、ガラス原料の違いによるガラス構造の変化は小さいと考えられる。全ホウ素に対する 4 配位ホウ素の割合 $N_4=B_4/(B_3+B_4)$ に若干の差異が認められるが、その変化が有意であるかについては、XPS 分析による Pb の酸化数分布と関連付けることにより、さらに詳細な分析が必要である。

表 3.5.1-13 固体NMR装置および¹¹B MAS NMR測定条件

測定装置	Agilent Technologies
プローブ径	φ 6 mm
MAS 回転数	5000 Hz
共鳴周波数	160.3476 MHz (11.7 T)
パルス幅	0.6 μm (7~13°) B ₂ O ₃ ガラス (B3:100%) 及び BPO ₄ (B4:100%) についてパルス幅可変測定を行い、中間値を採用

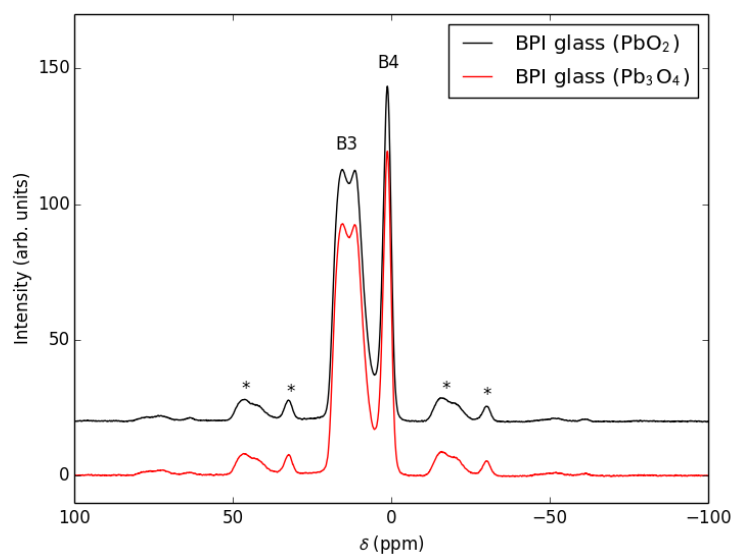


図 3.5.1-60 PbO_2 及び Pb_3O_4 を原料とするBPIガラス固化体の ^{11}B MAS NMRスペクトル
(*印はスピニングサイドバンド)

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、降水系地下水及び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 25 年度までは、小型試験体、0.5L ガラス固化体及び 2.5L ガラス固化体の 800 日までの浸漬データを取得し、浸漬データに大きな差異はないことを確認している。

平成 26 年度は、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 超長期浸漬試験

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	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)
	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		2000 日以上
繰り返し(n)数		全 10 サンプル
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

現在、浸漬期間 1200 日まで経過している。Eh と pH の変化を図 3.5.2-1 及び図 3.5.2-2 に示す。Eh は-400~-500mV、pH は 10~10.5 付近で安定している。

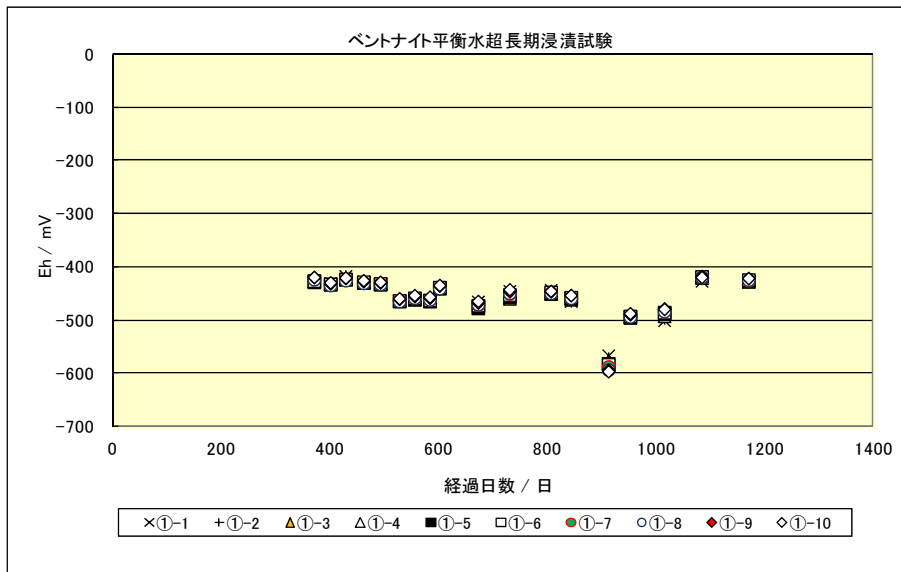


図 3.5.2-1 ベントナイト平衡水中での超長期浸漬試験 (Ehの経時変化)

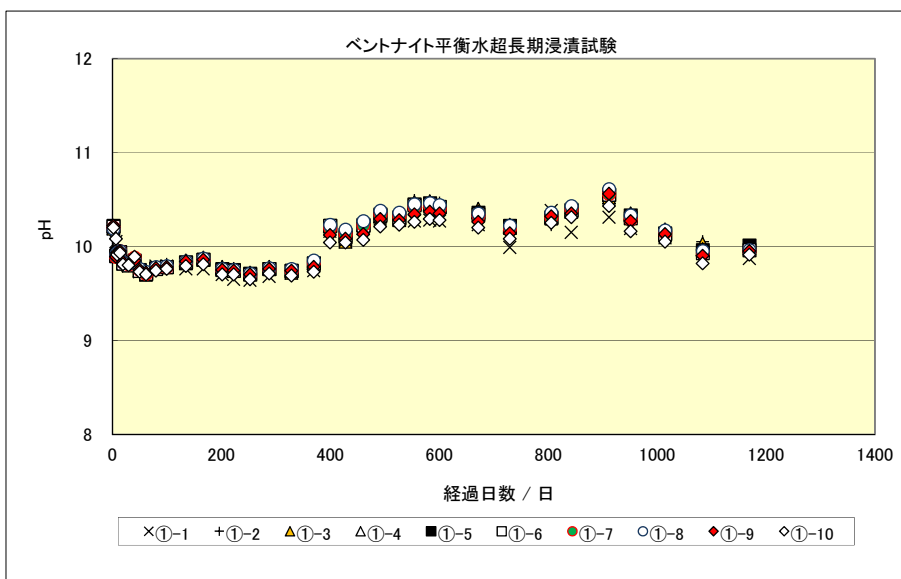


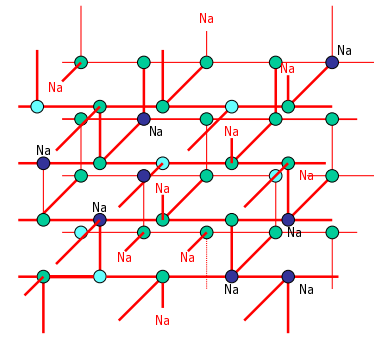
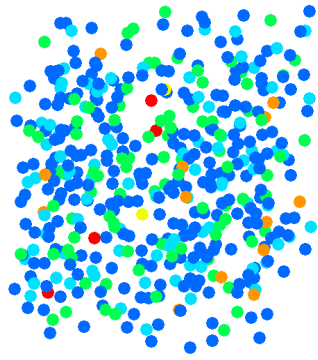
図 3.5.2-2 ベントナイト平衡水中での超長期浸漬試験 (pHの経時変化)

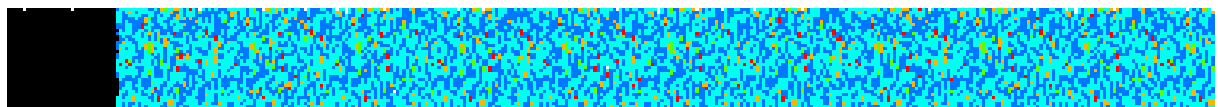
3.6 BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルの検討

3.6.1 HLW ガラス固化体と BPI ガラス固化体の溶出モデル

HLW ガラス固化体と BPI ガラス固化体の溶出モデルを比較した結果を表 3.6.1-1 に示す。本年度の検討においては、RMC で構築した 3 次元モデルを各成分の初期配置とする。RMC セルを空間的に拡張した MC モデルの初期設定例を図 3.6.1-1 に示す。

表 3.6.1-1 HLWガラス固化体とBPIガラス固化体の溶出モデルの比較

	ホウケイ酸ガラスモデル	BPI ガラスモデル
成分	B(3), B(4), Si, Na	B, Pb, Bi, Zn, I
成分の配置	立方格子状に各成分の割合に応じた確率でランダムに配置	RMC による 3 次元モデルを使用
	 <p>青色 : B(4)、水色 : B(3)、緑色 : シリカ</p>	 <p>青色 : O, 水色 : B, 緑色 : Pb 黄色 : Bi, 橙色 : Zn, 赤色 : I</p>
溶解モデル	B(3)及び Na は液相と接触すれば、無条件に溶解する。 B(4)及び Si は液相と接触後、配位数に応じた確率で一度に解離し、溶解する。	液相と接触した元素の配位が一定確率で 1 配位ずつ解離し、配位数が 0 になった段階で溶解する。
沈殿モデル	液相中のシリカ濃度に応じた確率で沈殿する。	液相中の Pb 濃度に応じた確率で沈殿する。
再沈殿成分	Si	Pb(4)



青色 : B, 水色 : Pb, 緑色 : Bi, 橙色 : Zn, 赤色 : I, 黒色 : 液相
(縦1×横10セル : 約5nm×50nm)

図 3.6.1-1 RMCセルを空間的に拡張したMCモデルの初期設定

(1) 溶解過程

溶解過程については、同一元素の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。各タイムステップにおいて配位ごとに解離するか否かを判定し、配位数を更新するようにし、一度解離した配位の再結合は考慮せず、配位数が0となった時点において当該元素は溶解するとした。ヨウ素については、PbまたはBiに直接配位しているため、配位しているPbまたはBiが溶液と接した時点で無条件に溶出するとした（図 3.6.1-2参照）。

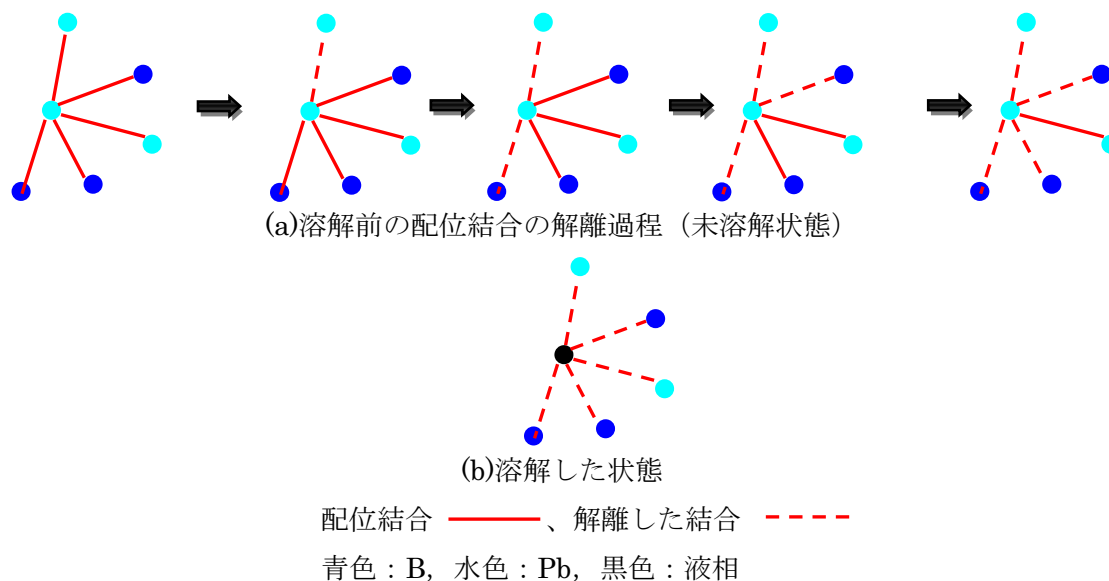
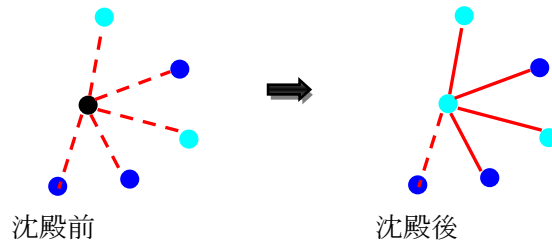


図 3.6.1-2 溶解過程の例（配位結合が順次解離して溶解する）

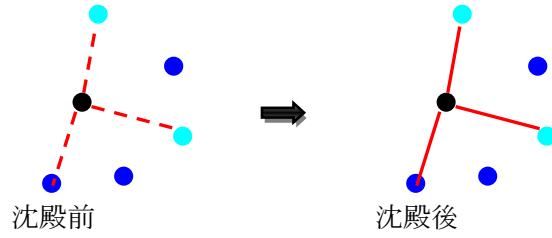
(2) 沈殿過程

再沈殿過程についてはPbのみを対象とし、再沈殿するPb原子の配位数は最大4として溶解した位置に再配置するモデルとした（図 3.6.1-3参照）。

ハイドロセルサイトのような変質層中の成分の沈殿反応や沈殿物の配置等に関するデータが実験・分析等から得られれば、それをMCモデルに取り込む方法についても検討する。また、沈殿するPbの最大配位数は入力で指定できるように変更する。



(a) 5配位であった位置に再沈殿した例



(b) 3配位であった位置に再沈殿した例

図 3.6.1-3 沈殿過程の例（沈殿する時に最大配位数の範囲で配位結合する）

3.6.2 試解析

上記モデルについて試計算を実施した。ここでは各原子の1配位当たりの結合に関するパラメータは元素によらず2.0とし、Pbの溶解度は $1E-6$ [mol/L]とした。今後は浸漬試験結果に基づき、パラメータを変更する。溶液中の各元素の濃度変化を図 3.6.2-1に示す。

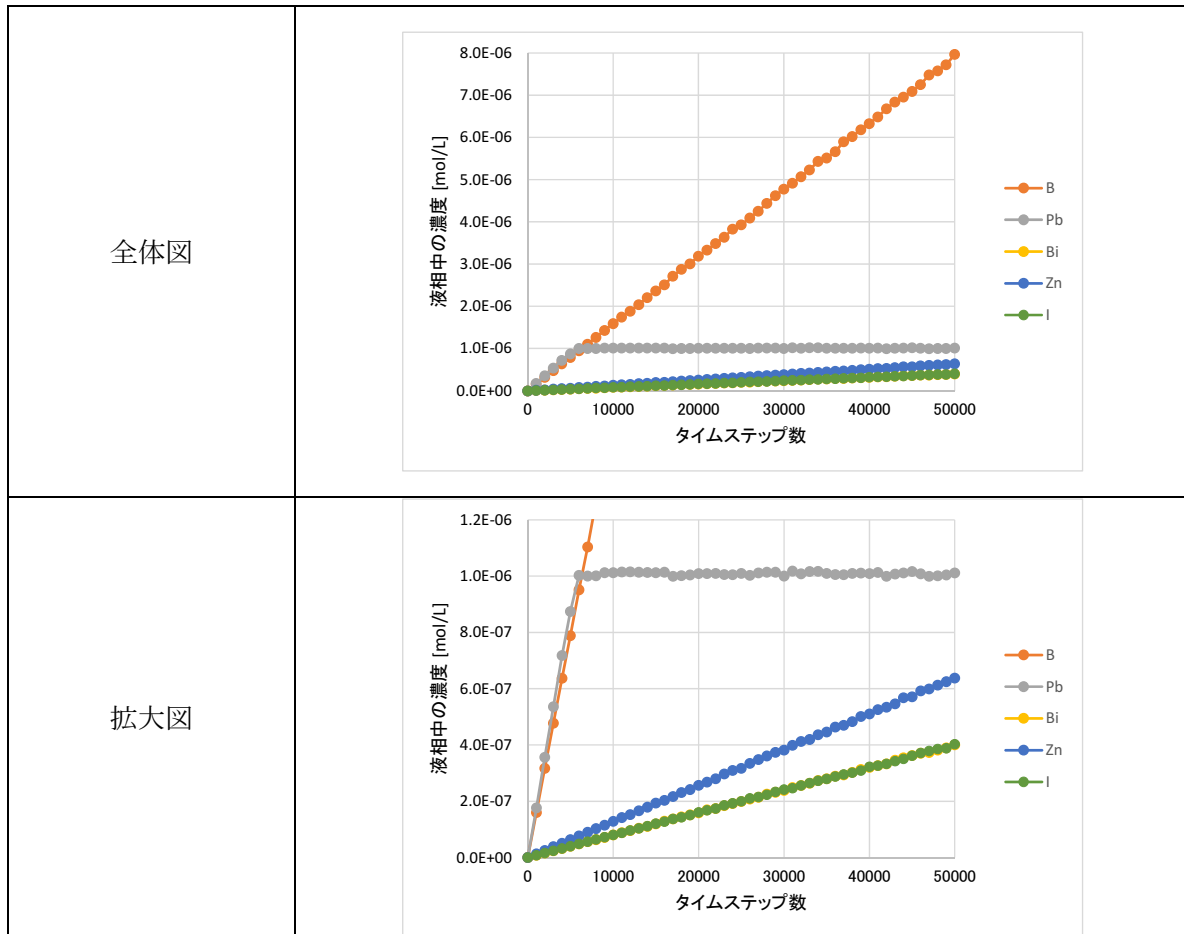
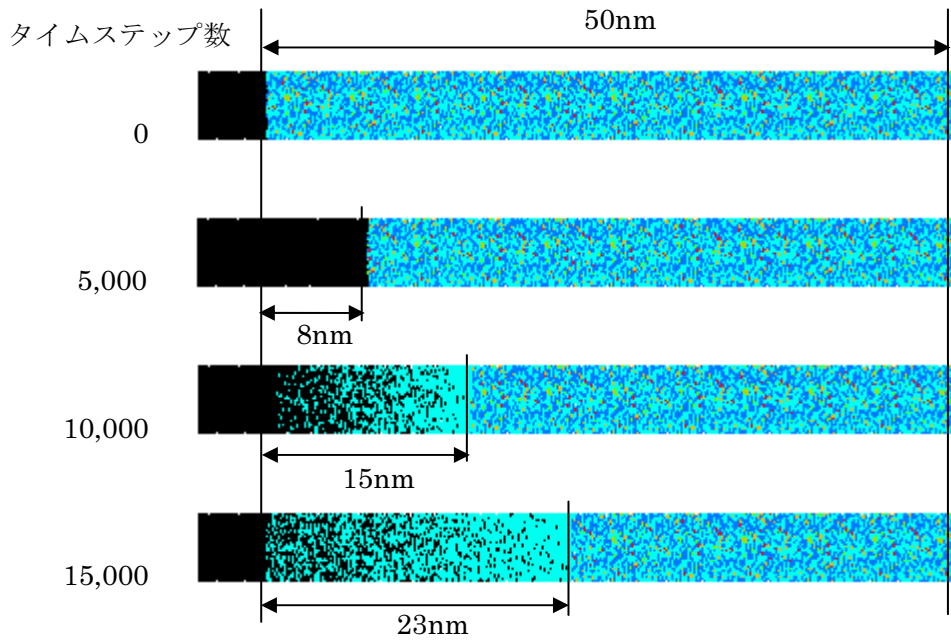


図 3.6.2-1 溶液中の各元素の濃度変化の詳細

各タイムステップにおけるガラスの溶解・変質状態及び変質層と健全部におけるガラス成分比の分布を図 3.6.2-2及び図 3.6.2-3～図 3.6.2-5に示す。5,000タイムステップでは、液相中のPbの濃度は $9E-7$ [mol/L]であり、溶解度 $1E-6$ [mol/L]に達していないため、再沈殿はほとんど起きていない。10,000ステップでは、変質層と健全部の境界付近で再沈殿したPbの割合が高く、液相に近づくにつれて空隙率は増大する。15,000ステップでも同様の傾向がみられるが、0nm（初期の固液界面位置）でPbの割合が約30%と高くなっている。これは、沈殿モデルで溶解した位置にしか再配置させていないためであり、初期の液相の位置にも再沈殿するモデルに変更することは可能である。また、5nm付近でのPbの割合の不連続点がみられるが、これには物理的意味はなく、単に確率的なばらつきであると考えられる。



青色 : B, 水色 : Pb, 緑色 : Bi, 橙色 : Zn, 赤色 : I, 黒色 : 液相

図 3.6.2-2 BPIガラス成分の分布

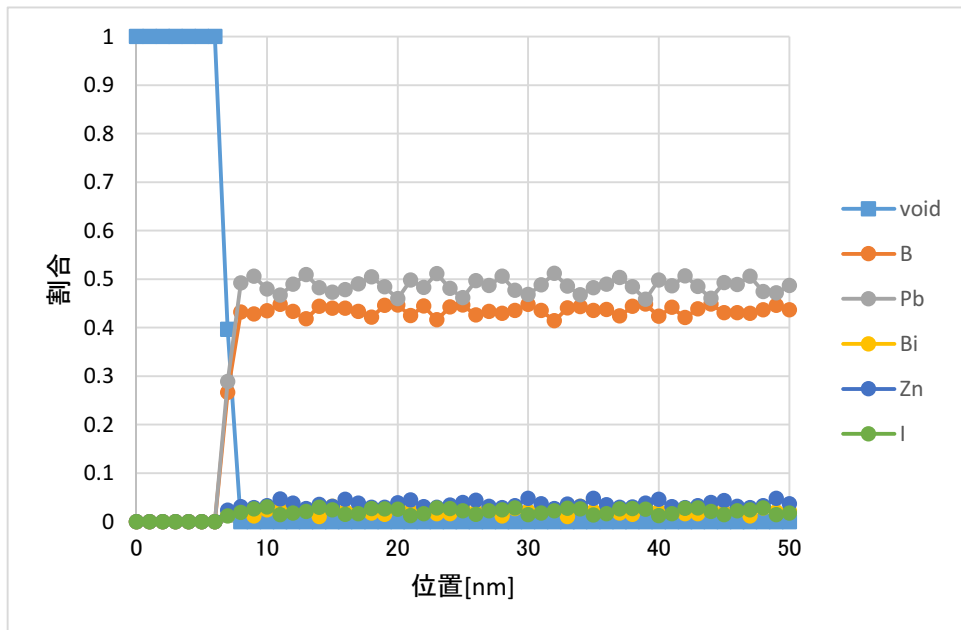


図 3.6.2-3 5,000ステップ後の空隙率とガラス成分比の分布

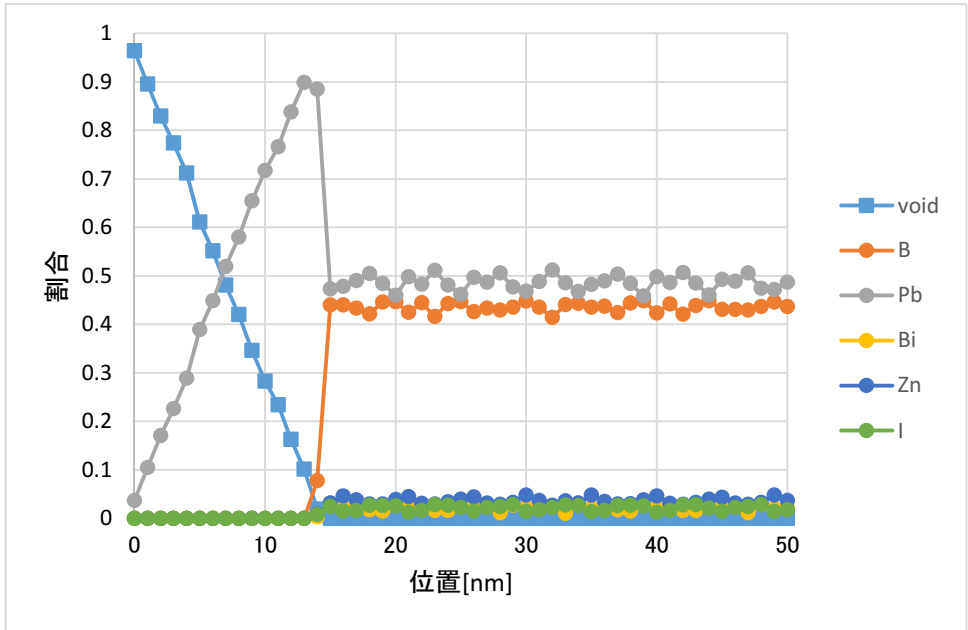


図 3.6.2-4 10,000ステップ後の空隙率とガラス成分比の分布

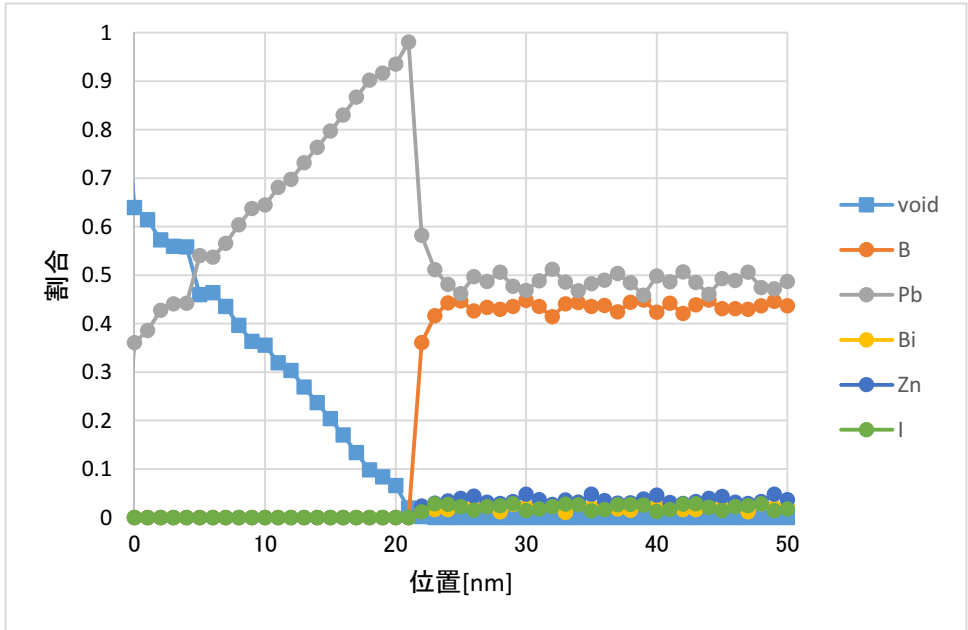


図 3.6.2-5 15,000ステップ後の空隙率とガラス成分比の分布

3.6.3 長期浸漬試験結果との比較

MCモデルの解析パラメータを推定するため、長期浸漬試験結果と比較評価した。使用した浸漬試験結果は、「短期及び長期2.5L固化体浸漬試験」のベントナイト平衡水に関するものである。試験結果を図 3.6.3-1及び図 3.6.3-2に示す。図中の実線は、浸漬試験開始から120日までの濃度データを時間 t に対して直線 $C(t) = a_1 \cdot (1 - e^{-\alpha t})$ でフィッティングした直線（表 3.6.3-1参照）であり、図中の破線は浸漬試験開始から800日まで時間の平方根 $C(t) = a_2 \sqrt{t}$ に比例すると仮定した場合のフィッティング曲線（表 3.6.3-2参照）である。図 3.6.3-1はBとIの濃度の経時変化に関する図であり、図 3.6.3-2はPb、Bi及びZn濃度の経時変化に関する図である。Pb、Bi及びZnの濃度は検出限界に近く、データのばらつきが大きい。なお、検出限界以下のデータは表示していない。

B及びIの濃度は、120日までは直線的に上昇しており、その後は時間の平方根に比例していると考えられる。これは、試験開始からおよそ100日までは変質層も薄く、BPIガラスの溶解は変質層中の拡散が支配的ではなく、一次溶解反応が支配的であり、その後は変質層での拡散が支配的になると考えられる。

そのため、100日～800日までデータについて、時間の平方根の一次関数 $C(t) = a_3 \sqrt{t} + b$ で表されると仮定した場合のフィッティング曲線（表 3.6.3-3参照）を図 3.6.3-3に示す。図中の実線は、図 3.6.3-1と同じく、浸漬試験開始から120日までの濃度データを時間に対して一次反応でフィッティングした曲線である。図 3.6.3-1と比較すると、100日以降のデータと曲線との誤差が小さくなっている。

表 3.6.3-1 試験開始から120日までを一次反応式で近似したフィッティング係数

フィッティング係数	B	I	Pb	Bi	Zn
a_1 (ppm)	2.820	11.423	0.532	0.275	0.140
α (day ⁻¹)	0.043	0.020	1.943	0.112	1.945

表 3.6.3-2 試験開始から800日までを \sqrt{t} に比例する曲線で近似したフィッティング係数

フィッティング係数	B	I	Pb	Bi	Zn
a_2 (ppm/day ^{1/2})	0.652	0.174	0.027	0.019	0.020

表 3.6.3-3 試験期間100～800日を \sqrt{t} に比例する曲線で近似したフィッティング係数

フィッティング係数	B	I	Pb	Bi	Zn
a_3 (ppm/day ^{1/2})	0.359	0.061	—	—	—
b (ppm)	6.022	2.272	—	—	—

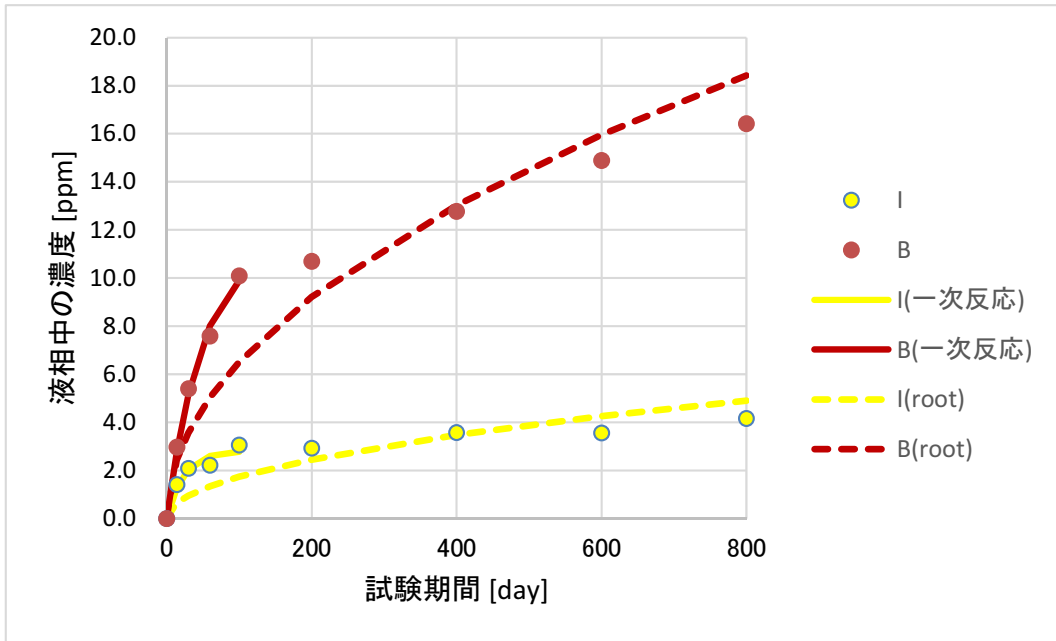


図 3.6.3-1 短期・長期2.5L固化体浸漬試験の結果(B, I)

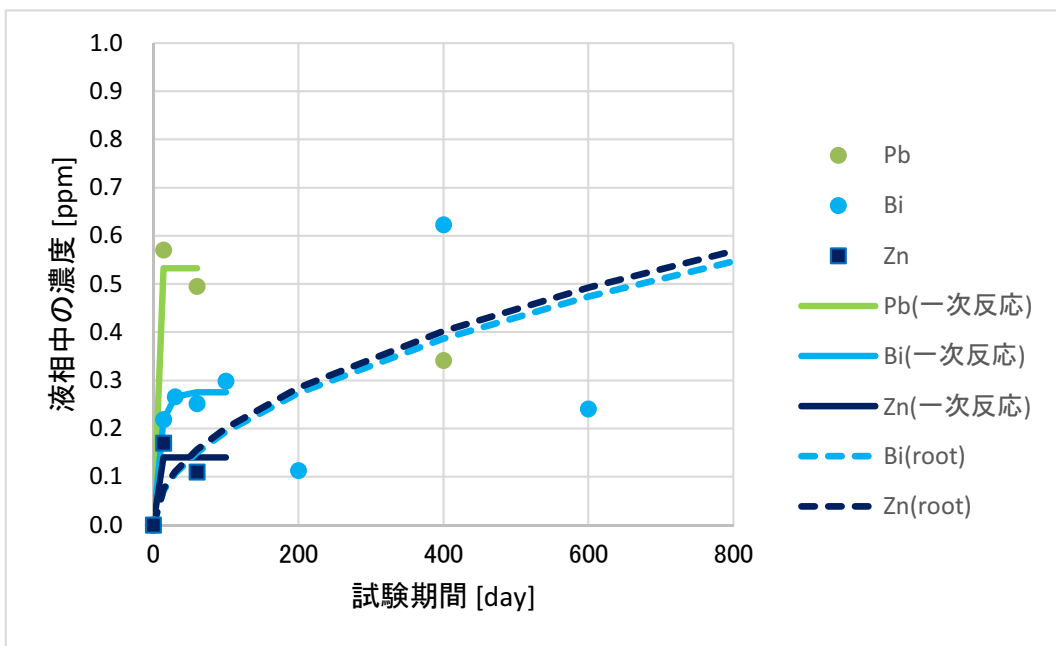


図 3.6.3-2 短期・長期2.5L固化体浸漬試験の結果 (Pb, Bi, Zn)

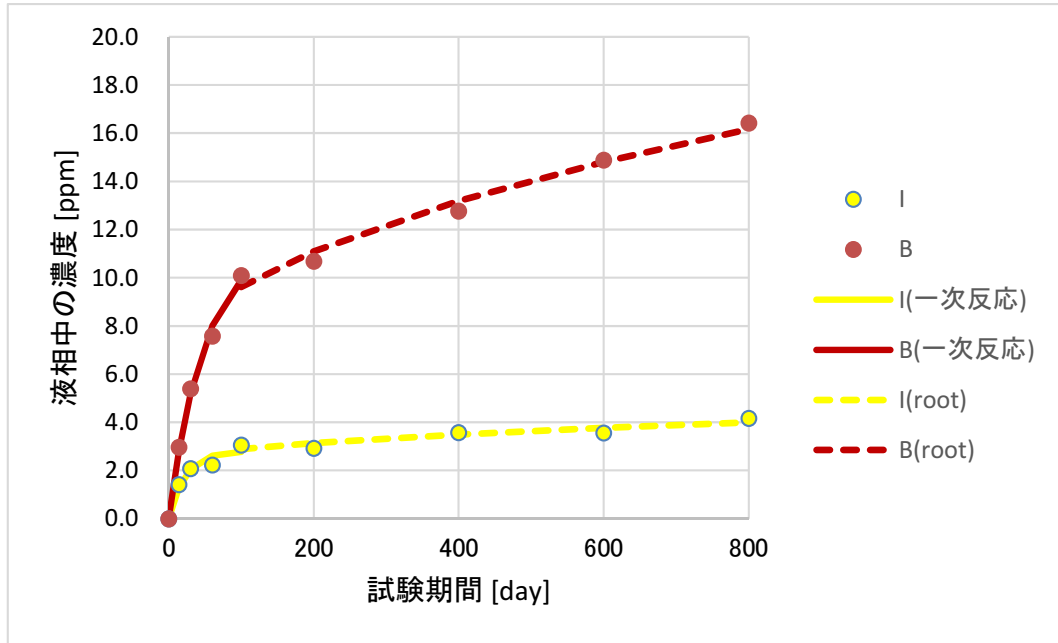


図 3.6.3-3 短期・長期2.5L固化体浸漬試験のフィッティング曲線

MCモデルの各原子の1配位当たりの結合に関するパラメータを表 3.6.3-4に示す。これは、Pbの溶解度を $1E-6$ [mol/L]とし、ホウ素濃度の時間変化が浸漬試験結果によく合うようにタイムステップ数と経過日数を図 3.6.3-3のようにフィッティングさせて求めたものである。このパラメータを用いてその結果を図 3.6.3-4及び図 3.6.3-5に示す。両者は、比較的よく一致していると考えられる。

表 3.6.3-4 解析に用いた1配位当たりの結合に関するパラメータ

元素	1配位当たりの結合に関するパラメータ
B	2.0
Pb	3.2
Bi	3.2
Zn	3.0

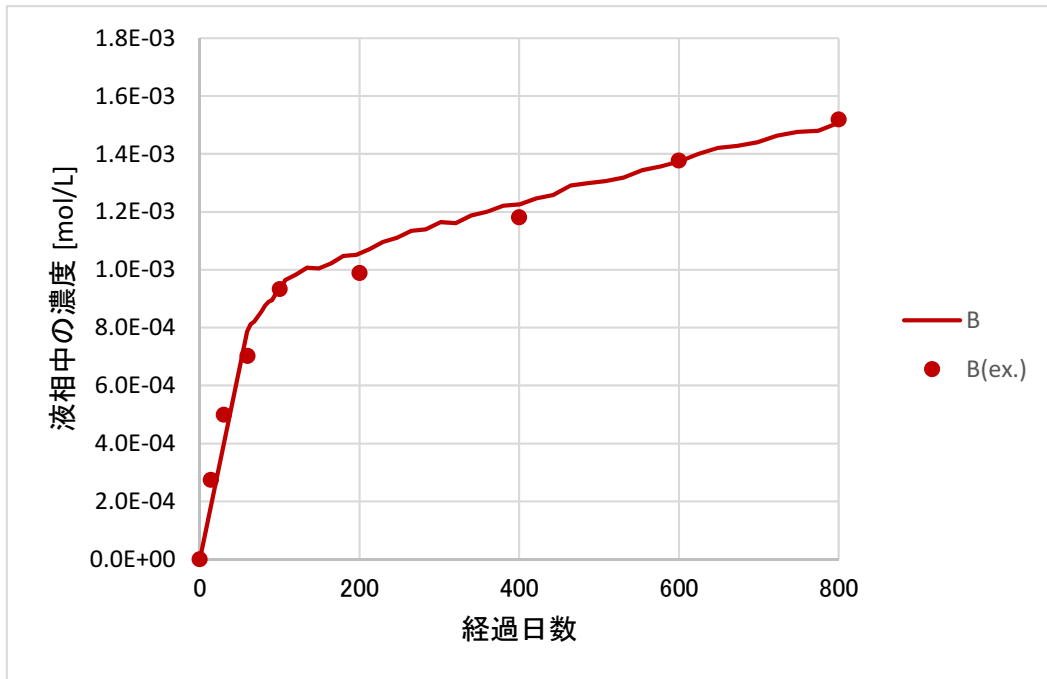


図 3.6.3-4 ホウ素に関する浸漬試験結果とMC解析結果の比較

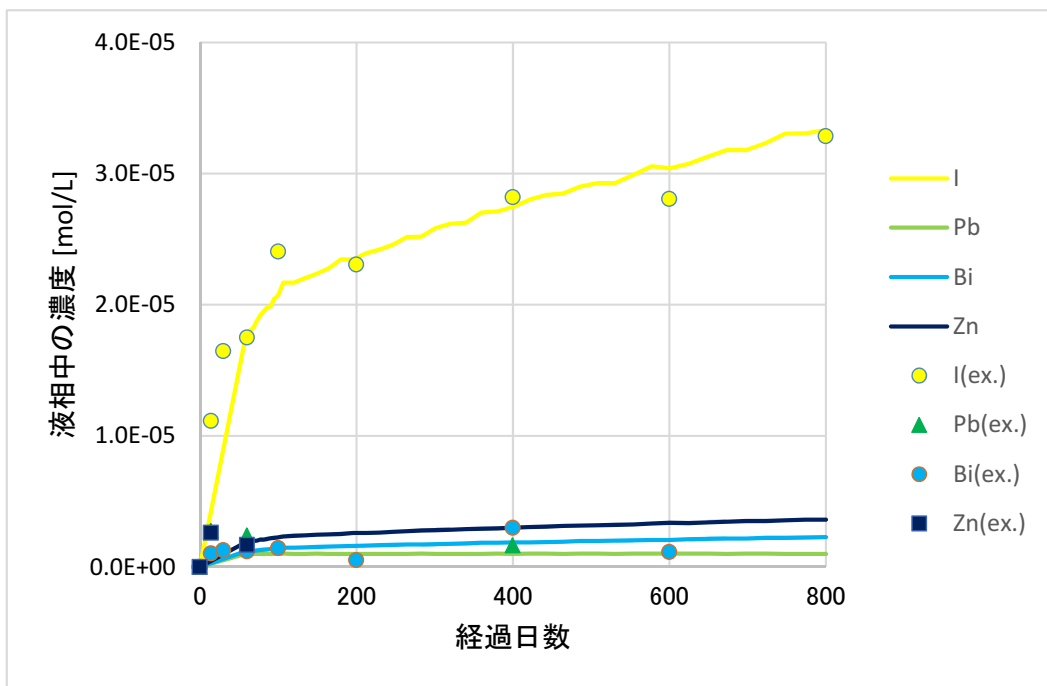


図 3.6.3-5 ヨウ素、鉛、ビスマス及び亜鉛に関する浸漬試験結果とMC解析結果の比較

また、モンテカルロシミュレーションの解析結果として、浸漬初期～50,000 ステップ後まで成分分布図を図 3.6.3-6 に示す。時間が経過するにつれて、ガラスが徐々に溶解し、鉛が主要元素である変質層が形成される過程を再現できていると考えられる。

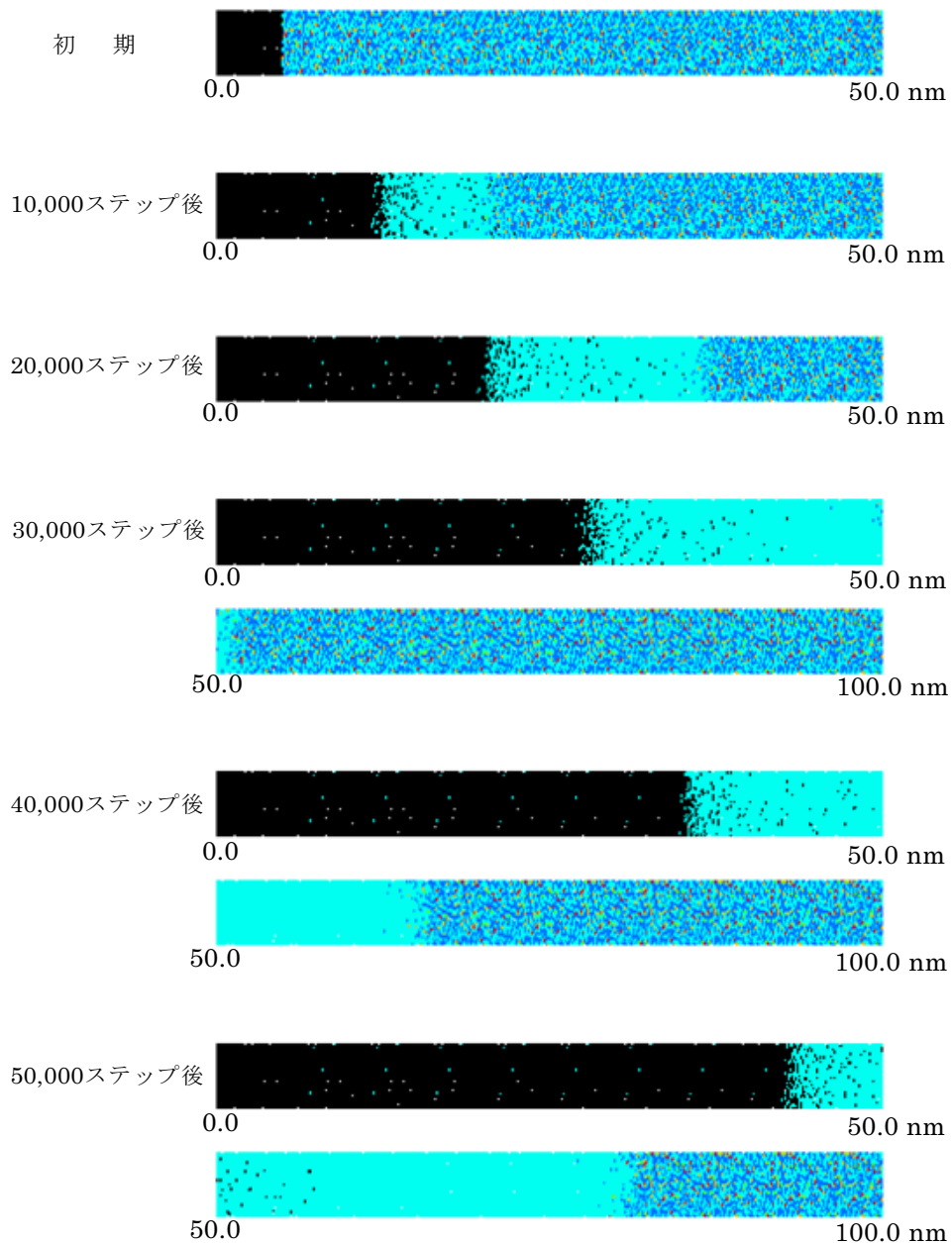


図 3.6.3-6 モンテカルロシミュレーションによるガラス成分分布
(青色 : B, 水色 : Pb, 緑色 : Bi, 橙色 : Zn, 赤色 : I, 黒色 : 液相)

さらに、モンテカルロシミュレーションの解析結果として、浸漬開始時 (t=0)、50,000 ステップ後及び浸漬 800 日後の成分比を図 3.6.3-7、図 3.6.3-8 及び図 3.6.3-9 に示す。浸漬 800 日後の解析結果では、ガラスは約 $11 \mu\text{m}$ 溶解しており、変質層が約 $10 \mu\text{m}$ 形成されていることから、浸漬試験における変質層の固相分析結果と整合的である。

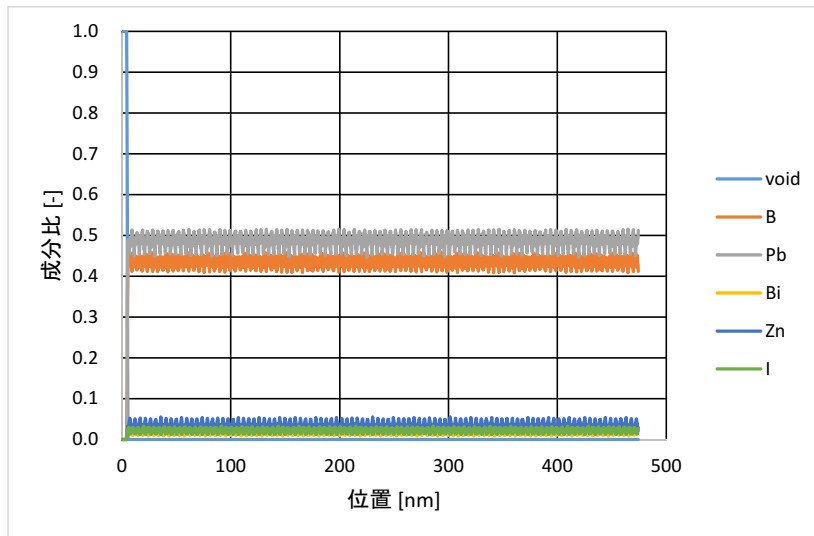


図 3.6.3-7 浸漬初期 (t=0) の成分比分布

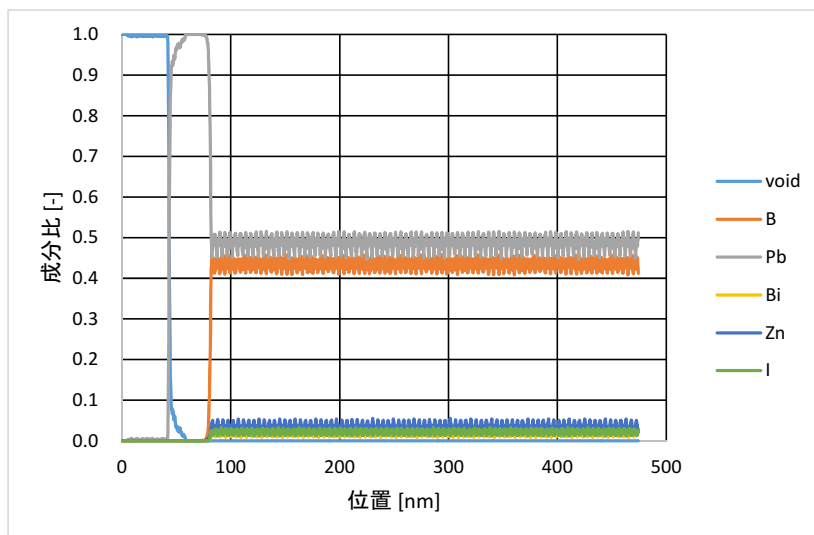


図 3.6.3-8 50,000ステップ後の成分比分布

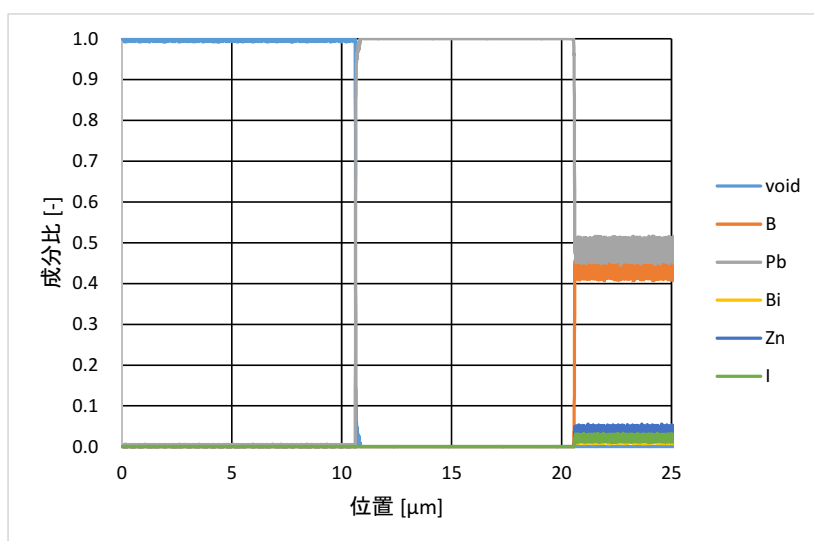


図 3.6.3-9 浸漬期間800日後の成分比分布

3.6.4 性能評価モデルの予備的検討

前項までの検討結果に基づき、長期性能評価モデルの構築に向けて、MCシミュレーションと人工バリア環境状態の変遷を考慮した地球化学モデルとの組合せについて予備的に検討した。また、反応移動モデルの有効性について調査検討するとともに、変質層中の水分子及び溶出したガラス成分の拡散、変質層中の溶解・沈殿反応及びガラスの健全層界面での健全層の変質について簡易モデルを作成し、MCシミュレーション結果及び浸出試験結果等と比較し、改良すべき点等を抽出した。

変質層の主要構成成分であるヒドロセルサイトは、液相中のPbイオンと炭酸イオン及び水酸化物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。このため、本年度は、ベントナイト平衡水にBPIガラスを浸漬した条件を模擬して、地球化学解析を実施した結果、ヒドロセルサイトが生成することが確認された。

しかしながら、一般の地球化学モデルは変質層や健全層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。そのため、各種試験及び分析結果に基づき、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反応移動連続体モデルが必要となる。性能評価モデルの構築に必要な構成要素と相互補完的組合せの概念を図3.6.4-1に示す。

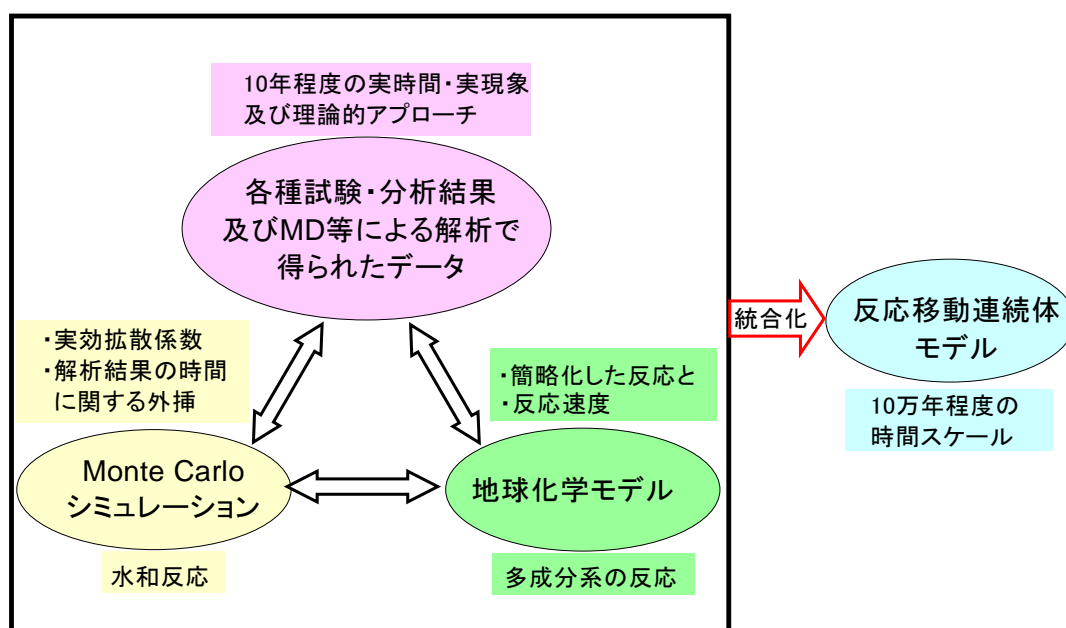


図 3.6.4-1 性能評価モデルの構築に必要な構成要素と相互補完的組合せの概念図

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。浸漬試験及び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、多様な地下水条件下（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。浸漬試験及び分析結果より、起こりうる地球化学反応とその反応速度を推定する。

地層処分環境下における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。

- ①BPIガラス健全層と液相との界面での水和反応等による変質層の形成
- ②変質層中での液相成分の移行と固液界面の移動
- 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

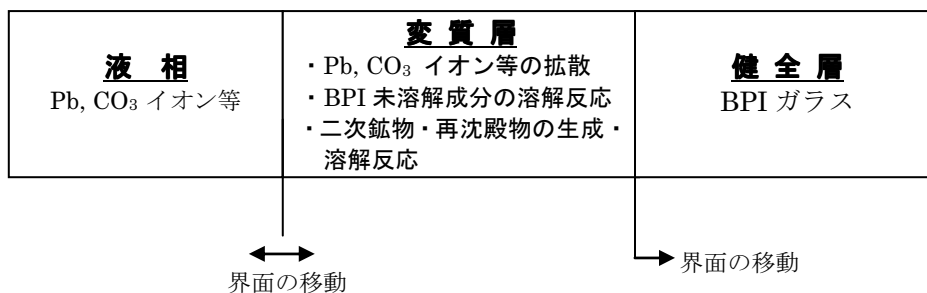


図 3.6.4-2 BPIガラスの変質過程に関するモデル

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、ガラスの健全層の変質速度が影響を受け、健全層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と想定される。

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 3.6.4-3 参照）

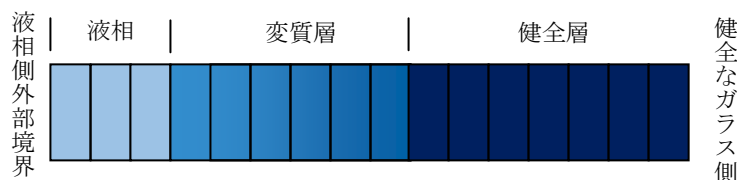


図 3.6.4-3 BPIガラスの一次元差分モデル

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現される。

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

ここで、 $C_{H_2O,gl}$ はガラス中の水分子の空間・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 $C_{H_2O,gl} = 0$ であり、すべての時間で $x=0$ では $C_{H_2O,gl} = const.$ とする。 $D_{H_2O,eff}$ は変質層内における水分子の実効拡散係数であり、 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定数である。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。

本年度は、変質層中の水分子と溶出したガラス成分の拡散、変質層中の溶解・沈殿反応及びガラスの変質層と健全層界面における健全層の変質について、簡単なモデルを作成し、MCシミュレーション結果及び浸出試験結果等と比較し、改良すべき点等を抽出することとした。簡易モデルの作成のために、下記の仮定を設定した。(図 3.6.4-4参照)

- ・BPIガラスの溶解は水和反応によって起こり、変質層中の水分の拡散で律速される。
- ・変質層及び健全層は、それぞれ均一である。
- ・再沈殿する成分はPbのみである。
- ・変質層中の水分濃度は一定の勾配であり、健全層の表面で水和反応により濃度0となる。

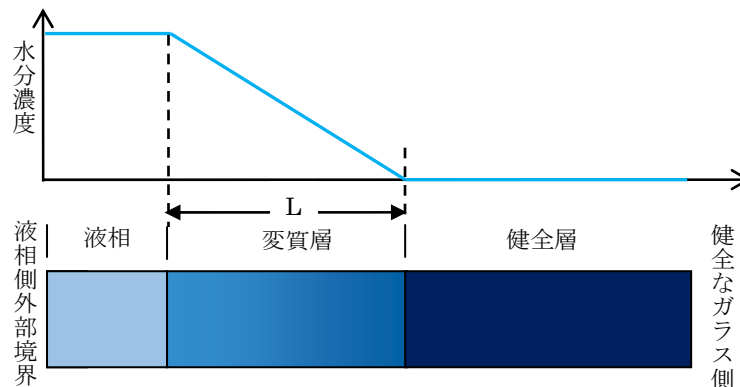


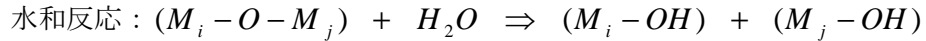
図 3.6.4-4 BPIガラスの一次元簡易モデル

ガラスの健全層への水分の単位時間当たりの移動量は、次式で与えられる。

$$\frac{dC_{H_2O,gl}}{dt} = D_{H_2O,eff} \frac{C_{H_2O,liq}}{L}$$

ここで、 $C_{H_2O,gl}$ は、ガラス変質層中の水分子の濃度、 $D_{H_2O,eff}$ は変質層内における水分子の実効拡散係数であり、 $C_{H_2O,liq}$ は境界条件であり、液相中の水分子の濃度を表す。 L は、変質層の厚みである。

以下のような水和の場合、水1分子で2配位の結合が解離する。



ガラス成分の平均配位数をNとすると、単位時間当たり溶解するガラス成分は、以下の式で与えられる。

$$\frac{dC_{M,gl}}{dt} = \frac{2}{N} \cdot D_{H_2O,eff} \frac{C_{H_2O,liq}}{L}$$

健全層中のガラス成分の濃度を $C_{M,gl}$ とし、Pbの成分比を f_{pb} とすると、単位時間当たりの変質層の厚みの増分は、次式で与えられる。

$$\frac{dL}{dt} = \frac{2}{N} \cdot D_{H_2O,eff} \frac{C_{H_2O,liq}}{L} \cdot \frac{f_{pb}}{C_{M,gl}}$$

RMCの結果から、ガラス成分1分子あたりの平均配位数は $N=3.228$ であり、健全層中のガラス成分の分子密度は $C_{M,gl}=4.92E4 \text{ mol/m}^3$ であり、Pbの成分比 $f_{pb}=0.497$ である。

変質層内における水分子の実効拡散係数を $D_{H_2O,eff} = 2E-15 \text{ m}^2/\text{s}$ とした場合の変質層の厚みとガラスの溶解した厚みの計算結果を図 3.6.4-5及び図 3.6.4-6に示す。変質層の厚みは時間の平方根に比例し、800日でおおよそ $10 \mu\text{m}$ であり、試験結果とほぼ一致している。10万年後において、溶解したガラスの厚みは 4.2mm となり、変質層の厚みは 2.1mm となる。

今回の簡易モデルは非常に簡単なモデルであり、初期の溶解過程やガラスの各成分の反応及び変質層の鉱物等の地球化学的な反応はまだ取り入れていない。また、解析体系は閉鎖系であり、人工バリアを経て地下水への溶解したガラス成分の散逸や地下水成分の流入も考慮していない。今後は、これらのメカニズムをモデル化して取り込む必要があると考えられる。

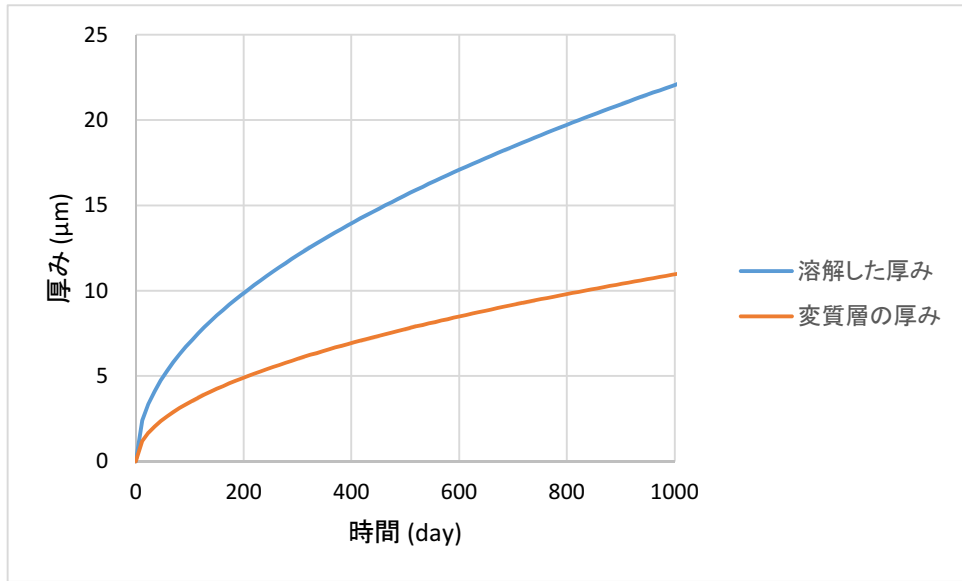


図 3.6.4-5 一次元簡易モデルで計算した変質層厚みの時間変化 (1,000日)

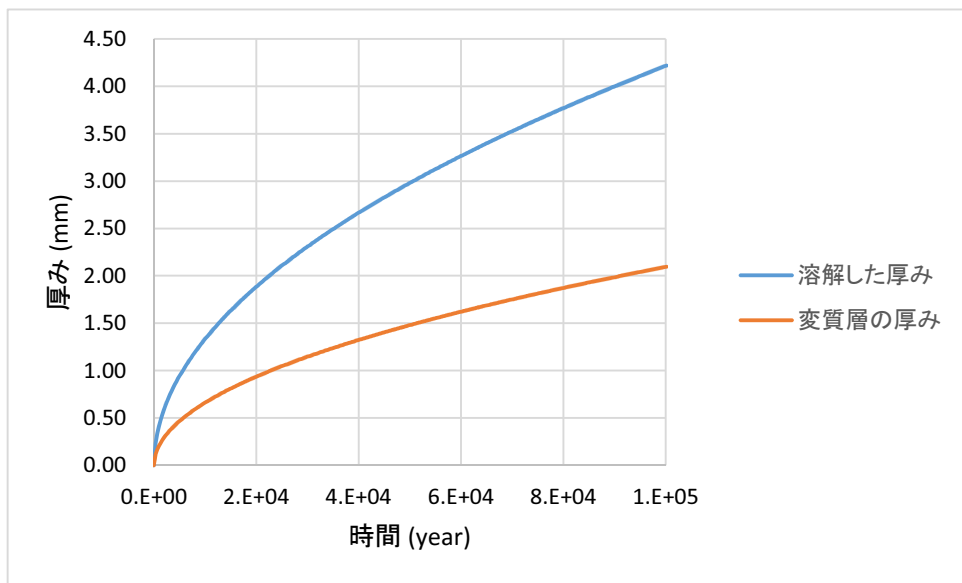


図 3.6.4-6 一次元簡易モデルで計算した変質層厚みの時間変化 (10万年)

3.7 まとめ

(1) BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討

平成 26 年度は、BPI ガラス固化体の少量成分である Bi 及び Zn の配位環境を J-PARC/MLF BL20 (iMATERIA)を利用した中性子回折実験に基づき、中性子構造因子 $S(Q)$ を導出した結果、Pb と Bi の構造的な差異を読み取ることができた。Bi の配位環境や酸素充填に着目してガラス試料の構造解析とガラス構造モデル構築を進めることにより、Bi のガラス構造における役割を Pb のそれと区別すること可能であり、少量 Bi 成分を含む BPI ガラス固化体において、より詳細な化学構造の解明につながると考えられる。

BPI ガラス固化体の微視的構造の再現については、Zn-O 及び Pb-I 等の原子間ポテンシャルの導出を目指し、各種結晶の変形に伴う DFT エネルギー計算を実施した。Zn-O 原子間ポテンシャルについては、結晶の変形に伴うエネルギー変化が良く表式化されていることから、2 成分ガラス組成に ZnO を加えた 3 成分ガラスにおけるエネルギー観点での評価及び分子動力学シミュレーションに適用することが可能である見通しが得られた。一方、Pb-I 原子間ポテンシャルについては、PbI₂ 結晶に他の変形様式を利用し、I へのシェルモデルの適用等の工夫を加えた上でさらなる原子間ポテンシャルパラメータ最適化が必要であると考えられる。

(2) BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の解明

平成 26 年度は、BPI ガラス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及び HS⁻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した。

炭酸イオン濃度の上昇に伴い、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は線形に上昇するが、両者は調和的に溶解していることが確認された。また、ベントナイト平衡水+0.01M NaHCO₃ 溶液では、変質層の主要構成物質は hidroセルサイトであるが、ベントナイト平衡水+0.1M NaHCO₃ 溶液では、hidroセルサイト以外にセルサイトのピークも観察された。さらに、変質層の表面には Zn 及び Al を主成分とする炭酸塩が析出していた。

地下還元環境における代表的な硫黄の化学形態である HS⁻の影響を確認するため、ベントナイト平衡水、模擬海水及びイオン交換水に Na₂S が 0.5mM になるように添加した各浸漬液中での BPI ガラスの浸出挙動を観察した。いずれの溶液についても、Na₂S を添加したことにより、ホウ素、ヨウ素及び鉛の浸出率に顕著な影響は見受けられなかった。

緩衝材間隙水を対象として、地球化学計算コードを使用したシミュレーションにより、浸漬試験に対応した水溶液条件下の Pb の種分化及び鉱物の析出可能性について検討した。浸漬試験条件 (pH10, Pb²⁺濃度は 1E-5 mol/L) では、hidroセルサイトが形成されることが確認されたことから、今回の解析結果は浸漬試験結果と整合的であることが確認された。

(3) BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルの検討

平成 26 年度は、MC シミュレーションを高度化するため、RMC の構造解析結果を初期配置として解析できるように改良した。また、平成 25 年度までは、BPI ガラス固化体成分のうち、鉛とホウ素を検討対象としてきたが、これにヨウ素及び亜鉛等を追加し、ヨウ素の浸出挙動の再現を

試みた。Pb の溶解度を $1\text{E-}6$ [mol/L] とし、ホウ素濃度の時間変化が浸漬試験結果に合うようにタイムステップ数と経過日数を換算した結果、各元素について適切な結合パラメータを与えることにより、長期浸漬試験結果を再現できる見通しを得た。

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 (2003).
- [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 (2004).
- [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 (2005).
- [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 (2006).
- [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 (2007).
- [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 20 年 3 月 (2008).
- [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 21 年 3 月 (2009).
- [8] 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 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開発 -, 平成 22 年 3 月 (2010).
- [9] 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 (2011).
- [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 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 (2012).
- [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 24 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 25 年 3 月 (2013).
- [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 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 (2014).
- [13] H. Kodama, A. Dyer, M. J. Hudson, P. A. Williams, Progress in Ion Exchange, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, p.39 (1997).
- [14] H. Kodama; in Proc. of the Ion ICIE'95 Conf., Takamatsu Japan, p.285 (1995).
- [15] H. Kodama; Czechoslovak J. of Physics, Vol. 49, Suppl. S1, p.971 (1997).
- [16] H. Kodama, N.Kabay; "Reactivity of Inorganic Anion Exchanger $\text{BiPbO}_2\text{NO}_3$ with Ions in

- Solution” Solid State Ionics, 141-142, pp.603-607 (2001).
- [17] <http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/rss21/index.html>
- [18] J.D. Gale and A.L. Rohl, The General Utility Lattice Program (GULP), Mol. Simul. 29, 291-341 (2003).
- [19] 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).
- [20] 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 (2005).
- [21] F.Devreux, P.Barboux : Numerical modeling of glass dissolution : gel layer morphology, Journal of Nuclear Materials 298, pp.145-149 (2001).
- [22] 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 (2005.)
- [23] G. Modolo and R. Odoj, Investigation on the Partitioning of ¹²⁹I from Silver-Impregnated Silica in Preparation for Future Transmutation, Nuclear Technology Vol.117, (1997).
- [24] Devreux, F. & Barboux, P.: Numerical modeling of glass dissolution: gel layer morphology, Journal of Nuclear Materials 298, pp.145-149 (2001).
- [25] Matsumoto, M & Nishimura, T.: "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 (1998).
- [26] F.Devreux, P.Barboux : Numerical modeling og glass dissolution : gel layer morphology, Journal of Nuclear Materials 298, pp.145-149 (2001).
- [27] 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 (1998).
- [28] B. Grambow, R. Müller, First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment, J. Nucl. Mater. 298, pp.112-124 (2001).