

第4章 セメント固化技術

4.1 緒言

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

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

これらを踏まえ平成 25 年度には、セメント固化技術の実用化に向けた中期計画を策定、大型化する場合の温度影響評価に着手した。セメント固化体の熱的性質の測定結果を用いてセメント固化体内部の温度分布を解析した。200 L 規模での最高到達温度は 150 °C 程度と試算され、ほぼ断熱的に水和反応が進行することが示唆され、高温下での鉱物組成変動の可能性が課題であることが確認された。また、処分概念の検討として核種移行解析へのヨウ素放出モデルの反映手法を検討し、AFt 型鉱物の取り扱いの調整や IO_3^- の還元反応を考慮することで、計算が収束し、液固比を変化させた溶解試験結果を再現することができた。しかしこれらの変更は実験で確認されていない反応を取り込んでいるため、実験結果との比較には注意が必要であり、埋設環境下での IO_3^- 還元反応の取り扱いが課題として認識された[13]。

4.2 ヨウ素固定化技術の概要

セメント固化体にはアルミナセメント (ALC) と二水石膏を混合した材料を用いる。主要成分である ALC は一般的に用いられている普通ポルトランドセメント (OPC) に比較して早強性・耐火性に優れた材料となっており、道路急修理用など短時間に強度発現が求められる場合や耐火物の硬化材として用いられる。ALC の化学組成は表 4.2.1-1 のとおりであり、特徴の比較を表 4.2.1-2 に示す。ALC の主要水和鉱物は CA (C : Ca, A : Al; カルシウムアルミネート) であり、CA は水と反応して CAH_{10} , C_2AH_8 , C_4AH_{13} , C_3AH_{13} および AH_3 を生成する。このうち CAH_{10} ,

C₂AH₈, C₄AH₁₃ は準安定鉱物であり、常温または比較的低温で生成し、温度が高い場合には安定鉱物である C₃AH₆ が生成する。ALC の凝結は比較的緩慢であるが、硬化は急速であり 1 日程度までに強度を発現する性質がある。

表 4.2.1-1 普通ポルトランドセメントとアルミナセメントの化学組成

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

表 4.2.1-2 普通ポルトランドセメントとアルミナセメントの特徴の比較

	普通ポルトランドセメント (OPC)	アルミナセメント (ALC)
主要水和反応	$C_3S + 水 \rightarrow C_2SH_2$ $C_2S + 水 \rightarrow C_3S_2H_{1.5}$ C ₃ Sの反応は比較的早い (~7日) C ₂ Sの反応は比較的遅い (~数ヵ月)	<p>CA + 水</p> <p>準安定鉱物</p> <p> $CAH_{10} \rightarrow C_3AH_6 + AH_3$ $C_2AH_8 \rightarrow C_3AH_6 + AH_3$ $C_4AH_{13} \rightarrow C_4AH_{13} + AH_3 \rightarrow C_3AH_6$ </p> <p>準安定鉱物は比較的低温で生成 ALCの硬化反応は早い (~1日)</p>
硬化体主要鉱物	CSH, ポルトランドライト 等	ハイドロガーネット, 水酸化アルミニウム, モノサルフェート*, エトリンガイト* 等
特徴		耐火性, 早強性

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

ヨウ素固定化セメントは、液相成分をヨウ素酸ナトリウム溶液：0.4 mol·dm⁻³とし、また固相成分を ALC：CaSO₄·2H₂O=100：15.5（重量比）に配合し、液相／固相=0.56 になるよう混練固化したセメントである。これにより作製した固化体は、ヨウ素がアルミナフェライト系化合物に保持され、長期間にわたってヨウ素の放出抑制が期待できることを特徴としている。具体的には、セメント水和物のひとつであるアルミン酸硫酸カルシウム系鉱物エトリンガイト (AFt：Ca₆[Al(OH)₆]₂·24H₂O(SO₄)₃·2H₂O)、モノサルフェート (AFm：[Ca₂Al(OH)₆]₂(SO₄)·6H₂O)) がヨウ素酸イオン (IO₃⁻) に対し、高い保持機能を有することを利用した固化手法である。図 4.2.1-1 にセメント固化体の SEM 像を示す。図中に示されている針状結晶が AFt、板状結晶が AFm であり、これら鉱物にヨウ素が固定化される。本セメントは CaSO₄·2H₂O を添加することによりヨウ素を固定化できる鉱物の生成量を増加させている。

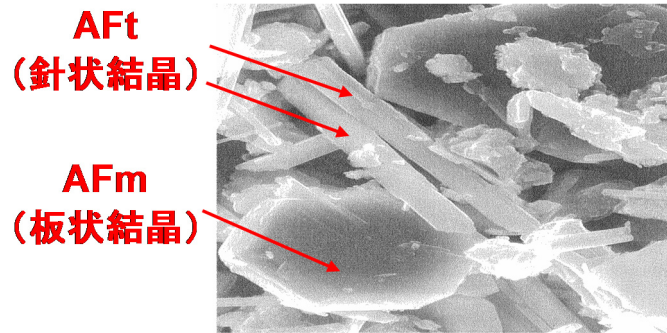


図 4.2.1-1 セメント固化体の SEM 像

本セメント固化体の鉱物相組成は化学分離による鉱物相の定量方法に従い、概ね表 4.2.1-3 に示すように定量されている。なお、HG については XRD による結晶構造は同定されていないため、表 4.2.1-3 では HG 相当として割り当てている[10]。また、表 4.2.1-4 には、セメント固化体の物理性状の一例をまとめて示す。

表 4.2.1-3 セメント固化体の組成

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

表 4.2.1-4 セメント固化体の物理性状の一例

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

*) 直径 50 mm、高さ 100 mm の固化体で評価

図 4.2.1-2 に現状想定されているセメント固化体中でのヨウ素酸イオンの存在状態を示す。本セメント中でのヨウ素の存在状態について、初期状態のセメント固化体では、ヨウ素はヨウ素酸イオン (IO_3^-) としてセメント固化体中の AFt (IO_3^- 型 AFt) や AFm (IO_3^- 型 AFm) 中に固定化されていると考えられる。また、ヨウ素は、これらの鉱物の溶解に伴って放出されると考えられる。

同図の左側に AFt ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を単位 (Column : 円柱状) としたセメント固化体のイメージを示す。Column と Column に陰イオンが取り込まれるすき間 (Channel) があり、この部分に硫酸イオンやヨウ素酸イオンが取り込まれる。同図右上には、 $\text{SO}_4\text{-AFt}$ の模式図を示す。Column 断面を便宜上黄色にし、Channel 部に赤色で示した硫酸イオンが取り込まれている状態を模擬して示している。また同図の右下には、同様に硫酸イオンと青色に示したヨウ素酸イオンが置換した IS-AFt の状態を模式的に示している。ヨウ素は主に IS-AFt の溶解に伴って放出される傾向にある。AFt は環境条件に応じて徐々に溶解するため、ヨウ素は急激に放出されることなく長期にわたって放出が抑制され、被ばく量低減につながる。

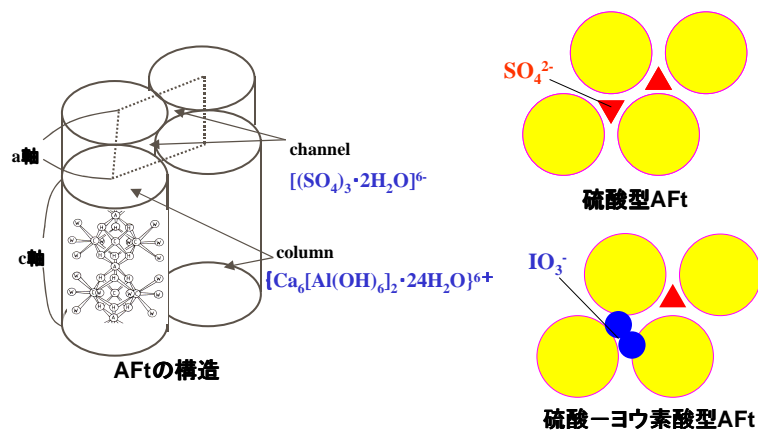


図 4.2.1-2 セメント固化体中での IO_3^- 存在状態の想定

セメントを用いた廃銀吸着材中のヨウ素のセメント固化プロセス概要を図 4.2.1-3 に示す。本プロセスは、前処理プロセスと、固定化プロセスとから構成される。

このうち前処理プロセスは、廃銀吸着材（使用済燃料のせん断・溶解時等にオフガス中に発生する放射性ヨウ素を吸着する吸着材）からのヨウ素の脱離を硫化ナトリウム (Na_2S) による還元処理で行なう脱離工程と、ヨウ素の酸化処理を二次廃棄物低減の観点からオゾンにより IO_3^- 形態に転換する転換工程からなる。オゾン酸化処理によって、液中のヨウ素のうち 99.5 % 以上を IO_3^- の形態に転換できることを確認している [6]。

固定化プロセスは、酸化後の IO_3^- 溶液の濃縮液を用いて混練固化を行うセメント固化工程である。混練の最適条件は、水/セメント比 0.56、濃縮溶液中の IO_3^- 濃度 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ としている。実際のヨウ素固定化セメントサイズとして、200 L ドラム缶規模を想定して検討を進めてきており、これまでに 200 L ドラム缶規模の 1/10 スケールである 20 L ペール缶規模で固化体を作製した実績がある。固化体にはひび割れ、ブリージングは確認されず、問題なく固化できることが確認されている。これらより、実規模想定サイズ (200 L ドラム缶規模以上) の固化体も作製可能と考えている [6]。

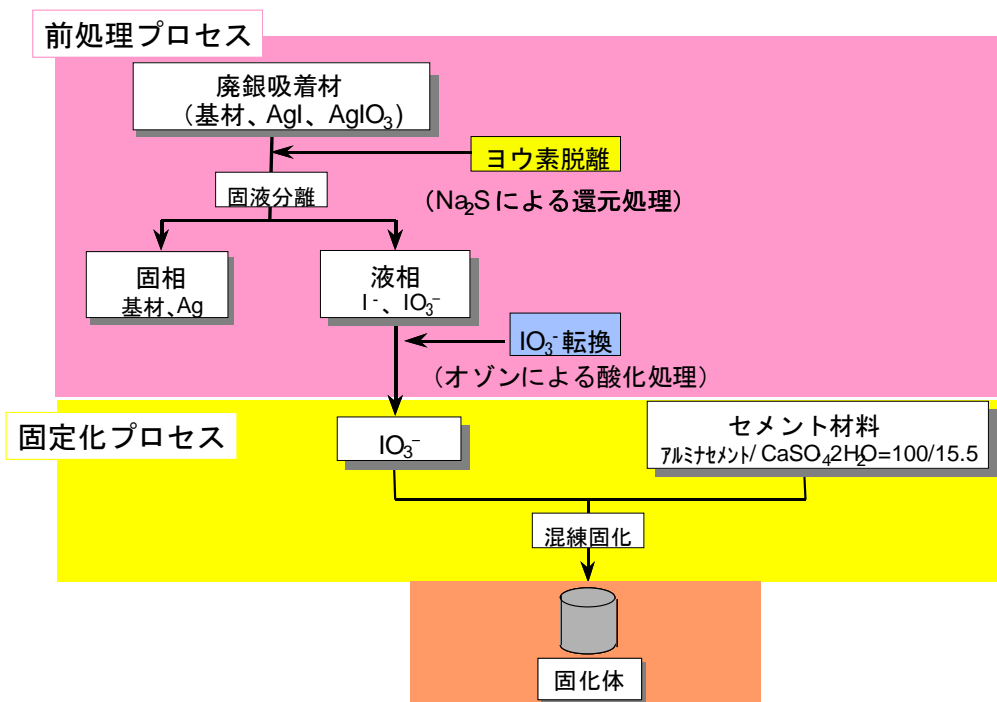


図 4.2.1-3 廃銀吸着材中のヨウ素のセメント固化プロセスの概要

4.3 セメント固化体への熱的影響の評価

4.3.1 目的

本研究では超ウラン核種を含む放射性廃棄物のうち、廃銀吸着材に含有するヨウ素 129 の地層処分の安全性の向上を目的として、ヨウ素 129 対策技術の 1 つであるセメント固化技術の開発を行うものである。セメント固化体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、固化体の性能への影響について検討する必要がある。

そのため平成 25 年度は、セメント固化体の信頼性向上のためにセメント固化体の熱的影響の評価として、セメント固化体の熱的性質の測定（水和熱、熱伝導率、比熱）、およびセメント固化体内部の温度分布の検討を行った。平成 26 年度は、平成 25 年度に作製したセメント固化体（20L 規模）の破壊分析等を行い、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、平成 25 年度までに実施した溶解試験等の固化体評価については、ビーカースケールの固化体を用いているが、その発熱量や温度分布を測定した例がない。そのため、ビ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。

これまでに実施してきたセメント固化体への熱的影響の評価に基づいて、以下の項目で熱的影響評価について検討する。

- (1) セメント固化体（20 L）の鉱物組成の検討
- (2) セメント固化体（ビーカースケール）の温度分布の検討

4.3.2 セメント固化体（ビーカースケール）の温度分布の検討

(1) 平成 25 年度年度発熱解析のまとめ

平成 25 年度年度には、セメント固化体の温度分布の検討として、セメント固化体の熱的性質（水和熱、熱伝導率、比熱）を測定し、これらのデータを使用して 20L 固化体の硬化反応時温度トレンドを解析し、測定結果と比較した[13]。

1) セメント固化体の熱的性質

温度分布検討上重要である水和熱について平成 25 年度検討結果をまとめる。熱伝導率や比熱の測定結果については、平成 25 年度年度報告書を参照されたい[13]。水和反応の発熱速度は温度により変化するため、試料温度を一定に保ちながら測定した。発熱速度測定結果をまとめた図 4.3.3-1 に示すように温度が高いほど大きく、水和も速く終了する。水和発熱量にも温度依存性があり、図 4.3.3-2 に示すように温度が高いほど多くなる。同図の積算発熱量は(4.3.2-1)式で定義される。発熱速度は水和の進行度に依存すると考えられるため、水和度と時間の関係を(4.3.2-2)式で定義し、図 4.3.3-1 のデータから図 4.3.3-3 に示す発熱速度と水和度との関係を求めた。解析では、図 4.3.2-3 を発熱速度のデータベースとして使用した。

$$\text{積算発熱量 } Q(t) : \int_0^t q(t)dt \quad \text{----- (4.3.2-1)}$$

$q(t)$: 発熱速度 W/kg

$$\text{水和度}(t) (\text{水和の進行度を発熱量で定義}) : \frac{\text{積算発熱量}}{\text{全積算発熱量}} = \frac{Q(t)}{Q(\infty)} \quad \text{----- (4.3.2-2)}$$

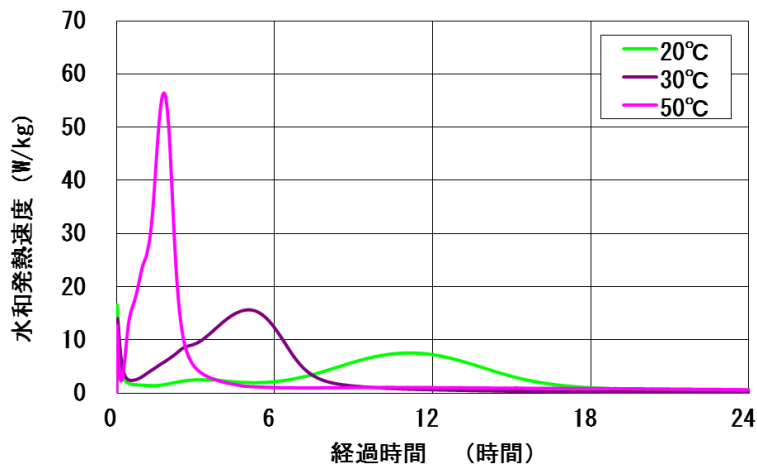


図 4.3.2-1 発熱速度と経過時間の関係（温度パラメータ）（平成 25 年度年度）

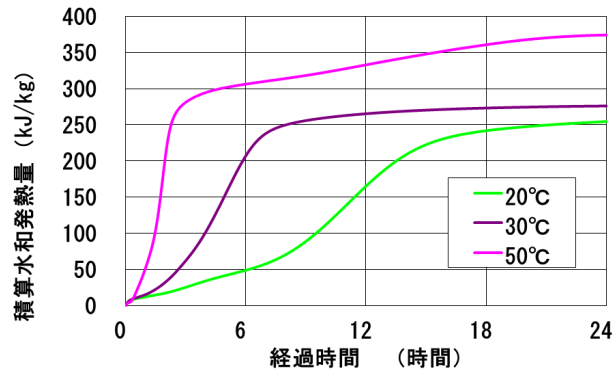


図 4.3.2-2 積算発熱量と水和度の関係（平成 25 年度）

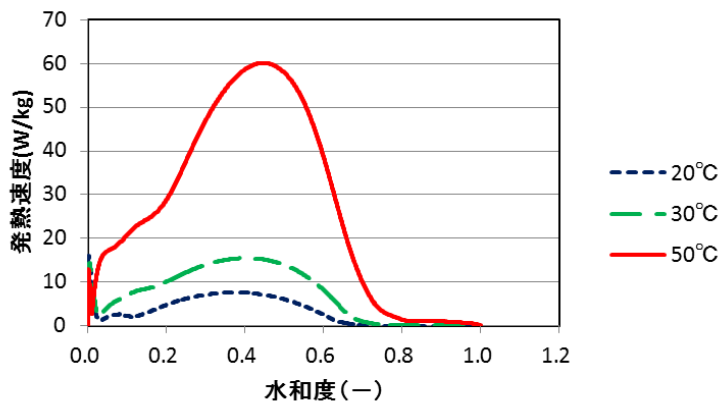


図 4.3.2-3 発熱速度の温度、水和度依存性（平成 25 年度）

1) 温度解析

水和硬化時温度測定を実施した 20L 固化体の寸法を図 4.3.2-4 に示す。固化体は直径 28.6mm、高さ 31.1mm の円柱であり、直径と高さがほぼ一致している。固化体の温度測定位置及びその最高温度を図 4.3.2-5 に、温度トレンドの測定結果を図 4.3.2-6 に示す。測定は、固化体の中心の他、外周 3 か所（側面、上面、下面）と内部 1 か所 (④) で行われている。中心温度は最高で 150°C 程度に達している。

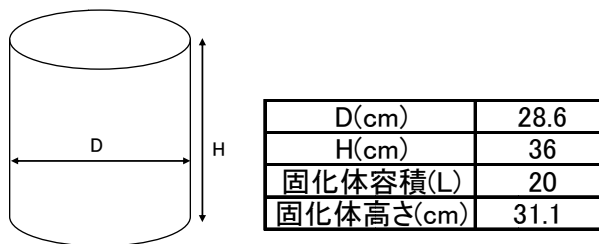


図 4.3.2-4 20 L 固化体寸法の概略

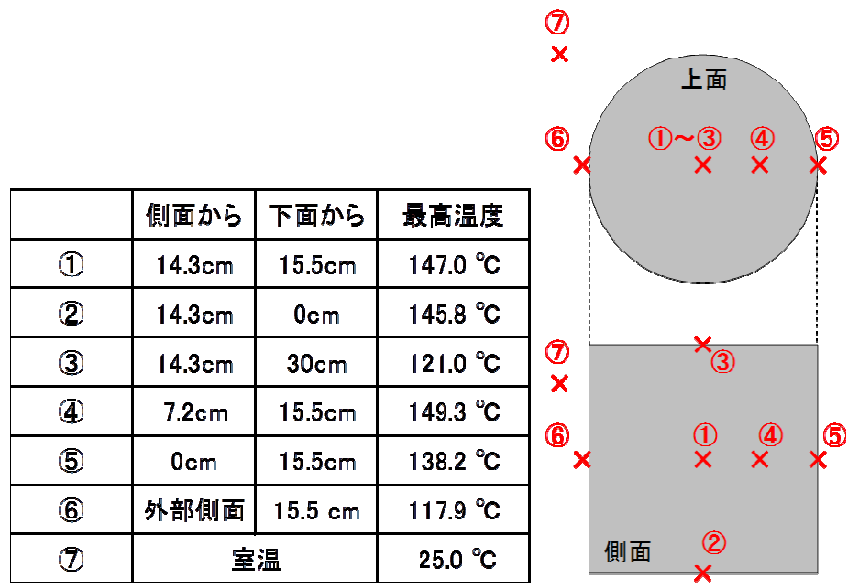


図 4.3.2-5 20 L 規模セメント固化体の固化時温度測定位置とその最高温度

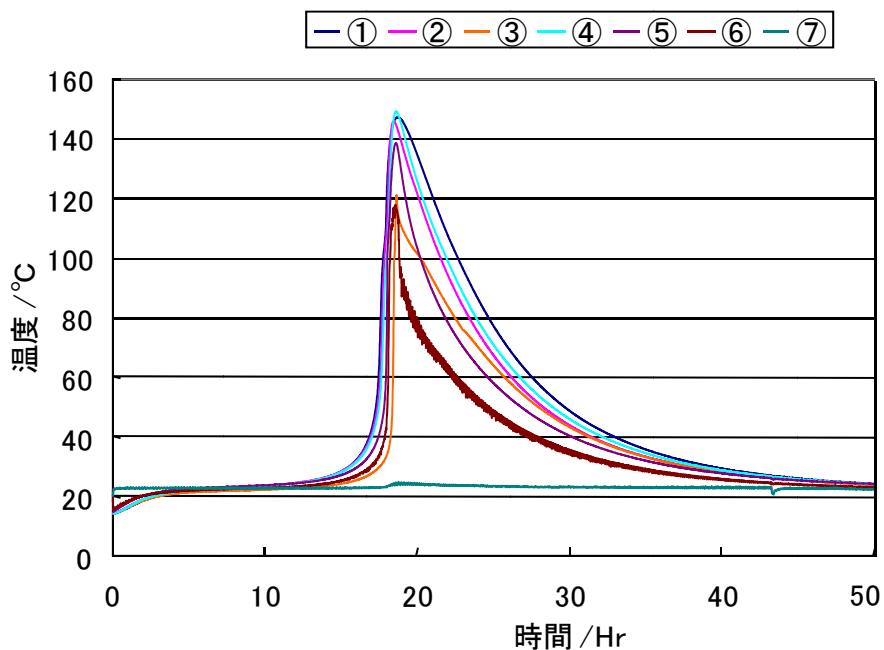


図 4.3.2-6 20L スケール固化体の温度トレンド (Run1) (平成 25 年度)

この温度解析結果を測定結果（中心温度）と比較して図 4.3.2-7 に示す。温度変化は、きわめて大きい発熱速度を反映して、短時間で水和が完了し、それに伴い温度が急激に上昇した。最高温度は約 150°C に達した。解析は、ほぼ試験で得られた温度変化傾向を再現した。温度上昇開始時間については、低温での水和熱測定データが必要であることが示唆された。冷却の過程においては、熱伝導度、熱伝達率及び高温での水和熱測定データなどの詳細化が必要であることが示唆された。

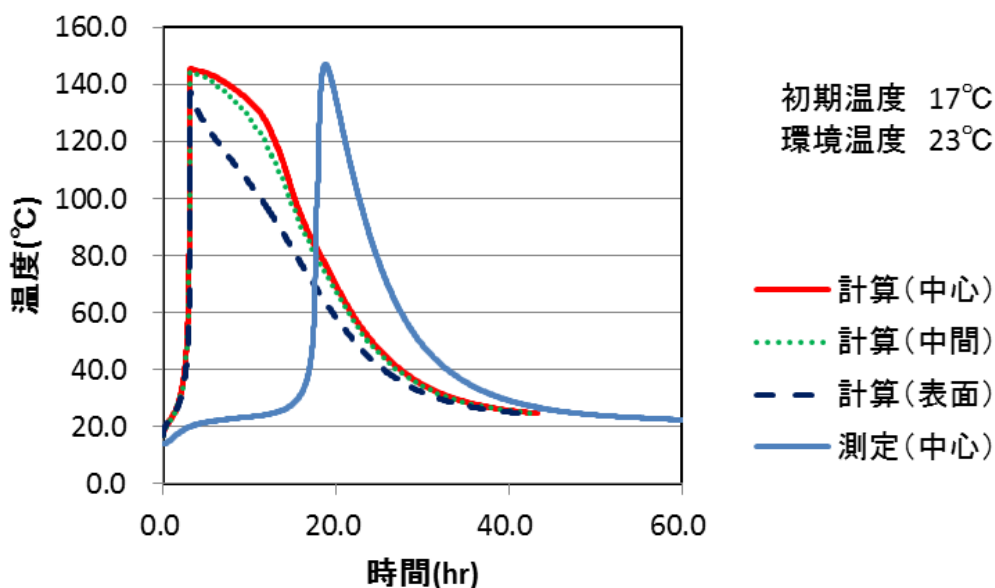


図 4.3.2-7 20 L 固化体温度に関する解析値と測定値との比 (平成 25 年度)

(2) ビーカースケール発熱温度の測定

1) 試験方法

ビーカースケールでの発熱温度測定試験の条件を表 4.3.2-1 に示す。セメントには ALC と $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を重量比で 100 : 15.5 となるようにプレミックスしたものをを用いた。ヨウ素は NaIO_3 の形態で準備し、ヨウ素濃度が 0.4 mol dm^{-3} となるよう添加量を調整した。模擬液とセメントの重量比が 0.56 となるようにそれぞれの材料を秤量した。また、型枠材質や型枠への投入量を一部の条件で調整し、影響度を調査した。図 4.3.2-8 に固化体規模 200 cm^3 、 100 cm^3 条件での固化体寸法の詳細を示す。

表 4.3.2-1 ビーカースケール発熱温度測定試験の条件

試験 番号	配合比 /g				型枠	
	水	NaIO_3	ALC	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	材質	固化体規模
1-1	300.7	23.77	464.1	71.93	プラスチック	200 cm^3
1-2					プラスチック	100 cm^3
2-1	300.2	23.76	464.1	72.00	プラスチック	200 cm^3
2-2					ブリキ	200 cm^3
3	300.3	23.76	464.2	71.93	プラスチック	200 cm^3



図 4.3.2-8 固化体規模と固化体寸法

図 4.3.2-9 にビーカースケールでの発熱温度測定試験の手順概要を示す。ビーカーに所定量の純水を秤量し、ヨウ素酸ナトリウム (NaIO_3) を投入、溶解するまで攪拌した。その後 ALC と $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を混合したセメントを攪拌しながら投入し、投入完了後から 5 分間攪拌を継続した。攪拌終了後、固形化容器に流し込み、養生用実験室に試料を移動させ、熱電対を固化体中央部に差し込み、温度の経時変化を測定した。固化体の養生は空調管理された実験室で行った。

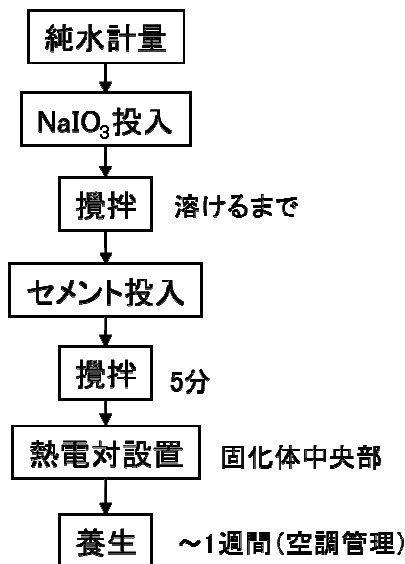


図 4.3.2-9 ビーカースケール発熱温度測定試験の手順概要

2) 試験結果

a. 固化体規模の影響

図 4.3.2-10 に固化体規模を 200 cm^3 および 100 cm^3 とした際の固化体中心温度の時間変化を示す。両者ともに温度測定開始直後に室温程度まで温度が低下し、20 時間程度で最高温度まで昇温した。 200 cm^3 規模では最高温度は $31.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 100 cm^3 規模で $27.3 \text{ }^\circ\text{C}$ であった。固化体規模が小さくなると固化体の表面積が低下する。 200 cm^3 規模と 100 cm^3 規模ではそれぞれ表面積は 102 cm^2 、 70.7 cm^2 と算定され、その差が熱の放出に寄与した可能性が考えられる。

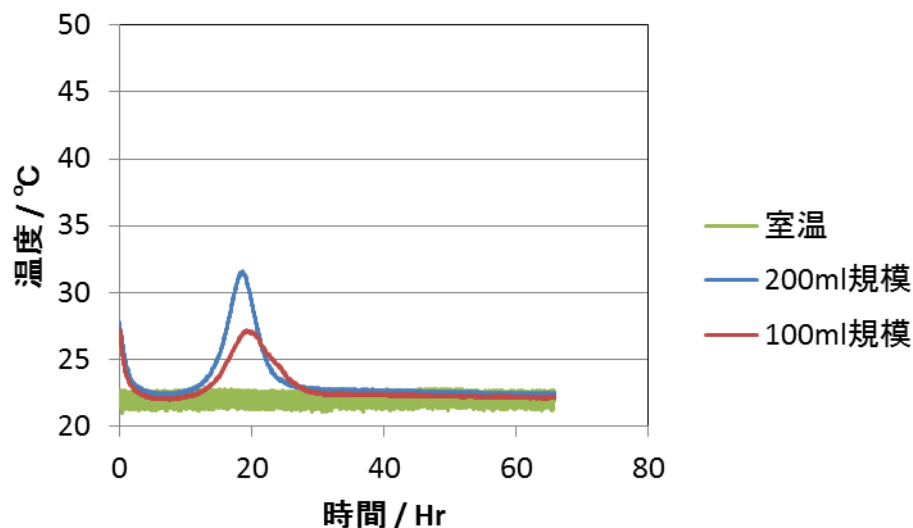


図 4.3.2-10 固化体規模の差による温度トレンドへの影響

b. 型枠材質の影響

図 4.3.2-11 に型枠材質を変化させた場合の固化体中心温度の時間変化を示す。型枠の材質の違いにより放熱の挙動が異なる可能性を考えていたが、結果としてプラスチックと金属（ブリキ）で温度トレンドに明確な差は確認できなかった。両者ともにほぼ 20 時間で最高温度を示し。プラスチック製型枠で 29.3 °C、ブリキ製型枠で 30.3 °Cであった。

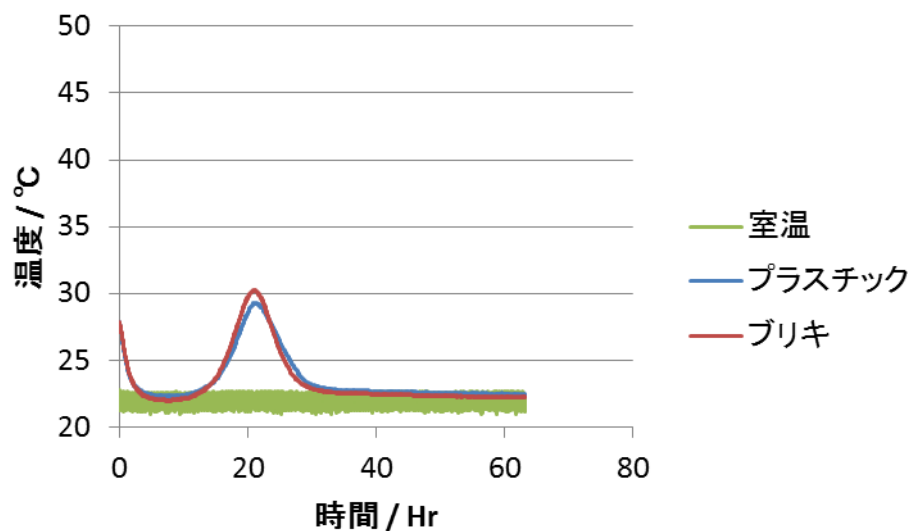


図 4.3.2-11 型枠材質の違いによる温度トレンドへの影響

c. 再現性の確認

温度トレンドの再現性の確認のため、200 cm³ 規模固化体をプラスチック型枠で作製した場合で比較した。結果を図 4.3.2-12 に示す。それぞれ別に混練した 3 ケースで、ほぼ同様の温度トレンドを再現した。Run1-1 のみ、他の条件と比較してやや早く最高温度を示したが、その差は小さく、混練から 20 時間程度で水和反応が完了すると考えられる。

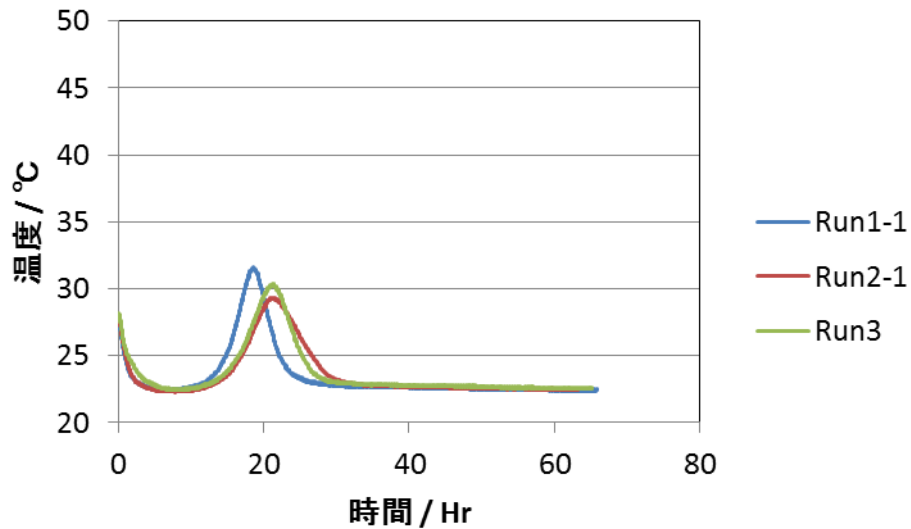


図 4.3.2-12 200 cm³ 規模固化体における温度トレンドの再現性

(3) ビーカースケール発熱温度の解析

前述のようにビーカースケール固化体の最高温度測定値は約 30°C であり、昨年度測定した 20L 固化体の約 150°C と比較して低くなっている。前者では、体積が小さいために熱の漏れが大きく、それが温度の低下に影響していると推測される。このような、固化体規模による温度挙動の差異に関する再現性を検討した。

この検討の結果、温度解析値と測定値とに大きな差が発生したため、原因として、解析に使用した発熱速度のデータベースと、固化体の発熱温度測定試験の発熱速度とが異なる可能性について検討した。

1) 発熱温度の解析

a. 解析条件

ビーカースケールセメント固化体は円柱形状であり、図 4.3.2-8 に示すように体積は 100 cm³ と 200 cm³ の 2 種類ある。両者の直径は等しく 50mm であるが、長さが異なり、前者では 50mm、後者では 100mm である。現状の解析モデルでは、1 次元円柱、又は球が使用可能であり、1 次元円柱モデルの適用性が良好と考えられる 200 cm³ を解析対象とした。解析方法は平成 25 年度に実施した 20 L 固化体の温度解析を踏襲した。解析条件を表 4.3.2-2 にまとめて示す。

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)

解析モデル	モデル	非定常熱伝導解析モデル
	形状	一次元無限長円柱(直径 50mm) / 半径方向 10 ノード分割
固化体	寸法	直径 50 mm、高さ 100 mm (容積 196 cm ³)
	型枠	モデル化せず
物性値	室温	22°C
	固化体初期温度	22°C
	比重	1.7 g/cm ³
	比熱	温度依存性考慮 (平成 25 年度測定結果) ¹⁾
	熱伝導度	2.0 W/m/K
	熱伝達率	8 W/m ² /K
	発熱速度	発熱速度データベース (平成 25 年度作成) ¹⁾

1) : 参考文献[13]

b. 解析結果

中心温度解析結果を、測定結果と比較して図 4.3.2-13 に示す。最高温度は、解析値約 120°C に対し、測定では約 30°C であり、大きな差がある。また、温度上昇開始時間についても、解析の約 5 時間に対して測定では約 20 時間であり、やはり差が大きい。

解析では最高温度がより高く、また温度上昇開始時間がより早くなっている。この原因としてまず考えられるのは、解析に使用した発熱速度と固化体の発熱速度とが異なる可能性がある。つまり、解析に使用した発熱速度測定試験の発熱速度が固化体の発熱速度と比較して、大き過ぎると推測される。

そこで、発熱速度測定試験の測定条件と固化体水和時の測定条件の差の検討として、測定時の温度を比較する。ビーカースケール固化体の水和時の室温は 22°C であり、水和の進行により固化体の温度は更に増加し、30°C 程度に達している。一方、発熱速度測定試験では、20°C、30°C、50°C のデータが測定されており、固化体の温度範囲 (22°C から 30°C) が包含されていることから温度の範囲に関しては問題がない。ところで、温度が高い程、発熱速度が大きく、水和も早く終了するので、ビーカースケール固化体では、発熱速度測定試験の 20 度のケースより早く水和が終了するはずである。この水和終了時間の指標として最高温度到達時間を使用すると、固化体の約 20 時間後 (図 4.3.2-13 の「測定」) に対し、発熱速度測定試験では約 10 時間後 (図 4.3.2-1 の 20°C のケース) であり、予想と逆になっている。このことは、発熱速度測定試験の発熱速度と固化体の発熱速度が異なることを強く示唆している。このため、次節では、発熱温度測定試験の発熱速度を推定し、水和熱測定試験の発熱速度と比較する。

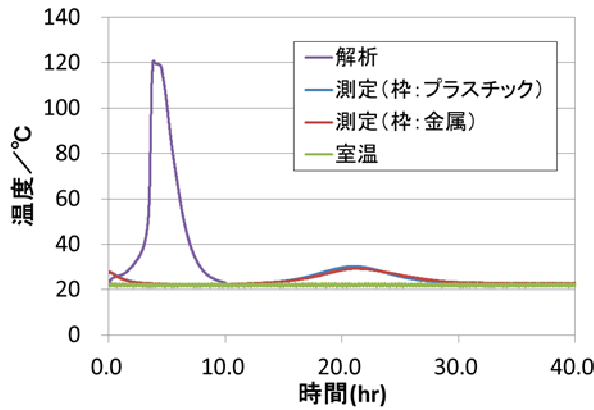


図 4.3.2-13 ビーカースケール固化体温度に関する解析値と測定値との比較

2) 発熱温度測定試験の発熱速度の推定

a. 発熱速度の推定モデル

水和により固化体中で発生した熱エネルギーは、一部は固化体温度の上昇に使用され、他は固化体から漏洩する。したがって、温度上昇に使用された熱エネルギーと漏洩した熱エネルギーを求めて合算することにより、固化体中で発生した熱エネルギーを求めることができる。前者の温度上昇に使用された熱エネルギーを算出するためには、測定時間における温度の変化量と比熱の積を取ればよく、後者の漏洩熱エネルギーを算出するためには、固化体外周の温度と室温との差に熱伝達率を乗ずればよい。

温度測定データから発熱速度を実際に求めるには、以下に示すように、固化体のエネルギー保存式 ((4.3.2-3)式) を、測定時間に対し差分化し、①温度の上昇に使用された熱エネルギー (左辺の項) と②伝熱により漏洩した熱エネルギー (右辺第1項) が、③発熱量 (右辺第2項) に相当することを用いて計算した。以下に考え方を示す。

$$C_p \rho V \frac{dT}{dt} = -(T_s - T_0)Sh + q\rho V \quad \text{----- (4.3.2-3)}$$

(4.3.2-3)式において時間を差分化し、(4.3.2-4)式を得る。

$$q = \frac{C_p (T_{i+1} - T_i)}{t_{i+1} - t_i} + \frac{(T_{s,i+1} - T_{0,i+1})Sh}{\rho V} \quad \text{----- (4.3.2-4)}$$

T, T_s, T_0 : 固化体 (固化体内一様温度を仮定), 固化体外周, 環境の温度 (K)
(添え字 i は、 i 番目の測定温度を示す)

V, S : 固化体の体積 (m^3), 表面積 (m^2)

ρ : 固化体の密度 (kg/m^3)

q : 発熱率 (W/kg)

C_p : 等圧比熱 (kg/m^3)

h : 熱伝達率 ($\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$)

t : 時間 (t_i は i 番目の測定時刻)

固化体、固化体外周、環境（室温）についての i 番目と $i+1$ 番目の温度測定値から、その間の発熱速度が(4.3.2-4)式により求められる。

発熱速度の推定に際し、ビーカースケール固化体（200 cm³）では、温度は中心のみ測定されているが、小さいために固化体内部の温度は同様であり、熱伝達の計算のための外周の温度として中心の温度を使用した。使用した温度データは図 4.3.2-11 のブリキである。20 L 固化体では、温度の測定が、図 4.3.2-5 に示すように半径方向に 3 点測定されており、温度上昇の算出には中間の測定値を採用することとし、図 4.3.2-6 の④を使用した。固化体外周の温度としては、容器枠の温度を枠内部で測定された⑤を採用した。②や③等は枠の外部で測定されたことが原因であるためか安定性が劣るため、採用しなかった。

比熱は一定値 970 J/kgK を使用し、熱伝達率は 8 W/m²K を使用した。温度の解析では比熱を水和度に依存させているがここでは一定値とした。

なお、温度の解析では固化体の上下面からの熱漏洩の無い無限円柱でモデル化しているが、漏洩熱エネルギーの算出において、表面積は、円柱側面の他、上下面を考慮した。

b. 発熱速度推定結果

ビーカースケール固化体と 20 L 固化体について発熱速度を推定し、結果をそれぞれ図 4.3.2-14 と図 4.3.2-15 に示す。ビーカースケール固化体の発熱速度は、温度 29 °C、水和度 0.5 において、最大値約 3.5 W/kg であった。その温度と水和度では、水和熱測定試験の発熱速度は図 4.3.2-6 により約 16 W/kg となり、ビーカースケール固化体の発熱速度は水和熱測定試験より小さいとの予想と合致した。なお、発熱速度推定値のばらつきが大きいのは、温度測定器の目盛最小値が 0.1°C のためであり、測定精度を上げるにより解消すると考えられる。

20 L 固化体の発熱速度は、発熱による温度の増加に伴い、そのフィードバックにより更に発熱速度が増加し、短期間で水和が終了するため、図 4.3.2-15 に示されるようにパルス的に瞬時に増加、減少するのが特徴である。

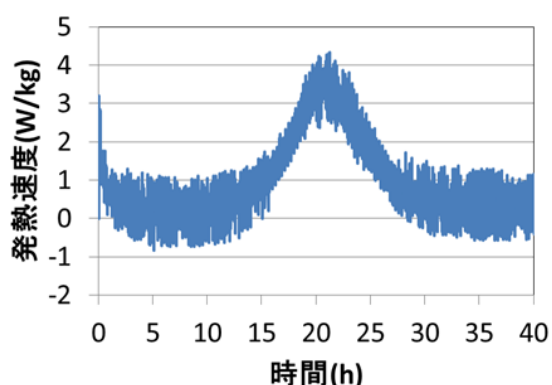


図 4.3.2-14 発熱速度推定値と時間の関係（ビーカースケール固化体）

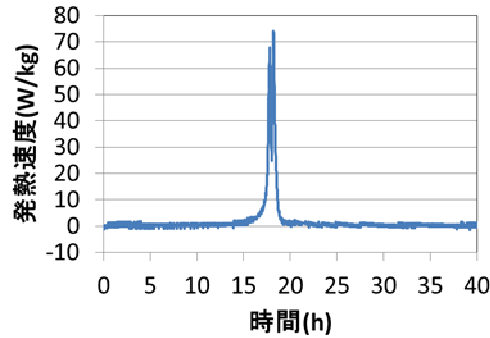


図 4.3.2-15 発熱速度推定値と時間の関係 (20 L 固化体)

積算発熱量については、発熱温度測定試験と水和熱測定試験について図 4.3.2-16 に比較する。積算発熱量と時間の関係は、ビーカースケール固化体と 20 L 固化体では、温度上昇開始時刻（17 時間程度）まで、ほぼ一致しており、その後 20 L 固化体の積算発熱量がビーカースケール固化体を超えるようになる。これは、温度が高くなるほど積算発熱量が増加するためである。

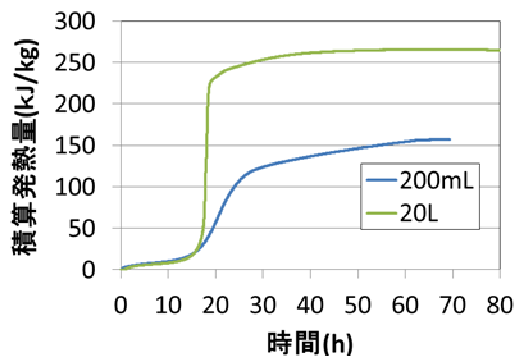


図 4.3.2-16 積算発熱量推定値と水和度の関係

次に、このように求めた発熱温度測定試験の発熱速度推定結果を水和熱測定試験の発熱速度と定量的に比較する。

水和熱測定試験のデータベースから発熱速度を算出するためには、対象とする水和反応における水和度と固化体温度の関係が必要である。これは、ビーカースケール固化体と 20 L 固化体のそれぞれについて、温度測定値と発熱速度推定結果から得られる。このように求める水和度と温度の関係は温度測定値を元に評価したものであり、正解値と見なすことができ、この正解の温度と水和度の場合について、発熱速度を図 4.3.2-3 に示した水和熱測定試験の発熱速度データベースから算出した。このように求めた水和熱測定試験ベースの発熱速度を推定値と比較し、ビーカースケール固化体について図 4.3.2-17 に示した。発熱速度推定値は、水和熱測定試験ベース発熱速度と比べて小さいが、水和度依存性の傾向には違いが少ない。発熱速度推定値と水和熱測定試験ベース発熱速度との比を示した図 4.3.2-18 から、発熱速度推定値は、水和度 0.6 以内の範囲では、水和熱測定試験ベースの発熱速度の約 1/5 倍であることが分かる。

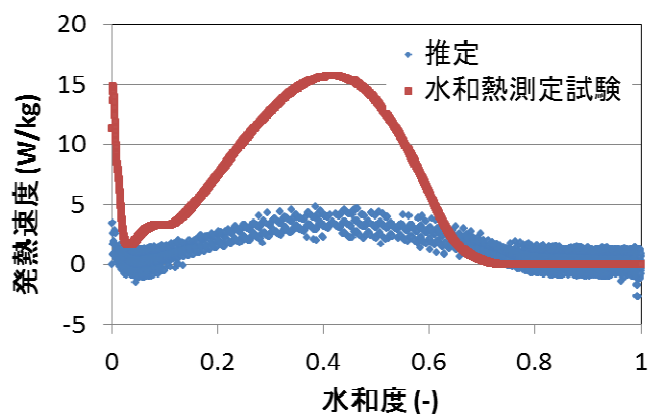


図 4.3.2-17 発熱速度推定値と水和熱測定試験の発熱速度との比較
(ビーカースケール固化体)

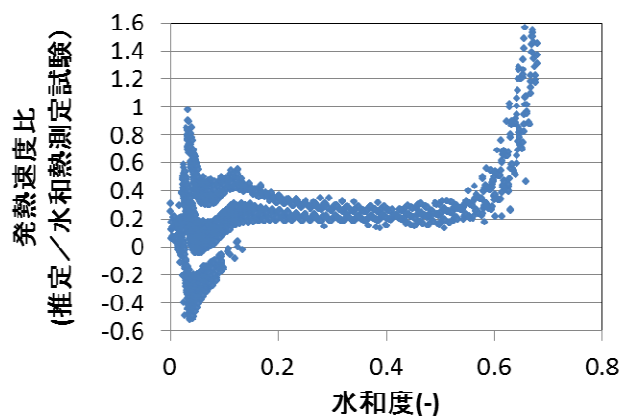


図 4.3.2-18 発熱速度推定値と水和熱測定試験の発熱速度との比較
(ビーカースケール固化体)

20 L 固化体についても、同様に発熱速度推定値と水和熱測定試験ベースの発熱速度の比較、および両者の比を図 4.3.2-19 と図 4.3.2-20 に示す。水和熱測定試験ベースの発熱速度は最大で 1.6×10^6 W/kg となったため、図 4.3.2-19 には全ての結果は含まれていない。このように、異常な値になったのは、20 L 固化体の最高温度約 150 °C に対し、発熱温度測定試験では最高 50 °C であり、外挿の範囲が大きかったためと考えられる。同図の発熱速度推定結果は二つのピークを持っているが、これは、発熱速度の推定に使用した温度が 20L 固化体内部の④ (図 4.3.2-6) であり、固化体平均温度との差が存在するためと考えられる。④の温度は、④の位置における発熱、中心 (①) からの熱の流入、および周辺への熱の流出から決定されており、本来はこれらを考慮した扱いが必要である。20L 固化体の発熱速度を高精度で推定するためには、温度測定点の数を追加するなどの対策が必要と考えられる。

このような理由により、20L 固化体では、図 4.3.2-16 に示すように発熱速度の比が一定とはならなかったと考えられる。

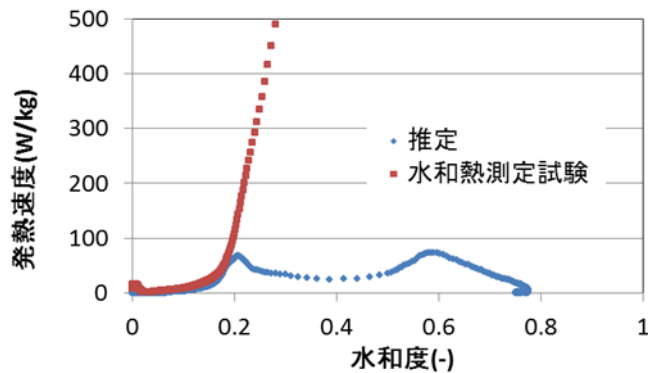


図 4.3.2-19 発熱速度推定値と水和度の関係（ビーカースケール固化体）

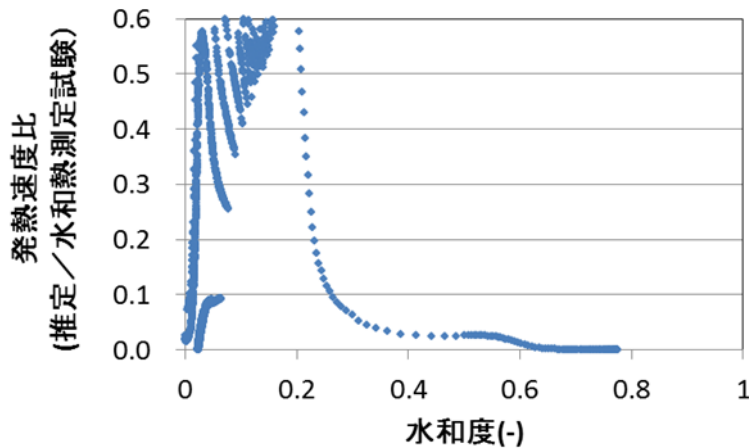


図 4.3.2-20 発熱速度推定値と水和度の関係（20 L 固化体）

c. 発熱速度補正による温度再解析

前節で、実際の固化体の発熱速度が水和熱測定試験の約 0.2 倍であると評価した。また、20L 固化体では発熱速度推定結果には誤差が存在すると思われるものの、図 4.3.2-16 に示すように発熱速度が増加するまでは 200 cm³ 固化体と同様な水和度依存性を持っている。そこで、水和熱測定試験の発熱速度を一律に 0.2 倍に補正し、200 cm³ 固化体と 20 L 固化体について温度の再解析を実施した。解析条件は、以下のように発熱速度と積算発熱量のみ変更した。

発熱速度：水和熱測定試験の 0.2 倍

積算発熱量：

200 cm ³	157.5 kJ/kg
20 L	263.1 kJ/kg

このような補正の結果、200 cm³ 固化体、20 L 固化体共に温度解析結果は大きく改善した。補正前には、200 cm³ 固化体では、図 4.3.2-8 に示すよう 4 時間後に最高温度 120 °C となり、測定結果である約 22 時間後の約 30 °C と比較して大きく異なっていた。今回の補

正により、図 4.3.2-21 に示すように、最高温度および最高温度到達時間がほぼ一致するようになった。20L 固化体も、図 4.3.2-22 に示すように再現性が向上した。

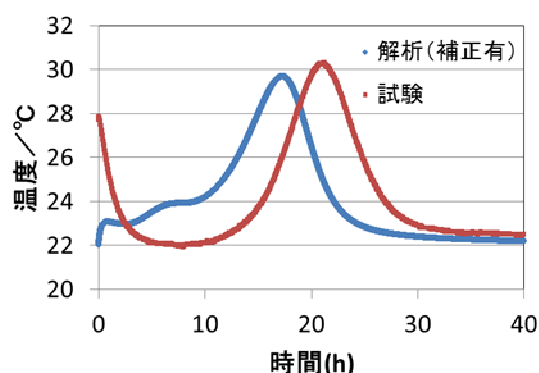


図 4.3.2-21 温度解析値（補正有）と測定値の比較（ビーカースケール固化体）

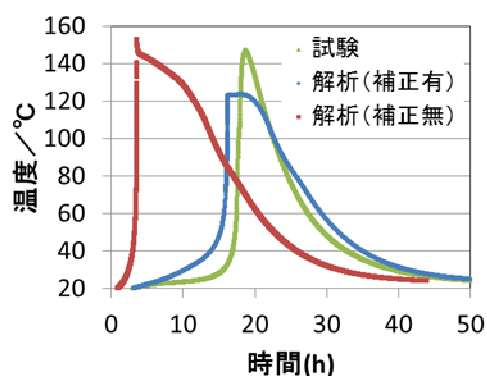


図 4.3.2-22 温度解析値（補正有／無）と測定値の比較（20 L 固化体）

以上述べたように、発熱温度測定試験と水和熱測定試験では発熱速度が異なっており、現解析モデルでは、前者の発熱速度は後者と比較して約 1/5 倍と推定される。

3) ビーカースケール発熱温度の解析のまとめ

ビーカースケール固化体の発熱温度測定試験の解析を平成 25 年度と同様な手法で実施し、温度測定値と比較した。解析では、約 5 時間後に最高温度 120 °C に達しているのに対し、測定値は約 21 時間後に最高温度 30 °C であり、大きな差が生じた。

室温 22 °C で実施された発熱温度測定試験では、20 °C で実施された水和熱測定試験と比較して水和が速く進む。このため、水和熱測定試験により得られた発熱速度を採用し、22 °C の室温条件を使用する解析では 20 °C での水和熱測定試験の最高温度到達時間 11 時間より早く最高温度に達するのは妥当な結果である。

したがって、発熱温度測定試験の発熱速度が水和熱測定試験の発熱速度と異なっている可能性がある。このため、発熱速度測定試験の温度測定値を元に発熱速度測定試験の発熱速度を推定し、水和熱測定試験の発熱速度と比較した。この結果、発熱温度測定試験の発熱速度は水和熱測定試験と比較して小さく、約 1/5 と推定した。

発熱速度推定値の妥当性を確認するため、水和熱測定試験の発熱速度を一律に 1/5 倍に

補正して、ビーカースケール固化体及び 20L 固化体の温度解析を実施した。この結果、ビーカースケール固化体では、最高温度測定値の約 21 時間後に 30℃に対し、約 17 時間後に約 30 °Cに達しており、20 L 固化体でも大幅に改善した。発熱速度推定値は妥当であると考えられる。

4.3.3 セメント固化体の鉍物組成の検討

これまでに、セメント固化体で生成している鉍物について調査されており、この鉍物組成はヨウ素放出挙動解析における初期鉍物組成として活用されている。しかしながら、この鉍物組成は小規模（200 cm³）で作製した場合の固化体の分析結果であり、固化体規模の変化に伴う温度影響や再現性の確認などに課題がある。ここでは、平成 25 年度に作製した 20L 規模のセメント固化体について部位ごとの鉍物組成を分析するとともに、新たに 20L 規模のセメント固化体を製作し、同様の分析を実施することで再現性を確認した。また、小規模（200 cm³）固化体の鉍物組成の変動幅の調査のため、4.3.2 項で作製した小規模固化体の一部（表 4.3.2-1 試験番号 2-1 試料）について鉍物組成分析を実施した。

(1) セメント固化体（20 L）の鉍物組成分析

1) セメント固化体の作製

20L 規模のセメント固化体の作製方法を示す。固化体作製に係る、各材料の混合条件を表 4.3.3-1 に、使用した ALC 組成を表 4.3.3-2 に、固化容器から見積もった固化体寸法を図 4.3.3-1 にそれぞれ示す。試験手順の概要を図 4.3.3-2 に示す。まず 20L 固化容器に純水を所定量秤量し、ヨウ素酸ナトリウム（NaIO₃）を投入、溶解するまで攪拌した。その後 ALC と CaSO₄・2H₂O を混合したセメントを攪拌しながら投入し、投入完了後から 5 分間攪拌を継続した。養生用実験室に試料を移動して養生した。固化体の養生は空調管理された実験室で行った。

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

模擬液	ヨウ素化学形態	IO ₃ ⁻
	ヨウ素濃度	0.4 mol dm ⁻³
セメント	セメント種類	アルミナセメント
	添加材	CaSO ₄ ・2H ₂ O
	セメント／添加剤 重量比	100／15.5
模擬液／セメント 重量比		0.56

表 4.3.3-2 使用したアルミナセメントの組成

(単位：%)

	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O + Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃
代表値	69.5 - 71.5	27 - 29	< 0.8	< 0.3	< 0.3	< 0.5	< 0.1	< 0.3

アルミナセメント粉末の比表面積：3900 - 4500 cm² g⁻¹

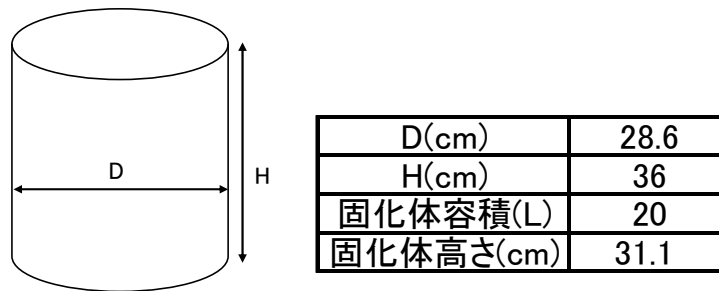


図 4.3.3-1 20 L 固化体寸法の概略

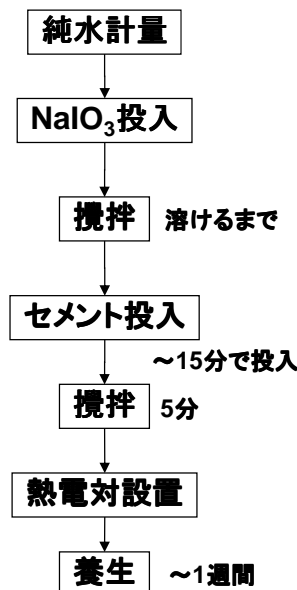


図 4.3.3-2 20 L スケール固化試験手順の概要

2) 分析方法

a. 分析対象部位

分析対象となる 20 L 規模セメント固化体の固化時の温度測定位置とその最高温度を図 4.3.3-3 に示す。平成 25 年度に作製した固化体内の固化時最高温度は 121.0~149.3 °C と幅があった。鉍物相の変化は温度により影響を受ける可能性があることから、比較的広い温度範囲での鉍物相データの取得が重要であると考えた。また、本固化体は 100 °C 以上の温度履歴があり、蒸発に伴うヨウ素飛散の可能性にも考慮が必要と考えられた。これらのことから、図 4.3.3-3 中の①~③を分析対象として選定した。再現性確認用に新たに作製した固化体でも同様部位について分析を実施した。

	温度測定位置		最高温度	
	側面から	下面から	H25年度作製 固化体	H26年度作製 固化体
①	14.3cm	15.5cm	147.0 °C	137.9 °C
②	14.3cm	0cm	145.8 °C	129.7 °C
③	14.3cm	30cm	121.0 °C	106.8 °C
④	7.2cm	15.5cm	149.3 °C	未測定
⑤	0cm	15.5cm	138.2 °C	未測定
⑥	外部側面	15.5 cm	117.9 °C	未測定
⑦	室温		25.0 °C	22.1 °C

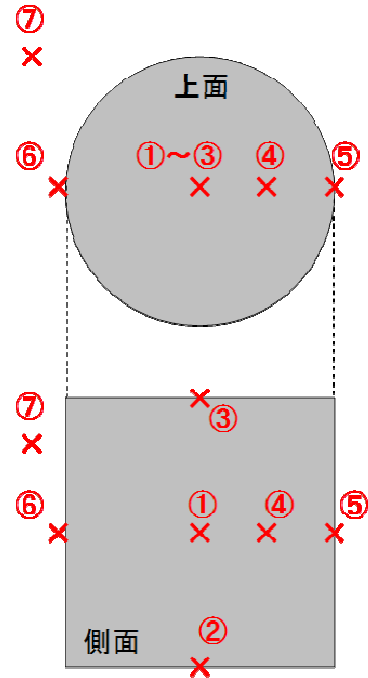


図 4.3.3-3 20 L 規模セメント固化体の固化時温度測定位置とその最高温度

b. 試料採取方法

図 4.3.3-4 に試料採取方法の概略を図 4.3.3-5 に試料採取状況および採取試料の外観をそれぞれ示す。20 L 規模セメント固化体のほぼ中央をコアリングし、上部 3 cm、中部 3 cm、下部 3 cm を切断、試料として回収した。

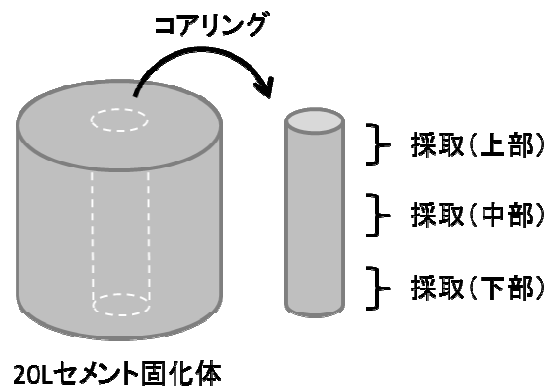


図 4.3.3-4 20 L 規模セメント固化体からの試料採取方法の概略

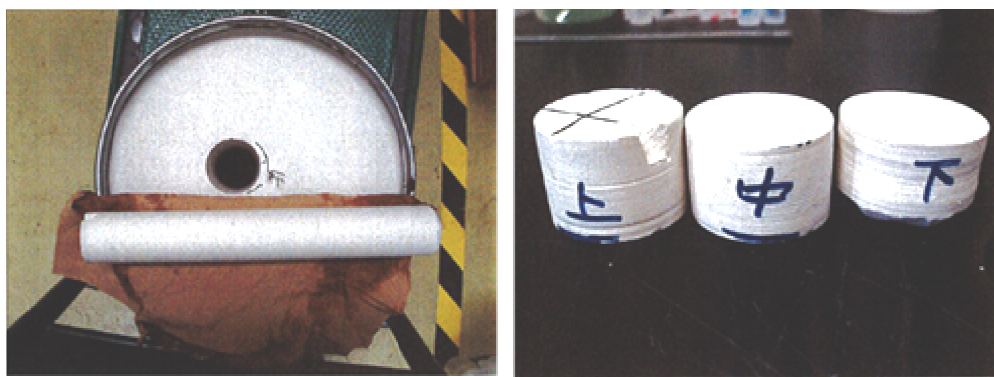


図 4.3.3-5 試料採取状況および採取試料の外観

c. 分析方法

固化体中の鉱物相の定量分析方法（化学分離法）は以下の通りである。

- (a) セメント固化体を乾燥し、粒径 $100\ \mu\text{m}$ 以下に微粉碎した。
- (b) 前出(a)の X 線回折 (XRD) 測定を実施した。
- (c) 真空乾燥した試料を示差熱重量測定 (TG-DTA 測定) し、 CaCO_3 量を算出した。
- (d) 真空乾燥試料の Ca、Al、I、S を定量した。また必要に応じて Mg、Cl を定量した。
- (e) 真空乾燥させた試料の一部をエチレングリコール/メタノール混合溶液中に攪拌させ、AFt 相を選択的に溶解させた。溶解液中の元素濃度を測定し、セメント固化体に含有される AFt 量を算出した。
- (f) 前出(e)の抽出残分中の元素量を測定した後、これをサリチル酸メタノール溶液に攪拌させ、AFm を選択的に溶解させた。溶解液中の元素量を測定するとともに、溶解後残分固相中の元素量を測定して、固相中元素量の差分から溶解液中の元素濃度を評価し、セメント固化体に含有される AFm 量、およびフリーデル氏塩量を算出した。
- (g) 前出(f)の抽出残分を回収して $0.1\ \text{mol dm}^{-3}$ 塩酸で溶解し、溶解液中のセメント固化体成分元素濃度を測定し、HG 量を決定した。
- (h) 前出(g)の抽出残分を $1\ \text{mol dm}^{-3}$ 塩酸で溶解し、溶解液の元素濃度を測定した。溶解液中の Ca 濃度と、(e)、(f)、(g)で算出した AFt 量、AFm 量、HG 量とから、未水和鉱物 (CA) 量を算出した。
- (i) 前出(h)で得られた塩酸溶解残分を水酸化カルシウム分散溶媒に懸濁させたのち、 $0.1\ \text{mol dm}^{-3}$ 塩酸で逆抽出を行った。逆抽出液の Al 濃度、(d)で得られたセメント固化体中 Al 濃度、(e)、(f)、(g)、(h)で評価する鉱物相中の Al 量との物質収支計算により、Al 相 ($\text{Al}(\text{OH})_3$ + アルミナゲル) 量を算出した。

固相分析フローを図 4.3.3-6 に示す。

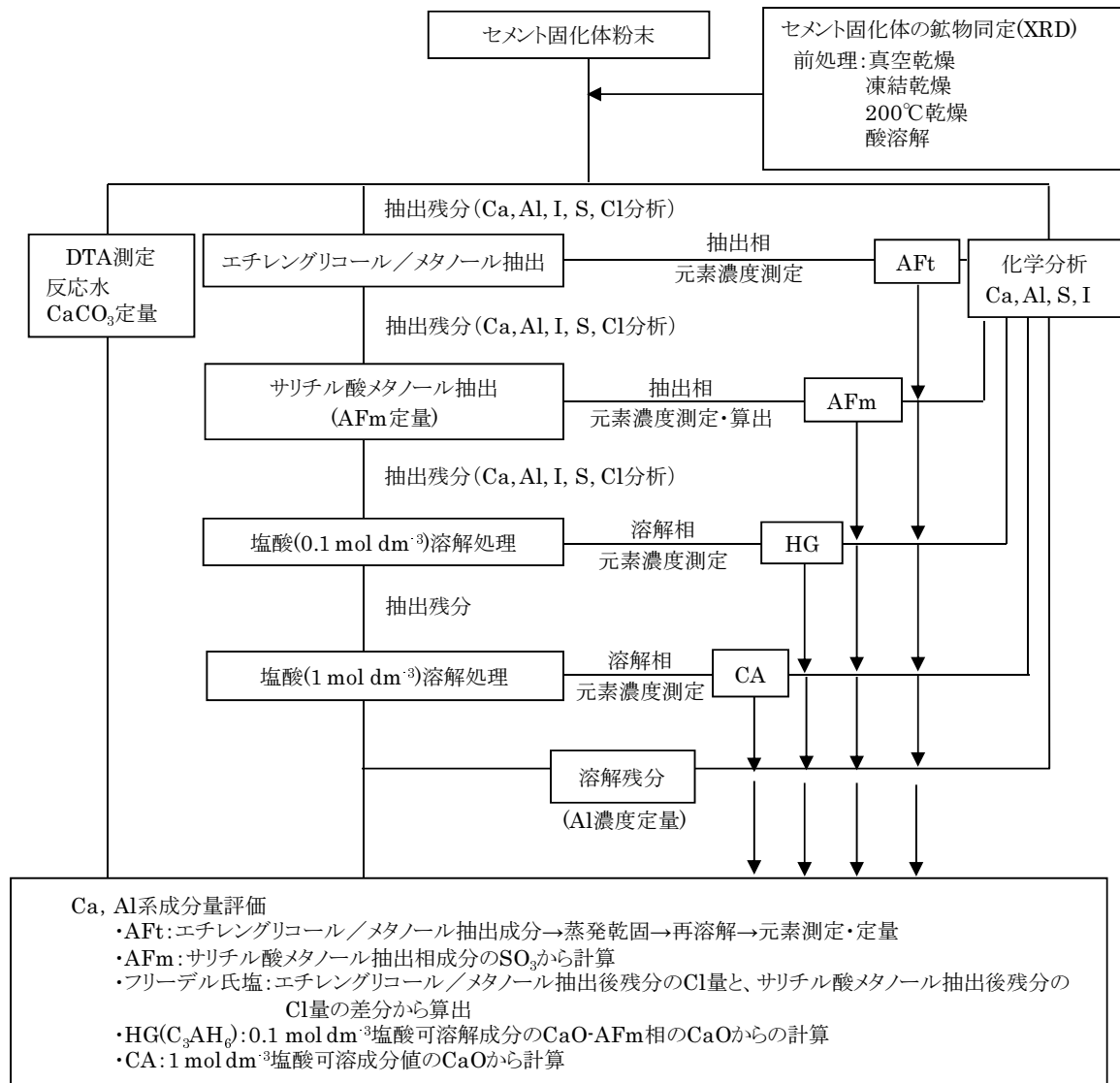


図 4.3.3-6 固相分析フロー図

4) 結果と考察

a. 鉱物組成の分析結果

鉱物組成の分析結果を表 4.3.3-3 および図 4.3.3-7 に示す。図表には 200 cm³ 規模で作製した小型試験体の鉱物組成分析結果（平成 21 年度実施）を合わせて示した。小型試験体に比べて 20 L 規模セメント固化体では、AFt および AFm の割合がやや減少し、HG 割合がやや増加していた。

また 20 L 固化体の上部では微量のカルサイトが生成しており、大気解放状態での固化操作により待機中の炭酸成分を取り込んだことが確認できた。未水和鉱物の割合も微減しており、固化時の高温により水和反応が加速された可能性も考えられる。

表 4.3.3-3 鉱物組成の分析結果

(単位：wt%)

	固化体 作製年度	AFt	AFm	HG	カルサイト	未水和 鉱物	水酸化アル ミニウム
小型 試験体	H21	12.0	23.1	18.3	0.0	2.2	44.4
	H26	13.1	23.3	21.5	0.0	2.1	40.1
上部	H25	11.2	17.1	24.3	0.2	1.2	46.1
	H26	7.5	20.4	24.1	1.3	1.2	45.5
中部	H25	9.4	17.1	25.8	0.0	1.1	46.5
	H26	6.2	21.0	25.7	0.0	1.2	45.8
下部	H25	9.4	17.7	25.6	0.0	1.0	46.4
	H26	6.7	20.3	27.1	0.0	1.3	44.5

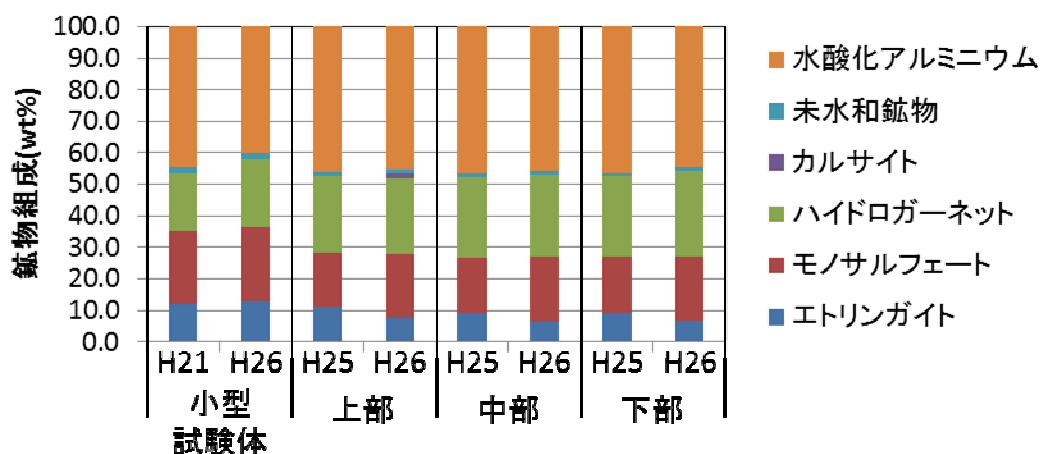


図 4.3.3-7 セメント固化体の鉱物組成分析結果

b. ヨウ素マスバランス

20 L 規模セメント固化体は硬化反応時の発熱により 100 °C 以上の高温となる。水分の蒸発が考えられ、これに伴ってヨウ素が放出される可能性が考えられたため、マスバランスの評価を実施した。

表 4.3.3-4 に 20 L 規模セメント固化体の構成元素分析結果を示す。表中“その他”は強熱による重量減少分を示しており、有機物や水分がこれに当たる。20 L 規模セメント固化体では混和剤等の有機物は使用していないため、全量が水分と考えてよい。20 L 規模セメント固化体中の構成元素の変動はかなり小さいことが確認できた。

表 4.3.3-4 セメント固化体の構成元素分析結果

試料名	固化体 作製年度	真空乾燥ベースのセメント固化体の化学組成/ wt%					
		CaO	Al ₂ O ₃	SO ₃	I	Na ₂ O	その他*
小型 試験体	H26	20.6	39.5	4.7	1.8	0.9	32.4
上部	H25	20.5	40.1	4.7	2.0	1.2	31.6
	H26	20.7	40.0	4.9	1.8	0.8	31.8
中部	H25	20.8	43.6	4.6	1.9	0.8	28.3
	H26	20.6	42.2	4.6	2.1	0.8	29.8
下部	H25	20.9	43.2	4.5	2.0	0.8	28.6
	H26	21.0	41.7	4.7	2.0	0.9	29.7

*) 強熱による減少分であり、セメント固化体においては水分を表す

表 4.3.3-4 および 20 L 規模セメント固化体の配合比から、20L 規模セメント固化体のヨウ素マスバランスを評価した結果を表 4.3.3-5 に示す。表 4.3.3-5 より、20L 規模セメント固化体中のヨウ素の重量は 0.60~0.67 kg と算定された。これに対し、その他成分（水分）の重量は 9.43~10.60 kg と算定された。一方、20 L 規模セメント固化体の配合比はヨウ素 0.61 kg、水 12.01 kg である。この比較から、硬化反応時の高温により水の一部が蒸発するもののヨウ素は固化体内に保持されていることが確認できた。

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

	固化体 作製年度	鉱物相分析結果から算定した 各成分の重量 /kg		配合比から算定した 各成分の重量 /kg	
		I	その他*	I	水
上部	H25	0.67	10.53	0.61	12.01
	H26	0.60	10.60		
中部	H25	0.63	9.43		
	H26	0.70	9.93		
下部	H25	0.67	9.53		
	H26	0.67	9.90		

*) 強熱による減少分であり、セメント固化体においては水分を表す

c. ヨウ素の各鉱物への分配挙動

各生成鉱物のヨウ素の含有率を表 4.3.3-6 に示す。表には 200 cm³ 規模で作製した小型試験体の鉱物組成分析結果（平成 21 年度実施）を合わせて示した。鉱物相分析の結果、AFt、AFm、HG にヨウ素が検出された。その他の鉱物（カルサイト、未水和鉱物、水酸化アルミニウム）ではヨウ素の存在は確認できなかった。小型試験体では AFt に多くのヨウ素が存在していたのに対し、20 L 規模セメント固化体では 18.6~25.4 % 程度まで減少しており、

HG への分配割合が高くなる傾向が確認できた。

表 4.3.3-6 各鉱物へのヨウ素の分配

試料名	固化体 作製年度	ヨウ素の含有率 /%		
		AFt	AFm	HG
小型 試験体	H21	78.6	5.6	15.8
	H26	84.2	2.0	13.9
上部	H25	25.4	16.6	58.0
	H26	29.9	3.4	66.7
中部	H25	19.7	9.8	70.5
	H26	20.4	6.0	73.6
下部	H25	18.6	10.5	70.9
	H26	15.3	11.4	73.2

d. セメント固化体の最高温度と生成鉱物相との関係

表 4.3.3-7 に小型試験体および 20L 規模セメント固化体の硬化反応時の最高温度と生成鉱物組成の比率および生成鉱物のヨウ素含有率の結果をまとめて示す。ここで、小型試験体のうち平成 21 年度に作製した試料では硬化反応時の温度を測定していなかったため、今年度に作製した 200 cm³ 規模固化試験結果（表 4.3.2-1 のうち試験番号 1-1, 2-1, 2-2, 3 試料）4 点の平均値を適用した。平成 26 年度に作製した小型試験体（表 4.3.2-1 試験番号 2-1 試料）では、硬化反応時の最高温度は 29.3℃であった。図 4.3.3-8 に硬化反応時の最高温度と生成鉱物組成の比較結果を、図 4.3.3-9 に最高温度と生成鉱物のヨウ素含有率の比較結果をそれぞれ示す。鉱物組成は硬化反応時最高温度の上昇と共に HG およびギブサイト（AH）が増加し、AFt および AFm が減少する傾向が確認できた。CA 系材料の硬化反応では、環境温度により水和反応種が異なる[20]。図 4.3.3-10 に示すように、小型固化体（30℃程度）では、C₂AH₈+AH₃ と C₃AH₆+AH₃ が混在しているのに対し、40℃を超えると C₃AH₆+AH₃ が 100%となっている。20 L 規模セメント固化体では、図 4.3.2-6 に示す[13] ように、30℃を超えたところから急激な温度上昇が起り、最高温度は約 150℃に達する。図 4.3.3-10 より温度上昇までの水和反応は C₃AH₆+AH₃ により進むと考えられるが、温度の急上昇により、一部で結晶化が進み HG が生成した可能性がある。

一方、ヨウ素含有率は硬化反応時最高温度の上昇と共に AFt の割合が減少し、代わりに HG が増加した。AFm は温度と共に微増傾向であった。鉱物相分析において、HG はエチレングリコール/メタノール処理およびサリチル酸メタノール処理での不溶解残分のうち、0.1 mol・dm⁻³ 塩酸で溶解する成分として定義している。本手法においては、低結晶性 CSH ゲルが共存する場合に、AFt が低結晶性 CSH ゲルに取り込まれ、エチレングリコール/メタノール処理で溶解しないケースがあることが報告されている[21]。20 L 規模セメント固化体においては、前述の HG 結晶生成時に既に生成していたヨウ素を含む AFt・AFm が取り込まれ、鉱物相分析において HG として定量された可能性も考えられる。

20 L 規模セメント固化体では、非常に短時間に高温に達する性質から、水和反応が急激に進行するため反応経路が不明確である。セメントに含まれる多様な元素種による反応過程をトレースすることは現実的ではないため、水和反応後の鉱物組成のより詳細な検討や水和反応時の環境制御による生成鉱物への影響の観察等、高温下での水和反応に関する知見の蓄積が今後重要と考えられる。

表 4.3.3-7 硬化反応時の最高温度と生成鉱物割合およびヨウ素含有率の関係

試料名	固化体 作製年度	最高温度 /°C	生成鉱物割合 /wt%				ヨウ素含有率 /%		
			AFt	AFm	HG	AH	AFt	AFm	HG
小型試験体	H21	30.4	12.1	23.4	18.5	44.9	78.6	5.6	15.8
	H26	29.3	13.1	23.3	21.5	40.1	84.2	2.0	13.9
上部	H25	121.0	11.4	17.4	24.8	47.0	25.4	16.6	58.0
	H26	106.8	7.6	20.6	24.4	46.0	29.9	3.4	66.7
中部	H25	147.0	10.2	18.6	28.0	50.5	19.7	9.8	70.5
	H26	137.9	6.5	22.0	26.9	48.0	20.4	6.0	73.6
下部	H25	145.8	10.1	19.1	27.6	50.1	18.6	10.5	70.9
	H26	129.7	7.0	21.1	28.2	46.2	15.3	11.4	73.2

AFt: エトリンガイト, AFm: モノサルフェート,
HG: ハイドロガーネット, AH: 水酸化アルミニウム

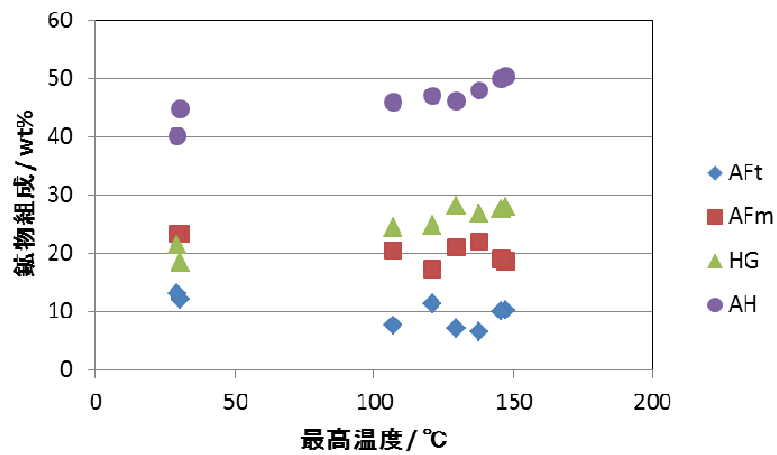


図 4.3.3-8 硬化反応時最高温度と生成鉱物組成の関係

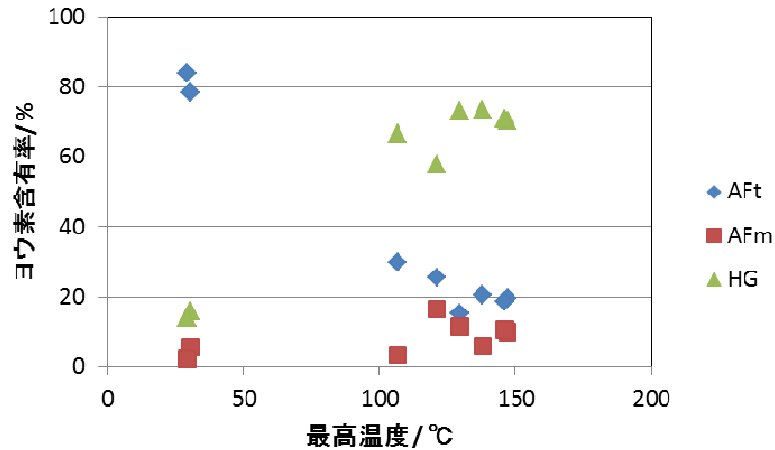


図 4.3.3-9 硬化反応時最高温度と各鉱物のヨウ素含有率の関係

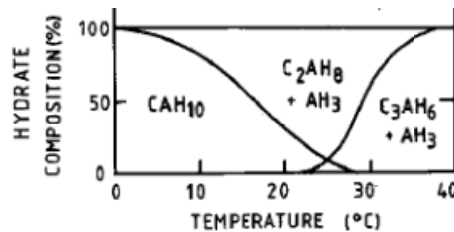


図 4.3.3-10 カルシウムアルミネート系材料の温度と水和種の関係[20]

(2) セメント固化体 (20 L) のヨウ素放出挙動解析

本研究で開発するセメントでは大部分のヨウ素は AFt に含有されるが、前節で述べたように、20 L 固化体においては HG に含有されており、これまでの鉱物組成と異なる。このため、20 L 固化体について液交換試験解析を実施し、そのヨウ素放出特性を従来の小型固化体と比較することによりヨウ素閉じ込め性能を評価した。

解析方法はこれまでと同様であり、平成 25 年度年度に実施した液交換試験を追計算した。20 L 固化体の初期鉱物成分を従来固化体 (200 cm³) と比較し、表 4.3.3-8 に示す。ヨウ素は、IS_AFt(0.5)、IO₃_AFm、I-HG に含まれており、解析に使用した鉱物の熱力学データを表 4.3.3-9 に示す。IS_AFt(0.5)は、AFt 内部に存在する SO₄²⁻の半分を IO₃⁻で置換した鉱物であり、ヨウ素は、この IS_AFt(0.5)と AFt をエンドメンバーとする固溶体に存在する。これまでの液交換試験により IS_AFt(0.5)は析出しないとの知見が得られており、液交換中に固溶体中の IS_AFt(0.5)は増加しないとしてモデル化している。一方、IO₃_AFm と I-HG は固溶体を形成せず、析出できるとしている。

表 4.3.3-8 セメント固化体の初期組成 (200 cm³ と 20 L)

鉱物名	ヨウ素個数	初期鉱物成分(wt%)			
		200mL試験体	20L試験体		
		中心部	上部	中心部	底部
IS_AFt(0.5)	1.5	9.27	3.48	2.63	2.38
Aft	0	2.78	7.72	6.77	7.02
IO3-AFm	2	0.31	1.09	0.63	0.64
AFm	0	23.11	16.01	16.47	17.06
I-Hg	4	0.51	2.19	2.60	2.51
HYDROG	0	18.01	22.11	23.20	23.09
GIBBSITE	0	44.90	46.10	46.50	46.40
CAH10	0	2.21	1.20	1.10	1.00
CALCITE	0	0	0.20	0	0

表 4.3.3-9 鉱物・イオン種の取扱い方および熱力学データ

鉱物の平衡計算上の取扱い方	(1) IS_AfT(0.5)、(2) AFt を固溶体として取り扱い、その他の鉱物は単体として取り扱う。(1) IS_AfT(0.5)が析出した場合には、(1) IS_AfT(0.5)、(3) IO3-AFm の量に一切の変化をさせない。	
イオン種の取扱い	JNC-TDB に従う。これにより、酸化・還元条件に応じて、化学種が変化する。 ただし、試験の追解析の場合には、還元状態においても液相中の IO3 ⁻ イオンは F ⁻ イオンに還元されないという実験事実に基づき、以下の式を用いる。 $+ 1.0I^{-1} + 3.0H_2O - 6.0H^{+1} - 6.0e^{-1} = IO_3^{-}$ $\log_k \quad +111.566$ (オリジナルの値の符号を逆転)	
熱力学データ		出典
(1) IS_AfT(0.5)	$Ca_6(Al(OH)_6)_2((IO_3)_0.5(SO_4)_0.5)_3(H_2O)_{24.5}(OH)_{1.5}$ $= 6Ca^{+2} + 2Al(OH)_4^{-} + 1.5IO_3^{-} + 1.5SO_4^{-2} + 5.5OH^{-} + 24.5H_2O$ $\log_K_{sp} \quad -51.29$	H20 年度報告書
(2) AFt	$Ca_6Al_2O_6(SO_4)_3 \cdot 32H_2O$ $= 6Ca^{+2} + 2Al(OH)_4^{-} + 3SO_4^{-2} + 4OH^{-} + 26H_2O$ $\log_K_{sp} \quad -43.94$	E.J.Reardon, Waste Management vol.12(1992)
(3) IO3-AFm	$(CaO)_3Al_2O_3Ca(IO_3)_2 \cdot 12H_2O$ $= 4Ca^{+2} + 2Al(OH)_4^{-} + 2IO_3^{-} + 4OH^{-} + 6H_2O$ $\log_K_{sp} \quad -36.8$	H19 年度報告書
(4) AFm	$Ca_4Al_2O_6SO_4 \cdot 12H_2O = 4Ca^{+2} + 2Al(OH)_4^{-} + SO_4^{-2} + 4OH^{-} + 6H_2O$ $\log_K_{sp} \quad -29.25$	E.J.Reardon, Waste Management vol.12(1992)
(5) I-HG	$Ca_3Al_2(OH)_8(IO_3)_4 = 3Ca^{+2} + 2Al(OH)_4^{-} + 4IO_3^{-}$ $\log_K_{sp} \quad -33.20$	H22 年度報告書
(6) HG	$Ca_3Al_2(OH)_{12} = 3Ca^{+2} + 2Al(OH)_4^{-} + 4OH^{-}$ $\log_K_{sp} \quad -20.84$	T.Matschei, B.Lothenbach, F.P.Glasser Cement and Concrete Research 37(2007)1379-1410
(7) CAH10	$Al \quad 2.000Ca \quad 1.000H \quad 20.000O \quad 14.000$ $= -8.000H^{+1} + 14.000H_2O + 2.000Al^{+3} + 1.000Ca^{+2}$ $\log_K_{sp} \quad 40.410$	JNC-TDB
(8) Gibbsite	$Al(OH)_3 + 3H^{+} = Al^{+3} + 3H_2O$ $\log_K_{sp} \quad 8.11$	D.L.Parkhurst and C.A.J.Apple, "User's Guide to PHREEQC(VERSION2),US. Geological Survey,1999
(9) C3ASH4	$Al_2.000 \quad Ca_3.000 \quad Si_1.000 \quad H_8.000 \quad O_{12.000} = -12.000H^{+1} + 8.000H_2O + 2.000Al^{+3} + 3.000Ca^{+2} + 1.000H_4SiO_4$ $\log_K_{sp} \quad 71.410$	JNC-TDB
(10) C4AH13	$Al_2.000 \quad Ca_4.000 \quad H_{26.000} \quad O_{20.000} = -14.000H^{+1} + 20.000H_2O + 2.000Al^{+3} + 4.000Ca^{+2}$ $\log_K_{sp} \quad 102.000$	JNC-TDB
(11) C4AH19	$Al_2.000 \quad Ca_4.000 \quad H_{38.000} \quad O_{26.000} = -14.000H^{+1} + 26.000H_2O + 2.000Al^{+3} + 4.000Ca^{+2}$ $\log_K_{sp} \quad 101.970$	JNC-TDB
(12) GHELENITE-HYDRATE (C2ASH8)	$Al_2.000 \quad Ca_2.000 \quad Si_1.000 \quad H_{16.000} \quad O_{15.000} = -10.000H^{+1} + 11.000H_2O + 2.000Al^{+3} + 2.000Ca^{+2} + 1.000H_4SiO_4$ $\log_K_{sp} \quad 50.320$	JNC-TDB
(13) KAOLINITE (AS2H2)	$Si_2.000 \quad Al_2.000 \quad H_4.000 \quad O_9.000 = -7.000H_2O + 2.000H^{+1} + 2.000H_4SiO_4 + 2.000Al(OH)_4^{-}$ $\log_K_{sp} \quad -36.920$	JNC-TDB
(14) PYROPHYLLITE (AS4H)	$Si_4.000 \quad Al_2.000 \quad H_2.000 \quad O_{12.000} = +4.000H_4SiO_4 - 4.000H_2O - 6.000H^{+1} + 2.000Al^{+3}$ $\log_K_{sp} \quad 0.440$	JNC-TDB
(15) FRIEDEL'S SALT (Cl-AFm)	$(CaO)_3Al_2O_3CaCl_2 \cdot 10H_2O = 4Ca^{+2} + 2Al(OH)_4^{-} + 2Cl^{-} + 4OH^{-} + 4H_2O$ $\log_K_{sp} \quad -27.1$	U.A. Birnin-Yauri and F.P. Glasser, Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 12, pp. 1713.1723, 1998
(16) CALCITE (CaCO3)	$Cl_1.000 \quad Ca_1.000 \quad O_3.000 = +1.000CO_3^{-2} + 1.000Ca^{+2}$ $\log_K_{sp} \quad -8.480$	JNC-TDB
(17) ANALCIME (NaAlSi2O6·H2O)	$Si_2.000 \quad Na_1.000 \quad Al_1.000 \quad H_2.000 \quad O_7.000 = +2.000H_4SiO_4 - 1.000H_2O - 4.000H^{+1} + 1.000Na^{+1} + 1.000Al^{+3}$ $\log_K_{sp} \quad 6.950$	JNC-TDB
(18) LAUMONTITE (CAS4H4)	$Si_4.000 \quad Ca_1.000 \quad Al_2.000 \quad H_8.000 \quad O_{16.000} = +4.000H_4SiO_4 + 1.000Ca^{+2} - 8.000H^{+1} + 2.000Al^{+3}$ $\log_K_{sp} \quad 13.670$	JNC-TDB

後の比較のため、これまでの小型固化体の組成条件での液交換試験解析と測定と比較（平成25年度年度実施）を先に示す。図4.3.3-11は、液相中元素濃度と液／固比との関係を示し、図4.3.3-12はヨウ素を保持する鉱物の変遷を示す。これらの特徴をまとめる。

- ① 液相中ヨウ素濃度測定値は、従来の初期鉱物組成では、液固比1400まで0.001 mol/L以下の低濃度を維持し、解析値もヨウ素濃度の液／固比に対する傾向を良く再現している。液／固比1400においてのみ差があり、測定ではヨウ素が存在しているが、解析では失われている。測定においても液／固比1400ではヨウ素の全量が溶解し、鉱物中に残っていないので、測定と解析の差は小さいと考えられる。
- ② ヨウ素が保持される鉱物に関しては、測定では、おおまかな傾向として、液交換の初期にはヨウ素の大部分がAFtに存在し、液交換が進むにつれて液相中に移行している。解析も、この傾向をほぼ再現している。
- ③ しかし、液/固比900程度から、ヨウ素を保持する鉱物に差が生じる。測定では、ヨウ素は完全に放出されるまでAFtに存在しているが、解析では、液/固比900程度以降でAFtの溶解が早く進み、ヨウ素はAFtの溶解により生成したHGに取り込まれる。このHGの析出により解析におけるヨウ素放出特性の再現性が向上しているが、測定結果と異なっているため、HGの析出の無いモデルが必要と考えられる。

まとめると、従来のモデルでは、液相中ヨウ素濃度については非常によく再現するが、高液／固比におけるヨウ素保持鉱物が測定と異なっている。

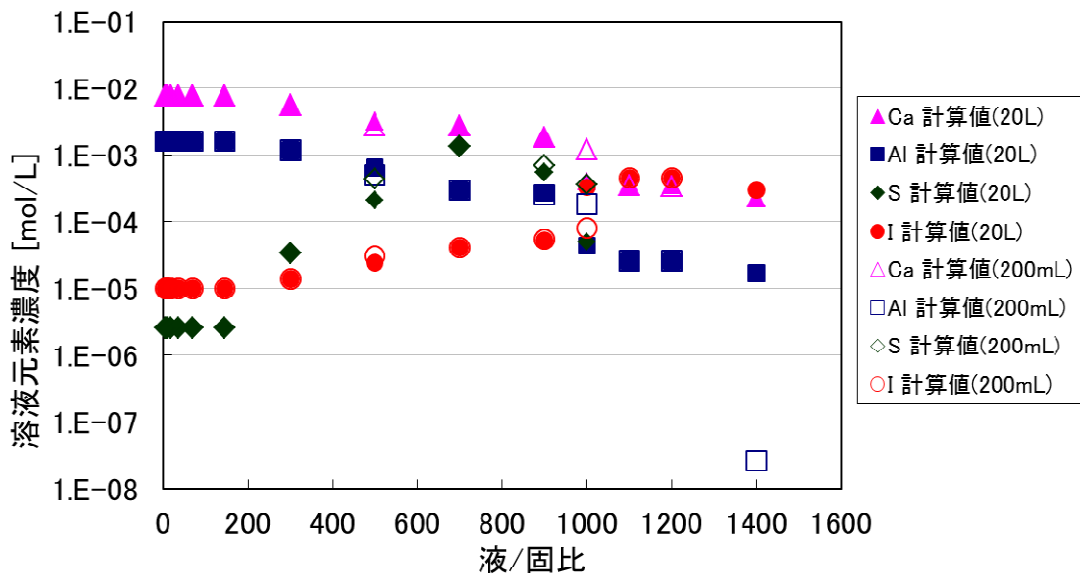


図 4.3.3-11 液相中元素濃度と液／固比の関係 [12]

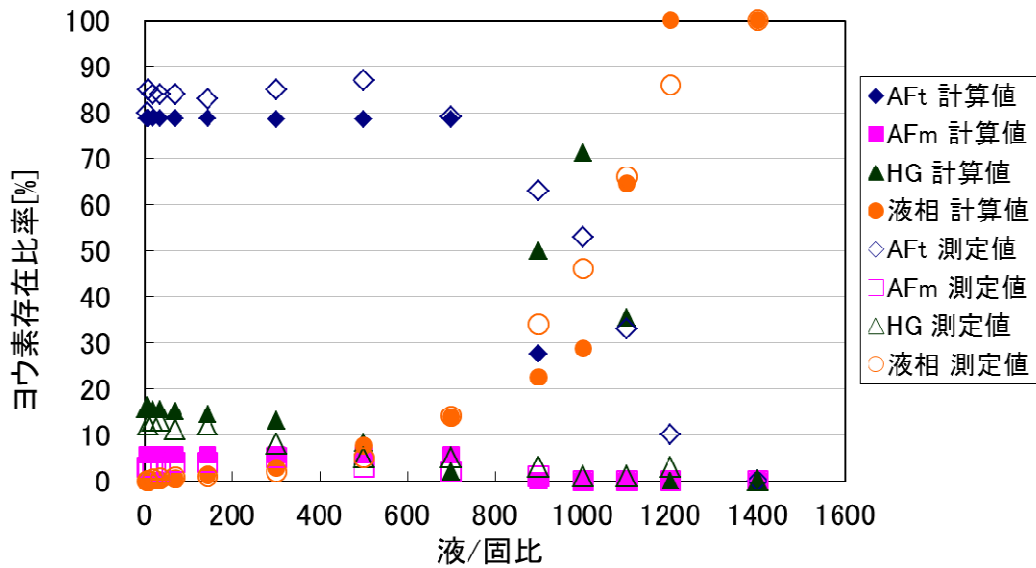


図 4.3.3-12 ヨウ素存在比率と液／固比の関係 [12]

次に、20 L 固化体の液交換試験解析結果を、従来モデル（小型固化体）の解析結果と比較し、する。20 L 固化体の成分は固化体内部の位置により異なるが、差が小さいので中心部を代表として採用した。液相中元素濃度とヨウ素存在比率の変遷について、それぞれ図 4.3.3-13 と図 4.3.3-14 に示す。

- ① 溶液中ヨウ素に関しては、小型固化体と 20L 固化体でヨウ素保持鉱物が異なっているにもかかわらず、ほぼ同様な濃度で、同様な液／固比依存性を示している。これより、現在の解析モデルでは、HG と AFt のヨウ素閉じ込め性能は同等である。
詳細にみると、グラフからは分かり難いが、解析と測定のヨウ素濃度は、液/固比 900 までほぼ完全に一致し、液/固比 1000 で差が一旦拡大する。その後、両者は再び一致するが、液／固比 1400 において小型固化体のヨウ素濃度がゼロとなることにより差が生じる。
- ② ヨウ素を保持している鉱物は異なり、主なヨウ素は小型固化体では AFt に含まれ、20L 固化体では HG に含まれる。
- ③ 液／固比 1000 において、溶液中ヨウ素濃度が小型固化体と 20L 固化体とで異なる原因として、ヨウ素を保持する AFt の有無が考えられる。小型固化体と 20L 固化体で共に AFt が存在する液／固比 0 から 900 では、ヨウ素濃度が一致し、小型固化体だけに AFt が存在する液／固比 1000 で差が発生し、両方で AFt が失われる液／固比 1100 移行で一致すると説明される。

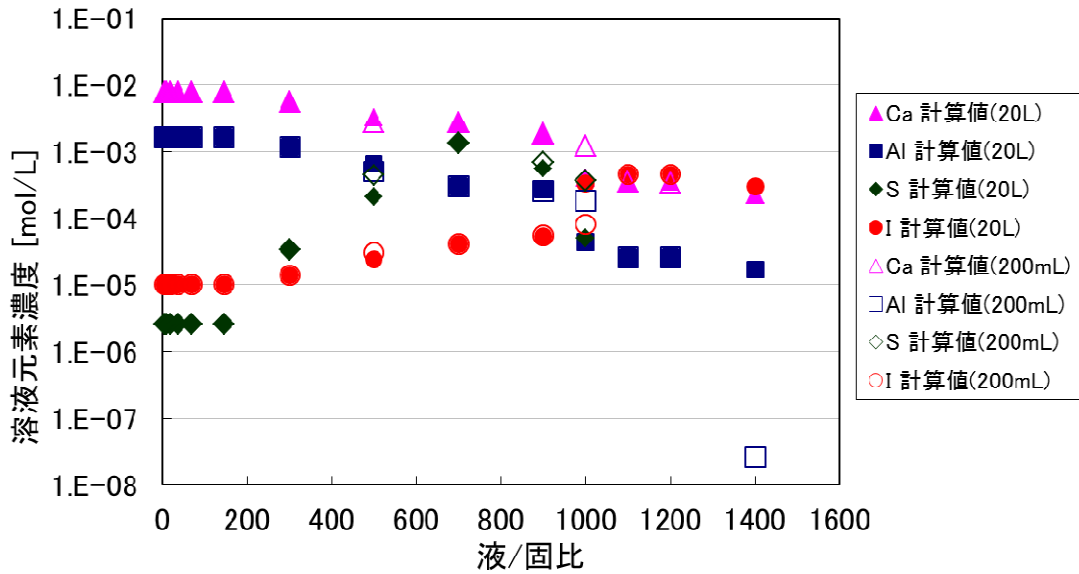


図 4.3.3-13 液相中元素濃度と液／固比の関係（小型固化体と 20 L 固化体の比較）

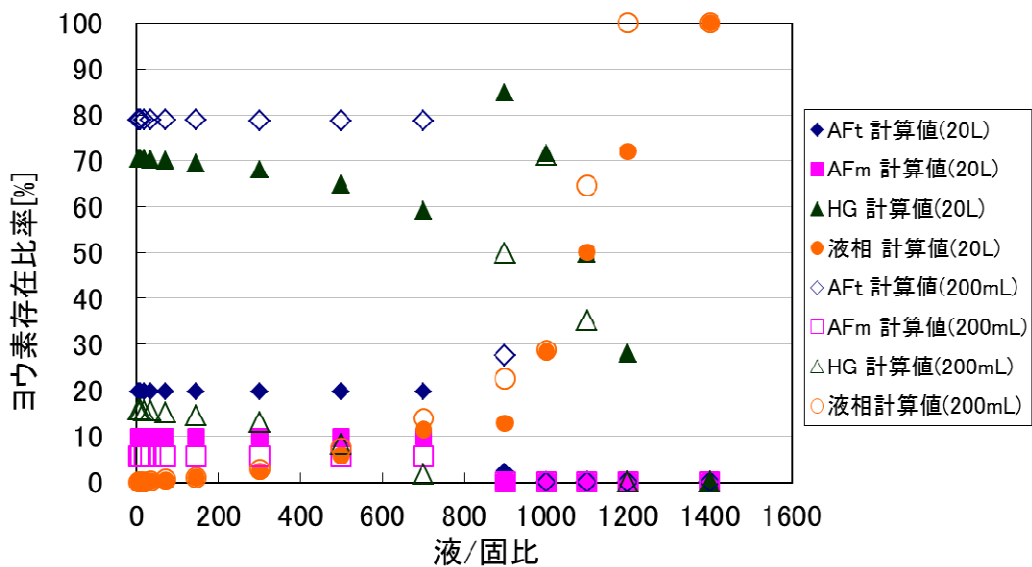


図 4.3.3-14 ヨウ素存在比率と液／固比の関係（小型固化体と 20 L 固化体の比較）

以上の検討により、ヨウ素が HG に含有される 20 L 固化体と AFt に含有される小規模固化体では、液交換試験に対するヨウ素放出特性に差が少ないことが分かった。

これまで標準とした小型固化体においてヨウ素の大部分を収着するため、AFt と AFm については、ヨウ素を執着する鉱物を合成し、溶解試験により、信頼性の高い熱力学データを取得した。一方、今回の解析で重要な HG に関しては、ヨウ素存在比率が低かったこと、結晶化が完全でないことにより分析が困難であることにより、ヨウ素吸着形態に関しては十分な検討がなされていない。HG がヨウ素吸着の主要な鉱物となる場合には、ヨウ素吸着形態と熱力学データに関して詳細な検討を実施し、計算精度の向上を図ることが必要と考えられる。

(3) まとめ

20L 固化体においては、ヨウ素は主に HG に含有されており、大部分が AFt に含まれるこれまでの小型固化体と異なっているため、液交換試験解析を実施し、そのヨウ素放出特性を従来の固化体と比較することにより 20 L 固化体のヨウ素閉じ込め性能を評価した。

- ・ 液交換の期間（液／固比 1400 まで）にわたり、20L 固化体と小型固化体の溶液中ヨウ素濃度の差が小さい。これより、現在の解析モデルでは、HG と AFt のヨウ素閉じ込め性能は同等である。
- ・ 解析のヨウ素放出挙動が測定と異なり、ヨウ素を含む AFt の溶解によりヨウ素を含む HG が生成し、そのことによりヨウ素閉じ込め性能が向上している。これは、①の HG のヨウ素閉じ込め性能が AFt と同等である解析結果の原因となっている。
- ・ これまで重要でなかった HG のヨウ素閉じ込めモデルに関しては、十分な検討がなされていないため、詳細な検討により計算精度の向上を図ることが必要と考えられる

4.4 まとめ

平成 26 年度は、セメント固化体の信頼性向上のためにセメント固化体の熱的影響の評価として、セメント固化体（20 L）の鉱物組成の検討、セメント固化体（ビーカースケール）の温度分布の検討を行った。

セメント固化体（20 L）の鉱物組成の検討では、小型試験体の場合と比較して、AFt および AFm がやや減少し、HG の割合がやや増加していることが確認できた。20 L 固化体表層の大気接触部分では大気中二酸化炭素との反応で微量のカルサイトが生成していた。水和反応時の高温により、水分蒸発が起り、固化体中の水分量は減少していたが、これに伴うヨウ素放出は確認されず、高温条件下でもヨウ素マスバランスは保持されることがわかった。主なヨウ素保持鉱物は、小型試験体の場合は AFt であったが、20 L セメント固化体では HG 相に 70% 程度のヨウ素が存在していた。HG 相におけるヨウ素保持機構が不明確なため、今後詳細な検討が必要と考えられた。

セメント固化体（20 L）の鉱物組成分析結果を用いて、純水条件での固化体からのヨウ素放出挙動解析を実施した。溶解モデルを用いた解析の結果、液／固比 1400 までにわたり、小型試験体／20 L 固化体間の溶解ヨウ素濃度の差は小さいまま推移した。このことから HG と AFt のヨウ素保持性能はほぼ同等と評価した。しかしながら、HG 相中でのヨウ素保持形態が不明確であること、熱力学データが推定値を用いていることなど、信頼性が十分でなく、これらの明確化が今後の課題と考えられた。

セメント固化体（ビーカースケール）の温度分布の検討では、小規模固化試験により硬化反応時の温度トレンドを取得した。変動因子の確認として、固化体規模、型枠材質の差異、繰り返し性を確認した。固化体規模が小さいほど最高温度は低くなり、型枠材質の影響はないことがわかった。繰り返し性も良好であり、ほぼ同等の温度トレンドが再現できた。小規模固化体での最高到達温度は 30 °C 程度であり、温度分布解析による推定値（140 °C）とは大きく乖離する結果となった。温度分布解析のインプット条件と固化試験結果を分析した結果、発熱速度が水和熱測定時と固化試験時で異なる可能性を見出した。推定された固化試験時の発熱速度を用いて温度分布解析を実施したところ、小規模試験体・20 L 固化体の両方で試験結果に近づくことがわかった。

参考文献

- [1] “TRU廃棄物処分技術検討書”、電気事業連合会、核燃料サイクル開発機構 (2000).
- [2] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 14 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2002).
- [3] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 15 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2003).
- [4] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 16 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2004).
- [5] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 17 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2005).
- [6] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 18 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2006).
- [7] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 19 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2007).
- [8] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 20 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2008).
- [9] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 21 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2009).
- [10] 公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 22 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2010).
- [11] 公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 23 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2011).
- [12] 公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 24 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術処理・処分技術開発 報告書(第 1 分冊) —ヨウ素固定化処理技術開発— 平成 25 年 3 月 (2012).
- [13] 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 (2013).
- [14] D.Damidot, et al., Cem & Conc Res., Vol.22, pp.1179-1191 (1992).
- [15] 日本化学会著, 化学便覧 応用化学編 II 材料編 初版 p.930, 表 12.34
- [16] 朝倉書店, コンクリート工学ハンドブック 第 11 版 p.34, 表 1.8
- [17] 朝倉書店, コンクリート工学ハンドブック 第 11 版 p.414, 表 10.9
- [18] 電気事業連合, 核燃料サイクル開発機構：TRU 廃棄物処分技術検討書 —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)、根拠資料集 4-2 (2005).
- [19] D.L. Parkhurst and C.A.J. Appelo, “User’s Guide to PHREEQC (Version2)”, US Geological Survey, (1999).
- [20] H.F.W. Taylor, “CEMENT CHEMISTRY 2nd edition”, Thomas Telford Publishing,

(1997).

- [21] 鈴木一孝, 西川直宏, 山出善章, 谷口幾哉, “コンクリートの耐久性評価を目的とした水和組織の分析手法に関する研究”, コンクリート工学論文集, 第1巻第2号 1990年7月 (1990).

第5章 技術選定の検討・準備

5.1 目的

本技術開発は、事業化を念頭に検討が進められている。従って現在ある複数の技術は、技術オプションとして位置づけられており、将来、事業の伸展に応じて技術を絞り込んでいくことが必要である。技術選定のためには下記①～⑤に示すような視点を含め、処分システム全体を俯瞰して総合的な観点が必要とされるが、ここでは主に固化体の性能（閉じ込め性・浸出抑制）の観点、次いで処理プロセスの観点から検討を行う。

- ①インベントリ低減
- ②閉じ込め性・浸出抑制
- ③移行抑制（人工・天然バリア）
- ④生物圏シナリオ（希釈）
- ⑤生体影響・リスク評価

前章までに示したように、各固化技術の実用化に向かって個々の固化体の性能に関する評価は着々と進んでいる。一方、固化処理プロセスに関する実用化のために必要な工学規模試験などの実証は、再処理事業者が実施することが適当と考えられるが、その前提となる固化体の絞り込みに当たってはこれまでの成果を整理した上で、それぞれの固化体の特性と、今後想定される処分地選定をにらみつつ、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。そのため、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、事業者のニーズを踏まえ必要なR&Dについて抽出することを目的としている。

本年度は処分事業者および再処理事業者に対して各技術の現状について説明し、各技術について現状の技術課題についてのコンセンサスを得るとともに、基盤的な技術開発を継続することでそれらの課題を解決できる見通しがあるかどうか検討した。また、今後必要な技術課題について検討した。

5.2 アルミナ固化技術の開発状況

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。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る。

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

これまでの開発で、ヨウ素放出にはアルミナマトリックス溶解の寄与が大きいと想定されたことから、ヨウ素の放出挙動とともに固化体の稠密化について検討を行っている。特に、高HS還元

環境において、ヨウ素放出を抑制する頑健性の高いアルミナ固化体の改良を進めてきた。これによりヨウ素放出モデルの単純化し、モデルの信頼性向上に寄与できると考えた。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 α -アルミナ混合効果について検討を行っている。 α -アルミナ結晶を等方的に大きく成長させて AgI を取り囲ませる概念から、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るに至った。これまで取り組んできたアルミナ固化体の改良は、上述のように一定の目処が立ちつつあり、また、その固化体のヨウ素放出過程も分かりつつある。空隙率 10%以上の旧固化体で検討したマトリクス溶解モデルをベースとして、アルミナ混合固化体の放出素過程をモデルに反映させていく予定である。

一方で、これらは高 HS 還元環境を想定したものであり、より現実的な低 HS 還元環境下においては旧固化体（空隙率 10~15%）であってもヨウ素放出は十分に抑制されることが既にわかっている。これには、現実的な低 HS 還元環境ではヨウ素放出量が検出限界以下であり、モデル化検討が困難であったため、評価を避けてきたという経緯がある。今後、この現実的な環境への評価・適用も睨みながら、主として高 HS 還元環境におけるアルミナ混合固化体のヨウ素放出モデル化を検討していく。

以上のように、主に固化体の稠密化についてこれまで技術開発が進んでおり、今後はヨウ素放出モデルの信頼性向上を図る予定である。このように基盤的な技術開発を進めることで、実用化につながる可能性が認められると考えられる。また、処理プロセスにおいては、実廃銀吸着材の組成や核種インベントリ等によって、固化体の特性やプロセス条件に一部修正が必要となる可能性がある。

5.3 BPI ガラス固化技術の開発状況

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。したがって下記観点について試験・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を行っている。

- 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

これまで、BPI ガラス固化体の化学構造については、構成元素であるホウ素、鉛、酸素、ヨウ素について、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。さらに、少量成分であるビスマス及び亜鉛の配位環境を中性子回折実験に基づき、中性子構造因子を導出した結果、Pb と Bi の構造的な差異を読み取るなどによって化学構造を再構築してきた。今後は、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で、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 ガラス固化体のより詳細な化学構造の解明につながると考えられる。

BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の解明では、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現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。また、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ている。変質層の主要構成物質はヒドロセルサイトであるが、セルサイト (PbCO₃) なども確認されている。今後は析出層のバリア機能について検討する必要がある。

BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルの検討では、ガラスの構造をベースに、モンテカルロシミュレーションによるガラスの溶解過程を再現する試みを実施している。モデルを高度化するため、化学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、鉛、ホウ素、ヨウ素および亜鉛等を含めた、ヨウ素の浸出挙動の再現を試みた。各元素について適切な結合パラメータを与え、長期浸漬試験結果を再現できる見通しを得ている。

以上のように、主にガラスの構造や、その構造を反映した溶解モデルの構築についてこれまで技術開発が進んでおり、今後は析出層のバリア特性や物質移行特性に着目してヨウ素放出モデルの信頼性向上を図る予定である。このように基盤的な技術開発を進めることで、実用化につながる可能性が認められると考えられる。また、処理プロセスにおいては、実廃銀吸着材中の核種インベントリ等によって、プロセス条件に一部修正が必要となる可能性がある。

5.4 セメント固化技術の開発状況

セメント固化技術は、陰イオンに対する取着性の高いセメント鉱物であるエトリンサイト (AFt) やモノサルフェート (AFm) の含有量を高めることで、陰イオン形態のヨウ素を化学的に閉じ込めるヨウ素固定化技術である。固化材料としてアルミナセメント、二水石膏を用い、混練水中のヨウ素形態をヨウ素酸イオン (IO₃⁻) とすることで、ヨウ素をセメント固化体中に固定化することができる。

セメント固化体の10年以上の放出抑制期間を持つことを検証するため、本研究では主にセメント固化体のヨウ素閉じ込め性能に関して検討してきた。そのため、放出の機構、ヨウ素の存在形態、セメント固化体中の水和物および評価上必要な物理量データの取得についての研究を進めてきた。得られた結果から、ヨウ素含有鉱物を含むセメント構成鉱物の溶解および析出反応にともなうヨウ素放出挙動を評価する熱力学的なモデルを構築し、検証データの取得と構築した評価モデルの改訂、環境影響を考慮した際のヨウ素放出挙動について検討し、改訂後のヨウ素放出挙動評価モデルが幅広い環境条件下で適用できる可能性を示した。

その一方で、セメント固化技術の実用化に向けた中期計画を策定、大型化する場合の温度影響評価に着手し、セメント固化体の熱的性質の測定結果を用いてセメント固化体内部の温度分布を解析した。また、熱影響を受けた固化体中の鉱物組成やヨウ素取り込みについて検討した。その結果、セメント固化体（20 L）の鉱物組成の検討では、小型試験体の場合と比較して、AFtおよびAFmがやや減少し、HGの割合がやや増加していた。主なヨウ素保持鉱物は、小型試験体の場合はAFtであったが、20 Lセメント固化体ではHG相に70%程度のヨウ素が存在していた。HG相におけるヨウ素保持機構が不明確なため、今後詳細な検討が必要と考えられた。しかしながら、HG相中でのヨウ素保持形態が不明確であること、熱力学データが推定値を用いていることなど、信頼性が十分でなく、これらの明確化が今後の課題である。また、セメント固化体のヨウ素放出モデルは溶解平衡モデルとして既に求められているが、AFtにヨウ素が保持されるという概念のもと検討されたものであり、HG相での保持の場合にモデルの変更が不要かどうかの検討は必要である。

以上のように、これまでセメント鉱物の溶解にともなうヨウ素放出のモデル化に取り組み、モデルの信頼性等において一定の成果を得た。しかし、処理プロセス時の水和発熱の影響によって、ヨウ素取り込みの基本コンセプトを見直す必要性が示唆されたり、基盤研究の方向性について慎重に考慮する必要がある。また、処理プロセスにおいては、実廃銀吸着材中の核種インベントリ等によって、プロセス管理などが具体化できる見通しである。

5.5 まとめ

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について抽出することを目的に、本年度は処分事業者および再処理事業者に対して各技術の現状について説明し、課題や事業者としてのニーズを抽出した。その結果、アルミナ固化体およびBPIガラス固化体については、現状の技術課題についてのコンセンサスを得るとともに、基盤的な技術開発を継続することでそれらの課題を解決できる見通しがあることが理解された。セメント固化体については今後の基盤研究の方針について慎重に見極める必要性が示された。

今後必要な技術課題として、実廃銀吸着材の分析や、固化体の性能を保証するための方策を検討することが挙げられた。また、事業化のスケジュールを鑑みながら、技術選定のための要件について具体的に検討していく必要がある。その際には、想定される処分環境および各技術の特性を考慮・反映させることが重要である。

第6章 まとめ

6.1 アルミナ固化技術のまとめ

高 HS 還元環境において、ヨウ素放出を抑制する頑健性の高いアルミナ固化体の改良を進めてきた。これによりヨウ素放出モデルの単純化し、モデルの信頼性向上に寄与できると考えた。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 α -アルミナ混合効果について検討を行った。HIP 処理温度 1300°Cで空隙率低減効果は飽和し、 α -アルミナ結晶粒径は HIP 処理温度 1300°C以上で大きく成長した。また、廃銀吸着材のみではマトリクスの結晶が異方成長し、ヨウ素閉じ込め性が低下することが判明した。

このため、廃銀吸着材に焼結性の高い α -アルミナ試薬を添加した固化体を製作、評価した。AgI 量を 2wt%程度としたアルミナ混合固化体（空隙率は約 3%）を浸漬試験に供したところ、ヨウ素の規格化浸出量が低下し、既に製作してきた固化体よりもヨウ素閉じ込め性を向上することができた。ヨウ素の溶解速度は時間とともに低下し、反応物の拡散移行過程または移行経路の形成過程に支配されると見られた。このとき、Al の規格化浸出率も以前のもと比べて低下しており、アルミナ結晶粒界の状態が影響していると考えられた。

以上のように、 α -アルミナ結晶を等方的に大きく成長させて AgI を取り囲ませる概念から、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るに至った。これまで取り組んできたアルミナ固化体の改良は、上述のように一定の目処が立ちつつあり、また、その固化体のヨウ素放出過程も分かりつつある。空隙率 10%以上の旧固化体で検討したマトリクス溶解モデルをベースとして、アルミナ混合固化体の放出過程をモデルに反映させていく予定である。

一方で、これらは高 HS 還元環境を想定したものであり、より現実的な低 HS 還元環境下においては旧固化体（空隙率 10~15%）であってもヨウ素放出は十分に抑制されることが既にわかっている。これには、現実的な低 HS 還元環境ではヨウ素放出量が検出限界以下であり、モデル化検討が困難であったため、評価を避けてきたという経緯がある。今後、この現実的な環境への評価・適用も睨みながら、主として高 HS 還元環境におけるアルミナ混合固化体のヨウ素放出モデル化を検討していく。

6.2 BPI ガラス固化技術のまとめ

(1) BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討

BPI ガラス固化体の少量成分である 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で、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 ガラス固化体のより詳細な化学構造の解明につながると考えられる。

(2) BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の解明

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ハイドロ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、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。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。Na₂Sを添加したことによるホウ素、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。

また、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。ハイドロセルサイトが形成されると求められ、解析結果は浸漬試験結果と整合した。

(3) BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルの検討

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。鉛、ホウ素、ヨウ素および亜鉛等を含めた、ヨウ素の浸出挙動の再現を試みた。各元素について適切な結合パラメータを与え、長期浸漬試験結果を再現できる見通しを得た。

(4) 性能評価モデルの予備的検討

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。

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未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、これらをメカニズム化に取り込み、検討していく。

6.3 セメント固化技術のまとめ

セメント固化体の信頼性向上のためにセメント固化体の熱的影響の評価として、セメント固化体(ビーカースケール)の温度分布の検討、セメント固化体(20L)の鉱物組成の検討を行った。

セメント固化体(ビーカースケール)の温度分布の検討では、小規模固化試験により硬化反応時の温度トレンドを取得した。変動因子の確認として、固化体規模、型枠材質の差異、繰り返し性を確認した。固化体規模が小さいほど最高温度は低くなり、型枠材質の影響はないことがわかった。小規模固化体での最高到達温度は30℃程度であり、温度分布解析による推定値(140℃)とは大きく乖離する結果となった。温度分布解析のインプット条件と固化試験結果を分析した結果、発熱速度が水和熱測定時と固化試験時で異なる可能性を見出した。推定された固化試験時の

発熱速度を用いて温度分布解析を実施したところ、小規模試験体・20 L 固化体の両方で試験結果に近づくことがわかった。

セメント固化体 (20 L) の鉱物組成の検討では、小型試験体の場合と比較して、AFt および AFm がやや減少し、HG の割合がやや増加していた。主なヨウ素保持鉱物は、小型試験体の場合は AFt であったが、20 L セメント固化体では HG 相に 70% 程度のヨウ素が存在していた。HG 相におけるヨウ素保持機構が不明確なため、今後詳細な検討が必要と考えられた。

セメント固化体 (20 L) の鉱物組成分析結果を用いて、純水条件での固化体からのヨウ素放出挙動解析を実施した。溶解モデルを用いた解析の結果、液/固比 1400 までにわたり、小型試験体/20 L 固化体間の溶解ヨウ素濃度の差は小さいまま推移した。このことから HG と AFt のヨウ素保持性能はほぼ同等と評価した。しかしながら、HG 相中でのヨウ素保持形態が不明確であること、熱力学データが推定値を用いていることなど、信頼性が十分でなく、これらの明確化が今後の課題である。また、セメント固化体のヨウ素放出モデルは溶解平衡モデルとして既に求められているが、AFt にヨウ素が保持されるという概念のもと検討されたものであり、HG 相での保持の場合にモデルの変更が不要かどうかの検討は必要である。

6.4 技術選定の検討・準備

前節までに示したように、各固化技術の実用化に向かって個々の固化体の性能に関する評価は着々と進んでいる。一方、固化処理プロセスに関する実用化のために必要な工学規模試験などの実証は、再処理事業者が実施することが適当と考えられるが、その前提となる固化体の絞り込みに当たってはこれまでの成果を整理した上で、それぞれの固化体の特性と、今後想定される処分地選定をにらみつつ、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 について抽出することを目的に、本年度は処分事業者および再処理事業者に対して各技術の現状について説明し、課題や事業者としてのニーズを抽出した。その結果、各技術ともに、現状の技術課題についてのコンセンサスを得るとともに、基盤的な技術開発を継続することでそれらの課題を解決できる見通しがあることが理解された。また、今後必要な技術課題として、実廃銀吸着材の分析や、固化体の性能を保証するための方策を検討することが必要であることが分かった。