平成27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)

ーヨウ素 129 対策技術の信頼性向上-

平成 28 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27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27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
		平成 27 年度地層処分技術調查等事業 TRU 廃棄物処理・処分
\bigcirc	第1分冊	技術高度化開発-ヨウ素 129 対策技術の信頼性向上-
		平成 27 年度地層処分技術調查等事業 TRU 廃棄物処理・処分
	第2分冊	技術高度化開発-炭素 14 長期放出挙動評価-
		平成 27 年度地層処分技術調查等事業 TRU 廃棄物処理・処分
	第3分冊	技術高度化開発-ナチュラルアナログ調査-
		平成 27 年度地層処分技術調查等事業 TRU 廃棄物処理・処分
	第4分冊	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-
		平成 27 年度地層処分技術調查等事業 TRU 廃棄物処分技術
	第5分冊	技術開発-ガス移行連成挙動評価手法の開発-

はじめに

長半減期低発熱放射性廃棄物(以下、TRU 廃棄物という。)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 とめー」(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の改正により、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。

平成 27 年 5 月には、平成 26 年 4 月に閣議決定されたエネルギー基本計画や、同年 5 月に公表 された放射性廃棄物 WG の「中間とりまとめ」を踏まえ、最終処分法に基づく基本方針の改定(閣 議決定)が行われた。改定のポイントは、①現世代の責任と将来世代の選択可能性、②全国的な 国民理解、地域理解の醸成、③国が前面に立った取組、④事業に貢献する地域に対する支援、⑤ 推進体制の改善等であり、特に、③国が前面に立った取組として、科学的有望地が提示されるこ とで、今後処分地の選定プロセスが進むことが予想され、TRU 廃棄物特有の問題が地層処分の安 全評価において大きな障壁とならないよう、技術開発を着実に進める必要がある。

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 レポートのレファレンスケースでは最大線量が処分後 10,000 年で 2µSv/y とされている) ヨウ素 129 および炭素 14 の低減対策に加え、その廃棄体の特性から 大量のセメント系材料を使用することや金属腐食等によるガス発生による人工バリアの長期挙動 への影響があげられる。

これらの重要課題に対して、TRU 廃棄物処分の技術開発において、TRU 廃棄物処分の重要核 種であるヨウ素 129 (グループ 1) および炭素 14 (グループ 2) の影響を低減するための代替技 術の開発として、10 万年以上のヨウ素閉じ込め性能を目標とした複数のヨウ素固化体開発に関し て、その処理プロセスの成立性の見通しを示すとともに、長期評価のためのヨウ素放出の評価モ デルを提案した。一方、炭素 14 対策としては、ソースタームの現実的な評価として、インベント リ設定方法の基本的な考え方を示すとともに、金属の腐食や炭素 14 浸出率のデータを一部取得し て、長期予測のためのモデル化を検討した。さらに、炭素 14 の 10 半減期に相当する 6 万年間の 閉じ込めのための容器を開発し、その実現性を示した。これらの成果により、環境条件に応じた 評価・概念設計に対応できる基礎的な技術・手法を整備することができたが、それらを用いた長 期安全性評価の信頼性を確保するためには、これまでに提案、構築した評価手法、評価モデルの 信頼性を向上させるとともに、その説明の妥当性について十分な根拠を示すことが必要である。 また、精密調査地区の選定時に、対象となる地質環境に応じた予備的安全評価や施設の概念設計 を実現可能な現実的な条件で実施可能とするため、材料および地質環境の多様性に対応した、人 エ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 27 年度の成果を取 り纏めた。

日

第1章 事業概要	1-1
1.1 背景	1-1
1.2 目的	1-1
1.3 本技術開発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 27 年度の実施事項	1-9
参考文献	1-12
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	
2.2.3 これまでの開発経過	
2.2.4 平成 27 年度の検討課題	
2.3 アルミナ混合固化体のアルミナ混合率の最適化	
2.3.1 アルミナ混合固化体の内部構造の評価	
2.3.2 アルミナ混合率のヨウ素放出挙動への影響	
2.3.3 アルミナ混合率によるマトリクス溶解速度の影響把握	2-44
2.3.4 混合するアルミナ種の影響	2-47
2.3.5 まとめと今後の課題	
2.4 現実的な地下環境下での浸漬試験	2-51
2.4.1 低濃度硫黄環境下のヨウ素放出評価	2-51
2.4.2 高 HS-濃度の影響把握	2-55
2.5 超長期の挙動に対するモデルの適用性の確認	2-58
2.5.1 超長期挙動把握のための試験方法の検討	2-58
2.5.2 長期浸漬挙動解析	
2.5.3 固化体寿命評価の検討	2-70
2.6 まとめ	
参考文献	

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 27 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	3-8
3.4 BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討	3-10
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	3-10
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	3-12
3.5 BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の解明	3 - 14
3.5.1 多様な環境条件における浸漬試験	3 - 14
3.5.2 長期浸漬試験	3-81
3.5.3 鉛丹をガラス原料とした 2.5L サイズの BPI ガラス固化体の製作	3-83
3.6 BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルの検討	3-89
3.6.1 海外におけるガラス固化体の溶出モデルに関する調査	3-89
3.6.2 Monte Carlo シミュレーション及び反応移動連続体モデルに関する検討	3-94
3.7 まとめ	3-101
3.8 参考文献	3-102
第4章 セメント固化技術	4-1

4.1 緒言	4-1
4.2 セメント固化技術の概要	4-1
4.3 セメント固化技術評価モデルの検討	4-5
4.3.1 アルミナセメント固化体とレファレンス OPC 固化体におけるバッチ計算	4-5
4.3.2 計算条件	4-5
4.3.3 計算ケース	4-12
4.3.4 計算結果	4-13
4.4 ヨウ素放出モデルにおける液固比の取り扱いの検討	4-18
4.4.1 目的	4-18
4.4.2 検討方法	4-18
4.4.3 結果	4-19
4.5 まとめ	4-25
参考文献	4-26

第5章 技術選定の検討・準備	5-1
5.1 目的	5-1
5.2 代替技術の開発状況	5-1
5.2.1 アルミナ固化技術の開発状況	5-1
5.2.2 BPI ガラス固化技術の開発状況	5-2
5.2.3 セメント固化技術の開発状況	5-4
5.3 代替技術の適用性に関する判断指標の検討	5-5
5.3.1 検討内容	5-5
5.3.2 判断指標の設定と適用性	5-5
5.4 まとめ	5-16
参考文献	5-16

第(3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	6-3
6.4	技術選定の検討・準備のまとめ	6- 4

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	2 候補となる代替固化技術の概要	1-5
実 りりり-	1 マトリクス物性分析結果	2-5
衣 2.2.2 ⁻ 表 9 3 1-	1 マトリジ へ初住刀切 桁末	
衣 2.5.1 表 9 3 1-9		
表 2.5.1	2 万川内永物及OHIL-9日 3 亚価」たサンプル一覧	
表 2.5.1	1 アルミナ国化休の結晶性と組成の定性的な傾向	
表 2.3.1	5 画像解析に上ろ面積や粒径の計測結果	2-19
表 2.3.1	5 - 国家府中市による副領(福田の市岡福木	2-29
表 2.0.1	1 アルミナ固化休試料の組成	<u>2</u> 20 9-31
表 2.3.2		2-33
表 233-	- 『	2-44
表 233-	 7. 浸清試験結果から求めたアルミナ溶解速度 	2-45
表 2.3.4-	- CCC (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)	2-48
表 2.3.4-1	 アルミナの原料、固化体の結晶粒径の定性的な比較 	
表 2.4.1-	 浸漬試験に用いる溶液の調製方法 	
表 2.4.1-2	2 浸漬試験条件まとめ	
表 2.5.4-	1 ヨウ素放出挙動評価式	
表 2.5.4-2	2 解析結果まとめ	
表 2.5.4-	3 AgIの溶解に必要な HS⁻供給量から見積もった固化体寿命	2-77
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	
表 3.2.1-	4 BPI ガラス固化体の物理・化学的特性	
表 3.4.2-	1 Bi-O 原子間ポテンシャルの最適化の例	3 - 13
表 3.5.1-	1 多様な環境条件における浸漬試験一覧	3-14
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	3-16
表 3.5.1-	3 NaHCO3を添加したベントナイト平衡水の組成分析結果	3-17
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(規格化浸出量)	3-19
表 3.5.1-	5 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)	3-20
表 3.5.1-	6 模擬降水系地下水中での BPI ガラス固化体の浸出試験条件	3 - 31
表 3.5.1-	7 降水系地下水での浸漬試験結果(規格化浸出量)	3-32
表 3.5.1-	8 降水系地下水での浸漬試験結果(規格化浸出率)	3 - 33
表 3.5.1-	9 ベントナイト平衡水*の代表組成	3-37

表	$3.5.1 \cdot 10$	第2次取りまとめの性能評価のために設定されたモデル地下水水質[30]3-3	39
表	$3.5.1 \cdot 11$	模擬降水系地下水中での BPI ガラス固化体の浸出試験条件	6
表	$3.5.1 \cdot 12$	模擬降水系地下水中でのリン酸の影響(規格化浸出量)	17
表	3.5.1-13	模擬降水系地下水中でのリン酸の影響(規格化浸出率)	8
表	$3.5.1 \cdot 14$	ベントナイト平衡水中での BPI ガラス固化体の浸出試験条件	51
表	$3.5.1 \cdot 15$	NaH2PO4を添加したベントナイト平衡水の組成分析結果	52
表	$3.5.1 \cdot 16$	ベントナイト平衡水中でのリン酸の影響(規格化浸出量)	53
表	$3.5.1 \cdot 17$	ベントナイト平衡水中中でのリン酸の影響(規格化浸出率)	54
表	3.5.1 - 18	BPI ガラス固化体の HS-濃度依存性確認試験条件	59
表	3.5.1 - 19	HS ⁻ の影響試験(規格化浸出量)3-6	50
表	3.5.1 - 20	HS ⁻ の影響試験(規格化浸出率)3-6	50
表	3.5.1 - 21	SIMS の分析条件 3-6	38
表	$3.5.2 \cdot 1$	超長期浸漬試験	32
表	$3.5.3 \cdot 1$	BPI ガラス固化体(鉛丹使用)の密度測定結果	37
表	3.5.3-2	BPI ガラス固化体(従来品、平成24年度作製)の密度測定結果	37
表	3.5.3 - 3	BPI ガラス固化体(鉛丹使用)のヨウ素含有量測定結果	38
表	3.5.3-4	BPI ガラス固化体(従来品,平成24年度作製)のヨウ素含有量測定結果3-8	38
表	3.6.1-1	重要パラメーター覧表[31])2
表	3.6.2-1	現時点において考慮している液相中の化学種3-9)7
表	3.6.2 - 2	現時点において考慮している固相)7
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と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	アルミナセメント固化体の鉱物組成4-	8
表	4.3.2-2	鉱物・イオン種の取扱い方および熱力学データ4-	9
表	4.3.2-3	OPC セメント固化体の初期組成 (TRU2 レポート[15]より)4-1	0
表	4.3.2-4	地下水組成 (TRU2 レポート[15]より)4-1	1
表	4.3.2-5	液固比 1ml/g における初期鉱物組成4-1	2
表	4.3.3-1	計算ケース4-1	3
表	4.4.2-1	液固比の取り扱いの検討における計算ケース(純水)4-1	8
表	4.4.2-2	液固比の取り扱いの検討における計算ケース(海水系)4-1	8
表	$5.3.2 \cdot 1$	評価指標と現在の対応状況-地質環境条件-(アルミナ固化体)5-	7
表	5.3.2 - 2	評価指標と現在の対応状況-人工バリアからの影響-(アルミナ固化体)5-	9
表	5.3.2-3	評価指標と現在の対応状況その他の観点(アルミナ固化体)5-1	0
表	5.3.2-4	評価指標と現在の対応状況地質環境条件(BPI ガラス固化体)5-1	1
表	5.3.2 - 5	評価指標と現在の対応状況-人工バリアからの影響-(BPI ガラス固化体)5-1	4

図目次

义	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	
义	1.2.1-2	I-129の最大被ばく線量と浸出期間の関係	··1 - 3
汊	1.3.1-1	開発経緯の概要・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	··1-3
义	1.4.1-1	計画概要	.1-9
V	991-1	肉組吸差材(左·外網 左·一粒子の断面の FDMΛ 分析結果)	9-3
	2.2.1 1	完成成有初(江·小戰、石· 拉丁の町面の HI MA 分析相关)	. 2 3 9-4
	2.2.12		. 2 4 9-4
	2.2.2 1	アルミナ国化体表面の SFM ϕ	. 2 4 9-1
	2.2.2 2		. 2 4 9-5
	2.2.2.3		. 2 0 9-5
	2.2.2-4		. 2-0 9-6
	2.2.2-0	元業万和万旬和禾 (\mathbf{Lr} MA 万利)	. 2-0
凶 网	2.2.3-1	アルミナ田化体の密密化に及ぼナル八の影響 脱与条件の検討	. 2 ⁻ 1
凶 网	2.2.3-2	フルミナ 個化体の報告に反は 9 小刀の影響、脱风朱件の便司	. 2-0 0-0
凶 网	2.2.3-3	アルミア 海市 固 12 体中の Agi の カ 和 イ $\wedge = 2$. 2⁻0 0-10
凶 网	2.3.1-1	$5D^{-}SEM の観祭万伝と観祭何$	2-12
凶 网	$2.3.1^{-}2$	アルミナ混合田化体の弦影素のCEM 画像	2-14
凶 网	2.3.1-3	アルミナ混合国化体の破壊面の SEM 画像	2-10 9-10
凶 网	$2.3.1^{-4}$	アルミナー封葉 $A_{\rm ell}$ で佐制した田化体の SEM 画像 (班際五号000 位)	2-10
凶 网	2.5.1-0	アルマナー 和梁 Agi C作衆した回信体の SEM 画像(飯樹面 5000 信)	2-17 0-10
	2.3.1-6		2-18
	2.3.1-7	SEM 画像の画像時初の例(100%発動吸着材画化体の内部構造)	2-20
	2.3.1-8		2-21
	2.3.1-9	FIB 加工の状態と加工中に見られた棒状物質の組成分析結果	2-23
区	2.3.1-10	3D-SEM の分析結果(合成立体画像)	2-24
区	2.3.1-11	3D-SEM の分析結果 (Agl のみを衣示した図)	2-25
区	2.3.1-12	3D-SEM の分析結果 (空隙部分のみを表示した図)	2-26
X	2.3.1-13	3D-SEM 分析結果を用いた疑似空隙(空隙+Agi)の連続性の解析その1	0.0 7
5.0	0.0.1.14		2-27
X	2.3.1-14	3D-SEM 分析結果を用いた疑似空隙(空隙+Agl)の連続性の解析その 2	2 2 2
	2 2 2 1	(90%アルミナ混合固化体 (HIP 温度 1300 C))	2-28
図	2.3.2-1	Agl 浴解試験のフローナヤート	2-32
区	2.3.2-2	アノロン製試料固定治具に固定された岩石固化体試料	2-32
図	2.3.2-3	溶液 pH/Eh の経時変化	2-33
凶	2.3.2-4	溶液中の各元素濃度の経時変化と溶解量	
		(溶液交換毎の濃度の積算値)(60℃)	2-35

义	2.3.2-5	I および Al の規格化浸出量 <i>NL</i> _i (60℃)	
		(リニアプロットおよび対数プロット)	
汊	2.3.2-6	試験前後の固化体試料外観(a:試験前、b:試験49日後)	2-37
义	2.3.2-7	試験後(試験期間 49 日)の固化体試料表面の SEM 観察結果	2-37
汊	2.3.2-8	試験後(試験期間 49 日)の固化体試料表面	
		(図 2.3.2-7 の B 部分拡大図)の EDX 分析結果	
义	2.3.2-9	試験後(試験期間 49 日)の固化体試料断面の SEM 観察結果	2-39
义	2.3.2-10	試験後(試験期間 49 日)の固化体試料断面	
		(図 2.3.2-9 の B 部分拡大図)の EDX 分析結果	
义	2.3.2-11	I および Al の規格化浸出量 <i>NLi</i> の比較(99%アルミナ混合固化体と 9	0%アルミナ
		混合固化体及び緻密化固化体との比較)	2-41
义	2.3.2-12	I の規格化浸出速度 NRi の比較 (99%アルミナ混合固化体と 90%アル	/ミナ混合固
		化体の比較)	2-42
义	2.3.2-13	ヨウ素の規格化浸出量 NLi の時間の平方根依存性 (99%アルミナ混	合固化体と
		90%アルミナ混合固化体および緻密化固化体との比較)	2-43
义	2.3.3-1	固化体からのヨウ素放出挙動に対するアルミナ混合率の影響	
义	2.3.4-1	アルミナ原料の SEM 観察像(処理前)	
义	2.3.4-2	アルミナ単独の固化体の SEM 観察像の比較(破断面)	
义	2.4.1-1	低濃度 HS ⁻ 環境下での浸漬試験結果	2-54
义	2.4.1-2	低濃度 HS ⁻ 環境下での浸漬試験の√t プロットによる解析	2-55
义	2.4.1-3	ヨウ素放出挙動に対する HS ⁻ 濃度の影響	2-55
义	2.4.2-1	固化体の違いによる高 pH、高 HS⁻濃度下でのヨウ素放出挙動の比較	2-57
义	2.5.1-1	封じ込めて長期間、環境を維持するアンプル試験	2-59
义	$2.5.1 \cdot 2$	マトリクスの溶解速度の加速度合の推定計算結果	2-59
义	$2.5.1 \cdot 3$	NaI 溶液の紫外吸収スペクトル	2-61
义	2.5.1-4	ヨウ素濃度と吸光度の関係	2-61
义	2.5.2-1	薬剤からの薬効成分放出に関する放物線則の Higuchi による理論	
义	2.5.2-2	一次元物質移行モデルによる固化体からのヨウ素放出モデル	2-64
义	2.5.2-3	浸漬試験後の固化体内部のヨウ素濃度プロファイルの例	
义	2.5.2-4	溶液侵入深さの時間依存性の例	
义	$2.5.2 \cdot 5$	AgIと HS⁻から Ag₂S を生じる反応を伴う物質移行の計算結果	
		(固化体内の成分分布)	
义	2.5.2-6	AgIとHS ⁻ から Ag ₂ S を生じる反応を伴う物質移行の計算結果	
		(ヨウ素放出量の時間変化)	
义	2.5.4-1	緻密化前固化体の浸漬試験に基づく寿命計算①~④	2-74
义	2.5.4-2	液入替え試験後の結果	2-74
义	2.5.4-3	緻密化前及び緻密化固化体、アルミナ混合固化体の比較	2-75
义	2.5.4-4	アルミナ混合固化体の寿命	2-75
义	2.5.4-5	長寿命を示す浸漬条件(左端と右端は高 HS-濃度の試験)	

义	2.5.4-6	アルミとヨウ素の規格化浸出率の図(No.7-3)	. 2-79
义	2.5.4-7	アルミとヨウ素の規格化浸出率の図(No.5A-3)	. 2-79
义	2.5.4-8	アルミとヨウ素の規格化浸出率(No.7-1)	. 2-80
义	2.5.4-9	アルミとヨウ素の規格化浸出率(No.8-1)	. 2-80
义	2.5.4-10	アルミとヨウ素の規格化浸出率(No.9-1)	. 2-81
叉	2.5.4-11	アルミとヨウ素の規格化浸出率(No.9-1)	. 2-81
叉	2.5.4-12	アルミとヨウ素の規格化浸出率(No.10-1)	. 2-82
叉	3.2.1-1	BPI ガラス固化プロセス技術の概要	3-2
叉	3.2.1 - 2	BiPbO ₂ I (BPI) の結晶構造	3-2
叉	3.2.1 - 3	対象とした低溶融鉛ガラスの基本組成	3-3
叉	3.2.1-4	BPI ガラス固化体の概念	3-4
叉	3.4.1-1	放射光と中性子実験から得られた X 線構造因子 S(Q)および中性子構造因子	. 3-11
义	3.4.1-2	各構造因子から導出した全相関関数 T(r)	. 3-11
义	3.4.1-3	RMC 法による 3 次元構造モデル化における各構造因子の再現性	. 3-12
义	3.4.2-1	α-Bi2O3 結晶の変形に伴うエネルギー変化の再現	. 3 - 13
义	$3.5.1 \cdot 1$	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	. 3-21
义	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	. 3-22
义	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	. 3-23
义	3.5.1-4	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率	. 3-24
义	3.5.1 - 5	0.01M NaHCO3を添加したベントナイト平衡水中おける IC 変化	. 3-25
义	3.5.1-6	0.1M NaHCO3を添加したベントナイト平衡水中おける IC 変化	. 3-25
义	3.5.1-7	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)	. 3-26
义	3.5.1-8	NaHCO3を添加したベントナイト平衡水中おける pH 変化	. 3-27
义	3.5.1 - 9	初期炭酸イオン濃度とホウ素浸出量の関係	. 3-28
义	$3.5.1 \cdot 10$	初期炭酸イオン濃度とヨウ素浸出量の関係	. 3-28
义	$3.5.1 \cdot 11$	ホウ素浸出量の $\sqrt{\mathrm{t}}$ 依存性	. 3-29
义	$3.5.1 \cdot 12$	ヨウ素浸出量の√t 依存性	. 3-29
义	$3.5.1 \cdot 13$	比例定数 a と初期炭酸イオン濃度の関係	. 3-30
义	$3.5.1 \cdot 14$	0.01M NaHCO3を添加したベントナイト平衡水中おける IC の√t 依存性	. 3-30
义	$3.5.1 \cdot 15$	0.1M NaHCO3を添加したベントナイト平衡水中おける IC の√t 依存性	. 3-31
义	$3.5.1 \cdot 16$	降水系地下水での浸漬試験結果(規格化浸出量)	. 3-34
义	$3.5.1 \cdot 17$	降水系地下水での浸漬試験結果(規格化浸出率)	. 3-35
义	$3.5.1 \cdot 18$	降水系地下水影響試験結果(ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較)	. 3-36
义	$3.5.1 \cdot 19$	降水系地下水における pH 変化	. 3-36
义	3.5.1 - 20	ベントナイト平衡水における平衡計算結果	. 3-37
义	3.5.1 - 21	降水系地下水における平衡計算結果(JAEA 熱力学データベース使用)	. 3-40
义	3.5.1 - 22	海水系地下水における平衡計算結果(JAEA 熱力学データベース使用)	. 3-41
义	3.5.1 - 23	ベントナイト平衡水にリンを添加した場合の平衡計算結果	. 3-42

义	3.5.1 - 24	BPI ガラスをベントナイト平衡水に浸漬した場合の溶解度計算結果	. 3-43					
义	3.5.1 - 25	BPI ガラスを降水系地下水に浸漬した場合の溶解度計算結果	. 3-44					
义	3.5.1 - 26	BPI ガラスを海水系地下水に浸漬した場合の溶解度計算結果	. 3-45					
义	3.5.1 - 27	模擬降水系地下水中でのリン酸の影響(規格化浸出量)	. 3-49					
义	3.5.1-28	発降水系地下水中でのリン酸の影響(規格化浸出率)						
义	3.5.1 - 29	リン酸を添加した降水系地下水における pH 変化	. 3-51					
义	3.5.1 - 30	ベントナイト平衡水中でのリン酸の影響(規格化浸出量)	. 3-55					
义	3.5.1 - 31	ベントナイト平衡水中中でのリン酸の影響(規格化浸出率)	. 3-56					
义	3.5.1 - 32	リン酸を添加したベントナイト平衡水における pH 変化	. 3-57					
义	3.5.1 - 33	リン酸·影響試験結果(ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較)	. 3-58					
义	3.5.1 - 34	模擬海水水中での HS の影響(規格化浸出量)	. 3-61					
义	3.5.1 - 35	模擬海水水中での HS の影響(規格化浸出率)	. 3-62					
义	3.5.1 - 36	初期 HS 濃度とホウ素浸出率の関係	. 3-63					
义	3.5.1 - 37	初期 HS 濃度とヨウ素浸出率の関係	. 3-63					
义	3.5.1 - 38	HS-を添加した模擬海水中での IC 変化	. 3-64					
义	3.5.1 - 39	HS 影響試験結果(ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較)	. 3-64					
义	3.5.1-40	HS を 30mM 添加した海水系地下水における pH 変化変質層の固相分析	. 3-65					
义	3.5.1-41	変質層の SEM 画像と変質層の厚さ	. 3-66					
义	3.5.1-42	ベントナイト平衡水に浸漬後の試料(800 日)	. 3-66					
义	3.5.1-43	ベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス変質層の XRD パターン	. 3-66					
义	3.5.1-44	ベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラスの EPMA 分析結果	. 3-67					
义	3.5.1-45	北海道大学 創生研究機構の CAMECA 製 IMS 1280-HR	. 3-67					
义	3.5.1-46	BPI ガラス表面の掘削状況	. 3-68					
义	3.5.1-47	BPI ガラス変質層における各元素の濃度プロファイル	. 3-70					
义	3.5.1-48	BPI ガラス変質層におけるホウ素の濃度プロファイル	. 3-71					
义	3.5.1-49	BPI ガラス変質層におけるホウ素の濃度プロファイル	. 3-71					
义	3.5.1 - 50	物質材料研究開発機構の STEM-EDS 装置	. 3-72					
义	$3.5.1 \cdot 51$	STEM-EDS の分析結果	. 3-72					
义	$3.5.1 \cdot 52$	NaHCO3 0.1M を添加したベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス変質						
		層の XRD パターン	. 3-73					
义	3.5.1 - 53	NaHCO3 0.1M を添加したベントナイト平衡水に浸漬した試料(600 日)	. 3-73					
义	$3.5.1 \cdot 54$	NaHCO30.1M を添加したベントナイト平衡水に浸漬した試料の SEM 写真	. 3-74					
义	3.5.1 - 55	NaHCO ₃ 0.1M を添加したベントナイト平衡水に浸漬した変質層厚さの経時						
		変化	. 3-74					
义	3.5.1 - 56	NaHCO ₃ 0.01M を添加したベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス変質						
		層の XRD パターン	. 3-75					
义	3.5.1 - 57	NaHCO3 0.01M を添加したベントナイト平衡水 に浸漬した試料(600 日)	. 3-75					
义	3.5.1 - 58	NaHCO ₃ 0.01M を添加したベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス変質						
		層の SEM 写真	. 3-76					

义	3.5.1 - 59	NaHCO3 0.01M を添加したベントナイト平衡水 に浸漬した変質層厚さの経					
		時変化					
义	3.5.1-60	0.5mM Na ₂ S 添加模擬海水に浸漬した BPI ガラス変質層の XRD パターン 3-77					
义	3.5.1-61	0.5mM Na ₂ S 添加模擬海水に浸漬した後の BPI ガラス(120 日後)					
义	3.5.1-62	模擬海水に浸漬した後の BPI ガラス(120 日後)					
义	3.5.1-63	0.5mM Na ₂ S 添加模擬海水に浸漬した BPI ガラス変質層の XRD パターン					
		(黒色物質を分析した場合)					
义	3.5.1-64	0.5mM Na2S 添加模擬海水に浸漬した BPI ガラス変質層の SEM 写真 (黒					
		色物質を観察した場合)					
义	3.5.1-65	0.5mM Na ₂ S 添加模擬海水に浸漬した BPI ガラス変質層厚さの経時変化 3-79					
义	3.5.1-66	0.5mM Na ₂ S 添加ベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス変質層 の XRD					
		パターン(黒色物質を分析した場合)					
义	3.5.1-67	0.5mM Na ₂ S 添加ベントナイト平衡水に浸漬した後の BPI ガラス(120 日後)3-81					
义	3.5.1-68	ベントナイト平衡水に浸漬した後の BPI ガラス(120 日後)					
义	$3.5.2 \cdot 1$	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)					
义	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)					
义	$3.5.3 \cdot 1$	BPI ガラス溶融パイロット試験装置の概要図					
义	3.5.3-2	BPI ガラス溶融パイロット試験装置の全景及び溶融炉内部					
义	3.5.3 - 3	容融状態の比較					
义	3.5.3-4	BPI ガラスの外観3-86					
义	3.5.3 - 5	固化体の分割方法					
义	3.5.3-6	BPI ガラス固化体(鉛丹使用)の XRD パターン					
义	3.6.1-1	r(t)モデルの概念図[31]3-90					
义	3.6.1-2	浸漬試験結果と逆計算結果[31]					
义	3.6.1-3	主要パラメータの変化[31]					
义	3.6.1-4	シリカ残留率 fsi とシリカ拡散係数 Dgの関係[31]					
义	3.6.1-5	米国における微小連続モデルのモデル化フロー					
义	3.6.2-1	性能評価モデルを構築に必要な構成要素と相互補完的な組合せの概念図					
义	3.6.2-2	BPI ガラスの一次元簡易モデル					
义	3.6.2-3	BPI ガラスの一次元差分モデル					
义	3.6.2-4	表面変質層内の実効拡散係数の測定例(Ribet, 2001)					
义	3.6.2-5	ベントナイト平衡水浸漬試験における解析結果と浸出試験の比較(ホウ素) 3-98					
义	3.6.2-6	ベントナイト平衡水浸漬試験における解析結果と浸出試験の比較(鉛)					
义	3.6.2-7	ベントナイト平衡水浸漬水中の pH 解析結果					
义	3.6.2-8	NaHCO3を 0.1M 添加したベントナイト平衡水浸漬試験 における解析結果と					
		浸出試験の比較(ホウ素)					
义	3.6.2-9	NaHCO3を 0.1M 添加したベントナイト平衡水浸漬試験 における解析結果と					
		浸出試験の比較(鉛)					
义	3.6.2-10	NaHCO3を 0.1M 添加したベントナイト平衡水浸漬水中の pH 解析結果 3-100					

义	$3.6.2 \cdot 11$	NaHCO3を 0.1M 添加したベントナイト平衡水浸漬試験 におけるセルサイ
		トの沈殿量の解析結果
义	4.2.1-1	セメント固化体の SEM 像
図	4.2.1-2 t	zメント固化体中での IO3 ⁻ 存在状態の想定4-4
义	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
义	4.3.2-1	バッチ計算イメージ
図	4.3.2-2	熱力学データベース内のヨウ素酸イオンの記述方法4-10
図	4.3.4-1	液固比変化による液相変遷結果 (ケース 1)4-13
図	4.3.4-2	液固比変化による固相変遷結果 (ケース 1)4-14
図	4.3.4-3	液固比変化による液相変遷結果 (ケース 2)4-14
図	4.3.4-4	液固比変化による固相変遷結果 (ケース 2)4-15
义	4.3.4-5	液固比変化による液相変遷結果 (ケース 3)4-15
义	4.3.4-6	液固比変化による固相変遷結果 (ケース 3)4-16
义	4.3.4-7	液固比変化による液相変遷結果 (ケース 4)4-16
义	4.3.4-8	液固比変化による固相変遷結果 (ケース 4)4-17
义	4.3.4-9	ヨウ素放出割合の変化4-17
义	4.4.3-1	液固比変化による液相変遷結果(ケース 1m)4-19
义	4.4.3-2	液固比変化による固相変遷結果(ケース 1m)4-20
义	4.4.3-3	液固比変化による液相変遷結果(ケース 3m)4-20
図	4.4.3-4	液固比変化による固相変遷結果(ケース 3m)4-21
図	4.4.3-5	液固比変化による液相変遷結果(ケース 2a)4-21
図	4.4.3-6	液固比変化による固相変遷結果(ケース 2a)4-22
义	4.4.3-7	液固比変化による液相変遷結果(ケース 4a)4-22
义	4.4.3-8	液固比変化による固相変遷結果(ケース 4a)4-23
义	4.4.3-9	液固比の取り扱い検討におけるヨウ素放出割合の変化(純水系)4-24
义	4.4.3-10	液固比の取り扱い検討におけるヨウ素放出割合の変化(海水系)4-24

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)や平成 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、易溶性でバリア材への吸着性が低い。これにより、 人工バリアおよび天然バリアでの移行遅延やそれにともなう減衰効果が見込めない。このため、 地層処分後、線量を支配する核種は I-129 となり、107 年まで線量を支配する核種と考えられた [2]。それゆえ、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、諸外国においては我が国と異なり、使用済燃料の直接処分を予定している国では、廃銀 吸着材といったヨウ素フィルターに代表される、特別に濃縮して I-129 を含有する廃棄物は発生 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 は大気および海洋へ放出を行ってお 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

本技術開発では、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 μSv/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あっても、固化体からのヨウ素放出期間が10万年以上であれば最大被 ばく線量を10 µSv/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 µSv/yよりも約1桁低減)から、本技術開発における固化体からのヨウ 素放出抑制能の目標値をヨウ素放出期間10万年以上に設定した。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次廃棄物の発生抑制の観点から、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 本技術開発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。ここで、アルミナ固 化体は、現在の廃銀吸着材成分と異なってシリカであったため、名称も岩石固化体と称していた。

田安心甘海		固化体中での	化学編	組成	った書田会仏掘政団	性能評価
	固足化权州	ヨウ素固定化	原 料	固化体	コワ糸向足化焼哈凶	モデル
結晶質マトリクス	アルミナ固化体 (*旧:岩石固化体)	アルミナマトリクスにAgI を固定 (*SiO ₂ 粒間にAgIを固定)	廃銀吸着材 (Al ₂ O ₃ +AgI) (*シリカゲル+AgI)	Al ₂ O ₃ , AgI (* SiO ₂ (石英), Agl) (* ヨウ素含有率: 14wt%)	Al ₂ O ₃ (*石英) AgI	マトリクス溶解 モデル (* 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	フッ素アハ ⁵ タイト (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂):セオライト (ヨウ素吸着) = 85:15 (wt%)	フッ素アハ [*] タイト (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂): セ [*] オライト(ヨウ素吸着) (ヨウ素含有率: 2wt%)		浸出モデル
ガラス	AgIガラス固化体	ガラス(3AgI-2AgI ₂ O-P ₂ O5) 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 O5 ガラ ス (ヨウ素含有率: 30wt%)	Ag F PO4	浸出モデル
	BPIガラス固化体	ガラス (6.5PbO-3B2O3- 0.5ZnO) マトリクス中にIを固 定	・カ'ラスフリット: BPI =91:9 (wt %)	6.5PbO-3B ₂ O ₃ -0.5ZnO カ ['] ラス, BiPbO ₂ I (ヨウ素含率: 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ンフェートにIO ³ を吸		・アルミナセメント/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% (可求含率: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	溶解度制限 モデル
	合成鉛アパタイト (難溶性鉱物化)	ーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーー	PbO: V_2O_5 : PbI ₂ = 9:3:1 (₹ $/𝔥$)	Pb ₁₀ (VO ₄) ₆ I ₂ (ヨウ素含有率7.2wt%)	Pb v 0 1	収着モデル (イオン交換)

表1.3.1-1 平成12年度に調査したヨウ素固定化技術

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に実施することとした。また、アパ タイト固化技術と合成鉛アパタイト化技術については開発目標達成が困難と判断し開発を中止し、 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

みを行い、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]。

	概略図	組成	固体化 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	アルミナ	・Al ₂ O ₃ (コランダム) ・AgI (14wt%)	アルミナ マトリクス 中に物理 的に閉じ 込める	・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)	・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
BP I 固 化 体	均質な ガラスマトリクス	・PbO -B ₂ O ₃ -ZnOガラス ・BiPbO ₂ I (ヨウ素: 2wt%)	BiPbO ₂ I を鉛ガラ ス中に均 一に固化 する	 ・AgIをBiPbO_1 (BPI) ・転換し、PbO-B₂O₃- ZnOガラスフリットと混合 溶融することにより均一 なガラス固化体が作製で きる ・溶融温度は540 °Cと低いことから、溶融中のヨウ 素の揮発率は低い 	 ・アルカリに弱くOPCとの 共存は不可 (低アルカリセメントで対応可) 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 	 ・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	IO3-AFm IO3-AFt	・AFm, AFt ・AI(OH) ₃ (ヨウ素 1.7wt%)	ョウ素酸 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	 ・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。 	・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

表 1.3.1-2 候補となる代替固化技術の概要

候補となる代替固化技術の概要を表 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、エトリンガイト等のヨウ素と親和性の高い成分比率を 高めたアルミナセメントであり、ヨウ素を含有する鉱物の溶解平衡(地球化学解析)によってヨ ウ素を放出するモデルが提案されている。既存の廃棄物処理プロセス技術の転用が可能である。

なお、今後の技術選定を含めた開発スケジュールについては、地層処分のサイト選定や再処理 事業の進展・施設の設計などの計画に基づき、事業者のニーズを反映させたうえでマイルストー 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り、具体的な計画 や見通しを明示することは難しい。このため、平成 29 年度の研究とりまとめの際に、開発の進 捗状況や将来の工学規模試験を反映した計画を示していく。

1.3.2 これまでの成果と課題

これまでの成果と課題については、平成 24 年度に取りまとめを行っている[10]。ここでは、 その概要を踏まえつつ、平成 26 年度までの成果概要[11][12]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%程度であっ た。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(地下処分環境において HS:が Ag2S に還元して I を溶出)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リ 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

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

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

(3) 技術選定に向けた準備・検討

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、事前の準備が必要である。

1.4 実施概要

1.4.1 全体計画

本技術開発では、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。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検討

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について検討する。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こととする。なお、計画については再処理事業の 進展や再処理施設の設計・計画などを考慮し、適切な時期や規模などについて判断するものと する。

(3) 技術選定の検討・準備

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

事業項目	~ 平成24年度	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度	平成29年度	平成30年度以降
1. 実施計画策定	平成24年度ま ♪ での成果反映	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	(技術選定された場 合でも)モデルの信
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			頼性向上のための
2.1 アルミナ固化技術			È		環境の多様性(- 体によるヨウ素放	+部)、緻密化固化 出モデルの高度化	R&Dは離続する必 要がある
		楜密化の 条件を把握	緻密化固化体 の特性把握	稠密化に 休るマト リクス溶解挙動の 部分理解	稠密化によるAgl 溶解挙動の理解	稠密化による放出 モデルの検討	モデルの信頼性 確認
2.2 BPIガラス固化技術	ガラス均質性の確 ガラス らにシ	認手法等の処理プ 、の構造および変質 ・ミュレーション手法	ロセスの反映手法の 層特性の理解、さ への反映方法検討	検討 / I / / I / / I / I	環境の多様性(一音 ≠法によるヨウ素放	い、シュミレーション 出モデルの高度化	
2.3 セメント固化技術	発熱特性を踏まえ	MD法適応性の 確認 = 20理プロセス・固化	MD法を反映した 構造モデルの提 示 体特性の検討	表面変質層の特性	ま 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 んだ検討	モデルの信頼性確認
		基礎データの 取得	発熱特性の把握	国ウ素放出量の解	析 発熱特性を	踏まえたヨウ素放出ヨ	モデルの高度化
 3.工学規模試験計画の 策定				// ↓ ↓ ↓ プ // ↓ ↓ ↓ プ // 対象技術と#	ロセス条件の反映 青緻度について、技術	「選定の動向等を勘案	しながら、検討を進める
4.技術選定の検討・準備		技術選定に必要	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	事業の進展に伴 検討(必要に応し	う、技術選定に必要 た技術評価)	要な評価項目の	 ・全体計画(概念)の提示 ・必要なプロセス情報・ ニーズの整理 ・経済性含めた詳細計 ・ の提示
総合評価(目標)		(事業者ニーズ)	の明確な反映)				 ・事業の進展を見極め 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

図 1.4.1-1 計画概要

1.4.2 平成 27 年度の実施事項

平成 27 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継続し、多様な処分環境に対する浸出モデルの高度化に取り組んだ。

(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。

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った。

平成 27 年度は、平成 26 年度に製造することに成功したアルミナ混合固化体について、ア ルミナ混合率の最適値を定量的に求めた。また、より現実的な HS⁻濃度となるよう具体的な 浸漬試験条件を検討し、浸漬試験を行うとともに極低濃度であるヨウ素の定量方法について検 討した。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 モデルを検討した。

(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 27 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した。そのため、BPI ガラス固化体の化学構造の検討、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および化学構 造を反映したモンテカルロシミュレーションによる BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデ ルの高度化に取り組んだ。

(3) セメント固化技術

本技術開発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・評価するためには、セメント固化体からのヨウ素放出評価モデルを構築し、その信頼性を高める 必要がある。したがって、本技術開発ではこれまでヨウ素の化学形態や取り込み鉱物に着目す るとともに、鉱物の溶解挙動について熱力学的に検討することで、セメント固化技術に適用で きるヨウ素放出モデルを構築してきた。さらに、平成 25 年度には、ヨウ素放出モデルを核種 移行や被ばく線量への評価へ発展させるため、計算の収束条件など課題について検討を行って きた。平成 26 年度には、セメント固化体の発熱特性についてモデルの観点からの解析を行っ た。

平成 27 年度は構築したヨウ素放出モデルや収束条件等を踏まえながら、代表的な地下水環 境を想定し、ヨウ素の化学形態や環境影響などを考慮することでヨウ素放出や寿命について解 析を行い、リファレンスである普通ポルトランドセメントの混錬固化体との比較を行うことで、 セメント固化体の技術的優位性や環境優位性について評価した。

(4) 技術選定の検討・準備

本技術開発は、事業化を念頭に検討を進めており、技術オプションとしての位置づけで上記 のように複数の技術を対象としている。事業の進展に応じて技術を絞り込み、最終的にはひと つの技術が選定されると想定されている。この技術選定のためには、合理的な処理プロセス、 および、処分後の長期安全性の観点が必要である。特に、処分後の安全性については、処分シ ステム全体を俯瞰した総合的な安全性確保の観点が必要となるが、本技術開発の検討対象外も 含まれている。したがって、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、技術選定のための検討を行っている。

平成 27 年度は、事業者との情報交換を継続することで、事業の進展や環境状況の最新情報

を得るとともに、事業者のニーズや技術選定に必要な評価項目の検討についてさらに進めた。 特に、現状想定される地質環境や処分施設の人工バリア等の構造物による影響について、各代 替技術の適用性について判断するための指標について抽出し、それらの指標に対する現状の影 響度や評価について考察した。なお、判断指標の考察について平成 27 年度はアルミナ固化体 および BPI ガラス固化体を対象とした。 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).
- [12] (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター,平成26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27年3月(2015).

第2章 アルミナ固化技術

2.1 緒言

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

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

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、 廃銀吸着材をアルミナ結晶の固化体にする技術である[3]。この方法によって作製された固化体 をアルミナ固化体と称するものとする。

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

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

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

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

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

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

そこで、マトリクス溶解に伴うヨウ素放出を仮定して、長期浸漬試験結果を解析することによ り、仮定の妥当性の確認を行った。この結果、アルミナ固化体からのヨウ素放出はマトリクス溶 解に関連しているとの想定の妥当性が示された。このことから、マトリクス溶解速度式をベース としたアルミナ固化体からの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 を乗ずることによりヨウ素放出速度を算出する。ここで、R はマ トリクス溶解速度及び AgI 溶解速度と、固化体の構造によって決まると考えられ、各環境条件に 対する浸漬試験結果から解析により導出した。このように構築したヨウ素放出挙動評価モデルに ついて、長期浸漬試験及び液の入れ替え試験の結果を用いて検証し、モデルとしての妥当性が示 された[8]。

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

そこで、アルミナ固化体のマトリクスの空隙率を低減させるための処理条件の検討を行った。 これまでの検討で、空隙率は廃銀吸着材に吸着している水分量が大きな影響を及ぼすことが分か った[10]。また、作製した固化体の浸漬試験を行い、空隙率の低減によるヨウ素の閉じ込め性の 確認を行った。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 [11]。アルミナ固化体からのヨウ素の放出は、アルミナの結晶粒間のわずかな溶解によって生じ た通路を通じて空隙がつながり、そこを通じて溶液が浸透し、高硫黄濃度下では AgI が溶解して 起こると考えられた。これは、固化体に求められる 10 万年に亘る長期間の放出挙動評価の信頼 性の担保が課題と考えられた。

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などを取得する。

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及びモデル式の検証を行う。

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)

図 2.2.1-2 にアルミナ固化体の作製フローを示す。固化体の作製は、加熱処理工程、カプセル への充填・密封工程および HIP 処理工程の 3 工程からなるシンプルなプロセスである。

廃銀吸着材は、加熱処理工程において HIP 処理時のガス発生による割れを防ぐため、NOx 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、加熱処理後の廃銀吸着材をステンレス製のカプセルに充填し、内部を脱気したあと溶接で密封する。最後にHIP処理を行い、アルミナ固化体とする。

アルミナ固化体のプロセス面の特徴は以下の通りである。

- 高いヨウ素回収率:ヨウ素脱離・回収工程等を経ずに廃銀吸着材をそのまま処理するため、ヨウ素回収率はほぼ100%となる。
- ② 高い体積減容化: HIP 処理によって廃銀吸着材は圧縮・緻密化されるため、大きな体積 減容化率(約 65%)が得られる。
- ③ 二次廃棄物低減:加熱工程での揮発ヨウ素は再び銀吸着材で回収し、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する。これらの量は非常に少なく、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。



2.2.2 アルミナ固化体

標準的な HIP 処理条件は、温度 1200~1325℃、圧力 175MPa、保持時間 3h である。その条件 で作製した典型的なアルミナ固化体の外観と固化体表面の SEM 観察結果の例を図 2.2.1-1 と図 2.2.2-2 に示す。また、代表的なアルミナ固化体の物性を表 2.2.2-1 に示す[5]。



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

項目		物性値
真密度	g/cm ³	4.4
一軸圧縮強度	N/cm ²	$(1.3\pm0.3) imes10^5$
開気孔率	%	$1.9{\pm}0.6$
空隙率	%	$2{\sim}5$

表 2.2.2-1 マトリクス物性分析結果

図 2.2.2-3 に破断面の SEM 観察結果を示す。図 2.2.2-4 に XRD による組成分析結果を示す。 固化体中のヨウ素は、アルミナ結晶である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 2.2.2-5 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。



 α -Al₂O₃

図 2.2.2-3 固化体断面 SEM 観察結果



図 2.2.2-4 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になる。
 - 徹密なマトリクスを持つ
 - ② ヨウ素をヨウ化銀(AgI)の化学形で保持する
 - ③ 処分後の地圧に耐え得る強度を有する(割れ難いことより表面積の増加を防ぐ)
 - ④ ヨウ素が均一に分布している
 - ⑤ α-Al₂O₃、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 これまでの開発経過

(1) アルミナ固化体からのヨウ素放出挙動

アルミナ固化体は、 α -Al₂O₃と AgI からなるシンプルな組成であり、固化体からのヨウ素放 出挙動は、これら構成成分の溶解挙動と固化体の構造に関係している。温度一定のもと、 α -Al₂O₃の溶解度および溶解速度は pH によって変化し、処分環境として想定される中性から高 pH 環境下では、pH が高いほど溶解度と溶解速度は高い。また、温度は高いほど溶解速度が上 昇した。

AgI については、溶解度積が非常に低いため純水への溶解度は低いが、 Fe^{2+} 等の還元剤や Ag+と反応する HS⁻等の化学種の影響により溶解速度は上昇した。とくに、HS⁻は Ag+と反応 して Ag₂S を生成して AgI から I⁻を放出するため、AgI の溶解を促進する重要な化学種であっ た。一方、還元剤としての Fe²⁺も溶解を促進するが、生成する Ag が AgI の表面を覆い溶解速 度を制限し、HS⁻に比べて溶解促進効果が低いことがわかった。

上記のようなアルミナ固化体の構成成分の素過程に関する知見をもとに、アルミナ固化体からのヨウ素放出挙動をHS⁻存在下、pHを変化させた条件で取得した。pH8~12.5、HS⁻濃度3×10⁻⁷~3×10⁻³ mol・dm⁻³、温度 25~75℃の範囲において、pH、HS⁻濃度、温度が高いほど 固化体からのヨウ素放出速度は上昇した。

これらより、ヨウ素の放出は AgI と HS⁻の反応にともなう I⁻の遊離反応に影響を受けるこ とがわかった。また、高 HS⁻濃度であってもマトリクスの溶解が遅くなる低 pH では、ヨウ素 の放出が抑制されることから、マトリクスがバリアの役割を果たして AgI の溶解を抑制してい ると考えられた。


図 2.2.3-1 アルミナ固化体からのヨウ素放出挙動の pH 依存性の例

ただし、固化体のマトリクスからのアルミナ溶解量と AgI からのヨウ素の放出量の関係を規 格化浸出率で比較すると、アルミナに対してヨウ素の規格化浸出量が 1000 倍以上となり、マ トリクス溶解と AgI 溶解は調和的ではなかった。また、上記検討を行った際には、これらの挙 動の差は、浸漬試験 100 日以降の挙動について見られた傾向であり、浸漬試験はいずれの条件 であっても、100 日程度までの浸漬期間ではヨウ素の放出挙動に差がなかった。その原因とし て、当時のアルミナ固化体の空隙率が 12~15%程度であったこと、それにともない開気孔も 5 ~10%程度存在していたことがあり、その影響が大きいと考えられた。

そこで、アルミナ固化体の性能向上、ヨウ素放出モデルの単純化による信頼性向上のために、 アルミナ固化体の緻密化が必要であると考え、緻密化の検討を行った。

(2) 緻密化固化体の製造と性能評価

アルミナ固化体の製造条件として HIP の温度、圧力および時間の影響を検討したところ、 HIP 温度は高温であるほど、圧力は高いほど空隙率の低い固化体が得られ、時間は3時間程度 で飽和することなどがわかったが、空隙率は12~15%程度に留まっていた。空隙率を下がらな い原因として、ヨウ素吸着材中のアルミナは多孔質やγ·アルミナ等の多種のアルミナを含む ため水分が吸着されやすく、それが HIP 処理工程において空隙形成をもたらす可能性がある と考えた。

そこで、廃銀吸着材をカプセルに充填したあと、HIP 処理をする前に高温かつ低真空条件で 脱気処理をして脱水する方法を検討した。その結果、温度 450℃、真空度を 5×10⁻⁴ torr 以下 にすることで、5%を下回る空隙率の固化体を得ることができた[11]。空隙率の低下とともに 開気孔率の低下も確認され、高濃度 HS⁻環境下でのヨウ素放出挙動は、従来の固化体(空隙率 ~15%)よりも改善ができた[11]。



図 2.2.3-2 アルミナ固化体の緻密化に及ぼす水分の影響、脱気条件の検討

しかし、改善の効果はヨウ素放出量として数分の1程度であった。そこでさらに、アルミナ 固化体中の AgI の孤立化を進めることが必要と考えた。AgI は HS⁻と反応すると Ag2S に変化 するが、その際に体積収縮するため、空隙を少なくしても AgI が新たな空隙となる(図 2.2.3-3)。そこで、空隙を少なくしたうえで AgI をさらに孤立化させるコンセプトのもと、廃 銀吸着材に試薬として別途アルミナを添加するアルミナ混合固化体の検討を行った[11]。



図 2.2.3-3 アルミナ混合固化体中の AgI の分布イメージ

(3) アルミナ混合固化体の製造と性能評価

固化体中の AgI 濃度を下げて、AgI の孤立化を図るためにアルミナを添加した固化体を製造 した。アルミナとして、市販のアルミナや廃銀吸着材由来のアルミナ(ヨウ素吸着材から AgNO₃を酸洗浄で除去したもの)を検討した。市販のアルミナ(大明化学社製 TM-DAR)を 添加すると、混合率の増加にともなって AgI の孤立化、マトリクス粒径の増大が確認された [11]。一方、ヨウ素吸着材のアルミナは添加すると空隙率が下がらず、添加効果はむしろ逆効 果と考えられた。

アルミナ/廃銀吸着材=90/10の混合比でHIP処理した、90%アルミナ混合固化体について浸

漬試験を行ったところ、廃銀吸着材のみで製造した固化体よりも Al 及びヨウ素(I)の規格化浸 出率が低下した。また、ヨウ素の規格化浸出率は時間の平方根に比例し拡散律速となっている と考えられた [11]。

2.2.4 平成 27 年度の検討課題

上記結果を踏まえ、今後のアルミナ固化体にはアルミナ混合固化体をベースに考えていくこと とした。そこで、アルミナ混合率の最適化を検討するため、アルミナ混合固化体の性能を固化体 内部構造の分析、浸漬試験における挙動の面から調査した。

一方、今後、アルミナ固化体の地層処分環境下への適用を考えるうえで、これまで中心的に検討してきた高 HS⁻濃度(10⁻³ mol・dm⁻³ レベル)環境以外の条件での長期浸漬挙動を把握し、より現実的な地層処分環境下でのヨウ素放出挙動を調べることが必要と考えた。

以上のことから、平成27年度の検討課題を以下の通りとした。

(1) アルミナ混合固化体のアルミナ混合率の最適化

アルミナ 90%混合固化体の浸漬試験において、ヨウ素の放出低下の傾向が見られたため、 仮説として考えた固化体中の AgI の孤立化の促進がなされていると考えられた。そこで、平成 27 年度はアルミナ混合率の最適化検討のため、アルミナ混合率を最大で 99%までの範囲で、 アルミナ混合固化体の内部構造の把握、アルミナ混合率の異なる固化体の浸漬試験の実施を行 い、アルミナ混合率との関係を調べた。

(2) 現実的な地下環境下での浸漬試験

これまで検討してきた高濃度 HS⁻環境とは異なる、より現実的な地下環境条件と考えられ る低 HS⁻濃度環境である純水系、模擬地下水環境、ベントナイト平衡水等の環境下での浸漬 試験を行なった。一方、高 HS⁻濃度条件についても、セメント存在環境を模擬した Ca イオン を共存させた高 pH 条件における試験を行い、ヨウ素放出挙動を確認した。

(3) 超長期の挙動に対するモデルの適用性の確認

今後、必要となる超長期の挙動を実験的に把握するための試験方法として、加速試験や超長 期浸漬試験の試験方法について検討した。また、固化体の内部構造の把握や浸漬挙動の把握を ベースに、ヨウ素放出挙動に対するモデルについて検討し、固化体寿命評価の検討を行った。 2.3 アルミナ混合固化体のアルミナ混合率の最適化

アルミナ 90%混合固化体の浸漬試験において、ヨウ素の放出低下の傾向が見られたため、仮 説として考えた固化体中の AgI の孤立化の促進がなされているものと考えられた。そこで、平成 27 年度は、アルミナ混合率の最適化検討のため、アルミナ混合固化体の内部構造の把握、アル ミナ混合率の異なる固化体の浸漬試験の実施を行い、また、マトリクス溶解に及ぼす影響につい て検討した。以下、各検討結果を示す。

2.3.1 アルミナ混合固化体の内部構造の評価

(1)目的

これまでの評価で、廃銀吸着材にアルミナを添加すると、その混合率により固化体のマトリ クス結晶粒径の増大や AgI の孤立化が見られた[11]。AgI が孤立化することで、AgI 溶解にと もなう空隙が形成されても、空隙が連結して AgI 溶解が継続し続けることがないと考えた。し かし、アルミナの添加は固化処理量の増加をもたらすため、その混合率の最適化が必要である。

そこで、廃銀吸着材へのアルミナ混合率を変え、固化体の AgI の孤立化状況、アルミナ粒径の粗大化状況を画像解析等により定量化することにより、混合率の最適化を行った。

(2) 試験方法

1) アルミナ固化体の原料

アルミナ混合率を変えたアルミナ固化体を製造し、性状を分析した。混合するアルミナは、 これまでの検討で用いた市販のα-アルミナ(TM-DAR)を用いた[11]。α - アルミナにつ いては、TM-DAR 以外についても HIP 固化に関する基礎的な検討を行った。これについて は後述する。

廃銀吸着材として供したのは、ヨウ素吸着材にラボ試験によって非放射性ヨウ素を吸着さ せて作製した模擬廃銀吸着材である。ヨウ素吸着材は再処理工場で使われるものと同じもの で、アルミナ担体に硝酸銀が添着されたものである。吸着試験後、残留する AgNO₃ や AgIO₃を熱分解除去するため、温度450℃で加熱処理をしてから用いた。Agが11wt%、Iが 12wt%で、Ag/I原子比は1.08 であった[10]。

2) アルミナ固化体の製造

真空下 450℃、脱気時間 2 時間で脱気前処理を行い、1325℃、175MPa、処理時間 3 時間 に HIP 条件を固定して、100% (アルミナのみ)、90%、99%および 0% (廃銀吸着材のみ) のアルミナ混合固化体を製造した。製造した固化体の一部を固化体性状評価に用い、一部を 10mm 角の立方体に切り出して浸漬試験に供した。固化体の製造条件を表 2.3.1-1 に示す。

I	程	条件
脱気前処理	圧力 / Pa	$< 6.7 \times 10^{-2} (5 \times 10^{-4} \mathrm{torr})$
	温度 / ℃	450
	時間 / hr	2
HIP 処理	圧力 / MPa	175
	温度 / ℃	1300 または 1325
	時間 / hr	3
アルミナ混合条件	混合アルミナ種	TM-DAR
	アルミナ/廃銀吸着材	100/0, 99/1, 90/10, 0/100

表 2.3.1-1 内部構造の観察に用いた固化体の製造条件

(3)分析

製造したアルミナ混合固化体について、アルミナマトリクスの粒径、空隙構造(サイズ、 分布)を SEM 観察により詳細に評価し、画像解析を用いて構造の違い(AgI 同士の連結・ 孤立状態の把握、アルミナ粒径のサイズ解析など)を評価した。また、この3次元解析によ る評価について検討した。これらを、従来の廃銀吸着材のみで固化したものと比較し、構造 の違いを定量的に評価した。

1) 空隙率の測定

固化体のかさ密度と真密度から空隙率を計算した。かさ密度は、固化体片をを水銀浴を用いた密度測定により求め、真密度は固化体を微粉砕したものを He 置換法(装置:マイクロメリテックス社マルチボリウム密度計 1330)により求めた。

2) SEM 観察および画像処理

分析に用いる装置およびソフトウェアは以下の通りである。

① 分析:FE-SEM(日立製作所製 SU-70)

倍率 1000 倍および 1 万倍 (約 100 μ m 及び 10 μ m 領域)

② 画像処理:ImageJ 1.47v (W.Rasband, NIH, USA)

なお、SEM 分析はサンプルを破断させた状態で破断面をそのまま測定した場合と、ミク ロトームおよび CP 法で研磨した研磨面での測定を行った。破断面は粒界で破断するため、 粒子の凝集状態等の情報が得られる。研磨面の SEM 画像から、黒/灰色/白の色の領域に分離 し、それぞれ、空隙、アルミナ、AgI(または Ag)の領域を抽出した。抽出した各領域の画 像について、面積、粒径を計測した。また、空隙については長さを計測した。これらの計測 値の統計処理を行い、最大・最小・平均値などを評価する。

3) 3 次元 SEM 観察

サンプルに対して、集束イオンビーム(FIB, Focused Ion Beam)加工と SEM 観察を繰 り返し複数枚の断面写真を撮影し、それを重ね合わせて 3 次元像を組み立てた。図 2.3.1-1 に、3D-SEM の測定方法と観察例を示す。構築した 3 次元構造を解析し、空隙率等を計算に より求めることができるか検討した。今回は、1 辺の長さが 25 µ m の立方体領域を測定対象 とし、FIB加工をしながら、100枚の断面をSEM観察して画像構築した。



固化体表面

(中央の赤い正方形部分が観察対象部位、周囲の白抜き部分は前加工で削りとる部分となる)



図 2.3.1-1 3D-SEM の観察方法と観察例

4) 空隙の連続状態の解析

3D-SEM で得られる断面の SEM 画像について、二値化処理を行って白色部分を AgI、黒 色部分を空隙に割り当て、3 次元構造を構築した。

構築した 3 次元画像をもとに、空隙と AgI の連続状態の解析を行った。高濃度 HS⁻条件 では AgI は Ag₂S となり、体積収縮が起きて新たな空隙が生じる。そこで、空隙と AgI 部分 を合わせて疑似的に空隙(以下、疑似空隙とよぶ)とみなして、その連続状態を解析した。 解析は測定結果を 50×50×50 個のボクセルに分割して、X、Y、Z の 3 方向について一方の 表面から対面側に向かう疑似空隙をすべて調べあげ、貫通の有無やその長さを解析した。

5)評価サンプル

分析対象物及びその評価項目を表 2.3.1-2 にまとめる。

分析対象物		アルミナ/ 廃銀吸着材比	2D- SEM	3D- SEM	浸漬 試験
原料	未使用の吸着材	—	0		
	廃銀吸着材	—	\bigtriangleup		•
	α-アルミナ	_	0		
	α - アルミナ (TM-DAR)	_	\bigtriangleup		
固化体	緻密化固化体 アルミナ未添加	0	\bigtriangleup	0	
	アルミナ混合固化体	90/10	$\bigcirc \triangle$	\bigcirc	\bullet
		99/1	$\bigcirc \triangle$	\bigcirc	0
浸漬後の	アルミナ混合固化体	0			
固化体		90/10			_

表 2.3.1-2 分析対象物及び評価項目

○:平成 27 年度実施、△:測定済みで解析を実施、□:来年度以降、●:実施中

(4) 結果

1) アルミナ混合固化体の空隙率

表 2.3.1-3 に用いた固化体の製造条件と密度測定法によって測定した空隙率を示す。模 擬廃銀吸着材とα-アルミナの混合率の異なる4種のサンプルを用いてSEM観察を行い、 画像解析を適用した。これら固化体は平成26年度までにHIP処理したものの中から選択 したもので、HIP処理温度は同一ではない。

すべての固化体において空隙率は 5%以下であり、アルミナ混合率が大きいほど空隙率 は小さい傾向があるが、その差は大きくない。なお、空隙率のうち、平成 26 年度検討し た結果、水銀ポロシメータで求めたかさ密度と見かけ密度から評価した開気孔は 1%以下 であった[11]。

	配合			HIP 条件			
α-アル	レミナ	模擬廃銀	温度	圧力	時間/h	空隙率/%	
種類	混合率	吸着材	/°C	/MPa			
—	0	100	1200	175	3	4.7	
TM-	90	10	1300	175	3	3.2	
DAR	99	1	1325	175	3	4.2	
	100	0	1325	175	3	3.4	
	90	10	1325	175	3	2.8, 2.7, 3.2	
	95	5	1325	175	3	2.7	
	99	1	1325	175	3	2.0	
	100	0	1325	175	3	1.8	

表 2.3.1-3 評価したサンプル一覧

2) SEM 観察結果

a. 固化体断面の SEM 画像

図 2.3.1-2 に HIP 温度 1325℃の条件で作製した固化体の破断面、図 2.3.1-3 には平成 26 年度作製したアルミナ混合固化体と廃銀吸着材 100%固化体も含めて測定したサンプルの

破断面の二次電子像、図 2.3.1-4 にその反射電子像を示す。なお、二次電子像は表面の凹 凸をよく表し、反射電子像では原子の違い(原子番号が大きいほど色が白く写る)をよく 表す。

アルミナ固化体(混合率 100/0)においては、アルミナ結晶粒子が他に比べて明らかに 大きく成長しているが、廃銀吸着材と混合したものや 100%廃銀吸着材においては、棒状 の結晶と粒径の小さい結晶とが混合した状態になっている。

棒状の結晶は、90%アルミナ混合固化体の破断面の像において特に明瞭に示されている。 また、99%アルミナ混合固化体のサンプルにおいて、AgI が多く存在している(反射電子 像で白い部分が多い)場所を拡大した図から、AgI が棒状の結晶とともに存在しており、 その周囲でα-アルミナのみの固化体に見られた等方的な結晶が存在している。一方、図 2.3.1-5 に示すように、α-アルミナと試薬のAgI を混合して HIP 処理した固化体において は、棒状の結晶は見られなかった。このため、廃銀吸着材由来のアルミナが起因して棒状 結晶が現れていると考えられる。



アルミナ: TM-DAR、HIP条件:温度 1325℃、圧力 175MPa、処理時間 3h
 図 2.3.1-2 アルミナ混合固化体の SEM 観察像の比較(破断面)



図 2.3.1-3 アルミナ混合固化体の破断面の SEM 画像



図 2.3.1-4 アルミナ混合固化体の研磨面の SEM 画像



図 2.3.1-5 アルミナ+試薬 AgI で作製した固化体の SEM 画像(破断面 5000 倍)

図 2.3.1-6 に棒状の異方性の結晶について、EDX 組成分析により他の部分との比較を行った結果を示す。EDX のスペクトル比較の範囲では特に差が見られず、シリカなどのほかの成分は含まれていないと考えられる。結果をまとめて表 2.3.1-4 に示す。

外観		試薬 α · アルミナ	混合アルミナ	α-アルミナ +試薬 AgI	
結果の形	棒状	無し	有り	無し	
がロ日日マノハク	等方的	有り	有り	有り	
結晶の大きさ		大	小	大	

表 2.3.1-4 アルミナ固化体の結晶性と組成の定性的な傾向

廃銀吸着材には、XRD 分析においてゼオライトと同定される成分も含まれることを確認[5]しており、含まれる SiO2成分が結晶成長を阻害している可能性がある。

一方、アルミナ混合固化体の SEM 画像による観察結果では、AgI の分布は不均一にミ クロレベルで分布している。また、混合率 99/1の拡大図からも分かるように、AgI は廃銀 吸着材に担持された状態を固化体内でも保っている。アルミナの混合状態が分布の均一性 に関連しているものと思われる。後述する溶出試験のようなマクロ的な挙動に際しては、 ミクロな分布状況の効果は平均化されると推察されるが、100%廃銀吸着材に比べて相対 的に AgI が離れて存在するようになり、AgI を介しての空隙がつながる確率は低下してい ると考えられる。



SEM 画像



SEM 画像中の各ポイントの EDX スペクトル

図 2.3.1-6 固化体マトリクスの組成比較

b. 画像解析による解析結果

図 2.3.1-7 に、マトリクス、AgI 及び空隙の各要素を分離した画像の例を示す。分離した AgI 及び空隙に関する面積などの計測結果を表 2.3.1-5 示す。

	アルミナ混合率		0%	90%	99%	100%
HIP 処理温度 / ℃		1200	1300	1325	1325	
	空隙率 / %		4.7	3.2	4.2	3.4
	個数		7107	1289	245	/
		総和	888.4	68.5	19.8	
	工体	平均值	0.13	0.05	0.08	
	田碩 (um ²	平均值 σ	0.41	0.12	0.21	
	/ µm²	最大値	14.9	1.7	2.5	
AgI		最小値	0	0	0	
		平均值	0.41	0.25	0.32	
	円相当径 /µm 変動係数/%	最大値	4.36	1.47	1.79	
		最小値	0.00	0.00	0.00	
			330	231	257	
	総和/計測面積%		7.9	0.6	0.2	
	個数		6039	73	2090	328
		総和	257.4	11.6	385.6	205.6
		平均值	0.04	0.16	0.18	0.63
	田碩 / um ²	平均值 σ	0.17	0.35	0.32	1.28
	/ µm²	最大値	5.9	2.8	4.6	10.5
空隙	最小値	0	0.05	0.02	0.03	
		平均值	0.23	0.45	0.48	0.90
円相当住	最大値	2.74	1.89	2.43	3.66	
	/ µm	最小值	0.00	0.25	0.16	0.20
	変動係数1%		396	219	172	204
	総和/計測面積 / %		2.3	0.1	3.3	1.8

表 2.3.1-5 画像解析による面積や粒径の計測結果

ここで、アルミナ混合率 0%の廃銀吸着材 100%のデータを例として説明する。画像解 析によって AgI と判断した部分が 7107 個 (セル)存在した。その各部分の画素数をもと に面積を計算し、その面積の総和は 888.4 μ m²となった。その値と画像全体の計測面積と の比率が AgI の比率となる。それらから、平均値、最大値と最小値を求める。円相当径は、 各部分を円と考えた場合の径、すなわち (面積÷ π)^{0.5}を求めたものである。変動係数は 平均値に関する統計的な変動係数である。空隙についても同様のである。この結果、アル ミナ混合率 0%の例では、AgI は 7.9%の面積を占め、空隙率は 2.3%、残り 89.8%がマト リクスであった。

図 2.3.1-8 は、画像の二値化によって得られる空隙(黒)と AgI(白)の部分をいずれ も黒い点として表し、両者を重ね合わせた図である。高濃度の HS⁻溶液による浸漬の場 合、AgI も連結していると液の浸入経路となる。アルミナ混合率 0%の 100%廃銀吸着材 においては、空隙と AgI が連結している。また、アルミナ混合率 100%の固化体について は空隙が孤立している。その中間の90%及び99%では、90%は図中に赤で示したようにアルミナが集まり、空隙と AgI を隔てている部分があるのに対し、99%では AgI は孤立しているものの空隙を加えると連結して部分もあることが分かる。



オリジナル SEM 画像 ↓

二値化処理



空隙部分を抽出して黒く

AgI 部分を抽出して黒く表示

AgI 部分と空隙部分を重ねあわせ (白く残った部分がアルミナとなる)

↓



図 2.3.1-7 SEM 画像の画像解析の例(100%廃銀吸着材固化体の内部構造)



図 2.3.1-8 画像解析から求めた空隙と AgI の連続構造 画像解析で二値化した画像から AgI と空隙を抽出し、両方とも黒く表現したもの(青線については文中を参照)

3) 3D-SEM による検討結果

a. 測定結果

3D-SEM 測定では FIB で固化体を削りながら観察を行った。このとき、100%廃銀吸着 材の固化体表面から、棒状に物質が成長し、表面をコーティングした炭素保護膜を持ち上 げた。FIB 加工で発生した熱により AgI が溶融したとみられる。これを図 2.3.1-9 に示す。 EDX によって棒状の部分に Ag が多いと分かり、表面近傍の AgI が分解したと考えた。

100%廃銀吸着材の固化体に加え、90%アルミナ混合固化体、99%アルミナ混合固化体 および 100%アルミナ混合固化体の分析も行った。なお、100%廃銀吸着材の固化体は温 度 1200℃で HIP 処理したものであり、90%アルミナ混合固化体については 1300℃およ び 1325℃のもの、99%アルミナ混合固化体および 100%アルミナ固化体については温度 1325℃で HIP 処理したものの評価を行った。その結果を図 2.3.1-10~図 2.3.1-12 に示す。 100%廃銀吸着材の固化体では、AgI が密集して存在しており、高濃度の HS⁻溶液で浸漬 したとすると、これら AgI の存在する領域を通じて浸漬液が浸入する可能性が考えられた。 一方、90%アルミナ混合固化体では、1300℃で HIP 処理した固化体において SEM 観 察レベルのスケールで、AgI が偏在している部分と、疎らな部分の両方を含む視野で観察

した。AgI が疎らなところは AgI が孤立して、空隙が非常に細かく分布していることが分かる。1325℃で HIP 処理したの固化体では、AgI が密集したところは見られなかった。 両者の違いは HIP 温度の違いよりも、固化体内部のミクロなばらつきによる影響のほう が大きかった。

100%アルミナ混合固化体は逆に空隙が大きいが、すべて孤立して存在していた。99% アルミナ混合固化体や 90%混合固化体は、これに比べると大きく構造が変化しており、 1%~10%の廃銀吸着材の存在によって内部構造が大きく変化していた。

b. 解析結果

3D-SEM 測定結果を用いて、空隙の連続状態を解析した結果を図 2.3.1-13 と図 2.3.1-14 に示す。また、表 2.3.1-6 に各図の貫通している経路の屈曲度を算出した結果を示す。

各図の左上に示す立方体を 50×50×50 のボクセル、すなわち一個が 0.5µm³の立方体 の単位に分割して、その領域の疑似空隙(AgI と空隙を足したもの)の有無を確認しなが ら、そのボクセルどうしの連続状態を解析した。図中に赤い点で示したのが疑似空隙のあ るボクセルで、それが隣り合って存在すれば連続と判断した。図中に、連続している部分 を赤い線でつなげ、貫通する最短の長さを計測して黄色の線で表示した。

図 2.3.1-13 に示した 100%廃銀吸着材の固化体の解析結果では、疑似空隙をつなぐ赤い 線が数多く存在し、貫通経路は 3 方向いずれにも存在した。一方、図 2.3.1-14 に示した 90%アルミナ混合固化体では、X 方向については観測部位上部の疑似空隙が密にあり、貫 通する経路が見られたが、Y、Z 方向については貫通する経路が無かった。HIP 条件の改 善による緻密化(空隙の低減)とアルミナ混合により AgI の孤立性の向上により、AgI の 閉じ込め性が高めることができた。 SE(M) 100 (1) FIB 加工後の表面状態 (2) 写真(1)の拡大図 (3) 写真(1)の拡大図 (4) 写真(2)中のポイント1の EDX Ag/Iの原子比=72.8/2.4 (5) 写真(2)中のポイント2のEDX Ag/Iの原子比=90.8/3.0 (6) 写真(3)中のポイント3の EDX Ag/Iの原子比=40.8/5.5 (7) 写真(3) 中のポイント4の EDX Ag/Iの原子比=13.2/8.8 (8) 写真(3)中のポイント5の EDX アルミナと考えられる

1014-01 8.0kV

(1)



図 2.3.1-9 FIB 加工の状態と加工中に見られた棒状物質の組成分析結果

100%廃銀吸着材の固化体

90%アルミナ混合固化体

HIP 温度 1200℃

HIP 温度 1300℃

HIP 温度 1325℃



🔲 : アルミナ 📕 : Agl 🗧 : 空隙

🔲 : アルミナ 📕 : Agl 🗧 : 空隙

■:アルミナ 📕:Agi 📕:空隙

99%アルミナ混合固化体 HIP 温度 1325℃

100%アルミナの固化体 HIP 温度 1325℃



(a) 合成画像(灰色:アルミナ、赤:AgI、緑:空隙)

図 2.3.1-10 3D-SEM の分析結果(合成立体画像)



99%アルミナ混合固化体 HIP 温度 1325℃



(b) AgI のみを表示した図

図 2.3.1-11 3D-SEM の分析結果(AgI のみを表示した図)



HIP 温度 1325℃

99%アルミナ混合固化体 100%アルミナの固化体 HIP 温度 1325℃



(c) 空隙部分のみを表示した図

図 2.3.1-12 3D-SEM の分析結果 (空隙部分のみを表示した図)



図 2.3.1-13 3D-SEM 分析結果を用いた疑似空隙(空隙+AgI)の連続性の解析その1 (100%模擬廃銀吸着材の固化体)



解析対象

X方向



図 2.3.1-14 3D-SEM 分析結果を用いた疑似空隙(空隙+AgI)の連続性の解析その 2 (90%アルミナ混合固化体(HIP 温度 1300℃))

解析対象	解析方向	貫通経路の有無	貫通経路の屈曲率
100%廃銀吸着材の固化体	Х	あり	1.318
	Y	あり	1.297
	Z	あり	1.324
90%アルミナ混合固化体	Х	あり	1.349
	Y	なし	
	Z	なし	

表 2.3.1-6 3D-SEM の測定結果をもとにした貫通経路の解析

(5) まとめ

アルミナ 100%と同様、アルミナ混合固化体では低空隙率を保ったが、さらなる空隙率低下 の傾向は確認できなかった。

内部構造を調べると、100%アルミナは大きな結晶粒子が成長しているのに対して、廃銀吸 着材を1%混ぜるだけ(アルミナ99%固化体)で、結晶粒が小さくなった。また、廃銀吸着材 が混ぜると、アルミナ100%では見られない棒状の異方性のある結晶粒子が生成した。この粒 子は EDX 分析で見た限りアルミナ組成であり、その生成作用は今後の課題である。

一方、アルミナ混合固化体は、アルミナの混合によって固化体内の AgI を孤立させる効果が あると考えられた。アルミナ混合固化体の内部構造を、3D-SEM 等を用いて分析・評価した結 果からもその傾向が認められた。高濃度 HS⁻環境下では、AgI は速い速度で Ag₂S となり、体 積収縮をするため、高濃度 HS⁻環境下では AgI も疑似的に空隙と考える必要がある。それを 考慮した観察結果および画像解析結果から、アルミナを混合していない 100%廃銀吸着材の固 化体は、空隙率が低くても、空隙と AgI を合わせて考えた疑似空隙は、(25 μ m)³程度の立方 体の、一方の表面から他方の表面へ貫通する経路が多く存在した。それに対して、90%アルミ ナ混合固化体では貫通路は一部の AgI の密集している領域以外はほとんどなかった。ただし、 観測領域が 25 μ m 程度に限定されているため、今後、観察数を増やして全体像を探る必要が ある。 (1)目的

アルミナ固化体の溶解及び固化体からのヨウ素の溶出挙動については、これまでに様々な条件での溶解試験が行われ、また、固化体を構成するマトリクス(Al₂O₃)及びヨウ化銀(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を行ってきた。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充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要素の一つは、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。

平成 26 年度までの研究では、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%、Al₂O₃: 79wt%、空隙率: 4.4 %) [10]およ びアルミナ試薬を混合して従来よりも AgI 含有率が小さく Al₂O₃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、AgI: 1.8 wt%, Al₂O₃: 98.2 wt%、空隙率: 3.8 %) [11]の 2 種類 の固化体試料について、HS⁻還元環境における溶解試験を行った[11]。その結果、いずれの固 化体試料でも 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 が選択的に溶解するが、アルミナ混合固化体試料(AgI 含有率が小さく Al₂O₃の結晶性が高い 試料)では低空隙率固化体試料よりも I の溶解速度が遅く、また、I の溶解速度が時間ととも に減少する傾向が見られた。これより、アルミナ混合固化体では固化体表面近傍(深さ数+ μ m~数百 μ m 程度)に存在する AgI は AgI 溶解/Ag₂S 析出反応(2AgI + HS⁻ = Ag₂S + 2I⁻+ H⁺)によって速やかに溶解するものの、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 H₂O)の拡散移行過程または移行経路(Al₂O₃の結晶粒界に沿って連結した空隙等) の形成過程に支配されて、ゆっくりと進行することが考えられ、アルミナの添加により AgI 溶 解に関わる反応物の移行経路が減少する効果が推測された。

そこで、ここでは従来よりもアルミナ試薬混合割合を増やして AgI 含有率を小さく (0.2wt%) した固化体試料(99%アルミナ混合固化体)を新たに作製して、HS⁻還元環境にお ける溶解試験を行い、平成 26 年度までの固化体試料(緻密化固化体及びアルミナ混合固化体) の溶解挙動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 とを目的とした。

(2) 試験方法

1) 固化体試料

新たにアルミナ試薬の混合割合を高めて従来よりも AgI 含有率を小さくした固化体試料 (99%アルミナ混合固化体、AgI: 0.2 wt%, Al₂O₃: 99.8 wt%、空隙率: 4.1%)を試料とした。 固化体性状の違いは、表 2.3.2-1 に示した。この固化体をダイヤモンド低速カッターで約 10 ×9×3mm³のサイズに切り出し、SiC 研磨紙#1000、#1500、#2000、1 µ m ダイヤモンドペ ーストの順に研磨して最終的に 9.9×8.1×2.0mm³の試料サイズとした。今回の 99%アルミ ナ混合固化体と平成 26 年度までの固化体試料(緻密化固化体試料、アルミナ混合固化体)の組成を表 2.3.2-1 に示す。

固化体試料	組成、空隙率
99%アルミナ混合固化体	AgI: 0.2 wt%, Al ₂ O ₃ : 99.8 wt%、空隙率: 4.1 %
アルミナ混合固化体[11]	AgI: 1.8 wt%, Al ₂ O ₃ : 98.2 wt%、空隙率: 3.8 %
緻密化固化体[10]	AgI: 21 wt%、Al ₂ O ₃ : 79 wt%、空隙率: 4.4 %

表 2.3.2-1 アルミナ固化体試料の組成

2)溶解試験

99%アルミナ混合固化体について、平成 26 年度までと同様の条件で溶解試験を行った。 実験のフローチャートを図 2.3.2-1 に示す。 $(Ar+5\%H_2)$ ガスで置換した還元雰囲気のグロー ブボックス (GB) 中で 10⁻³M Na₂S 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 250cm³を密封式 PP (ポリプロピレン) 容器に分取し、図 2.3.2-2 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℃とし、GB 内に設置した恒温槽に、 固化体試料を密封した PP 容器を保持して試験を行った。また、試験期間は最大 50 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試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 10 日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℃) 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。



図 2.3.2-1 AgI 溶解試験のフローチャート

試験期間中、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 (Tetra-methyl-ammoniumu 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、溶解試験修了後、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 2.3.2-2 に 示す。



図 2.3.2・2 テフロン製試料固定治具に固定された岩石固化体試料

実験	静的溶解試験
	99%アルミナ混合固化体
固化体試料	(9.9 x 8.1 x 2.0mm ³)
	AgI: 0.2wt%, 空隙率: 4.1%
反応溶液	10 ⁻³ M Na ₂ S 水溶液([HS-]=10 ⁻³ M)、pH11
	3~10日程度毎に浸漬溶液交換
S/V(固化体表面積/溶液体積)	193mm² / 250ml
温度	$60^{\circ}\mathrm{C}$
雰囲気	Ar+5%H ₂ gas 還元雰囲気
溶液交換	3-7日毎(計6回)
実験期間	\sim 49 日
公拆	液相:pH/Eh, I, Al, Ag, S 濃度(ICP-MS)
カヤ	固相:表面分析(SEM/EDX, XRD)

表 2.3.2-2 試験条件

(3) 実験結果

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 2.3.2-3 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-650 mV vs SHE 程度で試験期間中 安定した値が得られた。





2) 溶液中元素濃度の経時変化

溶解試験における溶液中の各元素濃度の経時変化を図 2.3.2-4 に示す。図 2.3.2-4 上段に示 す S (硫黄) 濃度の結果から、溶解実験期間中の S 濃度は 0.7~1.2×10⁻³ mol/dm³の範囲に 維持されている事が分かる。図 2.3.2-4 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 2.3.2-4 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 の溶解濃度の増加量は試験初期の 2-3 日までは比較的大きな値となるが、それ 以降は溶液交換によって大きな変化は無く、Al 溶解量は試験初期を除いて時間とともにほぼ 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、いずれの実験期間にお いても測定下限付近(10⁻¹⁰~10⁻⁹ mol/dm³)またはそれ以下の極めて低い濃度であり、充分 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 NLi で整理した結果を図 2.3.2-5 に示す。ここで規 格化浸出量 NLi 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。

 $NL_i = \frac{V C_i}{S f_i}$
 $V: 溶液体積[m^3]$ $C_i: 溶液中 i 元素濃度 (積算値) [g/m^3]$
 $S: 接触表面積[m^2]$ $f_i: 固化体中 i 元素重量分率[-]$

図 2.3.2-5 より、I の規格化浸出量は Al に比べて 3-4 桁高く、I が選択的に溶解している事 が分かる。



図 2.3.2-4 溶液中の各元素濃度の経時変化と溶解量(溶液交換毎の濃度の積算値)(60℃)



図 2.3.2-5 I および Al の規格化浸出量 NL_i (60℃) (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分析

試験前および試験後(試験期間 49 日)の固化体試料の外観を図 2.3.2-6 に示す。試験前の 固化体表面は黄色であり AgI が存在することが分かるが、試験後の固化体表面は黒っぽくな っており、表面近傍の AgI の多くが溶解し Ag₂S として析出していることが推測される。



図 2.3.2-6 試験前後の固化体試料外観(a:試験前、b:試験 49日後)

試験後(試験期間 49 日)の固化体試料表面の SEM 観察結果を図 2.3.2-7 に示す。図中右下に示す B 部分の拡大像より、10~20 µ m 程度の大きさの分離相(白色部分)の存在が確認できる。



図 2.3.2-7 試験後(試験期間 49 日)の固化体試料表面の SEM 観察結果

また、その EDX 分析結果を図 2.3.2-8 に示す。先述の分離相は主に Ag と S から成り、 Al、O、I がほとんど含まれないことから Ag₂S と判断され、固化体表面ではアルミナ結晶粒 界に存在する AgI の溶解と Ag₂S の析出(2AgI + HS⁻ = Ag₂S + 2I⁻+ H⁺)が進行している ことが分かる。



図 2.3.2-8 試験後(試験期間 49 日)の固化体試料表面 (図 2.3.2-7 の B 部分拡大図)の EDX 分析結果

試験後(試験期間 49 日)の固化体試料断面の SEM 観察結果を図 2.3.2-9 に示す。図中右 下に示す C 部分の拡大像より、試料表面から深さ 40~100 μ m の位置に 10~20 μ m 程度の 大きさの分離相(白色部分)が複数存在することが確認できる。



図 2.3.2-9 試験後(試験期間 49 日)の固化体試料断面の SEM 観察結果

また、その EDX 分析結果を図 2.3.2-10 に示す。表面から深さ 40~100 μ m の位置に存在 する分離相は主に Ag と I から成り、Al、O、S がほとんど含まれないことから AgI と判断さ れ、固化体内部では AgI が溶解せずに存在することが分かる。一方、表面から深さ 10 μ m 程度までの位置では Ag と S から成る分離相(Ag₂S)が確認でき、表面から深さ 10 μ m 程 度までは AgI の溶解と Ag₂S の析出(2AgI + HS⁻ = Ag₂S + 2I⁻+ H⁺)が進行していること が分かった。



図 2.3.2-10 試験後(試験期間 49 日)の固化体試料断面 (図 2.3.2-9の B部分拡大図)の 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、平成 27 年度の溶解試験で得られた 99%アルミナ混合固化体 (AgI: 0.2 wt%, Al₂O₃: 99.8 wt%、空隙率: 4.1%)の結果を平成 26 年度までに実施した 90%アルミナ混合固 化体 (AgI: 1.8 wt%、Al₂O₃: 98.2 wt%、空隙率: 3.8 %[11])および緻密化固化体 (AgI: 21wt%、Al₂O₃: 79wt%、空隙率: 4.4 %[10])の結果と比較した。平成 27 年度と平成 26 年 度まで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 2.3.2-11 に I および Al の規格化浸出量 (*NLi*) の比較を示す。I の規格化浸出量について、今回の 99%アルミナ混合固化体は平成 26 年度の 90%アルミナ混合固化体よりも大きな値を示すが、これは 99%アルミナ混合固化体の試験初 期(~1日)の浸出量 (*NLi*)が極端に高いためであり、今回用いた固化体試料では固化体 では AgI 含有率が小さい (0.2wt%)ことから、試料中の組成の不均一性は初期溶解量によ り大きな影響を及ぼし、今回用いた固化体試料ではその影響が顕著に現れたと考えられる。 なお、規格化浸出量 (*NLi*)の代わりに規格化浸出速度 (*NRi*)を用いれば、試料中の組成 不均一性が初期溶解量に及ぼす影響を排除して両試料の直接的な比較が可能となる。そこで、 以下に示す規格化浸出速度 (*NRi*) について両試料を比較した結果を図 2.3.2-12 に示す。

$$NR_{i} = \frac{\Delta NLi}{\Delta t} = \frac{\Delta C_{i}}{\Delta t} \frac{V}{S} \frac{1}{f_{i}}$$

$$\Delta C_{i} : 溶液中 i 元素濃度変化[g/m3] \qquad \Delta t : 溶液サンプリング間隔[d]$$

2-40

図 2.3.2-11 より、I の規格化浸出速度は時間とともに減少することが分かる。また、試験 初期(~2日)を除くと 99%アルミナ混合固化体の規格化浸出速度は 90%アルミナ混合固化 体と同程度以下になることが分かる。

一方、Al の浸出量については、図 2.3.2-12 より 99%アルミナ混合固化体、90%アルミナ 混合固化体、緻密化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) するが、99%アルミナ混合固化体は 90%アルミナ混合固化体の 1/2 程度、緻密化固化体の 1/20 程度と低くなることが分かる。このことより、固化体の母相である Al₂O₃の溶解速度は 結晶粒及び結晶粒界の状態(結晶粒サイズ、結晶粒界のつながり状態、結晶度、空隙率、等) によって大きく変化し、アルミナ試薬混合割合が大きいほど溶解が遅い安定な結晶粒および 結晶粒界が形成されることが分かる。



図 2.3.2-11 Iおよび Al の規格化浸出量 NLiの比較 (99%アルミナ混合固化体と 90%アルミナ混合固化体及び緻密化固化体との比較)



(99%アルミナ混合固化体と 90%アルミナ混合固化体の比較)

2) ヨウ素溶解の機構

図 2.3.2-11 に示す規格化浸出量(NLi)および図 2.3.2-12 に示す規格化浸出速度(NRi) の経時変化の比較より、緻密化固化体[10]からの I の溶解速度は試験初期を除き時間によら ずほぼ一定(溶解量は時間に対して直線的に増加)であるのに対して、今回の99%アルミナ 混合固化体および 90%アルミナ混合固化体[11]では I の溶解速度は時間とともに低下したこ とから、前者と後者で溶解機構が異なることが推測される。ここでは、今回の99%アルミナ 混合固化体からの I の溶解機構を 90%アルミナ混合固化体[11]との比較から考察するために、 I の規格化浸出量を時間の平方根(SQRT of time) に対してプロットした。その結果を図 2.3.2-13 に示す。今回の 99%アルミナ混合固化体においても 90%アルミナ混合固化体[11]と 同様にIの規格化浸出量は試験初期を除いて時間の平方根に対して良い直線性を示すことよ り、固化体最表面(深さ数十µm 程度)に存在する AgI は AgI 溶解/Ag₂S 析出反応(2AgI + HS⁻= Ag₂S + 2I⁻+ 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H2O)の拡散移行過程または移行経路(Al2O3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。また、図 2.3.2-13 に示すように I の規格化浸出量は試験初期を除いて時間の平方根に対して良い直線性を示し たが、その傾きは今回の99%アルミナ混合固化体の方が90%アルミナ混合固化体[11]に比べ てわずかではあるが小さいことが分かる。このことから、アルミナ混合量を増やすことによ り固化体内部に存在する AgI の溶解に関与する移行経路(Al₂O₃の結晶粒界に沿った空隙等) が減少し、Iの浸出速度が抑制されることが推定される。


図 2.3.2-13 ヨウ素の規格化浸出量 NLiの時間の平方根依存性 (99%アルミナ混合固化体と 90%アルミナ混合固化体および緻密化固化体との比較)

(5) まとめと今後の課題

新たに作製した 99%アルミナ混合固化体(従来よりもアルミナ試薬混合割合を増やして AgI 含有率を小さく(0.2wt%)した固化体試料、AgI: 1.8 wt%, Al₂O₃: 98.2 wt%、空隙率: 4.1 %) について、10⁻³mol/dm³ 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、I の規格化浸出量は試験初期を除いて時間の平方根に対して良い直線性を示すことより、固化体 最表面(深さ数十 μ m 程度)に存在する AgI は AgI 溶解/Ag₂S 析出反応(2AgI + HS⁻= Ag₂S + 2I⁻+ 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 H₂O)の拡散移行過程または移行経路(Al₂O₃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た。また、固化体のアルミナ混合量を増やす ことにより、固化体内部に存在する AgI の溶解に関与する移行経路(Al₂O₃の結晶粒界に沿っ た空隙等)が減少し、I の浸出速度が抑制されることが推定された。 2.3.3 アルミナ混合率によるマトリクス溶解速度の影響把握

(1)目的

これまでの浸漬試験では、マトリクス中のアルミナの結晶粒径の増大及び粒間の減少等がマ トリクス(アルミナ)の溶解速度を低下させていると考えられた。そこで、アルミナの溶解速 度に関係のある因子について、吸着材由来のアルミナおよび市販のアルミナ(TM-DAR)につ いて評価比較する。

(2) 解析

ここでは、これまで実施してきた浸漬試験で得られた Al の規格化浸出率を整理する。試験 については、(市販アルミナ+AgI)の固化体の浸漬試験を行い、市販アルミナのみの 100%ア ルミナ混合固化体の Al の規格化浸出率を求めた。

これらのデータを、浸漬試験の温度、pH、アルミナ混合率等に基づき整理するとともに、 対応する固化体内部の SEM 画像の解析結果と比較して、Al の規格化浸出率とアルミナマトリ クスの粒径との関係を整理した。あわせて、浸漬試験初期の傾きから、見かけのマトリクス溶 解速度を算出し整理した。表 2.3.3-1 に解析に用いるデータを示す。

	固化体	浸漬条	件	美日片		
	アルミナ混合率	pН	温度 / ℃	有日忌		
\bigcirc	0(緻密化前固化体)	8, 10, 11, 12.5	25	pH とアルミナ溶解の関係		
2	0(緻密化前固化体)	12.5 (Na),(Ca)	25	二次鉱物影響		
3	0(緻密化固化体)	8, 12.5	25	緻密化固化体中のアルミナ		
4	0(緻密化前固化体)	11	25, 42, 60	活性化エネルギー		
5	0(緻密化固化体)	11	25, 42, 60	活性化エネルギー		
6	0, 90, (99)	11	60	アルミナ混合比の影響		
				(粒子径等との相関)		
$\overline{7}$	0, 90, (100)	12.5	25	100%α-アルミナの溶解性		

表 2.3.3-1 解析に用いる試験データ

():平成 27 年度取得

(3) 結果

温度 25~60℃、pH8~12.5、固化体として比較的空隙率の大きい緻密化前固化体(空隙率~15%)、緻密化後のアルミナ固化体(空隙率~5%)およびアルミナ混合固化体について、アルミナ溶解速度を Al の規格化浸出率の時間変化の傾きとして計算した結果の一覧を表 2.3.3-2 に示す。規格化浸出率は各試験結果の初期の直線部分のデータを用いた。また、この結果を図 2.3.3-1 にまとめて示す。

Run	固化体 1)	温度	pH 調整		[HS [.]]	試験期間	傾き取得 期間 ²⁾	溶解速度	Mark ³⁾
INO.		°C	調整剤	pН	mol•dm ⁻³	day	d - d	g/m²/d	
5A-1	緻密化前	25	NaOH	10	3×10^{-3}	552	0-307	2.39×10^{-3}	•
5A-2	緻密化前	25	NaOH	11	3×10^{-3}	552	0-307	1.75×10^{-2}	•
5A2B	5A-2	25	NaOH	11	3×10 ⁻³	217	0-217	2.69×10^{-2}	•
5A-3	緻密化前	25	Ca(OH)2	12.5	3×10 ⁻³	552	0-552	8.55×10^{-5}	0
5A-3B	5A-3	25	NaOH	12.5	3×10^{-3}	217	0-217	4.79×10^{-2}	•
6-1	緻密化前	25	Ca(OH)2	12.5	3×10^{-5}	552	552	4.28×10^{-5}	0
6-2	緻密化前	25	Ca(OH)2	12.5	3×10 ⁻⁷	552	552	4.28×10^{-5}	0
6-2B	緻密化前	25	NaOH	12.5	3×10 ⁻³	217	217	5.44×10^{-5}	(�)
7-1	緻密化前	25	HCl	8	3×10^{-3}	473	473	4.99×10^{-5}	(�)
7-2	緻密化前	25	HCl	8	3×10 ⁻³	229	229	3.09×10^{-4}	(�)
7-2B	7-2	25	HCl	8	3×10 ⁻³	217	0-217	3.60×10^{-4}	•
7-2B2	7-2B	25	NaOH	12.5	3×10 ⁻³	523	0-523	6.60×10^{-2}	•
7-3	緻密化前	25	NaOH	12.5	3×10 ⁻³	473	0-295	5.39×10^{-2}	•
7-3B	7-3	25	HCl	8	3×10 ⁻³	523	523	4.51×10^{-5}	•
8-1	緻密化後	25	NaOH	12.5	3×10 ⁻³	523	0-300	3.21×10^{-2}	
8-2	緻密化後	25	NaOH	12.5	3×10 ⁻³	523	0-300	4.11×10^{-2}	
9-1	90%	25	NaOH	12.5	3×10^{-3}	398	0-210	1.44×10^{-3}	
9-2	90%	25	HCl	8	3×10 ⁻³	398	0-398	9.35×10^{-5}	•
9-3	緻密化後	25	NaOH	12.5	3×10 ⁻³	398	0-210	4.09×10 ⁻²	
10-1	50%	25	純水	9	0	273	273	7.69×10^{-5}	(_)
K-1a	緻密化前	25	NaOH	11	1×10 ⁻³	49	0-49	1.03×10^{-2}	▼
K-1b	緻密化前	40	NaOH	11	1×10 ⁻³	22	0-22	3.46×10^{-2}	▼
K-1c	緻密化前	60	NaOH	11	1×10 ⁻³	22	0-22	1.76×10^{-1}	▼
K-2	緻密化後	60	NaOH	11	1×10 ⁻³	50	0-20	1.75×10^{-1}	▼
K-3	90%	60	NaOH	11	1×10 ⁻³	50	0-20	1.50×10^{-2}	•
K-4	99%	60	NaOH	11	1×10-3	50	0-20	3.67×10^{-3}	▼

表 2.3.3-2 浸漬試験結果から求めたアルミナ溶解速度

1) 緻密化前: 緻密化検討前の空隙率 10~15%の固化体、緻密化後: HIP 前の真空加熱乾燥適用により緻密化した固化体(空隙率 5%以下)、50%: 50%アルミナ混合固化体(アルミナ 50+廃銀吸着材 50 を混合して処理した固化体)、90%: 90%アルミナ混合固化体、99%: 99%アルミナ混合固化体、ただし、図 2.3.1-19 中の(c)は、○: pH11,温度 25℃、●は pH11,温度 60℃で分類してプロットした。

2) 試験期間を 0-300 日等と幅で記載のものは直線期間を最小自乗法で求めた傾き、1 点で示したものは Al の定 量下限あるいは以下のデータについて、定量下限値を試験期間で割って速度を求めた。

3)図 2.3.3-1 に対応。◆:緻密化前固化体、■:アルミナ混合固化体、▲:緻密化固化体(混合率 0%)、:緻密化前 固化体を Ca(OH)2による pH 調整で試験したもの。()のデータは信頼性が低いためプロットしていない。



(c) アルミナ混合率とマトリクス溶解速度の関係図 2.3.3・1 固化体からのヨウ素放出挙動に対するアルミナ混合率の影響

アルミナ混合固化体において、全体的にマトリクス溶解速度が低下した。温度 60℃、pH11 の条件(板状試験片での浸漬試験、後述)では、アルミナ混合率 0,90,99%と混合率が上が るにつれて、アルミナの溶解速度が低下した。温度 25℃、pH12.5 の条件でも、それらと温度 の効果分だけ低速度側にシフトして同じ傾向にあるもの。今後、固化体内部の構造についてよ り詳細な評価が必要であるが、混合アルミナと廃銀吸着材由来のアルミナの結晶粒径の違いに よる結晶粒子レベルの表面積の影響等が影響していると考える。

(4) まとめ

マトリクス溶解速度は、アルカリ領域では pH が大きいほど、また温度は高いほど大きくな る傾向は、これまでの 100%廃銀吸着材の結果と同様であると考えられた。しかし、アルミナ 混合固化体は、同一サイズの固化体(10mm 角の立方体)にも関わらず溶解速度が 10 倍以上 低下した。この原因については、SEM 観察の結果等からマトリクス中のアルミナの粒径がア ルミナ混合固化体において大きくなる傾向と関係があるものと思われるが、さらなる検討が必 要である。

2.3.4 混合するアルミナ種の影響

(1)目的

これまで使用している市販のα-アルミナ(TM-DAR)以外のα-アルミナを用いた固化体も 製造し、空隙率や内部構造などを比較した。それらの結果をもとに、固化体のさらなる性能向 上につながる可能性のあるアルミナの入手可能性を調べた。

(2) 試験

1) アルミナ原料と HIP 条件

脱気前処理として、真空下450℃、脱気時間2時間の条件を適用して、HIP条件を1325℃、 175MPa、処理時間3時間に固定して、これらのアルミナ100%固化体を製造して比較に用 いた。これまで用いている高純度α-アルミナ(TM-DAR)に加え、住友化学製のAKP-53、 昭和電工製のAL-160SG-4について行った。

2)分析

FE-SEM(日立製作所製 SU-70)により、倍率 1000 倍から 5 万倍で適宜選び、固化体の破断面または研磨面の SEM 観察を行った。

(3) 結果

1) アルミナの性状比較

使用したアルミナの原料性状の違いおよび HIP 固化体の性状を比較した。表 2.3.4-1 に原 料アルミナの組成を示す。TM-DAR, AKP-53, AL-160SG-4 の 3 種のアルミナについては カタログ値であり、カタログ値に不記載の場合は数値を記していない。銀吸着材については 本研究開発で分析した結果であり、空欄は分析対象としなかったことを示す。図 2.3.4-1 に、 各アルミナ粒子の SEM 写真を示す。表 2.3.4-2 に、SEM 観察によるアルミナ粒子の状態を まとめた。また、図 2.3.4-2 に、アルミナ単独で HIP 処理した後の固化体の SEM 観察結果 を示す。

表 2.3.3-1 に示した通り、調査したアルミナの中で、AL-160SG-4(昭和電工製)はアルミ ナを HIP 処理すると空隙率が非常に小さくなり、固化体の表面は非常になめらかであり、 これまでのアルミナ固化体とは異なる様子が見られた。

	添加アルミナ		TM-DAR	AKP-53	AL-160SG-4	銀吸着材
組成*1	Al2O3	%	99.99	99.99	99.53	_
	Si	ppm	1	42	$200(SiO_2)$	140
	Fe	ppm	2	3	$100(Fe_2O_3)$	780
	Na	ppm	2	3	$400(Na_2O)$	130
	К	ppm	1	_	—	_
	Ca	ppm	1		_	
	Mg	ppm	1	5	_	8
	Cu	ppm		1	—	
	$LOI(1100^{\circ}C)^{*2}$	ppm	_	_	3900	_
粒子径	SEM	μ m	0.2	0.2	0.5	0.05
	レーザー回折	μ m	0.4	1.4	0.7	_
タップ密度		g/cm ³	1.3	1.4	1.1	_

表 2.3.4-1 アルミナの組成比較

*1 組成のうち、銀吸着材以外はカタログ値、*2 強熱減量

表 2.3.4-2 アルミナの原料、固化体の結晶粒径の定性的な比較

添加		原料	粒子の観	察結果	結果		IIID 然上回	
アル	原料	粒子の粒	子径		アルミ	ミナ結晶料	HIP 仮と原 料の粒フタ	
ミナ		/ μ m		长卡		/μm		科の私丁住
	一次	二次	平均	7247	是小	星十	平均	B / A
	粒	粒	(A)		取小	取八	(B)	D/A
銀	0.04	0.1						
吸着材	\sim	\sim	0.05	凝集塊				
	0.06	0.2						
TM-	0.1			2~4 個が連結し				
DAR	\sim	0.3	0.2	ていて、一次粒	3	11	7	35
	0.2			子の判別可				
AKP-	0.1							
53	\sim	0.3	0.2	同上	1.3	5	4	20
	0.2							
AL- 160SG- 4	0.1	1.0	0.5	1μm 粒は一体化 し不規則形状	0.6	1.3	1	2



図 2.3.4-1 アルミナ原料の SEM 観察像(処理前)

TM-DAR		AKP-53	
SEM画像 × 5000	空隙率(%)	SEM画像 × 5000	空隙率(%)
11644 5 00V 49 004 8EL)	1.8		2.6
AL-160SG-4			
SEM画像 × 5000	空隙率(%)		
10445 304 95 00 35 11	0.1		

HIP 条件:温度 1325℃、圧力 175MPa、処理時間 3h 図 2.3.4-2 アルミナ単独の固化体の SEM 観察像の比較(破断面)

(4) まとめ

アルミナ原料として市販されている代表的なものについて、原料自体の比較および HIP 固 化後の固化体の性状を比較した。このうち、AL-160SG-4 は他のアルミナ原料と比べて、アル ミナ以外の成分が含まれており、これらアルミナ以外の成分がバインダーとしての役割を果た している可能性が考えられた。

2.3.5 まとめと今後の課題

アルミナ混合固化体におけるアルミナの混合効果を固化体内部構造の変化、浸漬試験における ヨウ素放出挙動の変化およびマトリクス溶解速度への影響などから調べた。その結果、廃銀吸着 材にアルミナを加えたとき、固化体の空隙率には大きな変化は見られなかったが、AgI が固化体 内で孤立する傾向が見られた。すなわち、無添加の100%廃銀吸着材を HIP 固化したものでは、 疑似空隙(空隙+AgI)によって固化体内部まで連結するのに比べて、適度に AgI が孤立して液 が侵入し難くなっていた。アルミナ混合率を 90%、99%と変化させたときには、廃銀吸着材の みと比べてヨウ素の放出が遅く、また、その時間変化が√t 依存性を持つと考えられたが、その 効果は 90%と 99%ではほとんど変わらなかった。したがって、アルミナ混合率としては 90%あ ればその効果が十分に見られるといえる。アルミナ混合率の真の最適化は今後の課題ではあるが、 現状では、90%あれば十分であることがわかった。

マトリクス溶解速度がアルミナ混合により低下するのは、固化体内でのマトリクスの結晶粒径 等の変化によるものと考えられる。また、混合するアルミナとして、ほかの市販アルミナの中に も有効なものがあり、さらなる性能向上の可能性がある。 2.4 現実的な地下環境下での浸漬試験

2.4.1 低濃度硫黄環境下のヨウ素放出評価

(1)目的

これまで、ヨウ素の放出を加速させて固化体の性能を評価することと、放出したヨウ素の分 析下限値の制約から、高い HS⁻濃度において浸漬試験を行ってきた。しかし、実際の地下水 環境では、-2 価の硫黄はより低濃度であると考えられる。これまで、そのような低硫黄濃度 環境での試験はほとんど行ってきておらず、また、行った試験結果においても定量下限以下の データしか得られていなかった。

そこで、実際の地下環境において、より現実的と考える低 HS⁻濃度環境について、アルミ ナ固化体からのヨウ素放出挙動データを取得した。

(2) 試験方法

1) ヨウ素定量方法の検討

浸漬試験として、固化体から切り出した試験片を所定の条件の溶液に浸漬し、一定期間ご とに一定量の溶液をサンプリングした。その溶液中のヨウ素及び Al 濃度を分析した。ここ で、濃度分析は ICP-MS (Perkin Elmer 社、ELAN) により行っている。

ICP-MS によるヨウ素濃度分析は、より高感度に分析が可能なものの、Na⁻やその他の各 種イオンが溶解していると妨害となるため、希釈して分析しなくてはならない。この希釈の 作業により定量下限が上昇するため、低濃度のヨウ素を分析できる条件を見出す必要がある。

そこで、溶液をイオンクロマト用のアルカリ除去フィルターに通すことによって、Na⁻が 共存することで起こる影響を取り除くこととした。これにより、ICP-MS によるヨウ素濃度 の定量下限値を確認した。

2) 低 HS-濃度環境下のヨウ素放出評価

これまで浸漬条件を保守的に[HS⁻]=3×10⁻³mol·dm⁻³としていたが、より現実的な濃度 として、低 HS⁻濃度の環境を対象にヨウ素放出挙動を評価した。中性(イオン交換水 [HS⁻]=0),ベントナイト平衡水や降水系地下水等など想定した HS⁻濃度を検討し、その環 境での AgI 放出量を評価した。浸漬試験の条件を以下に示す。

- ① 試験液中性:純水(50%アルミナ混合固化体)
- ② 降水系地下水: NaHCO3 を基本とする組成[1]。主たる成分として、Na, CO3², Cl, Si 成分を調整(詳細は表 2.4.1-1 に示す)した。
- ③ ベントナイト平衡水: Ar ガスで脱気したイオン交換水をクニゲル V1 に 1 か月浸漬 した後の上澄みを用いた。

ここで、固化体は 90%アルミナ混合固化体を使用した。分析項目は I および Al とし、溶解 度積との関係を確認するため一部 Ag を測定した。

表 2.4.1-1 浸漬試験に用いる溶液の調製方法

溶液	調製方法
純水	Ar バブリングにより脱気したイオン交換水
降水系地下水	以下の溶液組成(mol・dm ⁻³)となるように、各物質を含む溶液を、 脱気したイオン交換水 NaHCO ₃ : 3.54×10 ⁻³ 、CaCl ₂ : 1.5×10 ⁻⁵ 、 Na ₂ SO ₄ : 1.1×10 ⁻⁴ 、SiO ₂ : 1.1×10 ⁻⁴ とし、NaOH または HCl で pH 調整し pH8±0.3 とする。
ベントナイト平衡水	 ①グローブボックス(GB)にイオン交換水とクニゲル V1 を入れ、 GB内でイオン交換水を12時間以上 Ar バブリングする。 ②GB内でクニゲル V1 とイオン交換水を1:50(具体的にはクニゲル V1の 80gとイオン交換水の4L)で混合し、密封してポリ容器をGBから出す。 ③ポリ容器を1ヶ月間振とうする。 ④振とう後、容器を大気下で開封し、高速遠心分離機で固液分離し、液相を0.45µmフィルターを用いてろ過し、ろ液を回収する。 ⑤ろ液をGBに入れ、電解鉄を添加するとともに、Ar バブリングを行う。 ⑥Ehおよび pHを経時測定し、Ehが一定(-200mV以下)となった後の溶液をベントナイト平衡水とする。 ⑦分析用の溶液を小分けしてGBから取り出し、ICP-AES、イオンクロマトおよびTOC計で組成を分析する。

3) 浸漬試験条件まとめ

表 2.4.1-2 に、実施中の浸漬試験の条件をまとめる。

D N		T pH 調整			$[HS^{-}]$	試験期間
Run No. 固化体 ¹⁾		°C	調整剤	pН	mol • dm ⁻³	d
5A-1	緻密化前	25	NaOH	10	3×10 ⁻³	552
5A-2	緻密化前	25	NaOH	11	3×10 ⁻³	552
5A2B	5A-2	25	NaOH	11	3×10 ⁻³	217
5A-3	緻密化前	25	Ca(OH)2	12.5	3×10 ⁻³	552
5A-3B	5A-3	25	NaOH	12.5	3×10 ⁻³	217
6-1	緻密化前	25	Ca(OH)2	12.5	3×10^{-5}	552
6-2	緻密化前	25	Ca(OH)2	12.5	3×10-7	552
6-2B	緻密化前	25	NaOH	12.5	3×10 ⁻³	217
7-1	緻密化前	25	HCl	8	3×10 ⁻³	473
7-2	緻密化前	25	HCl	8	3×10 ⁻³	229
7-2B	7-2	25	HCl	8	3×10 ⁻³	217
7-2B2	7-2B	25	NaOH	12.5	3×10 ⁻³	523
7-3	緻密化前	25	NaOH	12.5	3×10 ⁻³	473
7-3B	7-3	25	HCl	8	3×10 ⁻³	523
8-1	緻密化後	25	NaOH	12.5	3×10 ⁻³	523
8-2	緻密化後	25	NaOH	12.5	3×10 ⁻³	523
9-1	90%	25	NaOH	12.5	3×10 ⁻³	398
9-2	90%	25	HCl	8	3×10 ⁻³	398
9-3	緻密化後	25	NaOH	12.5	3×10 ⁻³	398
10-1	50%	25	純水	9	0	273
11-1	90%(未粉砕)	25	NaOH	12.5	3×10 ⁻³	300
12-1	90%	25	純水	9	0	60
12-2	90%	25	模擬降水系地下水	8	0	60
12-3	90%	25	Ca(OH)2	12.5	3×10 ⁻³	60
					$(\rightarrow 3 \times 10^{-2})$	
12-4	90%	25	ベントナイト平衡水	8	0	実施中
K-1a	緻密化前	25	NaOH	11	1×10 ⁻³	30
K-1b	緻密化前	40	NaOH	11	1×10 ⁻³	30
K-1c	緻密化前	60	NaOH	11	1×10 ⁻³	30
K-2	緻密化後	60	NaOH	11	1×10 ⁻³	30
K-3	90%	60	NaOH	11	1×10-3	30
K-4	99%	60	NaOH	11	1×10 ⁻³	50

表 2.4.1-2 浸漬試験条件まとめ

(3) 結果

1) ヨウ素イオン濃度定量方法の検討

Na の共存影響を取り除くために、イオンクロマト用のアルカリ除去フィルターを通すこ とにより、ICP-MS分析で 1ppb (8×10⁻⁹ mol·dm⁻³、溶解度積 10⁻⁸を少し下回るか、ほぼ同 レベル)までのヨウ素定量が可能になった。これまでは、Na 共存系では、50 ppb 程度であ ったため、これに比べ 1 ケタ半の定量下限向上を図ることができた。また、検討に用いた蒸 留水および塩水中のブランクのヨウ素濃度は、いずれも、0.01ppb (溶液量を用いて濃縮度 を上げて確認)を下回る値を示した。 2) 低 HS⁻濃度環境下での浸漬試験結果

平成 26 年度より続けている 50%アルミナ混合固化体を用いた純水系での浸漬試験の状況 と平成 27 年度開始した 90%アルミナ混合固化体/純水系、および 90%アルミナ混合固化体 /降水系地下水による結果を図 2.4.1-1 に示す。90%アルミナ混合固化体のデータはまだ短 期間であるものの、50%アルミナ混合固化体の値と同等かあるいは定値を示す傾向にあると 思われる。すなわち、HS⁻のない条件では、ヨウ素の放出量は非常に少ない。この中で比較 的長期間で実施している 50%アルミナ混合固化体の結果は図 2.4.1-2 に示すように、√t に 従うカーブでフィッティングすることができた。

また、図 2.4.1·3 には同じく中性付近での試験において、高 HS⁻濃度条件下で実施してい る表 2.4.1·2 に示した No.9·2 の結果と比較した。HS⁻濃度の違いによって、ヨウ素の放出が 大きくことなることが確認される。√t の傾きで 2 桁ほどの違いがあった。

(4) まとめ

このような、√t に依存する放出挙動は、空隙を通した拡散によるヨウ素の放出挙動を示していると考えられ、長期挙動のモデルとして後段にて考察する。



図 2.4.1-1 低濃度 HS⁻環境下での浸漬試験結果



図 2.4.1-2 低濃度 HS⁻環境下での浸漬試験の√t プロットによる解析



図 2.4.1-3 ヨウ素放出挙動に対する HS⁻濃度の影響

2.4.2 高 HS⁻濃度の影響把握

(1)目的

海水系地下水中の硫黄成分がすべて-2 価の硫黄(HS⁻)となった場合は、HS⁻濃度は 10^{-2} mol·dm⁻³になると考えられている[1]。

アルミナ固化体からのヨウ素放出は、HS⁻濃度に大きな影響を受ける。これまでに 10⁻³ mol·dm⁻³ レベルまでの評価を行っているが、これ以上の HS⁻濃度に対するヨウ素放出挙動に ついては、これまでの試験条件の延長線上にあり、10⁻³mol·dm⁻³より加速する可能性が高いた め有用ではない。そこで、ここでは実際の処分環境にセメント環境を考え、Ca(OH)₂により pH を調整する方法を適用することとした。

これまで、Ca系での試験は、緻密化検討を行う前の空隙率が高く開気孔の多い固化体のデ ータでは、pH12を超える条件でも、一定期間を経ると溶液中のAl濃度の上昇が止まった。ヨ ウ素濃度については初期こそ上昇するが、一定期間を経るとその上昇も止まる現象が見られた。 初期のヨウ素の放出は開気孔からの放出と考え、その後のヨウ素濃度上昇の停止は、マトリクスの溶解が抑制され、内部に閉じ込められたヨウ素が放出されなくなる現象と考えられた。緻密化固化体やアルミナ混合固化体では、さらに開気孔が少なくなるため、旧固化体で見られたような初期のヨウ素の大きな放出も抑制されると期待される。そこで、緻密化前の固化体との比較をするために、これまでと同じ HS⁻濃度 3×10^{-3} mol·dm⁻³ から溶出試験を開始し、その後、挙動が判明した時点でさらに HS⁻濃度を一桁高い 3×10^{-2} mol·dm⁻³ として、挙動を評価することとした。

(2) 試験

浸漬試験条件は以下とする。

- ① 飽和の Ca(OH)₂ で pH を約 12.5 に設定した条件で、HS⁻濃度を 3×10⁻³ mol·dm⁻³ とし、使用する固化体は 90%アルミナ混合固化体とする。
- ① ①について3か月程度挙動を確認後、HS⁻濃度を3×10⁻² mol·dm⁻³とした溶液に交換して、さらなる高 HS⁻濃度においても Ca 系の条件でヨウ素の放出抑制の可能性を確認する。

分析項目は I および Al とし、溶解度積との関係を確認するため一部 Ag を測定した。この結果について、既に行っている 10⁻³ mol·dm⁻³ レベルの結果、及び低濃度条件の結果と比較、評価した。

(3) 結果

図 2.4.2-1 に、硫黄濃度 3×10⁻³ mol・dm⁻³の条件、飽和 Ca(OH)₂で pH12.5 に調整した溶 液中での 90%アルミナ混合固化体の浸漬試験結果を示す。図中には、比較のため、緻密化検 討前の空隙率が 15%程度ある固化体のデータおよび 90%アルミナ混合固化体を NaOH による pH12.5 で行った結果と比較して示した。今回の試験はまだ短期間であり、今後の状況を見て いく必要はあるが、同じ溶液条件下での高空隙率の固化体に比べて、初期のヨウ素放出量が少 なかった。一方、同じ 90%アルミナ混合固化体による NaOH 下での結果よりも、ヨウ素放出 量は少なくなる傾向が示されている。

前者の現象は、90%アルミナ混合および緻密化のための前処理適用(加熱真空脱気)により、 開気孔率が非常に小さくなっていることにより同じ溶液条件でもヨウ素放出量が少なくなって いるためと考えられる。後者の現象は、Ca系では、高pH側でハイドロガーネットの生成によ りアルミナマトリクスの溶解が抑制されてヨウ素放出が抑制されることによる効果を示してい る。



図 2.4.2-1 固化体の違いによる高 pH、高 HS-濃度下でのヨウ素放出挙動の比較

(4) まとめ

飽和 Ca(OH)₂で pH を 12.5 に調整した浸漬試験では、HS⁻濃度を 3×10^3 mol・dm⁻³ レベル の高 HS⁻濃度環境で試験したほかの実験例に比べ、ヨウ素の規格化浸出率が低下している傾 向が見られた。このように、Ca イオンが存在する状況であれば、高 HS⁻濃度でもヨウ素放出 挙動が抑制され得ることを示すデータを得られる見込みである。 3×10^3 mol・dm⁻³ の条件で上 記の傾向が確かになった時点で、さらに HS⁻濃度を 10 倍高くした条件に溶液を入れ替えて、 高 HS⁻濃度下でのアルミナ固化体のヨウ素閉じこめ効果の見極めのためのデータを採取して いく。 2.5 超長期の挙動に対するモデルの適用性の確認

2.5.1 超長期挙動把握のための試験方法の検討

(1)目的

これまでの浸漬試験では、3年以下の試験であり、10万年にわたるアルミナ固化体からのヨ ウ素放出挙動において、より長期の放出挙動データが必要と考えられた。しかし、定期的な溶 液のサンプリングを行いながら、条件を一定としたより長期の試験は容易ではない。

そこで、長期挙動を模擬するため、マトリクスや AgI が長時間かけて溶解したことを想定した加速試験を適用することが考えられる。また、実際に長期にわたって、外乱をかけずに安定に試験環境を保つような試験方法についても、その方法を調査・検討する。

また、長期挙動を把握するためのシミュレーションモデルにより評価を行っている。このシ ミュレーションモデルをより高度化し、評価を行う。アルミナ混合固化体では、アルミナの結 晶粒の粗大化などが見られるため、それを表現できるシミュレーションのアルゴリズムを検討 し、固化体内部構造の構築にはこれまでの試験結果や分析結果を反映させる。

(2) 試験方法

1) 加速試験の適用方法の検討

検討した加速試験方法[11]にて、超長期経過後の溶出挙動を評価する。高温(100℃以上)、 高濃度水酸化ナトリウム溶液中でのアルミナ固化体の浸漬を行い、マトリクスのみが大量に 溶解する条件で試験を行う。その後、高 HS⁻溶液で固化体表面を洗浄して露出した AgI 量 を把握し、溶解したアルミナと露出した AgI の比率を求めて初期組成と比較した。

試験条件は以下の通りとする。

- 例えば、25℃、pH12.5における 1000 年後迄のマトリクス溶解量を得るためには、マトリクス溶解速度式に含まれる温度、pHの関係から、温度やNaOH 濃度としてどんな条件が考えられるか予備検討し、試験条件を決定する。
- ② オートクレーブを利用して、高温・高圧条件で高 NaOH 濃度の溶液で固化体を溶 解させる。試験後、固化体表面に露出した AgI を硫化物イオンで洗浄して回収した 液中のヨウ素濃度を調べることにより、長期間経過後のマトリクス溶解量と AgI 量 の関係を評価する。

2) 長期(5~10年)の試験期間を想定した評価方法の検討

現在行っている浸漬試験では、還元環境を維持するためにグローブボックス内での実施が 必要であり、定期的な溶液のサンプリングを行いながら、条件を一定にするため、長期の試 験は困難である。

このとき、溶液を封じ込める試験によって分光学的方法等で容器の外から非破壊的な分析 することができれば、サンプリング時の内部雰囲気の変動がなく、汚染等も防ぐことも可能 となる。一例として、図 2.5.1-1 に示すようなアンプル試験に封じ込めた液中のヨウ素濃度 の分析可能性を検討した。その他、フロー型の試験等の可能性を調査、整理した。



液に紫外線や可視光を通してヨウ素イオンの吸収強度を測定するなど 図 2.5.1-1 封じ込めて長期間、環境を維持するアンプル試験

(3) 結果

1) 加速試験の適用条件の検討

マトリクス溶解速度式の pH 依存性、温度依存性の関数をもとに、マトリクス溶解速度を 外挿した結果を図 2.5.1-2 に示す。

外挿の理論的な保証はないが、計算上は、NaOH 濃度を高くするよりも、温度の効果の方 が大きいことが分かる。10%NaOH において温度 200℃で 500 倍、400℃で 3800 倍程度で あり、オートクレーブ等で1日の試験をすると、200℃で1年半分、400℃で10年分程度の 加速となる。ただし、1000 年分等の加速は非常に難しく、現状では適用困難と考えられる。



図 2.5.1-2 マトリクスの溶解速度の加速度合の推定計算結果

そこで、高 HS[−]濃度溶液(低 pH)によるアルミナ固化体の浸漬を行い、AgI を介した空隙のつながりの程度を把握するための試験について検討した。

試験は以下の通り行うことが考えられる。

① 高 HS⁻濃度(10⁻²M 以上)の液で、数回、アルミナ固化体を洗浄する。

② 溶出したヨウ素濃度、Al濃度を測定し、ヨウ素が出なくなるまで繰り返す。

これまで、pH11、HS⁻濃度 3×10⁻³ mol·dm⁻³の条件で、緻密化前の固化体において短時

間の繰り返しを実施したが、評価した固化体の開気孔領域は 40μm 程度の深さであった[5]。

2) 長期(5~10年)の試験期間を想定した評価方法の検討

- a. ヨウ素イオンの検出方法
 - 化学反応以外のヨウ素イオン検出方法には以下のものがある。
 - 電気伝導度法:イオンクロマトグラフ法での検出法であり、選択性はないが、銀 電極上で電圧を印加すると酸化する。そのときの酸化電流を電気化学検出する。
 - ② 紫外/可視吸収:ヨウ化物イオンは、波長 226nm の紫外部に吸収があり、吸収の無い塩素イオンや硫酸イオンと選択的に検出できる可能性がある。

非破壊分析法としては、上記の②の方法に可能性がある。そこで、下記の分析を行った。 NaI 溶液を調製し、紫外・可視吸収スペクトルを測定した。また、NaI の濃度を変えて 吸光度の濃度依存性を評価した。

試験は以下の通り行った。

- ① 分光光度計: 島津 U-1800 型分光光度計
- 波長範囲; 190nm~1100nm, スキャンスピード 400nm/min.
- ③ 測定セル:石英製、光路長 10mm
- ④ 調整液:純水に NaI を溶かし、1~1000 mg·dm⁻³の溶液を調製
- 5 測定: •10 mg·dm⁻³ NaI 溶液の紫外・可視吸収スペクトルを測定した。
 - ・最大吸収波長である 226nm における吸光度と濃度の関係を調べた。

この結果、以下のことが分かった。

NaI 濃度 1000 mg·dm⁻³及び 100 mg·dm⁻³では吸光度が 1 を超えオーバフローし、10 mg·dm⁻³及び 1 mg·dm⁻³で分析が可能であった。図 2.5.1-3 に紫外可視吸収スペクトルを 示す。226nm 付近に最大吸収があることを確認した[14]。図 2.5.1-4 には、ヨウ素濃度 (μ mol·dm⁻³) と 226nm の吸光度の関係を示した。吸光度と濃度との相関があることを 確認した。

(4) 結果

紫外光を透過する石英等で観察窓あるいはアンプルを作成して封じ込めたうえで浸漬試験を 行えば、液のサンプリングや大気解放等を行わず非破壊でヨウ素濃度が分析できる。非常に長 い期間、外乱を排除した試験を安定して行えることから、長期挙動の把握のための一つの方法 となる可能性があることが分かった。今後、実溶液に近い系、NaOH や Na₂S の溶解した溶液 での吸光度測定を行って適用可能性を探る。



図 2.5.1-3 NaI 溶液の紫外吸収スペクトル



図 2.5.1-4 ヨウ素濃度と吸光度の関係

(5) まとめ

超長期の挙動を調査するための方法として、試験条件を厳しくし、加速させる方法や数年~ 10年を超えるような期間のヨウ素放出挙動を調査できる合理的な実験方法について検討した。 その結果、固化体のマトリクス溶解を加速するために温度や pH を変化させる方法では、オー トクレーブを使った試験を行っても、現実的な試験時間の範囲では百年や千年後の状況を調べ ることは難しかった。また、長期間メンテナンスフリーで浸漬試験をする方法として、ガラス アンプルに封入した状態の浸漬試験があり、石英ガラスを使い、紫外光で内部の液のヨウ素に 由来する吸収強度を測定できる可能性があることがわかった。 2.5.2 長期浸漬挙動解析

(1)目的

各種 pH、各種固化体での条件で浸漬試験を行っている。これまでの各種の試験結果の傾向 を調べたところ、長時間を経過するとヨウ素の放出が頭打ちになる傾向が見られることから、 時間の平方根に対する規格化浸出率の挙動等を解析した。その理論的根拠となるものが、 Higuchi[12][13]の式と呼ばれる、マトリクス薬剤からの薬効成分の放出機構として知られて いるものである。

図 2.5.2-1 に薬剤からの薬効成分放出に関する放物線則の Higuchi による理論の概要を示す。



図 2.5.2-1 薬剤からの薬効成分放出に関する放物線則の Higuchi による理論

(2)解析

1) 浸漬試験の時間依存性に関する知見のまとめ

Higuchi の式の前提となる諸条件の成立有無を、アルミナ固化体の浸漬実験結果や固化体 評価結果などをもとに考察する。

2) 物質移行シミュレーションによるヨウ素放出メカニズム検討

固相の内部構造の観察やこれまでの浸漬試験の挙動から、アルミナ固化体内部では、 SEM 等で可視化される空隙は連続していない。また、90%アルミナを混合することにより、 AgI の孤立化が高まり、空隙→AgI→空隙というような AgI を介した空隙のつながりも無く なることが示されている。一方で、どのような浸漬条件でもヨウ素の放出が完全に止まるこ とはない。これは、アルミナマトリクス結晶が大きく成長せず、粒界が多量に存在して微細 な隙間やマトリクス界面が溶解することによって生じる隙間を、浸漬液試験やヨウ素が通ず るためである。この考え方は前節の Higuchi の式のモデルとも類似するところがあるが、こ こでは、別途、物質移動シミュレーションを用いてそれを確かめた。

単純化するために、図 2.5.2-2 のモデルを考えて一次元の物質移動シミュレーションを考 える。固化体内部の空隙とそれに接する AgI をイメージしたものである。図の右が固化体表 面、すなわち溶液と接する部分で、左が固化体内部に対応する。実際の固化体は表裏 2 方向 で物質移動が起きるため、1 次元モデルでは片方を解放、他方(固化体内部)を閉じた条件 とする。

計算コードは USGS の PHREEQC Ver3 を用いて、反応をともなう物質移行計算を行った。AgI の溶解反応は、AgI と HS⁻の反応によって Ag₂S が生じて I⁻が放出される反応とした。反応は平衡定数で決まり瞬時に起きるとして計算し、拡散係数は過去の固化体で見積もった値を参考に 10^{-14} m²/s と設定した。モデル図中のひとつのセルの長さは 10μ m として、100セルを使って計算した。AgI と空隙の比率は、固化体として 90%アルミナ固化体を想定して、空隙率 5vol%、AgI 濃度 2wt% (I として 1%)の条件、10mm角の立方体(重量 4g)を仮定して設定した。

すなわち、

AgI O 量= 4g×0.01÷127 = 3.15×10⁻⁴ mol

空隙の体積 = $1 \text{cm}^3 \times 0.05 \div 1000 \text{ (cm}^3/\text{dm}^3) = 5 \times 10^{-5} \text{ dm}^3$

上記から、空隙中の溶液に対する AgI のモル数は、 $3.15 \times 10^{-4} / 5 \times 10^{-5} = 6.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ となる。この値を設定してシミュレーションに用いた。

(空隙に溶液が満たされたときの最大のヨウ素濃度は、HS⁻の無い条件では、AgIの溶解 度積から 10⁻⁸ レベル、溶解度があがる硫黄濃度環境で最も高いと考えられるレベルの HS⁻ 濃度は 10⁻² mol・dm⁻³であることから、溶液中のヨウ素の濃度に対して固相のヨウ素が過剰 に存在している。これは、上述の Higuchi 式が成立する条件でもある。)



図 2.5.2-2 一次元物質移行モデルによる固化体からのヨウ素放出モデル

(3) 結果

1) 浸漬試験の時間依存性に関する知見のまとめ

Higuchi 式のように理論的にマトリクスからの薬剤放出挙動が時間の平方根に依存するモ デルの前提条件は図 2.5.2-1 の下に示されているようなものである [12]。ここで、薬剤→AgI (溶ける前の薬剤)または I⁻(溶けたあとの薬剤)、皮膚→浸漬溶液、軟膏→固化体、媒体 →アルミナと置き換えて書き直すと、下記の通りとなる。

- ① I⁻の移動は固化体内では速度制限、浸漬溶液中では素早く拡散(浸漬溶液との境界が Perfect sink)
- ② 固化体中の AgI 存在濃度は、固化体中の飽和溶解濃度より大
- ③ 溶解速度は拡散にくらべて早い
- ④ 拡散係数は一定
- ⑤ アルミナは膨潤も溶解もしない

①について、これまでアルミナ固化体中の拡散係数についてはいくつかのアプローチで検 討をしてきた例がある。その結果には範囲があるものの、約 10⁻¹⁵から 10⁻¹⁶ m²/s の範囲であ った[5],[7]。いずれにしても、自由水中の一般的な拡散係数は 10⁻⁹ m²/s 程度であることから、 アルミナ固化体については、空隙内での拡散速度≪溶液中の拡散速度と考えて問題なく、上 記の条件①は成立する。

 ②については以下の通り、成立する。固化体中のAgI量は100%廃銀吸着材で約20wt%、 アルミナ90%混合固化体で約2wt%となる。仮に固化体1dm³を考えて密度4000kg/m³とすると、1dm³(4kg)中には、前者で800g、後者で80gのAgIが存在する。一方、固化体中のAgIと空隙を加えた分に溶液が満たされたとすると、1dm³の固化体中での溶液の体積は、空隙率を10%として最大でも30%の約0.3dm⁻³と考えてよい。AgIのモル質量(235g/mol) から、AgI と溶液体積の比率は約 11mol・dm⁻³ (=800÷235÷0.3)、1.1 mol・dm⁻³となる。 これに対して AgI の溶解度積からは、AgI の飽和溶解度は約 10⁻⁸ mol・dm⁻³である。また、 高 HS⁻濃度環境としても、飽和濃度は 10⁻² mol・dm⁻³ 程度が上限と想定される。以上のこ とから、固化体中の AgI 存在濃度>>固化体中の AgI 飽和溶解濃度であり、上記条件②も成 立する。

③については、特に HS⁻環境下で AgI の溶解が早いことは明らかで成立する。

④については、拡散係数が変化する要因も考えられないため、成立すると考えられるが、 今後の確認が必要である。

⑤については、アルミナは溶けるものの低 pH 条件では、非常に溶解速度が低下する。また、アルミはヨウ素よりも規格化浸出率で3桁以上も遅いことから、成立していると考えて良い。

また、浸漬試験後の固化体内部構造観察結果では、ヨウ素の濃度プロファイルが固化体内 部と溶液侵入領域で極端に濃度変化することが示されている。これも、図 2.5.2-1 に示され るモデルの前提とも矛盾しない。また、アルミナは溶液浸漬領域においても残留しているこ とから、アルミナの溶解がヨウ素に比べて非常に遅いという⑤の条件と矛盾しない。さらに、 浸漬領域の距離の時間依存性についても評価した結果がある。この場合も時間の平方根に比 例する結果が得られており、現象論的にも時間の平方根依存性が示されている。

以上のように、アルミナ固化体からのヨウ素放出挙動について、√t 依存性を持つ薬剤放 出挙動モデルが適用でき得る可能性が高い。 固化体表面



図 2.5.2-3 浸漬試験後の固化体内部のヨウ素濃度プロファイルの例





図 2.5.2-4 溶液侵入深さの時間依存性の例

2) 物質移行シミュレーションによる検討

物質移行シミュレーションの結果を図 2.5.2-5 に示す。空隙溶液中のヨウ素濃度は、空隙 内全域が繋がっているとして、全域に HS⁻が満たされた条件として開始した。そのため、 固化体内部全域でヨウ素が時間ゼロで空隙内に 10⁻³ M レベルに溶けている。それが時間を かけて放出されていき、表面側では、AgI の消失に合わせ直線的に濃度が減少した。一方、 AgI の濃度はフロント部で急激な濃度変化を示した。

また、図 2.5.2-6 に減少した AgI の量(放出された I の量に相当)の時間変化を示す。時間に対するプロットと時間の平方根に対するプロットを示した。時間の平方根に対してリニアになる関係が得られた。

この計算結果は次のような現象を示している。空隙率と固化体内の AgI の量の割合から、 空隙に高濃度の HS⁻(10³M レベル)が満たされたとしても、反応する AgI はごくわずかで ある。したがって、HS⁻が消費されて Ag₂S になってヨウ素が空隙内の溶液に放出される。 反応よりも拡散が遅いため、常に固化体内部の AgI が存在する境界では、ヨウ素が放出され て一定の濃度となる。一方、溶液側は固化体内の溶液に比べ過剰に溶液が存在するため、表 面濃度はほぼゼロになる。すなわち、固化体内部では濃度一定、表面では濃度ゼロの境界条 件を示す擬定常状態となっており、Higuchi の式の前提と一致する。それに対応して、ヨウ 素放出挙動は時間の平方根に対してリニアになる関係を示していると考えられる。



(a) 空隙内ヨウ素濃度分布



(b) 固化体内深さ方向の AgI 量の変化

図 2.5.2-5 AgI と HS⁻から Ag₂S を生じる反応を伴う物質移行の計算結果 (固化体内の成分分布)



(b) ヨウ素放出量の√t プロット

図 2.5.2-6 AgIと HS⁻から Ag₂S を生じる反応を伴う物質移行の計算結果 (ヨウ素放出量の時間変化)

(4) まとめ

固化体からのヨウ素放出挙動の時間依存性について、ヨウ素放出量と時間の平方根との相関 関係での解析方法の妥当性を、類似の現象をモデル化した Higuchi の式との関係で考察した。 薬剤マトリクスからの薬剤放出の理論モデルである Higuchi 式の前提とされる条件がアルミナ 固化体でも成立すると考えられた。また、現象論的にも類似の結果が得られていること、固化 体内部構造の観察結果とも矛盾しない。さらに、シミュレーションモデルでの検討結果も、同 様の現象を支持する結果(時間依存性や固化体内の濃度プロファイル)を示した。今後、理論 式との比較するための、拡散係数等のパラメータを明らかにしていく必要がある。 2.5.3 固化体寿命評価の検討

(1)目的

前節において、ヨウ素放出量の時間依存性についての検討を行い、時間の平方根依存性での 解析の妥当性が示された。そこで、ここでは、各種条件下での浸漬試験の結果を整理・解析し、 モデルフィッティングして、アルミナ固化体の寿命の推算を行った。推算結果と各種条件との 相関関係についても考察し、アルミナ固化体のヨウ素閉じこめ性能について評価した。

(2)解析

1) 寿命計算方法

固化体寿命を、ヨウ素の規格化浸出率(NL(I))から、一定の条件を定めて計算する方法に より導いた。また、様々な浸漬条件下での浸漬試験の結果について、規格化浸出率の時間変 化の関数を求め、寿命計算を行った。

アルミナ固化体からのヨウ素放出の時間依存性を、①時間に比例、②時間の平方根に対し て比例する2つのケースで考えた。

a. ヨウ素放出速度(規格化浸出率)が時間に比例する場合 ヨウ素放出速度は(2.4.3-1)式で表される。

$$NL(I) = k \cdot t + b \tag{2.4.3-1}$$

ここで、bは固化体の初期状況によって変わるので、速度としては、傾きkを考える。

また、固化体の形状が複雑なことを考慮して、浸入深さの単位にしておけば、固化体の 厚みを考えて寿命を計算することができる。

ある期間(t 年) 経過したときの、浸入深さを L[m]とすると、重量=体積×密度の関係 から、固化体寿命は以下の通り計算される。

 $k[g/m^{2}/d] \times t[y] \times 365[d/y] \times 1[m^{2}] = L[m] \times 1[m^{2}] \times 4000[kg/m^{3}] \times 1000[g/kg]$ $t[y] = 1.096 \times 10^{4} \times \left(\frac{L}{k}\right)$ (2.4.3-2)

ここで、固化体サイズを 0.26 φ×0.26L(40dm³ を収縮率 65%で 14dm³ としたもの) とすると、両方向からの液浸入を考慮して、厚みは L=0.13 [m]となる。例えば、規格化浸 出率の時間変化が、1 g·dm⁻²·d の場合、(2.4.3·2)式に L=0.13[m]を入れて、t=1425[y]が 得られる。 b.ヨウ素放出速度(規格化浸出率)が時間の平方根に比例する場合

(a)と同様に、液浸入距離の変化速度に換算する。

 $NL(I) = k_2 \cdot \sqrt{t} + b$

ここで、k₂の単位は、[g/m²/d^{0.5}]である。重量=体積×密度の関係から(2.4.3-2)式での計算と同様に考えると、次のようになる。

$$k_{2}[g/m^{2}/d^{0.5}] \times \sqrt{t}[d^{0.5}] \times 1[m^{2}] = L[m] \times 1[m^{2}] \times 4000[kg/m^{3}] \times 1000[g/kg]$$
$$\sqrt{t}[d^{0.5}] = 4 \times 10^{6} \left(\frac{L}{k_{2}}\right)$$
$$t[d] = 1.6 \times 10^{12} \left(\frac{L}{k_{2}}\right)^{2}$$
$$t[y] = \frac{1.6 \times 10^{12}}{365} \left(\frac{L}{k_{2}}\right)^{2} = 4.38 \times 10^{10} \left(\frac{L}{k_{2}}\right)^{2} \qquad (2.4.3 \cdot 3)$$

以上を表 2.5.4-1 にまとめる。

|--|

規格化浸出率 の時間依存性	評価式	注釈
時間に比例	$t[y] = 1.096 \times 10^4 \left(\frac{L}{k}\right)$	L は固化体*1の厚み*2 k は、NL(I)=kt+b と表したときの k、単 位は[g/m ² /d]
時間の平方根に比例	$t[y] = 4.38 \times 10^{10} \left(\frac{L}{k_2}\right)^2$	L は固化体の厚み*2 k ₂ は、NL(I)=k ₂ √t + b と表したときの k ₂ ,単位は[g/m ² /d ^{0.5}]

*1:固化体密度:4000kg/m³を仮定

*2:両面から放出するならば固化体の厚みの1/2、片面からならば固化体の厚みそのものである

c. 浸漬試験結果の解析

(a) 解析方法

次の4種類のデータ処理を行って規格化浸出率の時間依存性を求めた。

- ① 浸漬試験結果の最後の点につき、(規格化浸出率÷試験時間)を求めた。
- ② 後述するように、初期の開気孔の影響と考えられる急激なヨウ素の放出を除外した部分を解析する目的で、浸漬試験100日以降のデータのみを使い最小二乗法で規格化浸出率の時間変化関数を求めた。
- ③ 浸漬時間の進行とともに徐々に放出速度が低下する現象が全体的に見られたため、 時間の平方根に対する規格化浸出率の変化をプロットして最小二乗法で関数化した。

④ ③の解析方法を用いると一部のデータを除き、開気孔影響を考えずに全体データを一括して関数化できるようになったが、一部のデータでは影響があるため、②と同様に100日以降のデータを時間の平方根で整理して関数化した。

(3) 結果

1) 浸漬結果の解析結果と寿命予測

浸漬結果からヨウ素の規格化浸出量の時間変化を時間の関数でフィッティングし、(2)に 示した方法で寿命予測を行った結果を表 2.5.4-2 にまとめた。

規格化浸出率が時間に比例するとした①と②の計算(slope1および slope2) については、 数値がほとんど1以上であり、寿命は数百年から数千年程度と見積もられた。一方、③と④ の計算では pH11 や 12.5 の高 pH では数万年、低 pH、Ca 系や純水系等ではより長寿命であ った。

各種浸漬試験結果におけるヨウ素放出曲線は、時間に沿って飽和するカーブが得られるため、時間に比例するとの解析はあてはまらない。また、√t プロットは液入替え試験後やアルミナ添加固化体などにおいては、よく一致する傾向がみられる。これは、逆に他の固化体では初期挙動に開気孔影響が含まれていることになる。そこで、試験結果間の比較は、開気 孔影響を除いた後半部分でのフィッティング値がより適切と考えられる。よって、まとめ資料には、この値(Slope4をベースとした値)を示した。

	国化体			HS⁻濃度/	試験	$Slope1^{*1}$	Slope2	Slope3	Slope4	寿命 1	寿命 2	寿命 3	寿命 4
Run No.	固1比1 平	祚且为义。	рН	[mol•dm ⁻³]	期間 [d]	[g/n	n²/d]	[g/m ²	²/d ^{0.5}]		[y]		
5A-1	緻密化前	NaOH+アジチオン酸	10	3×10 ⁻³	552	2.717	0.146	48.702	5.579	5.2×10^{2}	9.8×10^{3}	3.1×10^{5}	2.4×10^{7}
5A-2	緻密化前	NaOH+3×10 ⁻³ M-Na ₂ S	11	3×10 ⁻³	552	9.964	5.025	224.7	177.6	1.4×10^{2}	2.8×10^{2}	1.5×10^{4}	2.3×10^{4}
$5A-2B^{*2}$	5A-2	NaOH+3×10 ⁻³ M-Na ₂ S	11	3×10 ⁻³	217	5.069	5.448	86.68	106.2	2.8×10^{2}	2.6×10^{2}	9.9×10^{4}	6.6×10^4
5A-3	緻密化前	Ca(OH)2+3×10 ⁻³ M-Na ₂ S	12.5	3×10 ⁻³	552	3.08	0.1792	38.14	6.667	4.6×10^{2}	8.0×10^{3}	5.1×10^{5}	1.7×10^{7}
5A-3B	5A-3	NaOH+3×10 ⁻³ M-Na ₂ S	12.5	3×10 ⁻³	217	5.53	6.319	95.24	193.1	2.6×10^{2}	2.3×10^{2}	8.2×10^{4}	2.0×10^{4}
7-1	緻密化前	$HCl + 3 \times 10^{-3}M$ -Na2S	8	3×10 ⁻³	473	4.228	0.3141	78.16	10.95	3.4×10^{2}	4.5×10^{3}	1.2×10^{5}	6.2×10^{6}
7-2	緻密化前	$HCl + 3 \times 10^{-3}M$ -Na2S	8	3×10 ⁻³	229	9.607	1.92	129.1	51.13	1.5×10^{2}	7.4×10^{2}	4.4×10^{4}	2.8×10^{5}
7-2B	7-2	$HCl + 3 \times 10^{-3} M$ -Na2S	8	3×10 ⁻³	217	5.53	1.387	6.142	37.44	2.6×10^{2}	1.0×10^{3}	2.0×10^{7}	5.3×10^{5}
7-2B2	7-2B	NaOH+3×10 ⁻³ M-Na ₂ S	12.5	3×10 ⁻³	523	8.222	6.777	232.5	232.9	1.7×10^{2}	2.1×10^{2}	1.4×10^{4}	1.4×10^{4}
7-3	緻密化前	NaOH+3×10 ⁻³ M-Na ₂ S	12.5	3×10 ⁻³	473	9.091	5.531	222.5	189	1.6×10^{2}	2.6×10^{2}	1.5×10^{4}	2.1×10^4
7-3B	7-3	$HCl + 3 \times 10^{-3} M \cdot Na_2 S$	8	3×10 ⁻³	523	4.398	2.273	96.36	77.82	3.2×10^{2}	6.3×10^{2}	8.0×10^{4}	1.2×10^{5}
8-1	緻密化	NaOH+3×10 ⁻³ M-Na ₂ S	12.5	3×10 ⁻³	523	6.501	5.883	158.2	200.2	2.2×10^{2}	2.4×10^{2}	3.0×10^{4}	1.8×10^{4}
8-2	緻密化	NaOH+3×10 ⁻³ M-Na ₂ S	12.5	3×10 ⁻³	523	7.839	6.565	183.2	224.1	1.8×10^{2}	2.2×10^{2}	2.2×10^{4}	1.5×10^{4}
9-1	90%混合	NaOH+3×10 ⁻³ M-Na ₂ S	12.5	3×10 ⁻³	398	5.528	3.866	117	120.9	2.6×10^{2}	3.7×10^{2}	5.4×10^{4}	5.1×10^{4}
9-2	90%混合	HCl +3×10 ⁻³ M-Na ₂ S	8	3×10 ⁻³	398	1.683	0.7953	33.36	25.2	8.5×10^{2}	1.8×10^{3}	6.7×10^{5}	1.2×10^{6}
9-3	緻密化	NaOH+3×10 ⁻³ M-Na ₂ S	12.5	3×10 ⁻³	398	8.794	5.876	182.7	181.3	1.6×10^{2}	2.4×10^{2}	2.2×10^{4}	2.3×10^{4}
10-1	50%	純水	8	0	91	0.03736	-	0.3525	-	3.8×10^4	-	6.0×10^{9}	-

表 2.5.4-2 解析結果まとめ

*1 slope1~slope4:本文中記載の①~④の方法で求めたヨウ素放出速度、寿命1~4:本文中の①~④の方法で計算した寿命

*2 末尾に B または B2 がついた Run は液を入れかえた後のデータ

2) 各種浸漬試験条件や固化体条件と寿命の関係

表 2.5.4-2 の結果を各種層別化して整理し、図を作成した。以下にその結果を示す。

a. 緻密化前固化体での pH と寿命の関係

緻密化前の固化体の浸漬試験 pH8, 11, 12.5 での寿命計算①~④の結果を、図 2.5.4-1 に 示す。pH 依存性が見られる。

図 2.5.4・2 は No.7・3B など、数か月の浸漬試験を行った後、一度、試験液を入れ変えて 浸漬試験を行ったものについて、寿命計算④をしたものである。より pH 依存性が明確に なった。



図 2.5.4-1 緻密化前固化体の浸漬試験に基づく寿命計算①~④



図 2.5.4-2 液入替え試験後の結果

b. 固化体性能の違い

前処理条件最適化後の緻密化固化体についての結果、さらにアルミナ添加(90%アルミ ナ混合固化体)固化体を比較したものを図 2.5.4-3 に示す。単なる緻密化では寿命延長効 果は少ないが、アルミナ混合固化体では寿命が半桁ほど長くなることが分かる。



図 2.5.4-3 緻密化前及び緻密化固化体、アルミナ混合固化体の比較 (pH12.5, [HS-]:3×10³)

c.アルミナ混合固化体

図 2.5.4-4 にアルミナ混合固化体において、pH8 と pH12.5 の比較をした結果と重ね合わせて示す。アルミナ混合固化体のほうが寿命は長い。



図 2.5.4-4 アルミナ混合固化体の寿命

d. アルミナ固化体の処分環境

図 2.5.4-5 に浸漬液の組成の影響をを示す。左から、高硫黄濃度で低pHの浸漬試験(緻密化前固化体)、中央の3点のうち、左から純水系(No.10-1)、アジチオン酸で硫黄濃度 調製して pH10 で試験したもの(No.5A-1)、高 HS⁻濃度下の Ca(OH)₂ で pH 調整したもの(No.5A-3)、一番右は高 HS⁻濃度かつ高 pH 条件(No.7-3)での試験結果である。

 HS^- 濃度が低いもの(No.10-1)では極端に寿命が長い。アジチオン酸系(No.5A-1) は硫黄の一部のみが HS^- の形態であるため長寿命になったと考えられる。 $Ca(OH)_2$ で pH 調整したものは高 HS[−]濃度にも関わらず、初期こそヨウ素が放出されるものの、その後 は少ない。セメント系での高 pH の場合 (No.5A-3)、固化体表面にハイドロガーネットな どの析出層ができ、長寿命になる可能性を示している(この固化体を NaOH 環境に再浸 漬する (No.5A-3B) とヨウ素放出速度が速くなる。ただし、析出層の検出はできていな い)。



図 2.5.4-5 長寿命を示す浸漬条件(左端と右端は高 HS-濃度の試験)

e. 処分環境における影響

表 2.5.4・2 中の No.10・1 の結果において、HS⁻が存在しない場合、固化体の寿命は極端 に長い。これは、還元環境であっても HS⁻が存在しない場合には AgI はほとんど溶解し ないためである。つまり、HS⁻存在下でのヨウ素放出は HS⁻が AgI と反応して、I⁻が放 出される反応が基本となる。

 $AgI + (1/2) HS^{-} = (1/2)Ag_2S + I^{-} + (1/2)H^{+}$ (2.4.3-4)

この反応式から、AgIからのヨウ素の放出は HS⁻の供給が律速していると考えることができる。つまり、低 HS⁻濃度で高 pH 環境のような場合には、マトリクスが溶けて AgIが溶液に接触しても、AgIと反応できる HS⁻が少なければ、AgI は固体のまま存在して、ヨウ素は放出されないことになる。

そこで、地下水中の HS⁻濃度、地下水の流速を仮定して、固化体中に存在する AgI を すべて放出させるために必要な HS⁻が、固化体領域に供給されるためにはどの程度の期 間を要するか、という観点から寿命を試算した。

- ・① 固化体サイズとして、40dm³の容器を収縮率 65%で HIP すると、14dm³で密度
 4.0g/cm³の固化体ができる。ヨウ素含有率を 10wt%とすると、44 モルのヨウ素が
 存在する。もし、90%アルミナ混合固化体の場合は 4.4 モルである。
- ② 反応式から、ヨウ素放出に対して 1/2 当量の HS⁻が必要となる。したがって、

100% 廃銀吸着材の固化体で 22 モル、90% アルミナ混合固化体で 2.2 モルの HS⁻が 必要となる。

- ③ 地下水流速 10⁻¹⁰ m/s、固化体の断面積を 5.3×10⁻² m²とする(14dm³ 体積を持ち、 L/D=1の円筒形と仮定すると、 φ 0.26m×L0.26m となるので、断面積 5.3×10⁻² m² となる。ただし、この固化体が地下水流面に対して、すべて垂直平面状にある。す なわち、個々の固化体に新しい地下水が接触している状態と仮定)
- ④ 次のバランス式から寿命を計算する。
 必要硫黄供給量=地下水中硫黄濃度×必要地下水量
 ・・・(2.4.3-5)
 必要地下水量=地下水流速×固化体断面積×必要期間
 ・・・(2.4.3-6)
- ここで、

必要硫黄供給量は、②から、22 モルまたは 2.2 モル
地下水中硫黄濃度はパラメータとして、10⁻²~×10⁻⁷ mol·dm⁻³の間で設定
必要地下水量は、(2.4.4-5) 式のバランスから求めることができる
地下水流速は、10⁻¹⁰ m/s とすると、年間 3.2×10⁻³ m/y となる
固化体断面積は、5.3×10⁻² m²を用いる
固化体が地下水流面に対して、すべて垂直平面状にあると仮定
必要期間は上記の数値を入れて(2.4.4-6) 式から求める。

結果を表 2.5.4·3 に示す。この計算は固化体の緻密性を無視した計算であり、アルミナ 混合固化体では固化体一体あたりの AgI 量が少なくなるため、寿命が短く計算される。ま た、AgI 溶解速度は HS⁻濃度に比例することが実験的に分かっているが、ここではすべて 瞬時溶解を仮定した。いずれにしても、 10^{-5} mol·dm⁻³程度であれば、AgI を全量放出させ る HS⁻が供給されるには、100 万年以上を要した。

地下水中 HS-濃度	必要地下水量	必要期間 / y				
/ mol·dm ⁻³ (mol·m ⁻³)	/ m ³	0%アルミナ混合固化体	90%アルミナ混合固化体			
1×10^{-2} (10)	$2.2\! imes\!10^{0}$	1.3×104 (1.3万年)	$1.3 imes10^3$			
1×10^{-3} (1.0)	$2.2\! imes\!10^1$	1.3×10 ⁵ (13万年)	$1.3\! imes\!10^4$			
$1 \times 10^{-5} (1 \times 10^{-2})$	$2.2\! imes\!10^3$	1.3×107 (1300 万年)	$1.3\! imes\!10^6$			
1×10^{-7} (1 × 10 ⁻⁴)	$2.2\! imes\!10^5$	1.3×10 ⁹ (1.3億年)	$1.3 imes 10^{8}$			

表 2.5.4-3 AgI の溶解に必要な HS⁻供給量から見積もった固化体寿命

f. 浸漬試験データ

図 2.5.4-6 から、寿命評価に用いた固化体の各浸漬試験の結果について、Al(左図)、ヨ ウ素(右図)の規格化浸出率の時間変化を直線則で表した結果と放物線則(√t に対する プロット)で表した結果を示す。 (4) まとめ

アルミナ固化体からのヨウ素放出モデルとして、マトリクス中に過飽和に存在する AgI がマ トリクス中を拡散してくるモデルの適用可能性について検討した。既往のモデルとして、薬剤 マトリクス中からの薬剤の放出挙動を理論的に検討した Higuchi の式で考えられている前提条 件をアルミナ固化体もほぼ満足していた。また、固化体中で溶解したヨウ素が空隙を拡散する モデルで物質移行計算プログラムにより計算したところ、固化体の分析結果や浸漬結果で見ら れる挙動を示すこと、ヨウ素放出量が時間の平方根に比例する結果を得た。

上記結果をもとに、各種条件で取得した浸漬試験データのヨウ素放出の時間変化を時間の平 方根で整理して解析したところ、ほとんどの試験が時間の平方根と良い相関関係を示した。

この方法で、実サイズの固化体を想定した寿命評価を行った結果、最も厳しい条件(NaOH、 pH12.5、[HS⁻]=3×10⁻³ mol・dm⁻³)では、固化体からヨウ素の放出は数万年であった。同 じ HS⁻濃度でも、pH8以下では 10 万年、Ca 系で pH 調整したものでは 1 億年、HS⁻濃度が ほぼゼロでは 10 億年以上と推定された。

今後、浸漬試験後の固化体内部構造の分析データ等を増やすとともに、理論的な挙動と分析 結果との整合性を確認して、ヨウ素放出モデルを確立する。
直線則







図 2.5.4-6 アルミとヨウ素の規格化浸出率の図 (No.7-3)



図 2.5.4-7 アルミとヨウ素の規格化浸出率の図 (No.5A-3)

直線則







図 2.5.4-8 アルミとヨウ素の規格化浸出率 (No.7-1)

直線則







図 2.5.4-9 アルミとヨウ素の規格化浸出率 (No.8-1)









図 2.5.4-10 アルミとヨウ素の規格化浸出率 (No.9-1)

直線則







図 2.5.4-11 アルミとヨウ素の規格化浸出率 (No.9-1)

直線則



図 2.5.4-12 アルミとヨウ素の規格化浸出率 (No.10-1)

2.6 まとめ

アルミナ固化体の内部構造を SEM および 3D-SEM により解析した。また、アルミナ混合率の異なる固化体の浸漬試験の結果をあわせて、以下のことがわかった。

- 高 HS⁻濃度においては、AgI が HS⁻と反応して新たな空隙となるため、実際の空隙と AgI から成る疑似空隙として捉えるべきである。100%廃銀吸着材では、廃銀吸着材由来の AgI の割合が高い(重量で約 20%)。このため、空隙率を 15%程度から 5%以下に緻密化した固 化体であっても、ヨウ素の放出挙動に差は見られなかった。
- 90%アルミナ混合固化体では、3D-SEM で解析した領域(25µm³)において、空隙と AgI との連結が短く、25µm以上の連結が見られなかった。アルミナ混合によって AgI が孤立化 し、ヨウ素の放出が抑制できた。
- アルミナ混合率が99%と90%であっても、浸漬試験結果がほぼ同様であるため、90%以上のアルミナ混合率であれば十分であった。
- 処分環境に近い、低 HS⁻濃度、純水、降水系地下水、ベントナイト平衡水の条件下では、 固化体からのヨウ素放出速度は非常に遅かった。
- 高HS⁻濃度であっても、Ca(OH)₂で pH12.5 に調整した条件では、ヨウ素の放出が抑制される。このためセメント環境下では、アルミナ固化体は高HS⁻濃度でも有効な固化体と考えられた。
- 浸漬試験の結果の解析やシミュレーションの結果から、ヨウ素の放出挙動は放物線則で整理 でき、理論的根拠として Higuchi の式に代表される拡散のモデルが適用できる可能性がある。

今後の課題としては、以下のものが挙げられる。

- アルミナ混合率 90%以下での閉じこめ性の確認が必要であった。
- アルミナ添加効果が AgI の閉じこめ性を高めていることに関して、マトリクス溶解速度の低下や空隙の連続性の変化などによって、説明するデータや理論的考察を進める必要がある。
- 低 HS⁻濃度環境下での試験を進め、ヨウ素放出速度を把握し、長期的な挙動の時間依存性 を明らかにする必要がある。
- 高 HS⁻濃度における Ca(OH)₂ 共存下での浸漬試験を進め、従来の試験との比較をしながら、 ヨウ素放出抑制について示す。高 HS⁻濃度環境下に適用可能な処分場条件を明らかにする。
- HS⁻濃度、pH あるいは共存元素との関係で、アルミナ固化体の適用範囲を明らかにする。

参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構・電気事業連合会:「TRU」廃棄物処分技術検討書, JNC-TY1400 2005-013, FEPC TRU TR2-2005-2, 2005
- [2] (財)原子力環境整備促進・資金管理センター,「平成 17 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物 関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書」, 平成 18 年 3 月
- [3] 西村ら,特許第3720620号「廃棄物固化体及びその製造方法」,株式会社神戸製鋼所
- [4] (財)原子力環境整備促進・資金管理センター,「平成23年度地層処分技術調査等事業TRU廃 棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発報告書(第1分冊)ヨウ素固定化処 理技術開発」,平成24年3月
- [5] (財)原子力環境整備促進・資金管理センター,「平成 22 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書(第1分冊)ヨウ素固定化 処理技術開発」, 平成 23 年 3 月
- [6] (財)原子力環境整備促進・資金管理センター,「平成 20 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書(第1分冊)ヨウ素固定化 処理技術調査」, 平成 21 年 3 月
- [7] (財)原子力環境整備促進・資金管理センター,「平成 21 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書(第1分冊)ヨウ素固定化 処理技術調査」,平成 22 年 3 月
- [8] (財)原子力環境整備促進・資金管理センター,「平成 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
- [9] (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
- [10](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
- [11](財)原子力環境整備促進・資金管理センター,「平成 26 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 27 年 3 月
- [12] Siepmann, J. and Pappas, N. A.: Higuchi equation: Derivation, applications, use and misuse, International Journal of Pharmaceutics 418(2011)6-12.
- [13] Higuchi, T.: Rate of release of medicaments from ointment bases containing drugs in suspensions, Journal of pharmaceutical Science, 50(1961), 874-875
- [14] ダイオネクスアプリケーションノート 「ヨウ化物イオンの高感度分析法」、AR029MS-0087、2000.

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 BiPbO₂NO₃ (BPN)を使用して BiPbO₂I (BPI) に転換し、これ を PbO-B₂O₃-ZnO ガラスフリットと混合させ、低温にてガラス溶融固化する固定化技術である。 本技術の特徴は、ガラス溶融温度が 540℃と比較的低温であることから、溶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 ー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、ガラス溶解に関する知見を得るためには、 BPI ガラス固化体の化学構造に関する分析と微視的構造の検討が必要となる。

これまでその化学構造について、XRD, NMR, XPS, XAFS や中性子回折などの複数の分析に 基づき、鉛、ヨウ素及びホウ素等に関する情報を取得した。これらを拘束条件としてリバースモ ンテカルロ法によって、基礎的な 3 次元構造モデルを構築しつつある。この情報に基づき、BPI ガラス固化体溶出モデルの初期配置を作成し、長期浸漬試験におおよそ従うことを確認している。

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。ヨウ素の放出挙動は、海水系地下水やベントナイ ト平衡水では調和溶解、Ca(OH)2 溶液や Na2SO4 溶液では非調和溶解となることを確認し、それ ぞれの浸漬試験で形成された変質層の EPMA 分析で確認された変質層中の元素分布結果と整合 的な概念モデルを構築してきた。このヨウ素の溶出速度を定量的に評価するためのモデル化の検 討を継続しており、変質層の形成過程をモンテカルロシミュレーションによって微視的にモデル 化して、その適用可能性を確認した。

平成 27 年度は、平成 26 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

3-1

BPI ガラス固化技術は、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 BiPbO₂NO₃ [14],[15],[16],[17](以 下、「BPN」という)に吸着させた後、ガラスフリットと混合して低温ガラス固化(溶融温度: 540℃)する技術である。BPI ガラス固化プロセスの概要は、図 3.2.1-1 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℃, 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)で生成される。

さらに BPN を NaI 溶液に添加し、pH 調整して 90℃で 24h 加熱すれば、BiPbO₂I (以下、 「BPI」という) が反応式(3.2.1-2)のように合成できる。

$$\begin{split} & Bi_2O_3 + PbO + Bi (NO_3)_3 \cdot 5H_2O \to 3BiPbO_2NO_3 \cdot 5H_2O \qquad (3.2.1\text{-}1) \\ & BiPbO_2NO_3 + I^- \to BiPbO_2I + NO_3^- \qquad (3.2.1\text{-}2) \end{split}$$

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; BiPbO₂Cl)等と結晶構造が類似しており、化学的に安定している。



図 3.2.1-2 BiPbO₂I (BPI) の結晶構造

上記反応式(3.2.1-1)および式(3.2.1-2)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。

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、融点が低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[1]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

-			
組成	PbO	B_2O_3	ZnO
mol%	65	30	5
wt%	85.2	12.4	2.4

表 3.2.1-1 BPI ガラスフリットの化学組成

表 3.2.1-2 BPI ガラス固化体の化学組成

組成	Ι	В	Pb	Zn	Bi	0
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では固化体の溶解速度が遅く、閉じ込め性がより一層 発揮されることや、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。

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

表 3.2.1-3 BPI ガラス固化体の仕様及び数量

*1 ヨウ素量=I-129 放射能量(5.1×10¹³Bq)×比放射能(1.53×10⁷g/Bq)



図 3.2.1-4 BPI ガラス固化体の概念

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	小型物性試驗機, 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)

表 3.2.1-4 BPI ガラス固化体の物理・化学的特性

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 X 線回折 (X-ray diffraction; XRD)、核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance; NMR)、X 線光電子分 光(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)、X線吸収微細構造分光法(X ray Absorption Fine Structure Spectroscopy; 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)法により提示した。平成 25 年度は、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(Density Functional Theory; 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 6PbO-5B2O3 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とから、原子間ポテンシャル有効性が確認できた。 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、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。

(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

平成 27 年度は、動径分布解析から Bi 系ガラスの短範囲構造に関する理解を深め、SPring-8 放射光実験による構造情報を合わせて利用することにより、逆モンテカルロ法計算による 3 次 元構造モデルの構築を進める。

(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、2 成分ガラスの微視的構造再現に必要となる B-O 及び Pb-O 原子間ポテンシャルの構築を達成し、平成 26 年度は 3 成分ガラスで追加される Zn-O 原子間ポテンシャル及

び BPI ガラス固化体で追加される Bi-O と Pb-I 原子間ポテンシャルの構築を試みた。

Zn-O 原子間ポテンシャルによる ZnO 結晶の再現性は概ね良好であったのに対し、Bi-O と Pb-I 原子間ポテンシャルについては、複数の結晶構造の再現性に改善の余地があることから、 平成 27 年度前半は、主としてこれらの改善に取り組む。後半において、3 成分ガラスフリット 及び BPI ガラス固化体を対象とした RMC モデルのエネルギー観点からの構造を修正し、構造 モデルの精密化を図る。

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着手している。

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(水白鉛鉱) (hydrocerussite; Pb₃(CO₃)₂(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、 NaPb₂(CO₃)₂(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鉛丹(Pb₃O₄)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、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(白鉛鉱)

(cerussite; 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。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 の化学種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1×10⁵ M) では、ハイドロ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。

(1) 地球化学計算に基づく試験条件の検討

平成27年度は、BPIガラス固化体が地層処分環境下に置かれた状態で想定される地下水性状(降水系地下水,海水系地下水)及び人工バリア構成等を考慮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、水溶液条件下のPbの化学種及び鉱物の析出可能性について解析する。

(2) 多様な環境条件における浸漬試験

1)地球化学計算に基づき検討した試験条件による浸漬試験
 上記の解析結果に基づき、浸漬試験条件及び試験方法を策定し、地下水中に含まれるイオン種が BPI ガラスの溶解速度に与える影響確認試験を実施することとする。

2) HS⁻の影響確認試験

平成 26 年度に、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-の影響確認試験を実施した。その際 HS 濃度を 0.5mM としたが、第 2 次とりまとめにおける形態評価のために設定されたモデル地下水の組成によると、海水中での HS 濃度は、28mM に設定されている。そこで、模擬海水中で HS 濃度を 30mM に高めた条件で、HS の影響確認試験を実施する。

3) 降水系地下水浸漬試験

これまでの多様な環境条件における浸漬試験の結果、pH=9の Ca(OH)₂ 溶液中では、ホウ 素とヨウ素は調和溶解しないが、ベントナイト平衡水中には、pH=9の Ca(OH)₂溶液中とほ ぼ同じ量の Ca が溶存しているにもかかわらず、ホウ素とヨウ素は調和的に溶解していた。 共存イオンが存在しないため、pH=9の Ca(OH)₂溶液のイオン強度は、約 1.6×10⁻⁴M と低 い。純水中では、ホウ素とヨウ素は調和的に溶解しないことから、イオン強度の低いこと が、ホウ素とヨウ素の溶解特性に影響を及ぼす可能性があると考えられる。一方、第 2 次と りまとめにおける形態評価のために設定された降水系高 pH モデル地下水のイオン強度は 0.04M であることから、より実環境に即した降水系地下水における浸漬挙動を把握する。な お、降水系地下水の組成は、第 2 次とりまとめのモデル降水系地下水組成[23]に基づき、 3.55mM NaHCO₃+0.11mM CaSO₄ とした。 (3) 変質層の固相分析

BPI ガラスの変質層の役割を明確にし、ホウ素、ヨウ素及び鉛の浸出メカニズムを観察する ために、変質層を二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS)を適 用し、ホウ素、ヨウ素及び鉛等のプロファイルを観察し、拡散律速か表面反応律速のいずれで あるかを確認することを試みる。

また、変質層と健全層の界面近傍を観察し、健全層から変質層への変遷過程を詳細に観察す ることを試みる。

(4) 2.5L サイズの BPI ガラス固化体の製作及び物性確認

平成 25 年度にガラスフリット原料鉛として、工業的に汎用性の高い鉛丹(Pb₃O₄)を用いて 20mL サイズの BPI ガラス固化体を作製し、評価した結果、PbO を原料鉛とした従来の固化体 と特性やヨウ素浸出率はほぼ同等と考えられた。そこで、平成 27 年度は実用化に向けた検討と して、この鉛丹を用いた 2.5L サイズの BPI ガラス固化体を製作し、固化体の物性を確認する とともに、浸漬試験を開始する。

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 ガラス固化体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、モンテカルロ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 年度は、モンテカルロシミュレーションを高度化するため、RMC 法などの構造解析 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、モンテカルロシミュレーションを高度化するため、RMC法による構造解析 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1×10⁶ 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。また、非常に単純 なモデルではあるが、反応移動連続体モデルを作成し、長期浸漬試験結果の変質層の厚みの変化 の再現を試みた。

平成 27 年度は、RMC 法による構造解析、浸漬試験及び変質層の観察・分析結果及び地球化 学計算による知見等の最新の結果をシミュレーションに取り入れ、主要な解析パラメータ及びモ デルを検討する。また、これらの知見及びシミュレーション結果に基づき、反応移動連続体モデ ルの考え方を整理し、検討を進める。 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

平成26年度において、Bi系ガラスの大強度陽子加速器施設J-PARC(Japan Proton Accelerator Research Complex)を利用した中性子実験結果の解析から中性子構造因子を導出した。平成27 年度は、これらの動径分布解析からBi系ガラスの短範囲構造に関する理解を深め、SPring-8 放射光実験による構造情報を合わせて利用することにより、RMC 法による3 次元構造モデルの構築を目指した。

中性子実験では、Bi₂O₃-ZnO-B₂O₃系ガラス5試料(50Bi₂O₃-50B₂O₃、20Bi₂O₃-10ZnO-70B₂O₃、 60Bi₂O₃-10ZnO-30B₂O₃、20Bi₂O₃-50ZnO-30B₂O₃、50ZnO-50B₂O₃)を測定対象としたが、今回 は組成が単純な2成分系50Bi₂O₃-50B₂O₃、50ZnO-50B₂O₃ガラスに対して重点的に構造解析お よび構造モデル構築を試みた結果を報告する。

放射光および中性子実験から得られた構造因子 S(Q)と全相関関数 T(r)を図 3.4.1-1 と図 3.4.1-2 にそれぞれ示す。これらの図は、中性子実験から良好な回折データが得られていることを 示し、これまでに実施解析した放射光実験による結果と概ね整合するものであった。以下に、構造因子 S(Q)と全相関関数 T(r)から示される事項をあげる。

- ① 全相関関数は、X線構造因子から得られるものと比較して、中性子実験ではより実空間分解能が向上している。これは、中性子構造因子が高波数領域まで(本測定実験では40Å⁻¹までのデータを採用した)測定可能であることによる。
- ② X 線全相関関数はより重元素、中性子全相関関数はより軽元素の相関を反映している。これは、X線が全電子数(原子番号)に比例した散乱因子によるのに対し、中性子の散乱長は原子場号との相関性がないことによる。したがって、重元素と軽元素の双方を含むガラスの構造解析では、放射光実験と中性子実験により相補的な構造情報が得られることが期待できる。
- ③ 双方の2成分系ガラスにおけるX線および中性子全相関関数の相関ピークの出現の有無から 判断して、ガラス構造中の短範囲秩序に見られる各原子相関の距離は、B-O: 1.4 Å、Zn-O: 2.0 Å、Bi-O: 2.2 Å、O-O: 2.4 Å、B-B: 2.9 Å、Zn-Zn: 3.3 Å、Bi-Bi: 3.8 Å等のように帰属するこ とができる。

(a) 50Bi₂O₃-50B₂O₃ガラス

(b) 50ZnO-50B₂O₃ガラス



図 3.4.1-1 放射光と中性子実験から得られた X 線構造因子 S(Q)および中性子構造因子 (曲線の重なりを避けるため中性子構造因子を+1シフトして表示)

(a) 50Bi₂O₃-50B₂O₃ガラス

(b) 50ZnO-50B₂O₃ガラス



図 3.4.1-2 各構造因子から導出した全相関関数 T(r) (曲線の重なりを避けるため X 線全相関関数を+5シフトして表示)

図 3.4.1-1 に示した X 線構造因子および中性子構造因子の各実測曲線を主要な拘束条件とし、 RMC 法計算による 3 次元構造モデル構築を試行した。現時点では、50Bi₂O₃-50B₂O₃ ガラスの構 造モデルから算出される各構造因子は図 3.4.1-3 に示した再現性であり、本年度の取り組みにお いて、X 線構造因子に加えて中性子構造因子を拘束条件に追加することの有意性があると考えら れる。

しかし、低波数領域を含めて再現性が良好とはいえない。X線構造因子に見られる Q=0.6Å⁻¹の 小さいピークは、50Bi₂O₃·50B₂O₃ガラスにおける何らかの電子密度(重元素と軽元素)の不均一 な分布を反映するものと考えており、RMC法による構造モデルにおいても Bi の不均一構造が再 現されている。一方で、中性子構造因子でのこの領域に目立った構造的特徴は見られていない。 Bi および B-O 網目の不均一な分布を含めたガラス構造モデルを構築するために、適切な配位拘 束等を追加して適用することにより更なる修正と最適化が必要であると考えられる。



図 3.4.1-3 RMC 法による 3 次元構造モデル化における各構造因子の再現性
 (赤点:実測曲線,青線:構造モデルの計算値)

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、2 成分ガラスの微視的構造再現に必要となる B-O および Pb-O 原子間ポテン シャルの構築を達成した。平成 26 年度は、3 成分ガラスで追加される Zn-O 原子間ポテンシャル、 さらに BPI ガラス固化体で追加される Bi-O および Pb-I 原子間ポテンシャルの構築を試みた。 Zn-O 原子間ポテンシャルによる ZnO 結晶の再現性は概ね良好であったが、Bi-O と Pb-I 原子間 ポテンシャルについては、その再現性に改善の余地があることから、平成 27 年度はこれらの改善 を目的として、最適な原子間ポテンシャルモデルの検討およびパラメータの最適化に取り組んだ。

Bi-O 原子間ポテンシャルの構築においては、エネルギー計算の対象としてα-Bi₂O₃結晶を選択 し、密度汎関数法 (DFT) 計算を行い、変形に伴うエネルギー変化を評価した。α-Bi₂O₃結晶は、 前年度までの取り組みで対象としたβ-Bi₂O₃結晶と比較して対称性が低く、Bi が多様な配位形態 をとると考えられるガラス構造中の BiOx 多面体のエネルギー計算の対象として適切であると判 断した。

α-Bi₂O₃結晶の変形に伴うエネルギー変化を図 3.4.2-1 に示す。DFT 計算に基づく全エネルギ ー曲線(黒点)はBi-Oの伸縮に対応する変形に伴い、下に凸の曲線となる。このエネルギー曲線 が再現可能となるように Buckingham 型の原子間ポテンシャル[33]における各パラメータ(*q*_i, *A*_{ij}, ρ_{ij}, *c*_{ij})の最適化を行い、表 3.4.2-1 に示したポテンシャルパラメータの最適値を得た。ここ で、Bi-O に関してはシェルモデルを適用する必要がないことを確認した。得られた原子間ポテン シャルを使用することにより、α-Bi₂O₃ 結晶については構造再現が可能であると考えられるが、 B₂O₃ および PbO を主成分とする BPI ガラス固化体中の Bi 成分への適用について検討する必要 がある。



図 3.4.2-1 α-Bi₂O₃結晶の変形に伴うエネルギー変化の再現 (黒点:DFT 計算によるエネルギー値,実線:ポテンシャルモデル式によるエネルギー値)

ion (<i>i</i>)	$q_{ m i}$			
Bi core	1.701			
O core	-1.134			
ionic pair (<i>i-j</i>)		A_{ij} (eV)	ρ _{<i>ij</i>} (Å)	$c_{ij}({ m eV}/{ m \AA^6})$
O core	O core	4819.6139	0.288859	200.67653
O core	Bi core	40636.195	0.198043	0.0001791
Bi core	Bi core	11632.518	0.325628	0.0001170

表 3.4.2-1 Bi-O 原子間ポテンシャルの最適化の例

Pb-I 原子間ポテンシャルの構築に関して、PbI2結晶を対象とした同様の計算と原子間ポテンシャルパラメータの導出についても取り組みとしたが、Pb および I に対するシェルモデルの適用の 有無に関係なく、現時点で結晶構造の再現に有効と判断されるポテンシャルモデルは得られていない。

BPI ガラス固化体の微視的構造再現を目的と考えると、PbI2結晶の構造および I の配位状態が 原子間ポテンシャルの導出に適していない可能性もあり、より適切な対象の選択や手法について 検討が必要である。特に、クーロン相互作用を表す電荷パラメータの決定方法として、Allred-Rochowの電気陰性度[34]を指標としたイオン結合性を採用しているが、酸化物ガラス中に置換し て存在するヨウ素イオンの電子状態や有効電荷の決定方法について再考する余地がある。

BPI ガラス固化体の溶出挙動に関するモンテカルロ法によるシミュレーションモデルにおいて、 BPI 固化体を構成する主要な成分の結合エネルギーを表すパラメータを使用している。上記の検 討を進めることにより、原子間ポテンシャルによる結合エネルギーに関する評価が可能になるこ とから、この結果と BPI ガラス固化体の溶出シミュレーションで使用しているパラメータを比較 することにより、結合エネルギーパラメータの妥当性を検証することができれば、より長期にわ たる溶出挙動の予測と信頼性向上に資することができると考えられる。 3.5 BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の解明

3.5.1 多様な環境条件における浸漬試験

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

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

			-		-	
封殿久伊	闫津汯の孫粨	淡海冲中	雰囲気		一次一次	SA/V
	夜 俱 攸 の 裡 類	俗攸性扒	大気	低酸素	退兀剤	(cm ⁻¹)
	$Ca(OH)_2$	pH9, (pH11)	0	0	電解鉄	0.1
		$0.0055, \ 0.055 M$	—	0	電解鉄	0.1
	NaCI溶液	$0.55 \mathrm{M}$	0	\bigcirc	電解鉄	0.1
	古 弦 治 水	m NaCl0.55M+			またフムト	0.1
	快艇御小	$NaHCO_3 0.05M$	_	0	电胜妖	0.1
次流行来	Na ₂ SO ₄ 溶液	0.0001, 0.001, 0.01M	—	0	電解鉄	0.1
俗攸性親	ベントナイト 平衡水	クニゲル V1/イオン交換水=	\cap		電磁性	0.1
		1/50 (g/ ml)	0		电件妖	0.1
		OPC セメント/			電磁分件	0.1
	ベントナイト	クニゲル V1 平衡水		0	电胜妖	0.1
	- ビアント - 平衡水	HFSC セメント/		\bigcirc	電磁磁	0.1
		クニゲル V1 平衡水		0	电件政	0.1
田海山	ベントナイト	クニゲル V1/イオン交換水=			電磁磁	$0.17\sim$
回似儿	平衡水	1/50 (g/ ml)	_	U	电件欧	9.0

表 3.5.1-1 多様な環境条件における浸漬試験一覧

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(水白鉛鉱)

(hydrocerussite; Pb₃(CO₃)₂(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、 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。

平成 26 年度からは、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 中の炭酸イオンおよび HS-の BPI ガラス固化体の溶解挙動および変質層の形成に及ぼす影響を明 にしつつあり、炭酸イオン濃度の上昇に伴いホウ素とヨウ素の浸出率が上昇し、ハイドロセルサ イト等の変質層の主要構成物質を特定できた。この構成物質は、地球化学計算コードを使用した シミュレーションと整合的であった。

平成 27 年度は、より多様な地下水組成の影響について検討するため、BPI ガラス固化体が地層 処分環境下に置かれた状態で想定される地下水性状(降水系地下水、海水系地下水)および人工 バリア構成等を考慮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、水溶液条件下 の Pb の化学種および鉱物の析出可能性について解析評価する。この結果に基づき、浸漬試験条 件および試験方法を策定し、地下水中に含まれるイオン種が BPI ガラスの溶解速度や変質層の形 成に与える影響確認試験を開始する。また、変質層のバリア機能や役割を明確にするため、変質 層の元素分布の分析を行い、ガラス溶解の律速過程について検討する。その際、変質層と健全層 の界面近傍について詳細に観察する。

また、平成25年度にガラスフリット原料鉛として、工業的に汎用性の高い鉛丹(Pb₃O₄)を用いて20mLサイズのBPIガラス固化体を作製し、評価を行ってきた。その結果、PbOを原料鉛とした従来の固化体と、特性やヨウ素浸出率はほぼ同等と考えられた。そこで、平成27年度は実用化に向けた検討として、この鉛丹を用いた2.5LサイズのBPIガラス固化体を製作する。

(1) 炭酸イオン濃度依存性確認試験

平成 25 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。本年度は、600 日と 800 日の浸漬デー タを取得した。

a. 試験条件

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

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		 ベントナイト平衡水+NaHCO₃ 0.01M 添加 ベントナイト平衡水+NaHCO₃ 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))		

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

*: 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。

- b. 浸漬手順
 - (a) ベントナイト平衡水の調製

ベントナイト平衡水は、以下の手順でクニゲル V1 とイオン交換水を 1:50 の比率で混合して調製した。

- ①グローブボックス(GB)にイオン交換水とクニゲル V1 を入れ、GB 内でイオン交換 水を 12 時間以上 Ar バブリングする。
- ②GB 内でクニゲル V1 とイオン交換水を 1:50(具体的にはクニゲル V1 の 80g とイオン交換水の 4 L)で混合し、密封してポリ容器を GB から出す。
- ③ポリ容器を1ヶ月間振とうする。
- ④振とう後、容器を大気下で開封し、高速遠心分離機で固液分離し、液相を 0.45 µ mフ ィルターを用いてろ過し、ろ液を回収する。
- ⑤ろ液をGBに入れ、電解鉄を添加するとともに、Arバブリングを行う。
- ⑥Eh および pH を経時測定し、Eh が一定(-200mV 以下)となった後の溶液をベント ナイト平衡水とする。
- ⑦分析用の溶液を小分けして GB から取り出し、ICP-AES、イオンクロマトおよび TOC 計で組成を分析する。
- (b) NaHCO₃の添加

前項に記載した手順に従い調製したベントナイト平衡水に炭酸濃度をそれぞれ、 0.01M または 0.1M になるように NaHCO3 を溶解した。NaHCO3 を添加したベントナ イト平衡水の組成分析結果を表 3.5.1-3 に示す。

表 3.5.1-3 NaHCO3を添加したベントナイト平衡水の組成分析結果

注述法	Na	Κ	Ca	Si	Al	Mg	IC	Cl-	$SO_{4^{2}}$	pН
反俱攸	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	-
ベントナイト平衡水 +NaHCO ₃ 0.01M	293	10.4	1.13	8.38	2.97	0.63	168.6	10.6	74.9	9.0
ベントナイト平衡水 +NaHCO ₃ 0.1M	2,093	17.9	1.49	14.3	4.84	0.98	555.6	13.0	71.6	8.3

(c) 浸漬試験

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。
- ③BPI ガラス固化体を秤量し、所定の液固比となる浸漬液量を算出した。
- 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。

規格化浸出量Q(g/m²)および規格化浸出率R(g/m²/d)は、次式により算出した。

 $Q = (A_t / A_0 \times W_0) / S$

R = Q/d

At:t日後の元素浸出量(g), Ao:初期元素含有量(g)

W₀:試料初期重量(g),S:試料表面積(m²),d:浸漬日数(日)

c. 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 800 日までの規格化浸出量及び浸出率 の結果を表 3.5.1-4 と表 3.5.1-5 に示す。また、NaHCO₃ 0.01M を添加したベントナイト 平衡水中とベントナイト平衡水中での規格化浸出量の経時変化の比較を図 3.5.1-1 に、規 格化浸出率の経時変化を図 3.5.1-2 に示す。NaHCO₃ 0.1M を添加したベントナイト平衡 水中と模擬海水(0.55M NaCl+0.05M NaHCO₃)中での規格化浸出量の経時変化の比較 を図 3.5.1-3 に、規格化浸出率の経時変化を図 3.5.1-4 に示す。0.01M の NaHCO₃ 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 NaHCO₃ を添加すると、0.05M の NaHCO₃ 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。 0.01M NaHCO₃ を添加したベントナイト平衡水中の IC の経時変化を図 3.5.1-5 に、 0.1M NaHCO₃ を添加したベントナイト平衡水中の IC の経時変化を図 3.5.1-6 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。

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 格化浸出量の結果を図 3.5.1-7 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。

pH の経時変化は図 3.5.1-8 に示すとおりであり、0.01M NaHCO₃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、0.1MNaHCO₃を添加した場合では、 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。また、いずれの浸漬液中におい ても、Eh は-200mV 以下で還元雰囲気を保持していた。

初期炭酸イオン濃度とホウ素浸出量の関係を図 3.5.1-9 に、ヨウ素浸出量の関係を図 3.5.1-10 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。

ホウケイ酸ガラスにおいては、ケイ素の見掛けの飽和条件においてもガラス固化体から のホウ素やナトリウムの浸出が継続し、可溶性元素の浸出速度は時間とともに減少するこ とが知られており、いくつかの試験では、これら元素の浸出量が時間(t)の平方根 (√t) に 比例して増加することが報告されている。このことから、ホウ素等の浸出速度が物質の拡 散によって支配されている可能性についても言及されている。BPI ガラスにおいても、100 日~800日までデータについて、ホウ素やヨウ素の規格化浸出量が、√tの一次関数で表さ れると仮定した場合、以下のように表されるので、ベントナイト平衡水及び炭酸塩を添加 したベントナイト平衡水と模擬海水に浸漬した試験について、ホウ素、ヨウ素の浸出量と √tの関係を確認した。

NL=a \times t^{0.5}+b

NL:規格化浸出量 [g/m²]、a:定数 [g/m²/d^{0.5}]、t:時間 [day]、b:定数[g/m²] 解析結果を図 3.5.1-11 と図 3.5.1-12 に示す。いずれの系においても規格化浸出量と√t の関係は線形近似できると考えられる。図 3.5.1-11 と図 3.5.1-12 中の近似式の比例定数 a は、炭酸イオン濃度の増加とともに増加した。

図 3.5.1-5 及び図 3.5.1-6 に示したように、IC は浸漬時間の経過とともに徐々に低下していた。そこで IC 濃度の減少 (ハイドロセルサイトやセルサイトの生成)が、ホウ素やヨウ素の規格化浸出量と同様、√t に依存するか確認するため、その関係を調べた。その結果を図 3.5.1-14 と図 3.5.1-15 に示すが、相関係数は 0.94 となり、√t によく従っていた。

	(3 (主 40 88	規格化浸出	骆化浸出量 / g·m ⁻²		
元素		ベントナイト平衡水	ベントナイト平衡水		
	,	(NaHCO3 0.01M)	(NaHCO3 0.1M)		
	14	4.9E+00	3.6E+01		
	31	1.0E+01	8.4E+01		
	60	1.4E+01	1.2E+02		
トレー ホウ素	122	2.3E+01	2.0E+02		
	200	3.5E+01	2.5E+02		
	404	6.1E+01	4.0E+02		
	600	7.8E+01	4.9E+02		
	801	1.1E+02	6.0E+02		
	14	4.1E+00	3.1E+01		
	31	9.5E+00	8.3E+01		
	60	1.2E+01	1.0E+02		
コウ麦	122	1.9E+01	1.8E+02		
- 7 Jr.	200	3.1E+01	2.3E+02		
	404	5.7E+01	3.8E+02		
	600	5.8E+01	3.6E+02		
	801	1.1E+02	6.5E+02		
	14	1.4E-02	1.3E-01		
	31	6.1E-02	3.3E-01		
	60	ND(1.3E-02)	1.7E-01		
会八	122	ND(1.3E-02)	1.0E-01		
¥ U	200	1.3E-02	2.9E-01		
	404	1.4E-02	1.4E-01		
	600	2.0E-02	1.2E-01		
	801	ND(1.3E-02)	9.0E-02		
	14	3.2E-01	1.2E+00		
	31	8.9E-01	2.7E+00		
	60	6.1E-01	2.3E+00		
ビフフフ	122	ND(2.9E-01)	8.3E-01		
	200	3.3E-01	1.6E+00		
	404	ND(2.9E-01)	7.3E-01		
	600	3.3E-01	9.3E-01		
	801	1.2E+00	1.4E+00		
	14	6.7E-01	3.0E+00		
	31	6.6E-01	3.8E+00		
	60	ND(5.4E-01)	2.6E+00		
<u>т</u> Ал	122	ND(5.5E-01)	1.5E+00		
里 鉛	200	ND(5.5E-01)	1.1E+00		
	404	8.6E-01	7.4E-01		
	600	ND(5.5E-01)	ND(5.4E-01)		
	801	ND(5.5E-01)	ND(5.5E-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(規格化浸出量)

元素	浸漬期間	<u>現格化浸出率</u> ベントナイト 平衡水	/ g·m ゙·d ˈ ベントナイト亚御水		
20 510	/日	(NaHCO3 0.01M)	(NaHCO3 0.1M)		
	14	3.5E-01	2.6E+00		
	31	3.3E-01	2.7E+00		
	60	2.3E-01	2.0E+00		
上 上 主	122	1.9E-01	1.6E+00		
小ワ系	200	1.7E-01	1.3E+00		
	404	1.5E-01	9.9E-01		
	600	1.3E-01	8.2E-01		
	801	1.4E-01	7.4E-01		
	14	2.9E-01	2.2E+00		
	31	3.1E-01	2.7E+00		
	60	1.9E-01	1.7E+00		
ㅋьᆂ	122	1.6E-01	1.4E+00		
コワ糸	200	1.6E-01	1.1E+00		
	404	1.4E-01	9.4E-01		
	600	9.7E-02	6.0E-01		
	801	1.3E-01	8.1E-01		
	14	1.0E-03	9.3E-03		
	31	2.0E-03	1.1E-02		
	60	ND(2.1E-04)	2.8E-03		
公	122	ND(1.0E-04)	8.5E-04		
ΨЦ	200	6.4E-05	1.5E-03		
	404	3.4E-05	3.4E-04		
	600	3.3E-05	2.0E-04		
	801	ND(1.6E-05)	1.1E-04		
	14	2.3E-02	8.9E-02		
	31	2.9E-02	8.6E-02		
	60	1.0E-02	3.8E-02		
ドスマス	122	ND(2.4E-03)	6.8E-03		
	200	1.7E-03	8.1E-03		
	404	ND(<7.2E-04)	1.8E-03		
	600	5.4E-04	1.5E-03		
	801	1.5E-03	1.7E-03		
	14	4.8E-02	2.1E-01		
	31	2.1E-02	1.2E-01		
	60	ND(9.1E-03)	4.3E-02		
西	122	ND(4.5E-03)	1.2E-02		
一一五四	200	ND(2.7E-03)	5.6E-03		
	404	2.1E-03	1.8E-03		
	600	ND(9.1E-04)	ND(9.1E-04)		
	801	ND(6.8E-04)	ND(6.8E-04)		

表 3.5.1-5 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)











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 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 3.5.1-5 0.01M NaHCO3 を添加したベントナイト平衡水中おける IC 変化



図 3.5.1-6 0.1M NaHCO3 を添加したベントナイト平衡水中おける IC 変化



図 3.5.1-7 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 3.5.1-8 NaHCO3 を添加したベントナイト平衡水中おける pH 変化



図 3.5.1-9 初期炭酸イオン濃度とホウ素浸出量の関係



図 3.5.1-10 初期炭酸イオン濃度とヨウ素浸出量の関係



図 3.5.1-11 ホウ素浸出量の√t 依存性



図 3.5.1-12 ヨウ素浸出量の√t 依存性



図 3.5.1-13 比例定数 a と初期炭酸イオン濃度の関係



図 3.5.1-14 0.01M NaHCO3 を添加したベントナイト平衡水中おける IC の√t 依存性


図 3.5.1-15 0.1M NaHCO3を添加したベントナイト平衡水中おける IC の√t 依存性

(2) 降水系地下水の浸漬試験

実環境に即した降水系地下水における浸漬挙動を把握するため、第2次とりまとめ降水系 高 pH モデル地下水(後述、表 3.5.1-10 [30]参照)に基づき、NaHCO₃が 3.55mM、CaSO₄ が 0.11mM になるようにイオン交換水に溶解した降水系模擬地下水による浸漬試験を実施し た。

a. 試験条件

降水系地下水の浸漬試験条件を表 3.5.1-6 に示す。

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	模擬降水系地下水*1 (3.55mM NaHCO ₃ +0.11mM CaSO ₄)				
	気 相	低酸素雰囲気				
1 T	式験期間	14 日, 30 日, 60 日, 120 日				
全試験数		全8サンプル(=期間4×繰返し2×浸漬液1)				
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*2, Eh*2, IC, SO42-)				

表 3.5.1-6 模擬降水系地下水中での BPI ガラス固化体の浸出試験条件

*1:模擬降水系地下水を添加した模擬降水系地下水は、表 3.5.1-10 [30]を参考に調製。

*2: 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。

b.試験手順

(a) 模擬降水系地下水の調製

模擬降水系地下水は、第2次とりまとめのモデル降水系地下水組成(後述、表 3.5.1-10 [30]参照)を参考に、代表的な成分である NaHCO₃ と CaSO₄ をそれぞれ、3.55mM と 0.11mM になるようにイオン交換水に溶解した。

(b) 浸漬試験

浸漬試験は、3.5.1(1)b(c)に記載の方法に準じた。

c. 試験結果

降水系地下水に浸漬した場合の規格化浸出量と規格化浸出率の結果を表 3.5.1-7 と表 3.5.1-8 に、経時変化を図 3.5.1-16 と図 3.5.1-17 にそれぞれ示す。比較のため、模擬海水 とベントナイト平衡水に浸漬したときの結果も示す。模擬海水やベントナイト平衡水と比 ベ、ホウ素やヨウ素の溶出は抑制される結果となった。ホウ素とヨウ素の規格化浸出量比較の結果を図 3.5.1-18 に示す。降水系地下水においても、模擬海水やベントナイト平衡水 に浸漬した時と同様、ホウ素とヨウ素は調和的に溶解した。図 3.5.1-19 に pH の経時変化 を示すが、pH は概ね 9 付近で推移した。なお、Eh は-200mV 以下で、還元状態を保持した。

	温涛期間	規格化浸出量 / g·m ⁻²
元素	/日	降水系地下水
	14	2.2E+00
土古耒	31	2.6E+00
ホウ素	60	5.1E+00
	122	8.7E+00
	14	1.7E+00
コウ実	31	3.0E+00
17米	60	3.2E+00
	122	4.1E+00
	14	ND(1.3E-02)
会八	31	1.6E-02
Ψロ	60	ND(1.3E-02)
	122	ND(1.3E-02)
	14	7.9E-01
ドフフフ	31	1.2E+00
ヒスマス	60	9.7E-01
	122	7.6E-01
五剑	14	ND(5.4E-01)
	31	ND(5.4E-01)
뽀	60	ND(5.4E-01)
	122	ND(5.4E-01)

表 3.5.1-7 降水系地下水での浸漬試験結果(規格化浸出量)

	闫津田明	規格化浸出率 / g⋅m ^{−2} ⋅d ^{−1}				
元素	/日	降水系地下水				
	14	1.6E-01				
士白麦	31	8.3E-02				
ホワネ	60	8.5E-02				
	122	7.1E-02				
	14	1.2E-01				
コウ実	31	9.5E-02				
17*	60	5.4E-02				
	122	3.4E-02				
	14	ND(9.1E-04)				
会八	31	5.1E-04				
東口	60	ND(2.1E-04)				
	122	ND(1.0E-04)				
	14	5.7E-02				
ビフフフ	31	3.8E-02				
	60	1.6E-02				
	122	6.2E-03				
	14	ND(3.9E-02)				
	31	ND(1.8E-02)				
₩ ¥G	60	ND(9.0E-03)				
	122	ND(4.5E-03)				

表 3.5.1-8 降水系地下水での浸漬試験結果(規格化浸出率)



図 3.5.1-16 降水系地下水での浸漬試験結果(規格化浸出量)



図 3.5.1-17 降水系地下水での浸漬試験結果(規格化浸出率)



図 3.5.1-18 降水系地下水影響試験結果(ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較)



図 3.5.1-19 降水系地下水における pH 変化

(3) 地球化学計算に基づく試験条件の検討

平成 27 年度は、BPI ガラス固化体が地層処分環境下に置かれた状態で想定される地下水性 状(降水系地下水,海水系地下水)及び人工バリア構成等を考慮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、水溶液条件下の Pb の化学種及び鉱物の析出可能性について 解析する。

我が国における代表的な地下水性状(降水系地下水,海水系地下水)および緩衝材間隙水を 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、Pb の化学種及び鉱物の析出可能性について検討した。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)を 使用した。解析の温度条件は、25℃である。

平成 26 年度解析に基づけば、緩衝材間隙水を対象とした場合にはハイドロセルサイト(水白 鉛鉱)(Hydrocerrusite: Pb₃(CO₃)₂(OH)₂)及びセルサイト(白鉛鉱)(Cerrusite: PbCO₃)が生 成する結果が得られている。この解析結果は、浸漬試験結果とも整合的であることが確認され ている(図 3.5.1-20 参照)。この解析の際に使用した緩衝材間隙水(ベントナイト平衡水)の 組成を表 3.5.1-9 に示す。





元素	Na	K	Ca	Si	Al	Mg	IC	Cl-	$\mathrm{SO}_{4^{2}}$	Pb
濃度 (mg/L)	95	1.14	1.82	32.6	13.1	2.85	27.9	1.34	59.9	1

表 3.5.1-9 ベントナイト平衡水*の代表組成

*:ベントナイト平衡水の調製方法は、3.5.1(1)b(a)参照

一方、我が国における代表的な地下水(表 3.5.1-10 参照[30])を対象として解析した場合には、降水系地下水と海水系地下水のいずれにおいても、パイロモルファイト(緑鉛鉱)(Chloropyromorphite: Pb₅(PO₄)₃Cl)が生成するという解析結果が得られた。これは、地下水中にリン と塩素が存在するためである(図 3.5.1-21 および図 3.5.1-22 参照)。

また、ベントナイト平衡水中に降水系高 pH 地下水に相当する濃度のリンが存在する場合に は、pH が 10 近傍ではハイドロセルサイトが形成されるが、pH が 9.5 以下の場合にはセルサ イトではなく、パイロモルファイトが生成するという結果が得られている。これに対し、ベン トナイト平衡水中に降水系高 pH 地下水の 1/10 に相当する濃度のリンが存在する場合には、ハ イドロセルサイトが形成される範囲が若干広がるとともに、pH が 9.3 以下の場合にはパイロモ ルファイトではなく、セルサイトが生成するという結果が得られている。(図 3.5.1-23 参照)

笹本らは、地層処分システムの性能評価の観点から地下水の化学的性質にかかわる因子を抽 出し、これらのうち、性能評価上重要な因子(pH、酸化還元電位、HCO₃⁻、Cl⁻及び SO₄²⁻濃 度など)に対して、一般的に適用可能と考えられる理論に基づきモデル化し、仮想的な深部地 下水として 4 種類の地下水水質を設定している。また、PO₄³⁻や F⁻のようにアクチニド元素 との錯体や難溶性塩を形成し、アクチニド元素の溶解度に影響を与える可能性のある元素の濃 度も性能評価上考慮する必要があることを指摘している[30]。

リンは、カルシウムと反応してリン酸塩鉱物の鉱物グループに属するアパタイト(燐灰石) を形成する。アパタイトとしては、フッ素燐灰石(Ca5(PO4)3F)、塩素燐灰石(Ca5(PO4)3Cl) および水酸燐灰石等(Ca5(PO4)3OH)がある。

パイロモルファイトはアパタイトと同じ構造を持ち、2 つの結晶は同じ形状になることがある。化学式に着目すると、パイロモルファイトはミメット鉱 (Pb₅(AsO₄)₃Cl) およびバナジン 塩鉱 (Pb₅(VO₄)₃Cl) と同じシリーズであり、リン酸塩 (PO₄)、砒酸塩 (AsO₄) およびバナジ ウム酸塩 (VO₄) が入れ替わる。

地下水の種類	降水系 高pH型地下水	降水系 低pH型地下水	海水系 高pH型地下水	海水系 低pH型地下水	混合系 中性型地下水
	FRHP	FRLP	SRHP	SRLP	
рH	8.46	5.70	7.95	5.96	7.07
Eh[mV]	-281	-156	-303	-159	-244
温度[℃]	25	25	25	25	25
イオン強度[molality]	0.004	0.004	0.632	0.654	0.389
電荷バランス[eq] ¹⁾	9.96E-14	3.26E-13	-7.30E-12	-1.73E-13	1.51E-11
元素		4	` ≧濃度(molality)	
Na	3.55E-03	3. 47E-03	6.17E-01	5.00E-01	3. 09E-01
К	6.15E-05	5.99E-05	1.06E-02	1.09E-02	7.99E-02
Mg	5.00E-05	5.00E-05	2.49E-04	2.07E-02	3.32E-04
Ca	1.09E-04	1.07E-04	3.34E-04	2.76E-02	4.52E-04
AI	3.43E-07	2.19E-05	3.21E-09	3.12E-08	6.62E-10
Si	3.39E-04	3. 23E-04	2.95E-04	2.90E-04	2.94E-04
Fe	9.73E-10	3.12E-08	3.89E-08	3.89E-08	1.99E-08
F ²⁾	5.40E-05	5.40E-05	1.02E-04	1.02E-04	1.02E-04
CI	1.46E-05	1.02E-04	5.90E-01	5.90E-01	2.95E-01
C	3.54E-03	3.55E-02	3.46E-02	4.23E-02	2.00E-01
S	1.11E-04	6.23E-08	3.01E-02	3.01E-02	1.51E-02
B ²⁾	2.93E-04	2.93E-04	1.71E-03	1.71E-03	1.71E-03
P ²⁾	2.86E-06	2.86E-06	2.63E-07	2.63E-07	2.63E-07
N ²⁾	2.30E-05	2.30E-05	5.15E-03	5.15E-03	5.15E-03
Br ²⁾	-	_	5.26E-04	5.26E-04	5.26E-04
I ²⁾	-	_	1.98E-04	1.98E-04	1.98E-04
溶存化学種			濃度(molality)		
HC03_	3.44E-03	3.77E-03	1.19E-02	1.39E-02	8.14E-02
C03 ²⁻	5.75E-05	1.08E-07	1.25E-04	1.50E-06	1.15E-04
C0 ₂ (aq)	2.50E-05	1.59E-02	2.10E-04	2.39E-02	1.08E-02
$CH_4(aq)$	1.54E-10	1.59E-02	2.00E-02	4.23E-04	9.99E-02
S0 ₄ ²⁻	1.08E-04	9.87E-13	3.16E-05	2.22E-04	1.51E-05
HS⁻	3.76E-09	3. 24E-09	2.80E-02	3.57E-03	9.65E-03
$H_2S(aq)$	1.18E-10	5.91E-08	2.10E-03	2.60E-02	5.44E-03
NH_4^+	1.99E-05	2. 30E-05	5.00E-03	5.15E-03	5.13E-03
Fe ²⁺	8.92E-10	3.11E-08	1.19E-13	2.10E-11	1.00E-12
$H_4SiO_4(aq)$	3.23E-04	3. 23E-04	2.89E-04	2.90E-04	2.93E-04

表 3.5.1-10 第2次取りまとめの性能評価のために設定されたモデル地下水水質[30]

1) Na⁺あるいは Cl⁻により電荷バランスを調整した。

2) これらの元素濃度は、スクリーニングされた実測データを基に各元素濃度の平均値から算出した。



図 3.5.1-21 降水系地下水における平衡計算結果(JAEA 熱力学データベース使用)



図 3.5.1-22 海水系地下水における平衡計算結果(JAEA 熱力学データベース使用)



図 3.5.1-23 ベントナイト平衡水にリンを添加した場合の平衡計算結果 (JAEA 熱力学データベース使用)

ベントナイト平衡水および地下水中で形成されるハイドロセルサイト、セルサイト及びパイ ロモルファイト等の溶解度を計算し、浸漬液中の鉛イオン濃度を導出した。

BPI ガラス固化体をベントナイト平衡水に浸漬した場合(図 3.5.1-24 参照)、鉛の溶解度制 限固相はセルサイトとハイドロセルサイトであり、セルサイトの溶解度は約 2×10⁻⁶ M、ハイド ロセルサイトの溶解度は 8×10⁻⁷~2×10⁻⁶ M の範囲にある。

一方、BPI ガラス固化体を降水系地下水に浸漬した場合(図 3.5.1-25 参照)、鉛の溶解度制 限固相はパイロモルファイトであり、高 pH 型の場合の溶解度は約 8×10⁻⁸ M (pH 5~9.5)、 低 pH 型の場合の溶解度は約 2×10⁻⁸ M (pH 3.5~6.8) である。また、BPI ガラス固化体を海 水系地下水に浸漬した場合(図 3.5.1-26 参照)も鉛の溶解度制限固相はパイロモルファイトで あり、高 pH 型の場合の溶解度と低 pH 型の場合の溶解度は約 2×10⁻⁷ M (pH 3~8) で同じで ある。



図 3.5.1-24 BPI ガラスをベントナイト平衡水に浸漬した場合の溶解度計算結果 (JAEA 熱力学データベース使用)



 図 3.5.1-25 BPI ガラスを降水系地下水に浸漬した場合の溶解度計算結果 (JAEA 熱力学データベース使用)



(JAEA 熱力学データベース使用)

- (4) 地球化学計算に基づき検討した試験条件による浸漬試験
 - 1) 模擬降水系地下水中でのリン酸の影響

上記の解析結果に基づき、浸漬試験条件及び試験方法を策定し、地下水中に含まれるイオン種が BPI ガラスの溶解速度に与える影響確認試験を実施することとする。

地球化学解析結果に基づけば、リンおよび塩素が存在すると、パイロモルファイト(緑鉛 鉱)(Pb₅(PO₄)₃Cl)が生成される可能性があることから、第2次とりまとめにおける性能評 価のために設定された降水系高 pH モデル地下水に相当するリン酸及び塩素を添加した浸漬 試験を実施する。

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+	模擬降水系地下水(3.55mM NaHCO ₃ +0.11mM CaSO ₄) +3×10 ⁻³ mM NaH ₂ PO ₄ +1.5×10 ⁻² mM NaCl		
2	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8サンプル(=期間4×繰返し2×浸漬液1)		
分析項目		 液相のpH, Eh, 温度 液相化学成分(I, B, Pb, Zn, Bi, Fe, pH*, Eh*, IC) 		

表 3.5.1-11 模擬降水系地下水中での BPI ガラス固化体の浸出試験条件

+:リン酸及び塩素を添加した模擬降水系地下水は、表 3.5.1-10 [30]を参考に調製。

*: 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。

- a. 試験手順
 - (a) 模擬降水系地下水の調製

模擬降水系地下水は、3.5.1(2)b(a)に記載したように、表 3.5.1-10 を参考に代表組成で ある NaHCO₃ と CaSO₄ をそれぞれ、3.55mM と 0.11mM になるようにイオン交換水に 溶解した。

(b) リン酸及び塩素を添加した模擬降水系地下水の調製

リン酸及び塩素を添加した模擬降水系地下水は、表 3.5.1-10 を参考にリン酸及び塩素 がそれぞれ、3×10⁻³mM と 1.5×10⁻² mM になるように NaH₂PO₄ と NaCl を模擬降水系 地下水に溶解した。

(c) 浸漬試験

浸漬試験は、3.5.1(1)b(c)に記載の方法に準じた。

b. 試験結果

模擬降水系地下水にリン酸を添加した時の規格化浸出量と規格化浸出率の結果を表 3.5.1-12 と表 3.5.1-13 に、経時変化を図 3.5.1-27 と図 3.5.1-28 にそれぞれ示す。比較の ため、降水系地下水へ浸漬した時の結果も示す。リン酸の存在により、ホウ素やヨウ素の 溶出は抑制されていることが分かる。図 3.5.1-29 に pH の経時変化を示す。pH は概ね 9 付近で推移した。また、Eh は-200mV 以下を保持した。

		規格化浸出量 / g·m ⁻²					
元素	浸漬期間	降水系地下水					
2011	/日	+3×10-3mM NaH2PO4+1.5×10-2mM NaCl					
	14	1.4E+00					
赤白麦	31	1.5E+00					
11. 2 38	60	1.6E+00					
	122	2.3E+00					
	14	1.3E+00					
그스ᆂ	31	2.3E+00					
コン糸	60	1.4E+00					
	122	2.0E+00					
	14	ND(1.3E-02)					
会八	31	1.5E-02					
¥0	60	ND(1.3E-02)					
	122	1.3E-02					
	14	8.0E-01					
ビフフフ	31	1.2E+00					
	60	9.8E-01					
	122	7.6E-01					
	14	ND(5.4E-01)					
표ል	31	ND(5.4E-01)					
97 JTT 30	60	ND(5.4E-01)					
	122	ND(5.4E-01)					

表 3.5.1-12 模擬降水系地下水中でのリン酸の影響(規格化浸出量)

		規格化浸出率 / g⋅m ⁻² ⋅d ⁻¹
元素	浸漬期間	降水系地下水
76	/日	+3×10-3mM NaH2PO4+1.5×10-2mM NaCl
	14	9.7E-02
	31	4.8E-02
ホウ素	60	2.6E-02
	122	1.9E-02
	14	9.6E-02
コウ麦	31	7.4E-02
コワ糸	60	2.3E-02
	122	1.6E-02
	14	ND(9.0E-04)
公	31	5.0E-04
ΨЦ	60	ND(2.1E-04)
	122	1.0E-04
	14	5.7E-02
ドスマス	31	3.8E-02
	60	1.6E-02
	122	6.2E-03
	14	ND(3.9E-02)
亜 公	31	ND(1.7E-02)
<u></u> ₩µ	60	ND(9.1E-03)
	122	ND(4.5E-03)

表 3.5.1-13 模擬降水系地下水中でのリン酸の影響(規格化浸出率)



図 3.5.1-27 模擬降水系地下水中でのリン酸の影響(規格化浸出量)



図 3.5.1-28 模擬降水系地下水中でのリン酸の影響(規格化浸出率)



図 3.5.1-29 リン酸を添加した降水系地下水における pH 変化

2) ベントナイト平衡水中でのリン酸の影響

ベントナイト平衡水中に降水系高pH型地下水中に含まれるリンが存在した場合を想定し、 ベントナイト平衡水に降水系高pHモデル地下水に相当するリン酸を含んだ場合および1/10 相当のリン酸を含んだ場合の試験を実施した。なお、ベントナイト平衡水は、3.7×10⁻²mM程 度の塩素を含んでいるため、塩素は添加しなかった。

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) 1) ベントナイト平衡水*1 +3×10⁻³mM NaH₂PO₄ 液相 浸漬液 2) ベントナイト平衡水*1 +3×10⁻⁴mM NaH₂PO₄ 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16 サンプル(=期間4×繰返し2×浸漬液2) 液相の pH, Eh, 温度 分析項目 ② 液相化学成分(I, B, Pb, Zn, Bi, Fe, pH*2, Eh*2, IC)

表 3.5.1-14 ベントナイト平衡水中での BPI ガラス固化体の浸出試験条件

*1:ベントナイト平衡水は、3.7×10⁻²mM 程度の塩素を含んでいる。

*2: 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。

a. 試験手順

(a) リン酸を添加したベントナイト平衡水の調製

リン酸を添加したベントナイト平衡水の調製は、3.5.1(1)b(a)の記載の方法で調製した ベントナイト平衡水中に、リン酸濃度が 3×10⁻³mM または 3×10⁻⁴mM になるように NaH₂PO₄ を溶解した。リン酸を添加したベントナイト平衡水の組成分析結果を表 3.5.1-15 に示す。

表 3.5.1-15 NaH₂PO₄を添加したベントナイト平衡水の組成分析結果

油油水	Na	K	Ca	Si	Al	Mg	S	IC	Cl	$\mathrm{SO}_{4^{2^{-}}}$	pН
(又俱攸	mg/L	-									
ベントナイト平衡水+ 3×10 ³ mM NaH ₂ PO ₄	109	2.74	3.51	68.7	25.6	5.68	29.2	34.0	0.75	71.6	9.88
ベントナイト平衡水+ 3×10 ⁻⁴ mM NaH ₂ PO ₄	109	2.74	3.61	69.4	25.9	5.72	29.5	34.9	0.78	71.0	9.83

(b) 浸漬試験

浸漬試験は、3.5.1(1)b(c)に記載の方法に準じた。

(c) ベントナイト平衡水中でのリン酸の影響

ベントナイト平衡水にリン酸を添加した時の規格化浸出量と規格化浸出率の結果を表 3.5.1-16 と表 3.5.1-17 に、経時変化を図 3.5.1-30 と図 3.5.1-31 に示す。比較のため、ベ ントナイト平衡水へ浸漬したときの結果も示す。リン酸の存在により、ホウ素やヨウ素の 溶出は抑制されており、リン酸が存在することにより浸出量が低下した。これは、模擬降 水系地下水の結果と整合的である。図 3.5.1-32 に pH の経時変化を示す。pH は概ね 9.5 付近で推移した。Eh は-200mV 以下を保持している。

降水系地下水及びベントナイト平衡水にリン酸を添加した系でのホウ素とヨウ素の規格 化浸出率の比較を図 3.5.1-33 に示す。リン酸が存在してもホウ素とヨウ素は調和的に溶解 する。

	过注和时	規格化浸出量 / g⋅m ⁻²				
元素	皮頂期间 /日	ベントナイト平衡水+3×	ベントナイト平衡水+3×			
	/ =	10-3mM NaH2PO4	10-4mM NaH2PO4			
	14	3.5E+00	3.5E+00			
未占表	31	4.2E+00	4.6E+00			
1. 2 2	60	4.7E+00	6.7E+00			
	122	5.6E+00	7.6E+00			
	14	2.9E+00	3.0E+00			
コウ麦	31	4.6E+00	5.1E+00			
	60	3.6E+00	5.6E+00			
	122	4.0E+00	5.0E+00			
	14	3.7E-02	3.3E-02			
幼	31	3.2E-02	2.8E-02			
¥ U	60	5.8E-02	4.0E-02			
	122	3.9E-02	2.8E-02			
	14	8.9E-01	8.8E-01			
ドフフフ	31	1.3E+00	1.3E+00			
	60	1.1E+00	1.1E+00			
	122	9.7E-01	9.1E-01			
	14	ND(5.5E-01)	ND(5.4E-01)			
西	31	ND(5.5E-01)	ND(5.4E-01)			
<u> </u>	60	ND(5.5E-01)	ND(5.4E-01)			
	122	ND(5.5E-01)	ND(5.4E-01)			

表 3.5.1-16 ベントナイト平衡水中でのリン酸の影響(規格化浸出量)

	闫注如明	規格化浸出率 / g⋅m ⁻² ⋅d ⁻¹				
元素		ベントナイト平衡水+3×	ベントナイト平衡水+3×			
	/ =	10-3mM NaH2PO4	10-4mM NaH2PO4			
	14	2.5E-01	2.5E-01			
本 古 表	31	1.3E-01	1.5E-01			
1 / / .	60	7.8E-02	1.1E-01			
	122	4.6E-02	6.2E-02			
	14	2.1E-01	2.2E-01			
コウ実	31	1.5E-01	1.6E-01			
17*	60	6.1E-02	9.3E-02			
	122	3.3E-02	4.1E-02			
鉛	14	2.6E-03	2.4E-03			
	31	1.0E-03	9.0E-04			
	60	9.6E-04	6.7E-04			
	122	3.2E-04	2.3E-04			
	14	6.3E-02	6.3E-02			
ドフフフ	31	4.1E-02	4.0E-02			
	60	1.9E-02	1.9E-02			
	122	8.0E-03	7.4E-03			
	14	ND(3.9E-02)	ND(3.9E-02)			
五剑	31	ND(1.8E-02)	ND(1.8E-02)			
<u> </u>	60	ND(9.1E-03)	ND(9.1E-03)			
	122	ND(4.5E-03)	ND(4.5E-03)			

表 3.5.1-17 ベントナイト平衡水中中でのリン酸の影響(規格化浸出率)



図 3.5.1-30 ベントナイト平衡水中でのリン酸の影響(規格化浸出量)



図 3.5.1-31 ベントナイト平衡水中中でのリン酸の影響(規格化浸出率)



図 3.5.1-32 リン酸を添加したベントナイト平衡水における pH 変化



図 3.5.1-33 リン酸影響試験結果(ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較)

(5) HS⁻の影響確認試験

平成 26 年度に、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-の影響確認試験を実施した。その際 HS-濃度を 0.5mM としたが、第 2 次とりまとめにおける形態評価のために設定されたモデル地下水の組成によると、海水中での HS-濃度は、28mM に設定されている。そこで、模擬海水中で HS-濃度を 30mM に高めた条件で、HS-の影響確認試験を実施した。

a. 試験条件

試験条件は、表 3.5.1-18 に示すとおりである。試験手順は、前項の地球化学計算に基づ き検討した試験条件による浸漬試験に準じた。

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	模擬海水*1+30mM Na2S			
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8サンプル(=期間4×繰返し2×浸漬液1)			
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*2, Eh*2, S, SO42.)			

表 3.5.1-18 BPI ガラス固化体の HS-濃度依存性確認試験条件

*1:模擬海水(0.55M NaCl+ 0.05M NaHCO₃)

*2: 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。

b. 浸漬液(模擬海水+30mM Na₂S の調製)

NaCl 濃度が 0.55M、NaHCO₃ 濃度が 0.05M になるように調製した模擬海水に、Na₂S が 30mM になるように Na₂S を添加した。

c. 試験結果

HS・を模擬海水に添加した時の規格化浸出量と規格化浸出率の経時変化を表 3.5.1-19 と 表 3.5.1-20 に、経時変化を図 3.5.1-34、図 3.5.1-35 および図 3.5.1-27 に示す。比較のた め、模擬海水へ浸漬したときの結果と昨年度実施した HS・を 0.5mM 添加したときの結果 も示す。HS・添加量が多くなるほど、ホウ素やヨウ素の溶出は抑制される結果となった。HS 添加量の影響を詳細に検討するため、初期 HS・濃度とホウ素及びヨウ素の規格化浸出量の 関係を確認した。結果は図 3.5.1-36 及び図 3.5.1-37 に示すとおりであり、HS・の存在によ り急激にホウ素及びヨウ素の規格化浸出量が低下した。後述するが、0.5mM Na₂S を添加 した模擬海水で浸漬させた BPI ガラスには、表面 (図 3.5.1-61) にガレナ (方鉛鉱, galena: PbS) を形成していた。30mMNa₂S の場合も環境に対して、何らかの障壁を成すことでホ ウ素とヨウ素が非調和に溶解した可能性もある。これについては、来年度表面分析に供し て考察を進める。

ICの経時変化は図 3.5.1-38 に示すとおりであり、IC 濃度にはほとんど変化が見られない。炭酸イオンを含む系では、ハイドロセルサイトやセルサイトが生成するため、IC 濃度は低下すると考えられるが、IC 濃度に変化が見られないことから、HS-を含む系の変質層では、硫化物等や炭酸塩と異なる物質が生成すると考えられる。

ホウ素とヨウ素の規格化浸出量比較の結果を図 3.5.1-39 に示す。模擬海水中では HS 濃度にかかわらず、ホウ素とヨウ素は調和的に溶解した。pH の経時変化は図 3.5.1-40 にに示すとおりであり、pH は概ね 9.5 付近で推移した。Eh は-200mV 以下を保持されている。

元素	浸漬期間	規格化浸出量 / g·m ⁻²
	/日	模擬海水+Na2S(30mM)
ホウ素	14	6.1E-01
	31	6.6E-01
	60	5.8E-01
	122	6.9E-01
ヨウ素	14	6.5E-01
	31	1.5E+00
	60	6.4E-01
	122	9.0E-01
鉛	14	ND(1.3E-02)
	31	ND(1.3E-02)
	60	ND(1.3E-02)
	122	ND(1.3E-02)
ビスマス	14	8.0E-01
	31	1.2E+00
	60	9.6E-01
	122	7.3E-01
亜鉛	14	ND(5.4E-01)
	31	ND(5.4E-01)
	60	ND(5.4E-01)
	122	ND(5.4E-01)

表 3.5.1-19 HS[・]の影響試験(規格化浸出量)

表 3.5.1-20 HS·の影響試験(規格化浸出率)

元素	浸漬期間	
	/日	模擬海水+Na2S(30mM)
ホウ素	14	4.3E-02
	31	2.1E-02
	60	9.7E-03
	122	5.7E-03
ヨウ素	14	4.6E-02
	31	4.7E-02
	60	1.1E-02
	122	7.3E-03
鉛	14	ND(9.1E-04)
	31	ND(4.1E-04)
	60	ND(2.1E-04)
	122	ND(1.0E-04)
ビスマス	14	5.7E-02
	31	3.8E-02
	60	1.6E-02
	122	6.0E-03
亜鉛	14	ND(3.9E-02)
	31	ND(1.8E-02)
	60	ND(9.0E-03)
	122	ND(4.5E-03)



図 3.5.1-34 模擬海水水中での HS の影響(規格化浸出量)



図 3.5.1-35 模擬海水水中での HS・の影響(規格化浸出率)



図 3.5.1-36 初期 HS 濃度とホウ素浸出率の関係



図 3.5.1-37 初期 HS 濃度とヨウ素浸出率の関係



図 3.5.1-38 HS-を添加した模擬海水中での IC 変化



図 3.5.1-39 HS 影響試験結果(ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較)



図 3.5.1-40 HS を 30mM 添加した海水系地下水における pH 変化変質層の固相分析

(6) 変質層の固相分析

BPI ガラスの変質層の役割を明確にし、ホウ素、ヨウ素及び鉛の浸出メカニズムを観察する ために、変質層を二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS)及び走 査型透過電子顕微鏡法(Scanning Transmission Electron Microscopy- Energy Dispersive Spectroscopy; STEM-EDS)により、ホウ素、ヨウ素及び鉛等のプロファイルを観察し、拡散 律速か表面反応律速のいずれであるかを確認することを試みた。なお、分析に使用した試料は、 ベントナイト平衡水に 800 日間浸出した BPI ガラスである。

1) これまでの分析結果

ベントナイト平衡水に浸漬したガラス試料の SEM 画像と、SEM 画像から計測した変質 層の厚さ及びホウ素の溶出量から計算した変質層の厚さの関係を図 3.5.1-41 に示す。表面 変質層の厚さは時間とともに増加するが、徐々に飽和していく傾向が見られる。SEM 分析 から求めた表面変質層の厚さの経時変化は、ホウ素浸出率と対応している。

変質層の XRD パターンは図 3.5.1-43 に示すとおりであり、浸漬期間 7 日~800 日までの 全期間において主要なピークはすべてハイドロセルサイト(水白鉛鉱)に帰属された。ハイ ドロセルサイトの炭酸根は、ベントナイト平衡水中の CO₃²に由来するものと考えられる。

また、ベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス断面の EPMA 分析結果を図 3.5.1-44 に示す。変質層におけるホウ素、ヨウ素、ビスマス及び亜鉛の濃度は、健全層に比較して低 下している。これに対し、鉛の濃度は変質層と健全層で有意な差異は認められなかった。



図 3.5.1-41 変質層の SEM 画像と変質層の厚さ



図 3.5.1-42 ベントナイト平衡水に浸漬後の試料 (800 日)



図 3.5.1-43 ベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス変質層の XRD パターン
	345	(1 6		в —	10 um		
	1	2				P	b Bi
JEOL CO	DMP 15.0kV >	1,200 1	0µm WD11mm	Pb	10 um		Bi 10 um
	測定位置	ZnO	B ₂ O ₃	I	Bi ₂ O ₃	PbO	Zn
ゆく国	1	2.2	6.60	1.66	3.74	79.55	
健主盾	2	2.26	7.39	1.54	3.75	77.84	
	3	1.65	0.38	0.27	3.42	69.08	
赤蛋属	4	0.45	0	0	1.07	82.25	2n — 10 um
友貞信	5	0.35	0	0.03	0.98	79.10	
	6	0.37	0	0	1.04	80.70	

図 3.5.1-44 ベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラスの EPMA 分析結果

- 2) SIMS 及び EPMA による分析
 - a. 分析方法

BPI ガラス固化体変質層中の主要元素のプロファイルを確認するため、北海道大学 創生 研究機構の CAMECA 製 IMS 1280-HR (図 3.5.1-45 参照)を使用した。



図 3.5.1-45 北海道大学 創生研究機構の CAMECA 製 IMS 1280-HR

SIMS 分析を実施するに際し、試料表面をキムワイプで軽く拭いた後に金蒸着した。 次イオンには O·イオン (30 nA) または Cs⁺イオン (3.5 nA) を使用し、 $100 \times 150 \mu$ m の 範囲をラスター分析した。SIMS 分析後にピット深さを微分干渉計で測定し、スパッタリ ングの速度が一定であると仮定し、スパッタリングの時間から深さを算出した。分析は異 なる領域を 4 回 (PBI-1~4) 実施し、目的元素と検出に用いた質量は ¹¹B⁺、 ⁶⁴Zn⁺、 ²⁰⁸Pb⁺

(PBI-1)、²⁰⁷Pb+(PBI-2, PBI-3) および¹²⁷I+,(PBI-4) である。得られたデータから全ての元素において強度が一定になったときに変質層を貫通したと判断し、その強度をバルクの元素濃度として一点検量で変質層の濃度を算出した。

BPI-1、BPI-2 および BPI-3 については、B、Zn および Pb を測定対象とし、一次イオン

として O·イオンを使用した。BPI-4 については、陰イオンになりやすい I では O·イオンで は十分な強度が得られず、他の分子イオンの干渉を受ける可能性があるため、1 次イオン に Cs+を使用して分析した。

BPI-2 は BPI-1 の再現性の確認するために実施し、BPI-3 では走査速度を倍にしてより 深い領域までのプロファイルを得ることを目的とした。SIMS の分析条件を表 3.5.1-21 に 示す。

FE-EPMA 分析は 15 KeV, 10⁻⁸ A の条件で点分析を 20 点実施し、その平均と標準偏差 (2σ)を算出した。Zn のみ ZnO の標準試料を使用し、その他はスタンダードレスで分析 を実施した(図 3.5.1-46 参照)。

1 次イオン	O·イオン (30 nA, ビーム径: 20 µ m)
ラスター分析	面積:100×150μm
測定元素 (質量)	$^{11}\mathrm{B^{+}}, ~^{64}\mathrm{Zn^{+}}, ~^{208}\mathrm{Pb^{+}}(^{204}\mathrm{Pb^{+}})$
スパッタリング深度	6~11 μm
試料	ベントナイト平衡水 800 日浸漬試料

表 3.5.1-21 SIMS の分析条件

1 次イオン	Cs+イオン (3.5 nA, ビーム径: 20 µ m)
ラスター分析	面積:100×150μm
測定元素 (質量)	127 I +
スパッタリング深度	約 11 µm
試料	ベントナイト平衡水 800 日浸漬試料(上と同一試料)



図 3.5.1-46 BPI ガラス表面の掘削状況

b. 分析結果

各元素濃度の深さ方向のプロファイルを図 3.5.1-47 に示す。BPI-1~BPI-3 のいずれに おいても、ホウ素の濃度は 2μ m~ 6μ m の範囲において変化しており、 6μ m 以深でほぼ 一定になっている。

各領域におけるホウ素濃度プロファイルを確認するために、図 3.5.1-48 を作成した。 BPI-1 と BPI-2 はほぼ同じプロファイルが得られているが、BPI-3 はやや異なる傾向を示 す。この差異が測定位置(領域)によるものか、SIMSの操作速度によるものか不明であ る。

この原因を確認するためには、今後さらに測定を継続して分析データを蓄積する必要が あると考えられる。また、各元素のプロファイルから、実効拡散係数を推測することがで きることから、浸漬期間(30日,60日,120日,200日,400日,600日)の異なるサン プルについても分析する必要があると考えられる。

さらに、変質層中の水の実効拡散係数を取得するためには重水素でラベリングした浸漬 液を使用した浸漬試験を実施し、その濃度プロファイルを取得することが必要であると考 えられる。





図 3.5.1-48 BPI ガラス変質層におけるホウ素の濃度プロファイル

ヨウ素の濃度プロファイルを図 3.5.1-49 に示す。同図には、EPMA の測定結果も示した。SIMS の分析結果に基づけば、ヨウ素の濃度プロファイルは、ホウ素の濃度プロファイルと異なり、健全層より変質層の濃度が上昇している。これはヨウ素の浸漬試験結果および従来の EPMA の測定結果(図 3.5.1-46 参照)と整合しない。

その原因を検討するため、異なる深さの掘削孔を5箇所作成(図 3.5.1-46参照)し、その 表面を FE-EPMA を使用して化学組成を分析した。掘削孔の深さは No.1~No.5 でそれぞ れ 6.0、3.7、0.7、1.4 および 10.9 μ m である。

EPMAの結果は変質層においてばらつきは大きいものの、変質層の濃度は健全層より も低下していることを示しており、SIMSの測定結果とは異なることが確認された。

今後は、SIMSの分析方法について継続検討するとともに、複数のサンプルを使用して ヨウ素の濃度プロファイルに関する情報を蓄積・整備する必要があると考えられる。



図 3.5.1-49 BPI ガラス変質層におけるホウ素の濃度プロファイル

3) STEM-EDS による分析

物質材料研究開発機構(NIMS)の STEM-EDS 装置(図 3.5.1-50 参照)を使用し、BPI ガラスの健全層との変質層付近の元素分析を実施した結果、C、I、Zn および Pb のマッピン グが得られた。健全層と変質層の境界において、I、C および Zn の濃度は大きく変化してお り、組成分布も急峻に変化していることが示唆された(図 3.5.1-51 参照)。



図 3.5.1-50 物質材料研究開発機構の STEM-EDS 装置



図 3.5.1-51 STEM-EDS の分析結果

4) XRD および STEM による分析

- a. NaHCO₃を添加したベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス変質層 ベントナイト平衡水に NaHCO₃ 0.1M と 0.01M 添加した溶液に 600 日浸漬した試験試 料について、XRD と SEM を使用した分析結果は以下に示すとおりである。
 - (a) NaHCO30.1M を添加したベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス変質層

NaHCO₃ 0.1M を添加したベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス変質層の XRD パターンのピークはセルサイト(白鉛鉱)で説明することができる(図 3.5.1-52 および 図 3.5.1-54 参照)。SEM 写真(図 3.5.1-54)で観察された緻密な変質層の厚さとホウ素の溶出部分の厚さを比較した結果は図 3.5.1-55 に示すとおり、両者はほぼ一致した。

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、 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 μ m 当たりでは、1.63×10⁻⁴g/ μ m 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 μ m)となる。

B が溶解した厚み(cm)

=Bの重量減少量(g)÷((ガラスの密度(g/cm³)×Bの重量分率)×表面積(cm²))

=Bの重量減少量(g)÷((6.75g/cm³×3.5wt%)×7cm²)

= B の重量減少量(g)÷1.65g/cm



図 3.5.1-52 NaHCO₃0.1M を添加したベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス変質層の XRD パターン



図 3.5.1-53 NaHCO30.1M を添加したベントナイト平衡水に浸漬した試料(600日)



図 3.5.1-54 NaHCO30.1M を添加したベントナイト平衡水に浸漬した試料の SEM 写真



図 3.5.1-55 NaHCO30.1M を添加したベントナイト平衡水に浸漬した変質層厚さの経時変化

(b) NaHCO30.01M を添加したベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス変質層

NaHCO₃0.01M を添加したベントナイト平衡水に浸漬した場合には、ハイドロセルサイト(水白鉛鉱)とZnの炭酸塩と考えられる物質からのピークで説明できる(図 3.5.1-56 および図 3.5.1-58 参照)。変質層の厚みとホウ素溶出部の厚みの比較を図 3.5.1-59 に示す。両者はほぼ完全に一致した。



図 3.5.1-56 NaHCO₃ 0.01M を添加したベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス変質層の XRD パターン



図 3.5.1-57 NaHCO₃0.01M を添加したベントナイト平衡水 に浸漬した試料(600 日)

• ハイドロセルサイト(微細)

ハイドロセルサイト(粗大)



亜鉛の炭酸塩



図 3.5.1-58 NaHCO₃0.01M を添加したベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス変質層の SEM 写真



図 3.5.1-59 NaHCO₃ 0.01M を添加したベントナイト平衡水に浸漬した変質層厚さの経時変化

b. Na2S を添加した模擬海水に浸漬した BPI ガラス変質層

0.5mM Na₂S を添加した模擬海水に浸漬した BPI ガラス変質層の XRD パターンのピー クからは、白鉛鉱で説明できる。これ以外に弱く半値幅の広い水白鉛鉱のピークが見られ るが、硫化物 (PbS) に帰属するピークは見られなかった。なお、31-32°付近に同定で きない弱く半値幅の広いピークが見られる。(図 3.5.1-60 参照)

0.5mM Na₂S を添加した模擬海水に浸漬した BPI ガラスの浸漬後の写真と模擬海水に 浸漬した浸漬後の写真をそれぞれ図 3.5.1-61 と図 3.5.1-62 に示す。0.5mM Na₂S を添加 した模擬海水に浸漬した BPI ガラスには表面に黒い析出物が不均一に存在する(図 3.5.1 61)。この部分の XRD を測定したところ、弱いながらもガレナ(方鉛鉱, galena: PbS)のピークが確認できた(図 3.5.1-63 および図 3.5.1-64 参照)。変質層の厚みとホ ウ素溶出部の厚みの比較を図 3.5.1-65 に示す。SEM で観察される変質層の厚みと比較 し、ホウ素溶出部分の厚みが大きく、ホウ素溶出に伴う減肉が予想される。







図 3.5.1-61 0.5mM Na₂S 添加模擬海水に浸漬した後の BPI ガラス(120 日後)



図 3.5.1-62 模擬海水に浸漬した後の BPI ガラス(120 日後)



図 3.5.1-63 0.5mM Na₂S 添加模擬海水に浸漬した BPI ガラス変質層の XRD パターン (黒色物質を分析した場合)



図 3.5.1-64 0.5mM Na₂S 添加模擬海水に浸漬した BPI ガラス変質層の SEM 写真 (黒色物質を観察した場合)



図 3.5.1-65 0.5mM Na₂S 添加模擬海水に浸漬した BPI ガラス変質層厚さの経時変化

c. Na2S を添加したベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス変質層

0.5mM Na₂S を添加したベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラス変質層の XRD パタ ーンのピークは、ハイドロセルサイトとセルサイトに帰属される。時間とともにガレナの ピークの強度が増大している。0.5mM Na₂S を添加したベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラスの浸漬後の試料の写真とベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラスを図 3.5.1-67 と図 3.5.1-67 に示す。Na₂S を添加したベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガ ラスでは黒色部分が観察されるが、120 日後の試料を SEM で観察すると表面変質層は約 0.3 µ m しか形成されていない。ホウ素溶出に伴う変質層の厚みは約 1 µ m と計算され、 模擬海水中で Na₂S を添加した試験と比較すると少ないものの、ホウ素溶出に伴う減肉が 予想される。



の XRD パターン(黒色物質を分析した場合)



図 3.5.1-67 0.5mM Na₂S 添加ベントナイト平衡水に浸漬した後の BPI ガラス(120 日後)



図 3.5.1-68 ベントナイト平衡水に浸漬した後の BPI ガラス(120 日後)

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・整備し、平成25年度までに、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27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。

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*		

表 3.5.2-1 超長期浸漬試験

*: 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 1600 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)

3.5.3 鉛丹をガラス原料とした 2.5L サイズの BPI ガラス固化体の製作

平成 25 年度にガラスフリット原料鉛として、工業的に汎用性の高い鉛丹(Pb₃O₄)を使用して 20mL サイズの BPI ガラス固化体を作製して評価した結果、PbO を原料鉛とした従来の固化体と 特性やヨウ素浸出率はほぼ同等であった。そこで、平成 27 年度は実用化に向けた検討として、こ の鉛丹を用いた 2.5L サイズの BPI ガラス固化体を製作し、固化体の物性を確認するとともに、 浸漬試験を開始した。

(1) 2.5L サイズの BPI ガラス固化体の製作

平成 22 年度に製作したガラス溶融パイロット試験装置(図 3.5.3-1、図 3.5.3-2 参照)を使用 し、2.5L サイズの BPI ガラス固化体を製作した。原料による作製時の溶融性の違いは見られず (図 3.5.3-3 参照)、ガラス固化体の外観にも差は認められなかった。(図 3.5.3-4 参照)。







図 3.5.3-2 BPI ガラス溶融パイロット試験装置の全景及び溶融炉内部



従来品 (H24年度作製)

(H24年度作製)

鉛丹 (Pb_3O_4) 使用

図 3.5.3-3 溶融状態の比較



鉛丹 (Pb_3O_4) 使用

図 3.5.3-4 BPI ガラスの外観

(2) 固化体の物性

製作した固化体の均一性を確認するため、半円に切断した後、図 3.5.3-5 示すように 9 分割し、 各部分の密度、ヨウ素含有率および結晶構造(XRD)測定を実施した。



図 3.5.3-5 固化体の分割方法

1) 密度

密度は、9分割した各パートから20mm×10mm×5mm (1cm³)のピースを5個ずつ切り 出し、重量を測定して算出した。各部分の密度は表 3.5.3-1 に示すとおりであり、ほぼ 6.79g/cm³となった。この数値は、従来品の結果(表 3.5.3-2)と同等である。

а	b	с
6.79	6.79	6.79
d	е	f
6.79	6.78	6.79
g	h	i
6.79	6.79	6.80

表 3.5.3-1 BPI ガラス固化体(鉛丹使用)の密度測定結果

 (g/cm^3)

а	b	С
6.80	6.78	6.79
d	е	f
6.80	6.78	6.78
g	h	i
6.79	6.78	6.80

(g/cm³)

2) 結晶構造

9分割した各パートの結晶構造を XRD で確認した。測定結果は図 3.5.3-6 に示すとおりで あり、結晶性のピークは確認されず、均一で非晶質な固化体であることが確認できた。



図 3.5.3-6 BPI ガラス固化体(鉛丹使用)の XRD パターン

3) ヨウ素含有率

ヨウ素含有率の結果を表 3.5.3-3 に示す。ヨウ素含有量の平均値は 1.82wt%であり、平成 24 年に作製した固化体(表 3.5.3-4)より若干低いものの、概ね均一であることを確認した。

а	b	с
1.81	1.82	1.77
d	e	f
1.85	1.81	1.78
g	h	i
1.87	1.84	1.87
		<i>.</i>

表 3.5.3-3 BPI ガラス固化体(鉛丹使用)のヨウ素含有量測定結果

(wt%)

表 3.5.3-4 BPI ガラス固化体(従来品,平成 24 年度作製)のヨウ素含有量測定結果

а	b	С
1.89	1.83	1.87
d	е	f
1.91	1.90	1.99
g	h	i
1.99	1.98	1.92
	1	

(wt%)

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 海外におけるガラス固化体の溶出モデルに関する調査

諸外国では、高レベル放射性廃液を対象としたホウケイ酸ガラス固化体を対象として溶出モデルの検討が進められている。本項では、フランス及び米国における検討状況について調査した結果を取りまとめる。

(1) フランスにおける研究事例

フランスでは、CEA を中心として、ガラス固化体の長期挙動を予測するために、ガラスの変 質メカニズムの知見を組み込んだモデルを開発している。Ribet ら[31]は、このモデルは浸漬中 の保護ゲル層の形成を再現でき、実験で観察されるガラス変質速度の低下を説明することがで きることを報告している。ここでは、モデルの仮説、内部パラメータを決定するための方法論 および種々の条件下において実施された浸出試験から得られた結果についてとりまとめる。

a. 基本的な考え方

ホウケイ酸ガラスは、使用済核燃料の再処理により発生する核分裂生成物溶液を閉じ込め るためにフランスで使用されている。異なる環境条件におけるガラスの長期挙動に関する知 見と理解は、長期保存のための施設設計と安全性を実証するために必要である。

ガラス固化体は、基本的に均質なマトリックスである。このことは、閉鎖系条件下(典型 的な中間貯蔵または処分場の操業期間)のみならず、地下水存在下(ニアフィールドが飽和 した状態における地層処分施設に特有な)においても、長期的な挙動を正確に解析すること が可能できる。

水は放射性核種放出の主要な指標であり、水飽和媒体におけるガラス変質のメカニズムと 反応速度の研究において重要である。この分野での 20 年以上に及ぶ研究から、ガラスの変 質はイオン交換プロセス(陽子とアルカリ金属イオンで修飾された網目間の相互拡散)によ り開始されることが示されている。

反応速度は、その後、ガラスネットワーク内の共有結合の加水分解によって制限される; 溶液が十分希薄である間,溶解速度は最大値(初期速度(r0):ガラス組成、温度及びpHに 依存)を維持する。溶解速度は、徐々に初期速度から低下する;この現象は、主として溶液 中のシリコン濃度の上昇によるものである。当初、飽和状態における溶解速度の低下は、ガ ラスと溶液間の平衡(Grambow's model)またはゲルと溶液間の平衡(Bourcier's model) により説明されてきた。最近では、加水分解種の再沈殿により形成されるゲルの拡散バリア 効果により説明されている。この現象解明から、ゲルの保護効果に基づき、現実的でかつ信 頼性の高いr(t)モデルを開発した。

このモデルは、ユーザが指定する個別条件下においてガラスの長期挙動を支配する主要な メカニズムに着目しており、シンプルであり、頑強であり、かつ、適度に保守的なモデルで あることから、運用モデル(operational model)として使用することができる。

b. r(t)モデルの説明

r(t)モデルは、下記の仮定と基本式に基づくモデルである。r(t)モデルの概念は、図 3.6.1-1 を示すとおりである。



図 3.6.1-1 r(t)モデルの概念図[31]

- ①ガラスが変質することにより、ガラスと溶液との間に変質層またはゲルが形成される。ガラス構成要素はゲル内に保持されるか、または溶液中に溶出する(ホウ素は、ガラス変質トレーサーとして利用できる)。モデルでは、放射性核種はガラス溶解に伴い、調和的に溶出すると仮定していることから、実際の溶出速度を過大評価することになる。
- ②ガラスからゲルへの変質は、等容プロセスである。ガラスの変質は、ガラスがゲルに変質 する変質フロントの進展により表現できる。時刻 t でのゲル厚さは a(t)であり、位置はゲ ル/溶液界面からの距離 x により定義する。
- ③ガラス変質は、シリカにより制限される。主要パラメータは、時間 t, 位置 x でのシリカ濃度 C(x,i)、固定されたゲル/溶液境界の濃度 C(t) = C(x=0,t)および移動するガラス/ゲル境界の濃度 C(t) = C(x=0,t)である。
- ④変質フロントにおいて加水分解するシリカ分率(1-f_{si})は溶液に移行し、シリカ残留量 f_{si}は ゲルを形成するために残留する。シリカ残留分率 f_{si}は加水分解速度と再沈殿速度のバラン スで示される。溶液中の濃度が上昇に対して、溶液中のシリカ濃度 Cは次式で表現される。 ここで、Cgはガラス中のシリカ濃度である。

 $-D_a \partial_x C(x = a(t), t) = [1 - f_{Si}(C(t))]C_a \partial_t \alpha$

⑤加水分解されたシリカは、ゲル中を拡散(拡散係数 *D*gでは、r(t)モデルにおける第1パラ メータ)することにより溶液中に移動する。シリカ成分は、人工バリア周辺の媒体により 持ち出される。拡散移動は次式で表現される。

$\partial_t C(x,t) = D_g \partial_x^2 C(x,t)$

⑥変質フロントにおけるシリカ濃度 *C(x=a(t), t)* が高くなれば、反応フロントの進展速度は 低下する。モデル上では、以下のように仮定する。ここで、*C** (r(t)モデルにおける第2 パラメータ) はガラスーゲルー溶液の相互作用パラメータであり、変質フロントにおける 濃度 *C(x=a(t), t)* で表現することができる。*C** はガラスに固有な特性ではなく、ガラス ーゲルシステムに依存する。ゲル中のシリカの拡散係数 *D*gと同様に、*C** はシリカの移 動挙動の関数であり、環境に依存する。

$$d_t a = r(t) = r_0 \left(1 - \frac{\mathcal{C}(x = a(t), t)}{\mathcal{C}^*} \right)$$

⑦残留関数 $f_{st}(C)$ 、モデルパラメータの D_g と C^* は実験により決定する。 $f_{st}(C)$ は、次式で表現される。ここで、 α は r(t)モデルにおける第3パラメータである。

 $f_{\rm Si}(\mathcal{C}) = 1 - \exp(-\alpha \mathcal{C})$

⑧試験におけるシリカの保存方程式は、ガラス表面積S、溶液体積Vおよび更新速度Fで表現される。系外へのシリカの除去量は、S/V比と更新

$$d_t C(t) = -D_g\left(\frac{S}{V}\right) \partial_x C(x = 0, t) - FC(t)$$

c. 重要パラメータ (*Dg*, *C**および *a*)の決定方法

重要パラメータは、浸漬試験により得られるホウ素(変質のトレーサ)とシリコン(反応 速度を制限する元素)の濃度プロファイルから決定されている。

R7T7 組成の粉末ガラスを使用した試験結果(温度:50℃, pH:非制御, S/V:75cm⁻¹)と これを逆解析した結果を図 3.6.1-2 および表 3.6.1-1 に示す。図(a)は、試験結果に対する最 適解を示したものである。図 (b)はホウ素とシリカの試験における誤差(15%)を満足するよ うに上限値と下限値を計算したものである。



図 3.6.1-2 浸漬試験結果と逆計算結果[31]

Values	$D_{ m g}~({ m m^{2/s}})$	C* (ppm)	<i>a</i> (ppm ⁻¹)
Optimum	1.0×10^{-18}	53.7	0.059
Minimum	$6.7 imes 10^{-19}$	45.7	0.051
Maximum	1.8×10^{-18}	61.8	0.071

表 3.6.1-1 重要パラメーター覧表[31]

r(t)モデルが多くの環境に適用できることを確認するために、49 種類の試験について逆解析している。シリコンの見掛け拡散係数 D_g は、 10^{-13} m²/s(多孔質媒体の拡散係数に相当)から 10^{-21} m²/s(固体ガラスの拡散係数に相当)の範囲で評価することが可能である。



図 3.6.1-3 主要パラメータの変化[31]

3つの主要パラメータは個別に変化しない。図 3.6.1-4 に示すようにシリカの残留率が上 昇すれば、拡散係数は減少する低下する。また、図 3.6.1-4 はシステム内のシリコンの閉じ 込め性は主としてゲルの特性により決定されることを示している。すなわち、S/V 比が上昇 すれば、ゲル中の拡散係数は小さくなり、シリコン残留率は高くなることを示している。



図 3.6.1-4 シリカ残留率 fsi とシリカ拡散係数 Dgの関係[31]

(2) 米国における研究事例

米国では、Sandia 研究所を中心として、ホウケイ酸ガラス溶解のための新たな速度論モデル として、微小連続体モデル(Kinetic Micro-Continuum model)を検討している。Criscentiら [32]は、微小連続体モデルの検討状況を報告している。その概要は、以下のとおりである。

本レポートでは、Nuclear Energy Advanced Modeling and Simulation (NEAMS) の Subcontinuum 及び Upscaling Task において実施した調査をまとめたものであり、ガラス溶 解の連続スケールモデルに分子スケールと機構的情報を取り込むためのロードマップを開発す ることに主眼を置いている。必要な情報は、実験データとの比較により検証された分子スケー ルモデリング作業から導出される。

ガラス溶解のサブ連続メカニズムに関する理解を連続モデルに組み込むためのマスタープラ ンを開発することに加えて、量子計算から構成要素の溶解速度式を導出するための方法論を開 発した。そのために、多成分ガラス構造とゲル層を形成するために力学場モデルが選ばれ、ナ ノポアアナログにより界面ゲル層における拡散を研究するために古典的分子モデリングが使用 されている。

微小連続モデル(micro-continuum model: KμC)は、ガラスーゲルー溶液の境界面における 拡散と反応をカップリングすることを目的として開発されたものである。本モデルは、GRAAL model(Frugier et al, 2008)といくつか共通した特徴を有するが、ガラス溶解速度を拡散に限 定していないことからより汎用的であるとされている。拡散をゲル層における空隙の進展と空 隙構造を関数として表現し、溶解、沈殿及び再結晶化反応とカップリングすることができ、溶 解フロントの進展速度は実効拡散係数とガラス反応速度の関数として表現することができる。

本モデルは、初期段階では溶液化学に合わせることができる。ゲル層の緻密化を考慮できる 速度論的再結晶モデルは、希薄状態下における 1,000 時間後の SIMS プロファイルを再現する ことができる。このことは、緻密化モデルがガラス表面の反応物質及び溶解物質の変化を把握 するために必要であることを示唆している。



図 3.6.1-5 米国における微小連続モデルのモデル化フロー

3.6.2 Monte Carlo シミュレーション及び反応移動連続体モデルに関する検討

反応移動連続体モデルは、各種試験や分析結果に基づく、MCシミュレーションモデル及び地球 化学モデルで得られた知見を統合したモデルであり、その概念図は図 3.6.2-1に示すとおりであ る。



図 3.6.2-1 性能評価モデルを構築に必要な構成要素と相互補完的な組合せの概念図

(1) 多成分モデルの構築

平成26年度は、簡易なモデル(図 3.6.2-2参照)を作成し、変質層の厚みは時間の平方根に比例することを確認するとともに、変質層内における水分子の実効拡散係数を $2 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ とした場合、変質層の厚みは800日で約 $10 \mu \text{ m}$ となり、長期浸漬試験結果ともほぼ一致した。10万年後で溶解したガラスの厚みは4.2 mm、変質層の厚みは2.1 mmとなった。この簡易なモデルでは、以下の仮定を設定していた。

- ・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 3.6.2-2 BPI ガラスの一次元簡易モデル

平成27年度は、BPIガラスの成分であるPb、B、I、Bi及びZnと液相の成分である主要なイオン等を含めた多成分系を扱えるようにする。具体的には、BPIガラスを図 3.6.2-3に示すような1次元差分モデルでモデル化し、各セル内で、各成分(ガラス成分,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中である。

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ガラス健全相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(H₂O, Pb, CO₃)の移行と固液界面の拡散移動

③変質層中及び変質層と液相界面でのBPIガラス成分の溶解・再沈殿及び二次鉱物の生成 変質層中での溶解・沈殿反応により空隙率等が変化し、変質層中での物質の拡散に影響を及 ぼす。その結果、ガラスの健全相の変質速度が影響を受け、健全相の変質速度や変質層と液相 界面での溶解・沈殿反応による変質層の厚みの変化も、拡散に影響を及ぼすと想定される。

そのため、BPIガラスを1次元差分モデルでモデル化し、各セル内における各成分の液相中の濃度、空隙率及び固相の量を管理する解析モデルを開発することにした(図 3.6.2-3参照)。



図 3.6.2-3 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 る実効拡散係数に基づき変質層の液相中を拡散するとすれば、変質層中の水分子及び化学種は 以下の反応拡散方程式で表現される。

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

$C_{H_2O,gl}$	変質層中の水分子の空間・時間依存した濃度
x	位置(χ=0 は、ガラス/水反応が始まる前のガラスの表面位置)
$D_{H_2O,e\!f\!f}$	変質層内における水分子の実効拡散係数
k	ガラスの溶解・沈殿反応により消滅・生成する水分子の反応速度定数

$$\frac{\partial C_{M}}{\partial t} = D_{M,eff} \frac{\delta^{2} C_{M}}{\delta x^{2}} - \sum_{i_{m}=1}^{n_{m}} f_{i_{m}}(k_{i_{m}M}, C_{M_{0}}, C_{M_{1}}, \ldots)$$

C_{M}	変質層中の化学種の空間・時間依存した濃度
x	位置(χ=0 は、ガラス/水反応が始まる前のガラスの表面位置)
$D_{M,e\!f\!f}$	変質層内における化学種の実効拡散係数
$k_{i_m,M}$	反応 im により消滅・生成する着目化学種の平衡定数に関する変数
C_{M_N}	反応に関与する他の化学種の濃度

(2) 浸出メカニズムに整合的なモデルの検討

変質層の観察・分析に基づき、浸出メカニズムに整合的なモデルを検討した。平成26年度 に実施したベントナイト平衡水にNaHCO3を添加した浸漬液によるBPIガラス固化体の炭酸イ オン濃度依存性確認試験結果を検討対象とし、その結果を再現できるモデルを検討した。

現状のモデルでは、BPIガラスは、PbO、B₂O₃、ZnO及びIの混合物としている。現時点において考慮している液相中の化学種を

表 3.6.2-1 に示す。固相の溶解沈殿反応については、表 3.6.2-2 に示す。固相の溶解沈殿反応は以下の式を仮定した。この式では、正の値が溶解反応を表している。ms は溶解する固相の量[mol/s]、ks は速度定数[mol/m²/s]、As は固相の表面積[m²]、K は平衡定数および Q は液相中の活量積である。

$$\frac{dm_s}{dt} = k_s A_s \left(1 - \frac{Q}{K} \right)$$

活量積Qは、例えば、 $PbO = Pb^{2+}H_2O - 2H^+$ ならば、液相中の各成分の活量をa[成分]で表す と、次式で与えられる。

$$Q = \frac{a[Pb^{2+}]}{a[H^{+}]^{2}}$$

反応式	平衡定数(log10K)
$B_2O(OH)_5^-= 2B(OH)_3(aq) - H^+$	18.6851
$BO_2^- = B(OH)_3(aq) - H^+ - H_2O$	9.2449
$CO_2(aq) = HCO_3^- + H^+ - H_2O$	-6.3447
CO_{3^2} = HCO_3 – H^+	10.3288
$OH^{-}=H_2O-H^+$	13.9951
$Pb(CO_3)_2^- = Pb^{2++2} HCO_3^ 2H^+$	11.2576
$Pb(OH)_2(aq) = Pb^{2+}+2H_2O-2H^+$	17.0902
$Pb(OH)_{3}^{-} = Pb^{2+}+3H_{2}O-3H^{+}$	28.0852
$PbCO_3(aq) = Pb^{2+} + HCO_3^ H^+$	3.7488
$PbOH^+ = Pb^{2+} + H_2O - H^+$	7.6951

表 3.6.2-1 現時点において考慮している液相中の化学種

出典) THERMODYNAMIC DATABASE: thermo.com.V8.R6.230

表 3.6.2-2 現時点において考慮している固相

反応式	平衡定数(log10K)
$B_2O_3=2B(OH)_3(aq)-3H_2O$	5.5464
$PbO = Pb^{2+} + H_2O - 2H^+$	12.6388
ハイドロセルサイト Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ = 3Pb ²⁺ +2HCO ₃ ⁻ +2H ₂ O-4H ⁺	1.8477
セルサイト PbCO3 = Pb2++HCO3 ⁻ -H+	-3.2091

出典) THERMODYNAMIC DATABASE: thermo.com.V8.R6.230

BPI ガラス固化体の変質層及び固相中の実効拡散係数 Dは取得できていないため、ホウケイ酸ガラスの変質層中のシリカの残存割合と実効拡散係数の関係(図 3.6.2-4 参照)を参考とし、暫定的に実効拡散係数 $D_{eff} = D \cdot e^{3.7}$ で近似した。ここで、D はシリカ残留率が 0 の場合の実効拡散係数で $D=1\times10^{-14}$ m²/s であり、 ϵ は変質層の間隙率とした。

BPI ガラス固化体の変質層中の実効拡散係数及び変質層内の空隙分布に関する情報を取得する必要がある。



図 3.6.2-4 表面変質層内の実効拡散係数の測定例(Ribet, 2001)

ベントナイト平衡水に関する浸漬試験結果を検討対象とし、その結果を再現できるモデルを 検討中である。現時点における解析結果として規格化浸出量および液相中の濃度を図 3.6.2-5 (ホウ素)および図 3.6.2-6(鉛)に示す。現時点ではモデル開発中のため、ホウ素の浸出量 および濃度は時間に比例して直線的に増大している。鉛については、浸出量及び濃度は時間と ともに増大するが、200日以降はほぼ一定となる。pHの経時変化は図 3.6.2-7に示すとおりで あり、浸漬試験結果と異なり、pH9以下に低下している。そのため、初期にはハイドロセルサ イトが沈殿しているが、約200日以降はセルサイトの沈殿に変化し、浸漬試験結果と大きく異 なっている。



図 3.6.2-5 ベントナイト平衡水浸漬試験における解析結果と浸出試験の比較(ホウ素)



図 3.6.2-6 ベントナイト平衡水浸漬試験における解析結果と浸出試験の比較(鉛)



図 3.6.2-7 ベントナイト平衡水浸漬水中の pH 解析結果

また、平成26年度に実施したベントナイト平衡水にNaHCO₃を0.1M添加した浸漬試験を再 現できるモデルを検討した。現時点における解析結果として規格化浸出量と浸漬液中の濃度を 図 3.6.2-8(ホウ素)及び図 3.6.2-9(鉛)に示す。ホウ素の浸出量は時間に比例して直線的 に上昇している。鉛の浸出量および濃度も増加するが、時間とともに低下している。pHの経 時変化は図 3.6.2-10に示すとおりであり、浸漬試験結果とは異なり、徐々に低下している。 セルサイトの沈殿量の経時変化は図 3.6.2-11に示すとおりである。



図 3.6.2-8 NaHCO₃を 0.1M 添加したベントナイト平衡水浸漬試験 における解析結果と浸出試験の比較(ホウ素)



図 3.6.2-9 NaHCO₃を 0.1M 添加したベントナイト平衡水浸漬試験 における解析結果と浸出試験の比較(鉛)



図 3.6.2-10 NaHCO3を 0.1M 添加したベントナイト平衡水浸漬水中の pH 解析結果



図 3.6.2-11 NaHCO₃を 0.1M 添加したベントナイト平衡水浸漬試験 におけるセルサイトの沈殿量の解析結果

3.7 まとめ

BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討として、動径分布解析から Bi 系ガラスの短範囲構造に 関する理解を深め、SPring-8 放射光実験による構造情報を合わせて利用することにより、リバー スモンテカルロ法による 3 次元構造モデルの構築に取り組んだ。また、X 線および中性子構造因 子の各実測曲線を主要な拘束条件とし、逆モンテカルロ法計算による 3 次元構造モデル構築を試 行し、X 線構造因子に加えて中性子構造因子を拘束条件に追加することが有意であった。

BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の解明として、多様な地下水組成の影響について検討 するため、BPI ガラス固化体が地層処分環境下に置かれた状態で想定される地下水性状(降水系 地下水、海水系地下水)および人工バリア構成等を考慮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、水溶液条件下の Pb の化学種および鉱物の析出可能性について解析評価し た。その結果、緩衝材平衡水の場合にはハイドロセルサイト(水白鉛鉱)が形成され、降水系地 下水と海水系地下水の場合にはパイロモルファイト(緑鉛鉱)が生成する結果が得られた。

BPI ガラスの浸出挙動に及ぼす硫黄(HS·)の影響確認試験を実施したところ、ヨウ素とホウ素は 調和的に溶解し、ホウ素やヨウ素の溶出は抑制されることが確認された。模擬降水系地下水では、 ヨウ素とホウ素は調和的に溶解するとともに、ホウ素とヨウ素の規格化浸出量はベントナイト平 衡水よりも低いことが確認された。

また、ベントナイト平衡水に 800 日浸漬後の BPI ガラス変質層の B、I、Zn および Pb の変質 層中の濃度プロファイルを SIMS 分析した。B 濃度は 2~6μm の範囲で変化しており、6μm以 深でほぼ一定になっていた。

BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルの検討として、フランス及び米国における検討状況 について最近の動向を調査した。また、反応移動連続体モデルについて、BPI ガラス成分である Pb、B、I、Bi 及び Zn と液相の成分である主要なイオン等を含めた多成分系を扱えるようにモデ ルを改良したが、液相中の化学種及び固相の反応についてはさらなる検討が必要であった。 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
[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 年度地層処分技術調査等 TRU 廃 棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書,平成 17 年 3 月
[4] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成 17 年度地層処分技術調査等 TRU 廃 棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書,平成 18 年 3 月
[5] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成 18 年 5 月
[6] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成 19 年度地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術 ヨウ素固定化技術調査報告書,平成 19 年度地層処分技術調査等委託費

[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

[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

[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

[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

[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

[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) ーヨウ素 129 対策技術の信頼
 性向上-,平成 26 年 3 月

[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 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) ーヨウ素 129 対策技術の信頼 性向上-,平成 27 年 3 月

[14] H. Kodama, A. Dyer, M. J. Hudson, P. A. Williams, Progress in Ion Exchange, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1997, p39
[15] H. Kodama; in Proc. of the Ion ICIE'95 Conf., Takamatsu Japan 1995, P285

[16] H. Kodama; Czechoslovak J. of PHysics, Vol. 49 (1999), Suppl. S1, P971

 [17] H. Kodama, N.Kabay; "Reactivity of Inorganic Anion Exchanger BiPbO₂NO₃ with Ions in Solution" Solid State Ionics 141-142 (2001) p603-607

[18] http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/rss21/index.html

[19] J.D. Gale and A.L. Rohl, The General Utility Lattice Program (GULP), Mol. Simul. 29, 291–341 (2003)

[20] 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).

[21] 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

[22] F.Devreux, P.Barboux : Numerical modeling og glass dissolution : gel layer morphology, Journal of Nuclear Materials 298 (2001) 145-149.

[23] 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

[24] G. Modolo and R. Odoj, Investigation on the Partitioning of 129I from Silver-Inpregnated Silica in Preparation for Future Transmutation, Nuclear Technology Vol.117, 1997

[25] Devreux, F. & Barboux, P. (2001): Numerical modeling of glass dissolution: gel layer morphology, Journal of Nuclear Materials 298 (2001) 145-149.

[26] Matsumoto, M & Nishimura, T. (1998): "Mersenne Twister: A 623-Dimensionally Equidistributed Uniform Pseudo-Random Number Generator", ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation, Vol. 8, No. 1, January 1998, pp 3-30.

[27] F.Devreux, P.Barboux : Numerical modeling og glass dissolution : gel layer morphology, Journal of Nuclear Materials 298 (2001) 145-149.

[28] 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.

[29] B. Grambow, R. Müller, First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment, J. Nucl. Mater. 298 (2001) 112-124

[30] 笹本 広, 油井 三和: 高レベル放射性廃棄物地層処分性能評価における地下水水質設定の考 え方, サイクル機構技報, No.7, 2000

[31] I. Rimet et.al, LONG-TERM BEHAVIOR OF NUCLEAR GLASS: THE r(t) OPERATIONAL MODEL, FR0201905

[32] Louise J. Criscenti et.al, Progress toward Bridging from Atomistic to Continuum Modeling to Predict Nuclear Waste Glass Dissolution, SANDIA REPORT, SAND2011-8250 (2011)

[33] Gordon M. Barrow, 大門 寛・ 堂免 一成 (訳)," バーロー物理化学 〈上〉" 東京化学同人; 第

6版版 (1999)

[34] Shriver, D. F. and Atkins, P. W.:玉虫伶太・佐藤弦・垣花眞人(訳),シュライバー無機化学 (上),東京化学同人,2001年, ISBN 4-8079-0534-1

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、陰イオンに対する収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(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年度から、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。その結果、スケールアップに伴い、セメント内部温度が上 昇し、その結果、ヨウ素固定相がAFtからハイドロガーネット(HG)へ変化することが分かっ た。したがって、実用化のためには発熱影響を考慮した処理プロセスや固化体の評価など難しい 課題が残っている[13]。その一方で、セメント固化体の長期評価のためのモデル構築については、 熱力学パラメータの設定や実験結果との整合性などの確認が行われており[12]、今後、構築したモ デルの適用性や高度化、さらには、幅広いセメント系材料への応用など期待されている。

4.2 セメント固化技術の概要

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[2]。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 CAH₁₀, C₂AH₈, C₄AH₁₃, C₃AH₁₃ および AH₃ を生成する。このうち CAH₁₀, 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

	化学組成/ %				化合物組成 /%							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO3	FeO	C₃S	C_2S	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 4.2.1-1 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[13]

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	$C_3S + \pi \longrightarrow C_2SH_2$ $C_2S + \pi \longrightarrow C_3S_2H_{1.5}$ $C_3Sの反応は比較的早い (~7日)$ $C_2Sの反応は比較的遅い (~数ヵ月)$	半安定鉱物 ・ CAH ₁₀ → CAH ₁₀ ・ C ₂ AH ₈ → C ₂ AH ₈ ・ C ₂ AH ₈ → C ₂ AH ₈ ・ C ₃ AH ₆ + AH ₃ · C ₃ AH ₆ + AH ₃ · C ₃ AH ₆ · C ₃ AH ₆	
硬化体主要鉱物	CSH, ポルトランダイト 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

セメント固化体は、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。

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)	$Ca_{6}[Al(OH)_{6}]_{2} \cdot 24H_{2}O(SO_{4})_{3} \cdot 2H_{2}O$	13 %
モノサルフェート (AFm)	$[Ca_2Al(OH)_6]_2(SO_4) \cdot 6H_2O$	21 %
ハイドロガーネット (HG)	3CaO·Al ₂ O ₃ ·6H ₂ O	17 %
ギブサイト・アルミナゲル (Al 相)	Al(OH) ₃	33 %
その他	(未水和成分含む)	16 %

表 4.2.1-3 セメント固化体の組成

表 4.2.1-4 セメント固化体の物理性状の一例

	フロー値 / s	29.2, 27.8
混練特性	Pロート値 / s	12.2, 12.7
	粘度 / dPa·s	16, 12
	运行中国	凝結開始:45分
硬化特性	埃比和日本1月]	凝結終了:120分
	ゴリージンガ本	3時間後:0%
	ノリーシンク卒	20時間以上:0%
膨張率		0.35%
	一軸圧縮強度 / kg·cm ⁻²	30 日後:222
固化体特性*)	密度 / g·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(IO₃)としてセメント固化体中のAFt(IO₃型AFt)やAFm(IO₃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(3CaO·Al₂O₃·6H₂O)を単位(Column:円柱状)としたセメント固化体のイメージ示す。Column と Column に陰イオンが取り込まれるすき間(Channel)があり、

この部分に硫酸イオンやヨウ素酸イオンが取りこまれる。同図右上には、SO4-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 IO3 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(Na2S)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 IO3 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 IO3 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 IO₃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 IO₃ 濃度 0.4 mol·dm⁻³ としている。 実際のヨウ素固定化セメントサイズとして、200 L ドラム缶規模を想定して検討を進めてきてお り、これまでに 200 L ドラム缶規模の 1/10 スケールである 20 Lペール缶規模で固化体を作製し た実績がある。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 セメント固化技術評価モデルの検討

4.3.1 アルミナセメント固化体とレファレンス OPC 固化体におけるバッチ計算

ヨウ素をアルミナセメント固化体として閉じ込めることにより放出を低減することが検討されている。これまでの検討により、アルミナセメント固化体の評価には、アルミナセメント固化体としての鉱物モデルを使用してきた。この構築された鉱物モデルを、レファレンス OPC 固化体に採用した場合について把握する。ここでは、液固比を変化させるバッチ計算にて検討を行った。 計算には phreeqc[14]を用い瞬時平衡計算を行った。

なお、本検討では、従来の(レファレンス)固化体を OPC 固化体、昨年度までにヨウ素固定化 について検討してきたセメント固化体をアルミナセメント固化体、と呼ぶ。

4.3.2 計算条件

(1) 液固比の変化による計算

バッチ計算のイメージを図 4.3.2-1 に示す。液固比を変化させて瞬時平衡計算を行う。なお、 過去の方法と同様[12]に、純水系の計算では液固比 1 ml/g ごとに液交換を行う計算とした。海 水系(SRHP)の計算における液固比は、1.0, 1.1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 16, 18, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 140, 160, 180, 200 [ml/g]とし、液 固比ごとに瞬時平衡計算を行った。



図 4.3.2-1 バッチ計算イメージ

(2) 熱力学データ

熱力学データベースは、TRU2 レポート[15]において使用された熱力学データベース JNC-TDB.TRU[16]を基本とし、C-S-H ゲルの熱力学データとして A. Atkinson[17]によるデータを 使用した。なお、昨年度までに検討してきたヨウ素閉じ込めのためのアルミナセメント固化体 としての鉱物モデルについては、次の項に示す。

(3) 鉱物モデル

アルミナセメント固化体における初期鉱物組成および鉱物モデルは、平成 24 年度の試験検 討[12]より、表 4.3.2-1 および表 4.3.2-2 に示す。 なお、phreeqc では、固溶体に再沈殿を禁ずることができない。そこで、本検討では、 IS_AFt(0.5)と AFt の固溶体を、固溶体ではなくそれぞれ瞬時平衡の固相として扱い、再沈殿を 禁ずる計算とする。なお、表 4.3.2-2 における熱力学データに基づき、IO₃・イオンの取り扱いを オリジナルの JNC-TDB.TRU[16]から変更させた(図 4.3.2-2)。

本-	セメント固化体	TRU2 次レポートセメント系材料		
	初期	鉱物		
初期鉱物	組成量 / mol kg	g ⁻¹ 初期鉱物メンバー		
IS_AFt(0.5)	6.7×10^{-2}	PORTLANDITE (Ca(OH)2)		
AFt	2.2×10^{-2}	CSH ゲル		
IO3-AFm	3.5×10^{-3}	HYDROGARNET (C3AH6)		
AFm	3.7×10^{-1}	AFt (C6As3H32)		
I-HG	5.0×10 ⁻³	BRUCITE (MH)		
HYDROGARNET	4.7×10^{-1}	NaOH		
GIBBSITE	5.7×10^{0}	КОН		
CAH10	6.5×10 ⁻²			
2次	鉱物メンバー (初期鉱	物との重複を避けて記述)		
C3ASH4		C3ASH4		
C4AH13		C4AH13		
C4AH19		C4AH19		
GHELENITE-HYDRA	ATE (C2ASH8)	GHELENITE-HYDRATE (C2ASH8)		
KAOLINITE (AS2H2)	I	KAOLINITE (AS2H2)		
PYROPHYLLITE (AS	4H)	PYROPHYLLITE (AS4H)		
		SEPIOLITE (M4S6H7)		
FRIEDEL'S SALT (Cl-	-AFm)	FRIEDEL'S SALT (Cl-AFm)		
		AFm		
CALCITE (CaCO3)		CALCITE (CaCO3)		
		BRUCITE (MH)		
ANALCIME (NaAlSi2	2O6:H2O)	ANALCIME (NaAlSi2O6:H2O)		
LAUMONTITE (CAS	4H4)	LAUMONTITE (CAS4H4)		
		HYDROTALCITE (M4AH10)		
注) C·C2O				
$H: H_2O$				
$A: Al_2O_3$				
S: SiO ₂				
s: SO ₃				
M: MgO	を意味している。例	C3ASH4: $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$		

表 4.3.2-1 アルミナセメント固化体の鉱物組成

鉱物の平衡計算上の取り 扱い方	(1) IS_AFt(0.5)、(2) AFt を固溶体として取り扱い、その他の鉱物 IS AFt(0.5)が析出した場合には、(1) IS AFt(0.5)、(3) IO3-AFm の量	は単体として取り扱う。(1) に一切の変化をさせない。
イオン種の取り扱い	JNC-TDBに従う。これにより、酸化・還元条件に応じて、化学種 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」 されないという実験事実に基づき、以下の式を用いる。	が変化する。 IO3 イオンは I イオンに還元
	+ 1.0I-1 + 3.0H2O - 6.0H+1 - 6.0e-1 = IO3-	
	log_k +111.566 (オリシナルの値の符号を逆転)	<u>ш</u> #
		山央
(1) IS_AFt(0.5)	Ca6(AI(OH)6)2((IO3)0.5(SO4)0.5)5(H2O)24.5(OH)1.5 = 6Ca+2 + 2AI(OH)4- + 1.5IO3- + 1.5SO4-2 + 5.5OH- + 24.5H2O log Ksp -51.29	H20 年度報古書
(2) AFt	Ca6Al2O6(SO4)3:32H2O = 6Ca+2 + 2Al(OH)4- + 3SO4-2 + 4OH- + 26H2O log Ksp = -43.94	E.J.Reardon, Waste Management vol.12(1992)
(3) IO3-AFm	(CaO)3Al2O3Ca(IO3)2:12H2O = 4Ca+2 + 2Al(OH)4- + 2IO3- + 4OH- + 6H2O log Krn - 36.8	H19年度報告書
(4) AFm	Ca4Al2O6SO4:12H2O = 4Ca+2 + 2Al(OH)4- + SO4-2 + 4OH- + 6H2O log Ksp = -29.25	E.J.REardon, Waste Management vol 12(1992)
(5) I-HG	Ca3Al2(OH)8(IO3)4= 3Ca+2 + 2Al(OH)4- + 4IO3-log Ksp - 33.20	H22 年度報告書
(6) HG	Ca3Al2(OH)12= 3 Ca+2 + 2Al(OH)4- + 4OH- log <i>Ksp</i> - 20.84	T.Matschei, B.Lothenbach, F.P.Glasser Cement and Concrete Research 37(2007)1379-1410
(7) CAH10	Al 2.000Ca 1.000H 20.000O 14.000 = -8.000 H+1 +14.000H2O +2.000Al+3 +1.000Ca+2 log Ksp 40.410	JNC-TDB[16]
(8) Gibbsite	AI(OH)3 + 3H + = AI + 3 + 3H2O log Ksp 8.11	D.L.Parkhurst and C.A.J.Apple,"User's Guide to PHREEQC(VERSION2),US. Geological Survey,1999
(9) C3ASH4	A12.000 Ca3.000 Si1.000 H8.000 O12.000 = -12.000H+1 + 8.000H2O + 2.000Al+3 + 3.000Ca+2 + 1.000H4SiO4 log_ <i>Ksp</i> 71.410	JNC-TDB[16]
(10) C4AH13	Al2.000 Ca4.000 H26.000 O20.000 = $-14.000H+1 + 20.000H2O + 2.000A1+3 + 4.000Ca+2$ log_ <i>Ksp</i> 102.000	JNC-TDB[16]
(11) C4AH19	Al2.000 Ca4.000 H38.000 O26.000 = $-14.000H+1 + 26.000H2O + 2.000A1+3 + 4.000Ca+2$ log_Ksp 101.970	JNC-TDB[16]
(12) GHELENITE-	A12.000 Ca2.000 Si1.000 H16.000 O15.000 = -10.000H+1 + 11.000H2O + 2.000Al+3 + 2.000Ca+2 + 1.000H4SiO4	JNC-TDB[16]
HYDRATE	log_ <i>Ksp</i> 50.320	
(C2ASH8)		
(13) KAOLINITE	Si2.000 Al2.000 H4.000 O9.000 = -7.000H2O + 2.000H+1 + 2.000H4SiO4 +2.000Al(OH)4-	JNC-TDB[16]
(AS2H2)	log_ <i>Ksp</i> -36.920	
(14) PYROPHYLLITE (AS4H)	Si4.000 Al2.000 H2.000 O12.000 = $+4.000$ H4SiO4 - 4.000 H2O - 6.000H+1 + 2.000Al+3 log_ <i>Ksp</i> 0.440	JNC-TDB[16]
(15) FRIEDEL'S SALT (CI-AF	(CaO)3Al2O3CaCl2:10H2O = 4Ca+2 + 2Al(OH)4- + 2Cl- + 4OH- + 4H2O log_ <i>Ksp</i> -27.1	U.A. Birnin-Yauri1 and F.P. Glasser, Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 12, pp. 1713.1723, 1998
(16) CALCITE (CaCO3)	$C1.000 Ca1.000 O3.000 = +1.000CO3-2 + 1.000Ca+2$ $log_Ksp -8.480$	JNC-TDB[16]
(17) ANALCIME	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	JNC-TDB[16]
(NaAlSi2O6:H2O)	log_ <i>Ksp</i> 6.950	
(18) LAUMONTITE	Si4.000 Ca1.000 Al2.000 H8.000 O16.000 = +4.000H4SiO4 +1.000Ca+2 - 8.000H+1 + 2.000Al+3	JNC-TDB[16]
(CAS4H4)	log_ <i>Ksp</i> 13.670	

JNC-TDB.TRU オリジナル 1.0I-1 + 3.0H2O -6.0H+1 -6.0e-1 = IO3log_k -111.566 JNC-TDB.TRU オリジナルの値の符号を逆転 (表 4.3.2-2 参照) 1.0I-1 + 3.0H2O -6.0H+1 -6.0e-1 = IO3log_k +111.566

図 4.3.2-2 熱力学データベース内のヨウ素酸イオンの記述方法

(4) 初期組成

アルミナセメント固化体における初期鉱物組成は表 4.3.2-1 に示した。また、アルミナセメント固化体と比較して検討を行うレファレンス OPC 固化体の組成は、TRU2 レポート[15]より表 4.3.2-3 に示す。

液相組成は、イオン交換水と塩水(SRHP)とし、表 4.3.2-4 に示す。

計算の初期条件として、液固比 1ml/g における初期鉱物濃度(mol/L-water)を、表 4.3.2-1 および表 4.3.2-3 から、表 4.3.2-5 のように算出した。このとき、アルミナセメント固化体中の 固相に含まれるヨウ素量は 0.1275 [mol/l]であった。そこで、レファレンス OPC 固化体に同量 のヨウ素が固相に含まれると想定し、ファレンス OPC 固化体の初期固相濃度にヨウ素含有固 相(IS_AFt(0.5)、IO3-AFm、I-HG)とヨウ素 0.1275 [mol/l]を平衡計算させ、ヨウ素含有固 相(IS_AFt(0.5)、IO3-AFm、I-HG)にヨウ素を含有させた(表 4.3.2-5 の右列)。

		廃棄体 鉱物濃度(mol/l)	wt%
エトリンガイト	AFt	0.211	3.8
ブルーサイト	BRUCITE	1.247	1.0
ハイドロガーネット	HYDROGR	1.132	6.1
CSH ゲル	CSH(1.8)	16.426	25.5
	CSH(1.5)	0	
	CSH(1.3)	0	
	CSH(1.1)	0	
ポルトランダイト	PORTLAN	7.447	7.9
	NaOH	0.195	0.1
	КОН	0.305	0.2

表 4.3.2-3 OPC セメント固化体の初期組成 (TRU2 レポート[15]より)

	FRHP	SRHP
pН	8.5	8
pe	-4.8	-5.1
	mo	l/L
Na	3.60E-03	6.20E-01
Ca	1.10E-04	3.30E-04
K	6.20E-05	1.10E-02
Mg	5.00E-05	2.50E-04
Fe	9.70E-10	3.90E-08
Al	3.40E-07	3.20E-09
С	3.50E-03	3.50E-02
S	1.10E-04	3.00E-02
В	2.90E-04	1.70E-03
Р	2.90E-06	2.60E-07
F	5.40E-05	1.00E-04
Ν	2.30E-05	5.20E-03
Cl	1.50E-05	5.90E-01
Si	3.40E-04	3.00E-04
Br	-	5.30E-04
Ι	-	2.00E-04

表 4.3.2-4 地下水組成 (TRU2 レポート[15]より)

		アルミナセメント 固化体		レファレンス OPC 固化体			公体
				TRU2 レポート		ヨウ素 0.1275 mol/l との平衡	
		mol/l	wt%	mol/l	wt%	mol/l	wt%
エトリンガイト	AFt	0.022	2.8	0.030	3.8	0.0	0
	$IS_AFt(0.5)$	0.067	8.4			0.06	7.5
モノサルフェート	AFm	0.37	23.0				
	IO3-AFm	0.0035	0.2			0.01875	1.2
ハイドロガーネット	HG	0.47	17.8	0.16	6.1	0.113	4.3
	I-HG	0.005	0.19			0.0	0
ブルーサイト	BRUCITE			0.18	1.0	0.18	1.0
ギブサイト	GIBBSITE	5.7	44.5				
CAH10		0.065	2.7				
CSH ゲル	CSH(1.8)			2.4	25.5	2.4	26.0
ポルトランダイト	PORTLAN			1.1	7.9	0.96	7.1
NaOH				0.028	0.1	0.028	0.1
КОН				0.044	0.2	0.044	0.2
固相中全I量		0.1275 [mol/l]				0.1275	[mol/l]

表 4.3.2-5 液固比 1ml/g における初期鉱物組成

4.3.3 計算ケース

鉱物モデルや熱力学データについては、前項4.3.2に記したものを考慮する。

アルミナセメント固化体、および、レファレンス OPC 固化体について計算を行った。レファレ ンス OPC 固化体の初期鉱物組成は、表 4.3.2-5 に示したように、ヨウ素をアルミナセメント固化 体と同量含有させたものとした。 なお、液相についてイオン交換水(純水)の場合は、液交換 計算を行った。 計算ケースを表 4.3.3-1 に示す。

ケース	固化体	液相
1	アルミナセメント固化体	イオン交換水
2	アルミナセメント固化体	海水系 (SRHP)
3	レファレンス OPC 固化体	イオン交換水
4	レファレンス OPC 固化体	海水系 (SRHP)

表 4.3.3-1 計算ケース

4.3.4 計算結果

(1) ケース1 (アルミナセメント固化体、イオン交換水)

アルミナセメント固化体をイオン交換水で液交換計算を行った場合の計算結果を図 4.3.4-1 および図 4.3.4-2 に示す。図 4.3.4-1 は液相変遷、図 4.3.4-2 は固相の変遷である。ヨウ素含有 固相のうち、IO3-AFm、I-HG、IS_AFt(0.5)の順に消失した。IS_AFt(0.5)は液固比 900 で消 失した。



図 4.3.4-1 液固比変化による液相変遷結果 (ケース 1)



図 4.3.4-2 液固比変化による固相変遷結果 (ケース 1)

(2) ケース2 (アルミナセメント固化体、SRHP)

アルミナセメント固化体に対して塩水(SRHP)に浸漬させた計算を行った結果を図 4.3.4-3 および図 4.3.4-4 に示す。図 4.3.4-3 は液固比ごとの液相変遷、図 4.3.4-4 は液固比ごとの固 相の変遷である。ヨウ素含有固相のうち、IO3-AFm、IS_AFt(0.5)、I-HG の順に消失しており、 I-HG は液固比約 120 において消失した。



図 4.3.4-3 液固比変化による液相変遷結果 (ケース 2)



図 4.3.4-4 液固比変化による固相変遷結果 (ケース 2)

(3) ケース3(レファレンス OPC 固化体、イオン交換水、ヨウ素 0.1275 mol/l と平衡固相)
 レファレンス OPC 固化体をイオン交換水で液交換計算を行った場合の計算結果を図 4.3.4-5 および図 4.3.4-6 に示す。ヨウ素含有固相のうち、IO3-AFm、IS_AFt(0.5)、I-HG の順に消失した。I-HG は液固比 1,000 で消失した。



図 4.3.4-5 液固比変化による液相変遷結果 (ケース 3)



図 4.3.4-6 液固比変化による固相変遷結果 (ケース 3)

(4) ケース4(レファレンス OPC 固化体、SRHP、ヨウ素 0.1275 mol/l と平衡固相)
 レファレンス OPC 固化体を海水系(SRHP)に浸漬させた計算を行った結果を図 4.3.4-7 および図 4.3.4-8 に示す。ヨウ素含有固相は、IO3-AFm、IS_AFt(0.5)の順に消失し、IS_AFt(0.5)
 は、液固比約 110 で消失した。I-HG は液固比 80 および 100 に沈澱がみられた。



図 4.3.4-7 液固比変化による液相変遷結果 (ケース 4)



図 4.3.4-8 液固比変化による固相変遷結果 (ケース 4)

(5) 計算結果のまとめ

各計算ケースについて、液固比に対するヨウ素放出割合として、図 4.3.4-9 にまとめた。 OPC 固化体については、アルミナセメント固化体に含有されるヨウ素と同量のヨウ素を含有 させて計算をした。 ヨウ素の放出変遷について、純水においても海水系地下水(SRHP)に おいても、アルミナセメント固化体と OPC 固化体とでほぼ同等となった。 液相が海水系の 場合は、液固比約 100 でヨウ素が全量放出され、純水系では、液固比約 1,000 でヨウ素が全量 放出される結果となった。 今回、レファレンス OPC 固化体にたいして、アルミナセメント 固化体に含有するヨウ素と同量のヨウ素を含有させて計算を行ったところ、固化体による違い はほとんどなかった。



図 4.3.4-9 ヨウ素放出割合の変化

4.4 ヨウ素放出モデルにおける液固比の取り扱いの検討

4.4.1 目的

セメント固化体のヨウ素放出モデルはこれまで液交換試験に対する液固比条件における鉱物の 溶解平衡に基づいて構築されてきた[12]。したがって、4.3節のように純水系と海水系の評価に おいて、所定の液固比に対してその液固比に到達するまでの接液条件、すなわち、溶解平衡の計 算回数が異なるモデルである。具体的には、純水系での液固比 100 におけるモデル結果は 100 回の平衡計算が行われているの対し、海水系では同じ液固比 100 について 1 回の平衡状態を表 している。ここでは、液固比の取り扱いを変更させた計算を行うことで、平衡状態の繰り返し回 数によるセメント鉱物の溶解変遷やヨウ素放出挙動への影響について検討する。

4.4.2 検討方法

モデルは 4.3 と同様である。液固比の設定条件は 4.3.1 の純水系と海水系の取り扱いを逆とし、純水系では液固比ごとに瞬時平衡計算とする。海水系については、1 ml/g ごとに液交換を行う計算とした。

計算ケースを、純水系について表 4.4.2-1、海水系について表 4.4.2-2 に示す。なお、純水系の 液固比については、収束しない液固比があったため、4.3.2 項で設定した液固比とは少々異な る。

ケース	固化体	液相	
1m	アルミナセメント固化体	イオン交換水	液固比ごとに平衡
3m	レファレンス OPC 固化体	イオン交換水	液固比ごとに平衡

表 4.4.2-1 液固比の取り扱いの検討における計算ケース(純水)

表 4.4.2-2 液固比の取り扱いの検討における計算ケース(海水系)

ケース	固化体	液相	
2a	アルミナセメント固化体	海水系 (SRHP)	1 ml/g ごとに液交換
4a	レファレンス OPC 固化体	海水系 (SRHP)	1 ml/g ごとに液交換

(1) ケース1m(アルミナセメント固化体、イオン交換水、液固比ごとに平衡計算)

アルミナセメント固化体をイオン交換水で液交換計算を行った場合の計算結果を図 4.4.3-1 および図 4.4.3-2 に示す。図 4.4.3-1 は液相変遷、図 4.4.3-2 は固相の変遷である。 ヨウ素含 有固相のうち、I-HG、IO3-AFm、IS_AFt(0.5)の順に消失し、液固比 2,000~2,300 で I-HG の 生成があった。ヨウ素含有固相としては、液固比 2,300 で消失した。

なお、計算を行った液固比は、1.0, 1.1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 16, 17, 20, 30, 36, 148, 161, 180, 200, 295, 595, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000, 2100, 2200, 2300, 2401, 2600, 2800, 3000, 4000 [ml/g] とした。



図 4.4.3-1 液固比変化による液相変遷結果 (ケース 1m)



図 4.4.3-2 液固比変化による固相変遷結果 (ケース 1m)

(2) ケース 3m (レファレンス OPC 固化体、イオン交換水、液固比ごとに平衡計算)

レファレンス OPC 固化体をイオン交換水で液交換計算を行った場合の計算結果を図 4.4.3-3 および図 4.4.3-4 に示す。ヨウ素含有固相のうち、IO3-AFm、IS_AFt(0.5)、I-HG の順に消失した。I-HG は、液固比 2,000 で消失した。

なお、計算を行った液固比は、1.0, 1.1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 16, 18, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 140, 162, 180, 200, 310, 400, 500, 610, 700, 800, 900, 1000, 1105, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000, 3005, 4000 [ml/g] とした。



図 4.4.3-3 液固比変化による液相変遷結果 (ケース 3m)



図 4.4.3-4 液固比変化による固相変遷結果(ケース 3m)

(3) ケース 2a (アルミナセメント固化体、SRHP、1 ml/g ごとに液交換)

アルミナセメント固化体を海水系 (SRHP) で液交換計算を行った場合の計算結果を図 4.4.3-5 および図 4.4.3-6 に示す。図 4.4.3-5 は液相変遷、図 4.4.3-6 は固相の変遷である。ヨウ素含 有固相のうち、IO3-AFm が液固比 30 で消失し、IS_AFt(0.5)と I-HG は液固比 100 で消失し た。



図 4.4.3-5 液固比変化による液相変遷結果 (ケース 2a)



図 4.4.3-6 液固比変化による固相変遷結果 (ケース 2a)

(4) ケース 4a (レファレンス OPC 固化体、SRHP、1 ml/g ごとに液交換)

レファレンス OPC 固化体を海水系 (SRHP) で液交換計算を行った場合の計算結果を図 4.4.3-7 および図 4.4.3-8 に示す。ヨウ素含有固相は、IO3-AFm、IS_AFt(0.5)の順に消失し、 IO3-AFm が液固比約 20、IS_AFt(0.5)は、液固比約 90 で消失した。I-HG は液固比約 80~100 において生成した。



図 4.4.3-7 液固比変化による液相変遷結果 (ケース 4a)



図 4.4.3-8 液固比変化による固相変遷結果 (ケース 4a)

(5) 液固比の取り扱いの検討における計算結果まとめ

各計算ケースについて、液固比に対するヨウ素放出割合として、図 4.4.3-9、図 4.4.3-10 に まとめた。ここには比較のため、4.3.4 における計算結果も載せた。

純水系(図 4.4.3-9)において、1ml/gごとに液交換した場合のほうが、ヨウ素の全量放出に は液固比として 1,000 程度早かった。アルミナセメント固化体では、ヨウ素の全量放出は、 1ml/gごとに液交換した場合(計算ケース 1)は液固比約 1,000、液固比ごとに平衡計算を行っ た場合(計算ケース 1m)は液固比約 2,300 であった。レファレンス OPC 固化体では、ヨウ素 の全量放出は、1ml/gごとに液交換した場合(計算ケース 3)は液固比約 1,000、液固比ごとに 平衡計算を行った場合(計算ケース 3m)は液固比約 2,000 であった。液固比ごとに平衡計算 を行ったほうが遅れる結果となった。

海水系においても純水系と同様の傾向が考えられ、図 4.4.3-10 より、1ml/g ごとに液交換し た場合のほうが、ヨウ素の全量放出に液固比として 10 程度早かった。ヨウ素放出割合として も、1ml/g ごとに液交換した場合のほうが、液固比の少ない段階から放出した。この結果より、 計算における液固比の取り扱いの違いによって、1ml/g ごとに液交換した場合のほうが反応が やや早くなった。

これらの結果より、液固比変動による検討において、特に純水系においては計算方法による 差異があることがわかった。試験との比較検討には、試験の液固比条件によって計算条件を変 更することが必要である。これまでの本検討において、試験との比較にあたっては、妥当な設 定での計算を行っていたと考えられる。



図 4.4.3-9 液固比の取り扱い検討におけるヨウ素放出割合の変化(純水系)



図 4.4.3-10 液固比の取り扱い検討におけるヨウ素放出割合の変化(海水系)

4.5 まとめ

本研究にて、昨年度までにセメント固化体におけるヨウ素放出に係る化学反応モデルの改良を 行っている。この改良した化学反応モデルを、従来の(レファレンス)固化体においても適用し た計算を行った。レファレンス OPC 固化体にたいして、アルミナセメント固化体に含有されるヨ ウ素と同量のヨウ素を含有させて計算を行ったところ、固化体による違いはほとんどなかった。 また、セメント固化体のヨウ素固定化性能は地下水環境条件によって差があることがこれまでの 検討によってわかってきており、本検討でも、地下水条件を変化させた検討行った。地下水条件 を変更しても固化体による違いはほとんどなかった。 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)
 ーヨウ素固定化処理技術開発 平成25年3月(2013).
- [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 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 (2015).
- [14] Parkhurst, D.L., and C.A.J. Appelo, User's guide to PHREEQC(version 2)--A computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 321 p. (1999)
- [15] 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 -第2次TRU 廃 棄物処分研究開発とりまとめ-(2005)
- [16] Randolph C. Arthur et al. : Development of Thermodynamic Databases for Hyperalkalone, Argillaceous Systems. JNC, TN8400 2005-010 (2005)
- [17] A. Atkinson et al. : Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO2-H2O gels at 80°C. DoE, DoE-HMIP-RR-91-045 (1991)

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おり、技術オプションとして位置づけで複数 の技術を対象としている。将来は、事業の進展に応じて技術を絞り込んでいき、最終的にはひと つの技術が選定されると想定されている。技術選定のためには、合理的な処理プロセスおよび処 分後の長期安全性の観点が必要である。特に、処分後の安全性については、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た総合的な安全性確保の観点からの検討が必要とな るが、本技術開発の検討対象外の視点も含まれている。

したがって、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、技術選定のための検討を行う。

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生活圏シナリオ(希釈)・評価

⑤生体影響、リスク評価・対策

前章までに示したように、個々の固化体の性能に関する評価は実用化に向かって着々と進んでいる。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プロセスを踏まえ、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。

これまで、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、各技術について基本的な技術課題について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により、それらの課題の解決への見通しについて検討した。今後研究開発が必要な技術課題については、適宜各技術の検討へ反映することとした。

平成 27 年度は、引き続き各事業者との情報交換を継続し、各技術の開発状況の説明を行うとと もに、事業の進展や環境状況の最新情報を取得し、事業者のニーズや、技術選定に必要な評価項 目の検討についてさらに進めた。特に、現状想定される地質環境や処分施設の人工バリア等の構 造物による影響について、各代替技術の適用性について判断するための指標について抽出し、そ れらの指標に対する現状の影響度や評価について考察した。なお、判断指標の考察については、 アルミナ固化体および BPI ガラス固化体を対象とした。

5.2 代替技術の開発状況

5.2.1 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セ ラミックスの固化体とすることにより、ヨウ素を閉じ込める技術である。

固化体からのヨウ素放出では、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 固化体マトリクス(アルミナ)の溶解

② ヨウ化銀(AgI)の溶解

③ 固化体内部(空隙など)の物質移行(拡散など)

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による一定の寄与があるものの、 AgI 溶解に伴う空隙を介しての放出の影響が大きいと想定されたことから、ヨウ素の放出挙動と 共に固化体の稠密化(低空隙化)について検討を行っている。特に、高 HS 濃度環境において、 ヨウ素放出を抑制する頑健性の高いアルミナ固化体への改良を進めてきた。また、ヨウ素閉じ込 め性は、緻密化と共にマトリクス結晶を等方的に大きく成長させて AgI を取り囲むことが効果的 であるため、廃銀吸着材に焼結性の高いα-アルミナ試薬を添加することによるアルミナ固化体の 改良を行い、一定の目処が立ちつつある。

改良により緻密化した固化体からのヨウ素放出は、マトリクス粒界が選択的に溶解することで 溶液中の硫化水素(HS-)などの還元剤が固化体に浸入し、その結果 AgI が溶解し(2AgI + HS-→ Ag₂S + 2I- + H⁺)、ヨウ素が粒界に沿った拡散により放出されると考えられる。そこで、マトリク ス溶解速度及び AgI 溶解速度から、粒界拡散をベースにアルミナ固化体からのヨウ素放出挙動を モデル化していく予定である。

一方で、これまでに取得した固化体からのヨウ素放出データは高 HS 濃度環境を想定したもの がほとんどであり、より現実的と考えられる低 HS 濃度条件下におけるデータが限られている。 ただし、これまでに取得したデータから、低 HS 濃度や高 HS 濃度条件下でもセメント環境であ れば、ヨウ素放出は十分に抑制される可能性がある。今後、現実的な環境への評価・適用も睨み ながらデータ取得を行い、適用できる環境条件やその範囲などを整備していく予定である。

以上のように、主に固化体の稠密化について技術開発を進めている。今後は、適用環境範囲の 明確化と共に、実用化に向けてヨウ素放出モデルの信頼性向上を図る必要がある。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。

5.2.2 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 BiPbO₂NO₃ (BPN)を使用して BiPbO₂I (BPI) に転換し、これ を PbO-B₂O₃-ZnO ガラスフリットと混合させ、低温にてガラス溶融固化する固定化技術である。 本技術の特徴は、ガラス溶融温度が 540℃と比較的低温であることから、溶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。

そのため、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、亜鉛、 ビスマスおよびヨウ素について、BPI ガラスや類似の鉛含有ガラスを対象として XRD、NMR、 XPS、XAFS およ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、 BPI ガラス固化体について 3 次元構造モデルをリバースモンテカルロ(Reverse Monte Carlo; RMC)法によって再現した。さらに、少量成分であるビスマスと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 の構造的な差異を確認した。これらの情 報に基づき、Bi・O の原子間ポテンシャルについて複数の結晶構造の再現性を改善することにより、 3 次元構造モデルの精緻化を進め、原子間ポテンシャルによる結合エネルギーについて評価した。 これらを BPI ガラスの溶出シミュレーションで使用しているパラメータと比較・検証することに より、長期にわたる溶出挙動の予測と信頼性向上に資することができると考えている。

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 衡水や我が国における代表的な地下水性状(降水系地下水,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、HS⁻およびリン酸等の 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としてハ イドロセルサイト(水白鉛鉱: Pb₃(CO₃)₂(OH)₂)等の鉛の炭酸塩が観察されている。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および反応移動連続体モデル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が、変質層 における水と主要元素の拡散現象およびガラスの化学反応に関する基礎情報を取得する試験を計 画・実施する。

5-3

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 技術開発を進めており、今後は変質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 る可能性が確認できると考えられる。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。

5.2.3 セメント固化技術の開発状況

セメント固化技術は、陰イオンに対する収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(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10万年以上の放出抑制期間を持つことを検証するため、本技術開発では主に 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折出反応 にともなうヨウ素放出挙動を評価する熱力学的な地球化学平衡計算モデルを構築し、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。

その次にセメント固化技術の実用化に向けた中期計画を策定し、大型化する場合の温度影響に 関する評価に着手した。そのため、養生中のセメント固化体内部の温度分布を測定するとともに、 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、小型固化体 では内部温度が 30℃程度であったが、スケールアップしたセメント固化体 (20 L) では内部温度 が 150℃程度まで上昇した。鉱物組成については、20L 固化体と小型固化体でほとんど変化がな かった。しかしながら、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 ント固化体ではハイドロガーネット (HG) 相へと大きく特性が変化した。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。これまでのところ、HG とヨウ素との相互作用に関する知見はなく、HG 相にお けるヨウ素保持機構が不明確である。技術の成立性のためには今後詳細な検討が必要である。

その一方で、これまでに構築したヨウ素放出評価モデルを用いることで、熱影響を受けたセメ ント固化体およびリファレンス OPC 固化体(廃銀吸着材の処分概念でリファレンスとされている 普通ポルトランドセメントに廃銀吸着材を混錬した固化体)についての比較評価を行った。その 結果、上記 2 つの想定固化体ともに、海水系および純水系の条件において従来の小型固化体(AFt へのヨウ素固定)とほぼ同等のヨウ素放出挙動が示され、代替技術として本セメント固化技術の 優位性が得られなかった。しかしながら、この評価モデルについては、HG 相中でのヨウ素保持 形態が不明確であること、ヨウ素を含む水和鉱物の熱力学データや推定値を用いていることなど、 さらに、ヨウ素の酸化還元や鉱物の溶解平衡に一部変則的な取り扱いを行うなど、モデルとして 信頼性が確保されていない可能性がある。

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、スケールアップにともなう処理プロセス時 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。ま た、これまでに構築したヨウ素放出モデルによると、リファレンスである普通ポルトランドセメ ントの混錬固化体と比較して代替技術としての優位性が得られないことなど、今後の技術開発と して極めて高いハードルを有することから、今後の基盤研究の方向性について慎重に検討する必 要がある。

5.3 代替技術の適用性に関する判断指標の検討

5.3.1 検討内容

ヨウ素固化体の代替技術の適用性や技術選定を行う際には、処分において求められる性能、す なわち要件を明確にし、個々の技術がその要件に合致するかの判断をする必要がある。安全を確 保することが一義的な要件であるが、その達成のためには、5.1 に示したように、幅広い観点が必 要である。特に、処分サイト条件、処分概念、規制の要求が確定していない現時点においては、 要件を定量的に明確にすることは困難である。その一方で、第2次TRUレポート等において、 想定される処分サイトや処分概念が提示されており、それらの想定に基づいてヨウ素固化体に求 められる性能目標(ヨウ素浸出率 10⁵ y¹以下)も提示されている。

そこで、ヨウ素固化体の特性のうち、基本的な要件でかつ閉鎖後の安全評価における性能要求 として重要と考えられる「放射性核種(ヨウ素)の浸出率」を対象とし、上記のサイト条件や処 分概念を幅広く想定することで、特性の数値(浸出率)が変動するなど性能目標に対する判断指 標について検討する。

なお、代替技術の適用性に対する判断のためには、「"放射性核種(ヨウ素)の浸出率"への影響の観点からの指標」以外にも考慮すべき指標がある。例えば、ヨウ素固化体が他の人工バリアの安全機能や他の廃棄体グループに対する影響の観点がある。また、ヨウ素浸出率などの特性は現象およびメカニズム理解に基づくモデル化など長期的な評価で判断されるべきであるが、検討段階であるためここでは留意するに留める。さらには、処理プロセスにおける品質マネジメントシステムの観点や、将来的な R&D の展望なども重要な観点であるが、ここでは検討の対象外とした。

5.3.2 判断指標の設定と適用性

ヨウ素浸出率を変動させる可能性のある要因として、処分サイトの環境条件がある。環境条件には、地下水の特性など施設周囲の元々の地質環境条件と人工バリアなど施設に付随する材料などによる影響が考えられる。地質環境条件のうち地下水の水質については笹本等[1]によって考え方が示され、H12 レポート[2]や第2次TRUレポートで基本的に踏襲されている。笹本等は5つのモデル地下水組成を提示しており、さらに、第1主成分から第3主成分をあげている。

ここでは、pH や Eh などの基本的な地下水特性特に加え、地下水に含まれる主要な陽イオンお よび陰イオンとして抽出するとともに、固化体の特徴から考慮すべき成分についても抽出した。 また、施設に付随する材料については、第 2 次 TRU レポートで示されている施設設計を念頭に 抽出した。また、他の廃棄体グループに含まれる成分等についても施設に付随する材料として抽 出した。さらに、「"放射性核種(ヨウ素)の浸出率"への影響の観点からの指標」以外にも考慮 すべき指標についても考察した。表 5.3.2-1~表 5.3.2-6 に指標リストと各代替技術に対する現状 の適用性について示す。ただし、指標の多くについては、それ以外の指標等によって変動・影響 を受けることから、指標の適性や範囲について単独で明確することは困難である。また、指標の 重要度について整理することも今後の課題である。

大中小区八			、豆八	性雨子シャ	アルミナ固化体			
区 分	·区 分	(、区分 指標)	ち慮すべさ	適性および適用範 囲	これまでの知見	今後の課題	
"放射性核種(ヨウ素)の浸出率"への影響の観点からの指標		pH		$5.70{\sim}8.46$	幅広く適用可能	pH が上昇するとアルミナマトリクスの 溶解が影響され、ヨウ素浸出が微増する (Na 系 pH8~12.5)	pH 単独ではなく他の地下水成 分との相互影響を考慮する必 要がある。	
	如		Eh	$-156{\sim}{-303}~{ m mV}$	現時点では明確で ない (Eh 単独では判 断できない)	 Eh は AgI や HS-の化学形態に影響するので慎重に見極めていく必要がある。 Eh が高いと AgI は安定 Eh が低いと HS-が支配的となり、AgI が溶出し易くなる。 	Eh 単独ではなく他の地下水成 分との相互影響を考慮する必 要がある。	
	2分場固有の地質環境条件	主要陽イオン	Na+	海水系:6.2×10 ⁻¹ M (降水系:3.6×10 ⁻³ M)	幅広く適用可能		熱力計算では、影響は懸念され ない。	
			K+	海水系:1.1×10 ⁻² M (降水系:6.2×10 ⁻⁵ M)	特に問題ないと想 定される		熱力計算では、影響は懸念され ない。	
			イオン	オン	Ca ²⁺	海水系:2.8×10 ⁻² M (降水系:1.1×10 ⁻⁴ M)	幅広く適用可能	マトリクス溶解が抑えられ、Iの浸出が 抑制されることが確認されている。 熱力学的評価では、HGなどのAlとの複 合酸化物の生成と評価。
		主要陰イオン	Mg ²⁺	海水系:2.1×10 ⁻² M (降水系:5.0×10 ⁻⁵ M)	特に問題ないと想 定される		熱力計算では、影響は懸念され ない。	
			陰イオン	Cl-	海水系:5.9×10 ⁻¹ M (降水系:1.0×10 ⁻⁴ M)	特に問題ないと想 定される		熱力計算では、影響は懸念され ない。

表 5.3.2-1 評価指標と現在の対応状況一地質環境条件― (アルミナ固化体)

大	中	小区分 (指標)		考慮すべき 範囲	アルミナ固化体		
区 分	- 区 分				適性および適用範 囲	これまでの知見	今後の課題
			HS [.]	海水系:2.8×10 ⁻² M (降水系:3.8×10 ⁻⁹ M)	現状、3×10 ⁻⁵ M以 下	AgI 溶解は HS-に非常に影響を受ける。	固化体内部構造の改善などに よって適用上限を見極める必 要あり
			$\mathrm{SO}_{4^{2^{-}}}$	降水系 1.1×10 ⁻⁴ M (海水系:2.2×10 ⁻⁴ M)	特に問題ないと想 定される		熱力計算では、影響は懸念され ない。
			HCO ₃ -	海水系:4.2×10 ⁻² M (降水系:3.6×10 ⁻³ M)	特に問題ないと想 定される		熱力計算では、影響は懸念され ない。
		 ・イオン強度 ・地下水性状 		海水系・降水系地下水	現時点では検討不 十分	地下水組成(陽イオン・陰イオン)の組 み合わせや相互影響として、評価する必 要がある。	
		着目元素	Р	降水系:2.9×10 ⁻⁶ M (海水系:2.6×10 ⁻⁷ M)	特に問題ないと想 定される		熱力計算では、影響は懸念され ない。
			\mathbf{F}	海水系:1.0×10 ⁻⁴ M (降水系 5.4×10 ⁻⁵ M)	特に問題ないと想 定される		熱力計算では、影響は懸念され ない。
		温度		80℃以下	現時点では検討不 十分	温度上昇に合わせてヨウ素浸出は増加 する(25℃から 60℃データで約 5 倍の 差)	地下水組成や固化体構造と合わせて検討する必要がある。
	微生物		在生物	不明	未検討		
大	中	小区分	土	すすべき	アルミナ固化体		
----------	----------	---------------------------	--------------------------	---	------------------	---	---
区 分	区分	(指標)	範囲		適性および適用範囲	これまでの知見	今後の課題
放射性核種(施設構造物(人工	セメント 系材料 ベント系材 料	高 pH	Region I-II 相当: pH13.2	幅広く適用可能	pH が上昇するとヨウ素の溶出 が微増する。pH13 程度でもヨ ウ素浸出機構は変わらないと 想定される。	pH 単独ではなく他の地下水と の相互影響がある
			アルカリ 成分(Na, K, Ca)	Region I-II 相当: Na 1.0×10 ⁻¹ M K 1.0×10 ⁻¹ M Ca 2.4×10 ⁻³ M	上記"地下水性状"と	司じ	
ョウ素)の			Si など	Region I-II 相当 Si 2.1×10 ⁻³ M	未検討		熱力計算では Al の複合鉱物が 生成する可能性があるため慎重 な対応が必要。
の浸出率"への影	バリアなど)から		ミネラル 成分	間隙水組成	特に問題無いと想定 される	降水系地下水やベントナイト 平衡水による熱力学的評価に より、マトリクス溶解に対する 影響は小さいことを確認	Si と Al の複合酸化物鉱物は多 く存在するため慎重な対応が必 要。また、ベントナイトと固化 体が直接接触している場合の検 討が必要。
音の観点	ら受ける	金属	Fe	不明	特に問題ないと想定 される	AgI 溶解速度に対して Fe (FeCl ₂ 濃度)の影響は小さい。	
からの	い影響		硝酸塩	不明	未検討: Eh の上昇によ	こる AgI 溶解の変化が想定される	(溶解抑制)
の指標		その他の 廃棄体ル	有機物	不明	未検討		
		ープから の影響	ープから の影響	温度	80℃以下	現時点では検討不十 分	温度上昇に合わせてヨウ素浸 出は増加する(25℃から 60℃ データで約5倍の差)

表 5.3.2-2 評価指標と現在の対応状況一人工バリアからの影響-(アルミナ固化体)

大		小区分	アルミナ固化体				
区 分	中区分	(指標)	適性および適用範囲	これまでの知見	今後の課題		
	ヨウ素固化体	セメント系バリアへの影響	未検討。ただし、固化体の主成分は Al, Ag, I であり、影響は小さいと想定される。				
そ	ジボ 固 に 伴が 他 の 人 エ バリ ア 等 に 与 える 影響の 観 点	ベントナイト系バリアへの 影響	未検討。ただし、固化体の主成分は Al, Ag, I であり、影響は小さいと想定される。				
の 他		他の廃棄体グループ	未検討。ただし、固化体の主	成分は Al, Ag, I であり、影響は小さい	いと想定される。		
	環境規制	鉛などの重金属元素	固化体の主成分はAl, Ag, I であり、特に考慮する必要はない。				

表 5.3.2-3 評価指標と現在の対応状況―その他の観点―(アルミナ固化体)

大	中					BPI ガラス固化体			
区 分	区 分	小区	≤分(指標)	考慮すべき範囲	適性および適用範 囲	これまでの知見	今後の課題		
"放射			рН	$5.70 \sim 8.46$	pH11以下	pH の上昇とともにヨウ素浸出が変化する。	pH 単独ではなく、他の地下水成 分との相互影響を考慮する必要 がある。		
性核種(ヨウ素)の浸出	1.8	Eh		$-156 \sim -303$ mV	現時点では明確で ない (Eh 単独では判断 できない)	浸漬試験は、Eh<-200mV に制御している。また、大気雰囲気下における試験の結果、両者に有意な差異はない。	Eh 単独ではなく、他の地下水成 分との相互影響を考慮する必要 がある。		
	処分場固有の時		Na+	海水系:6.2×10 ⁻¹ M (降水系: 3.6×10 ⁻³ M)	幅広く適用可能	NaCl 0.55M+NaHCO ₃ 0.05 M および NaCl 水溶液(0.0055~0.55 M)の浸漬試 験を実施。Na 濃度が高くなると浸出量が 低下する。			
平"への影	地質環境条件	主要限	K+	海水系:1.1×10 ⁻² M (降水系: 6.2×10 ⁻⁵ M)	特に問題ないと想 定される	K 濃度 2.9×10 ⁻⁵ M(ベントナイト平衡水) で顕著な影響は見られない。	熱力計算では、影響は懸念されな い。		
影響の観点からの指標		イオン	Ca ²⁺	海水系:2.8 ×10 ⁻² M (降水系: 1.1×10 ⁻⁴ M)	現時点では検討不 十分		熱力計算では、影響は懸念されな い。		
			Mg^{2+}	海水系:2.1 ×10 ⁻² M (降水系: 5.0×10 ⁻⁵ M)	特に問題ないと想 定される	Mg 濃度 1.2×10 ⁻⁴ M (ベントナイト平衡水) で顕著な影響は見られない。	熱力計算では、影響は懸念されな い。		

表 5.3.2-4 評価指標と現在の対応状況―地質環境条件―(BPI ガラス固化体)

大	中			考慮すべき範囲	BPI ガラス固化体			
区 分	区 分	小臣	区分(指標)		適性および適用範囲	これまでの知見	今後の課題	
		主要陰イオン	Cl-	海水系: 5.9×10 ⁻¹ M (降水系: 1.0×10 ⁻⁴ M)	幅広く適用可能	海水系地下水を考慮し、NaCl 0.55M+ NaHCO ₃ 0.005M の浸漬試験を実施してい る。 NaCl 水溶液(0.0055~0.55 M)の浸漬試 験を実施し、濃度が高くなるほど浸出量が 小さくなることを確認している。	熱力計算では、影響は懸 念されない。	
			HS [.]	海水系: 2.8×10 ⁻² M (降水系: 3.8×10 ⁻⁹ M)	現状 5×10 ⁻⁴ M 以下	HS-濃度が 5×10 ⁻⁴ M となるように各浸漬液 に Na ₂ S を添加し、BPI ガラスの浸出挙動 を観察したところ、B、I 及び Pb の浸出率 に顕著な影響は見受けられなかった。 海水系では 30×10 ⁻³ M(30mM)まで、HS ⁻ 濃 度の増加に伴い B やI の浸出量は低下した。		
			$\mathrm{SO}_{4^{2^{*}}}$	降水系: 1.1×10 ⁻⁴ M (海水系: 2.2×10 ⁻⁴ M)	現時点では検討不十分		海水系地下水に相当する 濃度を確認する必要があ る。	
			HCO3-	海水系: 4.2×10 ⁻² M (降水系: 3.6×10 ⁻³ M)	0.1 M 以下	ベントナイト平衡水において HCO ₃ - が 0.01 及び 0.1 M になるように NaHCO ₃ を 添加した浸漬試験を実施している。 炭酸イオン濃度の上昇に伴い、B と I の浸 出率は上昇するが、両者は調和的に溶解す る。	熱力計算では、影響は懸 念されない。	
		• • •	イオン強度 也下水性状	海水系・降水系 地下水	現時点では検討不十分	地下水組成(陽イオン・陰イオン)の組み 合わせや相互影響として、評価する必要が ある。		

大	中				BPI ガラス固化体				
区 分	区分	小区	分(指標)	考慮すべき範囲	適性および適用範囲	これまでの知見	今後の課題		
		着目	Р	降水系: 2.9×10 ⁻⁶ M (海水系: 2.6×10 ⁻⁷ M)	未検討	熱力計算では変質層としてパイロモルファ イト(緑鉛鉱: Pb5(PO4)3Cl)の生成の可能 性があり、ガラス溶解速度への影響が懸念 される	浸漬試験で確認予定		
		元素	F	海水系: 1.0×10 ⁻⁴ M (降水系: 5.4×10 ⁻⁵ M)	未検討	熱力計算では、影響は懸念されないが、P が存在しない場合に影響が出る可能性があ る。	熱力計算で予備検討を行 い、必要に応じて浸漬試 験で確認予定		
			温度 80℃以下		未検討				
		微生物		不明	未検討				

大	中	小区分(指標)			BPI ガラス固化体		
区 分	区 分			考慮すべき範囲	適用性・範囲	これまでの知見	今後の課題
		セメント 系材料 ベントナ イト系材 料	高 pH	Region I-II 相当: pH13.2	pH11以下	pH12.5 では溶解速度が上昇し、 所定の性能を期待できない。	低アルカリセメントの使用な ど、BPIガラス固化体の性能を 発揮する処分概念を構築する
"放射性核種	施設構造物		アルカリ成 分(Na, K, Ca)	Region I-II 相当: Na 1.0×10 ⁻¹ M K 1.0×10 ⁻¹ M Ca 2.4×10 ⁻³ M	HFSC・ベントナイ ば,ホウ素および≡ 水と同等である。	ト平衡水の浸漬試験結果に基づけ ロウ素の浸出率はベントナイト平衡	必要がある。
(ヨ ウ			Siなど	Region I-II 相当 Si 2.1×10 ⁻³ M	未検討		
^素)の浸出率"	(人工バリアなど		ミネラル成 分	間隙水組成	特に問題ないと想 定される	ベントナイト平衡水を使用した 浸漬試験において BPI ガラスが 所定の性能を発揮することを確 認している。	・現実的な固液比での評価 ・ベントナイト接触状態でのガ ラス溶解挙動(速度)
の影響の	ど)から受ける影響	金属	鉄	不明	特に問題ないと想 定される	浸漬試験は電解鉄で還元雰囲気 を保っているが、特に懸念される 事象は確認されていない。	
観点からの指標		その他の	硝酸塩	不明	未検討		
		廃乗体ク ループか	有機物	不明	未検討		
		らの影響	温度	80℃以下	未検討	一般的にガラスの溶解速度は温 度とともに速くなる。	併置処分などの観点から温度 条件について検討する必要が ある。

表 5.3.2-5 評価指標と現在の対応状況一人工バリアからの影響-(BPI ガラス固化体)

大	中区分	小豆八 (七酉)	BPI ガラス固化体				
区分		小区分(指標)	適用性・範囲	これまでの知見	今後の課題		
	 ヨ 化 の 切 体 人 ア え の 観 環 境 規 制 	セメント系バリア への影響	未検討。ただし、固化体の主成分は Pb, B, Bi, Zn, I であり、影響は小さいと想定される。				
		ベントナイト系バリア への影響	未検討。ただし、固化体の主成分は Pb, B, Bi, Zn, I であり、影響は小さいと想定される。				
その他		他の廃棄体グループ	未検討。ただし、固化体の主成分は Pb, B, Bi, Zn, I であり、影響は小さいと想定される。				
		鉛などの重金属元素	現時点では検討不十分	BPI ガラス固化体の浸漬試験における浸 漬液中の鉛濃度は、ベントナイト平衡水及 び模擬海水の場合には 1mg/L 以下ではあ るが、環境基準(0.1mg/L)を超える。	国内外における有害物に関する 動向を調査するとともに,必要 に応じて,物質移行評価等を実 施し、その影響を確認する。		

表 5.3.2-6 評価指標と現在の対応状況―その他の観点―(BPI ガラス固化体)

5.4 まとめ

技術選定のための考え方や必要な評価項目などを整理し、必要な R&D について抽出すること を目的に、平成 27 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する見通しがある。セメント固化体については技術的に高いハード ルが認知され、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した。また、現状想定 される地質環境や処分施設の人工バリア等の構造物による影響について、各代替技術の適用性に ついて判断するための指標について抽出した。さらに、アルミナ固化技術および BPI ガラス固化 技術を対象として、それらの指標に対する現状の影響度や評価についてまとめた。

今後必要な技術課題として、各指標について、特に地質環境条件に対する適用範囲を明確にし ていき、さらに、重要度や指標同士の相互影響の観点から精緻に検討を進める必要がある。また、 実廃銀吸着材の分析やその結果を反映させることで、固化体の性能を保証するための方策を検討 する必要がある。さらに、今後の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 を適宜考慮・反映させることが重要である。

参考文献

- [1] 笹本 広,油井 三和:高レベル放射性廃棄物地層処分性能評価における地下水水質設定の考え 方,サイクル機構技報, No.7, 2000
- [3] 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

第6章 まとめ

6.1 アルミナ固化技術のまとめ

アルミナ固化体の内部構造を SEM および 3D-SEM により解析した。また、アルミナ混合率の 異なる固化体の浸漬試験の結果をあわせて、以下のことを確認した。

100%廃銀吸着材では、廃銀吸着材由来の AgI の割合が高い(重量で約 20%)ため、空隙が減 少しても、AgI と空隙とでネットワークが作られ、高硫黄濃度による浸漬試験では、AgI も空隙 と同様に水を通す道となると考えられ、空隙率が 15%程度の旧固化体に対して空隙率 5%以下に 緻密化した固化体であっても、ヨウ素の放出挙動に差は見られなかった。また、アルミナ 90%混 合固化体では、少なくとも、3D-SEM を解析した領域(25µm 立方)では、空隙と AgI の連結が 短く、25µm 以上の連結が見られないとの結果になり、アルミナ混合による AgI の孤立化でヨウ 素の放出抑制がされているものと考えられた。

アルミナ混合率について 99%のものと 90%のものは、浸漬試験結果がほぼ同様であることか ら、アルミナ混合率は 90%以上であれば効果があると考えられた。それ以下での閉じこめ性の確 認は今後の課題である。

固化体からのヨウ素放出速度は、処分環境に近いと考えられる低硫黄濃度の条件では、純水、 降水系地下水、ベントナイト平衡水の条件下では、非常に遅いことが確認された。また、高硫黄 濃度であっても、Ca(OH)2で pH12.5 に調整した条件では、ヨウ素の放出が抑制されることから、 セメント環境下では、アルミナ固化体は高硫黄濃度でも耐性のある固化体であると考えられる。

浸漬試験の結果の解析やシミュレーションの結果から、ヨウ素の放出挙動は放物線則で整理で きると考えられ、理論的根拠として Higuchi の式のモデルが適用できる可能性があると考えられ た。

6.2 BPI ガラス固化技術のまとめ

6.2.1 BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討

平成 26 年度は、Bi 系ガラスの J-PARC を利用した中性子実験結果の解析から中性子構造因子 を導出した。平成 27 年度は、これらの動径分布解析から Bi 系ガラスの短範囲構造に関する理解 を深め、SPring-8 放射光実験による構造情報を合わせて利用することにより、リバースモンテカ ルロ法による 3 次元構造モデルの構築を目指した。二成分 Bi 系ガラスについて構造因子と全相関 関数を検討し、重元素と軽元素を含むガラスの構造解析においては放射光実験と中性子実験によ り得られる構造情報が相互補完的に有効であることを確認するとともに、各原子間の距離に関す る情報を取得した。

また、X 線および中性子構造因子の各実測曲線を主要な拘束条件とし、逆モンテカルロ法計算 による 3 次元構造モデル構築を試行し、X 線構造因子に加えて中性子構造因子を拘束条件に追加 することは有意であることを確認したが、適切な配位拘束等をさらに追加し、最適化する必要が ある。

α-Bi₂O₃結晶の変形に伴うエネルギー変化が再現できるようにBuckingham型の原子間ポテン シャルの各パラメータの最適化を図り、原子間ポテンシャルパラメータを決定した。このパラメ ータを使用することにより、α-Bi₂O₃結晶については構造再現できると考えられるが、B₂O₃およ び PbO を主成分とする BPI ガラス固化体中の Bi 成分への適用性について検討する必要がある。

6.2.2 BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の解明

多様な地下水組成の影響について検討するため、BPI ガラス固化体が地層処分環境下に置かれ た状態で想定される地下水性状(降水系地下水、海水系地下水)および人工バリア構成等を考慮 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、水溶液条件下の Pb の化学種およ び鉱物の析出可能性について解析評価した。その結果、緩衝材平衡水の場合にはハイドロセルサ イト(水白鉛鉱)が形成され、降水系地下水と海水系地下水の場合にはパイロモルファイト(緑 鉛鉱)が生成する結果が得られた。

これまでの検討から、変質層の主要成分は Pb の炭酸水酸化物であるハイドロセルサイトであ ることが確認されていたため、浸漬試験において炭酸塩の影響確認試験を実施した。その結果、 ヨウ素とホウ素は調和溶解し、炭酸イオン濃度が上昇するにつれて、ホウ素とヨウ素の規格化浸 出量が上昇することが確認された。また、ホウ素とヨウ素の規格化浸出量と√t は線形近似でき、 比例定数は炭酸イオン濃度ともに増加すること、変質層の構成物質は NaHCO₃ 0.01M の場合に はハイドロセルサイトであるが、0.1M の場合にはセルサイトも生成することを固相分析により確 認した。今後は、試験データを蓄積しつつ、溶液化学及び二次鉱物について検討し、ヨウ素放出 モデルの高度化を図る必要がある。

BPI ガラスの浸出挙動に及ぼす硫黄(HS)の影響確認試験を実施したところ、ヨウ素とホウ素は 調和的に溶解し、ホウ素やヨウ素の溶出は抑制されることが確認された。0.5mM Na₂S を添加し た模擬海水の浸漬試料表面変質層を XRD 測定したところ、ほとんどのピークはセルサイトで説 明することができたが、表面に黒い析出物が存在することから、この部分を XRD 測定したとこ ろ、ガレナ(方鉛鉱:PbS)の弱いピークが確認された。第2次とりまとめにおける形態評価の ために設定されたモデル地下水の組成によると、海水中での HS・濃度は 28mM に設定されている ため、30mM Na₂S を添加した模擬海水の浸漬試験を実施したところ、HS・添加量が多くなるほど、 ホウ素やヨウ素の溶出は抑制される結果となった。地球化学計算及び浸漬試料表面変質層の固相 分析については、来年度実施する予定である。

模擬降水系地下水を使用した浸漬試験を実施したところ、ヨウ素とホウ素は調和的に溶解する とともに、ホウ素とヨウ素の規格化浸出量はベントナイト平衡水よりも低いことが確認された。 また、上述の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検討したリン酸の影響を確 認するため、模擬降水系地下水及びベントナイト平衡水にリン酸を添加した浸漬試験を実施した ところ、ヨウ素とホウ素は調和的に溶解し、規格化浸出率は若干低下することが確認されつつあ る。今後は、降水系地下水の作製方法について調査検討するとともに、表面変質層の固相分析を 実施し、規格化浸出率が低下する理由を検討する必要がある。

北海道大学 創生研究機構の SIMS 装置を使用し、ベントナイト平衡水に 800 日浸漬後の BPI

ガラス変質層の B、I、Zn および Pb の変質層中の濃度プロファイルに関する情報が得られた。B 濃度は $2\sim 6\mu$ m の範囲で変化しており、 6μ m 以深でほぼ一定になっていることが確認されたが、 I については変質層の方が健全層よりも濃度が高い結果が得られた。これは、浸漬試験、EPMA 分析結果及び下記の STEM-EDS 分析結果等と整合しないことから、この原因を確認するととも に、測定を継続して関連データを蓄積する必要がある。

物質材料研究開発機構の STEM-EDS 装置を使用し、BPI ガラスの健全層との変質層付近の元 素分析を実施した結果、C、I、Zn および Pb のマッピングが得られた。健全層と変質層の境界に おいて、I、C および Zn の濃度は大きく変化しており、組成分布も急峻に変化していることが示 唆された。

平成 25 年度にガラスフリット原料鉛として、工業的に汎用性の高い鉛丹(Pb₃O₄)を使用して 20mL サイズの BPI ガラス固化体を作製して評価した結果、PbO を原料鉛とした従来の固化体と 特性やヨウ素浸出率はほぼ同等であった。そこで、平成 27 年度は実用化に向けた検討として、こ の鉛丹を使用した 2.5L サイズの BPI ガラス固化体を製作し、固化体の物性を確認したところ、 固化体密度及びヨウ素濃度は一定範囲にあり、均一であるとともに、XRD 分析により非晶質であ ることを確認した。

6.2.3 BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルの検討

諸外国では、高レベル放射性廃液を対象としたホウケイ酸ガラス固化体を対象として溶出モデルの検討が進められていることから、フランス及び米国における検討状況について最近の動向を 調査した。

平成 27 年度は、反応移動連続体モデルについて、BPI ガラス成分である Pb、B、I、Bi 及び Zn と液相の成分である主要なイオン等を含めた多成分系を扱えるようにモデルを改良した。具体 的には、BPI ガラスを1次元差分モデルでモデル化し、各セル内において各成分(ガラス成分, 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検討し、浸 漬試験結果の再現を試みたが、液相中の化学種及び固相の反応についてさらなる検討が必要であ る。

6.3 セメント固化技術のまとめ

平成 26 年度までに構築したヨウ素放出の化学モデルを用いる計算において、妥当な計算条件を 設定し、長期評価を行った。これまでの検討によって、セメント固化体のヨウ素固定化性能は、 地下水環境条件によって差があることが分かってきており、環境条件を変えた評価とした。なお、 セメント固化体においては、ヨウ素放出に係る化学反応モデルの改良を行っている。この改良し た化学モデルを、従来の(レファレンス)固化体に適用した場合について検討した。この際、OPC 固化体について、アルミナセメント固化体に含有されるヨウ素と同量のヨウ素を含有させて計算 をした。ヨウ素の放出変遷について、海水系(SRHP)では、アルミナセメント固化体とOPC 固 化体とでほぼ同等となった。純水では、OPC セメントについて I-HG の再沈殿可とすると、ヨウ 素放出挙動はアルミナセメント固化体とほぼ同等な結果となった。I-HG の再沈殿を不可とした場 合、ヨウ素の放出はアルミナセメント固化体と比べてやや速くなった。液相が海水系の場合は、 液固比約 100 でヨウ素が全量放出され、純水系では、液固比約 1,000 でヨウ素が全量放出される 結果となった。以上、レファレンス OPC 固化体にたいして、アルミナセメント固化体に含有する ヨウ素と同量のヨウ素を含有させて計算を行ったところ、固化体による違いはほとんどなくなっ た。

6.4 技術選定の検討・準備のまとめ

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。

そこで、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、平成 27 年度も引き続き処分事業者および再処理事業者に対して各技術の現 状や最新の成果について説明した。また、開発の課題に対する事業者としてのニーズの抽出を行 った。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、モデルの課題や代替技術としての 優位性の観点から、今後の基盤研究の方針について慎重に見極める必要がある。また、地層処分 の環境や人工バリア構成などを考慮することで、各固化技術の性能に影響を与える因子や評価の 指標について抽出し、アルミナ固化技術および BPI ガラス固化技術を対象として現段階での適用 性や適用範囲について考察した。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。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各技術の特性も踏まえ具体的に検討してい く必要がある。