平成28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 29 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28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28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。

业款却生事	八冊友	おた事の挿版
当谈報古香	万世名	*************************************
		平成 28 年度地層処分技術調査等事業 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 28 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 28 年度地層処分技術調査等事業 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 28 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 28 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、平成 40 年代後半を目途に最終処分事業を開始 す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 が必要 な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、多様な廃棄体が存在 し、HLW のようなオーバーパックの機能がない坑道集積型の処分場概念する TRU 廃棄物の処分 では、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、 人工バリアの長期挙動に係わるデータ取得ならびに評価モデルの開発が行われたが、さらにその 精緻化、信頼性向上が必要である。

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

本開発では、TRU 廃棄物の地層処分における人工バリア材の特性ならびに重要核種の影響について、特に長期評価の信頼性確保の観点から、これまでに明らかになった課題を解決し、安全評価の信頼性を向上させることを目的とし、平成 25 年度から以下の各技術開発に取り組んできた。

(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 28 年度の成果を取 り纏めた。

目	次	
目	次	

第1章 事業概要	1-1
1.1 背景	1-1
1.2 目的	1-1
1.3 本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 28 年度の実施事項	1-9
参考文献	1-11

第2章 アルミナ固化技術	
2.1 緒言	
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	
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 残された課題	
2.3 アルミナ混合固化体の製造条件の最適化	
2.3.1 添加アルミナの混合方法の検討	
2.3.2 アルミナ混合固化体の内部構造解析	
2.4 アルミナ固化体の環境適用範囲の明確化	
2.4.1 様々な条件下における浸出挙動の評価	
2.4.2 アルミナ固化体の HS⁻還元環境におけるヨウ素溶出機構の評価	
2.5 アルミナ固化体からのヨウ素放出挙動モデルの確立	
2.5.1 目的	
2.5.2 検討方法	
2.5.3 検討結果	
2.6 まとめと今後の課題	
2.6.1 アルミナ混合固化体の製造条件	
2.6.2 アルミナ固化体の環境適用範囲の明確化	
2.6.3 アルミナ固化体からのヨウ素放出挙動モデルの確立	
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 28 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	3-5
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	3-9
3.4.1 配置構造の精緻化検討	3-9
3.4.2 分子動力学(MD)法の適用性検討	3-12
3.5 BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の解明	3-16
3.5.1 地球化学計算に基づく試験条件の検討	3-16
3.5.2 多様な環境条件における浸漬試験	3-24
3.5.3 変質層の固相分析	
3.5.4 鉛丹をガラス原料とした 2.5L サイズの BPI ガラス固化体による浸漬試験.	
3.5.5 長期浸漬試験	
3.5.6 マイクロカロリーメータによる浸出熱の測定	
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 モンテカルロシミュレーションの高度化検討	
3.6.2 反応移動連続体モデルに関する調査検討	
3.7 BPI ガラス固化技術のまとめ	3-105
3.7.1 BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討	3-105
3.7.2 BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の解明	3-105
3.7.3 BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルの検討	3-106
参考文献	

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 技術開発課題の整理	4-5
4.3.1 発熱影響による固定化コンセプトの変化	4-5
4.3.2 ハイドロガーネット固化体の評価	4 - 6
4.3.3 ヨウ素放出モデルの検証	4-7
4.3.4 セメント固化体の優位性評価	4-8
4.4 まとめ	4-9
参考文献	4-10

第5章 まとめ	. 5-1
5.1 アルミナ固化技術のまとめ	. 5-1
5.1.1 アルミナ固化体の製造条件	. 5-1
5.1.2 アルミナ固化体の適用範囲	. 5-1
5.1.3 ヨウ素放出モデル	. 5-1
5.2 BPI ガラス固化技術のまとめ	. 5-2
5.2.1 BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討	. 5-2
5.2.2 BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の解明	. 5-2
5.2.3 BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルの検討	. 5-3
5.3 セメント固化技術のまとめ	. 5-3

表 目 次

表 1.3.1-1	平成 12 年度に調査したヨウ素固定化技術	1-4
表 1.3.1・2	候補となる代替固化技術の概要	1-5
表 2.2.2-1	マトリクス物性分析結果	
表 2.3.1-1	廃銀吸着材の粉砕検討に用いた方法	
表 2.3.1-2	ビーズミルの実験条件と試験結果	
表 2.3.1-3	混合時間による均一性の変化	
表 2.3.2-1	アルミナの性状(ミルシート)	
表 2.3.2-2	原料アルミナの粒度分布(マイクロトラック法による実測)	2-20
表 2.3.2-3	HIP 処理条件	2-22
表 2.3.2-4	固化体の分析結果	2-24
表 2.3.2-5	固化体分割部位のかさ密度の測定結果	2-24
表 2.4.1-1	浸漬試験条件	2-33
表 2.4.1-2	模擬降水系地下水の調製方法	2-33
表 2.4.1-3	ベントナイト平衡水の調製方法	2-34
表 2.4.1-4	ベントナイト平衡水の組成分析結果	2-34
表 2.4.2-1	アルミナ固化体試料の組成	2-40
表 2.4.2-2	試験条件	2-42
表 2.4.2-3	アルミナ(α-Al ₂ O ₃)およびギブサイト(Al(OH) ₃)の溶解平衡濃度	2-50
表 2.4.2-4	時間の平方根則に基づく速度式における反応速度定数 k の温度依存性.	2-53
表 2.5.3-1	各種浸漬条件下での規格化浸出率係数の一覧	2-58
表 2.5.3-2	基礎試験結果の整理	
表 2.5.3-3	各パラメータとアルミナ固化体浸漬パラメータとの関係	2-63
表 2.5.3-4	アルミナ混合固化体の物性値	2-63
表 2.5.3-5	HS⁻濃度と AgI 溶解量の関係(PHREEQC による計算結果)	
表 2.5.3-6	反応を伴う物質移行計算モデルの計算条件	
表 2.5.3-7	セルオートマトンによるアルミナ固化体用のシミュレーションプロ	グラム仕様案
		2-72
表 2.6.1-1	アルミナ固化体の製造条件	2-73
表 2.6.2-1	アルミナ固化体の適用範囲	2-74
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	
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 3.5 1-1	ベントナイト平衡水*の代表組成	3-16

表	3.5.1-2	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	. 3-18
表	3.5.1 - 3	BPI ガラス固化体の溶解モード	. 3-19
表	3.5.1-4	純水、Na2S 溶液及び Ca(OH)2 溶液 (pH9) 中の主要元素濃度	. 3-20
表	3.5.2-1	多様な環境条件における浸漬試験一覧	. 3-24
表	3.5.2-2	多様な環境条件における浸漬試験一覧(平成 28 年度)	. 3-26
表	3.5.2 - 3	炭酸塩影響試験条件	. 3-27
表	3.5.2-4	模擬海水を用いたベントナイト平衡水の調製方法	. 3-27
表	3.5.2-5	模擬海水/ベントナイト平衡水の組成	. 3-28
表	3.5.2-6	ベントナイト平衡水の調製方法	. 3-28
表	3.5.2-7	NaHCO3を添加したベントナイト平衡水の組成	. 3-28
表	3.5.2-8	模擬海水/ベントナイト平衡水中での規格化浸出量	. 3-31
表	3.5.2-9	模擬海水/ベントナイト平衡水中での規格化浸出率	. 3-33
表	$3.5.2 \cdot 10$	NaHCO3を添加したベントナイト平衡水中での規格化浸出量	. 3-37
表	$3.5.2 \cdot 11$	NaHCO3を添加したベントナイト平衡水中での規格化浸出率	. 3-39
表	$3.5.2 \cdot 12$	リン酸影響試験条件	. 3-45
表	$3.5.2 \cdot 13$	リン酸を添加した模擬海水の組成	. 3-45
表	$3.5.2 \cdot 14$	リン酸を添加した模擬海水中での規格化浸出量	. 3-48
表	$3.5.2 \cdot 15$	リン酸を添加した模擬海水中での規格化浸出率	. 3-50
表	$3.5.2 \cdot 16$	温度依存性取得試験条件	. 3-52
表	$3.5.2 \cdot 17$	ホウ素・ヨウ素の規格化浸出量の温度依存性(ベントナイト平衡水)	. 3-55
表	3.5.2-18	温度依存性取得試験条件(大気下)	. 3-57
表	$3.5.4 \cdot 1$	Pb ₃ O ₄ をガラス原料とした 2.5L サイズの BPI ガラス固化体による浸漬試験	
		条件	. 3-68
表	3.5.4-2	浸漬液の組成	. 3-69
表	3.5.4-3	ベントナイト平衡水中での規格化浸出量(Pb3O4原料)	. 3-71
表	3.5.4-4	ベントナイト平衡水中での規格化浸出率(Pb3O4原料)	. 3-73
表	3.5.4-5	模擬降水系地下水中での規格化浸出量(Pb3O4原料)	. 3-76
表	3.5.4-6	模擬降水系地下水中での規格化浸出率(Pb3O4原料)	. 3-78
表	3.5.4-7	模擬海水中での規格化浸出量(Pb3O4原料)	. 3-81
表	3.5.4-8	模擬海水中での規格化浸出率(Pb3O4 原料)	. 3-83
表	$3.6.2 \cdot 1$	SON68 ガラス組成	. 3-96
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]	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

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1-2	2
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
义	1.3.1-1	開発経緯の概要1-:	3
义	1.4.1-1	計画概要1-	9
义	2.2.1-1	廃銀吸着材(左:外観、右:一粒子の断面の EPMA 分析結果)2-:	3
义	2.2.1-2	アルミナ固化体作製フロー2-4	4
义	2.2.2-1	アルミナ固化体の外観2-4	4
义	2.2.2-2	アルミナ固化体表面の SEM 像2-4	4
义	2.2.2-3	固化体断面 SEM 観察結果2-?	5
义	2.2.2-4	固化体の組成分析結果2-2-2-2-2-2-2-2-2-2-2-2-2-2-2-2-2	5
义	2.2.2-5	元素分布分析結果(EPMA 分析)2-6	6
义	2.2.3-1	固化体からの Al とヨウ素の放出挙動の pH 影響2-7	7
义	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2-8	8
义	2.2.3 - 3	アルミナ混合固化体中の AgI の分布イメージ2-8	8
义	2.2.3-4	ヨウ素の規格化浸出量 NLi の時間の平方根依存性2-9	9
义	2.3.1-1	用いたボールミルの外観2-14	4
义	2.3.1-2	ボールミルによる粉砕状況	5
义	2.3.1 - 3	ビーズミルによる粉砕状況2-16	6
义	2.3.1-4	ビーズミルとボールミルの粒度分布の比較2-16	6
义	2.3.1 - 5	使用したディスクミルのベッセル内部2-11	7
义	2.3.1-6	粉砕時間による粒度分布及び平均粒径の変化(振動型ディスクミル)2-17	7
义	2.3.1-7	粉砕後のベッセル内部2-18	8
义	2.3.2-1	原料アルミナの粒度分布の比較(実測値)2-20	0
义	2.3.2-2	原料アルミナ粉末の SEM 画像2-22	1
义	2.3.2-3	HIP 処理後の外観	3
义	2.3.2-4	固化体内のかさ密度の変異の状況	5
义	2.3.2 - 5	固化体断面の EPMA マッピング分析結果2-26	6
义	2.3.2-6	アルミナ固化体の断面 SEM 観察(No.1, No.3)	7
义	2.3.2-7	アルミナ固化体の断面 SEM 観察(No.4, 5, 6)2-28	8
义	2.3.2-8	3D-SEM の観察部分の SEM 画像	9
义	2.3.2-9	3D-SEM 観察結果(固化体 No.3)	9
义	2.3.2-10	3D-SEM 観察結果(固化体 No.4)2-29	9
义	2.3.2-11	3D-SEM 画像をもとにした空隙+AgI の連続性解析結果(固化体 No.3)2-30	0
义	$2.3.2 \cdot 12$	3D-SEM 画像をもとにした空隙+AgI の連続性解析結果(固化体 No.4)2-3	1
义	2.4.1-1	純水および降水系地下水での浸漬試験結果	5

义	2.4.1-2	ベントナイト平衡水による浸漬試験結果	.2-36
义	2.4.1-3	高濃度硫黄条件下での浸漬試験結果 pH12.5	.2-37
义	2.4.1-4	高濃度硫黄条件下の浸漬試験 pH8	.2-38
汊	2.4.1-5	高濃度硫黄条件下の浸漬試験(Ca(OH)2共存)	.2-38
义	2.4.2-1	AgI 溶解試験のフローチャート	.2-41
义	2.4.2-2	テフロン製試料固定治具に固定されたアルミナ固化体試料	.2-41
汊	2.4.2-3	溶液 pH/Eh の経時変化(試験温度 60、45、25℃)	.2-43
汊	2.4.2-4	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) (試	
		験温度 60℃)	.2-44
义	2.4.2-5	I および Al の規格化溶解量 NLi の経時変化(試験温度 60℃) (リニア及び	
		対数プロット)	.2-45
汊	2.4.2-6	I および Al の規格化溶解量 NLi の経時変化(試験温度 45℃) (リニア及び	
		対数プロット)	.2-46
汊	2.4.2-7	I および Al の規格化溶解量 NLi の経時変化(試験温度 25℃) (リニア及び	
		対数プロット)	.2-47
义	2.4.2-8	試験前後の固化体試料外観	.2-48
义	2.4.2-9	試験後固化体試料の XRD 分析結果	.2-48
义	2.4.2-10	試験後固化体試料表面の SEM/EDX 分析結果	.2-49
义	2.4.2-11	I および Al の規格化溶解量 NLi の経時変化の比較	.2-50
义	2.4.2-12	I および Al の規格化溶解速度(NRi)の経時変化の比較	.2-51
义	2.4.2-13	I および Al の規格化溶解量 NLi の経時変化の温度依存性(試験温度 25、45、	
		60°C)	.2-52
义	2.4.2-14	Iの規格化溶解量 NLiの時間の平方根依存性(試験温度 25、45、60℃)	.2-52
义	$2.4.2 \cdot 15$	時間の平方根則に基づく速度式における反応速度定数 k のアレニウスプロッ	
		۲	.2-53
义	$2.5.2 \cdot 1$	Higuchi 式の導出過程で想定された薬剤放出モデル	.2-56
义	2.5.2-2	セルオートマトン法を用いた金属の粒界腐食解析 [13]とアルミナ固化体への	
		適用	.2-57
义	$2.5.3 \cdot 1$	浸漬試験の条件と規格化浸出率係数の関係	.2-59
义	2.5.3-2	長期性能評価モデルの検討方針	.2-61
义	$2.5.3 \cdot 3$	Higuchi 式の適用性確認のフロー	.2-62
义	2.5.3-4	Higuchi 式による浸出率係数 k'の推算と実測値の関係	.2-65
义	2.5.3-5	固化体構造と反応を伴う物質移動モデル	.2-66
义	2.5.3-6	ヨウ素の規格化浸出量の平方根則による整理 (case-1)	.2-68
义	2.5.3-7	固化体内の AgI の残留プロファイルの時間変化(case-1)	.2-68
义	2.5.3-8	固化体内への溶液浸入深さの平方根則による整理(case-1)	.2-69
义	2.5.3-9	規格化浸出量の時間変化に及ぼす HS ⁻ 濃度の影響	.2-69
义	$2.5.3 \cdot 10$	規格化浸出率係数と HS^- 濃度の関係	.2-69
义	2.5.3-11	粒界腐食モデルのシミュレーションプログラムの動作確認結果	.2-71

义	3.2.1-1	BPI ガラス固化プロセス技術の概要	3-2
义	3.2.1-2	BiPbO ₂ I (BPI) の結晶構造	3-2
义	3.2.1-3	対象とした低溶融鉛ガラスの基本組成	3 - 3
义	3.2.1-4	BPI ガラス固化体の概念	3-4
义	3.4.1-1	50Bi ₂ O ₃ -50B ₂ O ₃ ガラスの中性子構造因子及びX線構造因子	3-9
义	3.4.1-2	50Bi ₂ O ₃ -50B ₂ O ₃ ガラスにおける Bi の配位数分布	3-10
义	3.4.1-3	BPI ガラス固化体の RMC 構造モデル	3-11
义	3.4.1-4	中性子構造因子及び X 線構造因子	3-11
义	3.4.1-5	Zn、Pb、Bi及びIのEXAFS	3-12
义	3.4.2-1	BPI ガラス固化体の MD 構造モデル	3-13
义	3.4.2-2	BPI ガラス固化体の RMC 及び MD 構造モデル中の B(3)-O 結合距離分布	3-13
义	3.4.2-3	BPI ガラス固化体の RMC 及び MD 構造モデル中の B(4)-O 結合距離分布	3-14
义	3.4.2-4	BPI ガラス固化体の RMC 及び MD 構造モデル中の O-B(3)-O 結合角分布	3-14
义	3.4.2-5	BPI ガラス固化体の RMC 及び MD 構造モデル中の O-B(4)-O 結合角分布	3-14
义	3.4.2-6	BPI ガラス固化体の RMC 及び MD 構造モデル中の Pb-O 結合距離分布	3-15
义	3.4.2-7	BPI ガラス固化体の RMC 及び MD 構造モデル中の PbOx 多面体の配位数分布	.3-15
义	$3.5.1 \cdot 1$	ベントナイト平衡水における平衡計算結果	3-17
义	3.5.1-2	降水系地下水及び海水系地下水における平衡計算結果	3-17
义	$3.5.1 \cdot 3$	BPI ガラス浸漬試験から得られたヨウ素及びホウ素の規格化浸出量	3-19
义	3.5.1-4	BPI ガラスを純水に浸漬した場合の平衡計算結果	3-21
义	$3.5.1 \cdot 5$	BPI ガラスを Na ₂ S 溶液に浸漬した場合の平衡計算結果	3-22
义	3.5.1-6	BPI ガラスを Ca(OH) ₂ 溶液に浸漬した場合の平衡計算結果	3-23
义	$3.5.2 \cdot 1$	模擬海水/ベントナイト平衡水中での規格化浸出量	3-30
义	3.5.2-2	模擬海水/ベントナイト平衡水中での規格化浸出率	3-32
义	3.5.2 - 3	炭酸イオン影響試験結果(模擬海水:ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較)	.3-34
义	3.5.2-4	模擬海水/ベントナイト平衡水中の Eh 変化	3-34
义	$3.5.2 \cdot 5$	模擬海水/ベントナイト平衡水中の pH 変化	3-35
义	3.5.2-6	NaHCO3を添加したベントナイト平衡水中での規格化浸出量	3-36
义	3.5.2-7	NaHCO3を添加したベントナイト平衡水中での規格化浸出率	3-38
义	3.5.2-8	炭酸イオン影響試験結果 (ベントナイト平衡水:ホウ素とヨウ素の規格化浸出	
		量の比較)	3-40
义	3.5.2-9	0.07M NaHCO3を添加した/ベントナイト平衡水中の Eh 変化	3-40
义	$3.5.2 \cdot 10$	0.05M NaHCO3を添加した/ベントナイト平衡水中の Eh 変化	3-41
义	$3.5.2 \cdot 11$	0.07M NaHCO3を添加した/ベントナイト平衡水中の pH 変化	3-41
义	$3.5.2 \cdot 12$	0.05M NaHCO3を添加した/ベントナイト平衡水中の pH 変化	3-41
义	3.5.2-13	初期炭酸イオン濃度とホウ素浸出量の関係(60 日)	3-42
义	3.5.2-14	初期炭酸イオン濃度とヨウ素浸出量の関係(60 日)	3-43
义	3.5.2-15	初期炭酸イオン濃度とホウ素浸出量の関係(120 日)	3-43

义	$3.5.2 \cdot 16$	初期炭酸イオン濃度とヨウ素浸出量の関係(120 日)	3-44
义	$3.5.2 \cdot 17$	IC の経時変化	3-44
义	$3.5.2 \cdot 18$	リン酸を添加した模擬海水中での規格化浸出量	3-47
义	$3.5.2 \cdot 19$	リン酸を添加した模擬海水中での規格化浸出率	3-49
义	3.5.2-20	リン酸影響試験結果(模擬海水:ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較)	3-51
义	3.5.2-21	リン酸を添加した模擬海水中の Eh 変化	3-51
义	3.5.2-22	リン酸を添加した模擬海水中の pH 変化	3-52
义	3.5.2-23	ホウ素・ヨウ素の規格化浸出量の温度依存性(ベントナイト平衡水)	3-54
义	3.5.2-24	ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較	3-56
义	3.5.2-25	Eh 変化	3-56
义	3.5.2-26	pH 変化	3-57
义	3.5.2-27	ホウ素・ヨウ素の規格化浸出量の温度依存性	3-58
义	3.5.2-28	大気中での温度依存性試験、170日浸漬後の試料	3-58
义	$3.5.3 \cdot 1$	ベントナイト平衡水に浸漬後の試料 (800 日)	3-59
义	3.5.3-2	変質層の SEM 画像と変質層の厚さ	3-59
义	3.5.3 - 3	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	3-60
义	3.5.3-4	ベントナイト平衡水に浸漬した BPI ガラスの EPMA 分析結果	3-60
义	3.5.3 - 5	北海道大学 創生研究機構の CAMECA 製 IMS 1280-HR	3-61
义	3.5.3-6	SIMS 分析結果(強度と時間の関係)	3-62
义	3.5.3-7	各試料の掘削速度	3-63
义	3.5.3-8	ホウ素及びヨウ素の濃度プロファイル	3-63
义	3.5.3-9	ベントナイト平衡水+NaH2PO4(10 ⁻³ mM) 120 日浸漬試料の外観	3-64
义	3.5.3-10	ベントナイト平衡水+NaH2PO4(10 ⁻³ mM)浸漬試料の SEM-EDS 分析	3-65
义	$3.5.3 \cdot 11$	模擬海水+Na2S (30mM) 120 日浸漬試料の外観	3-65
义	$3.5.3 \cdot 12$	模擬海水+Na2S (30mM)浸漬試料の XRD 分析結果	3-66
义	$3.5.3 \cdot 13$	変質-未変質ガラス界面での元素プロファイル分析	3-66
义	$3.5.3 \cdot 14$	変質-未変質ガラス界面での元素プロファイル分析	3-67
义	3.5.4-1	ベントナイト平衡水中での規格化浸出量(Pb3O4原料)	3-70
义	3.5.4-2	ベントナイト平衡水中での規格化浸出率(Pb3O4原料)	3-72
义	3.5.4-3	ベントナイト平衡水中での Eh 変化 (Pb3O4 原料)	3-74
义	3.5.4-4	ベントナイト平衡水中での pH 変化 (Pb ₃ O ₄ 原料)	3-74
义	3.5.4-5	模擬降水系地下水中での規格化浸出量(Pb3O4原料)	3-75
义	3.5.4-6	模擬降水系地下水中での規格化浸出率(Pb3O4原料)	3-77
义	3.5.4-7	模擬降水系地下水中での Eh 変化 (Pb3O4 原料)	3-79
义	3.5.4-8	模擬降水系地下水中での pH 変化 (Pb ₃ O ₄ 原料)	3-79
义	3.5.4-9	模擬海水中での規格化浸出量(Pb3O4原料)	3-80
义	3.5.4-10	模擬海水中での規格化浸出率(Pb3O4原料)	3-82
义	$3.5.4 \cdot 11$	模擬海水中での Eh 変化(Pb3O4 原料)	3-84
义	3.5.4-12	模擬海水中での pH 変化(Pb3O4 原料)	3-84

义	$3.5.4 \cdot 13$	ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較(Pb3O4原料)	.3-85
义	3.5.6-1	ナノカロリメータ構成概要図	.3-86
义	3.5.6-2	ナノカロリメータ分析結果	.3-86
义	3.6.1-1	ベントナイト平衡水と模擬海水の浸漬試験結果とモンテカルロシミュレーショ	レ結
		果の比較	.3-90
义	3.6.1-2	ベントナイト平衡水と模擬海水の各種固化体の浸漬試験とモンテカルロシミュ	レー
		ション結果の比較	.3-91
义	3.6.1-3	ベントナイト平衡水+NaHCO3 0.01M 浸漬試験の再現	.3-92
义	3.6.1- 4	ベントナイト平衡水+NaHCO3 0.1M 浸漬試験の再現	.3-93
义	3.6.1 - 5	模擬海水浸漬試験の再現	.3-94
义	3.6.1-6	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	.3-95
义	$3.6.2 \cdot 1$	ガラス表面溶解で観察される溶解に関わるアモルファス相	.3-97
义	3.6.2-2	GRAAL モデルを考慮したガラス溶解メカニズム	.3-97
义	3.6.2-3	2012/2013 GRAAL モデルと既往データとの比較(長期の濃度変化)	3-103
义	3.6.2-4	2012/2013 GRAAL モデルと既往データとの比較(長期の pH 変化)	3-103
义	3.6.2 - 5	2012/2013 GRAAL モデルと既往データとの比較(短期の濃度変化)	3-104
义	3.6.2-6	2012/2013 GRAAL モデルと既往データとの比較(短期の pH 変化)	3-104
义	4.2.1-1	セメント固化体の SEM 像	4-3
义	4.2.1-2	セメント固化体中での IO ³⁻ 存在状態の想定	4-4
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	4.3.1-1	固化体サイズのスケールアップと発熱の課題	4-6
义	4.3.1-2	発熱影響によるセメント固化体の鉱物組成とヨウ素固定相の変化	4-6
义	4.3.2-1	ヨウ素放出モデルによるエトリンガイト固化体とハイドロガーネット固化体	

- の比較評価......4-7
- 図 4.3.3-1 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)[14] ……4-8 図 4.3.4-1 セメント固化体とリファレンス OPC 固化体のヨウ素放出のモデル比較[14] ……4-9

x

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、使用済燃料の直接処分を予定している諸外国では、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。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り、主体として日本が取り組まなくてはなら ない技術である。

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。



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。

	田宮仏社街	固化体中での	化学	組成	ったま田ウル畑政団	性能評価 モデル
	固正化技術	ヨウ素固定化	原 料	固化体	コワ茶回足化熌哈区	
結晶質マ	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) (* э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)
トリクス	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 [*] タイト (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂): ゼオライト (ヨウ素吸着) = 85:15 (wt%)	フッ素アハ [*] タイト (Ca ₁₀ (PO ₄) _k F ₂): セ [*] オライト(ヨウ素吸着) (ヨウ素含有率: 2wt%)	フッ素アハ ⁵ タイト マッ素アハ ⁵ タイト ゼオライト (3ウ素吸着)	浸出モデル
ガラス	AgIガラス固化体	ガラス(3Agl-2Agl ₂ O-P ₂ O ₅) 構成成分として固定	AgI:Ag ₄ P ₂ O ₇ =3:1(モル比)	3AgI-2Ag ₂ O-P ₂ O ₅ ガラ ス (ヨウ素含有率: 30wt%)	Ag I I I I I I I I I I I I I I I I I I I	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 [*] ラスブリット: BPI =91:9 (wt %)	6.5PbO-3B ₂ O ₃ -0.5ZnO ガ [*] ラス, BiPbO ₂ I (ヨウ素含率: 2wt%)	均質なガラスマトリクス	浸出モデル
セメント	セメント固化体	エトリンガイトとモノサル フェートに10 ^{3・} を吸着	・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% (ヨウ素含率: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)	合成アパタイト (Pb10(VO4)6I2)成分としてI を固定	PbO:V ₂ O ₅ :PbI ₂ =9:3:1(モル比)	Pb10(VO4)6I2 (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 技術への絞り込みを実施した。

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を継続することとした[9]。

表 1.3.1-2 候補となる代替固化技術の概要

	概略図 組成 固体化 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	対質な 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) に転換し、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	IO ₃ -AFm IO ₃ -AFt	・AFm, AFt ・Al(OH) ₃ (ヨウ素 1.7wt%)	ヨウ素酸 の形態で AFm、(アルミン酸硫酸カルシウ 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 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 ・ 分配平衡 モデル

候補となる代替固化技術の概要を表 1.3.1-2 に示す。アルミナ固化体は、アルミナマトリクス にヨウ素(AgI)を閉じ込める技術であり、廃銀吸着材を直接 HIP 処理するため、処理プロセス は比較的単純であり、マトリクスの頑健性により固化体性能の処分環境に対する汎用性が高いと 考えられる。BPI ガラス固化体は、ヨウ素を鉛とホウ素を主成分とする低温溶融ガラスに均質に 固化する。ガラス溶解モデルが提案されており、HLW ガラスの性能評価研究の一部について応 用が期待されている。セメント固化体は、エトリン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 27 年度までの成果概要[11]~[13]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。これまで、処理プロセスの最適化や試 薬アルミナの添加によって固化体の空隙率を低下させ、固化体性能の向上に成功した。

ヨウ素放出の素過程は、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、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。

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 を得て、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、ハンドリングを含めて品質管理方策に反映させる必要がある。 さらに、原子力施設・活動としては、廃棄物のハンドリング、保管、輸送など全プロセスを通 じ、従来は想定外とされた事象等も考慮し、すべての有意な影響についてリスク抑制とその継 続的な取り組みが今後求められる。

(3) 技術選定に向けた準備・検討

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にむけて 進みつつある。開発事業の合理化のためには、近い将来、候補技術を選定し、特に処理プロセ スの工学的成立性などの検証を行っていく必要がある。したがって、技術選定にあたってはこ れまでの検討を踏まえ、処理プロセスと処分の安全性の両面からの検討・調整が必要であり、 廃棄物発生者や処分実施主体など関係者との調整を行い、事業を進める必要がある。特に、今 後の処分事業の進展を鑑みて、精密調査地区の選定や予備的安全評価などの段階において必要 な固化体特性と性能目標、品質管理方策を含めた検討項目を整理するなど、技術選定へ向けた 準備が今後必要である。ただし、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 年度までに実施したプロセス情報等を基盤に、3 つの固化技術について、ヨウ素固 定化技術の工学規模試験計画を検討する。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。

1-8

事業項目	~ 平成24年度	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度	平成29年度	平成30年度以降
1. 実施計画策定	 (平成24年度まで) の「ヨウ素・炭素 処理・処分技術高 度化開発の成果 を反映) 	全体計画の策 完	年度計画の策 <u>定</u>	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 ルの信頼性向 トのための
2.ヨウ素固化体の性能評 価 21 アルミナ固化技術		緻密化固化体の処理	プロセスの最適化検討				R&Dは継続する 必要がある
2.2 BPIガラス固化技術	ガラス均質性の	3 稠密化の条件を 把握 雑認手法等の処理プロ・	<u>ム</u> 緻密化固化体の 特性把握 セスの反映手法の検討	環境の多様性(一部) 稠密化によるマトリ ス溶解挙動の部分理	 、緻密化固化体による 和密化による構造 特性の把握 	ウ素放出モデルの高度化 稠密化による放出 モデルの検討	モデルの信頼性確認
		ガラスの構造および変す にシュミレーション手 MD法適応性の確認	障層特性の理解、さら 法への反映方法検討 MD法を反映した構 造モデルの提示	環境の多様性(一部)、 表面変質層の特性 (一部)データ提示	シュミレーション手法に 表面変質層の	よるヨウ素放出モデルの高 構造モデルや変質層 の特性を取り込んだ給	度化
2.3 セメント固化技術	 発熱特	性を踏まえた処理プロイ ・基礎データの取得	をス・固化体特性の検討 ・発熱特性の把握	ヨウ素放出量の解析	特性理測 発熱特性を踏まえ 	●541122459250260 計 た技術開発の課題整理	
3.エ学規模試験計画の策 定			ニーズの反映	17 7	対象技術と精緻度に	いて、技術選定の動向 等	プロセス条件の反映 を勘案しながら、検討を進める ・(事業の進展を見極め
4.技術選定の検討・準備		 技術選定に 理(事業者:	ズの明確な反映)	事業の進展に伴う、 技術評価)	支術選定に必要な評価項	目の検討(必要に応じた	たつえで) 工学規模試験 の具体化 ・事業の進展等によって
総合評価(目標)							技術選足を実施

図 1.4.1-1 計画概要

1.4.2 平成 28 年度の実施事項

平成 28 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

アルミナ固化体の構造を明らかにするため、これまで固化体内部の 3 次元構造を 3D-SEM を用いて再現することができた。そこで、より広い視野におけるアルミナ混合固化体の均質性 を調査し、内部構造を評価した。また、アルミナ試薬の種類による変化を調べるとともに浸漬 試験結果とも合わせて固化体の性能を評価した。

ヨウ素放出挙動のモデルとして、AgI とアルミナと空隙を含む挙動シミュレーションによる 構造モデルと、固化体内部を反がともなう拡散場としたモデルを検討してきた。一方で、浸漬 試験結果は時間の平方根によく従い、それぞれの視点において現象をよく捉えているものの、 モデルと実験結果を相互に良く整理できるまでには至っていなかった。そこで、長期のヨウ素 放出挙動や放出モデルを検討し、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。

(2) BPI ガラス固化技術

BPI ガラス固化体の性能を評価するためには、その構造や物理・化学的な特性に関する理解 が不可欠である。これまで様々な分析を行い、ヨウ素の結合状態をリバースモンテカルロ法に よって示し、構造の修正に取り組んできた。そこで、平成 28 年度は BPI ガラスの配置構造の 精密化を進め、配置構造の妥当性を有する分子動力学(MD)モデルの構築に取り組んだ。 MD モデルとヨウ素溶出モデルとの接点を探り、溶出パラメータの予測に結び付けることを目 的に、ヨウ素に関する原子間ポテンシャルを最適化した。

BPI ガラス固化体からのヨウ素放出挙動の解明するため、表面変質層の形成過程の詳細な観 察や地球化学シミュレーションを用いた鉛鉱物の生成可能性を検討してきた。平成 28 年度は この地球化学シミュレーションを継続し、表面変質層の固相分析結果と対比しながら、溶液化 学および二次鉱物について検討した。また、炭酸塩、硫黄およびリン酸等の影響確認試験を継 続し、これらが BPI ガラスの溶解挙動と主要元素の溶出挙動に与える影響について評価した。

さらに、ヨウ素放出モデルの検討として、反応移動連続体モデルによる浸漬試験の再現について試みるとともに、諸外国の事例を調査した。

(3) セメント固化技術

10 万年以上の放出抑制期間を持つことを検証するため、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。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。得られた結果からヨウ素放出挙動評価モデルを構築し、 幅広い環境条件下で適用できる可能性を示した。一方で、実際に固化体を作製する処理プロセ スの成立性も重要であり、システムの成立性を机上検討してきた。

これらを踏まえ、セメント固化技術の実用化に向けた大型化による温度影響評価に着手した。 しかし、スケールアップにともなってセメント内部温度が上昇し、ヨウ素固定相が AFt から ハイドロガーネット (HG) へ変化した。つまり、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実用化のためには残った。

そこで平成 28 年度は、これまでに挙げられた熱影響等の評価を踏まえて、スケールアップ や処理プロセス、さらには、これまでに構築した評価モデルの観点から、技術開発の課題を示 した。

1-10

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).
- [13] (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 28 年 3 月 (2016).

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。

ョウ素 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 アルミナ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 (AgI)の化学形で保持されていることが分かった。また、固化体組成は、 α -アルミナ、AgI 及び銀 (Ag) から成ることが分かった[5]。

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していると考えた[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、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ものである。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 た通路から起こると考えられた。通路を通じて溶液が浸透し、溶液中の硫化水素(HS⁻)と AgI との Ag₂S 析出反応により起こると考えられた。これらの挙動を把握し、固化体に求められる 10 万年に亘る長期間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、固化体の構造を詳細に把握すると共に、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い、モデルの信頼性の向上を はかる。

2-2

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(Al₂O₃)を担体として硝酸銀(AgNO₃)が担持されたものであり、ヨ ウ素は主にヨウ化銀(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、HIP 処理工程の3つの工程からなるシンプルなプロセスである。

廃銀吸着材は、加熱工程において 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。なお、現在はさらに固化体の緻密化のため、真空加熱脱気処理により水分 などをさらに除去する。次のカプセルへの充填・密封工程では、加熱処理した廃銀吸着材をステ ンレス製のカプセルに充填し、内部を脱気した後溶接により密封する。最後に HIP 処理工程に て HIP 処理を行いアルミナ固化体とする。

アルミナ固化体のプロセスの面の特徴は以下の通りである。

- 高いヨウ素回収率:ヨウ素脱離・回収工程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、また、同じプ ロセスにフィードバックできるため二次廃棄物をほとんど発生させない。



2.2.2 アルミナ固化体

平成 26 年度までの開発[11]で得られた標準的な 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 2.2.2·1 および図 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	$4.40 {\pm} 0.07$
一軸圧縮強度	N/cm ²	$(1.0\pm0.3)\! imes\!10^5$
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、α-アルミナ(α-Al₂O₃)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。



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となる。
 - 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 が高いほど溶解度は高く、溶解速度は速い。また、いずれも温度が高い 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非常に低いが、Fe²⁺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。特に、HS⁻は、Ag⁺と 反応して、Ag₂S を生成し、AgI から I⁻を放出するため、AgI の溶解を促進する非常に重要な 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 Ag⁰ 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分かった[5]。

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。1 例として、図 2.2.3-1 に、pH の異なる浸漬試験における固化体からの Al とヨウ素の放出挙動を比較した結果を示す。 pH8~12.5 の範囲、HS⁻濃度 $3 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-3}$ mol·dm⁻³、温度 $25 \sim 75^{\circ}$ C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⁻の反応に伴う I⁻の遊離反応に影響を受けることが 分かった。また、高 HS⁻濃度であってマトリクスの溶解速度が遅くなる低 pH 条件下では、 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となって AgI の溶解を抑制している と考えられた。



図 2.2.3-1 固化体からの Al とヨウ素の放出挙動の pH 影響

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、それに伴い開気孔も 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られ、緻密化のための検討を行った。

(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、時間の影響を評価したところ、HIP 処理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る、時間は 3 時間程 度で飽和することが分かったが、空隙率は 12~15%程度に留まっていた。空隙率が下がらな い原因として、銀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の原因となっている可能性が 考えられた。

そこで、廃銀吸着材をカプセルに充填した後、HIP 処理をする前に高温かつ真空条件で脱気 処理をし、脱水する方法の適用を検討した。図 2.2.3-2 に各処理条件に対する固化体の空隙率 の試験結果を示す。この結果から分かるように、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。また、同図に示すように水分量 が空隙率に影響することも分かった[11]。

空隙率の低下と共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%)のものよりも改善された[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

この空隙率が低下した固化体のヨウ素放出挙動について、浸漬試験により確認した[12]。空隙率の低下によりヨウ素放出速度は低下したが、アルミナの溶解とは調和的とはならなかった。

そこで、アルミナ固化体中の AgI の孤立化をさらに向上させることが必要と考えられた。 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小さくしても、 AgI の溶解が新たな空隙を作る。そこで、空隙を小さくした上でさらに AgI を孤立化させるた め、廃銀吸着材に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 に AgI を孤立化させるアルミナ混合固化体のイメージを示す。

これまでのアルミナ固化体は、左図に示すように AgI(黒)とアルミナ(白)がほぼ 1:5 の体積比で存在していた。ここに新たにアルミナを添加することにより AgIを疎として孤立化 させた。



(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。添加するアルミナとして、市販のアルミナや廃銀吸着材由来のアルミナ(銀吸着材から 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、銀吸着材のアルミナを添加すると空隙率は下がらず、添加は逆効果と考えられた。

このように、市販のアルミナ添加によって固化体中の AgI の孤立化が促進された。そこで、 アルミナ混合率を最適化するため、アルミナ混合率と混合固化体の内部構造についての関係を 評価した[12]。この結果、アルミナ混合率は 99%と 90%のものとほぼ変わらず、空隙率は少 なくとも 90%で十分であった。固化体の内部構造は、市販アルミナ 100%のものでは粗大な 結晶粒に成長しているのに対して、廃銀吸着材を 1%混合する (99%アルミナ固化体) だけで も結晶粒が小さくなった。さらに、廃銀吸着材を少しでも混合するとアルミナ 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、銀吸着剤に配合されている成分の影響と推察さ 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・評価したところ、AgI の孤立 化の傾向が認められた[12]。ここで、高濃度 HS⁻環境下では、AgI は HS⁻と反応して Ag2S と なり体積収縮する。そこで、AgI も疑似的な空隙と考えることで、体積収縮による空隙を考慮 した。その結果、アルミナ混合を行わない 100%廃銀吸着材の固化体において、単純な空隙が 十分に小さくとも、疑似空隙では $(25 \mu m)^3$ 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ほとんどなかっ た。ただし、観測領域が $25 \mu m$ 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。

(4) アルミナ混合固化体のヨウ素放出挙動への影響

これまでの研究では、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(100%廃銀吸着材固化体)[10]と、アルミナ試薬を混合した AgI 含有率が小さく Al₂O₃ の結晶性が高いアルミナ混合固化体試料[11]について、HS⁻還元環境における溶解試験を行っ た[11]。アルミナ混合率の異なる固化体について、ヨウ素の規格化浸出率の時間の平方根依存 性を図 2.2.3-4 に示す。



図 2.2.3-4 ヨウ素の規格化浸出量 NLiの時間の平方根依存性

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が選択的に溶解した。アルミナ混合固化体では低空隙率の試料よりもIの溶解速 度が遅く、Iの溶解速度が時間とともに減少する傾向が見られた。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た。 このように、アルミナの添加が AgI 溶解に関わる反応物の移行経路を減少させると推測された。

そこで、従来よりもアルミナに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、HS⁻還元環境における溶解試験を行っ た。それまでの固化体試料(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と溶解の速度論的評価を行った[12]。pH11、[HS⁻] = 10⁻³ mol/dm³の浸漬条件において、99%アルミナ混合固化体の 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。固化体最表面(深さ数+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いると考えら 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。

(5) 現実的な地下環境での浸漬試験

これまでの浸漬試験は、高 HS⁻濃度条件で試験を行ってきた。これは、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、放出されたヨウ素の分析下限値の制約があったためで ある。しかし、実際の地下水環境では HS⁻は、より低濃度であると考えられる[1]。そこで、 実際の地下環境において、より現実的な低硫黄(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。

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 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では、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た。すなわち、HS⁻がない条件では、ヨウ素の放出量は非常に少な いことを示した[12]。

また、現実的な地下環境としてセメント環境下での浸出挙動を評価した。飽和 Ca(OH)₂ で pH を 12.5 に調整した浸漬試験では、高 HS[−]濃度環境で試験したほかの例に比べ、ヨウ素の 規格化浸出率が低下している傾向が見られた。

(6) ヨウ素放出挙動評価モデルの検討

ヨウ素放出挙動評価モデルは、試験結果と解析から求めた浸出係数 R を用いて表していた。 さらにモデルの信頼性向上のため、浸漬試験結果を精査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するモデルの適用可能性について検討した。

薬剤から成分の放出挙動をモデル化した Higuchi の式[14]で用いられる前提条件が、アルミ

ナ固化体とほぼ同様であり、この Higuchi 式を適用することが考えられた。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を、物質移行計算プログラムとして用いた計算をした 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し、ヨウ素放出量が時間の平方根に 比例する結果を得た[12]。この結果をもとに、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たところ、ほとんどの試験が時間の平方根と良好な相 関関係を示した。

さらに、この方法で実サイズの固化体(40L)を想定して寿命評価を行った結果、最も厳し い条件(pH12.5(NaOH 調整)、 $[HS^-]=3\times10^{-3} \text{ mol}\cdot dm^{-3}$)では、固化体からヨウ素の放 出が数万年であったが、同じ高 HS^- 濃度でも pH が 8 まで下がれば寿命は 10 万年、セメント 環境を模擬して Ca 系で pH 調整した系では 1 億年、 $[HS^-]$ がほとんど存在しない場合はさら にその 10~100 倍程度と推定された[12]。

2.2.4 残された課題

(1) アルミナ混合固化体の製造条件の最適化

SEM や 3D-SEM で数 10μ m 領域を観察したところ、90%または 99%アルミナ混合固化体 では、ヨウ素 (AgI) の分布にばらつきがあった[12]。これまでの 100%廃銀吸着材の固化体 では、このような現象は見られなかった。マクロスケールでもこの分布のバラツキが発生する のか確かめる必要がある。数 10μ m の範囲の現象ならば、処分場全体からのヨウ素放出を鑑 みれば、この程度のばらつきは問題ではない。もしも、マクロな問題であれば、より均一な固 化体を作製するために混合方法の検討を行う必要がある。

固化体製造における汎用性を考え、種類の異なる市販アルミナを用いて固化体を製造した。 この結果、緻密化が非常に進むアルミナが存在した[12]。このアルミナを廃銀吸着材に混合し た固化体を製造し、物性とヨウ素放出挙動を評価する必要があると考えられた。

(2) アルミナ固化体の環境適用範囲の明確化

ヨウ素放出挙動に影響する、または影響する可能性のある因子として、[HS⁻]、Ca イオン、 SiO₂、炭酸イオン、などについて浸漬試験を開始した[12]。

高濃度 HS⁻ (3×10^{-3} mol·dm⁻³) 環境であっても、Ca(OH)₂飽和状態 (pH12.5) ではヨ ウ素放出速度は非常に遅かった。そこで、この浸漬試験を継続するとともに、HS⁻濃度を海水 系地下水環境 (硫酸イオンがすべて還元された特殊な環境) に準じて一桁高くして、より保守 的に高 HS⁻濃度条件下での浸出挙動を把握する必要がある。また、炭酸イオンや SiO₂ を含む 模擬降水系への浸漬結果は純水のものとほとんど変わらず推移したが、さらに長期での評価が 必要と考えられた。

アルミナ固化体のヨウ素浸出挙動に影響する因子について、その適用範囲を明確にするデー タを取得することが必要と考えられた。また、試験後の固化体内部の溶液浸入部の状態を観察 し、モデルの信頼性を向上させることが求められた。 (3) アルミナ固化体からのヨウ素放出挙動モデルの確立

これまで、2 つのモデルを検討してきた。1 つは、AgI、アルミナと空隙から固化体の構造 をモデル化し、挙動をシミュレーションした。2 つめは、固化体内部を反応がともなう拡散場 として、そこで起こる化学反応(AgIの溶解)と空隙を通した拡散の組み合わせでヨウ素放出 挙動を検討した。

一方で、浸漬試験結果から、ヨウ素の放出速度(規格化浸出率)は時間とともに低下する傾向があり、時間の平方根に対してヨウ素の積算放出量(規格化浸出量)がよく整理できている。

ミクロ的な挙動の検討から浸漬試験のマクロ的なデータをフィッティングするというアプロ ーチは、それぞれの視点において現象を捉えているが、それらの相互関係が十分に整理できて いなかった。これらの関係を体系的に整理していくことが必要である。 2.3 アルミナ混合固化体の製造条件の最適化

2.3.1 添加アルミナの混合方法の検討

(1)目的

アルミナ混合固化体の構造を評価するため、3D-SEM を用いて観察、評価を行ったところ、 ヨウ素 (AgI)の分布にばらつきが観察された。数 10μm 程度の範囲の評価ではあるが、マク ロスケールで、ばらつきが存在するとヨウ素放出挙動に影響する懸念がある。また、ミクロス ケールであってもヨウ素の放出挙動モデルとの対応を検討する際に、不要な外乱になり得るた め、ばらつきは極力無いほうがよい。

そこで、アルミナ混合固化体の製造条件について、廃銀吸着材とアルミナの混合方法につい て検討する。アルミナと廃銀吸着材の混合工程に関して、粉砕条件および混合条件の影響を調 べ、均一性の高い混合条件を確認する。

(2) 試験方法

1) 銀吸着材

アルミナ固化体のマトリクスとなる銀吸着材(使用前でヨウ素未吸着のもの)を用いて粉 砕条件の検討を行った。粉砕条件を決定後、HIP 処理に供する際には、ヨウ素を吸着させた 模擬廃銀吸着材を用いた。模擬廃銀吸着材は、銀吸着材とヨウ素ガスを反応させた後、加熱 処理により AgIO₃を AgI に転換したものである。

2) 粉砕試験

粉砕方法を表 2.3.1-1 に示した。それぞれに、廃銀吸着材を粉砕し、粉砕物の目視観察、 およびマイクロトラックによる粒径分布測定を行った。また、粉砕した廃銀吸着材粒子は金 属材料等への付着性があることから、各粉砕装置を使用中の廃銀吸着材粒子のハンドリング 性も確認した。粉砕条件設定等は、各装置で異なるため、以下の試験結果で装置ごとに示す。

粉砕方法	用いた装置	主な特徴
ボールミル	入江商会社製	ステンレス製のボールで粉砕
	卓上型ボールミル V-1	
ビーズミル	アシザワファインテッ	アルミナビーズをジルコニア製のアジテー
	ク製ビーズミル(容量	タで高速回転させる
	1000cc)	
ディスク型振動ミル	マツボー製ディスク型	揺動する試料容器(ベッセル)内のリング
	振動ミル	とストーンが遊星運動を起こし、試料が圧
		力と磨砕によって粉砕される

表 2.3.1-1 廃銀吸着材の粉砕検討に用いた方法

3) 混合条件

付着性の高い粒子の混合装置としてはロッキングミキサーが適しているが、少量バッチでの試験が難しい。そのため、アルミナと廃銀吸着材を振盪させて混合した。混合後、任意に5サンプル採取し、ICP発光分析法でAgを定量し、その分析値のばらつきにより混合状態を評価した。

(3) 試験結果

1) ボールミル

銀吸着材 40g をロール回転数 320rpm にて 60 分間、ボールミルで粉砕した。装置図を図 2.3.1-1 に、粉砕状況を図 2.3.1-2 に示す。粉砕処理後であっても、粉砕前と同サイズの吸着 材が残り、微粉となったものはボールの表面や容器内壁に付着した。この付着はかなり強固 で、ボールミルを用いる粉砕は銀吸着材には適用困難と考えられた。



ステンレス製容器(φ80×80L)とボール(10,6φ)

卓上ボールミル

図 2.3.1-1 用いたボールミルの外観



図 2.3.1-2 ボールミルによる粉砕状況

2) ビーズミル

ビーズミルによる粉砕条件には、アジテータの周速、ビーズの充填率、サンプルの供給量、 助剤としてのエタノール添加があり、それらを表 2.3.1-2 に示した。粉砕の状況を図 2.3.1-3 に示す。いずれの条件でも、微粉として回収できた量が少なく、廃銀吸着材の粉砕方法とし ては難しいと考えられた。

LI 44	ビーズ アジテータ 試料 助剤		結	果		
日町	尤項举 %	向速 m/s	供給重 bg/b	添加重 ml/h	顆粒状*1	微粉
	/0	111/8	Kg/II	1111/11		
予備試験	60	3	1	10	97.0	3.0
周速増	60	4	1	10	92.8	7.2
充填率	70	4	0.5	5	60.0	40.0
助剤なし	70	4	0.5	0	76.6	23.4

表 2.3.1-2 ビーズミルの実験条件と試験結果

*1 試験前の原料とほぼ同じような粒径で排出されたもの。



ビースミル排出部

スリット(顆粒詰まり)

スリット内側(微粉詰まり)

図 2.3.1-3 ビーズミルによる粉砕状況



図 2.3.1-4 ビーズミルとボールミルの粒度分布の比較

3) ディスク型振動ミル

ディスク型振動ミルでは前述したように、ストーンと呼ばれる円柱状の治具とパイプ状の 治具であるリングとが揺動するベッセル内で遊星運動し、ストーンとリング、リングとベッ セルの間で粒子が磨砕され、微粉化する (図 2.3.1-5)。

粉砕条件時間を変化させ、粒径分布の変化を調べた。50g 試料を投入し、1~5 分の間で

粉砕時間を変化させた。

流動分布および平均粒径の粉砕時間による変化を図 2.3.1-6 に示す。ここで、粉砕時間が 5 分以上になると、ベッセル内壁、リングやストーンへの固着が著しくなり、凝集粉が回収 時に混入する問題があった。より長時間の粉砕が微粉化には好ましいが、3 分~5 分で粉砕 効果が低下(図 2.3.1-7)しはじめており、付着や凝集の悪影響を鑑みて粉砕時間を 5 分に 設定した。ただし、付着した微粉は容易に解砕できるため、今回の試験の前処理に振動型デ ィスクミルを採用した。



図 2.3.1-5 使用したディスクミルのベッセル内部



図 2.3.1-6 粉砕時間による粒度分布及び平均粒径の変化(振動型ディスクミル) (a) 粒径分布(上:頻度グラフ、下:累積グラフ)、(b) 10%、50%、90%粒径の変化





図 2.3.1-7 粉砕後のベッセル内部

4) 混合条件の確認

アルミナと廃銀吸着材を振盪させて均一になるまで混合した。任意に5サンプルを取得して Ag 濃度を分析し、その分析値のばらつきにより均一性を評価した。試験結果を、表 2.3.1-3 に示す。分析値のばらつきは小さく、均一に混合されていた。

配合率(%)		混合時間	Ag の分析結果 (%)						
廃銀吸着材	αアルミナ	(min.)	n1	n2	n3	n4	n5	平均	σ
10	90	0.5	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	0.99	0.04
		5.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0
		10	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	1.02	0.04
		20	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.00	0.0

表 2.3.1-3 混合時間による均一性の変化

(4) まとめ

3 種類の粉砕装置で銀吸着材の粉砕について検討した。ボールミルでは粉砕に用いるボール へ強固に付着し、ビーズミルでは微粉化を進めることが容易ではなかった。ディスク型振動ミ ルではベッセルやリングに微粉が付着するものの、付着した微粉は容易に取り除け、最も有効 な粉砕方法と考えられた。

凝集粉の混入を避けつつ微粉化を図るため、このディスク型振動ミルでは粉砕時間 5 分を採用し、そのときの廃銀吸着材は平均粒径 3μ m であった。平成 27 年度までの粉砕条件では平均粒径 13μ m であったため、後述する HIP 処理において粒径の違いによる影響を確認した。

一方、実際の工程を考える場合、装置内への付着や粉体の飛散など、廃銀吸着材のハンドリ ング上には課題があり、粉砕の要否も含めた検討が必要である。 2.3.2 アルミナ混合固化体の内部構造解析

(1)目的

既述のように、廃銀吸着材の粉砕方法およびアルミナとの混合方法を検討し、均一原料を調 製する条件を見出した。そこで、その検討結果にもとづき調製した均一な原料を用いて、HIP 処理してアルミナ混合固化体を作製し、固化体としての均一性について評価する。固化体内部 のマクロおよびミクロレベルで評価する。あわせて、混合に用いるアルミナの種類の影響を評 価する。

(2) 試験方法

1) アルミナ原料

使用するアルミナ試薬は、これまで用いてきた純アルミナ(純度 99.99%、大明化学製; TM-DAR)に加え、平成 27 年度に評価した市販アルミナの中で HIP 処理によって緻密化さ れたアルミナ(昭和電工製; AL-160SG-4、A-161SG および A-172)[12]について評価する。 各アルミナの性状を表 2.3.2-1、粒度分布の実測値を表 2.3.2-2と図 2.3.2-1にまとめる。さ らに SEM 観察像を図 2.3.2-2に示す。

アルミナはいずれも微粉であるが、その中でも**TM-DAR** が平均粒径 0.2μ m と小さく、他は 1μ m 弱の平均粒径であった。粒度分布では、いずれも 1μ m 以上のところにもう一つのピークが見られた。これは SEM 画像から見て、**TM-DAR** では凝集粉、それ以外のアルミナでは粗大粒が若干含まれているためと考えられる。また、AL-160SG-4 と A-161SG の粒度分布はほとんど同じであり、分布図上では重なっている。

		大明化学		昭和電工	
		TM-DAR	AL-160SG-4	A-161SG	A-172
化学組成	Al ₂ O ₃	99.99	99.60	99.17	99.40
(%)	Fe ₂ O ₃	0.0002	0.01	0.03	0.01
	SiO_2	0.0001	0.03	0.02	0.02
	Na ₂ O	0.0002	0.04	0.17	0.20
	MgO	0.0001	_		
	LOI*		0.32	0.62	0.34
粒度分布	$< 10 \mu m$	_	100	100	100
(%)	$<5\mu m$		100	100	99
	$< 3 \mu m$		100	100	90
	$< 2 \mu m$		100	100	62
	$<1\mu m$	_	82	89	_
	<0.5µm		43	56	
	中心径 (µm)	0.2	0.55	0.54	1.80

表 2.3.2-1 アルミナの性状 (ミルシート)

*Loss On Ignition (強熱減量)

粒度 /μm アルミナ d10 *1 d50 d90 TM-DAR 0.26 0.151.47AL-160SG-4 0.38 0.60 1.10 A-161SG 0.370.591.08 A-172 0.43 4.38 1.06

表 2.3.2-2 原料アルミナの粒度分布(マイクロトラック法による実測)

*1 10%粒径(ふるい下10%となる粒径、以下同様)、50%粒径、90%粒径を表す



図 2.3.2-1 原料アルミナの粒度分布の比較(実測値)



図 2.3.2-2 原料アルミナ粉末の SEM 画像 (反射電子像、左:1万倍、右:5万倍(左図の枠内拡大))

2) HIP 処理

アルミナと廃銀吸着材を 90:10 の重量比で混合し、HIP 固化体を製造した。なお、アル ミナはいずれも微粉であったのでそのまま用い、廃銀吸着材はディスク型振動ミルにより 5 分間粉砕して得た平均粒径 3µm のものを用いた。比較のため、廃銀吸着材について平成 27 年度まで使用していた粉砕粒径 13µm のものを用いた固化体も作製した。アルミナと廃 銀吸着材は 20 分振盪し、混合させた。HIP 処理前の真空加熱脱気処理は従来通り、減圧度 <10⁻⁵ torr、450℃、2 時間とした。HIP 処理条件は 1325℃、175MPa、3 時間とした[11]。 製造条件の一覧を表 2.3.2-3 に示す。

表 2.3.2-3 HIP 処理条件

(a) 光迪禾件	(a)	共通条件
----------	-----	------

アルミナ/廃銀吸着材混合率(wt/wt)	90/10
アルミナ/廃銀吸着材混合時間	20分
脱気条件	450℃、真空度<10-5 torr、2 時間
HIP 条件	1325℃、175MPa、3 時間
使用カプセル	サイズ 0.13 dm ³ (50mm ϕ)

	配合原料					
No.	アルミナ種	廃銀吸着材の				
		平均粒径 (μm)				
1	TM-DAR	13*				
2	TM-DAR	3				
3	TM-DAR	3				
4	AL-161SG-4	3				
5	A-161SG	3				
6	A-172	3				

(b) 個別アルミナ条件

*平成27年度までの廃銀吸着材粉砕条件

3) 評価方法

HIP 処理後のアルミナ混合固化体の一部をサンプリングし、密度測定により空隙率を求める。また、酸溶解したあと ICP-AES 分析により Ag および I の組成を求めた。

HIP 処理後の固化体を半分に切断し、断面を EPMA による面分析を行い、マクロ(数 cm) スケールでの均一性の評価を行った。さらに SEM 観察を行ってミクロ(数+µm)スケールでの空隙分布、AgI 分布のデータを取得した。さらに、均一性が高いと考えられた固化体について 3D-SEM を測定し、空隙構造の解析[12]を行った。

(3) 試験結果

1) アルミナ混合固化体の性状評価

a. 外観

HIP 処理後の容器の外観をまとめて図 2.3.2-3 に示す。TM-DAR を混合するアルミナに 用いた No.1~3 に比べ、No.4~No.6 はカプセルの変形が大きく若干いびつな形になって いる。これらはカプセル充填時におけるかさ密度が低く、HIP 時の収縮率が高かったため と考えている。固化体を分割して切断し、部位別の物性測定や EPMA 観察に供した。



(1) HIP 処理後の容器の状況



(2) 容器から固化体を取り出した状況



(3) 固化体の切断と EPMA 観察部位

図 2.3.2-3 HIP 処理後の外観

b. 空隙率及び組成

固化体の密度測定による空隙率、Ag および I の含有率の分析結果を表 2.3.2・4 に示す。 TM・DAR を用いた場合に比べて、空隙率は別のアルミナを用いた No.4~6 の固化体で若 干低下した。一方、Ag と I は概ね 1wt%であるが、固化体 No.4~6 において I が減少し ており、Ag/I の原子比も高くなっている。No.2~6の廃銀吸着材は同じロットのものであ ることから、AL-160SG-4、A-161SG および A-172 と混合した場合にはヨウ素を多く含 む偏析した箇所があったと考えられる。

No	原料条件		空隙率	率 化学分析			
INO	アルミナ種	廃銀吸着材粒径(μm)	(%)	Ag(wt%)	I(wt%)	Ag/I 原子比	
1	TM-DAR	13	2.8	1.1	1.0	1.3	
2	TM-DAR	3	2.2	1.0	1.0	1.2	
3	TM-DAR	3	3.2	1.0	1.0	1.2	
4	AL-160SG-4	3	1.0	1.1	0.8	1.6	
5	A-161SG	3	1.7	1.0	0.7	1.7	
6	A-172	3	2.4	1.0	0.8	1.5	

表 2.3.2-4 固化体の分析結果

c. 密度

固化体の部位別のかさ密度測定の結果を表 2.3.2-5 に示す。なお、部位別とは、図 2.3.2-3 (3)で示したような分割方法で、上下方向に 3 分割(上、中心、下)、側面を 4 分割したものである。部位別のかさ密度の平均値に対する変位を、固化体ごとにプロットしたものを図 2.3.2-4 に示す。

No.		1	2	3	4	5	6	
原料	泉料 混合アルミナ種		TM-DAR			AL- 160SG-4	A-161- SG	A-172
	廃銀吸ネ	皆材粒径 / μ m	13 3 3			3	3	3
測定部	3位別	上	3.92	3.80	3.87	3.87	3.92	3.92
かさ密	渡	中心	3.91	3.89	3.89	3.97	3.92	3.96
/g·cm	-3	側面 1	3.91	3.90	3.89	3.96	3.94	3.96
		側面 2	3.92	3.90	3.89	3.98	3.94	3.94
		側面 3	3.91	3.69	3.90	3.98	3.94	3.95
		側面 4	3.92	3.90	3.91	3.98	3.94	3.95
		下	3.92	3.88	3.93	3.87	3.92	3.92
平均 / g·cm ⁻³		3.92	3.85	3.90	3.94	3.93	3.94	
標準偏	Ĩ差 /g∙o	cm^{-3}	0.01	0.08	0.02	0.05	0.01	0.02

表 2.3.2-5 固化体分割部位のかさ密度の測定結果

測定部位については、図 2.3.2-3(3)を参照。



(2) 上下を除く部位の平均値からの変位

図 2.3.2-4 固化体内のかさ密度の変異の状況

この結果から、かさ密度の平均値は TM-DAR では 3.9g・cm⁻³程度であるのに対し、そ の他のアルミナでは 3.93 g・cm⁻³、3.94 g・cm⁻³と若干高い。また、図 2.3.2・4 から部位 別の変異を見ると、異常値(No.2 の側面 3 (固化体分割時のクラックが原因))を除き、 全体として平均値±2%程度であった。変位は概ね±2%以内ではあるが、上部と下部でば らつきがある。そこで、上下部を除くほかの 5 カ所の値から平均値を求め、それに対する 変位を図 2.3.2・4(2)に示した。中心部および側面 1~4 はその変位が±0.5%以内に入るが、 上下部は固化体によって大きく変化しており、かさ密度が低下しやすい箇所である。後述 する EPMA 測定の結果とあわせて考察する。

d. EPMA による評価

固化体の EPMA マッピングの結果を図 2.3.2-5 に示す。各図の上側が HIP 容器上部を 示しており、固化体を縦に切った断面である。TM-DAR を添加アルミナとして用いた No.1 と No.3 は全体的に濃度のばらつきは見られず、元素分布もマクロスケール(この図 では数十 mm の範囲)では均一であった。一方、アルミナ以外の添加成分を含むもの (No.4~6)では、上下方向や端部の濃度が均質ではなかった。前項のかさ密度の変位も 踏まえると、ほぼ純アルミナから成る TM-DAR 以外では、HIP 固化に用いるとマクロ的 な不均一性を示す傾向があることがわかった。



図 2.3.2-5 固化体断面の EPMA マッピング分析結果

e. SEM による評価

EPMAの測定に供した試料を再度研磨して SEM 観察を行った。中心部を観察した結果 を図 2.3.2-6 と図 2.3.2-7 に示す。図 2.3.2-6 は同じアルミナ (TM-DAR) を用いて、廃銀 吸着材の粉砕条件を変えたものである。廃銀吸着材の粒径が大きい No.1 では AgI (白色 部分)がやや偏在している箇所が見られ、No.3 では偏りが少なかった。これは、廃銀吸 着材の粉砕した粒径が小さいため、ミクロ領域でも均一性が保たれる傾向にあるものと考 えられる。

一方、No.4~6のアルミナ材を用いたものでは、No.5 と No.6 について AgI (白色部分) の存在に偏りがあり、大きなかたまりとして存在している箇所があった。さらに、アルミナ部分が 10μ m 以上のサイズで一体化していた。アルミナ結晶粒がよく成長した結果で あるが、アルミナ同士での結合が期待以上に進んでしまい、AgI が排除されて濃集したと 考えられる。

EPMA と SEM 観察結果をあわせて考えると、アルミナ以外の添加物を含有させること は、アルミナそのものの結晶性を高めるが、AgI 取り囲むマトリクスとしてのはたらきに はマイナスとして作用していた。マクロ・ミクロスケールともに、ほぼ純アルミナから成 る TM-DAR を用いて作製したアルミナ固化体が最も適していると考えられた。



No.1 (TM-DAR +廃銀吸着材(13μm))



No.3 (TM-DAR + 廃銀吸着材(3μm))

図 2.3.2-6 アルミナ固化体の断面 SEM 観察 (No.1, No.3)



No.4 (AL-160SG-4 + 廃銀吸着材(3 µ m))



No.5 (A-161SG + 廃銀吸着材(3 µ m))



No.6 (A-172 + 廃銀吸着材(3 µ m)) 図 2.3.2-7 アルミナ固化体の断面 SEM 観察 (No.4, 5, 6)

f. 3D-SEM による評価

SEM 観察と同様に EPMA 測定と同じサンプルを用いて観察した。図 2.3.2-8 に観察部 位を示す。SEM 画像において代表的な箇所を選び、その中央部を観察場所に設定した。 測定結果を図 2.3.2-9 と図 2.3.2-10 に示す。平成 27 年度の観察では、90%アルミナ混合 固化体の 3D-SEM は、立方体の片面に AgI が偏った分布を示すものが得られた[12]が、 今回は均一なものが得られた。空隙のサイズや空隙と AgI の連結の程度などは、固化体の 内部構造をモデリングするうえで重要な情報になると考えられた。



 No.3 (TM-DAR)
 No.4 (AL-160SG-4)

 図 2.3.2-8
 3D-SEM の観察部分の SEM 画像

 上図の矩形部分を拡大して下の図に示し、下の図の矩形部を 3D-SEM 測定した



(No.3:アルミナに TM-DAR を使用したアルミナ混合固化体)
 図 2.3.2-9 3D-SEM 観察結果(固化体 No.3)



(No.4:アルミナに AL-160SG-4 を使用したアルミナ混合固化体)図 2.3.2-10 3D-SEM 観察結果(固化体 No.4)

- g. 3D-SEM 結果の画像解析
 - (a) 目的

固化体の空隙の連続性を 3D-SEM 画像から解析する。平成 27 年度に同様の解析を行い、アルミナ混合固化体では空隙のみならず、空隙と AgI を合わせて拡張した疑似空隙

においても、空隙は貫通しなかった。しかし、観察した固化体のミクロレベルにおける 均一性に課題が残った。そこで、今回は、均一性を高めた固化体について再解析すると ともに、アルミナ種を変えて作製した固化体についての解析も加える。

(b)解析方法

空隙の連続性の解析において、3D-SEM 観察結果(図 2.3.2-9 と図 2.3.2-10)から、 空隙は孤立していることがわかった。しかし、平成 27 年度の解析[12]と同様に、溶液 の浸漬に伴う AgI の溶解により AgI の存在領域は新たな空隙となるため、空隙と AgI の部分を合わせて連続性を解析した。固化体を1辺の長さ 0.125μ m のボクセルに分割 し、隣り合うボクセルの空隙の連結性を探索した[12]。アルミナとして TM-DAR を用 いた固化体(No.3)およびアルミナとして AL-160SG-4 を用いた固化体(No.4)につ いて解析した。

(c) 解析結果

図 2.3.2-11 と図 2.3.2-12 に解析結果を示す。各固化体の相対する表面上に露出した 空隙または AgI(水色と桃色で示した点)との間の連続性を探索したが、いずれの解析 結果からも貫通する経路は見られなかった。



(No.3:アルミナに TM-DAR を使用したアルミナ混合固化体)
 図 2.3.2-11 3D-SEM 画像をもとにした空隙+AgIの連続性解析結果(固化体 No.3)



(No.4:アルミナに AL-160SG-4 を使用したアルミナ混合固化体)
 図 2.3.2-12 3D-SEM 画像をもとにした空隙+AgIの連続性解析結果(固化体 No.4)

(d) まとめ

空隙と AgI を合わせて拡張した擬似空隙について、相対する表面間を貫通する経路の 探索をしたが、いずれの固化体についても、平成 27 年度の解析結果[12]と同様に貫通 経路は存在しなかった。これらの結果より、アルミナ混合固化体は空隙や AgI が互いに 分離されたミクロ構造であることを示していた。

(4) まとめ

これまで用いてきた純アルミナ(TM-DAR、アルミナ含有率 99.99%)を混合した固化体に ついては以下の通りと考えられた。

- ① 100 µ m 程度のスケールでの均一性(SEM 観察)において、廃銀吸着材の粒径を小さ くすることでアルミナとの混合はより均一化する
- ② しかし、数 cm 程度のスケールの均一性(EPMA 観察)においては、両者の違いはほとんどなく、マクロスケールでは均一な固化体が製造できる

アルミナ以外のナトリウムなどの元素・成分を含むアルミナを用いて、アルミナ混合固化体 を作製した。この固化体の内部構造の評価を行い、以下の通りと考えられた

- ① EPMA で測定した数 cm スケールでの元素分布の均一性において、Ag と I の濃淡が異なる部分が存在し、純アルミナよりもマクロスケールにおける均一性が劣る
- ② SEM による 100 μ m スケールでの評価においても、AgI が凝集して偏析しており、ア ルミナ同士が結晶成長して AgI を排除した可能性が考えられた

一方で、HIP 処理に際して充填率が低くかったことが偏析を招いた可能性もあるため、偏析 に影響を与えうる因子を整理する必要がある。

今後、固化体内部の均一性がどの程度であれば、長期性能の評価に影響しないのかといった 固化体の構造と性能の最適化が、課題として残されている。 2.4 アルミナ固化体の環境適用範囲の明確化

2.4.1 様々な条件下における浸出挙動の評価

(1)目的

アルミナ固化体は、ヨウ素を AgI の化学形でアルミナマトリクス中に物理的に閉じ込めたものである。固化体からのヨウ素の放出は、マトリクスの溶解、および AgI 溶解によって起こり、マトリクス溶解は pH、AgI 溶解は HS⁻濃度などにより影響を受けることが分かっている。

そこで、アルミナ固化体の処分環境におけるヨウ素放出挙動について、想定される各種地下 環境因子[1]に対する影響を評価し、アルミナ固化体の適用可能な環境条件を把握する。特に 着目する点は、①通常の地下水環境と想定される低 HS⁻環境下(純水系、降水系地下水系) での試験、②逆に海水系地下水において想定される高 HS⁻環境への対応限界の把握、③その 他のシリカや炭酸イオン等の影響把握、である。

このとき、一部の浸漬試験後の固化体内部の観察をすることにより、ヨウ素放出挙動モデルの検証を行う。

(2) 試験方法

試験は、低酸素雰囲気([O₂]<1ppm)下で、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、その溶液中のヨウ素及び Al 濃度を分析することにより行う。

ここで、濃度分析は ICP-MS (Perkin Elmer 社、ELAN) により行う。このとき、サンプ リングは、1回/月の頻度で行った。

ここで、アルミナ混合固化体において、アルミナ混合率を変えた場合に、固化体のヨウ素含 有率が大きく変わるので、アルミナ混合率が高い固化体は、見かけ上、ヨウ素放出量が少なく なる。これでは比較が難しいため、浸漬試験の試験結果は、規格化浸出量 NL(Al) および NL(I) (単位はg·m⁻²)で整理する。元素iの規格化浸出量は次の式で計算する。

$$NL(i) = \frac{C_i \cdot V}{f_i \cdot S} \tag{2.6.2-1}$$

ここで、Ci:元素 i の溶液濃度、V:溶液量、fi:固化体中の元素 i の重量分率、S:固化体 表面積であり、Ci は分析値、V=0.6 dm³、fi:固化体依存(90%アルミナ固化体でヨウ素はお およそ 0.01)、S=6×10⁻⁴ m² である。

なお、規格化浸出量は固化体寿命の目安にできる。後述するが、ヨウ素放出挙動が時間に対して平方根則に従い、40L 固化体であると仮定して、その幾何学的形状をもとに計算すると、10万年後までヨウ素を保持するためのヨウ素の規格化浸出量は、1年後で1650 g·m⁻²である。 また、直線則の場合は、1年後 5.2 g·m⁻²である。

(3) 試験条件

浸漬試験条件の一覧を表 2.4.1-1 に示す。

		浸漬条件				
日均		溶	液		実験	備去
日日の	固化体	$[HS^{-}]$	pН	温度	No.	加力
		/mol \cdot dm ⁻³		/°C		
アルミナ混合率の最適化	アルミナ	3×10^{-3}	8	25	9-2	
・高[HS ⁻]、高 pH 環境下	90/10	3×10^{-3}	12.5	25	9-1	
・高[HS ⁻]、低 pH 環境下	アルミナ 99/1	1×10^{-3}	11	60	次項	液交換試験
・温度影響	アルミナ	1×10^{-3}	11	25		
(活性化エネルギー導出)	90/10			40		
				60		
環境因子への適応範囲の見極め	アルミナ	3×10^{-3}	12.5	25	12-3	Ca(OH)2飽和
・HS ⁻ 濃度	90/10	$3 imes10^{-2}$	12.5	25	12-3b	12-3 を見極め
・ベントナイト平衡水		(海水系想定)				後に液交換予定
・降水系地下水		ベントナイトゴ	平衡水	25	12-4	
・海水系地下水						
・純水系での試験	アルミナ	イオン交換水		25	12-1	
	90/10					
比較データ	アルミナ	$3 imes 10^{-3}$	8	25	7-1	旧製法
(アルミナ未混合品)	0/100	3×10^{-3}	12.5	25	7-3	旧製法
				25	9-3	緻密化固化体

表 2.4.1-1 浸漬試験条件

1) 低 HS⁻濃度条件における浸漬試験

低 HS⁻濃度条件での試験として、純水を用いた試験、模擬降水系地下水、ベントナイト 平衡水を用いた試験を行う。ここで、模擬降水系地下水とベントナイト平衡水は、以下に示 す方法で調製する。

a. 模擬降水系地下水

模擬降水系地下水は、処分研究で用いられている高 pH 降水系地下水組成を模擬した [1][15]。降水系地下水の組成のうち、主な成分は、Na⁺、HCO₃⁻、Ca²⁺、SO₄²⁻および HSiO₃⁻等である。模擬降水系地下水の調整方法及び組成を表 2.4.1-2 に示す。

調製法	イオン交換水を GB 内(O ₂ 濃度<1ppm、N ₂ 雰囲気)で、一昼夜 Ar バブリ ングして脱気					
	そのイオン交換水と下記の試薬を溶解させた。濃度は下記の表の通り					
	混合後の溶液の pH を NaOH によって pH8±0.3 に調製					
調合組成	試薬	薬				
	炭酸水素ナトリウム(重曹)	$NaHCO_3$	$3.54\! imes\!10^{-3}$			
	塩化カルシウム	$CaCl_2$	$1.50\! imes\!10^{-5}$			
	硫酸ナトリウム	Na_2SO_4	$1.10 imes 10^{-4}$			
	シリカ	$1.10 imes 10^{-4}$				
含まれる	陽イオン:Na ⁺ 、Ca ²⁺					
元素	陰イオン:Cl ⁻ 、HCO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻	\sim HSiO ₃ ⁻				

表 2.4.1-2 模擬降水系地下水の調製方法

b. ベントナイト平衡水

ベントナイト平衡水は、代表的なベントナイト銘柄クニゲル V1 を水に分散させる方法 で調製する。詳細を表 2.4.1-3 に示す。

この方法で調製したベントナイト平衡水の組成分析をした結果を表 2.4.1-4 に示す。溶 液組成は、固体として存在する電解鉄粉を遠心分離(3000rpm×10分)及び 0.45µmの フィルター濾過により除去した後の溶液について、ICP-質量分析計、イオンクロマトグラ フおよび TOC 計で分析する。

表 2.4.1-3 ベントナイト平衡水の調製方法

- 低酸素 GB(O₂<1ppm、N₂雰囲気下)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。
- ② GB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4dm³)で混合し、密封してポリ容器をGBから取り出す。
- 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、電解鉄を添加し(5g/100cm³)、Ar バブリングを行う。
- ⑥ Eh 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 ナイト平衡水として、浸漬試験に用いる。
- ⑦ 分析用の溶液を小分けして GB から取り出し、ICP 質量分析、イオンクロマト、TOC、 吸光度法、滴定法で組成を分析する。

分析元素	濃度/mg·dm ⁻³	濃度/ mol・dm ⁻³	分析方法
Na	160	$7.0 imes 10^{-3}$	ICP 質量分析法
Mg	3.7	$1.5 imes 10^{-4}$	
Al	6.4	$2.4 imes10^{-4}$	
К	4.5	$1.2\! imes\!10^{-4}$	
Ca	33	$8.3 imes 10^{-4}$	
Fe	3.1	$5.6 imes 10^{-5}$	
Cl	2.5	$7.0 imes 10^{-5}$	イオンクロマト法
F	0.21	$1.1 imes 10^{-5}$	
$\mathrm{CO}_{3^{2^{-}}}$	74.3	$1.2 imes 10^{-3}$	TOC 計による IC 測定
${ m SiO}_2$	2.1	$3.5 imes 10^{-5}$	吸光度計
$\mathrm{SO}_{4^{2^{-}}}$	21	$2.2 imes10^{-4}$	イオンクロマト法
$\mathrm{S}^{\mathrm{2}^-}$	0.4	$1.2 imes10^{-5}$	滴定法

表 2.4.1-4 ベントナイト平衡水の組成分析結果

2) 高 HS⁻濃度条件における浸漬試験

ー般的な地下水組成中の硫黄濃度は $10^{-8} \sim 10^{-2} \text{ mol·dm}^{-3}$ 程度であるが、多くは硫酸イ オンとして存在しており、HS⁻として存在する-2 価の硫黄は、-5 乗レベルである[1]。し かし、処分環境の評価上、海水系地下水に含まれる $10^{-2}\text{mol·dm}^{-3}$ の硫黄が、地下の還元環 境下ですべて還元されたときを想定した極端なケースも対象となっている[15]。

ここでは、HS⁻濃度 3×10⁻³ mol·dm⁻³、pH12.5(NaOH) として、90%アルミナ混合 固化体と 100%廃銀吸着材で作製した固化体をとりあげ、ヨウ素の規格化浸出量がどう影響 するか比較する。また、pHの影響についても確認する。

3) 高 HS⁻濃度、Ca(OH)₂共存条件における浸漬試験

これまでの試験結果から、飽和 Ca(OH)2における pH12.5 程度の溶液中では、NaOH で 調製した同じ pH の溶液中よりも、ヨウ素放出速度が低下することが確認されている。また、 アルミン酸ナトリウムを溶解した溶液中に Ca(OH)2 を添加すると沈殿が生じ、それを回収 するとハイドロガーネットと考えられるものが生成することが確認されており[5]、熱力学 計算からもその生成可能性が示されている。

そこで、アルミナ混合固化体を用いて、飽和 Ca(OH)₂ における浸漬試験を行い、NaOH 溶液による結果と比較する。NaOH 溶液での結果と比較するため、HS⁻濃度 3×10^{-3} mol·dm⁻³での試験を飽和 Ca(OH)₂溶液で行う。

(4) 試験結果

1) 低 HS⁻濃度条件下における浸漬試験

図 2.4.1-1 に、90%アルミナ混合固化体の純水および降水系地下水を用いた浸漬試験結果 を示す。300 日を経過しているが、ヨウ素の放出量は、純水と降水系地下水の間では、ほと んど差が現れていない。今回、模擬した降水系地下水には、Na、Cl、炭酸イオン、硫酸イ オンが含まれているが、これらの存在は、固化体からのヨウ素放出には影響しないと考えら れる。また、ヨウ素の1年後の規格化浸出量は8g·m⁻²程度であり、後述する高硫黄濃度条 件における値に比べて2~3桁低い値となっている。





図 2.4.1-2 にベントナイト平衡水を用いた浸漬試験の結果を示す。100 日程度のところで、 ヨウ素の規格化浸出量が約 6g・dm⁻³となっている。純水や降水系地下水下の同時期の結果 に比べて 2 倍程度の値となっている。まだ、試験期間が短いため今後の推移を確認していく 必要があるが、調製したベントナイト平衡水中に-2 価の硫黄が 1.2×10⁻⁵mol・dm⁻³存在 する(表 2.4.1-4)こと、また、pH10 程度で純水系と異なる影響でヨウ素放出量が大きくな った可能性が考えられる。



(実験 No.12-4)

図 2.4.1-2 ベントナイト平衡水による浸漬試験結果

2) 高 HS⁻濃度条件における浸漬試験

図 2.4.1-3 に、HS⁻濃度 3×10⁻³ mol·dm⁻³、pH12.5 (NaOH) における浸漬試験結果を 示す。各固化体は、90%アルミナ混合固化体、100%廃銀吸着材(加熱真空脱気)、100%廃 銀吸着材(常温脱気)であり、後者 2 つは、アルミナ未混合の廃銀吸着材のみで固化したも のである。ここで、常温脱気前処理のものは空隙率 15%程度の固化体、加熱真空脱気処理 したものは空隙率が 5%以下となった固化体である。3 種の固化体のうち、90%アルミナ混 合固化体が他の固化体に比べ、ヨウ素の規格化浸出量が低下する傾向が見られた。

図 2.4.1-4 は、pH8 における浸漬試験の結果を示す。同様に、100%廃銀吸着材の固化体 との比較をしたところ、ヨウ素の規格化浸出量が 90%アルミナ固化体において低下するこ とが示された。なお、100%廃銀吸着材の場合でも、pH12.5 に比べて規格化浸出量が有意 に低下しており、pH の低下により規格化浸出量が低下すると考えられる。

これらの浸漬試験の結果や、固化体内部の観察結果を合わせると、アルミナ混合固化体は、 AgI としてのヨウ素に対してアルミナの割合が多いため、溶液との接触に際して、その経路 が限られていることから、ヨウ素放出速度が低下すると考えられる。また、pH の影響につ いては、アルミナの溶解度・溶解速度が低 pH では低下することから、アルミナによる溶出 抑制効果が示されているものと考えられる。

3) 高 HS⁻濃度、Ca(OH)₂共存条件における浸漬試験

図 2.4.1-5 に、飽和 Ca(OH)2条件下での浸漬試験結果を示す。比較データとして、図 2.4.1-3 の NaOH を使って pH 調整した浸漬試験を示す。Ca(OH)2の共存によりヨウ素の放 出速度が低下すると考えられた。1年後の規格化浸出量は、1000g・m⁻²以下になっており、 10万年の固化体寿命も満足しうる可能性があると考えられる。







(実験 No.9-2、7-1) 図 2.4.1-4 高濃度硫黄条件下の浸漬試験 pH8



図 2.4.1-5 高濃度硫黄条件下の浸漬試験(Ca(OH)2共存)

(5) まとめ

HS⁻が存在しない純水系、HS⁻を添加しいない降水系地下水では、ヨウ素の規格化浸出量は 非常に低く、高濃度硫黄条件下の規格化浸出量に比べ 2~3 桁低い値を示した。また、ベント ナイト平衡水も十分に低いヨウ素規格化浸出量を示したが、HS⁻が 10⁻⁵ mol·dm⁻³ レベルで 含まれており、また pH が高かったこともあり、純水や降水系地下水よりは数倍の規格化浸出 量を示した。まだ 2 ヶ月程度の短期のデータであることから、より長期での確認が必要と考え られる。

高 HS⁻濃度条件におけるヨウ素の規格化浸出量は、90%アルミナ混合固化体を用いること によりアルミナ未混合の固化体よりも、その値が減少する傾向が見られた。HS⁻濃度が 10^{-3} mol·dm⁻³レベルで存在するとき、NaOH で pH12.5 に調整した系では、規格化浸出量が目安 (ヨウ素放出期間:10 万年)とする 1 年で 1650g·m⁻²の水準を超えるが、pH 調整剤を飽和 Ca(OH)₂に変えると、ヨウ素の規格化浸出量が減少することが示された。 (1)目的

アルミナ固化体の長期性能評価を目的として、これまでに様々な条件での溶解試験が行われ、 固化体の溶解および固化体からのヨウ素の溶出挙動が評価されている。また、固化体を構成す るマトリクス(アルミナ:Al₂O₃)およびヨウ化銀(AgI)のそれぞれの溶解試験も加えた試 験結果から速度論的評価が行われてきている。しかしながら、地層処分における数十万年とい う超長期の挙動を充分な信頼性を持って評価するにはさらなる知見が必要である。評価の信頼 性向上において最も重な要素の一つは、反応メカニズムの充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重要である。

平成 27 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(①低空隙率固化体、AgI: 21wt%、Al2O3:79wt%、空隙率:4.4%)[10]、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(② 90%アルミナ混合固化体、AgI: 1.8 wt%、Al₂O₃: 98.2 wt%、空隙率: 3.8%) [11]、アルミ ナ試薬混合割合を増やして AgI 含有率をさらに小さくしたアルミナ固化体(③99%アルミナ 混合固化体、AgI: 0.2 wt%、Al₂O₃: 99.8 wt%、空隙率: 4.1%)[12]の3種類の固化体試料 について、HS⁻(硫化水素)還元環境における溶解試験を行っている。その結果、いずれの固 化体でも 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、②90%アルミナ混合固化体および③99%アルミナ混合固化体では低空隙 率固化体よりも 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、②90%アルミナ混合固化体および③99%アルミナ混合固化体では固化体表 面近傍(深さ数十~百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確認され、アルミナの添加 により AgI 溶解に関わる反応物の移行速度が低下する効果が推測された。

そこで平成 28 年度は、②90%アルミナ混合固化体(AgI: 1.8 wt%、Al₂O₃: 98.2 wt%[11]) について試験温度をパラメータとして HS⁻還元環境における溶解試験を実施し、固化体から のヨウ素溶解の反応メカニズムの理解および速度論的評価を行うことを目的とした。

(2) 実験方法

1) アルミナ固化体試料

平成 28 年度はアルミナ試薬を混合して作製した 90%アルミナ混合固化体[11]を試料とした。混合するアルミナは粉末状アルミナ試薬(大明化学製 TM-DAR)を用い、混合率を 90%(廃銀吸着材 10%)、HIP 条件を 1325℃、175MPa、3 時間とした。この固化体の組 成は AgI: 1.8 wt%、Al₂O₃: 98.2 wt%、空隙率: 2.7%である。この固化体をダイヤモンド 低速カッターで約 11×9×3mm³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約 10×8.5×2.0mm³の試料サイズとした。今回の 90%アルミナ混合固化体試料の組成等を平成 27 年度までの試験で用いた固化体

試料(①低空隙率固化体、②90%アルミナ混合固化体、③99%アルミナ混合固化体)とと もに表 2.4.2-1 に示す。平成 28 年度用いたアルミナ混合固化体は平成 26 年度[11]の試験で 使用した固化体と同じ組成であるが、空隙率が少し小さい。これは用いた粉末状アルミナ試 薬の粒径や形状が平成 26 年度のものと多少異なるためと推測される。

固化体試料	組成、空隙率
②90%アルミナ混合固化体	AgI:1.8 wt%、Al ₂ O ₃ :98.2 wt% 空隙率:2.7%
③99%アルミナ混合固化体[12]	AgI:0.2 wt%、Al ₂ O ₃ :99.8 wt% 空隙率:4.1%
②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%
①低空隙率固化体[10]	AgI:21 wt%、Al ₂ O ₃ :79 wt% 空隙率:4.4%

表 2.4.2-1 アルミナ固化体試料の組成

2) 溶解試験

作製した 90%アルミナ混合固化体試料について、平成 27 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 2.4.2・1 に示す。(Ar+5%H₂)混合ガスで置換した 還元雰囲気のグローブボックス (GB) 中で 10⁻³ mol·dm⁻³ Na₂S 水溶液を作製し、NaOH 溶液を用いて pH11 に調整した。ここで、溶液 pH は温度によって変化するため、所定の温 度 (60 $^{\circ}$ 、45 $^{\circ}$ 、25 $^{\circ}$) 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。この溶液中の S (硫黄) の化学形は熱力学平衡計 算から HS⁻と判断される。この溶液 250ml を密封式 PP (ポリプロピレン) 容器に分取し、 図 2.4.2・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 $^{\circ}$ 、45 $^{\circ}$ 、25 $^{\circ}$ Cの 3 条件とし、固化体試料を密封した PP 容器を GB 内 に設置した恒温槽中に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 20 日程度毎に浸漬溶液を新しいものと交換し て試験を実施した。

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-ammonium 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)および SEM/EDX 分析 (島津製 SS-550)を行った。試験条件をまとめて表 2.4.2-2 に示す。



図 2.4.2-1 AgI 溶解試験のフローチャート



図 2.4.2-2 テフロン製試料固定治具に固定されたアルミナ固化体試料

試験方法	静的溶解試験
固化体試料	90%アルミナ混合固化体 AgI:1.8 wt%、Al ₂ O ₃ :98.2 wt% 空隙率:2.7% サイズ:10.1×8.8×1.9mm ³ (25℃での試験) 10.2×8.9×2.1mm ³ (45℃での試験) 10.6×8.4×2.5mm ³ (60℃での試験)
反応溶液	10 ⁻³ mol/dm ³ Na ₂ S 水溶液([HS ⁻]=10 ⁻³ mol/dm ³)、 pH11 3~21 日毎に浸漬溶液交換
S/V(固化体表面積/溶液体積)	約 $190 \mathrm{mm^2}$ / $250 \mathrm{cm^3}$
温度	25° C、 45° C、 60° C
雰囲気	Ar+5%H ₂ gas 還元雰囲気
溶液交換	3~21日毎(計6回)
実験期間	~50 日程度
分析	液相 : pH/Eh、I、Al、Ag、S 濃度(ICP-MS) 固相 : 表面分析(XRD、SEM/EDX)

表 2.4.2-2 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 2.4.2-3 に示す。いずれの試験温度にお いても pH/Eh は実験期間中ほぼ一定の値に維持されていることが分かる。なお、 60° にお ける試験での 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 溶液を恒温槽から取り出した際に溶液温度が低下する影響と考えられ、試験温度である 60° 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 $-550^{\circ}-650$ mV vs SHE 程度で試験期間中安定した値を示し、いずれの試験温度におい ても還元雰囲気が充分に維持されている事が確認できる。



図 2.4.2-3 溶液 pH/Eh の経時変化(試験温度 60、45、25℃)

2) 溶解元素量の経時変化

60℃での溶解試験における溶液中の各元素濃度の経時変化を図 2.4.2-4 に示す。S(硫黄) 濃度の結果から、溶解試験期間中のS濃度は 1.0~1.3×10⁻³ mol·dm⁻³の範囲に維持され ている事が分かる。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。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)は、試験初期(~10日程度)には直線的に増加するが、その 後の増加は時間と共に緩やかになることが分かる。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·dm⁻³)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。



図 2.4.2-4 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) (試験温度 60℃)

次に、各元素の溶解量を規格化溶解量 NLi で整理した結果を図 2.4.2-5 に示す。ここで規 格化溶解量 NLi[g/m²]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溶解量は同じ値となる。

$$NL_i[g/m^2] = \frac{V}{S} \frac{C_i}{f_i}$$
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 2.4.2-5 下段に示す I と Al の対数プロットより、I の規格化溶解量は Al に比べて 3~4 桁高く、I が固化体から選択的に溶解していることが分かる。また、I 溶解量の増加(溶解 速度)は時間と共に緩やかになることが分かる。



図 2.4.2-5 I および Al の規格化溶解量 NLiの経時変化(試験温度 60℃) (リニア及び対数プロット)

次に、45℃および 25℃での溶解試験における各元素の規格化溶解量 NLiの測定結果を図 2.4.2-6 および図 2.4.2-7 に示す。図より試験温度 45℃と 25℃においても 60℃の場合と同様 に、Iの規格化溶解量は Al に比べて 3~4 桁高く、I が選択的に溶解し、I 溶解量の増加(溶 解速度)は時間とともに緩やかになることが分かる。



(リニア及び対数プロット)



3) 反応後固化体試料の分析

試験前および試験後(試験温度 60、45、25℃、試験期間 51 日)の固化体試料の外観を図 2.4.2-8 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 の固化体表面は黒く変色しており、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。試験後(試験温度 60、45、25℃、試験期間 51 日)の固化体試料表面 の XRD 分析結果を図 2.4.2-9 に示す。図より、いずれの試験温度においても Ag2S の析出が 確認された。また、試験後(試験温度 60℃、期間 51 日)固化体試料表面の SEM/EDX 分 析結果を図 2.4.2-10 に示す。図中左上に示す反射電子像中の白い析出粒子は EDX 分析結果 から Ag2S と判断される。以上より固化体からの I の溶解は以下の AgI 溶解/Ag2S 析出反 応により進行することが分かる。

 $2AgI + HS^{-} = Ag_2S + 2I^{-} + H^{+}$ (2)



図 2.4.2-8 試験前後の固化体試料外観 (a:試験前、b:試験温度 60℃、期間 51 日、 c:試験温度 45℃、期間 51 日、d:試験温度 25℃、期間 51 日)



図 2.4.2-9 試験後固化体試料の XRD 分析結果 (a:試験温度 60℃、期間 51 日、b:同左 2 θ =20-45°、 c:試験温度 45℃、期間 51 日、c:試験温度 25℃、期間 51 日)



図 2.4.2-10 試験後固化体試料表面の SEM/EDX 分析結果 (試験温度 60℃、期間 51 日)

(4) 考察

1) これまでの固化体試料との比較

ここでは、平成 28 年度の溶解試験(試験温度 60°C) で得られた 90%アルミナ混合固化 体(AgI: 1.8 wt%、Al₂O₃: 98.2 wt%、空隙率: 2.7%)の試験結果を平成 26 年度[11]に同 様の条件で実施した 90%アルミナ混合固化体(AgI: 1.8 wt%、Al₂O₃: 98.2 wt%、空隙 率: 3.8%)の試験結果と比較した。平成 28 年度と平成 26 年度の試験において、固化体試 料の空隙率は異なるが、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。なお、試験期間については、平成 26 年度が最長 30 日であるのに対し、平成 28 年度は最長 51 日である。

図 2.4.2-11 に I および Al の規格化溶解量(NLi)の比較を示す。I の規格化溶解量につい

ては、平成 28 年度の結果は平成 26 年度の結果と試験期間 30 日までほぼ同様であり、30 日 以降も継続してゆっくりと増加した。一方、Al の規格化溶解量については、平成 28 年度の 結果は試験期間 10 日程度まで平成 26 年度の結果とほぼ同様に直線的に増加するが、その後 の増加は平成 26 年度の結果に比べて緩やかになり、固化体のマトリクスであるアルミナの 溶解速度が平成 26 年度に比較して低下していることが分かる。ここで、今回の試験におけ る溶液中の溶存 Al 濃度は、平成 26 年度試験の場合と同様にアルミナ(α-Al₂O₃)およびギ ブサイト(Al(OH)₃)の溶解平衡濃度に比べて充分に低く(表 2.4.2-3)、溶液中の Al 濃度の 上昇が溶解速度減少の理由とは考え難い。ただし、固化体表面の近傍において Al の濃縮な どが起きている可能性もあり、今後は撹拌といった操作を検討する必要がある。一方、固化 体マトリクスであるアルミナは結晶性の高い結晶粒と結晶性の低い結晶粒界からなり、その 溶解は結晶性の低い結晶粒界から選択的に進行すると考えられる。

したがって、平成28年度の結果と平成26年度の結果に明確な差異が見られた理由として、 両者の固化体試料間で結晶粒界の状態に差異があった事が推測される。また、固化体試料の 空隙率は平成28年度の試料で空隙率は2.7%、平成26年度の試料で3.8%であり、この空 隙率の違いも結晶粒界の状態の差異とともにアルミナの溶解挙動に影響を及ぼしていると考 えられる。



図 2.4.2-11 Iおよび Alの規格化溶解量 *NL*iの経時変化の比較 (試験温度 60℃、平成 28 年度の結果と平成 26 年度結果の比較)

表 2.4.2・3 アルミナ (α -Al₂O₃) およびギブサイト (Al(OH)₃)の溶解平衡濃度 (PHREEQE-C による平衡計算。主要な溶存種は全ての場合で Al(OH)₄⁻となる。)

рН	温度 [°C]	α -Al2O3溶解 平衡濃度[M]	Al(OH)₃溶解 平衡濃度[M]	溶液中 Al 濃度 [M] (平成 28 年度)	溶液中 Al 濃度 [M] (平成 26 年度)
11	25	$2.1 imes 10^{-3}$	$3.0 imes 10^{-4}$	$3.5 imes 10^{-7}$	—
11	45	$7.3 imes 10^{-3}$	$2.3 imes 10^{-3}$	$7.2\! imes\!10^{-7}$	—
11	60	$1.6 imes10^{-2}$	$9.4 imes10^{-2}$	$2.4 imes 10^{-6}$	$2.0 imes 10^{-6}$

次に、I および Al の溶解速度を以下に示す規格化溶解速度(*NRi*)で表し、平成 28 年度 の結果と平成 26 年度の結果を比較した。試験初期の固化体溶解挙動は試料表面の状態や組 成のばらつきによって大きな影響を受けるが、規格化溶解速度を用いることでその影響を排 除して両試料の比較を行うことができる。

 $NR_i[g/m^2/d] = \frac{\Delta NLi}{\Delta t} = \frac{\Delta C_i}{\Delta t} \frac{V}{S} \frac{1}{f_i}$

 $\Delta NL_i: 規格化溶解量変化[g/m²]$

 ΔC_i : 溶液中 i元素濃度変化 $[g/m^3]$ Δt : 溶液サンプリング間隔[d]

I および Al の規格化溶解速度(*NRi*)の経時変化を図 2.4.2-12 に示す。図 2.4.2-12 より、 I の規格化溶解速度は時間とともに減少することが分かる。また、平成 28 年度の結果と平 成 26 年度の結果は試験初期(1-3 日)を除いてほぼ同じ溶解速度を示すことが分かる。一 方、Al の規格化溶解速度も時間とともに減少し、時間の経過とともにある一定値に近付く 傾向が観察される。また、溶解速度の減少は平成 28 年度の方が平成 26 年度より急激である ことが分かる。この結果は、前節で述べた様に、同じ化学組成の固化体であってもマトリク スであるアルミナの結晶性や結晶粒界の状態、空隙率等の違いにより溶解速度が大きく変化 することを示唆するものである。



図 2.4.2-12 Iおよび Al の規格化溶解速度(*NRi*)の経時変化の比較 (試験温度 60℃、平成 28 年度の結果と平成 26 年度結果の比較)

2) 各元素の溶解挙動の温度依存性

前節の図 2.4.2-5、図 2.4.2-6、図 2.4.2-7 に示した各試験温度における I 及び Al の規格化 溶解量 NLiの経時変化を、一つのグラフにまとめた結果を図 2.4.2-13 に示す。図より、I お よび Al のいずれも温度の上昇とともに溶解量及び溶解速度が増加することが分かる。また、 各試験温度における I の規格化溶解量を時間の平方根(SQRT of Time)に対してプロット した結果を図 2.4.2-14 に示す。I の規格化溶解量は、いずれの試験温度においても試験初期 の数日を除き、時間の平方根に対して良い直線性を示すことが分かる。これはいずれの試験 温度においても固化体からの I の溶解が何らかの物質移行過程(拡散過程)に支配されて進 行することを示唆するものである。



図 2.4.2-13 Iおよび Alの規格化溶解量 NLiの経時変化の温度依存性(試験温度 25、45、60℃)



図 2.4.2-14 Iの規格化溶解量 NLiの時間の平方根依存性(試験温度 25、45、60℃)

3) アルミナ固化体からの AgI の溶解機構

以上の結果から、Iの規格化溶解量の経時変化を以下の時間の平方根則に基づく速度式を 用いてフィッティングし、各試験温度における反応速度定数 k を求めた。また、フィッティ ングに当たっては、ばらつきが大きい試験初期のデータを除き、試験 5 日目以降のデータを 用いた。

$$NL_i(I) = \sqrt{kt} + b \tag{4}$$

 NL_i(I):Iの規格化溶解量[g/m²]
 k:反応速度定数[(g/m²)²/d]

 t:反応時間[d]
 b:切片[g/m²]

フィッティングの結果を図 2.4.2-14 に、得られた反応速度定数 kの値を表 2.4.2-4 に示す。

表 2.4.2-4 時間の平方根則に基づく速度式における反応速度定数 k の温度依存性

温度	$25^{\circ}\!\mathrm{C}$	$45^{\circ}\mathrm{C}$	60° C
$k [(g/m^2)^2/d]$	$1.36 imes10^3$	$4.68 imes 10^{3}$	$1.36 \! imes \! 10^4$

次に、得られた反応速度定数 k の温度依存性を以下のアレニウス式を用いて整理し、プロ ットした。

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right) \tag{5}$$

E_{act}:活性化エネルギー[kJ/mol] *R*:気体定数(8.314[J/K/mol])

T:温度[K]

反応速度定数 kのアレニウスプロットの結果を図 2.4.2-15 に示す。図より、アレニウスプロットは良い直線性を示し、その傾きから得られる活性化エネルギーの値は、 E_{act} = 54(±4) [kJ/mol]と見積もられた。



図 2.4.2-15 時間の平方根則に基づく速度式における反応速度定数 kのアレニウスプロット

活性化エネルギーは反応のメカニズムや律速過程を理解する上で重要な指標となる。AgI

(ヨウ化銀)の溶解については、これまでの研究で活性化エネルギーが実験的に評価され、 HS⁻還元環境での AgI 溶解では 38(±3) [kJ/mol][4]、一方、Fe²⁺還元環境での AgI 溶解では 68(±12) [kJ/mol][9]という値が得られており、環境条件によって活性化エネルギーが異なる 結果となっている。この結果は AgI 溶解のメカニズムが環境条件によって変化することを示 唆するものであり、HS⁻還元環境での AgI 溶解は AgI 表面での AgI 溶解または Ag₂S 析出 反応 (2AgI + HS⁻ = Ag₂S + I⁻ + H⁺) が律速過程となり、一方、Fe²⁺還元環境での AgI 溶 解は Ag⁺と Fe²⁺の酸化還元反応 (AgI + Fe²⁺ + 2H₂O = Ag(metal) + FeOOH(goethite) + I⁻ + 3H⁺) によって AgI 表面に形成される表面変質層 (Ag(metal) と FeOOH から成る)中の 物質移行 (I⁻、Fe²⁺、または H₂O の拡散) が律速過程になると推論されている。

今回得られた HS⁻還元環境での固化体からのヨウ素溶解の活性化エネルギーは 54(±4) [kJ/mol]であるが、この値は HS⁻還元環境での AgI 溶解の活性化エネルギー (38(±3) [kJ/mol]) [4]に比べて明らかに大きな値であり、Fe²⁺還元環境での AgI 溶解の活性化エネル ギー (68(±12) [kJ/mol]) [9]に近い値である。したがって、今回の固化体からのヨウ素溶解 の律速過程は AgI 表面での AgI 溶解または Ag₂S 析出反応ではないと判断され、また、固化 体からのヨウ素溶解量が時間の平方根則に従うことから、何らかの物質移行過程が律速過程 になると推論される。また、その物質移行過程としてアルミナ結晶粒界中の反応物 (I⁻、 HS⁻または H₂O) の拡散等が考えられる。

(5) まとめと今後の課題

90%アルミナ混合固化体(AgI: 1.8 wt%、Al₂O₃: 98.2 wt%)について、試験温度(25~60°C)をパラメータとして HS⁻還元環境における溶解試験を最長 50 日まで実施し、ヨウ素溶 解の反応メカニズムの検討および速度論的評価を行った。試験結果より、いずれの温度におい ても固化体からのヨウ素の規格化溶解量 *NLi*はアルミニウムに比較して 3~4 桁高く、固化体 表面近傍での濃縮の有無を検討する必要はあるが、ヨウ素が固化体から選択的に溶解している 可能性が認められた。また、ヨウ素の溶解速度は時間とともに減少し、その溶解量は時間の平 方根則に従うことが分かった。時間の平方根則に基づく速度式から反応速度定数 kの温度依存 性を求め、アレニウスプロットから得られた活性化エネルギーは 54(±4) [kJ/mol]となった。 この活性化エネルギーの値は、これまでの試験で求めた HS⁻還元環境での AgI 溶解の活性化 エネルギー(38(±3) [kJ/mol])に比べて明らかに大きな値であることから、固化体からのヨウ 素の溶解の律速過程は AgI の溶解ではなく、アルミナ結晶粒界中の反応物(I⁻、HS⁻、または H₂O)の拡散、等の物質移行過程であると推論された。

今回の溶解試験では、HS⁻還元環境として[HS⁻]=10⁻³Mの溶液を用い、試験期間を最長 50 日としたが、実際の処分環境を考慮して溶液中の HS⁻濃度が固化体からのヨウ素の溶解挙動 に及ぼす影響を定量的に測定評価することが望まれる。また、より長期のヨウ素溶解挙動とそ の反応機構の確認・評価を目的として、より長期の溶解試験を実施することが望まれる。 2.5 アルミナ固化体からのヨウ素放出挙動モデルの確立

2.5.1 目的

これまでに得られてきた実験事実を体系的に整理し、アルミナ固化体からのヨウ素放出挙動を 評価するためのモデルとの整合性を確認する。これにより、モデルの妥当性を確認することがで き、モデルの信頼性向上につながると考えられる。

これまでに浸漬試験や固化体内部構造の観察結果や分析結果、その他の基礎試験について、得 られた知見を体系的にまとめ、観測された現象を整理する。得られている実験事実に対して、現 在までに検討した数式モデルによる説明の可否について整理し、モデルの高度化につなげること を目的とする。

2.5.2 検討方法

(1)実験結果の体系的整理

空隙率 15%程度であった固化体と緻密化が進んで空隙率が 5%以下となった緻密化固化体 について、高 pH、高濃度 HS⁻条件下での浸漬挙動を比較すると、緻密化固化体においてはヨ ウ素の規格化浸出率が数分の1に減少するものの、アルミナの溶解速度に比べて3桁程度速い 状態は変わらず、調和的な溶解を示していない。

このような現象を体系的に整理し、現在想定しているモデルによりそこで整理した実験結果の説明の可否を評価する。

(2) 長期挙動モデルの高度化と検証

これまでの実験結果からは、ヨウ素の浸出は√t(時間の平方根)に比例していると考えら れた。そこで、実用的モデルとして√t プロットによる長期挙動予測を検討している。ここで は、固化体内部構造を模擬したミクロモデルや、AgI 溶解等の反応を伴う物質移動モデルの結 果について検証する。

検討するモデルとして、Higuchi[14]による理論解析の結果との比較、およびその他以下に 示す2種類の計算手法による検討を行う。

①Higuchi による理論解析の結果との比較

②反応を伴う物質移動モデルの適用

③セルオートマトン法を用いたシミュレーション

1) 解析式との比較

Higuchi は、肌に塗った軟膏(Ointment)からの薬剤の皮膚への移動に関して、擬定常 状態を仮定して薬剤の放出量の時間変化を表す式を導き出した。薬剤は軟膏マトリクス中に 溶解度以上に存在しており、それが溶けて軟膏マトリクス中を拡散移動し、皮膚と接すると 速やかに拡散すると仮定して(Perfect sink 条件)式を導き出している。その考え方を図 2.5.2-1 に示す。



図 2.5.2-1 Higuchi 式の導出過程で想定された薬剤放出モデル

導かれた式は、以下の通り薬剤の放出量が時間の平方根に比例する形になっている。

 $\frac{M_t}{A} = \sqrt{\left(2C_{ini} - C_s\right) \cdot D \cdot t \cdot C_s} \tag{2.8.2-1}$

ここで、Mt:時間 0~t の間に放出された薬剤量、A:表面積、Cini:初期薬剤濃度、Cs:薬剤のマトリクス中での飽和濃度、D:拡散係数、t:時間である。

ここでは、この考えに基づきアルミナ固化体からのヨウ素放出挙動を模擬し、その適用の 可否について検討する。

2) 反応を伴う物質移動モデルの適用

アルミナ固化体内部の空隙が溶液に満たされ、そこで AgI の溶解反応によりヨウ素イオン (I⁻)が生じ、それが固化体内部の空隙を拡散して固化体から放出される、このヨウ素の放 出挙動をモデル化する。これを一次元モデルとして PHREEQC を用いて計算する。計算パ ラメータとして、HS⁻濃度、空隙率、AgI 濃度(アルミナ添加効果)を変化させてヨウ素放 出挙動に及ぼす影響を整理し、浸漬実験結果と比較し、検証する。

3) セルオートマトン法を用いるシミュレーション

アルミナ固化体の浸漬試験後の観察から、アルミナ結晶粒子同士の隙間(粒界)を溶液が 浸入していると解釈することも可能と考えられることから、同様のモデルと考えられる金属 の粒界腐食モデルを参考にしてヨウ素放出挙動のシミュレーションを行う。

粒界腐食のシミュレーションの例として、セルオートマトン法による解析例が報告されて いる[13]。その方法は、図 2.5.2-2 に示すように、金属表面近傍を粒子、粒界および溶液に 分類して、溶液と粒子および粒界が接する部分で鉄の溶解(腐食)反応が生じると考え、そ れが次々に内部に伝搬していく状況をシミュレーションするものである。



アルミナ固化体へのセル・オートマトンの適用

図 2.5.2-2 セルオートマトン法を用いた金属の粒界腐食解析 [13]とアルミナ固化体への適用

鉄の腐食の場合、対象となるものは鉄だけであり、粒子内腐食と粒界腐食速度をパラメー タとするだけでよいが、アルミナ固化体の場合はアルミナ粒子と AgI とが共存するために、 鉄のモデルよりも複雑なモデルを必要となると考えられる。

ここでは、鉄の腐食のモデルを参考にしてモデルを組立て、シミュレーションを行い、試 験結果と比較し、検証する。

- 2.5.3 検討結果
- (1) 実験結果の体系的整理
 - 1) 浸漬試験結果の整理
 - a. 固化体寿命評価

浸漬試験結果について、これまで検討してきた条件、およびそこで得られた結果をもと に、固化体からすべてのヨウ素が放出される寿命評価と関連づけながら整理する。

浸漬試験において、規格化浸出量を√t 則で整理できるとすると、固化体寿命を次のように評価できる。

1 年後のヨウ素の浸出量を NL₁(I)として、10 万年後の浸出量 NL_{100K}(I)は時間の平方根 則に従うならば、(10⁵)^{0.5} = 316 倍となる。

 $NL_{100K}(I) = 316 NL_1(I)$ (2.8.3-1)

現在、実用時の固化体のサイズは、40dm³ 容器を HIP 処理したものとして、0.26m ϕ ×0.26mH を想定している。すなわち、溶液の浸入深さは表と裏を考えて 0.13m となる。 固化体の密度を 4000kg・m⁻³とすると、深さ 0.13m、表面積 1m²の範囲のヨウ素の規格 化存在量(すなわち固化体の重量)は次の通りとなる。

 $W_{13} = 4000 \times 0.13 \times 1 = 520 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} = 5.2 \times 10^5 \text{ [g} \cdot \text{m}^{-2}\text{]}$ (2.8.3-2)

10 万年後の規格化浸出量が、W₁₃を超えなければ固化体の寿命が 10 万年を超えることになる。

 $W_{13} > NL_{100K}(I)$ (2.8.3-3)

両辺に上述した関係式を代入すると、以下の通りとなる。

 $NL_1(I) < 5.2 \times 105 \div 316 = 1650 \ [g \cdot m^{-2}]$ (2.8.3-4)

すなわち、1年後の規格化浸出量が 1650 g·m⁻²、言い換えれば、NL(I)=k \sqrt{t} の形でフィッティングしたときの係数(以下、規格化浸出率係数と呼ぶ)k が、1650 g·m⁻²·y^{-0.5}より小さければ、その浸漬試験条件で、固化体が 10 万年以上の寿命を持つと評価できることを示している。

以上の検討結果に従い、これまでに得られている各種条件下での浸漬試験の結果について、規格化浸出率係数を、1 年後の浸出量に合わせて、g·m⁻²·y^{-0.5}の単位で求めた値の 一覧表を表 2.5.3·1 に示す。

Run	固	化体	組成	pН	[HS ⁻]/	試験 期間	k 又は NL ₁ (I)
INO.	製法	材料等				[d]	$[g/m^2/y^{0.5}]$
5A-1	加熱常圧脱気	100% 廃銀吸着材	NaOH+亜ジチオン酸	10	$3.0 imes 10^{-3}$	552	$1.1 imes 10^2$
5A-2	加熱常圧脱気	100%廃銀吸着材	$NaOH+3 \times 10^{-3}M-Na_2S$	11	$3.0 imes 10^{-3}$	552	$3.4 imes10^3$
$5A-2B^{*2}$	再浸漬	5A-2 再利用	$NaOH+3 \times 10^{-3}M-Na_2S$	11	$3.0 imes 10^{-3}$	217	$2.0 imes10^3$
5A-3	加熱常圧脱気	100% 廃銀吸着材	$Ca(OH)_2+3 \times 10^{-3}Na_2S$	12.5	$3.0 imes 10^{-3}$	552	$1.3\! imes\!10^2$
5A-3B	再浸漬	5A-3 再利用	$NaOH+3 \times 10^{-3}Na_2S$	12.5	$3.0 imes 10^{-3}$	217	$3.7\! imes\!10^3$
6-1	加熱常圧脱気	100% 廃銀吸着材	$Ca(OH)_2+3 \times 10^{-3}Na_2S$	12.5	$3.0 imes 10^{-5}$	552	$4.1 imes 10^{-1}$
6-2	加熱常圧脱気	100%廃銀吸着材	$Ca(OH)_2+3 \times 10^{-3}Na_2S$	12.5	$3.0 imes 10^{-7}$	552	$4.1 imes 10^{-1}$
7-1	加熱常圧脱気	100% 廃銀吸着材	$HCl + 3 \times 10^{-3}M$ - Na_2S	8	$3.0 imes 10^{-3}$	473	$2.1\! imes\!10^2$
7-2	加熱常圧脱気	100%廃銀吸着材	$HCl + 3 \times 10^{-3}M$ - Na_2S	8	$3.0 imes 10^{-3}$	229	$9.8\! imes\!10^2$
7-2B	再浸漬	7-2 再利用	$HCl + 3 \times 10^{-3}M$ - Na_2S	8	$3.0 imes 10^{-3}$	217	$7.2\! imes\!10^2$
7-2B2	再浸漬	7-2B 再利用	$NaOH+3 \times 10^{-3}M-Na_2S$	12.5	$3.0 imes 10^{-3}$	523	4.4×10^{3}
7-3	加熱常圧脱気	100% 廃銀吸着材	$NaOH + 3 \times 10^{-3}$ - Na_2S	12.5	$3.0 imes 10^{-3}$	473	$3.6 imes10^3$
7-3B	再浸漬	7-3 再利用	$HCl + 3 \times 10^{-3} M$ - Na_2S	8	$3.0 imes 10^{-3}$	523	$1.5\! imes\!10^3$
8-1	加熱真空脱気	100%廃銀吸着材	$NaOH+3 \times 10^{-3}M-Na_2S$	12.5	$3.0 imes 10^{-3}$	523	$3.8\! imes\!10^3$
8-2	加熱真空脱気	100% 廃銀吸着材	$NaOH+3 \times 10^{-3}M-Na_2S$	12.5	$3.0 imes 10^{-3}$	523	$4.3 imes10^3$
9-1	90%アルミナ混合	アルミナ:TM-DAR	$NaOH+3 \times 10^{-3}M-Na_2S$	12.5	$3.0 imes 10^{-3}$	398	$2.3\! imes\!10^3$
9-2	90%アルミナ混合	アルミナ:TM-DAR	$HCl + 3 \times 10^{-3}M$ -Na ₂ S	8	$3.0 imes 10^{-3}$	398	$4.8\! imes\!10^2$
9-3	加熱真空脱気	100% 廃銀吸着材	$NaOH+3 \times 10^{-3}M-Na_2S$	12.5	$3.0 imes 10^{-3}$	398	$3.5\! imes\!10^3$
10-1	50%アルミナ混合	アルミナ:TM-DAR	純水	8	0	549	$5.3\! imes\!10^{ m o}$
11-1	90%アルミナ混合	未粉砕廃銀吸着材 + アルミナ TM-DAR	$NaOH+3 \times 10^{-3}M$ - Na_2S	12.5	$3.0 imes 10^{-3}$	589	$2.9\! imes\!10^3$
12-1	90%アルミナ混合	アルミナ:TM-DAR	純水	8	0	302	$8.2 imes10^{\circ}$
12-2	90%アルミナ混合	アルミナ:TM-DAR	模擬降水系地下水	8	$1.0 imes 10^{-5}$	302	$8.2 imes 10^{0}$
12-3	90%アルミナ混合	アルミナ:TM-DAR	$Ca(OH)_2+3\times10^{-3}Na_2S$	12.5	$3.0 imes 10^{-3}$	302	$4.5 imes10^2$

表 2.5.3-1 各種浸漬条件下での規格化浸出率係数の一覧

この一覧表をもとに、浸漬試験条件と規格化浸出率係数の関係を整理したものを図 2.5.3-1 に示す。この図から、次のようなことが推測された。丸数字は図中の記号と対応 している。

- ① 硫黄が無ければ、規格化浸出率は十分に低くなる
- ② 高 HS⁻濃度条件では、規格化浸出率が大きい
- ③ それでも Ca(OH)2 共存系で、長寿命化が期待できる
- ④ pH の影響が見られる
- ⑤ 90%アルミナ混合固化体は長寿命化する

以上のことから、アルミナ固化体の適用範囲は、HS⁻が低濃度の地下水だけでなく、高 HS⁻濃度条件であっても、Ca(OH)₂ 共存条件と同等のセメント環境であれば、長寿命が期 待されること、逆に低 pH (~8 程度)が保たれる条件でも長寿命が期待されると考えら れる。また、AgI は HS⁻と定量的に反応するとすれば、HS⁻濃度が高くとも、その固化 体領域への浸入量が抑制されれば、反応量自体が少なくなりヨウ素の放出量も低下するた め、ベントナイトによるバリアのように、物質移動が抑制される環境においても、長寿命 化が実現されると考えられる。したがって、アルミナ固化体の適用範囲は、かなり広範囲 に設定しうると考えられる。



図 2.5.3-1 浸漬試験の条件と規格化浸出率係数の関係

2) 固化体からのヨウ素放出挙動についての基礎試験

固化体内の拡散係数の取得等の基礎的な評価のために行った試験について、その内容と主 な結果を表 2.5.3-2 に示す。

実施内容	主な結果
AgIの溶解速度取得	還元剤として HS ⁻ 、Fe ²⁺ の影響を検討
	・HS ⁻ : 溶解速度は[HS ⁻]の一次依存
	・Fe ²⁺ :皮膜形成による物質移動(拡散)律速となり速度低下
廃銀吸着材中のアルミナの	・ギブサイト等の二次鉱物に支配された平衡濃度を示す
溶解速度取得	・速度は通常のアルミナと同様低 pH と高 pH で速度大
	・Ca(OH)2 による pH 調整時は、NaOH 調整時に比べ一桁ほど
	速度が低下する。
	・pH および温度をパラメータとして数式化
固化体内の拡散係数取得	・液浸入法での取得を試みた
	・薄片を作り透過型試験による取得を試みた
	・データのばらつきは見られたが、10 ⁻¹⁵ ~10 ⁻¹⁴ m ² /s と見積も
	られた。
長期間の溶液浸入挙動把握	・固化体試験片を長期間溶液に浸漬した後、断面観察によりヨウ
試験	素の放出、HS ⁻ の浸入挙動を調査
	・AgI⇒Ag ₂ S により I ⁻ が放出されていることを確認
	・AgI および Ag ₂ S の深さ方向の濃度プロファイルは階段状で、
	ある深さで急激に変化
液浸入境界でのミクロ構造	・上記試験後の断面観察により液が通過した経路の空隙が大きく
観察	なっていると考えられる解析結果を得た。
	・アルミナの溶解、AgI⇒Ag2S の反応に伴う体積収縮により、
	液浸入経路が拡大していったことを確認
表面からの空隙連続性の	・固化体を高濃度 Na2S 溶液で繰返し洗浄することにより、表面
検討試験	に露出した AgI を洗い流す試験を実施(大気雰囲気、室温)
	・10 回程度の洗浄でヨウ素の放出が止まったと思われる時点で
	の液の浸入深さ(Ag2S に変化している領域)は約 40μm 程度

表 2.5.3-2 基礎試験結果の整理

これらの結果を今後のモデル化のための検討材料とするとともに、モデル検証のために活 用するものとする。 (2) 長期挙動モデルの高度化と検証

1) 検討結果概要

上述のように、各種条件での浸漬試験結果におけるヨウ素の放出量の時間変化、固化体への溶液浸入距離の時間変化が、いずれも√t 則にフィッティングできることを示した。また、 拡散試験において、固化体内での元素の深さ方向の分布が拡散則に従ったプロファイルを示 すことなどから、拡散現象がアルミナ固化体からのヨウ素放出挙動に関連していると考えら れる。また、ヨウ素は、AgIの形態で保持されていることから、溶解反応、HS⁻とのイオン 交換反応等の反応の関連が考えられる。したがって、現状では、アルミナ固化体からのヨウ 素放出挙動は、反応をともなう物質移動モデルでモデル化するのが妥当であると考えられる。 そこで、以下の議論では、図 2.5.3・2 に示す方針に従って、検討・解析を進めた。



図 2.5.3-2 長期性能評価モデルの検討方針

2) Higuchi の式の適用による検討

Higuchi の式の導出過程における、薬剤をアルミナ固化体における AgI と考えれば、AgI はマトリクス中の空隙中に水が満たされた場合でも、水への溶解度が低いため、飽和溶解度 よりも過剰に存在している。したがって、図 2.5.2-1 のモデル中の Cs は空隙溶液中への I の 飽和溶解度、Cini は AgI の存在量を空隙体積で除したものと考えることができる。また、 浸漬試験では、液固比(600cm³/cm²)が大きいこと、空隙内の拡散係数よりも溶液中の拡 散係数は桁違いに大きいため、固化体出口の溶液接触部では厳密には濃度ゼロではないが、 perfect sink(濃度ゼロ)に近い条件が成り立っていると考えられる。そこで、以下にアル ミナ固化体への適用を試みて、その有効性を確認した。確認フローを図 2.5.3-3 に示す。



図 2.5.3-3 Higuchi 式の適用性確認のフロー

a. アルミナ固化体のパラメータ

アルミナ固化体の設定値から、Higuchi の式に必要なパラメータの変換を行う。まず、 Higuchi の式 2.8.2-1 を \sqrt{t} の部分を分離して、式 2.8.3-5 に変形する。

$$\frac{Mt}{A} = \sqrt{(2c_{ini} - c_s) \cdot D \cdot t \cdot c_s} = \left(\sqrt{(2c_{ini} - c_s) \cdot D \cdot c_s}\right) \cdot \sqrt{t}$$
(2.8.3-5)
$$\frac{Mt}{A} = k \cdot \sqrt{t} \quad \text{ORKTIZE} \ k = \sqrt{(2c_{ini} - c_s) \cdot D \cdot c_s}$$
(2.8.3-6)

ここで、単位の指定は無いが、パラメータの単位を SI 単位で統一すると、以下のよう になる。

Mt : その時刻までの放出量 (kg)

A :表面積 (m²)

Cini : 固化体内の初期ヨウ素濃度(対空隙中溶液) kg/m³

- Cs : 飽和濃度 (kg/m³)
- D : 拡散係数(m²/s)
- T :時間 (s)

これをアルミナ固化体の浸漬試験の条件から単位等を考慮して設定する必要がある。そこで、表 2.5.3-3 に、アルミナ固化体の浸漬試験の条件を Higuchi 式に適用した結果を示す。

Higuchi の式	浸漬試験	Higuchi 式⇔浸漬試験換算
Mt/A	規格化浸出率	$NL(I) = (Mt/A)/fi \times 1000$
	$NL(I)=C*V/(fi*S) g/m^2$	
Cini	固化体中Ⅰ量(≒AgI量)、空隙体積	固化体重量×fi÷(固化体体積× ϵ)
		fi≒(0.1×(100−アルミナ混合率)/100)
\mathbf{Cs}	HS⁻濃度に依存、	$Cs=[HS^-] \times 2 \times 127$
	$2AgI + HS^{-} = Ag_2S + H^{+} + 2I^{-}$	[HS ⁻]の単位は mol/L
	[HS [−]]⇒0 領域は、PHREEQC で計算	
D	m²/ s →m²/d に変換しておく	$D'=D\times(s/d)=D\times(24\times3600)$

表 2.5.3-3 各パラメータとアルミナ固化体浸漬パラメータとの関係

b. Higuchi の式による試算

表 2.5.3-3の換算表に基づき、実際の数値を当てはめて試算を行った。 Higuchi 式の Cini を下式のより求める。

$$C_{ini} = \frac{W_s \cdot f_i}{V_s \cdot \varepsilon} = \frac{W_s \quad X_I \quad (1 - y_{al})}{V_s \cdot \varepsilon}$$
(2.8.3-7)

ここで、Ws:は浸漬固化体の重量、fi:固化体中のヨウ素重量分率、Vs:固化体の体 積、ε:固化体の空隙率、XI:廃銀吸着材中のヨウ素濃度、yal:アルミナ混合率である。

Cs は以下の通りとなる。

$$C_s = [HS] \ge 2 \times 127$$
 (2.8.3-8)

拡散係数の単位を以下の通り変換する

 $D' = D \times 3600 \times 24$ [m²/d] (2.8.3-9)

これらに、90%アルミナ混合固化体の具体的な物性を適用する。表 2.5.3-4 にまとめて 示す。

		90%アルミナ混合固化体	Higuchi の式入力値
重量	Ws	3.8 g	$3.8 imes 10^{-3} \mathrm{kg}$
廃銀吸着材濃度	XI	10%	0.1
アルミナ混合率	Yal	90%	0.9
固化体体積	V_{s}	1 cm^3	$1 imes 10^{-6} { m m}^3$
空隙率	3	5%	0.05
硫化水素濃度	$[HS^{-}]$	$3 imes 10^{-3}{ m M}$	$3 imes10^{-3}\mathrm{M}$
拡散係数	D	10^{-15} \sim 10^{-14} m ² /s	1×10^{-15} 及び 1×10^{-14} m²/s

表 2.5.3-4 アルミナ混合固化体の物性値

計算結果を以下に示す。

$$C_{ini} = \frac{3.8 \times 10^{-3} \times 0.1 \times (1 - 0.9)}{1 \times 10^{-6} \times 0.05} = 760 \left[kg \cdot m^{-3} \right]$$
(2.8.3-10)

$$C_s = 3 \times 10^{-3} \times 2 \times 127 = 0.762 \left[kg \cdot m^{-3} \right]$$
 (2.8.3-11)

拡散係数として 10⁻¹⁴ m²/s として計算すると、以下の通りとなる。

$$D' = 1 \times 10^{-14} \times 3600 \times 24 = 8.64 \times 10^{-10} \left[m^{-2} d^{-1} \right]$$
(2.8.3-12)

$$k = \sqrt{(2c_{ini} - c_s) \cdot D \cdot c_s} = \sqrt{(2 \times 760 - 0.762) \times 8.64 \times 10^{-10} \times 0.762)}$$

= 1.00 \times 10^{-3} \left[kg \cdot m^{-2} \cdot d^{-\frac{1}{2}} \right] (2.8.3-13)

これを浸漬試験の数値と同じように扱うために、規格化浸出量への変換と単位 (g/m²/d^{0.5}) への変換を行う。

$$k' = \frac{k}{f_i} \times 1000 \left[g / kg \right] = \frac{1.00 \times 10^{-3}}{0.01} \times 1000 = 1.00 \times 10^2 \left[g \cdot m^{-2} \cdot d^{-\frac{1}{2}} \right] \quad (2.8.3-14)$$

ここで、fi: 90%アルミナ混合固化体中のヨウ素含有率 1%である。 同じように、D=10⁻¹⁵ m²/s で式 2.8.3⁻12~14 を計算すると、以下のようになる。

$$k' = 3.16 \times 10^{1} \left[g \cdot m^{-2} \cdot d^{-\frac{1}{2}} \right]$$
 (2.8.3-14a)

ここで計算された k'を以下の議論では浸出率係数と呼ぶこととする。単位は $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-0.5}$ である。該当する実験条件の浸漬試験(試験番号: $9 \cdot 1$) では、浸出率係数 k'として、約 120(期間により 117~121) $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-0.5}$ が得られており、上記計算結果で同程度の値となることが示された。

c. 硫黄濃度([HS⁻])とヨウ素濃度([I⁻])の関係

[HS⁻]=3×10⁻¹⁰~3×10⁻³mol·dm⁻³、pH12.5(NaOH)における、固体状の AgI からの ヨウ素平衡濃度を PHREEQC により計算した。ただし、[HS⁻]=0 は、実験に合わせて pH7(純水)条件で計算した。結果を表 2.5.3-5 に示す。

$[HS^{-}]$	$_{\rm pH}$	[I]		
(mol/dm ³)		(mol/dm ³)	(kg/m ³)	
3×10^{-3}	12.5	$6.00 imes 10^{-3}$	$7.62 imes 10^{-1}$	
3×10^{-4}	12.5	$6.00 imes 10^{-4}$	$7.62\! imes\!10^{-2}$	
3×10^{-5}	12.5	$6.00 imes 10^{-5}$	$7.62 imes 10^{-3}$	
3×10^{-6}	12.5	$6.00 imes 10^{-6}$	$7.62 imes 10^{-4}$	
3×10^{-7}	12.5	$6.03 imes 10^{-7}$	$7.66 imes 10^{-5}$	
3×10^{-8}	12.5	$8.11 imes 10^{-8}$	$1.03 imes 10^{-5}$	
3×10^{-9}	12.5	4.43×10^{-8}	$5.63 imes 10^{-6}$	
3×10^{-10}	12.5	4.24×10^{-8}	$5.39 imes 10^{-6}$	
0	7.0	$9.46 imes 10^{-9}$	$1.20 imes 10^{-6}$	

表 2.5.3-5 HS⁻濃度と AgI 溶解量の関係(PHREEQC による計算結果)

 $(kg/m^3=g/L=mol/dm^3*127)$

 HS^{-} 濃度が $3 \times 10^{-7} mol \cdot dm^{-3}$ までは、ヨウ素の溶液濃度は $2 \times [HS^{-}]$ となっているが、 それ以下の濃度では、AgI の溶解度積の影響が強くなるため、 $2 \times [HS^{-}]$ よりも大きな値 となる。この計算結果を用いて、特定の $[HS^{-}]$ に対するヨウ素の飽和濃度 Cs が求めるこ とができるように、これを式 2.8.3-13 および 2.8.3-14 に代入し、各 $[HS^{-}]$ に対応するヨウ 素の浸出率係数 k'の計算を行った。その結果を図 2.5.3-4 に示す。



図 2.5.3-4 Higuchi 式による浸出率係数 k'の推算と実測値の関係

d. まとめ

Higuchi 式に、アルミナ固化体の浸漬試験のパラメータを導入して、浸出率係数を計算 したところ、高 HS⁻濃度条件の値と純水系での試験の実測値の係数と比較的よい一致を 示した。その他の条件でも確認は必要であるが、最も影響の大きい HS⁻濃度の影響につ いて理論式と実験式とで傾向が一致したため、反応と拡散機構をベースにしてアルミナ固 化体からのヨウ素放出挙動を整理するのは有効である可能性が示された。 今後、より信頼性を向上するため各種因子について、その適用性を検討する必要がある と考えられる。

- 3) 化学反応を伴う物質移動モデルの検討
 - a. 化学反応を伴う物質移動モデル

計算に用いるモデルを図 2.5.3-5 に示す。計算は、PHREEQC の 1 次元拡散モデルと溶 液化学平衡計算を組合せで行う。反応モデルには、AgI と HS⁻ との反応による Ag₂S の生 成反応を取り入れる。



図 2.5.3-5 固化体構造と反応を伴う物質移動モデル

ここで、対象とする固化体は、90%アルミナ混合固化体で緻密化されたものを想定し、 空隙率 5%、ヨウ素含有率(すべて AgI と仮定)を 1wt%として、計算条件を次のように 設定した。

(a) 計算領域と物理的条件

計算領域を表面から深さ 1mm までの範囲とし、その領域を 10 μ m ごとに 100 個の 領域に分割した。1mm より奥まで反応が進まない条件で計算を行うこととして、一番 奥のセルの境界条件は閉鎖条件とした。表面は定濃度条件とした。定濃度とは、ヨウ素 はゼロ、硫黄濃度は計算条件によって決めることとした。拡散係数は、基本条件を 10⁻¹⁵ m²/s として、上と同様に 10⁻¹⁴ m²/s とした場合も検討した。計算の時間ステップは、 4320 秒として 7200 ステップの計算を行い、360 日分の計算を行った

(b) 化学的条件の設定

各セルにおける物質量は、以下のように設定した。

物質移動は一次元計算となるが、物質量を取り扱うため、各セルの体積を考える必要 がある。そこで、断面積(表面のセルでは表面積)を $1m^2$ であるとして、各セルの体 積を、0.01dm³ (10cm³) とした。空隙率 5wt%とすると、各セルの溶液体積は 5×10⁻⁴ dm³ となる。一方、セル 1 個中に含まれるヨウ素の量 (AgI の量)は、セルの体積 10cm³、密度 4.0 g/cm³、ヨウ素含有率 1wt% (90%アルミナ混合固化体中のヨウ素の 含有率に相当)、ヨウ素の原子量 127 とすると、 $10 \times 4.0 \times 0.01 \div 127 = 3.15 \times 10^{-3}$ mol となる。

以上のことから、空隙率 5%の 90%アルミナ混合固化体については、各セルには、 AgI 量を 3.15×10^{-3} mol、溶液量を 0.01dm³ と設定した。反応式は、2AgI+HS⁻ = Ag₂S + 2I⁻ + H⁺ で表される Ag₂S 生成にともなうヨウ素の放出反応を平衡計算で扱った。今回は、アルミナの溶解反応は考慮せずに計算した。

(c) 計算結果の解析

計算後に全セル中の残留 AgI と I⁻の総量を、計算前の量から差し引くことにより放 出ヨウ素量とした。表面積 1m² を扱っていることから、重量(g) で表した放出ヨウ素 量をヨウ素含有率(1wt%)で除した値が、規格化浸出量(NL(I)とする)に相当し、 実験データとの比較が可能となる。

(d) 計算条件

90%アルミナ混合固化体を想定した空隙率 5%、ヨウ素含有率 1wt%に対して、溶液 条件の HS⁻濃度を変えた条件、pH を変えた条件、拡散係数の影響を調べた条件などを 表 2.5.3-6 に示す。

	固化体		外側溶液条件(境界条件)		その他
Case	空隙率 /%	ヨウ素含有率 /wt%	pН	$[\mathrm{HS^{-}}]$ /mol \cdot dm $^{-3}$	拡散係数 / m²・s⁻1
case-1	5	1.0	12.5	$3 imes 10^{-3}$	1×10^{-15}
case-2	5	1.0	12.5	$3 imes 10^{-3}$	1×10^{-14}
case-3	5	1.0	12.5	$3 imes 10^{-5}$	1×10^{-15}
case-4	5	1.0	12.5	3×10^{-7}	1×10^{-15}
case-5	5	1.0	12.5	0	1×10^{-15}

表 2.5.3-6 反応を伴う物質移行計算モデルの計算条件

b. 計算結果

図 2.5.3-6~図 2.5.3-8 に、基本条件の計算結果を示す。

図 2.5.3-6 は、ヨウ素の規格化浸出量の時間変化を示した。360 日後のヨウ素の規格化 浸出量は 10³ g·m⁻²のオーダーとなっており、同じ条件における浸漬試験(表 2.5.3-1 中 の Run9-1: 2.3×10³ g/m²/y)と近い値が得られている。

図 2.5.3-7 は、固化体内の AgI 量残存量の時間変化を示した。固化体内の AgI 量の分布 は、階段状のプロファイルを示した。階段状に濃度変化する場所を溶液浸入深さと考えて、 その表面からの距離の時間変化を図 2.5.3-8 に示した。浸入深さは時間の経過とともに進 むがその変化速度は徐々に低下し、図に示したように時間の平方根則に従う結果となった。 ここに示した 3 つの図の傾向は、いずれも、これまでに得られた実験結果と傾向が一致す る結果となった。

なお、拡散係数を 10^{-14} m²/s として計算した結果では、1 年後の規格化浸出量が 10^{4} g/m²を超える計算結果となった。また、 10^{-15} m²/s を使った計算でも実験値より大き めの規格化浸出量を得る(1 年後の規格化浸出量で比較すると、実験結果が 2.3×10^{3}

 $g/m^2/y$ で計算: $3.8 \times 10^3 g/m^2/y$ となる) ことから、このモデルによるアプローチでは、 拡散係数の設定として 10^{-15} あるいはそれより低い値のときに試験結果に近いものと考え られた。前述の結果において、 10^{-14} の結果の方が理論値と実験値がよく一致したことと 食い違いがある。拡散係数の評価が今後の課題と考えられる。

次に、表面の境界条件として設定した外部溶液中の HS^- 濃度をパラメータとして計算 した結果を図 2.5.3-9 にまとめて示す。 HS^- 濃度の低下とともに、ヨウ素の規格化浸出量 の時間変化が遅くなるが、 $[HS^-]=0$ においても、溶解度積に相当する量のヨウ素が溶解す るため、放出量はゼロではないものの、非常に低いレベルとなっている。 HS^- 濃度と傾き の関係は、図 2.5.3-10 に示すように、 HS^- 濃度の対数と規格化浸出率係数が直線的な関 係にあると思われる結果を得た。この結果に対し、前節の結果(図 2.5.3-4)では、 HS^- と規格化浸出率係数は、両対数で直線性を得られる結果となっており、厳密には異なる関 数での相関であるが、定性的な傾向は類似する結果となった。



図 2.5.3-6 ヨウ素の規格化浸出量の平方根則による整理 (case-1)



図 2.5.3-7 固化体内の AgI の残留プロファイルの時間変化 (case-1)



図 2.5.3-8 固化体内への溶液浸入深さの平方根則による整理 (case-1)



図 2.5.3-9 規格化浸出量の時間変化に及ぼす HS-濃度の影響



図 2.5.3-10 規格化浸出率係数と HS⁻濃度の関係

c. まとめ

反応を伴う物質移動計算により、アルミナ固化体からのヨウ素放出挙動を検討した。浸 漬試験結果との比較できるように、計算条件を詳細に検討して設定した。その結果、固化 体からのヨウ素放出挙動について、これまでの実験結果から得られている、ヨウ素の規格 化浸出量の時間の平方根依存性、浸漬後の固化体内部のヨウ素存在量の階段状のプロファ イル、溶液の浸入速度の時間の平方根依存性などが、計算によって示されることを確認し た。また、ヨウ素の放出挙動に対して、溶液中の HS⁻濃度の変化に対する依存性が大き いことを確認した。定量的な観点からは、拡散係数として 10⁻¹⁵ m²/s を用いると、ヨウ 素の規格化浸出量については、1 年後に 3.5×10³ g/m² 程度の計算結果が得られ、実験値 (2.3×10³ 程度) と同程度のオーダーの計算結果となり、妥当と思われる結果が得られた が、拡散係数を 10⁻¹⁴ m²/s にするとヨウ素の 1 年後の規格化浸出量も 3 倍程度に変化し た。したがって、このモデルによって長期的なヨウ素放出挙動を検討し得るが、精度向上 の観点から、固化体内部の拡散係数の取得が重要な課題と考えられる。

- 4) 粒界腐食モデルのアルミナ固化体への適用検討
 - a. セルオートマトン法を用いるシミュレーション

金属腐食に関する既往の文献[13]を参考にして、粒界腐食による液の浸漬過程のシミュ レーションプログラムを作成した。プロトタイプとして、Microsoft の Visual Basic 2010 を用いてプログラムを作成した。

作成したプログラムでは既往の文献[13]と同様、下記のアルゴリズムを設定した。

- セルは、①バルク、②粒界、③溶液の3種類の値をとる
- バルクと粒界は溶液に接すると溶解(腐食)する
- · バルクにくらべ粒界セルは腐食速度が早いと設定する
- 腐食量がセルサイズを越えたとき、そのセルは「溶液」に変化する

なお、参考までに、金属腐食に関する既往の文献[13]では詳細条件は以下のように設定 されている。

- EHP の粒界腐食を議論しており、20nm サイズのセルを 500×500 で、10µm の領 域を設定したシミュレーションを行っている。
- ・ $\Delta t = 10 s$ で、各セルの腐食量を計算した例が計算されている
- 表面(バルク)が1µm腐食されたとき、粒界がどこまで腐食するかを、粒界腐食
 速度/バルク腐食速度比2~7倍変化させて計算されている。

今後、アルミナ固化体のパラメータに合わせて計算条件を検討する必要があるが、今回 は、文献の結果をトレースするとともに、アルミナ固化体への適用を想定してその一部の パラメータ(粒界腐食速度とバルク腐食速度の速度比)を変化させた試計算を行った。

b. 計算結果

文献をトレースした計算事例および拡張した計算例を図 2.5.3-11 に示す。このシミュレ

ーションの目的は、金属腐食における粒界腐食速度とバルクの腐食速度の比(粒界/バル ク腐食速度比)をパラメータにして、腐食開口部の大きさの変化を再現し、メカニズム考 察を行うことにある。既往の文献[13]では、EHPの腐食に関しての検討で速度比 5 まで の計算がなされている。図 2.5.3-11 に示したように、粒界の腐食に若干遅れる形でバルク の腐食も生じるため、三角形の楔形の腐食形態が再現される。一方、粒界腐食速度とバル ク腐食速度の比を 50 に大きくした計算を行うと、表面開口部があまり開かずに腐食が深 さ方向に進展していく様子が計算された(右図)。

アルミナ固化体においては、アルミナマトリクスの溶解が少しでも進むと溶液の浸入が 進むと考えられる結果が得られていることから、この計算では、粒界/バルク腐食速度比 が大きくすれば、アルミナ固化体で見られる現象を再現しうる可能性があると考えられる。 また、今後この方法での検討を進める上でそのような粒界/バルク腐食速度比の違いを検 証する実験データ等を合わせて取得していくことが課題となると考えられる。



図 2.5.3-11 粒界腐食モデルのシミュレーションプログラムの動作確認結果

c. 今後の課題

今回作成したシミュレーションプログラムのままでは、アルミナ固化体のシミュレーションに使用することができない。現状のプログラムの設定をアルミナ固化体に適用できるように変更する必要がある。それらの項目を表 2.5.3-7 に示す。

表 2.5.3-7 セルオートマトンによるアルミナ固化体用のシミュレーションプログラム仕様案

項目	内容					
計算対象	アルミナ固化	アルミナ固化体の内部での溶液や溶液種の動き				
計算目的	アルミナ固化	アルミナ固化体の内部への溶液が浸入し、AgI が溶解し、I が固化体外部に放出される過程を				
	模擬する。					
	第一ステップ	として、溶液が浸入する経路を模擬する。その際に、溶液の pH によるアルミナ				
	の溶解速度を	粒界の腐食速度等(何らかの推定やパラメータ化が必要)を考慮して空隙や隙間				
	だけでない浸	入経路も考慮したモデルとする。				
構成要素と	アルミナ、Ag	I、空隙からなるが、それぞれの属性として以下を考える				
挙動モデル	・アルミナ	pH と温度で決まる溶解速度に従い溶解し、小さくなる				
		結晶粒界・結晶バルクの溶解速度差を考慮する(あるいは考慮しない)				
	• AgI	溶解速度は十分早いとして、熱力学式に従い溶解すると仮定する				
		(あるいは溶解速度を考慮する)				
		高濃度 HS ⁻ の場合は、定量的に Ag ₂ S になり I ⁻ を放出する				
		溶解する場合や、HS ⁻ との反応でAg ₂ Sに変化した場合、体積収縮し新たな空隙				
		を形成する				
	・空隙	溶液と接触すると瞬時に溶液で満たされる。				
モデリング	SEM 画像あるいは、3D-SEM 画像を細かいメッシュ切りしてセルの集合体にモデル化する					
パラメータ	固化体組成:	アルミナ/AgI 比~アルミナ混合固化体と 100%廃銀吸着材固化体の差				
	空隙率 :	実験的には、ヨウ素放出挙動に大きな差はない				
	HS⁻濃度と pl	H:実験値との比較をするため				

2.6 まとめと今後の課題

2.6.1 アルミナ混合固化体の製造条件

ヨウ素閉込め性の高いアルミナ混合固化体の製造条件の検討を行った。

アルミナ混合固化体の製造にあたって、廃銀吸着材の粉砕方法と粉砕時間の検討、および粉砕 した廃銀吸着材とアルミナの混合時間の検討を行い、両者を均一混合する条件を設定した。この 設定条件をもとに均一混合した原料を用いて製造した固化体について、数 cm の範囲の EPMA による評価や、かさ密度の分布の評価によりマクロスケールの均一性を、SEM や 3D-SEM 観察 による評価によりミクロスケールの均一性を評価した。

この結果、純アルミナと廃銀吸着材を混合した固化体は、廃銀吸着材の粉砕粒径(平均粒径 13µmと3µm)によって、マクロスケールレベルでは、いずれも均一性が高いと考えられたが、 アルミナ以外の成分が混合されたアルミナを混合した固化体は、均一性が若干劣ると考えられた。 さらに、純アルミナと廃銀吸着材を混合した固化体は、粉砕するによりミクロスケールでも均一 性を高めることができると分かった。しかし、マクロスケール同様に、アルミナ以外の成分が混 合されたアルミナを混合した固化体では、均一性が劣ると考えられた。

表 2.6.1-1 にアルミナ固化体の製造条件をまとめる。

基本形態	アルミナ混合固化体
混合アルミナ種	純アルミナ(例 : TM-DAR、99.99%)
アルミナ混合率	アルミナ 90%/廃銀吸着材 10% (最大)
混合方法	廃銀吸着材を粉砕(平均粒径 13μm 程度)+アルミナとの混合 20 分以上
前処理方法	真空加熱脱気処理 450℃ 2時間以上
HIP 処理条件	1300~1350℃、175MPa、3 時間

表 2.6.1-1 アルミナ固化体の製造条件

今後の課題として、均一混合条件を見出すことはできたが、粉砕に伴う粉体のロス、粉砕装置 への付着ロス等、粉砕に伴う諸課題があり、今後、粉砕の要否も含めて検討が必要と考えられる。

2.6.2 アルミナ固化体の環境適用範囲の明確化

各種の環境条件下における浸漬試験を行い、アルミナ固化体の適用範囲について検討を行った。 低 HS⁻濃度(<10⁻⁴ mol·dm⁻³)条件である、純水、模擬降水系地下水、ベントナイト平衡水 を用いた試験では、ヨウ素の規格化浸出量は、浸漬1年後でも10g·m⁻²程度であり、高 HS⁻濃 度での値に比べて2~3桁程度低く、固化体の長寿命が期待されることが確認された。純水と降 水系地下水には浸漬試験結果に差が見られず、降水系地下水に含まれる炭酸イオン、Cl、SiO₂ 等はヨウ素放出挙動に影響しないと考えられた。

高 HS⁻濃度(3×10⁻³ mol·dm⁻³)においても、飽和 Ca(OH)₂条件下で、ヨウ素の規格化浸 出量が低下し、長寿命化の可能性があると考えられた。

これまでの検討結果と上記の成果をあわせて、固化体の寿命評価の観点から、アルミナ固化体

の適用性を表 2.6.2-1 まとめる。ここでは、10 万年以上の固化体寿命が期待できるという観点で 整理した。今後の課題として、HS⁻濃度適用範囲の見極めをさらに進める(海水系地下水中の硫 黄が全て還元されたレベル: 10⁻² mol·dm⁻³)とともに、低 HS⁻条件についてもより細かなデ ータについて、モデル化とリンクさせてデータ取得が必要と考えられる。

影響因子		適用範囲
低 HS ⁻ 濃度	長寿命可能条件	広範囲で長寿命であると考えられる
$(<\!10^{-3})$	長寿命困難条件	なし
高 HS ⁻ 濃度 (>10 ⁻³)	長寿命可能条件	セメント環境下 (飽和 Ca(OH)2共存下) アルミナ混合固化体で、pH8 程度の低 pH 条件 ベントナイト等により硫黄の浸入が抑制される条件
	長寿命困難条件	上記以外

表 2.6.2-1 アルミナ固化体の適用範囲

2.6.3 アルミナ固化体からのヨウ素放出挙動モデルの確立

これまでの浸漬試験の結果やその他の基礎試験の結果から、ヨウ素放出量の時間変化を、時間 の平方根則で整理した。反応を伴う拡散現象であるとの仮説のもと、理論的解析およびシミュレ ーションにより検証を行った。様々な条件の試験結果について、各モデルの解析により挙動を説 明することができるか検証した。その結果、以下のことが分かった。

- ・ 既存の薬剤放出に関するモデル(Higuchi の式)で提唱されている理論式との類似性があり、アルミナ固化体のヨウ素放出挙動にも近似解として適用可能性がある。
- 反応を伴う物質移動シミュレーションにより平均化した固化体構造をもとにヨウ素の放出
 挙動を再現したところ、試験結果と類似したヨウ素放出量の時間依存性(平方根則)を示し、固化体内部の残留ヨウ素の深さ方向の濃度プロファイルが試験結果と類似のパターンと時間変化を示す。
- ・ ミクロレベルで、固化体内部構造を反映したモデリングの可能なシミュレーション法としてセルオートマトン法による解析が有効であると考えられた。金属腐食モデル用に開発されたプログラムを参考にして、アルミナ固化体に適用可能なプログラム化のための仕様を整理した。

今後の課題として、これらのモデルで重要なパラメータである拡散挙動の把握を行うため、拡 散係数の取得などが必要と考えられる。また、より広範囲のパラメータスタディを行うため、浸 漬試験の条件範囲をカバーして検証を進めるとともに、浸漬試験でカバーしきれない長期挙動や 溶液組成のシミュレーションを行い、モデルの信頼性を向上させることが必要であると考えられ 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] (財)原子力環境整備促進・資金管理センター,「平成 27 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 129 対策技術の信頼性向上-」,平成 28 年 3 月
- [13] 五十嵐他, 2014: 材料と環境、Vol. 63,431-437
- [14] T. Higuchi, Rates of Release of Medicaments from Ointment Bases Containing Drugs in Suspension, Journal of Pharmaceutical Sciences, vol.50(10), p.874,1961.
- [15] 笹本広、由井三和、高レベル放射性廃棄物地層処分の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、p.59-69, 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、BPI ガラス固化体の化学構造に関する分析 と微視的構造を検討することで、ガラスの溶解に関する基礎的な知見が必要となる。また、ヨウ 素浸出機構の詳細化のため、実際の処分環境を想定した多様な条件下における浸漬試験等により、 BPI ガラスの溶解とヨウ素やガラス成分の放出挙動を把握することで、長期的なヨウ素放出メカ ニズムを理解する必要がある。

平成 28 年度は、平成 27 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

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(1)で示される。

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(2)のように合成できる。

$$Bi_{2}O_{3} + PbO + Bi (NO_{3})_{3} \cdot 5H_{2}O \rightarrow 3BiPbO_{2}NO_{3} \cdot 5H_{2}O$$
(1)
$$BiPbO_{2}NO_{3} + I^{-} \rightarrow BiPbO_{2}I + NO_{3}^{-}$$
(2)

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 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

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

上記において得られた BPI を固定化する方法としては、長期間にわたりヨウ素 129(以下、 「I-129」という)を固化体のマトリクス中に均一分散させるために、融点が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固化体の閉じ込め性がより一層発揮されること及び 人工バリア材であるベントナイト系材料の長期健全性維持の観点から、人工バリアとしてセメン ト系材料は使用しないこととし、ベントナイト系材料のみを使用した比較的小断面坑道に定置す ることを想定している。

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	$20 \mathrm{kg}~(2 \mathrm{wt}\%)$
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	物性值	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。

これまで、BPI ガラスの構成元素であるホウ素、鉛、酸素、ヨウ素、亜鉛およびビスマスについて、BPI ガラスや類似の鉛含有ガラスを対象として XRD、NMR、XPS、XAFS 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、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法 (RMC 法)によって提示し、解析の精緻化を図ることで、構造の修正を継続的に進めている。

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、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。二成分 Bi 系ガラスについて構造因子と全相関係数を算出し、各原子間 の距離に関する情報を求めた。

平成 28 年度は、BPI ガラスの配置構造の精密化を進め、分子動力学法(MD 法)によって配置 構造の妥当性を有する分子構造と原子間相互ポテンシャルのモデル(MD モデル)の構築を目指 す。また、MD モデルとヨウ素溶出モデルとの接点を探り、溶出パラメータの予測に結び付ける ことを目的に、ヨウ素に関する原子間相互ポテンシャルを最適化し、その信頼性を高める。

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 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に ついて検討を開始し、平成 27 年度は、多様な地下水組成の影響について検討するため、地球化学 シミュレーションを用いて、鉛の鉱物の析出可能性について解析評価した。また、浸漬試験にお いて炭酸塩、硫黄およびリン酸等の影響確認試験を実施し、ヨウ素とホウ素の溶解挙動と規格化 浸出量に与える影響を確認するとともに、変質層の固相分析により形成物質を確認した。さらに、 変質層中の濃度プロファイル(組成分布)に関する情報を得るために、SIMS および STEM-EDS を使用した測定を試みた。

平成 28 年度は、地球化学シミュレーションを継続し、表面変質層の固相分析結果と対比しつつ、 溶液化学及び二次鉱物について検討する。また、炭酸塩、硫黄およびリン酸等の影響確認試験を 継続し、これらが BPI ガラスの溶解挙動と主要元素の溶出挙動に与える影響に関するデータを蓄 積・整備するとともに、これらデータの体系化について検討する。また、温度依存性および平衡 定数について検討を開始するとともに、変質層中の元素濃度プロファイルを取得するための固相 分析方法を継続検討する。さらに、平成 27 年度製作した 2.5L サイズの BPI ガラス固化体からサ ンプリングした試験体の浸出試験を実施する。

(1) 地球化学計算に基づく試験条件の検討

平成28年度は、BPIガラス固化体が非調和的に溶解する環境条件について、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)炭酸塩影響試験

平成 27 年度までに実施した試験結果から、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り、ホウ素とヨウ素の規格化浸出量を√t で線形近似した場合、比例 定数は炭酸イオン濃度ともに増加することが示唆された。平成 28 年度は、より詳細に炭酸イ オン濃度の影響を検討する。

2) リン酸影響試験

降水系地下水及びベントナイト平衡水中でのリン酸イオンの影響確認試験を実施した結果、 リン酸イオンが共存することで、ホウ素やヨウ素の浸出率は低下する結果が得られた。平成 28年度は、模擬海水中でのリン酸の影響を確認する。

3) 温度依存性取得試験

BPI ガラス固化体の溶解挙動をより詳細に把握するため、ベントナイト平衡水中に浸漬した場合の溶解の温度依存性に関する情報を取得するための試験を実施する。

(3) 変質層の固相分析

変質層中の元素濃度プロファイルを取得するための固相分析方法の検討を継続し、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)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、平成27年度に実施したH₂S影響試験やリン酸影響試験に使用した浸漬試料の固相分析を実施し、変質層の構成物質を同定し、地球化学分析結果と比較評価する。さらに、変質層中の空隙分布構造に関する情報の取得を試みる。

(4) 鉛丹をガラス原料とした 2.5L サイズの BPI ガラス固化体による浸漬試験

平成27年度にガラス材料として鉛丹を使用して製作した2.5LサイズのBPIガラス固化体から採取した試験体の浸出試験を開始する。

(5) 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が、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中で あり、2017年2月に2,000日に到達する見込みである。

(6) マイクロカロリーメータによる浸出熱の測定

マイクロカロリーメータを使用して BPI ガラス試料の浸出熱を測定し、発熱ピークの面積か ら総発熱量を算出する。また、この結果から、エンタルピー及び平衡定数を導出することを検 討する。

3.3.3 BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルの検討

処分環境における BPI ガラスからの長期のヨウ素浸出挙動の信頼性を確保するためには、短期 間の浸出データの単純な外挿では不十分であり、浸出メカニズムを理解したうえでモデルを構築 することが重要である。特に、本事業の開発目標であるヨウ素の浸出期間が 10 万年以上であるこ とを適切に説明するためには、BPI ガラス固化体からのヨウ素放出評価モデルを構築し、信頼性 を高める必要がある。これまで、浸漬試験および各種分析結果等に基づいて BPI ガラスからのヨ ウ素の溶出現象を確認したところ、ヨウ素の溶出傾向は浸漬液の性状に依存し、①可溶性元素で あるホウ素とヨウ素とが同じ速度で溶出する場合(調和溶解)と②ホウ素に比較してヨウ素の溶 出が抑制される場合(非調和溶解)の2種類に大別されることがわかった。その際、ガラス表面 に変質層が形成され、ガラス溶解およびヨウ素の溶出が進展することが分かっている。その一方 で BPI ガラス固化体は比較的、組成が単純であり、化学構造が把握しやすい特徴がある。この特 徴を活かし、ガラスの化学構造に基づいた溶解変質を再現する手法がヨウ素放出のモデルとして 期待されている。

これまで、ヨウ素放出モデルの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(MC法)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が把握されてきた。また、リバースモンテカルロ法(RMC法)の化 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が進められており、継続的にモデルの高 度化が図られている。

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。

平成28年度は、平成27年度までに実施した各種の浸漬試験に対するモンテカルロシミュレー ションの適用範囲(再現性)について検討するとともに、モデルにおいて使用する結合エネルギ 一等のパラメータの妥当性について考察する。また、反応移動連続体モデルについては、海外(米 国及びフランス等)におけるガラス固化体の溶解モデルに関する検討状況を調査する。

3-8

3.4 BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討

平成28年度は、BPIガラスの配置構造の精密化を進め、分子動力学法(MD法)によって配置 構造の妥当性を有する分子構造と原子間相互ポテンシャルのモデルの構築を目指す。また、MD モデルとヨウ素溶出モデルとの接点を探り、溶出パラメータの予測に結び付けることを目的に、 ヨウ素に関する原子間相互ポテンシャルを最適化し、その信頼性を高める。

3.4.1 配置構造の精緻化検討

(1) Bi 系ガラス配置構造に関する検討

Bi系ガラスについては、実測された中性子構造因子及びX線構造因子を主要な拘束条件として逆モンテカルロ法構造シミュレーションを行い、3次元構造モデルのさらなる精密化を進めた結果、50Bi₂O₃・50B₂O₃ガラスにおいて図 3.4.1-1に示した収束を達成した。このガラス構造 モデル中における Bi の配位数分布は図 3.4.1-2に示した通りであり、カットオフ半径 2.8Åに おける平均配位数は 5.1 となった。BPI ガラス固化体中で 3~4 配位状態にあると考えられる Pb と比較して、若干配位数が大きい環境にあることが示唆される。

BPI ガラス固化体中の Bi 含有量と異なるため、50Bi₂O₃·50B₂O₃ ガラスの配位環境と一致し ているとの判断には注意を要するが、この結果は、陽イオン比 Pb/B 比と Bi/B 比が一致する 2 成分鉛ホウ酸塩ガラス(67PbO-33B₂O₃)、それに類似した組成も有する 3 成分ガラスフリット や BPI ガラス中における Bi の配位環境を予測するために有益な情報である。



図 3.4.1-1 50Bi₂O₃-50B₂O₃ガラスの中性子構造因子及びX線構造因子



図 3.4.1-2 50Bi₂O₃-50B₂O₃ガラスにおける Bi の配位数分布

(2) BPI ガラスに配置構造関する検討

BPI ガラス固化体について、その MD モデルを構築することを目的として、逆モンテカルロ 計算(RMC)による初期構造の最適化及び原子間相互ポテンシャルパラメータの精密化に取り 組んだ。2 成分及び 3 成分ガラスに対する RMC 構造モデル構築に関する以前の取り組みと比 較して、変更をした点は以下の通りである。

- BPI ガラス固化体の組成を 63PbO-5ZnO-29B₂O₃-3BiPbO₂I とし、全粒子数 1184 粒子 (Pb: 264, Zn: 20, Bi: 12, I: 12、B: 232, O: 644)に減少させることにより、原子間相互 ポテンシャルパラメータの最適化を目的とした繰り返し計算の効率性を高めた。
- RMC構造モデル構築で使用した拘束因子は、中性子構造因子 S_N(Q)、X線構造因子 S_X(Q)、 広域 X線吸収微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS)(Zn-K, Pb-LIII, Bi-LIII, I-LIII)及びホウ素の4配位分率 N₄(¹¹B NMR)であり、現在、使用可能 な測定実験の結果をすべて適用した。
- ・ BPI ガラス固化体の RMC 構造モデルを、図 3.4.1-3 に示す。RMC の収束後の構造及び 各構造関数の再現性は、図 3.4.1-4 および図 3.4.1-5 に示す通りである。図中の黒線が実 測値、青点が構造モデルによる計算値を示す。なお、ホウ素の4配位分率 N₄は、実験値 と一致することを収束条件としている。平成 27 年度までに実施した RMC と比較して少 ない粒子数での構造モデル化においても、構造解析実験で得られた構造関数を再現する 構造モデルが得られることを確認した。



図 3.4.1-3 BPI ガラス固化体の RMC 構造モデル



図 3.4.1-4 中性子構造因子及びX線構造因子



図 3.4.1-5 Zn、Pb、Bi及びIのEXAFS

3.4.2 分子動力学(MD)法の適用性検討

原子間相互ポテンシャルは、これまでの検討により決定済みの主要成分 B、Pb 及び O に関す るポテンシャルパラメータを使用し、加えて、少量成分 Zn、Bi 及び I に関するポテンシャルパラ メータについてこれらを含む酸化物 (c-ZnO、h-ZnO、α-Bi₂O₃、β-Bi₂O₃) 及びヨウ化物 (PbI₂) の結晶の密度汎関数法 (DFT) 計算によるから導出した。ポテンシャル関数モデルは、クーロン 項、指数関数型の反発項及び分散項で表現される Buckingham 型関数であり、Pb にはシェルモ デルを適用している。

前項の検討結果により得られた RMC 構造モデルを初期構造として、DFT エネルギー計算によ り導出した原子間相互ポテンシャルを適用した分子動力学(MD)(構造緩和)計算を行い、MD 構造モデル中の種々の構造パラメータが RMC 構造モデルのそれらを維持するかに着目し、MD 法の適用性を調査した。BPI ガラス固化体の MD 構造モデルを図 3.4.2-1 に示す。また、原子間 相互ポテンシャル下での B-O 結合距離、O-B-O 結合角の分布の変化を図 3.4.2-2~図 3.4.2-5 に 示す。

B-O 結合距離は、3 配位(図 3.4.2-2)及び 4 配位(図 3.4.2-3)のいずれについても、RMC 構造モデルにおける値を維持した。MD 構造モデルでは、原子間相互ポテンシャルによりエネル ギー評価が加えられていることから分布幅の減少が確認されるが、O-B-O 結合角においては特に 顕著であった。O-B(3)-O 結合角(図 3.4.2-4)は 120°、O-B(4)-O 結合角(図 3.4.2-5)は 109.5° に分布が集中し、それぞれ正三角形と正四面体に近い BO₃及び BO₄構造単位が再現されているこ とが示唆される。

RMC による乱れた初期構造に対して、局所的なエネルギー評価が適用されることにより、局所 構造の秩序が向上する一方で、MD 構造モデルでは、B の配位数減少(B(4)分率 N₄の減少)と Zn 配位数の減少が確認された。これらの局所構造の再現性を向上させるためには、原子間相互ポ テンシャルパラメータをさらに調整し、実測値との比較を行う必要があると考えられる。



図 3.4.2-1 BPI ガラス固化体の MD 構造モデル



図 3.4.2-2 BPI ガラス固化体の RMC 及び MD 構造モデル中の B(3)-O 結合距離分布



図 3.4.2-3 BPI ガラス固化体の RMC 及び MD 構造モデル中の B(4)-O 結合距離分布



図 3.4.2-5 BPI ガラス固化体の RMC 及び MD 構造モデル中の O-B(4)-O 結合角分布

Pb-O 結合距離の再現性は図 3.4.2-6 に示すように比較的良好であり、MD 構造モデルにおいて も局所構造の変化は見られない。また、PbOx 配位多面体の配位数分布(図 3.4.2-7)は、極端な 配位数、例えば 0、1 といった低配位数や 5、6 配位といった高配位数の分布が減少し、RMC 構 造モデルに特有の構造の乱れが解消していることがわかる。これは、以前の取り組みにおける 2 成分ガラスと同様の結果である。以上のことから、Pb の局所構造については、コア・シェルで表 現し、最適化された Pb-O 原子間相互ポテンシャルが有効に機能していると考えられる。

Biの局所構造については、BPI ガラス固化体の構造モデル中のBi粒子数が少ないことから、 統計的な取り扱いは難しいが、BiOx配位多面体はMD計算後に平均配位数の増加が示唆された。 現時点での原子間相互ポテンシャルモデルが未だ不完全であることに起因するものと考えられる が、Biに対してシェルモデルや多体項を導入することにより改善する可能性がある。また、I周 囲のPbの存在状態に関して、MD計算前後でその平均配位数の増加が確認された。Iは平均して 5個のPbに囲まれており緩やかに結合していると考えられ、I周辺に存在するBiも確認された。 複数の構造モデルで検証することにとり検討量を増やす必要があり一合後の理題である。



図 3.4.2-6 BPI ガラス固化体の RMC 及び MD 構造モデル中の Pb-O 結合距離分布



図 3.4.2-7 BPI ガラス固化体の RMC 及び MD 構造モデル中の PbOx 多面体の配位数分布

3.5 BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の解明

平成 28 年度は、地球化学シミュレーションを継続し、表面変質層の固相分析結果と対比しつつ、 溶液化学及び二次鉱物について検討した。また、炭酸塩、硫黄及びリン酸等の影響確認試験を継 続し、これらが BPI ガラスの溶解挙動と主要元素の溶出挙動に与える影響に関するデータを蓄 積・整備した。また、温度依存性及び平衡定数について検討を開始するとともに、変質層中の元 素濃度プロファイルを取得するための固相分析方法を継続検討した。さらに、平成 27 年度製作し た 2.5L サイズの BPI ガラス固化体からサンプリングした試験体の浸出試験を実施した。

3.5.1 地球化学計算に基づく試験条件の検討

平成 28 年度は、BPI ガラス固化体が非調和的に溶解する環境条件について、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した。

(1) 平成 27 年度までの解析結果

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 析した。

具体的には、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 年度の地球化学計算では、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: Pb₃(CO₃)₂(OH)₂)及びセルサイト(白鉛鉱: PbCO₃)が生成する結果(図 3.5.1-1) が得られている。本解析結果は、浸漬試験結果とも整合的であることが確認されている。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 3.5.1-1 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 3.5.1-1 ベントナイト平衡水*の代表組成

* 無機炭素



図 3.5.1-1 ベントナイト平衡水における平衡計算結果

一方、平成 27 年度の地球化学解析では、我が国における代表的な地下水(表 3.5.1-2)を対象として解析した結果、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、Chloro-pyromorphite: Pb5(PO4)3Cl)が生成する結果(図 3.5.1-2)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 3.5.1-2 降水系地下水及び海水系地下水における平衡計算結果

そのため、降水系地下水の浸漬試験において、パイロモルファイトが生成されるかどうかに ついて、BPI ガラス固化体変質層の固相分析を実施することとした。分析結果の詳細は、3.5.3 項に記載されている。

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	
pH	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⁾	$9.96 imes 10^{-14}$	$3.26 imes 10^{-13}$	-7.30×10^{-12}	-1.73×10^{-13}	$1.51 imes 10^{-11}$
元 素			全濃度(molality)		
Na	$3.55 imes 10^{-3}$	3.47×10^{-3}	6.17×10^{-1}	$5.00 imes 10^{-1}$	3.09×10^{-1}
K	6.15×10^{-5}	$5.99 imes 10^{-5}$	1.06×10^{-2}	1.09×10^{-2}	$7.99 imes 10^{-2}$
Mg	$5.00 imes 10^{-5}$	$5.00 imes 10^{-5}$	2.49×10^{-4}	$2.07 imes 10^{-2}$	3.32×10^{-4}
Са	1.09×10^{-4}	$1.07 imes 10^{-4}$	3.34×10^{-4}	$2.76 imes 10^{-2}$	$4.52 imes 10^{-4}$
Al	3.43×10^{-7}	2.19×10^{-5}	3.21×10^{-9}	3.12×10^{-8}	$6.62 imes 10^{-10}$
Si	$3.39 imes 10^{-4}$	3.23×10^{-4}	$2.95 imes 10^{-4}$	$2.90 imes 10^{-4}$	$2.94 imes 10^{-4}$
Fe	$9.73 imes 10^{-10}$	3.12×10^{-8}	3.89×10^{-8}	$3.89 imes 10^{-8}$	$1.99 imes 10^{-8}$
F ²⁾	$5.40 imes 10^{-5}$	$5.40 imes 10^{-5}$	1.02×10^{-4}	1.02×10^{-4}	1.02×10^{-4}
Cl	$1.46 imes 10^{-5}$	1.02×10^{-4}	$5.90 imes 10^{-1}$	$5.90 imes 10^{-1}$	$2.95 imes 10^{-1}$
С	$3.54 imes 10^{-3}$	$3.55 imes10^{-2}$	3.46×10^{-2}	4.23×10^{-2}	2.00×10^{-1}
S	1.11×10^{-4}	6.23×10^{-8}	3.01×10^{-2}	3.01×10^{-2}	$1.51 imes 10^{-2}$
B ²⁾	$2.93 imes 10^{-4}$	$2.93 imes 10^{-4}$	1.71×10^{-3}	1.71×10^{-3}	1.71×10^{-3}
P ²⁾	$2.86 imes 10^{-6}$	$2.86 imes 10^{-6}$	2.63×10^{-7}	2.63×10^{-7}	$2.63 imes 10^{-7}$
N ²⁾	$2.30 imes 10^{-5}$	2.30×10^{-5}	5.15×10^{-3}	$5.15 imes 10^{-3}$	$5.15 imes 10^{-3}$
$\mathrm{Br}^{2)}$	_		$5.26 imes10^{-4}$	5.26×10^{-4}	$5.26 imes10^{-4}$
I ²⁾			1.98×10^{-4}	$1.98 imes 10^{-4}$	$1.98 imes 10^{-4}$
溶存化学種			濃度(molality)		
HCO_{3}^{-}	3.44×10^{-3}	3.77×10^{-3}	1.19×10^{-2}	1.39×10^{-2}	$8.14 imes 10^{-2}$
$\mathrm{CO}_{3^{2^{-}}}$	$5.75 imes 10^{-5}$	1.08×10^{-7}	$1.25 imes 10^{-4}$	$1.50 imes 10^{-6}$	$1.15 imes 10^{-4}$
CO ₂ (aq)	$2.50 imes 10^{-5}$	$1.59 imes 10^{-2}$	$2.10 imes 10^{-4}$	2.39×10^{-2}	$1.08 imes 10^{-2}$
CH ₄ (aq)	$1.54 imes10^{-10}$	1.59×10^{-2}	2.00×10^{-2}	4.23×10^{-4}	$9.99 imes 10^{-2}$
$\mathrm{SO}_4{}^{2^-}$	1.08×10^{-4}	$9.87 imes 10^{-13}$	3.16×10^{-5}	2.22×10^{-4}	1.51×10^{-5}
HS ⁻	3.76×10^{-9}	3.24×10^{-9}	2.80×10^{-2}	3.57×10^{-3}	$9.65 imes 10^{-3}$
H ₂ S(aq)	$1.18 imes 10^{-10}$	$5.91 imes10^{-8}$	2.10×10^{-3}	2.60×10^{-2}	$5.44 imes 10^{-3}$
$\overline{\mathrm{NH}_4^+}$	$1.99 imes 10^{-5}$	2.30×10^{-5}	5.00×10^{-3}	5.15×10^{-3}	$5.13 imes 10^{-3}$
Fe ²⁺	$8.92 imes 10^{-10}$	3.11×10^{-8}	1.19×10^{-13}	$2.10 imes 10^{-11}$	1.00×10^{-12}
H ₄ SiO ₄ (aq)	3.23×10^{-4}	3.23×10^{-4}	$2.89 imes 10^{-4}$	$2.90 imes 10^{-4}$	$2.93 imes 10^{-4}$

表 3.5.1-2 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

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。

(2) 平成 28 年度の解析結果

各種浸漬試験に基づけば、BPI ガラス固化体からのヨウ素の溶出現象は浸漬液性状に依存し、 調和溶解と非調和溶解の2種類に大別される。(図 3.5.1-3 及び表 3.5.1-3 参照)



図 3.5.1-3 BPI ガラス浸漬試験から得られたヨウ素及びホウ素の規格化浸出量

溶解モード	溶液組成	仮定
調和溶解	地下水(降水、海水)	溶解した鉛が炭酸塩等と反応し、ハイドロセルサイトのセルサイトのセルサイトのセルサイ
	ベンドノイド半関水	下でビルリイト寺を迭代的に形成りる。
		溶解した鉛は反応する対象物が存在しないため、ヨ
	純 水	ウ素と反応して PbI ₂ を形成する。ヨウ素の浸出率
非調和溶解		が抑制され、非調和溶解となる。
	純水+Na S	形成された PbS にヨウ素が収着するため、非調和
	//////////////////////////////////////	溶解となる。

表 3.5.1-3 BPI ガラス固化体の溶解モード

平成 28 年度は、上記の仮定を確認するため、BPI ガラス固化体が非調和的に溶解する環境条件について、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した。

地球化学計算コードは、The Geochemist's Workbench v.11 中の Act2 を使用した。また、熱 力学データは、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。平衡計算に使用した純水、Na₂S 及び Ca(OH)₂溶 液(pH9)中の元素濃度は、表 3.5.1-4 に示すとおりである。表中の元素濃度は、BPI ガラス を純水に 120 日浸漬した場合のホウ素濃度の実測値を使用し、各元素濃度(I, Pb, Bi, Zn) は BPI ガラスが調和溶解した場合の計算値である。また、HCO₃⁻⁻は降水系地下水の重炭酸濃度 であり、これが存在する場合と存在しない場合について感度解析した。

表 3.5.1-4 純水、Na2S 溶液及び Ca(OH)2 溶液 (pH9) 中の主要元素濃度

(単位:mM)

元素濃度	В	Ι	Pb	Bi	Zn	Na	\mathbf{S}	Ca	HCO_{3}^{-}
純 水	4.4	0.22	4.9	0.22	0.35	_	_	—	(3.44)
$ m Na_2S~0.5mM$	4.4	0.22	4.9	0.22	0.35	0.5	0.5	—	(3.44)
Ca(OH) ₂ (pH9)	4.4	0.22	4.9	0.22	0.35			0.055	(3.44)

1) BPI ガラスを純水に浸漬した場合の解析結果

BPI ガラスを純水に浸漬した場合の解析結果は図 3.5.1-4 に示すとおりであり、炭酸イオン(HCO₃⁻)が存在せず、かつ、ヨウ素イオンが上表設定値(0.22 mM)の場合には、PbO が生成されるという解析結果が得られた。

これに対し、炭酸イオン(HCO₃⁻)が存在せず、かつ、ヨウ素イオンを上表設定値の 10 倍(2.2 mM)及び100倍(22 mM)にした場合には PbI₂が生成されるという解析結果が得 られた。一方、炭酸イオンが共存(3.44 mM)する場合には、ハイドロセルサイト及びセル サイトが生成される。これは、炭酸イオンが選択的に形成され、Pbイオンが消費されるため、 PbI₂は形成されないことを示唆していると考えられる。

2) BPI ガラスを Na₂S 水溶液に浸漬した場合の解析結果

BPI ガラスを Na2S 水溶液(0.5 mM)に浸漬した場合解析結果は、図 3.5.1-5 に示すとおりである。炭酸イオン(HCO3⁻)が存在せず、かつ、ヨウ素イオン濃度が上表設定値(0.22 mM)及び 10 倍(2.2 mM)の場合には、PbSO4 または PbO が生成される結果が得られた。これに対し、ヨウ素イオン濃度が上表設定値の 100 倍(22 mM)の場合には、PbI2 またはPbO が生成されるという解析結果が得られた。一方、炭酸イオンが共存する場合には、ハイドロセルサイト及びセルサイトが選択的に形成するという結果が得られた。

3) BPI ガラスを Ca(OH)₂ 溶液に浸漬した場合の解析結果

BPI ガラスを Ca(OH)₂ 水溶液(0.055 mM)に浸漬した場合解析結果は、図 3.5.1-6 に示す とおりである。炭酸イオン (HCO₃⁻) が存在せず、かつ、ヨウ素イオン濃度が上表設定値 (0.22 mM) の場合には、PbO が生成されるという解析結果が得られた。

これに対し、ヨウ素イオン濃度が上表設定値の10倍(2.2 mM)及び100倍(22 mM)の 場合には、PbI2またはPbOが生成されるという解析結果が得られた。一方、炭酸イオンが共 存する場合には、ハイドロセルサイト及びセルサイトが選択的に形成する結果が得られた。 4)まとめ

解析結果は表 3.5.1-3における仮定と整合的であった。アニオン成分が豊富な系では、Pb 等のカチオンが競争関係から炭酸などと相互作用し、ヨウ素と結合しないため調和溶解とな る。アニオンが不在であると競争相手がいないため、ヨウ素と結合するため、非調和溶解と なることが示唆された。

今後、非調和溶解となる条件について浸漬試験を実施し、その発現条件(境界)を明確に するとともに、表面変質層の固相分析を実施する必要があると考えられる。





図 3.5.1-4 BPI ガラスを純水に浸漬した場合の平衡計算結果





図 3.5.1-5 BPI ガラスを Na₂S 溶液に浸漬した場合の平衡計算結果



図 3.5.1-6 BPI ガラスを Ca(OH)2 溶液に浸漬した場合の平衡計算結果

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。

三十百人 夕 八山	日本はある任実	2012年1月11日	雰	囲気	一一生	SA/V
試験枀件	浸 復 彼 の 種 類	裕被性状	大気	低酸素	愿兀觓	(cm ⁻¹)
	イオン交換水	pH9, pH11, pH12.5	\bigcirc	0	電解鉄	0.1
	N _a Ol 溶冻	0.0055M, 0.055M	_	0	電解鉄	0.1
	NaCI 谷攸	$0.55 \mathrm{M}$	0	0	電解鉄	0.1
	模擬海水	0.55M NaCl $+$ 0.05M NaHCO ₃	_	0	電解鉄	0.1
溶液種類	模擬海水共存 イオン影響	硫黄(HS ⁻)の影響 (0.5, 30mM Na ₂ S)		0	電解鉄	0.1
	ベントナイト 平衡水	クニゲル V1/イオン交換水 =1/50 (g/ ml)	0	0	電解鉄	0.1
	ベントナイト セメント平衡水	OPC セメント/クニゲル V1 平衡水 HFSC セメント/クニゲル V1 平衡水	_	\bigcirc	電解鉄	0.1
	ベントナイト平衡 水共存イオン影響	炭酸イオン,硫黄(HS⁻)及び リン酸の影響	_	0	電解鉄	0.1
	降水系地下水共存 イオン影響	リン酸の影響 (3×10 ⁻ 3mM NaH ₂ PO ₄)	_	0	電解鉄	0.1
固液比	ベントナイト 平衡水	クニゲル V1/イオン交換水 =1/50 (g/ ml)		0	電解鉄	$0.17 \sim$ 9.0

表 3.5.2-1 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; Pb 3(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し、その結果に基づき、リン酸イオン や高濃度の HS⁻イオンの影響を評価した。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実施した。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 られたので、鉛丹を用いた 2.5L サイズの BPI ガラス固化体を製作した。

これらをふまえて、平成 28 年度は、より詳細に炭酸イオン濃度の影響を検討する他、模擬海水 中でのリン酸イオンの影響を評価した。また、BPI ガラス固化体の溶解挙動をより詳細に把握す るため、ベントナイト平衡水中での温度依存性に関する情報を取得するための試験を実施すると 伴に、引き続き変質層中の元素濃度プロファイルを取得するための固相分析方法の検討を実施し た。平成 27 年度作成した PbO を原料とした、2.5L サイズの固化体の浸漬試験を開始した。超長 期試験については、2,000 日の浸漬データを取得した。

計醉友供	闫津波の廷将	济济社业	雰	囲気	一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一	SA/V
	夜 俱 攸 り 裡 類	俗似性扒	大気	低酸素	退兀削	(cm ⁻¹)
	ベントナイト 平衡水 共存イオン影響	炭酸イオンの影響	_	0	電解鉄	0.1
溶液種類	模擬海水 ベントナイト平衡水		_	0	電解鉄	0.1
	模擬海水 共存イオン影響	リン酸の影響 (3×10 ⁻³ mM NaH ₂ PO ₄)	_	0	電解鉄	0.1
温度依存性	ベントナイト 平衡水	10℃, 40℃, 60℃	浸漬	液調整	電解鉄	0.1
ガラス フリット原料 (鉛丹, Pb ₃ O ₄)	ベントナイト 平衡水	クニゲル V1/イオン交換水 =1/50 (g/ ml)	_	0	電解鉄	0.1
	降水系地下水 3.55mM NaHCO ₃ + 0.11mM CaSO ₄		_	0	電解鉄	0.1
	模擬海水 0.55M NaCl+ 0.05M NaHCO3		_	0	電解鉄	0.1

表 3.5.2-2 多様な環境条件における浸漬試験一覧(平成 28 年度)

(1) 炭酸イオン濃度依存性確認試験

平成 27 年度までに実施した試験結果から、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り、ホウ素とヨウ素の規格化浸出量を√t で線形近似した場合、比例定数 は炭酸イオン濃度ともに増加することが示唆された。平成 28 年度は、より詳細に炭酸イオン濃 度の影響を検討した。

1) 試験条件

炭酸イオン濃度依存性確認試験の浸漬試験条件は、表 3.5.2-3 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	 様擬海水/ベントナイト平衡水*					
気	相	低酸素雰囲気					
試顯	険期間	14日、30日、60日、120日、200日、400日、600日、800日					
全試験数		全 48 サンプル(= 期間 8×繰返し 2×浸漬液 3)					
分析項目**		① 液相の pH、Eh、温度 ② 液相化学成分(I、B、Pb、Zn、Bi、Fe、IC)					

表 3.5.2-3 炭酸塩影響試験条件

*: クニゲル V1/模擬海水(NaCl 0.55M+NaHCO₃ 0.05M) = 1/50(g/ml)、1 ヶ月振とう **: 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) 浸漬手順

a. 模擬海水の調製

NaCl 濃度が 0.55M、NaHCO3 濃度が 0.05M になるように、それぞれイオン交換水に溶解した。

b. 模擬海水/ベントナイト平衡水の調製

模擬海水を使用したベントナイト平衡水は、クニゲル V1 と模擬海水を 1:50 の比率で 混合して表 3.5.2-4 のように調製した。組成を表 3.5.2-5 に示す。

表 3.5.2-4 模擬海水を用いたベントナイト平衡水の調製方法

①グローブボックス (GB) に模擬海水とクニゲル V1 を入れ、GB 内で模擬海水を 12 時間以上 Ar バブリングする。

②GB 内でクニゲル V1 と模擬海水を 1:50 (具体的にはクニゲル V1 の 80g と模擬海水の 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模擬海水/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、塩素及び硫酸イオンはイオンクロマト (ICS-3000 (DIONEX 製))で、無機炭素(IC)は TOC 計(TOC-5000A (SHMADZU 製))
 で、他の元素は ICP-AES (SPS 5220 (Seiko Instruments 製))で組成を分析する。

Na Κ IC Cl $SO_{4^{2^{-}}}$ Ca Si Al Mg pН 浸漬液 mg/L mg/L mg/L mg/L mg/L mg/L mg/L mg/L mg/L 模擬海水/ベン 10202 2.50 0 5021690554 8.75 281.9トナイト平衡水

表 3.5.2-5 模擬海水/ベントナイト平衡水の組成

c. ベントナイト平衡水の調製

ベントナイト平衡水は、表 3.5.2-6 に示した手順でクニゲル V1 とイオン交換水を 1:50 の比率で混合して調製した。

表 3.5.2-6 ベントナイト平衡水の調製方法

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 0.45μm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、塩素及び硫酸イオンはイオンクロマトで、無機 炭素(IC)は TOC 計、他の元素は ICP-AES で組成を分析する。

d. 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、0.07M または 0.05M 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 3.5.2-7 に示す。

浸油液	Na	Κ	Ca	Si	Al	Mg	IC	Cl	$\mathrm{SO}_{4^{2^{-}}}$	pН
12 LQ IX	mg/L	mg/L	mg/L	-						
ベントナイト平衡水	1000	10	0.4	04.0	10.0	1.4	000	24	•0	0.00
+0.07M NaHCO ₃	1328	40	0.4	34.6	12.2	1.4	833	24	53	8.96
ベントナイト平衡水	1010		0.0	00.0	00.0		207	00		0.00
+0.05M NaHCO ₃	1012	111	0.6	62.0	22.3	3.9	625	82	55	8.99

表 3.5.2-7 NaHCO3 を添加したベントナイト平衡水の組成

e. 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1wt%添加し、浸漬液のEhを-200mV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 / dAt: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)

3) 試験結果と考察

a.模擬海水/ベントナイト平衡水の浸漬試験結果

模擬海水/ベントナイト平衡水の120日までの規格化浸出量及び規格化浸出率の経時変化を、図 3.5.2-1 と図 3.5.2-2 に示す。比較のため、模擬海水およびベントナイト平衡水の結果をあわせて示すが、ホウ素・ヨウ素の浸出量は、炭酸水素イオン濃度が高いにもかかわらず、ベントナイト平衡水中での浸漬試験の結果と同等であった。

図 3.5.2-3 に、ホウ素とヨウ素の浸出量の比較を示すが、ホウ素とヨウ素は調和的に溶 解している。

Eh、pH の変化をそれぞれ、図 3.5.2-4 と図 3.5.2-5 に示す。Eh は-200mV 以下で還 元雰囲気を保っている。pH は 9 付近であり、炭酸イオンは主に HCO₃⁻の形態であると考 えられる。



図 3.5.2-1 模擬海水/ベントナイト平衡水中での規格化浸出量

二丰	浸漬期間	規格化浸出量 $/g \cdot m^{-2}$			
儿亲	/日	ベントナイト平衡水 + 模擬海水			
	14	6.6×10^{0}			
士卢夷	31	1.0×10^{1}			
ホワ糸	63	$1.5 imes 10^{1}$			
	120	2.9×10^{1}			
	14	1.0×10^{1}			
コウ実	31	$1.6 imes 10^{1}$			
コワ糸	63	1.9×10^{1}			
	120	3.1×10^{1}			
	14	$1.1 imes 10^{-1}$			
全八	31	1.1×10^{-1}			
2日	63	$9.4{ imes}10^{-2}$			
	120	$5.3 imes 10^{-2}$			
	14	1.1×10^{1}			
ドスマス	31	1.1×10^{1}			
	63	$9.8 imes 10^{0}$			
	120	$6.0 imes 10^{0}$			
	14	N.D. $(<2.7\times10^{0})$			
西鉛	31	N.D. (<2.7×10 ⁰)			
<u> </u>	63	N.D. $(<2.7\times10^{0})$			
	120	N.D. $(<2.7\times10^{0})$			

表 3.5.2-8 模擬海水/ベントナイト平衡水中での規格化浸出量



図 3.5.2-2 模擬海水/ベントナイト平衡水中での規格化浸出率

+	浸漬期間	規格化浸出率 /g·m ⁻² ·d ⁻¹
兀茶	/日	ベントナイト平衡水 + 模擬海水
	14	4.7×10^{-1}
士卢夷	31	3.3×10^{-1}
かり糸	63	$2.4 imes 10^{-1}$
	120	$2.4 imes 10^{-1}$
	14	$7.4 imes 10^{-1}$
コウ素	31	$5.2 imes 10^{-1}$
ヨワ糸	63	3.0×10^{-1}
	120	2.5×10^{-1}
	14	$7.7 imes 10^{-3}$
杂八	31	$3.7 imes 10^{-3}$
平 口	63	$1.5 imes 10^{-3}$
	120	$4.5 imes 10^{-4}$
	14	$7.8 imes 10^{-1}$
ドフフフ	31	$3.5 imes 10^{-1}$
	63	$1.6 imes 10^{-1}$
	120	$5.0{ imes}10^{-2}$
	14	N.D. $(<2.0\times10^{-1})$
而公	31	N.D. ($< 8.7 \times 10^{-2}$)
111.11	63	N.D. $(<4.4\times10^{-2})$
	120	N.D. $(<2.3\times10^{-2})$

表 3.5.2-9 模擬海水/ベントナイト平衡水中での規格化浸出率



図 3.5.2-3 炭酸イオン影響試験結果 (模擬海水:ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較)



図 3.5.2-4 模擬海水/ベントナイト平衡水中の Eh 変化



図 3.5.2-5 模擬海水/ベントナイト平衡水中の pH 変化

b. 炭酸イオンを添加したベントナイト平衡水の浸漬試験結果

炭酸イオンを添加したベントナイト平衡水の 120 日までの、規格化浸出量及び規格化浸 出率の経時変化を、それぞれ、図 3.5.2-6 と図 3.5.2-7 に示す。比較のため、平成 27 年度 まで実施した 0.1M の NaHCO₃ および 0.01M の NaHCO₃ を添加した結果も示す。炭酸水 素イオンが多くなるほどホウ素・ヨウ素の浸出量は大きくなる傾向があるものの、炭酸イ オン濃度が 0.05M 程度までは、炭酸水素イオンの濃度の増大に比べ、浸出量の増大は大き くなかった。

図 3.5.2-8 にホウ素とヨウ素の浸出量の比較を示すが、ホウ素とヨウ素は調和的に溶解 している。

0.07M および 0.05M の NaHCO₃を添加したベントナイト平衡水中での Eh 変化を、図 3.5.2-9 と図 3.5.2-10 示すが、Eh は-200mV以下であった。pH 変化は、図 3.5.2-11、図 3.5.2-12 に示す。いずれも pH は 9 付近であり、模擬海水/ベントナイト平衡水の場合と 同様、NaHCO₃ 濃度にかかわらず炭酸イオンは主に HCO₃⁻の形態と思われる。



図 3.5.2-6 NaHCO3を添加したベントナイト平衡水中での規格化浸出量

	浸清期間	規格化浸出	量 / g·m ⁻²
元素	/日	ベントナイト平衡水 + NaHCO ₃ 0.05M	ベントナイト平衡水 + NaHCO ₃ 0.07M
	14	$3.2 imes 10^{0}$	7.4×10^{0}
十百丰	31	8.3×10^{0}	3.6×10^{1}
ホワ糸	63	1.4×10^{1}	2.8×10^{1}
	120	2.7×10^{1}	4.7×10^{1}
	14	3.0×10^{0}	7.7×10^{0}
コウ実	31	8.4×10^{0}	3.8×10^{1}
コワ糸	63	1.9×10^{1}	3.8×10^{1}
	120	2.5×10^{1}	4.6×10^{1}
	14	1.1×10^{-1}	$5.7 imes 10^{-2}$
全八	31	$9.7 imes 10^{-2}$	1.0×10^{-1}
2日	63	1.5×10^{-1}	1.6×10^{-1}
	120	1.0×10^{-1}	1.4×10^{-1}
	14	1.3×10^{0}	$1.5 imes 10^{0}$
ビスマス	31	$1.3 imes 10^{0}$	1.7×10^{0}
	63	$1.5 imes 10^{0}$	1.9×10^{0}
	120	9.8×10^{-1}	$1.5 imes 10^{0}$
	14	N.D. (<2.7×10 ⁰)	N.D. (<2.7×10 ⁰)
西 鉛	31	N.D. (<2.7×10 ⁰)	N.D. (<2.7×10 ⁰)
U	63	N.D. (<2.7×10 ⁰)	N.D. (<2.7×10 ⁰)
	120	N.D. $(<2.7\times10^{\circ})$	N.D. $(<2.7\times10^{\circ})$

表 3.5.2-10 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 3.5.2-7 NaHCO3を添加したベントナイト平衡水中での規格化浸出率

	浸清期間	規格化浸出率	/g·m ⁻² ·d ⁻¹
元素	/日	ベントナイト平衡水 + NaHCO ₃ 0.05M	ベントナイト平衡水 + NaHCO ₃ 0.07M
	14	2.3×10^{-1}	$5.3 imes 10^{-1}$
十百主	31	2.7×10^{-1}	1.2×10^{0}
ホワ茶	63	2.3×10^{-1}	4.4×10^{-1}
	120	2.2×10^{-1}	3.9×10^{-1}
	14	2.1×10^{-1}	$5.5 imes 10^{-1}$
コウギ	31	2.7×10^{-1}	1.2×10^{0}
コワ糸	63	3.0×10^{-1}	6.0×10^{-1}
	120	2.1×10^{-1}	3.8×10^{-1}
	14	8.1×10^{-3}	4.1×10^{-3}
<i>L</i>	31	3.1×10^{-3}	3.3×10^{-3}
東口	63	$2.4 imes 10^{-3}$	$2.5 imes 10^{-3}$
	120	8.6×10^{-4}	1.1×10^{-3}
	14	$9.3 imes 10^{-2}$	1.1×10^{-1}
レッフーフフ	31	4.2×10^{-2}	$5.6 imes 10^{-2}$
	63	$2.4 imes 10^{-2}$	3.0×10^{-2}
	120	8.2×10^{-3}	1.3×10^{-2}
	14	N.D. $(<2.0\times10^{-1})$	N.D. $(<2.0\times10^{-1})$
西公	31	N.D. ($< 8.7 \times 10^{-2}$)	N.D. ($< 8.7 \times 10^{-2}$)
里亚	63	N.D. $(<4.4\times10^{-2})$	N.D. $(<4.4\times10^{-2})$
	120	N.D. $(<2.3\times10^{-2})$	N.D. $(<2.3\times10^{-2})$

表 3.5.2-11 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 3.5.2-8 炭酸イオン影響試験結果(ベントナイト平衡水:ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較)



図 3.5.2-9 0.07M NaHCO3 を添加した/ベントナイト平衡水中の Eh 変化






図 3.5.2-11 0.07M NaHCO3を添加した/ベントナイト平衡水中の pH 変化



図 3.5.2-12 0.05M NaHCO3 を添加した/ベントナイト平衡水中の pH 変化

c.初期炭酸イオンとホウ素・ヨウ素の浸出率の関係

平成 27 年度までの検討では、初期炭酸イオン濃度の上昇に依存してホウ素・ヨウ素の浸 出量が大きくなったが、図 3.5.2-1 や図 3.5.2-6 の結果を見ると、必ずしもそのような結 果になっていない。そこで、初期炭酸イオン濃度とホウ素・ヨウ素の浸出量の関係を再度 整理した。60 日後の初期炭酸イオン濃度とホウ素・ヨウ素の浸出量の関係を図 3.5.2-13 と図 3.5.2-14 に、120 日後の関係を図 3.5.2-15 と図 3.5.2-16 に示す。模擬海水での結果 を除くと、模擬海水/ベントナイト平衡水の結果も含めて、浸出量は 0.5M 以上で急に大 きくなっている。この結果から、ベントナイト平衡水中にはホウ素やヨウ素の溶解を抑制 する成分が含まれている可能性がある。



図 3.5.2-13 初期炭酸イオン濃度とホウ素浸出量の関係(60 日)



図 3.5.2-14 初期炭酸イオン濃度とヨウ素浸出量の関係(60日)





図 3.5.2-16 初期炭酸イオン濃度とヨウ素浸出量の関係(120 日)

d.IC 濃度変化

ICの経時変化を示す。ICは60日目付近から低下しており、変質層の生成が急激に進ん だ可能性もあり、今後、炭酸イオン濃度と浸出量の関係が変化することも考えられる。



図 3.5.2-17 ICの経時変化

(2) リン酸影響試験

降水系地下水及びベントナイト平衡水中でのリン酸イオンの影響確認試験を実施した結果、 リン酸イオンが共存することで、ホウ素やヨウ素の浸出率は低下する結果が得られた。平成28 年度は、模擬海水中でのリン酸の影響を確認した。

1) 試験条件

リン酸影響試験の浸漬試験条件を表 3.5.2-12 に示す。

表	$3.5.2 \cdot 12$	IJ	ン酸影響試験条件
~	0.0.1		

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+3×10 ⁻⁴ mM 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 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、IC)			

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

2)試験手順

a.リン酸を添加した模擬海水の調製

3.5.2(1)2)a に記載の方法で調製した模擬海水に、リン酸濃度が、3×10⁻⁴mM となるように NaH₂PO₄ 模擬海水に溶解した。組成を表 3.5.2-13 に示す。

浸渍液	Na	Κ	Ca	Si	Al	Mg	IC	Cl	$\mathrm{SO}_{4^{2^{-}}}$	Р	pН
过度低	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	-
模擬海水											
+3×10 ⁻⁴ mM	10136	42	0.2	0.3	0	0	523	16918	19	ND*	8.73
NaH_2PO_4											

表 3.5.2-13 リン酸を添加した模擬海水の組成

*NaH₂PO₄の添加量(3×10⁻⁴mM)は定量下限値の1/100

b. 浸漬試験

浸漬試験は、3.5.2(1)2)eに記載の方法に準じた。

3) 試験結果

模擬海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経時変化を図 3.5.2-18

と図 3.5.2-19に示す。比較のため、模擬海水に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、浸出量が低下した。この結果は、平成 27 年度に実 施した、ベントナイト平衡水や降水系地下水にリン酸を添加した時の結果と整合的であり、 リン酸の存在はホウ素やヨウ素の溶解を抑制する。図 3.5.2-20 に、ホウ素とヨウ素の浸出量 の比較を示すが、リン酸が存在してもホウ素とヨウ素は調和的溶出していた。この傾向も、 ベントナイト平衡水や降水系地下水にリン酸を添加した時の結果と整合的であった。Eh は、 -200mV以下を維持し(図 3.5.2-21)、pH は約 9 であった(図 3.5.2-22)。



図 3.5.2-18 リン酸を添加した模擬海水中での規格化浸出量

	浸清期間	規格化浸出量 /g⋅m ⁻²				
元素	/日	模擬海水				
-		$+3\times10^{-4}$ mM NaH ₂ PO ₄				
	14	1.8×10^{1}				
本卢表	30	2.0×10^{1}				
ハクボ	62	$2.6 imes 10^{1}$				
	120	3.6×10^{1}				
	14	2.8×10^{1}				
コウ素	30	3.1×10^{1}				
コワ糸	62	3.3×10^{1}				
	120	4.1×10^{1}				
	14	N.D. (5.1×10^{-2})				
全八	30	N.D.(4.7×10^{-2})				
平口	62	N.D.(4.6×10^{-2})				
	120	N.D. (3.5×10^{-2})				
	14	1.1×10^{1}				
ビフラフ	30	1.1×10^{1}				
	62	9.7×10^{0}				
	120	5.7×10^{0}				
	14	N.D. (<2.7×10 ⁰)				
亜釟	30	N.D. $(<2.7\times10^{0})$				
里亚	62	N.D. $(<2.7\times10^{\circ})$				
	120	N.D. (<2.7×10 ⁰)				

表 3.5.2-14 リン酸を添加した模擬海水中での規格化浸出量



図 3.5.2-19 リン酸を添加した模擬海水中での規格化浸出率

元素	浸漬期間 /日	規格化浸出率 /g·m ⁻² ·d ⁻¹ 模擬海水 +3×10 ⁻⁴ mM NaH ₂ PO ₄					
	14	1.3×10^{0}					
ホウ素	30	6.6×10^{-1}					
	62	4.2×10^{-1}					
	120	3.0×10^{-1}					
	14	2.0×10^{0}					
ヨウ素	30	1.0×10^{0}					
	62	5.3×10^{-1}					
	120	3.4×10^{-1}					
	14	N.D. (3.7×10 ⁻³)					
鉛	30	N.D. (1.6×10^{-3})					
¥П	62	N.D. (7.4×10^{-4})					
	120	N.D. (2.9×10^{-4})					
ビスマス	14	7.6×10^{-1}					
	30	3.6×10^{-1}					
	62	1.6×10^{-1}					
	120	4.8×10^{-2}					
	14	N.D. (<1.9×10 ⁻¹)					
	30	N.D. (<9.1×10 ⁻²)					
ЦЖ т тт.	62	N.D. $(<4.4\times10^{-2})$					
	120	N.D. $(<2.3\times10^{-2})$					

表 3.5.2-15 リン酸を添加した模擬海水中での規格化浸出率







図 3.5.2-21 リン酸を添加した模擬海水中の Eh 変化



図 3.5.2-22 リン酸を添加した模擬海水中の pH 変化

(3)温度依存性取得試験

BPI ガラス固化体の溶解挙動をより詳細に把握するため、ベントナイト平衡水中に浸漬した 場合の溶解の温度依存性に関する情報を取得するための試験を実施した。

1) 浸漬条件

温度依存性取得試験の浸漬試験条件を表 3.5.2-16 に示す。

衣 3.5.2-16 温度依仔性取得訊駛采作	a度依存性取得試験条件	$3.5.2 \cdot 16$	表
------------------------	-------------	------------------	---

項	目	浸漬条件			
液固比		16.5 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			
気相		低酸素雰囲気中で試料を準備し、大気中で所定期間保持、分取時は GB 内			
試験期間		7日、14日、30日、60日、120日、200日ごとに 5ml ずつ分取			
温度		10°C、40°C、60°C			
全試験数		全6サンプル(=温度3×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、IC)			

2) 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1wt%添加し、浸漬液のEhを-200mV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浸漬容器をグローブボックスから取り出し、所定の温度の恒温槽に設置した。
- ⑥所定期間浸漬後、容器をグローブボックス内に戻し、浸漬液を 5ml 分取し、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。
- ⑦浸漬液を分取下後の浸漬容器は、グローブボックスから取り出し、所定の温度の恒温 槽に設置し、浸漬を継続し、初手期間後に同様の方法で、浸漬液を分析した。

また、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)

3) 浸漬結果

図 3.5.2·23 に、ホウ素およびヨウ素の規格化浸出量の経時変化を示す。比較のため、グロ ーブボックス内(室温)で行った試験結果も示すが、10℃~40℃で浸出量に大きな差は無く、 60℃では低下する結果となった。図 3.5.2·24 には、ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較を 示すが、60℃においてもホウ素とヨウ素は調和的溶解していた。図 3.5.2·25 に Eh 変化を示 す。恒温槽をグローブボックスの外に設置したため、Eh はプラスとなった。図 3.5.2·26 に pH 変化を示すが、10.5 付近で推移していた。



図 3.5.2-23 ホウ素・ヨウ素の規格化浸出量の温度依存性(ベントナイト平衡水)

	浸清期問	規格化浸出量 / g·m ⁻²						
元素	/日	ベントナイト平衡	ベントナイト平衡	ベントナイト平衡				
		水(10°C)	水(40°C)	水(60°C)				
	7	$5.6 imes 10^{0}$	7.3×10^{0}	$5.9 imes 10^{0}$				
ホウ素	14	7.3×10^{0}	8.9×10^{0}	7.2×10^{0}				
	30	1.0×10^{1}	1.2×10^{1}	8.1×10^{0}				
	62	1.5×10^{1}	1.5×10^{1}	8.7×10^{0}				
	120	2.1×10^{1}	1.8×10^{1}	8.7×10^{0}				
	7	4.8×10^{0}	6.1×10^{0}	4.5×10^{0}				
	14	6.9×10^{0}	7.1×10^{0}	5.8×10^{0}				
ヨウ素	30	9.3×10^{0}	9.1×10^{0}	6.3×10^{0}				
	62	1.3×10^{1}	1.2×10^{1}	7.4×10^{0}				
	120	2.0×10^{1}	1.5×10^{1}	7.4×10^{0}				
	7	1.4×10^{-1}	1.9×10^{-1}	1.9×10^{-1}				
	14	$1.5 imes 10^{-1}$	1.9×10^{-1}	$2.2{ imes}10^{-1}$				
鉛	30	1.2×10^{-1}	$1.5 imes 10^{-1}$	$1.6 imes 10^{-1}$				
	62	$1.5 imes 10^{-1}$	2.1×10^{-1}	$2.8 imes 10^{-1}$				
	120	1.2×10^{-1}	3.1×10^{-1}	3.8×10^{-1}				
	7	1.2×10^{1}	1.2×10^{1}	1.2×10^{1}				
	14	1.1×10^{1}	1.1×10^{1}	1.1×10^{1}				
ビスマス	30	1.4×10^{1}	1.4×10^{1}	1.4×10^{1}				
	62	1.4×10^{1}	1.4×10^{1}	1.4×10^{1}				
	120	1.8×10^{0}	1.7×10^{0}	1.8×10^{0}				
	7	N.D. $(<4.5\times10^{\circ})$	N.D. (<4.5×10 ⁰)	N.D. (<4.5×10 ⁰)				
	14	N.D. (<4.3×10 ⁰)	N.D. (<4.3×10 ⁰)	N.D. (<4.3×10 ⁰)				
亜鉛	30	N.D. (<4.1×10 ⁰)	N.D. (<4.1×10 ⁰)	N.D. (<4.1×10 ⁰)				
	62	N.D (<3.9×10 ⁰)	N.D (<3.9×10 ⁰)	N.D (<3.9×10 ⁰)				
	120	5.9×10^{0}	6.4×10^{0}	1.9×10^{0}				

表 3.5.2-17 ホウ素・ヨウ素の規格化浸出量の温度依存性(ベントナイト平衡水)



図 3.5.2-24 ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較



図 3.5.2-25 Eh 変化



図 3.5.2-26 pH 変化

大気下において、表 3.5.2-18 に示す条件で温度依存性を確認した。ホウ素及びヨウ素の規 格化浸出量の経時変化を図 3.5.2-27 に示すが、図 3.5.2-23 と同様、60℃での規格化浸出量 が 40℃の時より低下した。

ここで、170日浸漬後の試料を取り出して外観を観察した。そのときの写真を図 3.5.2-28 に示す。ホウ素の規格化浸出量が最も高かった 40℃で浸漬した試料の表面が、最も白色になっており、変質がより進んでいることが予想された。これは規格化浸出量が 60℃よりも 40℃ のほうが大きい結果と整合的であった。

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)				
液相	浸漬液	ベントナイト平衡水				
気相		大気中で所定温度に保持				
試験期間		14日,30日,60日,120日,170日*,200日ごとに5mlずつ分取				
温度		10°C、40°C、60°C				
全試験数		全 6 サンプル(=温度 3×繰返し 2×浸漬液 1)				
分析項目		① 液相の pH、温度 ② 液相化学成分(I、B、Pb、Zn、Bi、Fe、IC)				

表 3.5.2-18 温度依存性取得試験条件(大気下)

*: 固化体を取り出し外観観察



図 3.5.2-27 ホウ素・ヨウ素の規格化浸出量の温度依存性(大気下、ベントナイト平衡水)



図 3.5.2-28 大気中での温度依存性試験、170日浸漬後の試料

変質層中の元素濃度プロファイルを取得するための固相分析方法について引き続き検討する。 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、 変質層を二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) をもちいてホウ素、 ヨウ素および鉛等のプロファイルを観察する。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、平成 27 年度に実施した H₂S 影響試験やリン酸影響試験に使用した浸漬試料の固相分析 を実施し、変質層の構成物質を同定し、地球化学分析結果と比較評価する。さらに、変質層中の 空隙分布構造に関する情報の取得を試みる。

(1) 平成 27 年度までの分析結果

ベントナイト平衡水に浸漬したガラス試料(図 3.5.3-1)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 3.5.3-2 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、ホウ素の浸出率と対応していることが確認されて いる。



図 3.5.3-1 ベントナイト平衡水に浸漬後の試料(800日)



図 3.5.3-2 変質層の SEM 画像と変質層の厚さ

また、変質層の XRD パターンは図 3.5.3-3 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塩は、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。



図 3.5.3-3 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

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 3.5.3-4 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ない。



図 3.5.3-4 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 および EPMA による分析
 - 1) 目的

浸漬時間の異なる BPI ガラスの変質層の進展とホウ素、ヨウ素及び鉛の浸出メカニズムを 観察するために、SIMS を用いてホウ素、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。

2) 分析試料

ベントナイト平衡水に 60 日、200 日及び 800 日間浸出した BPI ガラス(バルク含有量は B:19.8、Zn:1.6、I:1.0、Pb:22.1 at%、I 濃度は質量分率に換算すると 2 wt%) 及び未 浸漬試料

3) 分析

SIMS 分析する前に、分析試料は表面をキムワイプで軽く拭いた後に金蒸着した。SIMS 分析には CAMECA 製の IMS 1280-HR 図 3.5.3-5 参照)を使用し、一次イオンには Cs+イオン (5 nA、ビーム経:10 μ m)を使用し、100×100 μ m の範囲をラスターし、その中心 20×20 μ m の領域からの各二次イオンを検出した。平成 27 年度は 1 次イオンに O⁻を使用していたが、I の感度を向上させるために Cs+に変更した。SIMS 分析後にカラー3D レーザー顕微鏡 (KEYENCE、VK-X200)を使用して最終的な掘削深度を測定した。

目的元素と分析に用いた質量は、¹¹B⁻、¹²C⁻、⁶⁴Zn¹⁶O⁻、¹²⁷I⁻、²⁰⁸Pb¹⁶O⁻である。分析 は各試料において変質層を貫通したと考えられる深度までビーム強度やスキャン速度などを 同条件にして行った。BPI8(800 日後試料)及び BPI9(未浸漬試料)は 99 サイクル、3,250 秒(=0.903 時間)分析を実施し、BPI10(200 日後試料)及び BPI11(60 日後試料)につい ては 198 サイクル、6,510(=1.807 時間)分析を実施した。



図 3.5.3-5 北海道大学 創生研究機構の CAMECA 製 IMS 1280-HR

4) 分析結果及び考察

生データ(時間 vs. 各質量での強度のプロファイル)を試料の浸漬時間順に図 3.5.3-6 に 示す。未浸漬試料は比較的平坦なプロファイルが得られたが、浸漬試料はすべての目的元素 において深さ方向で強度に変動がみられた。IとBが変質層とみられる分析前半において強 度が低下しているが、健全層とみられる後半部分において強度が増加した。未浸漬試料の分 析((a) BIP9(0day))では、どの時間においてもホウ素の十分な強度が得られなかった。こ れは未浸漬試料表面の凹凸が激しく、分析中に表面がチャージングしていたことが影響して いる可能性がある。今回の分析では 1 次イオンに Cs+を使用しており、強度が出ている部分 でも平成 27 年度の O⁻を使用した分析よりも 1 桁以上強度が低い。

ョウ素とホウ素のプロファイルには明確な違いがあり、どの日数においてもホウ素の欠乏 層の方がより深部まで進展していることがわかる。また、その差は浸漬時間が長い試料ほど 大きくなっている。

亜鉛、鉛及び炭素については、最表部では強度が低下しているものの、中間部において強 度が大きい部分が見られ、変質層におけるこれらの元素を含む二次鉱物の生成が考えられる。 また、60日、200日及び800日浸漬試料の全てについて、これらの元素の検出強度が増加し 始めるところで、ヨウ素の強度も増加し始めている。



図 3.5.3-6 SIMS 分析結果(強度と時間の関係)

健全層には炭素が含まれていないことから、炭素強度が約10以下となるところから健全層 であると想定すれば、60日後試料では6,400秒、200日後試料で4,220秒、800日後試料で 3,170秒となり、浸漬時間の増加とともに変質層が薄くなっているように見えるが、これは 試料によって掘削速度に違いがあるためであり、実際は異なる。

図 3.5.3-7 に示したように、同一条件で分析を実施しているにも関わらず、未浸漬試料と 800 日浸漬試料では 2 倍程度の掘削速度の差がみられ、明らかに変質層部分の掘削速度が大 きい。そのため、変質層と健全層の両方を分析している今回の結果について、各試料の分析 内において掘削速度を一定と仮定して各サイクルでの掘削深度を評価し、試料間でのプロフ ァイルを比較することは適切ではない。



5) 結論と今後の展望

浸漬日数の異なる試料の SIMS 分析により、今回は BPI ガラス内のヨウ素とホウ素のプロ

ファイルは異なることが示唆された。

今回の分析において、SIMS の掘削速度は変質層と健全層では異なり、かつ、浸漬日数の 異なる変質層でも掘削速度が異なることが考えられることから、SIMS 分析のみからは変質 層内における元素濃度の深度プロファイルを確認することは困難であることが明らかになり、 別の手段で各試料の変質層の厚さを確認する必要がある。また、ホウ素については強度が十 分に出ていないことから、一次イオンに O⁻を再度使用して分析する方法もある。

今回の未浸漬試料は鏡面処理していないものを使用したため、次回は鏡面処理した試料を 使用し、その差異を確認する必要がある。

(3) SEM-EDS 分析及び XRD 分析

1) ベントナイト平衡水+NaH₂PO₄(10⁻³mM) 120 日

SEM-EDS を使用し、ベントナイト平衡水+NaH₂PO₄(10⁻³mM)に浸漬した試料の表面に析 出した結晶、それが剝がれた(変質)ガラス表面及びガラス内部を分析した。外観写真を図 3.5.3-9 に、SEM-EDS の結果を図 3.5.3-10 に示す。リン(P)のピーク(スペクトルの青い 矢印の位置)は全く検出されなかった(図 3.5.3-10 の青の矢印)。一方、表面の結晶やガラ ス表面では C(炭素)が特徴的に検出(図 3.5.3-10 の緑の矢印)されるため、リン酸塩の析 出は考えられず、ハイドロセルサイトのみが形成されたと考えられる。



図 3.5.3-9 ベントナイト平衡水+NaH₂PO₄(10⁻³mM) 120 日浸漬試料の外観



図 3.5.3-10 ベントナイト平衡水+NaH₂PO₄(10⁻³mM)浸漬試料の SEM-EDS 分析

2) 模擬海水+Na2S (30mM)浸漬試料

120日浸漬後の固化体の写真を、図 3.5.3-11 に示すが、表面は金属光沢が認められた。しかしながら、XRD パターンからは、強い鋭いピークは見られなかった(図 3.5.3-12)。一方、弱い 6-7 本のピークは観察され、少量であるが、何らかの結晶相の析出が起きていると考えられる。



図 3.5.3-11 模擬海水+Na₂S (30mM) 120 日浸漬試料の外観



図 3.5.3-12 模擬海水+Na₂S (30mM)浸漬試料の XRD 分析結果

3) 変質-未変質ガラス界面での元素プロファイル

ベントナイト平衡水+炭酸(CO₃²⁻)0.1Mに140日浸漬した試料について、変質-未変質 ガラス界面での元素プロファイルを測定した。

東京大学工学部の新しい高検出感度 EDS を使用した STEM 元素マッピングを測定し、それから計算されるラインプロファイルを計算した。試料は炭酸(CO₃²⁻)0.1M に 140 日浸漬したものを使用した。FIB を使用して表面から薄膜試料を切り出し、変質-未変質界面付近の元素分布を観察した。炭酸塩の変質部からはホウ素(B)とヨウ素(I)は検出されず、遷移領域は長くても 150 nm 程度と見積もられた。



図 3.5.3-13 変質-未変質ガラス界面での元素プロファイル分析



図 3.5.3-14 変質-未変質ガラス界面での元素プロファイル分析

3.5.4 鉛丹をガラス原料とした 2.5L サイズの BPI ガラス固化体による浸漬試験

これまで、ガラスフリット原料鉛として PbO₂を用いた BPI ガラス固化体を製作し、評価を行ってきている。しかしながら、PbO₂は入手しづらくコストも高いため、工業的に汎用性の高い鉛 丹(Pb₃O₄)で代替することを検討してきた。

平成 25 年度に、20mL サイズの鉛丹(Pb₃O₄)を使用した BPI ガラス固化体を作製し、PbO₂ 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ることを確認した。さらに、 実用化させるため、平成 27 年度は鉛丹を用いた 2.5L サイズの BPI ガラス固化体を製作し、物性 を確認した。

この鉛丹により作製した 2.5L サイズの BPI ガラス固化体から採取した試験体について、浸出 試験を実施し、PbO2 で作製した BPI ガラスと比較した。

(1) 浸漬条件

Pb₃O₄をガラス原料とした 2.5L サイズの BPI ガラス固化体による浸漬条件を表 3.5.4-1 に示 す。

項	目	浸漬条件						
液園	国比	10 ml/g						
固相	ガラス	BPI ガラス固化体(鉛丹使用)、約 10×20×5 mm(約 7 g)						
		① ベントナイト平衡水						
液相	相 浸漬液 ② 模擬降水系地下水							
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 48 サンプル (=期間 8×繰返し 2×浸漬液 3)						
分析項目		① 液相のpH、Eh、温度 ② 液相化学成分 (I_B_Ph_7n_Bi_Fo_IC)						

表 3.5.4-1 Pb₃O₄をガラス原料とした 2.5L サイズの BPI ガラス固化体による浸漬試験条件

*: 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。

(2) 浸漬手順

浸漬液の調製

ベントナイト平衡水及び模擬海水は、それぞれ、3.5.2(1)2)c および 3.5.2(1)2)a に記載の方 法に順次実施した。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。浸漬液の組成は、表 3.5.4-2 に示す。

浸漬液	Na mg/L	K mg/L	Ca mg/L	Si mg/L	Al mg/L	Mg mg/L	IC mg/L	Cl mg/L	SO4 ²⁻ mg/L	pH —
ベントナイト平衡水	107	4.1	1.4	42.8	15.2	2.2	32	7	49	9.8
模擬降水系地下水	75	8.9	1.0	0.7	0	0	39	11	7	9.26
模擬海水(0.55M NaCl +0.05M NaHCO ₃)	10236	18	0	0.2	0	0	588	17087	7	8.42

表 3.5.4-2 浸漬液の組成

(3) 浸漬試験

浸漬試験は、3.5.2(1)2)eに記載の方法に準じた。

(4) 浸漬結果

1) ベントナイト平衡水

ベントナイト平衡水中での規格化浸出量及び規格化浸出率の経時変化を、図 3.5.4-1 と図 3.5.4-2 に示す。比較のため、Pb₃O₄をガラスフリット原料に使用した小型ガラスの試験結果 および、通常の BPI ガラス (PbO₂ 原料)の結果も示す。Pb₃O₄をガラスフリット原料に使 用した BPI ガラスは、ホウ素・ヨウ素ともに従来のガラスとほぼ同等かやや低い浸出率とな った。Eh は、-200mV を維持(図 3.5.4-7)し、pH は約 10 であった(図 3.5.4-8)。これ は従来の固化体と同等であった。



図 3.5.4-1 ベントナイト平衡水中での規格化浸出量(Pb₃O₄原料)

二丰	浸漬期間	規格化浸出量 /g⋅m ⁻²				
儿糸	/日	ベントナイト平衡水				
	14	3.6×10^{0}				
士卢夷	31	$5.9 imes 10^{0}$				
やソポ	60	7.5×10^{0}				
	122	8.4×10^{0}				
	14	4.2×10^{0}				
ヨウ妻	31	$5.9 imes 10^{0}$				
コンポ	60	5.3×10^{0}				
	122	5.0×10^{0}				
	14	$5.0{ imes}10^{-2}$				
全公	31	$5.4 imes 10^{-2}$				
ΨЦ	60	$2.1 imes 10^{-2}$				
	122	$2.1 imes 10^{-2}$				
	14	1.2×10^{0}				
ドスマス	31	1.3×10^{0}				
	60	1.1×10^{0}				
	122	6.6×10^{-1}				
	14	N.D. (<2.8×10 ⁰)				
亜鉛	31	N.D. (<2.9×10 ⁰)				
<u>тт.</u> ¥Ц	60	N.D. (<2.8×10 ⁰)				
	122	N.D. (<2.8×10 ⁰)				

表 3.5.4-3 ベントナイト平衡水中での規格化浸出量(Pb₃O₄原料)



図 3.5.4-2 ベントナイト平衡水中での規格化浸出率(Pb₃O₄原料)

元素	浸漬期間	規格化浸出率 /g·m [−] 2·d ^{−1}
	/日	ベントナイト平衡水
ホウ素	14	$2.6 imes 10^{-1}$
	31	$1.9 imes 10^{-1}$
	60	$1.3 imes 10^{-1}$
	122	$6.8 imes 10^{-2}$
ヨウ素	14	$3.0 imes 10^{-1}$
	31	$1.9 imes 10^{-1}$
	60	$8.8 imes 10^{-2}$
	122	$4.1 imes 10^{-2}$
鉛	14	$3.5 imes 10^{-3}$
	31	$1.7 imes 10^{-3}$
	60	$3.5 imes 10^{-4}$
	122	1.7×10^{-4}
ビスマス	14	$8.8{ imes}10^{-2}$
	31	$4.3 imes 10^{-2}$
	60	$1.8{ imes}10^{-2}$
	122	$5.4 imes 10^{-3}$
亜鉛	14	N.D. $(<2.0\times10^{-1})$
	31	N.D. $(<9.3\times10^{-2})$
	60	N.D. $(<4.6\times10^{-2})$
	122	N.D. $(<2.3\times10^{-2})$

表 3.5.4-4 ベントナイト平衡水中での規格化浸出率 (Pb₃O₄原料)



図 3.5.4-3 ベントナイト平衡水中での Eh 変化 (Pb₃O₄ 原料)



図 3.5.4-4 ベントナイト平衡水中での pH 変化 (Pb₃O₄ 原料)

2) 模擬降水系地下水

降水系地下水中での規格化浸出量及び規格化浸出率の経時変化を、図 3.5.4-5 と図 3.5.4-6 に示す。比較のため、Pb₃O₄をガラスフリット原料に使用した小型ガラスの試験結果および、 通常の BPI ガラス (PbO₂ 原料、小型)の結果も示す。Pb₃O₄をガラスフリット原料に使用 BPI ガラスは、ホウ素・ヨウ素ともに従来のガラスとほぼ同等かやや低い浸出率となった。 Eh は-200mV を維持(図 3.5.4-7)し、pH は約 9 であった(図 3.5.4-8)。



図 3.5.4-5 模擬降水系地下水中での規格化浸出量(Pb3O4原料)

元素	浸漬期間	規格化浸出量 /g⋅m ⁻²
	/日	模擬降水系地下水
ホウ素	14	$7.6 imes 10^{-1}$
	31	1.0×10^{0}
	60	$1.5 imes 10^{0}$
	122	$8.5 imes 10^{0}$
ヨウ素	14	1.4×10^{0}
	31	1.7×10^{0}
	60	1.7×10^{0}
	122	5.7×10^{0}
鉛	14	$9.0 imes 10^{-3}$
	31	$1.8 imes 10^{-2}$
	60	$1.2 imes 10^{-2}$
	122	$4.5 imes 10^{-3}$
ビスマス	14	1.1×10^{0}
	31	1.1×10^{0}
	60	1.0×10^{0}
	122	$5.9 imes10^{-1}$
亜鉛	14	N.D. (<2.8×10 ⁰)
	31	N.D. (<2.9×10 ⁰)
	60	N.D. (<2.8×10 ⁰)
	122	N.D. (<2.8×10 ⁰)

表 3.5.4-5 模擬降水系地下水中での規格化浸出量(Pb₃O₄原料)




二丰	浸漬期間	規格化浸出率 /g·m ⁻² ·d ⁻¹				
儿亲	/日	模擬降水系地下水				
	14	5.4×10^{-2}				
士卢耒	31	3.3×10^{-2}				
かり糸	60	$2.5 imes 10^{-2}$				
	122	7.0×10^{-2}				
	14	1.0×10^{-1}				
ヨウ妻	31	$5.5 imes 10^{-2}$				
コワポ	60	$2.9 imes 10^{-2}$				
	122	$4.6 imes 10^{-2}$				
	14	$6.4 imes 10^{-4}$				
全公	31	$5.7 imes 10^{-4}$				
ΨЦ	60	$2.0 imes 10^{-4}$				
	122	3.7×10^{-5}				
	14	$7.6 imes 10^{-2}$				
ドスマス	31	$3.5 imes 10^{-2}$				
	60	$1.7 imes 10^{-2}$				
	122	$4.8 imes 10^{-3}$				
	14	N.D. ($<2.0\times10^{-1}$)				
西鉛	31	N.D. $(<9.2\times10^{-2})$				
U	60	N.D. ($<4.6 \times 10^{-2}$)				
	122	N.D. $(<2.3\times10^{-2})$				

表 3.5.4-6 模擬降水系地下水中での規格化浸出率 (Pb₃O₄原料)



図 3.5.4-7 模擬降水系地下水中での Eh 変化 (Pb₃O₄ 原料)



図 3.5.4-8 模擬降水系地下水中での pH 変化(Pb₃O₄原料)

3) 模擬海水

ベントナイト平衡水中での規格化浸出量及び規格化浸出率の経時変化を、図 3.5.4-9 と図 3.5.4-10 に示す。比較のため、Pb₃O₄ をガラスフリット原料に使用した小型ガラスの試験結 果および、通常の BPI ガラス (PbO₂ 原料)の結果も示す。Pb₃O₄ をガラスフリット原料に 使用 BPI ガラスは、ホウ素・ヨウ素ともに従来のガラスとほぼ同等かやや低い浸出率となっ た。Eh は、-200mV を維持(図 3.5.4-11)し、pH は約 10 であった(図 3.5.4-12)。



図 3.5.4-9 模擬海水中での規格化浸出量(Pb₃O₄原料)

二丰	浸漬期間	規格化浸出量 /g⋅m ⁻²				
儿糸	/日	模擬海水				
	14	2.7×10^{1}				
士卢夷	31	2.8×10^{1}				
かり糸	60	3.3×10^{1}				
	122	4.4×10^{1}				
	14	4.3×10^{1}				
コウ素	31	4.4×10^{1}				
コワ糸	60	4.2×10^{1}				
	122	4.6×10^{1}				
	14	$6.7 imes 10^{-2}$				
杂八	31	$7.9 imes 10^{-2}$				
上口	60	$6.1{ imes}10^{-2}$				
	122	$4.3 imes 10^{-2}$				
	14	1.1×10^{1}				
ビフフフ	31	1.1×10^{1}				
	60	9.8×10^{0}				
	122	$5.8 imes 10^{0}$				
	14	N.D. (<2.8×10 ⁰)				
亜公	31	N.D. (<2.9×10 ⁰)				
111.111	60	N.D. (<2.8×10 ⁰)				
	122	N.D. (<2.8×10 ⁰)				

表 3.5.4-7 模擬海水中での規格化浸出量 (Pb₃O₄原料)



図 3.5.4-10 模擬海水中での規格化浸出率 (Pb₃O₄原料)

二丰	浸漬期間	規格化浸出率 /g·m ⁻² ·d ⁻¹					
儿亲	/日	模擬海水					
	14	$1.9 imes 10^{0}$					
士卢夷	31	$9.0 imes 10^{-1}$					
かり糸	60	5.5×10^{-1}					
	122	3.6×10^{-1}					
	14	$3.0 imes 10^{0}$					
コウ素	31	$1.4 imes 10^{0}$					
コワ糸	60	$7.0 imes 10^{-1}$					
	122	3.7×10^{-1}					
	14	4.8×10^{-3}					
	31	$2.5 imes 10^{-3}$					
平口	60	$1.0 imes 10^{-3}$					
	122	3.6×10^{-4}					
	14	$7.7 imes 10^{-1}$					
ビフフフ	31	3.6×10^{-1}					
	60	1.6×10^{-1}					
	122	$4.8 imes 10^{-2}$					
王公	14	N.D. $(<2.0\times10^{-1})$					
	31	N.D. (<9.3×10 ⁻²)					
114.14日	60	N.D. $(<4.6\times10^{-2})$					
	122	N.D. (<2.3×10 ⁻²)					

表 3.5.4-8 模擬海水中での規格化浸出率 (Pb₃O₄原料)



図 3.5.4-11 模擬海水中での Eh 変化 (Pb₃O₄ 原料)



図 3.5.4-12 模擬海水中での pH 変化 (Pb₃O₄ 原料)

4) ホウ素とヨウ素溶解挙動

図 3.5.4-13 に、ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較を示すが、鉛原料にかかわらず、ベントナイト平衡水、降水系地下水、模擬海水いずれも、ホウ素とヨウ素は調和的に溶解した。

5) まとめ

全ての試験条件(ベントナイト平衡水、模擬降水系地下水および模擬海水)において、ホウ素・ヨウ素の浸出率は Pb₃O₄をガラスフリット原料で製作した BPI ガラス固化体であっても、PbO₂とほぼ同等か、やや低い結果となった。さらに、ホウ素とヨウ素は調和的に溶解しており、PbO₂と同様であった。これらより、Pb₃O₄原料を用いることが出来ると考えられた。



図 3.5.4-13 ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較(Pb₃O₄原料)

3.5.5 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 ているが、さらに長期の2,000日の浸漬試験データを取得する。

3.5.6 マイクロカロリーメータによる浸出熱の測定

マイクロカロリーメータを使用して BPI ガラス試料の溶解熱を測定し、発熱ピークの面積から 総発熱量を算出した結果から、エンタルピーを導出することを検討中である。

5mm 角の BPI ガラスを 4ml のベントナイト平衡水に浸漬して密栓し、熱測定を実施した。48 時間までに初期溶解とみられる発熱があり、その後は非常に微弱な発熱が続くことが確認された。



図 3.5.6-1 ナノカロリメータ構成概要図



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 ガラス固化 体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ている。その 際、ガラス表面に変質層が形成され、ガラス溶解およびヨウ素の溶出が進展することが分かって いる。その一方で BPI ガラス固化体は比較的、組成が単純であり、化学構造が把握しやすい特徴 がある。この特徴を活かし、ガラスの化学構造に基づいた溶解変質を再現する手法がヨウ素放出 のモデルとして期待されている。

これまで、ヨウ素放出モデルの微視的スケールによるアプローチとして、モンテカルロ(MC: Monte Carlo)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が把握されてきた。また、リバースモンテカルロ法(RMC 法)の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が進められており、継続的にモ デルの高度化が図られている。

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。

平成28年度は、平成27年度までに実施した各種の浸漬試験に対するモンテカルロシミュレーションの適用範囲(再現性)について検討するとともに、モデルにおいて使用する結合エネルギー等のパラメータの妥当性について考察する。また、反応移動連続体モデルについては浸漬試験の再現について試みるとともに、海外関係機関との情報交換等を通じて拡散係数等の必要なパラメータやその適用性について検討する。

3.6.1 モンテカルロシミュレーションの高度化検討

平成28年度は、ベントナイト平衡水以外の浸漬試験条件(模擬海水、降水系地下水)の浸漬試 験結果の再現を試み、溶液系の差異が結合パラメータや実効拡散係数に与える影響を確認すると ともに、多様な環境条件に対応できるモデルを検討した。

ベントナイト平衡水における炭酸塩の影響及びそれ以外の浸漬試験条件(模擬海水、降水系地 下水)の浸漬試験の再現を試み、溶液系の差異が結合パラメータや実効拡散係数に与える影響を 確認し、多様な環境条件に対応できるモデルについて検討した。 (1)ベントナイト平衡水及び模擬海水の浸漬試験の再現

ベントナイト平衡水及び模擬海水の浸漬試験結果とモンテカルロシミュレーション結果の比較結果を図 3.6.1-1に示す。Pb溶解度及び結合に関するパラメータは、溶液条件によらず同じとし、ホウ素の溶液中の濃度変化が浸漬試験結果に合うように変質層中の実効拡散係数を求めた。

海水における変質層中の実効拡散係数は、ベントナイト平衡水に比較して5倍程度高くなった。 これは、溶液によって変質層の鉱物や空隙構造が異なり、ベントナイト平衡水に浸漬したBPI ガラスの変質層は海水に比較して緻密であることを示唆しているが、浸漬試験のデータのばら つきを考慮すると、倍率の数値に有意な差異はない可能性もある。

ホウ素の結合に関するパラメータを固定し、鉛の結合に関するパラメータを変化させた解析 を実施したが、結果に大きな差は見られなかった。モデル上、鉛の結合に関するパラメータを 大きくすると溶液中の濃度の立ち上がりが速くなるが、鉛の溶解度が低く、結合に関するパラ メータを多少変更しても、短時間で溶解度に到達するためである。溶解度に達した後は、鉛の 結合に関するパラメータを大きい場合、変質層中の鉛の単位時間当たりの溶解及び沈殿量が増 加するが、溶解度平衡に達しているため、変質層中の鉛の溶解量と沈殿量はほぼ等しく、結果 として大きな違いが生じないと考えられる。

上記の差異をより詳細に確認するために、小型試験体、0.5L固化体及び2.5L固化体の浸漬試 験結果を使用し、ホウ素、ヨウ素及び鉛の液相中の濃度の再現を試みた。小型試験体、0.5L固 化体及び2.5L固化体の浸漬試験結果には、多少のばらつきが生じている。今回は、2.5L固化体 を対象として再現することとした。(図 3.6.1-2参照)

ホウ素の液相中の濃度を再現するように実効拡散係数を設定すると、ヨウ素の液相中の濃度 は再現可能である。しかしながら、鉛については初期濃度が高いことから、十分に再現できて いない。これは、浸漬直後にガラスが溶解し、鉛が過飽和状態になるが、これが液相中の炭酸 塩等とハイドロセルサイトまたはセルサイトを形成し、液相中の濃度が低下することから、特 異的な挙動を示すためであると考えられる。また、一方、モンテカルロシミュレーション計算 では、鉛の溶解度を10⁻⁶ Mとしているためであり、今後見直しが必要である。

(2) ベントナイト平衡水浸漬試験における炭酸塩の影響

ベントナイト平衡水に NaHCO₃ を 0.01M 及び 0.1M を添加した場合の浸漬試験データの再 現を試みた結果を図 3.6.1-3 及び図 3.6.1-4 に示す。

上記と同様に、ホウ素の液相中の濃度を再現するように実効拡散係数を設定すると、ヨウ素の液相中の濃度は再現可能であるが、鉛については再現できていない。NaHCO₃ を 0.01M 添加した試験では、シミュレーション結果は浸漬試験データよりも若干高いが、NaHCO₃ を 0.1M 添加した試験では、浸漬試験データはシミュレーション結果よりも高くなる。これは、NaHCO₃ を 0.1M 添加した場合には、二次鉱物としてセルサイト量が増加し、溶解度が上昇するためであると予想される。なお、地球化学計算結果に基づけば、セルサイトの溶解度は約 2×10^{-6} M であり、ハイドロセルサイトの溶解度は $8 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-6}$ M の範囲にある(図 3.6.1-6参照)。

(3) 模擬海水浸漬試験の再現

模擬海水の浸漬試験データについては、120日までのものと比較した。上記と同様に、ホウ素の液相中の濃度を再現するように実効拡散係数を設定すると、ヨウ素の液相中の濃度は再現できているように見えるが、鉛については十分に再現できていない。模擬海水では、二次鉱物として NaPb2(CO3)2(OH)が生成することが、XRD を使用したる固相分析により確認されているが、当該物質については熱力学データが存在しないことから、溶解度が不明である。



図 3.6.1-1 ベントナイト平衡水と模擬海水の浸漬試験結果とモンテカルロシミュレーション結果の比較

3-90

ベントナイト平衡水



図 3.6.1-2 ベントナイト平衡水と模擬海水の各種固化体の浸漬試験とモンテカルロシミュレーション結果の比較

3-91



図 3.6.1-3 ベントナイト平衡水+NaHCO3 0.01M 浸漬試験の再現



図 3.6.1-4 ベントナイト平衡水+NaHCO3 0.1M 浸漬試験の再現



図 3.6.1-5 模擬海水浸漬試験の再現



図 3.6.1-6 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

3.6.2 反応移動連続体モデルに関する調査検討

(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の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、フランス及び英国における最新の検討状況について調査した 結果を取りまとめた。主な調査結果としては、下記のとおりである。

- フランスでは、既往の比較的保守的な r(t)モデル¹では考慮されていなかった保護反応相 (PRI: Passivating Reactive Interphase)を含め、SON68 ガラス(表 3.6.2-1)対象と した溶解挙動を詳細化したモデル(GRAAL: Glass Reactivity with Allowance for the Alteration Layer)を開発している。
- ・ 英国では、様々な既往のガラス溶解モデルをレビューし、上記の GRAAL モデルが有効で あると結論付け、今後、英国のガラス固化体への適用を検討するとしている。

Oxide	wt%	Oxide	wt%	Oxide	wt%
SiO ₂	45.85	MoO ₃	1.78	CdO	0.03
Al_2O_3	5.00	Cs ₂ O	1.12	SnO ₂	0.02
B_2O_3	14.14	NiO	0.43	TeO ₂	0.23
Na ₂ O	10.22	P_2O_5	0.29	BaO	0.62
CaO	4.07	SrO	0.35	La ₂ O ₃	0.93
Li ₂ O	1.99	Cr ₂ O ₃	0.53	Ce ₂ O ₃	0.97
ZnO	2.53	Y ₂ O ₃	0.20	Pr ₂ O ₃	0.46
ZrO ₂	2.75	MnO ₂	0.39	Nd ₂ O ₃	2.04
Fe ₂ O ₃	3.03	Ag ₂ O	0.03		

表 3.6.2-1 SON68 ガラス組成

(2) フランスにおける研究事例

フランスにおける研究事例として、「SON68 nuclear glass dissolution kinetics : Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model」[36]に基づき、新たに開発されたガ ラスの溶解モデル (GRAAL) に関する内容を調査した。

上記文献では、フランスのガラス固化体の変質挙動に関する現在までの知見を踏まえ、 GRAAL (Glass Reactivity with Allowance for the Alteration Layer²)モデルを提案している。

GRAAL モデルは、図 3.6.2-1 に示すように、保護反応相(飽和条件下で形成されるゲル) における水の拡散が、ガラス全体の溶解速度において律速であると想定されている。また、こ の不活性相(passivation zone)は、沈殿を生じさせる二次鉱物相の性質や溶液の再生状態 (solution renewal conditions)に直接依存する可溶性相(soluble phase)である。

¹ 平成27年度のr(t)モデルに関する調査では、「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、シンプルかつ頑強であり、適度に保守的なモデルである」としてい る。

Glass	B		Sj	
Zone : Glass	-1a- + H ₂ O	-1b- + H* - Li	−1c− + H ₂ O -Na Li B Mo IRP	–2– Gel also depleted in Si-Al-Ca…
Formation mechanism	Water diffusion	Exchange of alkali ions and protons	Reactive diffusion of all elements from solution or from crystallized phases, irrespective of their structural role	Hydrolysis / condensation. Rapid diffusion in pore water
Order of magnitude of possible thickness values "e"	Not observed. <1 nm if it exists	e _{1b} < <e₁c Approx. 1 nm</e₁c 	e _{1c} 3 to 300 nm D~1e ⁻²³ m ² .s ⁻¹	e ₂ Inversely proportional to S/V in a closed system
	Hydration	Alkali interdiffusion	PRI	Depleted gel

図 3.6.2-1 ガラス表面溶解で観察される溶解に関わるアモルファス相

1) GRAAL モデルの前提

GRAALモデルは、図 3.6.2-2 に示す以下の機構を前提として構築された。

- ・保護反応相(PRI)内の水拡散のみが律速になると考えられている。単一の見かけ上の 拡散係数が PRI内の水拡散と水溶液中で加水分解、さらに拡散されたガラスの構成元素 のシミュレーションに用いられる。
- 図 3.6.2-1 のうち、モデル化に際して、1a 相(ガラス内での水拡散)、1b 相(プロトン /アルカリイオン交換)及び2相(劣化ゲル(depleted gel))の部分は無視し、PRIの みを対象としている。
- ・ 浸出液と PRI との反応は、熱力学的平衡によって表現される。



図 3.6.2-2 GRAAL モデルを考慮したガラス溶解メカニズム

2) モデル式

上記を踏まえ、GRAAL モデルは簡略された次の 5 つの基本数式によって表現される。モデルのパラメータは温度、pH およびガラス組成による。

(1) PRI 中の溶解速度を示す式

$$\frac{dE}{dt} = r_{\rm disso} \left(1 - \frac{C_{\rm Si}(t)}{C_{\rm sat}} \right). \tag{\vec{x} 3.1-1}$$

(2) PRI 中の形成速度(kinetics of formation)を示す式

$$\frac{\mathrm{d}e}{\mathrm{d}t} = \frac{r_{\mathrm{hydr}}}{1 + \frac{er_{\mathrm{hydr}}}{D_{\mathrm{log}}}} - \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}.$$
 (式 3.1-2)

(3) Neoformed Phases 中の沈殿速度(kinetics of precipitation)を示す式

$$\frac{\mathrm{d}M_{\mathrm{pr}}}{\mathrm{d}t} = \rho' k' S' \left(\frac{C_{\mathrm{Si}}(t)}{C_{\mathrm{sat}}}\right). \qquad (\ensuremath{\mathbb{T}}\xspace{0.5ex}3.1\ensuremath{\text{-}3}\xspace{0.5ex}).$$

(4) ケイ素のマスバランス方程式

$$\Omega \frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{Si}}}{\mathrm{d}t} = SC_{\mathrm{vSi}} \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} - QC_{\mathrm{Si}}(t) - \frac{\mathrm{d}M_{\mathrm{pr}}}{\mathrm{d}t}.$$
 (式 3.1-4)

(5) ホウ素のマスバランス方程式

$$\Omega \frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}t} = \mathrm{SC}_{\mathrm{VB}} \frac{\mathrm{d}(E+e)}{\mathrm{d}t} - \mathrm{QC}_{\mathrm{B}}(t). \qquad (\vec{\mathrm{T}} 3.1-5)$$

- ここで、
- e(t):PRI厚さ
- E(t):総溶解 PRI 厚さ
- Csi(t): 水溶液中の Si 濃度
- C_B(t):水溶液中のB濃度
- M_{pr}(t): 沈殿量(mass of precipitate)
- S: ガラスの反応面積
- Ω :反応体積(reactor value)
- Q:溶解体積流量
- CvSi:SON68 中の Si 質量濃度
- CvB: SON68 中の B 質量濃度
- C_{sat}: 飽和中の Si 濃度
- rhydr: PRI 形成中における水ガラス成分の加水分解速度
- rdisso: 純粋中の PRI 溶解速度
- **DPRI**: PRI 中の水拡散係数
- k:二次鉱物相の沈殿速度パラメータ

(3) 英国における研究事例

英国における研究事例として、2015 年、原子力廃炉機構(NDA)向けに、英国 Amec 社が 作成した報告書「ガラス溶解モデルに関するレビュー及び国内のガラスへの適用性」[37]に基 づき、溶出モデルに関する内容を調査した。

1)報告書の概要

本報告書では、下記を目的として、①ガラス溶解に関する基本的な考え方、②既往のガラ ス溶解モデルに関するレビュー、③英国におけるガラス固化体を対象とした地層処分への適 用性、④溶解シミュレーションの推奨モデルおよび⑤PHREEQC等での既往データを使用し た推奨モデルの妥当性確認が行なわれている。

- プログラムの一環として得られた英国でのガラス溶解及び浸出試験データを適用するための最適なモデル化手法を確認することを目的とし、これまでのガラス溶解モデル関連の情報を提供する。
- ・ 推奨されたモデル手法を実施し、既往データとの比較から推奨モデルを確認する。
- ここでは、このうち、②、④及び⑤についてその概要を示す。
- 2) 既往のガラス溶解モデルに関するレビュー

ガラス溶解及び移行に関して、一般的に使用されているモデル及びフランス並びに英国に おいて提唱されているモデルについてのレビューが行われている。以下にその概要を示す。

a. ガラス溶解に関する化学モデル

物質の溶解について、一般的な化学モデルは次式 3.1-6 の通りである。

r = k(1 - Q/K)(式 3.1-6)

ここで、

- k:速度定数
- Q:イオン活量積
- r:溶解速度
- K:溶解度積

ただし、上式 3.1-6 は以下の点からガラス溶解を表現するには不適切であるとされている。 ・反応における温度依存性が含まれていない。

- ・ガラスは熱力学的に安定する相はなく、水相との化学平衡に達することはない。結果として、上記のQ及びKはガラスでは定義されない。
- ・化学反応への依存性形式は、化学反応式から生じない。
- ・固相(ガラスを含む)の溶解は pH に依存するが、数式に反映されていない。
- ・固相の溶解は常に(1-Q/K)の線形独立に従うものではなく、(1-Q/K)。に依存する。 ここでσは反応次数である。
- ・ガラスは均一に溶解しない。

これらの問題を解決するため、Grambow はケイ酸塩鉱物相の液相溶解における遷移状 態理論(TST: Transition State Theory)に基づいた溶解析出モデル[38]を提唱した。

$$r = k^{+} \exp\left(-\frac{E_{a}}{RT}\right) \left[1 - \left(\frac{C}{C_{sat}}\right)\right] \dots \qquad (\vec{\mathfrak{R}} \ 3.1-7)$$

ここで、

k+:反応速度定数

exp(-E_a/RT):アレニウスの式

C:H₄SiO₄(aq)の濃度

C_{sat}:H₄SiO₄(aq)の飽和濃度

ここで、初速度 r_0 は上記した式の C (H₄SiO₄(aq)の濃度)の値を 0 とすることにより、 以下の通り表すことができる。

$$r_0 = k^+ \left[\mathrm{H}^+ \right]^{\eta} \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$
 (式 3.1-8)

ここで、

[H]ⁿ: pH 依存係数

上式では初期速度の温度、pH 依存性を含めているため、k⁺、E_a 及び η はガラスそれぞ れに対して固有の値となる。

Grambow の提案した式 3.1-7 は、H₄SiO₄(aq)濃度が飽和限界に達した際に、ガラスの溶 解(速度)が止まるとしているが、この際、ガラスは熱力学的に不安定な状態であると認 識しなければならない。

この結果、ガラスが段階的に非晶質シリカ相(または関連する固体の反応生成物)に変化することとなり、長期的な溶解速度は制限される。

TST(及び類似したものを含めて)を使用したガラス溶解の研究は多く行われており、 容易に一般的な地球科学コードに組み込め、溶液の組成、体積、流れの効果も組込むこと が可能である。また、TSTは結晶性のある組成(二次鉱物相)も計算に含めることができ、 より早い溶解の回復をもたらすことが指摘されている。

b. ガラス溶解に関する化学及び移行モデル

ここでは、前項 a. において説明したモデルに未変質ガラスと溶液との間の変質相(変質 領域)での水溶性反応物・生成物 (aqueous reactants and products)の移行を考慮した 様々なモデルについて記載する。

(a) 現在のガラス溶解に関する化学及び移行モデル

フランスの原子力プログラムの一環として GRAAL モデルが提唱されている。このモ デルは、様々な環境下において、フランスで使用されている標準的なガラス(SON68) に適用することに成功した。このモデルには以下の基本的特性がある。

- ・ 単一の方程式内での相互拡散と溶解との結合
- ・ 変質相を構成しているアモルファス水和相(amorphous hydrated layer)および二 次鉱物相の考慮

(b) ガラス溶解に関する分子モデル

ここでは、分子レベルでガラスの溶解過程を理解するために開発された分子モデルとして、モンテカルロ法、分子動力学法および Ab initio 法が紹介されている。 ①モンテカルロ法

モンテカルロ法は確率論に基づいた方法である。モンテカルロ法を用いてガラス溶解 をモデル化する方法には以下の共通的な特徴がある。

- ・ 立法格子上にある陽イオン酸素(cation-oxygen)結合をネットワークとした複雑な ガラス現象を単純化
- ・ 結合の破壊に割り当てられる確率
- 液相から固相への水性種(aqueous species)の移行やアモルファスのゲル相を通しての拡散に割り当てられる確率

②分子動力学法

分子動力学法はナノメータスケールでの原子挙動を表現するため、全ての原子の軌道 を明確に計算する。分子動力学法の最大の強みは、原子構造をモデル化できることや、 ピコ秒単位で動的な解析を行うことできる点である。分子動力学は、ガラス固化体を主 に構成する酸化物(SiO₂、B₂O₃、Na₂O、Al₂O₃、ZrO₂)を対象に適用され、実験観察さ れたものを正確に再現されている。

③Ab initio 法

Ab initio 法は、系に含まれる原子間の相互作用を考慮するが、各原子の電子状態まで 計算することによる計算負荷のため、通常は非常に小さな領域でしか用いることが出来 ない。

ガラス溶解においてはケイ素塩(silicates)、アルミケイ酸塩(aluminosilicates)が 変質する過程を調べるために広く用いられてきた。具体例としては、高 pH 下における ケイ酸鉱物の Si-O-Si 結合の弱体化の実証に用いられている。

しかし、Ab initio 法は、まだ複雑な表面構造(disordered surface structure)のある 固相への適用や進展する溶液環境(evolving aqueous environment)の相互作用による 表面構造の再配置の研究がなされていない。

c. ガラス溶解モデルのまとめ

ガラス溶解に関する様々な化学及び移行モデルが開発されている。このうち、フランス の GRAAL モデルは、SON68 に適用され、成功を収めている。しかしながら、これらの モデルは半経験的であり、それぞれのシステムで入力したパラメータに関して十分な理解 が必要である。

一方、分子モデルは第一原理に則り、分子レベルでガラス溶解を理解する試みであると いえる。 3) 溶解シミュレーションの推奨モデル及び妥当性確認

前項 2) のレビュー結果及び英国の地層処分概念を踏まえ、ガラス固化体について推奨すべき溶解モデル及び既往データとの比較が検討された。ガラス固化体について推奨すべき溶解モデルについて、Amec 社は委託元である放射性廃棄物管理会社(RWM)と議論している。

この結果、ガラス溶解の詳細なメカニズムを理解するためのモンテカルロ法や分子動力学 法等の方法は、現時点では十分に開発されていないことから、フランスでの実績を有してい ること(SON68)や変質相(未変質ガラスと固相との間)の特徴を捉えていること等を踏ま えて、英国のガラス溶解シミュレーションにおいては、GRAAL モデルを適用することとし た。

さらに、GRAAL モデルの適用性検討として、地球科学コードである PHREEQC 及び熱力 学データベースである HATCHES を用いて GRAAL モデルによる解析を実施し、既往のモデ ル結果(Frugier 等)による比較が実施されている。以下に比較結果の概要を示す。

- GRAAL は、開発及び改良年によって、2009 GRAAL と 2012/2013 GRAAL がある。
 2012/2013 GRAAL モデルは、2009 GRAAL を改良した(Mgを含めてより広範囲に
 二次鉱物相等を扱える)モデルである。2009 GRAAL 及び 2012/2013 GRAAL モデル
 のそれぞれについて検証解析が行われている。
- 2009 GRAAL の結果は、既往の結果を再現することができた。結果の差異は、おそらく使用したデータセットによるものである。さらに、2012/2013 GRAAL モデル結果についても、既往結果の傾向についてよく再現することができた。(~参照)
- ・ これらの結果より, GRAAL モデルは、英国におけるガラス溶解モデルに適用できると 結論付けられた。
- 4) 今後の課題等

上記の結果を受け、本報告で得られた結果から今後の英国プロジェクトの課題等が示された。主な内容は下記のとおりである。

- ・ 2009 GRAAL と改良された 2012/2013 GRAAL モデルの結果に基づく、モデルの違い の理解を深めるために更なる調査の実施
- ・ モデル内で表現した PRI (Passivating Reactive Interphase)の開発
- ・ GRAAL モデルの最新状況を把握するための調査
- ・ 英国のガラス固化体の基礎データの継続的な収集
- ・ CEA 等を通じてフランスのガラス溶解モデル開発に関する継続的なコミュニケーションの実施
- ・ 英国における HLW の実験データを用いた予測が可能な GRAAL モデルの開発



図 3.6.2-3 2012/2013 GRAAL モデルと既往データとの比較(長期の濃度変化)



図 3.6.2-4 2012/2013 GRAAL モデルと既往データとの比較(長期の pH 変化)



図 3.6.2-5 2012/2013 GRAAL モデルと既往データとの比較(短期の濃度変化)



図 3.6.2-6 2012/2013 GRAAL モデルと既往データとの比較(短期の pH 変化)

3.7 BPI ガラス固化技術のまとめ

3.7.1 BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討

平成 28 年度は、BPI ガラスの配置構造の精密化を進め、分子動力学法(MD 法)によって配置 構造の妥当性を有する分子構造と原子間相互ポテンシャルのモデル(MD モデル)の構築を目指 し、ヨウ素に関する原子間相互ポテンシャルを最適化し、その信頼性を高めた。

具体的には、BPI ガラス固化体について、その MD モデルを構築することを目的として、逆モ ンテカルロ計算(RMC)による初期構造の最適化及び原子間相互ポテンシャルパラメータの精密 化に取り組んだ。MD モデルにおける計算量の制約上、全粒子数 1184 粒子に減少させることによ り、原子間相互ポテンシャルパラメータの最適化を目的とした繰り返し計算の効率性を高めた。 その結果、平成 27 年度までに実施した RMC と比較して少ない粒子数での構造モデル化において も、構造解析実験で得られた構造関数を再現する構造モデルが得られることを確認した。

また、上記において構築した RMC 構造モデルを初期構造として、密度汎関数法(DFT)計算 により導出した原子間相互ポテンシャルを適用した MD 計算を行い、MD 構造モデル中の種々の 構造パラメータが RMC 構造モデルのそれらを維持するかに着目し、MD の適用性を調査した。 その結果、O-B-O 結合角等については顕著な改善が見られ、正三角形と正四面体に近い BO₃ 及び BO₄構造単位が再現されていることが示唆された。このことから、RMC による乱れた初期構造に 対して、局所的なエネルギー評価が適用されることにより、局所構造の秩序が向上したと考えら れる。一方で、MD 構造モデルでは、B の配位数減少(B(4)分率 N₄の減少)と Zn 配位数の減少 が確認された。

今後、局所構造の再現性を向上させるためには、原子間相互ポテンシャルパラメータをさらに 調整・最適化し、その信頼性を高める必要がある。また、MD モデルとヨウ素溶出モデルとの接 点を探り、BPI ガラス主要成分の溶出パラメータとの関連付けを目指す。

3.7.2 BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の解明

平成 28 年度は、地球化学シミュレーションを継続し、表面変質層の固相分析結果と対比しつつ、 溶液化学及び二次鉱物について検討した。また、炭酸塩、硫黄及びリン酸等の影響確認試験を継 続し、これらが BPI ガラスの溶解挙動と主要元素の溶出挙動に与える影響に関するデータを蓄 積・整備した。また、温度依存性及び平衡定数について検討を開始するとともに、変質層中の元 素濃度プロファイルを取得するための固相分析方法を継続検討した。さらに、平成 27 年度製作し た 2.5L サイズの BPI ガラス固化体からサンプリングした試験体の浸出試験を実施した。 ①地球化学計算に基づく試験条件の検討

平成 28 年度は、BPI ガラス固化体が非調和的に溶解する環境条件(純水、Na₂S 溶液及び Ca(OH)₂溶液)について、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した。その結果、非調和溶解する環境条件 において PbI₂が生成されることを確認した。この解析結果は、浸漬試験結果及び今回の仮定と整 合的であるが、非調和溶解となる条件について浸漬試験を実施し、その発現条件(境界)を明確 にするとともに、表面変質層の固相分析を実施する必要があると考えられる。 ②多様な環境条件における浸漬試験

炭酸イオン濃度がホウ素とヨウ素の規格化浸出量に与える影響を詳細に検討するために、炭酸 イオン濃度の異なる浸漬試験を実施した。その結果、ホウ素とヨウ素の規格化浸出量は炭酸イオ ン濃度が0.05Mを超えると上昇するが、試験範囲内では調和溶解であることが確認された。また、 同じ炭酸イオン濃度では、ベントナイト平衡水中の方が模擬海水中よりもホウ素とヨウ素の規格 化浸出量が低く、ベントナイト中ではガラスの溶解が抑制されることが示唆された。

30mM Na₂S を添加した模擬海水の浸漬試験では、ホウ素及びヨウ素の規格化浸出率は非常に 小さいことが確認にされた。純水中に NaS が存在する場合の地球化学解析に基づけば、ガレナ(方 鉛鉱)が形成される。浸漬試験終了後の試験体の表面は銀色の光沢があり、ガレナが形成され、 これが保護膜として機能している可能性があるが、固相分析においてガレナの形成が確認されな かった。

BPI ガラス固化体の溶解挙動をより詳細に把握するため、ベントナイト平衡水中に浸漬した場合の溶解の温度依存性に関する情報を取得するための浸漬試験(10℃、40℃及び 60℃)を実施した結果、10℃~40℃で浸出量に有意な差異はなく、60℃では低下するという結果が得られた。今後は、この原因を確認するためにマイクロカロリーメータ等を使用した試験評価が必要であると考えられる。

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、変質層について二次イオン質量分析法 (SIMS)を実施し、ホウ素、ヨウ素及び鉛等の濃度 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。浸 漬日数が異なる試料の分析により、BPI ガラス内のヨウ素とホウ素のプロファイルは異なること が示唆されたが、SIMS 分析のみからは変質層内における元素濃度の深度プロファイルを確認す ることは困難であり、別の手段で各試料の変質層の厚さを確認する必要がある。

④鉛丹をガラス原料とした 2.5L サイズの BPI ガラス固化体による浸漬試験

鉛丹(Pb₃O₄)をガラスフリット原料に使用した BPI ガラスの規格化浸出量は、従来の PbO₂ を原料とした BPI ガラスと同等の結果が得られた。

3.7.3 BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルの検討

①モンテカルロシミュレーションの高度化検討

ベントナイト平衡水以外の浸漬試験条件(模擬海水、降水系地下水)の浸漬試験結果の再現を 試み、溶液系の差異が結合パラメータや実効拡散係数に与える影響を確認するとともに、多様な 環境条件に対応できるモデルを検討した。

ベントナイト平衡水及び模擬海水の浸漬試験の再現については、ホウ素の液相中の濃度を再現 するように実効拡散係数を設定すると、ヨウ素の液相中の濃度は再現できたが、鉛については初 期濃度が高いことから、十分に再現できていない。これは、浸漬直後にガラスが溶解し、鉛が過 飽和状態になるが、これが液相中の炭酸塩等とハイドロセルサイトまたはセルサイトを形成し、 液相中の濃度が低下することから、特異的な挙動を示すためであるとともに、モンテカルロシミ ュレーション計算では、鉛の溶解度を 10⁻⁶M としているためであり、今後見直しが必要であると 考えられる。

ベントナイト平衡水に NaHCO₃ を 0.01M 及び 0.1M を添加した場合の浸漬試験データの再現 を試みた。上記と同様に、ホウ素の液相中の濃度を再現するように実効拡散係数を設定すると、 ヨウ素の液相中の濃度は再現可能であるが、鉛については再現できていない。NaHCO₃ を 0.01M 添加した試験では、シミュレーション結果は浸漬試験データよりも若干高いが、NaHCO₃ を 0.1M 添加した試験では、浸漬試験データはシミュレーション結果よりも高くなる。これは、NaHCO₃ を 0.1M 添加した場合には、二次鉱物としてセルサイト量が増加し、溶解度が上昇するためであ ると予想される。

模擬海水浸漬試験の再現についても、ホウ素の液相中の濃度を再現するように実効拡散係数を 設定すると、ヨウ素の液相中の濃度は再現できているように見えるが、鉛については十分に再現 できていない。模擬海水では、二次鉱物として NaPb2(CO₃)2(OH)が生成することが、XRD を使 用したる固相分析により確認されているが、当該物質については熱力学データが存在しないこと から、溶解度が不明である。

②反応移動連続体モデルに関する調査検討

諸外国では、高レベル放射性廃液の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。今回はは、フランス及び英国における最新の検討状況について調査した結果 を取りまとめた。

フランスでは、既往の比較的保守的なr(t)モデルでは考慮されていなかった保護反応相(PRI: Passivating Reactive Interphase)を含め、SON68 ガラス対象とした溶解挙動を詳細化したモデル(GRAAL: Glass Reactivity with Allowance for the Alteration Layer)を開発している。

英国では、様々な既往のガラス溶解モデルをレビューし、上記の GRAAL モデルが有効である と結論付け、今後、英国のガラス固化体への適用を検討するとしている。 参考文献

- [1] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成 14 年度地層処分技術調査等 TRU 廃 棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書,平成 15 年 3 月
- [2] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成 15 年度地層処分技術調査等 TRU 廃 棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書,平成 16 年 3 月
- [3] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成 16 年度地層処分技術調査等 TRU 廃 棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書,平成 17 年 3 月
- [4] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成 17 年度地層処分技術調査等 TRU 廃 棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書,平成 18 年 3 月
- [5] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成 18 年度地層処分技術調査等 TRU 廃 棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書,平成 19 年 3 月
- [6] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成 19 年度地層処分技術調査等委託費 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
- [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) -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] 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 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) -ヨウ素 129 対策技術

の信頼性向上-,平成28年3月

- [15] H. Kodama, A. Dyer, M. J. Hudson, P. A. Williams, Progress in Ion Exchange, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1997, p39
- [16] H. Kodama; in Proc. of the Ion ICIE'95 Conf., Takamatsu Japan 1995, P285
- [17] H. Kodama; Czechoslovak J. of PHysics, Vol. 49 (1999), Suppl. S1, P971
- [18] H. Kodama, N.Kabay; "Reactivity of Inorganic Anion Exchanger BiPbO₂NO₃ with Ions in Solution" Solid State Ionics 141-142 (2001) p603-607
- [19] http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/rss21/index.html
- [20] J.D. Gale and A.L. Rohl, The General Utility Lattice Program (GULP), Mol. Simul. 29, 291–341 (2003)
- [21] 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).
- [22] 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
- [23] F.Devreux, P.Barboux : Numerical modeling og glass dissolution : gel layer morphology, Journal of Nuclear Materials 298 (2001) 145-149.
- [24] 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
- [25] 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
- [26] Devreux, F. & Barboux, P. (2001): Numerical modeling of glass dissolution: gel layer morphology, Journal of Nuclear Materials 298 (2001) 145-149.
- [27] 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.
- [28] F.Devreux, P.Barboux : Numerical modeling og glass dissolution : gel layer morphology, Journal of Nuclear Materials 298 (2001) 145-149.
- [29] 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.
- [30] 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
- [31] 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
- [32] I. Rimet et.al, LONG-TERM BEHAVIOR OF NUCLEAR GLASS: THE r(t) OPERATIONAL MODEL, FR0201905

- [33] Louise J. Criscenti et.al, Progress toward Bridging from Atomistic to Continuum Modeling to Predict Nuclear Waste Glass Dissolution, SANDIA REPORT, SAND2011-8250 (2011)
- [34] 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)
- [35] 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
- [36] P. Frugier, S. Gin, Y. Minet, T. Chave, B. Bonin, N. Godon, J.E. Lartigue, P. Jollivet, A. Ayral, L. de Windt and G. Santarini (2004): SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model, 326, 9-18, 2004, Journal of Nuclear Materials 380 (2008) 8–21.
- [37] AMEC (2015): Review of glass dissolution models and application to UK glasses, RWM005105/AMEC/103498/02 Issue 2.
- https://rwm.nda.gov.uk/publication/review-of-glass-dissolution-models-and-application-to-uk-glasses/
- [38] B. Grambow, A general rate equation for nuclear waste glass corrosion, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Materials Research Society Symposium Proceedings, 44, 15-27, 1985.

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わた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、スケールアップにともなってセメント内部温度 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 たモデルの適用性が課題として挙げられる。

したがって平成28年度は、平成27年度までに挙げられた熱影響等の評価を踏まえて、スケー ルアップや処理プロセス、さらに、これまでに構築した評価モデルの観点から、技術開発の課題 を明確にする。

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)と比較して、早強性・ 耐火性に優れた材料となっており、道路の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 までに強度を発現する性質がある。

	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 ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	その他
普通ポルトランドセ メント (OPC)	22.2	5.1	3.2	65.1	1.4	1.5	_	53	24	8	10	3 (セッコウ)
アルミナセメント (ALC)	2.8	39.8	6.6	37.4	0.1	_	10.5	0	8	0	20	46 (CA) 12 (C ₁₂ A ₇)

表 4.2.1-1 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 ₃ AH ₆ + AH ₃ C ₄ AH ₁₃ → C ₄ AH ₁₃ + AH ₃ → C ₃ AH ₆ C ₃ AH ₆ C ₃ AH ₆ ⁴ C ₃ AH ₆ ⁴
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: $0.4 \text{ mol} \cdot dm^{-3} \ge 0$ 、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特徴がある。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

混練特性	フロー値 / s	29.2, 27.8
	P ロート値 / s	12.2, 12.7
	粘度 / dPa·s	16, 12
硬化特性	沤灶吐用	凝結開始:45分
	199년小口中寸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%
固化体特性*)	一軸圧縮強度 / kg·cm ⁻²	30 日後:222
	密度 / g cm ⁻³	1.74
	外観	亀裂なし、良好

*) 直径 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ともな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 イメージを示す。Column と Column に陰イオンが取り込まれるすき間 (Channel) があり、こ の部分に硫酸イオンやヨウ素酸イオンが取りこまれる。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、二次廃棄物低減の観点からヨウ素の酸化処理をオゾンにより 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を確 認した。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 技術開発課題の整理

4.3.1 発熱影響による固定化コンセプトの変化

セメント系材料は処分システムで幅広く使われる。従来の安全評価では、保守的に、セメント 系材料へのヨウ素収着量は小さく想定されているが、エトリンガイト (AFt) やモノサルフェート (AFm)、さらに珪酸カルシウム水和物 (CSH) などのセメント水和鉱物には一定のヨウ素収着 性が認められており、ヨウ素に対する閉じ込め・移行抑制が期待できる。したがって本研究開発 では、4.2 で述べたように、ヨウ素 (IO₃)と親和性の高いセメント水和鉱物 (エトリンガイト)の 含有量を増加させたアルミナセメントを用いて、ヨウ素をセメント鉱物中に固定化するコンセプ トを採用している。

平成 27 年度までの検討において、セメント固化体粉末試料の液交換試験(加速的な浸出試験) により、ヨウ素を含む水和鉱物中の変化およびヨウ素放出量を評価できることが示されている[6]。 また、鉱物の溶解平衡に基づいたヨウ素放出モデルを構築した。これにより、実験結果をおおむ ね再現できることを示した。その一方で、セメント水和時の発熱によって固化体特性が影響を受 けることがわかっており[13]、図 4.3.1・1 に示すような固化体サイズのスケールアップに課題が ある。具体的には図 4.3.1・2 に示すように、固化体サイズの 200 ml から 20 L への増大にともな って固化体内部温度が 30℃から 150℃に変化することにより、鉱物組成は変化しないが、ヨウ素 固定層がエトリンガイトからハイドロガーネット(HG)へ変化する。このことから、エトリンガ イトへのヨウ素固定化をコンセプトとした固化体評価の見直しが必要と考えられる。



図 4.3.1-1 固化体サイズのスケールアップと発熱の課題



図 4.3.1・2 発熱影響によるセメント固化体の鉱物組成とヨウ素固定相の変化

4.3.2 ハイドロガーネット固化体の評価

スケールアップにともない発熱影響を受けた固化体では、ヨウ素固定相がハイドロガーネット となる。このハイドロガーネット固化体について、これまで構築したヨウ素放出モデル[10]を用い てそのヨウ素放出特性を評価し、従来のコンセプトであるエトリンガイト固化体と比較した[13]。 その結果、図 4.3.2-1 に示すように、モデル上はエトリンガイト固化体との相違はないヨウ素放 出挙動を示す。このことは、両者が同じヨウ素放出特性を有するとも考えられるが、このモデル 自体にその要因を求めることが合理的と考えられるため、次にモデルについての検証を行った。



図 4.3.2-1 ヨウ素放出モデルによるエトリンガイト固化体と ハイドロガーネット固化体の比較評価

4.3.3 ヨウ素放出モデルの検証

セメント固化体からのヨウ素放出を評価するためのモデルとして、セメント固化体を構成する 鉱物の溶解平衡に基づくモデルが構築された[10]。このモデルでは、セメント固化体粉末の液交換 試験よる鉱物組成変化やヨウ素放出量を再現させるため、以下の仮定を行っている。

① ヨウ素の化学形はヨウ素酸(IO3⁻)のみ。ヨウ化物(I⁻)に還元されない

② ヨウ素は3つのセメント水和物のみに分配し、それぞれ固溶体を生成

a. エトリンガイト(IS-AFt): Ca₆(Al(OH)₆)₂.((IO₃)_{0.5}(OH)_{0.5}(SO₄)_{0.5})₃·24.5H₂O

b. モノサルフェート (IO₃·AFm): (CaO)₃·Al₂O₃·Ca(IO₃)₂·12H₂O

c. ハイドロガーネット (I-HG): Ca₃Al₂(OH)₈(IO₃)₄

d. IS-AFt、IO₃-Afmの溶解度(log K)は、合成試料の溶解試験で取得

③ IS-AFt のみ再析出させない

④ HG がヨウ素を取り込むという知見はない。I-HG の log K はフィッティングパラメータ ①については熱力学的に矛盾しており、また、このような想定を行う場合、計算機への負荷が 極めて高く解析エラーの主要因となる。②については、このような鉱物組成であることの検証が 十分にできていない。特に、ハイドロガーネットについてはヨウ素を取り込む、もしくはヨウ素 と相互作用するという知見はこれまで得られおらず、このモデルでのみ取り扱っている鉱物であ る。さらに、エトリンガイトについてはヨウ素酸イオンの置換率に限界があることに論理的な裏 付けがない。一方で、モノサルフェートについてはヨウ素酸イオンの置換率に限界がなく、すべ ての陰イオン交換チャンネルを占めることができるとしている。③④については液交換試験にモ デル結果が合うようにフィッティングした結果であり、根拠はない。

また、このモデルは平衡モデルであり、液交換試験に対応したものである。したがって、液固 比の取り扱い、すなわち溶解平衡の計算回数が異なることにより、評価結果が影響する可能性が ある。例えば、液固比が1ずつ増加し1000まで平衡を繰り返した場合と、液固比1000の条件で 平衡に到達した場合では、同じ液固比であっても鉱物組成やヨウ素放出が異なる可能性がある。 なお、実際の処分環境では、地下水と固化体は液交換のようなバッチ式の接触によって相互作用 するわけではないことにも留意する必要がある。ここでは、解析的に液固比の影響を検討した。 図 4.3.3-1 に液固比の1ml/gごとに増加させた場合と、所定の液固比での平衡との比較の解析結 果を示す[14]。この結果から、1ml/gごとに液交換した場合のほうが、ヨウ素の全量放出が極めて 早くなることがわかる。したがって、液固比の取扱の観点からもこのモデルの難しさが指摘され、 さらに処分場の設計や地下水の流動条件などから、平衡条件の取扱を決定させる必要がある。

以上のように、このヨウ素放出モデルには極めて大胆な仮定・想定が行われており、また平衡 条件の取り扱い(液固比)も難しく、モデルコンセプトの大幅な改善含め、その適用性は慎重に 見極める必要がある。



図 4.3.3-1 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)[14]

4.3.4 セメント固化体の優位性評価

4.3.3 で記載したとおり、セメント固化体に適用しているヨウ素放出モデルには課題があった。 そこで、このモデルが適用できると仮定して、セメント固化体と類似固化体との比較を行った[14]。 比較対象は、第二次 TRU レポートでリファレンスとなっている廃銀吸着材を普通ポルトランド セメントと混練させた OPC セメント固化体である[15]。図 4.3.4-1 に解析結果を示す。この解析 では、OPC セメント固化体の組成およびヨウ素含有率を初期組成とし、液交換を模擬した溶解平 衡計算を行っている。その結果、ヨウ素の放出変遷については、純水においても海水系地下水

(SRHP)においても、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。以上のように、このヨウ素放出モデルで評価する限り、セメント固化体とリファレンスである OPC 固化体に性能の差がなく、セメント固化体を代替技術として採用する優位性が見い出せなかった。



図 4.3.4-1 セメント固化体とリファレンス OPC 固化体のヨウ素放出のモデル比較[14]

4.4 まとめ

本研究において、これまでエトリンガイトにヨウ素(ヨウ素酸イオン)を固定化させるという コンセプトのもと、セメント固化体の開発を行ってきた。実験室スケールの固化体評価において、 セメント鉱物の溶解平衡に基づいた評価によってヨウ素放出挙動に一定の説明性が得られてきた。 しかし、実用化を見据えたスケールアップによって、発熱影響が顕著となり、以下のような開発 課題が明確になった。

- スケールアップにともなう発熱をマネジメントするため、冷却システムの導入や固化体 サイズなど、処理プロセスの見直しが必要である
- エトリンガイト相にヨウ素が固定されるとしたコンセプトを見直す必要がある
- これまで構築したヨウ素放出モデル(鉱物の溶解平衡モデル)は、大胆な仮定・想定に 基づいており、適用性を慎重に見極める必要がある
- 海水系環境では、固化体性能が著しく低下する(炭酸イオン影響)

その一方で、これまでの検討によってセメント水和物とヨウ素の相互作用について重要な知見 が多く得られた。ヨウ素 129 対策としては、固化体によるソースターム評価だけではなく、ニア フィールド・ファーフィールド含めたトータルシステムの評価が重要であり、セメントとヨウ素 の関係は引き続き重要な課題である。特に、熱影響を受けたセメント水和物とヨウ素との相互作 用は重要な知見である。したがって、今後はこれまで得られた知見を活用し、特にヨウ素の移行 特性(分配係数など)の評価として、成果を発展させて行く必要がある。 参考文献

- [1] "TRU 廃棄物処分技術検討書"、電気事業連合会、核燃料サイクル開発機構 (2000).
- [2] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター:平成 14 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2002).
- [3] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター:平成 15 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2003).
- [4] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター:平成 16 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2004).
- [5] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター:平成 17 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2005).
- [6] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター:平成 18 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2006).
- [7] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター:平成 19 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2007).
- [8] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター:平成 20 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2008).
- [9] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター:平成 21 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2009).
- [10] 公益財団法人 原子力環境整備促進·資金管理センター:平成 22 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2010).
- [11] 公益財団法人 原子力環境整備促進·資金管理センター:平成23年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2011).
- [12] 公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター:平成24年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術処理・処分技術開発 報告書(第1分冊)
 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] 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) —ヨウ素129対策技術の
 信頼性向上— 平成28年3月 (2016).
- [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)

第5章 まとめ

5.1 アルミナ固化技術のまとめ

5.1.1 アルミナ固化体の製造条件

アルミナ混合固化体の製造にあたっては、廃銀吸着材の粉砕方法と粉砕時間の検討および粉砕 した廃銀吸着剤とアルミナの混合時間の検討を行い、両者を均一混合する条件を設定した。純ア ルミナと廃銀吸着材を混合した固化体は、廃銀吸着材の粉砕粒径(平均粒径 13μ m と 3μ m)に よって、いずれも均一性が高いと考えられたが、他成分混合アルミナを混合した固化体は均一性 に劣ると考えられた。このような情報と過去の検討結果と合わせて、適当なアルミナ固化体の製 造条件をまとめることができた。

今後、残された課題として、微粉砕に伴う粉体ロスや粉砕装置への付着ロス等、粉砕にともな う問題があり、粉砕の要否も含めた検討が必要と考えられる。また、これまでは HIP 固化体から サンプリングした試験片を用いた浸漬試験を行ってきたが、固化体そのままの状態を保って浸漬 試験を行い、固化体表層部と内部に分けたヨウ素閉じ込め機能の評価も求められる。

5.1.2 アルミナ固化体の適用範囲

さまざまな試験条件において浸漬試験を行い、アルミナ固化体の適用範囲について検討した。

多くの環境において低 HS⁻濃度 (<10⁻⁴ mol・dm⁻³) 条件であれば、ヨウ素の規格化浸出量 は1年後でも 10g・m⁻²程度であり、高 HS⁻濃度のものと比べて 10⁻²~10⁻³程度と低く、固化 体の長寿命が期待された。純水と降水系地下水には浸漬試験結果に大差が見られず、降水系地下 水に含まれる炭酸イオン、Cl⁻、SiO₂等はヨウ素放出挙動に影響しないと考えられた。

また、高 HS⁻濃度($3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)であっても、飽和 Ca(OH)₂条件下であれば、ヨウ素の規格化浸出量が低下するため、長寿命化の可能性があった。

今後の課題として、HS⁻濃度適用範囲の見極めをさらに進める(海水系地下水中の硫黄が全還 元されたレベル:10⁻² mol・dm⁻³)とともに、より現実的な低 HS⁻濃度側についてもより詳し く結果をもとめ、モデル化に寄与させていく必要がある。また、現在は最大でも3年程度の浸漬 期間に留まっているため、より長期間の継続的な評価を検討する。

5.1.3 ヨウ素放出モデル

ヨウ素放出のモデルを検討するため、これまでの浸漬試験の結果やその他の基礎試験の結果か ら、ヨウ素放出量の時間変化を時間の平方根則で整理した。ヨウ素放出は反応をともなう拡散現 象であると仮説し、理論的解析およびシミュレーションにより検証を行ったところ、以下のこと がわかった。

既存の薬剤放出モデルで提唱されている理論式との類似性があり、アルミナ固化体のヨウ素放

出挙動にも近似解として適用可能性があることがわかった。また、平均化した固化体構造をもと に、ヨウ素の放出挙動を反応をともなう物質移動でシミュレーションすると、試験結果をよく再 現した。ヨウ素放出量は時間依存性(平方根則)を示し、固化体内部に残留したヨウ素の濃度プ ロファイルとその時間変化がよく類似することを確認した。

一方、ミクロレベルでは、固化体内部構造を反映したシミュレーションとしてセルオートマト ン法による解析が有効であると考えられた。

今後の課題として、このモデルにおいて重要な拡散係数を取得するための試験の検討が必要と 考えられた。また、より広範囲のパラメータスタディを行って浸漬試験の条件範囲をカバーした 検証を進めるとともに、長期挙動や溶液組成のシミュレーションによってモデルの信頼性を高め ることも検討していく。

5.2 BPI ガラス固化技術のまとめ

5.2.1 BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討

BPI ガラスの配置構造の精密化として、粒子数の絞り込み繰り返し計算の効率を高め、既に有 する BPI ガラスの全ての分析結果を反映させ、逆モンテカルロ(RMC)計算による初期構造の最 適化および原子間ポテンシャルパラメータの精密化に取り組んだ。これにより分析より求めた構 造関数をよく再現する構造モデルを得ることに成功した。

このようにして求めた RMC 構造モデルを初期構造として設定し、分子動力学(MD)計算を行ったところ、B-O の結合距離や、O-B-O の結合角の分布幅が減少した。MD 構造モデルおける局所構造の秩序を向上させることが出来たが、さらに再現性を高めるには原子間ポテンシャルパラメータの調整や情報が必要であった。

5.2.2 BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の解明

BPI ガラス固化体が非調和的に溶解する環境条件について、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した。 純水の場合には PbI₂、炭酸イオン(降水系地下水中の HCO₃-濃度:3.44×10⁻³M)が共存する 場合にはハイドロセルサイト及びセルサイトが選択的に形成され、Pb イオンは消費されて PbI₂ は形成しないと考えられた。

多様な環境条件における BPI ガラスの性能を評価するため、炭酸イオン濃度の影響を検討する 他、模擬海水中でのリン酸イオンの影響を評価した。また、溶解挙動をより詳細に把握するため、 ベントナイト平衡水中での温度依存性に関する情報を取得するための試験を実施した。さらに、 SIMS を用いて変質層の固相分析を行い、ヨウ素とホウ素ではホウ素の欠乏層の方がより深部ま で進展していた。ホウ素については拡散による溶解の進展が期待されるのに対し、ヨウ素につい ては二次鉱物による溶解の遅延の可能性が考えられた。 5.2.3 BPI ガラス固化体からのヨウ素放出モデルの検討

これまでに実施した各種の浸漬試験に対するモンテカルロシミュレーションの適用範囲(再現 性)について検討し、また、モデルにおいて使用する結合エネルギー等のパラメータの妥当性に ついて考察した。さらに、浸漬試験の再現について試み、ベントナイト平衡水及び模擬海水の長 期浸漬試験結果とモンテカルロシミュレーションを比較した。

一方、海外におけるガラス固化体の溶出モデルに関する調査も行った。諸外国では、高レベル 放射性廃液の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おり、フラ ンスでは、保護反応相と呼ばれる相を含めて、溶解挙動を詳細化したモデルを開発していた。こ れをレビューした英国は上記 GRAAL モデルが有効であると結論付け、英国のガラス固化体への 適用を検討していることがわかった。

5.3 セメント固化技術のまとめ

本研究において、これまでエトリンガイトにヨウ素(ヨウ素酸イオン)を固定化させるという コンセプトのもと、セメント固化体の開発を行ってきた。実験室スケールの固化体評価において、 セメント鉱物の溶解平衡に基づいた評価によってヨウ素放出挙動に一定の説明性が得られてきた。 しかし、実用化を見据えたスケールアップによって、発熱影響が顕著となり、冷却システムの導 入や固化体サイズといった処理プロセスの見直しが必要となった。また、エトリンガイト相にヨ ウ素が固定されるとしたコンセプトの見直しや、大胆な仮定・想定に基づいて構築したヨウ素放 出モデル(鉱物の溶解平衡モデル)の見極め、さらに、海水系環境における固化体性能の著しい 低下といった課題が明らかになった。

その一方で、これまでの検討によってセメント水和物とヨウ素の相互作用について重要な知見 が多く得られた。ヨウ素 129 対策としては、固化体によるソースターム評価だけではなく、ニア フィールド・ファーフィールド含めたトータルシステムの評価が重要であり、セメントとヨウ素 の関係は引き続き重要な課題である。特に、熱影響を受けたセメント水和物とヨウ素との相互作 用は重要な知見である。したがって、今後はこれまで得られた知見を活用し、特にヨウ素の移行 特性(分配係数など)の評価として、成果を発展させて行く必要がある。

5 - 3