平成 30 年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

汚染水処理で発生する合成ゼオライトと チタン酸塩のセメント固化体の核種封じ込め 性能の理解とモデル化 およびその処分システムの提案

成果報告書

平成 31 年 3 月

国立大学法人 北海道大学

本報告書は、文部科学省の英知を結集した原 子力科学技術・人材育成推進事業による委託業 務として、国立大学法人 北海道大学が実施し た平成28-30年度「汚染水処理で発生する合成 ゼオライトとチタン酸塩のセメント固化体の 核種封じ込め性能の理解とモデル化およびそ の処分システムの提案」の成果を取りまとめた ものです。

概	略			ix
1		はじめ	סוב	1–1
2		業務計	画	. 2. 1–1
	2.	1 全	体計画	. 2. 1–1
	2.	2 平	- 成 30 年度の成果の目標および業務の実施方法	. 2. 2–1
3		本業務	5の実施内容および成果	8. 1. 1–1
	3.	1 固]化体の時間依存の特性評価試験3	8. 1. 1–1
		3. 1. 1	セメント材料を構成する鉱物への吸着実験 3	8. 1. 1–1
		3. 1. 1.	1 C-S-H への Sr イオンの吸着 3	8. 1. 1–1
		3. 1. 1.	2 K-ジオポリマーへの Cs および Sr イオンの吸着 3	8. 1. 1–7
		3. 1. 2	長期変質過程で新たに生成が予測される二次鉱物に対する吸着・収着実験 3	8. 1. 2–1
		3. 1. 2.	1 C-S-Hの合成と変質実験3	8. 1. 2–1
		3. 1. 2.	2 K-ジオポリマーの合成と吸着実験と変質および浸出実験 3	8. 1. 2–9
		3. 1. 2.	3 Na-ジオポリマーの合成と吸着実験 3.	1. 2–15
		3. 1. 2.	4 モノサルフェートの合成と吸着実験 3.	1. 2–17
		3. 1. 2.	5 M-S-Hの合成と変質実験	1. 2–19
		3. 1. 3	模擬固化体の微細構造観察3	8. 1. 3–1
		3. 1. 3.	1 実験概要	8. 1. 3–1
		3. 1. 3.	2 結果と考察	8. 1. 3–1
		3. 1. 4	模擬固化体の浸出実験3	8. 1. 4–1
		3. 1. 4.	1 実験概要	8. 1. 4–1
		3. 1. 4.	2 結果と考察	8. 1. 4–3
		3. 1. 4.	3 浸出実験の目的 3	8. 1. 4–6
		3. 1. 4.	4 浸出試験に使用するチタン酸塩の検討 3	8. 1. 4–6
		3. 1. 4.	5 浸出試験用の模擬固化体の配合比 3	8. 1. 4–8
		3. 1. 4.	6 浸出試験の固化体の作成方法と試験方法	1. 4–10
		3. 1. 4.	7 浸出試験の結果と考察	1. 4–11
	3.	2 固]化体の核種収着挙動や長期挙動を考慮した核種の収着・輸送モデルの開発3	8. 2. 1–1
		3. 2. 1	Cs・Sr の表面錯体形成反応モデル3	8. 2. 1–1
		3. 2. 2	固化体の微細構造を考慮した Cs および Sr の輸送反応モデル	8. 2. 2–1
		3. 2. 2.	1 モデル構築のための微細構造観察 3	8. 2. 2–1
		3. 2. 2.	2 モデル構築のための拡散試験 3	8. 2. 2–1
		3. 2. 3	既存のコードへの新規作成モデルの統合化 3	8. 2. 3–1
	3.	3 固]化体からの核種の長期浸出挙動を考慮した処分システムの提案3	8. 3. 1–1
		3. 3. 1	固化体の浸出特性を考慮した処分システムの抽出 3	8. 3. 1–1
		3. 3. 2	考え得る処分システムにおける安全評価3	8. 3. 2–1

3. 3.	2. 1	水素ガス発生量の計算手順と計算結果 3.3	3. 2-1
3. 3.	2. 2	安全評価	3. 2-4
3.4	研究推	<u> </u>	3. 4-1
4 結言			. 4–1
付録			

表一覧

表 3.1.	. 1–1	²⁹ Si MAS NMR, XRF, 比表面積, サイト密度 ························3.1.1-3
表 3.1.	. 1–2	メタカオリンの化学組成(%) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
表 3.1.	. 2–1	合成 C-S-H のゼータ電位 ······ 3.1.2-2
表 3.1.	. 2–2	Cs 吸着後の C-S-H のゼータ電位······ 3.1.2-4
表 3.1.	. 2–3	共沈実験前後の C-S-H のゼータ電位 ······ 3.1.2-5
表 3.1.	. 2–4	合成 K-ジオポリマーのゼータ電位······3.1.2-9
表 3.1.	. 2–5	Cs 吸着後の K-ジオポリマーのゼータ電位 ····································
表 3.1.	. 3–1	固化体の配合
表 3.1.	. 3–2	EDX による生成物の元素組成測定結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
表 3.1.	. 4–1	測定に用いた希釈率 ······3.1.4-3
表 3.1.	. 4–2	シリーズ1の実験結果
表 3.1.	. 4–3	シリーズ 1 の空隙水の pH 測定結果 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
表 3.1.	. 4–4	シリーズ 1-3 の空隙水の溶液組成 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
表 3.1.	. 4–5	ゼオライト含有浸出試験用模擬ジオポリマー固化体の配合割合および浸出試験
期	間・・・	
表 3.1.	. 4–6	チタン酸塩含有浸出試験用模擬ジオポリマー固化体の配合割合および浸出試験
期	間・・・	
表 3.2.	. 1–1	算出したサイト密度および平衡定数
表 3.3.	. 2–1	水素ガス発生量の計算に用いた諸条件 ····································
表 3.3.	. 2–2	各処分方法に対する ¹³⁷ Csの濃度上限値の推奨値3.3.2-4
表 3.3.	. 2–3	各条件における固化体中の ¹³⁷ Csの放射能濃度············3.3.2-4
表 3.3.	. 2–4	安全評価に用いた条件 ····································
表 3.3.	. 2–5	各条件において被ばく線量が最大であった経路

図一覧

図 2.1-1 2	本業務(日本側)の全体計画図 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2. 1–1
図 2.2-1	平成 30 年度の業務実施計画	2. 2-1
図 3.1.1-1	各試料の X 線回折プロファイル ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	1. 1–3
図 3.1.1-2	NaOH 浸漬時の pH とぐ電位・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.1	1. 1–4
図 3.1.1-3	Ca(OH)₂浸漬時のζ電位 ······3.1	1. 1–4
図 3.1.1-4	Sr(OH)₂水溶液浸漬時のζ電位 ······3.1	1. 1–4
図 3.1.1-5	Ca (OH) 2 と Sr (OH) 2 の混合溶液浸漬時の ζ 電位 ··································	1. 1–4

¥	3. 1. 1–6	CaCl ₂ 浸漬時のζ電位・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3.1.1-5
¥	3. 1. 1–7	解離により生じた H ⁺ (μ mol/m ²)····································
¥	3. 1. 1–8	Ca (OH)₂浸漬時の pH·······3. 1. 1-5
义	3. 1. 1–9	Ca (OH)₂浸漬時の Ca ²⁺ 吸着量····································
义	3. 1. 1–10	CaCl₂浸漬時の Cl⁻吸着量 ····································
义	3. 1. 1–11	Sr ²⁺ 吸着量測定結果(CSH-0.8)····································
义	3. 1. 1–12	Sr ²⁺ 吸着量測定結果(CSH−1.0)····································
义	3. 1. 1–13	物質収支(CSH-0.8) ······3.1.1-7
义	3. 1. 1–14	物質収支(CSH-1.0) ······3.1.1-7
义	3. 1. 1–15	²⁹ Si MAS NMR のスペクトル ······ 3. 1. 1-9
义	3. 1. 1–16	推定される合成 K-ジオポリマーの構造模式図・・・・・・・・・・・・・・・・・3.1.1-9
义	3. 1. 1–17	pH変化に伴うK-ジオポリマーのζ電位の推移 ··········3.1.1-10
义	3. 1. 1–18	Cs イオン吸着量の経時変化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
义	3. 1. 1–19	Cs イオンの吸着等温線・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
义	3. 1. 1–20	I=10 での CsOH の濃度とと電位の関係・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
义	3. 1. 1–21	Cs イオンの吸着に伴う K-ジオポリマーの構造変化に関する模式図 · 3.1.1-12
义	3. 1. 1–22	CsOH 濃度に伴う K−ジオポリマーへの Cs イオンの吸着量および K イオンの脱
	着量⋯	
义	3. 1. 1–23	K-ジオポリマーへのKイオンの脱着量とCsイオンの吸着量の関係 · 3.1.1-14
义	3. 1. 1–24	Sr イオン吸着量の経時変化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
义	3. 1. 1–25	Sr イオンの吸着等温線(浸漬時間:7日) · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
义	3. 1. 1–26	I=10 での Sr (0H)₂の濃度に伴うゼータ電位の関係(浸漬時間∶7 日)・ 3.1.1-16
义	3. 1. 1–27	Sr イオンの吸着後の K-ジオポリマーの構造変化の模式図 · · · · · · · 3.1.1-16
义	3. 1. 1–28	Sr (0H)₂の濃度変化に伴う Cs イオン吸着量と K イオン脱着量の関係・3.1.1-17
义	3. 1. 1–29	K イオン脱着量と Cs イオン吸着量の関係 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
义	3. 1. 2–1	フロースルー試験の模式図
义	3. 1. 2–2	合成 C-S-Hの XRD パターン ······ 3.1.2-2
义	3. 1. 2–3	C-S-Hによる Cs, Co, I の吸着率······3.1.2-3
义	3. 1. 2–4	吸着実験前後の C-S-H の XRD パターン ······ 3.1.2-4
义	3. 1. 2–5	C-S-Hによる Csの共沈率······3.1.2-4
义	3. 1. 2–6	共沈実験前後の C-S-H の XRD パターン ······ 3.1.2-5
义	3. 1. 2–7	イオン交換水中でのバッチ試験における各期間経過後の C-S-H の XRD パターン
义	3. 1. 2–8	模擬海水中でのバッチ試験における各期間経過後の C-S-H の XRD パターン
义	3. 1. 2–9	C-S-Hを用いたバッチ試験における各期間経過後の Cs の残存率 ·····3.1.2-7
义	3. 1. 2–10	フロースルー試験前後の C-S-H の XRD パターン ・・・・・・・・・・・ 3.1.2-8
义	3. 1. 2–11	C–S–H を用いたフロースルー試験における各アウトプット溶液の Ca/Si 比

义	3. 1. 2–12	C-S-H を用いたフロースルー試験における各期間経過後の Cs 残存率・3.1.2-8
义	3. 1. 2–13	合成 K-ジオポリマーの XRD パターン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3.1.2-9
义	3. 1. 2–14	K-ジオポリマーによる Cs, Sr, Co, I の吸着率 · · · · · · · · · · · · · · 3.1.2-10
义	3. 1. 2–15	吸着実験前後の K−ジオポリマーの XRD パターン・・・・・・・・・・3.1.2−11
义	3. 1. 2–16	イオン交換水中で異なる期間経過した K-ジオポリマーの XRD パターン
义	3. 1. 2–17	模擬海水中で異なる期間経過した K−ジオポリマーの XRD パターン ·· 3.1.2-12
义	3. 1. 2–18	K-ジオポリマーを用いたバッチ試験における各期間経過後の Cs の残存率
义	3. 1. 2–19	フロースルー試験前後の K−ジオポリマーの XRD パターン・・・・・・ 3. 1. 2−14
义	3. 1. 2–20	K-ジオポリマーを用いたフロースルー試験における各アウトプット溶液の
	K/Si 比·	
义	3. 1. 2–21	K-ジオポリマーを用いたフロースルー試験における各アウトプット溶液の Si
	濃度⋯	
×	3. 1. 2–22	K-ジオポリマーを用いたフロースルー試験における各期間経過後の Cs 残存率
×	3. 1. 2–23	K−ジオポリマーを用いたフロースルー試験における各アウトプット溶液の
	Cs/Si 比	
×	3. 1. 2–24	合成 Na-ジオポリマーの XRD パターン・・・・・・・・・・・・・・・・・・3.1.2-16
×	3. 1. 2–25	吸着実験後の Na-ジオポリマーの XRD パターン・・・・・・・・・ 3.1.2-17
×	3. 1. 2–26	Na-ジオポリマーによる Co, I の吸着率 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.1.2-17
×	3. 1. 2–27	合成モノサルフェートの XRD パターン ······ 3.1.2-18
×	3. 1. 2–28	モノサルフェートによる Co, I の吸着率 ·······························3.1.2-18
¥	3. 1. 2–29	吸着実験後のモノサルフェートの XRD パターン ・・・・・・・・・・・・ 3.1.2-19
义	3. 1. 2–30	三相系での初期溶液(1-15)の設定濃度
义	3. 1. 2–31	Mg-Al-Siの系における固相の XRD パターン・・・・・・・・・・・・・・・3.1.2-22
义	3. 1. 2–32	Mg-Al-Si 系での安定相図・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
义	3. 1. 2–33	異なる pH において地球化学反応モデリングで求められた溶存イオン濃度と生
	成相⋯	
义	3. 1. 2–34	地球化学反応モデリングで求めた Mg-Al-Si の系での安定相図 ・・・・・ 3.1.2-24
义	3. 1. 2–35	異なる M/S 比の M-S-H の XRD パターン ····· 3.1.2-24
义	3. 1. 2–36	50℃で反応させた M-S-H(M/S 比が 1.3)の XRD パターンの経時変化 ·· 3.1.2-25
义	3. 1. 2–37	25℃および 50℃で 3 か月反応させた M-S-H の XRD パターン・・・・・ 3.1.2-25
义	3. 1. 2–38	異なる液固比で3か月反応させた M-S-Hの XRD パターン ・・・・・・ 3.1.2-26
义	3. 1. 3–1	溶出試験 47 日後の XRD 測定結果 ····································
义	3. 1. 3–2	²⁹ Si NMR による測定結果······3.1.3-3
义	3. 1. 3–3	²⁷ AI NMR による測定結果······3.1.3-3
义	3. 1. 3–4	MK100の反射電子像(5120µm×5120µm) ············3.1.3-4
义	3. 1. 3–5	MK80の反射電子像(5120µm×5120µm) ····································

図 3.1.3-6 各試料の反射型電子顕微鏡像
図 3.1.3-7 ジオポリマー供試体の CT 断面画像 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
図 3.1.3-8 MK100ZE015 供試体の XRD プロファイル・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3.1.3-7
図 3.1.3-9 フロー測定とフローコーン
図 3.1.3-10 フローの経時変化
図 3.1.3-11 圧縮強度試験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
図 3.1.3-12 超音波伝播速度試験結果 ····································
図 3.1.4−1 試験体のセット状況
図 3.1.4-2 空隙水の抽出状況(全体)
図 3.1.4-3 空隙水の状況(抽出部)
図 3.1.4-4 配合計算による水量(total water)、105℃で含水率(moisture content)、強熱
減量(LOI)、空隙水量(pore solution)の実験結果
図 3.1.4-5 本研究グループが合成したチタン酸塩と市販されているチタン酸塩の XRD 回折
分析 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
図 3.1.4-6 Sr および Cs を吸着させた市販のチタン酸塩(左)、本研究グループが合成した
チタン酸塩(右)の XRD 回折分析 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
図 3.1.4-7 異なる Sr 濃度で Sr 吸着させたチタン酸塩の XRD 回折分析 ・・・・・・・ 3.1.4-8
図 3.1.4-8 作製したゼオライト含有浸出試験用模擬固化体の写真3.1.4-9
図 3.1.4-9 作製したチタン酸塩含有浸出試験用模擬固化体の写真 3.1.4-10
図 3.1.4-10 各浸出試験の系に対する略称のまとめ
図 3.1.4-11 作製した模擬固化体のサイズとその浸漬状況
図 3.1.4-12 Cs 吸着ゼオライトを 30% (Zeo30) および 15% (Zeo15) 含有させた (外割) 模擬固
化体からの Cs の積算浸出割合の経時変化 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
図 3.1.4-13 Cs 吸着ゼオライトを 30%(Zeo30)および高炉水砕スラグ(GBFS)を 0、10、20%
含有させた (外割) 模擬固化体からのイオン交換水中における Cs の積算浸出割合の経時
変化 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
図 3.1.4-14 Cs 吸着ゼオライトを 30%(Zeo30)および高炉水砕スラグを 0、10、20%含有さ
せた (外割) 模擬固化体からの模擬海水中における Cs の積算浸出割合の経時変化
図 3.1.4-15 Cs および Sr 吸着チタン酸塩を 30%含有させた (外割) 模擬ジオポリマー固化
体(GP_Ti_Sr_DI, GP_Ti_Cs_DI)、および Cs および Sr を混和させたジオポリマーマトリ
ックスからのイオン交換水における Cs および Sr の積算浸出割合(GP_Sr_DI, GP_Cs_DI)
図 3.1.4-16 Cs および Sr 吸着チタン酸塩を 30%含有させた (外割) 模擬セメント固化体
(OPC_Ti_Sr_DI, OPC_Ti_Cs_DI)、および Cs および Sr を混和させたセメントマトリック
スからのイオン交換水における Cs および Sr の積算浸出割合(OPC_Sr_DI, OPC_Cs_DI)
図 3.1.4-17 Sr および Cs を吸着したチタン酸塩を含有する模擬固化体を用い、イオン交

換水および模擬海水中において実施した浸出試験後の供試体の XRD 分析結果(左:Sr、

	<u> </u>	
	石:US)	3. 1. 4–16
¥	3. 1. 4–18	浸出試験前のチタン酸塩含有ジオポリマー研磨片の反射型電子顕微鏡像
义	3. 1. 4–19	浸出試験前のチタン酸塩含有ジオポリマー研磨片の元素マッピング結果
×	3. 1. 4–20	浸出試験前のチタン酸塩含有ジオポリマー研磨片の SEM-EDX によるライン元
	素分布·	
义	3. 1. 4–21	浸出試験前のチタン酸塩含有ジオポリマー研磨片の SIMS による Sr 分布のマ
	ッピンク	ð · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
义	3. 1. 4–22	浸出試験後のチタン酸塩含有ジオポリマー研磨片の反射型電子顕微鏡像
义	3. 1. 4–23	Ti_Sr_DIの系における 19 日浸漬後の供試体の元素マッピング結果 · 3.1.4-19
义	3. 1. 4–24	Ti_Sr_SWの系における 26 日浸漬後の供試体の元素マッピング結果・3.1.4-19
义	3. 1. 4–25	浸出試験後(19 日)のチタン酸塩含有ジオポリマー研磨片の SEM-EDX によるラ
	イン元素	◎分布・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
汊	3. 1. 4–26	浸出試験後(19日)のチタン酸塩含有ジオポリマー研磨片の SIMS による Sr 分
—	布のマッ	パーニューロー
义	3 1 4-27	Ti Sr SW の系における浸出溶液の溶存 Ca 濃度(左)および溶存 Mg 濃度(右)の
	時間推移	
জ	11月11日11日11日	。 CD-MUSIC エデル・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	0. 2. 1 1 2 0 1_0	
凶	3. Z. 1-Z	解離したIIの実験値とず別値(左)、NaOII浸損時のく电位の実験値とず別値 2015
	(<u>1</u>)····	····································
X	3. Z. 1-3	$Ca(OH)_2 浸漬時(左) および CaU1_2 浸漬時(石) のく 電位の美験値と 予測値$
_		
义	3. 2. 1–4	Ca ²⁺ 吸着量(左)およびCl ⁻ 吸着量(右)の実験値と予測値···································
×	3. 2. 1–5	KOH 溶液中のジオポリマーの く 電位とモデルによる 表面電位の 算出結果の 比較
		3. 2. 1–7
<u>×</u>	3. 2. 1–6	K イオンの脱着量のフィッティング結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・.3.2.1-8
义	3. 2. 1–7	Cs イオン吸着量の予測結果······3.2.1-8
¥	3. 2. 1–8	Cs イオンの吸着量のフィッティング結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3.2.1-9
¥	3. 2. 1–9	CsOH 溶液中での K イオン脱着量の予測結果····································
义	3. 2. 1–10	Sr イオンの吸着量のフィッティング結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
¥	3. 2. 1–11	Sr (0H)₂溶液中での K イオン脱着量の予測結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.2.1-10
义	3. 2. 1–12	異なる CsNO₃濃度における K-ジオポリマー(A)、Na-ジオポリマー(B)のゼータ
	電位およ	、び異なる Sr(NO₃)₂濃度における K-ジオポリマー(C)および Na-ジオポリマー
	(D)のゼ・	ータ電位 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
义	3. 2. 1–13	K/Na イオンの脱着量のフィッティング結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
义	3. 2. 1–14	Cs イオン吸着量の予測結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
¥	3. 2. 2–1	メタカオリンのみと BFS を 20%混和した試料の反射電子像測定結果・・・ 3.2.2-1

×	3. 2. 2–2	CsCl 溶液浸漬後のセシウムの濃度分布 ······ 3.2.2-2
×	3. 2. 2–3	ヨウ化セシウム溶液浸漬後のセシウムの濃度分布
义	3. 2. 3–1	反応輸送モデルのアウトライン
义	3. 2. 3–2	ジオポリマー内で想定される反応・輸送プロセス
义	3. 2. 3–3	ジオポリマー中のセシウム濃度の深度分布(浸出実験前) ・・・・・・・・ 3.2.3-3
义	3. 2. 3–4	ジオポリマー表面のセシウム濃度の経時変化
义	3. 2. 3–5	処分 300 年後のジオポリマー内の鉱物組成の深度分布 ······ 3.2.3-3
义	3. 2. 3–6	異なる反応度における Na ジオポリマーの変質 ····································
义	3. 3. 1–1	ベルギーの Dessel 低レベル放射性廃棄物施設(上:断面図、下:鳥瞰図)
义	3. 3. 1–2	フランスの Centre de la Manche 低レベル放射性廃棄物施設の断面図 3.3.1-3
义	3. 3. 1–3	フランスの Centre de la Manche 低レベル放射性廃棄物施設の鳥瞰図 3.3.1-4
义	3. 3. 1–4	フランスのモルベリエ低レベル放射性廃棄物施設
义	3. 3. 1–5	スウェーデンの Oskarshamn 低レベル放射性廃棄物施設 ·······3.3.1-4
义	3. 3. 1–6	スウェーデンのフォルスマルク低レベル放射性廃棄物施設 3.3.1-5
义	3. 3. 1–7	米国のクライブ低レベル放射性廃棄物施設
义	3. 3. 1–8	イギリスの Dounreay 低レベル放射性廃棄物施設の断面図 ・・・・・・・ 3.3.1-5
义	3. 3. 1–9	イギリスの Dounreay 低レベル放射性廃棄物施設の鳥瞰図 ・・・・・・・ 3.3.1-6
义	3. 3. 1–10	日本の六ケ所村低レベル放射性廃棄物施設
×	3. 3. 1–11	日本の JPDR 解体低レベル放射性廃棄物施設(トレンチ型) ・・・・・・・ 3.3.1-6
义	3. 3. 1–12	現行の廃棄事業の区分
义	3. 3. 1–13	日本の余裕深度処分施設と廃棄体(予定)
义	3. 3. 1–14	スウェーデンの低中レベル放射性廃棄物処分施設
义	3. 3. 1–15	フィンランドの低中レベル放射性廃棄物処分施設
义	3. 3. 1–16	スイスの低中レベル放射性廃棄物処分施設
¥	3. 3. 2–1	セメントを用いた各条件下の試料における1年目の水素の体積分率(左)とそ
	の拡大図](右) · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
¥	3. 3. 2–2	ジオポリマーを用いた各条件下の試料における1年目の水素の体積分率(左)と
	その拡大	図(右) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3.3.2-3
¥	3. 3. 2–3	セメントを用いた保管期間 30 年後の各条件下の試料における1年目の水素の
	体積分率	≤(左)とその拡大図(右) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
¥	3. 3. 2–4	ジオポリマーを用いた保管期間 30 年後の各条件下の試料における1年目の水
	素の体積	漬分率(左)とその拡大図(右) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
¥	3. 3. 2–5	ピット処分においてジオポリマー固化体から溶出した ¹³⁷ Cs の地下水移行シナ
	リオにお	3ける最大被ばく線量の変化
义	3. 3. 2–6	ピット処分においてジオポリマー固化体から溶出した ⁹⁰ Sr の地下水移行シナリ
	オにおけ	+る最大被ばく線量の変化
¥	3. 3. 2–7	ピット処分においてジオポリマー固化体から溶出した ¹³⁷ Cs の土地利用シナリ
	オにおけ	⁺る最大被ばく線量の変化 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・

図 3	. 3. 2–8	ピット処分	・においてジ:	オポリマ-	-固化体7	から溶出し	った ⁹⁰ Sr	の土地利用	シナリ	オ
	における	最大被ばく	線量の変化						· 3. 3. 2	2-7

- 図 3.3.2-11 ピット処分およびトレンチ処分においてジオポリマー固化体から溶出した ¹³⁷Cs の土地利用シナリオにおける最大被ばく線量の変化・・・・・・・・・・・・・・・・・・3.3.2-9

略語一覧

- AFm : Monosulfate, モノサルフェート
- AFM : Atomic Force Microscopy 原子間力顕微鏡
- C-S-H : Calcium silicate hydrate, カルシウムシリケート水和物
- EDX : Energy dispersive X-ray spectrometry, エネルギー分散型 X 線分析
- EPMA : Electron probe micro analyzer, 電子プローブ微小分析
- ICP-AES : Inductively coupled plasma atomic emission,誘導結合プラズマ発光分光分析
- MAS NMR : Magic angle spinning nuclear magnetic resonance, マジック角度回転式核磁気共鳴 分析
- N-S-H : Sodium silicate hydrate, ナトリウムシリケート水和物
- K-S-H : Potassium silicate hydrate, カリウムシリケート水和物
- K-A-S-H : Potassium silicate hydrate, カリウムアルミニウムシリケート水和物
- N-A-S-H : Potassium alumino silicate hydrate, ナトリウムアルミニウムシリケート水和物
- M-S-H : Magnesium silicate hydrate, マグネシウムシリケート水和物
- LDH : Layered Double Hydroxide, 層状複水酸化物
- MK : Metakaolin, メタカオリン
- GBFS : Granulated blast furnace slag, 高炉水砕スラグ
- BFS : Blast furnace slag, 高炉スラグ
- MCL: Mean chain length, 平均鎖長
- SEM : Scanning electron microscope, 走査型電子顕微鏡
- TG/DTA : Thermogravimeter/Differential thermal analyzer, 熱重量示差熱分析装置
- XRF : X-ray fluorometry, 蛍光 X 線分析
- FP 法 : Fundamental parameter method, ファンダメンタル・パラメータ法
- BET 法 : Brunauer-Emmett-Teller method, ブルナウアー-エメット-テラー法

概略

福島第一原子力発電所内で溜まる汚染水処理のために使われている様々な吸着材の中でも、液体状、粉粒体状のものは安全な保管や処分のために固形化する必要があり、セメントやガラス固化などの研究が進められている。数ある廃吸着材の中でも、特に焼却処理が期待できないCs吸着塔内の合成ゼオライトや多核種除去設備で使用されているチタン酸塩は、CsやSrが静電気的に吸着材に濃集しているだけなので、安全な貯蔵・処分の観点から、それらの浸出が遅延可能なマトリックスを有する固化体にする必要がある。この研究では、様々な廃吸着材の形状や含有核種の違いに対してテーラーメイドに対応できるポテンシャルを有するジオポリマーで固形化する研究を実施し、核種の浸出を遅延可能な材料の選定と固化体の核種封じ込め性能の理解、長期挙動の理解に必須となる熱力学モデルの構築、さらにはそれらを考慮した処分システムの安全評価を繰り返し、まずは今までに示された処分システムの仕様の中で安全な処分が可能かどうかを明らかにすることを目標とした。そのため、以下のような項目を研究期間全体で実施し、東京電力や国が実施する「発電所内に溜まる全ての廃棄物の処理・処分に関する基本的な考え方の取りまとめ」に貢献しようというものである。

- (1) 普通セメントや現在開発が進む他のセメントを固化材に用いた固化体の核種閉じ込め性 能の時間変化を把握するとともに、その核種移行遅延の素過程となる吸着・収着反応、表 面錯体生成反応、および固溶体生成反応のモデルを作成した。
- (2) 核種封じ込め性能が高いと判断された候補となる固化体の長期変質過程を評価可能とす る熱力学データベースを整備した。
- (3) 上記(1)と(2)の検討を基に、CsやSrの挙動を決定する相の溶解度やそれらの輸送を考慮 したモデリングを行い、固化体からの核種の浸出挙動を予測した。
- (4) 上記(3)の検討を基に、いくつかの既存の処分システムで候補となる固化体を処分した場合の安全評価を行い、固化体からの核種の浸出挙動を考慮した処分システムの提案を行った。

日本側では固化体の時間依存の特性評価試験として、セメント材料を構成する鉱物への吸着実 験、長期変質過程で新たに生成が予測される二次鉱物に対する吸着・収着実験、模擬固化体の微 細構造観察、模擬固化体の浸出実験を実施した。また Cs や Sr の吸着モデル、微細構造を考慮し た輸送反応モデルを構築した。さらには、固化体からの核種の長期浸出挙動を考慮した処分シス テムの提案のため、固化体の浸出特性を考慮した処分システムの抽出を行い、安全評価を行っ た。英国側では、固化体の長期挙動の予測に必要となる熱力学モデルの下支えとなる溶解度に関 する基本的なデータベース、特にセメントマトリックス中での合成ゼオライトやチタン酸塩、お よびその変質鉱物の生成を予測可能なデータベースを開発した。その結果、以下に示す成果を得 ることができた。

セメント材料を構成する鉱物への吸着実験では、過去に検討した C-S-H や AFm の吸着実験を継続するとともに、シェフィールド大学で検討された二次鉱物に対して、Cs や Sr および Co や I 等の吸着実験を行い、イオン交換平衡定数あるいは表面錯体モデリングに必要なパラメータを取得しまとめた。検討対象とした C-S-H や AFm のうち、C-S-H に関してはイオン交換反応モデルに必要なデータ取得を完了した。また、英国側との協議で検討が早急に必要と判断されたジオポリマーマトリックスの主成分である K-A-S-H や N-A-S-H の吸着実験を体系的に実施し、核種移行モ デリングに必要なデータ取得を完了し、モデルの構築化に供した。

長期変質過程で新たに生成が予測される二次鉱物に対する吸着・収着実験では、二次鉱物として C-S-H, K-A-S-H を選択し、吸着実験および変質実験を行った。どちらも高い吸着能を示すが、イオン交換により時間とともに吸着量が減少することが明らかとなった。ただし、本研究期間内での変質は認められなかった。K-A-S-H や N-A-S-H に関してはイオン交換平衡定数に必要なパラメータが存在しないので、上記「セメント材料を構成する鉱物への吸着実験」の担当者にフィードバックしてパラメータの取得を行った。

模擬固化体の微細構造観察では、普通セメントや現在開発が進む他のセメントを固化材に用 い、合成ゼオライトやチタン酸塩と混ぜて模擬固化体を作製し、その鉱物組成や微細構造につい て XRD、EPMA、SEM/EDX、TG/DTA、X線CT等で行う測定を実施し、まとめた。ジオポリマー模擬 固化体作製のための材料と合成ゼオライトやチタン酸塩等の吸着材と混ぜて模擬固化体を作製し たところ、EPMA や SEM/EDX による観察により、吸着材以外のマトリックスが非常に均質な固化 体を作製できた。このマトリックスにCs や Sr を含侵させての浸出実験を行ったところ、ジオポ リマーマトリックスは通常のセメントよりもCs や Sr が浸出しにくいものであることも確認でき た。

模擬固化体の浸出実験では、Cs や Sr を吸着した合成ゼオライトやチタン酸塩を含む模擬ジオ ポリマー固化体を作製し、イオン交換水と模擬海水で浸出実験を継続した。どちらもセメントに 核種を浸潤させて求めた浸出率よりは低い傾向が認められた。特に、チタン酸塩をジオポリマー に包埋させた模擬固化体の Sr 浸出率は僅かで、この吸着材に対するジオポリマー固化体の優位 性が高いことが確認できた。英国側においても同様な浸出実験が実施され、Cs はゼオライト吸 着材とジオポリマーマトリックス内で Cs を含む新たな二次生成物を、Sr はジオポリマー固化体 内で炭酸塩を形成しているために浸出が抑制されている可能性が示された。なお、浸出 Sr 量が 非常にわずかであるため、模擬海水中の Sr の浸出実験は模擬海水中に元々含まれている Sr に阻 害されて良い結果が得られず、Sr の抽出方法あるいは代替法について検討したが、本研究期間 内では信頼性の高いデータを取得することはできなかった。

Cs・Srの表面錯体形成反応モデルでは、想定される二次鉱物のうち、C-S-HとK-A-S-Hに関して、CsとSrのイオン交換反応、表面錯体形成反応モデルを構築するため、前述の「セメント材料を構成する鉱物への吸着実験」と「長期変質過程で新たに生成が予測される二次鉱物に対する吸着・収着実験」の成果を基にパラメータを決定し、吸着量や吸着に伴うゼータ電位の変化の再現性をチェックした。特に最終年度では、K-A-S-HやN-A-S-Hに対して、吸着に伴うゼータ電位の変化を予測可能なモデルを構築することができた。

固化体の微細構造を考慮した Cs および Sr の輸送反応モデルでは、平成 29 年度の「模擬固化体の微細構造観察」で実施した微細構造観察の成果として、作製した模擬固化体はマトリックスの部分が非常に均質であることが判明しているので、吸着材とマトリックスだけを考慮した簡易なモデルを構築した。マトリックスの Cs および Sr の吸着モデルは、上記「Cs・Sr の表面錯体形成反応モデル」でモデル化を終えているので、Cs および Sr の輸送反応モデルを完成させた。

既存のコードへの新規作成モデルの統合化では、「Cs・Srの表面錯体形成反応モデル」および 「固化体の微細構造を考慮した Csおよび Srの輸送反応モデル」で作製したモデルを、既存の地 球化学反応輸送モデル計算が可能な PHREEQC に組込み、ジオポリマーからの Cs 浸出の経時変化 を表現した。さらに、シェフィールド大学のグループが本共同研究で整備した N-A-S-H 等の熱力 学データを組み込み、ジオポリマー固化体の水和変質挙動を表現するモデルの構築と計算を行っ た。なお、シェフィールド大学のグループが整備した N-A-S-H 等の熱力学データは、ジオポリマ ー固化体で予想される他の成分の固相と共に「Cemdata18」として出版・公表され、広く世界で 共有できる状況になっている。

固化体の浸出特性を考慮した処分システムの抽出では、青森県六ケ所村で設置されている低レ ベル放射性廃棄物の埋設システムを参考に、ベントナイトを併用するトレンチあるいはピット処 分システムを抽出した。各処分システムにおけるベントナイト混合土層の厚さを変えられる可能 性があるため、安全評価ではその厚さが結果に及ぼす影響も検討した。

考え得る処分システムにおける安全評価では、まずセメントやジオポリマー固化体に含有でき る吸着材量に関して、混合後の水素発生量を考慮して計算をした。先行研究によりジオポリマー はセメントに比べて自由水量を少なくすることができることが判明しているので、計算で最大の 吸着材を包埋させたジオポリマー固化体を想定し、青森県六ケ所村で設置されている低レベル放 射性廃棄物の埋設システムに処分した場合の安全評価を行うとともに、ベントナイト混合層の厚 さについて最適化を行った。

研究推進では、研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、 研究実施計画等を協議するため、委員会を開催した。英国シェフィールド大学側とは、担当者を 北海道大学に招聘して委員会を開催しての議論を含め、日英の連携に留意して検討した。なお、 本研究を実施した3年間に、日本国内で委員会を12回、日英合同会議をTV会議も含めて7回、 日本原子力研究開発機構の担当者からの聞き取り調査を1回、電力中央研究所の担当者からの聞 き取り調査を2回、JAEA およびNDF との打ち合わせを1回開催した。委員会では活発な議論が行 われ、核種の浸出遅延に有効なマトリックス、混合材料の種類および選定と混合比、核種モデル の統合化、英国で実施予定の実験の内容等を業務参加者全体で確認した。なお、英国シェフィー ルド大学側の担当者を2回北海道大学に招聘した。それは、日英合同会議を北海道大学で開催す るとともに、日本において平成30年2月6日および平成30年11月8日に北海道大学にてワーク ショップを開催し、日本の官民に所属する関連研究者約100名にも参加してもらい、本事業の内 容等に関して議論してもらうためであった。また、得られた成果を、論文公表と学会発表で世界 に発信した。

xi

1 はじめに

東電福島第一原子力発電所の廃止措置に向けた取り組みの中で、汚染水の処理などによって 種々の放射性廃棄物が発生し、貯蔵されている。「東京電力(株)福島第一原子力発電所の廃止措 置等に向けた中長期ロードマップ」では、 平成 28 年度の上半期に多核種除去設備等で処理した水 の長期的取扱いの決定に向けた準備を開始することになっており、また平成29年度には発電所内 に溜まる全ての廃棄物の処理・処分に関する基本的な考え方の取りまとめを行うことになってい る。廃棄物の性状把握が難しい中であっても基本的な方策について取りまとめなければならない 状況では、実績のある普通セメントや現在開発が進む他のセメントを固化材に用いた既存の固化 技術を基に、模擬廃棄物を作製して核種閉じ込め性等を評価する特性評価試験や、様々なセメン トマトリックス中での材料の挙動や長期変質過程を予測するための長期挙動評価試験を行い、核 種の浸出を遅延可能な材料の選定と固化体の核種封じ込め性能の理解、長期挙動の理解に必須と なる熱力学モデルの構築、さらにはそれらを考慮した処分システムの安全評価を繰り返し、まず は今までに示された処分システムの仕様の中で安全な処分が可能かどうかを検討していく必要が ある。特に焼却処理が期待できない Cs 吸着塔内の合成ゼオライトや多核種除去設備で使用されて いるチタン酸塩は、Cs や Sr が静電気的に吸着材に濃集しているだけなので、安全な貯蔵・処分の 観点から、それらの浸出が遅延可能なマトリックスを有する固化体にする必要があると考えられ る。

そこで本研究では、使用済みの合成ゼオライトとチタン酸塩をジオポリマー固化体化すること の可能性を示すとともに、ジオポリマー固化体の安全な処分システムの提案を行った。3年間を 通じて実施した項目は以下の通りである。

(1) 固化体の時間依存の特性評価試験

①セメント材料を構成する鉱物への吸着実験

②長期変質過程で新たに生成が予測される二次鉱物に対する吸着・収着実験

③模擬固化体の微細構造観察

④模擬固化体の浸出実験

(2) 固化体の核種収着挙動や長期挙動を考慮した核種の収着・輸送モデルの開発

①Cs・Sr の表面錯体形成反応モデル

②固化体の微細構造を考慮した Cs および Sr の輸送反応モデル

③既存のコードへの新規作成モデルの統合化

(3) 固化体からの核種の長期浸出挙動を考慮した処分システムの提案

①固化体の浸出特性を考慮した処分システムの抽出

②考え得る処分システムにおける安全評価

(4)研究推進

なお、英国側では、固化体の長期挙動の予測に必要となる熱力学モデルの下支えとなる溶解度 に関する基本的なデータベース、特にセメントマトリックス中での合成ゼオライトやチタン酸塩、 およびその変質鉱物の生成を予測可能なデータベースを開発することを目的に、CO₂を排除した条 件下でバッチ式の沈殿・溶解平衡実験を行い、固化体内で Cs や Sr の浸出挙動を決定する相の溶 解度を調べ、日本側の反応・輸送モデルの計算や処分システムの安全評価計算に用いた。

2 業務計画

2.1 全体計画

本業務の全体計画図を図 2.1-1 に示す。



図 2.1-1 本業務(日本側)の全体計画図

1に示す「固化体の時間依存の特性評価試験」の研究目標は、様々なセメント材料によって作 製した固化体を構成する鉱物に対する核種の吸着・収着挙動および模擬固化体からの核種の浸出 挙動を理解するとともに、それらのデータを基に、様々な処分環境でCsやSrの浸出を遅延する ために最適な固化体マトリックスを選定することである。この目標達成のために、本実施項目で は以下のことを実施する。①様々なセメント材料を構成する鉱物(初年度ではC-S-HやAFmを対 象)や固化体の長期変質過程で新たに生成が予測される二次鉱物に対するCsやSrおよび吸着が 予想されるCoやI等の核種の吸着・収着実験により、イオン交換平衡定数あるいは表面錯体平衡 定数を得るとともに、模擬固化体を作製してその微細構造の観察および様々な地下水を用いた核 種の浸出実験により、微細構造およびイオン交換あるいは表面錯体生成反応と核種の浸出挙動と の関連を明らかにする。②得られたイオン交換平衡定数あるいは表面錯体平衡定数をモデルに適 用することにより、遅延効果に優れた鉱物相を選択する。③吸着および収着実験に用いる鉱物の 選定や模擬固化体の浸出実験結果の解釈には、シェフィールド大学で実施される実施項目「平衡 状態の固化体挙動評価試験」で得られる結果を十分考慮し、浸出 Cs・Sr の収着が二次鉱物の生成 によるものであれば、上記実施項目の中でその生成定数を取得する。

2に示す「固化体の核種収着挙動や長期挙動を考慮した核種の収着・輸送モデルの開発」の研 究目標は、処分の安全評価に必要な固化体の核種収着挙動や長期挙動を考慮した核種の収着・輸 送モデルを構築し、固化体からの核種の長期浸出挙動を予測することである。この目標達成のた めに、Cs や Sr の浸出挙動に影響する以下の素過程のモデル化を実施し、またその統合化を行う 事により、核種の長期浸出挙動を予測可能とするモデルを構築する。具体的に構築するモデルは 以下の通りである。

- ① Cs および Sr の移行を遅延する鉱物への表面錯体形成反応(北海道大学)
- ② 固化体の長期変質過程で新たに生成する二次鉱物と Cs および Sr の固溶体生成反応(シェ フィールド大学)
- ③ 上記鉱物相の溶解度モデル(シェフィールド大学)
- ④ 上記①②および固化体の微細構造を考慮した Cs および Sr の輸送反応(北海道大学)
- ⑤ 地球化学反応輸送モデル計算を行える既存のコードへの上記モデルの統合化(シェフィー ルド大学・北海道大学)

3に示す「固化体からの核種の長期浸出挙動を考慮した処分システムの提案」の研究目標は、 様々な地下水環境で処分された固化体からの核種の長期浸出挙動を考慮した安全評価を実施し、 本研究で検討された固化体を対象にした安全な処分システムの提案を行うことである。この目標 を達成するために、様々な地下水環境で処分された固化体からの核種の長期浸出挙動を考慮し、 現在までに検討されてきたベントナイトを併用するピット処分システムの中で安全評価を行う。 また、その検討過程を通して得られたデータから、本研究で検討した固化体を対象とした安全な 処分システムの最適化を行い、上記処分や安全評価の実績を有する電力中央研究所の担当者、お よび日本原子力研究開発機構の廃炉国際共同研究センターの関係者と協議しながら、その実現性 を念頭に置いた検討を行う。

英国側の全体計画は、以下の項目を3年間で実施するというものである。

- ① 固化体の長期変質過程で新たに生成する二次鉱物とCsおよびSrの固溶体生成反応
- ② 上記鉱物相の溶解度モデル
- ③ 地球化学反応輸送モデル計算を行える既存のコードに用いる熱力学データベースの整備

2.2 平成 30 年度の成果の目標および業務の実施方法

平成 30 年度は、北海道大学が実施予定の項目のうち、図 2.2-1 に示す業務実施計画の通り「固化体 の時間依存の特性評価試験」を開始した。平成 30 年度の最大の目標は、平成 28, 29 年度の実験やモ デリングの成果をまとめ、その結果を用いて廃吸着材であるゼオライトやチタン酸塩を固化体としたときの 安全評価を実施する事である。そのためにも、北海道大学内の担当者間での情報の共有を効率よく行う こと、さらには共同研究相手の英国シェフィールド大学や本邦で先行してジオポリマー固化体の検討を行 っている JAEA や、本邦の低レベル放射性廃棄物の安全評価を先導してきた電力中研究所と緊密に連 絡を取り合う必要があり、委員会を立ち上げ「研究推進」のマネージメントを行いながら、上記試験を実施 した。以下に、それぞれの実施項目に対して目標および業務の実施方法を記述する。



図 2.2-1 平成 30 年度の業務実施計画

- (1) 固化体の時間依存の特性評価試験
 - ① セメント材料を構成する鉱物への吸着実験

平成 28 年度および 29 年度で検討した鉱物の吸着実験の結果と表面錯体モデリングに必要な パラメータをまとめるとともに、結果をとりまとめるにあたり追加で確認する必要のある実 験を行う。

② 長期変質過程で新たに生成が予測される二次鉱物に対する吸着・収着実験

平成 28 年度および 29 年度で推定された二次鉱物とシェフィールド大学で検討された二次鉱物を対象に、Cs および Sr の吸着・収着実験の結果をまとめ、それらの浸出率を決定していると考えられた鉱物相に対して、モデルの検証を行うために必要な場合は実験も行う。

③ 模擬固化体の微細構造観察

平成 28 年度および 29 年度で作製された模擬固化体および浸出試験後の模擬固化体の微細構 造を観察した結果をまとめる。予定よりも入手が遅延したチタン酸ナトリウム吸着材を含有 させた模擬固化体の浸出後の微細構造観察を行う。

④ 模擬固化体の浸出実験

平成28年度および29年度で行った浸出実験の結果と、上記(1)①、②、③の知見を有効に活 用しまとめる。予定よりも入手が遅延したチタン酸ナトリウム吸着材を含有させた模擬固化 体の浸出実験は継続し、終了次第迅速にまとめる。

(2) 固化体の核種収着挙動や長期挙動を考慮した核種の収着・輸送モデルの開発

① Cs・Sr の表面錯体形成反応モデル

上記(1)①、②の成果およびシェフィールド大学で熱力学的に検討された二次鉱物等の検討結 果を基に、イオン交換反応、表面錯体反応をモデル化し、浸出試験の結果を再現可能な輸送 反応モデルおよび安全評価モデルに供する。

② 固化体の微細構造を考慮した Cs および Sr の輸送反応モデル

(1)③による微細構造観察の成果、上記(1)①、②の成果、シェフィールド大学で検討された 二次鉱物等の検討結果を合わせ、固化体の微細構造の変化を再現するモデルを作成するとと もに、浸出試験の結果を再現可能な輸送反応モデルおよび安全評価モデルに供する。

③ 既存のコードへの新規作成モデルの統合化

上記で新規に作成した吸着・収着、表面錯体生成、輸送モデルを既存のコードに統合化し、 (3)②で実施予定の安全評価で使えるものとする。

(3) 固化体からの核種の長期浸出挙動を考慮した処分システムの提案

① 固化体の浸出特性を考慮した処分システムの抽出

実験的に求めた固化体の浸出特性を考慮した処分システムを、現在までに検討されてきたベ ントナイトを併用するトレンチあるいはピット処分システムで処分可能かどうか、また可能 であればどのような仕様になるのか検討して安全評価に反映させる。

② 考え得る処分システムにおける安全評価

本研究で検討した固化体を対象とした処分システムの安全評価を行い、様々な地下水条件に 対する処分システムの最適化を行う。

(4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、研究実施 計画等を協議するため、委員会を開催する。英国シェフィールド大学側とは、テレビ会議や 日本側から訪問しての議論を含め、日英の連携に留意して検討していく。さらに最終年度で あるので、研究をまとめるとともに、積極的に外部発信していく。

3 本業務の実施内容および成果

3.1 固化体の時間依存の特性評価試験

3.1.1 セメント材料を構成する鉱物への吸着実験

3.1.1.1 C-S-Hへの Sr イオンの吸着

(1)実験概要

本研究には Ca/Si=0.8, 1.0, 1.5 の合成 C-S-H(以下 CSH-0.8, CSH-1.0, CSH-1.5)を用いた。合成は、Ca(OH)₂(関東化学社製、特級試薬)と SiO₂(日本エアロジル社製、AEROSIL200)を液固比 20(mL/g)となるように化学量論比に従って蒸留水と混合した後 № ガスを封入し、50°Cの恒温槽に て 10 日間養生した。吸引濾過によって回収し、蒸留水を用いて 3 回洗浄を行った後に 2 日間凍結 乾燥を行った。

<u>XRD</u> 測定

合成した試料において XRD 測定を行うことで、合成 C-S-H が所定のものとなっているかを確認 した。Rigaku 製の Multi Flex 用 X 線発生装置を用いて、測定条件は、ターゲット Cu、管電圧 40kV、 走査範囲 5~70°(2 θ)、サンプリング幅 0.02°(2 θ)、スキャンスピード 6.5°/min で行った。 XRF 測定

合成した試料において XRF 測定を行うことで、合成前の目標 Ca/Si 比と合成後の測定 Ca/Si 比 を比較することで蒸留水による 3 回洗浄の影響の観察を行った。管球ターゲット元素を Rh とし、 励起電圧 50 (kV)、管電流 1000 (μA)、真空雰囲気下で FP 法により Ca と Si 元素を測定した。 ²⁹Si MAS NMR 測定

²⁹Si スペクトルの測定は、基準物質に[Si (CH₃)₃]₈Si₈O₂₀を用い、90°パルス幅 5 μ s、待ち時間 45s とし、7mm MAS プローブを用いて回転数 4kHz で行った。測定したスペクトルは、ローレンツ 関数を用いて分解し、得られたピーク面積から、Q¹, Q²_p, Q²_bの存在比率を算出し、C-S-H の平均 鎖長(以下 MCL)を既往の研究⁽¹⁾より算出した。

水蒸気吸着実験

前処理として合成した各試料に対して1時間真空脱気乾燥を行った。測定条件は平衡時間を120 秒とし、許容圧力較差0.05mmHg、測定温度20℃、測定相対蒸気圧範囲を0.05~0.4とし、相対圧 範囲0.05~0.4の吸着結果からBET法により比表面積を算出した。

<u>く</u>電位測定

CSH-0.8, 1.0, 1.5を、それぞれ固液比 0.1248g/L, 0.6759g/L, 2.3340g/L の懸濁液となるように、NaNO₃と NaOH の混合溶液および Ca (OH)₂水溶液に 1 日、Ca (OH)₂と CaCl₂の混合溶液に 14日間浸漬させた後に ζ 電位測定を行った。CSH-0.8 および CSH-1.0 は Ca (OH)₂の濃度をそれぞれ0.795mM および 4.44mM で一定とし、CaCl₂のみ濃度を変化させた。CSH-1.5 は Ca (OH)₂を加えずにCaCl₂のみ濃度を変化させた。CSH-0.8、CSH-1.0 をそれぞれ固液比 0.1248g/L と 0.6759g/L の懸濁液となるように、Sr (OH)₂のみの水溶液と Ca (OH)₂と Sr (OH)₂の混合溶液に 1 日間浸漬させた後に ζ 電位測定を行った。CSH-0.8 および CSH-1.0 は Ca (OH)₂の混合溶液に 1 日間浸漬させた後に ζ 電位測定を行った。CSH-0.8 および CSH-1.0 は Ca (OH)₂の混合溶液に 1 日間浸漬させた後に ζ 電位測定を行った。CSH-0.8 および CSH-1.0 は Ca (OH)₂の混合溶液に 1 日間浸漬させた後し、CaCl₂のみ流度を変化させた。各懸濁液に対してレーザードップラー法を用いて 5 回測定した。また、各懸濁液の pH を 3 回測定し、各平均をそれぞれの溶液濃度に対する pH とした。

3.1.1-1

自動塩基滴定実験

NaOH 水溶液を用いた滴定を行うことにより各 Ca/Si 比の合成 C-S-H の pH の測定を行った。 0.01mol/L の NaNO₃ 水溶液に C-S-H を添加していない blank の溶液と固液比 5g/L で C-S-H を 1 日 浸漬させた懸濁液に対して、NaOH 水溶液 0.25mol/L を 2 分間あたり 50 μ L 滴下した。blank と C-S-H を添加した系の pH の差により SiOH 基から解離した H⁺(μ mol/m²)を算出した。 ICP-AES 分析

固液比はいずれの試料も ζ 電位測定と同様にし、濃度を変化させた Ca (OH)₂ 水溶液に試料を 1 日浸漬させた。試料を浸漬させていない溶液の Ca²⁺量に対する、浸漬させた溶液中に存在する Ca²⁺ 量の減少分を求め、吸着量とした。また、Ca (OH)₂ 水溶液の濃度が OmM の時点での測定された Ca²⁺ 濃度を CSH-0.8、1.0、1.5 におけるそれぞれの Ca²⁺溶出量とした。Ca²⁺吸着量を得るにあたり、全 ての Ca (OH)₂ 水溶液濃度における Ca²⁺吸着量から Ca²⁺の溶出量を差し引いている。C-S-H への Sr²⁺ の吸着量と溶液中の Ca²⁺濃度の測定を行った。CSH-0.8 および CSH-1.0 の固液比は 0.6759g/L の 懸濁液となるように、Ca (OH)₂ と Sr (OH)₂ の混合溶液に 1 日間浸漬させた。Ca (OH)₂ の濃度をそれぞ れ 4.30mM および 4.44mM で一定とし、Sr (OH)₂のみ濃度を変化させ、1 日間静置させたのちに ICP-AES により溶液中のイオン濃度を測定した。

<u>イオンクロマトグラフィー分析</u>

CSH-0.8 および CSH-1.0 は Ca(OH)₂ と CaCl₂の混合溶液を用意し、Ca(OH)₂の濃度はそれぞれ 0.795mM および 4.44mM とし、CaCl₂の濃度を変化させた。CSH-1.5 では CaCl₂のみの溶液に試料を 浸漬させた。固液比はいずれの試料も ζ 電位測定と同様にし、14 日間静置させたのちにイオン クロマトグラフにより溶液中の Cl⁻濃度を測定し、試料を浸漬させていない溶液の Cl⁻量に対する、 浸漬させた溶液中に存在する Cl⁻量の減少分を求め、吸着量とした。

(2)結果と考察

構造解析

所定の C-S-H が合成されているかを確認するため XRD 測定を行った。図 3.1.1-1 に合成 C-S-H の X 線回折プロファイルを示す。いずれの試料において、既往の研究⁽²⁾と良い一致を示した。また、未反応物質のピークが確認されなかったため、所定の C-S-H であると判断した。

²⁹Si MAS NMR スペクトル解析結果、XRF 測定結果および比表面積を表 3.1.1-1 に示す。Ca/Si 比の増加に伴って Q_{b}^{2} の存在比率が減少し、MCL が減少することが確認された。これは Ca/Si 比の増加に伴って、架橋部分である Q_{b}^{2} が形成されなくなることで、シリケート鎖が短くなったためであると考えられる。また、XRF 測定において、CSH-1.5のみ測定 Ca/Si 比が目標 Ca/Si 比よりも低い値となった。これは合成時の Ca (OH)₂の割合が多いため、Ca (OH)₂が SiO₂ と反応せずに固相に残存し、洗浄の際に残存 Ca (OH)₂が溶け出したためだと考えられる。また、Ca/Si 比の低下に伴い比表面積の増加が確認され、C-S-H の層状構造が変化していると考えられる。

構造解析をもとに C-S-H におけるサイト密度の算出を行った。表 3.1.1-1 の MCL および Ca/Si 比から C-S-H の構造を推定し、Terrisse らの報告した 3 つの SiO₄四面体が占有するカルシウムシ ートの面積が 41Å² であることとあわせてサイト密度を算出した。結果を表 3.1.1-1 に併せて示 す。

3.1.1-2



図 3.1.1-1 各試料の X線回折プロファイル

表 3.1.1-1 ²⁹Si MAS NMR, XRF, 比表面積, サイト密度

aammla	²⁹ Si MA	AS NMR			Cals: Hr	SSA	site density (sites/nm ²)			
sample	Q ¹	Q^2_b	Q ² _p	MCL	Ca/SI L	(m ² /g)	total	Q ¹	Q^2_b	
CSH-0.8	17.7	28.1	54.2	11.3	0.802	326	6.64	1.62	5.02	
CSH-1.0	43.0	18.8	38.2	4.65	1.03	232	4.01	2.13	1.89	
CSH-1.5	78.6	7.01	14.4	2.54	1.25	221	3.83	3.51	0.32	

Ca/Si 比の異なる表面性状の変化

図 3.1.1-2~3.1.1-5 に各懸濁液における ζ 電位測定結果を示す。NaOH 水溶液浸漬時では表面 錯体反応として SiOH 基の解離が生じ、pH 変化に伴い ζ 電位が減少している。また、Ca (OH) $_2$ 水溶 液浸漬時では溶液濃度の増加に伴って、解離した SiOH 基に Ca²⁺と内圏錯体を形成することによっ て ζ 電位の値が増加している。図 3.1.1-2 および 3.1.1-3 より Ca/Si 比の低下に伴う ζ 電位の 絶対値の増加が確認された。表 3.1.1-1 より算出されたサイト密度は Ca/Si 比の低下に伴い増加 していることから、ζ 電位の絶対値の増加はサイト密度の増加に寄与すると考えられる。図 3.1.1-4 より、Sr (OH) $_2$ 水溶液浸漬時では Sr²⁺濃度の増加に伴って、ζ 電位の値が増加し、符号の 逆転が確認された。これは、Sr²⁺が C-S-H 表面上に存在する SiOH 基と内圏錯体を形成しているた めであると考えられる。また、表 3.1.1-1 より、サイト密度は Ca/Si 比の低下に伴い増加してい るが、図 3.1.1-2 に示す ζ 電位測定結果にはサイト密度の影響は確認されなかった。図 3.1.1-5 の Ca (OH) $_2$ と Sr (OH) $_2$ の混合溶液においても同様に、ζ 電位の値が増加していることから、Ca²⁺ と Sr²⁺が共存する溶液でも Sr²⁺ との内圏錯体が生じていると考えられる。また、図 3.1.1-5 の液相条 件として CSH-0.8 および CSH-1.0 では Ca (OH) $_2$ をそれぞれ 0.80mM および 4.44mM 添加している。 これにより、図 3.1.1-5 では添加した Ca (OH) $_2$ の濃度が最も高い CSH-1.0 の ζ 電位が高い値とな っている。



図 3.1.1-4 Sr(OH)2水溶液浸漬時のζ電位 図 3.1.1-5 Ca(OH)2とSr(OH)2の混合溶液浸漬時のζ電位

また、図 3.1.1-6 より CaCl₂濃度の上昇に伴い Ca²⁺量が増加しているにも関わらず、いずれの試料においても ζ 電位の符号の逆転および大きな変動は確認されなかった。もし、Cl⁻が外圏錯体 として SiOH 基に吸着するのであれば、ζ 電位が減少し0 に近づくことが妥当であると考えられ る。しかしながら、得られた実験結果はこの予想に相反しており、これは SiOH 基に吸着している Cl⁻が微量か、あるいは CaCl₂ 水溶液浸漬時における ζ 電位の寄与は Ca²⁺の吸着が支配的であるた めだと考えられる。また、CaCl₂ 水溶液浸漬時の液相条件として CSH-0.8 および CSH-1.0 では Ca (OH)₂ をそれぞれ 0.795mM および 4.44mM 添加しており、CSH-1.5 は Ca (OH)₂ を添加せず CaCl₂濃 度のみ変化させている。これにより、CaCl₂ 水溶液浸漬時では添加した Ca (OH)₂の濃度が最も多い CSH-1.0 の ζ 電位が高い値となっている。

図 3.1.1-7 より、pH の増加に伴い解離した H⁺(µmo1/m²)が同程度となった。また、図 3.1.1-8 の pH 測定結果より、CSH-0.8 および CSH-1.0 の pH の差は小さいことが確認された。CSH-1.5 は低

Ca (OH) $_2$ 濃度では他の試料と比べ pH が高いが、Ca (OH) $_2$ 濃度が高くなるに従い pH が同程度となった。表 3.1.1-1 より、Q¹, Q²_bに存在する SiOH 基の密度が変化しており、シリケート鎖中のQ¹, Q²_bに配置されている SiOH 基が大きく寄与するのであれば、Ca/Si 比の変化に伴い H⁺(μ mol/m²)および pH に差が生じると考えられる。いずれの Ca/Si 比の試料も H⁺(μ mol/m²)および pH が同程度となったことから、SiOH 基はQ¹, Q²_bという位置による違いではなく、結合角度によって解離のしやすさが異なる SiOH 基(以降、解離しやすいサイトを weak site、解離しづらいサイトを strong site と記す)が存在することが示唆された。



図 3.1.1-6 CaCl₂浸漬時の ζ 電位 図 3.1.1-7 解離により生じた H⁺(μ mol/m²)



図 3.1.1-8 Ca(OH)2浸漬時のpH

Ca/Si 比の異なる C-S-H における各種イオン吸着量結果

図 3.1.1-9 に Ca (OH)₂ 水溶液浸漬時の Ca²⁺吸着量測定結果を示す。Ca/Si 比の低下に伴い Ca²⁺吸 着量が増加した。C-S-H への Ca²⁺吸着機構は 2 種類ある。1 つは表面基への表面錯体反応によって 吸着する反応、2 つ目は層間へ吸着する反応である。表 3.1.1-1 より Ca/Si 比が低下すると比表 面積およびサイト密度の増加が確認された。従って CSH-0.8 では、CSH-1.0 および CSH-1.5 に比 べ比表面積の増加に伴う層状構造の変化や Ca²⁺吸着サイトの増加により、Ca²⁺が多く吸着すると考 えられる。 各 Ca/Si 比の C-S-H における CaCl₂ 水溶液浸漬時の Cl⁻吸着量結果を図 3.1.1-10 に示す。本研 究では解離の程度が異なる 2 種類の SiOH 基が存在すると仮定している。この場合、表面錯体反応 による Cl⁻の吸着等温線は Langmuir 型の複合体となると考えられるが、本実験の結果とは一致し ていない。従って、いずれの試料においても Cl⁻の吸着は生じていないものと判断される。同様に I⁻の吸着も期待できない(後述)。



図 3.1.1-11~図 3.1.1-12 に Sr²⁺の吸着量測定結果を示す。層状ケイ酸塩鉱物である C-S-H への陽イオンの吸着機構には表面基との表面錯体反応によって吸着する反応の他に、層間に存在する表面基への吸着反応とイオン交換反応があると考えられる。CSH-0.8 ではシリケート鎖の重合度が大きく、XRF により測定された Ca/Si 比は 0.802 となり、Tobermorite 11Åに近い安定な構造を形成していると考えられる。よって、安定な構造を形成している CSH-0.8 では層間へ Sr²⁺が吸着しづらく、また C-S-H の構造に含まれている Ca²⁺とのイオン交換反応も発生しづらいと考えられる。

図 3.1.1-13~図 3.1.1-14 に吸着した Sr²⁺と液相中に溶出した Ca²⁺の関係を示す。2 価の Sr²⁺と Ca²⁺が 1:1 のイオン交換反応であることを示し、この物質収支に着目して層間に存在する Ca²⁺との イオン交換反応に基づいて熱力学的モデル解析を行っている。また、吸着実験と共沈実験を行い、 同じ吸着機構が機能していると考え、イオン交換反応によりモデリングを行った例もある。しか しながら、本研究の物質収支は 1:1 の関係は得られなかったため、本研究で得られたデータの精 査や、C-S-H への Sr²⁺のイオン交換反応を分子動力学の観点から研究を行った例もあることから、 これらの先行研究を基にイオン交換反応機構について、今後の課題として検討を行う必要がある。



図 3.1.1-11 Sr²⁺吸着量測定結果(CSH-0.8)

図 3.1.1-12 Sr²⁺吸着量測定結果(CSH-1.0)



3.1.1.2 K-ジオポリマーへの Cs および Sr イオンの吸着

(1)実験概要

ケイ酸カリウム溶液の作製には和光純薬社製のケイ酸カリウム溶液(約 50%)、純正化学社製の水酸化カリウム(試薬特級)、蒸留水を用いた。 K_20 : SiO₂: H_20 = 1: 1: 11(モル比)となるよう にそれぞれの試薬を秤量した後混合を行った。

表 3.1.1-2 メタカオリンの化学組成(%)

					-		· · ·		-/24 (/	-,			
	Oxide	SiO2	Al2O3	TiO2	Fe2O3	P2O5	Na2O	K2O	CaO	MgO	Cr2O3	SO3	PdO
Matastan VDE(0/)	wt%	40.665	39.478	0.906	0.722	0.507	0.244	0.216	0.149	0.079	0.074	0.02	0.019
Metastar ARF(%)	Oxide	Cl	ZrO2	Rh	Ga2O3	Y2O3	NiO	CuO	ZnO	SrO	PbO	Nb2O5	Rb2O
	wt%	0.015	0.013	0.012	0.008	0.007	0.006	0.004	0.004	0.002	0.002	0.002	0.001

K-ジオポリマーの作製には上記の手法で用意したケイ酸カリウム溶液およびメタカオリン (Metastar501)を用いた。ケイ酸カリウム溶液中の K₂0 とメタカオリン中の Al₂0₃ がモル比で 1:1 となるようにメタカオリンの量を決定し、ミキサーを用いて 15 分間高速で練り混ぜた後モールド 缶に打設した。40℃で3日間封緘養生し、粗粉砕させた後に 40℃恒温槽の中で7日間乾燥を行っ た。また、メノウ乳鉢を用いて 150μm以下になるまで粉砕した後²⁹Si MAS NMR および吸着実験、 く電位測定に供した。 pHの変化に伴うく電位の変化の測定においてはイオン強度を I=3mM, 5mM および 10mM に設定した三水準の溶液を用意した。pH は KOH の濃度で変化させ、イオン強度の調整は KNO₃ で行った。 I=3mMの溶液は KOH 濃度を 0, 1, 3mM、I=5mM では 0, 1, 5mM, I=10mM では 0, 1, 5, 10mM の溶液を用意した。固液比が 1g/L となるように溶液 100mL に対して K-ジオポリマーを 0.1g 添加し超音波で攪拌した後、測定までの 1 日間静置を行った。

CsOH、Sr(OH)₂の濃度が 0.1, 1, 4, 7mM になるように CsOH、Sr(OH)₂溶液を作製し、50mL の溶液に対して 0.05g の K-ジオポリマーを添加した後 1, 2, 3, 5, 7, 14 日浸漬させた後、シリンジフィルター(ϕ =0.45 μ m)を用いて濾過を行った。得られた溶液の Sr、K の溶液イオンは ICP-AES、Cs イオンは ICP-MS を用いて測定を行った。

CsOH、Sr (OH) 2 の濃度が 0, 0.1, 0.5, 1, 2, 4, 7mM の溶液を作製し、50mL の溶液に対して 0.05g のジオポリマーを添加した後 7 日間浸漬させた。得られた溶液の Sr、K の溶液イオンは ICP-AES、Cs イオンは ICP-MS を用いて測定を行った。

CsOHの濃度が 0, 0.1, 0.5, 1, 2, 4, 7mMの溶液を作製し、100mLの溶液に対して 0.1gのジオポリマーを添加した後 7、14日浸漬させた。また、イオン強度が無調整の溶液および KNO3 を用いてイオン強度を 10mmol/L に設定した溶液を用意した。

(2) 測定条件

²⁹Si MAS NMRの測定は、Bruker 社製の MSL400 を用いた。基準物質に[Si (CH₃)₃]₈Si₈O₂₀ を用い、 30°パルス幅 1.7 μ s、待ち時間 3s とし、7mm MAS プローブを用いて回転数 4kHz で行った。

ζ 電位の測定には Malvern 社製のゼータサイザーナノ ZS を用いた。測定温度は 20℃、1 測定 あたりの計測回数を 3 回とし、5 回測定を行った。

ICP-AES の測定には島津製作所社製の ICPE-9000 を用いた。測定に際してはターゲット元素をSr、Kとした。

ICP-MS の測定には Thermo Scientific 社製の iCap Qc を用いた。測定に際してはターゲット元素を Cs とした。

(3)実験結果

²⁹Si MAS NMR スペクトル

図 3.1.1-15 に使用材料であるメタカオリン、乾燥前の K-ジオポリマー、乾燥後の K-ジオポリ マーの²⁹Si MAS NMR スペクトルを示す。メタカオリンと K-ジオポリマーではシグナルの位置が異 なることから、完全に反応をしたとはいえないものの、残存メタカオリンは存在しない、あるい は存在した場合においても微量であることが確認された。また、K-ジオポリマーのスペクトルは 先行研究のデータと同様のものが得られたため、先行研究と同様のジオポリマーが作製できたこ とが示唆された。また、乾燥前と乾燥後では半値幅の非常に小さいピークの有無の差異が確認さ れた。これは乾燥工程でケイ酸カリウム溶液が脱水したものと考えられる。以上より、²⁹Si MAS NMR の結果から、乾燥後の試料は先行研究のスペクトルとも概ね一致したことからも図 3.1.1-16 に模式図を示すような K-ジオポリマーが生成していることが考えられる。メタカオリン由来の K-ジオポリマーは図 3.1.1-16 で示すように、Si の重合に A1 が同形置換し、その部分にアルカリイ オンが吸着するような構造が考えられる。

3.1.1-8



Chemical shift(ppm)

図 3.1.1-15 ²⁹Si MAS NMR のスペクトル



図 3.1.1-16 推定される合成 K-ジオポリマーの構造模式図

KOH により pH を変化させた溶液中での K-ジオポリマーのゼータ電位の結果を図 3.1.1-17 に示 す。イオン強度や pH によらずゼータ電位の値は-41 から-47mV の間と大きく変動しないことが確 認された。前述のように K-ジオポリマーの構造は Si の重合の一部分が A1 に置換することで 4 価 のケイ素から 3 価のアルミに置換するため原子の価数の差が電荷を生じさせる。この現象は粘土 等の材料でも確認されており、変異電荷とは異なり周囲の環境、例えば pH やイオン強度に影響さ れずに電荷が安定する。よって、この現象により pH やイオン強度に依らずゼータ電位が一定値を とることが考えられる。



図 3.1.1-17 pH 変化に伴う K-ジオポリマーのく電位の推移

K-ジオポリマーへのCs イオンの吸着

図 3.1.1-18 に CsOH 溶液を 0.1, 1, 7mM に設定した溶液中での Cs イオンの吸着量の経時変化を示す。溶液濃度の低い 0.1mM では 1 日間で Cs イオンの吸着反応が平衡に達したことが確認されたが、1mM、7mM の溶液中での吸着反応においては吸着反応が平衡に達するまで 7 日程度を要することが明らかとなった。よって、Cs イオンの吸着実験における浸漬時間は十分平衡に達していると考えられる 7 日、14 日に設定した。



CsOH 濃度を 0.1 から 7mM に設定した溶液中で浸漬させた K-ジオポリマーの Cs イオン の吸着等温線を図 3.1.1-19 に示す。Langmuir 型の吸着等温線が得られた。



図 3.1.1-19 Cs イオンの吸着等温線

図 3.1.1-20 にイオン強度を I=10mM に調整し、CsOH の溶液濃度を 0 から 7mM に変化させた溶液 の K-ジオポリマーのゼータ電位を示す。ゼータ電位は多少減少傾向にあるものの、CsOH の溶液濃度によらず概ね一定の値を示した。K-ジオポリマーの構造から考えると、K-ジオポリマーへの Cs イオンの吸着機構としては、図 3.1.1-21 に示すような形態であると考えられる。Si の重合に A1 が同形置換することで得られた負電荷に吸着していた K イオンが Cs イオンへと置換することで Cs イオンが吸着することが考えられる。K イオンも Cs イオンも 1 価のカチオンであることから K イオンと Cs イオンが置換したためゼータ電位は Cs イオンの吸着によらず変化しないことが考えられる。



図 3.1.1-20 I=10 での CsOH の濃度とく電位の関係



図 3.1.1-21 Cs イオンの吸着に伴う K-ジオポリマーの構造変化に関する模式図

図 3.1.1-22 に K イオンの脱着量と Cs イオンの吸着量を示す。低濃度域では Cs の濃度に伴い K の濃度が変化するが、Cs の吸着量が飽和に近づいているにも関わらず K イオンは溶出し続けるという傾向が得られた。K イオンの脱着量と Cs イオンの吸着量の関係を図 3.1.1-23 に示すと、Cs

イオンの吸着量とKイオンの脱着量には1対1の関係にはないということが示され、さらにCsの吸着量とKの脱着量には高濃度領域と低濃度領域で二段階の吸着形態があることが推察される。低濃度領域においてはCsイオンの吸着量に対してKイオンの脱着量は1.3倍程度ある。CsOH濃度の増加に伴いpHも同時に上昇し、CsおよびKイオンのイオン交換だけでなく、pHの増加に伴うKイオンの脱着反応が生じていることが考えられる。この検証にはpHを一定にした場合のCsイオンの吸着を観察する必要があるが、図3.1.1-20のデータよりゼータ電位が多少減少していることも考えると溶液のCsOHの濃度に伴い、KおよびCsイオンのイオン交換反応およびKイオンの脱着反応が生じていることが考えられる。また、高濃度領域、つまりCsOHが2mmol/L以上においてはCsイオンが1mol吸着するのに対してKイオンが約5mol脱着するという結果が得られた。 図3.1.1-20のデータからもゼータ電位が下がり始める点が2mmol/LであることからもCsの吸着量がある程度飽和していくと、Kイオンの脱着反応が促されるという結果が得られた。しかし、これは前述にもある通りpHの影響があると考えられるため、その検討については今後の課題である。



図 3.1.1-22 CsOH 濃度に伴う K-ジオポリマーへの Cs イオンの吸着量および K イオンの脱着

量



図 3.1.1-23 K-ジオポリマーへのKイオンの脱着量とCsイオンの吸着量の関係

K-ジオポリマーへの Sr イオンの吸着

図 3.1.1-24 に Sr (OH)²溶液を 1,4,7mM に設定した溶液中における K-ジオポリマーへの Sr イオンの吸着量に関する経時変化を示す。濃度に依らず Sr イオンの吸着反応においては平衡に達する まで7日程度を要することが明らかとなった。よって、Sr イオンの吸着実験に際して浸漬時間は 十分平衡に達していると考えられる7日に設定した。



図 3.1.1-24 Sr イオン吸着量の経時変化

Sr(OH)2濃度を 0.1 から 7mM に設定した溶液中で浸漬させた K-ジオポリマーの Sr イオンの吸着

等温線を図 3.1.1-25 に示す。Cs イオンと同様 Langmuir 型の吸着等温線が得られた。Cs イオンと 比較すると、Sr イオンの方がCs に比べて吸着し易いという傾向が得られた。



図 3.1.1-25 Sr イオンの吸着等温線(浸漬時間:7日)

図 3.1.1-26 にイオン強度を I=10mM に調整し、Sr (OH)₂の溶液濃度を 0 から 7mM に変化させた溶 液に浸漬させた K-ジオポリマーのゼータ電位を示す。Sr (OH)₂ゼータ電位は Sr (OH)₂の濃度に伴い 増加した。K-ジオポリマー中 K⁺と Sr²⁺がイオン交換することによりゼータ電位が増加したことが 考えられる。また、ゼータ電位、吸着量の結果より Sr イオンの吸着後の結果は図 3.1.1-27 に示 す模式図のような構造を有していると推定できる。



図 3.1.1-26 I=10 での Sr (OH)2の濃度に伴うゼータ電位の関係(浸漬時間:7日)



図 3.1.1-27 Sr イオンの吸着後の K-ジオポリマーの構造変化の模式図

図 3.1.1-28 に Sr (OH)₂濃度に対する K-ジオポリマーへの Sr イオンの吸着量および K イオンの 脱着量の関係を示す。Cs イオンとは異なり、Sr イオンの吸着においては Sr (OH)₂濃度が 0.1mM の 時に既に 3.5mmol/L の K イオンが脱着しているという結果が得られた。この結果より、Sr イオン の吸着形態はイオン交換よりも先に K イオン脱着が起こり、その後 Sr イオンが吸着しているもの と思われる。図 3.1.1-29 に示す K イオンの脱着量と Sr イオンの吸着量の結果からも K イオンの 脱着量と Sr の吸着量は線形関係にないため、単純なイオン交換により Sr イオンが吸着したとは 考えにくい。



図 3.1.1-28 Sr(OH)2の濃度変化に伴うCsイオン吸着量とKイオン脱着量の関係



図 3.1.1-29 Kイオン脱着量とCsイオン吸着量の関係

参考文献

(1) Richardson, (2004): Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium

silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume, Cement and Concrete Research, 34, pp. 1733-1777

(2) S. Grangeon et al., (2013): X-ray diffraction: a powerful tool to probe and understand the structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates, Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials, 69.5, pp. 465-473
3.1.2 長期変質過程で新たに生成が予測される二次鉱物に対する吸着・収着実験

3.1.2.1 C-S-Hの合成と変質実験

(1) 実験概要

C-S-Hの合成は、先行研究で示されている方法を用いて Ca/Si 比が 0.8 と 1.0 の条件で行っ た。本検討項目でこの 2 つの Ca/Si 比にフォーカスを当てているのは、系の Ca が多い条件で は、はじめに Ca/Si 比の高い C-S-H が生成し、その後、時間の経過に伴って Ca/Si 比の低い C-S-H に変質していくので、Ca/Si 比の低い C-S-H が生成しているときには、マトリックス中にゼ オライトから Cs が溶出して共沈する可能性が存在するからである。まず、化学量論比に従って Ca (OH) 2 および SiO 2 を液固比 20 となるよう、十分にバブリングして CO 2 ガスを排除したイオン交 換水と混合した後に遠沈管に入れ、50℃において 10 日間放置した。放置後は固相をイオン交換 水により 3 回洗浄を行い、凍結乾燥機を用いて乾燥した。

次に、合成した C-S-H を用いて Cs, I, Co の吸着実験を行った。Cs 吸着実験では、Ca/Si 比が 0.8 および 1.0 の C-S-H、I と Co の吸着実験では Ca/Si 比が 1.0 の C-S-H に対して液固比= 20mL/g となるように 1mM の溶液を添加し、25℃の恒温振とう機(120rpm) で 7 日間振とうさせ た。その後遠心分離機(3000rpm, 40 分)を用い固液分離し、固相はイオン交換水により 3 回洗 浄を行い、凍結乾燥機を用いて乾燥した。また、Cs の共沈実験も行った。共沈実験では Ca/Si 比が 0.8 および 1.0 となる量の Ca(OH)₂ と SiO₂に対して液固比=20mL/g となるように 1mM の Cs 溶液を添加した。その後の振とうおよび固液分離などは吸着実験と同様に行った。

変質実験および浸出実験では、バッチ試験とフロースルー試験の2種類の実験を行った。両実 験とも、試料としてCsを吸着させたCa/Si比が1.0のC-S-Hを用いて行った。バッチ試験につ いては、Cs吸着後の試料を溶液に液固比が10となるように加え、温度25℃下で一定期間反応さ せた。反応期間は1,2,3,4ヵ月とした。使用した溶液は、実際の処分環境を想定し、イオン交換 水および模擬海水の2種類を用いて行った。模擬海水は人工海水金属腐食試験用アクアマリンを 用いて作製した。当初、これらの溶液にCs吸着後の試料を加えて静置するという方法で実験を 行ったが、この方法では、静置期間中に試料が溶液中に溶解してCsが浸出したため、変質実験 中の溶解を防ぐために、イオン交換水および模擬海水にCsを吸着していない試料を混和させて 1週間静置後、固液分離した後の液相を飽和溶液とし、それにCs吸着後の試料を加えるという 形で行った。フロースルー試験については、模式図を図3.1.2-1に示す。試料にはCsを吸着さ せたCa/Si比が1.0のC-S-Hを用い、温度25℃下で50日間反応させた。溶液にはイオン交換水 を用い、ポンプの流量は0.1mL/分とした。反応後の溶液は、大気中のCO2の影響によるpHの変 化をなくすため、アウトプット溶液は窒素で満たしたグローブバック内で回収した。



図 3.1.2-1 フロースルー試験の模式図

(2)結果と考察

まず、合成実験により得られた C-S-Hの XRD パターンを図 3.1.2-2 に示す。先行研究で報告されているパターンと一致した。また、ゼータ電位を測定した結果が表 3.1.2-1 であり、C-S-Hの ゼータ電位はマイナスを示し、Ca/Si 比の低い C-S-Hの方がより低いゼータ電位を示した。



図 3.1.2-2 合成 C-S-H の XRD パターン

表 3.1.2-1 合成 C-S-H のゼータ電位

サンプル	ゼータ電位
C-S-H Ca∕Si比=0.8	-18.3mV
C-S-H Ca/Si比=1.0	-13.8mV

吸着実験後の溶液を ICP-MS を用いて測定した結果から算出した Cs, Co, I の吸着率を図 3.1.2-3 に示す。C-S-H は Cs および Co の吸着能を持つが I は吸着しないこと、また、Ca/Si 比が低い C-S-H の方が高い吸着能を示すことが分かる。吸着能を示した Cs と Co の吸着実験後の XRD パタ ーンを図 3.1.2-4 に示す。どれも吸着実験前後で大きな差は認められなかった。このことは、吸着前後で C-S-H の大きなフレーム構造に変化がないことを示している。また、Cs 吸着実験後の ゼータ電位の測定結果を表 3.1.2-2 に示す。Cs の吸着により、ゼータ電位が上昇していること が分かる。

また、共沈実験後の溶液を ICP-MS を用いて測定した結果から算出した Cs の吸着率を図 3.1.2-5 に示す。吸着実験と同様に Ca/Si 比が低い C-S-H の方が高い吸着能を示すことが分か る。共沈実験前後の XRD パターンを比較したものを図 3.1.2-6 に示す。吸着実験と同様に大きな 差は認められなかった。これも共沈実験後のゼータ電位の測定結果は表 3.1.2-3 に示す通りであ り、吸着実験と比較すると、共沈実験の方がゼータ電位の変化量が大きいという結果が得られ た。

これらの結果をまとめると、C-S-Hの吸着実験および共沈実験より、Ca/Si 比が低い方が Cs の 収着率が高いという結果が得られた。これは、Ca/Si比が低い場合において C-S-Hの表面は SiOH 基が多く、これは高アルカリ環境下において電離して Si0⁻となって負電荷を持って Cs などの陽 イオンが収着すると考えられており、Ca/Si 比が低い時、負電荷を持ってゼータ電位が下がり、 Cs を収着しやすくなるためであると考えられる。また、吸着率と共沈率には大きな差は見られ なかった。共沈実験では C-S-H層間への収着と C-S-H表面への収着の両方が起こるのに対し、吸 着実験では C-S-H 表面への収着のみが起こると思われたが、この結果から、吸着実験においても C-S-H層間の Ca とイオン交換する形で Cs が C-S-H層間に収着したと考えられる。また、ゼータ 電位を比較すると、両試料とも上昇し、共沈試料の方がゼータ電位の変化量が大きいという結果 が得られた。このことから、C-S-H 表面への収着において、吸着実験ではゼータ電位に影響を及 ぼさない拡散層にある外圏型錯体を形成しているのに対し、共沈実験ではゼータ電位に影響を及 ぼすすべり面の内側まで作用する外圏型錯体および内圏型錯体を形成していることが示唆され る。また、Coの吸着率は約97.7%と高く、後述する他の二次生成物と比較しても最も高い値で あった。CoとCaのイオン半径は比較的近い値だが、Caとほとんど同じ値を持つNaを基準とす る N-A-S-H による吸着率はそれほど高くないことから、Ca と Co が 2 価の陽イオン同士である事 が大きな意味を持つと考えられる。一方、Iの吸着が見られなかった事については、Iのイオン 半径が非常に大きい事と、陰イオンであるため表面にも吸着しにくかったことが原因であると考 えられる。



図 3.1.2-3 C-S-HによるCs,Co,Iの吸着率



図 3.1.2-4 吸着実験前後の C-S-H の XRD パターン

表 3.1.2-2 Cs 吸着後の C-S-H のゼータ電位

サンプル	ゼータ電位
C-S-H Ca∕Si比=0.8	-15.3mV
C-S-H Ca/Si比=1.0	-11.9mV



図 3.1.2-5 C-S-HによるCsの共沈率



図 3.1.2-6 共沈実験前後の C-S-H の XRD パターン

表 3.1.2-3 共沈実験前後の C-S-H のゼータ電位

サンプル	ゼータ電位
C-S-H Ca∕Si比=0.8	-13.7mV
C-S-H Ca/Si比=1.0	-6.OmV

次に、変質実験および浸出実験のバッチ試験について、イオン交換水および模擬海水を用いた 実験後の固相の XRD パターンを図 3.1.2-7 および 3.1.2-8 に示す。両実験において、本研究の期 間および実験条件では変質による新たな鉱物の生成などは無かった。次に、液体試料について、 ICP-MS を用いて Cs の濃度を測定した。図 3.1.2-9 に各期間経過後の C-S-H における Cs の残存 率を示す。イオン交換水中では少量、模擬海水中では約半分の Cs が 1 ヵ月以内で浸出した。こ れは、溶液中の陽イオンとのイオン交換が原因であると考えられる。1 ヵ月経過後以降は Cs の 浸出は見られなかったが、これは、1 ヶ月経過時点までの間に固相と液相の反応が平衡状態に達 したためであると考えられる。



図 3.1.2-7 イオン交換水中でのバッチ試験における各期間経過後の C-S-H の XRD パターン



図 3.1.2-8 模擬海水中でのバッチ試験における各期間経過後の C-S-H の XRD パターン



図 3.1.2-9 C-S-Hを用いたバッチ試験における各期間経過後のCsの残存率

次に、フロースルー試験について、実験後の固相の XRD パターンを図 3.1.2-10 に示す。フロ ースルー試験においても、変質による新たな鉱物の生成などは無かった。次に、液体試料につい て、ICP-AES を用いて Ca と Si の濃度を測定して算出した、各期間経過後のアウトプット溶液の Ca/Si 比を図 3.1.2-11 に示す。実験開始時には Ca の溶出量が高く、時間が経つにつれて一定と なっている。これは、実験初期においては固体試料中に微量に存在していた Ca (OH) 2 が溶解した ためであると考えられる。また、ICP-MS を用いて Cs の濃度を測定して算出した、各期間経過後 の Cs の残存率を図 3.1.2-12 に示す。1 日経過時点でほぼ全ての Cs が浸出することが明らかと なった。浸出の原因はバッチ試験と同様に溶液中の陽イオンとのイオン交換であると考えられ、 溶液が常に流れ続けることで固相と液相の反応が平衡にならず、Cs が浸出し続けたと考えられ る。C-S-H による Cs の収着は C-S-H 表面への収着と C-S-H 層間への収着の 2 パターンあるが、 両者ともイオン交換によるものであり、同じようにイオン交換によって浸出しやすいため、Cs の移行を遅延することは難しいと考えられる。



図 3.1.2-10 フロースルー試験前後の C-S-H の XRD パターン



図 3.1.2-11 C-S-Hを用いたフロースルー試験における各アウトプット溶液の Ca/Si 比



図 3.1.2-12 C-S-Hを用いたフロースルー試験における各期間経過後のCs 残存率

3.1.2.2 K-ジオポリマーの合成と吸着実験と変質および浸出実験

(1)実験概要

K-S-Hについても、C-S-Hと同様に合成を行い、各種実験を行う予定であった。しかし、K-S-H の合成を行った先行研究が存在せず、独自の方法での合成を試みたが、原料として用いた KOH が 非常に水に溶けやすいなどの理由で合成が不可能であった。そのため、メタカオリンと水ガラス を用い、原料であるメタカオリンが全て反応して二次生成物になると考えられている条件で K-ジオポリマーを合成し、実験の試料に使用した。まず、市販の水ガラス 30g に水酸化カリウム KOH を 8.46g、超純水を 10.1g 加えて K/Si 比が 1.0 となるよう調整した。その後、メタカオリン 24g に K/Si 比が 1.0 の水ガラス 30g を加え、400rpm で 20 分間撹拌した後、温度 40℃下におい て 3 日間反応させて K-ジオポリマーを合成した。

この試料を用いて、Cs, Sr, I, Co の吸着実験と、変質実験および浸出実験としてバッチ試験と フロースルー試験を行った。実験方法については、C-S-H の場合と同様に行った。共沈実験につ いては、合成により試料は固化するため液体試料が得られず、Cs 濃度を測定できないため行わ なかった。

(2)結果と考察

合成実験により得られた K-ジオポリマーの XRD パターンを図 3.1.2-13 に示す。これは、先行 研究で示されているジオポリマーのパターンと一致している。一部見られる顕著なピークはメタ カオリン中に不純物として含まれる SiO₂および TiO₂のピークであると考えられ、メタカオリン はすべて反応していること考えられる。また、ゼータ電位を測定した結果が表 3.1.2-4 である。



図 3.1.2-13 合成 K-ジオポリマーの XRD パターン

表 3.1.2-4 合成 K-シオホリマーのセー	3.1.2 -4	ヒKージオポリマーのゼータ镭	1位
--------------------------	------------	----------------	----

サンプル	ゼータ電位
К-А-Ѕ-Н	-45.8mV

吸着実験後の溶液を ICP-MS を用いて測定した結果から算出した Cs, Sr, I, Co の吸着率を図 3.1.2-14 に示す。K-ジオポリマーは Cs, Sr, Co の吸着能を持つが I は吸着しないことが分かる。 吸着能を示したものの内、CsとCoの吸着実験後のXRDパターンは図3.1.2-15に示した通りで あり、どれも吸着前後で大きな差は認められなかった。Sr 吸着後の試料についてはデータがな いが、Sr の場合も同様であると考えられる。また、Cs 吸着実験後のゼータ電位の測定結果を表 3.1.2-5 に示す。C-S-Hと同様に、Csの吸着によりゼータ電位が上昇していることが分かる。C-S-Hと比較すると、K-ジオポリマーの方が大幅に高い吸着能を示すことが明らかとなった。ゼー タ電位の変化量に大きな差は見られないことから、C-S-Hおよび K-ジオポリマー表面への吸着率 はほぼ同等であり、Cs吸着率の差はC-S-H層間への収着率とK-ジオポリマーの細孔への収着率 の差であると考えられる。先行研究において、K-A-S-H はゼオライトに類似した構造を持ってい ると考えられる。ゼオライトの構造の基本的な単位はSi04およびAl04四面体構造であり、これ らが3次元方向に連なって結晶を形成していると考えられている。ゼオライトの結晶は多くの細 孔を有しており、その細孔内に Cs などの分子が吸着する。K-ジオポリマーでも同様の現象が起 こっていると考えられ、C-S-H 層間と K-ジオポリマーの細孔の大きさと比べると、C-S-H 層間お よび K-ジオポリマーの細孔の大きさは Ca および K の大きさ (イオン半径)を基に定められてお り、これらと Cs のイオン半径を比べると K の方が Cs と近いことから、K-ジオポリマーの細孔の 方が Cs の大きさに近く吸着しやすいことが収着率が高い理由であると考えられる。Co について は、イオン半径がCaとより近い値を取る事、Coが2価の陽イオンであるのに対しKが1価の陽 イオンである事などの理由により C-S-H よりも吸着率が低いという結果となったと考えられる。



図 3.1.2-14 K-ジオポリマーによる Cs, Sr, Co, I の吸着率



図 3.1.2-15 吸着実験前後の K-ジオポリマーの XRD パターン

表 3.1.2-5 Cs 吸着後の K-ジオポリマーのゼータ電位

サンプル	ゼータ電位
К-А-Ѕ-Н	-42.8mV

次に、変質実験および浸出実験のバッチ試験について、イオン交換水および模擬海水を用いた 変質実験の各期間経過後の固相の XRD パターンを図 3.1.2-16 および 3.1.2-17 に示す。C-S-H と 同様に、両実験において本研究の期間および実験条件では変質による新たな鉱物の生成などは無 かった。次に、液体試料について、ICP-MS を用いて Cs の濃度を測定した。図 3.1.2-18 に Cs の 残存率を示す。こちらも C-S-H と同様にイオン交換水中では少量、模擬海水中では約半分の Cs が 1 ヵ月以内で浸出し、それ以降の Cs 濃度の変化は無かった。C-S-H と K-ジオポリマーを比較 すると、特にイオン交換水において、K-ジオポリマーの方が Cs の浸出率が低いという結果が得 られた。このことから、イオン交換水のようにイオン強度が低いような処分環境において、C-S-H と比べて K-ジオポリマーの方が Cs の移行を遅延しやすいことが示唆される。



図 3.1.2-16 イオン交換水中で異なる期間経過した K-ジオポリマーの XRD パターン



図 3.1.2-17 模擬海水中で異なる期間経過した K-ジオポリマーの XRD パターン



図 3.1.2-18 K-ジオポリマーを用いたバッチ試験における各期間経過後のCsの残存率

次に、フロースルー試験について、実験後の固相の XRD パターンを図 3.1.2-19 に示す。フロー スルー試験においても、変質による新たな鉱物の生成などは無かった。次に、液体試料について、 ICP-AES を用いて K と Si の濃度を測定して算出した、各期間経過後のアウトプット溶液の K/Si 比を図 3.1.2-20 に示す。実験開始時には Kの溶出量が高く、時間が経つにつれて一定となってい る。これは、実験初期においては固体試料中に微量に存在していた KOH が溶解したためであると 考えられる。各アウトプット溶液における Si 濃度は図 3.1.2-21 に示す通りであり、ほとんど一 定である事が分かる。このことから、Si 濃度は K-ジオポリマーの溶解量のみに依存していると考 えられるため、この結果から、実験を通して K-ジオポリマーの溶解量はほとんど一定である事が 分かる。また、ICP-MSを用いてCsの濃度を測定して算出した、各期間経過後のCsの残存率を図 3.1.2-22 に示す。1 日目経過時点においてある程度の浸出が見られたが、その後の浸出率は少な く、実験終了時においても約86.1%のCsが残存している事が明らかとなった。各アウトプット溶 液における Cs/Si 比を計算すると、図 3.1.2-23 のような結果が得られた。実験初期においては Cs/Si 比が高いが、それ以降は一定である事が分かる。Si 濃度が K-ジオポリマーの溶解量に依存 すると考えられることから、Cs/Si 比が一定であるということは Cs 濃度も K-ジオポリマーの溶解 量に依存していると考えられる事ができる。つまり、実験初期以外においては、K-ジオポリマー の溶解に伴った溶出のみであり、C-S-Hのようなイオン交換などによる浸出はないと考えられる。 これらの結果から、実験初期においては、イオン交換や分子間力により K-ジオポリマー表面に収 着した結合力の弱い Cs が浸出するものの、そのような Cs はごく一部のみであり、それ以外の K-ジオポリマーの細孔に収着した Cs は浸出することなく K-ジオポリマーに留まり続ける可能性が 示唆される。



図 3.1.2-19 フロースルー試験前後の K-ジオポリマーの XRD パターン



図 3.1.2-20 K-ジオポリマーを用いたフロースルー試験における各アウトプット溶液のK/Si比



図 3.1.2-21 K-ジオポリマーを用いたフロースルー試験における各アウトプット溶液の Si 濃度



図 3.1.2-22 K-ジオポリマーを用いたフロースルー試験における各期間経過後の Cs 残存率



図 3.1.2-23 K-ジオポリマーを用いたフロースルー試験における各アウトプット溶液の Cs/Si 比

3.1.2.3 Na-ジオポリマーの合成と吸着実験

(1)実験概要

N-S-H についても K-S-H と同様に合成できなかったため、K-ジオポリマーと同様にメタカオリン と水ガラスを用い、原料であるメタカオリンが全て反応して二次生成物になると考えられている 条件で Na-ジオポリマーを合成した。まず、市販の水ガラス 30g に水酸化ナトリウム NaOH を 8.04g、 超純水 22.1g 加えて Na/Si 比が 1.0 となるよう調整した。その後、メタカオリン 24.2g に K/Si 比 が 1.0 の水ガラス 30g を加え、400rpm で 20 分間撹拌した後、温度 40℃下において 3 日間反応さ せて Na-ジオポリマーを合成した。

この試料を用いて、I, Co の吸着実験を行った。共沈実験については、K-ジオポリマーと同様の理由で行わなかった。

(2)結果と考察

合成実験により得られた Na-ジオポリマーの XRD パターンを図 3.1.2-24 に示す。これは、K-ジオポリマーと同様に先行研究で示されているジオポリマーのパターンと一致している。先行研 究では10°から40°までのXRDパターンしか記載されていないが、46°付近および67°付近の ピークもブロードである事からNa-ジオポリマーのピークであると考えられる。一部見られる顕 著なピークについても、K-ジオポリマーと同様にメタカオリン中に不純物として含まれるSiO₂ およびTiO₂のピークであると考えられる。



図 3.1.2-24 合成 Na-ジオポリマーの XRD パターン

吸着実験後の溶液を ICP-MS を用いて測定した結果から算出した I, Co の吸着率を図 3.1.2-25 に 示す。K-ジオポリマーと同様に Co の吸着能を持つが I は吸着しないことが分かる。吸着能を示し た Co の吸着実験後の XRD パターンは図 3.1.2-26 に示した通りであり、吸着前後で大きな差は認 められなかった。Na-ジオポリマーは K-ジオポリマーと同様に、ゼオライトに似たような構造を持 ち、陽イオンなどが結晶内の細孔に収着すると考えられている。Co の吸着率について C-S-H や K-ジオポリマーと比較すると、Na-ジオポリマーが最も吸着率が低いという結果となった。C-S-H と の差は Co と Na の価数の差によるものであると考えられる。一方、K-ジオポリマーとの差の原因 は今回の実験から明らかにすることができなかった。しかし、Na-ジオポリマーを合成する際に水 ガラスとして用いるケイ酸ナトリウム水溶液は非常に粘性が高く、合成する際の原料の混合が難 しいため、K-ジオポリマーと比較すると Na-ジオポリマーの生成量が少ない可能性があると考え られる。



図 3.1.2-25 吸着実験後の Na-ジオポリマーの XRD パターン



図 3.1.2-26 Na-ジオポリマーによる Co, I の吸着率

3.1.2.4 モノサルフェートの合成と吸着実験

(1)実験概要

次に、モノサルフェート水和物についても実験を行った。水酸化カルシウム 14.4g、水酸化アル ミニウム 5.1g、硫酸アルミニウム 17 水和物 10.5g に、固液比が 1:20 となるようにイオン交換水 を加え、25℃の恒温振とう機(120rpm)で7日間振とうさせた。その後遠心分離機(3000rpm, 40 分)を用い固液分離し、固相はイオン交換水により3回洗浄を行い、凍結乾燥機を用いて乾燥し た。この試料を用いて、I,Coの吸着実験を行った。

(2)結果と考察

合成実験により得られたモノサルフェートの XRD パターンを図 3.1.2-27 に示す。これは、先 行研究で示されているものと一致している。



図 3.1.2-27 合成モノサルフェートの XRD パターン

吸着実験後の溶液を ICP-MS を用いて測定した結果から算出した I, Co の吸着率を図 3.1.2-28 に 示す。双方ともの吸着能を持ち、特に I の吸着能が高いことが分かる。吸着実験後の XRD パター ンは図 3.1.2-29 に示した通りであり、吸着前後で僅かなピークの移動が認められた。また、エト リンガイトのピークが消滅していた。先行研究から、これはエトリンガイトが反応してモノサル フェートとなったためであると考えられる。モノサルフェートは化学組成が CaO・Al₂O₃・CaSO₄・ 12H₂O であり、三方晶系の結晶である。同じ先行研究によると、Al は Ti、Mn、Fe などの陽イオン と容易に置換しやすく、SO₄²⁻は AsO₄³⁻や Cl⁻などと置換しやすいと考えられている。今回の実験に おいても、Co は Al と、I は SO₄²⁻と置換する形で吸着したと考えられる。



図 3.1.2-28 モノサルフェートによる Co, I の吸着率



図 3.1.2-29 吸着実験後のモノサルフェートの XRD パターン

3.1.2.5 M-S-Hの合成と変質実験

セメント中の C-S-H は、海水中で容易にマグネシウムシリケート水和物(M-S-H)に変換する ことが知られている。ジオポリマーのマトリックス成分であるナトリウム—アルミニウムシリケ ート水和物(N-A-S-H)やカリウム—アルミニウムシリケート水和物(K-A-S-H)と海水との反応 についての先行研究は存在しないが、それらも C-S-H 同様に M-S-H に変換することが予想され る。

そこで、混合比の異なるMg-Al-Siの3相系での生成相を明らかにし、M-S-Hの生成領域を求めるために共沈実験を行った。また、それらの生成相を出版されている熱力学データで予想可能かどうか検討した。さらに、M-S-Hの変質実験を行い、長期的にはどのような二次生成物に変質するのかを検討した。

(1)実験概要

初期溶液として Mg (Mg (NO₃)₂・6H₂O)、A1 (A1 (NO₃)₃・9H₂O)、ケイ酸イオン溶液(Na₂SiO₃)をそ れぞれ 50 mM ずつ用意し、図 3.1.2-30 に記載の割合 (15 点) で混合した。pH を 12 に調整し、 25℃で 24 時間静置した。懸濁液を 3000 rpm、40 分遠心分離に供することにより固液分離を行 う。その後、0.2 μ mのメンブレンフィルタで吸引濾過を行い、上澄み液を採取した。固相は 1 日間凍結、2 日間以上凍結乾燥を行い乾燥処理した。生成した沈殿物とろ過溶液において XRD 分 析、ICP-AES 分析を行うことによって、本研究で着目した 3 相系での安定相図を作成した。

M-S-Hの変質実験では、まず M-S-Hを合成し、その後にバッチ式変質実験を実施した。M-S-H は酸化マグネシウム(MgO,関東化学,特級)とフュームドシリカ(SiO₂,AEROSIL@200,日本ア エロジル)を用いて作製した。MgOとSiO₂のモル比(M/S)が0.8、1.3、1.7となるように、か つ溶媒の水(80mL)と固体試薬の液固比(w/s)が45、500となるように、調整した。容器はポ リ瓶(アイボーイ広口瓶100mL,アズワン)を使用し、25℃、50℃の恒温炉で100rpmの条件の 下、振とうさせた。1つの条件につきそれと同一なものを4つ用意し、反応時間:0.5、1、3、6



図 3.1.2-30 三相系での初期溶液(1-15)の設定濃度

(2)結果と考察

Mg-Al-Si 系の生成相は3種類に分類され、XRD 分析結果を図3.1.2-31 に示す。Al を添加して いない全ての系(11-15)で、Mg イオンは低結晶性のケイ酸マグネシウム水和物(M-S-H)の生成に 消費された。pH 12の Mg の多い系では brucite の生成が確認された。Al を添加した系でもシリ カの多い系では、11-15の系同様、M-S-H が生成した。余剰分の Al はアルミニウムケイ酸塩であ る allophane や hydrous feldspathoid として沈殿した。Al 添加量が増加すると、より安定相で ある gibbsite が生成した。シリカの少ない系では、Mg, Al, Si イオンのほとんどはケイ酸型 LDH として消費された。

以上の結果をまとめた安定相図を図 3.1.2-32 に示す。生成鉱物種によって色分けし、Mg 系鉱 物は下線で示した。多くの生成相は allophane, hydrous feldspathoid, M-S-H等の準安定鉱物 であることが分かる。Mg 系鉱物の中でも、LDH はシリカ含有量の低い領域でのみ沈殿していた。 それ以外の Mg を含む多くの領域では、安定相である brucite や sepiolite ではなく、M-S-H が 生成した。シリカが少量でも含まれると、初期物質では brucite が認められなくなる。また、Al 系鉱物では、LDH によって Al やシリカが消費されない大部分では allophane や hydrous feldspathoid などの低結晶性アルミニウムケイ酸塩として沈殿しており、こちらもシリカがあ る程度含有されると gibbsite が生成しなくなるという傾向が確認された。二次生成相の中でも hydrous feldspathoid は Na, K, Ca などの陽イオンを構造中に取り込むことができるので、本 事業で対象としている Cs や Sr のホスト鉱物となりうる二次生成相と言える。M-S-H も C-S-H 等 と同様にイオン交換や表面錯体生成による吸着により Cs や Sr を留めることができるので、これ らの二次生成相の生成の予測が次の課題となる。

そこで、現在までに出版されている熱力学データベースを使用し、地球化学反応モデリングソフトの Geochemist's Workbench の React を用いて様々な pH における生成相を求めた。図3.1.2-33 はその計算結果の一例である。この例のように、全ての混合比において生成相を計算

3.1.2-20

して求めた生成相の安定相図が図 3.1.2-34 になる。実験で求めた図 3.1.2-32 と比較すると一部 領域が異なるところがあるが、ほぼ安定領域が一致していることが分かる。このことから、現在 出版されている熱力学データベースにより、Mg-Si-Al 系の二次生成相の生成を予測できる可能 性がある。次に M-S-H の変質実験の結果を示す。

1)M/Sの比較

図 3.1.2-35 に反応時間:6か月、w/s:45、反応温度:50℃で得られた固相のX線回折パターン を示す。全てのM/Sに対して、同様な相対強度のピークが同様な位置で確認できた。反応物のM/S が大きくて、マグネシウムが豊富にあるような条件でも、過剰な分のマグネシウムはブルーサイ トとして沈殿することで、M/Sが小さい場合と同じようなM-S-Hが得られた。

M/S:1.7において9°付近に膨らみがあることや、M/S:0.8において、M-S-Hの一つ目のピーク(20°付近)と2つ目のピーク(27°付近)の間で相対強度が一時下がっていること、4つ目の ピーク(60°付近)が他のM/SのM-S-Hに比べて高角度側に位置していることが分かるが、その 原因の追究には、更なる研究が必要である。

2)反応時間の比較

図 3.1.2-36 に M/S:1.3 における、w/s:45、反応温度:50℃で得られた固相の X 線回折パター ンを示す。反応時間 0.5 か月において M-S-H の4つのピークは確認できた。3 か月の試料におい て 9°付近に、6 か月試料において 53°付近に膨らみがあることが確認できるがその原因はわか っていない。また、4 つ目のピーク(60°付近)が、時間が経つにつれて高角度側に移動している ことも発見できた。またブルーサイトの生成が長期反応試料に見られた。

3)反応温度の比較

図 3.1.2-37 では、反応時間:3か月、w/s:45 で、各 M/S に対して反応温度の比較を行った。 25℃と 50℃ではより高温の 50℃の条件下で、M/S:1.3 における 9°付近のピークが出現した。ま た、ブルーサイトのピークは 50℃での試料の方が顕著に表れた。アレニウスの法則より、反応温 度が増加すれば反応速度が増加するため、50℃の方がより反応が進行しているように考えられる。

4)液固比の比較

図 3.1.2-38 では、反応時間:3か月、反応温度:50℃で、各 M/S に対して液固比の比較を行った。液固比:500の試料に関しては得られる固体量が少なかったため、試料調整の異なる方法で固液分離した試料の XRD パターンを示している。そのため、液固比:500 では比較的ブルーサイトの生成量が多いように解釈される。しかし、ここで着目している M-S-H に関する回折パターンには2つの液固比で違いは見られないので、今回の実験条件では、液固比は M-S-H の相変化に関与しないことが分かった。



図 3.1.2-31 Mg-A1-Siの系における固相の XRD パターン



図 3.1.2-32 Mg-A1-Si 系での安定相図



図 3.1.2-33 異なる pH において地球化学反応モデリングで求められた溶存イオン濃度と生成相



図 3.1.2-34 地球化学反応モデリングで求めた Mg-Al-Si の系での安定相図



図 3.1.2-35 異なる M/S 比の M-S-H の XRD パターン



図 3.1.2-36 50℃で反応させた M-S-H(M/S 比が 1.3)の XRD パターンの経時変化



図 3.1.2-37 25℃および 50℃で 3 か月反応させた M-S-Hの XRD パターン



図 3.1.2-38 異なる液固比で3か月反応させた M-S-Hの XRD パターン

3.1.3 模擬固化体の微細構造観察

3.1.3.1 実験概要

表 3.1.3-1に作製した固化体の配合を示す。メタカオリン(MK)および高炉スラグ微粉末(BFS:密度2.91g/cm³)にSiO₂/K₂O=1.0のアルカリ刺激剤を加えセシウムを吸着させたゼオライトを固化した。養生は24時間20℃で封緘養生し、その後24時間40℃に静置した。その後所定の材齢まで溶出実験を行った試料の分析を行った。

	MK(g)	BFS(g)	Zeolite(g)	Potassium Silicate solution SiO2/K2O=1.0 (g)
MK100-zeo30	100	0	30	136.41
MK80-BFS20-zeo30	80	20	30	136.41
MK90-BFS10-zeo30	90	10	30	136.41
MK100-zeo15	100	0	15	136.41

表 3.1.3-1 固化体の配合

MK:メタカオリン、BFS:高炉スラグ微粉末

また、CsC1 溶液の浸漬実験を行い、Cs イオンのジオポリマーマトリックスへの浸透挙動を X 線 CT で観察して比較した。その実験方法は以下の通りである。

微細構造組織の観察には、大型放射光施設 SPring-8 の白色 X 線回折ビームライン 28B2 で開発 した非破壊 CT-XRD 連成法を用いた.本手法の手順は,まず CT を用いて供試体内部の断面画像を 求め,回折のための関心領域を特定して、その微小領域に対して X 線回折を行った.今回の測定 では、CT 画像の精度を高めるために単色化のためのシリコン結晶を供試体の上流側に設置し、 供試体近傍に X 線カメラを設置した。初期測定を行ったのち、それぞれの供試体について浸漬試 験を行い二回目の測定を行った.浸漬条件は、濃度 100ppm の CsC1 溶液に 48 時間浸漬である。

3.1.3.2 結果と考察

(1) XRD 分析の結果

図 3.1.3-1 に 47 日間溶出試験を行った試料の XRD 測定結果を示す。図にはゼオライトのみの測 定結果も比較として示している。測定されたピークのほとんどはゼオライトのピークであり、20° から 35°付近にてアモルファス由来のハローが観察された。したがって溶出による 2 次生成物は XRD 測定からは検出されなかった。



図 3.1.3-1 溶出試験 47 日後の XRD 測定結果

(2) 固体核磁気共鳴測定の結果

図 3.1.3-2 に²⁹Si MAS NMR による溶出試験 47 日後の測定結果を示す。また、ゼオライトとメタ カオリンの結果も示す。測定結果よりメタカオリンに由来するピークおよびゼオライトに由来す るピークはほとんど観察されなかった。4 つの作製した試料はいずれも-90ppm にピークを持つ Q³ の構造であった。これは既往の研究と同様の結果であった⁽¹⁾。図 3.1.3-3 に²⁷A1NMR の測定結果を 示す。測定した 4 つの試料はいずれも 60ppm 付近の 4 配位の構造であった。これはゼオライトと 同様の結果であった。以上より NMR 測定結果からは作製した試料はほとんど均質な試料となって いると考えられる。





Q⁰(単体)は, -60~-70ppm Q¹(端鎖)は, -70~-78ppm Q²(鎖中)は, -80~-85ppm Q³(分岐 鎖)は, -85~-95ppm、Q⁴(網状鎖)は, -100~-115ppm



図 3.1.3-3²⁷A1 NMR による測定結果

(3) EPMA 測定の結果

図 3.1.3-4 と図 3.1.3-5 に EPMA によって測定した元素分布を示す。高炉スラグを混和した試料ではカルシウムがマトリックス全体に分布している結果であった。その他の元素に関してはメタカオリンのみとスラグを混和した試料では大きな差異は認められなかった。



図 3.1.3-4 MK100の反射電子像 (5120µm×5120µm)



図 3.1.3-5 MK80の反射電子像(5120µm×5120µm)

(4) 反射電子像および EDX 測定の結果

図 3.1.3-6にメタカオリンのみと高炉スラグ微粉末を 20%置換した固化体の反射電子像測定結 果を示す。左から 200 倍(500×375µm)、500 倍(200×150µm)、1000 倍(100×75µm)の異な る倍率によって測定した結果を示している。メタカオリンのみの試料は均質な構造になっている ことが分かるが、高炉スラグ微粉末を 20%混和した場合には未反応のスラグが残存している様子 が確認できる。



図 3.1.3-6 各試料の反射型電子顕微鏡像

左から 200 倍 (500×375μm)、500 倍 (200×150μm)、1000 倍 (100×75μm)

表 3.1.3-2 に EDX によって試験体の元素組成を測定した結果を示す。メタカオリンのみの試料 では Ca0 はマトリックスにおいて検出されなかったが高炉スラグ微粉末を加えた試料においては Ca0 が検出された。また、高炉スラグ微粉末周辺で測定した結果、SiO₂/Al₂O₃の比が大きくなった。 このことから高炉スラグ微粉末周辺ではマトリックスとは異なる生成物が形成されていることが 示された。

また、高炉スラグ微粉末の残存量は反射電子像測定から1.3%であった。この結果から高炉スラ グ微粉末の反応率は74.6%であった。以上より高炉スラグ微粉末を混合した場合にはその組成変 化を考慮する必要があると考えられる。

	МК	MK+BFS20	MK+BFS20 (around BFS)
Na₂O	0.65	0.70	1.05
MgO	0.65	2.04	2.09
Al ₂ O ₃	18.53	17.46	11.55
SiO₂	62.72	58.44	61.50
K₂O	17.45	14.32	14.50
CaO	-	7.05	9.31
SiO_2/Al_2O_3	3.38	3.35	5.32
K_2O/AI_2O_3	0.94	0.82	1.25
CaO/Al_2O_3	_	0.40	0.81
(CaO+K₂O) ∕Al₂O₃	-	1.22	2.06

表 3.1.3-2 EDX による生成物の元素組成測定結果

(5)浸漬実験の結果

図 3.1.3-7 に浸漬試験前の3つのジオポリマー供試体のCT断面画像を示す。断面位置は供試体 上面から 1.74 mmである。どの CT 画像からも多数の空隙が確認できた。初期測定までに供試体に ついて浸漬や加熱などの試験は行っておらず、供試体作成に伴い発生したものと考えられる。こ のことからも作成時には十分な注意が必要な材料であることが考えられる。

図 3.1.3-8 に図 3.1.3-7 に示した MK100ZE015 供試体の CT 断面図に示す関心領域における XRD プロファイルを表す。XRD プロファイルからジオポリマーの材料であるゼオライトの主成分であ るチャバサイト、メタカオリンの成分であるクォーツやムライトが同定された。

CT 画像と XRD プロファイル共に浸漬前後で特に大きな変化は見られず、多くの空隙が確認され たにも関わらず、セシウムや塩化セシウムは同定されなかった。これにより浸漬期間が48時間と 短かったが、供試体へのセシウムの吸着は認められず、溶出抵抗性も高いことが考えられる。





(a) MK100ZE030 (b) MK100ZE015 (c) MK80ZE030







図 3.1.3-8 MK100ZE015 供試体の XRD プロファイル

(6)TG/DTA 実験の結果

ジオポリマーでは、水素発生の観点から自由水や結晶水の含水量が重要となるが、TG/DTA分析によって、K、Na、KとNa混合系のジオポリマーを作成して含水量を測定したところ、自由水は50%、結晶水は8%程度含まれることになった。これは既報のものよりかなり高く、測定値の信頼性から今後の課題として検討する必要がある。

(7) 固化体の巨視的物性

作製した固化体の使用にあたっては流動性、圧縮強度および超音波速度などの巨視的な物性を 把握しておく必要がある。そこで流動性、圧縮強度および超音波速度の測定を行った。図 3.1.3-9 にフロー測定の測定例と使用したフローコーンを示す。ペーストフローは JASS15M-103 に準拠 し測定を行った。フローの測定結果を図 3.1.3-10 に示す。初期のフローはカリウム型のジオポリ マーが最も高く、ナトリウム型が最も低い値であった。2 時間後においてもその傾向は変わらな かった。



図 3.1.3-9 フロー測定とフローコーン



図 3.1.3-10 フローの経時変化

図 3.1.3-11 に圧縮強度試験結果、図 3.1.3-12 に超音波伝播速度測定結果を示す。ナトリウム型のジオポリマーは硬化しなかったため圧縮強度および一部の超音波伝播速度測定を行うことができなかった。圧縮強度は材齢3日から7日にかけて上昇したが、超音波伝播速度はほぼ変化がなかった。



図 3.1.3-11 圧縮強度試験結果



参考文献

(1) Duxson P. et al., (2005): 29Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels, Langmuir, 21(7), pp.3028-3036

3.1.4 模擬固化体の浸出実験

3.1.4.1 実験概要

前述 3.1.3 で検討した使用済吸着材の含有量を基に、普通セメントや現在開発が進む他のセメントを固化材に用いて作製した模擬固化体に対して、イオン交換水や模擬海水等を用いた核種 (Cs や Sr 等)の浸出実験を開始し、その浸出挙動に関して比較検討を行った。

試験体は1種類につき、2本の圧搾試験(固化体からの空隙水の抽出)を実施した。OPCは普 通ポルトランドセメントを用いた水セメント比0.5のセメントペースト、BBは普通ポルトラン ドセメントに高炉スラグ微粉末を50%置換した水セメント比0.5のセメントペースト、MK1.0は メタカオリンにケイ酸カリウム水溶液Si0₂/K₂0=1.0を加えた固化体、MK1.5はメタカオリンにケ イ酸カリウム水溶液Si0₂/K₂0=1.5を加えた固化体、MB1.0はメタカオリンとメタカオリンの20% を高炉スラグ微粉末で置換しケイ酸カリウム水溶液Si0₂/K₂0=1.0を加えた固化体、MB1.5はメタ カオリンとメタカオリンの20%を高炉スラグ微粉末で置換しケイ酸カリウム水溶液Si0₂/K₂0=1.5 を加えた固化体である。また、粉体の質量に対して30%に相当するCsを吸着させたゼオライト を加えた。練り混ぜにはモルタルミキサーを用いて、粉体と液体を練り混ぜ所定の型枠に打設し た。打設後1日で脱型を行い、OPCおよびBBは28日間封緘養生を20℃にて行った。ジオポリマ ーに関しては20℃1日封緘養生後、1日40℃で養生しその後26日間20℃で封緘養生を行った。

作業の状況例を図 3.1.4-1~3.1.4-3 に示す。作業は、試験体を専用の金属製器具へセットして、圧縮強度試験機にて高圧力下で試験体から空隙水を抽出するものである。本手法は空隙水を 固化体から抽出する方法としてセメント分野では多く用いられている手法である。



図 3.1.4-1 試験体のセット状況


図 3.1.4-2 空隙水の抽出状況(全体)



図 3.1.4-3 空隙水の状況(抽出部)

また、105℃で24時間乾燥させた前後における質量変化から含水率、105℃から950℃までの 質量変化から強熱減量を測定した。空隙水中のイオン濃度は、K、Na、Ca、A1、Si については ICP-AES にて測定を行い、S はイオンクロマトグラフィ、Cs は ICP-MS によって測定を行った。 測定に用いた希釈率を表 3.1.4-1 に示す。

表 3.1.4-1 測定に用いた希釈率

	К	Na	Ca	AI	Si	S	Cs
OPC	100	1000	100	100	100	100	10000
BB	100	1000	100	100	100	10	10000
MK	20000	1000	1000	1000	20000	100	25000
MB	10000	1000	1000	1000	10000	100	20000

3.1.4.2 結果と考察

(1)空隙水量および pH 測定結果

空隙水量結果

抽出実験結果を表 3.1.4-2 に示す。なお、採取した空隙水液は、不活性雰囲気(Ar ガス)中に てろ過処理(孔径 0.45 μm)を行った。また pH 測定は、大気雰囲気下で迅速に行った。

No.	試験体名	試験体 重量[g]	圧縮最大荷重 [KN]	空隙水量 [g]	ろ過後液 重量[g]
1-①	OPC(1)	352.6	750	6.6	5.9
1-2	OPC2	352.4	810	9.3	8.7
2-①	FAI	391.6	980	6.6	5.2
2-2	FA2	380.7	1100	5.4	5.0
3-(1)	MK-K(1)	346.5	1000	6.3	5.6
3-2	MK-K2	348.4	1000	5.9	5.4
4-1)	MK20-K①	349.0	950	3.8	1.5
4-2	MK20-K2	352.1	850	4.7	1.9
5-①	MK20-N(1)	334.6	880	8.6	7.9
5-2	MK20-N2	332.4	850	10.4	8.4

表 3.1.4-2 シリーズ1の実験結果

空隙水の pH 測定結果

測定結果を表 3.1.4-3 に示す。なお、測定は大気雰囲気下にて迅速に行った。空隙水量が最 も少なく、ガラス電極にて測定できなかった MK20-K①および MK20-K②については、コンパクト型 の pH 計にて測定を行った。

No.	試験体名	рН	pH 計型番
1-①	OPC(1)	13.3	
1-2	OPC2	13.5	
2-①	FA①	13.1	加场聚作所聚 D 52
2-2	FA2	13.1	D-53 (ガラフ雪塚)
3-①	MK-K①	14.0	
3-2	MK-K2	14.0	
4-①	MK20-K①	14.0	堀場製作所製
4-2	MK20-K2	13.9	B-712(コンパクト型)
5-①	MK20-N(1)	13.3	堀場製作所製
5-2	MK20-N②	13.3	D-53(ガラス電極)

表 3.1.4-3 シリーズ1の空隙水の pH 測定結果

空隙水の溶液組成測定結果

空隙水の溶液組成を測定した結果を表 3.1.4-4 に示す。溶液組成はケイ酸溶液を使用した試料では Si が多く検出された。OPC の空隙水溶液組成は既往の研究で報告されている結果とほぼ同程度であった。カリウム系を使用した試料ではカリウムが多く検出され、ナトリウム系を使用した試料ではナトリウムが多く検出される結果となった。

表 3.1.4-4 シリーズ 1-3 の空隙水の溶液組成

	K(M)	Na(M)	Ca(mM)	Al(mM)	Si(mM)	S(mM)
OPC	0.156	0.125	2.395	n.d.	0.086	1.601
FA	0.893	0.039	1.136	n.d.	207.944	146.682
MK-K	1.147	0.025	n.d.	5.671	273.019	7.735
MK20-K	1.659	0.035	1.737	9.600	272.761	9.259
MK20-N	0.006	0.655	n.d.	5.115	277.151	10.645

シリーズ1

表中の n. d. は検出限界以下を示す。

シリーズ2

	K(M)	Na(M)	Ca(mM)	Al(mM)	Si(mM)	S(mM)	Cs(mM)
OPC	0.003	0.209	2.807	n.d.	0.150	0.755	0.005
BB	0.001	0.134	1.297	0.082	0.289	0.190	0.006
MK1.0	2.147	0.532	1.716	97.334	4573.7	3.612	0.184
MK1.5	2.329	0.469	1.769	135.711	5333.9	3.189	0.215
MB1.0	1.860	0.363	5.195	29.686	2964.5	4.561	0.301
MB1.5	1.673	0.344	4.282	29.067	2909.3	8.833	0.244

シリーズ3

	K(M)	Na(M)	Ca(mM)	Al(mM)	Si(M)	S(mM)	Cs(mM)
MB-K	1.72	0.27	18.48	41.21	3.10	8.11	0.38
MB-Na	0.05	2.41	19.52	148.27	4.17	8.48	0.07
MB-NaK	0.62	1.62	16.32	60.57	3.63	8.37	0.19

(2) 圧搾試験結果の考察

配合計算による水量(total water)、105℃で含水率(moisture content)、強熱減量(LOI)、空 隙水量(pore solution)の実験結果をまとめた結果を図3.1.4-4に示す。空隙水量はメタカオリ ンに高炉スラグ微粉末を混和し、ナトリウム系のアルカリ刺激剤を使用した固化体がもっとも多 く、メタカオリンに高炉スラグを混和し、カリウム系のアルカリ刺激剤を使用した固化体が最も 少なかった。空隙水量と配合時の水量、含水率、強熱減量には関係性は見いだせなかった。

pH は表 3.1.4-3 に示すようにフライアッシュに高炉スラグ微粉末を混和しカリウム系のアルカ リ刺激剤を使用した固化体が最も低く (pH13.1)、メタカオリンにカリウム系の刺激剤を使用した 固化体が最も高く pH 14 であった。また、表 3.1.4-4 より pH が高い試料では空隙水中に多くのカ リウムが存在していることが示された。したがって、固化体に含まれる空隙水の空隙水量、pH お よび空隙水組成は、材料の種類と配合によって異なることが示された。

また、表 3.1.4-4 にあるシリーズ 2 と 3 とは、セシウムを吸着させたゼオライトを混合した試料を指し、その試料から抽出した空隙水には OPC や BB と比較して高い濃度のセシウムがジオポリマーには含まれていた。このことからセシウムがゼオライトから放出されジオポリマー中のナトリウムやカリウムと置換されそれが空隙水に溶出している可能性が示唆された。



図 3.1.4-4 配合計算による水量(total water)、105℃で含水率(moisture content)、強熱減 量(LOI)、空隙水量(pore solution)の実験結果

3.1.4.3 浸出実験の目的

前述 3.1.3 で作製した模擬固化体および Cs と Sr を担持したジオポリマーマトリックスに対し て、イオン交換水や模擬海水等を用いた核種(Cs や Sr 等)の浸出実験を実施し、浸出試験から 得られた溶液を Cs や Sr の浸出量の解析に供した。浸出試験後の模擬固化体は鉱物相の変化を観 察するために固相分析に供した。それらから得られた情報を集約し、浸出挙動に関して比較検討 を行うとともに、その挙動の解釈に対して前述 3.1.1, 3.1.2, 3.1.3 の知見を有効に活用した。

3.1.4.4 浸出試験に使用するチタン酸塩の検討

福島第一原子力発電所においては、様々なチタン酸塩が利用されている。そのため、本研究グ ループが合成したチタン酸塩と市販のチタン酸塩の鉱物相とSr吸着能を比較した。合成は、先 行研究と同様の方法で行った。結果、本研究グループが合成したチタン酸塩は、市販のチタン酸 塩と同様に低結晶性あるいは非晶質の鉱物で構成されていることが分かった(図 3.1.4-5)。XRD による回折結果は異なるものの、吸着能力がほぼ同じであるということから、入手が容易な市販 のチタン酸塩を用いて浸出試験を実施することとした。また、市販および本研究グループが合成 したチタン酸塩に対して、Cs10ppmとSr3.3ppmを吸着させ、鉱物相の変化を確認したが、どち らも鉱物の構造は保たれたままだった(図 3.1.4-6)。また、330ppmのSr 溶液濃度を用いて吸着 させたチタン酸塩の構成鉱物相の変化を確認したところ(図 3.1.4-7)、炭酸ストロンチウムが生 成していることが確認できた。想定される放射性廃液のSr 濃度は 3.3ppm であるが、もし高濃度 のSr が濃集する場合、炭酸ストロンチウムが晶出する可能性が示唆された。



図 3.1.4-5 本研究グループが合成したチタン酸塩と市販されているチタン酸塩の XRD 回折分析 凡例:●=hydrous sodium titanate ●=anatase(TiO₂)



図 3.1.4-6 Sr および Cs を吸着させた市販のチタン酸塩(左)、本研究グループが合成したチタン酸塩(右)の XRD 回折分析

凡例:●=hydrous sodium titanate ●=anatase(TiO₂)



図 3.1.4-7 異なる Sr 濃度で Sr 吸着させたチタン酸塩の XRD 回折分析 凡例:●=hydrous sodium titanate ●=strontianite(SrCO₃)

3.1.4.5 浸出試験用の模擬固化体の配合比

合成ゼオライトを含有させたジオポリマー固化体を作製した際の配合割合を表 3.1.4-5、作製 した供試体の写真を図 3.1.4-8 に示す。チタン酸塩を含有させたジオポリマー固化体は、メタカ オリンの 30wt%の吸着材を混和し作製した固化体を浸出試験に供した(ゼオライト含有固化体の MK100 の系と同様の混合方法)。作製した際の配合混合割合を表 3.1.4-6、作製した供試体の写真 を図 3.1.4-9 に示す。ジオポリマーマトリックス自体の Cs および Sr の移行遅延能を確認するた めに、ジオポリマーのマトリックスに Cs および Sr を直接添加させた固化体も作製し、浸出試験 に供した。このジオポリマーの水ガラスとメタカオリンの配合は、他浸出試験と同様の配合割合 を用い設定している。合成ゼオライトを配合した模擬固化体においては、風乾した合成ゼオライ トにより水ガラスが吸収され、ジオポリマーの粘性が高くなり、混和する際のワーカビリティー が低下したが、それと比較して、チタン酸塩は吸水性が合成ゼオライトよりも顕著ではないため に、混和する際に混ぜにくくならなかった。

Sample Name		Synthetic zeolite 30% and GBFS 0% GBFS 10% GBFS 20%		Synthetic zeolite 15%			
Solid:Water Glass		1:1.36*					
Metakaoli	n : GBFS	10:0	9:1	8:2	10:0		
Molar ratio of water glass	SiO ₂ /K ₂ O	1	1	1	1		
	H ₂ O/K ₂ O	11.3*2	11	11	11		
Zeolite (wt%)		30%	30%	30%	15%		
Leaching period (days)		0.08, 0.29, 1, 2, 3, 4, 5, 19,47, 90, 150, 210, 270, 330					

表	3.1.	4-5	ゼオライ	ィト	含有浸出試驗	泪模擬シ	シオポリ・	マー固化体の)配合割合お	よび	浸出試驗	期間
~	U. I.	10					~~ ~~ ~	· EILUIT'**	~ <u> </u>	50		/YJ10.

*: (メタカオリン中のAl₂O₃): (水ガラス中のK₂O) =1:1となるよう設定した。 *2: ゼオライトの吸水により11:1では固化体が作製できなかったため水を追加した。



図 3.1.4-8 作製したゼオライト含有浸出試験用模擬固化体の写真 (上:高炉水砕スラグを含まない試料、下:高炉水砕スラグを20%含む試料)

表 3.1.4-6 チタン酸塩含有浸出試験用模擬ジオポリマー固化体の配合割合および浸出試験期間

Sample	Name	Srtreat		
Solid:Wat	er Glass	1:1.36*		
Malar ratio of water class	SiO ₂ /K ₂ O	1		
	H_2O/K_2O	11		
Zeolite	(wt%)	30%		
Leaching pe	eriod (days)	0.08, 0.29, 1, 2, 3, 4, 5, 19,47, 90, 150, 210, 270, 330		

*: (メタカオリン中の Al₂O₃): (水ガラス中の K₂O) =1:1 となるよう設定した。



図 3.1.4-9 作製したチタン酸塩含有浸出試験用模擬固化体の写真

3.1.4.6 浸出試験の固化体の作成方法と試験方法

Cs 吸着済みのゼオライトを含有させた固化体試料に加え、Sr 吸着済みのゼオライトを含有させ た固化体、Sr 吸着済みのチタン酸塩を含有させた固化体、Cs 吸着済みのチタン酸塩を含有させた 固化体、Sr および Cs を担持させたジオポリマーマトリックスのみからなる固化体を作成し浸出 試験に供した。浸出試験は蒸留水および模擬海水を用いた。Cs 吸着済みのゼオライトおよび Cs 吸 着済みチタン酸塩は、合成ゼオライトおよびチタン酸塩試料を 10ppm の CsCl 水溶液に浸漬させる ことで、Cs 吸着試料を作製した。Sr 吸着済みのゼオライトおよび Sr 吸着済みチタン酸塩は、合 成ゼオライトおよびチタン酸塩試料を3.3ppmのSrCl2水溶液に浸漬させることで、Sr吸着試料を 作製した。これは、Cs イオンの 10ppm と当量となるように設定したものである。固液比は CsCl お よび SrCl₂水溶液 250mL に対して固体試料 2.5g とし、大気中、室温 25℃で 24 時間振とう(200rpm) させ吸着させた。Cs および Sr 吸着試料を作製した吸着材への各核種の吸着量は、浸漬溶液の Cs あるいはSr 濃度の減少量から決定した。上述のように、この核種を吸着した吸着材を外割の重量 比で 30% (ジオポリマー100g に対して吸着材 30g)となるようにジオポリマーに含有させ、直径 13 mm、高さ15mmの円柱状に成型しパラフィルムを用いて密閉した上25℃で24時間、その後40℃で 24 時間養生したものを試験体とした。浸出実験の系とその略称を図 3.1.4-10 に示す。Sr を担持 したジオポリマーマトリックスは、SrCl₆・6H₂Oを水ガラスに溶解させ、3. 3ppmのSr が固化体中に 分布するよう固化体を作製し、Cs を担持したジオポリマーマトリックスは、CsCl を水ガラスに溶 解させ、10ppmのCsが固化体中に分布するよう固化体を作製した。

作製した試験体の表面積が 8.8 cm²になるので、88.0mL のイオン交換水あるいは模擬海水中に 浸漬させ、25℃の条件下で図 3.1.4-11 のように安置した。なお、浸漬溶液は 2、7 時間、1、2、 3、4、5、19、47、90、150、210、270、330 日毎にサンプリングし、サンプリング後には新しい 浸漬溶液と交換した。一方、浸漬終了後の固体試料は半割にし、XRD および EPMA 分析に供して 鉱物組成や組成像を得た。



図 3.1.4-10 各浸出試験の系に対する略称のまとめ



図 3.1.4-11 作製した模擬固化体のサイズとその浸漬状況

3.1.4.7 浸出試験の結果と考察

本研究における浸出試験では、浸漬溶液を2、7時間、1、2、3、4、5、19、47、90、150、 210、270、330日毎に溶液試料のサンプリングを実施した。合成ゼオライトおよびチタン酸塩を 含むジオポリマー固化体およびCsやSrを担持したジオポリマーマトリックスに対して実施した 浸出試験のデータを以下に示す。

合成ゼオライトを含有するジオポリマー固化体において、含有させた Cs 吸着ゼオライトの割 合が異なる試料での浸出挙動を比較した。図 3.1.4-12 は、外割で 30%および 15%の Cs 吸着ゼ オライトを含有させた模擬固化体からの Cs の積算浸出割合の経時変化を示したものである。5 日までの浸出試験結果から、どちらの試料でも Cs 浸出割合は全体の 10%に満たないことが分か る。これは、Cs 吸着ゼオライトに対して、その溶出を抑えるマトリックスの相対量が、Cs 吸着 ゼオライト 15%の方が多いのにもかかわらず同じ浸出割合であったことから、供試体側の Cs 吸 着ゼオライトからの Cs イオンの浸出と考えられる。



図 3.1.4-12 Cs 吸着ゼオライトを 30% (Zeo30) および 15% (Zeo15) 含有させた (外割) 模擬固化体 からの Cs の積算浸出割合の経時変化

図 3.1.4-13 および図 3.1.4-14 は、高炉水砕スラグの含有量の異なる模擬固化体からの Cs の 積算浸出割合の経時変化を示したものである。また、チタン酸塩を含有させた模擬ジオポリマー 固化体からの Cs および Sr の積算浸出割合の経時変化、Cs および Sr を含むジオポリマーマトリ ックスからの Cs および Sr の積算浸出割合の経時変化を図 3.1.4-15 に示す。Cs と Sr の積算溶 出量を比較すると、どちらも 330 日浸出において 10%を超えない浸出量を示し、Cs 吸着ゼオライ トの模擬固化体同様、Sr 吸着チタン酸塩を含む模擬固化体は、非常に低い浸出割合を示すこと が分かった。模擬海水を用いた系は Cs および Sr を抽出し分析に供する必要がある。Cs の抽出 方法は確立されているが、Sr の抽出方法の確立は今後の課題である。しかし、模擬海水の系に おいて抽出が可能である Cs の系においては、イオン交換水と模擬海水を比較すると、ゼオライ トおよびチタン酸塩の双方において模擬海水を用いて浸出試験を行った場合の方の浸出割合が低 いことが分かる。また、ゼオライトおよびチタン酸塩をジオポリマーで用いて固化体とした場 合、セメントと比較して飛躍的に低い浸出割合を示すことが確認された。図 3.1.4-16 は、ジオ ポリマーを普通ポルトランドセメントで置き換え、図3.1.4-15と同様の混合割合で固化体を作 成した場合の積算浸出割合を示すが、どの対照系においても普通ポルトランドセメントを用いた 系はジオポリマーを用いた系より高い割合を示す。これは、ジオポリマーと吸着材による相互作 用による二次生成物生成あるいは、ジオポリマー中に生成する二次生成物の Sr および Cs の移行 遅延能力によるものだと考えられるが、結論には至っていない。



図 3.1.4-13 Cs 吸着ゼオライトを 30% (Zeo30) および高炉水砕スラグ (GBFS) を 0、10、20%含有 させた (外割) 模擬固化体からのイオン交換水中における Cs の積算浸出割合の経時変化



図 3.1.4-14 Cs 吸着ゼオライトを 30% (Zeo30) および高炉水砕スラグを 0、10、20%含有させた (外割) 模擬固化体からの模擬海水中における Cs の積算浸出割合の経時変化



図 3.1.4-15 Cs および Sr 吸着チタン酸塩を 30%含有させた(外割) 模擬ジオポリマー固化体
 (GP_Ti_Sr_DI, GP_Ti_Cs_DI)、および Cs および Sr を混和させたジオポリマーマトリックスからのイオン交換水における Cs および Sr の積算浸出割合(GP_Sr_DI, GP_Cs_DI)



図 3.1.4-16 Cs および Sr 吸着チタン酸塩を 30%含有させた(外割) 模擬セメント固化体 (OPC_Ti_Sr_DI, OPC_Ti_Cs_DI)、および Cs および Sr を混和させたセメントマトリックスからの イオン交換水における Cs および Sr の積算浸出割合(OPC_Sr_DI, OPC_Cs_DI)

Sr を吸着させたチタン酸塩を含有させた模擬固化体を浸出試験に供した後の鉱物相の変化を 理解するために、浸出試験後の供試体を XRD 回折および EPMA 観察に供した。XRD 分析結果を図 3.1.4-17 に示す。Cs および Sr どちらの系も、30 日未満の浸出試験においては鉱物相の変化は

3.1.4-14

みられなかった。浸出試験前の Sr 吸着チタン酸塩を含有する模擬固化体の SEM 観察結果を図 3.1.4-18 に示す。同試料を EPMA 観察により元素マッピングを得た結果を図 3.1.4-19 に、SEM-EDX による半定量ライン分析結果を図 3.1.4-20 に、SIMS (Cameca IMS-1270) による Sr マッピン グ結果を図 3.1.4-21に示す。SIMSによる Srの検出は、質量 87.8-88.2を Srとして実施した。 EPMA による元素マッピングおよび SEM-EDX のラインプロファイルより、チタン酸塩の外形はジ オポリマーとの混和後にも崩れることはなく保たれていることが伺える。Sr は EPMA および SEM の元素マッピングにおいて検出下限以下を示した。これは、初期溶液を 3.3ppm に設定したた め、あるいはチタン酸塩の粒子に濃集していた Sr はジオポリマーと混和した際にジオポリマー 中に浸出し、チタン酸塩粒子中の Sr 濃度が低下したためと考えられる。SIMS による Sr のマッ ピングを実施したところ、3.3ppmの試料においても Sr の分布が認められた。浸出試験前の供試 体中において、Sr はチタン酸塩中に担持されていることが明らかとなった。同様に、XRD 回折分 析に供した Sr を吸着したチタン酸塩を含有する模擬固化体の浸出試験後のサンプルと同様のも のを、EPMA 観察に供しそれぞれの反射電子像(図 3.1.4-22)および元素マッピング(図 3.1.4-23) ~図 3.1.4-24)を得た。また、SEM-EDX による半定量ライン分析結果を図 3.1.4-25 に、SIMS に よる Sr マッピング結果を図 3.1.4-26 に示す。浸出試験後においても、EPMA の元素マッピング および SEM-EDX のラインプロファイルより、チタン酸塩の外形はシャープなままであることが分 かる。また、SIMS を用いた Sr のマッピング結果より、浸出試験前と同様、Sr はチタン酸塩内に 保持されている様子が伺えるが、チタン酸塩の外縁が内部より明るくなっていることから、チタ ン酸塩内で濃度勾配が生じているように伺える。これはチタン酸塩内とジオポリマー内のイオン 強度の勾配によるものではないかと推察される。イオン交換水を用いた系(Sr_Ti_DI)では、元素 マッピングは浸出試験前同様、マトリックスおよびチタン酸塩内の元素濃度は一様であったのに 対し、模擬海水を用いて浸出試験を実施した系においては、Ca, Mg がチタン酸塩粒子内およびマ トリックス内において濃度分布を示すことが分かる。また、模擬海水で浸漬した系とイオン交換 水で浸漬した系のNa 分布を比較すると、Na 濃度が前者はマトリックス内のほうが高いのに対 し、後者はチタン酸塩粒子内のほうが高いことが伺える。この観察を通して、模擬海水に浸漬さ せた系から明らかであるのは、模擬海水に含まれる陽イオンは模擬固化体中に浸透しており、各 点における元素組成を変化させているということである。このことにより、海水のように陽イオ ンに富む地下水が固化体とインタラクションをした場合に、海水に含まれる陽イオンが、ジオポ リマーのマトリックス中に生成するシリケート水和物の組成を変化させうるということが考えら れる。模擬海水を用いた系の浸出試験後の固化体の元素マッピング(図 3.1.4-24)から、Mgおよ び Ca に濃度分布の相違が生じていることが明らかになった。浸出試験を実施した際に採取した 浸出溶液を ICP-AES により分析したところ、溶存 Mg および溶存 Ca 濃度が、模擬海水のそれらよ りも、浸出試験開始4日以降に減少していることが伺える。これは、Caおよび Mg が模擬固化体 中に分配されたことを示している。



図 3.1.4-17 Sr および Cs を吸着したチタン酸塩を含有する模擬固化体を用い、イオン交換水 および模擬海水中において実施した浸出試験後の供試体の XRD 分析結果(左: Sr、右: Cs)



図 3.1.4-18 浸出試験前のチタン酸塩含有ジオポリマー研磨片の反射型電子顕微鏡像



図 3.1.4-19 浸出試験前のチタン酸塩含有ジオポリマー研磨片の元素マッピング結果



図 3.1.4-20 浸出試験前のチタン酸塩含有ジオポリマー研磨片の SEM-EDX によるライン元素分

布



図 3.1.4-21 浸出試験前のチタン酸塩含有ジオポリマー研磨片の SIMS による Sr 分布のマッピ ング



図 3.1.4-22 浸出試験後のチタン酸塩含有ジオポリマー研磨片の反射型電子顕微鏡像 (a) (c) Ti_Sr_DI の 19 日浸漬後の供試体、(b) (d) Ti_Sr_SW の 19 日浸漬後の供試体



図 3.1.4-23 Ti_Sr_DIの系における 19日浸漬後の供試体の元素マッピング結果



図 3.1.4-24 Ti_Sr_SWの系における 26 日浸漬後の供試体の元素マッピング結果



図 3.1.4-25 浸出試験後(19日)のチタン酸塩含有ジオポリマー研磨片の SEM-EDX によるライン 元素分布



図 3.1.4-26 浸出試験後(19日)のチタン酸塩含有ジオポリマー研磨片の SIMS による Sr 分布の マッピング



図 3.1.4-27 Ti_Sr_SW の系における浸出溶液の溶存 Ca 濃度(左)および溶存 Mg 濃度(右)の時間 推移

赤線は模擬海水中に含まれる Ca および Mg の濃度を示す。

3.2 固化体の核種収着挙動や長期挙動を考慮した核種の収着・輸送モデルの開発

3.2.1 Cs・Sr の表面錯体形成反応モデル

(1)C-S-Hのモデルの概要

本研究では C-S-H 表面への吸着挙動のモデル化に表面錯体モデルを用い、モデルには熱力学的 平衡論に基づく地球化学コードである PHREEQC を使用した。表面錯体モデルは質量作用式や表面 基における物質均衡式、表面における電荷と電位の関係を考慮して構成されている。C-S-Hの結 晶構造モデルとしてトバモライト型を採用し、C-S-H 表面における表面基として SiOH 基を考え る。つまり、2量体を構成する2つのSi四面体が基本単位となり、2つの2量体を1つのSi四 面体が架橋構造をとり連なっている C-S-Hの結晶構造を考え、端鎖および架橋部の Si 四面体が SiOH 基をもつとした⁽¹⁾。また、C-S-Hにおいて Cl-の≡SiOCaCl としての吸着形態を厳密に考慮 するため、本研究の表面錯体モデルには CD-MUSIC (Charge Distribution MUlti-SIte Complexation) モデルが組み込まれている。このモデルでは Stern 層には 0-plane、1-plane お よび 2-plane の 3 つの界面を想定している。0-plane には表面基、吸着するイオン種は 1-plane および 2-plane に存在すると見なす。1-plane には内圏錯体を形成するイオン、2-plane には外 圏錯体を形成するイオンが置かれ、イオンの大きさが考慮されている。吸着しないイオン種は 2-plane より外側の Diffuse 層に存在する。SiOH 基に対して Ca²⁺は内圏錯体、Cl⁻は外圏錯体を 形成すると仮定し、図 3.2.1-1 にそれぞれのイオンの配置および CD-MUSIC モデルの概略図を示 す。SiOH 基の解離、Ca²⁺および Cl⁻の吸着による SiOH 基の表面錯体反応は以下の式が考えられ (式[1]~[3])、それぞれの平衡定数は各 plane の電位の関数で表わされる(式[4]~[6])。

$$\equiv SiOH \Leftrightarrow \equiv SiO^- + H^+$$
^[1]

$$\equiv SiOH + Ca^{2+} \iff \equiv SiOCa^{+} + H^{+}$$
^[2]

$$\equiv SiOH + Ca^{2+} + Cl^{-} \Leftrightarrow \equiv SiOCaCl + H^{+}$$
^[3]

$$K_{OH} = \frac{a_{SiO^{-}}a_{H^{+}}}{a_{SiOH}} \exp(-\frac{F\Psi_{0}}{RT})$$
[4]

$$K_{Ca} = \frac{a_{SiOCa^{+}} a_{H^{+}}}{a_{SiOH} a_{Ca^{2+}}} \exp(\frac{F\Psi_{1}}{RT})$$
[5]

$$K_{Cl} = \frac{a_{SiOCaCl}a_{H^{+}}}{a_{SiOH}a_{Ca^{2+}}a_{Cl^{-}}} \exp(\frac{F\Psi_{2}}{RT})$$
[6]

ここに a_i:イオン i の活量(無次元) F:ファラデー定数(96485 C/mol)

3.2.1-1

Ψ_i:各planeの電位(V) R:気体定数(8.314 J/mol/K) T:絶対温度(K)

上式のイオン種iの活量はイオン濃度と活量係数によって表わされる。溶媒の活量係数は幾つかの式で算出されるが、イオン強度I <1 mol/L の時、拡張 Debye-Huckel の式により計算した。

CD-MUSIC モデルへのアプローチとして各 plane の電荷分布 Δz 、0-plane と 1-plane における 内層キャパシタンス C₁および 1-plane と 2-plane における外層キャパシタンス C₂が必要とな る。Stern 層の厚さと各面の厚さは式[7]より与えられ、式[8]より Stern 層のキャパシタンス、 内層キャパシタンス、外層キャパシタンスの関係は式[9]となる。

$$d = d_1 + d_2 \tag{7}$$

ここに d: Stern 層の厚さ(m) d₁:0-plane と 1-plane の厚さ(m) d₂:1-plane と 2-plane の厚さ(m)

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d}$$
[8]

ここに C: キャパシタンス (F/m²) ϵ_0 :真空の誘電率 (F/m) ϵ_r :比誘電率 ϵ_r =80 (water) ϵ_r =60 (high concentration) d:吸着層の厚さ (m)

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$
[9]

ここに C:Stern 層のキャパシタンス(F/m²) C₁:内層キャパシタンス(F/m²) C₂:外層キャパシタンス(F/m²)

各層のキャパシタンスを与えることにより、式[10] ~[11]から拡散層の電荷と3つの界面の 電位および電荷を計算することができる。

$$\sigma_0 = C_1 (\psi_0 - \psi_1)$$
 [10]

ここにσ₀:0-planeの電荷(C/m²) C₁:内層キャパシタンス(F/m²) Ψ₀:0-planeの電位(V) Ψ₁:1-planeの電位(V)

$$\sigma_1 - \sigma_0 = C_2(\psi_1 - \psi_2) \tag{11}$$

ここに σ₁:1-plane の電荷 (C/m²) σ₀:0-plane の電荷 (C/m²) C₂:外層キャパシタンス (F/m²) Ψ₁:1-plane の電位 (V) Ψ₂:2-plane の電位 (V)

$$\sigma_{ddl} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{8000 \varepsilon_0 \varepsilon_r RT} \sqrt{\sum_i C_i \left\{ e^{-z_i F \psi_2 / RT} - 1 \right\}}$$
[12]

ここに
$$\epsilon$$
0:真空の誘電率(F/m)
 ϵ_r :比誘電率 $\epsilon_r=80$ (water)
 $\epsilon_r=60$ (high concentration)
F:ファラデー定数 (96485 C/mol)
 Ψ_2 : 2-plane の電位 (V)
R:気体定数 (8.314 J/mol/K)
T:絶対温度 (K)

$$\sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_{ddl} = 0$$
^[13]

ここに σ₀:0-plane の電荷 (C/m²) σ₁:1-plane の電荷 (C/m²) σ₂:2-plane の電荷 (C/m²) σ_{ddl}:拡散層の電荷 (C/m²)



図 3.2.1-1 CD-MUSIC モデル

(2) CD-MUSIC モデルによる Ca²⁺, Cl⁻吸着量予測

1) 平衡定数の算出

各種実験における SiOH 基への表面錯体反応として、滴定実験においては式[1]、NaOH 水溶液お よび Ca (OH)₂ 水溶液における ζ 電位測定では式[1], [2]、CaCl₂ 水溶液における ζ 電位測定では 式[1]~[3]の反応が起こると仮定した。イオンの配置を考慮し、式[8]より内層キャパシタンスは それぞれ C₁=2.57, 4.65, 4.66、外層キャパシタンスは C₂=2.57, 1.37, 0.709 と算出される。ま た、SiOH 基の解離や内圏錯体を形成する Ca²⁺および外圏錯体を形成する Cl⁻の吸着反応の平衡定 数は式[4]~[6]で表わされる。

モデリングにおいては CSH-1.0 を扱い、weak site と strong site のサイト密度および平衡定数を図 3.2.1-2~3.2.1-3 に示すように解離した H⁺(μ mo1/m2)や ζ 電位との誤差が最小になるようにして算出した。算出したサイト密度および平衡定数を表 3.2.1-1 に示す。

	site density(sites/nm ²)	рК _{он}	pK _{Ca}	pK _{Cl}
weak site	1.30	6.0	4.1	4.0
strong site	2.72	13.0	7.5	9.0

表 3.2.1-1 算出したサイト密度および平衡定数



図 3.2.1-2 解離した H*の実験値と予測値(左)、NaOH 浸漬時の ζ 電位の実験値と予測値(右)



図 3.2.1-3 Ca(OH)2浸漬時(左)および CaCl2浸漬時(右)のく電位の実験値と予測値

2) 各種イオン吸着量予測

算出した weak site と strong site のサイト密度および平衡定数を用いて Ca²⁺と Cl⁻の吸着量 の実測値と予測値の比較を行った。それぞれの比較結果を図 3.2.1-4 に示す。Ca²⁺吸着量の実測 値と予測値については図 3.2.1-4 左に示すように乖離が生じた。Nonat 他(2004)⁽¹⁾は C-S-H は 30nm×60nm×5nm の層状構造を有していることを AFM の測定結果により示した。水蒸気吸着実験 により BET 法から算出した比表面積からは本実験で用いた C-S-H の層数は 3 と推定される。実測 値との乖離が生じた原因として、表面錯体反応は 3 層構造の C-S-H の端面のみで表面錯体反応が 生じていると仮定しており、層間に取りこまれる反応は考慮していないためであると考えられ る。したがって、実験値と予測値の差は層間に吸着した Ca²⁺量と推論される。図 3.2.1-4 左に層 間中の吸着された Ca²⁺量を示すが、表面錯体反応により吸着した Ca²⁺より著しく多いことがわか る。

図 3.2.1-4 右に C1-吸着量の測定値と予測値の比較を示す。図 3.2.1-4 右より C1-吸着量の測 定値、予測値ともに 0 (mmol/g of C-S-H)付近であることから算出した平衡定数は妥当であると 考えられる。したがって、C1-吸着量の測定値および ζ 電位測定から算出した表面錯体反応の平 衡定数による吸着量予測から、従来の≡SiOCaC1 としての吸着形態だけでは C-S-H における C1-

3.2.1-5

物理吸着機構は説明がつかないことが示唆された。



図 3.2.1-4 Ca²⁺吸着量(左)およびCl⁻吸着量(右)の実験値と予測値

(3) K-ジオポリマーのモデルの概要

K-ジオポリマーの主成分は K-A-S-H であるため、表面錯体モデルは K-A-S-H の表面の特性およ び Cs と Sr の吸着を理解するために行った。K-A-S-H の表面錯体モデルにおいてはモデルの単純 化のために CD-MUSIC モデルではなく、拡散二重層モデルを用いて検討を行った。ジオポリマー あるいは K-A-S-H の ζ 電位は、pH や KOH 濃度に依存しないことから永久電荷によるものである と考えられるが、拡散二重層モデルにより表面電位の計算を行った。計算値にフィッティングす るようサイト密度を変化させた結果(図 3.2.1-5)、イオン強度が 10mmol/L のモデル結果では 0.067site/nm²であったが、この値はサイト密度としては過度に小さい。また、イオン強度 10mmol/L で得られたサイト密度を用いてイオン強度が 3 および 5mmol/L の表面電位を予測した 結果、実測値と大きく乖離することが明らかとなり、予測が不可能であった。したがってジオポ リマーの表面電位は永久電荷によるものであり、表面錯体モデルによって予測することができな いことが明らかになった。



```
図 3.2.1-5 KOH 溶液中のジオポリマーのく電位とモデルによる表面電位の算出結果の比較
```

(4) 拡散二重層モデルによる Cs⁺および Sr²⁺収着量予測

図 3.2.1-5 に示されるように K-A-S-H への Cs イオンの吸着は ζ 電位に影響を与えないが、図 3.2.1-7 や 3.2.1-8 でわかるように Cs イオンは吸着している。このように、Cs の K-A-S-H への Cs の吸着はジオポリマー中の K イオンと Cs イオンのイオン交換によって生じることが考えら れ、この反応は式[14]で示される。

 $XgK + Cs^+ \Leftrightarrow XgCs + K^+$

[14]

この反応の平衡定数は K-A-S-H からの K イオンの脱着量の実測値にモデル値をフィッティング することによって得られる。その結果を図 3.2.1-6 に示す。得られた平衡定数は-0.52 であり、こ の数値を用いることで Cs の吸着量を予測することが可能である。Cs の吸着量の予測結果を図 3.2.1-7 に示す。K-A-S-H への Cs の吸着量の予測値は実測値に比べて過大評価された。前述の通 り、Cs の吸着実験においては CsOH を溶液として選定しているため、CsOH の濃度が増加するのに 伴い、溶液の pH が増加し K の溶出が懸念される。よって、pH による K イオンの影響を考察する ために Cs の吸着量にフィッティングさせるように式[14]の平衡定数の算出を行った。その結果を 図 3.2.1-8 に示す。平衡定数は-1.75 として算出され、K の脱着量の実測値と比較すると、予測値 は実測値に比べて極めて小さな値を示した(図 3.2.1-9)ため、pH の増加に伴い K イオンが溶出し ているものと推定される。



図 3.2.1-6 Kイオンの脱着量のフィッティング結果



図 3.2.1-7 Cs イオン吸着量の予測結果



図 3.2.1-8 Cs イオンの吸着量のフィッティング結果



図 3.2.1-9 CsOH 溶液中でのKイオン脱着量の予測結果

Csイオンと同様に Sr の吸着量の予測モデルは式[15]で表すイオン交換の反応式で得られる。

 $XgK + Sr^{2+} \leftrightarrow XgSr^+ + K^+$

[15]

前述の Cs の吸着実験と同様に Sr の吸着反応によっても pH の影響が関係していることが考え られるため Sr の吸着実験においても Sr イオンの吸着量フィッティングするよう、式[15]により 平衡定数を算出した結果(図 3.2.1-10)、平衡定数は-1.0 であった。この値から K の脱着量の計 算を行った結果、図 3.2.1-11 のように実測と予測値に乖離が生じた。しかし、実験結果から、 Sr をイオン交換反応として核種移行評価モデルに組み込むことは、安全評価上保守的な設定に なるので、安全評価を行う際には Sr の移行もイオン交換モデルとして取り扱った。



図 3.2.1-10 Sr イオンの吸着量のフィッティング結果



図 3.2.1-11 Sr(OH)2溶液中でのKイオン脱着量の予測結果

Cs 含有ジオポリマーのイオン交換モデル

(1)実験の概要

Cs、Sr イオンの吸着に伴う ζ 電位の変化

CsN0₃および Sr (NO₃)₂の濃度がそれぞれ 0, 0. 1, 1, 2, 4, 7mM、イオン強度が I=10mM となるよう溶 液を調整し、100mL の溶液に対して 0. 1g のジオポリマーを添加した後 7 日間浸漬させた。なお、

イオン強度の調整には、K-ジオポリマーは KNO₃、Na-ジオポリマーは NaNO₃を用いた。 Cs、Sr イオンの吸着等温線

CsNO₃、Sr (NO₃)₂の濃度が 0, 0. 1, 1, 2, 4, 7mM の溶液を作製し、50mL の溶液に対して 0. 05g のジオ ポリマーを添加した後 7 日間浸漬させた。得られた溶液の Sr、K の溶液イオンは ICP-AES、Cs イ オンは ICP-MS を用いて測定を行った。

モデル概要

CaNO₃およびSr(NO₃)₂の初期濃度とジオポリマーのゼータ電位の測定結果を図3.2.1-12に示す。 ジオポリマー表面のく電位はCs濃度の増加によっても変化がみられないため、ジオポリマーの Csの表面吸着は無視できると考えられる。一方で、Sr(NO₃)₂溶液中に浸漬させたジオポリマーは、 Srイオンの濃度増加に伴いく電位が増加したことから、ジオポリマーの表面にSrイオンが表面 吸着したものと推察される。



図 3.2.1-12 異なる CsNO₃ 濃度における K-ジオポリマー(A)、Na-ジオポリマー(B)のゼータ電位 および異なる Sr (NO₃) 2 濃度における K-ジオポリマー(C)および Na-ジオポリマー(D)のゼータ電位

Na-/K-ジオポリマーのゼータ電位の結果に基づき、ジオポリマーへの Cs の取り込まれ方は主に イオン交換であると推察される。Cs イオンは以下の式のようにジオポリマーの Na あるいは K イ オンと交換することが考えられる。

3.2.1-11

X-A + Cs⁺ ↔ X-Cs + A⁺ 平衡定数は以下の式で表される。

$$K_{Cs} = \frac{\begin{bmatrix} X - Cs \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A^+ \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} X - A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Cs^+ \end{bmatrix}}$$
 A:K or Na

上記の反応はイオン交換モデルで計算が可能である。Cs との交換により脱着した K あるいは Na イオン量にフィッティングするよう、平衡定数を算定した(式 17)結果を図 3.2.1-13 に示す。推 定された平衡定数は K-ジオポリマーで logK が 0.8、Na-ジオポリマーで 0.85 であった。算定した 平衡定数を用いて Cs イオンの吸着量を予測し、実測値と比較した結果を図 3.2.1-14 に示す。モ デルによる予測結果は二種類のジオポリマーともに良い精度で予測がされた。以上よりイオン交 換モデルはジオポリマーへの Cs 吸着を予測することが可能であると考えられる。



図 3.2.1-13 K/Na イオンの脱着量のフィッティング結果



図 3.2.1-14 Cs イオン吸着量の予測結果

参考文献

 André Nonat, (2004): The structure and stoichiometry of CSH, Cement and Concrete Research, 34.9, pp.1521-1528

[17]

3.2.2 固化体の微細構造を考慮した Cs および Sr の輸送反応モデル

3.2.2.1 モデル構築のための微細構造観察

(1)モデル構築のための微細構造観察

以下に MK のみと BFS を 20%混和した試料の反射電子像測定結果を示す。MK のみではほぼ均質な マトリックスが形成されている。BFS を混和した試料では未反応の BFS が残存しているがその割 合はわずかであり、モデル構築の際にゼオライトとマトリックスを考慮すればよいことが示され た。



図 3.2.2-1 メタカオリンのみと BFS を 20% 混和した試料の反射電子像測定結果

3.2.2.2 モデル構築のための拡散試験

固化体中の Cs の拡散係数を測定するために 1%の CsCl 溶液に固化体を浸漬し、所定の期間のの ちに Cs の濃度分布を EPMA によって測定した結果を図 3.2.2-2 に示す。図の上部が溶液への暴露 面であり左図がメタカオリンとケイ酸カリウム溶液 SiO₂/K₂O=1.0 のジオポリマー固化体、右図が 普通ポルトランドセメントで作製した水セメント比 0.5 の固化セメントペースト (OPC) である。 ジオポリマー固化体では 1 日浸漬後において中央まで Cs が分布している結果であったが、OPC 試 験体では浸漬 14 日においてもごく表層のみに Cs が存在している。このことから固化体中の Cs の 移動速度はジオポリマー固化体においては 7.5×10⁻⁸ (m/s)以上であり、OPC においては約 9.3× 10⁻¹⁰ (m/s) であった。なお、図ではクラック発生が認められるが、このクラックは、浸出実験完了 後、測定試料作成時に生成されたものである。



図 3.2.2-2 CsCl 溶液浸漬後のセシウムの濃度分布

また、6か月以上 20℃にて封緘養生を行ったジオポリマー固化体をヨウ化セシウム 10mM の溶液 に7日間浸漬し Cs の濃度分布を測定した結果を図 3.2.2-3 に示す。上図はカリウム型のメタカオ リンのみの結果であり、下図が高炉スラグ微粉末を 20%置換した結果である。この結果よりメタカ オリンのみの試験体よりも高炉スラグ微粉末を一部置換したほうが Cs の拡散が遅延されること が分かる。Cs の拡散係数は、メタカオリンのみの試験体において 8.0×10⁻¹⁰m/s、高炉スラグ微粉 末を用いた試験体にて 2.0×10⁻¹⁰m/s であった。



図 3.2.2-3 ヨウ化セシウム溶液浸漬後のセシウムの濃度分布 (上図:メタカオリンのみの試験体、下図:一部を高炉スラグ微粉末にて置換した試験体)

3.2.3 既存のコードへの新規作成モデルの統合化

前項で新規に作成した吸着・収着、表面錯体生成、輸送モデルを既存の地球化学反応輸送 モデルコードの「PHREEQC」に統合化し、本業務で英国側のシェフィールド大学の成果が含ま れた熱力学データベースの「Cemdata18」を組み込み、(3)②で実施の安全評価で使えるもの とした。詳細は以下の通りである。ジオポリマー固化体のシミュレーションについて考える。 解析に用いた形状の模式図を図 3.2.3-1 に示す。ジオポリマーの厚さは 0.5m に固定し、空隙率 は 0.2 とした。ジオポリマーの片面は地下水と接触し、もう片面は 100mmol/L の Cs イオン溶液 と接触させた。モデルでは一次元輸送モデルと化学反応を組み合わせて計算を行った。モデル計 算においては化学反応と多種イオンの輸送が同時に計算される。ジオポリマーの多種イオン輸送 および化学反応モデルの模式図を図 3.2.3-2 に示す。また、これらの統合モデルでは、鉱物組成 と細孔水の濃度を時間スケールで予測することが可能である。ジオポリマーの細孔容積が全て細 孔溶液で満たされていると仮定をし、ジオポリマー内を移動するイオンは相互連結した多孔体を 純粋な拡散過程として考えた。シミュレーションでは 300 年間を想定し、予測を行った。

シミュレーションの結果を図 3.2.3-3 に示す。300 年間曝露したジオポリマー中のバルクに存 在する Cs イオン濃度は初期溶液に比べて非常に低いことが推定され、さらに Cs 濃度はジオポリ マーの浸透深さに関わらず一定値をとることが示された。2.1 章で述べたようにジオポリマーの 高いイオン交換容量は細孔溶液での Cs イオンの拡散を抑制させる。曝露表面の Cs 濃度と曝露期 間の関係を図 3.2.3-4 に示す。Cs イオンが表面に達するには約 25 年が到達し、さらに Cs イオン の濃度が一定値に達するのには 250 年要する。やはり、高い交換容量および細孔構造は、ジオポ リマー中への Cs の拡散を制限する。

図 3.2.3-5 に示した相平衡モデルの結果は、N-A-S-H のみからなる初期ジオポリマーが 300 年 の暴露後にゼオライト鉱物である Na- heulandite と natrolite に変化することを示し、natrolite は反応生成物を支配する。さらに、ジオポリマーと地下水あるいは Cs 溶液との相互作用において は生成したゼオライト鉱物を変化させないことも推定された。 N-A-S-H からゼオライト鉱物への 相変化を理解するために、N-A-S-H の反応と相平衡による相形成に関するシミュレーションを行 い、その結果を図 3.2.3-6 に示す。analcime は反応の開始時に生成され、反応の終了時に natrolite に変化すると推定される。さらに、N-A-S-H の反応により徐々に kaolinite を生成させる。また、 natrolite と kaolinite は、N-A-S-H と Cs 含有溶液との反応の最終生成物であることが示された。

3.2.3-1







図 3.2.3-2 ジオポリマー内で想定される反応・輸送プロセス












図 3.2.3-6 異なる反応度における Na ジオポリマーの変質

3.3 固化体からの核種の長期浸出挙動を考慮した処分システムの提案

3.3.1 固化体の浸出特性を考慮した処分システムの抽出

実験的に求めた固化体の浸出特性を考慮した処分システムを、現在までに検討されてきたベン トナイトを併用するトレンチあるいはピット処分システムで可能かどうか、また可能であればど のような仕様になるのかを、世界各国で実施あるいは計画されている低中レベル放射性廃棄物処 分システム、および青森県六ケ所村で設置されている低レベル放射性廃棄物の埋設システムを参 考に検討した。なお、これらをまとめるにあたっては、原子力環境整備促進・資金管理センター (2017)⁽¹⁾と Argonne National Laboratory (2011)⁽²⁾を参考にした。

低レベル放射性廃棄物のために一般的に受け入れられている国際的な管理オプションには、地 上あるいは地下の地表面付近または岩石空洞への設置がある。処分オプションの選択は、放射性 廃棄物管理政策のような技術的および行政的な多くの要素に依存する。国の立法および規制要 件、廃棄物の発生源や特性、および気候条件などである。地表処分の全てのタイプは、放射性核 種の環境への輸送を防止あるいは遅延させるため、受動的に設計された自然バリアのシステムに 依存している。地上に構築された廃棄物処理施設は、通常は山または丘を形成しており、廃棄さ れた廃棄物に水が入らないように、簡単な人工バリアが設置されている。このマウンドタイプの 貯蔵所設計の利点は、廃棄物が地下水面よりも十分に上に置かれているので、保護バリアが損な われなければ、移流による放射性核種の移行はなく、放射性核種の移動は拡散支配になるので数 百年のオーダーで隔離できる可能性があることである。一方、地上に構築された廃棄物処理施設 の欠点は、廃棄物の保護カバーが天候や浸食に曝されて、雨水等が浸透して放射性核種を漏洩の 危険にさらす可能性があることである。これらマウンドタイプの地表処分の例を図3.3.1-1~ 3.3.1-7に示す。

トレンチ型の浅地処分は、地面に掘られたトレンチ(ボールトまたはピットと呼ばれる)に、 廃棄物を地下水テーブルの上または下に定置するものである。これらのタイプの処分施設は、上 述のマウンドタイプと比較して、風化および侵食によって大きく影響されないことが特長であ る。しかしながら、経済的および水理地質学的パラメータに大きな制約があるため、トレンチ型 浅地処分場に適切な場所を見つけることは、マウンドタイプと比較して一般的にはより困難であ る。また、それらが地下水面の近くに定置されているので、遮水のためのバリア材の設置を必要 とする場合があり、構造材等の劣化が大きくなる可能性がある。典型的な例は、英国のトーンレ イと日本の六ヶ所村の低レベル廃棄物処分場、JPDR 解体低レベル放射性廃棄物処分場である (図 3. 3. 1-8~3. 3. 1-11)。

日本の浅地処分は、図 3.3.1-12~3.3.1-13 で示したように、トレンチ型とピット型に区分さ れている。トレンチ型処分では、容器に固形化しない放射性廃棄物を、人工バリアを設置しない 廃棄物埋設地に浅地処分するもので、天然バリアによる遮蔽機能や移行抑制機能を要求する。一 方、ピット型処分では、容器に封入し、または固化した放射性廃棄物を、人工バリアを設置した 廃棄物埋設地に浅地処分するもので、人工バリアおよび天然バリアによる遮蔽機能や移行抑制機 能、人工バリアによる封じ込め機能を要求する。したがって、上記吸着材をジオポリマー系セメ ント材料で固化することを考えている廃棄物の処分は、現行の処分区分に当てはめるとピット型 処分に区分される。図 3.3.1-12 は、現行の廃棄事業の区分を示したものであるが、今回対象と している廃棄物の¹³⁷Cs と ⁹⁰Sr のインベントリーがピット処分の範囲を超える可能性がある。 上記以外にも、地表と深地層の中間くらいの深度(数十m程度)に処分を考えている廃棄物の 区分がある。日本では一般的に余裕深度処分(一般的な地下利用に対して十分な余裕を持った深 度への処分)と称されている処分区分である。余裕深度処分される廃棄物は、低レベル放射性廃 棄物のうち放射能レベルが比較的高いもので、住居建設などの一般的な地下利用のほか、高層建 築物の建設、地下鉄、上下水道、共同溝などの利用を想定しても十分に余裕のある深度(法律で は地表から 50m以深)に処分する方法である。放射性物質の移動は、天然バリア(処分空洞周 辺の岩盤)と、人工バリア(低拡散層、低透水層)により長期にわたり抑制される(図 3.3.1-13)。

日本以外でも、低中レベル放射性廃棄物処分では、数十m程度の深度に定置する処分法が提案 されている。図3.3.1-14~図3.3.1-16にスウェーデン、フィンランド、スイスの処分場のレイ アウトを示す。処分レイアウトの図から明らかなように、日本の余裕深度処分や他国の低中レベ ル放射性廃棄物処分では、長半減期核種の隔離機能のために重厚な人工バリア構成となってい る。本研究で対象としている福島第一原子力発電所に溜まる汚染水処理で用いられた合成ゼオラ イトやチタン酸塩吸着材のインベントリーは明らかにされていないが、主な支配核種が半減期約 30年の¹³⁷Csと⁹⁰Sr であるので、そこまで重厚な人工バリアが必要かどうかの検討を行うことが 必須と考えられる。

福島第一原子力発電所に溜まる汚染水処理で用いられた合成ゼオライトやチタン酸塩吸着材の 処分を考えると、支配核種が¹³⁷Csと⁹⁰Sr であれば、その半減期とベントナイトへの吸着性を考 慮すると、トレンチ型程度の仕様で安全評価上十分かもしれない。ただし、現行の廃棄事業の処 分区分に当てはめると、余裕処分深度相当の放射能になるかもしれない。ただし、これもまた余 裕深度処分相当の人工バリアは、支配核種が¹³⁷Csと⁹⁰Sr の廃棄物に対しては重厚すぎるかもし れない。これらは、安全評価を実施して評価すべき内容と考える。したがって、青森県六ケ所村 等で設置されている低レベル放射性廃棄物の埋設システムを参考に、ベントナイトを併用するト レンチあるいはピット処分システムを抽出した。ジオポリマー固化体は、上述の検討結果のよう に、低い浸出特性を有するため、ベントナイトを併用するトレンチでも安全評価に耐えうるもの が構築できる可能性がある。また、ピット処分の場合は、力学的な検討が必要であるものの、コ ンクリートピットではなく、ジオポリマーピットで構築できる可能性もある。後述する安全評価 では、ここでリストアップしたシステムの内、ピット処分を対象とし、ジオポリマー固化体処分 の適用性について考察する。





図 3.3.1-1 ベルギーの Dessel 低レベル放射性廃棄物施設(上:断面図、下:鳥瞰図)



図 3.3.1-2 フランスの Centre de la Manche 低レベル放射性廃棄物施設の断面図



図 3.3.1-3 フランスの Centre de la Manche 低レベル放射性廃棄物施設の鳥瞰図



図 3.3.1-4 フランスのモルベリエ低レベル放射性廃棄物施設



図 3.3.1-5 スウェーデンの Oskarshamn 低レベル放射性廃棄物施設



図 3.3.1-6 スウェーデンのフォルスマルク低レベル放射性廃棄物施設



図 3.3.1-7 米国のクライブ低レベル放射性廃棄物施設



図 3.3.1-8 イギリスの Dounreay 低レベル放射性廃棄物施設の断面図



図 3.3.1-9 イギリスの Dounreay 低レベル放射性廃棄物施設の鳥瞰図



図 3.3.1-10 日本の六ケ所村低レベル放射性廃棄物施設



図 3.3.1-11 日本の JPDR 解体低レベル放射性廃棄物施設(トレンチ型)



図 3.3.1-12 現行の廃棄事業の区分



図 3.3.1-13 日本の余裕深度処分施設と廃棄体(予定)



図 3.3.1-14 スウェーデンの低中レベル放射性廃棄物処分施設



図 3.3.1-15 フィンランドの低中レベル放射性廃棄物処分施設 (左:オルキルオト、右:ロビーサ)



図 3.3.1-16 スイスの低中レベル放射性廃棄物処分施設

参考文献

(1) 原子力環境整備促進・資金管理センター, (2017): 諸外国における放射性廃棄物関連の施設・サイトについて, pp. 64

(2) Argonne National Laboratory, (2011): International Low Level Waste Disposal Practices and Facilities, ANL-FCT-32, pp.128

3.3.2 考え得る処分システムにおける安全評価

3.3.2.1 水素ガス発生量の計算手順と計算結果

水素ガス発生量は、日本原子力学会の標準(余裕深度処分対象廃棄体の製作に係わる基本的要件)の附属書G(廃棄体の製作使用に関する検討例)に従って計算を行った。⁽¹⁾ ゼオライトにおける¹³⁷Csの総インベントリーは1.0×10¹⁸Bqと設定した。第二セシウム吸着装置(SARRY)の吸着塔は2018年9月6日までに206本発生しており、吸着塔1本あたり廃ゼオライトが1t発生すると仮定すると、発生した廃ゼオライトの質量は206tと計算できる。⁽²⁾⁽³⁾ このため廃ゼオライト重量1tあたりのインベントリーは、1.0×10¹⁸Bq÷206t=4.85×10¹⁵(Bq/t)と計算できる。

¹³⁷Cs の半減期が 30.17 年のため、ピット処分の管理期間の目安である埋設の終了後約 300~400 年の間、水素の体積分率 D が燃焼下限値である 4%以下となるためには、1 年目の水素の体積 分率 D の上限は 0.1 %程度であると見積もられる。

表 3.3.2-1 に計算条件を示す。これらの値を用い、式[18]~[21]を計算して得られた1年目の 水素の体積分率 D を図 3.3.2-1 および 3.3.2-2 に示す。このようにセメントを用いた場合は、い ずれの条件においても1年目の水素の体積分率 D は 0.1%を大きく上回ったが、ジオポリマーを 用いた場合は、初期水量に対する自由水量の割合が1%かつゼオライトの配合率が1%もしくは5% の条件下で1年目の水素の体積分率 D が 0.1%を下回る結果となった。

また上述の¹³⁷Csの半減期より、30年後にはインベントリーが半分になることから 30年間吸着 材を保管した後に固化体を作製した条件においても同様に計算を行い、得られた1年目の水素の 体積分率Dを図3.3.2-3および3.3.2-4に示す。セメントを用いた場合は、30年後においても全 ての条件で1年目の水素の体積分率Dは0.1%を大きく上回ったが、ジオポリマーを用いた場合 は、初期水量に対する自由水量の割合が1%かつゼオライトの配合率が15%以下の条件の試料に加 え、ゼオライトの配合率が1%かつ初期水量に対する自由水量の割合が5%または10%の条件の 試料において1年目の水素の体積分率Dが0.1%を下回る結果となった。以下に使用した式を示 す。

$$V = \frac{(G/100) \times Da \times 6.25 \times 10^{18} \times W}{Na} \times 22.4$$
[18]
ここに、V: ガス発生速度 (L/y)
G: H₂のG値 (/100eV)
Da: 吸収線量率 (Gy/y)
W: 水の質量 (kg)
Na: アボガドロ定数 (/mol)

$$Da \times 6.25 \times 10^{18} \times W = R \times E \times T \times k$$
^[19]

ここに、R: 廃棄体中の¹³⁷Csの放射能(Bq)

T: 年間秒数 (s/y)

K: 水に吸収されるエネルギーの比率 (-)

$$\mathbf{k} = \frac{W}{(Sv \times Sd)}$$
[20]

ここに、Sv: 固化体体積(L)

Sd: 固化体の密度 (kg/L)

$$D = \frac{L}{(A+L)} \times 100$$
 [21]

ここに、D: 水素の体積分率(%)

A: 容器の上部空隙の体積(L)

L : ガス発生量 (L)

表 3.3.2-1 水素ガス発生量の計算に用いた諸条件

項目	単位	値	備考
吸着材(ゼオライト)全体の ¹³⁷ Csのインベントリ	Bq	1.0×10 ¹⁸	
吸着材(ゼオライト)1トン当たりの ¹³⁷ Csインベントリ	Bq/t	4.85×10 ¹⁵	
容器の体積	L	200	
容器の上部空隙(A)	L	60	上部空隙を3割と仮定
固化体の密度(S _d)	kg/L	1.89	
吸着材(ゼオライト)の密度	kg/L	0.96	
水セメント比 (W/C)	kg/kg	0.35	
水ガラスの含水率	%	56.24	
水ガラスと粉体の比率	kg/kg	1.36	
吸着材の配合率	%	1, 5, 10, 15, 20, 30	
H ₂ のG値(セメント)	/100eV	0.15	(4)
H ₂ のG値(ジオポリマー)	/100eV	0.02	(5)
アボガドロ定数 (Na)	/mol	6.02×10 ²³	
¹³⁷ Cs壊変当たりのエネルギー(E)	eV	1.18×10 ⁶	
年間秒数(T)	s/y	31536000	
初期水量に対する自由水量の割合(セメント)	%	10, 100	
初期水量に対する自由水量の割合(ジオポリマー)	%	1, 5, 10, 25, 50, 100	



図 3.3.2-1 セメントを用いた各条件下の試料における1年目の水素の体積分率(左)とその拡 大図(右)



図 3.3.2-2 ジオポリマーを用いた各条件下の試料における1年目の水素の体積分率(左)とその 拡大図(右)



図 3.3.2-3 セメントを用いた保管期間 30 年後の各条件下の試料における1年目の水素の体積 分率(左)とその拡大図(右)



図 3.3.2-4 ジオポリマーを用いた保管期間 30 年後の各条件下の試料における1年目の水素の 体積分率(左)とその拡大図(右)

計算結果の考察

先行研究では、廃棄体中の放射線分解される水は自由水のみを考えれば良いことが明らかとなっている⁽¹⁾。そのため初期水量に対する自由水量の割合を変化させたところ、自由水量により差はあるものの、200Lのドラム缶で固化体を作製すると 2.6~12.1kgの廃吸着材を混合可能という結果となった。自由水量の割合により廃吸着材の混合可能量が大きく変化しており、実際のジオポリマー固化体に混合可能な廃吸着材量を明らかにするためには、固化体中の自由水量を定量する必要がある。

また放射性核種は時間の経過とともにその放射能は減衰していくことから、固化するまでに一

定の保管期間を設定することで、廃吸着材の混合可能量を増加させることができる。保管期間を 30年とした場合、¹³⁷Csの放射能はおおよそ半減するため、廃吸着材の混合可能量が2.6~30.7 kg であると計算された。保管期間を長くすることで、より多くの廃吸着材を混合することができる が、コスト面や安全面などから保管期間にも限界があるため、最適化を行う必要がある。

表 3. 3. 2-2 に各処分方法に対する¹³⁷Cs の濃度上限値の推奨値を、表 3. 3. 2-3 に初期インベント リーを 1. 0×10¹⁸Bq とし、各条件下での固化体中の¹³⁷Cs の放射能濃度を示す⁽²⁾。ゼオライトを 1 % 混合した試料の放射能濃度がピット処分の濃度上限値の推奨値を下回ったが、その他の試料の放 射能濃度はトレンチ処分、ピット処分のどちらの濃度上限値の推奨値をも大きく上回る結果であ った。このように廃吸着材における¹³⁷Cs の初期インベントリーが非常に高いため、現在の規制の 下では放射能濃度の制限を受け、200L のドラム缶で固化体を作製する場合の廃吸着材の混合可能 量が 2. 6kg であると計算された。そのためより多くの廃吸着材を固化体へ混合し処分するために は、上述の固化体中の自由水量の削減や保管期間の設定に加え、規制の条件の再検討を実施しな ければならないと考えられる。

技话	濃度上限値の推奨値 (Bq/t)		
仪性	ピット処分	トレンチ処分	
¹³⁷ Cs	1.0×10 ¹⁴	1.0×10 ⁸	

表 3.3.2-2 各処分方法に対する ¹³⁷Cs の濃度上限値の推奨値

表 3.3.2-3 各条件における固化体中の¹³⁷Csの放射能濃度

=+**1 夕	固化体中の ¹³⁷ Csの放射能濃度 (Bq/t)		
武府在	保管期間0年	保管期間30年	
Zeolite_1%	4.80×10 ¹³	2.41×10 ¹³	
Zeolite_5%	2.31×10 ¹⁴	1.16×10 ¹⁴	
Zeolite_30%	1.12×10 ¹⁵	5.62×10 ¹⁴	

3.3.2.2 安全評価

前節において、福島第一原子力発電所に溜まる汚染水処理で用いられた合成ゼオライトやチタン酸塩吸着材の処分システムとして、青森県六ヶ所村等で設置されている低レベル放射性廃棄物の埋設システムを参考に、ベントナイトを併用するトレンチあるいはピット処分システムを抽出した。これらの処分方法が実際に適用可能であるかを評価するために、上述のシステムのうち、 ピット処分を中心に安全評価を実施した。

安全評価は日本原子力学会の標準(日本原子力学会,2013⁽³⁾および日本原子力学会,2012⁽⁴⁾)に則 り、汎用シミュレーションソフトウェアである GoldSim を用いて被ばく線量の解析を行った。被 ばく経路は、処分施設から漏出した核種が地下水を介して生活環境へ移行し、その地下水を利用 することを想定した「地下水移行シナリオ」と、隆起・浸食、海水準変動により地表付近に近接 した埋設施設やその周辺の岩石あるいは地下水の移行経路や生活圏への流出先となる岩石・土壌 に残存する放射性核種により直接的・間接的に被ばくすることを想定した「土地利用シナリオ」 に大別され、それぞれのシナリオにおいて被ばく線量が最大であった被ばく経路において評価を 行った。評価に用いた条件および被ばく線量が最大であった被ばく経路を表 3.3.2-4 および 3.3.2-5 に示す。

I				
項目		数值	単位	
放射性核種の廃棄物 からの溶出率	ゼオライト_Cs	2.25	04	
	チタン酸塩_Sr	0.582	90	
		0, 50, 300(ピットのみ)	年	
初期インベントリ		1.00 × 10 ¹⁸	Bq	
ドラム缶内容積		200	L	
難透水性覆土の厚さ		0.5, 1.0, 2.0(標準)	m	

表 3.3.2-4 安全評価に用いた条件

表 3.3.2-5 各条件において被ばく線量が最大であった経路

項目			最大被ばく経路	
ゼオライト_Cs	地下水移行シナリオ	トレンチ	灌漑土壌において栽培された飼料を利用して育成 した畜産物の摂取による内部被ばく	
		ピット	河川中の水産物の摂取による内部被ばく	
	土地利用シナリオ	トレンチ	覆土の掘削による建設作業者の外部被ばく	
		ピット	覆土の掘削による建設作業者の外部被ばく	
チタン酸塩_Sr	地子业政纪》上口上	トレンチ	灌漑土壌において栽培された飼料を利用して育成 した畜産物の摂取による内部被ばく	
	地下小移行シアリオ	ピット	灌漑土壌において栽培された農作物の摂取による 内部被ばく	
	土地利用シナリオ -	トレンチ	覆土上の農耕による農作物摂取での内部被ばく	
		ピット	覆土上の農耕による農作物摂取での内部被ばく	

難透水性覆土の厚さおよび管理期間の違いによる、ピット処分の地下水移行シナリオにおける 最大被ばく線量の変化を図3.3.2-5 および3.3.2-6 に示す。このようにCs を対象核種とし、難透 水性覆土の厚さを標準の1/4 である0.5 m に、管理期間を0,50 年とした条件において赤破線で示 された目安線量である10µSv/year を上回る結果となったが、その他の条件では目安線量を下回っ た。これはCs を吸着したゼオライトを混合したジオポリマーのCs の溶出率がSr を吸着したチタ ン酸塩を混合したジオポリマーのSr の溶出率に比べ高いこと、Cs とSr でバリア層への核種の分 配係数が異なることなどから、上記の2条件において目安線量を上回る結果となったが、どちら の核種も難透水性覆土への分配係数が大きいため、ピット処分において人工バリア層として用い られる難透水性覆土により放射性核種の移行が制限され、ほとんどの条件で目安線量を下回る結 果が得られたと考えられる。



図 3.3.2-5 ピット処分においてジオポリマー固化体から溶出した¹³⁷Csの地下水移行シナリオ における最大被ばく線量の変化



図 3.3.2-6 ピット処分においてジオポリマー固化体から溶出した ⁹⁰Sr の地下水移行シナリオ における最大被ばく線量の変化

難透水性覆土の厚さおよび管理期間の違いによる、ピット処分の土地利用シナリオにおける最 大被ばく線量の変化を図3.3.2-7 および3.3.2-8 に示す。土地利用シナリオでは前述の地下水移 行シナリオの結果とは異なり、すべての条件において赤破線で示された目安線量である 10µSv/yearを下回る結果が得られた。今回評価を行ったピット処分における土地利用シナリオで は、⁹⁰Sr と¹³⁷Cs の半減期より、施設が地表近傍に達するまでに放射能が十分に減衰すると考えら れるため、「埋設施設の地表接近による被ばく」を評価から除外し、「放射性核種が移行した覆 土による被ばく」を対象として評価を行ったため、地下水移行シナリオに比べ最大被ばく線量が 低くなった。

地下水移行シナリオおよび土地利用シナリオにおける評価の結果から、難透水性覆土の厚さを 学会標準の設定値である 2m から薄くした場合においても、ほとんどの条件において ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs と もに最大被ばく線量は目安線量を下回ることが明らかとなった。このことから、⁹⁰Sr や ¹³⁷Cs を対

象核種とした場合は、難透水性覆土の使用量を減らし、処分施設の建設コストを削減することが 可能であると考えられる。



図 3.3.2-7 ピット処分においてジオポリマー固化体から溶出した¹³⁷Csの土地利用シナリオに おける最大被ばく線量の変化



図 3.3.2-8 ピット処分においてジオポリマー固化体から溶出した ⁹⁰Sr の土地利用シナリオに おける最大被ばく線量の変化

次に処分方法の違いによる最大被ばく線量への影響を確認するために、トレンチ処分の地下水 移行シナリオおよび土地利用シナリオの評価を行い、難透水性覆土の厚さを学会標準の設定値で ある 2m としたピット処分の結果との比較を行った。処分方法の違いによる地下水移行シナリオの 最大被ばく線量の変化を図 3.3.2-9 および 3.3.2-10 に、土地利用シナリオの最大被ばく線量の変 化を図 3.3.2-11 および 3.3.2-12 にそれぞれ示す。これらの結果から全ての結果においてトレン チ処分では赤破線で示された目安線量の 10µSv/year を大きく上回った。トレンチ処分では、ピッ ト処分で人工バリア層として用いられる難透水性覆土が処分施設に用いられないため、⁹⁰Sr や ¹³⁷Cs の処分施設外への移行が制限されず、最大被ばく線量がピット処分に比べ大幅に増加した。 加えてトレンチ処分の処分施設はピット処分に比べ地表に近い浅部に建設されることから、土地

3.3.2-7

利用による被ばく線量が増加した。学会標準ではトレンチ処分の評価に使用する放射能として ⁹⁰Sr は 8.0×10⁹Bq、¹³⁷Cs は 1.1×10¹⁰Bq とそれぞれ設定されており、今回評価に用いた初期イン ベントリー1.0×10¹⁸Bq はこれらを大きく上回っている。これらのことから汚染水処理で発生する 合成ゼオライトやチタン酸塩のジオポリマー固化体の処分システムとしてトレンチ処分は不適で あると考えられる。

今回実施した安全評価により、汚染水処理で発生する合成ゼオライトやチタン酸塩のジオポリ マー固化体の処分システムとしてピット処分を採用することが有効であることが明らかとなり、 対象核種が⁹⁰Sr や¹³⁷Cs であれば難透水性覆土の厚さを学会標準での設定値よりも薄くした場合 においても最大被ばく線量が目安線量を下回り、安全評価上問題ないことが確認された。



図 3.3.2-9 ピット処分およびトレンチ処分においてジオポリマー固化体から溶出した¹³⁷Csの 地下水移行シナリオにおける最大被ばく線量の変化



図 3.3.2-10 ピット処分およびトレンチ処分においてジオポリマー固化体から溶出した⁹⁰Srの 地下水移行シナリオにおける最大被ばく線量の変化



図 3.3.2-11 ピット処分およびトレンチ処分においてジオポリマー固化体から溶出した¹³⁷Csの 土地利用シナリオにおける最大被ばく線量の変化



図 3.3.2-12 ピット処分およびトレンチ処分においてジオポリマー固化体から溶出した ⁹⁰Sr の 土地利用シナリオにおける最大被ばく線量の変化

参考文献

(1) 電力中央研究所,(2013年3月):水素ガス発生に及ぼすセメント水和物試料中における水分の存在状態の影響,研究報告,L11020

(2) 原子力安全委員会, (2007 年 5 月 21 日): 低レベル放射性固体廃棄物の埋設処分に係る放射 能濃度上限値について

(3) 一般社団法人 日本原子力学会, (2014年3月): 日本原子力学会標準 浅地中トレンチ処分の安全評価手法:2013 (AES J-SC-F024:2013)

(4) 一般社団法人 日本原子力学会, (2013 年 7 月): 日本原子力学会標準 浅地中ピット処分の 安全評価手法:2012 (AESJ-SC-F023:2012)

3.4 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、研究実施計画 等を協議するため、委員会を開催した。英国シェフィールド大学側とは、担当者を北海道大学に 招聘して委員会を開催しての議論を含め、日英の連携に留意して検討した。

委員会を4回、日英合同会議を2回(図3.4-1)、電力中央研究所の担当者からの聞き取り調 査を2回、JAEAおよびNDFとの打ち合わせを1回開催した。委員会では活発な議論が行われ、 核種の浸出遅延に有効なマトリックス、混合材料の種類および選定と混合比、核種モデルの統合 化、英国で実施予定の実験の内容等を研究参加者全体で確認した。なお、英国シェフィールド大 学側の担当者を北海道大学に招聘したのは、日英合同会議開催とともに、日本において平成30 年11月8日に北海道大学にてワークショップを開催し(図3.4-2)、日本の官民に所属する関連 研究者約50名にも参加してもらい、本事業の内容等に関して議論してもらうためであった。図 3.4-3はシンポジウム後に開催された懇親会で撮影された集合写真である。また、得られた成果 は、論文公表と学会発表で世界に発信した。



図 3.4-1 平成 30 年 11 月 9 日に開催された日英合同会議の様子

国際シンポジウム 放射性廃棄物処分における ジオポリマーの利用

期日:2018年11月8日

時間:13:00-17:00(終了後に懇親会を予定)

場所:北海道大学 工学部 アカデミックラウンジ1





2018 年 2 月に引き続き、ジオポリマ ーの研究分野を今世紀に入ってから ずっと牽引してこられた英国シェフィー ルド大学の John Provis 教授を北 海道大学にお招きして、シンポジウム を開催します。今回は、放射性廃棄 物処分におけるジオポリマーの利用に フォーカスして討論する予定です。

```
皆様、奮ってご参加ください。
```

12:30-	Registration
13:00-13:05	Opening Remarks
	Prof. Tsutomu Sato (Hokkaido University)
13:05-13:55	Designing and understanding a tool-box of cements for nuclear waste immobilisation
	Prof. John Provis (The University of Sheffield)
13:55-14:10	Discussion
14:10-15:00	Title to be announced
	Assoc. Prof. Hajime Kinoshita (The University of Sheffield)
15:00-15:15	Discussion
15:15-15:30	Break
15:30-16:15	Applicability of geopolymer to the matrix of spent adsorbents for shallow waste disposal
	Prof. Tsutomu Sato (Hokkaido University)
16:15-17:00	Interaction of cesium and strontium ions with metakaolin-based geopolymers
	Assoc. Prof. Elakneswaran Yogarajah (Hokkaido University)
17:30-19:30	Banquet

図 3.4-2 シンポジウムのチラシとプログラム



図 3.4-3 シンポジウム後の懇親会で撮影された集合写真

4 結言

福島第一原子力発電所内で溜まる汚染水処理のために使われている様々な吸着材の中でも、液体状、粉粒体状のものは安全な保管や処分のために固型化する必要があり、セメントやガラス固化などの研究が進められている。数ある使用済み吸着材の中でも、特に焼却処理が期待できないCs吸着塔内の合成ゼオライトや多核種除去設備で使用されているチタン酸塩は、CsやSrが静電気的に吸着材に濃集しているだけなので、安全な貯蔵・処分の観点から、それらの浸出が遅延可能なマトリックスを有する固化体にする必要がある。本研究では、様々な廃吸着材の形状や含有核種の違いに対してテーラーメイドに対応できるポテンシャルを有するジオポリマーで固型化する研究を実施し、核種の浸出を遅延可能な材料の選定と固化体の核種封じ込め性能の理解、長期挙動の理解に必須となる熱力学モデルの構築、さらにはそれらを考慮した処分システムの安全評価を繰り返し、まずは今までに示された処分システムの仕様の中で安全な処分が可能かどうかを明らかにすることを目標としている。そのため、前述の2の「業務計画」に記述した項目を研究期間全体で実施した。

日本側では固化体の時間依存の特性評価試験として、セメント材料を構成する鉱物への吸着実 験、長期変質過程で新たに生成が予測される二次鉱物に対する吸着・収着実験、模擬固化体の微 細構造観察、模擬固化体の浸出実験を実施した。また Cs や Sr の吸着モデル、微細構造を考慮し た輸送反応モデルを構築した。さらには、固化体からの核種の長期浸出挙動を考慮した処分シス テムの提案のため、固化体の浸出特性を考慮した処分システムの抽出を行い、安全評価を行っ た。英国側では、固化体の長期挙動の予測に必要となる熱力学モデルの下支えとなる溶解度に関 する基本的なデータベース、特にセメントマトリックス中での合成ゼオライトやチタン酸塩、お よびその変質鉱物の生成を予測可能なデータベースを開発した。その結果、以下に示す成果を得 ることができた。

セメント材料を構成する鉱物への吸着実験では、過去に検討した C-S-H や AFm の吸着実験を継 続するとともに、シェフィールド大学で検討された二次鉱物に対して、Cs や Sr および Co や I 等の吸着実験を行い、イオン交換平衡定数あるいは表面錯体モデリングに必要なパラメータを取 得しまとめた。検討対象とした C-S-H や AFm のうち、C-S-H に関してはイオン交換反応モデルに 必要なデータ取得を完了した。また、英国側との協議で検討が早急に必要と判断されたジオポリ マーマトリックスの主成分である K-A-S-H や N-A-S-H の吸着実験を体系的に実施し、核種移行モ デリングに必要なデータ取得を完了し、モデルの構築化に供した。

長期変質過程で新たに生成が予測される二次鉱物に対する吸着・収着実験では、二次鉱物として C-S-H, K-A-S-H を選択し、吸着実験および変質実験を行った。どちらも高い吸着能を示すが、イオン交換により時間とともに吸着量が減少することが明らかとなった。ただし、本研究期間内での変質は認められなかった。K-A-S-H や N-A-S-H に関してはイオン交換平衡定数に必要なパラメータが存在しないので、英国側の担当者にフィードバックしてパラメータの取得を行った。

模擬固化体の微細構造観察では、普通セメントや現在開発が進む他のセメントを固化材に用い、合成ゼオライトやチタン酸塩と混ぜて模擬固化体を作製し、その鉱物組成や微細構造について XRD、EPMA、SEM/EDX、TG/DTA、X線CT等で行う測定を実施しまとめた。ジオポリマー模擬固化体作製のための材料と合成ゼオライトやチタン酸塩等の吸着材と混ぜて模擬固化体を作製した

ところ、EPMA や SEM/EDX による観察により、吸着材以外のマトリックスが非常に均質な固化体 を作製できた。このマトリックスに Cs や Sr を含侵させての浸漬実験を行ったところ、ジオポリ マーマトリックスは通常のセメントよりも浸漬しにくいものであることも確認できた。

模擬固化体の浸出実験では、Cs や Sr を吸着した合成ゼオライトやチタン酸塩を含む模擬ジオ ポリマー固化体を作製し、イオン交換水と模擬海水で浸出実験を継続した。どちらもセメントに 核種を浸潤させて求めた浸出率よりは低い傾向が認められた。特に、チタン酸塩をジオポリマー に包埋させた模擬固化体の Sr 浸出率は僅かで、この吸着材に対するジオポリマー固化体の優位 性が高いことが確認できた。英国側においても同様な浸出実験が実施され、Cs はゼオライト吸 着材とジオポリマーマトリックス内で Cs を含む新たな二次生成物を、Sr はジオポリマー固化体 内で炭酸塩を形成しているために浸出が抑制されている可能性が示された。なお、浸出 Sr 量が 非常にわずかであるため、模擬海水中の Sr の浸出実験は模擬海水中の元々の Sr に阻害されて良 い結果が得られず、Sr の抽出方法あるいは代替法について検討したが、本研究期間内では信頼 性の高いデータを取得することはできなかった。

Cs・Srの表面錯体形成反応モデルでは、想定される二次鉱物のうち、C-S-HとK-A-S-Hに関して、CsとSrのイオン交換反応、表面錯体形成反応モデルを構築するため、上記「セメント材料を構成する鉱物への吸着実験」と「長期変質過程で新たに生成が予測される二次鉱物に対する吸着・収着実験」の成果を基にパラメータを決定し、吸着量や吸着に伴うゼータ電位の変化の再現性をチェックした。特に最終年度では、K-A-S-HやN-A-S-Hに対して、吸着に伴うゼータ電位の変化を予測可能なモデルを構築することができた。

固化体の微細構造を考慮した Cs および Sr の輸送反応モデルでは、平成 29 年度の「模擬固化 体の微細構造観察」で実施の微細構造観察の成果として、作製した模擬固化体はマトリックスの 部分が非常に均質であることが判明しているので、吸着材とマトリックスだけを考慮した簡易な モデルを構築した。マトリックスの Cs および Sr の吸着モデルは、「Cs・Sr の表面錯体形成反応 モデル」でモデル化を終えているので、Cs および Sr の輸送反応モデルを完成させた。

既存のコードへの新規作成モデルの統合化では、「Cs・Srの表面錯体形成反応モデル」および 「固化体の微細構造を考慮した Cs および Sr の輸送反応モデル」で作製したモデルを、既存の地 球化学反応輸送モデル計算が可能な PHREEQC に組込み、ジオポリマーからの Cs 浸出の経時変化 を表現した。さらに、シェフィールド大学のグループが本共同研究で整備した N-A-S-H 等の熱力 学データを組み込み、ジオポリマー固化体の水和変質挙動を表現するモデルの構築と計算を行っ た。なお、シェフィールド大学のグループが整備した N-A-S-H 等の熱力学データは、ジオポリマ ー固化体で予想される他の成分の固相と共に「Cemdata18」として出版・公表され、広く世界で 共有できる状況になっている。

固化体の浸出特性を考慮した処分システムの抽出では、青森県六ケ所村で設置されている低レ ベル放射性廃棄物の埋設システムを参考に、ベントナイトを併用するトレンチあるいはピット処 分システムを抽出した。各処分システムにおけるベントナイト混合土層の厚さを変えられる可能 性があるため、安全評価ではその厚さが結果に及ぼす影響も検討した。

考え得る処分システムにおける安全評価では、まずセメントやジオポリマー固化体に含有でき る吸着材量に関して、混合後の水素発生量を考慮して計算をした。先行研究によりジオポリマー はセメントに比べて自由水量を少なくすることができることが判明しているので、計算で最大の 吸着材を包埋させたジオポリマー固化体を想定し、青森県六ケ所村で設置されている低レベル放 射性廃棄物の埋設システムに処分した場合の安全評価を行うとともに、ベントナイト混合層の厚 さについて最適化を行った。

研究推進では、研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるととも に、研究実施計画等を協議するため、委員会を開催した。英国シェフィールド大学側とは、担当 者を北海道大学に招聘して委員会を開催しての議論を含め、日英の連携に留意して検討した。な お、本業務を実施した3年間に、日本国内で委員会を12回、日英合同会議をTV会議も含めて7 回、日本原子力研究開発機構の担当者からの聞き取り調査を1回、電力中央研究所の担当者から の聞き取り調査を2回、JAEA およびNDF との打ち合わせを1回開催した。委員会では活発な議 論が行われ、核種の浸出遅延に有効なマトリックス、混合材料の種類および選定と混合比、核種 モデルの統合化、英国で実施予定の実験の内容等を研究参加者全体で確認した。なお、英国シェ フィールド大学側の担当者を2回北海道大学に招聘した。それは、日英合同会議を北海道大学で 開催するとともに、日本において平成30年2月6日および平成30年11月8日に北海道大学に てワークショップを開催し、日本の官民に所属する関連研究者約100名にも参加してもらい、本 事業の内容等に関して議論してもらうためであった。また、得られた成果を、論文公表と学会発 表で世界に発信した。

以上、3年間の本研究から、Cs 吸着塔内の合成ゼオライトや多核種除去設備で使用されている チタン酸塩は、アルカリ刺激剤とメタカオリンで作製するジオポリマー材で、十分浸出抑制能を もった固化体化することができることを確認した。このジオポリマー固化体の浸出抑制能は、セ メント固化体に比べて自由水量を抑えることができる事とともに、固化体マトリクスの優れた点 として特質できる。また、それらの浸出挙動を予測するモデルやジオポリマー固化体の長期変質 を検討する際の計算に用いるデータベースを作成することができた。モデルは主に日本側で、デ ータベースの基になるデータ取得とデータベース化は英国側で行われたものである。本業務で整 備した浸出挙動を予測するモデルとデータベースは、今後ジオポリマー固化体で処分場を考える ときに、固化体の長期挙動を考慮した安全評価をする上でのプラットフォームとなるものと考え る。また、ジオポリマー固化体を浅地ピット処分した際の安全評価を試みたところ、青森県六ケ 所村で進められている低レベルピット処分の仕様で、十分安全性が確保された処分が可能である ことも示した。

先行して進められている英国や JAEA 等で検討している成果等から、ジオポリマー固化体は

- ・十分ワーカビリティーの高い作製が可能であること
- ・十分な強度を持った固化体が作成できること
- ・セメント固化体と比べて低い自由水量の固化体が作成できること
- ・固化体の放射線影響がわずかなものにとどまること

等がジオポリマー固化体の特徴として挙げられる。さらに、本業務で明らかになったように、Cs や Sr に対して高い浸出抑制能を持った固化体になることも明らかになった。本業務では、Cs や Sr 以外に Co や I 等の安全評価上問題になりそうな核種の吸着性能等も検討したが、検討対象と したアルカリ刺激剤とメタカオリンで作製するジオポリマーマトリックスでは、ヨウ化物イオン の浸出を抑制できるものにはならなかった。おそらく、ヨウ化物イオンに代表される陰イオン核種の浸出を抑制するには、別の素材を用いてあるいは別の素材も混合して陰イオン浸出を抑制す

る必要がある。セメントと異なり、ジオポリマー固化体は様々な材料を用いて固化体を作製でき る潜在能力の高い材料であると考えられているので、陰イオン核種や安全評価上問題となりそう な核種抑制を目的としたジオポリマー固化体の作成レシピの検討が、ジオポリマー固化体のポテ ンシャルを理解する上で重要な課題となる。なぜならば、汚染水の処理で用いられている吸着材 には様々な核種が吸着されていることが予想されているので、今後明らかにされてゆく廃吸着材 のインベントリーに合わせたジオポリマー固化体の設計が必要となるからである。

さらに、今回は焼却処理が期待できない Cs 吸着塔内の合成ゼオライトや多核種除去設備で使 用されているチタン酸塩を検討対象にしたが、その他にも鉄共沈、炭酸塩共沈殿物等、安全な保 管・処分のため固化体化が望まれている様々な廃吸着材が存在するので、様々なアルカリ刺激剤 やメタカオリンを検討して流動性の高い材料の選択を可能にしておく必要もある。本研究ではカ リウム系のアルカリ刺激剤の方がナトリウム系よりも高い流動性がある事も明らかになったの で、固化体としての他の要求性能と高い流動性能を有した材料の探索も早急に実施する必要があ ると考える。

英国側の成果の概要

Synthetic alkali-aluminosilicate gels were produced via an organic steric entrapment ("Pechini-type") powder process to give high purity amorphous N-A-S-H. These were characterised extensively by NMR and by SEM, and their solubilities determined through an approach to equilibrium from undersaturation in a variety of different compositions and conditions. The solubility information thus generated was used to parameterise an ideal solid solution model for the N-A-S-H phase, using analogies to zeolite minerals and established relationships regarding the energetics of those crystalline phase families. The model is consistent with the Cemdfata18 database and will be proposed to the maintainers of that widely-used database for inclusion in future releases.

Alkali-activated metakaolin geopolymers are attracting interest in the conditioning of nuclear wastes, especially for their ability to immobilise cationic species. However, there is limited understanding of the chemical interactions between the encapsulated spent ion-exchangers, used for decontaminating waste water, and the host aluminosilicate matrix. The lack of such understanding makes it difficult to predict the long-term stability of the waste form. In this study, the suitability of using metakaolin based geopolymer as a matrix for encapsulation of titanate-type ion-exchangers loaded with non-radioactive Sr was investigated for the first time, via spectroscopic and microstructural inspection of the encapsulated ion-exchangers and the aluminosilicate gel matrix. The microstructural and chemical properties of metakaolin geopolymers remained stable after encapsulating titanate type spent ion-exchangers, performed desirably as host materials for conditioning of Sr-loaded titanate ion-exchangers.

Radioactive waste streams containing ⁹⁰Sr, produced in nuclear power generation and environmental cleanup operations, are often immobilised in cements to delay and limit radionuclide leaching. Due to poor compatibility of certain wastes with Portland cement, the applicability of alternatives such as alkali aluminosilicate 'geopolymers' are being investigated. Here, multinuclear spectroscopic and diffractometric analysis are used to show that the disordered geopolymers ((N,K)-A-S-H gels) formed by alkali-activation of metakaolin can readily accommodate the alkaline earth cations Sr²⁺ and Ca²⁺ into their aluminosilicate framework structure. The main reaction product identified in gels cured at both 20°C and 80°C is a fully polymerised, X-ray amorphous Al-rich (N,K)-A-S-H type gel comprising Al and Si in tetrahedral coordination, with Si in Q4(4Al) and Q4(3Al) sites, and Na+ and K+ charge balancing the net negative charge resulting from the presence of Al³⁺ in tetrahedral coordination. Faujasite-Na and partially Sr-substituted zeolite Na-A form within the gels when cured at 80°C. Incorporation of Sr²⁺ and Ca²⁺ displaces some of the Na⁺ and K⁺ from the charge-balancing sites, and the alkaline earth cations instead fulfil the charge balancing role. Incorporation of alkaline earth cations results in a slight decrease in the Si/Al ratio of the (N,K)-A-S-H gel, however no other changes were observed. Ca^{2+} and Sr^{2+} induce essentially the same structural changes in the geopolymer gels. This is important for the long term stability and durability of these materials, and suggests that metakaolin-based geopolymer gels are excellent candidates for production of wasteforms for immobilisation of radioactive waste containing 90Sr.