

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

(受託者) 国立大学法人北海道大学

(研究代表者) 佐藤努 大学院工学研究院

(研究期間) 平成28年度～30年度

1. 研究の背景とねらい

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化化する必要がある、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化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、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する。
- (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する。
- (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する。
- (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う。

平成28年度から(1)および(2)に関する検討を開始し、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に着手した。以下に28年度中に得られた成果と今後の研究とその展望について記述する。

2. これまでの研究成果

2.1 セメント材料を構成する鉱物への吸着実験

セメント材料を構成する鉱物への吸着実験では、ジオポリマー固化体のマトリックスで、合成ゼオライトから浸出したCsやSr等の核種移行遅延に寄与する初期の鉱物として考えられる鉱物の内、カルシウムシリカ水和物(C-S-H)に関しては表面錯体モデリングに必要な幾つかのデータ

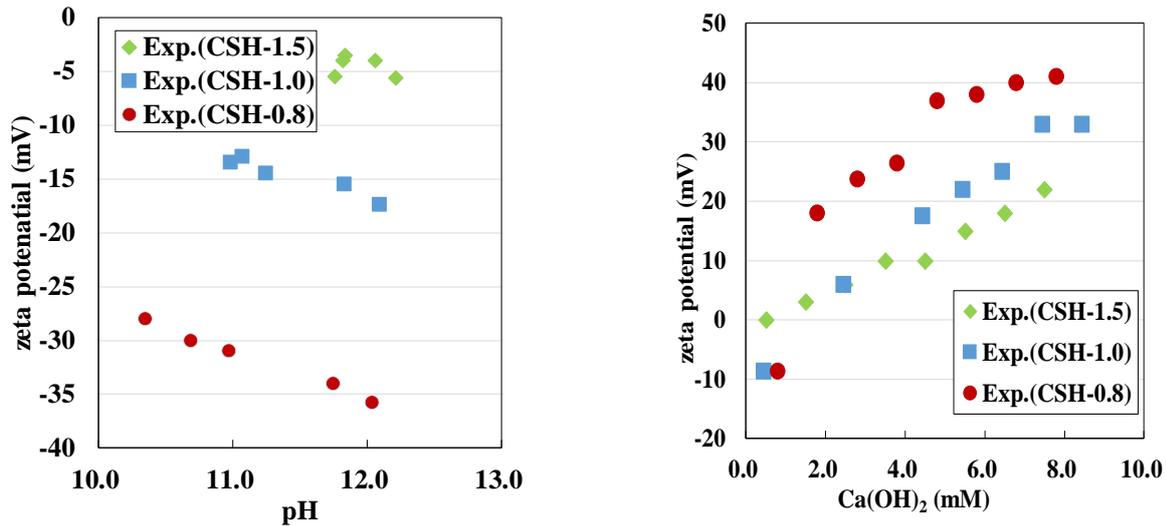


図1 NaOH 浸漬時の pH と ζ 電位(左)と Ca(OH)₂ 浸漬時の ζ 電位(右)

が得られた。Ca/Si 比が 0.8、1.0、1.5 の 3 種類の C-S-H を合成し、NaOH 溶液中における C-S-H の電位差測定と NaOH および Ca(OH)₂ 水溶液浸漬時のゼータ電位測定を行った (図 1)。さらに、表面積を水蒸気吸脱着により測定を行った。得られた実験結果を表面錯体モデルでフィッティングすることで、表面サイト密度やそれに伴う平衡定数を決定した。表面サイト密度を、試料のキャラクタリゼーション (XRD および ²⁹Si MAS NMR) から得られたデータと比較した。さらに、バッチ試験により異なる C-S-H におけるカルシウムイオンの吸着量を測定し、表面錯体モデルの結果との比較を行った。この結果により、カルシウムイオンの吸着メカニズムが明らかになり、様々なイオン (Cs⁺、Sr²⁺、I⁻、Co²⁺) 吸着における表面錯体モデルに拡張する準備ができた。

2.2 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

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、英国側担当者との協議の結果変質過程で生成する二次鉱物として候補に上がった鉱物のうち、まず初めに C-S-H、N-S-H に対して Cs および Sr の吸着・収着実験を開始した。吸着実験の結果、Cs イオンは C-S-H に吸着すること、その吸着量は C-S-H の Ca/Si 比に依存することが明らかとなった。また、変質過程で生成する二次鉱物の選定の妥当性を検証するため、英国側で検討しているものと同じメタカオリンと日本側で検討する高炉スラグを入手して模擬固化体を作成し、練り混ぜ性能の検討と変質実験を開始した。英国側研究者の経験と試験的に作製した模擬固化体の練り混ぜ性能の比較結果、均質な固化体を作成する上で重要となる練り混ぜ性能の高いジオポリマーの適切な配合比を明らかにした。

2.3 模擬固化体の微細構造観察

模擬固化体の微細構造観察では、まず初めに、使用済み吸着材の混合量を検討し、その後に原量の混合比を決めて模擬固化体を作製し、詳細な観察を行った。日本原子力学会の標準に照らし合わせると、固化体の仕様によって異なる結果が得られるが、200L のドラム缶で固化体を作成すると 5vol% 程度の使用済み吸着材しか混合できない計算となる。日本原子力研究開発機構で同様

の研究を先行して進めているグループの方々から聞き取り調査したところ、60～120℃程度の加熱脱水処理を固化体に施すことによって数分の1までG値が低減すること、廃棄体の種類や固化体に含まれる水分量の違いによって異なるG値を示すことが判明した。すなわち、固化体に含まれる水分量を減らすことによって、固化体に含有できる吸着材の量を増やすことが可能であることが明らかとなった。この事実と、英国側担当者との協議により、固化体は模擬使用済み吸着材を様々な割合（5vol%以上 30vol%以下）でメタカオリンあるいは高炉スラグ微粉末と混合し、アルカリ刺激剤としてナトリウム系とカリウム系の2つを使用することとし、それに基づいて模擬固化体を作製して詳細な観察を実施した(図 2)。その結果、高炉水砕スラグはほとんど反応せずに残存していたが、カオリンは養生期間が1日でも反応して均一なマトリックスを形作っていることが分かった。

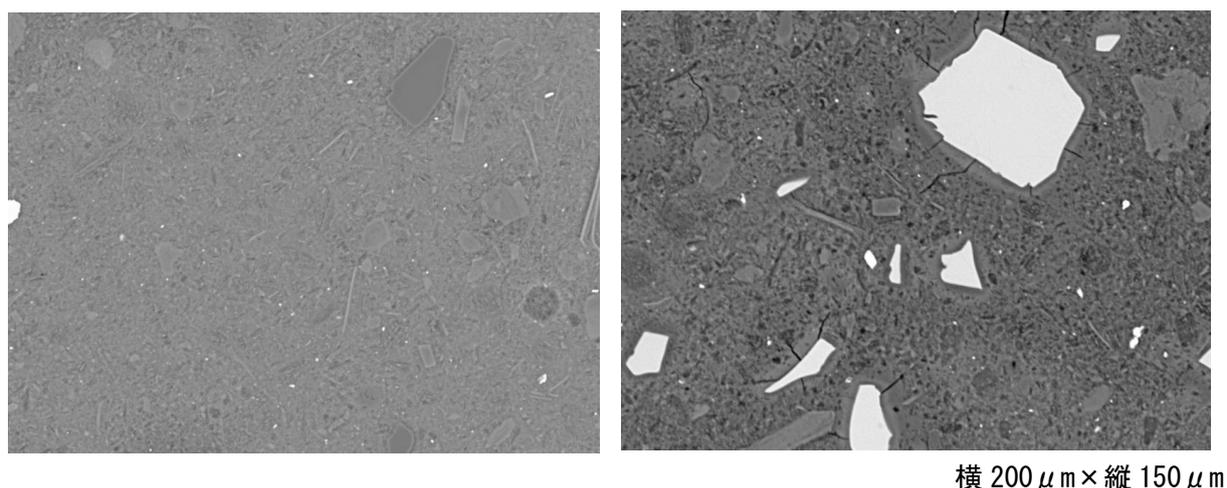


図 2 模擬固化体のSEM像(左：メタカオリンのみのもの、右：高炉水砕スラグを含むもの)

2.4 模擬固化体の浸出実験

模擬固化体の浸出実験では、初めに、上記の微細構造観察と同様に、固化体を構成する材料の基本配合を決定して模擬固化体の作製を行った。また、固化体の空隙水圧搾試験を行い、固化体に含まれている空隙水の量とpHを測定した結果、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多量に多く、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。pHは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で最も低く(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で最も高くpH14であった。したがって、固化体に含まれる空隙水の空隙水量とpH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、実施した浸出試験の途中経過から、Csゼオライトの含有量の異なる模擬固化体、および含有高炉水砕スラグ含有量の異なる模擬固化体の5日までの浸出挙動を示した。

2.5 平衡状態の固化体挙動評価試験(シェフィールド大学)

本項目の目標は、「固化体の長期挙動の予測に必要な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」と設定している。この目標達

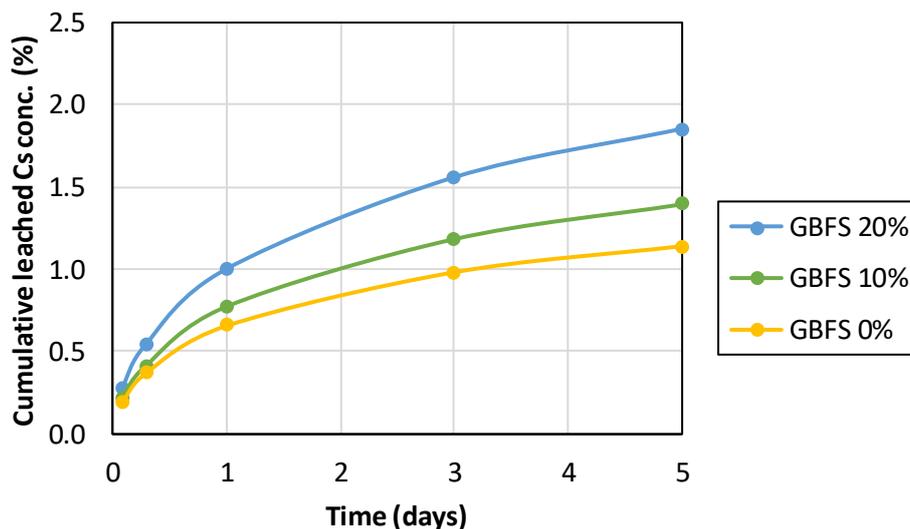


図3 Cs吸着ゼオライトを30%、高炉水砕スラグ（GBFS）を外割で0、10、20%含有させた模擬固化体からのCsの積算浸出割合の経時変化

成のため、本年度は、①異なる組成におけるN-S-Hゲルの合成と異なる温度での養生、②異なるSiO₂/M₂O比、Na/K比で合成したメタカオリンジオポリマーの合成と異なる温度での養生、の2項目の検討を開始した。

①「異なる組成におけるN-S-Hゲルの合成と異なる温度での養生」では、Na₂O-Al₂O₃-2SiO₂-nH₂O、Na₂O-Al₂O₃-3SiO₂-nH₂O、Na₂O-Al₂O₃-4SiO₂-nH₂Oの3種類のN-S-Hゲルを合成した。合成は、窒素ガスを充填したグローブボックスで実施した。ゲルは同一組成で2ボトルずつ用意し、1つは20℃、もう一つは80℃の恒温槽に入れて保存し、1日に2回攪拌し、2-6ヶ月後に取り出して固液分離して、次年度以降に分析の予定である。

②「異なるSiO₂/M₂O比、Na/K比で合成したメタカオリンジオポリマーの合成と異なる温度での養生」では、H₂O/M₂Oを11に固定して、SiO₂/M₂O比は0 to 1.5、Na/K比は100/0、50/50、0/100で合成した。ここで、Mは組成式の中のNa+K量になる。本年度は、全部で9種類の組成の試料を作製し、それぞれの試料を20℃と80℃の恒温槽で静置し、次年度以降の分析のため長期養生している。これらの試料の一部では⁶⁰Coによる照射実験も予定している。

3. 今後の研究（継続課題の場合）

現在は、H28年度の実施項目のすべてを継続し、以下に示す内容を目標として業務を進めている。①本研究で対象としている様々なイオン（特にSr²⁺）吸着における表面錯体モデルに拡張し、その吸着挙動を再現できる表面錯体モデル化の準備を終える。②固化体中に含まれる鉱物組み合わせの進化を見積もり、長期挙動評価の準備を終える。③固化体の微細構造観察を継続し、固化体内中の核種の輸送反応モデル化の準備を終える。④固化体の長期挙動の予測に必要な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ため、N-S-Hゲルの合成やメタカオリンジオポリマーの合成を行う。⑤本ジオポリマー固化体の処分に適応可能な処分システムのレビューを行い、処分システムの抽出およびその安全評価を行う準備を終える。