

高い流動性および陰イオン核種保持性を有する  
アルカリ刺激材料の探索と  
様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化  
(委託研究)

—令和3年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

Safe, Efficient Cementation of Challenging Radioactive Wastes

Using Alkali Activated Materials

with High-flowability and High-anion Retention Capacity

(Contract Research)

-FY2021 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource

Development Project-

福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター  
北海道大学

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,  
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development  
Hokkaido University

January 2023

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（<https://www.jaea.go.jp>）より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 JAEA イノベーションハブ 研究成果利活用課  
〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地 4  
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.  
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).  
Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.  
For inquiries regarding this report, please contact Institutional Repository and Utilization Section, JAEA Innovation Hub, Japan Atomic Energy Agency.  
2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan  
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と  
様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化

(委託研究)

—令和3年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 福島研究開発拠点  
廃炉環境国際共同研究センター

北海道大学

(2022年10月6日受理)

日本原子力研究開発機構（JAEA）廃炉環境国際共同研究センター（CLADS）では、令和3年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業（以下、「本事業」という）を実施している。

本事業は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所（1F）の廃炉等を始めた原子力分野の課題解決に貢献するため、国内外の英知を結集し、様々な分野の知見や経験を、従前の機関や分野の壁を越えて緊密に融合・連携させた基礎的・基盤的研究及び人材育成を推進することを目的としている。

平成30年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築した。

本研究は、研究課題のうち、令和元年度に採択された「高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化」の令和元年度から令和3年度の研究成果について取りまとめたものである。本課題は令和3年度が最終年度となるため3年度分の成果を取りまとめた。

本研究の目的は、1F から発生する放射性廃棄物の中でも鉄沈殿物を検討対象とし、安全な保管と処分を可能とする高い陰イオン核種保持性や流動性のアルカリ刺激材料とそのレシピを探索し、実プラントとして成立する固化体製作装置の概念を提案することである。この目的を達成するために、本研究では、以下の5つの項目について実施した。(1)陰イオン核種の保持性能を高めたアルカリ刺激材料の設計、(2)試験体の物性試験と評価、(3)パイロットサイズ試験体の作製と評価、(4)安全評価による処分システムの提案、(5)研究推進である。その結果、安全評価上重要な陰イオン核種であるヨウ素やセレンの高い保持性を有し、高い流動性、作業性十分な強度を有する安全な保管・処分を可能とするアルカリ刺激材料を用いた固化体のレシピが明らかとなり、実スケール固化体製作設備に必要な要素やプロセスをまとめ、これらを基に構想した混練装置および付帯設備の概略を示すことができた。

---

本報告書は、日本原子力研究開発機構の英知事業における委託業務として、北海道大学が実施した成果を取りまとめたものである。

廃炉環境国際共同研究センター：〒979-1151 福島県双葉郡富岡町大字本岡字王塚 790-1

Safe, Efficient Cementation of Challenging Radioactive Wastes Using Alkali Activated Materials with  
High-flowability and High-anion Retention Capacity  
(Contract Research)

— FY2021 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project —

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,  
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development  
Japan Atomic Energy Agency  
Tomioka-machi, Futaba-gun, Fukushima-ken

Hokkaido University

(Received October 6, 2022)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (hereafter referred to “the Project”) in FY2021.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (1F), Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). For this purpose, intelligence was collected from all over the world, and basic research and human resource development were promoted by closely integrating/collaborating knowledge and experiences in various fields beyond the barrier of conventional organizations and research fields.

The sponsor of the Project was moved from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to JAEA since the newly adopted proposals in FY2018. On this occasion, JAEA constructed a new research system where JAEA-academia collaboration is reinforced and medium-to-long term research/development and human resource development contributing to the decommissioning are stably and consecutively implemented.

Among the adopted proposals in FY2019, this report summarizes the research results of the “Safe, efficient cementation of challenging radioactive wastes using alkali activated materials with high-flowability and high-anion retention capacity” conducted from FY2019 to FY2021. Since the final year of this proposal was FY2021, the results for three fiscal years were summarized.

The present study aims to explore alkali activated materials with high anionic nuclide retention and flowability and their recipes for safe storage and disposal of iron flocculant from the water treatment facility at 1F, and to propose a design of a solidification device that is feasible as an actual plant. In order to achieve these objectives, the following five items were carried out in this study. (1) design of alkali activated materials with enhanced retention of anionic nuclides, (2) testing and evaluation of physical properties of the specimens, (3) manufacture and evaluation of pilot size specimens, (4) proposal of disposal system through safety assessment, and (5) research promotion. As a result, a recipe for solidified products using alkali activated materials with high retention capacity of iodine and selenium, key nuclides for safety assessment, high flowability, workability and sufficient strength for safe storage and disposal was identified. The requirements and processes necessary for a full-scale manufacturing facility were proposed. Based on the proposal, outline of kneading equipment and ancillary facilities were conceived and proposed.

Keywords: Alkali Activated Materials, Geopolymer, Iodine, Iron Flocculant, Selenium

---

This work was performed by Hokkaido University under contract with Japan Atomic Energy Agency.

目次

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要 .....	1
2. 平成 30 年度 採択課題 .....	2
3. 令和元年度 採択課題 .....	5
4. 令和 2 年度 採択課題 .....	8
5. 令和 3 年度 採択課題 .....	10
付録 成果報告書 .....	13

Contents

1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project .....	1
2. Accepted Proposal in FY2018.....	2
3. Accepted Proposal in FY2019.....	5
4. Accepted Proposal in FY2020.....	8
5. Accepted Proposal in FY2021.....	10
Appendix Result Report .....	13

This is a blank page.

## 1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要

文部科学省では、「東京電力(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等研究開発の加速プラン(平成26年6月文部科学省)」等を踏まえ、平成27年度から「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」(以下、「本事業」という。)を立ち上げ、「戦略的原子力共同研究プログラム」、「廃炉加速化研究プログラム」及び「廃止措置研究・人材育成等強化プログラム」を推進している。

具体的には、国内外の英知を結集し、国内の原子力分野のみならず様々な分野の知見や経験を、機関や分野の壁を越え、国際共同研究も含めて緊密に融合・連携させることにより、原子力の課題解決に資する基礎的・基盤的研究や産学が連携した人材育成の取組を推進している。

一方、日本原子力研究開発機構(以下、「JAEA」という。)では、平成27年に廃炉国際共同研究センター(以下、「CLADS」という。現：廃炉環境国際共同研究センター)を組織し、「東京電力ホールディングス(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」等を踏まえ、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所廃炉(以下、「1F廃炉」という。)に係る研究開発を進めている。

また、平成29年4月にCLADSの中核拠点である「国際共同研究棟」の運用を開始したことを踏まえ、今後はCLADSを中核に、廃炉の現場ニーズを踏まえた国内外の大学、研究機関等との基礎的・基盤的な研究開発及び人材育成の取組を推進することにより、廃炉研究拠点の形成を目指すことが期待されている。

このため、本事業では平成30年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省からJAEAに移行することで、JAEAとアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築することとし、従来のプログラムを、①共通基盤型原子力研究プログラム、②課題解決型廃炉研究プログラム、③国際協力型廃炉研究プログラム、④研究人材育成型廃炉研究プログラム(令和元年度より新設)に再編した。

2. 平成 30 年度 採択課題

平成 30 年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

共通基盤型原子力研究プログラム	11 課題（若手研究 6 課題、一般研究 5 課題）
課題解決型廃炉研究プログラム	6 課題
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題（日英共同研究）

平成 30 年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
被災地探査や原子力発電所建屋内情報収集のための半自律ロボットを用いたセマンティックサーベイマップ生成システムの開発	河野 仁	東京工芸大学
汚染土壌の減容を目的とした重液分離による放射性微粒子回収法の高度化	山崎 信哉	筑波大学
ラドンを代表としたアルファ核種の吸入による内部被ばくの横断的生体影響評価	片岡 隆浩	岡山大学
炉心溶融物の粘性及び表面張力同時測定技術の開発	大石 佑治	大阪大学
iPS 細胞由来組織細胞における放射線依存的突然変異計測系の確立	島田 幹男	東京工業大学
レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム 90 の迅速分析技術開発	岩田 圭弘	東京大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオライト焼結固化技術の開発	新井 剛	芝浦工業大学
燃料デブリ取り出しを容易にするゲル状充填材の開発	牟田 浩明	大阪大学
レーザー蛍光法を用いた燃料デブリ変質相の同定	斉藤 拓巳	東京大学
過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発	岡本 保	木更津工業 高等専門学校
レーザー加工により発生する微粒子の解析と核種同定手法の開発	長谷川 秀一	東京大学

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
合金相を含む燃料デブリの安定性評価のための基盤研究	桐島 陽	東北大学
ガンマ線画像スペクトル分光法による高放射線場環境の画像化による定量的放射能分布解析法	谷森 達	京都大学
燃料デブリ取出し時における放射性核種飛散防止技術の開発	鈴木 俊一	東京大学
アルファダストの検出を目指した超高位置分解能イメージング装置の開発	黒澤 俊介	東北大学
ナノ粒子を用いた透明遮へい材の開発研究	渡邊 隆行	九州大学
先端計測技術の融合で実現する高耐放射線燃料デブリセンサーの研究開発	萩原 雅之	高エネルギー 加速器研究機構

## 国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
放射性微粒子の基礎物性解明による廃炉作業リスク低減への貢献	五十嵐 康人	茨城大学
放射線耐性の高い薄型 SiC 中性子検出器の開発	三澤 毅	京都大学

3. 令和元年度 採択課題

令和元年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

- 共通基盤型原子力研究プログラム 7 課題（若手研究 2 課題、一般研究 5 課題）
- 課題解決型廃炉研究プログラム 4 課題
- 国際協力型廃炉研究プログラム 4 課題（日英共同研究 2 課題、日露共同研究 2 課題）
- 研究人材育成型廃炉研究プログラム 4 課題

令和元年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発	鷹尾 康一朗	東京工業大学
動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボットの半自律遠隔操作技術の確立	田中 基康	電気通信大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
一次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建屋内放射線源分布計測	瓜谷 章	名古屋大学
低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ストレス状態の検討	鈴木 正敏	東北大学
単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討	豊嶋 厚史	大阪大学
幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新たな評価系の構築	飯塚 大輔	量子科学技術研究開発機構
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁 (~R2. 3. 31) 大曲 新矢 (R2. 4. 1~)	産業技術総合研究所

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
Multi-Physics モデリングによる福島2・3号機ペダスタル燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発	渡邊 大輔	日立GE ニュークリア・エナジー
アパタイトセラミックスによるALPS沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発	竹下 健二 (~R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1~)	東京工業大学
拡張型スーパードラゴン多関節ロボットアームによる圧力容器内燃料デブリ調査への挑戦	高橋 秀治	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化	佐藤 努	北海道大学
再臨界前の中性子線増に即応可能な耐放射線 FPGA システムの開発	渡邊 実	静岡大学 (~R3. 3. 31) 岡山大学 (R3. 4. 1~)

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取出し臨界安全技術の高度化	小原 徹	東京工業大学
微生物生態系による原子炉内物体の腐食・変質に関する評価研究	金井 昭夫	慶應義塾

研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のための遠隔技術に関する研究人材育成	浅間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティクスを融合したデブリ性状把握手法の開発とタイアップ型人材育成	高貝 慶隆	福島大学
放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明	大貫 敏彦 (~R2. 3. 31) 竹下 健二 (R2. 4. 1~)	東京工業大学
燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発	永井 康介	東北大学

#### 4. 令和2年度 採択課題

令和2年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。  
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和2年3月17日～令和2年5月14日（課題解決型）  
令和2年5月13日～令和2年7月15日（国際協力型）

課題数：10 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題（若手研究 2 課題、一般研究 6 課題）  
国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英共同研究）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議での審議を経て、採択課題を決定した。

#### 令和2年度 採択課題一覧

##### 課題解決型廃炉研究プログラム

##### 【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査	楊 会龍 (~R4. 7. 31) 村上 健太 (~R4. 8. 1)	東京大学
健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発	岡本 章玄	物質・材料 研究機構

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
遮蔽不要な臨界近接監視システム用ダイヤモンド中性子検出器の要素技術開発	田中 真伸	高エネルギー加速器研究機構
$\alpha / \beta / \gamma$ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現：ナノバブルを用いた新規防食技術の開発	渡邊 豊	東北大学
$\beta$ 、 $\gamma$ 、X線同時解析による迅速・高感度放射性核種分析法の開発	篠原 宏文	日本分析センター
合理的な処分のための実機環境を考慮した汚染鉄筋コンクリート長期状態変化の定量評価	丸山 一平	東京大学
溶脱による変質を考慮した汚染コンクリート廃棄物の合理的処理・処分の検討	小崎 完	北海道大学
マイクロ波重畳 LIBS によるデブリ組成計測の高度化と同位体の直接計測への挑戦	池田 裕二	アイラボ

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓	浅尾 直樹	信州大学
無人航走体を用いた燃料デブリサンプルリターン技術の研究開発	鎌田 創	海上・港湾・航空技術研究所

5. 令和3年度 採択課題

令和3年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。  
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和3年3月16日～令和3年5月17日（課題解決型）  
                  令和3年4月13日～令和3年7月1日（国際協力型 日英共同研究）  
                  令和3年7月12日～令和3年8月18日（国際協力型 日露共同研究）

課題数：12 課題

課題解決型廃炉研究プログラム                   8 課題  
国際協力型廃炉研究プログラム               2 課題（日英）、2 課題（日露）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英・日露共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議及びステアリングコミッティでの審議を経て、採択課題を決定した。

令和3年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
建屋応答モニタリングと損傷イメージング技術を活用したハイブリッド型の原子炉建屋長期健全性評価法の開発研究	前田 匡樹	東北大学
燃料デブリ周辺物質の分析結果に基づく模擬デブリの合成による実機デブリ形成メカニズムの解明と事故進展解析結果の検証によるデブリ特性データベースの高度化	宇埜 正美	福井大学
ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修及び安定化に関する研究	鈴木 俊一	東京大学
世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの性状把握分析手法の確立	坂本 哲夫	工学院大学
アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分析法の高度化	豊嶋 厚史	大阪大学

課題名	研究代表者	所属機関
連携計測による線源探査ロボットシステムの開発研究	人見 啓太郎	東北大学
中赤外レーザー分光によるトリチウム水連続モニタリング手法の開発	安原 亮	自然科学 研究機構
福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハイブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構築・安全評価	中瀬 正彦	東京工業 大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一原子力発電所の廃止措置における放射性エアロゾル制御及び除染に関する研究	Erkan Nejdet (~R4. 1. 31) 三輪 修一郎 (R4. 2. 1~)	東京大学
燃料デブリ取り出しのための機械式マニピュレータのナビゲーションおよび制御	浅間 一	東京大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一発電所 2、3 号機の事故進展シナリオに基づく FP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状況・デブリ性状の把握	小林 能直	東京工業 大学
非接触測定法を用いた燃料デブリ臨界解析技術の高度化	小原 徹	東京工業 大学

本報告書は、以下の課題の令和元年度から令和 3 年度の研究成果を取りまとめたものである。本課題は令和 3 年度が最終年度となるため 3 年度分の成果を取りまとめた。

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化	佐藤 努	北海道大学

研究成果を取りまとめた成果報告書を付録として添付する。

付録  
成果報告書

This is a blank page.

令和 3 年度

日本原子力研究開発機構

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

高い流動性および陰イオン核種保持性を  
有するアルカリ刺激材料の探索と  
様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化  
(契約番号 R03I028)

成果報告書

令和 4 年 3 月

国立大学法人北海道大学

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の「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「高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化」の令和元年度から令和3年度の研究成果を取りまとめたものです。

目次

概略 .....	viii
1. はじめに .....	1
2. 業務計画 .....	3
2.1 全体計画 .....	3
2.2 令和3年度の成果の目標および業務の実施方法 .....	7
3. 令和3年度の実施内容および成果 .....	8
3.1 陰イオン核種の保持性能を高めたアルカリ刺激材料の設計 .....	8
3.1.1 吸着実験とそのモデル化 .....	8
3.1.2 陰イオン保持性を高めるように設計したアルカリ刺激材料のレシピと浸出実験...	21
3.1.3 まとめ .....	30
3.2 試験体の物性試験と評価（連携先：原子力機構） .....	31
3.2.1 物性試験の目的と実施内容 .....	31
3.2.2 鉄沈殿物の性状が AAM の物性に与える影響 .....	36
3.2.3 AAM 物性に影響するメタカオリン性状の分析 .....	47
3.2.4 材料中の水分量の変化に伴う水素ガス発生量の影響 .....	50
3.2.5 まとめ .....	56
3.3 パイロットサイズ試験体の作製と評価（再委託先：アドバンエンジ） .....	57
3.3.1 令和元年度および令和2年度の実施内容と成果 .....	57
3.3.2 令和3年度に実施したパイロットサイズ試験体の作製と評価 .....	64
3.3.3 流体解析を利用した実スケールでの仕様検討 .....	70
3.3.4 実スケール固化体製作装置の概念設計 .....	75
3.3.5 まとめ .....	78
3.4 安全評価による処分システムの提案 .....	79
3.4.1 安全評価 .....	79
3.4.2 まとめ .....	83
3.5 研究推進 .....	84
4. 結言 .....	86
参考文献 .....	89

執筆者リスト

事業代表者

国立大学法人北海道大学	教授	佐藤 努
	准教授	エラクネスワラン ヨガラジャ

再委託先

アドバンエンジ株式会社	谷澤 圭佐
	齋藤 由貴子
	丸山 隼人
	横山 孝一

連携先

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構	黒木 亮一郎
	曾根 智之
	大杉 武史
	平木 義久

表一覧

表 3.1-1	蛍光 X 線分析により求めた MS-メタカオリンと SC-メタカオリンの化学組成	11
表 3.2-1	鉄沈殿模擬物の前処理方法と性状の違い	37
表 3.2-2	AAM 作製時の材料の重量比	37
表 3.2-3	鉄沈殿模擬物の吸水率	38
表 3.2-4	鉄沈殿模擬物の性状	40
表 3.2-5	メタカオリンの組成	49
表 3.2-6	水分量をパラメータとした AAM 配合条件	51
表 3.3-1	試験体の養生条件	64
表 3.3-2	作製試験体の一軸圧縮強度（材齢 28 日）	68
表 3.3-3	令和 2 年度と令和 3 年度の数値解析手法変更点	70
表 3.3-4	使用攪拌羽形状	70
表 3.3-5	妥当性確認における解析コードと解析条件	71
表 3.3-6	200 L ドラム缶解析条件	71
表 3.3-7	数値解析に使用した AAM の物性値	71
表 3.3-8	トレーサー流体濃度観察点	72
表 3.3-9	実プラント 200 L 固化体の設計	76
表 3.4-1	安全評価に用いた条件	79
表 3.4-2	廃棄物を充填するドラム缶の仕様	79
表 3.4-3	処分場の大きさや埋設するドラム缶数	80

図一覧

図 2. 1-1	本業務の全体計画.....	3
図 2. 1-2	本業務の実施体制図.....	4
図 3. 1-1	(A)MetaStar™ 501 および(B) ソブエクレレーから作製した AAM 試料のフロー試験の結果.....	8
図 3. 1-2	鉄沈殿模擬廃棄物を含む模擬 AAM 固化体の接触部の電子顕微鏡像と電子線回折像.....	9
図 3. 1-3	濃度の異なる各種陰イオンを含む水溶液と反応させた AAM に対する陰イオンの吸着量.....	10
図 3. 1-4	陽イオン放射性核種模擬物質 AAM スラリーのゼータ電位.....	13
図 3. 1-5	陰イオン放射性核種模擬物質 AAM スラリーのゼータ電位.....	14
図 3. 1-6	SC-AAM への吸着の経時変化.....	15
図 3. 1-7	異なる初期濃度で実施した AAM への吸着実験の結果.....	16
図 3. 1-8	AAM からの $K^+$ の溶出濃度と pH の関数.....	18
図 3. 1-9	溶出した $K^+$ と吸着した陽イオンの関係.....	18
図 3. 1-10	(A) $Cs^+$ と (B) $Sr^{2+}$ のモデリング結果と実験データのフィッティング、および (C) $Cs^+$ と (D) $Sr^{2+}$ の濃度関数としての予測値と実測値の比較.....	20
図 3. 1-11	AAM 固化体 (GP Only)、MgO 添加系固化体 (MgO-GP)、LDH 添加系固化体 (LDH-GP)、硝酸銀添加系固化体 (Ag-GP) からの a) $I^-$ および b) $IO_3^-$ の積算浸出割合の経時変化.....	21
図 3. 1-12	ヨウ化物イオンあるいはヨウ素酸イオンを 50 ppm あるいは 100 ppm およびそれと同じモル数の銀を添加して作製した AAM 固化体 (AgI-50、AgI-100、Ag $IO_3$ -50、Ag $IO_3$ -100) の浸出実験の結果.....	22
図 3. 1-13	ヨウ化物イオンあるいはヨウ素酸イオンと銀を添加した AAM 固化体内に生成したヨウ素濃集部の透過電子顕微鏡像とその電子線回折像.....	22
図 3. 1-14	亜セレン酸イオン (100 ppm) を含浸させた AAM 固化体のイオン交換水による浸出実験の結果.....	23
図 3. 1-15	作製した模擬固化体のサイズとその浸漬状況.....	24
図 3. 1-16	ヨウ化物イオンに対して同じモル数および 2 倍のモル数の硝酸銀を添加して作製した AAM 固化体の浸出実験結果の比較.....	26
図 3. 1-17	亜セレン酸を吸着している模擬廃棄物である鉄沈殿物を共存した AAM 試料と共存しない AAM 試料での亜セレン酸の浸出結果の比較.....	26
図 3. 1-18	亜セレン酸イオンの鉄沈殿物への吸着の pH 依存性.....	27
図 3. 1-19	AAM と亜セレン酸イオン共存系の AAM の浸出実験における Al (左) や Si (右) の浸出挙動.....	27
図 3. 1-20	AAM のバインダーであるソブエクレレー製のメタカオリン、それを用いて作製した AAM、亜セレン酸イオンを共存させた AAM のラマンスペクトル.....	28
図 3. 2-1	K 系 AAM と他の固化材料との凝結時間の比較.....	31
図 3. 2-2	K 系および Na 系 AAM の粘度変化.....	32

図 3.2-3	K 系 AAM と他の固化材料との圧縮強度の比較	32
図 3.2-4	K 系 AAM と他の固化材料との G 値の比較	32
図 3.2-5	鉄沈殿模擬物を混合したときの粘度の変化	33
図 3.2-6	鉄沈殿模擬物を混合したときの硬化時間の変化	33
図 3.2-7	鉄沈殿模擬物を混合したときの圧縮強度の変化	33
図 3.2-8	鉄沈殿模擬物を混合したときの G 値 (H <sub>2</sub> ) の変化	33
図 3.2-9	鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM と他の固化材料の粘度変化	33
図 3.2-10	鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM と他の固化材料の硬化時間	34
図 3.2-11	鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM と他の固化材料の圧縮強度	34
図 3.2-12	鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM と他の固化材料の G 値 (H <sub>2</sub> )	34
図 3.2-13	購入時期の異なる同一材料で作製した AAM の硬化時間および圧縮強度	35
図 3.2-14	鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の粘度変化	39
図 3.2-15	鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の初期粘度	39
図 3.2-16	K 系 AAM の初期粘度と温度の関係	39
図 3.2-17	K 系 AAM の粘度の温度依存性	39
図 3.2-18	鉄沈殿模擬物から溶出した Na 濃度	41
図 3.2-19	鉄沈殿模擬物の比表面積・粒子径と粘度の関係	41
図 3.2-20	含水率の異なる鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の粘度変化	42
図 3.2-21	K 系 AAM と OPC との粘度変化	42
図 3.2-22	鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の硬化時間	43
図 3.2-23	鉄沈殿模擬物の含水率による硬化時間の変化	43
図 3.2-24	鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の圧縮強度	44
図 3.2-25	各条件で作製した K 系 AAM 固化体の外観	45
図 3.2-26	鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の蛍光 X 線分析結果	45
図 3.2-27	K 系 AAM と OPC 固化体の圧縮強度	46
図 3.2-28	メタカオリンの X 線回折パターン	48
図 3.2-29	メタカオリンの粒度分布	48
図 3.2-30	メタカオリンからの Al の溶出量	49
図 3.2-31	各条件で作製した AAM の状態	51
図 3.2-32	材料中の水分量を変えた時の G 値と自由水量の変化	52
図 3.2-33	K 系 AAM と他の固化材料の G 値と自由水量	52
図 3.2-34	材料の異なる K 系 AAM の G 値と自由水量	52
図 3.2-35	混練時 (材料) の水分量と固化体の自由水量の関係	53
図 3.2-36	G 値と自由水量の関係	54
図 3.2-37	材料中の水分量を変えた時の粘度の変化	55
図 3.2-38	材料中の水分量を変えた K 系 AAM と他の材料との粘度	55
図 3.3-1	混練試作装置外観	57
図 3.3-2	メタカオリン全量投入時の混練の様子	57
図 3.3-3	製作した攪拌羽	58
図 3.3-4	スケールアップに伴う混練性の課題	58
図 3.3-5	作製したパイロットサイズ試験体	59

図 3.3-6	乾燥用実験装置外観.....	60
図 3.3-7	製作したアンカー羽.....	60
図 3.3-8	攪拌羽への原料粉付着.....	60
図 3.3-9	流体解析による攪拌状態の比較.....	61
図 3.3-10	パイロットサイズ試験体の冷却方法.....	62
図 3.3-11	パイロットサイズ試験体の加熱方法.....	62
図 3.3-12	クラックのないパイロットサイズ試験体.....	62
図 3.3-13	鉄共沈模擬廃棄物添加パイロットサイズ試験体の外観.....	63
図 3.3-14	サーモチラーと冷却ジャケットを使用した試験体冷却機構.....	65
図 3.3-15	作製試験体の外観 (1/2) .....	65
図 3.3-15	作製試験体の外観 (2/2) .....	66
図 3.3-16	養生中の試験体中心温度.....	67
図 3.3-17	作製試験体の一軸圧縮強度 (材齢 28 日) .....	68
図 3.3-18	圧縮強度試験用供試体 (試験体 No. 7) .....	69
図 3.3-19	可視化実験および数値解析の結果.....	72
図 3.3-20	トレーサー流体濃度観察点.....	72
図 3.3-21	トレーサー流体分布の経時変化.....	73
図 3.3-22	観察点におけるトレーサー流体濃度の経時変化.....	74
図 3.3-23	実スケール固化体製作装置構想図.....	77
図 3.4-1	異なるシナリオにおけるピット処分場の AAM 固化体から溶出 (速い浸出率) した I-129 および Se-79 の年間被ばく線量の変化.....	81
図 3.4-2	異なるシナリオにおけるピット処分場の AAM 固化体から溶出 (最適化後の浸出率) した I-129 および Se-79 の年間被ばく線量の変化 .....	81
図 3.4-3	異なるシナリオにおけるトレンチ処分場の AAM 固化体から溶出 (速い浸出率) した I-129 および Se-79 の年間被ばく線量の変化 .....	82
図 3.4-4	異なるシナリオにおけるトレンチ処分場の AAM 固化体から溶出 (最適化後の浸出率) した I-129 および Se-79 の年間被ばく線量の変化 .....	82
図 3.5-1	シンポジウムのチラシとプログラム.....	85
図 3.5-2	令和 3 年 11 月 26 日に開催したシンポジウムに参加された方々 .....	85

略語一覧

AAM	: Alkali Activated Materials (アルカリ刺激材料)
CLADS	: Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (廃炉環境国際共同研究センター)
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (誘導結合プラズマ質量分析法)
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (誘導結合プラズマ発光分光分析)
OPC	: Ordinary Portland Cement (普通ポルトランドセメント)
1F	: 東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所
原子力機構	: 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
北大	: 国立大学法人北海道大学
ソブエクレール	: ソブエクレール株式会社

用語解説

AAM ペースト	: 原料を混ぜ合わせてから、硬化するまでの流動性のある状態の AAM
FB	: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ および $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を主成分とする、石原産業株式会社製の鉄系吸着剤「フィックスオール®FB」
アルカリ刺激剤	: ケイ酸カリウム溶液、水酸化カリウムなどを用いて調製した、高アルカリ性の溶液
TRU 廃棄物	: TRans-Uranic waste 原子番号がウランの 92 番より後の元素を構成する核種 (超ウラン元素) を含む放射性廃棄物

## 概略

本課題では、放射性廃棄物の中でも鉄沈殿物を検討対象とし、安全な保管と処分を可能とする高い陰イオン核種保持性や流動性のアルカリ刺激材料（以下、「AAM」と略す。本研究ではジオポリマーと同義である。）とそのレシピを探索する。また、実廃棄物の 1/10 スケール程度のパイロットサイズ試験体の試作と評価を行い、実プラントとして成立する固化体製作装置の概念を提案する。さらには、最新の鉄沈殿物インベントリー情報に基づき、本課題で提案する固化体を浅地ピット処分した際の安全評価を行い、多様な性状や核種組成を有する廃棄物固化に対する AAM のポテンシャルを示す。

以下に、3 カ年計画の 3 年目である令和 3 年度の業務実績を述べるとともに、本事業の全体の成果をまとめる。

### (1) 陰イオン核種の保持性能を高めたアルカリ刺激材料の設計

令和元年度には、AAM のレシピ（配合割合や配合順序など）を検討し、高流動性を確保してかつ高い強度が得られる配合を選定した。ただ、安全評価上鍵を握る陰イオンと考えられているヨウ化物イオンの AAM に対する吸着実験を実施したところ、ヨウ化物イオンは AAM にはほとんど吸着されないことが判明した。令和 2 年度は、水処理工程から発生する鉄沈殿物を模擬した廃棄物を含む模擬固化体のレシピを作成するとともに、AAM と鉄沈殿物の相互作用をナノスケールまで確認し、AAM マトリックス中では鉄沈殿物は非常に安定であることを確認した。また、ヨウ素酸イオン、亜セレン酸・セレン酸イオンの吸着実験を行った結果、ヨウ化物イオンと同様にほとんど AAM には吸着されなかったが、硝酸銀の添加によりヨウ素の浸出が抑えられることが判明した。以上を踏まえ令和 3 年度は、様々な出発物質を用いて陰イオンの保持が期待できる試験体の作製と浸出実験を継続し、固化体のレシピ作成を完成させた。完成させたレシピで作製した模擬固化体に関しては、陰イオンの保持・浸出モデルを構築し、浸出実験の結果で示される模擬固化体からの陰イオンの浸出挙動を評価した。

その結果、AAM は、ヨウ素やセレンに対してほとんど吸着能を有していないが、硝酸銀を供試体作製時に適量加えることで効率良くヨウ化銀が生成し、イオン交換水を用いた浸出実験を行ってもヨウ素の溶出がかなり抑制できることを確認した。また、亜セレン酸に関しては、添加剤無しで AAM 中に固定化されることが判明し、ヨウ素や亜セレン酸の浸出抑制を可能とする固化体のレシピが完成した。ただし、このレシピに関しては、模擬廃棄物（鉄沈殿物）を含有させる時は、流動性や反応性の観点からの評価が必要になる。これに関しては共同研究先である英国シェフィールド大学で詳細に検討がなされ、高流動性と反応性を保持して模擬廃棄物（鉄沈殿物）を均一に固化できることが示され、高流動性、反応性、陰イオン保持性を兼ね備えたレシピとなり得ることが確認されている。また、代表的な陽イオンとヨウ素、セレンの保持・浸出を表現するモデルを用いて、実験から得られた結果を評価した。

### (2) 試験体の物性試験と評価（連携先：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（以下、「原子力機構」と略す。））

令和元年度は、高い陰イオン核種保持性や流動性を有する固化材料として提案された K 系 AAM について、廃棄物処理に対する適用可能性を確認するため、鉄沈殿模擬物を含まない系および混合した系の試験体を作製し、基礎物性を取得した。また異なるメタカオリンを用いた場合の物性変化に関するデータを取得した。令和 2 年度は、鉄沈殿模擬物と AAM を混練し、鉄沈殿模擬物を

含まない系と比較して、ペーストの粘性が高く、硬化が遅くなり、固化体の圧縮強度が低下する一方で、水素ガス発生量が減少する傾向が確認された。また購入時期の異なる同一材料を用いて、同一手順で作製された AAM に物性の差異が確認された。材料の保管状態などにより固化体の物性が左右される可能性が示唆されたため、物性の変化に影響を及ぼす要因を幅広く検討する必要があることがわかった。以上を踏まえ令和 3 年度は、模擬廃棄物（鉄沈殿物）を混合した試験体を作製し、物性試験を継続した。得られた結果から模擬廃棄物が固化体に与える影響を評価した。また、本課題で得られた結果および他の研究機関の結果を基に、保管中の水素発生に主眼をおき、好ましい特性を持つ固化体作製時の配合微調整に関する指針を明らかにした。

その結果、模擬廃棄物の含水率、比表面積といった性状による AAM の粘度、硬化時間、圧縮強度の物性変化を明らかにした。材料中の水分量と水素発生量および水分量と流動性の相反する関係を調査し、固化体作製時の配合微調整に関する指針を明らかにした。

(3) パイロットサイズ試験体の作製と評価（再委託先：アドバンエンジニア株式会社（以下、「アドバンエンジニア」と略す。））

令和元年度は、実廃棄物（200 L ドラム缶）の 1/10 スケール（20 L ペール缶）にてパイロットサイズ試験体を試作し、異なるメタカオリンの諸物性への影響や攪拌羽の検討を行った。また、試作から得られた知見を基にラボスケール試験体と比較した場合のスケールアップへの課題抽出を行った。令和 2 年度は、攪拌羽の形状や材質や作製条件の最適化を実施するとともに、スケールアップに際して温度コントロールが試験体の物性に大きく影響する事を明らかにした。以上を踏まえ令和 3 年度は、パイロットサイズ試験体の製作と強度の評価およびスケールアップに伴う作製条件の影響の検討を継続した。また、パイロットサイズ試験体の製作と装置改良の結果を踏まえて、実プラントとして成立する固化体製作装置の概念設計を行った。

その結果、本課題を通じて得られたパイロットサイズ試験体の作製に関する知見から、実スケール固化体製作設備に必要な要素やプロセスをまとめ、これらを基に構想した混練装置および付帯設備の概略を示すことができた。

(4) 安全評価による処分システムの提案

本課題で提案する固化体からの核種の長期浸出挙動を考慮し、ピット処分システムを対象として安全評価を行った。安全評価では一般社団法人日本原子力学会の標準に則り、被ばく線量の解析を行う。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、その実現性を念頭に置いた検討を行った。

その結果、関係機関から入手したインベントリを用いてヨウ素-129（以下、「I-129」と略す。）とセレン-79（以下、「Se-79」と略す。）による被ばく線量の最大値は、様々な処分で設定されているめやす線量以下になることが判明し、AAM による固化体はピット処分システムを念頭に安全な処分を可能とするものであることを示した。

(5) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに原子力機構の廃炉環境国際共同研究センター（以下、「CLADS」と略す。）との連携を密にして、研究を進めた。また、研究実施計画を推進するための打ち合わせや、対面と WEB のハイブリッドによるシンポジウム、委員会等を開催した。

## (6) 鉄沈殿物混合系における AAM の材料設計に関する英国側の成果の概要

英国側で現在までに得られている成果の概要は以下の通りである。

様々な性状を有する廃棄物を安定固化するためには、それらと固化マトリックスとなる材料の作業性（攪拌性等）が高いことが望まれる。その作業性向上のための要因として、混合する際の高い流動性が要求される。そこで、英国側では、AAM の原料となるアルカリやメタカオリンの種類やそれらの混合比等を変動させ、AAM の流動性、凝結時間、作製した模擬固化体試料の強度などを検討した。その結果、ソブエクレ株式会社（以下、「ソブエクレ」と略す。）製のメタカオリンと K 系アルカリ試薬（水酸化カリウムやケイ酸カリウム）を用いて、 $K_2O:SiO_2:H_2O$  のモル比を 1:1:11 あるいは 1:1:13 に調整することで高い流動性や作業性、高い強度が得られることを明らかにした。この AAM のレシピは日本側の様々な検討でも適応することが確認されており、陰イオン保持性やそのための材料の添加や試験体サイズのスケールアップでも有効であることが確認されている。

模擬廃棄物である鉄沈殿物を作製し、AAM に混合した後、初期過程と強度増進過程の 2 つに分けてキャラクターゼーションを行った結果、初期過程では、①鉄沈殿物を添加することで、AAM の流動性と作業性がさらに向上していた、②AAM 混合後に内部で起こるメタカオリンの溶解や重合化による発熱は、鉄沈殿物共存により全体に対する AAM 量が低下するため、鉄沈殿物共存系で若干発熱量が減少するが、AAM 単独系とほぼ同じ挙動であった、③Imerys 社製のメタカオリンを使用した時に比べて、ソブエクレ製のメタカオリンを使用した時の発熱量が大きかった。このため、ソブエクレ製のメタカオリンを使用した時の方が反応性や反応時間が早く、その結果流動性の向上や凝結時間の短縮化が達成されていることが判明した。また、AAM の強度増進過程では、①鉄沈殿物の添加により、AAM 内で若干の凝集が認められるが、均一に模擬廃棄物が分布した AAM 固化体を作製することに成功した、②AAM の諸物性は、鉄沈殿物を混合させても大きく変化することがない、③鉄沈殿物は、アルミノケイ酸塩ネットワークに構造的に取り込まれるのではなく、AAM マトリックス内の個別の相として安定に存在することが明らかとなっている。

以上、3 カ年計画の 3 年目である令和 3 年度の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。

前年度までの成果報告書：

- ・高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化（委託研究）－令和 2 年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業－、JAEA-Review 2021-036  
<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2021-036>
- ・高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化（委託研究）－令和元年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業－、JAEA-Review 2020-054  
<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2020-054>

## 1. はじめに

東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所（以下、「1F」と略す。）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、敷地内で貯蔵されている。「東京電力ホールディングス（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」[1]では、令和3年度頃までを目途に、その放射性廃棄物の処理・処分方策とその安全性に関する技術的な見通しを示すことになっている。いまだに廃棄物の性状把握が難しい状況にあるにも関わらず、基本的な方策について取りまとめなければならないため、実績のあるガラスや普通セメント、現在開発が進む混合セメントを固化材に用いた既存の固化技術をもとに模擬廃棄物を作製して様々な試験を行い、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った。特に焼却処理が期待できないセシウム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（セシウム）やSr（ストロンチウム）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と考えられた。そのような状況で、平成28年度から30年度まで、北海道大学（以下、「北大」と略す。）とシェフィールド大学は英知事業の日英原子力共同研究で、使用済みの合成ゼオライトとチタン酸塩をAAMに固化して様々な試験を行い安全評価も試行した。その結果、両廃吸着材はAAMによって十分浸出抑制能をもった固化体として容易に作製できること、主要な核種であるCsやSr-90に関しては既存のピット型で安全に処分可能であることを明らかにした。しかし、ヨウ化物イオンやセレン酸イオン等の陰イオン核種の閉じ込め性能や、1Fで大量に発生している鉄沈殿および炭酸塩沈殿物等の廃棄物の固化のためには、原子力機構によってAAMの適用可能性は示されているものの、出発原料やその配合などを検討して、流動性を高めてワーカビリティを向上させること、陰イオン保持能を高めること、実プラントとして成立する固化体製作装置に向けてスケールアップすることが課題となった。

そこで本課題では、放射性廃棄物の中でも鉄沈殿物を検討対象とし、安全な保管と処分を可能とする高い陰イオン核種保持性や流動性のAAMとそのレシピを探索する。また、実廃棄物の1/10スケール程度のパイロットサイズ試験体の試作と評価を行い、実プラントとして成立する固化体製作装置の概念を提案する。さらには、最新の鉄沈殿物インベントリー情報に基づき、本課題で提案する固化体を浅地ピット処分した際の安全評価を行い、多様な性状や核種組成を有する廃棄物固化に対するAAMのポテンシャルを示すことを目標に、日英協働で以下に示す5つの検討を実施する。

- (1) AAMの流動性の向上（主に、シェフィールド大学が担当）
- (2) 陰イオン核種の保持性能を高めたAAMの設計（主に、北大が担当）
- (3) 鉄とAAMの相互作用の理解（主に、シェフィールド大学が担当）
- (4) パイロットサイズ試験体の作製と評価（主に、アドバンエンジが担当）
- (5) 安全評価による処分システムの提案（主に、北大が担当）

上記の検討には、水素発生抑制に代表される現場のニーズを反映させる必要があるため、それらを熟知した原子力機構が、上記(1)-(3)の検討のために作製された試験体の物性試験と評価を担当する。

本報告では、3 カ年計画の 3 年目である令和 3 年度の日本側の課題実績の概略を以下の 4 つの項目に関して述べる。

- (1) 陰イオン核種の保持性能を高めたアルカリ刺激材料の設計
- (2) 試験体の物性試験と評価
- (3) パイロットサイズ試験体の作製と評価
- (4) 安全評価による処分システムの提案
- (5) 研究推進

なお本課題は、鉄沈殿物の均一固化方法を対象として検討しているものであり、実際の鉄沈殿物の処理に向けては、1F で実施が予定されている脱水処理されたスラリーの粉砕化処理や充填固化の可能性についても検討の上、それら得失を踏まえて処理方法を決定することが好ましい。

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、実施体制図を図 2.1-2 に示す。

実施項目	年次計画		
	令和元年度	令和2年度	令和3年度
(1) 陰イオン核種の保持性能を高めたアルカリ刺激材料の設計（北大）		<div style="background-color: black; color: white; text-align: center; padding: 2px;">吸着・共沈実験</div> <div style="background-color: black; color: white; text-align: center; padding: 2px;">浸出試験・供試体観察</div>	<div style="background-color: black; color: white; text-align: center; padding: 2px;">モデル化</div>
(2) 試験体の物性試験と評価（原子力機構）	<div style="background-color: black; color: white; text-align: center; padding: 2px;">試験体の物性試験</div>	<div style="background-color: black; color: white; text-align: center; padding: 2px;">模擬廃棄物を含む試験体の物性試験</div>	<div style="background-color: black; color: white; text-align: center; padding: 2px;">保管に主眼をおいた製作レシピの評価</div>
(3) パイロットサイズ試験体の作製と評価（アドバンエンジ）		<div style="background-color: black; color: white; text-align: center; padding: 2px;">パイロットサイズ試験体の試作</div> <div style="background-color: black; color: white; text-align: center; padding: 2px;">装置の改良</div>	<div style="background-color: black; color: white; text-align: center; padding: 2px;">実規模固化体作製装置の検討</div>
(4) 安全評価による処分システムの提案（北大）			<div style="background-color: black; color: white; text-align: center; padding: 2px;">安全評価</div>
(5) 研究推進（北大）	<div style="background-color: black; color: white; text-align: center; padding: 2px;">研究推進</div>		

図 2.1-1 本業務の全体計画

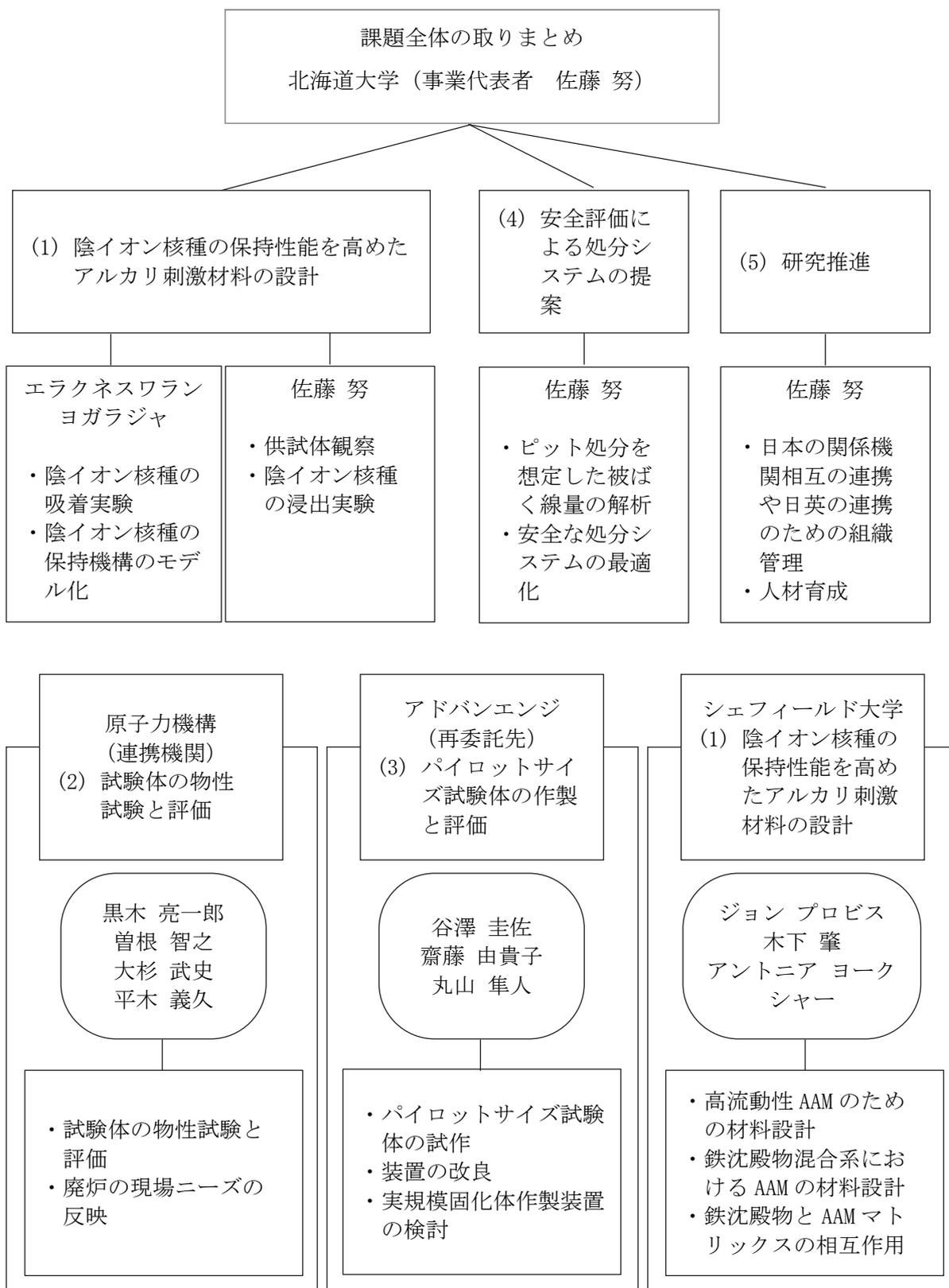


図 2.1-2 本業務の実施体制図

各実施項目の目標と方法は以下の通りである。

(1) 陰イオン核種の保持性能を高めたアルカリ刺激材料の設計（北大）

【目標】：層状複水酸化物や他の材料を加えた AAM を製作し、吸着実験や浸出実験を通して、陰イオン核種保持性を高めた AAM を探索・設計する。

【方法】：層状複水酸化物や銀など、現在までに添加が検討されてこなかった材料を加えた固化体を作製し、ヨウ素などの処分上問題となる可能性の高い陰イオン核種の吸着・収着実験を行う。

層状複水酸化物は、酸化マグネシウムやマグネシウムイオン等を供試体作製時に加えることで固化時に新しく生成するか否かを実験と反応モデルにより検討する。その生成が期待できないと判断された場合は、供試体作製時に層状複水酸化物を加えて、その安定性や陰イオン交換能を確認する。それでも陰イオン核種の保持が期待できない場合は、銀など他の材料の添加を検討する。

陰イオンの保持が期待できる材料に対しては、保持機構を明らかにするとともにイオン交換平衡定数あるいは表面錯体平衡定数などを取得して、その保持モデルの開発につなげる。さらには模擬固化体を作製してその微細構造の観察を行うとともに、イオン交換水や海水等の溶液を用いた核種の浸出実験を行い、核種の浸出挙動の解明とそのモデル構築に資する。

(2) 試験体の物性試験と評価（原子力機構）

【目標】：北大およびシェフィールド大学で提案された高い流動性および陰イオン核種保持性を有する AAM レシピにより試験体を作製し、その物性試験を行うとともに、保管に関する物性の評価を行う。

【方法】：北大およびシェフィールド大学で提案されたレシピを共有し、φ 50 mm×L 100 mm の試験体を作製し物性の評価を行う。製作に関連する物性として粘度および凝結性を、保管に関連する物性として圧縮強度とγ線照射による水素発生量を測定する。他機関が実施する研究開発結果との連携により、より好ましい特性を発揮できるレシピを探索する。原子力機構が実施する他の廃炉関連業務とも情報共有等を通じて連携し、廃炉の現場ニーズの反映を担う。

(3) パイロットサイズ試験体の作製と評価（アドバンエンジ）

【目標】：実廃棄物の 1/10 スケールの 20 L サイズのパイロットサイズ試験体の試作と評価を行い、実プラントとして成立する固化体製作装置の概念を提案する。

【方法】：北大、シェフィールド大学および原子力機構で提案された、高い流動性および陰イオン核種保持性を有する AAM のレシピについて、これまでに開発した混練試作装置を用いて 20 L サイズの試験体の試作を行い、スケールアップに伴う課題を抽出する。得られた課題を元に混練試作装置の攪拌機構の改良や、混練と養生時の温度や重量等を測定可能な測定系の追加を行う。得られた 20 L サイズ試験体の強度を測定し、実験室で作製したテストピースと比較し、スケールアップに伴い混練や養生条件等、固化体に影響を及ぼす因子を明らかにする。ラボスケールのレシピをスケールアップする技術を確立するとともに、最終的に実プラントとして成立する固化体製作装置の概念設計を行う。

(4) 安全評価による処分システムの提案（北大）

【目標】：最新の鉄沈殿物のインベントリー情報に基づき、本課題で提案する固化体を浅地ピット処分した際の安全評価を行い、当該廃棄物の処分システムの提案を行う。

【方法】：本課題で提案する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を出発として安全評価を行う。安全評価は一般社団法人日本原子力学会の標準（浅地中トレンチ処分の安全評価手法[2]、および、浅地中ピット処分の安全評価手法[3]）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う。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」に大別し、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う。また、その検討過程を通して得られたデータから、本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日本原燃株式会社や一般財団法人電力中央研究所の担当者、および分担者でもある原子力機構の CLADS 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。

#### (5) 研究推進（北大）

【目標】：本研究の目標達成のため、日本の関係機関相互の連携や日英の連携がスムーズに行われ、本課題における研究が推進するように組織を管理する。

【方法】：日英双方の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 1 年に 2 回程度の委員会を開催する。英国シェフィールド大学側とは、WEB 会議や訪問、あるいは日本に招聘しての議論を深め、日英の連携に留意して検討していく。なお、日本に招聘した際は、本邦の産官学の関係者も参加可能なシンポジウム等を開催して、本研究の成果や英国シェフィールド大学が有する最新情報を共有することに努める。

また、本研究における人材育成のため、若手の研究分担者や学生による定期的なセミナーと社会への情報発信のためのトレーニングを兼ねたホームページ作成を行う（URL：<http://eg-hokudai.com/%e8%8b%b1%e7%9f%a5%e4%ba%8b%e6%a5%ad/>）。

## 2.2 令和3年度の成果の目標および業務の実施方法

### (1) 陰イオン核種の保持性能を高めたアルカリ刺激材料の設計

本課題で検討した陰イオン種が AAM に吸着されないことを最終的に確認するため、吸着前後のゼータ電位の比較を行う。AAM には陰イオン核種の吸着が期待できないことを確認後、AAM への陽イオン (Cs、Sr、Co) 吸着のモデル化を試みるとともに、また、現在までに吸着実験を実施していない Co イオンの吸着実験を実施する。また、ヨウ素の保持性能をさらに高めるための検討を継続するとともに、亜セレン酸を吸着している模擬廃棄物である鉄沈殿物を共存した系と共存しない系での亜セレン酸保持性能を比較した。さらに、AAM 自身による亜セレン酸の保持メカニズムを明らかにするため、ラマン分光等の分光学的検討を行った。

### (2) 試験体の物性試験と評価

鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の物性測定を継続するとともに、令和2年度までに明らかとなった課題の検討を行い、K 系 AAM の廃棄物処理に対する適用可能性を示す。そのため、鉄沈殿模擬物を混合した AAM の物性測定では、前処理により鉄沈殿模擬物の性状に幅をもたせ、それらを混合した試験体を作製し、鉄沈殿模擬物の性状が物性に与える影響を明らかにする。また、試験で使用したメタカオリンの分析を行い、物性変化が生じた要因を示す。さらに、AAM 材料中の水分量をパラメータとした条件で物性試験を実施し、材料中の水分量と AAM 固化体からの水素ガス発生量および AAM ペーストの流動性の関係を明らかにするとともに、K 系 AAM の特徴である高流動性を維持しつつ、水素ガス発生量を低減可能な配合調整条件を示す。

### (3) パイロットサイズ試験体の作製と評価

令和2年度までに抽出された課題を踏まえて、保有する混練試作装置を用い、スケールアップに適した混練と養生条件の探索を行う。実際の固化体製造プロセスを考えるうえでは、冷却・加熱養生期間の短縮と早期の強度発現が課題となる。その課題解決ため、鉄共沈模擬廃棄物を添加したパイロットサイズ試験体作製における最適な養生条件の検討を行う。また、200 L ドラム缶を用いた AAM の混練性能に関する数値解析を行い、妥当性が確認された解析手法を用いて、200 L ドラム缶における AAM 混練性能に関する数値解析を行う。

### (4) 安全評価による処分システムの提案

本課題で提案する固化体からの I-129 と Se-79 の長期浸出挙動を考慮し、ピットおよびトレンチ処分システムを対象として安全評価を行った。安全評価では一般社団法人日本原子力学会の標準に則り、被ばく線量の解析を行う。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、その実現性を念頭に置いた検討を行った。

### (5) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに CLADS 等との連携を密にして研究を進める。また、研究実施計画を推進するための打ち合わせや、対面と WEB のハイブリッドによるシンポジウム、委員会等を開催する。

3. 令和3年度の実施内容および成果

3.1 陰イオン核種の保持性能を高めたアルカリ刺激材料の設計

3.1.1 吸着実験とそのモデル化

(1) 令和元年度の実施内容と成果

高い陰イオン核種保持性や流動性を有する固化材料としてのレシピ（出発物質の種類や混合比等）の探索のため、様々なレシピによる AAM ペーストを作製し、それらのフロー試験を実施した。

また、高い流動性を有すると判断されたレシピで作成された AAM 固化体に関しては、その吸着特性を理解するために、吸着実験の対象としているヨウ化物イオン、ヨウ素酸イオン、亜セレン酸イオン、セレン酸イオンを含む異なる濃度の溶液を反応させ、反応後の AAM 材のゼータ電位を測定した。

その結果、AAM のアルカリ刺激材の候補となる KOH と NaOH を使用した場合での流動性に大きな差異が認められ、KOH を使用した場合の AAM ペーストの流動性が、NaOH を使用したものに比べて大きいことが明らかとなった。また、活性フィラーとして用いるメタカオリンについても、異なる製造元から入手したもので、流動性の差異があるか否かを調べてみた。その結果、流動性は混合比やアルカリ刺激材の種類だけでなく、異なる製造元から入手したメタカオリンを使用した場合でも異なることが明らかとなった（図 3.1-1）。また、吸着実験の対象としているヨウ化物イオン、ヨウ素酸イオン、亜セレン酸イオン、セレン酸イオンを含む異なる濃度の溶液を反応させ、反応後の AAM 材のゼータ電位を測定した結果、どの陰イオン種も吸着前後にゼータ電位の差異は認められないことから、AAM に当該陰イオン種は吸着しないものと推察された。

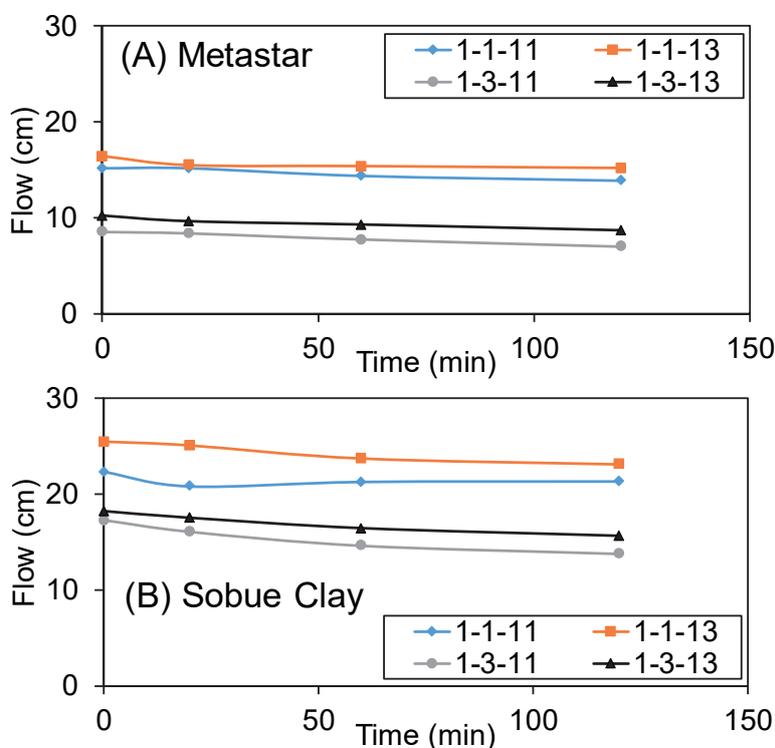


図 3.1-1 (A)MetaStar™ 501 および(B)ソブエクレーから作製した AAM 試料のフロー試験の結果  
(図中 a-b-c は、配合比 a:b:c (K<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O) を表す)

(2) 令和2年度の実施内容と成果

令和2年度は、研究対象としている水処理工程から発生する鉄沈殿物を模擬した廃棄物を含む模擬固化体のレシピを作成するとともに、AAMと鉄沈殿物の相互作用をナノスケールまで確認し、AAMマトリックス中では鉄沈殿物は非常に安定であることを確認した(図3.1-2)。また、令和元年度のゼータ電位の測定に引き続き、ヨウ化物イオン、ヨウ素酸イオン、亜セレン酸・セレン酸イオンの吸着実験を行ったが、その陰イオン種もほとんどAAMには吸着されなかった(図3.1-3)。このことから、吸着によるAAMへの陰イオン種の固定は期待できないことが判明した。このため、AAMの重合過程での取り込みか、添加剤による陰イオン保持性の向上に期待することとなった。

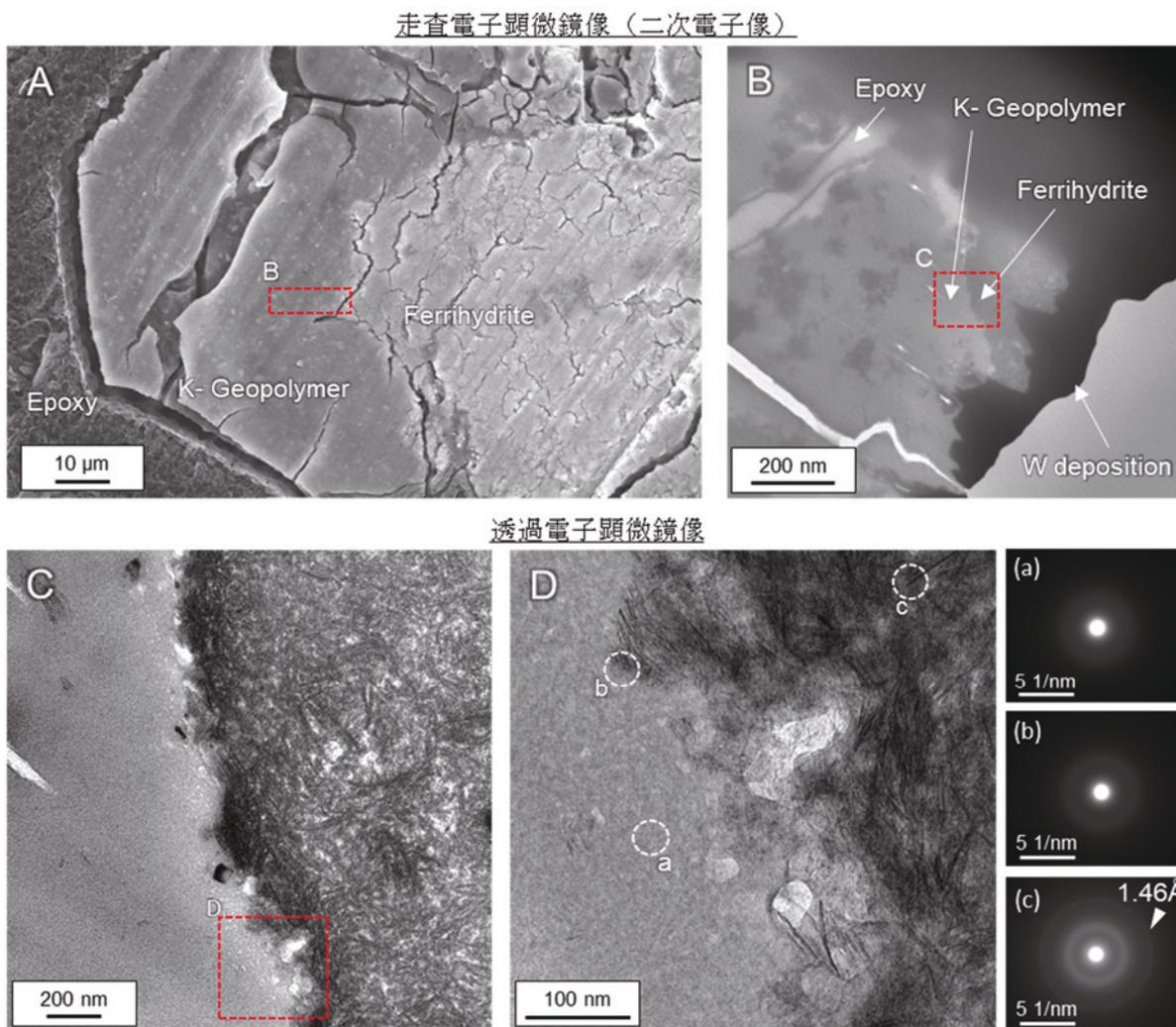


図 3.1-2 鉄沈殿模擬廃棄物を含む模擬 AAM 固化体の接触部の電子顕微鏡像と電子線回折像

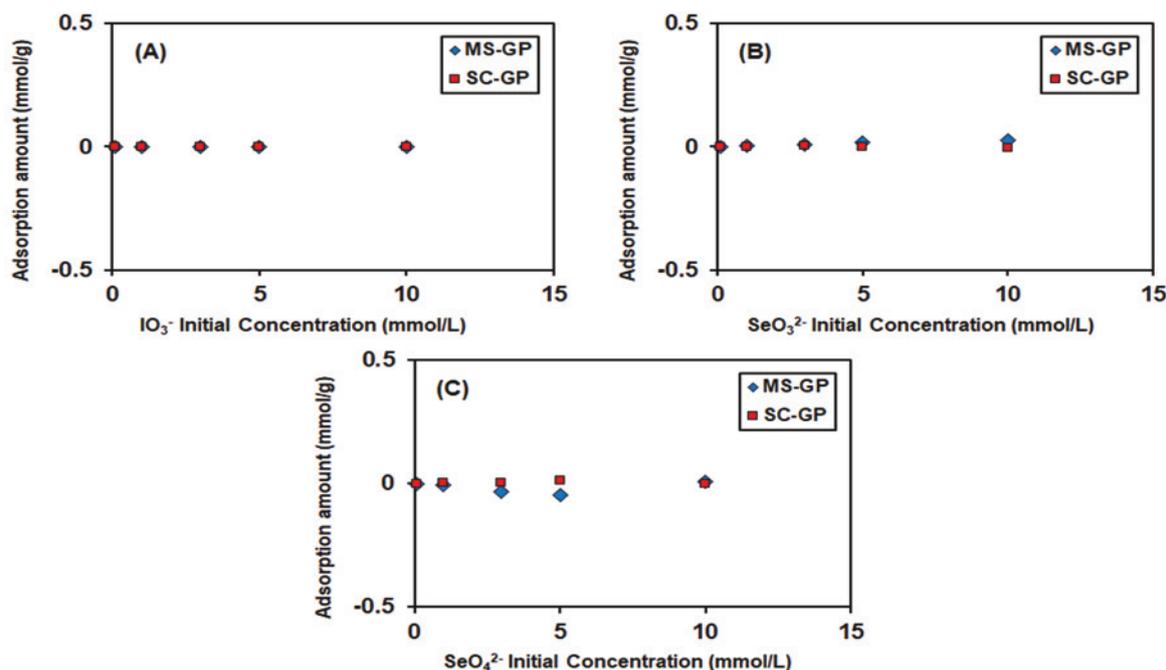


図 3.1-3 濃度の異なる各種陰イオンを含む水溶液と反応させた AAM に対する陰イオンの吸着量  
 (A)  $\text{IO}_3^-$  (B)  $\text{SeO}_3^{2-}$  (C)  $\text{SeO}_4^{2-}$   
 (MS-GP は MetaStar™ 501 から、SC-GP はソブエクレレーから作製した AAM を示す)

(3) 令和 3 年度の目的と実施概要

以上を踏まえて令和 3 年度では、本研究で検討した陰イオン種が AAM に吸着されないことを最終的に確認するため、吸着前後のゼータ電位の比較を行った。また、本研究で固化対象廃棄物と設定している鉄沈殿物には、Cs、Sr の他に Co 等の陽イオンも含まれていることから、AAM 固化体処分の安全評価ではそれらの陽イオンの吸着やそのモデル化が必要となる。そこで、追加として、現在までに吸着実験を実施していない Co イオンの吸着実験を実施するとともに、AAM への Cs、Sr、Co 吸着のモデル化を試みた。本報告書では、吸着やそれによる K イオンの脱離挙動を説明することのモデルが得られた Cs、Sr のケースについて報告する。

(4) 方法

A. 材料と AAM の作製方法

AAM の作製には、Imerys 社製 MetaStar™ 501 ((4) (5)では「MS」と略す。) およびソブエクレレー ((4) (5)では「SC」と略す。) 製のメタカオリンを使用した。これらメタカオリンの平均粒子径は MS が 2194.9 nm、SC が 577.4 nm であった。蛍光 X 線分析により求めたメタカオリンの化学組成を表 3.1-1 に示すが、MS と SC の  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  比はそれぞれ 1.04 と 1.01 であった。AAM の合成には、ケイ酸カリウムのアルカリ溶液を活性化剤として使用した。 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = R$  ( $R = 1.0$  および  $2.1$ )、 $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 11$  および  $13$  の組成の溶液は、必要な濃度の水酸化カリウム溶液にケイ酸カリウム水溶液 (富士フイルム和光純薬株式会社、 $\text{SiO}_2$  29.1 wt%、 $\text{K}_2\text{O}$  21.9 wt%、 $\text{H}_2\text{O}$  49.0 wt%) を均一かつ透明になるまで混ぜ合わせることによって調製した。水酸化カリウム溶液は、KOH (富士フイルム和光純薬株式会社、85 wt% KOH) を超純水に溶解して調製した。調製した溶液は、実験室環境 (温度 $\sim 20$  °C、湿度 $\sim 60$  %) で 24 時間保存し、溶液中の平衡化を図った。AAM 試料の合成

に用いたアルカリ性溶液は、 $K_2O : SiO_2 : H_2O$  (モル比) を 1 : 1 : 13 とした。メタカオリンは  $Al_2O_3/K_2O = 1$  となるように上記溶液と機械的に混合した。この混合物を 15 分間混練して均質なスラリーを作製し、さらに 15 分間振動させて空気を除去してから型に封入した[4]。AAM スラリーは密封され、40 °C で 28 日間硬化させた。その後、硬化した AAM を脱型し、粒径 150  $\mu m$  未満の粉末に粉碎し、粉末粒子を 40 °C でさらに 3 日間硬化させてから実験に供した。

表 3.1-1 蛍光 X 線分析により求めた MS-メタカオリンと SC-メタカオリンの化学組成 (wt%)

組成	MS-メタカオリン	SC-メタカオリン
SiO <sub>2</sub>	52.54	48.59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.81	43.11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.38	0.54
CaO	0.04	0.21
MgO	4.03	3.66
Na <sub>2</sub> O	2.69	2.25
K <sub>2</sub> O	0.12	0.13
TiO <sub>2</sub>	0.79	1.27
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.48	1.08
L. O. I. *	0.49	1.74

\*L. O. I. は 1100 °C で 12 時間加熱した後の重量減

## B. 実験の手順

ゼータ電位・粒子径分析装置 (大塚電子株式会社、ELSZ-1000ZS) を用いて、ゼータ電位測定用に固液比 1 g/L の AAM スラリーを調製した。イオン強度が 10 および 100 mmol/L の CsNO<sub>3</sub>、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、KI、KIO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> および K<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> 溶液の存在下で AAM のゼータ電位を測定した。AAM へのイオン吸着の平衡時間を測定するために、AAM を 2 mmol/L と 4 mmol/L の CsNO<sub>3</sub>、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液で平衡化した (50 mL 溶液あたり 0.05 g AAM 粉)。浸漬時間 1、3、5、7、14 日後に溶液をシリンジフィルター ( $\phi = 0.45 \mu m$ ) を用いてろ過し、溶存イオン濃度を誘導結合プラズマ質量分析法 (以下、「ICP-MS」と略す。) で測定した。Thermo Fisher Scientific Inc. の iCap Q ICP-MS を使用した (検出領域 : 0.01 ppb ~ 10 ppb)。また、7 日間平衡化した後、0.45  $\mu m$  のシリンジフィルターで液相を濾過した。濾過液中のターゲットイオンと K<sup>+</sup> の濃度を ICP-MS で測定した。吸着した標的イオンと溶出した K<sup>+</sup> の量は、(式 1) および (式 2) により算出した。

$$A_b = (C_i - C_t)/R \quad (\text{式 1})$$

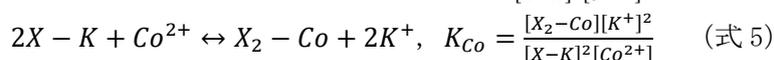
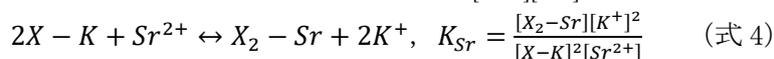
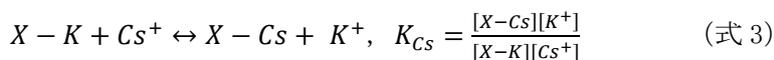
$$A_l = (C_k - C_{pH})/R \quad (\text{式 2})$$

ここで、 $A_b$  は目的イオンの結合量 (mmol/g)、 $R$  は固液比 (g/L)、 $C_i$  は初期濃度 (mmol/L)、 $C_t$  は目的イオン濃度 (mmol/L)、 $A_l$  は溶出 K<sup>+</sup> 量 (mmol/g)、 $C_k$  は時間  $t$  における K<sup>+</sup> 濃度 (mmol/L)、 $C_{pH}$  は目的 pH における放射性核種のないブランク溶液の溶出 K<sup>+</sup> 濃度 (mmol/L) である。

## C. モデル化の手順

AAM と放射性核種カチオンとのイオン交換反応には、地球化学コード PHREEQC で利用可能なイオン交換モデルを用いた[5]。活性係数は拡張 Debye-Huckel 法に基づいて計算され、そのパラメ

ータは Phreeqc. dat データベースで利用可能である。模擬核種である Cs<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>は、AAM 中に存在する K<sup>+</sup>と以下のように交換することができる (式 3、4、5)。



ここで、X は交換サイト、K<sub>Cs</sub>、K<sub>Sr</sub>、K<sub>Co</sub> はそれぞれ Cs<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup> の交換係数を表す。このモデルは、PHREEQC において EXCHANGE\_MASTER\_SPECIES、EXCHANGE\_SPECIES、EXCHANGE というキーワードデータブロックを使って実現される。

## (5) 結果と考察

### A. 吸着実験

陽イオン放射性核種模擬物質を含む溶液中での AAM のゼータ電位の測定値を図 3. 1-4 に示す。ゼータ電位に対する Cs<sup>+</sup>濃度の影響は、Sr<sup>2+</sup>または Co<sup>2+</sup>溶液のそれと比べて僅少であり、これらのそれぞれのイオンの電荷状態の違いと一致する。さらに、Cs<sup>+</sup>溶液中の AAM (いずれの種類も) のゼータ電位は、Cs<sup>+</sup>イオンを含まない試料で得られた値とほぼ等しかったことから、K<sup>+</sup>の Cs<sup>+</sup>による部分置換は AAM の表面電荷変動に寄与していないものと考えられる。一方、Sr<sup>2+</sup>および Co<sup>2+</sup>溶液中の AAM のゼータ電位は吸着後に+の方に向かってシフトしており、これはゼータ電位が 2 価の陽イオンの吸着によって移動していることを示す。この効果は Co<sup>2+</sup>溶液で顕著であり、低濃度の Co<sup>2+</sup>イオンでも 2 つの AAM とも電荷がマイナスからプラスに変化している (図 3. 1-4 の E、F)。また、Co<sup>2+</sup>溶液を添加した AAM では、コバルトブルー (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) と同定される青色の析出物が観察されている。AAM 表面への Co<sup>2+</sup>イオンの吸着に対するコバルトブルーの形成の影響については、競合する経路が考えられるため、今後研究する必要があるが、コバルトブルーの形成には AAM からのある程度以上の Al の溶出が必要であり、吸着実験中の AAM の安定性に対する検討が必要であると考えられる。

陰イオン放射性核種模擬物質 I<sup>-</sup>、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>存在下で測定したゼータ電位は陰イオン濃度に依存せず (図 3. 1-5)、対応する pH のブランク溶液のゼータ電位と等しかった。吸着実験の陰イオン濃度に影響を受けずにゼータ電位が一定の値を示すことは、これらの陰イオンが AAM の表面に特異的に吸着していないことを示唆しており、令和 2 年度に調べた吸着容量がほとんどゼロに等しかったことを支持するデータが得られた。この結果、AAM の吸着による陰イオンの保持は期待できないことが明確となった。この結果、AAM において陰イオンの保持性を高めるためには、その陰イオンに応じて添加材を加えるか、AAM 固化体作製中に構造内に捕獲されることを念頭に設計しなければならないことが明白となった。

AAM へのイオンの吸着挙動を評価する前に、吸着平衡に達するまでの時間の見積もりを実施した。濃度が 2 および 4 mmol/L の溶液中における SC-AAM 上の Cs<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup>および Co<sup>2+</sup>の吸着量の経時変化を図 3. 1-6 に示す。図 3. 1-6 から明らかなように、1 日程度で約 90 %程度の陽イオンが吸着するが、その後ゆっくりと増加して 7 日経過後に一定となっていることがわかる。この結果から、吸着平衡を仮定できる 7 日を吸着時間として設定し、以後の吸着実験を実施した。実験開始後 7 日目の Cs<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>の吸着量を測定し、2 つのメタカオリンを使って作製した AAM に対して、初期濃度とともにプロットした図を図 3. 1-7 に示した。AAM 上に吸着した陽イオン量は初期濃度が

高くなるとともに増加していた。なお、1 価の陽イオンと比較して 2 価の陽イオンの吸着容量が大きいことも明らかとなった。実験で用いた Sr 溶液の最大濃度 (10.0 mmol/L) は、Sr(OH)<sub>2</sub> (17.8 mmol/L) の飽和濃度より低いため、Sr<sup>2+</sup>は AAM による吸着によって溶液中から除去されたものと考えられる。メタカオリンの種類によってゼータ電位の大きさに若干の違いが認められたが、その要因に関しては不明である。陰イオンについても同様の実験を行い、同じく図 3. 1-7 に示した。上述のように、メタカオリンの種類や陰イオンの種類・濃度にかかわらず、AAM に陰イオン吸着は期待できない。

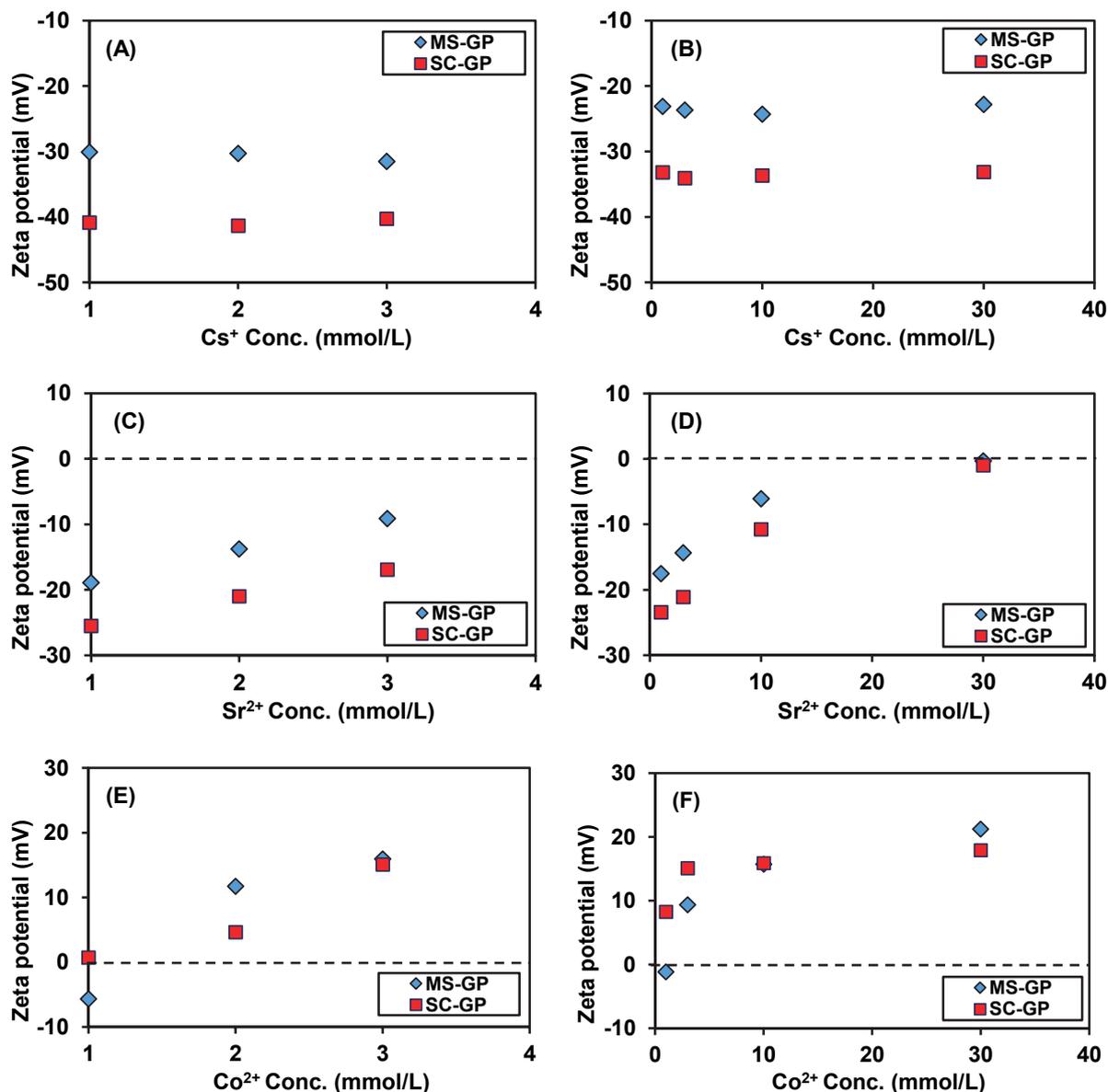


図 3. 1-4 陽イオン放射性核種模擬物質 AAM スラリーのゼータ電位

- (A)イオン強度 10 mmol/L の Cs<sup>+</sup>溶液 (B)イオン強度 100 mmol/L の Cs<sup>+</sup>溶液  
 (C)イオン強度 10 mmol/L の Sr<sup>2+</sup>溶液 (D)イオン強度 100 mmol/L の Sr<sup>2+</sup>溶液  
 (E)イオン強度 10 mmol/L の Co<sup>2+</sup>溶液 (F)イオン強度 100 mmol/L の Co<sup>2+</sup>溶液

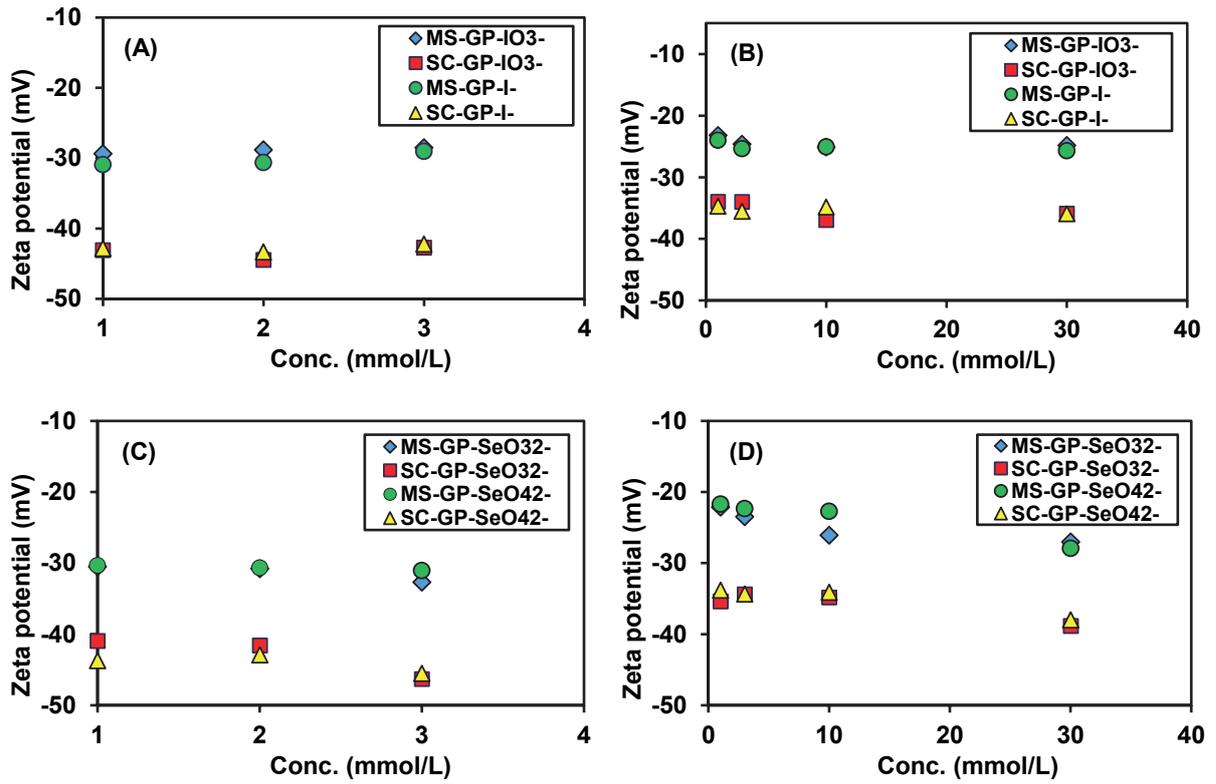


図 3.1-5 陰イオン放射性核種模擬物質 AAM スラリーのゼータ電位  
 (A) イオン強度 10 mmol/L の I<sup>-</sup> 溶液および IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 溶液  
 (B) イオン強度 100 mmol/L の I<sup>-</sup> 溶液および IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 溶液  
 (C) イオン強度 10 mmol/L の SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 溶液および SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 溶液  
 (D) イオン強度 100 mmol/L の SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 溶液および SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 溶液

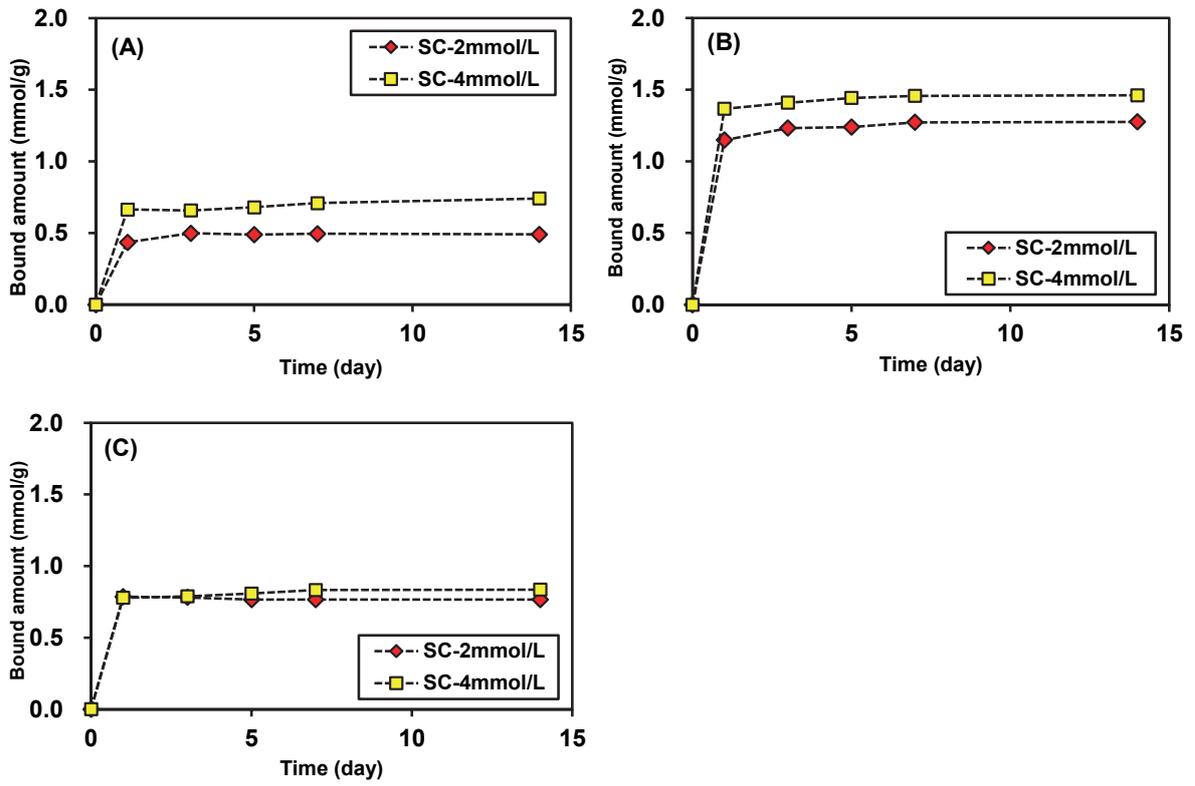


図 3.1-6 SC-AAM への吸着の経時変化  
 (A) Cs<sup>+</sup> (B) Sr<sup>2+</sup> (C) Co<sup>2+</sup>

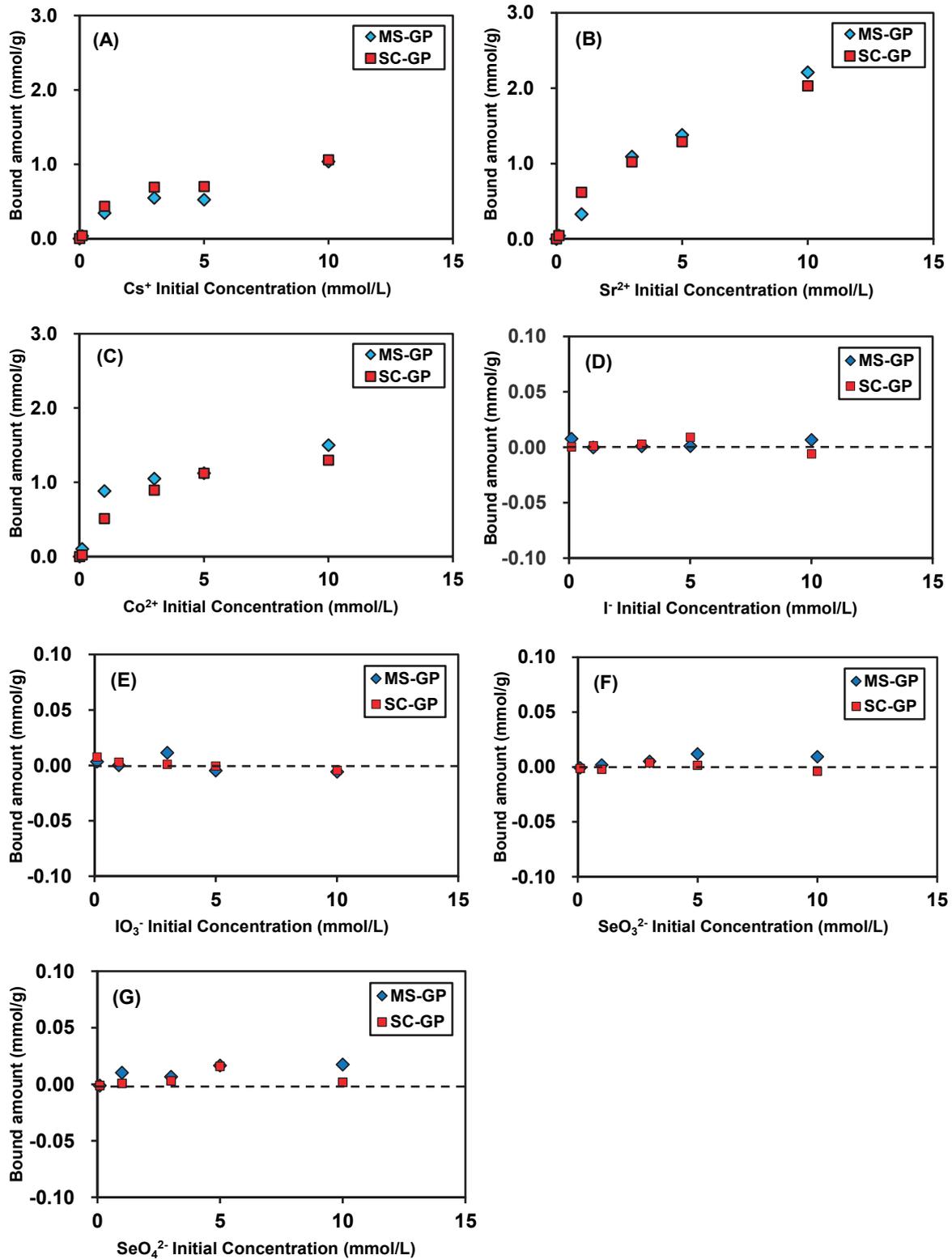


図 3.1-7 異なる初期濃度で実施した AAM への吸着実験の結果  
 (A)  $\text{Cs}^+$  (B)  $\text{Sr}^{2+}$  (C)  $\text{Co}^{2+}$  (D)  $\text{I}^-$  (E)  $\text{IO}_3^-$  (F)  $\text{SeO}_3^{2-}$  (G)  $\text{SeO}_4^{2-}$

上述したように AAM は陽イオンを取り込むメカニズムと容量を持ち合わせているが、その際にもともと有していた陽イオン（本研究の場合は K-AMM を対象としているので K<sup>+</sup>イオン）を放出する。

（式 2）で放出される K<sup>+</sup>（A）を求めるには、ブランク実験から C<sub>pH</sub> を求める必要がある。C<sub>pH</sub> は模擬核種を含まないブランク溶液中の AAM から溶出される K<sup>+</sup> の濃度であり、これはイオン交換過程とは関係のない実験中の AAM からのアルカリ性間隙水の洗い出しを反映している。図 3.1-8 は、AAM からの K<sup>+</sup> の溶出が溶液の pH に強く依存し、酸性溶液と塩基性溶液では K<sup>+</sup> の溶出が促進されることを示している。各陽イオン放射性核種溶液の測定された初期 pH（図 3.1-8）にしたがって、パラメータ C<sub>pH</sub> の値は、Co<sup>2+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup> についてそれぞれ 2.151、0.84、1.498 mmol/L と決定された。

溶出した K<sup>+</sup> と吸着した Cs<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup> の量は、各イオンの係数と（式 1）（式 2）からそれぞれ推定することができる。溶出された K<sup>+</sup> と結合した陽イオンの関係を図 3.1-9 に示す。図 3.1-4 に示すように、溶液中に Cs<sup>+</sup> が存在しても AAM の表面電荷に影響を与えないことがわかっている。さらに、図 3.1-9(A) に示すように、各濃度において K<sup>+</sup> の溶出量は Cs<sup>+</sup> の吸着量とほぼ等しいことが確認された。これは、Cs<sup>+</sup> と K<sup>+</sup> の間で 1 対 1 のイオン交換が行われていることを示している。したがって、Cs<sup>+</sup> 吸着の主なメカニズムはイオン交換であり、過去の研究で報告された結果と一致する [6][7][8]。Sr<sup>2+</sup> と Co<sup>2+</sup> の陽イオンについても同様のアプローチ（2 価の陽イオン 1 モルが K<sup>+</sup> 2 モルに置き換わる）を考え、その結果を図 3.1-9(B)、図 3.1-9(C) に示している。Sr<sup>2+</sup> の濃度が低い場合、Sr<sup>2+</sup> の取り込みは 0.1 mmol/g と 0.5 mmol/g で多少のずれはあるものの、イオン交換によって支配される。しかし、高濃度では化学量論的な K<sup>+</sup> の溶出よりも高い Sr<sup>2+</sup> の取り込みが観測され、AAM における Sr<sup>2+</sup> の吸着にはイオン交換に加えて別のメカニズムが寄与していることが示唆された。Co<sup>2+</sup> の取り込みと K<sup>+</sup> の溶出は Sr<sup>2+</sup> のそれよりも低く（図 3.1-9(C)）、溶出された K<sup>+</sup> と吸着した Co<sup>2+</sup> の関係は  $y = 2x$  線から遠ざかっていた。このことは、AAM 中の Co<sup>2+</sup> の吸着メカニズムが、Cs<sup>+</sup> や Sr<sup>2+</sup> で観察されたようなイオン交換に支配されていないことを示唆している。この場合、1 対 1 イオン交換の 1 価陽イオンとして有効に作用する SrOH<sup>+</sup> または CoOH<sup>+</sup> イオン対の形成について議論する必要がある [9][10]。そこで、吸着実験と同様の条件で、PHREEQC で熱力学的スペシエーション計算を行ったところ、SrOH<sup>+</sup> や CoOH<sup>+</sup> の生成は Sr<sup>2+</sup> や Co<sup>2+</sup> に比べ無視できる程度の存在であることが判明した。したがって、K<sup>+</sup> と Sr<sup>2+</sup> および Co<sup>2+</sup> の溶出/結合比の偏差は、Sr<sup>2+</sup> または Co<sup>2+</sup> と K<sup>+</sup> の電荷不平衡イオン交換、および Co<sup>2+</sup> 溶液の場合のコバルトブルーの生成に起因するものと考えられる。なお、本研究では、メタカオリンの種類の違いで AAM の陽イオン吸着量および K<sup>+</sup> 溶出量に大きな差は見られなかった。

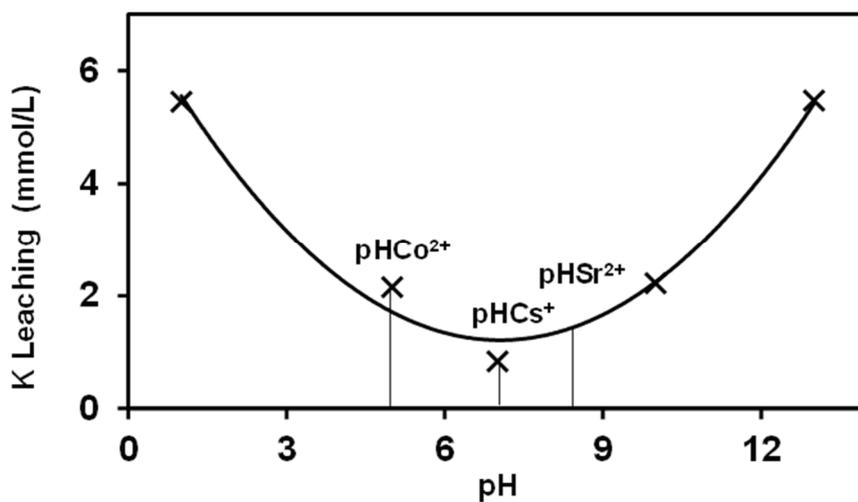


図 3.1-8 AAM からの K<sup>+</sup>の溶出濃度と pH の関数

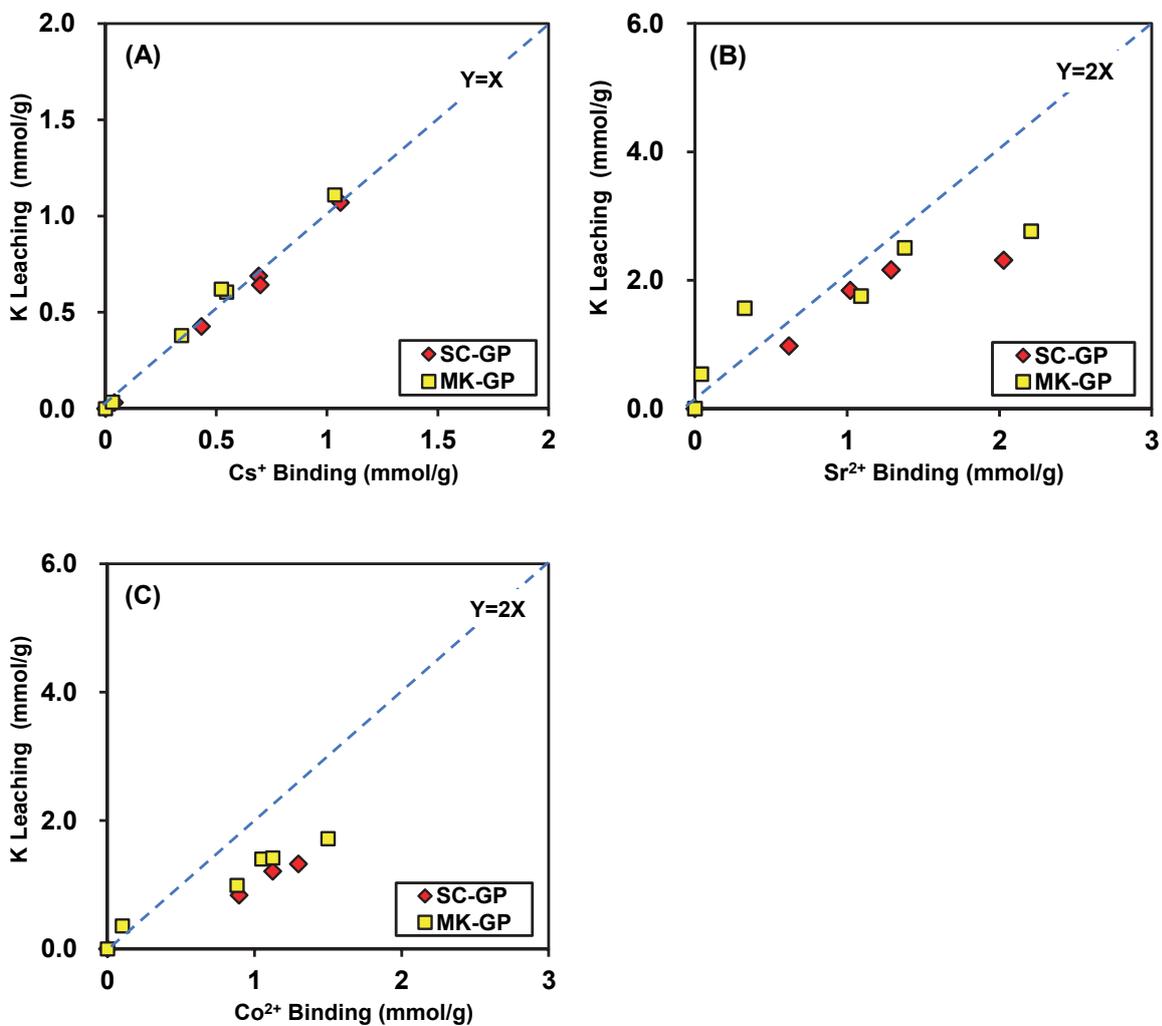


図 3.1-9 溶出した K<sup>+</sup>と吸着した陽イオンの関係  
(A) Cs<sup>+</sup> (B) Sr<sup>2+</sup> (C) Co<sup>2+</sup>

## B. 熱力学モデリングとその検証

Cs<sup>+</sup>とSr<sup>2+</sup>の吸着を予測するために、上記で説明したイオン交換モデルを使用した。このモデルでは、平衡定数が主な調整パラメータであり、K<sup>+</sup>の溶出量の実験結果をフィッティングすることにより推定することができる。Cs<sup>+</sup>とSr<sup>2+</sup>のフィッティング結果を図3.1-10(A)、図3.1-10(B)に示す。メタカオリンの種類はK<sup>+</sup>の溶出に大きな影響を与えないため(図3.1-9)、双方のメタカオリンのデータを一括してフィッティングを実施した。AAM中の両イオンについて、実験データとモデリング結果に高い相関が認められた。Cs<sup>+</sup>とK<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup>とK<sup>+</sup>のイオン交換反応に対する推定平衡定数(log K)は、それぞれ-1.275と-2.025であった。図3.1-10(C)、図3.1-10(D)は、推定したlog Kを用いて予測したCs<sup>+</sup>とSr<sup>2+</sup>の吸着量を濃度の関数として示したものである。Cs<sup>+</sup>については実験値と良い一致を示したが、Sr<sup>2+</sup>については高濃度で実験値を過小評価する結果となった。この予測は純粋なイオン交換反応に基づいており、他の取り込みメカニズムを考慮していない可能性があることに留意する必要がある。低濃度のSr<sup>2+</sup>の場合、取り込みは純粋なイオン交換と考えることができ、1モルのSr<sup>2+</sup>を取り込むと2モルのK<sup>+</sup>が放出され(図3.1-9(B))、提案したイオン交換モデルはSr<sup>2+</sup>の吸着をよく予測することができる。これは、先行研究で報告された結果と一致する[11]。高濃度(>5 mmol/L)では、1対1のイオン交換と表面錯形成により、予測結果よりも多くのSr<sup>2+</sup>イオンが取り込まれるため(図3.1-4に示す)、提案したイオン交換モデルの使用は限定的であった。なお、実放射性廃棄物中のSr<sup>2+</sup>濃度は今回吸着実験で採用した濃度の100万分の1程度であり、提案した純粋なイオン交換モデルを適用することが可能である。一方、Co<sup>2+</sup>については、その取り込みがイオン交換だけでなく、コバルトブルーの形成や表面錯体化によって制御されているため、同じく低濃度なのでイオン交換モデルで表現可能である可能性は高いが、それを検証しない限りCs<sup>+</sup>とSr<sup>2+</sup>で行ったイオン交換モデルを用いることはできない。

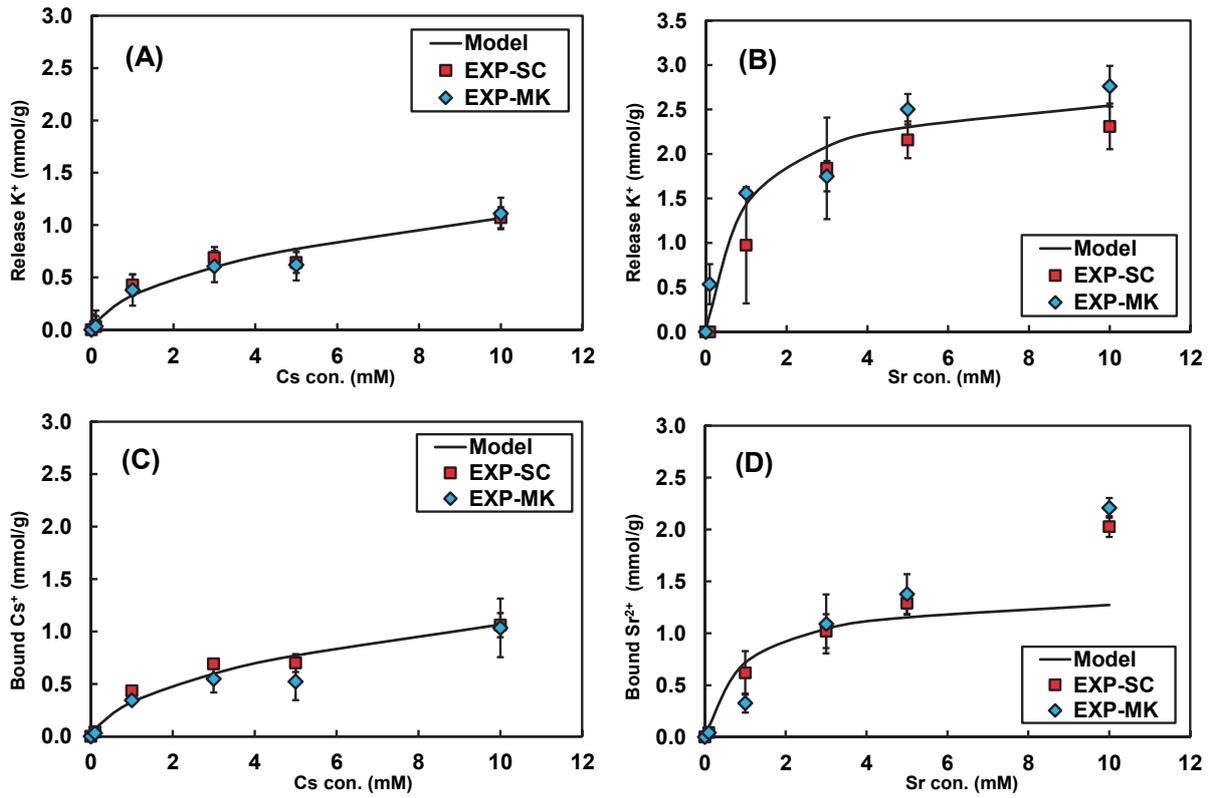


図 3.1-10 (A)  $Cs^+$  と (B)  $Sr^{2+}$  のモデリング結果と実験データのフィッティング、  
 および (C)  $Cs^+$  と (D)  $Sr^{2+}$  の濃度関数としての予測値と実測値の比較

### 3.1.2 陰イオン保持性を高めるように設計したアルカリ刺激材料のレシピと浸出実験

#### (1) 令和元年度の実施内容と成果

本研究の初年度にあたる令和元年度には、安全評価上の鍵を握る陰イオンと考えられているヨウ化物イオンやヨウ素酸イオンの AAM 内での保持性を高めるための検討を行った。その保持性を高めるために、様々な工学的分野で陰イオン吸着材として広汎に使用されている層状複水酸化物や、その層状複水酸化物の原料となる酸化マグネシウム (A1 のソースも必要であるが、AAM にも含まれているので酸化マグネシウムのみ)、ヨウ化物イオンやヨウ素酸イオンと結合して溶解度の低い化合物の生成が期待される硝酸銀を AAM に添加して浸出実験を行った。その結果、無添加の AAM や層状複水酸化物、酸化マグネシウムを添加した AAM には、それらの陰イオンの保持性は認められず、硝酸銀を添加した系だけそれらの浸出が抑制されていることが判明した (図 3.1-11)。ただし、その保持容量は限定的で、添加した硝酸銀量が過剰で銀のほとんどがヨウ素と化合物を形成せず酸化銀として生成したためと結論した。

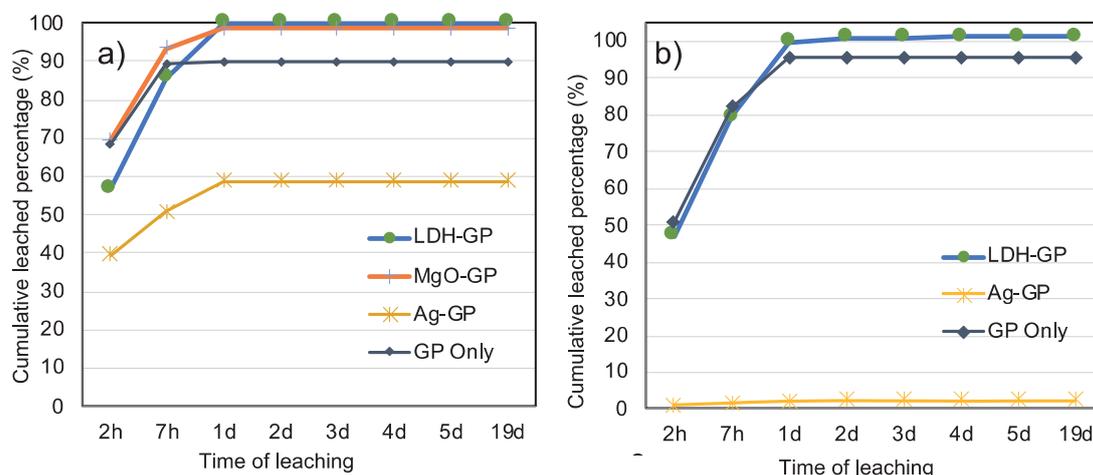


図 3.1-11 AAM 固化体 (GP Only)、MgO 添加系固化体 (MgO-GP)、LDH 添加系固化体 (LDH-GP)、硝酸銀添加系固化体 (Ag-GP) からの a) I<sup>-</sup>および b) IO<sub>3</sub><sup>-</sup>の積算浸出割合の経時変化

#### (2) 令和2年度の実施内容と成果

令和2年度は、上記の令和元年度の成果を踏まえ、硝酸銀の添加量を変化させて、ヨウ化物イオンやヨウ素酸イオンを含む AAM の浸出実験を実施し、酸化銀の溶解度以下で硝酸銀を添加することにより、効率的にヨウ化銀やヨウ素酸銀を生成させることに成功し (図 3.1-12、図 3.1-13)、それぞれの陰イオンの浸出抑制を達成することに成功した。また、実廃棄物である鉄沈殿物に吸着され、安全評価上も重要と考えられている亜セレン酸イオンの浸出についても検討した。その結果、亜セレン酸イオンに関しては、AAM に何も添加せずとも浸出率を抑制できることが明らかとなった (図 3.1-14)。AAM 内のセレンの分布を調べたところ、セレンは AAM マトリックス中に均一に分布していたため、AAM の構造中にある 4 配位の Si を置換する形で 4 配位の亜セレン酸が取り込まれているものと推察した。これに関しては、AAM 自身による亜セレン酸の保持メカニズムに関することなので、分光学的なデータなどを取得して確認する必要があるとともに、亜セレン酸を吸着している模擬廃棄物である鉄沈殿物と共存した系でも同様に保持性能が期待できるかどうか確かめる必要性が指摘された。

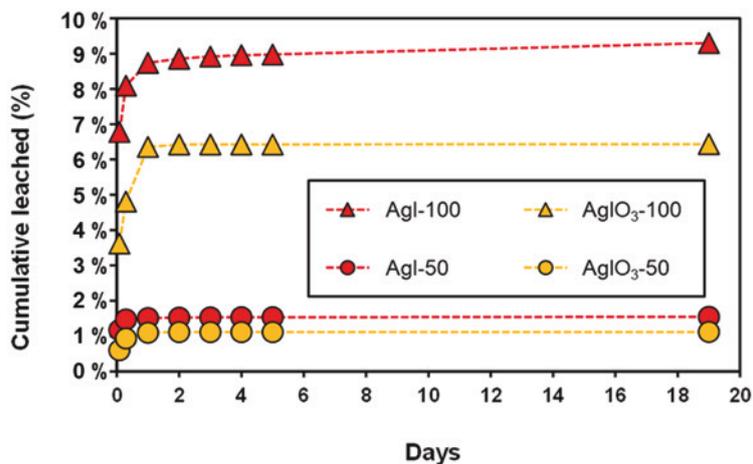


図 3.1-12 ヨウ化物イオンあるいはヨウ素酸イオンを 50 ppm あるいは 100 ppm およびそれと同じモル数の銀を添加して作製した AAM 固化体 (AgI-50、AgI-100、AgIO<sub>3</sub>-50、AgIO<sub>3</sub>-100) の浸出実験の結果

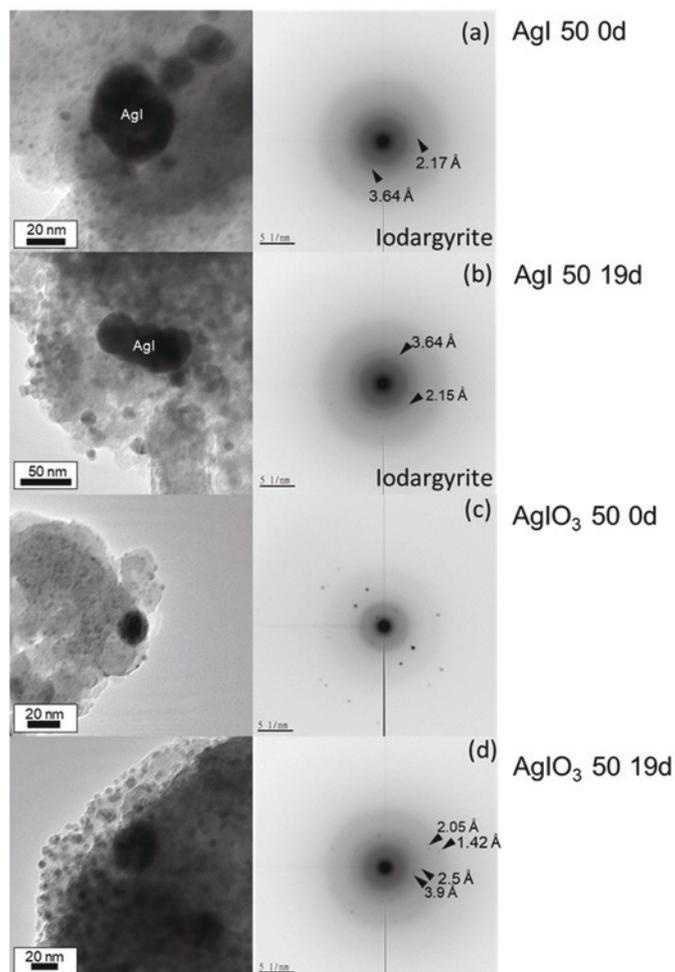


図 3.1-13 ヨウ化物イオンあるいはヨウ素酸イオンと銀を添加した AAM 固化体内に生成したヨウ素濃集部の透過電子顕微鏡像とその電子線回折像

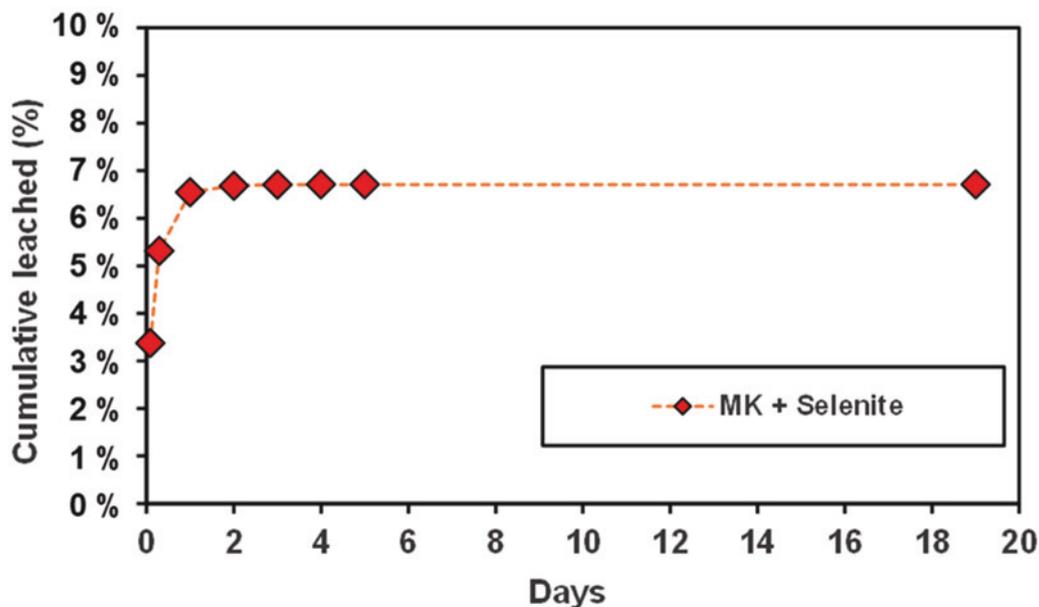


図 3.1-14 亜セレン酸イオン（100 ppm）を含浸させた AAM 固化体のイオン交換水による浸出実験の結果

### (3) 令和 3 年度の目的と実施概要

以上を踏まえて令和 3 年度では、ヨウ素の保持性能をさらに高めるための検討を継続するとともに、亜セレン酸を吸着している模擬廃棄物である鉄沈殿物を共存した系と共存しない系での亜セレン酸保持性能を比較した。また、AAM 自身による亜セレン酸の保持メカニズムを明らかにするため、ラマン分光等の分光学的検討を行った。それらの検討結果や AAM のレシピや流動性等に関する英国側の成果を報告する。

### (4) 方法

#### ・ 模擬固化体の作製方法

AAM 模擬固化体の作製には、K 型水ガラスを用いた。AAM を作製する際に使用する水ガラスのモル組成比は、令和 2 年度までの成果により  $K_2O:SiO_2:H_2O = 1:1:13$  とした。 $K_2O$  のモル濃度調節のために、K 型水ガラスの  $K_2O:SiO_2:nH_2O$  (22 wt%: 29.3 wt%: 48.6 wt%) (富士フィルム和光純薬株式会社) に対し、KOH (富士フィルム和光純薬株式会社) を添加した。ヨウ化物イオンを AAM に添加するために、水ガラスの  $K_2O:SiO_2:nH_2O$  調整に用いるイオン交換水に KI を添加し溶解させた。KI はそれぞれヨウ化物イオンを 50 mg/L に調整して添加・混和した。また、セレンの浸出試験では、亜セレン酸カリウムを用いて亜セレン酸イオンが 100 mg/L になるように調整して添加・混和した。なお、亜セレン酸を添加した系では、上記のように AAM に直接亜セレン酸カリウムを添加したものと、亜セレン酸を模擬廃棄物である鉄沈殿物に所定の濃度で添加したものの 2 つの系で実施して比較した。水ガラスとヨウ化物イオンや亜セレン酸イオンが溶存した溶液、亜セレン酸を吸着させた鉄沈殿物を混和させた後に、KOH を添加し、 $K_2O$  モル比を調整した。この時、氷のはったウォーターバス中で混合することにより、発熱反応の熱を冷やしながら KOH の溶解を行った。上述の方法で作製した水ガラスと、ソブエクレレー製メタカオリンを用いて AAM 固化体を作製した。プラスチック製のカップと混合棒を用い、9.5 g のアルカリ刺激剤を 6 g のメタカオリンと 15 分

混和した。他にも、ヨウ化物イオンの保持性を高めるために、添加したヨウ化物イオンと同じモル数と2倍のモル数の $\text{AgNO}_3$ をイオン交換水に溶存させてAAM固化体に添加した。 $\text{AgNO}_3$ の溶解に用いたイオン交換水は、水ガラスの $\text{H}_2\text{O}$ モル比調整に使用する水の中に組み込むことで銀イオンを添加した。銀イオンが共存する水ガラスを、メタカオリンと混合することで、ヨウ化物イオン保持性に対する銀イオンの添加量を検証するための試料とした。

以上の添加物を混和したAAMスラリーを直径1.3 cm、高さ1.5 cmの円柱状に成型しパラフィルムを用いて密閉した上40℃で24時間、その後25℃で24時間、養生したものを模擬固化試験体とした。

#### ・浸出試験の方法

浸出試験法はAmerican Nuclear Societyから発行されているANSI/ANS-16.1-2003を用いた。浸出液としてイオン交換水を用いた。作製した試験体の表面積が $8.8\text{ cm}^2$ になるので、88.0 mLの蒸留水に浸漬させ、25℃の条件下で(図3.1-15)のように安置した。なお、浸漬溶液は2時間、7時間、1、2、3、4、5、19日ごとにサンプリングし、サンプリング後には新しい浸漬溶液と交換した。浸漬溶液のヨウ素とセレン濃度はICP-MSで評価した。一方、浸漬終了後の固体試料は、亜セレン酸のAAM構造内への固定化メカニズムを明らかにするため、分光学的な手法としてラマン分光法(株式会社堀場製作所、XploRA PLUS)による分析に供した。

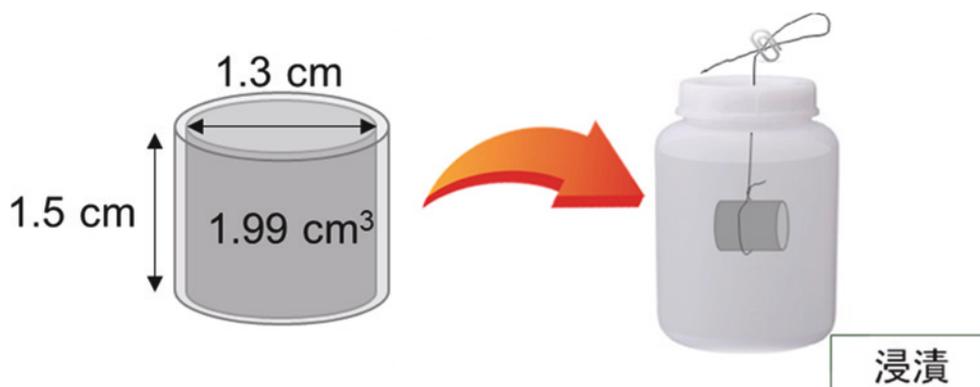


図 3.1-15 作製した模擬固化体のサイズとその浸漬状況

#### (5) 結果と考察

本研究で実施した浸出試験では、2時間、7時間、1、2、3、4、5、19日ごとに溶液試料をサンプリングした。ヨウ化物イオンに対して同モル数および2倍のモル数の硝酸銀を添加して作製したAAM固化体の浸出実験結果を比較したものを図3.1-16に示す。令和2年度までの実験で得られた結果と同様に、ヨウ化物イオンの浸出は、硝酸銀の添加によってかなり抑制されていることがわかる。また、その浸出も初期の1日程度くらいまでのもので、その後の浸出は認められていない。ただし、硝酸銀を2倍のモル数を添加するとさらにその浸出は抑制され、19日間の浸出でもその浸出はわずか0.03%であった。これは、同モル数の場合は、添加したヨウ化物イオンのうち $\text{AgI}$ を形成できなかったものがあるのに対して、過剰に2倍銀を添加した系では、ヨウ化物イオンのほとんどが攪拌時に $\text{AgI}$ を形成できたためではないかと考える。したがって、固化対象廃棄物である鉄沈殿物に含まれるヨウ化物イオンの濃度に対して、多少過剰に銀イオンを添加すれば

(固化体のサイズにも影響されると思われるので、将来的にそのサイズでも検討する必要があると思われるが)、ヨウ化物イオンの浸出は低い溶解度の AgI 浸出程度に抑えられることが期待できるので、硝酸銀の添加量はわずかなものに留まることが期待できる。

図 3.1-17 は、亜セレン酸を吸着している模擬廃棄物である鉄沈殿物を共存した AAM 試料と共存しない AAM 試料での亜セレン酸の浸出結果を示したものである。それらの浸出量は浸出実験 2 日までではほぼ決まっていて、それ以降の顕著な進出は認められていない。ともに 19 日経過後の浸出率は十数%であったが、若干鉄沈殿物と共存した系の方が高かった。亜セレン酸イオンの鉄沈殿物への吸着の pH 依存性を表面錯体モデルで検討してみると (図 3.1-18)、亜セレン酸は pH 9 以上の高アルカリ環境では吸着せずに脱離することがわかる。AAM の pH は 12 以上であるため、鉄沈殿物に吸着していた亜セレン酸イオンは、AAM 溶液と混合の最中にほぼ脱離して溶液中に存在していることが予想される。鉄沈殿物が共存していない系では、初めから溶液中に亜セレン酸イオンを添加しているため、両系とも溶液中にある亜セレン酸イオンが AAM 構造中に取り込まれて保持されているものと予想する。したがって両者の差は、鉄共沈物と共存させた系の AAM 相対量が低かったことによるものと考えられる。しかしながら、亜セレン酸の場合は、ヨウ化物イオンの場合とは異なり、何も添加していないにも関わらず AAM からの浸出が抑制されていた。

3.1.1 で示したように、亜セレン酸イオンは AAM にほとんど吸着しない。したがって、AAM のポリマー化が完成したものに対して保持されることはない。しかしながら、ポリマー化前に亜セレン酸イオンを添加することにより、AAM のポリマー化の過程で亜セレン酸イオンが構造中に取り込まれ、そのため浸出が抑制されている可能性がある。令和 2 年度までの結果から、亜セレン酸イオンは AAM のマトリックスに均質に分布し、そのマトリックスは非晶質物質で構成されていることがわかっている。そこで令和 3 年度では、AAM の構造中への亜セレン酸イオンの取り込みメカニズムを明らかにするため、亜セレン酸イオンの浸出試験中の Al や Si の浸出挙動を調べるとともに、AAM のラマンスペクトルを AAM のみの場合と亜セレン酸共存系で取得した。図 3.1-19 は、AAM と亜セレン酸イオン共存系の AAM の浸出実験における Al や Si の浸出挙動を示したものである。AAM からのケイ酸の浸出量は、亜セレン酸イオンの共存、非共存で相違は認められなかったが、Al の方では亜セレン酸イオン共存系の Al の浸出が若干抑制されていた。これは、亜セレン酸イオンが共存する系で Al 四面体によるポリマー構造が相対的に多く形成され、その Al が関連するサイトにセレンが固定化されている結果を反映しているものと推察する。図 3.1-20 は、AAM のバインダーであるソブエクレ製メタカオリン、それを用いて作製した AAM、亜セレン酸イオンを共存させた AAM のラマンスペクトルである。AAM のスペクトルには、ゼオライトと類似の六員環や四員環、三員環等に帰属されるピークが認められる。それらのピークは、亜セレン酸イオンとの共存によって変化し、六員環かそれ以上数の大きなリング構造に帰属されるピークと三員環のピーク強度が AAM 単独のものとは比べて増加していた。この 2 つのスペクトルの違いは、以下のように説明できるかもしれない。Al はその含有量が増加すると六員環あるいはそれより大きな構造に配置されるため、亜セレン酸イオンの共存系では、AAM マトリックスにより大きなリングが相対的に多数形成され、亜セレン酸は Al とともにその大きなリング部に配置されて固定化された。またその結果、大きなリングからはじかれた Si 四面体が三員環を成すように構造形成したため、六員環かそれ以上数の大きなリング構造に帰属されるピークと三員環のピーク強度が AAM 単独のものとは比べて増加していた。

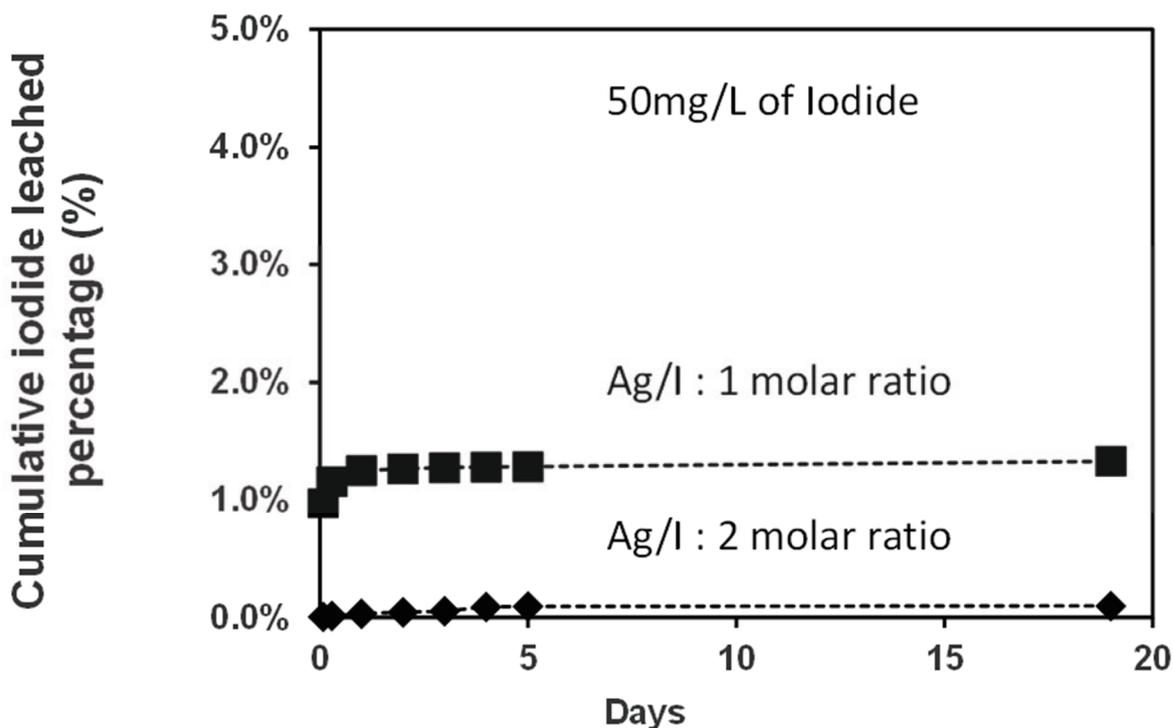


図 3.1-16 ヨウ化物イオンに対して同じモル数および2倍のモル数の硝酸銀を添加して作製したAAM固化体の浸出実験結果の比較

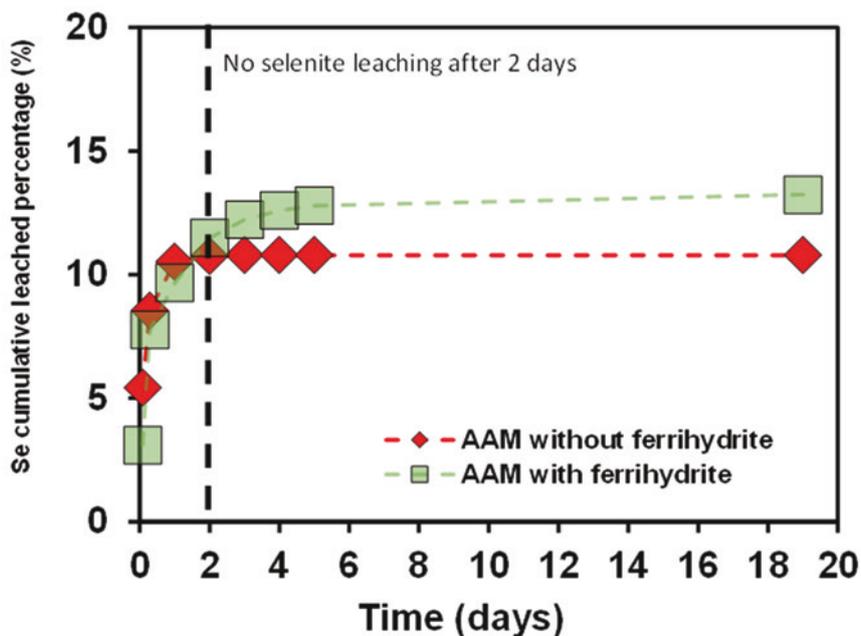


図 3.1-17 亜セレン酸を吸着している模擬廃棄物である鉄沈殿物を共存したAAM試料と共存しないAAM試料での亜セレン酸の浸出結果の比較

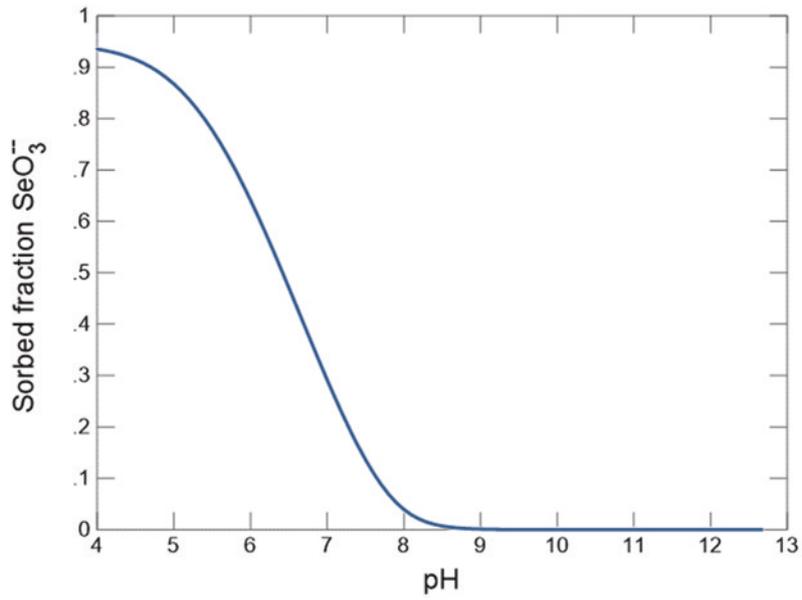


図 3.1-18 亜セレン酸イオンの鉄沈殿物への吸着の pH 依存性 (表面錯体モデリングによる)

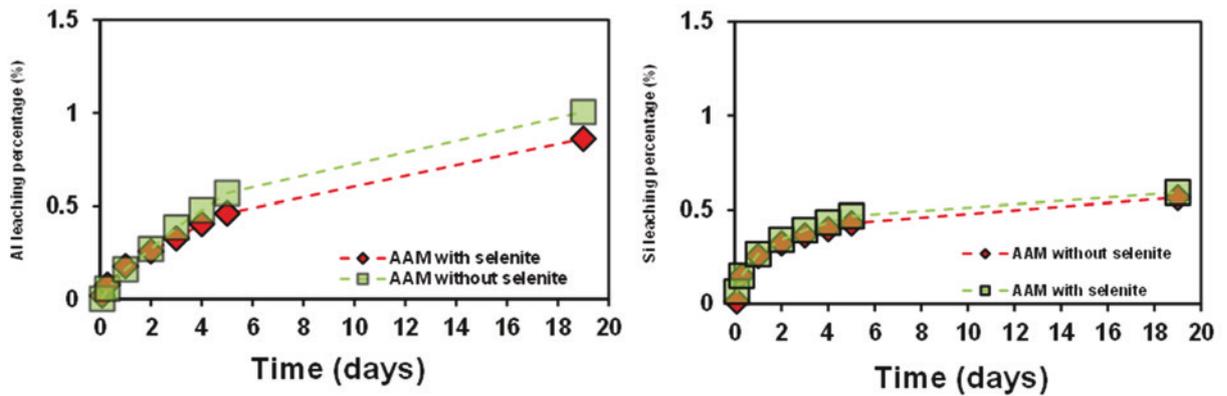


図 3.1-19 AAM と亜セレン酸イオン共存系の AAM の浸出実験における Al (左) や Si (右) の浸出挙動

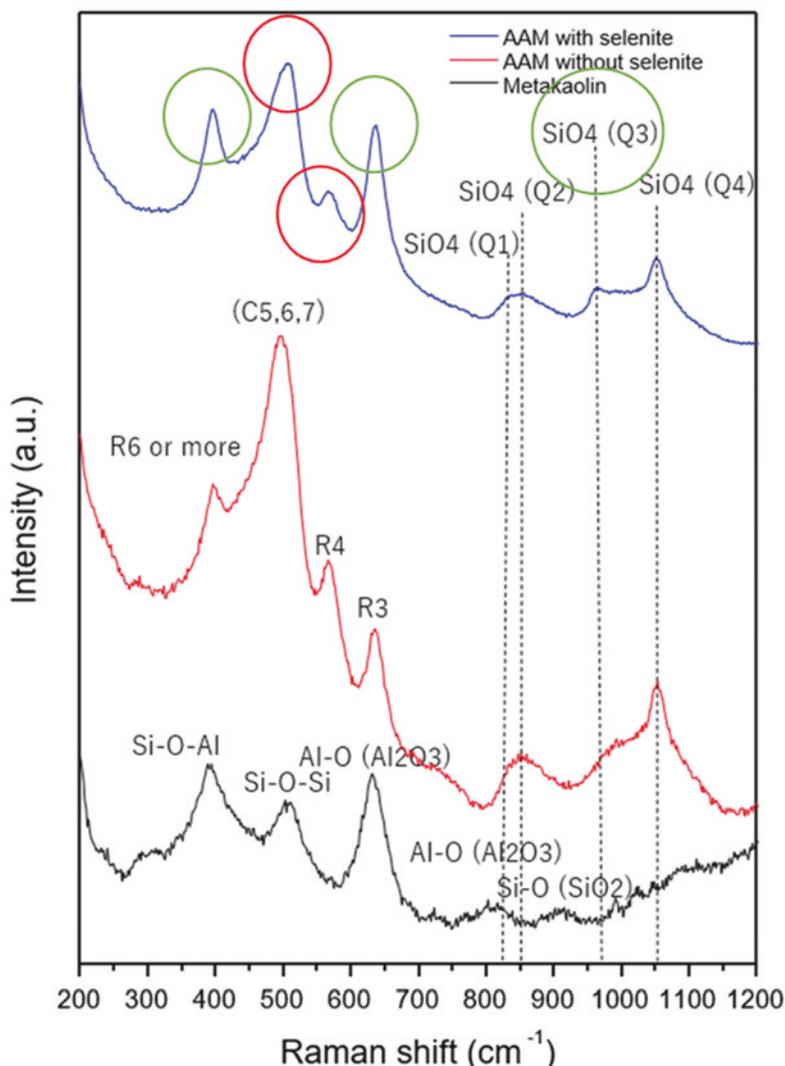


図 3.1-20 AAM のバインダーであるソブエクレレー製のメタカオリン、それを用いて作製した AAM、亜セレン酸イオンを共存させた AAM のラマンスペクトル

(6) 鉄沈殿物混合系における AAM の材料設計に関する英国側の成果の概要

英国セラフィールドではアクチノイドを含む汚染水の処理に鉄共沈法が採用され、大量の鉄沈殿廃棄物が貯蔵されており、その処理・処分の方策を思案している。また、本邦では、1F の溜まり水の処理においても、多核種除去設備 ALPS の前処理として鉄共沈法が採用され、その処理・処分の方策を思案している。日英両国で大きな問題となっている汚染水処理廃棄物である鉄共沈物を、処理により安定固化して、安全な保管と処分を可能としたいという思惑が一致した。日本側の共同研究担当者である北大は評価対象核種と固化物質の相互作用を得意とし、原子力機構は固化した材料の物性評価や照射による水素発生の分析等に長け、アドバンエンジは固化体装置の設計や作製に秀でている。一方、英国側のシェフィールド大学は、AAM の研究で世界をリードしており、AAM 材料自身の物性の設計やレシピ作成等に長けている。そこで、本事業の開始前の提案段階の話し合いで分担内容を調整し、英国側は鉄沈殿物混合系における高流動性 AAM のレシピの作成や鉄沈殿物と AAM の相互作用を担当するとともに、その知見を日本側とシェアして、日本側での

様々な検討における試験条件に迅速に反映し、日英で共同研究をすることによるシナジー効果を最大限引き出すこととした。ここでは、英国側で現在までに得られている成果の概要を記す。

・高流動性を有する AAM の材料設計

様々な性状を有する廃棄物を安定固化するためには、それらと固化マトリックスとなる材料の作業性（攪拌性等）が高いことが望まれる。その作業性向上のための要因として、固化材料と廃棄物を混合する際や、廃棄物の周囲に固化材料を充填する際に有害な空隙が生じないよう高い流動性が要求される。そこで、英国側では、AAM の原料となるアルカリやメタカオリンの種類やそれらの混合比等を変動させ、AAM の流動性、凝結時間、作製した模擬固化体試料の強度などを検討した。その結果、ソブエクレレー製のメタカオリンと K 系アルカリ試薬（水酸化カリウムやケイ酸カリウム）を用いて、 $K_2O:SiO_2:H_2O$  のモル比を 1:1:11 あるいは 1:1:13 に調整することで高い流動性や作業性、高い強度が得られることを明らかにした。この AAM のレシピは日本側の様々な検討でも適応することが確認されており、陰イオン保持性やそのための材料の添加や試験体サイズのスケールアップでも有効であることが確認されている。流動性を高めるために水分量を高めているが、そのため 3.2 に記載の通り、水素発生量が他の材料に比べて若干高めである。この水分量は、AAM の水素発生量、流動性、混練性、強度等にトレードオフになるパラメータであるため、実廃棄物の混合時においても、この水分量の検討の優先順位が高いものと考えられる。

・鉄沈殿物混合系における AAM の材料設計と安定固化

上述のように、AAM 単独の性能を高めるための材料設計は完了したものの、そこに実廃棄物である鉄沈殿物を配合した際にそのまま適応できるかどうかの検討が必要になる。そこで、模擬廃棄物である鉄沈殿物を作製し、AAM に混合した後、初期過程と強度増進過程の 2 つに分けてキャラクター化を行った。初期過程のキャラクター化には等温熱量測定法、強度増進過程のそれには X 線回折分析、走査電子顕微鏡観察・分析、X 線 CT 分析を用いて行った。その結果、それぞれの過程において、現在までに以下のことが明らかとなっている。

【初期過程】

- A) 鉄沈殿物を添加することで、AAM の流動性と作業性がさらに向上していた。
- B) AAM 混合後に内部で起こるメタカオリンの溶解や重合化による発熱は、鉄沈殿物共存により全体に対する AAM 量が低下するため、鉄沈殿物共存系で若干発熱量が減少するが、AAM 単独系とほぼ同じ挙動であった。
- C) Imerys 社製のメタカオリンを使用した時に比べて、ソブエクレレー製のメタカオリンを使用した時の発熱量が大きかった。このため、ソブエクレレー製のメタカオリンを使用した時の方が反応性や反応時間が早く、その結果流動性の向上や凝結時間の短縮化が達成されていることが判明した。

【強度増進過程】

- A) 鉄沈殿物の添加により、AAM 内で若干の凝集が認められるが、均一に模擬廃棄物が分布した AAM 固化体を作製することに成功した。
- B) AAM の諸物性は、鉄沈殿物を混合させても大きく変化することがない。
- C) 鉄沈殿物は、アルミノケイ酸塩ネットワークに構造的に取り込まれるのではなく、AAM マトリックス内の個別の相として安定に存在する。
- D) 上述のように、鉄沈殿物と AAM の反応が認められないので、その反応による膨張や収縮がない安定固化体として作製可能である。

### 3.1.3 まとめ

本研究では、高い陰イオン核種保持性や流動性を有する固化材料として提案された AAM のレシピ探索、および陽イオン核種も含めた保持のメカニズムとそのモデル化を行った。

安全評価上鍵を握る I-129 や Se-79 の保持性を高め、高流動性により作業性を確保できる AAM のレシピは以下の通りである。

- ・ アルカリ刺激剤は K 系を採用し、水酸化カリウムとケイ酸カリウムを使用する。
- ・ バインダーであるメタカオリンによっても物性は大きく変化する。高い流動性により作業性を確保できるメタカオリンはソブエクレレー製のものを使用する。
- ・ AAM の  $K_2O:SiO_2:H_2O$  のモル比を 1:1:11 あるいは 1:1:13 に調整する。ただし、混合させる廃棄物の性状によって作業性が変わるため、水分量によって調節することができる。
- ・ ヨウ化物イオンも亜セレン酸イオンも、ポリマー化反応後の AAM には全く吸着せず保持されない。ただし、Se-79 は AAM 固化体作製途中で AAM 構造内に保持される。I-129 に関しては、含まれるヨウ素のモル数より若干過剰な硝酸銀を添加することで AgI を形成させて、AAM 内に保持させることができる。
- ・ Cs、Sr、Co のような陽イオンに関しては、AAM に対して高い吸着容量を有し、Cs と Sr イオンに関しては、その吸着挙動を表現する熱力学モデルを構築した。

ヨウ化物イオンに関しては、硝酸銀の添加により AgI を形成させて保持可能であることが判明したが、AgI は溶解度の低い化合物であるため、ヨウ化物イオンに関しては AgI を溶解度制限固相として想定することで、AAM 固化体からの浸出を表現するモデルと成り得る可能性がある。亜セレン酸に関しては、AAM 構造内に取り込まれることから、AAM に生成する非晶質物質の安定性に関するモデルとの組み合わせでその浸出が表現できるものとするが、その非晶質物質の安定性に関するモデルの構築を待つ必要がある。

### 3.2 試験体の物性試験と評価（連携先：原子力機構）

#### 3.2.1 物性試験の目的と実施内容

##### (1) 目的

本研究は、1F で発生する放射性廃棄物の中でも鉄沈殿物を検討対象とし、より安全で合理的な廃棄物管理を可能とする、高い陰イオン核種保持性および流動性を有する AAM とそのレシピの提示を目的としている。合わせて、多様な性状や核種組成を有する廃棄物の固化処理に対して、AAM の適用可能性の高さを示すことも目的としている。

流動性や陰イオン核種保持性能が良い AAM のレシピを探索するうえでは、適切な固化速度や水素発生抑制など、廃棄物管理の各工程におけるニーズを満足させる必要があるとともに、レシピの最適化検討には、AAM 固化体の基礎物性に係る知見の蓄積が必要不可欠である。このため、様々なレシピ条件で作製された AAM 試験体の各種物性測定および評価を実施した。

##### (2) 令和元年度の実施内容と成果

高い陰イオン核種保持性や流動性を有する固化材料として提案された K 系 AAM について、廃棄物処理に対する適用可能性を確認するため、鉄沈殿模擬物を含まない系の試験体を作製し、基礎物性を取得した。また異なるメタカオリンを用いた場合の物性変化に関するデータを取得した。基礎物性は、廃棄物の処理プロセスにおける廃棄体の製作に関連する物性として AAM ペーストの粘度と硬化時間を、廃棄体の保管に関連する物性として圧縮強度と $\gamma$ 線照射による水素ガス発生量を測定した。また得られたデータについて、Na 系 AAM、普通ポルトランドセメント（以下、「OPC」と略す。）といった他の固化材料の比較を行った。

その結果、鉄沈殿模擬物を含まない系の K 系 AAM について、他の固化材料と比較して硬化が早いなどの特徴が明らかになるとともに、ペーストの粘性が低く、高い流動性を有することが認められた（図 3.2-1、図 3.2-2）。K 系 AAM 固化体は、20 MPa から 50 MPa 程度の圧縮強度を有することが確認された（図 3.2-3）。しかし水素ガス発生量は、他の固化材料と比較して高くなる傾向が得られたため、材料配合の検討などを行い、水素ガス発生量の低減が必要であることが明らかとなった（図 3.2-4）。また、製造元の異なるメタカオリンを用いた試験体の比較により、使用するメタカオリンによって AAM ペーストの粘性、硬化時間、固化体の圧縮強度および水素ガス発生量が変化する傾向が確認された。

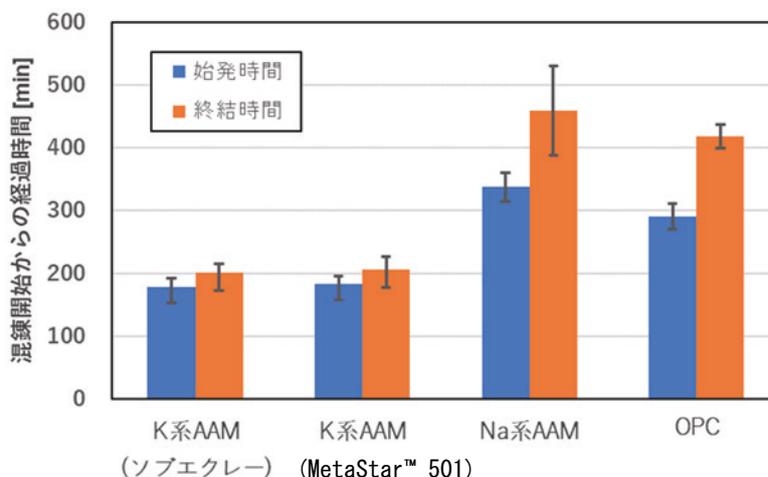


図 3.2-1 K 系 AAM と他の固化材料との凝結時間の比較

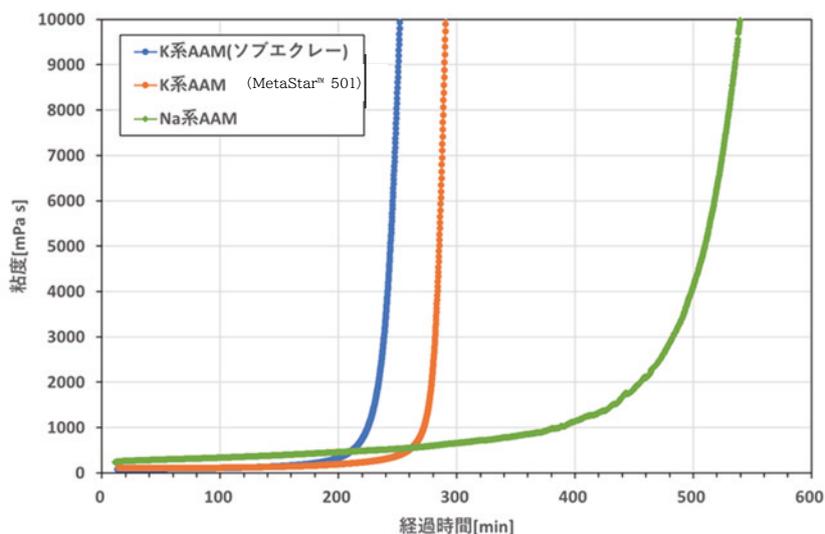


図 3.2-2 K系およびNa系AAMの粘度変化

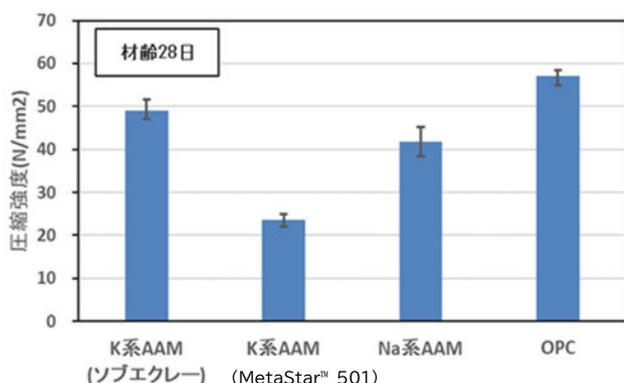


図 3.2-3 K系AAMと他の固化材料との  
圧縮強度の比較

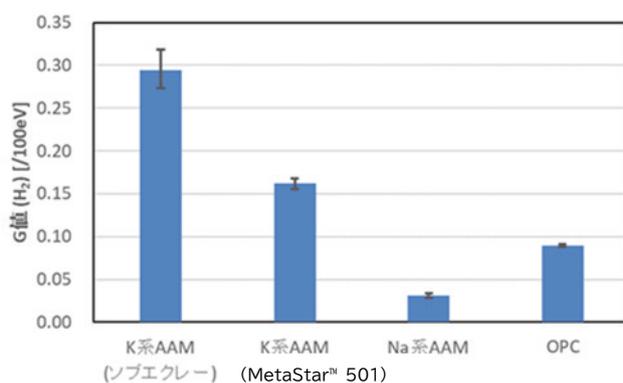


図 3.2-4 K系AAMと他の固化材料との  
G値の比較

(3) 令和2年度の実施内容と成果

令和元年度で実施したK系AAMの物性試験から継続して、鉄沈殿模擬物（FB）を混合した系の試験体を作製し、基礎物性を取得した。基礎物性は、AAMペーストの粘度と硬化時間、固化体の圧縮強度とγ線照射による水素ガス発生量を測定した。また得られたデータについて、Na系AAM、OPCといった他の固化材料の比較を行った。

その結果、鉄沈殿模擬物を30 mass%混合したK系AAMでは、鉄沈殿模擬物を含まない系と比較して、ペーストの粘性が高く、硬化が遅くなり、固化体の圧縮強度が低下する一方で、水素ガス発生量が減少する傾向が確認された（図3.2-5、図3.2-6、図3.2-7、図3.2-8）。ソブエクレレーを用いたK系AAMでは、他の固化材料と比較すると、粘度が低く、硬化が早い等の特徴が明らかになるとともに、高い流動性および約22 MPaの圧縮強度を有することが認められた（図3.2-9、図3.2-10、図3.2-11）。γ線照射による水素ガス発生量は、他の固化材料と同程度となる傾向が確認された（図3.2-12）。また購入時期の異なる同一材料を用いて、同一手順で作製されたAAMに物性

の差異が確認された(図 3.2-13)。材料の保管状態などにより固化体の物性が左右される可能性が示唆されたため、物性の変化に影響を及ぼす要因を幅広く検討する必要があることがわかった。

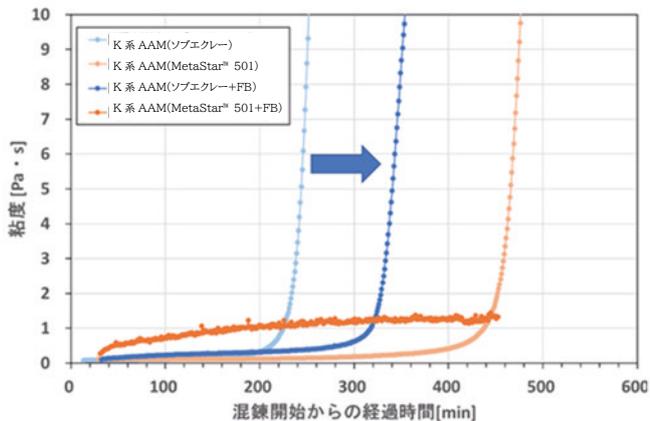


図 3.2-5 鉄沈殿模擬物を混合したときの粘度的変化

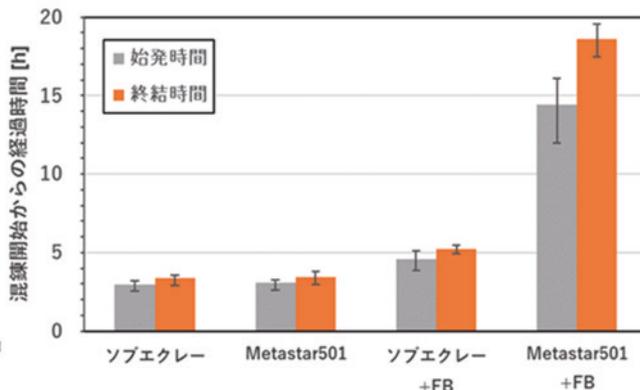


図 3.2-6 鉄沈殿模擬物を混合したときの硬化時間の変化

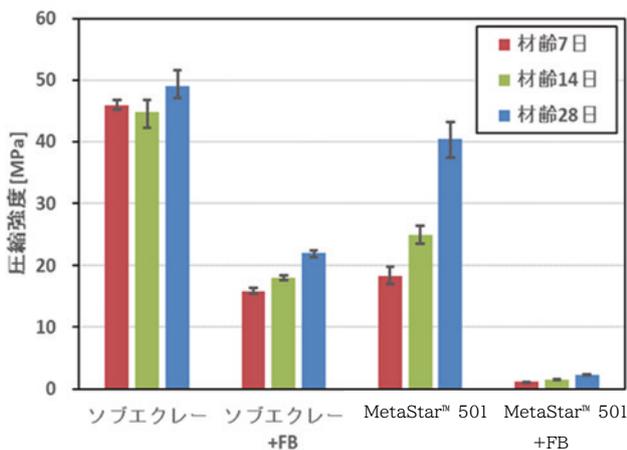


図 3.2-7 鉄沈殿模擬物を混合したときの圧縮強度の変化

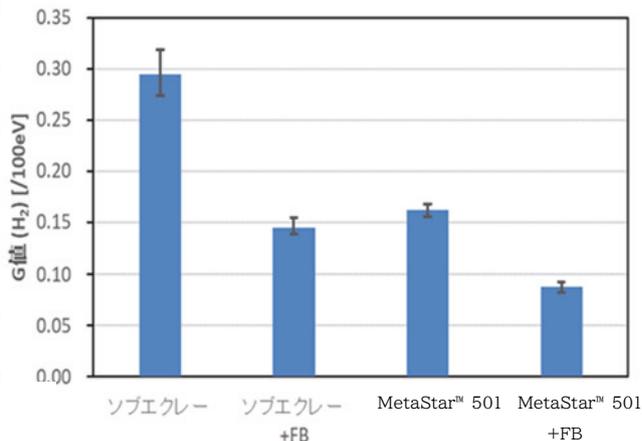


図 3.2-8 鉄沈殿模擬物を混合したときのG値(H<sub>2</sub>)の変化

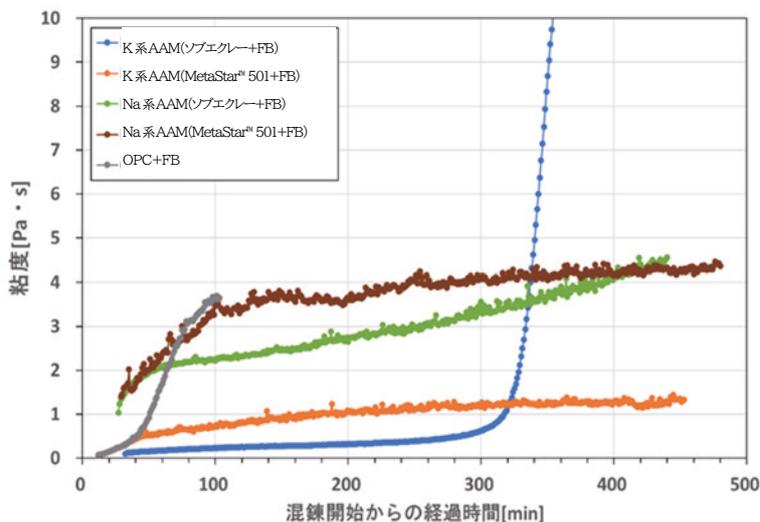


図 3.2-9 鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM と他の固化材料の粘度変化

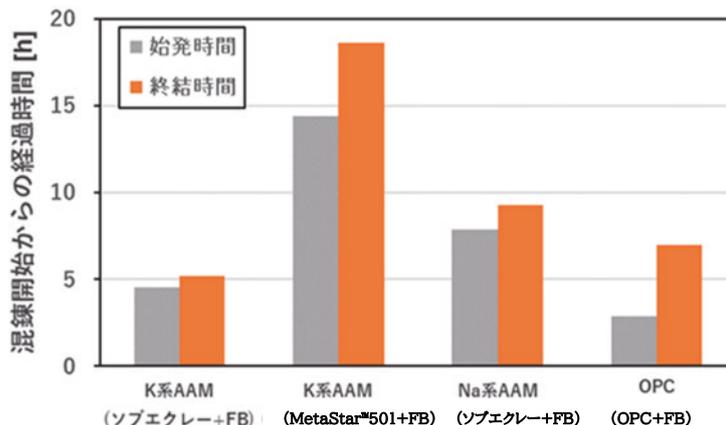


図 3.2-10 鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM と他の固化材料の硬化時間

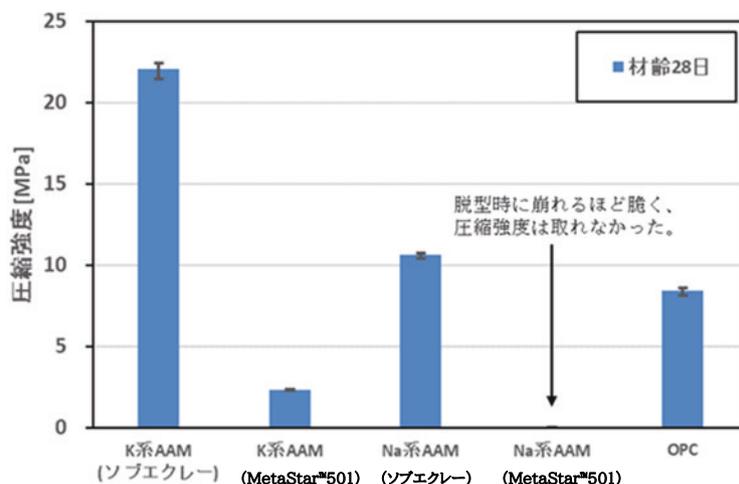


図 3.2-11 鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM と他の固化材料の圧縮強度

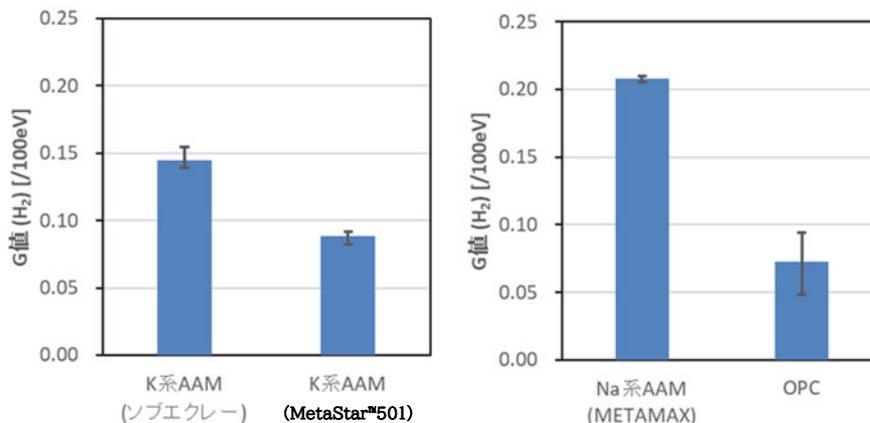


図 3.2-12 鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM と他の固化材料の G 値 (H<sub>2</sub>)

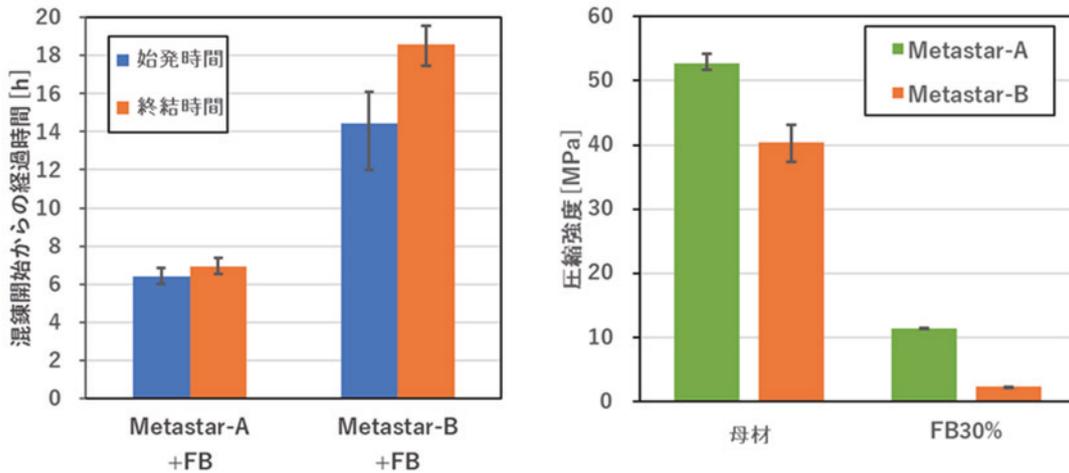


図 3. 2-13 購入時期の異なる同一材料で作製した AAM の硬化時間および圧縮強度

(4) 令和 3 年度の目的と実施概要

令和 3 年度では、鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の物性測定を継続、および令和 2 年度までに明らかとなった課題の検討を行い、K 系 AAM の廃棄物処理に対する適用可能性を示す。

実施概要として、鉄沈殿模擬物を混合した AAM の物性測定では、前処理により鉄沈殿模擬物の性状に幅をもたせ、それらを混合した試験体を作製し、鉄沈殿模擬物の性状が物性に与える影響を明らかにする。

これまでに明らかとなった課題として、購入時期の異なる同一材料を用いて作製された AAM の物性に差異が確認されている。そのため、試験で使用したメタカオリンの分析を行い、物性変化が生じた要因を示す。

またこれまでに、K 系 AAM は流動性が高いものの、 $\gamma$ 線照射による水素ガス発生量が多いという課題が確認されている。そのため、AAM 材料中の水分量をパラメータとした条件で物性試験を実施し、材料中の水分量と AAM 固化体からの水素ガス発生量および AAM ペーストの流動性の関係を明らかにし、K 系 AAM の特徴である高流動性を維持しつつ、水素ガス発生量を低減可能な保管に主眼をおいた製作レシピの配合調整条件を示す。

### 3.2.2 鉄沈殿物の性状が AAM の物性に与える影響

#### (1) 実施目的

鉄沈殿物を混合した AAM の物性について、令和 2 年度では鉄系吸着剤 FB を鉄沈殿模擬物として K 系 AAM に混合し、物性の取得を行った。しかし実際の鉄沈殿物は、海水成分を含んでおり、また性状が均一ではないため、それを混合した AAM の物性も変化すると考えられる。そのため、令和 3 年度では塩を含む鉄共沈スラリー溶液を鉄沈殿模擬物とし、鉄共沈スラリー溶液を様々な前処理方法により乾燥させることで性状に幅を持たせた鉄沈殿模擬物を作製する。この鉄沈殿模擬物を混合した試験体を作製し、粘度、硬化時間および圧縮強度を測定、比較することにより、鉄沈殿物の性状が K 系 AAM に与える影響を示す。

#### (2) 試験の実施内容

本試験では、鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM について、AAM ペーストの粘度、硬化時間、固化体の圧縮強度の物性測定を実施した。粘度および硬化時間は、廃棄物固化処理の実作業における作業性に係る物性である。ペーストの粘度が低く流動性が高いと、固化材料と廃棄物を混ぜ込みやすいため、作業効率の向上につながる。また、AAM ペーストの粘度は一定ではなく、時間とともに反応が進み、粘度が増加し流動性が低下するため、粘度変化を確認した。硬化時間は、短ければ処理効率が向上するが、一方で廃棄物とペーストを混ぜ込み、容器へ充填するといった作業中に硬化しないよう、作業時間の確保が必要であるため確認した。また、固化体の圧縮強度は廃棄物保管時の安全性に係る物性であり、第二種埋設規則における廃棄物の技術基準では、固化体の圧縮強度が定められているため確認した。

また本試験では、1F の汚染水処理工程を参考に、塩を含む鉄共沈スラリー溶液を作製し、様々な乾燥処理を行い、異なる性状の鉄沈殿模擬物を作製した。AAM に鉄沈殿物を混合した場合に、廃棄物側の含水率や粒子構造によって、AAM ペースト全体の固液比が変化して、それに伴い粘度などが変化すると考えられる。また廃棄物側から AAM ペースト中に塩化物イオンなどが溶出して物性が変化することも考えられる。そのため乾燥の度合いにより含水率を、粒子の凝固が生じる加熱乾燥と凝固しにくい凍結乾燥を使い分けて粒子構造を、フィルタープレス脱水処理により、スラリー溶液の液相側に塩化物イオンなどの分離を行い、性状を変化させた。これらの鉄沈殿模擬物の性状が異なることによる、K 系 AAM の物性変化を確認した。

#### (3) 試験体の作製方法

##### ① AAM の材料および鉄沈殿模擬物

K 系 AAM は、アルミナシリカ粉末のメタカオリンと K 系アルカリ刺激剤を混練させることで作製した。鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM は、これらの材料に総重量の 30 mass%となるように鉄沈殿模擬物を加えて作製した。メタカオリンは、ソブエクレイ製を用いて、K 系アルカリ刺激剤は、ケイ酸カリウム溶液、純水および水酸化カリウムを用いて、モル比を  $K_2O:SiO_2:H_2O = 1:1:13$  に調製したものをを用いた。

本試験で使用した鉄沈殿模擬物を表 3.2-1 に示す。鉄共沈スラリー溶液は、汚染水処理の工程を参考にし、塩化鉄(Ⅲ)六水和物、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウムを用いて調製した。この溶液に対して、乾燥機を用いて 105 °C で加熱乾燥処理、手動式のフィルタープレス装置により脱水処理した後に 105 °C で加熱乾燥処理、-60 °C で凍結乾燥処理したものを、それぞれ乾燥試料 A、乾燥試料 B および乾燥試料 C とした。乾燥試料 A、乾燥試料 B は、加熱処理で生じた固形物を粉

砕し、ふるい分けにより粒子径を 125 μm 以下にしたものを用いた。固形物は、大きさが様々であり、そのまま混合すると固化体性状にばらつきができ、データの再現性が低くなるため、高い再現性が得られるよう粉碎処理を行い、均質に混合できるようにした。

表 3.2-1 鉄沈殿模擬物の前処理方法と性状の違い

	鉄共沈スラリー溶液の前処理方法	廃棄物性状の違い	
		塩化物を含まない	製品として粉体
FB	なし（市販品）	塩化物を含まない	製品として粉体
乾燥試料 A	加熱乾燥（105 °C）	塩化物を含む	粒子が凝固
乾燥試料 B	フィルタープレス脱水処理 +加熱乾燥（105 °C）	フィルタープレスで 塩化物を分離	粒子が凝固
乾燥試料 C	凍結乾燥	塩化物を含む	凝固しにくい

② AAM の作製方法

・材料の準備

AAM の材料は、表 3.2-2 に示す配合の通り計量を行った。また各材料は、混練時の材料の温度が一定となるように、前日に計量と調製を行い、その後 20±1 °C の温度制御下で静置した。

表 3.2-2 AAM 作製時の材料の重量比

	アルカリ刺激剤	メタカオリン	鉄沈殿模擬物 (30 mass%)
鉄沈殿模擬物を含まない系	1.00	0.73	-
鉄沈殿模擬物を混合した系	1.00	0.32	0.57

・AAM の混練方法

AAM の作製には、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に基づいた機械練り用練混ぜ機、手練り用練混ぜ器具を用いた。AAM の混練は温度 20±1 °C、湿度 60 % 以上に制御された実験室内で実施した。AAM の混練は以下の手順で実施した。

- (ア) メタカオリンと鉄沈殿模擬物をムラがなくなるまで混合
- (イ) (ア) の材料にアルカリ刺激剤を注水（注水した時間を混練開始時刻とした）
- (ウ) ダマが粗方なくなるまで手練り
- (エ) 速度を低速にして 30 秒間機械練り
- (オ) 120 秒間ペーストのかき落としと練り返し
- (カ) 速度を高速にして 15 分間機械練り
- (キ) ペーストの練り返しを 10 回

・AAM の養生方法

練り上がった AAM ペーストは、JIS A 5308 に準拠した型枠（φ 50×L 100 mm 円柱）に注入、余剰分を平滑化させ、乾燥による割れを防ぐため、表面をパラフィルムで養生した。また AAM のペーストを型枠ごと、水を 1 cm 程度張ったプラスチック製容器に入れ、温度 20±1 °C の環境下で所定の期間まで封緘養生した。

③ 他の固化材料の作製方法

K系 AAM と物性の比較を行うため、他の固化材料として OPC 固化体を作製し、物性を取得した。OPC 固化体は、OPC と純水を混練して作製した。鉄沈殿模擬物を混合した系では、鉄沈殿模擬物の吸水により OPC との水和反応に寄与する水分量の減少が推測される。そのため、配合条件は水セメント比 0.45 を基準として、鉄沈殿模擬物に吸水される分の水分量を追加した。ここでの母材の水セメント比は、「平成 30 年度補正予算「廃炉・汚染水対策事業補助金（固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発）」[15]で設定されている OPC の配合を参考にしている。追加の水分量は、JIS A 1109「細骨材の密度及び吸水率試験方法」に準拠した方法で測定した吸水率から算出した。吸水率測定の結果を表 3.2-3 に示す。

表 3.2-3 鉄沈殿模擬物の吸水率

	FB	乾燥試料 A	乾燥試料 B
吸水率 (mass%)	78.2	45.9	78.2

(4) 鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の粘度変化

① 試験方法

AAM ペーストの粘度変化は、音叉型振動式粘度計（株式会社エー・アンド・デイ、SV-10）を用いて測定した。粘度計の測定原理は、センサ部となる振動子をペーストに浸け、ペースト中で振動子を共振させることで、振動子を一定振幅で動かすために必要となる加振力から粘度を測定するものである。試料は 3.2.2(3)の方法に基づいて作製し、練り上がり直後の AAM のペーストを専用のサンプル容器（容量：10 mL）に入れて測定した。また一般に液体の粘度は温度依存性があり、AAM は固化過程で反応熱が生じるため、測定条件として冷却水循環式チラー（トーマス科学器械株式会社、TRL-108H）により、試料の温度を 20 °C に制御した。

② 試験結果および考察

鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の粘度変化を図 3.2-14 に示す。縦軸は振動式粘度計により測定した粘度、横軸は混練開始時刻からの経過時間を表す。乾燥試料 C を用いた K 系 AAM について、約 300 分までの粘度が、他の条件より大きくなった。一方で、単位時間あたりの粘度増加量が大きくなるタイミングは、他の条件と同程度であった。粘度計の測定開始から 120 分までの初期粘度の比較を図 3.2-15 に示す。初期粘度は、乾燥試料 A、乾燥試料 B、FB を混合した条件では、ほとんど同様の粘度変化の傾向が得られた。乾燥試料 C の条件では、30 分近傍で急激な粘度上昇があった。これは、図 3.2-16 に示す AAM ペーストの粘度と温度の関係において、粘度と温度が変化したタイミングが一致していることから、温度の影響であると考えられる。図 3.2-17 で、初期温度の約 25 °C から制御温度の 20 °C および 30 °C に変化するに伴い、それぞれ粘度が増加、低下していることから、K 系 AAM の粘度も一般的な液体と同様の温度依存性も有することがわかる。そのため、練り混ぜ時に反応熱で上がった試料温度が、粘度計のチラーにより 20 °C まで冷却されたことに伴い、粘度が上昇したと考える。

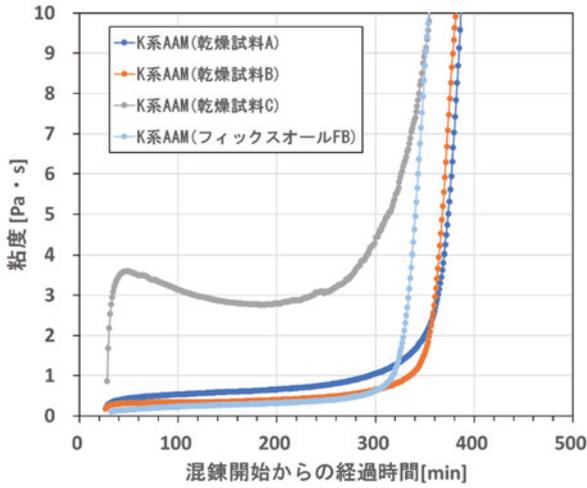


図 3.2-14 鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の粘度変化

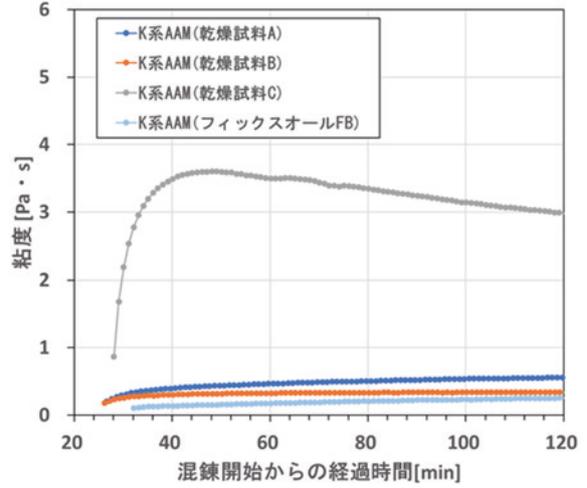


図 3.2-15 鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の初期粘度

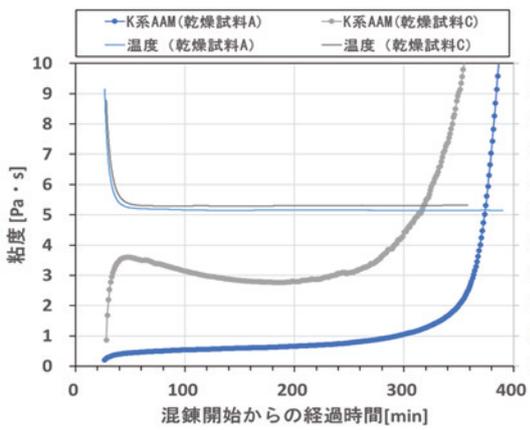


図 3.2-16 K 系 AAM の初期粘度と温度の関係

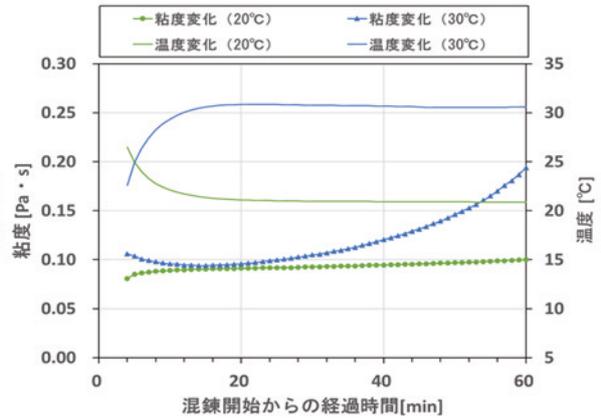


図 3.2-17 K 系 AAM の粘度の温度依存性

各鉄沈殿模擬物の性状について、分析結果を表 3.2-4 に示す。粒子径および比表面積は、レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置（株式会社堀場製作所、LA-950S2）を用いて測定した。含水率は、ハロゲン水分計（メトラー・トレド株式会社、HC103）により 105 °Cまで加熱することで求めた。塩化物イオン濃度は、鉄沈殿模擬物を純水中に浸漬させ、自動滴定装置（株式会社 HIRANUMA、COM-A19）の比較電極を用いた沈殿滴定法により測定した。また、図 3.2-18 に、誘導結合プラズマ発光分光分析（以下、「ICP-OES」と略す。Thermo Fisher Scientific Inc、iCAP6000）で測定した純水および KOH 溶液への Na の溶出量を示す。Fe イオンの溶出についても、ICP-OES で同様に分析を行ったが、溶出量は定量下限未満の極微量であった。塩化物イオンおよび Na の溶出量は、乾燥試料 A、B、C と FB とで大きく差があり、粘度の結果とは傾向が異なるため、鉄沈殿模擬物から AAM の液相へ溶出した成分によって、粘度に差が生じたのではないと考えられる。含水率についても乾燥試料 A と乾燥試料 C で同程度であることから、乾燥試料を用いた条件の中で乾燥試料 C の初期粘度のみ大きくなった点について、含水率の影響は少ないと考える。一方で、各鉄沈殿模擬物の性状で、粒子径および比表面積に差があったため、鉄沈殿模擬物の比表面積と粘度の関係、および粒子径と粘度の関係を図 3.2-19 に示した。FB を含めると相関が小さくなるものの、乾燥試料のみの場合だと、特に比表面積に比例して初期粘度も高くなる傾向が示唆された。比表面積の増大に伴い、表面張力や粒子間の相互作用が強くなり粘度が増加したと考えられる。

表 3.2-4 鉄沈殿模擬物の性状

		乾燥試料 A	乾燥試料 B	乾燥試料 C	FB
粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	平均径	121.5	166.1	80.1	239.5
	中央径	62.3	99.8	63.3	105.1
	最頻径	217.7	421.9	82.0	836.2
比表面積 ( $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ )		2837	2726	3224	2998
含水率 (mass%)		2.6	6.6	2.5	8.9
塩化物イオン濃度 (%)		33.5	28.7	37.2	N. D.

N. D. : 不検出

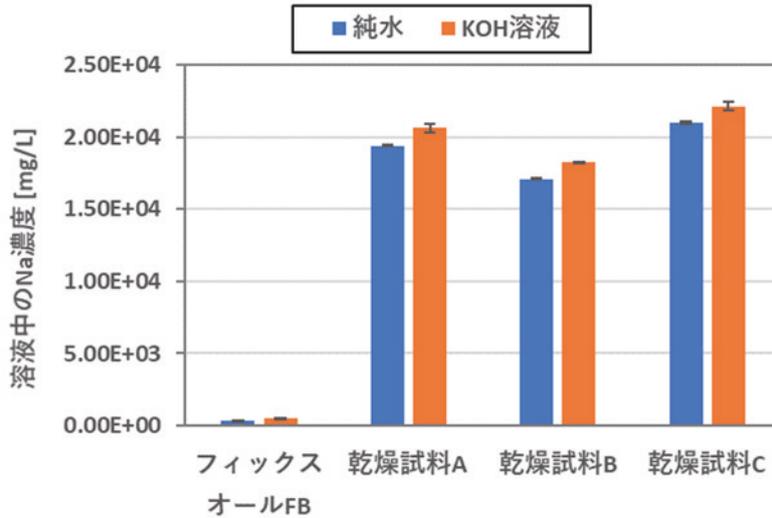


図 3.2-18 鉄沈殿模擬物から溶出した Na 濃度

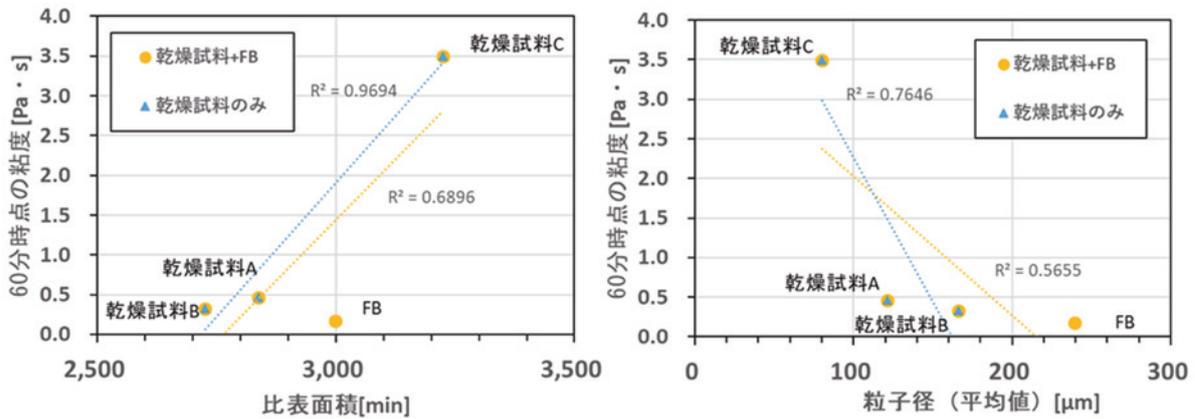


図 3.2-19 鉄沈殿模擬物の比表面積・粒子径と粘度の関係  
左：比表面積 右：粒子径

鉄沈殿模擬物の含水率の影響については、凍結乾燥を行った乾燥試料 C (含水率 3%) と、凍結乾燥の処理を中断し、含水率を高くした乾燥試料 D (含水率 24%) を用いて検討を行った。それぞれの乾燥試料を用いた AAM ペーストの粘度を図 3.2-20 に示す。含水率の高い乾燥試料 D を用いた K 系 AAM ペーストは、含水率の低い乾燥試料 C、および含水率が低く、かつ性状の異なる乾燥試料 A より、初期粘度が低くなり、単位時間あたりの粘度増加量が大きくなるタイミングも遅くなった。鉄沈殿模擬物の含水率により、AAM ペースト中の固液比が変化し、そのため粘度に影響が生じたと考えられる。1F の汚染水浄化処理で発生する鉄共沈スラリーについては、フィルタープレス方式による脱水処理を行うことが決まっている [12]。この脱水物を固化処理する場合には、脱水物の含水率に合わせて AAM 材料の水分量を調整、検討することで実処理時の作業性に反映できると考えられる。

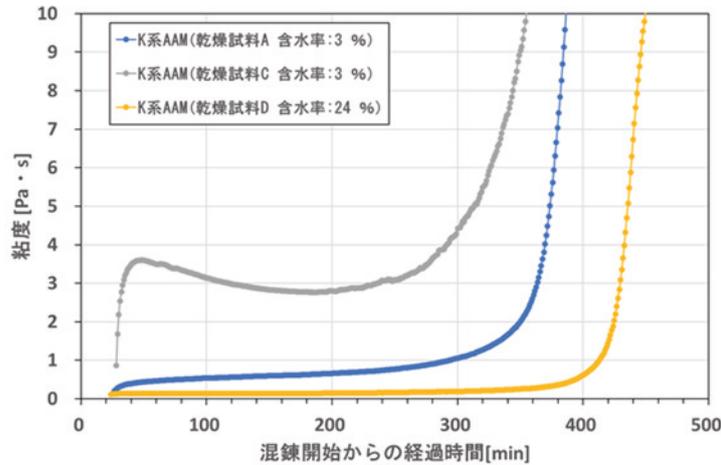


図 3.2-20 含水率の異なる鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の粘度変化

鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM と OPC の粘度の比較を図 3.2-21 に示す。300 分までの初期粘度について、乾燥試料 A では K 系 AAM と OPC は同程度となり、乾燥試料 B では K 系 AAM のほうが OPC より粘度が低くなった。塩を含んだ廃棄物を混合した場合でも、K 系 AAM は高い流動性を有することが確認された。

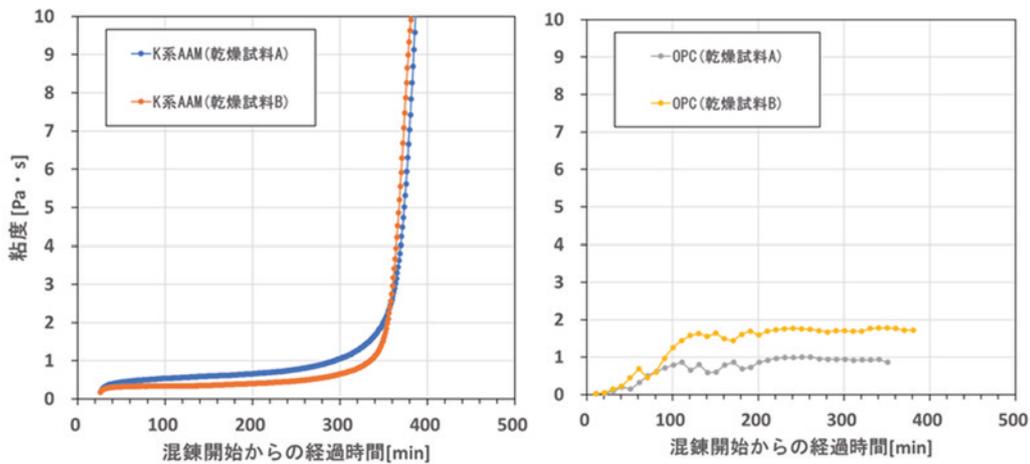


図 3.2-21 K 系 AAM と OPC との粘度変化

#### (5) 鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の硬化時間

##### ① 試験方法

AAM ペーストの硬化時間は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠した自動凝結試験装置を用いて測定した。測定方法は、AAM ペーストに対して自動凝結試験装置の凝結針を 10 分ごとに降下させ、ペースト容器の底板と凝結針の先端との間隔が、判定基準を超えた時の凝結針の降下時間を凝結時間として記録するものである。判定基準として、ペースト容器の底板と凝結針の先端の間隔が 1 mm となった時を凝結の始発（ペーストの固まり始め）、38 mm 以上の位置に 3 回連続で止まる時の最初の降下を凝結の終結（ペーストの固まり終わり）とし、混練開始からの経

過時間をもって、それぞれ始発時間および終結時間とした。

② 試験結果

各鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の硬化時間を図 3.2-22 に示す。いずれの条件でも、始発時間は 4 時間程度、終結時間が 5 時間から 6 時間程度となった。硬化時間に差が生じなかった点について、単位時間あたりの粘度増加量が大きくなるタイミングが各条件で同程度となった粘度変化と傾向が一致している。鉄沈殿模擬物の含水率による影響について、乾燥試料 C (含水率 3%) と乾燥試料 D (含水率 24%) を用いた K 系 AAM の硬化時間を図 3.2-23 に示す。鉄沈殿模擬物の含水率が高くなることで、AAM ペーストの凝結の始発時間および終結時間がともに長くなった。この結果も粘度と同様に、AAM ペーストの固液比による影響だと思われる。

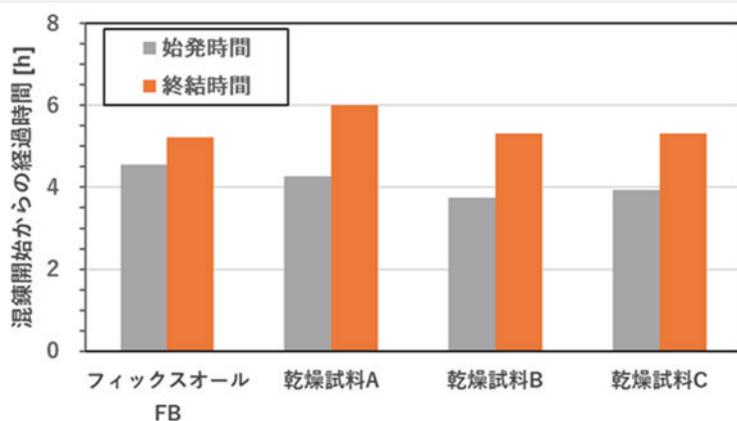


図 3.2-22 鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の硬化時間

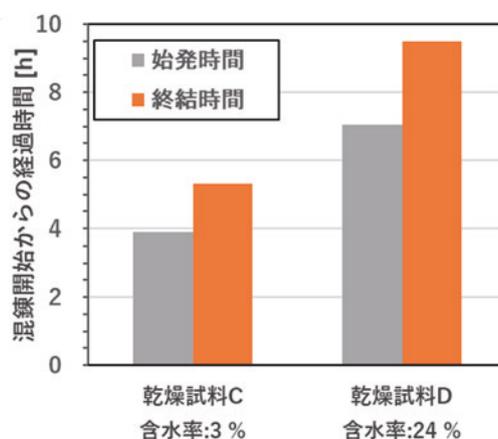


図 3.2-23 鉄沈殿模擬物の含水率による硬化時間の変化

(6) 鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の圧縮強度

① 試験方法

AAM 固化体の圧縮強度は、JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠した、モルタル全自動圧縮試験機（株式会社マルイ、ハイアクティス-200 L）を用いて測定した。試験体は、3.2.2(3)の手順で作製した AAM ペーストを φ 50 mm×L 100 mm の型枠に注入し、材齢 28 日まで 20±1 °C で養生したものを使用した。圧縮強度試験の前準備として、試験体を試験当日に脱型し、JIS A 1132「コンクリートの強度試験用供試体の作り方」に準拠した、研磨機（株式会社マルイ、MIC-196-1-30）を用いて表面の研磨を行った。試験は n = 5 で実施し、試験結果はばらつきの大い値を除いた n = 3 の平均を用いた。

② 試験結果

各鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の圧縮強度を図 3.2-24 に示す。圧縮強度は n = 3 で得られた測定値の平均を示しており、エラーバーは n = 3 で得られた最大値および最小値を示す。材齢 28 日の圧縮強度は、FB 条件で 22.0 MPa、乾燥試料 A、B、C は 10 MPa から 12 MPa 程度となった。

図 3.2-25 に示す各条件で作製した K 系 AAM 固化体の外観を確認すると、各乾燥試料を用いた固化体には白い粉が付着しているが、型枠の脱型後に表面の水分が蒸発し、水分中に溶けていた NaCl が析出したものと考えられる。また乾燥試料 C を用いた固化体には、表面に気泡が確認された。乾燥試料 C を用いた K 系 AAM は、初期粘度が高いため、混練中に空気を多量に巻き込み、そのまま硬化したために生じたと考えられる。固化体中に気泡による空隙が存在することで圧縮強度の低下が予測されるが、表面に気泡が確認されない乾燥試料 A と B で圧縮強度に差異がないことから、影響は少ないと考える。FB と乾燥試料とで圧縮強度に違いが生じているため、鉄沈殿模擬物試料の成分による影響を考え、粉碎後の試料に対して蛍光 X 線分析装置による成分分析を行った。鉄沈殿模擬物そのものと鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の分析結果を図 3.2-26 に示す。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、FB のほうが乾燥試料より 2 倍程度多く含有しており、Cl および Na<sub>2</sub>O は乾燥試料にはあるが、FB はほとんど含有していないことが確認された。一方で、SO<sub>3</sub> は FB にのみ含有されていた。また鉄沈殿模擬物そのものと K 系 AAM を比較すると、K 系 AAM でのみメタカオリンおよびアルカリ刺激剤が由来と思われる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と K<sub>2</sub>O が確認された。K 系 AAM では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と K<sub>2</sub>O の分だけ、他の成分の含有量が低下しているが、各鉄沈殿模擬物における相対的な比率に変化はなかった。このため、乾燥試料に含有する塩化物の影響により圧縮強度が低下したこと、および FB に含まれる硫酸塩により圧縮強度が増加したことなどが予測されるが、さらなる検証が必要である。

各鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM と OPC 固化体の圧縮強度の比較を図 3.2-27 に示す。FB と乾燥試料 B を用いた K 系 AAM は、OPC より圧縮強度が高くなった。乾燥試料 A を用いた K 系 AAM は、OPC と同程度の圧縮強度となった。

日本原燃株式会社の濃縮・埋設事業所廃棄物埋設施設に係る廃棄確認の規程[13]では、均質・均一固化体の圧縮強度が 1470 kPa 以上と定められている。鉄共沈廃棄物の処分に係る基準はまだ決定しておらず参考値となるが、本研究の K 系 AAM 固化体は、いずれの鉄沈殿模擬物を混合した場合でも、1470 kPa 以上の圧縮強度を有しており、固化体の強度については安全性を確保できていると考えている。

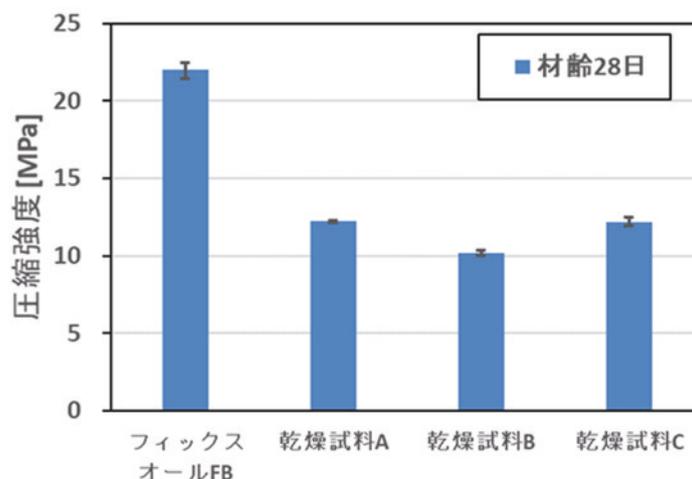


図 3.2-24 鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の圧縮強度

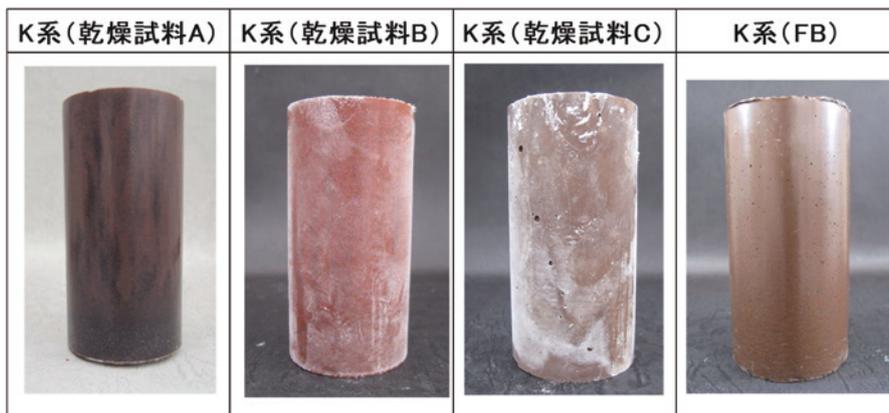


図 3. 2-25 各条件で作製した K 系 AAM 固化体の外観

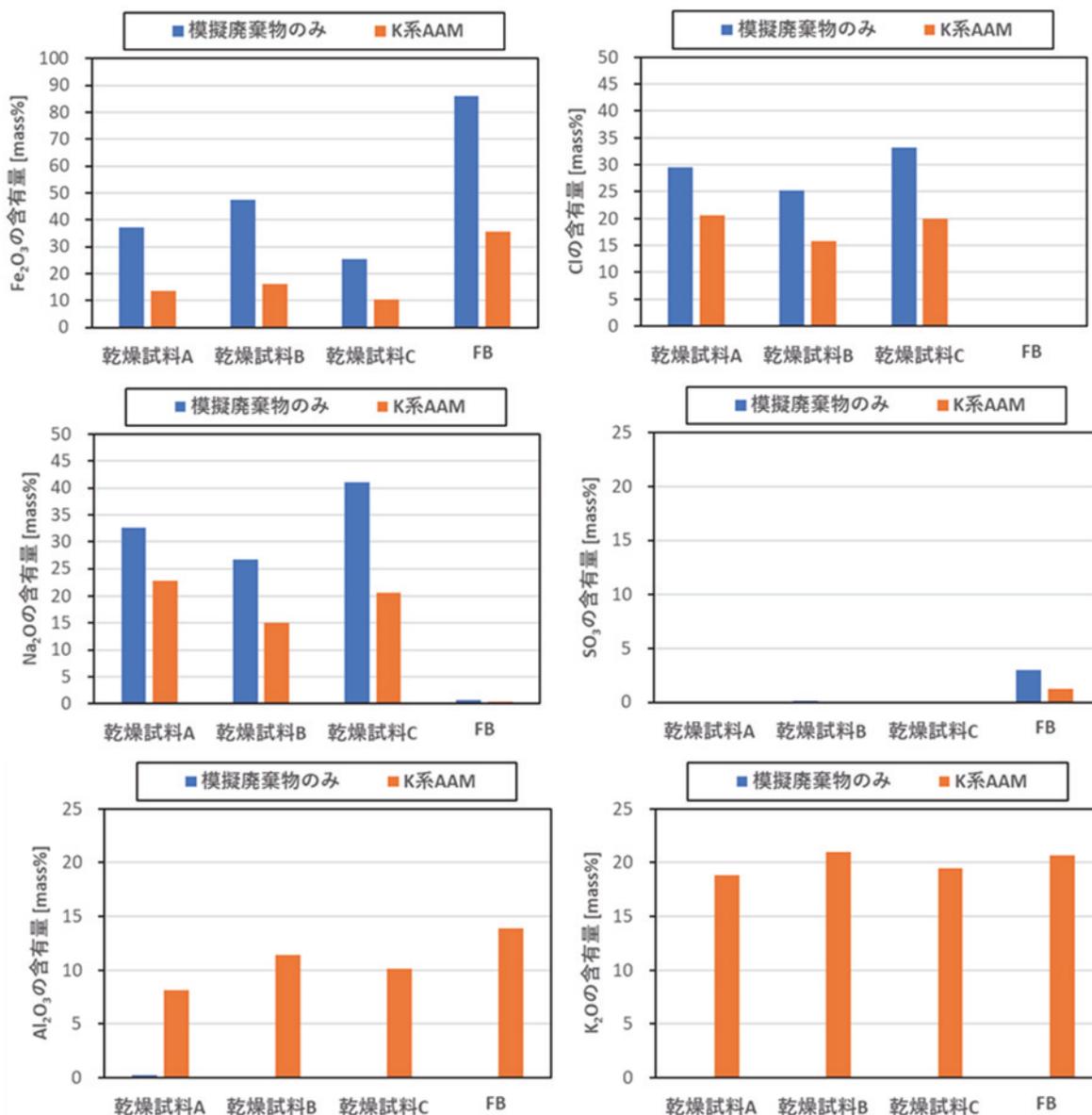


図 3. 2-26 鉄沈殿模擬物を混合した K 系 AAM の蛍光 X 線分析結果

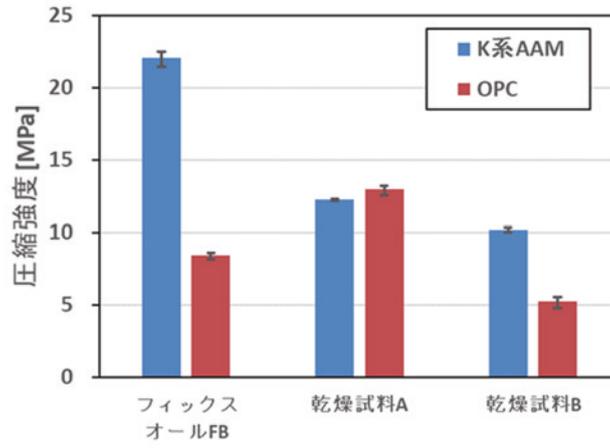


図 3.2-27 K系AAMとOPC固化体の圧縮強度

### 3.2.3 AAM 物性に影響するメタカオリン性状の分析

#### (1) 実施目的

令和 2 年度の結果から、同一製造ロットの購入時期の異なるメタカオリンを用いて、同一条件で K 系 AAM を作製した場合に、AAM の圧縮強度および硬化時間に違いが確認されている。同一材料から作製された AAM の物性が大きく変化してしまうことは、廃棄物の固化に適用するにあたって課題となるが、その要因を突き止めることができれば AAM の物性を把握し、配合を検討するうえで非常に重要なデータとなる。そのため、メタカオリンについて分析を行い、AAM の物性に差異が生じた要因を示す。

#### (2) 試験の実施内容

本研究で AAM の材料に用いている Imerys 社製メタカオリンの MetaStar™ 501 について、令和 2 年度の途中まで平成 31 年 1 月頃の購入品（以下、「Metastar-A」と略す。）を使用していた。これを令和 2 年 1 月頃の購入品（以下、「Metastar-B」と略す。）に切り替えたところ、AAM の硬化時間が 12 時間遅くなり、圧縮強度が 9.1 MPa 低くなった。Metastar-A、Metastar-B はどちらも平成 30 年 3 月製造品で、製造ロット番号は SC18309AB12 と同一である。メタカオリンは粉体であるため、同一製造ロット品であっても場所によって性状にムラがあることは考えられる。また購入時期が 1 年ずれているため、輸送時の状態や保管状態に何らかの影響で性状が変質してしまった可能性も考えられる。

AAM の固化メカニズムは、アルミナシリカ粉末とアルカリの接触により、Si や Al などのイオンが溶出し、ポリマー化が生じるとされる。メタカオリンは、カオリンを 500~900 °C で脱水加熱して製造する非晶質構造の粉体である。原料の加熱処理によって、材料中の結晶構造などに違いが生じて物性に影響を与えたと推測した。またメタカオリンの組成比 (Si/Al 比) や粒径、比表面積といった粒子性状の違いについても、AAM の反応性に影響があると考えられる。そのため Metastar-A、Metastar-B について、結晶構造、組成、粒子性状の分析を実施した。

また AAM の反応性に対する影響因子として挙げた、メタカオリンからのイオンの溶出について確認するため、メタカオリンを KOH 溶液に浸漬する溶出試験を実施した。メタカオリンは、主成分を SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で構成される材料であり、溶出するイオンも Si と Al がほとんどを占めると考えられる。Si はアルカリ刺激剤から供給されることから、硬化性の違いへの影響はメタカオリンから溶出してくる Al に大きく影響を受けると考えた。このことから、ICP-OES を用いて、アルカリ刺激剤に含まれる KOH 溶液中での、メタカオリンからの Al イオンの溶出量を分析した。

#### (3) メタカオリンの分析結果

X 線回折装置 (株式会社リガク、Ultima IV) を用いてメタカオリンの結晶構造の分析を行った。得られた X 線回折パターンは、図 3.2-28 に示す通りであり、他の文献に掲載されている MetaStar™ 501 の X 線回折パターンと同様のものが得られている [14]。結果から、Metastar-A、Metastar-B ともに石英、シリカ鉱物、カオリナイトが確認された。両者のパターンを比較すると、ほぼ同様の傾向が得られているが、Metastar-A では 20° から 30° 間の石英のピークが高く出ており、一方で Metastar-B では 30° から 40° 間のカオリナイトのピーク、および 40° から 50° 間の石英のピークが強く出ている。メタカオリンは、カオリンを焼成することで結晶構造を壊して活性化させたものである。X 線回折分析の結果から、カオリナイトの結晶相の違いから、AAM の反応性に差異が生じたと考えられる。

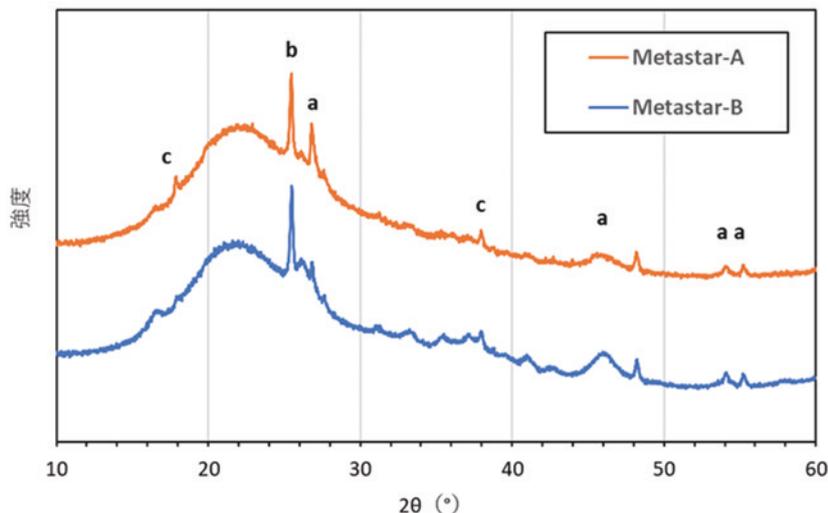


図 3.2-28 メタカオリンの X 線回折パターン  
 a : 石英 b : シリカ鉱物 c : カオリナイト

レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置を用いてメタカオリンの粒子性状の測定を行った。図 3.2-29 に示す通り、メタカオリンの粒度分布に差異は確認されなかった。比表面積についても、Metastar-A は  $1.24 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 、Metastar-B は  $1.36 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$  と同程度であった。また北大にて蛍光 X 線装置を用いた測定により得られたメタカオリンの組成を表 3.2-5 に示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に約 1% の差があったものの、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  の比をみると差異は確認されなかった。その他の性状として、ハロゲン水分計を用いて 105 °C 条件で水分量を測定したが、どちらも 0.7 mass% であり差異は確認されなかった。

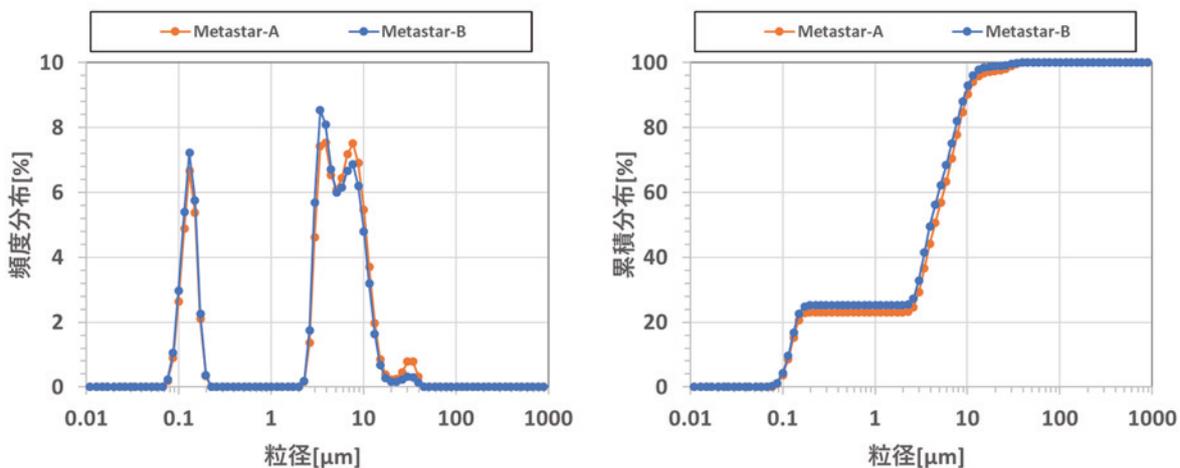


図 3.2-29 メタカオリンの粒度分布

表 3.2-5 メタカオリンの組成 (mass%)

	Metastar-A	Metastar-B
SiO <sub>2</sub>	51.72	51.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43.94	42.86
その他の酸化物	2.40	2.26
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.18	1.19

ICP-OES により測定した、Al の溶出量の違いを図 3.2-30 に示す。溶出試験の手順は、環境庁告示 46 号試験を参考にし、KOH 溶液にメタカオリンを浸漬させ、振とう、遠心分離、ろ過を行った溶液を分析した。振とう時間は、46 号試験では 6 時間であるが、AAM は 3 時間程度で硬化してしまうため、より早い 1 時間とした。遠心分離は、3000 rpm にて 20 分、ろ過は 0.45 μm のメンブレンフィルターを用いて行った。

その結果、メタカオリンからの Al の溶出量に差が確認された。これまでの分析結果から、同一製造ロットのメタカオリンであっても、結晶構造にムラがあり、Al の溶出量に差異が生じたため、物性に違いが生じたと考えられる。

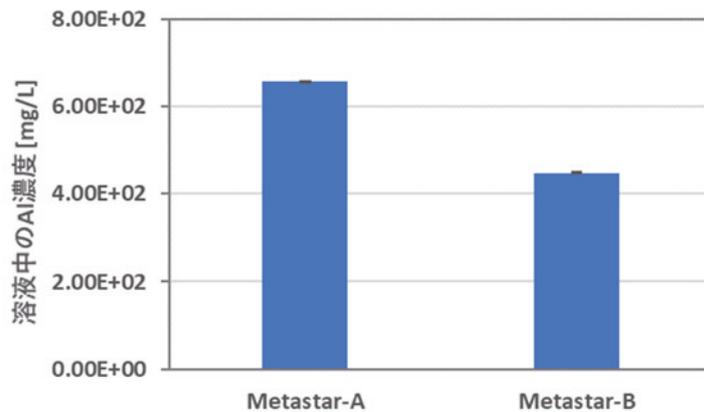


図 3.2-30 メタカオリンからの Al の溶出量

### 3.2.4 材料中の水分量の変化に伴う水素ガス発生量の影響

#### (1) 実施目的

放射性廃棄物の固化処理を行う場合、放射性廃棄物から発せられる放射線により、固化体が含有する水分が放射線分解され、水素ガスが発生する。水素ガスが滞留すると、燃焼や爆発の危険性があるため、水素ガス発生量の把握は放射性廃棄物の安全な保管や処分を行ううえで重要である。しかし令和2年度までの結果から、本研究のK系AAMは、材料中の水分量が同程度のNa系AAMと比較して、流動性が高いものの、 $\gamma$ 線照射による水素ガス発生量が高くなる傾向が確認されており、水素ガス発生量の低減が課題である。そこで、K系AAMの材料中の水分量に着目し、水分量を調節することで流動性が低下する代わりに、水素ガス発生量を低減できないか考えた。そのため、AAM材料中の水分量をパラメータとした条件で試料を作製し、 $\gamma$ 線照射試験による水素ガス発生量およびペーストの粘度変化を確認する。その結果から、K系AAMの特徴である高流動性を維持しつつ、水素発生量を低減可能な配合調整条件の方針を示す。

#### (2) 試験の実施内容

##### ① 試験体の作製方法

本試験のK系AAMは、3.2.2(3)と同様のメタカオリンとアルカリ刺激剤を用いており、その重量比を調整してAAMペースト中の水分量を変えた条件において、 $\gamma$ 線照射による水素ガス発生量および粘度を測定した。まず表3.2-2の材料配合を標準配合として、表3.2-6に示す通り水分量を0.4倍から1.5倍まで変化させた条件で作製した。しかし図3.2-31に示す通り、AAMペーストが作製不可または硬化しない条件があったため、その条件の除いた水分量0.7倍から1.3倍までを条件とし、物性の測定を行った。AAMペーストの作製は、ミキサーミルにより材料を混ぜ合わせて行った。 $\gamma$ 線照射試験の試験体は、AAMペーストを2 mLの樹脂製バイアルに入れ、 $20 \pm 1$  °Cに制御した恒温槽内で27日間の養生を行った。その後、樹脂製バイアルから固化体を取り出し、10 mLバイアル瓶に入れたものを $\gamma$ 線照射試験に用いた。 $\gamma$ 線照射は、材齢28日の試験体に対して実施した。また物性比較のため、Na系AAMおよびOPC固化体も作製した。Na系AAMはK系AAMと同様のメタカオリン、およびモル比を $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:13$ に調製したアルカリ刺激剤を用いた。OPC固化体は、水とOPCの比を0.45として作製した。

##### ② $\gamma$ 線照射試験の条件

照射試験は、国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所においてCo-60線源を用いて行った。照射条件として、線量率が3 kGy/hとなる $\gamma$ 線照射を1時間行った。積算線量は、令和2年度までと同様に、1Fで発生するスラリー状廃棄物を50 mass%混合した場合の、300年間積算線量として他の事業[15]で設定されている3 kGyとした。積算線量の測定はポリメチルメタクリレート線量計（ラジエ工業株式会社、Radix W）により行い、線源に対して10 mLバイアル瓶の前側に設置した。水素ガス発生量は、ガスクロマトグラフ（株式会社島津製作所、GC-2014）により測定した。

表 3.2-6 水分量をパラメータとした AAM 配合条件

標準配合に対する 水分比	H <sub>2</sub> O/AAM ペースト (mass%)	Si/Al (モル比)	K/Al (モル比)
1.5	53.1	2.82	3.79
1.4	49.5	2.16	2.45
1.3	46.0	1.82	1.77
1.2	42.5	1.60	1.33
1.1	38.9	1.45	1.03
1.0 (標準)	35.4	1.35	0.81
0.9	31.8	1.26	0.64
0.8	28.3	1.20	0.51
0.7	24.8	1.15	0.40
0.6	21.2	1.10	0.32
0.5	17.7	1.07	0.24
0.4	14.2	1.04	0.18

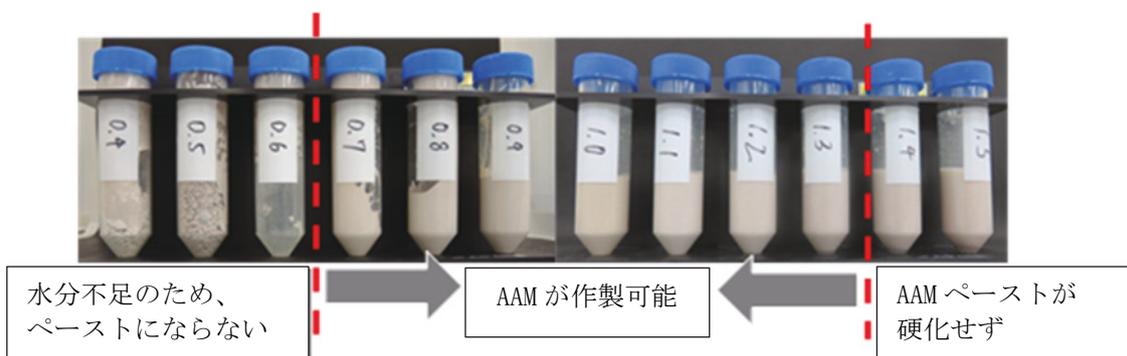


図 3.2-31 各条件で作製した AAM の状態

(3) 材料中の水分量を変化させた K 系 AAM の水素ガス発生量

固化体の水素ガス発生量を評価するため、G 値 (H<sub>2</sub>) を算出した。G 値は、物質がエネルギーを吸収した場合における 100 eV あたりの生成分子数を表しており、放射線存在下での水素発生量の大小を比較する指標である。得られた G 値の比較を図 3.2-32、図 3.2-33 に示す。図 3.2-32 から、材料中の水分量の減少に伴って G 値も減少する傾向が確認された。また、 $\gamma$  線照射後の試験体を水分計で 105 °C まで加熱して得られた自由水量も同様の傾向が確認された。一方で図 3.2-33 から、水分量を標準の 0.8 倍まで減らした条件においても、Na 系 AAM および OPC より G 値が高くなった。異なるメタカオリンを用いた K 系 AAM の G 値について、図 3.2-34 に示す通り、自由水量は同程度であったが G 値に差が確認された。

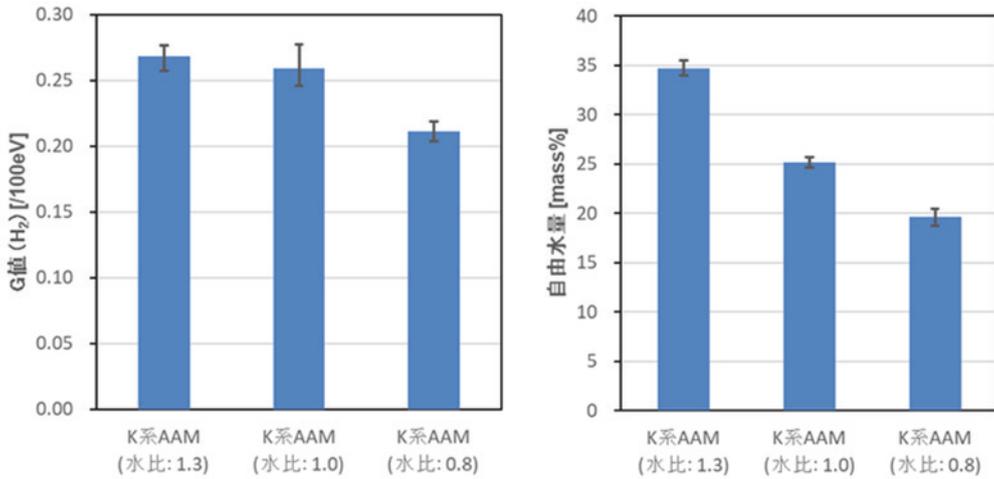


図 3.2-32 材料中の水分量を変えた時の G 値と自由水量の変化 (左 : G 値、右 : 自由水量)

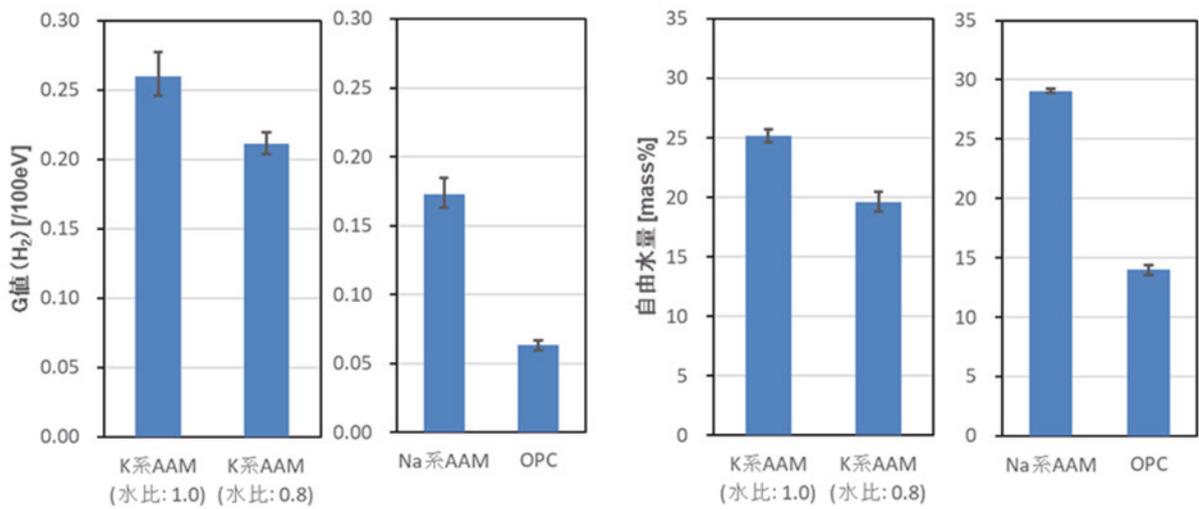


図 3.2-33 K 系 AAM と他の固化材料の G 値と自由水量 (左 : G 値、右 : 自由水量)

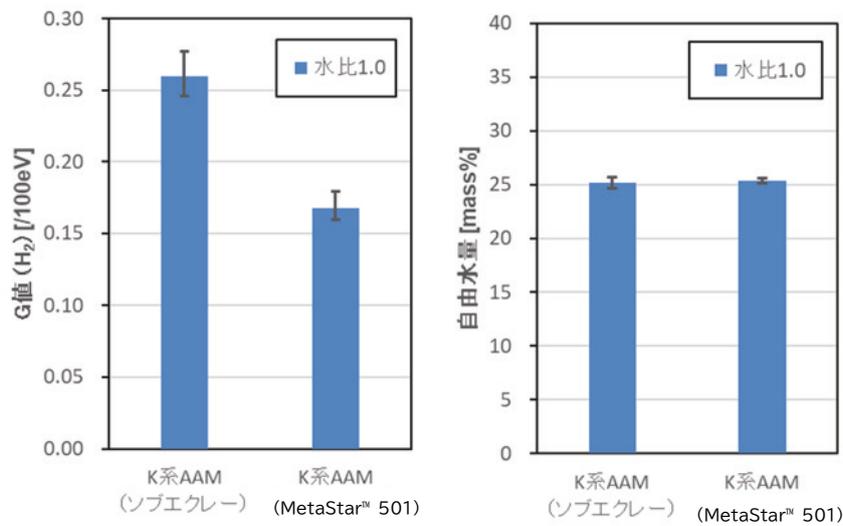


図 3.2-34 材料の異なる K 系 AAM の G 値と自由水量 (左 : G 値、右 : 自由水量)

混練時の材料中の水分量と、固化体を 105 °C で加熱して得られた自由水量の関係を図 3.2-35 に示す。K 系 AAM において、材料中の水分量と固化後の自由水量に高い相関が得られた。さらに OPC は、K 系 AAM と比較して材料中の水分量に対する自由水量が低くなった。OPC は固化メカニズムにおいて、水和反応により水を結晶水として構造中に取り込むのに対し、AAM は縮重合反応によって脱水するため、このような差が生じたと考えられる。

また、 $\gamma$  線照射後の固化体の自由水量と G 値の関係を図 3.2-36 に示す。K 系 AAM は、放射線照射後も自由水量と G 値に相関がみられた。自由水量に対する G 値の比についても、K 系 AAM より OPC のほうが低くなり、さらに Na 系 AAM、使用したメタカオリンが異なる K 系 AAM、鉄沈殿模擬物を 30 mass% 混合した K 系 AAM も低くなった。使用したメタカオリンが異なる K 系 AAM 間では G 値に違いが確認されるが、自由水量は同程度であり、かつ固化メカニズムも同様であることから、自由水以外にも水素発生に影響する要因があることがわかった。他の事業の報告では、固型化材が同一でも混合する廃棄物が異なると、G 値の大きさの傾向は異なっており、その傾向は、固化体の空隙率や空隙直径の影響が大きいと考えられるとの報告がある [15]。令和 2 年度に実施した圧縮強度試験では、試験後の断面を観察すると、K 系 AAM は Na 系 AAM や K 系 AAM (MetaStar™ 501 使用) より直径の小さい空隙が確認されていた。また、令和 2 年度までの粘度測定結果から、K 系 AAM と Na 系 AAM や異なるメタカオリンを使用した K 系 AAM とでは、混練時の粘度が異なるため、固化体中の空隙率や空隙直径が異なり G 値の差異が生じたと考えられる。

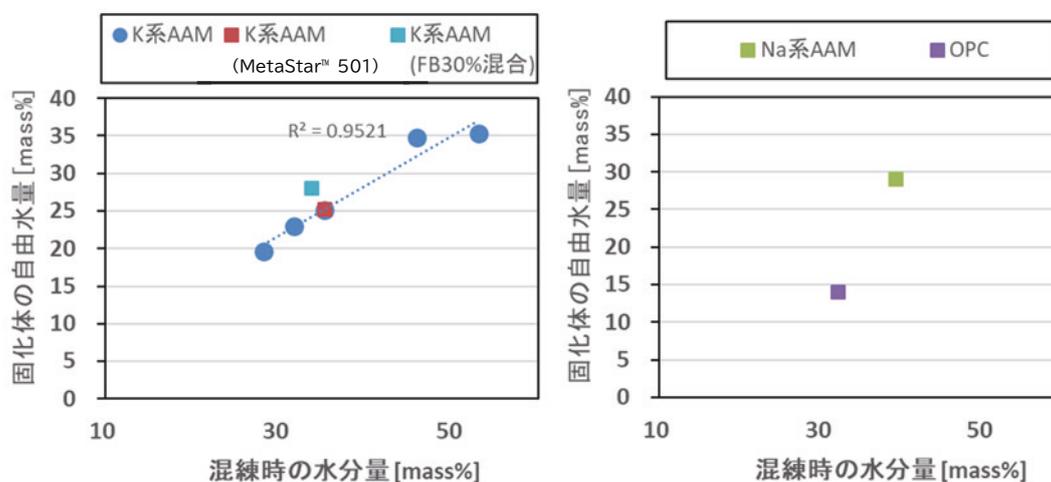


図 3.2-35 混練時（材料）の水分量と固化体の自由水量の関係

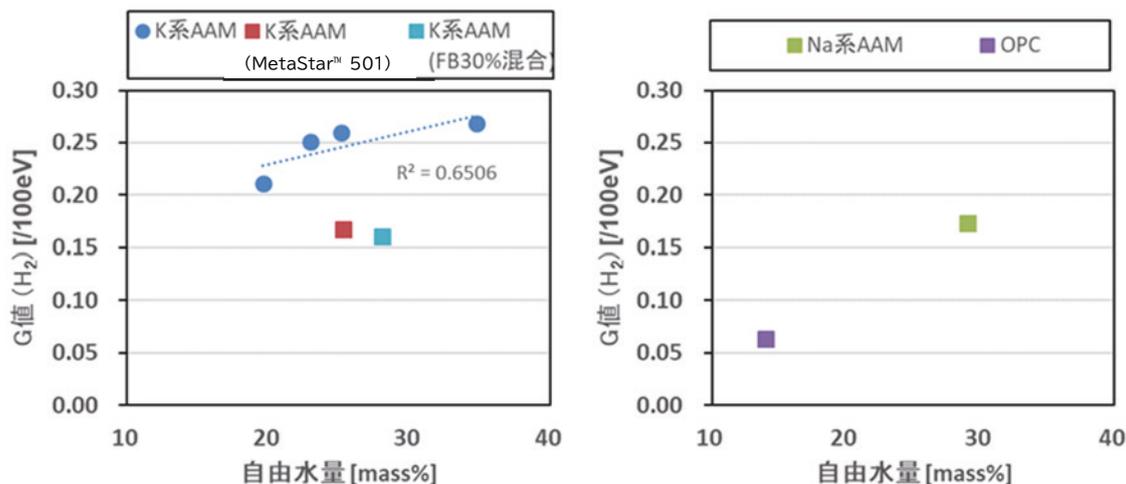


図 3.2-36 G 値と自由水量の関係

(4) 材料中の水分量を変化させた K 系 AAM の粘度変化（保管に主眼をおいたレシピの評価）

材料中の水分量を変えた時の K 系 AAM の粘度を図 3.2-37 に、他の材料との比較を図 3.2-38 に示す。水分量の減少に伴って、粘度の急激な立ち上がりのタイミングが早くなった。水分量の減少に伴って初期粘度も増加の傾向があり、水比 0.7 条件では測定直後に 1.0 Pa・s となった。他の固化材料との比較では、水比 0.8 条件の場合に OPC より初期粘度が高くなり、その後の粘度変化は近似した傾向が得られた。水比 0.9 条件では、初期粘度が Na 系 AAM より低く、OPC と同程度であり、OPC よりも粘度の立ち上がりが遅くなった。そのため、K 系 AAM の高流動性を活かすなら、水比の減少は標準配合の 0.9 倍までが望ましいと考える。

以上の結果から、K 系 AAM の水素発生に主眼を置いた配合調整の方針として、標準配合から材料中の水分量を 0.9 倍に低減することを提案する。この配合では、Na 系 AAM や OPC より高い流動性を維持したまま、水素ガス発生量の低減が可能である。また、異なるメタカオリンを使用した場合に、自由水量に対する水素ガス発生量が低くなり、固化体中の空隙の影響が示唆されたことから、AAM 固化体の空隙を減らす手法を検討すれば、さらなる水素ガス発生量低減の可能性が明らかとなった。今後の展望として、AAM の空隙率の測定、および AAM ペーストにバイブレーションをかけて気泡抜きを行った固化体の水素分析などが考えられる。

実際に鉄沈殿模擬物を混合する場合は、3.2.2 項の通り鉄沈殿物の性状が影響し、特に鉄沈殿模擬物の含水率によっては、AAM ペースト中の水分の比が高くなる可能性がある。条件が異なるため参考程度の比較ではあるが、廃棄物を 30 mass% 混合する場合に、含水率が 24 mass%、35 mass% とすると、それぞれ本試験の水比 1.2、1.3 条件と同じ水/AAM ペーストの比率となる。本試験の結果では、水比が 1.0 から 1.3 に増加するに伴って、G 値も 0.26 から 0.27 に増加した。フィルタープレス処理を行った鉄沈殿模擬物の含水率は、今のところ不明であるが、廃棄物の含水率と水素発生量の関係を参考程度に予測可能となった。

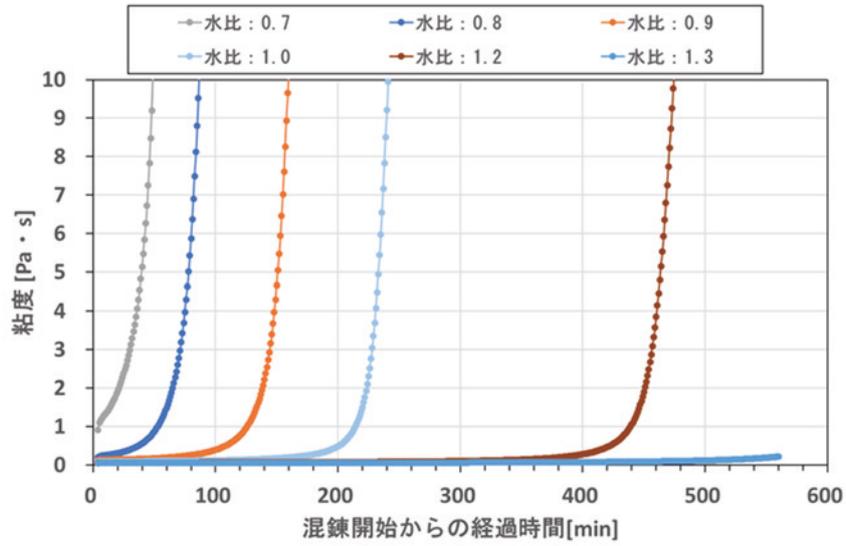


図 3.2-37 材料中の水分量を変えた時の粘度の変化

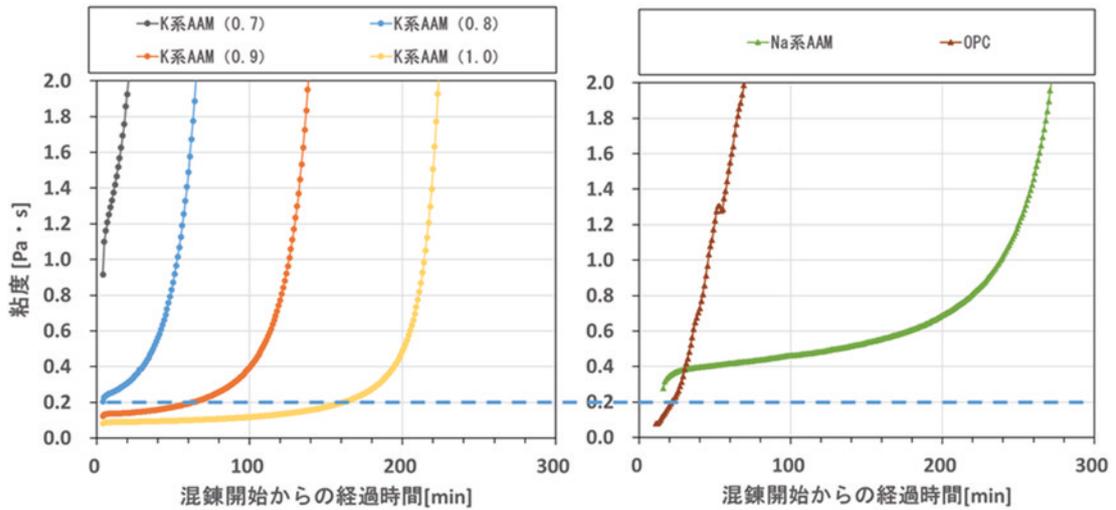


図 3.2-38 材料中の水分量を変えた K 系 AAM と他の材料との粘度

### 3.2.5 まとめ

本研究では、高い陰イオン核種保持性や流動性を有する固化材料として提案された K 系 AAM について、廃棄物処理に対する適用可能性を確認するため、性状の異なる鉄沈殿模擬物を混合した AAM の物性測定の継続および令和 2 年度までに明らかとなった課題の検討を行った。

K 系 AAM の物性試験の結果から、鉄沈殿模擬物の比表面積や含水率の影響により、流動性の低下や硬化時間の変化が確認され、含水率が 20 mass%異なることで硬化時間に約 5 時間の差が生じた。圧縮強度も混合する廃棄物の組成によって、10 MPa から 22 MPa まで変化するという鉄沈殿模擬物の性状による物性変化を明らかにした。これらの固化体の圧縮強度に関する指針や基準は存在しないが、仮に低レベル放射性廃棄物の固化体と同等 (1.47 MPa) 以上ということであれば、十分その要件は満たしているものとする。

同一材料を用いた AAM の物性に差が生じた問題について、材料分析の結果から同一製造ロットのメタカオリンであっても、結晶構造にムラがあり、そのため A1 の溶出量に差異が生じたことが要因であると示唆された。AAM 固化体に用いる材料の中では、メタカオリンが唯一天然材料を出発物質としているものであるため、今後はその仕様の標準化を図ることで、上記のような混乱を避けていく必要があると考える。

K 系 AAM の水素ガス発生量の低減について、AAM 材料中の水分量と固化体の水素ガス発生量の関係および水分量と AAM ペーストの流動性の関係を明らかにした。その結果、保管中の水素発生に主眼を置いた配合調整の方針として、材料中の水分量を標準配合の 0.9 倍に調整することで、高流動性を維持しつつ、水素ガス発生を低減可能であることが明らかとなった。また、AAM 固化体の空隙を減らすことで、さらなる水素ガス発生量低減の可能性が明らかとなった。本研究では、高流動性を追求したために、AAM 固化体の自由水量が多めになったが、今後はトレードオフの関係となっている流動性と自由水量の適正化を図っていく必要があるものとする。

### 3.3 パイロットサイズ試験体の作製と評価（再委託先：アドバンエンジ）

#### 3.3.1 令和元年度および令和2年度の実施内容と成果

##### (1) 令和元年度

図 3.3-1 に示す混練試作装置を用いて、実廃棄物（200 L ドラム缶）の 1/10 スケール（20 L ペール缶）にてパイロットサイズ試験体を試作した。試作から得られた知見を基にラボスケール試験体と比較した場合のスケールアップへの課題抽出を行った。

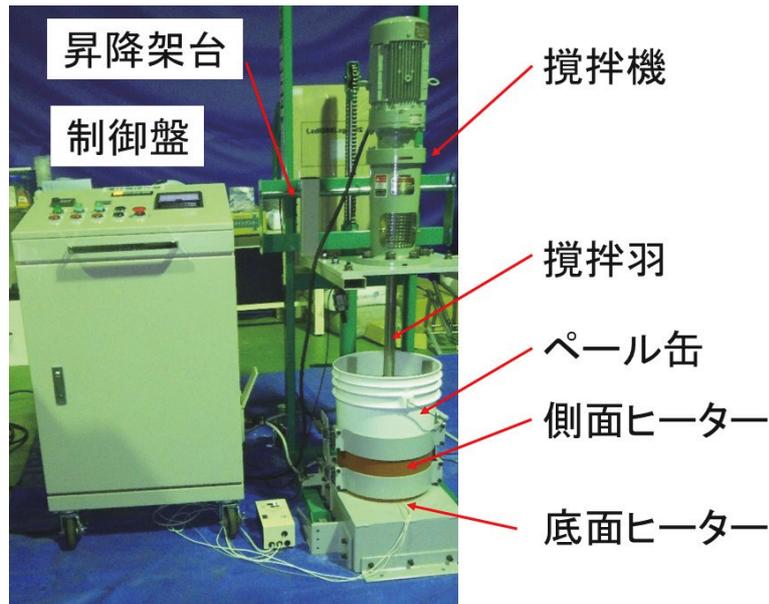


図 3.3-1 混練試作装置外観

##### ① 原料メタカオリンの影響

製造元の異なる 2 種類のメタカオリンを用いて、同一組成のパイロットサイズ AAM 試験体を試作し、混練性の違いを比較した。Imerys 社製のメタカオリン (MetaStar™ 501) はアルカリ溶液に粉体を全量投入した後に抵抗が増大し、混練不可能となったのに対し、ソブエクレー製のメタカオリンは全量投入後も高い流動性を示した (図 3.3-2)。これより、メタカオリンの製造元による性状の違いが混練性に影響を与えることが判明したため、以降の試験体作製にはソブエクレー製のメタカオリンを使用することとした。

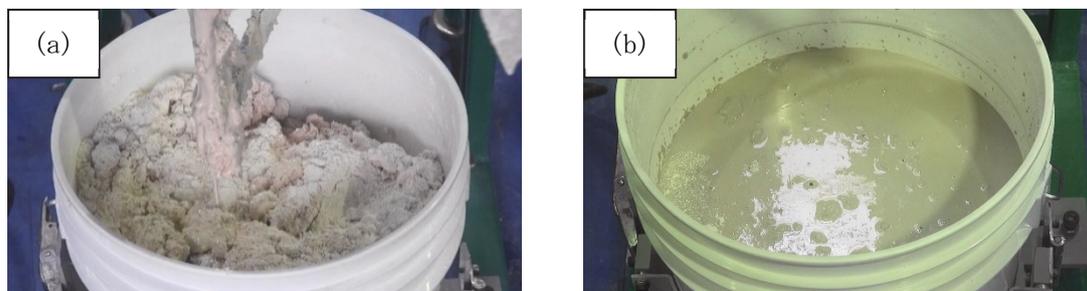


図 3.3-2 メタカオリン全量投入時の混練の様子  
(a)MetaStar™ 501 (b)ソブエクレー製メタカオリン

② 攪拌羽の検討

形状を変えた攪拌羽を4種類（アンカー羽3種類、リボン羽1種類）製作し（図3.3-3）、それぞれパイロットサイズにおける試験体の混練性を比較した。アンカー羽はリボン羽と比較して、羽表面への原料粉の付着量が少なく良好な混練性を示した。すべてのアンカー羽に共通するスケールアップ時の混練性の課題として、攪拌羽の回転軸周りや上流側への原料粉付着、容器中心付近での原料塊の滞留が明らかとなった（図3.3-4）。

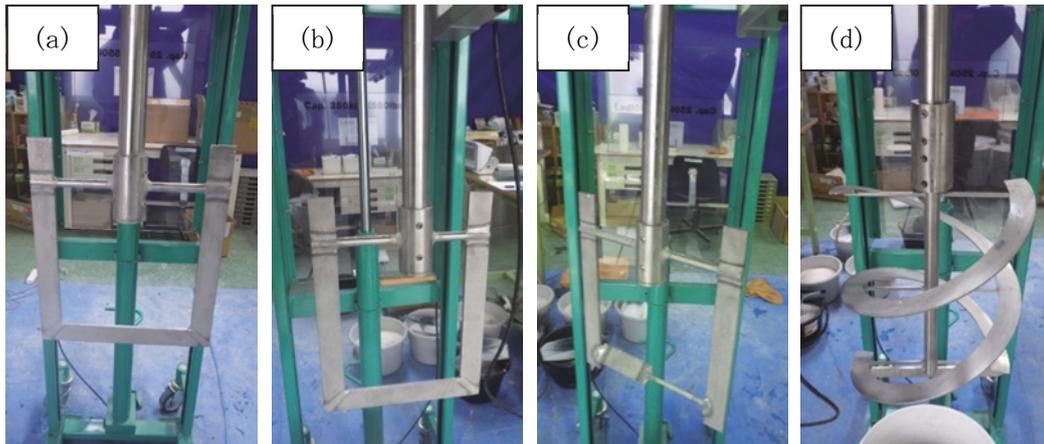


図 3.3-3 製作した攪拌羽

(a)アンカー羽1 (b)アンカー羽2 (c)アンカー羽3 (d)リボン羽

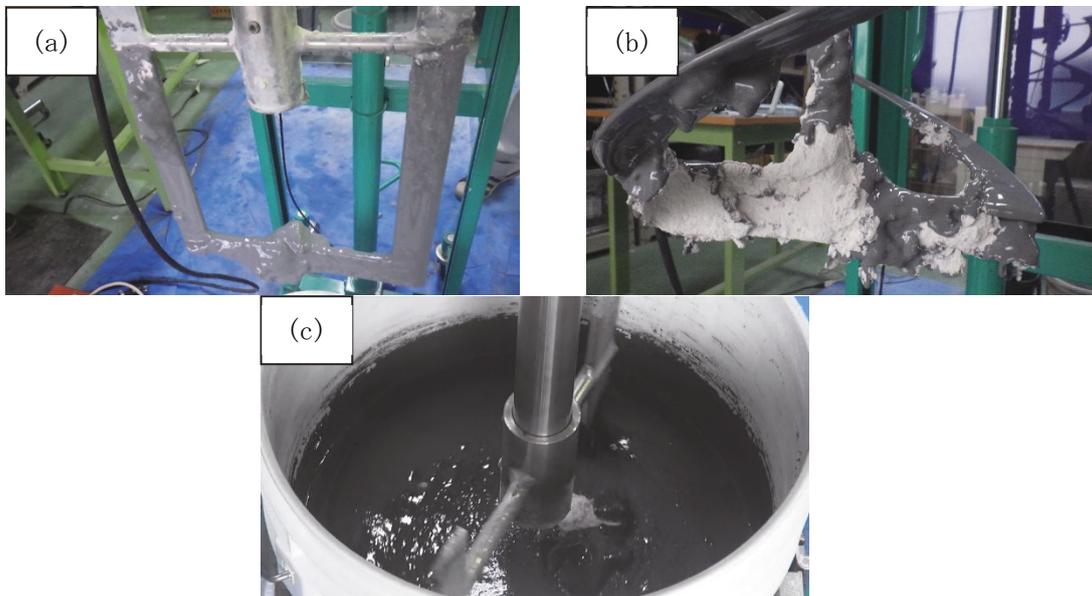


図 3.3-4 スケールアップに伴う混練性の課題

(a)アンカー羽表面への原料付着 (b)リボン羽表面への原料付着  
(c)容器中央での原料塊の滞留

### ③ パイロットサイズ試験体の試作

本研究内で検討した AAM 原料の配合比 ( $K_2O:SiO_2:H_2O$ ) 1:1:11、1:1:13 に加え、ラボサイズとパイロットサイズの作業性・混練性を比較するために、アドバンエンジでラボスケール作製実績のある配合比 1:1.2:7.6 の 3 種類でパイロットサイズ試験体を試作した。パイロットサイズスケールアップに伴う反応熱の増大によって試験体中心温度は混練終了から 2~3 時間で 100 °C を超え、内部から蒸気が噴出した。図 3.3-5 に養生終了後の試験体外観を示す。一軸圧縮強度試験を行うため、試験体に対しコアドリルによる供試体の抜き出しを試みたが、配合比 1:1:11、1:1:13 の試験体はコア抜き中に破損し、試験を実施できなかった。作製試験体のスケールアップにあたり、初期の反応熱による温度上昇の抑制や、その後の強度発現のための加熱等、最適な養生条件を検討する必要性が示された。養生条件検討や、模擬廃棄物を添加したパイロットサイズ試験体の作製では、本研究内で検討した AAM 原料の配合比 ( $K_2O:SiO_2:H_2O$ ) 1:1:11 または 1:1:13 で行う。

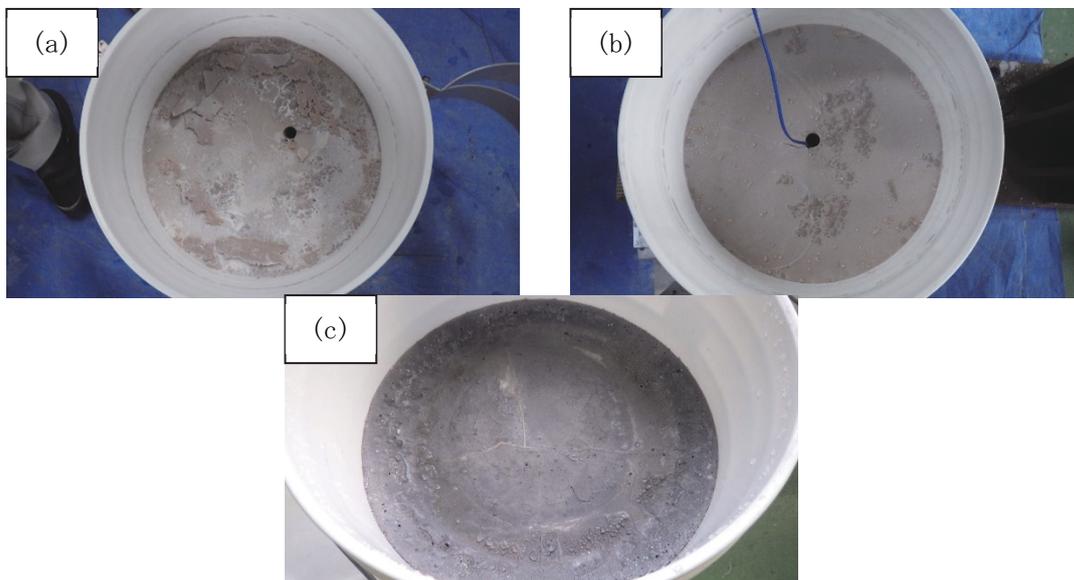


図 3.3-5 作製したパイロットサイズ試験体  
配合比 (a)1:1:11 (b)1:1:13 (c)1:1.2:7.6

### ④ 乾燥の影響評価

固化体の長期保管時において水の放射線分解による水素発生リスクを低減するため、固化体の加熱乾燥による水分量低減を試みた。図 3.3-6 に示すパイロットサイズ試験体の加熱乾燥が可能な試験装置を製作し、予備試験を実施した。ラボスケールと同じ加熱条件でパイロットサイズ試験体の重量減少を計測し、パイロットサイズでは乾燥速度が 1/20 となることが確認された。



図 3.3-6 乾燥用実験装置外観

(2) 令和 2 年度

① 攪拌羽の最適化

令和元年度の実施内容を受け、パイロットサイズ試験体製作時の混練性の課題について、アンカー羽の形状や表面状態を検討し改善を試みた。製作した 3 種類のアンカー羽を図 3.3-7 に示す。

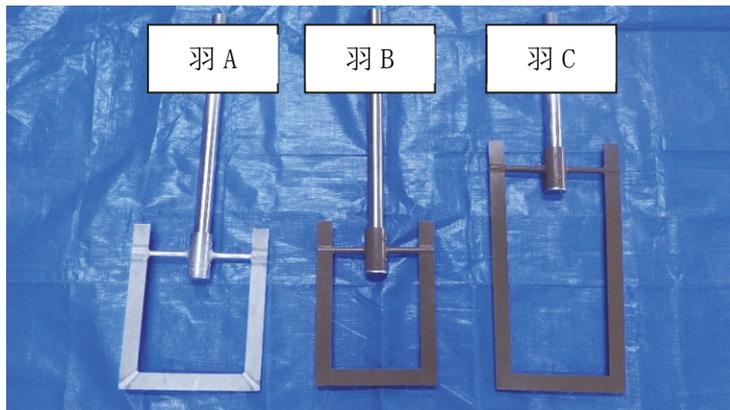


図 3.3-7 製作したアンカー羽

ステンレス製の羽 A に比べ羽表面をフッ素樹脂でコーティングした羽 B は同一混練時間における羽表面への原料粉の付着量が少なくなった (図 3.3-8)。

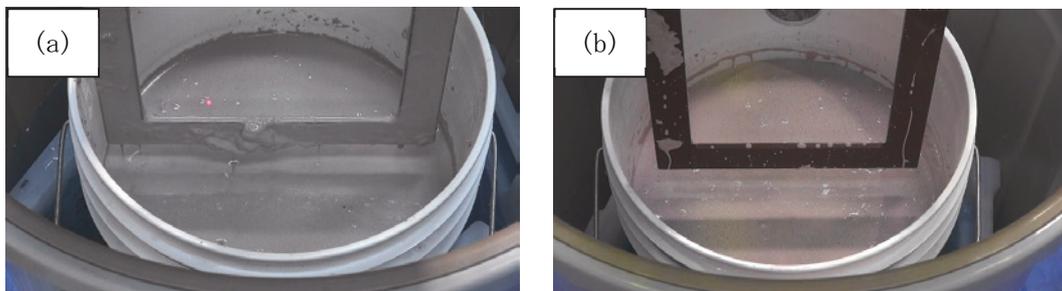


図 3.3-8 攪拌羽への原料粉付着  
(a)アンカー羽 A (b)アンカー羽 B

実験による混練性の比較に加え、流体解析ソフトを使用したパイロットサイズでの混練性評価を行った。図 3.3-9 にアンカー羽 B とアンカー羽 C の定常状態での流線および速度ベクトル図を示す。これに加えて混練流体の経時変化解析の結果からアンカー羽 C の方が混練に必要な時間を短縮できることが示された。

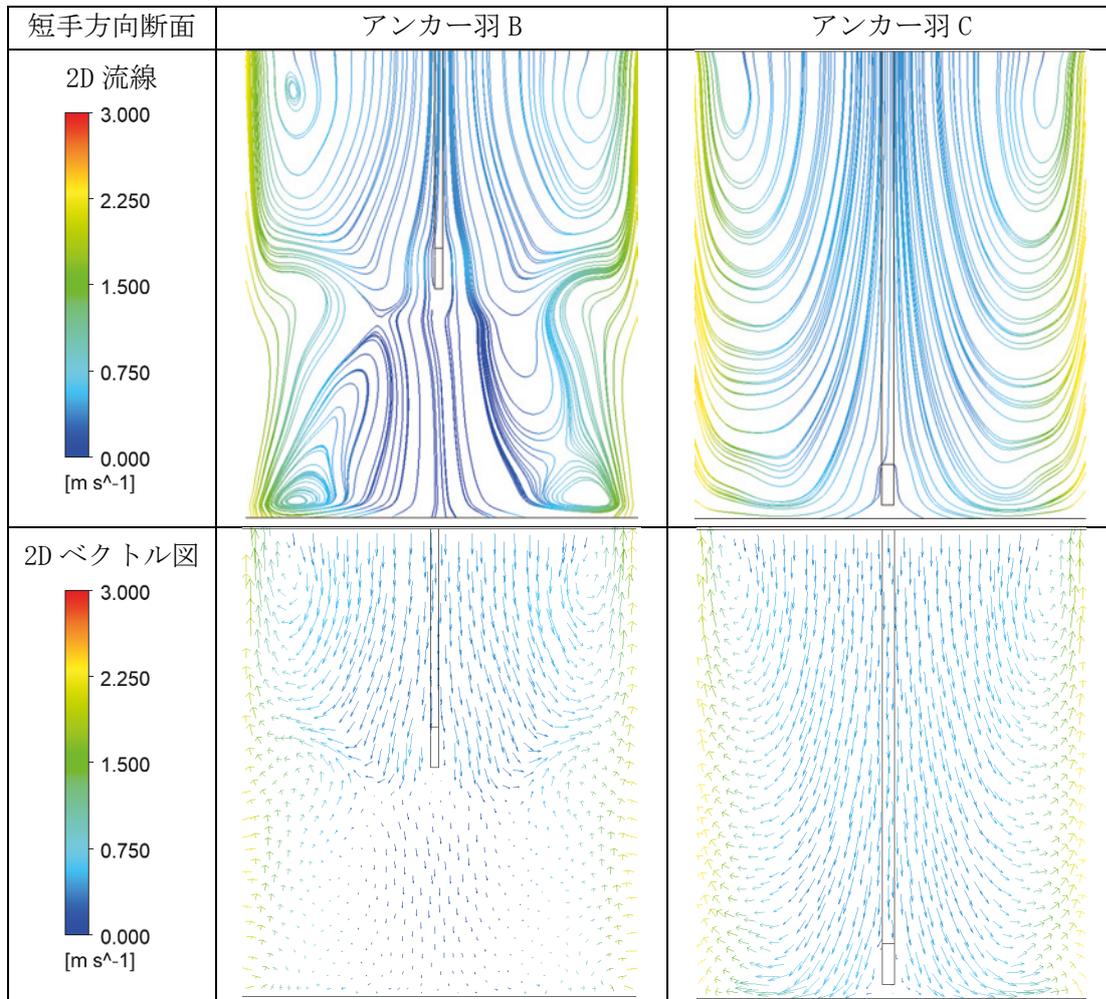


図 3.3-9 流体解析による攪拌状態の比較

② 作製条件の最適化

アンカー羽 C を用いて養生条件を変えたパイロットサイズ試験体の作製を行った。令和元年度の結果から、混練終了後の急激な発熱を抑制するため、水槽内にペール缶を配置し、保冷剤で冷却しながらの混練とその後の養生を行った（図 3.3-10）。冷却養生終了後に試験体を水槽から取り出した後、ペール缶の周囲に配置したシートヒーターによる加熱養生を行った（図 3.3-11）。冷却期間および加熱温度、加熱期間を変えて作製した試験体の材齢 28 日での一軸圧縮強度を評価した。



図 3.3-10 パイロットサイズ試験体の冷却方法



図 3.3-11 パイロットサイズ試験体の加熱方法

混練終了後に 7 日間の冷却を行うことで、急激な反応進行に伴う試験体表面でのクラックの発生を防ぐことができた (図 3.3-12)。

冷却終了後に常温 ( $\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) で養生を行った試験体と、冷却終了後に加熱 ( $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 養生を行った試験体の一軸圧縮強度はいずれも  $30\text{ MPa}$  程度を示し、加熱による強度の増加は確認されなかった。



図 3.3-12 クラックのないパイロットサイズ試験体

### ③ 模擬廃棄物の影響

鉄共沈模擬廃棄物であるFBを全体の30 wt%添加したパイロットサイズ固化体を、北大実施ラボスケールでの検討により決定され、原子力機構ラボスケール検討でも採用されたAAMの配合( $K_2O:SiO_2:H_2O=1:1:13$ )で試作した。無添加の試験体と同様に7日間の冷却養生の後に40℃で7日間の加熱養生を行い、図3.3-13に示すクラックのない健全な固化体を得られた。一軸圧縮強度は材齢28日で約25 MPaを示し、原子力機構で作製したラボスケール試験体と同等であった。



図 3.3-13 鉄共沈模擬廃棄物添加パイロットサイズ試験体の外観

## 3.3.2 令和3年度に実施したパイロットサイズ試験体の作製と評価

## (1) 目的

令和2年度の実験結果から、混練終了後のパイロットサイズ試験体に対して最長7日間の冷却養生を行うことで、クラックの発生を抑制することが可能であると示された。実際の固化体製造プロセスを考えるうえでは、冷却・加熱養生期間の短縮と早期の強度発現が課題となる。このため令和3年度は鉄共沈模擬廃棄物を添加したパイロットサイズ試験体作製における最適な養生条件の検討を行った。

## (2) 方法

鉄共沈模擬廃棄物を添加したパイロットサイズ試験体は令和2年度と同じ条件で作製した。メタカオリンはソブエクレ製のものを使用し、K系のアルカリ刺激剤は $K_2O:SiO_2:H_2O = 1:1:13$ となるようペール缶内で調製した。メタカオリンとFBを別容器で予め混合した。混合粉を4回に分け、アルカリ溶液に順次投入し混練を行った。混練速度は30~100 rpm、混練時間は合計40分とした。混練終了後のスラリーに塩ビパイプ（内径50 mm）を埋め込み、図3.3-10および図3.3-11の構成で冷却と加熱養生を行った。

ここで、同様に熱電対を埋め込み、養生中の試験体中心温度を取得した。作製した試験体の養生条件を表3.3-1に示す。試験体R2は令和2年度の実験で作製したパイロットサイズ試験体である。冷却および加熱養生後の試験体は工場内で保管した後に、埋め込んだパイプ内から供試体を取り出し、材齢28日目における一軸圧縮強度を測定した。供試体は3体を1セットとし、強度の平均値を算出した。

表 3.3-1 試験体の養生条件

試験体番号	養生条件	
	冷却	加熱期間
R2	7日	40℃、7日
No. 1	7日	60℃、7日
No. 2	3日	50℃、4日
No. 3	7日	なし
No. 4	7日	60℃、3日
No. 5	3日	60℃、7日
No. 6	3日	40℃、7日
No. 7	7日	80℃、7日

後述の試験体温度測定結果より、図3.3-10の冷却方法は作製・養生時の外気温によって冷却能力が左右されることが明らかになった。このため試験体No.6およびNo.7は図3.3-14に示す冷却機構を用いて冷却養生を行った。ペール缶側面と底面に配置した冷却ジャケット内でサーモチャラーを介して冷媒が循環し、設定温度（5℃）で冷却を行う構成である。



図 3.3-14 サーモチラーと冷却ジャケットを使用した試験体冷却機構

(3) 結果と考察

図 3.3-15 に各試験体の冷却養生終了時と加熱養生終了時の外観写真を示す。

試験体番号	冷却終了時	加熱終了時
R2	 クラックなし	 クラックなし
No.1	 クラックなし	 クラックなし
No.2	 深いクラック発生	 クラックあり

図 3.3-15 作製試験体の外観 (1/2)

<p>No. 3</p>	 <p>クラックなし</p>	<p>加熱なし</p>
<p>No. 4</p>	 <p>クラックなし</p>	 <p>薄いクラック発生</p>
<p>No. 5</p>	 <p>クラックなし</p>	 <p>多数のクラック発生</p>
<p>No. 6</p>	 <p>クラックなし</p>	 <p>薄いクラック発生</p>
<p>No. 7</p>	 <p>クラックなし</p>	 <p>クラックなし</p>

図 3.3-15 作製試験体の外観 (2/2)

No. 2 は冷却養生を開始してから約 16 時間後に内部を確認すると、試験体表面に大きく深いクラックが発生していた。No. 2 以外の試験体はいずれも冷却養生が終了した段階では表面に欠陥は確認されなかった。冷却養生終了後に加熱養生を行うと、No. 4 と No. 6 の表面には薄いクラックが生じた。No. 5 では壁面を囲むように多数のクラックが発生した。試験体 R2、No. 1、No. 3、No. 7 は加熱養生が終了した後も表面にクラックが生じなかった。

図 3. 3-16 には混練終了時刻からの試験体中心温度プロファイルを示す。

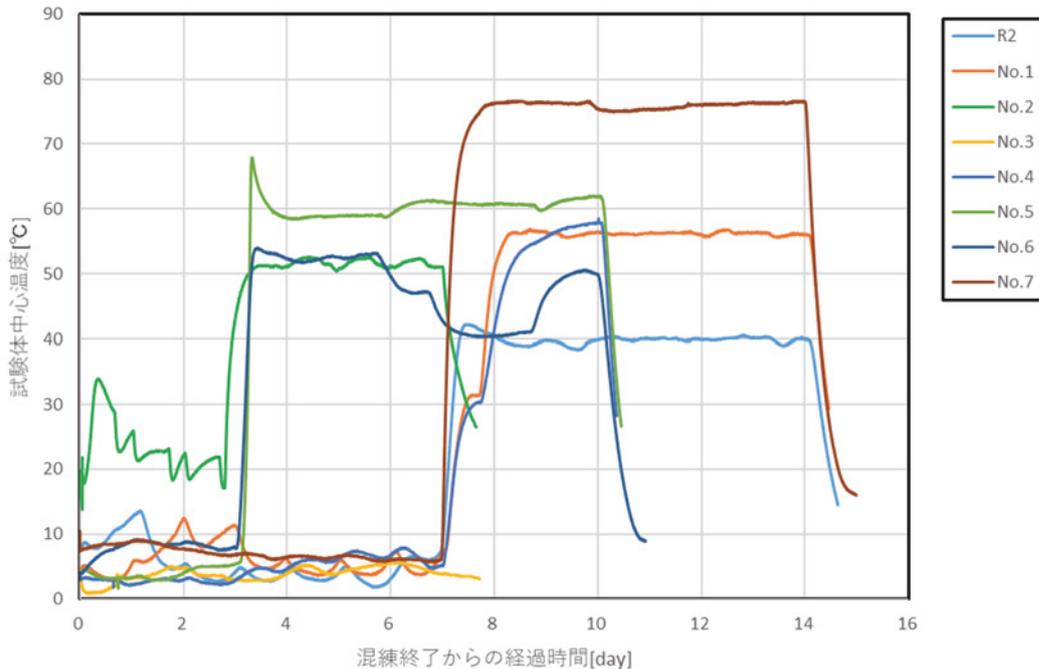


図 3. 3-16 養生中の試験体中心温度

No. 2 は冷却養生中にも内部温度が上昇し、8 時間後には 34 °C まで到達した。前述の深いクラックはこの時に生じたと考えられる。R2 と No. 1 では冷却中に内部温度が 12~13 °C まで上昇したがクラックが生じていないことから、パイロットサイズにおいては冷却中の試験体内部温度が 15 °C を超えないように冷却することで、クラックのない固化体が得られることがわかった。

同じ組成の試験体の中で No. 2 のみ冷却養生中にクラックが生じた理由として、混練・養生を行った工場の気温の違いが挙げられる。No. 2 作製時は最高気温が 30 °C を超えていたが、No. 3、No. 4、No. 5 作製時は最高気温が 10 °C 以下であり、水槽・保冷剤による冷却能力に差が生じたものと考えられる。試験体 No. 6 と No. 7 においては、作製時の外気温によらず冷却能力を一定にするため図 3. 3-14 の冷却機構での養生を行い、健全な固化体が得られることを確認した。

加熱中の試料温度は、多くの試料がヒーター温度に追従していたが、No. 6 は設定温度よりも高い状態が続いた後に一度温度が低下し、再度設定温度よりも上昇するという挙動を示した。

各試験体中の塩ビパイプから脱型した供試体の材齢 28 日目での一軸圧縮強度を表 3. 3-2 および図 3. 3-17 に示す。

表 3.3-2 作製試験体の一軸圧縮強度（材齢 28 日）

試験体番号	養生条件		最高到達温度 [°C]	圧縮強度[MPa]
	冷却期間	加熱期間		
R2	7 日	40 °C、7 日	42.2	24.8
No. 1	7 日	60 °C、7 日	56.4	24.8
No. 2	3 日	50 °C、4 日	52.6	16.3
No. 3	7 日	なし	5.7	11.6
No. 4	7 日	60 °C、3 日	57.9	28.9
No. 5	3 日	60 °C、7 日	67.9	25.9
No. 6	3 日	40 °C、7 日	54.0	19.4
No. 7	7 日	80 °C、7 日	76.6	18.4

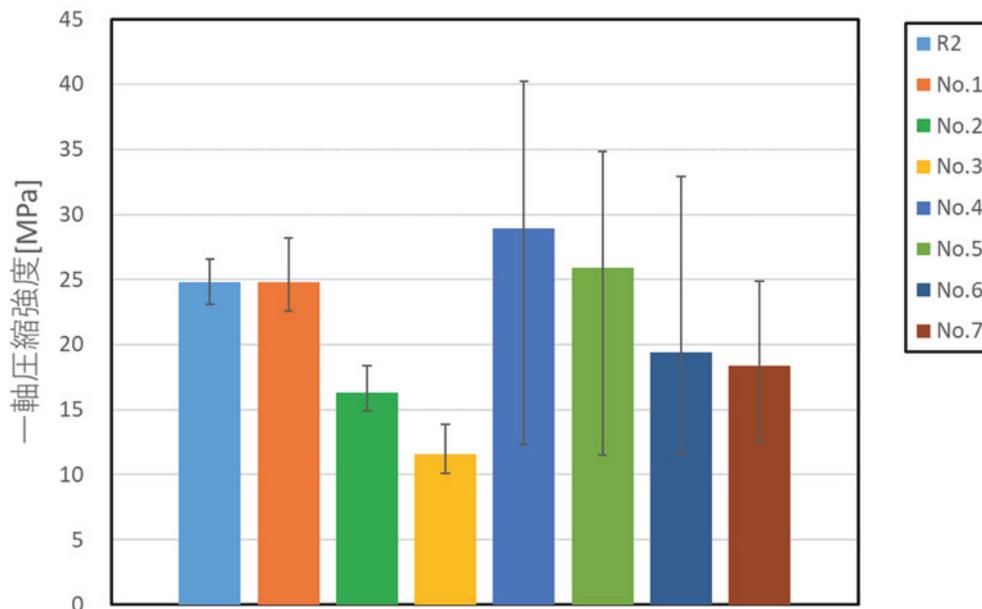


図 3.3-17 作製試験体の一軸圧縮強度（材齢 28 日）

冷却養生のみを行った試験体 No. 3 と比較すると、加熱を行った他の試料はすべて強度が増加した。

冷却期間を 7 日間、加熱期間を 7 日間として加熱温度を 40 °C、60 °C、80 °C と設定した試験体 R2、No. 1、No. 7 を比較すると、R2 (40 °C) と No. 1 (60 °C) では強度が変わらず No. 7 (80 °C) は低い強度を示した。No. 7 は加熱終了後に試料表面に白色の析出物が多く見られたことから、高温での養生中に水分とイオンの急激な移動が生じ強度の低下につながったと考えられる。No. 4 は No. 1 と比較して加熱期間を短くしたが、表面に薄いクラックが発生し強度としては若干の増加が見られた。ここから、加熱温度は 60 °C を上限として加熱期間は 3 日程度で十分な強度が得られるといえる。

冷却期間を3日間とした試験体 No. 2、No. 5、No. 6 はいずれも加熱養生終了後の試料表面にクラックが発生し、加熱温度が高いほど多くのクラックが見られた。ここから冷却期間は3日間では短く、加熱によるクラックを抑えつつ強度を発現するためには7日間の冷却が必要であることがわかった。

一軸圧縮強度の測定結果から、試験体 No. 4～No. 7 では同一試験体内での強度のばらつきが大きくなっている。この原因の1つとして、試験体の不均一な固化が挙げられる。圧縮強度試験においては1本のパイプから取り出した供試体(図3.3-18(a))を $\phi 50\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ のサイズに分割した後にそれぞれ強度を測定しているが、供試体の上部(図3.3-18(b))が均一になっているのに対し、底部(図3.3-18(c))は不溶なFBが多く沈殿して不均一となっている。ここから、AAMの比率が高い上部とFBの比率が高い底部の強度が大きくなっていると考えられる。

他の事業[15]において、鉄共沈スラリーおよび炭酸塩スラリーを乾燥させ、大きさを10～20 mmとした固形物に対し、AAMを流し込み固化する試験を実施している。固化後の断面を観察した結果、鉄共沈スラリーは固化体下部で密になり、下部に大きな空隙が存在していた。炭酸塩スラリーは全体的に分布していた。そのため、沈殿は廃棄物の大きさより、固化材料との密度差が影響すると考えられ、沈殿が生じた場合でも高い流動性を有するK系AAMであれば、固化体下部に空隙が少なく固化可能であると考えられる。また、実廃棄物の固化を考えるうえでは、固化体中の廃棄物成分の偏りを避けるため、乾燥スラリーをより細かく粉砕する等の前処理の必要性が示唆された。

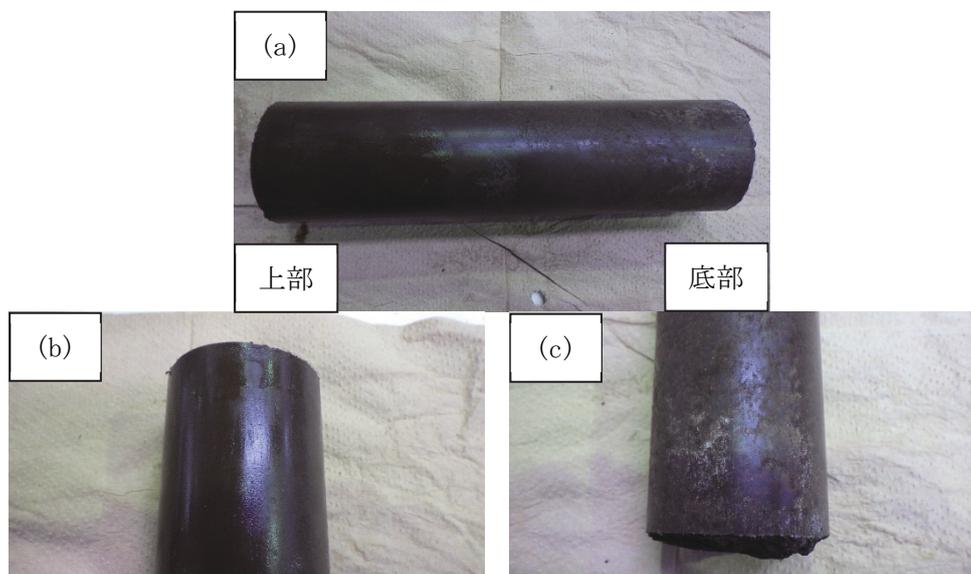


図 3.3-18 圧縮強度試験用供試体 (試験体 No. 7)  
(a)分割前 (b)上部 (c)底部

### 3.3.3 流体解析を利用した実スケールでの仕様検討

#### (1) 手法

令和2年度に実施した数値解析によるパイロットサイズ試料の混練性評価に引き続いて、令和3年度は200 Lドラム缶を用いたAAMの混練性能に関する数値解析を行った。始めに数値解析モデルの妥当性を可視化実験結果と比較することによって検証した。

可視化実験として、20 Lペール缶に擬似ジオポリマースラリー混練流体として水を75 vol%充填し、そこへトレーサー粒子として水よりも密度の小さい蛍光粉体を浮かべ、30 rpmで混練した条件での流体の流れを、ブラックライトを照射することで観察した。

次に、妥当性が確認された解析手法を用いて200 Lドラム缶におけるAAM混練性能に関する数値解析を行った。

令和2年度報告と令和3年度報告の数値解析における変更点を表3.3-3に示す。

表 3.3-3 令和2年度と令和3年度の数値解析手法変更点

	令和2年度	令和3年度
実機モデルとのサイズ補正	レイノルズ数	翼先端速度
混練流体モデル	混練流体のみ (攪拌槽に100 vol%混練流体が充填されていると仮定)	混練流体と空気：VOFモデル (攪拌槽内に混練流体と空気が両方存在すると仮定)

数値解析モデルと実機(20 Lおよび200 L混練装置)は、翼先端速度を揃えることで混練槽サイズの違いを補正した。翼先端速度は下記の式から算出した。

$$\text{翼先端速度}(m/s) = \text{回転数}(rps) \times \text{翼スパン}(m) \times \pi$$

翼先端速度の計算に使用した、実機サイズを想定した攪拌羽の形状を表3.3-4に示す。解析コードと解析条件は表3.3-5の通りである。

表 3.3-4 使用攪拌羽形状

形状	アンカー羽
翼スパン	0.49 m (ドラム缶内径に対して87%)

表 3.3-5 妥当性確認における解析コードと解析条件

使用解析ソフト	Ansys Fluent ver. 2019 R1
使用乱流モデル	SST モデル
数値解析モデルサイズ	2 L サイズ (実機サイズの 1/10 の相似モデル)
混練流体	水 (充填率 75 vol%) (混練容器空隙 25 vol%には空気が存在しているとする。)
実機回転数 (rpm)	30
翼先端速度 (m/s)	0.40
数値解析モデル回転数 (rpm)	67
数値解析翼先端速度	0.40

後述の結果より、妥当性が確認された解析手法を用いて、200 L ドラム缶における AAM 混練の数値解析を行った。200 L ドラム缶の解析条件を表 3.3-6 に示す。数値解析で使用した AAM の物性値は表 3.3-7 の通りである。

表 3.3-6 200 L ドラム缶解析条件

数値解析モデルサイズ	2 L サイズ (実機サイズの 1/100 の相似モデル)
混練流体	AAM (充填率 75 vol%) (混練容器空隙 25 vol%には空気が存在しているとする。)
実機回転数 (rpm)	30
翼先端速度 (m/s)	0.77
数値解析モデル回転数 (rpm)	145
数値解析翼先端速度	0.77

表 3.3-7 数値解析に使用した AAM の物性値

密度 (kg/m <sup>3</sup> )	1600
粘度 (Pa・s)	0.10 (原子力機構結果[16])

(2) 結果

図 3.3-19 に示す可視化実験の水面写真と数値解析の水面 2D 流線を比較した。可視化実験結果、数値解析結果ともにアンカー羽内側に渦があることを確認した。この一致より、解析モデルが妥当であるということが確認された。

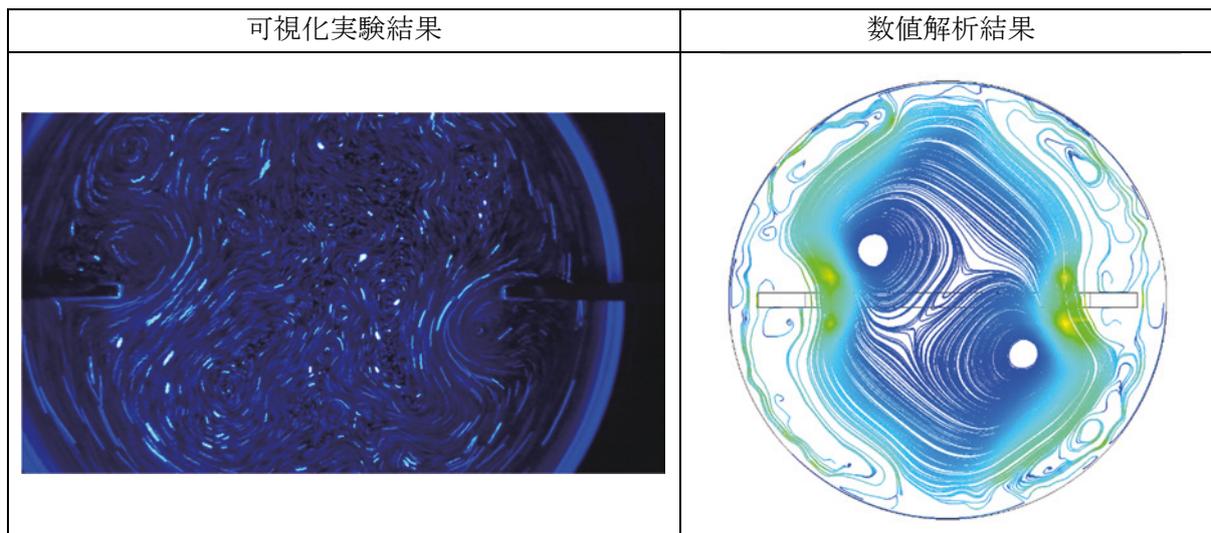


図 3.3-19 可視化実験および数値解析の結果

妥当性が確認された数値解析モデルを用いて、200 L ドラム缶内の混練性能を評価した。トレーサー流体の分布の経時変化図を用いて行った。トレーサー流体として、混練流体である AAM を高さ方向で 2 等分したもののうち、下部に存在する 1/2 の部分にあたる AAM の分布を観察した。

図 3.3-20 と表 3.3-8 にトレーサー流体濃度観察点の位置を示す。図 3.3-21 と図 3.3-22 にトレーサー流体分布の経時変化の図を示す。

数値解析の結果を通じて、パイロットサイズと同形状のアンカー羽を大型化することで、200 L ドラム缶内の AAM を十分に攪拌することができることを確認した。

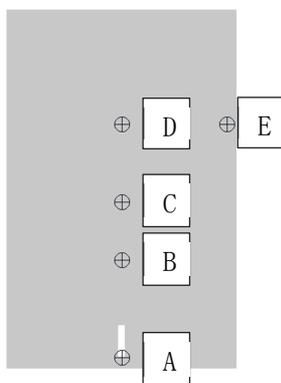


図 3.3-20 トレーサー流体濃度観察点

表 3.3-8 トレーサー流体濃度観察点

観察点	底面からの高さ (m)	中心からの距離 (m)
A	0.005	0
B	0.055	0
C	0.085	0
D	0.125	0
E	0.125	0.05

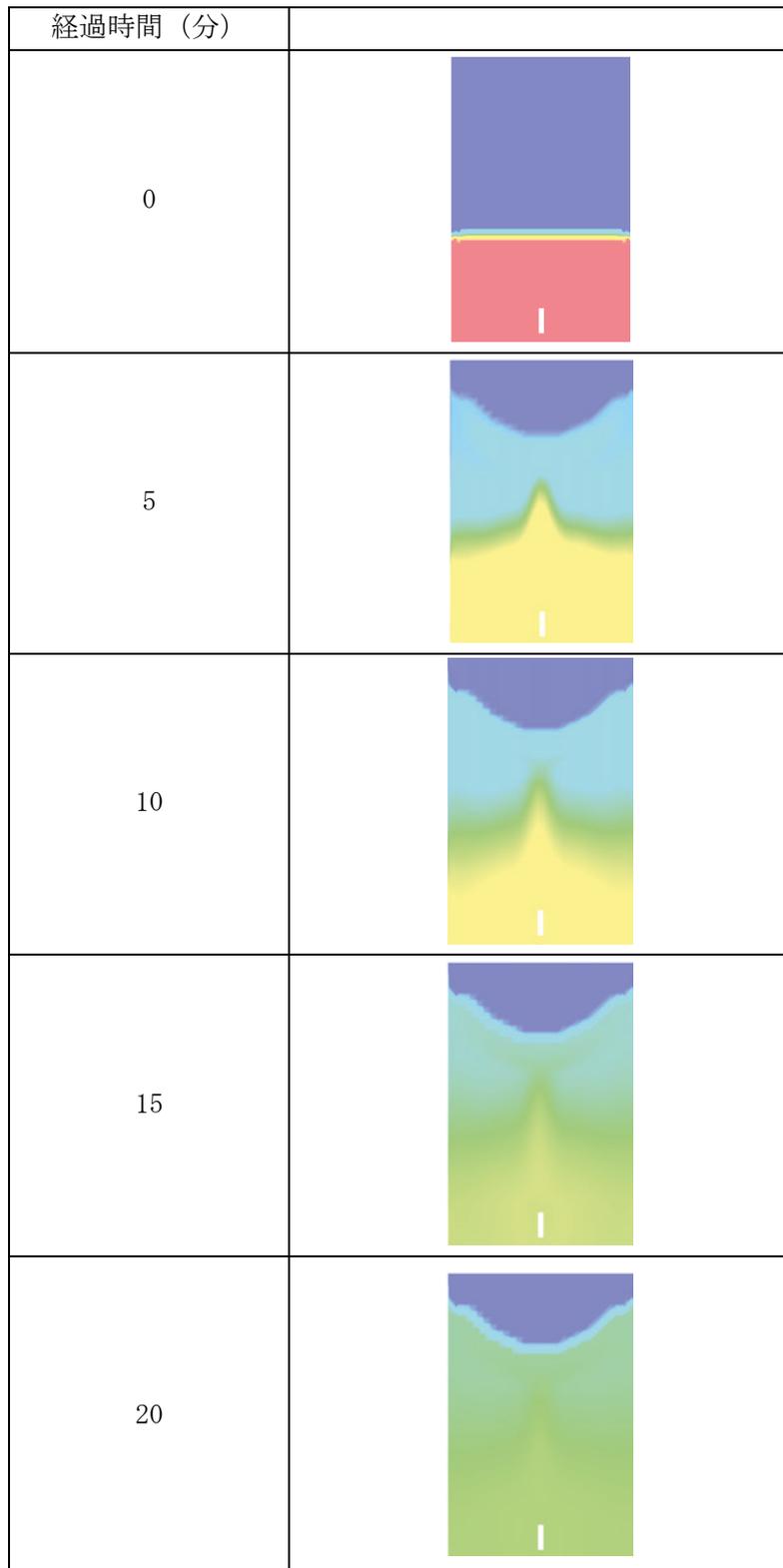


図 3. 3-21 トレーサー流体分布の経時変化

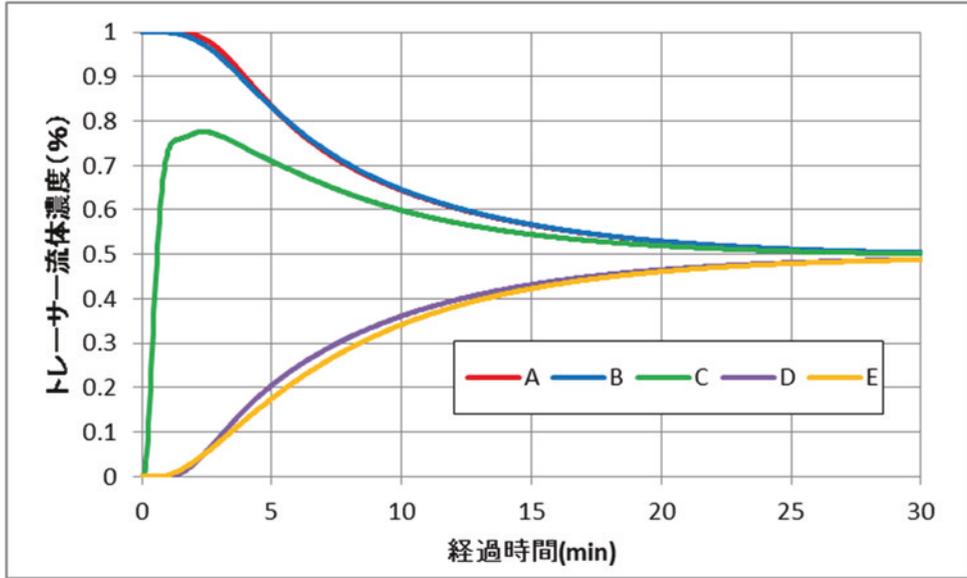


図 3.3-22 観察点におけるトレーサー流体濃度の経時変化

#### 3.3.4 実スケール固化体製作装置の概念設計

本研究を通じて得られたパイロットサイズ試験体の作製に関する知見から、実スケール固化体製作設備に必要な要素やプロセスを表 3.3-9 にまとめた。これらの概念を基に構想した混練装置および付帯設備の概略図を図 3.3-23 に示す。

表 3.3-9 実プラント 200 L 固化体の設計

No.	機能	仕様1	仕様2
1	ドラム缶搬送	<ul style="list-style-type: none"> <li>・自走台車にて装置前までドラム缶を移動</li> <li>・装置手前のローラーコンベアへ乗せる</li> <li>・ローラーコンベアにて混練機内へ移動</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・自走台車が移動する経路にラインセンサー等を設置する</li> </ul>
2	混練機	<ul style="list-style-type: none"> <li>・装置内のドラム缶を昇降させる (又は、混練羽根を昇降させる)</li> <li>・装置内でドラム缶の位置決め(回転防止)を行う</li> <li>・放射温度計で混練体の温度測定、監視を行う</li> <li>・カメラにて混練体の状況を監視する</li> <li>・混練羽根 SUS304製</li> <li>・混練羽根の正転・逆転を行い、羽根への混練体の多量の付着を防止する。</li> <li>・混練モータ サーボモータ</li> <li>・混練回転数 30~50rpm</li> <li>・粉体投入時に多量の微粉が舞うため、排気を行う</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・位置決め装置を水冷ジャケットとし、冷却も行ない、冷却温度は約5℃</li> <li>・アンカー羽根</li> <li>・混練羽根には、テフロンコーティングを施す</li> <li>・ベントフィルターにて捕集</li> </ul>
3	アルカリ溶液混合	<ul style="list-style-type: none"> <li>・混合槽にKOH(水酸化カリウム)、精製水H<sub>2</sub>O、水ガラスを投入し、混練羽根により混合する。</li> <li>・混合後、混練機内ドラム缶へ投入する</li> </ul>	
4	粉体計量、投入	<ul style="list-style-type: none"> <li>・粉体計量ホッパー内へ粉体(メタカリオン)と放射性廃棄物(IS)をスクリーフィーダで投入する。</li> <li>・一定量投入された時、自動でスクリーフィーダは停止</li> <li>・粉体計量ホッパーの供給バルブよりドラム缶内へ粉体を定量供給する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・供給バルブのモータをインバータ制御し、粉体投入量を可変出来るようにする</li> </ul>
5	冷却室 (低温養生)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・混練完了品は冷却室へローラーコンベアで移動する</li> <li>・蓋の取付を行う</li> <li>・冷却室内は、気温5℃程度に保つ</li> <li>・低温養生期間は、最長1週間程度</li> <li>・混練完了したドラム缶を複数ストックできるようにする</li> <li>・低温養生が完了したドラム缶から次工程へ進む</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・光電センサー等で停止位置を決定する</li> <li>・壁にロックウール断熱材を使用し保温効果を上げる</li> <li>・目安として混練完了1日として7個程度までストックできるようにする</li> </ul>
6	加熱室 (高温養生)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・低温養生完了品は加熱室へローラーコンベアで移動する</li> <li>・加熱室内は、気温60℃程度に保つ</li> <li>・高温養生期間は、約1週間程度</li> <li>・冷却室と同様、ドラム缶を複数ストックできるようにする</li> <li>・高温養生が完了したドラム缶から次工程へ進む</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・光電センサー等で停止位置を決定する</li> <li>・壁にロックウール断熱材を使用し保温効果を上げる</li> <li>・目安として混練完了1日として7個程度までストックできるようにする</li> </ul>
7	ドラム缶搬出	<ul style="list-style-type: none"> <li>・高温養生が完了したドラム缶は、加熱室外のローラーコンベアまで移動する</li> <li>・自走台車へドラム缶を乗せる</li> <li>・自走台車が保管室まで移動し、ドラム缶を下した後、加熱室外ローラーコンベアの位置まで自動で戻る</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・保管室にドラム缶を下す設備が必要である</li> <li>・自走台車が移動する経路にラインセンサー等を設置する</li> </ul>

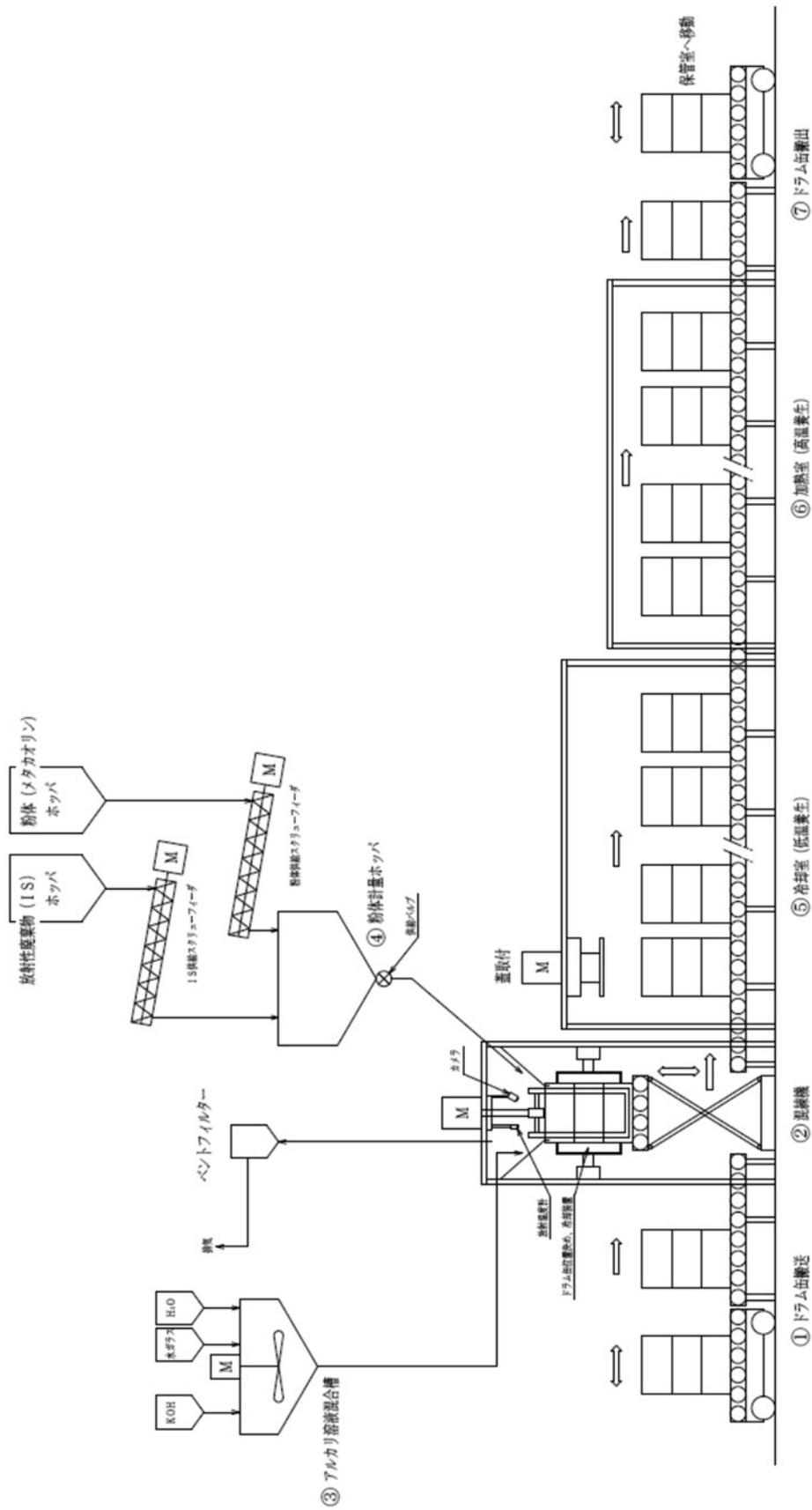


図 3.3-23 実スケール固化体製作装置構想図

### 3.3.5 まとめ

パイロットサイズ試験体の製作と強度の評価およびスケールアップに伴う作製条件の影響の検討を継続した。また、パイロットサイズ試験体の製作と装置改良の結果を踏まえて、実プラントとして成立する固化体製作装置の概念設計を行った。

その結果、本研究を通じて得られたパイロットサイズ試験体の作製に関する知見から、実スケール固化体製作設備に必要な要素やプロセスをまとめ、これらを基に構想した混練装置および付帯設備の概略を示すことができた。制作時と養生時の温度制御がクラックの発生に大きく影響するが、冷却による中心部から表面に至る温度差の制御を実サイズでどのように行うかに関しては、実サイズの試験体の検討を行っている国のプロジェクトと情報を共有していく予定である。

### 3.4 安全評価による処分システムの提案

#### 3.4.1 安全評価

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、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安全評価を実施した。

安全評価は、一般社団法人日本原子力学会の標準[2]および[3]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「居住者が農作物を摂取するシナリオ（居住者\_農作物摂取）」、「灌漑をする農耕者が農作物を摂取するシナリオ（農耕者\_農作物摂取）」、「居住者が飲料水を接種するシナリオ（飲料水摂取）」、「河川に棲む水産物を摂取するシナリオ（水産物摂取）」に大別され、それぞれのシナリオにおいて被ばく線量の経時変化を評価した。評価に用いた条件やドラム缶の仕様、処分場の大きさや埋設するドラム缶数をそれぞれ表 3.4-1、表 3.4-2 および表 3.4-3 に示す。

表 3.4-1 安全評価に用いた条件

項目		数値	単位
放射性核種の規格化浸出率	I-129（速い浸出率）	0.065	g/m <sup>2</sup> /year
	I-129（最適化後の浸出率）	1.30E-05	g/m <sup>2</sup> /year
	Se-79（速い浸出率）	0.165	g/m <sup>2</sup> /year
	Se-79（最適化後の浸出率）	0.015	g/m <sup>2</sup> /year
管理期間		50	year
初期インベントリ	I-129	4.38E+08	Bq
	Se-79	3.54E+10	Bq
ドラム缶内容積		200	L
鉄沈殿廃棄物含有量（AAM固化体内での）		30	Wt%

電力中央研究所の研究成果報告書[17]より抜粋

表 3.4-2 廃棄物を充填するドラム缶の仕様

Height sample (1.99ml)	1.5	cm
Width sample (1.99ml)	1.3	cm
Surface Area (1.99ml)	0.0008781	m <sup>2</sup>
Specimen weight (1.99ml)	3.649	g
Specimen volume (1.99ml)	1.991	cm <sup>3</sup>
Height sample (200L inside)	85.1	cm
Width sample (200L inside)	57.2	cm
Surface Area (200L inside)	2.043	m <sup>2</sup>
Specimen weight (200L)	0.367	ton
Specimen volume (200L)	0.219	m <sup>3</sup>
References ( <a href="https://en.wikipedia.org/wiki/Drum_(container)">https://en.wikipedia.org/wiki/Drum_(container)</a> )		
Height (200L outside)	90	cm
Width (200L outside)	60	cm

表 3.4-3 処分場の大きさや埋設するドラム缶数

Length	500	m
Height	5	m
Width	500	m
Total drum in inventory (LHW = 500x5x500)	1130329.218	drums

ピットおよびトレンチ形式の処分場における年間被ばく線量の経時変化を、上述したシナリオに対して実施した。なお、本研究では、ヨウ化物イオンと亜セレン酸イオンの浸出実験により浸出率を求めたが、その実験の中で最も大きな浸出率から求めた規格化浸出率（速い浸出率）と最も小さかった浸出率から求めた規格化浸出率（最適化後の浸出率）の2つで計算を実施している。

図 3.4-1 は、最も大きな浸出率から求めた規格化浸出率（速い浸出率）を用いて、異なるシナリオにおけるピット処分場の AAM 固化体から溶出した I-129 および Se-79 の年間被ばく線量の変化を示したものである。各シナリオの中で、最も年間被ばく線量が高かったシナリオは、灌漑をする農耕者が農作物を摂取するシナリオ（農耕者\_農作物摂取）の I-129 によるものであった。ただしその最大線量は  $10^{-2}$   $\mu\text{Sv}/\text{y}$  で、安全評価のめやす線量となる  $10$   $\mu\text{Sv}/\text{y}$  をかなり下回っていた。

一方、図 3.4-2 は、最も小さかった浸出率から求めた規格化浸出率（最適化後の浸出率）を用いて、異なるシナリオにおけるピット処分場の AAM 固化体から溶出した I-129 および Se-79 の年間被ばく線量の変化を示したものである。各シナリオの中で、最も年間被ばく線量が高かったシナリオは、居住者が農作物を摂取するシナリオ（居住者\_農作物摂取）の Se-79 によるものであった。ただしその最大線量は  $10^{-3}$   $\mu\text{Sv}/\text{y}$  オーダーで、安全評価の目安線量となる  $10$   $\mu\text{Sv}/\text{y}$  をかなり下回っていた。なお、どのシナリオにおいても I-129 のラインは認められず、 $10^{-6}$   $\mu\text{Sv}/\text{y}$  オーダー以下であった。

図 3.4-3 は、最も大きな浸出率から求めた規格化浸出率（速い浸出率）を用いて、異なるシナリオにおけるトレンチ処分場の AAM 固化体から溶出した I-129 および Se-79 の年間被ばく線量の変化を示したものである。各シナリオの中で、最も年間被ばく線量が高かったシナリオは、居住者が農作物を摂取するシナリオ（居住者\_農作物摂取）の Se-79 によるものであった。ただしその最大線量は  $10^{-2}$   $\mu\text{Sv}/\text{y}$  付近に留まり、安全評価の目安線量となる  $10$   $\mu\text{Sv}/\text{y}$  をかなり下回っていた。

一方、図 3.4-4 は、最も小さかった浸出率から求めた規格化浸出率（最適化後の浸出率）を用いて、異なるシナリオにおけるトレンチ処分場の AAM 固化体から溶出した I-129 および Se-79 の年間被ばく線量の変化を示したものである。各シナリオの中で、最も年間被ばく線量が高いシナリオは、居住者が農作物を摂取するシナリオ（居住者\_農作物摂取）の Se-79 によるものであった。ただしその最大線量は  $10^{-2}$   $\mu\text{Sv}/\text{y}$  付近に留まり、安全評価の目安線量となる  $10$   $\mu\text{Sv}/\text{y}$  をかなり下回っていた。なお、居住者が農作物を摂取するシナリオ（居住者\_農作物摂取）以外のシナリオでは I-129 のラインは認められず、 $10^{-6}$   $\mu\text{Sv}/\text{y}$  オーダー以下であった。

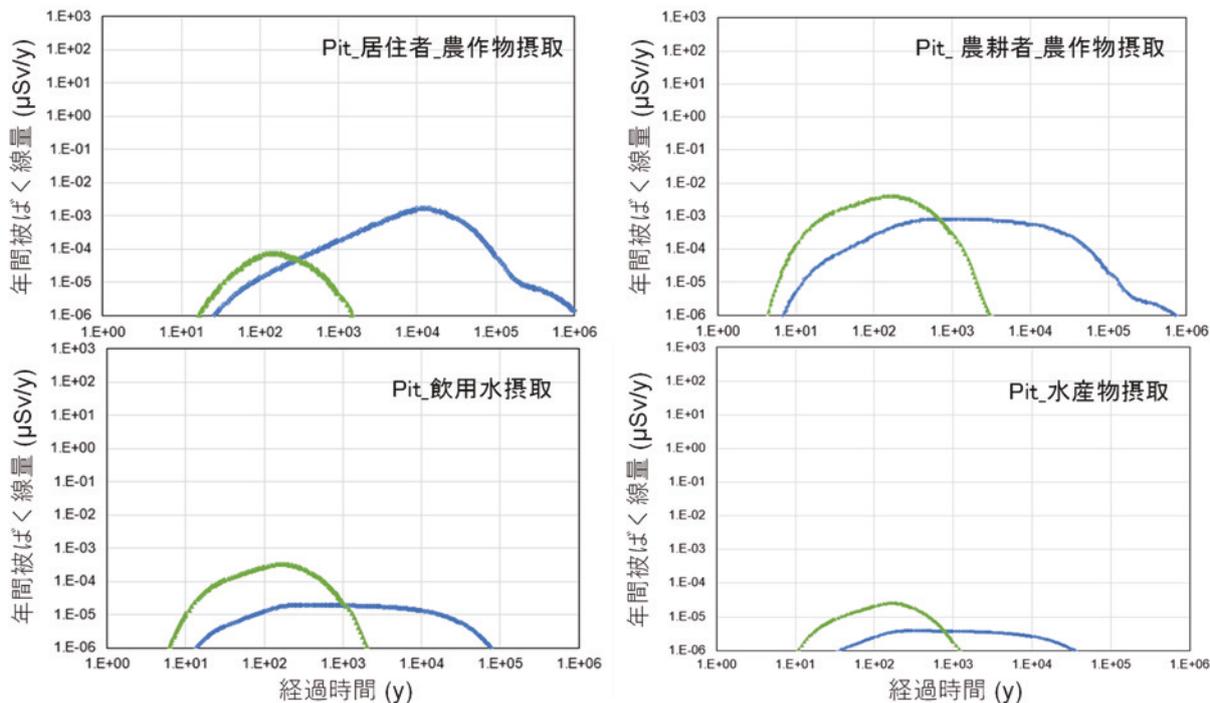


図 3. 4-1 異なるシナリオにおけるピット処分場の AAM 固化体から溶出（速い浸出率）した I-129 および Se-79 の年間被ばく線量の変化  
（青線：Se-79、緑線：I-129）

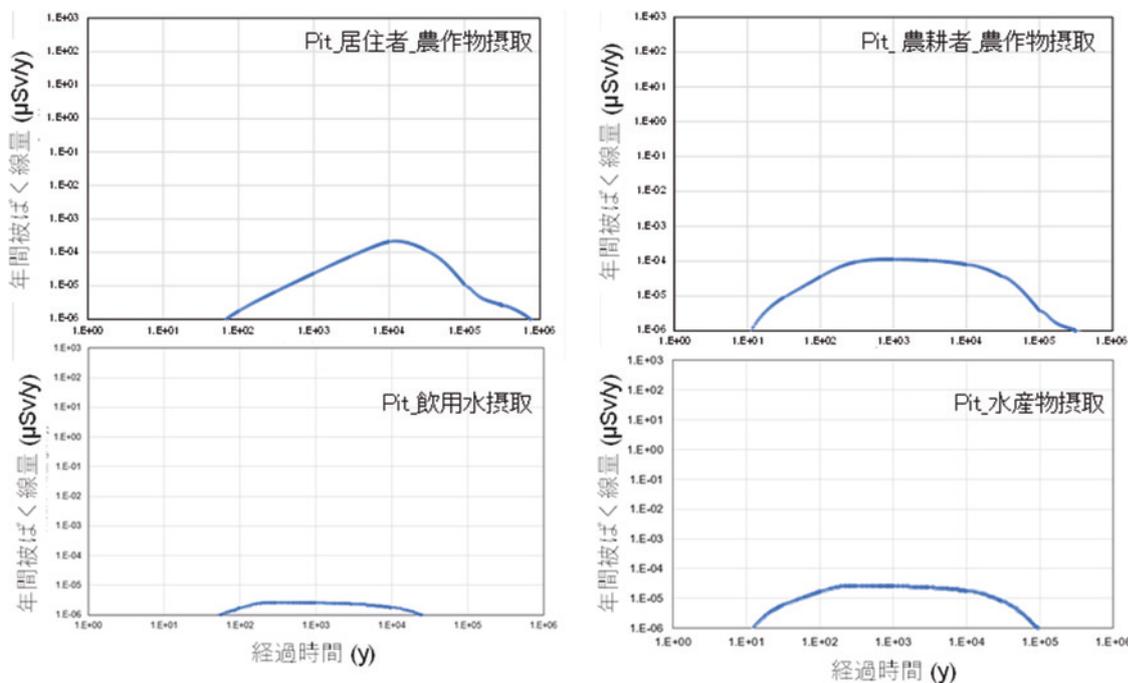


図 3. 4-2 異なるシナリオにおけるピット処分場の AAM 固化体から溶出（最適化後の浸出率）した I-129 および Se-79 の年間被ばく線量の変化  
（青線：Se-79、緑線：I-129）

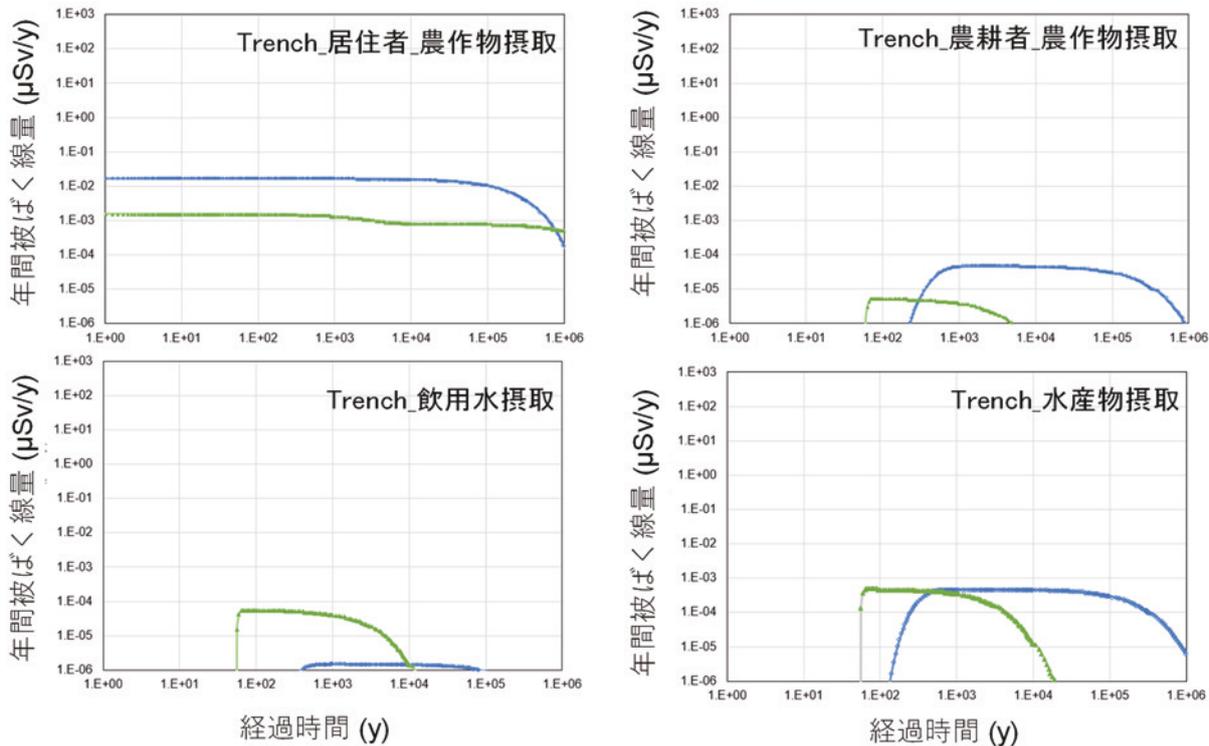


図 3.4-3 異なるシナリオにおけるトレンチ処分場の AAM 固化体から溶出（速い浸出率）した I-129 および Se-79 の年間被ばく線量の変化  
 （青線：Se-79、緑線：I-129）

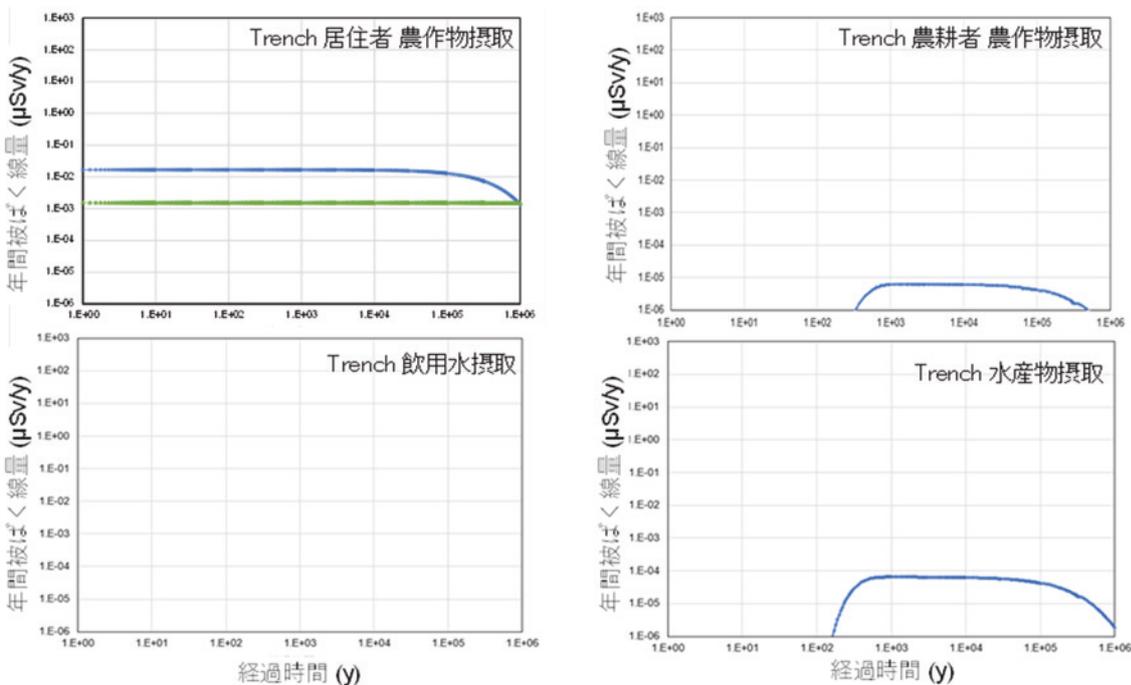


図 3.4-4 異なるシナリオにおけるトレンチ処分場の AAM 固化体から溶出（最適化後の浸出率）した I-129 および Se-79 の年間被ばく線量の変化  
 （青線：Se-79、緑線：I-129）

### 3.4.2 まとめ

今回、陰イオン核種として安全評価の鍵を握ると考えられている I-129 および Se-79 を対象として安全評価を行った。どのシナリオにおいても、たとえ最も大きな浸出率から求めた規格化浸出率（速い浸出率）を用いても、AAM 固化体に陰イオン保持性を持たせることにより、安全評価の目安線量となる  $10 \mu\text{Sv/y}$  をかなり下回っていた。最終的な評価は、鉄沈殿廃棄物に含まれるすべての核種からの線量を考慮した安全評価の結果を待たなければならないが、AAM に陰イオン核種保持能を持たせて浸出率を低下させることにより、TRU 廃棄物の安全評価で大きな課題となっているような、年間被ばく線量のほとんどが陰イオン核種に依るようなことにはならないことがわかる。AAM に関しては、セメント固化に比べて Cs や Sr の浸出率を低下させることが判明している。そのため、汚染水処理で発生する鉄沈殿廃棄物の AAM 固化体の処分システムとして、ピットあるいはトレンチ処分を採用することが可能である。

### 3.5 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、北大内の担当者会議は必要に応じて、北大と再委託先や連携先とは以下のような日程で担当者会議を開催した。さらに、実験を担当する学生および若年研究者は、研究室、組織の垣根を越えて頻りに打ち合わせを行うようにした。なお、新型コロナウイルス感染拡大防止のため対面で会うことが困難な状況であったが、実験の詳細な情報を共有する場合対面でなければならぬ状況もあったため、打ち合わせの基本はWEBで実施したが、可能な限り対面での打ち合わせも実施した。WEB会議と対面会議の詳細は以下の通りである。

- ・ 令和2年6月28日：北大・原子力機構（CLADS）・アドバンエンジニアリング合同WEB会議
- ・ 令和3年8月1日：北大・原子力機構（CLADS）・アドバンエンジニアリング・J-POレビュー会議
- ・ 令和3年10月21日：北大・原子力機構（CLADS）・アドバンエンジニアリング合同WEB会議
- ・ 令和3年10月27日：北大・原子力機構（CLADS）・アドバンエンジニアリング・PO・J-PO合同WEB会議
- ・ 令和3年11月25日：実験を担当する学生および若年研究者による見学会・交流会
- ・ 令和3年11月26日：日英共同研究シンポジウム（於北大+WEBのハイブリッド）（図3.5-1および図3.5-2参照）
- ・ 令和4年3月1日：北大・原子力機構（CLADS）合同WEB会議

なお、令和3年11月26日に開催した日英共同研究シンポジウムには日本の産官学に所属する関連研究者約60名にも参加してもらい、本研究の内容等に関する議論や別事業において実施されているAAMに関する研究の議論を実施することができた（図3.5-1、図3.5-2）。また、このシンポジウムには、AAMの原料になる材料のサプライヤーである民間企業からも数多くの技術者が参加し、原料の違いによる製品の性能への影響等についても議論を深めることができた。

英国シェフィールド大学代表のジョン・プロビス教授および担当ポストドクターのアントニア・ヨークシャー博士とは電子メールおよびWEB会議によって打ち合わせを行った。その詳細は以下の通りである。

- ・ 令和2年9月17日：メール会議（日本国側参加者：佐藤教授、エラクネス准教授、  
英国側参加者：ジョン・プロビス教授、アントニア・ヨークシャー博士）
- ・ 令和3年10月5日：メール会議（日本国側参加者：佐藤教授、エラクネス准教授、  
英国側参加者：ジョン・プロビス教授、アントニア・ヨークシャー博士）
- ・ 令和4年1月12日：WEB会議（英国側参加者：ジョン・プロビス教授、アントニア・ヨークシャー博士）
- ・ 令和4年1月14日：メール会議（日本国側参加者：佐藤教授、エラクネス准教授、  
英国側参加者：ジョン・プロビス教授、アントニア・ヨークシャー博士）

## シンポジウム 廃棄物の貯蔵・処分における アルカリ刺激材料の利用



アルカリ刺激材料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ことで有名な、英国シェフィールド大学の **John Provis 教授** をお招きして、廃棄物の貯蔵・処分におけるアルカリ刺激材料の利用に関するシンポジウムを開催します。

本シンポジウムは、コロナ禍における感染拡大防止のため、英国シェフィールド大学の共同研究者の参加のため、そして多くの関係各位にご参加いただくため、北大会場における対面形式とリモート形式によるハイブリッド型のシンポジウムとすることにいたしました。

皆様どうか奮ってご参加いただけますようお願い申し上げます。

## プログラム

9:30-	受付
10:00-10:05	はじめのご挨拶 佐藤 勇 (北海道大学)
10:05-11:00	廃棄物固化体マトリックスとしてのアルカリ刺激材の有効性-日英共同研究の成果 佐藤 勇 (北海道大学)
11:00-11:30	Adsorption behavior of radionuclide cations and anions in metakaolin-based AAM Xiaobo Niu (Hokkaido Univ.)
11:30-12:00	Encapsulation of cationic and anionic radionuclides in spent adsorbents by AAM Chaerun Raudhatul Islam (Hokkaido Univ.)
12:00-13:00	昼食
13:00-13:30	アルカリ刺激材料を用いた固化体の製作時及び保管時に係る物性 平木義久(JAEA)
13:30-14:00	アルカリ刺激材料固化体におけるスケールアップ技術の開発 谷澤 圭彦 (アドバエンジ株式会社)
14:00-14:30	福島第一汚染水処理で発生するスラリーの模擬物を固化した AAM の特性 菊池進生 (電中研)
14:30-15:00	水中でのジオポリマー-長期健全性の推定：圧縮強度とその他の性質 足立 栄希 (富士電機)
15:00-15:15	休憩
15:15-15:45	ジオポリマー-乾式固化技術の開発 湯原 勝 (東芝 ESS)
15:45-16:15	ジオポリマー-照射による水素放出と PRD モデルによる解析 山岸 功、Vincent Castarel (JAEA)
16:15-16:45	オフサイトにおける AAM の利用 佐藤 勇 (北海道大学)
16:45-17:00	休憩
17:00-18 : 00	Characterisation of alkali-activated metakaolin geopolymers used for the immobilisation of ferric floc wastes Antonia S Yorkshire (The University of Sheffield)
18:00-19:00	Developments in the science and engineering of geopolymers John Provis (The University of Sheffield)
19:00-19:05	終わりのご挨拶 佐藤 勇 (北海道大学)

期日：2021年11月26日

時間：10:00-19:05

場所：北海道大学 工学部 アカデミックラウンジ3 および リモート (Zoom 会議室)

<https://www.eng.hokudai.ac.jp/access/>

プログラムは次ページの内容となっております。

図 3.5-1 シンポジウムのチラシとプログラム



図 3.5-2 令和3年11月26日に開催したシンポジウムに参加された方々 (承諾を得て写真掲載)

#### 4. 結言

1F 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る、セメントやガラス固化などの研究が進められている。しかし、ヨウ化物イオンやセレン酸イオン等の陰イオン核種の閉じ込め性能や 1F で大量に発生している鉄沈殿および炭酸塩沈殿物等の廃棄物の固化のためには、出発原料やその配合などを検討して、流動性を高めてワーカビリティを向上させること、陰イオン保持能を高めること、実プラントとして成立する固化体製作装置に向けてスケールアップすることが課題となった。

そこで本研究では、以下の 3 つの目的を達成するために、上述の 2 の「業務計画」に記述した項目を研究期間全体で実施することとした。

- ① 放射性廃棄物の中でも鉄沈殿物を検討対象とし、安全な保管と処分を可能とする高い陰イオン核種保持性や流動性の AAM とそのレシピを探索する。
- ② 実廃棄物の 1/10 スケール程度のパイロットサイズ試験体の試作と評価を行い、実プラントとして成立する固化体製作装置の概念を提案する。
- ③ 最新の鉄沈殿物インベントリー情報に基づき、本研究で提案する固化体を浅地ピット処分した際の安全評価を行い、多様な性状や核種組成を有する廃棄物固化に対する AAM のポテンシャルを示す。

令和元年から令和 3 年度の 3 年間に、日本側では、(1)陰イオン核種の保持性能を高めたアルカリ刺激材料の設計、(2)試験体の物性試験と評価、(3)パイロットサイズ試験体の作製と評価、(4)安全評価による処分システムの提案を実施し、研究を推進した。その結果、以下に示す成果を得ることができた。

陰イオン核種の保持性能を高めたアルカリ刺激材料の設計では、高い陰イオン核種保持性や流動性を有する固化材料として提案された AAM のレシピ探索、および陽イオン核種も含めた保持のメカニズムとそのモデル化を行った。さらには、活性フィラーとして用いるメタカオリンも、異なる製造元から入手して比較検討した。その結果、安全評価上鍵を握る I-129 や Se-79 の保持性を高め、高流動性により作業性を確保できる AAM のレシピは以下の通りである。

- ・ アルカリ刺激剤は K 系を採用し、水酸化カリウムとケイ酸カリウムを使用する。
- ・ バインダーであるメタカオリンによっても物性は大きく変化する。高い流動性により作業性を確保できるメタカオリンはソブエクレイ製のものを使用する。
- ・ AAM の  $K_2O:SiO_2:H_2O$  のモル比を 1:1:11 あるいは 1:1:13 に調整する。ただし、混合させる廃棄物の性状によって作業性が変わるので、水分量によって調節することができる。
- ・ ヨウ化物イオンも亜セレン酸イオンも、ポリマー化反応後の AAM には全く吸着せず保持されない。ただし、Se-79 は AAM 固化体作製途中で AAM 構造内に保持される。I-129 に関しては、含まれるヨウ素のモル数より若干過剰な硝酸銀を添加することで AgI を形成させて、AAM 内に保持させることができる。

上記のレシピで作製した AAM は、廃棄物である鉄沈殿物を安定に固化でき、AAM 固化過程では両者の相互作用が認められず、鉄沈殿物や AAM の相変化がないことも確認した。なお、代表的な陰イオン吸着材である層状複水酸化物やその原料となる酸化マグネシウムを添加した試験も実施したが、どちらもヨウ素やセレンの保持性には効果がないことも明らかとなった。

また、Cs、Sr、Coのような陽イオンに関しては、AAMに対して高い吸着容量を有し、CsとSrイオンに関しては、その吸着挙動を表現する熱力学モデルを構築した。ヨウ化物イオンに関しては、硝酸銀の添加によりAgIを形成させて保持可能であることが判明したが、AgIは溶解度の低い化合物であるため、ヨウ化物イオンに関してはAgIを溶解度制限固相として想定することで、AAM固化体からの浸出を表現するモデルと成り得る可能性がある。亜セレン酸に関しては、AAM構造内に取り込まれることから、AAMに生成する非晶質物質の安定性に関するモデルとの組み合わせでその浸出が表現できるものと考えているが、その非晶質物質の安定性に関するモデルの構築を待つ必要がある。

試験体の物性試験と評価では、高い陰イオン核種保持性や流動性を有する固化材料として提案されたK系AAMについて、廃棄物処理に対する適用可能性を確認するため、鉄沈殿模擬物を含まない系の試験体を作製し、基礎物性を取得するとともに、性状の異なる鉄沈殿模擬物を混合したAAMの物性測定も行った。その結果、鉄沈殿模擬物を含まない系のK系AAMについて、他の固化材料と比較して硬化が早いなどの特徴が明らかになるとともに、ペーストの粘性が低く、高い流動性を有することが認められた。K系AAM固化体は、20 MPaから50 MPa程度の圧縮強度を有することが確認された。しかし水素ガス発生量は、他の固化材料と比較して高くなる傾向が得られたため、材料配合の検討などを行い、水素ガス発生量の低減が必要であることが明らかとなった。また、製造元の異なるメタカオリンを用いた試験体の比較により、使用するメタカオリンによってAAMペーストの粘性、硬化時間、固化体の圧縮強度および水素ガス発生量に変化する傾向が確認された。一方、鉄沈殿模擬物を30 mass%混合したK系AAMでは、鉄沈殿模擬物を含まない系と比較して、ペーストの粘性が高く、硬化が遅くなり、固化体の圧縮強度が低下する一方で、水素ガス発生量が減少する傾向が確認された。ソブエクレーを用いたK系AAMでは、他の固化材料と比較すると、粘度が低く、硬化が早い等の特徴が明らかになるとともに、高い流動性および約22 MPaの圧縮強度を有することが認められた。 $\gamma$ 線照射による水素ガス発生量は、他の固化材料と同程度となる傾向が確認された。また、購入時期の異なる同一材料を用いて、同一手順で作製されたAAMに物性の差異が確認された。材料の保管状態などにより固化体の物性が左右される可能性が示唆されたため、物性の変化に影響を及ぼす要因を幅広く検討する必要があることが判明した。さらには、K系AAMの物性試験の結果から、鉄沈殿模擬物の比表面積や含水率の影響により、流動性の低下や硬化時間の変化が確認され、含水率が20 mass%異なることで硬化時間に約5時間の差が生じた。圧縮強度も、混合する廃棄物の組成によって、10 MPaから22 MPaまで変化するという鉄沈殿模擬物の性状による物性変化を明らかにした。同一材料を用いたAAMの物性に差が生じた問題について、材料分析の結果から同一製造ロットのメタカオリンであっても、結晶構造にムラがあり、そのためAlの溶出量に差異が生じたことが要因であると示唆された。K系AAMの水素ガス発生量の低減について、AAM材料中の水分量と固化体の水素ガス発生量の関係および水分量とAAMペーストの流動性の関係を明らかにした。その結果、保管時の水素発生に主眼を置いた配合調整の方針として、材料中の水分量を標準配合の0.9倍に調整することで、高流動性を維持しつつ、水素ガス発生を低減可能であることが明らかとなった。また、AAM固化体の空隙を減らすことで、さらなる水素ガス発生量低減の可能性が明らかとなった。

パイロットサイズ試験体の作製と評価では、パイロットサイズ試験体の製作と強度の評価およびスケールアップに伴う作製条件の影響の検討を行った。また、パイロットサイズ試験体の製作と装置改良の結果を踏まえて、実プラントとして成立する固化体製作装置の概念設計を行った。

その結果、混練試作装置を用いて、実廃棄物（200 L ドラム缶）の 1/10 スケール（20 L ペール缶）にてパイロットサイズ試験体を試作した。また、形状や材質を変えた攪拌羽を 4 種類（アンカー羽 3 種類、リボン羽 1 種類）製作し、それぞれパイロットサイズにおける試験体の混練性を比較した。アンカー羽はリボン羽と比較して、羽表面への原料粉の付着量が少なく良好な混練性を示した。さらには、パイロットサイズ試験体の試作を行い、初期の反応熱による温度上昇の抑制や、その後の強度発現のための加熱等、最適な養生条件を検討する必要性が示された。その結果、本試験サイズでは、混練終了後に 7 日間の冷却を行うことで、急激な反応進行に伴う試験体表面でのクラック発生を防ぐことが可能であることが判明した。以上、本研究を通じて得られたパイロットサイズ試験体の作製に関する知見から、実スケール固化体製作設備に必要な要素やプロセスをまとめ、これらを基に構想した混練装置および付帯設備の概略を示すことができた。

安全評価による処分システムの提案では、陰イオン核種として安全評価の鍵を握ると考えられている I-129 および Se-79 を対象として安全評価を行った。どのシナリオにおいても、たとえ最も大きな浸出率から求めた規格化浸出率（速い浸出率）を用いても、AAM 固化体に陰イオン保持性を持たせることにより、安全評価の目安線量となる  $10 \mu\text{Sv}/\text{y}$  をかなり下回っていた。最終的な評価は、鉄沈殿廃棄物に含まれるすべての核種からの線量を考慮した安全評価の結果を待たなければならないが、AAM に陰イオン核種保持能を持たせて浸出率を低下させることにより、TRU 廃棄物の安全評価で大きな課題となっているような、年間被ばく線量のほとんどが陰イオン核種に依るようなことにはならないことがわかる。AAM に関しては、セメント固化に比べて Cs や Sr の浸出率を低下させることが判明しているため、汚染水処理で発生する鉄沈殿廃棄物の AAM 固化体の処分システムとしてピットあるいはトレンチ処分を採用することが可能である。

研究推進では、研究代表者の下で各研究項目間ならびに CLADS 等との連携を密にして、研究を進めた。また、研究実施計画を推進するための打ち合わせや会議、シンポジウム等を開催した。新型コロナウイルス感染拡大防止のため WEB 会議が当たり前のような時代となったが、そのおかげもあって、以前よりも頻繁にバーチャルで会うことが可能となった。

英国側との協議や協働については、ジョン・プロビス教授をはじめとしたシェフィールド大学の経験と見識は、効率よく事業を進めるうえで不可欠であると感じる機会が数多くあった。特に、鉄沈殿模擬廃棄物を AAM と混練する際には、日本側で経験のある AAM 単独あるいはゼオライトの混練する際には経験しなかった困難さがあったので、シェフィールド大学とかなり突っ込んだ議論ができたことは研究の推進にとって重要であった。令和 3 年度になり、英国側で雇用されたポストドクターによって急速に研究が進展し、この英国との共同研究がもたらすシナジー効果により、日本側の 3 つの機関が効率的に検討を進めることができていると考える。また、日本側で流動性に関する知見を集めるために簡易テーブルフロー試験や使用するメタカオリンによる物性の相違を理解するためのキャラクター化を先行して実施したことで、英国側の遅れを補うことができていたことも研究の成功の上からは大きなことであった。これも、英国側の代表者であるジョン・プロビス教授と密に連絡を取っていたことによるところが大きい。

以上、3 カ年の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。

参考文献

- [1] 廃炉・汚染水対策関係閣僚等会議, 東京電力ホールディングス(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, 令和元年12月27日,  
<https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/20191227.pdf> (参照:2022年3月30日).
- [2] 一般社団法人日本原子力学会, 浅地中トレンチ処分の安全評価手法:2013, 2014, 139p.
- [3] 一般社団法人日本原子力学会, 浅地中ピット処分の安全評価手法:2012, 2013, 195p.
- [4] Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Mallicoat, S. W., Kriven, W. M., Van Deventer, J. S. J., Understanding the Relationship between Geopolymer Composition, Microstructure and Mechanical Properties, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 269, 1-3, 2005, 47-58, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>.
- [5] Parkhurst, B. D. L., and Appelo, C. A. J., User's Guide to PHREEQC (Version 2): A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, *Water-resources Investigations Report*, 99, 1999, 312.
- [6] Sylvester, P., Milner, T., and Jensen, J., Radioactive Liquid Waste Treatment at Fukushima Daiichi, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 88, 2013, 1592-1596, <https://doi.org/10.1002/jctb.4141>.
- [7] Tian, Q., and Sasaki, K., A Novel Composite of Layered Double Hydroxide/geopolymer for Co-immobilization of Cs<sup>+</sup> and SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> from Aqueous Solution, *Sci. Total Environ.*, 695, 2019, 133799, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133799>.
- [8] Bell, J. L., Driemeyer, P.E., and Kriven, W. M., Formation of Ceramics from Metakaolin-based Geopolymers: Part I - Cs-based Geopolymer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 2009, 1-8, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02790.x>.
- [9] Arcis, H., Zimmerman, G. H., and Tremaine, P. R., Ion-pair Formation in Aqueous Strontium Chloride and Strontium Hydroxide Solutions under Hydrothermal Conditions by AC Conductivity Measurements, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 2014, 17688-17704, <https://doi.org/10.1039/C4CP01703J>.
- [10] Coates, R. A., and Armentrout, P. B., Binding Energies of Hydrated Cobalt Hydroxide Ion Complexes: A Guided Ion Beam and Theoretical Investigation, *J. Chem. Phys.*, 147, 2017, 064305, <https://doi.org/10.1063/1.4991557>.
- [11] Walkley, B., Ke, X., Hussein, O. H., Bernal, S. A., and Provis, J. L., Incorporation of Strontium and Calcium in Geopolymer Gels, *J. Hazard. Mater.*, 382, 2020, 121015, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121015>.
- [12] 東京電力ホールディングス株式会社, 汚染水の浄化処理設備で発生する廃棄物の安定化処理の計画,  
[https://www.tepco.co.jp/decommission/progress/watermanagement/purification/pdf/waste-index-j\\_01.pdf](https://www.tepco.co.jp/decommission/progress/watermanagement/purification/pdf/waste-index-j_01.pdf) (参照:2022年3月30日).

- [13]原子力規制庁, 廃棄物確認に関する運用要領(平成 26 年 3 月),  
<https://www.nsr.go.jp/data/000028128.pdf> (参照: 2022 年 3 月 11 日) .
- [14]Kuenzel, C., Neville, T. P., Donatello, S., Vandeperre, L., Boccaccini, A. R., and Cheeseman, C. R., Influence of Metakaolin Characteristics on the Mechanical Properties of Geopolymers, *Appl. Clay Sci.*, 83-84, 2013, 308-314,  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.023>.
- [15]技術研究組合国際廃炉研究開発機構, 平成 30 年度補正予算「廃炉・汚染水対策事業補助金 (固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発) 2020 年度最終報告 (令和 3 年 10 月),  
<https://irid.or.jp/wp-content/uploads/2021/12/2020010kotaihaikibuturev2.pdf> (参照: 2022 年 3 月 30 日) .
- [16]廃炉環境国際共同研究センター, 北海道大学, 高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化 (委託研究) - 令和元年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 -, JAEA-Review 2020-054, 2020,  
<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2020-054>.
- [17]電力中央研究所, 統計的インベントリー推算方法の高度化に関する研究成果報告書(国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 委託研究), 2021 年 1 月.



