

# 模擬廃棄物固化体の有害物質による影響分析

— 核燃料サイクル開発機構 人形峠環境技術センター —

## 分析報告書

2002年3月

株式会社 太平洋コンサルタント

この資料は、核燃料サイクル機構内における検討を目的としている機構内資料です。については複製、転載、引用等を行なわないよう、また、第三者への開示または内容漏洩がないように管理して下さい。また、今回の開示目的以外のことには使用しないように注意して下さい。

本資料についての問い合わせは、下記に願います。

708-0698 岡山県苫田郡上斎原村 1550

核燃料サイクル開発機構 人形峠環境技術センター

環境保全技術開発部 管理課

## 目 次

1. 目的 .....	1
2. 浸漬試験概要 .....	1
3. 浸漬試験方法 .....	2
3.1 使用原料 .....	2
3.2 浸漬試験方法 .....	2
3.3 評価項目 .....	3
4. 浸漬試験結果 .....	6
4.1 固相評価結果 .....	6
4.2 液相分析結果 .....	12
5. まとめ .....	23
6. 参考文献 .....	23

## 1. 目的

製錬転換施設において発生する放射性廃棄物は、可能であれば除染して有効利用することを考えているが、除染困難な物質については、固化体として保管管理することがひとつの方策である。しかしながら、製錬転換施設から発生する廃棄物の多くは、微量の硫酸根やフッ素を含有しているため、これらの固化体の長期保管に際しては、これら有害物質の影響を考慮しておく必要がある。

本報告では、核燃料サイクル開発機構殿が作製し、各種条件において保管しておいた試験用固化体について浸出試験を行い、固化体より溶出する可能性のある有害物質を分析し、溶出挙動を検討した。

## 2. 浸漬試験概要

分析概略フローを図 2.1 に示す。殿物を混合したモルタル硬化体（模擬廃棄物硬化体）を用いた浸漬試験実施した。浸漬試験の方法は、液交換を行うバッチ式試験とし、固相および液相を評価した。また、模擬殿物を含まないモルタル硬化体の結果を「セメント系固型化材料の浸出挙動に関する影響調査」をブランク試験として参考とする。

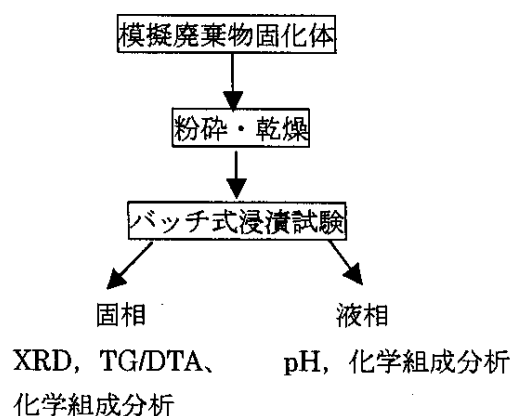


図 2.1 試験概略フロー

### 3. 浸漬試験方法

#### 3.1 使用原料

##### (1) 模擬廃棄物固化体材料

模擬廃棄物固化体の原料を以下に示す。模擬固化体は、表 3.1 に示す配合のモルタル硬化体である。このモルタルの配合は、「セメントへの放射性廃棄物混合量の影響調査」<sup>1)</sup>の中で放射性廃棄物を固型化する際に使用する固型化材としての性能を満足することを確認した配合である。

極力、均質な硬化体を採取するために壁面部と上部を取り除き中心部を切り出したものを浸漬試料とした。切り出した試料はアセトンを用いて水和を停止し、真空乾燥後、500 $\mu$ m 以下に粉碎した。

- a)セメント : 太平洋セメント社製 普通ポルトランドセメント
- b)砂 : 珪砂
- c)高性能減水剤 : 粉末状高性能減水剤
- d)練混ぜ水 : イオン交換水
- e)模擬放射性物質 : 工業用精製フッ化カルシウム (CaF<sub>2</sub>)

表 3.1 模擬放射性物質混合モルタル硬化体 単位 : [g]

材料 固化体	セメント (C)	水 (W)	砂 (S)	精製 CaF <sub>2</sub>	高性能減水剤 (C×0.15%)	W/C	(S+CaF <sub>2</sub> )/C
A-0	2000	950	1200	400	3	0.475	0.8

##### (2) 浸漬試験

- a)浸漬試料 : ①で作製した模擬固化体試料
- b)浸漬水 : Ar ガスで一昼夜パージし、溶存 CO<sub>2</sub> 量を極力少なくしたイオン交換水

#### 3.2 浸漬試験方法

浸漬試料をイオン交換水とともにポリスチレン製密閉容器に入れて浸漬試験を実施した。浸漬試験は、グローブボックス中 (99.998%以上の高純度アルゴン雰囲気) で実施した。試験ケースを表 3.2 に示す。1 バッチの液固比 (浸漬液/出発試料の重量比) は 100 と設定し、固相試料 10 g とイオン交換水 1000 g を密封容器に入れて静置した。4 週間ごとに浸漬液と固相に分離し、新たに 1000 g のイオン交換水を加える操作 (液交換) を行い、液固比の積算が 100、200、300 となった時点で分析を実施した。

表 3.2 試験ケース

試験ケース	液交換回数	液固比の積算* (出発試料に対する比)	分析の有無	
			固相	液相
A-0	—	出発試料	○	×
A-1	0	100	○	○
A-2	1	200	○	○
A-3	2	300	○	○

\*液固比の積算は出発試料に対する重量比である。

### 3.3 評価項目

所定期間浸漬した試料を遠心分離機で液相及び固相を分離した後、以下の評価を実施した。

#### (1) 固相分析

固相はアセトン浸漬により自由水を脱水した後、真空乾燥し、メノウ乳鉢で微粉碎した試料を評価した。尚、固相分析については、出発試料についても同様な評価を実施した。

#### ①粉末X線回折測定

粉末X線回折法により試料中の結晶相の同定を行った。

**使用機器** 粉末X線回折装置：理学電機工業社 RINT2500

**測定条件**

ターゲット	Cu
管電流・管電圧	50kV, 250mA
スリット	DS 1° , RS 0.15mm, SS 1°
スキャンステップ	0.02°
スキャンスピード	5° /min

## ②熱分析

TG/DTA により水和物の同定を行い、重量減少より水和物の定量分析を実施した。450℃～500℃付近の重量減少より  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を、650～730℃付近の重量減少より  $\text{CaCO}_3$  をそれぞれ定量した。

使用機器 TG/DTA：理学電機工業社 TAS200

測定条件

条件	TG/DTA
昇温速度	10℃/min
測定範囲	30～1000℃
試料量	40～50mg
測定雰囲気	$\text{N}_2$ (50ml/min)

## ③化学分析

固相の化学組成分析 (ig.loss、insol.、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、F) を実施した。

測定方法

項目	方法
ig.loss	JIS R 5202-1999
insol.	セメント協会コンクリート専門委員会報告 F-18, F-23 に準拠
Si, $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}$	JCAS I-12-1981
$\text{SO}_3$ , $\text{Na}_2\text{O}$	JIS M 8853-1998
F	熱加水分解後、イオンクロマトグラフィックアナライザ法

### (2) 液相評価

採取した液相は以下の測定を行った。

#### ①F 濃度測定

a) イオンクロマトグラフィックアナライザ法

0.45  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターでろ過し、塩酸を用いて調整を行った後にイオンクロマトグラフィックアナライザを用いて測定した。

使用機器 イオンクロマトグラフィックアナライザ：東亜電波工業社 ICA-5000

b) JIS K 0102 に準拠した吸光光度法

F濃度については上記のイオンクロマトグラフィックアナライザ法に加えてJIS K0102「工場排水試験方法」に準拠した吸光光度法による定量を行った。

③pH 測定

ガラス電極法により pH を測定した。

使用機器 pH メータ：ホリバ社 F-14

④Ca、Si、S 濃度測定

0.45  $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過し、塩酸を用いて調整を行った後に ICP（誘導結合プラズマ発光分光光度計）を用いて測定した。

使用機器 ICP（誘導結合プラズマ発光分光光度計）：Varian 社 VISTA



#### 4. 浸漬試験結果

浸漬試験の結果を以下に示す。また、模擬殿物を含まない系における浸漬試験の結果は「セメント系固型化材料の浸出挙動に関する調査」<sup>2)</sup>で取得した結果を用いた。

##### 4.1 固相評価結果

###### (1) 粉末X線回折測定

粉末X線回折法により試料中の結晶相の同定を行った結果を表 4.1(1)に示す。あわせて、模擬殿物を含まない系のX線回折結果を表 4.1(2)に示す。また、XRDチャートを図 4.1(1)~(4)に示す。

模擬殿物を含む系においていずれの固相からも  $\text{CaF}_2$  が検出された。また、出発試料(A-0)、1回目の液交換試料(A-1)において検出された  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が、2回目の液交換試料(A-2)、3回目の液交換試料(A-3)においては検出されなかった。コンクリート中のセメント水和物が周囲の水に溶解して組織が疎となる「溶出」による劣化は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の周囲の水への溶解から開始されていると考えられている<sup>3)</sup>。

模擬殿物を含まない系と比較すると、 $\text{CaF}_2$  以外のセメント由来のピーク及び砂 ( $\text{SiO}_2$ ) ピークについては同じ結晶相が同定された。

表 4.1(1) 模擬殿物を含む系のX線回折同定結果

	A-0	A-1	A-2	A-3
$\text{CaF}_2$	○	○	○	○
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	○	○	×	×
$\text{SiO}_2$	○	○	○	○
$\text{CaCO}_3$	○	○	○	○
エトリンガイト ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ )	○	○	○	○
AFm 固溶体 ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )	○	○	○	○
ビーライト ( $\beta \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )	○	○	○	○

○：ピークが検出されたもの ×：ピークが検出されなかったもの

表 4.1(2) 模擬殿物を含まない系のX線回折同定結果

	B-0	B-1	B-2	B-3
$\text{CaF}_2$	×	×	×	×
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	○	○	×	×
$\text{SiO}_2$	○	○	○	○
$\text{CaCO}_3$	○	○	○	○
エトリンガイト ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ )	○	○	○	○
AFm 固溶体 ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )	○	○	○	○
ビーライト ( $\beta \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )	○	○	○	○

○：ピークが検出されたもの ×：ピークが検出されなかったもの

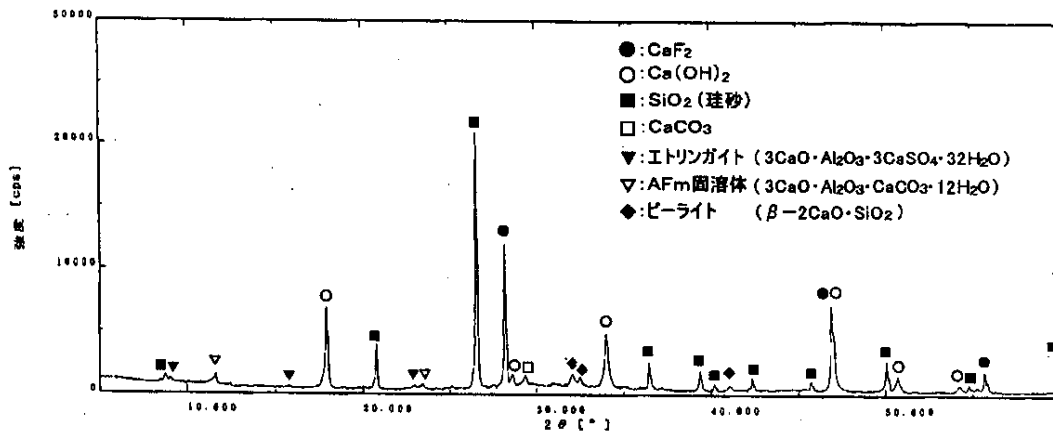


図 4.1(1) A-0 試料のXRDチャート

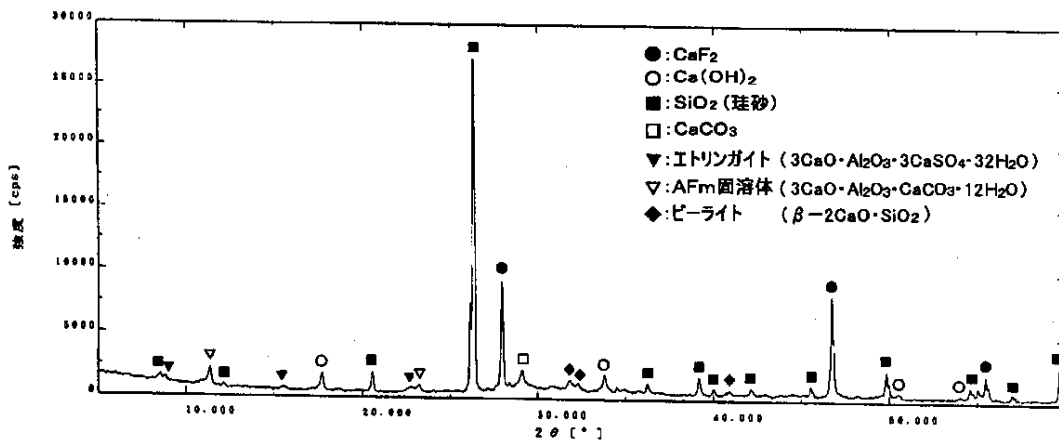


図 4.1(2) A-1 試料のXRDチャート

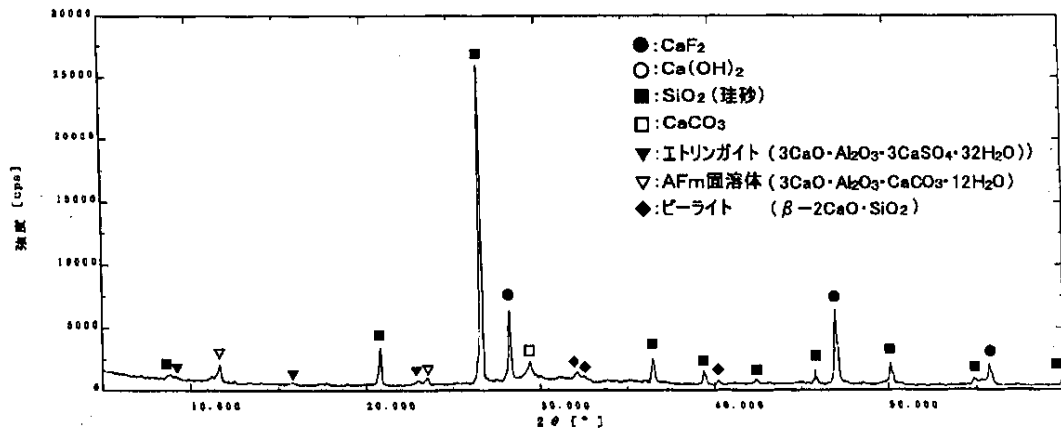


図 4.1(3) A-2 試料の XRDチャート

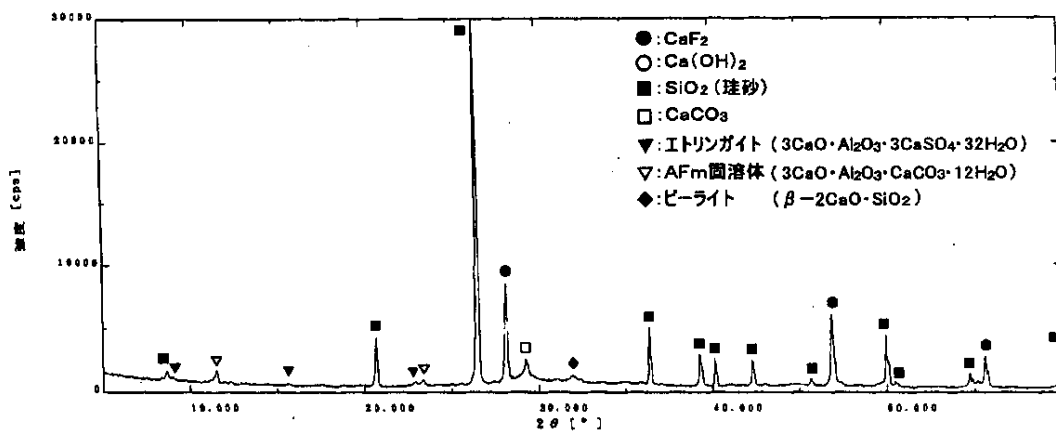


図 4.1(4) A-3 試料の XRDチャート

(2)熱分析

TG/DTA により水和物の定量分析を行った結果を模擬殿物を含まない系とあわせて表 4.2 に示す。また、TG/DTA チャートを図 4.2(1)~(4)に示す。

Ca(OH)<sub>2</sub>は液交換を重ねるごとに固相から溶解することが確認された。Ca(OH)<sub>2</sub>は、殿物の有無にかかわらず、積算液固比 200 において検出下限以下となった。

表 4.2 TG/DTA による定量結果 (単位: 重量%)

積算液固比	模擬殿物を含む系			模擬殿物を含まない系		
	試験ケース	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	試験ケース	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
出発試料	A-0	9.9	4.7	B-0	9.9	2.5
100	A-1	2.9	5.4	B-1	3.3	5.1
200	A-2	N.D.	3.4	B-2	N.D.	2.8
300	A-3	N.D.	2.8	B-3	N.D.	3.2

N.D.: 検出下限値以下

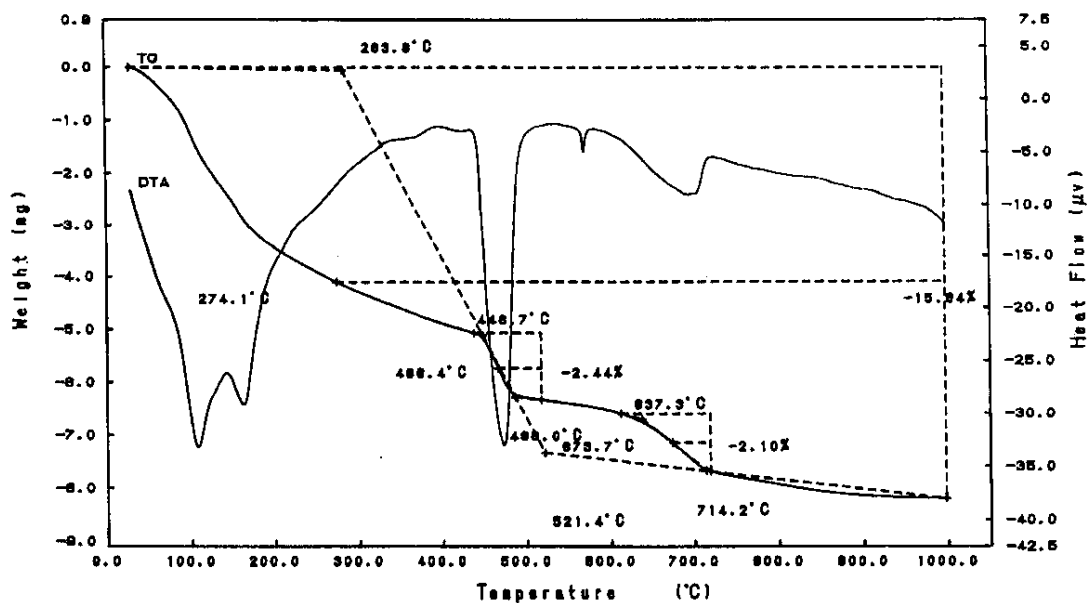


図 4.2(1) A-0 試料の TG/DTA チャート

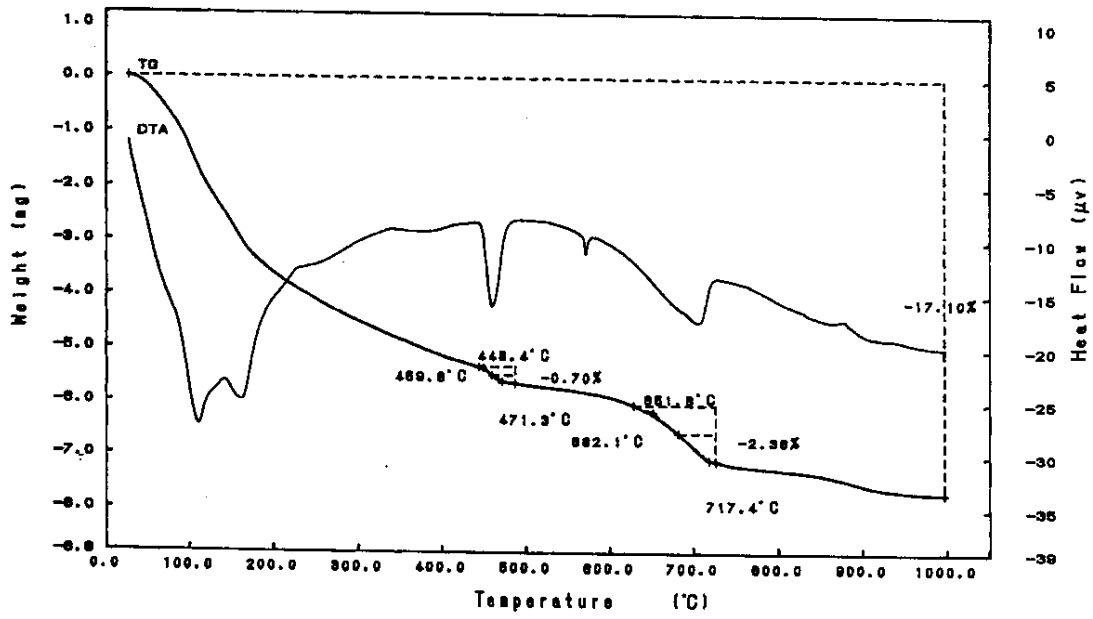


図 4.2(2) A-1 試料のTG/DTAチャート

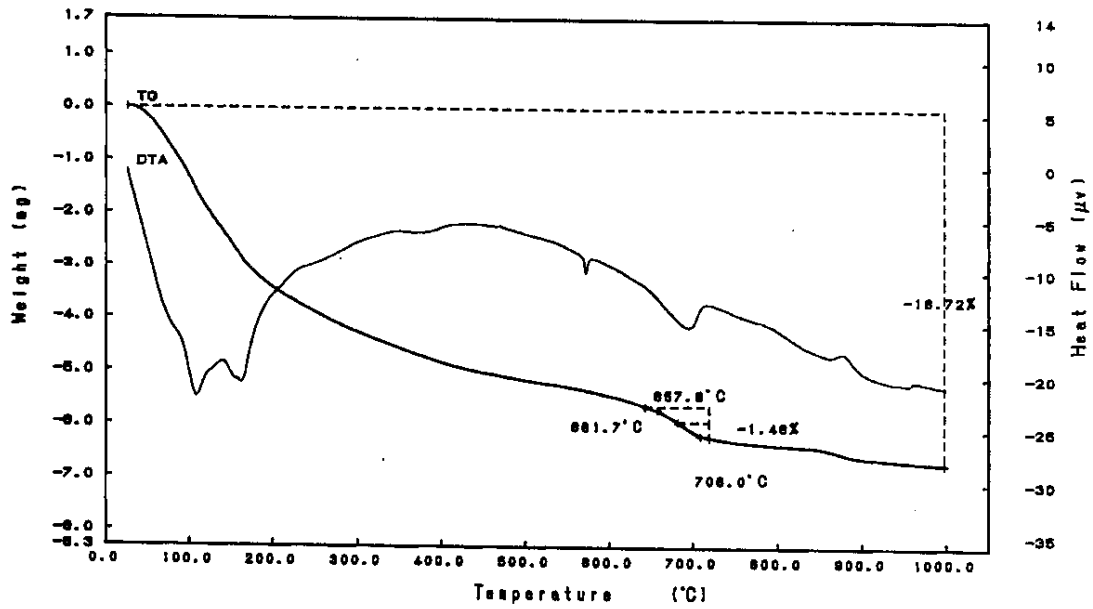


図 4.2(3) A-2 試料のTG/DTAチャート

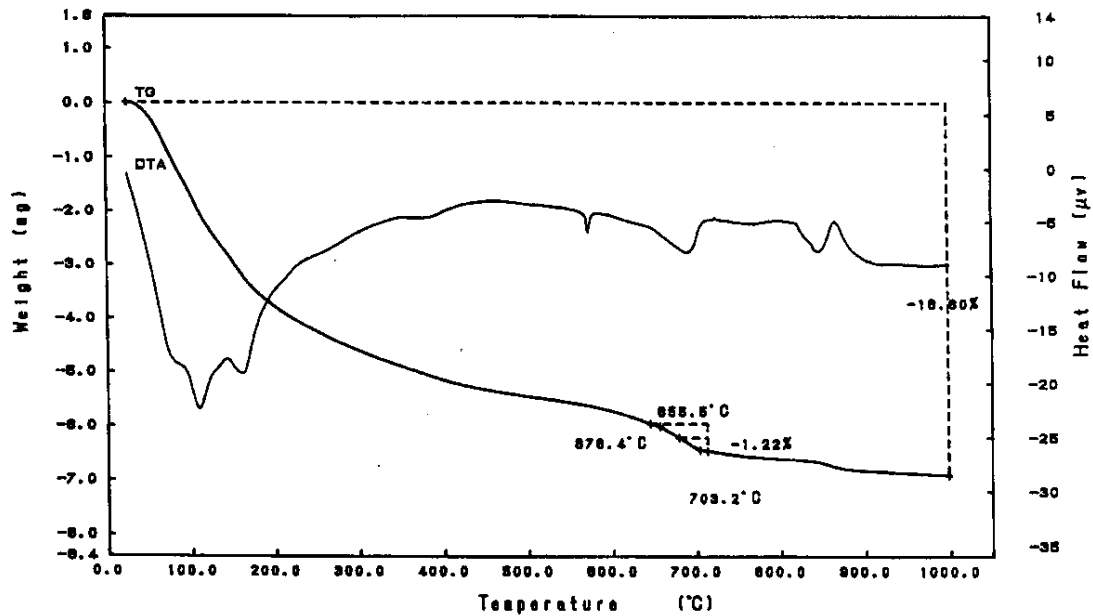


図 4.2(4) A-3 試料のTG/DTAチャート

### (3)化学分析

固相の化学組成分析の結果を表 4.3 に示す。また、模擬殿物を含まない系の結果も併せて示す。

模擬殿物を含む系 (A-0~A-3) の F は、大きな違いは見られず  $\text{CaF}_2$  が溶出していないことが示唆された。液交換を重ねると F 量が増加しているが、これは  $\text{CaO}$  等の溶出成分があるために全体の固相量が減少し、溶出していない F は見かけ上増加した。

$\text{CaO}$  は、殿物の有無にかかわらず液交換を重ねるごとに減少した。殿物を含む系において F 量に大きな変化が見られなかったことと、熱分析の結果より、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が溶解したことによる  $\text{CaO}$  の減少であると考えられる。

表 4.3 化学組成分析結果(wt%)

試験 ケース	積算 液固比	ig.loss*1	insol.*2	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$	F (mg/kg)
A-0	出発試料	15.1	34.1	35.0	4.74	36.7	0.210	1.02	38900
A-1	100	16.8	35.5	37.0	5.07	32.8	0.083	1.02	39300
A-2	200	16.5	37.6	38.6	5.44	30.5	0.073	1.04	44900
A-3	300	17.7	39.4	40.9	4.21	29.2	0.040	1.09	43556
B-0	出発試料	14.7	38.8	44.4	5.37	29.7	0.214	0.94	398
B-1	100	18.3	35.7	43.3	5.70	26.8	0.078	1.08	443
B-2	200	15.7	44.5	50.8	5.81	21.4	0.079	0.99	412
B-3	300	15.5	45.7	52.1	4.64	20.5	0.010	1.02	420

\*1: 950°Cまでの強熱減量, \*2: 不溶残分

## 4.2 液相評価結果

### (1) F濃度測定結果 (イオンクロマトグラフィックアナライザ法)

#### i) F濃度測定結果

浸漬液は高pHを呈するため、液相にHClを添加してpHが10～11前後になるように調整した。アルカリイオンおよびカルシウムイオンの影響を少なくするために液相を5倍に希釈したものを測定液とした。測定結果を模擬殿物を含まない系と併せて表4.4(1)～(2)に、また、クロマトグラムを図4.3(1)～(6)に示す。

本方法による測定ではいずれの測定液でもFによるピークが検出されなかった。

表 4.4(1) 模擬殿物を含む系における F 濃度測定結果

	A-1	A-2	A-3
F 濃度	N.D.*	N.D.*	N.D.*

\*N.D. : 検出下限値以下

表 4.4(2) 模擬殿物を含まない系における F 濃度測定結果

	B-1	B-2	B-3
F 濃度	N.D.*	N.D.*	N.D.*

\*N.D. : 検出下限値以下

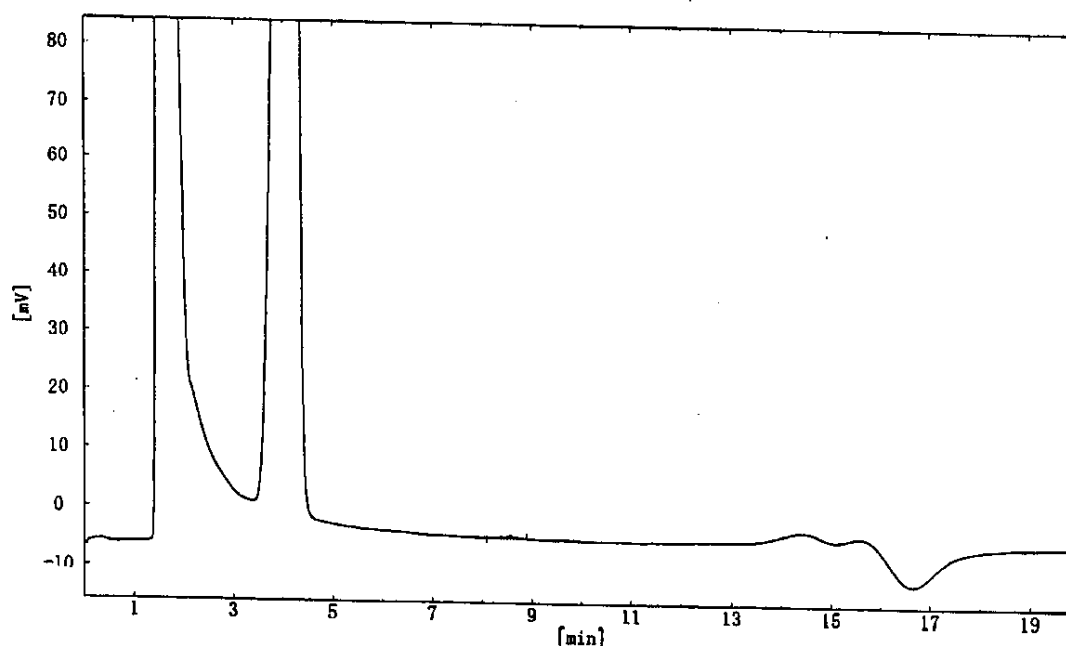


図4.3(1) A-1のクロマトグラム

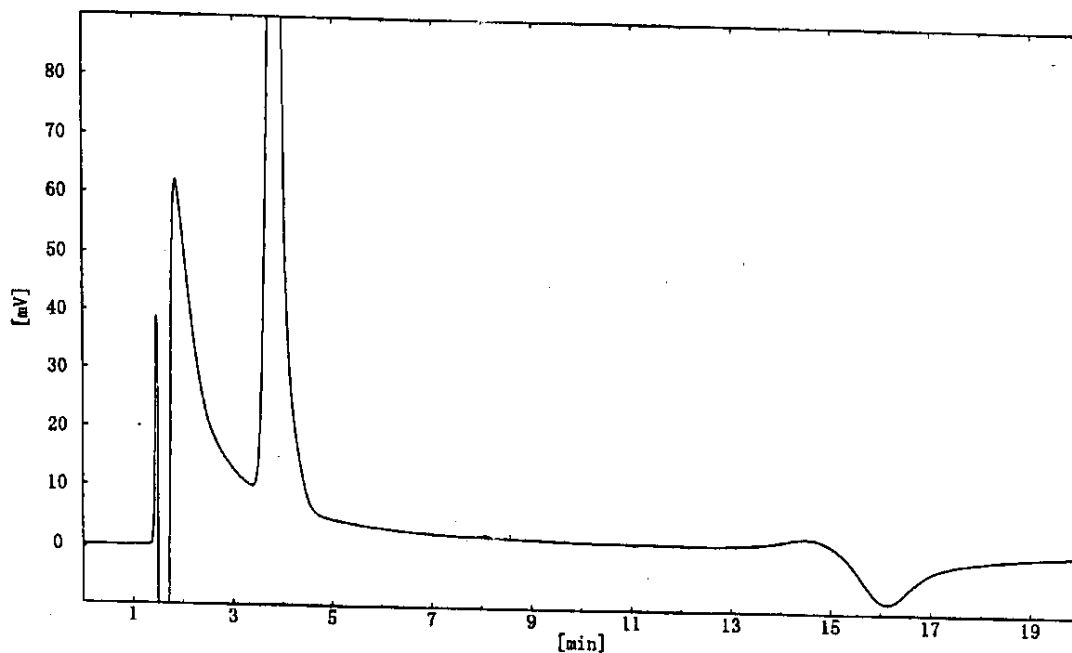


図4.3(2) A-2のクロマトグラム

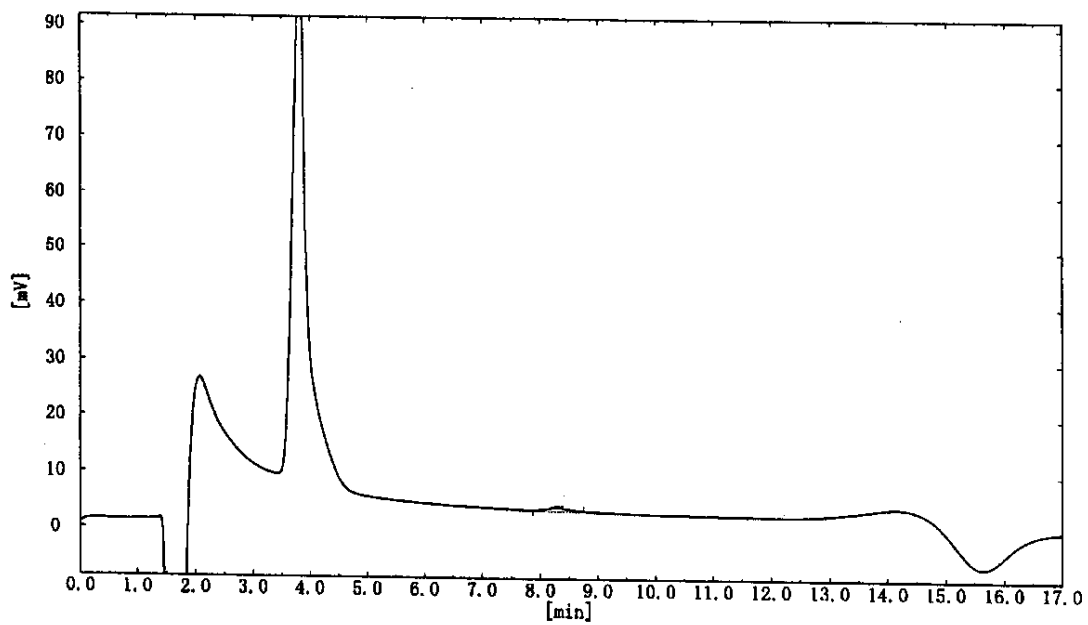


図4.3(3) A-3のクロマトグラム



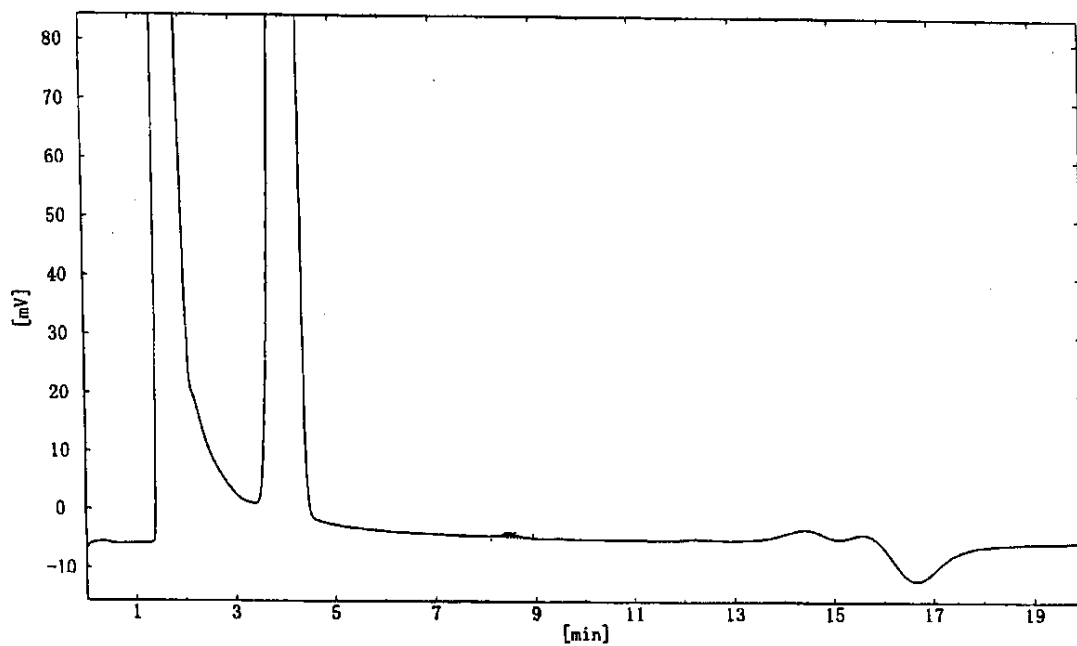


図4.3(4) B-1のクロマトグラム

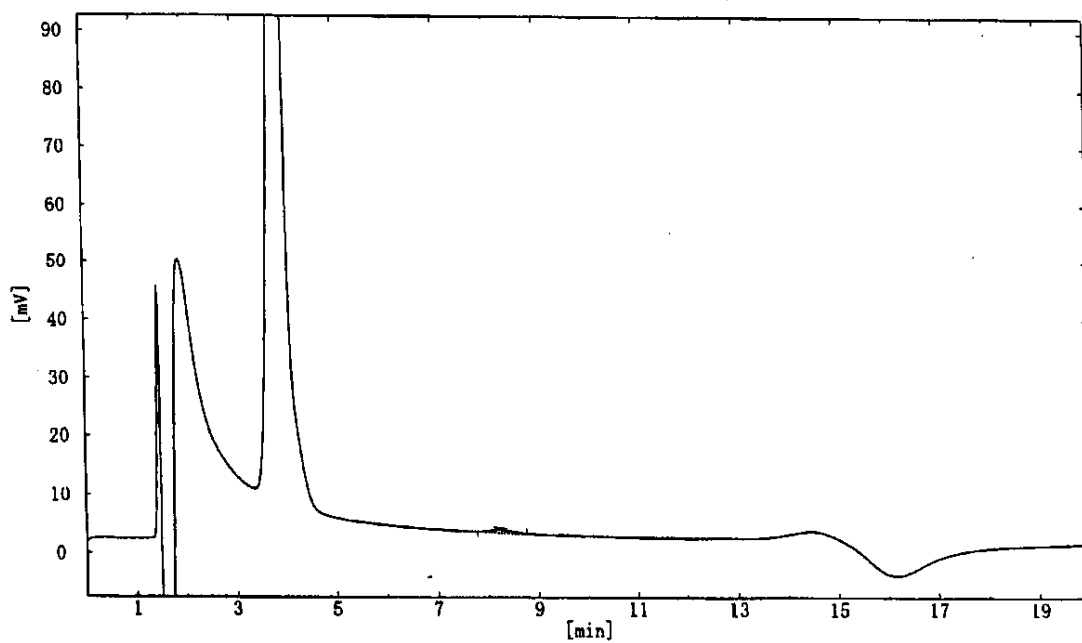


図4.3(5) B-2のクロマトグラム

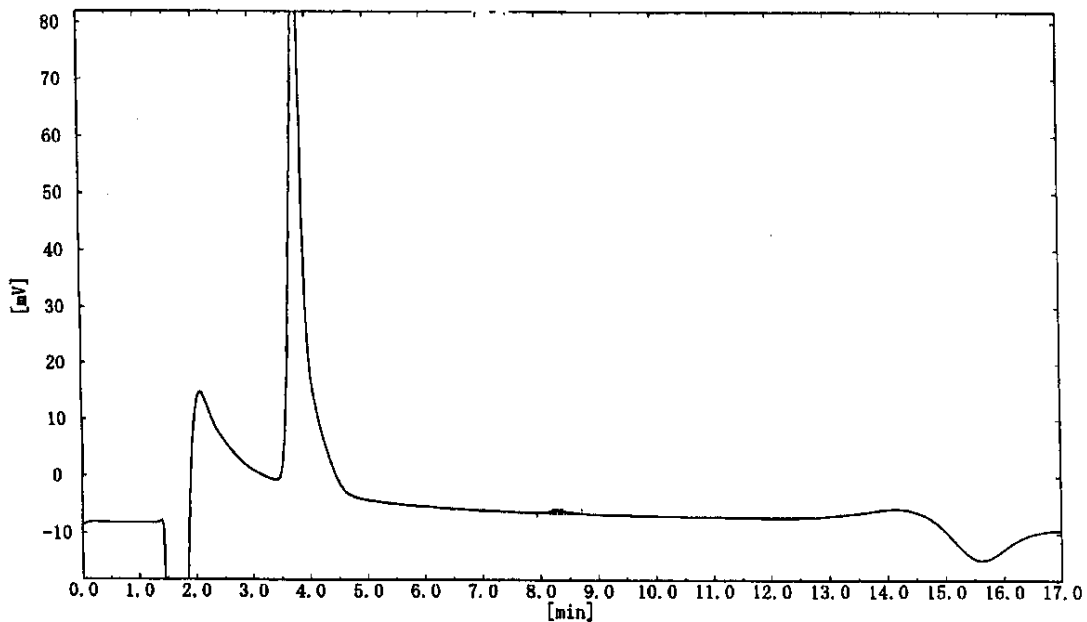


図4.3(6) B-3のクロマトグラム

ii) 定量下限値確認試験

イオンクロマトグラフィックアナライザによるFイオン濃度測定の結果、試料溶液ではいずれもFは検出下限値以下となった。そこで、イオンクロマトグラフィックアナライザによるFイオン濃度の検出限界の確認を行った。Fイオンが検出されなかったB-2浸漬液にF標準溶液を所定量添加し、測定溶液とした。クロマトグラムを図4.4(1)~(9)に示す。保持時間2.8分前後に現れるピークがFイオンのピークである。測定液のF含有量が0、0.1、0.2ppmではピークが検出されず、0.3ppm以上でピークが検出された。また、図4.4(10)に示すように、F含有量0.5ppm以上においてF含有量とピーク面積は良い相関を示したことから、本方法による検出限界は0.3ppm、定量下限は0.5ppmと判断した。イオンクロマト法による浸漬液の測定は、Ca、Na、K等の妨害とイオンが含まれるため5倍に希釈して測定した。以上のことから、試料液相におけるFの定量下限値の濃度は1.5ppm以下と判断された。

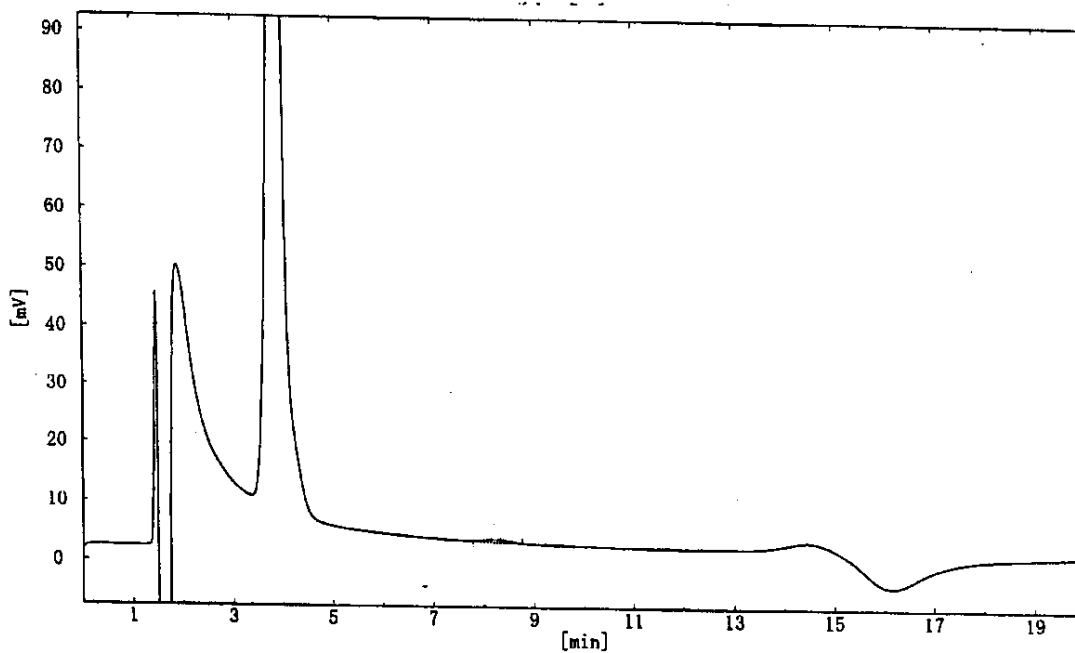


図4.4(1) F含有量0ppmのクロマトグラム

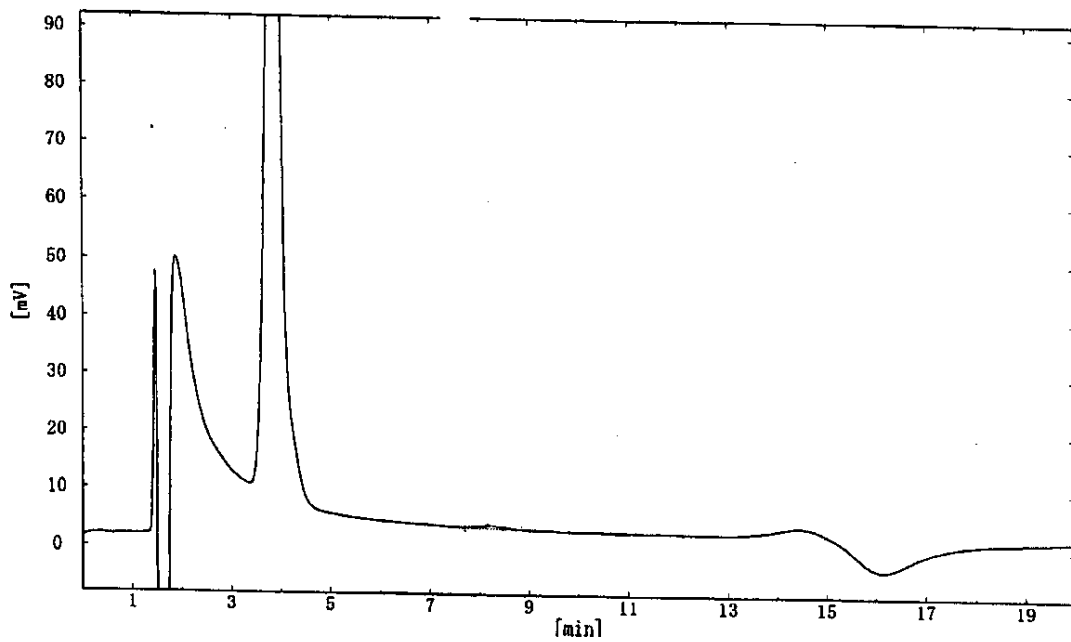


図4.4(2) F含有量0.1ppmのクロマトグラム

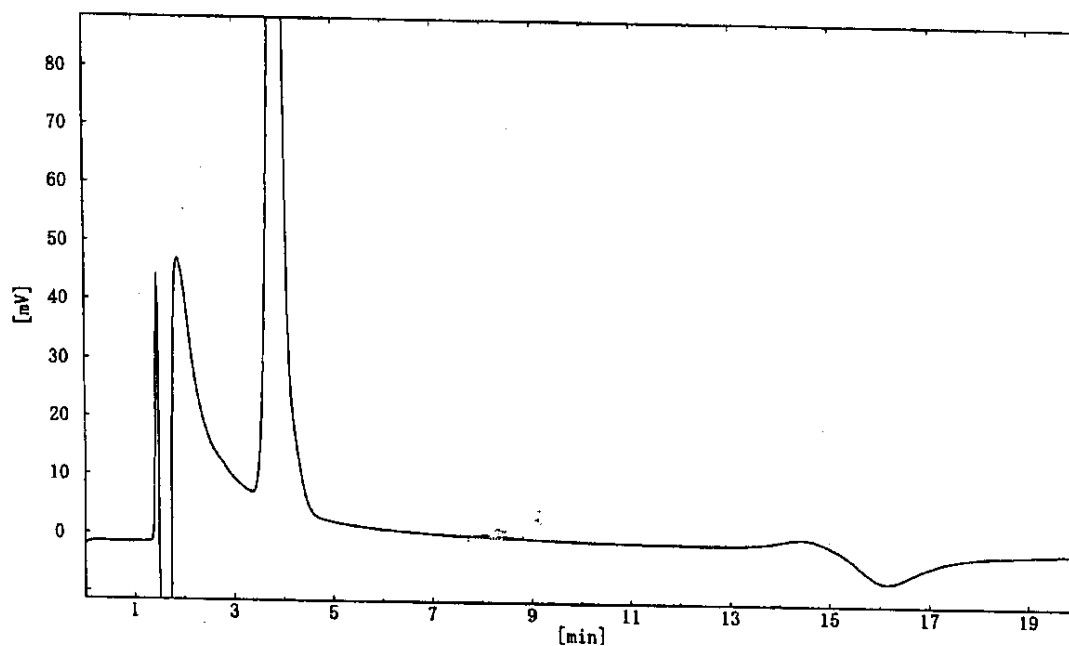


図4.4(3) F含有量0.2ppmのクロマトグラム

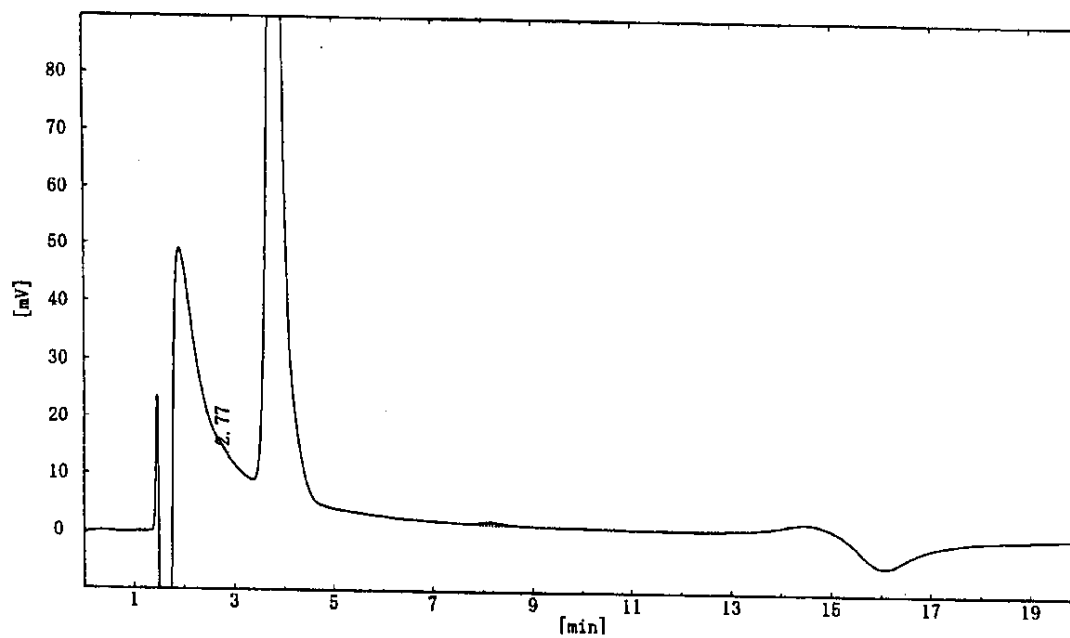


図4.4(4) F含有量0.3ppmのクロマトグラム

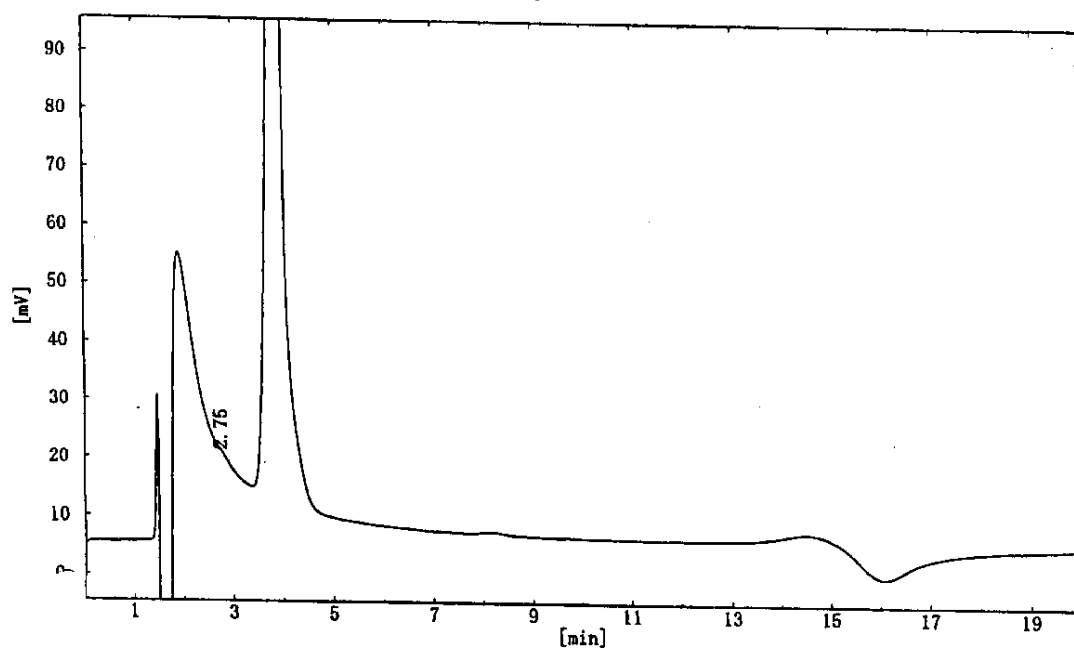


図4.4(5) F含有量0.4ppmのクロマトグラム

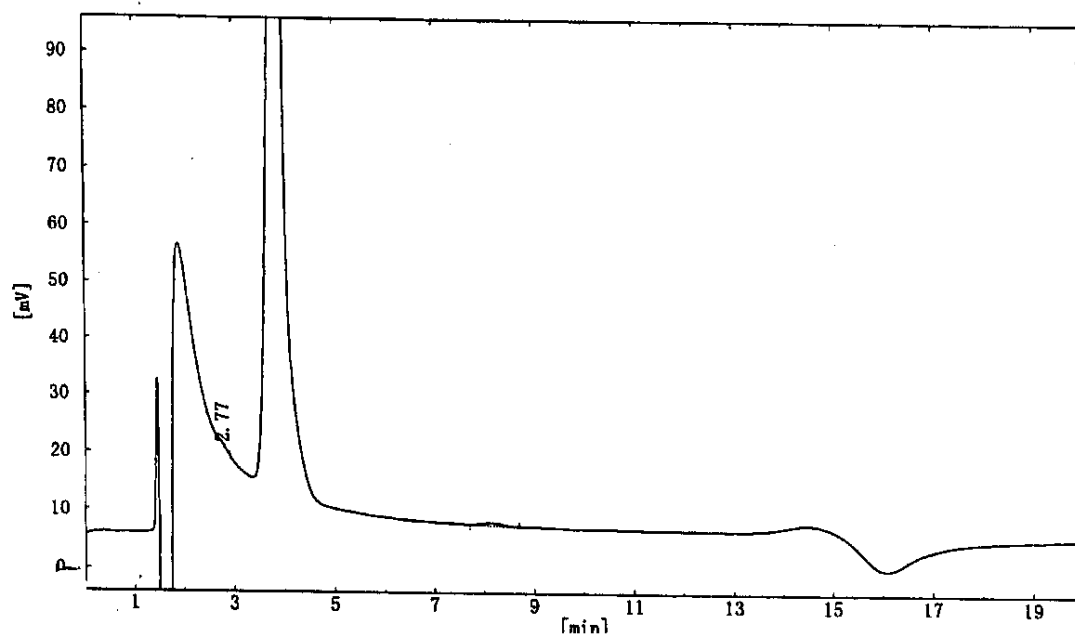


図4.4(6) F含有量0.5ppmのクロマトグラム

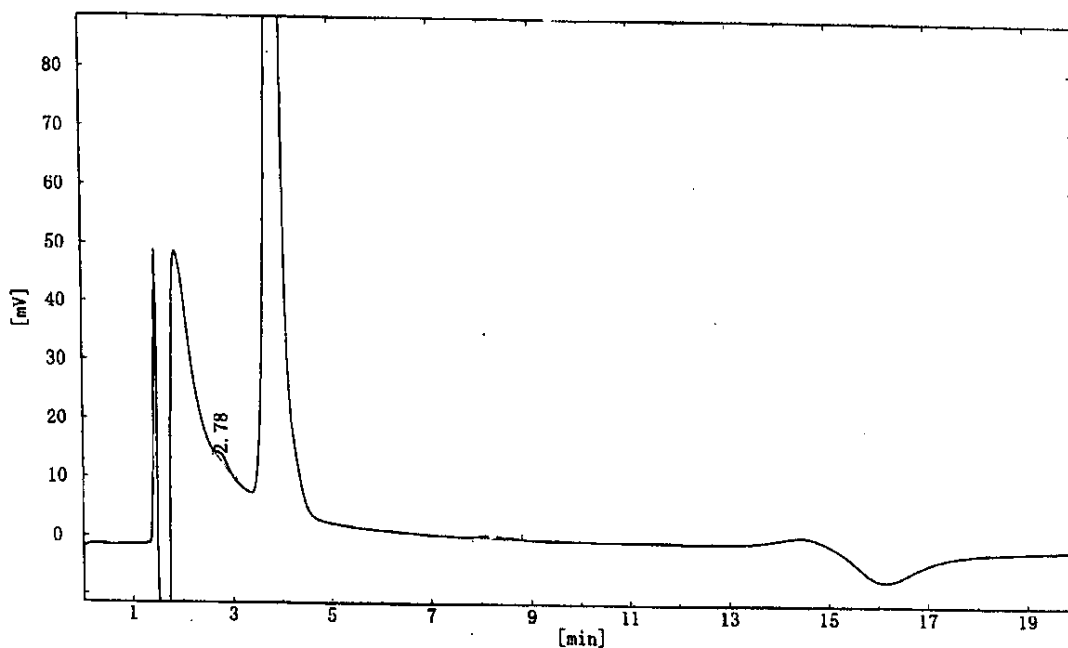


図4.4(7) F含有量1.0ppmのクロマトグラム

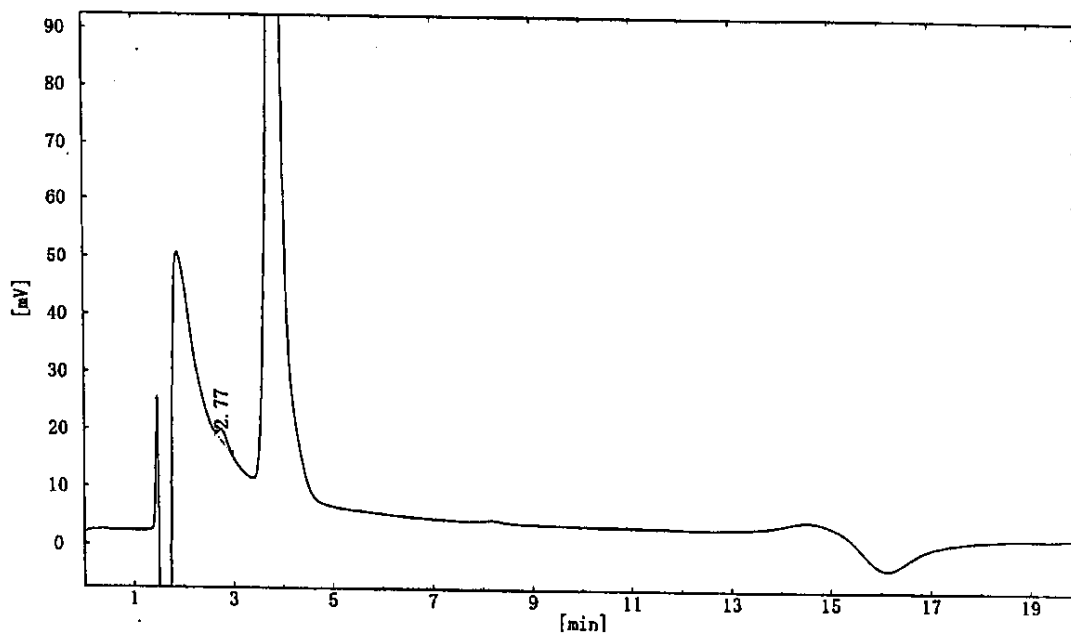


図4.4(8) F含有量1.5ppmのクロマトグラム

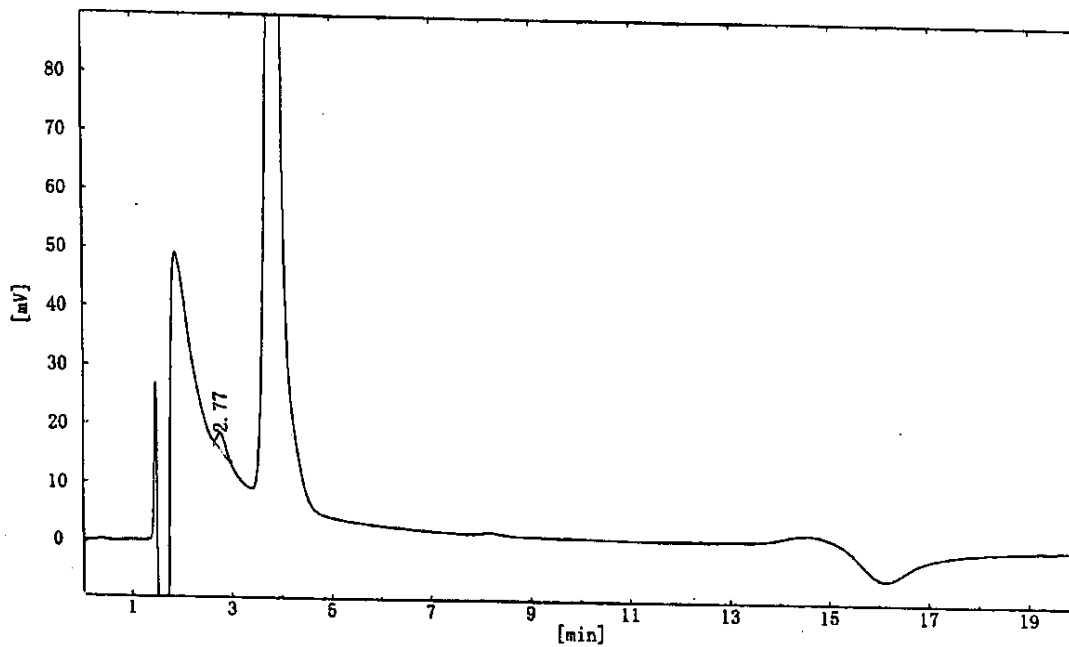


図4.4(9) F含有量2.0ppmのクロマトグラム

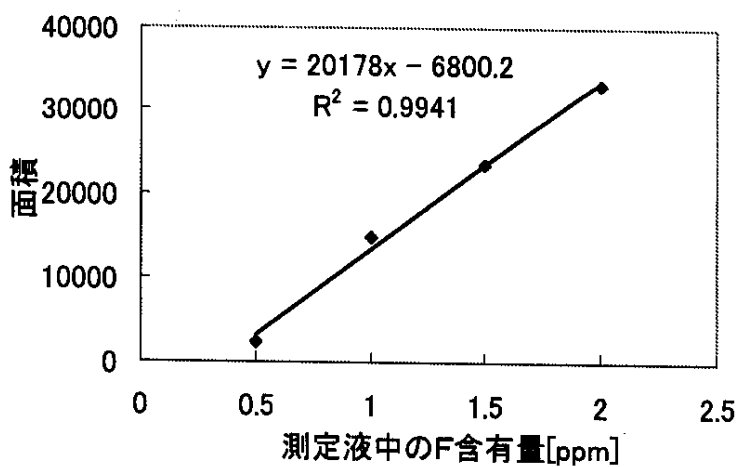


図4.4(10) 測定液中のF含有量とピーク面積の関係

(2) F濃度測定結果 (JIS K0102 法)

F濃度の測定は(1)のイオンクロマトグラフィックアナライザ法に加えてJIS K0102「工場排水試験方法」に準拠した定量も行った。本方法は吸光光度法によるものであり、液相を希釈することなく定量するため定量下限がイオンクロマトグラフィックアナライザ法より低い値となる。結果を表4.5(1)(2)に示す。定量下限は0.5ppmであり、いずれの液相においても0.5ppm以下となった。

表 4.5(1) 模擬殿物を含む系における F 濃度測定結果

	A-1	A-2	A-3
F濃度	N.D.*	N.D.*	N.D.*

\*N.D. : 定量下限 0.5ppm 以下。

表 4.5(2) 模擬殿物を含まない系における F 濃度測定結果

	B-1	B-2	B-3
F濃度	N.D.*	N.D.*	N.D.*

\*N.D. : 定量下限0.5ppm以下。

(3) pH 測定

pH 測定結果を殿物を含まない系と併せて表 4.6(1)~(2)に示す。

セメントペーストを用いた同様の液交換試験<sup>4)</sup>と同様、液交換を重ねるごとに液相のpHが低下した。模擬殿物を含む系、含まない系でほぼ同一の挙動を示した。

表 4.6(1) 模擬殿物を含む系における pH 測定結果

	A-1	A-2	A-3
pH	12.42	12.12	11.87

表 4.6(2) 模擬殿物を含まない系における pH 測定結果

	B-1	B-2	B-3
pH	12.44	12.09	11.71



#### (4) 液相組成測定結果

ICPによる液相組成測定結果を殿物を含まない系と併せて表4.7(1)～(2)に示す。

セメントペーストを用いた液交換試験<sup>4)</sup>と同様、液交換を重ねるごとに液相のCa濃度が減少した。液交換を重ねると固相のCa(OH)<sub>2</sub>量も減少しており、整合する結果となった。Si濃度は、A-3のケースで増加した。S濃度はほぼ一定となった。K、Naは、1バッチ目のA-1において高くなり、液交換を重ねると低くなった。1バッチ目においてNa、K濃度が高いのは、セメント中に含まれる水酸化アルカリ及び硫酸アルカリといった可溶性アルカリが溶出するためと考えられる。これらの元素の溶出は、模擬殿物を含む系、含まない系でほぼ同一の挙動を示した。

表 4.7(1) 模擬殿物を含む系における液相組成測定結果 (単位 : mmol/l)

	A-1	A-2	A-3
Ca	14.18	7.51	3.78
Si	0.09	0.04	0.45
S	0.05	0.08	0.09
Al	0.02	0.04	0.05
Na	0.47	0.04	0.02
K	0.42	0.03	0.02

表 4.7(2) 模擬殿物を含まない系における液相組成測定結果 (単位 : mmol/l)

	B-1	B-2	B-3
Ca	14.11	6.74	3.41
Si	0.05	0.06	0.64
S	0.05	0.07	0.07
Al	0.01	0.04	0.05
Na	0.44	0.04	0.03
K	0.43	0.02	0.02

## 5. まとめ

模擬殿物固化体からの溶出成分の挙動を調査するために、模擬殿物固化体を用いて浸出試験を行った。測定結果を模擬殿物を含まない系と比較すると以下のことがわかった。

- (1) 模擬固化体から液相への F の溶出は認められなかった。
- (2) 液交換を重ねるごとに、セメント水和物である  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶解により液相へ Ca が溶出するが、その溶出量は殿物を含む系および含まない系に差異は見られなかった。
- (3) Ca 以外の溶出成分についても殿物を含む系と含まない系の間に差異は認められなかった。

## 6. 参考文献

- 1) セメントへの殿物混合量の影響調査
- 2) セメント系固型化材料の浸出挙動に関する調査
- 3) 文献調査「カルシウムの溶出によるコンクリート劣化とモデル化に関する研究動向」、古澤靖彦、コンクリート工学、Vol.35、No.12、1997
- 4) A. Atkinson, et al.,: Evolution of pH in a radwaste repository experimental simulation of cement leaching, AERE R12594, 1987

— 資 料 —

## [参考試験]

### I. 環境庁告示46号に基づく浸出試験結果

本研究においては出発試料であるA-0、B-0のF濃度測定を環境庁告示46号「土壤の汚染に係る環境基準について」<sup>1)</sup>に記載された方法によりFの浸出試験を行った。

#### i) 試験方法

試験試料：A-0、B-0

浸出方法：環境庁告示46号「土壤の汚染に係る環境基準について」に準拠。土壤環境基準では、フッ素は検液1Lにつき0.8mg (0.8ppm) 以下であると定められている。

- ① 試料と溶媒（イオン交換水に塩酸を加え、pH5.91に調整）とを、液固比10の割合でポリエチレン製容器に入れた。
- ② 振とう機で6時間連続して振とうした（毎分約200回、幅4cm～5cm）
- ③ JIS K 0120に準じてF濃度測定を測定した。

#### ii) F濃度測定結果

浸出液の測定結果を表Iに示す。浸出液はいずれの試料（A-0、B-0）も定量下限値以下となった。

表I 環境庁告示46号によるF浸出試験結果

試料	F濃度
A-0	N.D.
B-0	N.D.

N.D. : 0.5ppm以下

## [参考文献]

- 1) 「環境六法」平成14年版、中央法規出版社