

令和元年6月25日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06095

研究課題名（和文）溶出評価加速連成システムによる放射性廃棄物セメント固化処理体の管理・安全評価

研究課題名（英文）Investigation System with Leaching Acceleration Test on Cementitious Materials for Nuclear Waste Immobilization

研究代表者

橋本 勝文 (Hashimoto, Katsufumi)

京都大学・工学研究科・特定講師

研究者番号：30609748

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 6,600,000円

研究成果の概要（和文）：放射性廃棄物の処分に関して、放射性核種の閉じ込め性能に優れたコンクリートピット処分におけるセメント固化処理プロセスの管理・安全評価手法を構築することを目的としている。そのために、拡散・移流・電気泳動による溶出評価加速連成システムを新たな試験方法として確立した。特に、核種イオンを含むセメント固化処理体の長期にわたる成分溶出に起因する変質および環境影響を明らかとした。なお、放射性廃棄物水和固化体内部での核種イオンの挙動をモデル化した数値解析手法と組み合わせることにより、上記の連成システムを管理・安全評価手法として提案する上で、種々の環境条件下におけるセメント固化処理材料の長期的な物性評価を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気化学的溶出加速試験方法は、極微小薄片試料への適用によって短期間でセメント系材料の化学的・物理的変質の長期評価が可能な技術として提案するものである。本研究では、数十年～数百年以上に亘るセメント系材料の挙動を短期間の内に再現できるだけでなく、セメント系材料中の核種を含む溶出（イオン移動）現象を加速できる技術として構築した。このとき、長期浸せき試験および溶出評価加速連成システムを外部環境中のイオン濃度や加速条件を変化させながら実施することで、イオン移動促進技術としての評価手法としてのセメント固化による放射性廃棄物処理固化体の模擬供試体の評価を行った。

研究成果の概要（英文）：With regard to the disposal of radioactive waste, the objective is to establish safety evaluation method for immobilization process in concrete pit disposal with radionuclides. For this purpose, an accelerated coupled system based on diffusion, advection and electrophoresis has been proposed as a new test method. In particular, the degradation and environmental effects caused by the long-term leaching behavior from cementitious body containing nuclide ion were clarified. In addition, when proposing the above-mentioned experimental investigation system as a management and safety evaluation method by combining with the numerical analysis method which modeled the behavior of nuclide ion inside the radioactive waste hydrated solid body, various environmental conditions were performed for long-term physical property evaluation of cement hardened body simulated for immobilization of nuclide ions.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：セメント コンクリート 放射性廃棄物 固化処理 溶出 長期評価 加速試験 電気泳動

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

セメント等を用いて固化・地下埋設処理した低レベル放射性廃棄物(図-1)に含まれる核種は地下水などに長期にわたり接触した場合、環境中へ移動・拡散する。しかしながら、処分場を構成するコンクリート等の部材の耐久性およびバリア機能に関する報告は多いものの、セメント固化処理体自身の長期にわたる物理化学的安定性についての検討は数少なく、長期変質機構の解明ならびに安定性評価手法の構築には現在も至っていないのが現状である。

セメント系材料のイオン移動に伴う経時的な変質の進行速度は非常に遅いため、実際の現象を模擬した浸せき試験により関連する物性を把握するには長時間を要する。したがって、イオン移動に伴う変質後の性能評価に反映するために、様々な方法が国内外の研究者らによって提案されているものの、関連する物性を実際に取得するための促進技術が必要とされながら有用な成果は今のところ多いとは言えない。

溶出加速技術を用いた放射性廃棄物のセメント固化処理の管理・安全評価手法として発展的に提案するためには、様々な環境条件ならびに処理材料に対応できる必要があり、地下水の浸透により生じる実際の拡散現象に加え、加速方法および条件と環境イオン濃度を踏まえた評価が大変重要となる。そのため、各条件(環境および使用材料)に応じた試験が実施できる設備を確立することで、高い信頼性の下で試験方法の適用範囲を拡充させることができると考えられる。

2. 研究の目的

放射性廃棄物の処分に関して、放射性核種の閉じ込め性能に優れたコンクリートピット処分におけるセメント固化処理プロセスの管理・安全評価手法を構築することを目的としている。そのために、拡散・移流・電気泳動による溶出評価加速連成システムを新たな試験方法として確立する。特に、核種イオンを含むセメント固化処理体の長期にわたる成分溶出に起因する変質および環境影響を明らかとする。なお、放射性廃棄物水和固化体内部での核種イオンの挙動をモデル化した数値解析手法と組み合わせることにより、上記の連成システムを管理・安全評価手法として提案する上で、種々の環境条件下におけるセメント固化処理材料の長期的な物性評価を行う。

3. 研究の方法

電気化学的溶出加速装置は、従来の試験方法と比較して、研究・開発する極微小薄片試料への適用によって遥かに短期間で化学的・物理的変質の評価が可能な技術として提案するものであり、手法の有用性を示すものである。特に、放射性廃棄物処分施設を対象とした数百年以上に亘るセメント系材料の挙動を短期間(数日・数カ月あるいは数年)の内に再現できるだけでなく、現在ではセメント系材料中の核種を含む溶出(イオン移動)現象を加速できる技術として構築する。このとき、長期浸せき試験および溶出評価加速連成システムを外部環境中のイオン濃度や加速条件を変化させながら実施することで、イオン移動促進技術としての評価手法を用いて検証する。

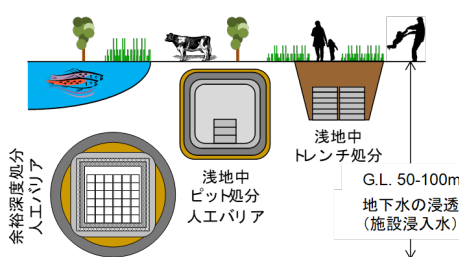


図-1 低レベル放射性廃棄物の処分方法

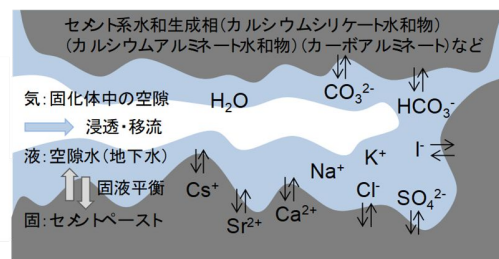


図-2 固化処理体中での物質移動と相平衡の概念図

放射性核種の環境中への拡散においては、図-2に示すように、地下水等の浸入および地下水流による種々の共存イオン環境下での化学的影響を考慮する必要がある。数十年～数百年以上の実際の溶出挙動については、本研究で実施する溶解試験により得られる核種イオンの共存イオン環境下での溶解平衡モデルによるイオン移動の数値解析による妥当性の評価を行う。このとき、模擬放射性核種として、主たる核種イオンであるCsの崩壊により生じるバリウム(Ba)も対象として、図-2に示す相平衡と拡散・移流・電気泳動を連成した核種イオンの溶解・拡散現象に対する加速実験・評価システムを構築する。

4. 研究成果

4.1 共存イオンおよび移流制御環境下での溶出加速システム

普通セメント(OPC)に高炉スラグ微粉末(BFS)を異なる混合比で変化させることでベース粉末材料とし、異なる水セメント比およびCsおよびSrを塩化物および硝酸化物として混練することで放射性廃棄物セメント固化処理模擬供試体を作製した。図-3に示すように、浸せき試

験 ($0A/m^2$: 非溶出加速), あるいは電気化学的溶出加速試験を行うことで溶出挙動が変化することがわかった。ここでは, 印加する最大電圧を $800V$ とし, 最大 $25A/m^2$ の電流 (曝露面積当たりの付与電流) を達成するとともに, 図-4 に示すように, 外部圧力制御装置により電気泳動セル容器内の移流制御下 ($0.16mL/min$ ~) において溶出加速環境を模擬 (循環した水溶液は外部容器へ排出) することができ, $0.1mol/L$ の $CsCl$ 水溶液あるいは $SrCl_2$ 水溶液を循環させながら溶出加速試験を行った。

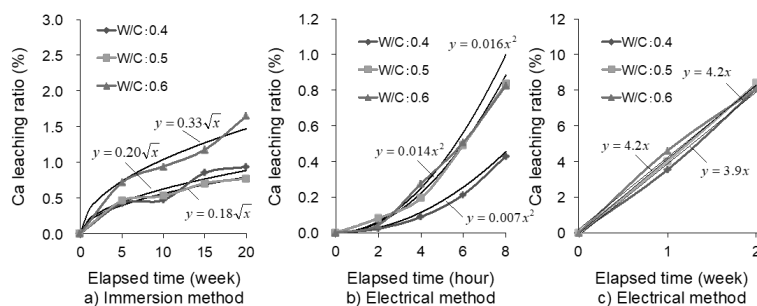


図-3 加速試験によるカルシウムイオンの溶出量



図-4 共存イオンの移流制御による溶出加速システム

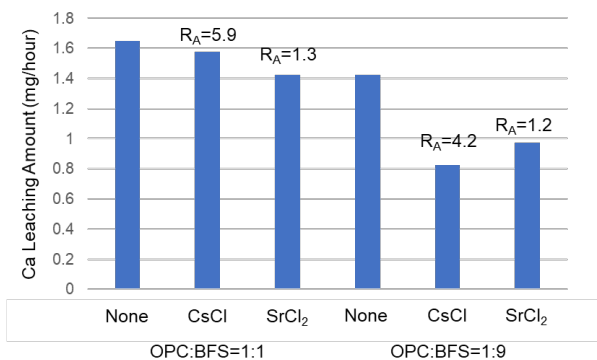


図-5 イオン濃度および移流制御下における加速溶出量

図-5 に加速溶出試験により得られた結果の一例を示す。ここでは, イオン濃度および移流制御下における Ca^{2+} の加速溶出量について示すとともに, Cl^- 濃度に対する Cs あるいは Sr の溶出濃度比 (R_A) を表している。 Cs^+ あるいは Sr^{2+} 共存下においては, Ca の溶出量が僅かに低下したことから, Cs^+ あるいは Sr^{2+} が電気的なイオン移動のキャリアとなり得ることがわかった。一方で, OPC:BFS の混合比を 1:1 から 1:9 とすることで, 上記の低下量が増大した。すなわち, 粉体構成比を変化させることで生成あるいは核種イオンの吸着サイトのポテンシャルを本システムにより実験的に把握しながら, 固化処理体の材料設計および評価が可能であることが示唆された。また, OPC:BFS の混合比を増加させることで, 主たる水和生成相を構成する Ca の溶出を抑え, 環境作用水中のイオン濃度指標としての Cl^- に対する相対的な固定量 (溶出量) を増加 (低下) できることが推察できた。このことは, Cl^- の拡散を同時に示しているが, Cl^- に関する閉じ込め性能は乏しい場合には, 陰イオンを固溶させることができれば, Sr と同様に Cl^- の溶出量を抑制できると考えられる。

他の種々のイオンの溶出挙動の評価結果については、電気加速溶出試験では、陰極側の外部溶液中には出発材料の主成分である Si が多く溶出する一方で、陽イオンとして溶出する Na および Al は電圧の印加の影響を受けて、電気加速溶出試験の陰極側の外部溶液中への溶出量が大きく増大し、加速試験による 1 日当たりの溶出量が促進された（イオン種により最大数十倍から数百倍）。なお、拡散場における溶出試験では検出されず、電気加速溶出試験の陰極側にのみ溶出し、電圧を印加したことによる溶出の加速が他元素と同様に生じるイオン種も検出された。このとき、単位面積当たりの付与電流が低い（拡散場に近い）場合には、電氣的加速溶出試験による Ca^{2+} や Al^{3+} の溶出が加速されにくく、電気泳動よりも拡散によって律速される場合があることが分かった。

また、Cs の崩壊により生じるバリウム (Ba)、気液中の CO_3^{2-} および NO_3^- の影響について評価を行った結果、外部溶液の作用あるいは初期水和により生成した BaSO_4 は加速溶出試験においても安定して固相に残存しており、図-6 に示すように、二次生成物であると考えられる CaCO_3 あるいは Hidrotalcite や硝酸アルミネートカルシウム水和物は電気加速溶出試験における電流密度が高くなるほど分解速度が速くなった。

さらに、以上においてセメント固化体中の放射性核種イオンの挙動を明らかにすることを目的とした溶解変質試験の結果に基づいて、一次元差分法を用いたセメント固化処理体からの Ca 溶出予測手法によれば、図-7 および図-8 に示すように、本研究を実施した核種イオンの共存下での Ca の溶出挙動を良好に再現できており、最大 100 年までの間に細孔溶液中の核種イオンの溶出挙動を評価できた。

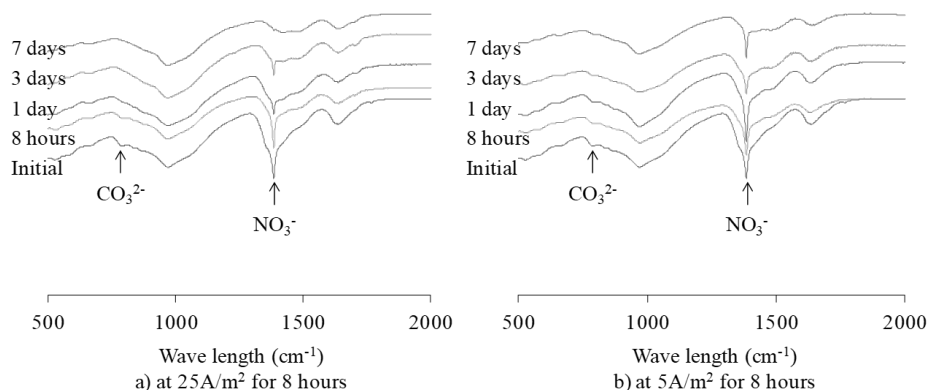


図-6 電氣的加速溶出試験による $\text{CO}_3^{2-}/\text{NO}_3^-$ の FT-IR ピークの消失

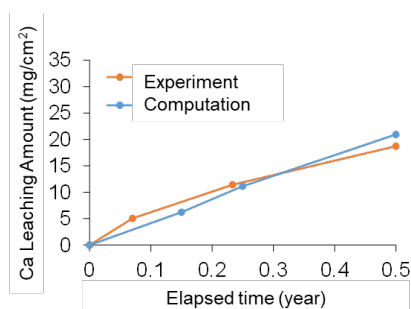


図-7 長期浸せき試験と数値解析による結果

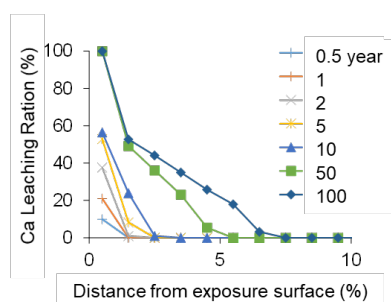


図-8 数値解析による予測結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

1. Katsufumi Hashimoto, Andrew J. MacArthur, Hajime Kinoshita and John Provis, Proceedings of the 5th Seminar Workshop on the Utilization of Waste Materials, Investigation on Increase of Barium in Simulated Wasteform with Application of Electrical Migration technique, No.6, 2017

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://iti-labo.kuciv.kyoto-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。