

# 原環センター トピックス

RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT FUNDING AND RESEARCH CENTER TOPICS

2024.7.NO.150

## 目次

- 原環センタートピックス 150号刊行にあたって ..... ①
- センターの活動状況 ..... ②
- TRU 廃棄物の地層処分におけるヨウ素 129 対策 ..... ④

## 原環センタートピックス 150号刊行にあたって

理事長 武谷 典昭

原環センタートピックスは、当財団の創立 10 周年を記念して 1986 年（昭和 61 年）12 月に創刊されました。当初は、国内外の放射性廃棄物に関する動向や解説記事を中心に紹介することを目的としていましたが、インターネットの急速な発展に伴い、新しいニュースを伝える役割は縮小しました。現在は、当センターが主催する講演会や研究発表会の内容を再構成し、分かりやすく紹介することを主な役割としており、年 4 回冊子を刊行し、それらの電子ファイルを当センターのホームページに掲載しています。（<https://www.rwmc.or.jp/library/topix/list/>）

2024 年度からは、冊子の刊行に加えて、電子メールによる配信サービスを開始しました。これにより、より多くの方々に我々の活動を知っていただけることを期待しています。

今後も、原環センタートピックスにより、放射性廃棄物の処理と処分に関する幅広い情報を分かりやすく発信し、我が国の放射性廃棄物処分事業の進展に貢献することを目指しています。関係各方面の皆様の一層のご指導とご協力をお願い申し上げます。



創刊号巻頭ページ（1986年12月）

## センターの活動状況

### 運営状況

#### 第 42 回理事会の開催

2024年6月10日(月)に対面及びWeb会議システムの併用により開催した第42回理事会において、以下の議案を付議し、それぞれ原案のとおり承認可決されました。

1. 2023年度事業報告の承認について
2. 2023年度決算の承認について
3. 第31回評議員会(定時)の招集について

#### 第 31 回評議員会(定時)の開催

2024年6月25日(火)に対面及びWeb会議システムの併用により開催した第31回評議員会(定時)において、以下の議題を審議又は報告し、議案については原案のとおり承認可決され、報告については了承されました。

1. 2023年度事業報告について(報告)
2. 2023年度決算について(報告)
3. 評議員の選任について
4. 理事の選任について

今回の評議員及び理事の選任により、次の方が交代されました。

(敬称略。新任者所属・役職は選任時のもの)

区 分	退 任 者	新 任 者	新任者所属・役職
評議員	犬丸 淳	曾根田 直樹	一般財団法人電力中央研究所 専務理事
理事(常勤)	田中 俊彦 (常務理事)	西川 進也	関西電力株式会社 高浜発電所 原子力安全統括
理事(非常勤)	三浦 信之	永里 良彦	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 理事
理事(非常勤)	高本 学	中嶋 哲也	一般社団法人日本電機工業会 専務理事

#### 第 43 回理事会(決議の省略)

理事及び監事に対し、西川進也理事を常務理事に選定することについて提案を行い、2024年7月1日付をもって、提案どおり可決する旨の理事会の決議があったものとみなされました。

## 成果等普及活動の実施状況

### 2024年度 第1回原環センターセミナーの開催

放射性廃棄物処分の安全評価から処分の全体像を把握する第一歩として、安全評価の基礎知識を身につけた技術者・研究者を対象とした、第1回原環センターセミナー「放射性廃棄物処分の安全評価の基礎Ⅰ」を以下のとおり開催しました。講義後の総合討論では、講義への質疑応答を通じて、理解を深めていただきました。

開催日時：2024年5月17日（金）9：30～17：30

開催会場：京都アカデミアフォーラム in 丸の内

講師：公益財団法人原子力安全研究協会 技術顧問 朽山 修 氏

プログラム：

講義1：原子力・放射線の利用とそれに伴うリスク

- 1.1 原子力・放射線の利用とそれに伴うリスク
- 1.2 原子に働く力と原子核に働く力  
化学反応と核変化（放射性崩壊と核反応）
- 1.3 放射性核種の生成と放射性廃棄物の発生

講義2：放射線の健康影響と放射線防護

- 2.1 放射能と放射線
- 2.2 放射線と物質の相互作用
- 2.3 放射線の健康影響
- 2.4 放射線防護の考え方
- 2.5 線量限度と線量拘束値

講義3：放射性廃棄物処分の基本戦略

- 3.1 放射性廃棄物の発生源と特徴
- 3.2 放射性廃棄物の処分の基本的考え方：閉じ込めと隔離
- 3.3 放射性廃棄物の処分オプション
- 3.4 放射性廃棄物の処分の安全の確認（安全評価）

総合討論



# TRU 廃棄物の地層処分におけるヨウ素 129 対策

地層処分バリアシステム研究開発部  
大和田 仁

我が国の地層処分において、I-129 は、最も大きい影響を示す核種である<sup>1)</sup>。

I-129 を含む主な廃棄物は、 $\text{AgNO}_3$  を添着した多孔質アルミナ（銀吸着材）を用いたフィルタによって再処理工程のオフガス系統から I-129 を  $\text{AgI}$  の形態で捕集した、廃銀吸着材である<sup>2)</sup>。

$\text{AgI}$  は、地層処分で想定される還元性雰囲気では容易に分解するため、廃銀吸着材に含まれる I-129 が瞬時放出成分として評価されていること、I-129 の半減期が約 1530 万年と長いことに加え、バリア材や地質媒体による移行遅延効果が極めて小さいことが、生物圏への影響が大きく評価される原因である。

そのため、当センターでは、I-129 の影響を低減するための方策として、I-129 の溶出を抑制することができる代替固化技術の開発を行っている。

本稿では、2001 年に着手して以降の、代替固化技術の開発の背景及び経緯、及びこれまでに検討してきた各国固化技術の特徴について述べる。また、後半では、2022 年度まで開発を実施し、実用化検討を残して技術開発を終えた、HIP 固化技術について、その成果を紹介する。

## 1. はじめに

### 1.1 諸外国の I-129 の扱い

図 1-1 に、代替固化技術の開発を開始した 2001 年当時の諸外国における I-129 の取り扱いの模式図を示す。

我が国では前述のとおり、再処理のせん断・溶解工程でオフガス系に追い出された揮発性の核種（主に I-129）は、銀吸着材によって捕集され、廃銀吸着材として地層処分される。

これに対して諸外国では、再処理工程で発生する I-129 を海洋放出しており、また、直接処分を行う国々では、使用済燃料とともに地層処分される計画となっていた。

I-129 への対策の検討例としては、フランス原子力庁が将来 I-129 の捕集が必要となった場合の対策として、難溶性の鉱物である鉛-バナジン酸系のアパタイトに、 $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{I}_2$  の形態で、I-129 を固定する技術開発を実施している。

### 1.2 I-129 対策の必要性

廃銀吸着材の処理方法としては、セメントによる均質固化が考えられてきた<sup>3)</sup>。図 1-2 に銀吸着材（図中の A）、模擬廃銀吸着材（同 B、銀吸着材にヨウ素を流通させて作製したもの）及び、模擬廃銀吸着材をセメント固化した模擬セメント固化体（同 C）の外観を示す。

$\text{AgI}$  は、地表付近の酸化雰囲気下では難溶性であるが、還元性雰囲気においては易溶性であることが知られている。地層処分で想定される、地下 300m 以深では、処分場に持ち込まれた鉄系材料や鉄を含む鉱物の酸化還元によって、地下水が強還元性（ $\text{Eh} \leq -500\text{mVvsSCE}$ ）を示す事が想定されている<sup>3)</sup>。そのため、セメント固化体では、処分後に処分坑道

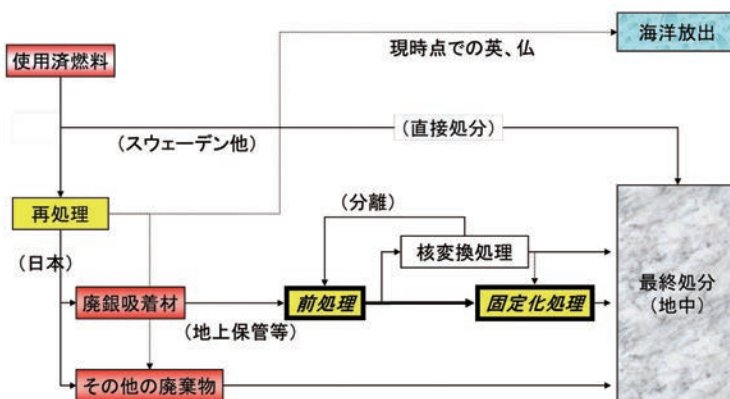


図 1-1 2001年当時の諸外国の地層処分方策とヨウ素 129 の取り扱い

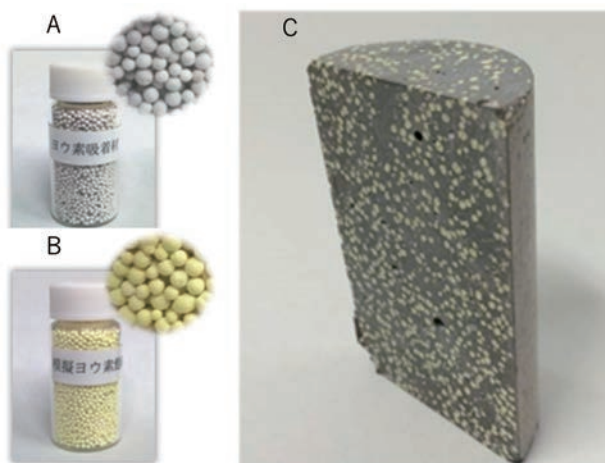


図 1-2 ヨウ素固定前後の吸着材と模擬セメント固化体

内が地下水で満たされ、間隙水が還元性となると、AgI が溶解し、固化体から放出される。

本稿の冒頭で述べたとおり、I-129 の影響が大きい原因は、廃銀吸着材に含まれる I-129 が瞬時放出成分として評価されていること、I-129 の半減期が約 1530 万年と長いことに加え、バリア材や地質媒体による移行遅延効果が極めて小さいことである。

このことは、地質媒体の透水係数や動水勾配が大きい場合に、ダイレクトにその影響が生物圏に及ぶことを示しているため、そのような環境でも影響を抑制・低減するための技術開発が必要である。

その方法として、土質改良等の手法を用いて処分場周辺の地質媒体の性質を改変し、I-129 の移行遅延機能を持たせることや、人工バリア材料の吸着能や固化体の閉じ込め性の向上による、人工バリア内での移行遅延または溶出抑制が考えられる。地層処分においては、地質媒体の性質の改変は不可能と考えられることから、I-129 の影響を低減する手段としては、これらのうち有効な吸着材の開発、または固化体による溶出抑制が有効と考えられる。

このうち、吸着材の開発については、1990 年代に検討され、当時は地層処分において想定される地下水中の妨害成分の影響や、セメント系材料の影響を受けたアルカリ環境での性能の観点から適合する吸着材がないという結論に達した経緯があり、開発が進められてこなかった。近年、土質改良や水質改善を目的として、陰イオンに対しても有効な吸着材が開発されていることから、そのような吸着材を対象に地層処分への適合性や、さらなる開発に向けた検討が開始されている<sup>4) 5)</sup>。

一方で、廃銀吸着材から溶出する I-129 への対策

としては、対象とする廃棄物が廃銀吸着材に限られること、その発生量が少なく<sup>1) 3)</sup>、代替固化技術の完成を待ってから処理を実施しても、TRU 廃棄物の処分の工程に大きな影響を及ぼさないと考えられることから、I-129 の溶出を長期間にわたって抑制することが可能な固化体を開発することとした。

当センターでは、TRU 廃棄物処分概念検討書（第 1 次 TRU レポート）の編纂の過程で明らかになった、上述の I-129 の影響への対策として、2000 年度から 2001 年度にかけて、当時開発に着手されていた固化技術等の調査及びその評価を行い、その結果を受けて、2001 年度にセメント固化に代わる代替固化体の開発に着手した。次章では、その経緯及びこれまでに検討してきた各固化技術の特徴について述べる。

## 2. 開発対象とした固化技術とその開発課題

### 2.1 対象とした技術

2000 年度～2001 年度に実施した調査の結果を、表 2-1 に示す。それらは、エトリンサイト固定化を除くと、以下に示す①～④に大別された。

このうちエトリンサイト固定化は、セメント系材料に含まれる水和鉱物であり、ヨウ素に対して収着性を持つことが知られていたことから、その性能を確認することとした。

また、HIP 固化については、2000 年当初は民間再処理工場で用いる銀吸着材の基材が多孔質シリカから、多孔質アルミナに変更されたため、ここではアルミナ基材の銀吸着材を対象とした固化体を対象として記述する。

①難溶性の鉱物の成分の一部としてヨウ素を固定する技術（ソーダライト化、鉛アパタイト化）

表 2-1 国内で開発が進められていた固化技術

	固化原理	期待するヨウ素放出特性	必要な前処理工程
HIP 固化	廃銀吸着材を直接熱間等方圧プレス (HIP) 処理し、アルミナセラミックス化する。	マトリクス溶解 (α-アルミナ)	
AgI ガラス固化	低温で廃銀吸着材から回収した AgI を、リン酸塩ガラスフリットと共に熔融しガラス化	マトリクス溶解 (リン酸塩ガラス)	AgI の回収
ヨウ素固定化セメント	廃銀吸着材から湿式脱離したヨウ素をヨウ素酸の形態に転換した後、アルミナセメントを主成分とするセメントと混練して水和物として固定	分配係数またはヨウ素酸型エトリンサイトの溶解平衡	ヨウ素の湿式脱離及びヨウ素酸への転換
銅マトリクス固化	廃銀吸着材と銅とを混合し、HIP 処理またはホットプレス処理して、銅マトリクス化	マトリクス溶解 (銅の腐食)	
ソーダライト化	廃銀吸着材から乾式脱離したヨウ素を NaI の形態に変換した後、SiO <sub>2</sub> 及び NaAlO <sub>2</sub> を加えて高温または水熱処理によって、ヨウ素ソーダライトを合成	溶解度/浸出率	ヨウ素の乾式脱離及び NaI 化
アパタイト固化	廃銀吸着材に直接、または脱離・回収したヨウ素を吸着させたゼオライトに水酸アパタイト又はフッ素アパタイトを加えて常圧焼結し、アパタイトマトリクス化	マトリクス溶解 (アパタイトセラミクス)	ヨウ素脱離・回収
ピスマス・鉛・ヨウ素酸化物化 (BPI ガラス固化)	廃銀吸着材から乾式脱離したヨウ素を BiPbO <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> の NO <sub>3</sub> と置換し、BiPbO <sub>2</sub> として固定したのち、PbO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系ガラスフリットと共に熔融し、BPI ガラスとして固化	マトリクス溶解 (BPI ガラス)	ヨウ素脱離・置換
鉛アパタイト化	脱離したヨウ素を PbI <sub>2</sub> として固定し、PbO、V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> とともに 700°C でホットプレスによって焼結し、アパタイト化	溶解度 (鉛-ヨウ素アパタイト)	ヨウ素脱離・PbI <sub>2</sub> 化
エトリンサイト固定化	単独合成したエトリンサイトにヨウ素を吸着させ、固定	分配係数	ヨウ素脱離

- ②難溶性の鉱物や耐食性の高い金属のマトリクスに、AgI またはヨウ素を固定させた鉱物を分散させたマトリクス固化技術 (HIP 固化、銅マトリクス固化、及びアパタイト固化)
- ③ガラスの構成成分としてヨウ素を取り込むガラス固化技術 (AgI ガラス固化、BPI ガラス固化)
- ④  $\text{IO}_3^-$  の形態でヨウ素を置換固溶させたエトリンガイトを多量に含有させたセメントを用いるセメント固化技術 (1 種類)

## 2.2 各技術の開発課題

表2-2 に調査の結果明らかになった、各固化技術の製造プロセスに於ける課題を示す。廃銀吸着材にマトリクス材料を加えて固化する HIP 固化及び銅マトリクス固化を除いては、AgI からのヨウ素の脱離及び転換または回収プロセスに課題があることが分かる。

表2-3 に、各固化体で当初想定したヨウ素放出メ

表 2-2 各固化技術の製造プロセスに於ける課題

	固化処理における課題	前処理工程の課題
HIP 固化	—	—
AgI ガラス固化	—	銀吸着材からの AgI の分離
ヨウ素固定化セメント	エトリンガイトへのヨウ素固定	ヨウ素の湿式脱離上の $\text{IO}_3^-$ への転換
銅マトリクス固化	—	—
ソーダライト化	揮発ヨウ素の回収等	ヨウ素の乾式脱離工程 ソーダライトのヨウ素型化工程
アパタイト固化	水酸アパタイト、フッ素アパタイトの焼結体の緻密化	アパタイトコーティング技術 AgI ゼオライト化工程
ビスマス・鉛・ヨウ素酸化物化 (BPI ガラス固化)	—	AgI → BPI 転換技術の成立性
鉛アパタイト化	鉛-ヨウ素アパタイト焼結体の緻密化	ヨウ素の乾式脱離工程 鉛-ヨウ素アパタイトの合成

カニズムと、その長期性能及び評価モデルに影響を及ぼす要因を示す。地下水の組成や pH が及ぼす、マトリクスやヨウ素を固定した鉱物の溶解挙動への影響の他、固化体に生じるひび割れや変形に伴う表面積の変化などが固化体の長期的な性能に影響を及ぼす可能性があることが分かる。

これらの課題の解決に向けて、2002 年度から各固化技術の高度化に向けた研究開発を開始した。

## 3. 固化体への要求性能 (開発目標)

廃銀吸着材に含まれる I-129 の被ばく線量は、地質媒体の透水性が高い環境や動水勾配が大きい環境では、その影響をダイレクトに受けることから、より大きい値を取り、目安線量である  $10 \mu\text{Sv/y}$  に非常に近づく、あるいは上回る可能性があることが分かっている<sup>3)6)</sup>。これに対して、図3-1 に示すように、固化体からのヨウ素の放出を抑制した場合、放出期間が約 1 万年を超えるとその効果が現れ、技術的な目標としている約 10 万年とした場合には、地質媒体の透水性が高い環境でも、I-129 の影響をレファレンスとして設定したケースと同等に抑制することが可能である<sup>6)</sup>。

放出期間が 1 万年以下でのヨウ素の影響がほぼ一定となるのは、緩衝材として用いられたベントナイトによって、廃棄体の周囲が拡散場に保たれた結果、ニアフィールドとファーフィールドとの境界でのヨウ素の移行が駆動力となっているためである。

また、製造プロセスにおいて、固化体に取り込まれなかった I-129 の影響が、代替固化体からの I-129 の影響と比較して十分に小さいことが必要であることから、各固

表 2-3 各技術のヨウ素放出メカニズムと長期性能への影響要因と開発課題

	想定したヨウ素放出メカニズム	影響要因		
		固化体の性状	環境要因	その他
HIP 固化	・アルミナマトリクスの溶解 ・粒間、粒界での拡散挙動 ・AgI の溶解挙動	ひび割れ・変形による表面積の変化	間隙水の pH	
AgI ガラス固化	・ガラスマトリクスの溶解	・他のバリア材との接触による被膜の生成等 ・ひび割れによる表面積の変化	他のバリア材との接触による被膜の生成等	
ヨウ素固定化セメント	・ヨウ素を固定した水和物 (ヨウ素酸型エトリンガイト) の溶解平衡 ・ヨウ素のエトリンガイト、モノサルフェートへの吸脱着		還元環境下での $\text{IO}_3^-$ の挙動	
銅マトリクス固化	・銅マトリクスの腐食減肉		地価水中の硫黄成分	不均質性の考慮
ソーダライト化	ヨウ素ソーダライトの溶解平衡		pH 及び地下水成分の影響	ナチュラルアナログの考慮
アパタイト固化	アパタイトマトリクスの溶解減肉	・ひび割れ・変形による表面積の変化	pH 及び地下水成分の影響	ナチュラルアナログの考慮
ビスマス・鉛・ヨウ素酸化物化 (BPI ガラス固化)	ガラスマトリクスの溶解	・ひび割れによる表面積の変化	pH 及び地下水成分の影響	
鉛アパタイト化	アパタイトの溶解平衡		pH 及び地下水成分の影響	ナチュラルアナログの考慮

緩衝材の移行抑制機能が有意な領域  
⇒地質媒体の特性が線量を支配

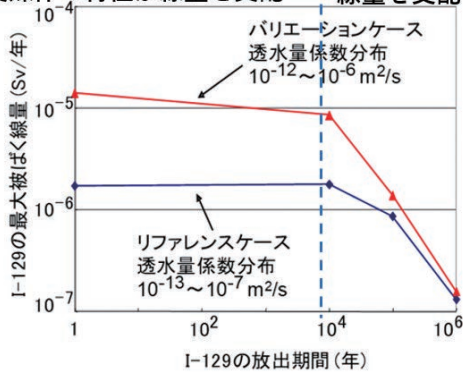


図 3-1 固化体からのヨウ素の浸出機関とI-129による最大被ばく線量との関係

固化体への要求として以下の各条件を満たすことを目標として設定して研究開発を進めることとした。

- ①固化体からのヨウ素の放出期間が10万年以上であること
- ②固化体の製造時のヨウ素の捕集率が95%以上であること
- ③工業的な固化体製造の可能性
- ④再処理工程との親和性

## 4. 各固化体の特徴

### 4.1 開発の流れ

前章で述べた開発目標の達成に向けて、固化体の開発を以下の流れに従って、進めることとした。

- ①テストピースレベルの固化体の製造と、その短期的なヨウ素放出挙動の確認による目標達成見込みの確認
- ②処分場の地下水条件を想定した長期浸漬試験による固化体性能の推定と、製造プロセスの検討（机上、小規模試験）による2次廃棄物量やヨウ素固定化率の目標達成見込みの確認
- ③長期的なヨウ素溶出挙動モデルの構築可能性の確認と、製造プロセスのスケールアップ時の課題及びその解決見込みの確認

これらに従って、各段階で実現可能性を評価し、開発を実施する技術の絞り込みを行ってきた。次節以降では、各固化体の特徴を紹介する。

なお、銅マトリクス固化体については、当時、動燃事業団（現 国立研究開発法人原子力研究開発機構、以下、JAEA という）が開発を進めていた<sup>7)</sup>ものであるため、詳細はJAEAからの発表、技術報告等を参照願いたい。また、鉛アパタイト固化技術に関しては、フランス原子力庁（以下、CEA という）

において研究開発が行われている技術であるため、CEAからの報告等を参照願いたい。

## 4.2 各固化体の特徴

### (1) HIP 固化技術の特徴

HIP 固化技術は図4-1に示すとおり、廃銀吸着材をそのまま、または粉碎処理したものに、焼結時の緻密化を目的として工業用アルミナ原料を加えた後、ステンレス製のカプセルに真空封入して熱間等方圧加熱（以下、HIP という）して焼結体を得る技術である。

固化体に生じた連通した空隙が、固化体からのI-129の溶出経路とならないことを目的に、パーコレーション理論の浸透閾値である空隙率5%未満となる条件で作成した固化体の断面の透過型電子顕微鏡写真を図4-2に示す。固化体内でヨウ素は、AgI（図で白色の部分）の形態で、アルミナの結晶（灰色の部分）の粒間に存在しており、空隙等を通じて表面と連通している様子は観察されなかった。

HIP 固化体の短期の浸漬試験の結果を図4-3に示す。ヨウ素の溶出量の変化が（浸漬日数）<sup>1/2</sup>に比例することから、HIP 固化体からのヨウ素の溶出抑制が拡散によるものである可能性が示された。また、高pH条件では、マトリクスであるアルミナの溶出も観られたが、ヨウ素の溶出への影響はこの試験期間ではほとんど観られなかった。

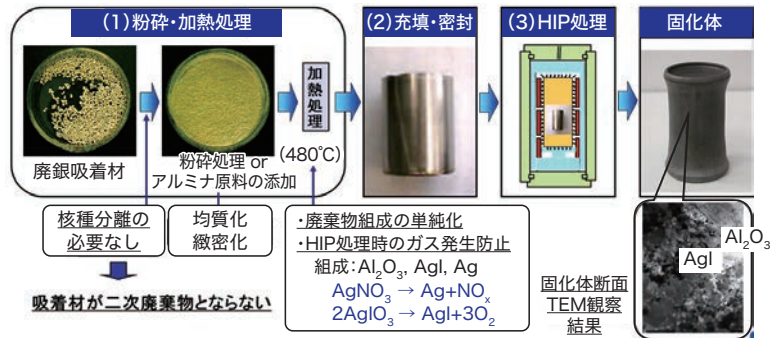


図 4-1 HIP 固化体の固化処理プロセス

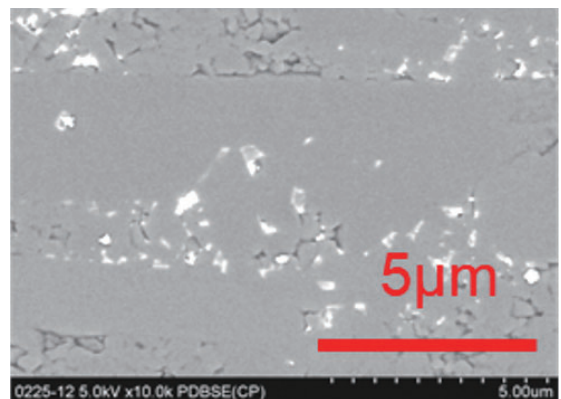


図 4-2 空隙率5%未満のHIP 固化体の断面のSEM像

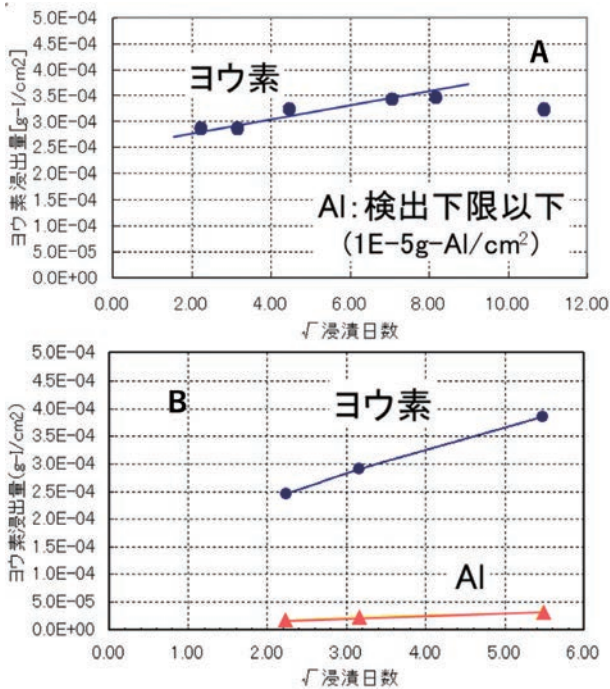


図 4-3 HIP 固化体の短期浸漬試験の結果  
A: 中性条件 B: アルカリ性条件

これらの結果から、HIP 固化技術に関してはその成立可能性が示され、また、ヨウ素脱離工程を含まないことから 2 次廃棄物の発生やヨウ素の揮発の可能性がほとんど無いことから、技術開発を継続してきた。

近年の成果については、後述する。

## (2) AgI ガラス固化技術の特徴

AgI ガラス固化体の外観を図 4-4 に、AgI ガラス固化体の固化処理プロセスを図 4-5 に示す。AgI ガラス固化技術は廃銀吸着材から AgI を乾式分離し、リン酸銀及びリン酸塩ガラスのガラスフリットとともに熔融し、ガラス化する技術である。

AgI ガラス中のヨウ素は、 $PO_4$  四面体が形成するネットワークに対する修飾イオンとして固定されている。

AgI ガラスが溶解する際、還元雰囲気によってガラス表面に銀の層が生成するため、ヨウ素の溶出は、ガラスの溶解に加え、表面に生成する AgI 層及び Ag 層によって抑制される (図 4-6)。

短期試験でのヨウ素の浸出率は、 $10^{-7}g/cm^2/d$  のオーダーであり、この結果から推定される固化体寿命は、海水系セメント平衡水で約 140 万年と、目標である 10 万年を大



図 4-4 AgI ガラス固化体の外観

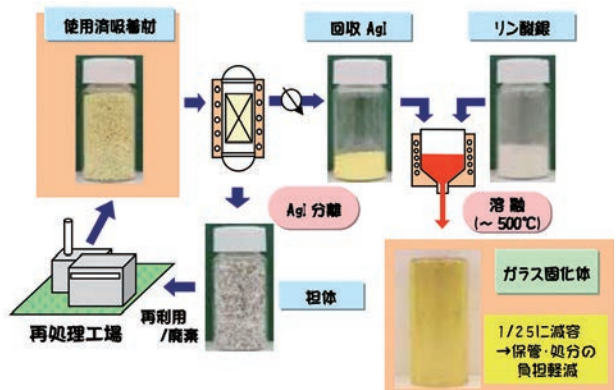


図 4-5 AgI ガラス固化体の固化処理プロセス

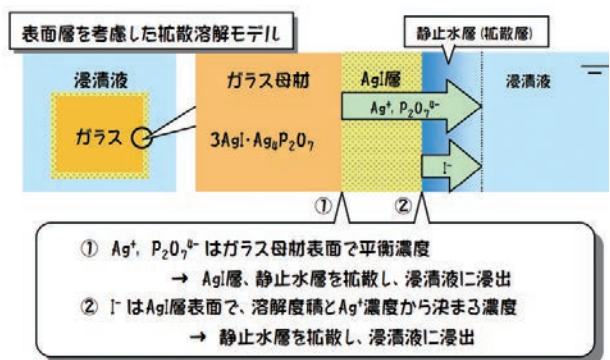


図 4-6 AgI ガラス固化体で想定したヨウ素溶出モデル

きく超えることが示されていた。

AgI ガラス固化体はヨウ素の保持性能が高いことが示されていたが、AgI の脱離時に生じる強還元性雰囲気のため、実用化に向けたスケールアップが困難であった。

## (3) ヨウ素固定化セメントの特徴

図 4-7 にヨウ素固定化セメントの固化体 (以下、セメント固化体という) の外観を示す。ヨウ素固定化セメントは、図 4-8 に示すように、 $Na_2S$  によって強還元性とすることで、廃銀吸着材からヨウ素を脱離した後、液相中の I を、オゾンをバブリングする



図 4-7 セメント固化体の外観  
(20ℓ ペール缶内で固化して缶を除去したもの)



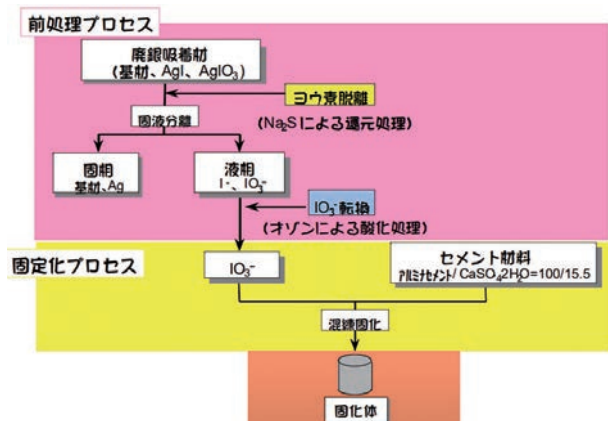


図 4-8 ヨウ素固定化セメントの固化プロセス

ことによって酸化して  $\text{IO}_3^-$  に転換した液を練り混ぜ水として、アルミナセメントと 2 水石膏からなるセメントとともに混練して固化する固化体である。

ヨウ素は、セメント水和物であるエトリンガイト ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  以下、AFt という) の  $\text{SO}_4$  を  $\text{IO}_3^-$  で置換した、ヨウ素酸型 AFt として固定される。また、AFt はヨウ素に対する吸着能を有する鉱物として知られており、一部のヨウ素は AFt 層に吸着する形で固定されることも考えられる。

従って、セメント固化体からのヨウ素溶出は、水和鉱物の溶解平衡モデルと、水和鉱物への分配平衡モデルとでモデル化される。2012 年度までに、ヨウ素酸型 AFt の溶解に関する熱力学データを取得し、ヨウ素酸型 AFt が、硫酸型と比較して安定であることが示されていた<sup>8)</sup>。得られた熱力学データに基づいて行った地球化学計算によって、セメント固化体

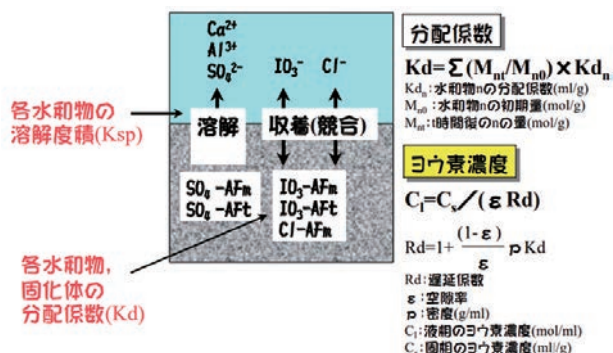


図 4-9 ヨウ素固定化セメントのヨウ素溶出モデル

からのヨウ素放出期間が目標である 10 万年を満足しうることが示されていた。一方で、処理プロセスのスケールアップ検討の中で、ヨウ素固定化セメントの水和時の発熱量が大きく、大型の固化体では水和硬化時の温度上昇によって、目的とした AFt 層や同様にヨウ素を固定するモノサルフェート層以外の水和鉱物が多量に生成する事が明らかとなり、それらのモデル化や、処理プロセスの複雑化への対応が困難であった。

#### (4) ヨウ素ソーダライト化の特徴

図 4-10 にソーダライト固化体の外観と基本組成を示す。ソーダライトは  $\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$  の組成を持つかご形の結晶構造 (図 4-11) を有する難溶性鉱物である。その製造工程は、図 4-12 に示すように廃銀吸着材から抽出したヨウ素を  $\text{NaI}$  に転換した後、シリカ原料及びアルミナ原料と混合、焼成して固化体を得るものである。図 4-13 に示すとおり、ヨウ素ソーダライトからのヨウ素の放出量は、天然ソーダライトからの塩素のそれと同等であり、ヨウ素ソーダライトが難溶性であることが推定できた。

一方で、図 4-11 の処理プロセスの構築が困難で

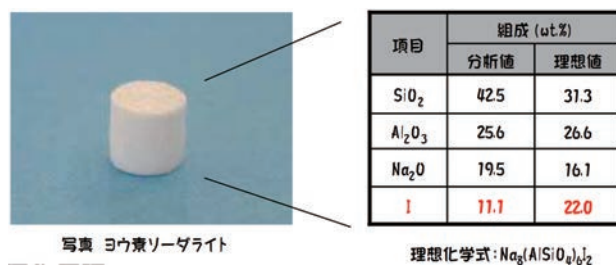


図 4-10 ソーダライト固化体の外観と組成

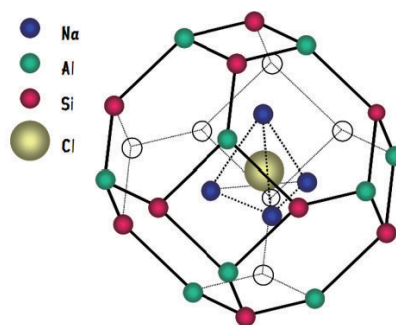


図 4-11 ソーダライトの結晶構造

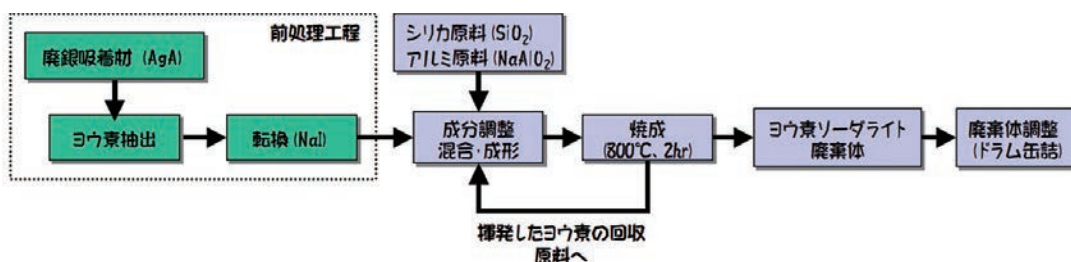


図 4-12 ヨウ素ソーダライトの製造工程

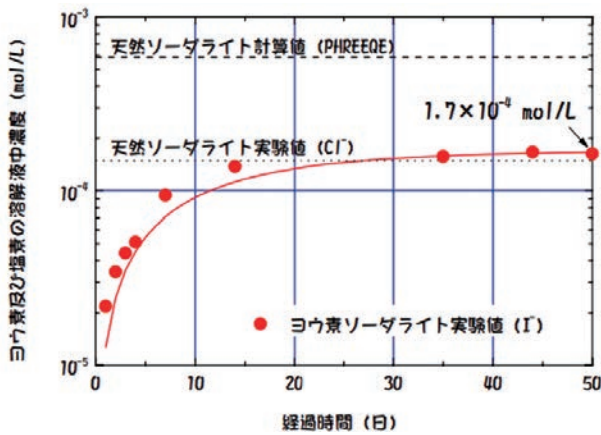


図 4-13 ヨウ素ソーダライトの製造工程

あること、及びヨウ素溶出のモデル化が困難であることが明らかになっている。

#### (5) アパタイト固化体の特徴

アパタイト固化によるヨウ素溶出抑制のイメージは、図4-14に示すとおり、I-129を吸着したゼオライト、または粉碎した廃銀吸着材にアパタイトコーティングを施した後、マトリクス材として、水酸アパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) またはフッ素アパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) を加えて均一に混合した後、ホットプレス法によって焼結することで、アパタイトセラミックスのペレットを製造するものである。

アパタイトは中性～弱アルカリ性の環境で難溶性（溶解度積が  $10^{-59}$  程度）で有ることが知られているため、低いヨウ素浸出率を長期にわたって維持することが期待されていた。

粉碎した模擬廃銀吸着材を混合したアパタイト固化体を  $900^\circ\text{C}$  でホットプレス処理して固化体の製作を試みたところ、アパタイトの溶解度は期待通り低かったが、焼結体の密度が理論密度に対して低く、そのためヨウ素の溶出パスが形成されてしまうことが明らかとなった。

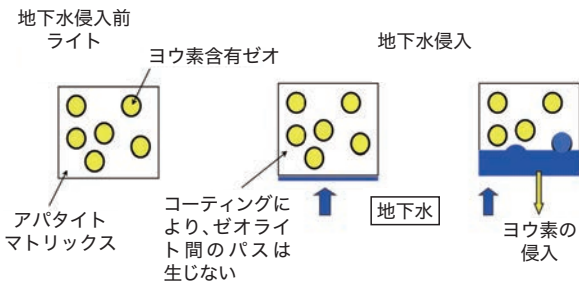


図 4-14 アパタイト固化体のヨウ素溶出抑制のイメージ

#### (6) BPI ガラス固化技術の特徴

BPI ガラス固化技術は、廃銀吸着材から乾式脱離

プロセスを経てヨウ素脱離したヨウ素を、無機イオン交換体である  $\text{BiPbO}_2\text{NO}_3$  とのイオン交換によって  $\text{BiPbO}_2\text{I}$  に固定した後に、 $\text{PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}_2$  ガラスのガラスフリットと混合して、ヨウ素の揮発温度である約  $700^\circ\text{C}$  より低い  $520^\circ\text{C}$  で溶融したのち、徐冷炉内に設置した型枠に流し込んで（図1-3）固化したのち、歪みによる割れ等を抑制するため、徐冷（アニール）するものである。

短期の浸出試験の結果からは、高アルカリ性の環境や、炭酸成分の濃度の高い環境ではヨウ素の溶出が速まることが分かったが、現実的な地下水の組成の範囲では、目標である10万年を満足する可能性が示されている。

BPI ガラス固化体に関する研究開発の詳細及び近年の成果に関しては、原環セントラートピックス No.144 号に掲載した<sup>9)</sup> ので、そちらを参照頂きたい。

#### 4.3 各固化体の中間評価(2005年度時点の開発状況)

表4-1 各固化体の 2005 年度時点での開発状況を示す。この時点で、ヨウ素の浸出抑制機能について課題が大きいとされ、かつ固化処理プロセスの課題が大きいとされた各技術の開発を中止した。

また、その後の研究開発によってスケールアップ時に想定される課題の解決が困難と考えられた AgI ガラス固化技術とヨウ素固定化セメントの開発を 2012 年度までに終了させた。

表 4-1 各固化体の 2005 年度時点での開発状況

	ヨウ素の浸出抑制機能	固化処理プロセス (ヨウ素回収率)	開発の難易度
HIP 固化	課題はあるが達成可能	実用化可能 (≒ 100%)	中
AgI ガラス固化	課題はあるが達成可能	課題あり (96%)	中
ヨウ素固定化セメント	課題はあるが達成可能	実用化可能 (≒ 100%)	中
ソーダライト化	課題が大きい	課題大 (50% 以上)	難
アパタイト固化	課題が大きい	課題大 (約 80%)	難
ビスマス・鉛・ヨウ素酸化物化 (BPI ガラス固化)	課題はあるが達成可能	課題はあるが可能 (>50% : 理論値は 97%)	中～難
鉛アパタイト化	課題が大きい	課題大 (60%)	難

#### 5. HIP 固化技術の最近の成果

HIP 固化体からの短期的なヨウ素溶出が<sup>8)</sup> (時間)<sup>1/2</sup> に比例することは、4.2 節で述べた。この挙動は図5-1に示すとおり、より長期間の浸漬でも継続すること及びその直線の傾きは HS 濃度が高い場合により大きくなることが分かっている<sup>10)</sup>。このときの固化体内部の状態は、図5-2に示すように、ヨウ素の濃度が低下した領域と、ヨウ素の未溶出領域との界面がハッキリとしていた。

また、浸漬後の固化体内部の未溶出部と溶出部のヨウ素の濃度が大きく異なっており、未溶出部内部のヨウ素濃度は一様であった。

これらのことから、HS<sup>-</sup>とAgIとの反応は、HS<sup>-</sup>の供給が律速となっていること、並びに、アルミナHIP固化体からのヨウ素の溶出が、内在する粒界や空隙を通じた地下水の内部への浸透及びAgIの溶解によって生じたI<sup>-</sup>の外部への拡散によることを推定し、ヨウ素の溶出トレンドを基に、アルミナHIP固化体からのヨウ素の溶出現象をモデル化し、式(1)によって時刻tまでのヨウ素溶出量Mtを算出することができることを確認した<sup>11)</sup>。

$$\frac{Mt}{A} = \sqrt{(2C_{mi} - C_s)D \cdot C_s \cdot t} \quad \dots \dots \dots \text{式(1)}$$

ここで、C<sub>mi</sub>は固化体内部の未溶出部（地下水が到達していない領域）のヨウ素濃度を、C<sub>s</sub>は溶解フロントの液相側のヨウ素濃度を、Aは固化体の接液面積を、Dは拡散係数を、それぞれ示す。

図5-3は、固化体からのヨウ素の溶出量を式(1)の右辺に対して両対数でプロットしたものであり、その傾きからDを求めることができる。この拡散係数は、浸漬液からのHS<sup>-</sup>の浸透と、未溶出部表面で溶出したヨウ素の拡散を含む拡散係数として算出される。

ここで、Dを除く各変数は、環境条件や固化体の形状から既知であり、Dを求めることができれば、固化体のサイズを調整することによって、時刻tまでのヨウ素の溶出量及び固化体の寿命を制御できる可能性を確認した<sup>11)</sup>。

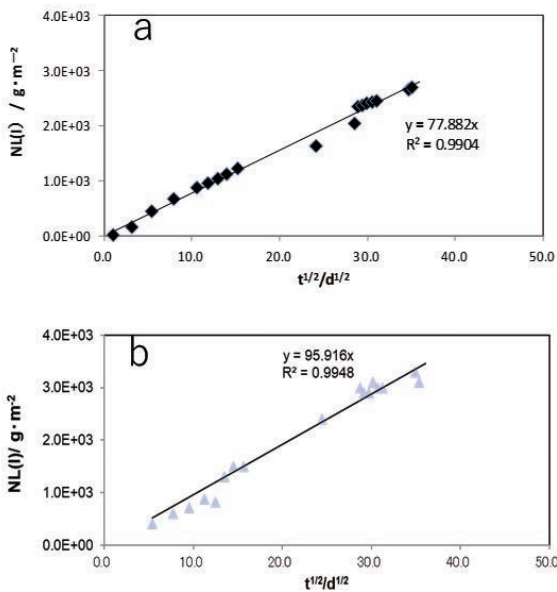


図5-1 (a) [HS<sup>-</sup>]=3×10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>及び (b) [HS<sup>-</sup>]=3×10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>のアルカリ (pH=12.5) 浸漬液への浸漬試験結果

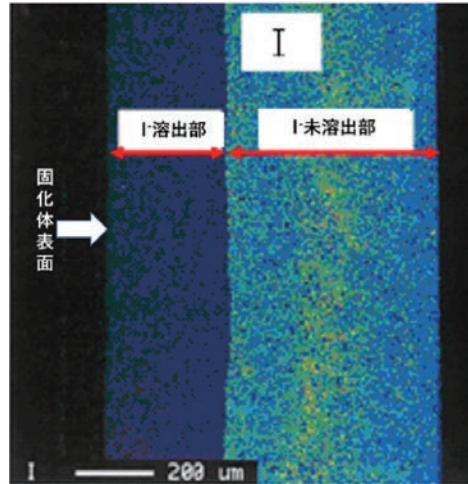
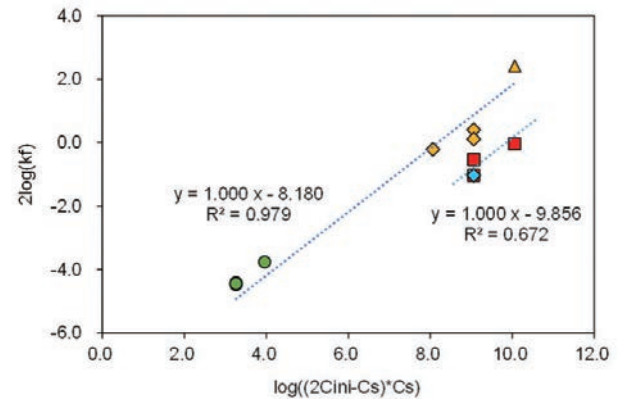


図5-2 浸漬後のHIP固化体断面のEPMAによるヨウ素の分布

図5-3では、●、◆及び▲のグループ（pHが高く、マトリクスであるアルミナの溶解が速いと考えられるグループ）と、◆及び■のグループ（低pHやCaの影響によってアルミナの溶解が抑制されるグループ）とで、得られるDに違いがある可能性が示されている。一方、HS<sup>-</sup>の濃度は、Dの値に直接影響を与えておらず、ヨウ素の溶出量の違いは、C<sub>s</sub>の差異による接液面との濃度勾配の差が反映されたものと考えた。これらの結果から、Dに影響を及ぼす因子はアルミナの溶解に伴う空隙構造の変化であると考え、PHREEQCを用いて算出したα-アルミナの溶解度（図5-4）とDとの関係を図5-5のように整理した<sup>4)</sup>。

データ数が少なく、バラツキが大きいですが、α-アルミナの溶解度と浸漬試験の結果から得られるDとの間の相関が明らかになった。

ここで得られるDは、浸漬液の性状を反映させた



●: HS非添加, ◆・▲: HS含有・高pH (pHはNaOH調整), ◆・■: HS含有・低pH (pHはNaOH調整), ■: HS含有 (Ca共存)

図5-3 アルミナHIP固化体のヨウ素溶出量と式(1)の右辺との関係

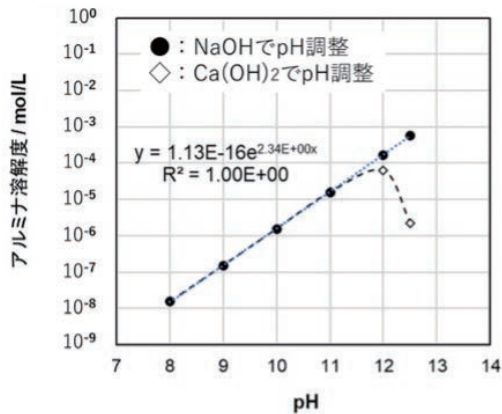


図 5-4 PHREEQC によるアルミナ溶解度の計算結果

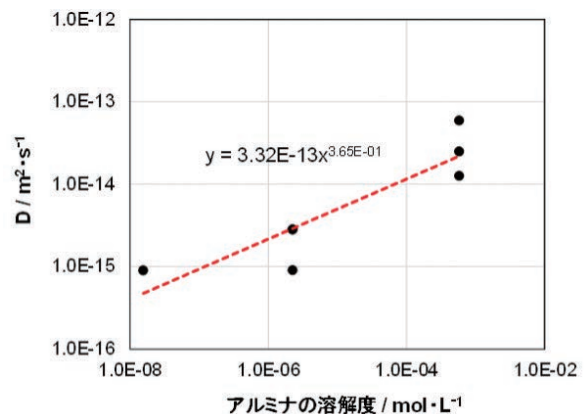


図 5-5 アルミナの溶解度と算出された D の関係

拡散係数の値であるため、これを用いることによって、アルミナ HIP 固化体からのヨウ素の溶出に影響を及ぼすアルミナの溶解（空隙構造の変化）と、 $\text{HS}^-$  との反応による  $\text{AgI}$  の分解の加速とを考慮した固化体寿命の評価、及び任意時間までのヨウ素の溶出量の算出を可能とすることができた。

## 6. おわりに

本稿では、ヨウ素 129 対策として当センターがこれまでに実施したヨウ素代替固化体の研究開発の概要と、各代替固化体の特徴を紹介すると共に、実用化検討を除き研究開発を終了した HIP 固化技術の最近の成果について述べた。

現在、BPI ガラス固化技術の課題であるヨウ素の長期溶出挙動のモデル化に取り組んでいる。

## 参考文献

- 1) 原子力発電環境整備機構，包括的技術報告：わが国における安全な地層処分の実現－適切なサイトの選定に向けたセーフティケースの構築－，NUMO-TR-20-03，2021
- 2) 例えば，[https://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity\\_and\\_gas/nuclear/rw/tru/tru01.html](https://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/tru/tru01.html) (2024 年 5 月 31 日閲覧)
- 3) TRU 共同作業チーム，核燃料サイクル開発機構，電気事業連合会，TRU 廃棄物処分概念検討書，JNC TY1400 2000-01，TRU TR-2000-01，2000
- 4) 公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター，日本原子力研究開発機構，令和 4 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発 報告書，2023
- 5) 浅野彰仁ほか，「地層処分環境における陰イオン核種の移行遅延に適した無機陰イオン吸着材の選定」，日本原子力学会 2023 年秋の大会，1D04，2023
- 6) 公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター，平成 15 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書，2004
- 7) 例えば，神崎学，福本雅弘，「ヨウ素吸着材の同マトリックス固化技術の開発」，動燃技報，No.106，p77，1998
- 8) 公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター，平成 24 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発報告書，2012
- 9) 大和田仁，「ガラス固化体の性質とその長期評価に向けた課題と取り組みー I-129 の代替固化を例に一」，原環センタートピックス，No.144，2023
- 10) 原子力環境整備促進・資金管理センター，日本原子力研究開発機構，平成 31 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分に関する技術開発 報告書，2020
- 11) 原子力環境整備促進・資金管理センター，日本原子力研究開発機構，令和 3 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発 報告書，2022

編集発行

公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター  
 〒 104-0044 東京都中央区明石町 6 番 4 号 (ニチレイ明石町ビル 12 階)  
 TEL 03-6264-2111 (代表) FAX 03-5550-9116  
 ホームページ <https://www.rwmc.or.jp/>