

放射性廃棄物固化用鉄リン酸塩系ガラスの組成最適化

1 愛媛大学大学院理工学研究科

武部 博倫*¹, 北村 直登¹, 斎藤 全¹

Composition Optimization of Iron Phosphate-Based Glasses for Nuclear Waste Immobilization

Huromichi Takebe, Naoto Kitamura, Akira Saitoh

¹Graduate School of Science and Engineering, Ehime University

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物 (HLW) はガラス固化法によって安定化処理され地層処分される計画にある。用いられるガラス系はホウケイ酸塩ガラスが一般的ではあるが、特殊な HLW の処分のために、高濃度に HLW を含有した上でガラス化が可能であり、ホウケイ酸塩ガラスと比べて耐水性に優れる、鉄リン酸塩系ガラス [1, 2] が注目されている。

2011 年 3 月 11 日の東日本大震災とその後に続く巨大津波によって、福島第一原子力発電所事故が発生し、原子炉を冷却するための緊急措置として翌日には海水の注水が始まり、3 月下旬には淡水に切り替えられた。さらに 6 月 14 日には主に放射性 Cs を除去できる水処理設備で汚染水の浄化が開始され [3]、水処理設備の

いくつかの変更を経て、2013 年 3 月より現在まで多核種除去設備 (ALPS) によって汚染水の処理がなされている [4]。この冷却水からの放射性物質の除去目的において、初期 (2011 年 6-9 月) では除染処理にアレバ社の凝集沈殿法 [3-5] が適用されており、Cs を収着したフェロシアン化ニッケルカリウムや Sr と共沈した硫酸バリウム BaSO₄ が二次 HLW の放射性スラッジとして発生している。放射性スラッジの主成分は (Ba, Sr)SO₄ であるが、硫酸塩を従来のホウケイ酸塩ガラスを用いて熔融固化した場合には、水溶性のアルカリ硫酸塩 [6] が生成するため、本スラッジのホウケイ酸塩ガラスによる固化は困難と考えられている。

このような背景の中、2011 年 10 月~2014 年 3 月に我々は日本原子力研究開発機構 (JAEA)、セントラル硝子 (株) と共同で鉄リン酸塩系ガラスの組成開発 [7] に取り組み、熱力学的検討 [8] と組成最適化 [9] の研究を行った。本報告では、耐結晶化性及び耐水性とガラス組成及び構造との関係 [9, 10]、並びに水への浸漬

〒790-8577 愛媛県松山市文京町 3 番
TEL 089-927-9712
FAX 089-927-9712
E-mail: takebe.huromichi.mk@ehime-u.ac.jp

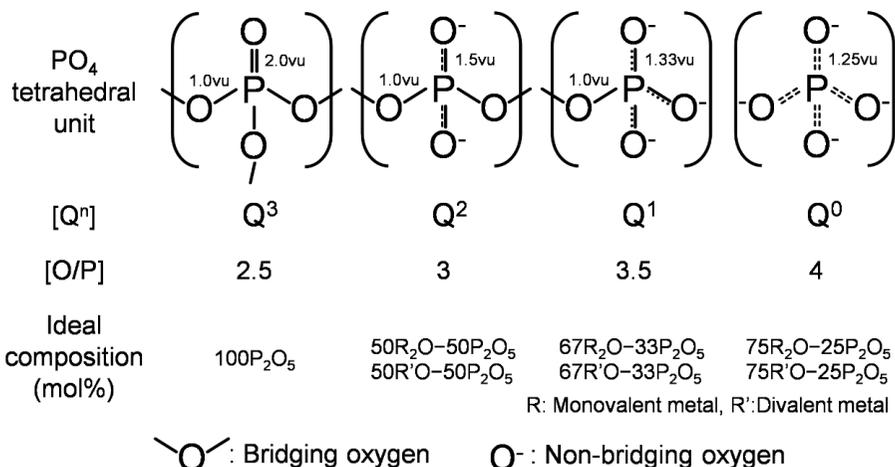


図1 リン酸塩ガラスにおける Qⁿ 構造の模式図とその組成

過程での表面保護層の形成によるガラスの浸出抑制[11]の研究成果について紹介する。

2. リン酸塩ネットワークの組成依存性

リン酸塩ガラスは一般には耐水性に課題があると考えられていたが、鉄リン酸塩系ガラスに代表されるように、リン酸塩成分の含有量を最小限に抑え、他のネットワーク形成成分と組み合わせることで耐水性に優れたガラス組成を設計することが可能である[12]。

図1はリン酸塩ガラスにおける PO₄四面体を構成単位とする Qⁿ構造 (n=0-3)の模式図である。ここで n は PO₄四面体1個あたりの架橋酸素の数を表しており、理想的には酸素(O)とリン(P)のモル比 [O/P] を組成パラメータに用いることで、その存在割合を理解し、かつ予想することができる。

図中には、ポーリングの第2法則より P がもつ原子価を酸素配位数で分配し、Qⁿ構造における各 P-O 間の結合強度を vu (valence unit) で表記している。[O/P]の増大に伴い、Qⁿ構造の分布が Q³→Q²→Q¹へと変化し、それに対応して P 原子周囲の酸素原子の分極性が均質となり、高分極性の水分子との相互作用の程度が弱くなることで、結果としてリン酸塩ガ

ラスの耐水性は良くなる。一方 Qⁿ構造の変化に伴い、リン酸塩ネットワークの重合度が低下することから、高温での軟化過程での耐結晶化性(熱的安定性)は悪くなることが考えられる。従って、これらのトレードオフを満足する組成が耐水性と耐結晶化性の双方を兼ね備えるものと予想される。

3. 耐結晶化性及び耐水性とガラス構造との関係

図2は BaO-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ (BFFP) ガラスについて、熱的安定性及び耐水性と [O/P] の関係を示したものである。熱力学的安定相の検討[8]と実験[9]により ≥1100°C での熔融過程で BaSO₄成分は熱分解し、ガラス中には BaO として存在することが知られている。[O/P] はガラス中の Fe の価数の影響を受けることから、Fe の価数を過マンガン酸カリウム溶液による滴定法で決定している。熱的安定性と耐結晶化性は DTA によるガラス転移温度 T_g 及び ΔT (= T_x - T_g, T_x は結晶化開始温度)で評価している。図2に示すように、DTA 測定において最も耐結晶化性に優れるのは、ある一定での昇温速度(ここでは 10°C/min)で T_x が観測されない場合であり (No T_x was observed.),

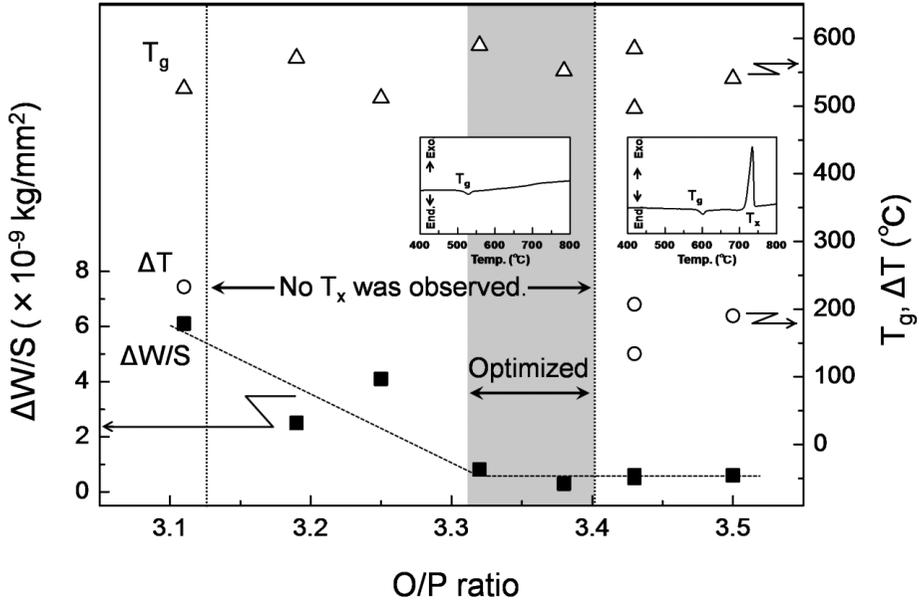


図2 FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ 及び BaO-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ (BFFP) ガラスにおける ΔW/S 及び T_g, ΔT と組成パラメータ [O/P] の関係

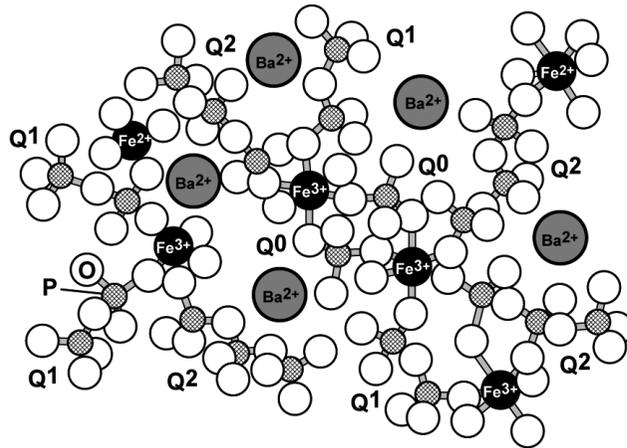


図3 組成最適化した BFFP ガラスの構造模式図

T_x が観測される場合には、ΔT の大小で相対的な熱的安定性を理解可能である。本研究での耐水性は、10×10×3 mm の板状試料に対し、単位面積当たりの重量減少 ΔW/S (ΔW：重量変化、S：試料の表面積) で特徴づけている。鉄リン酸塩系ガラスは耐水性に優れるため、MCC-2 静的浸出試験法に基づき、加速試験として 120℃、72 時間の条件で評価している。図 2 より耐結晶化性及び耐水性に優れるガラス組

成では [O/P] = 3.32-3.38 であることが知られる。

図 3 には、ラマン及びメスバウアー分光[10] で評価した BFFP ガラスの最適組成について、ガラス構造の模式図を示す。最適組成のガラスは、Fe 成分において 10-20% の Fe²⁺ を、残り (80-90%) は同程度の割合の Fe³⁺ (6 配位) と Fe³⁺ (4 配位) を含み、PO₄ 四面体の Q¹ 構造が Fe³⁺ イオンによって連結されたネット

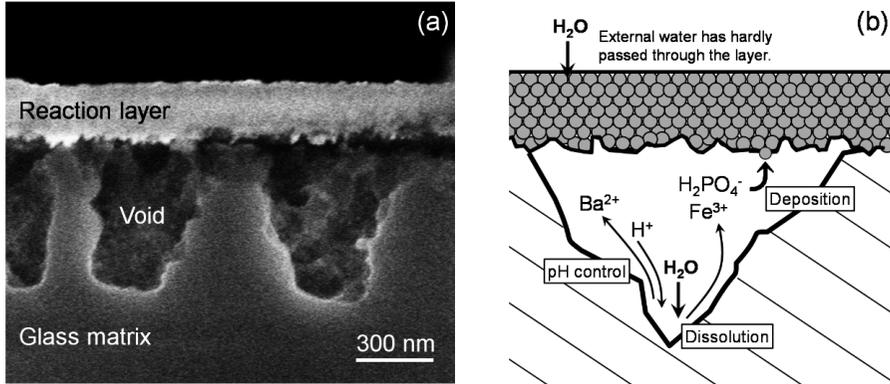


図4 組成最適化したBFFPガラスの浸出試験後の (a) 表面保護膜の破断面FE-SEM像と (b) 保護膜形成過程の模式図

ワーク構造を主体とし、 Q^2 と Q^0 構造が混在していることが理解された。

4. BFFP ガラスにおける表面保護層の形成

組成最適化したBFFPガラスは、超純水を用いた120℃、0-168時間の溶出試験において初期の少量の溶出過程を除き、 $\Delta W/S$ の値が浸出時間に対して殆ど変化しない ($<1.0 \times 10^{-9} \text{kg mm}^{-2}$, 初期重量の $<0.03\%$)。微細構造の解析から試料の表面にはナノサイズ ($\sim 150 \text{ nm}$ 厚み)の表面保護層が形成されていることが判明している (図4(a)) [11]。TEM-EDSよりこの表面保護層は6-, 2-ラインフェリハイドライド相と P_2O_5 を含む非晶質相から構成されており、浸漬過程の初期においてガラス成分が溶出した後再析出することにより (図4(b))、鉄鋼のリン酸塩処理 [13] と類似の表面保護層が形成されているものと判断された。

5. おわりに

福島第一原子力発電所での冷却水の除染処理で発生した放射性廃棄物を、鉄リン酸塩系ガラスに含有させ、溶融凝固法により安定化させるための組成最適化について、ガラスの結晶化に対する熱的安定性と耐水性の視点から検討した。

鉄リン酸塩系ガラスにおけるFeの価数を評価した上で、組成パラメータ $[O/P]$ を用いることで、 $BaO-FeO-Fe_2O_3-P_2O_5$ (BFFP) ガラスの組成最適化 ($[O/P]=3.32-3.38$) が可能である。

組成最適化したBFFPガラスは、 PO_4 四面体の Q^1 構造を主体とし、 Fe^{3+} の FeO_6 と FeO_4 多面体によって連結し、 Q^2 と Q^0 が混在したガラスネットワーク構造を有している。

同BFFPガラスは超純水において、浸漬過程の初期においてガラス成分が溶出した後再析出することにより、鉄鋼のリン酸処理と類似の、6-, 2-ラインフェリハイドライド相と P_2O_5 を含む非晶質相から成る被膜がガラス表面に形成されることで、極めて優れた耐水性を有することが判明している。

謝辞

本研究は主に2011-2013年度日本原子力研究開発機構との共同研究によって実施した。ここに特記して関係者各位に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) X. Yu et al., Properties and Structure of Sodium-Iron Phosphate Glasses, J. Non-Cryst. Solids, 215 pp. 21 - 31, 1997
- 2) 天本一平, 明珍宗孝, 福井寿樹, NEW GLASS, 22 pp. 21-26, 2007
- 3) Newton, 4, pp. 18 - 103, 2014.

- 4) 空本誠喜, 汚染水との闘い-福島第一原発・危機の深層, ちくま新書, 2014
- 5) T. Prevost, M. Blasé, H. Paillard, H. Mizuno, Areva's ActifloTM-Rad Water Treatment System for the Fukushima Nuclear Power Plant, *Atw-Int. J. Nucl. Power*, 57 pp. 308 - 313, 2012.
- 6) P. Sengupta, A Review on Immobilization of Phosphate Containing High Level Nuclear Wastes within Glass Matrix-Present Status and Future Challenges, *J. Hazardous Maters.*, 235 - 236 pp. 17 - 28, 2012.
- 7) 都築達也, 三田村直樹, 天本一平, 小林秀和, 横澤拓磨, 武部博倫, 放射性廃棄物のガラス固化体及びその形成方法, 特願 2012 - 281109
- 8) I. Amamoto, H. Kobayashi, N. Kitamura, H. Takebe, N. Mitamura, T. Tsuzuki, D. Fukayama, Y. Nagano, T. Jantzen, K. Hack, Research on Vitrification Technology to Immobilize Radioactive Sludge Generated from Fukushima Daiichi Power Plant: Enhanced Glass Medium, *J. Nucl. Sci. Tech.*, 1136579, 2016.
- 9) H. Takebe, N. Kitamura, I. Amamoto, H. Kobayashi, T. Tsuzuki, N. Mitamura, Composition Optimisation of Iron Phosphate-Based Glasses for Radioactive Sludge, 57 pp. 213 - 217, 2016.
- 10) A. Saitoh, N. Kitamura, L. Ma, P. Freudenberger, A. Choudhury, H. Takebe, R. K. Brow, Structural Study of Chemically Durable BaO-FeO_x-P₂O₅ Glasses by Mössbauer Spectroscopy and High Performance Liquid Chromatography, 460 pp. 106 - 112, 2017.
- 11) N. Kitamura, T. Sakamoto, H. Takebe, Effect of Reaction Layer on Water Durability in BaO-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, submitted.
- 12) 武部博倫, 斎藤全, リン酸塩ガラスの特徴的な構造と機能およびその応用, セラミックス, 48 pp. 927 - 930, 2013.
- 13) M. J. Pryor, M. Cohen, F. Brown, The Nature of the Films Formed by Passivation of Iron with Solutions of Sodium Phosphate, *J. Electrochem. Soc.*, 99 pp. 542 - 545, 1952.