

リン酸系ガラスによる放射性廃棄物固化技術

1 日本原子力研究開発機構乾式再処理技術開発グループ

2 石川島播磨重工業(株)再処理プロジェクトグループ (現在, 日本原燃(株)所属)

天本 一平*¹, 明珍 宗孝¹, 福井 寿樹²

Vitrification of High-level Radioactive Waste by Phosphate-Type Glass

Ippei AMAMOTO*¹, Munetaka MYOCHIN¹, Toshiki FUKUI²

1 Pyrochemical Reprocessing Group, Japan Atomic Energy Agency,

2 Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd. (currently on secondment to JNFL)

1. はじめに

原子力発電は、二酸化炭素の発生を伴わない、地球温暖化に抑制効果があると考えられている経済的な発電方式であり、日本の消費電力の約 1/3 を賄っている [1]。原子力発電の主要な燃料となるウランは、世界に広く分布しており、政情のより安定している国を選んで購入することが可能であるため資源小国の日本にとって有利なエネルギー源といえる。

わが国の原子力発電には、図 1 の核燃料サイクル図 [2] に示すように、二通りの燃料サイクルシステムがある。一つは現行の方式であるウランを主燃料とする軽水炉 (LWR) から成るシステムであり、もう一つは、将来、その実現が期待されている、ウランと超ウラン元素 (TRU) を混合した燃料を利用する高速増殖炉 (FBR) を用いた燃料サイクルシステムである。原子炉で使用した燃料(使用済燃料)には、

燃料製造用の原料として利用可能なウランや TRU が含まれているため、いずれのシステムにしる、これらの有用な元素を、再処理工程で分離回収後、リサイクルすることにより、当初投入したウランの利用効率を増大できる。

しかしながら、ウランや TRU が分離されたあとに発生する廃液には、強い放射能を伴う核分裂生成物 (FP) が残留するため、ひとや環境に影響を及ぼさないように安定化処理を行わなければならない。軽水炉燃料サイクルシステ



図 1 核燃料サイクル図

* 〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 33

TEL 029-282-1111

FAX 029-282-9257

E-mail: amamoto.ippei@jaea. go. jp

ムから出る硝酸系の高レベル放射性廃液の場合、ホウ珪酸ガラスと混合して高温溶融し、図2[3]に示すステンレス製の容器（キャニスタ）で自然放冷する。この操作によりFPを含有した安定なガラス固化体が製造されるため、FPが環境中に拡散することを防ぐことができる。このような高レベルの放射性物質を含有するガラス固化体を、高レベル放射性廃棄物（HLW）と呼ぶ。一般的に、再処理工程では、溶媒抽出法を中心とした湿式法が用いられており、同工程から発生する廃液は前述のような方法で処理が行われているが、FBR燃料の再処理については、溶融塩電解法等による非水溶液系の乾式技術を採用することも検討されている[4]。乾式法による再処理工程からは、廃棄物として水溶液は発生しないので、乾式法に適したFP安定化技術の確立が必要である。



図2 高レベル廃棄物の製造

かるように、電解質である溶融塩中に溶け込んだウランやTRUは、適切な電位を印加すれば陰極に析出するため、他の元素と分離することができる。

溶融塩中に残留するFPのうち、白金族元素は、溶融塩中に溶け込まないため、電解槽の底部に沈殿するので分離できる。しかしながら、アルカリ金属、アルカリ土類金属及びランタノイド元素は、溶融塩中に塩化物として溶解するため、再処理を行っていくうちに、塩中に蓄積していき、電流効率の低下や電解質の融点の上昇等の悪影響を及ぼすようになる。従って、塩中のFPを除去する方法を開発する必要がある。

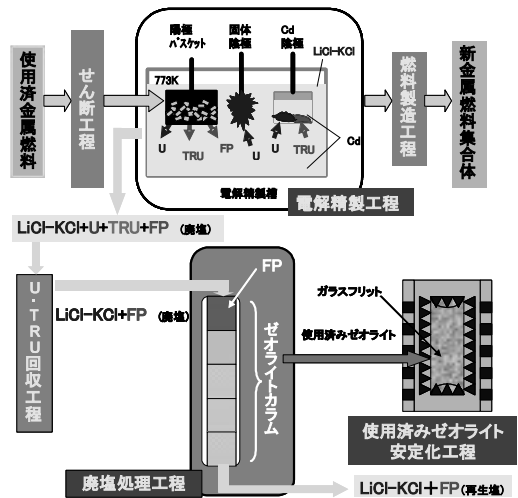


図3 溶解塩電解プロセス概要

2. 乾式再処理工程におけるFPの処理

2.1 電解質中へのFPの蓄積

乾式法には、高温冶金法、フッ化物揮発法、溶融塩電解等の方法があるが、最も研究が進んでいるのは溶融塩電解法であり、ウランやTRUの分離回収技術の成立性については、既に実証されている。溶融塩電解法では、アルカリ金属塩化物を電解質として用いており、電気化学的な操作により、ウランやTRUの分離回収を行っている。図3に国内で検討が進められている溶融塩電解法の概要を示す。同図からわ

2.2 これまでのFP除去技術

溶融塩電解法による再処理法は、米国のアルゴンヌ国立研究所（ANL）において始められた技術[5]である。国内における溶融塩電解法は、ANLの技術を基本としたものであり、電解質として、LiCl(59 mol%) - KCl(41 mol%)の混合塩を用いている。この方法は、さまざまな種類の燃料の中、金属燃料の再処理を対象としているが、酸化物燃料についても事前に金属還元することにより対応可能である。酸化物燃料の再処理については、ロシアの原子炉科学研

究所 (RIAR) が ANL の方法を応用して開発した直接処理法 [6] もある。RIAR の方法では、電解質に NaCl-CsCl 等を用いている。

ANL の場合、再処理により発生した使用済み電解質 (廃塩) の処理について、溶融した廃塩を、ゼオライトが充填された吸着塔に通すことにより、FP の除去を試みている。この方法で、ゼオライトによる FP の吸着除去が可能であるが、吸着後のゼオライトをより安定なソーダライト固化体に転換する時点において、ゼオライト中の FP が脱離するため、これを再度処理しなければならず、廃棄物量が増大することが課題となっている。

RIAR では、電解質にリン酸ナトリウム (Na_3PO_4) や炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) を添加することにより塩中の FP を沈殿させ、これを鉄-鉛リン酸ガラス等で固化する方法をとっている。国内では、ANL の方法に基づき、LiCl-KCl 混合塩を電解質とした技術開発を進めているが、ソーダライトの FP 含有性能が改善できないままである。よって、なんらかの対応策を必要としているが、電解質の種類は異なるものの、RIAR の沈殿法と沈殿物のリン酸塩固化技術を適用できれば、これまでより優れた処理技術を確立できる可能性がある。

3. 鉄リン酸ガラスに関する検討

3.1 高レベル放射性廃棄物固化体の条件

高レベル放射性廃棄物固化体としての一般的な条件を以下に示す。

- (1) 想定されるあらゆる FP を含有でき、大きな固化容量を持ち、処理対象の廃棄物の組成の変化による影響を受けないこと。
- (2) 遠隔操作による固化体製造が容易であること。
- (3) 水に対する耐浸出性が良好であること。
- (4) 固化体中の含有元素の崩壊熱除去に必要なとされる高い熱伝導性を有していること。
- (5) 機械的強度に優れていること。
- (6) 耐放射線損傷に優れていること。

このような条件を満足すべく、固化体製造のため、セラミックス、ガラスセラミックス、金属マトリックス等さまざまな手法が検討されてきたが、現在、国内では、ホウ珪酸ガラスを用いた方法が認められている。

3.2 鉄リン酸ガラス

RIAR が開発した沈殿物の固化技術によると、沈殿物の性状に応じて、鉄-鉛リン酸ガラスやフツリン酸ガラスを固化原料として用いることにしている。ここで、これらのガラスは、環境基準上の有害物質である鉛やフッ素を含有しているという問題点がある。しかしながら、廃塩中のランタノイド系塩化物を始めとする多くの FP 塩化物は、リン酸塩に転換することで、沈殿物として回収可能であるため、原料として用いるガラスとしては、沈殿物をそのまま充填できるリン酸系ガラスが適切である。そのような観点から、環境に影響を与える可能性の低い安定なリン酸ガラスとして、鉄リン酸ガラスが提案されている。鉄リン酸ガラスは、米国ミズーリローラ大学のデイ教授が、軍用再処理廃棄物の処分廃棄物量の抑制を目指して開発した材料 [7] であり、これまで知られているような化学的安定性や材料腐食性に関する問題点を克服し、表 1 にみられるようにホウ珪酸ガラスとほぼ同様な物性値であるが、粘度が低いため、溶融時間を短くできる可能性がある。また、密度が高いため、同じ廃棄物含有率におい

表 1 ホウ珪酸ガラスとの緒元比較

種類 諸元	鉄リン酸ガラス	ホウ珪酸ガラス
密度 (g/cm^3)	2.90~3.45 (室温)	2.7~2.8 (at 20°C)
比熱 ($\text{J}/\text{g}/\text{K}$)	0.96~1.28 (at 300°C)	0.78~0.95 (at 100°C)
粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	0.3~0.6 (at 1100°C)	4~5 (at 1150°C)
ガラス 転移温度(°C)	550	501
難溶解元素	Zr(リン酸塩), 白金族元素	P,F,Cl,Cr,Mo, 白金族元素
溶融炉 材料	高純度 Al_2O_3 , ZrB_2	高Crレンガ

ても、より多くの廃棄物量を含有可能である。

鉄リン酸ガラスは、 $P_2O_7^{4-}$ で支配されるネットワークに、 $Fe(II)-Fe(III)-O_n$ の多面体が連鎖した構造をしている(図4参照)。鉄リン酸ガラスを構成する酸素は、P-O-P結合を作る架橋酸素が約20%、残りの非架橋酸素は、主にFe-O-P結合であり、加水分解を起こしにくいいため、高い化学的安定性を示す。充填するFP元素は、Fe-O-Pネットワークを壊さずに内部空間に収まるため、鉄リン酸ガラスの化学的安定性は変化しない。なお、鉄イオンは、初期状態に依存することなく、酸化還元平衡により20~30%がFe(II)であり、残りがFe(III)となる。また、これまでの研究結果[8][9]から次のような特徴があることが判明している。

- (1) 化学的な組成は、 $xFe_2O_3-(100-x)P_2O_5$ (ここで $x \leq 50$)で表すことができ、 $x \geq 30$ において、良好な化学的安定性を示す。このときの密度は 3 g/cm^3 以上である。
- (2) 溶解速度は $10^{-8} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}$ 程度であるため、溶液のpH値の変化は小さい。
- (3) 融点は 950°C から 1250°C 程度であり、高温粘性は $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下でよい流動性を示し、かつ発泡性がない。

鉄リン酸ガラスのこのような特徴を利用すれば、FPや不要となった電解質から成るリン酸塩沈殿物をガラス内部に含有させ安定化できるものと考えられる。

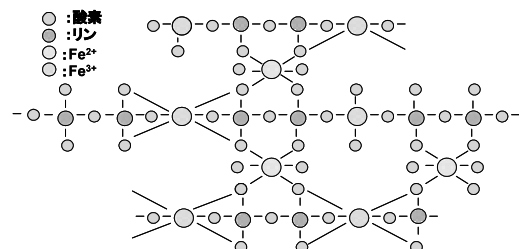


図4 鉄リン酸ガラスの構造

3.3 鉄リン酸ガラス固化体の成立性

今後、固化体材料としての鉄リン酸ガラスの

妥当性を議論していくにあたり、まず、鉄リン酸ガラスが、FPを十分にかつ安定的に含有することができることを明確化しておく必要がある。以下に安定同位体を用いたFP安定化に関する基礎試験を行い、ガラス固化体としての適用性について、その特性を確認した。結果を述べる。

(1) FP含有率

試験は、鉄とリンのモル比(Fe/P)、並びに電解質(3LiCl-2KCl)、ネオジウム(Nd)、及びストロンチウム(Sr)の鉄リン酸ガラスへの添加量をパラメータとして、これらの試薬を、合計約50gとなるように適宜混合し、アルミナるつぼで溶融(1100°C にて2時間)することにより行った。得られた固化体については、目視による観察、X線回折及び組成分析を行うことにより評価した。

図5(1)~(3)に電解質、リン酸ネオジウム($NdPO_4$)及びリン酸ストロンチウム($Sr_3(PO_4)_2$)を鉄リン酸ガラスに含有させた結果を示す。同図に見られるように、Fe/Pのモル比0.43におけるそれぞれのリン酸塩は、含有率40%までガラス化しているようである。Fe/P=0.67においても各FPリン酸塩は、ガラス質を保っている。

しかしながら、この条件で電解質(LiCl-KCl)を含有させた場合、ガラスは結晶化する。このことは、X線解析においてKClのピークがみられることから確認することができる。なお、鉄リン酸ガラス中に残存する塩素量は、吸光光度法を用いた結果、検出できなかったため電解質を構成する塩素は全て揮発するようである。

(2) 浸出試験

鉄リン酸ガラスの各種元素に関する閉じ込め性能については、PCT-A(Product Consistency Tests Method A)及びMCC-1(Material Characterisation Centre-1)の2つの浸出試験結果が公開されているので、その概要を紹介する。なお、処理対象としているのは、湿式

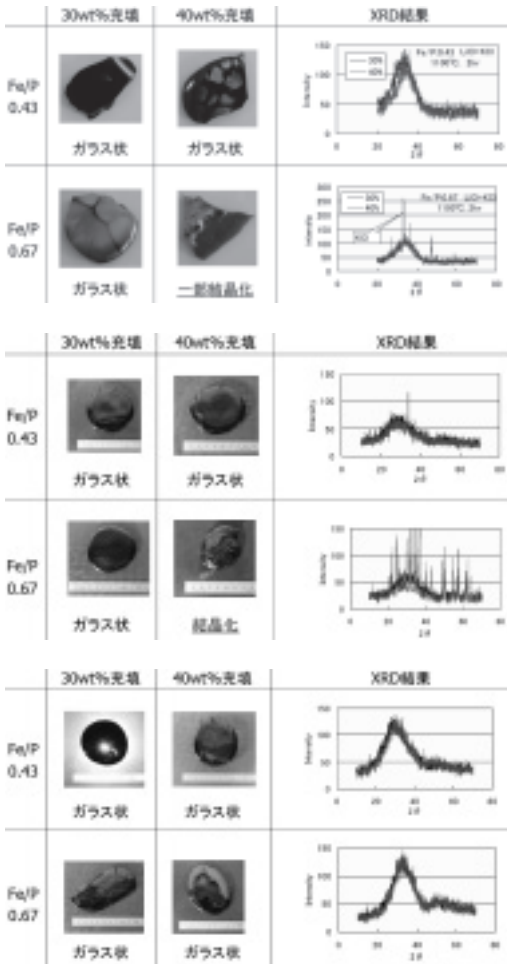


図5 安定化対象物質の包含試験

工程から発生した硝酸廃液であるが、本結果で廃塩処理に用いる場合の鉄リン酸ガラスの浸出挙動についても、ある程度は推測できるように考えられる。

PCT-A 浸出試験 [10] においては、75~150 μm に粉碎した模擬 FP を含有する鉄リン酸ガラスを 7 日間、90℃ の純水に浸出することにより、規格化浸出率 R を求めている。ここで R は、 $R (g/cm^2/d) = A_t/A_0 \times W_0/S/d$ にて算出される。なお、 A_t : t 日後の元素浸出量 (g)、 A_0 : 初期元素含有量 (g)、 W_0 : 試料重量 (g)、 S : 試料表面積 (cm²)、及び d: 浸出日数である。

図 6 によると、各元素とも浸出率は低く良好な耐水性を示している。ただし、Na, Cs, Ba 及び Mo の浸出率はその他の元素より高い傾向が見られる。

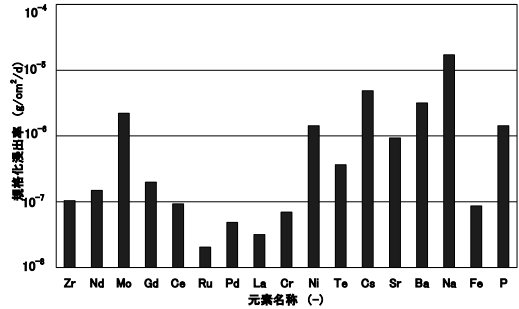


図6 PCT-A 試験結果 (7日浸漬)

次に、図 7 に MCC-1 の試験結果 [11] を示す。MCC-1 とは、所定の形状のガラス試料を浸出液に漬けることにより、液中への試料の浸出速度 (D_r) を測定する試験であり、 D_r の算出式は、 $D_r (g/cm^2/d) = \Delta W/S/d$ である。ここで、 ΔW : 重量減少量 (g) であり、他は PCT-A の記号と同様の定義である。この試験では、1 cm³ の試験体を作製し、試料表面積と浸出液との比を 0.01/mm、液温 90℃ で Fe/P のモル比をパラメータとして純水に浸漬させている。

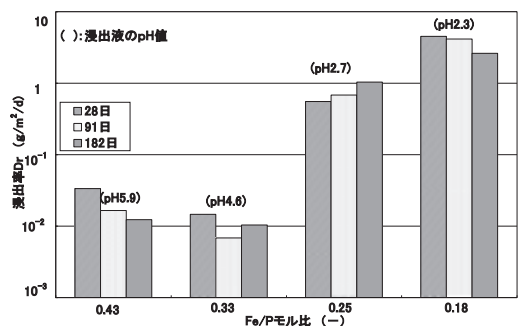


図7 MMC-1 浸出試験結果

同図によると、Fe/P のモル比が低い場合、含有されているリン酸塩の溶解の影響で、固体浸出量が増大し、浸出液の pH 値は、リン酸の水素が解離するため、低い値を示している。

よって耐水性は、Fe/P のモル比に依存しているものと考えられ、Fe/P のモル比は、0.33 よりも低いと好ましくないようである。

4. まとめ

FBR 燃料サイクルの再処理工程に、溶融塩電解法を用いた乾式再処理プロセスを適用させるため、同プロセスから発生する廃塩の処理技術として、リン酸塩沈殿法の適用性について検討を行ったところ、沈殿したFPリン酸塩の安定化には、鉄リン酸ガラスを固化体原料にすれば合理的であることがわかった。鉄リン酸ガラスは、現在、高レベル放射性廃棄物の固化体原料に使用されているホウ珪酸ガラスの物性に類似した特性を示しており、またFP含有率や浸出試験結果からもガラス固化体の材料として十分な能力を有しているものと判断できる。今後、現行の地層処分概念と整合性のある技術として開発していけば、社会的受容性も高まることも期待できるガラス材料である。

参考文献

- 1) 原子力ポケットブック 2006 年度版, 日本電気協会新聞部編, pp 112-113, 2006
- 2) 原子力・エネルギー図面集 2007 年度版, 電気事業連合会編, pp 148, 2007
- 3) 原子力・エネルギー図面集 2007 年度版, 電気事業連合会編, pp 184, 2007
- 4) 高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究フェーズⅡ技術検討書 (2)燃料サイクルシステム, FBR サイクルユニット編, 日本原子力研究開発機構, pp 25-26, 2006
- 5) 溶融塩の応用—エネルギー・環境技術への展開—, 伊藤靖彦編, pp. 242-252, 2003
- 6) 溶融塩の応用—エネルギー・環境技術への展開—, 伊藤靖彦編, pp. 252-253, 2003
- 7) D. E. Day, et al., An Alternative Host Matrix Based on Iron Phosphate Glasses: for the Virification of Specialized Wastes Forms, DOE DE-FG 07-96 ER 45618, 2000
- 8) K. H. Chang, et al., Structure and Elastic Properties of Iron Phosphate Glasses, Chinese J. Phys [40], 4 pp. 414-421, 2003
- 9) M. Sazarashi, et al., Vitrified HLW Form in an Iron-phosphate Glass Matrix, Proc. Global 2005, Tsukuba, Japan, 9-13 Oct. 2005, Paper No. 500
- 10) 九石正美, 小野正一, 他, 鉄リン酸マトリックスによる固化技術の開発 (II—固化体の特性—), 日本原子力学会「2002年秋の大会」予稿集, いわき市, 2002年9月14~16日, pp. 631
- 11) 小野正一, 九石正美, 他, 鉄リン酸マトリックスによる固化技術の開発 (III—Fe/Pモル比と固化体特性の関係—), 日本原子力学会「2003年秋の大会」予稿集, 静岡市, 2003年9月24~26日, pp. 553