

プログラム名：核変換による高レベル放射性廃棄物の大幅な低減・資源化

PM名：藤田 玲子

プロジェクト名：分離回収技術開発

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平成 2 8 年 度

研究開発課題名：

ガラスの分相によるガラス固化体溶解技術のフィージビリティ研究

研究開発機関名：

東京大学

研究開発責任者

井上 博之

I 当該年度における計画と成果

1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

長期間にわたり高レベル放射性廃棄物を安定に保存するために開発されたガラス固化体は、化学的耐久性が高く、機械的特性にも優れている。本研究は、このガラス固化体から、Se, Zr, Pd, Csなどの成分を抽出するために、このガラス固化体に新たに成分を添加して再融解し、新たなガラスを作製し、熱処理により相分離を起こさせて、所望とする元素を化学的耐久性の低い相へ析出させ、熱水などを用いて溶出させることを提案した。このための基礎データを収集し、最終的には工程を設計することを目標とした。本研究では、関連したガラスの分相特性や模擬ガラス固化体を用いて Se, Zr, Pd, Cs などの元素の抽出を試みる。平成 28 年度では、基本となる $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ の 3 成分系に対する添加成分の効果を調査するとともに、模擬ガラス固化体に同じ添加成分を加えてガラスを作製し、一連の工程を行うことによって、工程の実現性や課題を調査した。

2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

2-1 進捗状況

2-1-1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ の 3 成分系ガラスに対する第 4 成分の添加物効果

比較的低温で熔融・熱処理が可能で分相領域内の $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2$ (wt%)組成のガラスを 1 つの基準とした。この組成から、ガラス固化体をこの 3 成分に単純化した分相領域外の $22\text{Na}_2\text{O} \cdot 24\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{SiO}_2$ (wt%)組成まで、等間隔に 5 種類の組成 (Na_2O 含有量の少ない方から A ~E とした) に対して、第 4 成分を外割で 1wt% から 20wt% まで加えて、白金ルツボを用いて、 1400°C 1 時間熔融し、金属板上に流しだしてガラスを作製した。得られたガラスを管状電気炉で、所定の温度で、20 時間熱処理をした。熱処理後、 90°C の蒸留水 (一部には 1N- HNO_3 溶液) に浸漬し、取り出して乾燥して、重量を測定した。また、熱分析により、ガラス転移点とその高温側に観察される発熱ピークを調べた。

ガラス A は分相領域内であり、分相領域の外に向けて、分相が起こらなくなり、溶出による重量減少率が減少した。 $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2$ の A ガラスの重量減少率は、57%であり、ガラス中のほとんどの Na_2O 成分と B_2O_3 成分が溶出されたと考えられる。ガラス E では、熱水による溶出では、重量減少がほとんどなかった。これに対して、 Li_2O 成分を添加すると、添加量の増加にともなって、A 側の重量減少率が低下し、E 側の重量減少率が増加することがわかった。 Al_2O_3 成分の添加では重量減少率には大きな影響はなかった。 CaO と ZnO 成分の添加では、熱水による溶出では、添加量の増加にともなって、重量減少率は低下した。しかし、1N- HO_3 水溶液による溶出により、重量減少率が全域で 40%以上に増加し、分相領域が広がったことが確認できた。溶出していた $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 相に CaO や ZnO が添加されることよっての化学的耐久性が向上し、さらに、この相に SiO_2 が加わるために、熱水に溶出しなかったものと考えられた。これらを総合すると、 Li_2O , CaO , ZnO 成分の添加は、分相領域拡大に効果があることがわかった。

2-1-2 模擬ガラス固化体への添加成分の効果

模擬ガラス固化体に対して、平成 27 年度に行った $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 添加の追加実験を行うとともに、上記の Li_2O , CaO , ZnO の各成分を添加して、ガラスを作製し、熱処理後、20 時間 90°C の蒸留水、

HNO₃水溶液、H₂SO₄水溶液に浸漬し、取り出して乾燥して、重量減少率を計測し、用いた水溶液はICPを用いて、溶出した成分の分析を行った。CaOを添加した場合、溶出した水溶液を分析のために濃度調整を行うと沈殿が生じるために、本年度はLi₂OとZnOの添加実験を優先した。Li₂O添加とZnO添加の双方において、溶出に1N-HNO₃水溶液を用いることにより、重量減少率が50%を超えることがわかった。模擬ガラス固化体からガラスを作製して、分相を起こさせる工程において、B₂O₃-SiO₂添加に比べ、その添加量を大幅に削減することができることがわかった。

水溶液の分析から溶出量は、全ての溶液でSiは仕込み量に対して、10%以下であった。これに対して、2価、あるいは、3価の成分は、1N-HNO₃水溶液を用いることにより、仕込み量に対して80%以上の回収率となった。Zrは、1N-H₂SO₄水溶液による溶出で、回収率が80%以上となった。CsとSeは酸水溶液を用いた場合、回収率は0~40%と低く、さらにPdは10%以下であった。

Cs, Se, Pdの低い回収率の原因を調べるために、作製したガラス中の成分の分析を行った。Zrの濃度は仕込み量に対して変化はないが、CsとPdの濃度は、大きく減少していることがわかった。

2-2 成果

今年度の成果は、(1) Na₂O・B₂O₃・SiO₂の3成分ガラスの分相領域の内外のガラス組成に、Li₂O, Al₂O₃, CaO, ZnOなどを第4成分として加えて、熱処理と溶出による重量減少率で相分離を評価した結果、ガラス固化体として想定される3成分ガラスの分相域の外側においても、分相が観察されたことから、これらの添加成分は、分相領域を拡大する効果があることがわかった。しかし、CaOやZnOの添加では、添加量が増えると熱水による溶出が困難であることもわかった。したがって、酸水溶液を用いた溶出を用いる必要があることがわかった。(2) 模擬ガラス固化体にB₂O₃とSiO₂を加え、熱処理により、熱水で成分の溶出を確認し、さらに、溶出に酸溶液を用いることによって、重量減少率が増加すること、酸の種類を変えることにより、溶出される元素が変わることがわかった。(3) 模擬ガラス固化体にLi₂OあるいはZnOを添加し、熱処理を行い、成分の溶出を確認することができた。先のB₂O₃とSiO₂を添加する系に比べ、その添加量を大幅に低減しても、相分離が起こることを確認できた。模擬ガラス固化体を用いた多成分系のガラスにおいても、先の3成分系と同様に熱水による溶出が困難であることがわかった。

2-3 新たな課題など

模擬ガラス固化体に、添加成分を加えガラスを作製して、熱処理によって相分離を起こさせ、熱水や酸水溶液にガラスの構成成分を溶出させることができることを確認した。しかしながら、ガラスの再熔融時に一部の成分の揮発等により、成分量の変化が起こり、着目している元素の回収率が低い値となった。したがって、ガラスの熔融条件を検討して、成分の揮発による組成ズレを抑えることが必要である。さらに、溶出条件を検討することにより、回収される元素を選択的に溶出する工程を検討し、全体の工程の設計の完成を目指す。

3. アウトリーチ活動報告

無し。