

再処理・リサイクル部会セッション

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
～再処理・リサイクルの観点から～Reduction and Resource Recycling of High-level Radioactive Wastes through Nuclear
Transmutation -From Viewpoint of Reprocessing and Recycling-

(5) 酸性水溶液によるガラス固化体湿式処理技術

(5) Wet Processing of Vitrified Wastes in Acidic Solutions

*鷹尾 康一郎,¹ 上原章寛,² 池田泰久¹¹東工大先導原子力研,²京大炉

1. 緒言

高レベル放射性廃棄物ガラス固化体は、放射性核種の閉じ込め性能に優れており、地層処分環境中での十分な化学的耐久性を超長期にわたり保持する。ただし、現状のガラス固化体地層処分では十万年オーダーの超長期保管が必須であり、当 ImPACT プログラムではガラス固化体に含まれる長寿命核種 4 種(¹⁰⁷Pd, ⁷⁹Se, ⁹³Zr, ¹³⁵Cs)も核変換による短寿命化および有害度低減の対象としている。これら長寿命核種の核変換処理を行うためには、既存のガラス固化体からの回収が必要となる。ただし、そもそもガラス固化体は高レベル廃棄物安定化を目的とした化学的耐久性に優れるホウケイ酸ガラスをベースとしており、そこからの長寿命核種の回収は極めてチャレンジングな課題である。地層処分場を想定した中性～アルカリ性領域でのガラス固化体からの核種溶出挙動については多くの検討がなされているのに対し、酸性領域(*)については処分環境の条件として考えにくいこともあり積極的な検討はなされていない。一方、上記長寿命核種を含むガラス固化体中の放射性核種の多くは酸化物として存在するため、それらの回収においては酸性条件を保持することが望ましいと考えられる。以上の背景に基づき、我々のグループでは湿式処理によるガラス固化体からの長寿命核種回収技術について検討を進めている。^[1] (*現在の地層処分環境とは異なる反応場条件)

2. 酸性水溶液中での模擬ガラス固化体からの元素溶出挙動

模擬ガラス固化体(IHI 製, P/N 5523N17, 破砕状, ガラス主成分: Na, Si, B, Ca, Al, Zn, Li; HLW 模擬核種成分: Se, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Mn, Ru, Rh, Pd, Ag, Sn, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd; その他成分: P, Cr, Fe, Ni)を 2 M 塩酸水溶液に 1:15 g/mL の固液比で浸漬し、90℃で 2 日間保持した。その結果、時間の経過とともに液相が褐色に着色する様子が見られた。この現象は模擬ガラス固化体からの遷移金属イオンの溶出を示唆するものである。ICP-AES を用いて液相を分析したところ、溶液の着色は主に Pd の溶出に起因することが明らかとなった。ただし、液相中の Pd 濃度は模擬ガラス固化体中の Pd 含有量に対して 40%程度にとどまっており、完全な溶出には至っていない。Pd をはじめとする白金族イオンは、ガラス固化体中で金属の状態で存在しうするため、湿式処理により溶出させるためには Pd²⁺へ酸化する必要がある。従って、用いる酸として強い酸化力を示す硝酸を用いて同様の条件で溶出試験を行った。その結果、硝酸水溶液(初期硝酸濃度: 2 M)側の着色は確かに見られたものの、Pd 溶出率は最大でも 60%に留まるという結果となった。

水溶液中での Pd²⁺の錯体化学を考えると、Cl⁻とは[PdCl_n]²⁻ⁿ (n = 1-4)という可溶性クロロ錯体を安定に形成するが、NO₃⁻とは安定な錯体を形成しにくい。このことから、硝酸と塩酸の混合液を用いることで、金属 Pd の酸化溶解と錯形成に伴う可溶種安定化により Pd の効果的な溶出が期待される。実際、硝酸と塩酸を各 1 M ずつ含む混合水溶液を用いて同様の処理を行ったところ、ほぼ完全な Pd の溶出を確認した。その他の多くの模擬核種(Se, Rb, Sr, Y, Mn, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Cr, Fe, Ni)および Si 以外のガラス主成分(Na, B, Ca, Al, Zn, Li)についても【1 M 硝酸+1 M 塩酸】系でほぼ完全に溶出することを見出した(図 1)。また、模擬ガラス固化体 20.09 g を【1 M 硝酸+1 M 塩酸】系で 90℃にて 8 時間保持した後、ろ過により固体成分を回収したところ、得られたガラス残渣の重量は 13.13 g であった。割合にして 34.6%の重量減

に値し、これは溶出した上記ガラス主成分および模擬核種の模擬ガラス固化体試料中に占める重量比とよく一致する。更に、液相の H^+ 濃度を測定したところ、処理前が 2.04 M であったのに対し、処理後には 0.79 M へ減少する様子が見られた。この事実は上記溶出成分酸化物が中和反応により溶解することを示すものである。加えて、処理前後におけるガラス固化体表面の SEM 観察を行ったところ、処理に伴ってガラス表面に多数の亀裂が入り、ガラス表面に結晶性化合物が析出している様子が確認された(図 2)。XRD 測定の結果、この結晶性化合物は RuO_2 であることが判明した。

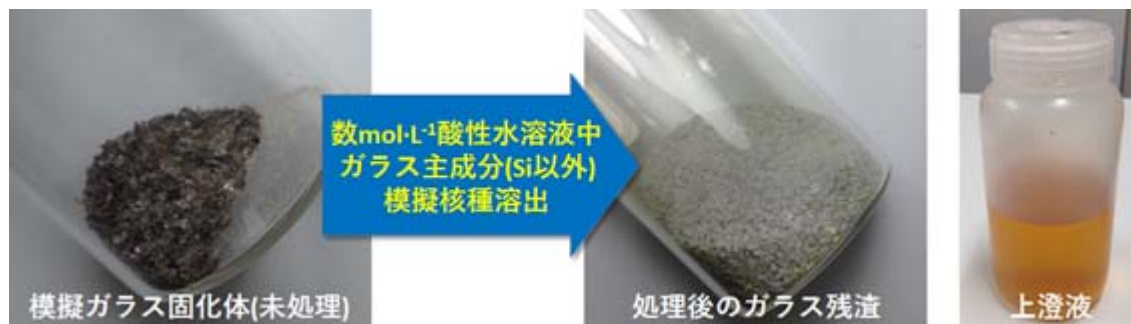


図 1. 酸性水溶液を用いた模擬ガラス固化体湿式処理の様子。

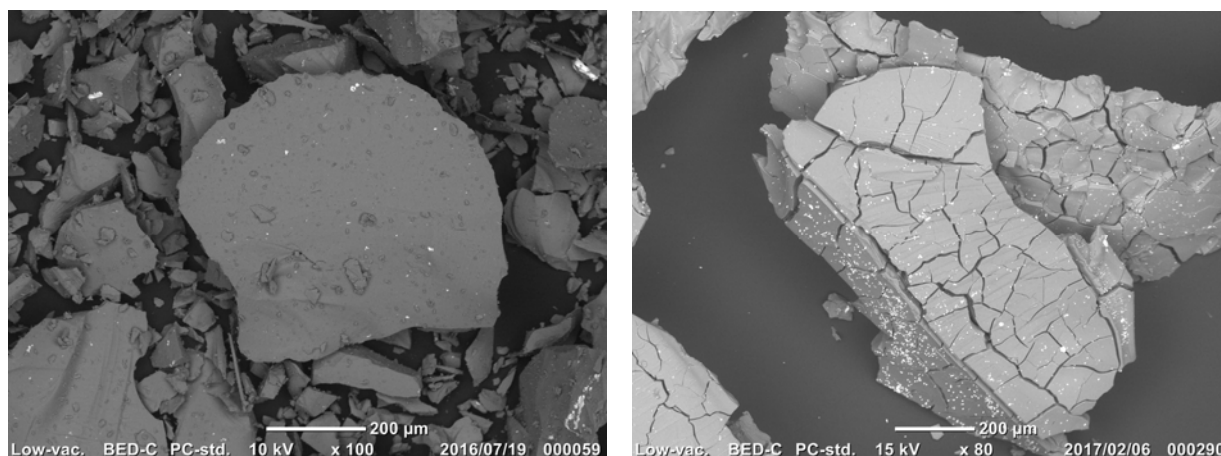


図 2. 模擬ガラス固化体の SEM 像. 左：処理前，右：【1 M 硝酸+1 M 塩酸】で 90℃, 8 時間処理後。

上述のように【1 M 硝酸+1 M 塩酸】系でガラス主成分および模擬核種の多くが溶出することを確認した。この中には、当 ImPACT プログラムでガラス固化体からの回収対象とする Pd, Se, Cs も含まれる。一方、同じく回収対象である Zr については【1 M 硝酸+1 M 塩酸】系での溶出率は 2%程度に留まる。この課題を解決するため、さらなる検討を行った。前述のようにガラス固化体の湿式処理においては対象とする金属イオンの錯体化学・溶液化学を理解したうえで条件選定を行う必要がある。調査の結果、 Zr^{4+} は SO_4^{2-} と安定な可溶性錯体 $[Zr(SO_4)_n]^{4-2n}$ ($n=1-3$) を形成することを見出した。【1 M 硝酸+1 M 塩酸】系で処理した模擬ガラス固化体残渣を更に 3 M 硫酸に 1:15 g/mL の固液比で浸漬し、90℃において 9 時間保持した。この条件下では $[Zr(SO_4)_3]^{2-}$ が支配的に生成することが熱力学的に裏付けられる。結果として、95%の Zr 溶出率を期待通り達成した。

なお、本研究で扱った条件は HLW の処分環境とは全く異なるものである。

本研究は、総合科学技術・イノベーション会議が主導する革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)の一環として実施したものです。

参考文献：

[1] 鷹尾ら 「ガラス固化体からの核種分離方法及び得られた多孔質ガラス固化体」 特願 2017-034766.

*Koichiro Takao,¹ Akihiro Uehara,² Yasuhisa Ikeda

¹LANE, TokyoTech, ² Research Reactor Institute, Kyoto Univ.