

放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術の基盤研究

(52) 硫酸リン酸ガラスによる硫酸含有廃棄物の固化

Basic research programs of vitrification technology for waste volume reduction

(52) Immobilization of radioactive sulfate wastes by sulfophosphate glass

*宇留賀 和義¹, 宇佐見 剛¹, 塚田 毅志¹

¹電力中央研究所

原子力発電所等から発生する硫黄を含有した放射性廃棄物を安定化処理するため、硫酸リン酸ガラスを用いた固化を検討している。本研究では、 $\text{ZnO-Na}_2\text{O-SO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ の 4 成分系ガラスに CaO および Fe_2O_3 を添加した結果、耐水性が飛躍的に向上することを浸出試験により明らかとした。

キーワード：放射性廃棄物、ガラス固化、硫酸、浸出試験、イオン交換樹脂

1. 緒言

原子力発電所等に保管されている低レベル放射性廃棄物には、使用済みイオン交換樹脂等の硫黄(S)成分を含むものが存在する。廃樹脂等は比較的に放射線量が高いため、処分に際しては安定化のためにガラス固化処理の適用が見込めるが、ホウケイ酸ガラスでは S の溶解度が小さいため、廃棄体発生量が増大する可能性が生じる。そこで本研究では、S 含有廃棄物の固化に用いる新たなガラス材として、硫酸リン酸ガラスの検討を行った。同ガラスは、低融点、低毒性、材料の資源量が豊富といった点において、経済的な処理が期待できる一方で、一般的に耐水性が低いことが課題と考えられる。このため本研究では、比較的に耐久性が高い硫酸リン酸ガラスとされる $\text{ZnO-Na}_2\text{O-SO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系ガラス¹⁾に着目し、耐水性のさらなる向上を目的として、同ガラスに少量の酸化物を添加したガラスを作製し、浸出試験を行って耐水性を評価した。

2. 試験方法

母ガラスとして、モル比で $40\text{ZnO-}20\text{Na}_2\text{O-}20\text{SO}_3\text{-}20\text{P}_2\text{O}_5$ となるガラスを選定した。この母ガラスに対し、 Fe_2O_3 および CaO を共添加した試料を作製した。 Fe_2O_3 の添加量は 5 および 10 mol% とし、 CaO は、母ガラス中の ZnO を 5 mol% 分置換する形で添加した。試料の熔融は白金のつぼ内で 800°C 、30 分間行った。その後、ステンレス鋼板上に熔融物を流下して冷却した。浸出試験を行うため、作製した試料を粉碎し、ふるいで $75\text{-}150\ \mu\text{m}$ の粉末のみを浸出試料として回収した。浸出液には、純水およびホウ酸緩衝液(pH 9.2)を用いた。粉末試料 1 g および浸出液 10 g をフッ素樹脂製の容器に入れて密栓し、 90°C で静置した。一定期間ごとに浸出液を $100\ \mu\text{L}$ ずつ採取し、ICP-AES およびイオンクロマトグラフィーで元素濃度分析を行った。

3. 試験結果および考察

図 1 に作製した試料の写真を示す。母ガラスおよび Fe_2O_3 を 5 mol% 添加した試料は透明なガラスで析出物は生じなかったが、10 mol% 添加した場合には、ガラス中に $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ と考えられる結晶物が析出した。これら試料の浸出試験結果を図 2 に示す。縦軸は S の浸出割合であり、ガラスから浸出液への移行割合を示している。実線で示した純水での試験結果を見ると、母ガラスは数日で全量が溶出したのに対し、 CaO および Fe_2O_3 を添加した試料では、いずれも浸出速度が低下しており、これらの添加が効果的であることがわかった。さらに、地下水と同じアルカリ性であり、pH の変動が小さいホウ酸緩衝液で試験した結果(図 2 破線)、浸出割合はさらに低下した。28 日後の浸出割合から規格化浸出率を計算したところ、 Fe_2O_3 を 5 mol% 添加した試料で $4.3 \times 10^{-5}\ \text{kg/m}^2/\text{day}$ 、同 10 mol% 試料で $1.3 \times 10^{-4}\ \text{kg/m}^2/\text{day}$ であった。これは、高レベル放射性ガラス固化体と同程度以下の浸出率であり、廃棄体として十分な耐水性を有しているといえる。なお、ガラス成分のうち Na は S と同程度の浸出割合であり、S と同時に溶出していることが示唆された。P は S よりもおおよそ 1 桁小さい浸出率であり、Zn はさらにその 1 桁小さい浸出率であった。

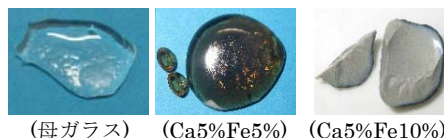


図 1 作製した試料の写真

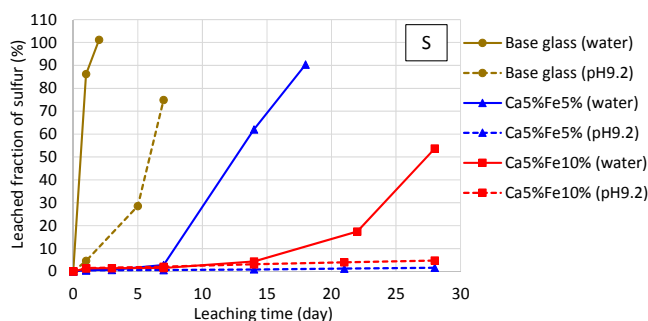


図 2 各試料の S 浸出割合の時間変化

1) S. Sirotkin, R. Meszaros, L. Wondraczek, Int. J. App. Glass Sci., 3(1), 44-52 (2012).

本研究は、経済産業省資源エネルギー庁「平成 29 年度放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術の基盤研究」の成果の一部である。

* Kazuyoshi Uruga¹, Tsuyoshi Usami¹, Takeshi Tsukada¹

¹Central Research Institute of Electric Power Industry