

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 30 日現在

機関番号：32619

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760718

研究課題名(和文)ホウ酸塩ガラスマトリックスによる海水を含む放射性廃棄物の処理研究

研究課題名(英文)A study on the treatment of radioactive waste included seawater using the borate glass

研究代表者

新井 剛 (Arai, Tsuyoshi)

芝浦工業大学・工学部・准教授

研究者番号：60415867

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本提案研究では、東京電力福島第一原子力発電所の炉心溶融事故の汚染水処理システムより発生が予想される放射性物質を含む塩廃棄物(海水)及び中性子吸収剤として注入したホウ酸を利用し、安定的なホウ酸塩ガラス固化体の作製を目指した。本研究の成果からホウ酸塩ガラスの最適な作製条件を見いだした。また、ホウ酸塩ガラスの耐水性向上にはZnの添加が有効であることが確認された。さらに、ホウ酸塩ガラスは放射性核種並びに廃吸着材の固定化が可能であり、廃吸着材に吸着したCsも固定化できることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have been focusing attention on the borate glasses in the way of new immobilization matrices by solidifying radioactive polluted water derived from the Accident at Fukushima Nuclear Power Plant of Tokyo Electric Power Company (TEPCO). In this exam, we have studied thermal behaviors of making borate glasses, and a possibility of making the borate glasses at lower temperature than existing have been suggested. And then, it was found that the addition of Zn to the borate glasses is possible to improve the water resistance. Moreover, it was confirmed that it is possible to immobilize nuclides and the spent adsorbents using the borate glasses.

研究分野：無機化学、分離科学

キーワード：ホウ酸塩ガラス 放射性廃棄物処理 ガラス固化 東京電力福島第一原子力発電所事故 廃吸着材

1. 研究開始当初の背景

2011年3月11日14時46分、我が国は宮城県牡鹿半島の東南東沖130kmの海底を震源とした未曾有の大地震に見舞われた。この地震により波高10m超、最大遡上高40.5mにも上る大津波が発生し、多くの人命と生活を奪い去り、これまでに経験したことのない国難に陥った。この津波は東京電力福島第一原子力発電所をも飲み込み、全電源さらには冷却システムを喪失し、それに伴い3機同時の炉心燃料溶融に至った。事故直後、冷却システムを喪失した原子炉の炉心を冷却するために、特設したポンプ車により多量の海水が断続的に注入された。原子炉への海水注入はこれまでに経験が無く、炉材料の腐食や炉底における塩濃縮等が懸念された。また、ワンスルーで冷却水を注入することで放射性物質を含む汚染水が大量に発生し、サイト内のほぼ全ての貯槽が満水となった。そのため、現在では汚染水処理装置を用いて炉内の水を浄化し循環冷却が実施されている。この事故処理は現在もなお実施されており、核燃料デブリの取り出しに至るまで継続的に実施されることが想定される。

汚染水処理システムは、油水分離装置、放射性物質処理装置、淡水化処理装置で構成されており、汚染水中の放射性核種を分離・除去した後に冷却水として炉内を循環させている。本システムでは、ゼオライトによる吸着法によりセシウムを除去し、逆浸透膜により淡水化に資する。本装置による淡水化に伴い、放射性物質を含む塩廃棄物およびセシウム等で汚染されたゼオライトが多量に発生することが予想される。また、炉心燃料溶融に伴う再臨界の可能性があるため、冷却水中には中性子吸収断面積の大きいホウ酸を注入しているため、ホウ酸も放射性廃棄物として発生することが推測される。しかし、これらの放射性廃棄物の処理法については、これまでに殆ど経験が無く、知見も少ないのが現状である。また、放射廃棄物処分の観点から鑑みると廃棄物は限りなく減容し、且つ安定的に核種が固定化されていることが望ましい。これらのことから提案者らは、汚染水処理装置から発生する塩、ホウ酸、廃ゼオライト等の廃棄物を包括的に固化処理可能な方法について検討を重ねている。

2. 研究の目的

本研究では、汚染水処理装置で処理した冷却水(以下、処理水)中にナトリウムおよびホウ酸が含有していることに着目した。高温下においてホウ酸はナトリウムと反応しホウ酸塩ガラスを形成することが知られている¹⁾²⁾。ホウ酸塩ガラスは、 B_2O_3 を網目状に構成し、溶融温度も1000~1200℃とケイ酸塩ガラスと比較すると低く、熱中性子を強く吸収しやすい等の特徴を有する。また、ホウ

酸塩ガラスには、 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ をマトリックスとしたホウケイ酸ガラスもあり、高レベル放射性廃棄物のガラス固化体の原料としても採用されているが、溶融温度が高い等の課題もある。本研究では、処理水を加熱することで $Na_2O-B_2O_3$ ガラスを形成し、それを廃棄体化することを提案した。本法はセメント固化法等と比較すると、新たに固化マトリックスを注入する必要がなく、廃棄物自体が固化マトリックスとなるため大幅に固化体の本数を減らすことが可能である³⁾。また、本法ではホウ酸塩ガラス中に汚染水処理装置で用いたセシウム吸着後の使用済ゼオライトも同時に固定化することを提案する。ゼオライトは何れも800℃程度の耐熱性を有しているため、溶融ガラス中においても安定に存在すると考えられ、且つゼオライトに吸着したセシウムも固定化できるものと推察される。しかし、ホウ酸塩ガラスの作製条件の最適化、ゼオライトの固化、さらには核種の固定化特性等については殆ど知見がない。そこで本提案では、これらの研究課題を実施し、ホウ酸塩ガラスによる汚染水由来の廃棄物の固定化プロセスの構築を目的とする。

3. 研究の方法

(1)ホウ酸塩ガラス作製条件の最適化検討

ホウ酸塩ガラス作製条件を最適化するため、溶融温度及びB-Na比の変化による影響について検討した。ホウ酸(H_3BO_3)及び塩化ナトリウム($NaCl$)を所定量秤量し、乳鉢で粉碎・混練し混合することで粉末を得た。混合粉末10gをマッフル炉で昇温し、一定温度で保持した後、室温で急冷し試料を得た。得られた試料はX線回折装置(XRD)によるX線回折を行った。表1に各試験における試料作製条件を示す。

表1 ホウ酸塩ガラス作製条件

	溶融温度変化	B-Na比変化
B-Na比 [mol比]	1:0.5	1:0.1 ~ 0.4
溶融温度 [℃]	750 ~ 1100	950 ~ 1100
保持時間 [h]	3	
昇温速度 [℃/min]	15	

(2)ホウ酸塩ガラスの性能向上のための添加元素の選定

本試験では、二元系ホウ酸塩ガラスに金属元素を添加し、ホウ酸塩ガラスの性能向上について検討を加えた。本試験では、添加元素として融点降下や耐化学性の向上が期待されるAl, Mg, Pb, Znを選定した。 H_3BO_3 、 $NaCl$ 及び金属元素をB:Na:Metal=1.0:0.5:0.1~0.5(mol比)となるよう秤量し、各々を乳鉢で混練し混合粉末を得た。混合粉末10gをマッフル炉により1100℃で3時間溶融

し、炉から取り出し室温急冷することにより試料を得た。得られた固化体は X 線回折を行った。また、添加元素によるホウ酸塩ガラスの侵出特性を検討するため、粒状試料による浸漬試験を行った。本試験では、ガラス試料と純水を固液比 1 : 200(重量比)となるように遠沈管に注入し、恒温振とう槽中で所定時間振とうさせた。振とう後の試料を遠心分離機により固液分離し、原子吸光光度計を用いて溶液中の Na 濃度を定量し Na 浸出率を算出した。

(3)ホウ酸塩ガラスによる核種の固定化

本試験では廃液中に含まれることが想定される核種がホウ酸塩ガラスへ及ぼす影響について検討した。B : Na : Zn = 1.0 : 0.5 : 0.5 の混合粉末に各模擬核種を 0.1(mol 比)ずつ加え、1100 で 3 時間溶融後、室温急冷し試料を得た。添加した模擬核種及び試薬形態を表 2 に示す。得られた試料は X 線回折を行った。また、走査型電子顕微鏡(SEM)及びエネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)で表面性状の観察及び元素分布の調査を行った。

表 2 添加した模擬核種とその性状

元素	試薬形態	元素	試薬形態
Mg	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Co	CoCl ₂ ·6H ₂ O
K	KCl	Sr	SrCl ₂ ·6H ₂ O
Ca	CaCl ₂	Cs	CsCl
Mn	MnCl ₂ ·4H ₂ O	Cd	CdCl ₂
Fe	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Ba	BaCl ₂ ·2H ₂ O

(4)ホウ酸塩ガラスによる廃吸着材の固定化

本試験では、B : Na=1.0 : 0.5 のホウ酸塩ガラスを粉砕したガラスカレットを用い、Cs を吸着したゼオライトの固定化の検討を行った。ゼオライトには、Cs を飽和吸着した molecular sieves 13x を用いた。Cs を飽和吸着した molecular sieves 13x は乳鉢で粉砕後、篩により粒径>2 mm に調整したものをを用いた。ホウ酸塩ガラスで廃ゼオライトを固定化した試料は、ガラスカレットに対し粒径を調整した molecular sieves 13x をそれぞれ 10 wt%となるように加え、1100 で 1 時間保持後、室温で 500 まで急冷後、炉内で徐冷することで得た。得られた試料は XRD による結晶構造解析、SEM による断面性状の観察、EDS による元素分布測定を行った。

4. 研究成果

(1)ホウ酸塩ガラス作製条件の最適化検討

本試験では、溶融温度条件が B-Na 二元系ホウ酸塩ガラスの試料構造に及ぼす影響について検討した。本研究では、750 ~ 1100 の温度範囲における溶融挙動について検討した。図 1 に各温度の保持時間 3 時間における試料の外観写真及び X 線回折結果を示す。図 1 より溶融温度 1100 のみにおいてガラス光沢を有する透明な固化体を得られた。さ

らに、X 線回折結果が非晶質特有のハローパターンを示していることから、試料はガラス化していることが明らかとなった。一方、溶融温度 850 ~ 1050 において、表面に白色の析出物を有する黄色の固化体を得られた。この白色の析出物は、X 線回折結果より NaCl であることが確認された。また、黄色の試料部では原料由来の NaCl と NaB₅O₆(OH)₄ のピークが観測され、結晶化していることが確認された。NaCl の融点は 800 近傍、ホウ酸塩ガラスのガラス転移点は 500 近傍であることから、試料を急冷した際に塩素が残存していると NaCl の結晶が生じ、それを核として NaB₅O₆(OH)₄ が生じたと考えられる。この試験結果から、NaCl と H₃BO₃ からホウ酸塩ガラスを得るためには急冷前に塩素を除去する必要があることが明らかとなった。

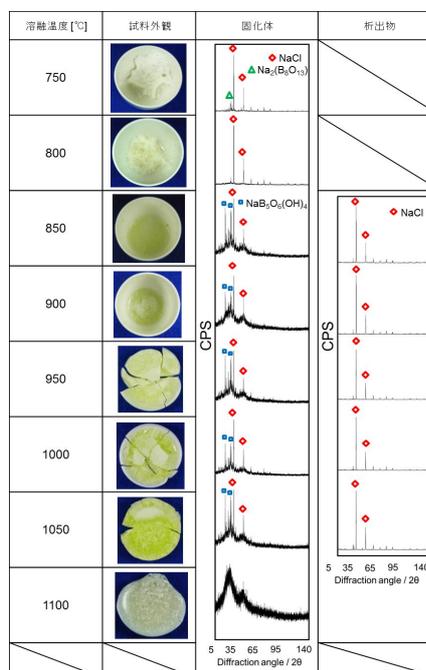


図 1 溶融温度を変化させた際の試料外観及び X 線回折結果

次いで B-Na 比が溶融温度に及ぼす影響について検討した。図 2 に B:Na=1:0.1 ~ 0.4(以下、Na0.1 ~ 0.4 と略記)、溶融温度 950 ~ 1100 における試料の外観写真を示す。

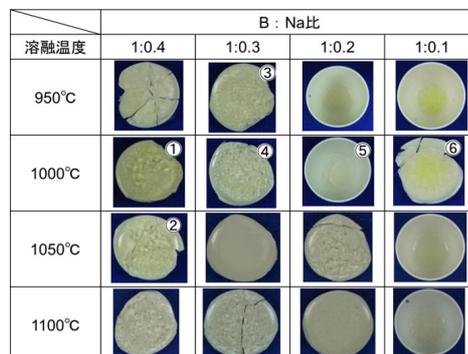


図 2 B-Na 比を変化させた試料の外観写真

図 2 より Na0.4 の溶融温度 1050 以上、Na0.3 の溶融温度 1000 以上において、ガ

ラス光沢を有する透明な固化体を得られた。しかし、Na0.4 の熔融温度 1000 以下、Na0.3 の熔融温度 950 においては、白い半透明な固化体を確認された。

図 2 及び ① の X 線回折結果を図 3 に示す。図 3 より、① の X 線回折結果において NaCl 及び $\text{NaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4$ の結晶のピークが確認された。これは塩素の揮発が不十分であるために結晶化したと考えられる。一方、② の X 線回折結果においては、非晶質を示すハローパターンが確認された。このことより Na0.4 にすることで 1050 でもガラス化することが明らかとなった。これは試料中のホウ酸の量が多いため融点が低下し、塩素の揮発が容易になったと考えられる。

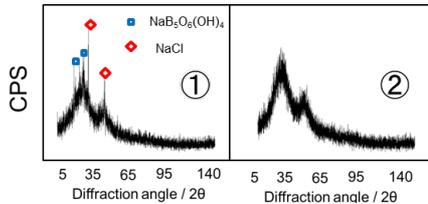


図 3 における X 線回折結果

次いで、さらに Na 比を下げた図 2 及び ③ の X 線回折結果を図 4 に示す。図 4 より、③ では $\text{NaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4$ のピークが確認された。しかし、本試料では結晶化を促すと考えられる NaCl のピークは確認されなかった。このことより、熔融温度の低下に伴いガラス転移点が低くなったと考えられる。そのため、冷却時にガラス転移点に達する前に結晶化し、ガラス化に至らなかったと考えられる。一方、④ では非晶質特有のハローパターンが確認された。これらの結果から、Na0.3 では 1000 でもガラス化することが示された。このことから Na 比を減少させることで、ガラス形成に必要な熔融温度が低下することが示された。

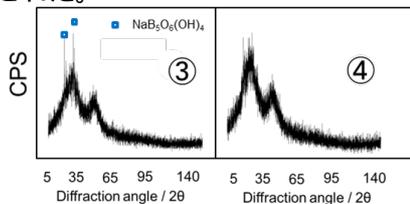


図 4 における X 線回折結果

次いで、Na0.1 及び 0.2 の何れの熔融温度でも光沢の無い固化体を確認された。図 2 及び ⑤ の X 線回折結果を図 5 に示す。

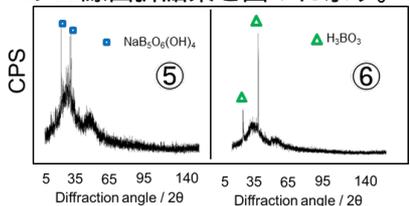


図 5 における X 線回折結果

図 5 より ⑤ では $\text{NaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4$ のピークが確認された。ホウ酸は、Na, K 等のアルカリ

金属の添加量の増大に伴い BO_3 の平面三角形から BO_4 の立体四面体への構造変化が生じ、これがガラス構造の形成を促すことが報告されている⁴⁾⁵⁾。このことより Na0.2 では Na 量が少ないため BO_4 の形成が少なく、ガラス化しなかったと考えられる。一方、⑥ においては H_3BO_3 のピークが検出された。これは Na0.2 と同様に BO_4 の形成が少ないため、 H_3BO_3 が生じたと考えられる。

(2)ホウ酸塩ガラスの性能向上のための添加元素の選定

本試験ではホウ酸塩ガラスの固化体性能改善を目的とし、ホウ酸塩ガラスに対する各金属元素の添加量の検討を行った。各試料の外観写真を図 6 に、図 6 の各番号に対応した固化体の X 線回折結果を図 7 に示す。また、図 6 の緑枠はガラス化、青枠は結晶化、赤枠は非溶融であることを示す。

元素	mol比	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Al				①		②
Mg		③		④		⑤
Pb						⑥
Zn						⑦

図 6 金属元素を添加した試料の外観

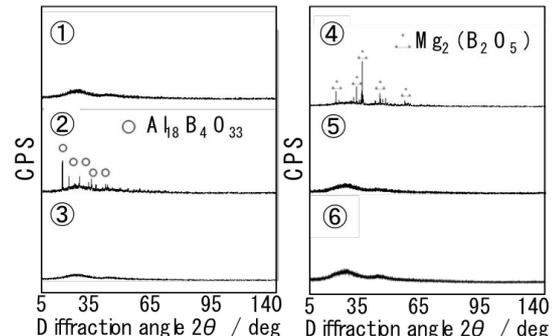


図 7 図 6 の各番号に対応した固化体の X 線回折結果

図 6 より、B : Na : Al = 1 : 0.5 : 0.1 ~ 0.3 の混合した試料は、ガラス特有の光沢を有する無色透明な固化体を得られた。また、図 7 より Al 0.3 添加の X 線回折結果がハローであることから、Al 0.3 添加ではガラス化していると考えられる。一方、Al 0.4 ~ 0.5 添加では、白色の固化体を得られた。また、Al 0.5 の X 線回折結果では、 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ のピークが検出され結晶質であることが確認された。Al は網目状酸化物として、B と置き換わるか若しくは Na により生成された非架橋酸素を消費し架橋酸素に変化させることが報告されている⁶⁾。そのため Al 0.4 添加では、Na

による非架橋酸素生成量を Al によるそれが上回るため結晶化すると考えられる。

Mg 0.1 添加ではガラス特有の光沢を有する無色透明な固化体が、Mg 0.2~0.4 添加では白色の固化体が得られた。また、Mg 0.1 添加の X 線回折結果がハローであることから、ガラス化していると考えられる。一方、Mg 0.2 添加では添加量の増加に伴い結晶化の進行が確認された。

Pb 添加及び Zn 添加では、すべての試料においてガラス特有の光沢を有する無色透明な固化体が得られた。また、最大添加率である Pb 0.5 添加及び Zn 0.5 添加の構造解析結果がハローであることから、全ての試料がガラス化することが確認された。これは、Pb や Zn が修飾酸化物としてだけでなく、中間酸化物としても存在するためであると考えられる。

これらの試験結果を基にガラス化可能な最大添加率が低い Mg を除いた、Al, Pb, Zn 添加したホウ酸塩ガラスの Na 浸出特性について評価を行った。図 8 に二元系と金属元素添加の三元系の Na 浸出試験結果を示す。

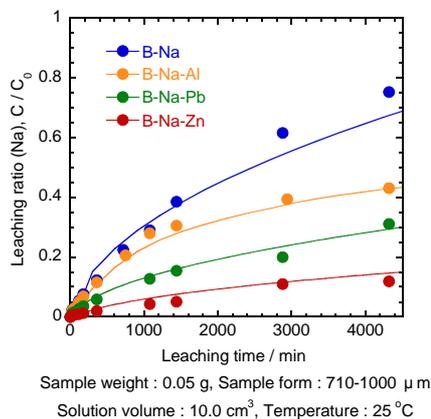


図 8 二元系と金属元素添加の三元系の Na 浸出試験結果

図 8 より、各金属の最大添加率において Na 浸出率は $Zn < Pb < Al$ の順で低い値を示した。これは Al が構造の強化を主とする Na 浸出率低下であるのに対し、Zn 及び Pb は浸出抑制及び構造を強化するためであると考えられる。Zn と Pb を比較すると、Zn 添加した試料の方が Pb 添加した試料よりも浸出率が低下することが明らかとなった。これまでの研究成果から、固化体内の Cl 量は Na 保持性能に影響を及ぼすことが明らかとなっている。また、安達らによれば、Zn を添加することで NaCl の分解点を低下させることができ、Cl が揮発しやすくなることが報告されている⁷⁾。これらのことから、Zn 添加した試料の方が固化体溶融時に Cl がより多く揮発したため、Pb 添加の試料よりも Na 保持性能が向上したと推察される。

これらの試験結果より、金属元素を添加させることにより Na 保持性能を向上させることが可能であることが確認された。また、Zn を添加することにより他元素添加より Na 保

持性能を向上できることが示唆された。

(3)ホウ酸塩ガラスによる核種の固定化検討

本試験では燃料デブリ由来の核種が B-Na-Zn ガラスに与える影響を検討するため、模擬核種添加試験を行った。図 9 に模擬核種を添加した B-Na-Zn の X 線回折結果及び外観写真を示す。

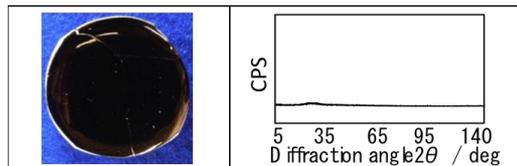


図 9 模擬核種添加の B-Na-Zn ガラスの X 線回折結果及び外観写真

図 9 より外観は、ガラス特有の光沢を有し、黒色となった。これは Co, Mn 及び Fe 等のガラスを着色する元素が多数含有しているためと考えられた。また、X 線回折結果がハローであることから、完全にガラス化していることが確認された。次いで B-Na-Zn ガラスの SEM 像及び元素分布を図 10 に示す。

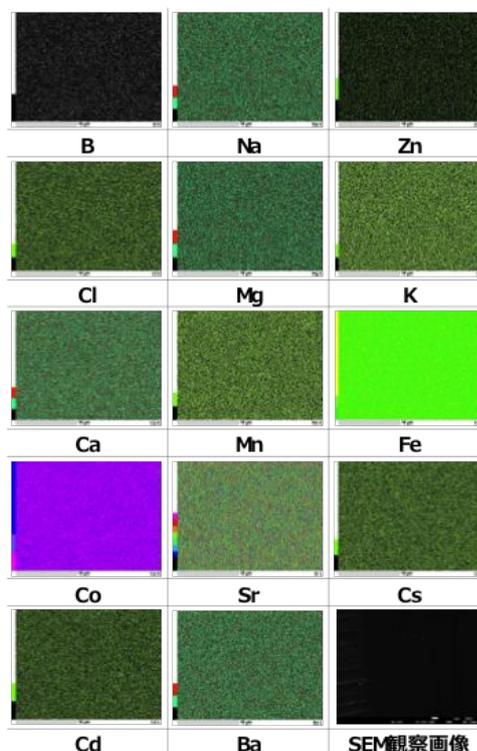


図 10 模擬核種添加を添加した B-Na-Zn ガラスの元素分布及び SEM 像

図 10 より、表面がガラス特有な平滑な面であることから、完全にガラス相を呈していると考えられる。また、何れの元素も同様の分布傾向にあり、偏析等も確認されなかったため、ガラス内の元素は均一に分散していることが明らかとなった。

(4)ホウ酸塩ガラスによる廃吸着材の固定化

本試験では、廃ゼオライトの充填が B-Na 二元系ホウ酸塩ガラスへ及ぼす影響につい

て検討した。図 11 に Cs を吸着したゼオライトを固定化したホウ酸塩ガラスの断面写真、X 線回折結果及び SEM 像を示す。また、図 12 に EDS による元素分布を示す。図 11 の断面写真より廃ゼオライトがホウ酸塩ガラス中に固定化されていることが観察された。また、X 線回折結果より B を含むピークは検出されず、SEM 像より透明な部分においてガラス特有の平滑面が確認された。このことから、廃ゼオライトの充填によるホウ酸塩ガラス形成への影響は小さいと考えられる。また、SEM 像よりガラス相に気泡等は確認されなかった。このことからゼオライト相とガラス相の接触界面に、新たな相の形成は無いことが観察された。

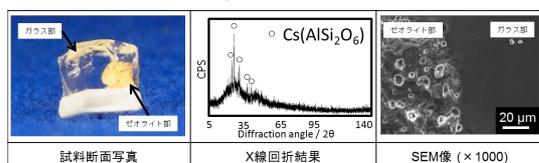


図 11 廃ゼオライト(>2mm)を充填したホウ酸塩ガラスの断面観察

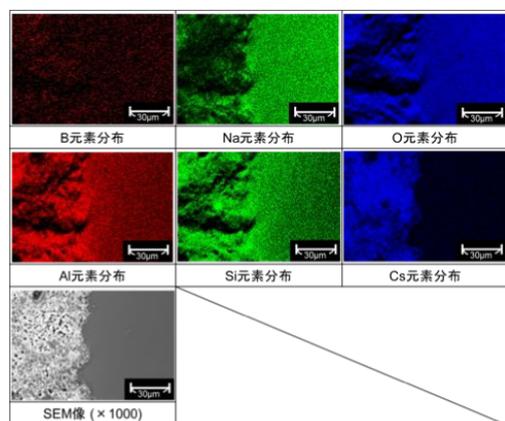


図 12 廃ゼオライト(>2mm)を充填したホウ酸塩ガラスの元素分布

図 12 の元素分布より、ホウ酸塩ガラスの相に Al 及び Si の分散が確認された。この Al 及び Si は、ホウ酸塩ガラスの成分として存在していないため、molecular sieves 13x に由来するものと考えられる。また、このことは廃ゼオライト表面の Al 及び Si がホウ酸塩ガラスに溶出していることを示唆している。しかし、Al 及び Si はガラスの形成元素であるため、結晶化することなくガラスを形成したと考えられる。一方、Cs はゼオライト中に保持されていることが確認された。これらのことから、1100 まで加熱しても molecular sieves 13x に吸着した Cs はホウ酸塩ガラス内で安定化しているものと考えられる。しかし、molecular sieves 13x に吸着した Cs の全量が固定化されているかについては、未だ明確なデータは得られていない。今後、更に検討を要する。

【参考文献】

1) 高橋健太郎：ガラス工学ハンドブック、

p.857 (1963)

2) 宮崎雄一郎、上田清：硝子, p.17-19 (1957)

3) 菅谷篤志ら, “東海再処理施設における低放射性廃液の処理技術開発 (10)”, 日本原子力学会 2011 年秋の大会予稿集, p.41 (2011)

4) 作花済夫 他：ガラスハンドブック、朝倉書店、(1975)、p910

5) N. A. Minakova : Glass and ceramics、(2008)、Vol. 65, Nos. 3-4, pp70-73

6) 作花済夫：ガラスの百科事典、朝倉書店、(2007)、p508

7) 安達岳他：高温域における塩化ナトリウムからの塩素ガスの発生に関する研究、東海大学、(2005)、p162

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 7 件)

石井健治、松島怜達、新井剛、“ホウ酸ガラスを用いた放射性廃棄物処理に関する基礎研究”、日本原子力学会「2014 年秋の大会」, 2014 年 9 月 8-10 日、京都 Ryotatsu MATSUSHIMA, Akihito SAITO, Tsuyoshi ARAI, Kenichi HORIGUCHI, Atsushi SUGAYA “A basic study for borate glass based immobilization on radioactive polluted water derived from the Accident at Fukushima Nuclear Power Stations of Tokyo Electric Power Company”, 日本原子力学会 関東・甲越支部 「平成 25 年度若手研究者発表討論会」, 2013 年 11 月 8 日、東京

松島怜達、齋藤照仁、新井剛、堀口賢一、菅谷篤志、“海水を含む放射性廃液のホウ酸ガラスによる固定化の基礎研究”、日本原子力学会「2013 秋の大会」, 2013 年 9 月 3-5 日、青森

齋藤照仁、安藤万純、新井剛、堀口賢一、菅谷篤志 “ホウ酸マトリックスによる Na 高含有放射性廃液固定化の基礎研究”、日本原子力学会「2012 年秋の大会」, 2012 年 9 月 19-21 日、広島

6. 研究組織

(1)研究代表者

新井 剛 (ARAI TSUYOSHI)
芝浦工業大学・工学部・准教授
研究者番号：60415867

(2)研究協力者

齋藤 照仁 (SAITO AKIHITO)
芝浦工業大学大学院・理工学研究科・院生

松島 怜達 (MATSUSHIMA RYOTATSU)
芝浦工業大学大学院・理工学研究科・院生

石井 健治 (ISHII KENJI)
芝浦工業大学大学院・理工学研究科・院生