

(第3号様式) (Form No. 3)

学位論文要旨 Dissertation Summary

氏名 (Name) 北村 直登

論文名: 放射性スラッジ固化のための鉄リン酸塩系ガラスの特性と構造
(Dissertation Title) Properties and Structure of Iron Phosphate-Based Glasses for Radioactive Sludge

原子力発電において、使用済み核燃料の再処理によって発生する高レベル放射性廃液の廃棄体化には、ホウケイ酸塩ガラス(以下BSガラスと記す)によるガラス固化法が導入されている。

2011年3月11日に発生した福島第一原子力発電所への破壊的な地震とその後続く津波によって放射能汚染された冷却水が施設内に滞留している。特に、2011年6-9月の時期において、汚染水処理の初期段階に稼働していた、凝集沈殿法による除染装置からは二次放射性廃棄物として放射性スラッジが発生している。さらに国内の再処理施設には、前述の高レベル放射性廃液を濃縮させる過程で放射性スラッジが生成している。これらの放射性スラッジには硫酸塩化合物やモリブデン酸ジルコニウムが主成分として含まれており、BSガラスマトリクスでは、溶解度が低くかつ易溶解性の金属塩を生成するために、安定的なガラス固化が困難であることが未解決の課題である。

以上の背景から本研究では、放射性スラッジ固化のための新しいガラスマトリクスとして鉄リン酸塩系ガラス(以下IPガラスと記す)に着目した。IP系ガラスは1990年代後半にミズーリ科学技術大学で開発されたガラスであり、これまでクロム及びモリブデン高含有廃棄物などへの検討がなされている。しかしながら、IPガラスの従来の研究では、硫酸化合物およびZrO₂を含有したIP系ガラスに対して固化媒体として不可欠な耐結晶化性、耐水性などの特性とガラス構造の相関性に対する知見については十分には明らかになっていないのが現状である。

本研究は、前述の放射性スラッジの模擬的な主要成分としてBaSO₄及びZrO₂をIPガラスに添加し、耐結晶化性及び耐水性のガラス組成依存性を調べるとともに、これらの特性とガラスネットワーク構造や微細構造などの微視的構造との関係を明らかにしたものである。

第1章では、研究背景として我が国で発生している放射性廃棄物の現状と課題、IP系ガ

ラスの特性と構造に関する従来の研究例を記述するとともに本研究の目的と構成を述べた。

第2章では、BaSO₄を添加したIP系ガラスの特性と構造を評価した。BaSO₄とFeO_x(x=1-1.5)の含有量を変化させ熔融凝固法で作製したIP系ガラスについて、X線的非晶質となるガラス組成範囲を決定した。SEM-EDSとXRFの結果から、BaSO₄の硫酸成分が熔融過程で揮発し、ガラス中にはBaOとして含有されることがわかった。ガラス試料の化学組成をSEM-EDSとXRFによる組成分析と過マンガン酸カリウムによる鉄の価数分析の結果を併用して決定した。組成分析の結果を基にして、ガラス組成をリン酸塩ネットワーク構造と関係のある、組成パラメータO/P比で特徴付け、耐結晶化性と耐水性のO/P比依存性を調べた。耐結晶化性はDTAで、また耐水性は120°CでのMCC-2静的浸出試験で評価した。ラマン散乱分光法を用い、PO₄四面体1個あたりに含まれる架橋酸素の個数nで表現したQⁿ構造の種類によりリン酸塩ネットワーク構造を評価解析し、耐結晶化性及び耐水性とガラス構造との相関性を明らかにした。またBaO成分の添加が耐水性の向上に寄与することと、耐水性の良好なバルクガラス試料の表面には可視光に対し虹色の干渉色を有する反応層が形成されることを見出した。

第3章では、ZrO₂のIP系ガラスの特性と構造に及ぼす影響を評価した。XRDとSEM-EDSによる分析結果から ≥ 1 mol% ZrO₂の添加試料では、ZrO₂はガラスマトリクス中に溶解せず、ZrP₂O₇結晶の析出が認められた。ICP-MSによるガラス成分元素の溶出濃度の結果からZrO₂の添加によりガラスの耐水性が向上し、ラマン分光の結果から特性とPO₄四面体のQⁿ構造との相関性が明らかとなった。バルクガラスを用いた耐水性試験において、ZrO₂のみをIPガラスに添加した試料では浸漬後に巨視的な割れが生じるものの、BaOとZrO₂を共添加した試料では巨視的な割れが発生せず、第2章での観察結果と同様に試験後の試料表面に干渉色の反応層を形成することを見出した。

BaOの添加が耐水性の向上と干渉色を有する反応層の形成に寄与することから、第4章では、IPガラスとBaOを含むIP系ガラスにおいて反応層の有無が耐水性に及ぼす影響を調べた。FE-SEMによれば反応層の厚さは120°Cでの浸漬実験において浸漬時間とともに増加し150-230 nmで一定となり、保護層として機能することが明らかとなった。電子線回折(SAED)とTEM-EDSにより、反応層がBaを含まずFeとPを陽性元素成分として含み、6-line Ferrihydriteナノ結晶と非晶質相から構成されていることを見出した。反応層の形成プロセス条件と構成相が鋼板のリン酸鉄被覆処理によって形成する被膜の場合と類似していることから、溶出したガラス成分が試料表面で再析出することによって反応層が形成され、BaOの添加がガラス表面の局所的なpHを増大させることで反応層の形成を促進するというメカニズムを提案した。

第5章では本研究を総括し結論を要約するとともに、放射性スラッジ固化のためのIP系ガラスの特性と構造に関する今後の研究の方向性と課題について言及した。