

(第6号様式)

学位論文審査の結果の要旨

氏名	キタムラ ナオト 北村 直登
審査委員	主査 武部 博倫 副査 田中 寿郎 副査 青野 宏通

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

(Properties and Structure of Iron Phosphate-Based Glasses for Radioactive Sludge)

審査結果の要旨

現在、わが国で発生している放射性スラッジの処理方法の確立が喫緊の課題となっている。2011年3月11日に発生した東日本大震災によって福島第一原子力発電所は被災し、施設内に放射性汚染水が滞留している。初期(2011年6-9月)の汚染水処理に使用された凝集沈殿法による除染装置から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、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濃縮・貯蔵課程で再沈殿物から成るスラッジが生成している。これらのスラッジの主成分には、硫酸塩化合物やモリブデン酸ジルコニウムが含まれており、現行のガラス固化媒体であるホウケイ酸塩系ガラスの溶解度が低くかつ易溶性の結晶を生成することから、安定なガラス固化が困難である。鉄リン酸塩ガラスは、1990年代にミズーリ科学技術大学で開発されたガラスであり、これまで硫酸塩およびモリブデン含有放射性廃棄物などへの適用が検討されている。しかしながら、従来の研究では、鉄リン酸塩系ガラスへの硫酸塩化合物および ZrO_2 などの廃棄物成分の添加が固化媒体として不可欠な耐結晶化性、耐水性とガラス構造に及ぼす影響については十分に明らかになっていない。

本研究は、上記の擬放射性スラッジの主要成分である $BaSO_4$ および ZrO_2 が鉄リン酸塩系ガラス(以下IPガラスと記す)の耐結晶化性および耐水性に及ぼす影響を調べるとともに、これらの特性とガラスネットワーク構造および表面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。本論文で得られた主な成果は以下のとおりである。

第1章では、背景としてわが国で発生した放射性スラッジの現状と課題、IPガラスの特性と構造を過去の研究から調査し、本研究の目的を述べている。

第2章では、 $BaSO_4$ 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ガラスについて、SEM-EDSおよびXRFによる組成分析と鉄の価数分析からガラス試料の化学組成を評価

している。組成分析結果から S 元素が検出されず ($S < 0.1 \text{ wt}\%$)、 BaSO_4 が BaO としてガラスに含有されることを明らかにしている。DTA で求めた特性温度から耐結晶化性を評価し、MCC-2 静的浸出試験で求めた単位表面積当たりの重量減少から耐水性を評価している。これらの特性を組成分析の結果を基にして算出した組成パラメータ O/P 比(酸素/リンモル比)によって整理し、 $O/P = 3.32\text{--}3.38$ において優れた特性を有するガラス組成の最適化が可能であることを見出している。ラマン散乱分光法によるリン酸塩ネットワーク構造の評価解析から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ている。 BaO を含有した IP ガラスにおいて、表面に干渉色を示しており、可視光の波長よりも薄い反応層が形成され、浸漬試験後の巨視的な形状変化が見られず極めて優れた耐水性を有することを見出している。

第 3 章では、 ZrO_2 の添加が IP ガラスの耐水性と構造に及ぼす影響を明らかにしている。XRD と SEM-EDS の分析結果から ZrO_2 がガラス中に殆ど溶解せず ($< 1 \text{ mol}\%$)、 ZrP_2O_7 結晶として析出することを見出している。粒状試料を用いた PCT-B 試験において、 ZrO_2 添加が耐水性に及ぼす影響を評価し、ラマン分光の結果から耐水性とリン酸塩ネットワーク構造との相関性を明らかにしている。また、 BaO の共添加によって試料ガラス表面に第 2 章と同様の反応層が形成し、耐水性がさらに向上することを見出している。

第 4 章では、第 2 章および第 3 章で確認された反応層の形成が試料ガラスの耐水性に及ぼす影響を明らかにしている。溶出量の時間変化と FE-SEM による微細構造の観察から、浸漬時間とともに反応層の厚さが増加し、保護層として機能することを見出している。TEM-EDS と電子線回折により、反応層がカチオン成分に Fe と P を含み、6-line ferrihydrite ナノ結晶と非晶質相から構成されていることを明らかにしている。鋼板のリン酸処理によって形成する被膜と比較することで、反応層の構成相と形成環境が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で反応層が形成し、 BaO の添加がガラス表面の局所的な pH を上昇させることで反応層の形成を促進するという反応層形成メカニズムを提案している。

第 5 章では、本研究の主要な結論をまとめている。また今後の展開として、反応層の形成におけるガラス組成の寄与やバイオアクティブガラスの溶出挙動制御などの応用について述べている。

本論文の公聴会は平成 30 年 2 月 8 日に工学部講義棟 EL16 講義室において行われ、論文の発表と質疑が行われた。続いて、同講義室にて学位論文の審査が行われた。審査の結果、本研究は放射性スラッジの主要成分の添加が鉄リン酸塩系ガラスの耐結晶化性および耐水性とガラス構造に及ぼす影響を明らかにするとともに、溶出過程で形成する反応層が耐水性の向上に寄与することを見出し、その形成プロセスを提案したものである。本研究は優れた発想に基づいた学術的に価値の高い業績と認められ、放射性廃棄物処理分野での新しい機能材料の提案へ貢献するとともに非晶質材料工学および表面・界面工学に寄与するところが大きい。従って、審査員全員一致して本論文は博士 (工学) の学位論文に値するものと判断した。