～フリーズドライ法でガラス固体を低温で合成する方法を開発しています～

フリーズドライ法を用いた 放射性廃液の低温ガラス固化プロセスの研究

神戸大学工学部　梶並　昭彦
日本原子力研究開発機構　渡部　創

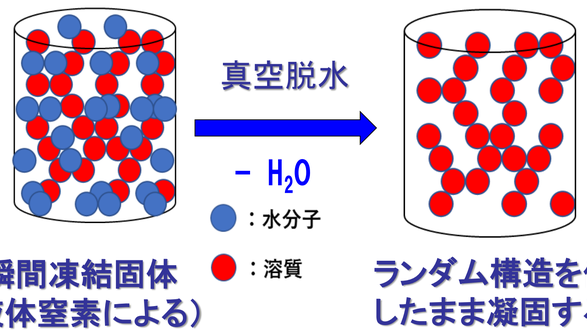
研究の目的

原子力発電に伴う使用済み燃料などの高レベル廃棄物（以後HLWと示す。）を酸などに溶解し、HLW成分を安定なガラス内に固定化し、地下に長期保存することが検討されている。ガラスに固定化するために、ガラスネットワーク成分とHLW成分を混合し、1000℃以上に加熱・溶融し、急冷する方法、すなわち「溶融急冷法」、の研究が盛んに行われている。しかし、本法には高温作業時でのHLWの揮発、飛散などや 加熱によるガラスの安定性低下などの様々な問題点がある。

低温でガラス状材料を合成するため、ガラスネットワーク成分を含む水溶液にHLW廃液を混合し、加水分解反応後、真空凍結乾燥法（フリーズドライ法、以後　FD法と示す。）により、水分を除去し、HLWをガラス状材料に固定化する研究を行った。

フリーズドライ法

食品の鮮度を保ったまま乾燥、濃縮する手法　→　無機材料の合成へ



水溶液を液体窒素で瞬間凍結し、真空に減圧すると、溶液構造を保持したまま、水分が昇華し、非晶質構造を保ったまま、固化する。

そのため　HLWを低温でガラス状固体（ゲル固体）に固定化することができる。有機物などの高温では分解する成分も固定化可能。揮発物質はトラップされ試料成分は外部に出ない。

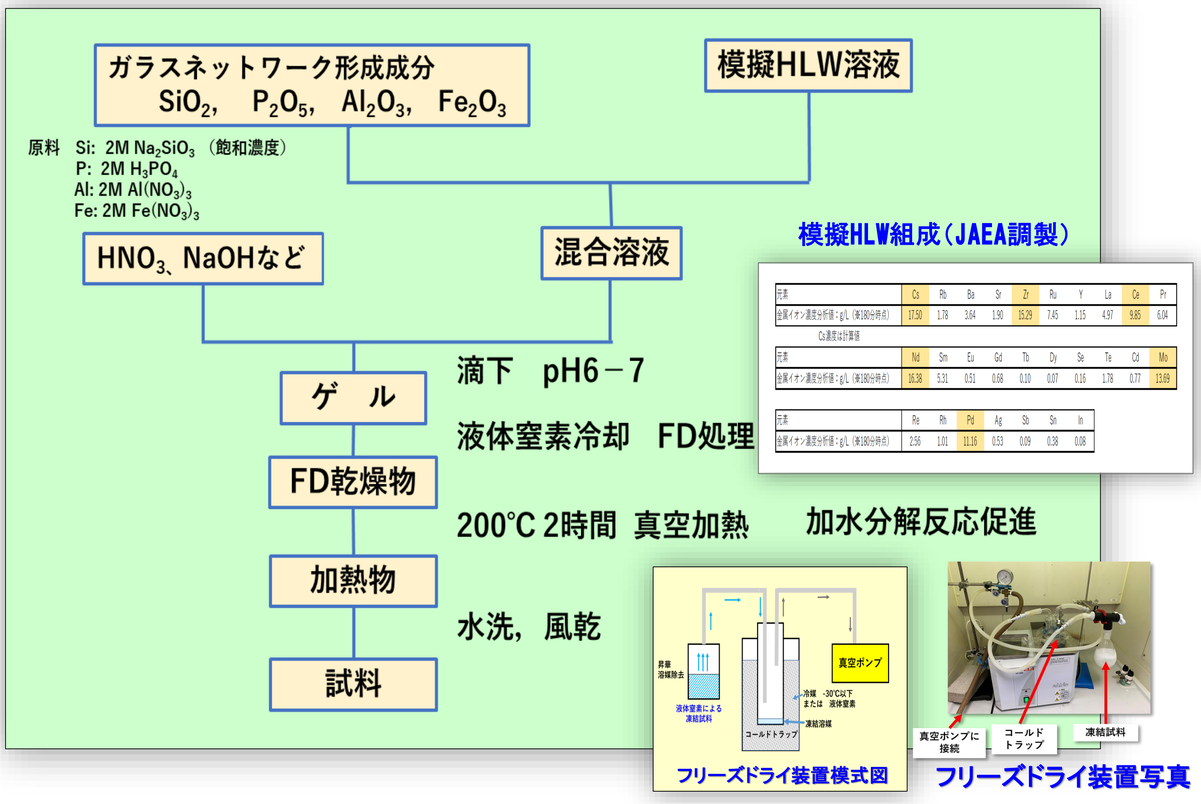
合成方法

例　$Na_2SiO_3 + 2HNO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + SiO_2$（シリカゲル）

メタケイ酸ナトリウム

中和　≥Si-O⁻ $\xrightarrow{HNO_3}$ ≥Si-OH

真空乾燥　≥Si-OH ＋ HO-Si≤ $\xrightarrow{-H_2O\ 脱水}$ ≥Si-O-Si≤ $\xrightarrow{架橋}$ ネットワーク



分析方法

○試料組成（HLW含有濃度）・構造・性状
○試料の安定性
　純水への溶解速度測定　（地下水への溶解を想定）
　浸出速度試験（ASTM　C1285-02に準拠）
　規格化浸出速度　Nr_i（kg・m⁻²・day⁻¹）

$$NR_i = \frac{C_i}{f_i \times (SA/V) \times t}$$

C_i：元素iの浸漬液内濃度
f_i：試料中の元素iの重量分率
SA：表面積と試料重量の積
V：浸出液（純水）の体積
t：浸出時間

模擬HLW含有FD試料の浸出試験

Al:Si、Fe:Si ＝ 1:2, 1:1, 2:1 で混合

構造

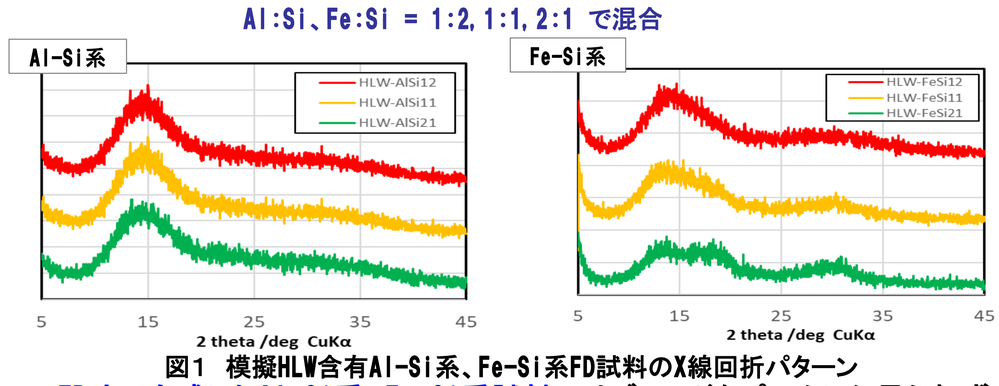


図1　模擬HLW含有Al-Si系、Fe-Si系FD試料のX線回折パターン

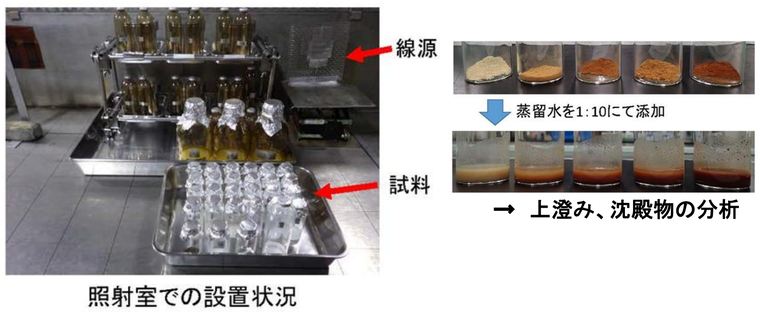
FD法で合成したAl-Si系、Fe-Si系試料にはブロードなピークしか見られず結晶ではなく　ガラス状の構造（非晶質）であることがわかった。

浸出速度試験

種々の組み合わせのうち
模擬HLW含有Al－Si系　Fe-Si系が
HLW成分の浸出速度：10^{-7} kg・m⁻²・day⁻¹オーダー以下
溶融急冷ガラスと同程度安定であることが明らかとなった。

模擬HLW含有試料のγ線照射変化

0.5g試料を5mL純水に浸漬し、Co60線源のγ線を照射線量率　1.01kGy/h　積算線量　523kGyで照射



照射室での設置状況

図2　γ線照射試験　試料設置状況
JAEA　高崎量子応用研究所

浸出速度試験

γ線照射後の模擬HLW含有Al-Si系、Fe-Si系FD試料
HLW成分の浸出速度：10^{-7} kg・m⁻²・day⁻¹オーダー以下

構造

γ線照射前後で大きな差なし

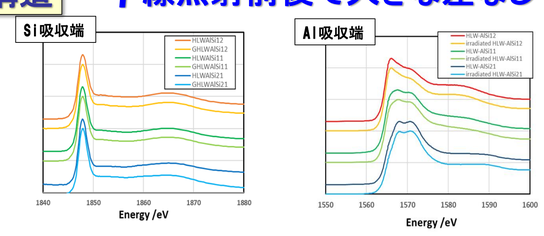


図3　γ線照射によるHLW含有Al-Si系FD試料XAFS変化

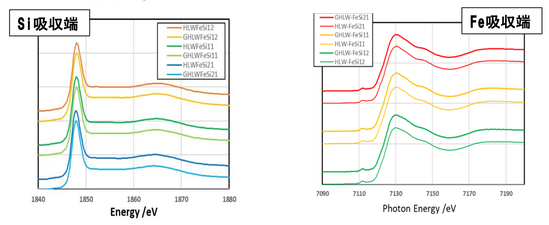


図4　γ線照射によるHLW含有Fe-Si系FD試料XAFS変化

γ線照射による構造・電子状態・浸出速度の顕著な変化は見られなかった。
→　自己核反応から生じる放射線にも安定である。

放射性物質含有FD試料の浸出試験

^{99}Tc含有試料試験

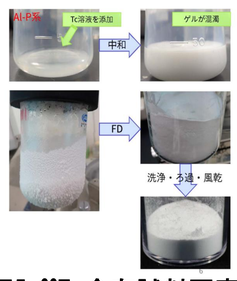


図5　^{99}Tc含有試料写真

浸出速度試験

<各試料への投入量：100μL>

HLLW	放射能
^{99}Tc溶液	8559 Bq

<洗浄液の測定結果>

識別	放射能	^{99}Tc浸出量（補正値）
FeSi21-Tc洗浄液	105.05 Bq	1.65 ppm
FeSi12-Tc洗浄液	167.61 Bq	2.65 ppm
AlSi21-Tc洗浄液	90.37 Bq	1.43 ppm
AlSi12-Tc洗浄液	0 Bq	0 ppm

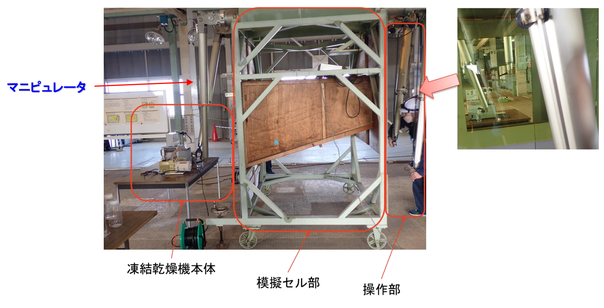
<浸漬試験結果>

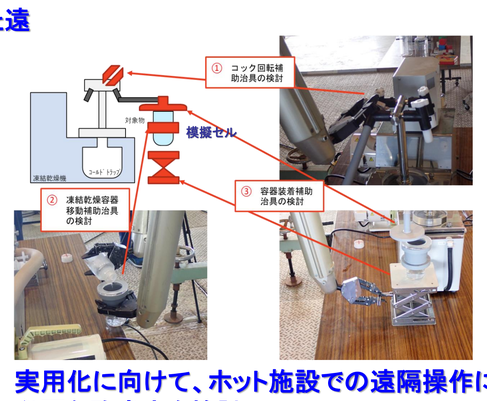
識別	放射能（補正値）	^{99}Tc浸出量（補正値）	溶出率
FeSi21-Tc	6.18 Bq	0.10 ppm	0.07 %
FeSi12-Tc	32.44Bq	0.51 ppm	0.39 %
AlSi21-Tc	27.03 Bq	0.43 ppm	0.32 %
AlSi12-Tc	40.16 Bq	0.63 ppm	0.47 %

^{99}TcをFeSi21-Tcが安定に固定化する

遠隔操作に向けた機器改良

JAEA施設で模擬セルおよびマニピュレータを用いた遠隔操作モックアップ試験





実用化に向けて、ホット施設での遠隔操作に必要な改良点を検討

総括と今後の課題

□総括
1. Fe-Si系、Al-Si系FD試料がHLW成分を安定に固定化する。
2. γ線照射による顕著な試料変化は見られなかった。

□今後の課題
1. FD粉末試料を　加圧・加熱して錠剤成形し、浸出を抑え、取り扱いを容易にする。
2. MoO_4^{2-}などの金属酸化物アニオン、Cs^+イオンの固定化