

課題番号 : 2022A-E02
利用課題名 (日本語) : 模擬放射性廃棄物固化ガラス中の元素の化学状態と崩壊熱による加温の影響調査
Program Title (English) : Investigation on the chemical states of elements in nuclear-waste glasses and the effects of temperature due to decay heat
利用者名 (日本語) : 矢野哲司¹⁾, 富田夏奈¹⁾, 齋藤瑞登¹⁾, 角野裕之¹⁾, 毛利恵聖久¹⁾, 松村大樹²⁾
Username (English) : Tetsuji Yano¹⁾, Kana Tomita¹⁾, Mizuto Saito¹⁾, Hiroyuki Kadono¹⁾, Enoku Mouri¹⁾, Daiju Matsumura²⁾
所属名 (日本語) : 1) 東京工業大学物質理工学院, 2) 日本原子力研究機構
Affiliation (English) : 1) Tokyo Institute of Technology, 2) JAEA
キーワード : 模擬放射性廃棄物固化ガラス, 崩壊熱, XAFS, シリケートガラス

1. 概要 (Summary)

原子力発電所より発生する高レベル放射性廃棄物の処理として、ガラス中に溶解させて閉じ込めるガラス固化技術の開発に関し、福島第一からの廃棄物固化も範疇に入れて取り組む必要がある。前者においては燃料の高燃焼度使用や MOX 燃料の使用が想定されており、これらの使用済み燃料は従来の使用済み燃料とは異なる新たな処理が施される予定であり、廃棄物の化学組成は異なるため、ガラス固化技術の一層の向上が必須である。特に大きな崩壊熱を発生する成分 (マイナーアクチノイド MA など) を固化する上での温度上昇とガラス固化体の化学状態との関係であり、本研究は、放射性廃棄物固化体に溶解しているさまざまな成分が、温度の上昇によってその状態をどのように維持するのか、あるいは酸化還元平衡の移動によりどのような化学的環境に変化していくのかを明らかにするため行なった。2020 年度下期より進めている高温状態のガラスの XAFS 測定を実施し、最高温度 1600°C を可能とする小型加熱炉を作製し、1500°C での熔融加熱、1400°C での高温 XAFS データの取得に成功した。

2. 実験 (目的, 方法) (Experimental)

XAFS 測定はすべて、放射光科学研究施設 BL14B1 にて行なった。高温スペクトルは、白金リング内に固定した厚さ 1mm のガラス片を開発した XAFS 用加熱炉にセットして熔融温度まで加熱し、冷却させながら測定を行った。測定試料は、NiO 添加 Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂ ガラス, NiO 添加 Na₂O-B₂O₃-SiO₂ ガラス, 模擬高レベル放射性廃棄物を含む Li₂O-Na₂O-CaO-ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂, ZrO₂ 添加 Na₂O-CaO-SiO₂, SrO-ZrO₂-Al₂O₃-La₂O₃ ガラスである。温度プログラムは、昇温速度 10K/min とし、室温→ガラス転

移温度→1600°Cまたは 1450°C (ガラス組成による) で保持・測定した後-10K/min で降温しながら所定温度で保持・測定を繰り返すものと、10K/min で室温から昇温する過程で所定温度で保持・測定を繰り返すものの 2 種である。測定元素はガラス中に付加的に添加した Ni²⁺であり、イオン半径等の類似性から Mg²⁺をプローブする。また、核分裂生成元素でもある Mo, Zr と MA 元素の代替元素である Nd についても測定を行った。

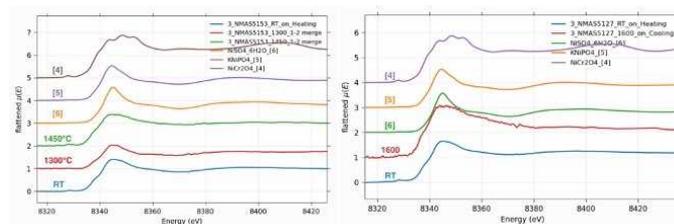


図1 NiO 添加 Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂ ガラスおよび高温融液について測定した XAFS スペクトル (左: サンプル番号 NMA55153, 右: NMA55127)。[4]等は Ni を含む標準結晶のスペクトルを示す。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図1に、NiO 添加 Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂ ガラスに対してえられた Ni²⁺高温 K-edge XAFS 測定結果を示す。Pre-edge および XANES 領域のスペクトルを温度 1600°C の高温状態でも得ることに成功している。ただし、より高エネルギー域に見られる EXAFS 振動まで正確に得ることは難しいことがわかった (解析誤差が大きい)。得られた Pre-edge ピークからバックグラウンドを差し引いて得られたピークの面積重心のエネルギー値と温度の関係を図2に示す。ガラス組成の違いにより、温度の上昇とともにピーク位置が高エネルギー側に移動するガラスと、逆に低エネルギー側へ移動するガラスがあることがわかる。定性的には、前者は高配位数化を、後者は低配位数化を意味している。

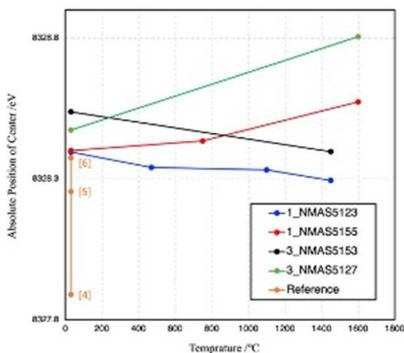


図2 Ni K-edge XAFS スペクトルの Pre-edge ピークの面積重心エネルギーと温度の関係 (Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂ ガラス) オレンジ色は標準結晶室温データ

EXAFS 解析を行うことができるデータの収集が可能であった NMA5123, NMA5155 ガラスに関するデータを図3に示す。ここでは、Pre-edge ピークの面積重心のシフトと、EXAFS 解析による酸素配位数の変化は温度の変化に対してよく相関していることがわかる。したがって、Ni²⁺イオンの酸素の配位構造は、Pre-edge で観測しても、EXAFS 解析で解析しても同じ結果となることを示している。1000°Cを超える高温状態についての EXAFS スペクトルの測定は、高い S/N 比を得ることが難しいために容易ではなく、Pre-edge の測定精度を上げることで補足的に配位数変化を理解できることがわかる。この結果は、高温融体の局所構造解析上非常に有用であり、今後これらの知見を積み上げていくことで高温状態の金属イオンの環境変化を精度良く理解する手法として活用できる可能性がある。

一方、高レベル放射性元素の変化に関して、高温ス

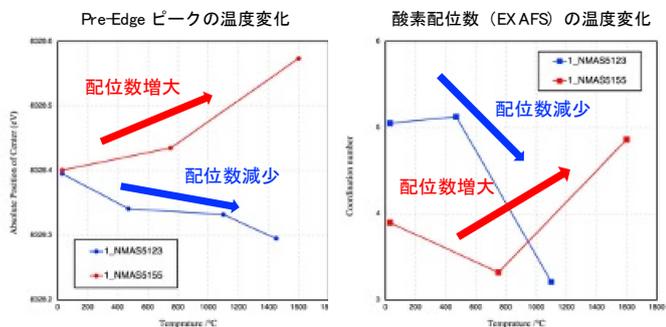


図3 Ni K-edge XAFS Pre-edge EXAFS 解析結果の比較
 ペクトルの測定は高品質なスペクトルの収集ができなかった。これは、ガラス中に発生する気泡が吸収係数の変化を誘起したためである。解析可能なスペクトルを得るためには、試料の昇温過程での変化を十分に把握する必要がある。図4に高燃焼度使用済燃料の再処理を想定して調製した模擬廃液で Na₂O 成分を除いた充填量で、30, 35, 40mass%充填させて溶融したガラスの室温 Mo K-edge EXAFS の R 空間解析結果を示す。酸素配位数は 3.88, 3.95, 3.91, Mo-O 距離は 1.77, 1.77, 1.78Å と充填率に対して依存性が非常に小さい結果となったが、40mass%の最も多く充填させた場合には、第1近接ピークの低 R 側に裾を引いているとともに、第2近接ピークの強度がやや大きい。より詳細な測定と比較を行って MoO₃ 成分の分散の程度を把握する必要がある。

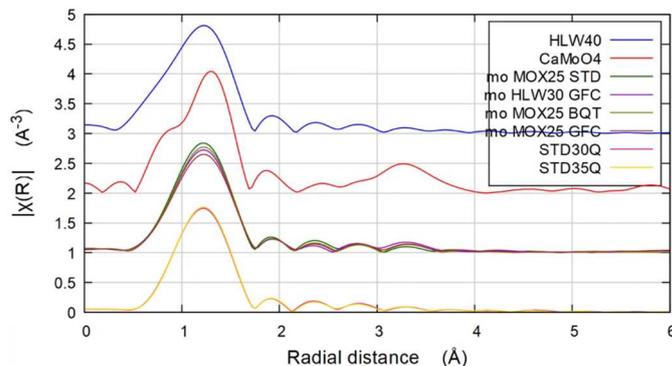


図4 高燃焼度模擬放射性廃棄物を充填させた Li₂O-Na₂O-CaO-ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ ガラスの Mo K-edge EXAFS 解析結果 (R 空間) ; STD30Q, -35Q, HLW40。赤色は参照標準結晶 CaMoO₄。

その他、熱処理により分相を示すガラスにおける Ni²⁺ イオンの挙動や、Mo, Nd といった高レベル放射性廃液に含まれる主要元素についての系統的測定を終了し、ガラスマトリックスの違いによる放射性元素の局所構造との関係に関するデータを収集した。

4. その他・特記事項 (Others)

なし