

J A E R I - M
92-146

模擬高レベル廃棄物磷酸ガラスに対する
17年にわたる浸出試験の結果について

1992年10月

菊池 輝男・岩本 多實*

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこみください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1992

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 ニッセイエプロ株式会社

模擬高レベル廃棄物磷酸ガラスに対する17年にわたる浸出試験の結果について

日本原子力研究所東海研究所ホット試験室

菊池 輝男・岩本 多實*

(1992年8月27日受理)

高レベル模擬廃液35wt% (酸化物換算)に対し、正磷酸を65wt% (酸化物換算)を添加し、蒸発、仮焼に続いて、1100°Cに2時間加熱して磷酸廃棄物ガラスを調製した。廃棄物ガラスは室温まで放冷したあと、めのう乳鉢で粉碎し、45~65メッシュのものを銀網の籠に入れ、1966年3月から1983年3月までの17年間、室温の蒸溜水、水道水及び海水に浸出させた。17年後、磷酸廃棄物ガラスを浸出液から取り出し、浸出液については燐及びセシウムの分析をおこなって、これら3浸出液に対する浸出量を求めた。燐及びセシウムのこれら3浸出液に対する17年間の平均浸出速度は、 $10^{-8}\text{g/cm}^2\text{day}$ のオーダーであった。

Results of Seventeen Years Leaching Tests of
Simulated High Level Waste-phosphate Glass

Teruo KIKUCHI and Kazumi IWAMOTO*

Department of Hot Laboratories
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received August 27, 1992)

Phosphate glass containing 35 wt% simulated high level waste was prepared in 1966. This phosphate glass was crashed into 45 to 65 mesh in a agate motar and crashed specimens were rinsed in carbon tetrachloride and ether three times each. The granular specimens held in the silver mesh baskets were leached in distilled water, tap water and sea water at room temperature from Mar. 1966 to Mar. 1983. Average leach rate of cesium and phosphorus in 17 years are $\sim 10^{-8}$ g/cm² day.

Keywords: High Level Radioactive Waste, Simulated Liquid Waste,
Vitrification, Phosphate Glass, Leachates

* Nuclear Material Control Center

目 次

1.はじめに	1
2.実験方法	1
2.1 模擬廃棄物ガラスの調製	1
2.2 模擬廃棄物ガラスの浸出試験	2
3.結果及び考察	3
4.まとめ	5
謝辞	5
参考文献	6

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2.1 Preparation of Waste Glass	1
2.2 Leaching Tests of Waste Glass	2
3. Results and Discussion	3
4. Conclusions	5
Acknowledgment	5
References	6

1. はじめに

使用済燃料の再処理工程から排出される高レベル放射性廃液は、ガラス化し安定な形状に転換して貯蔵するのが最も望ましく、ガラス化のための実証規模でのプロセスの開発試験が1960年頃から各国で進められて来た。ガラス形成酸化物としては、当初は種々のものが試験されていたが、磷酸が比較的低い温度で、廃棄物酸化物を適度に多く含有出来るということで有力であった。しかし今日では、高レベル放射性廃液の固形化処理には、主としてホウケイ酸によるガラス処理が開発の主流である^{1)~7)}。ホウケイ酸ガラスは、磷酸ガラスに比べて高温処理を必要とするが、耐食性及び高温安定性に優れている、急速に冷却しても失透しにくいこと等が、その選ばれた理由である。しかし、磷酸ガラスにおいても、その後、耐水性を改善した磷酸-鉛-鉄ガラスの報告が見られる^{8)~10)}。

1960年代初めのガラス化処理の研究開発に於いては、1) ガラス化温度が低いこと、2) 廃液とガラス形成酸化物との混合が、液状で行なえるために均一に混合でき、しかも廃液含量を適度に多くできること、3) 廃液の蒸発濃縮に際して、ルテニウムの発揮を亜磷酸や次亜磷酸の添加により抑制できる^{11),12)}ことなどの理由で、磷酸ガラスによる固化の研究が進められてきた^{13)~17)}。原研においても旭ガラスとの共同研究で、Purex IWWにたいする磷酸廃棄物ガラスのガラス化範囲を、詳細に調べている¹⁸⁾。

廃棄物ガラスの耐水性試験は、通常高温での加速試験として比較的短期間のものがなされているが、室温での時間をかけた耐水性試験はほとんど例がなく、ネフェリンサイアナイトを主成分としたケイ酸系ガラスを地中埋設し、長時間地下水で浸出した試験が行なわれている位である²⁵⁾。筆者らは、るつぼスケールでPurex模擬廃液と磷酸とから、放射性トレーサ入りのガラスを調製し¹²⁾、水道水、蒸溜水及び海水による浸出試験を行なった¹²⁾。浸出条件は、80°C及び100°Cで7日、室温で37日である。その後、この室温での静置実験を更に継続し、試験開始の1966年3月から17年経過した1983年3月に試料を取出して、浸出した核種の濃度を分析し、浸出率を求めたほか、表面の状況を観察した。本報告は、その結果について記している。

2. 実験方法

2.1 模擬廃棄物ガラスの調製

実験に使用した Purex IWW 型模擬廃液を Table. 1 に示す。模擬廃液の主成分として、Na, Fe, Al, Cr 及び Ni を、FP として Ru, Cs, Sr 及び Ce を添加したもので、主として、アメリカの文献を調査して決定した²⁴⁾。この廃液は UO₂ 及び金属ウラン燃料の再処理廃液を模擬したものであるが、Pu の原子価調整剤として、スルファミン酸第一鉄が加えられているため Fe の含有率が異常に大きいほか、NaNO₂ も添加されているので Na も多い。Cr, Ni はステンレス鋼の腐蝕生成物で

1. はじめに

使用済燃料の再処理工程から排出される高レベル放射性廃液は、ガラス化し安定な形状に転換して貯蔵するのが最も望ましく、ガラス化のための実証規模でのプロセスの開発試験が1960年頃から各国で進められて来た。ガラス形成酸化物としては、当初は種々のものが試験されていたが、磷酸が比較的低い温度で、廃棄物酸化物を適度に多く含有出来るということで有力であった。しかし今日では、高レベル放射性廃液の固形化処理には、主としてホウケイ酸によるガラス処理が開発の主流である^{1)~7)}。ホウケイ酸ガラスは、磷酸ガラスに比べて高温処理を必要とするが、耐食性及び高温安定性に優れている、急速に冷却しても失透しにくいこと等が、その選ばれた理由である。しかし、磷酸ガラスにおいても、その後、耐水性を改善した磷酸一鉛一鉄ガラスの報告が見られる^{8)~10)}。

1960年代初めのガラス化処理の研究開発に於いては、1) ガラス化温度が低いこと、2) 廃液とガラス形成酸化物との混合が、液状で行なえるために均一に混合でき、しかも廃液含量を適度に多くできること、3) 廃液の蒸発濃縮に際して、ルテニウムの発揮を亜磷酸や次亜磷酸の添加により抑制できる^{11),12)} ことなどの理由で、磷酸ガラスによる固化の研究が進められてきた^{13)~17)}。原研においても旭ガラスとの共同研究で、Purex 1WW にたいする磷酸廃棄物ガラスのガラス化範囲を、詳細に調べている¹⁸⁾。

廃棄物ガラスの耐水性試験は、通常高温での加速試験として比較的短期間のものがなされているが、室温での時間をかけた耐水性試験はほとんど例がなく、ネフェリンサイアナイトを主成分としたケイ酸系ガラスを地中埋設し、長時間地下水で浸出した試験が行なわれている位である²⁵⁾。筆者らは、るつぼスケールでPurex模擬廃液と磷酸とから、放射性トレーサ入りのガラスを調製し¹²⁾、水道水、蒸溜水及び海水による浸出試験を行なった¹²⁾。浸出条件は、80°C及び100°Cで7日、室温で37日である。その後、この室温での静置実験を更に継続し、試験開始の1966年3月から17年経過した1983年3月に試料を取出して、浸出した核種の濃度を分析し、浸出率を求めたほか、表面の状況を観察した。本報告は、その結果について記している。

2. 実験方法

2.1 模擬廃棄物ガラスの調製

実験に使用した Purex 1WW 型模擬廃液を Table. 1 に示す。模擬廃液の主成分として、Na, Fe, Al, Cr 及び Ni を、FP として Ru, Cs, Sr 及び Ce を添加したもので、主として、アメリカの文献を調査して決定した²⁴⁾。この廃液は UO₂ 及び金属ウラン燃料の再処理廃液を模擬したものであるが、Pu の原子価調整剤として、スルファミン酸第一鉄が加えられているため Fe の含有率が異常に大きいほか、NaNO₃ も添加されているので Na も多い。Cr, Ni はステンレス鋼の腐蝕生成物で

ある。なお、Naについてはガラスの成分の調整のために新たに加えている。ガラスの組成としては、 P_2O_5 65%にたいして Na_2O が 15%、廃棄物酸化物 (W.O. と称す) が 20%になるようなものを選んだ。この混合比は、Purex 1WW 廃液成分に対して、1100°C に 3 時間の加熱で得られるガラス化範囲の実験結果 (Fig. 1 参照) から選んだものである。廃棄物酸化物をまとめて W.O. と表示したが、これはガラス化範囲を決定するうえでの便利さから、廃棄物酸化物の中から Na_2O を除いたものである。

模擬廃液は、Table. 1 に示すそれぞれの成分の塩を水に溶解し、これに硝酸を加えて調製した。これにガラス形成酸化物として正磷酸の必要量及びトレーサーとして ^{137}Cs を加えて、均一に混合した。(ガラスの比放射能として、 $2\mu Ci/g$ をめやすに添加した)。Purex 模擬廃液と磷酸の混合物は、アルミナるつぼに入れ、電機炉中でゆっくりと加熱して、水分を蒸発させたあと、これらの固体を仮焼して、最終的には 1100°C で 2 時間加熱してガラス化を行った。なお、アルミナるつぼは、日本化学陶業製高純度アルミナるつぼ SSA-H を使用した。生成ガラスは透明で、ガラス特有の光沢を有していた。磷酸廃棄物ガラス中において、Na は Na_2O 、Fe は Fe_2O_3 、Al は Al_2O_3 、Cr は Cr_2O_3 、Ni は NiO 、Ru は Ru_2O_3 、Cs は Cs_2O 、Sr は SrO 、Ce は CeO_2 、P は P_2O_5 として存在していると仮定している。磷酸廃棄物ガラスの組成を、Table. 2 に示す。

2.2 模擬廃棄物ガラスの浸出試験

ガラス溶融の完了後、電気炉の電源をきり、溶融物は自然に冷却させた。磷酸廃棄物ガラスはめのう乳鉢で粉碎したあとふるいわけ、このなかから 45~65 メッシュのものを選び、浸出試験の試料とした。粉碎後、試料は四塩化炭素及びエーテルで各々 3 回洗浄し、乾燥した。磷酸廃棄物ガラス試料は Fig. 2 に示すように銀網のかごに入れ、蒸溜水、水道水又は海水を、それぞれ 200m l のホウケイ酸ガラス製三角フラスコ (柴田科学株製ハリオガラス) 中につるし、それぞれ密栓をし、三角フラスコ毎デシケータ中にいれ、そのまま室温に 17 年間放置した。なお、実験に使用した海水は日本原子力研究所の近くの海から、水道水は日本原子力研究所に給水されている水道から、蒸溜水は蒸溜装置により調製したものから、それぞれ採取した。浸出試験に使用した磷酸廃棄物ガラスの重量は、海水、水道水及び蒸溜水に対して、それぞれ 0.2570、0.2351 及び 0.2344 g である。

浸出試験は 1966 年 3 月 10 日から開始し、37 日間にわたってデータを取ったあと、室温に静置し、1983 年 3 月 23 日に終了した。37 日間のデータについては、すでに報告している¹⁸⁾。17 年経過後の試料は、浸出液から静かに引上げ、浸出液をろ過したあと、浸出液の容積を測定した。ろ過の目的は銀網を通過して浸出液中に落下している磷酸廃棄物ガラスを回収することである。浸出液の蒸発による液の減少は全く見られなかった。浸出液は全量を 500m l に希釈し、3m l をポリエチレン棒瓶に採取してガンマ線スペクトル分析に、40m l を採取して磷の分析に供した。これらの分析結果から浸出液中に溶解した磷とセシウムの浸出量を求めた。浸出液から引上げた試料は、室内に一夜放置して乾燥し、この一部を採取して走査型電子顕微鏡による観察とガンマ線スペクトル分析を行った。セシウムの分析はキャリヤーとして添加した ^{137}Cs の放射能の測定により、磷はモリブデンブルー法により測定した。ろ過に使用したろ紙についても ^{137}Cs の測定をおこなった

が、これに付着している¹³⁷Csは無視できるレベルであった。なお、磷酸廃棄物ガラス、浸出液とともに、試料を3個づつ取り、ゲルマニウム検出器により、ガンマ線スペクトル分析を行なった。

3. 結果及び考察

磷酸廃棄物ガラスからのセシウム及び燐の浸出速度R_i g/cm²/dayは次の式から求めた。

$$R_i = \frac{A_i}{A_0} \cdot \frac{W_0}{S t}$$

ここで、A₀は固化体中の成分Aの初期含有量g、A_iは成分Aの浸出時間tにおける全浸出量g、W₀は固化体試料の重量g、Sは固化体試料の表面積cm²、tは浸出時間dayである。なお、試料表面積は粉碎後のガラスを一辺が0.25mmの立方体とみなし、廃棄物ガラスの密度と重量から求めた。この場合、ガラスの粒子は48と65メッシュの間を通過したものである。それぞれのメッシュをmmに換算すると、0.297及び0.210mmとなる。この算術平均が0.25mmである。磷酸廃棄物ガラスの密度を測定した結果、2.83 g/cm³であった。この様にして求めた廃棄物ガラスの比表面積は、83.9 cm²/gであった。なお、この値は、非常におおまかな値であることを断わっておく。実際の比表面積はこの値より大きくなるであろう。なお、現在、廃棄物ガラス等の浸出試験法については、標準化がなされている。これによれば、浸出試験に使用する試料の調製法から浸出液を入れる容器の仕様、恒温槽の温度制御精度及び浸出率の算出法に至るまで細かに規定されている²⁸⁾。本実験を開始した時点においては、このような標準化はなされていなかったので、当時の一般的な方法に従って浸出試験を行なった。

17年間浸出した各浸出液について、ガンマ線スペクトル分析によりセシウムの浸出量を、モリブデンブルー法により燐の浸出量を求めた。これからそれぞれ浸出率% (= (A_i/A₀) × 100) 及び浸出速度を算出した。結果をTable. 3に示す。浸出率はCsで1.6～2.9%であり、17年という長期にわたる浸漬にもかかわらず、小さい値であった。また、セシウムと燐の浸出速度は、ともに10⁻⁸ g/cm²/dayのオーダーである。本実験試料に対する室温での37日間の¹³⁷Csの浸出データは既報¹²⁾の通り、海水の場合に0.058%の浸出が見られたのみで、水道水、蒸溜水では検出されていない。この値は1.9×10⁻⁷ g/cm²/dayに相当し、長期に亘る値の3倍である。参考までに、80°Cにおける浸出開始直後の燐及びセシウムの浸出速度を、Table. 4に示す。燐及びセシウムの80°Cにおける浸出開始初期の浸出速度は、室温におけるそれらの約10倍である。浸出開始時の平均浸出速度と17年間のそれを比較すると、後者の浸出速度は小さくなっている。すなわち、浸出開始時には浸出速度は大きく、時間の経過に従って小さくなっている。

ホウケイ酸廃棄物ガラスの室温における浸出速度は、アルカリ及びアルカリ土類元素に対して10⁻⁵～10⁻⁷ g/cm²/day、その他の元素に対しては、10⁻⁷～10⁻⁸ g/cm²/dayが、報告されている^{17)～20),27)}。これらは比較的短時間の浸出試験における結果である。長時間の浸出試験では、Melnykら²⁵⁾のネフェリンサイアナイト廃棄物ガラスを地中に6～17年間埋設した試験がある。彼らの試験によれば、⁹⁰Srの浸出速度は、10⁻¹⁰ g/cm²/dayのオーダーであった。このガラスの初期の

が、これに付着している¹³⁷Csは無視できるレベルであった。なお、磷酸廃棄物ガラス、浸出液とともに、試料を3個づつ取り、ゲルマニウム検出器により、ガンマ線スペクトル分析を行なった。

3. 結果及び考察

磷酸廃棄物ガラスからのセシウム及び燐の浸出速度R_i g/cm²dayは次の式から求めた。

$$R_i = \frac{A_i}{A_0} \cdot \frac{W_0}{S t}$$

ここで、A₀は固化体中の成分Aの初期含有量g、A_iは成分Aの浸出時間tにおける全浸出量g、W₀は固化体試料の重量g、Sは固化体試料の表面積cm²、tは浸出時間dayである。なお、試料表面積は粉碎後のガラスを一辺が0.25mmの立方体とみなし、廃棄物ガラスの密度と重量から求めた。この場合、ガラスの粒子は48と65メッシュの間を通過したものである。それぞれのメッシュをmmに換算すると、0.297及び0.210mmとなる。この算術平均が0.25mmである。磷酸廃棄物ガラスの密度を測定した結果、2.83 g/cm³であった。この様にして求めた廃棄物ガラスの比表面積は、83.9 cm²/gであった。なお、この値は、非常におおまかな値であることを断わっておく。実際の比表面積はこの値より大きくなるであろう。なお、現在、廃棄物ガラス等の浸出試験法については、標準化がなされている。これによれば、浸出試験に使用する試料の調製法から浸出液を入れる容器の仕様、恒温槽の温度制御精度及び浸出率の算出法に至るまで細かに規定されている²⁸⁾。本実験を開始した時点においては、このような標準化はなされていなかったので、当時の一般的な方法に従って浸出試験を行なった。

17年間浸出した各浸出液について、ガンマ線スペクトル分析によりセシウムの浸出量を、モリブデンブルー法により燐の浸出量を求めた。これからそれぞれ浸出率% (= (A_i/A₀) × 100) 及び浸出速度を算出した。結果をTable. 3に示す。浸出率はCsで1.6～2.9%であり、17年という長期にわたる浸漬にもかかわらず、小さい値であった。また、セシウムと燐の浸出速度は、ともに10⁻⁸ g/cm² dayのオーダーである。本実験試料に対する室温での37日間の¹³⁷Csの浸出データは既報¹²⁾の通り、海水の場合に0.058%の浸出が見られたのみで、水道水、蒸溜水では検出されていない。この値は1.9×10⁻⁷ g/cm² dayに相当し、長期に亘る値の3倍である。参考までに、80℃における浸出開始直後の燐及びセシウムの浸出速度を、Table. 4に示す。燐及びセシウムの80℃における浸出開始初期の浸出速度は、室温におけるそれらの約10倍である。浸出開始時の平均浸出速度と17年間のそれを比較すると、後者の浸出速度は小さくなっている。すなわち、浸出開始時には浸出速度は大きく、時間の経過に従って小さくなっている。

ホウケイ酸廃棄物ガラスの室温における浸出速度は、アルカリ及びアルカリ土類元素に対して10⁻⁶～10⁻⁷ g/cm² day、他の元素に対しては、10⁻⁷～10⁻⁸ g/cm² dayが、報告されている^{17)～20),27)}。これらは比較的短時間の浸出試験における結果である。長時間の浸出試験では、Melnykら²⁵⁾のネフェリンサイアナイト廃棄物ガラスを地中に6～17年間埋設した試験がある。彼らの試験によれば、⁹⁰Srの浸出速度は、10⁻¹⁰ g/cm² dayのオーダーであった。このガラスの初期の

浸出速度として、 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ g/cm² day のオーダーが報告されている²⁶⁾。ホウケイ酸廃棄物ガラスの場合も本実験の磷酸廃棄物ガラス同様、浸出試験の初期には浸出速度は大きく、時間が経過するに従って小さくなっている。このような傾向は、他の廃液ガラスにも見られる一般的な傾向である。

筆者らの磷酸廃棄物ガラスは、17年間各浸出液に浸漬した後でも、ガラス特有の光沢を失っていないかった。これらのガラスを空气中で乾燥させた後、走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。蒸溜水に浸出したガラスのSEM像を、Fig. 3に示す。ガラス表面は浸出液の作用を受け、表面変質層が形成され、それが乾燥したためにクラックが入り、表面が剝離しているが、孔食類似の浸蝕は、観察されない。なお、このような現象は、浸出液が海水の場合でも水道水の場合でも、同様におこっている。海水の場合のSEM写真をFig. 4に、水道水の場合のそれを、Fig. 5に示す。なお、剝離しているのは表面層の極薄い部分に限られ、表面層の極薄い部分のみが、浸出液の作用を受けることを示している。

Schiewer ら⁹⁾は、ガラスの水による浸出の際のガラス表面で起こる反応としては、加水分解反応、水和反応及びイオン交換反応を挙げている。磷酸廃棄物ガラスの場合、加水分解反応によりP—O—P結合が切断され、切断された部分にOH、H及び浸出液中の不純物イオンが結合し、その上、水和反応が起こってこの部分に水が結合し、ゲル状物質を生成する。さらに、ゲル状物質中末端のP—O—P結合が加水分解により切断され、溶液中に移動する。磷酸浸出のメカニズムを、Schiewer らはこのように述べている。従って、ガラスのゲル層の部分では、ガラスのネットワークの一部が切断され、ネットワーク形成物が欠落しているために、乾燥により容易にガラスから剝離する。

セシウムの浸出量に対する磷の浸出量の比を、各浸出液に対してもとめ、その結果をTable. 5に示す。海水、水道水及び蒸溜水に浸出したセシウムに対する磷の比は、浸出液が水道水の場合、磷酸廃棄物ガラス中のセシウムに対する磷の比、 4.6×10^{-3} に極めて近いが、他の2つの浸出液の場合においては、両者の間に若干差が見られる。しかし、磷酸廃棄物ガラス中の両者の比と比較してそれほど違いはない。磷酸廃棄物ガラス中のセシウムに対する磷の比とほぼ同じ割合で浸出しているということは、セシウム及び磷がガラス表面から一様に浸出されていることを示唆している。

一般に、ガラス中にアルカリ成分が増加すると、耐水性は悪くなり、アルミナ等を添加すると、耐水性は向上する¹⁶⁾。Schiewer ら⁹⁾は、鉛一磷酸廃棄物ガラスに鉄を添加することにより、このガラスの耐水性を著しく改善することができた。彼等は、磷酸ガラスの鎖状構造の中間や末端に鉄が結合するために、結合が強化される結果、耐水性が向上すると説明している。筆者らの磷酸廃棄物ガラスが優れた耐水性を示すのは、ガラスの成分の中に鉄やアルミニウムが含まれていることが、一つの理由としてあげられる。すなわち、時間の経過と共に浸出率が下がる原因としては、一般にガラス固化体の構成成分で浸出液が飽和されることが考えられるが、本実験では次の機構が重要な役割を果たしていると考えられる。

浸出の進行と共に、表面層の加水分解反応に続く水和反応によりゲル状の表面変質層が形成され、その層を通して上記反応が進行するために、ゲル層は保護膜の作用をしているものと考えられる。鉄やアルミニウム等の磷酸化合物は、水に浸出されにくく、ガラス表面を保護し、ガラス

マトリックス内部からセシウムや燐が更に浸出されるのを、保護しているものと考えられる。鉄やアルミニウムの燐酸化合物が保護膜として作用すれば、浸出時間の経過に従って、セシウム及び燐の浸出速度は小さくなる。燐酸廃液ガラスの表面層からは、ネットワーク形成物である燐が一部ぬけだしているために、廃液ガラスを浸出液から取出すと、乾燥の結果収縮し、クラックが生じ、剝離し易くなる。水中においては、このような保護膜が存在している限り、ガラスの新しい面が浸出液にさらされることはないと、セシウムや燐の浸出がおさえられ、ガラスが保護されているものと考えられる。これは、適当な修飾酸化物を添加することにより、ある程度耐水性を改善できることを示唆している。

燐酸廃棄物ガラスの耐水性は悪いと一般に言われているが、筆者らの試作した燐酸廃棄物ガラスの耐水性は、ネフェリンサイアナイト廃棄物ガラスのそれと比較すると若干劣るが、ホウケイ酸廃棄物ガラスとの比較では全く遜色がない。燐酸廃棄物ガラスの欠点は失透を起こしやすいことである。失透した燐酸廃棄物ガラスの場合、浸出速度は 10^4 倍も増加する²⁷⁾。従って、廃棄物ガラスが失透しているかどうかは、ガラスの耐水性を支配する重要な因子である。Schiewer ら⁹⁾は、鉛-燐酸廃棄物ガラスに鉄を添加することにより、このガラスの失透性を著しく改善することができた。以上の知見から、燐酸廃棄物ガラスに種々の改良を加えることにより、ホウケイ酸ガラスなみの耐水性を確保することが出来ることがわかる。

4. まとめ

1. 模擬高レベル廃棄物燐酸ガラスを17年間室温において、海水、水道水及び蒸溜水に浸出した結果、セシウム浸出量は1.6~2.9%、燐のそれは2.0~3.6%であり、浸出速度に換算すると、いづれも 10^{-8} g/cm² day のオーダーであった。
2. 燐とセシウムの浸出は、三浸出液とも、ほぼ同じ割合で起こることがわかった。
3. 海水による浸出は、水道水、蒸溜水の場合より若干大きかった。
4. 浸出液の作用を受けているのは、燐酸廃棄物ガラスの表面近傍のみであることがわかった。
5. 以上17年という長期にわたる浸出にかかわらず、セシウムと燐の浸出量は、数%以下の小さい値であり、しかも、ガラス表面層が僅かに劣化したに過ぎないことが判明した。

謝　　辞

本報告を纏めるにあたり、有益な御助言を賜った環境整備センター、中村治人博士に感謝の意を表する。

また、浸出液中の燐の分析を担当していただいた化学部、分析センターの各位に、本報告書を刊行するにあたり御配慮いただいた、石本ホット試験室長に、感謝の意を表する。

マトリックス内部からセシウムや燐が更に浸出されるのを、保護しているものと考えられる。鉄やアルミニウムの燐酸化合物が保護膜として作用すれば、浸出時間の経過に従って、セシウム及び燐の浸出速度は小さくなる。燐酸廃液ガラスの表面層からは、ネットワーク形成物である燐が一部ぬけだしているために、廃液ガラスを浸出液から取出すと、乾燥の結果収縮し、クラックが生じ、剥離し易くなる。水中においては、このような保護膜が存在している限り、ガラスの新しい面が浸出液にさらされることがないから、セシウムや燐の浸出がおさえられ、ガラスが保護されているものと考えられる。これは、適当な修飾酸化物を添加することにより、ある程度耐水性を改善できることを示唆している。

燐酸廃棄物ガラスの耐水性は悪いと一般に言われているが、筆者らの試作した燐酸廃棄物ガラスの耐水性は、ネフェリンサイアナイト廃棄物ガラスのそれと比較すると若干劣るが、ホウケイ酸廃棄物ガラスとの比較では全く遜色がない。燐酸廃棄物ガラスの欠点は失透を起こしやすいことである。失透した燐酸廃棄物ガラスの場合、浸出速度は 10^4 倍も増加する²⁷⁾。従って、廃棄物ガラスが失透しているかどうかは、ガラスの耐水性を支配する重要な因子である。Schiewer ら⁹⁾は、鉛-燐酸廃棄物ガラスに鉄を添加することにより、このガラスの失透性を著しく改善することができた。以上の知見から、燐酸廃棄物ガラスに種々の改良を加えることにより、ホウケイ酸ガラスなみの耐水性を確保することが出来ることがわかる。

4. まとめ

1. 模擬高レベル廃棄物燐酸ガラスを17年間室温において、海水、水道水及び蒸溜水に浸出した結果、セシウム浸出量は1.6~2.9%、燐のそれは2.0~3.6%であり、浸出速度に換算すると、いづれも 10^{-8} g/cm² day のオーダーであった。
2. 燐とセシウムの浸出は、三浸出液とも、ほぼ同じ割合で起こることがわかった。
3. 海水による浸出は、水道水、蒸溜水の場合より若干大きかった。
4. 浸出液の作用を受けているのは、燐酸廃棄物ガラスの表面近傍のみであることがわかった。
5. 以上17年という長期にわたる浸出にかかわらず、セシウムと燐の浸出量は、数%以下の小さい値であり、しかも、ガラス表面層が僅かに劣化したに過ぎないことが判明した。

謝　　辞

本報告を纏めるにあたり、有益な御助言を賜った環境整備センター、中村治人博士に感謝の意を表する。

また、浸出液中の燐の分析を担当していただいた化学部、分析センターの各位に、本報告書を刊行するにあたり御配慮いただいた、石本ホット試験室長に、感謝の意を表する。

マトリックス内部からセシウムや燐が更に浸出されるのを、保護しているものと考えられる。鉄やアルミニウムの燐酸化合物が保護膜として作用すれば、浸出時間の経過に従って、セシウム及び燐の浸出速度は小さくなる。燐酸廃液ガラスの表面層からは、ネットワーク形成物である燐が一部ぬけだしているために、廃液ガラスを浸出液から取出すと、乾燥の結果収縮し、クラックが生じ、剝離し易くなる。水中においては、このような保護膜が存在している限り、ガラスの新しい面が浸出液にさらされることがないから、セシウムや燐の浸出がおさえられ、ガラスが保護されているものと考えられる。これは、適当な修飾酸化物を添加することにより、ある程度耐水性を改善できることを示唆している。

燐酸廃棄物ガラスの耐水性は悪いと一般に言われているが、筆者らの試作した燐酸廃棄物ガラスの耐水性は、ネフェリンサイアナイト廃棄物ガラスのそれと比較すると若干劣るが、ホウケイ酸廃棄物ガラスとの比較では全く遜色がない。燐酸廃棄物ガラスの欠点は失透を起こしやすいことである。失透した燐酸廃棄物ガラスの場合、浸出速度は 10^4 倍も増加する²⁷⁾。従って、廃棄物ガラスが失透しているかどうかは、ガラスの耐水性を支配する重要な因子である。Schiewer ら⁹⁾は、鉛-燐酸廃棄物ガラスに鉄を添加することにより、このガラスの失透性を著しく改善することができた。以上の知見から、燐酸廃棄物ガラスに種々の改良を加えることにより、ホウケイ酸ガラスなみの耐水性を確保することが出来ることがわかる。

4. まとめ

1. 模擬高レベル廃棄物燐酸ガラスを17年間室温において、海水、水道水及び蒸溜水に浸出した結果、セシウム浸出量は1.6~2.9%、燐のそれは2.0~3.6%であり、浸出速度に換算すると、いづれも 10^{-8} g/cm² day のオーダーであった。
2. 燐とセシウムの浸出は、三浸出液とも、ほぼ同じ割合で起こることがわかった。
3. 海水による浸出は、水道水、蒸溜水の場合より若干大きかった。
4. 浸出液の作用を受けているのは、燐酸廃棄物ガラスの表面近傍のみであることがわかった。
5. 以上17年という長期にわたる浸出にかかわらず、セシウムと燐の浸出量は、数%以下の小さい値であり、しかも、ガラス表面層が僅かに劣化したに過ぎないことが判明した。

謝辞

本報告を纏めるにあたり、有益な御助言を賜った環境整備センター、中村治人博士に感謝の意を表する。

また、浸出液中の燐の分析を担当していただいた化学部、分析センターの各位に、本報告書を刊行するにあたり御配慮いただいた、石本ホット試験室長に、感謝の意を表する。

参考文献

- 1) Crandall, J. L., "High-level waste immobilization", The treatment and handling of radioactive wastes, The American Nuclear Society Topical Meeting, Apr. 1982, Richland, Wash., A. G. Blasewitz, J. M. Davis, M. R. Smith, Eds., Battelle Press, (1983)
- 2) Sombret, C., "The French status of high level radioactive waste solidification", ibid.
- 3) Kuhn, K. D., Baehr, W., "Treatment and solidification of high-active fission product solutions", ibid.
- 4) Clelland D. W., Corbet, A. D. W., "The selection and application of a processing system for the treatment of high-level liquid waste in the U. K.", ibid.
- 5) Okamoto, H., Yamamoto, M., Ngai, H., Ohnishi, N., "Development high-level liquid waste solidification in PNC", ibid.
- 6) Chotin, M. M., Hugony, P., Pieraggi, A., "Industrial operating experience at the Marcoule vitrification facility", ibid.
- 7) Detilleux, E., Hild, W., van Geel, J., "Reprocessing, decommissioning waste management at Eurochemic", ibid.
- 8) Sales, B. C., Boatner, L. A., Science, 226, p45—48, Oct. (1984)
- 9) Schiewer, E., Lutze, W., Boatner, L. A., Sales, B. C., Proceeding of 9th International Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Stockholm, (1985)
- 10) Sales, B. C., Boatner, L. A., Physical and chemical characteristics of leadiron phosphate nuclear waste glass, ORNL-6168, (1985)
- 11) Clark, W. E., Godbee, H. W., US patent, 3120493 (1964)
- 12) 岩本多実、菊池輝男、Radioisotope, (in Japanese) 17, No.10, P.467—470, P.471—475 (1968)
- 13) Paige, B. E., IDO-14672, (1966)
- 14) ORNL-TM 603
- 15) Johnson, K. D. B., Grover, J. R., Hardwick, W. H., 3rd U. N. International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, A/CONF. 28/p/188, (1964)
- 16) Elliot, M. N., Grover, J. R., Hardwick, W. H., "Treatment and storage of high-level radioactive waste", IAEA, Vienna (1963)
- 17) Clark, W. E., Godbee, H. W., "Treatment and storage of high-level radioactive waste", IAEA, Vienna, (1963)
- 18) 岩本多実、菊池輝男、金井英三、戸川英治、"再処理廃液のガラス質化に関する研究"（共同研究成果報告書）JAERI-memo 2894 (1967) (未公開)
- 19) Clark, D. E., Urwongse, L., Maurer, C., Nuclear Technology, 56, (1982)

- 20) Schuman, R. P., Nuclear Technology, 56, (1982)
- 21) Chotin, M. M., Bonniaud, R. A., Jouan, A. F., Rabot, G. E., "Operational experience of the First Industrial HLW Vitrification Plant", Proceedings of the ACS/DOE symposium on ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, USA, 73, (1979)
- 22) Schuman, R. P., Nuclear Technology, 65, 422, (1984)
- 23) Staple, B. A., Cole, H. S., Mittle, J. C., "Evaluation of Ceramic Materials to immobilize ICPP Calcines", International Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Material Research Society, MRS, Boston, (1981)
- 24) Bruce, F. R., Disposal of Radioactive Wastes, Proceedings of the scientific conference on the disposal of radioactive wastes, TAEA, Monaco, P3-50 Nov. (1959)
- 25) Melnyk, T. W., Walton, F. B., Johnson, H. L., AECL-6836, Jun. (1983)
- 26) Watson, L. C., Glass Industry, May, p264 (1960)
- 27) Ferguson, D. E., Chemical Technology Division Annual Progress Report for period ending March 31, 1975, ORNL-5050, p12, (1975)
- 28) Materials characterization center, Nuclear waste materials handbook, MCC-1P static leach test method (1983)

Table 1 Purex 1WW simulated waste

成 分	調整法		模擬廃液組成	
	化 合 物	1ℓ当りの添加量(g)	(M)	(g/ℓ)
Na	Na ₂ SO ₄	95.88	1.35	31.04
Fe	Fe(NO ₃) ₃	134.00	0.55	30.94
Al	Al(NO ₃) ₃	45.37	0.21	5.75
Cr	Cr(NO ₃) ₃	5.31	0.022	1.16
Ni	Ni(NO ₃) ₂	2.41	0.013	0.77
HNO ₃	65%HNO ₃	-	6.6	-
Ru	RuCl ₃	0.35	1.69 × 10 ⁻³	0.17
Cs	CsCl	0.47	2.81 × 10 ⁻³	0.35
Sr	Sr(NO ₃) ₂	0.37	1.76 × 10 ⁻³	0.15
Ce	Ce(SO ₄) ₂	0.94	2.82 × 10 ⁻³	0.39

Table 2 Composition of phosphate glass

Constituent		Weight fraction	
Na ₂ O		0.15	
W.O.	Fe ₂ O ₃	0.15	0.20
	Al ₂ O ₃	0.04	
	Cr ₂ O ₃	5.8 × 10 ⁻³	
	NiO	3.4 × 10 ⁻³	
	Ru ₂ O ₅	7.3 × 10 ⁻⁴	
	Cs ₂ O	1.4 × 10 ⁻³	
	SrO	6.3 × 10 ⁻⁴	
	CeO ₂	1.7 × 10 ⁻³	
P ₂ O ₅		0.65	

Table 3 Leaching of phosphate glass in stagnant water at room temperature for 17 years

Water	Percent leached (%)		Leaching rate (g/cm ² day)	
	Cs *	P	Cs *	P
Sea water	2.9 ± 0.4	3.6 ± 0.3	(5.5 ± 0.7) x 10 ⁻⁸	(6.8 ± 0.5) x 10 ⁻⁸
Tap water	2.0 ± 0.3	2.1 ± 0.2	(3.8 ± 0.6) x 10 ⁻⁸	(4.1 ± 0.3) x 10 ⁻⁸
Distilled water	1.6 ± 0.3	2.0 ± 0.2	(3.0 ± 0.5) x 10 ⁻⁸	(3.8 ± 0.3) x 10 ⁻⁸

* Percent leached of Cs was 0.057%, and leaching rate of Cs after 37 days was 1.9×10^{-7} g/cm²day.

Table 4

Leaching rate of phosphate glass in stagnant water at 80°C for 4 days

water	Leaching rate (g/cm ² day)	
	Cs	P
Sea water	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(6.5 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
Tap water	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(6.0 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
Distilled water	$(6.0 \pm 0.6) \times 10^{-6}$	$(7.5 \pm 0.6) \times 10^{-6}$

Table 5 Cesium to phosphorus ratio in leaching solution

Leaching solution	Cs to P ratio in leaching solution
Sea water	3.6×10^{-3}
Tap water	4.3×10^{-3}
Distilled water	3.5×10^{-3}

$$\text{Cs to P ratio in phosphate glass} = 4.6 \times 10^{-3}$$

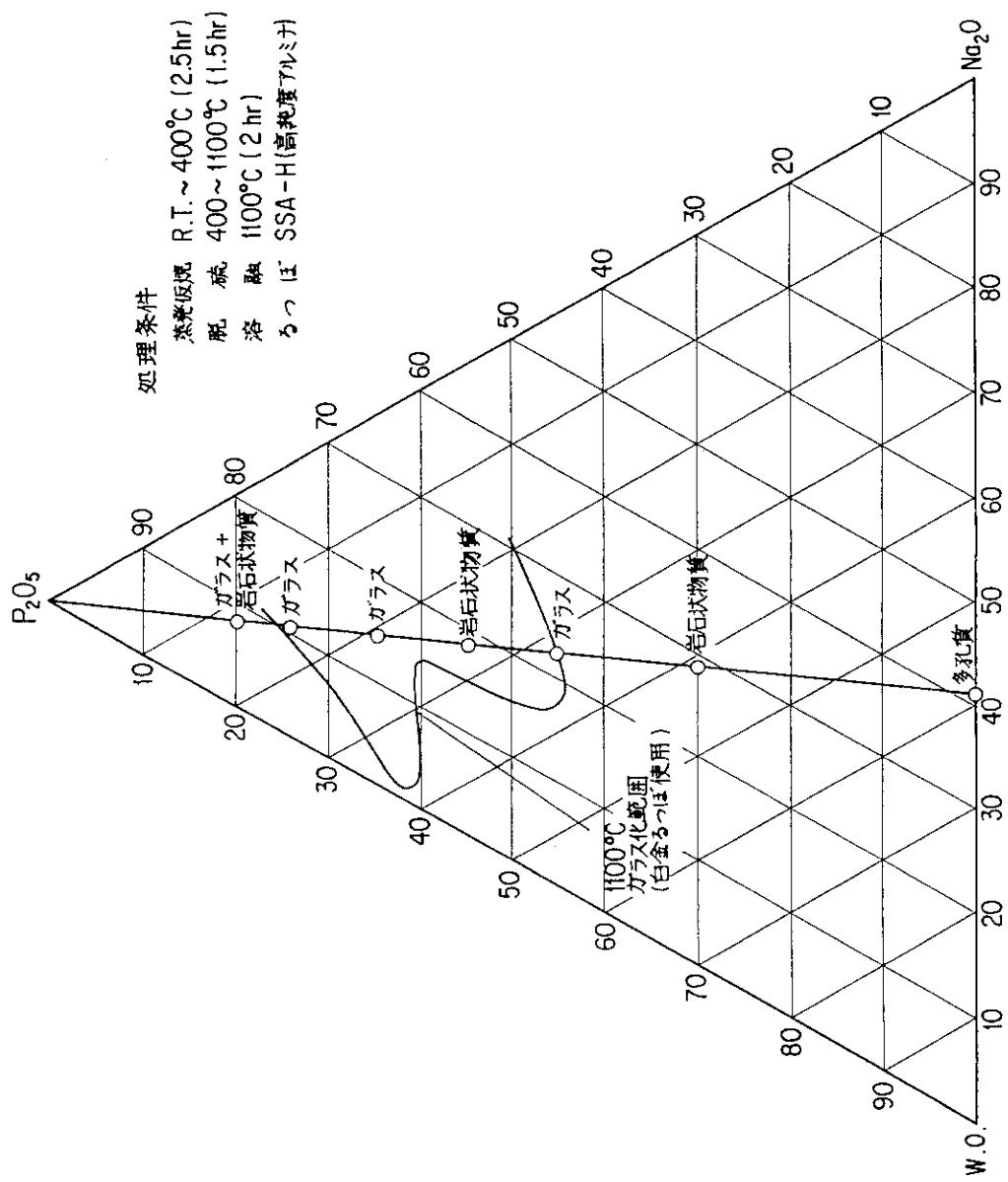


Fig. 1 Purex waste phosphate glass

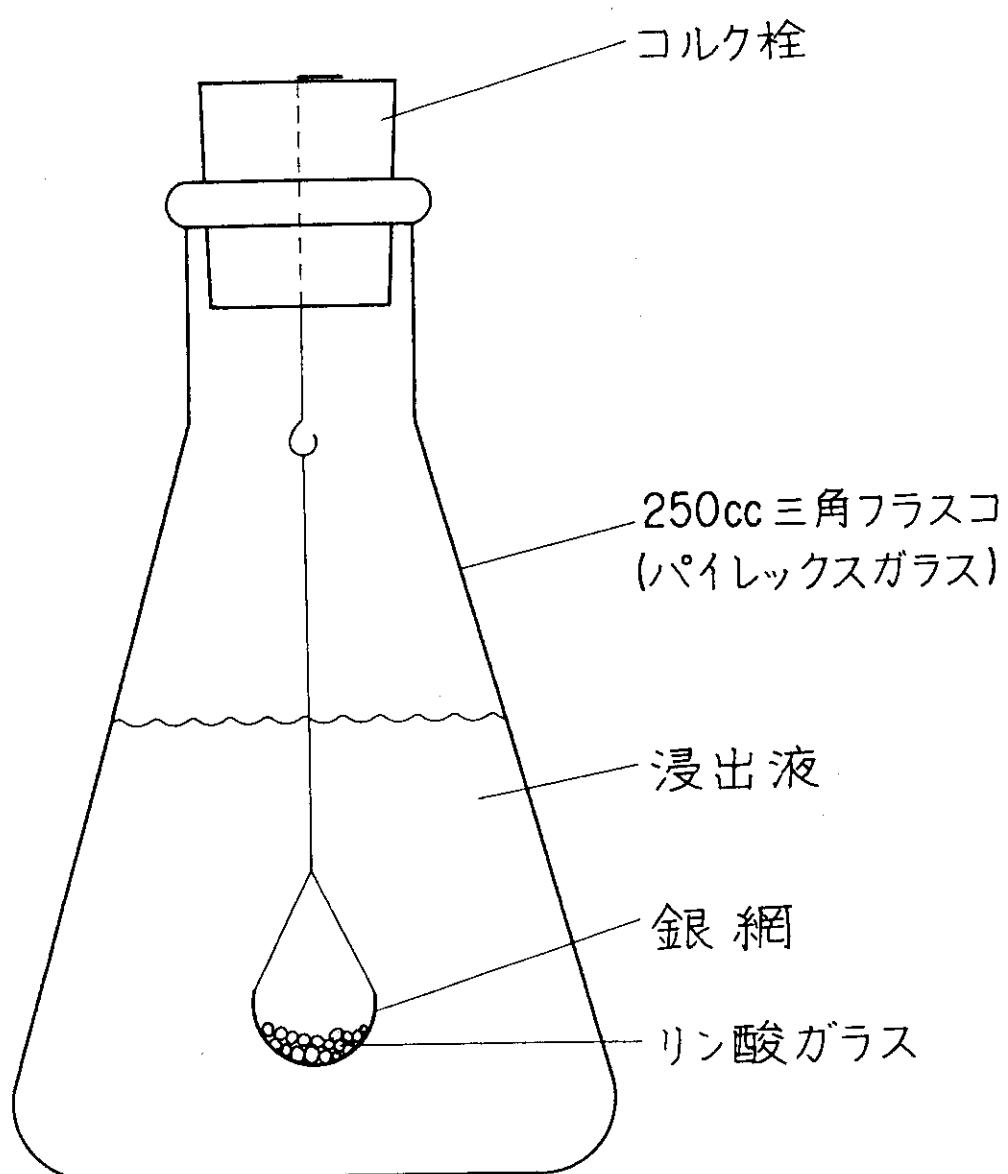


Fig. 2 Leaching test apparatus

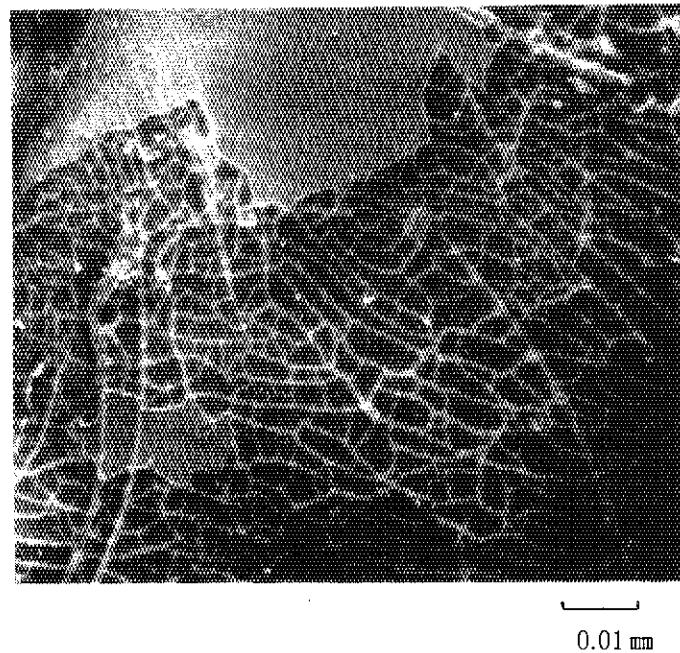


Fig. 3 Surface of Purex waste phosphate glass leached with distilled water for 17 years at room temperature

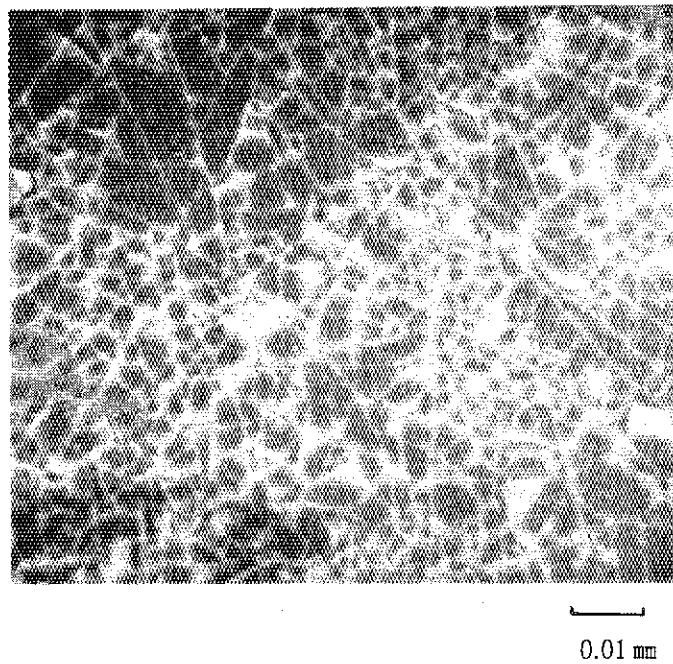


Fig. 4 Surface of Purex waste phosphate glass leached with sea water for 17 years at room temperature

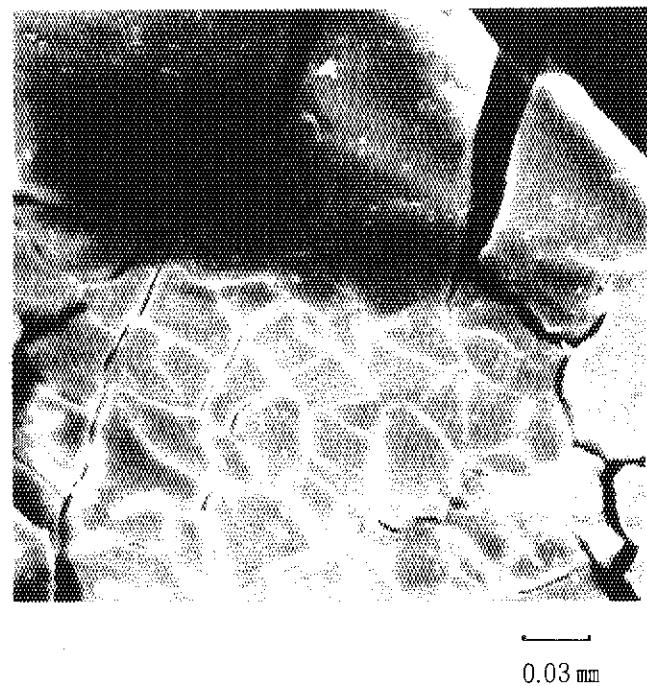


Fig. 5 Surface of Purex waste phosphate glass leached with tap water for 17 years at room temperature