



高レベル放射性廃棄物の高減容処理研究

米谷 雅之 河村 和廣 山下 照雄
槇 賢一 五十嵐 寛 大内 仁

東海事業所 環境技術開発部

資料番号：98-10

Experiments on High-waste-loading Process of High-Level Liquid Wastes

Masayuki Yoneya Kazuhiko Kawamura Teruo Yamashita
Kenichi Sasage Hiroshi Igarashi Jin Ohuchi
(Waste Technology Development Division, Tokai Works)

高レベル廃棄物ガラス固化体の廃棄物含有率は、高レベル固化体中の相分離、ガラス溶融炉運転への影響および発熱元素の固化体特性に与える影響などから、現在では約25wt%に制限されている。この制限を緩和し、廃棄物の減容化を図るために、夫々の制限因子となっているMo、Pd・Ru、Cs・Srの各元素を高レベル廃液から分離すると共に、これらを固化処理することが必要である。本稿では、それらの元素を分離して固化する一連の高減容プロセス概念を構築し、実験データとともにその技術的実現性を示した。

1.はじめに

核燃料サイクルから発生する放射性廃棄物量を低減するための努力が各国で実施されている^{1,2)}。高レベル廃棄物量の低減化を目指した技術の高度化は今後の課題と考えられている。使用済燃料の再処理工程から発生する高レベル廃液に含まれる核分裂性生成物、アクチニド元素、腐食生成物等（以下、廃棄物成分と呼ぶ。）は、処理・貯蔵・処分の観点から安定な形態に固定化するために、ガラスを媒体として高温で溶融し高レベル廃棄物のガラス固化体にされる。現在のガラス固化体の製造に関して減容率を制限している諸因子を検討し、これへの有効な対策が立てられれば、高レベル廃棄物の管理負担が低減できる廃棄物減容化への見通しが明らかになると期待される。

2.高減容化の着眼点

廃棄物量低減の主対象とした、再処理により発生する高レベル廃液については、それを固定化したガラス固化体をいかに減容できるかが課題となる。高レベル廃液に含まれる廃棄物成分がガラス固化体中で占める含有率を高めることができれば、その分ガラス固化体の減容が可能となる。し

かし現状では、以下の理由によって廃棄物含有率は約25%に制限されている。

- ① 廃棄物含有率を増加させると、ガラス固化体中に相分離物が生じる。この相分離物には、水に溶け易いモリブデン（Mo）が主成分として含まれるため、ガラス固化体の化学的耐久性が低下すること。
- ② 高レベル廃液はガラス原料と混合され、直接受電加熱により溶融後固化されるが、廃棄物含有率が高くなると、これに含まれる電気伝導性の高い白金族元素濃度も増大し、溶融炉の運転に影響を与えること。
- ③ 核分裂生成物などの崩壊熱によりガラス固化体そのものが発熱しているため（図1）、廃棄物含有率が高くなると発熱密度が増加しガラス固化体の温度が高くなる。ガラス固化体の温度が長期間にわたって管理値を越える場合には、ガラス固化体は結晶化し化学的耐久性が低下すること。ガラス固化した直後では、ガラス固化体1本あたりセシウム（Cs）、ストロンチウム（Sr）およびそれぞれの娘核種の発熱量の全合計0.95kWは、ガラス固化体全発熱量1.2kWの80%を占める。同時に、ガラ

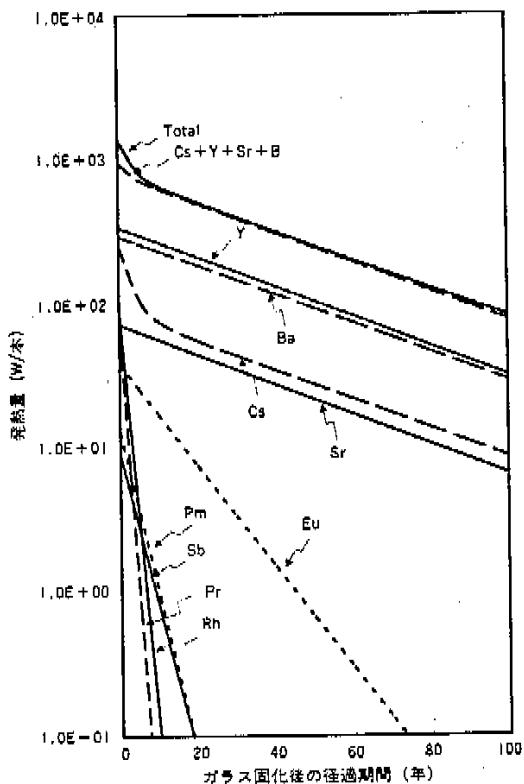


図1 発熱量の経年変化 (PWR, 28000MWD / MTU, U-235 (4.0wt %))

(燃焼率が28000MWD/MTU、出力35MW/MTUの使用済燃料を再処理し、発生した高レベル廃棄物含有率25wt%でガラス固化とした。なお、原子炉から取り出した後0.5年間を経て再処理し、5年間廃液を貯蔵後ガラス固化したものと仮定した。)

ス固化後50年を経過すると全発熱量0.25kWの95%を、100年を経過すると全発熱量0.8kWの92%を占める。

したがって、減容化のために廃棄物含有率を増加させてもこれらの現象が発生しないように、これを誘導する廃棄物成分元素を分離し、かつ分離した元素と残った残渣を各々安定な形態に固化し、廃棄物量を低減できるプロセスの構築が重要である。

本稿は、高レベル廃棄物の減容プロセスについて、相分離の原因となるMo、白金元素であるパラジウム(Pd)・ルテニウム(Ru)、主要な発熱元素であるセシウム(Cs)・ストロンチウム(Sr)の廃棄物成分からの分離、およびそれらの固化体並びに高減容固化体に関する試験結果を報告するものである。

3. 高レベル廃液からの元素分離と固化

3.1 元素分離

高レベル廃液からのMo, Pd-Ru, Cs-Srの元素

分離については、大内らの研究がある⁴⁾⁻⁶⁾。

廃棄物含有率を高めると、高レベル廃液中には、Moを主成分とする沈殿物が存在することから、これを分離することにより、高レベル廃液中のMoを分離できる⁴⁾。

高レベル廃液に溶存した白金族元素であるPd-Ruは、電解法によりそれぞれ分離できる⁵⁾。

高レベル廃液の液性が中性では、Cs-Sr以外の大部分の廃棄物成分は沈殿する一方で、発熱元素であるCs-Srは、酸性から中性のpH値に対して溶存する特性を持つため溶液性を制御することによりCs-Srをろ過分離できる⁶⁾。なお、3液中にCs-Srと共に存在する試薬のNaとの分離には、ゼオライトによる吸着・溶離を適用する⁷⁾。

3.2 固化

廃棄物成分から分離した元素およびそのあとに残った残渣の安定な形態への固化には、マトリックスの選定が重要である。固化体のマトリックスとしてホウケイ酸ガラス、リン酸ガラス、結晶化ガラスなどが考えられるが、廃棄物含有率の増大に適応できる本研究の固化のためのマトリックスとしては、標準的なガラス固化体のベースとしているホウケイ酸ガラスを選択し、その適用性の拡張可能性を見ることとした。

以下では、分離されたMoを主成分とする沈殿物の固化体を「Mo沈殿物固化体」、分離された発熱元素であるCs-Srの固化体を「発熱元素固化体」、分離されたあとに残った残渣の固化体を「高減容ガラス固化体」と呼ぶ。分離されたPd-Ruは白金属元素としての有効利用が期待できるため、マトリックスを添加した固化体を考慮しなかった。発熱元素固化体は発熱密度が高いため、冷却性能の高い貯蔵が必要となる。

3.3 高減容プロセスの構成

放射性廃棄物処理プロセスには、一般的に単純な方法であること、試薬添加により2次廃棄物量を増やさないことが要求されるため、高減容プロセスにおいてもこの条件を満足する必要がある。

この観点から、3種類の元素分離工程を一連のプロセスにするため、前段工程の分離操作が後段工程の分離性能に影響しないように分離工程の順序を検討した。高減容プロセスの概念フローを図2に示した。プロセスの第1段階では、Moを主成分とする沈殿物を液性の変化なしに、固液分離により高レベル廃液から分離し、分離された沈殿物をMo沈殿物固化体にする。第2段階では、沈殿

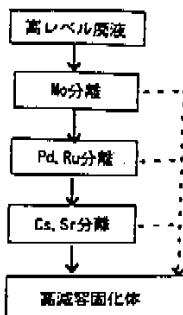


図2 高減容プロセスの概念

物が除去された高レベル廃液から液性はそのまままで、Pdは還元により、またRuは酸化（揮発性 RuO_4 の形態）によりそれぞれ電解法によって分離する。第3段階では、第2段階の高レベル廃液に硝酸を添加して脱硝し、廃液の液性を中性に変更してCs・Sr以外の元素を沈殿させ、固液分離によりCs・Srを溶液側に分離する。この後Cs・Srを含む溶液は発熱元素固化体に、また沈殿物はガラス固化体に処理するものである。

4. 試験

東海再処理工場の高レベル廃液貯槽からサンプリングした実高レベル廃液を試験に使用した。組成を知るために、ホット試験施設(CPF: Chemical Processing Facility)で廃液を分析した。一方、ORIGENを用いた計算結果により、使用済燃料の組成を決め、この組成にしたがって、模擬高レベル廃液を調整した。実高レベル廃液と模擬高レベル廃液の組成を表1に示す。

4. 1 Mo 分離試験⁴⁾

Moを主成分とする沈殿物を、模擬することは難しいため、実高レベル廃液中の沈殿物を用いてMo分離試験を行った。

ガラス纖維ろ紙（直徑5.5cm、孔径0.6μm）をロートに取付け、ロート出口部に真空ポンプをつなぎだ。50mLの実高レベル廃液をロートに注ぎ、真空過した。このとき得られたろ液を分析した。

分離した各元素の分離率を、実高レベル廃液中の元素量とろ液中の元素量とから、(1)式により定義した。

$$\text{分離率}(\%) = \frac{\text{HLLW 中の元素量} - \text{ろ液中の元素量}}{\text{HLLW 中の元素量}} \times 100 \quad (1)$$

Mo分離試験で得られた実高レベル廃液中の各

表1 供試高レベル廃液の組成

	実高レベル廃液 ¹⁾ (g/L)	模擬高レベル廃液 ²⁾ (g/L)
Na	21	22.55
Fe	6.9	4.34
Ni	1.2	0.55
Cr	1.2	0.21
P	N.D.	0.39
Se	N.D.	0.04
Rb	N.D.	0.31
Sr	0.97	0.77
Y	0.48	0.43
Zr	2.0	3.29
Mo	1.9	2.94
Ru	1.8	1.71
Rh	N.D.	0.35
Pd	1.2	0.92
Ag	N.D.	0.04
Cd	N.D.	0.05
Sn	N.D.	0.04
Te	N.D.	0.04
Cs	N.D.	2.14
Ba	1.8	1.33
La	1.2	1.10
Ce	3.1	8.25
Pr	1.1	1.05
Nd	4.1	3.51
Sm	0.87	0.77
Eu	0.17	0.12
Gd	N.D.	0.06
HNO ₃		2.5mol/L

* 1 東海再処理工場の高レベル廃液貯槽から採取し、CPFにて発光分光法で分析した。N.D.は分析下限値を示す。

* 2 燃焼度28,000MWd/MTU、炉取り出し後5.5年冷却の軽水炉使用済燃料を再処理したとき発生する高レベル廃液組成。

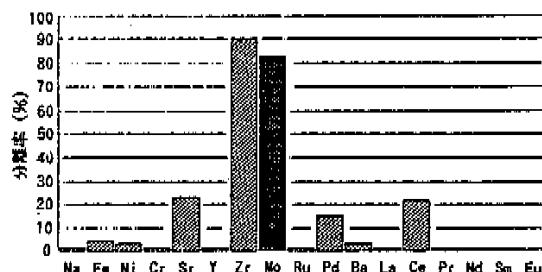


図3 沈殿物分離による実高レベル廃液中の各元素の分離率

元素の分離率を図3に示す。Moの分離率は83%であった。高レベル廃液中のZrは沈殿物に含まれる。このため、他の元素に比し、Zrの分離率は高く90%であった。

4. 2 Pd 分離試験、Ru 分離試験⁵⁾

(1) 電解法による Pd 分離試験

フラスコに模擬高レベル廃液(200mL)を入れ、この廃液に白金製ワイヤー状の陰極(2φ)と陽極(1φ)を挿入し、さらに銀・塩化銀参照電極を入れる。陰極、陽極、参照電極はボテンシオスタット電源につなぐ。

以上の準備の後、陰極の銀・塩化銀参照電極に

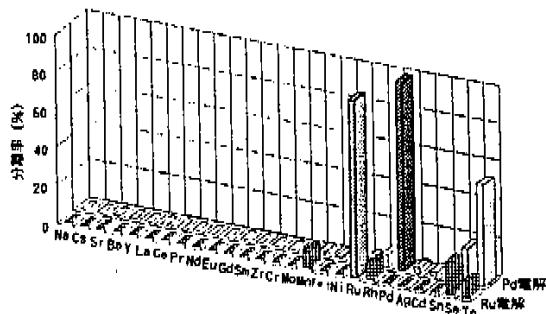


図4 模擬高レベル廃液から電解法でPd, Ruを分離したときの各元素の分離率

対する電位が常に0Vになるように、陰極と陽極に直流電流を720分間流し続けた。通電終了後、陰極の付着物を分析し、フラスコ内の模擬高レベル廃液の組成を分析した。

付着物はPdであったこと、通電終了後の模擬高レベル廃液中のPd濃度は、通電前に比し減少していたことから、電解法により廃液中のPdは還元され、陰極に析出したものと考えられる。

(2) 電解法によるRu分離試験

Pdを分離したあとの模擬高レベル廃液に、白金型ワイヤー状の陰極(1μ)と白金型メッシュ円筒状の陽極(161cm²)をそれぞれ挿入し、さらに銀・塩化銀参照電極を挿入する。陰極、陽極、参照電極はポテンシオスタット電源につなぐ。フラスコ内上部の気相部分に管をとりつけ、管の一方は塩酸溶液に浸す。

以上の準備の後、陰極の銀・塩化銀参照電極に対する電位が常に1.8Vになるように、陰極と陽極に直流電流を720分間流し続けた。通電中、模擬高レベル廃液中に1ℓ/minの空気を供給した。通電終了後、塩酸溶液、模擬高レベル廃液、それぞれの組成を分析した。

塩酸溶液にRuが存在したこと、通電終了後の模擬高レベル廃液中のRu濃度が、通電前に比し減少していたことから、電解法により廃液中のRuは揮発し、分離されたと考えられる。

電解を行う前の廃液中の元素量と、電解を行った後の廃液中の元素量とから、分離した元素の分離率を(2)式により定義した。

$$\text{分離率}(\%) = \frac{\text{電解後の HLLW 中の元素量}}{\text{電解前の HLLW 中の元素量}} \times 100 \quad (2)$$

Pd分離試験、Ru分離試験で得られた各元素の分離率を図4に示す。他の元素に比し、Pd-Ruの分離率は高く、それぞれ90%以上であった。

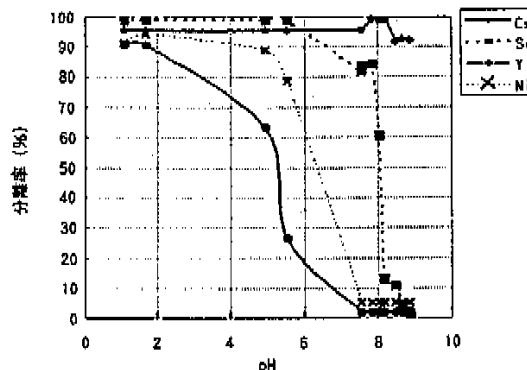


図5 模擬高レベル廃液脱硝・ろ過後の各元素の分離率

4.3 Cs-Sr分離試験^{a)}

模擬高レベル廃液(0.3ℓ)をフラスコに入れ、95°Cに加熱する。フラスコの気相部はコンデンサーで冷却し、凝縮水はフラスコに還流する。加熱開始後、廃液にギ酸を添加する。ギ酸添加が終了したのち、廃液の加熱を停止し、室温で冷却する。室温まで冷却された廃液のpHを測定する。この廃液をろ過(ミリポアフィルター、孔径0.45μm)し、ろ液を分析する。

ギ酸の全供給量を変えて(廃液硝酸量の1.4倍、1.7倍、1.9倍、2.1倍)、以上の操作をそれぞれ行った。

ギ酸の全供給量を変えた、すべての場合において、ギ酸を添加すると廃液からNO_xが発生した。また、ギ酸添加によって廃液のpHは高くなった。ギ酸の供給量が多いほど、廃液のpHは高くなつたことから、廃液は脱硝されたものと考えた。

脱硝による液性の変化で廃棄物成分に沈殿が見られるが、これをろ過したときの各元素の分離率を、脱硝した廃液中の元素量と、ろ液の元素量とから、(3)式により定義した。

$$\text{分離率}(\%) = \frac{\text{ろ液中の元素量}}{\text{HLLW 中の元素量}} \times 100 \quad (3)$$

Cs-Sr分離試験で得られた各元素の分離率を図5に示す。pHが、7から7.5の範囲では、Cs-Srの分離率は高く、かつ他の元素の分離率は低い。

4.4 固化体の組成設計と特性評価

表2に分離試験で得られた分離率と、高減容プロセスにおいて設定した分離率とを示す。設定した分離率で元素は分離され、分離された元素は同化されると仮定し、この固化体の組成を設計した(表3参照)。

表2 高減容プロセスにおける各元素の分離率

	分離率(%)	
	実験値	設定値
Mo	82.8	80
Pd	98.9	95
Ru	96.1	95
Cs	97.7	90
Sr	99	90

(1) 組成設計

1) Mo沈殿物固化体

Mo沈殿物固化体は、Moを多く含むため相分離を生じやすい、したがって、廃棄物含有率を高めても相分離を生じないよう、標準的なガラス固化体組成に対し、 B_2O_3/SiO_2 比を高くした。すなわち、標準的なガラス固化体組成において $B_2O_3/SiO_2 = 0.30$ とし、これに比し、Mo沈殿物固化体組成では $B_2O_3/SiO_2 = 0.43$ とした。化学的耐久性を低下させない(浸出率を増加させない)ために、 Al_2O_3/Li_2O 比、 ZnO/Li_2O 比、を高くした。すなわち、標準的なガラス固化体組成($Al_2O_3/Li_2O = 1.7$ 、 $ZnO/Li_2O = 1.0$)に比し、Mo沈殿物固化体組成では $Al_2O_3/Li_2O = 24$ 、 $ZnO/Li_2O = 1.0$ とした。

$O=19$ 、とした。

2) 発熱元素固化体

発熱元素固化体の化学的耐久性を低下させないために、標準的なガラス固化体組成に対し、 Al_2O_3/Li_2O 比、 ZnO/Li_2O 比、を高くするため、発熱元素固化体における Li_2O の含有量をゼロとした。

3) 高減容ガラス固化体

高レベル廃液から元素分離を行ったあとに残る残渣を、標準的なガラス固化体の廃棄物含有率より高い廃棄物含有率で固化し、高減容化する場合、廃棄物含有率増加により生じる現象は起こらない。したがって、標準的なガラス固化体に用いられたガラス原料と残渣を固化すると想定し、高減容ガラス固化体組成を決めた。

(2) 特性評価

模擬固化体を組成設計に基づいて1200°Cで溶融固化し作成した固化体の浸出率、粘性、電気抵抗、密度の測定結果⁹⁾⁻¹¹⁾を表4に示す。

表4から試作した各固化体の特性は、標準的なガラス固化体の特性と同等であることが分かる。

表3 高減容プロセスからの固化体と標準的なガラス固化体の組成

	標準的なガラス固化体	高減容プロセスから発生する固化体		
		Mo沈殿物固化体	発熱元素固化体	高減容ガラス固化体
ガラス原料成分	SiO_2 46.50 B_2O_3 14.20 Al_2O_3 5.0 Li_2O 3.0 Na_2O 10.0 CaO 3.0 ZnO 3.0	41.3 17.7 7.10 0.30 10.00 3.00 5.70	42.2 12.80 4.50 2.20 10.00 2.70 2.70	34.27 10.45 3.69 2.20 10.00 2.20 2.20
廃棄物成分	F_2O_3 0.3 Fe_2O_3 2.04 NiO 0.23 Cr_2O_3 0.10 RuO_2 0.11 CaO 0.75 SrO 0.30 BaO 0.49 ZrO_2 1.46 MoO_3 1.45 RuO_2 0.74 RuO_2 0.14 PdO 0.35 MnO_2 0.37 Ag_2O 0.02 GdO 0.02 SnO_2 0.02 SeO_2 0.02 TaO_2 0.19 Y_2O_3 0.18 La_2O_3 0.42 GeO_2 3.34 Pr_2O_3 0.42 Nd_2O_3 1.38 Sm_2O_3 0.29 Eu_2O_3 0.05 Gd_2O_3 0.02	0.3 7.0 8.0	13.7 5.00 6.30	0.04 0.91 1.04 0.46 0.05 0.25 1.05 2.01 0.54 0.15 0.03 0.08 1.40 0.04 0.09 0.08 0.04 0.71 0.88 2.06 4.14 1.74 6.72 1.43 0.22 0.12
	合計	100.0	100.0	100.0
	廃棄物含有率	25	25	45

表4 高減容固化体と標準的なガラス固化体の物性値の比較

	標準的なガラス固化体	Mo沈殿物固化体	発熱元素固化体	高減容ガラス固化体
浸出率(g/m ² ・d) ^{**1}	0.23	0.18	0.47	0.18
粘性(log(Pa·sec)) ^{**2}	0.89	1.32	1.00	0.59
電気抵抗(Ω·cm) ^{**3}	11	21	18	7.75
密度(g/cm ³)	2.74	2.65	2.93	3.17

* 1 静的浸出試験: 98°C、1日、蒸留水、SA/V=300m⁻¹

* 2 粘性と電気抵抗の測定時ガラス溶融温度: 1200°C

5. 廃棄物量の試算

Mo沈殿物固化体、発熱元素固化体、高減容ガラス固化体の重量、およびそれぞれの固化体において測定された密度から1MTUあたりの固化体の体積を試算した(表5参照)。なお、高レベル廃液から分離された元素は、必ずしもマトリックスが添加された固化体にする必要はない。表5では、有効利用が考えられるPd・Ruは金属形態、再利用が考えられるNaは酸化物形態を想定した。

試算から、高減容プロセスから発生する廃棄物量の合計体積0.061m³/MTUは、標準的なガラス固化体の体積0.11m³/MTUに比べて、1/2なので減容効果が得られたものと考えられる。

6. おわりに

元素分離に基づく高減容プロセスの概念の成立性を検討するために、実高レベル廃液および模擬高レベル廃液を用いて基礎試験を行った。基礎試験で得られた各元素の分離率から高減容プロセスから発生する固化体の組成を検討した。この組成に基づいて試作した固化体それぞれの特性は、標準的なガラス固化体と同等であった。さらに高減容プロセスから発生する廃棄物量を試算した結果

表5 高減容プロセスから発生する廃棄物量

	廃棄物量(m ³ /MTU)	密度(g/cm ³)	廃棄物含有率(wt%)
Mo沈殿物固化体	0.023	2.653	25
Pd, Ru	0.0002	12	100
発熱元素固化体	0.005	2.933	35
高減容ガラス固化体	0.0278	3.165	45
Na ₂ O ^{**1}	0.0058	2.39	100
合計体積	0.0608		
標準的なガラス固化体	0.11	2.7	25

* 1 高レベル廃液中のNa₂Oは30kg/MTU含まれており、このうち15kg/MTUを高減容固化体のマトリックス材として使用し残り15kg/MTUは、Na₂O廃棄物とした。

果、標準的な固化体量と比較し廃棄物量は半分程度となつた。以上の結果から、高減容プロセスの成立する可能性が示された。

今後は、実験室規模の試験を継続し高減容プロセスの分離率の変動に与える要因を調べ、この要因と分離率との定量的関係を明らかにしていくとともに、プロセスの単純化についても検討していく予定としている。

参考文献

- Masson, H. and Runge, S., "Waste Management Issues: Reprocessing or Direct Disposal?", Proceedings of the Fourth International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, RECOD '94, London, UK, Apr. 24-28, (1994), 1.
- Revenko, Y.A., Lazarev, L.N. and Romanovsky, V.N., "Radioactive Waste Management of Radiochemical Plant under Construction near Krasnoyarsk", Proceedings of the International Topical Meeting on Nuclear and Hazardous Waste Management, SPECTRUM '94, Atlanta, GA, U.S.A., August 14-18, 2015-2018, (1994).
- Wiese, H. and Ewest, E., "Industrial Vitrification of High Level Liquid Wastes in the PAMELA Plant", Proceedings of the Symposium on Waste Management, Tucson, Arizona, U.S.A., Feb 28-Mar 3, 173-179, (1988).
- 大内,他: 高レベル廃液からのモリブデン沈殿物分離試験、日本原子力学会1994年春の年会 A24 (1994).
- 大内,他: 電解法による高レベル廃液からのルチニウム除去試験 (ID)、日本原子力学会1993年秋の大會 149 (1993).
- 大内,他: 脱硝による高レベル廃液からの発熱元素分離、日本原子力学会1993年春の年会 H40 (1993).
- Mimura, H., Kobayashi, T., Akiba, K., Hanamoto, Y. and Kawamura, K., "Separation of Cesium and Strontium from High-Level Liquid Wastes by Columns of Mixed Zeolites", Proceedings of the Fourth International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, RECOD '94, London, UK, Apr. 24-28, 3, (1994).
- IAEA, Technical Report Series No.308, 1989 Feasibility of Separation and Utilization of Ruthenium, Rhodium and Palladium from High Level Wastes.
- 大内,他: 高レベル廃液分離物の回収試験、日本原子力学会1995年秋の大會 J34 (1995).
- Kawamura, K. and Ohuchi, J., "Characterization of Highly Waste Loaded Glass for HLLW", Materials Research Society Symposium Proceedings Volume 353, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII, Symposium held October 23-27, (1994), Kyoto, Japan.
- Yoneya, M., Kawamura, K., Igarashi, H. and Ohuchi, J., "Technical Incentive to High-waste-loading process of HLLW", Proceedings of the Fifth International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, Berlin, Germany, Sept. 3-8, (1995).