

第2989508号

(45)発行日 平成11年(1999)12月13日

(24)登録日 平成11年(1999)10月 8 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I		
G21F 9/16	541	G21F 9/16	541	C
			541	D

請求項の数 1 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7 - 40129

(22)出願日 平成 7 年(1995) 2 月28日

(65)公開番号 特開平8 - 233993

(43)公開日 平成 8 年(1996) 9 月13日

審査請求日 平成 9 年(1997)12月10日

特許法第30条第 1 項適用申請有り 社団法人日本原子力学会1994年秋の大会 (平成 6 年 9 月28日 ~ 30日 北海道大学工学部) に於いて発表

(73)特許権者 000224754

核燃料サイクル開発機構

茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地49

(72)発明者 河村 和廣

茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所内

(72)発明者 米谷 雅之

茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所内

(74)代理人 弁理士 尾股 行雄

審査官 村田 尚英

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高レベル放射性廃液のガラス固化方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高レベル放射性廃液からMoおよびZrを主成分とする沈殿物を除去した後、 B_2O_3 / SiO_2 の比が0.41以上、 ZnO / Li_2O の比が1.00以上、 Al_2O_3 / Li_2O の比が2.58以上である組成を有するガラス原料を高レベル放射性廃液と混合し溶融固化してガラス固化体とすることを特徴とする高レベル放射性廃液のガラス固化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、使用済核燃料の再処理工程から発生する高レベル放射性廃液をガラス固化処理する方法に関し、さらに詳しくは、廃棄物含有率の高いガラス固化体を得ることができるガラス固化方法に関するものである。

2

【0002】

【従来の技術】原子力発電所から発生する使用済核燃料を再処理してUとPuを分離する過程で高レベル放射性廃棄液(以下、単に“高レベル廃液”という)が発生する。この高レベル廃液には、硝酸溶液に使用済核燃料中の核分裂生成物などの種々の成分が溶解した状態、または溶解せずに沈殿物の状態で含有されている。さらには、再処理工場で試薬としてNaが添加されたり、腐食生成物であるFe、Cr、Niなども含有されることとなる。

10

【0003】かような高レベル廃液は、高温のガラス溶融炉において、 SiO_2 および B_2O_3 を主成分とするガラス原料と混合して、溶融固化されてガラス固化される。このとき、高レベル廃液中の硝酸成分は水蒸気および NO_x として除去され、核分裂生成物などはガラス原

料とともに均一に混合されてガラス固化体となる。このガラス固化体は30～50年間冷却のために貯蔵した後、地下数百メートルより深い地層に処分されることになる。この発明の出願人である動力炉・核燃料開発事業

団において従来から高レベル廃液のガラス固化に使用されているガラス原料組成のいくつかの例を表1に示す。
【0004】

【表 1】 従来のガラス原料組成の例

[単位：重量%]

成分	ガラス原料組成名		
	PF500	PF606	PF798
SiO ₂	61.83	68.52	62.30
B ₂ O ₃	20.18	19.60	19.00
Al ₂ O ₃	5.04	3.50	6.70
CaO	2.88	1.39	4.00
ZnO	2.88	1.39	4.00
Li ₂ O	4.32	2.80	4.00
他	2.88	2.79	0.00
成分比			
B ₂ O ₃ /SiO ₂	0.33	0.29	0.31
ZnO/Li ₂ O	0.67	0.50	1
Al ₂ O ₃ /Li ₂ O	1.17	1.25	1.68

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来のガラス固化処理における核分裂生成物などの廃棄物とガラス原料との混合比は、一般的にガラス原料約75%（重量%、以下同じ）に対して廃棄物約25%とされており、本来ガラス固化されるべき核分裂生成物などの廃棄物成分より、ガラス原料の方が約3倍も多量でガラス固化体に含有されている。その理由は、ガラス原料の割合を低くして廃棄物含有率を増加させると、Moを主成分とするイエローフェーズと呼ばれる水溶性の析出物が固化ガラス中に析出する現象（相分離）が起こり、固化ガラスの核種閉じ込め性能を著しく低下させてしまうからである。また、廃棄物に含まれる核分裂生成物は崩壊に伴い自己発熱しているため、ガラス固化体中の廃棄物含有率を増加させるとガラス固化体の中心部の温度が上昇し、固化ガラスの性質を変えてしまうことも、ガラス固化体中の廃棄物含有率を増加できない理由となっている。

【0006】しかしながら、ガラス固化体の高減容化を図るためには、ガラス固化体中の廃棄物含有率を従来の約25%よりも高めた場合でも、イエローフェーズの析出がなく、従来の固化ガラスと同等の浸出率を保持することができる高レベル廃液のガラス固化処理方法の開発が望まれるところである。

【0007】そこでこの発明は、ガラス固化体中の廃棄物含有率を従来の25%より増加させた場合でも、イエローフェーズの析出がなく、従来の固化ガラスと同等の浸出率を保持できるガラス固化体を作製できる方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高レベル廃液中の沈殿物の主成分がMoとZrであることに着目し、固化処理前に沈殿物を分離除去した高レベル廃液に

ついて、従来と同様なガラス原料を用いてガラス固化することを試みた。しかしながら、ガラス固化体中の廃棄物含有率を45%に高めた場合には、イエローフェーズの析出を阻止することができなかった。そこでさらに使用するガラス原料の組成を種々検討したところ、ガラス成分中のSiO₂、B₂O₃、Li₂O、ZnOおよびAl₂O₃が特定の割合を持つ組成のガラス原料を用いることによって、ガラス固化体中の廃棄物含有率を45%に高めた場合でも、イエローフェーズの析出を阻止でき、所定の浸出率が保たれることを見だし、この発明を完成させた。

【0009】すなわちこの発明による高レベル廃液のガラス固化方法は、高レベル廃液からMoおよびZrを主成分とする沈殿物を除去した後、B₂O₃/SiO₂の比が0.41以上、ZnO/Li₂Oの比が1.00以上、Al₂O₃/Li₂Oの比が2.58以上である組成を有するガラス原料を高レベル廃液と混合し溶融固化してガラス固化体とすることを特徴とするものである。

【0010】ガラス固化体中の廃棄物含有率を制限しているイエローフェーズ析出の原因となる高レベル廃液中のMoは、その80%以上が廃液中の沈殿物に含有されている。この沈殿物にはMo以外にZrも含有されている。そこでこの発明においては、ガラス固化処理を施すに先立って、高レベル廃液中の沈殿物を濾過等の固液分離技術により分離除去する。これにより、廃液中のMoの約80%を除去できることになる。

【0011】沈殿物を分離除去した後の高レベル廃液は、次いでガラス原料と所定の割合で混合し、ガラス溶融炉で溶融してガラス固化体とする。溶融固化条件は従来と同様な条件を用いればよいが、特にこの発明によれば、特定の組成をもつガラス原料を用いることによって、ガラス固化体中の廃棄物含有率を25%より高い、

例えば 4 5 % 程度まで高めることができるのである。

【 0 0 1 2 】 この発明で使用するガラス原料組成は、従来から使用されていたガラス原料組成である表 1 中の P F 7 9 8 をベースにしてこれを改良したものである。すなわち P F 7 9 8 における $S i O_2$ 成分を 3 . 7 ~ 4 . 6 % の範囲で相分離抑制効果のある $B_2 O_3$ に置換することにより、 $B_2 O_3 / S i O_2$ の比を 0 . 4 1 以上とした。また、化学的耐久性を高めるために、P F 7 9 8 における $L i_2 O$ 成分を 0 ~ 3 . 6 % の範囲で $Z n O$ に置換することにより、 $Z n O / L i_2 O$ の比を 1 . 0 0 以上および $A l_2 O_3 / L i_2 O$ の比を 2 . 5 8 以上とした。これらの条件を満たさない組成のガラス原料を用いたガラス固化体においては、廃棄物含有率を 4 5 % にした場合に、目視による相分離は認められないが、従来と同程度の浸出率を保持できなくなる。

【 0 0 1 3 】

【表 2】 模擬高レベル廃液「SW-11NP」の組成

酸化物	含有量
$N a_2 O$	3 0 . 4
$P_2 O_5$	0 . 9 0 1
$F e_2 O_3$	8 . 4 5 3
$C r_2 O_3$	0 . 3
$N i O$	1 . 7 6
$R b_2 O$	0 . 3 4
$C s_2 O$	2 . 2 6 9
$S r O$	0 . 9 1
$B a O$	1 . 4 9
$Z r O_2$	4 . 4 4 8
$M o O_3$	4 . 4 0 4
$M n O_2$	1 . 1 3 9
$R u O_2$	(2 . 2 4 9)
$R h_2 O_3$	(0 . 4 3)
$P d O$	(1 . 0 6)
$C o O$	0 . 4 3
$A g_2 O$	0 . 0 4
$C d O$	0 . 0 6
$S n O_2$	0 . 0 5
$S e O_2$	0 . 0 6
$T e O_2$	0 . 5 7
$Y_2 O_3$	0 . 5 5

【 0 0 1 5 】 この発明では、ガラス固化処理の前に高レベル廃液から $M o$ と $Z r$ を主成分とする沈殿物を除去する。そこで、沈殿物の一部を除去した場合を想定して、廃液中の $M o O_3$ 濃度および $Z r O_2$ 濃度を上記 SW - 1 1 N P 廃液組成中の各濃度の約 5 0 % とした ($M o$ と $Z r$ を約 5 0 % 除去できたと想定した) 模擬廃液 SW - 2 2 を調製した。さらに、廃液中に存在する沈殿物の組成の変化により沈殿物に $M o$ があまり含有していなかった場合を想定して、廃液中の $M o O_3$ 濃度を上記 SW - 1 1 N P 廃液組成中の濃度の約 7 5 % とし ($M o$ を約 2

10

【実施例】以下に実施例を挙げてこの発明を詳述する。
高レベル廃液

使用した模擬高レベル廃液 SW - 1 1 N P の組成を表 2 に示す。表中の括弧で示した数字は他の元素で置換したことを表わしている。すなわち、白金族元素 ($R u$, $R h$, $P d$) は同族の周期の軽い元素 (それぞれ $F e$, $C o$, $N i$) で置換してある。Pm は原子番号の 1 つ小さい Nd で置換してあり、アクチノイド元素 (U , $N p$, $P u$, $A m$, $C m$) は $C e$ で置換してある。従って、置換された上記各元素 ($F e$, $C o$, $N i$, $N d$, $C e$) の数値はそれぞれ置換分を合わせた数値で示されている。なお表中に示されていない Tc は Mn で置換してあり、Mn の数値は Tc 置換分を合わせた数値で示されている。

【 0 0 1 4 】

[単位 : g / ℓ]

$L a_2 O_3$	1 . 2 9
$C e O_2$	1 0 . 1 3 8
$P r_6 O_{11}$	1 . 2 7
$N d_2 O_3$	4 . 2 0 6
$P m_2 O_3$	(0 . 0 4)
$S m_2 O_3$	0 . 8 8 9
$E u_2 O_3$	0 . 1 4
$G d_2 O_3$	0 . 0 7
$U O_3$	} (7 . 5 1 3)
$N p O_2$	
$P u O_2$	
$A m_2 O_3$	
$C m_2 O_3$	

5 % 除去できたと想定し)、また $Z r O_2$ 濃度を上記 SW - 1 1 N P 廃液組成中の濃度の約 5 0 % とした ($Z r$ を約 5 0 % 除去できたと想定した) 模擬廃液 SW - 2 2 M を調製した。実際のガラス固化処理には、これらの模擬廃液 SW - 2 2 と SW - 2 2 M を使用した。

【 0 0 1 6 】 ガラス原料

実施例および比較例で使用したガラス原料の種類と組成を表 3 に示す。なお表 3 で対照として使用した P F 7 9 8 のガラス組成は、表 1 中の従来から動力炉・核燃料開発事業団で使用されていたものである。ガラス原料の調

50

製に際しては、100gを1バッチとして各成分を調合した。各成分は、酸化物、リン酸塩、炭酸塩、硝酸塩、ナトリウム塩、塩化物の形態としてそれぞれ秤量し、ア

ルミナ乳鉢で粉碎混合した。
【0017】

【表3】 ガラス原料組成

[単位：重量% 合計：100重量%]

成分	対 照	比 較 例		実 施 例		
	PF798	PF-A	PF-B	PF-C	PF-D	PF-E
SiO ₂	62.3	58.6	56.8	55.0	55.0	55.0
B ₂ O ₃	19.0	20.9	22.7	22.7	22.7	23.6
Al ₂ O ₃	6.7	8.5	8.5	10.3	10.3	9.4
CaO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
ZnO	4.0	4.0	4.0	4.0	5.8	7.6
Li ₂ O	4.0	4.0	4.0	4.0	2.2	0.4
成分比						
B ₂ O ₃ /SiO ₂	0.31	0.36	0.40	0.41	0.41	0.43
ZnO/Li ₂ O	1.00	1.00	1.00	1.00	2.64	19.00
Al ₂ O ₃ /Li ₂ O	1.68	2.13	2.13	2.58	4.68	23.50

【0018】ガラス固化体の製作

模擬廃液SW-22およびSW-22Mと表3に示した組成のガラス原料とを混合して白金ビーカーに移し入れ、電気炉にて溶融した。溶融温度は1100で、バッチ投入後2.5時間加熱した。融液は加熱1時間後から15分毎に3回、石英棒で攪拌した。溶融後、金属板上に流下して室温の空气中で自然放冷させた。以上の方

【表4】 ガラス固化体組成

法により廃棄物含有率45%のガラス固化体を調製した。なお特性比較のための対照として、従来のガラス原料PF798を使用して廃棄物含有率25%のガラス固化体を調製した。得られたガラス固化体の組成を表4にまとめて示す。

【0019】

[単位：重量%]

廃棄物含有率	ガラス原料含有率	ガラス原料組成名	ガラス成分組成					
			SiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃
25	75	PF798	46.72	14.25	3.00	3.00	3.00	5.03
		PF798	34.27	10.45	2.20	2.20	2.20	3.69
		PF-A	32.27	11.45	2.20	2.20	2.20	4.69
		PF-B	31.27	12.45	2.20	2.20	2.20	4.69
		PF-C	30.27	12.45	2.20	2.20	2.20	5.69
		PF-D	30.27	12.45	1.20	2.20	3.20	5.69
		PF-E	30.27	12.95	0.20	2.20	4.20	5.19
45	55							

【0020】ガラス固化体の物性評価

各ガラス固化体試料のイエローフェーズ析出（相分離）の有無と浸出率（全重量減少率）の評価結果を表5にまとめて示す。なお測定方法は以下の通りである。
イエローフェーズ析出（相分離）の有無：目視観察
浸出率：ガラス固化体を粒径250～420μmに粉碎した試料1gを50mlの蒸留水に浸漬して98、2

4時間保持したときの重量減少量を測定した。B.E.T.法で求めた比表面積に試料重量1gを掛けた試料表面積で上記の重量減少量を割ることによって全重量減少率を算出した。全重量減少率が $4 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{d}$ 以下のものを、従来のガラス固化体の浸出率と同等と評価した。

【0021】

【表 5】 ガラス固化体物性評価

廃棄物含有率	ガラス原料含有率	ガラス原料組成名	模擬廃液 SW - 2 2			模擬廃液 SW - 2 2 M		
			固化体中 MoO ₃ 濃度	相分離の有無	全重量減少率 (kg/m ² ・d)	固化体中 MoO ₃ 濃度	相分離の有無	全重量減少率 (kg/m ² ・d)
25%	75%	PF798	0.73%	無	2.8×10^{-4}	1.12%	無	3.2×10^{-4}
45%	55%	PF798	1.62%	有	5.2×10^{-4}	2.50%	有	4.3×10^{-4}
		PF-A		無	3.5×10^{-4}		無	4.6×10^{-4}
		PF-B		無	4.2×10^{-4}		無	6.1×10^{-4}
		PF-C		無	3.1×10^{-4}		無	3.8×10^{-4}
		PF-D		無	2.8×10^{-4}		無	3.6×10^{-4}
		PF-E		無	2.5×10^{-4}		無	1.7×10^{-4}

【0022】表5からわかるように、模擬廃液 SW - 2 2 (廃液中の Mo を約 50% 除去したもの) および SW - 2 2 M (廃液中の Mo を約 25% 除去したもの) のいずれについても、所定の成分比を備えたガラス原料 PF - C , PF - D , PF - E (実施例) を用いた場合には、廃棄物含有率を 45% に増加させても、イエローフェーズの析出がなく、浸出率も従来のガラス固化体 (対照) と同等に保つことができる。これに対して、所定の成分比をもたないガラス原料 PF - A , PF - B (比較例) を用いて廃棄物含有率を 45% としたガラス固化体においては、イエローフェーズの析出は認められなかったが浸出率において従来のガラス固化体よりも劣ってい

る。

【0023】

【発明の効果】以上説明したところからわかるようにこの発明によれば、沈殿物を除去した高レベル廃液をガラス固化処理するに際して、 B_2O_3 / SiO_2 の比が 0.41 以上、 ZnO / Li_2O の比が 1.00 以上、 Al_2O_3 / Li_2O の比が 2.58 以上である組成を有するガラス原料と廃液を混合して溶融固化することによって、廃棄物含有率を 45% に増加した場合でも、イエローフェーズの析出がなく、従来と同等の浸出率を保持するガラス固化体を得ることができ、高レベル廃液の高減容固化処理が可能となる。

フロントページの続き

(72) 発明者 捧 賢一
茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地 33
動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所
内

(56) 参考文献 社団法人日本原子力学会「1994 秋の大会」予稿集 第 2 分冊 第 203 頁

(58) 調査した分野 (Int.Cl.⁶, DB 名)

G21F 9/16