

放射性ヨウ素を含む廃棄物
(4) 低温ガラスによる放射性ヨウ素固定化技術[†]

笹平 朗¹ 西 高志¹ 野下健司¹ 吉田拓真² 藤原啓司³ 蓮池 透³ 齋藤典之³

放射性ヨウ素の高度化固定技術として開発している低温ガラス固化法では、使用済ヨウ素吸着材から回収したヨウ化銀をガラス素材の一部として均質なガラス固化体に転換する。

このガラス固化体について、ヨウ化銀充填率および、ガラス化助材であるリン酸銀の Ag/P 比を変えて、ヨウ化銀ガラス固化体を調製し、均質な固化体が得られる範囲を求めた。固化時のヨウ素揮発率は 0.01 wt%以下に抑制でき、圧縮強度は目標強度である 200 kgf/cm²を上回った。

ヨウ化銀充填率および、リン酸銀の Ag/P 比を変えたヨウ化銀ガラス固化体について浸漬試験を行った結果、AgI の充填率が高いほど浸出率が小さくなることが判明した。

浸漬液として、降水系地下水、セメント共存降水系地下水、海水系地下水、セメント共存系海水系地下水の 4 種を用いて浸漬試験を行った。最も浸出率が高い降水系地下水でも 70℃の加速試験での浸出率は 4x10⁻⁷g/(cm²·day)であった。浸漬試験は最大 1 年間続けられ、364 日浸漬後の試料表面には約 10μm の表面被膜が形成されていた。

Keywords: ヨウ素, ガラス固化体, ヨウ化銀, リン酸銀, ヨウ素揮発率, 圧縮強度, 浸漬試験, 浸出率

In solidification technology of radioactive iodine using glass with low transformation temperature, silver iodide collected from spent iodine filter is solidified as a material of homogeneous AgI glass.

Glass composition which gives homogeneous matrix is clarified with parametric survey of mixture rate of each components. Iodine volatile ratio during solidification process can be reduced under 0.01wt %, and compressive strength exceeds target value, 200kgf/cm².

Leaching test with various glass composition samples shows that leaching rate is reduced with AgI mixture rate. Leaching test with various leaching solution is carried out and maximum leaching rate is 4x10⁻⁷g/(cm²·day) in limnetic ground water condition. Maximum leaching period is 1 year and the surface layer of 10 μm thickness is found on the sample leached for 364 days.

Keywords: iodine, vitrification, silver iodide, silver phosphate, volatility ratio, compressive strength, leaching test, leaching rate

1 概要

放射性ヨウ素の高度化固定技術として、低温ガラス固化法を開発している。本固化法では廃銀吸着材から回収したヨウ化銀をガラス素材の一部として均質なガラス固化体に転換する。このガラス固化体について、ガラス化範囲及びヨウ素の浸出挙動を測定し、長期的に安定な低浸出率タイプの固化体に適する見通しを得た。

2 低温ガラス固化体の調製方法

Fig.1 に調製プロセスの概要を示す。廃銀吸着材に含まれる放射性ヨウ素を分離回収する。回収したヨウ化銀はリン酸銀を加えて 350℃以下で溶融し、冷却してガラス固化体とする。ヨウ化銀の充填割合は最大 65 wt%で、固化体の容積は廃銀吸着材の 1/25 程度に減少する。

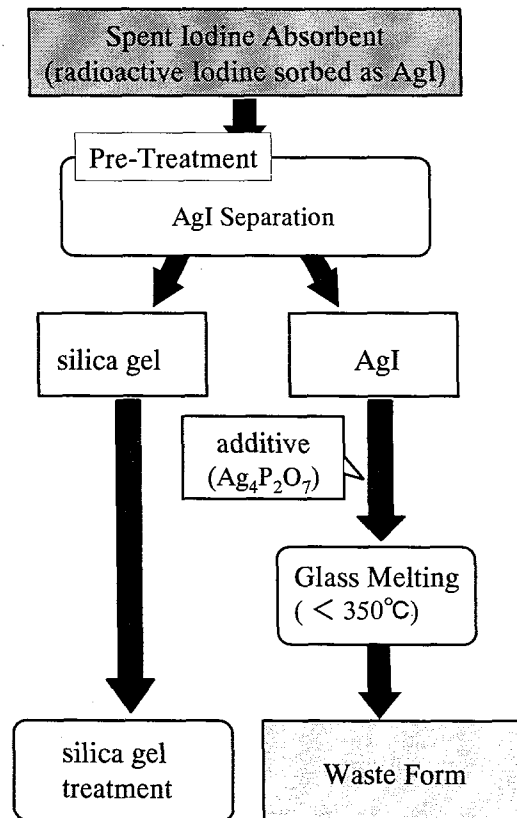


Fig.1 Process outline of AgI-glass solidification

[†] Radioactive Iodine Waste (4) Solidification technology of radioactive iodine using glass with low transformation temperature, by Akira Sasahira (sasahira@erl.hitachi.co.jp), Takashi Nishi, Kenji Noshita, Takuma Yoshida, Hiroshi Fujiwara, Toru Hasuike, and Noriyuki Saito.

本稿は、日本原子力学会バックエンド部会第 15 回夏期セミナーにおける講演内容に加筆したものである。

1 (株)日立製作所 電力・電機グループ電力・電機開発研究所 Power & Industrial Systems, Power & Industrial Systems R&D Laboratory, Hitachi Ltd. 〒319-1221 日立市大塚町 7-2-1

2 (株)日立製作所 電力・電機グループ原子力事業部燃料サイクル部 Power & Industrial Systems, Nuclear Systems Division, Nuclear Fuel Cycle Engineering Dept. Hitachi Ltd. 〒317-8511 日立市幸町 3-1-1

3 東京電力 (株) 原子力技術部サイクル技術センター Nuclear Fuel Cycle Engineering Center, Nuclear Power Engineering Dept. Tokyo Electric Power Company 〒100-0011 千代田区内幸町 1-1-3

3 低温ガラス固化体の均質化範囲と物性

ヨウ化銀充填率および、ガラス化助材であるリン酸銀の Ag/P 比を変えて、ヨウ化銀ガラス固化体を調製した。ガラスの結晶化、析出、相分離が認められない、均質な固化体が得られる範囲を Fig.2 に示す。

上記の均質固化体範囲における物性値を Table 1 に示す。350 °C 以下での溶融を行うことにより、固化時のヨウ素揮発率は 0.01 wt% 以下に抑制できる。また、圧縮強度は 400 kgf/cm² 以上あり、目標強度である 200 kgf/cm² (地下 500 m での地圧) を上回った。

4 低温ガラス固化体の浸出特性

(1) 実験方法

低温ガラス固化体の浸出特性を検討するため、MCC-1 静的法に準拠した浸漬試験を実施した。浸漬は、3%H₂-97%N₂ ガス雰囲気グローブボックスで行い、また浸漬液も同一ガスによるパージにより還元雰囲気とした。浸出率は浸漬液中のヨウ素濃度を ICP-MS により測定し、下式によりその値をガラス浸出率に換算した。

$$\text{浸出量 (g/cm}^2\text{)} = \frac{\text{溶出したヨウ素量 (g)} / \text{固化体に含まれていたヨウ素量 (g)}}{\text{固化体の表面積 (cm}^2\text{)} / \text{固化体重量 (g)}} \dots (1)$$

$$\text{浸出率 (g/cm}^2\text{/day)} = \text{浸出量 (g/cm}^2\text{)} / \text{浸漬日数 (day)}$$

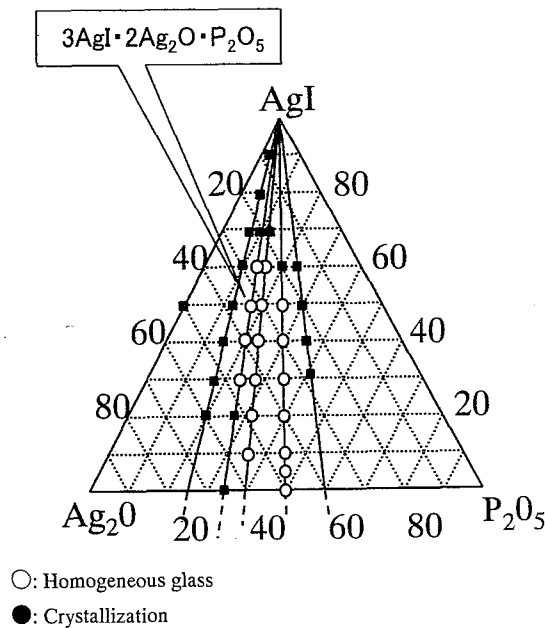


Fig.2 Glass formation area

Table 1 Characteristics of AgI glass waste form

AgI Contents	Max. 65 wt%
Volume Reduction Ratio*	about 1/25
Melting Temperature	<350 °C
Iodine Volatile Ratio	<0.01 wt%
Density	5.50~6.0 g/cm ³
Compressive Strength	400~1000 kgf/cm ²

* Initial Spent Iodine Absorbent Volume = 1

(2) ガラス組成影響試験

ヨウ化銀充填率および、リン酸銀の Ag/P 比を変えたヨウ化銀ガラス固化体につき、降水系セメント平衡水への浸漬試験を行った。浸漬期間を 7 日とし、浸出を加速するため、浸漬温度を 70 °C とした。Fig.3 に結果を示す。固化体調製時に結晶化等の不均質性を示した試料の結果を黒塗り、均質試料の結果を白抜きで示す。横軸は AgI の充填率で、充填率が高いほど浸出率が小さくなった。一方、ガラス化助材であるリン酸銀における Ag/P 比は浸出率に大きな影響は与えていない。

(3) 浸漬液影響試験

浸漬液として、降水系地下水、セメント共存降水系地下水、海水系地下水、セメント共存系海水系地下水の 4 種を用いて浸漬試験を行った。試料における AgI 充填率は 50 mol%，リン酸銀の Ag/P 比は 2.0 であり、ガラスの組成式は、3AgI · 2Ag₂O · P₂O₅ である。浸漬期間を 7 日とし、浸出を加速するため、浸漬温度を 70 °C とした。Fig.4 に結果を示す。最も浸出率が高い降水系地下水でも 70 °C の加速試験での浸出率は 4 × 10⁻⁷ g/cm² · day であり、非常に低い値を示した。海水系地下水、セメント共存系海水系地下水において浸出率が著しく低いのは、浸漬直後に形

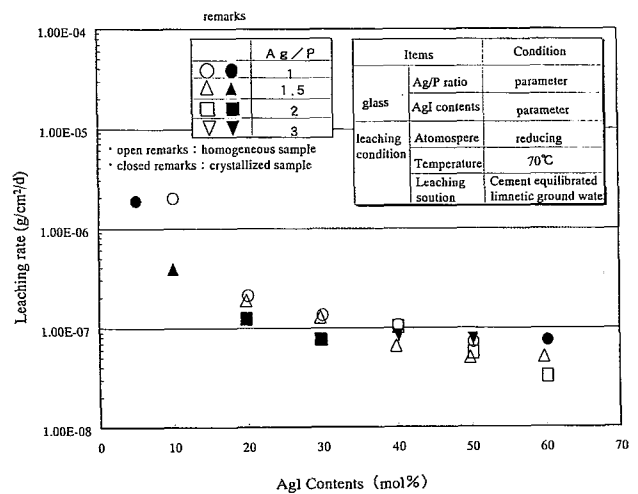


Fig.3 Leaching rate dependence of AgI contents

成される表面析出層によるバリア効果と考えられる。EDX 分析によりこの析出層は AgCl を含むことが確認された。

(4) 浸漬期間影響試験

浸漬期間による浸出量の変化を検討するため、最大 1 年間の浸漬試験を行った。結果の一例として、浸漬液影響試験での浸出率が最も高かった、降水系地下水での浸出量の経時変化を Fig.5 に示す。

浸出挙動は初めの 10 日程度までとそれ以後で異なっている。10 日目までの初期浸出率 R_0 は 7×10^{-8} g/cm²·day、それ以降の長期浸出率 R_f は 5×10^{-9} g/cm²·day であった。364 日浸漬後の試料表面の SEM 観察では約 10 μm の表面被膜が形成されていた。この被膜の保護効果により長期浸出率が小さくなった可能性が考えられるが、詳細機構は検討中である。

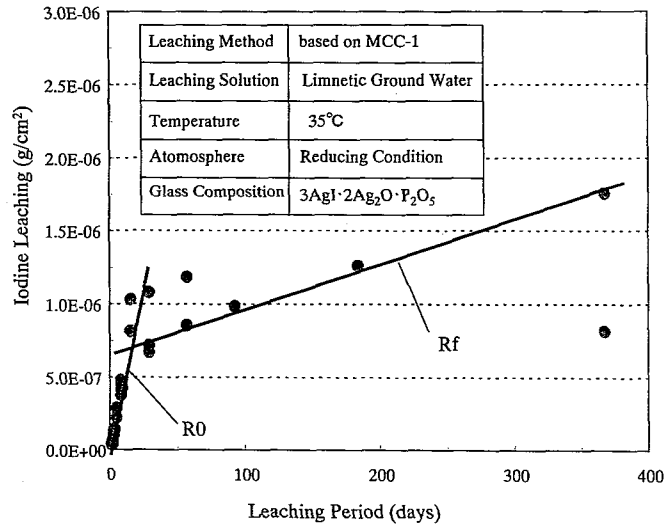


Fig.5 Long term leaching behaviour of AgI glass

5 低温ガラス固化体のヨウ素保持性に関する今後の課題

(1) ヨウ化銀ガラス溶解メカニズム

今後、長期浸出モデルを確立し、長期外挿精度を高めるには以下の項目の検討が必要である。

- ・長期試験データの蓄積
- ・表面析出被膜の役割の明確化と浸出モデルへの取り込み

(2) ヨウ化銀ガラス中の不純物の影響

実機固化体では、ヨウ素吸着材に含まれる不純物および、吸着材からのヨウ化銀回収過程で混入する不純物が、浸出率に及ぼす影響を把握する必要がある。

6 結論

廃銀吸着材から回収したヨウ化銀をガラス素材の一部とする、均質なガラス固化体を調製し、物性値とヨウ素の浸出挙動を測定した。

固化時のヨウ素揮発率は 0.01 wt% 以下に抑制できた。また、圧縮強度は 400 kgf/cm² 以上で目標値 (200 kgf/cm²) を上回った。浸出率は、70°C の加速試験でも 4×10^{-7} g/cm²·day であり、非常に低い値を示した。浸出率が最も高い降水系地下水での長期浸出率 R_f は、 5×10^{-9} g/cm²·day であった。

以上より、低温ガラス固化体が、長期的に安定な低浸出率タイプの固化体になり得る見通しを得た。

Main Contents of Leaching Solutions [mol/L]

	Cl ⁻	Ca ⁺	pH
Limnetic Ground Water		3.5×10^{-5}	8.7
Cement Equilibrated Limnetic Ground Water		2.0×10^{-2}	~13
Brackish Ground Water	5.5×10^{-1}	2.2×10^{-4}	8.0
Cement Equilibrated Brackish Ground Water	5.5×10^{-1}	2.0×10^{-2}	~13

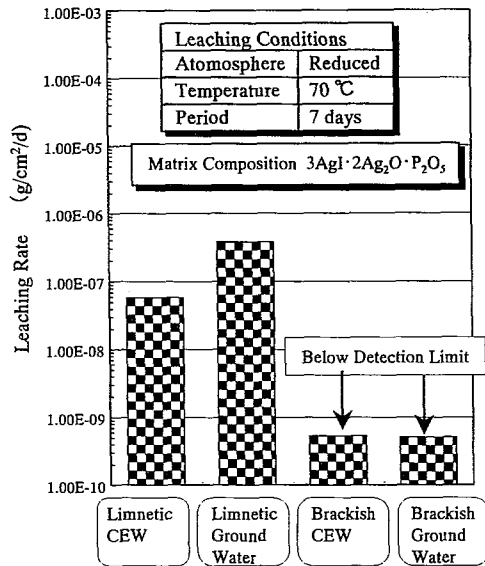


Fig.4 Dependence of leaching solution