

低レベル放射性雑固体廃棄物のプラズマ溶融スラグの核種閉じ込め性 - スラグ組成の影響 -

天川 正士 安井 晋示*

原子力発電所の商業運転や将来の廃止措置に伴って低レベル放射性雑固体廃棄物が発生する。これらを模擬した試料を、模擬核種と共にプラズマ溶融して得られたスラグについて、 10^{-4} の脱イオン水中で静的溶出試験を行った。スラグからの元素の溶出率の対数は、スラグの主要な構成酸化物である SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 FeO 、 MgO のモル分率を用いた塩基度に対して線形に増加することを明らかにした。この結果と雑固体廃棄物から想定される塩基度の範囲からプラズマ溶融して得られるスラグの溶出率の範囲を求め、高レベルのガラス固化体の結果と比較した。その結果、プラズマ溶融して得られるスラグは、高レベルのガラス固化体と比較して遜色の無い核種閉じ込め性を有していると判断した。

Keywords : アークプラズマ加熱, 溶出, スラグ, 塩基度, 溶融固化体

Low-level radioactive miscellaneous solid wastes are generated from commercial operation of nuclear power plants and will be generated from decommissioning of nuclear power plants in future. Static leaching tests were carried out in deionized water of 10^{-4} on slag obtained by thermal plasma melting of simulating materials of the miscellaneous solids wastes with surrogate elements of radionuclides. It is found that logarithm of normalized elemental mass loss from the slag is proportional to the basicity represented by mole fractions of main structural oxides of the slag, such as SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , FeO and MgO . The range of static leaching rates from the slag is determined based on the above results and the basicity range of the miscellaneous solid wastes. Then we compared the leaching rates from the slag and from high level waste glasses. On these grounds, we concluded that the slag obtained by thermal plasma melting of miscellaneous solid wastes can stabilize radio-nuclides in it by no means inferior to the high level waste glasses.

Keywords : thermal plasma heating, leaching, slag, basicity, solidified product

1. はじめに

原子力発電所の運転や将来の廃止措置に伴って、放射性廃棄物が発生する。放射性廃棄物を最終処分前に減容することにより、処分コストの大幅な低減が期待できる。このため、種々の減容技術が開発されている。一般的に減容技術の適用にあたっては、廃棄物の性状に応じて分別し、最適な処理方法を選択することが好ましい。しかし、廃棄物の中には厳密な分別が難しいものもある。このため筆者らは、原子力発電所の運転や点検に伴って発生する低レベル放射性雑固体廃棄物をプラズマ溶融法を用いて一括して溶融処理し、大きな減容比で最終処分に適した溶融固化体を作製できることを明らかにした[1-3]。一連の研究では、金属層とスラグ層の2層からなる溶融固化体の各層について静的溶出試験を実施し、処分場で地下水に接した場合の核種閉じ込め性を評価した。その結果、金属層からの核種の溶出率は、金属層の主要な構成元素である鉄の腐食速度より小さいこと、スラグ層からの溶出率は、処分場を模擬したモルタル平衡水中では脱イオン水中の場合より小さくなり、スラグ中の SiO_2 濃度の増加と共に減少することを明らかにしている[1-4]。さらに、 SiO_2 以外の酸化物も含めてスラグ組成が溶出率に及ぼす影響を評価できれば、種々雑多な雑固体

廃棄物を溶融した場合のスラグ層からの溶出率を評価できることになる。なお、溶出率とは、溶融固化体から採取した試験片を所定の期間の脱イオン水や処分場の環境を模擬した水に浸漬した時に、溶融固化体に含まれる元素が、溶融固化体の単位表面積から溶け出した重量を、溶融固化体中の元素の重量分率で規格化したもので、2章の(1)式で定義した。

高レベルの放射性ガラス廃棄物については、ガラスに含まれる酸化物が珪酸塩を形成していると仮定し、それぞれの珪酸塩のモル分率と水和反応の自由エネルギーの積を求め、その総和が小さいほど溶出率が大きくなることが報告されている[5]。しかし、プラズマ溶融法で作製したスラグは、廃棄物の組成や溶融条件によってガラス質から岩石状の結晶質まで、幅広い組成を有している。結晶質のスラグについては、酸化物が珪酸塩の形態で存在している仮定が成立しない。また、結晶質のスラグでは、廃棄物の組成や溶融条件に応じて種々の鉱物が混在し得るため、これらの鉱物を個々のスラグについて同定し、それらの水和反応の自由エネルギーから溶出率を予測することは現実的な方法ではない。

また、高レベルの放射性ガラス廃棄物の溶出率の研究において、珪酸塩の水和反応の自由エネルギーは、溶融ガラス中での陽イオンのポテンシャルと相関があることが報告されている[5]。また、アリカリイオンのイオン半径が増加するほど、アルカリ金属の溶出率が增大することが知られている[6]。陽イオンのポテンシャルやイオン半径は、ガラス中での陽イオンと酸素イオン間の引力(イオン酸素間引力)に直接影響を与える。イオン酸素間引

Chemical durability of slag produced by thermal plasma melting of low-level miscellaneous solid wastes - Effects of slag composition - by Tadashi Amakawa (amakawa@criepi.denken.or.jp), Shinji Yasui.

* (財)電力中央研究所 横須賀研究所 電力部 Electrical Engineering Department Yokosuka Research Laboratory Central Research Institute of Electric Power Industry
〒240-0196 神奈川県横須賀市長坂 2-6-1

力の大きな陽イオンほど、酸素イオンとの相互作用が強くなり酸性の酸化物となる[7]。以上から、溶出率はスラグの塩基度と相関があると考えた。

本報告は、スラグ組成が核種閉じ込め性（溶出率）に及ぼす影響を評価するために、溶出率を評価できる説明変数としてスラグの塩基度について検討した[8,9]。さらに、溶出率の試験結果は、溶出試験の条件に強く依存するため、今回実験的に得られた溶出率を、高レベル放射性廃棄物のガラス固化体の報告と比較し、プラズマ熔融法で作製したスラグの核種閉じ込め性を評価した。

2. 試験方法

2.1 熔融固化体の作製とスラグの組成

スラグ層の組成を幅広く変えるために、熔融する不燃物の組成や熔融時の炉内の雰囲気を変え、Fig.1 に示す100kW 級プラズマ熔融処理実験設備[10]を用いて、雑固体廃棄物の模擬試料を熔融した。

雑固体廃棄物の模擬試料は、約 10kg の炭素鋼 (SS400) と約 3kg の不燃物、または、約 10kg の炭素鋼 (SS400)、約 3kg の飛灰と約 0.2~0.5kg の可燃物 (木) とした。不燃物は、クリソタイル (アスベストの一種で、融点や塩基度が最も高い) [9]、クリソタイルとコンクリートの混合物[9]、珪酸カルシウム系保温材[3,4]、飛灰[2]、コンクリート[3]、セラミックフィルターエレメントとコンクリートの混合物[3]とした。飛灰は石炭火力発電所から発生しているものを用いた。コンクリートは電力中央研究所の敷地内から発生した廃棄物を用い、珪酸カルシウム系保温材とセラミックフィルターエレメントは、原子力発電所に納入実績のある新品のものを用いた。クリソタイ

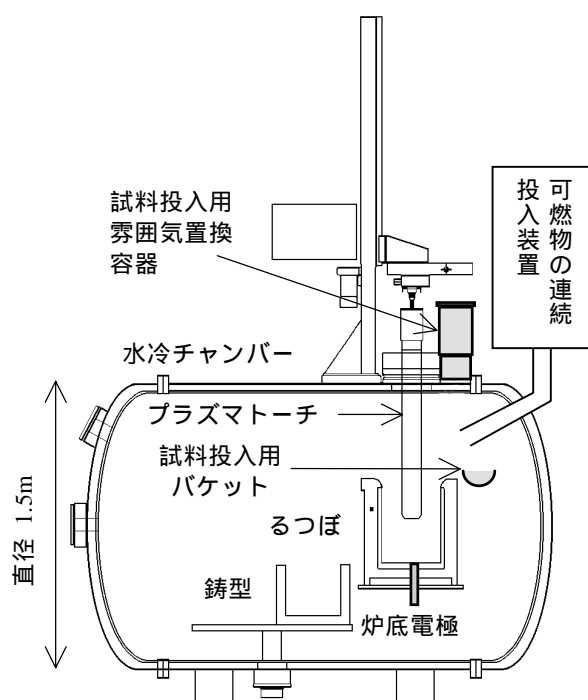


Fig.1 The 100kW class plasma melting system.

ルは、保温材などに含有させる原料を用いた。木はラワンである。熔融時のプラズマ炉内の雰囲気[2]は、酸性性の雰囲気として空気、不活性な雰囲気として窒素またはアルゴンとした。この際、炉内から $20l \cdot min^{-1}$ で排ガスを吸引し、大気圧から $(1,900 \pm 100)Pa$ の負圧を維持できるように炉内へ注入するガスを制御した。可燃物を処理する場合には、空気比 (可燃物を完全燃焼させるために必要な理論空気量に対する炉内への注入空気量の比) を試験パラメータとして 0.5~2.2 の範囲で変化させた[2]。こ

Table 1 Melting test conditions.

試験番号	試験条件			
	試料	雰囲気	空気比*1	るつぼの材質
1	炭素鋼, コンクリート	空気	-	アルミナ
2	炭素鋼, コンクリート, クリソタイル	空気	-	アルミナ
3	炭素鋼, クリソタイル	空気	-	アルミナ
4	炭素鋼, コンクリート, クリソタイル	空気	-	黒鉛坩堝
5	炭素鋼, クリソタイル	空気	-	ジルコニア
6	炭素鋼, 飛灰	空気	-	ジルコニア
7	炭素鋼, 珪酸カルシウム系保温材	空気	-	アルミナ
8	炭素鋼, コンクリート セラミックフィルターエレメント	空気	-	アルミナ
9	炭素鋼, 飛灰	窒素	-	アルミナ
10	炭素鋼, 飛灰	空気	-	アルミナ
11	炭素鋼, 飛灰	アルゴン	-	アルミナ
12	炭素鋼, 飛灰, 木, フェロシリコン	空気	2.19	アルミナ
13	炭素鋼, 飛灰, 木	空気	2.09	アルミナ
14	炭素鋼, 飛灰, 木	空気	0.52	アルミナ
15	炭素鋼, 飛灰, 木	空気	1.01	アルミナ

*1 “ - ” は可燃物を投入していないことを表す。

Table 2 Slag composition.

試験番号	酸化物換算 (wt%)								合計
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZrO ₂	
1	20.04	20.42	5.89	53.05	0.93	0.73	0.15	-	101.22
2	8.04	21.68	3.86	52.58	9.38	0.43	0.08	-	96.05
3	5.71	18.41	0.37	55.81	18.11	0.01	0.01	-	98.43
4	1.89	51.14	1.03	0.51	40.24	0.34	0.04	-	95.19
5	5.81	26.53	6.39	37.50	-	1.29	-	10.99	88.51
6	11.97	19.63	5.46	39.43	-	-	-	16.87	93.36
7	20.68	14.75	14.18	39.32	-	-	-	-	88.93
8	15.47	47.43	8.11	11.63	-	-	-	-	82.64
9	22.98	34.23	10.07	19.88	-	1.06	-	-	88.22
10	17.58	20.54	5.70	44.34	-	1.03	-	-	89.21
11	26.00	32.81	9.13	17.73	-	1.03	-	-	86.70
12	25.24	44.45	7.06	10.11	-	1.18	-	-	88.05
13	20.09	26.08	5.95	41.19	-	0.81	-	-	94.12
14	20.59	28.24	6.78	35.13	-	1.05	-	-	91.78
15	16.64	28.73	6.83	37.92	-	1.14	-	-	91.26

- : 分析を実施していない。

の際、可燃物の投入速度と炉への注入空気量を一定とし炉内の負圧を維持するよう排ガス吸引量を制御した。熔融試料の種類や熔融時の雰囲気等を Table 1 に示す。なお、クリソタルは、他の保温材に含有させて使用されるため単独で廃棄物として存在することはない。しかし、幅広い塩基度の範囲に対して溶出率を求めるために、炭素鋼とクリソタルのみを熔融する試験も実施し塩基度の高いスラグを作製した。また、フェロシリコンは、熔融時に生成する FeO を還元しガラス質のスラグを得るために使用した。

模擬核種として、純度 99% の硝酸ストロンチウム (Sr(NO₃)₂) を用い、模擬核種の重量は、元素換算で熔融試料の重量の 0.2wt% とした。

可燃物以外の模擬試料と模擬核種をるつぼにセットした後に、電流 200A (約 20~30kW) のアークプラズマを着火した。その後、電流を 300A (約 40kW) に増加した。可燃物の投入はこの時点で実施した。最終的には電流を 500A (約 50kW) まで増加させ試料を熔融した。熔融時間は、熔融試料や熔融条件に応じて、試料の全量が熔融できかつ余分な加熱を行わない最適な値に設定した。熔融が終了すれば、溶湯を鋳型に出湯したり、出湯せずるつぼ内で熔融固化体を作製した。スラグ層内では、模擬核種の濃度の分布は均一(平均値を標準偏差で除した変動係数で 10% 以下)であることを確認している^[1]。このため、スラグの組成を分析するための試験片を、中心部とその周辺の 2 カ所から採取し、これらの試験片の組成の分析結果が平均値に対し 10% 以上ばらついていないことを確認の上、その平均値をスラグの組成とした。得られたスラグの組成を Table 2 に示す。表において、MgO は、クリソタルには 39.8wt% と多量に含有されている

が、他のコンクリート、飛灰、珪酸カルシウム系保温材の試料では、それぞれ 1.5wt%、1.8wt%、0.4wt% とわずがであったため、試験番号 5 以降の MgO を分析しなかった。また、ZrO₂ は、熔融時にるつぼが溶け出したことに起因しているため、ZrO₂ 製のるつぼを用いなかった試験では分析していない。物質収支が 100% に達していないことが、溶出率と塩基度の関係の推定に及ぼす影響については、3.1 節で検討する。

2.2 溶出試験条件

スラグ層の溶出率は、MCC-1P 法 (静的溶出試験法) を参考にして、Table 3 に示した条件で計測した。溶出期間を Table 4 に示す。低レベル放射性廃棄物は発熱が無いため、最終処分場の環境温度を想定して、溶出試験の温

Table 3 Leaching test conditions.

項目	設定条件
試料形状	55 ~ 125 μ m の粉碎粉
容器	テフロン製広口瓶 (120ml)
溶出液	脱イオン水
溶出液量	100ml
溶出温度	10 (恒温槽)
SA/V ^{*1}	100cm ⁻¹
溶出期間	28 ~ 364 日 (Table 4)

*1: SA/V は、試験片の表面積を溶出液の容積で除した値。

BET1 点法で求めたの比表面積と重量から試験片の表面積を求めた。

Table 4 Leaching period.

試験番号	期間 (day)
1	28, 56, 91
2	28, 56, 91
3	28, 56, 91
4	28, 56, 91
5	3, 7, 14, 28, 56, 91, 182, 364
6	3, 7, 14, 28, 56, 91, 182, 364
7	3, 7, 14, 28, 56, 91, 182, 364
8	3, 7, 14, 28, 56, 91, 182, 364
9	28
10	28
11	28
12	28
13	28
14	28
15	28

溶出期間が, 28, 91, 364 日の場合の試料数は 3, その他は 1 である.

度を (10.0 ± 0.2) とした. また, 短期間で長期の溶出試験を加速的に行うことを目的として, 溶出液と接するスラグの表面積を大きくした. なお, これまでの研究により, 脱イオン水を用いた溶出率は, 処分環境を模擬したモルタル平衡水を用いた場合より大きくなることが分かっている[4]. また, Table 3 に示した溶出条件では, 溶出率は試験開始後 56~91 日で一旦飽和した後, 漸増することが分かっている[4].

所定の溶出期間が終了した溶出液に含まれる元素濃度は, ICP 発光分析法, または原子吸光法を用いて計測した. 得られた結果から次式を用いて溶出率 (規格化質量損失 NLi ($g \cdot cm^{-2}$)) を求めた.

$$NL_i = \frac{m_{si} - m_{bi}}{f_i \cdot SA} \quad (1)$$

ただし, m_{si} は溶出液中の元素 i の質量 (g), m_{bi} はブランク液中の元素 i の質量 (g), f_i は試験片中の元素 i の重量分率, SA は試験片の表面積 (cm^2) である. ここで, 溶出液で検出限界以下の元素の m_{si} は, 検出限界値を用いて, ブランク液中で検出限界以下の元素の m_{bi} は 0 とし, 過小に評価しないようにした. また, 同条件での試料数が 3 の場合, それぞれの溶出率の平均値を結果とし

て用いた.

3. 試験結果と考察

3.1 塩基度と溶出率

塩基度は, スラグ中の酸素イオンの活量を便宜的に表すパラメータ[11]で, スラグ中の塩基性成分と酸性成分の割合で種々の定義がある. ここでは, 以下の 5 種類の塩基度について, それらと溶出率の相関を評価し, できるだけ簡便でかつ精度良い相関が得られる塩基度を選定する.

$$B_{w-2} = \frac{(CaOwt\%)}{(SiO_2wt\%)} \quad (2)$$

$$B_{w-5} = \frac{(CaOwt\%) + (FeOwt\%) + (MgOwt\%)}{(SiO_2wt\%) + (Al_2O_3wt\%)} \quad (3)$$

$$B_{M-5} = \frac{(CaOmol\%) + (FeOmol\%) + (MgOmol\%)}{(SiO_2mol\%) + (Al_2O_3mol\%)} \quad (4)$$

$$B_{M-2} = \frac{(CaOmol\%)}{(SiO_2mol\%)} \quad (5)$$

$$B_{M-5-1} = \frac{(CaOmol\%) + \frac{i_{FeO}}{i_{CaO}}(FeOmol\%) + \frac{i_{MgO}}{i_{CaO}}(MgOmol\%)}{(SiO_2mol\%) + \frac{i_{SiO_2}}{i_{Al_2O_3}}(Al_2O_3mol\%)} \quad (6)$$

ただし, B は塩基度を表す. (6)式における $i_{R_xO_y}$ は, イオン結合の割合[12]である. (2)(3)式では, スラグの組成の酸化物換算の重量分率を用いて塩基度を求め, (4)~(6)式では, 酸化物のモル分率を用いて求めた. 各酸化物のモル分率は, 重量分率と分子量からモル比を求め, それらの合計が 1 になるように規格化し求めた. (2)~(6)式において, 分析していない元素については, 重量分率, モル分率とも 0 として計算した.

Table 4 に示したように最もデータ数の多い 28 日間の溶出期間の Sr の溶出率と, (2)~(6)式の塩基度との相関関係を求め Table 5 に示す. なお, 溶出率が桁で変化するため, 回帰分析の際に絶対値の小さな結果の寄与が相対的に小さくならないように, 溶出率の対数に対し相関係数を求めた. Table 5 から, SiO_2 と CaO の濃度だけから計算した塩基度は, 重量分率を用いてもモル分率を用いても, 溶出率を説明するには不十分であることが分かる. また, 5 種類の酸化物から求めた塩基度において, モル分率を用いた塩基度の方が, 重量分率を用いた場合より相関が良いことが分かる. さらに, イオン結合の割合を加味しても相関関係が若干良くなる程度にすぎないことが分かる. 以上の結果から, 5 種類の酸化物のモル分率

Table 5. Correlation between basicity and logarithm of normalized elemental mass loss of Sr.

塩基度	相関係数	寄与率
BW-2	-0.10	0.01
BW-5	0.91	0.82
BM-2	-0.10	0.01
BM-5	0.94	0.88
BM-5-I	0.95	0.90

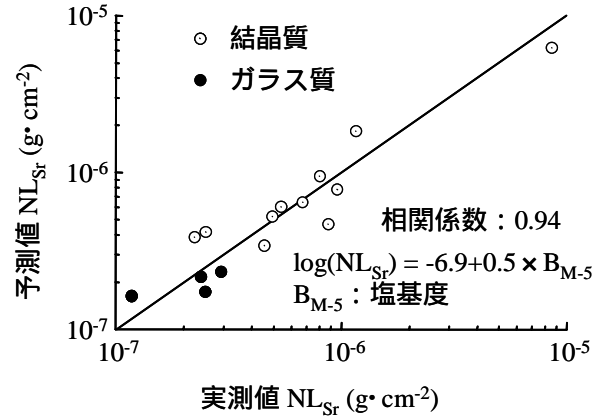
Srの溶出試験条件
温度: 10
期間: 28日

から求めた塩基度 (B_{M-5}) を用いて、溶出率との相関を評価することとした。以下、簡単のために5種類の酸化物のモル分率から求めた塩基度を、単に塩基度 (B_{M-5}) と呼ぶ。

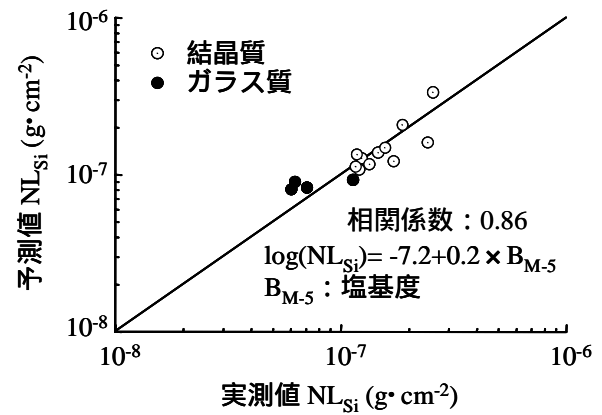
溶出期間28日のSr, Si, Naの溶出率の試験結果と、回帰分析を行って得た予測値を比較し Fig.2 に示す。図には、溶出率の対数と塩基度 (B_{M-5}) の関係を表す実験式とそれらの相関係数も示した。図から、ガラス質から結晶質の幅広い組成範囲のスラグに対し、いずれの元素の溶出率でもスラグの塩基度 (B_{M-5}) を用いることにより、相関係数で0.86以上と精度良く予測できることが分かる。

高レベルのガラス固化体では、アルカリ金属の含有量が増加するほど、また、アルカリイオンのイオン半径が増加するほど、アルカリ金属の溶出率が增大することが知られている[6]。プラズマ熔融で得たスラグの溶出率が塩基度 (B_{M-5}) で一元的に整理できたことは、この事実を拡張した結果と考える。すなわち、アルカリ金属やアルカリ土類金属は、塩基性の氧化物を形成し、その中で、イオン半径の大きい元素ほど酸素イオン間引力小さく、より強い塩基性を示すためである。なお、珪酸塩の場合では、イオン半径が大きいほど(イオン酸素間引力が小さいほど)水和反応の自由エネルギーが小さくなっている[5]。

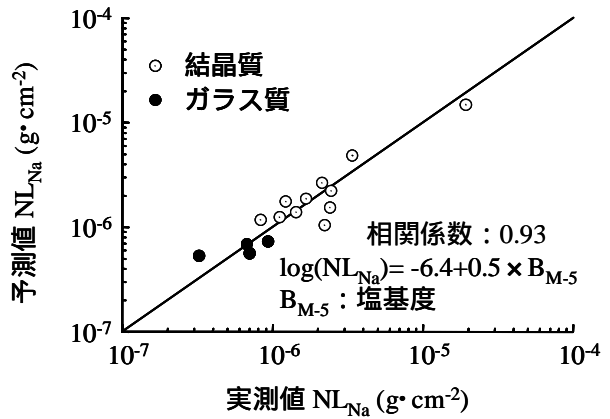
また、Fig.2の実験式に示したように、溶出率の対数が塩基度 (B_{M-5}) が高くなると共に増加する理由は、次のように推定している。すなわち、 SiO_2 のように塩基度 (B_{M-5}) を低下させる氧化物を形成する元素は、スラグ中での酸素原子との結合は共有結合性が高い。逆に、 Na_2O のように塩基度 (B_{M-5}) を高める氧化物を形成する元素は、酸素原子との結合はイオン結合性が高い。塩基度 (B_{M-5}) が中間的な氧化物を形成する元素は、その塩基性が高くなるほど、共有結合とイオン結合の割合においてイオン結合性が高い。水は、誘電率が大きいため、イオン結合に必要なクーロン力を弱くする作用がある。



(a) Sr



(b) Si



(c) Na

Fig.2 Experimental and estimated values of normalized elemental mass loss for leaching periods of 28days.

このため、塩基度 (B_{M-5}) の高い氧化物ほど、酸素原子との結合が切れやすく、溶出率が大きくなるものと推定している。

次に、Table2に示したスラグ組成の物質収支が100wt%に達していないことが、上述の溶出率と塩基度 (B_{M-5}) の相関関係に及ぼす誤差について検討する。誤差の原因

として、100wt%に達しない不明分が存在することにより、塩基度 (B_{M-5}) が変動することが挙げられる。この場合、不明分が全て塩基性酸化物、または、酸性酸化物と仮定した場合、それぞれ塩基度 (B_{M-5}) が高くなる方向、または低くなる方向へ変動する。特に、塩基度 (B_{M-5}) を酸化物のモル分率で定義したため、不明分を分子量の小さな塩基性または酸性酸化物と仮定した場合に、塩基度 (B_{M-5}) の誤差が最も大きくなる。そこで、不明分を全て、 MgO 、または SiO_2 と仮定して塩基度 (B_{M-5}) を求め、これらと溶出率の回帰曲線を求めた結果を Fig.3 に示す。なお、物質収支が 100wt% を越えているもの(試験番号 1)については、物質収支を 100wt% とする操作を行わなかった。図には、原子力発電所の運転や将来の廃止措置で発生する低レベル放射性雑固体廃棄物の塩基度 (B_{M-5}) の範囲を示した。また、空気雰囲気中で雑固体廃棄物と鉄を溶解し、塩基性酸化物である FeO がスラグ成分の 30wt% と多量に生成すると仮定して求めた塩基度 (B_{M-5}) の範囲も示した。これらの塩基度 (B_{M-5}) の範囲 (0.25 ~ 1.9) では、不明分を勘案せずに試験結果から直接求めた回帰曲線に対し、不明分を全て MgO と仮定した場合で -25%、全て SiO_2 と仮定した場合で 28% の誤差が含まれていることが分かった。

最後に、長期間 (1 年) にわたる Sr の 364 日間での溶出率の結果を Fig.4 に示す。図には、Fig.3 と同様に、低

- x : 雑固体廃棄物の塩基度 (B_{M-5}) の範囲
- y : プラズマ溶融スラグの塩基度 (B_{M-5}) の範囲 (FeO がスラグの 30wt% と多量に生成すると仮定した)
- 実験結果
- 実験結果の回帰曲線
- スラグ組成の不明分を全て SiO_2 と仮定した時の回帰曲線
- - - スラグ組成の不明分を全て MgO とした時の回帰曲線

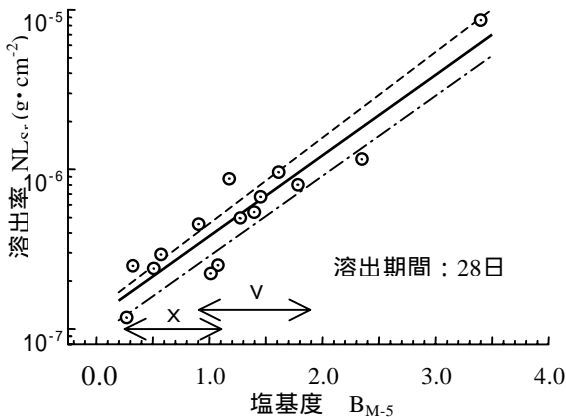


Fig.3 Effect of insufficiency of material balance shown in Table 2 on regression analysis between logarithm of normalized elemental mass loss of Sr and basicity (B_{M-5}).

- x : 雑固体廃棄物の塩基度 (B_{M-5}) の範囲
- y : プラズマ溶融スラグの塩基度 (B_{M-5}) の範囲 (FeO がスラグの 30wt% と多量に生成すると仮定した)

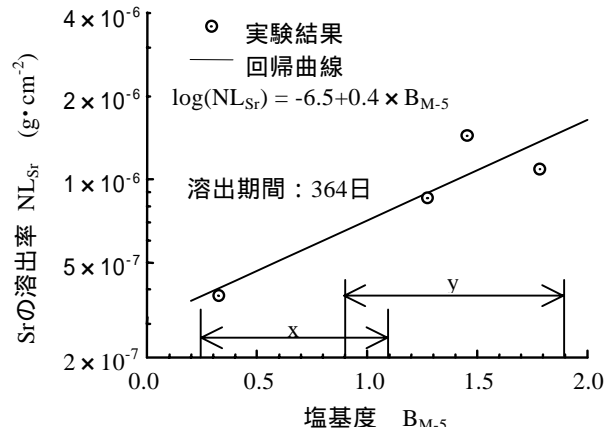


Fig.4 Normalized elemental mass loss of Sr for 364 days.

レベル放射性雑固体廃棄物の塩基度 (B_{M-5}) の範囲と、それを空気雰囲気中でプラズマ溶融した場合の塩基度 (B_{M-5}) の範囲も示した。364 日間での Sr の溶出率は、雑固体廃棄物の組成範囲に対して、今回の試験条件では $1 \times 10^{-6} g \cdot cm^{-2}$ 未満である。また、空気雰囲気中で溶融し FeO がスラグ重量の 30wt% と多量に生成すると仮定しても、溶出率は $2 \times 10^{-6} g \cdot cm^{-2}$ 未満と大幅に増加しない。

3.2 高レベルガラス固化体の溶出率との比較

溶出率の試験結果は、溶出期間、溶出試験温度、 SA/V (試験片の表面積 / 溶出液の容積)、溶出液の種類 (溶出液に含有されるイオンの違い) などの溶出試験の条件に強く依存する。このため、プラズマ溶融法で雑固体廃棄物を溶融して今回得られたスラグの溶出率と、2 種類の高レベル放射性廃棄物の固化体として開発されたガラスの溶出率とを比較する。ガラスの主要な構成成分である Si については多くの報告があること、Si は母層の網目構造を形成する主要な成分であることから、脱イオン水中での Si の溶出に着目することとした。また、溶出期間は、比較ができる範囲でできるだけ長い期間として 91 日間とした。しかし、溶出試験の温度と SA/V は、Table 3 に示したように MCC-1P 法で定められている値と異なる条件で実施した。このため、これらの条件を以下のように補正した。

まず、PNL 76-68 ガラス (アメリカで開発) について検討する。このガラスを用いて、90 で SA/V を $0.01 \sim 160 cm^{-1}$ の範囲で変化させた試験結果が報告されている [13]。報告によれば、Fig.5 に示すように溶出液中の Si の濃度は、 SA/V と溶出期間の積で整理できる。その結果から、本報告の溶出条件に相当する $SA/V (=100 cm^{-1})$

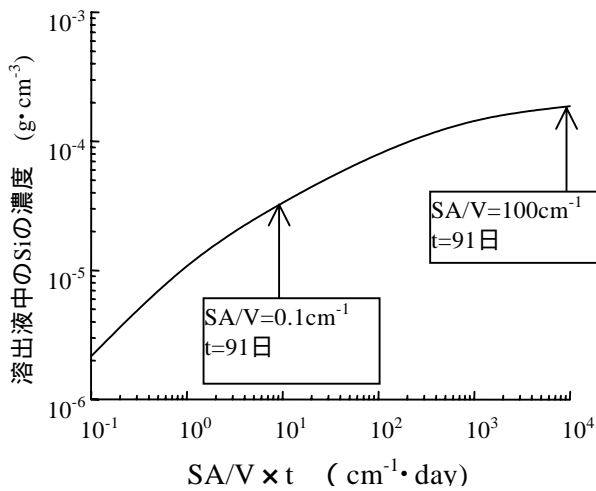


Fig.5 Logarithm of Si concentration versus SA/V x t [13].

と溶出期間 (=91日) に対応する Si の溶出量を読み取った .PNL76-68 ガラスの組成から Si の重量分率を計算し、(1)式を用いて溶出率を計算すると $1.0 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ が得られる . この値は、90 における結果である . また、溶出率の温度依存性は、アレニウスの式に従い、高レベル廃棄物ガラスの活性化エネルギーは $(4.2 \sim 6.3) \times 10^4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ であると報告されている [14] . このため、活性化エネルギーとして $4.2 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $6.3 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ の値を用いて 90 の結果を 10 に外挿すれば、それぞれ $2.0 \times 10^{-5} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $2.8 \times 10^{-6} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ の溶出率を得る .

次に、ABS39 ガラス (スウェーデンで開発されたガラス) について検討する . 塚田らは、このガラスを用いて、MCC-1P 法に準拠し、温度を 90、SA/V を 0.1cm^{-1} とした条件で、脱イオン水中で 91 日までの静的溶出試験を実施し、Si の溶出率を $9.6 \times 10^{-4} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ と報告している [15] . また、横山は、同じ組成の試料を用いて、7 日間毎に溶出液を交換する動的溶出試験を、40、70、90 で実施している [16] . 文献 [16] の報告から、91 日の溶出試験後の Si の溶出率のアレニウスプロットを求め、ABS39 ガラスの見かけの活性化エネルギーを求めた . 溶出液の交換の有無の違いがあるものの、この活性化エネルギーを静的試験の結果に適用できると仮定して、文献 [15] の Si の溶出率を 10 に外挿すると $2.2 \times 10^{-6} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ が得られる . 次に、SA/V を 100cm^{-1} とした場合の溶出率を推定する . 接液面積が増加すれば Si の溶出量は増加する . この増加量は、PNL76-68 ガラスでは、Fig.5 から約 5 倍であることが分かる . 一方、SA/V の値は、1,000 倍大きくなる . このため、(1)式から、溶出率は 1/200 になると推定される . PNL76-68 ガラスでの推定結果を ABS39 ガラスで適用できると仮定すれば、 $1 \times 10^{-8} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ を得る .

プラズマ熔融法で作製したスラグ層からの Si の溶出率の塩基度 (B_{M-5}) への依存性を、上述の高レベル放射

x : 雑固体廃棄物の塩基度 (B_{M-5}) の範囲
y : プラズマ熔融スラグの塩基度 (B_{M-5}) の範囲
(FeOがスラグの30wt%と多量に生成すると仮定した)

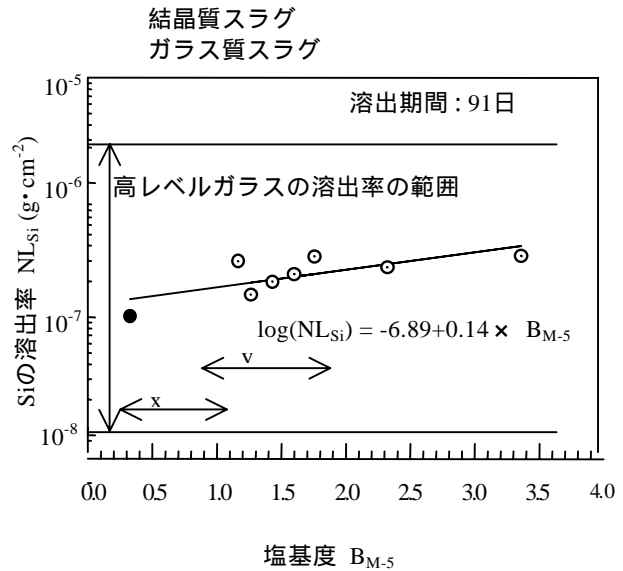


Fig.6 Basicity (B_{M-5}) dependence of normalized elemental mass loss of Si from plasma melted slag.

性廃棄物ガラス固化体からの Si の溶出率の推定結果と併せて Fig.6 に示す . 図には、雑固体廃棄物の塩基度 (B_{M-5}) の範囲と FeO がスラグ成分の 30wt% 生成すると仮定して求めた塩基度 (B_{M-5}) の範囲を示した . Figure.6 に示したプラズマ熔融で得られたスラグからの溶出率を、高レベル放射性廃棄物ガラス固化体の場合と比較した結果を Table 6 にまとめる . 図表から、スラグの塩基度 (B_{M-5}) が変化しても、Si の溶出率は、ガラス固化体の種類による溶出率の差異の範囲内に存在していることが分かる . すなわち、雑固体廃棄物を熔融したスラグの核種閉じ込め性は、高レベル放射性廃棄物のガラス固化体と比べて遜色の無いものと判断できる . なおこの結論は、前節で検討したスラグ組成の物質収支が不十分なことに起因する回帰分析の誤差を勘案しても変わらない .

なお、高レベル放射性廃棄物のガラス固化体の塩基度 (B_{M-5}) を求めることを試みたが、今回得た溶出率の実験式にはうまくあてはまらなかった . これは、スラグとガラス固化体では、主要な構成元素が著しく異なること、ガラス固化体の試験片表面には、溶出層が形成され溶出率に影響を及ぼす場合があることが原因と考えられる . 組成については、ガラス固化体ではスラグと比較して、網目構造を形成する SiO_2 や B_2O_3 の濃度が高い反面、溶出しやすい NaO の濃度が高い . 溶出率を塩基度 (B_{M-5}) で整理できるという考え方をガラス固化体へも拡張するためには、これらの組成の影響を塩基度 (B_{M-5}) に反映

Table 6 Comparison of normalized elemental mass loss of Si from plasma melted slag and from high level radioactive glass.

固化体の種類		溶出率 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	溶出条件		
			期間(日)	温度 ()	SA/V ^{*a} (cm^{-1})
プラズマ溶融スラグ		3×10^{-7}	91	10	100
高レベル	PNL76-68 (アメリカで開発)	3×10^{-6}		10^{*b}	100
ガラス	ABS39 (スウェーデンで開発)	1×10^{-8}		10^{*c}	100^{*d}

*a: (試験片の表面積) / (溶出液の容積)

*b: 活性化エネルギーを 15kcal/mol [14] として 90 の結果 [13] を外挿

*c: 活性化エネルギー [16] を用いて 90 の結果 [15] を外挿

*d: PNL76-68 ガラスの SA/V と溶出量の関係 [13] から推定

させる必要があると考えられる。溶出層については、静的溶出試験でも[15]、動的溶出試験でも[16]、90 で 112 日間の試験後に約 $10\ \mu\text{m}$ の溶出層が形成されることが報告されている。この層が溶出率に及ぼす影響については、ガラスの種類によって異なっている。すなわち、ABS39 ガラスでは、この層が溶出率を低下させるが、一方 PNL76-68 ガラスでは、ポーラスな層のため、層内の拡散が律速にならないと報告されている[16]。そこで、40 で 28 日間の溶出試験を終了したガラス質のスラグと結晶質のスラグについて、走査形電子顕微鏡を用いてその断面を観察すると共に、Si と Fe の EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometer) 線分析を実施した。結果を Fig.7, 8 に示す。いずれのスラグの場合でも、SEM による観察では、明確な溶出層は観察されない。また、試験片と溶出液が接する面で Fe 濃度の相対的な増加や、Si 濃度の相

対的な減少[16]は観察されない。なお、Fig.8 において、結晶質スラグの内部で Si と Fe の濃度に変動がある理由は、微細な領域で異なった結晶が形成されているためである。以上のことから、本報告で提案した溶出率を塩基度 (B_{M-5}) で予測する手法は、 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , FeO , MgO を主要な構成元素とするスラグで、かつ、溶出層が形成されない場合に適用できるものとする。

4.まとめ

原子力発電所の運転や将来の廃止措置に伴って固体状態で発生する放射性廃棄物を想定した試料を溶融し、静的溶出試験を実施した。スラグ層からの溶出率は、雑固体廃棄物の主要な構成酸化物である SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , FeO , MgO の 5 種類の酸化物のモル比で定義した塩基度 (B_{M-5})

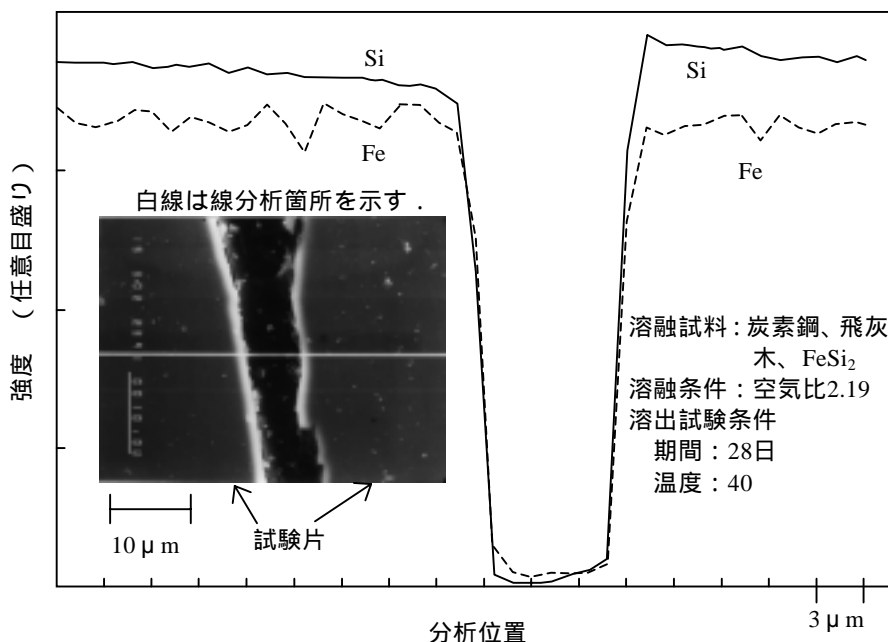


Fig.7 SEM microstructure of cross section and EDX line analysis results of Si and Fe of slag (No.12) after leaching test.

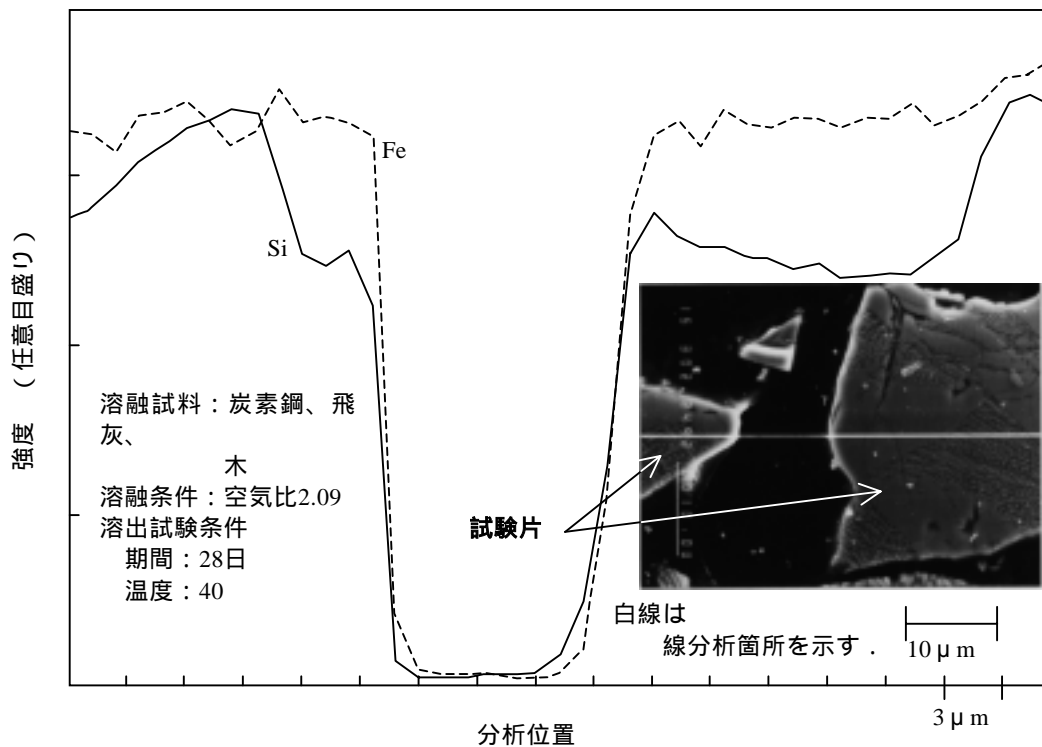


Fig.8 SEM microstructure of cross section and EDX line analysis results of Si and Fe of slag(No.13) after leaching test.

で一元的に整理でき、塩基度(B_{M-5})の高いスラグほど、溶出率は大きくなった。しかし、塩基性酸化物の含有量が増加した場合でも、スラグ層からの溶出率は、高レベル放射性廃棄物のガラス固化体の種類による溶出率の差異の範囲内であり、ガラス固化体と遜色ないことが明らかになった。

参考文献

- [1] 天川正士, 足立和郎, 安井晋示: プラズマ加熱を用いた低レベル放射性雑固体廃棄物の一括溶融処理技術. 電力中央研究所総合報告 W12 (1998).
- [2] 安井晋示, 天川正士, 足立和郎: 低レベル放射性雑固体廃棄物処理へのプラズマ溶融法の適用性評価 - 溶融固化体の物性と溶融時の核種挙動に与える炉内雰囲気ガス条件の影響. 原子力学会誌 41, 39-47 (1999).
- [3] 天川正士, 足立和郎, 安井晋示: 低レベル放射性雑固体廃棄物のプラズマ溶融技術の基礎検討 その2 溶融固化体の性状に与える廃棄物組成の影響. 電気学会論文誌 119-A, 357-364 (1999).
- [4] 天川正士, 足立和郎, 安井晋示: 低レベル放射性廃棄物のプラズマ溶融技術の開発(その7) - 空気雰囲気で作製した溶融固化体のモルタル平衡水中での浸出率 -. 電力中央研究所研究報告 W95005 (1995).
- [5] C. M. Jantzen and M. J. Plodinec: Thermodynamic model of natural, medieval and nuclear waste glass durability. *J. Non-Crystalline Solids* 67, 207-223 (1984).
- [6] A. Paul: Chemistry of Glasses, 2nd ed., Chapman & Hall, p188 (1990).
- [7] 大谷正康: 鉄冶金熱力学. 日刊工業新聞社 pp.140-144 (1986).
- [8] 天川正士, 安井晋示: 低レベル放射性廃棄物のプラズマ溶融スラグの核種閉じ込め性. 原子力学会 2000年秋の大会 青森, 9月15日~17日, J28 (2000).
- [9] 天川正士, 安井晋示: 低レベル放射性雑固体廃棄物のプラズマ溶融固化体の核種閉じ込め性 - スラグ組成の影響 -. 電力中央研究所研究報告 W00004 (2000).
- [10] 足立和郎, 天川正士, 安井晋示: 低レベル放射性廃棄物のプラズマ溶融技術の開発(その5) - 鉄と木片の溶融体の均質性 -. 電力中央研究所研究報告 W94041 (1995).
- [11] 日本金属学会: 講座・現代の金属学精練編第1巻 鉄鋼製錬, 丸善株式会社, p33 (1991).
- [12] 日本金属学会: 講座・現代の金属学精練編第4巻 冶金物理化学, 丸善株式会社, p138 (1991).
- [13] L. R. Pederson, C. Q. Buckwalter, G. L. McVay and B. L. Riddle: Glass surface area to solution volume ratio and its implications to accelerated testing. *Symposium on Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Boston, 47-54 (1983).
- [14] 佐々木恵明: 高レベル放射性廃棄物ガラス固化体の

化学的耐久性. セラミックス 18, 592-598 (1983).

- [15] 塚田毅志, 横山速一: 高レベル廃棄物固化体の浸出性(その6) - 浸出性に及ぼす固化体表面層の影響(脱塩水中の静的試験) -. 電力中央研究所研究報告 285054 (1986).
- [16] 横山速一: 高レベル廃棄物固化体の浸出性(その8) - 浸出性に及ぼす浸出層の影響(動的試験条件) -. 電力中央研究所研究報告 T86049 (1988).