

放射性ヨウ素廃棄物のガラス固化プロセス開発 -BPI ガラス固化処理技術の具体化に向けて-

Development of Iodine Immobilization Technique by Low Temperature Vitrification with BiPbO₂I

椋木 敦、千葉 保、菊池 孝浩

Atsushi Mukunoki, Tamotsu Chiba, Takahiro Kikuchi

第3事業本部 プロジェクト第1部

No.1 Project Department, No.3 Project Division

要旨

経済産業省資源エネルギー庁は、使用済み核燃料の再処理工場から発生する放射性ヨウ素を長期間閉じ込める技術の研究開発中である。当社は、本プロジェクトに参画しており、ヨウ素をBiPbO₂I (BPI) の化学形態で回収し、これを低温で熔融したガラスにより固化するBPIガラス固化技術を開発中である。本稿では、BPIガラス固化技術を紹介するとともに、パイロット試験装置及びBPIガラス固化体の構造分析技術を紹介する。

Abstract:

The Ministry of Economy, Trade and Industry has developed the technology for long-term confinement for radioactive iodine from reprocessing plants. JGC has taken part in this project and developed the BPI vitrification technique in which iodine is recovered with BiPbO₂I (BPI) and melted at low temperature. This article introduces the outline of the BPI vitrification process and the structural analysis technique for BPI glass.

1. はじめに

本技術開発では、わが国の基盤研究として平成17年度から24年度までの8年間に亘り要素技術の開発、小規模装置による試験、パイロット試験装置の設計・製作及びBPIガラス固化体の製作などを実施してきた。また、平成25年度から5年計画で処分の成立性を見据えた研究を開始した。現時点では、神戸製鋼所(岩石固化)、東芝(セメント固化)および当社の3技術が候補技術として選定されている。本稿では、当社が平成19年度から24年度に実施したパイロット試験装置によるBPIガラス固化体の製作とその特性試験結果について報告する。

2. 開発工程

BPIガラス固化技術の研究開発のうち、小規模装置による試験及びパイロット試験装置によるBPIガラス固化体の製作とその特性試験に関する工程を**Table 1**に示す。平成20

年度～22年度において、小規模ガラス溶融試験装置を使用し、0.5Lサイズのガラス固化体を作製し、その特性（均一性、ヨウ素揮発率、ひび割れ）および浸出特性を確認した。

平成21年度から、パイロット試験設備を設計・製作し、平成22年度から2.5Lサイズ（実機の1/10）のBPIガラス固化体の作製を開始し、プロセスデータを取得した。

Table 1 Technology development schedule for BPI vitrification process

検討項目	平成19年度 (2007年度)	平成20年度 (2008年度)	平成21年度 (2009年度)	平成22年度 (2010年度)	平成23年度 (2011年度)	平成24年度 (2012年度)
(1) BPIガラス固化プロセスに関する検討	プロセス検討					
	処理量, PFD					
(2) 小規模装置による試験		小型試験装置の設計・製作・試験	試験	試験		ロータリーキルン装置の設計・製作試験
		①ヨウ素脱離試験 ②BPIガラス固化体作製(0.5L)	①ヨウ素脱離試験 ②BPIガラス固化体作製(0.5L)	①ヨウ素脱離試験 ②BPIガラス固化体作製(0.5L)		①廃銀吸着材からのヨウ素脱離試験
(3) パイロット設備による試験			設計	製作	試験(2.5L BPIガラス固化体の作製)	
					プロセスデータ取得	
(4) 実装置の概念設計						

3. BPI ガラス固化技術

BPIガラス固化処理プロセスのブロックフローをFig.1に示す。本プロセスでは、廃銀吸着材（ヨウ素吸着材）に吸着されているAgIに還元剤（H₂）を反応させてヨウ素を脱離する。脱離したヨウ素をNaOH水溶液に吸収した後、当該溶液にBiPbO₂NO₃（BPN）を添加してヨウ素をBiPbO₂I（BPI）の化学形態で回収する。これをガラスフリット（PbO・B₂O₃系ガラス）と混合・溶融してガラス固化体を作製する。

BPIガラスの溶融温度は540℃であり、比較的低温度のガラス溶融固化技術である。ガラスフリットの組成[mol%]は、PbO: B₂O₃: ZnO=65:30:5であり、BPIガラスのヨウ素含有量は1 mol%である（Table 2）。

Table 2 Composition of BPI vitrified waste

元素	I	B	Pb	Zn	Bi	O
mol%	1.0	19.8	22.1	1.6	1.0	54.5
wt%	2.0	3.5	75.2	1.8	3.3	14.3

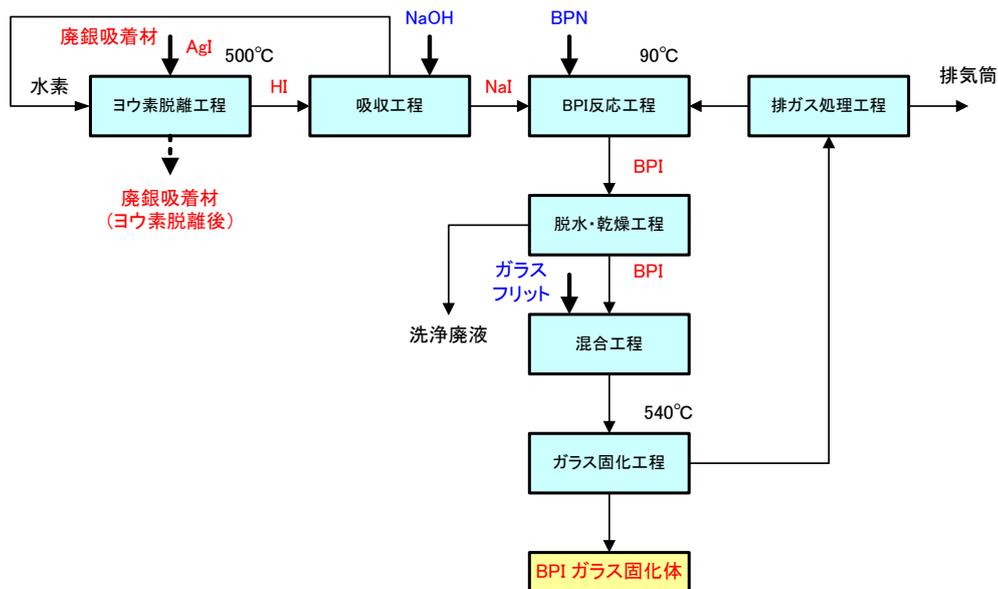


Fig.1 Flow Diagram of BPI Vitrification Process

4. BPI ガラス固化体の作製

BPI ガラス固化技術の実用化には、固化体作製のスケールアップが必要であり、実規模の 1/10 サイズである 2.5L の BPI ガラス固化体を作製するための BPI ガラス溶融パイロット試験装置を平成 22 年度に設計・製作した。当該装置は、炉体部、徐冷炉、試料投入機構、オフガス処理および制御盤から構成されている (Fig.2)。

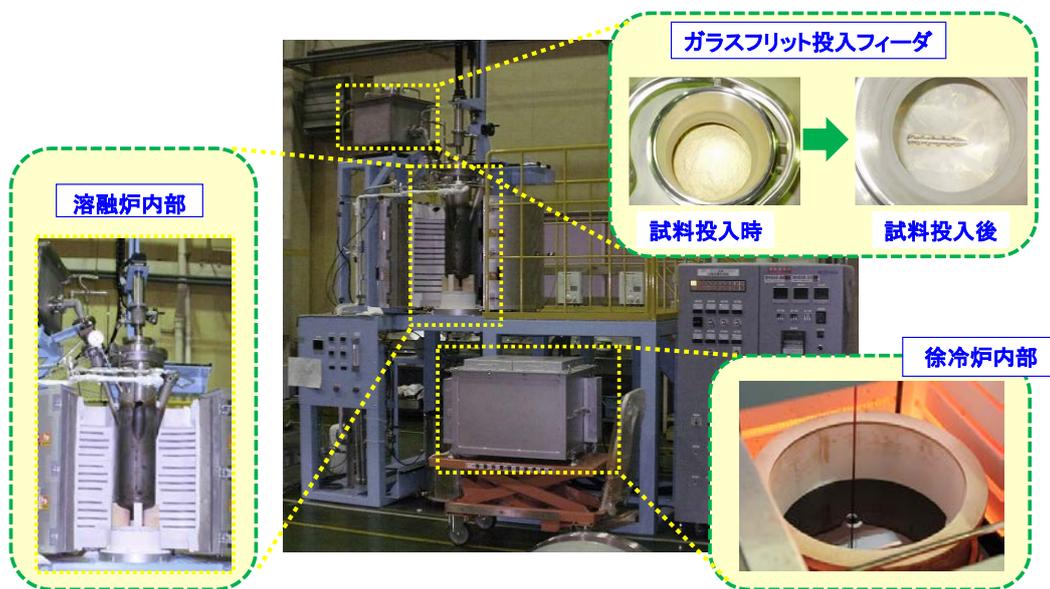


Fig.2 A full view of pilot experimental apparatus

作製した 2.5L のガラス固化体は、9 分割した各部分の密度とヨウ素含有量が均一であることを確認した。また、X 線回折解析 (XRD) に基づけば、結晶性のピークは確認されず、均一で非晶質のガラス固化体を作製できることを確認した。

さらに、日立製作所に委託し、国内最大出力の高エネルギーX線CT分析装置（9MV）で非破壊観察した結果、BPIガラス固化体にはひび割れおよび空隙は存在せず、均一であることが確認された（Fig.3）。

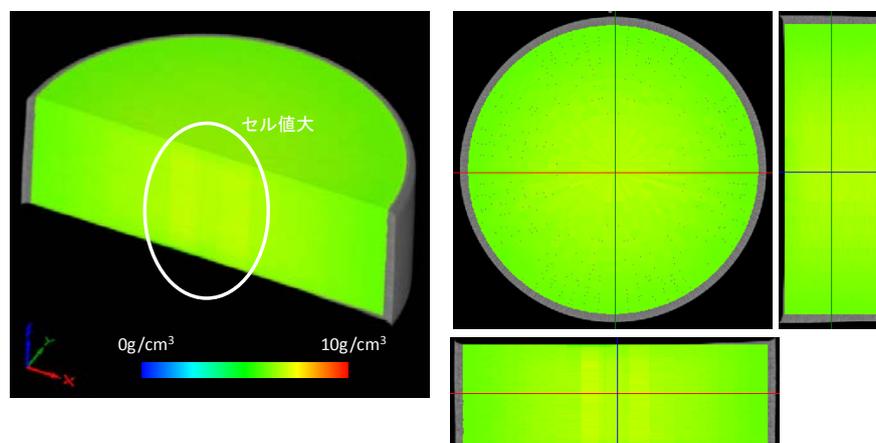


Fig.3 The result of X-ray computed tomography scanner

5. BPIガラス固化体の化学構造分析

作製したBPIガラス固化体の構造を解析するために、岡山大学および広島大学の協力を得て、①核磁気共鳴分光法（ ^{11}B MAS NMR）、②X線光電子分光（XPS）、③X線回折（XRD）、④X線吸収微細構造（XAFS）および⑤中性子線回折を使用して分析を実施した。構造解析分析用の試料としては、基礎的な情報を得るため、BPIガラスに限らず、組成比の異なる鉛含有ガラスを分析試料として準備した（Table 3）。

各試料を分析した結果、BPIガラス固化体のホウ素の配位数、鉛の結合およびヨウ素の化学形態等についての情報が得られている（Table 4）。

上記分析のうち、中性子線回折は大強度陽子加速器施設（J-PARC : Japan Proton Accelerator Research Complex）の物質・生命科学実験施設（MLF）を利用し、中性線照射による全散乱測定から構造因子を導出した。

BPIガラス固化体のようなホウ素および鉛を含む重元素系ガラスの構造解析においては、大型放射光（SPring-8）を利用したX線構造解析に加えて、ホウ素のような軽元素の構造情報を手段としてのJ-PARCを利用した中性子線回折試験に基づく中性子構造解析が有用であることが確認された。

また、 ^{11}B MAS NMR測定により得られるホウ素の配位状態も重要な構造情報であり、BPIガラス固化体の構造解析に利用するリバースモンテカルロシミュレーション（RMC : Reverse Monte Carlo simulation）計算の拘束条件として、構造解析の収束に有効に機能することを確認した。

これらの分析結果に基づき、RMC計算により得られたBPIガラス固化体の構造モデル例（7115粒子系）をFig.4に示す。また、ヨウ素（I）を中心とした局所構造例を同図に示す。BPIガラス固化体のRMC構造モデルによると、ヨウ素は平均して5個のPbに取り囲まれて緩やかな結合を生成していると考えられる。

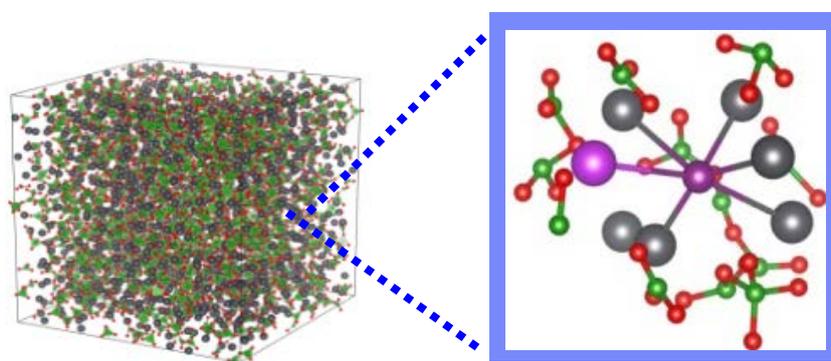
BPIガラス固化体の構成元素であるPb、BおよびI等の結合および存在形態を明らかにし、微視的構造を再現することができた。

Table 3 List of chemical structure analysis for BPI glass

分析試料	分析方法		XRD		NMR		XPS		XAFS			中性子線回折
	動径分布関数	ホウ素周辺構造	酸素周辺構造	ヨウ素周辺構造	鉛周辺構造	ヨウ素周辺構造	亜鉛周辺構造	ビスマス周辺構造	ホウ素周辺構造			
①66.7PbO+33.3B ₂ O ₃ ガラス	○	○	○								○	
②65PbO+30B ₂ O ₃ +5ZnO ガラス	○	○	○		○		○				○	
③BPI ガラス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
④BPI 結晶					○	○						
⑤BPN 結晶					○							

Table 4 Results of chemical structure analysis for BPI glass

分析方法	分析結果	参考文献
¹¹ B MAS NMR	B3(3 配位)と B4(4 配位)との比は、いずれのガラスサンプルにおいても約 7:3 程度	既往研究と良く一致 Takaishi et al. (2000)
XRD 分析	①2.4Åの Pb-O と 3.9Åの Pb-Pb のピークを確認 ②3 種類の BPI ガラス (ヨウ素濃度: 0.2、1、2 wt%) の RDF は良く相似しており、バルク構造は類似	既往研究と良く一致 Takaishi et al. (2000)
XPS 分析	①I 3d、O 1s、B 1s、Bi 4f および Pb 4f/4d/4p 等の光電子シグナル分離可能 ②BPI ガラス内のヨウ素存在状態は、ヨウ化物イオン (酸化数: -1) であり、選択的に Pb-I 結合を生成	
XAFS	3 種類の BPI ガラス中のヨウ素周辺構造は同等	
中性子線回折	軽元素である B および O によるホウ酸塩骨格に対してより高精度で構造再現	



(I : 濃い紫、Pb : 灰、Bi : 明るい紫、B : 緑、O : 赤)

Fig.4 Structured model of BPI glass provided by RMC

6. 今後の予定

放射性ヨウ素固定化に関する技術開発研究は、公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター（原環センター）がとりまとめており、現時点では、岩石固化（神戸製鋼所）、セメント固化（東芝）及び当社の BPI ガラス固化の 3 候補が開発を継続している。

今後は、処分事業や再処理事業の進展等を鑑みながら、この中から最良の固化技術が選定され、実規模工学試験に移行する予定である。

7. 謝辞

本稿は、経済産業省 資源エネルギー庁の委託研究による平成 25 年度「TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発」の一部として、公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センターより受託して実施した研究の成果に基づいて作成したものである。

出典

公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター，平成 25 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発報告書（第 1 分冊）－ヨウ素 129 対策技術の信頼性向上－，平成 26 年 3 月

海外発表文献

- 1) Mukunoki A, Chiba T. Development of an Iodine Immobilization Technique by Low Temperature Vitrification with BiPbO_2I , *Proc 11th Int Conf Environ Remed Radioact Waste Manage* (ICEM07-7142). 2007.
- 2) Mukunoki A, Chiba T. Further development of Iodine Immobilization Technique by Low Temperature Vitrification with BiPbO_2I , *Proc 12th Int Conf Environ Remed Radioact Waste Manage* (ICEM2009-16268). 2009.
- 3) Mukunoki A, Chiba T, Kikuchi T. Corrosion and Alteration of Lead Borate Glass in Bentonite Equilibrated Water, *Proc 2012 MRS Fall Meeting* (MRS2012-1431594). 2012.