

高レベル放射性廃棄物処理の研究

1. 高レベル放射性廃棄物処理
2. 秋田大学の放射性廃棄物処理の研究

研究例1: ガラス融体の高温物性測定

研究例2: ガラス溶融炉の酸化還元状態の推定

研究例3: モリブデン溶解度の解明と熱力学解析

理工学研究科 共同ライフサイクルデザイン工学専攻
理工学部 数理・電気電子情報学科 数理科学コース

菅原 透

2. 秋田大学の放射性廃棄物処理の研究

高レベル放射性廃棄物を安全、確実にガラス固化するために、日本原燃(株)とともにさまざまな基礎研究、応用研究を行ってきた。



青森県六ヶ所村にある日本原燃株式会社の再処理工場
(日本国内で発生する放射性廃棄物を一括処理する施設)

https://www.nikkei.com/article/DGXDAFS0703F_X00C12A9PP8000/

菅原研究室で取り組んできた高レベル放射性廃棄物処理の関連研究 (2011年～)

日本原燃 受託研究：ガラスの物性測定 (2011年～2013年, 経産省プロジェクト)

日本原燃 受託研究：MoO₃溶解度の解明 (2014年～現在, 資源エネルギー庁プロジェクト)

日本原燃 受託研究：仮焼層の反応解析 (2017年～現在)

日本原燃分析 共同研究：ガラス固化体に対するRu溶解挙動の解明(2015年～現在)

日本原燃分析 共同研究：白金族結晶相の結晶成長解析 (2016年～2017年)

米国PNNL 受託研究：ガラス融体の高温下の比熱の測定(2016年～2017年, 米国エネルギー省プロジェクト)

※ 大学の研究で用いる試料はすべて模擬物質であるため、放射性元素は含まれていません。

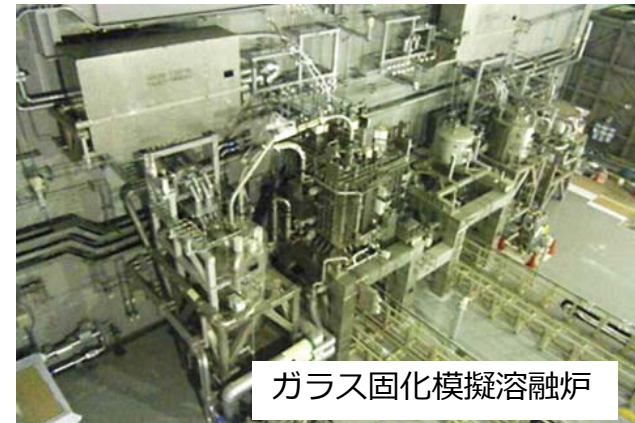
2. 放射性廃棄物処理の研究：（研究例1）ガラス融体の高温物性測定

研究目的：

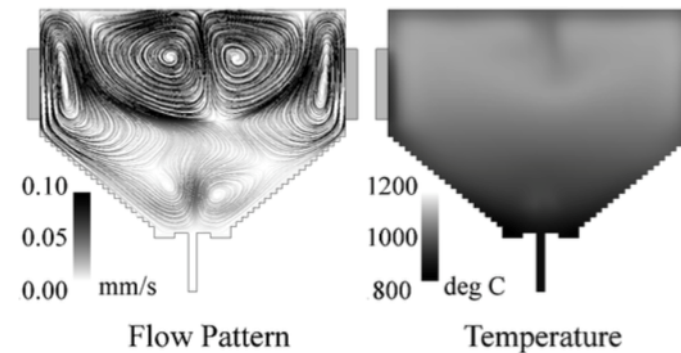
ガラス溶融炉を安全・安定的に運転をするために、溶融炉内の熱・物質移動の数値シミュレーションが行われている。

計算には900℃-1300℃でのガラス融体の物性値が必要となるが、測定の難しさから信頼できる測定値が少ない。

そこで、独自に開発した高温物性測定装置を用いて、1300℃までの密度と比熱を測定した。 また、それらの物理化学的特性を明らかにした。



<https://www.jnfl.co.jp/ja/special/highest-technology/>



放射性廃棄物のガラス固化溶融炉の熱・物質移動の計算例
河村ほか (2008) 日本原子力学会論文誌, 7, 297-307.

模擬放射性廃棄物ガラスの密度・比熱

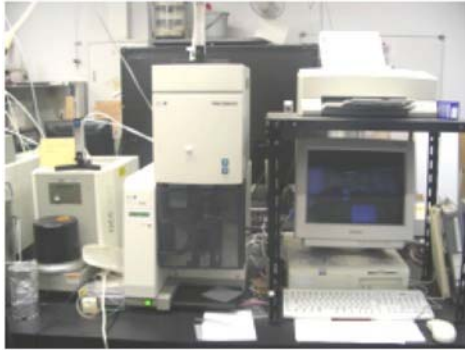


ガラス溶融炉内部の熱・物質移動の数値シミュレーション



溶融炉の安定操業と安全・確実な放射性廃棄物の処理

2. 放射性廃棄物処理の研究： (研究例1) ガラス融体の高温物性測定



TMA装置
(100-700°Cの熱膨張率)



中温密度測定装置
(アルキメデス法, 800-1000°C)



高温密度測定装置
(アルキメデス二球法, 1000-1300°C)



DSC装置
Perkin-Elmer, DSC7
(10-640°Cの比熱)

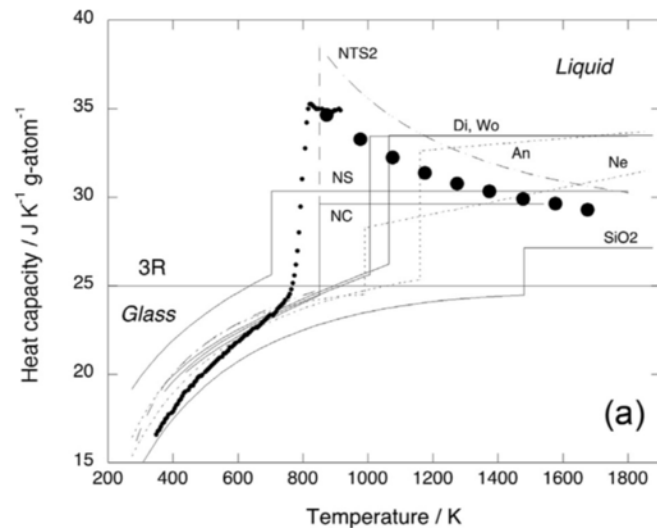
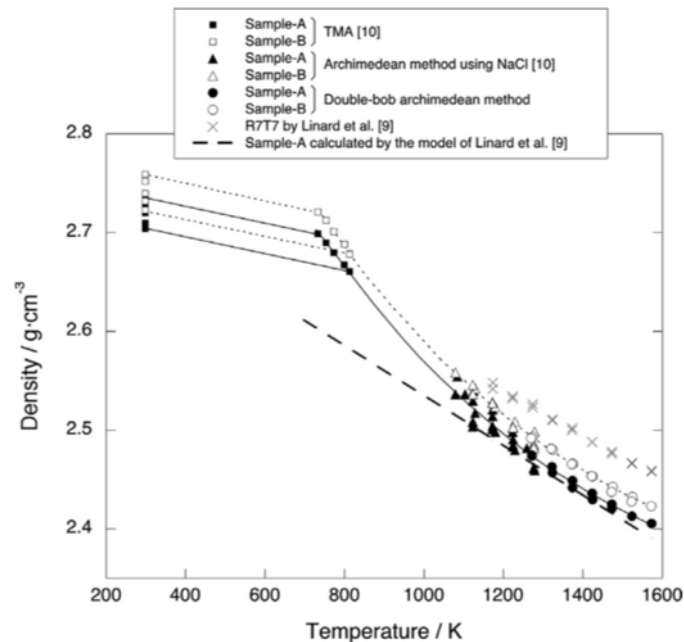


落下型熱量計
(600-1650°Cの比熱)

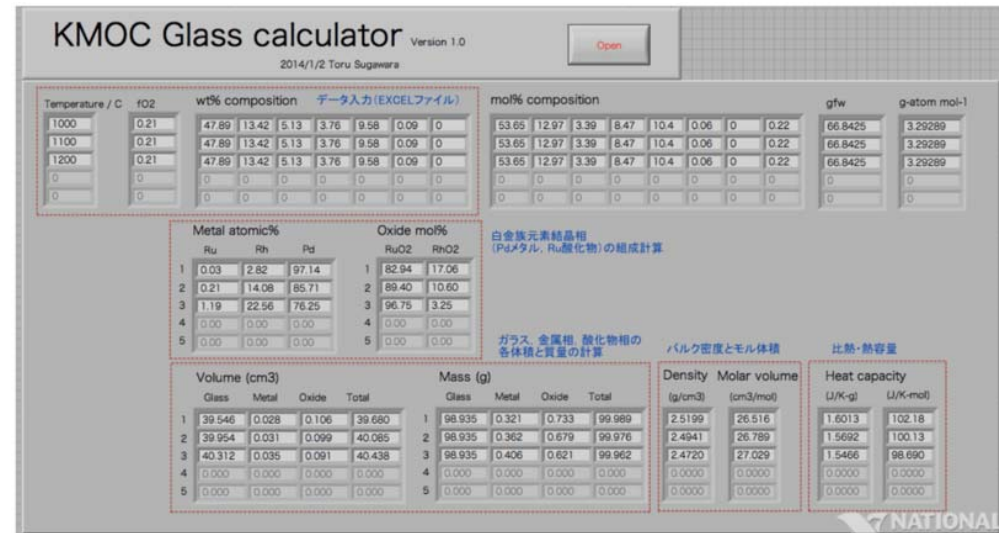
○ 中温密度測定装置, 高温密度測定装置, 落下型熱量計は菅原研究室で独自に設計・製作した装置.

○ 秋田大学の落下型熱量計は, 現在のところ世界で唯一の高温試料に対する精密比熱測定装置.

2. 放射性廃棄物処理の研究： (研究例1) ガラス融体の高温物性測定



模擬放射性廃棄物ガラスの高温密度と比熱



秋田大学で開発した放射性廃棄物ガラス融体の高温物性を予測するソフトウェア

(日本原燃(株) 技術開発研究所において 溶融炉の数値シミュレーションに利用されている)

Sugawara et al. (2013) *Phys. Chem. Glasses*, 54, 270-278.

Sugawara et al. (2014) *J. Nuc. Mat.*, 454, 298-307.

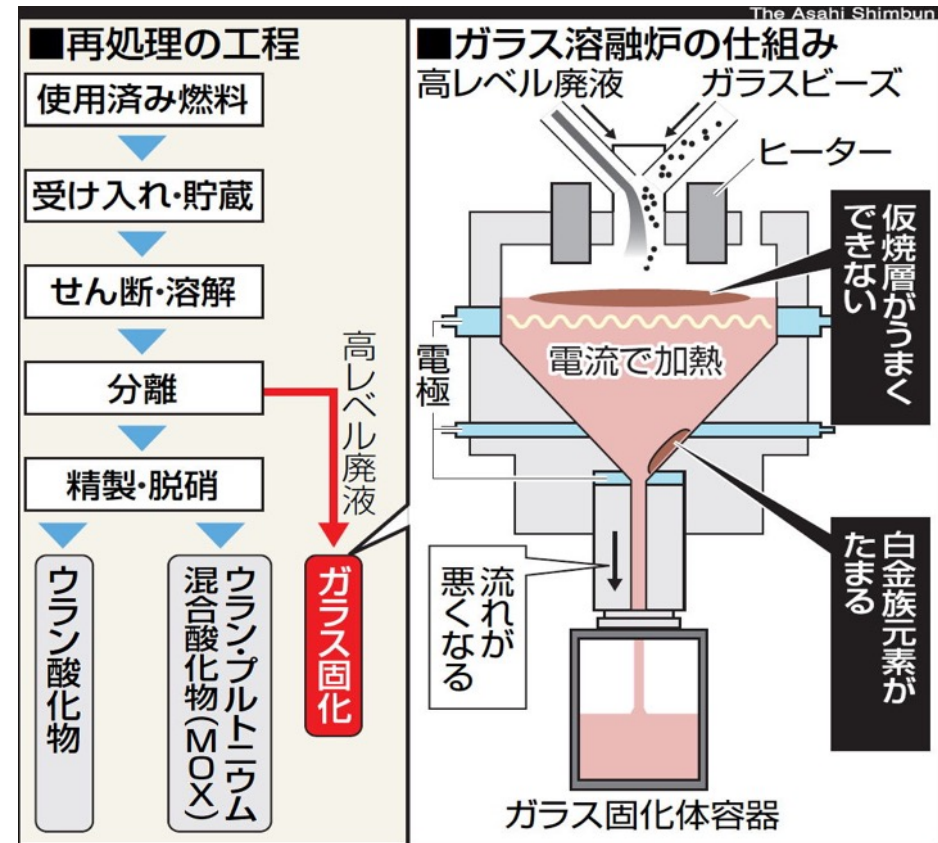
2. 放射性廃棄物処理の研究：（研究例2）ガラス溶融炉の酸化還元状態の推定

研究目的：

高レベル廃棄物中には核分裂生成物として、Pd, Rh, Ruなどの白金族元素が含まれる。これらの成分は溶融ガラスに対する溶解度が低いため結晶化し、溶融炉の運転を妨げる要因となっている。

白金族元素は金属相および酸化物相として結晶化するため、炉内の酸素分圧を把握することが重要であるが、これまでに実測した例は知られていない。

本研究では結晶の化学組成から酸化還元状態を推定する手法を開発した。



朝日新聞「ガラス固化，不具合続き／六ヶ所村の核燃再処理工場」説明記事（2008年7月）

**Pd-Rh-Ru相と
(Ru, Rh)O₂相の
結晶化実験**



**結晶化挙動の熱力学
解析と炉内酸素分圧
の定量的な予測**



**溶融炉の安定操業と
安全・確実な放射性
廃棄物の処理**

2. 放射性廃棄物処理の研究： (研究例2) ガラス溶融炉の酸化還元状態の推定

白金族結晶相の相平衡実験

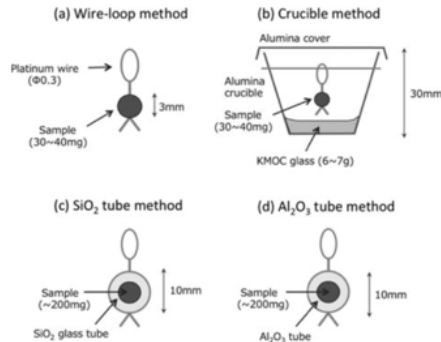
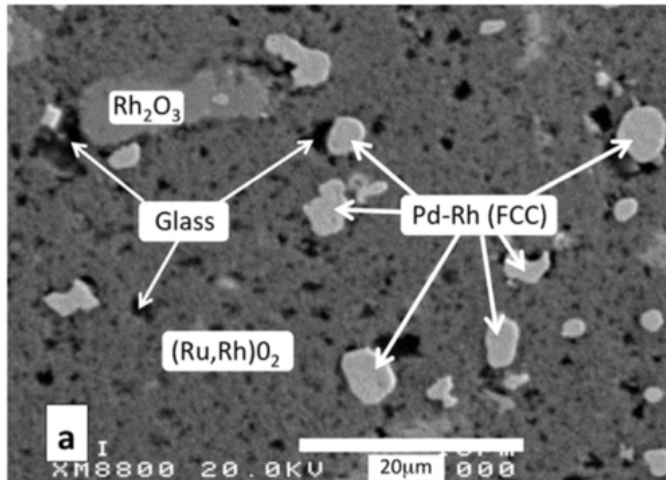


Figure 2. Methods of sample holding tested in this study. (a) Wire-loop method, (b) crucible method, (c) SiO₂ tube method and (d) Al₂O₃ tube method. In all methods, molten samples are held by a surface tension between glass melt and Pt wire or



Sugawara et al. (2015) *J. Nuc. Sci. Technol.*, 53, 380-390.

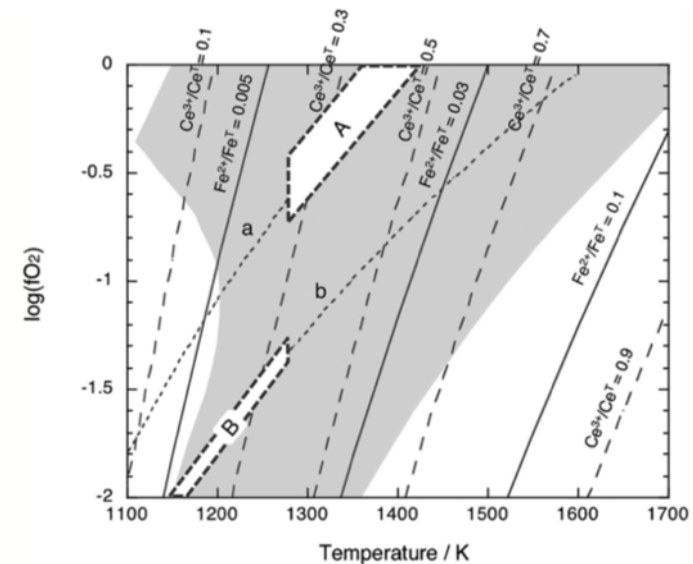
Sugawara et al. (2015) *J. Nuc. Mat.*, 465, 590-596.

菅原ほか (2016) 日本原子力学会論文誌, 15, 43-52.

元素分配挙動の熱力学解析

$$\ln K_{Ru} = \frac{-\left(G_{RuO_2(OX)}^0 - G_{Ru(FCC)}^0 - G_{O_2(Gas)}^0\right)}{RT} + \ln f_{O_2} + \frac{1}{RT} \left[-\left(X_{RhO_2}\right)^2 (A + BT) + (21247 - 2.74T)(-X_{Pd}X_{Rh}) + (2199 + 0.56T) \left(\frac{-X_{Pd}(X_{Rh})^2}{1 - X_{Ru}} \right) + X_{Pd}(1 - X_{Ru})(-5049.035 + 17.59T) + X_{Rh}(1 - X_{Ru})(-53477.07 + 21.738T) + X_{Pd}X_{Rh}(1 - 2X_{Ru})(C(T - 1973) - 40000) \right]$$

放射性廃棄物溶融炉の酸化還元状態と温度の関係



2. 放射性廃棄物処理の研究：（研究例3）モリブデン溶解度の解明と熱力学解析

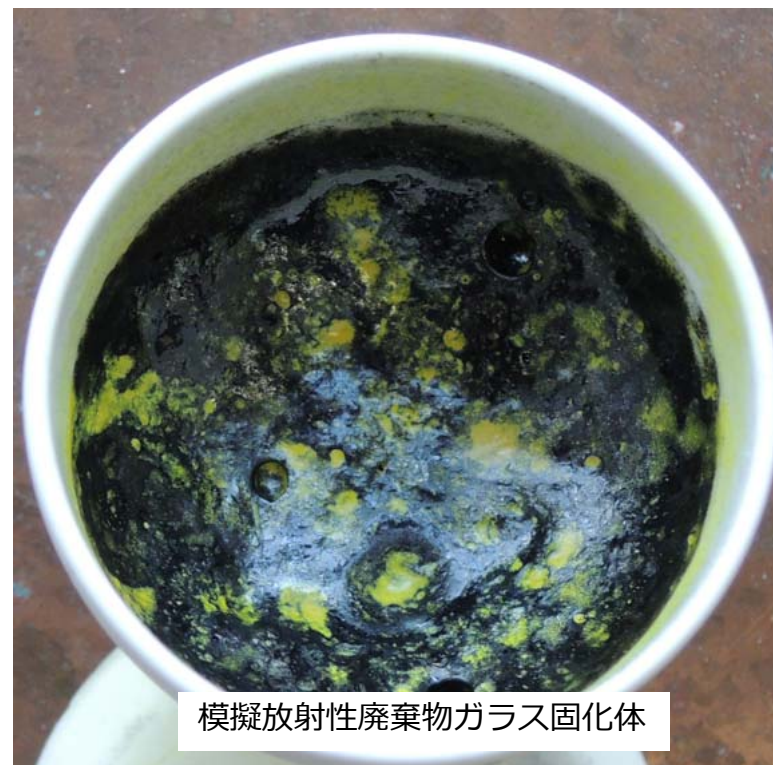
研究目的：

核分裂生成物のモリブデンは溶融ガラスに対する溶解度が低いため、結晶相として析出しやすい。

モリブデンを含む結晶相は半減期230万年の放射性セシウム(^{135}Cs)を取り込むため、ガラス固化体の化学的耐久性を著しく損なうことになる。

小容量のガラスにできるだけ多くの廃棄物を充填させるためには、モリブデン溶解度の高いガラスを開発する必要がある。

本研究では、溶融ガラスに対するモリブデン溶解度を計算するための熱力学データベースを開発した。



模擬放射性廃棄物ガラス固化体

廃液/ガラス比を高めるとモリブデン相(黄色)が析出する。このようなガラスは化学的耐久性が著しく低いため、固化体の仕様を満たさない。

MoO₃溶解度データの取得とその熱力学解析



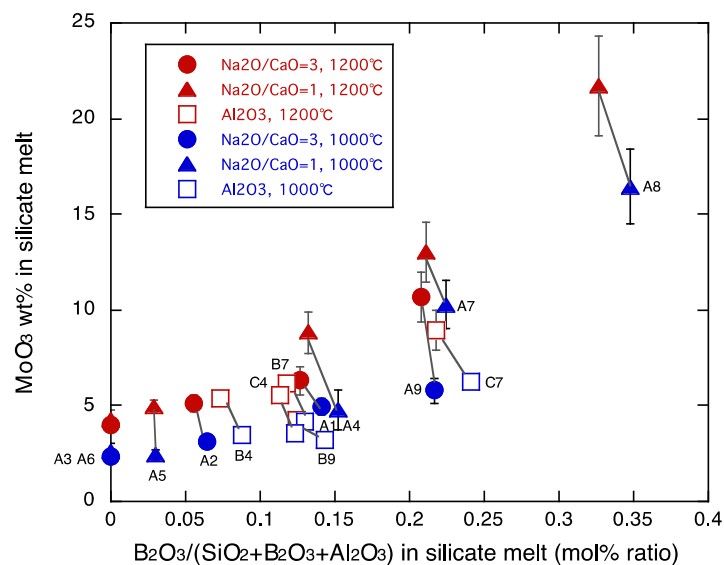
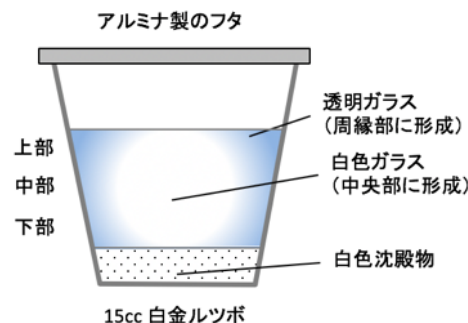
計算熱力学によるモリブデンの溶解挙動の予測



化学的耐久性の高い(Mo溶解度の高い)次世代ガラスの開発

2. 放射性廃棄物処理の研究：（研究例3）モリブデン溶解度の解明と熱力学解析

MoO₃を含むガラス固化体組成に対する相平衡実験



60種類の異なる組成に対して1000℃および1200℃で実験データを取得

熱力学解析とデータベース構築

Table 2-2-9, SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-ZnO-CaO-Na₂O-Li₂O-MoO₃系メルトの相互作用係数 (L_{ij})

X_M	X_N					
	No.	Na ₂ MoO ₄	No.	CaMoO ₄	No.	Li ₂ MoO ₄
Si ₂ O ₄		249	46000	284	40000	
Si ₂ Na ₂ O ₅		250	32000	285	37000	
Si ₂ Na ₄ O ₆		251		286		
CaSiO ₃	252	140000	253	-5000	287	87000
B ₂ O ₃	254	24000	260	126000		
BNaO ₂	255	30000	261	-25000	288	30000
B ₄ Na ₂ O ₇	256		262		289	
B ₂ CaO ₄	257		263			
B ₄ CaO ₇	258	24000	264	-25000		
B ₂ Ca ₂ O ₅	259		265			
Si ₂ Al ₂ Na ₂ O ₈	266		268	30000		
Si ₆ Al ₂ Na ₂ O ₁₆	267	70000	269			
Li ₂ Si ₂ O ₅	270		272	-82000		
Li ₂ SiO ₃	272	75000	273			
BLiO ₂	274	50000	276	-50000		
B ₄ Li ₂ O ₇	275		277			
ZnB ₂ O ₄	278	47000	279	-25000		
LiCaBO ₃	280	38000	281	-48000		
LiAlSi ₂ O ₆	282	8000	283	27000		

$$G_{Mix} = H_{Mix} - TS_{Mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j \sum_v L_{ij}^v (x_i - x_j)^v + RT \sum_i x_i \ln x_i$$

Sugawara et al. (2018) *ICG Annual Meeting*, ICGY037.

Sugawara and Jin (2018) *Thermochim Acta*, 669, 185-193. 9

2. 放射性廃棄物処理の研究：（研究例3）モリブデン溶解度の解明と熱力学解析

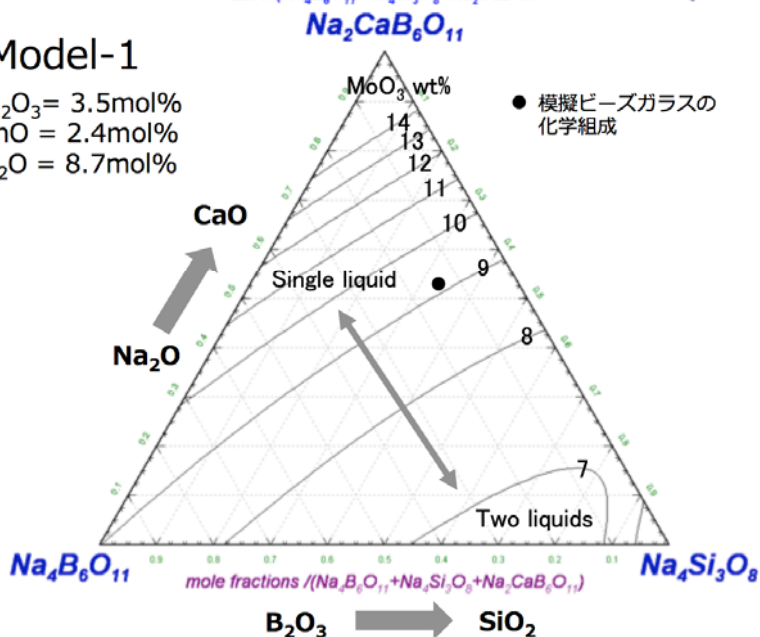
市販の熱力学計算ソフトウェアと本研究で開発した熱力学データベースを組み合わせた計算例

$\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_{11} - \text{Na}_4\text{Si}_3\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{CaB}_6\text{O}_{11} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$
 $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_{11} + \text{Na}_4\text{Si}_3\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{CaB}_6\text{O}_{11}$ (mol/mol) = 5.885, $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_{11} + \text{Na}_4\text{Si}_3\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{CaB}_6\text{O}_{11}) = 6.177$, $\text{ZnO} / (\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_{11} + \text{Na}_4\text{Si}_3\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{CaB}_6\text{O}_{11}) = 6.177$

$\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_{11} - \text{Na}_4\text{Si}_3\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{CaB}_6\text{O}_{11} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$
 $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_{11} + \text{Na}_4\text{Si}_3\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{CaB}_6\text{O}_{11}$ (mol/mol) = 5.885, $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_{11} + \text{Na}_4\text{Si}_3\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{CaB}_6\text{O}_{11}) = 6.177$, $\text{ZnO} / (\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_{11} + \text{Na}_4\text{Si}_3\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{CaB}_6\text{O}_{11}) = 6.177$

Model-1

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.5\text{mol}\%$
 $\text{ZnO} = 2.4\text{mol}\%$
 $\text{Li}_2\text{O} = 8.7\text{mol}\%$

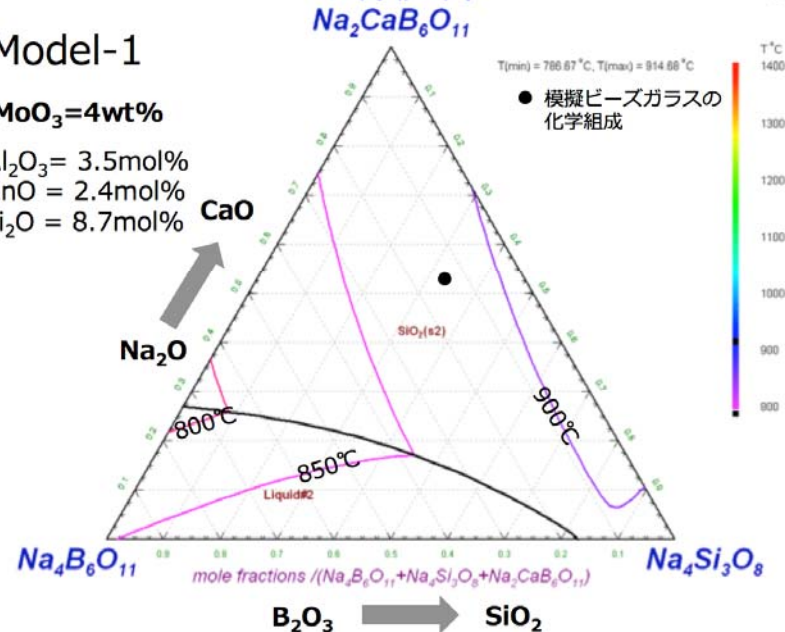


ガラス固化体に対する
モリブデン溶解度の計算例

Model-1

$\text{MoO}_3 = 4\text{wt}\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.5\text{mol}\%$
 $\text{ZnO} = 2.4\text{mol}\%$
 $\text{Li}_2\text{O} = 8.7\text{mol}\%$



ガラス固化体に対する
モリブデン相の析出の予測

本研究で開発した熱力学データベースは、高い化学的耐久性と高充填率（廃棄物/ガラス比率）を両立した次世代ガラスの組成設計をする目的で、日本原燃(株)の技術開発研究所において活用されている。