



廃棄物ガラス固化体中の Zn の局所構造解析

増野敦信¹, 三浦吉幸²

¹弘前大学, ²日本原燃株式会社

キーワード：XAFS, 多成分系ガラス

1. 背景と研究目的

再処理施設から出される高レベル放射性廃液は、ガラスビーズと混合し、高温の電気炉で熔融させた後、ステンレスキャニスター中に流し出してガラスとして固化させ、処理される。現在、ガラス固化体の発生本数の低減を目指して、廃液に含まれる核分裂生成物等をより多く、安定的に取り込むことができる新しいガラス組成の開発が進められている。ただし組成によってはモリブデン酸塩 (Na_2MoO_4) が結晶化してしまい、成形後のガラス固化体の耐水性を悪化させる等の問題があった。ガラスの安定性を向上させるためには、ガラス組成とガラス構造との関係を明らかにすることが重要である。しかしながら、ガラス固化体は、ベースとなるホウケイ酸ガラスに 12 wt% の廃液を混合したものであるため、30 以上の成分が含まれる超多成分組成となり、その構造解析は極めて挑戦的な課題であるといえる。本実験課題では、ガラス固化体におけるモリブデン酸塩の溶解・析出挙動に強い影響を与えるとされている元素(とくに Zn)について、その局所構造を明らかにし、構造学的見地に基づいた新たなガラス固化体組成設計の方針の確立に資することを目的とする。

2. 実験内容

実際の高レベル放射性ガラス固化体を使うことはできないため、本研究では放射化元素を安定元素で置き換えた模擬ガラス固化体を作製した。BL11S2 において、室温大気中、透過法によって Zn K-edge XAFS を測定した。試料は BN で希釈してペレット成形したものを、ナイロン袋に入れて用いた (Figure 1)。

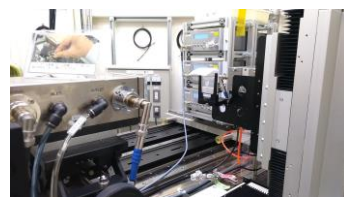


Figure 1. XAFS 測定系。

3. 結果および考察

Figure 2 には EXAFS 振動 ($k^3\chi$) をフーリエ変換して得た動径構造関数を示す。 $k_{\text{max}} = 11.5 \text{ \AA}^{-1}$ とした。挿入図はすべてのスペクトルを重ね合わせたものである。組成に対する変化はほぼ見られない。詳細な解析は未実施であるが、過去の文献と比較して、おそらく ZnO_4^{2-} として存在していると思われる^[1]。また第二配位圏にブロードではあるが明確な強度が観測されている。このことから ZnO_4^{2-} 周囲の環境は、ガラスとしては比較的秩序が高い構造を有していることがわかる。これを ZnO_4^{2-} - SiO_4 - ZnO_4^{2-} ネットワーク形成に基づく Zn-Si 相関によるものと指摘する報告^[2]もあるが、そもそもガラスに 30 以上の成分が存在していることから、現時点で Si だけが第二配位圏に位置すると断言することはできない。本実験結果からは、Zn の第二配位圏において Zn と隣接カチオン間の距離にはある程度分布の幅があること、ただし秩序性は高い状態にあること、などが示唆されている。

*本研究は、経済産業省資源エネルギー庁「平成 30 年度放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術の基盤研究事業」の一部として行われた。

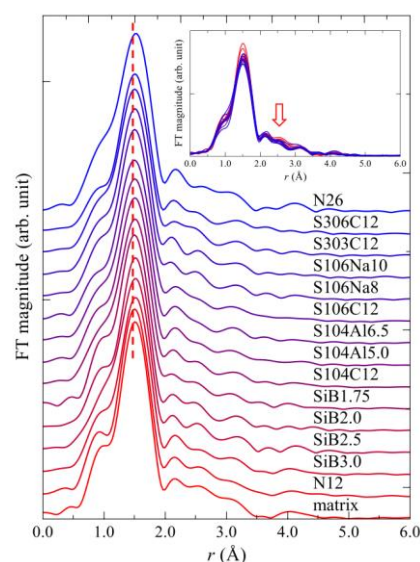


Figure 2. 動径構造関数。

4. 参考文献

1. G. Calas *et al.*, *Procedia Material Science* **7**, 23 (2014).
2. N. J. Cassingham *et al.*, *International Journal of Applied Glass Science* **2**, 343 (2011).