

S17013

## 模擬放射性廃棄物ガラスに含まれる軽元素 XAFS 解析評価

## Local structure analysis of light elements included in simulated radioactive waste glasses by soft X-ray absorption fine structure

岡本 芳浩<sup>a</sup>, 永井 崇之<sup>a</sup>, 金子 耕士<sup>a</sup>, 元川 竜平<sup>a</sup>, 芳賀 芳範<sup>a</sup>, 山中 恵介<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Yoshihiro Okamoto<sup>a</sup>, Takayuki Nagai<sup>a</sup>, Koji Kaneko<sup>a</sup>, Ryuhei Motokawa<sup>a</sup>, Yoshinori Haga<sup>a</sup>,  
Keisuke Yamanaka<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 日本原子力研究開発機構, <sup>b</sup> 立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Japan Atomic Energy Agency, <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: yokamoto@spring8.or.jp

使用済核燃料再処理プロセスから発生した高レベル放射性廃液は、ホウケイ酸ガラス原料と混合され、化学的に安定なガラス固化体に製造される。ガラス固化体に含まれる軽元素の局所構造を解明するため、原料ガラス及び模擬放射性廃棄物ガラスを対象に B の K 吸収端 XANES 測定を行い、ガラス組成による B の局所構造を評価した。原料ガラスの Na 濃度が高いほど、B-O の 4 配位  $sp^3$  構造( $BO_4$ )の割合が増え、3 配位  $sp^2$  構造( $BO_3$ )の割合が減ることを明らかにした。

The high-level radioactive waste solution which generated from a spent nuclear fuel reprocessing process are mixed with a borosilicate glass frit in a vitrification process, and a chemical stable glass solidified body is produced. To understand local structure of light elements included in a glass solidified body, we carried out a B K-edge XANES measurement of raw glass frits and simulated radioactive waste glasses. As a result of this estimation of boron local structure in glass samples, it was found that the  $sp^3$  type boron ( $BO_4$ ) percentage increases and the  $sp^2$  type ( $BO_3$ ) percentage by increasing the sodium content in glass frits.

**Keywords:** B K-XANES, sodium borosilicate glass, simulated radioactive waste glass

### 背景と研究目的

原子力施設等から生じる放射性廃棄物の処理技術の確立は、原子力分野において重要な研究テーマの一つである。この放射性廃棄物の処理方法として、使用済核燃料再処理プロセスで発生した高レベル放射性廃液をホウケイ酸ガラス原料と混合溶解してガラス固化体を製造する「ガラス固化技術」の適用が着目されている。しかしながら、「ガラス固化技術」に係る研究開発は長年継続されてきたものの、ガラス溶解過程でホウケイ酸ガラス相から白金族化合物粒子が析出する等の顕在化した課題があり、同技術を改善する余地が残されている。この課題に対して、これまで原料ガラス組成の調整や処理条件の最適化等を経験に基づいた対応を行っているが、抜本的な解決に至っていない。そこで、日本原子力研究開発機構（以下、機構）は、基礎的なガラス構造の知見を基に、この課題を解決する方策を探る研究を進めている。これまで機構は、XAFS 測定によるガラス固化体の研究として、模擬ガラス固化体試料に含まれる廃棄物成分の化学状態を明らかにしてきた。しかし、ガラス試料中の軽元素は、超軟 X 線領域で特殊な測定技術を要するため、この測定技術を有する立命館大学 SR センターと協力して、本研究を進めることとした。

本研究は、機構が進めるガラス構造から析出物抑制の方策を探る研究の一環として、原料ガラス及び模擬廃棄物ガラス試料を対象に B の K 吸収端 XAFS 測定を行い、組成による B の局所構造への影響を明らかにすることを目的とした。

### 実験

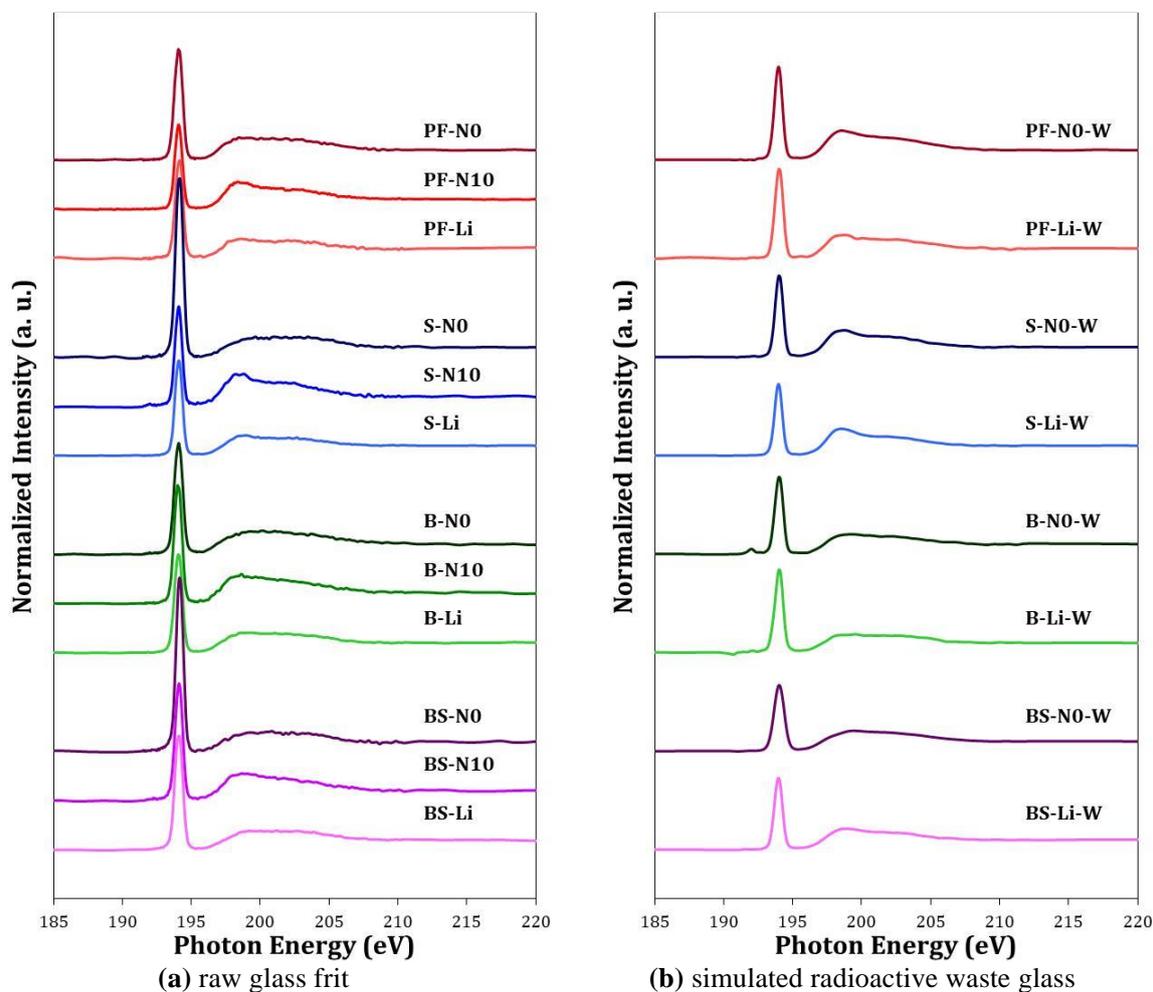
測定に供した試料は、ホウケイ酸ガラス ( $(Li,Na)_2O-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ -etc.) 組成の原料ガラス 14 試料と、原料ガラス 8 組成に模擬放射性廃液を混合して加熱溶解した模擬放射性廃棄物ガラス 8 試

料、計 22 試料である。試料の作製手順は、アルミナルツボに装荷した原料の試薬類を大気雰囲気のマッフル炉で 1150°C に加熱し、ガラス熔融状態を 2.5h 保持してから黒鉛容器に流し込み、徐冷操作として 24h かけて試料を冷却した。XAFS 測定は、冷却後のガラス塊から厚さ 0.5mm に切り出した薄板試料を用いた。

原料ガラスの組成及び試料名は、ガラス固化体原料の現行組成の PF-xx 系列を基準とし、この PF-xx 系列から CaO と ZnO を排除した S-xx 系列、PF-xx 系列の B 量を増やした B-xx 系列、B 系列から CaO と ZnO を排除した BS-xx 系列とし、アルカリ成分が Na<sub>2</sub>O 量 0wt% を yy-N0、10wt% を yy-N10、Na<sub>2</sub>O 量 10wt% で Li<sub>2</sub>O を排除した組成を yy-Li と記す(例えば、「PF-N0」は現行組成で Na<sub>2</sub>O 量 0wt%)。模擬廃棄物ガラス試料 yy-xx-W は、非 RI 硝酸塩試薬を調合した模擬高レベル放射性廃液を、ガラスに含まれる廃液成分が酸化物換算で 30wt% となるよう原料ガラス 8 組成 (yy-N0、yy-Li) に混合した。

XAFS 測定は、室温状態で SR センターのビームライン BL-11 の真空チャンバ内にセットして、部分蛍光収量法 (PFY) により B の K 吸収端 XANES スペクトルを取得した。B-O 配位構造の評価は、取得した B の K 吸収端 XANES スペクトルから 3 配位 sp<sup>2</sup> 構造(BO<sub>3</sub>)と 4 配位 sp<sup>3</sup> 構造(BO<sub>4</sub>)由来のピークに分離し、ピークの面積比 BO<sub>4</sub>/BO<sub>3</sub> を算出してガラス組成による変化を比較した。

**結果、および、考察：** Fig. 1 に XAFS 測定で取得した原料ガラス及び模擬廃棄物ガラスの B の K 吸収端 XANES スペクトルを示す。



**Fig. 1.** Observed B K-edge XANES spectra.

これら B の K 吸収端 XANES スペクトルは、B-O 配位構造の  $\pi^*$ 結合と  $\sigma^*$ 結合によるピークを含み、Fig. 2 に Peak A と記した 194 eV 付近の尖塔形状の BO<sub>3</sub> 由来の  $\pi^*$ ピークと、Peak B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub> と記した 196~202 eV 付近のブロードな BO<sub>4</sub> 由来の  $\sigma^*$ ピークに区別できる[1]。なお、Fig. 2 に edge や Peak

Cと記したブロードなピークも分離できるが、ここではPeak Aを3配位  $sp^2$  構造( $BO_3$ )由来、Peak B<sub>1</sub>とPeak B<sub>2</sub>を4配位  $sp^3$  構造( $BO_4$ )由来とし、ピークの面積比[(Peak B<sub>1</sub>+Peak B<sub>2</sub>)/Peak A]を $BO_4/BO_3$ 比と見做して評価した。各試料の測定スペクトルから算出した $BO_4/BO_3$ 比をFig. 3に示す。

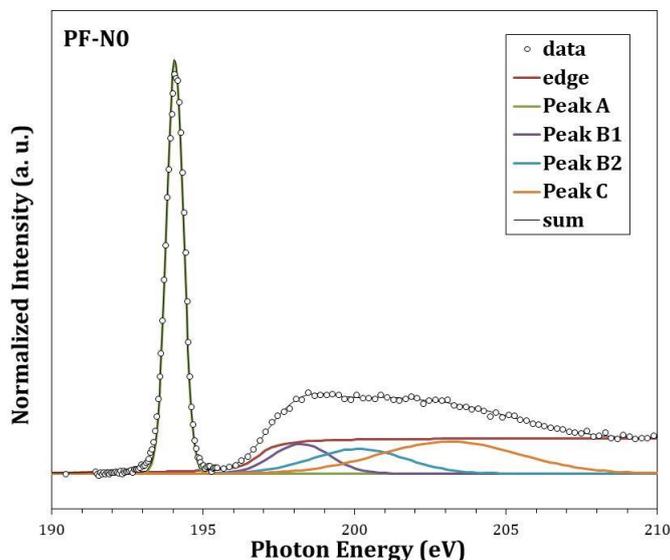


Fig. 2. Wave-form separation calculation example of XANES spectrum of PF-N0.

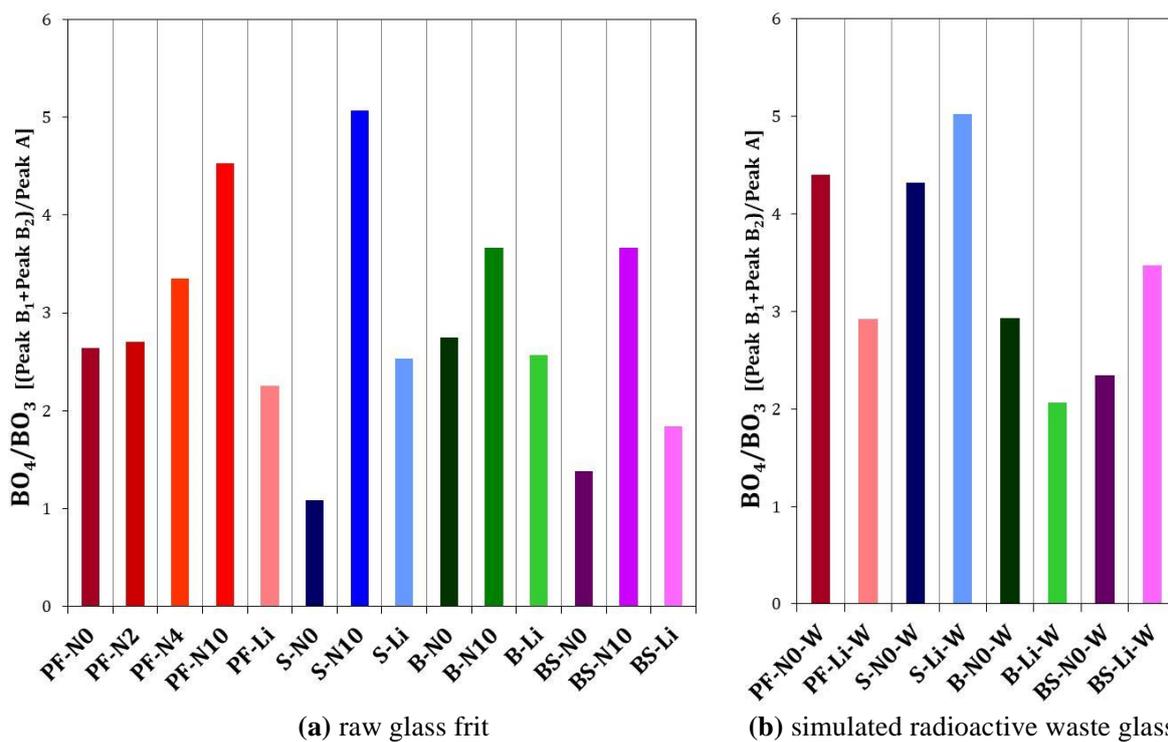


Fig. 3.  $BO_4/BO_3$  ([Peak B<sub>1</sub>+Peak B<sub>2</sub>]/Peak A) ratio of measured glass samples.

原料ガラス PF-N<sub>x</sub> 系列の4試料の $BO_4/BO_3$ 比を比較すると、Fig. 3(a)に示すようにPF-N0、PF-N2、PF-N4、PF-N10とNa<sub>2</sub>O量の増加とともに $BO_4/BO_3$ 比が高くなった。言い換えれば、ガラス中のNa量が増加すると、B-Oの4配位 $sp^3$ 構造( $BO_4$ )の割合が増え、3配位 $sp^2$ 構造( $BO_3$ )の割合が減ることが確認された。同様に、他の原料ガラス系列のyy-N0とyy-N10を比較しても、いずれもNa量が多いyy-N10の方がyy-N0より $BO_4/BO_3$ 比が高いことから、ホウケイ酸ガラス中のNaがB-Oの3配位 $sp^2$ 構造から4配位 $sp^3$ 構造への遷移に作用すると考えられる。ただし、同じ10wt%のNa<sub>2</sub>O量を含みLi<sub>2</sub>Oを排除したyy-Li系列の $BO_4/BO_3$ 比はLi<sub>2</sub>Oを含むyy-N10系列より低いことから、Naに限らず、Li等のアルカリ成分がB-Oの3配位 $sp^2$ 構造から4配位 $sp^3$ 構造への遷移に作用すると推

察する。

次に、模擬廃棄物ガラス 8 試料と廃液成分を含まない原料ガラス 8 組成を比較すると、全 8 組成とも模擬廃棄物ガラスの方が  $\text{BO}_4/\text{BO}_3$  比が高くなった。これは、廃液成分が Na 等のアルカリ成分と同様に、B-O の 3 配位  $\text{sp}^2$  構造から 4 配位  $\text{sp}^3$  構造への遷移に作用していると考えられる。

さらに、CaO と ZnO を排除した S-xx 系列と BS-xx 系列のアルカリ成分や廃液成分による  $\text{BO}_4/\text{BO}_3$  比の変動が、PF-xx 系列や B-xx 系列と異なることに着目する。原料ガラス組成の場合、Na 等のアルカリ成分による  $\text{BO}_4/\text{BO}_3$  比の変動幅は、PF-xx 系列より S-xx 系列の方が大きく、B-xx 系列より BS-xx 系列の方が大きい。また模擬廃棄物ガラスの場合、PF-xx 系列や B-xx 系列の yy-N0-W 組成の  $\text{BO}_4/\text{BO}_3$  比が、 $\text{Li}_2\text{O}$  を排除した yy-Li-W 組成よりも低いのに対し、S-xx 系列と BS-xx 系列は反対に高くなった。なお、これら CaO や ZnO による B-O 配位構造への影響は、ガラス試料中の CaO や ZnO の量が少なく、他の成分による影響の可能性もあるため、データを蓄積して再評価する予定である。

### 参考文献

[1] M. E. Fleet, S. Muthupari, J. Non-Crystalline Solids, **255** (1999) 233.

### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は、機構が発行する研究開発報告書 (JAEA-Research 等) として、関連する研究成果とともに文書化して公開するとともに、XAFS 討論会等の当該分野の学会等へ口頭発表する予定である。