



高レベル廃液中の不溶解残渣(白金族合金)の酸化蒸発挙動の酸素分圧依存性解明

大岩 祐毅¹, 加藤 瑞希¹, 千葉 紗香¹, 佐藤 勇¹, 多田 晴香², 松浦 治明¹

¹ 東京都市大学, ² 株式会社 IHI

キーワード：ファイン、高レベル放射性廃棄物、ガラス固化体、モリブデン、ルテニウム

1. 背景と研究目的

使用済み核燃料の再処理工程において、発生した3種の廃液（高レベル濃縮廃液・不溶解残渣廃液・アルカリ濃縮廃液）を混合した高レベル廃液は、ホウケイ酸ガラスとともにガラス熔融炉に供給され、ガラス固化体を作製している。今後、燃料の仕様・照射条件の変化に伴う廃液組成等の変化が予測されるため、これに向けたガラス固化体製造プロセスには柔軟な対応が必要である。この条件変化は不溶解残渣に多く含まれる白金族合金の組成にも影響を与え、ガラス熔融炉内でのイエローフェーズと呼ばれるモリブデン酸塩等の分相の発生、ルテニウムの蒸発挙動等に影響が出る可能性がある。また、ガラス熔融炉のメルトー内における酸素分圧には不均一性があり、白金族合金の酸化・蒸発挙動はその値に依存していると考えられる。そこで白金族合金、廃液成分を含む模擬ガラス粉末と加熱した際の Mo、Ru、Rh 及び Pd 原子の局所構造を明らかにし、合金の構造変化に関する知見を得ることにより合金の酸化蒸発挙動の把握を試みた。

2. 実験内容

白金族合金組成は予備検討を元に選定した。合金は、単体金属の混合粉を圧粉体とし、アーク溶解法（Ar 雰囲気）にて合金化したものを使用した。以下 Mo:9.3, Ru:64.6, Rh:19.1, Pd:7.1wt%の組成比の合金試料を R6-1 と示す。また、合金、模擬ガラス粉末の加熱試験は、アルミナ製のセルを使用して廃液成分と合金の比率を 2:1 になるように秤量し、粉末状の合金の上に模擬ガラス粉末を乗せ、TG-DSC を用いて Ar 雰囲気による到達温度 1150°C、昇温速度 10°C/min、等温保持時間 3 時間の条件にて供されたものである。作製した試料のガラス化が成功しているかの確認として加熱後の試料に対してバルク状態であいちシンクロトロン光センター、BL11S2 にて Mo-K、Ru-K、Ru-K、Pd-K 吸収端について SSD 検出器を用いた蛍光法による EXAFS 測定を実施した。

3. 結果および考察

図 1 及び図 2 に今回の測定で得られた Mo、Ru 近傍に関する XAFS 分析の結果を示す。Mo 近傍に関して、EXAFS 構造関数より Mo の酸化物(MoO₂)と似た局所構造を確認した。しかし Ru 近傍においては、酸化物(RuO₂)と金属の両方の局所構造を確認された。合金の構成元素のギブスの自由エネルギーを考慮すると、Mo の酸化が優先され、これは XAFS 分析の結果の傾向と概ね一致すると考えられる。

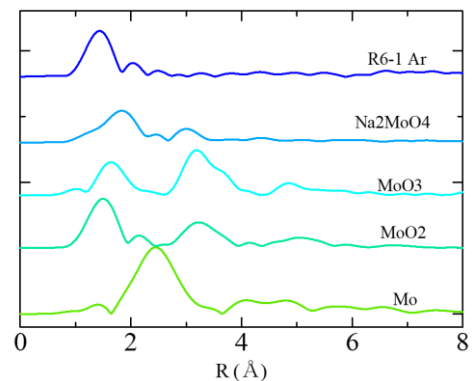


図 1 合金及び模擬ガラスと加熱した Mo 近傍の EXAFS 構造関数

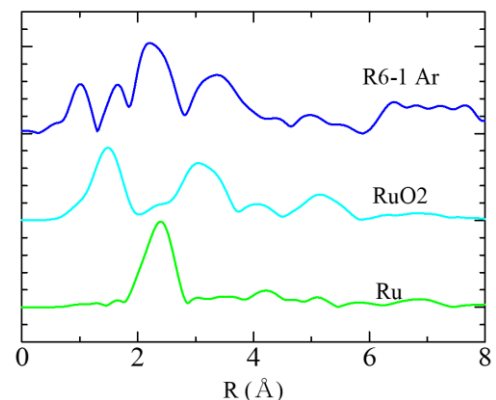


図 2 合金及び模擬ガラスと加熱した Ru 近傍の EXAFS 構造関数

謝辞 本報告は、経済産業省資源エネルギー庁「令和 5、6 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(JPJ010599)」の成果の一部である。