

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

(54) 模擬不溶解残渣の仮焼層中での挙動

Basic research programs of vitrification technology for waste volume reduction

(54) Alteration of simulated platinoid residues in cold-cap

*塚田 毅志¹, 宇留賀 和義¹, 宇佐見 剛¹

¹電力中央研究所

使用済燃料に含まれる白金族系合金微粒子（不溶解残渣）をガラス溶融炉へ供給した場合の化学形および形状変化を調べた。この結果、不溶解残渣は仮焼層中において 700℃以上で Na と化合物を形成し、最終的に Ru は、廃液に溶解して供給した場合と同様、RuO₂ の針状結晶を形成した。

キーワード：高レベル放射性廃棄物、ガラス固化、不溶解残渣、白金族、ガラス溶融炉

1. 緒言

使用済燃料の PUREX 処理において、燃料を硝酸溶解した際に白金族元素(Ru, Rh, Pd)を主成分とする合金が不溶解の残渣として残留する。この残渣は、高レベル放射性廃液と共にガラス溶融炉に投入され、固化される計画である。しかしながら、溶融炉内での残渣の挙動に関しては知見が乏しく、白金族を廃液に溶解して供給した場合と挙動が異なるかも明確ではない。そこで本研究では、直接通電型の小型ガラス溶融炉（溶融ガラス体積：縦 15×横 15×深さ 10 cm）に模擬の廃液および残渣を供給する試験を行い、形成した仮焼層およびガラス中の白金族の化学形態を電子顕微鏡等で分析した。

2. 試験方法

使用した模擬不溶解残渣は、Mo-Ru-Rh-Pd（モル比 3:5:1:1）の 4 元合金で、粒径は 20 μm 以下である。模擬廃液は主要な FP 元素を含む硝酸溶液であるが、白金族元素は含まれていない。このため、以降の分析に掛かる白金族元素は、いずれも模擬残渣由来であるといえる。小型溶融炉には 5 kg のガラスを装荷し、通電加熱により 1100-1200℃で溶融した。機械攪拌により残渣を分散させた廃液をガラスビーズと共に溶融炉に連続供給し、溶融ガラス上に仮焼層を形成させた。この仮焼層をサンプリングし、樹脂で固化した後、垂直に切断した断面について、電子顕微鏡(SEM-EDS)で白金族元素の形状および組成分析を行った。また、溶融炉から流下したガラスを光学顕微鏡で観察した。

3. 試験結果および考察

図 1 に、流下ガラスの光学顕微鏡写真を示す。ガラス中に観察された析出物は、ほぼすべてが RuO₂ と考えられる針状結晶であり、Ru を廃液に溶解して供給した場合の析出物と同様であった。また、供給した合金残渣と思われる粒子は確認できなかった。図 2 に仮焼層断面の SEM 画像を示す。供給したガラスビーズの球形形状が残り 500℃以下程度と推定される部分(視野 1)からは、合金微粒子がほぼ供給時の組成、形状で観察された。一方で、ガラスビーズが溶融し、700℃以上の温度域と考えられる視野 2 および 3 では、合金粒子は観察されず、Ru-Rh 濃度の高いスポットと、Pd-Rh 濃度の高いスポットがそれぞれ観察された。これらからは Mo は検出されず、Na が有意に含まれていたことから、廃液に含まれる硝酸 Na と合金粒子が 500℃以上で反応し、塩を形成した可能性が示唆された。また、Ru-Rh スポットには Mn および Fe が、Pd-Rh スポットには Te および Ag がそれぞれ随伴していた。ガラスが完全に溶融している視野 4 からは、Rh を 5-10%含む RuO₂ の針状結晶が観察された。これは、上述の Ru-Rh 塩から Na がガラスへ移行して形成したものと推測される。また、図 1 の流下ガラス中に見られた析出物の形状とも整合した。

以上の結果より、少なくとも白金族の主成分である Ru は、残渣として投入しても廃液に溶解して供給しても、投入形態に依存せず、ガラス固化体中では RuO₂ の針状結晶を形成することがわかった。

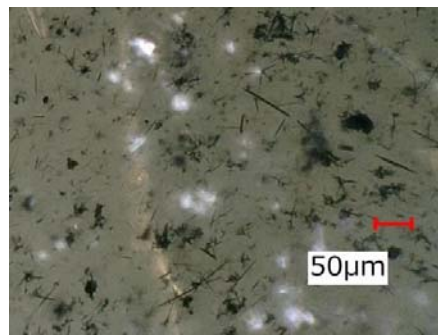


図 1 流下ガラス中の析出物写真

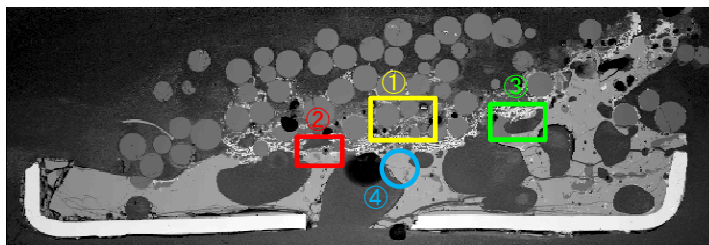


図 2 仮焼層サンプルの断面の SEM 画像

本研究は、経済産業省資源エネルギー庁「平成 29 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」の成果の一部である。

*Takeshi Tsukada¹, Kazuyoshi Uruga¹, Tsuyoshi Usami¹

¹Central Research Institute of Electric Power Industry