

# ガラス固化プロセスにおける白金族化合物の化学挙動

## (2) 生成 Pd 化合物の状態変化

Investigation of platinum group compounds generated in the vitrification process

(2) Change of chemical form of generated palladium compounds

\*永井崇之<sup>1</sup>, 岡本芳浩<sup>1</sup>, 塩飽秀啓<sup>1</sup>, 秋山大輔<sup>2</sup>, 佐藤修彰<sup>2</sup>

<sup>1</sup>原子力機構, <sup>2</sup>東北大多元研

PdO は, ガラス固化プロセス環境条件で  $\text{NaNO}_3$  や希土類硝酸塩の脱硝物と反応して複合酸化物を生成する. 本研究は, 高レベル放射性廃液成分である  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  を対象に Pd 化合物の熱分解挙動, 共存する希土類硝酸塩の脱硝物との Pd 化合物生成, 熔融ガラス中での Pd 化合物の還元状態を確認した.

**キーワード**: ガラス固化, パラジウム, 希土類元素, ナトリウム, TG-DTA, XRD, XAFS

**1. 緒言** ガラス固化プロセスにおいて, 高レベル放射性廃液に含まれる Ru, Rh, Pd は熔融ガラス相と分離し,  $\text{RuO}_2$  や Rh-Pd 合金等の粒子を形成する. これまで白金族化合物の化学挙動を解明するため,  $\text{RuO}_2$  生成メカニズム<sup>[1]</sup>を参考に当該プロセスにおける Ru 化合物の化学形態<sup>[2]</sup>や, 熔融ガラス中で  $\text{RuO}_2$  と共存する Rh が  $\text{RhO}_2$  となること<sup>[3,4]</sup>を明らかにした. 本研究は,  $\text{PdI}_2\text{-NaNO}_3$  から  $\text{Na}_2\text{PdO}_2$  生成を確認した研究<sup>[5]</sup>を参考に, 廃液成分である  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  等を対象とし, ガラス固化プロセスにおける Pd 化合物の状態変化を調査した.

**2. 実験**  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  を Ar ガス, 乾燥空気,  $\text{O}_2$  ガス掃気条件で TG-DTA 測定し, 熱分解挙動を確認した. 次に, 大気中  $600^\circ\text{C}$  脱硝した  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  と希土類硝酸塩水和物 ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) の混合試料を  $\text{O}_2$  ガス掃気条件で  $1,000^\circ\text{C}$  加熱し, 加熱後試料を XRD 同定した. その後, 合成した Pd 化合物を添加したガラス原料を  $1,000\sim 1,150^\circ\text{C}$  加熱し, 冷却後のガラス試料を XAFS 測定した.

**3. 結果**  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  の TG-DTA 結果から, PdO は  $\text{O}_2$  ガス環境下でも  $900^\circ\text{C}$  付近で金属化し (図 1),  $\text{O}_2$  分圧が高くなるに伴い脱硝温度や金属化温度が上昇することを確認した. 希土類硝酸塩脱硝物と PdO の混合試料を  $1,000^\circ\text{C}$  加熱すると, La-Pd 化合物, Nd-Pd 化合物 (図 2) が生成するが, Ce-Pd 化合物は生成しないことを確認した. Pd 化合物を添加したガラス原料を  $1,150^\circ\text{C}$  加熱すると, ガラス中の Pd は金属に還元し,  $1,000^\circ\text{C}$  加熱ではガラス中に Pd 化合物が残留する可能性が推察された. なお,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  の混合物試料を  $700^\circ\text{C}$  加熱すると, Nd-Pd 化合物が生成することを確認している.

**4. 結言** 廃液中の Pd は, 加熱過程で Nd 等との化合物生成が予想されるものの,  $1,150^\circ\text{C}$  の熔融ガラス中で金属化することを確認した.

### 参考文献

[1] H. Boucetta, et al., *Inorg. Chem.*, **51** (2012) 3478-3489.

[2] 永井, 他, 原子力学会 2016 年秋の大会, 1G12.

[3] 岡本, 他, 原子力学会 2016 年秋の大会, 1G14.

[4] 永井, 他, 原子力学会 2017 年秋の大会, 2A24.

[5] 澤田, 他, 原子力学会 2010 年秋の大会, B52.

本報は, 物質・デバイス領域共同研究拠点における共同研究による成果を含む. また, 放射光 XAFS 測定は, 大型放射光施設 SPring-8 利用実験課題 2016A3504, KEK-PF 放射光共同利用実験課題 2017G049 にて実施した.

\*Takayuki Nagai<sup>1</sup>, Yoshihiro Okamoto<sup>1</sup>, Hideaki Shiwaku<sup>1</sup>, Daisuke Akiyama<sup>2</sup>, Nobuaki Sato<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Japan Atomic Energy Agency, <sup>2</sup>Inst. Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ.

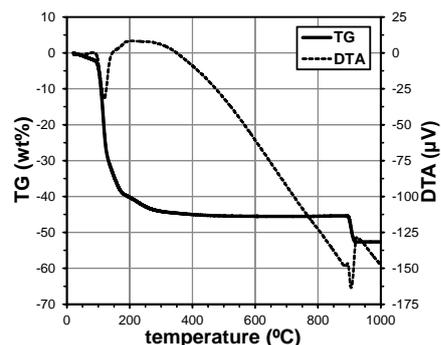


図 1  $\text{O}_2$  ガス掃気条件での  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  の TG-DTA 結果

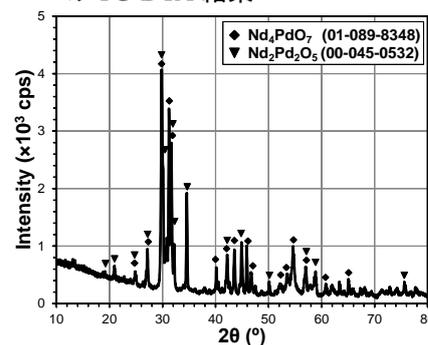


図 2  $1000^\circ\text{C}$  加熱後の硝酸塩脱硝物混合試料(Nd/Pd=2)の XRD 結果