

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 (128) 仮焼層におけるイエローフェーズの生成反応

Basic Research Programs of Vitrification Technology for Waste Volume Reduction

(128) Formation reaction of yellow phase in cold cap

*宇留賀 和義, 宇佐見 剛

電力中央研究所

イエローフェーズの主成分である Na_2MoO_4 の仮焼層での生成温度や化学形態の変化を、ルツボ規模の基礎試験で明らかとした。

キーワード：ガラス固化, 高レベル放射性廃液, イエローフェーズ, 仮焼層, モリブデン酸塩

1. 緒言

高レベル放射性廃液成分のガラスへの高充填化では、 Na_2MoO_4 を主成分とする水溶性の分離相（イエローフェーズ（YP））の析出が課題の1つに挙げられている。既往の研究¹⁾において、YPは仮焼層において廃液に含まれる NaNO_3 と Mo 酸化物が反応することで形成されること、廃液と共に供給する原料ガラスを粉末化することでYPの形成量が減少することが示された。一方、YPが減少する理由としては、 NaNO_3 が Mo と反応する前に原料ガラスとすべて反応するためと解釈された。本研究では、仮焼層中でのYPの形成反応をより詳細に理解するため、様々な温度下で原料ガラスと模擬の高レベル廃液の混合物を加熱する試験を行い、加熱後の試料に含まれるYP量を定量分析して反応挙動を調べた。

2. 試験方法

使用した模擬廃液は25元素を含む2 mol/Lの硝酸溶液で、白金族元素のRu, Rh, PdはそれぞれFe, Co, Niで代替した。原料ガラスには六ヶ所再処理工場で使用される平均粒径2 mmのガラスビーズおよびビーズを63 μm 以下の粉末にしたものを使用した。廃液をあらかじめ250°Cのホットプレート上で乾固してから乳鉢で粉末化した後、粉末試料単独あるいは原料ガラスと均一に混合してアルミナルツボに投入した。電気炉にて混合試料を所定温度で所定時間加熱した後、室温下で空冷し、X線回折に供した。その後、試料を水に浸漬してYPを溶出させ、Mo等の濃度をICP-AESで分析した。

3. 試験結果

各温度で3時間加熱した試料からのMoの溶出割合（Mo投入量に対する水への溶出量の比）を図1に示す。廃液成分単独あるいはガラスビーズを使用した場合、溶出割合は類似の挙動を示し、500°Cから立ち上がり、温度の上昇に伴って単調に増加した。一方、ガラス粉末を使用した場合、500~550°Cで最大値となる約50%のMoが溶出したが、それ以上の温度では溶出割合は減少した。Moの溶出挙動を詳しく調べるため、加熱時間を変化させた試験を行った結果、図2に示す通り、いずれの温度でも加熱初期においてMoの約50%が溶出するが、加熱時間の延長に伴って溶出割合は低下し、少なくとも550°C以上では最終的にほぼゼロとなることがわかった。X線回折の結果から、この変化は Na_2MoO_4 から $\text{LiCaCeMo}_3\text{O}_{12}$ などのアルカリ土類や希土類主体の不溶性モリブデン酸塩への転換と考えられた。これらの結果を整理すると、①たとえガラスを粉末化しても NaNO_3 のすべてがガラスと反応せず、一部はMoと反応してYPを形成する、②ただし、ガラスと NaNO_3 の反応効率が上がっているためYPを形成するMoの割合は低下する、③YP (Na_2MoO_4) は仮焼層中では不安定であり、より安定な不溶性モリブデン酸塩へと転換するが、この反応の進行にはNaの受け取り手となる原料ガラスとの接触効率が重要となる。ガラスの粉末化でYPが減少するのは②および③の効果といえる。

1) K. Uruga et al., J. Nucl. Sci. Technol., 57(4), 433-443 (2020).

本研究は、経済産業省資源エネルギー庁「令和4,5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」（課題番号 JPJ010599）における成果の一部である。

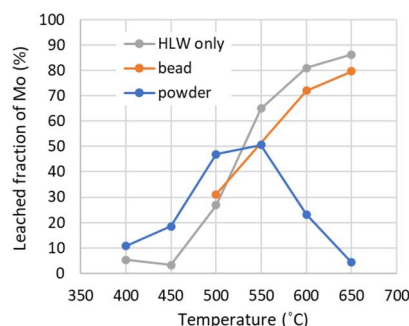


図1 YPを形成したMoの割合

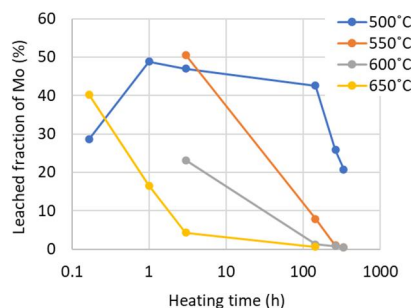


図2 YP形成割合の時間変化
(ガラス粉末の場合)

* Kazuyoshi Uruga, Tsuyoshi Usami

Central Research Institute of Electric Power Industry