

高レベル廃液の不溶解残渣(白金族合金)における酸化蒸発挙動の酸素分圧依存性評価及び速度論的検討

Evaluation of Oxygen Partial Pressure Dependence and Kinetic Studies of Oxidation and Evaporation Behavior of

Insoluble Residues (Noble Metal Precipitation) in High Active Liquid Waste

*大岩 祐毅¹, 佐藤 勇¹, 松浦 治明¹, 山崎 晃也¹, 樽見 直樹¹, 千葉 紗香¹, 多田 晴香²

¹東京都市大学, ²株式会社 IHI

高レベル放射性廃液に含まれる白金族合金 (Mo, Ru, Rh, Pd 及び Tc) は溶融炉内で底部へ堆積し、ガラス固化プロセスに様々な影響を与える可能性がある。そこで、本研究では熱重量・示差熱同時測定 (TG-DTA) 装置による加熱試験を実施し、加熱時の重量変化は、Mo の酸化、Mo 酸化物の蒸発及び Ru の酸化の速度論を酸素分圧や蒸気圧による影響を踏まえ、線形的に足し合わせることで表現することを検討した。

キーワード：白金族合金, Mo, 酸化, 蒸発, TG-DTA, 酸素分圧, 反応速度論

1. 緒言

使用済核燃料は再処理され、一部が高レベル放射性廃棄物としてガラス固化され、地層処分に供される。再処理溶解工程において使用済燃料の溶解時の残渣である、不溶解残渣には白金族合金 (Mo, Ru, Rh, Pd 及び Tc) が含まれている。白金族元素はガラス固化プロセスにおいて、オフガスへの移行や流下ノズル閉塞などの様々な影響を与えることが報告されている[1]。昨年度の試験においては一昨年度より昇温速度や酸素分圧を変更することにより、合金中の各元素の酸化蒸発挙動について推察していた。しかしながら、特に白金族合金が沈殿しやすい溶融炉底部の酸素分圧は炉上部や中心部と比較し、低い値となると言われている[2]。こうしたことから本研究では、よりガラス溶融炉の実機に近い環境を模擬し、加熱試験を実施することによって、模擬白金族合金の酸化・蒸発挙動を速度論的に検討した。

2. 実験方法

核種崩壊生成コード ORIGEN2 計算や照射後試験結果、硝酸による組成変化を参考とし、模擬合金試料の組成を重量比で(Mo:Ru:Rh:Pd)=(10:60:15:15),(15:55:15:15),(20:60:10:10)とし、それぞれ R5-1, R5-2, R5-4とした。模擬合金試料は Mo, Ru, Rh, 及び Pd の粉末試薬から混合粉を作製し、プレス成型にて圧粉体に形成し、アーク溶解法にて溶融し、ボタン状合金を作製した。作製した合金試料はタンゲステン製粉碎容器にタンゲステン製ボールを入れた遊星ボールミルを用い、300rpm にて、10 分間の粉碎を行い、粉末状に加工した。その粉末状の模擬合金試料を加熱試験した。加熱条件は昇温速度を 5°C/min で 900°Cまで昇温し、2 時間保持とした。既往実験においては、加熱試験での酸素分圧を約 0.2, 0.07atm で実施したのに対し、本研究では熱重量・示差熱同時測定 (TG-DTA) 装置の雰囲気をガラス溶融炉内の炉底部の酸素分圧条件を模擬するため、さらにアルゴン(Ar)ガス、乾燥空気を用い、全圧 1 気圧にて酸素と Ar の割合が 1:19 及び 1:99 (酸素分圧はそれぞれ約 0.05, 0.01atm) となるよう制御し実施した。また、R5-1 は既往実験において加熱試験を実施していないことから、0.2, 0.07atm の酸素分圧も含めて実施した。加熱後の試料は SEM-EDS 等にて、断面の酸化被膜厚さや重量増加の冶金学的観察を行い、合金の酸化・蒸発特性を評価した。

3. 結果と考察

図 1 に R5-1 の TG 曲線を示す。酸素分圧が約 0.2, 0.07atm の場合、600°C付近から重量増加し、900°C保持時は放物線的に重量増加した。0.05, 0.01atm では 800°C付近にて緩やかな重量増加を示したが、その後の 900°C保持時は大きな重量変化は観察されなかった。また、加熱後の R5-1 の断面は、酸素分圧 0.2, 0.07atm において、試料内部の Mo 濃度が 2/3 程度に減少している箇所が観察されたが、その他の条件の試料において減少は見られなかった。

これらのことから、合金中の Mo が合金内部から表面に向け移行する挙動が考えられ、その際の合金の結晶構造に変化が生じ、Ru 等の他の元素の酸化挙動に影響を与える可能性がある。また、Mo 移行挙動については酸素分圧、各元素の生成ギブスエネルギー等の依存性を整理した考察を紹介する。

本研究は、経済産業省資源エネルギー庁「令和 4 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。

参考文献

[1] Isao Yamagishi "CHEMICAL COMPOSITION OF INSOLUBLE RESIDUE GENERATED AT THE ROKKASHO REPROCESSING PLANT", Global 2015, in proc. Paris, France, September 20-24, 2015.

[2] 菅原透 他、「白金族元素の結晶相の化学組成に基づく模擬高レベルガラス固化体の酸化還元状態の推定」日本原子力学会和文論文誌, 15 卷(2016), 1 号。

*Yuki Oiwa¹, Isamu Sato¹, Haruaki Matsuura¹, Koya Yamazaki¹, Naoki Tarumi¹, Sayaka Chiba¹ and Haruka Tada²

¹Tokyo City Univ., ²IHI Corporation.

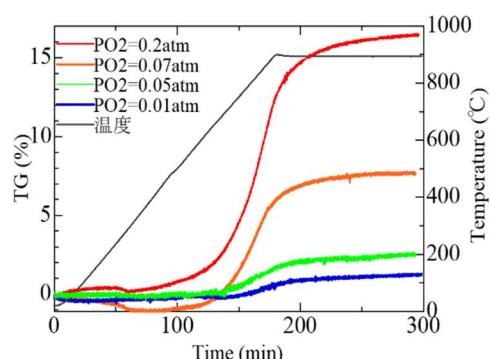


図 1 粉末状合金 (R5-1) に対する TG 曲線 (昇温 +900°C × 2h)