

熔融ホウケイ酸ガラス中の板状白金族合金の化学的存在状態解析

Chemical characterization of PGM plate in fused borosilicate glasses

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

¹ 東京都市大学, ² 株式会社 IHI

使用済み燃料の再処理工程にて不溶解残渣廃液中に存在する白金族合金 (Mo・Ru・Rh・Pd・Tc) は燃料の仕様・照射条件の変化に伴い組成変化が予測され、柔軟な対応が必要である。そのためホウケイ酸ガラス・廃液成分・板状白金族合金の混合加熱試験により、白金族合金とガラスとの相状態を確認し、化学形態・移行挙動について評価した。白金族合金における Mo の増加により消費酸素量が増加し Ru 化学形態に変化があることが分かった。

キーワード: 不溶解残渣, 白金族合金, XAFS, モリブデン, ルテニウム

1. 緒言

使用済み燃料の再処理工程において、不溶解残渣廃液に含まれる白金族合金 (Mo-Ru-Rh-Pd-Tc) は他の廃液と混合され、ガラス溶融炉に供給される。白金族はガラス溶融炉において、溶融初期の仮焼層状態や炉底部への沈降等による流下性に影響するため、ガラス固化工程において、白金族合金の挙動を把握することは重要である。この白金族合金は燃料の仕様、照射条件の変化に伴う廃液組成の変化が予想されるためガラス固化工程においては柔軟な対応が必要である。そこで本研究では、使用済み燃料の変動に伴う白金族合金、ガラス、廃液成分の変化に対して、加熱後の模擬ガラス固化体中の化学的存在状態の解明を目的として、板状白金族合金を使用した加熱試験及び各種分析を実施した。

2. 方法

Mo,Ru,Rh,Pd の粉末を MOX 燃料での組成変動を考慮した R6-2 (Mo:15,Ru:65,Rh:10,Pd:10wt%)、現行燃料に相当する R6-3(Mo:20,Ru:60,Rh:10,Pd:10wt%)、Mo を過剰に設定した R6-4 (Mo:30,Ru:50,Rh:10,Pd:10wt%) として秤量し混ぜ合わせた模擬合金を作製した。これら模擬合金についてガラス固化工程を模擬し、ホウケイ酸ガラス、模擬廃液成分を合わせた加熱試験を行った。加熱条件はガラス溶融炉上部、下部を模擬するため上部: 昇温温度 10°C/min、酸素濃度 20%、到達温度 900°C 保持時間 3h、下部: 昇温温度 10°C/min、酸素濃度 5%、到達温度 1150°C 保持時間 3h で加熱し模擬ガラス固化体を作製した。加熱後室温にて冷却後切断、切断面に対して SEM-EDS によるガラス合金界面の解析、蛍光 XAFS を用いて局所構造解析を行った。

3. 結果・考察

作製した模擬ガラス固化体を SEM-EDS にて観察した。合金とガラス界面の観察では白色部は酸化していない金属相であり、灰色部は Mo の減少した相であると考えられる。また Pd が一部合金から分離しており、Mo の酸化移行後 Ru-Rh-Pd の 3 元系を形成し Pd が酸化せず分離していると考えられる。さらに詳細な酸化状態解明のため XAFS 測定による分析を行った。Mo は酸化モリブデンとモリブデン酸塩となり、Ru は金属のままか酸化ルテニウムとなっており消費酸素量による酸化への影響が示唆された。図 2 に示した模擬ガラス固化体の EXAFS 動径構造関数より、Mo 近傍ではモリブデン酸塩に近い酸化物となっている。一方、Ru 近傍構造は Mo の合金組成割合・加熱条件により酸化ルテニウムか金属、どちらかに近い構造関数となった。

本発表は、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。

参考文献 [1] 野本豊和, XAFS における分析深さの制御について, あいち産業科学技術総合センターニュース, 2015 年 12 月号

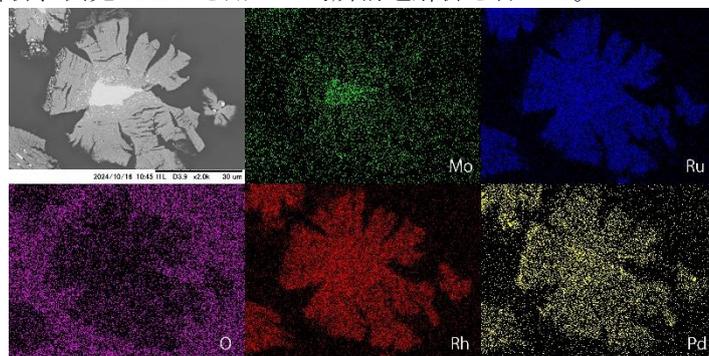


図 1. R6-2 上部模擬ガラス固化体 SEM-EDS 画像

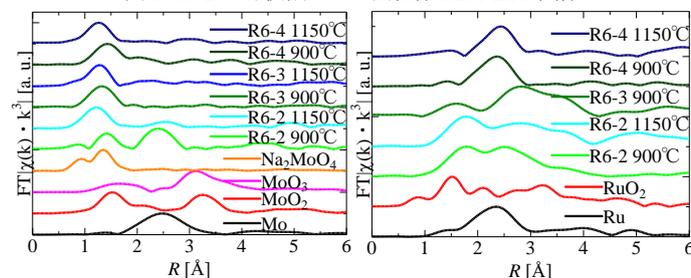


図 2. EXAFS 動径構造関数(左: Mo 近傍, 右: Ru 近傍)

*Mizuki Kato¹, Haruaki Matsuura¹, Isamu Sato¹, Yuki Oiwa¹, Sayaka Chiba¹, Haruka Tada², and Hiroki Izumi²

¹ Tokyo City Univ., ² IHI Corporation