

## 不溶解残渣に関する基礎試験等の調査結果

### 1. 文献、特性等の調査

#### (1) 文献調査、データ整理

##### ①JAEA 東海再処理工場における調査

- ・ 不溶解残渣廃液（以下、「FINE 廃液」という。）、酸回収廃液、溶媒洗浄廃液などを混合したのち、蒸発濃縮して高レベル廃液として高レベル廃液貯槽に貯留。
- ・ 蒸発缶及び高レベル廃液貯槽から廃液を採取し、それぞれ  $7\mu\text{m}$  メッシュのろ紙で分離し、付着したものを不溶解残渣として、ろ液とは別々に成分分析した結果、不溶解残渣の主たる成分は Zr、Mo（モリブデン酸ジルコニウム）であり、白金族元素割合はろ液と同等か半分以下である。

##### ②JAEA（旧原研）における調査

- ・ 不溶解残渣の粒子径は、 $1\mu\text{m}$  以下の非常に細かいものが多い。溶解処理後約 3 時間経過した時点での不溶解残渣の粒径は、レーザー光散乱法によれば平均約  $0.1\mu\text{m}$  であり、一晩放置後は大半が凝集し、 $3\mu\text{m}$  以上の粒子を形成している。
- ・ 凝集した粒子を溶液から分離・乾燥し、走査型電子顕微鏡で観察すると  $5\sim 50\mu\text{m}$  となる。
- ・ 不溶解残渣の内  $60\sim 80\%$  は、難溶性合金であり、その量は燃焼度と共に増加している。その元素構成は、以下の通りである。

Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
約 20%	0.5~5%	50~60%	約 10%	約 10%

##### ③六ヶ所再処理工場における調査（データ整理）

- ・ 六ヶ所再処理工場の FINE 廃液（1721-V20：9 バッチ目受入時）の分析結果から、以下が主な成分濃度（元素濃度）であり、東海再処理工場の不溶解成分とは異なり、不溶解残渣中の白金族濃度は高く、Zr 濃度が低い傾向がある。

	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Zr
溶液＋不溶解成分						
不溶解成分						

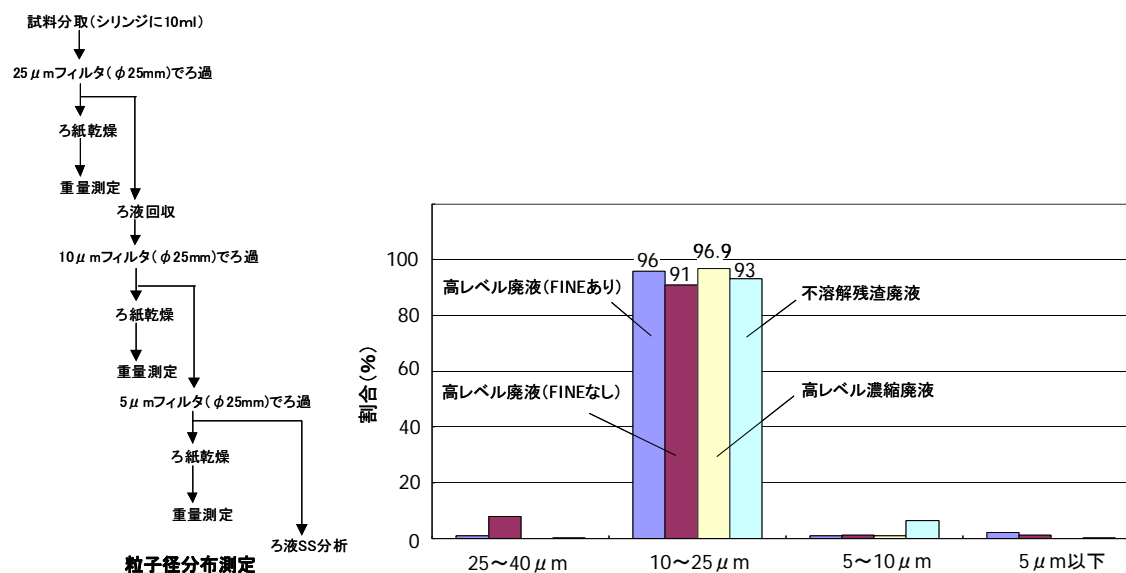
- ・ 粒径については、 $40\mu\text{m}$  以下であることが分かっているが、分布データはない。

## (2) 六ヶ所再処理工場における分析結果

不溶解残渣の組成・性状を確認するため、六ヶ所再処理工場の分析施設において、不溶解残渣の分析・試験を実施した。

### ①不溶解残渣の粒子径分布

- ・メッシュ数の異なるフィルタを準備して、不溶解残渣と高レベル濃縮廃液（以下、「HALW」という。）中の沈殿物の粒径分布について調査した。
- ・不溶解残渣、HALW 沈殿物、高レベル廃液（高レベル濃縮廃液、アルカリ濃縮廃液、FINE 廃液を混合したもの）の沈殿物の粒子径は、ほぼ 10～25 μm であり、大きな相違がないことが分かった（図－1 参照）。
- ・但し、沈降時間よりストークスの式に基づき、粒子径を算定すると 4～5 μm 程度となることから、10 μm 以下の粒子が凝集することで、10 μm フィルタに回収されている可能性がある。

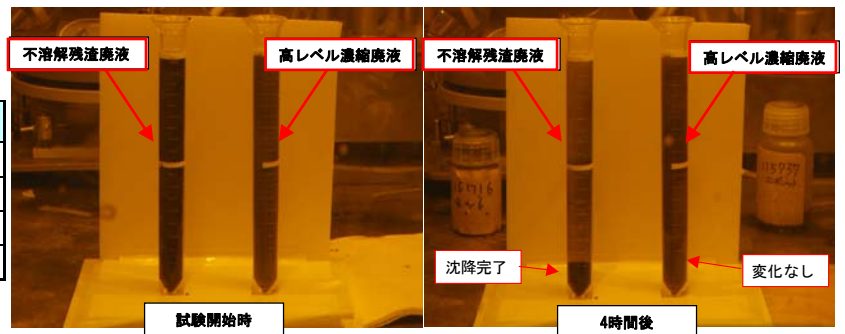


図－1 粒子径分布測定方法と測定結果

### ②不溶解残渣の沈降速度評価

- ・FINE 廃液、HALW 及び高レベル廃液を振とう後、静置することで、FINE 廃液中の不溶解残渣や HALW 中の沈殿物の沈降速度を比較し、粒径分布データなどから総合的に不溶解残渣の密度を推定した。
- ・FINE 廃液中の不溶解残渣の沈降速度が速いことが分かった（図－2 参照）。粒子径分布結果と合わせて考えると不溶解残渣の密度は高いと推測される。

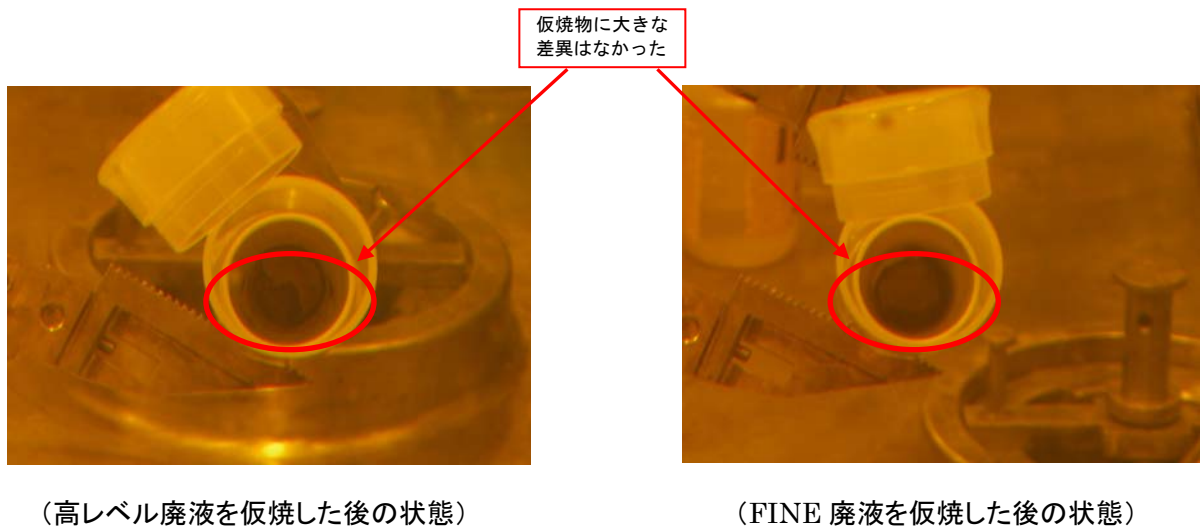
廃液	沈降完了時間
高レベル濃縮廃液 (HALW)	10 時間
不溶解残渣廃液 (FINE 廃液)	4 時間
08-MX-004 (FINE 含有廃液)	10 時間
08-MX-005 (FINE 不含廃液)	10 時間



図－２ 不溶解成分の沈降速度試験方法と測定結果

### ③不溶解残渣の仮焼物の評価

- ・ FINE 廃液、HALW を仮焼した場合の仮焼物の外観観察を行った。
- ・ 仮焼物の外観上は大きな差異は観察されなかった (図－3 参照)。



図－３ 不溶解成分仮焼後の外観観察

### ④不溶解残渣の組成分析

- ・ FINE 廃液中の不溶解残渣及び HALW 中の沈殿物の組成分析を行った (表－1 参照)。
- ・ HALW 中の沈殿物は Zr と Mo が約 85%程度を占めており、白金族元素は 8%程度と低い。
- ・ 一方、FINE 廃液中の不溶解残渣は Zr と Mo が約 32%程度であり、白金族元素が約 60%程度を占めており、白金族元素の割合が高い。

表－1 不溶解残渣等の組成分析

FINE 廃液中の不溶解残渣組成

HALW 中の沈殿物組成

不溶解成分濃度(g/L)					不溶解成分濃度(g/L)				
測定元素	含有量(g/g)	不溶解成分中の各元素濃度(g/L)	割合(%)	割合(%)※	測定元素	含有量(g/g)	不溶解成分中の各元素濃度(g/L)	割合(%)	割合(%)※
P			—	—	P			—	—
Fe			0.5	0.7	Fe			0.1	0.3
Sr			—	—	Sr			—	—
Zr			4.8	7.4	Zr			8.9	18.8
Mo			15.9	24.5	Mo			31.5	66.8
Tc			5.1	7.9	Tc			—	—
Ru			27.7	42.7	Ru			2.6	5.5
Rh			4.6	7.0	Rh			—	—
Pd			6.4	9.9	Pd			1.2	2.5
Ba			—	—	Ba			2.9	6.1

※検出された元素の割合の合計が100%になるように換算した値

- ・国内外で調査された金属六方晶もしくは難溶性金属の化学組成と当社の FINE 廃液中の不溶解残渣は良く一致しており、粒子径分布、沈降試験結果から総合的に判断すると六ヶ所再処理工場の不溶解残渣は金属であると推測される。

	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
旧原研での調査 (金属六方晶)	約 20%	0.5～5%	50～60%	約 10%	約 10%
当社不溶解残渣	24.5%	7.9%	42.7%	7.0%	9.9%

(3) FINE 廃液の東海への移送・形態分析の実施

- ・六ヶ所再処理工場では、不溶解残渣の化学形態を分析できないことから、FINE 廃液中の不溶解残渣を JAEA に移送し、形態分析を実施した。

① CPF での分析

- ・ FINE 廃液中の不溶解残渣の化学形態を明らかにするため、X線回折 (XRD)、X線マイクロアナライザー (EPMA) を実施した。
- ・ 不溶解残渣の XRD 分析の結果から、Mo、Ru を主成分とした合金およびモリブデン酸ジルコニウムなどの混合物であることが確認された。
- ・ 文献によれば、不溶解残渣は Tc を含めた Ru-Mo-Pd-Rh-Tc の 5 元系合金からなることが報告されているが、データベースに既知データがないため、特定はできなかった。
- ・ Tc は EPMA においても感度が低いためは検出されなかった。

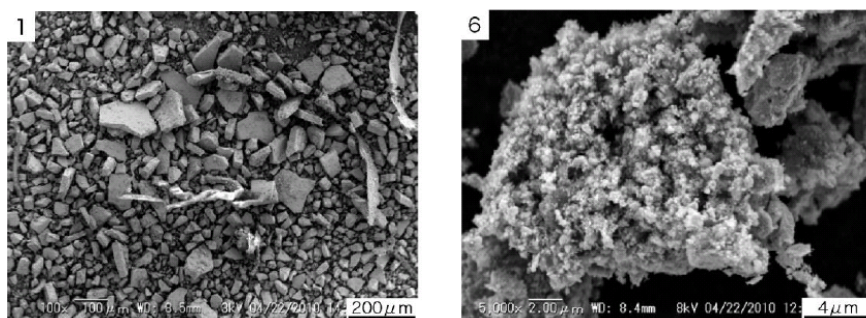
## ②NUCEF での分析

- Mo、Ru を主成分とした合金について、さらに詳細な形態分析を実施するため、不溶解残渣をシュウ酸及び硝酸で洗浄し、不溶解残渣中から上記合金のみを分離した。
- 分離した合金を CPF で分析すると共に、NUCEF に移送し、詳細に形態分析を実施した。
- 湿式分析により、合金の化学組成を分析したところ、以下の組成であった。

元素	Mo	Tc	Ru	Pd	Rh
濃度[wt%]	23.2	6.9	48.6	12.8	8.5

※シュウ酸溶解後残渣の分析結果から、微量元素（5%以下）、Zr を除いた補正值

- 合金の XRD 分析の結果から、Ru-Mo-Pd-Rh-Tc 合金であることが確認された。
- また、合金の粒子径は数 nm～数  $\mu$  m 程度の粒子であることが確認された（図－4 参照）。



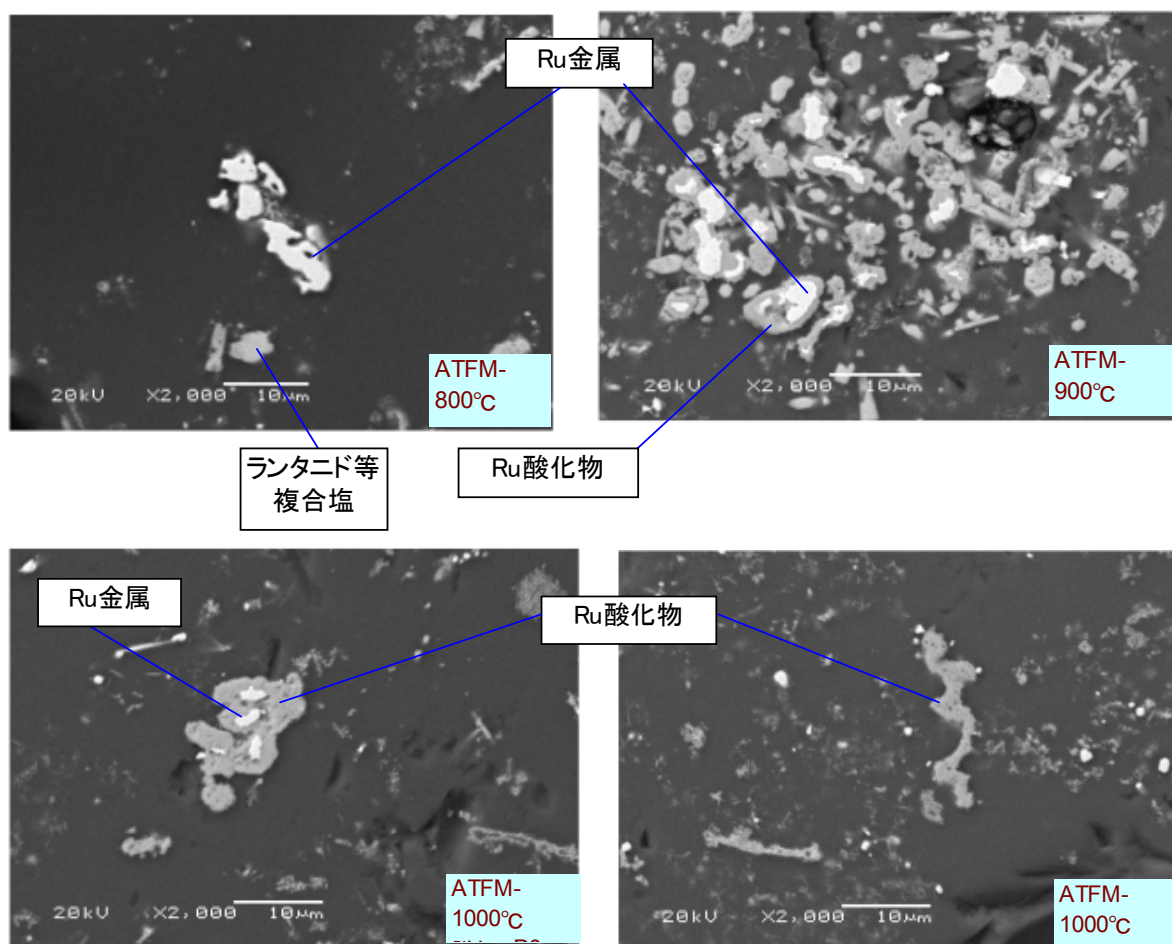
(拡大)

図－4 不溶解残渣中の合金観察

## 2. ガラス溶融炉運転への影響調査（コールド試験、解析など）

### （1）仮焼層における金属粒子成長挙動の確認試験（るつぼ試験）

- ・ 模擬廃液に不溶解残渣の模擬物として Ru（金属、酸化物）を添加し、600～1000℃まで 100℃おきにくつぼにて溶融試験を行い、仮焼層温度範囲での溶融状態を調べた。
- ・ 溶融後サンプルの断面観察を行うと共に、各温度における白金族粒子分布及び白金族粒子の化学形態を確認したところ、1000℃以上で加熱すると 20μm 程度の Ru 金属粒子は酸化物に転換されるとの結果が得られた（図-5 参照）。
- ・ つまり、仮焼層もしくは上部ガラスにおいて、Ru 金属は酸化物に転換されると推定される。

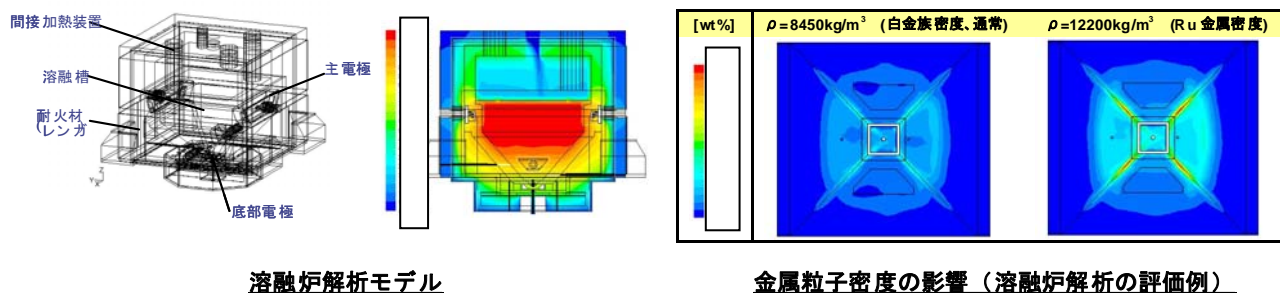


※ATFM：アクティブ試験廃液組成に白金族元素成分として Ru 金属粒子を添加したもの

図-5 るつぼ試験による Ru 金属粒子の化学形態の確認結果

## (2) 粒子沈降挙動の解析評価（溶融炉解析モデル：汎用解析コード使用）

- ・ ガラス溶融炉解析において、不溶解残渣が合金のまま沈降した場合を想定し、白金族元素粒子の比重、粒子径を変更した場合の影響を溶融炉解析によって評価した（図－6 参照）。
- ・ 白金族粒子径を一定とし、密度を酸化物相当と金属相当として評価した場合、金属粒子で供給されると沈降速度が速く、1 バッチ目の流下開始時の炉底白金族濃度でも差が出るのが分かる（図－6 参照）。

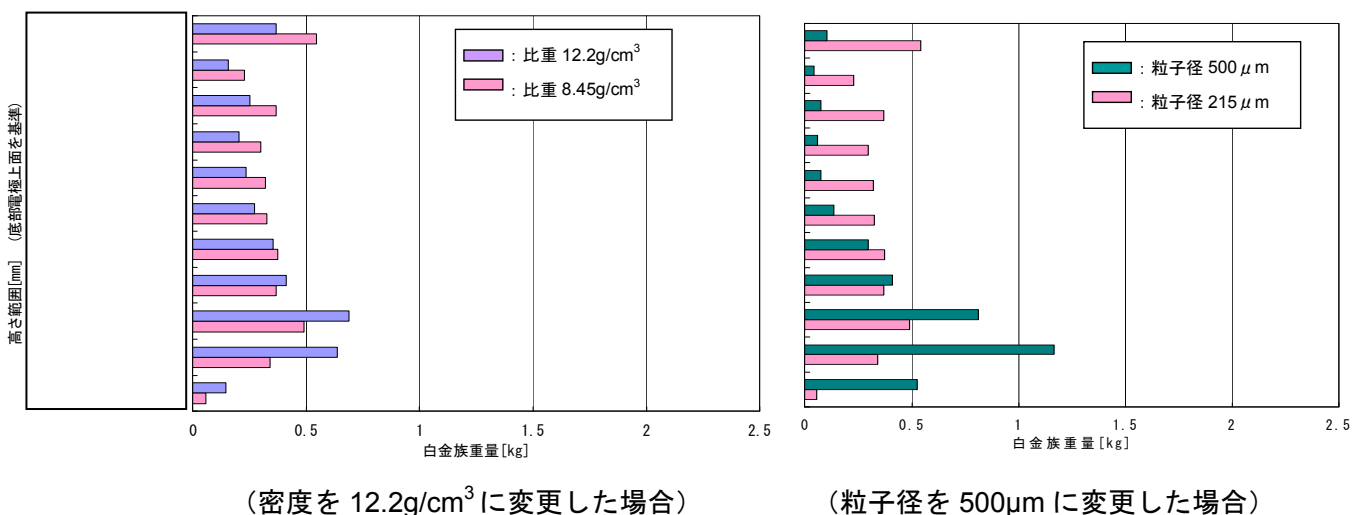


溶融炉解析モデル

金属粒子密度の影響（溶融炉解析の評価例）

図－6 溶融炉解析の概要

- ・ 白金族粒子の密度及び粒子径を変化させた場合の 1 バッチ目流下開始時の炉内濃度分布を評価した。
- ・ 白金族元素の密度よりも粒子径の方が影響は大きく、仮焼層における凝集の有無を評価することが重要であると考えられる（図－7 参照）。



（密度を 12.2g/cm<sup>3</sup> に変更した場合）

（粒子径を 500μm に変更した場合）

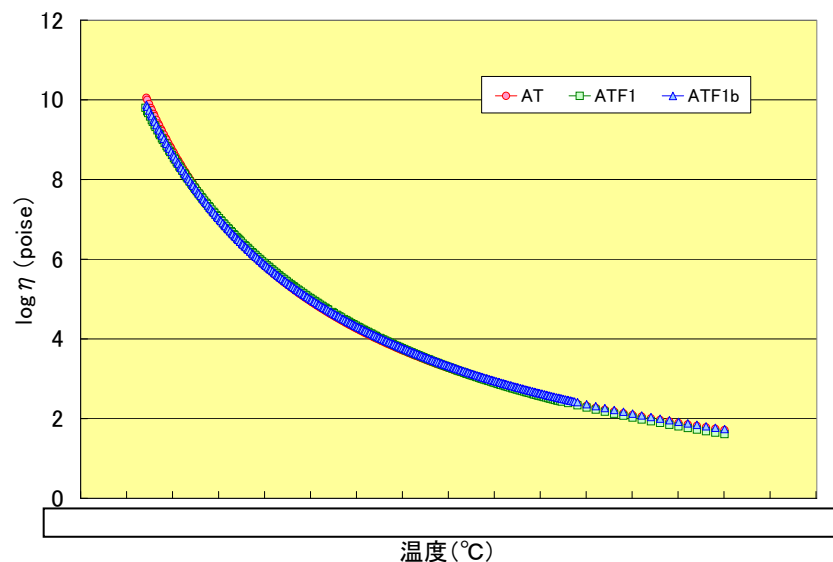
図－7 白金族元素の密度と粒子径の沈降挙動への影響

### (3) 模擬ガラスによる沈降試験

- ・ 模擬廃液に不溶解残渣の模擬物として Ru (金属、酸化物) を添加し、タンマン管及び管状炉を用いた熔融試験装置を製作し、サンプル調製を行った。
- ・ タンマン管試験の結果、ストークスの式で想定される沈降速度よりも速い速度で沈降する結果が得られた。 (但し、タンマン管内での対流も沈降に影響している可能性があり、更なる検討が必要である。)
- ・ タンマン管試験においても、るつぼ試験と同様に、Ru 粒子金属が酸化物に転換されるとの結果を得た。 EPMA で酸素濃度が低い部分においても、X線分光分析 (EDX) を実施すると酸素が確認された。
- ・ 但し、仮焼層がない状態で FINE 廃液を供給し、酸素濃度の低い炉底部に一気に沈降するような場合、金属のまま酸化されない可能性もあると考えられる。

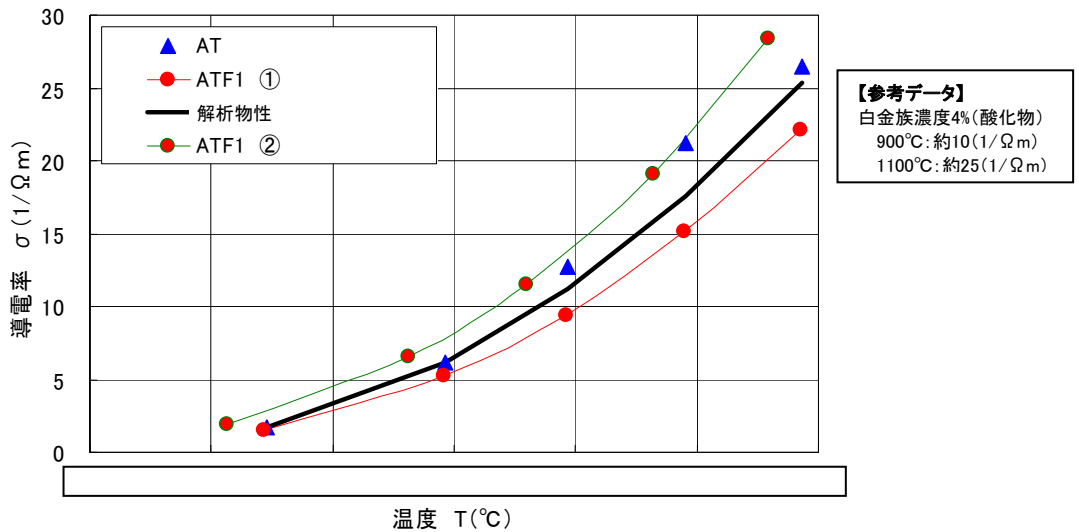
### (4) ガラス物性測定

- ・ Ru を金属もしくは酸化物で添加した 2 種類の模擬廃液を用いて、ガラスサンプルを調製し、高温粘度、導電率 (ガラス電気抵抗) などの測定を行った。
- ・ 高温粘度、表面張力 (接触角)、ガラス抵抗は、Ru 金属を 20% 程度添加しても変化がないことを確認した (図-8、図-9 参照)。但し、これはサンプル中の Ru が金属として添加したものが、酸化物に転換されていたためであると推定される。将来的には、Ru が金属として存在する場合の物性取得も必要である。



AT: アクティブ試験模擬廃液 ATF1: 模擬Ru20%含有 (粒子径<36 μm)  
ATF1b: 模擬Ru20%含有 (粒子径<100~180 μm)

図-8 ガラス粘度の比較 (平行板回転式粘性測定)



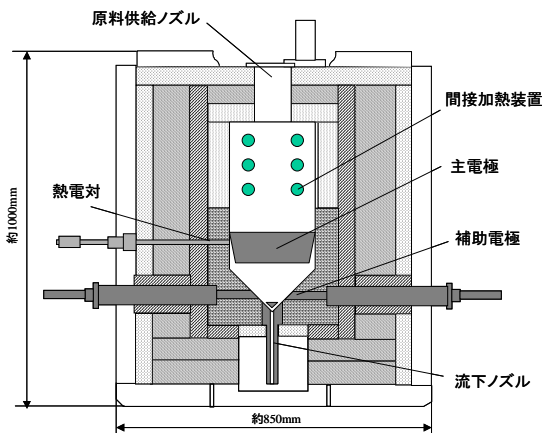
AT: アクティブ試験模擬廃液 ATF1: 模擬Ru20%含有(粒子径<36 μm)  
 解析物性: 溶融炉解析に用いている標準ガラス物性(白金族濃度  wt%)

図-9 導電率の比較

### 3. ガラス溶融炉運転への影響調査 (小型溶融炉試験)

#### (1) 目的

- ・ 2. 項の基礎試験や解析によって個々の事象は評価しているものの、溶融炉全体としての評価ができていないため、小型溶融炉 (図-10) を用いて、個々の事象の相互影響を評価する。
- ・ 以下に確認項目を示す。
  - ◇不溶解残渣の仮焼層形成への影響
  - ◇不溶解残渣の溶融炉内での化学形態、粒子径
  - ◇不溶解残渣の白金族沈降・堆積への影響



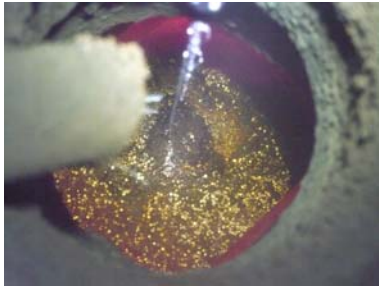
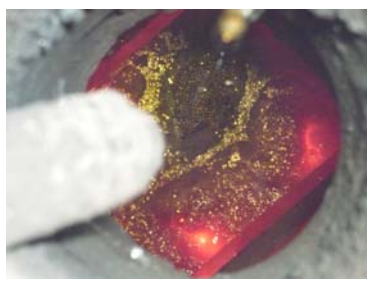

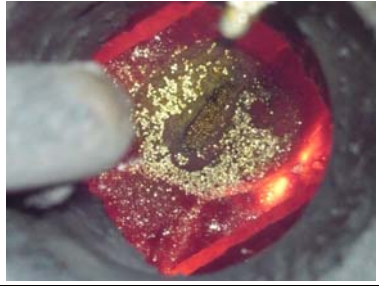
	小型溶融炉	K 溶融炉
溶融表面積	0.0756m <sup>2</sup>	<input type="text"/> m <sup>2</sup>
ガラス保有量	約 30kg	約 4800kg
ガラス固化体重量	約 10kg	約 400kg
バッチ時間	約 16 時間	<input type="text"/> ~ <input type="text"/> 時間

図-10 小型溶融炉の概略要図

## (2) 廃液種類による仮焼層の溶融性（不溶解残渣による仮焼層形成への影響）

- ・ 高模擬廃液よりも模擬 FINE20%廃液（供給廃液中に混合する Ru 量の 20%を Ru 金属として添加。残りは、酸化物として添加。）の方が、仮焼層の溶融性が低く、仮焼層が形成されやすいことが確認された（表－2 参照）。
- ・ FINE 模擬 20%廃液と FINE 模擬 50%廃液（供給廃液中に混合する Ru 量の 50%を Ru 金属として添加）では溶融性に変化はないが（表－2 参照）、FINE 模擬 50%廃液の方が間接加熱電力は低いが、雰囲気温度は高い傾向があった。
- ・ 仮焼層サンプルの断面観察の結果、金属 Ru を多く添加した模擬廃液の方が仮焼層における空隙率が多い傾向が確認された。
- ・ Ru の物質収支より、金属 Ru を多く添加した廃液の方が、オフガスへの移行量が多い傾向が確認されている。このガス発生により、仮焼層の状態が変化し、仮焼層の断熱性や溶融性、揮発ガスによる気相部への熱逃げなどに相違が生じ、雰囲気温度の上昇に影響した可能性があると考えられる。

表－2 模擬廃液供給開始直後における仮焼層の状況

低模擬廃液		高模擬廃液	
FINE 模擬 20%廃液		FINE 模擬 50%廃液	

高さ傾向：低模擬<高模擬<FINE 模擬 20%廃液≒FINE 模擬 50%廃液

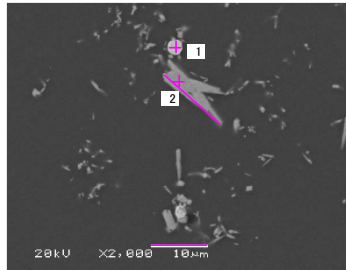
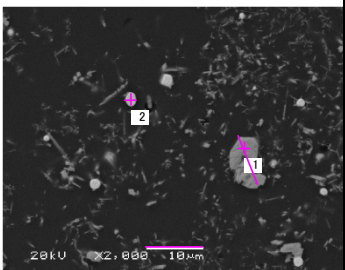
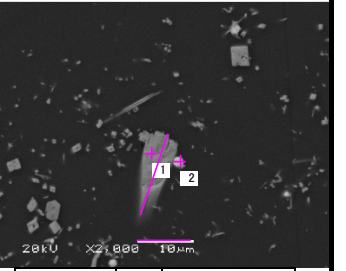
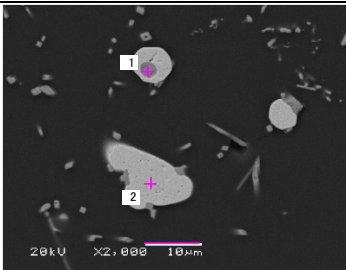
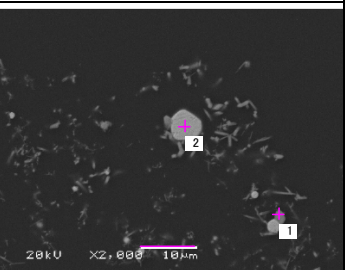
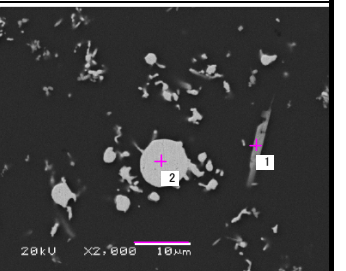
広がり傾向：低模擬>高模擬>FINE 模擬 20%廃液≒FINE 模擬 50%廃液

## (3) 不溶解残渣の溶融炉内での化学形態、粒子径

- ・ FINE 模擬廃液に添加した Ru 金属粒子は、酸化物に転換されており、先行して実施したるつぼ試験において 1000℃以上で Ru 金属粒子は酸化物に転換されると評価した結果と整合した（表－3 参照）。

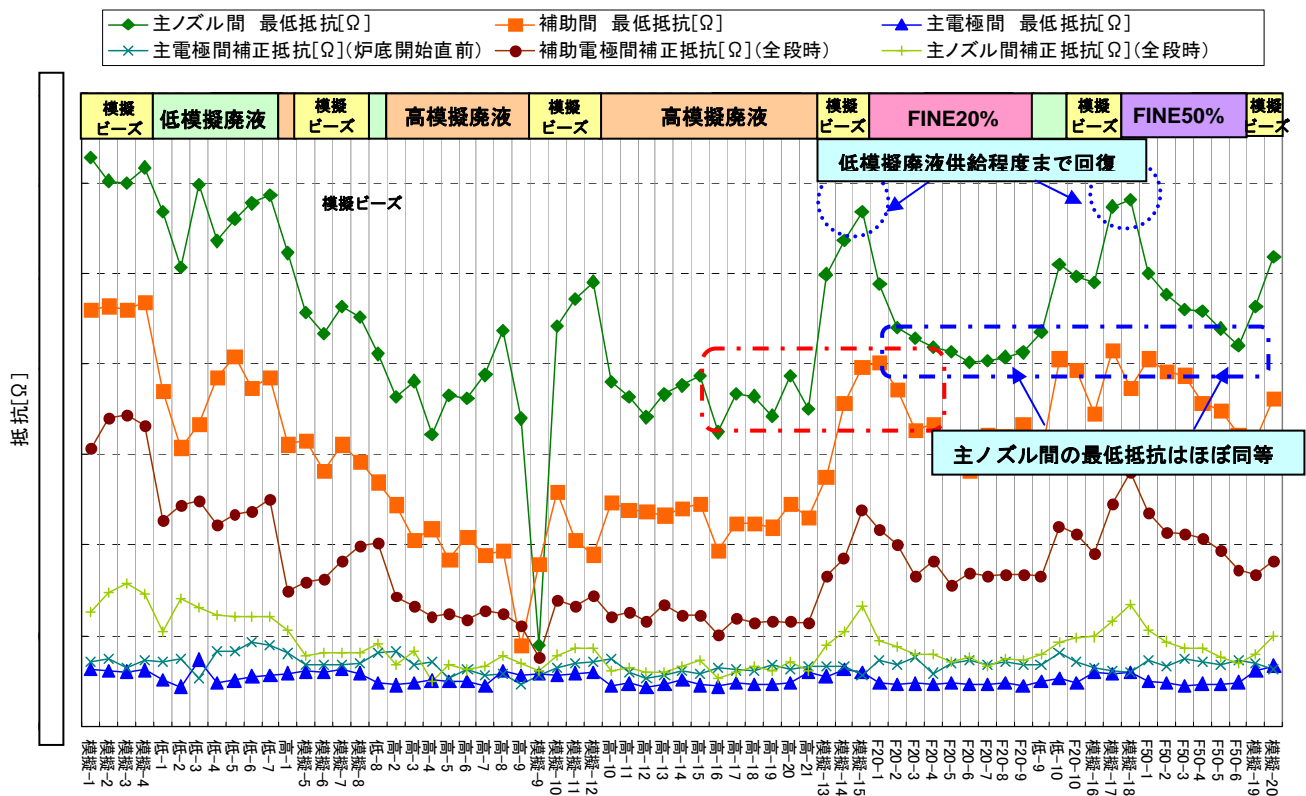
- ・ 通常より大きい Ru 金属粒子(約 26  $\mu\text{m}$  以下)の影響によって、仮焼層や熔融ガラス内で粒子径が著しく凝集成長することはないことが確認された(表-3 参照)。

表-3 各サンプルにおける SEM 観察 (2000 倍) 結果 (Ru の代表的な化学状態)

	流下ガラスサンプル	仮焼層サンプル	炉底部ガラスサンプル																		
高レベル廃液	 <table border="1"> <tr> <td>~数 <math>\mu\text{m}</math></td> <td>1</td> <td>Pd</td> </tr> <tr> <td>~13 <math>\mu\text{m}</math></td> <td>2</td> <td>O, Ru</td> </tr> </table> <p>高-19 バッチ</p>	~数 $\mu\text{m}$	1	Pd	~13 $\mu\text{m}$	2	O, Ru	 <table border="1"> <tr> <td>~9 <math>\mu\text{m}</math></td> <td>1</td> <td>O, Ru</td> </tr> <tr> <td>~数 <math>\mu\text{m}</math></td> <td>2</td> <td>Pd</td> </tr> </table> <p>高-21 バッチ</p>	~9 $\mu\text{m}$	1	O, Ru	~数 $\mu\text{m}$	2	Pd	 <table border="1"> <tr> <td>~16 <math>\mu\text{m}</math></td> <td>1</td> <td>O, Ru</td> </tr> <tr> <td>~数 <math>\mu\text{m}</math></td> <td>2</td> <td>Pd</td> </tr> </table> <p>高-21 バッチ</p>	~16 $\mu\text{m}$	1	O, Ru	~数 $\mu\text{m}$	2	Pd
	~数 $\mu\text{m}$	1	Pd																		
	~13 $\mu\text{m}$	2	O, Ru																		
~9 $\mu\text{m}$	1	O, Ru																			
~数 $\mu\text{m}$	2	Pd																			
~16 $\mu\text{m}$	1	O, Ru																			
~数 $\mu\text{m}$	2	Pd																			
FINE 模擬 20% 廃液	 <table border="1"> <tr> <td>~7 <math>\mu\text{m}</math></td> <td>1</td> <td>O, Ru</td> </tr> <tr> <td>~18 <math>\mu\text{m}</math></td> <td>2</td> <td>Pd</td> </tr> </table> <p>F20-1 バッチ</p>	~7 $\mu\text{m}$	1	O, Ru	~18 $\mu\text{m}$	2	Pd	 <table border="1"> <tr> <td>~数 <math>\mu\text{m}</math></td> <td>1</td> <td>O, Si, Ru</td> </tr> <tr> <td>~6 <math>\mu\text{m}</math></td> <td>2</td> <td>Pd</td> </tr> </table> <p>F20-8 バッチ</p>	~数 $\mu\text{m}$	1	O, Si, Ru	~6 $\mu\text{m}$	2	Pd	 <table border="1"> <tr> <td>~15 <math>\mu\text{m}</math></td> <td>1</td> <td>O, Si, Ru</td> </tr> <tr> <td>~9 <math>\mu\text{m}</math></td> <td>2</td> <td>Pd</td> </tr> </table> <p>F20-8 バッチ</p>	~15 $\mu\text{m}$	1	O, Si, Ru	~9 $\mu\text{m}$	2	Pd
	~7 $\mu\text{m}$	1	O, Ru																		
	~18 $\mu\text{m}$	2	Pd																		
~数 $\mu\text{m}$	1	O, Si, Ru																			
~6 $\mu\text{m}$	2	Pd																			
~15 $\mu\text{m}$	1	O, Si, Ru																			
~9 $\mu\text{m}$	2	Pd																			

#### (4) 不溶解残渣による白金族沈降・堆積の挙動

- ・ FINE 模擬 20%廃液や FINE 模擬 50%廃液で、供給開始前に低模擬廃液供給と同等の抵抗まで回復した後、各廃液供給後の主ノズル間(実機における主底間と同じ意味)の抵抗変化を確認した。その結果、模擬 FINE 添加量の主ノズル抵抗への影響はほとんど見られなかった。(図-11 参照)。
- ・ これは、模擬 FINE 添加時において、そのほとんどが酸化物として存在し、巨大粒子が確認されなかった前項の結果と整合する結果である。



図一 1 1 小型溶融炉試験の炉内抵抗の推移

以 上