



高レベル廃液の熱分解挙動の解明

～ルテニウムの存在がランタノイド硝酸塩／アルカリ金属硝酸塩の熱分解反応に及ぼす影響～

(東工大・原子炉研¹, 原子力機構・核サ研²) ○川合 康太¹, 中野 義夫¹, 竹下 健二¹
永井 崇之², 小林 秀和², 天本 一平², 菖蒲 康夫²

研究背景

ガラス溶融炉内現象

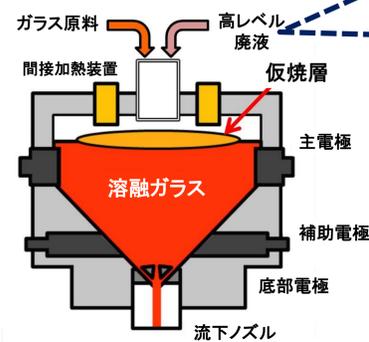


図1 溶融炉模式図

高レベル廃液の化学状態変化(推定)



熱分解挙動の解明～主要硝酸塩の重ね合わせ～^[1]

[1]: K.Kawai et al, Proceeding of GLOBAL2015, 2015

表1 sHLLW含有主要元素濃度および使用した試薬

元素	濃度 [mol/L]	試薬
H	1.38	HNO ₃
Na	1.005	NaNO ₃
Nd	6.15E-02	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Zr	5.12E-02	ZrO(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O
Gd	3.64E-02	Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Ce	3.63E-02	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Cs	3.58E-02	CsNO ₃
Fe	3.07E-02	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
La	2.25E-02	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Ru	2.19E-02	Ru(NO ₃) ₃ ·nH ₂ O
Mn	1.89E-02	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
Ba	1.61E-02	Ba(NO ₃) ₂
Pr	1.59E-02	Pr(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Pd	1.55E-02	Pd(NO ₃) ₂
Sr	1.24E-02	Sr(NO ₃) ₂

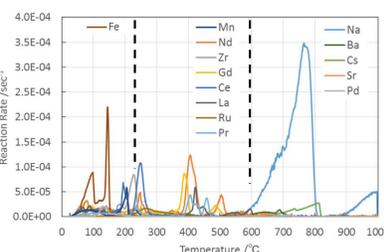


図4 sHLLW含有13種類元素硝酸塩の熱分解反応温度/反応速度の関係(N₂雰囲気)

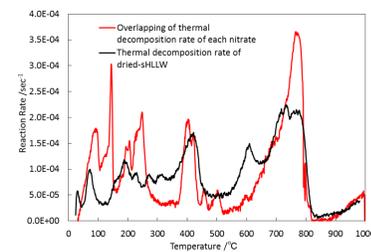


図5 13種硝酸塩の熱分解挙動重ね合わせ(赤線)とsHLLW乾固体の熱分解挙動(黒線)との比較(N₂雰囲気)

- sHLLWに含まれる個々の硝酸塩の熱分解挙動から、sHLLWの熱分解挙動の特徴を概ね再現
- 但し、300°C、600°C付近において熱分解反応ピークの相違を確認
→ 硝酸塩が混合された場合、単体の熱分解反応と異なると想定

高レベル廃液: 30種類以上の化学種を含有

模擬高レベル廃液(sHLLW)の熱分解～反応温度vs反応速度～

測定条件
昇温速度: 5°C/min
測定温度範囲: 室温~800°C
Ar雰囲気(100mL/min)

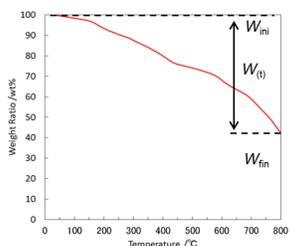


図2 sHLLW乾固体の熱分解重量曲線

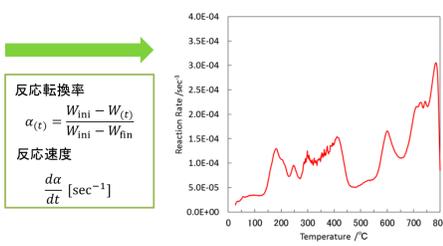


図3 熱分解反応温度/反応速度の関係

複雑な熱分解挙動の現象解明が必要

sHLLW含有成分間の相互作用の検討

- ランタノイド硝酸塩と硝酸ルテニウム(Ru)溶液乾固体の二成分系において、ランタノイド硝酸塩単独の熱分解挙動と異なる熱分解挙動が報告^[2]
→ sHLLWの熱分解においても同様の現象が生じていると想定。
Ruの添加による他の硝酸塩の熱分解への影響について検討。

[2]: 永井, 他, 原子力学会2015年秋の大会E28

研究目的

高レベル廃液の熱分解挙動を解明するため、廃液に含まれる各種硝酸塩の熱分解挙動に与えるRu共存の影響を評価する。

実験方法

実験手順

1. 模擬廃液成分濃度比(表1)を考慮し、ランタノイド硝酸塩に硝酸Ru溶液乾固体を添加した混合原料を調製
2. 調製した混合原料を硝酸溶液に溶解させ、真空乾燥機を用いて90°Cで蒸発乾固
3. 熱重量分析計(TG/DTA7300, SII)を用いて、昇温速度5°C/min, Ar雰囲気(100mL/min)にて熱特性を測定
4. 熱分解反応温度/反応速度マップにより、規格化した熱分解反応速度を定量的に評価

評価対象

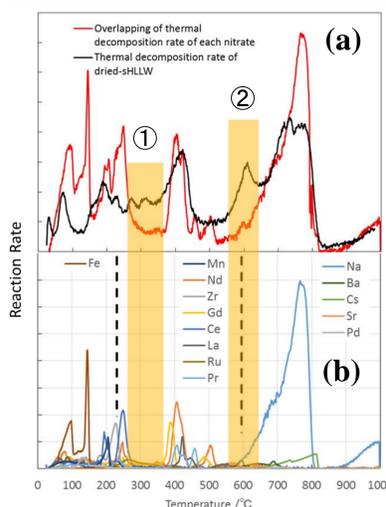


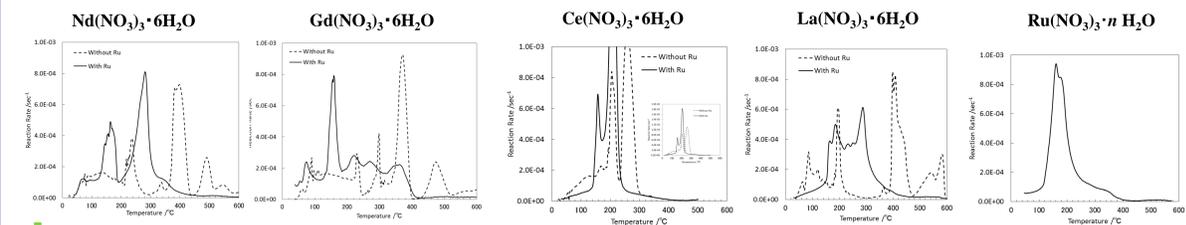
図6. (a)13種硝酸塩の熱分解挙動重ね合わせ(赤線)とsHLLW乾固体の熱分解挙動(黒線)との比較 (b)13種硝酸塩の熱分解挙動

① 300°C付近の温度域
既往の研究結果からの推察
200~600°Cの温度域では、主にランタノイド硝酸塩の熱分解が発生
↓
ランタノイド硝酸塩(Nd, Gd, Ce, La)に着目して、Ruとの二成分系で実験

② 600°C付近の温度域
既往の研究結果からの推察
600°C以上の温度域では、主にアルカリ金属硝酸塩の熱分解が発生
↓
アルカリ金属硝酸塩(Na, Cs)に着目して、Ruとの二成分系で実験

結果および考察① - 二成分系における熱分解反応 -

① ランタノイド硝酸塩/硝酸Ru溶液混合乾固体の熱分解挙動(全熱分解範囲で反応速度を規格化)



TGIにより得られた重量減少率より化学量論計算

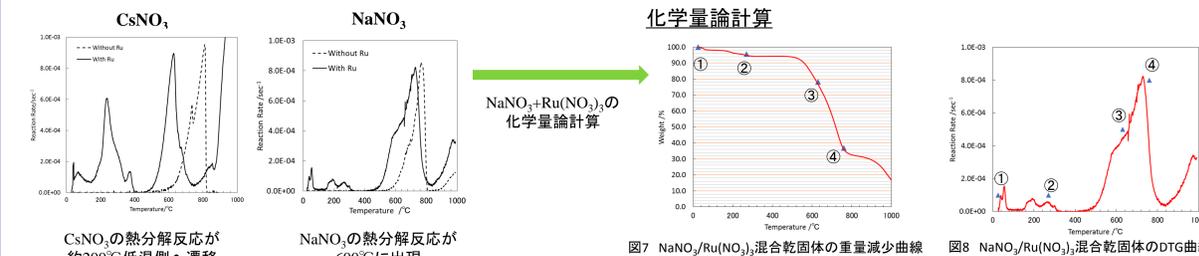
加熱前	重量減少率[%]	
	実験値	理論値
Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O + Ru(NO ₃) ₃	60.1	58.0

RuO₃等の揮発による減少分であると推定

Ruの添加による影響

- 全ランタノイド硝酸塩の熱分解温度に違いが見られ、Ce以外のランタノイド硝酸塩にて300°C付近に熱分解反応ピークが出現
- 400°C付近のランタノイド硝酸塩の熱分解反応ピークが消失。化学量論計算において、実験値の方が重量減少率が大きいため、未反応ではないと判断できる。従って、Ru酸化物がランタノイド硝酸塩の熱分解反応に触媒的に作用し、熱分解反応が促進していると推定。

② アルカリ金属硝酸塩/硝酸Ru溶液混合乾固体の熱分解挙動(アルカリ金属硝酸塩の熱分解範囲で反応速度を規格化)



Ruの添加による影響

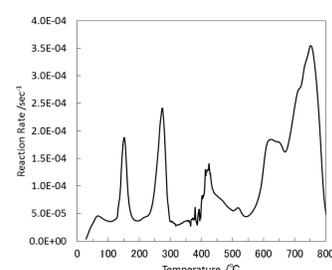
- 硝酸Cs, 硝酸Na共に熱分解反応の促進を示唆する結果が得られた。硝酸Naの熱分解においては、Ru酸化物が触媒的に作用することで、硝酸→亜硝酸への熱分解が進行し、酸化Naへと熱分解すると推定。

表2 熱分解反応シナリオに基づく化学量論計算結果

シナリオNo.	シナリオ	重量減少率
1	NaNO ₃ +Ru(NO ₃) ₃	100.0
2	NaNO ₃ +RuO ₂	95.6
3	NaNO ₂ +RuO ₂	78.2
4	Na ₂ O+RuO ₂	36.9

結果および考察② - 多成分系における熱分解反応 -

ランタノイド硝酸塩(Nd+Gd+La+Ce)/硝酸Na/硝酸Ru溶液混合乾固体の熱分解挙動



- 260°C, 400°C, 600°Cの温度域にて熱分解反応ピークが出現
→ ランタノイド硝酸塩はアルカリ金属元素と複塩を生成することが報告^[3]されており、一部のランタノイド硝酸塩がNaと反応することにより、400°Cで熱分解反応が出現したと推定

[3]: Z. K. Obinets et al, Russ. J. Inorg. Chem., 34, 644-648 (1989)

本結果を踏まえて再度重ね合わせし、sHLLWの熱分解挙動と比較

図9 ランタノイド硝酸塩/硝酸Na/硝酸Ru混合乾固体の熱分解反応速度

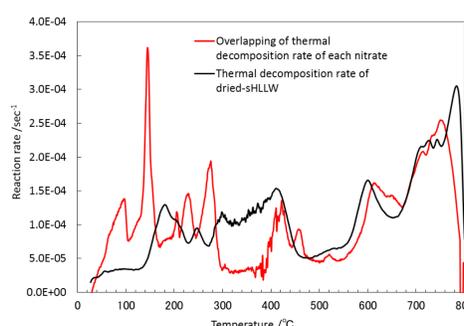


図10 Ruによる触媒効果を考慮した重ね合わせ(赤線)とsHLLW乾固体の熱分解挙動(黒線)との比較

- 600°C付近における熱分解反応ピークが再現
- 300°C~400°Cにおける熱分解は、300°C以前の熱分解未反応のものが、熱分解していると推定。

結言

- Ruの存在により、ランタノイド硝酸塩およびアルカリ金属硝酸塩の熱分解反応に影響を確認した。Ruの存在は、その触媒的作用により、熱分解反応を促進させると推定。
- sHLLWの熱分解挙動をより正確に再現できるようになったことから、sHLLWの熱分解挙動の解明につながる事が期待される。