

放射光 XAFS 測定による模擬放射性廃棄物ガラス に含まれるセリウム原子価の評価

Investigation of cerium valence contained in simulated radioactive waste glasses by the synchrotron XAFS measurement

永井崇之^{1,*}, 渡部 創¹, 小林秀和¹, 大山孝一¹, 岡本芳浩²

¹ 日本原子力研究開発機構・核燃料サイクル工学研究所 〒319-1194 東海村村松 4-33

² 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門 〒319-1195 東海村白方白根 2-4

Takayuki Nagai^{1,*}, Sou Watanabe¹, Hidekazu Kobayashi¹, Koichi Ohyama¹, and Yoshihiro Okamoto²

¹Nuclear Fuel Cycle Engineering Lab., JAEA, 4-33 Muramatsu, Tokai, 319-1194, Japan

²Quantum Beam Science Directorate, JAEA, 4-33 Shirakata-Shirane, Tokai, 319-1195, Japan

1 はじめに

高レベル放射性廃液のガラス固化処理プロセス技術開発の一環として、これまで希土類酸化物や白金族化合物を添加した模擬ガラス固化体試料を調製し、ラマン分光測定によるホウケイ酸ガラスの構造解析等を実施している[1,2]. 本研究では、実規模スケールのプロセス試験で製造された模擬ガラス固化体を対象に放射光 XAFS 測定を行い、ガラス組成によるガラス試料中の Ce 原子価への影響を評価した。

2 実験

測定試料は、(株)IHI が日本原燃(株)からの委託を受けて JAEA 核燃料サイクル工学研究所において実施した確証改良熔融炉試験のモックアップ熔融炉流下ガラスである。熔融炉試験は、模擬廃液とガラス原料を直接通電型セラミック熔融炉へ供給して、通電によるジュール熱でガラスを加熱熔融し、定期的に炉底部の流下ノズルからガラス固化体容器へ熔融ガラス約 400 kg (固化体 1 体分) を流下した。熔融炉内には固化体 11 本分の熔融ガラスが保持されており、熔融炉へ供給される模擬廃液の組成によって、流下ガラスの組成は徐々に変化する。XAFS 測定に供したガラス試料は、上記熔融炉試験で製造した固化体 83 体から 1 試料ずつ無作為にガラス片を採取して乳鉢で粉砕し、ガラス粉末から約 1 g を分取してポリエチレン袋に封入した。また、粉砕した残りのガラス粉末を用いて、ガラス組成を XRF 分析で確認した。ガラス試料 No.01~83 は、熔融炉試験での固化体の製造順を示す。

XAFS 測定は、BL-27B の XAFS 測定装置を用いて、Ce L_{III}-edge を対象に 5.65~6.25 KeV の範囲を蛍光法で 5 回程度繰り返した。

3 結果および考察

図 1 に示すガラス試料の規格化 XANES スペクトルにおいて、5.72 keV 付近の Ce L_{III}-edge と 6.17 keV 付近の Ce L_{II}-edge に着目すると、ガラス試料によってスペクトル形状が異なっている。ガラス試料中の

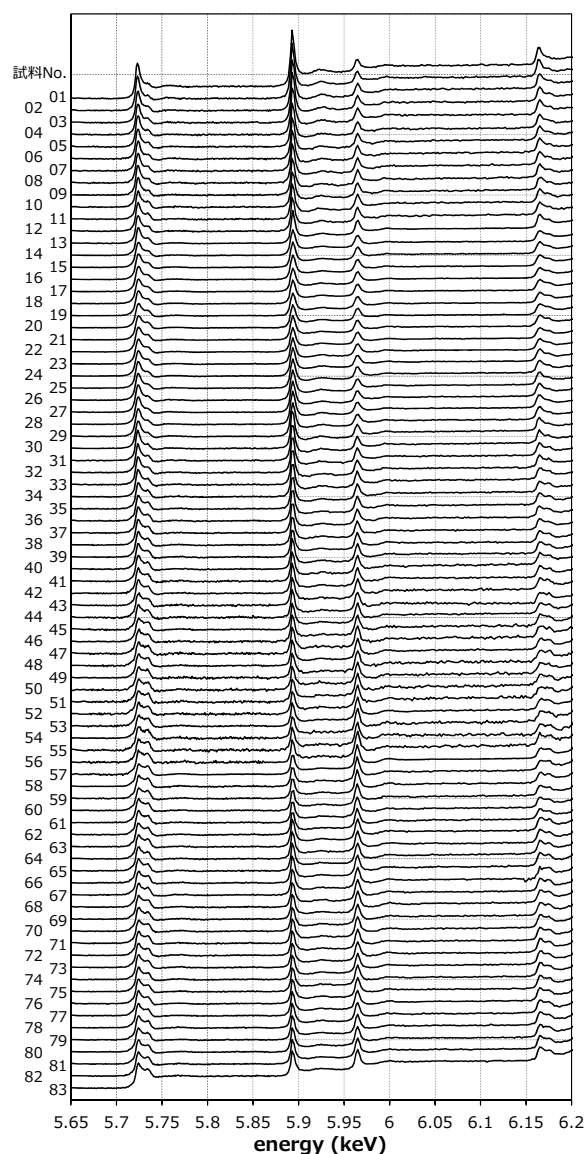


図 1 蛍光法によるガラス試料中の Ce L_{III}-edge 付近の規格化 XANES スペクトル

Ce 原子価は、ガラス熔融時が還元雰囲気中で Ce(III)、酸化雰囲気中で Ce(IV)と想定され、模擬廃棄物ガラスの XAFS 測定で Ce(III)と Ce(IV)の混在を確認している。そこで各試料の Ce L_{III}-edge スペクトルを Ce(III)と Ce(IV)のスペクトル形状にフィッティングし、図 2 のガラス試料中の Ce(IV)割合を算出すると、Ce(IV)割合が大きく変動することを確認した。

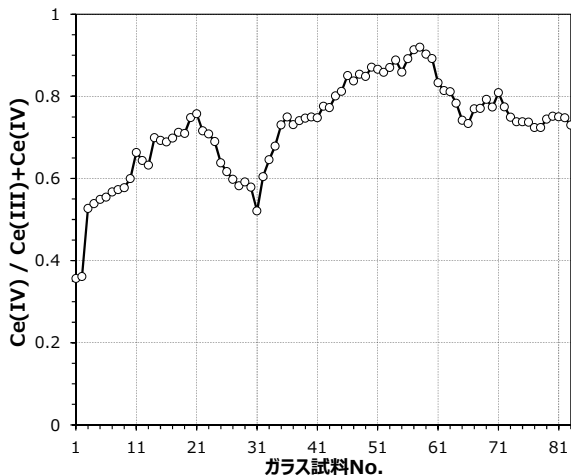


図 2 Ce L_{III}-edge 付近のスペクトルから算出したガラス試料中の Ce(IV)割合

Ce(IV)割合の変動要因を検討するため、ガラス試料の製造履歴を確認すると、模擬廃液の化学組成は異なるものの、全て硝酸溶液の化学形態であることから、熔融炉内環境は硝酸塩の熱分解で発生する NO_x、O₂及び N₂の混合ガス雰囲気である。また、熔融炉の運転条件が試験期間を通じて同等なことから、熔融ガラス雰囲気の酸化還元性は概ね同等と考えられる。そこで、XRF 分析で得られた廃液成分の主な希土類酸化物濃度と比較すると、図 3 に示すように Nd₂O₃濃度の変動が、図 2 の Ce(IV)割合の変動と類似している。

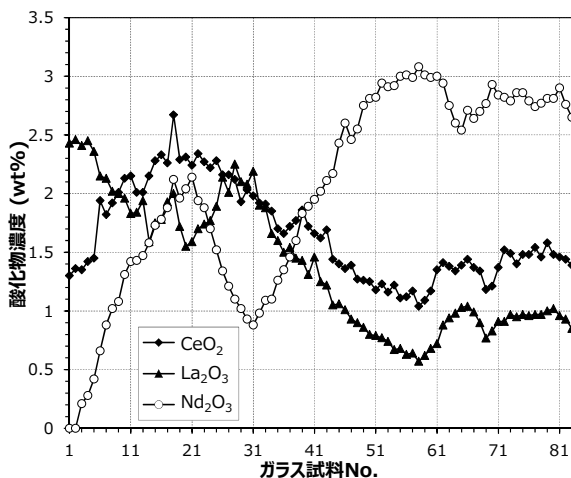


図 3 XRF 分析によるガラス試料中の Ce, La, Nd 酸化物濃度

ガラス試料中の Nd₂O₃濃度と Ce(IV)割合の関係は、図 4 に示すように良好な相関が見られ、詳細な原因は不明であるが、本研究の結果からガラス中の Nd₂O₃が Ce 原子価へ影響を与えていると推定される。

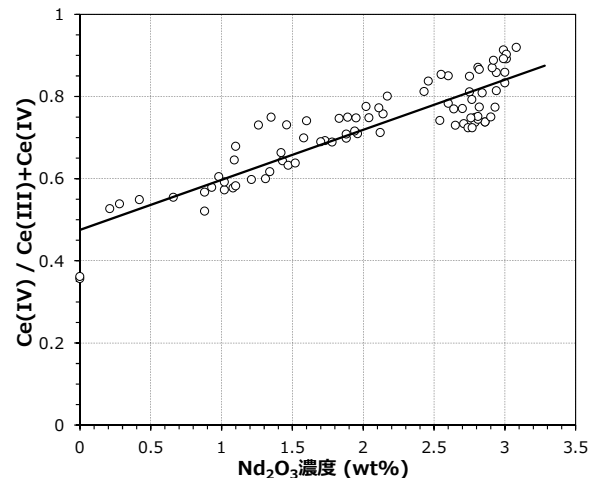


図 4 ガラス試料中の Nd₂O₃濃度と Ce(IV)割合の相関関係

4 まとめ

実プラント規模で製造された模擬ガラス固化体のガラス試料を対象に XAFS 測定した結果、ガラス試料中の Ce 原子価が Nd₂O₃濃度によって影響する可能性を見出した。今後、ラマン分光測定等によるガラス構造の解析結果と合わせ、Ce 原子価が変動する要因を究明する予定である。

謝辞

本研究に供した試料は、日本原燃(株)及び(株)IHI の了解を得て、(株)IHI・西澤代治氏及び日進技研(株)・岡田輝男氏とともに採取しました。また、試料加工や XRF 分析を(株)E&E テクノサービス・関克巳氏、本間啓啓氏、小林博美氏、畠山清司氏、及び検査開発(株)・佐藤誠一氏、猪瀬毅彦氏に対応頂いた。協力頂いた方々に対し、ここに感謝致します。

参考文献

- [1] 永井,他, 原子力学会「2012 年秋の大会」C16.
- [2] 永井,他, 原子力学会「2013 年秋の大会」P31.

* nagai.takayuki00@JAEA.go.jp