

本資料は 年 月 日付で登録区分、  
変更する。 2001. 6. 6

[技術情報室]

## 高レベル放射性廃液ガラス固化体中のクロム酸化物の析出

1990年6月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

©核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001



## 高レベル放射性廃液ガラス固化体中のクロム酸化物の析出

実施責任者 佐々木憲明\*，湯佐泰久\*  
報告者 山田一夫\*，北野光昭\*，黒羽光彦\*  
本田 明\*，斎藤誠美\*，清宮 弘\*

### 要 旨

各国ガラス固化体組成を参考に調整した高レベル放射性廃液ガラス固化体を製作し、固化体の均質性等の物性を確認するための試験を実施した。

製作したガラス固化体は、化学分析、放射能分析、X線回折、EPMA観察を行った。

再処理工場高放射性廃液貯蔵場の272V32貯槽廃液を使用して、TVF標準組成を目標として製作した固化体は、 $Cr_2O_3$ の含有率が約0.9%となり、Cr酸化物等の析出が見られた。他の貯槽については見られなかった。

腐食生成物高含有高レベル放射性廃液をTVFにおいてガラス固化する場合、Cr酸化物等が析出することが予想され、ガラス溶融炉の運転及び固化体物性への影響を確認することが望ましい。また、腐食生成物高含有高レベル放射性廃液を他の廃液と混合して、腐食生成物濃度を調整することも考えられる。

---

\* 環境技術開発部 地層処分開発室

目 次

1. はじめに .....	1
2. HLLWの組成及び固化体の作製 .....	2
2.1 高レベル放射性廃液（HLLW）の組成 .....	2
2.2 固化体の製作 .....	2
3. ガラス固化体の物性評価 .....	3
3.1 EPMA観察 .....	3
3.2 X線回折測定 .....	3
4. まとめ .....	4
5. 結 論 .....	5
6. 今後の対策 .....	6
7. 謝 辞 .....	7
8. 文 献 .....	8

## 1. はじめに

高レベル放射性物質研究施設（C P F\*）では、昭和61年より再処理工場高放射性廃液貯蔵場の高レベル放射性廃液（H L L W\*\*）をこれまで3つの貯槽から受け入れ、廃液組成（元素組成、核種組成）の把握、ガラス固化体の製作及び物性評価試験を行ってきた。表1.1に廃液の受入れ及びガラス固化試験の実績を示す。

ガラス中のクロム濃度は0.5%以上になると析出しやすいといわれている<sup>(1)</sup>。本報告書は、クロム濃度の高いガラス固化体の物性評価試験のうち、C r 酸化物の析出について、評価結果をまとめたものである。

---

\* Chemical Processing Facility  
\*\* High Level Liquid Waste

## 2. 高レベル放射性廃液の組成及び固化体の製作

### 2.1 高レベル放射性廃液（HLLW）の組成

HLLW中の元素濃度を表2.1に示す。TVF\*\*\* 設計上の標準値を合わせて示す。この標準値は、1MTUの使用済燃料を処理し0.5 m<sup>3</sup>の高レベル放射性廃液が発生するものとした濃度である。また、HLLW中の $\gamma$ 放射能濃度を表2.2に示す。

FP濃度は、各貯槽共ほぼ同程度であった。しかし、Cr、Fe、Niは、272V32貯槽HLLWが他の貯槽HLLWに比べ約2.5倍高い値であった。放射能濃度は、272V31貯槽HLLWが272V32貯槽HLLWに比べ約2倍程度高い値であった。全酸化物濃度は、272V34、32貯槽HLLWが272V31貯槽HLLWより約1.5倍程度高い値であった。各貯槽HLLWには、以上のような特徴があることが確認された。

272V31貯槽HLLWと272V32貯槽HLLWの詳細は、技術資料PNC SN8410 88-041「高レベル放射性廃液の組成分析結果」を参考にされたい。

### 2.2 固化体の製作

272V32HLLWを約1ℓ使用して各国ガラス固化体組成を目標に組成調整後、ポットメルトで約0.13ℓの固化体を製作した。

固化体組成の調整は、Na含有率及び廃液成分含有率が目標含有率となるように不足分のNaを試薬（硝酸ナトリウム）で添加した。調整の結果、固化体のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有率は第15ラン固化体で、0.9%、第12ラン固化体で1.0%となり、腐食生成物の含有率が全体的に高くなった。なお、TVFの設計上の標準値は0.5%である。

各固化試験のガラス固化体調製組成を表2.3に示す。TVF設計上の標準値、272V31貯槽HLLW使用ガラス固化体調製組成及び物性評価結果の概要を合わせて示す。

---

\*\*\* Tokai Vitrification Facility（ガラス固化技術開発施設）

### 3. ガラス固化体の物性評価

#### 3.1 EPMA観察

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ の含有率が1.0%及び0.9%の固化体には、白金族元素（Ru、Rh、Pd）の析出物の他、Cr酸化物の微粒子及びCr、Zn、Fe、Niの混合酸化物が析出していることが確認された。混合酸化物の析出は、Crの含有率が1.0%の固化体の方に多く見られた。

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ の含有率が1.0%の固化体に析出した混合酸化物について定量分析し組成比（重量比）を計算した結果、Crを1とすると、Znが約0.5、Feが約0.2、Niが約0.2、Oが約0.4であった。組成比を表3.1に示す。この結果をもとに、混合酸化物がスピネル型の化合物（ $\text{XY}_2\text{O}_4$ ）と推定すると $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、等の端成分からなると考えられる。

表3.1の組成比（重量比）から原子数比を計算し各元素ごとに上記の端成分に分配する計算を行った（表3.2）。その結果、推定したスピネルの化学式に分配され、混合酸化物は55%： $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 、29%： $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 、16%： $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の組成を持つスピネル型の結晶であると考えられる。これはX線回折で $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ に相当するピークが得られたことと一致する。

Crの含有率が0.7%の固化体には、白金族元素の析出物は確認されたが、Cr酸化物及びCr、Zn、Fe、Niの混合酸化物の析出物は確認されなかった。Crの含有率が1.0%及び0.9%ガラス固化体の代表的な析出物のEPMA観察結果を写真3.1、3.2に示す。

#### 3.2 X線回折測定

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ の含有率が1.0%の固化体からは $\text{RuO}_2$ 、Cr-O及び $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ に相当するピークが確認された。0.9%以下の固化体は、 $\text{RuO}_2$ 以外は検出限界以下であった。Crの含有率が1.0%のガラス固化体のX線回折測定結果を図3.1に示す。

#### 4. ま と め

腐食生成物高含有実高レベル放射性廃液(272V32貯槽) ガラス固化体の物性について、以下の知見が得られた。

- ① EPMA観察により、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の含有率が0.9%以上の固化体に、Crを主成分とした析出物が確認された。
- ② 析出物は、Cr酸化物の微粒子及びCr、Zn、Fe、Niの混合酸化物の2種類であった。  
析出物の大きさは、Cr酸化物の微粒子で $\phi 1\sim 2\ \mu\text{m}$ 程度、Cr、Zn、Fe、Niの混合酸化物で $20\ \mu\text{m}\times 240\ \mu\text{m}$ 程度であった。
- ③ 混合酸化物は、Cr、Zn、Ni、Feで構成されており、重量比はCrが最も多く、次いでZn、Fe、Niの順であった。
- ④ Crの含有率が0.7%のガラス固化体は、白金族元素(Ru、Rh、Pd)の析出物は確認されたが、Cr酸化物及び混合酸化物の析出は確認されなかった。
- ⑤  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有率が1.0%の固化体では、EPMA分析及びX線回折測定の結果Cr-O及び $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ に相当するピークが確認された。
- ⑥ 混合酸化物は、EPMA観察結果及びX線回折測定結果から、スピネル型構造( $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ )をもつ結晶であることが確認された。



## 5. 結 論

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ の含有率が0.9%以上のガラス固化体には、Cr 酸化物及びCr、Zn、Fe、Ni 混合酸化物が析出する。

今後、TVFにおいて腐食生成物高含有廃液である 272V32廃液を使用してガラス固化体を作製すると、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有率が0.9%となり、Cr 酸化物等の析出が発生することが予想される。

## 6. 今後の対策

Crの酸化物及びCr、Zn等を含む混合酸化物の析出物がガラスの物性やガラス溶融炉の運転に影響を及ぼすが否か、基礎的な検討を行う必要がある。

また、TVFの運転において、固化体中のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有率をCr酸化物等が析出しない濃度(≦0.7%)にするため、供給廃液の貯槽間廃液混合による組成調製等も考えられる。

## 7. 謝 辞

腐食生成物高含有実高レベル廃液の組成分析を行うにあたり、再処理技術開発部プロセス分析開発室、研究施設管理課の皆様その他、多数の方々の御協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

8. 文 献

- (1) ガラスハンドブック 1981年8月1日第4刷

表1.1 廃液の受入れ及びガラス固化試験の実績

HLLWの受入回数	1回目	2回目	3回目	4回目
HLLWの貯槽名称	272V31	272V31	272V32	272V34
HLLW受入時期	S61, 12, 15	S62, 3, 27	S62, 12, 15	S63, 10, 28
ガラス固化試験期日	S61, 1~2	S62, 4	S63, 2~H1, 1	H 1, 1~4
ガラス固化試験名称	第10ラン	第11ラン	第12~16, 18ラン	第17, 19ラン
使用メルタの種類	セラミックメルタ	セラミックメルタ	ポットメルタ	ポットメルタ, セラミックメルタ
ガラス固化体組成	TVF仕様	TVF仕様	COGIMA仕様, K施設仕様 BNFL仕様, TVF仕様 有用金属回収	TVF仕様 K施設仕様
ガラス固化体放射能量	4500Ci	4700Ci	150~200Ci	350, 2500Ci

表2.1 HLLW中の元素濃度\*

貯槽 元素名	272V31	272V31	272V32	272V34	TVF
	第1回受入廃液	第2回受入廃液	第3回受入廃液	第4回受入廃液	設計上の標準値
Na	$9.3 \times 10^3$	$9.3 \times 10^3$	$1.1 \times 10^4$	$1.2 \times 10^4$	$6.0 \times 10^4$
Fe	$3.5 \times 10^3$	$3.9 \times 10^3$	$7.5 \times 10^3$	$4.7 \times 10^3$	$1.2 \times 10^4$
Cr	$2.8 \times 10^2$	$3.2 \times 10^2$	$1.8 \times 10^3$	$7.8 \times 10^2$	$3.2 \times 10^3$
Ni	$4.2 \times 10^2$	$4.5 \times 10^2$	$1.5 \times 10^3$	$1.1 \times 10^3$	$2.8 \times 10^3$
Sr	$5.7 \times 10^2$	$6.2 \times 10^2$	$6.4 \times 10^2$	$7.8 \times 10^2$	$1.9 \times 10^3$
Ba	$1.4 \times 10^3$	$1.3 \times 10^3$	$2.7 \times 10^3$	—	$3.2 \times 10^3$
Y	$3.2 \times 10^2$	$3.4 \times 10^2$	$3.4 \times 10^2$	$4.1 \times 10^2$	$1.1 \times 10^3$
La	$1.1 \times 10^3$	$1.0 \times 10^3$	$1.3 \times 10^3$	$1.7 \times 10^3$	$2.5 \times 10^3$
Ce	$1.8 \times 10^3$	$1.9 \times 10^3$	$1.9 \times 10^3$	$2.4 \times 10^3$	$5.2 \times 10^3$
Pr	$8.1 \times 10^2$	$9.5 \times 10^2$	$1.1 \times 10^3$	$1.3 \times 10^3$	$2.4 \times 10^3$
Nd	$3.1 \times 10^3$	$3.0 \times 10^3$	$3.5 \times 10^3$	$6.2 \times 10^3$	$8.3 \times 10^3$
Sm	$5.4 \times 10^2$	$6.2 \times 10^2$	$8.8 \times 10^2$	$1.0 \times 10^3$	$1.7 \times 10^3$
Zr	—	$8.7 \times 10^2$	$8.9 \times 10^1$	$7.9 \times 10^2$	$8.8 \times 10^3$
Mo	$9.0 \times 10^2$	$4.2 \times 10^2$	$6.6 \times 10^2$	$9.1 \times 10^2$	$3.8 \times 10^3$
Tc	$4.3 \times 10^2$	$3.3 \times 10^2$	$3.1 \times 10^2$	$9.7 \times 10^2$	$2.3 \times 10^3$
Ru	$1.1 \times 10^3$	$1.6 \times 10^3$	$1.3 \times 10^3$	$1.8 \times 10^3$	$4.5 \times 10^3$
Pd	$6.3 \times 10^2$	$6.8 \times 10^2$	$6.1 \times 10^2$	$7.6 \times 10^2$	$2.1 \times 10^3$
全酸化物	$4.1 \times 10^4$	$4.1 \times 10^4$	$6.1 \times 10^4$	$6.5 \times 10^4$	$1.6 \times 10^5$

単位：mg/l, —：分析をしていない。 \*：濃度はCPF受入時の濃度換算値

表 2.2 HLLW中の $\gamma$ 放射能濃度\*

(単位: Bq/ml)

核種名	第1回受入廃液	第2回受入廃液	第3回受入廃液	第4回受入廃液
$^{95}\text{Zr}$	$1.9 \times 10^5$	$5.9 \times 10^5$	$6.7 \times 10^5$	$3.0 \times 10^5$
$^{95}\text{Nb}$	$2.5 \times 10^4$	$1.5 \times 10^6$	$< 3.7 \times 10^4$	$< 3.7 \times 10^4$
$^{103}\text{Ru}$	————	————	————	$< 3.7 \times 10^4$
$^{106}\text{Ru}$	$4.8 \times 10^8$	$4.8 \times 10^8$	$1.6 \times 10^8$	$5.2 \times 10^8$
$^{125}\text{Sb}$	$1.2 \times 10^7$	$1.0 \times 10^7$	$5.9 \times 10^6$	$2.7 \times 10^7$
$^{134}\text{Cs}$	$4.8 \times 10^8$	$4.4 \times 10^8$	$2.1 \times 10^8$	$5.6 \times 10^8$
$^{137}\text{Cs}$	$2.0 \times 10^9$	$1.9 \times 10^9$	$1.6 \times 10^9$	$2.2 \times 10^9$
$^{144}\text{Ce}$	$9.3 \times 10^8$	$7.4 \times 10^8$	$2.3 \times 10^7$	$7.8 \times 10^8$
$^{144}\text{Pr}$	————	————	————	$7.8 \times 10^8$
$^{154}\text{Eu}$	$7.0 \times 10^7$	$6.3 \times 10^7$	$4.8 \times 10^7$	$7.2 \times 10^7$
$^{155}\text{Eu}$	$3.6 \times 10^7$	$2.8 \times 10^7$	$2.7 \times 10^7$	$3.0 \times 10^7$
$^{60}\text{Co}$	$2.4 \times 10^6$	$2.4 \times 10^6$	$1.9 \times 10^6$	$3.0 \times 10^6$
全 $\gamma$ 放射能	$4.8 \times 10^9$	$4.4 \times 10^9$	$2.4 \times 10^9$	$4.8 \times 10^9$
全 $\beta$ 放射能	$7.8 \times 10^9$	$2.3 \times 10^9$	$3.5 \times 10^9$	$6.7 \times 10^9$
全放射能	$1.3 \times 10^{10}$	$1.4 \times 10^{10}$	$5.9 \times 10^9$	$1.1 \times 10^{10}$

\*この値は沈澱物を含む

第1回受入廃液分析日 S62年1月 272-V31 貯蔵槽

第2回受入廃液分析日 S62年4月 272-V31 貯蔵槽

第3回受入廃液分析日 S63年2月 272-V32 貯蔵槽

第4回受入廃液分析日 H1年2月 272-V34 貯蔵槽

———— 分析していない。

表2.3 ガラス固化体組成及び物性測定結果

成分	ガラス固化試験 名称 HAW の貯槽 名称	10ラン	11ラン	12ラン	13ラン	15ラン	TVF標準組成	
		272V31	272V31	272V32	272V32	272V32		
ガラス原料*		75.0Wt	75.0Wt	72.4Wt	74.7Wt	75.0Wt	75.0Wt	
廃 液 成 分	Na <sub>2</sub> O+P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10.0	10.0	9.8	10.0	9.6	9.9	
	CP	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1	2.4	4.1	3.0	3.3	1.9
		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.2	1.0	0.7	0.9	0.5
		Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.2	0.7	0.5	0.6	0.5
	ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	0.5	—	—	
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	2.2	—	—	
	FP <sub>5</sub>	10.0	9.8	10.2	7.1	8.4	9.8	
	アクチニド	2.5	2.4	1.8	1.3	2.2	2.4	
	廃液合計	25.0	25.0	27.6	25.3	25.0	25.0	
	合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
測 定 結 果	E P M A	白金族元素 (Ru, Rh, Pd) の析出物	白金族元素 (Ru, Rh, Pd) の析出物	白金族元素 (Ru, Pd), Cr酸化物及 び混合酸化 物(Cr, Zn, Fe, Ni)の析 出物	白金族元素 (Ru, Rh, Pd) の析出物	白金族元素 (Ru, Pd), Cr酸化物及 び混合酸化 物(Cr, Zn, Fe, Ni)の析 出物	—	
	X線回析	RuO <sub>2</sub> のピーク	RuO <sub>2</sub> のピーク	RuO <sub>2</sub> , Cr-O, ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の ピーク	ピークなし	ピークなし	—	
* ガ ラ ス 原 料 成 分	SiO <sub>2</sub>	62.31	62.31	62.29	62.31	62.31	62.27	
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.98	18.98	19.19	18.98	18.98	19.07	
	Li <sub>2</sub> O	4.01	4.01	2.76	4.01	4.01	4.00	
	CaO	4.01	4.01	5.52	4.01	4.01	4.00	
	ZnO	4.01	4.01	3.45	4.01	4.01	4.00	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.68	6.68	6.76	6.68	6.68	6.66	

(単位%)

表 3.1 Cr含有率1.0%ガラス固化体中に析出した混合酸化物の組成比

析出物 元 素	そ の 1	そ の 2	そ の 3
Cr	1.0	1.0	1.0
Zn	0.4	0.4	0.6
Fe	0.3	0.2	0.2
Ni	0.2	0.2	0.1
O	0.4	0.5	0.3

(重量比)

表 3.2 混合酸化物のスピンル推定計算

元 素 名	原子数比 重量比/質量数	SPINEL $XY_2O_4$ $Zn^{+2}Cr^{+3}_2O_4$	SPINEL $XY_2O_4$ $Ni^{+2}Cr^{+3}_2O_4$	MAGNETITE $XY_2O_4$ $Fe^{+2}Fe^{+3}_2O_4$
Cr <sup>+3</sup>	0.019	0.0124/0.0066	0.0066/0	
Zn <sup>+2</sup>	0.0062	0.0062/0		
Fe <sup>+2</sup> Fe <sup>+3</sup>	0.0054			0.0018 0.0036/0
Ni <sup>+2</sup>	0.0034		0.0033/0.0001	

[補足]

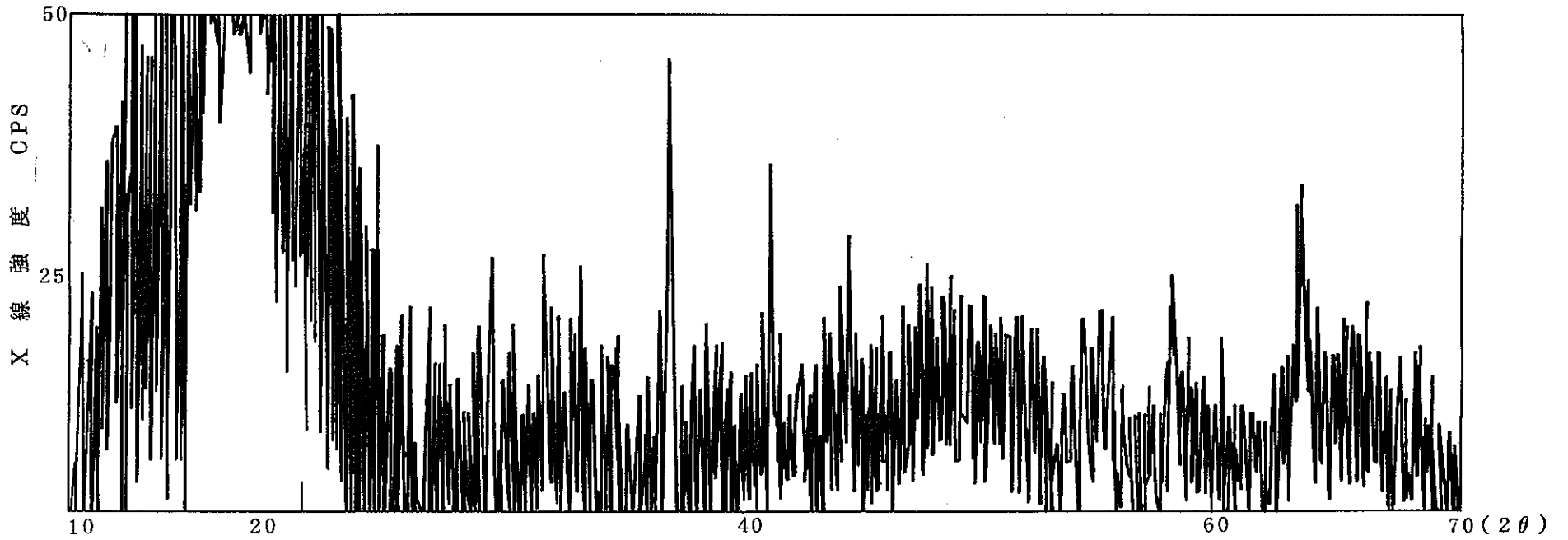
$ZnCr_2O_4$  …… Zn0.0062とCr0.0124(0.0062X2)が混合酸化物となる。Crの残り0.0066となる。

$NiCr_2O_4$  …… Ni0.0033とCr0.0066(0.0033X2)が混合酸化物となる。Ni, Cr残りはほぼ0となる。

$Fe_3O_4$  ……  $Fe^{+2}0.0018$ と $Fe^{+3}_20.0036$ が混合酸化物となる。Feの残りは0となる。

∴ 混合酸化物は $ZnCr_2O_4$ ,  $NiCr_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$ の形のスピンルであると考えられる。  
混合割合は55% :  $ZnCr_2O_4$ , 29% :  $NiCr_2O_4$ , 16% :  $Fe_3O_4$  であることが計算より求められた。

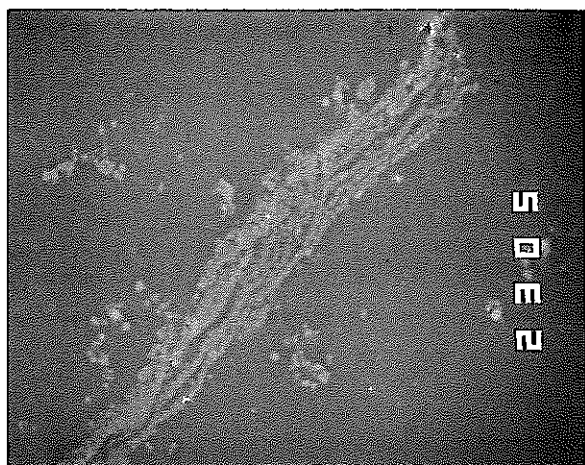




50532*	Cr-O
40763*	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
30873*	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
221107*	ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
211172*	RuO <sub>2</sub>

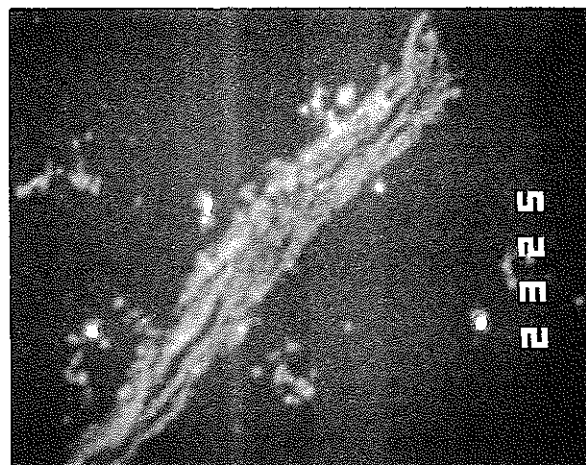
\*JCPDSカードNo (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)

図3.1 Cr含有率 1.0%ガラス固化体中のX線回折測定結果

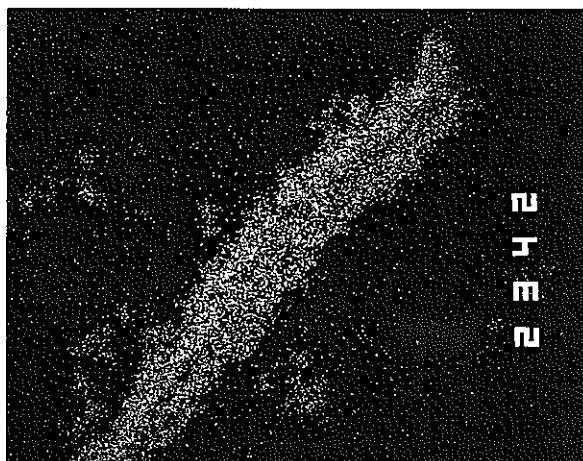


二次電子像 ×1000

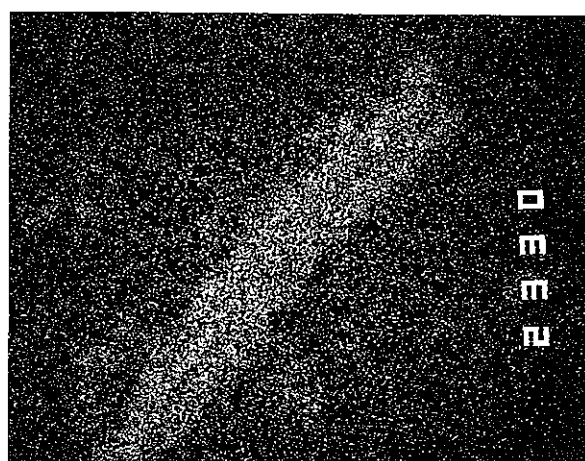
10  $\mu$ m



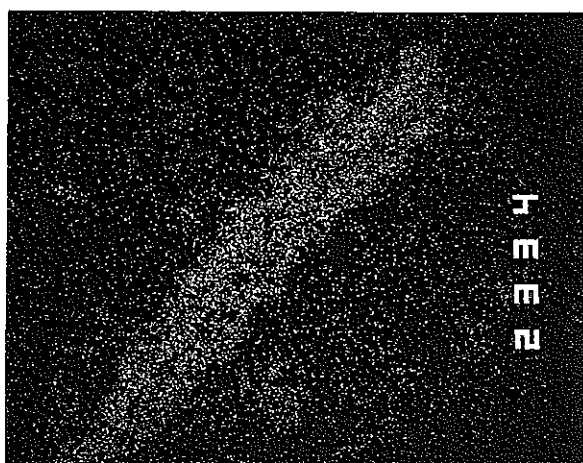
組成像



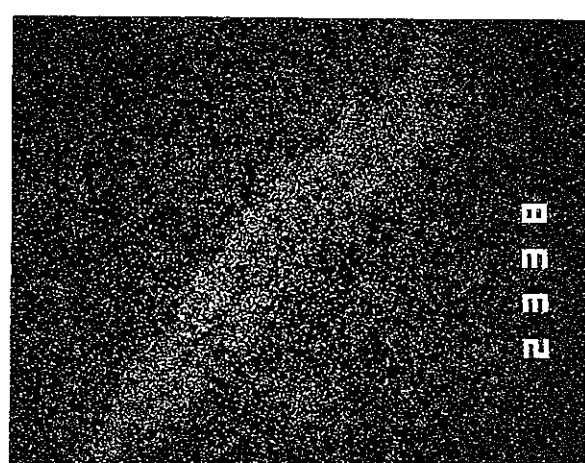
特性X線像 Cr ( $K\alpha_1$ )



特性X線像 Zn ( $K\alpha_1$ )

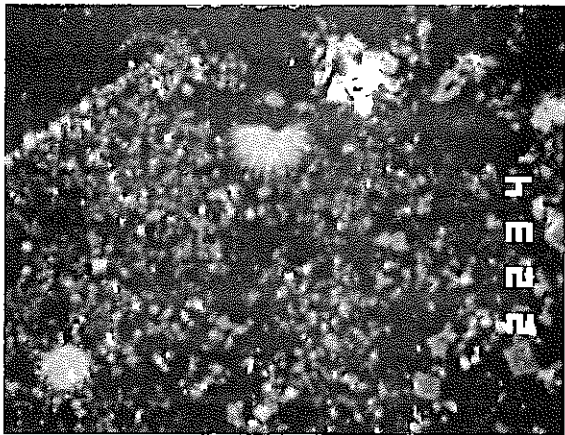


特性X線像 Ni ( $K\alpha_1$ )

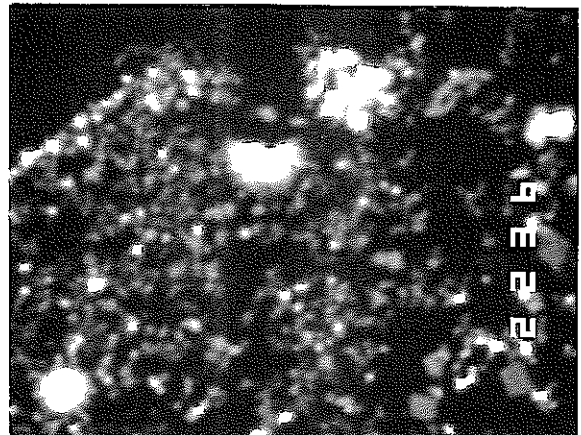


特性X線像 Fe ( $K\alpha_1$ )

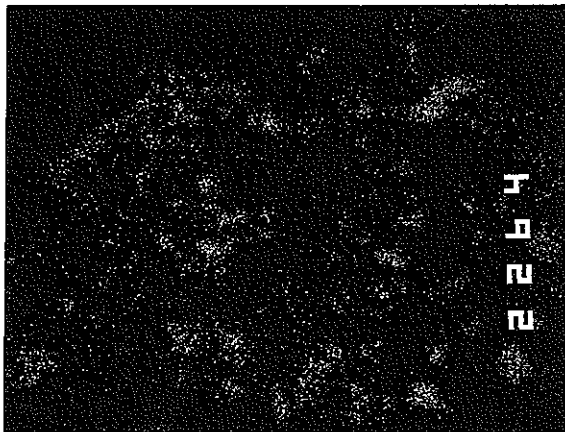
写真3.1 Cr含有率 0.1%ガラス固化体中のEPMA観察結果



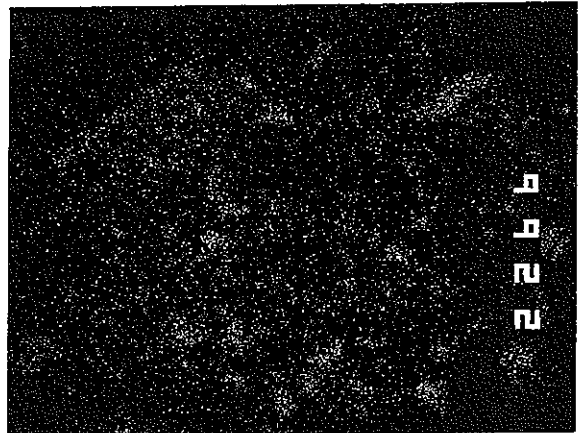
二次電子像 ×1000 10 μm



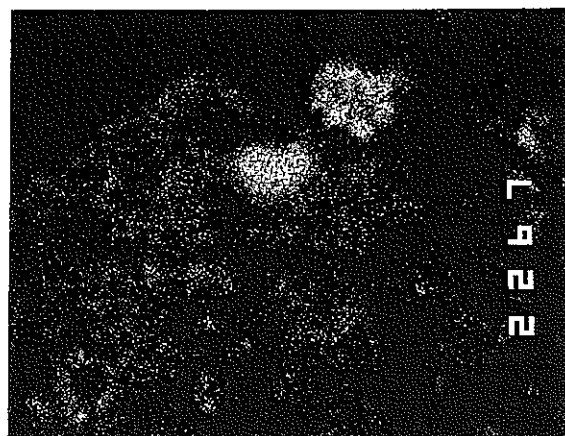
組成像



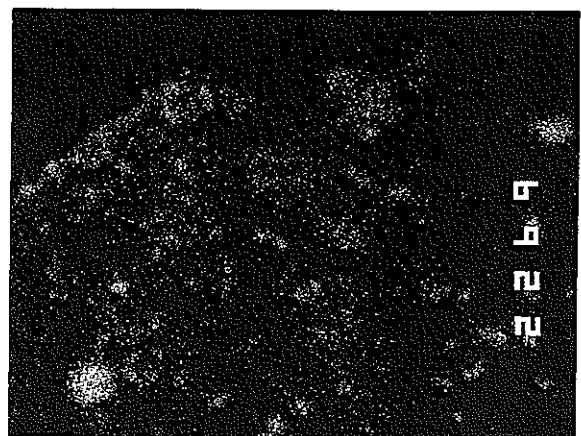
特性X線像 Cr (Kα<sub>1</sub>)



特性X線像 Zn (Kα<sub>1</sub>)



特性X線像 Ru (Lα<sub>1</sub>)



特性X線像 Pd (Lα<sub>1</sub>)

写真3.2 Cr含有率0.9%ガラス固化体中のEPMA観察結果