

平成28年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業

原子力システム研究開発事業

ガラス固化体の高品質化・発生量低減のため
の白金族元素回収プロセスの開発

成果報告書

平成29年3月

国立大学法人 東京工業大学

本報告書は、文部科学省の原子力システム研究開発事業による委託業務として、国立大学法人東京工業大学が実施した平成26～28年度「ガラス固化体の高品質化・発生量低減のための白金族元素回収プロセスの開発」の成果を取りまとめたものです。

目次

概略	xiv
1. はじめに	1-1
1.1 研究の背景と課題	1-1
1.2 研究の狙いと目標	1-2
1.3 本研究における用語に関する留意点	1-3
2. 業務計画	
2.1 全体計画	2-1
3. 業務の実施内容及び成果	
3.1 Mo、白金族元素一括回収用無機吸着剤の開発	3.1-1
3.1.1 無機吸着剤の合成及び吸着性能・選択性試験（再委託先：原子力機構※）	3.1-1
(1) 無機吸着剤（フェロシアン化物）の合成及び Mo、白金族元素吸着試験（H26～H28）	3.1-1
(2) セラミックス担体の合成と多孔質構造制御及び白金族元素吸着試験（H26～H27）	3.1-14
(3) 無機吸着剤（フェロシアン化物担持吸着剤）の合成及び Mo、白金族元素吸着試験（H27～H28）	3.1-35
(4) 吸着剤充填カラムの Mo、白金族元素の破過性能試験（H28）	3.1-48
(5) Mo、白金族元素回収システムの最適規模・運転条件の検討（H28）	3.1-49
[※原子力機構はセラミックス担体に関する部分を担当]	
3.1.2 フェロシアン化物の Mo、白金族元素の吸着機構解明と吸着剤の量子設計（再委託先：名古屋大学）	3.1-52
(1) 合成したフェロシアン化物の構造評価（H26）	3.1-52
(2) 合成したフェロシアン化物の電子状態の評価（H26）	3.1-57
(3) 分光法によるフェロシアン化物への Mo、白金族元素の吸着状態の解析と吸着モデルの検討（H26）	3.1-65
(4) クライオ透過電子顕微鏡を用いた吸着機構の解析及び吸着前後の原子レベル観察（H26～H27）	3.1-66
(5) 分光法（UV-Vis）によるフェロシアン化物への金属イオン吸着状態の解析と吸着モデルに基づく量子化学計算による検討（H27）	3.1-68
(6) 放射光 XAFS を用いた硝酸溶液中における金属イオン状態の検討（H27）	3.1-77
(7) 吸着機構の原子・分子レベル解明（H28）	3.1-87
(8) 吸着剤の設計に向けた吸着機構における電子論的主要因子の抽出（H28）	3.1-91
3.1.3 高レベル廃液環境における無機吸着剤の吸着性能試験	3.1-96
(1) フェロシアン化物とセラミックス担体の γ 線照射試験（H26）	3.1-96
(2) 無機吸着剤への γ 線照射試験（H27～H28）	3.1-97
(3) 模擬高レベル廃液に対する無機吸着剤の吸着性能（H27）	3.1-103
(4) 実高レベル廃液吸着試験（再委託先：原子力機構）（H26）	3.1-108

(5) 高レベル廃液環境における無機吸着剤の吸着試験（再委託先：原子力機構） (H27)	3. 1-109
(6) 実高レベル廃液（実液）を用いた無機吸着剤の吸着性能試験（再委託先： 原子力機構）（H28）	3. 1-110
3. 2 Mo、白金族元素一括回収プロセス導入のガラス固化体作製への影響評価	3. 2-1
3. 2. 1 模擬 HLLW に含まれる FP 金属硝酸塩を用いたガラス固化体の作製とその性状 評価	3. 2-1
(1) TG を用いた金属硝酸塩の熱分解速度の評価法の確立（H26）	3. 2-3
(2) 小型炉を用いたガラスへの金属元素の溶解速度の評価法の確立（H26）	3. 2-29
(3) 模擬 HLLW に含まれる FP 金属のガラスへの溶解と固化体作製（H27～H28）	3. 2-47
(4) ガラス固化体の金属分散状態の評価と性状評価（H27）	3. 2-54
3. 2. 2 高減容ガラス作製とその性状評価	3. 2-74
(1) 高減容ガラス固化体作製とその性状評価（H27）	3. 2-74
(2) ホウケイ酸ガラス組成の高減容化への影響評価（H28）	3. 2-82
(3) 模擬 HLLW を用いた高減容ガラス固化体からの金属イオンの溶出試験（再委 託先：原子力機構）（H26～H28）	3. 2-88
3. 3 Mo、白金族元素の元素分離プロセスの開発	3. 3-1
3. 3. 1 Mo、白金族元素の個別回収技術開発	3. 3-1
(1) HDEHP 抽出剤による抽出液からの Mo 分離試験（H27～H28）	3. 3-1
(2) アミド抽出剤を用いた白金族元素の個別分離試験（再委託先：産総研） (H26～H28）	3. 3-4
3. 3. 2 ガラス固化システム構築のための要素技術開発	3. 3-9
(1) 模擬 HLLW で吸着試験後のフェロシアン化物吸着剤の熱分解試験（H26～ H27）	3. 3-9
(2) 模擬 HLLW で吸着試験後の無機吸着剤の燃焼試験（H28）	3. 3-9
(3) 熱分解後の吸着剤からの白金族元素と Mo の鉬酸による溶出（H27）	3. 3-13
(4) 燃焼後の無機吸着剤からの白金族元素と Mo の鉬酸による溶出（H28）	3. 3-13
3. 3. 3 Mo、白金族元素一括回収を伴ったガラス固化システムの評価	3. 3-17
(1) Mo、白金族元素回収システムの工学評価（H27～H28）	3. 3-17
3. 4 研究推進（H26～H28）	3. 4-1
4. 結言	4-1
4. 1 研究成果のまとめ	4-1
4. 2 今後の展望	4-6

表一覧

表 3. 1-1	Pd, Ru, Rh, Cs, Fe, Mo を含む 1.5 M 硝酸水溶液を用いた 8 成分収着試験結果	3. 1-5
表 3. 1-2	合成条件の異なる AlHCF による 8 成分系硝酸水溶液における収着試験の結果	3. 1-11
表 3. 1-3	金属種の異なるフェロシアン化物による 8 成分系硝酸水溶液における収着試験の結果	3. 1-11
表 3. 1-4	フェロシアン化物による 8 成分及び 7 成分模擬 HLLW における収着試験結果	3. 1-12
表 3. 1-5	AlHCF による 25 成分系模擬 HLLW における収着試験結果	3. 1-13
表 3. 1-6	合成したセラミックス担体に係る性状測定結果一覧	3. 1-24
表 3. 1-7	フェロシアン化物含浸セラミックス収着剤による 8 成分系硝酸水溶液における収着試験の結果	3. 1-38
表 3. 1-8	シリカ質収着剤（球状）の白金族化学種に対する分配比	3. 1-43
表 3. 1-9	AlHCF 担持収着剤による 25 成分系模擬 HLLW における収着試験結果	3. 1-47
表 3. 1-10	各フェロシアン化物における有効共有結合電荷（BOP）	3. 1-54
表 3. 1-11	金属（M）の FeHCF への収着試験の条件及び収着率	3. 1-71
表 3. 1-12	γ 線非照射及び積算線量 1~10MGy の照射を受けた後の AlHCF の収着試験結果	3. 1-102
表 3. 1-13	γ 線非照射及び積算線量 1~10MGy の照射を受けた後の ZrO_2 の収着試験結果	3. 1-102
表 3. 1-14	26 成分模擬 HLLW の組成及び濃度	3. 1-104
表 3. 1-15	26 成分模擬 HLLW におけるセラミックス担体（球状多孔質体）による収着試験結果	3. 1-107
表 3. 1-16	ホット試験用試料溶液に含まれる核種の濃度一覧	3. 1-109
表 3. 1-17	リファレンス試験用試料溶液に含まれる元素の濃度一覧	3. 1-110
表 3. 1-18	AlHCF に対する各元素の収着率	3. 1-110
表 3. 1-19	AlHCF 担持シリカに対する各元素の収着率	3. 1-110
表 3. 2-1	模擬高レベル廃液の組成	3. 2-3
表 3. 2-2	反応特性 vs 温度マップ（100°C~600°C）	3. 2-21
表 3. 2-3	反応特性 vs 温度マップ（600°C~1200°C）	3. 2-22
表 3. 2-4	ホウケイ酸ガラス組成	3. 2-25
表 3. 2-5	高温観察用試料の調製と昇温に伴う画像の可視化	3. 2-30
表 3. 2-6	高模擬廃棄物（HLLW）系	3. 2-31
表 3. 2-7	高模擬廃棄物（HLLW）/ホウケイ酸系ガラス系	3. 2-32
表 3. 2-8	高模擬廃棄物（HLLW）/ Fe_2O_3 /ホウケイ酸系ガラス系	3. 2-33
表 3. 2-9	高模擬廃棄物（HLLW）/ Al_2O_3 /ホウケイ酸系ガラス	3. 2-34
表 3. 2-10	高模擬廃棄物（HLLW）/ Fe_2O_3 / Al_2O_3 /ホウケイ酸系ガラス系	3. 2-35
表 3. 2-11	作製試料のサンプル名	3. 2-41
表 3. 2-12	Na_2O のホウケイ酸ガラス内拡散係数	3. 2-46

表 3. 2-13	Na ₂ O のホウケイ酸ガラス内拡散量	3. 2-56
表 3. 2-14	Na ₂ MoO ₄ ・2H ₂ O-Al ₂ O ₃ /ホウケイ酸ガラス系の組成	3. 2-68
表 3. 2-15	模擬 HLLW-Al ₂ O ₃ /ホウケイ酸ガラス粉系の組成	3. 2-69
表 3. 2-16	模擬 HLLW-Al ₂ O ₃ 、ホウケイ酸ガラス系の組成	3. 2-71
表 3. 2-17	主要硝酸塩 12 種類からなる模擬廃液組成	3. 2-74
表 3. 2-18	組成の異なる 2 種類のホウケイ酸ガラス	3. 2-82
表 3. 2-19	試験パラメータ	3. 2-89
表 3. 2-20	模擬廃棄物ガラス組成	3. 2-90
表 3. 2-21	模擬廃棄物ガラスの作製に用いた原料試薬等	3. 2-91
表 3. 2-22	ガラスフリットの組成	3. 2-92
表 3. 2-23	模擬廃棄物ガラスの評価項目	3. 2-93
表 3. 2-24	高温レオメータの仕様	3. 2-95
表 3. 2-25	ガラス試料の外観	3. 2-96
表 3. 2-26	白金族化合物の反射電子像	3. 2-98
表 3. 2-27	浸出試験前後の試料外観	3. 2-99
表 3. 2-28	粘度測定後のプレート外観	3. 2-101
表 3. 3-1	HDEHP を用いた白金族、Mo 等を含む模擬溶出液からの Mo 抽出実験結果 (抽出率)	3. 3-2
表 3. 3-2	使用済み燃料の冷却年数と燃料組成の関係	3. 3-17
表 3. 3-3	高レベル廃液組成	3. 3-19
表 3. 3-4	ガラス固化体への高レベル廃液の充填量	3. 3-20
表 3. 3-5	使用済み燃料の冷却期間、Mo、白金族元素の分離の有無と分離率等	3. 3-22
表 3. 3-6	廃棄物充填率と廃棄体専有面積	3. 3-26
表 3. 4-1	研究推進委員会の開催概要	3. 4-1
表 3. 4-2	日本原子力学会でのシリーズ発表テーマ	3. 4-3

図一覧

図 1-1	本研究で提案する白金族元素・Mo 収着分離を伴うガラス固化システム	1-2
図 2-1	「ガラス固化体の高品質化・発生量低減のための白金族元素回収プロセスの 開発」の年度別全体計画	2-2
図 3. 1-1	合成したフェロシアン化物の写真(1)	3. 1-2
図 3. 1-2	合成したフェロシアン化物の写真(2)	3. 1-6
図 3. 1-3	AlHCF#49B (Fe : Al = 1 : 3) の非加熱乾燥後の写真	3. 1-7
図 3. 1-4	洗浄が不十分な予備試験 (Fe : Al = 1 : 2) の加熱乾燥後の XRD	3. 1-8
図 3. 1-5	セラミックス担体 SEM 画像	3. 1-15
図 3. 1-6	セラミックス担体の細孔分布	3. 1-16
図 3. 1-7	セラミックス担体構成分子の同定	3. 1-17
図 3. 1-8	チタニア質セラミックスの X 線回折パターンと結晶構造	3. 1-18

図 3. 1-9	ジルコニア質セラミックスの X 線回折パターンと結晶構造	3. 1-19
図 3. 1-10	アルミナ質セラミックスの X 線回折パターンと結晶構造	3. 1-20
図 3. 1-11	シリカ質セラミックスの X 線回折パターン	3. 1-21
図 3. 1-12	ムライト質セラミックスの X 線回折パターンと結晶構造	3. 1-21
図 3. 1-13	セラミックス担体の密度と焼成温度との関係	3. 1-22
図 3. 1-14	セラミックス担体の比表面積と焼成温度との関係	3. 1-23
図 3. 1-15	セラミックス担体の白金族元素収着試験手順	3. 1-25
図 3. 1-16	Ru に対するセラミックス担体の収着効果	3. 1-26
図 3. 1-17	Rh に対するセラミックス担体の収着効果	3. 1-27
図 3. 1-18	Pd に対するセラミックス担体の収着効果	3. 1-28
図 3. 1-19	セラミックス担体への Ru の収着量	3. 1-29
図 3. 1-20	セラミックス担体への Rh の収着量	3. 1-29
図 3. 1-21	セラミックス担体への Pd の収着量	3. 1-30
図 3. 1-22	硝酸溶液中におけるセラミックス担体の ζ 電位	3. 1-31
図 3. 1-23	Ru に対するセラミックス担体の収着等温線	3. 1-32
図 3. 1-24	Rh に対するセラミックス担体の収着等温線	3. 1-33
図 3. 1-25	Pd に対するセラミックス担体の収着等温線	3. 1-33
図 3. 1-26	高分子ゲル薄膜塗布法による粉末状紺青の多孔質シリカゲルへの担持 方法	3. 1-35
図 3. 1-27	担体共存下フェロシアン化物析出法による FeHCF 担持試験 (iv) の概略図	3. 1-37
図 3. 1-28	AIHCF 担持収着剤の製法	3. 1-39
図 3. 1-29	AIHCF 担持収着剤	3. 1-40
図 3. 1-30	シリカ質球状多孔質体の作製法の検討	3. 1-41
図 3. 1-31	AIHCF 担持法の検討	3. 1-42
図 3. 1-32	AIHCF 担持シリカ質収着剤の観察	3. 1-43
図 3. 1-33	シリカ質収着剤 (球状) への白金族化学種の収着率	3. 1-44
図 3. 1-34	シリカ質収着剤 (球状) への白金族化学種の収着量	3. 1-44
図 3. 1-35	白金族元素含有率 0. 1 mmol/L の硝酸溶液を用いた収着試験結果	3. 1-46
図 3. 1-36	白金族元素含有率 1 mmol/L の硝酸溶液を用いた収着試験結果	3. 1-46
図 3. 1-37	カラム概略図と写真	3. 1-48
図 3. 1-38	カラムクロマトグラフィーによる破過性能試験結果	3. 1-48
図 3. 1-39	低燃焼度 UO ₂ 燃料の高レベル廃液からの Mo, 白金族元素分離システムの 物質収支 (Mo 沈殿率: 20%)	3. 1-49
図 3. 1-40	高燃焼度 UO ₂ 燃料の高レベル廃液からの Mo, 白金族元素分離システムの 物質収支 (Mo 沈殿率: 20%)	3. 1-50
図 3. 1-41	M ⁿ⁺ (n = 2, 3) の異なるフェロシアン化物の CN 基の伸縮振動の IR スペク トル	3. 1-52
図 3. 1-42	IR スペクトルにおけるピークトップ波数の原子番号依存性	3. 1-53
図 3. 1-43	Fe ²⁺ -C 結合長と原子番号との相関関係	3. 1-54

図 3. 1-44	M^{3+} -N 結合長と原子番号との相関関係	3. 1-55
図 3. 1-45	C-N 結合長と原子番号との相関関係	3. 1-55
図 3. 1-46	#15Co 及び#19Fe のフェロシアン化物についての HRTEM 像	3. 1-56
図 3. 1-47	フェロシアン化物の粉末 XRD パターン	3. 1-56
図 3. 1-48	M^{n+} ($n = 2, 3$) の異なるフェロシアン化物の UV-Vis 拡散反射分光スペクトル	3. 1-58
図 3. 1-49	フェロシアン化アルミニウムの UV-Vis 吸収スペクトル	3. 1-59
図 3. 1-50	フェロシアン化マンガンの UV-Vis 吸収スペクトル	3. 1-59
図 3. 1-51	フェロシアン化鉄の UV-Vis 吸収スペクトル	3. 1-60
図 3. 1-52	フェロシアン化コバルトの UV-Vis 吸収スペクトル	3. 1-60
図 3. 1-53	フェロシアン化カドミウムの UV-Vis 吸収スペクトル	3. 1-61
図 3. 1-54	フェロシアン化アルミニウムの状態密度図	3. 1-62
図 3. 1-55	フェロシアン化マンガンの状態密度図	3. 1-62
図 3. 1-56	フェロシアン化鉄の状態密度図	3. 1-63
図 3. 1-57	フェロシアン化コバルトの状態密度図	3. 1-63
図 3. 1-58	フェロシアン化カドミウムの状態密度図	3. 1-64
図 3. 1-59	#19Fe のフェロシアン化物の実験及び理論吸収スペクトル	3. 1-65
図 3. 1-60	#19FeHCF のクライオ TEM 像と FFT パターン	3. 1-67
図 3. 1-61	クライオ TEM にて観察した FeHCF 試料の TEM 画像	3. 1-67
図 3. 1-62	M^{3+} の異なる MHCF の単分散試料における IR スペクトル	3. 1-69
図 3. 1-63	M^{3+} の異なる MHCF の単分散試料における UV-Vis 吸収スペクトル	3. 1-70
図 3. 1-64	全収着量に対する置換型収着量	3. 1-71
図 3. 1-65	FeHCF 及び M:FeHCF 単分散試料の IR スペクトル	3. 1-72
図 3. 1-66	M:FeHCF 単分散試料の IR スペクトルにおけるピーク分割による成分抽出	3. 1-72
図 3. 1-67	DFT 計算による理論 IR スペクトル	3. 1-73
図 3. 1-68	FeHCF 及び M:FeHCF 分散液の UV-Vis 吸収スペクトル	3. 1-74
図 3. 1-69	FeHCF 及び M:FeHCF 粉末試料の UV-Vis 吸収スペクトル	3. 1-74
図 3. 1-70	FeHCF 及び Pd:FeHCF の DOS 及び理論吸収スペクトル	3. 1-75
図 3. 1-71	FeHCF 及び Rh:FeHCF の DOS 及び理論吸収スペクトル	3. 1-75
図 3. 1-72	FeHCF 及び M:FeHCF の粉末 XRD 回折パターン	3. 1-76
図 3. 1-73	Pd 錯体の NO_3^- アネーション反応におけるギブスの自由エネルギー及び反応中間体を仮定した活性化エネルギー	3. 1-78
図 3. 1-74	Rh 錯体の NO_3^- アネーション反応におけるギブスの自由エネルギー	3. 1-78
図 3. 1-75	Ru 錯体の NO_3^- アネーション反応におけるギブスの自由エネルギー	3. 1-79
図 3. 1-76	Mo 錯体の NO_3^- アネーション反応	3. 1-79
図 3. 1-77	Pd 錯体の XANES スペクトル	3. 1-80
図 3. 1-78	Pd 錯体の EXAFS スペクトルより得られた分布関数	3. 1-81
図 3. 1-79	1 M 硝酸溶液中 Pd 錯体の実験吸収スペクトルと H_2O 及び NO_3^- 配位 Pd 錯体の TDDFT スペクトル	3. 1-82

図 3. 1-80	実験スペクトルと Pd(NO ₃) ₄ ²⁻ の理論吸収スペクトル	3. 1-82
図 3. 1-81	Pd 錯体の吸収スペクトルにおける硝酸濃度依存性	3. 1-83
図 3. 1-82	Ru 錯体の 0. 74 M 硝酸溶液中の XANES スペクトル及び EXAFS スペクトルより得られた分布関数	3. 1-83
図 3. 1-83	Mo 錯体の XANES スペクトル	3. 1-84
図 3. 1-84	Mo 錯体の EXAFS スペクトルより得られた分布関数	3. 1-85
図 3. 1-85	Pd, Ru, Rh, Mo 錯体の理論計算による錯体構造の安定性予測と AIHCF 及び FeHCF の各金属イオンの収着率	3. 1-86
図 3. 1-86	FeHCF 及び Pd 収着 FeHCF における CN 基伸縮振動由来の IR スペクトル	3. 1-88
図 3. 1-87	AIHCF 及び Pd 収着 AIHCF における CN 基伸縮振動由来の IR スペクトル	3. 1-89
図 3. 1-88	FeHCF 及び Pd 収着 FeHCF の単分散試料の UV-Vis 吸収スペクトル	3. 1-90
図 3. 1-89	AIHCF 及び Pd 収着 Pd:AIHCF の単分散試料の UV-Vis 吸収スペクトル	3. 1-90
図 3. 1-90	Mo, Ru, Rh, Pd イオンの FeHCF 中の拡散エネルギー	3. 1-92
図 3. 1-91	Mo, Ru, Rh, Pd イオンの AIHCF 中の拡散エネルギー	3. 1-92
図 3. 1-92	FeHCF 中の Fe と Mo, Ru, Rh, Pd との置換エネルギー	3. 1-94
図 3. 1-93	AIHCF 中の Fe, Al と Mo, Ru, Rh, Pd との置換エネルギー	3. 1-94
図 3. 1-94	γ線照射試験の様子の写真	3. 1-97
図 3. 1-95	γ線非照射及び照射を受けた後の AIHCF 及び ZrO ₂ の写真	3. 1-100
図 3. 1-96	γ線非照射及び照射を受けた後の AIHCF 及び ZrO ₂ の XRD 測定結果	3. 1-101
図 3. 1-97	γ線非照射及び照射を受けた後の AIHCF 担持体の写真	3. 1-103
図 3. 1-98	合成時の乾燥方法の異なる AIHCF による 26 成分模擬 HLLW における収着試験の結果	3. 1-105
図 3. 1-99	26 成分模擬 HLLW におけるフェロシアン化物による収着試験結果	3. 1-106
図 3. 1-100	実高レベル廃液調製フロー	3. 1-108
図 3. 1-101	白金族元素硝酸水溶液の γ線照射前後の外観	3. 1-111
図 3. 1-102	γ線照射後の白金族元素含有硝酸水溶液からのフェロシアン化物による白金族元素収着試験結果	3. 1-112
図 3. 2-1	仮焼層内の諸現象とダイナミックス	3. 2-2
図 3. 2-2	Mo、白金族金属 (PGM) 一括回収プロセス	3. 2-2
図 3. 2-3	硝酸ナトリウム : NaNO ₃ の熱分解反応特性	3. 2-6
図 3. 2-4	硝酸ネオジム六水和物 : Nd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O の熱分解反応特性	3. 2-7
図 3. 2-5	オキソ硝酸ジルコニウム二水和物 : ZrO(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O の熱分解反応特性	3. 2-8
図 3. 2-6	硝酸ガドリニウム六水和物 : Gd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O の熱分解反応特性	3. 2-9
図 3. 2-7	硝酸セリウム六水和物 : Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O の熱分解反応特性	3. 2-10
図 3. 2-8	硝酸セシウム : CsNO ₃ の熱分解反応特性	3. 2-11
図 3. 2-9	モリブデン酸二ナトリウム二水和物 : Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O の熱分解反応特性	3. 2-12
図 3. 2-10	硝酸鉄九水和物 : Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O の熱分解反応特性	3. 2-13
図 3. 2-11	硝酸ランタン六水和物 : La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O の熱分解反応特性	3. 2-14
図 3. 2-12	硝酸ニトロシルルテニウム : Ru(NO)(NO ₃) ₃ の熱分解反応特性	3. 2-15

図 3. 2-13	硝酸マンガン六水和物： $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の熱分解反応特性	3. 2-16
図 3. 2-14	硝酸バリウム： $Ba(NO_3)_2$ の熱分解反応特性	3. 2-17
図 3. 2-15	硝酸プラセオジウム六水和物： $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ の熱分解反応特性	3. 2-18
図 3. 2-16	硝酸パラジウム： $Pd(NO_3)_2$ の熱分解反応特性	3. 2-19
図 3. 2-17	硝酸ストロンチウム： $Sr(NO_3)_2$ の熱分解反応特性	3. 2-20
図 3. 2-18	高模擬廃棄物を構成する主要 13 種類の硝酸塩の反応速度に組成割合を分配した反応速度 vs 温度マップ	3. 2-23
図 3. 2-19	13 種類の硝酸塩の反応速度 vs 温度の重ね合わせによる高模擬廃棄物の反応速度 vs 温度のシミュレーション	3. 2-24
図 3. 2-20	高模擬廃棄物 (HLLW) 及び HLLW+ホウケイ酸ガラス混合系の熱分解反応速度 vs 温度	3. 2-26
図 3. 2-21	高模擬廃棄物 (HLLW)、HLLW+ Fe_2O_3 混合系、HLLW+ Al_2O_3 混合系、HLLW+ $Fe_2O_3+Al_2O_3$ 混合系の熱分解反応速度 vs 温度	3. 2-26
図 3. 2-22	高模擬廃棄物 (HLLW)、HLLW+ Fe_2O_3 混合系、HLLW+ Al_2O_3 混合系、HLLW+ $Fe_2O_3+Al_2O_3$ 混合系のホウケイ酸ガラス共存下における熱分解反応速度 vs 温度	3. 2-27
図 3. 2-23	高模擬廃棄物 (HLLW) +ホウケイ酸ガラス混合系の反応速度/熱量 vs 温度マップ	3. 2-28
図 3. 2-24	高模擬廃棄物 (HLLW) + Fe_2O_3 + Al_2O_3 + ホウケイ酸ガラス混合系の反応速度/熱量 vs 温度マップ	3. 2-28
図 3. 2-25	卓上型ランプ加熱装置と試料ホルダー	3. 2-29
図 3. 2-26	EPMA 分析の概略図	3. 2-37
図 3. 2-27	ホウケイ酸ガラスビーズ断面の二次電子像	3. 2-37
図 3. 2-28	ホウケイ酸ガラスビーズ断面の EPMA 定性分析	3. 2-38
図 3. 2-29	500°C加熱試料の反射電子像	3. 2-39
図 3. 2-30	700°C加熱試料の反射電子像	3. 2-39
図 3. 2-31	500°C加熱試料の定性分析結果	3. 2-39
図 3. 2-32	500°C加熱試料の Na 定性分析結果	3. 2-40
図 3. 2-33	700°C加熱試料の定性分析結果	3. 2-40
図 3. 2-34	700°C加熱試料の特定元素の定性分析結果	3. 2-40
図 3. 2-35	加熱ガラスビーズの状態	3. 2-41
図 3. 2-36	試料 5-1：Na 定量分析結果	3. 2-43
図 3. 2-37	試料 5-3：Na 定量分析結果	3. 2-43
図 3. 2-38	試料 5-6：Na 定量分析結果	3. 2-44
図 3. 2-39	試料 7-1：Na 定量分析結果	3. 2-44
図 3. 2-40	ホウケイ酸ガラス内の Na 濃度分布フィッティング	3. 2-46
図 3. 2-41	模擬 HLLW の反応速度 vs 温度のシミュレーション	3. 2-47
図 3. 2-42	模擬 HLLW の熱分解反応速度及び反応に伴う発生気体の強度 vs 温度	3. 2-48

図 3. 2-43	高レベル模擬廃棄物 (HLLW) /ホウケイ酸ガラス系の昇温に伴う相変化/ 相形態/流動性及び熱分解反応速度	3. 2-49
図 3. 2-44	模擬 HLLW 構成主要硝酸塩単体/ホウケイ酸ガラス系の反応速度重ね合 せによる模擬 HLLW/ホウケイ酸ガラスの熱分解反応のシミュレーション	3. 2-50
図 3. 2-45	模擬 HLLW/ホウケイ酸ガラス系の反応速度 vs 温度のシミュレーション	3. 2-50
図 3. 2-46	模擬 HLLW/ホウケイ酸ガラスの熱分解反応速度及び反応に伴う発生気体の 強度 vs 温度域	3. 2-51
図 3. 2-47	模擬 HLLW/ホウケイ酸ガラス混合系における溶融ガラス相内熱分解反応 と反応に伴う発生気体の挙動と層構造	3. 2-52
図 3. 2-48	Al ₂ O ₃ 含有模擬 HLLW の熱分解反応速度 vs 温度	3. 2-53
図 3. 2-49	Fe ₂ O ₃ 含有模擬 HLLW の熱分解反応速度 vs 温度	3. 2-54
図 3. 2-50	模擬 HLLW 構成元素のホウケイ酸ガラス内への拡散領域及び溶解拡散領域	3. 2-55
図 3. 2-51	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O 及び Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O/ホウケイ酸ガラス系の熱分解及び熱物 性	3. 2-57
図 3. 2-52	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O/ホウケイ酸ガラス球及び模擬 HLLW 乾燥体/Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O / ホウケイ酸ガラス球の昇温過程における Mo の化学形態	3. 2-59
図 3. 2-53	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O を凹型ガラスに充填、昇温に伴う Na ₂ MoO ₄ /ホウケイ酸ガラス 系の現象把握手法の概念図	3. 2-60
図 3. 2-54	700°C、3 時間保持後の Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O/凹型ホウケイ酸ガラス系の元素分布	3. 2-61
図 3. 2-55	図 3. 2-54 の拡大図	3. 2-61
図 3. 2-56	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O/ホウケイ酸ガラス系における Mo のガラス間相互作用度 (1)	3. 2-62
図 3. 2-57	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O/ホウケイ酸ガラス系における Mo のガラス間相互作用度 (2)	3. 2-63
図 3. 2-58	二次電子像及び Si, Na, Mo, Zn, Ca の分散状態 (到達温度 1100°C等)	3. 2-64
図 3. 2-59	二次電子像及び Si, Na, Mo, Zn, Ca の分散状態 (到達温度 1200°C等)	3. 2-64
図 3. 2-60	模擬 HLLW/Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O/ホウケイ酸ガラス系における Mo のガラス間相互 作用	3. 2-65
図 3. 2-61	700°C、3 時間保持後の Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O/Al ₂ O ₃ /凹型ホウケイ酸ガラス系の元 素分布	3. 2-66
図 3. 2-62	図 3. 2-61 の拡大図	3. 2-67
図 3. 2-63	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O/Al ₂ O ₃ /ホウケイ酸ガラス系における Al ₂ O ₃ 共存による系の 相変化、流動、相分離挙動	3. 2-68
図 3. 2-64	Al ₂ O ₃ 添加量の異なるサンプルの熱分解・急冷後の表面の実体顕微鏡写真	3. 2-70
図 3. 2-65	図 3. 2-64 の拡大図	3. 2-70
図 3. 2-66 (1)	模擬 HLLW - Al ₂ O ₃ /ホウケイ酸ガラス球系の昇温に伴う相挙動 vs 温度 (スナップ写真)	3. 2-72
図 3. 2-66 (2)	模擬 HLLW - Al ₂ O ₃ /ホウケイ酸ガラス球系の昇温に伴う相挙動 vs 温度 (スナップ写真)	3. 2-73
図 3. 2-67	模擬高レベル廃液 (HLLW) 及び Mo, Ru, Pd を含む主要硝酸塩 12 種類から なる模擬廃液の反応速度 vs 温度	3. 2-75

図 3. 2-68	高模擬廃棄物 (sHLLW) 及び 12 種類の硝酸塩からなる模擬廃棄物の熱分解 反応速度 vs 温度	3. 2-75
図 3. 2-69	高模擬廃棄物 (sHLLW)/ホウケイ酸ガラス粉混合系及び 12 種類の硝酸塩か らなる模擬廃棄物/ホウケイ酸ガラス粉混合系の熱分解反応速度 vs 温度	3. 2-76
図 3. 2-70	高模擬廃棄物 (sHLLW)/ホウケイ酸ガラス粉混合系の熱分解反応速度/発生 気体 vs 温度	3. 2-76
図 3. 2-71	模擬廃棄物 sshlw(a)/ホウケイ酸ガラス粉末の熱分解に伴う反応速度及び 発生気体の強度 vs 温度	3. 2-77
図 3. 2-72	模擬廃棄物 sshlw(b)/ホウケイ酸ガラス粉末の熱分解に伴う反応速度及び 発生気体の強度 vs 温度	3. 2-77
図 3. 2-73	模擬廃棄物 sshlw(c)/ホウケイ酸ガラス粉末の熱分解に伴う反応速度及び 発生気体の強度 vs 温度	3. 2-78
図 3. 2-74	模擬廃棄物 sshlw(d)/ホウケイ酸ガラス粉末の熱分解に伴う反応速度及び 発生気体の強度 vs 温度	3. 2-78
図 3. 2-75	模擬廃棄物 (c) 及び模擬廃棄物 (c)/Al ₂ O ₃ /ホウケイ酸ガラスビーズ混合系の その場観察写真	3. 2-79
図 3. 2-76	模擬廃棄物 sshlw(c)/Al ₂ O ₃ /ホウケイ酸ガラス粉末系の熱分解反応速度 vs 温度	3. 2-80
図 3. 2-77	模擬廃棄物 sshlw(c)-Al ₂ O ₃ 10wt%/Al ₂ O ₃ /ホウケイ酸ガラス粉末系の熱分解 反応速度/発生気体強度 vs 温度	3. 2-80
図 3. 2-78	模擬廃棄物 sshlw(c) 及び sshlw(c)/Al ₂ O ₃ /ホウケイ酸ガラスビーズ混合系 のその場観察写真	3. 2-81
図 3. 2-79	昇温過程における高模擬廃液 (sHLLW) 乾燥体成分及び主要 12 種類硝酸塩 のホウケイ酸ガラス内溶解・拡散	3. 2-83
図 3. 2-80	sHLLW 乾燥体/ガラス内拡散量 & 熱分解反応速度 & 反応温度	3. 2-84
図 3. 2-81	sHLLW 乾燥体/ホウケイ酸ガラス粉末系の熱分解反応速度 vs 温度	3. 2-84
図 3. 2-82	sHLLW 乾燥体/凹型ガラス系：各種元素のガラス相内濃度分布	3. 2-85
図 3. 2-83	Na ₂ MoO ₄ ・2H ₂ O/凹型ホウケイ酸ガラス系における各種元素のガラス内濃度 分布	3. 2-86
図 3. 2-84	廃液処理フロー	3. 2-89
図 3. 2-85	模擬廃液の想定組成	3. 2-89
図 3. 2-86	標準組成及び高充填組成の概略図	3. 2-90
図 3. 2-87	ガラスフリットの外観	3. 2-92
図 3. 2-88	原料混合物	3. 2-93
図 3. 2-89	熔融ガラスの流し込み	3. 2-93
図 3. 2-90	高温レオメータの外観	3. 2-95
図 3. 2-91	ガラス試料の XRD パターン	3. 2-97
図 3. 2-92	全重量減少速度	3. 2-100
図 3. 2-93	主な元素の規格化浸出速度	3. 2-100

図 3. 2-94	各試料の粘度測定結果	3. 2-102
図 3. 2-95	粘度の温度依存性	3. 2-103
図 3. 3-1	金属イオン収着後 AIHCF からの Mo、白金族元素の個別回収の概略図	3. 3-1
図 3. 3-2	模擬溶出液の組成	3. 3-2
図 3. 3-3	HDEHP を用いた白金族元素、Mo 等を含む模擬溶出液からの Mo 抽出実験結果	3. 3-3
図 3. 3-4	各抽出剤の構造	3. 3-4
図 3. 3-5	TDGA による 2 M 硝酸溶液からの PGM 抽出率の抽出振盪時間依存性	3. 3-5
図 3. 3-6	TDGA による 8 M 硝酸溶液からの PGM 抽出率の抽出振盪時間依存性	3. 3-6
図 3. 3-7	TDGA—EHTAA による 8 M 硝酸溶液からの PGM 抽出率の抽出振盪時間依存性	3. 3-7
図 3. 3-8	TDGA/EHTAA 抽出剤を用いた Pd, Rh 及び Ru の相互分離フロー案	3. 3-8
図 3. 3-9	26 成分模擬 HLLW を用いた収着試験前後の AIHCF 中の金属イオン量	3. 3-10
図 3. 3-10	燃焼装置と燃焼条件の概略図	3. 3-11
図 3. 3-11	TG を用いた昇温速度の検討	3. 3-11
図 3. 3-12	金属イオン収着後の AIHCF の熱分解に伴う熱重量・示差熱分析	3. 3-12
図 3. 3-13	蒸留水を用いた TG 燃焼残渣からの溶出液中の陰イオン分析結果	3. 3-12
図 3. 3-14	0. 5M 硝酸水溶液を用いた燃焼残渣の溶出試験結果	3. 3-14
図 3. 3-15	蒸留水を用いた燃焼残渣の溶出試験結果	3. 3-15
図 3. 3-16	燃焼方法の違いによる溶出試験への影響に関する考察	3. 3-15
図 3. 3-17	蒸留水を用いた TG 燃焼残渣の最適溶出条件の検討	3. 3-16
図 3. 3-18	高燃焼度 UO ₂ 燃料 HLLW からの Mo 白金族元素収着分離システムの物質収支	3. 3-20
図 3. 3-19	Mo、白金族金属 (PGM) 分離の有無によるガラス固化体の発熱量推移	3. 3-21
図 3. 3-20	10 年冷却の使用済み燃料を再処理後に製造したガラス固化体 1 本当たりの 主要な発熱元素と経時変化	3. 3-23
図 3. 3-21	Sr/Cs を 90% 除去した高レベル廃液を高充填 (35wt%) したガラス固化体の 発熱量の経時変化	3. 3-24
図 3. 3-22	Sr/Cs の 90% が除去された高レベル廃液を高充填したガラス固化体の廃棄 物充填率と発熱量が 0. 35kW/本に到達する期間の関係	3. 3-25
図 3. 3-23	地層処分場における廃棄体の処分方法	3. 3-25

略語一覧

- AA : Atomic Absorption (Photometer) (原子吸光(光度計))
- AGF : Alpha Gamma Facility (照射燃料試験施設)
- AlHCF : Aluminum Hexacyanoferrate (フェロシアン化アルミニウム)
- ATR : Attenuated Total Reflection (全反射測定法)
- BET 法 : Brunauer-Emmett-Telle 法 (ブルナウアー・エメット・テラー法 : 比表面積計算法)
- BOP : Bond Overlap Population (有効共有結合電荷)
- BTTDGA : *N, N'*-dibutyl-*N, N'*-ditolyl-thiodiglycolamide (*N, N'*-ジブチル-*N, N'*-ジトリル-チオジグリコールアミド)
- CCD : Charge-Coupled Device (電荷結合素子)
- CI : (Relativistic) Configuration Interaction ((相対論)配置間相互作用)
- CN 基 : Cyano Group (シアノ基)
- CT : Charge Transfer (電荷移動)
- D2EHPA : Bis(2-ethylhexyl)phosphate (リン酸水素ビス(2-エチルヘキシル)、HDEHP の別名)
- DFT : Density Functional Theory (密度汎関数理論)
- DMF : *N, N*-Dimethylformamide (*N, N*-ジメチルホルムアミド)
- DOS : Density of States (状態密度)
- DSC : Differential Scanning Calorimetry (示差走査熱量分析)
- DTA : Differential thermal analysis (示差熱分析)
- EDS, EDX: Energy dispersive X-ray spectrometry (エネルギー分散型 X 線分析)
- EHTAA : TRIS(*N, N*-Di-2-ethylhexylethylamide)amine (トリス(*N, N*-ジ-2-エチルヘキシルエチルアミド)アミン)
- EPMA : Electron Probe Microanalyser (電子線マイクロアナライザー)
- FeHCF : Ferric Hexacyanoferrate (フェロシアン化鉄)
- FP : Fission Products (核分裂生成物)
- FT-IR : Fourier Transform Infrared (Spectroscopy) (フーリエ変換赤外分光)
- GWd/THM : Gigawatt-day/ton-Heavy Metal (核燃料の燃焼度を表す単位、THM : MOX 燃料中の金属 Pu と金属 U の合計質量)
- Gy : Gray (グレイ : 吸収線量の単位)
- HDEHP : Di-2-ethylhexylphosphoric acid (ジ-2-エチルヘキシルリン酸)
- HLLW : High Level Liquid (Radioactive) Waste (高レベル放射性廃液)
- HRTEM : High Resolution Transmission Electron Microscopy (高分解能透過電子顕微鏡)
- ICP-AES : Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置)
- ICP-MS : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (高周波誘導結合プラズマ質量分析装置)
- IR/UV-Vis : Infrared/Ultraviolet-Visible (Spectroscopy) (赤外/紫外・可視(分光))
- LFCM : Liquid Fed Joule-heated Ceramic Melter (液体供給式直接通電型セラミックメルター)

LMCT : Ligand to Metal Charge Transfer (配位子・金属電荷移動)
MA : Minor Actinide (マイナーアクチノイド: Pu を除いた超ウラン元素)
MCC-1 : Material Characterization Center - 1 (米国エネルギー省の MCC により提案された標準浸出試験法)
MLCT : Metal to Ligand Charge Transfer (金属・配位子電荷移動)
MM'CT : Metal to Metal Charge Transfer (金属・金属電荷移動)
MOX : Mixed Oxide (混合酸化物(燃料))
MTDGA : *N, N'*-dimethyl-*N, N'*-ditolyl-thiodiglycolamide (*N, N'*-ジメチル-*N, N'*-ジトリル-チオジグリコールアミド)
PB : Prussian Blue (プルシアンブルー: 紺青)
PGE : Platinum Group Elements (白金族元素)
PGM : Platinum Group Metals (白金族金属)
PWR : Pressurized Water Reactor (加圧水型原子炉)
SEM : Scanning electron microscope (走査電子顕微鏡)
TD : Time-Dependent (時間依存)
TDGA : Thiodiglycolamide (チオジグリコールアミド)
TEM : Transmission Electron Microscope (透過電子顕微鏡)
TG : Thermogravimetry (熱重量分析)
XAFS : X-ray Absorption Fine Structure (X線吸収微細構造)
XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure (X線吸収端近傍構造)
XRD : X-ray Diffraction (X線回折)

概略

(1) 研究の背景

福島第一原子力発電所事故では、廃炉措置に向けてデブリなどの高レベル放射性廃棄物の安全な処理処分技術の開発が求められている。さらに、全国の原子力発電所には大量の使用済み燃料が存在し、サイト内貯蔵の限界を迎えており、今後の炉の再稼働に向けて使用済み燃料の安定した再処理と中間貯蔵・最終処分が必要となっている。しかし、高レベル放射性廃液（HLLW）のガラス固化は核燃料再処理の難関技術のひとつであり、六ヶ所再処理工場においても最近ようやく連続運転のためのノウハウを確立することができたにすぎない。

ガラス固化工程の最も大きな技術課題はモリブデン酸塩によるイエローフェーズ形成とメルターへの白金族元素（特にパラジウム(Pd)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)）の沈積である。白金族元素は、ガラスにほとんど溶解せず、不溶解の Pd、Ru、Rh はメルター中でフロックを形成し、メルター底部に徐々に沈積される。白金族が沈積した炉壁付近のガラスでは、その含有率は 10wt%以上に増加し、ガラスの高粘性化と同時に電気抵抗の低下を引き起こす。その結果、通電によるジュール加熱の不調やガラス流下性低下・不調・閉塞などの事象が発生し、ガラス固化工程の連続運転ができなくなる。

一方、モリブデン（Mo）はモリブデン酸塩として存在し、ガラスに溶解しきれなかったモリブデン酸塩は分相してイエローフェーズを形成する。イエローフェーズは低粘性流体であるためにメルターから噴出しやすく、白金族元素と Mo の存在によってガラスの流動は不安定になる。このためメルターの運転では、必要に応じてモリブデン酸塩の濃度調整、あるいは沈積した白金族元素を除去するための洗浄運転やドレインアウトを講じることになる。これらの対策によりメルターの連続運転が可能にはなるが、ガラス固化体の発生本数が大幅に増大するため、早期の改善が求められている。

(2) 解決すべき課題と研究の目的

このように、ガラス固化体の発生量の大幅増加や品質低下をもたらす Mo と白金族元素を、HLLW から簡単に取り除くことができれば、ガラス固化工程に以下のようなメリットがある。

- (a) ガラス固化プロセスで必要とされる HLLW の希釈、洗浄運転、ドレインアウトなどの工程が不要になり、ガラス固化体発生量を約 40%低減できる。
- (b) Mo が除去できればイエローフェーズ（低粘性流体）形成が抑制され、ガラスの HLLW の添加量を大きくできる（高減容化）。ホウケイ酸ガラスへの HLLW の添加量を現行の 22%から 35%程度まで増加でき、(a)の削減効果と合わせれば、ガラス固化体発生量を現行の 1 / 3 程度にまで低減可能である。

また、メルターの運転が単純になり、安定運転が維持できるとともに、ドレインアウトに伴うメルターの負担（新たな熱上げに伴うメルターの熱履歴）を低減でき、さらに耐火煉瓦の脱落などを防ぐことができることから、メルターの長寿命化にも有効である。

本研究の狙いは、セラミックス担体にフェロシアン化アルミニウムを中心としたフェロシアン化物を含浸した無機収着剤を開発し、HLLW からの Mo、白金族元素の一括回収・個別分離法を確立することにより、上記のようなガラス固化体発生量の大幅削減と、イエローフェーズの形成

抑制及びメルターからの溶融ガラスの安定流下によるガラス固化体の高品質化を同時に達成することである。

本研究では、無機収着剤の合成と収着性能・選択性の確認と最適化、無機収着剤の収着機構解明と収着剤の量子設計指針の基盤構築、収着後の HLLW を封じ込めたガラス固化体における FP 金属の拡散・溶解・溶出挙動の評価、高減容ガラスの作製と性状評価、熱分解後に溶出させた Mo、白金族元素の個別分離試験、及び Mo、白金族元素回収システムの工学評価等を実施し、再処理施設への適用を前提とした Mo、白金族元素回収プロセス最適化のための評価に資することを目的とする。

(3) 研究実施内容と成果

「Mo、白金族元素一括回収用無機吸着剤の開発」のうち、無機収着剤の合成と収着性能・選択性の確認については、Al、Mn、Co、Fe 等の金属種が異なるフェロシアン化物を合成し、そのフェロシアン化物を用いて模擬 HLLW に対する収着試験を行ったところ、フェロシアン化アルミニウム (AIHCF) が、Mo 及び白金族元素に対する収着性能・選択性が最も高く、Mo、白金族元素の同時回収に適していることが分かった。また、セラミックス担体については、粉体状担体の各白金族元素に対する収着効果は Al_2O_3 質セラミックス担体が最も高いことが判明したが、AIHCF の担体への担持の容易性や鉍酸に対する溶解性等の観点から、セラミックス担体としては SiO_2 を選択することとし、担体の形状を粉体状からより実用的な球状にした。この球状 SiO_2 を用いて AIHCF を担持させた無機収着剤を合成し、模擬 HLLW に対する収着試験を行ったところ、AIHCF 単体の時と同様、Mo、白金族元素に対する高い収着性能と選択性を示すことを確認し、カラム充填剤としても使用できることを明らかにした。また、この無機収着剤は、高レベル廃液環境 (γ線の長時間照射、及び実高レベル廃液) においても、Mo、白金族元素に対する高い収着性能を示すことを確認した。

フェロシアン化物の収着機構解明については、結晶構造及び粒径が既知のフェロシアン化物ナノ粒子を用いて個々の金属イオン (白金族元素、Mo、及び Cs) の収着機構を調べた結果、Ru、Rh、Pd 及び Mo は、主に置換型収着、Cs は内包型収着をしていることが分かった。また、硝酸溶液中での Ru、Rh、Pd 及び Mo の化学形態は、Ru : 単座 6 配位、Rh : 二座 6 配位、Pd : 平面 4 配位、Mo : 多核錯体化、であることがそれぞれ分かった。さらに、3つの収着パターン (表面吸着型、置換型、侵入型) の原子・分子モデルを用いて、フェロシアン化物ナノ粒子に対する個々の金属イオンの収着機構を決めている主要な電子論的因子を抽出したところ、理論解析から収着金属のイオン半径及び価数のみならず、金属イオンのフェロシアン化物結晶格子中での拡散パスにおける安定位置が、収着パターンを決める 1つの大きな要因であることが示唆された。

「Mo、白金族元素一括回収プロセス導入のガラス固化体作製への影響評価」のうち、模擬 HLLW を用いたガラス固化体の作製とその性状評価については、模擬 HLLW を溶け込ませたガラス固化体中の主要核分裂生成物 (FP) 金属硝酸塩の酸化物への熱分解速度、及びガラスへの溶解状態を評価したところ、主要 FP 金属塩 (アルカリ・アルカリ土類系、ランタノイド系、白金族) の熱分解後の酸化物とそのガラスへの拡散・溶解と温度域の関係を定量的に示すことにより、酸化物の拡散温度域は $\sim 700^\circ\text{C}$ 、溶解温度域は $700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ であることを明らかにした。また、Mo 及び白金族元素はガラス相内への拡散が起こりにくく、特に Mo はガラス相から拡散してくる Ca 元素と模擬 HLLW / ガラス界面で CaMoO_4 を生成することが分かった。この CaMoO_4 はガ

ラスとの相溶性が極めて悪く、ガラス相と相分離を起こすことを明らかにした。さらに、AIHCF による Mo、白金族元素の回収後の廃液に混入が予想される Al を含む模擬 HLLW/ $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ /ガラス系について、Mo、白金族元素のガラス固体内への凝集・析出、分散状態及び相分離と Al_2O_3 との関連性を明らかにした。

収着処理後のガラス固化体からの金属イオン溶出については、MCC-1 法に準拠した溶出試験を行った結果、標準のガラス固化体と比較して同等以上の化学安定性を有していることを確認し、Mo、白金族元素の収着処理によるガラス固化体への廃棄物の高充填化の見通しを得た。

高減容ガラス作製とその性状評価については、AIHCF で収着した後の模擬 HLLW を用いて作製した高減容ガラス固化体については、光学顕微鏡観察や微小部蛍光 X 線分析装置による元素マッピング測定の結果、白金族元素の析出は見られず、ガラス内に分散した状態であった。ただし、高減容化のためにホウケイ酸ガラス組成の $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比を低下 (B_2O_3 が増大) させると、ガラスに取り込まれる未反応 HLLW の割合が増大し、熔融ガラス内における反応量が増え、反応に伴う発生気体 (NO 、 O_2) により、熔融ガラス内に多数の気泡が発生することが分かった。このため熔融状態を含む仮焼層は膨張し、このことが熱移動抵抗の増大に繋がることが示唆された。

高減容ガラス固化体からの金属イオンの溶出については、現行ガラス固化体と同程度の良好な化学的耐久性を示すことを確認した。また、高温粘度については、収着により白金族濃度が低下したことで、高充填化しても現行ガラス固化体とほぼ同等の粘度であり、ガラス熔融炉の運転上問題ないことが分かった。

「Mo、白金族元素の元素分離プロセスの開発」については、まず HDEHP 抽出剤を用いて Mo、白金族元素等を含む鉍酸溶液からの Mo 抽出試験を行ったところ、Mo が高選択的に抽出されることを確認した。また、また、アミド抽出剤による白金族元素の分離については、アミドースルフィド系抽出剤により Pd が選択的に抽出されること、及びアミン系抽出剤とアミドースルフィド系抽出剤の混合溶液により Rh、Ru が抽出可能なことを確認した。さらに、チオジグリコールアミドによる選択的 Pd 抽出の最適化を行うとともに、アミンースルフィド混合溶媒による Rh、Ru 抽出における協同効果現象を考察し、最適な抽出剤の組合せについて明らかにし、これらの抽出系を組み合わせることで白金族元素を個別分離するためのフローシートを提案した。

元素分離プロセスの前処理技術として、Mo、白金族元素を収着した AIHCF の熱分解試験を行ったところ、穏やかな熱分解条件（昇温速度の減少等）を適用することで、安全な熱分解生成物の回収が可能であることを確認した。また、熱分解生成物の蒸留水及び鉍酸による溶出試験を行い、熱分解生成物から Mo、白金族元素を高選択的に効率よく抽出できることを確認した。

以上の結果から、Mo、白金族元素一括回収システムを伴ったガラス固化システムにおける Mo、白金族元素等の物質収支、及びガラス固化体の発生本数を明らかにし、新しいガラス固化システムの工学的評価を行ったところ、本システムの導入により、35wt%の高充填ガラス固化体を製造すると、ガラス固化体の発生本数は現行（六ヶ所再処理工場）の 43%まで低減できることが分かった。さらに、現行のガラス固化プロセスで行われている高レベル廃液の希釈やメルター洗浄運転などの付加的操作が不要となり、それに伴って発生するガラス固化体も削減できることから、それらも全て合わせると現行の 3 分の 1 程度までガラス固化体の本数を削減可能であることを明らかにした。

1. はじめに

1.1 研究の背景と課題

福島第一原子力発電所事故では、廃炉措置に向けてデブリなどの高レベル放射性廃棄物の安全な処理処分技術の開発が求められている。さらに、全国の原子力発電所には大量の使用済み燃料が存在し、サイト内貯蔵の限界を迎えており、今後の炉の再稼働に向けて使用済み燃料の安定した再処理と中間貯蔵・最終処分が必要となっている。しかし、高レベル放射性廃液（HLLW）のガラス固化は核燃料再処理の難関技術のひとつであり、六ヶ所再処理工場においても最近ようやく連続運転のためのノウハウが確立できたにすぎない。福島第一原子力発電所の廃炉措置の円滑化だけでなく、六ヶ所再処理工場の安定した商業運転のためにも、しっかりとガラス固化技術の確立が不可欠である。

ガラス固化工程の最も大きな技術課題はモリブデン酸塩によるイエローフェーズ形成とメルターへの白金族元素（特にパラジウム(Pd)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)）の沈積である。白金族の3元素は、核分裂収率が比較的高く、軽水炉での使用済み核燃料（燃焼度 30,000 MWd/t、150 日冷却）1 トン当りに含まれる Pd、Ru、Rh の重量はそれぞれ 1.20kg、2.09 kg、0.36 kg であり、モリブデン(Mo)はさらに多く 3.13kg である。白金族元素はガラスにほとんど溶解せず、不溶解の Pd、Ru、Rh はメルター中でフロックを形成し、メルター底部に徐々に沈積される。メルター内の熔融ガラス中の白金族元素含有率はせいぜい 0.5wt%程度であるのに対して、白金族が沈積した炉壁付近のガラスでは、その含有率は 10wt%以上に増加し、ガラスの高粘性化と同時に電気抵抗が低下する。その結果、通電によるジュール加熱の不調やガラス流下性低下・不調・閉塞などの事象が発生し、ガラス固化工程の連続運転ができなくなる。

一方、Mo はモリブデン酸塩として存在し、ガラスに溶解しきれなかったモリブデン酸塩は分相してイエローフェーズを形成する。イエローフェーズは低粘性流体であるためにメルターから噴出しやすく、白金族元素と Mo の存在によってガラスの流動は不安定になる。このため現行のメルターの運転では、モリブデン酸塩の濃度調整や沈積した白金族元素を除去するための洗浄運転やドレインアウトを実施している。これらの対策によりメルターの連続運転が可能にはなるが、ガラス固化体の発生本数が大幅に増大する。もし、Mo と白金族元素が簡単に HLLW から取り除ければ、ガラス固化工程に以下のようなメリットがある。

- (1)ガラス固化プロセスで必要とされる HLLW の希釈、洗浄運転、ドレインアウトなどの工程が不要になり、ガラス固化体発生量を約 40%低減できる。
- (2)Mo を除去できればイエローフェーズ（低粘性流体）形成が抑制され、ガラスの HLLW の添加量を大きくできる（高減容化）。ホウケイ酸ガラスへの HLLW の添加量を現行の 22% から 35%程度まで増加でき、(1)の削減効果と合わせれば、ガラス固化体発生量を現行の 1 / 3 程度にまで低減可能である。

また、メルターの運転が単純になり、安定運転が維持できるとともに、ドレインアウトに伴うメルターの負担（新たな熱上げに伴うメルターの熱履歴）を低減でき、現メルターで問題となった耐火煉瓦の脱落などを防ぎ、メルターの長寿命化にも有効である。

1.2 研究の狙いと目標

本研究の狙いは、セラミックス担体にフェロシアン化アルミニウム（AIHCF）を中心としたフェロシアン化物を含浸した無機吸着剤を開発し、HLLW からの Mo と白金族元素の一括回収・個別分離法を確立することにより、前項で述べたようなガラス固化体発生量の大幅削減と、イエローフェーズの形成抑制及びメルターからの熔融ガラスの安定流下によるガラス固化体の高品質化を同時に達成することである。図 1-1 に本研究で提案する Mo と白金族元素分離技術を伴うガラス固化システムを示す。

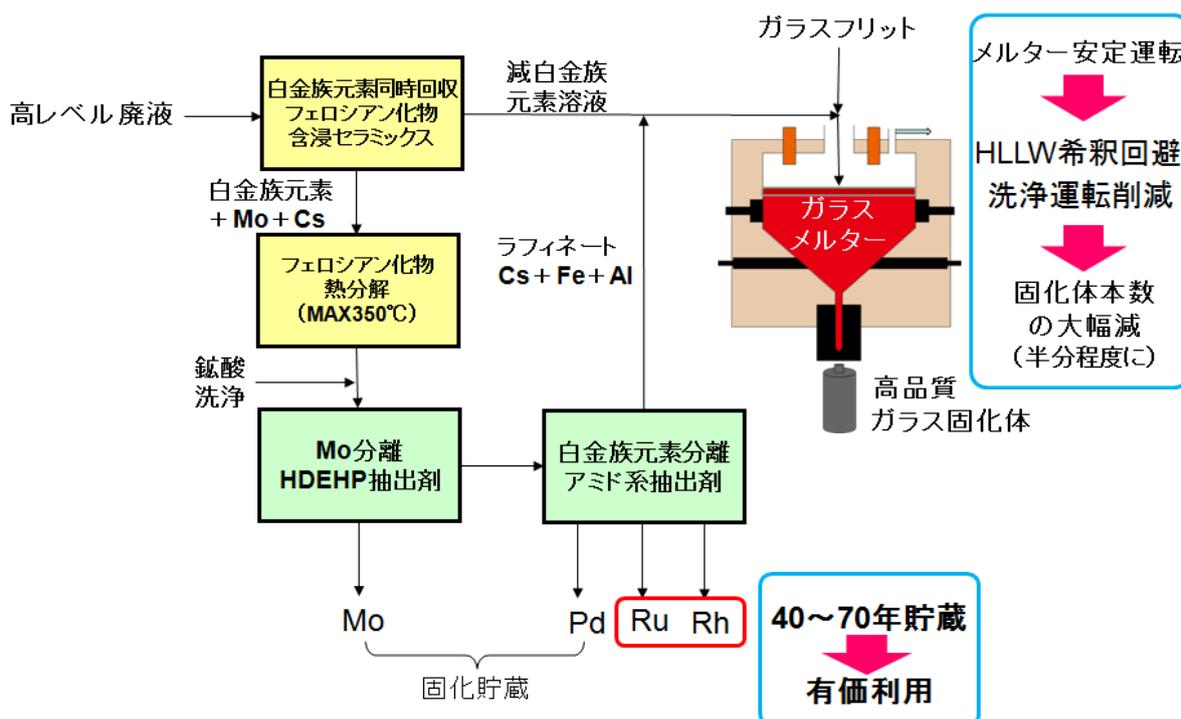


図 1-1 本研究で提案する白金族元素・Mo 吸着分離を伴うガラス固化システム

提案システムは、①フェロシアン化物含浸セラミックス吸着剤による Mo、白金族元素の一括回収プロセス、②含浸されたフェロシアン化物の低温熱分解プロセス、③抽出分離プロセス（酸性有機リン酸抽出剤による Mo 分離、アミド系抽出剤による白金族元素の相互分離）、④ガラスメルターからなる。

東工大では、①に関しては、すでに各種フェロシアン化物に対する模擬高レベル廃液の吸着試験を行い、フェロシアン化物により HLLW から主に白金族元素、Mo、セシウム（Cs）を吸着分離できることを明らかにしており、特に AIHCF が Mo、白金族元素、Cs の一括吸着に有効であることを見出している。②に関しては、福島第一原子力発電所事故の環境除染のために発生した Cs 吸着フェロシアン化物の分解・減容について民間（三菱化学エンジニアリング㈱ [現三菱ケミカルエンジニアリング㈱]、前田建設工業㈱）との共同研究を実施し、Cs 吸着フェロシアン化物の熱分解に関する基礎的な知見を持っている。③に関しては、特に白金族元素分離について、協力機関である産業技術総合研究所と東工大の共同研究で検討しているアミド系抽出剤、アミン系抽出剤及びアミン系抽出剤＋スルフィド系抽出剤の協同抽出プロセスな

どの適用を考えている。④に関しては、平成 21 年度から開始された、資源エネルギー庁・使用済み燃料再処理事業高度化補助金「ガラス固化プロセス高度化研究」において HLLW のホウケイ酸ガラスへの溶解について研究実績があり、特にその成果を、一括回収プロセスの導入に伴う HLLW 組成変化のガラス固化体製造への影響評価に適用する予定である。

本研究では、以上のような経験と実績を活かして、セラミックス担体に AIHCF を中心としたフェロシアン化物を含浸した無機吸着剤を開発して HLLW からの Mo と白金族元素の一括回収・個別分離法を確立し、ガラス固化工程の単純化とガラスへの HLLW の高充填化によりガラス固化体発生量の大幅削減とガラス固化体の高品質化を目指す。さらに、得られた成果から実規模の Mo、白金族元素一括回収プロセスの可能性を評価し、再処理施設への適用性を検討する。

1.3 本研究における用語に関する留意点

本研究では、フェロシアン化物による Mo と白金族元素の吸着・回収プロセスが重要な工程として位置付けられており、フェロシアン化物含浸無機吸着剤の開発とともに、吸着メカニズムの解明にも取り組んだ。後述するように、フェロシアン化物への Mo や白金族元素の吸着には表面吸着型、置換型、侵入型の 3 つのパターンがあることが明らかとなったが、これらを学術的な定義と照らし合わせると次のように意味付けられる。

【吸着】：2 相、例えば気相と液相、液相と固相、気相と固相、あるいは不溶の 2 液体が相接しているとき、物質の濃度または密度が相の界面とその内部で異なって平衡状態にある現象

【収着】：気体や液体が固体の表面に吸着され、またその内部にも吸収されること。吸着と吸収とが同時に起こる場合、また、吸着か吸収かの区別が明確でない場合に用いる語

つまり、3 つのパターンのうち表面吸着型のみが「吸着」に該当し、それ以外を含めた現象をまとめて表現する場合は「収着」が妥当となる。したがって、以降の本文では表面吸着に焦点を当てる場合以外は「収着」と表記することとした。

ただし、項目タイトルで使われている「吸着」については、申請書や業務計画書において継続的に用いられてきており、形式的とはいえ途中段階での改訂が難しいことから、そのまま「吸着」を用いている。このため、項目タイトルと本文において「吸着」と「収着」の不一致が生じているが、以上の理由によるものとしてご留意いただきたい。

2. 業務計画

2.1 全体計画

図 2-1 に本業務の全体計画を示す。本業務は3カ年計画であり、大きく「Mo、白金族元素一括回収用無機吸着剤の開発」、「Mo、白金族元素一括回収プロセス導入のガラス固化体作製への影響評価」、「Mo、白金族元素の元素分離プロセスの開発」の3つの開発研究を実施し、ガラス固化体の高品質化と発生量低減を実現する Mo、白金族元素回収プロセス実用化のための基盤技術を確立する。

「Mo、白金族元素一括回収用無機吸着剤の開発」では、フェロシアン化物吸着剤をセラミックス担体に含浸した無機吸着剤を開発するとともに、その無機吸着剤における吸着機構の解明を行う。平成 26 年度では、フェロシアン化物吸着剤、及びセラミックス担体それぞれについて組成、合成条件を変えて Mo、白金族元素の吸着性能を確認する。また平成 27、28 年度では、フェロシアン化物含浸セラミックス吸着剤（無機吸着剤）を作製し、模擬廃液及び実高レベル廃液での吸着試験結果等を踏まえて組成や作製条件の最適化を図り、Mo、白金族元素回収プロセスの最適規模評価等も併せて実施する。

無機吸着剤における吸着機構解明では、平成 26、27 年度に赤外・紫外・可視分光装置、クライオ透過電子顕微鏡、及び放射光 XAFS 装置による測定結果から無機吸着剤の微細構造、電子状態、イオン状態等を解析・評価する。また、それらの結果に基づき、平成 27、28 年度に吸着モデルを構築・実証し、無機吸着剤の量子設計指針の基礎基盤構築を図る。

「Mo、白金族元素一括回収プロセス導入のガラス固化体作製への影響評価」では、Mo、白金族元素回収後の廃液投入によるガラス固化体への影響評価を行う。まず、平成 26、27 年度に TG-DSC/Cp 同時測定装置による金属硝酸塩のガラス中での熱分解速度の評価、その場観察用小型炉（高温観察システム）によるガラスへの金属元素の溶解速度の評価、及び金属溶出試験装置によるガラス固化体からの金属イオン溶出評価を実施し、Mo、白金族元素回収後の廃液を投入したガラス固化体の性状評価を行い、その結果に基づき平成 28 年度にガラス固化体の高品質化・発生量低減から見た廃液組成等の最適化評価を実施する。

また、これと並行して高減容を目的とした組成の異なるガラスを作製し、上記と同様な廃液を高充填化したガラス固化体の性状評価及び最適化評価を実施する。

「Mo、白金族元素の元素分離プロセスの開発」では、白金族元素の再利用を目的とした Mo、白金族元素を含む吸着剤の熱分解技術、熱分解後の残渣からの Mo、白金族元素の溶出技術及び個別回収技術の開発研究を行う。平成 26 年度は、主に白金族元素の個別分離のためのアミド抽出剤の選定、及び吸着試験後の吸着剤の熱分解試験を行う。また平成 27、28 年度は熱分解後の残渣からの Mo、白金族元素の溶出試験、アミド抽出剤による白金族元素の分離試験、及び HDEHP による Mo 抽出試験を行い、Mo、白金族元素の元素分離プロセスの基盤技術を開発する。

さらに、平成 27、28 年度に各種試験のデータから全体プロセスの物質収支や二次廃棄物量等を算出し、Mo、白金族元素一括回収を伴うガラス固化システムの工学評価を行い、ガラス固化体の高品質化と発生量低減、及び有価金属再利用を実現するシステムの基本設計等に資する情報を提示する。

図 2-1 「ガラス固化体の高品質化・発生量低減のための白金族元素回収プロセスの開発」の
年度別全体計画

項目		平成 26 年度	平成 27 年度	平成 28 年度
(1) Mo、白金族元素一括回収用無機吸着剤の開発				
①無機吸着剤の合成及び吸着性能・選択性試験	東工大	フェロシアン化物の合成と Mo、白金族元素 (PGE) の吸着分離	無機吸着剤の合成 無機吸着剤の Mo、PGE 吸着試験	無機吸着剤の Mo、PGE 破過試験 Mo、PGE 回収システム規模評価
	原子力機構	セラミックス担体の合成と多孔質構造制御 セラミックス担体の PGE 吸着試験	フェロシアン化物含浸セラミックス吸着剤合成	フェロシアン化物含浸セラミックス吸着剤の高度化
②フェロシアン化物の Mo、白金族元素の吸着機構解明と吸着剤の量子設計	名大	赤外分光によるフェロシアン化物の構造評価	分光法によるフェロシアン化物の構造・電子状態評価	吸着機構解析と吸着剤高性能化
		紫外可視分光によるフェロシアン化物の電子状態評価	XAFS による金属イオン状態評価	
		吸着モデル構造と解析条件検討	吸着状態の解析と吸着モデルの検討	吸着剤の量子設計の検討
		クライオ TEM の操作条件検討	クライオ TEM による吸着剤の構造評価	クライオ TEM による吸着機構の解析
③高レベル廃液環境における無機吸着剤の吸着性能試験	東工大	吸着剤と担体の γ 線照射試験	無機吸着剤の γ 線照射試験 模擬高レベル廃液吸着試験 1	模擬高レベル廃液吸着試験 2
	原子力機構	実高レベル廃液の作製	実高レベル廃液吸着試験 1	実高レベル廃液吸着試験 2
(2) Mo、白金族元素一括回収プロセス導入のガラス固化体作製への影響評価				
①模擬 HLLW を用いたガラス固化体の作製とその性状評価	東工大	TG を用いた金属硝酸塩の熱分解速度の評価法確立 小型炉を用いたガラスへの金属元素の溶解速度の評価法確立	Fe、Al の混入等によるガラス固化体の性状評価 ガラスへの HLLW 含有金属溶解と固化体作製	
	原子力機構	溶出試験装置の作製	ガラス固化体からの金属イオン溶出試験	高減容ガラス固化体からの金属イオン溶出試験
②高減容ガラス作製とその性状評価	東工大	模擬 HLLW 溶液の含有量を増加した高減容ガラスの作製	高減容ガラス固化体の作製と性状評価	ガラス組成の高減容化への影響評価
(3) Mo、白金族元素の元素分離プロセスの開発				
①Mo、白金族元素の個別回収技術開発	東工大 産総研	PGE の個別分離のためのアミド抽出剤の選定	アミド抽出剤による PGE 分離試験 HDEHP による Mo 抽出試験	
②ガラス固化システム構築のための要素技術開発	東工大	模擬 HLLW 吸着試験後のフェロシアン化物吸着剤の熱分解試験	熱分解後の残渣からの Mo、PGE 溶出試験	
③Mo、白金族元素一括回収を伴ったガラス固化システムの評価	東工大		Mo、PGE 回収システムの工学評価	
(4) 研究推進	東工大	委員会 委員会	委員会 委員会	委員会 委員会
(5) 報告書		報告書作成	報告書作成	報告書作成

以上の研究を推進するに当たり、分離化学やガラス固化技術などの専門家を委員とする研究推進委員会を組織し、各年度に2回、計6回の研究推進委員会を開催し、各委員の専門の立場からの指摘や助言を受け、研究にフィードバックする。

なお、原子力機構は「(1)-①無機吸着剤の合成及び吸着性能・選択性試験」におけるセラミックス担体の部分、「(1)-③高レベル廃液環境における無機吸着剤の吸着性能試験」における実高レベル廃液による無機吸着剤の吸着性能試験の部分、及び「(2)-①模擬 HLLW を用いたガラス固化体の作製とその性状評価」におけるガラス固化体（高減容ガラスを含む）からの金属イオン溶出試験の部分を担当する。また、名古屋大学は「(1)-②フェロシアン化物の Mo、白金族元素の吸着機構解明と吸着剤の量子設計」を担当し、産総研は「(3)-①Mo、白金族元素の個別回収技術開発」のうち、主にアミド抽出剤による白金族元素分離試験を担当する。

3. 業務の実施内容及び成果

3.1 Mo、白金族元素一括回収用無機吸着剤の開発

3.1.1 無機吸着剤の合成及び吸着性能・選択性試験（再委託先：原子力機構※）

我々は、平成 25 年度「原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ」FS 課題（本研究のフィージビリティスタディ研究）において、高レベル放射性廃液からの白金族元素（Ru、Rh、Pd）及びモリブデン（Mo）の選択的吸着分離を目的に、様々なフェロシアン化物を合成し、模擬高レベル廃液中でのそれらフェロシアン化物の金属イオン吸着特性を調べ、フェロシアン化物によって模擬 HLLW から白金族元素、Mo を主に吸着分離できることを明らかにした。特にフェロシアン化アルミニウム（AIHCF）が Mo、白金族元素、Cs の一括吸着に有効であることを見出した [1]。

本研究では、このフィージビリティスタディ研究の結果を受け、フェロシアン化物の吸着機能を向上させ、また、セラミックス担体に AIHCF を中心としたフェロシアン化物を含ませた無機吸着剤を新規に開発し、HLLW からの Mo と白金族元素の一括回収・個別分離法を確立することにより、ガラス固化体発生量の大幅削減とガラス固化体の高品質化を同時に達成することを目指す。

フェロシアン化物の合成及び吸着試験、セラミックス担体の合成及び吸着試験、フェロシアン化物を担持させた無機吸着剤の合成及び吸着試験について、それぞれまとめて記述する。さらに、吸着剤充填カラムの Mo、白金族元素の破過性能試験結果、及び Mo、白金族元素回収システムの最適規模・運転条件の検討結果について述べる。

[※本節のうち原子力機構はセラミックス担体に関する部分を担当]

（1）無機吸着剤（フェロシアン化物）の合成及び Mo、白金族元素吸着試験（H26～H28）

本項では「フェロシアン化物の合成と Mo、白金族元素の吸着分離（H26）」、「無機吸着剤の合成（H27）」、「無機吸着剤の Mo、白金族元素吸着試験（H27）」、「無機吸着剤の合成及び吸着性能・選択性試験（H28）」のフェロシアン化物に関する内容を記述する。

① 平成 26 年度のフェロシアン化物の合成

フェロシアン化カリウム水溶液に金属硝酸塩水溶液を滴下し室温で攪拌することにより、フェロシアン化物の沈殿物を得た。金属硝酸塩は、Al、Mn、Fe、Co の 4 種類を用いた。また、平成 25 年度「原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ」FS 研究において、Mo、白金族元素の一括吸着に最も有効であることが明らかとなった AIHCF に関しては、合成条件の違いを含めて計 10 種類（#42A, 42B, 43, 47A, 47B, 44, 49A, 49B, 48A, 48B）の AIHCF を合成した。合成したフェロシアン化物の写真を図 3.1-1 に示す（#43, 44, 49B は、粉体を得ることができなかった）。

フェロシアン化物の一般的な合成方法は、次の通りである。ナスフラスコにフェロシアン化カリウム（ $K_4[Fe^{2+}(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ）を 3.75 g（10 mmol、1 eq.）とマグネチックスターラー用回転子を加え、蒸留水 40 mL に溶解させた。そこへ 30 mL の蒸留水に溶解させた金属硝酸塩（20 mmol、2 eq.）をゆっくり滴下し、最後に蒸留水 10 mL を用いて洗い込みを行った。その後、室温で激しく攪拌した。24 時間後、反応液 100 mL 遠沈管へ移し、遠心分離を行い（3000 rpm、30 min）、

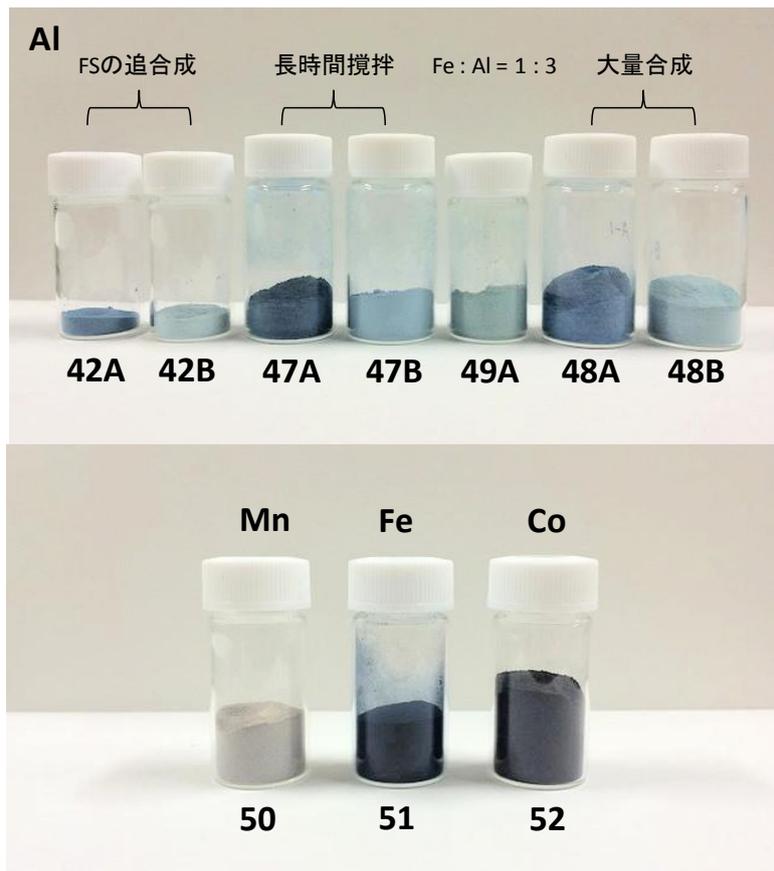


図 3.1-1 合成したフェロシアン化物の写真(1)

上澄み液を除去した。そこへ蒸留水を約 70 mL 加え、沈殿物を分散後、室温で約 5 分間攪拌し、その後再度遠心分離を行う操作を 6 回繰り返した。6 回目の遠心分離後、上澄み液を除去し、得られた沈殿物を 75°C の乾燥機に入れ、約 24 時間乾燥した。または、室温中約 3 日間、自然乾燥した。得られた固体をメノー乳鉢で良くすり潰し粉体にした後、デシケーター内で約 24 時間真空乾燥を行った。

(i) AIHCF#42A 及び#42B の合成 (FS の再現性の確認)

平成 25 年度「原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ」FS 研究において、非加熱乾燥の AIHCF#33 の方が加熱乾燥の AIHCF#32 よりも、ランタノイド元素に対する収着性能が低く、Mo 及び白金族元素に対する収着選択性が高いことが示唆された。以上の FS の結果の再現性を確認するために、AIHCF#42A (加熱乾燥) と #42B (非加熱乾燥)、両方の試料の作製を行った。

(ii) AIHCF#43 の合成 (原料の Fe^{2+} と Fe^{3+} の違い)

本研究における AIHCF の一般的な合成方法は、原料に二価鉄のフェロシアン化カリウム [ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム三水和物, 10 mmol] と硝酸アルミニウム九水和物 (20 mmol) を用いる。この鉄(II)原料のフェロシアン化カリウムを三価鉄のフェリシアン化カリウム [ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム, 10 mmol] に変え、その影響を調べた。

二価鉄のフェロシアン化カリウムを用いた場合は、室温攪拌、約 15 分後から沈殿が生じ反応

液が白く濁り始めるが、三価鉄のフェリシアン化カリウムでは、室温で3時間攪拌を行っても、反応液に変化が見られなかった。以上の結果より、硝酸アルミニウム九水和物とフェリシアン化カリウム (Fe^{3+}) を混合しても沈殿は生じず、AIHCFは、硝酸アルミニウム九水和物とフェロシアン化カリウム (Fe^{2+}) を混合することにより生成することが明らかとなった。

(iii) AIHCF#47の合成 (長時間攪拌)

本研究におけるAIHCFの一般的な合成方法の反応攪拌時間は24時間であるが、この攪拌時間を長くした場合の影響を調べた。24時間攪拌後の反応液の色は、淡い緑がかかった白色であるが、1ヶ月間攪拌したところ、濃い水色になった。さらに攪拌を続け、2ヶ月後には、青色がさらに濃くなった。加熱乾燥 (#47A) と非加熱乾燥 (#47B) を行った。

(iv) AIHCF#44の合成 ($\text{Fe} : \text{Al} = 1 : 1$)

本研究におけるAIHCFの一般的な合成方法の原料のフェロシアン化カリウムと硝酸アルミニウムの混合比率は、モル比で1:2であるが、1:1にした場合の影響を調べた。反応により生じた沈殿の粒子が非常に細かく、洗浄操作では、上澄み液が黄色透明であった。洗浄2回目以降、溶液がコロイド状態になり、遠心分離操作を行っても、粒子が沈殿しなくなった。 $\text{Fe} : \text{Al} = 1 : 1$ の合成は好ましくないことが分かった。

(v) AIHCF#44の合成 ($\text{Fe} : \text{Al} = 1 : 3$)

原料のフェロシアン化カリウムと硝酸アルミニウムの混合比率を、モル比で1:3にした場合の影響を調べた。1:2の時は、攪拌15分後ぐらいから溶液が白っぽく濁り始めるが、1:3では、すぐに濁り始めた。加熱乾燥を49A、非加熱乾燥を49Bとした。非加熱乾燥では、青色固体から、白い糸状結晶が析出した。白色結晶を分離し、XRDを測定したところ、主成分は KNO_3 であった。洗浄操作が不十分であった可能性が考えられる。 KNO_3 の完全な分離が困難であったため、非加熱乾燥49Bは金属イオン収着試験には用いなかった。

(vi) AIHCF#48の合成 (大量合成)

一般的な合成方法の6倍量で大量合成を行った。フェロシアン化カリウムを60 mmol、硝酸アルミニウム九水和物を120 mmol用いた。加熱乾燥を48A、非加熱乾燥を48Bとした。

(vii) MnHCF#50, FeHCF#51, CoHCF#52の合成 (フェロシアン化マンガン、鉄、コバルト)

3.1.1(1)-2 (b)のフェロシアン化物の一般的な合成方法に従って、フェロシアン化マンガン (MnHCF#50)、フェロシアン化鉄 (FeHCF#51)、フェロシアン化コバルト (CoHCF#52) を合成した。乾燥は、加熱乾燥を行った。

② 平成26年度の合成フェロシアン化物を用いた8成分 (Pd, Ru, Rh, Cs, Na, Fe, Mo, Gd) 収着試験

フェロシアン化物は、Csイオンを選択的に強く収着することがよく知られており、白金族元素とCsの共存下では、Csが白金族の収着を妨害することが予想される。また、NaやFe、Mo

等も白金族の収着に影響を及ぼす可能性が考えられ、FS 研究では、合成したフェロシアン化物の白金族元素イオン収着性能を評価するに当たり、Pd、Ru、Rh の白金族含有硝酸水溶液に Cs、Na、Fe、Mo を加えた 7 成分系でのフェロシアン化物の金属イオン収着試験を行い、白金族収着性能を調べた。その結果、白金族元素の収着性能が低下するフェロシアン化物 (Co, Ni, Fe, Cd) と収着性能の低下が見られないフェロシアン化物 (Al, Mn, Pb) が存在することが明らかとなった。また、AIHCF は Mo に対して高い収着性能を有していることが明らかとなった。

本研究で新たに合成したフェロシアン化物の金属イオン収着性能を評価するに当たって、FS 研究で行った上記 7 成分系収着試験に、ランタノイドのガドリニウム (Gd) を加えた、8 成分系収着試験を行った。ガドリニウムを加えた理由は、FS 研究の模擬高レベル廃液を用いた AIHCF の収着試験において、非加熱乾燥させたサンプルは、加熱乾燥させたサンプルよりもランタノイドに対する収着性能が低く、白金族元素及び Mo に対する収着選択性が高かったため、ランタノイドに対する収着性能を確認するためである。

Pd, Ru, Rh, Cs, Fe, Mo, Gd 各金属イオン濃度 1 mM、Na 濃度が 100 mM の 1.5 M 硝酸水溶液を調製し、収着試験を行った。Na は高レベル放射性廃液 (HLLW) 中に高い濃度で存在していることが知られているため、他の金属濃度の 100 倍濃い濃度で加えた。

用いた収着剤は、AIHCF#42A, 42B, 47A, 47B, 48A, 48B, 49A, MnHCF#50, FeHCF#51, CoHCF#52 のフェロシアン化物、計 10 種類である。15 mL ビオラモ遠沈管に収着剤を 20 mg (0.2w%) 加え、そこへ金属イオンを含む 1.5 M 硝酸水溶液 10 mL を加えた。遠沈管を室温で 16 時間激しく振盪した。その後、上澄み液を 0.22 μ m のシリンジフィルターで濾過し、濾液を遠心分離器にかけた (10000 rpm、10 min)。上澄み液の金属濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) または原子吸光度計 (AA) を用いて測定し、収着率を算出した (収着率 = [(初期溶液の金属濃度 - 上澄みの金属濃度) / 初期溶液の金属濃度] \times 100)。

試験結果を表 3.1-1 に示す。表中の括弧内の数字と Al#20 は、FS 研究における Gd を含まない 7 成分系収着試験の収着率を示す。

AIHCF は、AIHCF#42A と 42B において、FS 研究結果の再現性が見られ、白金族元素 (Pd, Ru, Rh) と Mo に対する収着性能が高く、ランタノイドの Gd に対する収着性能は低く、Mo、白金族元素の同時回収に適していることが分かった。

8 成分収着試験の Gd に対する収着率は、FS 研究の模擬項レベル廃液 (26 成分) 収着試験の Gd 収着率と単純に比較するのは困難であると考えられる。今後、収着剤のランタノイドに対する収着性能を評価するためには、模擬高レベル廃液 (26 成分) 収着試験も行い、8 成分収着試験と 26 成分収着試験の結果を比較検討する必要がある。

長時間攪拌の影響を調べた AIHCF#47A と 47B、大量合成の AIHCF#48A と 48B の白金族元素 (Pd, Ru, Rh) に対する収着率は、FS 研究の#20、再現性確認の AIHCF#42A と 42B とほぼ同じ値となった。Mo に対する収着率は、約 10%上昇した。原料の混合比を変化させた AIHCF#49A では、Rh に対する収着率が他の収着剤では 30%前後であるのに対して、53.8%となり、収着率の上昇が見られた。これらの結果も、今後、Gd の結果と同様、26 成分収着試験も行い、その結果を比較検討する必要があると考えられる。

表 3.1-1 Pd、Ru、Rh、Cs、Fe、Mo を含む 1.5 M 硝酸水溶液を用いた 8 成分収着試験結果

試料	特徴	Pd	Ru	Rh	Cs	Na	Fe	Mo	Gd
		収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]					
AI #20*	FS 加熱乾燥	100	92.9	28.6	25.1	0.0	0.0	51.8	—
AI #42A	再現性確認 加熱乾燥	100	93.6	30.9	29.2	-4.3	5.0	53.3	1.9
AI #42B	再現性確認 非加熱乾燥	100	93.9	30.1	27.1	-4.8	-46.7	54.5	6.5
AI #47A	長時間攪拌	100	94.4	37.5	27.0	-4.8	14.6	60.2	13.6
AI #47B	長時間攪拌	100	94.6	28.5	26.9	-5.2	-20.3	63.4	21.4
AI #48A	大量合成	100	94.7	33.5	26.9	-5.2	32.3	61.0	33.8
AI #48B	大量合成	100	95.1	32.7	26.8	-6.1	-6.1	66.0	29.2
AI #49A	Fe : Al = 1 : 3	100	96.0	53.8	26.7	-3.9	21.2	47.9	31.2
Mn #50		100 (100)	84.4 (89.1)	31.8 (19.3)	26.6 (38.7)	6.5 (3.42)	40.8 (14.4)	41.9 (15.6)	36.9
Fe #51		100 (99.9)	68.4 (24.7)	27.0 (10.9)	26.5 (16.4)	9.1 (0.00)	-22.3 (0.00)	43.6 (13.1)	41.6
Co #52		93.3 (99.4)	46.4 (7.72)	24.7 (22.0)	26.4 (10.5)	12.2 (0.00)	36.5 (4.02)	38.6 (1.21)	42.8

※括弧内の数字は、FS 研究の Pd, Ru, Rh, Cs, Na, Fe, Mo 7 成分系の収着率

AIHCF 以外の MnHCF#50、FeHCF#51、CoHCF#52 では、FS 研究で合成し、7 成分 (Pd, Ru, Rh, Cs, Na, Fe, Mo) 収着試験を行った結果と比較して、白金族元素 (Pd, Ru, Rh) に対する収着率が上昇した。また、Mo と Gd に対する収着率も 40%前後と大幅に上昇した。多くの金属イオンに対する収着性が向上し、収着選択性が低くなっていると考えられる。FS 研究の再現性が得られなかった理由としては、FS 研究では、これらの収着剤の合成時の攪拌時間は 2 時間であったが、本研究では、AIHCF の合成方法と合わせるために 24 時間攪拌した。この合成方法の違いが、収着性能の違いに影響したと考えられる。また、ICP-AES による金属イオン濃度分析の測定精度の不確かさが影響していると考えられる (平成 27 年度に改善が見られた)。

③ まとめ

Al, Mn, Co, Fe の金属種が異なる 4 種類のフェロシアン化物を合成した。合成したフェロシアン化物を用いて、硝酸溶液からの 8 成分金属イオン (Pd, Ru, Rh, Cs, Na, Fe, Mo, Gd) 収着試験を行った。その結果、AIHCF が、Mo 及び白金族元素に対する収着性能が最も高く、Mo、白金族元素の同時回収に適していることが分かった。

AIHCF に関しては、合成条件の検討を行い、原料のフェロシアン化カリウムと硝酸アルミニウムの混合割合、原料の鉄の価数、乾燥方法、攪拌時間の影響を調べた。フェロシアン化カリウ

ムと硝酸アルミニウムの混合割合は、1 : 2の比率が最適であった。また、原料の鉄の価数は、三価ではAlHCFの沈殿が生じないことが分かった。既往の研究において、非加熱乾燥AlHCFは、加熱乾燥AlHCFに比べて、Gdの収着性能が低く、Mo及び白金族元素に対する収着選択性が高かったが、8成分収着試験では、その再現性が得られなかった。また、合成時の攪拌時間の変化の影響についても、8成分収着試験では系統的な結果が得られなかったため、8成分系の結果の妥当性を評価するために、模擬HLW（26成分）の収着試験も併せて行う必要がある（平成27年度に実施）。

④ 平成27年度のフェロシアン化物の合成

フェロシアン化カリウム水溶液に金属硝酸塩水溶液を滴下し室温で攪拌することにより、フェロシアン化物の沈殿物を得た。金属硝酸塩は、Al, Fe, Cu, Ni, Cd, Pb, Mn, Coの8種類を用いた。また、平成25年度「原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ」FS研究及び平成26年度の本研究において、Mo、白金族元素の一括収着に最も有効であることが明らかとなったAlHCFに関しては、少量合成の条件下で2回（AlHCF#z5、#z7）、大量合成の条件下にて2回（AlHCF#65A、#65B）、計4回合成を行った。合成したフェロシアン化物の写真を図3.1-2に示す。

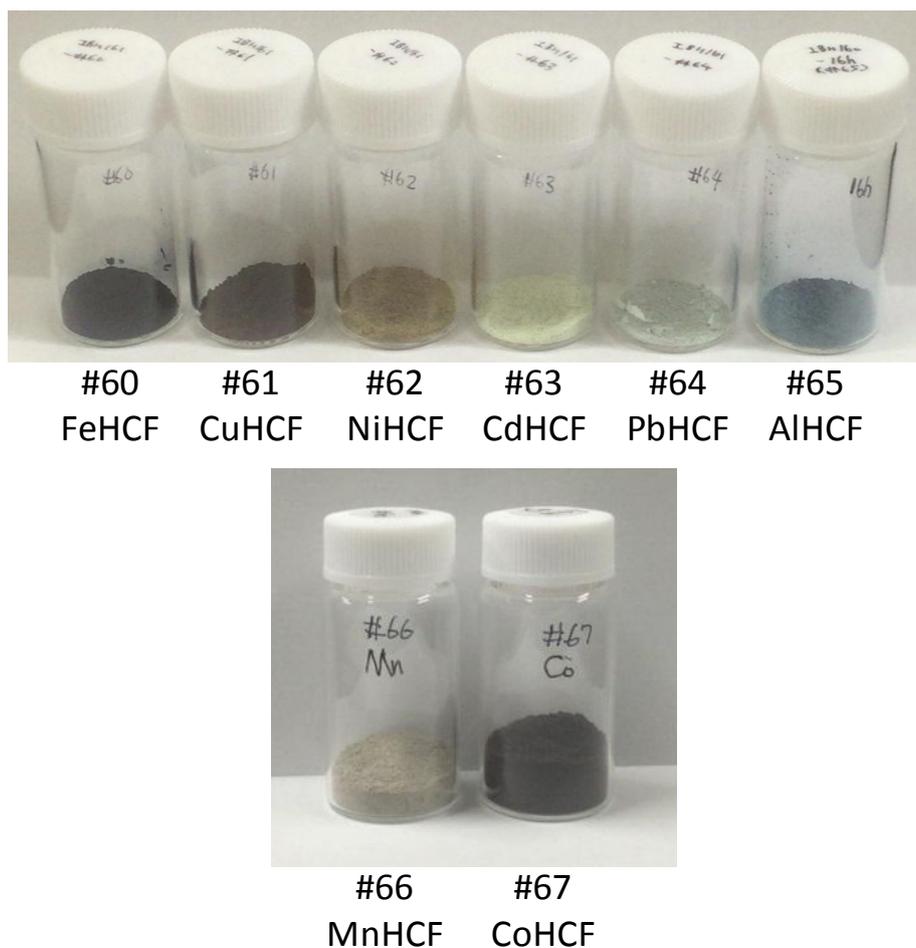


図 3.1-2 合成したフェロシアン化物の写真(2)

(i) 洗浄操作の改善 (AIHCF#z5 及び#z7 の合成)

平成 25 年度「原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ」FS 研究及び平成 26 年度の本研究における AIHCF 合成及び収着試験において、次の二点の解決すべき課題点が生じた。1 点目の課題点は、(A) 合成時における洗浄操作の終点の判断方法の確立。2 点目は、(B) 加熱乾燥と非加熱乾燥の試料において、ランタノイド元素に対する収着性能に差異が生じる可能性の確認。以上の二点の解決を目指し、平成 26 年度までの研究において、Mo、白金族元素に対する収着性能が最も高かった AIHCF の合成条件である、ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム三水和物と硝酸アルミニウム九水和物のモル比を 1 : 2 とした場合 (AIHCF#z5)、及び平成 26 年度の合成時において、洗浄操作が不十分であった可能性が高い合成条件である、ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム三水和物と硝酸アルミニウム九水和物のモル比を 1 : 3 とした場合 (AIHCF#z7) の、2 種類の合成条件において合成を行い、それぞれ加熱乾燥と非加熱乾燥の 2 種類の乾燥方法で乾燥させ、計 4 種類の AIHCF を得た。課題点(B)の加熱乾燥と非加熱乾燥の試料における、収着性能の差異に関する考察は、「3.1.1 (2) 無機吸着剤の Mo、白金族元素吸着試験」において言及する。本節では、課題点(A)の合成時における洗浄操作の終点の判断方法の確立について述べる。

AIHCF の一般的な合成方法の原料のフェロシアン化カリウムと硝酸アルミニウムの混合比率は、モル比で 1 : 2 であるが、平成 26 年度の研究において、モル比を 1 : 3 にした場合の影響を調べた。加熱乾燥を AIHCF#49A、非加熱乾燥を#49B とした。非加熱乾燥の#49B では、青色固体から白い糸状結晶が析出した (図 3.1-3)。この白色結晶を分離し、XRD を測定したところ、主成分は出発原料由来の副生成物である KNO_3 であった。平成 26 年度の合成時のフェロシアン化物の洗浄は、遠心洗浄を 6 回繰り返し洗浄を終了していたが、この洗浄操作が不十分であった可能性が示唆された。また、本年度の予備試験として、平成 26 年度のフェロシアン化カリウムと硝酸アルミニウムの混合比率 1 : 2 の合成方法と同様の操作で合成 (洗浄回数 5 回) を行ったところ、その加熱乾燥固体の XRD にも、 KNO_3 のピークが確認された (図 3.1-4)。よって、平成 26 年度の合成時の洗浄方法である遠心洗浄 6 回は洗浄不足であり、洗浄の終点の判断方法の確立が必要となった。



図 3.1-3 AIHCF#49B (Fe : Al = 1 : 3) の非加熱乾燥後の写真

【洗浄が不十分な場合のXRD】

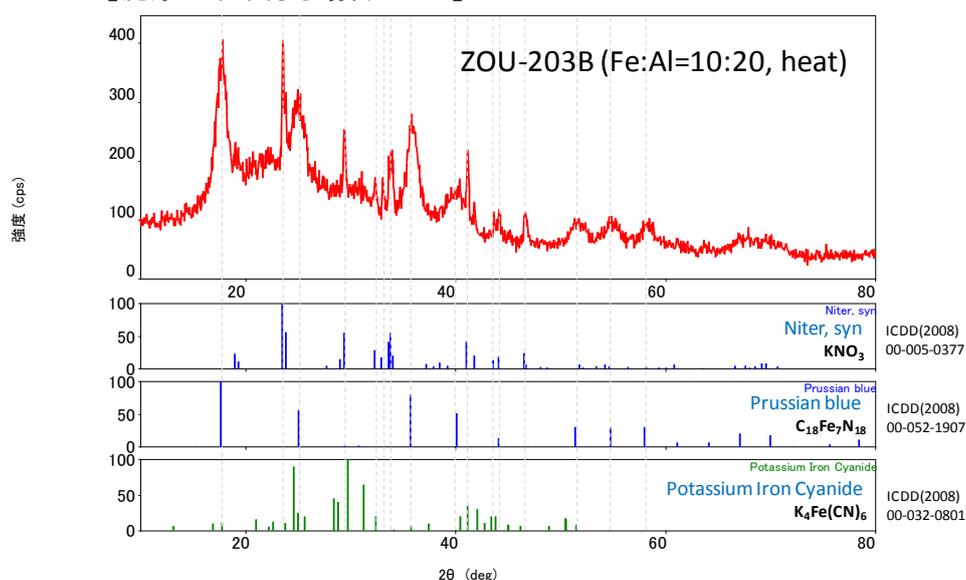


図 3.1-4 洗浄が不十分な予備試験 (Fe : Al = 1 : 2) の加熱乾燥後の XRD

洗浄の終点の判断方法の確立を目指し、AIHCFの合成において、遠心洗浄後の上澄み液の導電率を導電率計（アズワン AS650）で測定した。遠心洗浄 10 回で、上澄み液の導電率、不純物総溶解度、塩分がほぼゼロとなった。この試料を 2 つに分け、それぞれ加熱乾燥と非加熱乾燥の 2 種類の乾燥方法によって乾燥させた。加熱乾燥を AIHCF#z5A、非加熱乾燥を#z5B とした。乾燥後の試料の XRD を測定したところ、フェロシアン化物に由来するピークのみが観測され、KNO₃ のピークは見られなかった。このことから、洗浄時の上澄み液の導電率がゼロになった時点で、洗浄の終点と判断することとした。

以上のことから、フェロシアン化物の遠心洗浄の終点の判断方法は、洗浄中の上澄み液の導電率を測定し、導電率がゼロとなった時点を洗浄の終点とした。これ以降、全てのフェロシアン化物の合成において、この判断方法を適応した。

(ii) 金属種の異なるフェロシアン化物の合成

Fe (FeHCF#60)、Cu (CuHCF#61)、Ni (NiHCF#62)、Cd (CdHCF#63)、Pb (PbHCF#64)、Mn (MnHCF#66)、Co (CoHCF#67) のフェロシアン化物を合成した。乾燥方法は、いずれも加熱乾燥のみを行った。なお、FeHCF#60 は、一般的な合成方法の 10 倍量で大量合成を行った。

(iii) AIHCF の大量合成

AIHCF の大量合成を 2 回行った。AIHCF#65A では一般的な合成方法の 12 倍量で、AIHCF#65B では一般的な合成方法の 6 倍量で、大量合成を行った。

⑤ 平成 27 年度のフェロシアン化物の Mo、白金族元素の吸着試験

合成されたフェロシアン化物の Mo、白金族元素の吸着試験を行い、Mo、白金族元素の吸着特性を評価した。評価にあたり、平成 26 年度の吸着試験と同様に、Mo や白金族元素 (Pd、Ru、

Rh)に加えて、その吸着特性に影響を及ぼす可能性のある Cs、Na、Fe、さらに、ランタノイドの Gd を加えた 8 成分の金属イオンを含有する硝酸水溶液（8 成分系硝酸水溶液）において吸着試験を行った。

Gd を加える理由は、平成 25 年度「原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ」FS 研究の模擬高レベル廃液を用いた吸着試験において、合成時に非加熱乾燥をした AIHCF は加熱乾燥させたものと比べてランタノイドに対して収着能が低く、Mo、白金族元素に対して高い収着選択性を有するという結果が得られていることから、合成時の乾燥方法の違いがランタノイドの収着特性に差異を与えると考えられ、この影響を再確認しフェロシアン化物の合成時の乾燥方法を再検討するためである。

しかしながら、平成 26 年度の本研究において上述の 8 成分系硝酸水溶液において収着試験を実施した結果では、乾燥方法の違いがランタノイドの収着特性の差異に与える影響に関して、FS 研究での試験結果との再現性が得られなかった。一方で、平成 27 年度、測定試料間の洗浄方法や測定試料と検量線溶液試料とのマトリックスのマッチング方法などを見直すことで誘導結合プラズマ発光分光分析法による溶液中の金属濃度分析法の高精度化に成功した。

そこで、合成時の洗浄操作を見直し新たに平成 27 年度に合成した金属種の異なる各種フェロシアン化物だけでなく、平成 26 年度に合成し収着試験に使用した AIHCF についても、同様の収着試験を実施し、改良した上述の金属濃度分析方法で収着試験前後の溶液中の金属濃度を分析し各元素の収着率を算出することで、Mo、白金族元素の収着に適したフェロシアン化物について再評価・検討した。

合成条件の異なる AIHCF による 8 成分系硝酸水溶液における収着試験の結果を表 3.1-2 に示す。表中の AIHCF#48A、#48B の列の括弧内の数字は平成 26 年度に同様の試験条件にて実施した収着試験の結果を示している。AIHCF#48A、#48B は、それぞれ、合成時の乾燥において加熱乾燥、非加熱乾燥したものである。AIHCF#z5A、#z5B はフェロシアン化カリウムと硝酸アルミニウムの混合割合を 1 : 2 の比率で合成したものであり、合成時に、それぞれ、加熱乾燥、非加熱乾燥したものである。AIHCF#z7A、#z7B は混合割合を 1 : 3 の比率として合成したものであり、合成時に、それぞれ、加熱乾燥、非加熱乾燥したものである。

試験の結果、いずれの AIHCF においても、Mo、白金族元素に対する高い収着性能が確認されたが、平成 26 年度に実施した試験の傾向とは異なり、合成時の加熱乾燥、非加熱乾燥といった乾燥方法によらず、ランタノイドの Gd に対する収着は見られなかった（全ての AIHCF において Gd 収着率は 0.0%）。平成 27 年度、金属濃度分析法の改良を行ったことで明らかになったことであり、過去の分析値に比べて、分析値の信頼性は高く、8 成分系硝酸水溶液において、AIHCF の合成時の加熱乾燥、非加熱乾燥といった乾燥方法の違いはランタノイドの収着特性に影響を与えないことが明らかになった。

また、原料のフェロシアン化カリウムと硝酸アルミニウムの混合割合が 1 : 2 の場合、合成時に加熱乾燥した AIHCF#48A、#z5A の場合には、収着後の Al の溶液中濃度が 71.9 mg/L、84.0 mg/L であるのに比べて合成時に非加熱乾燥した AIHCF#48B、#z5B の Al の溶液中濃度は 101 mg/L、91.4 mg/L となっており構成成分である Al の溶出が多かった。

さらに、AIHCF の合成条件の検討を行い、原料のフェロシアン化カリウムと硝酸アルミニウムの混合割合の影響を調べた結果、AIHCF#z7A、AIHCF#z7B のように、フェロシアン化カリウ

ムと硝酸アルミニウムの混合割合が 1 : 3 の場合には Al の溶液中濃度は加熱、非加熱したものの両方で 101 mg/L となっており、混合割合が 1 : 2 の場合と比べて Al の溶出が多く見られた。

洗浄操作の見直しを行った効果について、加熱乾燥した AIHCF#48A と#z5A、非加熱乾燥した AIHCF#48B と#z5B で比較してみると、加熱乾燥したものでは洗浄操作を見直した場合には Ru、Fe の収着率が低下する一方で、Rh、Cs、Mo の収着率の増加が確認された。Pd、Na、Gd に対する収着率はほぼ変わらなかった。また、Al の濃度は増加しており溶出は増加した。非加熱乾燥したものでは洗浄操作を見直した場合には Ru、Rh、Cs、Mo の収着率が低下する一方で、Fe の収着率の増加が確認された。Pd、Na、Gd に対する収着率はほぼ変わらなかった。また、Al の濃度は減少しており溶出は減少した。

以上の結果をまとめると、AIHCF の合成時の乾燥において、非加熱乾燥ではなく加熱乾燥を選択し、原料のフェロシアン化カリウムと硝酸アルミニウムの混合割合を 1 : 2 とすることで、ランタノイドの Gd を収着せず、かつ、溶解しにくい AIHCF を合成できることがわかった。そして、加熱乾燥の場合において Mo の収着率に着目すると洗浄操作を見直した方がより高い割合で Mo を収着できることがわかった。

洗浄操作を見直し、平成 27 年度に追合成した金属種の異なるフェロシアン化物、ここでは、FeHCF#60、CuHCF#61、AIHCF#65B を用いて 8 成分系硝酸水溶液において試験を行った結果を表 3.1-3 に示す。いずれの収着剤においても Mo 及び白金族元素に対する収着性が見られたが AIHCF#65B が他の収着剤に比べて最も高い収着率を示した (Pd: 100.0%、Ru: 92.7%、Rh: 35.0%、Mo: 47.5%)。CuHCF#61 は Pd と Cs に対して他の収着剤と比べて高い選択性を有することが確認された (Pd: 99.9%、Cs: 30.2%)。従来、金属種の異なるフェロシアン化物を用いて我々が実施した試験結果の傾向と一致しており再現性が確認された。

表 3.1-2 合成条件の異なる AIHCF による 8 成分系硝酸水溶液における収着試験の結果

試料	特徴	Pd	Ru	Rh	Cs	Na	Fe	Mo	Gd	Al
		収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	溶液中濃度 [mg/L]
AI #48A	加熱乾燥 Fe:Al=60:120 H26年度合成	100 (100)	92.4 (94.7)	15.7 (33.5)	30.0 (26.9)	0.0 (-5.2)	15.5 (32.3)	39.0 (61.0)	0.0 (33.8)	71.9
AI #48B	非加熱乾燥 Fe:Al=60:120 H26年度合成	100 (100)	93.0 (95.1)	29.1 (32.7)	36.1 (26.8)	0.47 (-6.1)	-23.6 (-6.1)	52.3 (66.0)	0.0 (29.2)	101
AI #z5A	加熱乾燥 Fe:Al=5:10 H27年度合成	100	89.8	19.0	30.9	0.03	9.1	51.9	0.0	84.0
AI #z5B	非加熱乾燥 Fe:Al=5:10 H27年度合成	100	76.2	18.5	27.8	0.47	-13.0	50.8	0.0	91.4
AI #z7A	加熱乾燥 Fe:Al=5:15 H27年度合成	100	84.9	21.8	38.3	1.78	-13.3	45.1	0.0	101
AI #z7B	非加熱乾燥 Fe:Al=5:15 H27年度合成	100	92.9	15.9	41.6	0.0	-32.5	49.9	0.0	101

※AIHCF#48A、#48B は平成 26 年度に合成したもの、AIHCF#z5A、#z5B、#z7A、#z7B は合成時の洗浄操作を見直し平成 27 年度に新たに合成したものである。表中の括弧内に記載の数値は平成 26 年度に同様の試験条件にて実施した収着試験の結果を示している。

表 3.1-3 金属種の異なるフェロシアン化物による 8 成分系硝酸水溶液における収着試験の結果

試料	特徴	Pd	Ru	Rh	Cs	Na	Fe	Mo	Gd	M
		収着率 [%]	溶液中濃度 [mg/L]							
Fe #60	加熱乾燥 H27年度合成	99.8	18.6	4.0	20.4	0.9	-52.5	5.5	0.0	84.8
Cu #61	加熱乾燥 H27年度合成	99.9	3.4	1.0	30.2	0.9	-14.6	1.3	0.0	88.9
AI #65B	加熱乾燥 Fe:Al=30:60 H27年度合成	100.0	92.7	35.0	24.1	0.9	3.8	47.5	0.0	82.6

※FeHCF#60、CuHCF#61、AIHCF#65B は合成時の洗浄操作を見直し平成 27 年度に新たに合成したものである。

⑥ 平成 28 年度のフェロシアン化物の合成

フェロシアン化カリウム水溶液に金属硝酸塩水溶液を滴下し室温で攪拌することにより、フェロシアン化物の沈殿物を得た。金属硝酸塩は、Al, Fe, Cu の 4 種類を用い、平成 27 年度に確立させた合成方法で合成した。

⑦ 平成 28 年度のフェロシアン化物の 7 成分模擬 HLLW を用いた収着試験

ガラス固化体への HLLW の高充填を目指すため、六ヶ所再処理工場におけるアルカリ濃縮廃液との混合前の HLLW からの収着操作を想定し、平成 27 年度まで使用していた 8 成分模擬 HLLW (Na, Fe, Cs, Mo, Ru, Rh, Pd, Gd を含む、各金属濃度 1 mM、Na のみ 100 mM) から Na を除外した、Na 非含有の 7 成分模擬 HLLW を新たに作製し、収着試験を行った。追合成した Fe、Cu、Al のフェロシアン化物の収着試験結果を表 3.1-4 に示す。Na の有無で、収着性能の大きな変化は見られず、AlHCF が Mo、白金族元素に対して最も高い収着率を示した。

表 3.1-4 フェロシアン化物による 8 成分及び 7 成分模擬 HLLW における収着試験結果
(上段：8 成分、下段：7 成分)

金属濃度：1 mM (Naのみ100 mM)、硝酸濃度：1.5 M、溶液量：10 mL、収着剤量：20 mg、室温、16h攪拌

ランタノイド(Gd)は収着されない。

試料	特徴	Pd	Ru	Rh	Cs	Na	Fe	Mo*	Gd	M
		収着率 [%]	溶液中濃度 [mg/L]							
Fe #60	加熱乾燥	99.8	18.6	4.0	20.4	0.9	-52.5	5.5	0.0	84.8
		100	20.0	0.0	16.2	-	-47.9	5.6	0.0	-
Cu #61	加熱乾燥	99.9	3.4	1.0	30.2	0.9	-14.6	1.3	0.0	88.9
		100	0.5	0.0	22.8	-	-17.3	0.0	0.0	-
Al #65B	加熱乾燥 Fe:Al=30:60	100	92.7	35.0	24.1	0.9	3.8	47.5	0.0	82.6
		100	82.6	25.7	14.7	-	1.5	42.6	0.0	-

* Moは、金属Mo粉末を用いた。

⑧ 平成 28 年度のフェロシアン化アルミニウムの 25 成分模擬 HLLW を用いた収着試験

AIHCF を用いて、平成 27 年度まで使用していた 26 成分模擬 HLLW (Na, P, K, Fe, Cr, Ni, Co, Cs, Sr, Ba, Zr, Mo, Mn, Ru, Rh, Pd, Ag, Zn, Te, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd を含む 1.5 M 硝酸水溶液) から Na を除外した、Na 非含有の 25 成分模擬 HLLW を新たに作製し、固液比を変化させた収着試験を行った (固液比 : 100, 200, 400 mg/5 mL)。試験結果を表 3.1-5 に示す (25 成分のうち、AIHCF の収着率が高かった 11 成分の結果)。平成 27 年度の 26 成分模擬 HLLW を用いた試験では、AIHCF 200 mg、溶液量 5 mL で試験を行っていた。AIHCF の量を 100 mg に減らすと全体的な収着率が下がり、400 mg に増やすと収着率が上昇した。26 成分の時と比較して、Mo の収着率の低下が見られた (Mo: 74.4% から 28.0%)。これは、26 成分の時は Mo の試薬としてモリブデン酸ナトリウムを用いていたが、25 成分では金属 Mo 粉末を使用した影響が現れた可能性が考えられる。また、Ru 及び Cs においても収着率の低下が見られたが、本試験の金属イオン濃度は ICP-AES のみを用いて定量しているため、分析値の正確性を上げるためには、ICP-MS を用いた定量による分析値の再検討が必要である。

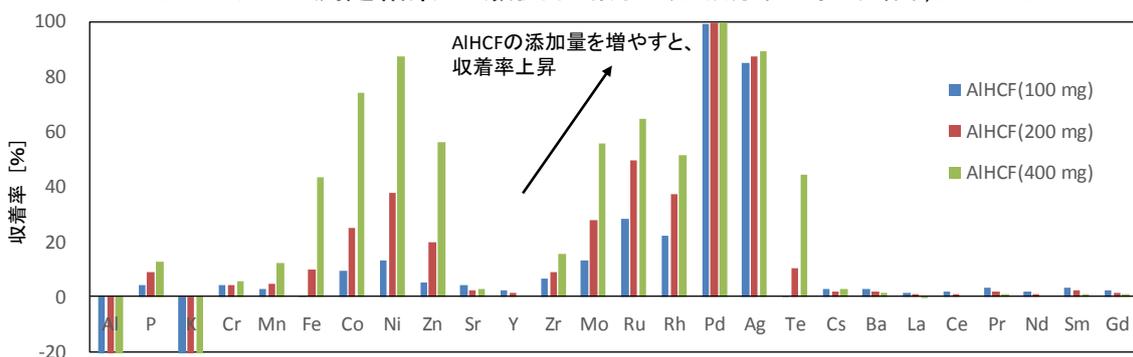
表 3.1-5 AIHCF による 25 成分系模擬 HLLW における収着試験結果

25 成分のうち、AIHCF の収着率が高かった 11 成分の結果 溶液量 : 5 mL、室温、16h 攪拌

試料 [g]	wt%	Al	Fe	Co	Ni	Zn	Mo*	Ru	Rh	Pd	Ag	Cs
		収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]
Al	0.1 2.0	-143.8	0.6	9.6	13.1	5.4	13.3	28.1	22.1	99.3	84.7	2.7
Al	0.2 4.0	-267.8	9.9 (27.3)	25.0 (59.5)	37.9 (81.6)	20.0 (48.3)	28.0 (74.4)	49.5 (67.2)	37.3 (31.5)	99.3 (98.8)	87.5 (93.4)	2.0 (37.7)
Al	0.4 8.0	-583.0	43.5	73.9	87.4	56.0	55.8	64.4	51.5	99.4	89.4	2.7

* Mo は、金属 Mo 粉末を用いた

ICP-AES のみでの測定結果 (括弧内の数字は、26 成分系の時の収着率, 20160602 AIHCF #65)



(2) セラミックス担体の合成と多孔質構造制御及び白金族元素吸着試験 (H26~27)

本項では「セラミックス担体の合成と多孔質構造制御 (H26)」、「セラミックス担体の白金族元素吸着試験 (H26)」、「無機吸着剤の合成 (H27)」、「無機吸着剤の Mo、白金族元素吸着試験 (H27)」のセラミックス担体についての内容を記述する。

① セラミックス担体製造用前駆体 (ゲル状酸化セラミックス) について

白金族元素の一括回収に用いるセラミックス担体の前駆体となるゲル状酸化セラミックスについては、ゾル-ゲル法を応用した独自技術による製造[2]を行い、その販売をしている株式会社アート科学 (茨城県東海村) から購入した。本研究において入手した前駆体は、一般に収着作用がある材料として知られているアルミナ(Al_2O_3)、シリカ(SiO_2)、アルミノケイ酸塩の一種であるムライト($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)、ジルコニア(ZrO_2)[3]及びチタニア(TiO_2)[4]を主成分とする 5 種類のゲル状酸化物である。

② セラミックス担体の調整

ゲル状酸化セラミックスは、 $55\sim 65\text{ }^\circ\text{C}$ で 24 時間以上乾燥して付着水を蒸発させるが、結晶水が残留するため、材料表面に水酸基が観察されるようになる。水酸基については、イオン交換作用等による収着効果が期待できるが、これまでの試験結果[5]によると、結晶水を含有するゲル状酸化セラミックスは、硝酸溶液等の鉱酸に溶解し易く、収着剤として使用することはできなかった。よって耐酸性を向上させるために、高温で焼成して結晶水を除去し、無水の酸化セラミックスに転換する必要がある。しかしながら、焼成温度の違いによって、細孔径分布、結晶系、結晶構造、比表面積等が変化することが予想されるため、セラミックス担体の収着作用に影響を及ぼすと考えられるこれらの物性値等の測定を行い、得られた成果は多孔質構造の制御方法に関する技術データとして資することにした。

③ セラミックス担体の特性

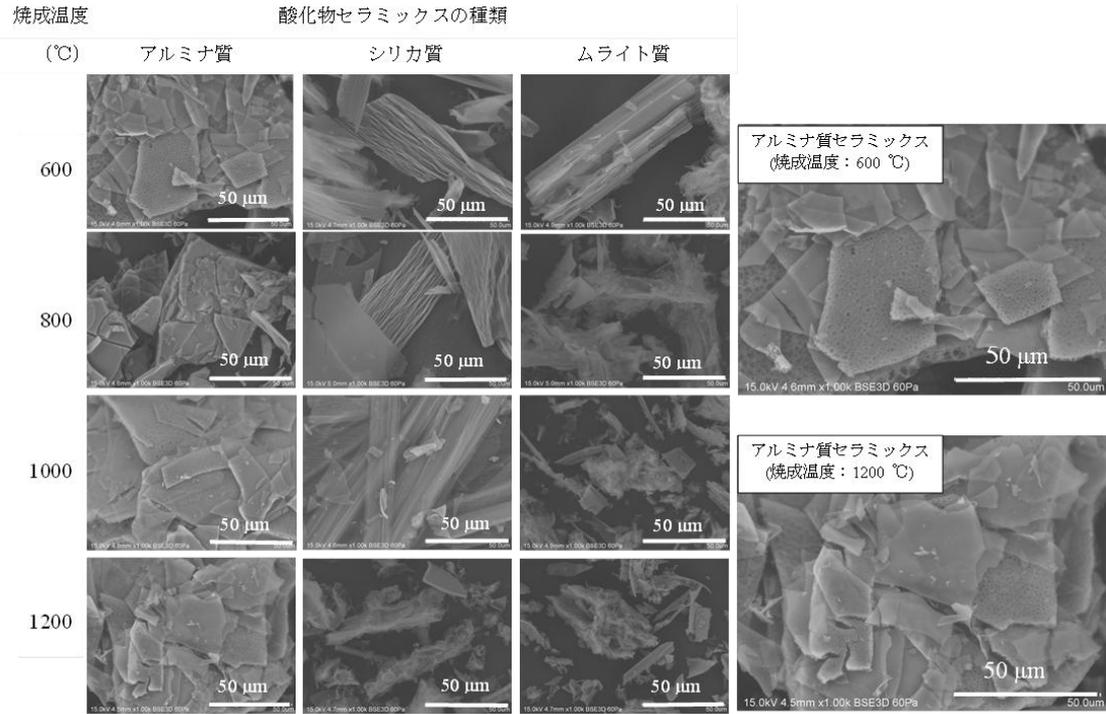
結晶水を除去するために $600\text{ }^\circ\text{C}$ から $1200\text{ }^\circ\text{C}$ までの温度で焼成したセラミックス担体について、各試料を観察したところ、以下の結果を得た。

a. 表面形状

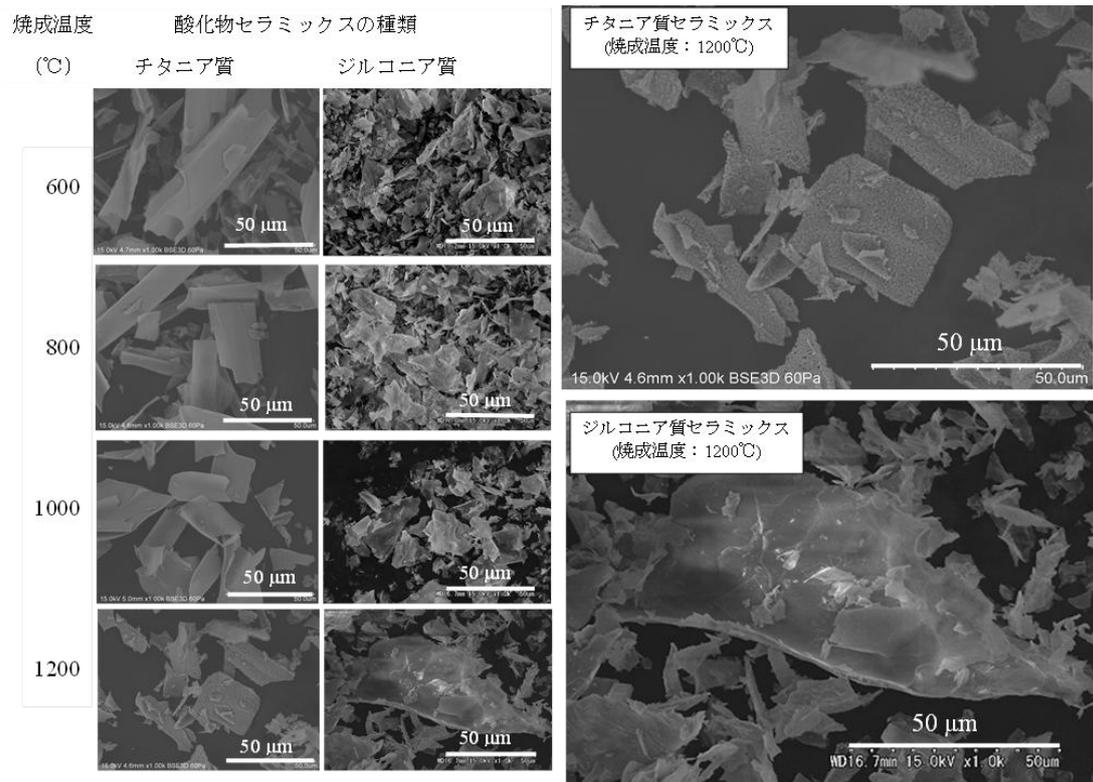
入手した 5 種類のゲル状セラミックスを焼成した後、生成した各セラミックス担体の表面形状について走査電子顕微鏡 (SEM: scanning electron microscope) を用いて観察した結果を図 3.1-5 に示す。同図からアルミナ質セラミックス及びチタニア質セラミックスについては、拡大図に見られるように材料表面の一部分に微小な気泡状の模様がみられた。また、シリカ質セラミックスについては、ひだ状の模様が観察できた。その他のセラミックス担体については、物質の収着に影響を及ぼすような特異な外観は見受けられなかった。

b. 細孔分布

セラミックス担体表面の細孔は、収着の機構によっては、材料の収着特性を左右する大きな要因と成り得る。ここでは、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ で焼成した各セラミックス単体の細孔分布について BET 法を用いて測定した。図 3.1-6 に見られるようにアルミナ質セラミックスの平均細孔径が大きかった。



(1) 第3周期元素セラミックス担体 SEM 画像

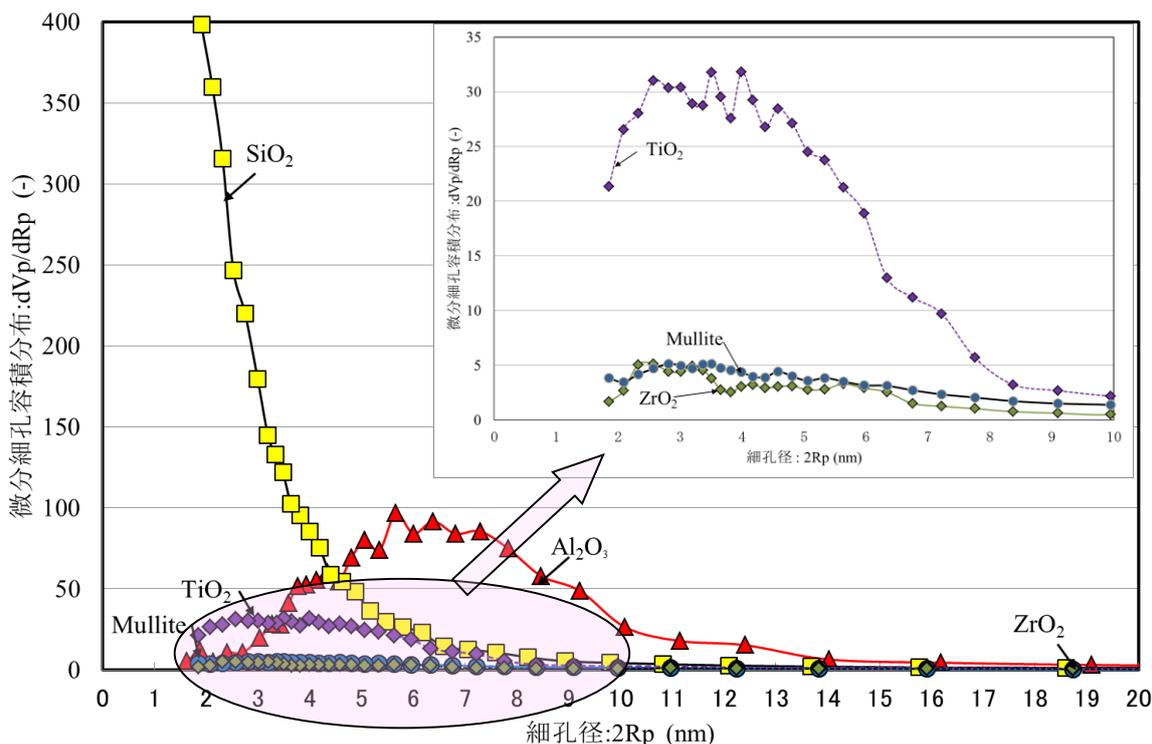


(株)日立ハイテクノロジーズ製 S-3400N TYPEII

(2) 第4族元素セラミックス担体 SEM 画像

図 3.1-5 セラミックス担体 SEM 画像

第3周期に属する酸化物のうちアルミナ質セラミックスの細孔は、5 nm から 8 nm に広く分布、シリカ質セラミックスの細孔は、4 nm 以下に集中、またムライト質セラミックスについては、6 nm 以下に広く分布し、孔径が大きくなるほど減少する傾向を示した。一方、第4族に属する酸化物のうち、チタニア質セラミックスの細孔は、その多くが 3 nm から 5 nm の間に分布していた。またジルコニア質セラミックスの細孔分布は、ムライト質セラミックスとほぼ同様であったが、2.5~3.5 nm 以下に偏っており、メソポーラス材料の範疇であるように考えられる。

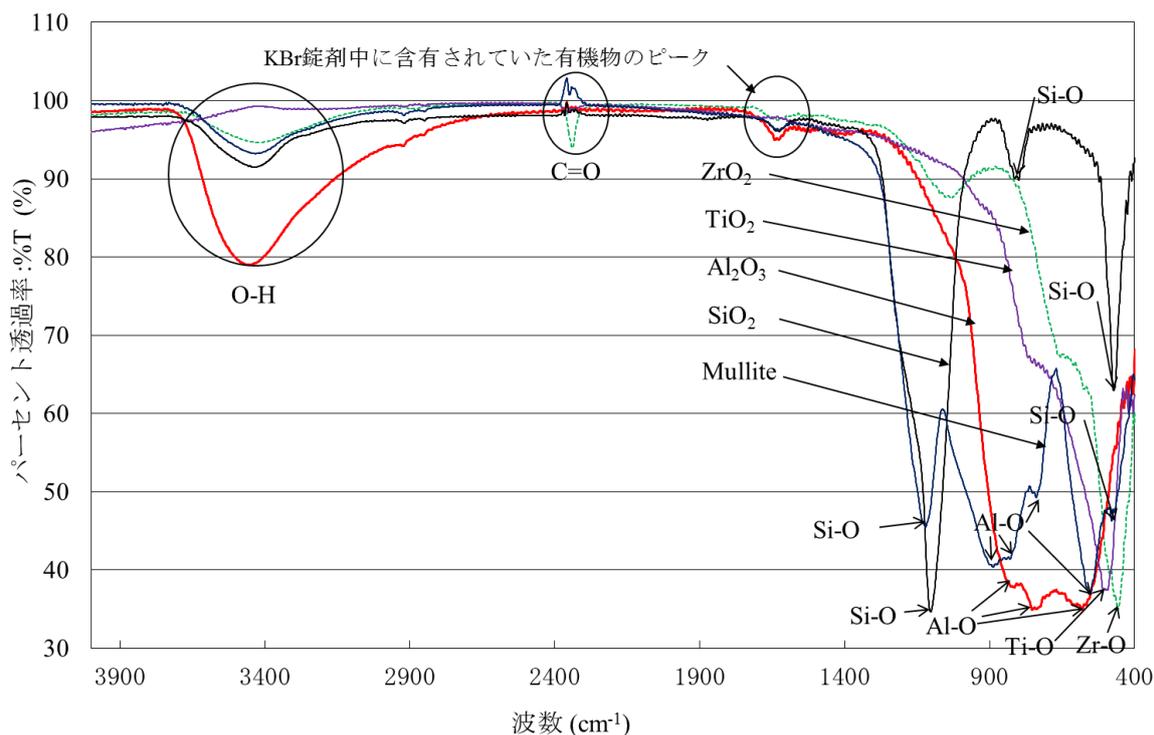


比表面積・細孔分布測定装置(日本ベル(株)製 BELSORP 28SA)
 測定方式: 定容量法ガス収着方式, 比表面積解析方法: BET 法
 測定条件: 収着質=N₂, 収着断面積=0.162 nm², 収着温度=77 K

図 3.1-6 セラミックス担体の細孔分布

c. セラミックス担体成分の同定

ゾル-ゲル法でセラミックス担体を製造する場合、塩酸を触媒として金属アルコキシドを縮合させたポリメタロキサンがその前駆体となる。ポリメタロキサンには、ジルコニウム (Zr) 及び酸素 (O) のほか、n-C₄H₉ や CH₃COCH₂COOC₂H₅ が結合しているため、生成したゲル状セラミックス担体を乾燥しても、一部の有機物がセラミックス内部に留まってしまう。ゲル状酸化セラミックスは高温で焼成して、セラミックス担体に転換するが、加熱すれば、不純物である有機物は、揮発除去されるものと考えられる。1000°C で焼成した各セラミックス担体を構成する分子について測定したところ、図 3.1-7 から有機物の除去が確認できた。



使用機器：フーリエ変換型赤外分光光度計（日本分光(株)製 FT/IR-4100）
 測定法：臭化カリウム(KBr)測定法

図 3.1-7 セラミックス担体構成分子の同定

上図において楕円で囲んでいる箇所は大気中の水蒸気と二酸化炭素に起因するピーク、及び KBr 錠剤中に含有されていた有機物のピークであり、試作したセラミックス担体を構成する化合物を表しているものではない。セラミックス担体を構成する分子を示しているピークは、図中の 400 cm^{-1} から 1400 cm^{-1} の範囲にみられるものであり、セラミックス担体中に残留する有機物の痕跡にかかるピークは見当たらない。

d. 結晶構造解析

各セラミックス担体の結晶構造を測定したところ、図 3.1-8 から図 3.1-12 に示すようにそれぞれの担体について温度と結晶構造との関係を知ることができた。なお、測定に使用した機器と測定条件は、以下の通りである。

- ・粉末X線回折装置 ((株)リガク製 MiniFlex)
- ・Goniometer：ミニフレックス ゴニオメータ ・ Attachment：標準試料ホルダ
- ・ ScanningMode：2theta/theta ・ ScanningType：Continuous Scanning
- ・ X-Ray：30 kV/15 mA ・ 発散スリット：Variable
- ・ 散乱スリット：4.2 deg ・ 受光スリット：0.3 mm

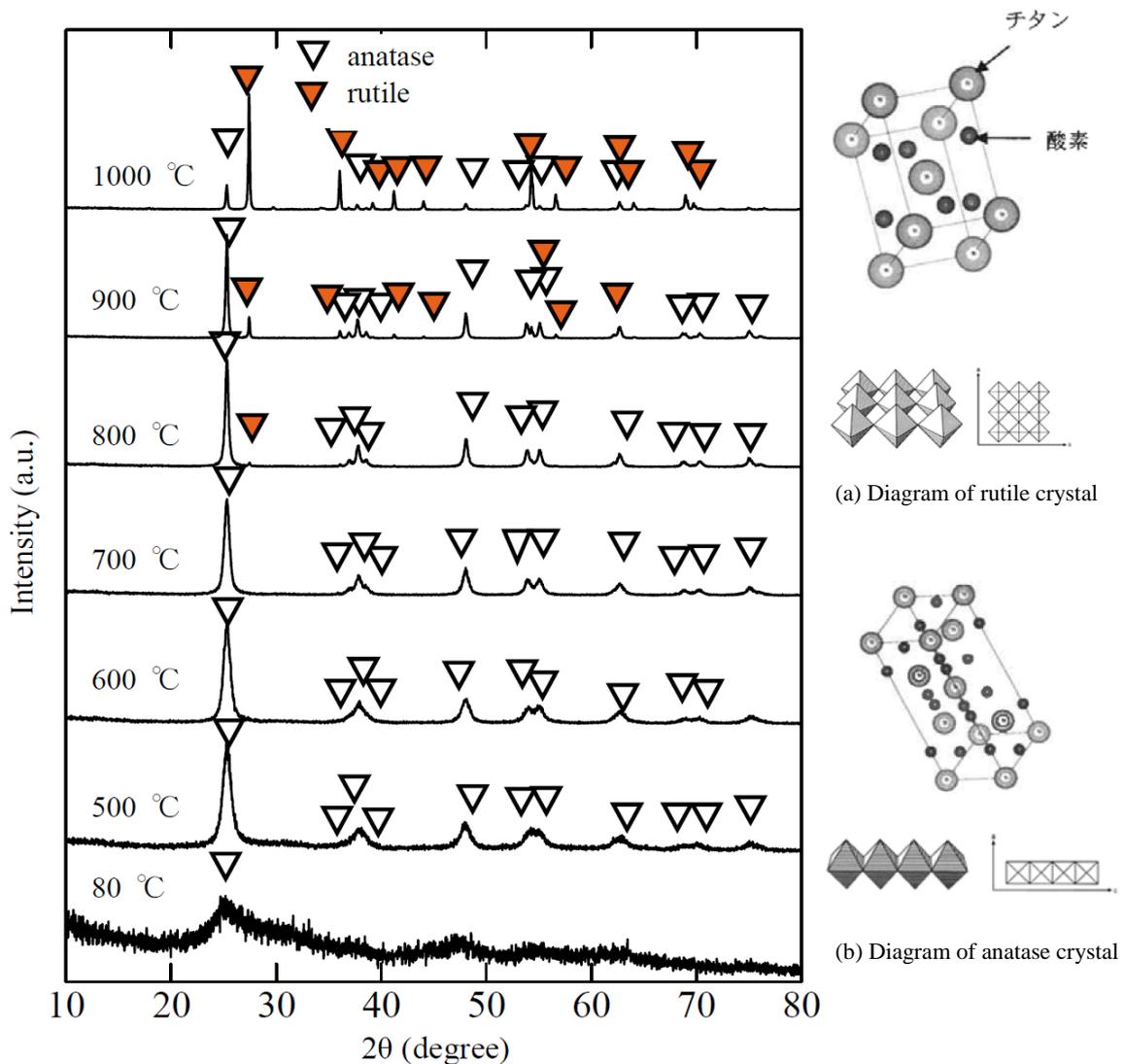


図 3.1-8 チタニア質セラミックスの X 線回折パターンと結晶構造

チタニア質セラミックスでは、80°C で乾燥したゲル状チタニア質セラミックスを 500 °C から 1000 °C で焼成し、各試料の X 線回折パターンを測定したところ、図 3.1-8 のような結晶構造の変化がみられた。ここで加熱温度は図中左側に示している。すなわち、80 °C で乾燥した試料は、ピークが不明瞭なブロードな回折図形（ハローパターン）を呈しているが、これを 500 °C から 800 °C で焼成することにより、明らかなアナターゼ型正方晶の X 線回折パターンが確認できる試料が得られる。さらに、800 °C 以上に焼成することによって、アナターゼ型チタニアは徐々に構造相転移し、焼成温度 900 °C の試料では、アナターゼ型とルチル型正方晶が混在することを示すピークが見られるようになった。また焼成温度 1000 °C の試料では、主たる結晶構造がルチル型となることが判明した。

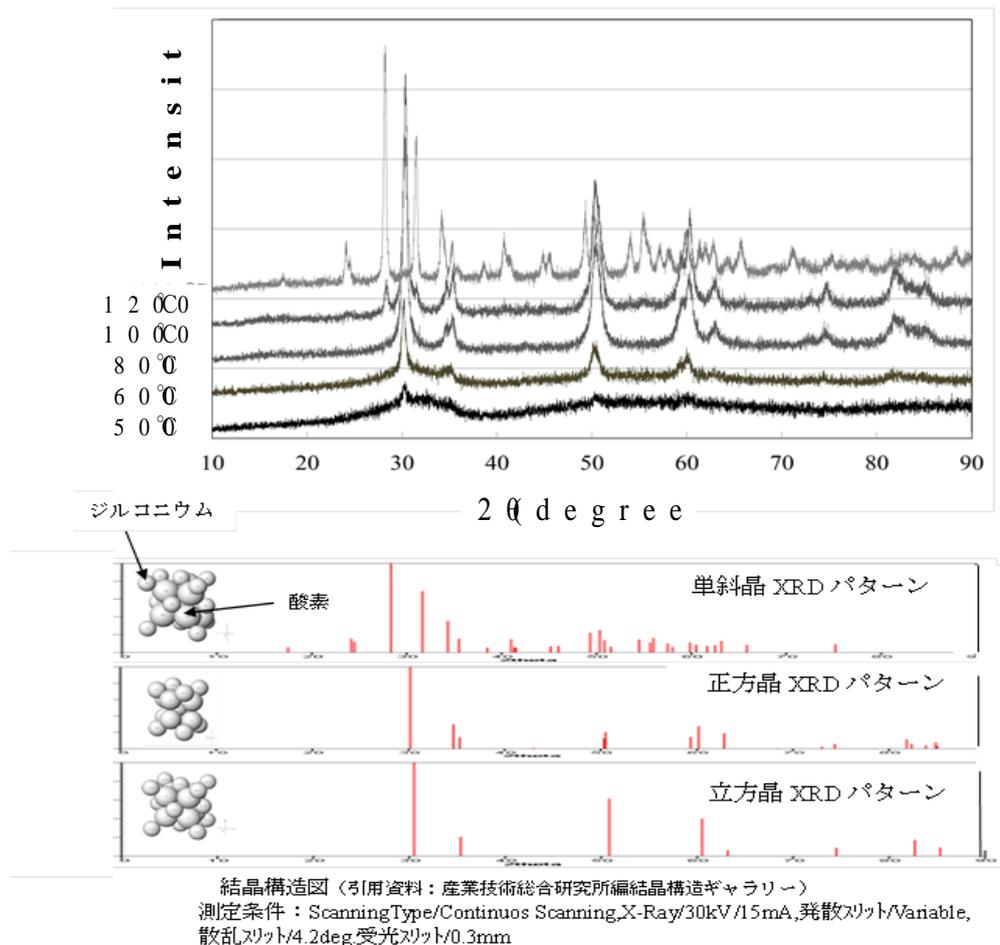


図 3.1-9 ジルコニア質セラミックスの X 線回折パターンと結晶構造

ジルコニア質セラミックスでは、500 °C から 1200 °C の温度範囲でゲル状ジルコニア質セラミックスを焼成したところ、図 3.1-9 に示す結晶系の変化が見られた。ここで図中の左側に示している温度は、ジルコニア質セラミックスの焼成温度である。同図によると、焼成温度 500 °C で調整した試料は、やや不鮮明ではあるが立方晶系であると解釈でき、焼成温度が 600 °C の試料において、明瞭な立方晶の X 線回折パターンが確認された。ジルコニア質セラミックス結晶は、焼成温度を高めることによって構造相転移し、焼成温度 800 °C の試料では、立方晶と正方晶が混在することを示すピークが、また、焼成温度 1000 °C の試料では、立方晶と正方晶に加えて単斜晶のピークがあらわれた。さらに焼成温度 1200 °C で焼成した試料では単斜晶の結晶構造のみの X 線回折パターンが得られた。今回、観察した現象は一般的に知られているジルコニア結晶の相転移現象とは逆方向に進行しているが出発原料が非晶質である場合、しばしばみられる現象である[6]。

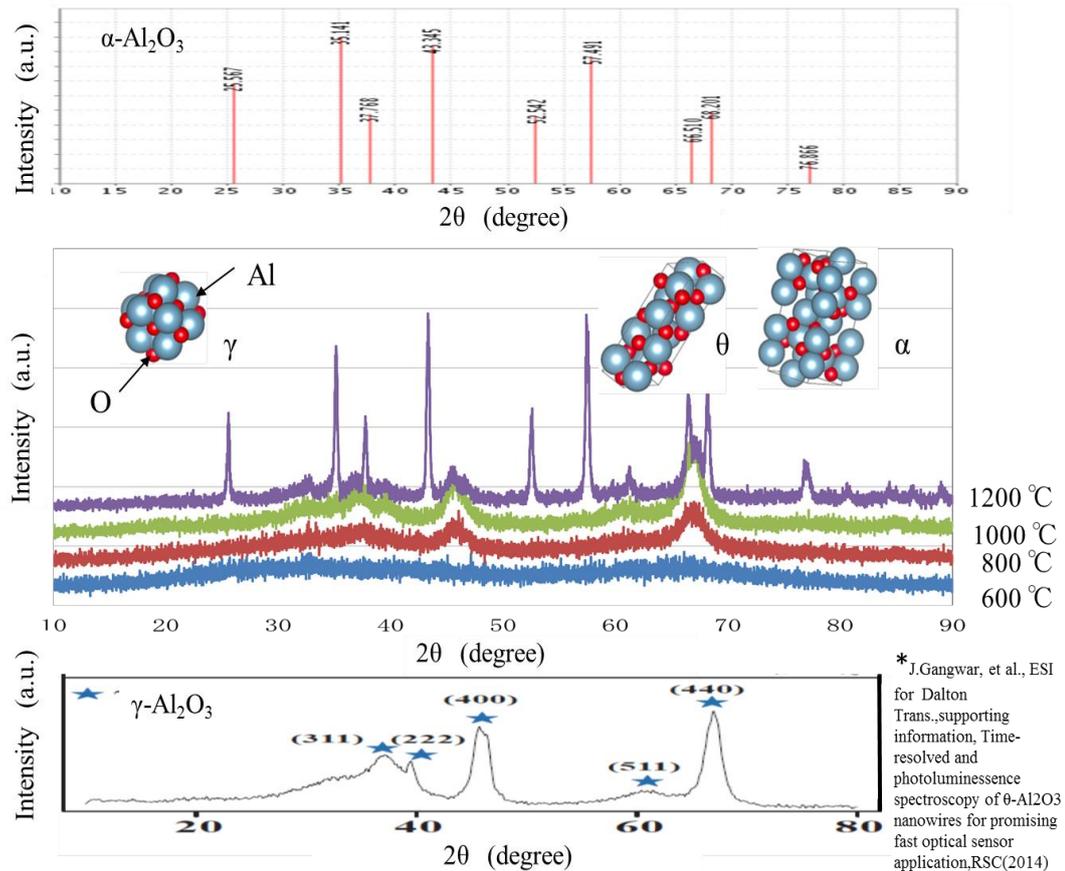


図 3.1-10 アルミナ質セラミックスの X 線回折パターンと結晶構造

アルミナ質セラミックスの X 線回折パターンと結晶構造を図 3.1-10 に示す。アルミナの結晶系は、焼成温度によって熱変化を起こし、条件によってさまざまな中間アルミナ（全 8 種類）を生成する。ここでベーマイト (Boehmite: $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$) が出発原料の場合、500 °C までは γ -アルミナ（等軸晶系）が支配的であり、さらなる昇温において、800 °C までに δ -アルミナ ($\gamma \Rightarrow \theta$ 間の連続相) に、さらに 1000 °C までに θ -アルミナ（単斜晶系）に変化し、最終的には 1150 °C 以上において、最も安定な α -アルミナ（三方晶系）を生じる[7][8]。本研究において、ゲル状アルミナ質セラミックスを焼成したところ、600 °C では、明確な結晶構造のパターンは確認できなかったが、800 °C 以上において γ -アルミナのピークがみられるようになり、1200 °C では、 α -アルミナに熱変化していることがわかった。

シリカ質セラミックスでは、ゲル状シリカを 1200 °C まで焼成したところ、図 3.1-11 のような X 線回折パターンの酸化物が生成した。同図からは、いずれの温度において焼成した酸化物からも明瞭な結晶構造を示すピークは見出せず、いわゆる非晶質の乾式シリカのような酸化物が得られたように考えられる。

ムライト質セラミックスでは、ゲル状ムライトを焼成し、X 線回折を行った結果、図 3.1-12 に見られるように、800 °C までは、非晶質酸化物であることを示すハローパターンが得られた。また、1000 °C で焼成したところ、 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ の化学式で表すことのできるムライト結晶が生成した。

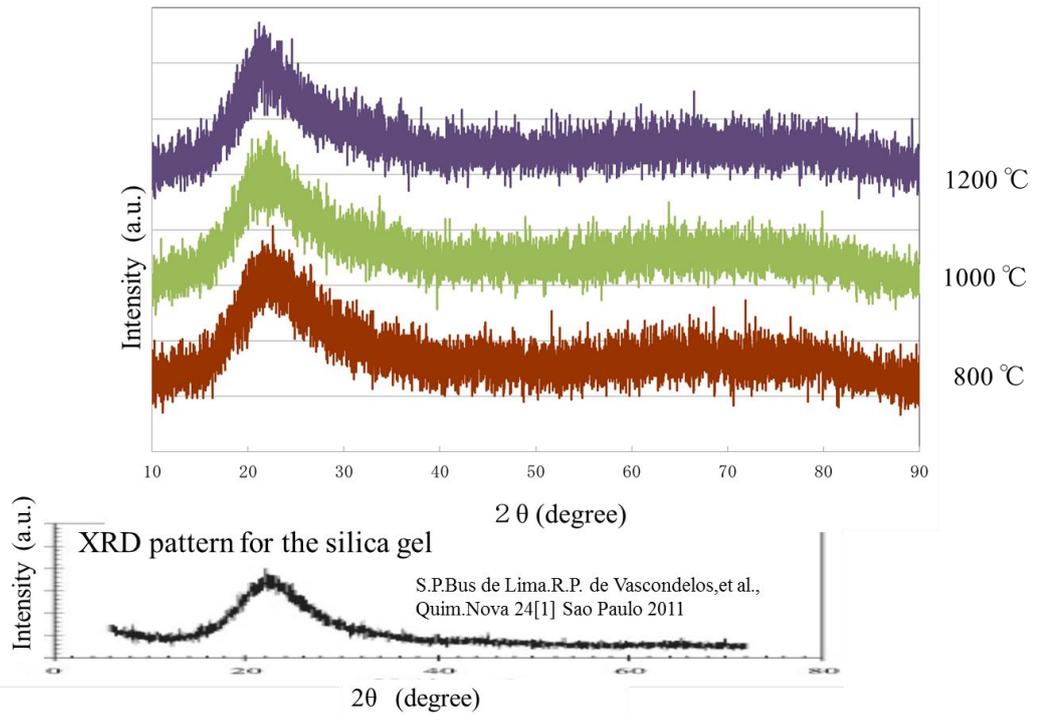


図 3.1-11 シリカ質セラミックスの X 線回折パターン

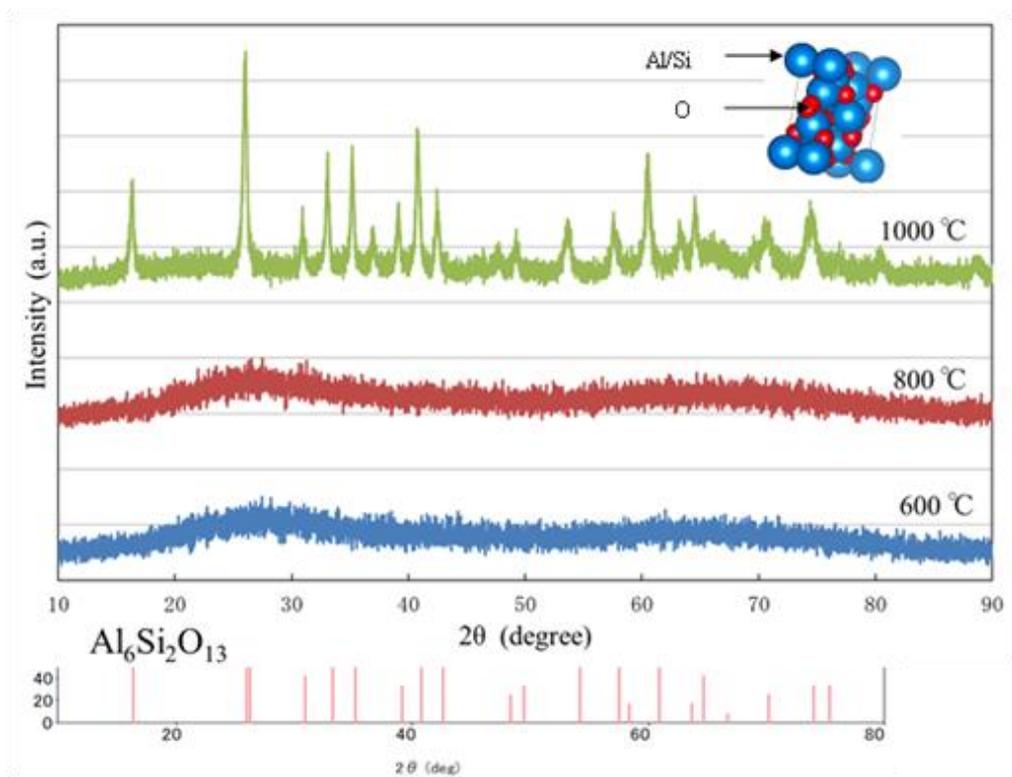


図 3.1-12 ムライト質セラミックスの X 線回折パターンと結晶構造

e. 密度

各温度で焼成した 5 種類のセラミックス担体の密度と焼成温度との関係を図 3.1-13 に示す。同図によると、アルミナ質、ムライト質及びジルコニア質のセラミックス担体は、焼成温度に比例して、焼きしまつて密度が上昇するようである。一方、チタニア質セラミックスは、結晶形態が、アナターゼ ($\rho: 3.90 \text{ g/cm}^3$ [9]) からルチル ($\rho: 4.27 \text{ g/cm}^3$ [9]) へ変化するのに伴い、密度が高まるように予想されたが、今回の測定では、形態変化したにもかかわらず、密度はほとんど変化しなかった。また、シリカ質セラミックスの X 線回折パターンの結果 (図 3.1-11) によると、非晶質乾式シリカと考えられる構造を呈し、昇温に伴う変化はみられなかったが、密度については 800°C 以上の温度で低下していた。

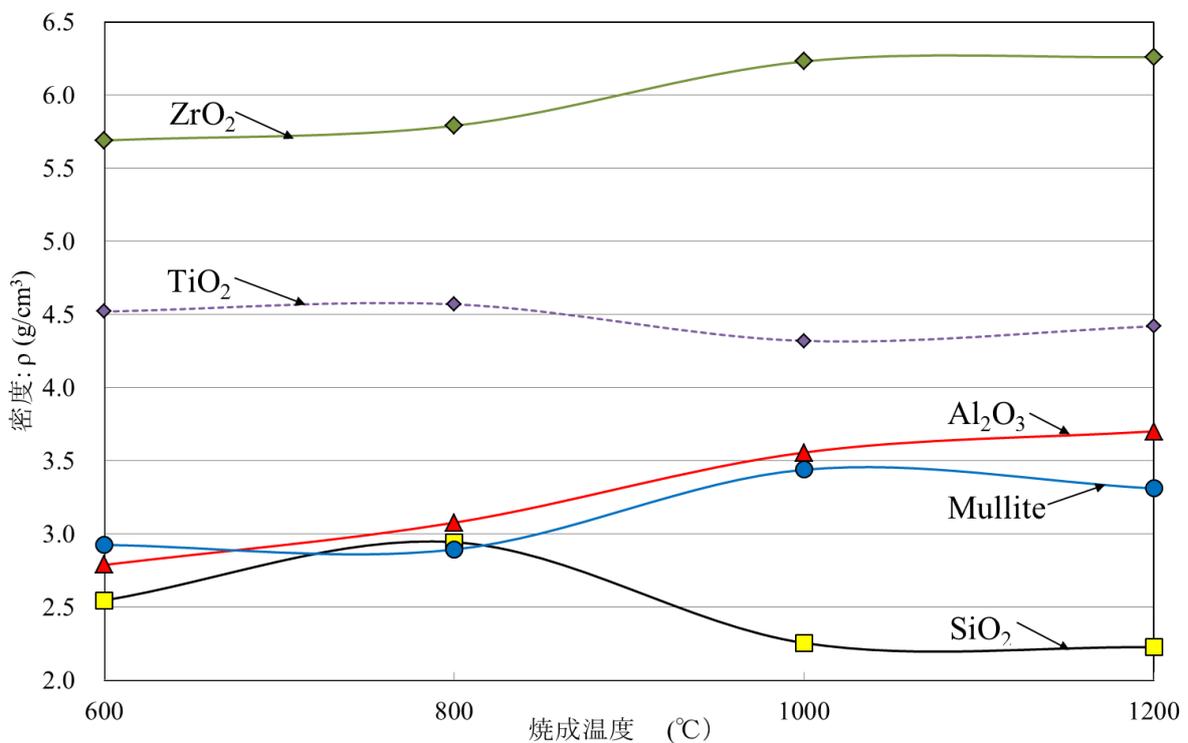
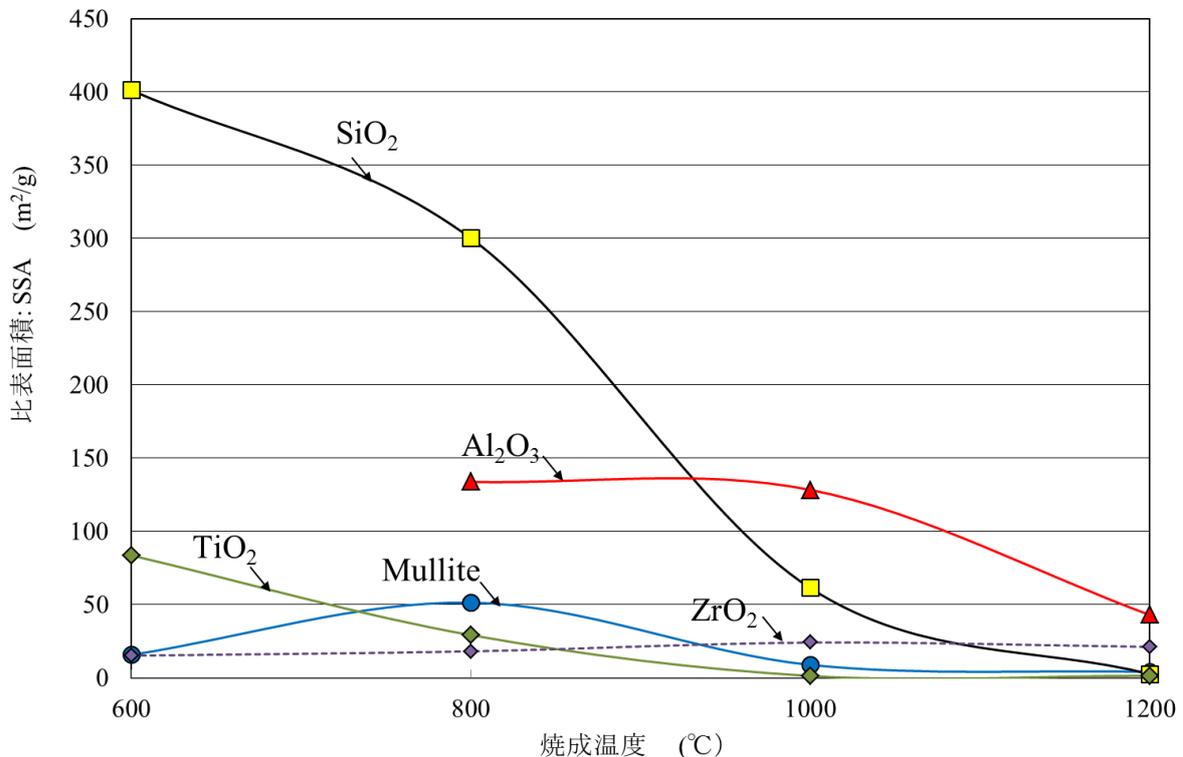


図 3.1-13 セラミックス担体の密度と焼成温度との関係

f. 比表面積

比表面積は、対象とする物質の収着能力を知るうえで、重要な要素となり得る。ここでは、窒素ガス収着法による比表面積測定法（BET 法）を行った。その結果、図 3.1-14 に示すように、高温側ほど比表面積が減少することがわかった。

全体的な傾向として焼成温度が高いほど、比表面積は小さくなっている。ただし、ムライト質セラミックスの比表面積は、800 °C まではやや上昇し、それ以上の焼成温度において低下に転じている。この傾向はムライト質セラミックスの密度と焼成温度との関係とほぼ反対であり、構造変化による影響であるように思われる。比表面積は、焼成温度が 600~800 °C においては、シリカ質セラミックスが最も高く約 400 m²/g であり、アルミナ質、チタニア質、ジルコニア質の順となる。ムライト質セラミックスの場合、600 °C においては、ほぼジルコニア質と同程度であるが、800 °C においては、チタニア質よりも高くなる。1000 °C 以上の領域における比表面積は、いずれのセラミックス担体とも昇温に伴い低下はするが、5 種類の中でアルミナ質が最も高い。γ-アルミナが α-アルミナに相転移することにより、アルミナの比表面積が低下する現象は、住友化学㈱の報告書にも記載[10]がみられる。すなわち、同社が取り扱っているアルミナの比表面積は、γ-アルミナにおいて 150 m²/g 程度であるが、α-アルミナに変化すると 4-13 m²/g に減少するようであり、本研究の測定結果と同様な傾向を示しており、本研究で試作したアルミナ質セラミックスも一般的なアルミナの比表面積に類似した挙動をとるようである。



- ・使用装置：Quantachrome 製 4 連式比表面積・細孔分布測定装置 (NOVA-4200e 型)
- ・測定条件等：・使用ガス：窒素ガス・冷媒(温度)：液体窒素(77.35K)
- ・前処理条件：110 °C, 6 h 以上の真空脱気・測定相対圧力/0.05<P/P₀<0.3

図 3.1-14 セラミックス担体の比表面積と焼成温度との関係

④ セラミックス担体合成のまとめ

5種類の異なる半金属／金属元素ゲル状酸化物を焼成してセラミックス担体を合成した。

これらの酸化物は、焼成温度を変化させることにより焼成後の性状が変化する場合が多いので、収着剤の開発に必要となる物性値等を測定し、今後の検討に資することにした。

本研究では、収着作用があると知られている酸化物のうち、第4族または第3周期に属する半金属／金属元素を選択して多孔質酸化物を合成している。得られた酸化物は全て白色を呈した粉体であり、各酸化物とも目視では同じように観察されたが、これらの性状は表 3.1-6 のとおり全て異なっていた。

表 3.1-6 合成したセラミックス担体に係る性状測定結果一覧

材料名称			チタニア質セラミックス				ジルコニア質セラミックス			
焼成温度		°C	600	800	1000	1200	600	800	1000	1200
細孔分布	BET法	nm	-	-	3-5	-	-	-	ピークなし	-
含有成分	FT-IR	-	-	-	Ti-O	-	-	-	Zr-O	-
結晶構造	XRD	-	正方晶系 (anatase)	正方晶系 (anatase)	正方晶系 (anatase +rutile)	-	立方晶系	立方晶系 +正方晶系	立方晶系 +正方晶系 +単斜晶系	単斜晶系
密度	定容積膨張法	g/cm ³	4.52	4.57	4.32	4.42	5.69	5.79	6.23	6.26
比表面積	BET法	m ² /g	83.53	29.11	1.24	1.42	15.13	18.04	24.03	21.10
材料名称			アルミナ質セラミックス				シリカ質セラミックス			
焼成温度		°C	600	800	1000	1200	600	800	1000	1200
細孔分布	BET法	nm	-	-	5-8	-	-	-	<4	-
含有成分	FT-IR	-	-	-	Al-O	-	-	-	Si-O	-
結晶構造	XRD	-	非晶質	等軸晶系 (γ -Al ₂ O ₃)	等軸晶系 (γ -Al ₂ O ₃)	三方晶系 (α -Al ₂ O ₃)	-	非晶質	非晶質	非晶質
密度	定容積膨張法	g/cm ³	2.79	3.08	3.56	3.70	2.55	2.94	2.26	2.23
比表面積	BET法	m ² /g	-	133.73	128.28	42.85	401.00	300.00	61.20	2.48
材料名称			ムライト質セラミックス							
焼成温度		°C	600	800	1000	1200				
細孔分布	BET法	nm	-	-	ピークなし	-				
含有成分	FT-IR	-	-	-	Al-Si-O	-				
結晶構造	XRD	-	非晶質	非晶質	斜方晶系	-				
密度	定容積膨張法	g/cm ³	2.93	2.89	3.44	3.31				
比表面積	BET法	m ² /g	15.66	51.30	8.80	4.07				

⑤ セラミックス担体の白金族元素吸着試験

a) 試験方法

合成したセラミックス担体は、高レベル放射性廃液中の白金族化学種を吸着するための吸着剤（無機吸着剤）またはフェロシアン化物を担持するための担体として使用する。前述したように、各セラミックス担体は、その前駆体であるゲル状セラミックス担体を 500°C から 1200°C で 24 時間加熱処理することにより製造している。加熱後のセラミックス担体を用いた白金族化学種吸着試験は、図 3.1-15 の試験手順に従い、25°C の大気圧下で 24 時間試料を攪拌することにより行った。試験一回当たりの試料の使用量は、セラミックス担体については 250 mg、及び白金族化学種を含有する硝酸溶液は 10 mL である。また硝酸溶液の濃度は 2 mol/L であり、溶液中には分離対象とする白金族元素である Ru、Rh または Pd が単味で約 0.1 mmol/L の濃度にて溶解している。なお、本試験では白金族化学種の混合物は取り扱わない。

吸着試験後、各吸着剤に対する白金族化学種の吸着率については、次の式により算出した。

$$\text{吸着率 (\%)} = [(Cb - Ca) / Cb] \times 100 \quad (\text{式 3-1-1})$$

Cb : 吸着剤に接触前の硝酸溶液中の白金族元素量 (g)

Ca : 吸着剤に接触後の硝酸溶液中の白金族元素量 (g)

ここで、硝酸溶液中の白金族元素量の測定には、ICP 発光分光装置（株）堀場製作所製 ULTIMA2）を用いている。

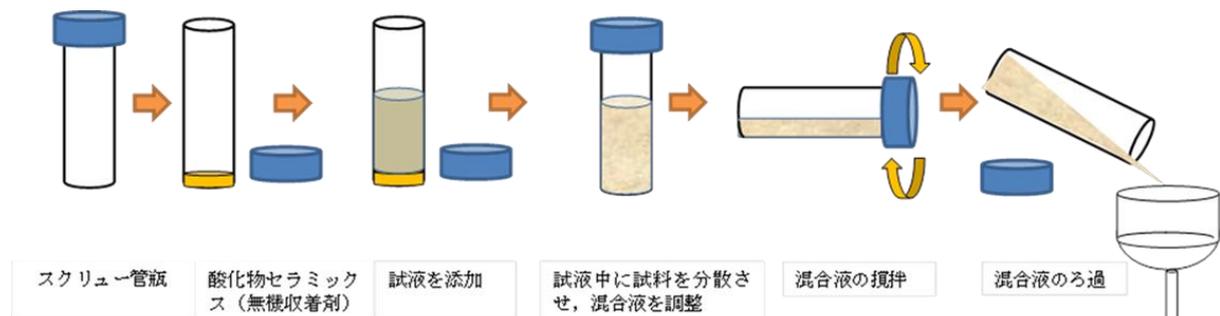


図 3.1-15 セラミックス担体の白金族元素吸着試験手順

b) 試験結果と考察

a. Ru に対する吸着効果

前述した条件において、Ru 化学種を含有する硝酸溶液と各種セラミックス担体とを攪拌したのち、Ru に対するセラミックス担体の吸着率を算出したところ、図 3.1-16 に示す結果を得ることができた。同図から、800 °C で焼成したアルミナ質セラミックスの Ru 吸着率は約 20% であり、全てのセラミックス担体の中で最も高い値である。アルミナ質セラミックスの場合、焼成温度が 800 °C よりも高いと吸着効果は低下するが、これは低温側では等軸晶系を呈する $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が中間アルミナを経て、高温域ではより安定な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に転移するためであるように考えられる。高温大気中における単味のセラミックス担体は、結晶子が成長して比表面積が大きく低下することが知られており、ジルコニア質セラミックスを除くセラミックスの吸着率が高温側で低下するのはこの影響による可能性が高い。アルミナ質以外のセラミックスのうち、チタニア質とジルコニア

質セラミックスは Ru に対して最大 5%程度の収着率があり、一方、シリカ質とムライト質セラミックスは、Ru をほとんど収着しない。ここでジルコニア質セラミックス結晶は、焼成温度を高めることによって構造相転移する。これらの結晶について共有結合性の強さ[11]を比較すると、単斜晶>正方晶>立方晶の順になり、Ru の収着率もこれに対応して変化しているのでジルコニア質セラミックスの場合、Ru に対する収着特性と共有結合性の強さには相関関係があるように考えられる。

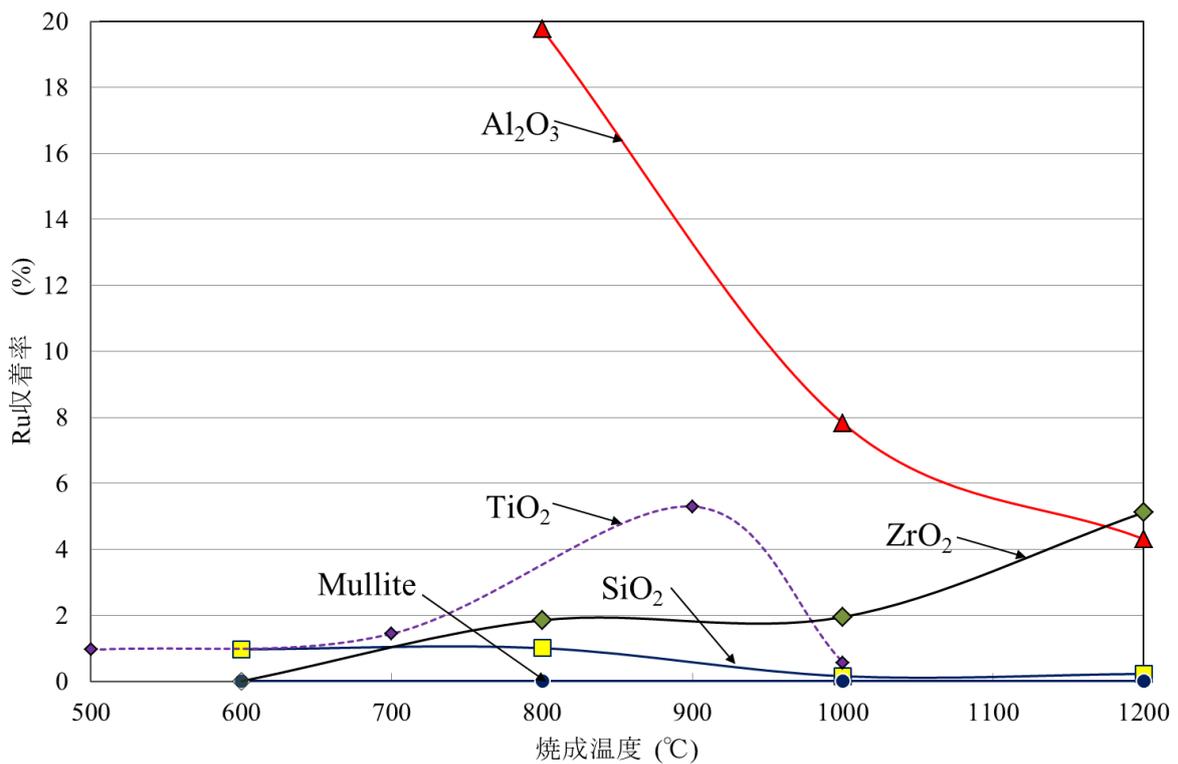


図 3.1-16 Ru に対するセラミックス担体の収着効果

b. Rh に対する収着効果

図 3.1-17 に見られるように、今回試作したセラミックス担体の場合、Rh に対する収着能力は低く、最も Rh を収着した 800 °C で焼成したアルミナ質セラミックスでも約 7% であった。その他の酸化物については、ムライト質が最大約 3%、シリカ質が 1% 程度、またチタニア質とジルコニア質セラミックスは収着挙動を示さなかった。

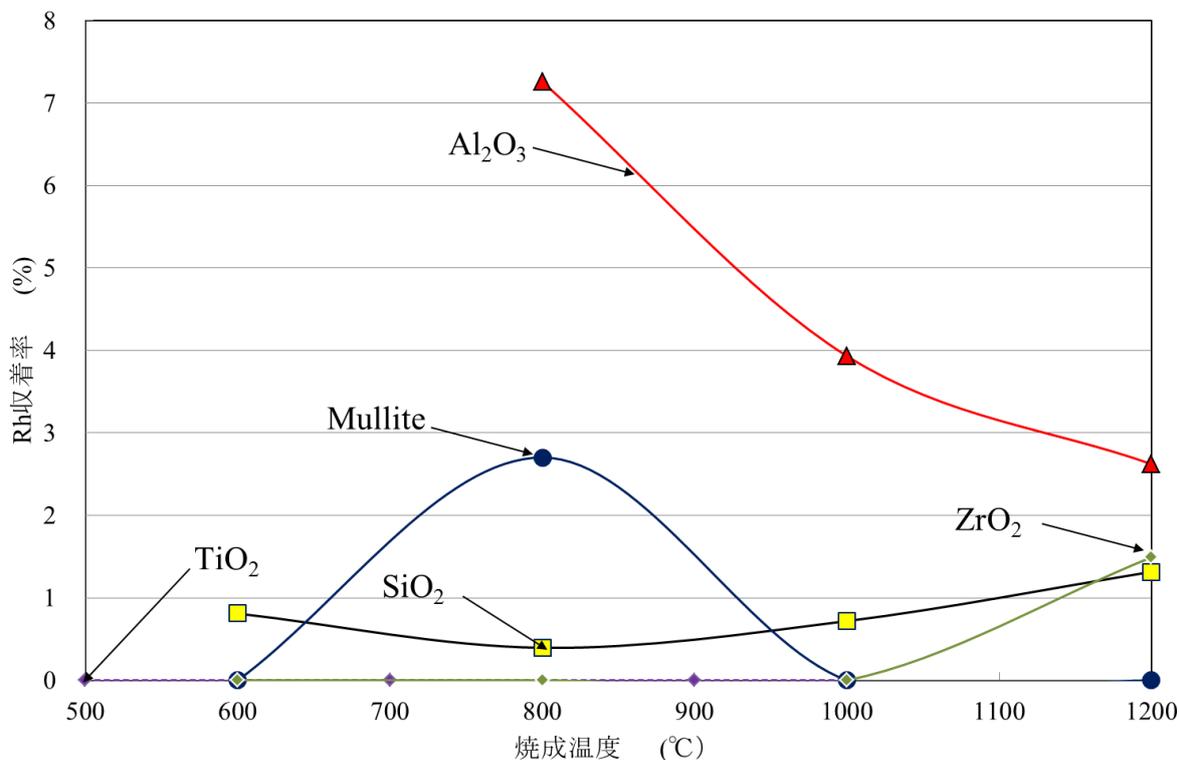


図 3.1-17 Rh に対するセラミックス担体の収着効果

c. Pd に対する収着効果

Pd に対するセラミックス担体の収着効果について収着試験を行ったところ、図 3.1-18 に示す結果を得ることができた。同図から、Pd に対する収着能力は、ムライト質セラミックスが最も高く、焼成温度 600 °C のセラミックスにおいて 27% を示している。ただし、焼成温度 600 °C のアルミナ質セラミックスの場合、硝酸溶液中で一部が溶解したためにデータが取得できず、図 3.1-16~18 から考えられる全体的な傾向に鑑みて、焼成温度 600°C で合成したアルミナ質セラミックスの硝酸溶液に対する不溶性を高めれば、ムライト質セラミックスのような収着効果を得ることができるように考えられる。また、ジルコニア質セラミックスの収着率は、ほとんど焼成温度に依存せず約 5~6% であり、その他のセラミックス担体については、Pd に対する収着効果はほとんど見られなかった。

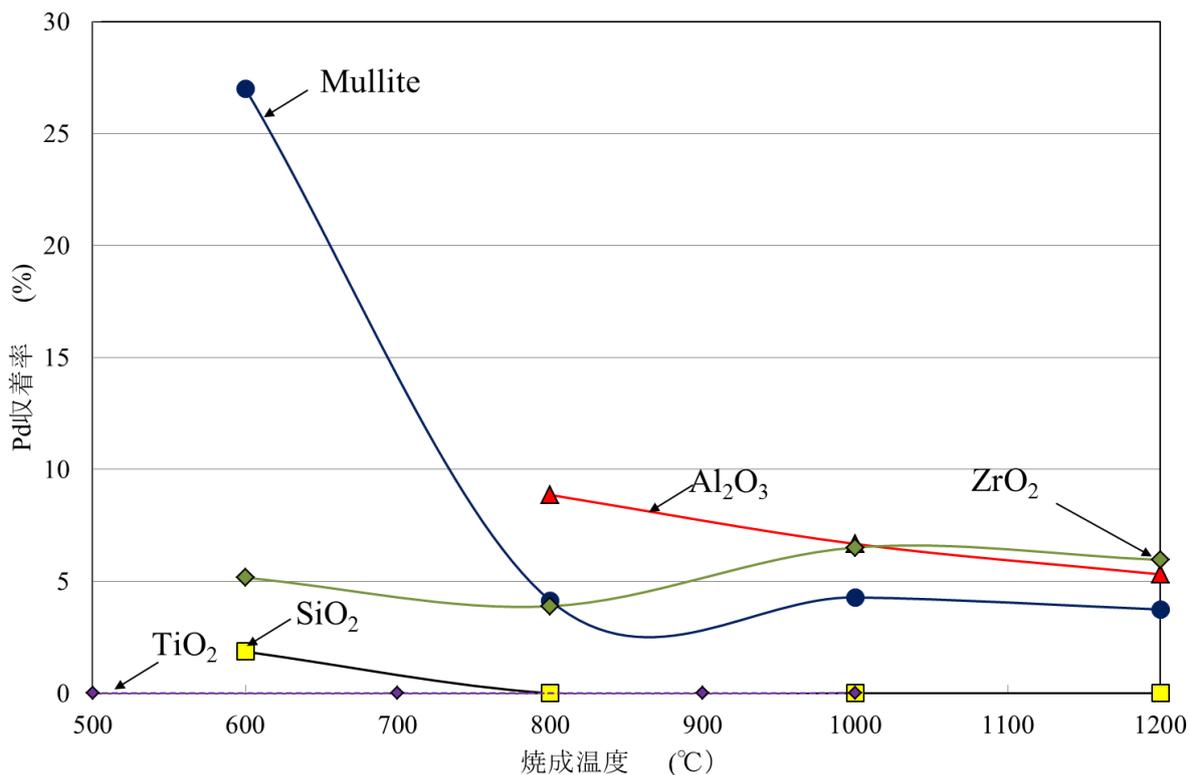


図 3.1-18 Pd に対するセラミックス担体の収着効果

d. セラミックス担体 1 モルに対する白金族元素の収着量

前述の収着試験において、セラミックス担体の収着能力を知るために、白金族硝酸溶液とセラミックス担体を混合攪拌し、白金族化学種がセラミックス担体側に移行するかについて定量的に考察したところ、図 3.1-19 から図 3.1-21 に示す結果を得ることができた。ここで、単位セラミックス担体を、酸素原子 (O) を 1 モル含有するセラミックス担体と定義し、例えば、シリカ (SiO₂) の場合は Si_{0.5}O を 1 モル分子とする。

図 3.1-19 に示すように、Ru 化学種を各セラミックス担体に収着させたところ、アルミナ質セラミックスの収着量が大きく、800°C で焼成したアルミナ質セラミックス 1 mol に対して、約 0.0265 mmol/mol-O の Ru が収着した。その他のセラミックス担体に対する収着量は、0~0.01 mmol/mol-O 程度である。

図 3.1-20 に示すように、各セラミックス担体とも Rh 化学種に対する収着効果は低い。最も高い収着量を示しているアルミナ質セラミックスにおいても 0.0095 mmol/mol-O であり、その他のセラミックス担体の収着量は、0.004 mmol/mol-O 以下である。

図 3.1-21 に示すように、Pd 化学種はムライトによく収着されており、焼成温度 600 °C において約 0.033 mmol/mol-O であった。これより高温で焼成したムライト質セラミックスの収着効果は著しく低下する。ほとんどのセラミックス担体の収着効果は、焼成温度が高いほど低下する傾向を示しているが、ジルコニア質セラミックスのみは、高温側で収着効果がやや高まる傾向があった。これは、ジルコニアの相変化に起因しているものと考えられ、昇温することにより結晶系が立方晶⇒正方晶⇒単斜晶に変化しており、共有結合性の強弱の観点から見ると、収着効果の大きなジルコニア単斜晶は共有結合性が強く、収着能力にも影響を及ぼしているように推察される。

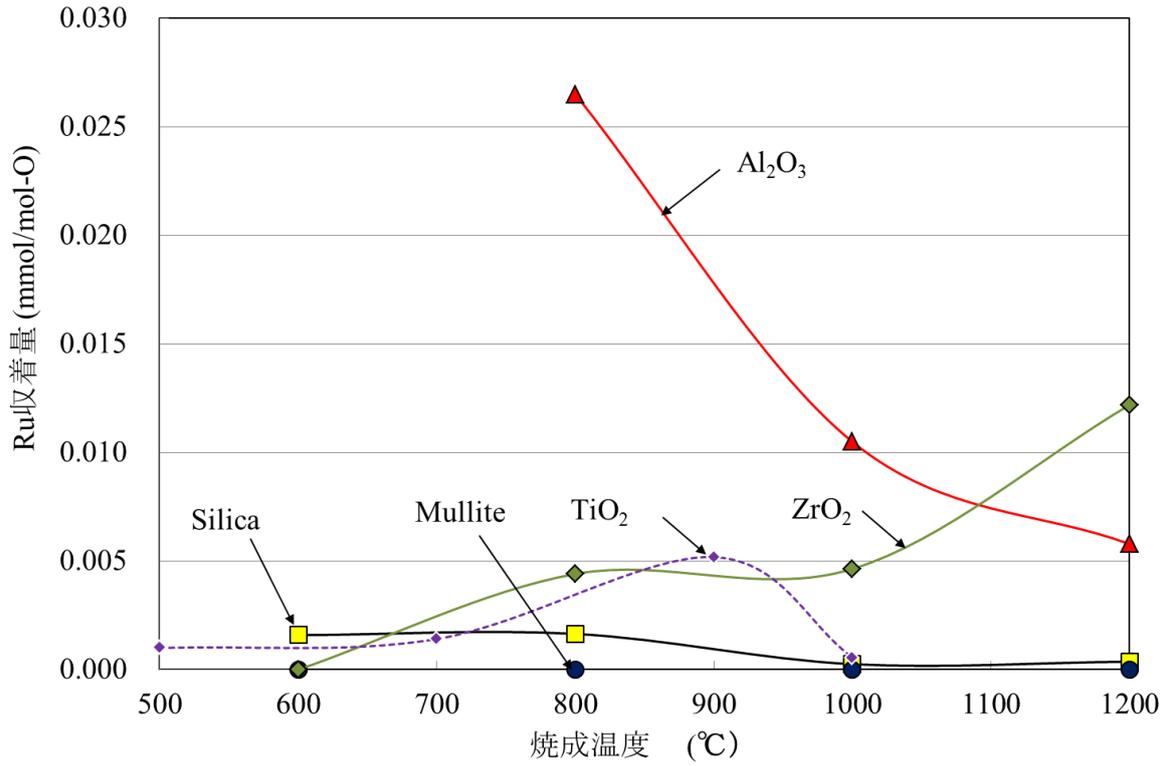


図 3.1-19 セラミックス担体への Ru の収着量

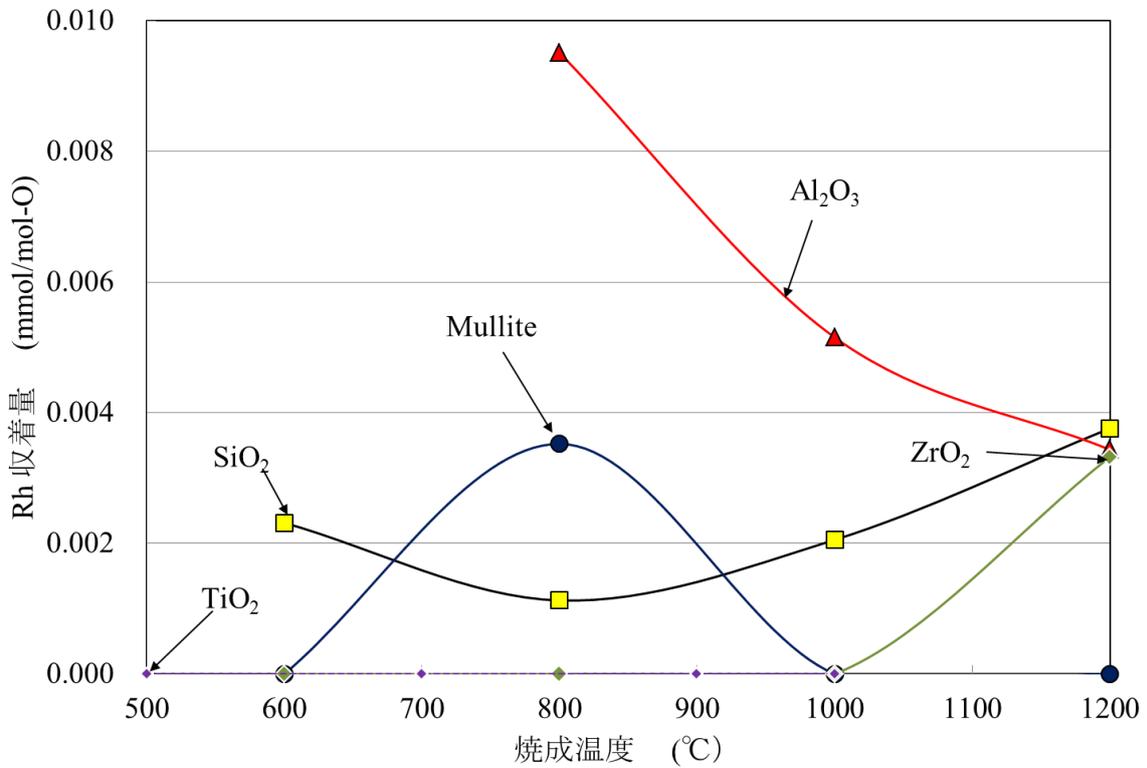


図 3.1-20 セラミックス担体への Rh の収着量

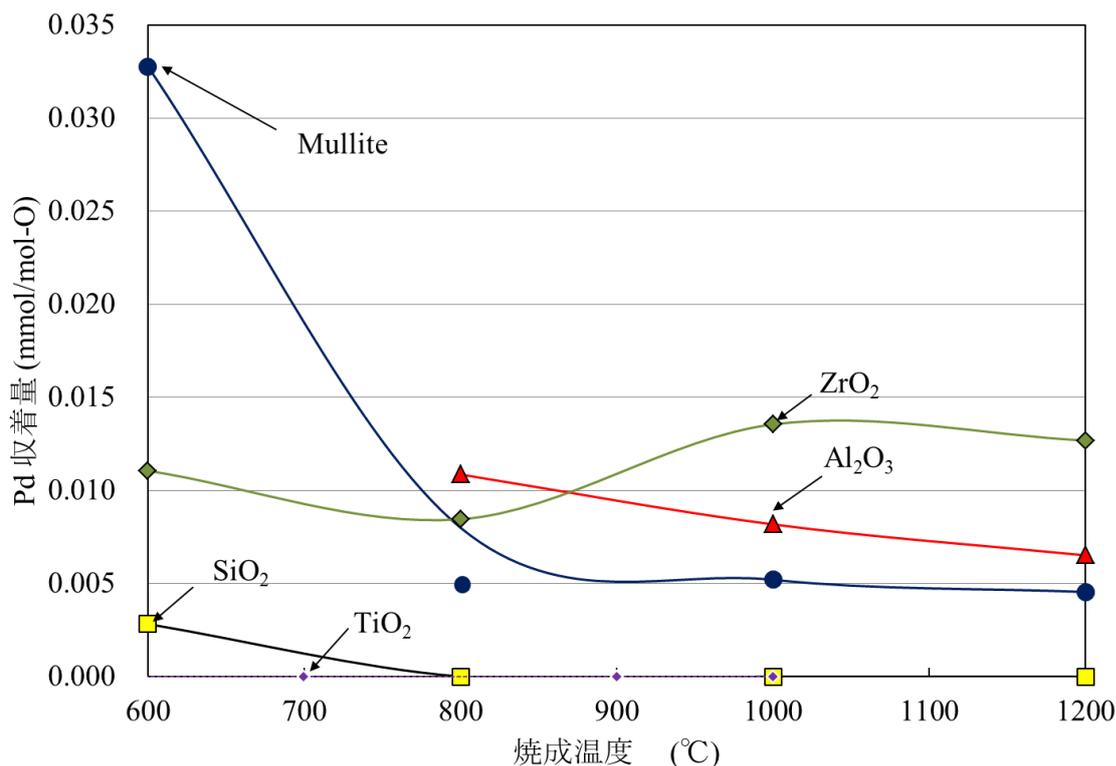


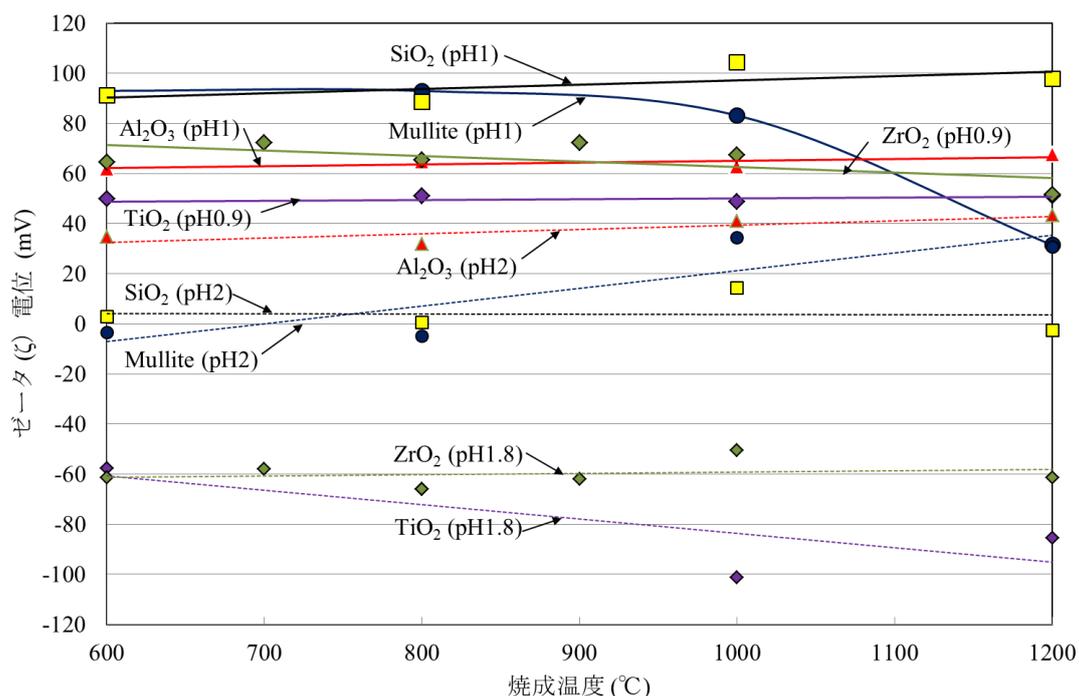
図 3.1-21 セラミックス担体への Pd の収着量

e. 硝酸溶液中のセラミックス担体のゼータ電位

ゼータ(ζ)電位とは、コロイド溶液中の粒子や固体表面の帯電状態を表す数値である。単位には mV を用いており、溶液中のコロイド粒子の分散や凝集挙動を評価するために使用されているが、収着剤の帯電収着性能を評価することができるため、収着剤表面の ζ 電位を取得したところ、図 3.1-22 の結果を得ることができた。しかしながら硝酸溶液中にはイオン化していない白金族化学種も存在している可能性があるため、そのような物質については、Van der Waals 力等の物理的な作用によって収着するように考えられる。なお、セラミックス担体の表面と白金族化学種の収着形態は、より結びつきが強固な化学収着へと変化する可能性がある。

600~1200 °C で焼成した各セラミックス担体について、液温約 20 °C の硝酸溶液に浸漬したときの ζ 電位を測定したところ、pH0.9~1.0 の硝酸溶液中における試料の ζ 電位は、ムライト質セラミックスを除き、焼成温度とは関係なく約 50mV から 100mV の間で各セラミックスともほぼ一定の値を示した。 ζ 電位の大きさは、シリカ質(95 mV) > ジルコニア質(66 mV) > アルミナ質(64 mV) > チタニア質(50 mV)となる。また pH1.8~2.0 の硝酸溶液中における試料の ζ 電位の場合、pH0.9~1.0 のときの ζ 電位と同様に、ムライト質とチタニア質を除いて焼成温度との相関性はほとんどみられず、アルミナ質(38 mV) > シリカ質(4 mV) > ジルコニア質(-60 mV)の順であった。ここで実際の白金族化学種の収着試験の硝酸濃度は 2 mol/L であり、pH 値に換算するとおおよそ -0.3 になる。この濃度では、今回の試験に供した全てのセラミックス担体表面は正側に帯電し、溶液中の陰イオンを引きつけることになる。文献調査[12,13,14]の結果、高濃度の硝酸溶液中で陰イオンとして存在する白金族化学種は、Ru の場合、RuNO(NO₃)₃ を母体とする、例えば、[RuNO(NO₃)₄H₂O]⁻, [RuNO(NO₃)₄OH]²⁻, H₂[RuNO(NO₃)₅]⁻ 等の錯陰イオンである。次に Rh につ

いては、 $[\text{RhNO}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ のような錯陽イオンを形成するようであり、Rh系の陰イオンについては、データを見出すことができなかった。なお、セラミックス担体のRhに対する収着率が低かったのは、Rh錯陽イオンが、正側に帯電しているセラミックス担体表面に引き寄せられにくかったことも要因のひとつであるように推察される。Pdの場合、硝酸溶液中では、 $[\text{Pd}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 、 $[\text{PdNO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ 、及び/または $[\text{PdNO}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ のいずれかの化学形態をとるようであり、セラミックス担体近傍に濃集されたのは、 $[\text{PdNO}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ である可能性が大きい。このような硝酸溶液中の拡散イオンは、材料表面に静電的に収着されることが知られており[15]、セラミックス担体の収着作用もそのような物理的な作用によるものと考えられる。



測定装置：Dispersion Technology 社製 TD-1202, 方法：コロイド電流振動法

図 3.1-22 硝酸溶液中におけるセラミックス担体のζ電位

f. 収着等温線

これまでの検討結果から、硝酸溶液中の白金族化学種のうち、陰イオンについては、セラミックス担体に引き寄せられて、その表面近くに濃集する傾向を示すことがわかった。濃集した化学種は静電的な作用によってセラミックス担体表面に収着するようである。収着とは、相が接する界面部分の収着質の濃度が変化して平衡に達する現象であり、収着温度と平衡状態になった収着質の濃度が収着量のパラメータとなる。通常、一定の温度において所定の平衡状態の収着質濃度における収着量を表したものを収着等温線と呼んでおり、収着媒体の収着特性を知ることができる。

試作した材料のうち、第3周期に属するセラミックス担体について収着特性を検討してみた。図 3.1-23 から図 3.1-25 に、シリカ質、アルミナ質、及びムライト質セラミックス担体について Ru、Rh 及び Pd に対する収着等温線を図示した。ここで、横軸は、硝酸溶液中において平衡状態になった白金族金属濃度を表しており、また縦軸はセラミックス担体に収着して平衡状態にな

った白金族金属の濃度を表しており、今回試作したセラミックス担体は、全体的に Freundlich 型に近い傾向を示している。 Freundlich 型収着等温式によると、細かな理論的背景に支配されることなく、実験データを下記の式に当てはめて、経験的な収着等温式をもとめることができる。以下に示す Freundlich 型の収着等温式を用いた収着等温線がよく使用されている。

$$q_e = K_f \cdot C^{1/d} \quad (\text{ Freundlich 型収着等温式}) \quad (\text{式 3-1-2})$$

ここで q_e : 平衡状態において単位収着剤当りに収着した収着質の量

C : 収着後の溶液中の収着質の平衡濃度

K_f : 収着容量を示す係数 (Freundlich 係数)

$1/d$: 収着強度の大きさに関する係数

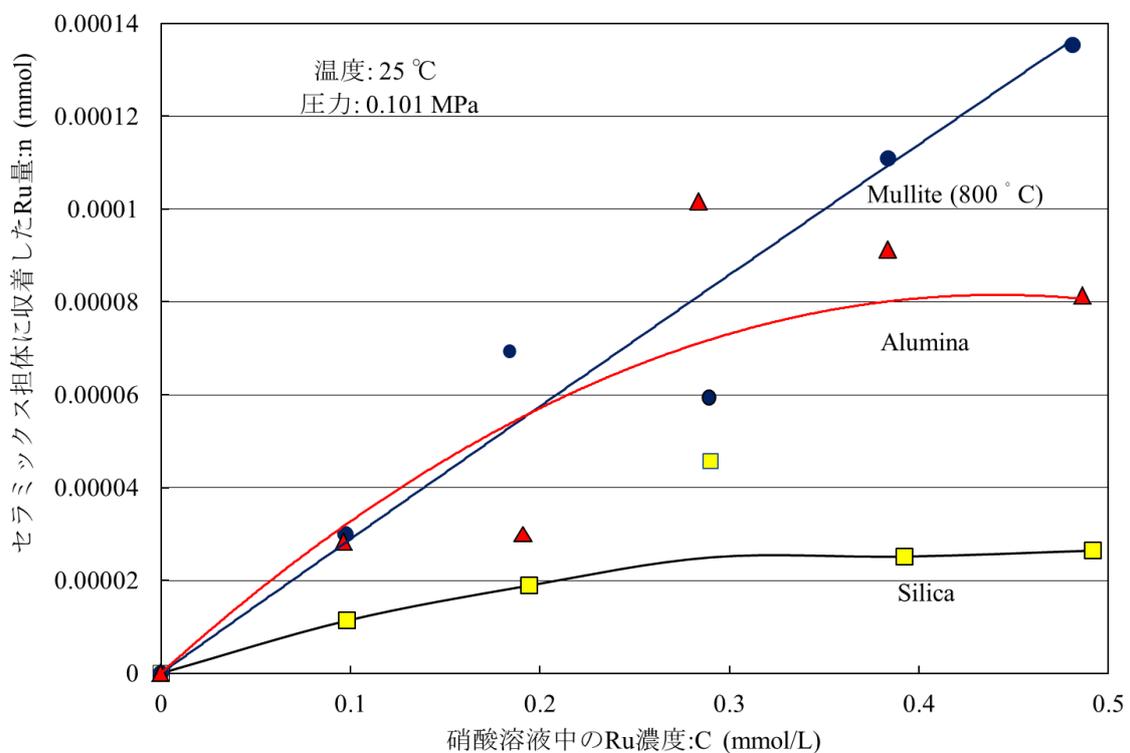


図 3.1-23 Ru に対するセラミックス担体の収着等温線

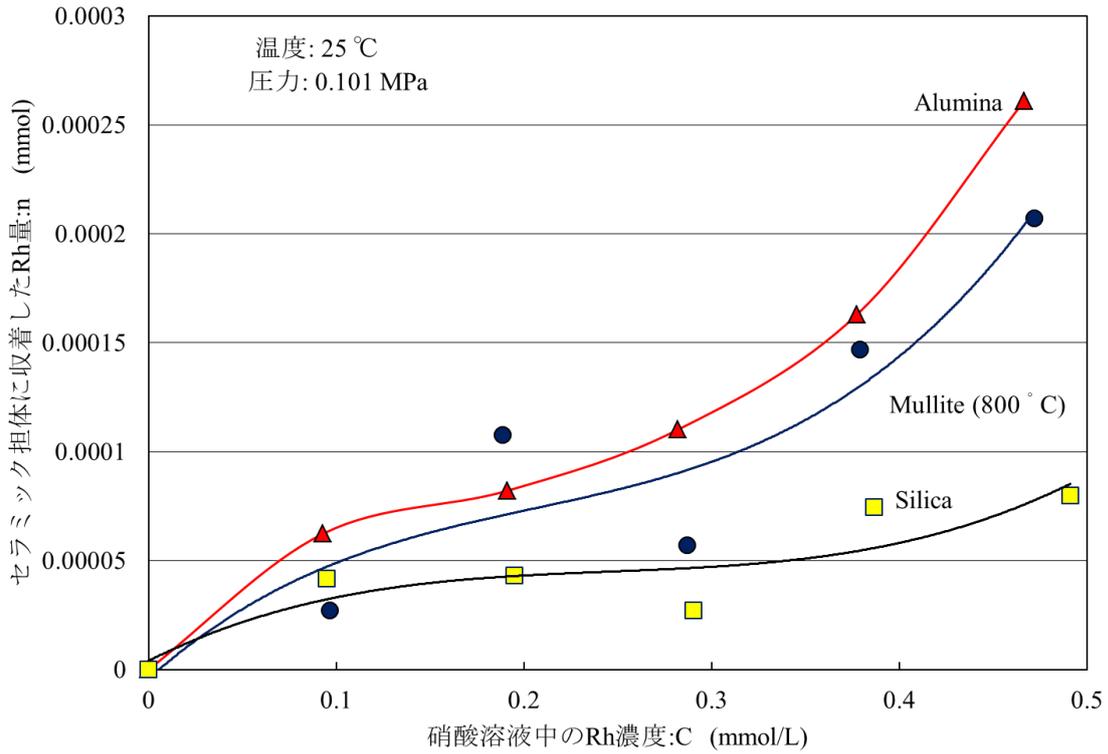


図 3.1-24 Rh に対するセラミックス担体の収着等温線

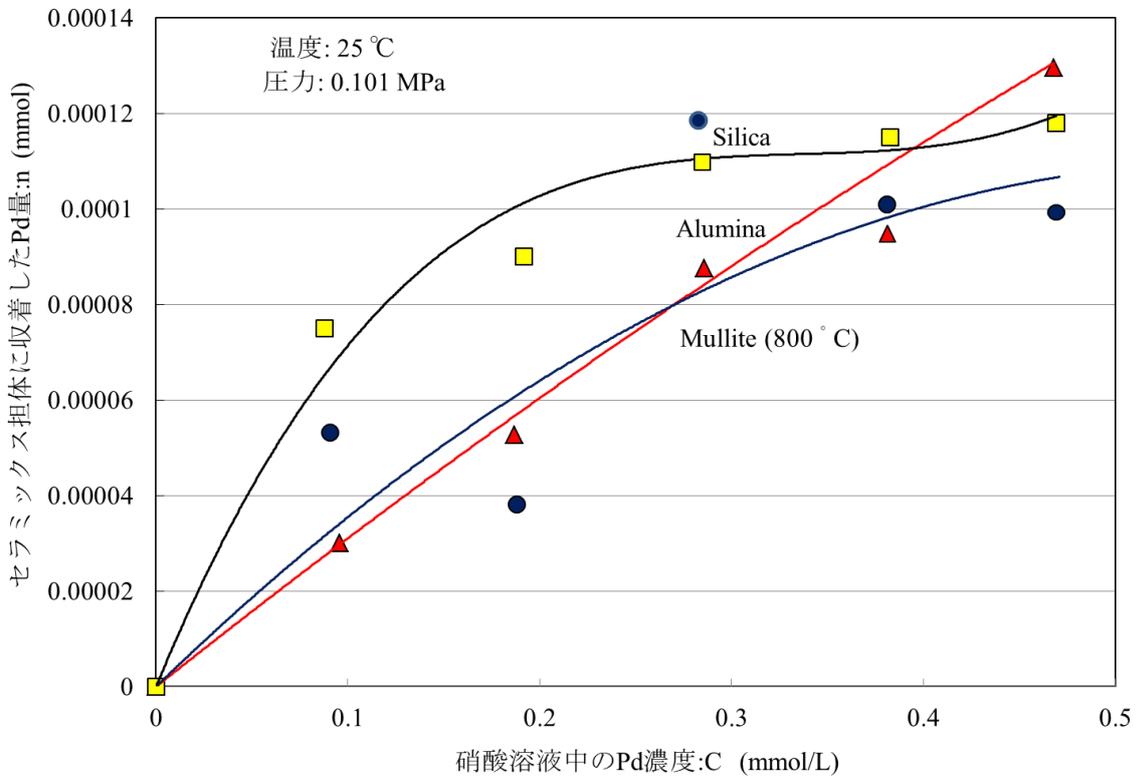


図 3.1-25 Pd に対するセラミックス担体の収着等温線

g. セラミックス担体の収着性能等に関するまとめ

白金族化学種の収着剤として開発したセラミックス担体のうち、800°C で焼成したアルミナ質酸化物が全体的に良い収着性能を示した。また、アルミナを含有しているムライト質セラミックス（焼成温度：600 °C）も Pd の収着に高い効果が認められた。一方、同じ第 3 周期の元素であるケイ素を用いて合成したシリカ質セラミックスは収着剤としては適していないことがわかった。しかしながらシリカ質セラミックスの場合、これまでの試験で酸性溶液には耐性があることがわかっているため、フェロシアン化物を担持するための担体として用いることが可能なようである。このようなセラミックス担体の収着特性を解明すべく、ゼータ電位を測定したところ、一般的な現象に従って、より高濃度の硝酸溶液中では、全てのセラミックス担体が正側に帯電していることがわかった。これにより、硝酸溶液中の白金族化学種のうち、主として陰イオンに電離した化学種がセラミックス担体近くに濃集され、一部が静電的な作用、または Van der Waals 力によりセラミックス担体に収着されたように推察された。各白金族金属の収着挙動について等温収着線を用いて考察してみたところ、セラミックス担体表面には、Freundlich 型収着等温式で表せるような収着等温線を得ることができた。

(3) 無機吸着剤（フェロシアン化物担持吸着剤）の合成及び Mo、白金族元素吸着試験（H27～H28）

本項では「無機吸着剤の合成（H27）」、「無機吸着剤の Mo、白金族元素吸着試験（H27）」、「無機吸着剤の合成及び吸着性能・選択性試験（H28）」のフェロシアン化物担持吸着剤についての内容を記述する。

① 平成 27 年度のフェロシアン化物担持吸着剤の合成

原子力機構が前項「(2) セラミックス担体の合成と多孔質構造制御と白金族元素吸着試験（H26～27）」で合成した、 ZrO_2 多孔質体（1200°C 焼成）及び市販の多孔質シリカゲル（富士シリシア化学製、CARiACT Q-700、粒径：50 μm 、細孔径：700 nm）を用いて、フェロシアン化物の担持を試みた。4 種類の担持方法にて担持を行った。最終的に、4 番目の担持方法「(iv) 多孔質シリカゲル共存水溶液中でのフェロシアン化鉄（FeHCF）合成による担持」により、吸着試験に供するのに必要な量の担持体を得ることに成功した。

(i) ZrO_2 多孔質体及びシリカゲルへの AIHCF 粉末の担持

東工大にて開発した、高分子ゲル薄膜塗布法による粉末状紺青の多孔質シリカゲルへの担持方法[16]を参考にし、同様の手法での AIHCF の担持体への担持を試みた。高分子ゲル薄膜塗布法による粉末状紺青の多孔質シリカゲルへの担持方法の模式図を図 3.1-26 に示す。

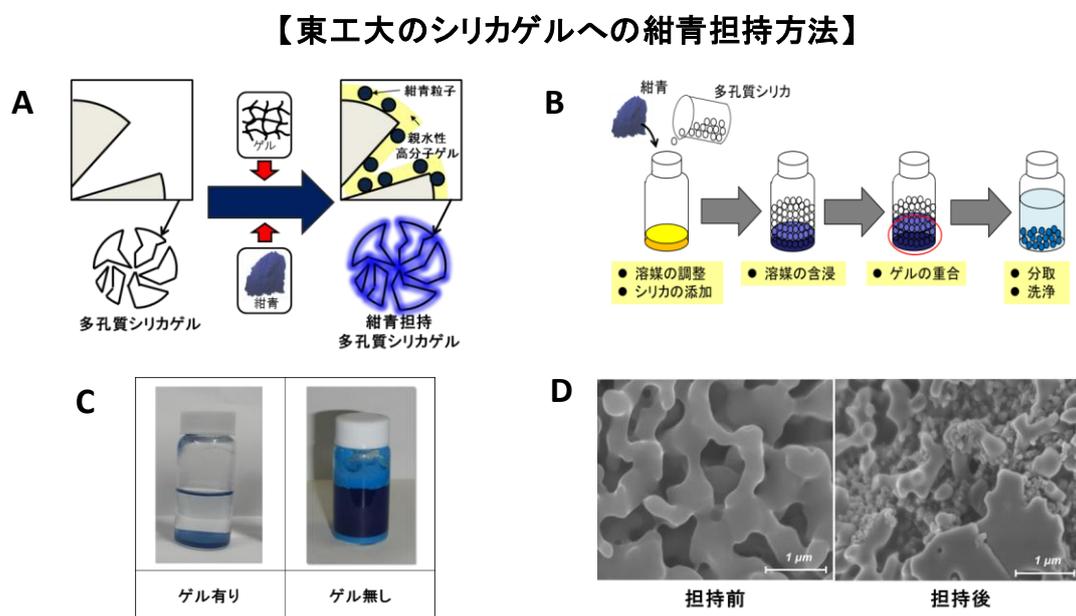


図 3.1-26 高分子ゲル薄膜塗布法による粉末状紺青の多孔質シリカゲルへの担持方法

高分子ゲル薄膜塗布法による紺青の担持方法は、高分子モノマー（ジメチルアクリルアミド）、架橋剤（ N,N' -メチレンビスアクリルアミド）、重合開始剤（2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)）を含むジメチルホルムアミド（DMF）溶液に、紺青を分散させ、そこへ多孔質シリカゲル

を含浸させる。含浸後、加熱することにより高分子重合反応を誘発し、シリカゲル表面上で親水性高分子ゲルを生成させる。重合後、試料を洗浄することにより、分散した紺青微粒子が高分子ゲルによってシリカゲル表面上に薄くコーティングされた担持体が得られる（合成方法の模式図は、図 3.1-26 B。シリカゲル表面の SEM 像は、図 3.1-26 D）。

担体は、 ZrO_2 多孔質体（1200°C 焼成）と市販の多孔質シリカゲルの 2 種類を用いた。重合反応時の加熱中、試料を含むバイアル瓶の温度変化をデータロガーを用いて記録した。 ZrO_2 多孔質体、シリカゲル、両試料とも重合開始時に生じる急激な温度上昇が観測されなかったことから、高分子ゲルの重合が起こらなかったと考えられる。また、用いた AIHCF#48A-1（平成 26 年度に合成）の DMF 中での分散性が悪く、バイアル瓶の底に沈積し、多孔質体への含浸が上手くいかなかった。

(ii) ZrO_2 多孔質体共存水溶液中での FeHCF 合成による担持（1）

前項にて、東工大で開発した、高分子ゲル薄膜塗布法[10]による AIHCF の担体への担持が上手くいかなかったため、次に、三村らが開発した、多孔質体共存下の水溶液中でフェロシアン化物を合成することによる担持方法を試した。AIHCF は合成時の固体析出速度が非常に遅いため、析出速度が速い FeHCF の担持を試みた。

30 mL ナスフラスコに多孔質 ZrO_2 1.0 g と $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ の 1 M 水溶液 10 mL を加え、ロータリーエバポレーターを用いて、水をゆっくりと減圧留去した。最終的に、75°C 減圧下（108 hPa）で 8.5 時間かけて減圧留去を行ったが、フラスコ内に液状のものが残り、完全に乾燥させることができなかった。硝酸（水と硝酸の共沸混合物の沸点は 120.5°C）が留去されずに残ってしまった可能性がある。その後、85°C のオイルバスに浸し、真空乾燥を約 6 時間行ったところ、乾燥体を得られた。これに、 $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ の 0.5 M 水溶液 10 mL を加え、室温で 1 時間攪拌した。FeHCF の青色沈殿が生じた。懸濁液を遠沈管に入れ、遠心洗浄を 26 回行った。しかしながら、担持されなかった FeHCF が、遠心分離後の上澄み液にいつまでも残ってしまい、洗浄が困難であった。最終的に、深緑色粉末の担持体が 55 mg 得られたが、収量が非常に低かった。

(iii) ZrO_2 多孔質体共存水溶液中での FeHCF 合成による担持（2）

(ii) では、 ZrO_2 担体に $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 水溶液を加えた後のロータリーエバポレーターを用いた溶媒留去において、フラスコ内に溶液状のものが残り、完全に乾燥させることができなかった。これは、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 水溶液由来の硝酸が系中に多量に残ったためであると考えられる。そこで (iii) では、硝酸の影響を低減させるために、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ と $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ を加える順番を逆にして、同様の担持試験を行った。

30 mL ナス型フラスコに ZrO_2 を 1.0 g と 0.5 M $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 9H_2O$ 溶液 10 mL を加えた後、ロータリーエバポレーターを用いて 25°C、減圧下(108 hPa)で溶液を ZrO_2 に 3 時間含浸させた後、75°C に温度を上げ、減圧下(108 hPa)で溶液を 1 h 減圧乾燥させた。溶液を含浸させた多孔質担体を 75°C 恒温槽で 14 時間乾燥を行ったところ、(ii) の時とは異なり、すぐに乾燥した。その後の操作は、(ii) と同様の操作で行った。遠心洗浄後、100 μm のフィルターでろ過を行ったところ、フィルターに固体が残らず、濾液中に沈殿物が確認できたが、非常に細かな粒子であり、担体であるのかフェロシアン化物であるのか不明な状態であった。 ZrO_2 担体が溶解したか、細か

く粉碎されたと考えられる。

以上の結果より、多孔質 ZrO_2 担体は脆い可能性が示唆された。フェロシアン化物の担体として用いる場合、溶液や薬品に対する耐性及び物理的強度が高いことが求められる。

(iv) 多孔質シリカゲル共存水溶液中での FeHCF 合成による担持

(iii)の担持試験において、多孔質 ZrO_2 担体が、溶液や薬品に対する耐性及び物理的強度が低いことが示唆された。よって、物理的に頑丈である、市販の多孔質シリカゲル（富士シリシア化学製、CARiACT Q-700、粒径：50 μm 、細孔径：700 nm）を用いて、(iii)の方法と同様の操作で、FeHCFの担持を試みた。試験の概略図を図 3.1-27 に示す。

遠心洗浄を 31 回繰り返した後、100 μm フィルターを用いて凝集体の除去を行った。得られた担持体をサンプル瓶へ入れ、蒸留水を加え 20 分間振盪した後、10 分間静置し上澄み液を取り除く作業を上澄み液が十分透明になるまで 4 回繰り返した（図 3.1-27 Fig.1）。洗浄終了後、上澄み液を十分取り除いた後 75 $^{\circ}\text{C}$ で 24 時間加熱乾燥を行い、黒緑色粉末 397 mg を得た。この試料を FeHCF-Q700#01 と命名する。4 回行った担持試験の中で、一番収量が多かった。

シリカゲル：富士シリシア化学製 CARiACT Q-700、粒径：50 μm 、細孔径：700 nm

100 mL ナス型フラスコにシリカゲルを 0.5 g 加え、80 $^{\circ}\text{C}$ で 3 時間真空乾燥



1M の $\text{Fe}_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を 5 mL 加えた。
ロータリーエバポレーターを用いて 25 $^{\circ}\text{C}$ 、
減圧下 (100~116 hPa) で溶液をシリカゲルに 3 時間含浸させた。

75 $^{\circ}\text{C}$ 減圧下 (116 hPa) で溶液を 12 時間掛けて減圧留去した。



75 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽で 26 時間乾燥 (Fig.2)。

乾燥した試料を破壊しないように注意しながらスパチュラで粉碎



0.5M の $\text{K}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を 5 mL を加えた。
室温で 1 時間攪拌した。

2 つの 15 mL の遠心管に分けて入れ、10 mL 線まで蒸留水を加え、
20 分間振盪後、遠心分離 (2000rpm, 10 min)、上澄み液を除去。
蒸留水を加え、同様の操作を 31 回繰り返した (Fig.1)。



100 μm のフィルターで凝集体の除去

さらに蒸留水で上澄みが透明になるまで洗浄。
75 $^{\circ}\text{C}$ で 24 時間乾燥後、
黒緑色粉末、397 mg を得た (Fig.2)。

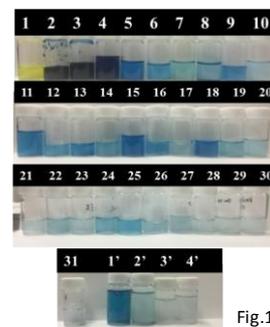


Fig.1



Fig.2

図 3.1-27 担体共存下フェロシアン化物析出法による FeHCF 担持試験 (iv) の概略図

② フェロシアン化物担持セラミックス収着剤の Mo、白金族元素の収着試験

フェロシアン化物担持セラミックス収着剤 (FeHCF-Q700#01) の 8 成分系硝酸水溶液における収着試験の結果を表 3.1-7 に示す。比較のため、FeHCF#60 単体で同量の添加量で同様の試験を行った場合の結果も同表に示す (固液比 0.002 [g/ml])。現時点では含浸率が不明なので含浸させた FeHCF#60 単体の場合と単純な比較はできないが、FeHCF#60 で試験を行った場合と同様に、Mo 及び白金族元素に対する収着が見られた。ランタノイドの Gd は収着されなかった。Fe (表中 M) の溶液中濃度が FeHCF#60 単体と比べて高く注意が必要ではあるが、現時点では含浸率が不明のため、定量的な議論はできない。

表 3.1-7 フェロシアン化物含浸セラミックス収着剤による
8 成分系硝酸水溶液における収着試験の結果

試料	特徴	Pd	Ru	Rh	Cs	Na	Fe	Mo	Gd	M
		収着率 [%]	溶液中濃度 [mg/l]							
FeHCF-Q700#01	-	36.3	1.3	1.0	1.5	0.4	-195.0	5.9	0.0	164
Fe #60	-	99.8	18.6	4.0	20.4	0.9	-52.5	5.5	0.0	84.8

③ セラミックス担体の収着効果向上のための合成法の改善

「(2) セラミックス担体の合成と多孔質構造制御と白金族元素吸着試験 (H26~27)」の結果から、5種類のセラミックス担体のうち、アルミナ質セラミックス担体が白金族化学種に対して最も高く、また、シリカ質セラミックス担体が最も低い収着性能を示すことが判明した。アルミナ質セラミックス担体については、それ自体で無機収着剤となり得るが、同担体の場合、白金族化学種の収着に伴い、結晶が崩壊する。すなわち、アルミナ質セラミックス担体の収着作用の一部は、セラミックスを構成するアルミニウム化学種と白金族化学種との間の置換によるものであるように推察される。よって、より安定なセラミックス担体を創製するために、アルミナの結晶系を変化させたり、製造方法に工夫を加えたりしているが、解決策を見出すには至っていない。

一方、シリカ質セラミックス担体の場合、白金族化学種に対する収着効果は低いが、硝酸溶液等の鉱酸中において極めて安定であるため、シリカ質セラミックス担体の収着効果を向上させる方法について検討を行った。ここで、従来の研究より、白金族化学種の回収には、フェロシアン化物が優れた効果を示すことが知られている。また、本研究において、AIHCF が白金族化学種の分離に適切である旨の報告を行っている。このようなことから、シリカ質セラミックスにAIHCF を担持させる方法の確立を図ったところ、図 3.1-28 に示す手順が適切であることがわかった。

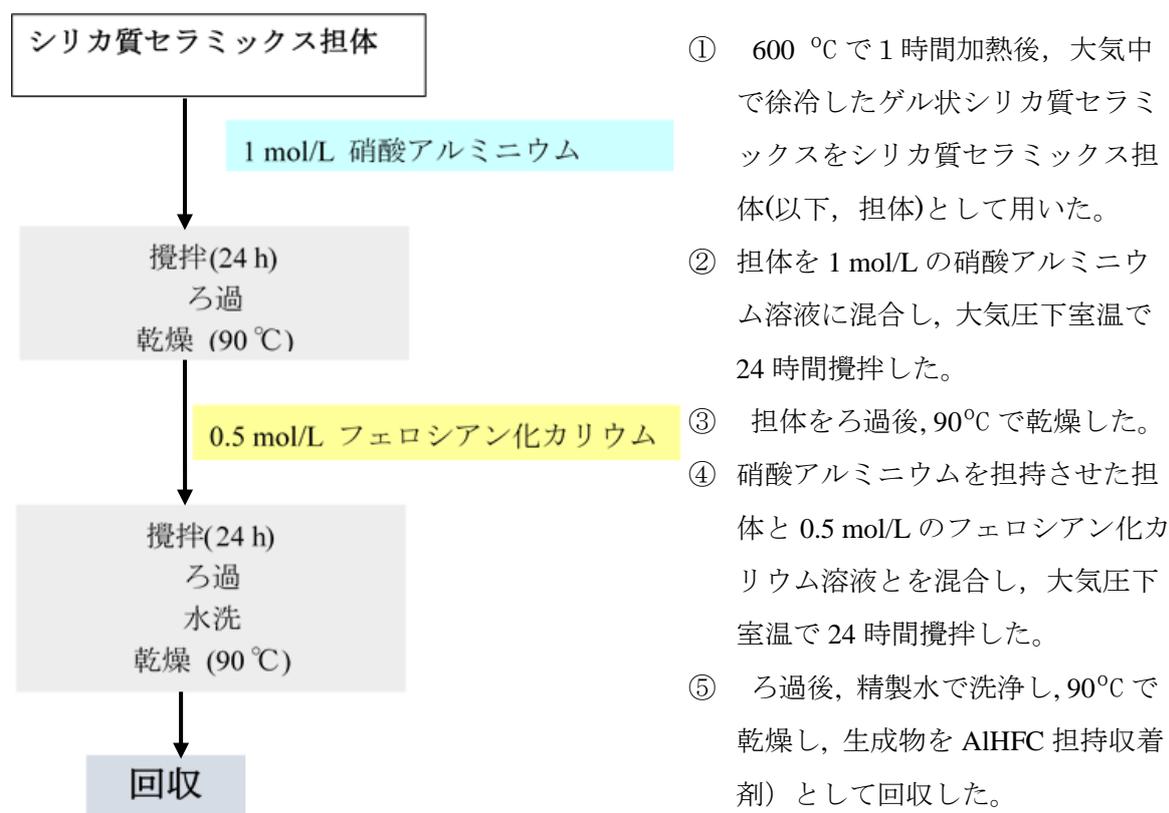


図 3-1.28 AIHCF 担持収着剤の製法

図 3.1-29 に試作した AIHCF を担持したシリカ質セラミックス担体を示す。ゲル状シリカ質セラミックスを大気中 600 °C で焼成することにより得られたシリカ質セラミックス（左シャーレ）に、AIHCF を含浸させ、AIHCF 担持収着剤とした（右シャーレ）。AIHCF の担持前後の重量変化から判断して、シリカ質セラミックス 1 g あたり、0.25 g の AIHCF を担持している。

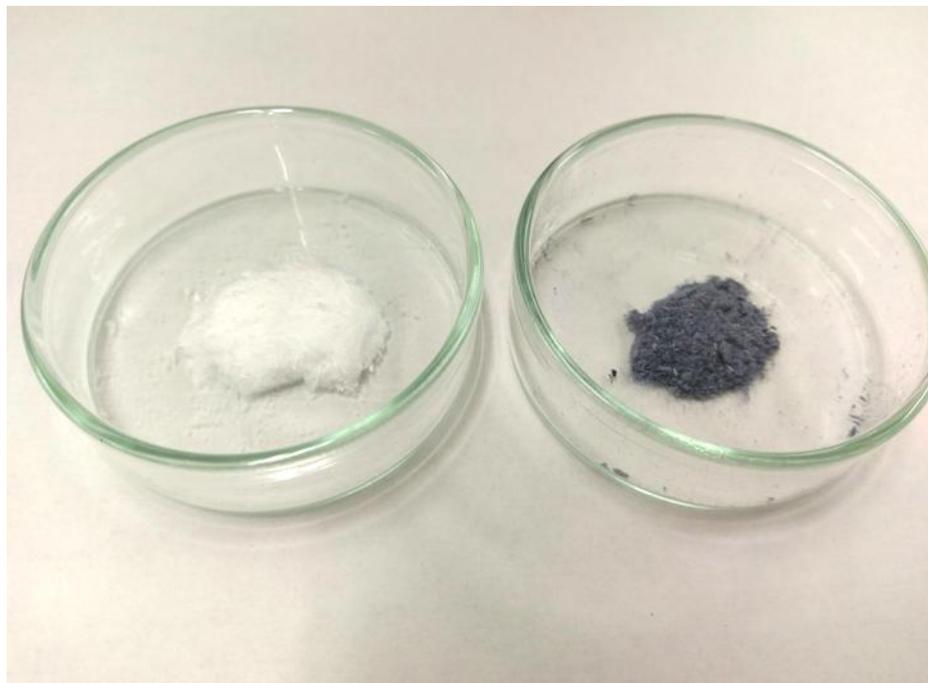


図 3.1-29 AIHCF 担持収着剤

④ 平成 28 年度の AIHCF 担持収着剤の作製

a. 球状多孔質体の試作

平成 27 年度までの研究において試作した 5 種類の無機多孔質セラミックスのうち、シリカ質セラミックスが鉍酸中でもっとも安定であるが、白金族化学種に対する収着能力は低い。しかしながらシリカ質セラミックスに AIHCF を担持させることにより、収着性能が著しく向上することがわかった。このような知見を応用して、ここでは、単位当たりのシリカ質セラミックス ($\text{Si}_{0.5}\text{O}$) に対する白金族化学種収着量の増大を図り、また収着剤としての取り扱い性の向上を目指した無機収着剤の合成について検討をした。無機収着剤の合成に当たっては、工業規模で一般に使用されているイオン交換樹脂の形状を参考にし、三菱化学(株)製メタクリル系ダイヤイオンをテンプレートとすることで、シリカ質球状多孔質体を試作した。製法及び球状多孔質体の外観については、図 3.1-30 に示す。

b. AIHCF 担持法の検討

作製したシリカ質球状多孔質体に、図 3.1-28 のフローを参考にして AIHCF を担持させようとした。しかしながら、この方法では、球状多孔質体に AIHCF を担持できなかったため、図 3.1-30 に示す新たな担持方法を確立した。なお、図 3.1-31 の条件①～③に示す 3 通りの方法を用い

ることにより、AIHCFの担持量に変化をもたせることができた。すなわち、収着剤1（球状多孔質体1g当たり0.02gのAIHCFを担持）、収着剤2（球状多孔質体1g当たり0.04gのAIHCFを担持）、及び収着剤3（球状多孔質体1g当たり0.19gのAIHCFを担持）の3種類の収着剤を合成した。なお、AIHCF担持量の増大とともに、各収着剤の比表面積は減少した。

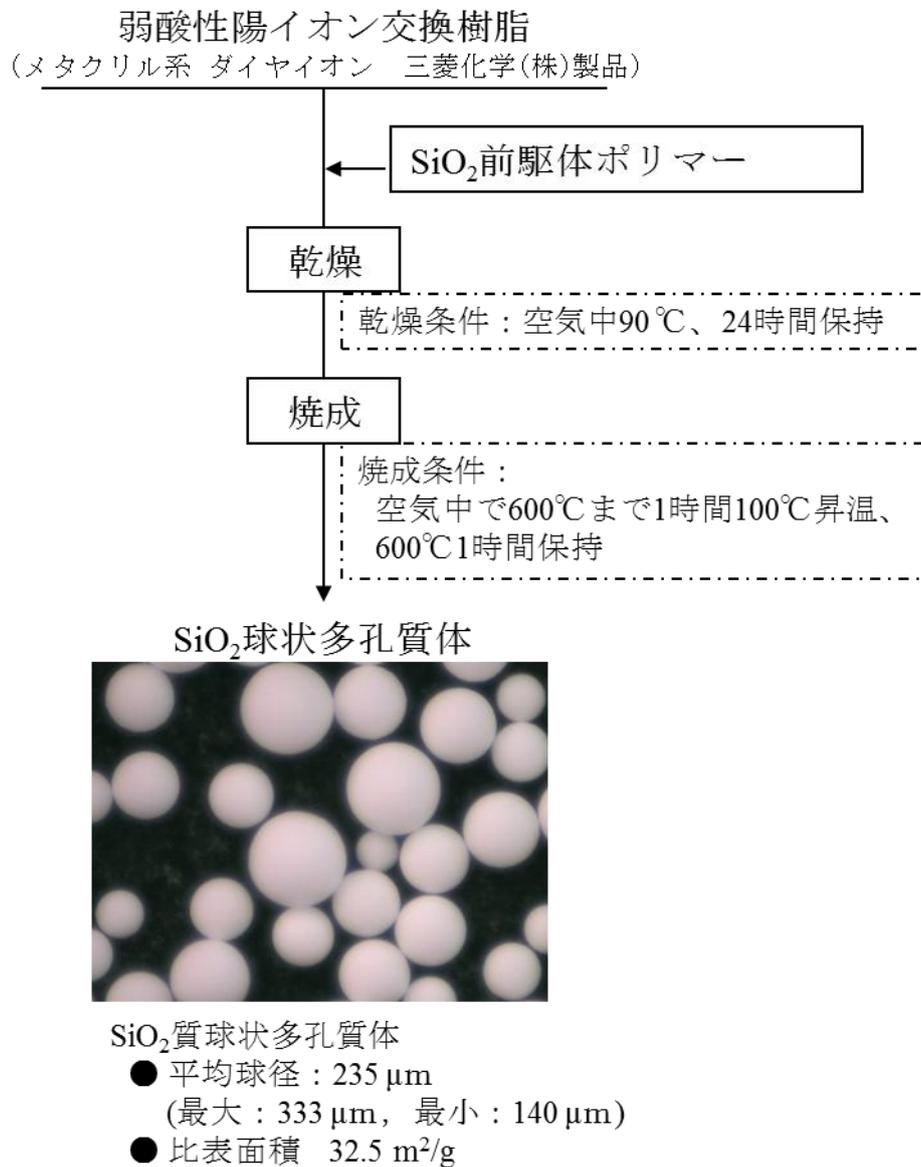


図 3.1-30 シリカ質球状多孔質体の作製法の検討

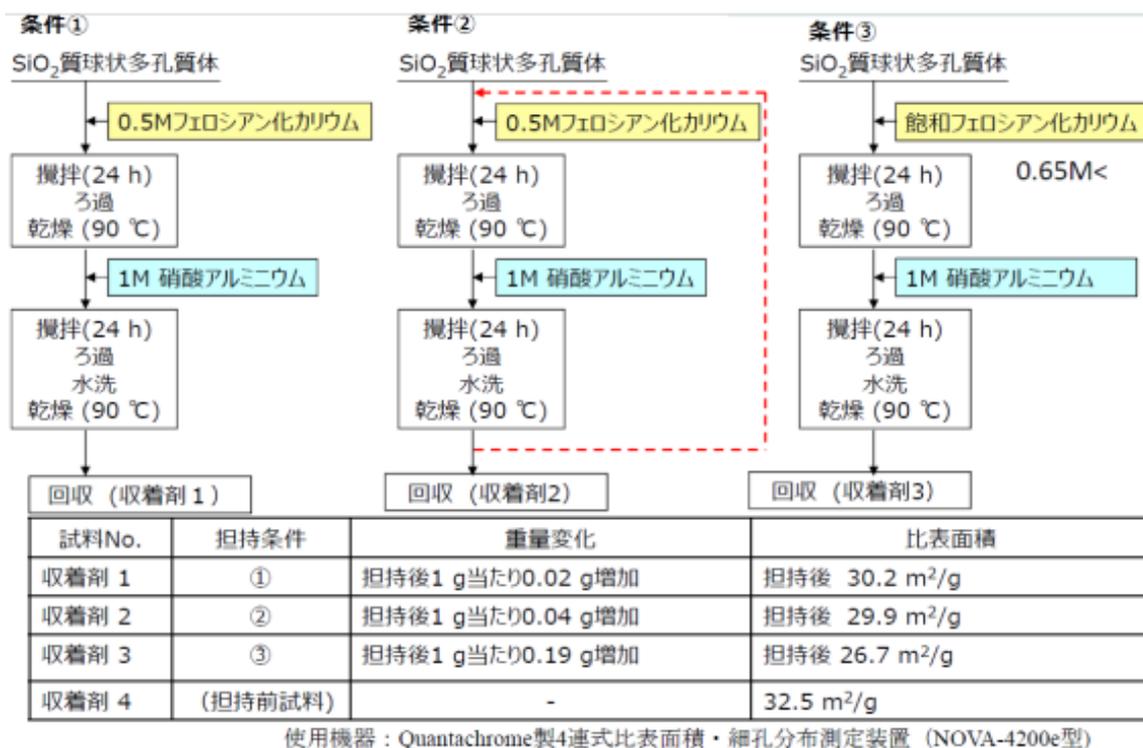


図 3.1-31 AIHCF 担持法の検討

c. 収着剤の観察

図 3.1-32 (上段)に、AIHCF 担持前のシリカ質球状多孔質体の外観と形状を示す。図 3.1-30 に述べた製法によってシリカ質球状多孔質体を作製した。これに AIHCF を含浸させたところ、図 3.1-32 (下段)のような収着剤を合成することができた。さらに AIHCF を含浸させた収着剤を割り、収着剤内部の色を観察したところ、全体的に青色を呈していたため、AIHCF が内部まで含浸しているものと判断した。なお、合成した収着剤の平均粒径は 279 μm であった。

⑤ AIHCF 担持収着剤の白金族元素収着性能・選択性試験

a. AIHCF 担持量

図 3.1-31 に示す収着剤 1~4 を用いて、収着剤の白金族化学種に対する収着効果について考察を行ったところ、図 3.1-33 及び図 3.1-34 の結果を得ることができた。合成した AIHCF 担持収着剤を用いて、硝酸溶液中の白金族元素 (Ru,Rh,Pd) 単味の回収試験を行った。ここで硝酸溶液の濃度は、2 mol/L で一定とし、硝酸溶液中の各白金族元素濃度を 1 mmol/L とした。また、収着剤については、AIHCF を担持させたもののほか、比較用として AIHCF を担持させていないものを用いた。なお、試験一回当たりの試料の使用量は、シリカ質収着剤については 250 mg、及び白金族化学種を含有する硝酸溶液は 10 mL である。

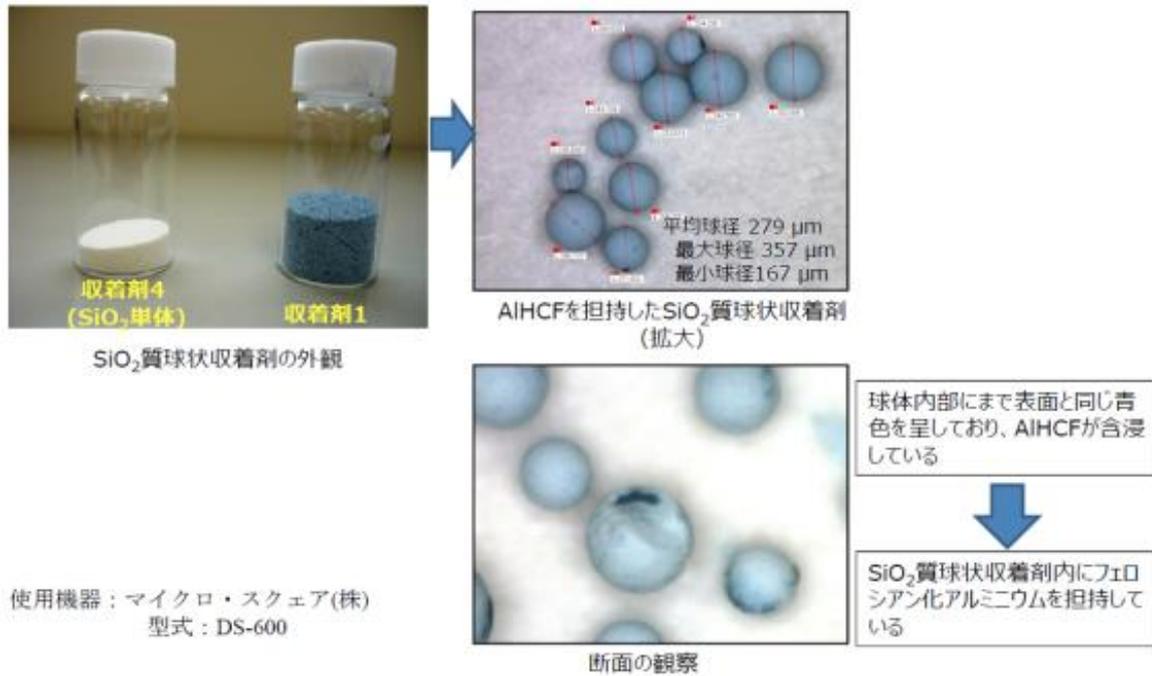


図 3.1-32 AIHCF 担持シリカ質収着剤の観察

表 3.1-8 シリカ質収着剤（球状）の白金族化学種に対する分配比
分配比 [D] (-)

試料名	白金族元素の種類		
	Ru	Rh	Pd
収着剤 1	29.632953	0.6680197	>10103.7950471208
収着剤 2	28.111977	1.0328895	>10103.7950471208
収着剤 3	34.495726	1.5306039	>10103.7950471208
収着剤 4	2.28016	1.5377948	9.963585192

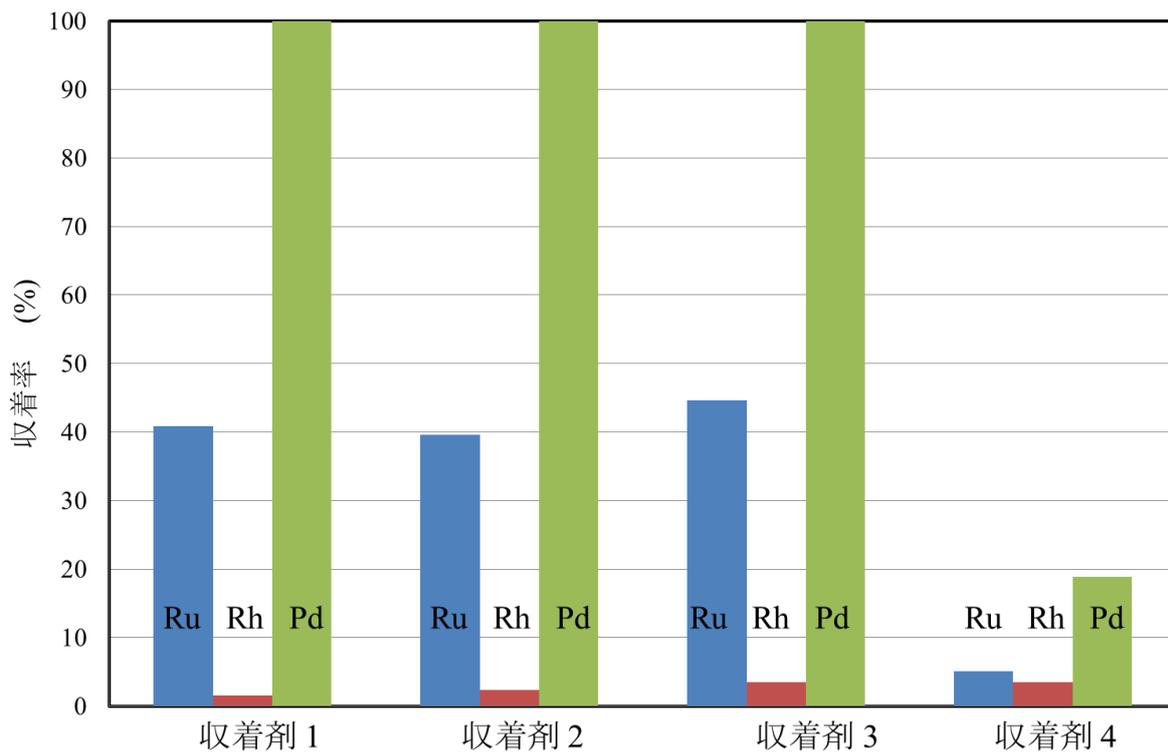


図 3.1-33 シリカ質収着剤（球状）への白金族化学種の収着率

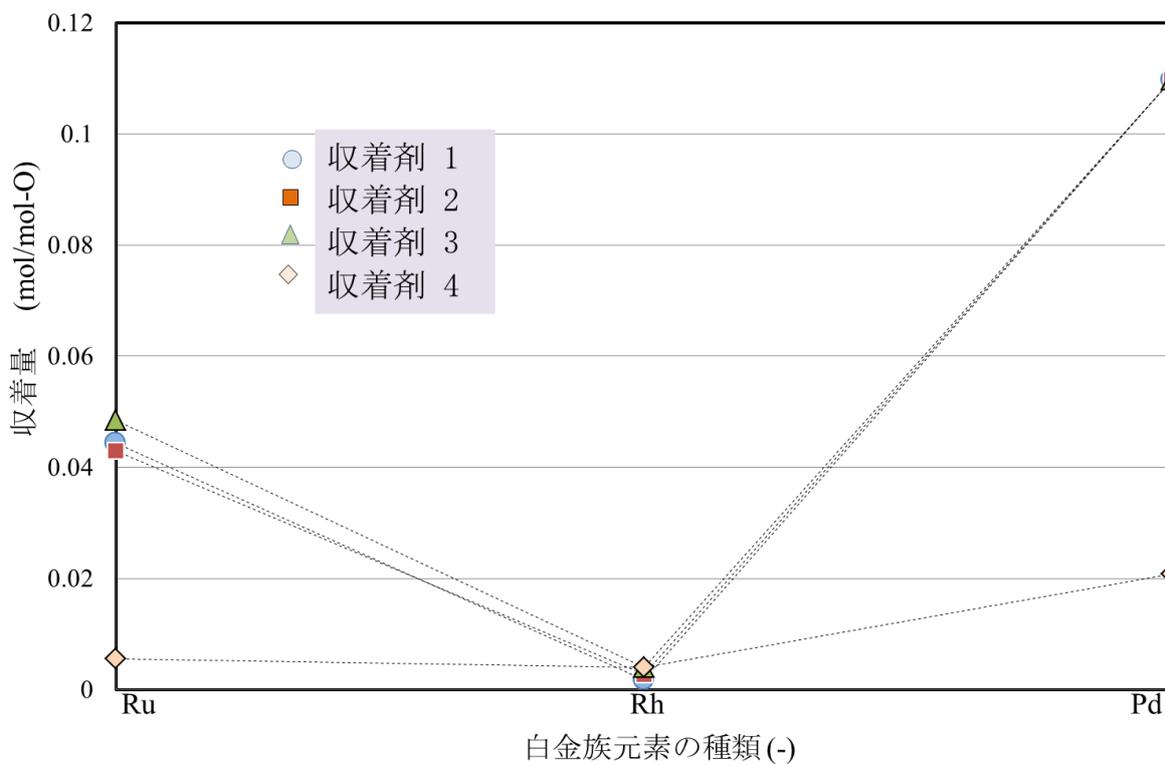


図 3.1-34 シリカ質収着剤（球状）への白金族化学種の収着量

各収着剤の AIHCF の担持比率について、収着剤 1 を 1 とした場合、収着剤 2 は 2 倍、収着剤 3 は 9.5 倍の AIHCF を担持している。なお、収着剤 4 は AIHCF を担持していない。

図 3.1-33 より、AIHCF を担持した収着剤の Ru と Pd に対する収着率は、AIHCF を担持していない収着剤 4 よりも著しく上昇している。しかしながら、収着剤 1、収着剤 2 及び収着剤 3 の間において AIHCF が増大しても収着率が上昇する傾向は見られなかった。本試験結果によると、AIHCF を一定量以上担持させても大きな収着効果の向上は得られないことがわかる。次に 1 mol の $\text{Si}_{0.5}\text{O}$ 当たり収着する白金族化学種の収着量について算出したところ、図 3.1-34 に示す結果が得られた。すなわち、AIHCF を担持させたいずれの収着剤も、 $\text{Si}_{0.5}\text{O}$ 1 mol 当たり、Ru の場合 0.04~0.05 mol 程度、また Pd の場合、約 0.1 mol の収着が見込める。この値は、AIHCF を収着させた粉体状のシリカ質収着剤の収着量が、Ru に対して 10^3 mol 前後、また Pd に対して 10^3 - 10^2 mol に比較して 1 桁以上も向上しており、一層、実用的な収着剤としての性能を示している。ただし、Rh に対する収着効果の向上は見られなかった。

b. 白金族化学種濃度の影響

前述の「a. AIHCF 担持量」における試験条件とほぼ同様の条件において硝酸溶液中の白金族化学種の濃度を変化させた収着試験を行った。白金族元素含有率 0.1 mmol/L の硝酸溶液を用いた収着試験結果を図 3.1-35 に示す。同図の縦軸は、1 mol のシリカ質収着剤に対する各白金族元素の収着量であり、各白金族元素の収着量は、いずれの収着剤においても、Pd>Ru>Rh の順で、また AIHCF を担持していない収着剤についても、 10^5 mmol オーダーにおいて収着している。次に白金族元素含有率 1 mmol/L の硝酸溶液を用いた収着試験を行ったところ、図 3.1-36 の結果を得ることができた。同図は、図 3.1-35 とほぼ同様の傾向を示しているが、収着量が一桁高い 10^4 mmol オーダーになっている。すなわち、溶液中の白金族元素のモル濃度とは関係なく、分配比（収着剤中の白金族モル濃度/硝酸溶液中の白金族モル濃度）はほぼ一定となっている。このことは、収着剤の効果は溶液中の溶質のモル濃度に無関係であるという一般的な抽出剤の特徴を示しており、本研究において創製した AIHCF 担持アルミナ質多孔質体が、収着剤として機能していると判断できる。

AIHCF を担持させたシリカ質収着剤を創製し、白金族化学種に対する収着効果を確認したところ、Pd については、十分な収着能力を示した。また Ru についても分配比を考慮すれば、収着剤として使用できることがわかった。しかしながら、Rh については、高い収着性能は示さなかった。このような AIHCF 担持収着剤の特性を利用すれば、白金族化学種の選択分離もできるように考えられる。

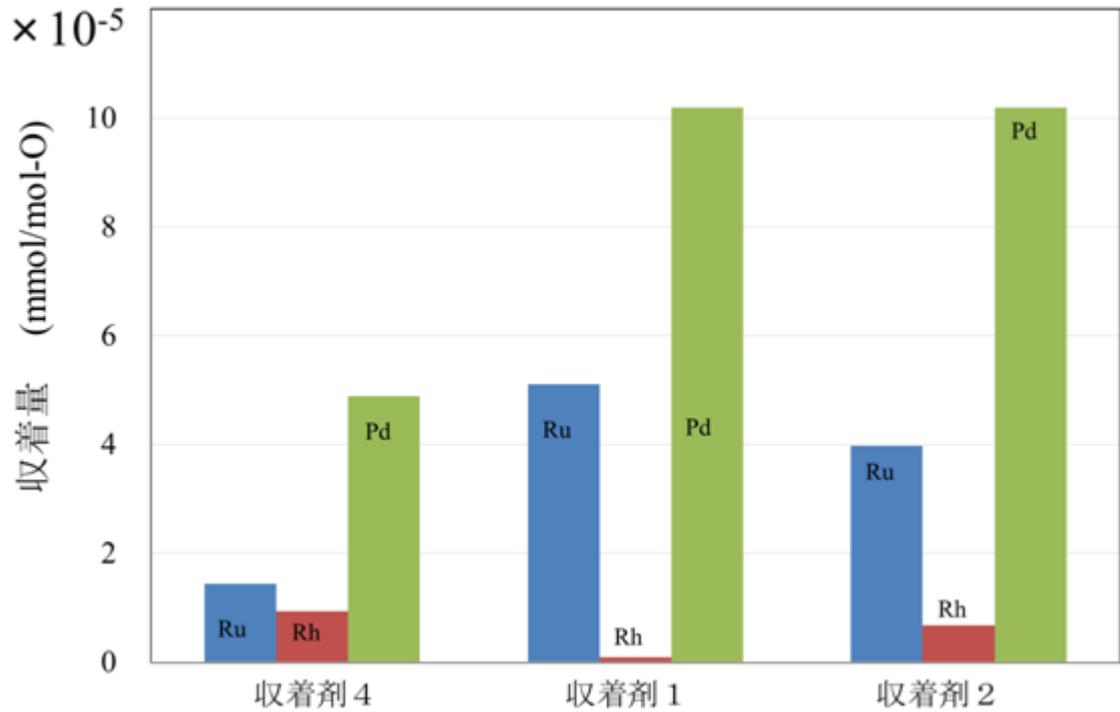


図 3.1-35 白金族元素含有率 0.1 mmol/L の硝酸溶液を用いた収着試験結果

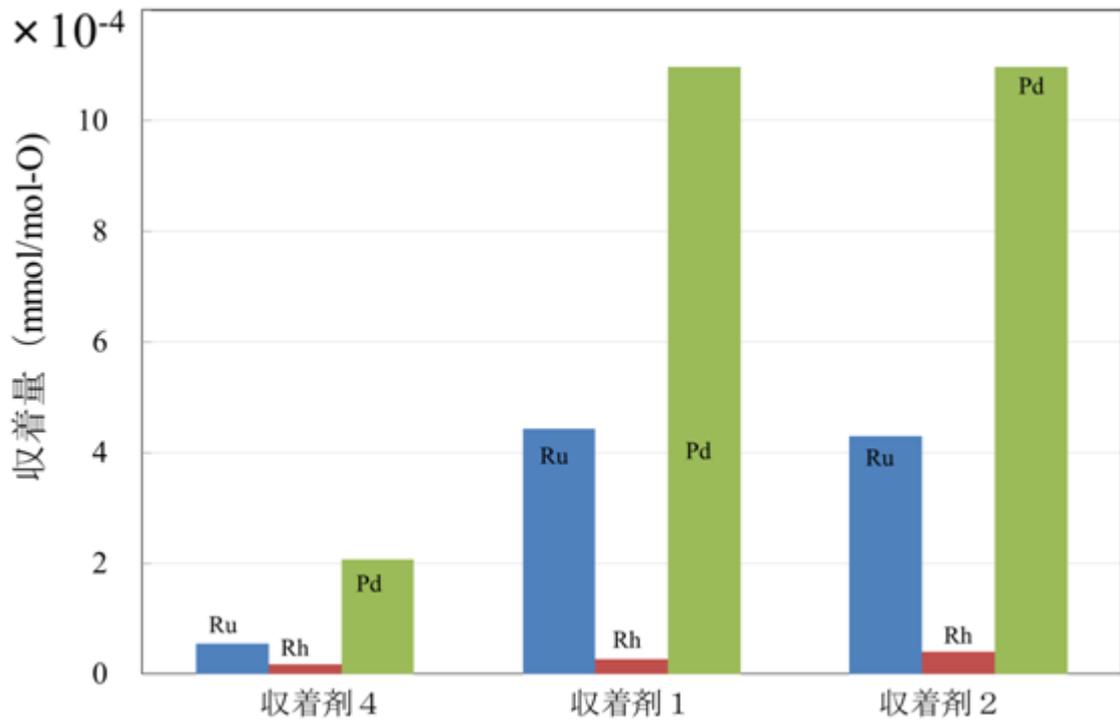


図 3.1-36 白金族元素含有率 1 mmol/L の硝酸溶液を用いた収着試験結果

⑥ AIHCF 担持収着剤の 25 成分模擬 HLLW を用いた収着試験

「(d) 平成 28 年度の AIHCF 担持収着剤の作製」にて作製した AIHCF 担持収着剤（収着剤 3）を用いて、25 成分模擬 HLLW における収着試験を行った。収着剤量は 1.0 g、溶液量は 5 mL、室温で 16 時間攪拌後、金属イオン濃度を ICP-AES にて測定し、収着率を算出した。試験結果を表 3.1-9 に示す。括弧内の数字は、AIHCF を 100 mg 用いて同条件で収着試験を行った時の結果である。AIHCF 担持体の収着結果は、AIHCF を 100 mg 用いた時の結果とほぼ同様の結果となった。この結果から、AIHCF 担持体 1 g には、約 100 mg の AIHCF が担持されていると考えられ（約 10wt%）、AIHCF 担持体が Mo と白金族元素に対する収着剤として、十分な性能を有していることが明らかとなった。

表 3.1-9 AIHCF 担持収着剤による 25 成分系模擬 HLLW における収着試験結果

25成分のうち、収着率が高かった11成分の結果 溶液量: 5 mL、室温、16h攪拌

試料	[g]	wt %	Al	Fe	Co	Ni	Zn	Mo	Ru	Rh	Pd	Ag	Cs
			収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]
A	1.0	20	-311.2 (-143.8)	-13.3 (0.6)	9.2 (9.6)	17.3 (13.1)	11.7 (5.4)	15.4 (13.3)	23.2 (28.1)	19.7 (22.1)	99.3 (99.3)	86.1 (84.7)	2.0 (2.7)

（括弧内の数字は、AIHCF 2.0wt% の収着率）

(4) 収着剤充填カラムの Mo、白金族元素の破過性能試験 (H28)

7成分模擬 HLLW を用いて、AIHCF 担持収着剤をカラム充填剤としたカラムクロマトグラフィーによる収着試験を行った。収着剤は、AIHCF 担持収着剤 (AIHCF 含有率 10wt%) を用い、これをカラムに約 300 mg 充填した (カラムに詰めたときの高さは約 50 mm)。模擬廃液は Rh、Pd、Ru、Mo、Fe、Gd、Cs (すべて 1mM) を含む 7 成分で調製した。この模擬廃液を、ポンプを用いて 0.5 mL/min の流速でカラムに通液させることにより収着試験を行った (図 3.1-37)。カラムを通過した溶液は、フラクションコレクターで 5 mL ずつ分取し、各フラクションについて、ICP-AES によって模擬廃液に含まれる 7 種類の元素及び Al の定量を行った。

定量分析結果から、それぞれの元素について破過曲線を作成したところ (図 3.1-38)、特に Fe、Mo、Rh、Ru において物質移動の狭い破過が示された。これは、AIHCF 担持収着剤がカラム充填剤として利用可能であることを示している。

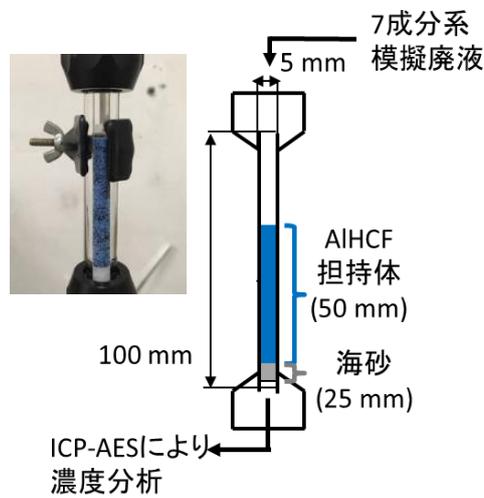


図 3.1-37 カラム概略図と写真

物質移動領域の狭い破過 (特に Fe, Mo, Rh, Ru)

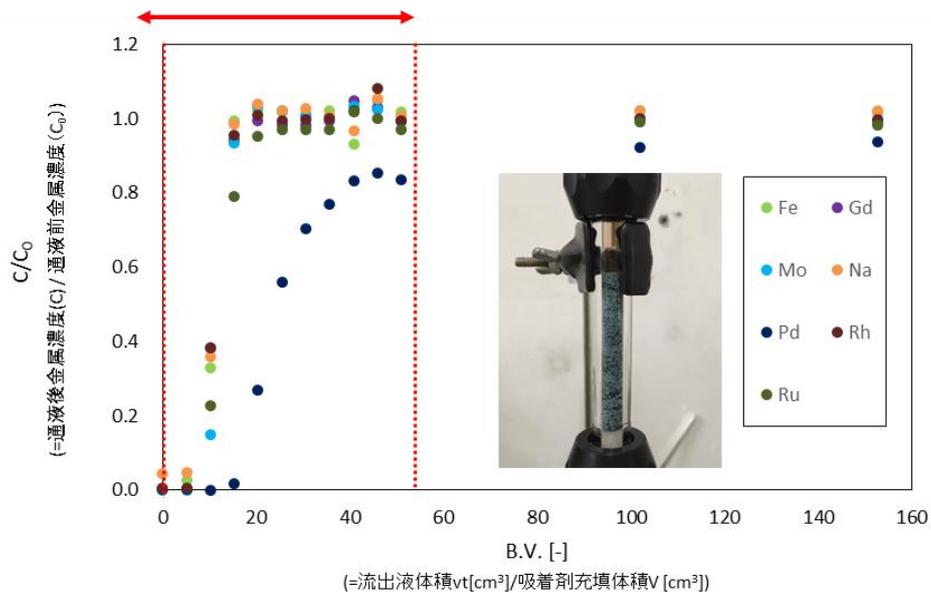


図 3.1-38 カラムクロマトグラフィーによる破過性能試験結果

(5) Mo、白金族元素回収システムの最適規模・運転条件の検討 (H28)

前項までの試験結果から、無機収着剤による Mo、白金族元素回収に適した回収システムを評価し、そのシステムの最適規模及び運転条件の検討を行った。回分収着法による AIHCF の Mo、白金族元素の同時収着試験の結果、高い収着能力が認められ、カラムによって非平衡収着法により収着率を稼がなくても、Mo を 80%程度、白金族元素を半分程度回収することができる。

3.3 章のシステム評価で示した低燃焼度燃料を想定した模擬高レベル廃液（組成：表 3-1-14）からの Mo、白金族元素の収着試験の結果、40kg の AIHCF で 1m³ の高レベル廃液を回分収着で処理した場合の物質収支は図 3.1-39 のようになる。Mo:80%、白金族金属(PGM):60%が回収可能である。

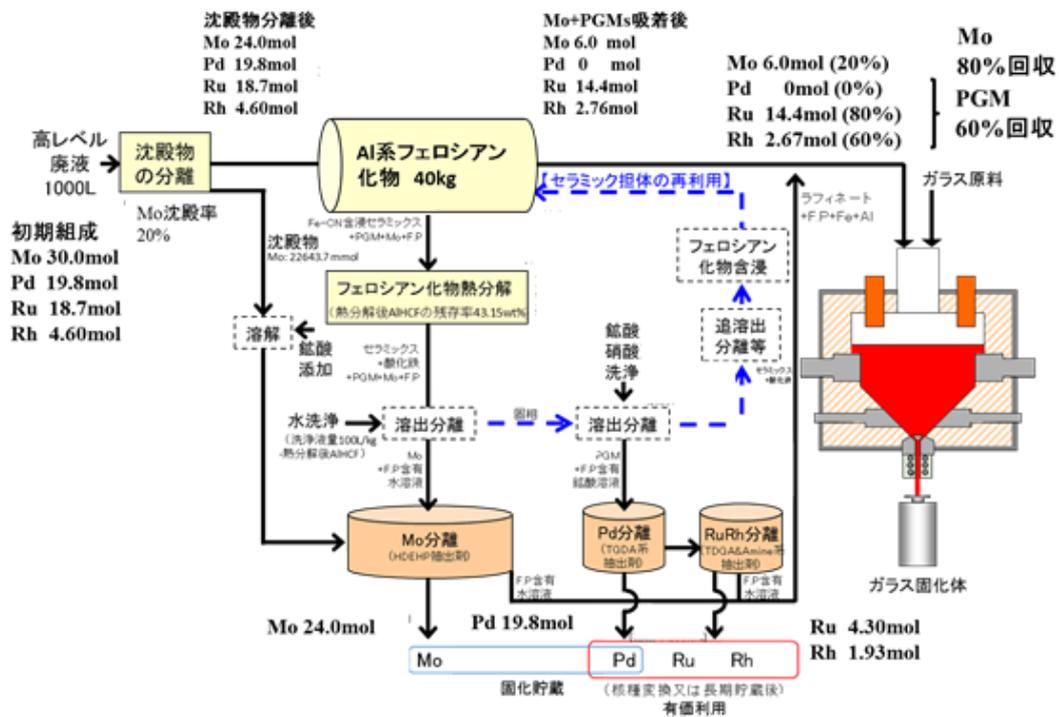


図 3.1-39 低燃焼度 UO₂ 燃料の高レベル廃液からの Mo、白金族元素分離システムの物質収支 (Mo 沈殿率：20%)

一方、高燃焼度燃料（45GWd/THM）を想定した高レベル廃液（組成：表 3-3-2）では Mo、白金族元素の発生量が 2 倍程度に増えるために、80kg の AIHCF で 1 m³ の高レベル廃液を回分収着で処理することを想定した。物質収支を図 3-1-40 に示す。高燃焼度燃料では Mo:80%、PGM:48%が単純な回分収着で回収可能である。

3.3 章のシステム評価で示したように、30~35wt%の高レベル廃液を充填したガラス固化体（高充填ガラス固化体）の製造を考えても、高レベル廃液からの Mo と白金族元素の必要な分離率は 50%程度と推定されることから、使用済み燃料の燃焼度が高くなっても単純な回分収着法で十分対応できる。ガス発生や沈殿発生がある高レベル廃液を安定にカラムに通液するには大変な困難が予想される。また本収着過程には特別な温度調整や前処理が不要であり、高レベル廃液

の徐熱が可能な槽型反応器で回収着が実行できるシステムを構築すれば、Mo、白金族元素の同時収着の目的は十分に達成できるものと思われる。

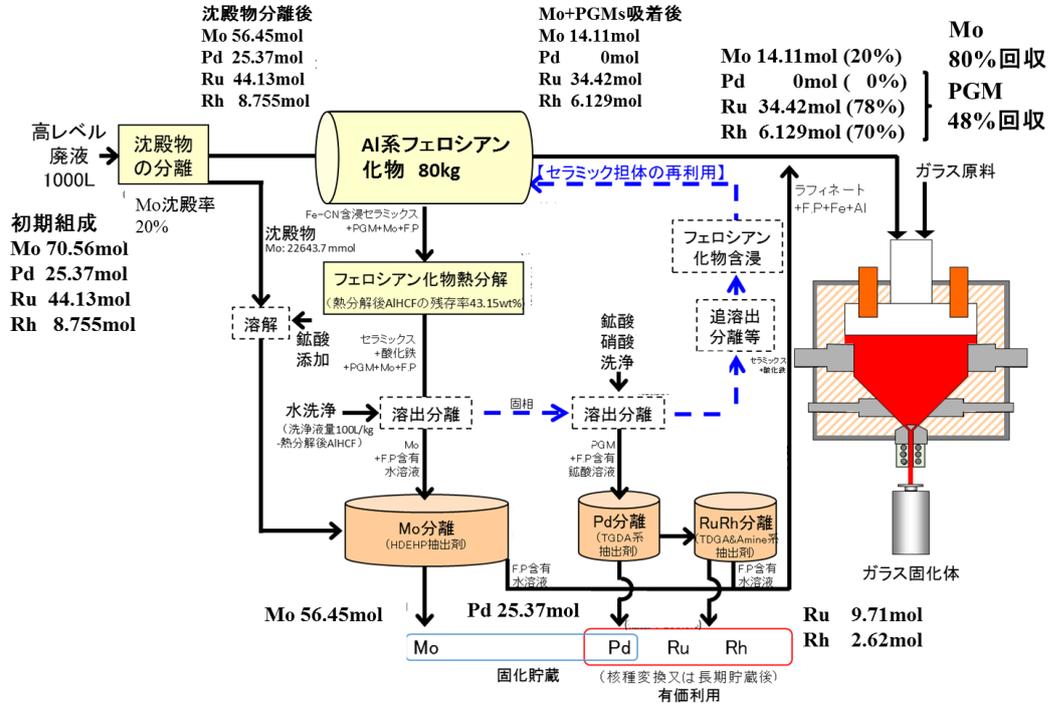


図 3.1-40 高燃焼度 UO_2 燃料の高レベル廃液からの Mo, 白金族元素分離システムの物質収支 (Mo 沈殿率 20%)

参考文献

- [1] 稲葉優介, 高橋秀治, 増田秀樹, 尾上順, 竹下健二, 「フェロシアン化金属を用いた模擬高レベル放射性廃液からの白金族元素一括分離 (1) フェロシアン化金属の合成と吸着試験」, 日本原子力学会 2015 年春の年会, 3 月 20 日~3 月 22 日, 日立, A30 (2015)
- [2] 長谷川良雄. 流動界面ゾル-ゲル法とセラミックスナノシートへの応用, 加工技術研究会編集「新コーティングのすべて」, (2009) 245-251.
- [3] 奥村, 藤永, 清家. BUNSEKI KAGAKU, 48(1999)215-224.
- [4] 西川奈緒美, 村谷正樹. 二酸化チタンで被覆した木質系廃棄物の吸着性能と光触媒性能, 平成 14 年度三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 27(2003).
- [5] 山川, 天本, 横澤他. 日本原子力学会「2014 年春の年会」予稿集, (2014) 299.
- [6] 特許公報 (B2) 特許第 4562360 号 (登録日: 2010.8.6) .
- [7] 坂本憲一. アルミナ水和物とアルミナ, 窯協 67[4](1959)40-51.
- [8] 小澤, 木村, 曾布川, 横田. 高温耐熱性三元触媒, 豊田中央研究所 R&D レビュー, 27[3](1992)43-53.
- [9] 日本大学理工学部電気工学科放電・レーザ研究室. レーザアブレーションによる義歯への酸化チタン成膜, (2002). Available from www.las.ele.cst.nihon-u.ac.jp/index.html.
- [10] 藤原, 田村, 真木, 東, 竹内. 高純度アルミナの新規開発, 住友化学(2007-1), 24-32
- [11] 山口力. 酸化ジルコニウムの触媒への応用, 石油学会誌, 36[4](1993)250-267.
- [12] J.M.Fletcher, P.G.M. Brown, et al.. Nitrosylruthenium nitrate complexes in aqueous nitric solution, J.Inorg. Nucl. Chem.,[12],(1959)154-173.
- [13] 久野耕一, 伊藤淳二. 硝酸ロジウムおよび塩化ロジウム(III)水溶液におけるロジウム錯体(III)の構造と γ -アルミナへの吸着, 日本化学会誌, [6](1995)432-439.
- [14] E.Fluck(Director). Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry 8th Edition, Pd main Vol B2, Springer-Verlag, Berlin,(1889)41-43
- [15] 三村均(代表), ハイブリッドマイクロカプセルによるパラジウムの選択的分離および回収, 平成 17 年度~平成 19 年度科学研究費補助金(基盤研究(B))研究成果報告書(2008)
- [16] Y. Inaba, Y. Sakai, K. Kanazawa, M. Harigai, H. Oaki, K. Takeshita, "Development of a Granulation Method for Prussian Blue by Thin-film Polymer Gel Coating", *Chem. Lett.* **2016**, 45, 776-778.

3.1.2 フェロシアン化物の Mo, 白金族元素の吸着機構解明と吸着剤の量子設計（再委託先：名古屋大学）

（1）合成したフェロシアン化物の構造評価（H26）

Mo 及び白金族元素に対するフェロシアン化物の収着機構を調べるために、連続可変角全反射測定（ATR）アクセサリを設置した高分解能フーリエ変換赤外（FTIR）分光システムを立ち上げ、合成した収着前のフェロシアン化物のシアノ基の振動モードを測定しデータベース化した。また、高分解能透過電子顕微鏡（HRTEM）及び粉末 X 線回折（XRD）を用いて、これら収着前のフェロシアン化物の格子定数を評価しデータベース化した。

①試験方法

合成した収着前のフェロシアン化物を純粋中に分散させ、ATR-FTIR 分光測定を行い、第一原理計算により理論解析を行った。さらに、HRTEM 及び粉末 XRD により合成したフェロシアン化物の粒径と格子定数を算出した。

②試験結果及び考察

測定した IR スペクトルを図 3.1-41 に示す。1900～2300 cm^{-1} 領域に観測されているピークは CN 基の伸縮振動に由来する。CN 基の伸縮振動由来のピークは 2 つに分裂するかショルダーを持つかのいずれかであり、ピークトップの波数は各金属イオンの種類によってシフトしている。したがって、種々のフェロシアン化物試料を置換型収着後のフェロシアン化物と見なせば、置換型収着をした場合、CN 基の伸縮振動由来のピーク形状が変化し、ピークトップ波数がシフトすることが予想される。

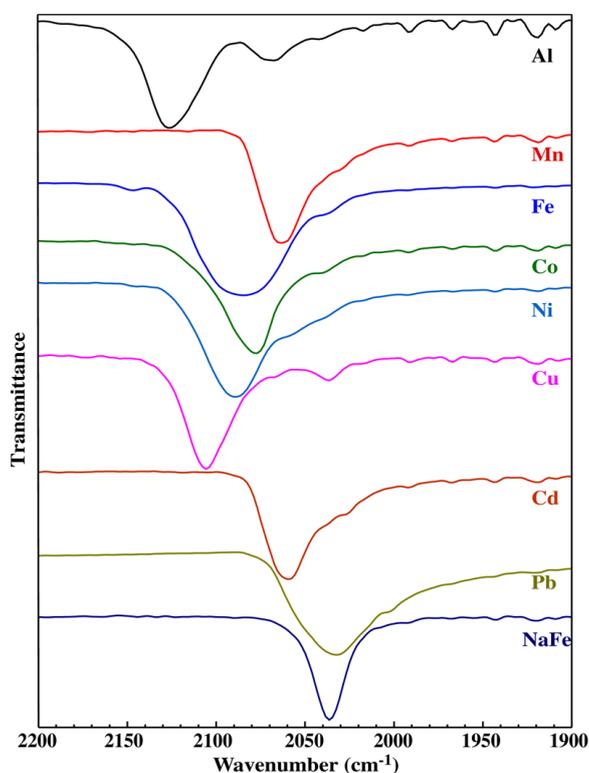


図 3.1-41 $M^{n+}(n=2,3)$ の異なるフェロシアン化物の CN 基の伸縮振動の IR スペクトル

図 3.1-41 の結果について、第一原理計算と合わせて解析した。理論計算には、構造最適化のためのバンド計算として CASTEP [1,2]を、IR スペクトルの解析のためのクラスター計算として Gaussian09[3]を、それぞれ用いた。図 3.1-42 にピークトップ波数の原子番号依存性を示す。赤が実験値、青が計算値を表している。大きな傾向として、原子番号の増加とともにピークが低波数側にシフトしていることがわかった。一方、原子番号 25~29 の遷移金属では、その傾向が逆転して、原子番号の増加とともに高波数側にシフトしている。

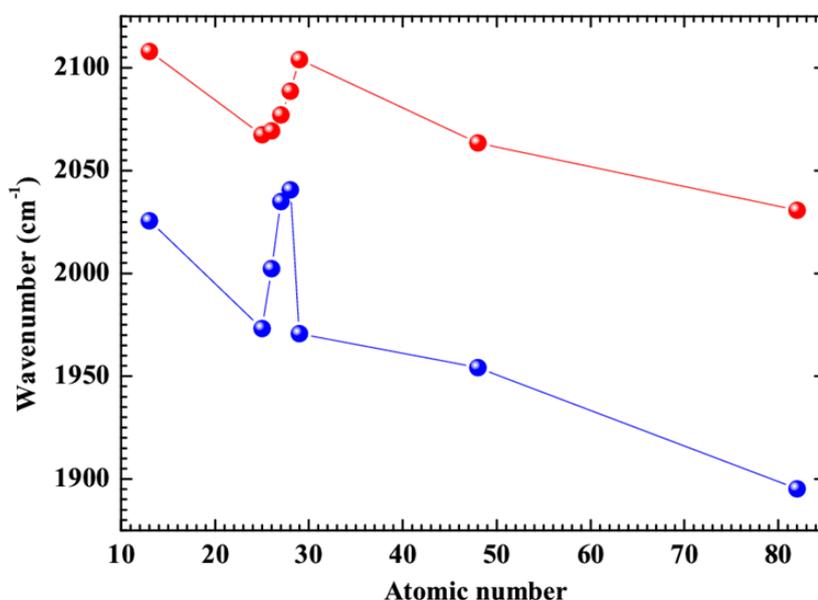


図 3.1-42 IR スペクトルにおけるピークトップ波数の原子番号依存性 (赤:実験値、青:計算値)

調和振動子近似から、ピークトップの波数は換算質量と力の定数に依存する。理論計算における CN 基の換算質量は各金属イオンによって大きな差はなく、概ね一定であることがわかった。一方、CN 基の力の定数と原子番号との関係は、Cu を除いて、ピークの波数と原子番号との関係に対応しており、力の定数と波数が良い相関関係を持っていることがわかった。通常、Cu は 1 価または 2 価の酸化数状態をとるが、本解析では 3 価を仮定しているため実験の傾向から大きく外れたと考えられる。

CASTEP で構造最適化したモデルを用いて、Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cd の試料について、DV-X α 法で有効共有結合電荷を算出した。ここで、有効共有結合電荷とは、原子間に存在する電子の個数のことであり、この値が大きいくほど共有結合性が大きく（強く）なる。表 3.1-10 に、N と M³⁺結合の有効共有結合電荷 (BOP) と原子番号及び C-N 結合の有効共有結合電荷と原子番号との関係を示す。CN 基の力の定数は、CN 間の有効共有結合電荷とよく対応していることがわかる。

つぎに、図 3.1-43~45 に CASTEP による構造最適化計算によって算出した各結合長を示す。Fe²⁺-C 結合長については、各フェロシアン化物間での結合長変化は小さく、IR スペクトルにおけるピークトップ波数との相関性は小さいといえる。M³⁺-N 結合長については、各フェロシアン化物間で大きく変化するが、IR スペクトルにおけるピークトップ波数との相関は小さい。一方、CN 基の結合長と原子番号の関係については、結合長の変化は僅かであるが、ピークトップの波数と原子番号の関係に負の相関があることがわかった。また、CN 基の力の定数と原子番号

の関係とも負の相関が見られた。大きな傾向としては、原子番号が大きくなるにつれて CN 基の結合長が長くなるが、遷移金属ではこの傾向が逆転している。これらのことから、CN 基の結合長が短くなることで力の定数が大きく、結合が強くなっていることが分かった。

表 3.1-10 各フェロシアン化物における有効共有結合電荷 (BOP)

M	原子番号	M ³⁺ -N	C-N
Al	13	0.418	1.482
Mn	25	0.287	1.473
Fe	26	0.328	1.478
Co	27	0.348	1.184
Ni	28	0.299	1.488
Cd	48	0.222	1.485

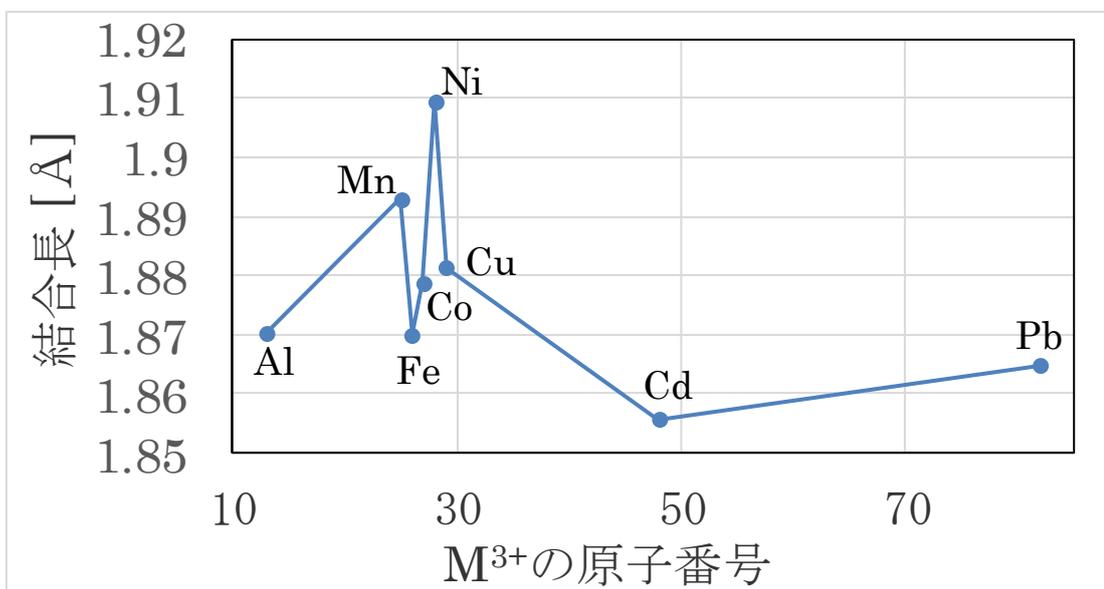


図 3.1-43 Fe²⁺-C 結合長と原子番号との相関関係

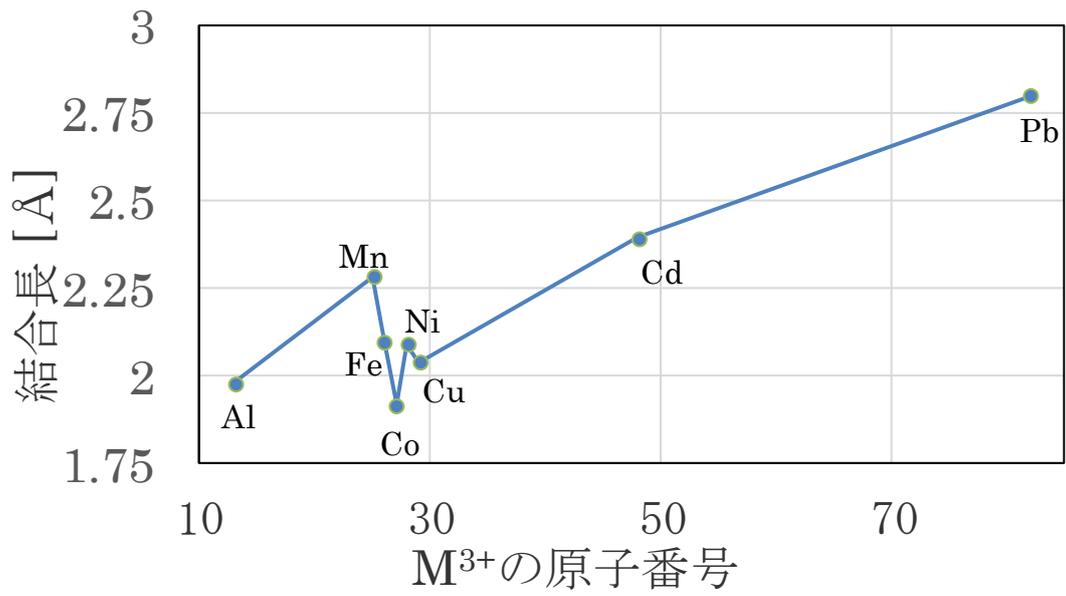


図 3.1-44 M³⁺-N 結合長と原子番号との相関関係

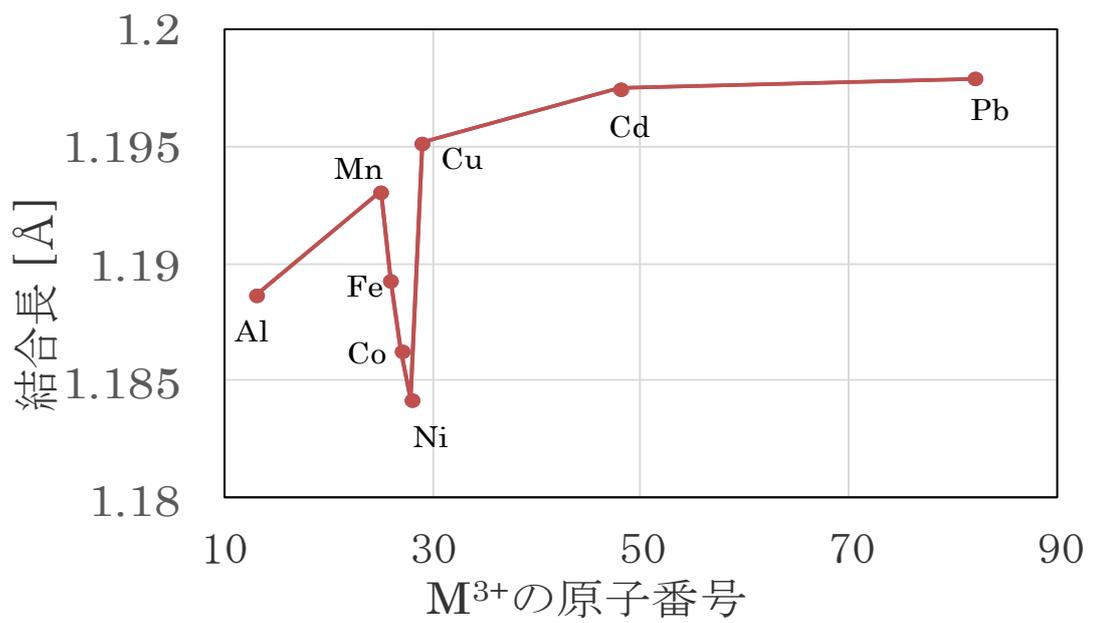


図 3.1-45 C-N 結合長と原子番号との相関関係

高分解能透過電子顕微鏡（HRTEM）及び粉末 X 線回折から、合成したフェロシアン化物の粒径及び格子定数を算出した。図 3.1-46 に#15Co 及び#19Fe のフェロシアン化物の HRTEM 像を示す。格子定数は 0.98~1.05 nm 程度、粒径は約 20 nm 程度、とそれぞれ算出された。この粒径は、図 3.1-47 に示す粉末 XRD から得られた値と概ね一致している。粉末 XRD パターンからこれらのフェロシアン化物は FCC (F-43m, #216) 構造を有していることが分かった。

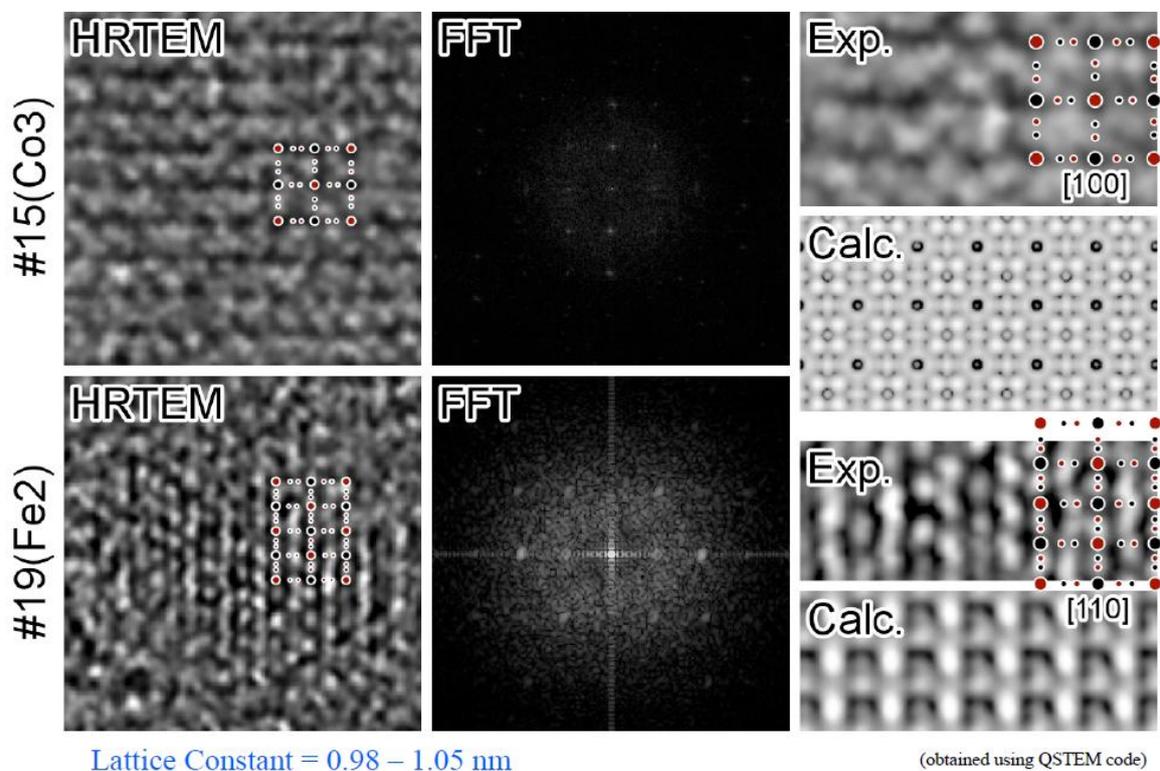


図 3.1-46 #15Co 及び#19Fe のフェロシアン化物についての HRTEM 像

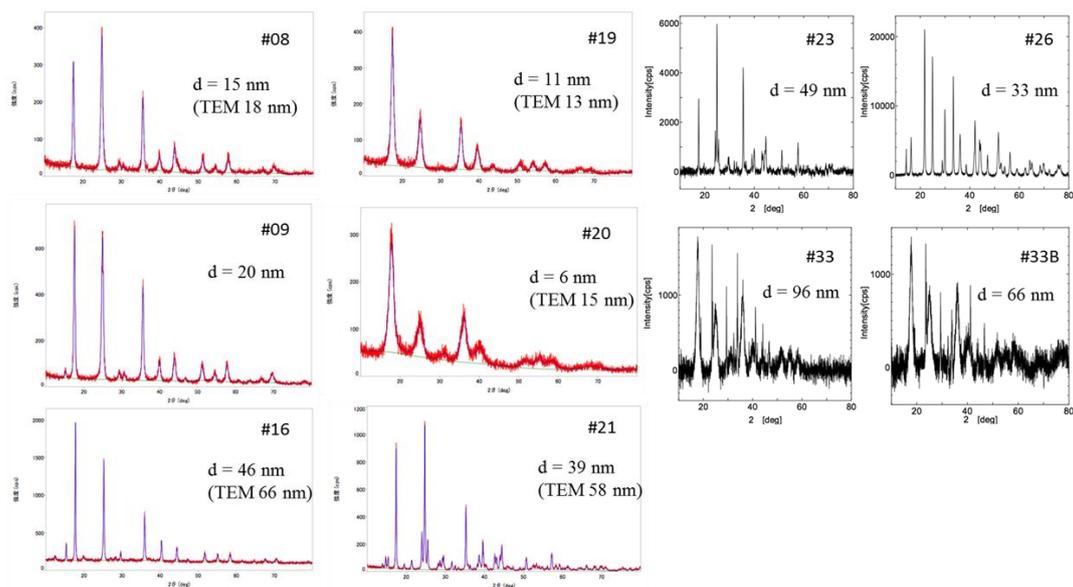


図 3.1-47 フェロシアン化物の粉末 XRD パターン
(#8Co, #9Ni, #16Cu, #19Fe, #20Al, #21Cd #23Mn, #26Pb, #33Al)

③まとめ

フェロシアン化物の Mo 及び白金族元素の収着機構を調べるために、ATR-FTIR 分光システムを立ち上げ、合成した収着前のフェロシアン化物の CN 基の振動モードを測定し、データベース化した。また、HRTEM 及び粉末 XRD を用いて、これら収着前のフェロシアン化物の格子定数を評価し、データベース化した。

(2) 合成したフェロシアン化物の電子状態の評価 (H26)

フェロシアン化物の Mo 及び白金族金属の収着機構を調べるために、紫外可視分光 (UV-Vis) 装置を用いて、合成した収着前のフェロシアン化物と構成金属イオンの間で起こる電荷移動 (CT) 吸収帯を測定しデータベース化した。

①試験方法

合成した収着前のフェロシアン化物について、UV-Vis装置を用いて、構成金属イオンの間で起こるCT吸収帯を測定した。

②試験結果及び考察

図 3.1-48 に粉末状態の各種フェロシアン化物の拡散反射スペクトルを示す。種々のフェロシアン化物によって UV-Vis 拡散反射分光のスペクトルが種々異なることがわかる。したがって、UV-Vis 拡散反射分光で収着前後の試料を比較することで、フェロシアン化物の置換型収着の有無が判断できる。基準となる試料番号#19 の Fe を例にあげる。UV-Vis スペクトルにおいて3つのピークが観測されている：① $n \rightarrow \pi^*$ 遷移 (250 nm 付近のピーク) [4]、② Fe^{2+} から Fe^{3+} への金属間 CT 吸収帯 (MM'CT) (400 nm 付近のピーク)、③ Fe^{2+} から Fe^{3+} への MM'CT + Fe^{3+} 内 3d-3d 遷移 (550 nm 付近のピーク) [5]。金属イオンの異なるそれぞれのフェロシアン化物試料で、MM'CT ピークが可視領域に観測されるものとなないものがあり、またそのピーク位置もそれぞれ異なっていた。これらの違いが何に由来するかを考察した。Al, Mn, Fe, Co, Cd のフェロシアン化物について、CASTEP によって構造最適化したモデルを使い、UV-Vis 吸収スペクトルと状態密度図 (DOS: Density Of States) を算出した。図 3.1-49~53 に、種々のフェロシアン化物の UV-Vis スペクトルを示した。上部に実験スペクトルを、下部に理論スペクトルを示す。全体的にピークが短波長側にシフトしているが、全体的なスペクトル形状は概ね実験スペクトルを再現している。したがって、バンド計算により算出したスペクトルによって、電子状態の定性的な解釈が可能であることがわかった。

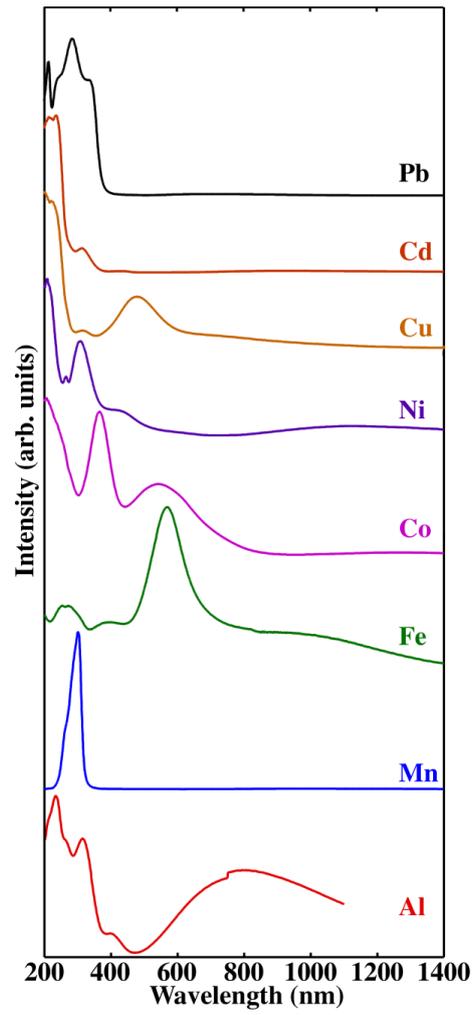


図 3.1-48 $M^{n+}(n = 2, 3)$ の異なるフェロシアン化物の UV-Vis 拡散反射分光スペクトル

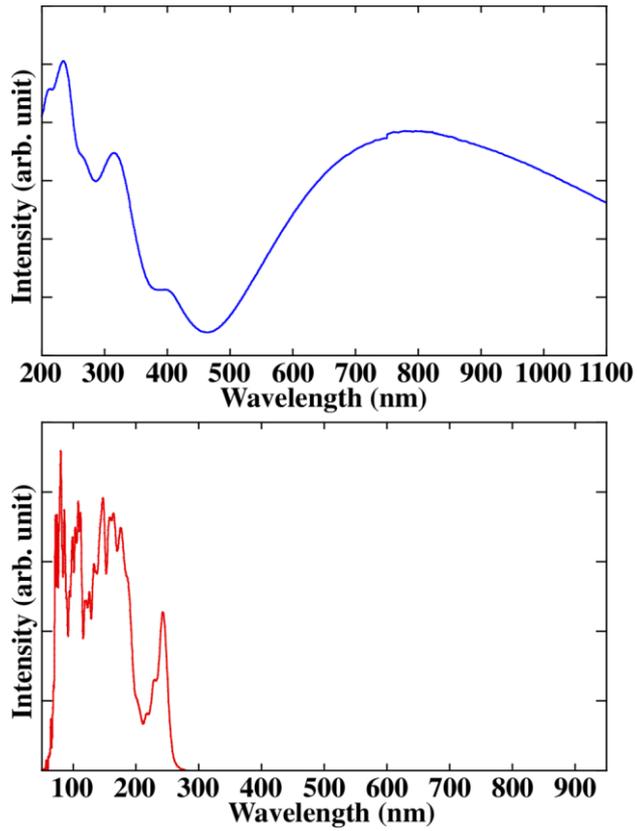


図 3.1-49 フェロシアン化アルミニウムの UV-Vis 吸収スペクトル

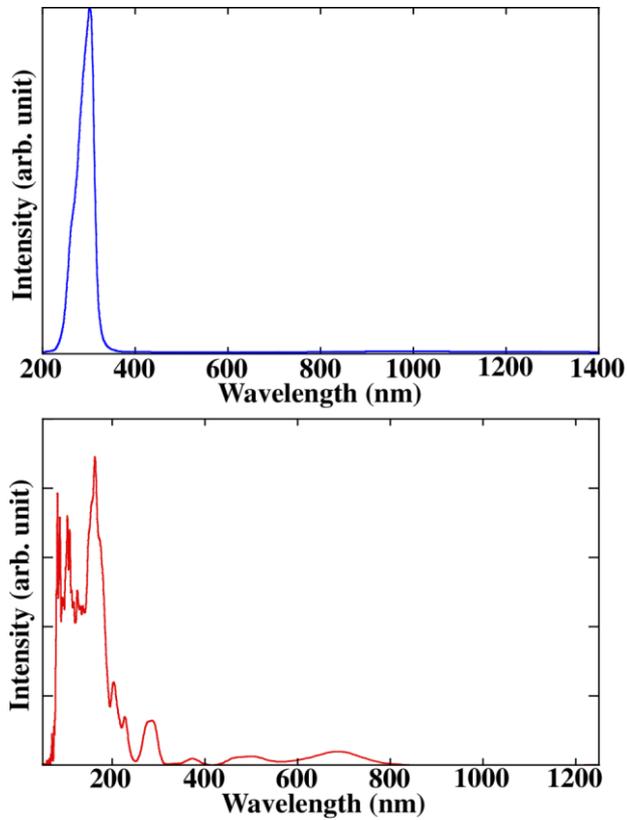


図 3.1-50 フェロシアン化マンガンの UV-Vis 吸収スペクトル

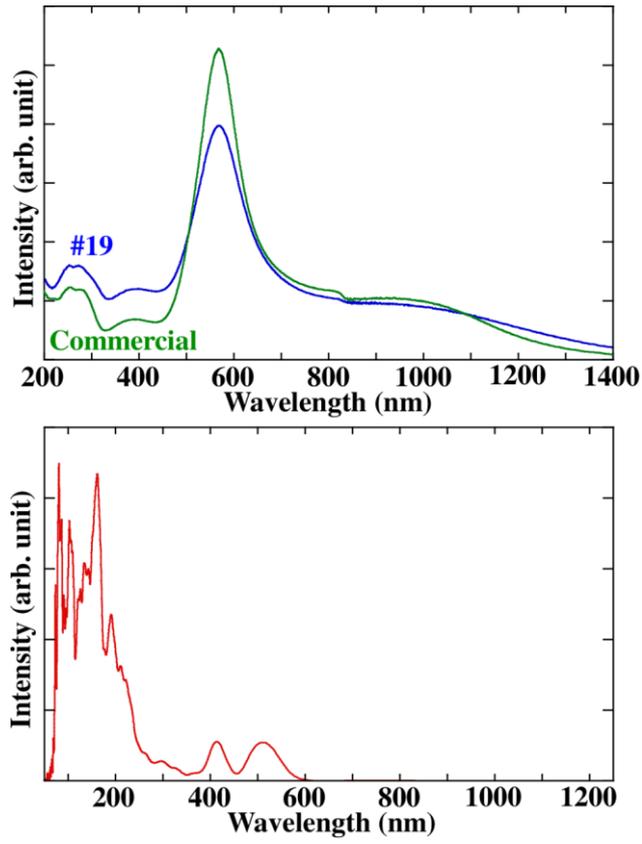


図 3.1-51 フェロシアン化鉄の UV-Vis 吸収スペクトル

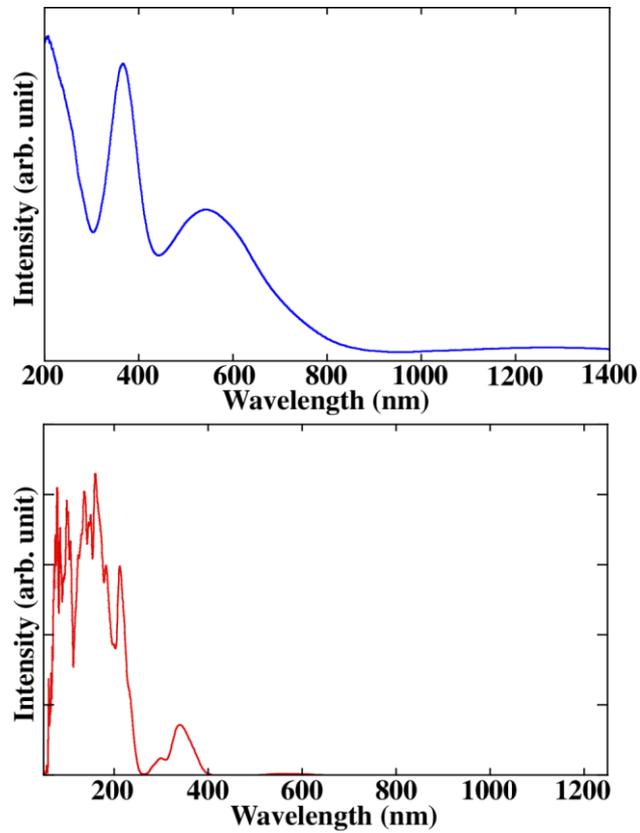


図 3.1-52 フェロシアン化コバルトの UV-Vis 吸収スペクトル

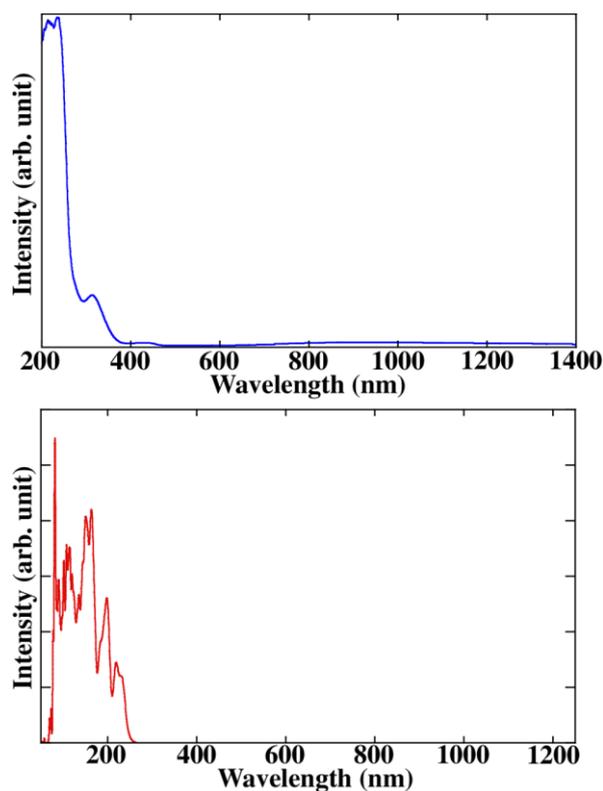


図 3.1-53 フェロシアン化カドミウムの UV-Vis 吸収スペクトル

図 3.1-54～58 にそれぞれのフェロシアン化物における状態密度図 (DOS) を示す。灰色が s 軌道成分、青が p 軌道成分、赤が d 軌道成分である。DOS と UV-Vis 吸収スペクトルを比較すると、 M^{3+} の非占有軌道とフェルミレベル近傍の Fe^{2+} の $3d-t_{2g}$ 軌道とのエネルギー差が可視領域に相当する場合は MMCT が観測され、可視領域に相当しない場合は MM'CT が観測されないことが分かった。したがって、UV-Vis スペクトルは置換型収着を判断する重要な指標になると分かった。理論解析では、電荷の中性条件を考慮するため、フェロシアン化物に Cs が侵入したモデルを使用した。しかしながら、フェルミエネルギー近傍には Cs の軌道は現れず、UV-Vis 吸収スペクトルにおいて侵入している Cs は測定する UV-Vis スペクトルに影響を与えないことが分かった。

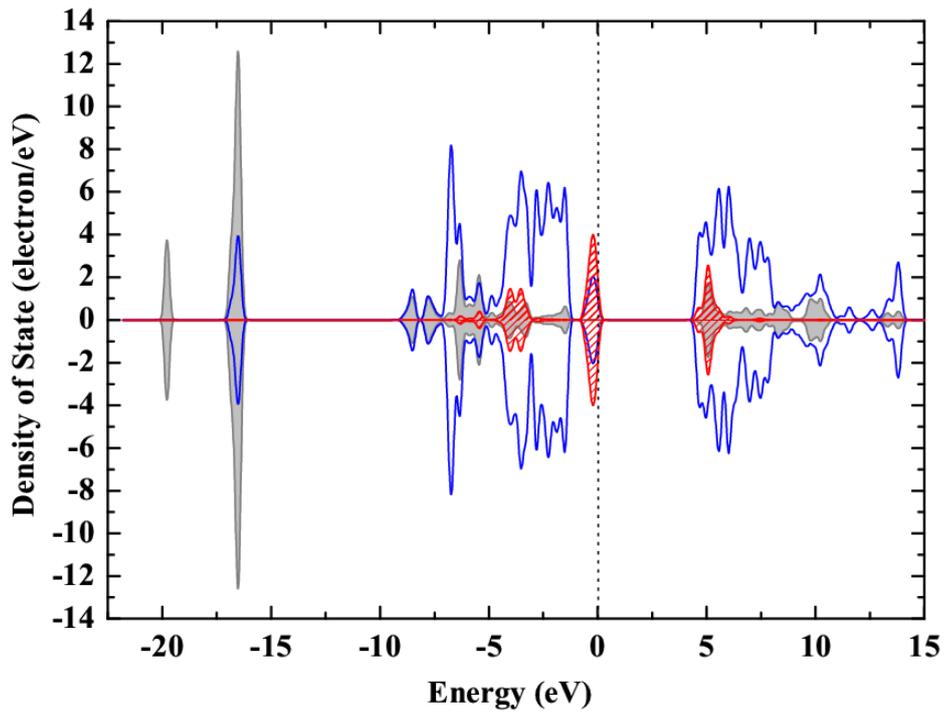


図 3.1-54 フェロシアン化アルミニウムの状態密度図

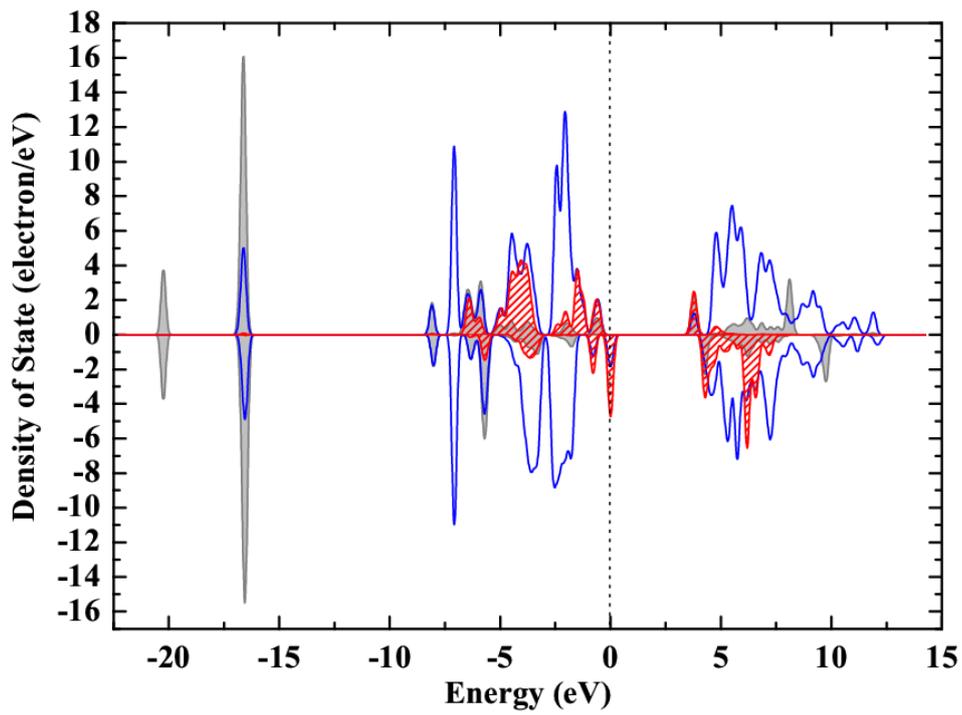


図 3.1-55 フェロシアン化マンガンの状態密度図

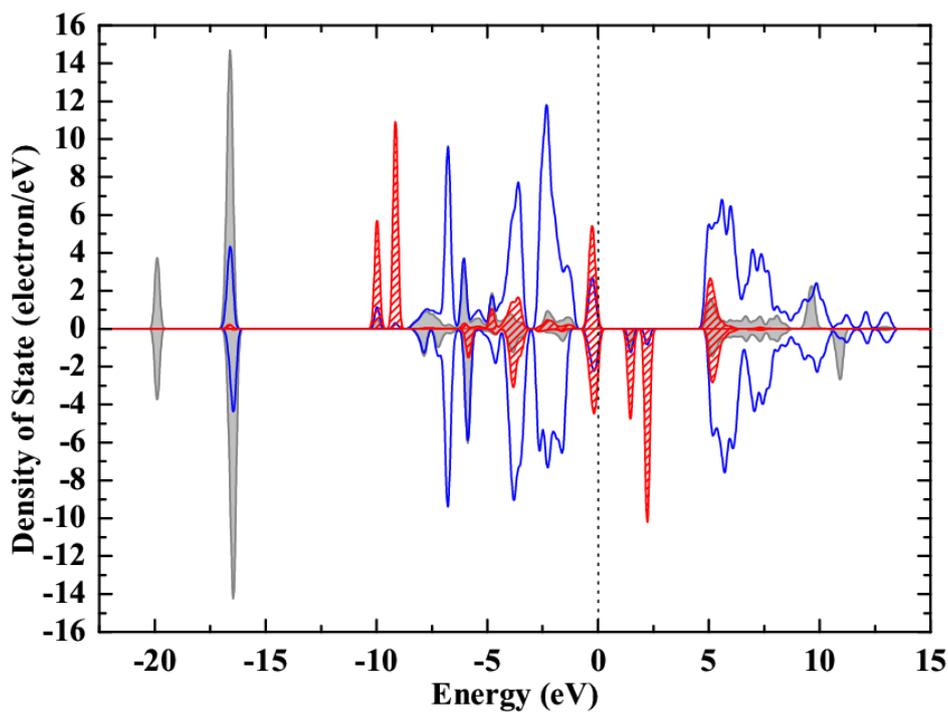


図 3.1-56 フェロシアン化鉄の状態密度図

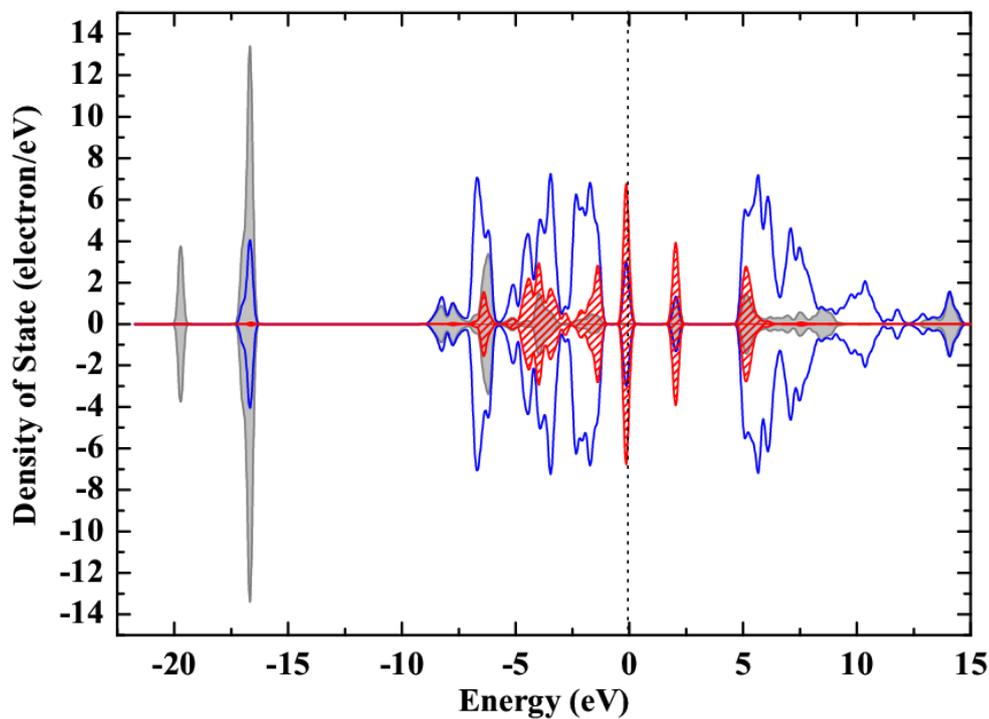


図 3.1-57 フェロシアン化コバルトの状態密度図

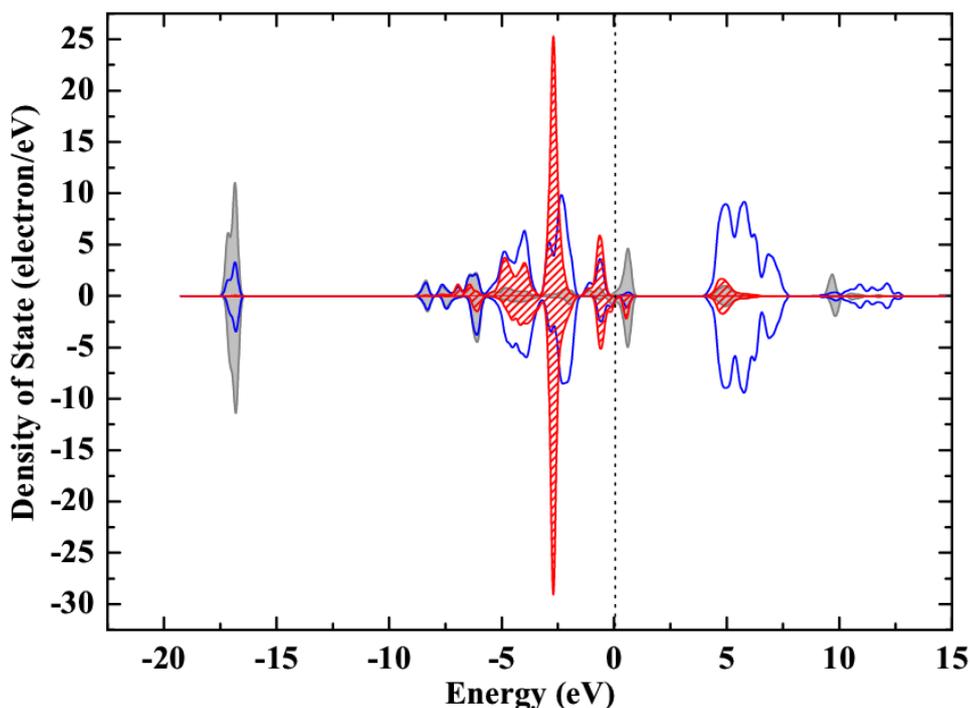


図 3.1-58 フェロシアン化カドミウムの状態密度図

より精密な理論解析を行うために、相対論配置間相互作用 (CI) 法を用いた多電子計算[6,7]を行った。特に 3d 殻内遷移や Fe^{2+} - Fe^{3+} 間の CT 型遷移は多重項状態に依存するため、多体問題を直接的に考慮した計算解析が必要となる。CASTEP によりバルク構造を最適化した後、 $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{C}_{11}\text{N}_{11}^{5-}$ モデルクラスターを用いて、CI 法により多重項間遷移に起因する電子遷移スペクトルを計算した。CI 計算における活性空間には、 Fe^{2+} 及び Fe^{3+} の 3d 主成分軌道からなる 20 軌道 11 電子を取り入れた。この際、3d-3d 遷移については Complete Active Space 法を、 Fe^{2+} - Fe^{3+} 間の CT については 2 電子励起までを考慮した Restricted Active Space 法を、それぞれ採用した。図 3.1-59 に#19Fe のフェロシアン化物の実験及び理論吸収スペクトルをそれぞれ示す。

ピークエネルギーの絶対値は過大評価しているものの、ピーク形状は概ね再現できた。このスペクトルの遷移成分を多電子波動関数から解析した結果から、基底状態は Fe^{2+} が低スピン (LS) 状態、 Fe^{3+} が高スピン (HS) 状態を取る電子配置に、1 電子が Fe^{2+} から Fe^{3+} に遷移した電子配置が混ざった状態であることが分かった。また、 Fe^{3+} が HS から LS にスピントクロスオーバーするエネルギーは 0.24 eV と比較的小さい値であることも示唆された。理論計算における 3.8 eV 付近の吸収は、 Fe^{3+} 3d 殻内の 3d-3d 遷移と CT 遷移の混ざった遷移であることもわかった。

③まとめ

フェロシアン化物の Mo 及び白金族金属の収着機構を調べるために、UV-Vis 装置を用いて、合成した収着前のフェロシアン化物と構成金属イオンの間で起こる CT 吸収帯を測定し、データベース化した。

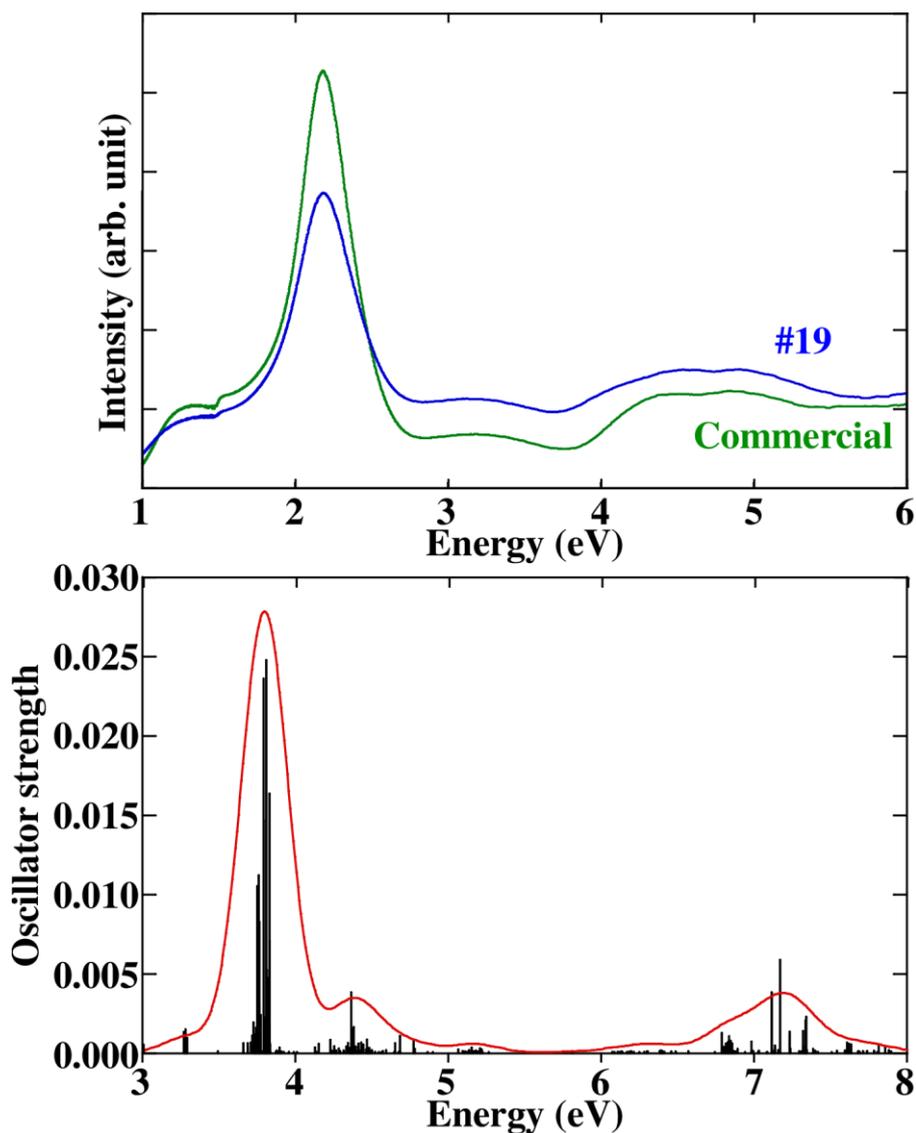


図 3.1-59 #19Fe のフェロシアン化物の実験（上）及び理論吸収スペクトル（下）

（3）分光法によるフェロシアン化物への Mo、白金族元素の吸着状態の解析と吸着モデルの検討（H26）

フェロシアン化物への Mo 及び白金族元素吸着に対する吸着モデル構造の妥当な格子サイズについて、合成した吸着前のフェロシアン化鉄（FeHCF）の IR/UV-Vis スペクトルを再現するモデルを検討し、計算に必要なワークステーションの性能要件を明らかにした。

①試験方法

計算に必要なワークステーションの性能要件について調べるために、バンド計算及びクラスター計算を行った。

②試験結果及び考察

構造最適化計算、IRスペクトル解析及びUV-Vis吸収スペクトル解析に必要なワークステーションの性能要件について、数日から一週間程度の計算時間を見込んだ場合、8CPU、メモリー量が10～64 GB必要であることがわかった。

③まとめ

フェロシアン化物のMo及び白金族元素吸着に対する吸着モデル構造の妥当な格子サイズについて、IR/UV-Visスペクトルを再現するモデルを検討し、計算に必要なワークステーションの性能要件を明らかにした。

(4) クライオ透過電子顕微鏡を用いた吸着機構の解析及び吸着前後の原子レベル観察 (H26～H27)

H26年度は、合成したフェロシアン化物の中で結晶性の高い試料として、吸着前の FeHCF ナノ粒子を用いて、クライオ透過電子顕微鏡（クライオ TEM）による原子レベル観察のための操作条件を検討した結果、銅製グリッドへの試料の高分散化により明確な顕微鏡画像が得られることを明らかにした。

H27年度は、種々の単一金属イオンを吸着させた鉄フェロシアン化物（M:FeHCF）ナノ粒子について、クライオTEMを用いて原子レベルのオーダーで直接観察することを試みた。コロジオン膜付銅製グリッドへ試料を高分散化し測定を試みたが、測定中にFeHCFの格子構造が破壊され、明確な顕微鏡画像を得ることができなかった。

①試験方法

クライオ透過 TEM に必要な Cu メッシュ上サンプル高分散状態作製条件の検討をするため、FeHCF を有機溶媒（トルエン）と純水にそれぞれ分散させ、マイクロピペットを用いて液滴を Cu メッシュ上に垂らして、通常の TEM で分散状態を観察した(H26年度)。

また、H27年度に合成したFeHCF及びM:FeHCFについて、コロジオン膜付銅製グリッドへ試料を高分散化し、クライオTEMにて原子レベルの観察を行った。

②試験結果及び考察

FeHCF を有機溶媒（トルエン）と純水にそれぞれ分散させ、マイクロピペットを用いて液滴を Cu メッシュ上に垂らし、通常の TEM で分散状態を観察したところ、純水に分散させた試料のほうがクライオ TEM 観察に適していることがわかった。現状で、純水で分散させた後、5回程度滴下した Cu メッシュで自動測定を行った。そのクライオ TEM 像を図 3.1-60 に示す。

様々な視野において、フェロシアン格子の一次元格子縞が観測され、高速フーリエ変換 (FFT) 像には二次元方向のスポットも観測された。

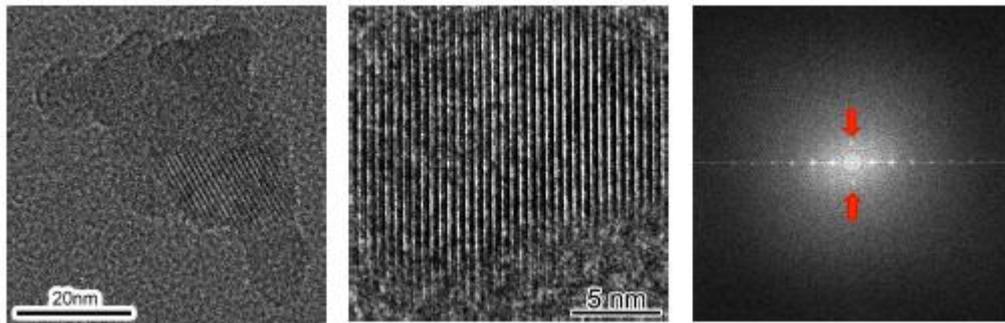


図 3.1-60 #19FeHCF のクライオ TEM 像と FFT パターン

クライオ TEM にて観察した単分散 FeHCF 試料の TEM 画像を図 3.1-61 に示す。示した画像は約 300 nm の範囲である。照射電子線により結晶格子が破壊され、時間経過と共に単分散化した試料が消失してしまうことが分かった。したがって、照射電子線による試料損傷のため、高単分散したフェロシアン化物ナノ粒子での TEM 観察は困難であることが分かった。

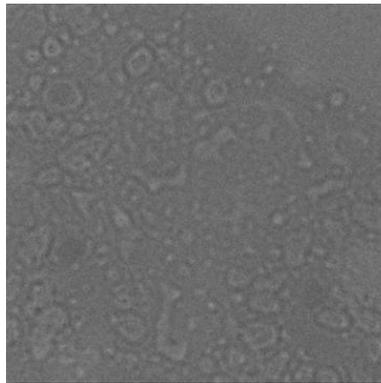


図 3.1-61 クライオ TEM にて観察した FeHCF 試料の TEM 画像（画像範囲は約 300 nm）

③まとめ

クライオ TEM 観察に必要な Cu メッシュ上サンプル高分散状態作製条件の検討をするため、FeHCF を有機溶媒（トルエン）と純水にそれぞれ分散させ、マイクロピペットを用いて液滴を Cu メッシュ上に垂らし、通常の TEM で分散状態を観察した。その結果、純水に試料を分散させたほうがクライオ TEM 観察に適していることが明らかになった。FeHCF のクライオ TEM 像では、フェロシアン化物格子の一次元格子縞像を得た。

種々の単一金属イオンを収着させた鉄フェロシアン化物（M:FeHCF）ナノ粒子について、クライオ TEM を用いて原子レベルのオーダーで直接観察することを試みた。コロジオン膜付銅製グリッドに試料を高分散化し測定を試みたが、測定中に FeHCF の格子構造が破壊され、明確な顕微鏡画像を得ることが出来なかった。照射電子線による試料損傷のため、高単分散したフェロシアン化物ナノ粒子での TEM 観察は困難であることが分かった。

(5) 分光法 (UV-Vis) によるフェロシアン化物への金属イオン吸着状態の解析と吸着モデルに基づく量子化学計算による検討 (H27)

金属イオン (Ru, Rh, Pd, Mo, Cs, Na) を吸着させたフェロシアン化鉄 (M:FeHCF) について、ATR-FTIR 分光により CN 基の伸縮振動モードの測定を、UV-Vis 吸収分光により Fe 金属内遷移及び CT 遷移の測定を、それぞれ行った。これらの測定結果について、前年度に取得した吸着前の FeHCF のデータと比較し、高性能ワークステーションを用いて吸着モデルを用いた理論解析を行うことで吸着機構の検討を行った。また、粉末 XRD 測定から、金属イオンの吸着前後での構造、格子定数、粒径の変化を解析した。

上記の総合的な解析結果から、Cs 及び Na は格子内の空隙に取り込まれる内包型吸着を、また Rh, Ru, Pd 及び Mo は FeHCF の骨格をなす Fe^{3+} や Fe^{2+} との置換型吸着をすることを明らかにした。

① 試験方法

合成した FeHCF 及び M:FeHCF 試料について、ATR-FTIR 分光測定及び UV-Vis 吸収分光を行い、第一原理計算による理論解析を行った。比較のため、粉末試料の UV-Vis 拡散反射スペクトル測定も行った。さらに、粉末 XRD 測定により合成した FeHCF 及び M:FeHCF の構造、粒径、格子定数の評価を行った。

金属イオン M^{3+} の吸着は、1.5 M 硝酸溶液中で吸着剤 FeHCF 500 mg に対して、吸着時間 24 h の条件で行った (東工大担当)。

② 試験結果及び考察

単分散化が IR スペクトルや UV-Vis スペクトルに与える影響を見るために、 M^{3+} の異なる種々のフェロシアン化物について、IR スペクトル及び UV-Vis 分光測定を行い、前年度測定した粉末試料の測定結果と比較した。図 3.1-62 に IR スペクトルを、図 3.1-63 に UV-Vis スペクトルを、それぞれ示す。IR スペクトルで観測したピークは、CN 基の伸縮振動由来であり、UV-Vis スペクトルで観測したピークは、主に CT に由来するピークである。これらの単分散化試料のスペクトルは、粉末試料での測定結果と一致し、分散時に使用したフェロシアン化ナトリウムの影響は無いことを確認した。

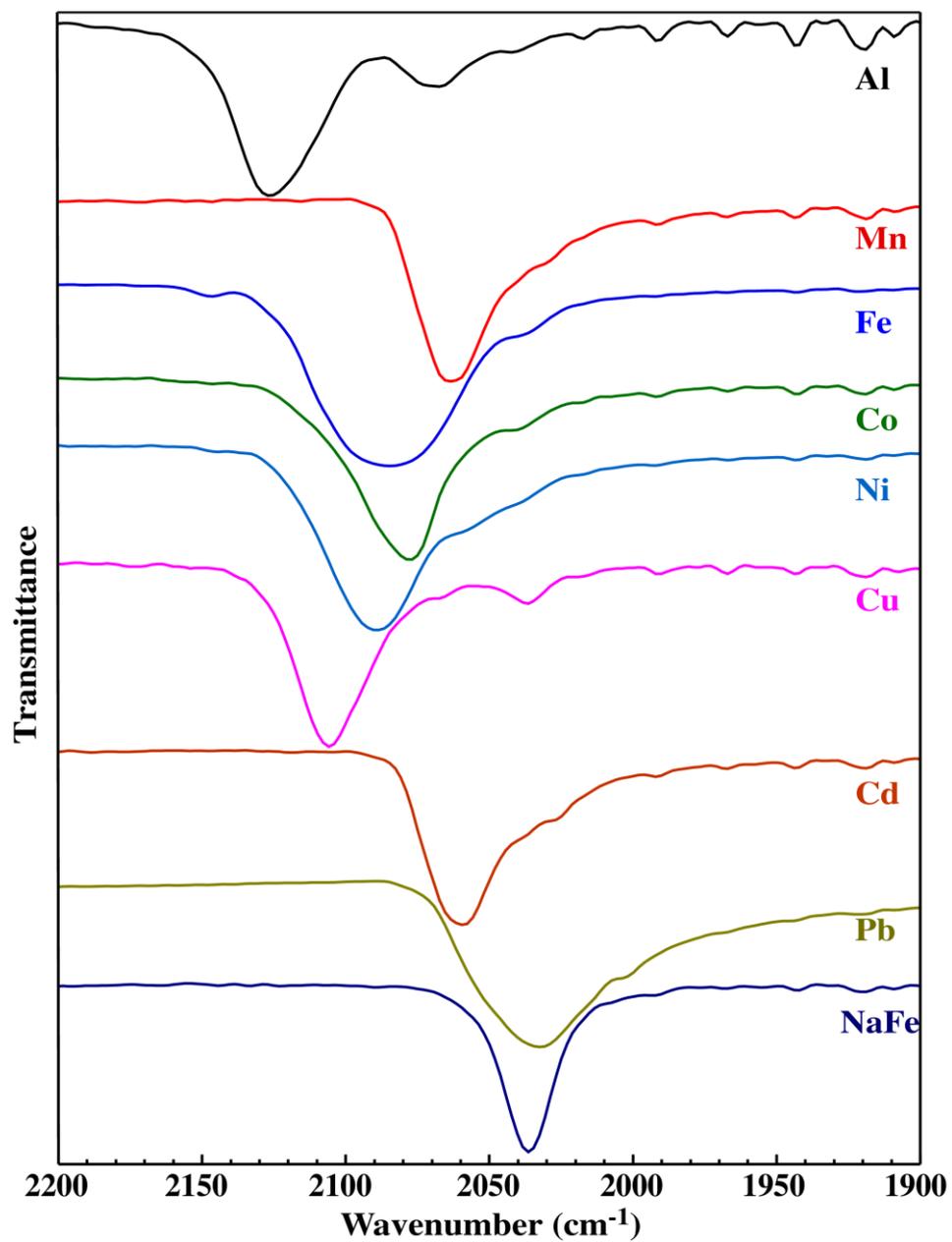


図 3.1-62 M³⁺の異なる MHCF の単分散試料における IR スペクトル
 (CN 基の伸縮振動由来のピーク : M = Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Pb)

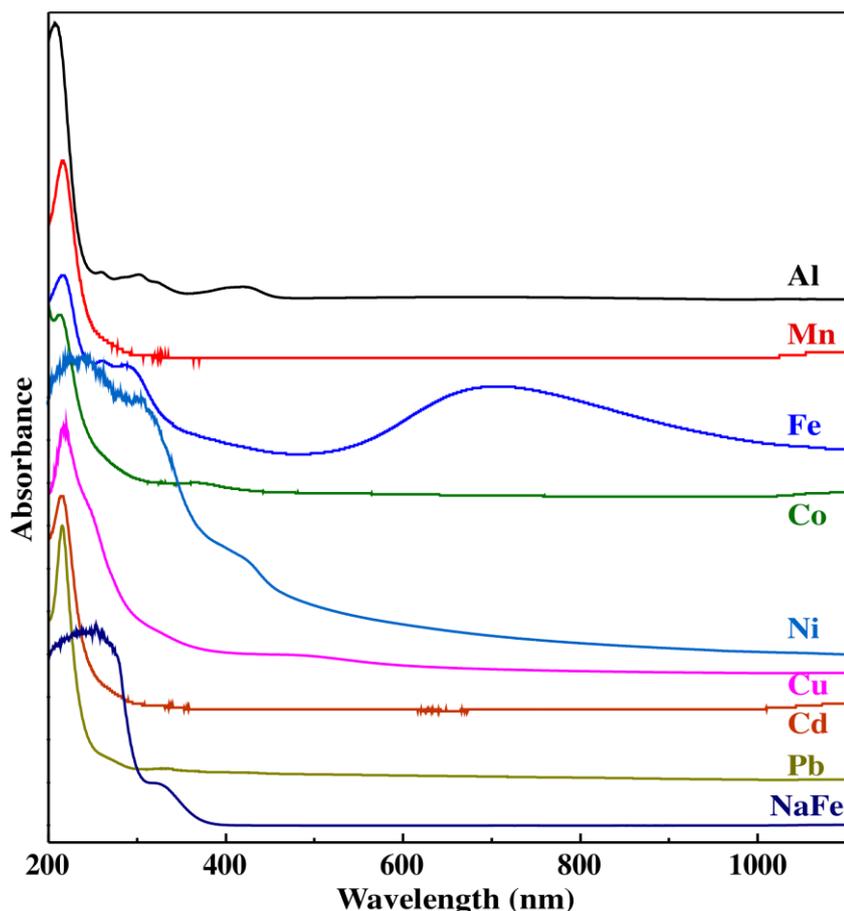


図 3.1-63 M^{3+} の異なる MHCf の単分散試料における UV-Vis 吸収スペクトル
($M = Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Pb$)

金属 M の $FeHCF$ への収着試験の条件及び収着率を表 3.1-11 に示す。ただし、今回の収着試験で得られた結果は、収着平衡に達していない。 $FeHCF$ に単一成分として収着金属 M を加えた場合、 Ru 及び Pd はそのほとんどが $FeHCF$ に収着されることがわかった。その他の金属については、収着率 50 %程度であることが分かった。

これらの収着サンプルについて、 $FeHCF$ の骨格を成す Fe イオンの溶出量から置換型収着量を簡易的に見積もった。収着試験後溶出した Fe が添加金属 M との置換によって溶出したものとして算出した。その結果を図 3.1-64 に示す。赤棒と青棒は $FeHCF$ のみでの Fe 溶出量をバックグラウンドとして差し引いた値（赤）と差し引いていない値（青）をそれぞれ示す。 Cs と Na については、 Fe 溶出量がほとんど無いことから置換型収着はしていないと言える。その他の金属については、20~40 %程度置換型収着をしていることが示唆される。しかしながら、単純な置換型だけでなく、内包及び格子内拡散途中の金属の影響により、電荷補償などの観点から Fe が溶出している可能性も高いと考えられる。

表 3.1-11 金属(M)の FeHCF への収着試験の条件及び収着率

	Pd	Ru	Rh	Cs	Mo	Na
収着剤(FeHCF)添加量 (g)	500.5	500.2	500.9	500.4	500.7	501.0
M 濃度(収着前) (10^{-2} M)	0.94	5.0	0.74	4.9	5.1	4.2
M 濃度(収着後) (10^{-2} M)	0.00069	0.44	0.24	2.3	2.5	3.2
収着率 (%)	99.9	91.3	68.2	52.5	51.7	32.4

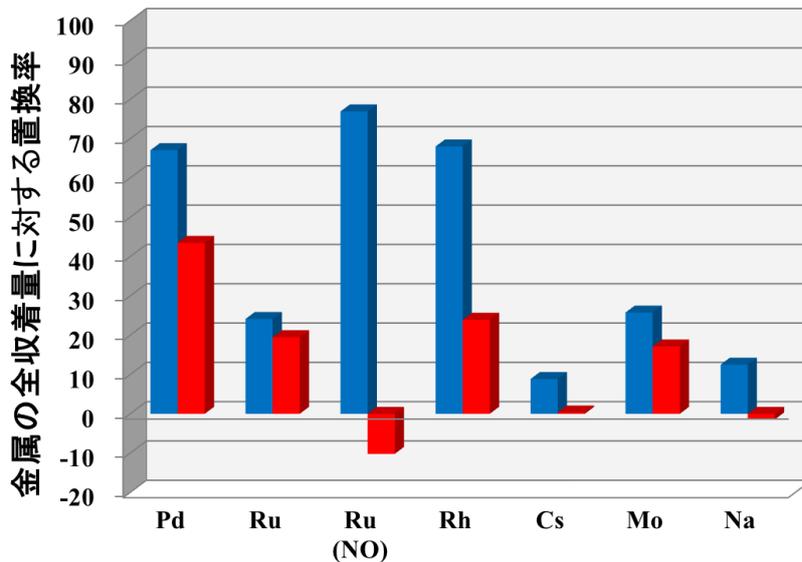


図 3.1-64 全収着量に対する置換型収着量 (赤: FeHCF のみでの Fe 溶出量をバックグラウンドとして差し引いた値、青: 差し引いていない値)

図 3.1-65 に合成した FeHCF 及び M:FeHCF 単分散試料の IR スペクトルをそれぞれ示す。Cs 及び Na について、FeHCF のピーク位置・形状との比較から、僅かなピークシフトが観測されたものの、CN 基の伸縮振動に大きな影響がないことがわかった。これは、Cs, Na が格子内空隙に入り、CN 基との相互作用がほとんど無いことを示しており、上記の Fe 溶出量からの考察と一致している。一方、Mo, Rh, Ru, Pd については、低波数側にピークシフトし、半値幅も大きくなっていることが分かる。これらの結果は、収着金属が FeHCF の骨格を成す Fe との置換をすることにより、CN 基の伸縮振動に影響を与えたことを示している。

図 3.1-66 にそれぞれの IR スペクトルについてピーク分割から成分抽出を行った結果を示す。実験スペクトル (黒) は、3 つのガウス型関数の合成による関数 (ピンク) で再現した。3 つの成分の内、赤は FeHCF の成分である。それ以外に、低波数側に半値幅の比較的狭い成分 (緑) と半値幅の広い成分 (青) がある。まず、緑色で示した半値幅の狭い成分は金属イオンが骨格を構成する Fe と置換した置換型収着であると考えられる。この成分の半値幅が FeHCF 成分のそれと大きくは変わらないことから、Fe-CN-Fe 骨格と近い環境にある CN 基の伸縮振動を反映していると考えられる。一方、青色で示した半値幅の広い成分は、FeHCF 骨格内を拡散している途中の成分で、幅広い環境を反映していることが考えられる。

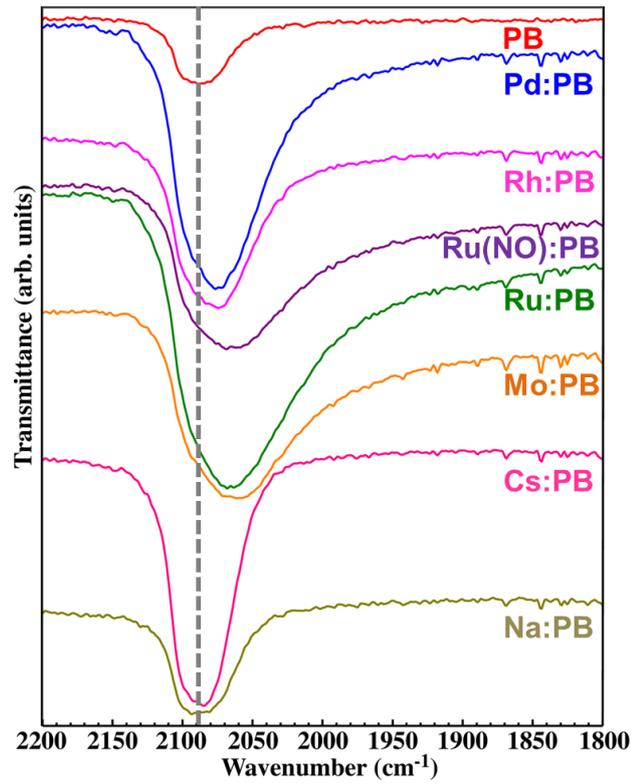


図 3.1-65 FeHCF 及び M:FeHCF 単分散試料の IR スペクトル

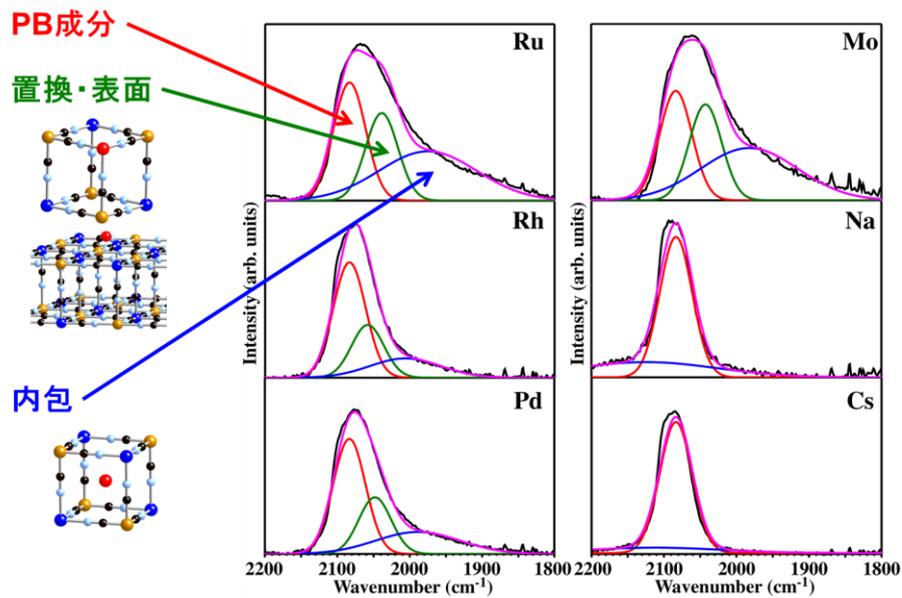


図 3.1-66 M:FeHCF 単分散試料の IR スペクトルにおけるピーク分割による成分抽出 (M : Ru, Rh, Pd, Mo, Na, Cs 曲線の色 : 実験スペクトル=黒、分割成分=赤、青、緑、3成分の合成スペクトル=ピンク)

図 3.1-67 に、Pd について、密度汎関数理論 (DFT) に基づく理論解析 (Gaussian09 コード) 結果を示す。上記実験スペクトルでは、Pd の置換型収着成分と思われる成分 (緑) は、純粋な FeHCF の CN 基伸縮振動由来のピークと比較すると、約 10 cm^{-1} 低波数側にシフトしている。図 3.1-46 に示した純粋な FeHCF のモデルの理論 IR スペクトル (黒) を基準にすると、低波数側にシフトしているモデルは格子骨格内に Fe-CN-Fe 骨格と Pd-CN-Fe 骨格が混在しているモデルだけである。このことから、置換型収着として Pd^{2+} が Fe^{2+} と部分的に置換していることが考えられる。

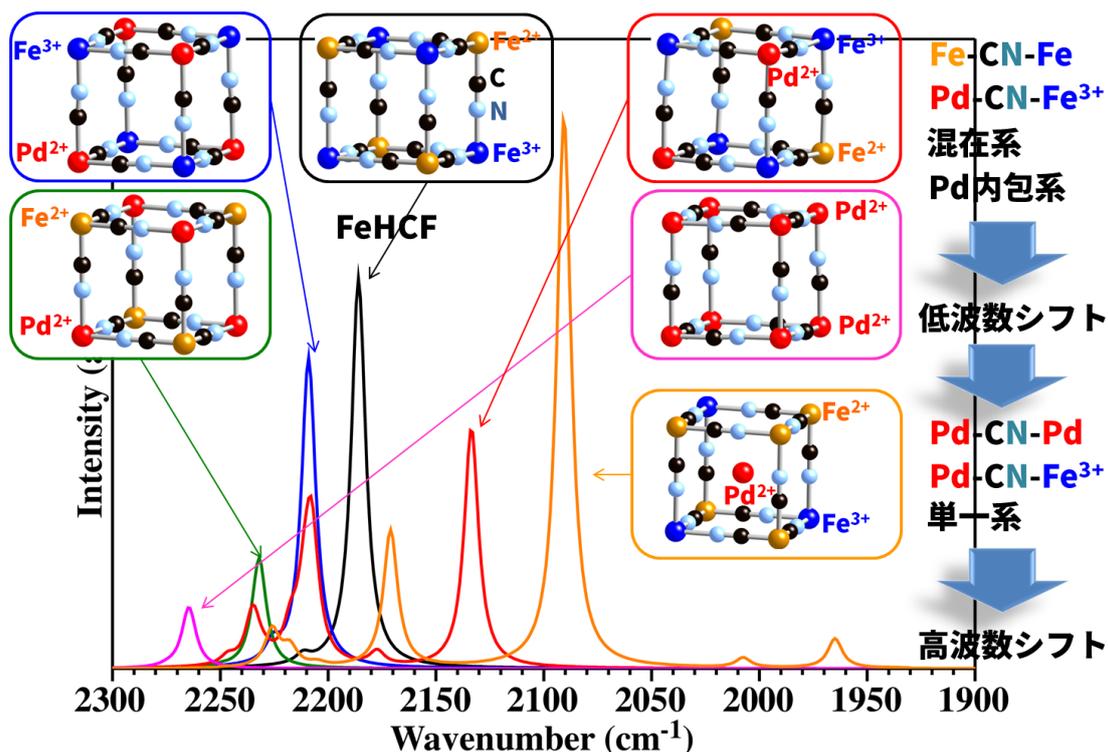


図 3.1-67 DFT 計算による理論 IR スペクトル (Fe^{2+} : 橙, Fe^{3+} : 青, C: 黒, N: 水色, Pd^{2+} : 赤)

図 3.1-68 及び図 3.1-69 に M:FeHCF の分散液及び粉末試料の UV-Vis 吸収スペクトルをそれぞれ示す。分散液の吸収スペクトルは、200–1100 nm までの範囲を透過法により測定し、粉末試料の吸収スペクトルは 200~1400 nm までの範囲を拡散反射法にて測定し、得られたスペクトルを KM 変換することで吸収スペクトルを得た。FeHCF と比較すると、どちらのスペクトルも可視域の吸収強度は低下していることがわかる。この吸収は主に Fe 内 3d-3d 遷移と Fe^{2+} - Fe^{3+} 間 CT 遷移に起因することから、金属収着試料では FeHCF ナノ結晶に含有している Fe 量が減少していることを示している。この結果は、収着試験による Fe の溶出結果とも一致している。また、可視域の吸収は収着金属種に依存して長波長側にシフトしている。これは金属イオンが収着することによって格子定数変化を引き起こし、 Fe^{2+} - Fe^{3+} 間距離が変化しているためであると考えられる。長波長シフトは結晶場効果が弱くなっていることを示し、格子長が伸びていると言える。このことを確かめるために、粉末 XRD 測定による格子定数を見積った結果、有意な差で格子定数が若干大きくなっていることがわかった。

M:FeHCF 試料では、純粋な FeHCF 試料と比べて、長波長領域に吸収の裾が延びていることが分かる。特に、粉末試料で顕著に現れているが、これらの結果が粉末状態が理想的な粒ではないことに起因する可能性も否定できない。

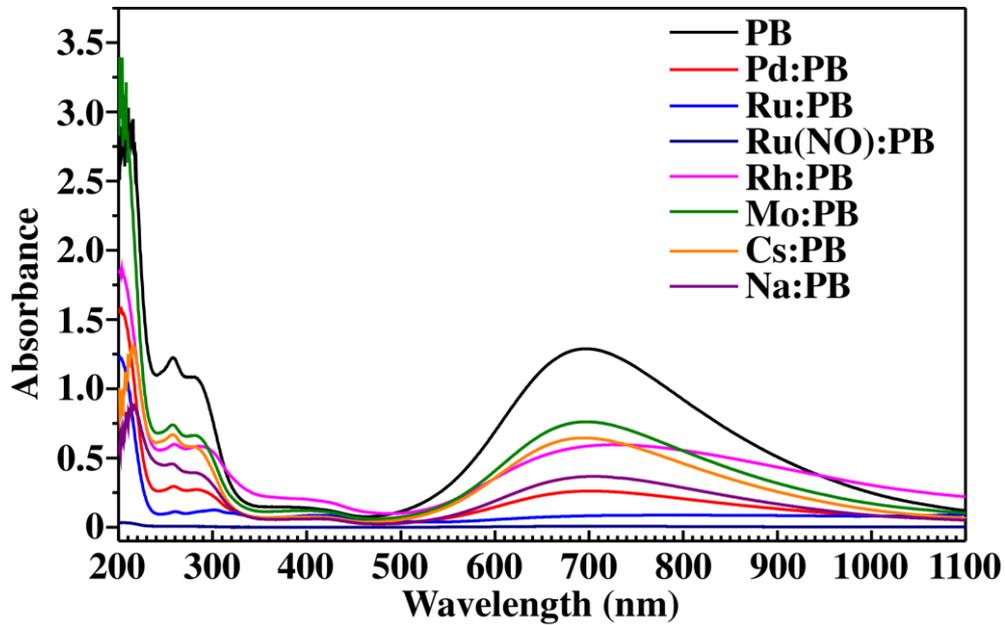


図 3.1-68 FeHCF 及び M:FeHCF 分散液の UV-Vis 吸収スペクトル

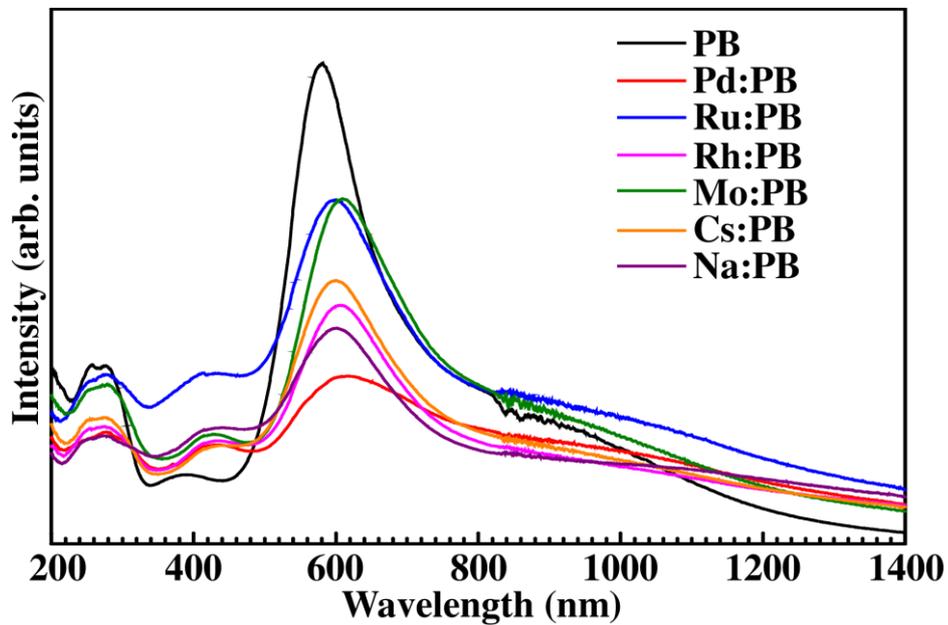


図 3.1-69 FeHCF 及び M:FeHCF 粉末試料の UV-Vis 吸収スペクトル
(拡散反射スペクトルの KM 変換)

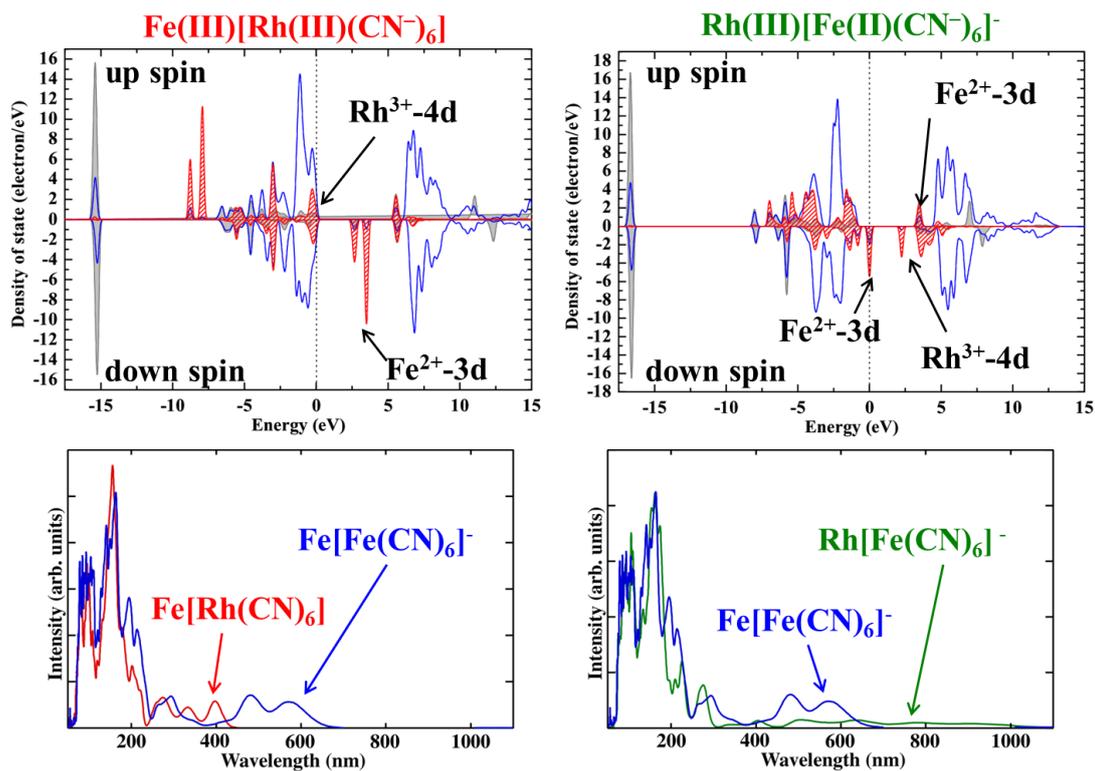


図 3.1-70 FeHCF 及び Pd:FeHCF の DOS (上) 及び理論吸収スペクトル (下)

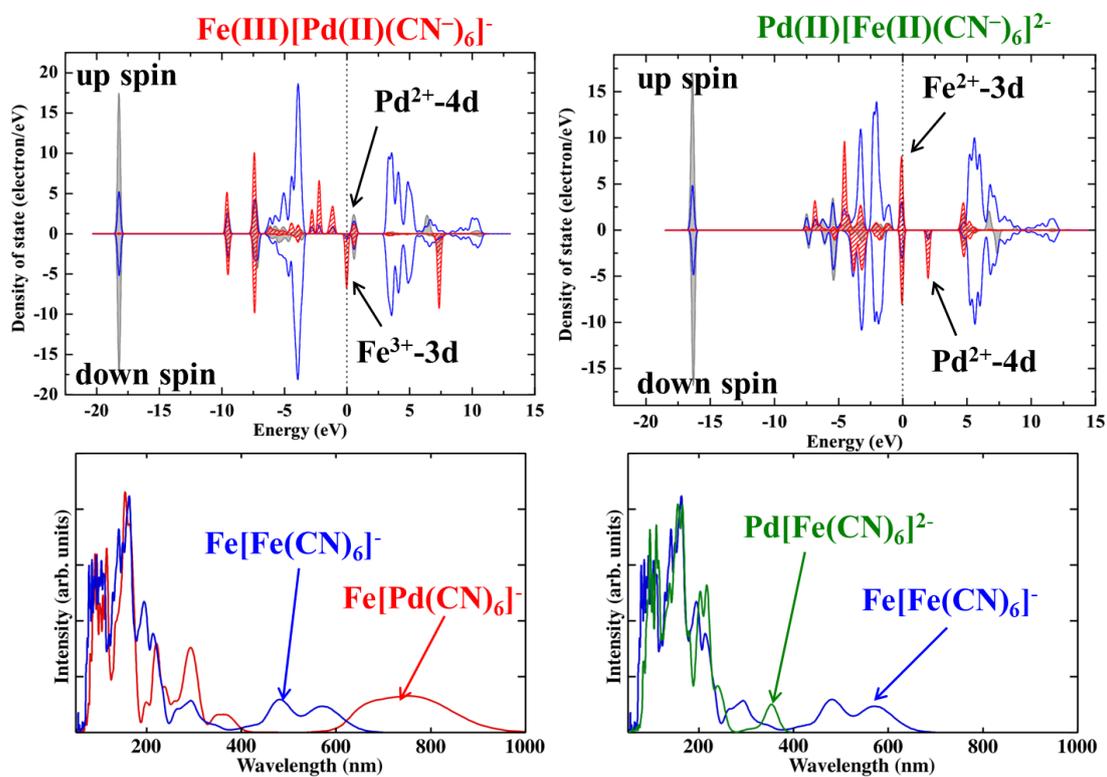


図 3.1-71 FeHCF 及び Rh:FeHCF の DOS (上) 及び理論吸収スペクトル (下)

Pd 及び Rh について、CASTEP コードを用いて周期的境界条件を課した DFT 計算により得られた DOS と理論吸収スペクトルを図 3.1-70、71 に示す。Pd では、フェルミレベル (EF) 近傍に局在化した Fe-3d 及び Pd-4d 主成分軌道が現れた。理論スペクトルを見ると、Pd²⁺が Fe²⁺と置換した場合、長波長域に吸収が現れ、実験結果を定性的に説明できる。一方、Rh の場合、DOS の結果は Pd と同様に、EF 近傍に局在化した Fe-3d 及び Rh-4d 主成分軌道が現れたが、理論スペクトルで長波長域に吸収が観測されるのは、Rh³⁺として Fe³⁺と置換した場合のみであることが分かる。

最後に、粉末 XRD 測定の結果を図 3.1-72 に示す。粉末 XRD 測定は、主な収着様式が異なると考えられる Pd, Mo 及び Cs についての結果を示す。F $\bar{4}3m$ 構造を有する FeHCF に、金属イオンが内包型として収着した場合、その安定サイトは 4c サイト(1/4,1/4,1/4)である。この内包によって、(111)、(222)面由来の回折ピークが強くなると予想される。Cs:FeHCF は、FeHCF に比べてこれらの回折ピーク、特に(222)面由来の回折ピーク強度が強くなっており、内包型収着を示している。一方、その他の金属種については、それらの回折ピーク強度が、FeHCF と比べても変化していない。したがって、内包型は取っていないといえる。また、いずれの試料も格子定数は僅かに増加しており、Fe との置換や内包による影響であると考えられる。Shannon のイオン半径[8]から、Pd²⁺が Fe²⁺と置換した場合、格子が広がることは妥当である (Fe²⁺ 低スピン・6 配位系 : 0.61 Å, Pd²⁺ 6 配位系 : 0.86 Å)。

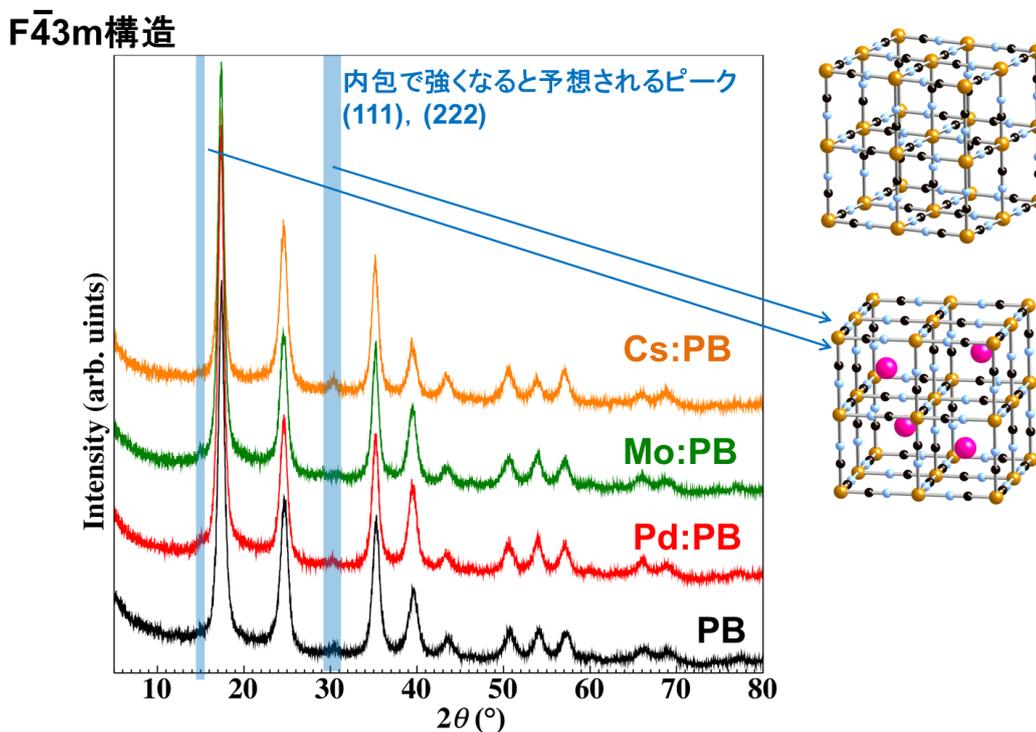


図 3.1-72 FeHCF 及び M:FeHCF の粉末 XRD 回折パターン (M = Pd, Mo, Cs)

③まとめ

M:FeHCF (Ru, Rh, Pd, Mo, Cs, Na) について、ATR-FTIR 分光より CN 基の伸縮振動モードの測定を、また UV-Vis 吸収分光により Fe 金属内遷移及び CT 遷移の測定を、それぞれ行った。これらの測定結果と前年度に取得した収着前の FeHCF のデータとを比較し、高性能ワークステーションを用いて収着モデルを用いた理論解析を行うことで収着機構の検討を行った。また、粉末 XRD 測定から、金属イオンの収着前後での構造・格子定数・粒径の変化を解析した。

上記の総合的な解析結果から、Cs 及び Na は格子内の空隙に取り込まれる内包型収着を、また Ru, Rh, Pd 及び Mo は FeHCF の骨格をなす Fe^{3+} や Fe^{2+} との置換型収着をすることを明らかにした。

(6) 放射光 XAFS を用いた硝酸溶液中における金属イオン状態の検討 (H27)

収着する前の金属イオンが硝酸水溶液中でどのような化学形態をしているかは、収着率の違いやメカニズムを解明する上で重要な情報である。理論計算、XAFS (X 線吸収微細構造) 及び UV-Vis 吸収分光により金属イオンの化学形態や配位形態を調べた。

硝酸水溶液中の Pd, Ru, Rh, Mo イオンの化学形態を XAFS 及び UV-Vis 分光により分析した。XAFS スペクトル・UV-Vis 吸収スペクトル及び理論計算による解析から、Ru, Rh, Pd 及び Mo の化学形態は、それぞれ Ru: 単座 6 配位、Rh: 二座 6 配位、Pd: 平面 4 配位、Mo: 多核錯体化、である可能性が高いことがそれぞれ分かった。また、Ru に関しては、2 核錯体も含まれている可能性もあることが分かった。

①試験方法

UV-Vis 吸収スペクトルを測定し理論計算により解析を行った。また、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー NW10A ビームラインにて、Mo, Ru, Pd-K 端 XAFS 測定を行い、化学状態及び配位環境の検討を行った。さらに、各錯体の化学的安定性について DFT 計算により解析した。

②試験結果及び考察

Gaussian09 による DFT 計算により、 NO_3^- アネーション反応におけるギブスの自由エネルギー (ΔG) を算出し、Pd, Rh, Ru 及び Mo 錯体の安定性を考察した。エネルギーダイアグラムを図 3.1-73~76 に示す。また、Pd 錯体については、反応中間体を仮定した活性化エネルギー (E_a) もあわせて示す。ここで、反応中間体は Pd と近接 4 酸素 (O) が作る平面に対して、垂直方向より NO_3^- が付加するアネーション反応を仮定した。この際、Pd- NO_3^- 間距離は 2.0 Å に固定した。

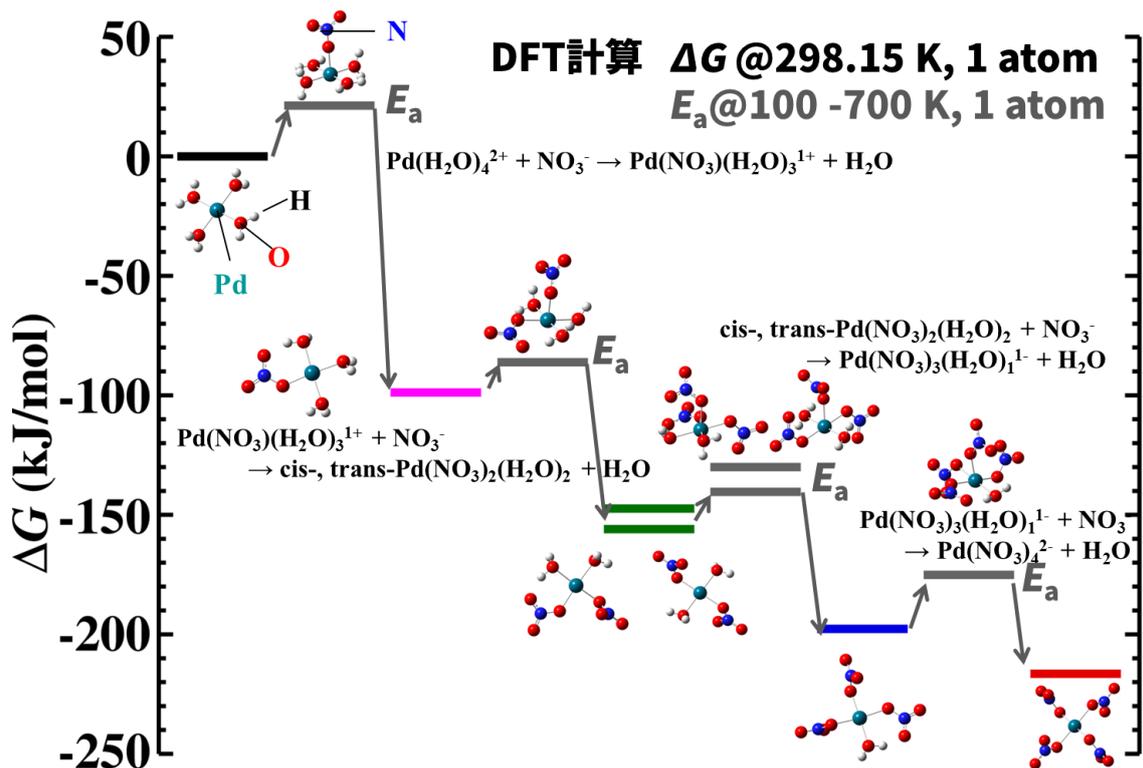


図3.1-73 Pd錯体の NO_3^- アネーション反応におけるギブスの自由エネルギー (ΔG) 及び反応中間体を仮定した活性化エネルギー (E_a)

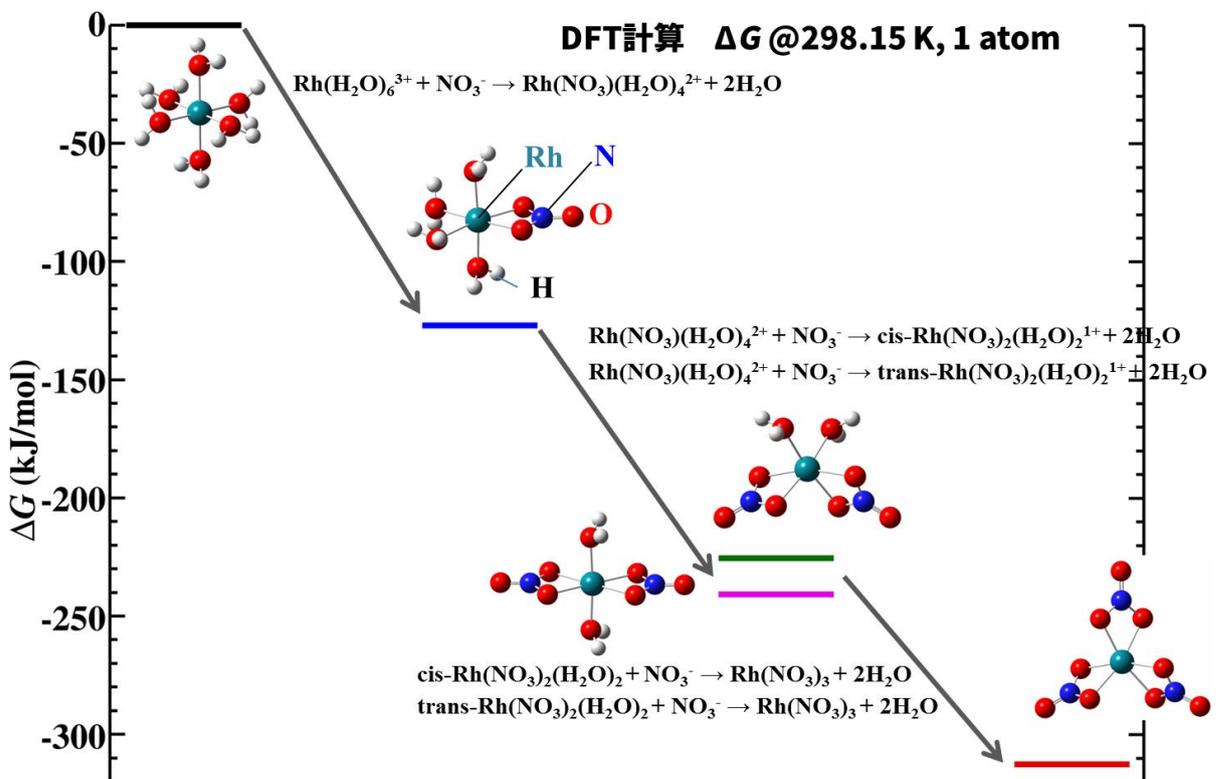


図3.1-74 Rh錯体の NO_3^- アネーション反応におけるギブスの自由エネルギー (ΔG)

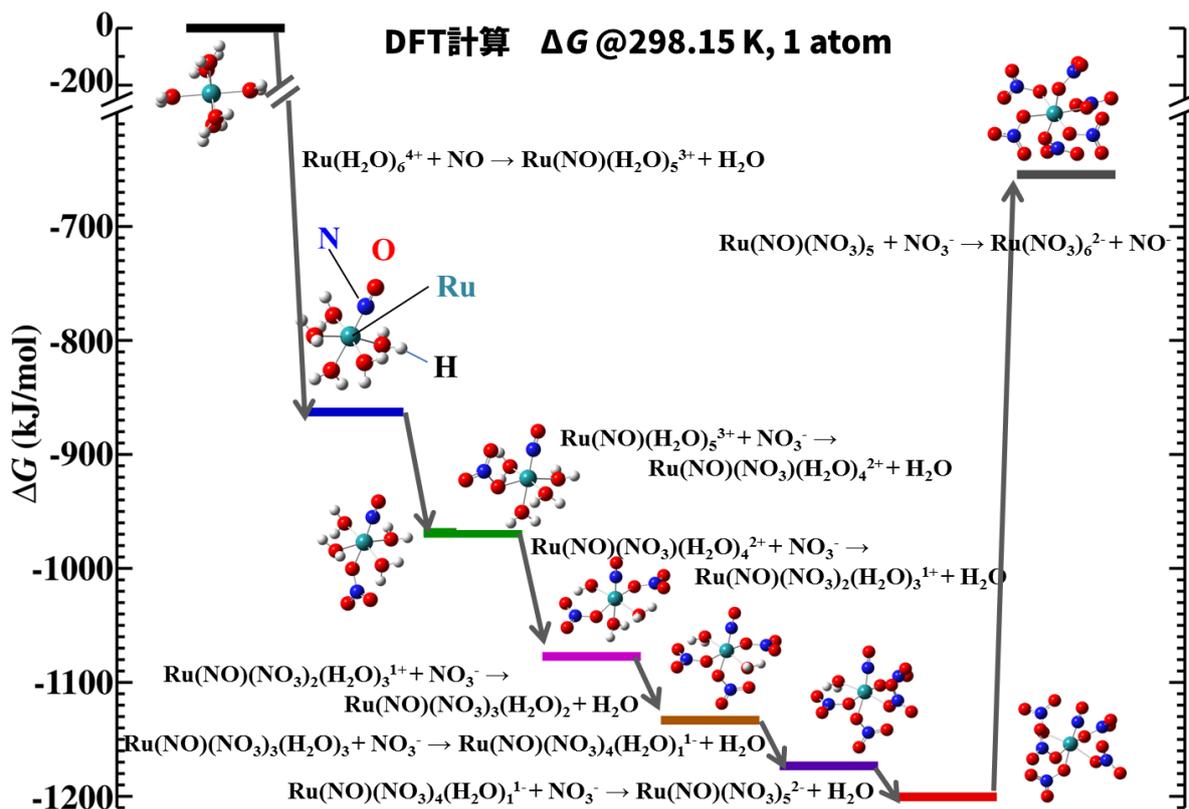


図3.1-75 Ru錯体の NO_3^- アネーション反応におけるギブスの自由エネルギー (ΔG)

理論計算による構造予測
初期構造: $\text{Mo}(\text{NO}_3)_4^{2+}$

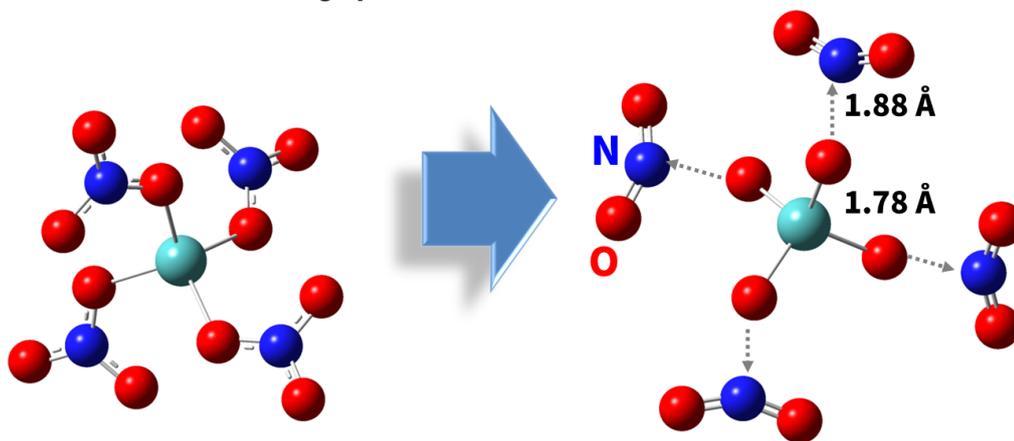


図3.1-76 Mo錯体の NO_3^- アネーション反応

Pd, Rh, Ru錯体について、 ΔG は NO_3^- の配位数が増えるほど安定化している。つまり、アネーション反応が進行し、 NO_3^- がより多く配位した錯体が熱力学的に最も安定であるといえる。また、Pdについては、上記のような反応中間体を仮定した場合、 E_a はいずれの反応過程においても10~20 kJ/molと低い値を示しており、反応は熱力学的に進むと考えられる。Ruについては、NO基が付加することにより劇的に安定化し、ニトロシル錯体を形成するものと考えられる。これらの白金族元素に対して、Moは NO_3^- 基に配位せず、 NO_2 として解離することが予測された。

上記DFT計算により予測した錯体について、XAFS測定より化学状態及び配位構造を検討した。図3.1-77にPdのXANESスペクトルを示す。Pd硝酸塩試料として、2 M硝酸水溶液に溶かしたものと純水に溶かしたものを測定した。また、2価参照物質としてPdOを、0価参照物質としてPd箔を、それぞれ測定した。XANESスペクトルから、Pd錯体の吸収位置は2価参照物質であるPdOと一致していることから、硝酸溶液、純水中の両方で2価状態であるといえる。EXAFS領域から得られたPdの配位環境解析の結果（Pdからの距離に対する分布関数）を図3.1-78に示す。この結果から、配位環境についても、硝酸溶液中及び純水中で同じであることがわかる。また、第一近接について、O平面4配位を仮定したところ、良い精度でフィッティングすることができ、Pd-O間距離は2.02 Åと見積もられた。この値はDFT計算により見積もった $\text{Pd}(\text{NO}_3)_4^{2-}$ のPd-O結合長（2.04 Å）とよく一致している。しかしながら、純水中でも同じ分布であることから、 NO_3^- 4配位を仮定すると、そのイオン量が不足している。また、OとNの違いを区別することは難しく、Hは観測できないと考えられる。したがって、EXAFSより第二近接より外側の環境を決定することは難しい。

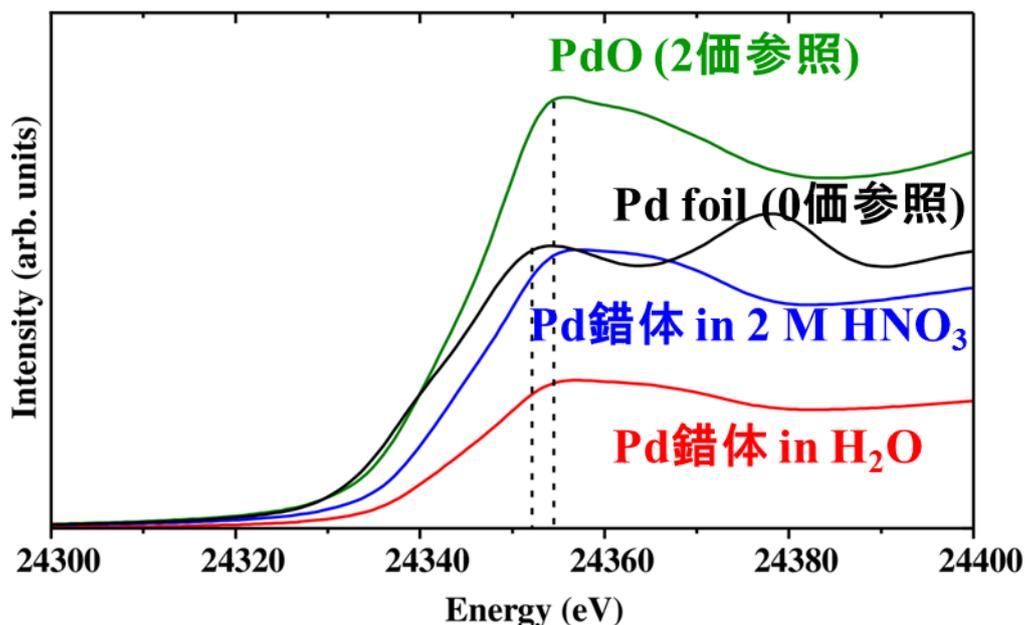


図3.1-77 Pd錯体のXANESスペクトル（2 M硝酸溶液中：青、純水中：赤、PdO：緑、Pd箔：黒）

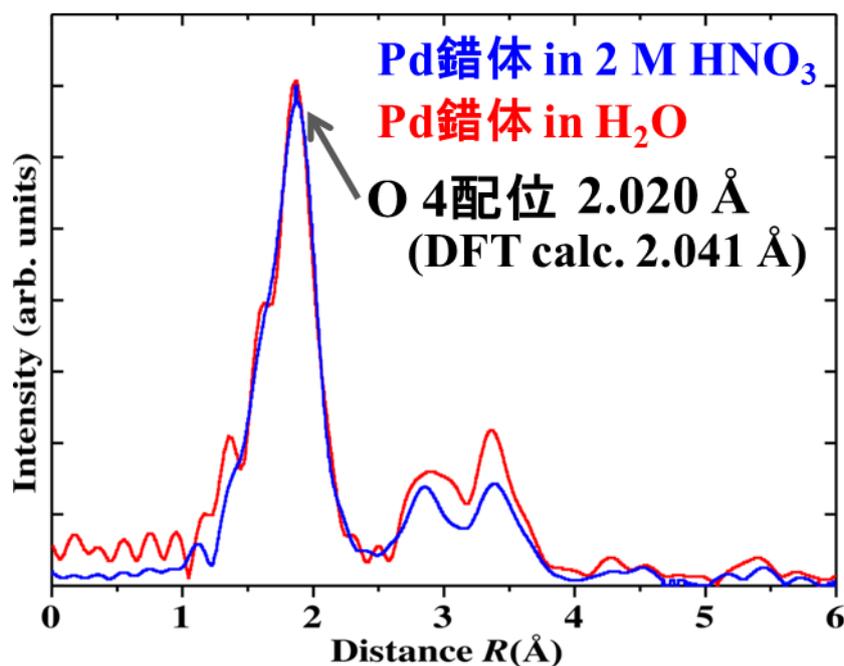


図3.1-78 Pd錯体のEXAFSスペクトルより得られた分布関数（2 M硝酸溶液中：青、純水中：赤）

次に、Pd錯体の化学形態を明らかにするために、UV-Vis吸収スペクトル測定とその理論解析を行った。図3.1-79に、1 M硝酸水溶液中Pd錯体の実験スペクトルとH₂O及びNO₃⁻配位Pd錯体の理論スペクトルをそれぞれ示す。理論計算は時間依存（TD）DFT計算により算出した。実験スペクトルにおいて、400 nm付近に現れているピークはPdの4d殻内遷移であるため（後述）、TDDFT計算では再現されていない。それ以外のA、Bのピークに注目すると、Pd(NO₃)₄²⁻錯体の理論スペクトルが実験スペクトルを最も良く再現していることから、Pd(NO₃)₄²⁻が主成分であると考えられる。

実験で観測された3つのピークA、B、Cについて、上記のTDDFT計算に加えて相対論多電子計算を用いて解析した。その結果を図3.1-80に示す。理論スペクトルと共に遷移の種類を右側に示した。A、B由来のピークに関しては、一電子分子軌道を示している。この結果から、A、Bのピークは配位子から金属へのCT遷移（LMCT）と金属から配位子へのCT遷移（MLCT）に帰属できることが分かる。多電子計算の結果より、CのピークはPdの4d殻内遷移であることがわかる（図3.1-80の右下C欄）。

つぎに、Pd錯体の吸収スペクトルにおける硝酸濃度依存性を調べた。吸収スペクトルは硝酸濃度1～6 Mの溶液中におけるPdの4d-4d遷移に注目した。そのスペクトルを図3.1-81に示す。吸収スペクトルは硝酸濃度が濃くなるにつれてレッドシフトしているが、その値は約10 nmと小さく配位子置換の効果ではないと考えられる。水と硝酸の誘電率はそれぞれ約80、19であることから、この誘電率の違いを反映して、吸収がレッドシフトしていると考えられる。

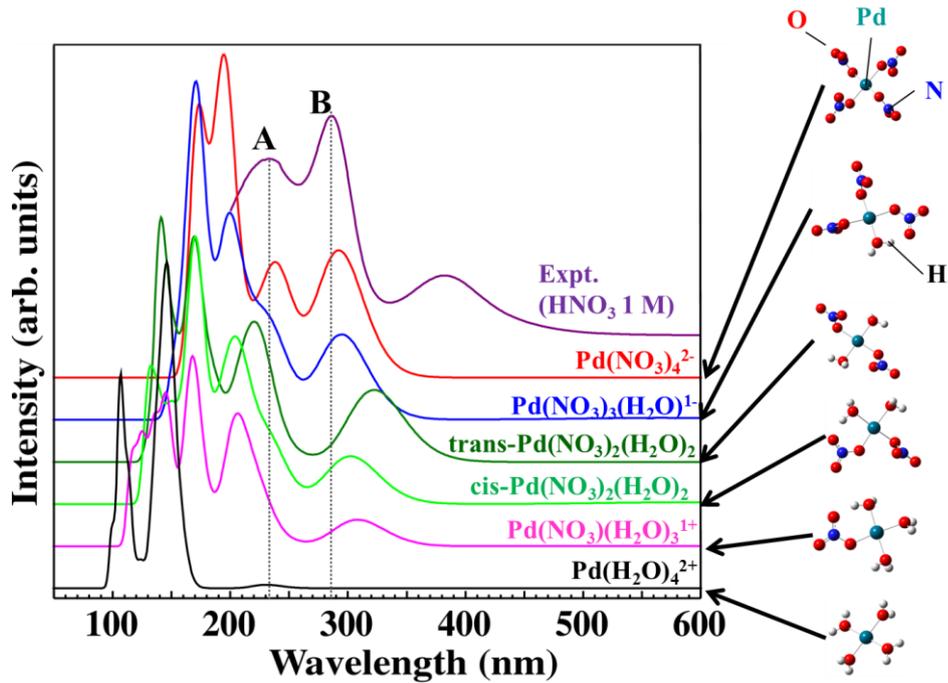


図3.1-79 1M硝酸溶液中Pd錯体の実験吸収スペクトルとH₂O及びNO₃⁻配位Pd錯体のTDDFTスペクトル

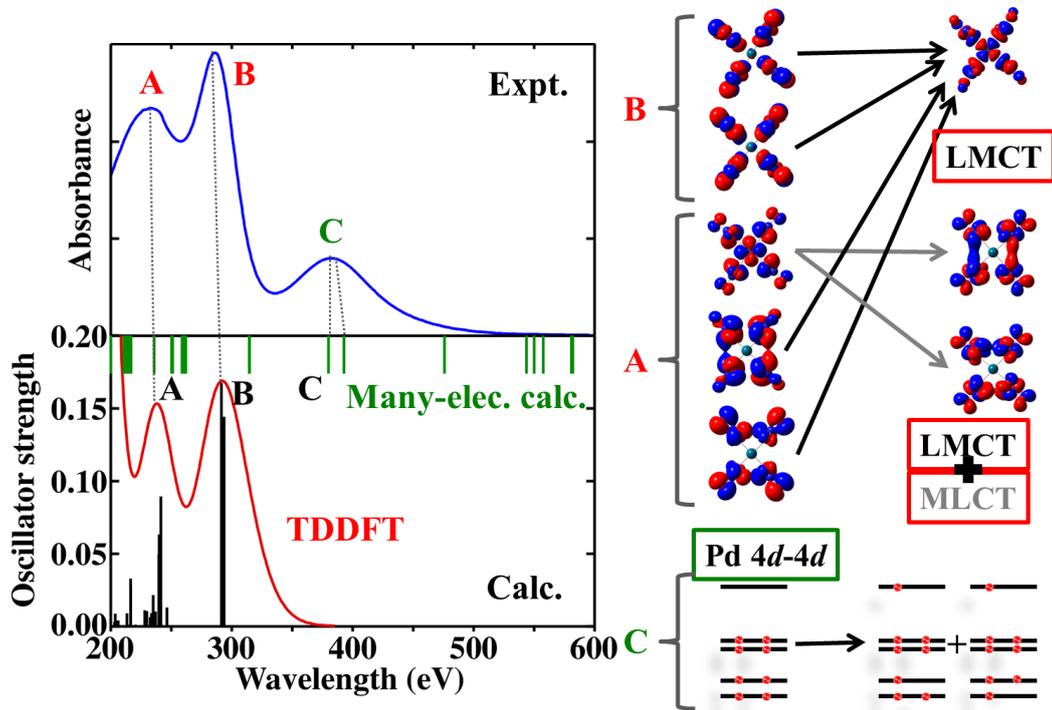


図3.1-80 実験スペクトルとPd(NO₃)₄²⁻の理論吸収スペクトル

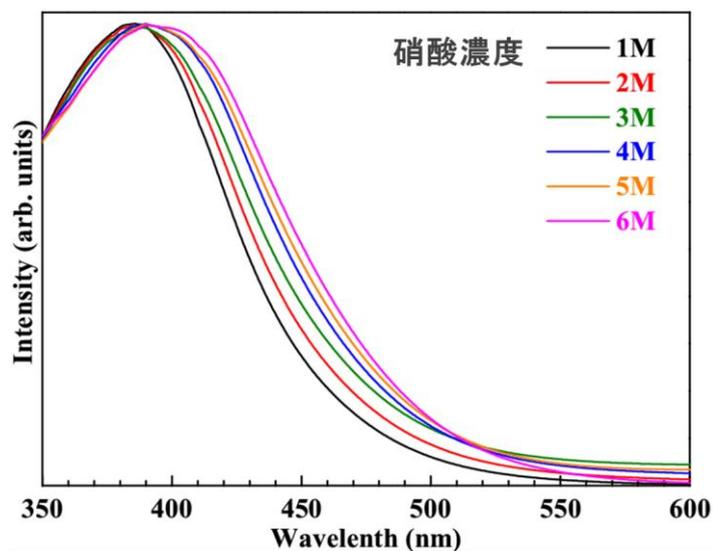


図3.1-81 Pd錯体の吸収スペクトルにおける硝酸濃度依存性

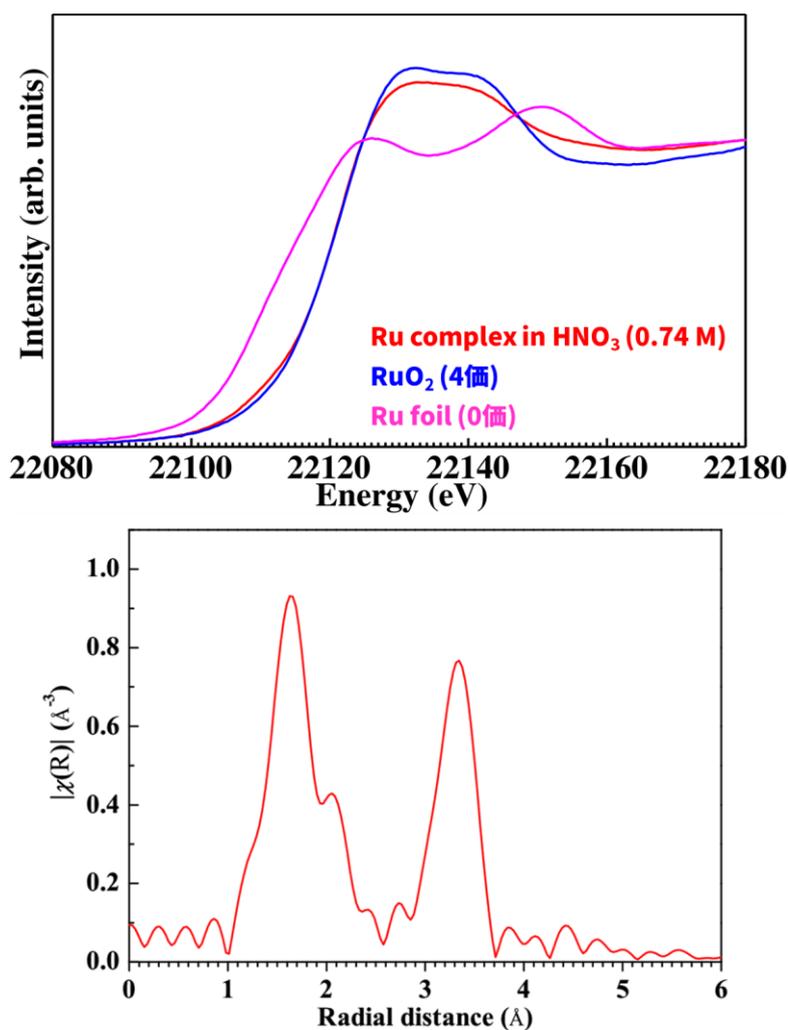


図3.1-82 Ru錯体の0.74 M硝酸溶液中のXANESスペクトル（上）
及びEXAFSスペクトルより得られた分布関数（下）

図3.1-83にRu錯体の0.74 M硝酸溶液中のXANESスペクトル（上段）及びEXAFSスペクトルより得られた分布関数（下段）を示す。XANESスペクトルより、Ruは4価であることが分かる。EXAFSスペクトルより抽出した動径分布関数から、第一近接位置のO、N以外に第二近接位置である3.5 Å近傍に大きなピークが観測されている。これは、Ru-Ru間の一次散乱に対応しているものと考えられ、硝酸溶液中で、単核錯体意外に2核錯体も形成している可能性を示唆している。Ruが2核錯体を形成する場合、点共有することが知られており[9]、Ru-O-Ru間距離が概ね3.5 Åに対応しているものと考えられる。

図3.1-84にMoのXANESスペクトルを示す。Mo錯体の試料として、2 M硝酸水溶液に溶かしたものと純水に溶かしたものを測定した。また、6価6配位参照物質としてMoO₃を6価4配位参照物質としてNa₂MoO₄粉末を、それぞれ測定した。XANESスペクトルから、2 M硝酸水溶液中のMo錯体の吸収位置は6価6配位参照物質であるMoO₃と一致していることが分かる。一方、純粋中のMo錯体は6価4配位参照物質であるNa₂MoO₄と一致している。4配位構造をとっている場合、1s-4d遷移に対応するプレエッジの吸収が強くなることが知られており[10,11]、プレエッジの構造から配位数が推定できる。これらのことから、Mo錯体は硝酸水溶液中で6価6配位、純水中で6価4配位をそれぞれとっていることが分かる。

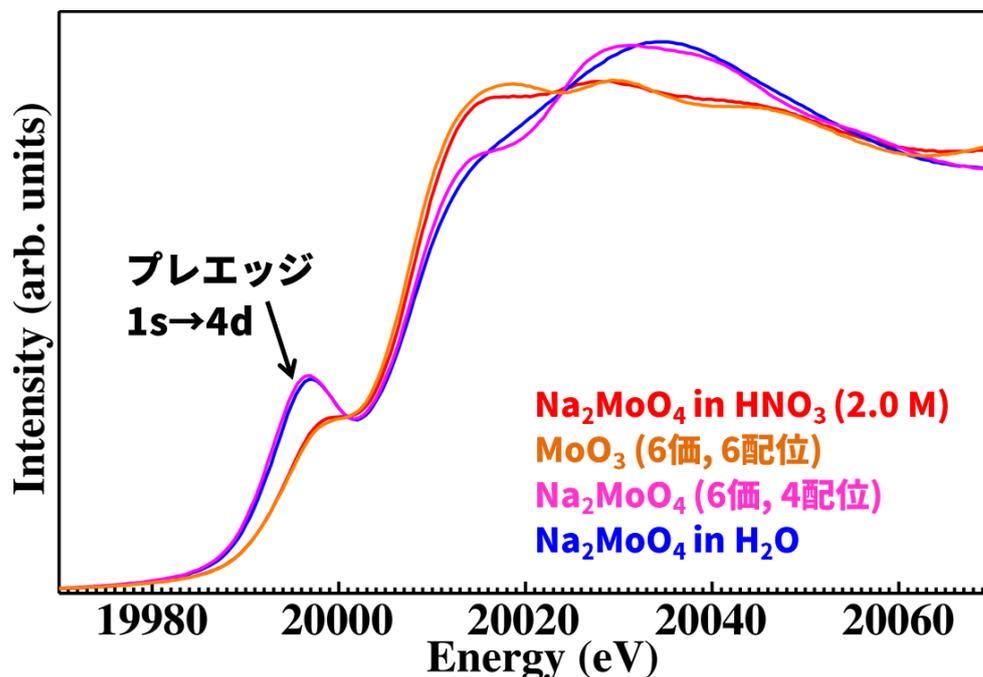


図3.1-83 Mo錯体のXANESスペクトル（2M硝酸溶液中：赤、純水中：青、MoO₃：オレンジ、Na₂MoO₄：ピンク）

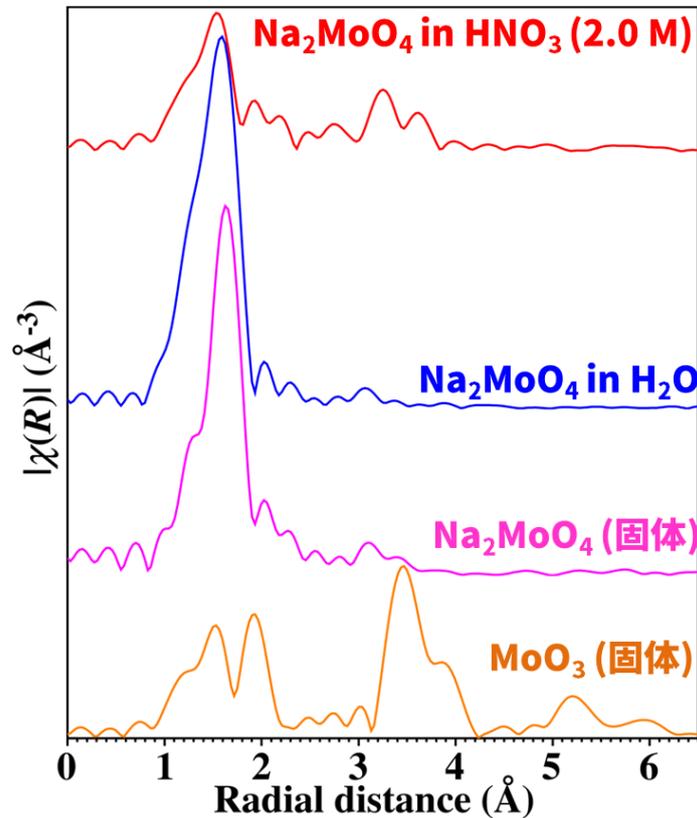


図3.1-84 Mo錯体のEXAFSスペクトルより得られた分布関数（2 M硝酸溶液中：赤、純水中：青、MoO₃：オレンジ、Na₂MoO₄：ピンク）

図3.1-85にMo錯体のEXAFSスペクトルより得られた分布関数をそれぞれ示す：2 M硝酸溶液中（赤）、純水中（青）、MoO₃（オレンジ）、Na₂MoO₄（ピンク）。硝酸水溶液中におけるMo錯体は3.5 Å付近に比較的強い散乱ピークが観測され、MoO₃のそれと対応している。一方、水溶液中のMo錯体は第一近接ピークのみである。これらのことから、Mo錯体は硝酸水溶液中で多核化し、水溶液中では単核化していると考えられる。

図3.1-85にPd、Ru、Rh、Moの理論計算による錯体構造の安定性予測を示す。理論計算による安定錯体構造として、PdはNO₃⁻が平面4配位した錯体[Pd(NO₃)₄²⁻]、Ruは1つのニトロシル基(NO⁻)と5つのNO₃⁻基が単座6配位した錯体[Ru(NO)(NO₃)₅³⁻]、RhはNO₃⁻が二座6配位した錯体[Rh(NO₃)₃]、がそれぞれ安定である結果が得られた。一方、Moについては、NO₃⁻基が配位せずMoO₄²⁻の状態になることが予測された。これらの結果をHCFの収着能と合わせて考えると、Pd錯体はPdとOが作る平面に対して垂直方向に大きな空き空間があるため、反応中間体を作りやすく、非常に高い収着率を示したと考えられる。RuとRhは6配位錯体であることから大きな立体障害があり、収着のためには配位子との結合を切る必要があるため収着能に影響しているものと考えられる。Rhについては、二座配位であることから、Ruよりも配位子を切るのに必要なエネルギーが大きいと考えられる。MoはNO₃⁻を配位子とする錯体を形成しないために、NaやCaといったアルカリ金属イオンを取り込み、イエローフェーズを形成するものと考えられる。

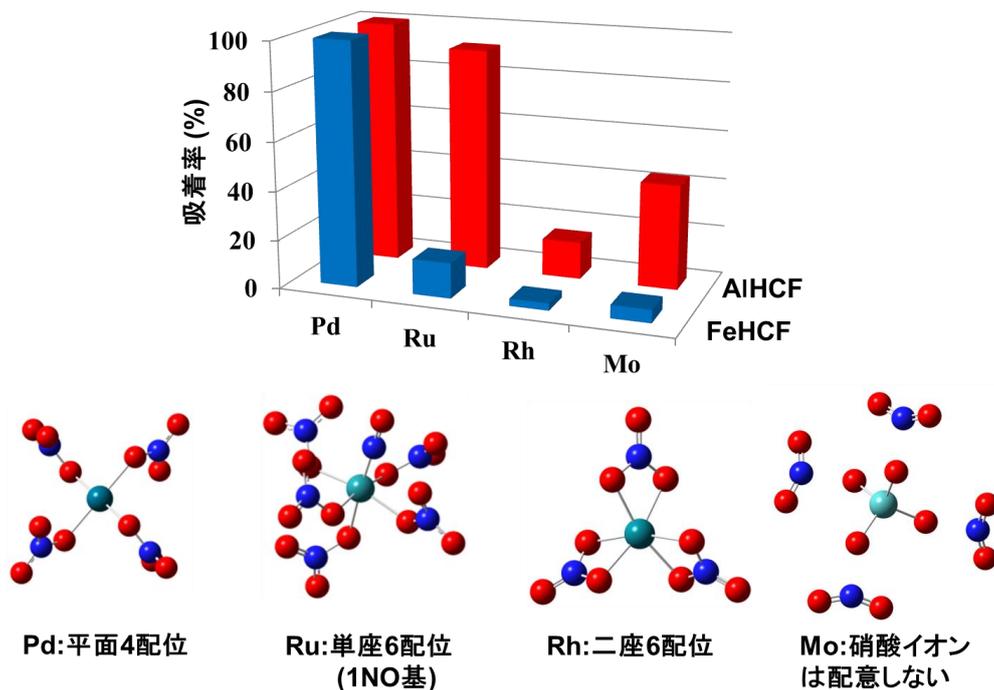


図3.1-85 Pd、Ru、Rh、Mo錯体の理論計算による錯体構造の安定性予測とAIHCF及びFeHCFの各金属イオンの収着率

③まとめ

収着前の金属イオンが硝酸水溶液中でどのような化学形態及び配位形態をしているかを解明するために、XAFS/UV-Vis吸収分光と理論解析により調べた。

硝酸水溶液中のPdイオンの化学形態をXAFS及びUV-Vis分光を用いて分析したところ、XAFSスペクトル及びUV-Vis吸収スペクトルの理論計算解析から、Pdは2価の陽イオンで存在し、かつNO₃⁻と平面4配位していることがわかった。また、安定錯構造の硝酸濃度依存性は小さいこともわかった。

硝酸水溶液中のRuイオンの化学形態は、XAFS分光の解析結果から4価の陽イオンで存在しており、錯体が一部、酸素架橋による二核化していると考えられる。

Mo錯体は、硝酸水溶液中で6価6配位しており、水溶液中では6価4配位していることが、XAFS分光よりそれぞれ分かった。また、硝酸水溶液中では多核化していることも分かった。

Ru、Rh、Moの錯体構造の安定性を理論予測したところ、Ruは1つのニトロシル基(NO⁻)と5つのNO₃⁻基が単座6配位した錯体[Ru(NO)(NO₃)₅³⁻]、RhはNO₃⁻が二座6配位した錯体[Rh(NO₃)₃]が安定である結果が得られた。一方、MoはNO₃⁻が配位せずMoO₄²⁻の状態になることが予測された。これらの化学形態の違いが、HCFに対する収着率の差に影響していると考えられる。

(7) 吸着機構の原子・分子レベル解明 (H28)

FeHCF 及び AlHCF ナノ粒子について、単一金属イオン収着前後の構造変化・電子状態変化を分光実験及び第一原理計算により解析し、個々の金属イオン（白金族元素、Mo、及び Cs）の収着機構を調べた。その結果、FeHCF、AlHCF どちらについても、Ru、Rh、Pd 及び Mo は、主に置換型収着、Cs は内包型収着をしていることが分かった。

① 試験方法

FeHCF 及び AlHCF の単一金属イオン収着前後の試料について、ATR-FTIR 分光測定、UV-Vis 吸収分光測定及び HRTEM 観察を行い、構造変化や電子状態変化を調べた。また、これらの実験に対して、第一原理計算による理論解析を行った。

② 試験結果及び考察

(5) 項において、収着平衡に達していない単一金属収着 FeHCF の分光実験と第一原理計算解析により、Cs 及び Na は格子内の空隙に取り込まれる内包型収着することが、Ru、Rh、Pd 及び Mo は FeHCF の骨格をなす Fe^{3+} や Fe^{2+} との置換型収着をすることが、それぞれ明らかになった。本項では、Pd 収着 FeHCF 及び AlHCF について、収着平衡に達した試料の解析を行った。

図 3.1-86 に Pd 収着前後の FeHCF の CN 基伸縮振動由来の IR スペクトルを示す。スペクトルは、上段から、Pd を収着していない FeHCF (黒)、非収着平衡 Pd:FeHCF ($[\text{Pd}] = 10 \text{ mM}$, 24 時間振盪後(赤))、 $[\text{Pd}] = 30 \text{ mM}$ / 1 週間振盪後 (緑)、収着平衡 Pd:FeHCF ($[\text{Pd}] = 300 \text{ mM}$, 1 週間振盪(青)) をそれぞれプロットした。

Pd イオンを少量収着することにより、低波数側に新たな成分が観測される。さらに、Pd イオンの収着が進むと、低波数側 ($1,966 \text{ cm}^{-1}$) と高波数側 ($2,222 \text{ cm}^{-1}$) に新たな成分が現れる。最終的に収着平衡に達すると、高波数成分 ($2,222 \text{ cm}^{-1}$) に収束することが分かった。これらの振動成分を考察するために、Gaussian09 を用いて理論解析を行った。理論計算には、単位格子の $1/8$ から成るクラスターを構築し、基底関数に def2-TZVP[12,13]、交換相関汎関数に B3LYP[14] を用いた。この理論計算結果は、(5) 項の図 3.1-67 に示している。 Fe^{2+} -CN- Fe^{3+} と Pd^{2+} -CN- Fe^{3+} が、フェロシアン化物骨格に混在している場合と、 Pd^{2+} を空隙 (4c サイト) に内包している場合に、CN 基の伸縮振動由来のピークが低波数側にシフトしていることが分かる。一方、 Fe^{2+} 及び Fe^{3+} サイトを Pd^{2+} がそれぞれ置換した場合と、Fe サイト全てを Pd^{2+} が置換した場合に高波数側にシフトすることが分かる。従って、少量の Pd^{2+} イオンが FeHCF 骨格を成す Fe^{2+} と置換し、一旦、低波数側に成分が現れ、その後 Fe との置換による Pd の収着が進むにつれて、高波数側にピークが収斂していくと結論付けることができる。

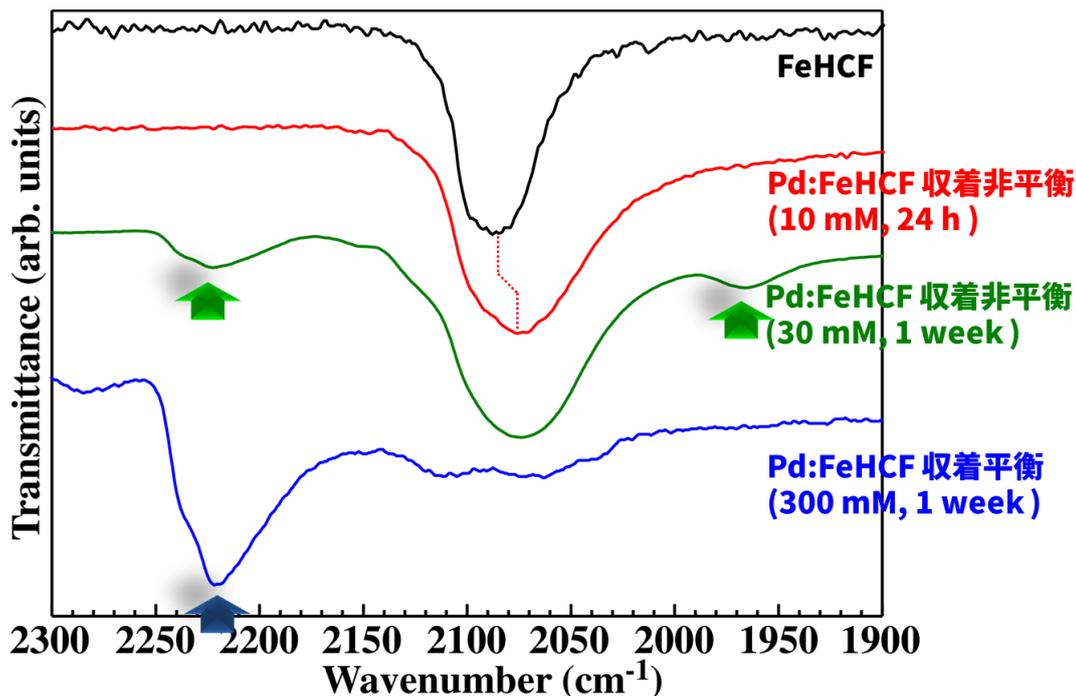


図 3.1-86 FeHCF 及び Pd 収着 FeHCF における CN 基伸縮振動由来の IR スペクトル (Pd を収着していない FeHCF : 黒、非収着平衡 Pd:FeHCF [[Pd]=10 mM・24 時間振盪 : 赤、[Pd]=30mM・1 週間振盪 : 緑]、収着平衡 Pd:FeHCF [[Pd]=300 mM・1 週間振盪 : 青])

AIHCF についても FeHCF と同様の解析を行った。図 3.1-87 に Pd を収着していない AIHCF 及び Pd を収着した Pd:AIHCF における CN 基伸縮振動由来の IR スペクトルを示す。FeHCF の場合と同様に、下段に行くほど、Pd の収着が進んでいるスペクトルである。ただし、AIHCF については、純水に単分散化させる際に使用した NaHCF 由来の CN 基伸縮振動ピークが観測されたため、NaHCF 単体及び NaHCF を加えていない AIHCF のスペクトルも併せて記載した。

2,037 cm^{-1} に着目すると、純粋な NaHCF 及び NaHCF を含んだ AIHCF にはピークが見られるが、NaHCF を含んでいない AIHCF にはピークが見られないことが分かる。したがって、2,037 cm^{-1} のピークは NaHCF の CN 基によるものであることがわかる。また、2,068 cm^{-1} のピークは $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Fe}^{3+}$ の CN 基由来のピーク、2,123 cm^{-1} のピークは $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-AI}^{3+}$ の CN 基由来のピーク、であると考えられる。Pd の収着が増えるに従って、2,068 cm^{-1} に対する 2,123 cm^{-1} のピーク強度が減少していることから、Pd 収着の収着量が増加するとともに、2,123 cm^{-1} に観測されている $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-AI}^{3+}$ 骨格が減少しているものと考えられる。基本的な収着過程は、FeHCF の場合と同様に、一旦、低波数側に成分が現れ、その後、Fe との置換による Pd の収着が進むにつれて、高波数側にピークが修練していく。これは、 Pd^{2+} が骨格中に置換型収着されることを示している。しかしながら、AIHCF の場合は、AIHCF の場合は AI^{3+} と先に置換していくと考えられる。これは、次項で考察する Pd^{2+} の置換エネルギーの理論解析結果からも支持される。

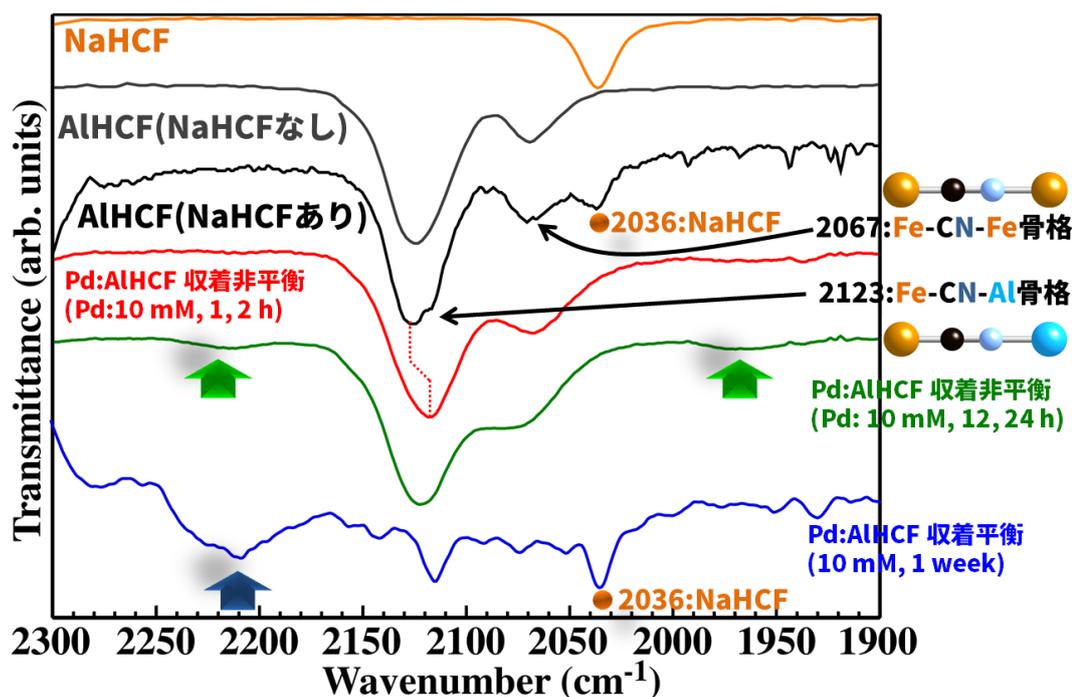


図 3.1-87 AIHCF 及び Pd 収着 AIHCF における CN 基伸縮振動由来の IR スペクトル
 (NaHCF : オレンジ、Pd を収着していない FeHCF : 灰色・黒、非収着平衡 Pd:FeHCF [[Pd]=10 mM・1, 2 時間振盪 : 赤、[Pd] =10mM・12, 24 時間振盪 : 緑]、収着平衡 Pd:FeHCF [[Pd] = 10 mM・1 週間振盪 : 青])

図 3.1-88 に FeHCF 及び Pd 収着 FeHCF の単分散試料の UV-Vis 吸収スペクトルを示す。FeHCF では、収着が進むにつれて 700 nm 付近のピーク強度が減少し、レッドシフトしていることが分かる。このことは、700 nm 付近のピークが Fe^{2+} - Fe^{3+} 間の CT 遷移に由来することから、FeHCF 骨格を成す Fe が Pd に置換されることによる Fe 量の減少と、 Fe^{2+} -CN- Fe^{3+} 骨格から Pd^{2+} -CN- Fe^{3+} 骨格へ変化することによる格子定数の広がりを示唆している。

図 3.1-89 に AIHCF 及び Pd 収着 AIHCF の単分散試料の UV-Vis 吸収スペクトルを示す。AIHCF は、FeHCF に比べて単分散化状態が良くないため、微小粉末による散乱光の影響があり、吸光度にばらつきが生じている。これらの試料においても、700 nm 付近に Fe^{2+} - Fe^{3+} 間の CT 遷移に由来するピークが観測される。IR スペクトル同様、AIHCF 試料には Fe-CN-Fe 骨格を有するナノ粒子が混ざっているためである。これらのピークは、FeHCF 同様に、 Fe^{2+} の Pd 置換が進むことで、 Fe^{2+} -CN- Fe^{3+} 骨格が消失していることと対応している。

③まとめ

収着平衡に達した Pd 収着 FeHCF 及び AIHCF について、分光実験と第一原理計算により収着機構の解析を行った。Pd イオンの FeHCF 及び AIHCF への収着は、骨格を成す Fe 及び Al イオンとの置換により進行することを明らかにした。

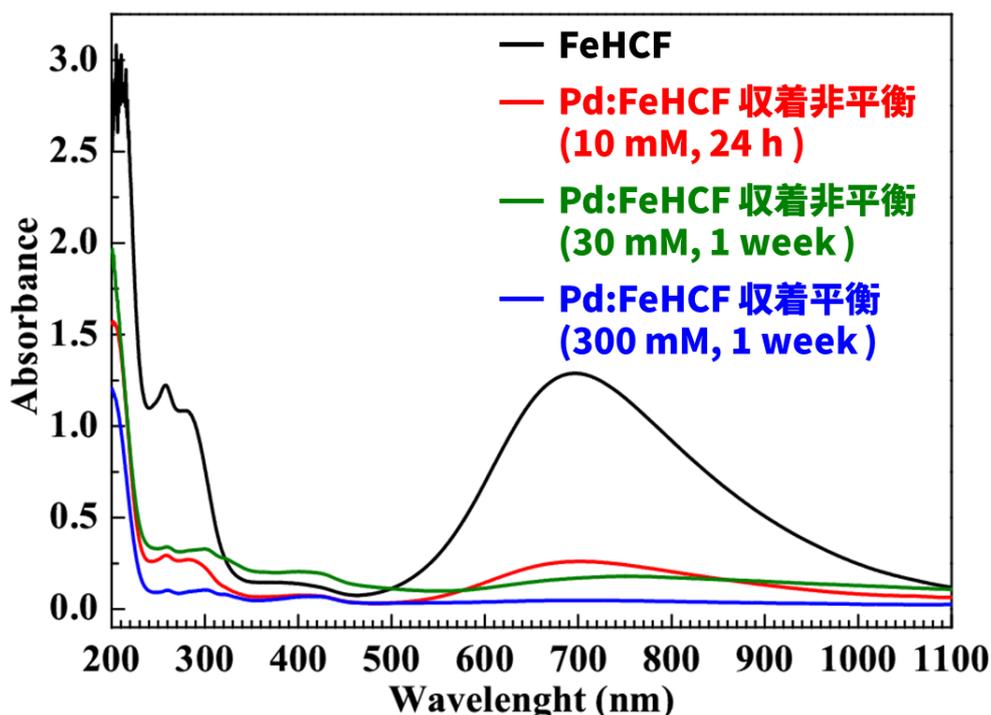


図 3.1-88 FeHCF 及び Pd 収着 FeHCF の単分散試料の UV-Vis 吸収スペクトル (Pd を収着していない FeHCF : 黒、非収着平衡 Pd:FeHCF $[Pd]=10\text{mM} \cdot 24$ 時間振盪 : 赤、 $[Pd] = 30\text{mM} \cdot 1$ 週間振盪 : 緑) 、収着平衡 Pd:FeHCF $[Pd]=300\text{mM} \cdot 1$ 週間振盪 : 青)

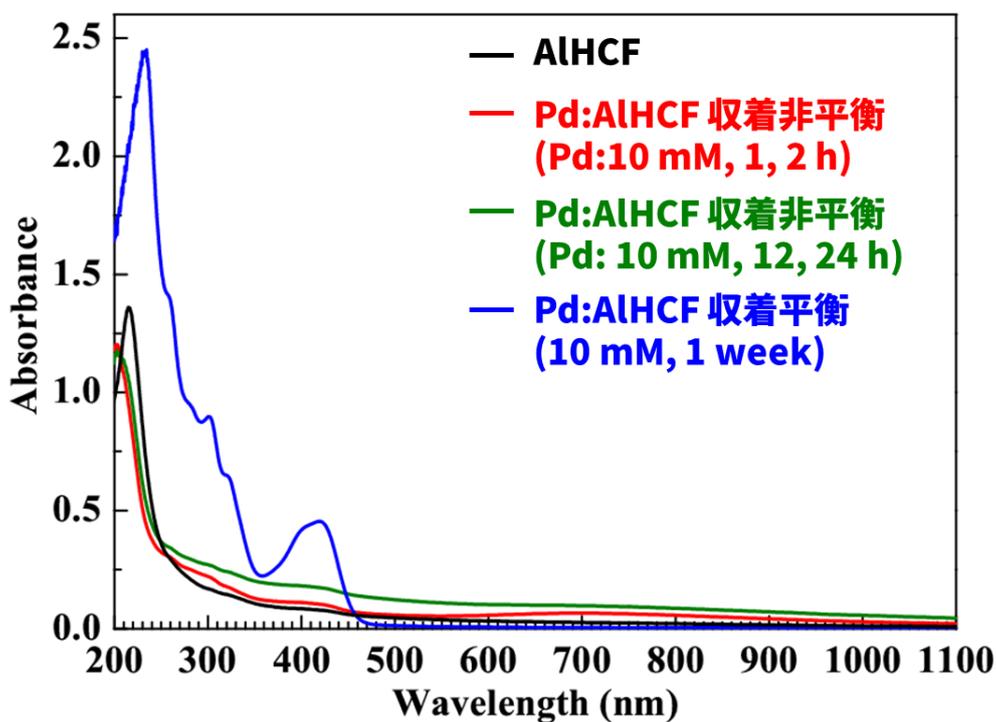


図 3.1-89 AlHCF 及び Pd 収着 Pd:AlHCF の単分散試料の UV-Vis 吸収スペクトル (Pd を収着していない FeHCF : 黒、非収着平衡 Pd:FeHCF $[Pd]=10 \text{ mM} \cdot 1, 2$ 時間振盪 : 赤、 $[Pd] = 10\text{mM} \cdot 12, 24$ 時間振盪 : 緑) 、収着平衡 Pd:FeHCF $[Pd] = 10 \text{ mM}, 1$ 週間振盪 : 青)

(8) 吸着剤の設計に向けた吸着機構における電子論的主要因子の抽出 (H28)

3つの吸着パターン(表面吸着型, 置換型, 侵入型)の原子・分子モデルを用いて、(7)で明らかにされたフェロシアン化物ナノ粒子に対する個々の金属イオンの吸着機構を決めている主要となる電子論的因子を抽出することにより、ガラス固化体の高品質化・発生量低減のための白金族元素回収プロセスに最適な吸着剤の設計指針の基盤構築を図った。理論解析から、吸着金属のイオン半径及び価数には関係なく、金属イオンのフェロシアン化物結晶格子中での拡散パスにおける安定位置が吸着パターンを決める1つの大きな要因であることが示唆された。具体的には、被吸着イオンがd電子系の場合は、フェロシアン化物の骨格を成す金属カチオンと置換型吸着をし、s電子系の場合は空隙へ内包型吸着をすることを明らかにした。また、置換エネルギーの定量的な見積もりから、フェロシアン化物の骨格を成すFeと白金族元素との置換は酸化雰囲気において進行することも分かった。

白金族元素及びMoの吸着剤中での拡散経路及び吸着エネルギーを定量的に見積もることで、吸着剤の設計指針が得られることを明らかにした。設計指針としては、一度、吸着した白金族、Moを吸着剤内で固定化するためには、イオン交換等による再放出の可能性が低い置換型吸着が最も適していると考えられる。そのためには、拡散パスとして(100)面内でトラップされやすいフェロシアン化物吸着剤が適しているといえる。

① 試験方法

これまでに得られた分光実験の知見をもとに、Mo、Ru、Rh、Pd及びCsが、FeHCF及びAlHCF中を拡散・置換するモデルについて第一原理計算により解析を行った。拡散経路の計算は、Quantum-Espresso[15]を用いたNudged Elastic Band(NEB)法[16]を採用し、置換エネルギーの算出には、CASTEPによるGGA+U法[17]を採用した。

② 試験結果及び考察

図3.1-90, 91にMo、Ru、Rh、PdイオンのFeHCF及びAlHCF中の拡散エネルギーを示す。拡散経路として、フェロシアン化物の対称性を考慮し、空隙(4cサイト)から(100)面を通り抜け、隣の4cサイトへ抜ける経路を計算した。Mo、Ru、Rh、Pdともに、(100)面内が最も安定位置となることが分かった。したがって、FeHCF、AlHCF中に入ったMo及び白金族元素は、(100)面内で、一旦トラップされ、その後、骨格を成すFeやAlとの置換反応が起こるものと考えられる。Ruについては、FeHCF中を拡散する際、0.41 eV程度の拡散障壁が存在することが分かった。従って、RuのFeHCFへの吸着では、拡散過程が律速になっていると考えられる。

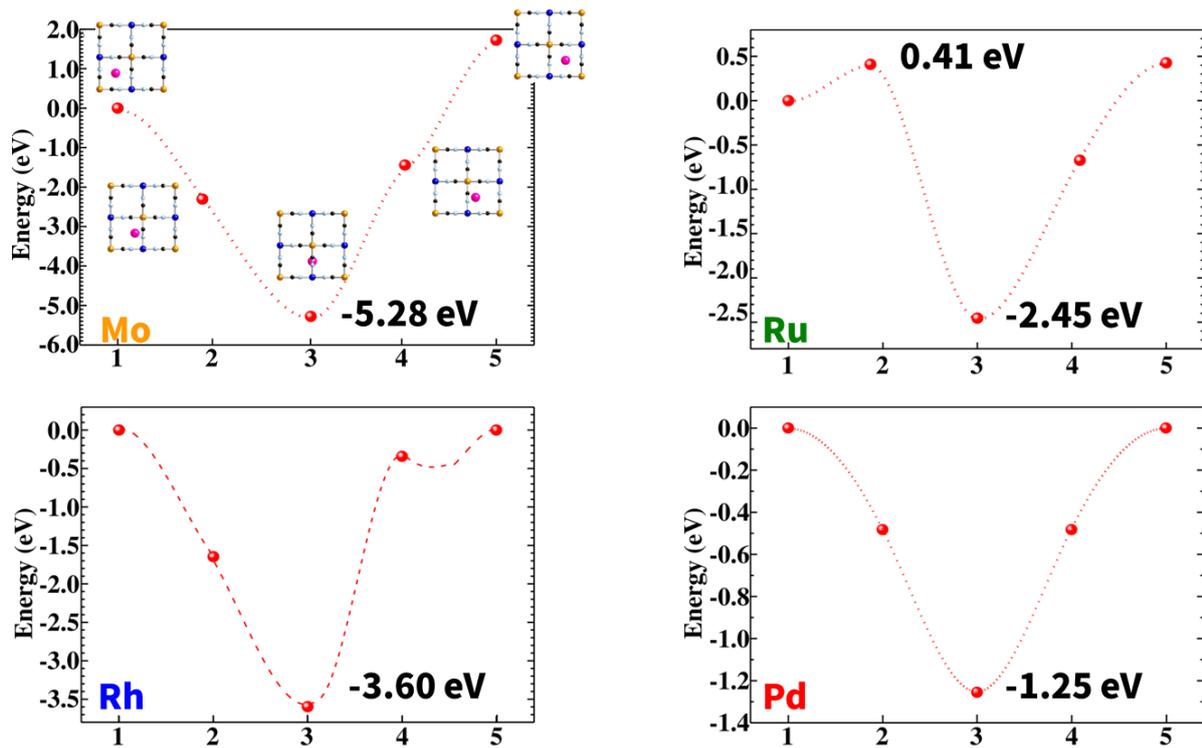


図 3.1-90 Mo, Ru, Rh, Pd イオンの FeHCF 中の拡散エネルギー

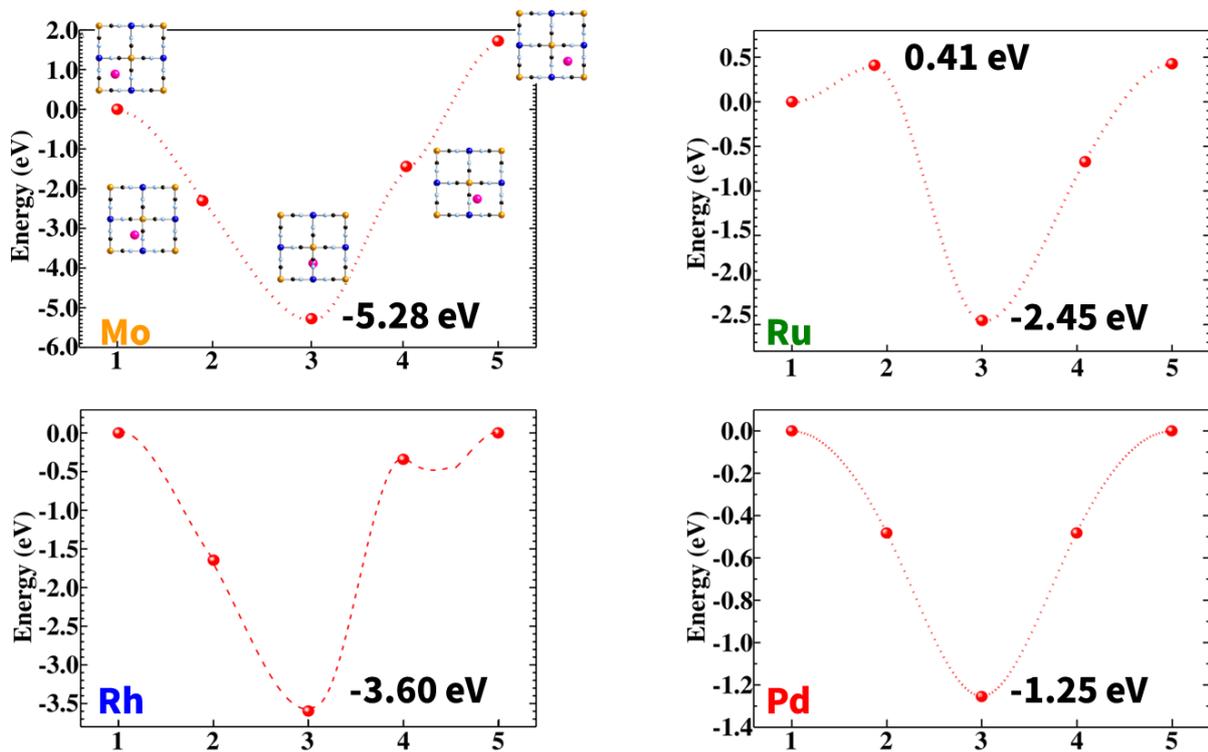


図 3.1-91 Mo, Ru, Rh, Pd イオンの AlHCF 中の拡散エネルギー

次に、式(1)を用いて、置換エネルギーを見積もった。

$$E_S = E_T[defect] - E_T[perfect] + \sum_i \mu_i \quad (1)$$

E_S , $E_T[defect]$, $E_T[perfect]$ 及び μ_i は、それぞれ置換エネルギー、置換元素を含む系の全エネルギー、置換元素を含まない系の全エネルギー及び出入りする元素の化学ポテンシャルである。図 3.1-92、93 に FeHCF 及び AlHCF 中の Fe、Al と Mo、Ru、Rh、Pd との置換エネルギーを示す。置換量は 25 at%とした。ここでは、計算の信頼性を確認するために、化学ポテンシャルとして、中性原子と酸化極限を仮定した2種類の計算を行った。実際の系は、硝酸水溶液中であり、強い酸化雰囲気であると想定されることから、酸化極限の化学ポテンシャルによる置換エネルギーの結果で議論する。

酸化雰囲気下において、FeHCF 中では、 Pd^{2+} は Fe^{2+} と、Mo、Ru、Rh については Fe^{3+} と、それぞれ置換しやすい結果が得られた。一方、AlHCF 中では、酸化雰囲気下において、いずれのイオンも Al^{3+} サイトを置換しやすい結果が得られた。

Pd^{2+} については、AlHCF 中での置換エネルギーが相対的に高いことから、置換が律速になると考えられる。Ru、Rh については、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} との置換がいずれも安定的に起こると考えられる。Mo に関しては、拡散エネルギーの観点から、最も(100)面へのトラップがされやすく、置換が律速になると考えられる。

③まとめ

理論解析から、収着金属のイオン半径及び価数に関係なく、金属イオンのフェロシアン化物結晶格子中での拡散パスにおける安定位置が収着パターンを決める1つの大きな要因であることが示唆された。また、置換エネルギーの定量的な見積もりから、フェロシアン化物の骨格を成す Fe と白金族元素との置換は酸化雰囲気において進行することも分かった。(5)及び(7)項の解析とあわせて、被収着イオンが d 電子系の場合は、フェロシアン化物の骨格を成す金属カチオンと置換型収着をし、s 電子系の場合は空隙へ内包型収着をすることを明らかにした。

白金族元素及び Mo の収着剤中での拡散経路及び収着エネルギーを定量的に見積もることで、収着剤の設計指針が得られることを明らかにした。設計指針としては、一度、収着した白金族元素と Mo を収着剤内で固定化するためには、イオン交換等による再放出の可能性が低い置換型収着が最も適していると考えられる。そのためには、拡散パスとして、(100)面内でトラップされやすいフェロシアン化物収着剤が適しているといえる。

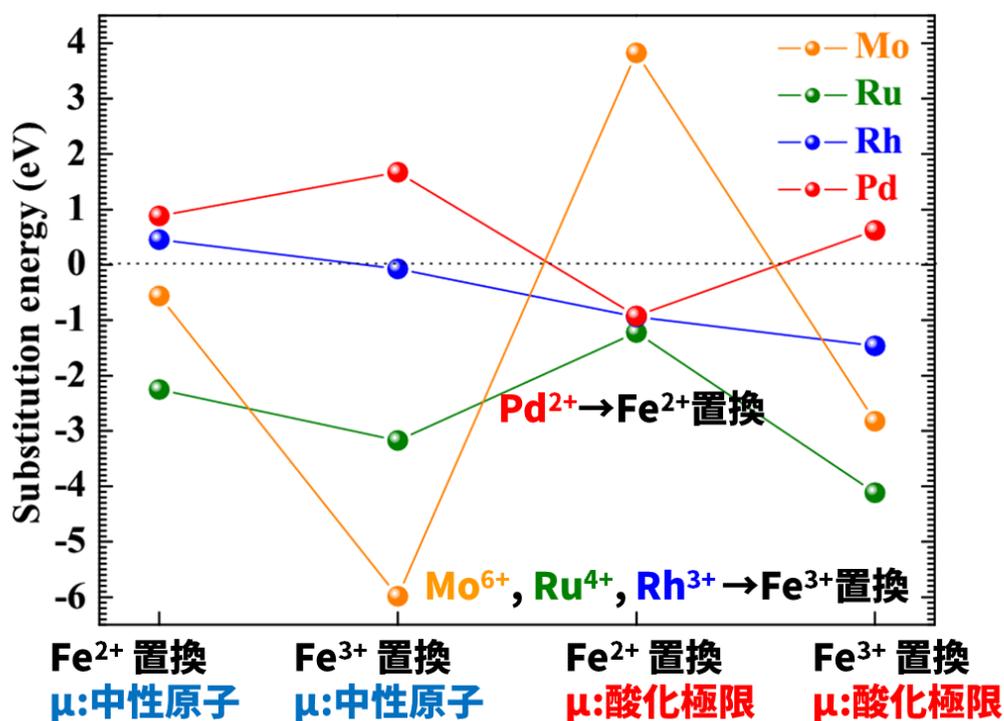


図 3.1-92 FeHCF 中の Fe と Mo, Ru, Rh, Pd との置換エネルギー

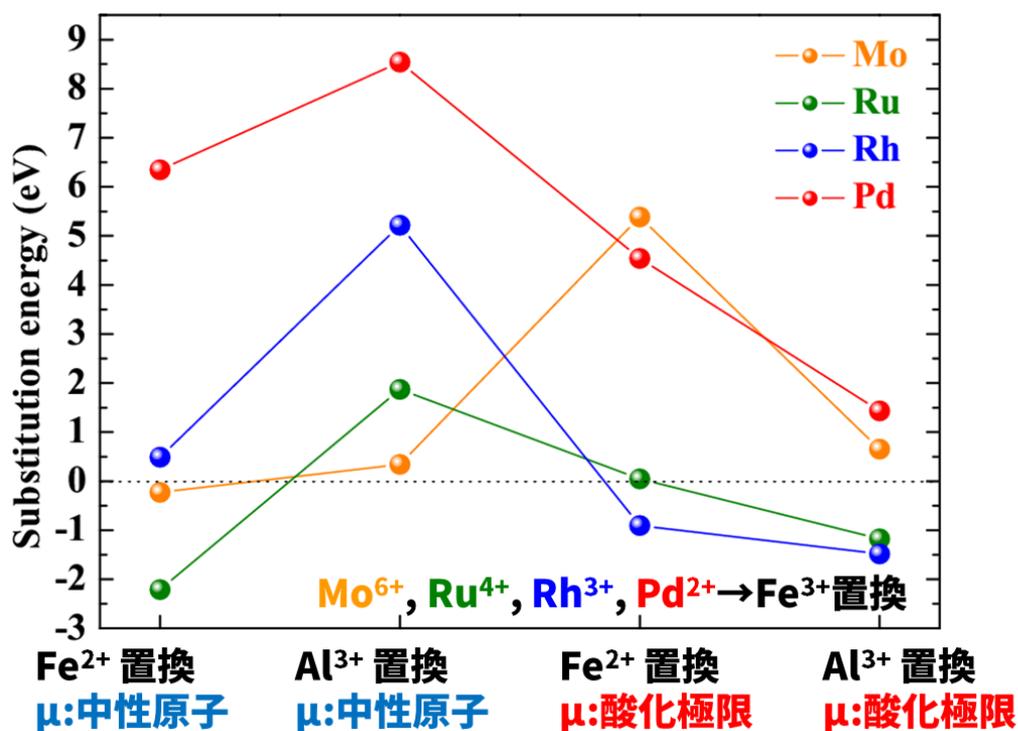


図 3.1-93 AlHCF 中の Fe, Al と Mo, Ru, Rh, Pd との置換エネルギー

参考文献

- [1] M. D. Segall *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 2717 (2002).
- [2] S. J. Clark *et al.*, *Zeit. Kristallogr.* **220**, 567 (2005).
- [3] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [4] H. Tokoro, and S. Ohkoshi, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 021906 (2008).
- [5] S. Watanabe *et al.*, *J. Appl. Phys.* **119**, 235102 (2016).
- [6] K. Ogasawara *et al.*, *Phys. Rev. B* **64**, 115413 (2001).
- [7] S. Watanabe *et al.*, *Phys. Rev. B* **81**, 125128 (2011).
- [8] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
- [9] R. J. H. Clark *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2473 (1977).
- [10] F. Rocca *et al.*, *Solid State Ionics* **121**, 189 (1999).
- [11] Yao-Jen Tu *et al.*, *Chemosphere* **148**, 452 (2016).
- [12] F. Weigend *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- [13] D. Andrae *et al.*, *Theor. Chem. Acta.* **77**, 123 (1990).
- [14] P. Stephens *et al.*, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- [15] P. Giannozzi *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [16] G. Henkelman *et al.*, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).
- [17] M. Cococcioni and S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **71**, 035105 (2005).

3.1.3 高レベル廃液環境における無機吸着剤の吸着性能試験

本事業ではガラス固化プロセスの上流工程においてフェロシアン化物等の無機吸着剤を用いて高レベル放射性廃液から Mo と白金族元素を選択吸着・回収するプロセスを提案している。そのため、高レベル放射性廃液環境における無機吸着剤の吸着性能を調べることは大変重要となる。

そこで、高レベル廃液環境における無機吸着剤の吸着性能を評価することを目的として、平成 26 年度には、フェロシアン化物とセラミックス担体の γ 線照射試験、実高レベル廃液吸着試験を実施した。3.1.1 で合成したフェロシアン化物とセラミックス担体に対して γ 線照射を行い、照射後のフェロシアン化物への Mo、白金族元素の吸着性能、照射後のセラミックス担体への白金族元素の吸着性能を調べ、 γ 線照射の吸着性能への影響を調べた。また、照射済み燃料の硝酸溶解液に含まれる U、Pu を陰イオン交換樹脂で除去し、実高レベル廃液を準備した。

平成 27 年度には、無機吸着剤への γ 線照射試験、模擬高レベル廃液に対する無機吸着剤の吸着性能を調べるための試験、高レベル廃液環境における無機吸着剤の吸着試験を実施した。3.1.1 で合成された 3 種類の無機吸着剤に対して γ 線照射を行い、照射後のフェロシアン化物への Mo、白金族元素の吸着性能、照射後のセラミックス担体への白金族元素の吸着性能、フェロシアン化物含浸セラミックス吸着剤の Mo、白金族元素の吸着性能を調べ、 γ 線照射の吸着への影響を調べた。そして、3.1.1 で合成された無機吸着剤に対して模擬高レベル廃液を用いた吸着試験を行い、Mo、白金族元素の同時回収に適した無機吸着剤を選択した。また、無機吸着剤を用いて実高レベル廃液中の Ru、Rh、Pd、Mo の吸着試験を実施した。

平成 28 年度には、無機吸着剤への γ 線照射試験、実高レベル廃液（実液）を用いた無機吸着剤の吸着性能試験を実施した。3.1.1 で合成された無機吸着剤に対する γ 線照射試験、及び照射後の無機吸着剤を用いた Mo、白金族元素の吸着試験を行い、 γ 線照射の吸着への影響を調べた。また、無機吸着剤を用いて高レベル廃液中の Ru、Rh、Pd、Mo の吸着試験を実施した。そして、実高レベル廃液を用いた試験と並行して、 γ 線照射後の白金族単元素含有硝酸水溶液からのフェロシアン化物による Pd、Ru、Rh の吸着試験を実施した。

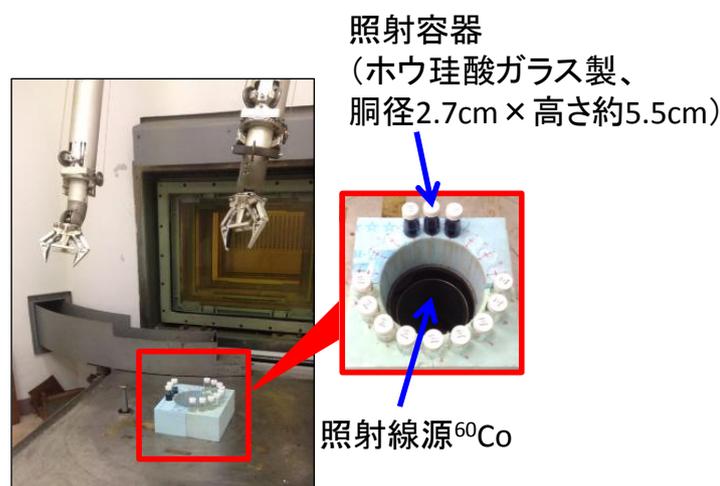
(1) フェロシアン化物とセラミックス担体の γ 線照射試験 (H26)

3.1.1 で合成したフェロシアン化物とセラミックス担体に対して γ 線照射試験を行い、照射後のフェロシアン化物への Mo、白金族元素の吸着試験、照射後のセラミックス担体への白金族元素の吸着試験を行い、 γ 線照射の吸着への影響を調べた。また、 γ 線照射前後の吸着剤の XRD を測定し、構造に対する γ 線照射の影響を調べた。

3.1.1 で合成したフェロシアン化アルミニウム：AlHCF#42A（合成時の乾燥方法：加熱乾燥）、42B（合成時の乾燥方法：非加熱乾燥）、FS 研究で合成した AlHCF#34（合成時の乾燥方法：加熱乾燥）、#35（合成時の乾燥方法：非加熱乾燥）、及び 3.1.1 で合成したセラミックス担体：ZrO₂（焼成温度 1000℃）の計 5 種類の吸着剤を用いた[1, 2]。吸着剤約 100 mg をホウケイ酸ガラス製スクリー管瓶（胴径 2.7cm×高さ約 5.5cm）に入れ、東京工業大学コバルト 60 照射室にて γ 線を照射した。照射線源は ⁶⁰Co、線量率は 3.44 kGy/h であった。積算照射線量 1MGy のサンプルを回収し、金属イオン吸着試験を行い、XRD を測定した。XRD 測定には東工大すずかけ台分析支援センターの粉末 X 線回折装置（Ultima 4、リガク）を用いた。AlHCF#42A、#42B に対し

ては、3.1.1におけるPd, Ru, Rh, Cs, Na, Fe, Mo, Gdの8成分の収着試験方法と同様の方法で収着試験を行った。セラミックス担体ZrO₂に対しては、Pd, Ru, Rhの白金族元素3成分での収着試験を行った。Pd, Ru, Rhの各金属イオン濃度は0.01 mM含む1.5 M硝酸水溶液を用い、収着剤の量は25 mgとした。その他の試験方法は、3.1.1における8成分収着試験と同様である。

積算照射線量1MGy(300.3 hour)の試料を回収した結果、全ての試料において目視での色の変化が見られた。AlHCF#42Aと42B、ZrO₂についてXRDを測定した結果、全ての試料において、 γ 線の照射前後でXRDに特徴的な変化は見られず、収着剤の結晶構造の大きな変化は起こっていないと考えられた。また、 γ 線照射前後のAlHCF#42A及び42Bを用いてPd, Ru, Rh, Cs, Na, Fe, Mo, Gdの8成分の収着試験を行い、セラミックス担体、ZrO₂に対しては、Pd, Ru, Rhの白金族元素3成分での収着試験を行った結果、 γ 線照射後のAlHCFの収着性能の低下は見られず、Rh, Na, Fe, Mo, Gdに対する収着率が上昇した。ZrO₂は、照射後、Ruの収着率が若干低下する傾向が見られた。一方で、照射を継続し積算線量10MGyまでの照射を受けた収着剤のMoや白金族元素の収着性能や担体の白金族元素の収着性能の把握、これら収着試験における金属イオン濃度の定量値の再現性の確認や分析方法の向上が次年度への課題となった。



(東工大コバルト60照射室にて実施)

図 3.1-94 γ 線照射試験の様子の写真

(2) 無機吸着剤への γ 線照射試験 (H27~H28)

平成27年度、平成28年度には3.1.1で合成された3種類の無機収着剤に対して γ 線照射試験を行い、平成26年度から継続して照射を実施し回収後のフェロシアン化物へのMo、白金族元素の収着試験、そして、照射後のセラミックス担体への白金族元素の収着試験を行い、平成27年度に γ 線照射の収着への影響を調べた。平成28年度にはフェロシアン化物含浸セラミックス収着剤(AlHCF担持体)のMo、白金族元素の収着試験を行い、 γ 線照射の収着への影響を調べた。

3.1.1で合成された無機収着剤に対して γ 線照射を行い、 γ 線照射の収着剤への影響を調べた。平成26年度の γ 線照射試験と同様に、 γ 線照射にあたっては東工大コバルト60照射室の⁶⁰Co

線源を利用した。一方、平成 26 年度に γ 線照射を開始した AIHCF、セラミックス担体 ZrO_2 に対して、平成 27 年度には積算線量 10 MGy になるまで照射を行った試料を収着試験に用いた。被照射試料は (1) と同様の試料の FS 研究で合成した AIHCF#34 (合成時に加熱乾燥)、#35 (合成時に非加熱乾燥)、平成 26 年度の本研究にて合成した AIHCF#42A (合成時に加熱乾燥)、#42B (合成時に非加熱乾燥)、 ZrO_2 (焼成温度 1000°C) とした。非照射及び照射を受けた後の AIHCF 及び ZrO_2 を回収し、外観の観察、そして、結晶構造へ γ 線が与える影響を調べるため XRD 測定をした。XRD 測定には平成 26 年度と同様に東工大すずかけ台分析支援センターの粉末 X 線回折装置 (Ultima 4、リガク) を用いた。平成 26 年度には積算線量 1MGy までの試験結果を報告したが、平成 27 年度に新たに積算線量 10MGy までの照射を受けた AIHCF、 ZrO_2 の試験結果が得られたので追加して報告した。ただし、AIHCF#34 については試料量の都合上、積算線量 2MGy までしか照射できなかったため 2MGy までの結果を報告した。

γ 線非照射及び照射を受けた後の AIHCF の Mo、白金族元素の収着試験を行い、その収着性能を評価するにあたり、平成 26 年度の収着試験と同様に Mo や白金族元素 (Pd, Ru, Rh) に加えて、その収着性能に影響を及ぼす可能性のある Cs, Na, Fe、さらにランタノイドの Gd を加えた 8 成分の金属イオンを含有する硝酸水溶液 (8 成分系硝酸水溶液) において収着試験を行った。Pd, Ru, Rh, Cs, Fe, Mo, Gd 各金属イオン濃度は 1 mM、Na 濃度は 100 mM、硝酸濃度は 1.5 M となるように 8 成分系硝酸水溶液を調製し、これを収着試験に用いた (8 成分系硝酸水溶液の調製法の詳細については 3.1.1 を参照)。 ZrO_2 に対しては、Pd, Ru, Rh の白金族元素 3 成分での収着試験を行った。Pd, Ru, Rh の各金属イオン濃度は 0.01 mM の 1.5 M 硝酸水溶液を用い試験を行った。

平成 27 年度に誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES、島津製作所製、ICPE-9000) による金属濃度分析方法を改良したので、平成 26 年度に評価した非照射及び積算線量 1MGy の照射を受けた AIHCF、 ZrO_2 についても、平成 27 年度、改めて平成 26 年度と同様の収着試験を実施し、 γ 線照射の収着への影響を再評価・検討した。

AIHCF の収着試験においては、13.5 mL バイアル瓶に積算線量の異なる AIHCF をそれぞれ 10 mg 加え、そこへ、固液比が 0.002 [g/mL]となるよう上述の 8 成分系硝酸水溶液 5 mL を加え、収着試験を行った。試験手順の詳細は 3.1.1 の 8 成分系試験と同様とした。また、 ZrO_2 の収着試験においては、13.5 mL バイアル瓶に積算線量の異なる ZrO_2 をそれぞれ 25 mg 加え、そこへ、固液比が 0.0025 [g/mL]となるように上述の白金族元素 3 成分の硝酸水溶液 10 mL を加え、収着試験を行った。試験手順の詳細は AIHCF と同様であるが、AIHCF では金属濃度の分析装置として ICP-AES を用いたが、 ZrO_2 の試験での上澄み液中の各金属の濃度は AIHCF と比べて低いため誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS、7700x、Agilent Technologies) により測定した。

平成 26 年度に照射を開始した試料に対して、本年度、積算線量 10MGy までの照射を行い、試料を回収した。 γ 線非照射及び積算線量 1~10MGy の照射を受けた後の AIHCF、 ZrO_2 の写真を図 3.1-95 に示す (AIHCF#34 は積算線量 2MGy まで)。写真下部の数値は積算線量を示している。AIHCF はいずれの試料においても照射後に色の変化が見られた。 ZrO_2 も同様にいずれの試料においても照射後に色の変化が見られた。また、 γ 線非照射及び積算線量 1~10MGy の照射を受けた後の AIHCF、 ZrO_2 の XRD 測定結果を図 3.1-96 に示す (AIHCF#34 は積算線量 2MGy まで)。全ての試料の XRD 測定結果においてパターンに概ね大きな変化は見られず、 γ

線照射により結晶構造に大きな変化は起こっていないと考えられる。

γ 線非照射及び積算線量 1~10MGy の照射を受けた後の AIHCF の 8 成分系硝酸水溶液での収着試験の結果、 ZrO_2 の白金族元素 3 成分の硝酸水溶液での収着試験の結果を、それぞれ、表 3.1-12、表 3.1-13 に示す。それぞれの表中の括弧内に記載の数値は平成 26 年度に同様の試験条件にて実施した収着試験の結果を示している。

γ 線照射を受けた後の AIHCF は全体的な傾向として若干の収着率の低下は見られるものの、積算線量 10MGy 照射後の試料においても、Mo、白金族元素に対する高い収着性能が確認された。ランタノイドの Gd に対する収着はほぼみられなかった。 γ 線照射を受けた後の ZrO_2 は収着率が大きく変化することはなかったが、照射を受けた後において若干の白金族各元素の収着率の増加が確認された。平成 26 年度に実施した試験では微量濃度の分析にも関わらず ICP-AES による分析を行ったため誤差が大きい、平成 27 年度は微量濃度のオーダーに合わせて ICP-MS による分析を行ったため、過去の分析値と比べて分析値の信頼性は高いと思われる。

続いて、平成 28 年度に 3.1.1 で合成された無機収着剤のうち AIHCF 担持体に対して γ 線照射を行い、 γ 線照射の収着剤への影響を調べた。 γ 線照射方法は上述の方法と同様の方法とした。非照射及び照射を受けた後の AIHCF 担持体を回収し、外観の観察を行った。そして、 γ 線非照射及び照射を受けた後の AIHCF 担持体の Mo、白金族元素の収着試験を行い、その収着性能を評価するにあたり、Mo や白金族元素 (Pd、Ru、Rh) に加えて、その収着性能に影響を及ぼす可能性のある Cs、Fe、さらに、ランタノイドの Gd を加えた 7 成分の金属イオンを含有する硝酸水溶液 (7 成分系硝酸水溶液、ただし Mo はモリブデン酸ナトリウムを使用した。本試薬の使用に伴い若干の Na は溶液に含有される。) において収着試験を行った。Pd、Ru、Rh、Cs、Fe、Mo、Gd 各金属イオン濃度は 1 mM、硝酸濃度は 1.5 M となるように 7 成分系硝酸水溶液を調製し、これを収着試験に用いた (7 成分系硝酸水溶液の調製法の詳細については 3.1.1 を参照)。

収着試験においては、6mL バイアル瓶に積算線量の異なる収着剤をそれぞれ 40mg 加え、そこへ、AIHCF 担持体への AIHCF 担持率約 10wt% (目安) を考慮し、固液比が 0.02 [g/mL] となるよう上述の 7 成分系硝酸水溶液 2 mL を加え、蓋を閉め、室温で 16 時間激しく振盪した。振盪後、上澄み液を孔径 0.22 μ m のシリンジフィルターで濾過し、濾液を遠沈管に移し、さらに遠心分離した (10000 rpm、10 min)。10000 rpm の遠心分離には Mini Centrifuge (MCF-1350、LMS) を用いた。10000 rpm の遠心分離後に得られた上澄み液中の各金属の濃度を ICP-AES により測定し、 γ 線非照射及び照射を受けた後の AIHCF 担持体の Mo、白金族元素の収着性能を評価した。

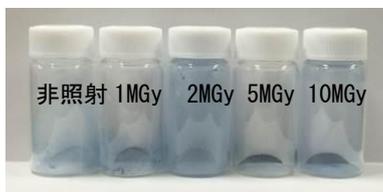
積算線量 1MGy までの照射を行い、AIHCF 担持体を回収した。 γ 線非照射及び積算線量 0.5~1MGy の照射を受けた後の収着剤の写真を図 3.1-97 に示す。写真下部の数値は積算線量を示している。いずれの試料においても照射後に大きな色の変化が見られなかった。また、 γ 線非照射及び積算線量 0.5~1MGy の照射を受けた後の AIHCF の 7 成分系硝酸水溶液での収着試験の結果、 γ 線照射を受けた後の収着剤であっても、 γ 線非照射の試料と概ね変わらず Mo、白金族元素に対する高い収着性能が確認された。



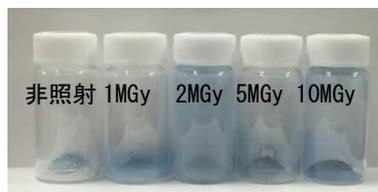
(a) AIHCF#34



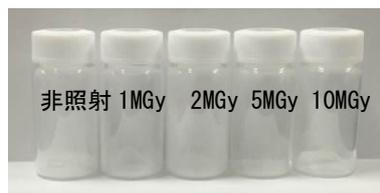
(b) AIHCF#35



(c) AIHCF#42A



(d) AIHCF#42B



(e) ZrO_2

図 3.1-95 γ 線非照射及び照射を受けた後の AIHCF 及び ZrO_2 の写真
(左から順番に、非照射試料、積算線量 1MGy、2MGy、5MGy、10MGy 照射試料)

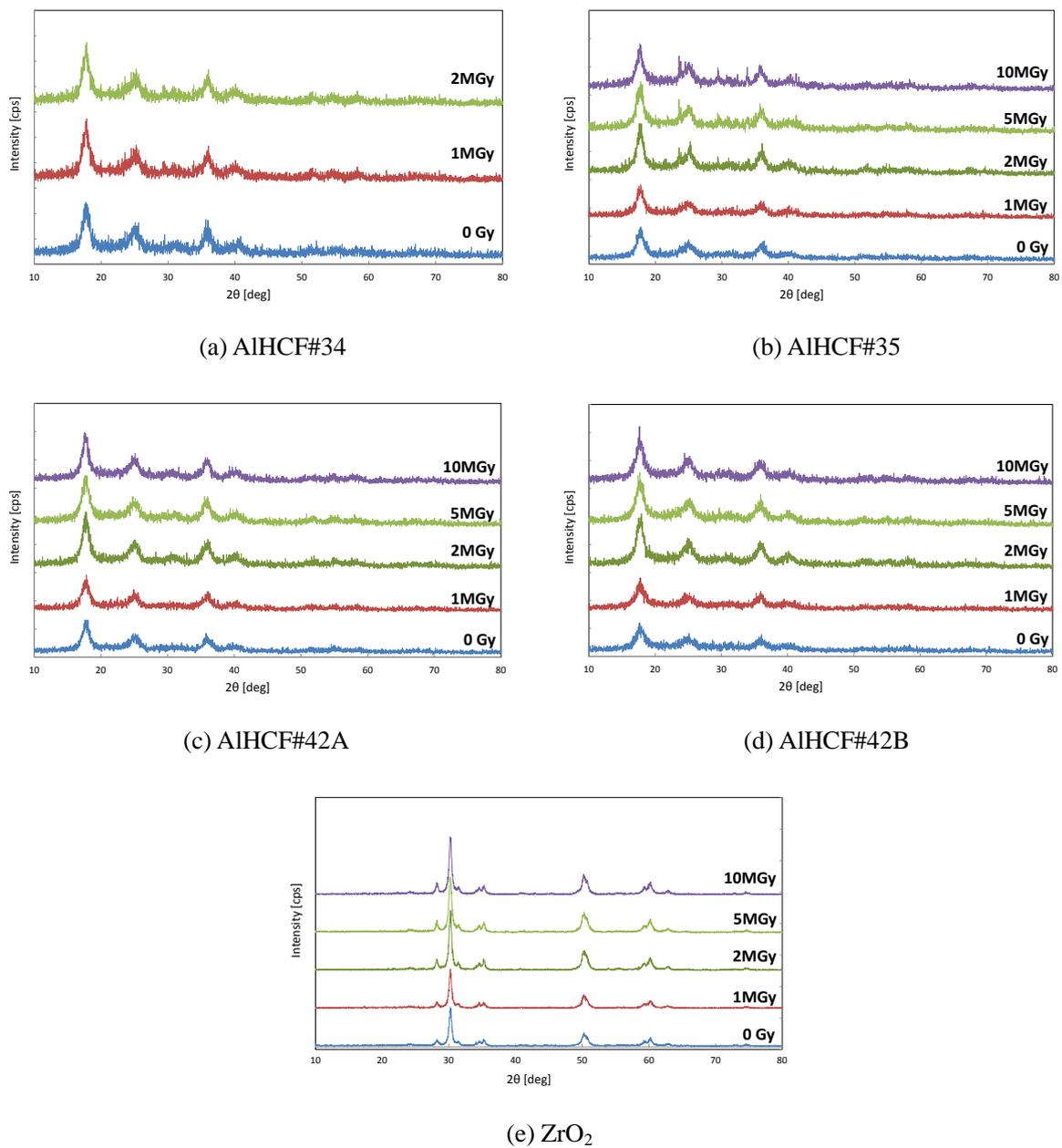


図 3.1-96 γ 線非照射及び照射を受けた後の AIHCF 及び ZrO_2 の XRD 測定結果
(非照射及び積算線量 1~10MGy)

表 3.1-12 γ 線非照射及び積算線量 1~10MGy の照射を受けた後の AIHCF の収着試験結果

試料	特徴	積算線量 [MGy]	Pd	Ru	Rh	Cs	Na	Fe	Mo	Gd	Al
			収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]
AIHCF #34	加熱乾燥	非照射	99.8	91.7	19.3	13.4	3.6	5.2	29.5	0.0	47.2
		1	100.0	60.4	9.5	18.2	3.6	-0.3	24.8	0.8	39.6
		2	100.0	67.6	8.9	18.3	2.7	1.4	29.1	0.4	47.0
AIHCF #35	非加熱乾燥	非照射	100.0	91.9	18.1	25.8	2.7	14.2	45.7	1.0	49.2
		1	100.0	46.5	6.4	18.5	2.7	2.8	27.5	1.3	36.0
		2	100.0	64.2	7.6	28.8	2.7	2.1	29.5	0.9	40.0
		5	100.0	91.4	7.2	21.0	0.9	-9.4	18.2	1.0	68.2
		10	100.0	71.8	3.2	20.7	0.0	-9.4	15.9	0.1	60.8
AIHCF #42A	加熱乾燥	非照射	99.9 (100.0)	92.6 (93.6)	26.8 (30.9)	16.7 (29.6)	0.9 (-4.3)	19.1 (5.0)	44.2 (53.3)	0.3 (1.9)	53.4
		1	100.0 (100.0)	85.5 (96.8)	13.7 (46.8)	24.1 (26.7)	1.8 (14.3)	5.6 (44.3)	38.2 (70.2)	0.4 (46.5)	42.6
		2	100.0	83.2	12.9	23.0	1.8	8.0	39.9	0.4	46.2
		5	100.0	81.3	12.9	26.9	1.8	5.9	41.1	0.1	52.8
		10	100.0	77.3	11.7	17.6	1.8	-0.7	33.9	0.5	52.4
AIHCF #42B	非加熱乾燥	非照射	100.0 (100.0)	93.0 (93.9)	32.0 (30.1)	25.6 (26.8)	1.8 (-4.8)	1.7 (-46.7)	53.3 (54.5)	0.5 (6.5)	80.8
		1	100.0 (100.0)	92.9 (97.2)	22.3 (48.5)	28.2 (27.0)	0.9 (20.0)	19.1 (26.2)	51.7 (70.6)	0.4 (48.1)	59.4
		2	100.0	93.0	15.1	25.3	0.9	10.1	45.5	0.5	55.8
		5	100.0	92.6	13.1	32.1	0.0	-3.1	38.0	0.1	67.8
		10	100.0	89.9	11.1	23.0	0.0	1.7	39.9	0.5	63.0

※表中の括弧内に記載の数値は平成 26 年度に同様の試験条件にて実施した収着試験の結果

表 3.1-13 γ 線非照射及び積算線量 1~10MGy の照射を受けた後の ZrO₂ の収着試験結果

試料	積算線量 [MGy]	Pd	Ru	Rh	Zr
		収着率 [%]	収着率 [%]	収着率 [%]	溶液中濃度 [mg/L]
ZrO ₂	非照射	0.8 (0.0)	0.0 (27.2)	0.0 (0.0)	0.7
	1	0.0 (0.0)	0.0 (30.4)	0.0	1.0
	2	6.3	2.7	3.1	0.6
	5	2.0	0.0	0.5	0.9
	10	5.2	0.8	0.9	0.5

※表中の括弧内に記載の数値は平成 26 年度に同様の試験条件にて実施した収着試験の結果

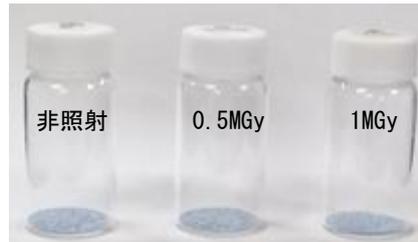


図 3.1-97 γ 線非照射及び照射を受けた後の AIHCF 担持体の写真
(左から順番に、非照射試料、積算線量 0.5MGy、1MGy 照射試料)

(3) 模擬高レベル廃液に対する無機吸着剤の吸着性能 (H27)

3.1.1 で合成された無機吸着剤に対して模擬高レベル廃液 (26 成分模擬 HLLW) を用いた吸着試験を行い、Mo、白金族元素の同時回収に適した無機吸着剤の評価・検討を行った。

① 模擬高レベル廃液 (26 成分模擬 HLLW)

本研究で使用した 26 成分模擬 HLLW は平成 25 年度「原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ」FS 研究で使用した模擬廃液と同一のものであり、低燃焼度の条件における組成を想定したものである。26 成分模擬 HLLW の組成及び濃度を表 3.1-14 にまとめる。本模擬廃液は日本原燃株式会社にて使用されている模擬廃液と類似の組成を有するものであり、株式会社化研にて作製されたものである。時間の経過とともに、廃液中の Mo、Zr、Te 等の成分の一部が沈殿するため、沈殿物と上澄み液を分離し、上澄み液を吸着試験に用いた。表 3.1-14 の濃度を吸着試験前の初期濃度とするのではなく使用毎に上澄み液の全元素の濃度を分析しこれを吸着試験前の初期濃度として取り扱った (実際の 26 成分模擬 HLLW の初期濃度に関しては、例えば図 3.1-99 の 26 成分模擬 HLLW の各元素の濃度を参照)。

② 26 成分模擬 HLLW におけるフェロシアン化物による吸着試験

13.5 mL バイアル瓶に金属種の異なる各種フェロシアン化物をそれぞれ 200 mg 加え、そこへ固液比が 0.04 [g/mL]となるよう 26 成分模擬 HLLW 5 mL を加え、蓋を閉め、室温で 16 時間激しく振盪した。その後、遠心分離、フィルター分離を経て得られた上澄み液中の各金属の濃度を ICP-AES、または、ICP-MS により測定し、各金属の吸着率[%]を算出し、Mo、白金族元素の同時回収に適したフェロシアン化物について評価・検討した[3]。フェロシアン化物の試験試料として、平成 26 年度に合成した AIHCF#48A (合成時に加熱乾燥)、#48B (合成時に非加熱乾燥)、そして、本年度に洗浄操作を見直し新たに合成した FeHCF#60、CuHCF#61、AIHCF#65 を使用した[2]。

表 3.1-14 26 成分模擬 HLLW の組成及び濃度

元素	化研出荷時測定結果			試薬
	[mol/L]	[mg/L]	分析方法	
Na	9.8E-01	22530.2	ICP-AES	NaNO ₃
P	4.0E-03	123.9	ICP-AES	H ₃ PO ₄
K	1.8E-03	70.4	ICP-AES	KNO ₃
Fe	3.0E-02	1675.5	ICP-AES	Fe(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O
Cr	5.9E-03	306.8	ICP-AES	Cr(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O
Ni	9.6E-03	563.4	ICP-MS	Ni(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O
Co	1.9E-03	112.0	ICP-MS	Co(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O
Cs	4.1E-02	5448.9	ICP-MS	CsNO ₃
Sr	9.9E-03	867.4	ICP-AES	Sr(NO ₃) ₂
Ba	2.0E-02	2746.0	ICP-AES	Ba(NO ₃) ₂
Zr	4.9E-02	4469.8	ICP-AES	ZrO(NO ₃) ₂ ・2H ₂ O
Mo	3.0E-02	2878.2	ICP-AES	Na ₂ MoO ₄ ・2H ₂ O
Mn	1.9E-02	1043.9	ICP-AES	Mn(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O
Ru	1.9E-02	1920.9	ICP-AES	硝酸溶液
Rh	4.5E-03	463.1	ICP-AES	硝酸溶液
Pd	1.9E-02	2021.6	ICP-AES	硝酸溶液
Ag	1.1E-03	118.7	ICP-MS	AgNO ₃
Zn	4.0E-04	26.2	ICP-MS	Zn(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O
Te	5.1E-03	650.8	ICP-AES	H ₆ TeO ₆
Y	8.1E-03	720.2	ICP-AES	Y(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
La	2.0E-02	2778.0	ICP-AES	La(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Ce	4.0E-02	5604.0	ICP-AES	Ce(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Pr	2.0E-02	2818.0	ICP-MS	Pr(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Nd	5.9E-02	8507.8	ICP-AES	Nd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Sm	9.0E-03	1353.6	ICP-MS	Sm(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Gd	4.0E-02	6292.0	ICP-AES	Gd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O

(硝酸濃度：1.5M、(株)化研製、LOT No. 12DS-2012.09)

AIHCF において加熱乾燥、非加熱乾燥といったように合成時の乾燥方法が異なる AIHCF を試験試料として選定した理由としては、FS 研究の模擬高レベル廃液を用いた収着試験において合成時の乾燥方法がランタノイドの収着性能に差異を与える可能性が示唆され、このような収着性能の差異が本年度の 26 成分模擬 HLLW における収着試験においても再確認されるかどうかを検討するためである。

合成時の乾燥方法の異なる AIHCF による 26 成分模擬 HLLW における収着試験の結果を図 3.1-98 に示す。AIHCF#48A、#48B は平成 26 年度に合成したものであり、それぞれ、合成時の乾燥において加熱乾燥、非加熱乾燥したものである。試験の結果、いずれの AIHCF においても、Mo、白金族元素に対する高い収着性能が確認されたが、FS 研究にて実施した試験の傾向とは異なり、合成時の加熱乾燥、非加熱乾燥といった乾燥方法によらず、ランタノイドに対する収着は見られなかった。平成 28 年度に金属濃度分析法の改良を行ったことで明らかになったことであり、過去の分析値に比べて、分析値の信頼性は高く、26 成分模擬 HLLW において、AIHCF の合

成時の加熱乾燥、非加熱乾燥といった乾燥方法の違いはランタノイドの収着性能に影響を与えないことが明らかになった。また、洗浄操作を見直し、平成 28 年度に追合成した金属種の異なるフェロシアン化物、ここでは、FeHCF#60、CuHCF#61、AlHCF#65B を用いて、26 成分模擬 HLLW において試験を行った結果を図 3.1-99 に示す。いずれの収着剤においても Pd 及び Ag に対する高い収着性がみられた。Mo 及び白金族元素に対しては AlHCF#65B が他の収着剤に比べて最も高い収着率を示した。CuHCF#61 は Pd と Cs に対して他の収着剤に比べて高い選択性を有することが確認された。従来、金属種の異なるフェロシアン化物を用いて我々が実施した試験結果の傾向と一致しており、再現性が確認された。

また、AlHCF#65B は他の収着剤と比べて、Fe、Co、Ni、Zn に対して比較的高い収着性能を示した。Ag、Fe、Co、Ni、Zn、Cs などに対する収着は Mo、白金族元素の選択的収着にとって不利に働くが、このうち、Ag、Co、Zn については高レベル廃液中の含有量が比較的に少ないため、Mo、白金族元素収着に対する影響は少ないと考えられる。

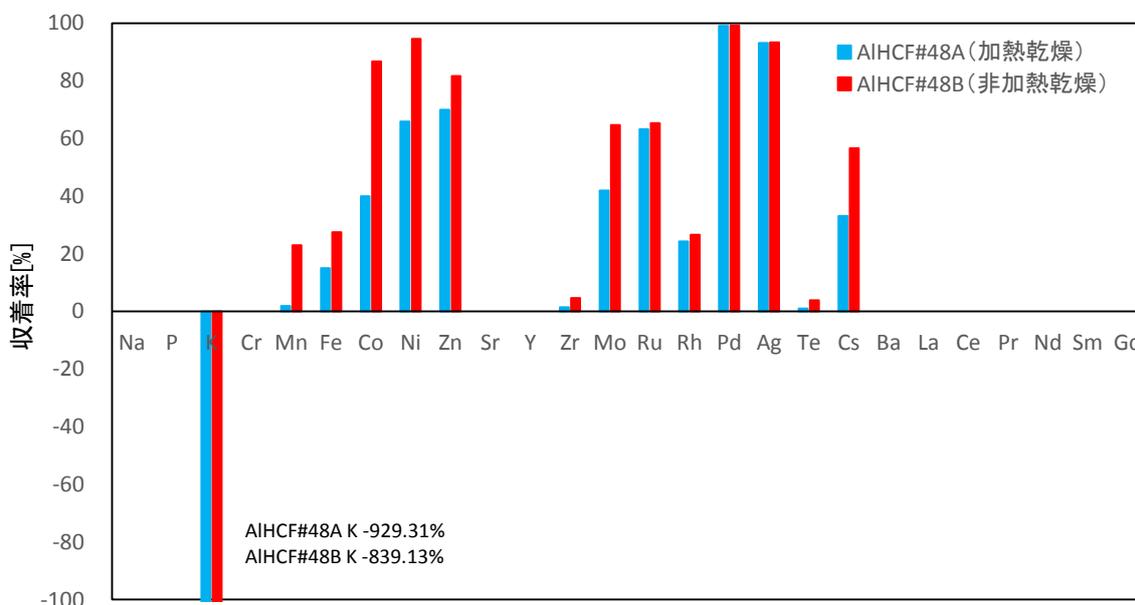
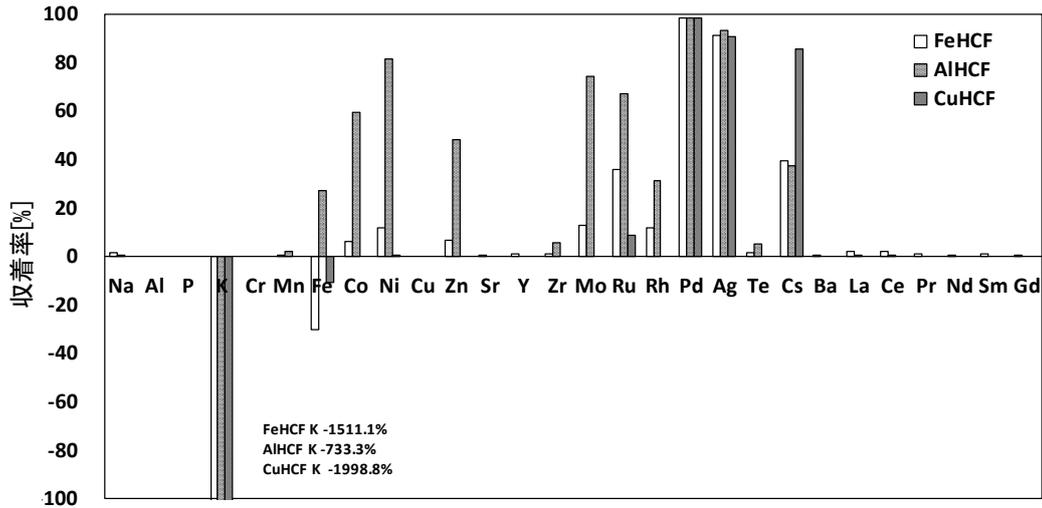
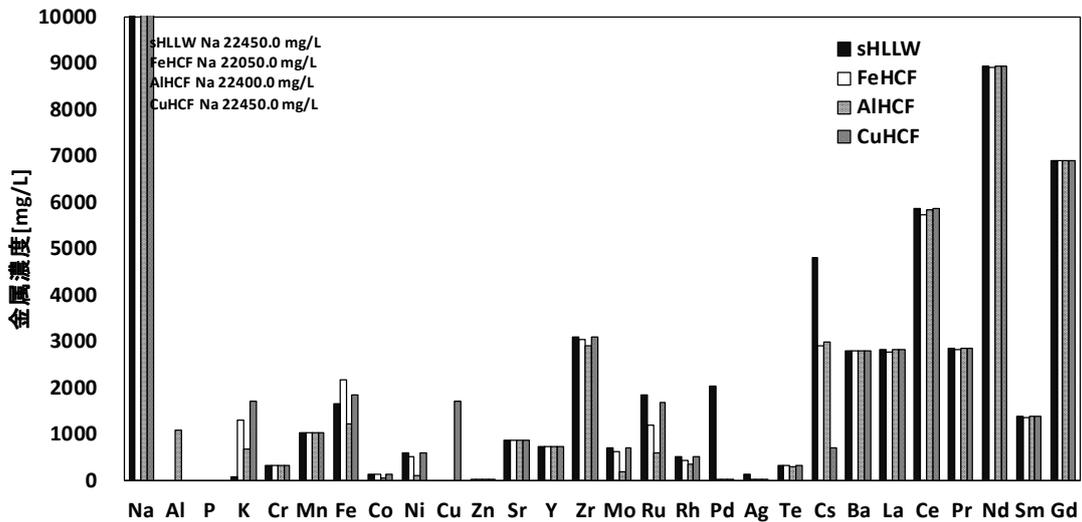


図 3.1-98 合成時の乾燥方法の異なる AlHCF による 26 成分模擬 HLLW における収着試験の結果



(a) 26 成分模擬 HLLW に含有されている 26 元素における収着率



(b) 26 成分模擬 HLLW に含有されている 26 元素及びフェロシアン化物構成元素 (Fe、Cu、Al) における収着試験前後の溶液中金属濃度 (FeHCF(#60)、AlHCF(#65B)、CuHCF(#61))

図 3.1-99 26 成分模擬 HLLW におけるフェロシアン化物による収着試験結果

③ 26 成分模擬 HLLW におけるセラミックス担体 (球状多孔質体) による収着試験

13.5 mL バイアル瓶に金属種の異なるセラミックス担体 (球状多孔質体) をそれぞれ 20 mg 加え、そこへ固液比が 0.004 [g/mL] となるよう 26 成分模擬 HLLW 5 mL を加え、蓋を閉め、室温で 16 時間激しく振盪した。その後、フェロシアン化物の収着試験方法と同様に、遠心分離や濾過操作を経て、上澄み液中の各金属の濃度を ICP-AES または ICP-MS により測定し、各金属の収着率 [%] を算出し、セラミックス担体 (多孔質体) の収着性能について評価・検討した。セラ

ミックス担体（球状多孔質体）の試験試料として、ZrO₂ 球状多孔質体（1200℃焼成）、TiO₂ 球状多孔質体（500℃焼成）、Al₂O₃ 球状多孔質体（800℃焼成）を使用した。

26 成分模擬 HLLW におけるセラミックス担体（球状多孔質体）による収着試験の結果を表 3.1-15 に示す。ZrO₂ 球状多孔質体は、Fe、Ni、Y、Zr、Mo、Ru、Rh、Te、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd の幅広い元素に対する収着が見られた。多孔質体の構成要素である Zr については 26 模擬 HLLW の初期 Zr 濃度を超えることもなく Zr の顕著な溶出は見られなかった。TiO₂ 球状多孔質体は、Fe、Zr、Mo、Ru、Te、Cs、Ba、La に対する収着が見られた。一方で、多孔質体の構成要素である Ti の溶出が見られた。Al₂O₃ 球状多孔質体は Fe、Zr、Mo、Te、Cs、Ba、La に対する収着が見られた。3 種類の中では最も収着能が低かった。一方で、多孔質体の構成要素である Al の溶出が見られた。K の収着率については金属濃度分析時に試料溶液と検量線溶液のマッチングが不適當であったため収着率を算出しなかった。

表 3.1-15 26 成分模擬 HLLW におけるセラミックス担体（球状多孔質体）による収着試験結果

元素	収着率 または 溶液中 金属濃度	ZrO ₂ 球状多孔質体 (1200℃焼成)	TiO ₂ 球状多孔質体 (500℃焼成)	Al ₂ O ₃ 球状多孔質体 (800℃焼成)
Na	%	0.00	0.00	0.00
Al	mg/L	-	-	46.44
P	%	0.00	0.00	0.00
K	%	-	-	-
Ti	mg/L	-	7.46	-
Cr	%	0.00	0.00	0.00
Mn	%	0.00	0.00	0.00
Fe	%	3.27	1.90	2.53
Co	%	0.00	0.00	0.00
Ni	%	0.23	0.00	0.00
Zn	%	0.00	0.00	0.00
Sr	%	0.00	0.00	0.00
Y	%	0.29	0.00	0.00
Zr	%	1.60	0.21	0.20
Mo	%	2.30	4.15	1.00
Ru	%	0.96	0.06	0.00
Rh	%	0.92	0.00	0.00
Pd	%	0.00	0.00	0.00
Ag	%	0.00	0.00	0.00
Te	%	5.16	3.94	3.96
Cs	%	1.80	0.48	0.20
Ba	%	1.67	1.00	0.50
La	%	1.35	0.14	0.78
Ce	%	1.10	0.00	0.00
Pr	%	1.33	0.00	0.00
Nd	%	0.95	0.00	0.00
Sm	%	0.31	0.00	0.00
Gd	%	0.64	0.00	0.00

(4) 実高レベル廃液吸着試験（再委託先：原子力機構）（H26）

再処理工程で発生する高レベル廃液環境を模擬するため、照射済燃料の硝酸溶解液に含まれる U、Pu を陰イオン交換分離法で除去し、実高レベル廃液を調製した。大洗研究開発センターの照射燃料試験施設（AGF）に保管されている照射済燃料のうち、高速実験炉「常陽」で照射した高燃焼度の MOX 燃料を試験に供することとした。照射済燃料の燃焼率測定で実績のある陰イオン交換分離法[4]を用いて、照射済燃料溶解液中に含まれる U 及び Pu を除去した。図 3.1-100 に実高レベル廃液調製フローを示す。陰イオン交換樹脂を充填したカラムに試料溶液を着点後、溶離液として 8 M 硝酸を 3 mL（2 カラムボリューム相当）流し、U 及び Pu を樹脂に吸着させた状態でマイナーアクチニド（MA）及び核分裂生成物（FP）を含むフラクションを取得した。照射済燃料溶解液は高線量率であるため、遮蔽体付グローブボックス内で取り扱い、遠隔操作により試料調製を行った。

陰イオン交換分離後の試料溶液の放射線計測を実施した。 α 線スペクトル測定の結果、Am-241, Cm-243, Cm-244, Cm-242 のピークが観察されたが、Pu-239 及び Pu-240 のピークは観察されなかった。 γ 線スペクトル測定の結果、Am-241, Cs-137, Eu-154 のピークが観察されたが、U 及び Pu に起因するピークは観察されなかった。

照射済燃料溶解液に含まれる U 及び Pu を陰イオン交換分離法により除去し、得られた試料の α 線及び γ 線スペクトル分析を実施した。その結果、MA（Am, Cm）及び FP（Eu, Cs）のピークのみが検出され、U 及び Pu に起因するピークは検出されなかった。以上より、照射済燃料溶解液に対し陰イオン交換分離操作を行い、実高レベル廃液を準備した。

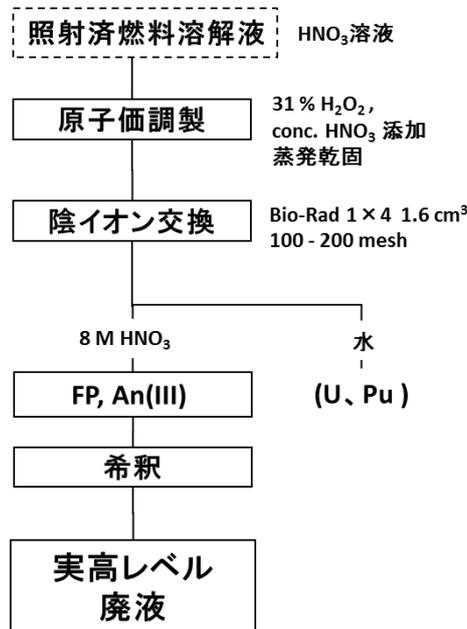


図 3.1-100 実高レベル廃液調製フロー

(5) 高レベル廃液環境における無機吸着剤の吸着試験（再委託先：原子力機構）（H27）

前項で調製した実高レベル廃液を用いて、無機吸着剤の性能を評価するためのバッチ吸着試験を実施した。東工大で実施しているコールド試験と同様の試験条件となるよう、吸着剤は東工大より提供された AIHCF（#ZOU-5B）を使用し、また、振盪条件、固液分離条件を統一した。振盪時間のみ、ホット試験の制約上1または6時間の条件で試験を実施した。振盪及び固液分離操作を行った後、ICP-MS 測定、 α 線スペクトル測定ならびに γ 線スペクトル測定を実施した。また、リファレンス試験として、コールド試薬を混合して調製された模擬高レベル廃液（26 元素系）を 1,000 倍に希釈した溶液を用いた吸着試験を実施した。本吸着試験で使用した溶液に含まれる核種の濃度一覧を表 3.1-16 に示す。また、リファレンス試験で使用した 1,000 倍希釈模擬高レベル廃液に含まれる元素の濃度一覧を表 3.1-17 に示す。

AIHCF を使用した吸着試験における代表的な核種の吸着率を、リファレンス試験の結果と併せて表 3.1-18 に示す。ホット試験において、Pd の吸着率は高い値を示した。また、Mo の吸着率もホット試験で 80 % 以上と高い値を示した。Rh については、比較的低い吸着率となったが、リファレンス試験との差異は認められなかった。これより、FP や MA が共存する高レベル廃液環境下においても、AIHCF の Pd、Rh、Mo に対する吸着能力の大幅な低下は認められなかった。一方、Ru においては、リファレンス試験で 50 % 程度の吸着率を示したのに対し、ホット試験ではほとんど吸着しない結果となった。照射済燃料中における Ru の同位体組成を考慮すると、ホット試験溶液中の Ru 濃度は 10 $\mu\text{g/L}$ となる。これに対し、本ホット試験で用いた高レベル廃液の白金族元素濃度は実際の高レベル廃液の値に比べて非常に低く、リファレンス試験に用いた溶液に比べても 2 桁以上低かった。よって、他の FP 元素（Mo や Cs）と比較して、白金族元素濃度が低かったことが吸着しにくかった要因の一つとして考えられる。さらに Ru 吸着率が特に低かったのは、放射線照射の影響により Ru の化学形態が変化したことが原因と考えられる（次項参照）。特に注目すべきは Am 及び希土類元素は AIHCF に吸着しないことが確認されたことである。本プロセスで発生する二次廃棄物にアルファ核種が混入しないことが期待される。

表 3.1-16 ホット試験用試料溶液に含まれる核種の濃度一覧

核種	濃度 ($\mu\text{g/L}$)	核種	濃度 ($\mu\text{g/L}$)	核種	濃度 ($\mu\text{g/L}$)
Na-22	1.7×10^3	Sr-88	1.7×10^2	Cs-133	6.0×10^2
Al-27	9.9×10^2	Y-89	2.2×10^2	Ba-136	3.1×10^1
K-39	不検出	Zr-91	2.9×10^2	La-139	5.7×10^2
Cr-52	1.3×10^2	Mo-95	2.3×10^2	Ce-140	6.0×10^2
Mn-55	2.0×10^1	Ru-101	3.2×10^0	Pr-141	7.0×10^2
Fe-56	5.0×10^2	Rh-103	2.5×10^1	Nd-143	7.1×10^2
Co-59	1.8×10^0	Pd-105	4.6×10^0	Sm-147	3.3×10^2
Ni-60	4.8×10^1	Ag-109	2.6×10^2	Eu-151	1.1×10^2
Zn-66	1.2×10^2	Te-128	1.0×10^2		

表 3.1-17 リファレンス試験用試料溶液に含まれる元素の濃度一覧

元素	濃度 (μg/L)	元素	濃度 (μg/L)	元素	濃度 (μg/L)
Na	2.4×10 ⁵	Sr	1.0×10 ³	Cs	4.8×10 ³
Al	8.9×10 ⁵	Y	6.5×10 ²	Ba	1.2×10 ³
K	1.1×10 ³	Zr	3.0×10 ³	La	2.5×10 ³
Cr	5.2×10 ²	Mo	7.1×10 ²	Ce	5.2×10 ³
Mn	8.4×10 ²	Ru	1.7×10 ³	Pr	2.6×10 ³
Fe	1.5×10 ²	Rh	4.4×10 ²	Nd	8.0×10 ³
Co	1.1×10 ²	Pd	2.0×10 ³	Sm	1.2×10 ³
Ni	4.7×10 ²	Ag	1.1×10 ²	Gd	5.7×10 ³
Zn	4.8×10 ²	Te	2.9×10 ²		

表 3.1-18 AIHCF に対する各元素の収着率(%)

	収着剤	Mo	Ru	Rh	Pd	Cs	La	Sm	Am
リファレンス	AIHCF 20 mg	98	46	1	99	98	< 1	< 1	
ホット試験	AIHCF 20 mg	83	8	6	96	59	< 1	< 1	< 1

(6) 実高レベル廃液（実液）を用いた無機吸着剤の吸着性能試験（再委託先：原子力機構）
(H28)

① 実高レベル廃液（実液）を用いた無機収着剤の収着性能試験

本公募試験で調製した実高レベル廃液を用いて、AIHCF をシリカに担持した収着剤の性能を評価するためのバッチ収着試験を実施した。収着剤として、3.1.1 で合成された AIHCF (#ZOU-5B) ならびに AIHCF 担持シリカを使用した。収着条件、振盪方法、固液分離操作及び機器分析については、いずれも H27 年度と同様の試験条件で実施した。

収着試験における代表的な核種の収着率を表 3.1-19 に示す。AIHCF 担持シリカを用いた試験でも、AIHCF を用いた場合と同等の収着率を示した。これより、シリカに担持したことに起因する収着性能の低下は認められず、取扱いが容易で収着性能の高い収着剤が合成されたことを確認した。

表 3.1-19 AIHCF 担持シリカに対する各元素の収着率(%)

	収着剤	Mo	Ru	Rh	Pd	Cs	La	Sm	Am
ホット試験	AIHCF 担持シリカ 200 mg	88	2	2	96	90	< 1	< 1	

② γ 線照射後の白金族元素含有硝酸水溶液からのフェロシアン化物による白金族元素収着試験

高レベル放射性廃液中では溶液中の核種の崩壊により様々な放射線が発生している。そのなかでも特に γ 線に着目し、白金族元素含有硝酸水溶液に γ 線が与える影響及びその溶液からのフェロシアン化物による白金族元素の収着試験を実施した。

硝酸パラジウム $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸ルテニウム $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 、硝酸ロジウム $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ からなる Pd、Ru、Rh の硝酸単金属溶液（白金族元素金属濃度 1mM、硝酸濃度 1.5M）をそれぞれ別々のバイアルに 30mL ずつ投入し、積算線量 0.5~1 MGy となるように γ 線を照射した。それぞれの γ 線照射後の溶液 10mL に対してフェロシアン化物収着剤（ここでは代表的なフェロシアン化物として FeHCF を使用）を 20 mg（Pd 溶液のみ、フェロシアン化物の高 Pd 収着性能を考慮し添加量を 5 mg とした）添加し、収着試験（振盪時間 24 時間）を行った。その後、3.1.3(1)におけるフェロシアン化物の収着試験方法と同様に、遠心分離や濾過操作を経て、上澄み液中の各金属の濃度を ICP-AES により測定し、各金属の収着率 [%] を算出し、フェロシアン化物の収着性能について評価・検討した。 γ 線照射は東工大先導原子力研究所内にあるコバルト 60 照射施設にて行った。線源から 10 cm の位置に配置し線量率 2.64 kGy/h とした。

γ 線照射後の各溶液の外観写真を図 3.1-101 に示す。硝酸パラジウム溶液は、 γ 線照射により溶液の黄色がより濃くなった。硝酸ルテニウム溶液は、元は濃い茶色の溶液だったが γ 線照射により薄い色になった。硝酸ロジウム溶液は、見た目での変化は特に見られなかった。溶液の色が変化したことは溶液中の金属イオンの形態が変化したことによると推測される。 γ 線照射後の溶液を用いてフェロシアン化物を用いて収着試験を行うことで、白金族元素の収着に放射線照射が与える影響を調べた。図 3.1-102 に各試料にフェロシアン化物を用いて収着試験を行った結果を示す。Pd、Rh の試料においては照射による収着率の大きな変化は見られなかったが、Ru 溶液では照射後試料における収着率が照射をしていないものに比べておよそ 1/4 の収着率まで低下した。照射後の Ru の水中での形態の変化により収着率が低下したものであると推測される。

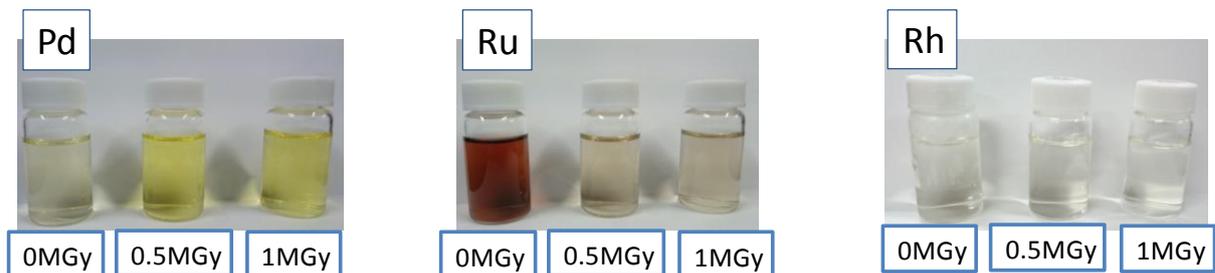


図 3.1-101 白金族元素硝酸水溶液の γ 線照射前後の外観

（左：パラジウム硝酸水溶液、中：ロジウム硝酸水溶液、右：ルテニウム硝酸水溶液）

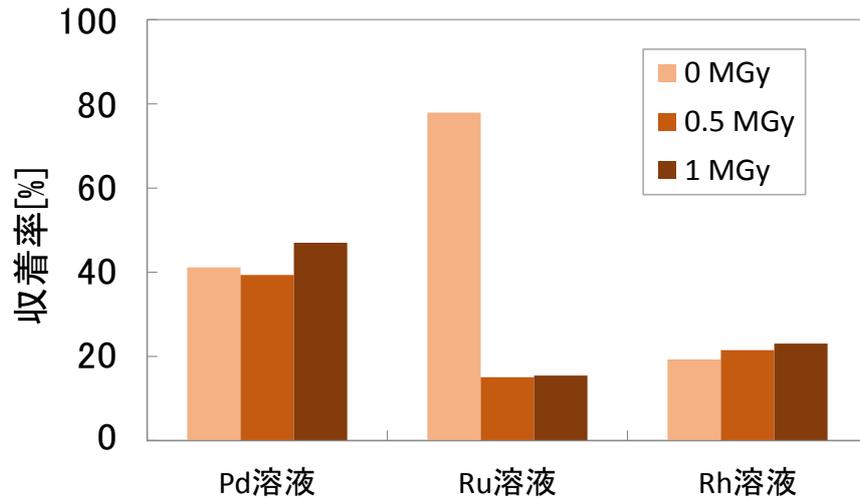


図 3.1-102 γ 線照射後の白金族元素含有硝酸水溶液からのフェロシアン化物による白金族元素収着試験結果

参考文献

- [1] 平成 25 年度 文部科学省原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ「ガラス固化体の高品質・高減容化のための白金族元素一括回収プロセスの開発」成果報告書（平成 26 年 3 月）
- [2] 平成 26 年度 文部科学省原子力システム研究開発事業「ガラス固化体の高品質化・発生量低減のための白金族元素回収プロセスの開発」成果報告書（平成 27 年 3 月）
- [3] 平成 27 年度 文部科学省原子力システム研究開発事業「ガラス固化体の高品質化・発生量低減のための白金族元素回収プロセスの開発」成果報告書（平成 28 年 3 月）
- [4] S. Koyama, M. Osaka, T. Sekine, K. Morozumi, T. Namekawa, M. Itoh, “Measurement of Burnup in FBR MOX Fuel Irradiated to High Burnup”, *J. Nucl. Sci. Tech.*, vol. 40 (2003) pp 998-1013.

3.2 Mo、白金族元素一括回収プロセス導入のガラス固化体作製の影響評価

3.2.1 模擬 HLLW に含まれる FP 金属硝酸塩を用いたガラス固化体の作製とその性状評価

使用済み燃料の再処理工程で発生する高レベル放射性廃液は、放射線分解に伴う崩壊熱の発生・水素の発生・腐食性といった特性を有することから、液体状態の長期貯蔵は極めて困難である。長期貯蔵及びその取扱いの観点から、放射性廃液を安定な形態でガラス固化するいわゆるガラス固化製造プロセスが開発されてきた。我が国及び米国・ドイツ等は液体供給式直接通電型セラミックメルター法（LFCM 法：Liquid Fed Joule-heated Ceramic Melter）を採用している。LFCM 法では、廃液とガラス原料をセラミック溶融炉に直接投入する。その結果、溶融ガラス層の上部に仮焼層と称する層が形成する。仮焼層内には層表層（～100℃）から層下部（～1200℃）に亘って温度分布が生じ、急激な温度勾配が発生する。その結果、31 種類の金属硝酸塩からなる廃液はそれぞれの温度域で蒸発乾固・脱水和、金属硝酸塩の溶融・熱分解、熱分解生成物のガラス内への拡散・溶解、ガラス化反応、ガラス化反応物の溶融など、一連の数多くの現象が逐次かつ併発して起こる。仮焼層は、溶融ガラス層に対して反応を伴う物質輸送及び熱輸送の境界条件として働くことから、仮焼層の形成及びその形態は後続のガラス固化にとって極めて重要であることが商業用溶融炉のアクティブ試験で報告されている。その結果、セラミック溶融炉の安定運転・操業のためには、仮焼層内の諸現象を把握、理解することが最重要課題である。

本研究では、多数の金属硝酸塩からなる模擬廃棄物の仮焼層内での相挙動、溶融・熱分解、熱分解生成物のガラス内拡散・溶解、ガラス化反応、ガラス化反応物の溶融からなる一連のダイナミクス（図 3.2-1）の把握、解析に加えて、ガラス固化体形成のダイナミクスとガラス固化体の作製及びその性状評価を行っている。前段の分離プロセス（図 3.2-2）において、白金族・モリブデンを対象とする収着剤（フェロシアン化鉄(FeHCF)、フェロシアン化アルミニウム(AIHCF)）から鉄・アルミニウムが溶出する。そこで、鉄・アルミニウムを含む模擬廃棄物を取り上げ、熱分析（TG-DSC-MS）測定から得られる情報及び昇温過程における各種硝酸塩及び模擬廃棄物のその場観察測定から得られる『動的挙動（相変化、溶融、流動、反応気体の生成、ガラス化） vs 温度マップ』を併用し、ガラス固化体形成のダイナミクスとガラス固化体の作製及びその性状評価を行っている。さらに、EPMA 等各種分析で得られる分解物質のガラス内濃度分布を基に『分解物質のガラス内拡散速度及びガラス内溶解速度 vs 温度マップ』を作成し、ガラス固化形成の現象を系統的に把握することを目的としている。



図 3.2-1 仮焼層内の諸現象とダイナミクス

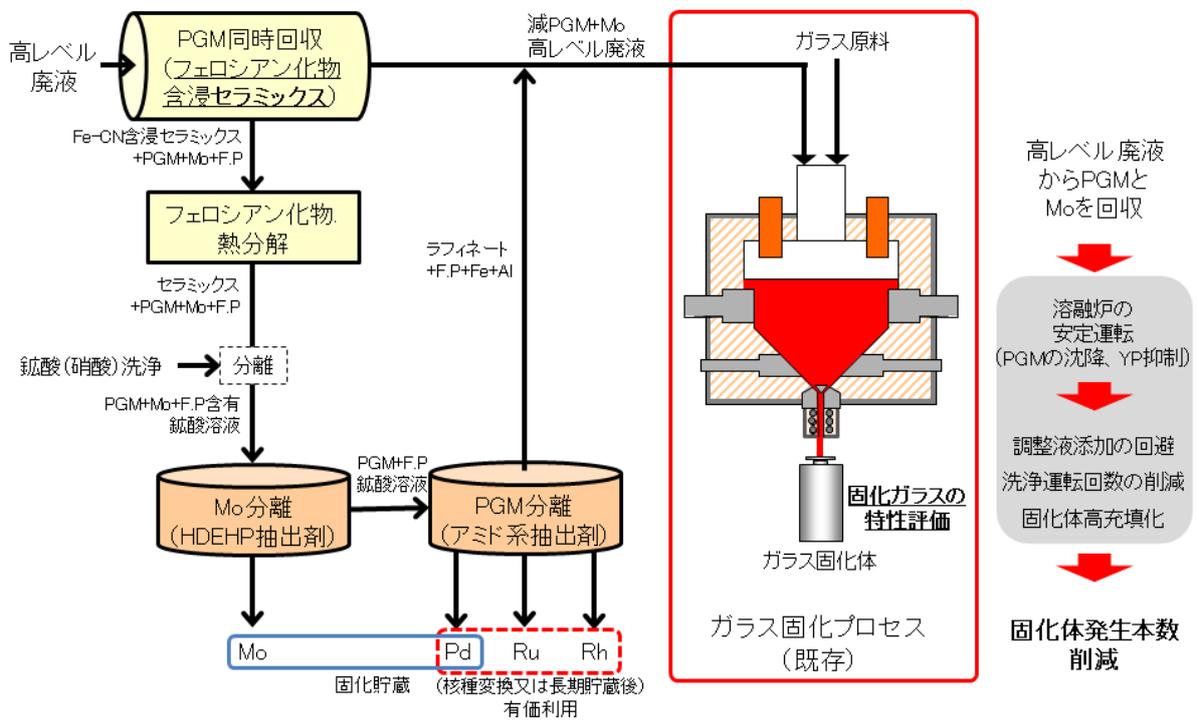


図 3.2-2 Mo、白金族金属 (PGM) 一括回収プロセス

(1) TG を用いた金属硝酸塩の熱分解速度の評価法の確立 (H26)

① 模擬高レベル廃液の熱分解反応特性

1) 模擬高レベル廃液組成

高レベル放射性廃液の模擬廃液として非放射性元素のみから成る“模擬高レベル廃液”（日本原燃株式会社提供）を用いている。模擬高レベル廃液は、高レベル放射性廃液を構成する 31 種類の硝酸塩をその組成に応じて秤量、純水に溶解後、硝酸で酸濃度の調整を行う方法で作製している。表 3.2-1 に模擬高レベル廃液の組成及び用いた試薬を示す。模擬高レベル廃液を 70°C のホットプレート上で蒸発・乾固を行い、模擬高レベル廃液の乾燥体（以後、高模擬廃棄物、HLLW と称す）を実験試料とした。

表 3.2-1 模擬高レベル廃液の組成

元素	濃度 [mol/L]	酸化物換算濃度 [g/L]	試薬
H	1.38		HNO ₃
アルカリ・アルカリ土類系			
Na	1.005	31.1	NaNO ₃
Cs	3.58E-02	5.04	CsNO ₃
Ba	1.61E-02	2.47	Ba(NO ₃) ₂
Sr	1.24E-02	1.28	Sr(NO ₃) ₂
K	2.40E-03	0.113	KNO ₃
ランタノイド系			
Nd	6.15E-02	10.3	Nd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Gd	3.64E-02	6.6	Gd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Ce	3.63E-02	6.25	Ce(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
La	2.25E-02	3.67	La(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Pr	1.59E-02	2.71	Pr(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Sm	8.98E-03	1.57	Sm(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
白金族系			
Ru	2.19E-02	2.91	RuNO(NO ₃) ₂
Pd	1.55E-02	1.9	Pd(NO ₃) ₂
Rh	5.01E-03	0.636	Rh(NO ₃) ₃
イエローフェーズ系 他			
Mo	3.21E-02	4.62	Na ₂ MoO ₄ ・2H ₂ O
Cr	6.30E-03	0.479	Cr(NO ₃) ₃
Y	8.15E-03	0.92	Y(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Zr	5.12E-02	6.31	ZrO(NO ₃) ₂ ・2H ₂ O

Mn	1.89E-02	1.34	Mn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O
遷移金属系 他			
Fe	3.07E-02	2.45	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O
Ni	1.09E-03	0.814	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O
Co	1.99E-03	0.149	
Te	3.99E-03	0.796	Na ₂ TeO ₃ · 5H ₂ O
P	4.30E-03	0.305	NaHPO ₄ · 2H ₂ O
Ag	9.66E-04	0.112	AgNO ₃
Zn	4.40E-04	0.0358	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O

2) 高模擬廃棄物を構成する主要硝酸塩の熱分解反応

31 種類の金属硝酸塩で構成される模擬高レベル廃液は、仮焼層内（層内温度：常温～1200℃）で、蒸発・脱水和、熔融、熱分解反応を経て、ガラス化反応が進行する。これらの諸現象を理解する上で、金属硝酸塩固有の熱分解反応・熱特性を把握する必要がある。本節では、模擬高レベル廃液を構成する主要硝酸塩として、含有量の多い 15 種の金属硝酸塩を抽出し、その熱分解反応解析を行っている。なお、15 種類の硝酸塩は高レベル廃液構成成分全体の 96mol% に相当する。以下に抽出した 15 種類の硝酸塩を示す。

- [1] 硝酸ナトリウム：NaNO₃
- [2] 硝酸ネオジウム六水和物：Nd(NO₃)₃ · 6H₂O
- [3] オキソ硝酸ジルコニウム二水和物：ZrO(NO₃)₂ · 2H₂O
- [4] 硝酸ガドリニウム六水和物：Gd(NO₃)₃ · 6H₂O
- [5] 硝酸セリウム六水和物：Ce(NO₃)₃ · 6H₂O
- [6] 硝酸セシウム：CsNO₃
- [7] モリブデン酸二ナトリウム二水和物：Na₂MoO₄ · 2H₂O
- [8] 硝酸鉄九水和物：Fe(NO₃)₃ · 9H₂O
- [9] 硝酸ランタン六水和物：La(NO₃)₃ · 6H₂O
- [10] 硝酸ニトロシルルテニウム：Ru(NO)(NO₃)₃（溶液）
- [11] 硝酸マンガン六水和物：Mn(NO₃)₂ · 6H₂O
- [12] 硝酸バリウム：Ba(NO₃)₂
- [13] 硝酸プラセオジウム六水和物：Pr(NO₃)₃ · 6H₂O
- [14] 硝酸パラジウム：Pd(NO₃)₂
- [15] 硝酸ストロンチウム：Sr(NO₃)₂

a) 実験方法及び反応解析

熱重量分析計 (TG : Thermogravimetric Analysis、NETZSCH 製 STA449 F3r-TKI26) を用いて TG 測定を行った。測定条件は、窒素雰囲気 (流量 : 75ml/min) あるいはヘリウム雰囲気 (流量 : 50ml/min)、測定温度 : 室温~1200℃、定速昇温速度 : 5℃/min あるいは 10℃/min としている。

TG 測定より得られる TG 曲線を重量分率 [%] で表すとともに、TG 曲線を基に反応転化率を定義することで熱分解反応速度を得ることができる。反応開始前及び反応開始後の任意の時刻 (t) における重量をそれぞれ M_0 、 $M(t)$ とすると、重量分率 [%] は $M(t)/M_0$ 、反応転化率 α [-] は $(M_0 - M(t))/M_0$ で表すことができる。反応転化率の時間微分から反応速度 [1/s] を求め、熱分解反応速度 vs 温度マップを作成することで、重量分率 vs 温度表示に比べて、各種硝酸塩固有の相変化・熱分解特性をそれぞれ固有の温度域にわたって高感度に記述することができる。以下、主要な 15 種類の金属硝酸塩を取り上げ、それらの熱分解反応速度 vs 温度マップを示す。なお、各種硝酸塩の相変化及び反応に伴う化学形態は重量分率を基に化学量論関係を用いて決定している。

[1] 硝酸ナトリウム : NaNO_3

アルカリ金属硝酸塩の一つである NaNO_3 の熱分解反応速度 vs 温度マップを図 3.2-3 に示す。 NaNO_3 は 550°C を越えると熱分解が始まり、 NaNO_2 (反応転化率 : 29%) が生成する。 NaNO_2 の分解速度は NaNO_3 の分解速度に比べて遅く、 $\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}$ の反応が律速である。 900°C を超えると Na_2O の気化 (昇華) が起こる。

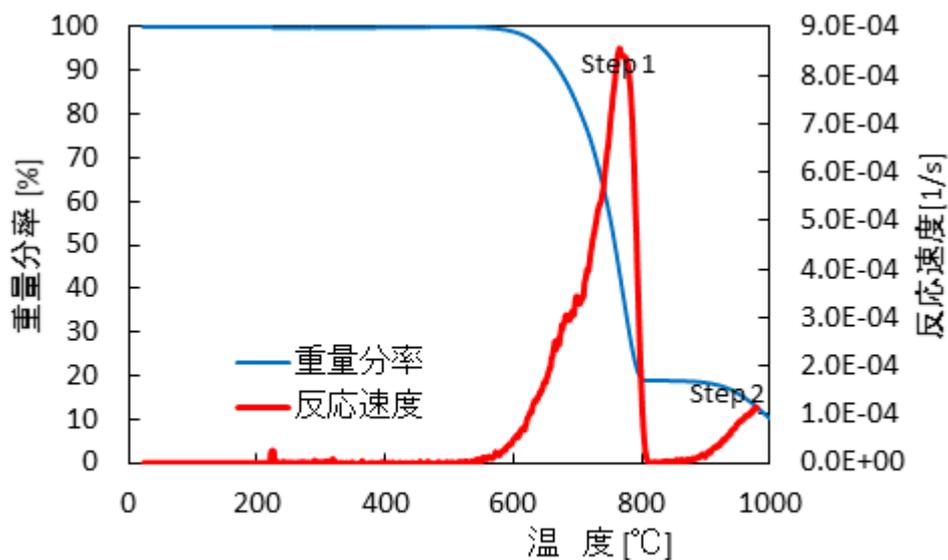
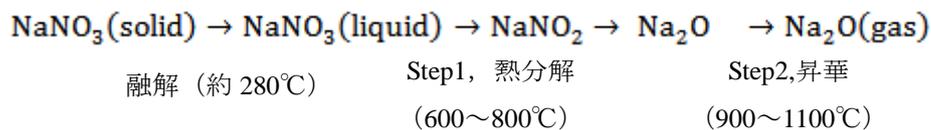


図 3.2-3 硝酸ナトリウム : NaNO_3 の熱分解反応特性

[2] 硝酸ネオジウム六水和物 : $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

ランタノイド系金属硝酸塩の一つである $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の熱分解反応速度 vs 温度マップを図 3.2-4 に示す。 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は低温度域で脱水和（相変化）が起こり、金属硝酸塩 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ となる。 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ は 400°C の温度域で、オキソ硝酸ネオジウム $\text{NdO}(\text{NO}_3)$ に熱分解後、順次、酸素配位数の異なる金属酸化物を生成する。 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は Step1～Step 5 と逐次的に熱分解が進行する逐次反応である。

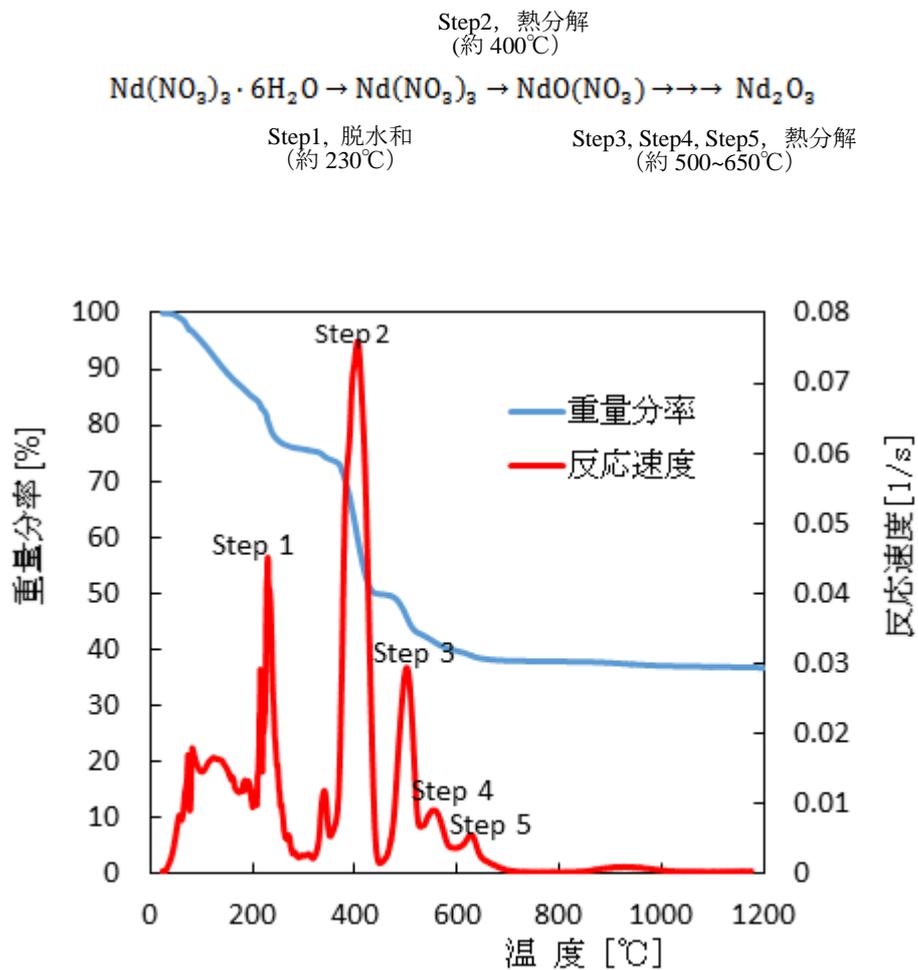


図 3.2-4 硝酸ネオジウム六水和物 : $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の熱分解反応特性

[3] オキソ硝酸ジルコニウム二水和物 : $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ の熱分解反応速度 vs 温度マップを図 3.2-5 に示す。 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ は低温で脱水和（相変化）が起こり、オキソジルコニウム硝酸塩 $ZrO(NO_3)_2$ となる。 $ZrO(NO_3)_2$ は $200^\circ C$ の温度域で $Zr_2O_3(NO_3)$ に分解後、金属酸化物となる。

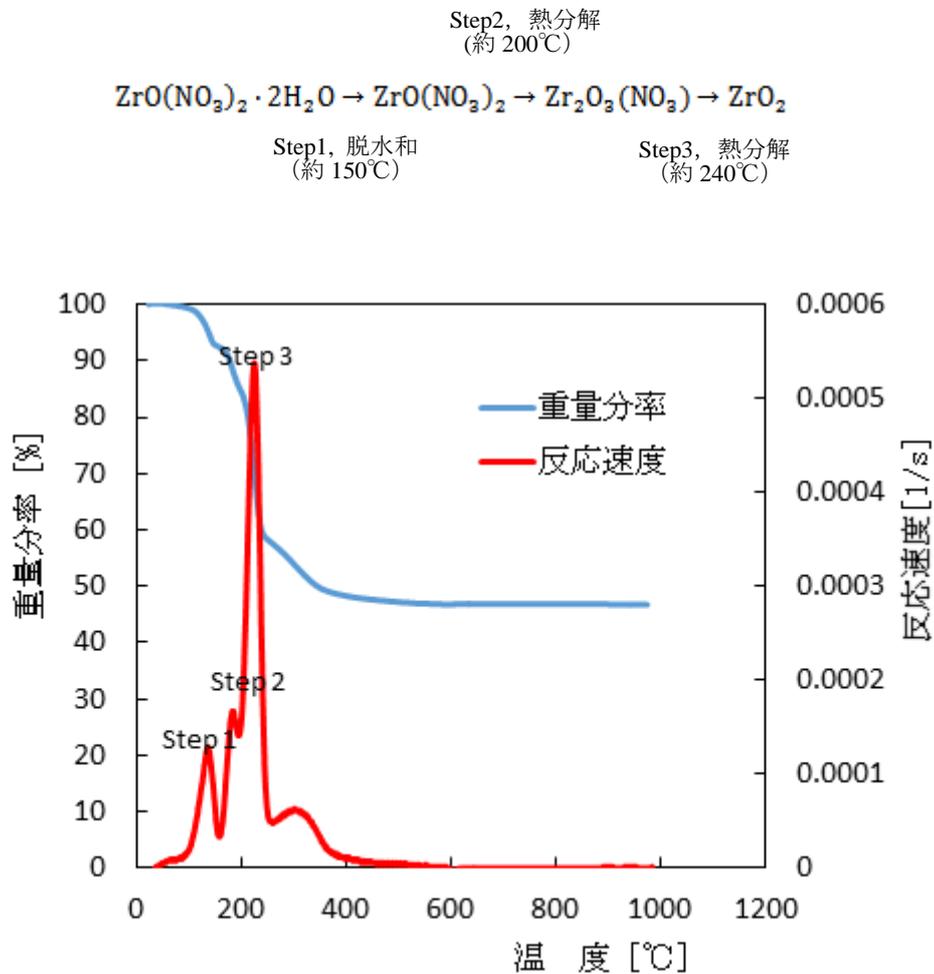


図 3.2-5 オキソ硝酸ジルコニウム二水和物 : $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ の熱分解反応特性

[4] 硝酸ガドリニウム六水和物 : $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

ランタノイド系金属硝酸塩の一つである $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ の熱分解反応速度 vs 温度マップを図 3.2-6 に示す。 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ の熱分解は、低温度域で脱水和（相変化）が起こり、金属硝酸塩 $Gd(NO_3)_3$ となる。 $Gd(NO_3)_3$ は 390°C の温度域で、オキソ硝酸ガドリニウム $GdO(NO_3)$ に熱分解後、順次、酸素配位数の異なる金属酸化物を生成する。 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ は step1～Step5 と逐次的に熱分解が進行する逐次反応である。

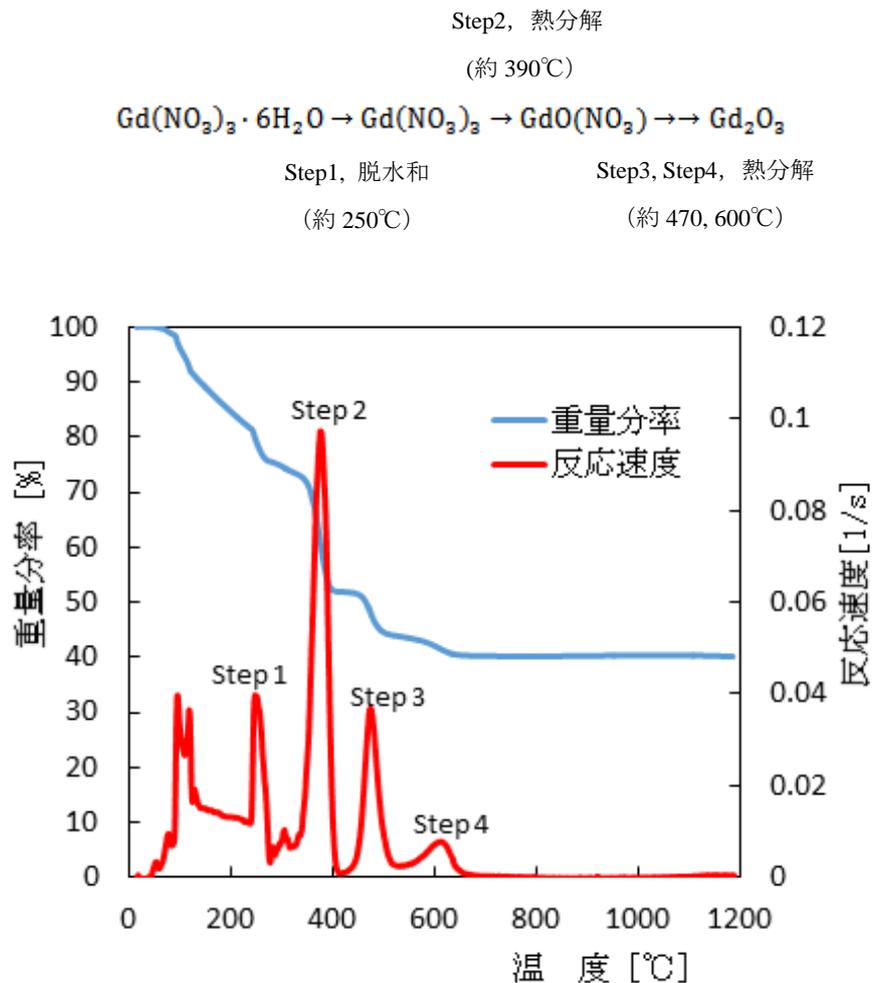


図 3.2-6 硝酸ガドリニウム六水和物 : $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ の熱分解反応特性

[5] 硝酸セリウム六水和物 : $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の熱分解反応速度 vs 温度マップを図 3.2-7 に示す。 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の熱分解は、低温度域で脱水和（相変化）が起こり、金属硝酸塩 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ となる。 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ は 260°C の低温度域で金属酸化物となる。

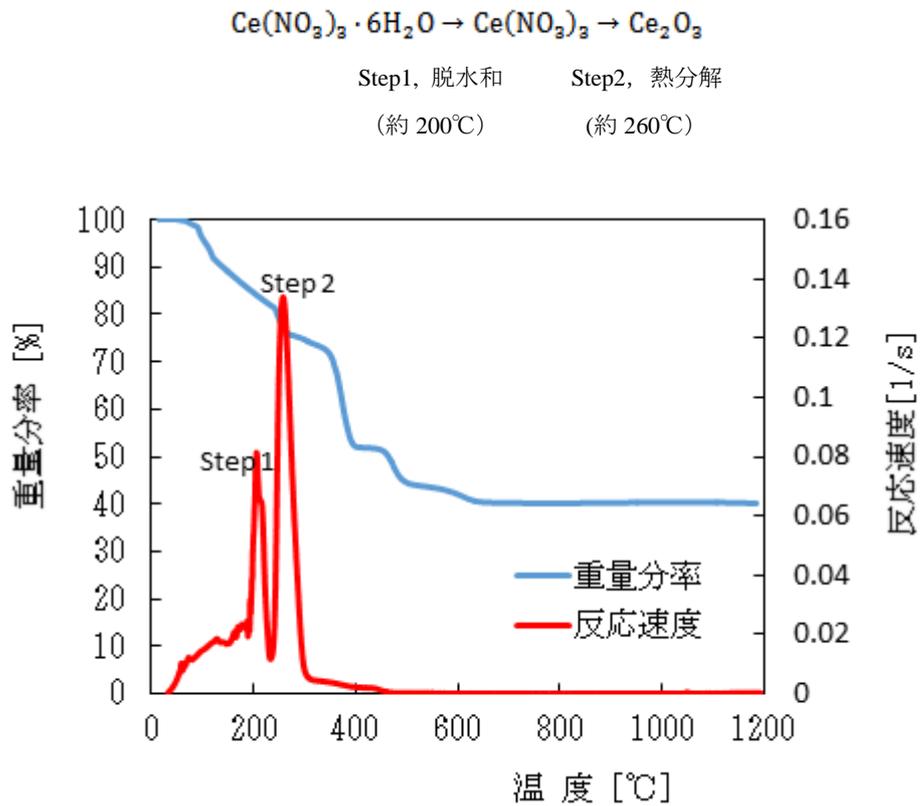


図 3.2-7 硝酸セリウム六水和物 : $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の熱分解反応特性

[6] 硝酸セシウム : CsNO_3

アルカリ金属硝酸塩の一つである CsNO_3 の熱分解反応速度 vs 温度マップを図 3.2-8 に示す。 CsNO_3 は 600°C を超えると熱分解が始まり、金属酸化物 Cs_2O となる。 Cs_2O は 900°C を超えると気化（昇華）が起こる。

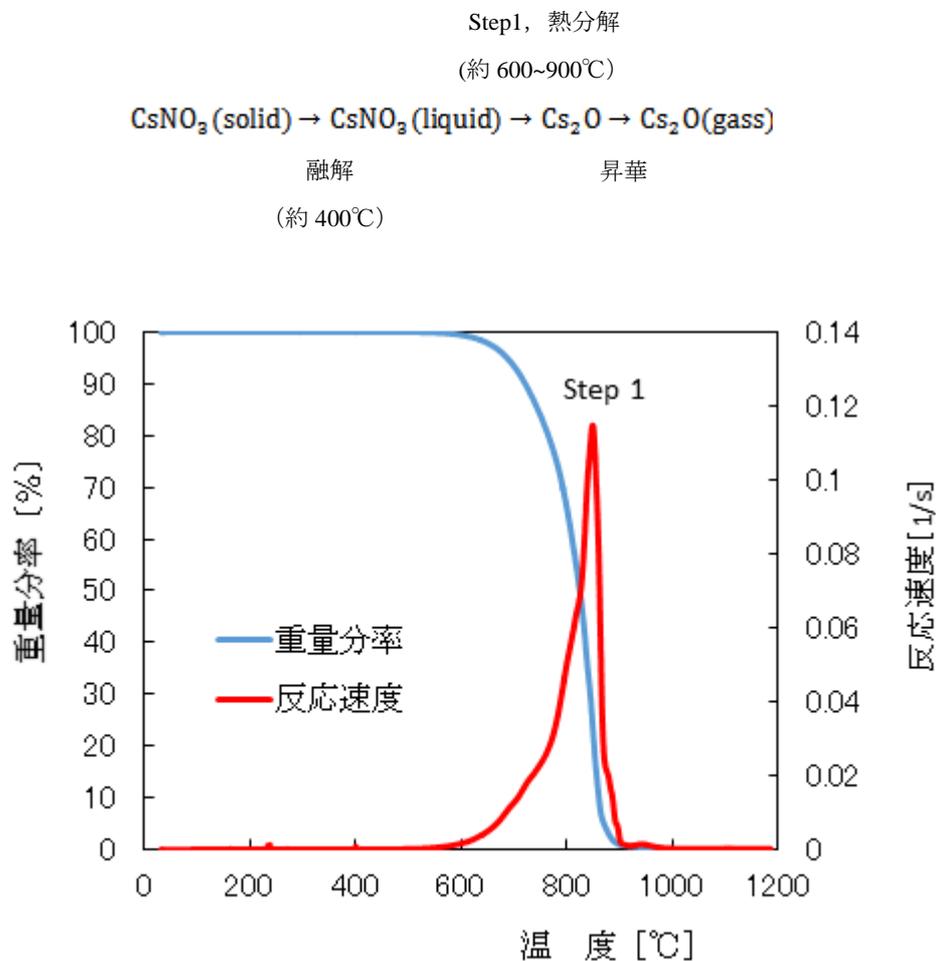


図 3.2-8 硝酸セシウム : CsNO_3 の熱分解反応特性

[7] モリブデン酸二ナトリウム二水和物 : $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

イエローフェーズの一つであるモリブデン酸二ナトリウム二水和物 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の熱分解反応速度 vs 温度マップを図 3.2-9 に示す。 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の熱分解は低温度域で脱水和（相変化）が起こる。その後、特に大きな変化は認められず、 Na_2MoO_4 の化学形態を保持する。

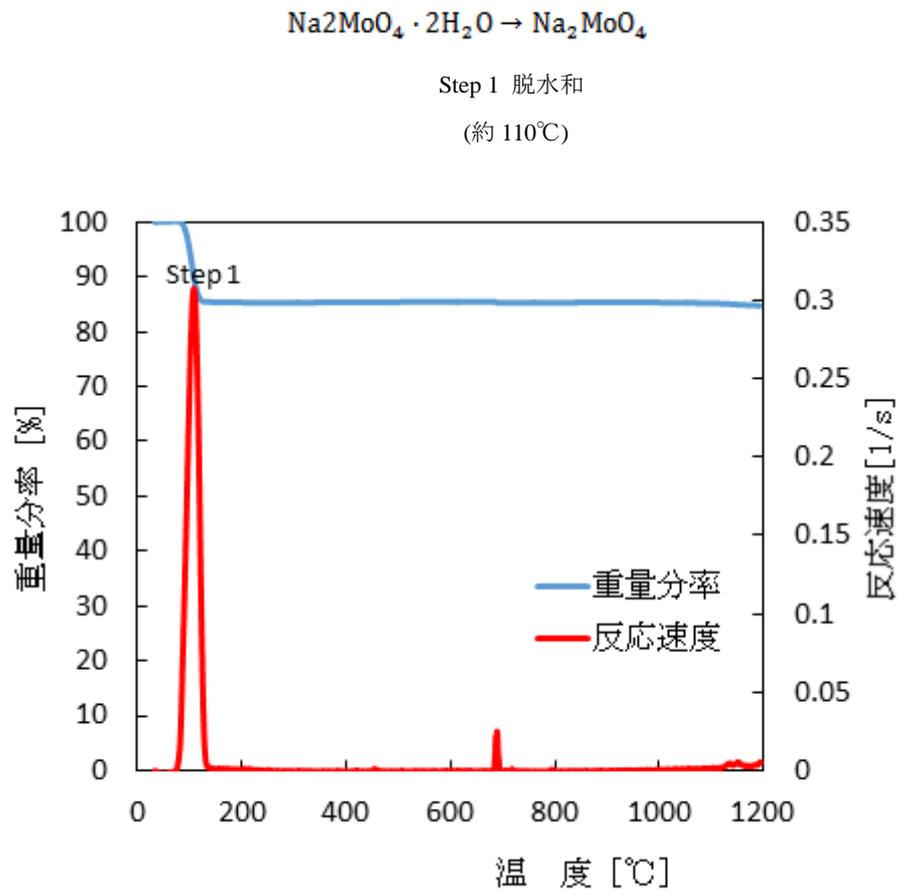


図 3.2-9 モリブデン酸二ナトリウム二水和物 : $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の熱分解反応特性

[8] 硝酸鉄九水和物 : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

遷移金属の一つである $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の熱分解反応速度 vs 温度マップを図 3.2-10 に示す。
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ は低温度域で脱水和後、引き続いて $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ は酸化鉄 Fe_2O_3 を生成する。
その後、温度が上昇しても鉄は Fe_2O_3 の化学形態を保持する。

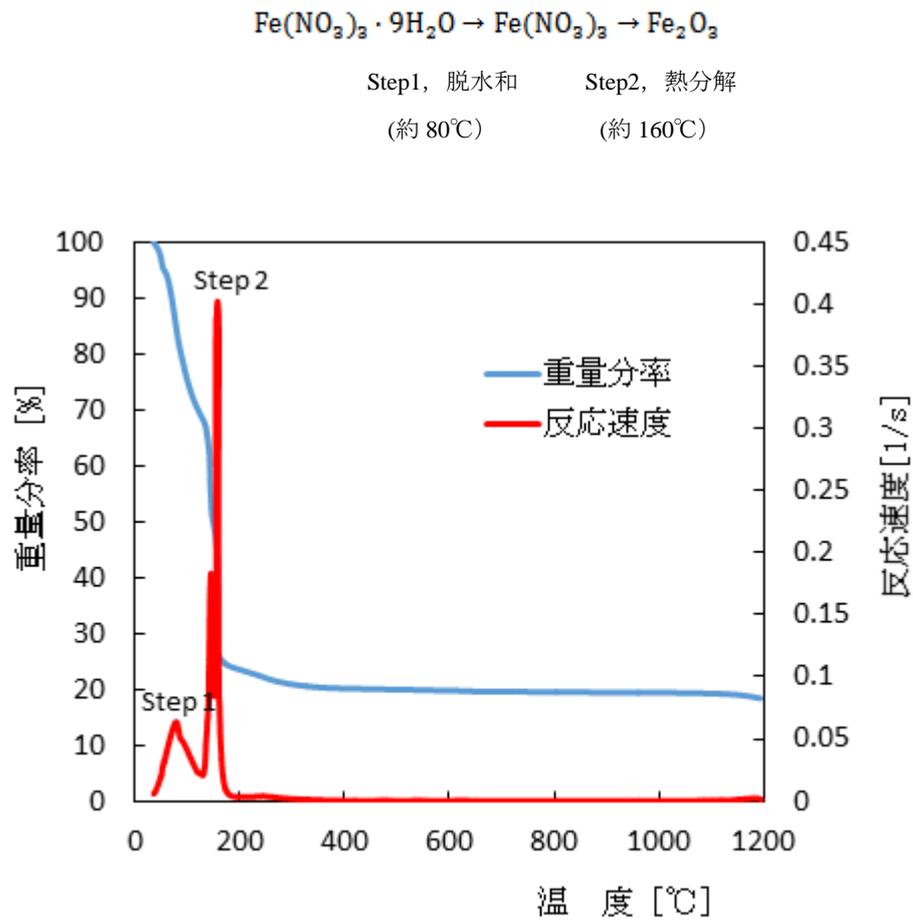


図 3.2-10 硝酸鉄九水和物 : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の熱分解反応特性

[9] 硝酸ランタン六水和物 : $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

ランタノイド系金属硝酸塩の一つである $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の熱分解反応速度 vs 温度マップを図 3.2-11 に示す。 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の熱分解反応は低温度域で脱水和（相変化）が起こり、金属硝酸塩 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ となる。 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ は 400°C の温度域で、オキソ硝酸ランタン $\text{LaO}(\text{NO}_3)$ に熱分解後、順次、酸素配位数の異なる金属酸化物を生成する。 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は Step1～Step 4 と逐次的に熱分解が進行する逐次反応である。

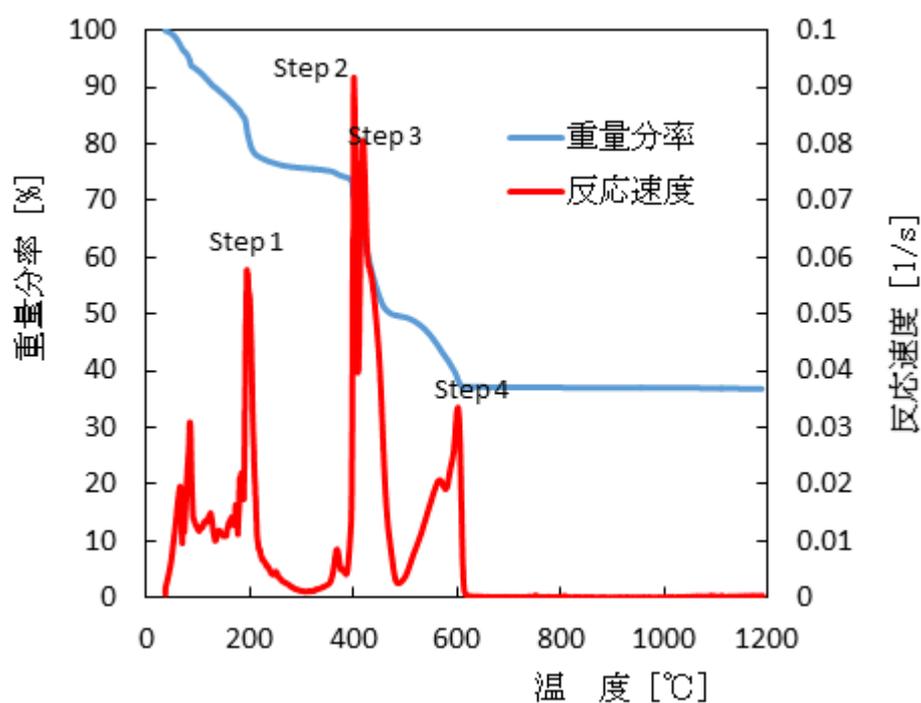
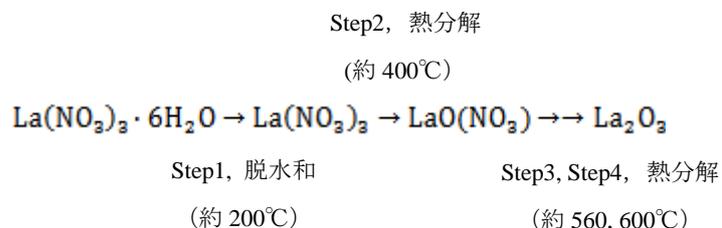


図 3.2-11 硝酸ランタン六水和物 : $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の熱分解反応特性

[10] 硝酸ニトロシルルテニウム : Ru(NO)(NO₃)₃ (溶液)

白金族系の金属硝酸塩の一つである Ru(NO)(NO₃)₃ の熱分解反応速度 vs 温度マップを図 3.2-12 に示す。Ru(NO)(NO₃)₃ は 250°C の温度域で熱分解反応が起こり、ルテニウムの酸化物 RuO₂ を生成する。その後、昇温の過程で特に変化は見られず、酸化物の化学形態を保持する。

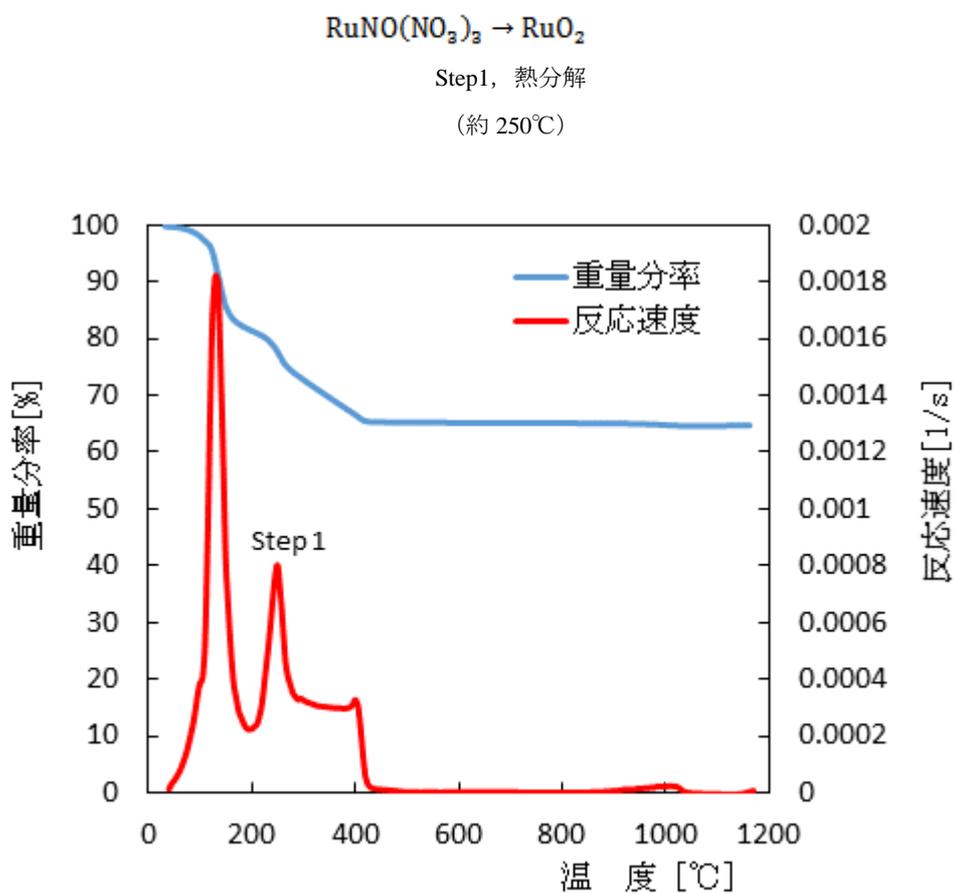


図 3.2-12 硝酸ニトロシルルテニウム : Ru(NO)(NO₃)₃ の熱分解反応特性

[11] 硝酸マンガン六水和物： $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の熱分解反応速度 vs 温度マップを図 3.2-13 に示す。 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は低温度域で融解する。液体状態の $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は 200°C で脱水和が起こる。脱水和した $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ は逐次、熱分解反応が進行して金属酸化物となる。

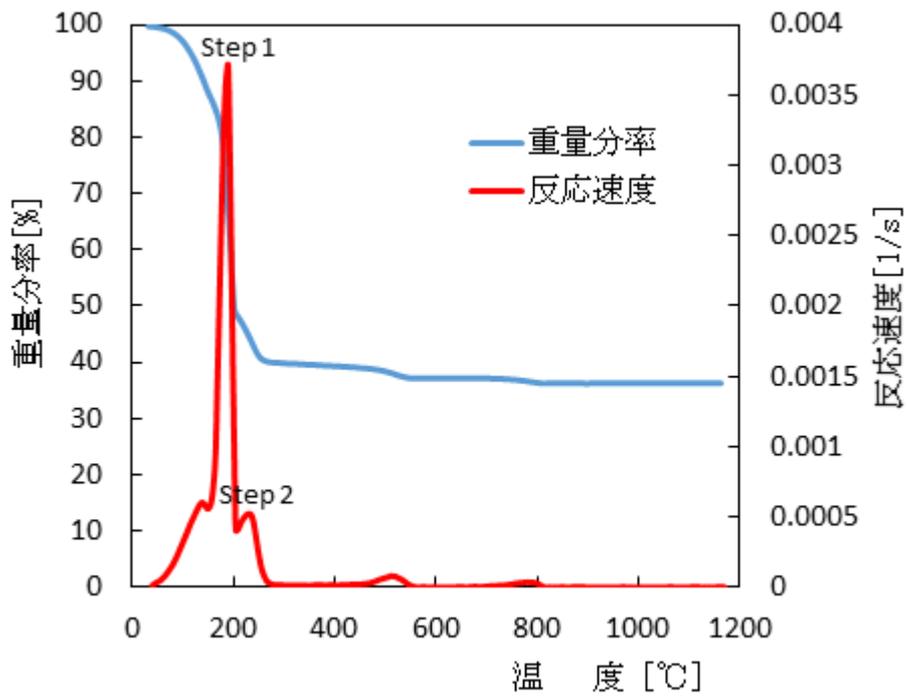
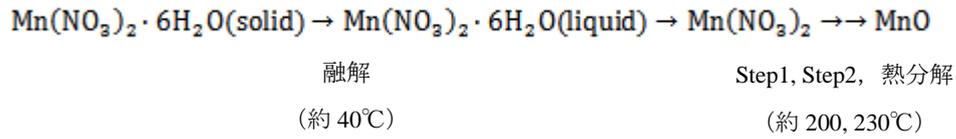


図 3.2-13 硝酸マンガン六水和物： $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の熱分解反応特性

[12] 硝酸バリウム : $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

アルカリ土類金属系の金属硝酸塩の一つである $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の熱分解反応速度 vs 温度マップを図 3.2-14 に示す。 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ は $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の高温域で酸化物 BaO に分解する。

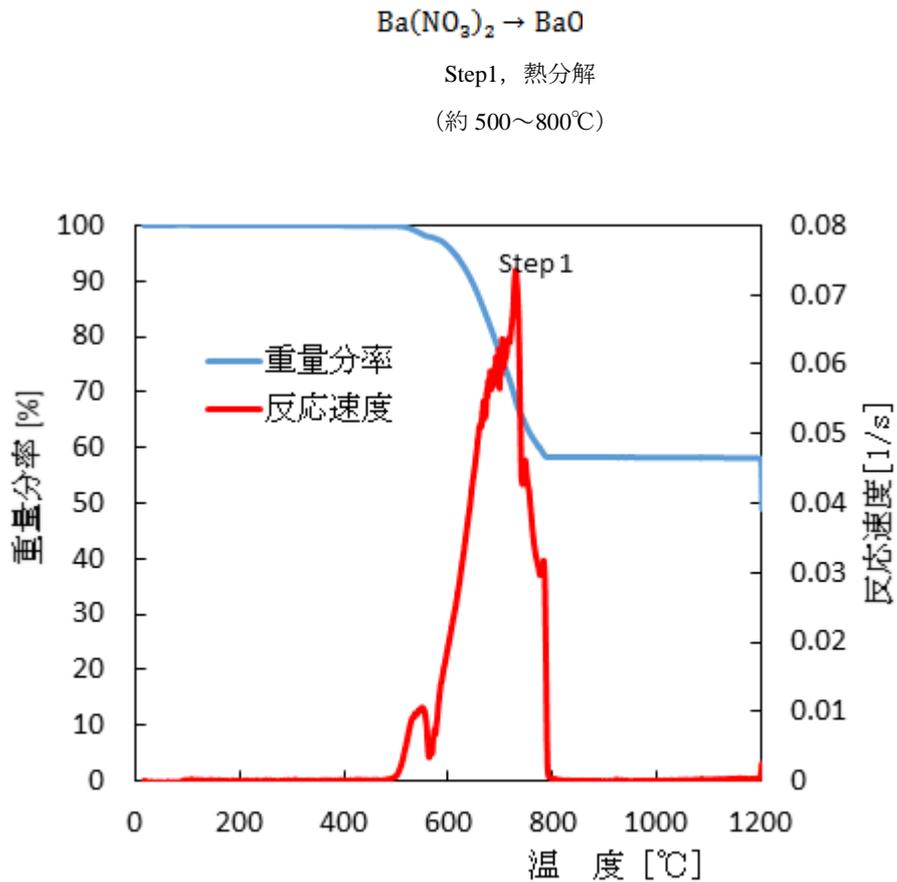


図 3.2-14 硝酸バリウム : $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の熱分解反応特性

[14] 硝酸パラジウム : $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

白金族系の金属硝酸塩の一つである硝酸パラジウム $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ の熱分解反応速度 vs 温度マップを図 3.2-16 に示す。 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ は低温度域で酸化物 PdO となり、 PdO は高温度域（約 700°C ~ 800°C ）で金属 Pd となる。主要硝酸塩 15 種類の中で $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ のみが金属の形態をとる。

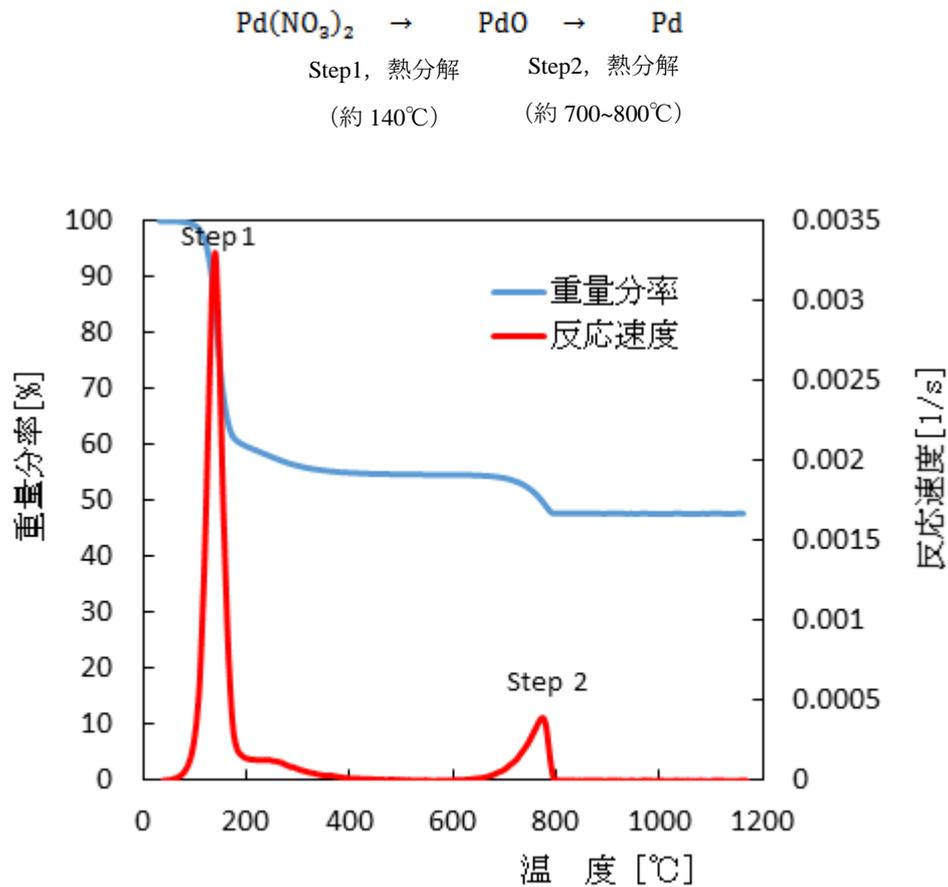


図 3.2-16 硝酸パラジウム : $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ の熱分解反応特性

[15] 硝酸ストロンチウム : $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

アルカリ土類金属の一つである金属硝酸塩 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ の熱分解反応速度 vs 温度マップを図 3.2-17 に示す。 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ の熱分解は高温域（約 600~700°C）で起こり、酸化物 SrO を生む。

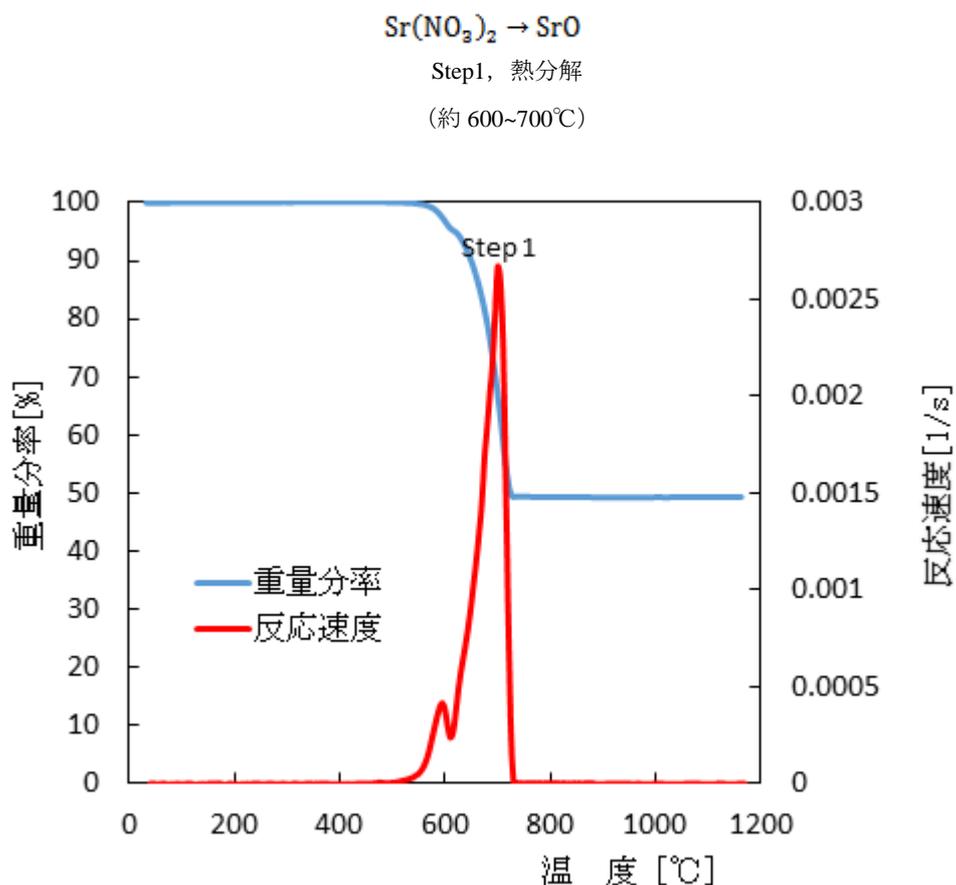


図 3.2-17 硝酸ストロンチウム : $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ の熱分解反応特性

15 種類の金属硝酸塩の熱分解反応速度 vs 温度マップを基に、それらの各温度域における熱分解反応特性を表 3.2-2 及び表 3.2-3 にまとめて示している。Na、Sr、Cs 及び Ba などアルカリ金属やアルカリ土類元素から成る硝酸塩の熱分解反応は高温域（600°C~1200°C）、La、Ce、Pr、Nd、Gd などランタノイド系金属硝酸塩及びは Ru、Pd など白金族は中温度域（300°C~600°C）、Fe などの遷移金属は低温域（160°C~300°C）で熱分解反応が起こることを明らかにした。

表 3.2-2 反応特性 vs 温度マップ (100°C~600°C)

元素	硝酸塩	モル存在比 [mol%]	温度域と現象												
			100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C		
Na	NaNO ₂	68.57					融解								
Nd	Nd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	4.2			脱水和→ ZrO(NO ₃) ₂	脱水和→Nd(NO ₃) ₃					分解→ NdO(NO ₃)		分解→Nd ₄ O ₃ (NO ₃) ₂		分解→Nd ₂ O ₃
Zr	ZrO(NO ₃) ₂ ・2H ₂ O	3.49		脱水和→ ZrO(NO ₃) ₂	分解→ Zr ₂ O ₃ (NO ₃)		分解→ZrO ₂								
Gd	Gd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	2.48		分解→		脱水和→Gd(NO ₃) ₃					分解→ GdO(NO ₃)		分解→Gd ₄ O ₃ (NO ₃) ₂		分解→Gd ₂ O ₃
Ce	Ce(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	2.48			脱水和→ Ce(NO ₃) ₃		分解→Ce ₂ O ₃								
Cs	CsNO ₃	2.44								融解					
Mo	Na ₂ MoO ₄ ・2H ₂ O	2.19		脱水和→Na ₂ MoO ₄											融解
Fe	Fe(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O	2.09		脱水和→Fe(NO ₃) ₃	分解→ Fe ₃ O ₄										
La	La(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	1.54			脱水和→ La(NO ₃) ₃						分解→ LaO(NO ₃)			分解→ La ₄ O ₃ (NO ₃) ₂	分解→La ₂ O ₃
Ru	Ru(NO(NO ₃) ₃) ₃	1.49					分解→RuO ₂								
Mn	Mn(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	1.29		脱水和→Mn(NO ₃) ₂		分解→ MnO(NO ₃)	分解→MnO								
Ba	Ba(NO ₃) ₂	1.1											←	-----	分解→BaO
Pr	Pr(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	1.08			脱水和→ Pr(NO ₃) ₃						分解→ PrO(NO ₃)		分解→Pr ₂ O ₃		
Pd	Pd(NO ₃) ₂	1.06		分解→PdO											
Sr	Sr(NO ₃) ₂	0.85													

b) 高模擬廃棄物の反応解析

前節で得た模擬高レベル廃液を構成している 15 種類の主要硝酸塩のうち、13 種類の硝酸塩を選び、それら単独の熱分解反応速度に模擬高レベル廃液中の各硝酸塩の濃度（表 3.2-1 に記載）を分配し、硝酸塩の熱分解反応速度 vs 温度マップ（図 3.2-18）を作成した。これら 13 種類の硝酸塩について、それらの熱分解反応速度 vs 温度の関係を重ね合わせた結果を図 3.2-19 に赤色の曲線で示す。同図に、31 種類の硝酸塩から成る高模擬廃棄物の熱分解反応速度 vs 温度マップを青色の曲線で併せて示している。高模擬廃棄物の熱分解反応速度 vs 温度の関係は主要 13 種類の硝酸塩の熱分解反応速度 vs 温度の関係を重ね合わせることでシミュレートすることができた。

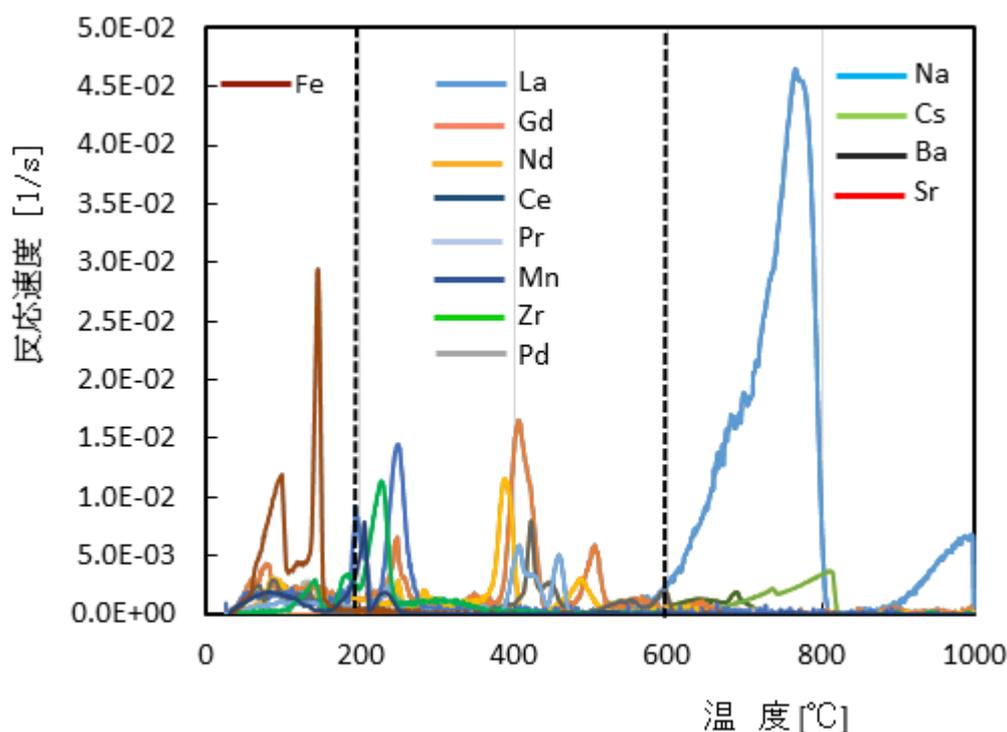


図 3.2-18 高模擬廃棄物を構成する主要 13 種類の硝酸塩の反応速度に組成割合を分配した反応速度 vs 温度マップ

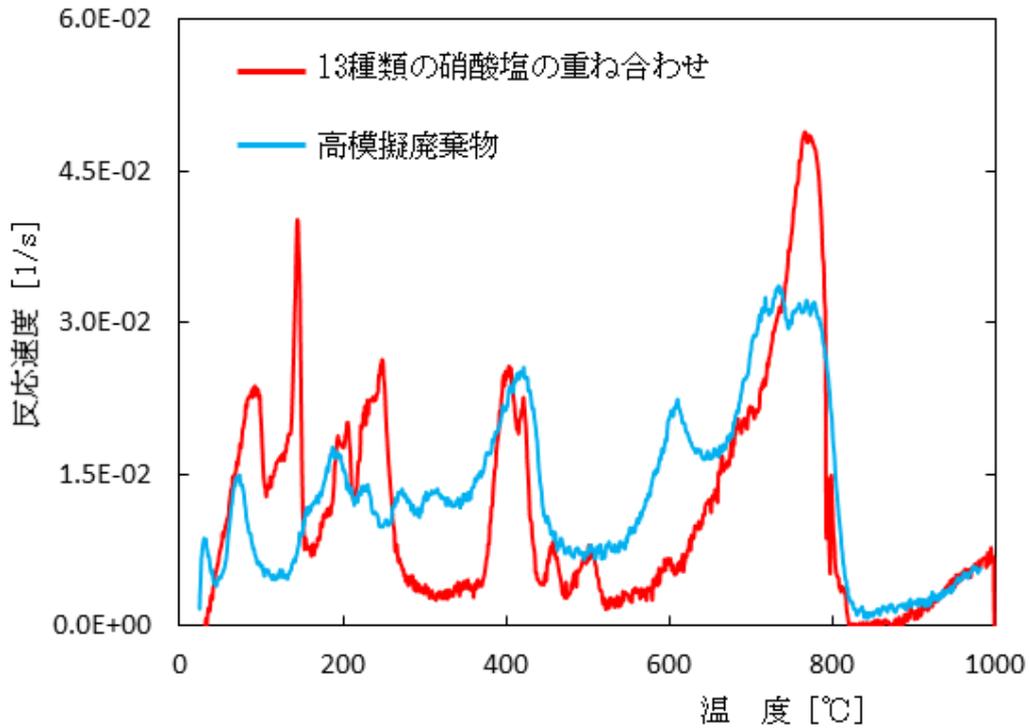


図 3.2-19 13 種類の硝酸塩の反応速度 vs 温度の重ね合わせによる高模擬廃棄物の反応速度 vs 温度のシミュレーション

② ホウケイ酸ガラス及びアルミナ/酸化鉄が共存する模擬高レベル廃液系の熱分解反応特性

セラミックス担体にフェロシアン化アルミニウム・鉄を中心としたフェロシアン化物を含浸した無機収着剤を開発することで、模擬高レベル廃液からの白金族元素と Mo の一括回収・個別分離法を確立することは、ガラス固化工程の単純化とガラスへの模擬高レベル廃液の高充填化に繋がり、ガラス固化体発生量の大幅削減が期待できる。本節では、高模擬廃棄物にアルミナ及び酸化鉄が混入した系及びホウケイ酸ガラスの共存系に、提案した『熱分解反応速度 vs 温度マップ』を適用して、アルミナ及び酸化鉄が混入した高模擬廃棄物の熱分解反応速度と熱分解温度域に及ぼす影響を検討する。

1) ホウケイ酸ガラス組成と実験方法

ガラスは日本原燃株式会社提供のホウケイ酸ガラスビーズ（直径：2.0mm）を用いている。表 3.2-4 にホウケイ酸ガラスの組成を示す。実験にはガラスビーズ及びガラスビーズをアルミナ乳鉢で粉砕した後の粉状（100 μ m 以下）ガラスを使用した。

さらに模擬高レベル廃液を 70 $^{\circ}$ C で蒸発乾固した高模擬廃棄物（HLLW）を用いている。昇温過程における HLLW 及び HLLW/ホウケイ酸ガラス混合物の重量変化は熱重量分析（TG：Thermogravimetric Analysis NETZSCH 製 STA449 F3r-TKI26）、反応に伴う熱量変化は示差熱分析（DSC：Differential scanning calorimetry NETZSCH 製 STA449 F3r-TKI26）を用いて測定した。

表 3.2-4 ホウケイ酸ガラス組成

成分	ホウケイ酸ガラス：SiO ₂ /B ₂ O ₃ :3.83 [mol%]
SiO ₂	61.3
B ₂ O ₃	16.0
Al ₂ O ₃	3.85
Na ₂ O	3.96
CaO	4.16
ZnO	2.87
Li ₂ O	7.79

2) HLLW 及び HLLW+ホウケイ酸ガラス混合系

HLLW 及び HLLW+ホウケイ酸ガラス混合系のマップを図 3.2-20 に示す。ホウケイ酸ガラス共存系（ガラスの添加量：60wt%、日本原燃株のアクティブ試験の組成に準ずる）ではこの温度域の反応が低温側に約 120 $^{\circ}$ C シフトすることが分かった。300 $^{\circ}$ C～600 $^{\circ}$ C の温度域では、ランタノイド系・白金族系の金属硝酸塩の熱分解が起こっている。この温度域の熱分解反応はホウケイ酸ガラス共存の影響は小さく、反応は 10 $^{\circ}$ C 程度低温側にシフトする。

HLLW に Fe₂O₃ が共存する HLLW/Fe₂O₃ 混合系、Al₂O₃ が共存する HLLW/Al₂O₃ 混合系、Fe₂O₃ と Al₂O₃ が共に共存する HLLW/Fe₂O₃/Al₂O₃ 混合系の熱分解反応速度 vs 温度マップを図 3.2-21 に示す。HLLW/Fe₂O₃ 混合系では、600～800 $^{\circ}$ C の高温度域において Fe₂O₃ が共存することで HLLW の熱分解反応の温度域が 100 $^{\circ}$ C 程度低下すること、300～400 $^{\circ}$ C の温度域で数 10 $^{\circ}$ C 低下することが明らかとなった。Al₂O₃ が共存する系では 600～800 $^{\circ}$ C の高温度域で 10 $^{\circ}$ C 程度低下、300～400 $^{\circ}$ C の中温度でも 10 $^{\circ}$ C 程度低下することから、Al₂O₃ の HLLW の熱分解反応に及ぼす影響は小さいことが判明した。

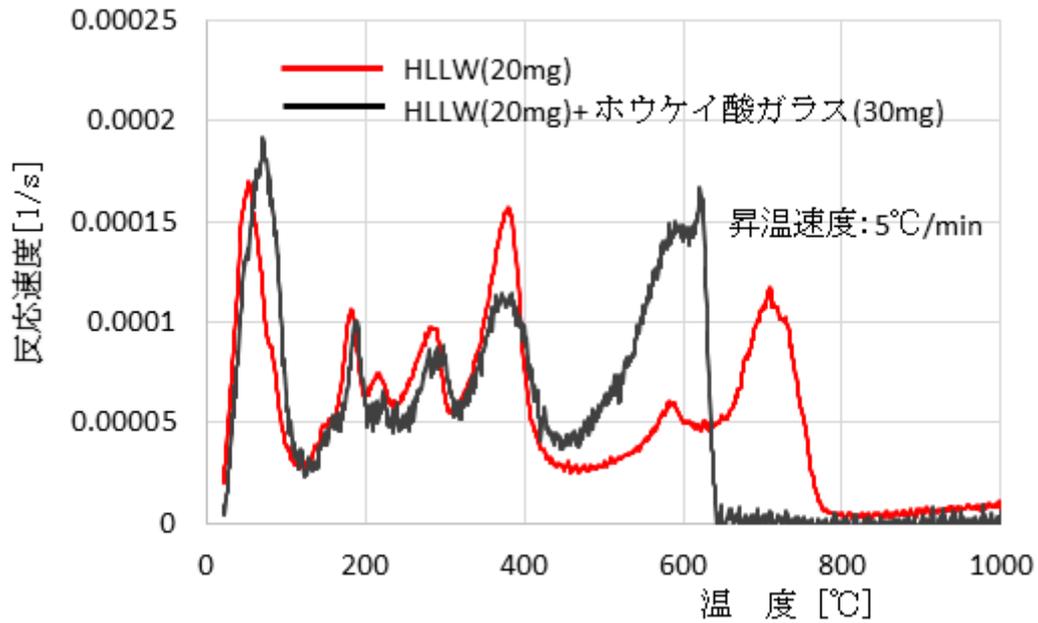


図 3.2-20 高模擬廃棄物（HLLW）及び HLLW+ホウケイ酸ガラス混合系の熱分解反応速度 vs 温度

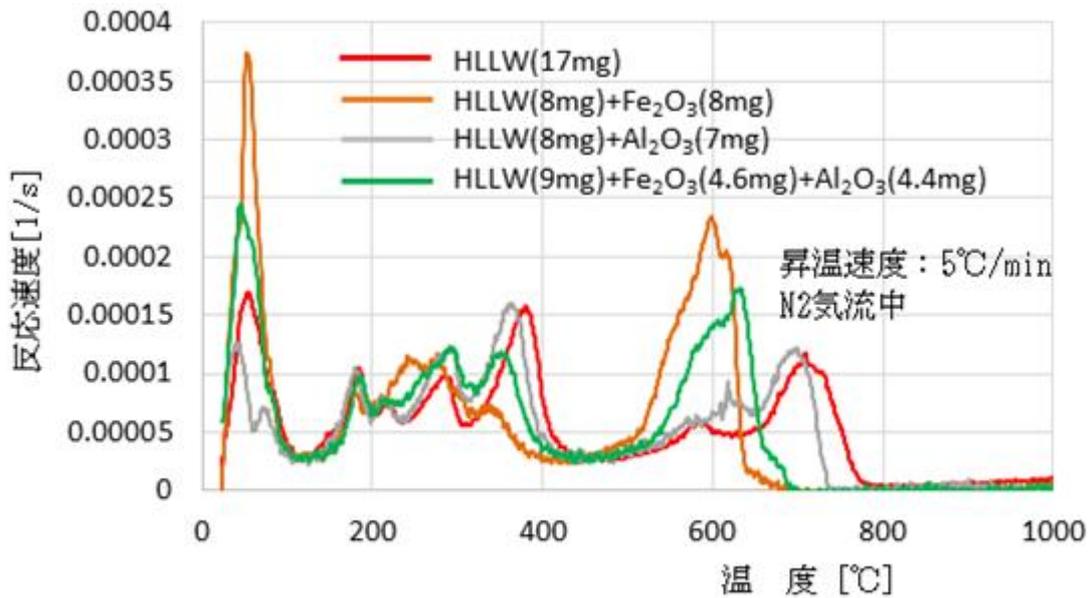


図 3.2-21 高模擬廃棄物（HLLW）、HLLW+Fe₂O₃ 混合系、HLLW+Al₂O₃ 混合系、HLLW+Fe₂O₃+Al₂O₃ 混合系の熱分解反応速度 vs 温度

ホウケイ酸ガラスが共存する HLLW、HLLW+Fe₂O₃ 混合系、HLLW+Al₂O₃ 混合系、HLLW+Fe₂O₃+Al₂O₃ 混合系の熱分解反応速度 vs 温度マップを図 3.2-22 に示す。ホウケイ酸ガラスが共存すると、いずれの系についても HLLW の熱分解反応は 600°C でほぼ終了する。

HLLW/ホウケイ酸ガラス系及び HLLW/Fe₂O₃/Al₂O₃/ホウケイ酸ガラス系の DSC の結果を熱分解反応速度 vs 温度マップ上に記載している (図 3.2-23 と図 3.2-24)。いずれの系についても、HLLW の熱分解反応速度 vs 温度域のパターンが反応に伴う吸熱量とよく対応していることを確認することができた。

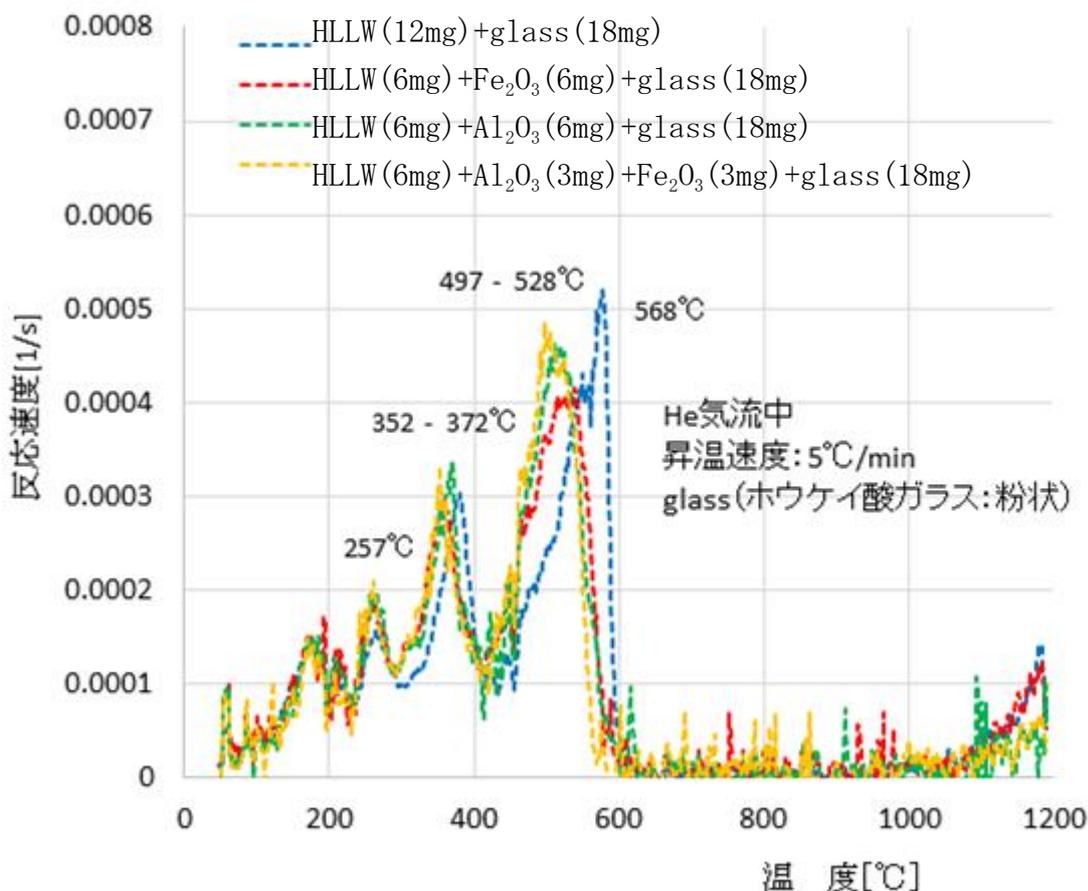


図 3.2-22 高模擬廃棄物 (HLLW)、HLLW+Fe₂O₃ 混合系、HLLW+Al₂O₃ 混合系、HLLW+Fe₂O₃+Al₂O₃ 混合系のホウケイ酸ガラス共存下における熱分解反応速度 vs 温度

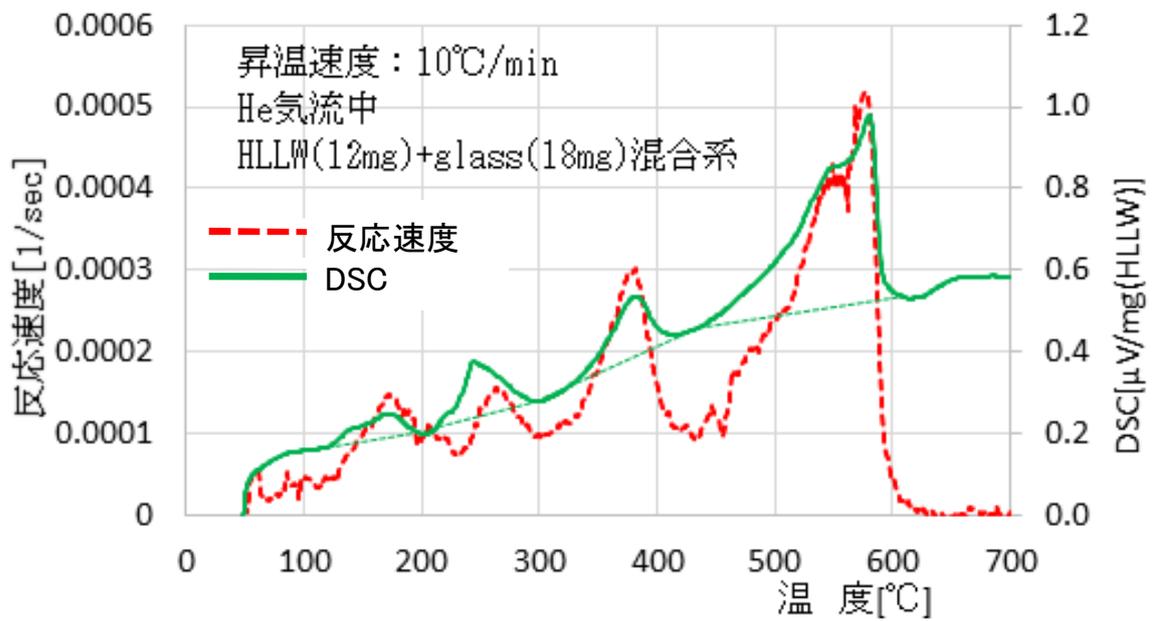


図 3.2-23 高模擬廃棄物 (HLLW) +ホウケイ酸ガラス混合系の
反応速度/熱量 vs 温度マップ

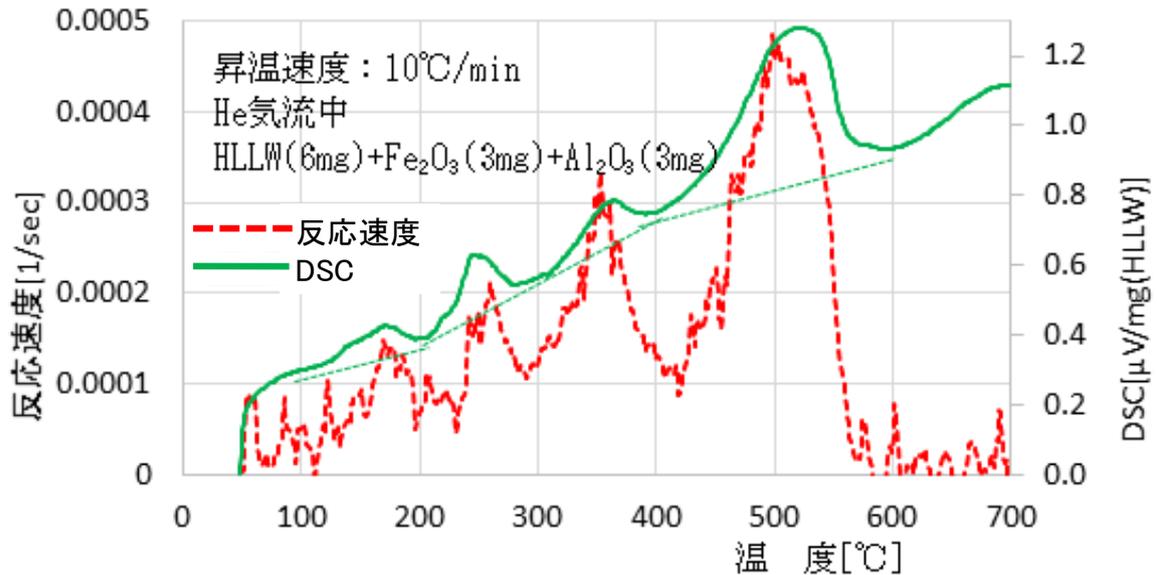


図 3.2-24 高模擬廃棄物 (HLLW) + Fe_2O_3 + Al_2O_3 + ホウケイ酸ガラス混合系の
反応速度/熱量 vs 温度マップ

(2) 小型炉を用いたガラスへの金属元素の溶解速度の評価法の確立 (H26)

① 模擬高レベル廃液の反応形態特性

1) 卓上型ランプ加熱装置及び実験方法

昇温に伴う HLLW の性状、反応性、流動性、ホウケイ酸ガラスとの相互作用、ガラス化反応性を CCD カメラ付き卓上型ランプ加熱装置 (図 3.2-25 : アルバック理工製 MILA-5000-PN-CCD 型 : 高温観察システム) で可視化することを試みた。

装置本体は加熱装置、CCD カメラ付き鏡筒、モニター用パーソナルコンピュータで構成されている。加熱装置の試料ホルダー上に高模擬廃棄物などの試料を充填した Pt セルを設置し、昇温速度 10°C/min で加熱する。昇温に伴う試料の性状、反応性、流動性、ホウケイ酸ガラスとの相互作用、ガラス化反応性を CCD カメラで撮影し、パーソナルコンピュータのディスプレイでモニターすることができる。CCD カメラの倍率は最大 $7 \times 12 = 84$ 倍である。反応に伴い発生する NO_x、酸素、窒素をスイープする方法として、窒素ガスを反応管内に供給している。加熱装置の測定温度範囲は室温～1100°Cである。冷却ユニットとして冷却水循環装置が付設されている。

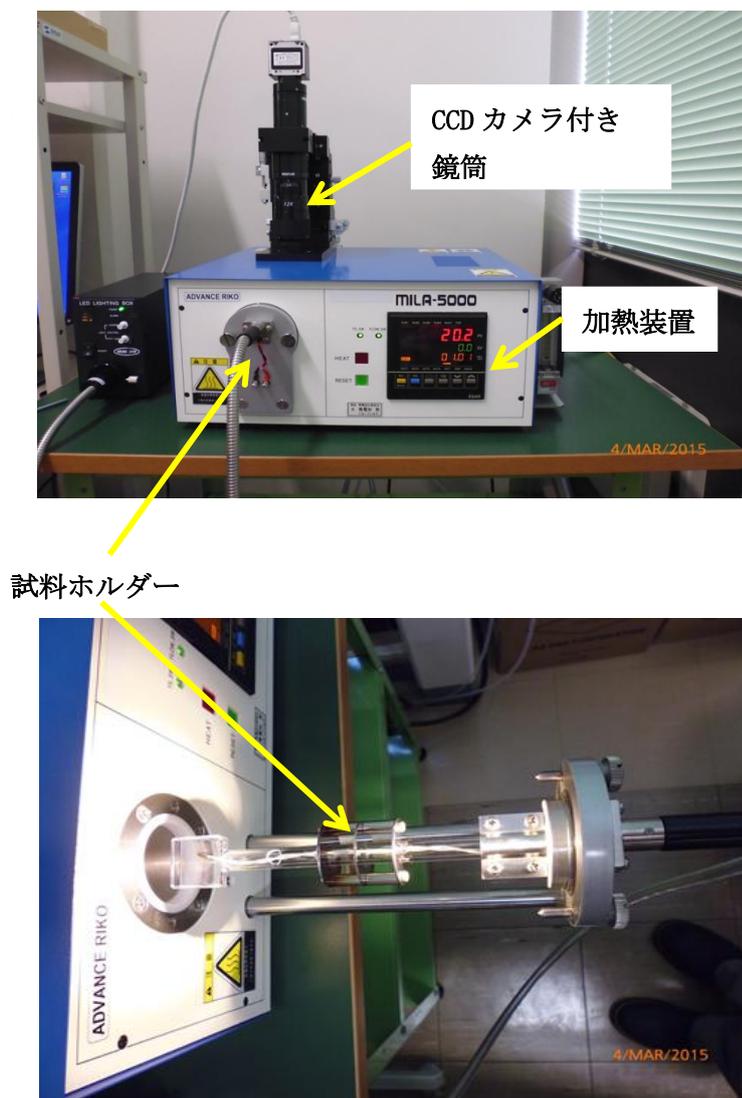


図 3.2-25 卓上型ランプ加熱装置と試料ホルダー

2) 昇温に伴う試料の可視化

表3.2-5に5種類の試料の一覧表を示す。

表 3.2-5 高温観察用試料の調製と昇温に伴う画像の可視化

- | |
|--|
| <p>① 高模擬廃棄物系 (HLLW : 30mg、Pt セル)</p> <p>② HLLW+ホウケイ酸ガラス混合系 (HLLW : 12mg、ホウケイ酸ガラス粉—粒子径 70μm 以下 : 18mg、Pt セル)</p> <p>③ HLLW+酸化鉄+ホウケイ酸ガラス混合系 (HLLW : 6mg、Fe₂O₃ : 6mg、ホウケイ酸ガラス粉—粒子径 70 μm 以下 : 18mg、Pt セル)</p> <p>④ HLLW+アルミナ+ホウケイ酸ガラス混合系 (HLLW : 6mg、Al₂O₃ : 6mg、ホウケイ酸ガラス粉—粒子径 70 μm 以下 : 18mg、Pt セル)</p> <p>⑤ HLLW+酸化鉄+アルミナ+ホウケイ酸ガラス混合系 (HLLW : 6mg、Fe₂O₃ : 3mg、Al₂O₃ : 3mg、ホウケイ酸ガラス粉—粒子径 70 μm 以下 : 18mg、Pt セル)</p> |
|--|

昇温に伴う上記①～⑤試料の熱分解挙動を動画で見ると、刻々と変化していく状況を捉えることができ、かつ、上記①、②、③、④、⑤の違いを明確に認識することが可能である。しかしながら、動画を張り付けることは割愛させて頂き、動画観察から得た情報及びスポット画像を表3.2-6～表3.2-10にまとめて示す。

表3.2-6～表3.2-10の結果より、①高模擬廃棄物(HLLW)系では、200℃に昇温すると気体が発生する。この気体は低温度域における各種硝酸塩の脱水和、脱硝によるものである(気体の同定は別の研究で確認している)。250℃を超えると固相全体の収縮が始まるとともに熔融塩化も始まる。280℃の温度で相全体が流動性に富み、大きな気泡が高頻度で発生する(気泡の組成はNO_x、O₂、N₂であることは別の研究で確認している)。450℃に達すると気泡の発生頻度は低下し、相全体が多孔質化する。この多孔質相の組成は高模擬廃棄物が脱水和・脱硝後に形成される酸化物である。但し、アルカリ・アルカリ土類系の硝酸塩は600℃以上の温度域で脱硝することから、発生気体は形成された多孔性の層を通気して放出されていると考えられる。①の系にホウケイ酸ガラスが共存する。②HLLW+glass(ホウケイ酸ガラス)では、HLLW単独の系と大きく異なり、熔融開始温度が650℃と大幅に高温側にシフトするとともに流動開始温度も780℃と高くなる。②の系にFe₂O₃が共存する③の系は②の系と類似の現象を示すことから、Fe₂O₃(酸化鉄)の添加による硝酸塩の相変化、熱分解、ガラス化反応に及ぼす影響は小さいと考えられる。②の系にAl₂O₃(アルミナ)が共存する系では、熔融後相全体の流動性が①、②、③の系に比べて乏しいことが判明した。このことから、高模擬廃棄物にアルミナが共存する場合には熔融相内の混合が起こりにくく、不均一な状態を呈すると考えられる。②の系にFe₂O₃とAl₂O₃が共存する⑤の系はAl₂O₃が共存する③の系に類似していることが分かった。このことから、アルミナの存在は流動性の低下に繋がることから相全体を不均一な状態にしていると言えよう。

表 3.2-6 高模擬廃棄物 (HLLW) 系

40°C

250°C

500°C

750°C

1000°C

①HLLW (乾燥体：固相) 系

溶融開始

小気泡発生開始

(200°C～)

気泡多数発生 大気泡発生 気発生頻度低下

(220°C) (280°C～) (440°C～)

相収縮開始

(250°C～)

流動開始 流動性に富む 流動停止

(250°C) (280°C) (445°C)

多孔質固体形成

アルカリ土類系の熱分解に伴う気泡発生

気孔消失

(900°C)

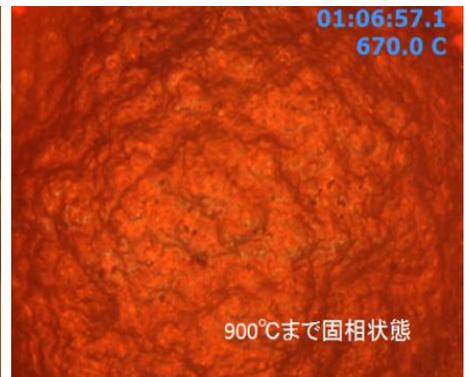
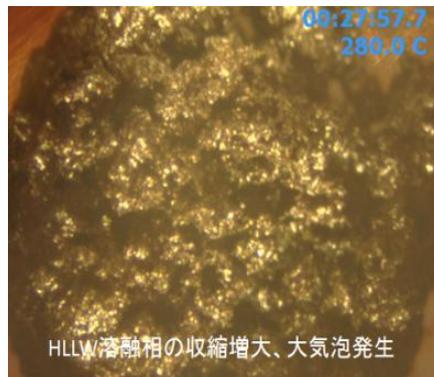
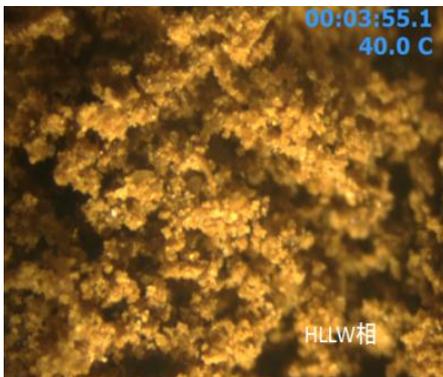


表 3.2-7 高模擬廃棄物 (HLLW) /ホウケイ酸系ガラス系

40°C

250°C

500°C

750°C

1000°C



②HLLW (乾燥体：固相) + glass 系

小気泡発生
(260°C~)

ガラス軟化

熔融開始

(650°C)

相収縮開始

収縮速度増大

(650°C)

小気泡発生

頻発

(700°C ~ 800°C)

流動開始

(780°C~)

大気泡発生

(860°C~)

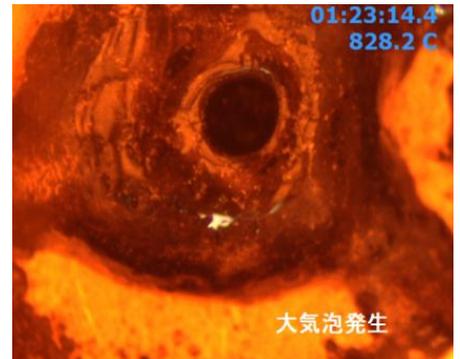
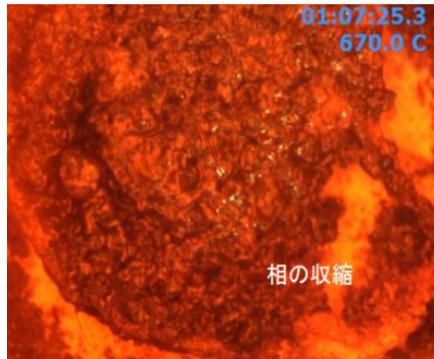
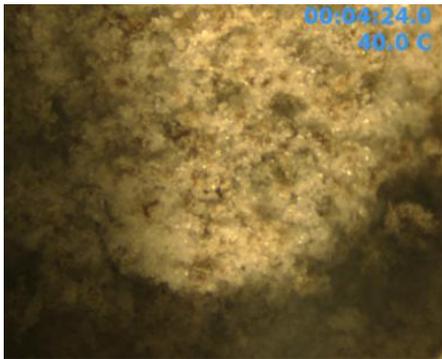


表 3.2-8 高模擬廃棄物 (HLLW) /Fe₂O₃/ホウケイ酸系ガラス系

40°C 250°C 500°C 750°C 1000°C

③HLLW (乾燥体: 固相) + Fe ₂ O ₃ + glass 系				
	小気泡発生 (260°C~)			流動開始 (800°C~)
		相収縮開始 (低収縮速度) (650°C)		熔融 (800°C~)
			小気泡発生 開始 頻発 (760°C~ 790°C)	大気泡発生 (800°C~)

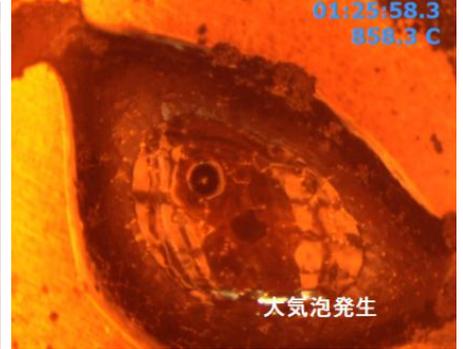
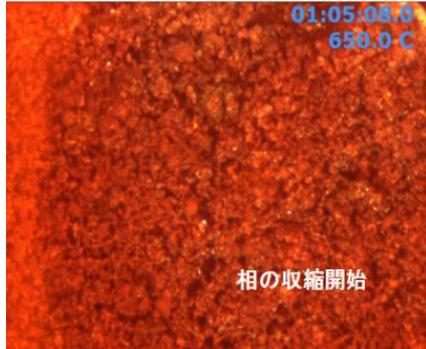
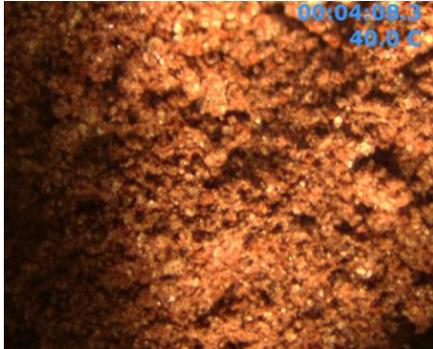


表 3.2-9 高模擬廃棄物 (HLLW) /Al₂O₃/ホウケイ酸系ガラス

40°C	250°C	500°C	750°C	1000°C
④HLLW (乾燥体：固相) + Al ₂ O ₃ + glass 系				
	小気泡発生 (260°C～)			流動性 乏しい (～840°C)
		相収縮開始 (640°C～)	(収縮速度 やや速い)	
			小気泡発生開始 頻度やや上昇 (760°C～ 850°C)	
				やや大きな気泡 低頻度で発生 (880°C～)

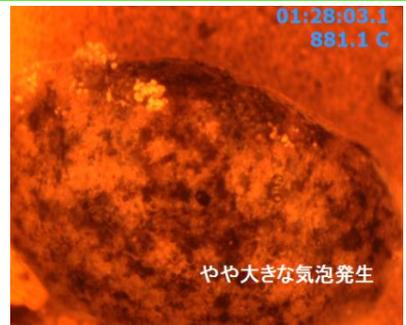
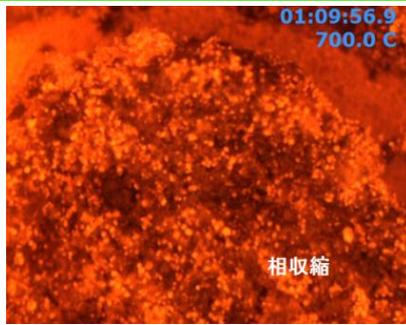
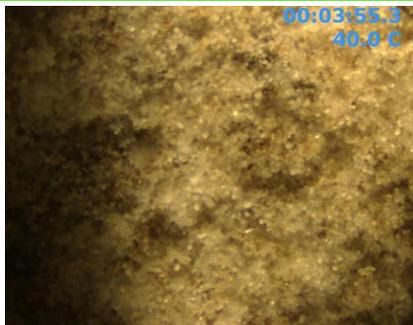
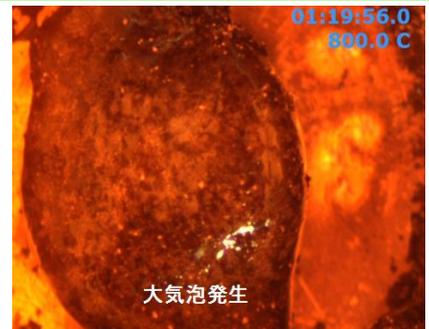
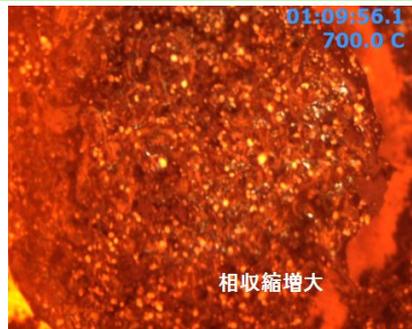
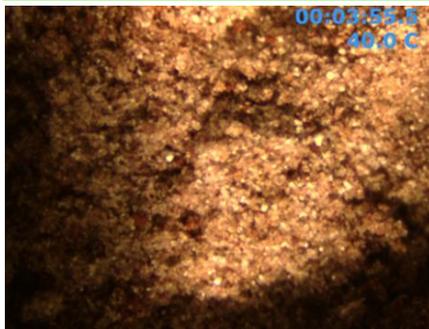


表 3.2-10 高模擬廃棄物 (HLLW) /Fe₂O₃/Al₂O₃/ホウケイ酸系ガラス系

40°C	250°C	500°C	750°C	1000°C
⑤HLLW (乾燥体 : 固相) + Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ + glass 系				
	小気泡発生 (260°C~)			
			流動性 乏しい (~800°C)	
		相収縮開始 (640°C~)		
		収縮速度やや増大 (700°C)		
			小気泡発生 開始 頻度上昇 730°C~ 760°C)	
			やや大きな気泡、 大きな気泡発 (800°C、820°C~)	



② 高模擬廃棄物構成元素のホウケイ酸ガラス内への溶解拡散現象解析

高レベル廃液を構成している。金属硝酸塩はそれぞれ固有の温度域で熔融塩となり、ホウケイ酸ガラスとの界面を通してガラス相内部に溶解・拡散する。これら金属硝酸塩がガラス相に溶解・拡散していく現象の把握と解析に関しては未だ十分な検討がなされていない。本節では、熔融するまでのガラス相について、模擬高レベル廃液を構成している元素のガラス相内への溶解・拡散挙動について検討している。

1) ホウケイ酸ガラス相内の構成元素分布

a) 試料作成及び測定方法

電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) (JXA-8200、JEOL) を用いて、ホウケイ酸ガラス試料 (日本原燃㈱提供) の定性分析を行っている。ホウケイ酸ガラスビーズをエポキシ系樹脂に埋め込み、固化後サンドペーパーにより乾式研磨することで測定試料を作製した。EPMA 測定の概略を図 3.2-26 に示す。測定ポイントはガラスビーズの表面より 5 μm 、15 μm 、25 μm 、35 μm 、45 μm 、95 μm 、及び 145 μm とし、照射電流 8.0×10^{-9} A、ビーム径 10 μm の条件下で測定を行った。測定元素はホウケイ酸ガラス構成成分 (表 3.2-4) のうち Si、Al、Zn、Ca 及び Na とした。

b) EPMA 測定によるホウケイ酸ガラスの構成元素分布

作製したホウケイ酸ガラスビーズ断面の二次電子像を図 3.2-27 に、測定元素の検出強度を図 3.2-28 に示す。ガラスビーズ表層から中心方向の測定した元素の検出値 (K%) は一定値を示していることから、ホウケイ酸ガラスの組成は一様であると言える。

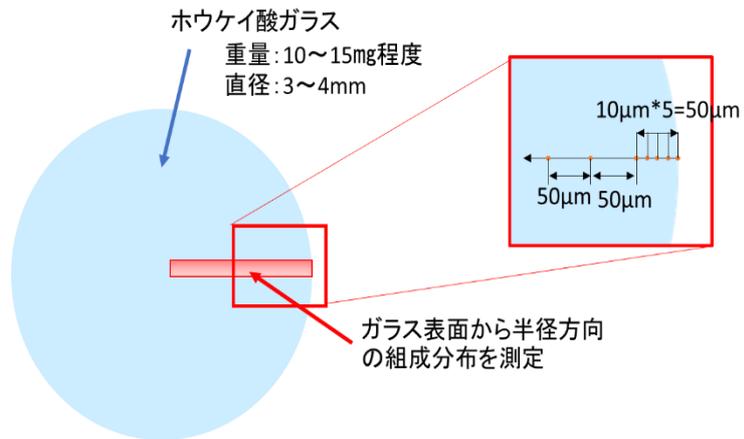


図 3.2-26 EPMA 分析の概略図

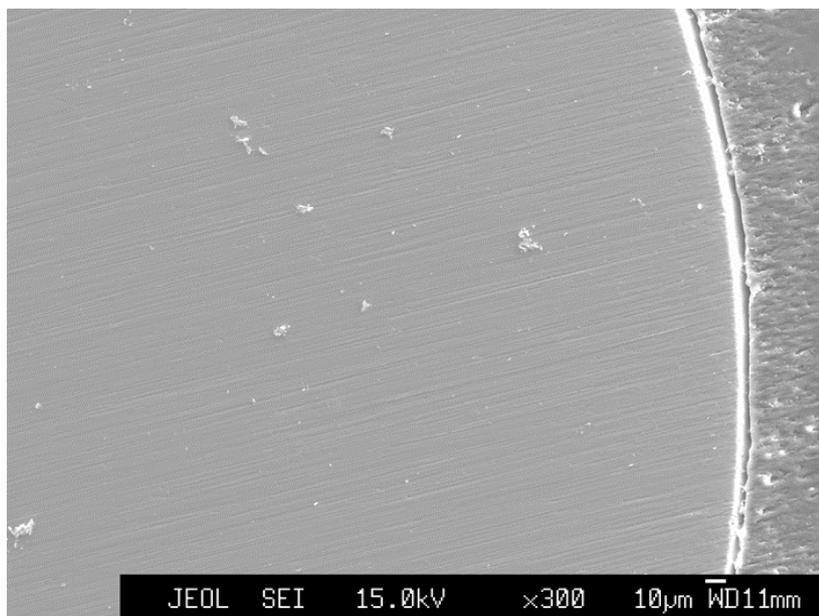


図 3.2-27 ホウケイ酸ガラスビーズ断面の二次電子像

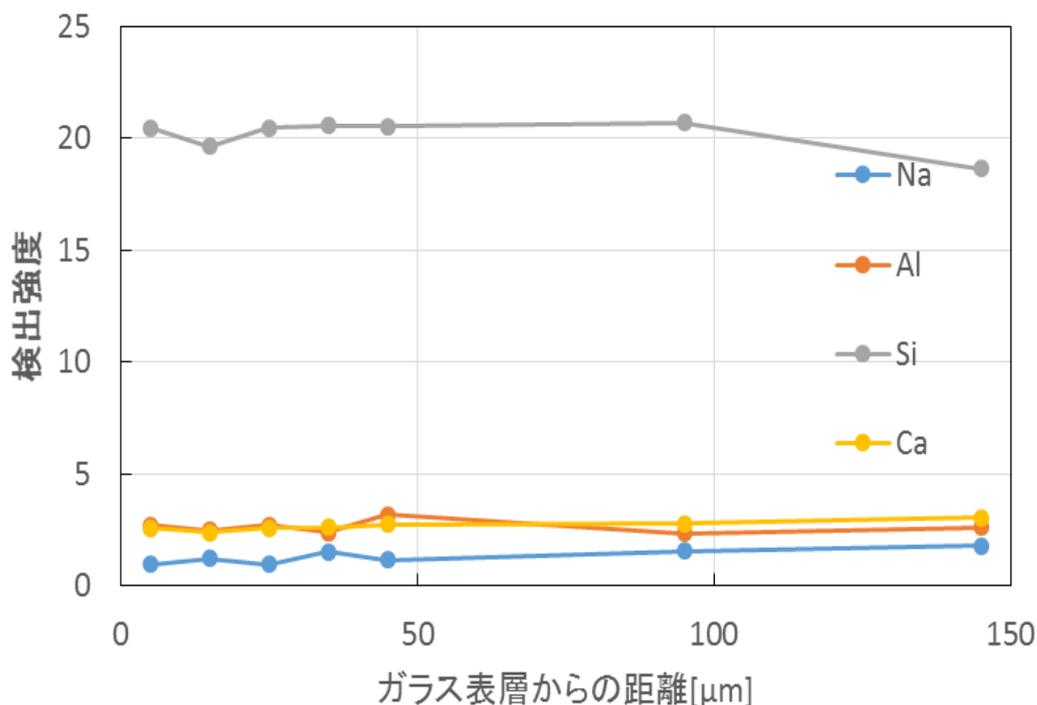


図 3.2-28 ホウケイ酸ガラスビーズ断面の EPMA 定性分析
(検出強度 vs 測定位置)

③ 高模擬廃棄物/ホウケイ酸ガラス混合系における元素のガラス内拡散現象

1) 試料作製及び測定条件

HLLW とホウケイ酸ガラスビーズを十分に接触した状態で白金セル内に充填する。高模擬廃棄物/ホウケイ酸ガラス [重量比 (乾量基準) = 高模擬廃棄物 : ホウケイ酸ガラス = 3 : 1] を所定温度まで加熱後、60 分間保持した。熱分解に伴う重量変化は TG を用いて測定した。測定条件は窒素雰囲気 (窒素流量 : 75ml/min)、昇温速度 10°C/min とした。高模擬廃棄物/ホウケイ酸ガラスを 800°C まで昇温した場合には、ガラスが熔融・変形することで元素のガラス内拡散現象の把握が困難であることから、測定温度は 800°C より低い 500°C と 700°C とした。500°C あるいは 700°C まで加熱後、ガラス試料を急冷、引き続きエポキシ系樹脂に埋め込み、その表面を研磨して定性分析 (各元素の検出強度 : 相対的な存在割合) を行った。定性分析の測定条件は照射電流 6.0×10^{-9} A、ビーム径 10μm とし、測定位置はガラス表層から 10μm、30μm、50μm、100μm、150μm とした。

2) EPMA 測定による各種元素のホウケイ酸ガラス内分布

500°C及び700°Cまで加熱したホウケイ酸ガラスの反射電子像を、それぞれ図 3.2-29、図 3.2-30、定性分析の結果をそれぞれ、図 3.2-31～図 3.2-32、図 3.2-33～図 3.2-34 に示す。500°Cの定性分析から、ガラスビーズ表層近傍で Na、Si 元素の分布（拡散方向の分布の変動を考慮した結果として、Si と Na）が認められた。Na は高模倣廃棄物相とホウケイ酸ガラス相との相界面近傍で濃度が高く、ガラスビーズの中心に向かうにつれて濃度が低下していることから、Na がガラス相内部に拡散していることが分かる。また、Na の濃度が高い領域では Si の濃度が低くなっている。この現象は、Na がガラス相内に拡散することで、Si-O-Si の結合が切断されてガラス網目が広がり、Si の密度が見かけ上低下することによって考えられる。

700°Cと反応温度が高くなると、Ca の強度も相界面に向かって低下している。興味深いことに、Cs の検出強度はガラス相の表層近傍で高くなっている。以上、500°C、700°Cの結果を総合的に考えると、500°C以上の温度域においてガラス内部へ向かって Na（イオン半径：0.95 Å）の拡散が起こり、700°Cに温度が上昇すると Na の拡散量もさらに増大する。一方、Ca（イオン半径：0.99 Å）は逆方向に拡散する傾向が見られることから、Na、Cs と Ca 間で交換反応が進行していると推測される。Na がガラス相内へ拡散すると、ガラス網目を形成している Si-O-Si 結合が部分的に切断される。その結果、網目組織構造が広がり（膨潤）、それに伴い Si-O-Si 網目組織からなる空間が拡大して、この空間内にイオンサイズの大きい Cs（イオン半径：1.69 Å）が拡散していると考えられる。

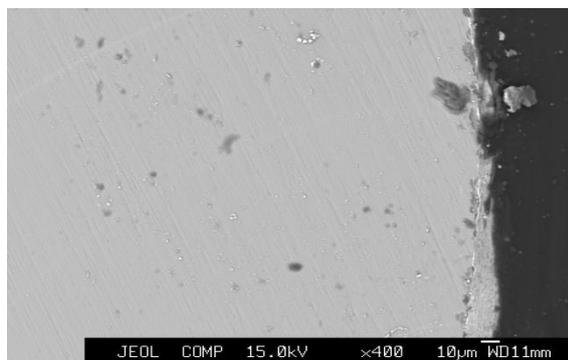


図 3.2-29 500°C加熱試料の反射電子像

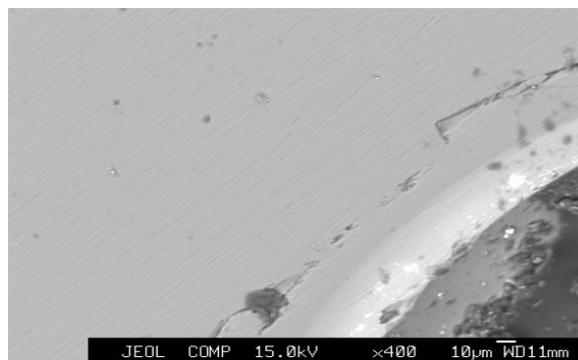


図 3.2-30 700°C加熱試料の反射電子像

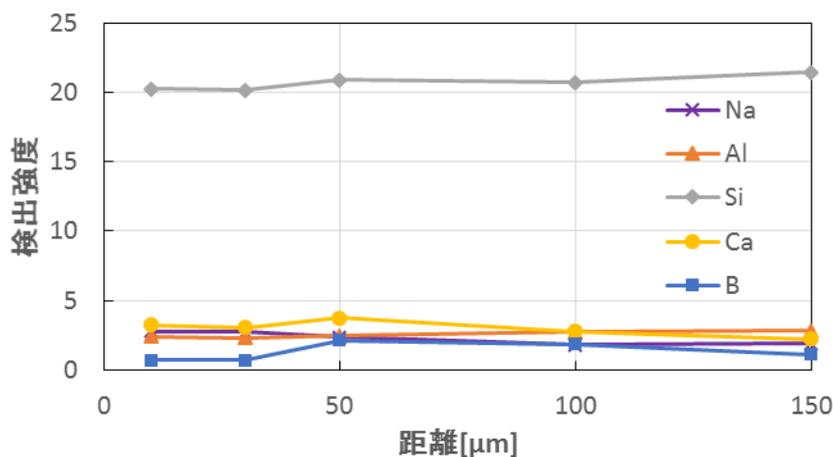


図 3.2-31 500°C加熱試料の定性分析結果

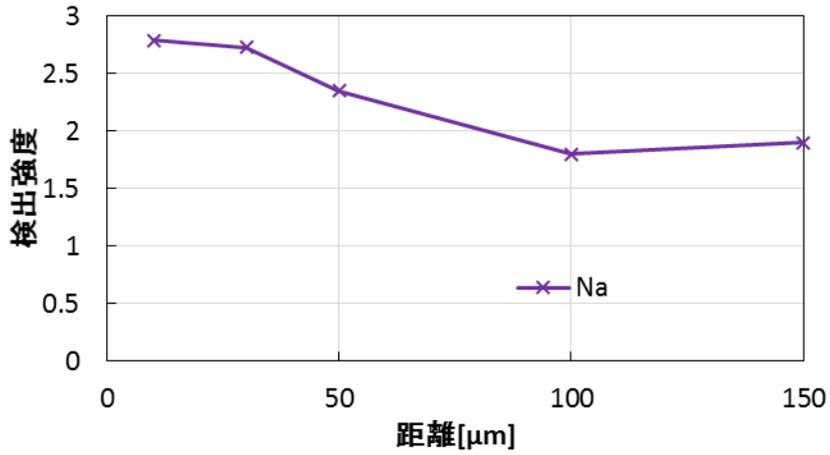


図 3.2-32 500°C加熱試料の Na 定性分析結果

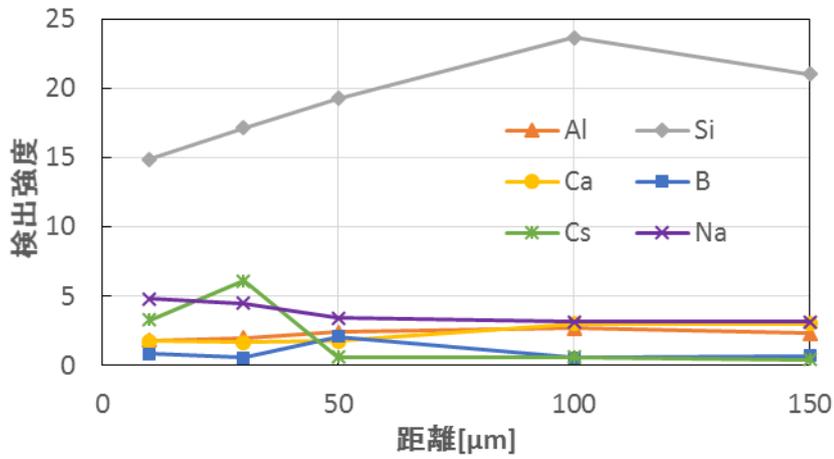


図 3.2-33 700°C加熱試料の定性分析結果

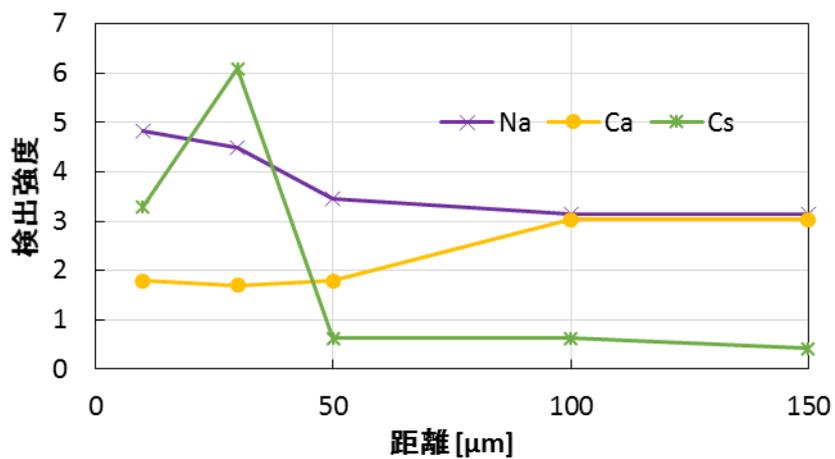


図 3.2-34 700°C加熱試料の特定元素の定性分析結果

3) ホウケイ酸ガラス相内への Na の拡散現象解析

含有量が多くかつホウケイ酸ガラスとの相互作用が大きい Na のガラス内拡散係数を算出するとともにその評価を行う。

a) 試料作製及び測定条件

HLLW とホウケイ酸ガラスビーズ（重量比＝HLLW：ホウケイ酸ガラス＝1：3）が十分に接触した状態で白金セル内に充填する。熱重量分析計（SHIMADZU、TGA-50）を用い、HLLW とホウケイ酸ガラスビーズを充填している白金セルを所定温度（500℃、700℃）まで加熱した。加熱条件は、昇温速度 10℃/min、窒素雰囲気（窒素流量：75 ml/min）である。所定温度（500℃、700℃）で 1 時間、3 時間、6 時間保持、急冷後、白金セルを取り出し、ガラスビーズ表面の付着物質（HLLW 熱分解後の物質）を取り除いた。得られたガラス試料のサンプル名を保持時間と合わせて表 3.2-11 に示す。500℃で 1 時間加熱保持したものは“5-1”、500℃で 3 時間保持したものは“5-3”と命名している。加熱後のガラスビーズを目視で観察し、その写真を図 3.2-35 に示す。500℃で加熱したサンプルは加熱前の形状を保持しているが、その表面は茶色を呈している。700℃と高温で加熱すると試料は変形し、その表面は凸凹となり、透明及び黒色を呈する部分が存在する。得られた試料は、これまでと同様にエポキシ系樹脂に埋め込み、サンドペーパーによりガラスビーズを半球状に乾式研磨を行い、EPMA 測定に供した。

表 3.2-11 作製試料のサンプル名

	500℃	700℃
1時間保持	5-1	7-1
3時間保持	5-3	7-3
6時間保持	5-6	7-6

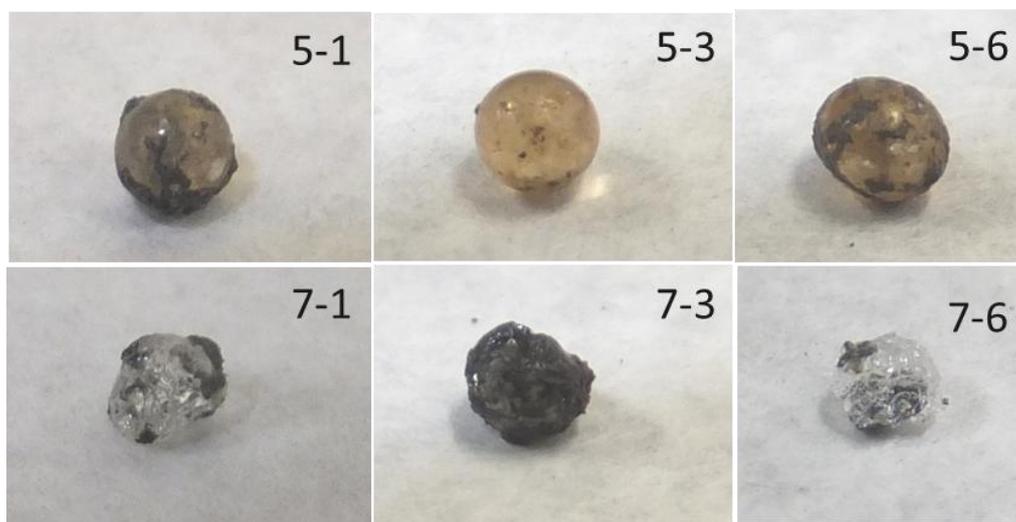


図 3.2-35 加熱ガラスビーズの状態

b) ホウケイ酸ガラスビーズ内における Na の濃度分布

各ガラスビーズ断面の Na_2O 濃度を EPMA により測定した。測定条件は、加速電圧 15.0kV、ビーム径 $10\mu\text{m}$ 、照射電流 $4.0\times 10^{-9}\text{A}$ である。なお、本条件では、EPMA の測定中に Na イオンが測定領域から移動しないことを確認している。測定スポットはガラス球表面からガラス球中心に向かって、 $5\mu\text{m}$ の距離を始点として $10\mu\text{m}$ の間隔で、計 10 点（ガラス球表面より $95\mu\text{m}$ までの距離）の測定を行った。観察像を図 3.2-36 に示す。定量分析は各試料について 3 箇所行い、図中の①、②、③及び赤、青、緑の矢印は分析位置及び分析方向を示している。

EPMA による Na の定量分析結果を図 3.2-36～図 3.2-38 (500°C) 及び図 3.2-39 (700°C) に示す。縦軸には Na の酸化物濃度を取り、単位体積当たりの Na の酸化物重量割合[wt%]で表示している。なお、EPMA による Na 分析の定量化には標準試料として $\text{Na}_2\text{O} : 18.8 \text{ wt\%}$ サンプルを使用している。図 3.2-36 (500°C) に示す測定域①の結果（保持時間：1）では、ガラスビーズ表面より $65\mu\text{m}$ 程度まで Na の拡散が確認され、それよりも内側では濃度変化が見られなかった。この位置での Na_2O 濃度は 4.5wt% である。この濃度は表 3.2-4 に示した本実験で使用したホウケイ酸ガラスの Na_2O 濃度とほぼ同値である。

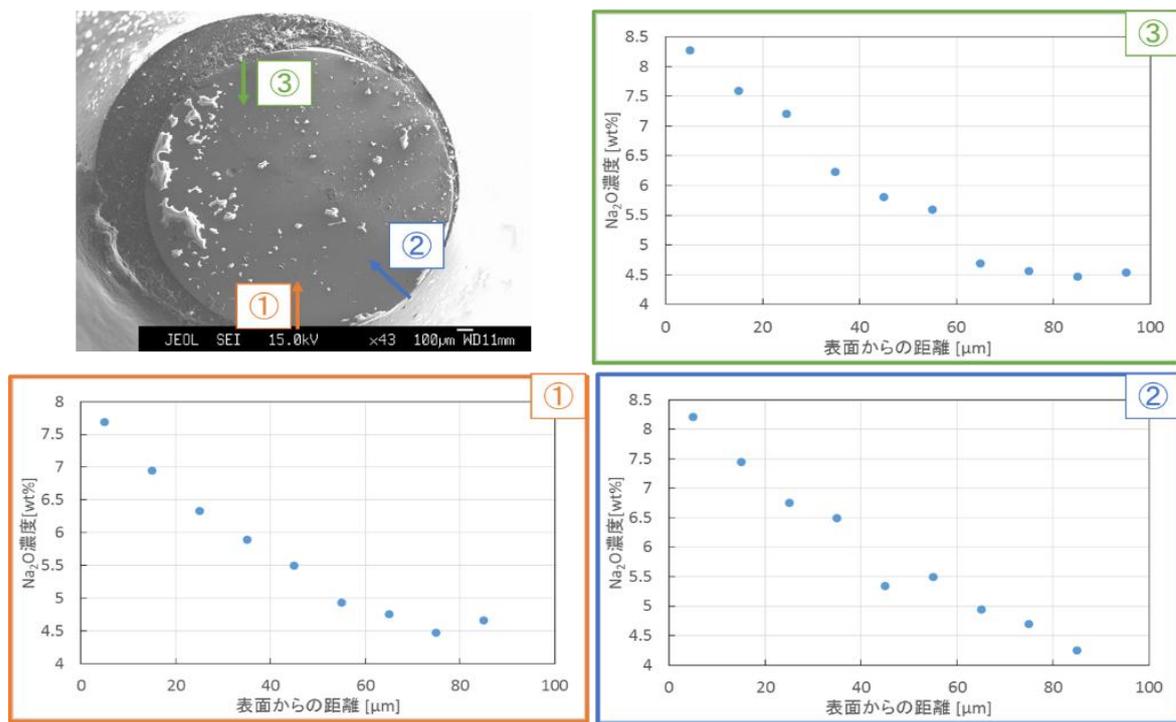


図 3.2-36 試料 5-1 : Na 定量分析結果

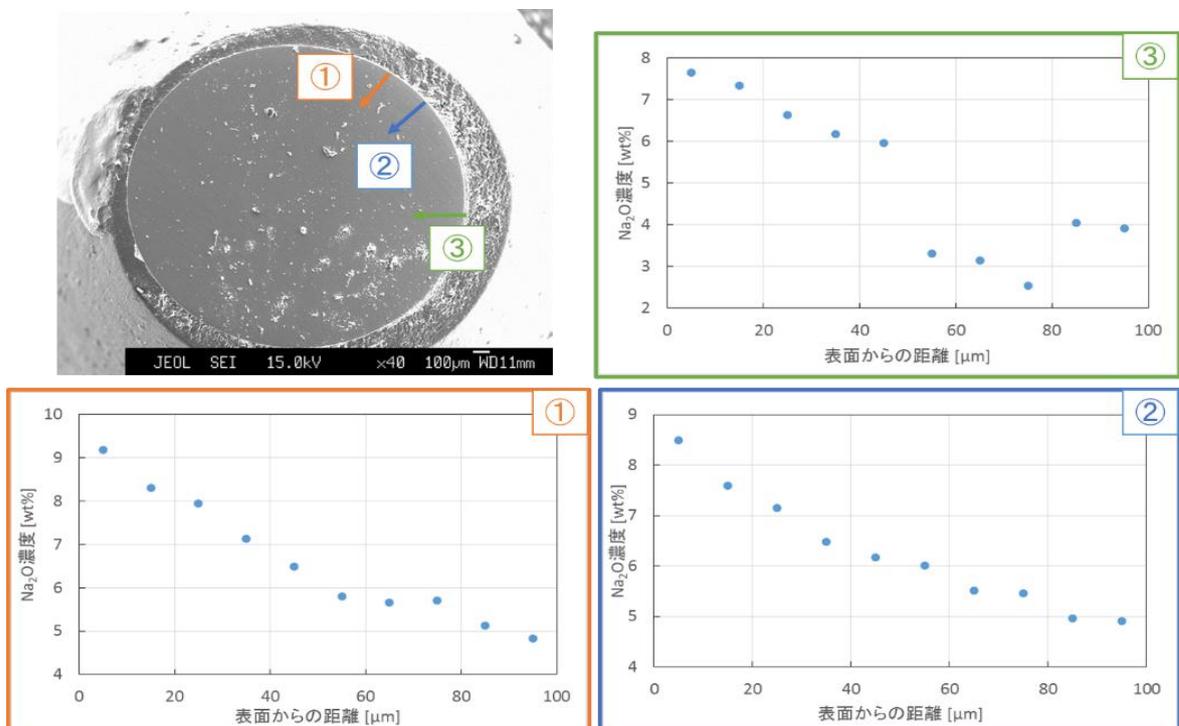


図 3.2-37 試料 5-3 : Na 定量分析結果

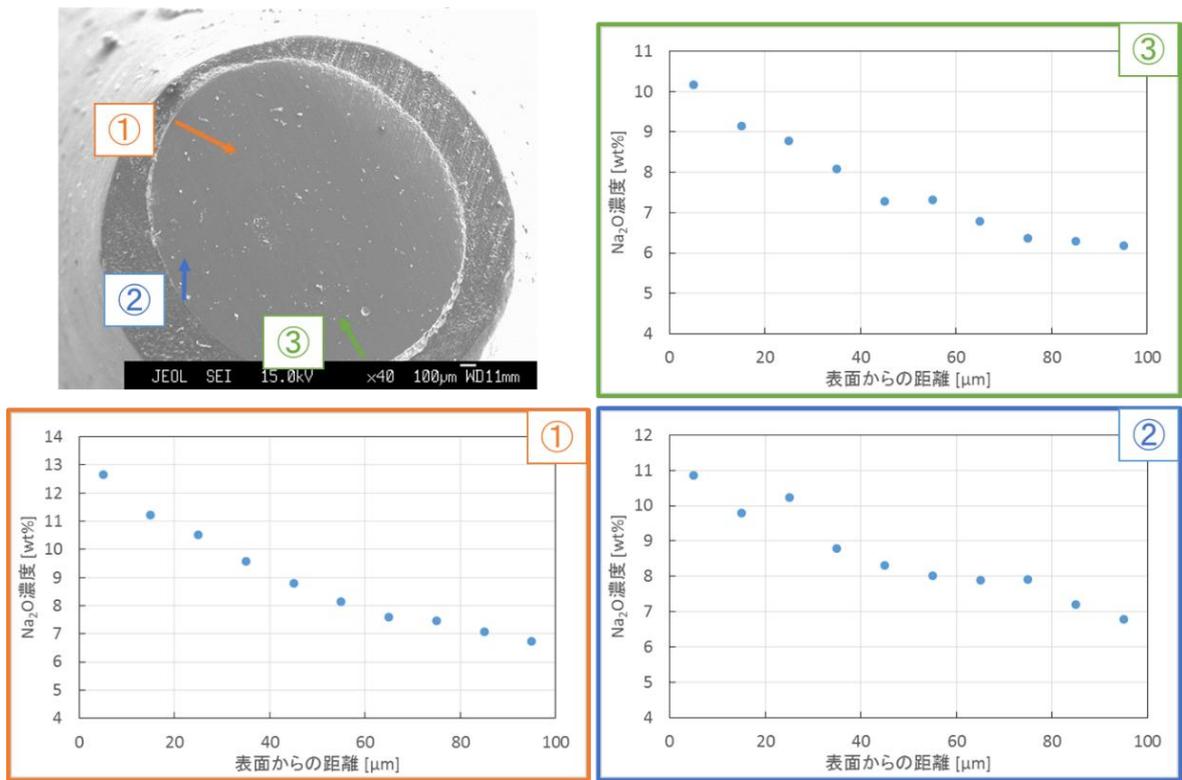


図 3.2-38 試料 5-6 : Na 定量分析結果

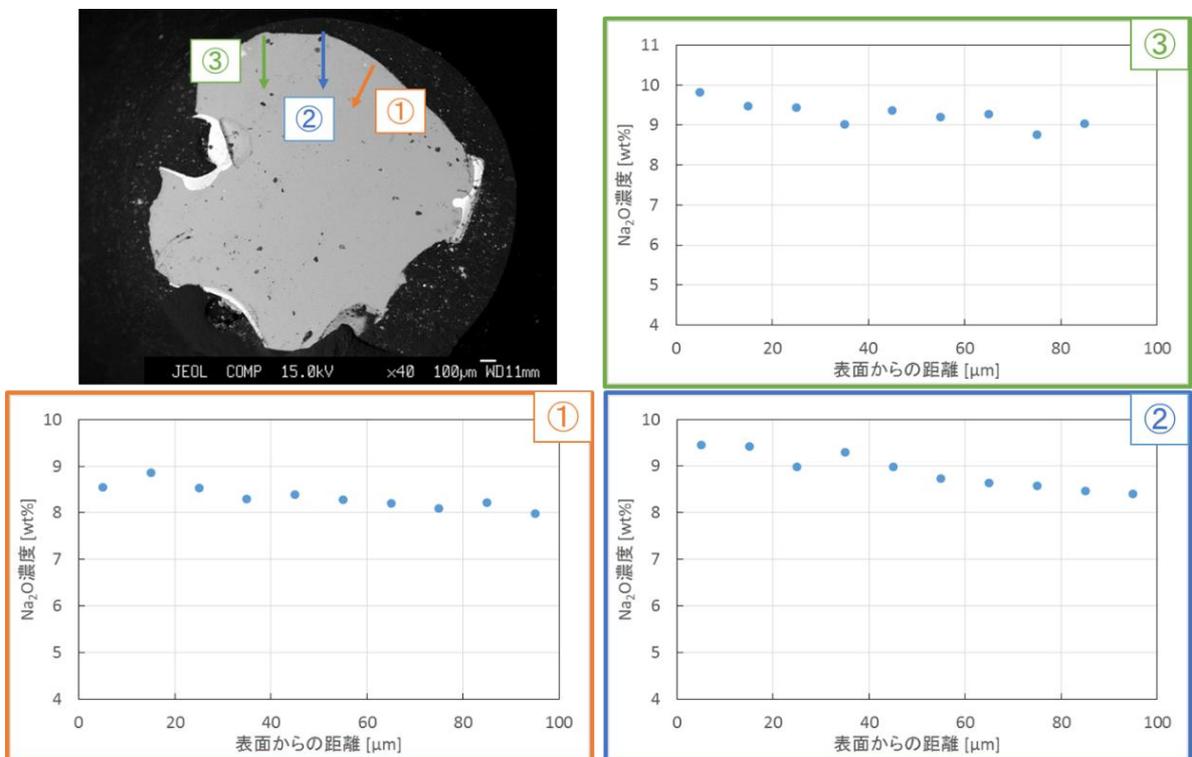


図 3.2-39 試料 7-1 : Na 定量分析結果

c) Na のホウケイ酸ガラス内拡散係数

球状のガラスビーズ試料について、Na の拡散係数を評価するために球座標の拡散方程式を適用すべきであるが、ここでは第一次近似として次元の拡散方程式を用いている。Na の拡散距離は 100 μm 程度 (図 3.2-36~図 3.2-39) と本研究で用いたホウケイ酸ガラスビーズ球の半径 (約 1mm 程度) に比べて微小であることから、次元半無限媒体と捉えることができる。従って、半無限媒体の拡散方程式は、

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3-1)$$

である。境界条件として、 x (拡散方向の距離) = 0 地点における Na 濃度は常に C_0 に保たれており、 $x \rightarrow \infty$ の時、媒体中の Na の濃度は零であると仮定している。また、初期条件: $t=0$ では、媒体中の Na の濃度は零であると仮定している。その結果、境界条件と初期条件はそれぞれ(3-2)、(3-3)、(3-4)式で表すことができる。

$$C(0, t) = C_0, \quad 0 < t \quad (3-2)$$

$$C(\infty, t) = 0, \quad 0 < t \quad (3-3)$$

$$C(x, 0) = 0, \quad 0 > x \quad (3-4)$$

(3-1)式を(3-2)、(3-3)、(3-4)の条件で解くと、

$$\frac{1}{D} = -\frac{\pi t}{x^2} \ln \left(-\frac{C}{C_0} \left(\frac{C}{C_0} - 2 \right) \right) \quad (3-5)$$

が導かれる。

(3-5)式における各パラメータは以下の通りである。

t [s] : 時間 (上記記載の保持時間 1 時間、3 時間、6 時間をそれぞれ秒換算)

C_0 [wt%表示] : 濃度 ; 第 1 計測点 (ガラスビーズ表面から 5 μm) の Na_2O 濃度

x [cm] : 測定距離

C [wt%表示] : 各測定地点の Na_2O 濃度

ここで、拡散係数 D をフィッティングパラメータとして、実測結果を満たす D を求めた。一例として、計測域①のフィッティング結果を図 3.2-40 に解析値として赤色の曲線で示している。各試料の各測定域における Na の拡散係数をまとめて表 3.2-12 に示す。500 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$ について、それぞれ 1 時間加熱の試料では、各測定域①~③の拡散係数に大きな差はなく、ほぼ同程度の値である。加熱時間が長くなると、各測定域における Na の濃度分布に幅が生じ、拡散係数の値が大きく変動している。この原因は、Na がガラス内に拡散する際、①ガラス内に欠陥が生じている領域では拡散速度が速くなること、②核形成—成長型モデルで示されるように核が形成された場所において拡散が優先的に進行することによると考えられる。以上、Na の拡散係数のオーダー (10 $^{-7}$ ~10 $^{-9}$ cm 2 /s) から判断すると、500 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$ の温度域におけるガラス組織は固体状態よりも柔らかい状態であると言える。

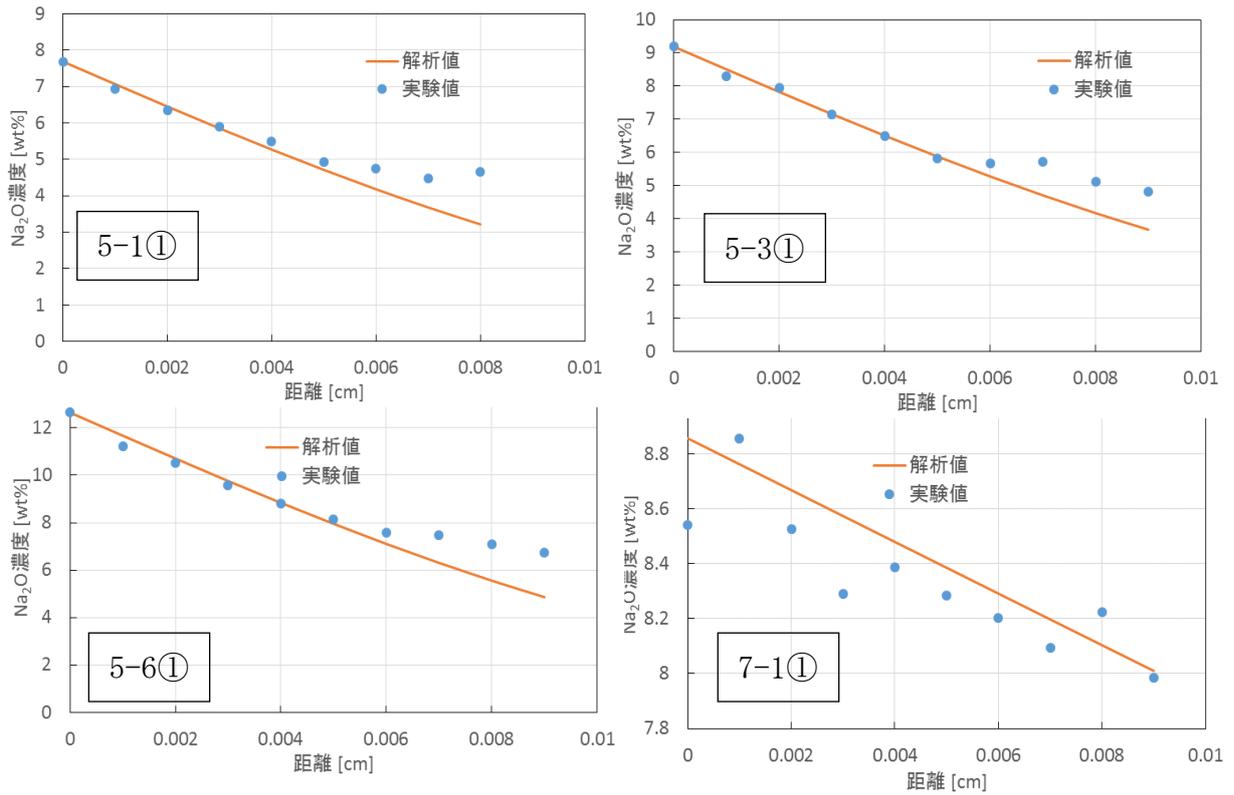


図 3.2-40 ホウケイ酸ガラス内の Na 濃度分布フィッティング

表 3.2-12 Na₂O のホウケイ酸ガラス内拡散係数

サンプル名と操作条件	拡散係数 D [cm ² /s]
5-1 (500°C、1 時間保持)	1.4×10^{-8}
5-3 (500°C、3 時間保持)	5.3×10^{-9}
5-6 (500°C、6 時間保持)	2.5×10^{-9}
7-1 (700°C、1 時間保持)	8.5×10^{-7}

(3) 模擬 HLLW に含まれる FP 金属のガラスへの溶解と固化体作製 (H27~H28)

① 模擬 HLLW の熱分解反応に及ぼす FP (Fission Products) 金属の影響

1) 模擬 HLLW 構成主要硝酸塩単体の熱分解反応温度域と模擬 HLLW の熱分解反応速度 vs 温度域のシミュレーション解析

模擬 HLLW を構成している主要な元素 (Na, Cs, Ba, Sr, Nd, La, Gd, Ce, Pr, Pd, Ru, Zr, Mn, Fe) からなる硝酸塩単体の熱分解速度を重ね合わせることで、全体的には模擬 HLLW の熱分解反応速度 vs 温度をシミュレートできることを 2)-b) で示した。しかしながら、600°C前後の温度域及び300°C前後の温度域については検討課題であった。そこで、複数の硝酸塩の組み合わせを行った結果 NaNO_3 、 CsNO_3 と $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2$ の混合系で 600°C前後の温度域及び $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の混合系で 300°C前後の温度域における熱分解反応速度 vs 温度をシミュレートすることができた。シミュレートの結果を図 3.2-41 に示す。現象的には、 $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ の熱分解後の Ru 酸化物が NaNO_3 の NaNO_2 への分解反応及び CsNO_3 の分解反応を促進する効果 (触媒機能発現) を誘発し、600°C前後の温度域の熱分解反応速度 vs 温度をシミュレートすることができたとと言える。この $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ の熱分解後の Ru 酸化物の促進効果は 300°C前後の温度域においても発現、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の酸化物と共に 300°C前後の温度域の熱分解反応速度を促進し、熱分解反応速度 vs 温度をシミュレートすることができた。

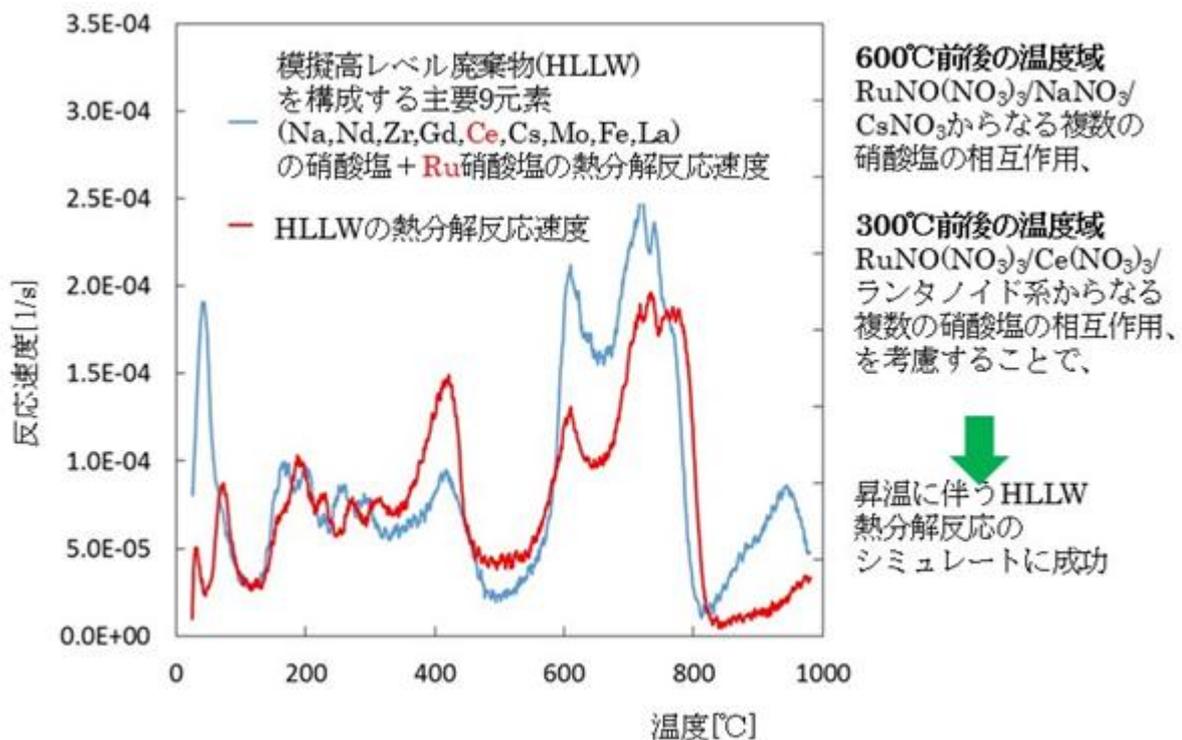


図 3.2-41 模擬 HLLW の反応速度 vs 温度のシミュレーション

2) 模擬 HLLW の熱分解に伴う反応速度&発生気体 vs 温度域

模擬 HLLW の昇温に伴う熱分解反応速度&相変化/相形態/流動性 vs 温度マップに反応生成気体 vs 温度の関係を重ね合わせたマップを図 3.2-42 に示す。昇温に伴う O₂, N₂, NO 気体の発生(強度)挙動は熱分解反応速度の挙動とよく一致している。中温度域ではランタノイド系の熱分解が溶融塩の状態では激しい流動を伴い進行していることが分かった。

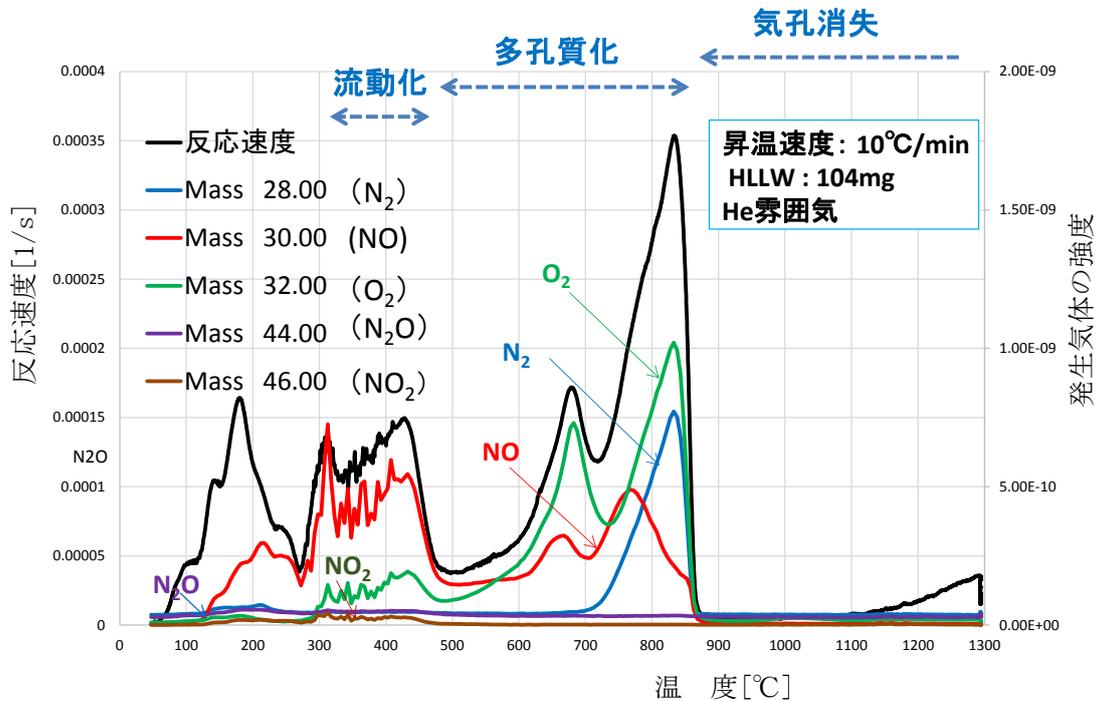


図 3.2-42 模擬 HLLW の熱分解反応速度及び反応に伴う発生気体の強度 vs 温度

3) 模擬 HLLW/ホウケイ酸ガラス系の熱分解反応特性及びガラス間相互作用

a) ホウケイ酸ガラスの組成

日本原燃(株)から提供されたホウケイ酸ガラスを用いて高模擬廃液/ホウケイ酸ガラス系の熱分解挙動の解明を試みた。ホウケイ酸ガラスの組成を表 3.2-4 に示す。ホウケイ酸ガラスの SiO₂/B₂O₃ モル比は 3.83 である。

b) 模擬 HLLW/ホウケイ酸ガラス系の昇温に伴う相変化/相形態/流動性の可視化

前節の模擬 HLLW にホウケイ酸ガラスが共存する系では、昇温に伴う相変化/相形態/流動性は大きく異なる。その場観察の動画を基に状態変化の様子を反応速度 vs 温度マップ上に示す(図 3.2-43)。610°Cから相全体の収縮が始まる。ホウケイ酸ガラスが共存する系では相の流動化は起こらず 610°Cの温度域で溶融が始まり、この溶融相は収縮する。熱分解反応がほぼ終了した 700°C~の温度域で小さな気泡が多数発生する。730°Cから流動化が活発に起こり同時に大きな気泡も発生した。このように、ガラス共存下では模擬 HLLW とホウケイ酸ガラス間の相互作用が顕著に現れていると言えよう。

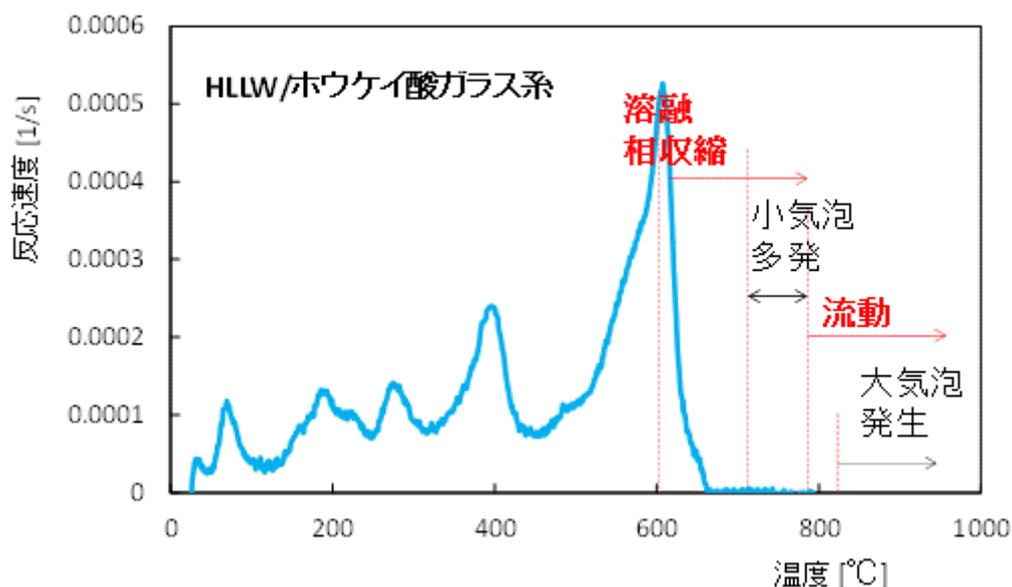


図 3.2-43 高レベル模擬廃棄物 (HLLW) /ホウケイ酸ガラス系の昇温に伴う相変化/相形態/流動性及び熱分解反応速度

c) 模擬 HLLW/ホウケイ酸ガラス系の熱分解反応速度 vs 温度域のシミュレーション解析及び熱分解に伴う発生気体 vs 温度域

模擬 HLLW を構成している主要な元素 (Na, Cs, Ba, Sr, Nd, La, Gd, Ce, Pr, Pd, Ru, Zr, Mn, Fe) からなる硝酸塩単体と共存するホウケイ酸ガラスの熱分解反応速度をこれら各種硝酸塩の模擬 HLLW 組成割合で按分し、それらの反応速度を重ね合わせた熱分解反応速度 vs 温度を図 3.2-44 に示す。硝酸塩単体の熱分解速度を重ね合わせることで、全体的には模擬 HLLW の熱分解反応速度 vs 温度をシミュレートすることができた。

ところが、600°C前後の温度域及び 300°C前後の温度域については、必ずしもシミュレートできたとはいえない。そこで、複数の硝酸塩の組み合わせを行った結果、 NaNO_3 、 CsNO_3 と $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2$ の混合系で 600°C前後の温度域、ランタノイド系と $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の混合系で 300°C前後の温度域の熱分解反応速度 vs 温度をより精度よくシミュレートできることが分かった。シミュレートの結果を図 3.2-45 に示す。現象的には、①ガラスを構成している Si と模擬 HLLW の主要構成物質である NaNO_3 (Na) が反応して生ずるメタシリケート (Na_2SiO_3) の存在により、熱分解反応温度域が約 100°C低温度側にシフト (図 3.2-41 と図 3.2-45 の比較) する。さらに、② $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ の熱分解後の Ru 酸化物が NaNO_3 の NaNO_2 への分解反応及び CsNO_3 の分解反応を促進する効果 (触媒機能発現) を誘発し、600°C前後の温度域の熱分解反応速度 vs 温度をシミュレートすることができたと言える。この $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ の熱分解後の Ru 酸化物の促進効果は 300°C前後の温度域においても現れ、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の酸化物と共に 300°C前後の温度域の熱分解反応速度を促進し、シミュレートすることができた。

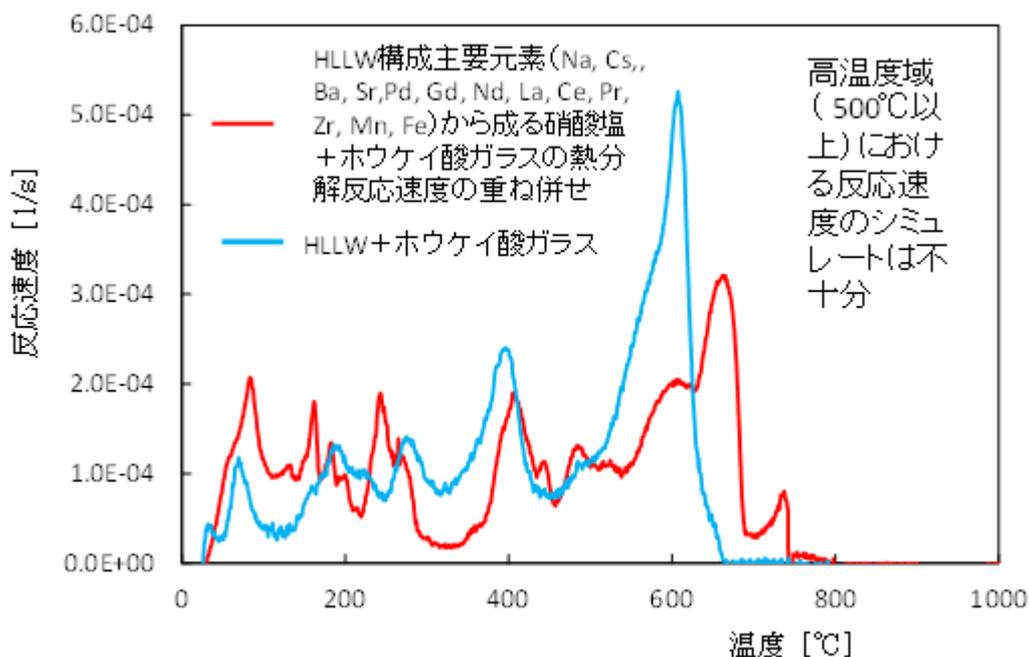


図 3.2-44 模擬 HLLW 構成主要硝酸塩単体/ホウケイ酸ガラス系の反応速度重ね合わせによる模擬 HLLW/ホウケイ酸ガラスの熱分解反応のシミュレーション (注：300°C及び 600°C前後の温度域については複数の硝酸塩による相互作用の可能性)

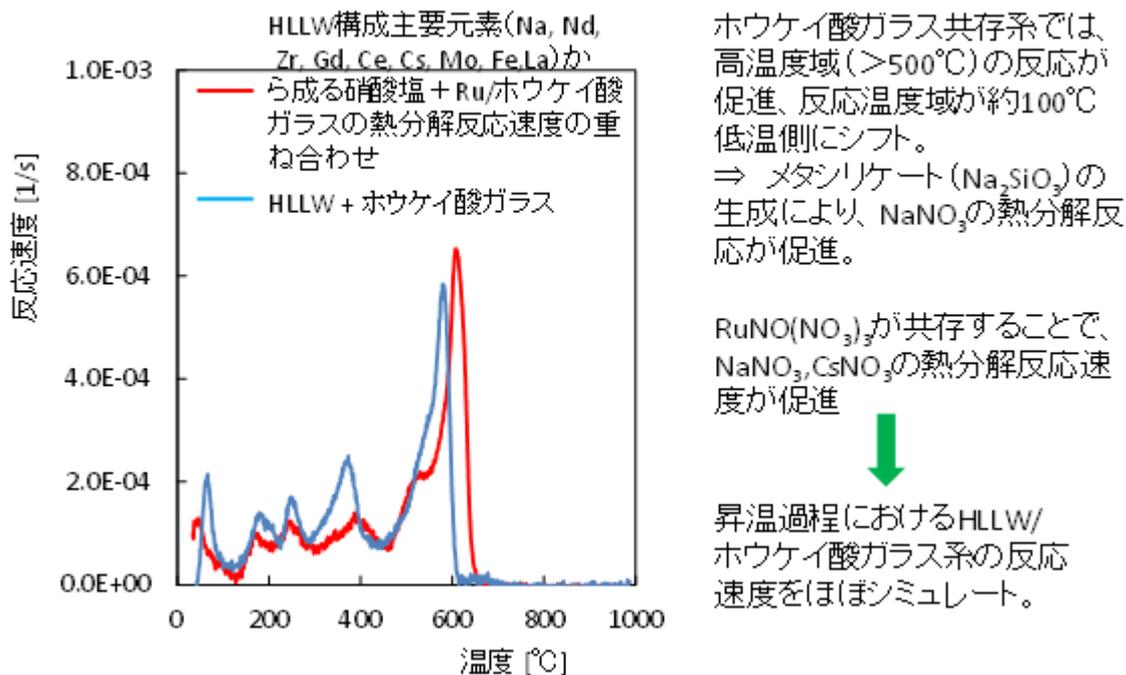


図 3.2-45 模擬 HLLW/ホウケイ酸ガラス系の反応速度 vs 温度のシミュレーション

模擬 HLLW/ホウケイ酸ガラス系の熱分解反応速度 vs 温度マップに熱分解反応に伴う発生気体 vs 温度及び相変化/相形態/流動性を図 3.2-46 に併せて示す。昇温に伴い O_2 、 NO 気体の発生（強度）の挙動は熱分解反応速度の挙動とよく一致している。ホウケイ酸ガラス共存系では、 N_2 の発生が見られない。この原因については、現在のところ明確な説明を加えることができない。熱分解反応が見かけ上終了した後、 $780\sim 880^\circ C$ の温度域で再度反応が始まり、 O_2 、 NO の発生が見られる。この現象は、ガラスの溶解と共に未反応物質がガラス相内に取り込まれ、その後、温度の上昇と共にガラス相の粘度が低下し、ガラス相内の反応により生じた生成物質が系外に放出されたことに起因している。

実験室レベルで模擬的に再現できる仮焼層溶解反応観察装置を用い、不透明体でも観察可能な X 線 CT スキャナーにより、仮焼層の内部構造・組織の直接観察を行った矢野らの仮焼層の空隙率 vs 温度を図 3.2-47 に示す[1]。同じ温度域において、空隙率の増大が見られることから、この空隙率の増大はガラスの溶解と共に、未反応物質がガラス相内に取り込まれガラス相内の反応により生じた生成物質が系外に放出される温度域と対応している。

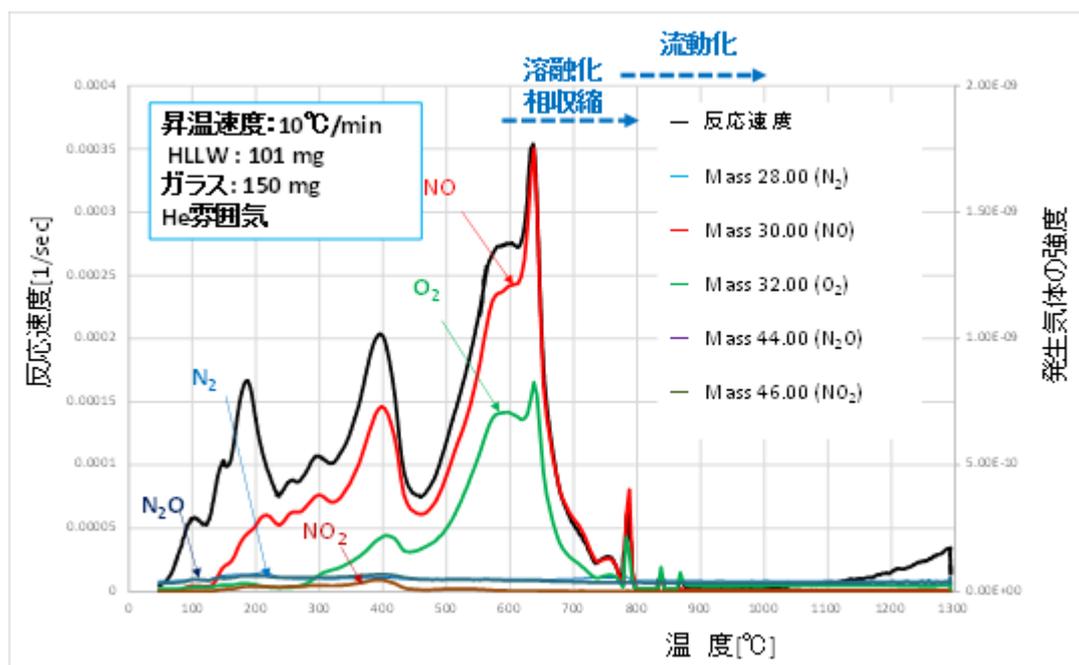


図 3.2-46 模擬 HLLW/ホウケイ酸ガラスの熱分解反応速度及び反応に伴う発生気体の強度 vs 温度域

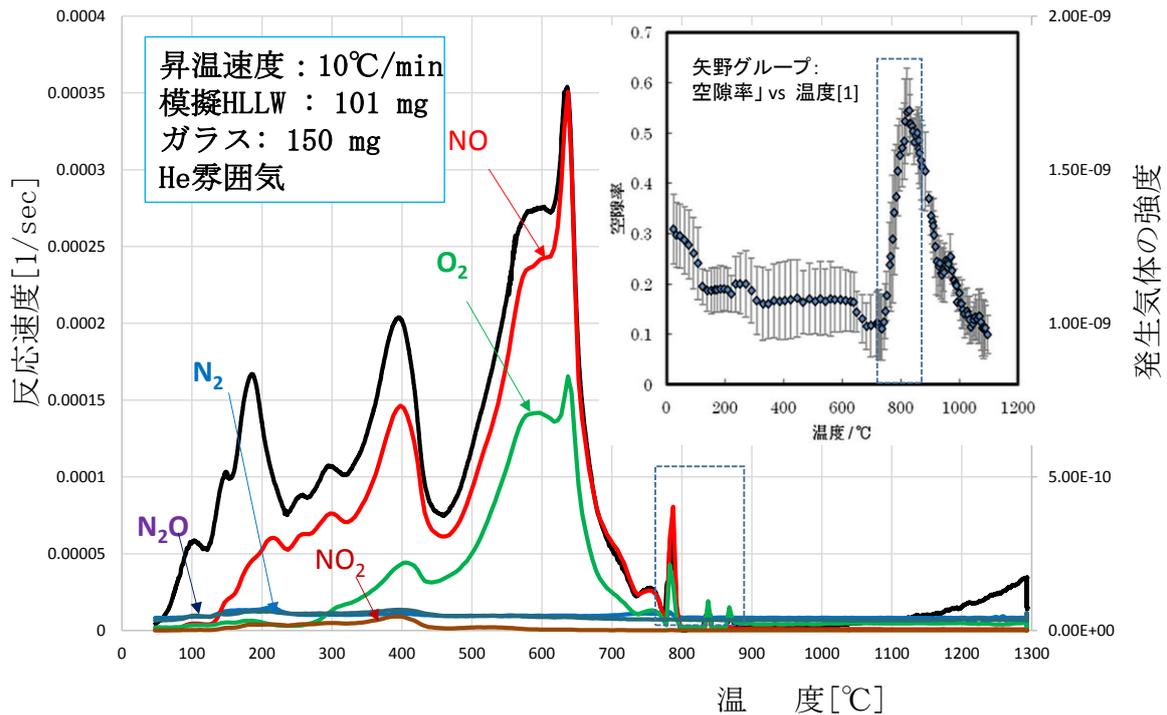


図 3.2-47 模擬 HLLW/ホウケイ酸ガラス混合系における熔融ガラス相内熱分解反応と反応に伴う発生気体の挙動と層構造 (温度域: 750~870°C) [1]

4) 模擬 HLLW/ホウケイ酸ガラス/ Al_2O_3 (または Fe_2O_3) 系の熱分解反応特性及びガラス間相互作用

Mo、白金族元素一括回収プロセス導入のガラス固化体作製システムでは、前段 (Mo、白金族元素の分離回収プロセス) のフェロシアン化アルミニウム/鉄から排出される Al 及び Fe が模擬 HLLW と混合する。そこで、Al 及び Fe の存在が模擬 HLLW の熱分解挙動に及ぼす影響を『熱分解反応速度 vs 温度』マップを用いて検討した。なお、Al 及び Fe の化学形態はその温度域から、酸化アルミニウム (アルミナ: Al_2O_3) と酸化鉄 (Fe_2O_3) と見なしている。

a) 模擬 HLLW/ホウケイ酸ガラス/ Al_2O_3 の相挙動と熱分解反応

図 3.2-48 は Al_2O_3 含有模擬 HLLW/ホウケイ酸ガラス系の熱分解反応速度 vs 温度を示している。ここで、図中に記載の Al_2O_3 添加量は、ホウケイ酸ガラスに含まれている Al_2O_3 は含まれていない。新たに添加された Al_2O_3 の量が増えるにつれて、高温域の反応が低温域側にシフトすることが明らかとなった。一方、高温域より低い温度域の反応には Al_2O_3 の影響があまり現れない。1000°C以上の温度域では、再度、反応が進行し、かつ、この速度は Al_2O_3 の添加量に依存している。この現象は、 Al_2O_3 が共存することで熔融塩の流動性が抑制されて相の粘性が増大する。その結果、ガラスを構成している Si、B の気化が抑えられたと考えられる。

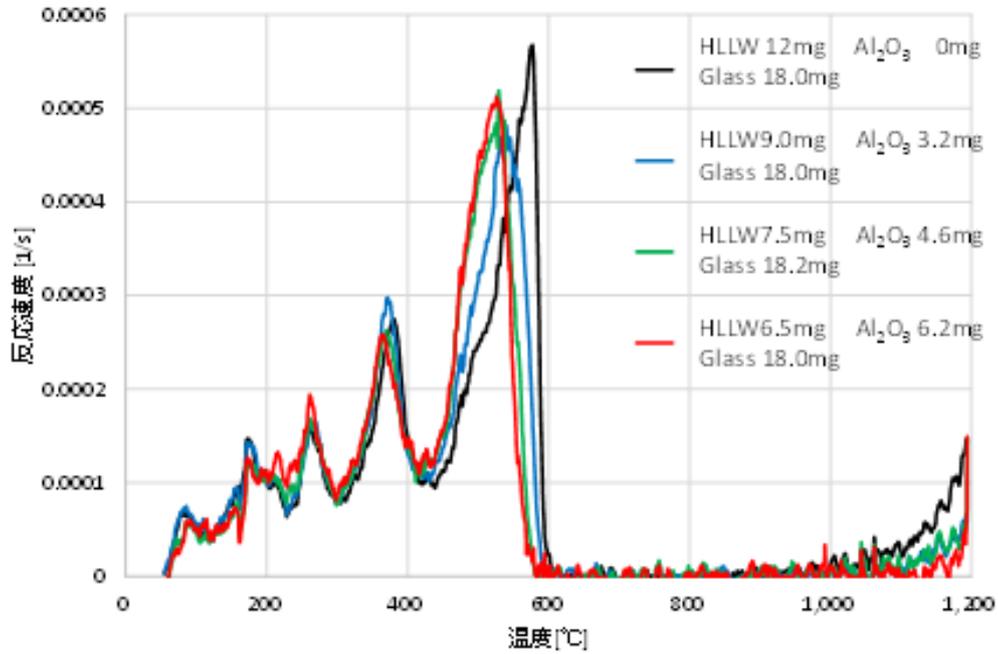


図 3.2-48 Al₂O₃ 含有模擬 HLLW の熱分解反応速度 vs 温度

b) 模擬 HLLW/ホウケイ酸ガラス/ Fe₂O₃ の相挙動と熱分解反応

図 3.2-49 は Fe₂O₃ 含有模擬 HLLW/ホウケイ酸ガラス系の熱分解反応速度 vs 温度を示している。Fe₂O₃ の添加量が増えるにつれて、高温度域の反応が低温度側にシフトすることが明らかとなった。加えて、中温度域の反応も Fe₂O₃ の影響が現れることが分かった。1000°C以上の温度域では、再度、ガラスを構成している Si、B の気化が進行しているものの速度は Fe₂O₃ の添加量に依存しない。このことから、Fe₂O₃ は Al₂O₃ と異なり、熔融塩の流動性に影響を及ぼさないと言えよう。なお、Fe₂O₃ が貫入した冷却後のガラスは脆いことが分かった。

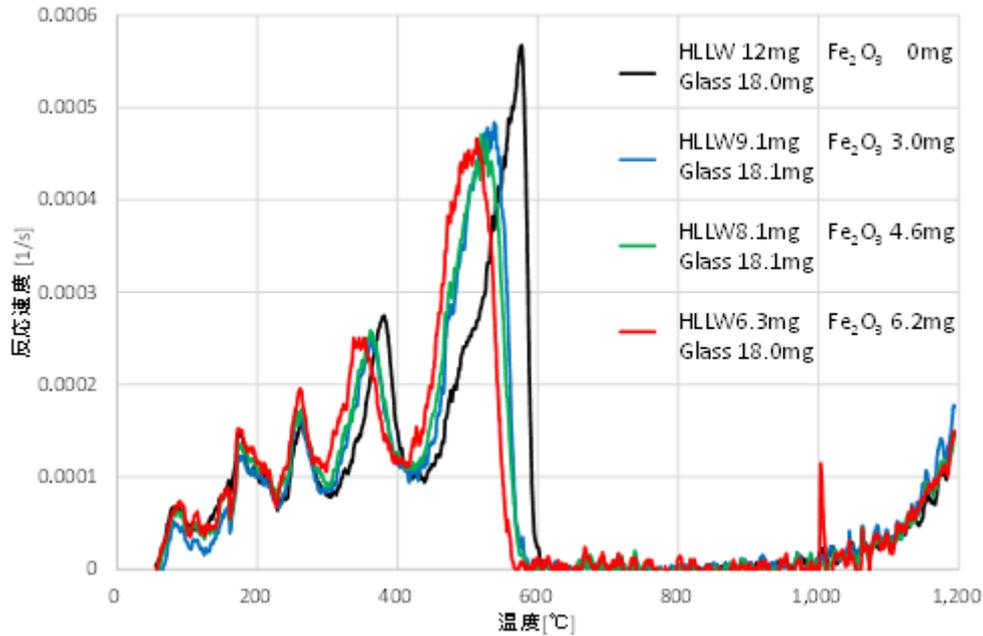


図 3.2-49 Fe₂O₃ 含有模擬 HLLW の熱分解反応速度 vs 温度

(4) ガラス固化体の金属分散状態の評価と性状評価 (H27)

① 模擬 HLLW 構成元素のホウケイ酸ガラス内への拡散及び溶解・拡散現象

1) 模擬 HLLW のホウケイ酸ガラス内への拡散及び溶解・拡散とその温度域

模擬 HLLW (40 mg) を Pt セル内 (直径 6.8mmφ、高さ 2.4 mm) に充填すると同時に、セルの中心にホウケイ酸ガラス球 (直径 2.0mm φ : 20 mg) 1 個を半埋没した状態で設置する。窒素雰囲気下、昇温速度 10°C/min で所定温度 (600~900°Cの任意の温度) まで加熱する。所定の温度に到達後、直ちに、室温まで急冷する。セルを加熱装置から取り出し、セル内の目視観察を行った。熱分解反応物質がガラス内に取り込まれた溶解相とガラスに未溶解の分解 HLLW の相の存在を確認することができ、両相の分離は容易に行うことができた。ここで、仕込み時における模擬 HLLW、ガラス球の重量及び所定温度到達後の分解模擬 HLLW の重量を基に、分解模擬 HLLW の全量に対する分解模擬 HLLW のガラス内溶解重量の比を求めることができる。分解模擬 HLLW 全重量に対するガラス内溶解重量の比 (分解模擬 HLLW のガラス内溶解重量/分解模擬 HLLW 全重量) vs 温度の関係を図 3.2-50 に示す。700°C以上の温度域においてガラス内に溶解する分解模擬 HLLW の量が急増している。900°Cにおいて、分解模擬 HLLW のほぼ全量がガラス内に取り込まれて溶解した。そこで、700°Cを境に、それより高い温度域を溶解・拡散域、低い温度域を拡散域と称することにする。

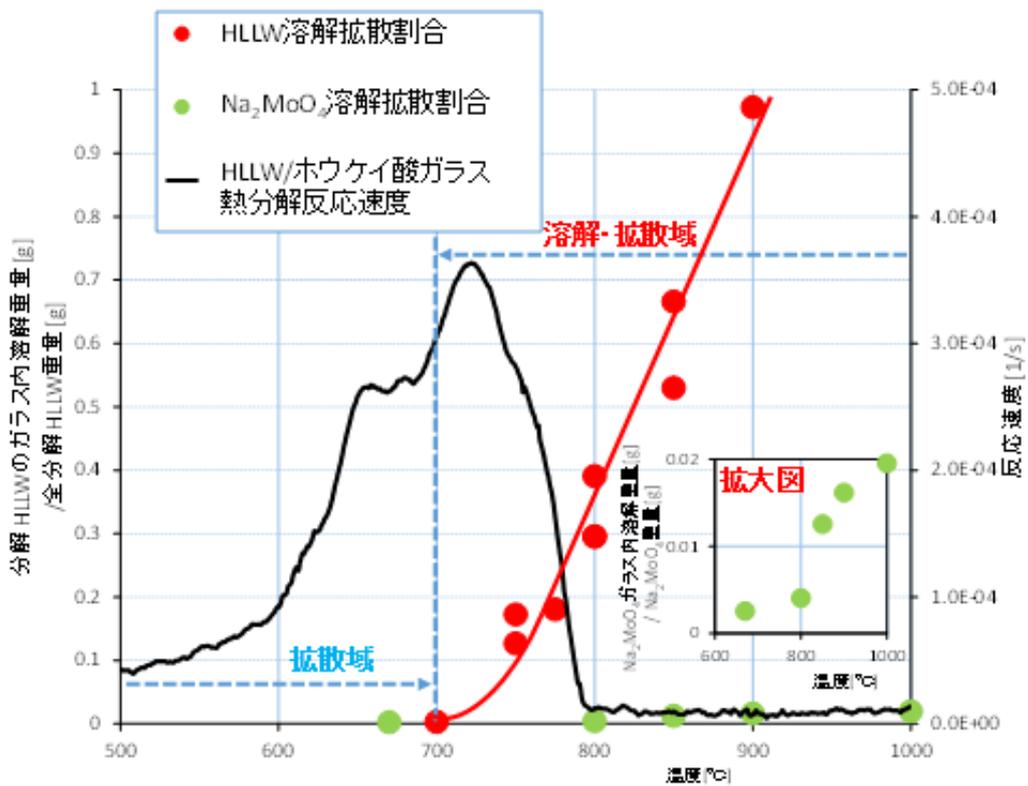


図 3.2-50 模擬 HLLW 構成元素のホウケイ酸ガラス内への拡散領域及び溶解拡散領域

a) Na (Na₂O) のホウケイ酸ガラス内拡散量の評価

模擬 HLLW を構成している Na (含有量：模擬 HLLW の 32.8wt%) 元素のガラス内拡散現象解析より Na(Na₂O) のホウケイ酸ガラス内拡散係数を用いて、Na(Na₂O) の拡散量を算出した。なお、拡散係数は (2) 節の表 3.2-12 (Na₂O のホウケイ酸ガラス内拡散係数) に示すとおりである。

表 3.2-12 Na₂O のホウケイ酸ガラス内拡散係数 (再掲)

サンプル名と操作条件	拡散係数 D [cm ² /s]
5-1 (500°C、1 時間保持)	1.4×10 ⁻⁸
5-3 (500°C、3 時間保持)	5.3×10 ⁻⁹
5-6 (500°C、6 時間保持)	2.5×10 ⁻⁹
7-1 (700°C、1 時間保持)	8.5×10 ⁻⁷

Na の拡散量の算出に当たって、必要な数値は次の通りである。ホウケイ酸ガラス密度： $\rho_g = 2.8 \text{ g/cm}^3$ 、ホウケイ酸ガラス球の直径：2.0 mm ϕ 、HLLW のガラス内充填率：25 wt%、ホウケイ酸ガラス組成 (表 3.2-4：モル分率表示参照) を重量比[wt%]で表すと、SiO₂: 60.0、B₂O₃: 18.2、Al₂O₃: 6.4、Li₂O: 3.8、CaO: 3.8、ZnO: 3.8、Na₂O: 4.0 である。模擬 HLLW 中の Na 量は高模

擬廃液組成（表 3.2-1 参照）より、32.8wt%である。なお、前節で求めた拡散係数は、500°Cで1時間保持： 1.4×10^{-8} [cm²/s]、500°Cで3時間保持： 5.3×10^{-9} [cm²/s]、500°Cで6時間保持： 2.5×10^{-9} [cm²/s]、700°Cで1時間保持： 8.5×10^{-7} [cm²/s]である。Naのガラス球内拡散距離は、EPMA分析結果から、500°C-1時間保持：63.5 [μm]、500°C-3時間保持：83.3 [μm]、500°C-6時間保持：103.6 [μm]、700°C-1時間保持：588.5 [μm]である。これらの数値及びNa (Na₂O)のガラス球内の濃度分布より、模擬 HLLW に含有している Na がガラス球内に拡散した重量割合を算出することができる。得られた値を表 3.2-13 に示す。

表 3.2-13 Na₂O のホウケイ酸ガラス内拡散量

サンプル名と操作条件	HLLW 中に含まれる Na のガラス内拡散割合 [wt%]
5-1 (500°C、1 時間保持)	3.01
5-3 (500°C、3 時間保持)	5.45
5-6 (500°C、6 時間保持)	11.1
7-1 (700°C、1 時間保持)	20.7

700°Cで1時間保持した場合には、Na(Na₂O)の拡散量は20.7wt%と、500°C-1時間保持の拡散量に比べて約7倍となり、温度の上昇に伴って飛躍的に増大する。このことは、高模擬廃液中に多量に含まれている Na (酸化物基準で 31.1g/L) がガラス内に拡散することで、ガラスを構成している各種元素の初期組成が大きく変動すると予想される。

② 模擬 HLLW 構成主要元素、Mo 及び白金族元素のガラス間相互作用

1) モリブデン酸ナトリウム (Na₂MoO₄ · 2H₂O) 系及び Na₂MoO₄ · 2H₂O/ホウケイ酸ガラス系の熱分解特性及び熱物性

モリブデン酸ナトリウム (Na₂MoO₄ · 2H₂O) 系、Na₂MoO₄ · 2H₂O/ホウケイ酸ガラス系の昇温に伴う反応特性・熱物性を把握するために、TG 及び DSC 測定を窒素雰囲気、昇温速度 5°C/minで行った。得られた TG 曲線及び DSC 曲線を図 3.2-51 に示す。TG 曲線では、Na₂MoO₄ · 2H₂O は 100°C前後の温度域で約 15% (重量割合) の重量減少が見られた。この重量減少は 2 水塩の脱水反応 (Na₂MoO₄ · 2H₂O ⇒ Na₂MoO₄ + 2H₂O) に対応していることから、Na₂MoO₄ が生成していると言える。それ以降～1200°Cの温度域において特に顕著な重量変化は見られずほぼ一定値を示した。Na₂MoO₄ · 2H₂O にホウケイ酸ガラス粉末あるいはホウケイ酸ガラス球が共存する系では、100°C前後の温度域と 1000°Cの温度域で重量減少が見られた。前者は Na₂MoO₄ · 2H₂O の脱水反応、後者はホウケイ酸ガラスを構成している Na、B の気化 (昇華) による重量減少である。

200°Cから 800°Cの温度域における DSC 曲線では、Na₂MoO₄ · 2H₂O は脱水に起因する吸熱ピーク (省略) と他に 4 種類の吸熱ピーク (456°C、588°C、643°C、690°C) が現れた。各吸熱ピークから得られる温度と熱量及び文献値 (図中に標記: Gmelin Handbuch Mo p.206) を基に精査し

た結果、① $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は脱水和後、 Na_2MoO_4 の $\delta \rightarrow \gamma$ の相転移が 456°C において、 $\gamma \rightarrow \beta$ の相転移が 588°C 、 $\beta \rightarrow \alpha$ の相転移が 643°C で起こっている。そして、 690°C 付近の温度域で Na_2MoO_4 の溶融が起こる。 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /ホウケイ酸ガラス粉末（または、ガラス球）系では、 $\delta \rightarrow \gamma$ の相転移（ 456°C ）のみが観察された。融点温度は 611°C と Na_2MoO_4 単独系（融点温度： 690°C ）に比べて、 80°C 低温側にシフトすることが判明した。 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ にホウケイ酸ガラス球が共存する系の融点温度は 680°C と単独系に比べて 10°C 程度低くなることが分かった。

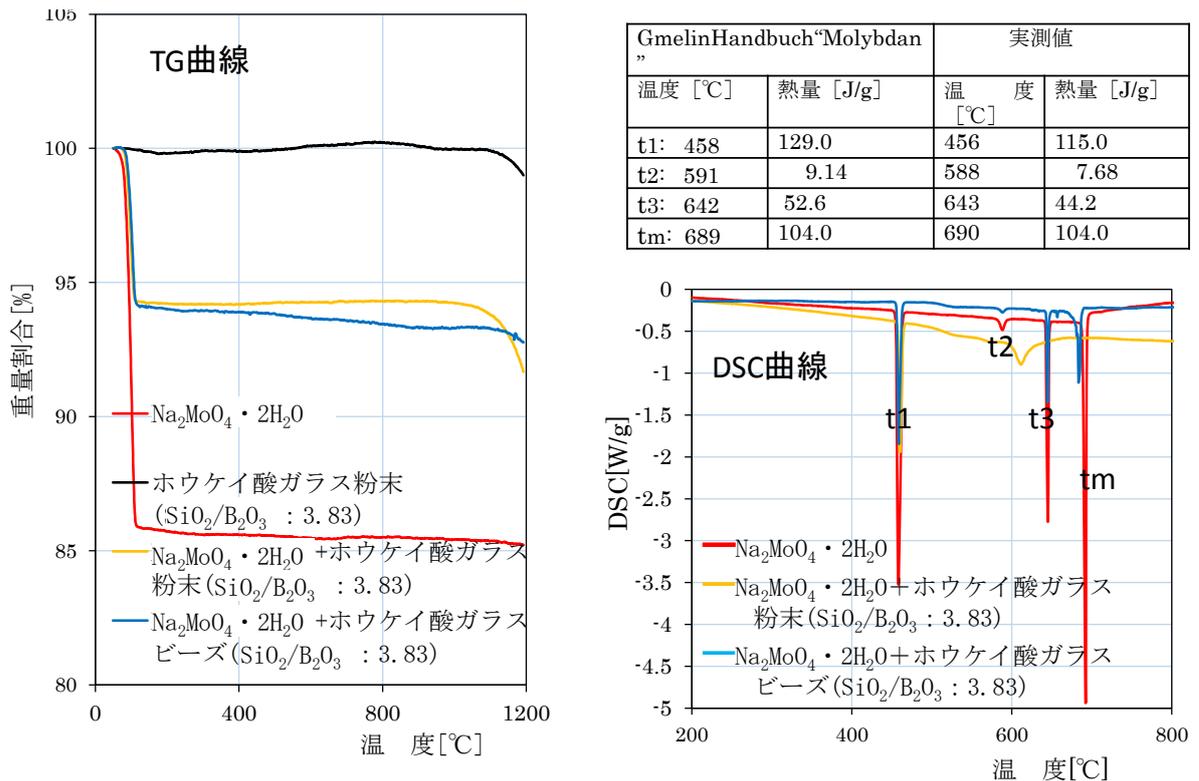


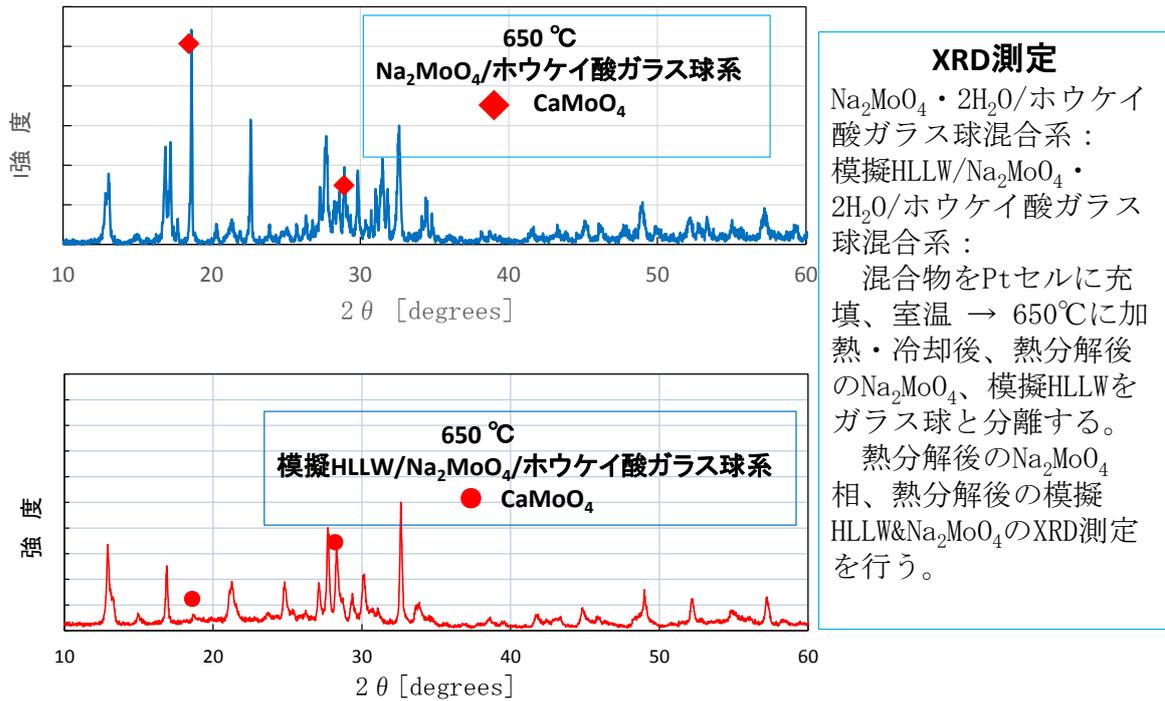
図 3.2-51 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /ホウケイ酸ガラス系の熱分解及び熱物性

2) ガラス固化体形成過程における Mo の挙動

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (40 mg) を Pt セル内 (直径 6.8mm ϕ 、高さ 2.4 mm) に充填すると同時に、セルの中心にホウケイ酸ガラス球 (直径 2.0mm ϕ : 20 mg) 1 個を半埋没した状態で設置する。窒素雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で所定温度 ($600\sim 1000^\circ\text{C}$ の任意の温度) まで昇温加熱する。所定の温度に到達後、直ちに室温まで急冷する。セルを加熱装置から取り出し、セル内の目視観察を行った。脱水した Na_2MoO_4 がガラス内に取り込まれた溶解相とガラスに未溶解の Na_2MoO_4 相の存在を確認することができ、両相の分離は容易に行うことができた。ここで、仕込み時における $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、ガラス球の重量及び所定温度到達後の Na_2MoO_4 の重量を基に、 Na_2MoO_4 の全量に対する Na_2MoO_4 ガラス内溶解重量の比を求めることができる。 Na_2MoO_4 のガラス内溶解重量/ Na_2MoO_4 の全重量 vs 温度の関係を図 3.2-50 に緑色の丸印で示す。図中には、拡大図も併せて示している。ここで、注意すべきことは、ガラス内に取り込まれる元素として Na も対象となる。さらに、ガラスを構成している元素がガラス相から Na_2MoO_4 相に拡散する可能性も考えられる。そこで、 Na_2MoO_4 のガラス内溶解重量/ Na_2MoO_4 の全重量の比がほぼ零に近い温度域 (650°C) について、 Na_2MoO_4 とホウケイ酸ガラス間の相互作用を検討した。

Mo は模擬 HLLW 含有元素の一つである。模擬 HLLW の熱処理・ガラス固化プロセスにおいて、モリブデン酸 (MoO_3) のホウケイ酸ガラスに対する溶解度は一般に低く、ガラス中に黄色の溶融塩が分離し、イエローフェーズと呼ばれる相を形成する。Mo に富む相を室温まで冷却すると水への溶解度の高い Mo 含有結晶相となることから、ガラス固化後の水への浸出率を抑制することが困難となる。Mo のガラス相への溶解度の向上と Mo のガラス相からの浸出を抑制する条件を抽出することが求められている。本節では、 Na_2MoO_4 /ホウケイ酸ガラス系及び Na_2MoO_4 が含まれている模擬 HLLW/ホウケイ酸ガラス系について、拡散温度域における Mo の挙動を把握することを試みた。

模擬 HLLW 中には、 Na_2MoO_4 が 3.2×10^{-2} mol/L と他の構成元素化合物と比べて比較的高濃度で存在している。Mo とホウケイ酸ガラス構成元素との相互作用を把握するために、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含有模擬 HLLW/ホウケイ酸ガラス系の昇温に伴う Mo の挙動を XRD 測定により把握した。ホウケイ酸ガラス球 1.2 g と模擬 HLLW 0.8g + $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末 0.15g を混合して Pt セル内に充填する。このセルを窒素雰囲気、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱した。 650°C に加熱・冷却後の試料について、熱分解後の HLLW とホウケイ酸ガラス球を分離し、分解 HLLW 中の Mo の有無、及び存在している場合にはその化学形態を XRD 測定により明らかにした。XRD 測定結果を図 3.2-52 に示す。Mo は HLLW 相内に存在し、その形態は CaMoO_4 であることが判明した。なお、これら Mo の化学形態の確認に当たって、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /ホウケイ酸ガラス系についても同一の条件で昇温加熱・冷却を行い、XRD 測定から得られた Mo の X 線回折強度 vs 2θ のチャートを図 3.2-52 に併せて示している。 CaMoO_4 は昇温過程で新たに生成したモリブデン化合物である。これら現象解析より、 CaMoO_4 は Na_2MoO_4 からの Na とホウケイ酸ガラスからの Ca が交換反応により、ガラスの軟化温度 (700°C) より低い拡散温度域 (650°C) においてガラス相外で生成したと考えられる。



XRD測定
 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /ホウケイ酸ガラス球混合系：
 模擬HLLW/ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /ホウケイ酸ガラス球混合系：
 混合物をPtセルに充填、室温 → 650°Cに加熱・冷却後、熱分解後の Na_2MoO_4 、模擬HLLWをガラス球と分離する。
 熱分解後の Na_2MoO_4 相、熱分解後の模擬HLLW& Na_2MoO_4 のXRD測定を行う。

図 3.2-52 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /ホウケイ酸ガラス球及び模擬 HLLW 乾燥体/ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /ホウケイ酸ガラス球の昇温過程における Mo の化学形態

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /ホウケイ酸ガラス系について、拡散温度域におけるガラス相内の各種元素の組成分布を把握するために次のようなシステムを考案した。 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とホウケイ酸ガラス間の界面現象及び各種元素の拡散現象をより詳細に把握・理解するために、凹型ホウケイ酸ガラスを作製した。ホウケイ酸ガラス球を Pt りつばに充填後、20°C/min の昇温速度で 1200°Cまで加熱・2 時間保持後、板状の枠内に流し徐冷することで、板状のガラス体を得た。このガラス体に成型加工を施した凹型のホウケイ酸ガラスを図 3.2-53（反応前）に示す。凹型ホウケイ酸ガラスは円柱状（直径：10mmφ、高さ：5～6mm）で、その中心に凹型の同心円状窪み（窪み径：4mmφ、深さ：1.5mm）を施している。凹型形状に成型加工の利点は次の通りである。くぼみに充填した $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は昇温に伴う熔融等の相変化あるいはホウケイ酸ガラスの熱膨張に対して、常に重力の働きによりガラス相と $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相の接触が保たれる。くぼみ空間に $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 30mg 充填し、窒素雰囲気下、10°C/min の昇温速度で 700°Cまで昇温、3 時間保持した。急冷後、エポキシ系樹脂に埋め込み、その切断面を研磨・調整後、ガラス相内部に分布している元素の EPMA 測定を行った [図 3.2-53（反応後）]。EPMA の測定条件は前述と同じである。

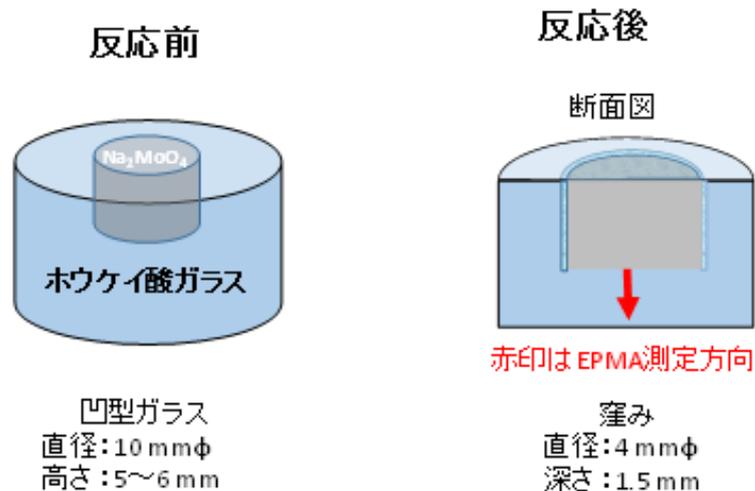


図 3.2-53 Na₂MoO₄ · 2H₂O を凹型ガラスに充填、昇温に伴う Na₂MoO₄/ホウケイ酸ガラス系の現象把握手法の概念図

Na₂MoO₄相及びホウケイ酸ガラス相、両相内の各種元素の分布を反射電子像と併せて図 3.2-54 に示す。なお、Na₂O、Al₂O₃、ZnO、CaO、MoO₃の分布をより詳細に見るために、その拡大図を図 3.2-55 に示す。ホウケイ酸ガラスを構成している主要な SiO₂に着目すると、その分布がフラットな領域と急激に濃度が低下している領域から Na₂MoO₄相及びホウケイ酸ガラス相の界面を見分けることが可能である。700°Cの温度域で、3時間保持後においてもガラス相と HLLW 相の界面は比較的明確（図 3.2-54 の反射電子像参照）である。各種元素はその濃度分布に従って、拡散が進行している。Na (Na₂O) はガラス相表層から内部に向かって拡散が起こっている。ガラス相表層から約 60μm の領域では、ガラス相内の Ca (CaO)、Zn (ZnO) が相界面に向かって拡散している。一方、MoO₃はガラス相表層に若干貫入している程度である。このことから、Na₂MoO₄はガラス相内への拡散は起こりにくいことが分かった。さらに、ガラスを構成している Ca(CaO)がガラス相表層へ拡散していることから、ガラス相外で CaMoO₄が形成する前述の結果は妥当であると言えよう。なお、Al₂O₃の濃度が両相界面で急激に高くなっているのは、試料を研磨するために使用したアルミナが界面近傍に貫入したことによると考えている。

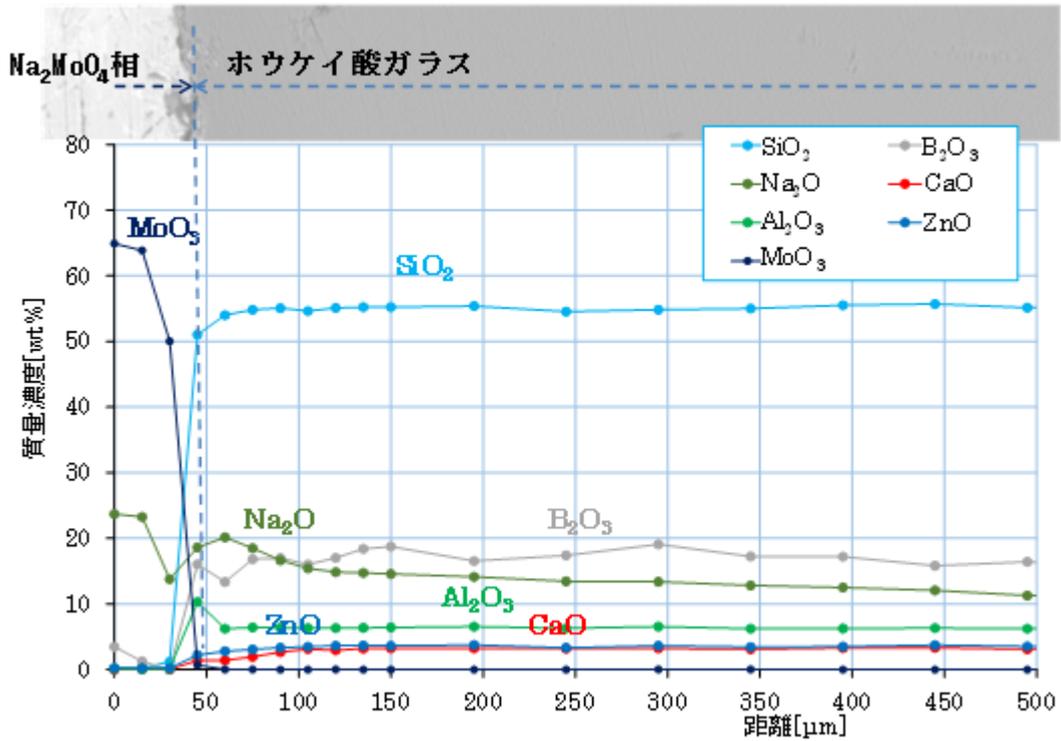


図 3.2-54 700°C、3 時間保持後の $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /凹型ホウケイ酸ガラス系の元素分布

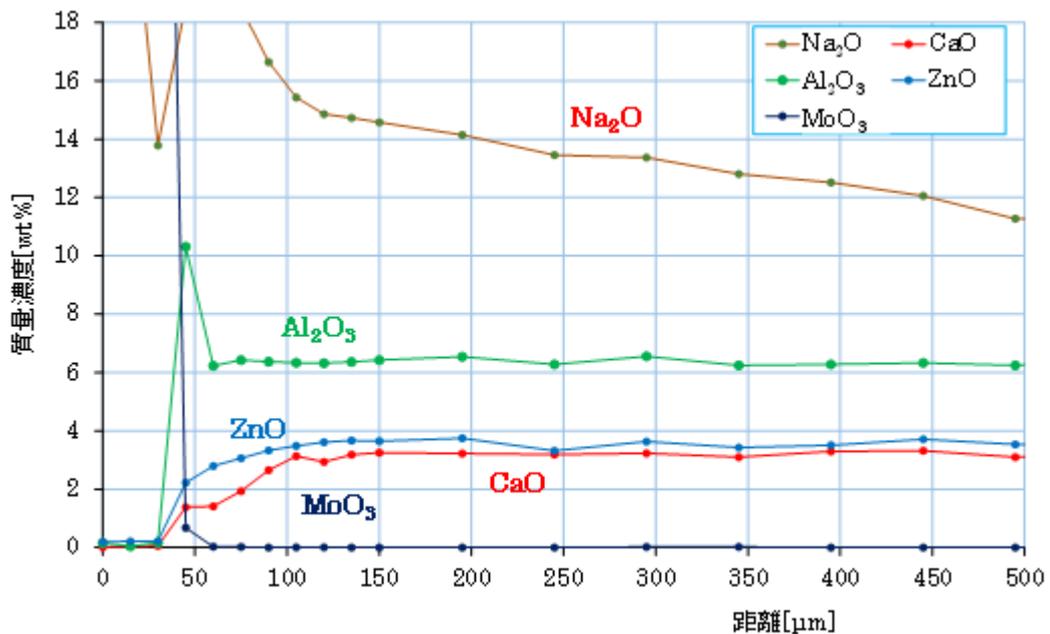


図 3.2-55 図 3.2-54 の拡大図

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (40 mg) /ホウケイ酸ガラス球 (20 mg) 系について軟化温度 (700°C) より高い 1000°C に昇温し、急冷した結果を図 3.2-56 に示す。なお、操作条件は前述と同一である。Pt セル内には、透明なガラス相とイエロー相が完全に相分離した状態で形成されていた。このイエ

ロー相は CaMoO_4 と Na_2MoO_4 の混合相であると言える。以上の結果から、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は 100°C 前後の温度域で脱水和して Na_2MoO_4 になり、 650°C の温度域では、ホウケイ酸ガラス相からの拡散元素 Ca と Na_2MoO_4 中の Na との交換反応を介して、 CaMoO_4 を生成する。 680°C の温度域では、ホウケイ酸ガラスと共に熔融状態を呈する。さらに温度が上昇すると、 $\text{CaMoO}_4/\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 混合相とガラス相が相分離する。

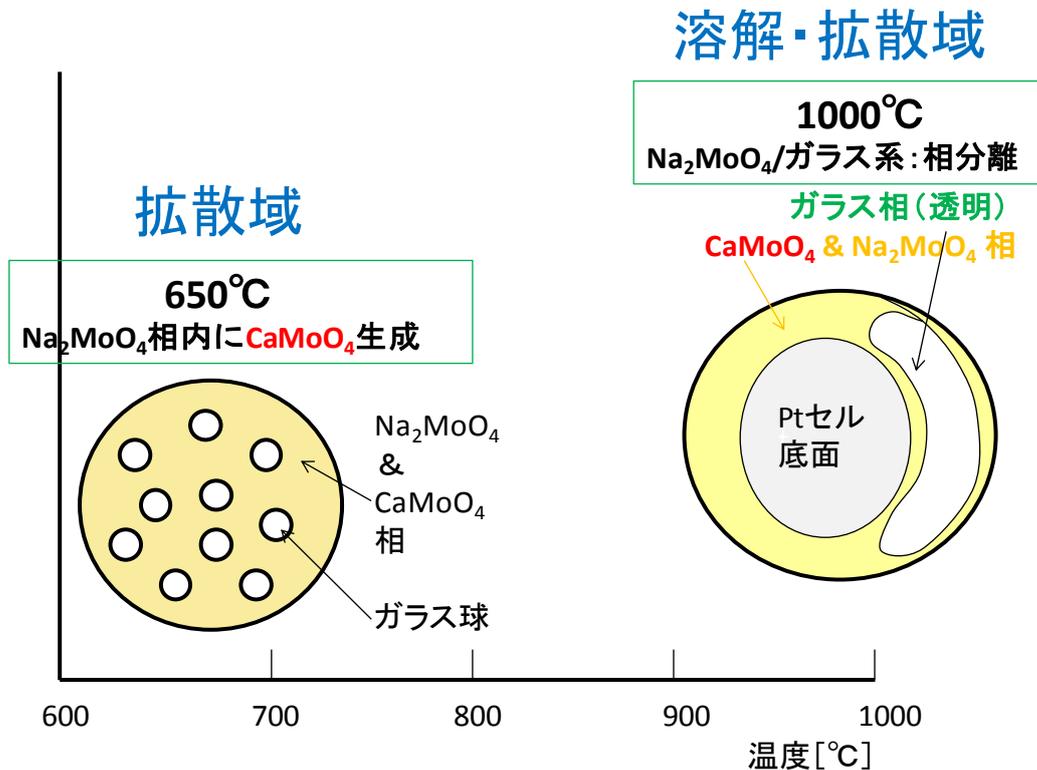


図 3.2-56 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{ホウケイ酸ガラス系}$ における Mo のガラス間相互作用 (1)

ガラス相に取り込まれた Mo 相を目視観察及びガラス相/ Mo 相を形成する元素の SEM-EDX 分析を行い、それらの相挙動を把握することを試みた。 700°C 以上のガラス熔融温度域における相挙動を把握するために、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{ホウケイ酸ガラス粉末系}$ を室温～ 1100°C 、 1200°C まで昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ または $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱する。 1100°C 、 1200°C に到達後、徐冷した。昇温及び冷却の操作条件及び冷却後の目視観察を図 3.2-57 に示す。①の操作条件は、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、到達温度 1100°C 、降下温度（徐冷： $1100^\circ\text{C} \rightarrow 200^\circ\text{C}$ まで $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ）；②の操作条件は、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、到達温度 1200°C 、降下温度（徐冷： $1200^\circ\text{C} \rightarrow 600^\circ\text{C}$ まで $40^\circ\text{C}/\text{min}$ ）である。①、②とも、まが玉状の Mo 混在のガラス相とその周囲に脆い相（取り出す際に容易に粉状となる黒色）が形成、さらにまが玉状のガラス相内には別の相が相分離の状態で形成されていた。この相分離した相は、 1100°C からの徐冷操作①では複数の小さな円状スポット； 1200°C からの徐冷操作②では、相対的に大きい一つの円状スポットが観察された。以上の観察から、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{ホウケイ酸ガラス}$ ($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3:3.83$) 粉末系は、 700°C 以上の溶解・拡散域（ 1100°C 、 1200°C ）では複数の相が形成することが明らかになった。

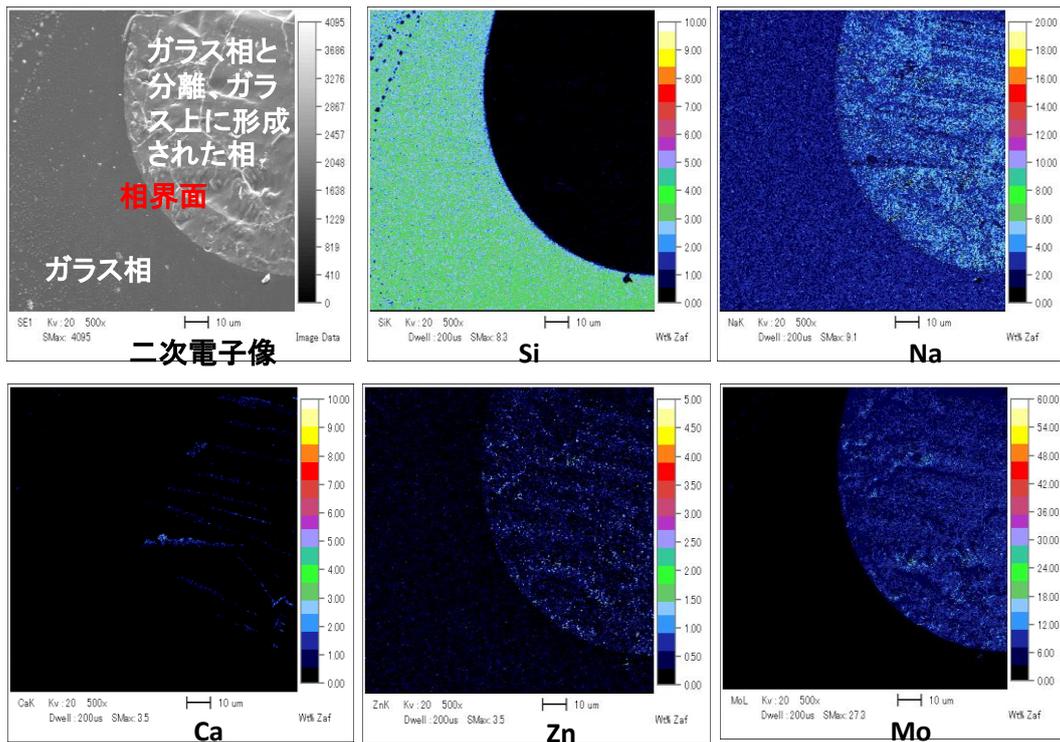


図 3.2-58 二次電子像及び Si, Na, Mo, Zn, Ca の分散状態 (昇温速度 10°C/min、到達温度 1100°C、降下温度 [徐冷 : 1100°C→200°Cまで、30°C/min])

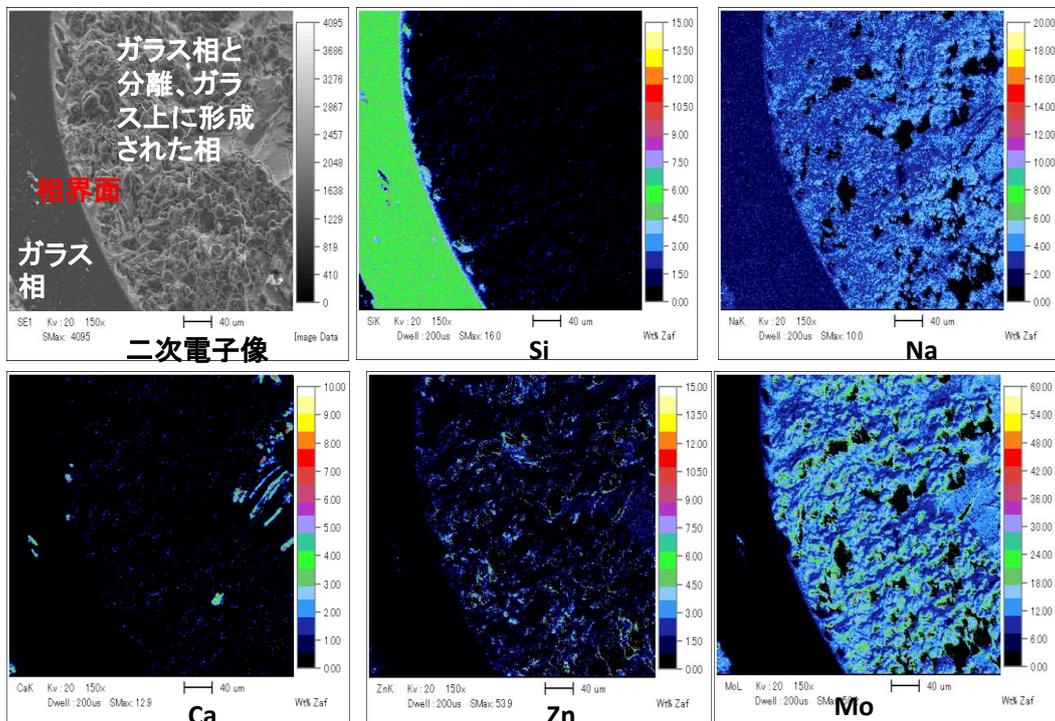


図 3.2-59 二次電子像及び Si, Na, Mo, Zn, Ca の分散状態 (昇温速度 10°C/min、到達温度 1200°C、降下温度 [徐冷 : 1200°C→600°Cまで、40°C/min])

3) ガラス固化体形成過程における白金族元素の挙動

模擬 HLLW(20 mg)/ Na₂MoO₄ · 2H₂O(20 mg)/ ホウケイ酸ガラス球(20 mg)系について、ガラスの軟化温度(700℃)より高い 1100℃に昇温し、急冷した結果を図 3.2-60 に示す。なお、操作条件は前述と同一である。Pt セル内には、褐色のガラス相とイエロー相が完全に相分離した状態で形成されていた。このイエロー相は前述と同じ CaMoO₄ と Na₂MoO₄ の混合相であると言える。さらに、ガラス相表面には新たな縞状の相が観察された。縞状の相は白金族元素の凝集相であると考えられる。以上の結果から、模擬 HLLW/ Na₂MoO₄ · 2H₂O/ホウケイ酸ガラス球系においては、Na₂MoO₄ · 2H₂O/ホウケイ酸ガラス球系と同様な相分離に加えて、模擬 HLLW を構成している白金族元素が新たな相（凝集体）を形成することが分かった。この一連の諸現象も卓上型ランプ加熱装置によるその場観察システムによる動画可視化を介して確認することができた。

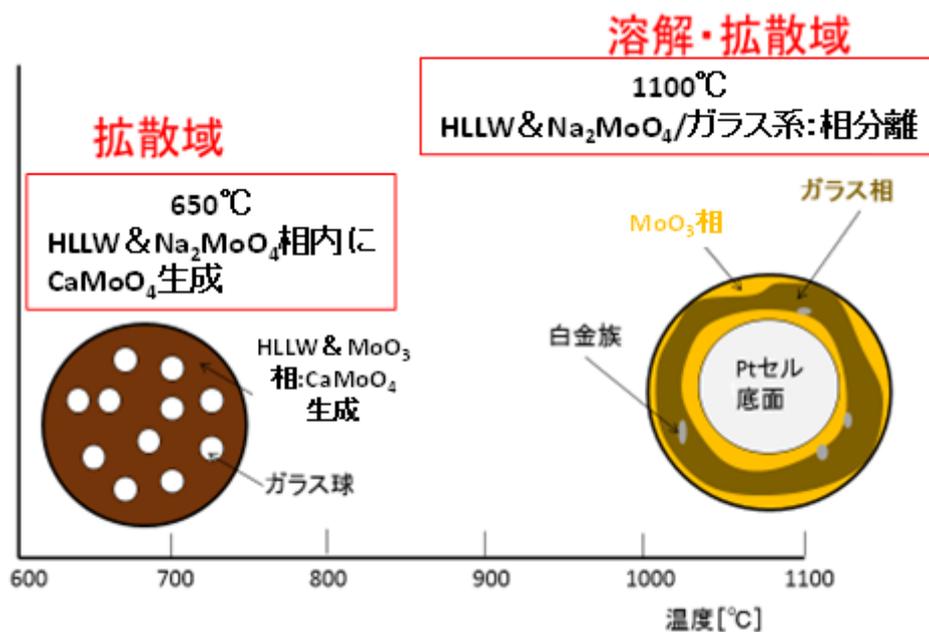


図 3.2-60 模擬 HLLW/Na₂MoO₄ · 2H₂O/ホウケイ酸ガラス系における Mo のガラス間相互作用

③ Al₂O₃ 共存下における Mo、白金族元素/ガラス間相互作用

Mo、白金族元素回収プロセスでは、Mo、白金族元素の収着剤として AlHCF が使用される。その結果、ある濃度の Al が模擬 HLLW に混入する。そこで、Al の存在が Mo、白金族元素/ガラス間相互作用に与える影響について検討した。

1) モリブデン酸ナトリウム (Na₂MoO₄ · 2H₂O) - Al₂O₃/ホウケイ酸ガラス系 : Mo のガラス内拡散挙動及びホウケイ酸ガラス相内の各種元素の濃度分布

前述の凹型形状に成形加工を施したホウケイ酸ガラスのくぼみ空間に Na₂MoO₄ · 2H₂O (16.6 mg) - Al₂O₃ (16.7 mg) を充填し、窒素雰囲気下、10℃/min の昇温速度で 700℃まで昇温、3 時間保持した。急冷後、エポキシ系樹脂に埋め込み、その切断面を研磨・調整後、ガラス相内部に分布

している元素の EPMA 測定を行った。EPMA の測定条件は前述と同じである。

$\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相及びホウケイ酸ガラス相内の各種元素の分布を反射電子像と併せて図 3.2-61 に示す。ホウケイ酸ガラスを構成している主要な SiO_2 に着目すると、その分布がフラットな領域と急激に濃度が低下している領域の境界からも Na_2MoO_4 相及びホウケイ酸ガラス相の界面を見分けることが可能である。両相の界面は、ガラス軟化点温度域で 3 時間保持したにも関わらず明瞭であると言える。なお、 Na_2O 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 CaO 、 MoO_3 の分布をより詳細に観察するために、その拡大図を図 3.2-62 に示す。各種元素はその濃度分布に従って拡散が進行している。 Na (Na_2O) はガラス相表層から内部に向かって拡散が起こっている。ガラス相表層から約 $60\mu\text{m}$ の領域では、ガラス相内の Ca (CaO)、 Zn (ZnO) が相界面に向かって拡散している。一方、 MoO_3 はガラス相表層に若干貫入している程度である。 Al_2O_3 が共存しない前述の結果 (図 3.2-54) と比較すると、拡散領域である 700°C の温度域では、 Al_2O_3 の有無に関係なく、 Na_2MoO_4 はガラス相内への拡散は起こりにくいことが分かった。本系においても、ガラスを構成している Ca (CaO) のガラス相表層へ拡散していることから、ガラス相外で CaMoO_4 が形成していると考えられる (CaO の濃度が低いために CaMoO_4 は検出限界以下)。なお、 Al_2O_3 の濃度が両相界面で急激に高くなっているのは、試料を研磨するために使用したアルミナが界面近傍に貫入したことによると考えている。

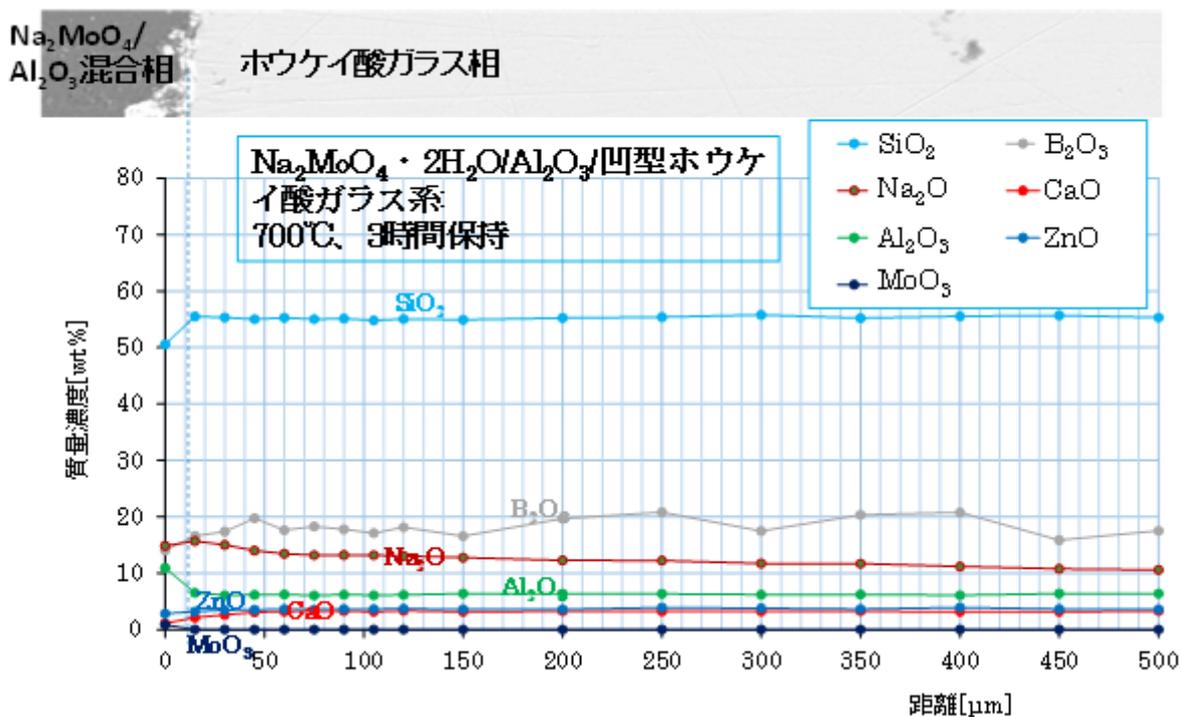


図 3.2-61 700°C、3 時間保持後の $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /凹型ホウケイ酸ガラス系の元素分布

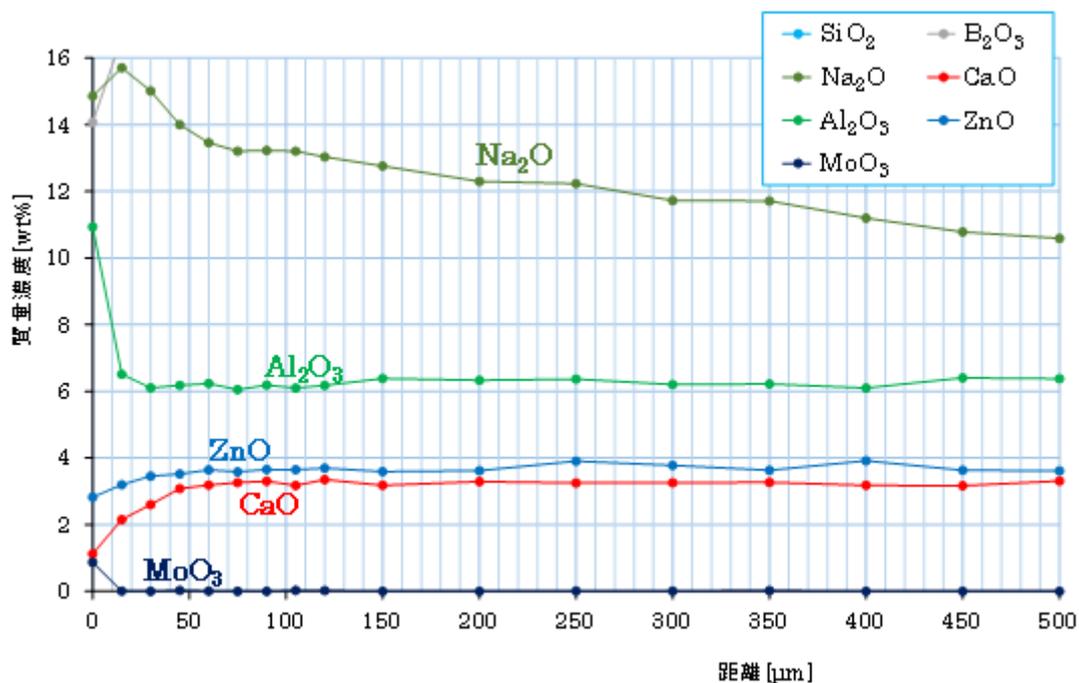


図 3.2-62 図 3.2-61 の拡大図

2) Na₂MoO₄ · 2H₂O - Al₂O₃/ホウケイ酸ガラス系 : Mo のガラス相内溶解拡散挙動

Al₂O₃ の存在がガラス相内溶解現象におよぼす影響について検討した。Na₂MoO₄ · 2H₂O、Al₂O₃、ホウケイ酸ガラス組成を表 3.2-14 に示す。粉状の Na₂MoO₄ · 2H₂O、Al₂O₃、ホウケイ酸ガラスを混合、Pt セル内に充填後、室温から 1100°Cまで、10°C/min の昇温速度で加熱を行う。昇温に伴う Na₂MoO₄ · 2H₂O - Al₂O₃/ホウケイ酸ガラス系の相変化、流動、相分離挙動を卓上型ランプ加熱装置・その場観察システムによる動画可視化により把握した。その結果を図 3.2-63 に示す。Al₂O₃ 無添加の系 (No. 1) では、500°Cから相収縮が始まり 600°Cで終了、引き続き相膨張が始まり 680°Cで停止、その直後から流動が始まり図 3.2-63 の上段に示すように Pt セルの中心にガラス相が形成しその周囲を Mo 相が取り囲むいわゆる相分離が起こっている。この状態が 1000°Cまで続き、その後、両相が移動、静止したガラス相とそれを取り囲む Mo 相 (Pt セル内の白い部分はセルの底面) が形成される。

一方、Al₂O₃ の添加量が多い No. 4 の系では、550°Cから相収縮が始まり 620°Cで終了した。Al₂O₃ が存在すると流動化は起こらず、800°Cで Mo とガラスが共存している相及びその外周に Mo 相が形成されている。900°Cまで温度が上がると、相外周に形成していた Mo 相は消失し、相全体が一様となった。この状態は 1000°Cまで続き、その後、相全体が移動して、1100°Cではガラス相が形成された。なお、No. 2、No. 3 (表 3.2-14) のように、Al₂O₃ の添加量が増大していくと、No. 4 の状態に移行することが明らかとなった。このことから、Al₂O₃ が存在すると相分離が起こり難いと言えよう。

表 3.2-14 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ /ホウケイ酸ガラス系の組成

No.	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [mg]	Al_2O_3 [mg]	ホウケイ酸ガラス [mg]
1	12.0	0.0	18.0
2	9.0	3.0	18.0
3	7.4	4.6	18.0
4	6.0	6.0	18.0

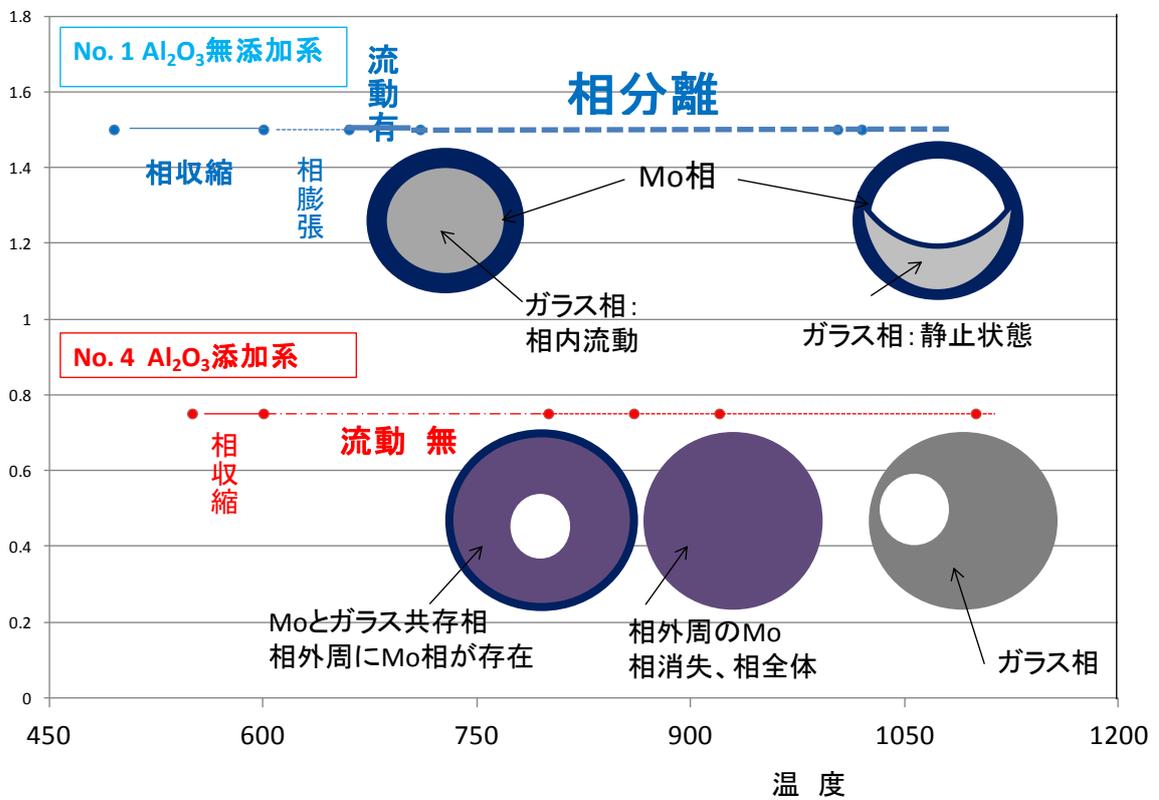


図 3.2-63 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ /ホウケイ酸ガラス系における Al_2O_3 共存による系の相変化、流動、相分離挙動

3) 模擬 HLLW- Al₂O₃/ホウケイ酸ガラス系：白金族のガラス相内溶解挙動

模擬 HLLW 内には白金族元素 (Pt, Ru, Rh) が硝酸塩の形態で比較的多く含まれている (表 3.2-1 参照)。これら硝酸塩は昇温に伴い、熔融塩、熱分解反応を経て、Pt は金属、Ru と Rh は酸化物となる。HLLW - Al₂O₃/ホウケイ酸ガラス系について、Al₂O₃ の添加量と白金族のガラス相内溶解挙動について検討した。模擬 HLLW/Al₂O₃/ホウケイ酸ガラス粉系の組成を表 3.2-15 に示す。He 雰囲気、10°C/min の昇温速度で模擬 HLLW/Al₂O₃/ホウケイ酸ガラス混合物を室温～1200°Cまで加熱し、5 分保持後冷却した。冷却後のガラス相表面に白金族元素が析出していることを実体顕微鏡で確認することができた (図 3.2-64 及びその拡大図 3.2-65)。白金族元素の析出の形態は Al₂O₃ の添加量に依存していることが判明した。Al₂O₃ 無添加の系ではガラス相表面に白金族が凝集している。ところが、Al₂O₃ の添加量が増えるに従って、白金族元素はガラス相内に分散する傾向がみられた。白金族元素の析出の状態は、卓上型ランプ加熱装置によるその場観察システムの可視化により、模擬 HLLW- Al₂O₃/ホウケイ酸ガラスの熔融状態の流動性と関係していることが明らかとなった。即ち、Al₂O₃ の添加量が増えると熔融状態の流動性が低下し、その結果、白金族元素の凝集は抑制され分散した状態を保持する。一方、Al₂O₃ の添加量が低下すると熔融状態の流動性が向上し、流動性と白金族元素の凝集性とのバランスにより白金族元素同士が凝集する方向に向かう。従って、Al₂O₃ は模擬 HLLW-Al₂O₃/ホウケイ酸ガラス熔融状態の流動性を左右する主要な物質であると言える。

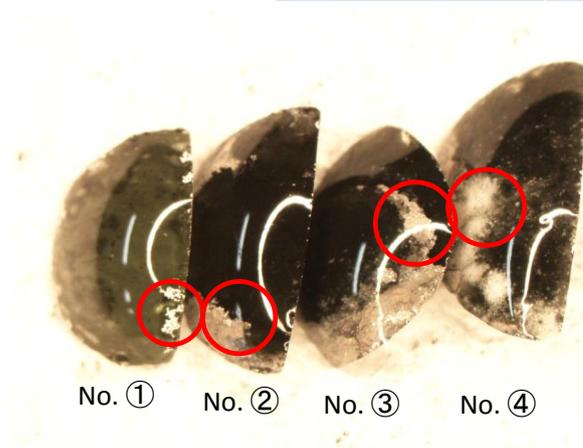
表 3.2-15 模擬 HLLW- Al₂O₃/ホウケイ酸ガラス粉系の組成

HLLW [mg]	12.3	9.04	7.48	6.51
Al ₂ O ₃ [mg]	0.0	3.20	4.57	6.15
ホウケイ酸ガラス粉 [mg]	18.0	18.0	18.2	18.0

実験条件

昇温速度: 10°C/min
50°C~1200°C
1200°Cで5min保持

No.	①	②	③	④
HLLW[mg]	12.25	9.04	7.48	6.51
Al ₂ O ₃ [mg]	0	3.20	4.57	6.15
Glass powder[mg]	18.04	17.97	18.24	18.04



左図: サンプルの実体顕微鏡写真

Al₂O₃無添加の系では、サンプル表面に白金族が凝集。
⇒ Al₂O₃無添加系のその場観察の結果、熔融状態の流動性が良好、その結果、白金族が凝集し易い。
Al₂O₃添加の系では、サンプル表面に白金族が分散している。
⇒ Al₂O₃添加系のその場観察の結果、熔融状態の流動性が乏しい、その結果、白金族が凝集しにくく、分散状態を呈する。

図 3.2-64 Al₂O₃ 添加量の異なるサンプルの熱分解・急冷後の表面の実体顕微鏡写真 (No. 1: Al₂O₃ 無添加 ; Al₂O₃ の添加量は、 No. ② < No. ③ < No. ④ 順で増大)

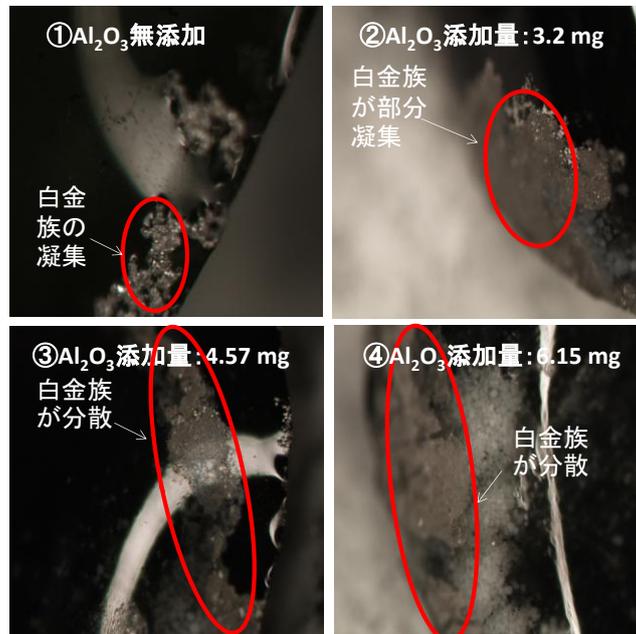


図 3.2-65 図 3.2-64 の拡大図

4) 模擬 HLLW- Al₂O₃/ホウケイ酸ガラス系：模擬 HLLW のガラス相内溶解挙動

白金族元素及び Na₂MoO₄ が含まれている模擬 HLLW のガラス相内溶解挙動と Al₂O₃ の存在との関連性を把握するために、模擬 HLLW と Al₂O₃ を混合、Pt セル内に充填、その中心にホウケイ酸ガラス球を半埋没した後、室温から 900℃、1100℃まで、10℃/min の昇温速度で加熱を行い、昇温に伴う模擬 HLLW-Al₂O₃/ホウケイ酸ガラス球系の相変化、流動、相分離挙動を卓上型ランプ加熱装置・その場観察システムによる動画可視化により把握した。模擬 HLLW、Al₂O₃、ホウケイ酸ガラス系の組成を表 3.2-16 に示す。図 3.2-66 は動画可視化のスナップ写真を温度と共に示している。なお、比較のために Al₂O₃ 無添加の系 (No.1) のスナップ写真も併記している。Al₂O₃ 添加の系 (No.4 : Al₂O₃ が一番多い系) では、700℃になると、模擬 HLLW-Al₂O₃/ホウケイ酸ガラス球界面近傍から溶融が始まり、温度の上昇とともにその領域が拡大していった。この溶融領域が拡大していく速度は、Al₂O₃ 無添加の系に比べて極めて遅いことが明らかとなった。Al₂O₃ 無添加の系では、Al₂O₃ 添加の系の模擬 HLLW-Al₂O₃ と同量の模擬 HLLW が 900℃の温度ですべてガラス相内に取り込まれた。ところが、Al₂O₃ 添加の系では、900℃から 1100℃に渡って模擬 HLLW-Al₂O₃ はガラス相内に取り込まれないことが分かった。このことから、Al₂O₃ の存在により、模擬 HLLW のガラス相内への溶解が妨げられることが明らかとなった。

従って、Al₂O₃ の存在は相の流動性を抑制することで、白金族元素及び Mo の凝集を抑え、かつ、相分離が起こらない均一な相を形成する優れた機能を有している、一方で、模擬 HLLW 構成成分のガラス相内への溶解速度を低下させる。このことから、模擬 HLLW に混入する Al₂O₃ の適量を探索していくことが今後の重要な課題である。

表 3.2-16 模擬 HLLW -Al₂O₃、ホウケイ酸ガラス系の組成

No. (温度:℃)	HLLW [mg]	Al ₂ O ₃ [mg]	ホウケイ酸ガラス [mg]
1 (1100)	41.6	0.0	18.0
2 (1100)	36.4	4.57	18.6
3 (1100)	32.3	8.16	20.1
4 (1100)	20.4	20.0	19.5

参考文献

[1] 東京工業大学 ソリューション研究機構 平成 25 年度活動報告書(2013.7)

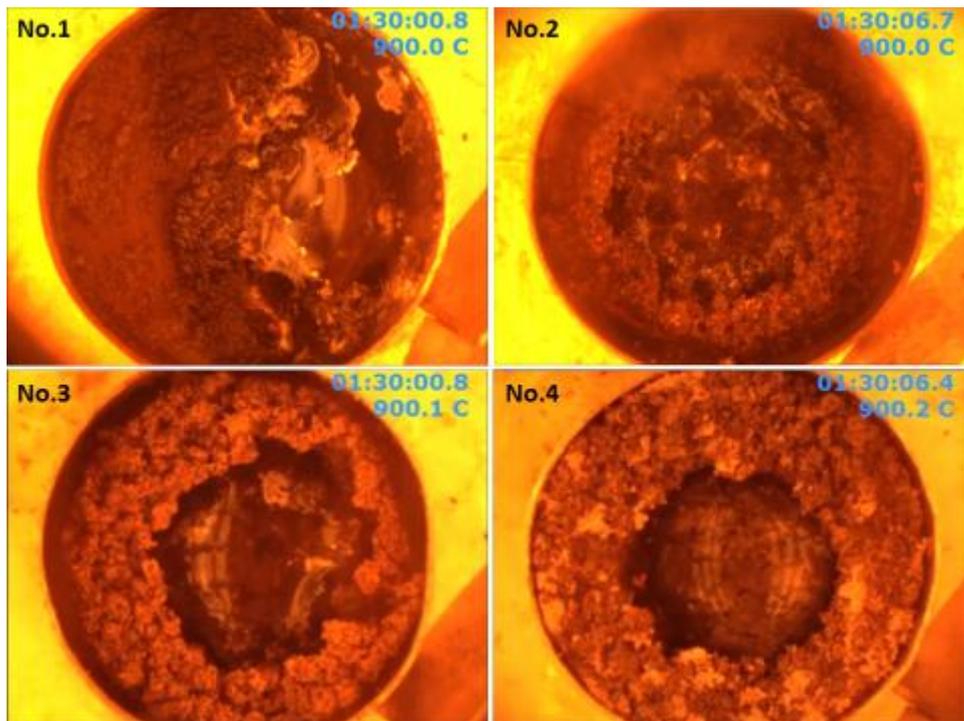
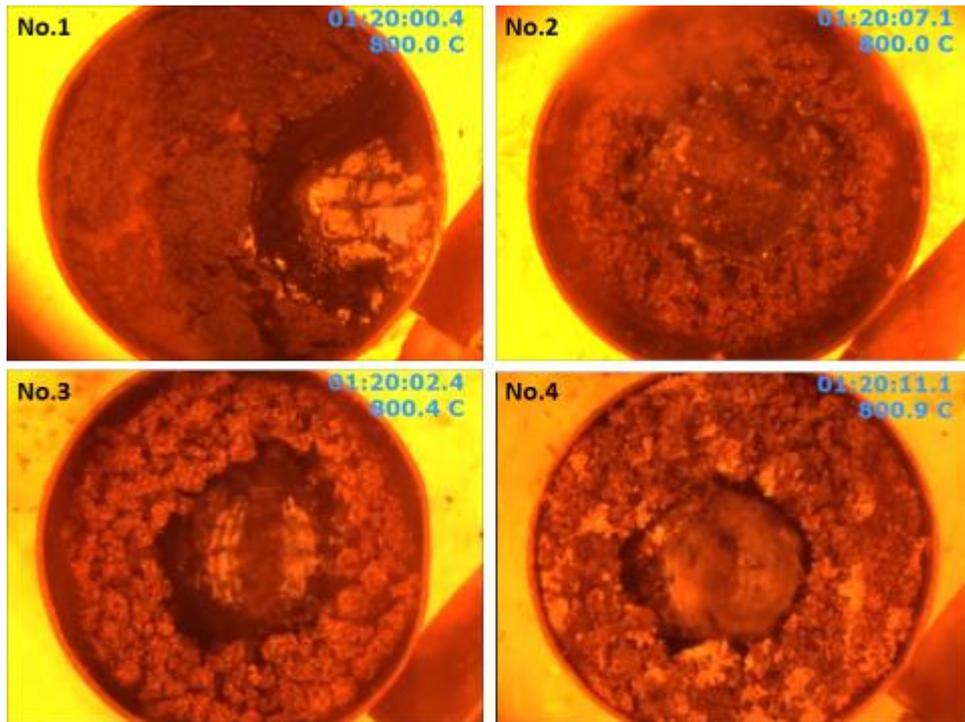


図 3.2-66 (1) 模擬 HLLW - Al₂O₃/ホウケイ酸ガラス球系の昇温に伴う相挙動 vs 温度 (スナップ写真)

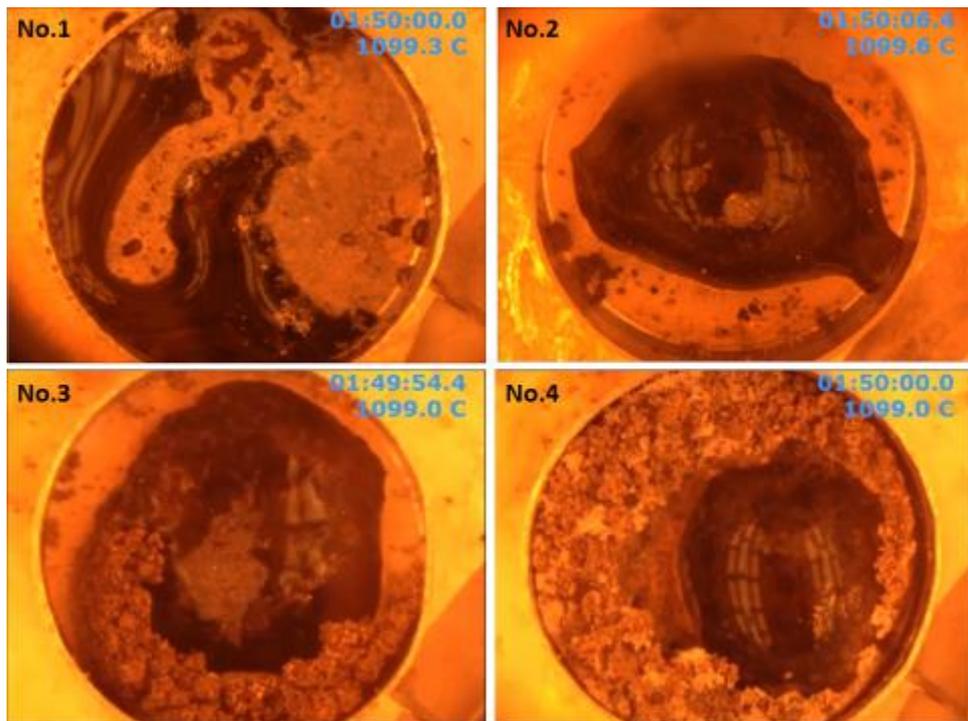
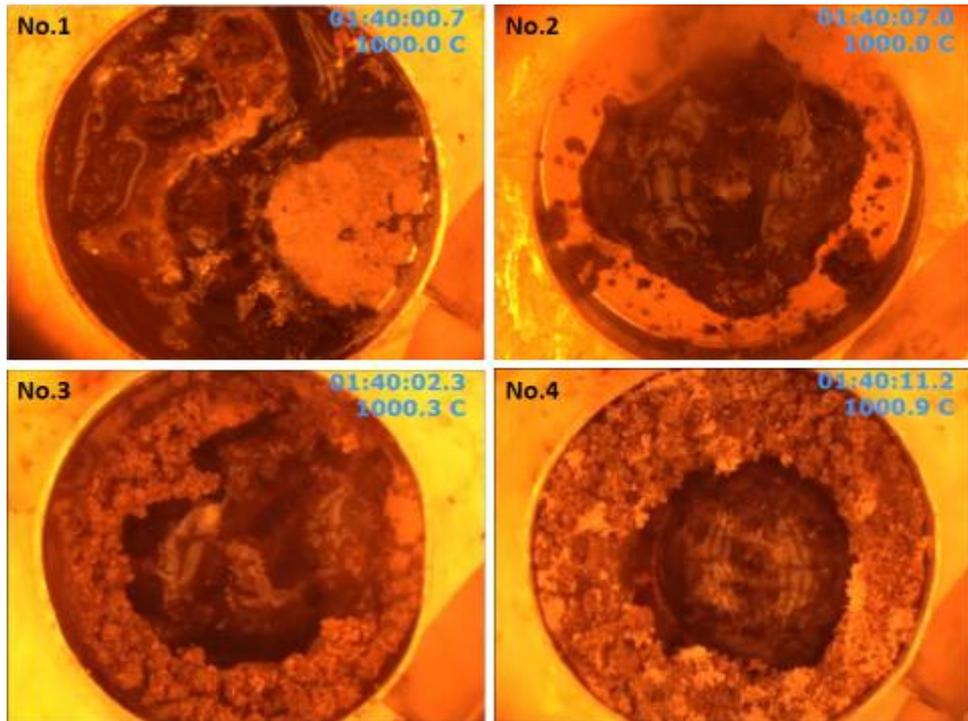


図 3.2-66 (2) 模擬 HLLW - Al₂O₃/ホウケイ酸ガラス球系の昇温に伴う相挙動 vs 温度 (スナップ写真)

3.2.2 高減容ガラス作製とその性状評価

(1) 高減容ガラス固化体作製とその性状評価 (H27)

①白金族 (Pd, Ru) 及びモリブデン (Mo) を含む主要硝酸塩 12 種類から成る模擬廃液の熱分解特性

前段の分離プロセス (図 3.2-2) おいて、Mo、白金族元素の一部が分離・除去された高レベル廃液がガラスメルト内にホウケイ酸ガラスと共に投入される。本節では、これら Mo と白金族元素の濃度が異なる模擬廃液を調整した。模擬廃液は、高レベル模擬廃液の熱分解反応速度 vs 温度をシミュレートすることができた 12 種類の主要硝酸塩で構成されている。

1) 主要硝酸塩 12 種類からなる模擬廃液組成

高レベル放射性廃液を構成している 31 種類の硝酸塩の組成を基に、それぞれの濃度に応じて試薬を秤量、純水に溶解後、硝酸で酸濃度の調整を行った。さらに、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ については、それらの濃度を変えている。なお、Rh は、その組成割合が Ru、Pd に比べて低く、模擬廃液 10ml の調整では、秤量の限界値以下であることから除外している。模擬廃液組成及び用いた試薬を表 3.2-17 に示す。

表 3.2-17 主要硝酸塩 12 種類からなる模擬廃液組成

硝酸塩	sHLLW 濃度 [M]	sshlw(a) 濃度 [M]	sshlw(b) 濃度 [M]	sshlw(c) 濃度 [M]	sshlw(d) 濃度 [M]
HNO_3	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38
NaNO_3	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0615	0.0615	0.0615	0.0615	0.0615
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.0512	0.0512	0.0512	0.0512	0.0512
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0364	0.0364	0.0364	0.0364	0.0364
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0363	0.0363	0.0363	0.0363	0.0363
CsNO_3	0.0358	0.0358	0.0358	0.0358	0.0358
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.0321	0.0321	0.0161	0.0073	0.0018
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.0307	0.0307	0.0307	0.0307	0.0307
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0225	0.0225	0.0225	0.0225	0.0225
$\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$	0.0219	0.0219	0.0110	0.0079	0.0071
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	0.0155	0.0155	0.0078	0.0002	0.0001

(sHLLW : 高模擬廃液、sshlw(a) : 模擬廃棄物 (Mo, Ru, Pd 濃度 : sHLLW と同一)、sshlw(b) : 模擬廃棄物 (Mo, Ru, Pd 濃度 : sHLLW の 1/2)、sshlw(c) : 模擬廃棄物 (Mo, Ru, Pd 濃度 : sHLLW の 1/4)、sshlw(d) : Mo の沈殿考慮)

2) 主要硝酸塩 12 種類からなる模擬廃液の熱分解反応

a) 高レベル模擬廃液及び主要硝酸塩 12 種類からなる模擬廃液の熱分解反応特性

平成 26 年度に提案した『反応速度 vs 温度』マップを用いて、模擬廃液の熱分解反応特性を評価した。高レベル模擬廃液 (HLLW) 及び Mo、Ru、Pd を含む主要硝酸塩 12 種類からなる高模擬廃液 (sHLLW) の反応速度 vs 温度を赤色の曲線と青色の曲線で示している (図 3.2-67)。Mo、Ru、Pd を含む主要硝酸塩 12 種類により HLLW の熱分解反応速度 vs 温度をほぼシミュレートすることができた。そこで、この主要硝酸塩 12 種類をベースに、Ru、Pd、Mo の濃度を約 1/2、1/4 とする模擬廃液 (表 3.2-17 : sshlw(a), sshlw(b), sshlw(c)) 及び Mo のみが廃液中で沈殿したケースの模擬廃液 (表 3.2-17 : sshlw(d)) の熱分解反応速度 vs 温度マップを図 3.2-68 に示す。

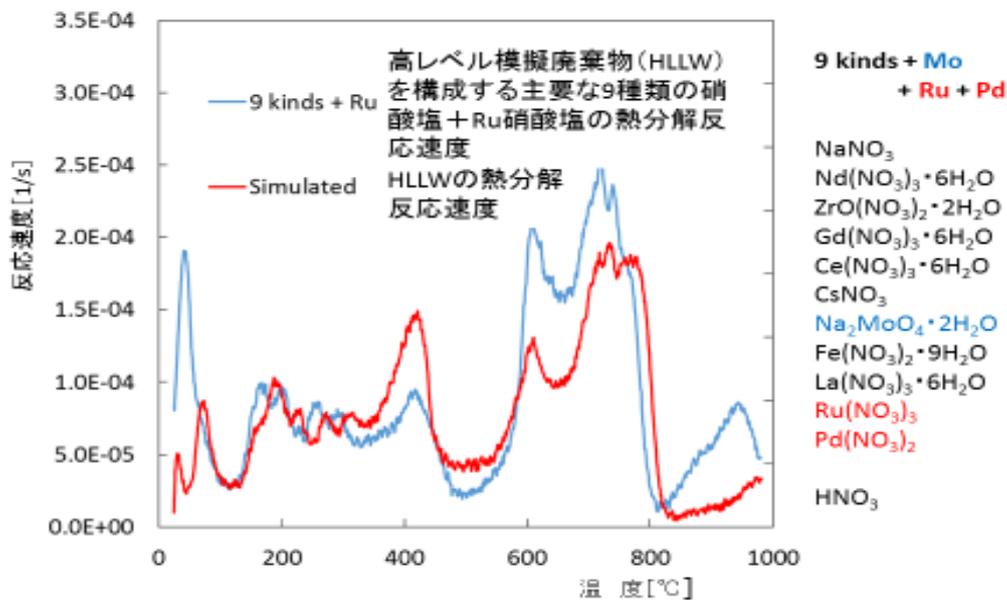


図 3.2-67 模擬高レベル廃液(HLLW)及び Mo, Ru, Pd を含む主要硝酸塩 12 種類からなる模擬廃液の反応速度 vs 温度

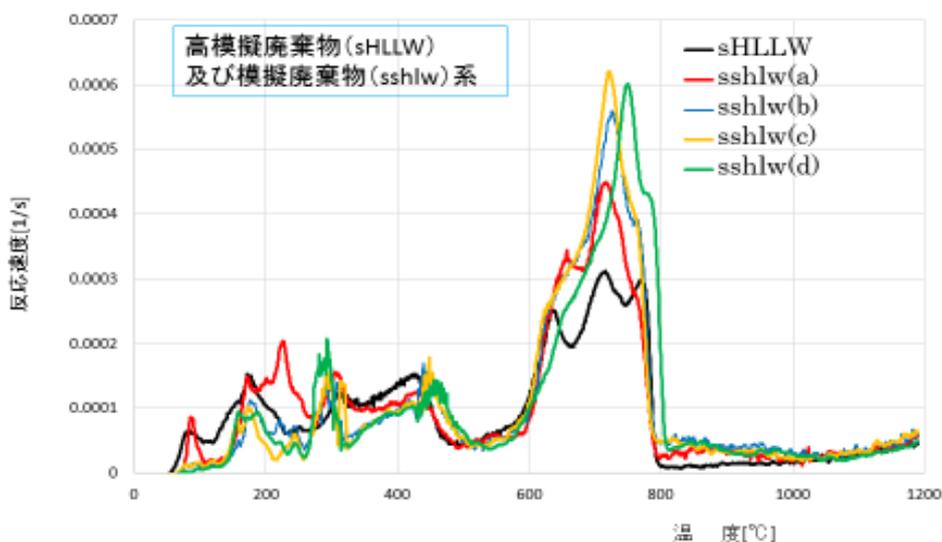


図 3.2-68 高模擬廃棄物(sHLLW)及び 12 種類の硝酸塩からなる模擬廃棄物の熱分解反応速度 vs 温度 (sshlw(a)~(d) : Mo, Pd, Ru 組成が異なる)

Ru、Pd、Mo 濃度の熱分解反応速度に及ぼす影響は小さいと言える。図 3.2-69 はホウケイ酸ガラス粉末（添加割合：60wt%）共存系の熱分解反応速度 vs 温度マップを示している。ホウケイ酸ガラス共存により熱分解反応が終了する温度が 600℃と低温側に約 200℃シフトするものの、各温度域における Ru、Pd 及び Mo 濃度の熱分解反応速度に及ぼす影響は小さいことが判明した。

高模擬廃液 sHLLW、模擬廃棄物（sshlw(a)～sshlw(d)）/ホウケイ酸ガラス混合系の発生気体とその強度 vs 温度マップを図 3.2-70～図 3.2-74 に示す。いずれの系についても、熱分解反応速度 vs 温度マップを熱分解反応速度 vs 温度マップに併せて示している。熱分解反応速度 vs 温度は熱分解反応に伴う発生気体強度 vs 温度に対応していることから、sHLLW、sshlw(a)～sshlw(d) の熱分解反応に伴う発生気体組成及びその発生温度域を把握することができた。

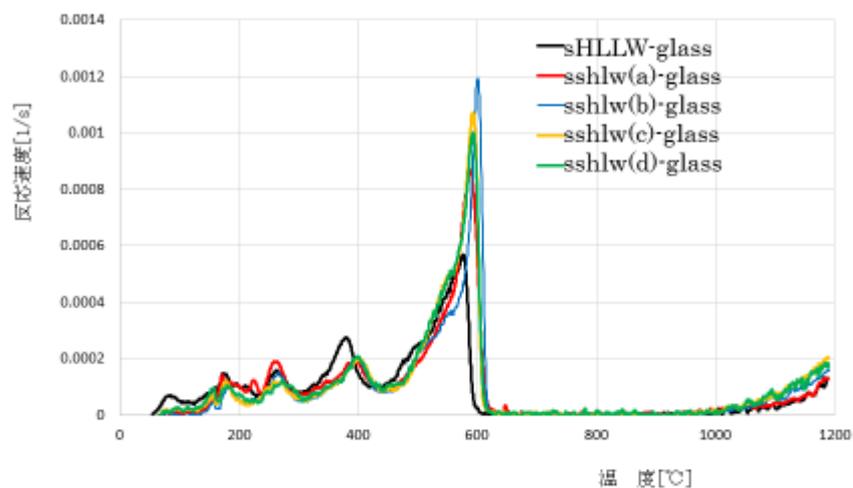


図 3.2-69 高模擬廃棄物(sHLLW)/ホウケイ酸ガラス粉混合系及び 12 種類の硝酸塩からなる模擬廃棄物/ホウケイ酸ガラス粉混合系の熱分解反応速度 vs 温度 (sshlw(a)～(d) : Mo, Pd, Ru 組成が異なる)

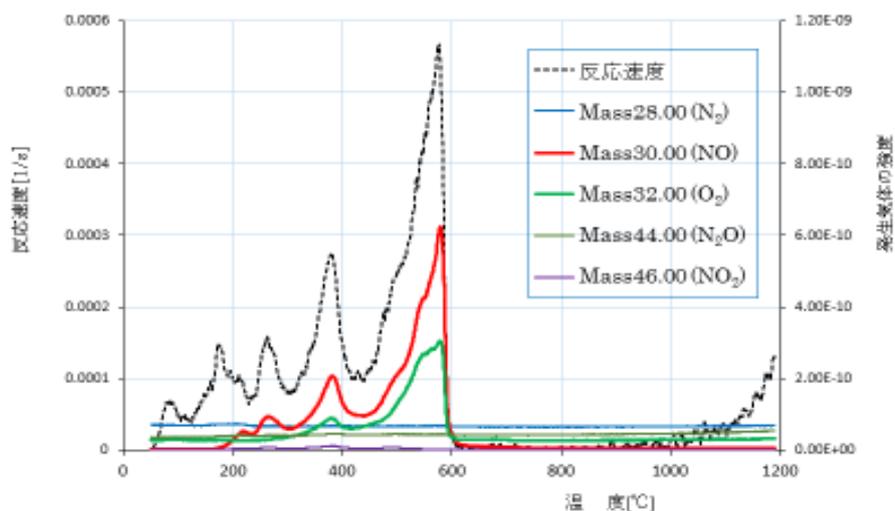


図 3.2-70 高模擬廃棄物(sHLLW)/ホウケイ酸ガラス粉混合系の熱分解反応速度/発生気体 vs 温度

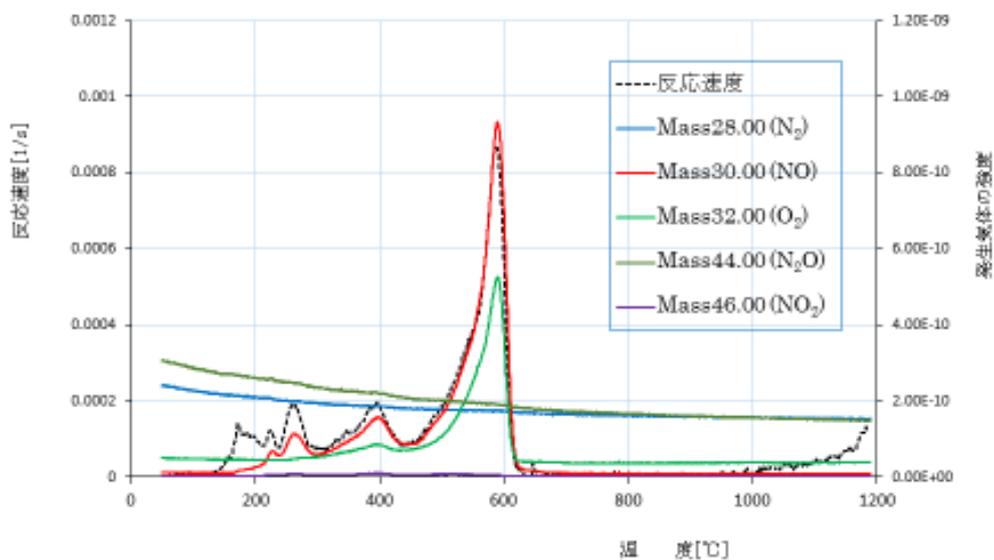


図 3.2-71 模擬廃棄物 sshlw(a)/ホウケイ酸ガラス粉末の熱分解に伴う反応速度及び発生気体の強度 vs 温度

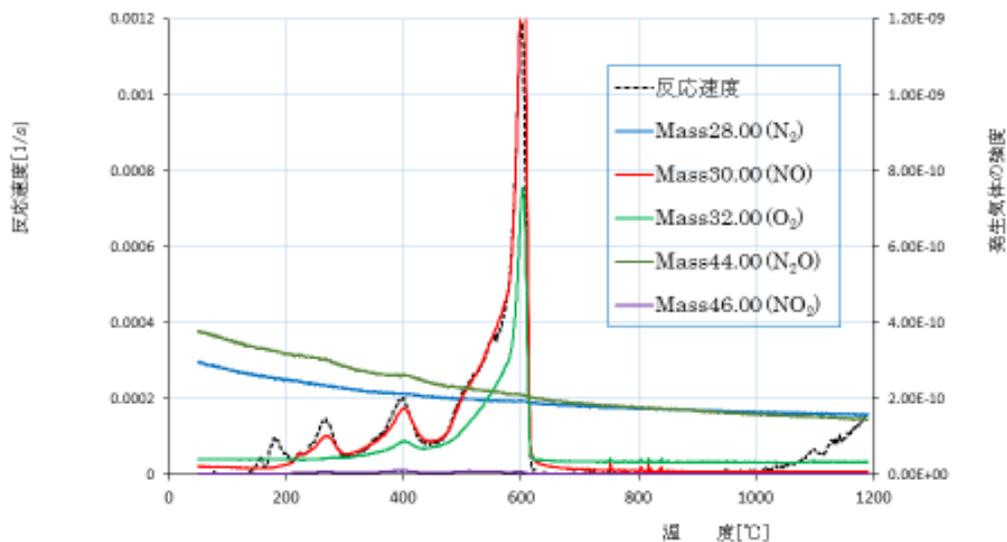


図 3.2-72 模擬廃棄物 sshlw(b)/ホウケイ酸ガラス粉末の熱分解に伴う反応速度及び発生気体の強度 vs 温度

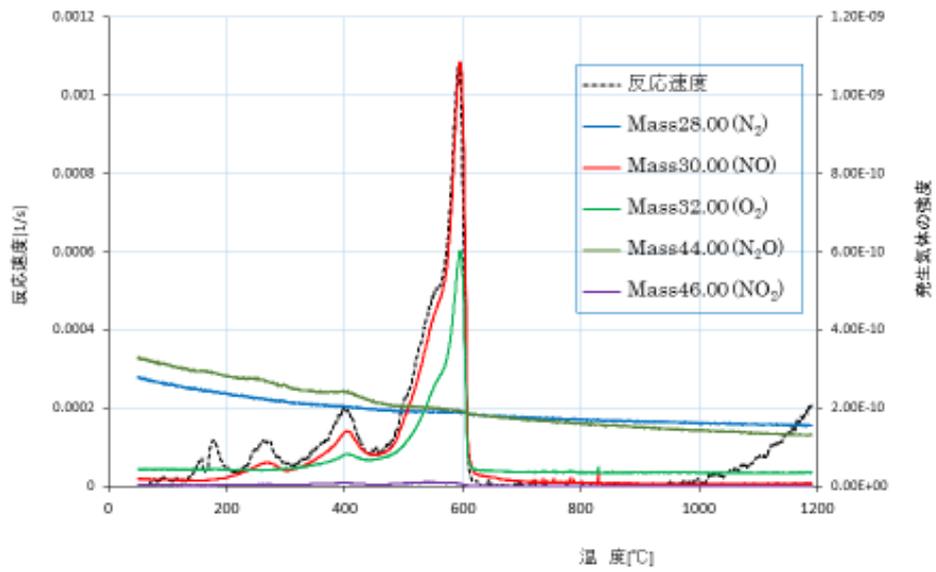


図 3.2-73 模擬廃棄物 sshlw(c)/ホウケイ酸ガラス粉末の熱分解に伴う反応速度及び発生気体の強度 vs 温度

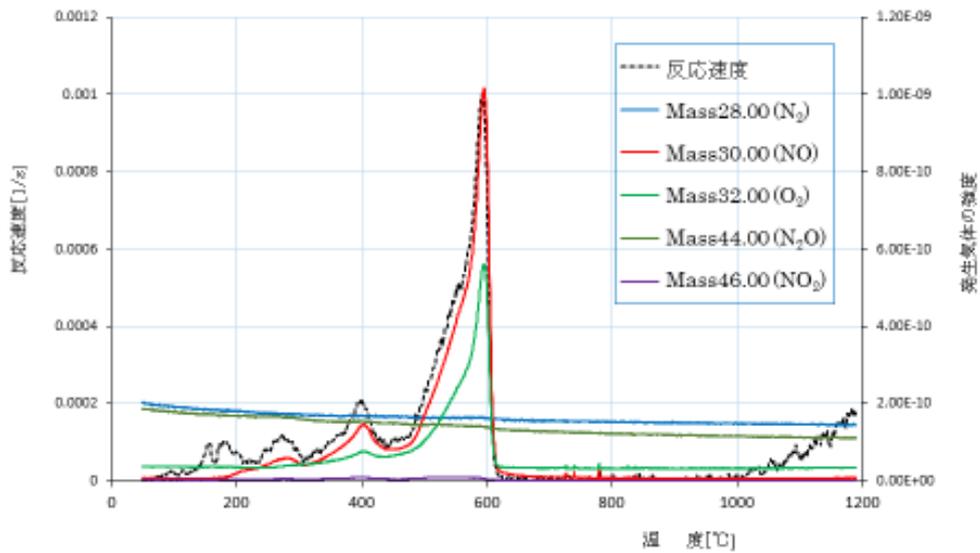


図 3.2-74 模擬廃棄物 sshlw(d)/ホウケイ酸ガラス粉末の熱分解に伴う反応速度及び発生気体の強度 vs 温度

b) 模擬廃棄物 : sshlw(a)、sshlw(b)、sshlw(c)、sshlw(d)/ホウケイ酸ガラスビーズ系における白金族元素とホウケイ酸ガラス間相互作用

白金セル内に模擬廃液乾燥体を充填（充填割合：40wt%）し、その中心にホウケイ酸ガラスビーズ（直径：2.0mm）1個を半埋没させる。このセルを CCD カメラ付き卓上型ランプ加熱装置にセット後、1100℃まで昇温速度 10℃/min で昇温加熱しながらその場観察を行った。観察結果を図 3.2-75 に示す。白金族元素は廃棄物相からホウケイ酸ガラス相に移行・凝集する傾向が観察された。このことは、白金族元素の強い凝集力により、廃棄物中に分散している白金族元素が、廃棄物の昇温に伴う流動により、集積・凝集したと考えられる。

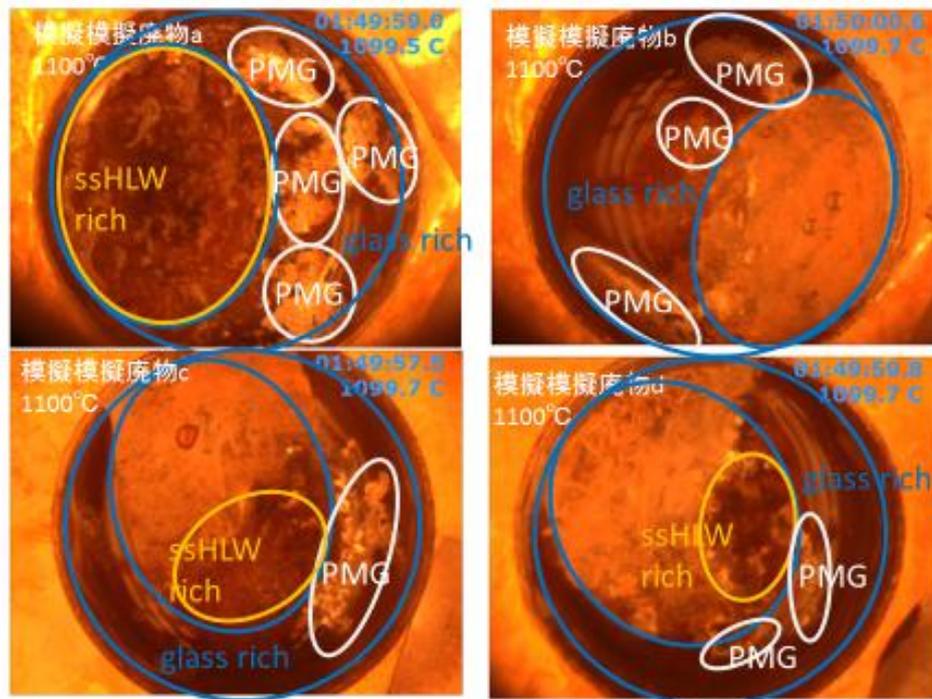


図 3.2-75 模擬廃棄物(c)及び模擬廃棄物(c)/Al₂O₃/ホウケイ酸ガラスビーズ混合系のその場観察写真（温度：1100℃）

c) 模擬廃棄物 : sshlw(c)-Al₂O₃/ホウケイ酸ガラス粉末系における熱分解反応特性

模擬廃棄物として、sshlw(c)を選び、Al₂O₃ 添加による模擬廃棄物の熱分解反応速度 vs 温度の相関性を検討した。結果を図 3.2-76 (Al₂O₃ 濃度比 10wt%、Al₂O₃ 濃度比 20wt%) に示す。sshlw(c)/ホウケイ酸ガラス粉末混合系の昇温過程における熱分解反応の温度域は、Al₂O₃ の添加により若干低温側にシフトする程度であることから、Al₂O₃ の影響は小さいと言える。熱分解反応速度 vs 温度の関係は各種発生気体 vs 温度との関係に対応していること、さらに、発生する気体は主に NO と O₂ であることが分かった (図 3.2-77)。

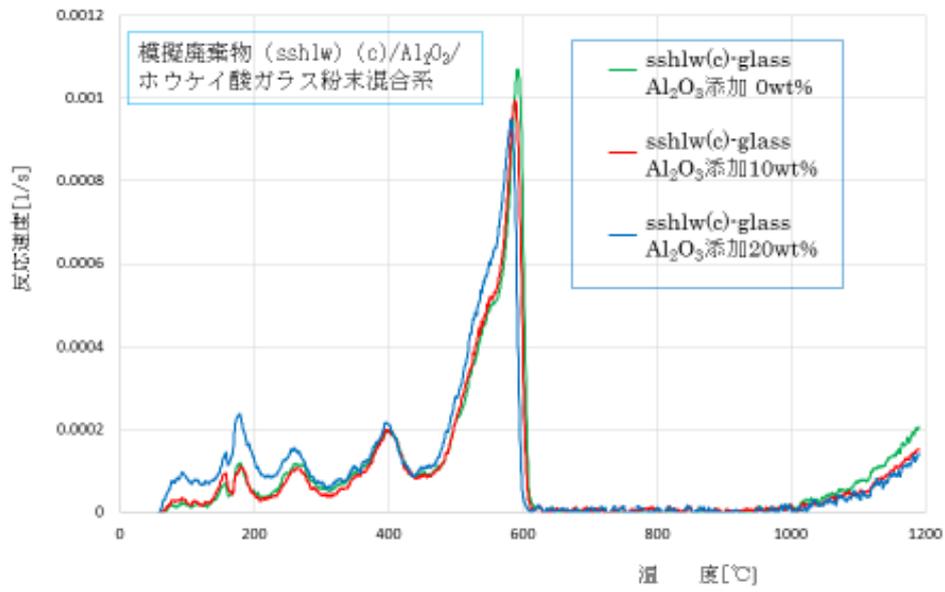


図 3.2-76 模擬廃棄物 sshlw(c)/Al₂O₃/ホウケイ酸ガラス粉末系の熱分解
反応速度 vs 温度

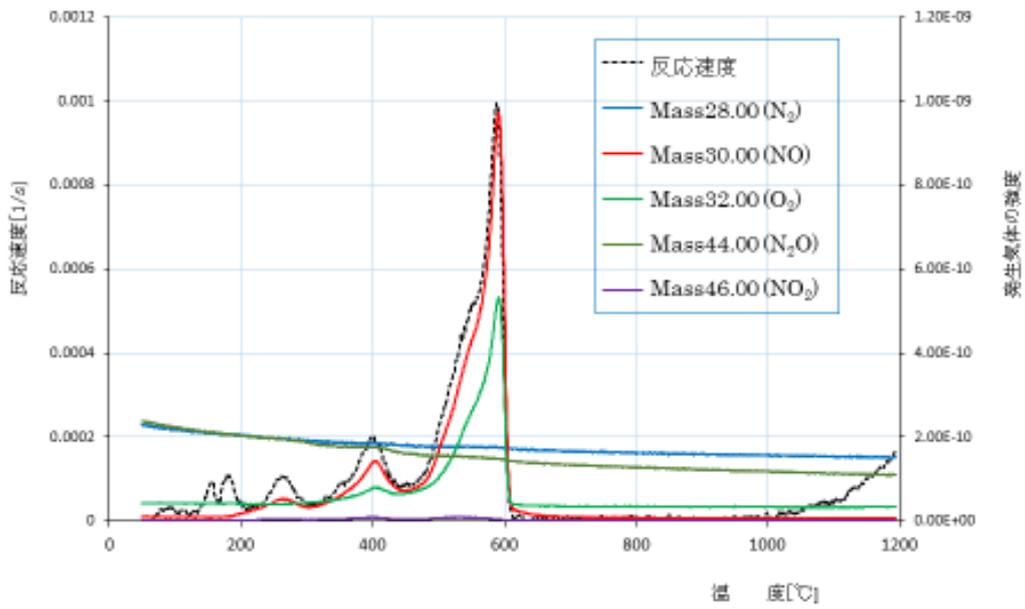


図 3.2-77 模擬廃棄物 sshlw(c)-Al₂O₃ 10wt%/Al₂O₃/ホウケイ酸ガラス粉末系の
熱分解反応速度/発生気体強度 vs 温度

d) 模擬廃棄物 sshlw(c)-Al₂O₃/ホウケイ酸ガラスビーズ系における白金族元素とホウケイ酸ガラス間相互作用

白金セル内に sshlw(c)を充填し（充填割合：40wt%）、その中心にホウケイ酸ガラスビーズ（直径：2.0mm）1個を半埋没させる。このセルを CCD カメラ付き卓上型ランプ加熱装置にセット後、1100°Cまで昇温速度 10°C/min で昇温加熱しながらその場観察を行った。観察結果を図 3.2-78 に示す。Al₂O₃ の共存により、相全体の流動性が低下、その結果、白金族元素のガラス相内における凝集が抑制される傾向が認められた。さらに、Al₂O₃ の濃度が 20wt%と高くなると、模擬廃棄物構成元素そのもののガラスへの溶解性が低下する。従って、当該システムの前段階で白金族、Mo の収着剤に用いている AIHCF の廃棄物への溶出を適度に抑えることが重要である。

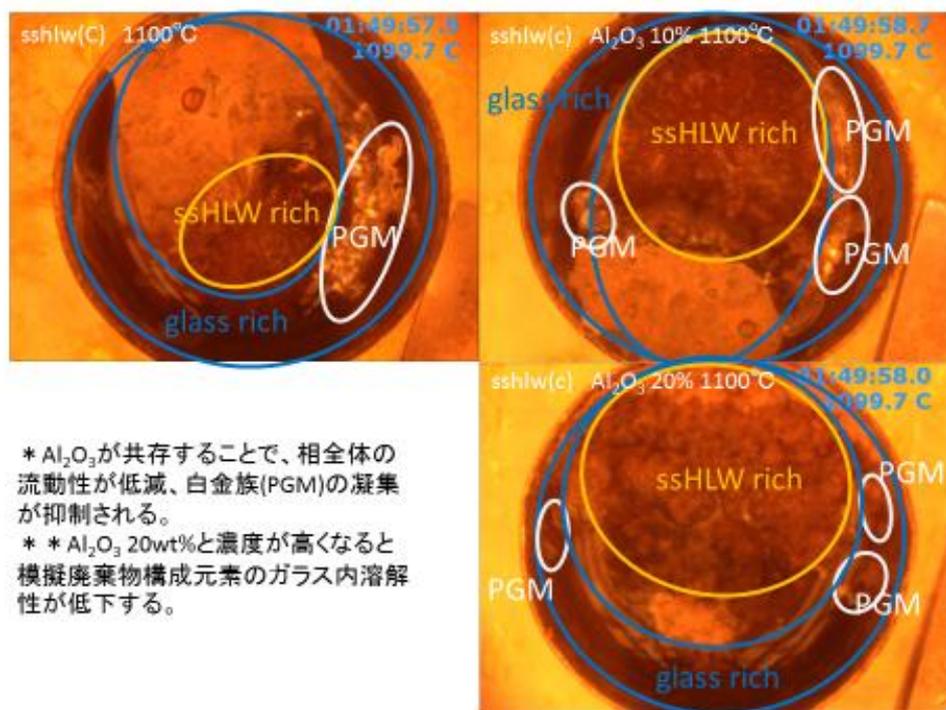


図 3.2-78 模擬廃棄物 sshlw(c)及び sshlw(c)/Al₂O₃/ホウケイ酸ガラスビーズ混合系のその場観察写真（温度：1100°C）

(2) ホウケイ酸ガラス組成の高減容化への影響評価 (H28)

① 組成の異なる2種類のホウケイ酸ガラスによる高模擬廃棄物/ガラス間相互作用

1) ホウケイ酸ガラス組成と実験方法

ホウケイ酸ガラスは日本原燃(株)提供のホウケイ酸ガラスビーズ(直径:2.0mm)及び平板状ガラス(2×2×1mm)を用いている。表 3.2-18 に2種類のホウケイ酸ガラス組成を示す。ホウケイ酸ガラス(a)は $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=3.83$ (モル比)、転移温度:515℃、ホウケイ酸ガラス(b)は $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=1.56$ (モル比)、転移温度:500℃である。他の成分のモル%組成比は(a)、(b)共ほぼ同程度である。実験方法は、前節 2)-d)と同じである。

表 3.2-18 組成の異なる2種類のホウケイ酸ガラス

成分	ホウケイ酸ガラス(a) $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3: 3.83$ (転移温度:515℃) [mol%]	ホウケイ酸ガラス(b) $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3: 1.56$ (転移温度:500℃) [mol%]
SiO ₂	61.3	47.2
B ₂ O ₃	16.0	30.2
Al ₂ O ₃	3.85	3.42
Na ₂ O	3.96	4.44
CaO	4.16	4.02
ZnO	2.87	2.81
Li ₂ O	7.79	7.88

2) 昇温過程における高模擬廃棄物(sHLLW)のホウケイ酸ガラス(a)、(b)内への拡散・溶解現象

Ptセル内にsHLLWを充填し、その中心にホウケイ酸ガラス(a)または(b)の1個を半埋没させた状態で所定温度まで昇温速度10℃/minで加熱する。所定温度に到達後急冷し、ホウケイ酸ガラスと熱分解した廃棄物を分離する。ガラス相内に溶解したsHLLWの重量を測定する。一部分解したsHLLWの重量とガラス相内部に溶解拡散したsHLLWの比を縦軸に、温度を横軸にとり、表した結果を図3.2-79に示す。 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=3.83$ (モル比)の系では、700℃以上の温度域でガラスに溶解する量が急速に増大する。これらの結果より、700℃以下の温度域を拡散域、700℃以上の温度域を溶解域と呼ぶことにする。一方、 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=1.56$ (モル比)の系では、拡散温度域と溶解温度域の境界温度域が600℃と、 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=3.83$ の系に比べて100℃低温側にシフトした。このことは、B₂O₃の割合が相対的に増えるとガラスの軟化温度も相対的に低温側にシフトし、より軟化し易くなることを示している。sHLLWを構成している主要硝酸塩12種類の結果も併せて図3.2-78に示す。 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=3.83$ 系及び1.56系においても、sHLLWの系と同一の曲線上に位置している。熱分解反応速度 vs 温度を併記した結果を図3.2-80に示す。 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=1.56$ (モル比)の系では、 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=3.83$ の系に比べて一部熱分解した廃棄物がガラス内に多く存在し、温度の上昇とともにガラス相内で熱分解反応が進行する。このことは、 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=1.56$ のホウケイ酸ガラスでは、ガラスが軟化し易いため、廃棄物のガラス内溶解が起こり易いことを示している。ガラス内に溶解した廃棄物の熱分解反応の状態を図3.2-81に示す。 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=1.56$ 系では、一旦、

熱分解反応が見かけ終了した後、再度、温度の上昇と共に熱分解反応が進行することが分かった。ガラス内に溶解した廃棄物はガラス相内で熱分解し、温度の上昇と共に熔融ガラスの粘度が低下すると、熱分解反応によりガラス相内で発生した気体（主に NO, O₂）は熔融ガラス相から放出する。このような過程を経ることで、熱分解反応が見かけ終了した後、再度、温度の上昇と共に熱分解反応が進行すると言えよう。この傾向は SiO₂/B₂O₃=3.83 系に比べてより顕著である。この熱分解反応に伴う気体の発生は仮焼層の層膨張を引き起こし、仮焼層下部からの熱移動を抑制することになる。

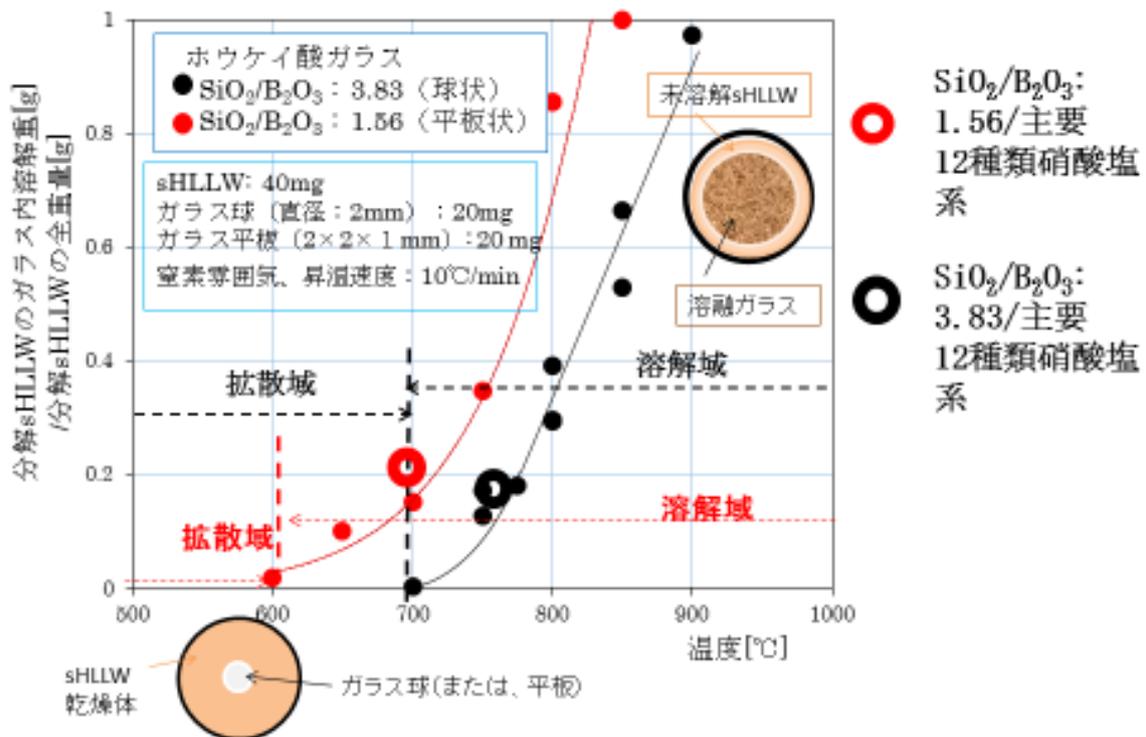


図 3.2-79 昇温過程における高模擬廃液（sHLLW）乾燥体成分及び主要 12 種類硝酸塩のホウケイ酸ガラス内溶解・拡散（ガラス組成：SiO₂/B₂O₃=3.83 [球状]、SiO₂/B₂O₃=1.56 [平板状]）

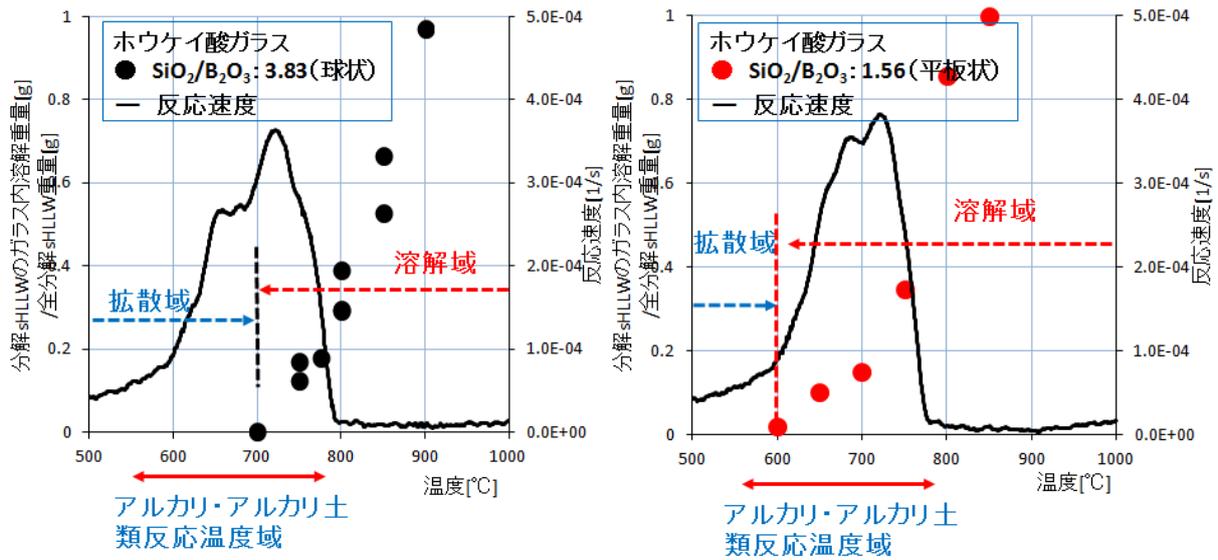


図 3.2-80 sHLLW 乾燥体/ガラス内拡散量 & 熱分解反応速度 vs 反応温度 (ガラス組成 : SiO₂/B₂O₃=3.83 (左) 及び 1.56 (右) : 分解 sHLLW のガラス)

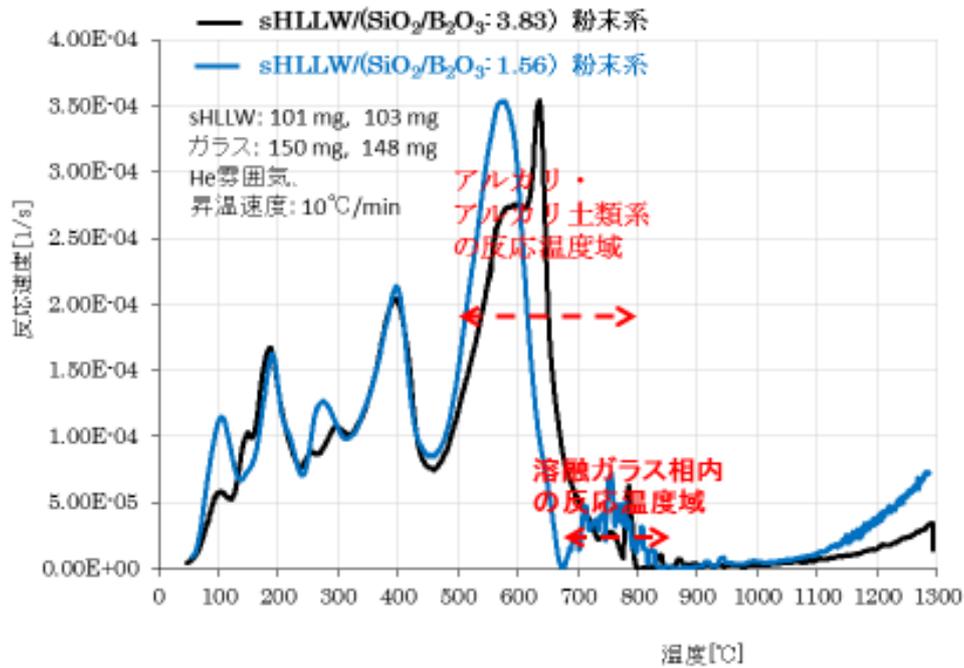


図 3.2-81 sHLLW 乾燥体/ホウケイ酸ガラス粉末系の熱分解反応速度 vs 温度 (ガラス組成 : SiO₂/B₂O₃=3.83 (黒) 及び 1.56 (青))

3) sHLLW 構成元素及び $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /ホウケイ酸ガラス系：拡散域における sHLLW 構成元素及び Mo のガラス相内拡散現象

a) sHLLW 構成元素のホウケイ酸ガラス系 ($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=1.56$, $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=3.83$) 相内の組成分布

前節と同様な方法で 2 種類のガラスを溶解・加工することで、凹型ホウケイ酸ガラスを作製した。凹型の同心円状の窪みに sHLLW 構成硝酸塩を充填し、前節と同様な方法で廃棄物/ガラス界面近傍の各種元素の組成を EPMA で測定した。一例として、 500°C 、6 時間保持の場合の元素組成分布を図 3.2-82 ($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=3.83$, 1.56) に示す。 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=3.83$ 系では、sHLLW 相とガラス相の界面は保持され、界面を通して sHLLW 相から $\text{Na}(\text{Na}_2\text{O})$ がガラス相内に拡散している。一方、ガラスを構成している Al_2O_3 、 CaO 、 ZnO は両相の界面に向かって拡散している。 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=1.56$ 系では、両相間に約 $50\mu\text{m}$ の厚みからなる分相領域が形成されている。特に、 $\text{Na}(\text{Na}_2\text{O})$ は、 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=3.83$ 系に比べて、より多くガラス相内に拡散していることが判明した。

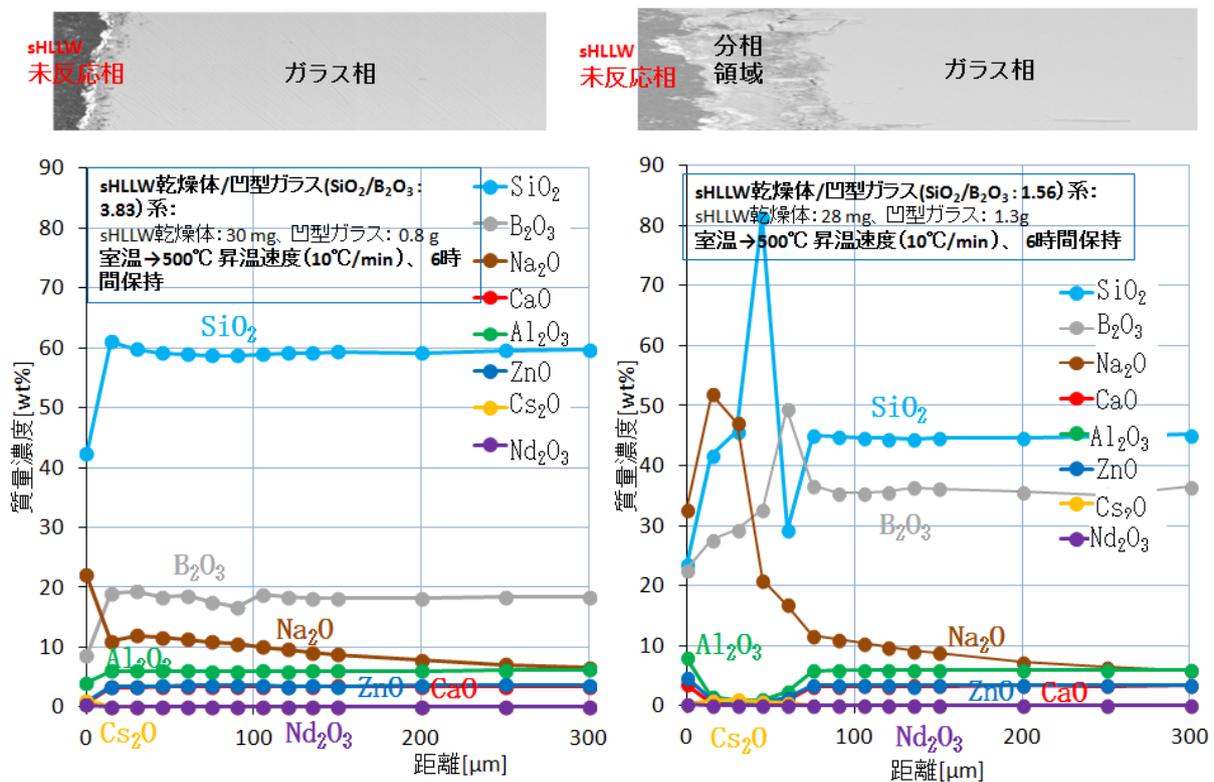


図 3.2-82 sHLLW 乾燥体/凹型ガラス系：各種元素のガラス相内濃度分布 (ガラス組成： $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=3.83$ (左)・ 1.56 (右)、室温→ 500°C [昇温速度 ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)]、

sHLLW を構成している元素の中で、Mo のガラス内拡散挙動を検討するために、凹型の同心円状の窪みに $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を充填し、① $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=3.83$ 系では、 700°C 、3 時間；② $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=1.56$ 系では、 600°C 、3 時間の条件で実験を行った。①及び②の組成分布を図 3.2-83 示す。①及び②の系において、 Na_2MoO_4 相とホウケイ酸ガラス相の界面は保持されている。ところが、 $\text{Mo}(\text{MoO}_3)$ は①及び②の系においてもホウケイ酸ガラス相内への拡散は認められなかった。一方、ホウケイ酸ガラス成分である Al_2O_3 、 CaO 、 ZnO は両相の界面に向かって拡散している。その結果、両相の界面で Mo と Ca が反応することで、 CaMoO_4 が形成されることが明らかになった。 CaMoO_4 はガラス相との相溶性が悪いために相分離を起こすことになる。

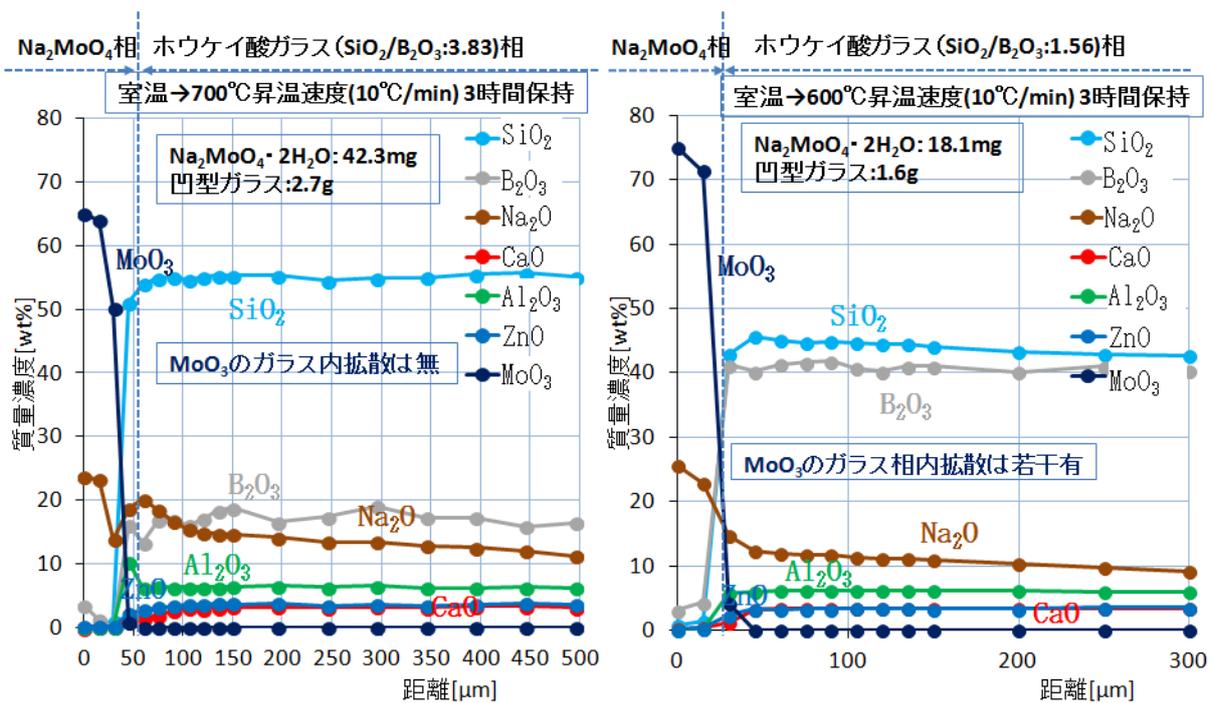


図 3.2-83 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /凹型ホウケイ酸ガラス系における各種元素のガラス内濃度分布 (左 : $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=3.83$ 、室温 $\rightarrow 700^\circ\text{C}$ 昇温速度 ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)、3 時間保持、右 : $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=1.56$ 、室温 $\rightarrow 600^\circ\text{C}$ 昇温速度 ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)、3 時間保持)

○結 論

平成26年度から28年度にわたり研究を実施し、3.2.1及び3.2.2で得られた成果は下記の通りである。

1. FP 金属を含む高模擬廃液（HLLW）及びホウケイ酸ガラス共存系の昇温に伴う熱分解反応/ガラス化反応の速度解析手法を確立した。
2. 速度解析手法を基に、常温～1200℃の温度域における HLLW の反応をシミュレートすることができた。
3. 各種硝酸塩の反応温度域と反応形態を明らかにするとともに、反応挙動を詳細に把握し得る『反応速度 vs 温度マップ』を提案した。
4. HLLW 構成元素のガラス相内拡散/溶解・拡散の現象解析を行い、ガラス成分組成の異なるホウケイ酸ガラス相と各種元素のガラス相への拡散/溶解・拡散との相関性を示した。特に、Mo はガラス相内への拡散が起こりにくいこと、ガラス相から拡散する Ca と Mo はガラス相外で CaMoO_4 を生成すること、 CaMoO_4 はガラスとの相溶性が極めて悪く、ガラス相と相分離することを明らかにした。
5. CCD カメラ付き卓上型ランプ加熱装置を用いたその場観察により、HLLW/ガラス系/ Na_2MoO_4 /ガラス系、HLLW/ Na_2MoO_4 /ガラス系、HLLW/ Al_2O_3 /ガラス系について、昇温に伴う相変化、相挙動（蒸発乾固、熔融塩化、気体発生）、熱分解・ガラス化反応挙動及び相の流動性を把握することができた。
6. ホウケイ酸ガラス組成の異なる系（ $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 3.83, 1.56$ ）について熱分解・ガラス化反応の速度解析を行った結果、 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比の低下に伴い、取り込まれる未反応 HLLW の割合が増大し、熔融ガラス内における反応量が増え、反応に伴う発生気体（NO, O_2 ）により熔融ガラス内に多数の気泡が発生する。このことは、熔融ガラス相上部に形成する仮焼層の相膨張に繋がり、熱移動を抑制する原因となる。
7. HLLW/ Al_2O_3 /ガラス系では、Al（フェロシアン化物由来）の濃度が高くなると相の流動性が低下することを明らかにした。流動性の低下は、白金族元素のガラス相内での凝集の抑制に繋がり、白金族元素はガラス相内に分散する。一方、HLLW 構成各種元素のガラス相内への溶解・拡散が起こりにくくなることが判明した。
8. Mo、白金族元素（Ru, Pd）を含む主要 12 硝酸塩及びホウケイ酸ガラス粉末混合系の昇温過程における熱分解反応特性は Mo、白金族元素の濃度により影響されないことが判明した。
9. Mo、白金族元素（Ru, Pd）を含む主要 12 硝酸塩及びホウケイ酸ガラス球混合系の 1100℃におけるその場観察の結果、白金族元素（Ru, Pd）は高模擬廃液（sHLLW）相、模擬廃棄物（sshlw）相からガラス相に移行・凝集する傾向が見られる。
10. Al_2O_3 が共存する模擬廃棄物（sshlw）/ホウケイ酸ガラス粉末混合系の昇温過程における熱分解反応の温度域は Al_2O_3 共存により若干低温度側にシフトする。
11. Al_2O_3 の共存により、相全体の流動性が低減し、白金族元素の凝集が抑制される。
12. Al_2O_3 20wt%と濃度が高くなると、模擬廃棄物を構成する他元素のガラス内溶解性が低下する。従って、当該システムの前段階の Mo、白金族元素分離に用いている AIHCF の廃液への溶出を適度に抑えることが重要である。

(3) 模擬 HLLW を用いた高減容ガラス固化体からの金属イオンの溶出試験（再委託先：原子力機構）（H26～H28）

① 目的

本業務では、ガラス固化プロセスの上流工程で、フェロシアン化アルミニウム（AIHCF）等の収着剤を用いて高レベル放射性廃液から Mo と白金族元素（PGE）を選択収着・回収するプロセスを提案している。Mo 及び PGE を回収することで、ガラス固化体製造時のイエローフェーズの形成抑制並びに熔融炉運転の負荷低減に繋がることから、ガラス固化体中の廃棄物充填率を現状より高めること（高充填化）が可能となると期待される。

本項では、上記プロセスにより生じる廃液組成を想定して高充填ガラスを作製し、金属イオン溶出試験により当該ガラスの化学的安定性を評価することを主目的に、平成 26 年度から研究に着手した。平成 26 年度は、金属イオン溶出試験に必要な資材及び消耗品の購入、並びに恒温槽や試料切断装置等の試験機器の点検、作動確認を行った。平成 27 年度は、東工大より支給された模擬廃液を用いて高充填ガラスを作製し、金属イオン溶出試験を行い、良好な化学的安定性を有していることを確認した。ただし、ガラス組成に関し、分析値と想定値に有意な違いが見られた。この理由として、ガラス組成の想定値は模擬廃液の分析結果から算出したものであるが、廃液の分析精度が十分でなかったためと考えられた。

平成 28 年度は、平成 27 年度の結果を踏まえ、模擬廃液を直接ガラス固化する手法ではなく、廃液成分を固体試薬で調合しガラス固化することで、正確な組成の模擬廃棄物ガラスを作製し、再度、金属イオン溶出試験を実施した。さらに、ガラス熔融炉の運転特性の観点から重要な熔融ガラス粘度も取得した。

以上の業務実施内容に基づき、本項では業務計画書における「ガラス固化体からの金属イオン溶出試験」（H26、H27）及び「模擬 HLLW を用いた高減容ガラス固化体からの金属イオンの溶出試験」（H28）の結果をとりまとめた。

② 試験方法

(a) 模擬廃棄物ガラス組成の設定

東工大との協議を踏まえ、本試験では表 3.2-19 に示すように、模擬廃液条件（3 ケース）及びガラス固化体の廃棄物充填率（2 ケース）をパラメータとして、全 6 種の模擬廃棄物ガラスを設定した。

想定する廃液処理フローを図 3.2-84 に、廃液組成を図 3.2-85 に示す。収着後廃液①は、AIHCF で Mo 及び PGE を収着・回収した後の廃液の条件である。収着後廃液②は、収着後の AIHCF を燃焼後、その残渣を水洗浄・硝酸洗浄して得られた溶出液から Mo と PGE を回収後に残った溶液を、AIHCF で収着後の廃液と混合した条件である。廃棄物充填率は、図 3.2-86 に示すように、現行ガラス固化体組成と同等の 22 wt% と高充填組成の 35 wt% とした。Na₂O 充填率については、ガラス熔融炉運転性やガラス物性の観点から最適な 10 wt% とした。Case-1 から Case-6 のガラス組成を表 3.2-20 に示す。同表より、基準となる Case-1 及び Case-2 と比較して、収着後廃液を想定した Case-3～6 の Mo, Ru, Rh, Pd の充填率が低い。一方、Al, Fe, K の充填率は増加したが、これは AIHCF 成分の一部が廃液中に溶出したことに起因する。

表 3-2-19 試験パラメータ

		廃棄物充填率	
		標準(22 wt%)	高充填(35 wt%)
模擬廃液 条件	収着前(未処理)廃液	Case-1	Case-2
	収着後廃液①*1	Case-3	Case-4
	収着後廃液②*2	Case-5	Case-6

*1:AIHCF 収着後廃液

*2:AIHCF 収着後及び燃焼残渣溶出廃液

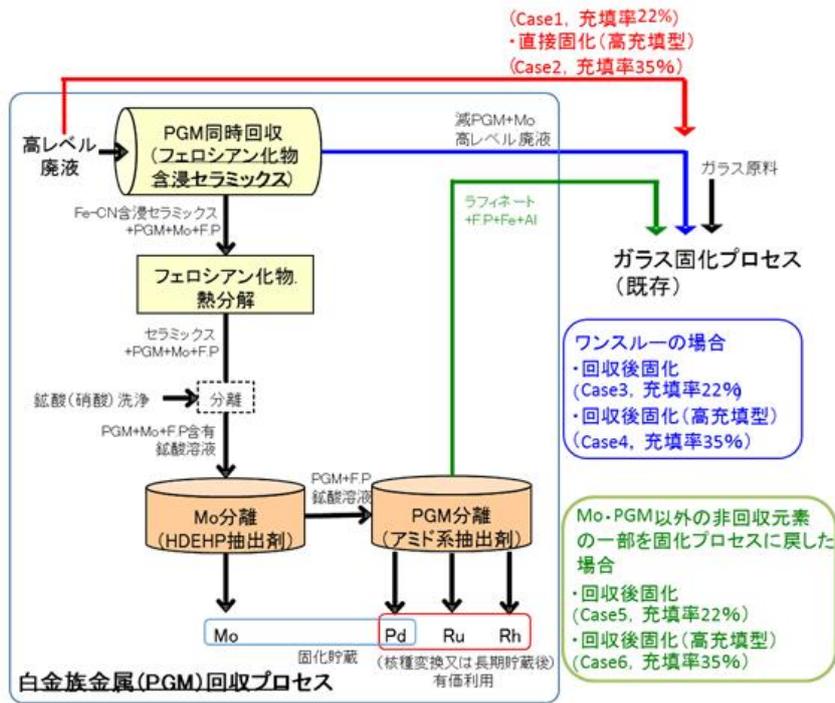


図 3.2-84 廃液処理フロー

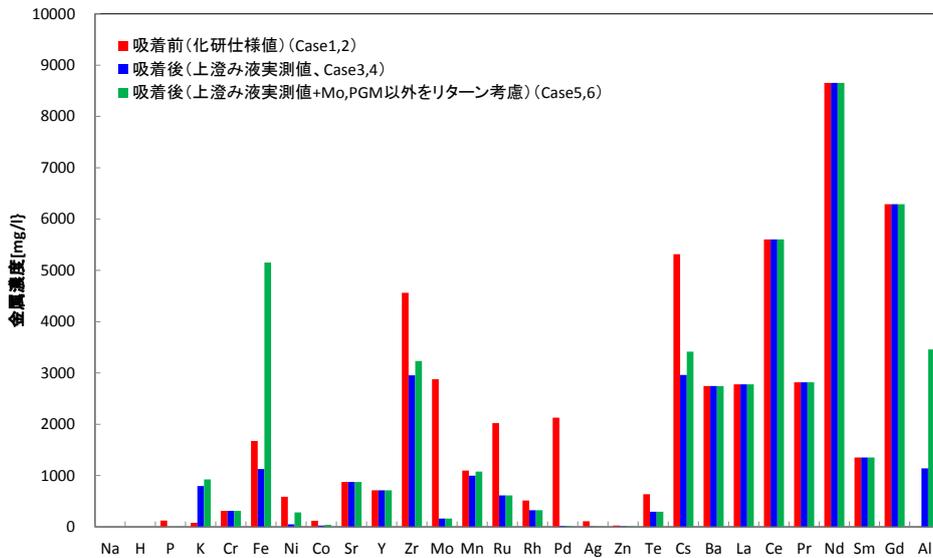


図 3.2-85 模擬廃液の想定組成

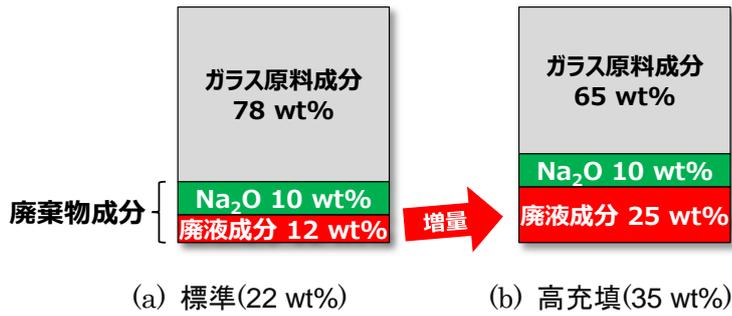


図 3.2-86 標準組成及び高充填組成の概略図

表 3.2-20 模擬廃棄物ガラス組成

(wt%)

			収着前		収着後				
			Case-1	Case-2	Case-3	Case-4	Case-5	Case-6	
廃棄物充填率(A+B)			22	35	22	35	22	35	
内訳	ガラス原料成分	SiO ₂	48.59	40.50	48.59	40.50	48.59	40.50	
		B ₂ O ₃	14.82	12.35	14.82	12.35	14.82	12.35	
		Al ₂ O ₃	5.23	4.36	5.23	4.36	5.23	4.36	
		CaO	3.12	2.60	3.12	2.60	3.12	2.60	
		ZnO	3.12	2.60	3.12	2.60	3.12	2.60	
		Li ₂ O	3.12	2.60	3.12	2.60	3.12	2.60	
		小計	78.0	65.0	78.0	65.0	78.0	65.0	
	廃棄物成分	Na ₂ O(A)		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
		廃液成分	MoO ₃	0.79	1.64	0.06	0.12	0.05	0.09
			RuO ₂	0.49	1.01	0.18	0.38	0.15	0.31
			Rh ₂ O ₃	0.12	0.24	0.09	0.19	0.07	0.15
			PdO	0.45	0.93	<0.01	0.01	<0.01	0.01
			K ₂ O	0.02	0.04	0.22	0.45	0.21	0.43
			Fe ₂ O ₃	0.44	0.91	0.36	0.76	1.37	2.85
			Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.49	1.02	1.21	2.53
			Cs ₂ O	1.03	2.14	0.71	1.48	0.67	1.40
			その他(18成分)	8.68	18.09	9.89	20.60	8.26	17.22
	小計(B)	12.0	25.0	12.0	25.0	12.0	25.0		
	合計			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

(b) 模擬廃棄物ガラスの作製方法

模擬廃棄物ガラスの作製に用いる原料試薬等を表 3.2-21 に示す。ガラス原料成分には、現行のガラス固化プロセスで使用されているものと同組成のガラスフリットを用いた。ガラスフリットの組成及び外観を表 3.2-22 及び図 3.2-87 に示す。廃棄物成分について、PGE (Ru, Rh, Pd) は硝酸溶液、その他は酸化物や炭酸塩等の固体試薬を用いた。以下に、PGE、特に Ru について硝酸溶液を用いた理由を述べる。固体試薬の RuO_2 を原料に用いると、試薬の形態を反映して粒状の RuO_2 結晶となる。一方、硝酸溶液を用いると、加熱に伴う脱水、脱硝及びガラスとの反応を経て、実ガラス固化体と類似した針状/紐状の RuO_2 結晶が生成する。ここで、熔融ガラス粘度は、ガラス中に析出している RuO_2 結晶の形状に依存し、粒状よりも針状/紐状の RuO_2 結晶を含むガラスの方が粘度は高くなる。よって、熔融ガラス粘度が相対的に低くなる、すなわち熔融炉運転性の観点から非保守側の結果となる固体試薬の RuO_2 の使用は適切でないと判断し、硝酸溶液を用いることとした。

表 3.2-21 模擬廃棄物ガラスの作製に用いた原料試薬等

成分		原料試薬等	
ガラス原料成分	SiO_2	ガラスフリット (PF798)	
	B_2O_3		
	Al_2O_3		
	CaO		
	ZnO		
	Li_2O		
廃棄物成分	Na_2O	Na_2CO_3	
	P_2O_5	Na_2HPO_4	
	K_2O	K_2CO_3	
	Cr_2O_3	Cr_2O_3	
	Fe_2O_3	Fe_2O_3	
	NiO	NiO	
	CoO	CoO	
	SrO	SrO	
	Y_2O_3	Y_2O_3	
	ZrO_2	ZrO_2	
	MoO_3	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	廃棄物成分	MnO	MnO
		RuO_2	$\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 溶液
Rh_2O_3		$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 溶液	
PdO		$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液	
Ag_2O		Ag_2O	
ZnO		ZnO	
TeO_2		TeO_2	
Cs_2O		Cs_2CO_3	
BaO		BaO	
La_2O_3		La_2O_3	
CeO_2		CeO_2	
Pr_6O_{11}		Pr_6O_{11}	
Nd_2O_3		Nd_2O_3	
Sm_2O_3	Sm_2O_3		
Gd_2O_3	Gd_2O_3		
Al_2O_3	Al_2O_3		

表 3.2-22 ガラスフリットの組成

成分	含有率 (wt%)
SiO ₂	62.3
B ₂ O ₃	19.0
Al ₂ O ₃	6.7
CaO	4.0
Li ₂ O	4.0
ZnO	4.0
合計	100.0



図 3.2-87 ガラスフリットの外観

表 3.2-21 の原料試薬等を、表 3.2-20 の所定組成となるように秤量したものを白金ルツボに入れ、電気炉内に静置し、昇温速度 10 °C/min で加熱を開始した。急激な脱硝反応による吹きこぼれを防止するため、700 °C で 1 時間保持した後、1150 °C まで再加熱した。その後、同温度で 2.5 時間保持し、あらかじめ 510 °C で熱しておいた円柱状の黒鉛ルツボ (φ 30 mm) に流し込み、徐冷炉内で 510 °C で 2 時間保持後、室温になるまで炉内で放冷・固化した。なお、組成均一化を図るため、1150 °C に到達してから 1.0 時間後、1.25 時間後、1.5 時間後の計 3 回、電気炉から一時的にルツボを取出し、石英ガラス棒を用いて熔融ガラスを攪拌した。原料試薬等混合物の外観を図 3.2-88 に、熔融ガラスの流し込みの様子を図 3.2-89 に示す。



図 3.2-88 原料混合物



図 3.2-89 溶融ガラスの流し込み

(c) 模擬廃棄物ガラスの評価方法

上記で作製したガラス試料について、表 3.2-23 に示す評価を行った。

表 3.2-23 模擬廃棄物ガラスの評価項目

評価項目	方法、装置
ガラス化状態	目視観察、XRD 測定、SEM/EDS 分析
化学的安定性	金属イオン溶出試験 (MCC-1 準拠静的浸出試験[1])
溶融ガラス粘度	高温レオメータ (平行平板型回転粘度測定法)

評価項目のうち、化学的安定性及び溶融ガラス粘度の評価方法を以下に示す。

a. 化学的安定性

金属イオン溶出試験は、MCC-1 静的浸出試験法に準拠して行った。

廃棄物ガラスを 1 cm の立方体形状に切り出し、鏡面研磨を施した後、エタノール中で超音波洗浄し、乾燥させたものを供試体とした。供試体 1 個と試験液（純水）60 mL をテフロン製容器に入れ蓋をし、さらにこれをステンレス製の容器内に設置し、密閉した。ステンレス製容器を恒温槽に静置し、90°C で 28 日間浸出させた。28 日間後に恒温槽から容器を取り出し、室温まで空冷した。テフロン製容器から取り出した供試体は 110 °C で乾燥させた。浸出前後の試料重量から、式 3.2-1 に従い全重量減少速度を求めた。また、試験液に溶解出した金属イオン等は、ICP-AES または ICP-MS 装置によりそれぞれ定量した。定量分析値、ガラス組成、試験片の表面積等に基づき、式 3.2-2 から各元素の規格化浸出速度(NL_i)を算出した。各試料の N 数は 3 とした。

$$WL = \frac{W_0 - W}{SA \times t} \quad (\text{式 3.2-1})$$

WL	: 全重量減少速度 (kg/m ² /d)
W ₀	: 浸出前の試料重量 (kg)
W	: 浸出後の試料重量 (kg)
SA	: 試料の実測表面積 (m ²)
t	: 浸出時間 (d)

$$NL_i = \frac{A_i}{A_0} \times \frac{W_0}{SA \times t} \quad (\text{式 3.2-2})$$

NL _i	: 元素 i の規格化浸出速度 (kg/cm ² /d)
A _i	: 時間 t の間に浸出した元素 i の重量 (kg)
A ₀	: 浸出前のガラス中の元素 i の重量 (kg)
W ₀	: 浸出前の試料重量 (kg)
SA	: 試料の実測表面積 (m ²)
t	: 浸出時間 (d)

b. 溶融ガラス粘度

廃棄物ガラスの粘度測定に供した高温レオメータの外観を図 3.2-90 に、主な仕様を表 3.2-24 に示す。本装置は、市販の平行平板型粘弾性測定装置（HAAKE MARSIII、Thermo Scientific 社製）を電気炉に組み込んだ構成としており、円盤状に切り出したガラス試料を上部及び下部プレート間に挟み込み、所定温度にて上部プレートを回転させ、そのトルク値から粘度を算出するものである。廃棄物ガラスの測定にあたり、室温にて標準粘度液（JS14000 及び JS160000）の測定を実施し、規定値が計測できることを確認した。廃棄物ガラスの測定手順は以下の通りとした。

- ・円盤状の廃棄物ガラスをプレート間に設置して、電気炉を室温から 800 °C まで 1 時間で昇温し、800 °C に到達してから測定系の温度が安定するように 30 分保持した後、粘度測定を開始した。
- ・測定は、低ずり速度から開始し、0.0001, 0.0002, 0.0005, 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 5 s⁻¹ の順に測定した。
- ・800 °C 以降は、各温度での測定終了後に電気炉を 10°C/min で昇温し、目標温度 (900, 1000, 1100, 1200 °C) 到達後に 30 分間保持し、同様に測定した。
- ・1200 °C での測定後は、電気炉を 10 °C/min で 800 °C まで降温した後、装置電源を遮断した。

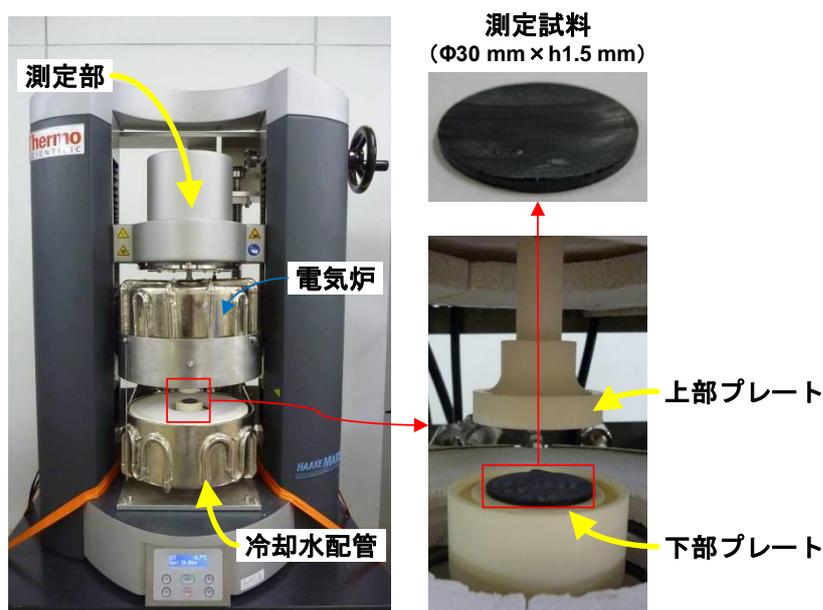


図 3.2-90 高温レオメータの外観

表 3.2-24 高温レオメータの仕様

実用最小トルク	15 μNm
実用最小ずり速度	10 ⁻⁴ s ⁻¹
実用最大ずり速度	5 s ⁻¹
上部プレート径	φ 35 mm
下部プレート径	φ 37 mm

③ 試験結果

(a) ガラス化状態

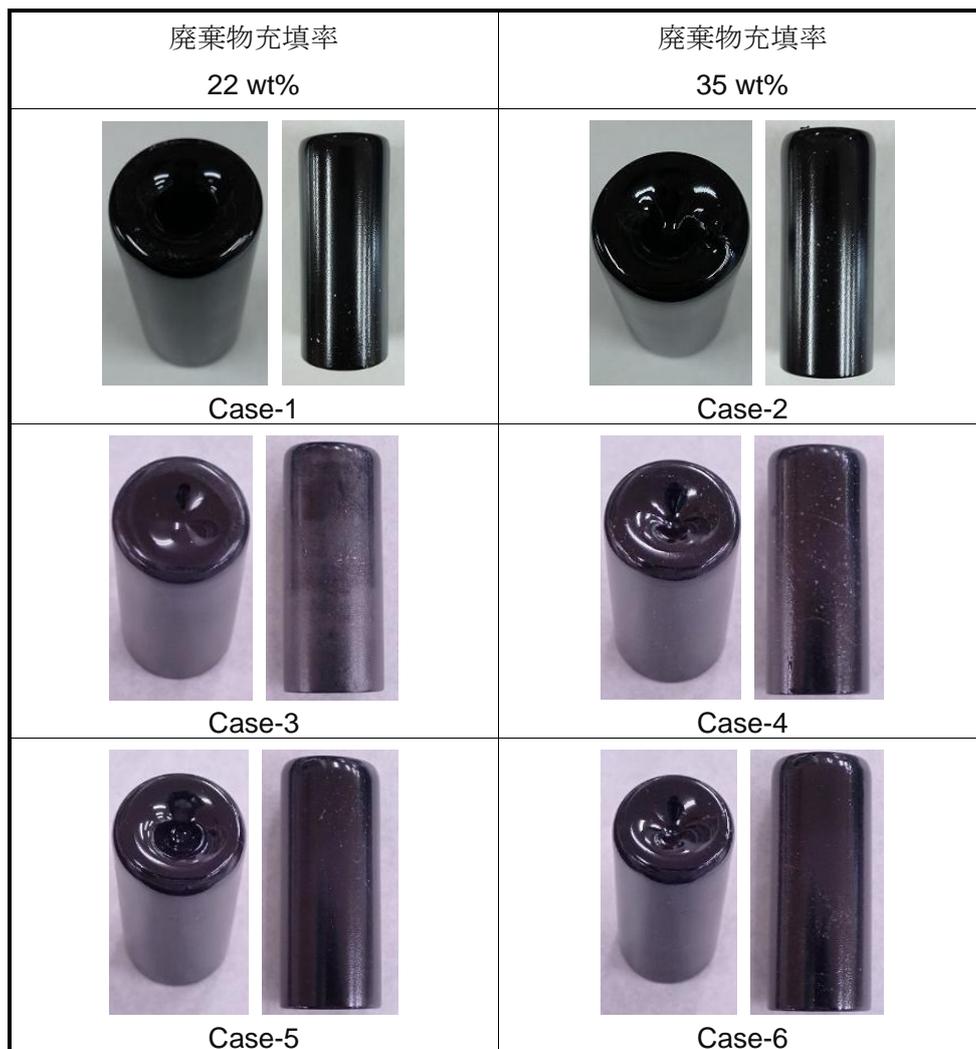
廃棄物ガラスの外観観察結果を表 3.2-25 に、試料を切断・粉砕して測定した XRD パターンを図 3.2-91 に示す。いずれの試料も黒色光沢を呈し、長周期構造を持たないガラス特有のハローパターンが確認された。Case-1 及び Case-2 の XRD パターンには、Case-1 及び Case-2 において明瞭な結晶性の回折ピークが認められた。当該ピークは、ガラス構造にほとんど溶解しない白金族

元素を含む酸化物相と金属相とに相当し、EDS 分析結果も踏まえると、酸化物相は Ru 酸化物 (RuO₂や(Ru, Rh)O₂)、金属相は Pd に Rh 及び Te が固溶した合金と考えられる。Case-3~6 では、ガラス中に存在する白金族元素濃度が低い (表 3.2-20) ため、回折ピークは観察されなかった。

試料切断面の SEM/EDS 分析により観察した、代表的な白金族化合物の反射電子像を表 3.2-26 に示す。Case-1 及び Case-2 について、Ru 酸化物は針状/紐状及びそれらの凝集体として、合金は球形に近い形状で、双方とも不均質に分布している様子が観察された。Case-3~6 は、Ru 酸化物は存在するものの、Pd の濃度が極微量 (表 3.2-20) であり、Case-1 及び Case-2 で観察されたような合金は認められなかった。なお、Ru 酸化物について切断面の広域観察を行ったところ、形状や大きさについて試料間に有意な差異はないと考えられる。

なお、白金族化合物以外の相分離物 (イエローフェーズ等) は確認されておらず、良好にガラス化していると判断する。

表 3.2-25 ガラス試料の外観
(上面及び側面)



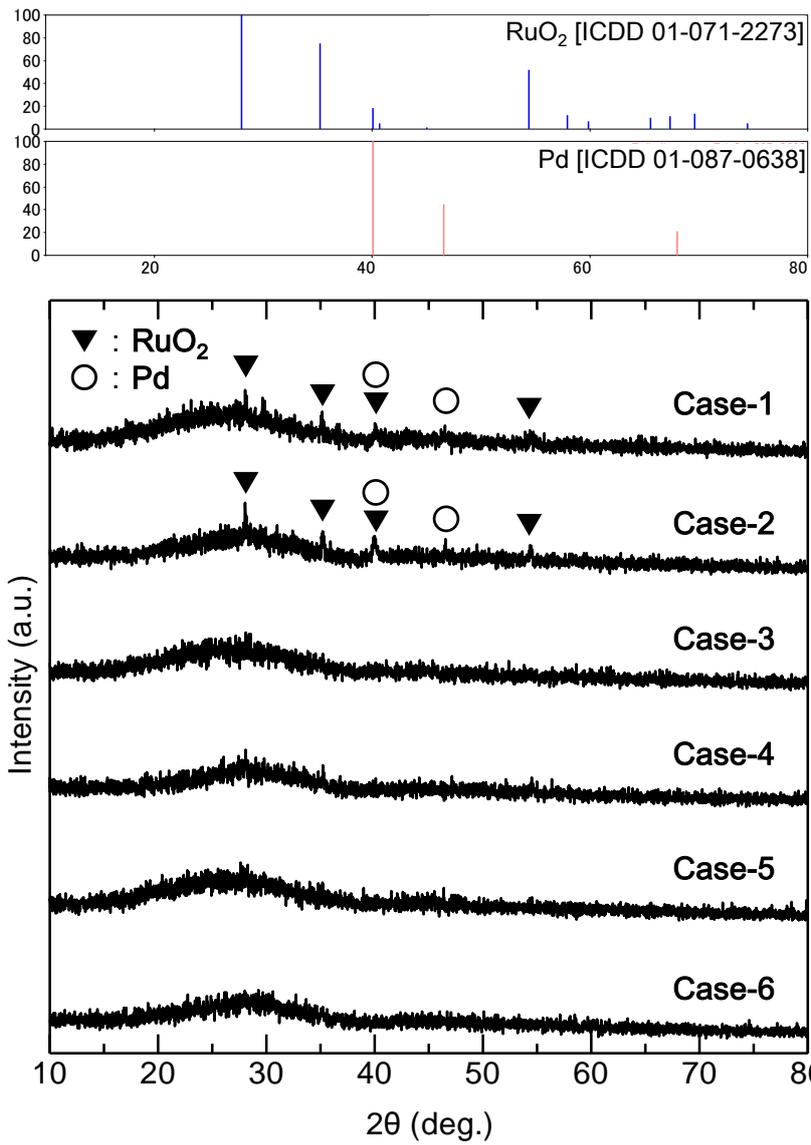
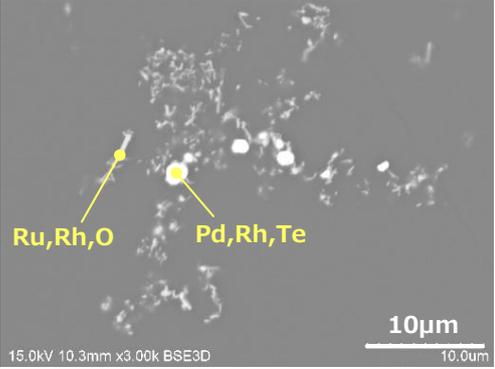
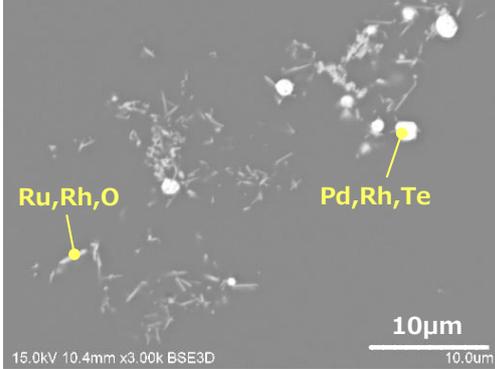
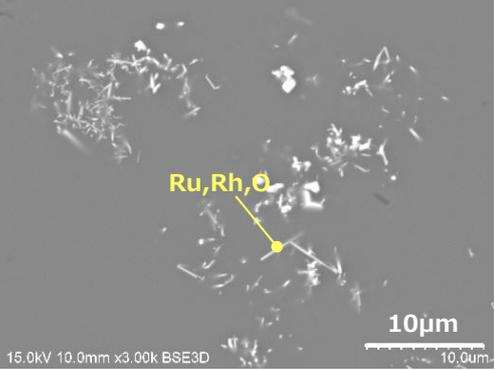
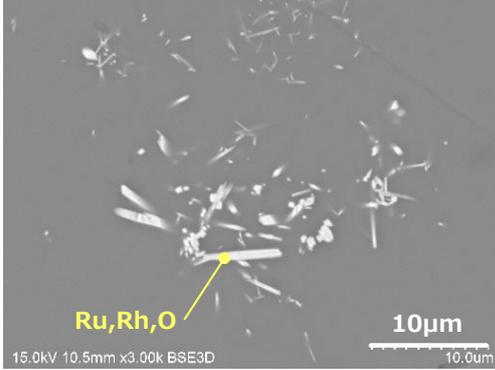
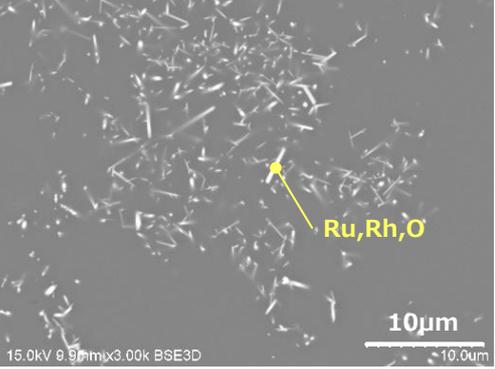
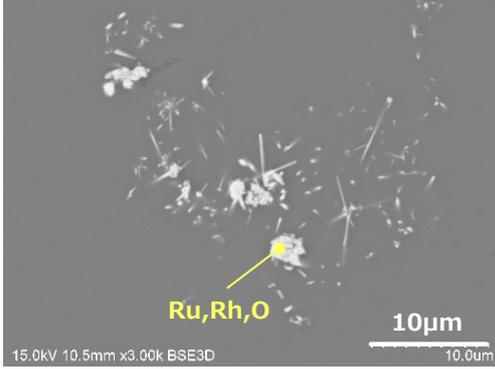


図 3.2-91 ガラス試料の XRD パターン

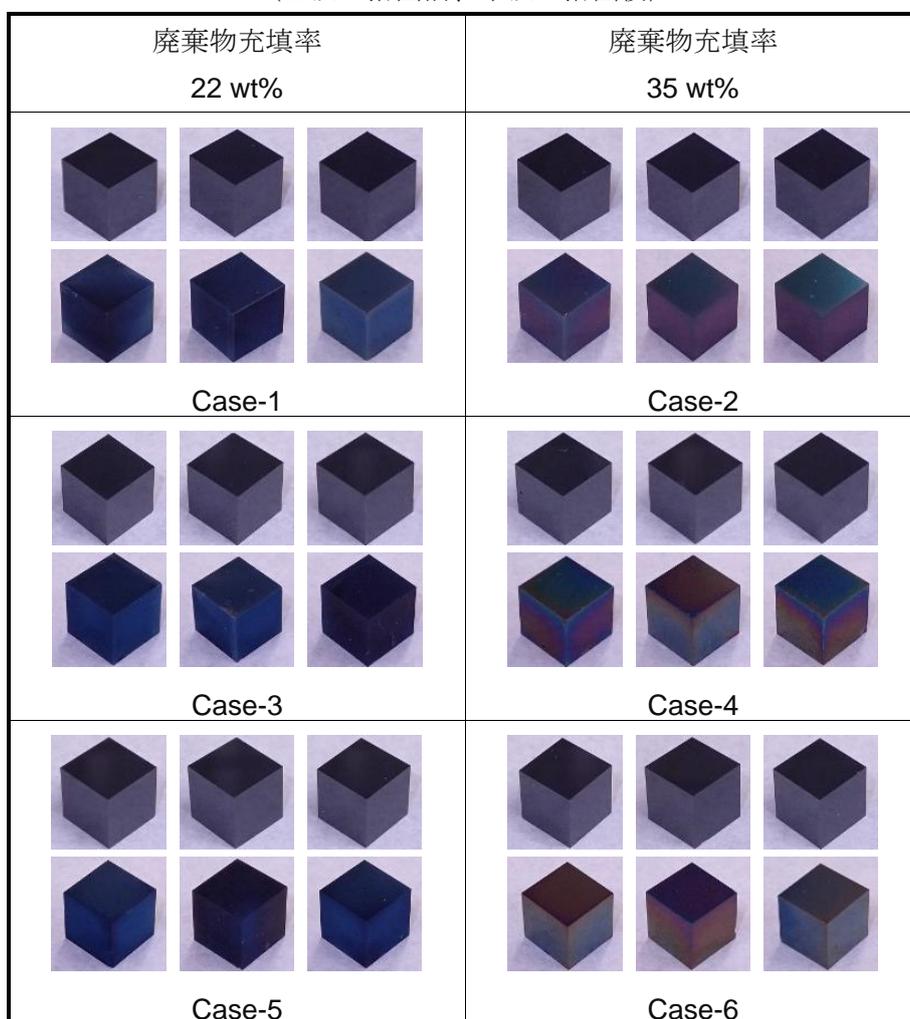
表 3.2-26 白金族化合物の反射電子像

廃棄物充填率 22 wt%	廃棄物充填率 35 wt%
 <p>15.0kV 10.3mm x3.00k BSE3D</p> <p>Ru,Rh,O Pd,Rh,Te</p> <p>10µm</p> <p>Case-1</p>	 <p>15.0kV 10.4mm x3.00k BSE3D</p> <p>Ru,Rh,O Pd,Rh,Te</p> <p>10µm</p> <p>Case-2</p>
 <p>15.0kV 10.0mm x3.00k BSE3D</p> <p>Ru,Rh,O</p> <p>10µm</p> <p>Case-3</p>	 <p>15.0kV 10.5mm x3.00k BSE3D</p> <p>Ru,Rh,O</p> <p>10µm</p> <p>Case-4</p>
 <p>15.0kV 9.9mm x3.00k BSE3D</p> <p>Ru,Rh,O</p> <p>10µm</p> <p>Case-5</p>	 <p>15.0kV 10.5mm x3.00k BSE3D</p> <p>Ru,Rh,O</p> <p>10µm</p> <p>Case-6</p>

(b) 化学的安定性

浸出試験前後のガラス試料の外観を表 3.2-27 に示す。いずれのガラス試料にも割れや欠けは認められず、立方体形状を維持した。図 3.2-92 より、基準となる Case-1 に対して、Case-3~6 の重量減少速度は若干低くなった。主な元素の規格化浸出速度を図 3.2-93 に示す。各元素の浸出のしやすさの傾向はいずれの試料でも同様と考えられる。すなわち、可溶性元素である B, Na, Cs に対して Si や Al の浸出は抑制的となった。この特徴は、ガラス固化体の溶出挙動に関する既往研究の結果と整合する[2],[3]。同じ廃棄物充填率で比較した場合、基準となる Case-1 や Case-2 に対して、Case-3~6 の浸出速度は低く、特に、廃棄物充填率 35 wt% ではその傾向が顕著に表れている。これは、収着後を想定した Case-3~6 では、AIHCF 由来の Al_2O_3 がガラス組成に加算されたことが一因と推定される。

表 3.2-27 浸出試験前後の試料外観（各試料の N 数=3）
（上段：溶出前、下段：溶出後）



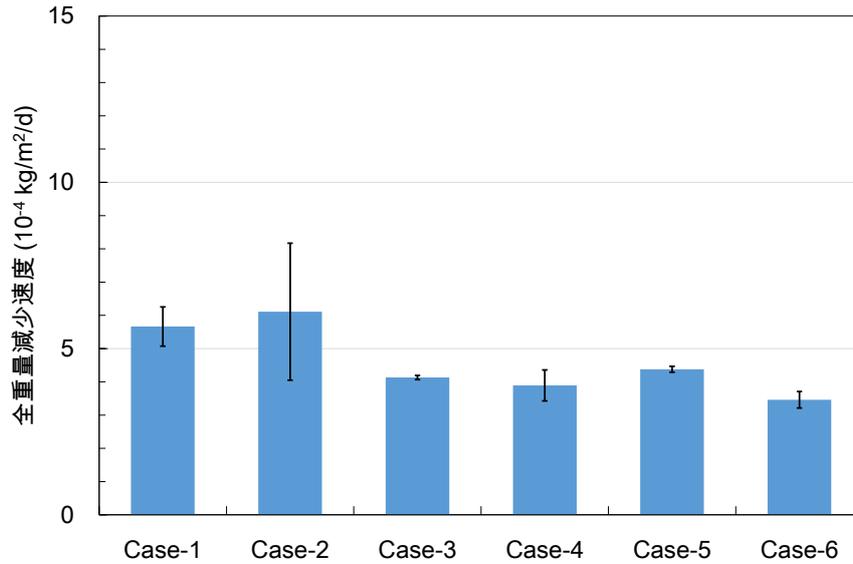


図 3.2-92 全重量減少速度 (各試料の N 数=3)

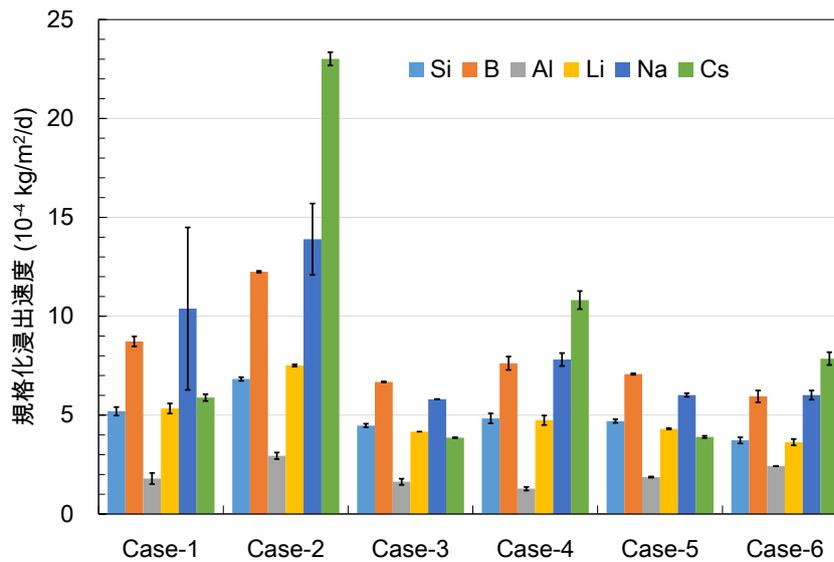


図 3.2-93 主な元素の規格化浸出速度 (各試料の N 数=3)

(c) 溶融ガラス粘度

表 3.2-28 に粘度測定後のプレート外観を示す。黒色の粒子は白金族化合物である。白金族化合物粒子の高い凝集性が観察された。

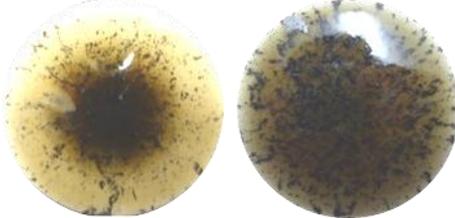
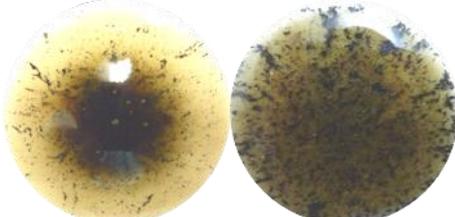
各試料の粘度測定結果を図 3.2-93 に示す。廃棄物充填率 35 wt% の 3 試料 (Case1, Case-3, Case-5) は、ずり速度の増加に伴って粘度が低下 (ずり速度依存性) する、非ニュートン流体の特徴が大きく現れている。これは、ガラス融体中に懸濁する白金族化合物粒子に起因すると考えられる。一方、廃棄物充填率 22 wt% の 3 試料 (Case-2, Case-4, Case-6) では、ずり速度依存性の傾向が小さくなった。また、白金族化合物濃度が 1.05 wt% の Case-1 に対して、同濃度が 0.6 wt% 未満の Case-4 及び Case-6 のずり速度依存性の傾向が強い。このことから、非ニュートン性の発現に

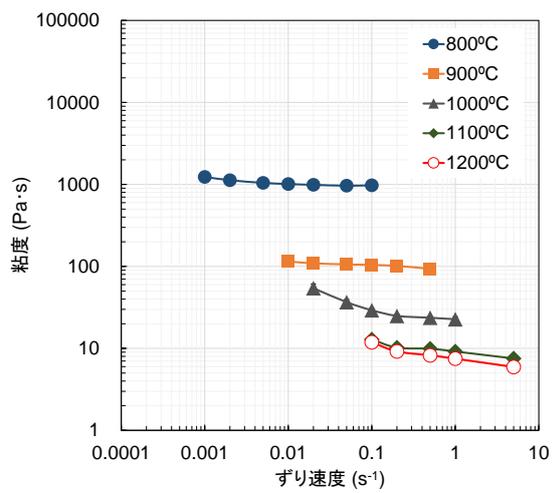
係る因子として、白金族化合物粒子の存在だけでなく、ガラス相中の廃棄物量も影響している可能性がある。

試料間の比較として、ずり速度 0.5 s^{-1} のときの粘度の温度依存性を図 3.2-94 に示す。高充填ガラスの Case-4 及び Case-6 の粘度は、 900°C では Case-1 と同程度であり、 1000°C 以上では温度上昇に伴いより低くなる傾向が認められた。粘度低下は、ガラス溶融炉内での流動性や溶融炉からキャニスタへの流下性の観点から有利な条件となるため、高充填ガラス固化体は製造可能と考えられる。ただし、溶融炉内には幅広い速度分布が形成されており、図 3.2-95 において確認された明瞭なずり速度依存性、特に低ずり速度での粘度増加が炉内流動に及ぼす影響については、実規模試験により検証する必要があると考える。

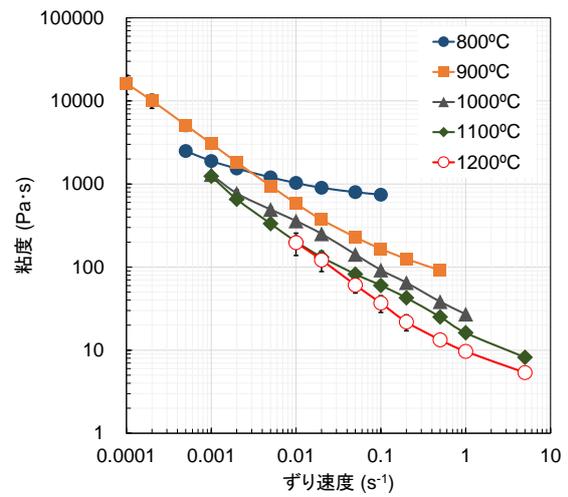
表 3.2-28 粘度測定後のプレート外観

()内は白金族化合物濃度、写真左：上部プレート、写真右：下部プレート

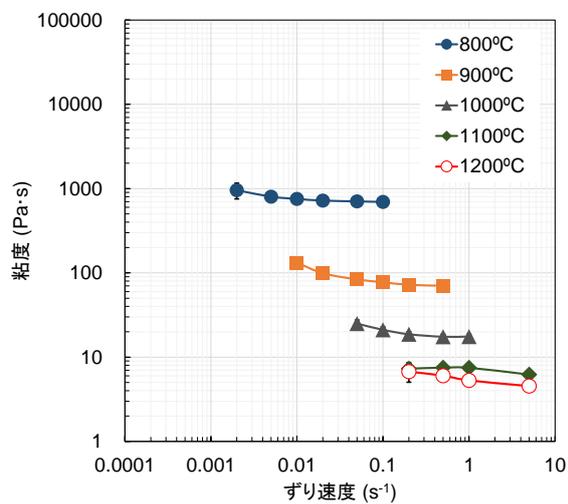
廃棄物充填率 22 wt%	廃棄物充填率 35 wt%
 Case-1 (1.05 wt%)	 Case-2 (2.18 wt%)
 Case-3 (0.28 wt%)	 Case-4 (0.58 wt%)
 Case-5 (0.23 wt%)	 Case-6 (0.47 wt%)



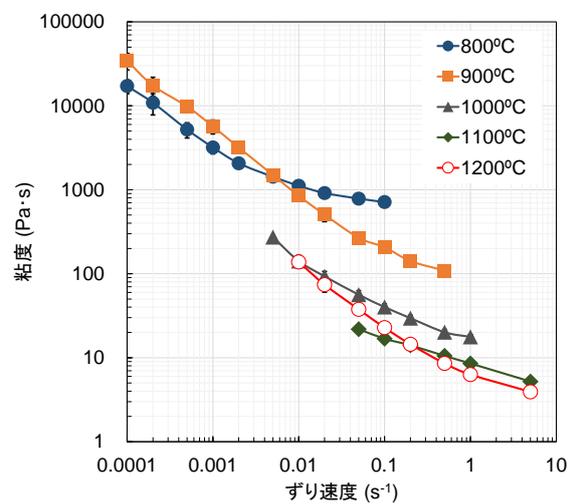
(a) Case-1



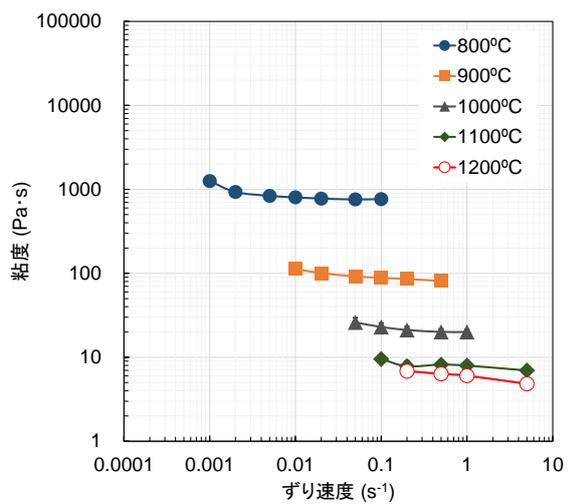
(b) Case-2



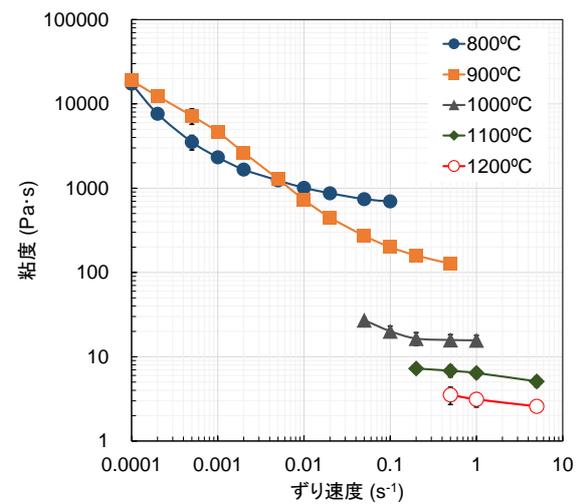
(c) Case-3



(d) Case-4



(e) Case-5



(f) Case-6

図 3.2-94 各試料の粘度測定結果 (各試料の N 数=3)

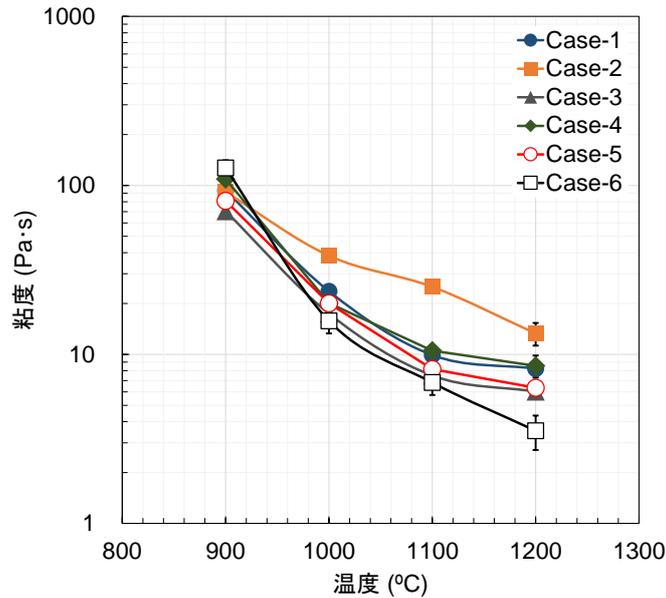


図 3.2-95 粘度の温度依存性（ずり速度 0.5 s^{-1} ）（各試料の N 数=3）

④ まとめ

収着後廃液組成を模擬して作製した高充填ガラスについて、白金族化合物以外の相分離物は認められず、良好にガラス化していることを確認した。高充填ガラスの金属イオン溶出試験の結果、現行標準ガラスと同程度以下の良好な化学的安定性を示すことを確認した。高温粘度について、収着により白金族濃度が低下したことで、高充填化しても現行ガラス固化体とほぼ同等の粘度であり、ガラス溶融炉の運転上問題ないと考えられる。

以上より、収着処理により Mo、白金族元素を除去することで、ガラス固化体中により多くの廃棄物を充填することが可能であり、ガラス固化体の発生量を低減できる見通しを得た。

参考文献

- [1] ASTM(2004): “C1220-98 Standard Test Method for Static Leaching of Monolithic Waste Forms for Disposal of Radioactive Waste”.
- [2] 三ツ井誠一郎, 笹本広, 久保田満, 亀井玄人: “廃棄物ガラスと火山ガラスの溶解挙動の比較—ナチュラルアナログ研究のための室内サポート試験—”, *放射性廃棄物研究*, Vol.2 (1996).
- [3] Y. Inagaki, A. Shinkai, K. Idemitsu, T. Arima, H. Yoshikawa, M. Yui: “Aqueous alteration of Japanese simulated waste glass P0798: Effects of alteration-phase formation on alteration rate and cesium retention”, *Journal of Nuclear Materials*, 354 (2006).

3.3 Mo、白金族元素の元素分離プロセスの開発

3.3.1 Mo、白金族元素の個別回収技術開発

(1) HDEHP 抽出剤による抽出液からの Mo 分離試験 (H27~H28)

HLLW 中の Mo、白金族元素等の金属イオンを収着後の AIHCF を燃焼後、燃焼残渣を水または鉬酸で洗浄することにより、収着した金属イオンを溶出させ、その溶出液から Mo、白金族元素の個別分離回収を目指す (図 3.3-1)。

本項では、HDEHP 抽出剤 (D2EHPA: りん酸水素ビス(2-エチルヘキシル)、Bis(2-ethylhexyl) phosphate) を用いて白金族元素、Mo 等を含む水または鉬酸溶液からの Mo 抽出試験を行い、Mo を個別分離するための抽出・分離条件を調べた。具体的には、26 成分模擬 HLLW を用いた収着試験後の AIHCF を熱分解させ、その熱分解生成物を水や鉬酸によって洗浄することにより得られた溶出液の組成を元に、模擬溶出液を作製し、模擬溶液からの HDEHP 抽出剤を用いた Mo 抽出試験を行った。

Separation and recovery process of PGM and Mo

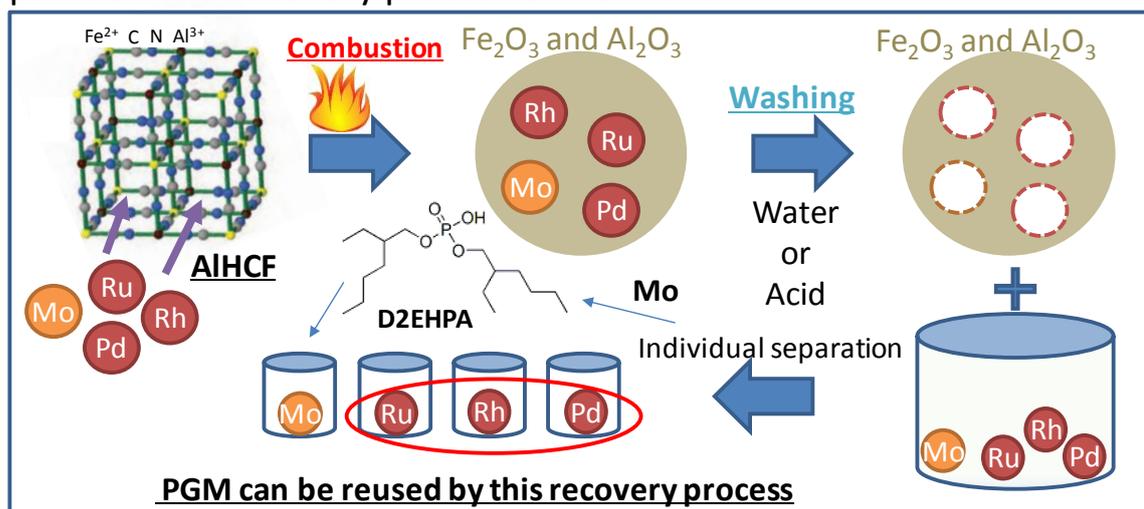


図 3.3-1 金属イオン収着後 AIHCF からの Mo、白金族元素の個別回収の概略図

後述する「3.3.2 (3) 熱分解後の吸着剤からの白金族元素と Mo の鉬酸による溶出 (H27)」、及び「3.3.2 (4) 燃焼後の無機吸着剤からの白金族元素と Mo の鉬酸による溶出 (H28)」(3.3-13 ページ)において、26 成分模擬廃液を用いた収着試験により Mo、白金族元素等を収着させた AIHCF を熱分解させ、得られた燃焼残渣からの蒸留水または 0.5 M 硝酸水溶液による溶出試験を行った。平成 28 年度の溶出試験 (燃焼残渣 10 mg を 60°C の蒸留水 1 mL 中に浸漬、36 時間攪拌) では、AIHCF の燃焼方法を平成 27 年度の方法から改善させた結果、蒸留水を用いた洗浄により Mo、Ru、Rh、Pd が水相に多く溶出された (溶出率 Mo: 84%, Ru: 60%, Rh: 86%, Pd: 50%)。微量の K、Al、Te の溶出も確認されたが、その他の金属はほとんど溶出されず、白金族金属 (PGM) と Mo の選択的回収に成功した。この金属イオン定量結果から、模擬溶出液を作製した。この模擬溶出液の組成を図 3.3-2 に示す。

また、水相に模擬溶出液、有機相に 25 mM と 50 mM D2EHPA ドデカン溶液を用いて、室温で 5、15、30、60 分間激しく振盪（ヤヨイ製 YS-8D）させることにより、抽出試験を行った。抽出試験結果を表 3.3-1、図 3.3-3（D2EHPA 50 mM の結果）に示す。

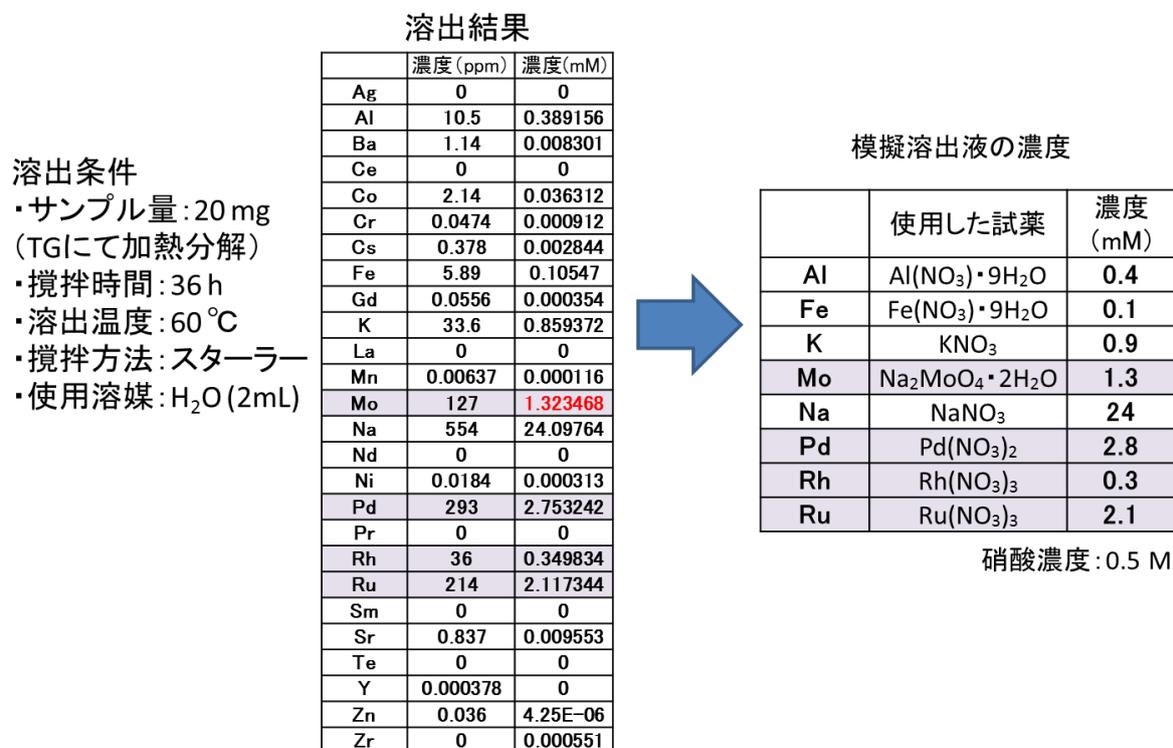


図 3.3-2 模擬溶出液の組成

表 3.3-1 HDEHP を用いた白金族、Mo 等を含む模擬溶出液からの Mo 抽出実験結果（抽出率）

D2EHPA 濃度 [mM]	振盪時間 [分]	Na	Al	K	Fe	Mo	Ru	Rh	Pd
		抽出率[%]							
50	5	-6.8	4.9	-3.1	96.9	96.1	3.7	-1.6	-3.1
50	15	-11.0	2.6	-7.1	105.1	96.3	1.0	-5.4	-7.0
50	30	-9.1	-0.3	-7.9	106.1	96.4	1.9	-4.9	-5.7
50	60	-9.8	0.8	-5.8	100.5	96.5	1.0	-5.8	-5.1
25	5	-8.3	10.0	-4.3	92.8	83.1	3.7	-3.1	-4.3
25	15	-12.2	4.2	-9.0	100.2	83.6	0.0	-7.6	-8.2
25	30	-12.3	-5.7	-8.6	100.3	83.7	1.0	-6.5	-8.2
25	60	-10.2	-3.0	-6.5	99.3	84.1	1.0	-6.8	-6.3

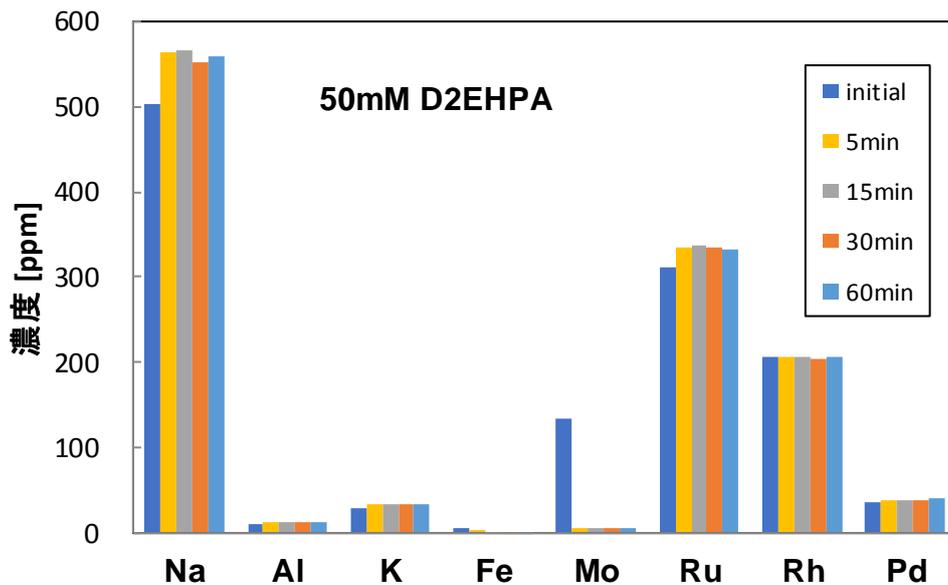


図 3.3-3 HDEHP を用いた白金族元素、Mo 等を含む模擬溶出液からの Mo 抽出実験結果 (濃度)

HDEHP 25、50 mM、両方の条件において、Fe と Mo が選択的に高抽出率で抽出された。振盪時間による影響はほとんど見られなかった。HDEHP 25、50 mM、両方において、Fe の抽出率がほぼ 100% となったのは、模擬溶出液の初期 Fe 濃度が 0.1mM と、他の金属イオン濃度と比較して非常に薄いためである。Mo に関しては、HDEHP 25 mM の時、抽出率が約 84% となり、抽出剤の濃度を増やした HDEHP 50 mM の時、抽出率が約 96% となり、Mo を選択的に高抽出率で回収することに成功した。

(2) アミド抽出剤を用いた白金族元素の個別分離試験 (再委託先: 産総研) (H26~H28)

① 目的

溶媒抽出法により硝酸溶液中の白金族金属 (PGM) を高効率で個別分離し回収するための新規分離フローを構築するために、チオジグリコールアミド (TDGA) 系及びアミン系抽出剤による Pd、Rh 及び Ru の抽出挙動を把握する。

② 試験方法

1) 抽出剤

TDGA は平成 26 年度に合成した *N,N'*-ジメチル-*N,N'*-ジトリル-チオジグリコールアミド (MTTDGA) 及び *N,N'*-ジブチル-*N,N'*-ジトリル-チオジグリコールアミド (BTTDGA) を用いた。アミン系抽出剤にはトリス (*N,N*-ジ-2-エチルヘキシルエチルアミド)アミン (EHTAA) (ケミクレア製) を用いた。各抽出剤構造を図 3.3-4 に示す。

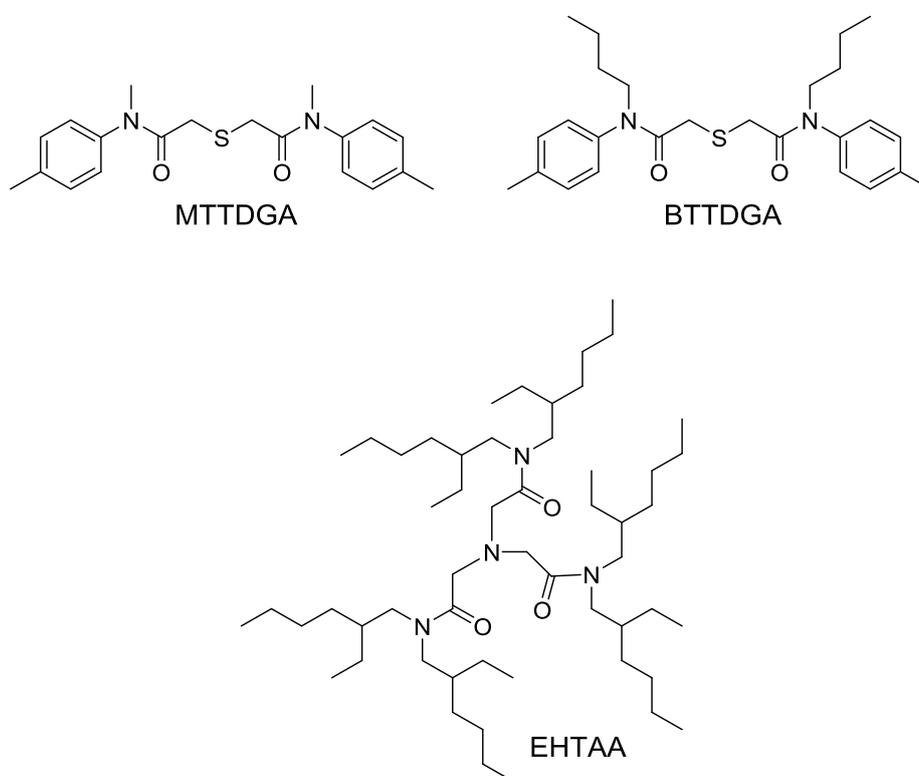


図 3.3-4 各抽出剤の構造

2) PGM 抽出試験

はじめに抽出剤をトルエンによって所定濃度へと希釈した有機溶液を、金属を含まない所定濃度の硝酸溶液と混合し、振盪・遠心分離を行うことで予備平衡化した。続いて予備平衡化後の有機溶液に金属イオンを含有した等体積の硝酸溶液を加え、同様に振盪・遠心分離を行った。振盪には縦型振盪器を用いた。金属抽出前後の水相の金属濃度を ICP-AES により測定し、金属の抽出率を求めた。

③ 試験結果及び考察

1) TDGA による抽出

図 3.3-5 に MTTDGA 及び BTTDGA による 2 M 硝酸溶液からの PGM 抽出率の抽出振盪時間依存性を示す。いずれの系においても、Pd のみを選択的に抽出した。平成 27 年度の結果においても見られたように、Pd の抽出速度は MTTDGA 系の方が大きく、TDGA においては N-置換基が抽出速度に大きく影響することが確認された。

続いて水相中の硝酸濃度を 8 M に、TDGA 濃度を 100 mM にそれぞれ変更し、その他は上記と同様の条件で抽出実験を行った。図 3.3-6 に結果のグラフを示す。

2 M 硝酸溶液を使用した際と同じく、両系とも Pd に対して高い抽出率を示すとともに、BTTDGA 系においては Pd 抽出もより迅速になった。これは、抽出剤濃度が図 3.3-5 の実験の際の 100 倍であったためと考えられる。一方、Ru に関しては、MTTDGA 系では短い振盪時間で 80%以上の抽出率を示した。BTTDGA 系では、MTTDGA 系に比べて抽出速度が小さく、50 分の振盪時間では抽出平衡に到達しなかった。また、いずれの系も Rh は全く抽出しなかった。

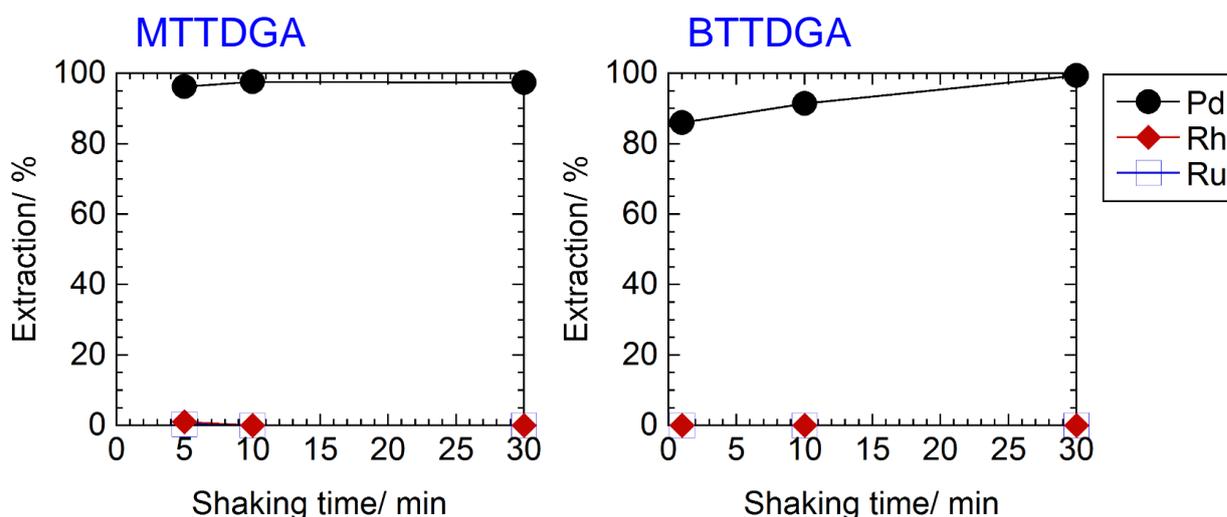


図 3.3-5 TDGA による 2 M 硝酸溶液からの PGM 抽出率の抽出振盪時間依存性

(Org. phase : 1 mM TDGA in toluene, Aq. phase: Pd, Rh and Ru (0.1 mM each) in 2 M HNO₃)

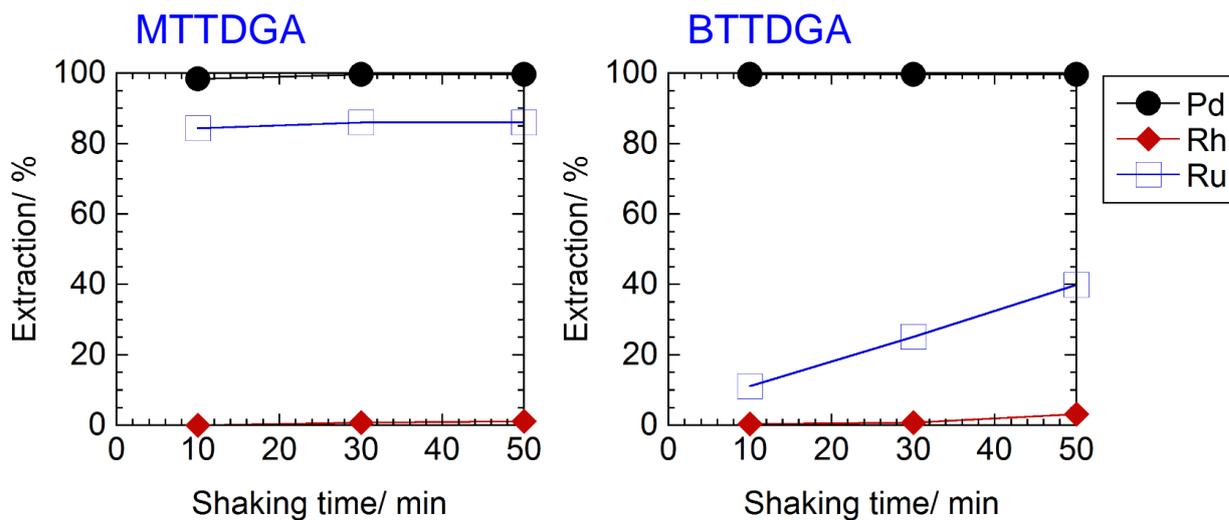


図 3.3-6 TDGA による 8 M 硝酸溶液からの PGM 抽出率の抽出振盪時間依存性
(Org. phase : 100 mM TDGA in toluene, Aq. phase: Pd, Rh and Ru (0.1 mM each) in 8 M HNO₃)

2) TDGA-EHTAA による協同抽出

TDGA 及び EHTAA の 2 種類の抽出剤を混合した溶媒を用いて、8 M 硝酸溶液からの PGM 抽出率の抽出振盪時間依存性を調べた (図 3.3-7)。Pd については、両抽出系とも、10 分の振盪時間でほぼ 100% 抽出された。また、Rh についても、両系ともほぼ同様の抽出振盪時間依存性を示し、240 分後には 95% 以上の Rh が抽出された。一方、Ru に関しては、TDGA の単独使用時と同じく、MTTDGA を含有する混合抽出剤の方が、BTDDGA のそれよりも速く抽出することが示された。さらに、240 分の振盪後には、両抽出系とも ~95% の高い抽出率を示した。

EHTAA 及び TDGA 単独では Rh を全く抽出しないことを考慮すると、TDGA と EHTAA の混合溶媒を用いることで、Rh に対し顕著な協同効果現象が生じたことが分かる。Ru に関しても、EHTAA 単独ではほとんど抽出されないことから、Rh ほどではないが、協同効果により僅かに抽出率が向上した。

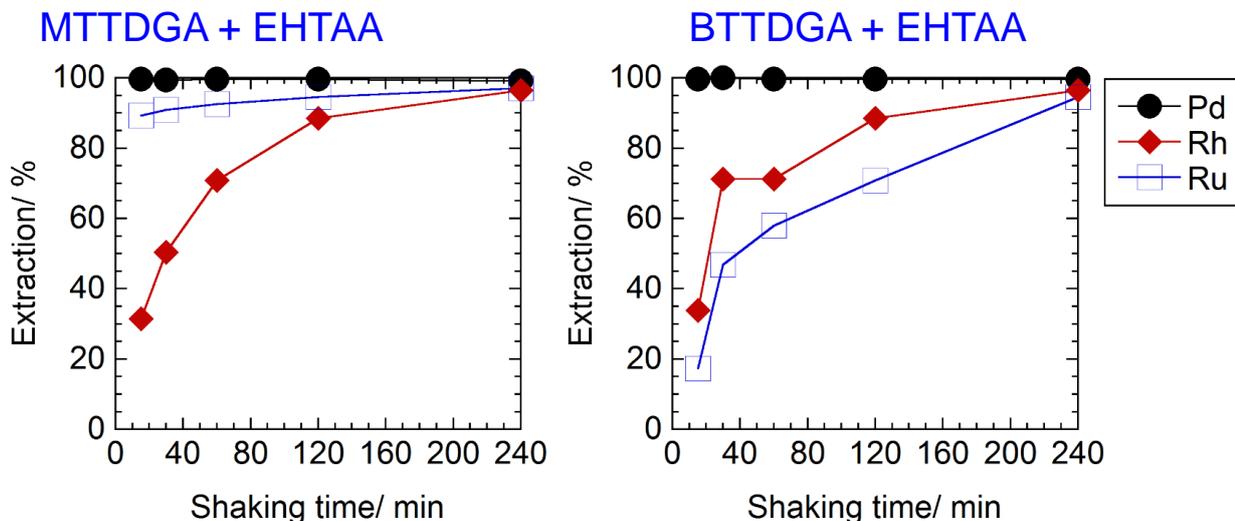


図 3.3-7 TDGA-EHTAA による 8 M 硝酸溶液からの PGM 抽出率の抽出振盪時間依存性
 (Org. phase : 100 mM TDGA + 100 mM EHTAA in toluene, Aq. phase: Pd, Rh and Ru (0.1 mM each)
 in 8 M HNO₃)

3) 溶媒抽出による PGM 個別分離フロー

上記の各抽出系における PGM 抽出率の抽出振盪時間依存性の結果より、図 3.3-8 の個別分離フローの構築が可能である。硝酸濃度 2 M からの抽出では、MTTDGA 及び BTTDGA の両系とも Pd を選択的に抽出可能であった。特に、より迅速に Pd 抽出が行えることから MTTDGA の使用が望ましい。Pd 抽出後の水溶液を硝酸濃度 8 M に調整した後に、MTTDGA を単独で用いることで、Rh から Ru を選択的に抽出できる。最後に残った Rh に対しては、MTTDGA-EHTAA 及び BTTDGA-EHTAA の両系において抽出可能であるが、フローとしての抽出剤の簡素化を考えると MTTDGA-EHTAA 抽出系の利用が望ましい。また、MTTDGA-EHTAA 抽出系による 8 M 硝酸溶液からの PGM 抽出において、Ru は抽出振盪後短い時間で高い抽出率を示したが、Rh はやや時間を要した。ゆえに、MTTDGA-EHTAA 混合溶媒を用いれば、抽出振盪時間の差によって、Ru 及び Rh の相互分離が可能になる。

抽出された PGM はいずれの抽出系においてもチオ尿素-塩酸溶液で逆抽出が可能であるが、Rh に関しては沈殿が生じる場合があった。

また、本プロジェクト全体における PGM 回収プロセスにおいては、Mo 分離後の硝酸溶液が対象となり、それには PGM の他にもアルカリ金属や Al 等が含まれるが、今回使用したいずれの抽出系においてもこれら金属は全く抽出されなかった。

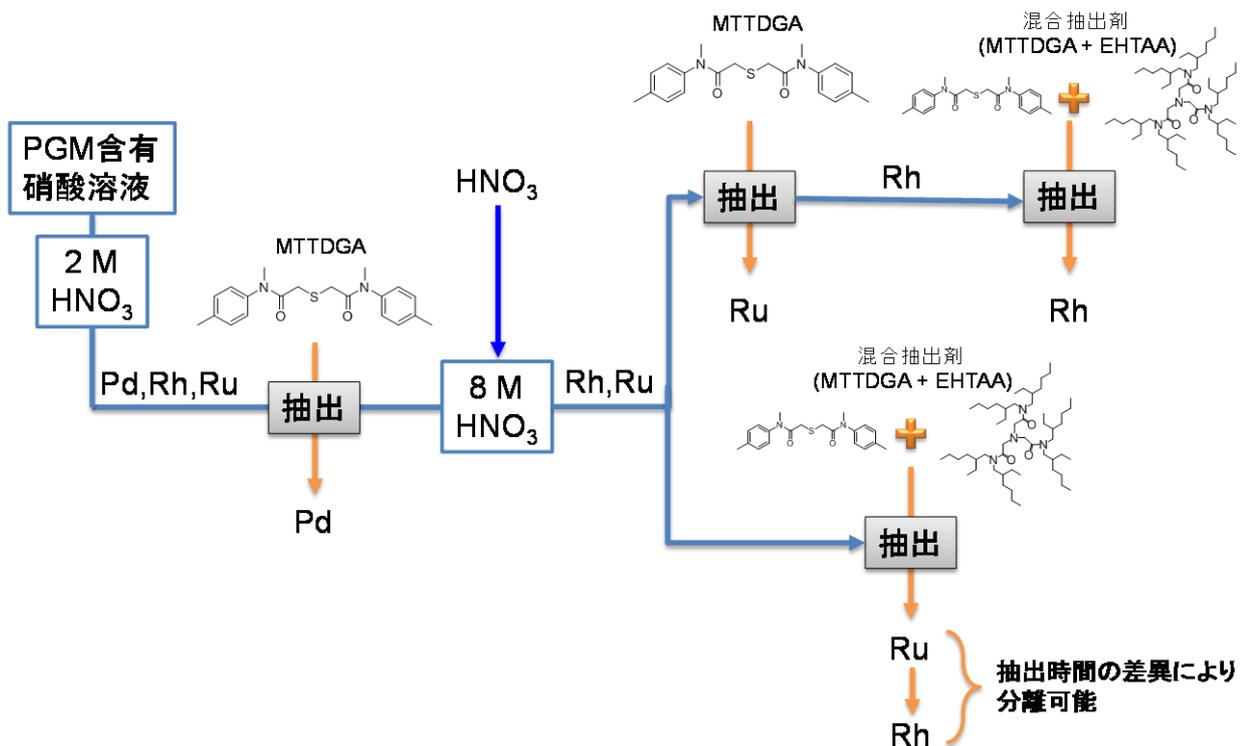


図 3.3-8 TDGA/EHTAA 抽出剤を用いた Pd、Rh 及び Ru の相互分離フロー案

④ まとめ

硝酸溶液からの Pd、Ru 及び Rh 抽出率の抽出振盪時間依存性等を詳細に調べることで、チオジグリコールアミド構造や協同抽出系の組合せに関して、PGM 抽出分離の最適条件を明確化した。さらに、これらの抽出系を組み合わせることで PGM を個別分離するためのフローを提案した。

3.3.2 ガラス固化システム構築のための要素技術開発

(1) 模擬 HLLW で吸着試験後のフェロシアン化物吸着剤の熱分解試験 (H26~H27)

Mo、白金族元素を吸着したフェロシアン化物の熱分解試験を行い、分解に伴う発熱及び残渣中の Mo、白金族元素の化学形態を調べた。

26 成分模擬 HLLW において、Mo、白金族元素を吸着させたフェロシアン化アルミニウム (AIHCF) の熱分解試験を行った結果、平成 26 年度では、熱重量分析計 (TG) を用いて、昇温速度：室温から 500°Cまで 10°C/min、空気雰囲気下 (空気流速：300 mL/min) で加熱した結果、約 190°C付近で急激なガス放出、発熱を伴う爆発的反応が起こり、試料が飛散してしまった。

平成 27 年度では、TG にて空気雰囲気 (流量約 50 mL/min) において室温から 160°Cまでは昇温速度 5°C/min にて加熱し、温度 160°Cから 360°Cにおいては、試験用試料を昇温速度 1°C/min の穏やかな熱分解条件で加熱した。360°Cに到達したのち温度を 30 分間保持した。また、その際の熱重量・示差熱 (TG-DTA) を調べた。穏やかな熱分解条件により、爆発的反応が起きることなく、燃焼後のフェロシアン化物の回収が可能となった。

また、TG の他に、ロータリーキルン型電気炉を用いた燃焼を行った結果、TG の時と同様、燃焼残渣の回収に成功した。本実験条件においてフェロシアン化物は熱分解する際にシアン化水素が発生する。この特性を利用して試験用試料付近の温度だけでなくロータリーキルン型電気炉出口におけるシアン化水素ガス濃度をモニタリングすることで、フェロシアン化物の熱分解反応の終点を把握した。シアン化水素ガス濃度はガス検知器 (GAXT-Z-DL、BW Technologies by Honeywell) を用いて測定した。また、発生したシアン化水素ガスは水酸化ナトリウム水溶液 (20w/v%)を充填した容器にてバブリングさせトラップした。

燃焼残渣中の Mo、白金族元素の化学形態を XRD により調べたが、回折パターンが複雑であり形態把握が困難であった。熱分解条件のさらなる最適化を検討するとともに、残渣中の Mo、白金族元素の化学形態に関して詳細に調べる必要が生じた。

(2) 模擬 HLLW で吸着試験後の無機吸着剤の燃焼試験 (H28)

Mo、白金族元素を吸着させたフェロシアン化物の最適な燃焼条件の検討を行った。また、酸化分解に伴う発熱量、及び燃焼残渣中の Mo、白金族元素の化学形態を調べた。

26 成分模擬 HLLW において、Mo、白金族元素を吸着させた AIHCF (吸着金属量は、図 3.3-9 を参照) の熱分解試験を、平成 27 年度と同様、TG とロータリーキルン型電気炉を用いて加熱分解を行った。燃焼装置と燃焼条件の詳細を図 3.3-10 に示す。TG を用いて最適な燃焼速度の検討を行った結果、5°C/min では、途中で爆発的な反応が起こり、3°C/min と 1°C/min では、穏やかな燃焼が起こった (図 3.3-11)。この結果から、3°C/min を最適な昇温速度とした。

その後の水や鉍酸による溶出試験において、加熱方法の違いによる溶出挙動の違いが見られた (溶出結果の詳細は、「(4) 燃焼後の無機吸着剤からの白金族元素と Mo の鉍酸による溶出」を参照)。

また、その TG を用いた熱分解に伴う発熱特性を熱重量・示差熱分析装置により調べた。その結果を図 3.3-12 に示す。室温から 360°Cまでの間で、おおよそ 5 つの発熱ピークが観測された (室温から 80°Cくらいまで、約 230°C、約 290°C、約 330°C)。約 230°C付近のピークが最も大きな発熱であった (約 890 J/g)。今後、反応途中における固体分析や、発生ガス分析を行うこと

により、各発熱ピークにおける反応の詳細を解析する必要がある。このことにより、燃焼条件のさらなる最適化が期待される。

また、燃焼残渣中の Mo、白金族元素の化学形態を調べるために、TG 燃焼残渣の水洗浄による溶出液中の陰イオンをイオンクロマトグラフィーにより分析した（図 3.3-13）。その結果、検出された陰イオンのほぼ全てがシアン酸イオンであり、残渣中の Mo、白金族元素の化学形態はシアン酸塩が多く含まれていることが明らかとなった。

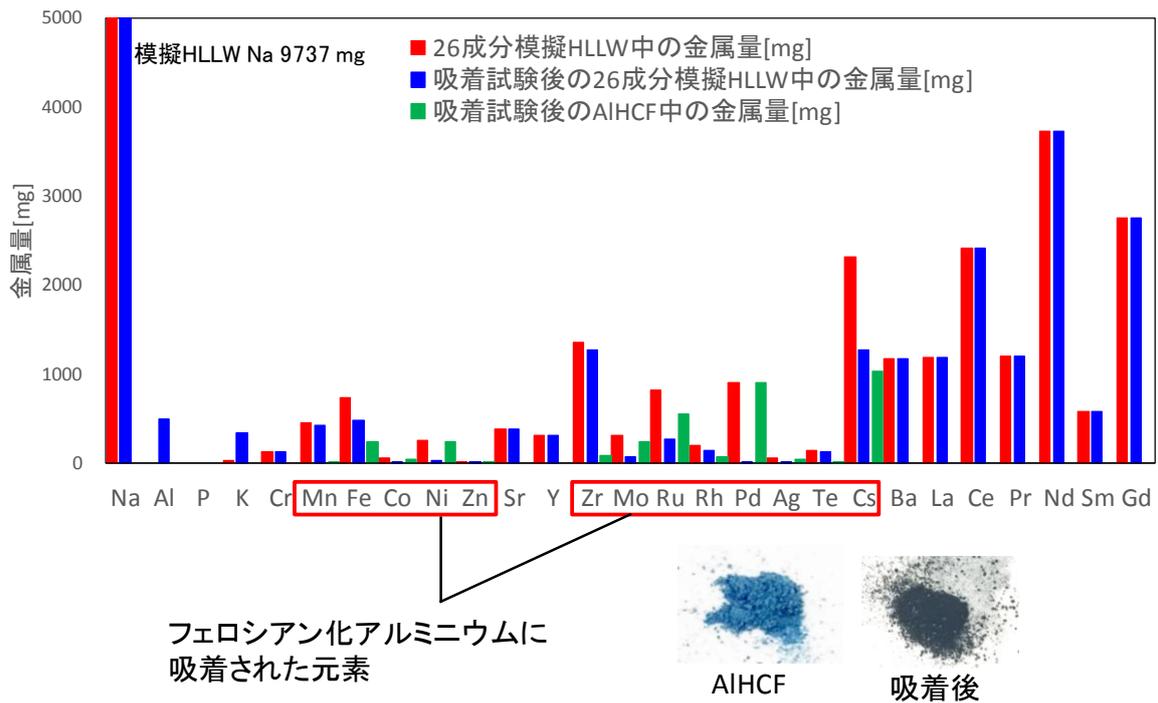
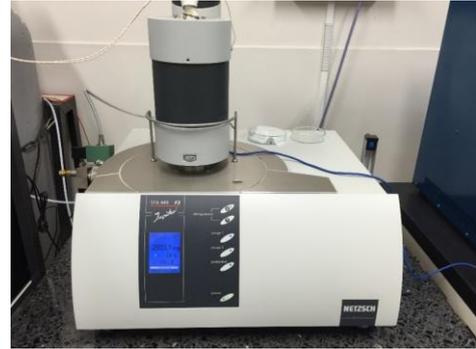


図 3.3-9 26 成分模擬 HLLW を用いた吸着試験前後の AIHCF 中の金属イオン量



Rotary kiln (ロータリーキルン)



TG (熱重量分析装置, NETZSCH)

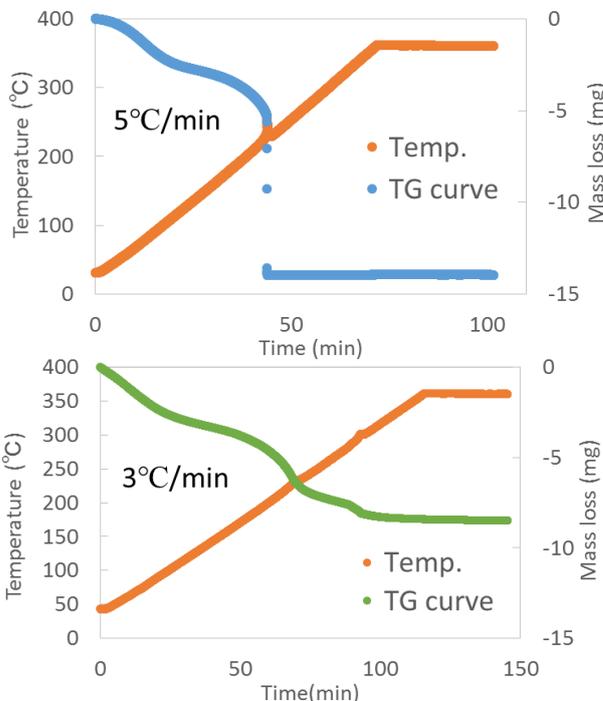
Sample amount	Rotary kiln	>	TG
Operability	Rotary kiln	<	TG

燃烧条件(ロータリーキルン)
 サンプル : **0.4 g** adsorbed sHLLW AIHCF
 昇温速度 : 3°C / min (~ 360°C)
 時間 : 30 min (360°C)
 ガス流量 : 50 mL /min (Air)

燃烧条件(TG)
 サンプル : **50 mg** adsorbed sHLLW AIHCF
 昇温速度 : 3°C / min (~360°C)
 時間 : 30 min (360°C)
 ガス流量 : 50 mL /min (Air)

排気は水酸化ナトリウム水溶液に通液させた

図 3.3-10 燃烧装置と燃烧条件の概略図



TG : Rigaku, Thermo plus Evo

Condition

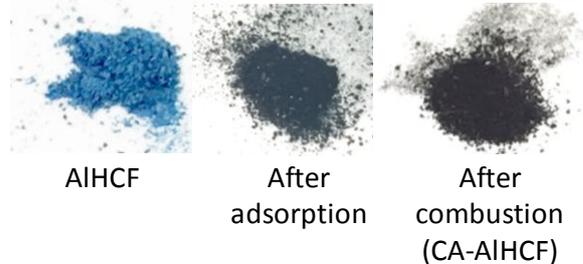
Maximum temperature : 360 °C
 Retention time : 30 min
 Gas flow : Air (50 ml / min)
 Heating rate : 5, 3 °C/min

5°C/min

TG curve is decreasing **sharply**

3°C/min and 1°C/min

TG curve is decreasing **slowly**



3°C/minが最適な昇温速度であった

図 3.3-11 TG を用いた昇温速度の検討

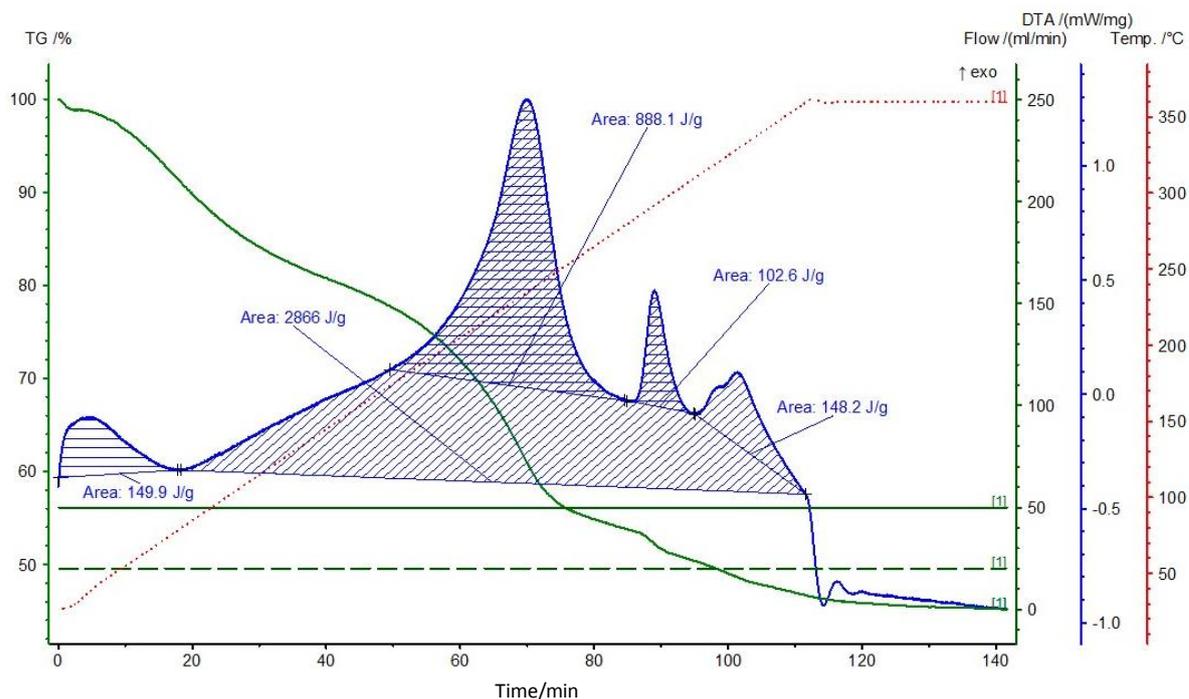
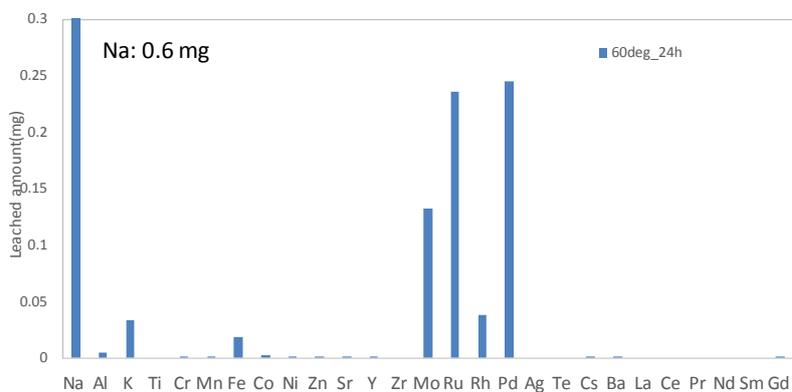


図 3.3-12 金属イオン吸着後の AIHCF の熱分解に伴う熱重量・示差熱分析

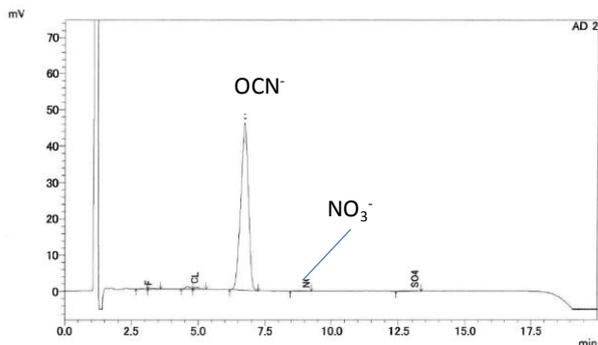


<溶出条件>

- ・サンプル量: 299.9 mg
- ・溶媒量: 30 mL (H₂O)
- ・洗浄温度: 60°C
- ・洗浄時間: 24時間
- ・攪拌方法: マグネチックスターラー

検出器: 電気伝導度検出器 (CDD-6A)
 分離カラム: Shim-pack IC-A3
 移動相: 8 mM p-ヒドロキシ安息香酸
 3.2 mM Bis-Tris
 流速: 1.2 mL/min
 温度: 40°C 注入量: 30 μL
 標準物質: シアン酸カリウム

イオンクロマトグラフィー



検出された陰イオンのほぼ全てが、シアン酸イオン (OCN⁻) であった。

TGを用いて、酸素が少ない状態で燃焼させることにより、シアン酸塩が多く生成したと考えられる。

図 3.3-13 蒸留水を用いた TG 燃焼残渣からの溶出液中の陰イオン分析結果

(3) 熱分解後の吸着剤からの白金族元素と Mo の鉬酸による溶出 (H27)

熱分解後の無機吸着剤からの蒸留水及び鉬酸による溶出試験を行い、白金族元素と Mo を効率良く溶出させるための溶出条件を調べた。

26 成分模擬 HLLW において、Mo、白金族元素を吸着させたフェロシアン化物 (AIHCF) の熱分解試験を行ったのちの無機吸着剤からの蒸留水及び鉬酸による溶出試験を行い、白金族元素と Mo を効率良く溶出させるための溶出条件を検討した。

溶出試験の結果、蒸留水及び硝酸水溶液により、熱分解後の無機吸着剤から白金族元素と Mo を抽出できることがわかった (金属イオン濃度の定量は、ICP-AES による半定量分析による定量を行ったため、定性的な評価を行った)。今後、正確な定量分析を行うとともに、白金族元素と Mo をより効率良く溶出させることが可能な条件の最適化を行う必要がある。

(4) 燃焼後の無機吸着剤からの白金族元素と Mo の鉬酸による溶出 (H28)

熱分解後の無機吸着剤からの蒸留水及び鉬酸による溶出試験を行い、白金族元素と Mo を効率良く溶出させるための溶出条件を検討し、溶出液の組成を明らかにした。

26 成分模擬 HLLW において、Mo、白金族元素を吸着させた AIHCF の熱分解試験を行ったのちの燃焼残渣からの溶出試験の結果、洗浄液として 60°C の蒸留水を用い、マグネチックスターラーで 36 時間攪拌することにより、Mo と白金族元素が高選択的に効率良く溶出した。また、溶出液中のイオンを ICP-AES 及びイオンクロマトグラフィーを用いて分析し、溶出液の組成を明らかにした。

26 成分模擬 HLLW において、Mo、白金族元素を吸着させた AIHCF の熱分解試験を、TG とロータリーキルン型電気炉を用いて穏やかな条件で加熱分解後 (加熱条件は、「(2) 模擬 HLLW で吸着試験後の無機吸着剤の燃焼試験 (H28)」を参照)、得られたサンプルを、蒸留水と 0.5 M 硝酸水溶液で洗浄することで、PGM 及び Mo の溶出試験を行った (10 mg の燃焼残渣を 1 mL の蒸留水または 0.5 M 硝酸水溶液に投入し、振盪もしくはマグネチックスターラーで攪拌を行った)。その結果を図 3.3-14、図 3.3-15 に示す。0.5 M 硝酸水溶液で洗浄した場合は、ロータリーキルンによる燃焼残渣では、Mo と白金族元素の溶出が見られ、TG による燃焼残渣では、Mo の溶出率の若干の向上が見られたが、白金族元素の溶出は見られなかった。また、ロータリーキルンと TG、両方の場合での共通の問題として、硝酸により、燃焼残渣中の難溶性の Fe と Al が多く溶解した。Fe と Al は、今後のプロセスにおいてラフィネートをガラス固化する際に、ガラス粘度の上昇等、ガラス品質に悪影響を引き起こす恐れがあるため、なるべく溶出を抑えるのが望ましい。蒸留水で洗浄した場合は、Mo に関しては TG よりもロータリーキルンの場合の方が多く溶出したが、白金族元素の溶出は見られなかった。一方、TG の場合は、Mo と白金族元素の溶出が見られ、Al と若干量の K の溶出が見られたが、それ以外の元素の溶出はほとんど見られず、選択的に Mo と白金族元素が溶出する結果となった。以上のように、TG とロータリーキルンの燃焼方法の違いにより、溶出挙動の違いが見られ、TG で燃焼し、蒸留水で洗浄することにより、Mo と白金族元素が効率良く選択的に溶出した。

この燃焼装置の違いによる溶出結果の違いは、燃焼時の酸素量の違いによるものと推測される。ロータリーキルン型電気炉においては、サンプルホルダー内を空気が流れ、酸素量が豊富な状態であるが、一方、TG では、お椀型のサンプルホルダー下部から上部へ空気が流れるた

め、サンプル付近では酸素不足の状態となる。この酸素量の違いが、酸化反応の進行に影響を与え、燃焼物の化学形態の違いとなり、その後の溶出挙動に違いが現れたと考えられる（図 3.3-16）。この TG における酸素が少ない状態での燃焼で得られる、燃焼残渣中の金属イオン形態を調べるために、TG 燃焼残渣の蒸留水洗浄による溶出液中の陰イオンをイオンクロマトグラフィーにより分析した（図 3.3-13：「（2）模擬 HLLW で吸着試験後の無機吸着剤の燃焼試験（H28）」の項に掲載）。その結果、検出された陰イオンのほぼ全てがシアン酸イオンであり、残渣中の Mo、白金族元素の化学形態はシアン酸塩が多く含まれていることが明らかとなった。

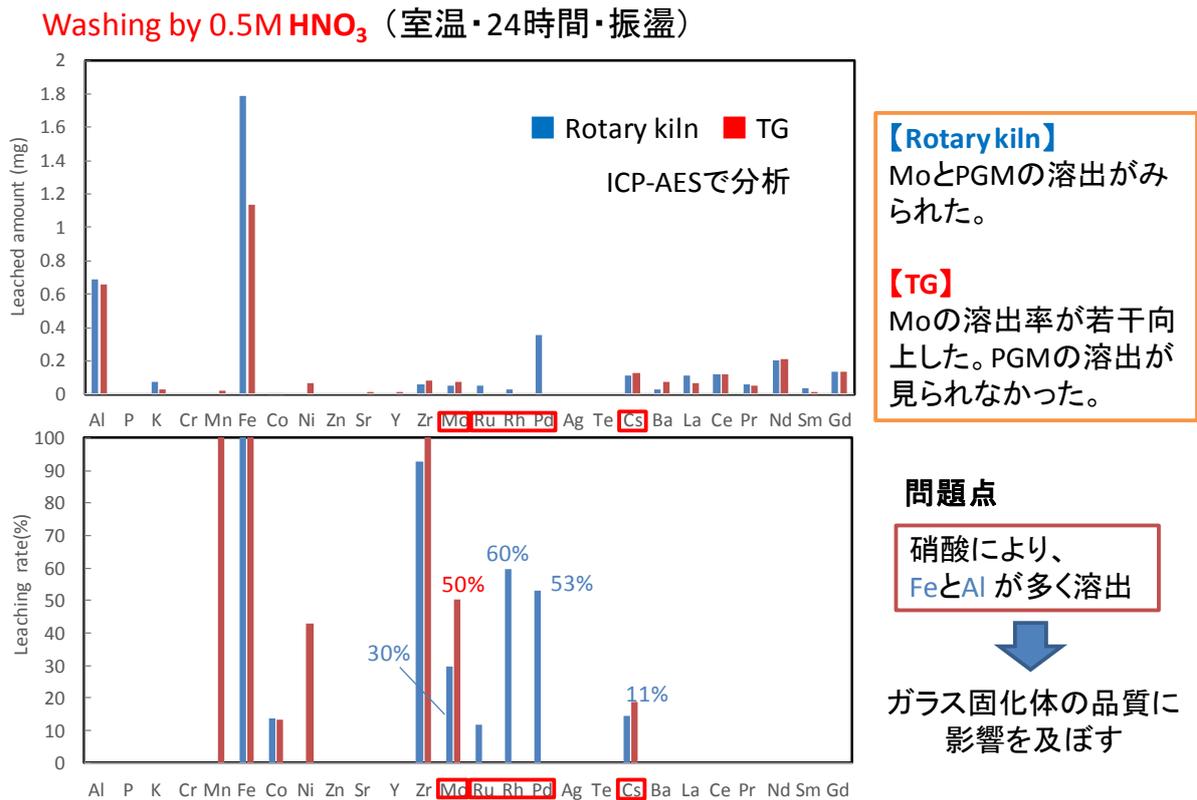


図 3.3-14 0.5M 硝酸水溶液を用いた燃焼残渣の溶出試験結果

Washing by H₂O (室温・24時間・振盪)

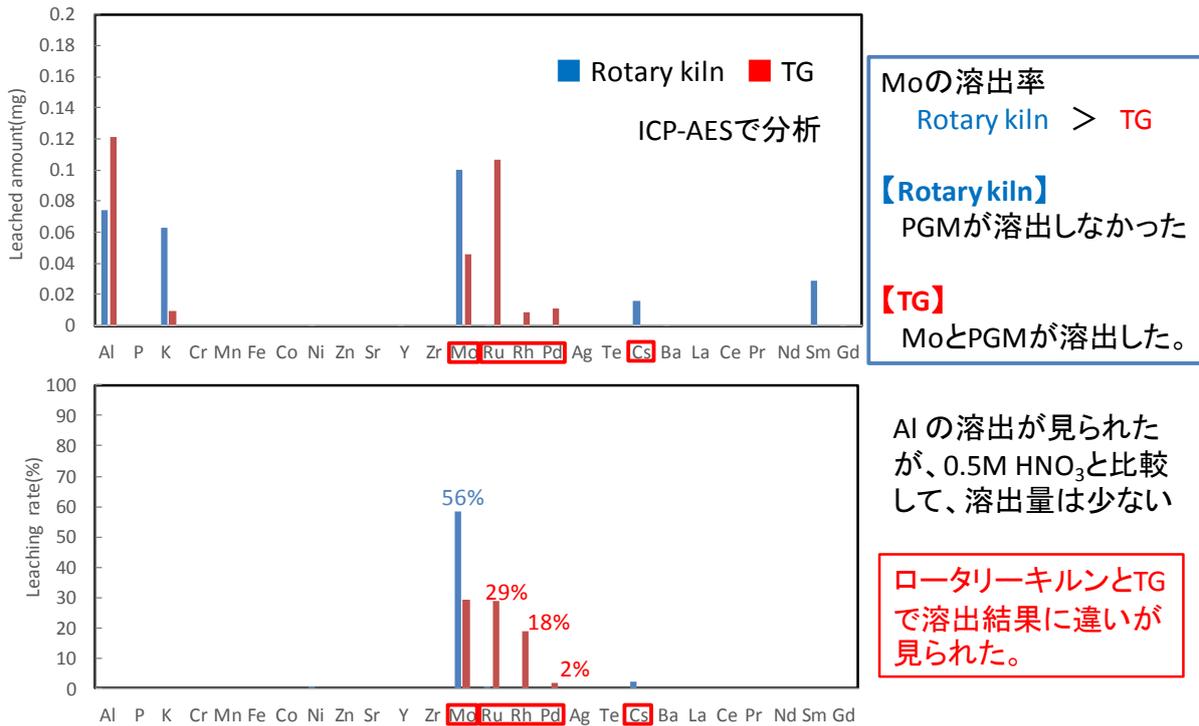


図 3.3-15 蒸留水を用いた燃焼残渣の溶出試験結果

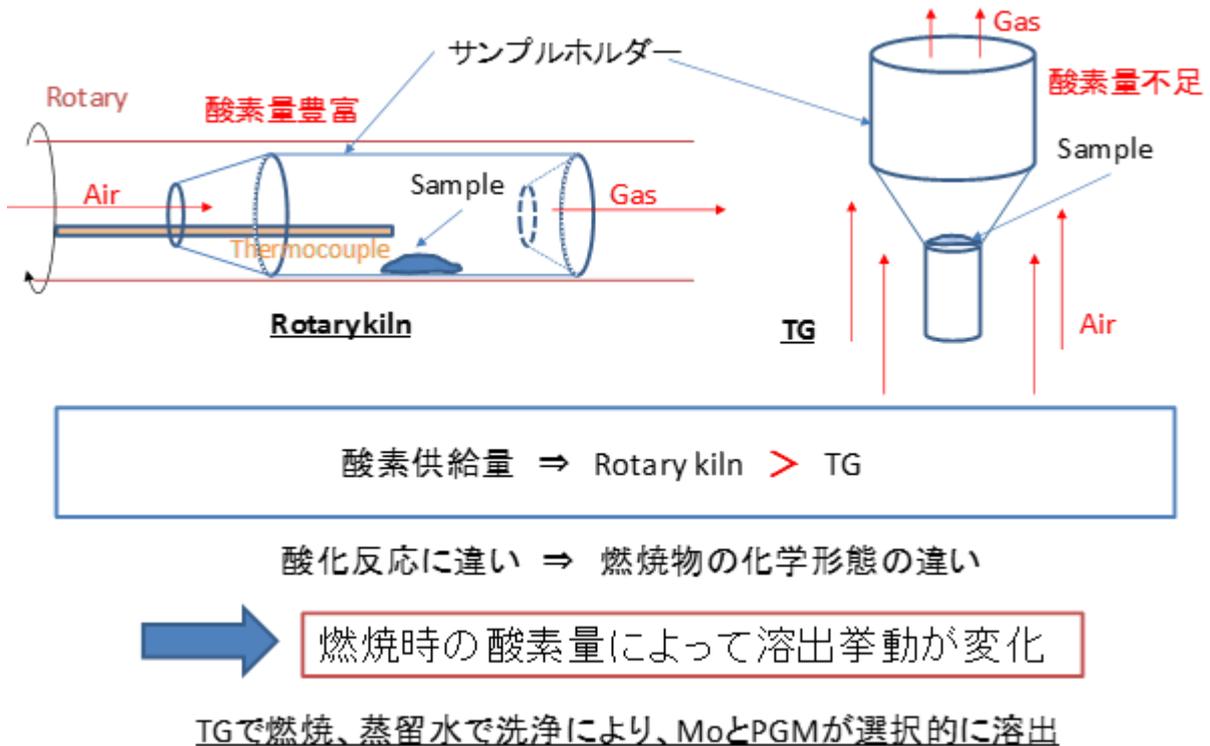


図 3.3-16 燃焼方法の違いによる溶出試験への影響に関する考察

TG を用いた燃焼残渣から Mo 及び白金族元素を選択的に溶出する最適な条件（洗浄時間、温度）を検討するために 60°C の蒸留水を用い、洗浄時間 1、3、10、24、36、48、72 時間の条件で溶出実験を行った。図 3.3-17 に各洗浄時間における Mo 及び白金族元素の溶出率を示す。

洗浄時間 1～24 時間まで、Mo 及び白金族元素の溶出率は高くなっていくが、36 時間以降は、徐々に溶出率が低下した。これは、一度溶出された白金族金属が燃焼残渣に再吸着されたため、もしくは溶出物が沈殿を生成したためであると考えられる。36 時間の場合、他の洗浄時間と比較して全体的に溶出率が高いことから、現時点では、洗浄時間は 36 時間が最適であると考えられる（Mo: 83.7%、Pd: 50.1%、Rh: 86.2%、Ru: 60.1%）。

今後、洗浄水の量の増加（現状は燃焼残渣 10 mg に対して洗浄水 1 mL）、酸素分圧の調整、燃焼残渣の微粉碎等の工夫を行うことにより、Mo 及び白金族元素の溶出率をさらに向上していく必要がある。

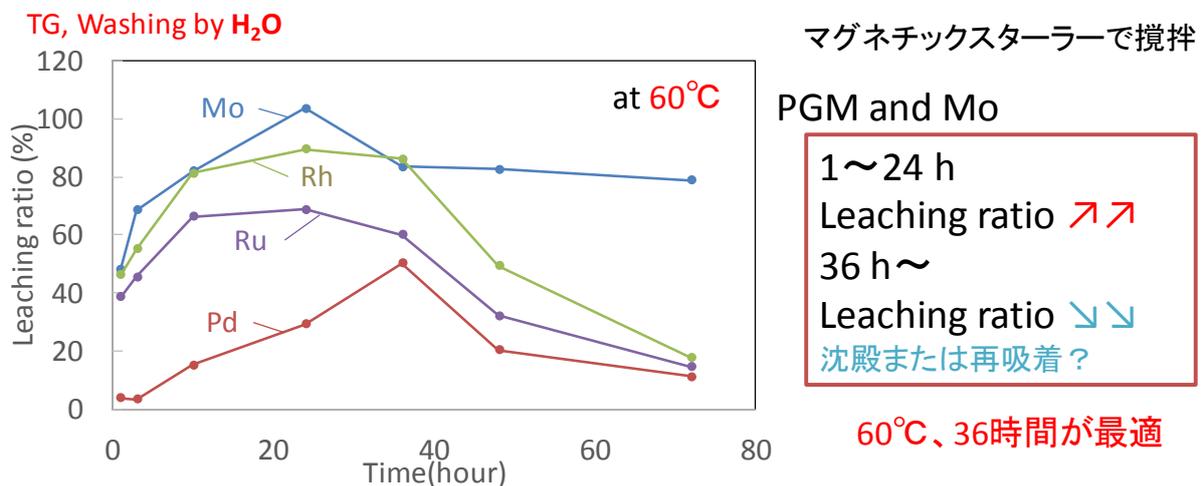


Table 2 The leaching ratio [%] of Mo and PGM in each time ICP-MSで分析

	Mo	Pd	Rh	Ru
1 h	48.1	3.66	46.2	38.6
3 h	68.5	3.24	55.3	45.6
10 h	81.9	15.2	81.2	66.4
24 h	100*	29.2	89.6	68.7
36 h	83.7	50.1	86.2	60.1
48 h	82.7	20.3	49.3	32.0
72 h	78.8	11.2	17.5	14.4

図 3.3-17 蒸留水を用いた TG 燃焼残渣の最適溶出条件の検討

3.3.3 Mo、白金族元素一括回収を伴ったガラス固化システムの評価

(1) Mo、白金族元素回収システムの工学評価 (H27~H28)

① システム評価の目的

ガラス固化プロセスの手前に Mo、白金族元素の同時回収システムを導入するメリットを明らかにする。それにはシステム導入によって、①高レベル廃液を高充填したガラス固化体の製造が可能になるが、②それによってどの程度ガラス固化体の製造本数を減らすことができるか、③またそうしたガラス固化体を製造することで地下埋設にどのような影響を与えるかを評価しておく必要がある。そこで以下の5つの項目を数値解析により定量評価した。

- ガラス固化体中の廃棄物充填率を増加するのに必要な HLLW からの Mo、白金族元素の除去率
- 各種の試験結果をもとに提案する Mo、白金族元素同時回収システムの物質収支計算
- Mo、白金族元素を除去した高充填ガラス固化体表面の発熱量から中間貯蔵期間を評価し、さらに中間貯蔵期間を短縮するための追加条件
- 高充填ガラス固化体を地下埋設する場合に必要とされる最終処分場の固化体 1 本当たりの専有面積
- Mo、白金族元素同時回収システム導入に伴うガラス固化体発生本数の低減効果

② 計算条件

システム評価にあたり利用した使用済み燃料の条件、再処理条件、核分裂生成物の崩壊計算コードについて以下に示す。

a) 使用済み燃料条件

炉型：PWR、燃料：UO₂燃料、燃焼度：45GWd/THM、冷却年数：10、20年

b) 使用済み燃料組成

表 3.3-2 使用済み燃料の冷却年数と燃料組成の関係

【冷却期間 10 年】

	廃液組成 g/THM		廃液組成 g/THM		廃液組成 g/THM		廃液組成 g/THM
Ag	9.67E+01	F	1.07E+01	Pd	1.84E+03	Sm	1.14E+03
Al	1.67E+01	Fe	1.81E+01	Pm	1.56E+01	Sn	7.15E+01
Am	8.73E+02	Gd	1.71E+02	Pr	1.53E+03	Sr	1.05E+03
Ba	2.46E+03	La	1.67E+03	Pu	1.07E+04	Tc	1.06E+03
Br	2.85E+01	Mo	4.61E+03	Rb	4.92E+02	Te	6.39E+02
Cd	1.37E+02	Na	1.50E+01	Rh	6.13E+02	U	9.41E+05
Ce	3.26E+03	Nd	5.56E+03	Ru	3.04E+03	Y	6.29E+02
Cm	4.26E+01	Ni	2.41E+01	Sb	1.16E+01	Zn	4.02E+01
Cs	3.42E+03	Np	6.91E+02	Se	7.34E+01	Zr	5.04E+03
Eu	1.78E+02	P	3.50E+01	Si	1.21E+01	全	9.92E+05

【冷却期間 20 年】

	廃液組成 g/THM		廃液組成 g/THM		廃液組成 g/THM		廃液組成 g/THM
Ag	9.67E+01	F	1.07E+01	Pd	1.84E+03	Sm	1.15E+03
Al	1.67E+01	Fe	1.81E+01	Pm		Sn	7.14E+01
Am	1.26E+03	Gd	1.81E+02	Pr	1.53E+03	Sr	9.23E+02
Ba	2.74E+03	La	1.67E+03	Pu	1.03E+04	Tc	1.06E+03
Br	2.85E+01	Mo	4.61E+03	Rb	5.00E+02	Te	6.40E+02
Cd	1.37E+02	Na	1.50E+01	Rh	6.13E+02	U	9.41E+05
Ce	3.26E+03	Nd	5.56E+03	Ru	3.04E+03	Y	6.29E+02
Cm	3.00E+01	Ni	2.41E+01	Sb	1.09E+01	Zn	4.02E+01
Cs	3.15E+03	Np	7.05E+02	Se	7.34E+01	Zr	5.17E+03
Eu	1.70E+02	P	3.50E+01	Si	1.21E+01	全	9.90E+05

c) 再処理条件 (HLLW からの抽出率)

U : 99.6%、Pu : 99.5%、Noble gas : 100% 残りは全て高レベル廃液に移行

d) 核分裂生成物の崩壊計算

計算コード : ORIGEN-ARP

e) ガラス固化体作製条件

ガラス固化体製造時の発熱量 : 2.3 kW/本 以下

ガラス固化体処分時の発熱量 : 0.35kW/本 以下

MoO₃ 含有量 : 1.5wt%/本 以下

白金族元素 (Pd+Ru+Rh) 含有量 : 1.5wt%/本 以下

ガラス固化体の発熱量 2.3kW/本、0.35kW/本は、ガラス固化体製造可能な値と地下埋設が可能な値をそれぞれ表している。また、MoO₃ と白金族元素の含有量はそれぞれイエローフェーズが形成されない条件、メルターの運転上通電の問題が起きない条件を表している。ガラス固化体の Na₂O 含有率は、10wt%になるように調整されている。すなわち廃棄物充填率は、HLLW 充填率に Na₂O:10wt%が添加された合計が記載される。

③ Mo・白金族元素同時回収システムの物質収支計算条件

Mo と白金族元素の一括回収システムの物質収支を計算するにあたり、これまで実験で得られた各プロセスの性能を利用して、それらのデータでどれだけの Mo と白金族元素の回収が可能かを検討した。以下の項目について計算条件を示す。

a) フェロシアン化アルミニウム (AIHCF) の模擬 HLLW からの Mo と白金族元素の収着率

AIHCF の収着プロセスで Mo と白金族元素の一括収着が起こる。高燃焼度燃料の HLLW 1m³ に対して AIHCF :80kg を投入する時、収着率は、

Mo : 75%, Pd : 100%, Ru : 20%, Rh : 40%

特に、Ru に関してはγ線照射下での AIHCF への収着率を想定した。

b) AIHCF の熱分解による Mo と白金族元素の揮発率

AIHCF の熱分解プロセスでは 100%完全に AIHCF は熱分解され、Mo 及び白金族元素は全く揮発せず、100%残渣中に残る。

c) 水洗浄+希硝酸洗浄による熱分解物からの Mo と白金族元素の溶出率

AIHCF の熱分解物を水及び希硝酸で洗浄することで、Mo、白金族元素を溶出することができる。今後、酸素ポテンシャルの最適化やフェロシアン化物分解物の粉体化などの研究を進めれば、溶出率は向上する。各元素の溶出率は、燃焼条件の最適化を想定して以下のように仮定する。

Mo : 100%, Pd : 90%, Ru : 90%, Rh : 90%

d) D2EHPA による Mo 抽出における Mo と白金族元素の抽出率

D2EHPA は硝酸酸性溶液中から選択的に Mo を抽出分離することができる。Mo と白金族元素の D2EHPA による抽出率は下記の通りである。

Mo : 100%, Pd : 0%, Ru : 0%, Rh : 0%,

e) TDGA (+EHTAA) 溶媒による Pd、Ru、Rh 抽出率

TDGA の白金族元素の抽出についてはアミン抽出剤 (EHTAA) を組み合わせることにより、Pd、Ru、Rh の相互分離ができることを本研究で明らかにしている。白金族元素の抽出率は全て回収可能であり、以下のように設定した。

Pd : 100%, Ru : 100%, Rh : 100%,

④ Mo・白金族元素同時回収システムの物質収支計算結果

これらの条件を下に高レベル廃液 1 m³ を処理するときの各プロセスの基礎試験に基づく物質収支を計算する。10 年冷却の燃料を再処理した場合の高レベル廃液の組成を表 3.3-3 に示す。

表 3.3-3 高レベル廃液組成

	g/m ³		g/m ³		g/m ³		g/m ³
Ag	1.42E+02	Gd	2.52E+02	Pm	2.29E+01	Sr	1.54E+03
Am	1.28E+03	La	2.45E+03	Pr	2.25E+03	Tc	1.56E+03
Ba	3.62E+03	Mo	6.77E+03	Rb	7.23E+02	Te	9.40E+02
Cd	2.01E+02	Na	2.20E+01	Rh	9.01E+02	Y	9.24E+02
Ce	4.79E+03	Nd	8.17E+03	Ru	4.46E+03	Zn	5.91E+01
Cm	6.26E+01	Ni	3.54E+01	Sb	1.70E+01	Zr	7.41E+03
Cs	5.03E+03	Np	1.02E+03	Se	1.08E+02		
Eu	2.62E+02	P	5.14E+01	Sm	1.67E+03		
Fe	2.66E+01	Pd	2.70E+03	Sn	1.05E+02		

図 3.3-18 に提案システムの物質収支を示す。10 年冷却の使用済み燃料を想定し、高レベル廃液中で Mo が 20%沈殿していることを考慮して物質収支を計算した。白金族元素である Pd、Rh、Ru の存在割合は 10 年冷却、20 年冷却に関係なく、重量比で Pd 33.5%、Rh 11.2%、Ru 55.3%である。

以上のように実験で得られた Mo、白金族元素の収着率、抽出率を単純に用いて 1 回の回分収着操作で元素回収すること (最も単純な収着分離プロセス) を想定した場合でも、ガラス固化施設に送られる HLLW 中の Mo 濃度は 15%まで、白金族元素も 50%程度まで低下できる。また、回分収着システムを多段化 (回分処理の回数を増やす) すれば、白金族元素の回収率の増加は容易に達成できる。

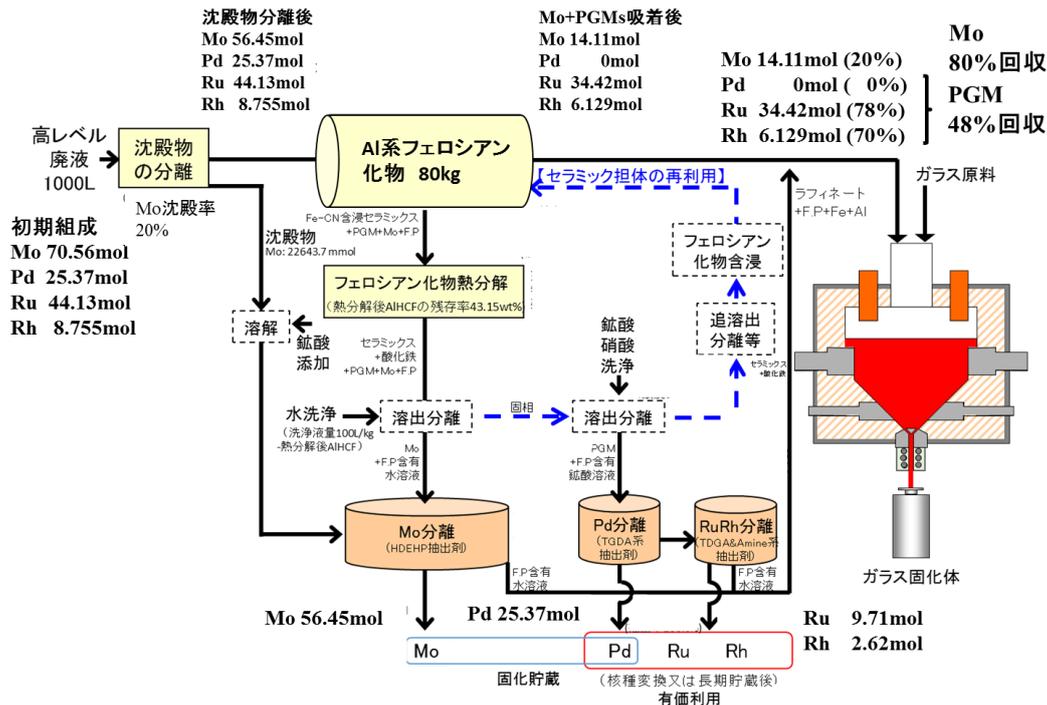


図 3.3-18 高燃焼度 UO₂ 燃料 HLLW からの Mo 白金族元素収着分離システムの物質収支 (Mo 沈殿率 20%)

⑤ Mo、白金族元素分離システム導入によるガラス固化体の高充填化

Mo、白金族元素分離システム導入によってガラス固化体への高レベル廃液の高充填化が可能になる。計算条件の項目に示した通り、ガラス固化体への Mo、白金族元素の含有量をそれぞれ 1.5 wt% に制限するとすれば、ガラス固化体への高レベル廃液の充填量は表 3.3-4 のようになる。

表 3.3-4 ガラス固化体への高レベル廃液の充填量

冷却期間 [yr]	Mo,PGM分離なし		分離率[%]		Mo,PGM分離後	
	廃棄物充填率 [wt%]	制限因子	Mo	PGM	廃棄物充填率 [wt%]	廃棄物充填率の増加倍数 [-]
4	21.0	Mo含有量	-	-	-	-
10	22.0		46.1	32.0	30.0	1.67
20	22.1		58.8	48.1	35.4	2.10
30	22.1		66.2	57.4	40.4	2.51

(PGM：白金族金属)

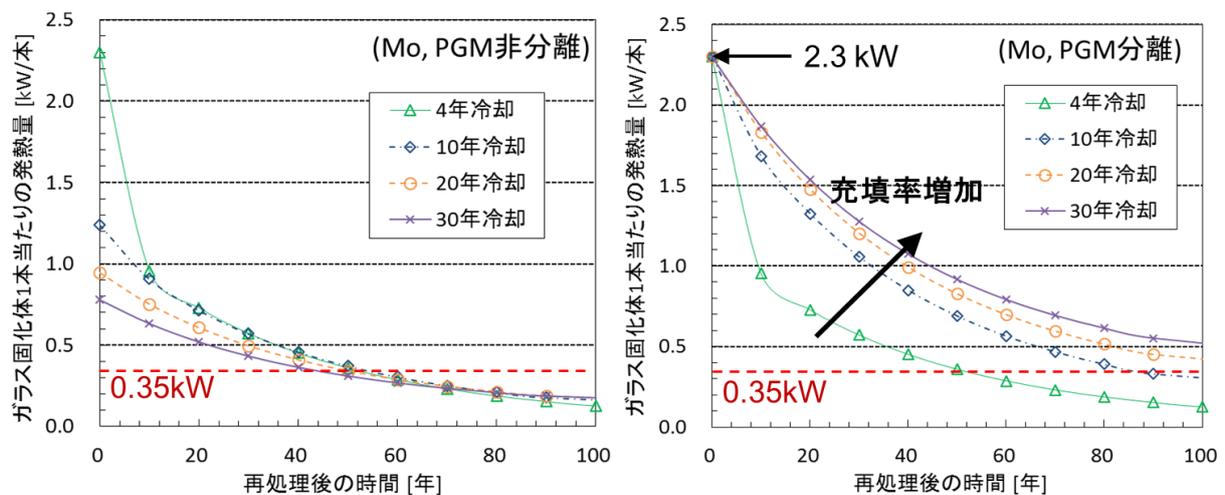
使用済み燃料の冷却期間を 4~30 年と想定した。4 年冷却ではガラス固化体の発熱量が大きく、高レベル廃液の充填量は 21wt% に制限される。Mo、白金族元素は分離しても発熱量の低減にはならないために、冷却期間 4 年の使用済み燃料の再処理・ガラス固化では Mo、白金族元素分離の対象にならない。10 年以上の冷却期間の燃料の再処理・ガラス固化では高レベル廃液の充填率は、Mo、白金族元素分離を行わない場合、Mo 含有率の制限値によって充填率は 22wt% 程度に

なる。Mo、白金族元素分離を行うとすると、10年冷却では Mo:46%、白金族元素:32%を分離すれば、高レベル廃液充填率を 30wt%まで、20年冷却では Mo:59%、白金族元素:48%を分離すれば、高レベル廃液充填率を 35wt%まで高充填化することが可能なる。前節の Mo、白金族元素分離システムの物質収支計算の結果、Mo は 84%、白金族元素は 48%回収が可能であり、これらの結果は本分離システムを導入することで 35wt%までの高レベル廃液のガラス固化体への高充填化が可能である。ただし、ガラス固化体の発熱量は固化体製造が可能な 2.3kW/本以下になるが、ガラス固化体の発熱量が高く、地層処分を行うための中間貯蔵について検討が必要になる。

次にガラス固化体の発熱量の時間変化を計算した (図 3.3-19)。Mo、白金族元素を分離しない通常のガラス固化体に対する計算結果を図 3.3-19 (a)に示す。22wt%の標準的な廃棄物含有率のガラス固化体は冷却期間に関係なく 50年程度の中間貯蔵期間で発熱量 0.35kW/本を下回り、ガラス固化体の地下埋設が可能となる。それに対して、Mo、白金族分離を行って高充填ガラス固化体を製造するときのガラス固化体の発熱量の経時変化を図 3.3-19 (b)に示す。通常のガラス固化体に比べて高充填ガラス固化体は発熱量が大きく、地下埋設までの中間貯蔵期間が長くなる。

SF冷却期間 (年)	4	10	20	30
廃棄物含有率 (wt%)	21	22	22	22

SF冷却期間 (年)	4	10	20	30
廃棄物含有率 (wt%)	-	30	35	40



(a) 通常のガラス固化体 (Mo, PGM分離無し) (b) 高充填ガラス固化体 (Mo, PGM分離有り)

図 3.3-19 Mo、白金族金属 (PGM) 分離の有無によるガラス固化体の発熱量推移

表 3.3-5 には使用済み燃料の冷却期間、Mo、白金族元素の分離の有無と分離率、ガラス固化体の発熱量が 0.35kW/本、0.56kW/本になるまでの貯蔵期間を示す。0.35kW/本は地層処分場の縦置き方式における最小専有面積(44.4m²)で緩衝材温度が 100℃以下で処分できる発熱量を意味し、0.56kW/本は地層処分場の縦置き方式で緩衝材温度が 100℃以下で処分できる最大発熱量（これ以上の発熱量の場合、どれだけ大きく専有面積を取っても処分できない）ことを意味する。

0.35kW/本を下回るまでとなると、10 年冷却した使用済み燃料を再処理したガラス固化体（充填率 30wt%）では中間貯蔵期間は 86 年、20 年冷却（35wt%の充填率のガラス固化体）では 114 年、30 年冷却（40wt%の充填率のガラス固化体）では 158 年の中間貯蔵期間を必要とする。最終処分サイトの緩衝材であるベントナイトのイライト化を起こす限界発熱量（0.56kW/本）を想定しても、10 年、20 年、30 年の冷却燃料に対して貯蔵年数は 60 年、75 年、90 年と長い貯蔵期間を必要とする。以上の結果から、Mo、白金族元素分離システムを導入した場合のガラス固化条件は、10 年冷却でガラス固化体の廃棄物充填率 30wt%が現実的な選択であろう。

Mo、白金族元素分離システムの性能は物質収支に示した通り、回分収着という最も簡単な分離法を想定しても Mo で 84%、白金族元素で 48%まで回収が可能であることが本研究で明らかになっている。この分離性能は表 3.3-5 に示す通り、ガラス固化体への高レベル廃液の充填率は 35wt%の高充填化が可能であることを意味している。しかしながら、同表に示す通り、ガラス固化体を製造できるものの、発熱量が大きく、地下埋設までには 150 年以上の中間貯蔵期間を必要とする。35wt%の高充填化を行った場合、発熱の原因物質について検討した。

表 3.3-5 使用済み燃料の冷却期間、Mo、白金族元素の分離の有無と分離率等

冷却期間 [yr]	Mo,PGM分離なし		分離率[%]		Mo,PGM分離後		
	廃棄物 充填率 [wt%]	0.35kWになる までの年数 [yr]	Mo	PGM	廃棄物 充填率 [wt%]	0.35kWになる までの年数 [yr]	0.56kWになる までの年数 [yr]
4	21.0	54	-	-	-	-	-
10	22.0	52	46.1	32.0	29.7	86	60
20	22.1	48	58.8	48.1	35.4	114	75
30	22.1	42	66.2	57.4	40.4	158	90

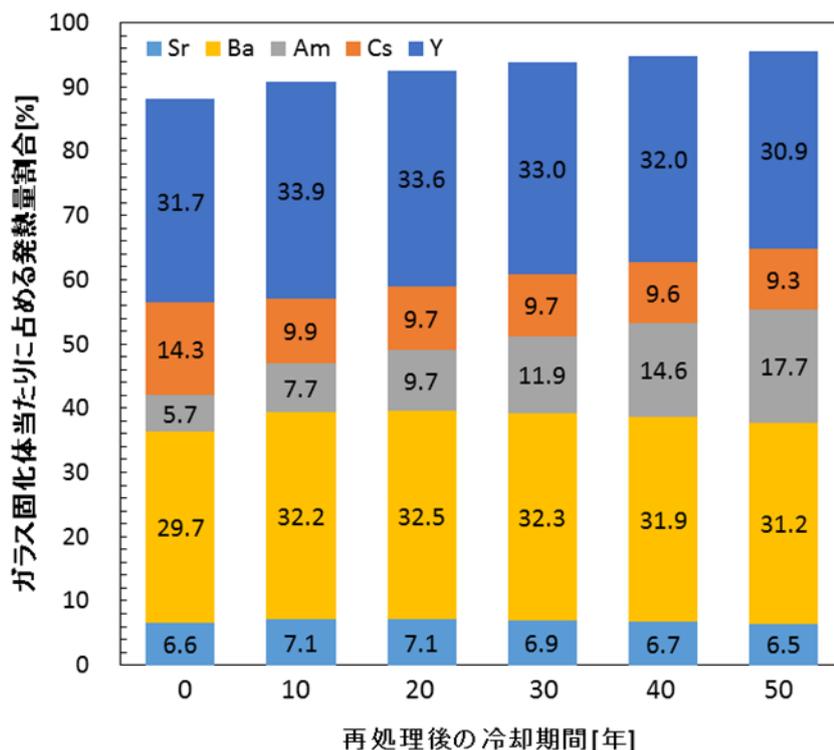


図 3.3-20 10 年冷却の使用済み燃料（燃焼度 45GWd/THM）を再処理後に製造したガラス固化体 1 本当たりの主要な発熱元素と経時変化

図 3.3-20 には、10 年冷却の使用済み燃料（燃焼度 45GWd/THM）を再処理後に製造したガラス固化体 1 本当たりの主要な発熱元素と経時変化を示す。発熱の中心元素は Cs、Sr とその娘核種である Ba、Y であることがわかる。中間貯蔵期間が長くなると MA(Am)の発熱量が上昇することがわかる。100 年以上貯蔵すると Am が発熱の中心元素になるが、50 年以内の中間貯蔵期間を考えるならば、Sr、Cs を分離しておけばガラス固化体の発熱を抑制することができる。

⑥ Sr/Cs 分離の高充填ガラス固化体への影響

Sr/Cs を高レベル廃液から分離した場合のガラス固化体の発熱量に与える影響を評価し、35wt%の高充填化の実現性を検討した。UO₂ 燃料の燃焼条件と核分裂・崩壊計算コードは以下の通りである。

燃焼度：45GWd/THM 比出力：37MW/THM
 235U 濃縮度：4.5% 炉型：17x17 PWR
 使用コード：ALEPH2 code

10 年冷却の使用済み燃料の再処理条件及びガラス固化体作製条件は以下の通りである。

再処理条件

U 抽出率: 99.578%、Pu 抽出率: 99.452%
 H, C, I, Cl, 希ガス (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) 除去率: 100%

その他の FP 除去率: 0% (FP 全量は高レベル廃液に存在)
Cs, Sr 分離率: 90%、Mo 分離率: 80%、PGM 分離率: 90%

ガラス固化体作製条件

発熱量 : 2.3kW 以下/本

MoO₃ 含有量 : 1.00wt%/本

PGM (Ru+Rh+Pd) 含有量 : 1.25wt%/本

この条件で、作製されたガラス固化体直後の状況は以下の通りである。

高レベル廃液充填率 : 35wt%

ガラス固化体作製時の発熱量 : 2.05 kW/本

MoO₃ の含有率 : 0.89 wt%

白金族元素含有率 : 0.44 wt%

このガラス固化体の発熱量の経時変化を図 3.3-21 に示す。Sr/Cs の 90%が除去された高レベル廃液を高充填したガラス固化体は急速に発熱量が低下し、中間貯蔵期間 40 年後には地下埋設条件である 0.35kW/本を下回った。

Sr/Cs の 90%が除去された高レベル廃液を高充填したガラス固化体に対する廃棄物充填率と発熱量が 0.35kW/本に到達する期間の関係を示す。廃棄物充填率の増加に従って発熱量が 0.35kW/本に到達する期間が長くなる。22wt% (通常ガラス固化体) で 10 年、30wt% で 30 年、35wt% で 40 年と評価され、これらの結果は、高充填化しても Sr/Cs を 90%除去できれば、35wt%の高充填化を行っても現実的なガラス固化体の地下処分が可能になることを示唆している。

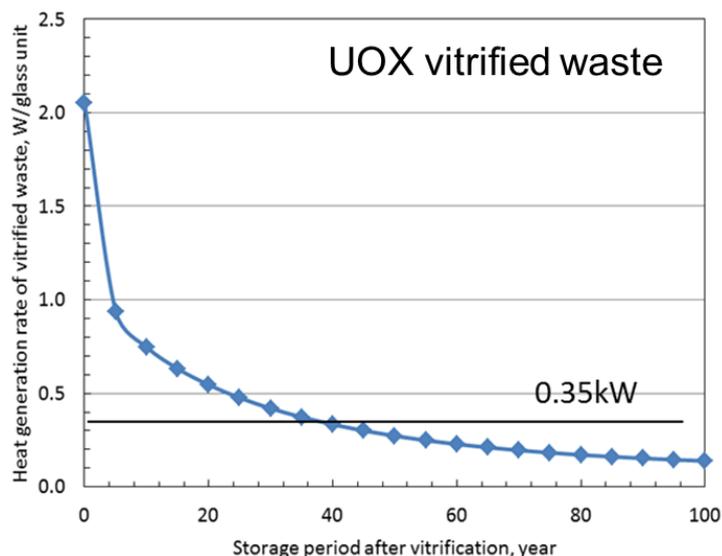


図 3.3-21 Sr/Cs を 90%除去した高レベル廃液を高充填 (35wt%) したガラス固化体の発熱量の経時変化

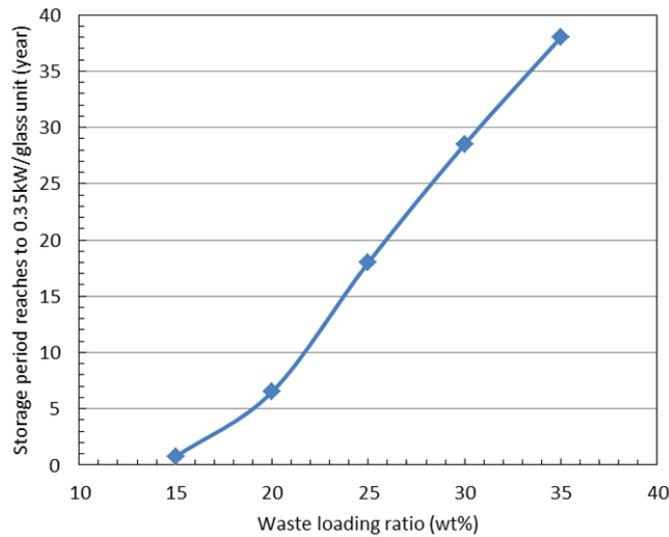


図 3.3-22 Sr/Cs の 90%が除去された高レベル廃液を高充填したガラス固化体の廃棄物充填率と発熱量が 0.35kW/本に到達する期間の関係

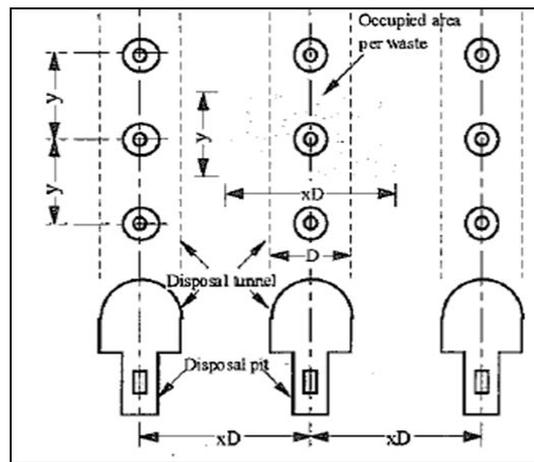


図 3.3-23 地層処分場における廃棄体の処分方法

Mo、白金族元素の分離と Sr、Cs の分離を行った場合、ガラス固化体を地層処分した場合の緩衝材の最高温度を評価するための伝熱計算を行った。計算条件は以下の通りである。

定置方法: 縦置き 専有面積: 44.4m² (最小面積)

(処分坑道離間距離: 10m, 廃棄体ピッチ: 4.44m)

廃棄物の専有面積は図 3.3-23 に示す通り、処分坑道離間距離(x)と廃棄体のピッチ(y)の積である。

Mo を 84%、白金族元素を 50%分離し、Sr、Cs を 90%分離した後の高レベル廃液を 35wt%の高充填化したガラス固化体を、40 年間中間貯蔵した後、地層処分する。処分坑道離間距離 $x=10\text{m}$ 、廃棄体ピッチ $y=4.44\text{m}$ として廃棄体の専有面積を 44.4m² とすると、緩衝材の最高温度は 98.6°C であり、ベントナイトのイライト化防止温度限界 (100°C) を下回る。35wt%の高充填ガラス固化体の 40 年中間貯蔵後の地層処分は可能である。

⑦ ガラス固化体の発生量の評価

- 高充填ガラス固化体の製造に必要な HLLW からの Mo、白金族金属（PGM）の除去率を評価したところ、廃棄物充填率:30wt%で Mo:46%、PGM:32%、廃棄物充填率:35wt%で Mo:59%、PGM:48%である。
- AIHCF を使った Mo・PGM 同時回収システムでは、1 m³ HLLW の処理に 40kg の AIHCF を用いた場合、Mo 除去率:86%、PGM 除去率:48%を達成でき、35wt%の HLLW の高充填化が可能である。
- 高充填ガラス固化体の最終処分を想定して固化体の発熱量を評価したところ、発熱量が高く、中間貯蔵期間が長期化する問題がある。発熱の原因となる Sr、Cs を 90%除去すると、35wt%の高充填ガラス固化体においても中間貯蔵を 40 年まで短縮でき、実用的な地下埋設が可能になる。
- 本システムの導入により、35wt%の高充填ガラス固化体を製造するとすれば、ガラス固化体の発生本数は、Na₂O の含有率を 10wt%とすると、表 3.3-6 のように評価できる。

表 3.3-6 廃棄物充填率と廃棄体専有面積

	廃棄物充填率 [wt%]	専有面積 [m ²]
ベースケース	20.77	44.4
Cs/Sr90%分離 Mo84% PGM50%分離	35.00	44.4
固化体減少率	43%	1

以上のように、現行の 43%までガラス固化体の発生量を低減できる。さらに、現行のガラス固化プロセスで行われている高レベル廃液の希釈やメルトー洗浄運転などの付加的操作が不要となり、それに伴って発生するガラス固化体（20%程度多くガラス固化体の発生本数が増える）も削減できることから、それも全て合わせると現行の 3 分の 1 程度までガラス固化体発生本数を削減できる。

3.4 研究推進 (H26～H28)

本研究では、業務協力者としてガラス固化技術や分離化学等の専門家である以下の6氏に研究推進委員会委員への就任をお願いし、専門の立場から見た Mo、白金族元素一括回収プロセスの問題点や改善の方向性等についての指摘・助言をいただき、それを研究や成果取りまとめにフィードバックした。

- ・新井 剛 委員 (学校法人芝浦工業大学 工学部 材料工学科 准教授)
 - ・成田 弘一 委員 (国立研究開発法人産業技術総合研究所 環境管理研究部門 資源精製化学研究グループ グループ長) [平成 26 年度]
 - ・福井 寿樹 委員 (株式会社 IHI 原子力セクター 原燃プロジェクト部 部長)
 - ・三村 均 委員 (国立大学法人東北大学 名誉教授) [平成 27、28 年度]
 - ・矢板 毅 委員 (国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 物質科学研究センター 放射光エネルギー材料ディビジョン アクチノイド化学研究グループ ディビジョン長/グループリーダー/研究主席)
 - ・吉岡 正弘 委員 (日本原燃株式会社 フェロー (ガラス固化技術))
- (※各委員の役職は平成 28 年 4 月時点、[]内は就任年度)

① 研究推進委員会の開催

平成 26 年度から 28 年度にかけて計 6 回の研究推進委員会を開催し、各委員から研究推進に関わる有益な指摘や助言をいただいた。各委員会の開催概要を表 3.4-1 に示す。

表 3.4-1 研究推進委員会の開催概要

年度	委員会	開催日時	開催場所	主な議事
26	第 1 回	12 月 25 日 15:30～17:30	東工大 大岡山キャンパス 北 2 号館 6 階会議室	・研究概要説明 ・研究進捗状況報告 ・質疑応答・意見交換
	第 2 回	3 月 30 日 14:00～16:40	東工大 大岡山キャンパス 北 2 号館 6 階会議室	・第 1 回委員会議事録承認 ・研究進捗状況報告 ・質疑応答・意見交換
27	第 1 回	11 月 24 日 14:30～17:30	東工大 大岡山キャンパス 北 1 号館 1 階会議室	・平成 26 年度研究成果概要説明 ・研究進捗状況報告 ・質疑応答・意見交換
	第 2 回	3 月 7 日 14:00～17:00	東工大 大岡山キャンパス 北 2 号館 6 階会議室	・第 1 回委員会議事録承認 ・研究進捗状況報告 ・質疑応答・意見交換
28	第 1 回	11 月 24 日 14:00～17:30	東工大 大岡山キャンパス 北 2 号館 6 階会議室	・平成 28 年度成果報告会資料説明 ・研究進捗状況報告 ・質疑応答・意見交換
	第 2 回	3 月 23 日 14:00～17:30	東工大 大岡山キャンパス 北 1 号館 1 階会議室	・第 1 回委員会議事録承認 ・研究進捗状況報告 ・質疑応答・意見交換

各年度の研究推進委員会において委員から受けた指摘や助言のうち、実際の研究や成果とりまとめにフィードバックされた主な内容を以下に示す。

【平成 26 年度】

- ・生の試料に γ 線照射するのは、有機物ならば意味があるかもしれないが、無機の場合はあまり意味がない。それよりも水溶液中にできるラジカルの影響を見るほうが重要なので、2M 硝酸などの中で照射したほうがよい。
- ・どの段階の高レベル廃液をターゲットにするかを決める必要がある。例えば、アルカリ洗浄廃液を混合する前の高レベル濃縮廃液であれば、U、Pu、Na を考える必要がなくなり、硝酸は 3M 程度である。U、Pu、Na がすべて入ってくる可能性がある高レベル廃液であれば、硝酸は 2M 程度となる。
- ・ガラスを評価する場合は、最初に XRD で測定してほしい。結晶が存在しているとそれが原因で浸出してしまうことがあるので、浸出率を測定する前に XRD で結晶の有無を確認する必要がある。

【平成 27 年度】

- ・Al には、収着剤から溶出するものと、収着剤を熱分解したのち鉍酸に溶けてラフィネートとして入ってくるものがある。後者については、 Al_2O_3 が鉍酸に溶解するかどうかも含めて評価する必要がある。
- ・収着機構については、固相だけでなく溶液からも調べることができる。例えば、イオン交換反応あるいは置換反応かを調べる試験において化学量論的に見るのに加えて、収着等温線を調べればよい。また、白金族元素の収着等温線は、高濃度で調べたほうが、例えば BET 型なのか他のタイプなのか分かりやすくなると考えられる。
- ・白金族元素の分散性が高くなるという点では Al を添加したほうがよいかもしれないが、逆に廃液成分がガラスに溶け込みにくくなり、仮焼層の成長やイエローフェーズの増加につながる可能性があることから、慎重に考える必要がある。

【平成 28 年度】

- ・実際の Na 濃度の調製は、まずアルカリ廃液を入れ不足分を $NaNO_3$ で充当している。本来はいろいろな廃液が混合して 1.5M の硝酸になるので、2.5~3M の硝酸で試験をする必要があるが、あえてそれをやらないのは Na 濃度依存性を見たいからということによりよいと思う。
- ・フェロシアン化物の収着性能の比較評価は破過性能についても行った方がよい。
- ・AlHCF の投下量を増やすと収着率が上昇しているが、Al が量的に増えるとガラスへの影響があるので、その辺を見るために各元素の収着容量（収着剤の単位重量当たりの各元素の収着量）を出してもらえるとわかりやすい。
- ・コールドとホットの Ru の収着率の違いがよくわかるように、コールドのデータを載せて比較するとともに、データの信頼性について言及したほうがよい。
- ・ $CaMoO_4$ は実機ではあまり析出しないこと、また均一に分散していれば問題はないことに留意

して報告書をまとめてほしい。

・抽出やカラム分離のような液体を扱う工程の中に1つだけ取り扱いが難しい粉体を扱う熱分解工程が入っているが、できるだけ処理物を移送しないようなシステムにする必要がある。

② 学会での発表活動

平成26年度から28年度の間、学会・研究会等での本研究成果に基づく発表を計54件行い、投稿論文2件が海外の学術誌に採録された。発表のうち日本原子力学会の春の年会・秋の大会では、平成27(2015)年から29(2017)年にかけて表3.4-2に示すような23件のシリーズ発表を行い、研究成果をアピールした。

また、日本化学会第97回春季年会(2017年3月7日)では、約5,000件の発表申込の中からハイライト講演に選出されたテーマ6件うちの1つとなり、記者会見付きの講演(演題:プルシアンブルーの金属イオン収着特性を解明:高レベル放射性廃液ガラス固化処理プロセスの開発を目指す)を行った。

表 3.4-2 日本原子力学会でのシリーズ発表テーマ

発表大会	セッション 番号	シリーズ発表テーマ
2015年秋の大会	E21	「ガラス固化体の高品質化・発生量低減のための白金族元素回収プロセスの開発」:主題(以下、副題のみ) (1) 全体概要 (2) フェロシアン化物の合成と白金族元素及びモリブデン収着試験 (3) セラミックス担体の合成と収着特性 (4) フェロシアン化物ナノ粒子の全反射赤外スペクトルとその解析 (5) フェロシアン化物ナノ粒子の紫外可視拡散反射スペクトルとその解析 (6) 電子計算によるフェロシアン化物ナノ粒子の紫外可視拡散反射スペクトル解析
	E22	
	E23	
	E24	
	E25	
	E26	
2016年春の年会	1G01	(7) フェロシアン化物の白金族元素及びモリブデン吸着特性 (8) 第3周期元素(Al, Si)を用いたセラミックス担体の合成と収着特性 (9) XAFS/UV-Vis 分光及び第一原理計算による硝酸溶液中でのPdイオンの化学形態とプルシアンブルーナノ粒子のPd吸着特性評価 (10) 模擬高レベル廃棄物成分のホウケイ酸ガラスへの拡散・溶解現象の可視化 (11) チオジグリコールアミド系抽出剤と第三級アミンを用いた硫酸水溶液からの白金族元素抽出
	1G02	
	1G03	
	1G04	
	1G05	
2016年秋の大会	2F01	(12) 模擬高レベル廃液成分のホウケイ酸ガラスへの拡散・溶解現象の評価 (13) 分光実験と第一原理計算による硝酸水溶液中における白金族元素およびモリブデンの化学形態解析 (14) フェロシアン化物ナノ粒子への白金族元素およびモリブデンの吸着特性の分光解析 (15) 第一原理計算によるフェロシアン化物ナノ粒子への白金族元素およびモリブデンの吸着機構の解析 (16) 照射済燃料溶解液中における収着試験
	2F02	
	2F03	
	2F04	
	2F05	

2017 年春の年会	2L11	(17) フェロシアン化アルミニウムの白金族元素と Mo の吸着特性及び 燃焼処理による金属イオン回収
	2L12	(18) フェロシアン化物担持用セラミックス担体の合成と収着特性
	2L13	(19) UV-Vis/XAFS 分光および第一原理計算による硝酸水溶液中にお けるルテニウムイオンの化学形態
	2L14	(20) 第一原理計算と分光実験によるフェロシアン化物への白金族元 素およびモリブデンの吸着特性解析
	2L15	(21) 模擬高レベル廃液構成主要元素のホウケイ酸ガラス相内への拡 散・溶解現象解析
	2L16	(22) Extraction of Platinum Group Metals from Nitric Acid Solutions Using Thiodiglycolamides and Tertiary Amines
	2L17	(23) システム評価

4. 結言

4.1 研究成果のまとめ

本業務では、セラミックス担体にフェロシアン化物を含浸した無機吸着剤を開発し、高レベル放射性廃液（HLLW）からの Mo と白金族元素の一括回収・個別分離法を確立することにより、ガラス固化工程の単純化及びガラスへの HLLW の高充填化によるガラス固化体発生量の大幅削減の実現を目的として、開発された無機吸着剤の性能評価と吸着機構の解明、一括回収プロセス導入によるガラス固化体作製への影響評価、無機吸着剤の熱分解技術開発、Mo と白金族元素の個別分離技術開発等に関する研究を実施した。以下に3カ年の研究成果をまとめる。

(1) Mo、白金族元素一括回収用無機吸着剤の開発

① 無機吸着剤の合成及び吸着性能・選択性試験

(a) フェロシアン化物含浸セラミックス吸着剤の合成と吸着性能・選択性試験

Al、Mn、Co、Fe等の金属種が異なるフェロシアン化物を合成し、そのフェロシアン化物を用いて模擬 HLLW に対する吸着試験を行ったところ、フェロシアン化アルミニウム（AlHCF）が、Mo 及び白金族元素に対する吸着性能・選択性が最も高く、Mo、白金族元素の同時回収に適していることが分かった。

一方、白金族元素の吸着に適したセラミックス担体を選択するために、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 等のセラミック担体を常温・常圧で合成可能な流動界面ゾル-ゲル法で合成し、比表面積、細孔分布、分子構造と焼成温度との関係等を調べ、白金族元素に対する吸着試験を行った。その結果、粉体状担体の各白金族元素に対する吸着効果は Al_2O_3 質セラミック担体が最も高いことが判明したが、AlHCF の担体への担持の容易性や鉍酸に対する溶解性等の観点から、セラミック担体としては SiO_2 を選択することとし、担体の形状を粉体状からより実用的な球状に変更した。

この球状 SiO_2 を用いて AlHCF を担持させた無機吸着剤を合成し、模擬 HLLW に対する吸着試験を行ったところ、AlHCF 単体の時と同様、Mo、白金族元素に対する高い吸着性能と選択性を示すことを確認した。

(b) 吸着剤充填カラムの Mo、白金族元素の破過性能試験

(a) で作製した無機吸着剤をカラム充填剤として用いたカラムクロマトグラフィーによる、Mo、白金族元素の破過性能試験を行い、その性能を評価した。その結果 AlHCF を球状 SiO_2 に担持させた吸着剤は、カラム充填剤として使用できることが明らかとなった。

(c) Mo、白金族元素回収システムの最適規模・運転条件の検討

(a) で作製した無機吸着剤による Mo、白金族元素回収に適した回収システムを評価し、そのシステムの最適規模及び運転条件の検討を行った。30～35wt%の高レベル廃液を充填したガラス固化体（高充填ガラス固化体）の製造を考慮しても、高レベル廃液からの Mo と白金族元素の必要な分離率は50%程度であり、分離法は単純な回分吸着法で十分対応できる。

② フェロシアン化物の Mo、白金族元素の吸着機構解明と吸着剤の量子設計

(a) 吸着機構の原子・分子レベルでの解明

結晶構造及び粒径が既知のフェロシアン化物ナノ粒子を用いて、単一金属イオン収着前後の構造変化・電子状態変化及び収着前の金属イオンの硝酸水溶液中における化学形態を粉末 X 線回折・クライオ透過電子顕微鏡・XAFS (X 線吸収微細構造)・UV-Vis (紫外・可視) 分光等による測定及び第一原理計算により、個々の金属イオン (白金族元素、Mo、及び Cs) の収着機構を調べた結果、Ru、Rh、Pd 及び Mo は、主に置換型収着、Cs は内包型収着をしていることが分かった。また、硝酸溶液中での Ru、Rh、Pd 及び Mo の化学形態は、Ru が単座 6 配位、Rh が二座 6 配位、Pd が平面 4 配位、Mo が多核錯体化、であることがそれぞれ分かった。

(b) 吸着剤の設計に向けた吸着機構における電子論的主要因子の抽出

3つの収着パターン (表面吸着型、置換型、侵入型) の原子・分子モデルを用いて、フェロシアン化物ナノ粒子に対する個々の金属イオンの収着機構を決めている主要な電子論的因子を抽出することにより、ガラス固化体の高品質化・発生量低減のための白金族元素回収プロセスに最適な収着剤の設計指針の基礎基盤構築を図った。電子論的因子については、理論解析から収着金属のイオン半径及び価数のみならず、金属イオンのフェロシアン化物結晶格子中での拡散パスにおける安定位置が、収着パターンを決める 1つの大きな要因であることが示唆された。また、置換エネルギーの定量的な見積りから、フェロシアン化物の骨格を成す Fe と白金族元素との置換は酸化雰囲気において進行することも分かった。

③ 高レベル廃液環境における無機吸着剤の吸着性能試験

(a) 無機吸着剤への γ 線照射試験

(1)-①-(a) で作製した無機収着剤及びそれを構成しているフェロシアン化物とセラミックス担体の複数種類の試料に対して、1~10MGyの γ 線照射を行った。Mo、Pd、Rhの収着率は γ 線照射によって変化しなかったが、Ruの収着率は化学形態の変化により約 1/4に低下した。 γ 線照射による収着率の時間変化はほとんど見られなかった。

(b) 実高レベル廃液を用いた無機吸着剤の吸着性能試験

(1)-①-(a) で作製した無機収着剤を用いて実高レベル廃液中の Ru、Rh、Pd、Mo の収着試験を実施した結果、無機収着剤は実高レベル廃液中においても良好な収着性能を発揮することを確認した。

(2) Mo、白金族元素一括回収プロセス導入のガラス固化体作製への影響評価

① 模擬 HLLW を用いたガラス固化体の作製とその性状評価

(a) 模擬 HLLW に含まれる FP 金属のガラスへの溶解と固化体作製

TG を用いた金属硝酸塩の熱分解速度の評価法、及びその場観察小型炉 (高温観察システム) を用いたガラスへの金属元素の溶解速度の評価法を確立し、その評価法を用いて模擬 HLLW を溶け込ませたガラス固化体中の主要核分裂生成物 (FP) 金属硝酸塩の酸化物への熱分解速度、及びガラスへの溶解状態を評価したところ、主要 FP 金属塩 (アルカリ・アルカリ

土類系、ランタノイド系、白金族系) のガラス固化体作製における熱分解速度／ガラス化反応速度をシミュレートすることができた。これらの熱分解後の酸化物とそのガラスへの拡散・溶解と温度域の関係を定量的に示し、酸化物の拡散温度域は～700℃、溶解温度域は 700～900℃であることを明らかにした。

また、Mo、白金族元素を含む模擬 HLLW 構成主要元素から成る硝酸塩の昇温に伴う相変化、相挙動、熱分解反応及び既存のガラス原料を用いたガラス化反応の現象解析を行うと共に、ガラス固化体の形成・性状に及ぼす Mo、白金族元素の影響を評価したところ、Mo 及び白金族元素はガラス相内への拡散が起こりにくく、特に Mo はガラス相から拡散してくる Ca 元素と模擬 HLLW／ガラス界面で CaMoO_4 を生成することが分かった。また、 CaMoO_4 はガラスとの相溶性が極めて悪く、ガラス相と相分離を起こすことを明らかにした。

(b) ガラス固化体の金属分散状態の評価と性状評価

(2)-①-(a) で作製されたガラス固化体内の主要FP金属の溶解・拡散現象を評価し、主要FP金属の分散状態及び相分離状態等を評価した。その結果、高温観察システムを用いたその場観察により、昇温に伴う模擬HLLWのガラス固化体の相変化、相状態（固体、熔融塩、気体発生）、及び流動性を把握した。また、AIHCFによるMo、白金族元素の回収後の廃液に混入が予想されるAlを含む模擬HLLW/ $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ /ガラス系について、主要FP金属であるMo、白金族元素のガラス固体内への凝集・析出、分散状態及び相分離と Al_2O_3 との関連性を明らかにした。

(c) ガラス固化体からの金属イオン溶出試験

(2)-①-(a) で作製されたガラス固化体からの金属イオン溶出試験として、MCC-1 法に準拠した試験装置を用いて溶出試験を実施し、ガラス固化体からの溶出挙動の評価を行った。その結果、無機収着剤により Mo、白金族元素等を収着処理したあとの模擬 HLLW を用いたガラス固化体からの金属イオンの溶出挙動は、標準のガラス固化体（未処理の模擬 HLLW を用いたガラス固化体）と比較して同等以上の化学安定性を有していることを確認した。また、収着処理により Mo、白金族元素を除去することで、ガラス固化体中により多くの廃棄物を充填することが可能であり、ガラス固化体の発生量を低減できる見通しを得た。

② 高減容ガラス作製とその性状評価

(a) 高減容ガラス固化体作製とその性状評価

AIHCFを用いてMo、白金族元素等を収着したあとの模擬HLLWを実際に作製し、Mo、白金族元素の回収プロセス導入によりガラスメルトに供給されるHLLW組成を推定した。また、AIHCFを用いてMo、白金族元素等を収着したあとの模擬HLLWを調整し、ホウケイ酸ガラスへの模擬HLLWのガラス固化を行い、主要FP金属の分散状態、相分離状態等を評価した。

AIHCF で収着した後の模擬 HLLW を用いてガラス固化体を作製したものについては、光学顕微鏡観察や微小部蛍光 X 線分析装置による元素マッピング測定の結果、白金族元素の析出は見られず、ガラス内に分散した状態であった。

(b) ホウケイ酸ガラス組成の高減容化への影響評価

ホウケイ酸ガラスを構成している元素と Mo、白金族元素を含む模擬 HLLW 構成主要硝酸塩の熱分解生成物間相互作用を各種元素の拡散・溶解現象を基に解析を行い、ホウケイ酸ガラス内への主要元素の溶解状態を調べ、ホウケイ酸ガラス組成の高減容ガラス作製に対する影響を評価した。その結果、ホウケイ酸ガラス組成の $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比が低下 (B_2O_3 が増大) すると、ガラスに取り込まれる未反応 HLLW の割合が増大し、熔融ガラス内における反応量が増え、反応に伴う発生気体 (NO 、 O_2) により、熔融ガラス内に多数の気泡が発生することが分かった。このため熔融状態を含む仮焼層は膨張し、このことが熱移動抵抗の増大に繋がることが示唆された。

(c) 模擬 HLLW を用いた高減容ガラス固化体からの金属イオンの溶出試験

Mo、白金族元素の回収プロセス導入によりガラスメルターに供給される HLLW 組成を推定し、模擬 HLLW を調整した。また、既存のガラス原料を用いて模擬 HLLW の高充填化を行い、ガラス固化体中の主要 FP 金属の分散状態、相分離状態等を評価した。さらに、この高減容ガラス固化体に対して金属イオン溶出試験及び高温粘度試験を実施し、溶出挙動の評価を行った。

具体的には、まず AIHCF を用いて Mo、白金族元素等を収着したあとの模擬 HLLW を作製し、その組成を実測した結果から、Mo、白金族元素の回収プロセス導入によりガラスメルターに供給される HLLW 組成を推定した。その HLLW を用いた高減容ガラス固化体について、主要 FP 金属の分散状態、相分離状態等を評価したのち、同ガラス固化体からの金属イオン溶出試験を行った結果、現行ガラス固化体と同程度の良好な化学的耐久性を示すことを確認した。また、高温粘度については、収着により白金族濃度が低下したことで、高充填化しても現行ガラス固化体とほぼ同等の粘度であり、ガラス熔融炉の運転上問題ないことが分かった。

(3) Mo、白金族元素の元素分離プロセスの開発

① Mo、白金族元素の個別回収技術開発

(a) HDEHP 抽出剤による抽出液からの Mo 分離試験

HDEHP 抽出剤を用いて Mo、白金族元素等を含む鉬酸溶液からの Mo 抽出試験を行い、Mo を個別分離するための抽出・溶離条件を調べた。26 成分模擬 HLLW を用いた収着試験後の AIHCF を熱分解させ、その熱分解生成物を水や鉬酸によって洗浄することにより得られた抽出液の組成を元に模擬抽出液を作製し、模擬溶液からの HDEHP 抽出剤を用いた Mo 抽出試験を行ったところ、Mo が高選択的に抽出された。

(b) アミド抽出剤を用いた白金族元素の個別分離試験

Pd、Ru 及び Rh の硝酸溶液系での化学種の同定、及びアミド系、スルフィド系抽出剤による白金族元素の抽出試験を行い、白金族元素を個別分離するための抽出・溶離条件を調べた。具体的には、アミド・スルフィド系抽出剤により Pd が選択的に抽出されること、及びアミン系抽出剤とアミド・スルフィド系抽出剤の混合溶液により Rh、Ru が抽出可能なことが分かった。また、チオ尿素溶液により各金属の溶離が可能であった。

さらに、チオジグリコールアミドによる選択的 Pd 抽出の最適化を行うとともに、アミン-

スルフィド混合溶媒による Rh、Ru 抽出における協同効果現象を考察し、最適な抽出剤の組合せについて明らかにした。また、硝酸溶液からの Pd、Ru 及び Rh 抽出率の時間依存性等を詳細に調べることで、チオジグリコールアミド構造や協同抽出系の組合せに関して、各金属抽出の最適条件を明確化し、これらの抽出系を組み合わせることで白金族元素を個別分離するためのフローシートを提案できた。

② ガラス固化システム構築のための要素技術開発

(a) 模擬 HLLW で吸着試験後の無機吸着剤の燃焼試験

Mo、白金族元素を収着させたフェロシアン化物の最適な燃焼条件の検討を行った。また、酸化分解に伴う発熱量、及び燃焼残渣中の Mo、白金族元素の化学形態を調べた。具体的には、26 成分模擬 HLLW において、Mo、白金族元素を収着させた AIHCF の熱分解試験を行った結果、酸素が少ない条件下で穏やかに加熱することにより、水や鉬酸による溶出試験で Mo と白金族元素が効率良く溶出した。また、その熱分解に伴う発熱特性を熱重量・示差熱分析装置により調べた。さらに、溶出液中の陰イオンをイオンクロマトグラフィーにより分析した結果、検出された陰イオンのほぼ全てがシアン酸イオンであり、残渣中の Mo、白金族元素の化学形態はシアン酸塩が多く含まれていることが分かった。

(b) 燃焼後の無機吸着剤からの白金族元素と Mo の鉬酸による溶出

熱分解後の無機吸着剤からの鉬酸による溶出試験を行い、白金族元素と Mo を効率良く溶出させるための溶出条件を検討し、溶出液の組成を明らかにした。26 成分模擬 HLLW において、Mo、白金族元素を収着させた AIHCF の熱分解試験を行ったのちの燃焼残渣からの溶出試験の結果、洗浄液として 60°C の蒸留水を用いることにより、Mo と白金族元素を高選択的に効率良く溶出できた。

③ Mo、白金族元素一括回収を伴ったガラス固化システムの評価

(a) Mo、白金族元素回収システムの工学評価

Mo、白金族元素一括回収システムを伴ったガラス固化システムにおける Mo、白金族元素等の物質収支、及び二次廃棄物排出量、ガラス固化体の発生本数を明らかにし、新しいガラス固化システムの工学的評価を行った。高充填ガラス固化体の製造に必要な HLLW からの Mo、白金族元素の除去率は、廃棄物充填率:30wt% で Mo:46%、白金族金属 (PGM) :32%、廃棄物充填率:35wt% で Mo:59%、PGM:48% であった。AIHCF を使った Mo・白金族元素同時回収システムでは、1 m³ 高レベル廃液 (Mo の 20% が沈殿していると仮定) の処理に 80kg の AIHCF を用いた場合、Mo:86%、PGM:48% を収着除去でき、処理後の高レベル廃液は 35wt% の高充填ガラス固化が可能である。ただし、高充填ガラス固化体は発熱量が大きいために中間貯蔵期間の長期化という問題が起こるが、発熱の原因となる Sr、Cs を 90% 除去することで、35wt% の高充填ガラス固化体においても中間貯蔵を 40 年に短縮でき、実用的な地下埋設が可能になる。

本システムの導入により、35wt% の高充填ガラス固化体を製造すると、ガラス固化体の発生本数は現行 (六ヶ所再処理工場) の 43% まで低減できる。さらに、現行のガラス固化プロセ

スで行われている HLLW の希釈やメルター洗浄運転などの付加的操作が不要となり、それに伴って発生するガラス固化体も削減できることから、それも全て合わせると現行の3分の1程度までガラス固化体の本数を削減可能である。

(4) 研究推進

収着分離とガラス固化の専門家 6 名を外部委員として招き研究推進委員会を設置し、平成 26～28 年度で計 6 回の委員会を開催した。各委員会において、研究進捗状況を報告した後、各委員との意見交換を通して多数の有益な指摘や助言を得ることができ、研究にフィードバックすることができた。

また、本研究成果に基づく学会・研究会等への発表を計 51 件行い、投稿論文 2 件が海外の学術誌に採録された。発表のうち日本原子力学会の春の年会・秋の大会では平成 27～28 年度にかけて 23 件のシリーズ発表を行い、研究成果をアピールした。

4.2 今後の展望

本事業の3か年で、セラミックス担体にフェロシアン化物を含浸した無機収着剤を使って、高レベル廃液中の Mo、白金族元素の同時回収システムを導入することにより、ガラス固化工程の単純化及びガラスへの HLLW の高充填化によるガラス固化体発生量の大幅削減を目指した結果、六ヶ所再処理工場における現状のガラス固化工程で発生する固化体の本数を3分の1程度まで減少できる見通しが得られた。提案する Mo、白金族元素同時回収システムの成立性については本事業を通して十分に証明できたと思うが、さらなるシステムの高度化や実用化にあたり、次のステップとして今後実施すべき項目を以下に示す。

(1) 本事業で提案した「Mo、白金族元素同時回収システム」の高度化・実用化

- ①フェロシアン化物への Mo・白金族元素収着機構の解明と収着剤の高性能化
- ②Mo・白金族元素を収着したフェロシアン化物の熱分解による Mo・白金族元素回収技術の高度化
- ③フェロシアン化物の熱分解物からの収着剤の再生技術の開発
- ④Mo・白金族元素分離、Sr・Cs 分離、ガラスメルターを組み合わせた高充填ガラス製造システムの確立
- ⑤フェロシアン化物をクラウンエーテルゲルで固定した Sr、Cs 同時回収プロセスの開発
- ⑥高充填ガラス固化体製造に適したガラス原料の研究

(2) 使用済み MOX 燃料再処理で発生するガラス固化体の高充填化

- ⑦使用済み MOX 燃料再処理での高充填ガラス固化体製造に必要な核種分離システムの構築
- ⑧MOX 燃料再処理で製造された高充填ガラス固化体の核種保持性能の向上
- ⑨再処理、核種分離 (MA、Sr・Cs、Mo・白金族元素)、ガラス固化、深地層処分の技術統合化による環境低負荷型バックエンドシステムの構築