

次世代燃料サイクルのための高レベル廃液調整技術開発

(受託者)独立行政法人日本原子力研究開発機構

(研究代表者)森田泰治 原子力基礎工学研究部門

(再委託先)国立大学法人東北大学、国立大学法人京都大学、
財団法人電力中央研究所、国立大学法人大阪大学

(研究開発期間)平成21年度～23年度

1. 研究開発の背景とねらい

次世代燃料サイクルにおいて再処理の対象となる高速炉燃料では、現状の軽水炉使用済燃料に比べ白金族元素（ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)）の量が増えるとともに、燃料溶解時にはモリブデン(Mo)－テクネチウム(Tc)－Ru－Rh－Pdの合金が主成分とされる不溶解残渣の発生量が増大する。現在の再処理ではこの不溶解残渣を高レベル廃液と混合した上で、ガラス固化しているが、ガラスの均一性維持やガラス熔融時の操作性に悪影響を与えるとされており、将来は別途処理することが必要になると考えられる。高レベル廃液中に溶解したPd、Ruについても同様であり、イエローフェーズを生成する限界濃度の低いMoとともに、これらの元素の分離と不溶解残渣個別処理によって高レベル廃液のガラス固化を容易にすることができる。

本事業では、U、Pu分離後の高レベル廃液からのMo、Pd、Ruの分離技術及び不溶解残渣の高度処理技術を開発した。分離技術開発では、複雑な挙動を取るこれら3元素の溶存状態分析技術を開発すると共に、分離法開発効率化に役立たせるためPdの有機相における錯形成に関する熱力学基礎データを取得した。不溶解残渣の高度化処理技術開発では、模擬不溶解残渣を用いた試験等による不溶解残渣の性状評価、実不溶解残渣を用いて洗浄法検討、新たな不溶解残渣固化法開発を実施した。

2. 研究開発成果

(1) Mo-Pd-Ru分離技術開発

① Mo抽出分離技術開発

a. 酸性抽出剤による分離プロセス開発

Moの抽出分離では、酸性リン酸エステル抽出剤であるHDEHP(ジ-2-エチルヘキシルリン酸：図1)による抽出分離プロセスを検討した。バッチ抽出試験により、Moと共にZrが抽出されること、Yの分配比が比較的高くこれを抽出しない条件の探索がポイントであること、Moは過酸化水素で、Zrはシュウ酸で逆抽出可能であること等を明らかにした。これを基にミキサセトラによる連続抽出試験を行い、元素の分離挙動を把握した。この試験では、Mo、Zr等について必ずしも十分な抽出率、逆抽出率が得られなかったが、抽出プロセスのシミュレーション解析技術を確立し、この解析により最適条件を求めることができ、抽出分離プロセスとして十分成立すると評価した¹⁾。

b. CHON抽出剤開発

Mo分離の代替抽出剤開発としてのリン(P)含まない抽出剤、即ちCHON抽出剤の開発では、DEHDO(5,8-ジエチル-7-ヒドロキシ-6-ドデカノンオキシム：図2)を検討した。

文献情報に基づき、合成法、精製法を確立し、抽出性DEHDO anti体の精製品(白色結晶)を得た。DEHDOはドデカンに可溶である。これを用いたバッチ抽出試験の結果、DEHDOはMo、Zr、Pd以外の核分裂生成物を抽出しないこと、ただ、Moの抽出は可能であるものの、逆抽出が困難であること

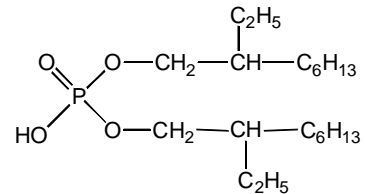


図1 HDEHPの構造

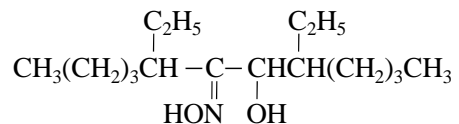


図2 DEHDOの構造

等を明らかにした。DEHDOは、元素選択性、Pを含まない点等魅力のある抽出剤であるが、逆抽出が困難であることから繰り返し使用が不可能であると考えられる。

② Pd抽出分離技術開発

a. 最適抽出系開発

Pdの抽出分離では、当初計画による長鎖ケトンモノアミド抽出剤による分離と、Mo分離で検討対象となったDEHDOによる抽出分離法について検討した。抽出系基礎データ取得では、ナノカロリーメータシステムによるこれまで適用例の少ない有機相中での熱量滴定法を確立し、長鎖ケトンモノアミド抽出剤系で2つの抽出剤の協同効果と抽出に伴うエンタルピー利得との相関を見出した。DEHDO抽出系では、Pd抽出が非常に大きな発熱反応

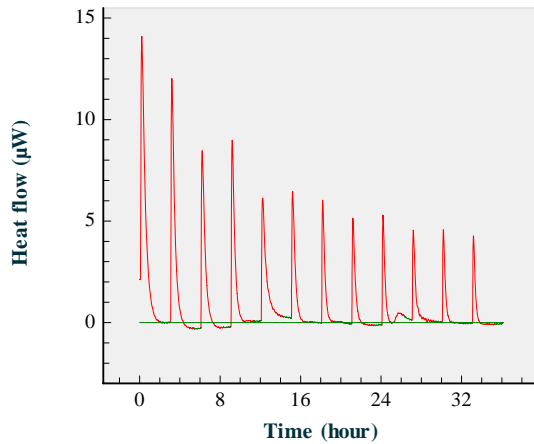


図3 DEHDOドデカン溶液-3mM Pd, 3 M硝酸溶液の熱量滴定結果

であること(図3)、即ちDEHDO-Pd錯体は非常に安定であり、これがPdの逆抽出を困難にしていること、Pdの抽出化学種がPd濃度により変化している可能性があることを示した。

b. 分離プロセス開発

当初の計画による長鎖ケトンモノアミド抽出剤によるPd抽出では、2つの抽出剤の協同効果が観測されるもののPdの抽出分配比が十分大きな値とはならず、適用は困難であることを明らかにした。代わって検討したDEHDOでは、Pdに対する選択性が非常に高いこと、しかし、Moの場合と同様に逆抽出に課題があることを示した。逆抽出についてはガス発生があるものの亜硝酸を用いれば可能であることを見出し、この逆抽出工程を含むミキサセトラによる連続抽出試験を実施し、Pdの抽出、逆抽出を確認した。この逆抽出法ではDEHDO自身に変化していることが考えられ、この点は詳細な検討が必要である。

③ Ru電解酸化分離技術開発

Ru電解酸化分離では、最適電解条件、電解槽の大容量化、揮発したRuO₄の湿式及び乾式回収等を検討した。電解の際の沈殿生成を抑制することがポイントであり、そのための最適条件を明らかにすると共に²⁾、1L規模の電解試験によりRu揮発分離を確認した。湿式回収ではNaOHやギ酸の溶液の使用が効率的であること、乾式回収では回収部の温度を200℃以上に保持すること

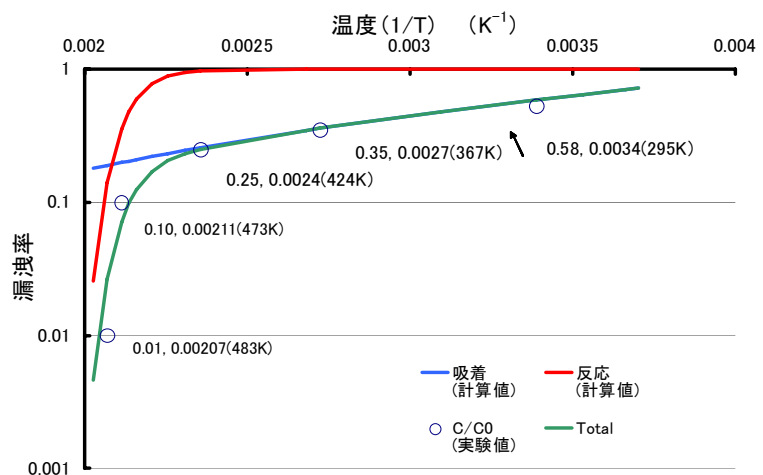


図4 乾式回収装置からのRu漏洩率(実験値)と吸着と反応速度から計算したRuO₄残留率との比較

とで99%以上の回収が可能であること(図4)等を明らかにした。乾式回収法はこれまでほとんど検討されてこなかった画期的な手法であり、波及効果も大きいと考えられる。

④ 溶存状態分析技術開発

Mo, Pd, Ruの溶存状態分析技術開発では、透過型吸光分光分析法により、Pdの硝酸錯体の生成定数の算出³⁾等を行うと共に、反射型吸光分光分析法については適用性、適用範囲拡大のための要件を明らかにした⁴⁾。反射型吸光分析法は、オンライン分析への適用が考えられる。電気化学測定では3元素共存系で試験し(図5)、3元素が共存しても個々の錯生成には変化が生じないことを明らかにした。以上により、元素共存系溶液へ適用可能な分析手法を開発した。

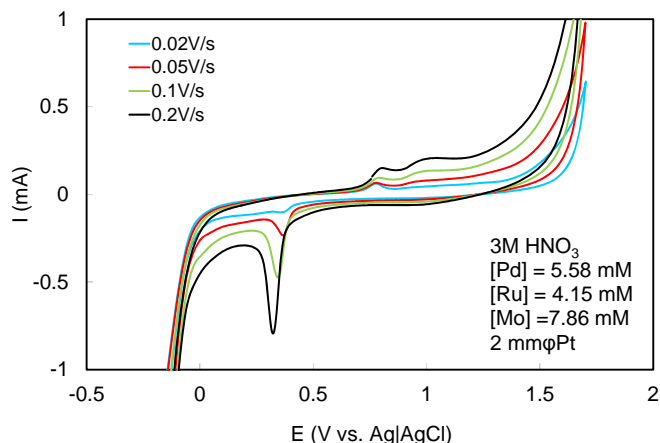


図5 Pd, Mo, Ruを含む3M硝酸溶液中でのCV

⑤ 分離技術総合試験

一連の分離プロセスの総合試験では、Mo, Pdの抽出分離プロセスとして、プロセス概念1としてHDEHPによるMo(及びZr)分離-DEHDOによるPd分離の2段階分離法と、プロセス概念2としてDEHDOによるMoとPdとを同時に分離する方法を検討した。プロセス概念1では、HDEHP抽出法について、製品溶液処理の低コスト化が課題であるが、シミュレーション解析によるプロセス設計も可能であり、実用化に大きな障害はないと考えられる一方、DEHDO抽出法においてはPdの選択的分離が可能であるが、逆抽出が困難であり、DEHDO自身の変化等まだ基礎的にも検討すべき点が多いという得失がある。プロセス概念2では、MoとPdを同時に分離できるという利点があるが、逆にMoとPdを分離できず、またプロセス概念1の場合の同じくDEHDOについてまだ検討すべき点が多く、また繰り返し使用が不可能と考えられるDEHDOの消費量がPd単独分離の場合と比べて多くなるという得失がある。Mo, Pdの抽出分離の後にRuを電解酸化分離するが、両プロセスとの間に濃縮工程の付加がRu除去率向上のために必要であること、有機物の十分な洗浄が必要であることを示した。

総合的に判断し、プロセス概念1の方が現実的と考えられ、図6に示すように、①HDEHP抽出によるMo及びZrの分離-②DEHDO抽出によるPd分離-③有機物洗浄、濃縮・脱硝-④電解酸化法によるRu分離(+乾式回収)の一連の工程が適切と考えられる。

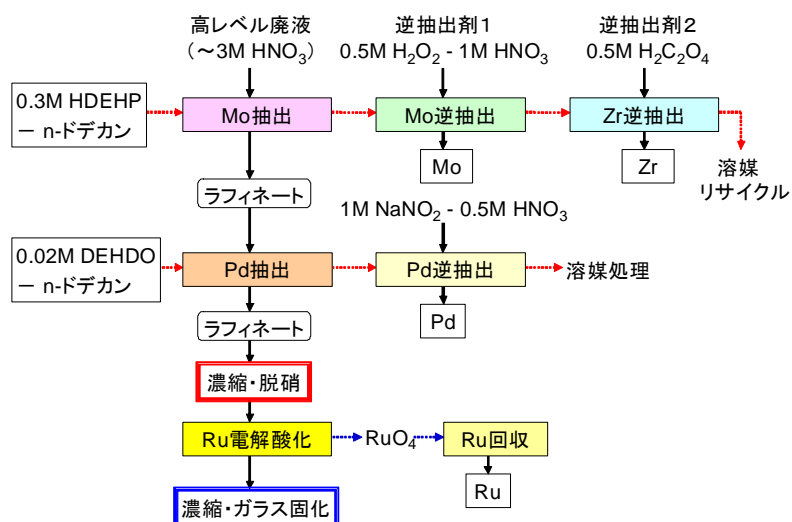


図6 Mo, Pd, Ru 分離プロセス概念

(2) 不溶解残渣高度化処理法開発

① 不溶解残渣の性状及び溶解挙動解析

不溶解残渣の性状評価では、燃料の燃焼に伴う白金族元素等の生成量を評価すると共に、これ

までの報告例を調査して、不溶解残渣合金成分主要5元素の割合は、Mo:20~30%、Tc:5~10%、Ru:40~60%、Rh:10~15%、Pd:10~20%であること、燃料中の生成量に対する不溶解残渣への移行率は、Mo:15~30%、Tc:30~40%、Ru:50~60%、Rh:40~60%、Pd:15~35%であること等を評価した。溶解挙動解析では、模擬不溶解残渣組成と加熱3M硝酸に対する溶解性との関係を実験的に調べ、Pd含有率増加は残渣の溶解性をあげ(図7)、逆にRu含有率の増加は溶解を抑制すること等を明らかにした。燃料溶解槽に供給される合金の組成と粒径及び滞留時間により、合金の溶解量と排出される不溶解残渣の組成が決定されることになる。

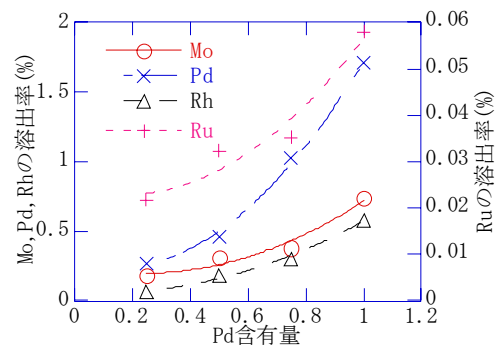


図7 Pd含有量と15日後の溶出率

② 不溶解残渣洗浄法検討

不溶解残渣洗浄法検討では、実際の使用済燃料を少量溶解して得た不溶解残渣を用いて試験を行い、上記主要5元素による合金の他に固体成分として混入する可能性のあるZr-Moの沈殿に対してはシュウ酸による洗浄が有効なこと、この際Puに対する洗浄効果も見出され、 α 放射性核種に対する除染効果も期待できること等を明らかにした。ホットセル内で行った試験管レベルの洗浄試験では、不溶解残渣への α 放射性核種混入量は洗浄により約1/50以下となった。

③ 不溶解残渣固化技術開発

不溶解残渣固化法検討として、初めに煅焼法について模擬不溶解残渣合金成分を用いて試験したが、空气中、アルゴン雰囲気下、いずれも条件下においても強固な固化体を得ることはできなかった。空气中での煅焼ではMoの揮発も観測された。しかし、不溶解残渣合金成分を Al_2O_3 のような安定酸化物との複合材料として固化することは可能であること、高レベル廃液より分離したPd(Pd金属或いはPdO)及びRu(RuO_2)と共に不溶解残渣を固化する場合には必ずしも Al_2O_3 等の固化助剤は必要ないことを明らかにした。図8に固化体作成例を示す。ただし、いずれの場合においても、常圧焼結では安定化固化体とすることはできず、加圧焼結が必要である。以上により、不溶解残渣合金成分と分離回収したPd及びRuとの一括固化法を開発した。

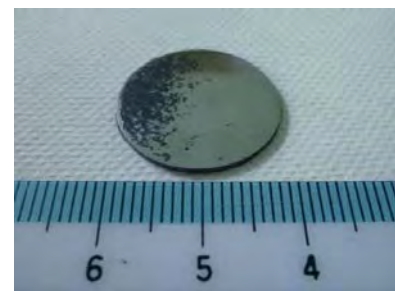


図8 加圧焼結による固化体作成例
 $Mo_3Ru_5Rh_1Pd_1+3Pd+15/4(RuO_2)$

3. 今後の展望

実用化に向けて、HDEHPによるMo抽出分離では製品溶液の効率的処理法開発が、DEHDOによるPd抽出分離ではDEHDO製造の低コスト化が、Ru電解分離ではメンテナンスを考慮した電解装置の設計が必要であると考えられる。不溶解残渣の洗浄、固化においても装置開発が必要である。

4. 参考文献

- 1) 森田泰治, 他, JAEA-Research 2012-031 (印刷中) (2012).
- 2) S. Sato, et al., J. Nucl. Sci. Technol., **49** (2) 182-188 (2012).
- 3) T. Fujii, et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., **290** (2) 475-478 (2011).
- 4) T. Fujii, et al., Accepted for publication in J. Radioanal. Nucl. Chem., (2012).