

# 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

(受託者) 国立大学法人東京工業大学

(研究代表者) 竹下健二 原子炉工学研究所

(再委託先) 国立大学法人名古屋大学、独立行政法人日本原子力研究開発機構

(研究開発期間) 平成26年度～28年度

## 1. 研究開発の背景とねらい

### ①本研究の背景

- 全国の原子力発電所には重金属基準で約2万トンも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処理処分が喫緊の課題となっている。こうした廃棄物の再処理に伴って発生する高レベル放射性廃液（HLLW）には、大部分の核分裂生成物が集められており、ホウ珩酸ガラスに放射性核種を閉じ込めた後、深地層処分されることになっている。しかし、HLLW を閉じ込めるガラス固化工程は核燃料再処理において最も難しい技術であり、六ヶ所再処理工場の安定した商業運転のためにも、しっかりとした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の沈積である。ここでいう白金族元素とはパラジウム（Pd）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）の3元素を指し、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 である。Mo の発生量は更に多く 3.13kg である。白金族元素は、ガラスにほとんど溶解しない（ホウ珩酸ガラスでは溶解限度が、Pd：約 0.05wt%、Ru：約 0.1wt%）。Pd, Ru, Rh はガラス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精々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、ガラスの電気抵抗が低下し、熔融ガラスは高粘性化する。その結果、通电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、ガラス固化プロセスの連続運転ができなくなる。一方、Mo はモリブデン酸として存在し、ガラスに溶解しきれなかったモリブデン酸塩はガラスから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されやすくなり、白金族元素と Mo の存在によりメルターの運転はより困難になる。

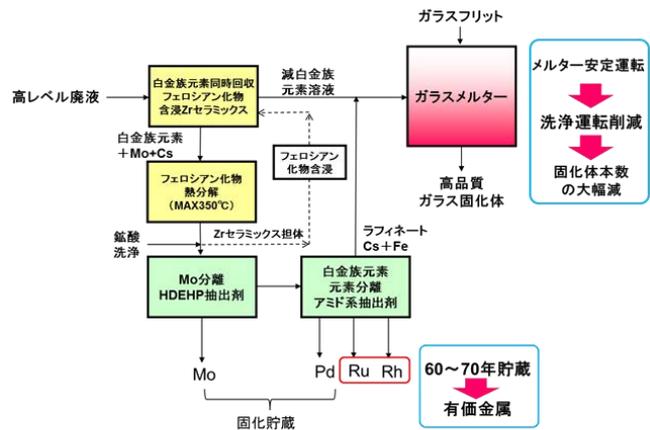


図1 HLLWからの白金族元素、Mo回収システム

### ②研究目的

- 白金族元素のメルター底側面への沈積と Mo によるイエローフェーズ形成を抑制することにより、HLLW の濃度調整や洗浄運転が不要となりガラス固化体の発生本数を大幅に減らすこ

とができ、かつイエローフェーズの形成の抑制によりメルターからの溶融ガラスの安定流下とガラス固化体の高品質化を達成できる。本研究では図 1 のように HLLW からの白金族元素、Mo の分離システムを構築する<sup>(1)</sup>。①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を達成する。②白金族元素と Mo を含まない HLLW を使ったガラス固化体製造と HLLW 高充填化 (22wt%→35wt%) によるガラス固化体発生量の大幅削減を達成する (発生量を 30-40%にまで低減)。③白金族元素と Mo の個別分離技術を開発して、Ru や Rh など有価金属の一般産業へのリサイクルを可能にし、核廃棄物中の有用物利用 (原子力鉱山) の道を開く。

## 2. 研究開発成果

### (1) Mo、白金族元素一括回収用無機吸着剤の開発

#### ① 無機吸着剤の合成および吸着性能・選択性試験

- 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 成分系金属イオン (Pd、Ru、Rh、Cs、Na、Fe、Mo、Gd) の吸着試験を行った。フェロシアン化 Al (AlHCF) が、Mo 及び白金族元素に対する吸着性能が最も高く、Mo、白金族元素の同時回収に適していることが分かった。更に AlHCF の最適な合成条件を検討した結果、表 1 に示すように合成時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を 1 : 2 とすることで安定に AlHCF が合成できた<sup>(2)</sup>。

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> などのセラミック担体合を常温・常圧で合成可能な流動界面ゾル-ゲル法で合成できた。更に ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系セラミックス担体の比表面積、細孔分布、分子構造と焼

表 1 1.5 M硝酸水溶液を用いた8成分吸着試験結果

試料	特徴	Pd	Ru	Rh	Cs	Na	Fe	Mo	Gd
		吸着率 [%]							
AlHCF	Fe: Al = 1:2	100	93.6	30.9	29.2	-4.3	5.0	53.3	1.9
	Fe: Al = 1:3	100	96.0	53.8	26.7	-3.9	21.2	47.9	31.2
MnHCF		100	84.4	31.8	26.6	6.5	40.8	41.9	36.9
FeHCF		100	68.4	27.0	26.5	9.1	-22.3	43.6	41.6
CoHCF		93.3	46.4	24.7	26.4	12.2	36.5	38.6	42.8

成温度との関係を明らかにした。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、白金族元素 (Ru、Rh、Pd) 吸着試験を行った。TiO<sub>2</sub> 担体や ZrO<sub>2</sub> 担体には Ru が比較的吸着しやすく、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体の白金族元素吸着性能が高いことが分かった。

#### 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

- ①で合成されたフェロシアン化物への白金族元素と Mo の吸着機構を明らかにするためにフェロシアン化物のシアノ基の振動モード、格子定数、電荷移動、IR/UV-Vis スペクトルを再現するモデル構築、原子レベル観察を実施し、以下の(1)~(5)のような成果を得た。
- (1) 連続可変角 ATR アクセサリを設置した高分解能フーリエ変換赤外分光システムを立ち上げ、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。(2) 高分解能透過電子顕微鏡および粉末 X 線回折を用いて吸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。(3) フェロシアン化物の Mo、白金族金属の吸着機構を調べるために、紫外可視分光 (UV-Vis) 装置を用いて、フェロシアン化物と構成金属イオンの間で起こ

る電荷移動吸収帯を測定し、データベース化した。(4) フェロシアン化物への Mo、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、フェロシアン化鉄に対して、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。(5) 結晶性の高いフェロシアン化鉄ナノ粒子を用いて、クライオ透過電子顕微鏡 (HRTEM) による原子レベル観察のための操作条件を検討し、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 (図 2)。

### 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

- AIHCF と、ZrO<sub>2</sub> 担体に対して 10MG y まで  $\gamma$  線照射を行ったが、X 線回折パターンに大きな差異は観察されず、結晶構造に変化は見られなかった。AIHCF に関しては Pd、Ru、Rh、Cs、Na、Fe、Mo、Gd の 8 成分吸着試験、ZrO<sub>2</sub> 担体に関しては白金族元素の吸着試験を行ったが、 $\gamma$  線照射後の ZrO<sub>2</sub> 担体及び AIHCF の吸着性能は低下しなかった。

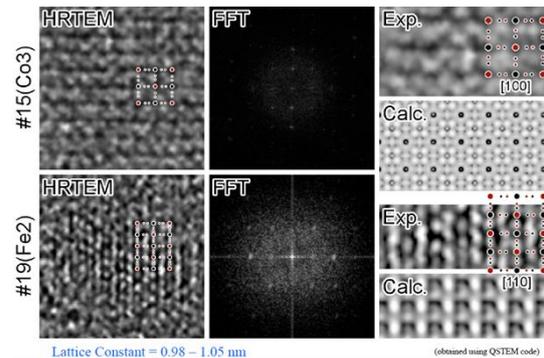


図 2 CoHCF及びFeHCFのHRTEM像

### (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

- 模擬処理 HLLW を構成している主要硝酸塩 15 種類の室温～1200℃の温度域における熱分解反応およびガラス化反応の速度解析を行い、主要硝酸塩の反応温度域と各硝酸塩の熱分解速度の関係を明らかにした。高温域 (600℃～830℃) ではアルカリおよびアルカリ土類系硝酸塩、中温度域 (350℃～600℃) ではランタノイド系硝酸塩、低温域 (室温～350℃) では白金族・遷移金属・他硝酸塩が熱分解された。
- その場観察小型炉 (高温観察システム) を用いて、模擬 HLLW 係及び模擬 HLLW/ホウケイ酸ガラス混合系の室温～1000℃における相変化・溶解・流動を可視化し、各系の状態変化を調べた。更にその場観察小型炉及び EPMA を用いてガラスへの金属の溶解・拡散現象を調べた (図 3)。

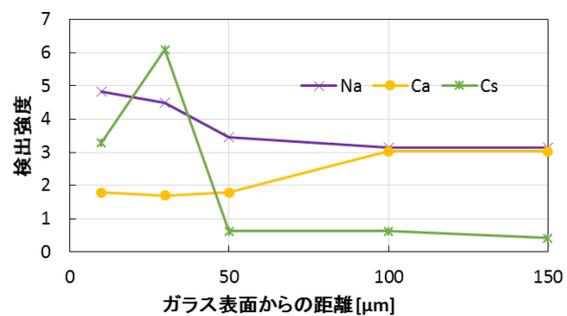


図 3 700℃加熱試料内金属の濃度分布

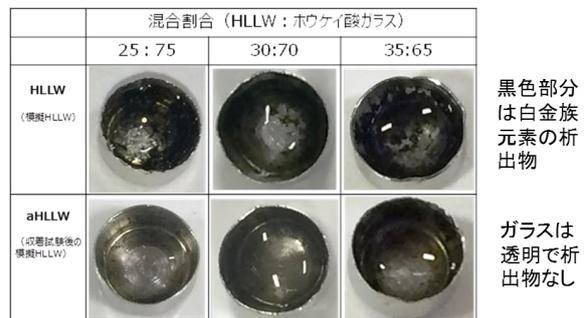


図 4 模擬HLLW及び吸着試験後の模擬HLLWを含有したガラス固化体

#### ② 高減容ガラス作製とその性状評価

- AIHCF を用いて模擬 HLW 溶液 (26 成分) 中の金属イオンを収着させて、Mo、白金族元素の量が低減した模擬 HLW (処理済模擬 HLW) を作製した。それを乾燥させた粉末と処理前

模擬 HLW 粉末をホウ珪酸ガラス粉末に 25~35wt%の割合で混合し、1200°Cまで加熱してガラス固化体を得た。飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) によるガラス固化体表面の元素マッピングと光学顕微鏡による表面観察を行った。図 4 に示すように処理前の模擬 HLW を用いたガラス固化体では、白金族元素の凝集・析出物が観察され、処理済模擬 HLW を用いたガラス固化体では HLW の高充填化を行っても白金族元素の析出やイエローフェーズ生成はなく、均質で透明なガラス固化体が得られた。

### (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

- トルエンで希釈したチオグリコールアミド (E2) とトリオクチルアミン (TOA) の混合溶液を用いて、白金族含有硝酸水溶液から Pd、Ru、Rh を抽出した。Pd は 100%抽出されるものの、Ru、Rh の抽出率は低く、Pd、Ru、Rh の同時抽出には E2 と TOA の濃度を 1 M 以上の高濃度にする必要がある。また、Pd の溶離は硝酸濃度の低下である程度可能であったが、効率的な溶離技術の開発が必要である。

#### ② ガラス固化システム構築のための要素技術開発

- AIHCF による模擬 HLW 溶液 (26 成分) 中の金属イオンを収着させた。固液分離後の固体を乾燥させ、熱分析装置を用いて、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った。金属イオン収着前の AIHCF は、約 300°C で分解し、残渣の主成分は酸化鉄であった。金属イオン収着後の AIHCF は約 200°C で急激な発熱及びガス放出を伴う激しい熱分解が起こり、穏やかな熱分解条件の検討が必要である。

### 3. 今後の展望

- 模擬及び実高レベル廃液を用いて AIHCF 含浸セラミックス吸着剤の白金族元素及び Mo 同時吸着性能を調べ、実プロセスの規模を評価し、最適運転条件を見出す必要がある。分光分析法及びクライオ TEM による直接観察法によりフェロシアン化物への白金族元素及び Mo の吸着機構を調べることで、吸着性能の更なる向上が可能になる。白金族元素及び Mo を吸着した AIHCF 含浸セラミックス吸着剤の熱分解条件、分解物からの白金族元素及び Mo の浸出条件を明らかにし、無機吸着剤を使った分離プロセスのフローシートを完成させる。
- 白金族元素と Mo の回収プロセス導入に伴う高レベル廃液組成の変化を明らかにし、ガラス固化体の安定性への影響を調べる。更に、ガラス組成を変化させて高充填化を達成する。
- 浸出水からの白金族元素及び Mo の個別分離に必要な溶媒抽出法について検討し、抽出プロセスの最適な運転条件を見出すと共に抽出プロセスのフローシートを完成させ、提案プロセスの全容を定量的に明らかにする。

### 4. 参考文献

- (1) Takeshita K., et al. "Development of Separation Process of PGMs and Molybdenum from High-level Liquid Waste," Proc. 10th International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry (MARC X), paper No.560, Hawaii, April 12-17, 2015
- (2) Takeshita, K., et al. "Development of Separation Process of PGMs and Mo from High-level Liquid Waste for the Stable Operation of Vitrification Process" Proc. Global2015, paper No. 5387, Paris, September 21-25, 2015