

# 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 科学技術創成研究院

(再委託先) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構、国立大学法人名古屋大学、

国立研究開発法人産業技術総合研究所

(研究期間) 平成26年度～28年度

## 1. 研究の背景とねらい

### 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、ホウ珪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（ホウ珪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。

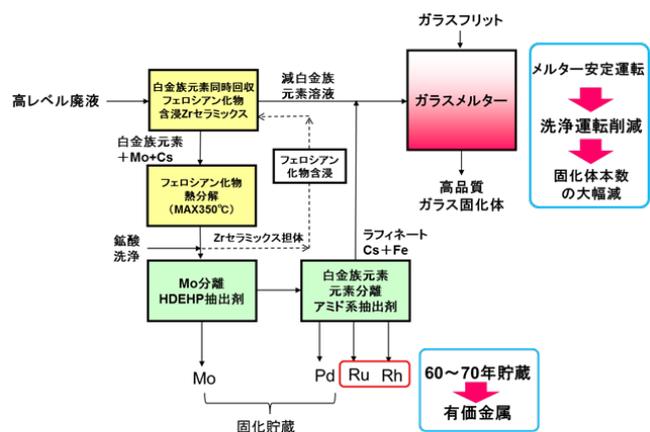


図1 HLLWからの白金族元素、Mo回収システム

### 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熔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。①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セラミックス担体に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・個別分離法を確立する (HLLW 中の Mo、白金族元素濃度 50%以下)。②白金族元素と Mo を低減した HLLW を使ったガラス固化体製造と HLLW 高充填化によるガラス固化体発生量の大幅削減を達成する。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の道を開く。

## 2. これまでの主な研究成果

### (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

- フェロシアン化物の合成については合成時の洗浄操作を見直すことで、吸着特性の再現性の高いフェロシアン化物を得られるようになった。表 1 に主要 8 成分及び Na を除いた主要 7 成分の吸着試験の結果を示す。

合成されたフェロシアン化物は白金族元素及び Mo に対して高い吸着性を示し、核分裂収率の高い希土類元素を全く吸着せず、特にフェロシアン化アルミニウムは白金族元素、Mo に対する高い選択吸着能を示した。

表 1 各種フェロシアン化物の主要 7 成分の吸着率 (上段: Na 含有、下段 Na なし)

試料	Pd	Ru	Rh	Cs	Na	Fe	Mo	Gd	M
	吸着率 [%]	溶液中濃度 [mg/L]							
FeHFC	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	-
CuHFC	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	-
AlHFC	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	-

- フェロシアン化物含浸セラミックス吸着剤の合成にあたり、セラミックス担体の球状やペレット状に加工を行い、多孔質構造 (比表面積、細孔径) や結晶構造の異なる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 質、SiO<sub>2</sub> 質、ZrO<sub>2</sub> 質、TiO<sub>2</sub> 質及びムライト質のセラミックス担体へのフェロシアン化物 (フェロシアン化鉄、フェロシアン化アルミニウム) の含浸担持を行った。結果として、多孔質 SiO<sub>2</sub> 質担体を用いると、安定したフェロシアン化アルミニウム担持ができることが分かった。

#### 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

- 金属イオンを吸着させたフェロシアン化物のシアノ基の伸縮振動モード及び Fe<sup>2+</sup> から吸着金属イオンへの電荷移動吸収帯を測定し、吸着モデルを用いて理論解析を行い、吸着機構を明らかにした。フェロシアン化物の代表的な物質であるフェロシアン化鉄ナノ粒子に対する白金族元素、Mo、Cs、Na の吸着前後の IR、UV-Vis および XRD 測定及び第一原理理論解析の結果から、Cs/Na は格子内の空隙に取り込まれる内包型吸着であり、白金族元素や Mo はフェロシアン化鉄の骨格構造の Fe(III) や Fe(II) との置換吸着であった。

#### 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

- 模擬高レベル廃液を用いてフェロシアン化アルミニウムの吸着性能を試験した結果、他のフェロシアン化物と比べて Mo、白金族元素の吸着率が高く、Mo、白金族元素の同時回収に適した無機吸着剤であることが確認できた。次いでフェロシアン化アルミニウムを用いて実高

レベル廃液中のPd、Ru、Rh、Moの吸着試験を実施した。模擬高レベル廃液と実高レベル廃液の吸着性能の比較を表2に示す。実高レベル廃液中のPd、Moは選択的に吸着でき、フェロシアン化アルミニウムで実高レベル廃液中の白金族元素及びMo濃度を半分以下に低減できることがわかった。更にMA (Am) は希土類元素と同様吸着されず、白金族元素及びMoに対する高い選択吸着性が示された。Ru吸着能の低下については、高放射線下でのRu化学種の変化を検討する必要がある。

表2 実高レベル廃液試験(ホット試験)と模擬HLLW試験の比較

試料溶液	Pd	Ru	Rh	Mo	La	Sm	Am	Al
	吸着率[%]							[mg/L]
ホット試験 試料	97	8	6	83	n.a	n.a	n.a	75
26成分系 模擬廃液 (1000倍希釈)	99	46	1	98	n.a	n.a	-	89

## (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 HLLW およ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。各種硝酸塩の『反応速度 vs 温度マップ』を作成し、反応温度域とその化学形態を明らかにした。更にガラス成分組成の異なるホウケイ酸ガラス相への HLLW 構成元素の拡散/溶解挙動を調べた結果、分離対象である Mo はガラス相内に拡散されにくく、ガラス相から拡散する Ca とガラス外で  $\text{CaMoO}_4$  を生成し、 $\text{CaMoO}_4$  がガラス相と相分離した。ガラスからの Mo の相分離を定量評価した。

### ② 高減容ガラス作製とその性状評価

- 模擬 HLLW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /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・ガラス化反応挙動および相の流動性を明らかにした。その結果、フェロシアン化アルミニウム由来の Al の濃度が高くなるとガラス相の流動性が低下し、白金族元素は凝集されずにガラス相内に分散すること、模擬 HLLW 構成各種元素のガラス相内への溶解・拡散が起こり難くなることが分かった。このことは模擬 HLLW 高充填の妨げとなり、Al の抑制が高減容ガラス作製にとって必須条件である。

## (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

- HDEHP抽出剤により白金族元素、Mo等を含む硝酸溶液からMoを高選択抽出できることを明らかにした。更に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、白金族元素を相互分離するための抽出・溶離条件を調べた。チオグリコールアミド (アミド-スルフィド抽出剤) によりPdが選択的に抽出され、アミン系抽出剤とチオグリコー

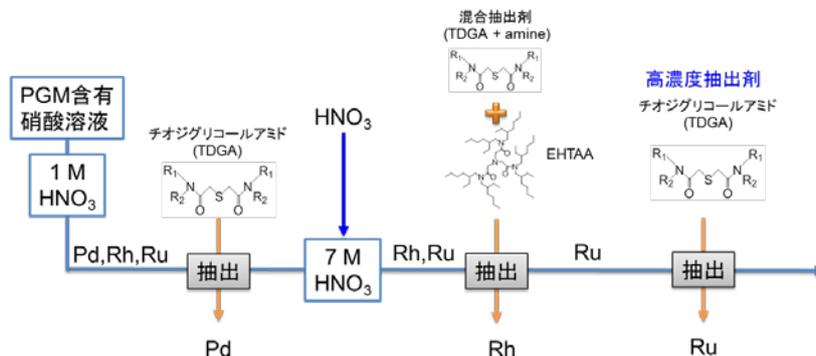


図2 Mo、白金族元素の相互抽出分離プロセス

ルアミドの混合溶液によりRhを、高濃度チオグリコールアミドを用いることでRuがそれぞれ抽出できることが分かった。またチオ尿素溶液により各金属の溶離が可能であった。これら

の結果から、白金族元素の相互分離回収に必要な抽出プロセスの構成を提案した（図2）。

### ② ガラス固化システム構築のための要素技術開発

- 模擬HLLW（26成分）から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の熱分解試験を行った。穏やかな熱分解条件（1°C/min程度の低昇温速度）において、吸着後のフェロシアン化合物は大きな発熱を起こすこともなく安定に熱分解できた。フェロシアン化アルミニウムの熱分解生成物からの蒸留水、希硝酸（0.5M）によるMoと白金族元素の溶出試験を行った。高温（60°C）の蒸留水を用いるとMoはほぼ全量、白金族元素は50~70%溶出できた。希硝酸を用いると白金族元素の全量が回収でき、Cs、Al、Feも溶出された。これらの試験結果から、なるべく硝酸を用いない蒸留水溶出プロセスの成立性を現在検討している。

### 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

- Mo、白金族元素の同時吸着プロセス、熱分解プロセス、Mo、白金族元素の相互分離プロセスの物質収支を評価して提案分離システム規模を評価した。HLLWでMo沈殿率を75%と想定した場合の計算結果を図3に示す。ガラス固化施設に送られるHLLW中のMo濃度は約23%に、白金族元素の濃度は約24%に低下した。分離システムの導入によって、HLLW中のMo、白金族元素濃度を50%以下にするという目標が達成できる見通しである。

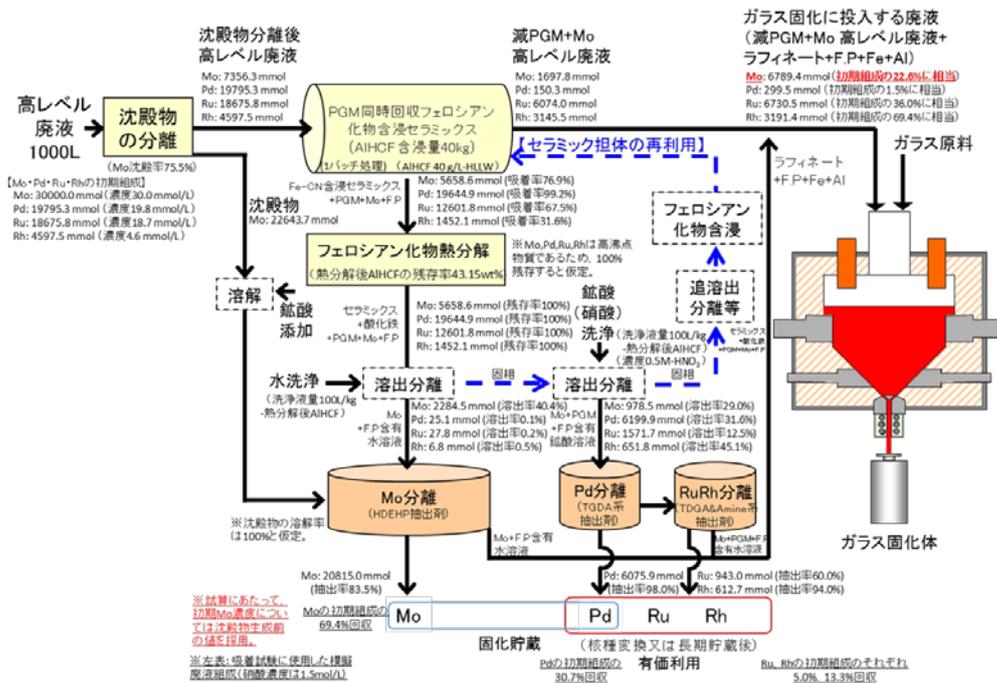


図3 HLLWからのMo及び白金族元素吸着分離システムの物質収支(Mo沈殿率75%)

### 3. 今後の研究

- HLLW からの Mo、白金族元素の同時吸着プロセス、フェロシアン化合物の熱分解溶出プロセス、Mo、白金族元素の相互抽出分離プロセスについては、連続プロセスの設計に必要なデータの取得、連続装置の設計、連続装置による実証試験を実施する段階にある。
- 実高レベル廃液を使った Mo、白金族元素の同時吸着プロセス、フェロシアン化合物の熱分解溶出プロセス、Mo、白金族元素の相互抽出分離プロセスの実証試験が必要である。高放射線下での分離挙動を確認すると同時に、全システムの放射能収支を明らかにする。これらの結果は、装置設計や2次廃棄物の放射能レベル評価に利用でき、実用システム構築に役立つ。