

# 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t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45GWd/t）1t当りに含まれるPd, Ru, Rhの重量はそれぞれ1.8kg、3.0kg、0.6kgである。Moの発生量は更に多く4.6kg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、一部はモリブデン酸ジルコニウムとして沈殿している。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。白金族元素とMoの存在によりメルターの運転は大変困難になる。白金族元素の50%とMoの20%は不溶解残渣に移行するが、残りは高レベル廃液に含まれる。

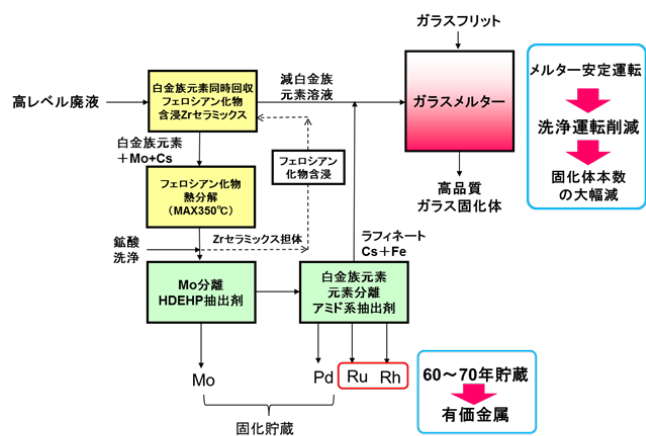


図1 HLLWからの白金族元素、Mo回収システム

白金族元素の50%とMoの20%は不溶解残渣に移行するが、残りは高レベル廃液に含まれる。

## (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 の回収システムを構築する。①フェロシアン化アルミニウム (AIHFC) 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。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 無機吸着剤の合成及び吸着性能・選択性試験

- 図 2 には AIHFC への 26 成分模擬 HLLW の吸着試験の結果を示す。吸着温度は 25°C、固液比は 12.5 mL/g とした。青いバーは吸着前の模擬 HLLW 中の金属イオン濃度を、赤いバーは吸着試験後の濃度をそれぞれ表している。AIHFC の金属吸着率は白金族元素に対して Pd 100%、Ru 68%、Rh 48%、Mo に対して 77% であり、AIHFC は白金族元素と Mo に高い吸着性能を示している。それに対して核分裂収率の高い希土類元素を全く吸着しなかった。

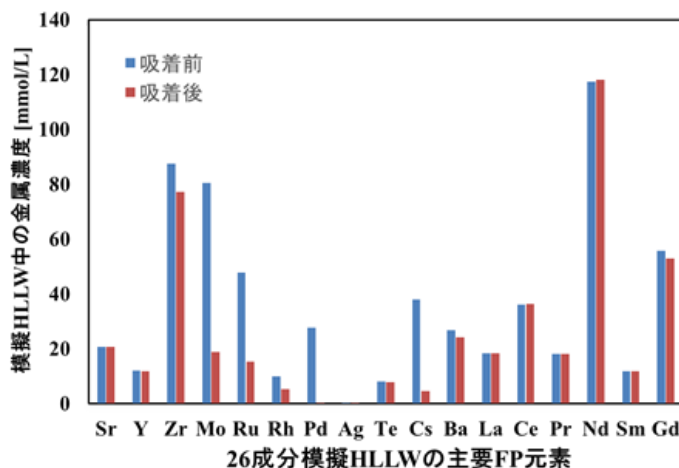


図2 AIHFCによる26成分模擬HLLW中のFP元素の吸着

これらの結果は、AIHFCへの吸着により白金族元素とMoに同伴するFP元素はCsのみを考えればよいことを示唆している。

- 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、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多孔質セラミックス担体へのAIHFCの含浸担持を行った。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体ができ、ハンドリングの良い吸着剤に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

- 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。AIHFC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、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AIHFCの骨格構造のAlやFeとの置換吸着であることが分かった。

## (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

- 模擬 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。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。

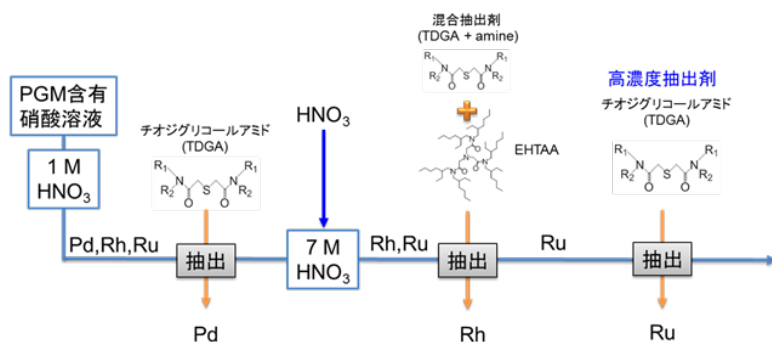
### ② 高減容ガラス作製とその性状評価

- AIHCF を用いて Mo、白金族元素等を吸着したあとの模擬 HLLW を作製し、35wt% までの高充填ガラスを作製した。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が確認された。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かそれ以上の良好な耐水性を示すことを確認した。熔融ガラスの粘度は、白金族濃度が低下したことにより高充填化しても現行ガラス固化体とほぼ同等であり、ガラス熔融炉の運転上問題ないと考えられる。以上より、Mo、白金族元素回収システムで Mo、白金族元素を除去することにより、ガラス固化体中により多くの HLLW 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

- 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、図3に示すような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できた。

### ② 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 からの白金族、Mo の除去率は、廃棄物充填率 30wt% では Mo 46%、白金族金属 32%、廃棄物充填率 35wt% では Mo 59%、PGM 48% と評価された。

- 図4には80kgのAIHFCで1m<sup>3</sup>高レベル廃液を処理した場合のMo、白金族元素同時回収システムの物質収支を示す。ここでは白金族元素の50%、Moの20%が不溶解残渣に移行し、不溶解残渣はそのままガラスメルトーに加えられると想定した。80kgのAIHFCで高レベル廃液に含まれる白金族元素とMoは完全に回収できる。本システムの導入によりHLLWからMo80%、PGM50%を除去することができ、35wt%の高充填ガラス固化体の製造が可能である。但し、高充填ガラス固化体は発熱量が大きいためにガラス固化体の冷却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冷却期間を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。

### 3. 今後の研究

- 提案しているMo、白金族元素同時吸着システムの成立性については明らかにできたとと思われるが、更なるシステムの高度化や実用化にあたり、今後実施すべき項目を以下に示す。
  - ① フェロシアン化物へのMo・白金族元素吸着機構の解明と吸着剤の高性能化
  - ② フェロシアン化物の熱分解によるMo・白金族元素回収と分解残渣からのフェロシアン化物再生（リサイクリングによる二次廃棄物発生量低減）
  - ③ Mo・白金族元素分離、Sr・Cs分離を含めた高充填ガラス固化体製造システムの構築
  - ④ 高充填ガラス固化体製造に適したガラス原料の研究
  - ⑤ 再処理、核種分離（MA、Sr・Cs、Mo・白金族元素）、ガラス固化、深地層処分技術統合による環境低負荷型バックエンドシステムの構築
- なお、①については「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 戦略的原子力共同研究プログラム」の平成29年度公募で採択され、研究を実施中である。

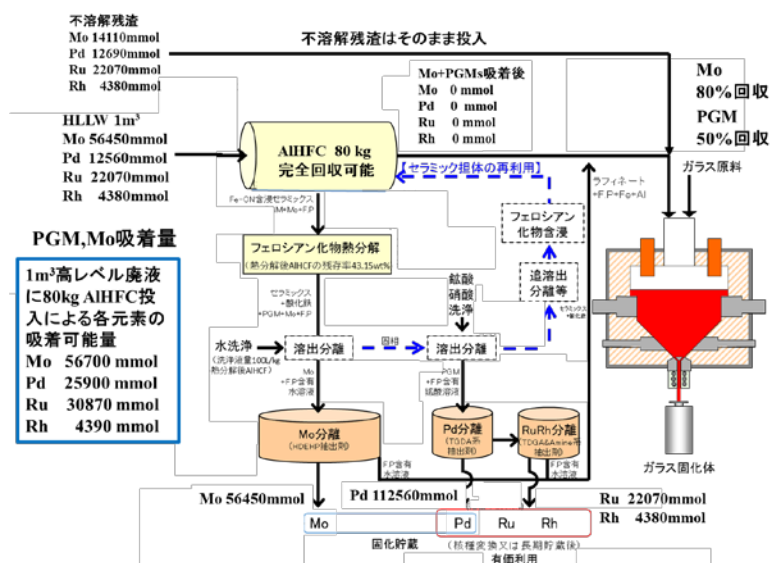


図4 HLLWからのMo、白金族元素吸着分離システムの物質収支 (不溶解残渣へは白金族元素の50%、Moの20%が移行すると仮定した)