

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する。分離技術開発では、複雑な挙動を取るこれら3元素の溶存状態の分析技術を開発するとともに、Pdの錯形成に関する基礎データを取得して、分離法開発の効率化に役立たせる。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り不溶解残渣の性状を評価するとともに、洗浄法を検討し、新たな不溶解残渣固化法を開発する。

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

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）による抽出分離を検討対象とし、Mo及びその他の主な核分裂生成物元素の抽出・逆抽出に関するデータを取得すると共に、この結果を基にミキサセトラを用いた連続抽出分離試験を実施した。0.5M HDEHP-ドデカン溶媒によるMo抽出において、溶媒中Mo濃度は0.18M程度で飽和するものの第三相は生成しないこと、Zrの抽出では溶媒中のZr濃度が0.17M程度以上となった場合スラリー状の第三相が生成することを明らかにした。しかし、この第三相生成濃度は、想定する高レベル廃液中のZr濃度より十分に高い。Moは過酸化水素で、Zrはシュウ酸で逆抽出できる。他の核分裂生成物で最も抽出されやすいYについて、分配比の硝酸濃度依存性のデータを基に抽出しない条件を求めるためのシミュレーション計算を行い、ミキサセトラを用いた連続抽出試験の条件を設定した。抽出部4段、洗浄部8段、過酸化水素による逆抽出部6段、シュウ酸による逆抽出部8段から成る連続抽出試験の結果、Mo、Zr、Y、Feの4元素の分離挙動データを得るとともにこれら以外の元素はほとんど抽出されないことを確認した。Zrは99.5%以上抽出されたが、Moの抽出率は約95%に留まった。逆抽出率はMo約75%、Zr約64%で、いずれも不十分であった。Mo、Zrの回収率を改善するための条件変更を検討し、流量の調整と抽出段数の増加で回収率99%以上にできることを明らかにした。平成23年度には改良された条件による連続抽出試験を実施している。

b. CHON 抽出剤開発

混合試薬 LIX63 の主成分で、構成元素が C、H、O、N のみである 5, 8-ジエチル-7-ヒドロキシ-6-ドデカノンオキシム（以下 DEHDO と略す。図 1）を合成し、Cu 及び Ni 錯体法で精製して白色結晶を得た。融点、NMR、ガスクロマトグラフ分析結果から、この白色結晶が抽出能力を有する DEHDO（anti 異性体）であり、その純度が 98% 以上であることを確認した。この DEHDO 精製品をドデカンに溶解した溶媒により Mo を含む 14 元素の抽出試験を行い、硝酸濃度 3M、DEHDO 濃度 0.05M の系で、Mo の分配比は 100 以上で最も抽出されやすく、次に抽出されやすい Pd で分配比が 4 程度であることを明らかにした。一方、Mo は硝酸では逆抽出できず、逆抽出法の開発が課題である。

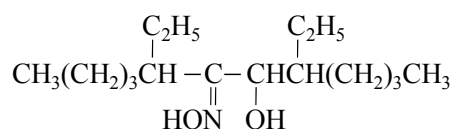


図 1 DEHDO

② Pd 抽出分離技術開発

a. 最適抽出系開発

Pd を熱力学的に最も安定に有機相中に保持する条件を探るため、ナノカロリーメータシステムを用いて、有機相中や水相との混相状態で熱量滴定を行い、抽出剤と Pd の相互作用に関する熱力学量を測定している。Pd 抽出の第一候補であるモノアミド類抽出剤と長鎖ケトン類抽出剤を共存させる抽出系の検討において、熱量滴定から求めた熱力学諸量と Pd 抽出実験の結果と比較したところ、長鎖ケトンが相互作用する際のエンタルピー利得の大きな反応系では、Pd 抽出の協同効果がより大きく発現することが分かった。

オキシム類抽出剤として上記 DEHDO による Pd 抽出系の検討では、DEHDO-ドデカン溶液の希釈熱の DEHDO 濃度依存性の測定結果から高濃度の DEHDO は多量体を形成している可能性が示された。さらに、Pd を含む硝酸溶液とドデカンを入れ、両相を接触させながら DEHDO を適時加えていく滴定を実施し、Pd 抽出反応熱を測定した。得られた熱流速曲線を図 2 に示す。滴加液の注入直後に、DEHDO の希釈に起因する鋭い吸熱ピークが現れ、その後、なだらかな、硝酸溶液中の Pd の抽出反応及び水相中の不溶性物質形成に起因する発熱ピークが得られ、この反応が反応速度の遅い発熱反応であることが分かった。これは抽出試験の結果に一致する。

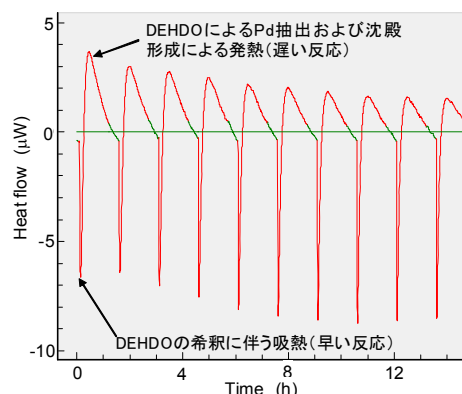


図 2 DEHDO による Pd 抽出熱量滴定

b. 分離プロセス開発

長鎖ケトンとモノアミド類抽出剤の混合溶媒による Pd 抽出を検討では、単独溶媒より、混合溶媒の方が Pd の分配比が高く、協同効果が有ることが確認されたが、分配比が最も大きい場合でも 0.3 に過ぎず、この抽出系は実用に適さないことが明らかとなった。「CHON 抽出剤開発」で得たオキシム類抽出剤である DEHDO の精製品を用いて Pd 抽出試験を行い、DEHDO により Pd を抽出できること、この抽出は抽出速度が遅いことを明らかにした。Pd 以外の核分裂生成物は、Mo と Zr を除き DEHDO には抽出されない。この結果を基に、Mo 分離後の高レベル廃液を模擬した溶液によるミキサセトラを用いた連続抽出試験を行い、Pd 単独溶液を用いたバッチ抽出試験でも観察された水相の白濁現象が生じたが、運転には支障なく、DEHDO を用いて Pd を高い回収率で抽出できることを示した。Pd の逆抽出は、NaNO₂ を用いることで可能であることをバッチ法により示した。

③ Ru 電解酸化分離技術開発

溶液中の Ru を電解酸化することにより RuO_4 として揮発分離する方法について検討している。高レベル廃液中に共存する FP 元素の影響を明らかにするための試験では、Pd が最も Ru の電解酸化に影響を与える元素であるが、濃度が 0.06M (600mg/L) 以下であればほぼ影響がなくなることを明らかにした(図 3)。実用的 Ru 電解槽の検討では、作用極を円筒の形状にし、その内側に対極を配置することにより、電解時に沈殿を生成することなく温度 50°C で迅速に酸化揮発できる見通しが得られた。RuO₄ の回収試験では、吸収液としてアルカリ溶液或いはギ酸を用いると、水と比べ Ru 回収率が向上することを確認した。

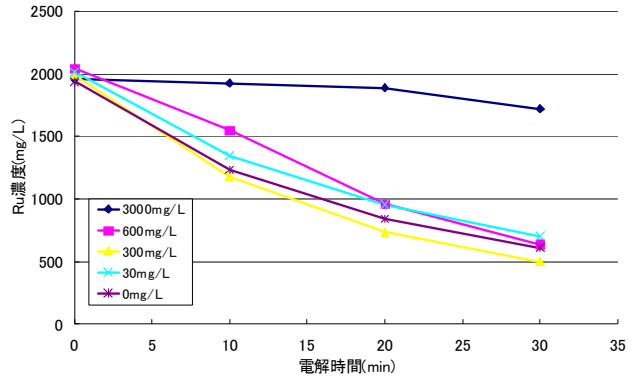


図 3 電解による Ru 元素濃度減少への Pd の影響

④ 溶存状態分析技術開発

分離プロセス開発の基盤を確保するため、Pd、Mo、Ru が溶存する溶液について、透過型と反射型の吸光分光分析及び屈折率測定を行い、溶存種の錯生成挙動に関するデータを取得した。また、電気化学分析により、溶存する Pd 及び Ru の酸化還元反応挙動に関するデータを取得した。

硝酸と過塩素酸を混合してイオン強度を一定に保ち、Pd の透過型分光分析試験を行った。イオン強度 3M の試験結果を図 4 に示す。硝酸濃度の増加に伴うピークシフト及びモル吸光係数の変化から、少なくとも 2 種類以上の化学種が溶存しており、吸光度から硝酸錯体の見かけの錯生成定数 β_1 及び β_2 を決定した⁽¹⁾。Mo の透過型分光分析試験において、硝酸濃度の増加と共に吸光度が大きくなり、多量体を形成する可能性が示唆された。Ru の透過型分光分析試験において、3M、7M 硝酸溶液系で 100 日以上長期にわたる吸光度の経時変化が観測され、Ru 硝酸錯体の錯生成反応速度が遅いことが分かった。Pd、Mo、Ru の反射型分光分析法を開発し、いずれの元素を含む硝酸溶液についても、限られた濃度の範囲であれば、透過型吸光分光と同様な反射型吸光分析が可能となった。Pd 及び Ru の電気化学分析を行い、サイクリックボルタモグラムにおいて溶存種の酸化還元ピークを確認した。両者の酸化還元反応には非可逆性がある事を確認した。

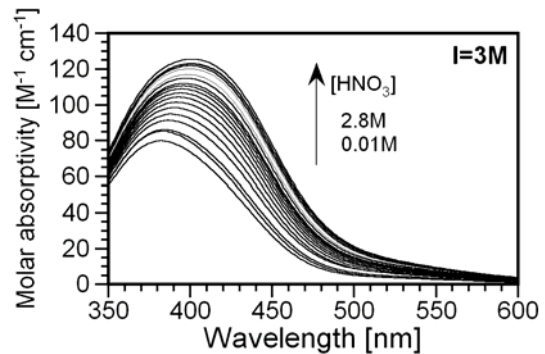


図 4 Pd 溶液吸収スペクトルの硝酸濃度依存性

(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

加熱硝酸中での模擬不溶解残渣の挙動を調べた結果、溶解挙動は Ru、Rh、Pd、Mo、Re (Tc の代替元素) の 5 元素の比に依存し、FP の生成比を模擬した合金と、使用済 MOX 燃料で観察された不溶解残渣を模擬した合金では、溶出率が数倍も異なることがわかった。5 元素のうちの 1 元素を除外した合金の溶解試験では、Ru を含まない 4 元合金が不溶解残渣となり得ず速やかに溶解すること、Pd を含まない合金では溶出がほとんど起こらず Pd が不溶解残渣の溶解のきっかけとなっていること、および Rh と Re は溶出速度に影響しないことなどを明らかにした。一般に燃焼度が

上がると残渣は増えると言われているが、残渣中の Pd 比は燃焼度と共に増加する。また MOX の燃焼では Pu が燃焼するため、UO₂ 燃料と比べて FP 中の Pd が増加する。従ってこれらの燃料ではむしろ、長期的な残渣の溶解量が増加する可能性があることが示唆された。

② 不溶解残渣洗浄法検討

軽水炉使用済燃料約 5g を 4M 硝酸 50ml にて加熱溶解し、この溶解液より実際の不溶解残渣を得た。これを遠沈管に取り、洗浄液添加—振とう—遠心分離—上澄み除去の操作を繰り返す洗浄試験を行った。洗浄液として、3M 硝酸(5 回)、水(2 回)、0.5M シュウ酸(7 回)を用いた。燃料溶解液が十分に洗浄された後の硝酸洗浄液やシュウ酸洗浄液では Mo, Tc, Ru, Rh, Pd の不溶解残渣を構成する合金成分元素や Te が検出された。Zr はシュウ酸により溶解洗浄された。洗浄前後の不溶解残渣を、混酸により加熱溶解することによって分析した。U の存在比率は洗浄により明らかに減少し、燃料の溶け残り成分が溶解したことが推定される。合金を構成する 5 元素の比率は、Mo:21%、Tc:6.6%、Ru:50%、Rh:7.6%、Pd:15% (洗浄前) であり、これは洗浄操作によってほとんど変化しなかった。放射能分析では、Am, Pu, Cm の α 放射性核種の洗浄効果を確認した。

③ 不溶解残渣固化技術開発

Mo と白金族元素からなる不溶解残渣模擬物質の機械物性評価試験として、不溶解残渣模擬物質のヤング率と硬度を測定した結果、模擬合金の組成と機械的特性との間に系統的な相関は見られなかった。常圧または加圧焼結法を用いて、不溶解残渣模擬物質と酸化物セラミックスを複合化する試験を実施した。まず、常圧焼結による複合体の作製を試みたが、得られた生成物は脆く割れやすいものであった。そこで、加圧焼結法の一つである放電プラズマ焼結法 (Spark Plasma Sintering: SPS) により、固化体の作製を試みた。その結果、SPS により、Rh を含有する代表的な組成の模擬合金である Mo₃-Ru₅-Pd₁-Rh₁ とアルミナ (Al₂O₃) からなる複合体の作製することに成功した (図 5)。作製した複合体の相状態は、模擬合金と Al₂O₃ の二相混合体であり、Al₂O₃ 母相中に模擬合金が分散して存在する組織を有することがわかった。



図 5 α -Al₂O₃ + 20Vol% Mo₃Ru₅RhPd 固化体

3. 今後の展望

Mo-Pd-Ru 分離技術開発では、溶存状態分析の成果を活用しながら、HDEHP による Mo 抽出分離の連続抽出試験、CHON 抽出剤であるオキシム抽出剤 DEHDO の Mo 分離への適用性評価、DEHDO による Pd 抽出分離における錯体生成に関する熱力学データ取得と連続抽出試験、Ru 電解酸化分離における最適電解槽検討と RO₄ 回収試験を継続実施する。さらに分離技術総合試験として、模擬高レベル廃液を用いて一連の分離工程を連続して試験し、実用化のための課題を明らかにする。

不溶解残渣高度化処理法開発では、不溶解残渣の溶解挙動の粒径依存性等をさらに調べると共に、固化技術開発では、高レベル廃液より分離された Ru、Pd と不溶解残渣との混合固化、さらに酸化物との複合固化について検討を進め、効率的な不溶解残渣固化法を提案する。

4. 参考文献

- (1) T. Fujii, et al., "Electronic Absorption Spectra of Palladium(II) in Concentrated Nitric Acid Solution" J. Radioanal. Nucl. Chem., **290** (2) 475-478 (2011).