

Oral presentation | V. Nuclear Fuel Cycle and Nuclear Materials : 505-1 Radioactive Waste Management

📅 Fri. Sep 13, 2024 9:30 AM - 11:20 AM JST | Fri. Sep 13, 2024 12:30 AM - 2:20 AM UTC 🏠 Room
K(Recture RoomsB 2F B200)

[3K01-07] Nuclide Separation

Chair:Tomoo Yamamura(Kyoto Univ.)

9:30 AM - 9:45 AM JST | 12:30 AM - 12:45 AM UTC

[3K01]

Effect of polymer coverage of impregnated adsorbent on column separation performance

*Hirotsugu Ichihara¹, Kenta Katsuki¹, Tsuyoshi Arai¹, Sou Watanabe², Yuichi Sano², Masayuki Takeuchi² (1. Shibaura Inst. of Tech., 2. JAEA)

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[3K02]

Development of regeneration technology for used extractant-impregnated adsorbent

*Akihiro Ogawa¹, Kenta Katsuki¹, Tsuyoshi Arai¹, Yasunori Miyazaki², Sou Watanabe², Yuichi Sano², Masayuki Takeuchi² (1. Shibaura Inst. of Tech., 2. JAEA)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[3K03]

Development of Nuclide Separation Process from High-level Liquid Waste using Impregnated Adsorbent

(6) Investigation of processes for the separation and recovery of platinum group elements

*Masahiko Kubota^{1,2}, Mai Tanaka¹, Naoki Osawa¹, Hao Wu¹, Seong-Yun Kim¹ (1. Tohoku Univ., 2. J-CAL)

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[3K04]

Study on the effect of polymer coating ratio and separation performance of adsorbents for extraction chromatography.

*Shuya Higuchi¹, Hiroki Fukumoto¹, Yasunori Miyazaki², Yuichi Sano² (1. Ibaraki Univ., 2. JAEA)

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[3K05]

Study on the removal of radiation degradation products from the TEHDGA adsorbent for extraction chromatography

*Yu Kazama¹, Hiroki Fukumoto¹, Yasunori Miyazaki², Yuichi Sano² (1. Ibaraki Univ., 2. JAEA)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[3K06]

Oxidation and Evaporation Behavior of Insoluble Residues (Noble Metal Precipitation) in High Active Liquid Waste

*Yuki Oiwa¹, Isamu Sato¹, Haruaki Matsuura¹, Sayaka Chiba¹, Mizuki Kato¹, Haruka Tada², Hiroki Izumi² (1. TCU, 2. IHI)

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[3K07]

Investigation of the Dissolution Mechanism of Platinum Group Alloys under Coexistence of Liquid Waste

*Sayaka Chiba¹, Haruaki Matsuura¹, Isamu Sato¹, Yuki Oiwa¹, Mizuki Kato¹, Haruka Tada²,
Hiroki Izumi² (1. TCU, 2. IHI)

11:15 AM - 11:20 AM JST | 2:15 AM - 2:20 AM UTC

Time reserved for Chair

含浸吸着材のポリマー被覆率がカラム分離性能に及ぼす影響

Effect of polymer coverage of impregnated adsorbent on column separation performance

*市原 大嗣¹, 勝木 健太¹, 新井 剛¹, 渡部 創², 佐野 雄一², 竹内 正行²

¹ 芝浦工業大学, ² 日本原子力研究開発機構

抽出剤含浸吸着材担体のポリマー被覆率が吸着・溶離挙動に及ぼす影響を検討した。本研究の成果より TEHDGA 含浸吸着材は、ポリマー被覆率を低下させても吸着・溶離性能が保持されることが示された。一方、HONTA 含浸吸着材はポリマー被覆率の低下に伴い低硝酸濃度域において吸着・溶離性能の低下が確認された。

キーワード：抽出クロマトグラフィ、MA(III)分離、抽出剤含浸吸着材、ポリマー被覆率

1. 緒言

抽出クロマトグラフィ法を用いた高レベル放射性廃液からの MA(III)分離に関する研究が精力的に行われている。既往の研究成果から、TEHDGA 含浸吸着材と HONTA 含浸吸着材を用いることで効率的に MA(III)を分離回収できることが示された[1]。今後、本法の実機適用に向けて処分まで見据えた吸着材の最適化が必要であり、特に含浸吸着材のポリマー被覆率は廃棄物減容の観点からその最適化は重要である。そこで本研究では、TEHDGA 含浸吸着材のポリマー被覆率が吸着及び分離性能に及ぼす影響について評価した。

2. 実験方法

カラム分離試験はポリマー被覆率を 1% に調製した TEHDGA 含浸吸着材を $\phi 10 \text{ mm} \times h 150 \text{ mm}$ のパイレックスガラスカラムに圧密充填し、カラム上端より試験溶液 15 cm^3 、洗浄液 63 cm^3 、溶離液① 24 cm^3 、溶離液② 39 cm^3 を流速 $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ で順次通液することで行った。試験溶液に模擬 FP 核種を含む 2.8 M 硝酸、洗浄液に 7.0 M 硝酸、溶離液①に蒸留水、溶離液②に 50 mM に調製した EDTA 溶液を用いた。カラム下端からの流出液をフラクションコレクターで 3 cm^3 毎に分画採取した後、各フラクションの金属イオン濃度を ICP-OES により分析した。

3. 試験結果

Fig. 1 にポリマー被覆率を 1% に調製した TEHDGA 含浸吸着材のカラム試験結果を示す。Fig. 1 より、Ru(III)、Ag(I)等の非吸着性核種は、試験溶液の通液と同時に溶出が確認された。Mo(VI)及び Sr(II)は、テーリングが確認された。また、Ln(III)は概ね同時に溶離することが確認され、ピークも急峻であった。さらに、この分離プロファイルは従来のポリマー被覆率 15% の TEHDGA 含浸吸着材と同様であった。このことから、TEHDGA 含浸吸着材はポリマー被覆率を 1% にしても吸着・分離性能を保持できることが示された。本会では、ポリマー被覆率を変化させた TEHDGA 含浸吸着材及び HONTA 含浸吸着材の吸着・分離性能を評価し、ポリマー被覆率の最適化について議論する。

参考文献

[1] Tadashi Akuzawa :Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Vol. 331 (2022), p.5851

本研究は、経済産業省資源エネルギー庁「令和 5 年度 放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術の基盤研究事業 (JPJ010599)」の成果を含む。

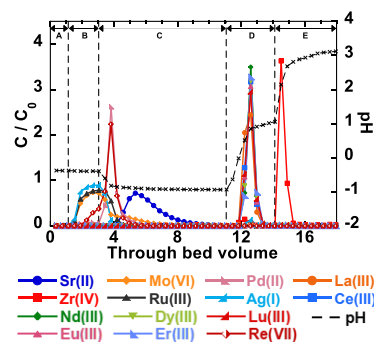


Fig. 1 Results of column tests on 1% TEHDGA impregnated adsorbent
A : Dead volume, B : Feed solution
C : Washing solution, D : Eluent 1
E : Eluent 2

*Hirotsugu Ichihara¹, Kenta Katsuki¹, Tsuyoshi Arai¹, Sou Watanabe², Yuichi Sano², Masayuki Takeuchi²

¹ Shibaura Institute of Technology, ² Japan Atomic Energy Agency

使用済み抽出剤含浸吸着材の再生技術開発

Development of regeneration technology for used extractant-impregnated adsorbent

*小川 晃弘¹, 勝木 健太¹, 新井 剛¹, 宮崎 康典², 渡部 創², 佐野 雄一², 竹内 正行²

¹ 芝浦工業大学, ² 日本原子力研究開発機構

抄録

高レベル放射性廃液 (HLLW) からの MA(III)分離プロセスで使用する抽出剤含浸吸着材の再生に向け, 抽出剤の剥離と再含浸を実施した. 本研究の成果より, TEHDGA 含浸吸着材と n-ドデカンを振とうすることで 80 %程度の抽出剤が剥離することが明らかとなり, 同溶媒を用いた再含浸で吸着性能の賦活が確認された.

キーワード: MA(III)分離, 抽出クロマトグラフィ, 抽出剤含浸吸着材, TEHDGA, n-ドデカン

1. 緒言

使用済み核燃料の再処理工程で生じる HLLW はガラス固化し, 地層処分される計画である. HLLW に含有される MA(III)は発熱性かつ長半減期核種であるため, 分離することで処分する際のインベントリーの低減が期待される[1]. HLLW からの MA(III)分離には分離効率に優れた抽出クロマトグラフィ法を用いた分離プロセスが検討されている. 本法で使用した抽出剤含浸吸着材は放射線等による抽出剤の劣化による吸着性能の低下が懸念される. そこで, 著者らは劣化吸着材から抽出剤のみを剥離し, ポリマー被覆担体 (SiO₂-P) の再利用による吸着材再生に着手した. 本研究では, n-ドデカンを用いた TEHDGA (N,N,N',N'- Tetra (2-Ethylhexyl) Diglycolamide) 含浸吸着材からの抽出剤剥離及び再生した吸着材の吸着特性の評価を実施した.

2. 実験方法

抽出剤剥離試験は, TEHDGA 含浸吸着材と n-ドデカンを固液比 1 : 20 となるようテフロン製瓶に封入し, 298 K に設定した恒温振とう槽にて 60 分間振とうすることで実施した. 振とう後の吸着材を回収し, 純水で洗浄後, 乾燥させた. 続いて剥離処理後の吸着材に対して n-ドデカン希釈溶媒とした再含浸を実施した. 抽出剤剥離及び再含浸はバッチ式吸着試験による吸着挙動で評価した. バッチ式吸着試験は, Nd(III)が 10 mM となるように 0.01~10 M 硝酸で調製した試験溶液と吸着材を液固比 20 : 1 となるようスクリー管瓶に封入し, 60 分間振とうした. 試験前後の溶液中の Nd(III)濃度を ICP-OES で測定し吸着分配係数 K_d を算出した.

3. 結果および考察

Fig. 1 に各処理後の TEHDGA 含浸吸着材に対する Nd(III)の吸着分配係数の硝酸濃度依存性を示す. Fig. 1 より, 剥離処理を行ったことで吸着分配係数の大幅な低下が確認された. しかし, わずかに Nd(III)の吸着を示したことから, 抽出剤の残存が確認された. 一方, 再含浸吸着材の吸着性能は未処理のものと同様の硝酸濃度依存性を示したことから, 吸着性能の賦活が確認された.

本研究は, 経済産業省資源エネルギー庁「令和 5 年度 放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術の基盤研究事業」(JPJ010599) の成果の一部である.

参考文献

[1] 根岸仁ほか: 日本原子力学会誌, vol.62, No.8, (2020), pp.32-35.

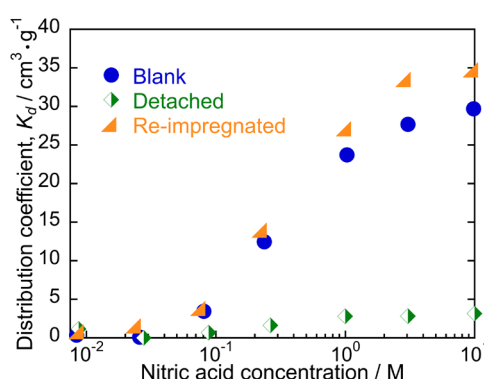


Fig. 1 Effort of nitric acid concentration on K_d with each TEHDGA adsorbent

*Akihiro Ogawa¹, Kenta Katsuki¹, Tsuyoshi Arai¹, Yasunori Miyazaki², Sou Watanabe², Yuichi Sano², Masayuki Takeuchi²

¹ Shibaura Institute of Technology, ² Japan Atomic energy agency

含浸吸着材を用いた高レベル放射性廃液からの核種分離プロセスの開発

(6) 白金族元素の分離・回収プロセスの検討

Development of Nuclide Separation Process from High-level Liquid Waste using Impregnated Adsorbent

(6) Investigation of processes for the separation and recovery of platinum group elements

*久保田 真彦^{1,2}, 田中 舞¹, 大沢 直樹¹, 呉 昊¹, 金 聖潤¹

¹東北大学, ²日本原燃分析株式会社

高レベル放射性廃液中に含まれる白金族元素(PGMs)の分離・回収を目的として、硫黄含有型アミド型構造を持つ抽出剤を組み合わせ、各含浸吸着材を調製した。カラム法による分離・回収試験を実施し、白金族元素の分離・回収プロセスを検討した。

キーワード：高レベル放射性廃液、含浸吸着材、分離、白金族元素、抽出クロマトグラフィー

1. 緒言

高レベル放射性廃液(HLLW)には、白金族元素(PGMs)が多く含まれており、これらの元素を核種分離することで、ガラス固化体製造時における負荷軽減及び資源としての有効利用を目指した核種分離プロセスの開発を進めている。これまでに、含浸吸着材を用いた抽出クロマトグラフィー法による核種分離プロセスを提案している^[1]。本研究では、複数の抽出剤を含浸させた吸着材を用いて、カラム分離試験を実施し、白金族元素の分離・回収プロセスを検討した。

2. 実験方法

抽出剤は MOTDGA, Crea, TEHTDGA, TAMIA-EH, DAMIA-EH, HONTA、改質剤として 1-ドデカノール、TOA を用い、含浸担持法によって SiO₂-P に担持させて調製した。吸着材は、各金属イオン濃度を 5 mM に調製した模擬 HLLW 溶液を用いて、カラム試験で金属イオンの分離性について評価した。水相中の金属イオン濃度測定には、ICP-AES 及び AAS を用いた。

3. 結果及び結論

各含浸吸着材によるカラム試験を実施し、その結果を踏まえて分離・回収プロセスフローを図 1 に示す。

含浸吸着材によるカラム分離試験の結果、第 1 段目のカラムにおいて、Pd, Zr, Mo および Re の分離を行い、第 2 段目のカラムにおいては、Ru および Rh の個別ピークを確認した。よって、カラム 2 段で白金族元素の分離・回収が見込まれる。

当日の発表では、各含浸吸着材を用いたカラム分離試験の結果等について報告する。

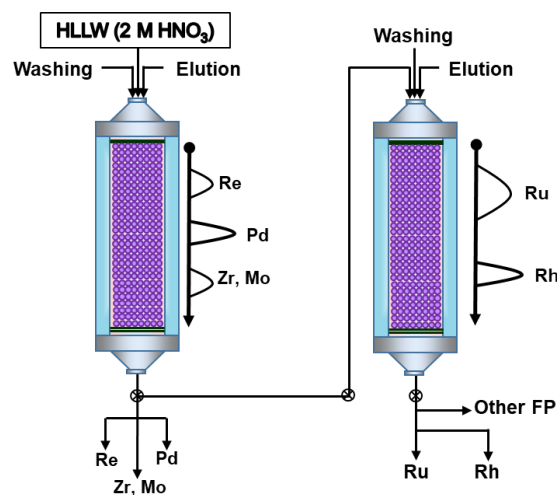


図 1. 含浸吸着材を用いた白金族元素の分離・回収プロセスフロー

参考文献

[1] S.-Y. Kim, Y. Xu, T. Ito, et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 295, 1043 (2013).

*Masahiko Kubota^{1,2}, Mai Tanaka¹, Naoki Osawa¹, Hao Wu¹, Seong-Yun Kim¹

¹Tohoku Univ., ²Japan Nuclear Fuel Chemical Analysis co., Ltd.

抽出クロマトグラフィ用含浸吸着材のポリマー被覆率と分離性能に係る研究
Study on the effect of polymer coating ratio and separation performance of adsorbents
for extraction chromatography

*樋口 秀也¹, 福元 博基¹, 宮崎 康典², 佐野 雄一²
¹茨城大学, ²JAEA

MA 分離性能の向上を目的として、吸着材の高分子被覆率を制御する手法検討を行った。試薬重量に比例した高分子被覆率の増加を確認し、目的とする高分子含有吸着材を調製可能にした。高分子被覆率をパラメータとした吸着材の吸着溶離性能では抽出剤ごとに異なる結果となり、それぞれに最適な値を提示した。
キーワード：マイナーアクチノイド回収, 抽出クロマトグラフィ, TEHDGA, HONTA, 吸着材

1. 緒言

使用済 MOX 燃料再処理で発生する高レベル放射性廃棄物の地層処分において、長寿命核種や発熱性核種を含むマイナーアクチノイド (MA) の影響を受けて、面積拡大等が懸念されている。これら廃棄物の減容化に当たり MA の選択的な分離が注目されており、我々は抽出クロマトグラフィの技術開発を行っている[1, 2]。吸着担体 (高分子被覆した多孔質シリカ粒子) に含浸した抽出剤を活用するためには、供給液の細孔内拡散や抽出剤の自由度等に影響を及ぼす高分子層の最適化が求められる。本研究では、多孔質シリカ粒子に対する高分子被覆重量の制御手法を検討し、高分子重量率に対する抽出剤の吸着溶離性能等を比較評価した。

2. 実験

多孔質シリカ粒子 (粒子径 93 μm、細孔径 300 nm) に試薬 (スチレン、ジビニルベンゼン) と重合開始剤 (V-601) を加え、70℃に維持することでシリカ表面の共重合体を合成した。得られた吸着担体の重量に対する高分子被覆重量は TG 測定結果から算出した。高分子 1 wt%, 5 wt%, 10 wt% の吸着担体に抽出剤 *N,N,N',N'*-tetra(2-ethylhexyl)glycolamide (TEHDGA) や *N,N,N',N',N'',N''*-hexaocetyl nitritol triacetamide (HONTA) を 20 wt% に含浸処理した吸着材を用いて、前者は Eu(III)、後者は Nd(III) の模擬廃液でバッチ式の吸着溶離試験を行った。

3. 結論

図 1 に試薬の添加総量 (スチレンとジビニルベンゼンの合計) に対する高分子被覆率を示す。試薬添加総量に比例して、高分子被覆率が増加する傾向が認められた。細孔表面積から、高分子の層が形成されていると考えられる。TEHDGA は高分子被覆率に依らない吸着溶離性能であったが、HONTA は高分子被覆 5 wt% が最も高い吸着溶離性能を示した。これらの違いを高分子構造の観点から考察した。

なお、本研究は、経済産業省資源エネルギー庁「令和 5 年度放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術の基盤研究事業 (JPJ010599)」で得られた成果の一部である。

参考文献

[1] Y. Horiuchi, S. Watanabe, Y. Sano, M. Takeuchi, F. Kida, T. Arai, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2021**, 330, 237-244.
[2] T. Akuzawa, S. Y. Kim, M. Kubota, H. Wu, S. Watanabe, Y. Sano, et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2022**, 331, 5851-5858.

*Shuya Higuchi¹, Hiroki Fukumoto¹, Yasunori Miyazaki², and Yuichi Sano²
¹Ibaraki Univ., ²JAEA.

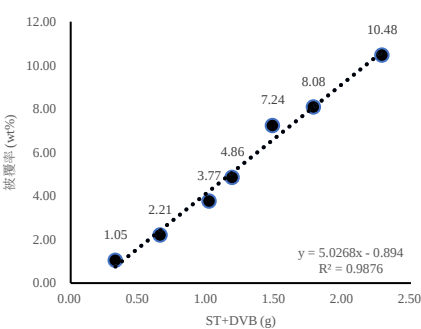


図 1 試薬添加量に対する高分子被覆率の相関

抽出クロマトグラフィ用吸着材からの放射線劣化物除去に係る研究

Study on removal of radiation degraded materials from adsorbent for extraction chromatography

*風間 悠¹, 福元 博基¹, 宮崎 康典², 佐野 雄一²

¹茨城大学, ²JAEA

MA 分離法の一つである抽出クロマトグラフィのプラント導入に当たり、再処理廃液との接触による吸着材の放射線劣化が課題となる。本研究では、所定圧力下で、温度をパラメータにした抽出剤と吸着材の減圧蒸留試験をそれぞれ実施し、¹H NMR 分析や TG/DTA 測定等から、劣化物の除去可能性を評価した。

キーワード：マイナーアクチノイド回収, 抽出クロマトグラフィ, 減圧蒸留, 劣化物除去, TEHDGA

1. 緒言

使用済燃料の再処理で発生する放射性廃液は、ガラス固化処理を施し、高レベル放射性廃棄物として地層処分することになる。しかし、数万年単位の安定な閉じ込めや処分場面積等の環境負荷が懸念されている。マイナーアクチノイド(MA : Am, Cm)を放射性廃液から分離することで、ガラス固化体 1 本当たりの発熱量が低下し、延いては処分場面積の縮小等に有効であるため、抽出クロマトグラフィの技術開発を行っている。放射線環境に晒される吸着材の劣化でカラムの利用回数が制限され、経済性の観点から、抽出剤の回収が求められる。過去に報告した *N,N,N',N'*-tetra(2-ethylhexyl)glycolamide (TEHDGA) の γ 線劣化物や生成挙動を参考に[1,2]、TEHDGA と代表的な劣化物を減圧蒸留試験に供し、それぞれの分離条件を検討した。

2. 実験

減圧蒸留用ガラス器具に TEHDGA を分取し、真空引きを行い、333 K、343 K、353 K、363 K、373 K の温度で 1 時間保持した。温度条件ごとの熱分解有無を ¹H NMR 分析と重量変化でそれぞれ評価した。また、合成した劣化物でも同様の実験を行った。 γ 線照射済吸着材は、減圧蒸留前後における有機物の残留重量を評価するために TG/DTA 測定を行った。

3. 結果・考察

減圧蒸留後での TEHDGA は、いずれの温度条件でも ¹H NMR スペクトルにピークのシフトはなく、残留重量にも変化がみられなかった。温度 373 K でも熱分解しないことを結論した。劣化物でも行った同様の減圧蒸留実験でも ¹H NMR や残留重量に変化がなく、熱分解しない結果となった。これは 2 量体による構造安定化が問題であると考えられる。

減圧蒸留前後の吸着材では、温度上昇とともに温度 450 K のピークが消失したため、アミンが除去されたものと考察した(図 1)。

本研究は、経済産業省資源エネルギー庁「令和 5 年度放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術の基盤研究事業 (JPJ010599)」の成果の一部である。

参考文献

- [1] 宮崎康典, 佐野雄一, 岡村信生, 渡部雅之, 日本原子力学会 2022 年秋の大会, 9 月 8 日, 茨城大学, 2A09
- [2] 風間悠, 福元博基, 宮崎康典, 佐野雄一, 日本原子力学会 2023 年秋の大会, 9 月 6 日, 名古屋大学, 1E15

*Yu Kazama¹, Hiroki Fukumoto¹, Yasunori Miyazaki² and Yuichi Sano²

¹Ibaraki Univ., ²JAEA.

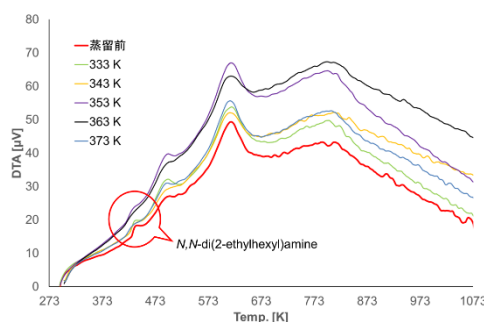


図 1 減圧蒸留前後の TEHDGA 吸着材で得られた TG/DTA 測定結果

高レベル廃液中の不溶解残渣(白金族合金)の酸化蒸発挙動の検討
Oxidation and Evaporation Behavior of Insoluble Residues
(Noble Metal Precipitation) in High Active Liquid Waste

*大岩 祐毅¹, 佐藤 勇¹, 松浦 治明¹, 千葉 紗香¹, 加藤 瑞希¹, 多田 晴香², 和泉 博貴²
¹ 東京都市大学, ² 株式会社 IHI

高レベル放射性廃液に含まれる白金族合金 (Mo, Ru, Rh, Pd 及び Tc) は溶融炉内において溶融表面における仮焼層形成状態や炉底部への堆積など、ガラス固化プロセスに様々な影響を与える可能性がある。そこで、本研究では白金族合金の酸化・蒸発挙動の起点になっていると考えられる相変化を調査するため、赤外線ゴールドイメージ炉による急速加熱・急速冷却により、高温時の相状態を観察した。試験より得られた相変化の詳細をもとに、ジオメトリの変化を考慮したうえで、Mo の酸化、Mo 酸化物の蒸発及び Ru の酸化等の速度論を酸素分圧や蒸気圧による影響を踏まえ、検討した。

キーワード：白金族合金, Mo, 酸化, 蒸発, 反応速度論

1. 緒言

使用済核燃料は再処理され、一部が高レベル放射性廃棄物としてガラス固化され、地層処分に供される。再処理溶解工程において使用済燃料の溶解時の残渣である、不溶解残渣には白金族合金 (Mo, Ru, Rh, Pd 及び Tc) が含まれている。白金族元素はガラス固化プロセスにおいて、オフガスへの移行や流下ノズル閉塞などの様々な影響を与えると考えられている[1]。

先行研究においては昇温速度や酸素分圧を変更することにより、合金中の各元素の酸化蒸発挙動について検討してきた。ガラス溶融炉のメルトー内における酸素分圧には不均一性があり[2]、白金族合金の酸化・蒸発挙動はその値に依存していると考えられる。こうした挙動は合金の相変化に伴って生じている可能性が示唆されており、このことを裏付けるため、高温時の相状態の詳細観察を実施した。また、実際のガラス溶融炉で Mo の蒸発はほとんど発生しておらず、ガラス側に移行していくと考えられていることから[3]、ガラス共存下の合金の酸化・蒸発挙動の酸素分圧依存性を観察し、さらに詳しい知見を得るための試験を実施する。

2. 実験方法

核種崩壊生成コード ORIGEN2 計算や照射後試験結果、硝酸による組成変化を参考とし、模擬合金試料の組成を重量比で(Mo:Ru:Rh:Pd)=(10:60:15:15),(15:55:15:15),(20:60:10:10)とし、それぞれ R6-1(硝酸による影響評価), R5-2(MOX 及び高燃焼度化燃料の廃棄物成分相当), R5-4(現行燃料の廃棄物成分相当)とした。模擬合金試料は Mo, Ru, Rh, 及び Pd の粉末試薬から混合粉をプレス成型にて圧粉体に形成し、アーク溶解法にて溶融し、ボタン状合金を作製した。模擬合金試料は低速カッターにて切断し、板状に加工した。また、タングステン製ボールを入れた遊星ボールミルを用い、300rpm にて 10 分間粉碎し、粉末状加工も実施した。

板状に加工した合金試料はゴールドイメージ炉にて、昇温速度 5°C/sec の急速加熱を施した。到達温度は 900°C 及び 1150°C とし、いずれも 1 時間保持した。その後、500°C 前後まで約 11.1°C/sec の急冷を施し、室温まで冷却した。加熱後の試料は表面近傍と内部において、XRD や EBSD などでの相状態の観察を行う。また、既報[3]の白金族合金のガラスへの移行と酸化・蒸発挙動の競合を観察するため、模擬廃棄物成分を含むガラスビーズと粉末状に加工した合金試料を共に TG-DSC にて最高温度は 1150°C とした上で、炉内の酸素分圧を空気、Ar により制御し、加熱試験に供する。

3. 得られる結果についての考察の方向性

図 1 の状態図では 900°C 保持時において、R6-1 において FCC, HCP の 2 相となり、R5-4 においては HCP の単相となっている。ゴールドイメージ炉の試験においては、R6-1 及び R5-4 にてこのような相状態の変化を、合金の表面と内部について、XRD や EBSD を用いて詳しく観察し、酸化・蒸発メカニズムと相変化の関連性を、TG-DSC で得られるガラス共存下の影響と合わせて、検討する。

本研究は、経済産業省資源エネルギー庁「令和 5、

6 年度放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術の基盤研究事業(JPJ010599)」の成果の一部である。

参考文献

[1] Isao Yamagishi “CHEMICAL COMPOSITION OF INSOLUBLE RESIDUE GENERATED AT THE ROKKASHO REPROCESSING PLANT”, Global 2015, in proc. Paris, France, September 20-24, 2015.
[2] 菅原透 他, 「白金族元素の結晶相の化学組成に基づく模擬高レベルガラス固化体の酸化還元状態の推定」日本原子力学会和文論文誌, 15 巻(2016), 1 号.
[3] 山崎 晃也 他, 日本原子力学会 2024 年春の年会, 大阪, 1B04 (2024) .
[4] C.W. Bale et al, (2016) “FactSage thermochemical software and databases, 2010 2016” Calphad, 55, 1 19.

*Yuki Oiwa¹, Isamu Sato¹, Haruaki Matsuura¹, Sayaka Chiba¹, Mizuki Kato¹, Haruka Tada² and Hiroki Izumi²

¹Tokyo City Univ., ² IHI Corporation.

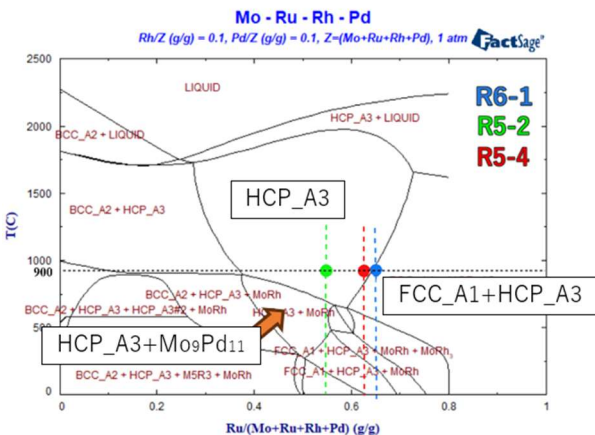


図 1 4 元系合金状態図 [4]

白金族合金の廃液共存下における溶解機構の検討

Investigation of the Dissolution Mechanism of Platinum Group Alloys under Coexistence of Liquid Waste

*千葉 紗香¹, 松浦 治明¹, 佐藤 勇¹, 大岩 祐毅¹, 加藤 瑞希¹, 多田 晴香², 和泉 博貴²

¹ 東京都市大学, ² 株式会社 IHI

使用済み燃料の再処理工程にて不溶解残渣廃液中に残存する白金族合金 (Mo-Ru-Rh-Pd-Tc) が廃液保管中に生じる溶解における組成依存性を検討するため、白金族合金の溶解機構解明を目的として溶解試験及び各種分析を実施した。廃液と共存させる時間を長くすることで溶解量の増加が確認され、Mo に関しては、Mo リッチの組成になると近傍構造の変化が顕著になることが分かった。

キーワード：不溶解残渣, 白金族合金, 廃液, 溶解挙動, XAFS, モリブデン, ルテニウム

1. 緒言

使用済み燃料の再処理工程において、不溶解残渣廃液に含まれる白金族合金 (Mo-Ru-Rh-Pd-Tc) は、他の廃液と混合され、ガラス溶融炉に供給される。白金族はガラス溶融炉内において、溶融初期の仮焼層状態や炉底部への沈降等による流下性に影響するため、ガラス固化工程において、白金族合金の挙動を把握することは重要である。また、溶解工程以降、不溶解残渣が他の廃液と混合され保管される過程で、溶解等によりさらに白金族合金の組成、構造が変化する可能性も考えられた。そこで使用済み燃料の変動に伴うガラス固化工程への影響を検討する一環として、使用済み燃料の燃焼度の変動を想定した白金族合金の組成変動による溶解挙動の調査を実施した。その結果、廃液共存下における不溶解残渣合金の組成、構造は、10 日間の溶解試験では、殆ど変わらず、わずかにしか溶解しないことが確認された。一方で、更なる長時間の浸漬や合金粒径の影響における溶解挙動の調査や、溶解後の合金の構造などの溶解機構はまだ解明できていない。

そこで、本研究では溶解時間による影響および試料粒径を考慮した溶解機構解明を目的とし、溶解試験及び各種分析を実施した。

2. 方法

真空中のアーク溶解によって作製した模擬合金 R5-2 (Mo:15,Ru:55,Rh:15,Pd:15wt%), R5-4 (Mo:20,Ru:60,Rh:10,Pd:10wt%), R5-5 (Mo:30,Ru:50,Rh:10,Pd:10wt%) について、溶解液を硝酸と模擬廃液の 2 条件とし、保持温度を室温として溶解試験を実施した。100 日共存後に上澄み溶解液、残渣の採取を行い、高エネルギー加速器研究機構の BL27B ビームラインにて蛍光 XAFS を用いて局所構造解析を行った。

3. 結果・考察

R5-5 の硝酸溶解試験にて採取した上澄み溶解液の XAFS 測定結果を同条件の 10 日間溶解試験結果と比較すると、Mo、Ru とともに 100 日溶解の方が XANES スペクトルにおける吸収端の立ち上がりが大きく、溶液中の濃度が高くなっていることが示唆された。

図に示した R5-2、R5-5 の硝酸溶解試験にて採取した残渣の EXAFS 動径構造関数より、Mo 近傍では、R5-5 の残渣が溶解前と異なる構造関数になり、R5-5 は Mo の比率が高い組成であることから、Mo 近傍元素が金属から酸素を主成分とする構造になっている可能性が示唆される。一方 Ru 近傍構造は、若干の距離の変化がみられるものの、基本的に近傍の構造は金属を維持したままである。

以上の結果より、溶解時間を増加させることで溶解量が増加することが確認され、Mo に関しては、組成により近傍構造も変化していることが分かった。また、近傍構造変化があまり XAFS で見られなかった組成の合金も、時間とともに溶解は進行していることから、蛍光 XAFS の分析深さである数十 μm 範囲[1]では溶解現象をとらえ切れなかったものと推察される。そこで今後は XPS 等により極表面に着目した表面分析手法を活用して構造変化を追う予定である。

本発表は、経済産業省資源エネルギー庁「令和 5, 6 年度放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術の基盤研究事業 (JPJ010599)」の成果の一部である。

参考文献

[1] 野本豊和, XAFS における分析深さの制御について, あいち産業科学技術総合センターニュース, 2015 年 12 月号

*Sayaka Chiba¹, Haruaki Matsuura¹, Isamu Sato¹, Yuki Oiwa¹, Mizuki Kato¹, Haruka Tada², and Hiroki Izumi²

¹ Tokyo City Univ., ² IHI Corporation

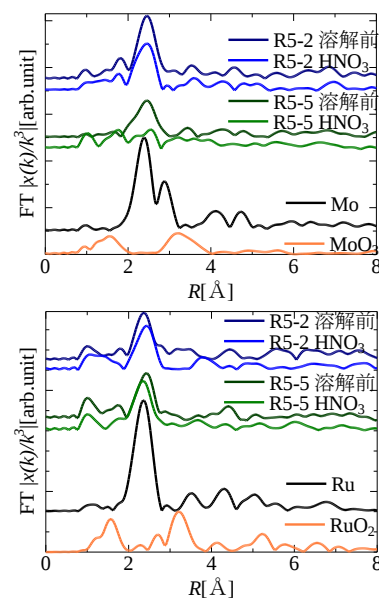


図. 残渣の EXAFS 動径構造関数 (上: Mo 近傍, 下: Ru 近傍)