

一般セッション | V. 核燃料サイクルと材料：505-3 原子力施設の廃止措置技術

2024年9月12日(木) 10:00 ~ 11:55 会場(講義棟B棟2F B201)

**[2L01-07] 燃料デブリ分析技術**

座長:川崎 大介(福井大)

10:00 ~ 10:15

[2L01]

## 燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発

(26) 模擬燃料デブリ作製

\*樋口 徹<sup>1</sup>、三浦 祐典<sup>1</sup>、大内 敦<sup>1</sup>、遠藤 洋一<sup>1</sup>、小無 健司<sup>2</sup>、出光 一哉<sup>2</sup>、永井 康介<sup>2</sup> (1. NFD、2. 東北大)

10:15 ~ 10:30

[2L02]

## 燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発

(27) 球面収差補正透過電子顕微鏡を用いた模擬デブリの微細組織評価 (II)

\*吉田 健太<sup>1</sup>、松尾 悟<sup>1</sup>、風間 裕行<sup>2</sup>、本間 佳哉<sup>1</sup>、小無 健司<sup>1</sup>、永井 康介<sup>1</sup>、三浦 祐典<sup>3</sup>、樋口 徹<sup>3</sup> (1. 東北大学、2. 大阪大学、3. NFD)

10:30 ~ 10:45

[2L03]

## 燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発

(28) メスバウアー分光ならびにX線回折を用いた模擬デブリの評価 (III)

\*本間 佳哉<sup>1</sup>、風間 裕行<sup>2,3</sup>、松尾 悟<sup>1</sup>、吉田 健太<sup>1</sup>、三浦 祐典<sup>4</sup>、大内 敦<sup>4</sup>、樋口 徹<sup>4</sup>、出光 一哉<sup>1</sup>、小無 健司<sup>1</sup>、永井 康介<sup>1</sup> (1. 東北大学、2. 大阪大学、3. 日本原子力研究開発機構、4. 日本核燃料開発株式会社)

10:45 ~ 11:00

[2L04]

## 燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発

(29) 照射済み燃料を用いた燃料デブリ分析フローの検証

\*大西 貴士<sup>1</sup>、風間 裕行<sup>1</sup>、豊田 千尋<sup>1</sup>、関尾 佳弘<sup>1</sup>、前田 宏治<sup>1</sup>、Ikhwan Fauzia Hanum<sup>2</sup>、鈴木 達也<sup>2</sup>、小無 健司<sup>3</sup>、出光 一哉<sup>3</sup>、永井 康介<sup>3</sup> (1. JAEA、2. 長岡技科大、3. 東北大)

11:00 ~ 11:15

[2L05]

## 燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発

(30) ピロリドン樹脂によるアクチノイド分離

\*和田 一真<sup>1,2</sup>、風間 裕行<sup>4,2</sup>、アンドリ プトラ<sup>1</sup>、出光 一哉<sup>3</sup>、小無 健司<sup>3</sup>、阿部 千景<sup>3</sup>、大西 貴士<sup>2</sup>、鈴木 達也<sup>1</sup> (1. 長岡技科大、2. JAEA、3. 東北大、4. 阪大)

11:15 ~ 11:30

[2L06]

## Development of ultramicro analysis technology for fuel debris analysis

(31) Mutual separation of lanthanides by extraction chromatography

\*Wenzun Luo<sup>1</sup>、Putra Rahma Andri<sup>1</sup>、Chikage Abe<sup>2</sup>、Hiroyuki Kazama<sup>3</sup>、Konashi Kenji<sup>2</sup>、Suzuki Tatsuya<sup>1</sup> (1. Nagaoka Univ. of Tech., 2. Tohoku Univ., 3. JAEA)

11:30 ~ 11:45

[2L07]

燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発

(32)廃棄物処分における燃料デブリの安定性研究  $-(U,Zr,Ca)O_x$ 試料の溶解挙動

\*出光 一哉<sup>1</sup>、稲垣 八穂広<sup>2</sup>、有馬 立身<sup>2</sup>、小無 健司<sup>1</sup>、永井 康介<sup>1</sup>、樋口 徹<sup>3</sup>、大内 敦<sup>3</sup>、三浦 祐典<sup>3</sup> (1. 東北大金研、2. 九州大・工、3. NFD)

---

11:45 ~ 11:55

座長持ち時間

---

## 燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発 (26) 模擬燃料デブリ作製

Development of ultramicro analysis technology for fuel debris analysis

### (26) Fabrication of simulant fuel debris

\*樋口 徹<sup>1</sup>, 三浦 祐典<sup>1</sup>, 大内 敦<sup>1</sup>, 遠藤 洋一<sup>1</sup>, 小無 健司<sup>2</sup>, 出光 一哉<sup>2</sup>, 永井 康介<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>NFD, <sup>2</sup>東北大

燃料デブリの超微量分析技術開発においては、分析位置による誤差が小さい均質性の高い模擬燃料デブリが不可欠である。本研究では、焼結によってウランを含有する模擬燃料デブリを作製し、作製条件と性状の関係を調査した。

**キーワード：** 模擬燃料デブリ, 共沈法, メカニカルアロイ法, 焼結

**1. 緒言** 誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS, ICP-MS/MS) は、高精度な燃料デブリ分析の手段として期待されており、その技術確立のためには、組織を均質に制御した模擬燃料デブリ試料を用いた研究が必要である。本研究では、これまでに実施した燃料及び燃料部材の主成分 (U, Zr 及び Fe)、FP 成分 (Nd, Gd) 及びコンクリート成分 (Si) を含有する模擬燃料デブリの作製に加え、 $\text{UO}_2$  に固溶することにより分析前の溶解処理に影響を与える可能性がある Ca に着目し、U-Zr-Ca 系模擬燃料を作製することを目的とした。

**2. 模擬燃料デブリの作製及び調査**  $\text{UO}_2$  粉末、 $\text{ZrO}_2$  粉末および  $\text{CaO}$  粉末を混合し、圧縮成型及び焼結を行うことにより、ペレット状の模擬燃料デブリを作製した。混合時の組成は、 $\text{UO}_2:(\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{O}_2=9:1$ 、 $3:1$  あるいは  $1:1$  とした。焼結雰囲気は 100% 水素 (露点: 室温)、焼結温度は 1720 °C、焼結時間は 4 時間とした。作製した模擬燃料デブリは、XRD 測定、SEM 観察及び EDS 分析を実施し、組成と構造及び組織の関係について調査した。

**3. 結果** XRD 測定では、いずれの試料も面心立方位置のピークが認められ、立方晶単相となっていることが確認された。また、SEM 観察 (図 1) および EDS 分析から、いずれの試料においても、析出物はなく、U、Zr 及び Ca の分布に偏りがなかったことが確認され、 $\text{ZrO}_2$  および  $\text{CaO}$  は  $\text{UO}_2$  マトリクス中に固溶していることが示唆された。作製した試料は、長岡技術科学大学及び九州大学が実施する試験に提供された。

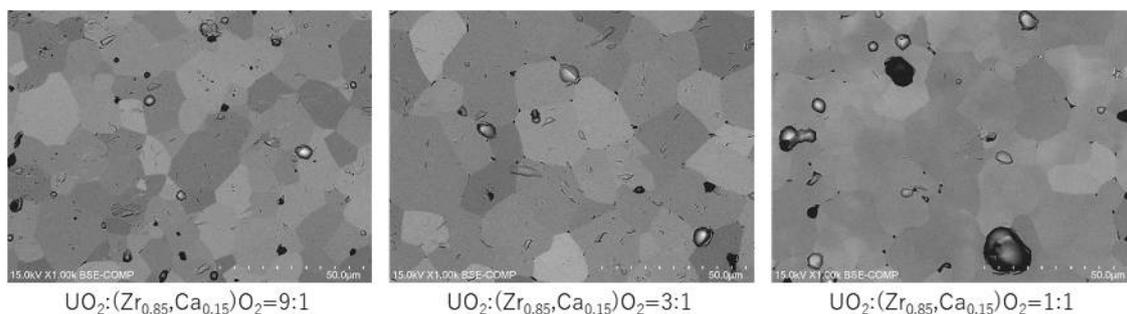


図 1 U-Zr-Ca 系模擬燃料デブリの SEM 観察結果

**謝辞** 令和 2 年度、3 年度、4 年度、5 年度 日本原子力研究開発機構 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業「燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発」の成果の一部を含む。

\*Toru Higuchi<sup>1</sup>, Yusuke Miura<sup>1</sup>, Atsushi Ouchi<sup>1</sup>, Yoichi Endo<sup>1</sup>, Kenji Konashi<sup>2</sup>, Kazuya Idemitsu<sup>2</sup>, Yasuyoshi Nagai<sup>2</sup>

<sup>1</sup>NFD, <sup>2</sup>Tohoku Univ.

## 燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発

### (27) 球面収差補正透過電子顕微鏡を用いた模擬デブリの微細組織評価 (II)

Development of ultramicro analysis technology for fuel debris analysis

#### (27) Characterization of microstructures in a simulated debris using AC-TEM (II)

\*吉田健太<sup>1</sup>, 松尾悟<sup>1</sup>, 風間裕行<sup>2</sup>, 本間佳哉<sup>1</sup>, 小無健司<sup>1</sup>, 永井康介<sup>1</sup>, 三浦祐典<sup>3</sup>, 樋口徹<sup>3</sup>

<sup>1</sup>東北大学, <sup>2</sup>大阪大学, <sup>3</sup>NFD

燃料デブリの生成時の温度や雰囲気等の推定のために必要な構造・組成情報を取得することを目的として、模擬燃料デブリ表面の酸化鉄粒子の結晶構造、および、(U, Zr)O<sub>2</sub> 粒界層中の Fe クラスターの有無を、球面収差補正透過電子顕微鏡(AC-TEM)を用いて調べた。

**キーワード**：模擬燃料デブリ, (U,Zr)O<sub>2</sub>, 透過電子顕微鏡

**1. 緒言** 我々は、還元雰囲気および酸化雰囲気中で調整された Fe 添加(U, Zr)O<sub>2</sub> 模擬燃料デブリ中の Fe 原子の分布に着目し、3D-FIB-SEM 解析および特性 X 線分析によって、Fe 原子が含まれる結晶粒のサイズと酸化状態を評価した。還元雰囲気中で焼成された Fe 添加(U, Zr)O<sub>2</sub> 模擬燃料デブリでは、結晶粒サイズの大小に寄与する粒界 Fe クラスターを球面収差補正透過電子顕微鏡(AC-TEM)で可視化した。令和 5 年度には、この AC-TEM を用いて、結晶粒サイズのばらつきも大きく、より複雑な酸化状態が予想される酸化雰囲気中で焼成された Fe 添加(U, Zr)O<sub>2</sub> 模擬燃料デブリの結晶構造、粒界層中の Fe クラスターの有無を評価した。

**2. 実験** 実験試料には、共沈法で 20%Fe 添加(U, Zr)O<sub>2</sub> 模擬燃料デブリ (酸化雰囲気焼成) を用いた。球面収差補正透過電子顕微鏡 (AC-TEM, ARM 200F)によって、制限視野電子線回折(SAED)および干渉像を測定し、(U, Zr)O<sub>2</sub> 模擬燃料デブリ表面・界面近傍の Fe 原子の結晶構造解析、Fe クラスター観察を行った。

#### 3. 結果と考察

図 1(a)の STEM 特性 X 線分析により、明確な O-K 殻線を示す Fe 含有結晶粒ほど大きく、多角形状だった。図 1(b)下段のサイズ 1000nm 以上の Fe 結晶粒を SAED で調査し、図 1(c)上段に示すような FeO に対応する回折点が見つかった。一方で、(U, Zr)O<sub>2</sub> 結晶粒の示す単結晶パターンとの比較から、Fe 含有結晶粒は、FeO、非晶質 FeOx、純鉄クラスターなどからなる混合物であることが示唆された。図 1(c)下段の、AC-TEM 干渉像からも、前述の純鉄クラスター (数 nm)、非晶質 FeOx が確認され、多結晶混合物と判定した。この、主として Fe 原子を含有する多結晶混合物内には、U 原子も含まれており、今後、詳細な結晶構造および化学組成の分析が必要である。

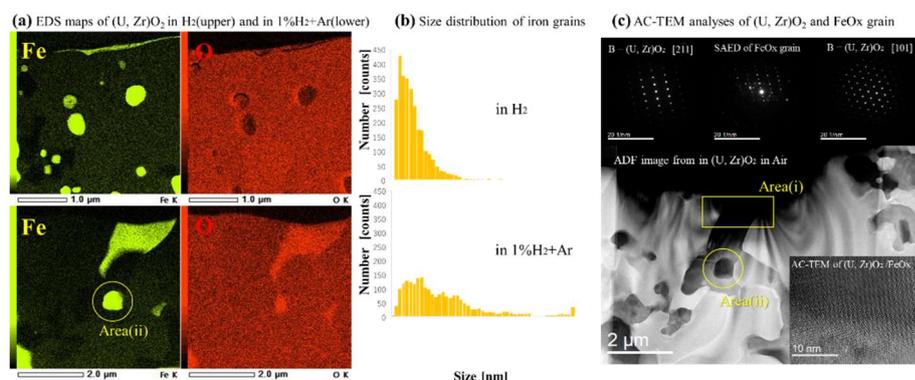


図 1 (a) Fe 添加(U, Zr)O<sub>2</sub> 模擬燃料デブリからの Fe, O マップ、(b)Fe 含有結晶粒のサイズ分布、(c) 酸化雰囲気下焼成 20%Fe-(U, Zr)O<sub>2</sub> 模擬燃料デブリの SAED パターン (上段) および AC-TEM 干渉像 (下段)

本件は、令和 3 年度-令和 5 年度文部科学省「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」の研究 課題「燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発」の研究成果を含む。

\*K. Yoshida<sup>1</sup>, S. Matsuo<sup>1</sup>, H. Kazama<sup>2</sup>, Y. Homma<sup>1</sup>, K. Konashi<sup>1</sup>, Y. Nagai<sup>1</sup>, Y. Miura<sup>3</sup>, T. Higuchi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Tohoku Univ., <sup>2</sup>Osaka Univ., <sup>3</sup>NFD

## 燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発

## (28) メスバウアー分光ならびに X 線回折を用いた模擬デブリの評価 (III)

Development of ultramicro analysis technology for fuel debris analysis

(28) Mössbauer and XRD analyses of simulated fuel debris (III)

\*本間 佳哉<sup>1</sup>, 風間 裕行<sup>2,†</sup>, 松尾 悟<sup>1</sup>, 吉田 健太<sup>1</sup>, 大内 敦<sup>3</sup>, 三浦 祐典<sup>3</sup>,  
樋口 徹<sup>3</sup>, 出光 一哉<sup>1</sup>, 小無 健司<sup>1</sup>, 永井 康介<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東北大学, <sup>2</sup>日本原子力研究開発機構 (†現大阪大学), <sup>3</sup>日本核燃料開発株式会社

還元雰囲気中での熱処理後に海水に浸漬させた模擬燃料デブリに対して、<sup>57</sup>Fe メスバウアー分光を用いて分析し、生成した鉄さびの種類を特定した。

キーワード：模擬燃料デブリ, オキシ水酸化鉄( $\gamma$ -FeOOH), <sup>57</sup>Fe メスバウアー分光, X 線回折(XRD)

## 1. 緒言

福島第一原発の燃料デブリの性状はメルトダウンや水素爆発などの事故時の炉内状況に一義的には支配されるが、その後の淡水や海水の注入により経年変化が進行している。燃料デブリ中の鉄の腐食状態を把握するために<sup>57</sup>Fe メスバウアー分光は有力な計測手段である。

## 2. 方法

前回の本学会で発表したメスバウアー実験より、1500°Cの水素還元雰囲気下で焼成した模擬燃料デブリ中の鉄成分は全て微細析出した純鉄であることが明らかになった。今回、その模擬デブリの粉碎試料を大気下の海水に10日間浸漬した。乾燥後、透過法による<sup>57</sup>Feメスバウアー分光測定を行った。

## 3. 結果

図1に海水に浸漬した模擬燃料デブリの $T=77\text{ K}$ における<sup>57</sup>Feメスバウアー分光を示す。6本に磁気分裂した純鉄に加え、中央に4極子分裂により割れた2本のピークが観測された。図2に示すように鉄さびのオキシ水酸化鉄は生成条件により多種の形態を有するが、ネール点が液体窒素温度より低いことからレピドクロサイト $\gamma$ -FeOOH ( $T_N = 52\text{ K}$ )が生成したと推察される。

謝辞：本件は令和3年度-5年度 文部科学省「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」の研究課題「燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発」の研究成果を含む。

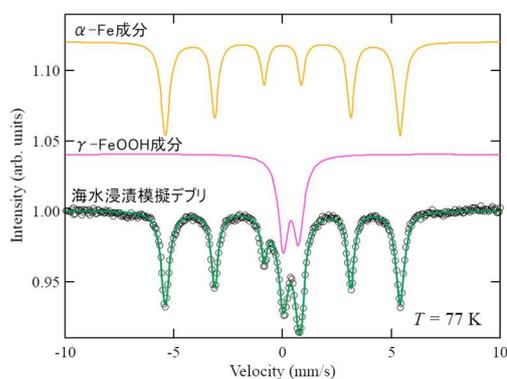


図1. 海水に浸漬した模擬デブリの<sup>57</sup>Feメスバウアー分光

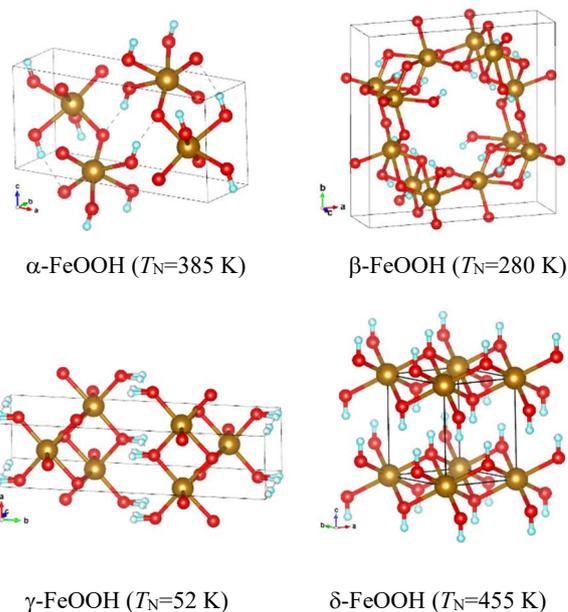


図2. オキシ水酸化鉄の結晶構造と磁気転移温度

\*Yoshiya Homma<sup>1</sup>, Hiroyuki Kazama<sup>2,†</sup>, Satoru Matsuo<sup>1</sup>, Kenta Yoshida<sup>1</sup>, Atsushi Ohuchi<sup>3</sup>, Yusuke Miura<sup>3</sup>, Toru Higuchi<sup>3</sup>, Kazuya Idemitsu<sup>1</sup>, Kenji Konashi<sup>1</sup>, Yasuyoshi Nagai<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tohoku Univ., <sup>2</sup>JAEA (†Present Address: Osaka Univ.), <sup>3</sup>NFD

## 燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発 (29) 照射済み燃料を用いた燃料デブリ分析フローの検証

Development of ultramicro analysis technology for fuel debris analysis

(29) verification of fuel debris analysis process by using irradiated nuclear fuel

\*大西貴士<sup>1</sup>, 風間裕行<sup>1†</sup>, 豊田千尋<sup>1</sup>, 関尾佳弘<sup>1</sup>, 前田宏治<sup>1</sup>, 小山真一<sup>1</sup>,

Ikhwan Fauzia Hanum<sup>2‡</sup>, 鈴木達也<sup>2</sup>, 小無健司<sup>3</sup>, 出光一哉<sup>3</sup>, 永井康介<sup>3</sup>

<sup>1</sup>JAEA, <sup>2</sup>長岡技科大, <sup>3</sup>東北大, (現所属 <sup>†</sup>阪大, <sup>‡</sup>東工大)

照射済み燃料ペレットを用いてアルカリ融解から抽出クロマトグラフィー試験に至る一連の試験を実施し、本研究で提案する燃料デブリ分析フローの有効性を確認した。

**キーワード**：燃料デブリ, アクチノイド分析, 照射済み燃料, アルカリ融解, TBP 樹脂, DGA 樹脂

### 1. 緒言

燃料デブリ中の放射性核種を分析する手法の確立は喫緊の課題である。特に、再臨界性評価や作業安全性等の観点から、アクチノイド核種の分析技術開発は重要である。我々は、試料溶解・核種分離・トリプル四重極誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS/MS)による核種分析という一連の燃料デブリ分析フロー提案に向けた検討を進めている。模擬デブリ等を用いた試験結果に基づき、燃料デブリのアルカリ融解、セシウムの吸着除去及びアクチノイドの相互分離に係る試験条件を確立している。本研究では、福島第一原子力発電所で発生した燃料デブリの模擬性が高いと考えられる試料として、新型転換炉原型炉「ふげん」で照射した燃料ペレットを使用し、提案する燃料デブリ分析フローの性能を評価した。

### 2. 実験

「ふげん」照射済み MOX 燃料(燃焼度 41 GWd/t, Pu 富化度 3.01 wt%)から約 0.3 mg を分取し、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と共にアルミナ坩堝内に入れ、アルカリ融解 (650°C、1 時間加熱) を行った。融成物を 6 M HNO<sub>3</sub> で溶解後、希釈により HNO<sub>3</sub> 濃度を 1 M に調製し、リンモリブデン酸アンモニウム含浸樹脂 (Cs 樹脂) に通液し、Cs を吸着除去した。回収したフラクションをチューブに入れ、85°C で 10 時間加熱することにより Pu の酸化数を+VI に調製した。その後、16 M HNO<sub>3</sub> と FeCl<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O を添加し、0.1 M の Fe<sup>2+</sup> を含む 4 M HNO<sub>3</sub> に調製したものをフィード液として、リン酸トリブチル含浸樹脂 (TBP 樹脂) に通液し、Np, Pu 及び U の相互分離を行った。その後、回収した Ln/Am/Cm フラクションを N,N,N',N'-tetraoctyl-diglycolamide 含浸樹脂 (DGA 樹脂) に通液し、Am 及び Cm の相互分離を行った。回収液の ICP-MS 測定を行い、溶液中に含まれる核種を定量した。

### 3. 結果

アルカリ融解と融成物の硝酸溶解を行った結果、アクチノイド核種は完全に溶液側に移行したことが確認された。得られた溶解液を Cs 樹脂に通液した結果、アクチノイド核種は吸着せず全量回収しつつ、約 90 % の Cs を吸着除去することに成功した。Cs 樹脂からの回収液に含まれる Pu の酸化数を調製後、TBP 樹脂に通液した結果、最初に 4 M HNO<sub>3</sub> + 0.1 M Fe<sup>2+</sup> にて Ln<sup>3+</sup>, Am<sup>3+</sup>, Cm<sup>3+</sup> 及び NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> が吸着せずに溶離し、その後 4 M HCl により 4 価アクチノイド (Np<sup>4+</sup>, Pu<sup>4+</sup>) が順次溶離し、0.1 M HNO<sub>3</sub> により UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> が溶離した (図参照)。Pu および U の相互分離性能は、分離係数 2×10<sup>1</sup> ~ 3×10<sup>2</sup> となった。TBP 樹脂から回収した Ln/Am/Cm/Np フラクションを DGA 樹脂に通液した結果、4 M HNO<sub>3</sub> により NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> が溶離し、その後 1 M HCl により 3 価アクチノイド (Am<sup>3+</sup>, Cm<sup>3+</sup>) が順次溶離した。Am および Cm の相互分離性能は、分離係数 2×10<sup>1</sup> ~ 4×10<sup>1</sup> となった。以上より、燃料ペレット中に含まれるアクチノイドを完全溶解し、U/Np/Pu/Am/Cm の相互分離を達成しているため、本研究で提案する燃料デブリ分析フローの有効性を確認した。

本件は、令和 5 年度文部科学省「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」の研究課題「燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発」の研究成果を含む。

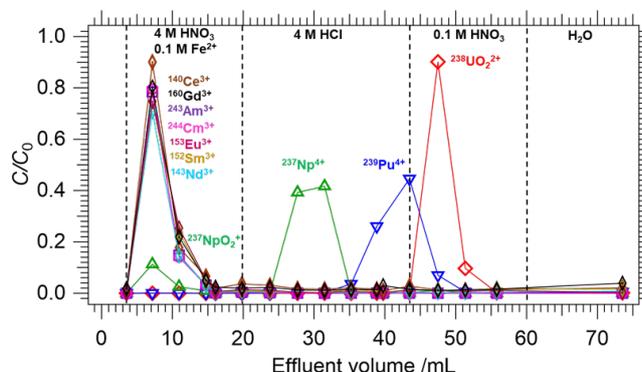


図 TBP 樹脂による照射済み燃料溶解液に含まれる各核種の溶離曲線

\* Takashi Ohnishi<sup>1</sup>, Hiroyuki Kazama<sup>1†</sup>, Chihiro Toyota<sup>1</sup>, Yoshihiro Sekio<sup>1</sup>, Koji Maeda<sup>1</sup>, Shinichi Koyama<sup>1</sup>, Fauzia Hanum Ikhwan<sup>2‡</sup>, Tatsuya Suzuki<sup>2</sup>, Kenji Konashi<sup>3</sup>, Kazuya Idemitsu<sup>3</sup>, and Yasuyoshi Nagai<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Japan Atomic Energy Agency, <sup>2</sup>Nagaoka University of Technology, <sup>3</sup>Tohoku University, present address: <sup>†</sup>Osaka University, <sup>‡</sup>Tokyo Institute of Technology

## 燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発

## (30)ピロリドン樹脂によるアクチノイド分離

Development of ultramicro analysis technology for fuel debris analysis

## (30) Actinide separation by using Pyrrolidone resin

\*和田 一真<sup>1,2</sup>、風間 裕行<sup>4,2</sup>、アンドリ プトラ<sup>1</sup>、出光 一哉<sup>3</sup>小無 健司<sup>3</sup>、阿部 千景<sup>3</sup>、大西 貴士<sup>2</sup>、鈴木 達也<sup>1</sup><sup>1</sup>長岡技科大,<sup>2</sup>JAEA,<sup>3</sup>東北大,<sup>4</sup>阪大

ピロリドン樹脂による、アクチノイド分離に関する基礎データの取得および核種分離プロセスへの適用性を確認するための相互分離試験を実施したので、報告する。

キーワード：燃料デブリ、アクチノイド分析、ICP-MS/MS、高確度質量分析

## 1. 緒言

燃料デブリの高精度かつ高確度な分析手法として、試料溶解・核種分離・ICP-MS/MSによる核種分析という一連の分析フローの実現に向けた検討を進めている。本研究では、同重体干渉除去のための分析前処理のうち、軽アクチノイド相互分離プロセスとして、吸着体にピロリドン樹脂を用いた方法を検討した。4 価のアクチノイドとして Th(IV)を用い、6 価のアクチノイドとして U(VI)を用いて、4 価と 6 価のアクチノイドの吸着挙動の確認および相互分離試験を実施し、核種分離プロセスへの適用性を調査・検討した。

## 2. 実験操作

吸着挙動の確認のため、分配係数測定を行った。ピロリドン樹脂(100 mg)と模擬燃料デブリ溶解液(3 mL)を混合し、固液接触させた。その後、ピロリドン樹脂と溶液を固液分離し、溶液中の金属イオン濃度を ICP-MS/MS により測定した。次に、核種分離プロセスへの適用性を確認するため、相互分離試験を行った。Muromac<sup>®</sup> Mini-column L へピロリドン樹脂を 3 mL 充填し、模擬燃料デブリ溶解液を 0.5 mL 着点させた。溶解液を 0.8 mL/min で送液し、フラクションを回収した。各フラクション中の金属イオン濃度を ICP-MS/MS により測定した。

## 3. 結果と考察

硝酸系におけるピロリドン樹脂の分配係数を Fig. 1 へ示す。U(VI)は、U(VI)および Pu(VI)、Th(IV)は、Pu(IV)の挙動を模擬している。Fig. 1 より、高い硝酸濃度で U(VI)および Th(IV)を吸着、1M 硝酸により Th(IV)を溶離させることで U(VI)と Th(IV)を分離できることがわかる。そこで、核種分離プロセスへの適用性を確認するため、相互分離試験を実施した。10 M 硝酸を溶解液として送液すると、U(VI)と Th(IV)が保持され、FP が流下した。次に、1M 硝酸を送液することで、U(VI)が保持され、Th(IV)が流下した。U(VI)は吸着が強く、溶離に液量を要した。そこで、炭酸ナトリウム水溶液での U(VI)溶離を試みた。その結果を Fig. 2 へ示す。U(VI)/Th(IV)の相互分離が可能であることが確認できる。現在、照射済燃料溶解液による試験を実施しており、その結果も報告する予定である。

本研究は、「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」により実施された「燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発」の成果である。

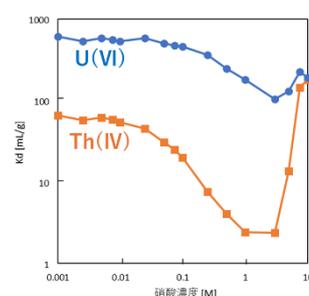
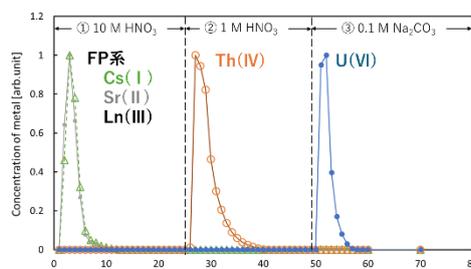


Fig.1 ピロリドン樹脂の分配係数

Fig.2 分離試験結果  
(Ln(III)のみ他の分離試験で確認)

\*Kazuma Wada<sup>1,2</sup>, Hiroyuki Kazama<sup>4,2</sup>, Andri Rahma Putra<sup>1</sup>, Kazuya Idemitsu<sup>3</sup>, Kenji Konashi<sup>3</sup>, Chikage Abe<sup>3</sup>, Takashi Ohnishi<sup>2</sup>, Tatsuya Suzuki<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Nagaoka Univ. of Tech., <sup>2</sup>JAEA, <sup>3</sup>Tohoku Univ., <sup>4</sup>Osaka Univ)

## 燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発 (31)抽出クロマトグラフィによるランタノイドの相互分離

Development of ultramicro analysis technology for fuel debris analysis

(31) Mutual separation of lanthanides by extraction chromatography

\* 羅 文尊<sup>1</sup>、Andri Rahma Putra<sup>1</sup>、風間 裕行<sup>2</sup>、小無 健司<sup>3</sup>、阿部 千景<sup>3</sup>、鈴木 達也<sup>1</sup>

<sup>1</sup>長岡技大, <sup>2</sup>原子力機構 (現: 阪大), <sup>3</sup>東北大

The adsorption of lanthanides on Ln resin (HDEHP (di(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid) impregnated resin, Eichrom Tech.) under different concentration of hydrochloric acid was investigated by chromatographic experiment. As results, mutual separation of lanthanides was achieved.

**Keywords:** Lanthanides, HDEHP-impregnated resin, Extraction chromatography, Simulated debris

### 1. Introduction

The separation of lanthanides from fuel debris such as Gd, Nd, Eu, and Sm, is a famous topic because they were as the neutron poisons or the burn up indicator<sup>[1]</sup>. However, it is a challenge to separated them because of the chemical similarity of lanthanides. Extraction chromatography (EXC) resins are applied in the process of hydrometallurgical separation nowadays, for the separation of lanthanides, this is an accessible method<sup>[2]</sup>.

### 2. Experiment

The lanthanides ions were obtained from XSTC-1 standard solution by SPEX CertiPrep. The resin was supplied by Eichrom Technologies Inc., the Ln resin (Particle size 50-100  $\mu\text{m}$ ). An inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS Agilent 8900, Agilent Technologies) was used for all element measurements in this study.

In chromatographic experiments, the mass of the resin used each time was the same ( $3 \pm 0.05\text{g}$ ), the flow rate and height of resin column were consistently maintained at  $0.8 \pm 0.1 \text{ mL/min}$  and  $90 \pm 3 \text{ mm}$ , respectively. The feed solution contained lanthanides, excepted Pm, with concentrations of  $500 \pm 20 \text{ ppb}$ . The concentrations of lanthanides in the eluate were determined by ICP-MS.

### 3. Result and discussion

From the experiment, the distribution coefficient (mL/g) were calculated and summarized as the figure. With the equations that to evaluate the separation performance (Separation factor and resolution), showed the possibility to the mutual separation of lanthanides.

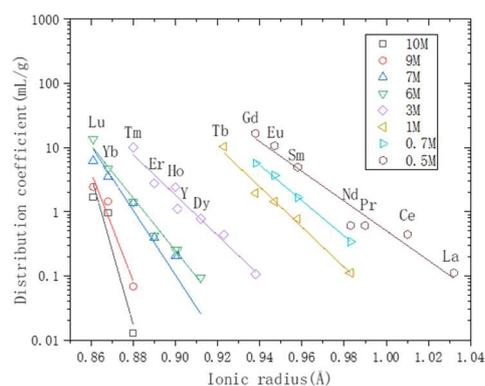
### 4. Conclusion

From the experiments, possibility for the mutual separation of lanthanides by EXC under hydrochloric acid conditions could be studied.

This work is financially supported by the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (through concentrating wisdom) from the Japan Atomic Energy Agency / Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science.

[1] Williams M. Handbook of Nuclear Engineering, Dan Gabriel Cacuci. Springer (2010)., ISBN 978-0-387-98130-7.

[2] Alexandratos S.D., Ripperger K.P. *Industrial & engineering chemistry research*, 1998, 37(12): 4756-60.



**Figure.** Distribution coefficients (mL/g) for lanthanides (excluding Pm) on Ln resin in HCl

\*Wenzun Luo<sup>1</sup>, Andri Rhama Putrai<sup>1</sup>, Abe Chikage<sup>2</sup>, Kazama Hiroyuki<sup>3</sup>, Kenji Konashi<sup>2</sup>, and Tatsuya Suzuki<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nagaoka Univ. of Tech., <sup>2</sup>Tohoku Univ., <sup>3</sup>JAEA.

## 燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発

### (32) 廃棄物処分における燃料デブリの安定性研究-(U, Zr, Ca)O<sub>x</sub> 試料の溶解挙動

Development of ultramicro analysis technology for fuel debris analysis

(32) Study of fuel debris stability for geological disposal – Behavior of (U, Zr, Ca)O<sub>x</sub> dissolution

\*出光 一哉<sup>1</sup>, 稲垣 八穂広<sup>2</sup>, 有馬 立身<sup>2</sup>, 小無 健司<sup>1</sup>, 永井 康介<sup>1</sup>, 樋口 徹<sup>3</sup>, 大内 敦<sup>3</sup>, 三浦 祐典<sup>3</sup>

<sup>1</sup>東北大学・金研, <sup>2</sup>九州大学・工, <sup>3</sup>NFD

誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS/MS) は、燃料デブリを効率的かつ高精度に分析する手法として期待されている。本研究では、模擬燃料デブリとして(U, Zr, Ca)O<sub>x</sub> 試料を用いてマイクロチャンネル流水試験を行うことで、燃料デブリの保管から処分に至る過程での安定性 (浸出特性) を調査することを目的としている。

**キーワード**：模擬燃料デブリ、規格化浸出速度、(U, Zr, Ca)O<sub>x</sub>

#### 1. 緒言

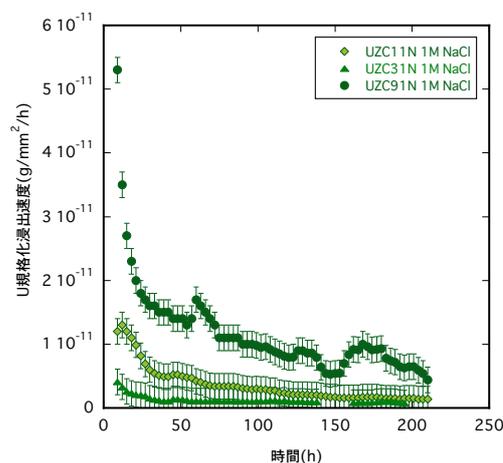
福島第一原子力発電所の廃炉において、燃料デブリを取り出し処理、処分することが課題である。上記の作業を迅速にかつ安全に行うには、燃料デブリの性状を正確に把握することが重要である。そこで、本研究では模擬燃料デブリである(U, Zr, Ca)O<sub>x</sub> 試料について、液性一定条件での測定が可能なマイクロチャンネル流水試験を行うことで、環境条件に存在する溶液に対する燃料デブリの保管から処分に至る化学的耐久性を調査することを目的としている。

#### 2. 実験方法

試料は NFD にて作製された(U, Zr, Ca)O<sub>x</sub> 試料 (U:Zr:Ca=9:0.85:0.15, 3:0.85:0.15, 1:0.85:0.15 モル比)、反応溶液は 1 M NaCl 溶液及び超純水を用いた。マイクロチャンネル流水試験法において試料と反応溶液を接触させ、それぞれの試験で約 3 時間毎に接触液をサンプリングし、試料から溶出した U の元素濃度を ICP-MS によって測定することで、試料の安定性を評価した。

#### 3. 結果

本試験で用いた(U, Zr, Ca)O<sub>x</sub> 試料はすべて立方晶単相であり、昨年の報告で用いたカルシウムを含まない試料がこの相と正方晶ジルコニア相から構成されていたこととは異なる。1M NaCl 溶液に対する試験結果を右図に示す。図より U に対する規格化浸出速度は 10<sup>-12</sup> ~ 10<sup>-11</sup> g/mm<sup>2</sup>/h オーダーであり、Zr 比率が高い試料ほど小さくなった。今回の試料は全て空隙率が小さく、以前の試料よりも浸出速度が小さい。浸出試験前後の表面観察では、小径粒および縁部分からの溶解が確認された。また、1M NaCl 溶液に対する浸出速度は、すべての試料で純水よりも小さくなった。これは、以前実施した(U, Zr)O<sub>x</sub> 試料と同様で、(Ce, Fe)O<sub>x</sub> とは逆の傾向であり、塩成分とウラン酸化物が試料表面に保護膜を作る可能性を示している。



#### 謝辞

令和2年度、3年度、4年度、5年度 日本原子力研究開発機構 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業「燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発」の成果の一部を含む。

\*Kazuya Idemitsu<sup>1</sup>, Yaohiro Inagaki<sup>2</sup>, Tatsumi Arima<sup>2</sup>, Kenji Konashi<sup>1</sup>, Yasuyoshi Nagai<sup>1</sup>, Toru Higuchi<sup>3</sup>, Atsushi Ouchi<sup>3</sup>, Yusuke Miura<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Tohoku University, <sup>2</sup>Kyushu University, <sup>3</sup>NFD