

第2回先進オリエント研究開発セミナー講演集
2008年11月7日：日本原子力研究開発機構
リコッティ多目的ホール

Proceedings of the 2nd Seminar of R&D on Advanced ORIENT
Ricotte, on November 7th, 2008

(編) 佐々木 祐二 山岸 功 小澤 正基

(Eds.) Yuji SASAKI, Isao YAMAGISHI and Masaki OZAWA

原子力基礎工学研究部門

湿式分離プロセス化学研究グループ

Research Group for Aqueous Separation Process Chemistry
Nuclear Science and Engineering Directorate

March 2009

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail: ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail: ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2009

第2回先進オリエント研究開発セミナー講演集

2008年11月7日：日本原子力研究開発機構 リコッティ多目的ホール

日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門 燃料・材料工学ユニット
(編) 佐々木 祐二・山岸 功・小澤 正基

(2008年12月19日受理)

2008年11月7日、日本原子力研究開発機構 リコッティ多目的ホールにおいて第2回が開催された。本セミナーは第1回が平成19年5月にJAEA大洗研究開発センターで開催し、50名強の専門家や一般からの参加があったが、本年はJAEA原子力基礎工学研究部門が主催し東海村での開催となり、昨年を越える63名の参加があった。核燃料サイクルは放射性元素の回収・有効利用のみならず、軽白金族や希土類元素資源ソースとしての研究を進めることもでき、今後原子力・非原子力の専門家との議論を進める必要がある。そのため本セミナーでは国内外の大学や研究機関の専門家を交え、燃料サイクルのコンセプトや各要素技術について議論を行い、研究に役立てる事を目指す。

本報告書は本セミナーの講演要旨及び講演で使用された発表資料を収録したものである。

**Proceedings of the 2nd Seminar of R&D on Advanced ORIENT
Ricotte, on November 7th, 2008**

(Eds.) Yuji SASAKI, Isao YAMAGISHI and Masaki OZAWA

Division of Fuels and Material Engineering
Nuclear Science and Engineering Directorate, Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received December 19, 2008)

The 2nd Seminar of R&D on advanced ORIENT was held at Ricotte, on November 7th, 2008, Japan Atomic Energy Agency. The first meeting of this seminar was held on Oarai, Ibaraki on May, 2008, and more than fifty participants including related researchers and general public people were attended to this seminar. The second seminar has headed by Nuclear Science and Engineering Directorate, JAEA on Tokai, Ibaraki with 63 participants. Spent nuclear fuel should be recognized not only mass of radioactive elements but also potentially useful materials including platinum metals and rare earth elements. Taking the cooperation with universities related companies and research institutes, into consideration, we aimed at expanding and progressing the basic researches.

This report records abstracts and figures submitted from the oral speakers in this seminar.

Keywords: Nuclear Fuel Recycling, Platinum Metal, Rare Earth Elements, Separation, Recovery, Utility, Radioactive Elements

目次

1. はじめに	1
小澤正基 (原子力機構)	
2. 先進オリエント研究計画の進捗	3
小山真一 他 (原子力機構)	
3. アクチノイドおよび多価核分裂生成物のイオン交換特性	19
鈴木達也 (東工大)	
4. 白金族、Tc、Re の電解析出メカニズムと析出物の電極触媒活性	34
宇都宮一博 他 (東芝)	
5. ナノ吸着剤による発熱性 FP (Cs、Sr) の元素分離及び利用・ 処分に関する基礎研究	55
三村 均 (東北大)	
6. 塩酸系における新耐食材料開発に関する基礎的研究	70
蓼沼克嘉 (化研)	
7. イオン交換樹脂 (IER) /メタノール/酸系の熱的安全性評価	82
岡田 賢 他 (つくば・産総研)	
8. 長寿命核分裂生成物 (LLFP) の同位体分離技術ーレーザーによる Cs-135 の 分離に関する考察と提案	98
横山 淳 (原子力機構)	
9. レアメタル概論	111
岡部 徹 (東大・生産研)	
10. 貴金属触媒の利用とリサイクル	143
海野哲也 (田中貴金属工業)	
11. 処分と利用	165
森 久起 (原子力研究バックエンド推進センター (RANDEC))	
12. あとがき	180
藤井 靖彦 (東京工業大学 原子炉工学研究所)	

Contents

1. Introduction	1
Masaki OZAWA (JAEA)	
2. Current status of Advanced ORIENT Cycle Project	3
Shin-ichi Koyama et al. (JAEA)	
3. Ion exchange behavior of actinides and multivalent fission product elements on pyridine resin	19
Tatsuya SUZUKI(Tokyo Institute of Technology)	
4. Mechanism of electrolytic deposition of platinum metals, Tc and Re and catalytic activity for its electrode	34
Kazuhiro UTSUNOMIYA et al. (TOSHIBA)	
5. Basic study on nuclide separation of heat-generating FP (Cs, Sr) by nanoadsorbents and their utilization and disposal	55
Hitoshi MIMURA (Tohoku University)	
6. Fundamental study for developing anti-corrosive metals in hydrochloric acid media on fuel reprocessing system	70
Katsuyoshi TATENUMA (KAKEN)	
7. Thermal stability of tertiary pyridine resin	82
Ken OKADA (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)	
8. Isotope Separation Technique of Long Life Fission Products (LLFP), - Examination and Proposal for Separation of Cs-135 -	98
Atsushi YOKOYAMA (JAEA)	
9. An outline of the rare metal research	111
Toru H. Okabe (Tokyo University)	
10. Application and Recycling of Precious Metals	143
Tetsuya UNNO (Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K)	
11. The disposal of radioactive waste and the utilization of waste material	165
Hisaki MORI(RANDEC)	
12. Conclusion	180
Yasuhiko FUJII(Tokyo Institute of Technology)	

1. 第2回先進オリエント研究開発セミナー —はじめに—

日本原子力研究開発機構*1、東京工業大学*2

小澤正基*

経済性や安全性の強化と地球環境への負荷低減性が両立し、システム工学的にも十分整合する新しい核燃料サイクルの確立が求められている。日本原子力研究開発機構（以降、JAEA）では、放射性廃棄物の放射能の低減及び処理処分における負担軽減を目的として、使用済燃料中の長寿命核種（アクチニド[An]、長寿命核分裂生成物[LLFP]）の分離・変換（P[Partitioning]&T[Transmutation]）に関する基礎・基盤研究を進めている。

我々はこのP&T構想を継承、強化（S[Separation]&T）し、さらに²³⁵Uの核分裂反応で創生された人工元素の資源性に着目して、有用希少元素FP[RMFP]の分離と有効利用（U[Utilization]）を取り入れた新しい戦略的研究構想（S&T,U）を創案、これを先進オリエントサイクル（Adv.-ORIENT[Advanced Optimization by Recycling of Instructive Element] Cycle）と命名した。

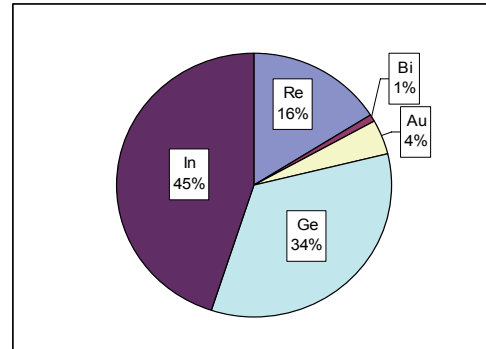
本研究構想の理念は、核燃料サイクルを究極的に高度化しエネルギー及びエネルギー媒体（例えば水素）を持続的に供給するとともに、元素創生された希少元素も資源として供給することによって、社会及び産業へのコミットメントを強化することであり、核燃料サイクル自体は放射性廃棄物の量及び質ともに改善することにより一層の環境負荷低減を実現することにある。核燃料サイクルを“原子力鉱山”と見立てそこに豊富に含まれる白金族[PtG]、テクネチウム[Tc]、モリブデン[Mo]、セシウム[Cs]、ストロンチウム[Sr]及びランタニド[Ln]元素類、等を資源として回収及び利用あるいは備蓄を目指す考え方は我が国が世界に先駆けて平成19年度より開始した「元素戦略」のコンセプトに極めて近いものである。平成18年度からは、この先進オリエントサイクル構想を分離・（変換）・利用の各要素技術に展開して、国内外の大学や研究機関と連携を図りつつ、研究を進めている。研究方針としては、



- I) アクチニドリサイクルをより効率よく行うためには、f元素群のインター及びイントラ分離が不可欠であることから、Anの精密分離、即ちマイナーアクチニド[MA]/Lnの相互分離、Am/Cm個別回収のそれぞれの技術を確立する。
- II) “利用”の考えは従来の研究プロジェクトにもあったが、実研究への展開はほとんどなかった。放射性廃棄物低減を効果的に実現するためには、物理学的な“核変換処理”に対し、化学的な“利用（即ち、リサイクル）”研究も必要であるとの考えから、実際にRMFP（Tc、Ru、Rh、Pd、他）や発熱性FP（Sr、Cs、他）の分離と利用研究を実施する。
- III) 環境負荷の究極的低減を実現するためにはLLFPの分離・変換処理が避けて通れない。LLFPの核変換に不可欠で、分離技術的には最も困難である同位体分離に関する技術開発を行う。
- IV) I)～III)は多様な“再処理製品”の配出を意味する。これを実現するためには、従来の概念・スキームを180度転換し、切れ味の良い分離能を有し、多機能で、しかしながら経済的にも整合する革新的再処理プロセスを創出する。効率よく高純度のAn製品を得るために、An分離・精製に先立ってFP（LLFP、RMFP、Cs、他）の分離を行う。

の4つを掲げている。

資源論的に見ると、白金族資源の可採量はまだ200年は在るもののその8割強がロシア及び南アに局在化していること、1992年の鄧小平の南巡講和に現れた中国の希土類戦略と昨今の我が国の希土類産業の実態、2003年以來の北方領土である択捉島クドリャブイ火山噴気孔ガスからのレニウム抽出のニュース^{1,2,3)}、など注目すべき幾つかの事態が報告されており、金資源に対しての“都市鉱山”に対するがごとく、核燃料サイクルは軽白金族や希土類資源ソースとしての“原子力鉱山”とみなすことができるのである。従来分離・変換に利用を加えた「三位一体」研究構想やこれら要素技術については世界のどこにも類例研究はなく、現段階では先進オリエントサイクル研究は独自性と研究レベルの優位性を保っているものと考えられる。しかしながら、米国では⁹⁰Y、⁹⁸Mo (^{99m}Tc 生産原料) (DOE 原子力医学構想)、新原子力電池研究が進行している上に、最近のRuやRh価格の高騰により核燃料サイクル中のRu及びRhについての関心が急速に高まっているという。ロシアではLLFP Tcの核変換による安定Ruの利用(テクネチウムルネッサンス構想)及びPdの分離・利用が、インドではPdの電解分離に注目した動きや実研究が見られ⁴⁾、外部情勢は大きく動き出したように思われる。近未来のある日、“インドが使用済み燃料中のPdの分離に成功し、利用を実用化した”などというニュースに驚かされないようにしたいものである。



クドリャブイ火山噴気孔ガス中の希少元素、Provided by Prof. I. D. Troshkina, D.I. Mendeleev University, 2008

本セミナーは第1回が平成19年5月にJAEA大洗研究開発センターで開催し、50名強の専門家や一般からの参加があった。本年はJAEA基礎工学研究部門が主催し東海村で開催する。平成19年以降の研究成果について報告するとともに非原子力界から資源の専門家にもご参加いただいて核燃料サイクル外との関連についても議論を深めたい。

[参考文献]

- 1)小澤正基、分離変換・利用工学分野におけるロシアとの共同研究・情報交換、日本原子力学会誌, Vol.45, No.11, pp72-73 (2003) .
- 2) I.D.Troshkina, et al., Metallurgy of Rhenium, 6th International Symposium on Technetium and Rhenium- Science and Utilization, Abstract, pp.40, 7-10 Oct. 2008, Port Elizabeth, South Africa
- 3) I.D.Troshkina, Rhenium Sulphide ReS₂, Private communication, 2008.
- 4) M.Jayakumar, et al., Studies on the feasibility of electrochemical recovery of palladium from high-level liquid waste, in press, Journal of Electrochimica Acta, 2008.

*1 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究部門、第2回先進オリエント研究開発セミナー代表

*2 東京工業大学大学院 理工学研究科原子核工学専攻-

2. 先進オリエント研究計画の進捗

日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究開発部門
 燃料材料ユニット 湿式分離プロセス化学研究 Gr
 小山真一、小澤正基

先進オリエントサイクル研究 (Advanced Optimization by Recycling Instructive Elements) は、高速炉を基軸とする新しい燃料サイクルの提案である。高速炉サイクルは全アクチニド (An) をリサイクルし発電するとともに、自らの長半減期核分裂生成物 (LLFP) を短寿命核種あるいは安定核種に核変換する他、熱及び有用人工資源を社会に供給することができる。これを実現するためには、同位体分離技術の開発を含む、分離技術の高度化が必須である。特にマイナーアクチニド (MA) とランタニド (Ln) の精密分離、MA (主に Am, Cm) の個別高度分離回収、LLFP の同位体分離、希少元素 FP (RMFP)、Sr、Cs の利用など幾つかの新技术については、技術的ブレークスルーを果たさねばならない。また、本技術には再処理・MA 分離を始め、燃料製造、高速炉、ADS、廃棄物処理、地層処分等の燃料サイクルの諸分野が関係する。従って長期的展望のもと着実に研究開発を進め、各要素技術の工学的実現性を見極め、さらに技術間の整合性及び経済性を十分に計り、サイクル技術として育成する必要がある。

(1) 達成目標

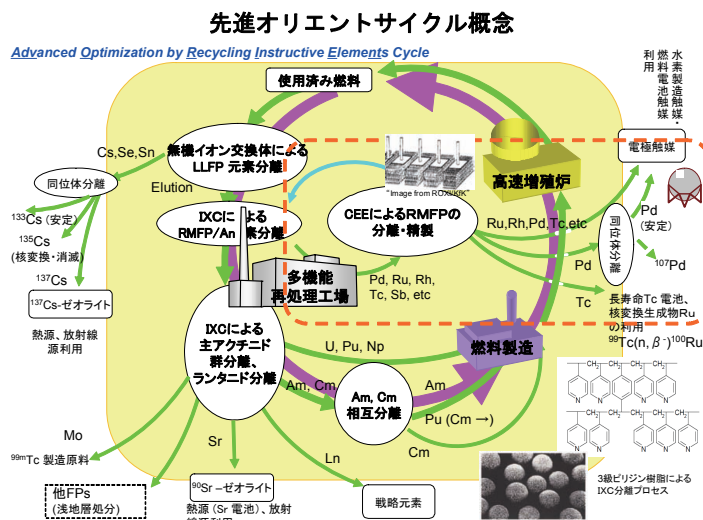
先進オリエントサイクル研究は、平成 18 年度から 22 年までの 5 ヶ年の予定で、基礎実験からホット実証までの研究を通して科学的成立性を実証し、安全性研究にも着手して工学的成立性に目処をつける。

先進的クロマト分離法+触媒的電解採取 (CEE) 法 (複合分離技術) 開発では、3 級ピリジン樹脂により、使用済燃料中の元素を系統的に分離する。各系統の対象元素及び分離目標を以下に示す。

- ①有用希少金属 FP 群 (RMFP;白金族元素、Tc 等) : 分離係数、回収率 ≥ 99%
- ②希土類+その他 FP 群 : 分離係数、回収率 ≥ 90%
- ③MA 群及び燃料要素群 : 分離係数、回収率 ≥ 99.9%
- ④MA を Am 及び Cm に分離 : 分離係数、回収率 ≥ 99.9%

また、FP 群より発熱性 FP (Sr/Cs) および妨害 FP (Mo/Zr) を分離する固体 (ゼオライト他) 吸着法開発では、その分離係数、回収率は 99% 以上を目標とする。その他、高極性のフッ素系希積剤を用いた全 An 同時一括抽出法 (ORGA プロセス) の研究開発、LLFP として、レーザー化学法による ^{135}Cs 、化学的手法による ^{79}Se 、 ^{126}Sn の同位体分離技術の確立を目指す。

一方、核変換・利用面では、分離、回収した元素 (もしくは核種) の軽水炉平衡サイクル・高速炉による核変換特性や諸量評価、核燃料サイクルにおける分離効果の検討を行う。また、RMFP



の有効利用技術開発として、RMFPの還元反応利用（電解水素製造や炭酸ガス固定化技術）及び酸化反応利用（燃料電池酸化極）の基礎研究を、長期目標としては、水素製造源としての海水利用を検討する。さらに、Cs及びSrの熱電発電素子用熱源あるいは放射線源利用のため、Cs及びSr固化体の諸物性並びに放射化学的、熱的特性に関する基礎研究に着手する。

主分離プロセスのイオン交換体である3級ピリジン樹脂を濃塩酸環境で用いることを考慮し、その工学展開のために耐食材料の基礎研究を行う。さらに、メタノール／濃塩酸／濃硝酸系で用いる際の、3級ピリジン樹脂の火災・爆発性を評価し、既存の再処理プロセスとの比較論的研究を通じて、本体系の安全裕度を明確にする。

元素戦略面では、本研究成果をベースに、戦略的優先性が高い元素から順に実用化に向けた取り組みを開始する。

長期的には工学的実証への取り組みとなるが、分離及び利用面では民間第2再処理工場のプロセスラインからの上記希少元素群の回収を想定し、実規模の希少元素回収設備・施設設計なども視野に入れる。

(2) 開発効果

2005年にまとめられた実用化調査戦略研究（FS）フェーズIIにおける実用化炉の内側定常炉心において、150GWd/tまで照射した場合を想定し、長期にわたる諸量（重量、放射エネルギー、発熱量、放射性毒性）変化に対する分離効果の試算を行った。

放射エネルギーに関しては、Anを99%以上分離することで、分離なしの条件に対して100年以後10万年程度まで1～2桁低下する。ここにFP群の分離を加えると、90%の分離では500年程度まで及び10万年以降、1桁以上の低減効果が認められ、99%では2桁低下する。発熱性では、約1000年まではMA、Cs、Srの他、希土類元素の寄与が大きく、長期的にはMAを含むAnの効果が大きい。これらの元素は先進オリエン特計画における主要分離対象核種となっており、放射性廃棄物における熱的影響の大幅な低減効果が期待できる。

一方、経口接種を想定した際の放射性毒性では、特に1000年以降、An90%、99%、99.9%と分離係数が上昇するにつれ、1桁ずつ毒性が低減することを確認した。また、FP群の分離を加えるとその効果は顕著であり、99.9%の分離が達成できれば、初期の段階で既に3桁程度低下することがわかった。これらの検討結果については、分離研究の成果、核変換研究とあわせて、想定される条件での評価を継続的に実施していく。

(3) 研究開発体制と進捗状況について

本研究開発は、原子力機構を推進母体とし、内外の研究組織、機関と密に連携して研究を進めている。平成18～19年度については、国内では東工大及び東北大など大学関係、産業技術総合研究所（産総研）、（株）東芝及び（株）化研と連携し、国外ではロシア・フローピンラジウム研究所（KRI）、アルメニア科学アカデミーと連携して研究を進めた。

①アクチノイド(An)精密分離技術開発

3級ピリジン樹脂によるイオン交換法では、照射済燃料から Am 及び Cm 分離をそれぞれ分離するラボスケール試験を終了した。また VII 属元素の分離特性について基礎試験を行っており、現在は高レベル模擬廃液からの回収条件を調査している。

全Anの同時一括回収を目指した溶媒抽出法 (ORGA プロセス) として、0.4MO φ D[iB]CMPO/30%TBP/70 % fluoropole-732 溶媒を用いる方法を

提案した。高濃度 U 及び TRU を含む模擬使用済み燃料溶解液中の 27 元素について、半向流多段抽出時の抽出/H+洗浄/逆抽出挙動を把握し、An の全抽出率は U,Pu,Am,Cm > 99.9%及び Np87%を達成している。

②安全性研究

イオン交換では塩酸、硝酸及びメタノールを溶媒として用いる。そこで、Ta、Nb、Zr、ハステロイ及び SUS316 材を構造材料の候補材として選択し、塩酸濃度 12N、温度 90℃までの耐食性に係る試験を実施した。一方、溶媒の種類と濃度をパラメータとした樹脂との反応性について、DSC による熱分析、グラムスケールでの反応性試験を実施した。両試験とも、現在は高レベル模擬廃液を用いて共存元素の触媒効果などの影響を調査している。

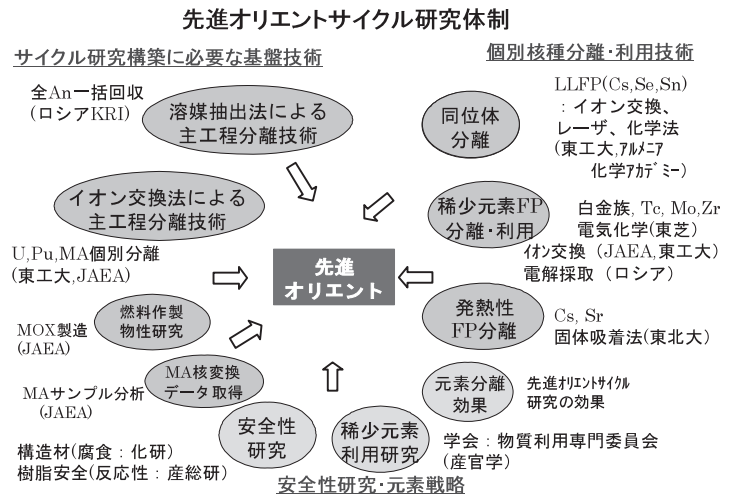
③希少元素、発熱性元素の分離とその利用

イオン交換法による主分離工程との整合を考慮し、高レベル廃液からの希少元素 (Pd, Ru, Rh, Tc(Re)) の電解回収技術: CEE 法として、塩酸系での電解析出メカニズムを解明し、Rh の共析効果を明らかにした。その後、硝酸系における Rh 効果を確認し、また高レベル模擬廃液を用いた析出条件について調査している。また並行して、電解回収金属を用いた水素製造メカニズムとプロセス評価を行っている。

発熱性元素である Sr, Cs の選択性吸着剤として、それぞれクラウン化合物、ヘテロポリ酸塩 (AMP) を用いて、高レベル模擬廃液による吸着試験を実施した。これをゼオライト、フライアッシュ等の固化素材に再び吸着させ、固化体の初期粒度、発現した結晶相、化学組成を確認し、また機械的強度、熱的性質を評価した。現在は、固化体を放射線源及び熱源として利用するための調査に着手している。

(4) 今後の方針について

H22年までの5ヶ年をひとつのPhaseとする先進オリエンタサイクル研究は半ばを過ぎ、ラボスケールでの基礎試験結果をまとめ、ホット実証へ着手する準備段階に来ている。工学的な実証となる次期計画策定に向けて、今後は、他の大学、民間の基礎研究部門とも情報交換を含めて積極的に連携し、また日本原子力学会(「核燃料サイクルの物質利用」研究専門委員会、他)、OECD/NEA分離変換情報交換会議、ロシアISTC及び仏国CEAなど関連研究機関と情報交換を行い、それぞれの研究動向を適切に把握しつつ効率よく進めていく予定である。

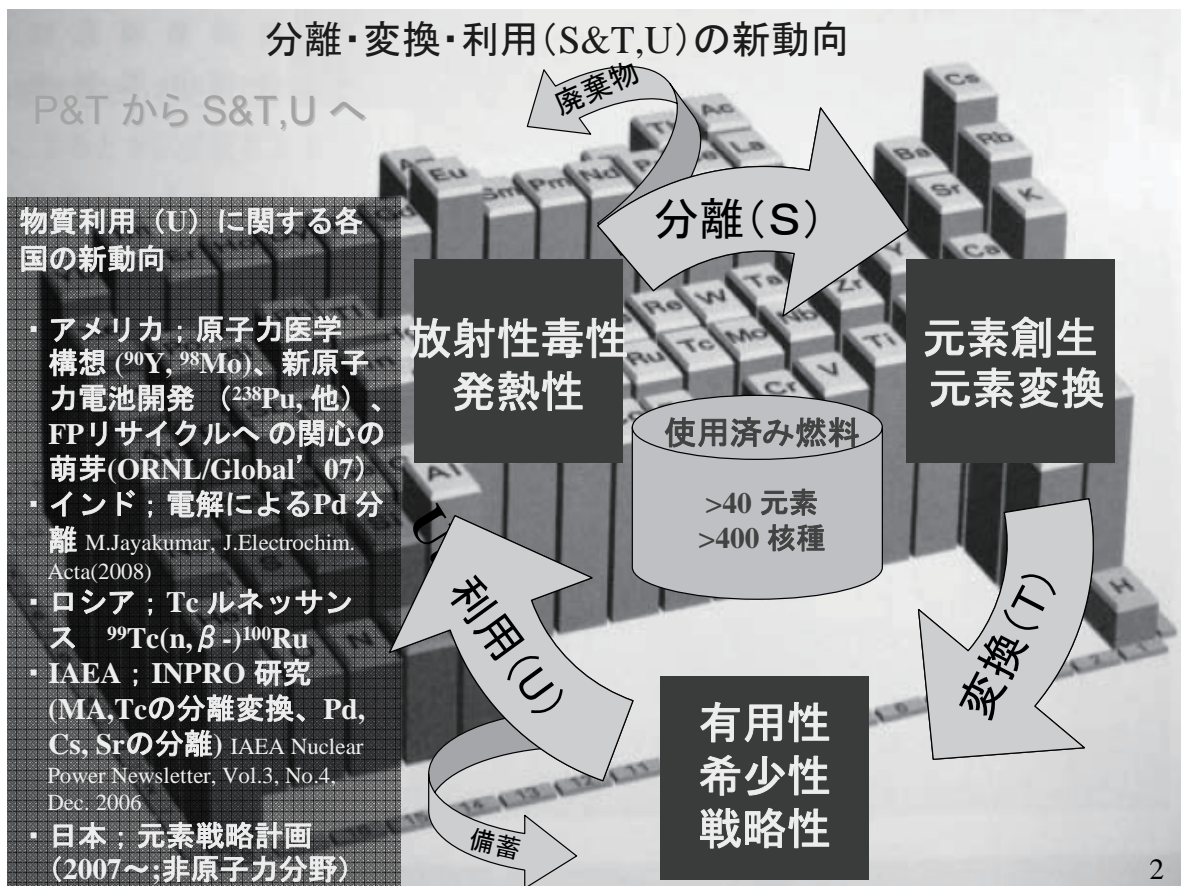


主催：日本原子力研究開発機構
場所：リコッティー多目的ホール（茨城県、東海村）
日時：平成20年11月7日13:05-18:30

先進オリエント研究計画の進捗

日本原子力研究開発機構
原子力基礎工学研究部門 燃料材料ユニット
湿式分離プロセス化学研究Gr
(大洗・燃材部 燃料試験課)

小山 真一



先進オリエントサイクル研究の背景・目的

背景

■高レベル廃液に含まれる長半減期マイナーアクチニド (MA) 及び長半減期核分裂生成物 (LLFP) の分離・核変換研究

□MA/ランタニド(Ln)分離技術及び Am/Cm分離技術は

世界的にも (工学的に) 有効な分離技術実証のデータは少ない

→ MAの10~20倍含まれるLn(Ce, Eu等)の影響

→ 発熱性、中性子放出性のCm

□長半減期FP (LLFP) の核種分離技術開発についてはレーザー化学法によるRb及びCsの同位体分離を除き、未着手の状況

□レアメタルや白金族元素の多くは海外からの輸入に依存。また、経済的に高純度化が難しいものも含まれ、安定供給が望まれる



目的

■放射性廃棄物の放射能の低減及び処理処分における負担軽減

使用済み燃料中の長寿命核種の実分離・核変換(消滅)に関する基盤研究

■核分裂生成物 (FP) の人工元素としての資源性に着眼し

有用核種の実分離・有効利用に関する研究 (高度先進分離・利用技術開発)

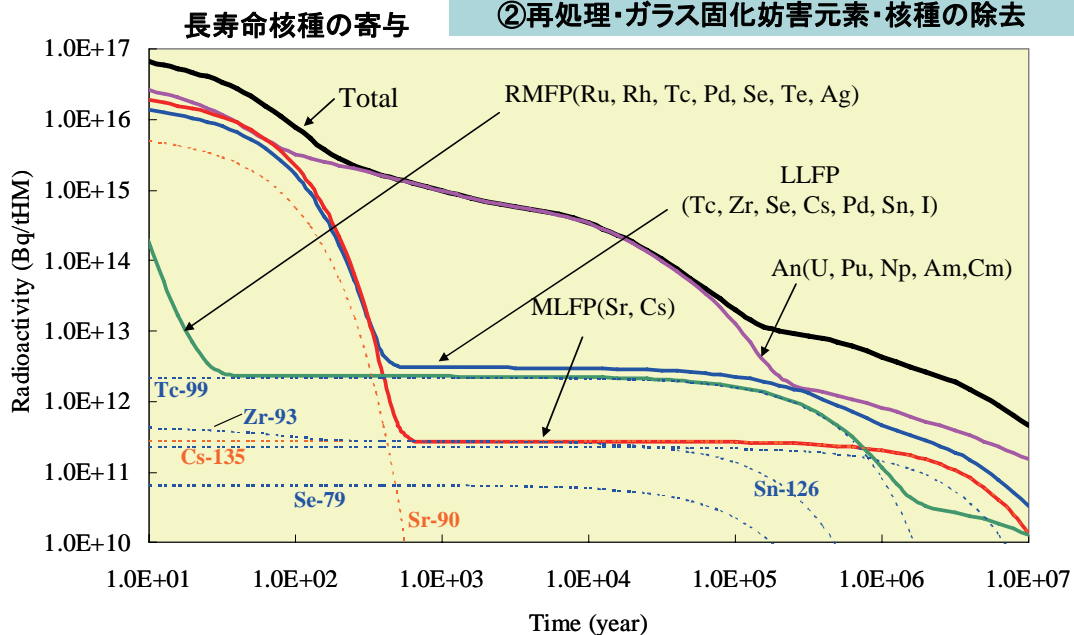
新リサイクルシステムの誘因(I) : ネガティブの要因の除去

実用化戦略調査研究(Phase-II) 実用炉 平衡期
内側炉心 燃焼度150GWd/t (5年冷却) を想定

分離・変換

①長寿命核種の実分離・核変換、

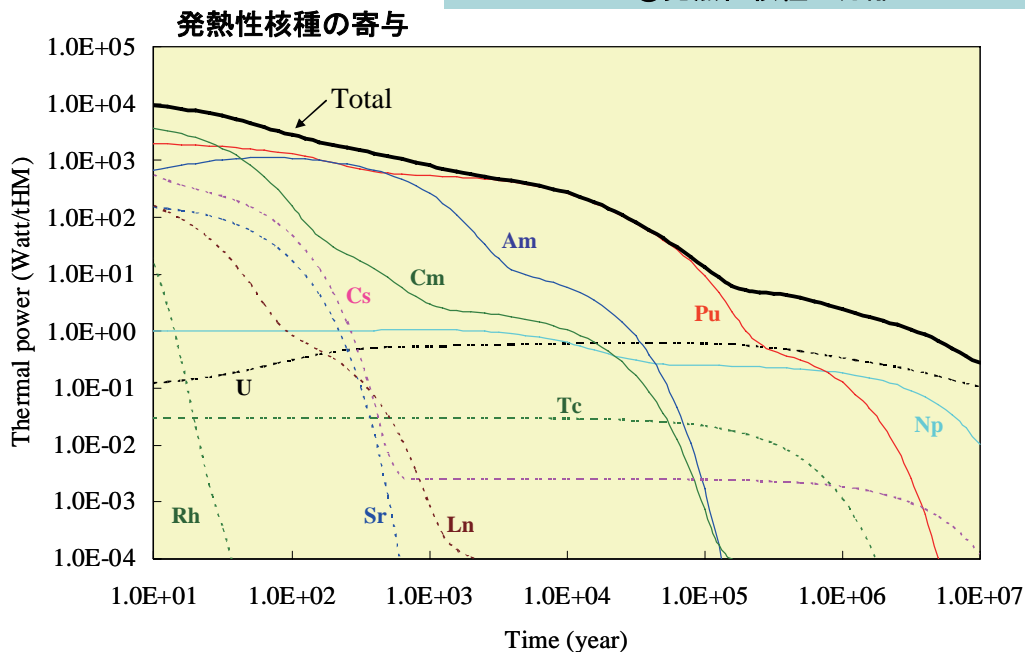
②再処理・ガラス固化妨害元素・核種の除去



新リサイクルシステムの誘因(I) : ネガティブの要因の除去

実用化戦略調査研究(Phase-II) 実用炉 平衡期
内側炉心 燃焼度150GWd/t (5年冷却) を想定

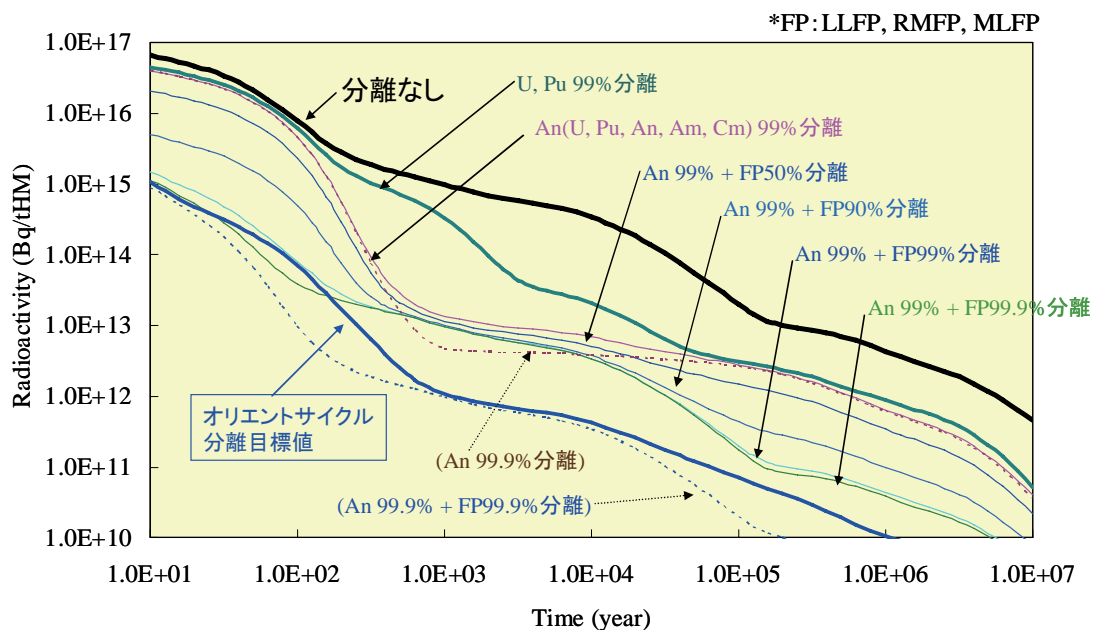
分離・変換 ③発熱性核種の分離



オリエントサイクル研究で見込まれる効果

実用化戦略調査研究(Phase-II) 実用炉 平衡期
内側炉心 燃焼度150GWd/t (5年冷却) を想定

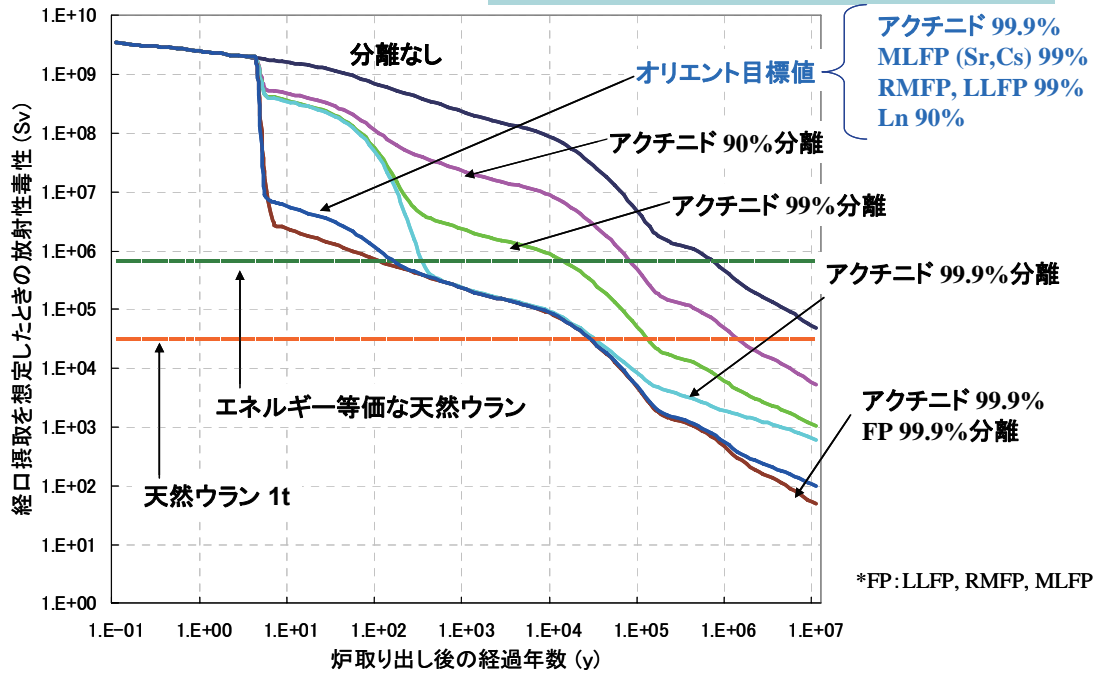
分離の効果(放射能量)試算



オリエントサイクル研究で見込まれる効果

実用化調査戦略(Phase-II) 実用炉 内側定常炉心
燃焼度150GWd/t (5年冷却) を想定

分離の効果(放射性毒性)試算



*FP: LLFP, RMFP, MLFP

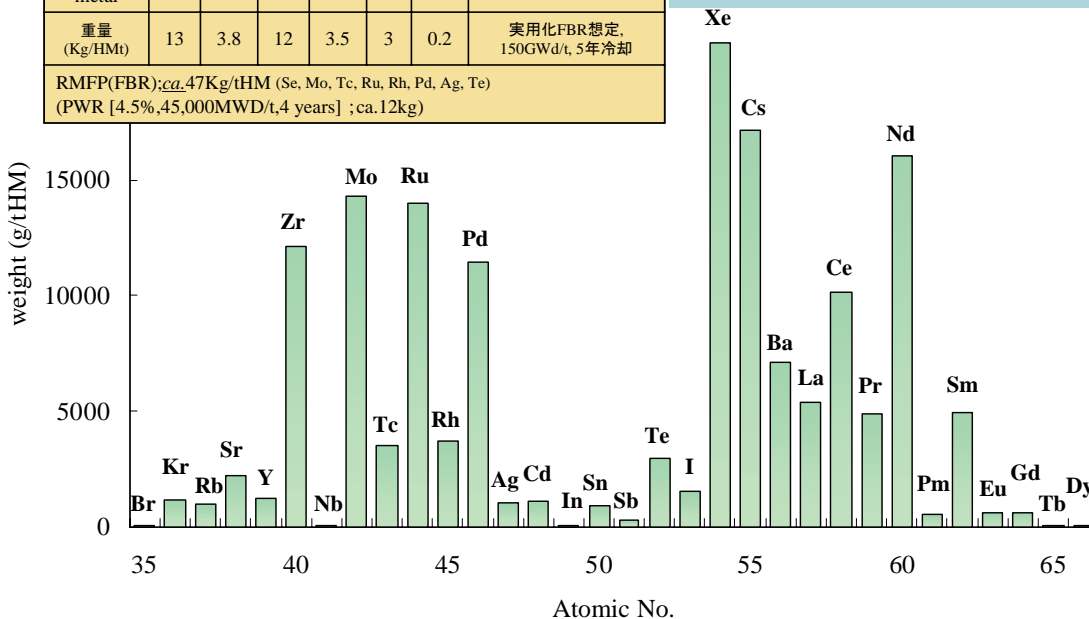
新リサイクルシステムの誘因(II) : ポジティブの要因の育成

実用化調査戦略(Phase-II) 実用炉 内側定常炉心
燃焼度150GWd/t (5年冷却) を想定

Rare metal	Ru	Ph	Pd	Tc	Te	Se	Note
重量 (Kg/HMt)	13	3.8	12	3.5	3	0.2	実用化FBR想定, 150GWd/t, 5年冷却
RMFP(FBR): ca.47Kg/tHM (Se, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Te) (PWR [4.5%,45,000MWD/t,4 years] ; ca.12kg)							

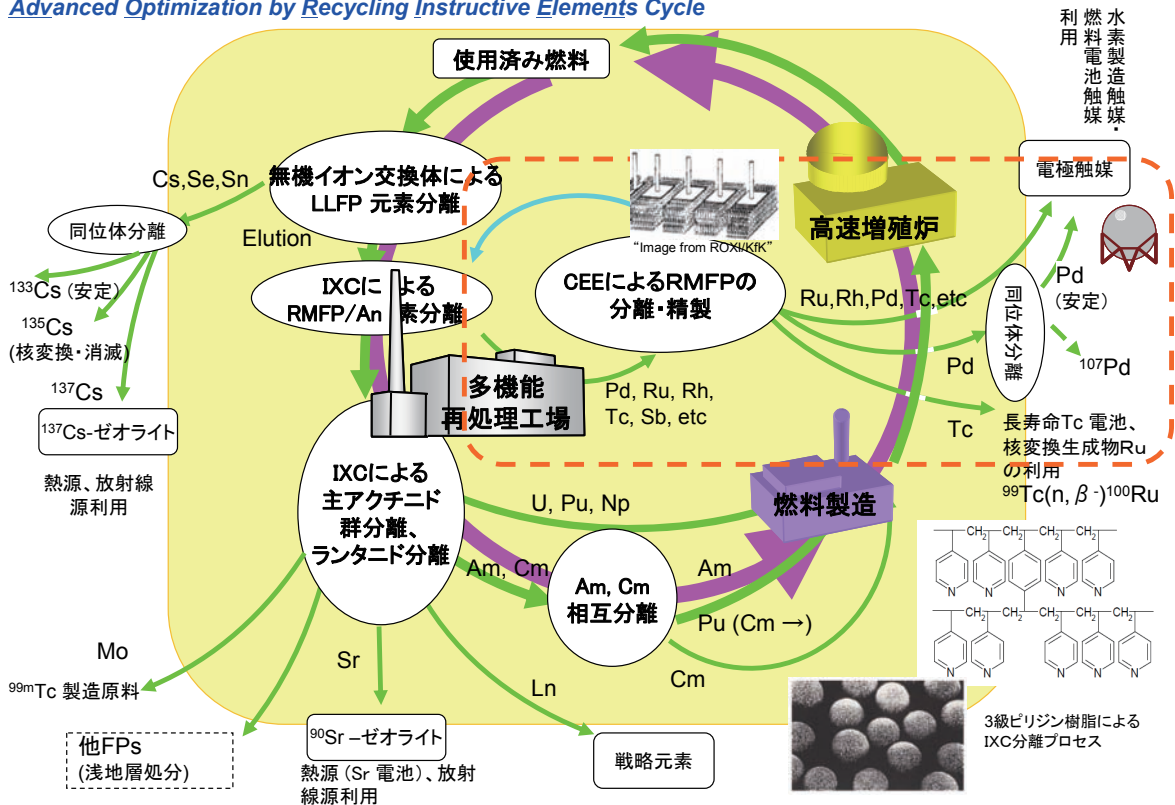
利用

- ① RMFP (*d*-元素) の低水素過電圧、
- ② RMFP の生成量



先進オリエントサイクル概念

Advanced Optimization by Recycling Instructive Elements Cycle



先進オリエントサイクル研究開発の展開

研究開発項目

- 統合評価, システム設計
- 要素技術開発
- 分離基盤技術
 - アクチニド高度(精密)分離技術, LLFP分離技術
- 希少及び発熱性元素FP利用基盤技術
- 安全性研究

年度展開

- ~平成17年 第1期
 - ~先進オリエントサイクル構築のためベース技術開発、枢要技術調査
- 平成18年~22年(5ヶ年) 第2期 先進オリエントサイクル研究の開始
 - 既存設備を最大限利用したラボスケールでの基礎研究により、科学的成性の実証、工学的成性の実証
- 平成23年~ 第3期 工学実証プロセス検討試験
 - 工学的プロセスの検討
 - 民間第2再処理工場のプロセスラインからの希少元素群の回収も視野

第2期研究開発項目

(分離基盤技術)

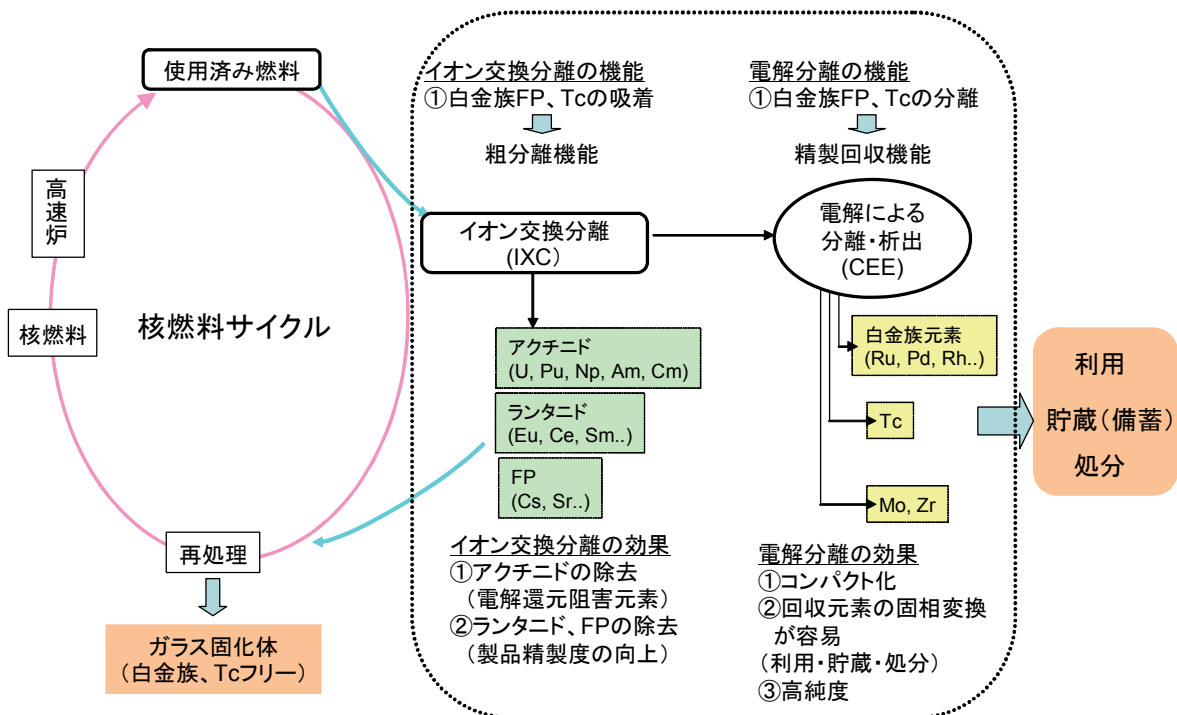
- 先進的クロマト分離法+触媒的電解採取 (CEE) 法 (複合分離技術) 開発
 - ・ 3級ピリジン樹脂、他の機能性イオン交換樹脂で元素を4群に系統的に分離
 - ① 有用希少金属FP群 (RMFP;白金族元素、Tc等) : 分離係数、回収率 $\geq 99\%$
 - ② 希土類+その他FP群 : 分離係数、回収率 $\geq 90\%$
 - ③ マイナーアクチニド(MA)群及び燃料要素群 : 分離係数、回収率 $\geq 99.9\%$
 - ④ MAをAm及びCmに分離 : 分離係数、回収率 $\geq 99.9\%$
 - ・ イオン交換塔で溶離されたRMFPを触媒的電解採取 (CEE) 法により電極上に回収

- 固体 (ゼオライト、他) 吸着法の開発
 - ・ FP群より発熱性FP(Sr/Cs)および妨害FP(Mo/Zr)を分離 : 分離係数、回収率 $\geq 99\%$

- 全An同時一括抽出法 (ORGAプロセス)
 - ・ 高極性のフッ素系希釈剤を用いた全An同時一括抽出法の研究開発

- LLFPの同位体分離技術
 - ・ LLFP (^{79}Se , ^{135}Cs , ^{126}Sn) 分離
 - レーザー化学法 (^{135}Cs)
 - 化学的手法 (^{79}Se , ^{126}Sn)

白金族元素、Tc等の分離・回収イメージ



第2期研究開発項目-2

(要素技術開発, 希少及び発熱性元素FP利用基盤技術, 安全性研究)

■核変換特性評価

- ・分離、回収元素（核種）の核変換特性（軽水炉平衡サイクル・高速炉）の評価
- ・核燃料サイクルにおける分離効果の検討

■分離・回収したRMFP及びCs、Srを有効利用技術開発

- ・RMFPの還元反応利用（電解水素製造や炭酸ガス固定化技術）基礎研究
- ・酸化反応利用（燃料電池酸化極）基礎研究
- ・長期目標として、水素製造源としての海水利用を検討

■Cs及びSrの熱電発電素子用熱源あるいは放射線源利用

- ・Cs及びSr固化体の諸物性並びに放射化学的、熱的特性に関する基礎研究

■元素戦略

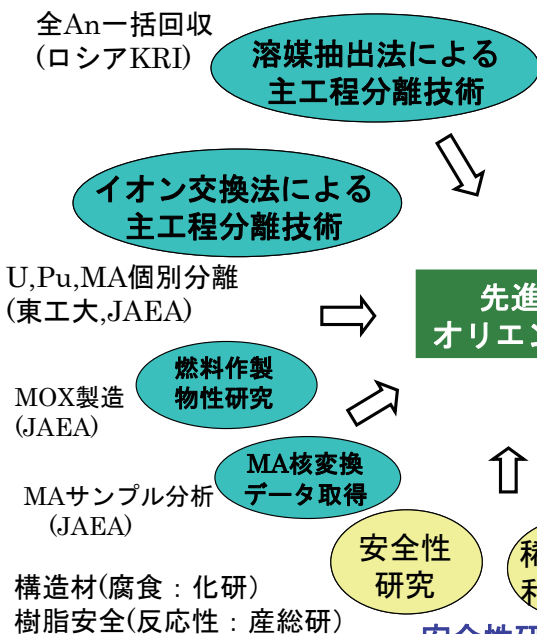
- ・原子力発電分野以外でのAn利用およびFPの産業利用
- ・技術の現状および研究動向について包括的調査の実施

■イオン交換法の工学展開

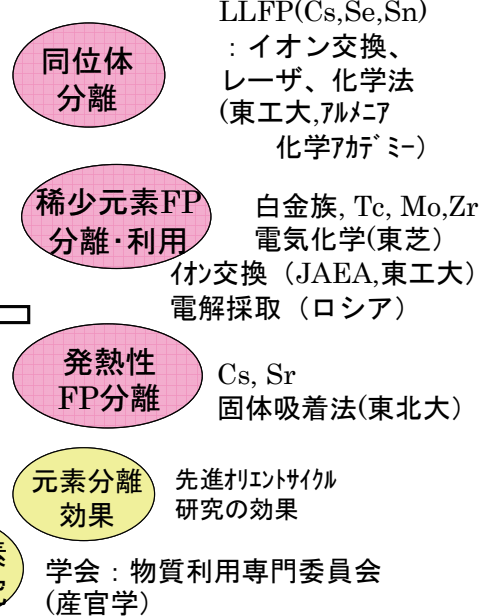
- ・3級ピリジン樹脂を濃塩酸環境で用いるための耐食材料の基礎研究
- ・メタノール/濃塩酸/濃硝酸/3級ピリジン樹脂系の火災・爆発性評価

先進オリエントサイクル研究体制(H18-H19年)

サイクル研究構築に必要な基盤技術



個別核種分離・利用技術



安全性研究・元素戦略

先進オリентサイクル研究の進捗状況-1

Phase 年次	Phase 1 H16-17年		Phase 2				Phase 3	Phase 4
	H18	H19	H20	H21	H22	H23-27	H28-32	
統合評価	<ul style="list-style-type: none"> 開発効果、意義明確化 基軸技術候補の提示 開発ステップ具体化 		<ul style="list-style-type: none"> 融合候補システム提示 開発シナリオ提示 					
システム設計	<ul style="list-style-type: none"> TRU高回収リサイクル概念及びFP回収、リサイクルへの適用技術の選定及びシステム概念の具体化と概略評価 TRU燃焼最適化炉心、高効率FP 		<ul style="list-style-type: none"> サイクル候補概念の改良、詳細化及び総合評価と絞り込み 				<ul style="list-style-type: none"> 候補概念の基本設計 許認可性の見直し確認 	
要素技術開発	<ul style="list-style-type: none"> LLFPターゲット、減速材候補化合物抽出、物性値整備 Am-MOX燃料製造 MA核変換分析評価技術開発 		<ul style="list-style-type: none"> LLFPターゲット、減速材の「常陽」照射試験準備 Am-MOX燃料の「常陽」短期照射試験及びPIE 「常陽」照射MAサンプル分析 				<ul style="list-style-type: none"> LLFPターゲット、減速材の「常陽」照射試験 Am-MOX燃料の「常陽」定常照射試験及びPIE 	

先進オリентサイクル研究の進捗状況-2

Phase 年次	Phase 1 H16-17年		H18	H19	Phase 2 H20	H21	H22	Phase 3 H23-27	Phase 4 H28-32
	分離基 盤技術： アクチニ ド高度分 離技術	湿式元素分離I (溶媒抽出法)	<ul style="list-style-type: none"> 全アクチニド同時一括抽出プロセス(ORGA):革新的抽出剤創製(ロシアKRI共研) 	ホット試験(7ケチド分離)	ホット試験(FP分離)	工学研究への移行or収束判断			
湿式元素分離II (イオン交換法)		<ul style="list-style-type: none"> イオン交換法による先進的核種分離プロセス開発(東工大) 先行基礎工学研究(MA分離ホット試験) イオン交換法による多機能型新再処理法の開発【先進オリントサイクル】 	<ul style="list-style-type: none"> 基礎分離特性(白金族元素) VII族元素(Tc, Reのイオン交換分離特性に関する研究) 高精度元素分析技術開発(G.B.対応型ICP-MS整備) 	<ul style="list-style-type: none"> 基礎分離特性(Tc) 	<ul style="list-style-type: none"> 基礎分離特性(模擬高レベル廃液からの回収) 	<ul style="list-style-type: none"> フローシート検討 	<ul style="list-style-type: none"> フローシート検討 	<ul style="list-style-type: none"> ホット実証試験(ISTC:ロシアKRI) 	<ul style="list-style-type: none"> 工学研究への移行判断プロセス総合評価
分離基 盤技術： LLFP分 離技術	元素分離技術	<ul style="list-style-type: none"> 触媒的電解採取法によるLLFP, RMFPの分離プロセスの開発(東芝及びロシアKRI共研) 希少元素FPの電析による分離回収条件の調査 	<ul style="list-style-type: none"> Pd, Ru, Rh, Tc(Re)個別電解回収(塩酸系) 	<ul style="list-style-type: none"> 同 共存系電解回収(塩酸系) 	<ul style="list-style-type: none"> 同 電解回収(硝酸系)及び模擬高レベル廃液での実証 				<ul style="list-style-type: none"> 工学研究への移行判断プロセス総合評価
	核種分離技術	<ul style="list-style-type: none"> イオン交換、電解複合法による多機能型新再処理法の開発【先進オリントサイクル】 レーザー化学法によるLLFP(Cs-135)の同位体分離技術の開発【先進オリントサイクル】 先行基礎工学研究(Rb分離原理実証) 				<ul style="list-style-type: none"> ホット実証試験 工学研究への移行判断 			
				理論及び基礎化学研究					

先進オリエントサイクル研究の進捗状況-3

Phase 年次		Phase 1 H16-17年	H18	H19	Phase 2 H20	H21	H22	Phase 3 H23-27	Phase 4 H28-32
稀少及び発熱性元素FP利用基盤技術	化学的利用技術	・稀少元素FP(白金族、Tc等)水素製造利用技術の開発(東芝及びロシアKRI共研) プロセスホット予備研究(KRI)	電解水素製造用触媒性能調査 希少元素FP電析電極による	FP回収/水素製造基礎データ取得	高レベル模擬廃液での実証 電解水素製造			工学研究への移行判断プロセス 成立性評価	
	化学的利用技術	・稀少元素FP(白金族、Tc等)水素製造、燃料電池利用技術の開発【先進オリエントサイクル】				ホット実証試験			
	放射化学的利用技術	・Cs, Sr分離、利用技術の開発(東北大共研) 先行基礎工学研究(基礎試験)	無機イオン固化体生成技術	Sr, Cs分離基礎試験	高レベル模擬廃液からSr, Cs分離基礎試験		ホット実証試験		工学研究への移行判断プロセス 成立性評価
		Mo分離、利用技術の開発(東北大共研)		固体吸着法による発熱性FP(Sr, Cs)の選択的分離及び利用に関する基礎研究		無機イオン交換体合成、選択、Mo吸着特性基礎試験	熱発電技術研究(熱電素子)(東北大) 先行基礎工学研究(Mo分離実証)		
安全性研究	・塩酸系溶液使用環境下における耐食材料開発(化研)	塩酸腐食試験(室温)	塩酸腐食試験(高温)	高レベル模擬廃液と塩酸環境下での試験				工学研究への移行判断プロセス 総合評価	
	・イオン交換樹脂の火災・爆発安全性(産総研)	樹脂及び溶媒の熱的性質	樹脂及び溶媒のグラムスケール反応試験	樹脂及び溶媒(高レベル模擬)のグラムスケール反応試験				工学研究への移行判断プロセス 総合評価	

TOPIC 照射用試料(MOX燃料)作製技術の現状

遮蔽セル内遠隔設備によるAm含有MOX燃料の作製, 物性測定, 照射, PIE

作製ペレット外観

As-polished
 ・5%Am-MOX
 ・LHR:430W/cm
照射後試験(PIE)

遠隔操作による高密度・均質ペレットの作製に成功

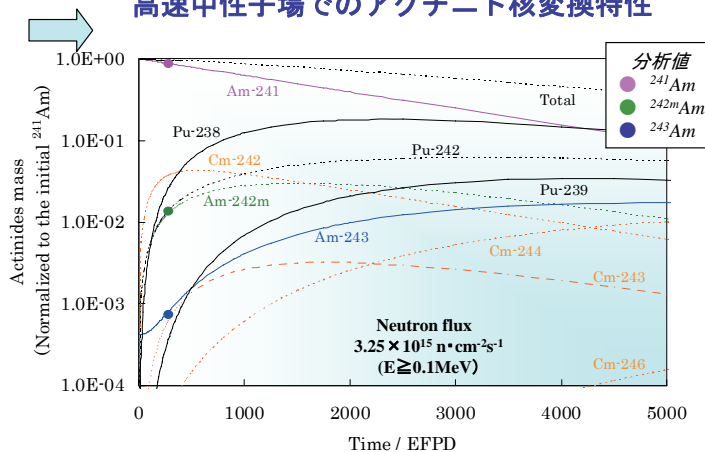
TOPIC 「常陽」における核変換特性研究の現状(分析)

- 高速実験炉「常陽」で照射したMOX燃料、TRUサンプル(Np, Am, Cm)試料
- ・アクチニド、FP核種分析 (放射線計測、質量分析)
- ・マスバランス評価→照射挙動評価、核データ評価へ反映

²⁴¹Amサンプル(>99%)分析例

Sample	²⁴¹ Am-sample	
中性子フラックス(E≧0.1MeV)	$3.25 \times 10^{15} \text{ (n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	
核種	同位体組成比(%)	
Am-241	98.4330	±0.0004
Am-242m	1.4844	±0.0002
Am-243	0.0826	±0.0005
Cm-242	8.08	±0.07
Cm-243	83.02	±0.22
Cm-244	8.44	±0.04
Cm-245	0.17	±0.01
Cm-246	0.07	±0.08
Cm-247	0.18	±0.18
Cm-248	0.04	±0.03
Pu-238	81.3	±2.7
Pu-239	1.1	±0.0
Pu-240	0.149	±0.005
Pu-241	0.0286	±0.0009
Pu-242	17.42	±0.57
Cm/Am比(%)	0.059	
Pu/Am比(%)	8.1	

高速中性子場でのアクチニド核変換特性



アクチニド核種存在比の経時変化

TOPIC 現状の主要技術の概要 (主分離工程)

■分離変換研究における分離技術の主要課題

アクチニド元素回収(3価アクチニド: An(III)→Am, Cm)

Am, Cm, 3価ランタニド: Ln(III)群は化学的特性が類似するため、相互分離困難



照射済燃料を用いた実証研究

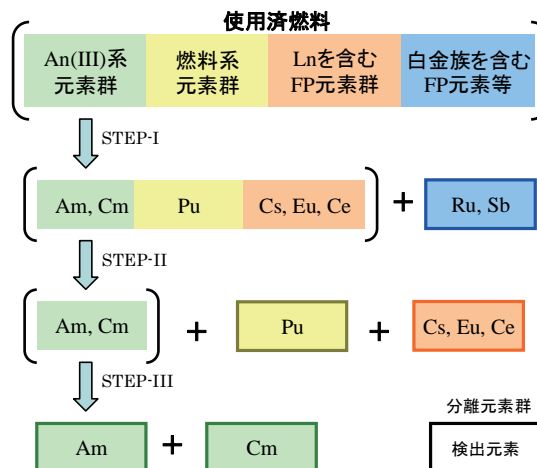
照射燃料試験施設(AGF)

U、Pu(燃料成分)、Np、Am、Cm、Nd(ランタニド)分析技術実績

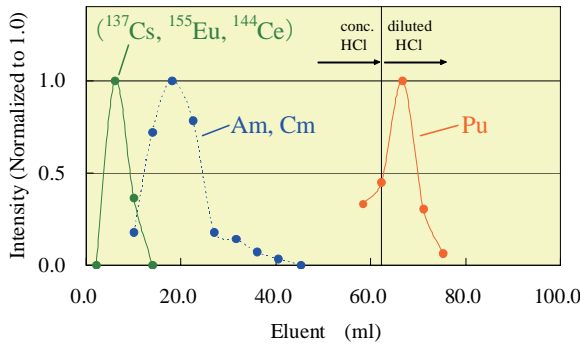
3級ピリジン型樹脂(東工大)によるイオン交換法を分離手法として利用

考案した分離プロセスの

基本フロー



■STEP-II, III FP(Ln) / An /Pu & Am/Cm分離

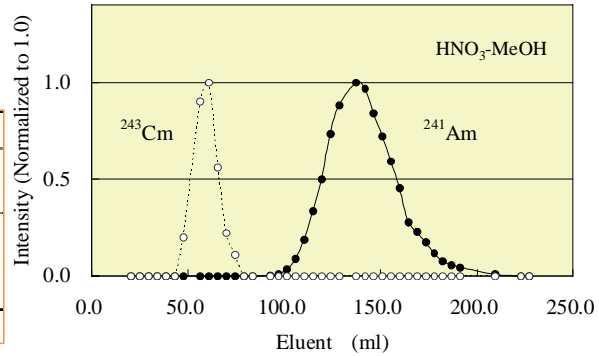


■STEP-II プロセス

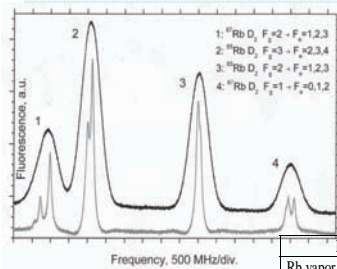
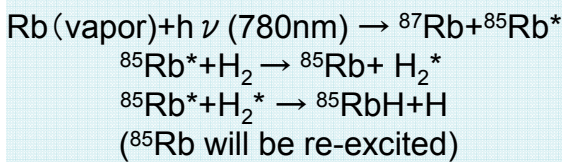
Index		
DF	$^{106}\text{Ru}, ^{125}\text{Sb}/^{241}\text{Am}$	3.4×10^3
	$^{137}\text{Cs}/^{241}\text{Am}$	3.9×10^4
	$^{155}\text{Eu}/^{241}\text{Am}$	1.0×10^5
FP	$^{106}\text{Ru}, ^{125}\text{Sb}, ^{137}\text{Cs}$	Ln : $^{144}\text{Ce}, ^{155}\text{Eu}$

■STEP-III プロセス

Index		
SF	$^{243}\text{Cm}/^{241}\text{Am}$	2.2×10^3
	$^{241}\text{Am}/^{243}\text{Cm}$	8.7×10^4
P	FP/ ^{241}Am	1.8 ppm
	Ln/ ^{241}Am	0.3 ppm
	$^{243}\text{Cm}/^{241}\text{Am}$	0.7 ppm
FP	$^{106}\text{Ru}, ^{125}\text{Sb}, ^{137}\text{Cs}$	Ln : $^{144}\text{Ce}, ^{155}\text{Eu}$

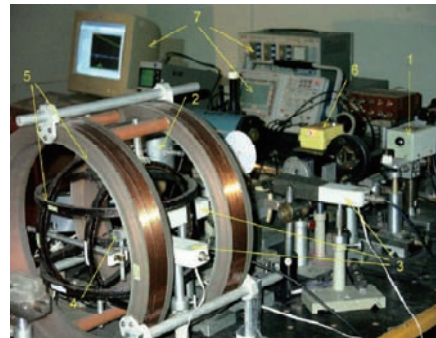


TOPIC 高効率でコストパフォーマンスの良い同位体分離技術はないか？
レーザー化学法の例



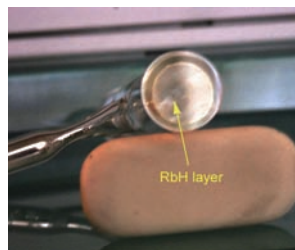
Item	Figure
Rb vapor density	$5 \times 10^{14} \text{ atom/cm}^3$
H ₂ density (converted into pressure)	5Torr
Cell temperature	220~240°C
Laser power, Irradiation time	50mW, 30min~2.5hour
^{85}Rb ratio	72% (Before exp.) 98.4% (After two exps.)
^{87}Rb ratio	28% (Before exp.) 1.6% (After two exps.)

$\frac{Y/(1-Y)}{X/(1-X)} \Rightarrow$ Head Separation Factor was 2.99 (1st), and 23.9 (2nd)



Desk-top LCIS Equipments

1: 波長可変ダイオードレーザー, 2: Rb(Cs)セル, 3: 発光ダイオード, 5: 交互交ヘルムフォルツコイル



^{85}RbH Deposits at the Cell Window

まとめ

- ・H18年～H22年をひとつのPhaseとして先進オリエントサイクル研究を開始。
- ・分離基盤技術、元素利用基盤技術及び安全性研究はラボスケールでの基礎試験結果をまとめ、ホット実証へ着手する準備段階にきている。
- ・工学的な実証となる次期Phaseの計画策定に向けて、他の大学、民間の基礎研究部門とも情報交換を含めて積極的に連携、日本原子力学会(「核燃料サイクルの物質利用」研究専門委員会、他)、OECD/NEA分離変換情報交換会議、ロシアISTC及び仏国CEAなど関連研究機関と情報交換を行い、それぞれの研究動向を適切に把握しつつ効率よく進めていく。

成果報告リスト(H18年度)

- (1) M. Ozawa, et al., "Innovative Separation Method for Irradiated Fuels Based on Tertiary Pyridine Type Anion-exchange Resin", the Czechoslovak Journal of Physics, Vol.56, suppl.D, pp.579-587 (2006).
- (2) M. Ozawa, et al., "Innovative Separation Method for Irradiated Fuels Based on Tertiary Pyridine Type Anion-exchange Resin", the 15th Radiochemical Conference, Marianske Lazne, Czech Republic, April 23-28 (2006)
- (3) Y. Fujii, et al., "Extensive reprocessing Process for All Actinide Recycling based on Tertiary Pyridine Type Anion-exchange Resin", the 9th OECD/NEA IEMPT, Nime, France, Sep. 25-29(2006).
- (4) M. Ozawa, et al., "Strategic Recycling of Fission Products in Nuclear Fuel Cycle as for Hydrogen Production Catalyst", the 9th OECD/NEA IEMPT, Nime, France, Sep. 25-29(2006).
- (5) M. Ozawa, et al., "A New Back-end Cycle Strategy for Enhancing Separation, Transmutation and Utilization of Materials (Ad-ORIENT Cycle)", The 2nd COE-INES International Symposium on Innovative Nuclear Energy System, INES-2, Yokohama, Japan, Nov. (2006)
- (6) T. Suzuki, et al., "Nuclei Separation from Irradiated Fuels by using Tertiary Pyridine Resin", The 2nd COE-INES International Symposium on Innovative Nuclear Energy System, INES-2, Yokohama, Japan, Nov. (2006).
- (7) 小澤正基, "北西ポヘミアの地で放射化学を議論、チェコ工科大創立300周年を記念して -15th Radiochemical Conference (RadChem2006)", 日本原子力学会誌, Vol.48, No. 10, pp60-62 (2006).
- (8) 小澤正基, "フッ素系極性希釈剤とCMPOによる基礎的f元素抽出特性", 第25回溶媒抽出討論会、金沢工業大学、第25回溶媒抽出討論会、講演要旨集、B-10、pp27、平成18年11月4日。
- (9) M. Ozawa, "Electrochemical Separation and Utilization of Rare Metal Fission Products in Nuclear Fuel Cycle", *BULL.RES. LAB.NUCL.REACTOR*, Vol.30, In printing, Tokyo Institute of Technology (2006).
- (10) M. Ozawa, et al., "Ad-ORIENT Cycle, a New R&D Strategy for Enhancing Separation, Transmutation and Utilization of Materials in Nuclear Fuel Cycle (Ad-ORIENT Cycle)", *BULL.RES. LAB.NUCL.REACTOR*, Vol.30, In printing, Tokyo Institute of Technology (2006).
- (11) M. Ozawa, et al., "Utilization of Fission Products in Nuclear Fuel Cycle as Hydrogen Production Catalyst", 9th Asian Hydrogen Energy Conference, February 5-6, Tokyo, Japan (2007).
- (12) H. Mimura, et al., "Immobilization of Cesium and Strontium by using Inorganic Materials", ECI Conference, Barga, Italy (2007).
- (13) 小澤正基、他, "全アクチノイドの同時一括抽出分離法(ORGAプロセス)の開発 (1)CMPOとフッ素系希釈剤の混合溶媒によるf元素抽出基礎特性", 日本原子力学会2007春の年会(2007)。

成果報告リスト(H19-20年度)

- (1) Yusuke Endo, Yan Wu, Hitoshi Mimura, Yuichi Niibori, Masaki Ozawa, "Selective Uptake of Cesium Ions on AMP-loaded Silica Gels", J.ION.EXCHANGE, Vol.18, No.4(2007).
- (2) Masaki Ozawa and Reiko Fujita, "Advanced ORIENT Cycle for Strategic Separation, Transmutation and Utilization of Nuclides in the Nuclear Fuel Cycle, Focusing on Electrochemical Separation and Utilization of RMFP", ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT, ELSEVIER, in Printing (2007).
- (3) Masaki Ozawa, Tatsuya Suzuki, Shinichi Koyama, Hiroshi Akatsuka, Hitoshi Mimura and Yasuhiko Fujii, "A New Back-end Cycle Strategy for Enhancing Separation, Transmutation and Utilization of Materials (Adv.-ORIENT Cycle)", Progress in Nuclear Energy, 50(2008)476-482, ELSEVIER (2008).
- (4) Tatsuya Suzuki, Yasuhiko Fujii, Shinichi Koyama, Masaki Ozawa, "Nuclide Separation from Spent Nuclear Fuels by Using Tertiary Pyridine Resin", Progress in Nuclear Energy, 50(2008)456-461, ELSEVIER (2008).
- (5) Masaki Ozawa, Akihiko Kawabe, Reiko Fujita, "Separation and Utilization of Fission Products in Nuclear Fuel Cycle as Hydrogen Production Catalyst", 水素エネルギーシステム (Journal of the Hydrogen Energy Systems Society of Japan) 特集: 近未来の水素製造とコスト, Vol.33, No.1, pp35-41(2008).
- (6) Masaki Ozawa, T.Iwai, V.Babain and A.Shadrin, "Simultaneous recovery of all actinides from spent nuclear fuel by carbamoylmethylphosphine oxide in fluorinated diluents", Solvent Extraction: Fundamentals to Industrial Applications Proceedings of ISEC2008 International Solvent Extraction Conference Volume 1, pp.623-628, Editor-in-Chief: Bruce A.Moyer, A Publication of The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, ISBN:1-894475-80-1, 2008.
- (7) Masaki Ozawa, Akira Ohtaki and Toshihide Asakura, "RARE METALS IN NUCLEAR SPENT FUELS, THEIR SEPARATION AND UTILIZATION STRATEGY", in press, Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry (2008)
- (8) V. CHALTIKYAN, A. PAPOYAN, H.OSHITA, H.SHOTANI, K.ONO, M.ISHIKAWA, M. OZAWA, "PERSPECTIVES OF LASER-CHEMICAL ISOTOPE SEPARATION OF LONG-LIVED FISSION PRODUCT Cs-135, in press, Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry (2008).
- (9) Masaki Ozawa, Yoshihiro Kawabe and Reiko Fujita, "Utilization of Fission Products in Nuclear Fuel Cycle as Hydrogen Production Catalyst", 9th Asian Hydrogen Energy Conference, February 5-6, Tokyo, Japan (2007).
- (10) Masaki Ozawa, Reiko Fujita, Shinichi Koyama, Tatsuya Suzuki and Yasuhiko Fujii, "Advanced ORIENT Cycle, for Strategic Separation, Transmutation and Utilization of Nuclides in the Nuclear Fuel Cycle", ICENES 2007 13th International Conference on Emerging Nuclear Energy Systems, Abstracts, pp.167, June03-08, Istanbul, Turkiye (2007).
- (11) H. Mimura, S. Iino, Y. Niibori, M. Ozawa, "Immobilization of Cesium and Strontium by using Inorganic Materials", ECI Conference, Barga, 2007, Italy.
- (12) Hitoshi Mimura, Ayumi Asakura, Yan Wu, Yuichi Niibori, Masaki Ozawa, "Preparation of Ferrocyanide Molybdate and their Selective Uptake Properties for Palladium and Cesium ions", ICAPP Conference, 2007.
- (13) Masaki Ozawa, Shinichi Koyama, Tatsuya Suzuki, Reiko Fujita, Hitoshi Mimura and Yasuhiko Fujii, "Advanced ORIENT Cycle, Toward Realizing Intensified Transmutation and Utilization of Radioactive Wastes", Global 2007 Advanced Nuclear Fuels Cycles and Systems, CD-ROM, September 9-13, Boise, Idaho, USA (2007).

成果報告リスト(H19-20年度)

- (14) Tatsuya Suzuki, Kazuyuki Takahashi, Masanobu Nogami, Masao Nomura, Masaki Ozawa, Shinichi Koyama, Hitoshi Mimura, Reiko Fujita, and Yasuhiko Fujii, "Concept of Advanced Spent Fuel Reprocessing based on Ion Exchange", Global 2007 Advanced Nuclear Fuels Cycles and Systems, September 9-13, Boise, Idaho, USA (2007).
- (15) Shinichi Koyama, Masaki Ozawa, Ken Okada, Kiyoko Kurosawa, Tatsuya Suzuki and Yasuhiko Fujii, "Safety Research of Multi-functional Reprocessing Process Considering Non-proliferation Based on Ion-exchange Method", Global2007 Advanced Nuclear Fuels Cycles and Systems, CD-ROM, September 9-13, Boise, Idaho, USA (2007).
- (16) Masaki Ozawa, Vasily Babain, Andrew Shadrin, S.Strelkov, Rimma Kiseleva, Andrew Murzin, "Joint Recovery of f-Elements using Solvent based on Carbamoylphosphine Oxide Heading Toward ORGA-process", Global 2007 Advanced Nuclear Fuels Cycles and Systems, CD-ROM, September 9-13, Boise, Idaho, USA (2007).
- (17) Masaki Ozawa, A.Shadrin, V.Babain, B.Zilberman and S.Strelkov, "Simultaneous recovery of all actinides from spent nuclear fuel by carbamoylmethylphosphine oxide in fluorinated diluents", The 18th International Solvent Extraction Conference, Tucson, Arizona, September 15 to 19, 2008.
- (18) Masaki Ozawa, Akira Ohtaki and Toshihide Asakura, "RARE METALS IN NUCLEAR SPENT FUELS, THEIR SEPARATION AND UTILIZATION STRATEGY", 2nd International Nuclear Chemistry Conference (2ndINCC), 13-18 April 2008, Cancun, Mexico
- (19) V. CHALTIKYAN, A. PAPOYAN, H.OSHITA, H.SHOTANI, K.ONO, M.ISHIKAWA, M. OZAWA, "PERSPECTIVES OF LASER-CHEMICAL ISOTOPE SEPARATION OF LONG-LIVED FISSION PRODUCT Cs-135", 2nd International Nuclear Chemistry Conference (2ndINCC), 13-18 April 2008, Cancun, Mexico
- (20) Masaki Ozawa, Tatsuya Suzuki, Shinichi Koyama, Isao Yamagishi, Reiko Fujita, Hitoshi Mimura and Yasuhiko Fujii, "MULTI-FUNCTIONAL REPROCESSING SYSTEM TOWARD FUTURE NUCLEAR FUEL CYCLE", the 10th OECD/NEA Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Mito, Japan, pp., Oct. 6-9(2008)
- (21) S. Koyama, M. Ozawa, K. Okada, Y. Sato, K. Kurosawa, K. Tatenuma, T. Suzuki, Y. Fujii, "Safety Research for Multi-functional Reprocessing Process Based on Ion-exchange Method", the 10th OECD/NEA Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Mito, Japan, pp., Oct. 6-9(2008)
- (22) Y. Endo, T. Tachibana, W. Yan, L. Chuanpin, H. Mimura, Y. Niibori, M. Ozawa, S. Koyama, M. Kamiya, "Selective Separation of Nuclides by Hybrid Microcapsules(1) Separation of Heat-generating Nuclides (Cs, Sr)", the 10th OECD/NEA Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Mito, Japan, pp., Oct. 6-9(2008)
- (23) Y. Sato, A. Funakoshi, K. Okada, M. Akiyoshi, T. Matsunaga, S. Koyama, M. Ozawa and T. Suzuki, "Study on Thermal Stability of Tertiary Pyridine Resin", International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry, Sao Pedro, Brazil, Sep. 14-18,(2008)
- (23) 小澤正基, 小山 真一, 黒澤きよ子, 蓼沼克嘉, 鈴木 達也, 藤井 靖彦, "3級ピリジン型樹脂の再処理適用のための塩酸系耐食材料の評価", 日本原子力学会秋の大会, O52, 2007
- (24) 小澤正基, 小山 真一, 蓼沼克嘉, 黒澤きよ子, 鈴木達也, 藤井靖彦, "3級ピリジン型樹脂の再処理適用のための塩酸系耐食材料の評価(2)高温雰囲気における塩酸耐食性評価", 日本原子力学会秋の大会, P53, 2008
- (25) 小澤正基, 小山 真一, 蓼沼克嘉, 花本行生, 黒澤きよ子, 鈴木達也, 藤井靖彦, "3級ピリジン型樹脂の再処理適用のための塩酸系耐食材料の評価(3)新再処理システムにおける塩酸耐食材の一次選定", 日本原子力学会秋の大会, P54, 2008).
- (26) 佐藤 嘉彦, 船越愛, 岡田賢, 秋吉美也子, 松永猛裕, 小山 真一, 小澤正基, 鈴木 達也, "イオン交換樹脂/メタノール/酸系の熱的危険性評価", 火薬学会2008年度春期研究発表会, Session7 No.26, 2008.4.23-24

3. アクチノイドおよび多価核分裂生成物のイオン交換特性

東京工業大学原子炉工学研究所

鈴木 達也

目的

先進オリエンタサイクルでは原子炉内でエネルギーを発生して利用するだけでなく、原子炉中で燃料が照射されることにより生じる物質の利用をも考慮している。即ち、燃料として用いることができるアクチノイド(TRUを含む)の分離は当然のこととして、白金族元素などの有用元素を分離して取り出すことを目的としている。また、高レベル廃棄物からの白金族元素の除去はガラス固化体製造においても望まれている技術である。そこで、ここでは白金族元素及びテクネチウムを中心として分離除去・回収技術についての結果を記述する。

ピリジン樹脂と核種分離

本研究では、ピリジン樹脂を分離媒体として用いる。ピリジン樹脂の化学構造を図1に示す。

ピリジン樹脂は六員環の中に窒素が入っている構造を持ち、この構造が物理的また化学的性質にとって重要である。つまり、窒素を切り離すことが困難であるので、物理的には耐放射線性が極めて大きなことが特長となる。特に塩酸溶液中では著しい耐性を持つことがわかっている[1]。化学的にはピリジンの窒素には孤立電子対

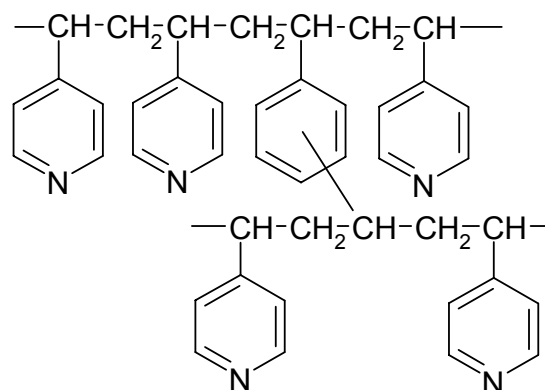


図1 ピリジン樹脂の化学構造

が存在するため、直接窒素がイオンに配位することが可能であり、HSAB則(Hard and Soft Acids and Bases Principle)に基づく分離が利用できる。また、孤立電子対に水素が配位したときは電荷が正となるため陰イオン交換樹脂として働くため、弱塩基性陰イオン交換樹脂としての機能も持っている。この化学的特長を応用することにより、様々な核種を分離することが可能となる。

ピリジン樹脂を用いた MA(III)および希土類元素の分離は、価数とイオン半径の相似性より相互分離することは困難である。しかしながら、MA(III)は希土類元素イオンよりもソフトなイオン(ソフトな酸)であると考えられており、分離には HSAB 則に基づく手法が適応できる。ところで、ピリジン樹脂は前述のとおり、HSAB 則が適応でき、塩酸溶液系でその機能が発現し、MA(III)と希土類元素の分離が達成できる[2]。また、硝酸溶液系ではイオン交換機能が発現し、MA(III)元素間の分離(アメリカウムとキュリウムの分離)ができることがわかっている[3]。MA(III)の希土類からの分離とピリジン樹脂へのウラン、プルトニウムおよび核分裂生成物の吸着挙動[4]などを

考慮するとピリジン樹脂を用いて再処理プロセスを構築する場合は塩酸溶液系で構築することが望ましいと考えられる[5]。また、高レベル廃棄物から白金族元素等を除去・回収する場合は当然硝酸溶液系でのシステム構築が前提となる。

白金族元素とテクネチウムのピリジン樹脂への吸着挙動

核分裂生成物に含まれる白金族元素は Ru, Rh, Pd の 3 種類であり、これら元素は塩酸溶液では非常に強く吸着することがすでに調べられている[4]。実際に Pd においてはカラム試験においても非常に強く吸着することが確認されている。しかしながら、Ru, Rh については、カラム試験においては 20%ほどが吸着せずに漏出し、残りは非常に強く吸着することが確認されている。Tc については、塩酸濃度と共に分配係数が減少していき、塩酸濃度が 9 mol dm^{-3} を超えるとまた上昇するような傾向が見られた。図 2 に示すように Re のデータも含めて示すと Tc のピリジン樹脂への吸着挙動は Re と非常に似通っていることがわかる。若干の違いは 1 mol dm^{-3} よりも低い塩酸濃度では Re の方が若干強く吸着し、それよりも濃い濃度では Tc がより強い吸着特性を示すことである。本試験では、若干の違いがあるが、Re は Tc の良い模擬物質として使えることが確認できたと考えている。

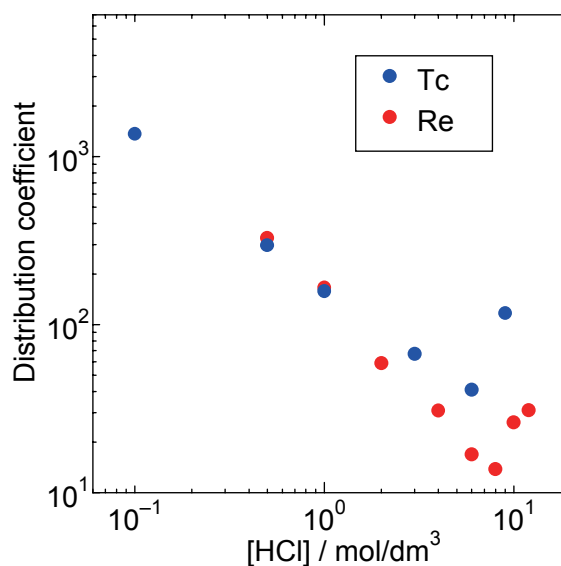


図 2 塩酸溶液中での Tc と Re のピリジン樹脂への吸着特性 (分配係数)

次に、硝酸溶液における白金族元素の吸着特性をバッチ試験で調査した結果を示す。その結果、Ru, Rh, Pd は全く異なる挙動を示すことがわかった。Ru は硝酸濃度が増加するに伴い徐々に分配係数が下がっていき、分配係数 100 から 10 までの値をとる。Rh はほとんど吸着せず、硝酸濃度が 10 mol dm^{-3} 前後で急激に上昇するも分配係数 10 程度までの値しかとらない。Pd はきわめて強く吸着し、分配係数が 10,000 程度あるが、硝酸濃度が 2 mol dm^{-3} を超えると急激に下がり、分配係数 10 まで下がる。図 3 に Pd の分配係数の結果を示す。Tc の模擬物質である Re の分配係数につ

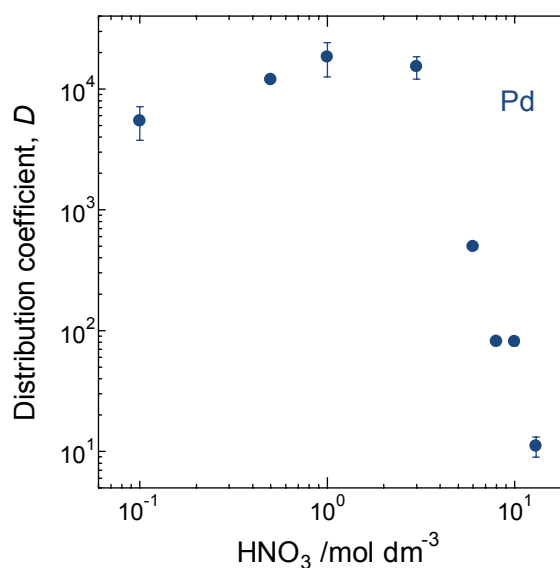


図 3 硝酸溶液中でのピリジン樹脂への Pd の分配係数

いても評価した。その結果を図4に示す。図4の結果は塩酸溶液中とほとんど同じ特性を示すことがわかり、非常に興味深い。この結果は、塩酸溶液であるか硝酸溶液であるかを問わず Re (おそらく Tc も) は陰イオンである過レニウム酸イオン (Tc は過テクネチウム酸イオン) として陰イオン交換樹脂としてのピリジン樹脂に吸着しており、酸濃度が上昇すると塩素イオンあるいは硝酸イオンによる競争反応によって、吸着が阻害され分配係数が減少していくと考えると基本的な理解が可能である。非常に濃い領域で分配係数が上昇に転ずるのはこれでは説明が付かないがこの場合は化学形体が変化するのではないだろうか。

塩酸溶液系では、白金族元素は非常に強く吸着し、ピリジン樹脂からの溶離が困難であり、チオ尿素などの溶離剤に頼る必要があったが、硝酸溶液では白金族元素が吸着しない濃度領域があるので、硝酸溶液を溶離剤として利用することも可能であると考えられる。そこで、 0.5 mol dm^{-3} 塩酸で吸着させた白金族元素および Tc を 10 mol dm^{-3} 硝酸で溶離できるか試みてみた。その結果を図5に示す。その結果、Ru, Rh, および Re は回収できることが確認された。Pd についてはバッチ試験の結果からは完全に回収できると予想されたが、今回の結果からは回収することができなかった。この理由については更なる調査をする必要がある。

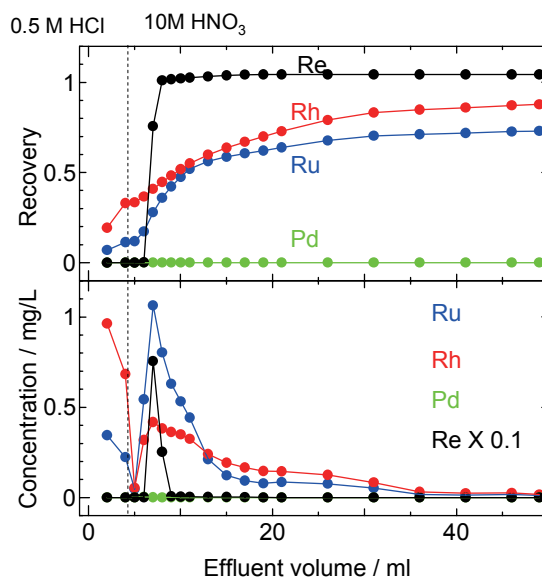
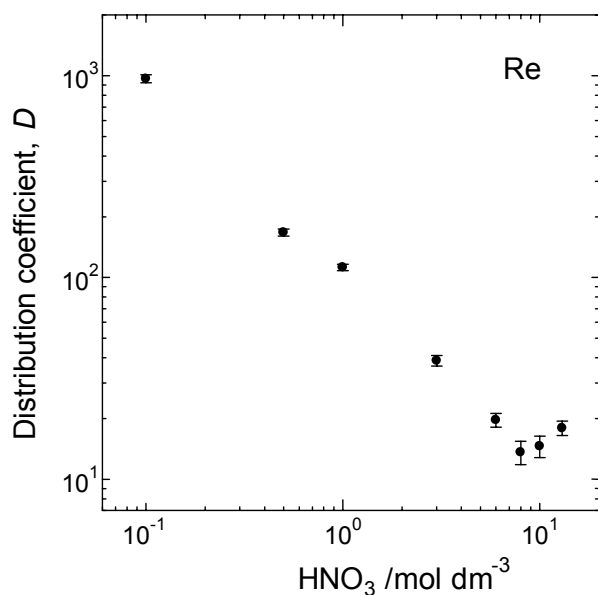


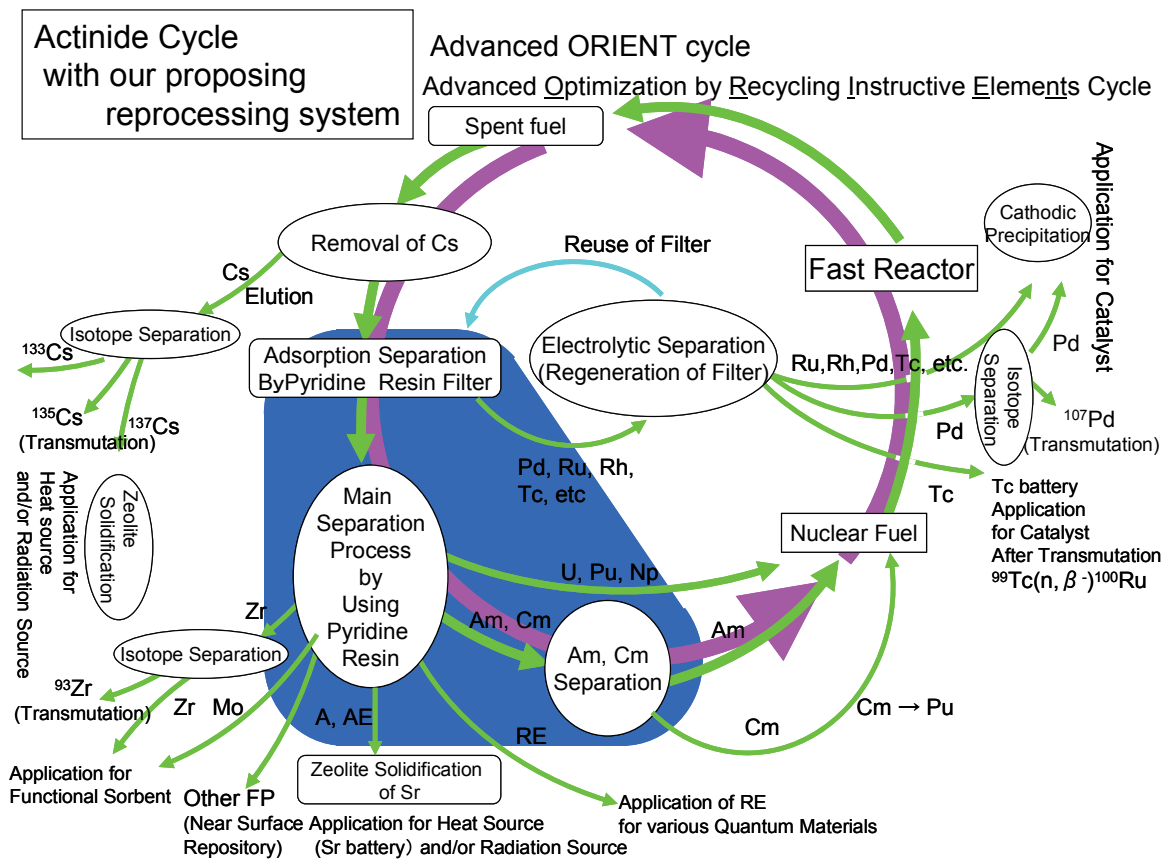
図4 硝酸溶液中でのピリジン樹脂への Re の分配係数 図5 硝酸溶液を用いた溶離試験結果

- [1] M. Nogami et al. J. Radioanal. Nucl. Chem. 203(1996)10.
- [2] T. Suzuki et al. J. Radioanal. Nucl. Chem. 255(2003)581.
- [3] T. Suzuki et al. J. Radioanal. Nucl. Chem. 272(2007)257.
- [4] T. Suzuki et al. Progress in Nuclear Energy 50(2008)456.
- [5] S. Koyama et al, J. Nucl. Sci & Technol. 43(2006)681.

平成20年11月7日

アクチノイドおよび多価核分裂生成物のイオン交換特性

鈴木達也
東京工業大学
原子炉工学研究所

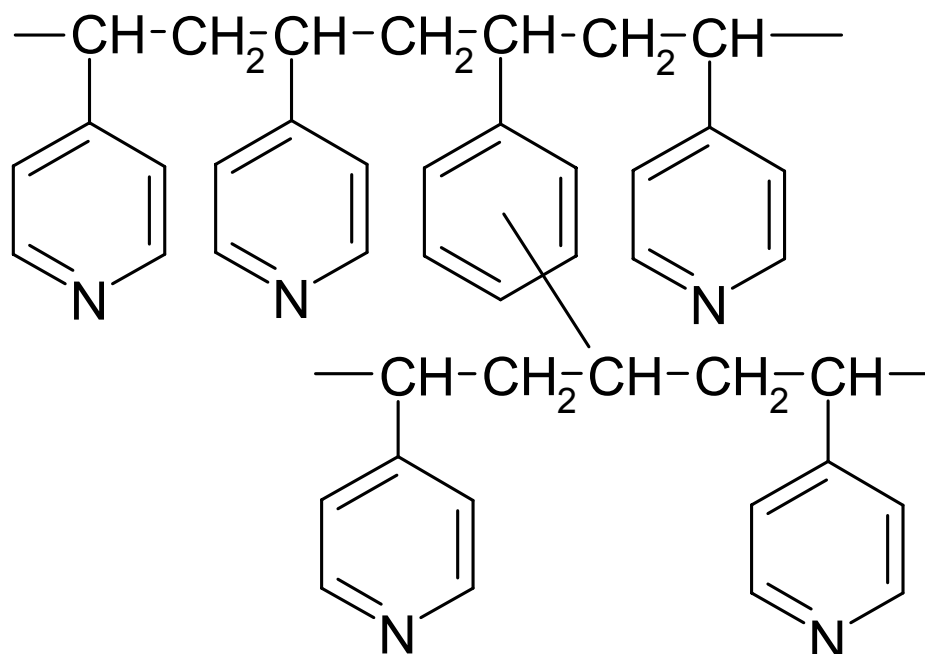


内容

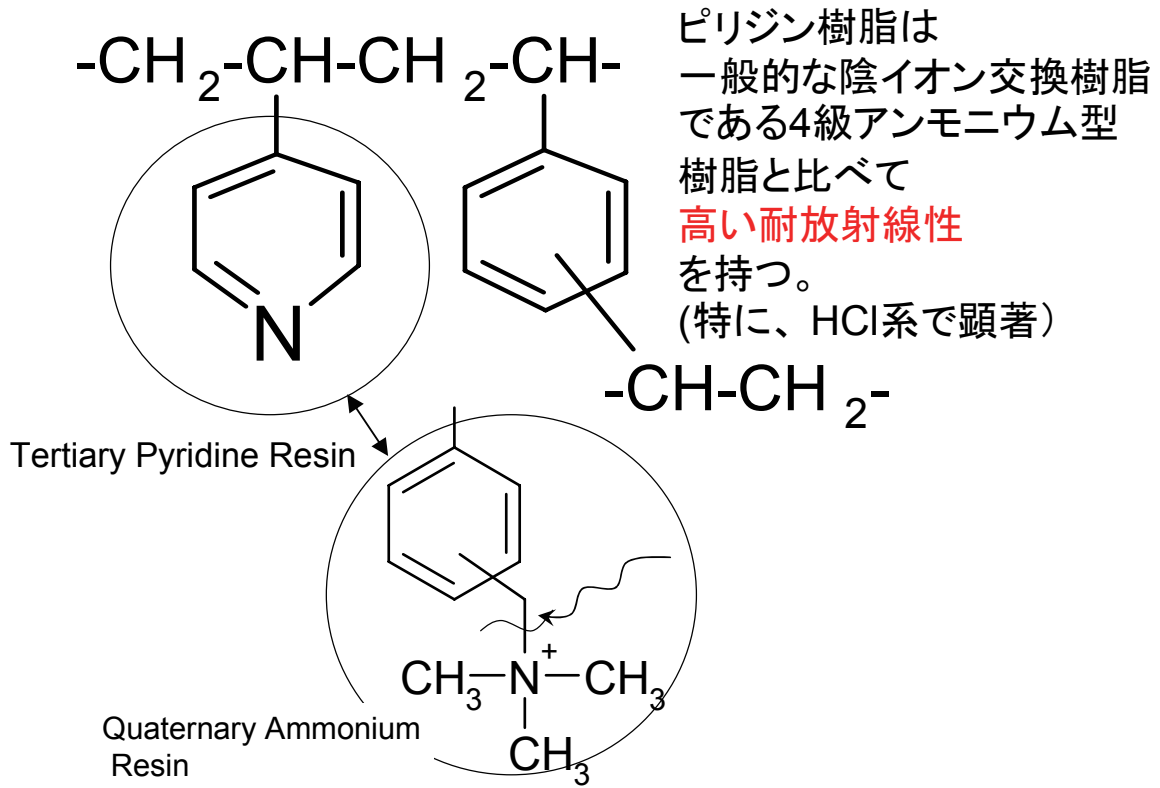
- ・ピリジン樹脂について
- ・塩酸溶液系での白金族元素、Re, Tc の振る舞いについて
- ・硝酸溶液系での白金族元素、Re, Tc の振る舞いについて

ピリジン樹脂

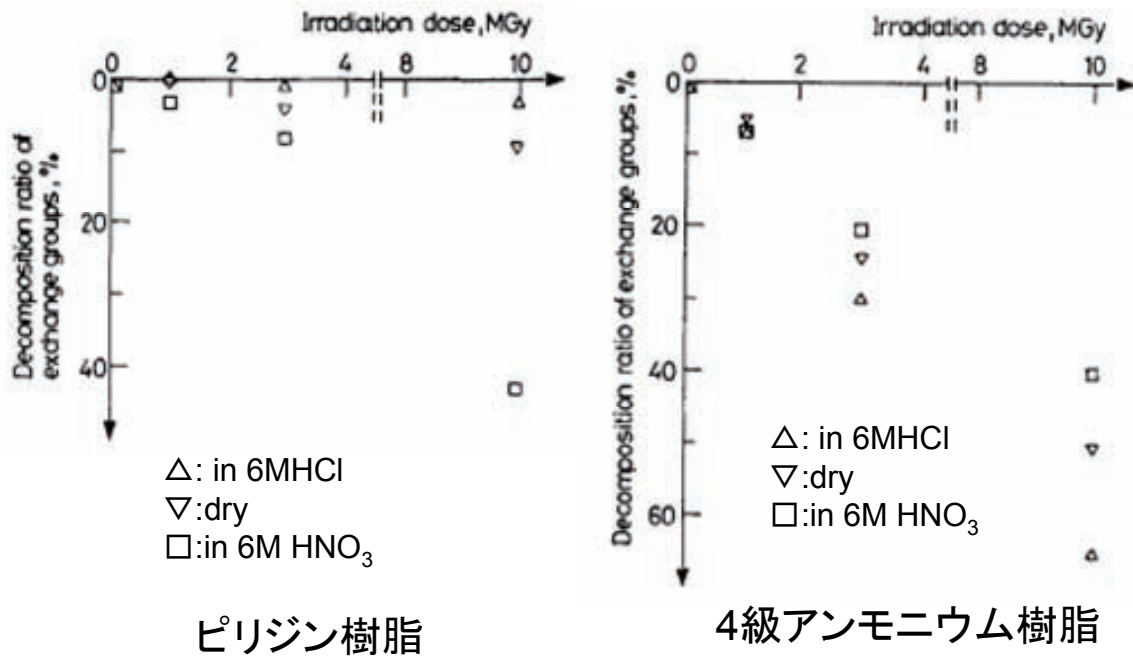
ピリジン樹脂の化学構造



ピリジン樹脂の特長(耐放射線性)

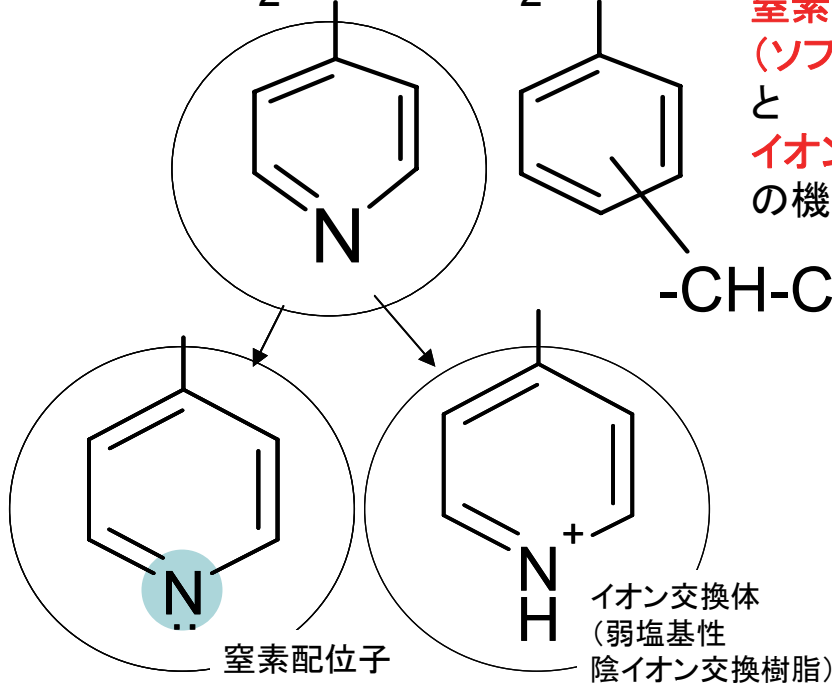
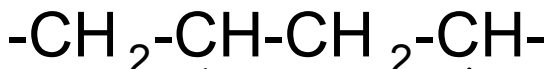


γ線照射(Co-60)を行なった樹脂の交換容量の劣化率



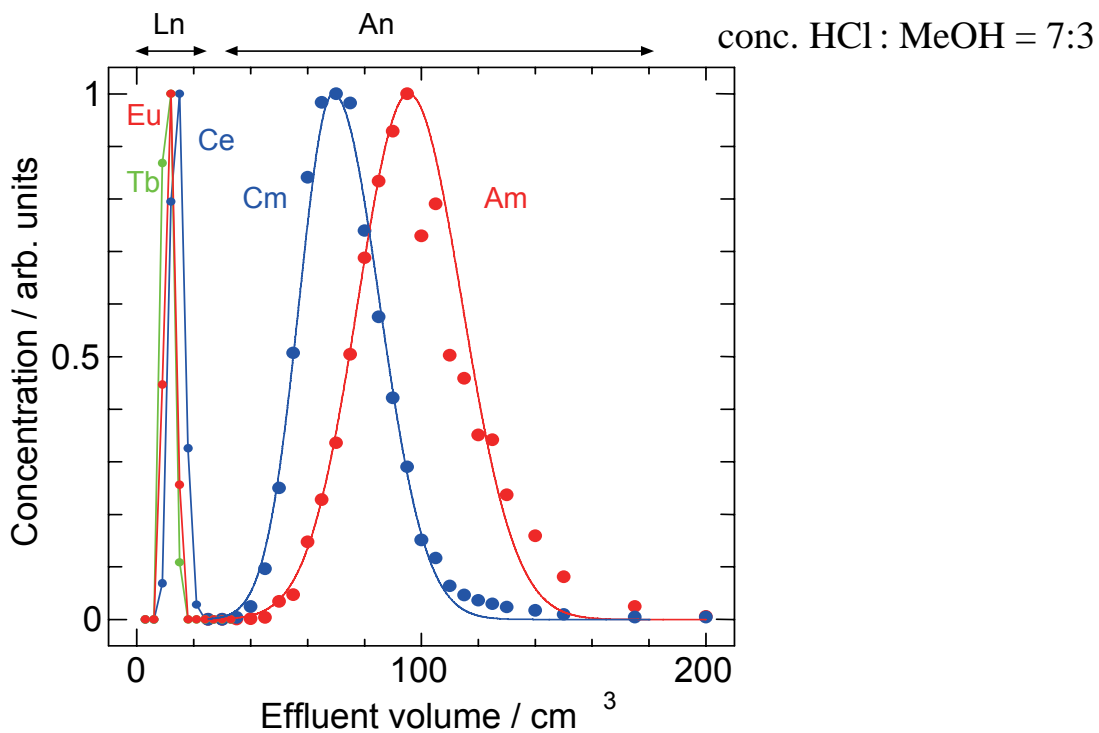
ピリジン樹脂の化学特性

3級ピリジン樹脂

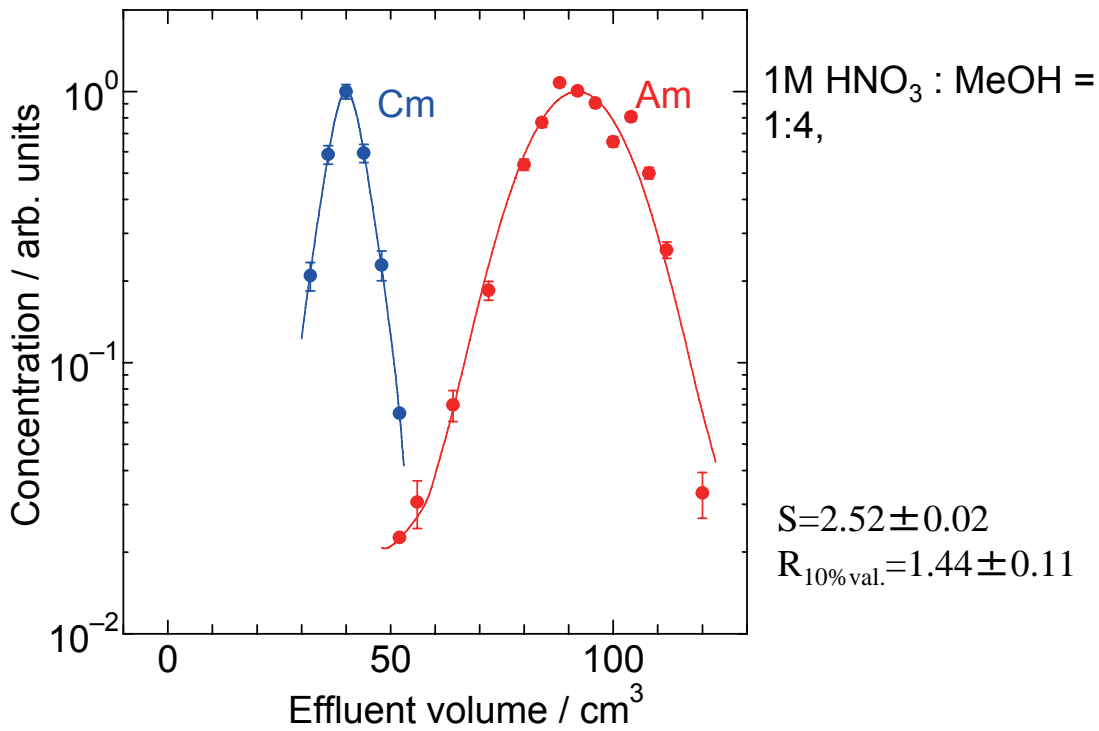


3級ピリジン樹脂は、
窒素配位子
(ソフトドナー配位子)
と
イオン交換体
の機能を持つ。

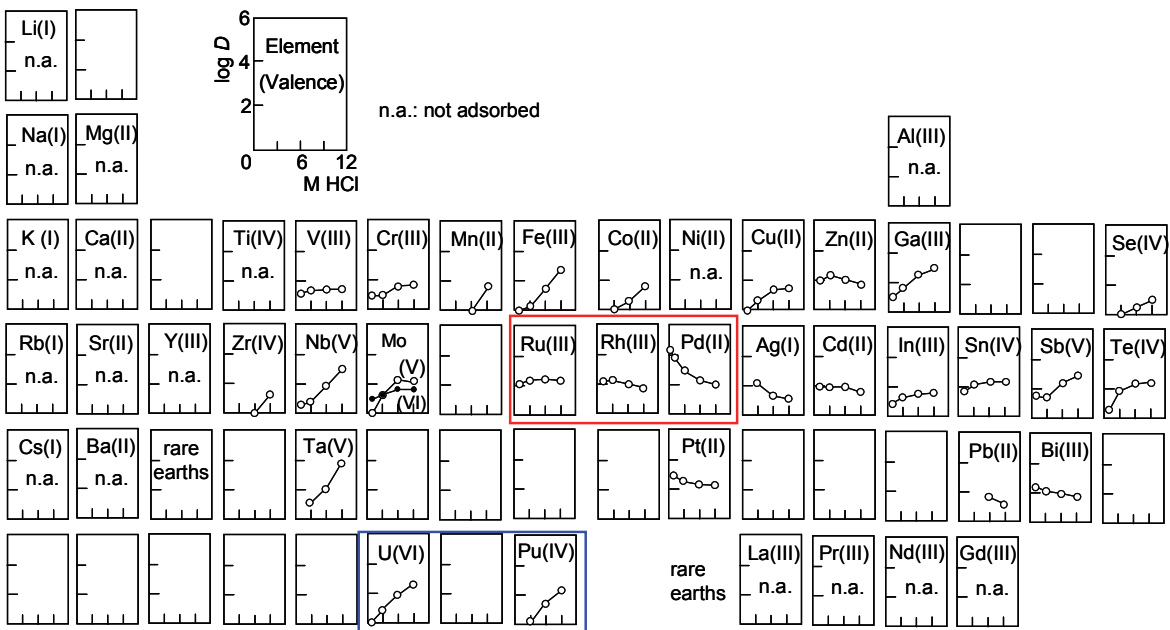
塩酸系でのAn(III)とLn(III)の分離



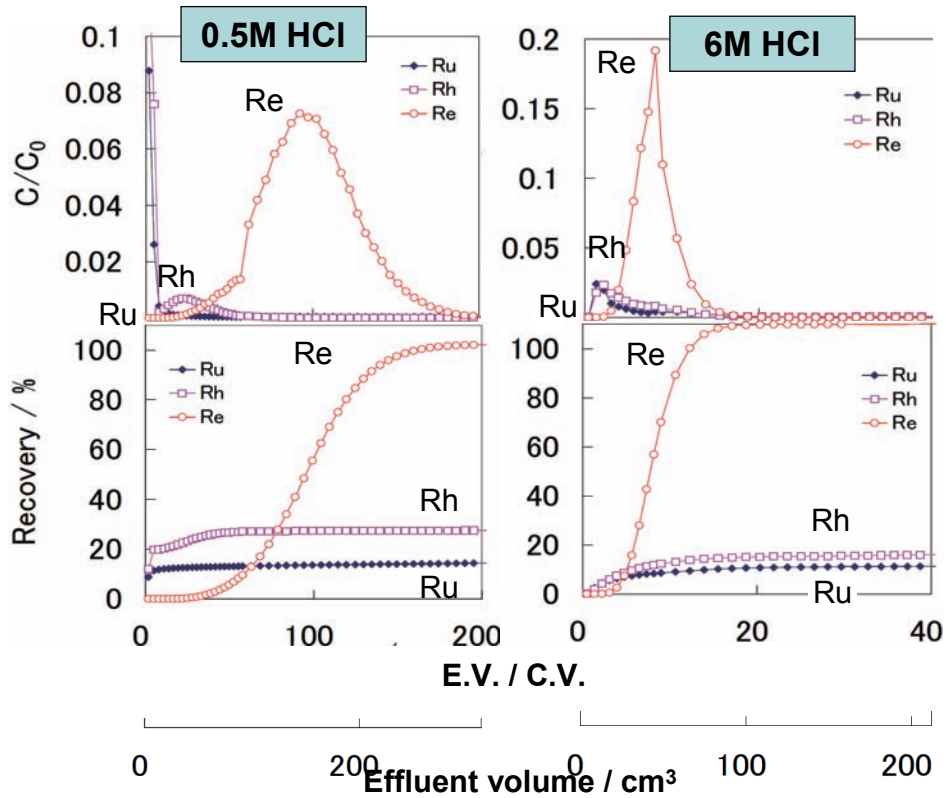
AmとCmの相互分離



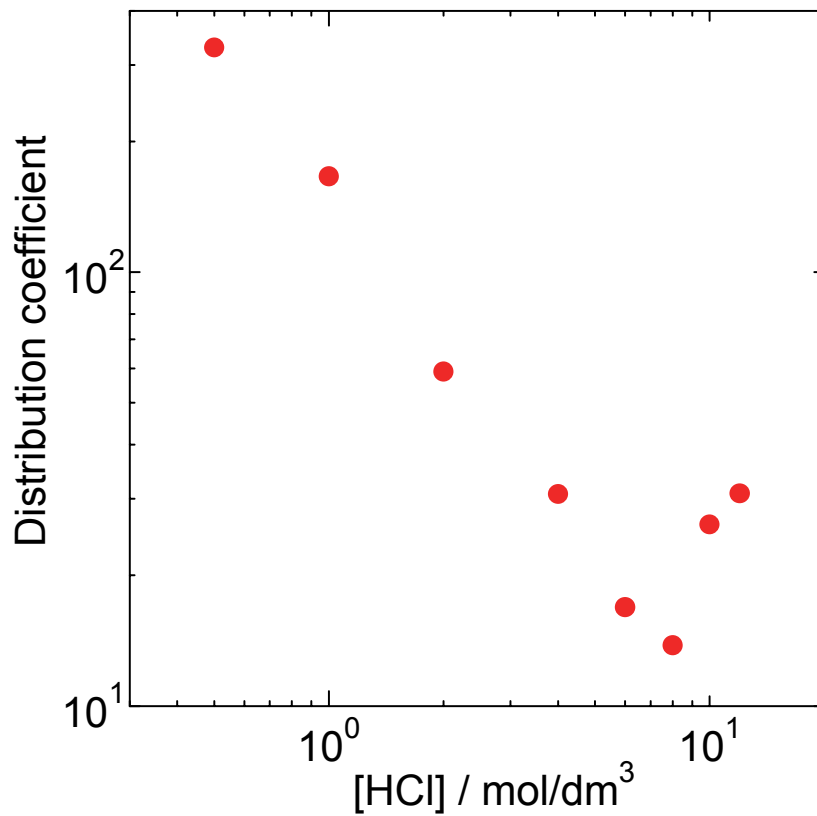
塩酸系でのピリジン樹脂への分配係数



HCl溶液での吸着溶離挙動



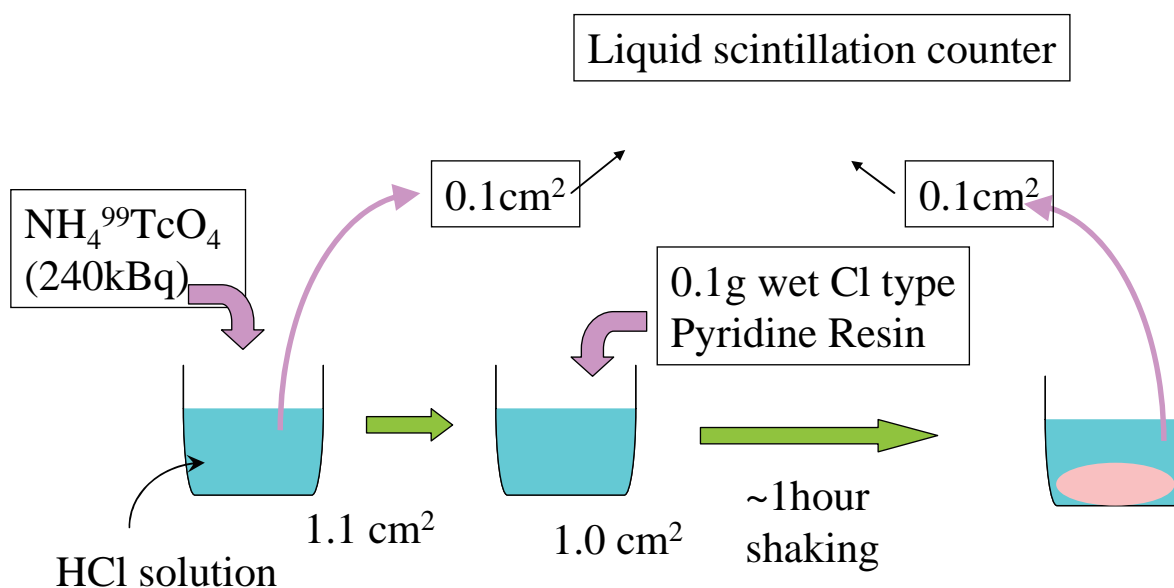
Reのピリジン樹脂への分配係数



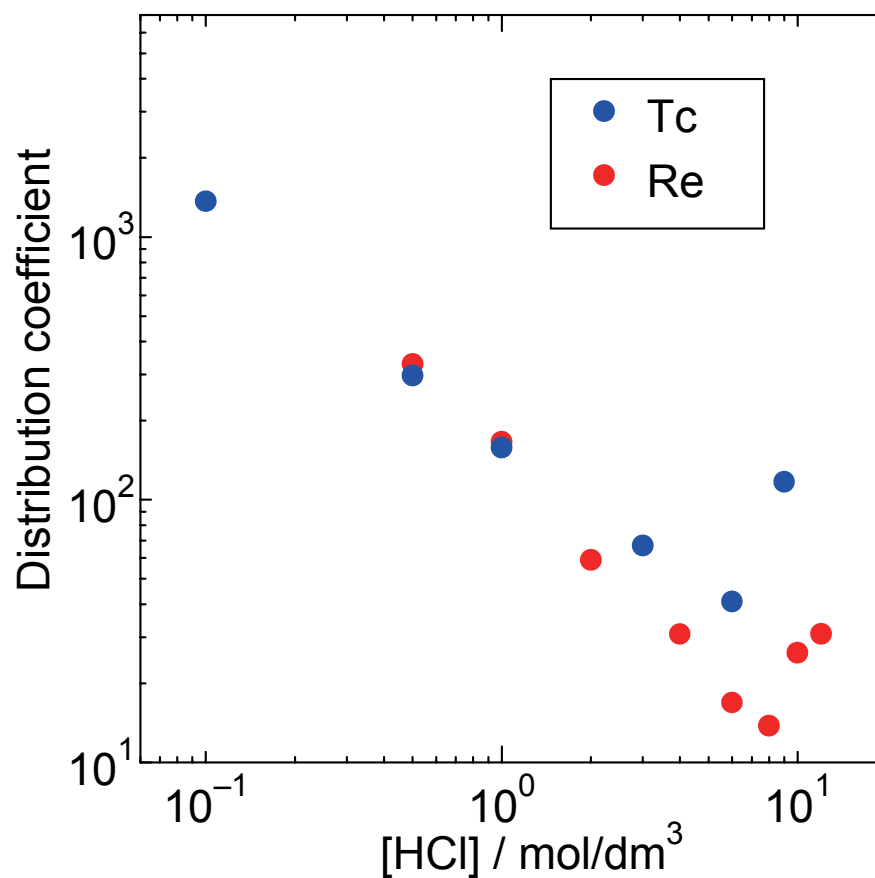
白金族元素とReの塩酸溶液系でのピリジン樹脂への吸着特性

- **パラジウム**については**ピリジン樹脂に強く吸着**する。
塩酸溶液での溶離は困難である。
- **ルテニウム**, **ロジウム**は20%ほど漏出するが、
残りは強く吸着される。
- **テクネチウム**の模擬物質として用いた**レニウム**は、
低濃度塩酸で吸着し、**6M塩酸で溶離**できる。

Tcの分配係数評価



TcとReのピリジン樹脂への分配係数



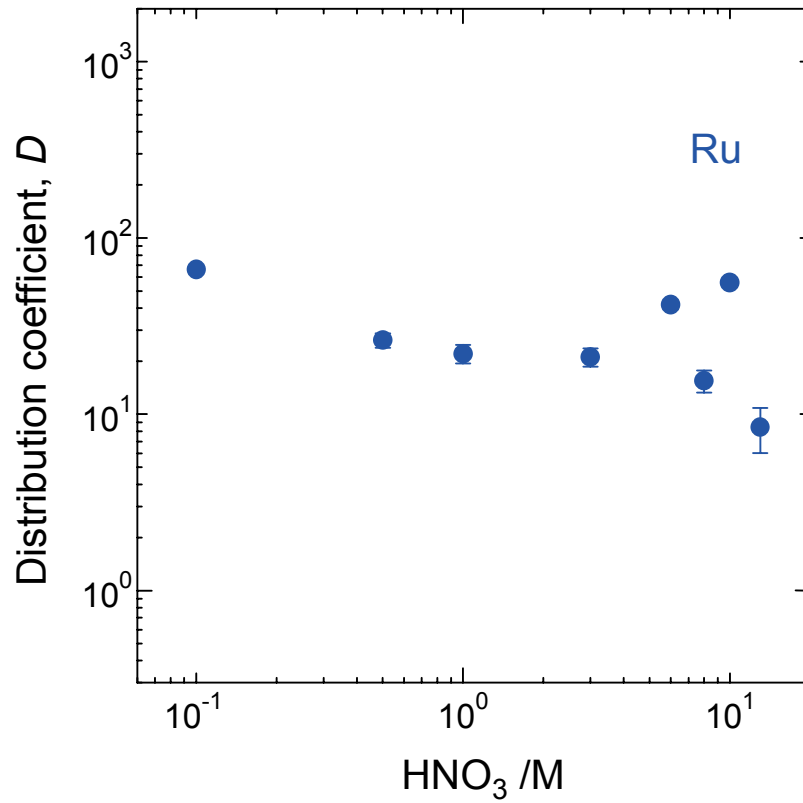
TcとReの塩酸系でのピリジン樹脂への吸着挙動のまとめ

- ・Tcの塩酸系での分配係数をバッチ法で評価した。
Tc(VII)は薄い濃度の塩酸でピリジン樹脂に強く吸着することを確認した。
- ・TcとReの分配係数,
 $Tc > Re$ ($>1 M$)
 $Re > Tc$ ($<1 M$)
 TcとReの分配係数は同じような傾向を持つ。

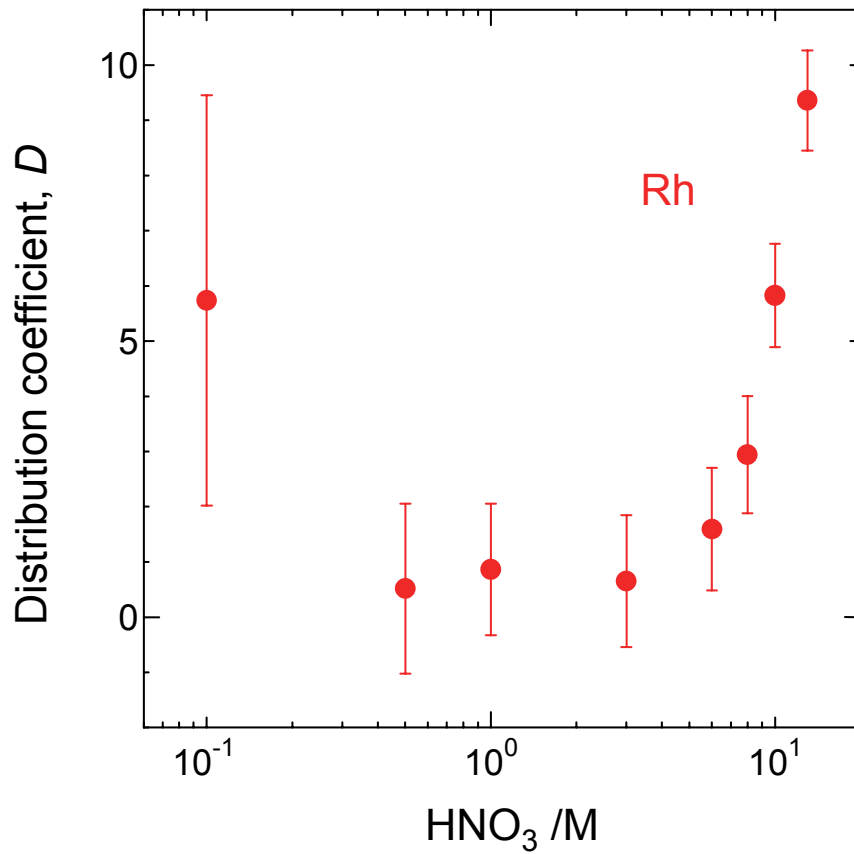
ReはTcの代替物質として使用できることを確認する。

硝酸系の分配係数(白金族元素とTc、Re)

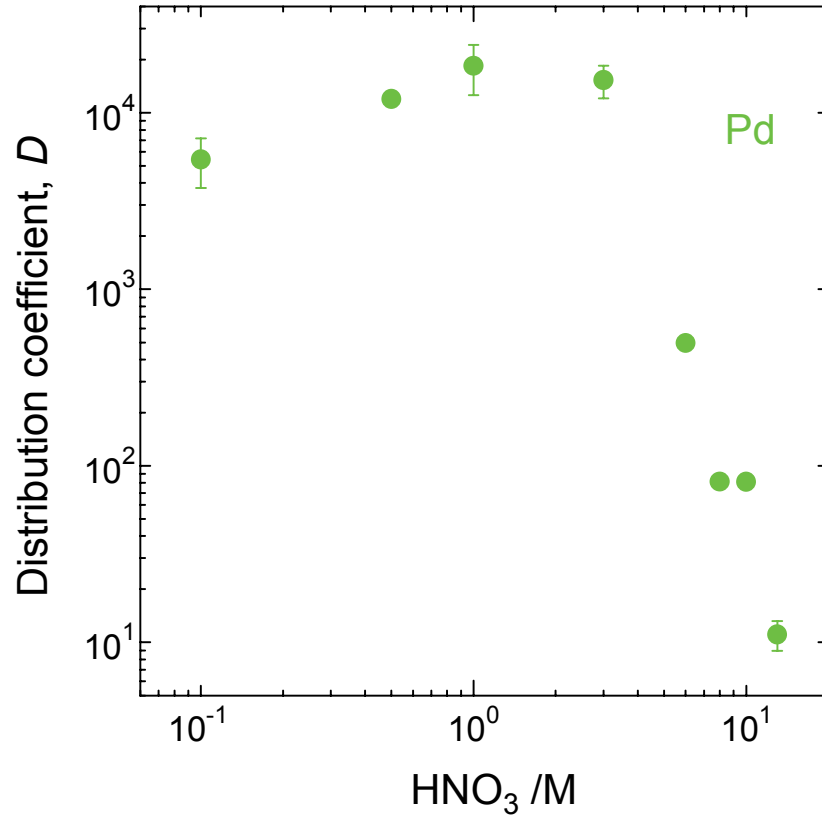
Ruの分配係数



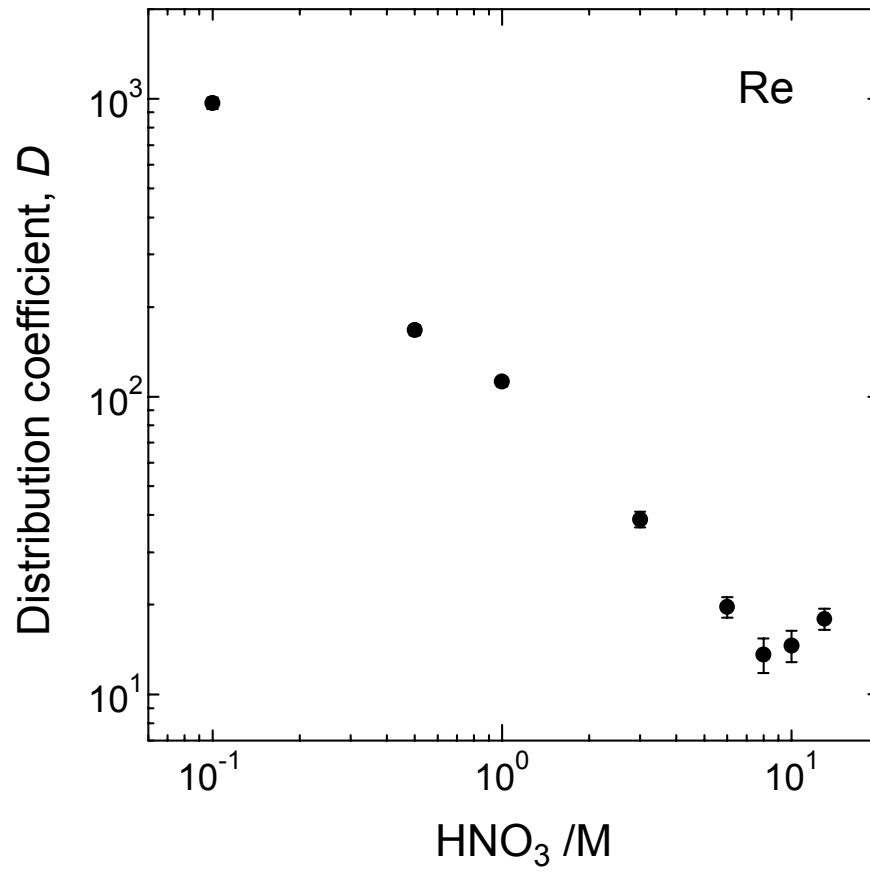
Rhの分配係数



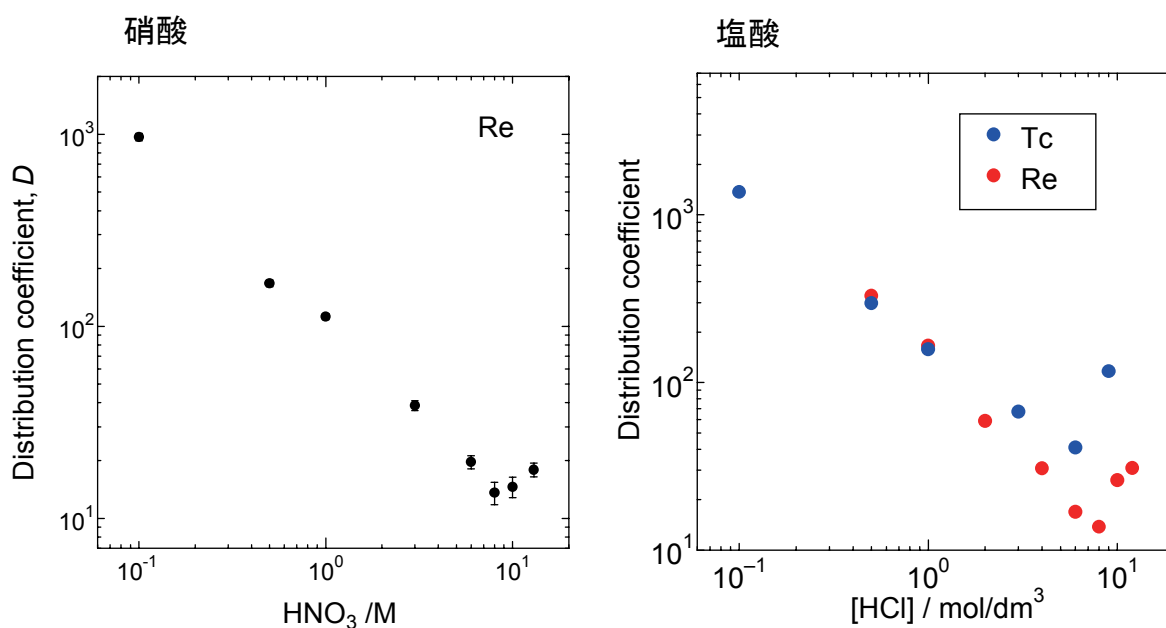
Pdの分配係数



Reの分配係数



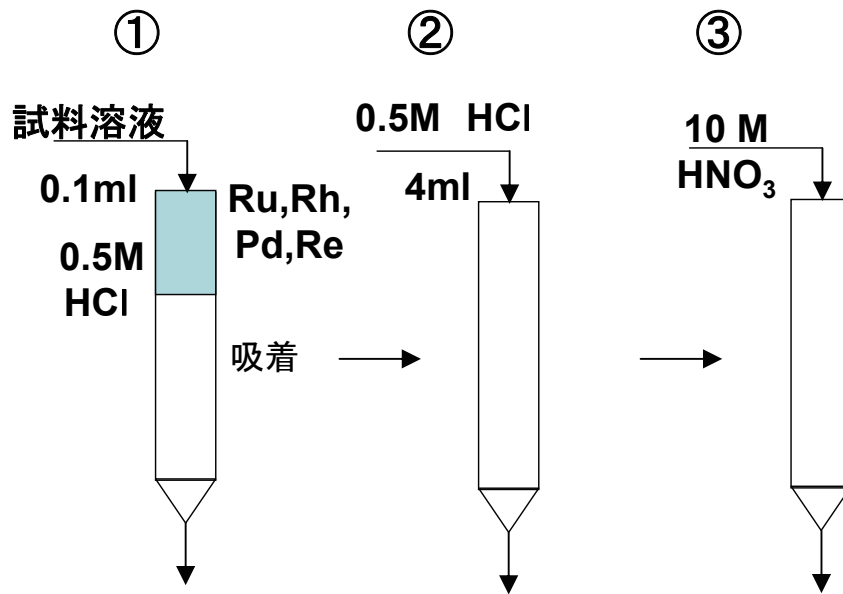
Re分配係数の硝酸系と塩酸系の比較



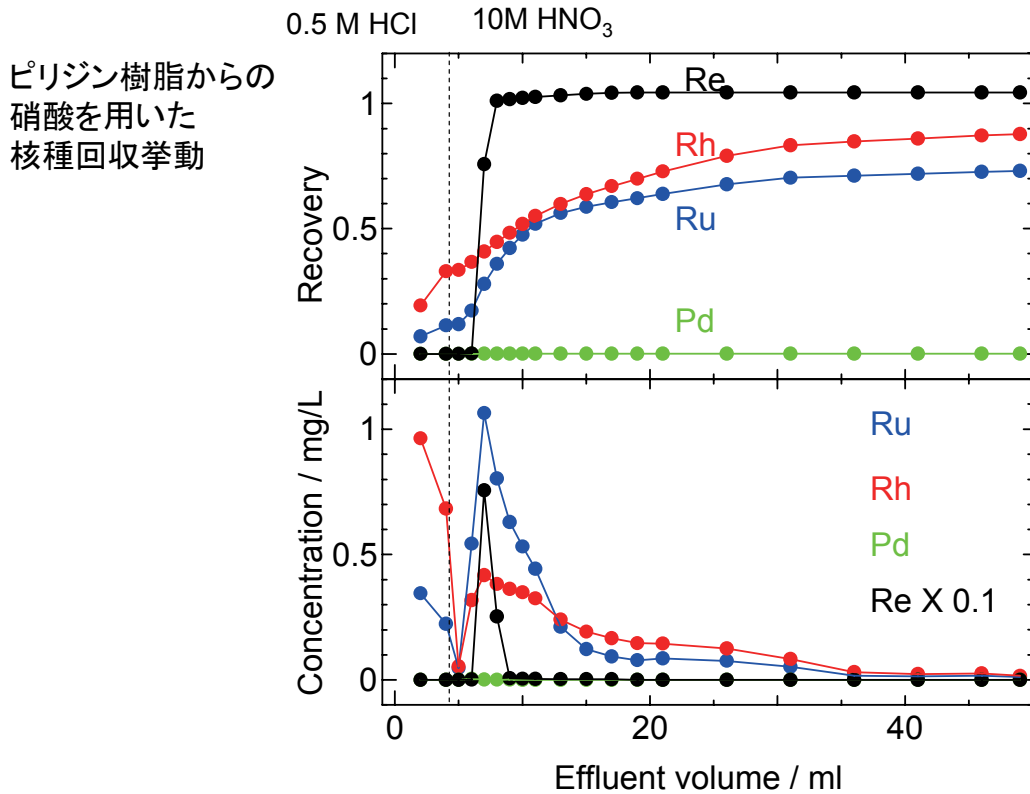
白金族元素とReの硝酸溶液系でのピリジン樹脂への吸着特性

- ・Ruは硝酸溶液系でピリジン樹脂に吸着し、分配係数:10~100で変化は比較的小さい。
- ・Rhは硝酸溶液系ではほとんど吸着しない。
- ・Pdは非常に強く吸着し、硝酸濃度3Mまでは分配係数が大きくなる傾向があるが、その濃度を超えると急激に小さくなる。
- ・Reの分配係数は、塩酸系と硝酸系でほとんどかわらない。このことは、溶液中でReが過レニウム酸イオンとして存在し、陰イオン交換樹脂に吸着することによると考えられる。

白金族元素+Re溶離実験



カラム ムロマックミニカラムS 高さ 4.2 cm 体積 1 ml
 供給 0.1 ml
 濃度 各 100 mg/L



4. 白金族、Tc、Re の電解析出メカニズムと析出物の電極触媒活性

株式会社 東芝 電力システム社

水口 浩司、藤田 玲子、大森 孝、宇都宮 一博

【序論】

核燃料バックエンドサイクルの環境負荷低減性の向上を目的に、長寿命核種の分離・核変換に関する研究を実施している。その一環として、使用済核燃料からの希少元素核分裂生成物 (RMFP) の分離・回収と有効利用に関する技術開発を実施している。核燃料の核分裂により RMFP が定量的に生成する。生成量は燃焼度に比例して増加し、通常 1 トン (HM) 当たり数キログラムから数十キログラム程度 (高速増殖炉使用済み燃料の場合) である。使用済み燃料を人工鉱石とみなした場合、RMFP の品位は極めて高い。なお、本研究において、対象とする RMFP は、以下である。

希少元素 FP (RMFP) : Pd,Ru,Rh,Tc

Tc は高レベル放射性廃液 (HLLW) のガラス固化体に含まれ、長期的な地層処分の際、地層環境で易移動性により、核変換処理の対象核種とされている。一方、再処理の過程で溶解した Ru および Tc は現実の再処理性能を支配する除染対象核種である。白金族元素 (Ru,Rh,Pd) はその需要の大きさに比べて、天然資源としては偏在し、埋蔵量も有限である。Ru 及び Pd は燃料電池や水素製造触媒として、今後最も重要な元素となる。よって、使用済み燃料中の希少元素 FP の利用が実現できれば、放射性廃棄物の低減および再処理工程の高度化に資するのみならず、核燃料サイクルに有用元素生産システムとしての新たな価値を与えることができる。

本研究では、使用済み燃料中の有用希少元素 (Pd,Ru,Rh,Tc) の再利用方法として、これらの元素を「アルカリ水等の電気分解による水素製造用の触媒電極」に利用することを検討した。

【研究成果】

高レベル廃液からの白金族元素の回収を想定し、これまで HNO₃ 溶液における希少元素の電解析出について、試験を実施してきた。平成 18 年度は、オリエンタルサイクルに於けるイオン交換法との整合を考慮し、塩酸系での各希少元素 (Pd,Ru,Rh,Tc(Re)) の電解析出メカニズムを解明し、Rh の共析効果が明らかになり、Rh がキー元素であることを確認した。そこで、今年度は塩酸系に於ける Rh 濃度をパラメータとした白金族 FP の回収試験と、ここで製作した電極を用いて白金族 FP 電極を用いた水素発生電位等の挙動を調べた。

白金族 FP の電解回収試験では、塩酸系に於ける Rh 濃度をパラメータとした定電流電解による電解回収を行い、各希少元素の析出量や電流効率から Rh の共析効果を評価し、以下のことを明らかにした。

- ・ Ru, Re, Tc において、Rh の共析効果を確認
(Ru,Re,Tc と Rh において酸化還元平衡反応が存在)
- ・ Pd は Rh 濃度が高くなると、Rh 析出電流が増加され、Pd の析出速度が抑制される。このため、Rh 析出電位と Pd 析出電位が近く、電位の濃度シフトが大きく影響する。
- ・ Rh 濃度によって結晶形態が大きく変化
- ・ Pd,Ru は「金属」、Re は「酸化物」で析出する。Tc は初期に「酸化物」で析出し、電解が進行すると金属に還元される。

白金族 FP 電極を用いた水素発生電位等の挙動確認試験では、塩酸系で作製した白金族 FP 電極を用いて、アルカリ水 (1N-NaOH) における電流-電位曲線を取得して水素活性電位、陰極電位-1.25V における電流値を算出した。これらを用いて性能評価し、以下のことを明らかにした。

- ・ I-V 測定結果から Pd-Rh 電極のみにおいて、溶液 Rh 濃度が高くなるにつれて水素活性電位のシフトを観測
- ・ Ru および Re ではシフトを観測されない。
- ・ Rh 電極表面濃度と水素活性電位の相関性では、3 電極とも相関性を示した。
- ・ Rh 電極表面濃度と-1.25V における電流値の相関性では、Pd-Rh 電極のみ相関性を示した。
- ・ 水素活性電位と-1.25V における電流値の相関性では、Pd-Rh 電極のみ相関性を示した。
- ・ 水素活性電位と-1.25V における電流値の相関性において、Pd-Ru-Rh-Re 電極が最も特性が良い

白金族、Tc、Reの電解析出メカニズムと析出物の電極触媒活性

平成20年11月7日
(株)東芝 水口 浩司

背景と目的

背景

使用済み燃料中の有用希少元素(Pd,Ru,Rh,Tc)の再利用方法として、これらの元素を水素製造用の電極触媒に利用することが有望視されている。

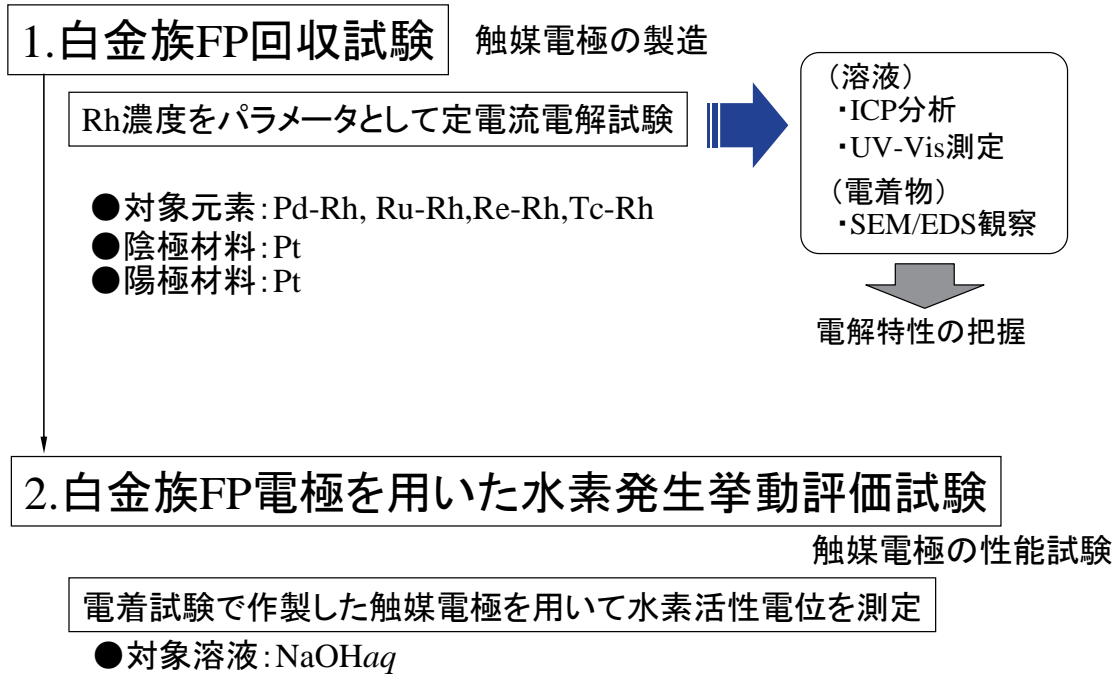
本研究は、再処理後の希少元素FPの有効利用技術の開発に資する目的で実施しているが、これまでRu、Rh、Tc(Re)の希少元素の電解による回収率は20%以下であり、**回収率向上が課題**であった。

目的

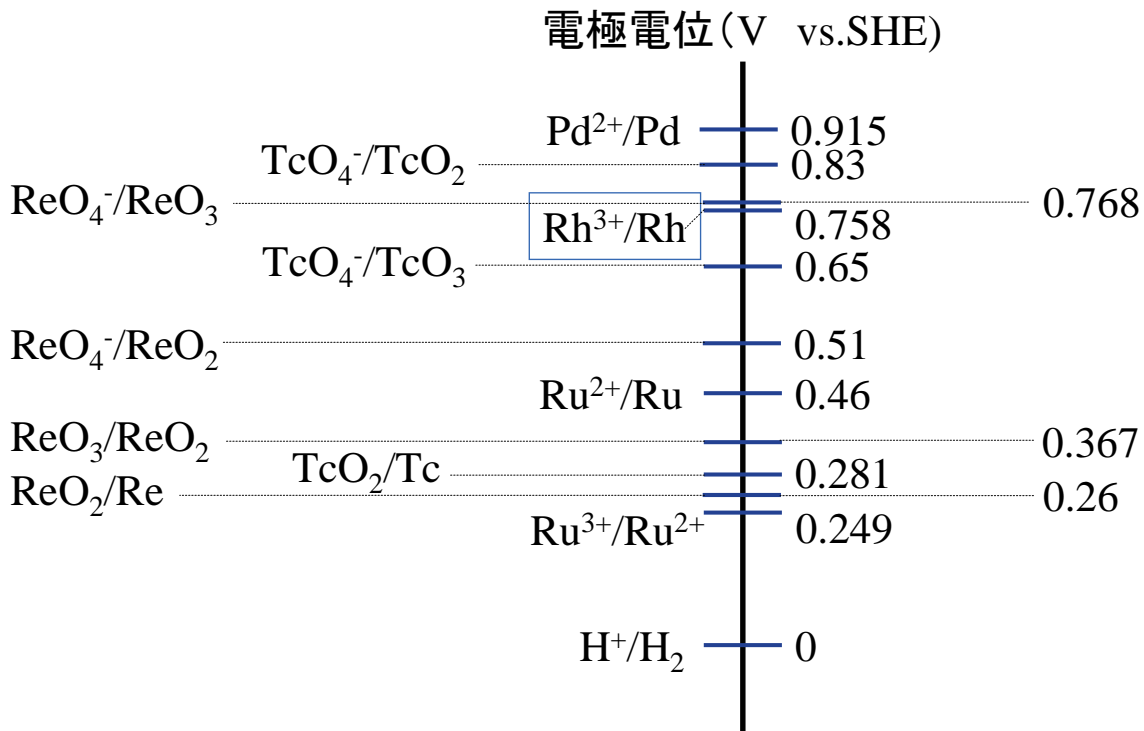
平成18年度は、オリエントサイクルに於けるイオン交換法との整合を考慮し、塩酸系での各希少元素(Pd,Ru,Rh,Tc(Re))の電解析出メカニズムを解明し、**Rhがキー元素**であることを確認した。そこで、今年度は塩酸系に於けるRh濃度をパラメータとした**白金族FPの電解回収試験**と回収試験で製作した電極を用いて、白金族FP電極を用いた水素発生における電気化学挙動の評価を実施し、Rhの共析効果を明らかにする。

Pd：結晶球状化， Ru：触媒活性， **Rh：共析効果**， Tc(Re)触媒活性

試験内容



白金族元素の標準電極電位(25°C)



試験内容

1.白金族FP回収試験 触媒電極の製造

Rh濃度をパラメータとして定電流電解試験

- 対象元素: Pd-Rh, Ru-Rh, Re-Rh, Tc-Rh
- 陰極材料: Pt
- 陽極材料: Pt

(溶液)
・ICP分析
・UV-Vis測定
(電着物)
・SEM/EDS観察

電解特性の把握

2.白金族FP電極を用いた水素発生挙動評価試験

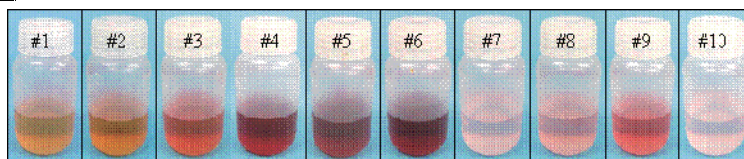
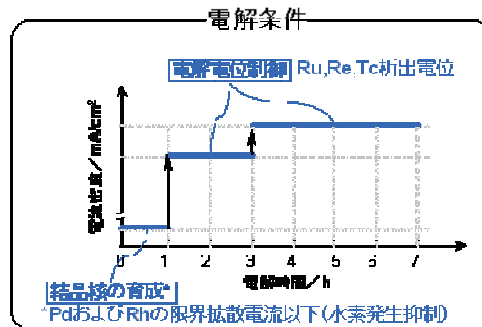
触媒電極の性能試験

電着試験で作製した触媒電極を用いて水素活性電位を測定

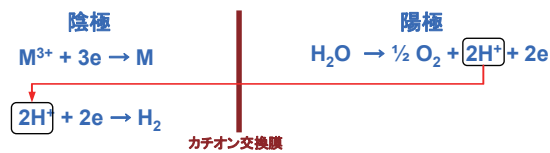
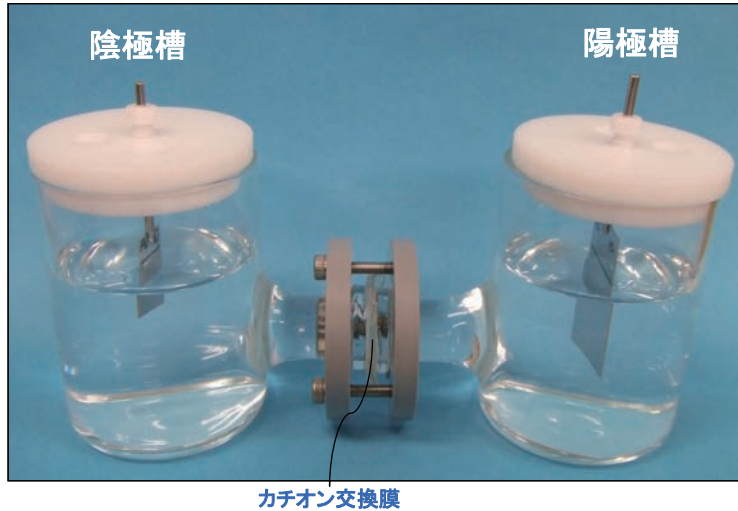
- 対象溶液: NaOHaq

白金族FPの回収試験 試験条件

試験条件			
系	濃度 ppm	電流密度 mA	電解温度 °C
① Pd-Rh	200-300	50	200-300
② Ru-Rh	200-300	50	200-300
③ Re-Rh	200-300	50	200-300
④ Tc-Rh	200-300	50	200-300



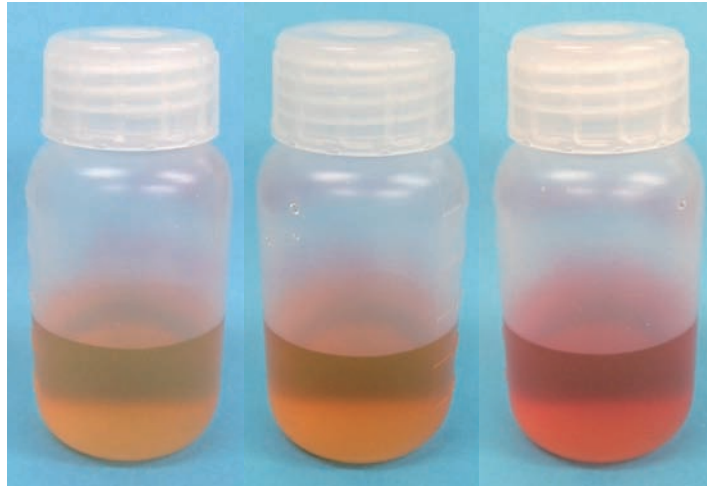
試験装置



①PdのRhによる共析効果試験

試験調製液 (Pd - Rh)

- Pd200ppm – Rh50~300 ppm



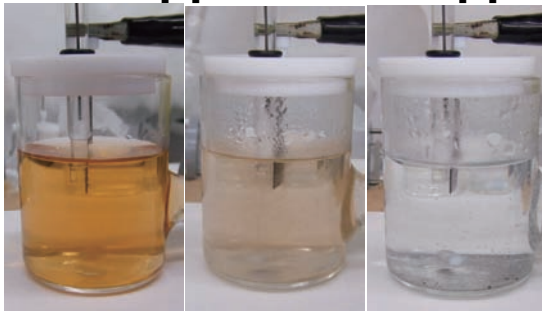
Rh 50ppm

Rh 200ppm

Rh 300 ppm

電解回収試験

- Pd 200ppm - Rh 50 ppm

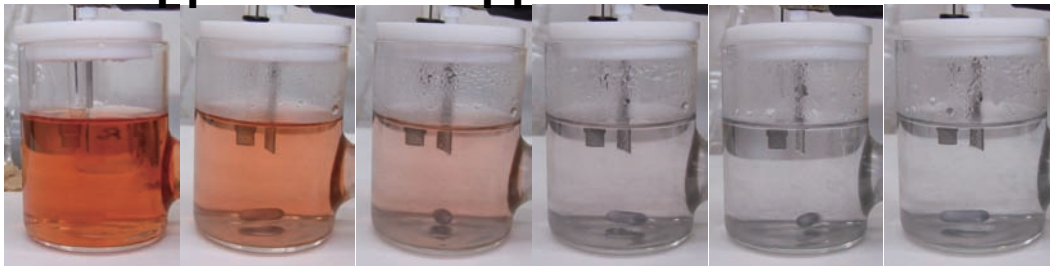


0h

1h

2h

- Pd 200ppm - Rh 300 ppm



0h

1h

2h

3h

4h

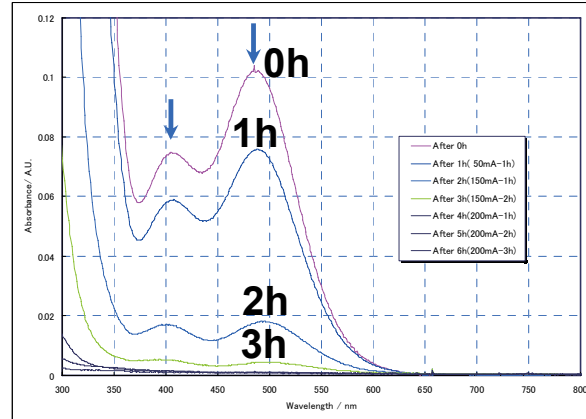
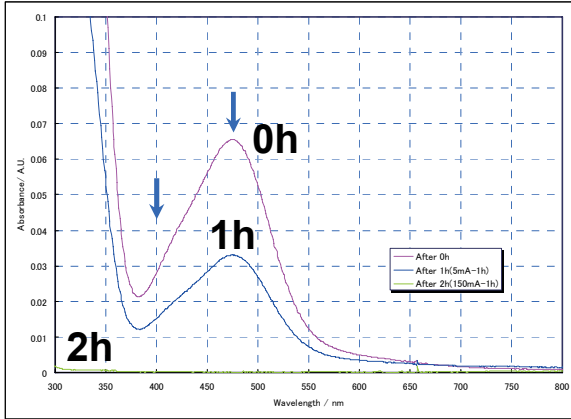
5h

紫外可視分光測定

Pd-Rh

• Pd 200ppm - Rh 50 ppm

• Pd 200ppm - Rh 300 ppm



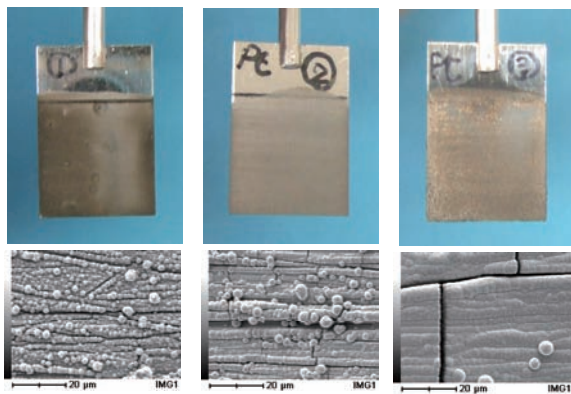
● 溶液中の貴金属イオンのピークは減少し、2～4時間後に消滅することを確認
→ 新しいピークの生成がないため、PdとRhの以下の電極反応が進行



電解析出物と還元率

Pd-Rh

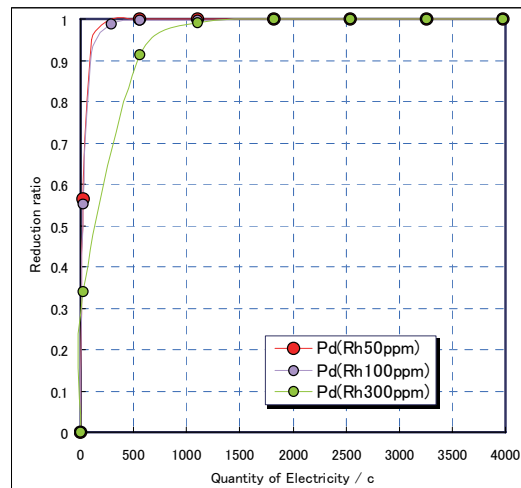
• Pd 200ppm - Rh 50-300 ppm



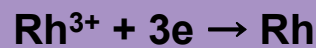
Pd200ppm
Rh 50ppm

Pd200ppm
Rh 100ppm

Pd200ppm
Rh 300ppm



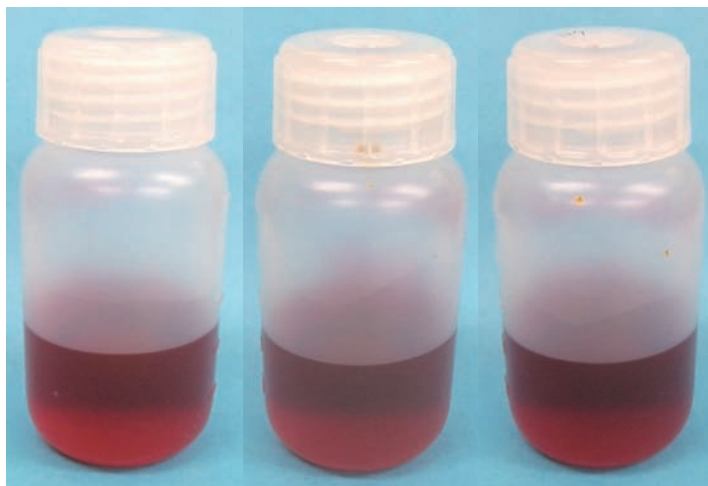
● Rh初期濃度を高くなるにつれて、Pd析出物の特徴である球状結晶が減少し、Rh析出物の特徴であるタイル状結晶



②RuのRhによる共析効果試験

試験調製液 (Ru - Rh)

- Ru200ppm – Rh50～300 ppm



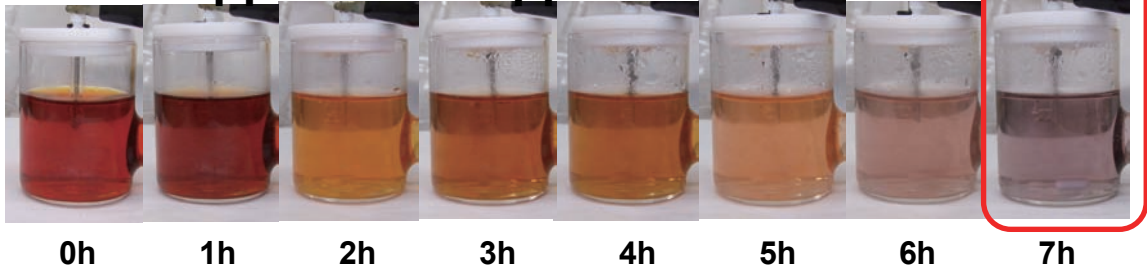
Run#4
50:200

Run#5
100:200

Run#6
300:200

電解回収試験

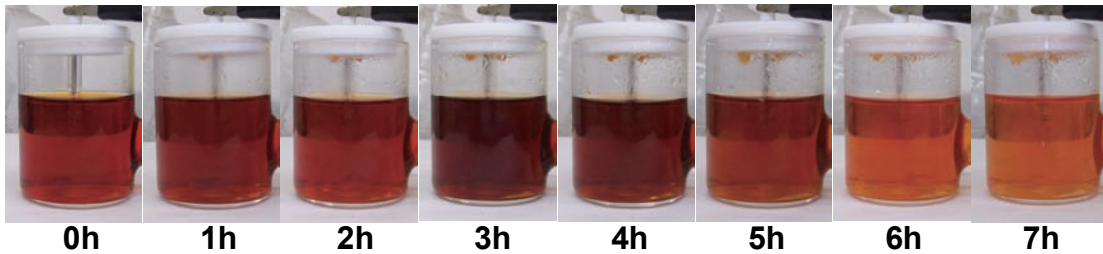
• Ru 200ppm - Rh 50 ppm



- 電解開始から7時間後に溶液が青紫色に呈した。
→ 青色のイオンである $[Ru^{II}Cl_4]^{2-}$ が生成

C. K. Jorgensen, Acta Chem. Scand. 10(1956)518

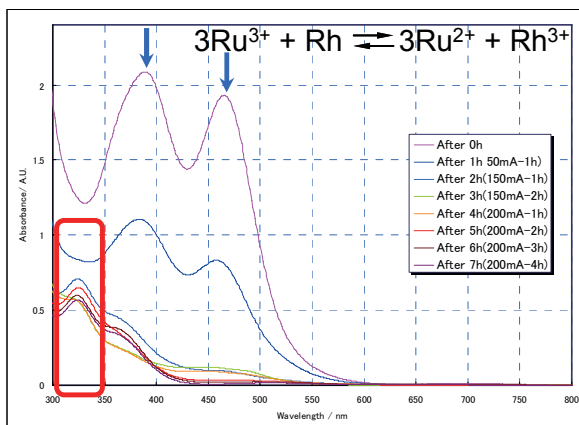
• Ru 200ppm - Rh 300 ppm



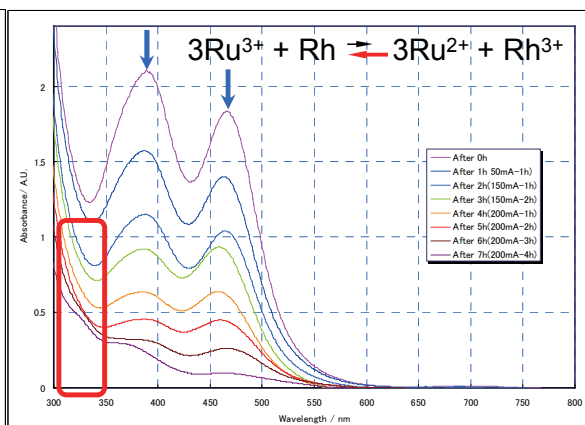
紫外可視分光測定

Ru - Rh

• Ru 200ppm - Rh 50 ppm



• Ru 200ppm - Rh 300 ppm



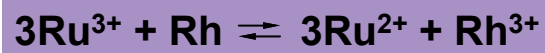
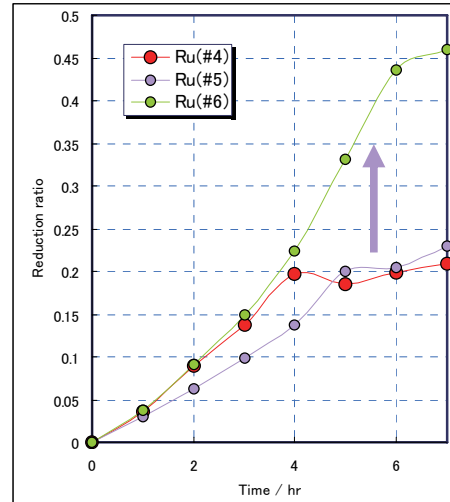
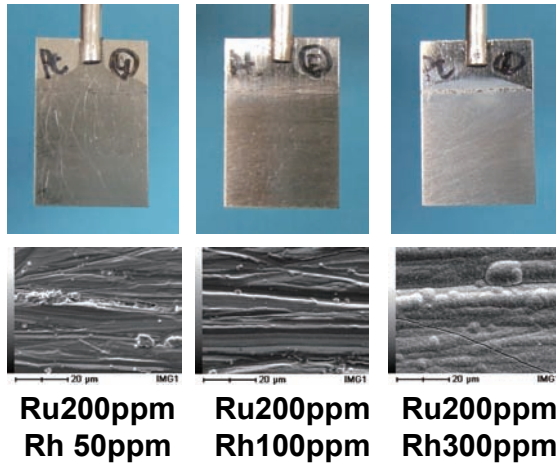
- 新しいイオン種が生成し、電析反応を抑制
→ 陰極槽で Ru^{2+} が生成し、Rh および Ru の析出反応を抑制



電解析出物と還元率

Ru-Rh

- Ru 200ppm - Rh 50-300 ppm

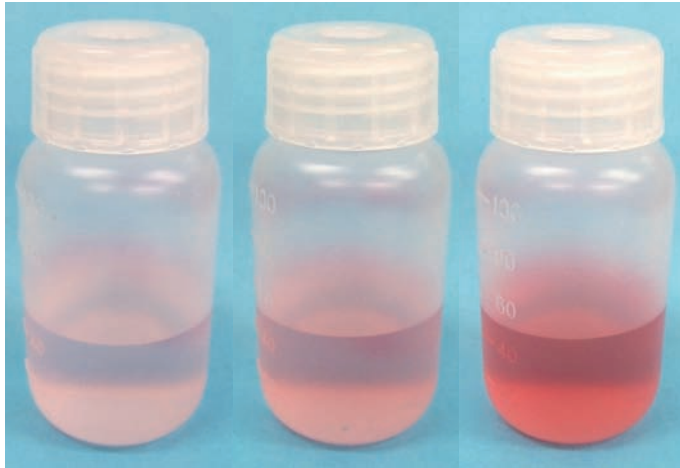


③ ReのRhによる共析効果試験

試験調製液 (Re - Rh)

Re-Rh

- Re200ppm - Rh50~300 ppm



Run#7
50:200

Run#8
100:200

Run#9
300:200

電解回収試験

- Re 200ppm - Rh 50 ppm



0h

1h

2h

3h

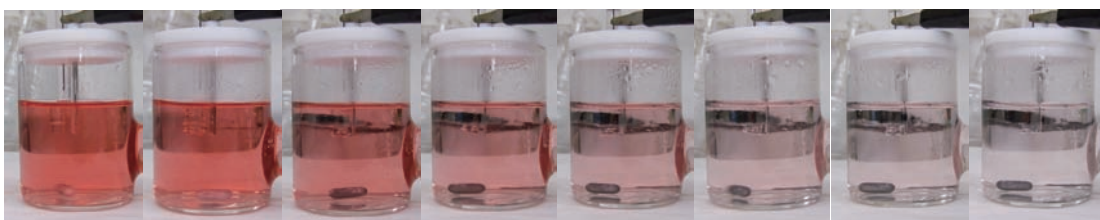
4h

5h

6h

7h

- Re 200ppm - Rh 300 ppm



0h

1h

2h

3h

4h

5h

6h

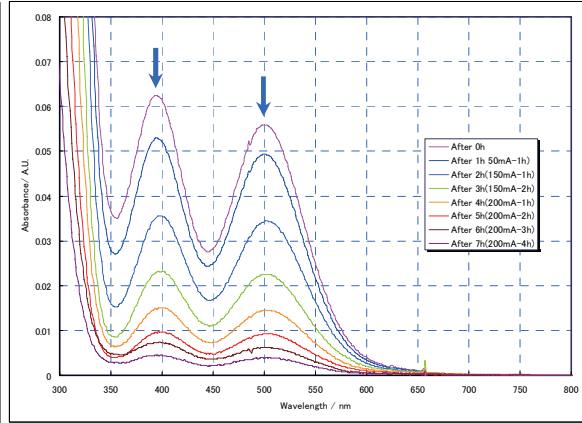
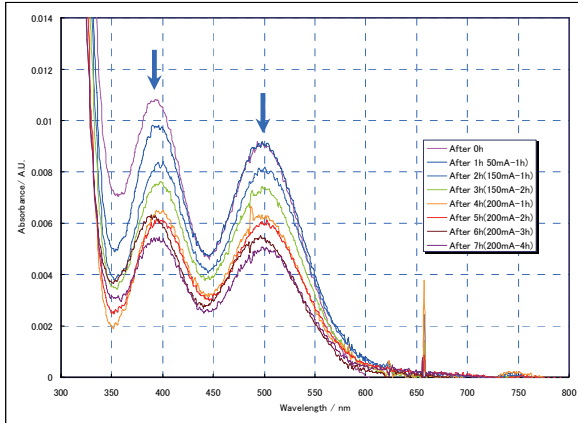
7h

紫外可視分光測定

Re - Rh

• Re 200ppm - Rh 50 ppm (#7)

• Re 200ppm - Rh 300 ppm (#9)

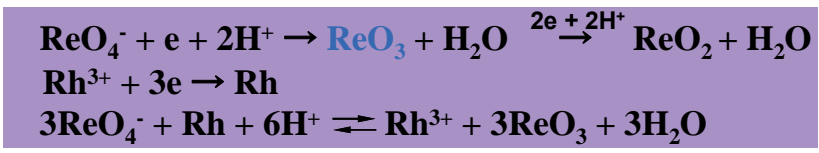
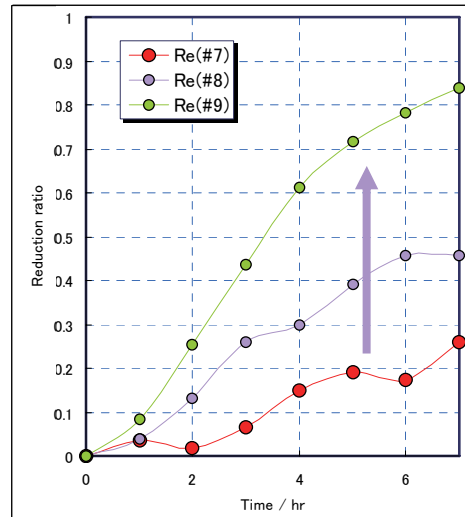
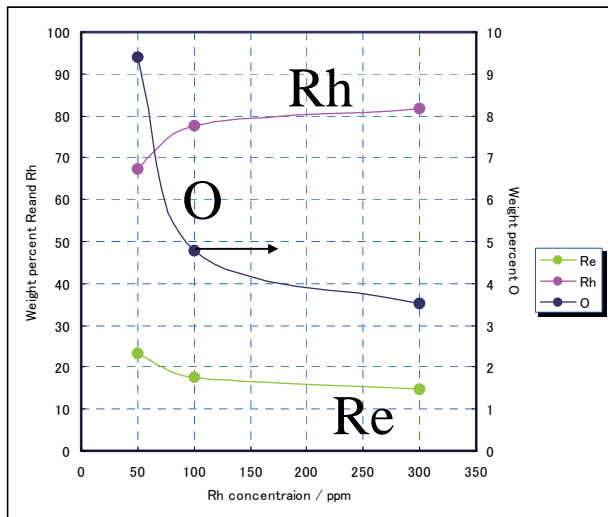


●Rh300ppmの方がRhの溶液中濃度の還元速度が速い

電解析出物と還元率

Re-Rh

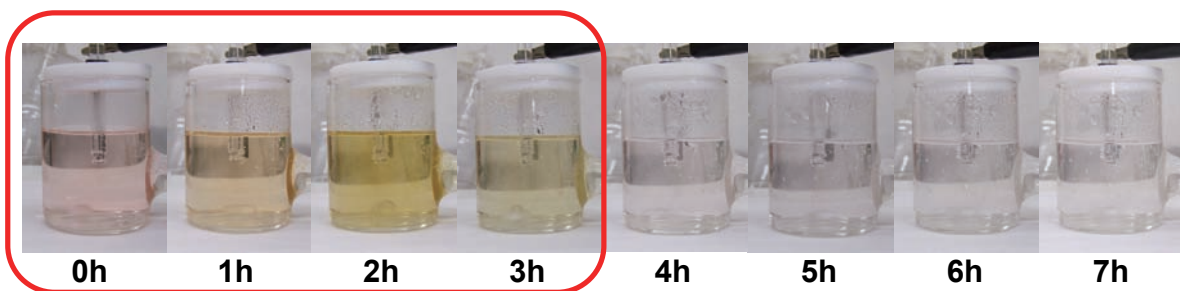
• Re 200ppm - Rh 50-300 ppm



④Tc-Rh試験

電解回収試験

- Tc 50ppm - Rh 50 ppm



- 0～3hに色の変化→Tcイオンの形態が変化

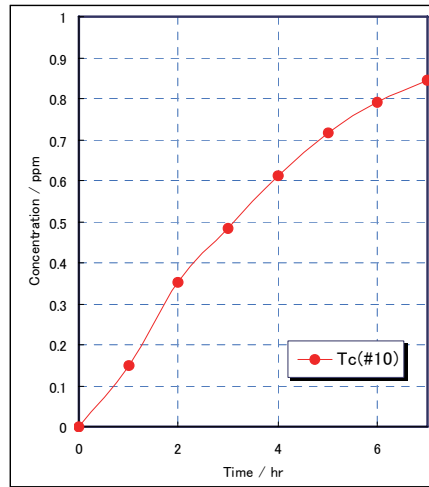


電解析出物と還元率

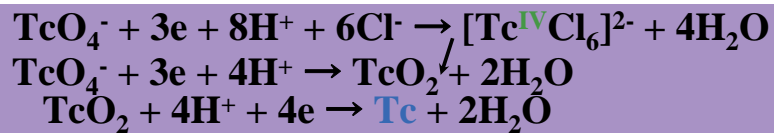
- Tc 50ppm - Rh 50ppm



Tc 50ppm
Rh 50ppm

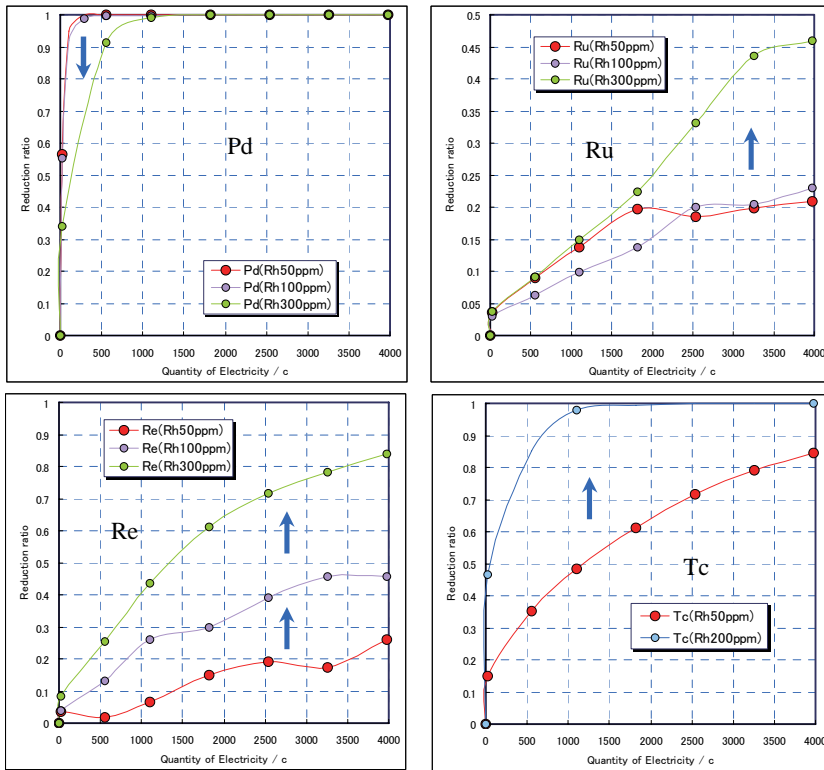


- メッキ状に電着(電解開始から1時間後は黒色であったが、4時間後辺りから金属色に変化)



まとめ(白金FP回収試験)

対象元素の還元率比較(対電気量)



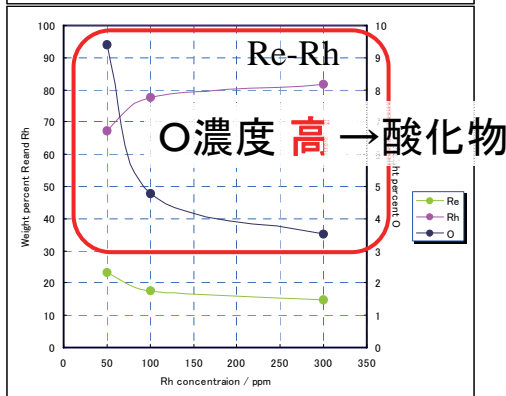
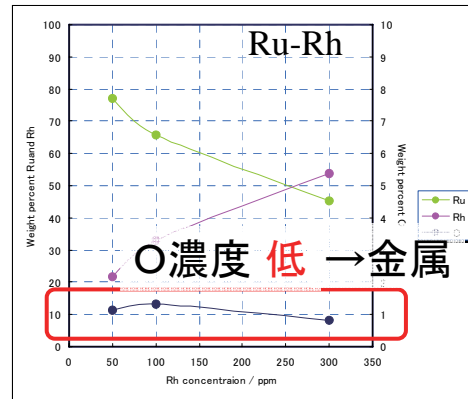
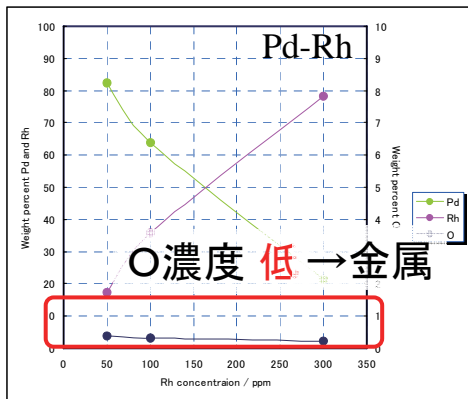
●Ru, Re, Tcにおいて、Rhの共析効果を確認

●PdはRh300ppmで還元速度が低下

電析物(SEM観察 x2000)

	Rh		
	50ppm	100ppm	300ppm
Pd			
Ru			
Re			

表面元素分布



- Re-Rhにおいて、酸素分布を検出
- Re-Rhにおいて、Rh濃度が低くなるにつれて、酸素分布は高くなる。
→ Reは酸化物

結論(白金属FP回収試験)

- Ru, Re, Tcにおいて、Rhの共析効果を確認
(Ru, Re, TcとRhにおいて酸化還元平衡反応が存在)
- PdはRh濃度が高くなると、Rh析出電流が増加され、Pdの析出速度が抑制される。
→ Rh析出電位とPd析出電位が近く、電位の濃度シフトが大きく影響
- Rh濃度によって結晶形態が大きく変化
- Pd, Ruは「金属」、Reは「酸化物」で析出
Tcは初期は「酸化物」で析出し、電解が進行して金属に還元

試験内容

1.白金族FP回収試験 触媒電極の製造

Rh濃度をパラメータとして定電流電解試験

- 対象元素: Pd-Rh, Ru-Rh, Re-Rh, Tc-Rh
- 陰極材料: Pt
- 陽極材料: Pt

- (溶液)
- ・ICP分析
 - ・UV-Vis測定
- (電着物)
- ・SEM/EDS観察

電解特性の把握

2.白金族FP電極を用いた水素発生挙動評価試験

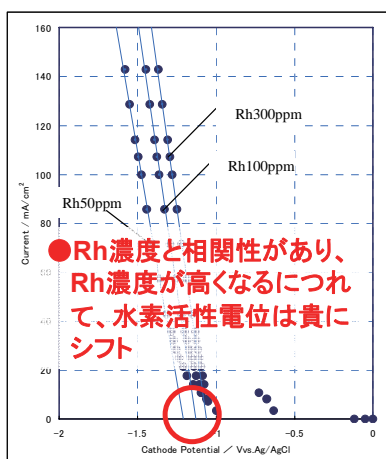
触媒電極の性能試験

電着試験で作製した触媒電極を用いて水素活性電位を測定

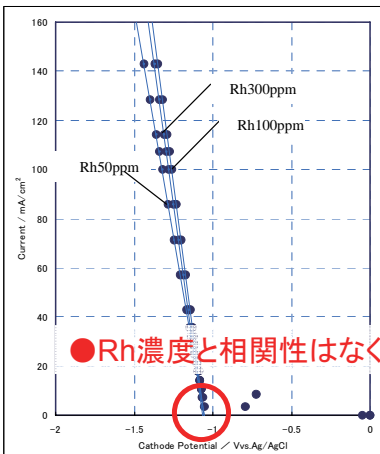
- 対象溶液: NaOHaq

I-V測定

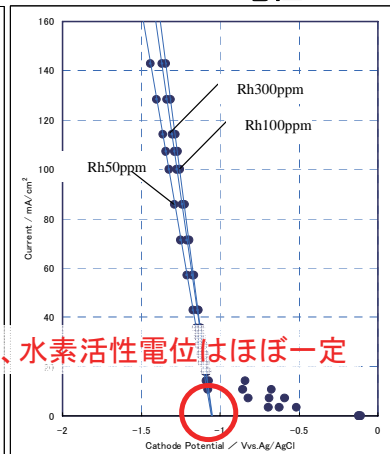
Pd - Rh 電極



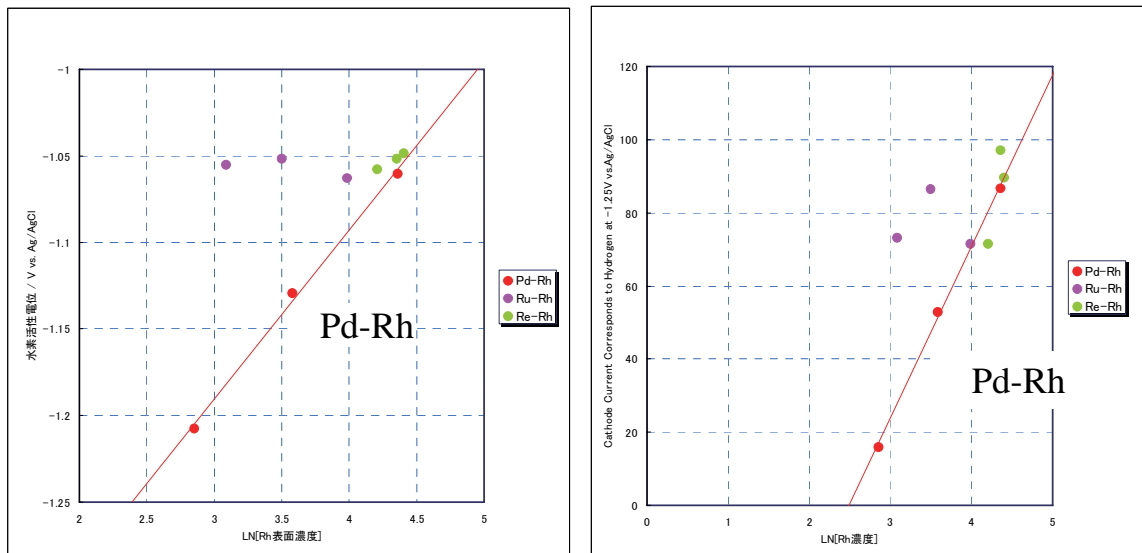
Ru - Rh 電極



Re - Rh 電極

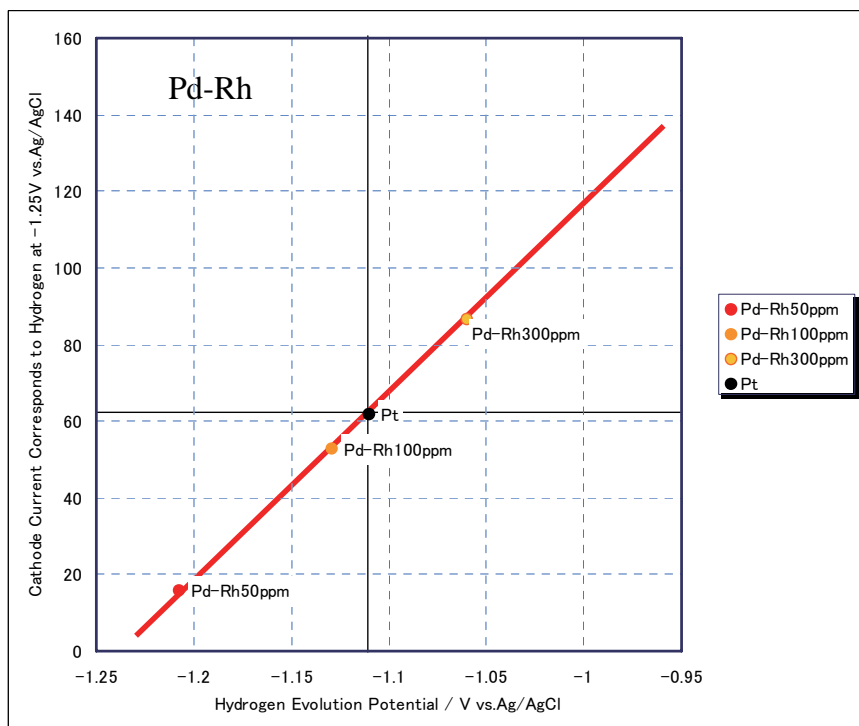


Rh電極表面濃度との相関

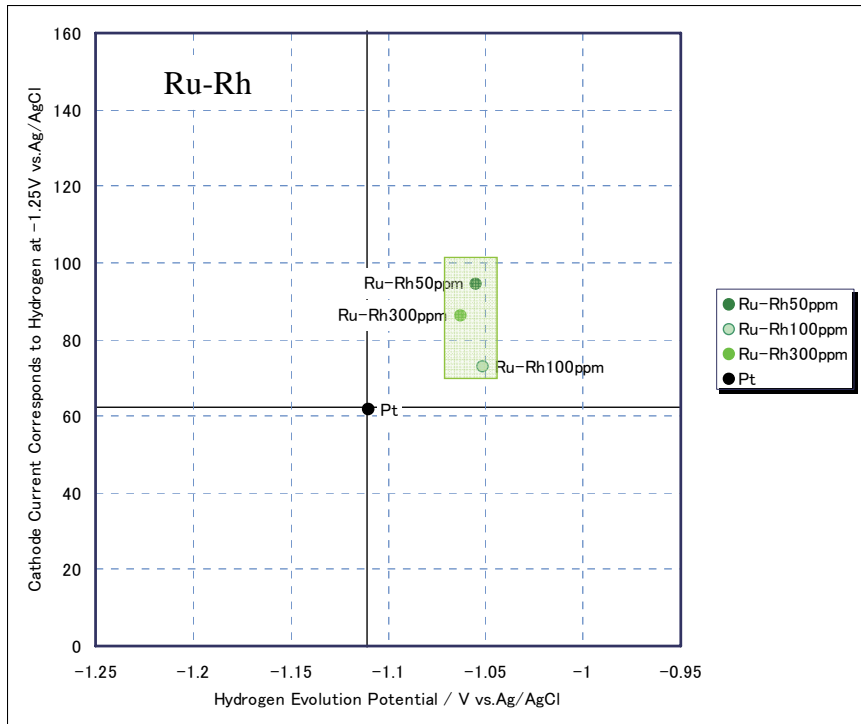


- 水素活性電位は、Pd-Rh系電極のみに於いてRh濃度と相関性を確認
- 水素発生電流値は、Pd-Rh系電極のみ相関性を示した。

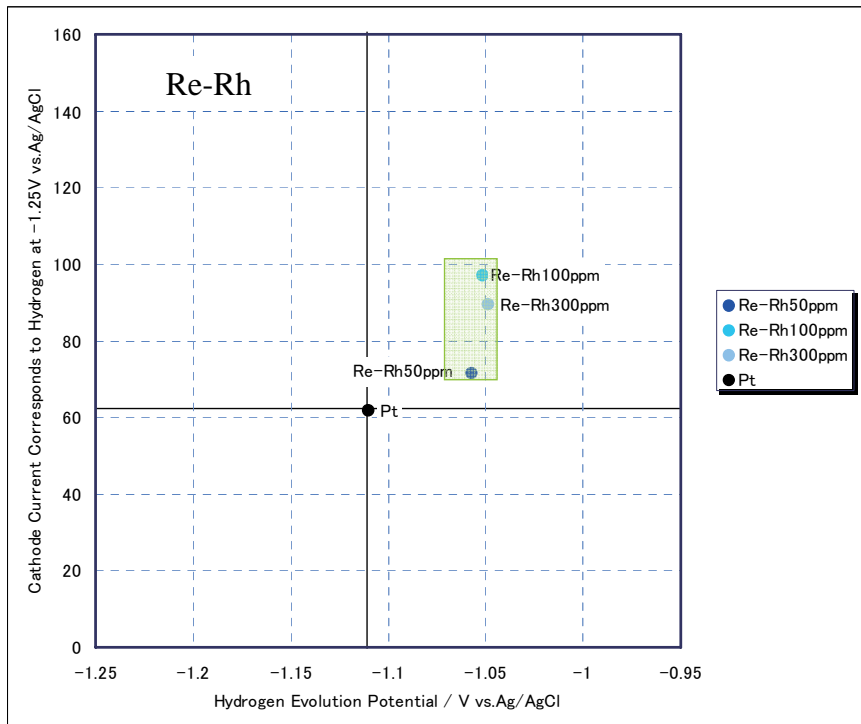
水素活性電位と-1.25Vにおける電流値の相関



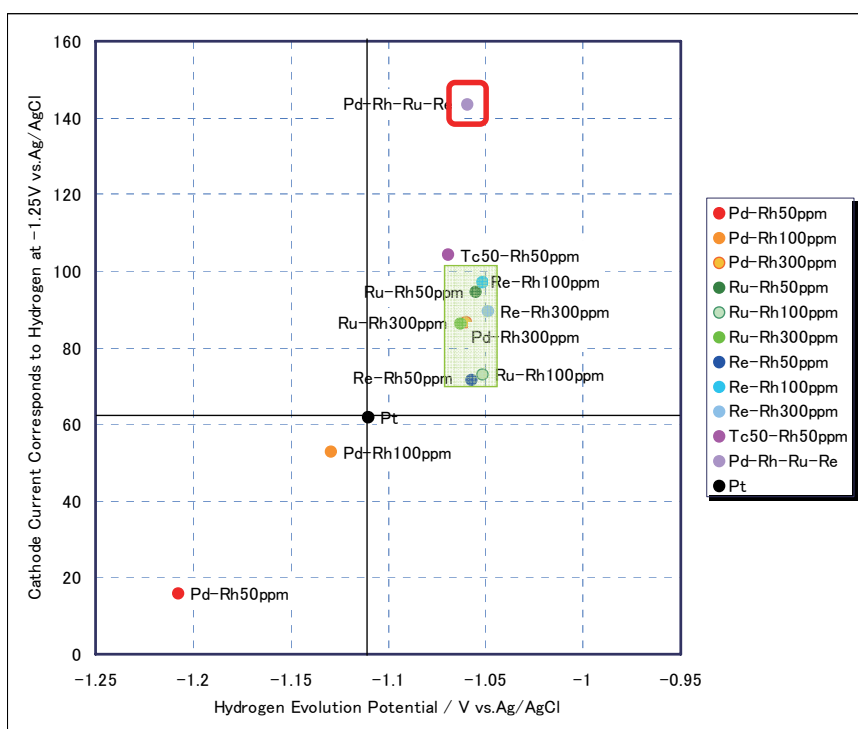
水素活性電位と-1.25Vにおける電流値の相関



水素活性電位と-1.25Vにおける電流値の相関



水素活性電位と-1.25Vにおける電流値の相関



結論(白金族FP電極を用いた水素発生挙動評価試験)

- I-V測定結果から**Pd-Rh電極のみ**において、溶液Rh濃度が高くなるにつれて水素活性電位のシフトを観測
- RuおよびReではシフトを観測されない。
- Rh電極表面濃度と-1.25Vにおける電流値の相関性では、**Pd-Rh電極のみ**相関性を示した。
- 水素活性電位と-1.25Vにおける電流値の相関性では、**Pd-Rh電極のみ**相関性を示した。
- 水素活性電位と-1.25Vにおける電流値の相関性において、**Pd-Ru-Rh-Re電極**が最も特性が良い

5. ナノ吸着剤による発熱性 FP(Cs,Sr)の元素分離及び 利用・処分に関する基礎研究

東北大学大学院 工学研究科 量子エネルギー工学専攻
三村 均

[1] 序 論

核燃料サイクルのバックエンド化学では、再処理・放射性廃棄物処理の高度化が重要な課題となっている。特に、廃棄物処分の負担軽減、環境負荷低減および資源化・有効利用の観点からは、放射性廃液からの発熱元素 (Cs,Sr) の選択的分離・回収技術に大きな期待がかけられている。従来から発熱元素の分離手法には、イオン交換法、溶媒抽出法、沈殿法などが用いられてきたが、核種分離を効率化し、コンパクトプロセスを開発するには、イオン交換法が有望視され、各国で先進的な発熱元素分離技術の開発が展開している⁽¹⁻³⁾。

本報告では、(1) 発熱元素分離の目的と効果、(2) 有望なイオン交換体の分離特性と耐久性、(3) 廃棄物の蘇生・変換と有効利用について取り上げ、先進的な発熱元素分離技術の開発の成果について紹介する。

[2] 研究成果

(1) 高機能性 Cs 吸着剤の開発と Cs 分離特性

高レベル放射性廃液 (HLLW) 中に含まれる放射性元素 ^{137}Cs は、放射線源や熱源としての利用が期待されている。従来、Cs の選択的分離・回収は、主に無機イオン交換体を用いて検討されている^(2,4-6)。これらの無機イオン交換体は微小粉末であるため、保持担体により粒状化してカラム特性の向上が図られている。本研究では、Cs に高選択性を有するヘテポリ酸塩 ((NH_4) $_3$ PW $_{12}$ O $_{40}$, AWP) を選び、カルシウムアルギネート (CaALG) を包括固定担体としてマイクロカプセル (MC) を調製し、そのキャラクターゼーションを行うとともに、Cs $^+$ 、Rb $^+$ に対する吸着特性およびクロマトグラフィー分離特性を評価した。図 1 は、調製した AWP-CaALG の SEM 像を示す。粒径は 700 μm 程度であり、内部はポラスで、表面に多くの皺が観察される。振とう時間による AWP-CaALG への吸着率の変化を調べた結果、Cs $^+$ および Rb $^+$ の吸着はほぼ 5 時間で平衡に達した。HLLW 濃度組成に相当する 2.5 M HNO $_3$ - 1 M NaNO $_3$ 溶液における Cs $^+$ の分配係数 (K_d) 値は 10 5 cm 3 /g 以上のきわめて高い値を示す。NH $_4^+$ 濃度を変化させて K_d 値を比較したところ、高濃度 NH $_4^+$ イオン (>0.1M) 共存下において、Cs $^+$ と Rb $^+$ の K_d 値には大きな差が認められた (図 2)。この差を利用して、Cs $^+$ および Rb $^+$ の精密分離が可能と考えられる。

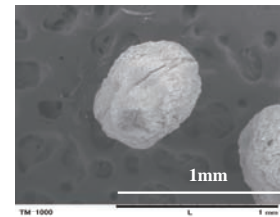


図 1 AWP-MC の SEM 像

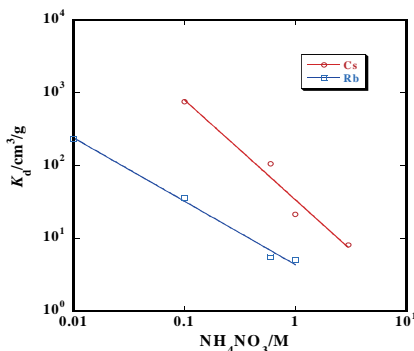


図 2 K_d 値に対し NH_4NO_3 濃度の影響

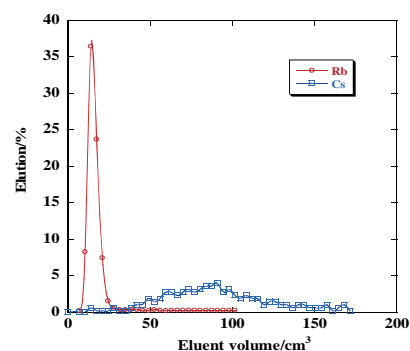


図 3 Cs $^+$ と Rb $^+$ のクロマトグラフィー分離

共存イオンの影響については、 Cs^+ および Rb^+ の K_d 値は、 $H^+ > Na^+ > NH_4^+$ の順で低下した。 NH_4^+ 濃度を変えて Cs^+ と Rb^+ を溶離した結果、 NH_4^+ 濃度を増加すると、保持体積、理論段数および分離度の値が低下し、 Cs^+ と Rb^+ の溶離曲線の重なりがみとめられた。図3は0.6 M NH_4NO_3 を用いた場合の Cs^+ と Rb^+ のクロマトグラフィー溶離曲線を示す。 Cs^+ と Rb^+ の溶離曲線の重なりは僅かであり、分離度(R_s)は1の高い値が得られ、 Cs^+ と Rb^+ は効率的に分離できた。今後、より分離度を向上するため、カラム長および粒径の調整により理論段数の増加を図る予定である。

(2) 廃棄物の蘇生・変換と有効利用

本研究では、廃棄物の蘇生・変換技術を開発し、有効利用を図ることを目的とする。一例として、HLLWに含まれるMoを Cs^+ および Pd^{2+} に対する高選択性吸着剤であるFeMoに変換する。HLLWからの Cs^+ および Pd^{2+} の吸着に対するFeMoの有効性を示すため、吸着特性に関する基本的なデータを収集した⁽⁵⁾。実験に用いたFeMoは、フェロシアン化カリウム溶液またはフェロシアン化ナトリウム溶液とモリブデン酸ナトリウムを溶解した強酸溶液との混合により調製した。FeMoを包括固定したマイクロカプセル(FeMo-MC)は、FeMoとアルギン酸ナトリウムを混練し、硝酸カルシウム溶液に滴下し、ゲル化させた後に乾燥して調製した。材料特性評価は、SEM、XRD、EPMAを用いて行った。バッチ法による吸着実験では、FeMoとFeMo-MCへの Cs^+ と Pd^{2+} に対する吸着特性について、吸着速度、硝酸濃度依存性および温度依存性を評価した。FeMoのSEM像を図4に示す。FeMoは50~100 nmの微粒子が凝集して数 μm から数十 μm の集合体を形成していることがわかった。図5はFeMoをアルギネートゲルで包括固定したFeMoマイクロカプセル(FeMo-MC)のSEM像を示す。MCの粒径は約1 mmで、表面には数多くの皺を確認することができる。模擬高レベル廃液(SW-11)からのFeMoの Cs^+ および Pd^{2+} に対する吸着速度を調べた実験結果を図6に示す。 Cs^+ と Pd^{2+} ともに30分以内で吸着平衡に達し、液固比が $V/m = 20 \text{ cm}^3/\text{g}$ の条件では、 Cs^+ は85%以上、 Pd^{2+} は99%以上を吸着することがわかった。また、PdのCsに対する分離係数($\alpha_{Pd/Cs} = K_{d,Pd}/K_{d,Cs}$)は、硝酸濃度が上がるにつれて高まることがわかった。廃棄物中に含有されるMoをFeMoに変換し、模擬高レベル廃液からの Cs^+ および Pd^{2+} に対する高吸着性を確認した。回収Moの有効利用に展開できる可能性を見出した。

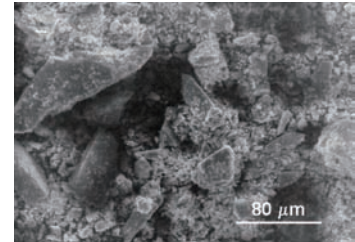


図4 合成したFeMoのSEM像

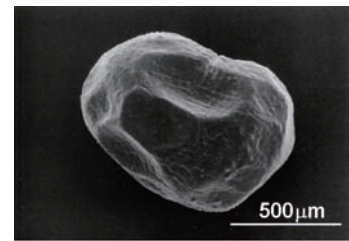
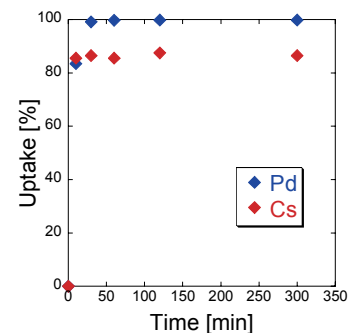


図5 FeMo-MCのSEM像

(3) 高機能性Sr吸着剤の開発と分離特性

クラウン化合物を内包したマイクロカプセル(MC)を調製し(図7)、高濃度硝酸共存下でのSrの選択的分離・回収について検討した^(2,7)。疎水性クラウン化合物であるD18C6およびNa-LBS(ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム)またはSDS(ドデシル硫酸ナトリウム)を、CaALGを固定担体として内包したMCを調製した。赤外吸収スペクトルによりMC内にD18C6、SDSおよびNa-LBSの内包を確認した。D18C6とNa-LBSおよびSDSのMCへの内包量を増加することにより、吸着性能の向上を見込み、CL-CaALGとCS-CaALGを調製した。D18C6と対イオンの割合を変化させた結果、D18C6:対イオンの重量比が2:3で、最も高い K_d 値($>10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$)が得られた(図8)。Sr(II)の吸着等温線は、ラングミュア型の吸着特性を示し、ラングミュアプロットから算出した飽和吸着量は0.20 mmol/gであった。各種金属イオンに対する吸着実験も実施し、Sr(II)およびBa(II)に対して高い選択性を有することを確認した。なお、CS-CaALGは放射線照射に対して、 $2.5 \times 10^7 \text{ R}$

図6 模擬高レベル廃液からのFeMoに対する Cs^+ と Pd^{2+} の吸着速度



まで耐放射線性を示し、照射後試料も Sr(II)吸着性を保持していることが確認された。

バッチ実験の結果を基に、CLD(Na)-CaALG、CS-CaALG、および CLD-GAALG を用いたカラム実験を行った。CLD-GAALG をカラムに 1.3 g 充填し、[Sr(II)]: 2.1×10^{-4} M-3 M 硝酸のフィードを通液し、破過点は 99.2 cm³、破過容量は 0.016 mmol/g であった。

[3] まとめ

高レベル放射性廃液 (HLLW) 処理において、核種分離技術の高度化および合理化は重要な課題である。特に、高レベル廃棄物固化体の高減容化および廃棄物中に含まれる核種の資源化を考えた場合、HLLW 中の発熱元素である Cs と Sr を選択的に分離・回収し、安定に固化できる高機能性吸着剤の開発および固化処理プロセスを構築することは、より高度で合理的な廃液処理システムの完成につながる。わが国の核種分離技術は群別の核種分離にとどまっておき、ナノスケールで近接する核種の相互分離、精密分離技術の開発は世界的に見て遅れをとっている。近年、原子力関連国際会議では、核種の精密分離・回収技術の重要性がうたわれ、フランス、米国、フィンランド等では、核種分離選択性に優れた Cs と Sr の吸着剤および抽出剤の基礎研究がスタートしている。わが国でも、イオン交換法を基礎とした単体精密分離技術、特に Cs と Sr 分離手法の高度化を重要な課題として取り組むべきと考えられる。

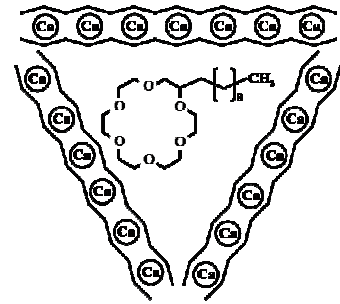


図 7 クラウン化合物内包 MC の模式図

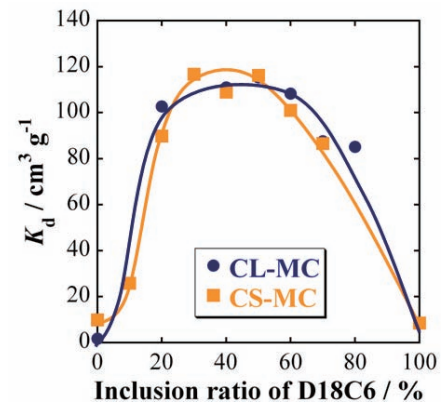


図 8 K_d 値に対するクラウン化合物と対イオンの重量比の影響

参考文献

- (1) 三村 均、「イオン交換と再処理・放射性廃棄物処理」第 1 回 核燃料サイクルバックエンドと核種分離技術、*日本イオン交換学会誌*, **19**, pp.12-28(2007). (日本イオン交換学会誌特集依頼論文)
- (2) 三村 均、「イオン交換と再処理・放射性廃棄物処理」第 2 回 発熱元素の選択的分離・回収と有効利用、*日本イオン交換学会誌*, **19**, pp.127-140(2008). (日本イオン交換学会誌特集依頼論文)
- (3) 三村 均、「イオン交換と再処理・放射性廃棄物処理」第 3 回 イオン交換法による白金族元素の選択的分離・回収、*日本イオン交換学会誌*, **19**, pp.179-195(2008). (日本イオン交換学会誌特集依頼論文)
- (4) Yusuke Endo, Takahiro Tachibana, Wu Yan, Lee Chuanpin, Hitoshi Mimura, Yuichi Niibori, Masaki Ozawa, Shinichi Koyama, and Masayoshi Kamiya, SELECTIVE SEPARATION OF NUCLIDES BY HYBRID MICROCAPUCULES (1) SEPARATION OF HEAT-GENERATING NUCLIDES (Cs, Sr), Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, *Proc. of Tenth Information Exchange Meeting, OECD/NEA*, Mito, Japan, 6-10 Oct.(2008).
- (5) Ayumi ASAKURA, Yusuke ENDO, Yan WU, Kaoru IKEDA, Hitoshi MIMURA, Yuichi NIIBORI, Shin-ichi KOYAMA, and Masaki OZAWA, Preparation of Ferrocyanide Molybdate and Their Selective Uptake Properties for Palladium and Cesium Ions, *Proc. of PBNC2008*, Aomori, Japan(2008).
- (6) Yusuke ENDO, Yan WU, Hitoshi MIMURA and Yuichi NIIBORI, and M. Ozawa, Selective Uptake of Cesium Ions on AMP-loaded Silica Gels, *J. Ion Exchange*, **18**(4), pp.300-305(2007).
- (7) Takahiro TACHIBANA, Hitoshi MIMURA, Yuichi NIIBORI, Yoshito WAKUI, and Masayoshi KAMIYA, Selective separation of strontium(II) in concentrated nitric acid solution by hybrid microcapsules enclosing crown ether(D18C6) compounds, *J. Ion Exchange*, **18**(4), pp.240-245(2007).

第2回先進オリエント研究開発セミナー

日本原子力研究開発機構 リコッティ、H20.11.7 14:25-14:50

ナノ吸着剤による発熱性**FP(Cs、Sr)**の 元素分離及び利用・処分に関する基礎研究

東北大学 大学院 工学研究科

量子エネルギー工学専攻

三村 均

発表内容

- 1) 高機能性Cs吸着剤の開発とCs分離特性
- 2) 廃棄物の蘇生・変換と有効利用
- 3) 高機能性Sr吸着剤の開発とSr分離特性

発熱元素(Cs,Sr)分離の目的

1) 廃液処理工程での分離剤劣化の低減化

抽出溶媒・吸着剤の劣化を防ぎ、二次廃棄物発生量低減

2) 資源としての有効利用

高純度に分離回収し、安定固化体に変換。熱源・線源として利用

3) 処分場設計への効果

- HLWからの発熱の考慮： 2/3を占める発熱なくせば、貯蔵期間短縮
定置面積の減少
- 分離変換技術の効果： Cs/Srを99%除去⇒貯蔵期間3年で250W/本
- HLLW発生量： ガラス固化体の廃棄物含有率25%以下⇒ 45%
ガラス固化体の本数約1/2

Cs吸着剤の K_d の比較: Csは高レベル廃液から直接捕れるか？

Table 3 Comparison of $K_{d,Cs}$ values for various inorganic ion exchangers in the presence of 5 M NaNO₃ and 3 M HNO₃

Inorganic ion exchanger	$K_{d,Cs}$ (cm ³ /g)	
	in 5 M NaNO ₃ (pH _{eq})	in 3 M HNO ₃
KNiFC	1.6×10 ⁵ (8.59)	8.5×10 ⁴
KCoFC	2.0×10 ² (5.20)	1.1×10 ²
AWP	7.8×10 ³ (2.24)	1.3×10 ⁴
AMP	3.3×10 ⁴ (2.42)	9.5×10 ³
Ferrierite	6.7×10 (5.48)	2.5×10
Mordenite	3.9×10 (5.07)	8.5×10
Natural mordenite	5.0×10 (4.54)	3.5×10 ²
Clinoptilolite	3.7×10 (4.29)	2.3×10 ²
Chabazite	4.8×10 (4.73)	—
α-ZrP	4.5×10 (1.56)	—

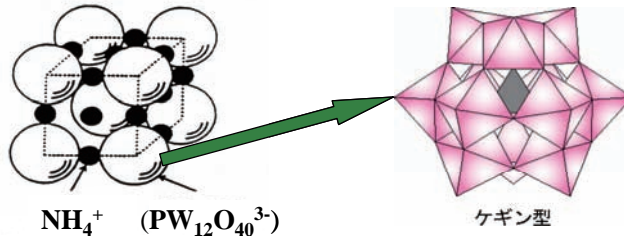
V/m 100 (7 cm³/0.070 g), less than 100 mesh;
10 ppm Cs⁺; 25 °C, 5 d; Centrifugation 10,000 rpm, 15 min;
Initial pH: 4.09, pH_{eq}: Equilibrium pH

Cs選択性序列: 不溶性フェロシアン化物 > ヘテロポリ酸塩 > ゼオライト
(ΔG° , kJ/mol) (- 15.4) (- 9.7) (- 3.7)

本研究で用いたCs吸着剤

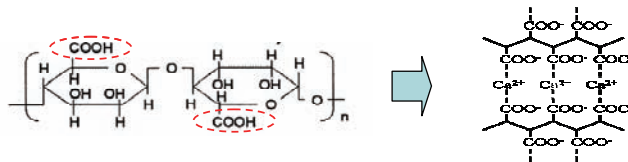
MCに内包するCs分離剤

- **タンゲストリン酸アンモニウム(AWP)**
- ヘテロポリ酸塩、高濃度のNa塩溶液および硝酸溶液中で、Csに対して高い選択性

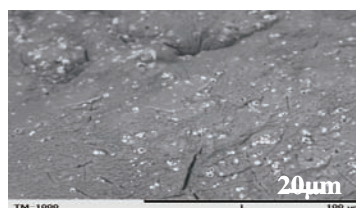
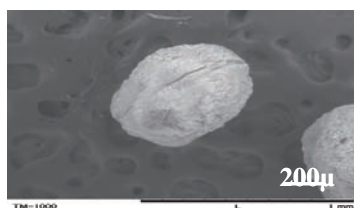
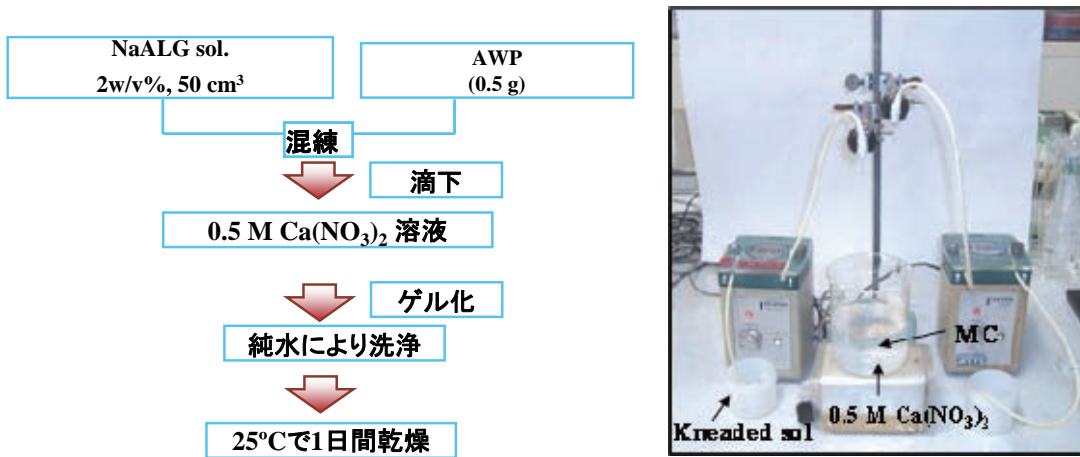


包括剤

- **アルギン酸**
 - ・海藻の粘り成分、多糖類の一種、安価、調製容易
 - ・ **Egg-box** 構造、高い包括固定能。カルボキシル基に付加している **1価**の金属イオン→**2価以上**の金属で置換・架橋(NaALG → CaALG)により、**瞬時にゲル化**

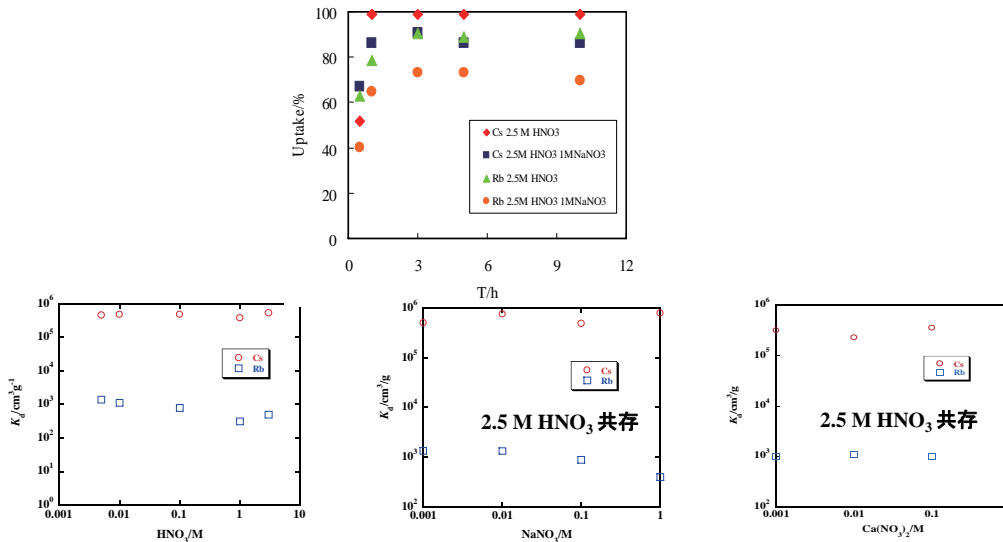


MCの調製



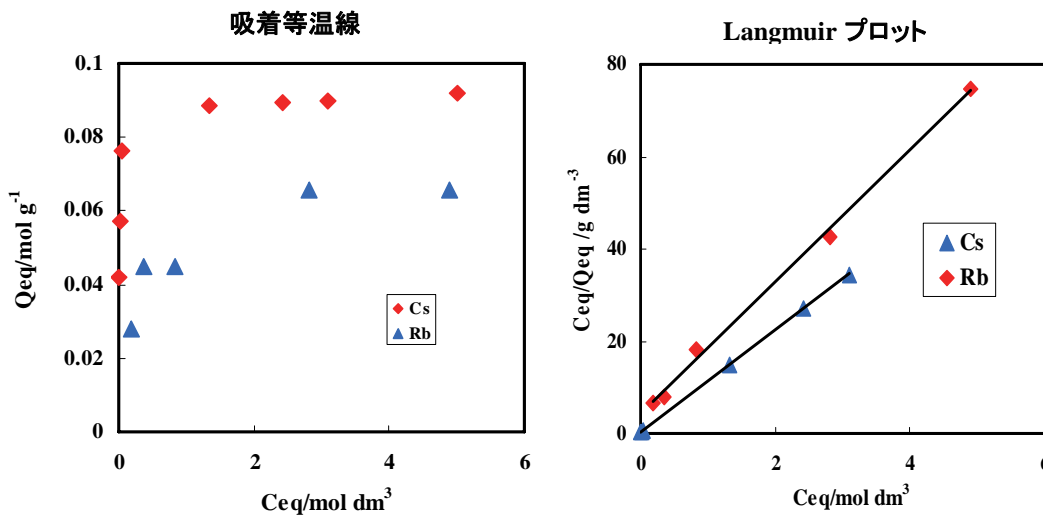
- 球状、表面に多くの皺、粒径は700 μm
- 約1~20 μm の粉末がアルギネートに均一分散

Cs吸着速度およびCs分配に及ぼす 共存イオン濃度の影響特性



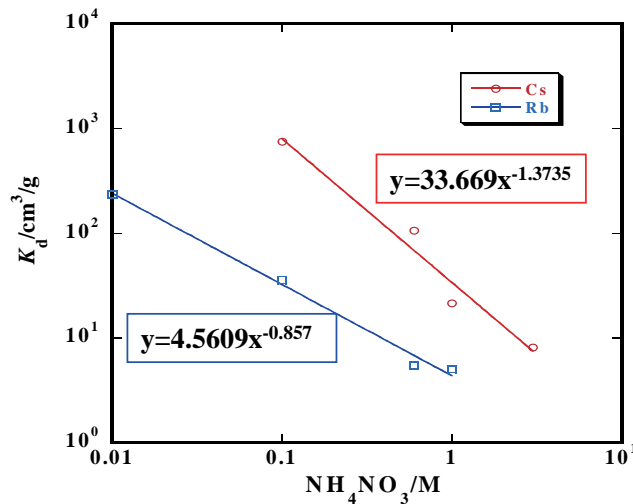
- 平衡時間: **3時間**で平衡到達。**Na⁺**共存下では吸着速度低下。
- 分配係数(K_d): **10⁻² ~ 2.5 M HNO₃**共存下で高い分配係数。
1 M Na⁺または1 M Ca²⁺共存下でも、高い分配係数。
- Cs と Rb の分離係数: **>100**
- **2.5 M HNO₃**を共存させると、MCのスウェリングが認められない。

吸着等温線



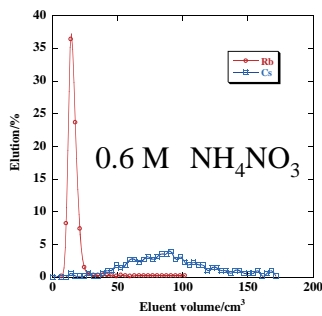
AWP-MCのCs, Rbの吸着等温線: 上に凸の典型的な **Langmuir 型**
Langmuir プロットの傾きの逆数から、Cs の飽和吸着量は**0.09 mmol / g**、
 Rbの飽和吸着量**0.07 mmol / g**

共存NH₄NO₃濃度の影響

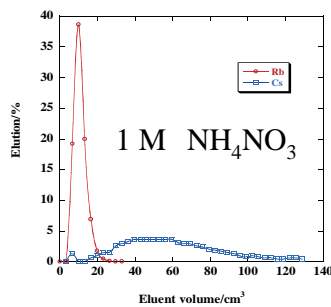


- [NH₄⁺]およびK_{d,Cs}, K_{d,Rb}の関係式: クロマトの基本式($V_R = V_m + \rho V_d K_d$)でのV_Rの推定に利用
- 0.1~1 M NH₄NO₃共存下で、CsとRbのK_d値の差が大きく、NH₄塩溶液を溶離剤とすれば、Cs/Rbのクロマト分離が可能

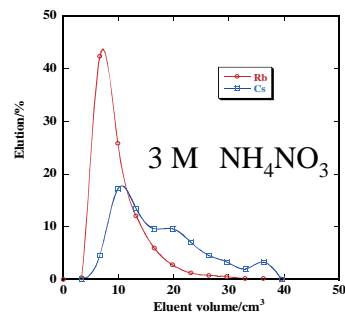
CsとRbのクロマト分離例



回収率: Rb-83%, Cs-71%、
分離度R_s: 1



回収率: Rb-87.3%, Cs-70%、
分離度R_s: 0.62



回収率: Rb-92%, Cs-75%、
分離度R_s: 0.16

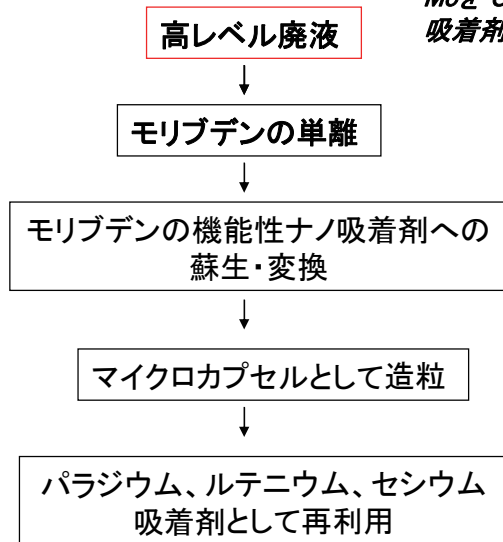
実験条件

AWP-MC: 1.7 g
Cs, Rb: 200 μg
Flow rate: 0.14 cm³/min
Eluent: 0.6 M NH₄NO₃ - 1M HNO₃
Column temp: 25 °C

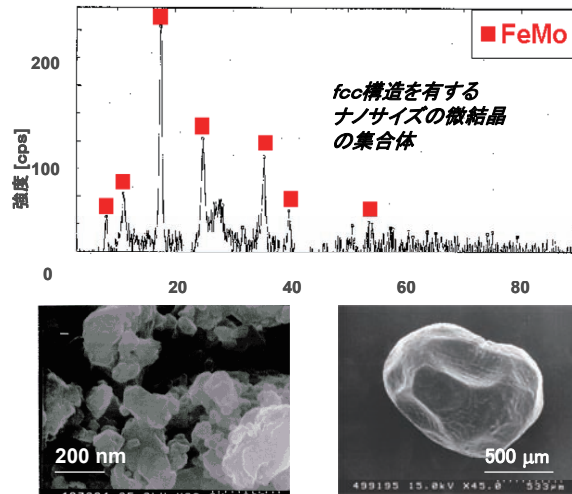
- 溶離剤濃度を高くすると、CsとRbの分離係数が低下するため分離度は低下。溶離剤濃度を変えて逐次クロマトも可能。
- NH₄塩溶液を溶離液とすれば、溶離フラクションの濃縮・加熱により、高純度のCs塩として分離回収可能。

廃棄物の蘇生・変換と有効利用

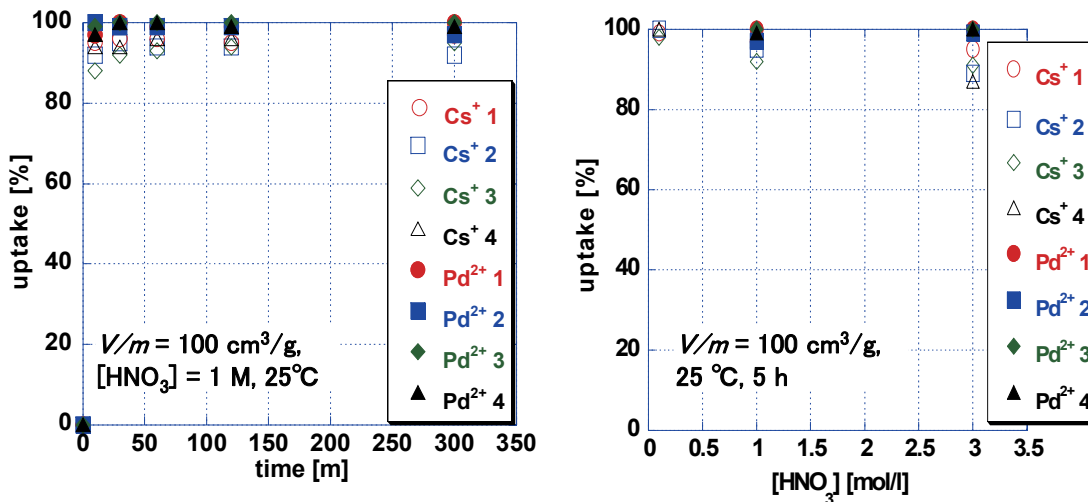
高レベル廃液中の核種を単離し、機能性ナノ吸着剤に変換し、
サイト内で新たに核種分離用吸着剤として再利用する。



ガラス固化時の制限核種であるMoの有効利用:
Moを Cs^+ および Pd^{2+} に対する高選択性吸着剤に蘇生・変換
吸着剤候補: ヘテロポリ酸塩 (AMP)
Mo系不溶性フェロシアン化物 (Fe-Mo)

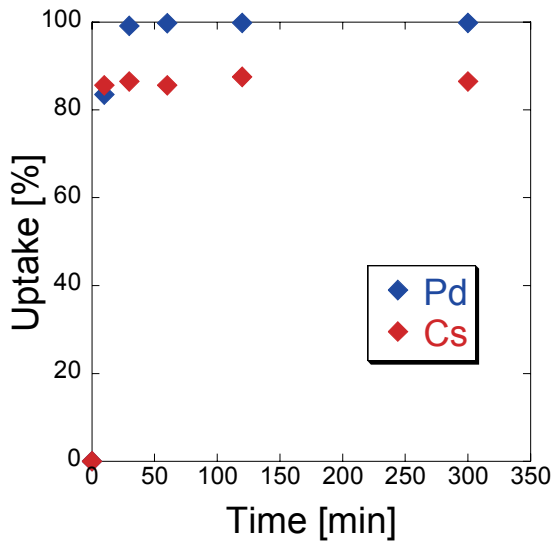


Fe-Mo吸着剤へのCsとPdの分配特性 吸着速度と硝酸濃度依存性



- 30分で平衡に達し、 Pd^{2+} および Cs^+ に高い吸着率を示す。
- 液固比 (V/m)、硝酸濃度を高くしても高吸着率を維持。高温 ($\sim 65^\circ\text{C}$) でも高吸着率を維持。
- 吸着等温線はLangmuir型を示し、 3 M HNO_3 共存下でも Cs^+ の飽和吸着量は 0.28 mmol/g 。

模擬高レベル廃液からのCsとPdの吸着

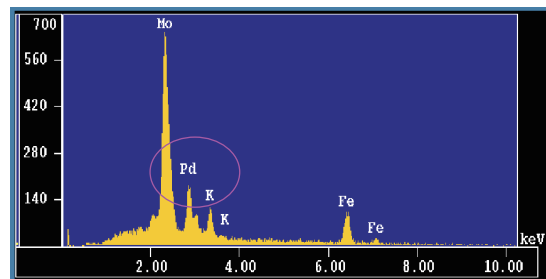
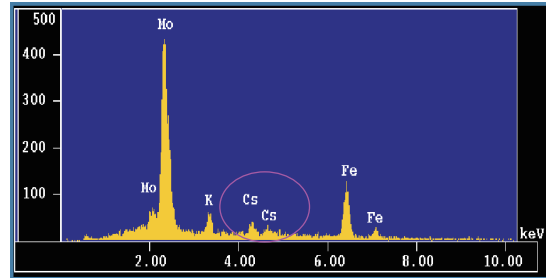


FeMo-3への Cs⁺, Pd²⁺の吸着速度
 V/m = 20 cm³/g, [HNO₃] = 2.5 M, 25°C

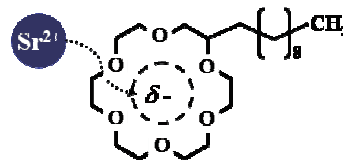
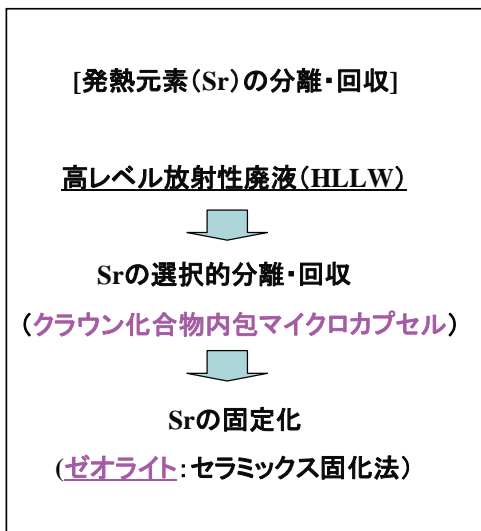
28 成分系模擬高レベル廃液(SW-11)

[HNO₃] = 2.5 M, [Na⁺] = 0.98 M

[Cs⁺] = 0.0161 M, [Pd²⁺] = 0.0087 M

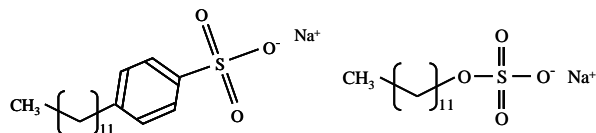


高機能性Sr吸着剤の開発とSr分離特性



D18C6: Decyl-18-Crown-6: C₂₂H₄₄O₆

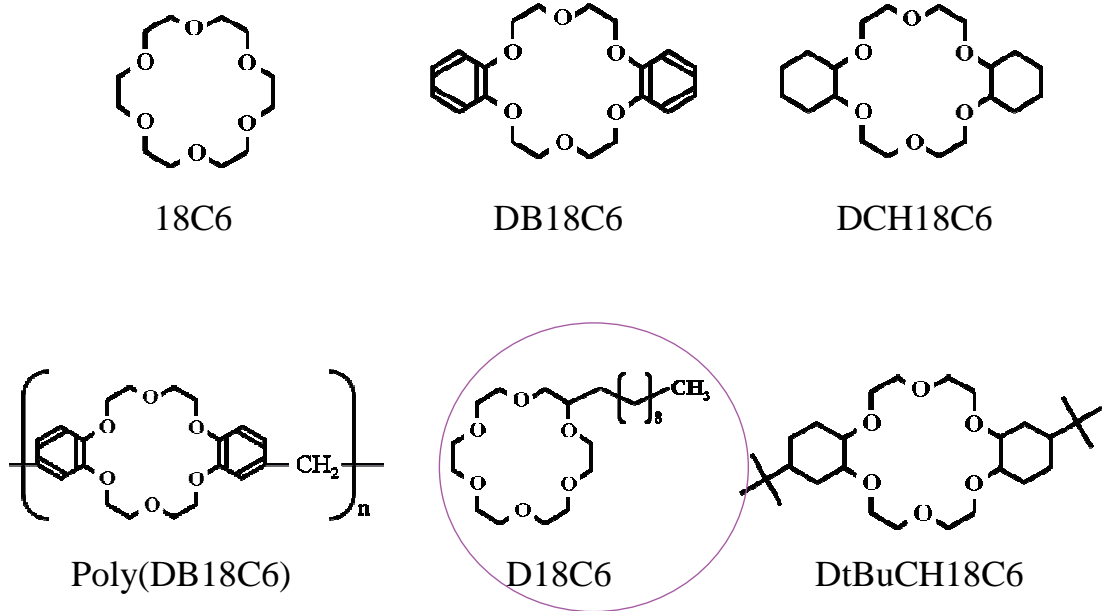
D18C6の空孔より少し小さなカチオンが安定な1:1錯体を形成



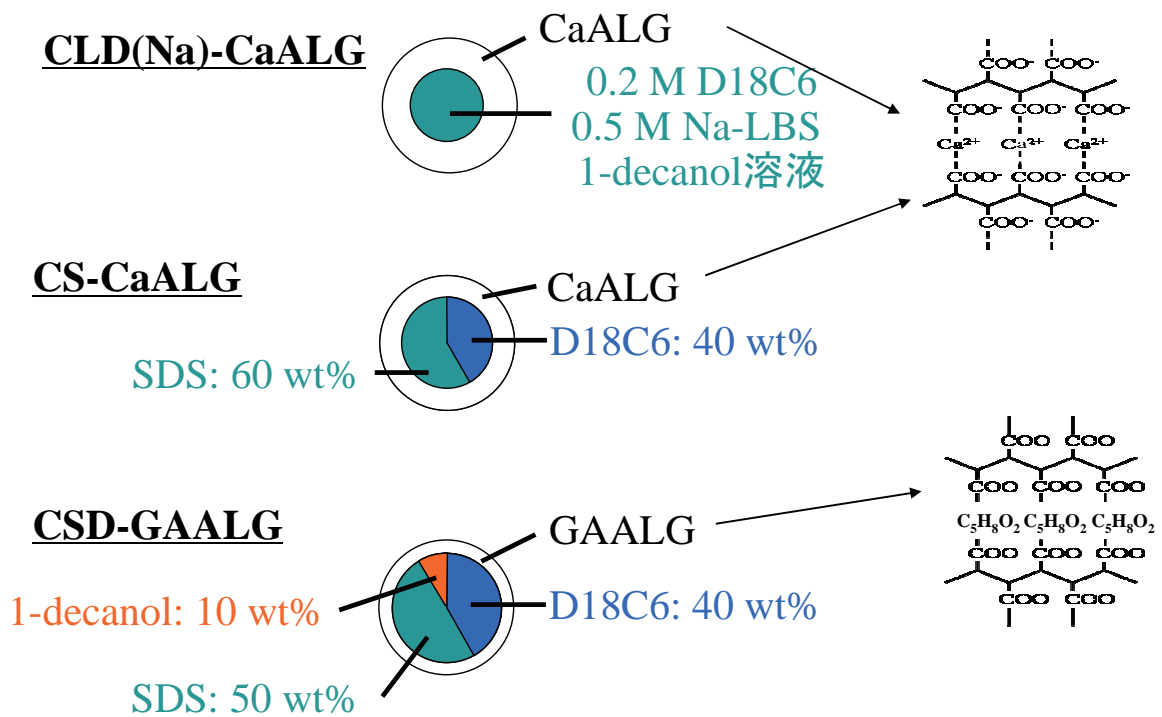
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム(Na-LBS) ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)

Srに選択性の高い無機系吸着剤は少ない。Sr選択性の高い疎水性のクラウン化合物を、マイクロカプセル化すれば連続的な分離・回収が可能と考えられる。

クラウンエーテル

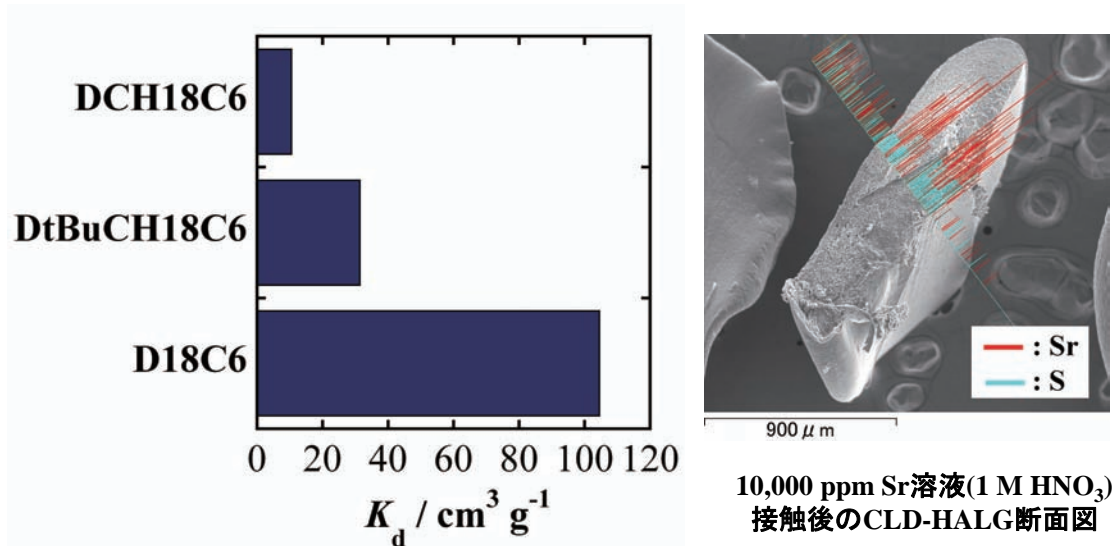


クラウン内包MCの構成例



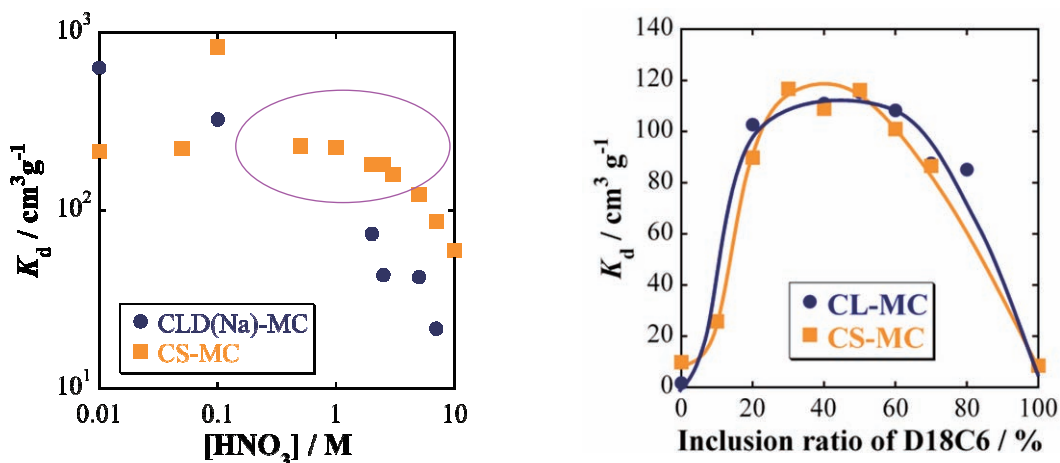
各種クラウンのSrの K_d 値の比較

D18C6、DCH18C6、DtBuCH18C6を内包したMC
(Crown: 36 %、SDS: 54 %、1-decanol: 10 %) を比較

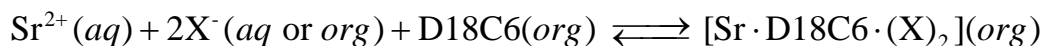


K_d : D18C6 >> DtBuCH18C6 > DCH18C6

K_d への硝酸濃度と抽出剤の成分比 (クラウン:対イオン)の影響



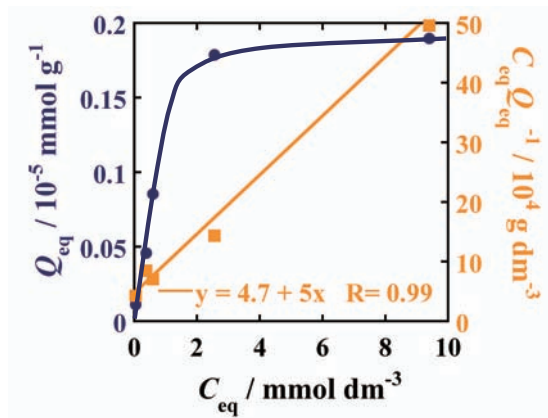
成分比(クラウン:対イオン):40:60で最大値 → イオン対抽出反応の化学量論を反映
→ モル比で1:2



各種金属イオンの K_d 値の比較

各元素に対するCS-MCの吸着挙動

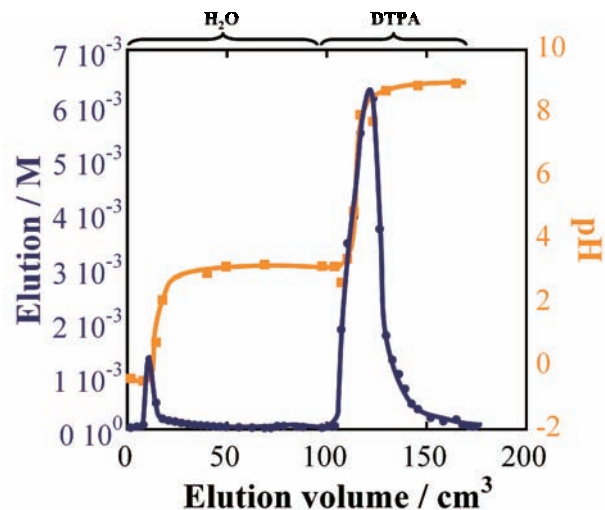
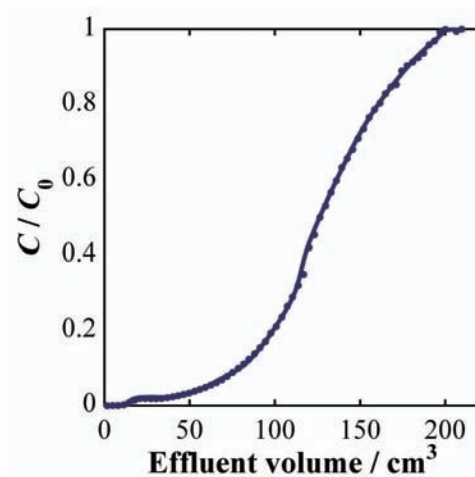
Elements	$K_d / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$
K(I)	-
Sr(II)	235.0
Y(III)	6.7
Zr(IV)	4.5
Mo(VI)	13.9
RuNO(IV)	6.3
Rh(III)	7.7
Pd(II)	2.4
Cs(I)	-
Ba(II)	229.6
La(III)	8.8
Eu(III)	-



CS-MCの吸着等温線とラングミュアプロット

- Sr(II)、Ba(II)以外はほとんど吸着しない。
- 飽和吸着量: $0.202 \text{ mmol g}^{-1}$

カラム実験(破過、溶離曲線)

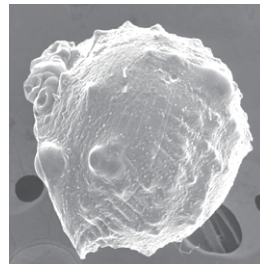
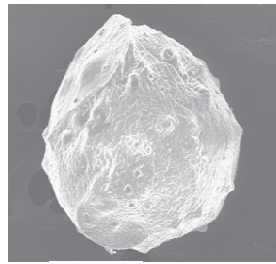


充填カラム: CSD-GAALG, 1.1 g
 通液速度: $0.073 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ (Sr(II) sol.),
 $0.21 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ (H_2O), $0.058 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ (DTPA)

5%破過点: 59 cm^3 、破過容量: $4.7 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$ 、溶離剤(DTPA)による回収率: 93%

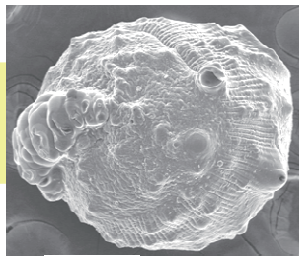
耐放射線性(Co-60照射)

CO-MC
照射前

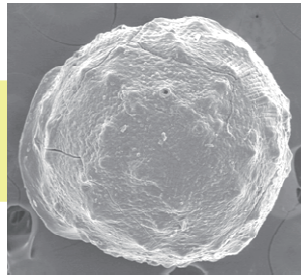


線量 小

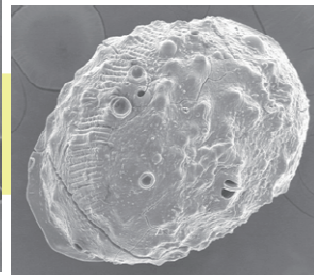
照射後



2.97×10^6 R



1.31×10^7 R



2.11×10^7 R

大

まとめ

- 1) 資源化・有効利用、廃棄物低減の観点から、従来の群分離からより精密な核種分離技術の開発が重要。特に“貴金属の新鉱脈”の視点からは、希少金属の選択的分離・回収技術の開発が期待される。
- 2) 新規な無機イオン交換体、抽出剤の合成とともに、含浸、担持、マイクロカプセル化技術による、コンパクトな一貫した精密分離プロセスの開発は重要。
- 3) 有効利用に関する技術的課題の克服：
 - 再処理プロセスや廃棄物の処理・処分プロセスと整合性（共存性）を有する、有用元素（核種）の分離・回収法の開発
 - 分離・回収した元素（核種）の実用的な単離・精製法の開発
 - 単離・精製した元素（核種）を利用に適した形（線源、固化体等）に加工するための技術開発
 - 有効利用システムの開発（工学的試験、装置や機器の安全性試験、有効利用後の元素（核種）の処理・処分方法の開発、環境適合性に関する評価手法の確立）
 - 核種の再利用として蘇生・変換技術によるサイト内利用への展開
- 4) 社会的に受容され易い有効利用システムの検討：技術的課題の克服と同時に、システムの経済性、安全性、法的措置等、社会的な受容性を考慮したシステム検討も重要課題。

発熱元素分離に関する研究成果(2007-2008年度)

- (1) Ayumi ASAKURA, Yusuke ENDO, Yan WU, Kaoru IKEDA, Hitoshi MIMURA, Yuichi NIIBORI, Shin-ichi KOYAMA and Masaki OZAWA, Preparation of Ferrocyanide Molybdate and Their Selective Uptake Properties for Palladium and Cesium Ions, *16th Pacific Basin Nuclear Conference (16PBNC)*, Aomori, Japan, Oct. 13-18, (2008).
- (2) T.Tachibana, Y. Wu, Chuan-Pin Lee, H. Mimura, Y. Niibori, Y.Wakui, M. Kamiya, Uptake of Strontium (II) in Concentrated Nitric Acid by Microcapsules Enclosed with Decyl-18-Crown-6, *16th Pacific Basin Nuclear Conference (16PBNC)*, Aomori, Japan, Oct. 13-18, (2008).
- (3) Masaki Ozawa, Tatsuya Suzuki, Shinichi Koyama, Reiko Fujita, Hitoshi Mimura and Yasuhiko Fujii, MULTI-FUNCTIONAL REPROCESSING SYSTEM TOWARD FUTURE NUCLEAR FUEL CYCLE, Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, *Proc. of Tenth Information Exchange Meeting, OECD/NEA*, Mito, Japan, 6-10 Oct.(2008).
- (4) Yusuke Endo, Takahiro Tachibana, Wu Yan, Lee Chuanpin, Hitoshi Mimura, Yuichi Niibori, Masaki Ozawa, Shinichi Koyama, Masayoshi Kamiya, SELECTIVE SEPARATION OF NUCLIDES BY HYBRID MICROCAPUCULES (1) SEPARATION OF HEAT-GENERATING NUCLIDES (Cs, Sr), Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, *Proc. of Tenth Information Exchange Meeting, OECD/NEA*, Mito, Japan, 6-10 Oct.(2008).
- (5) Masaki Ozawa, Tatsuya Suzuki, Shin-ichi Koyama, Hiroshi Akatsuka, Hitoshi Mimura and Yasuhiko Fujii, A New Back-end Cycle Strategy for Enhancing Separation, Transmutation and Utilization of Materials (Ad-ORIENT Cycle), *Progress in Nuclear Energy*, 50, pp. 476-482 (2008).
- (6) 三村 均、「イオン交換と再処理・放射性廃棄物処理」第2回 発熱元素の選択的分離・回収と有効利用、日本イオン交換学会誌, 19, pp.127-140(2008)。(イオン交換学会誌特集依頼論文)
- (7) Yusuke ENDO, Yan WU, Hitoshi MIMURA and Yuichi NIIBORI, M. Ozawa, Selective Uptake of Cesium Ions on AMP-loaded Silica Gels, *J. Ion Exchange*, 18(4), pp.300-305(2007). (第4回イオン交換国際会議,最優秀ポスター受賞論文)
- (8) Takahiro TACHIBANA, Hitoshi MIMURA, Yuichi NIIBORI, Yoshito WAKUI, and Masayoshi KAMIYA, Selective separation of strontium(II) in concentrated nitric acid solution by hybrid microcapsules enclosing crown ether(D18C6) compounds, *J. Ion Exchange*, 18(4), pp.240-245(2007).
- (9) 遠藤 裕介、立花 孝洋、呉 艶、三村 均、新堀 雄一、和久井 喜人、小澤 正基、紙谷 正仁、ハイブリッドナノ吸着剤による発熱元素(Cs, Sr)の選択的分離・回収、日本原子力学会 第5回再処理・リサイクル部会セミナー資料(2007), (ポスター優秀受賞論文)。
- (10) 三村 均、「イオン交換と再処理・放射性廃棄物処理」第1回 核燃料サイクルバックエンドと核種分離技術、日本イオン交換学会誌, 19, pp.12-28(2007), (イオン交換学会誌特集依頼論文)。

6. 塩酸系における新耐食材料開発に関する基礎的研究

Fundamental study for developing anti-corrosive metals in hydrochloric acid media on fuel reprocessing system

化 研 夢 沼 克 嘉

Kaken Inc. TATENUMA Katsuyoshi

高速炉燃料の新しい再処理技術開発としての先進オリメントサイクル研究において、使用済み燃料中の長寿命核種を塩酸系 3 級ピリジン型樹脂によるイオン交換分離する方法を主分離プロセスとして検討しており、工学展開のための濃塩酸環境で使用可能な耐食材料を選択することを目的に、塩酸溶液に対する選定鋼種材料の反応性に関する基礎的データの取得を行っている。選定 4 鋼種(Ta, Nb, Zr, ハステロイ B)と対照材料 SUS316L について、これまで常温状態ならびに高温状態での塩酸に対する耐食性の評価として、溶液系及び気相系での腐食率測定ならびに電気化学的評価を行い、装置候補材としての視点から一次選定を行った。[1]-[3]

[塩酸系耐食材料の腐食率及び腐食状態の評価]

腐食率の評価

SUS316L を対照材料にして、選定 4 鋼種 (Ta, Nb, Zr, ハステロイ B(Ni-28Mo)) の塩酸濃度と温度をパラメータとして腐食率の評価を行った。その結果(図 1)、高温 12M-HCl 溶液中及び気相中でも Ta は完全な耐食性を有し、腐食速度は 0.01mmpy (=mm/y)以下であった。同条件で、Nb, Zr,ハステロイは 0.1mmpy を超え、Ta に比べ耐食性が劣る。

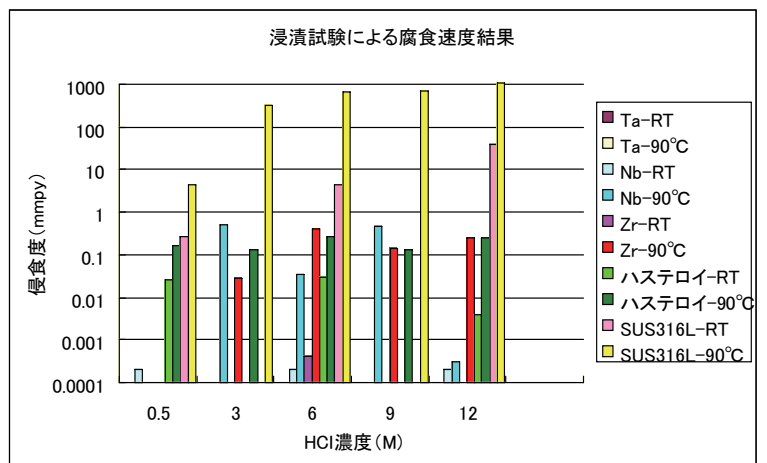


図1 腐食速度とHCl濃度の関係(常温、90℃)

表1 腐食電流密度と腐食度の対比

鋼種	HCl濃度 (90℃)	腐食電流密度 [mA/cm ²]	腐食度 [mg/dm ² /day]	侵食度 [mm/y]
Ta	0.5~12M	1~6 x 10 ⁻³	<0.1	<0.01
Nb	0.5~12M	10~130 x 10 ⁻³	1~110	0.04~0.5
Zr	0.5~12M	10~500 x 10 ⁻³	5~70	0.2~0.4
ハステロイB	0.5~12M	20~200 x 10 ⁻³	30~70	0.1~0.3
SUS316L	0.5~3M	1~26	1~69 x 10 ³	4~1,100

各鋼種を 0.5M~12M 塩酸溶液中 90℃で浸漬し、I-E 曲線を測定(図 2)し、ターフェルプロット法による腐食電流値と腐食度と比較した。それらの結果(表 1)は、相関性が見られ、Ta, Nb, Zr, ハステロイ B の腐食度は、SUS316L に対し 10³~10⁴ 倍低い結果となった。

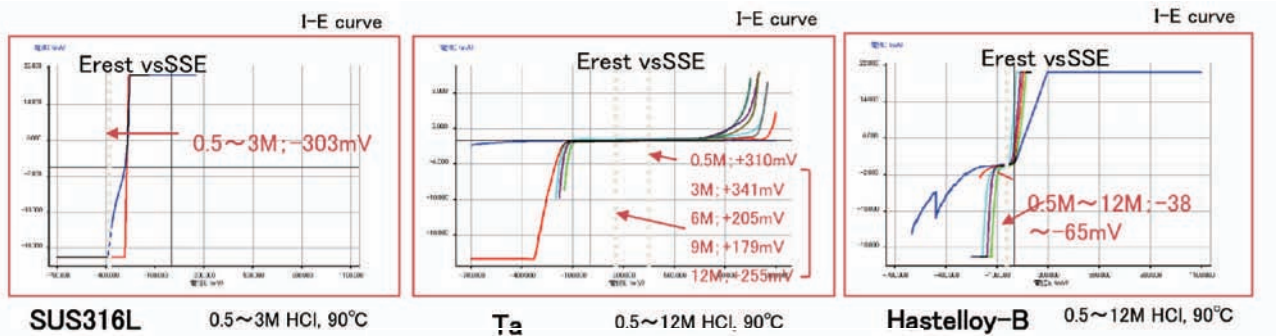


図2 高温 HCl での I-E 曲線

腐食状態

実用材料として有望視しているハステロイ B(Ni-28Mo)は、HCl 高濃度よりも低濃度条件で、全面腐食が進行する傾向が見られ、しかも溶解した主成分の Mo が表面に沈着する現象が見られた(図3)。Nb は、9M 以上の HCl 濃度で全面腐食が見られたが、Ta, Zr については、腐食の進行は認められなかった。なお、暴露条件(気相)では Zr の腐食が進行した。

[塩酸系耐食材料の一次選定]

これまでの結果から、塩酸耐食性から判断すると Ta は群を抜いており、旧西ドイツ KfK では Ta 及び Hf 製の再処理機器が製作された実績があることから、高温、高酸、通電下のような最過酷条件における工学機器材料候補として有望である。一方、材料の加工性や経済性(材料コスト)も含めて判断するとハステロイ B はその耐食性は Ta に劣るが、Corrosion Data Survey が示す“使用可 (<0.5mppy)”条件は満足しており、さらにこれまでのところ有意な局部腐食も見られないことから、常温のようなマイルドな条件下での装置材料として有望と評価できる(表2)。

[まとめ・展望]

実用プラントでの材料選定では、装置の設計寿命の範囲で健全性を保つことができる必要最小限の材料を選定することが経済性の観点からも重要である。今後、選定鋼種を再処理システムの系統別に使い分けた場合の耐食評価が必要で、実環境を想定し核燃料溶解後の An 及び FP 等が共存した状態における塩酸腐食影響を調査する。特に、1.0V 及び 1.3V ~ 1.6V に Redox 電位を持つ“腐食促進”イオン類が本系でどのように作用するのか見極める必要がある。また、Ti-Pd 合金やクラッド材・コーティング材(系統によっては、有機樹脂)など、幅広く実用性評価を進める計画である。

- [1] 原子力学会、2007 年秋の大会、O-52
- [2] 原子力学会、2008 年春の年会、P-53
- [3] 原子力学会、2008 年春の年会、P-54

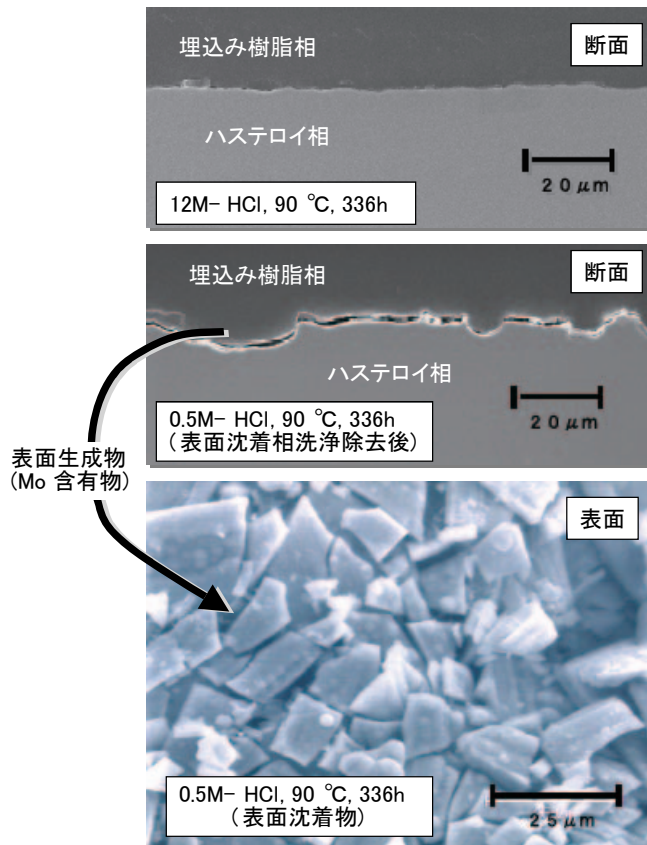


図3 ハステロイの腐食状態

表2 選定鋼種の比較

鋼種	塩酸耐食性	加工性	経済性
Ta	◎	◎	×
Nb	○	◎	×
Zr	○	○	△
ハステロイB	○	△	○
SUS316L	×	◎	◎

◎ 非常に優れている、○ 優れている、△ 劣る、× 不適

塩酸系における新耐食材料開発に関する 基礎的研究

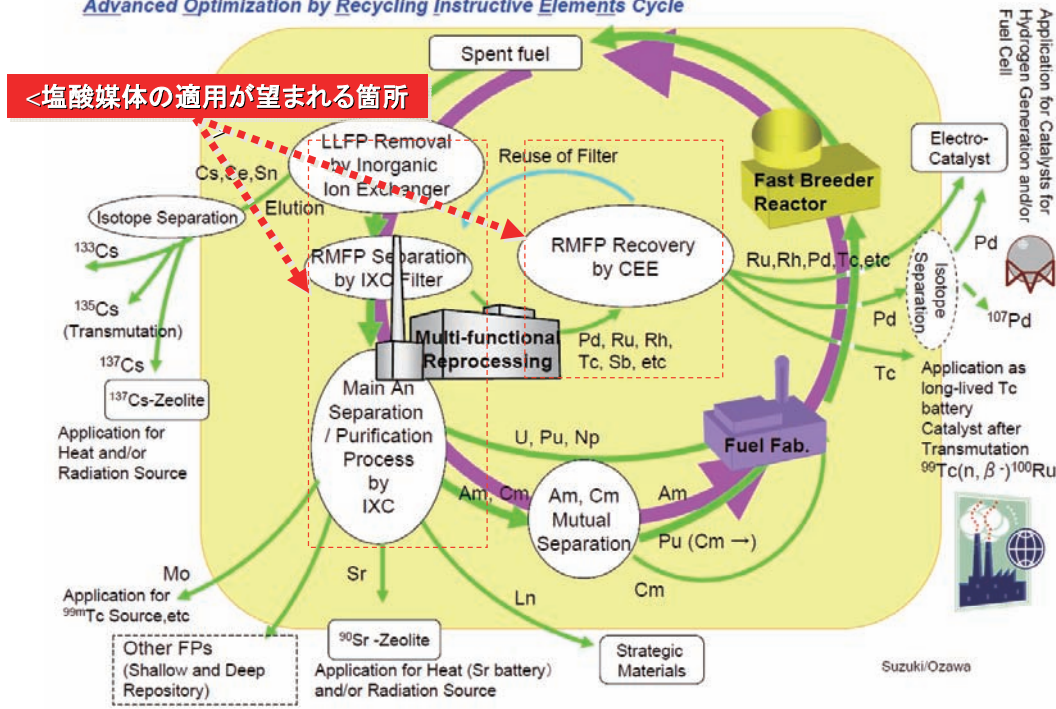
化 研 蓼沼克嘉

先進オリエントサイクル

1

新しい再処理,分離融合システム;分離・核変換・利用の“三位一体”サイクル

Advanced Optimization by Recycling Instructive Elements Cycle

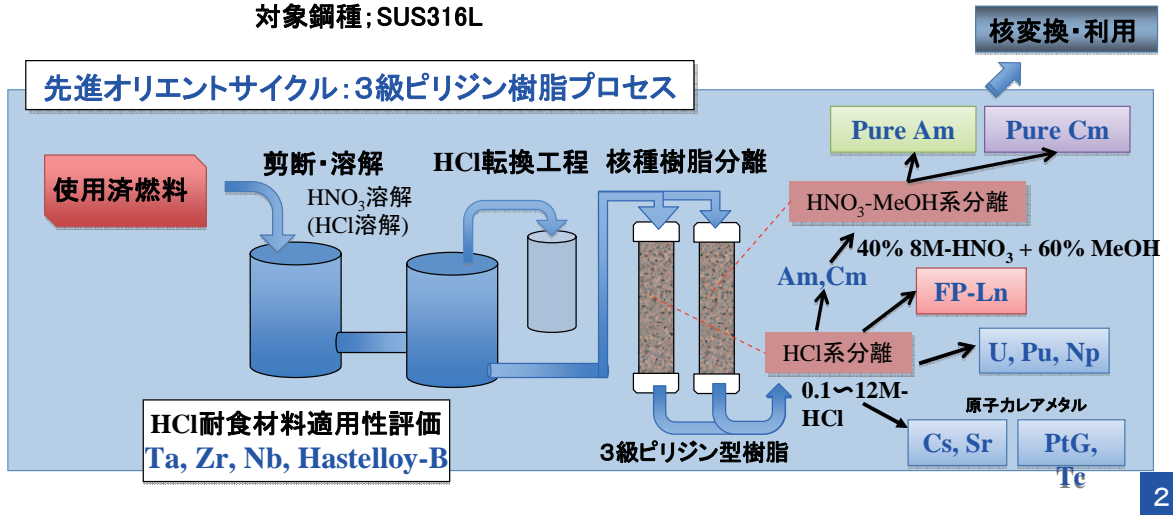


追加1-2

[研究の目的]

先進オリエント研究では、使用済み燃料中の長寿命核種の分離方法として3級ピリジン型樹脂によるイオン交換分離法を検討しており、用いる溶媒は硝酸、塩酸、メタノールである。本分離法を工学的に実証していくための新耐食性材料開発として、本研究では、使用済み燃料溶液を想定した塩酸溶液及びガスと構造材料との反応性に関する基礎的データの取得を行った。

[対象材料] 選定鋼種; Ta, Zr, Nb, Hastelloy-B(Ni-28Mo)
対象鋼種; SUS316L



これまでの結果

第1回オリエントセミナー及び
原子力学会 2007秋の大会 O-52発表

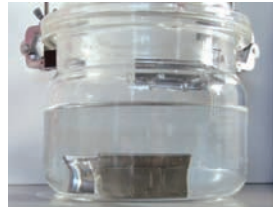
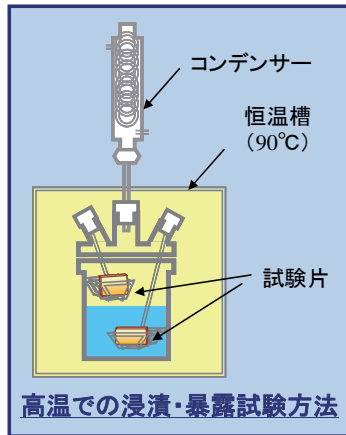
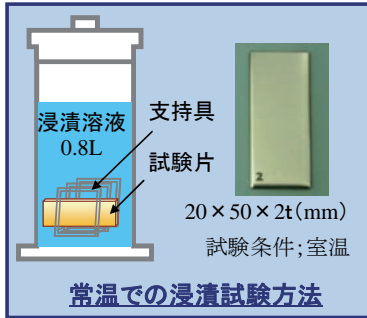
選定した4鋼種(Ta, Zr, Nb, Hastelloy-B)は、常温HCl(0.5~12M)の溶液環境で、いずれも高い耐食性を示した。

報告内容

高温・高濃度塩酸環境(max. HCl 12M, 90°C)におけるHCl耐食性評価;

- *塩酸溶液中への浸漬試験
- *塩酸ミストへの暴露試験
- *塩酸溶液中での電気化学的評価

高温塩酸溶液中の浸漬及び塩酸ミスト暴露による腐食試験



試験風景(常温)

試験風景(高温)

4

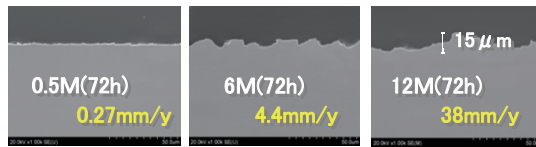
[SUS 316L] HCl腐食の状況

SUS316L <as ref.>

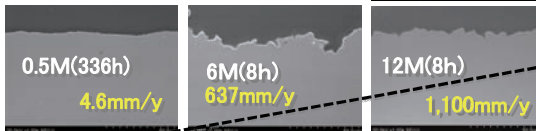


断面SEM観察 x1000

常温
72h浸漬後



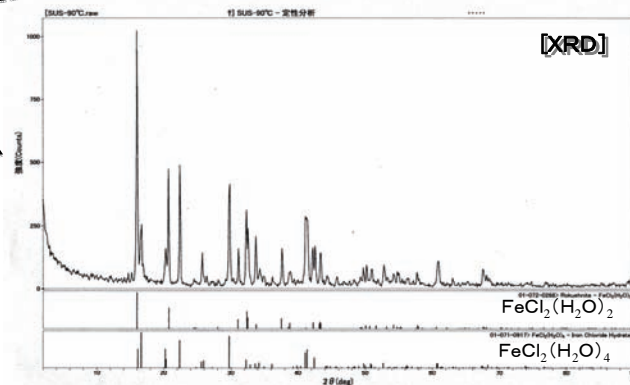
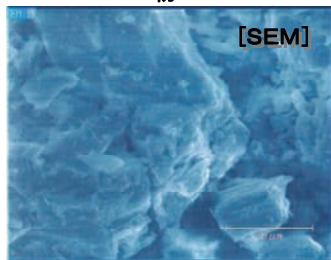
高温(90°C)
8h浸漬後



暴露(72h)
31mm/y



SUS316L HCl腐食表面生成物



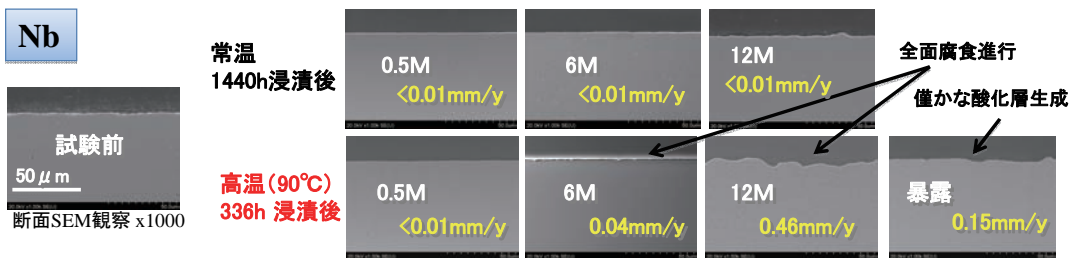
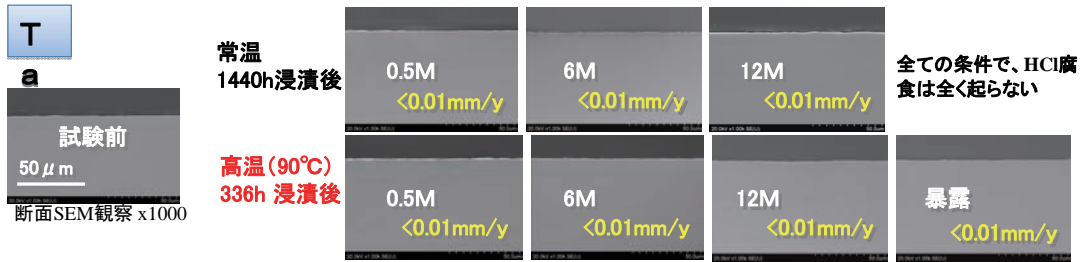
HCl濃度及び温度が高いほど全面腐食が進行

腐食生成物主成分: Cl, Fe, Cr, Ni

形態: 塩化第一鉄(FeCl₂)水和物

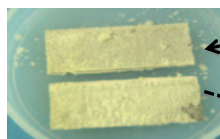
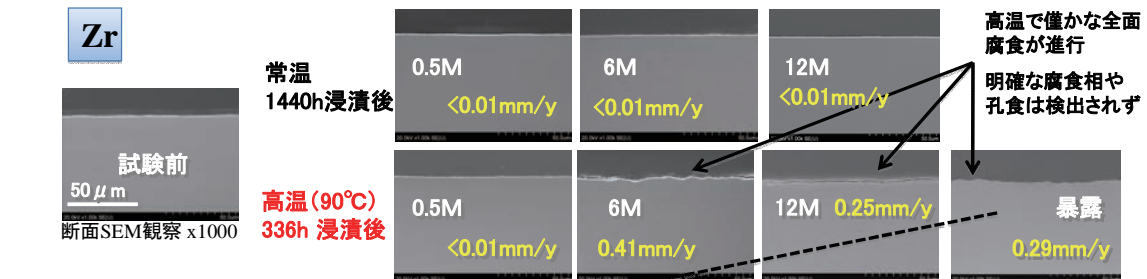
5

[Ta, Nb] HCl腐食の状況

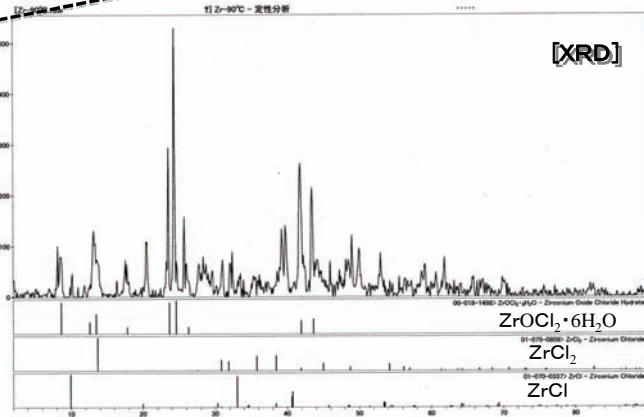
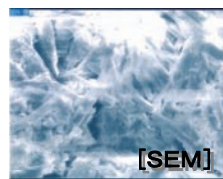


6

[Zr] HCl腐食の状況



90°C-HClミスト 336h暴露後

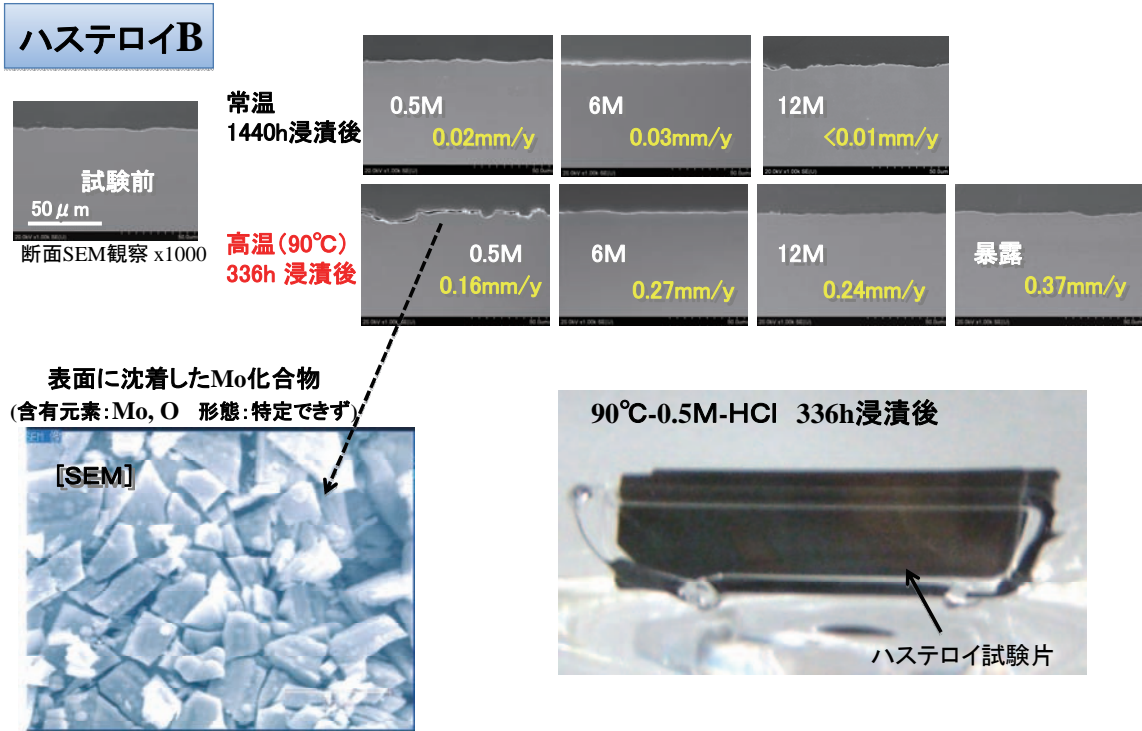


腐食生成物: 元素存在比 Zr:Cl ≈ 1:2

形態: ZrOCl₂·6H₂O(主成分)、他にZrCl₂等が生成

7

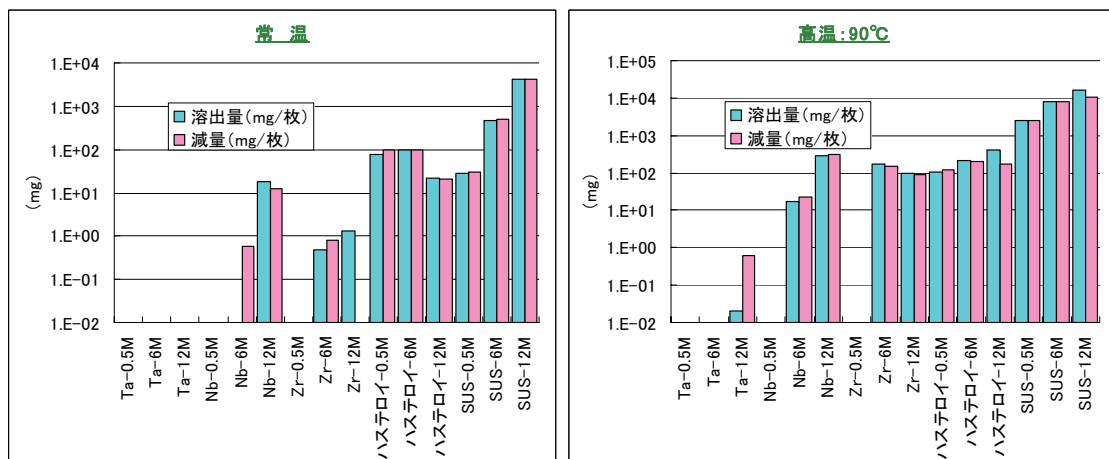
[ハステロイB] HCl腐食の状況



ハステロイB: 高温希塩酸で腐食が進行し、表面にMo化合物が析出

8

溶出元素量と試験片減量の関係

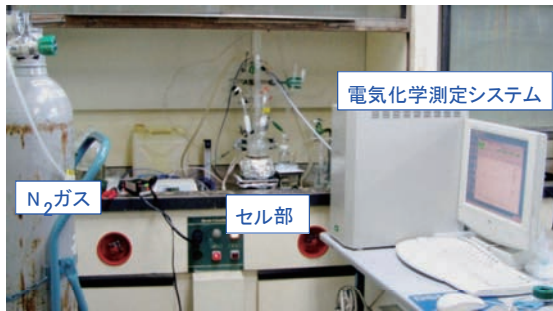


溶出量と試験片減量はほぼ同値。HClによる腐食形態は溶解による全面腐食。

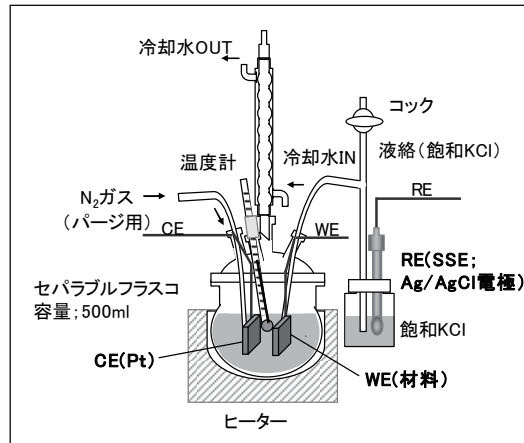
孔食(局部腐食)は観察されなかった。

9

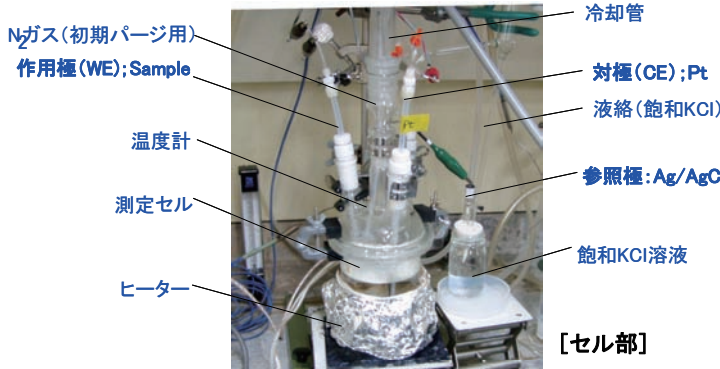
高温HClでの電気化学測定



【装置全景】



【測定装置概略図】



【測定条件】

方法: JIS G0579(1983)ステンレス鋼の
アノード分極曲線測定方法に準拠

装置: 北斗電工(株) HZ-5000
電気化学測定システム

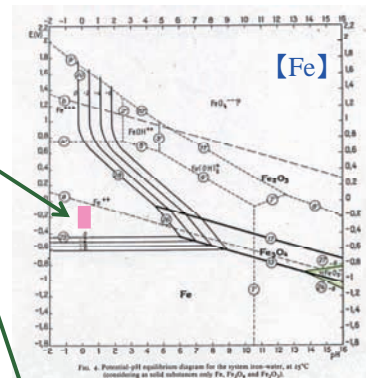
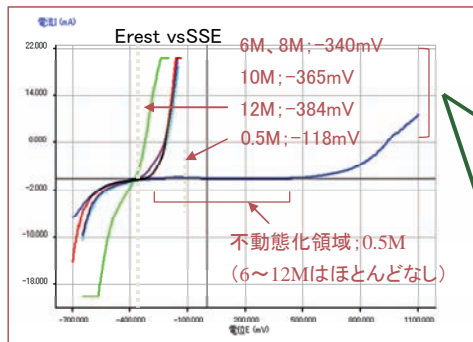
10

SUS316L as ref.

【常温】(RT)

【I-E曲線】

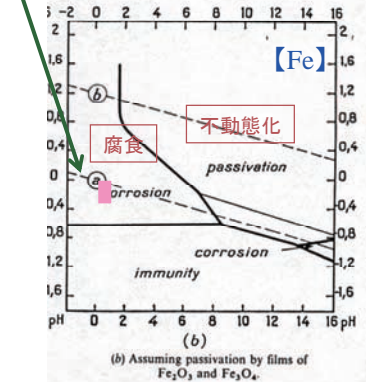
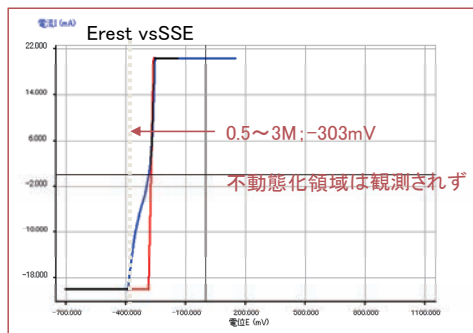
- 0.5M
- 6M
- 8M
- 10M
- 12M



【高温(90°C)】

【I-E曲線】

- 0.5M
- 3M
- 6M
- 9M
- 12M



●高温で6M以上は測定不可のため未実施

SUS316Lは常温の0.5M-HCl以外では安定領域がほとんどなく、腐食が進行する。

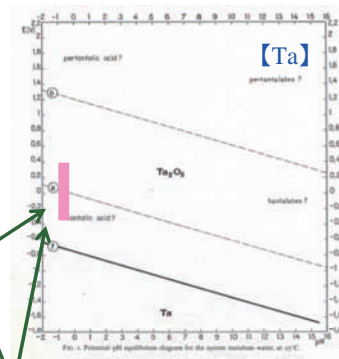
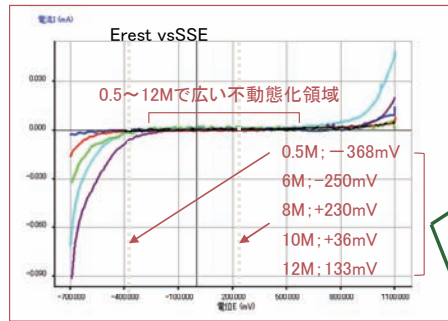
11

Ta

【常温】(RT)

【I-E曲線】

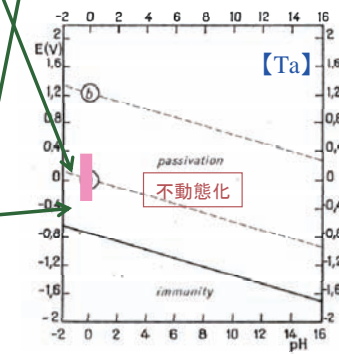
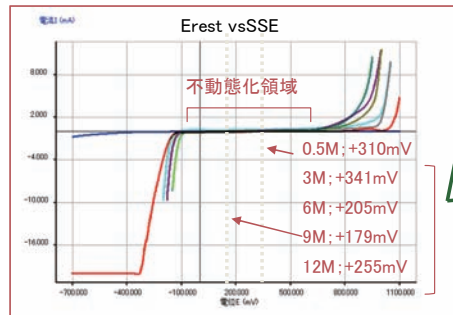
- 0.5M
- 6M
- 8M
- 10M
- 12M



【高温(90°C)】

【I-E曲線】

- 0.5M
- 3M
- 6M
- 9M
- 12M



Taはいずれの条件でも広い不動態化領域を有するが、高温・高濃度では低電位側でわずかに活性となる。

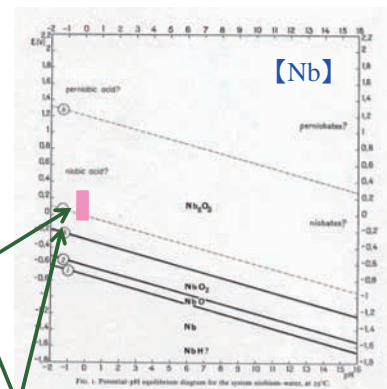
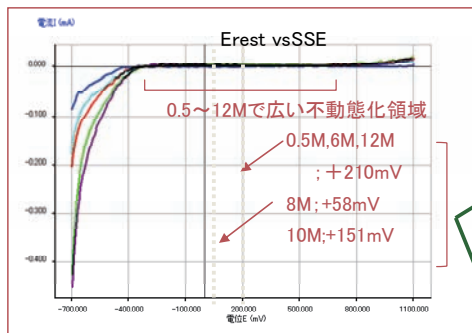
12

Nb

【常温】(RT)

【I-E曲線】

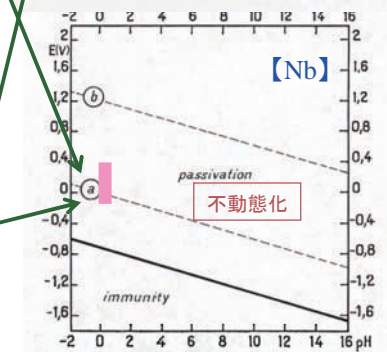
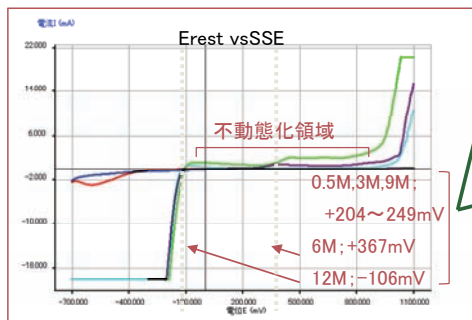
- 0.5M
- 6M
- 8M
- 10M
- 12M



【高温(90°C)】

【I-E曲線】

- 0.5M
- 3M
- 6M
- 9M
- 12M



NbはTaとほぼ同様であり、いずれの条件でも広い不動態化領域を有するが、高温・高濃度では特に低電位側で活性となり、腐食が進行すると推定される。

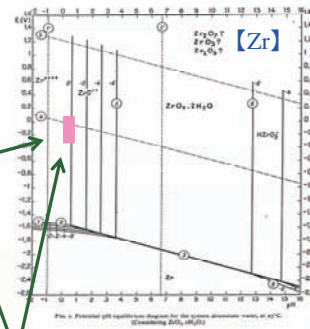
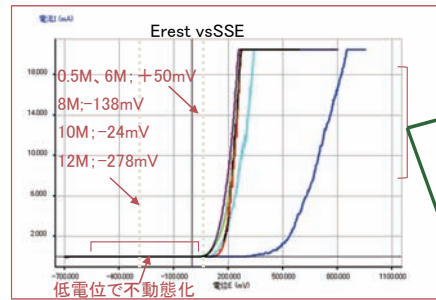
13

Zr

【常温】(RT)

【I-E曲線】

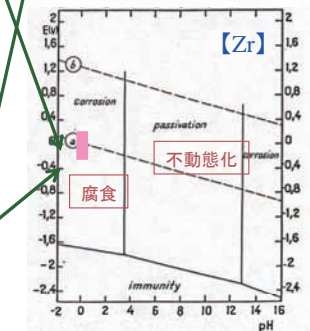
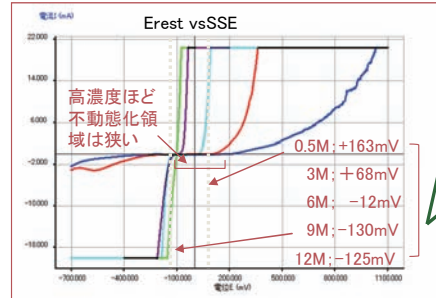
- 0.5M
- 6M
- 8M
- 10M
- 12M



【高温(90℃)】

【I-E曲線】

- 0.5M
- 3M
- 6M
- 9M
- 12M



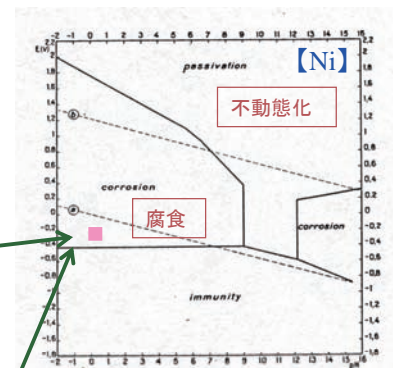
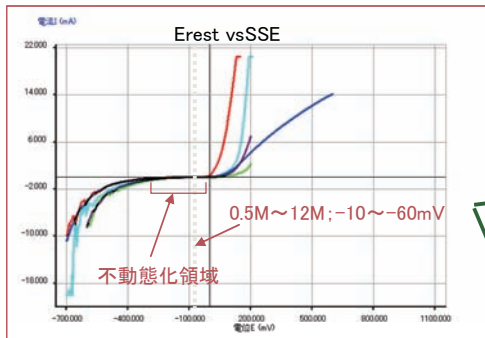
Zrは常温では低電位側に不動態領域を有するが、高温・高濃度では安定領域がほとんどなく、アノード腐食が進行すると考えられる。

Hastelloy-B

【常温】(RT)

【I-E曲線】

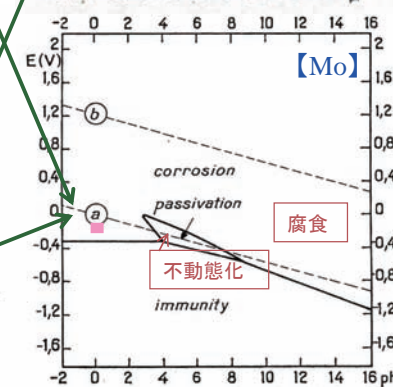
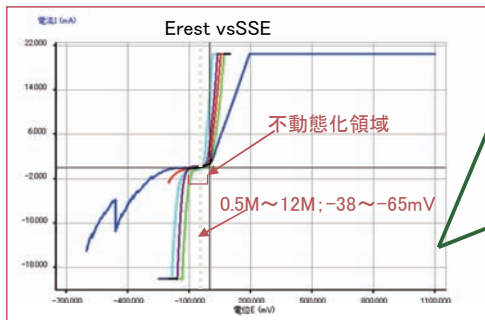
- 0.5M
- 6M
- 8M
- 10M
- 12M



【高温(90℃)】

【I-E曲線】

- 0.5M
- 3M
- 6M
- 9M
- 12M



ハステロイBはいずれの条件でも不動態化領域を有するが、高温・高濃度ほど範囲はせまく、電位のシフトにより腐食が進行すると考えられる。

塩酸系耐食材料の一次選定

塩酸耐食性評価

↓

加工性、経済性評価

↓

材料選定

[参考] 各鋼種の試験用材料の購入価格(板材から算出)

材質	純度(%)	購入価格(¥/kg)	
Ta	99.95	330,000	* Zrの約3倍
Nb	99.9	234,000	
Zr	99.2	101,000	
※ハステロイC-276	-	31,000	* SUSの約10倍強
SUS316L	-	2,600	

※ハステロイB-2相当品が品目にないため、同系列の鋼種であるハステロイC-276を参考として表示した。
 楯ニラコの各鋼種の板材の販売価格から1kg当たりの価格を算出

選定鋼種の比較

鋼種	対塩酸系耐食性	加工性	経済性
Ta	◎	◎	×
Nb	○	◎	×
Zr	○	○	△
ハステロイB	○	△	○
SUS316L	×	○	◎

◎:非常に優れている、○:優れている、△:やや劣っている、×:不適

16

新再処理システムにおける塩酸耐食材の一次選定 (結論)

- 1) Taは、常温～高温(90℃)、0.5～12M塩酸濃度環境で極めて安定で完全耐食性を示し、電気化学測定でも裏づけられた。電解時も高耐蝕性を維持しうると考えられる。溶解槽、蒸発濃縮缶、精留塔及び電解槽(及び付属する計装配管、オフガス系配管)の材料として有望である。
- 2) Zr、Nb及びハステロイBは、常温ではいずれの塩酸濃度条件でも<0.05 mmpyの完全耐蝕性を示した。常温のプロセス、試薬供給系、計装配管に適するが、経済性の観点からはハステロイBがより望ましい(ハステロイBは耐塩酸材料として開発された材料であるが、Fe、Cuなどの酸化性金属イオンが共存すると腐食が加速されるとの報告がある)。
- 3) SUSは不適であるが、Taライニングなどを施す場合の構造材として用いる可能性はある。
- 4) いずれの鋼種についても、高濃度のFP及びアクチノイドが共存する環境、すなわち溶解槽、イオン交換塔、FP蒸発濃縮缶、An蒸発濃縮缶などの材料については、共存イオン(Pu, Pd, Ru, Ce, Tc*, 他)の影響を確認する必要がある。



* Tcに腐食抑制効果はあるか? K.German, "Born to burn (Tc fate as a regarded during last 40 years)", The Third Russian-Japanese Seminar on Technetium, Dubna, Russia, June 23-July 1, 2002.

17

今後の課題／展望

- 共存物質の影響確認⇒実際の使用条件を模した溶液組成での耐食性評価や異種材料との接触・共存による隙間腐食などの評価、耐放射線性の調査及び評価
- 材料加工性、コスト等の調査⇒安全性及び経済性両立のための評価
- 応用例調査⇒実際の使用例、加工例、その他の耐食材料調査等



先進オリエントサイクル工学的実証のための実用的耐HCl材料によるプラント及び装置の実現



Goal

先進オリエントサイクルの実現

7. イオン交換樹脂 (IER) /メタノール/酸系の熱的安全性評価

岡田賢 産業技術総合研究所

安全科学研究部門 爆発安全研究コア

1. はじめに

放射性廃棄物の放射能の低減および資源として有効活用することを目的として、アクチニド、長寿命核分裂生成物および希少金属を分離・変換・利用する手法について研究開発を行う「先進オリエンタサイクル研究」が進められている。先進オリエンタサイクルの中での主要な工程として、三級ピリジン系陰イオン交換樹脂、メタノールおよび酸（塩酸、硝酸）を用いた分離プロセスが研究開発されている。本プロセスは有機物と酸が接触するプロセスであり、潜在的な火災・爆発危険性が存在する。本プロセスを安全に運転するための基礎データを取得する必要がある。そこで、イオン交換樹脂 (IER) および IER/メタノール/酸混合系の熱分析を行い、その反応性を評価した。また、現行の軽水炉燃料再処理で使用されている抽出溶媒 (30 vol.%トリブチリン酸/n-ドデカン混合溶媒、以下 PUREX 溶媒) /硝酸混合系の熱分析を行い分析結果の比較を行った。

2. 実験

熱分析 (DSC) には、TA Instruments 社製高圧 DSC2920 を用いた。試料約 1mg をセル容器に入れ、窒素約 0.1MPa 下、昇温速度 10K/min で室温から 500°Cまで加熱した。セル容器は NETZSCH 社製耐圧セル (材質:ハステロイ) を使用した。得られた DSC 曲線の立ち上がり温度 (Ta)、ピーク温度 (Tmax) および発熱量 (Q_{DSC}) を評価した。塩酸および硝酸で IER を処理し、乾燥させ塩素型 IER および硝酸型 IER の試料とした。IER、メタノール、塩酸・硝酸を適宜混合し混合試料とした。

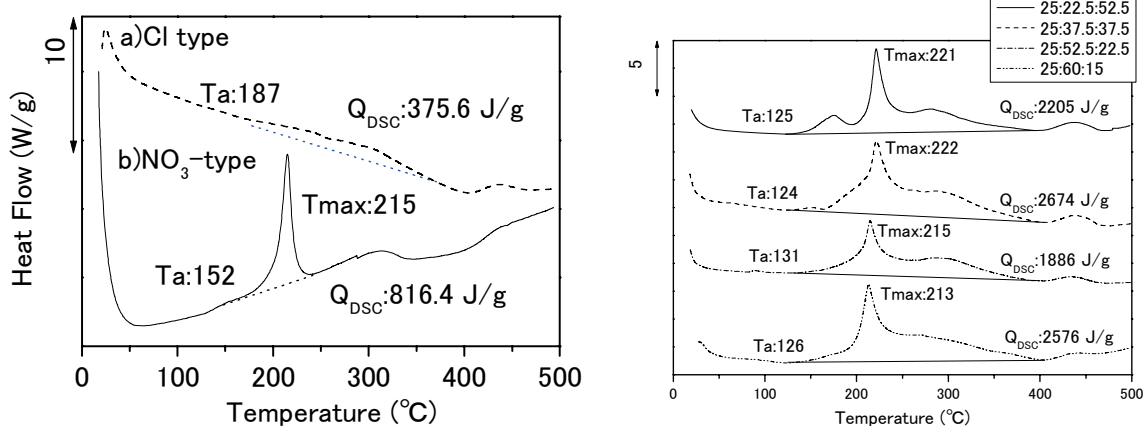


図1 塩素型および塩素型 IER の DSC 曲線 図2 IER/メタノール/8N 硝酸混合系の DSC 曲線

3. 結果

イオン交換樹脂単体

塩素型 IER と硝酸型 IER の DSC 曲線を図 1 に示す。塩素型 IER は穏やかに分解しているが、硝酸型 IER は塩素型 IER と比べて明らかに T_a が低く Q_{DSC} も大きかった。乾燥状態の硝酸型 IER には注意が必要である。

IER/メタノール/酸混合系

塩素型 IER/メタノール/1N 塩酸混合系について DSC で測定した結果、吸・発熱はほとんど検出されず、3 成分の重量比を変えてもほとんど変化が見られなかった。硝酸型 IER/メタノール/8N 硝酸混合系について、3 成分の重量比を変えて DSC で測定した結果を図 2 に示す。3 成分の重量比が変化しても T_a 、 T_{max} に大きな変化は見られなかった。また、 Q_{DSC} についても 3 成分の重量比による系統だった変化は見られなかった。系内の硝酸量が多くなるとともに 170°C 付近に発熱ピークが認められ、新たな発熱反応もしくは反応機構の変化が示唆された。

IER/メタノール/酸混合系と PUREX 溶媒/酸混合系との比較

PUREX 溶媒/8N 硝酸混合系について、2 成分の重量比を変えて DSC で測定した結果を図 3 に示す。2 成分の重量比を変えると、 T_a 、 T_{max} についてはほとんど差が見られなかった。 Q_{DSC} については、系内の硝酸量が多くなるとともに、 Q_{DSC} が大きくなっていく傾向が認められた。塩素型 IER/メタノール/1N 塩酸混合系と比較すると、高温条件下での反応挙動は、塩素型 IER の混合系の方が明らかに穏やかであった。また、硝酸型 IER/メタノール/8N 硝酸混合系と比較すると、 T_{max} は硝酸型 IER/メタノール/8N 硝酸混合系の方が Purex 溶媒/8N 硝酸混合系より高く、 T_a および Q_{DSC} の最大値については両者の差が小さかった。硝酸混合系については、よりスケールを大きくした条件で反応性の比較を行っていくことが望ましい。

- 1) S. Koyama et al., "Safety research of multi-functional reprocessing process considering non-proliferation based on ion-exchange method", Global 2007, Idaho (2007)

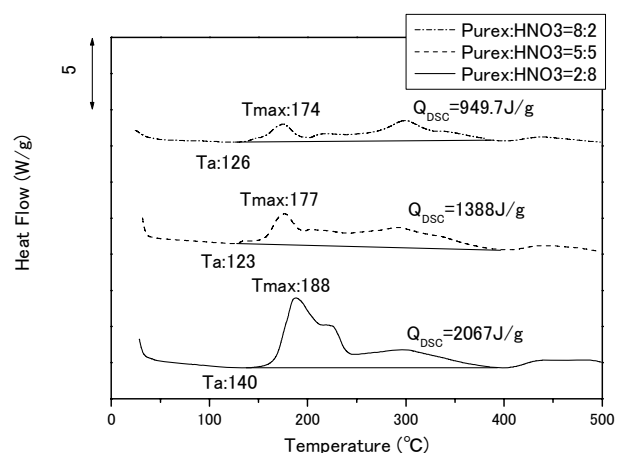


図 3 PUREX 溶媒/8N 硝酸混合系の DSC 曲線

イオン交換樹脂の火災・爆発安全性に関する PUREX溶媒との比較論的研究

2008/11/7

産業技術総合研究所 安全科学研究部門
爆発安全研究コア 岡田 賢

第2回先進オリエント研究開発セミナー
於: 日本原子力研究開発機構リコッティ

説明内容

- 1. イオン交換樹脂の火災・爆発安全性に関するPUREX溶媒との比較論的研究**
H18年度、H19年度、H20年度(予定)
火薬学会(H20年4月)、Journal of Thermal Analysis(投稿済み)佐藤ら
- 2. 産総研 ～ 爆発安全研究コア(安全科学研究部門) 概要**

背景

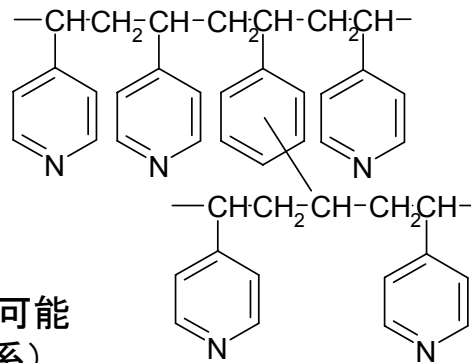
- イオン交換樹脂も取扱いを誤れば爆発に至る。
(可燃物／強酸化剤→爆発)
- 先進オリエントサイクル研究に於いて、ピリジン系陰イオン交換樹脂による物質分離の研究を行っている。(東工大/JAEA)
- アルコール/塩酸・硝酸/イオン交換樹脂の三元系で分離を実施している。(アルコール添加により誘電率を上げ吸着性能をアップさせる)
- ただし、安全性においてどのような問題があるか不明なため検討が必要。

目的

- アルコール/塩酸・硝酸/イオン交換樹脂の三元系での安全性評価
- H18-H20の三年計画
 - ①イオン交換樹脂の基礎特性(H18)
 - ②2～3成分系における反応性評価(DSC) (H18-H19)
 - ③グラムスケール反応試験(H19)
 - ④反応生成物の評価(H19)
 - ⑤劣化イオン交換樹脂の評価(H20)
 - ⑥共存イオンによる反応性影響評価(H20)
 - ⑦攪拌下における TBP/硝酸の反応性試験(H20)

ピリジン系イオン交換樹脂とは？

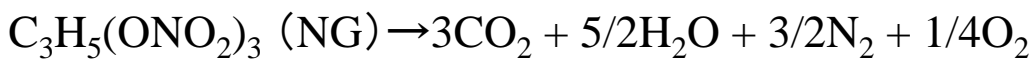
3級ピリジン樹脂は、**窒素配位子**
(**ソフトドナー配位子**)
と
イオン交換体の機能を持つ。
(放射線に強い)



放射性廃棄物のFP元素の分離に適用可能
(硝酸/アルコール系、塩酸/アルコール系)
ただし、安全性は？！

エネルギー物質における酸素バランスとは？

- 火薬の組成が完全に酸化するために必要な酸素のバランスのことである。(二酸化炭素、水、窒素、塩酸が生成すると仮定)
- 試料100g当たりの酸素のグラム数(酸素過剰は正、不足は負)
- 爆薬は0に近くなるように設計(最も威力が大きい)(例: NGニトログリセリン)



$$\text{酸素バランス} = 32(\text{酸素分子量}) \times 1/4(\text{モル数}) / 227(\text{分子量}) \times 100 = +3.52(0\text{に近い})$$

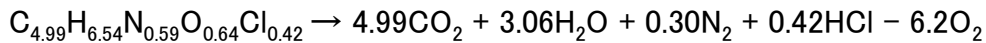
- ただし、後ガスのことも考慮し、産業爆薬は若干プラスで設計されている。(マイナスの場合、一酸化炭素、遊離炭素が発生し、人体に有害である。)

イオン交換樹脂の元素分析および酸素バランス

- 元素分析(燃焼法によるCHNO分析)

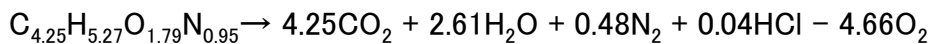
- 酸素バランス(OB)を検討すれば、爆発の有る程度の威力評価が可能。

- 塩素型IER

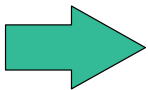


酸素バランス(OB) = -199

- 硝酸型IER(水洗浄無)

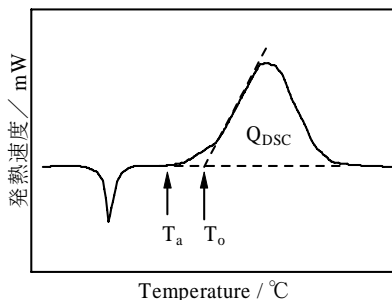


酸素バランス(OB) = -150



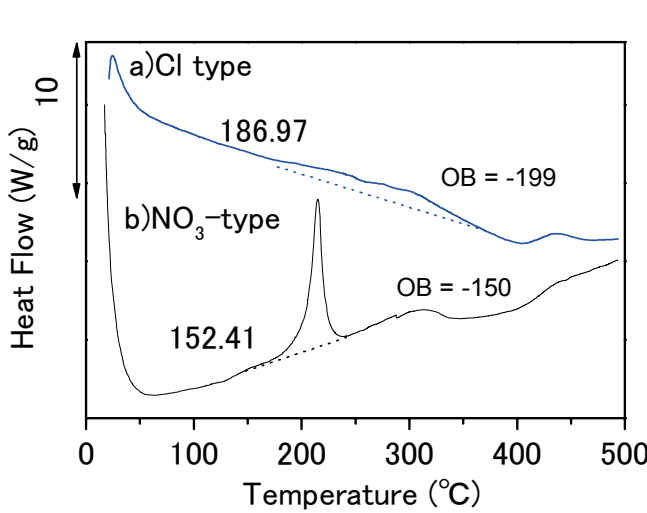
IERだけでは爆発の危険性は低く、威力も小さいと予想される。
硝酸型の方が塩素型に比べて、危険性が高いことも予想される。

SC-DSC分析(密閉セル式示差走査熱量測定)



- 試料温度を一定の速度で上昇させ、試料の熱的特性を測定する装置
- セルを密閉することにより試料の蒸発、昇華による測定値の影響を排除
- エネルギー物質の熱危険性評価のためのスクリーニング試験として用いられる。化学反応の熱危険性予測への応用が可能
- 測定条件: 試料量約1mg、窒素0.1MPa、昇温速度10K/min、温度範囲室温~500°C
- セル容器は、NETZSCH社製耐圧セル(材質:ハステロイ)、リガク製耐圧セル(材質:SUS)アルミニウムセルを用いた。

硝酸型IERと塩素型IERのDSC結果

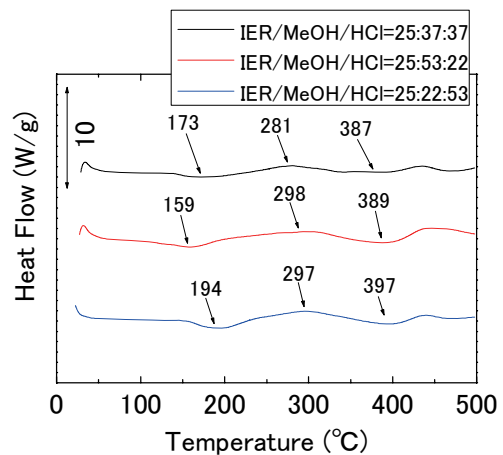


	T _a (°C)	T _o (°C)	T _{MAX} (°C)	Q _{DSC} (J/g)
塩素型	186.97	197.07	301.7	375.6
硝酸型	152.41	201.77	214.99	816.4

- 発熱開始温度(T_a)、外挿開始温度(T_o)、最大ピーク温度(T_{MAX})、分解熱量(Q_{DSC})を示した。
- 硝酸型ピリジン樹脂の方が明らかに熱感度が高く、発熱量も大きい。
- 塩素型樹脂は、単独では非常に穏やかに分解する。
- Q_{DSC}>300(J/g)はUN 4.1(自己反応性物質)の対象としている。
- 特に硝酸型IERが乾燥・断熱状態だと発火・爆発の危険性が有る。

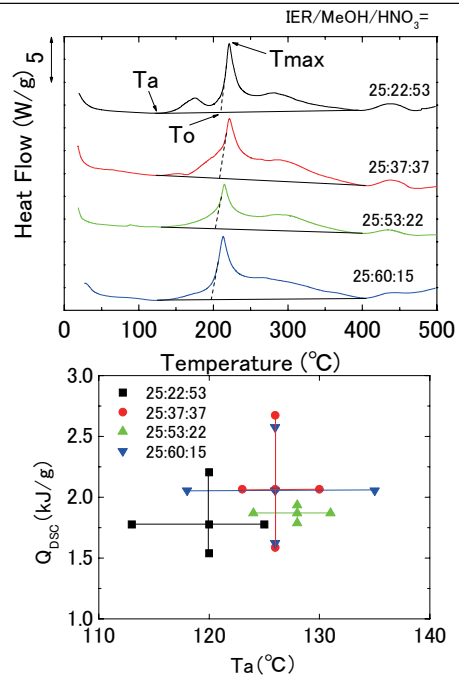
IER/メタノール/1N塩酸混合系

- IER/塩酸、メタノール/塩酸
→二成分系でも発熱無し
- 三成分系でも大きな吸・発熱無し
- 三成分の重量比を変えても変化は無い
- 塩酸系では反応暴走に至る可能性は非常に低い

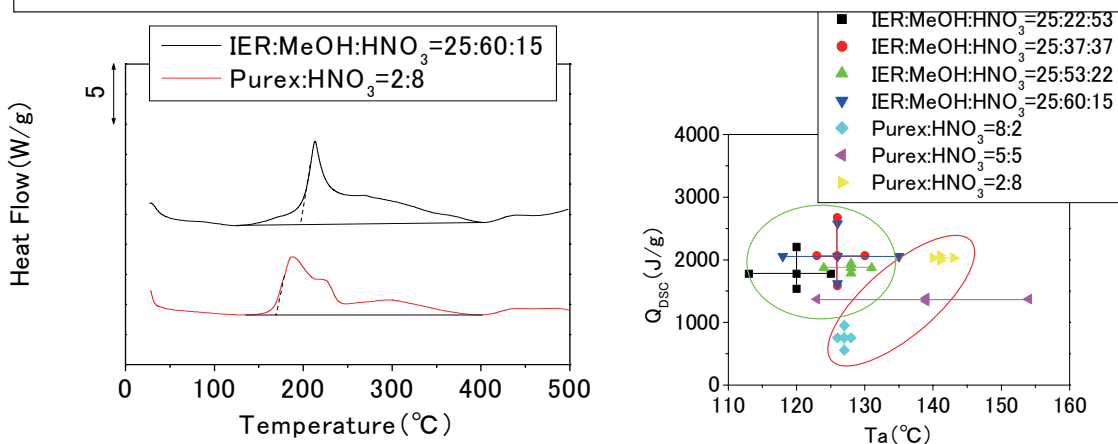


IER/メタノール/8N硝酸混合系

- IER/硝酸、メタノール/硝酸の二成分系でも、発熱反応が検出
→特にIER/硝酸では顕著な発熱
- 三成分系では、硝酸量が増加するとともに、新たな発熱ピークが出現
- 発熱開始温度が110-140°C程度であり、発熱量も多いため**発火・爆発には注意が必要**



IER/メタノール/酸系とPUREX溶媒/硝酸系の比較



- 両者とも大きい発熱を示す、温度, 発熱量を比較
- Ta, Q_{DSC}については差が大きい
- DSCレベルでは、IER系がPUREX系より若干反応性が高い。

グラムスケール加熱実験

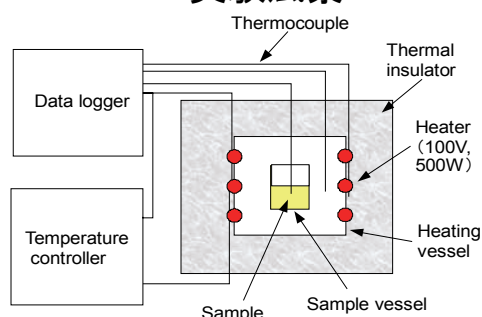
- 爆発小ピット(直径3m x 高さ3m)、爆薬換算200gまでの実験が可能、スクラバー完備
- 自作の断熱炉を用いて加熱
- 計測項目(常速ビデオ、温度計測)



実験風景



爆発小ピット



断熱炉模式図

試験管加熱実験

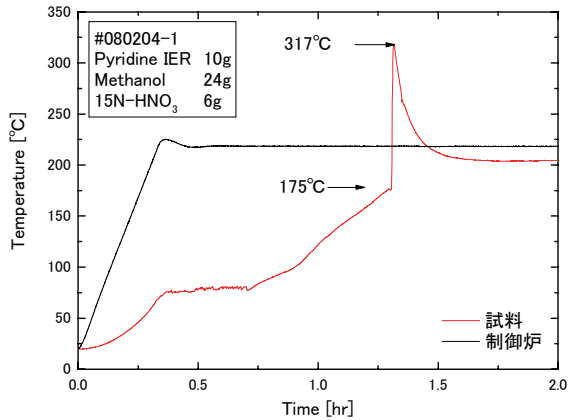
- 中型試験管(Φ30x200mm、110ml)に穴径5mmのシリコン栓
- 試験管充填量は30%程度



試験前の試料

IERグラムスケール加熱試験(220°C)

TPR/MeOH/15N-HNO₃=10g/24g/6g
断熱炉 220°C

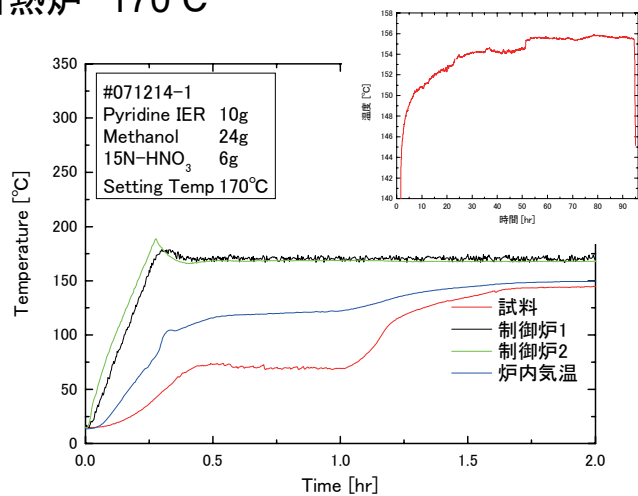


175°Cで、激しい発熱(発火)反応

IERグラムスケール加熱試験(170°C)

TPR/MeOH/15NHNO₃=10g/24g/6g
断熱炉 170°C

- 170°C保持の場合は、激しい反応は観察されない。
- 100h(4days)保持しても、試料は約160°Cに到達するが、発火・爆発には至らない。

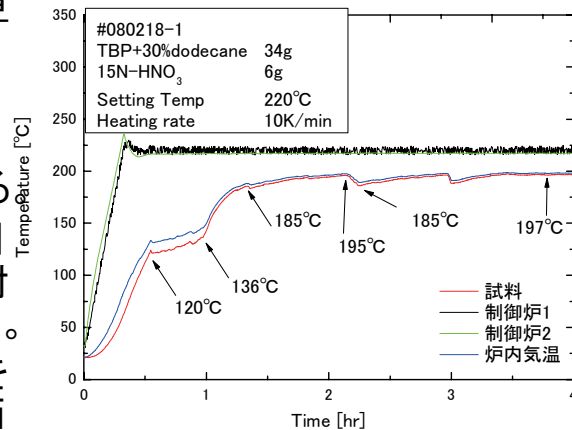


グラムスケール加熱試験(PUREX溶媒)

TBP+30%dodecane/15N-HNO₃=34g/6g

断熱炉 220°C

- 120°Cから136°Cにゆるやかに上昇しているこれは硝酸の沸点を示している。
- 硝酸が蒸発もしくはTBPと反応後、185°Cまでゆるやかに上昇している
- その後、185°Cと195°Cの温度範囲で上下している。これは、溶液が対流をおこなっているためと考えられる。
- 発火・爆発は起こらないが、攪拌を行っていないため反応は過小評価されている。



まとめ1

- 熱分析において塩素型樹脂／メタノール／1N塩酸3成分系混合物では、大きな吸・発熱は確認されなかった。よって、**発火・爆発に関して特段の注意は必要ない。**
- 熱分析において硝酸型樹脂／メタノール／8N硝酸3成分系混合物では、110°C付近から発熱が確認された。220°C付近に発熱ピークが確認された。
- 3成分の重量比を変化させると、硝酸型樹脂／メタノール／8N硝酸の重量比が25:37:37のときに発熱量が最も大きくなり、約2600J/gとなった。
- 硝酸型樹脂／メタノール／8N硝酸の混合物を断熱炉で加熱したところ白黄煙を出して急激に温度上昇した。**硝酸型樹脂／メタノール／8N硝酸の混合物は、潜在的に発火危険性があるため運転温度に注意が必要である。**

まとめ2

- 熱分析においてPUREX溶媒／3N硝酸2成分系混合物(容積比1:1)では, 125°C付近から発熱が確認され, 発熱量は約1900J/gであった。
- 断熱炉試験では200°Cに達しても急激な発熱は起こらなかった。しかしながら、本研究では攪拌を行っていない。
- PUREX系は攪拌すれば酸と有機物の接触面積が増え、急激な発熱が観測される可能性が高い。

耐圧ガラス装置(今年度導入)

- ガラス容量: 300mL/500mL、**攪拌速度: 0-1000rpm**、温度: RT-180°C、耐圧: 1MPa
- ガラス容器に金属が蒸着されており、**可視化状態で加熱が可能**
- アクセスポート: in, out, 攪拌, 圧力
- 温度、圧力、画像データの取得
- TBP/硝酸の攪拌下の反応性評価を実施予定(H20年度)



産総研とは？

独立行政法人 産業技術総合研究所 ← 旧 通商産業省 工業技術院
研究者数：約2400人



大学では主に先端的な基礎研究を行っています。一方、企業はビジネスに結びつけるための応用技術の開発を主体に行っています。産総研は、民間企業と大学の研究所を結びつける、中間的な研究体制をとっています。(http://www.aist.go.jp)

爆発安全研究コアの歴史

- 1900年 東京工業試験所(平塚) 第7部
- 1979年 化学技術研究所(つくば移転) 安全化学部
- 1993年 物質工学工業技術研究所 極限反応部
- 2001年(独)産業技術総合研究所 物質プロセス研究部門
- 2002年 爆発安全研究センター 発足(4/15)
- 2007年 爆発安全研究コア 環境管理技術研究部門
- 2008年 爆発安全研究コア 安全科学研究部門

火薬工学実験棟

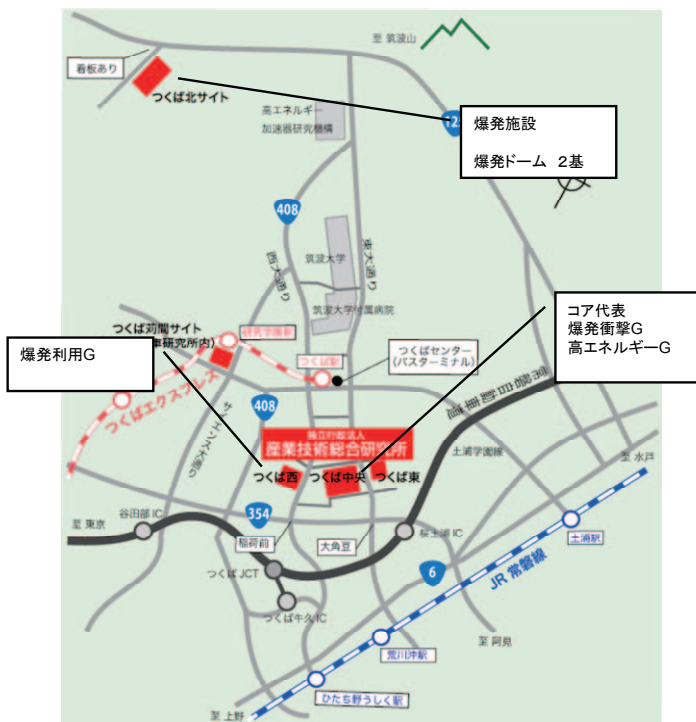
火薬類・高圧ガスの保安、利用技術、基礎研究
近年は産学官共同研究が非常に盛ん……。



爆発安全研究コアの概要

- 安全科学研究部門(設立:2008年4月1日、10研究グループ)
2008年3月末まで存在した3研究ユニット、爆発安全研究コア、化学物質リスク管理研究センター、ライフサイクルアセスメント研究センターを統合
- コア設立:2007年4月1日
- 組織:3研究グループ(爆発衝撃研究G、高エネルギー物質研究G、爆発利用・産業保安研究G)
- コアスタッフ(2008年4月1日現在、約70名)

常勤職員	: 17(専任:14)
契約職員	: 29
テクニカルスタッフ	: 15
特別研究員(PD)	: 6
アシスタント	: 3
シニアリサーチャー	: 1
招聘研究員	: 2
顧問	: 2
派遣職員	: 6
産官学制度来所者	: 13



北センター実験場

化学的な爆発の総合研究

野外実験
(Black Powder 50kg)

原子力関連施設の安全
HNO₃ (conc.) +
organic chemicals

事故調査

ロケットの打ち揚げ安全

法律改正のための基礎データ取得

国家プロジェクトへの寄与

危険物の輸送安全 TDG, GHS

遺棄化学兵器(ACW)

化学物質規制の国際協調

水素スタンド(北千住)

なぜ、爆発安全は重要か

- 爆発事故はめったに起こらないが、起こると甚大な被害
- 火薬類以外でも爆発災害が起こっている
- ロケット打ち揚げや原子力施設も爆発の危険性
- 近年、クローズアップされている
旧日本軍の化学兵器の処理
テロ対策

2005/11 中国吉林省のアニリンプラントが爆発

(反応暴走か?)

松花江に有害物が流出

産総研爆発安全研究コアのご紹介



爆薬200g程度の爆発実験
自然発火・反応暴走試験等

野外小型爆発ピット



水中爆発用水槽直径8m、深さ5m



北サイト実験場

(爆発チャンバー2基 + 大空間実験室)

爆発時の放出エネルギーの精密測定を行う、
試料量～50g



10m³ 爆発チャンバー

共同研究・受託研究等

- 爆発性予測
- 爆発物探知技術
- 化学プラントの安全
- 次世代花火開発
- ACW等廃棄物処理安全技術
- 火薬類行政対応

等で件数20件以上

近年民間企業の依頼が多数・・・。

連絡先：〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1
中央第5事業所5-3A棟
爆発安全研究コア
高エネルギー物質研究グループ
http://unit.aist.go.jp/escore/ems_index.htm
TEL 029-861-4785 FAX 029-861-4784

8. 長寿命核分裂生成物 (LLFP) の同位体分離技術

－レーザーによる Cs-135 の分離に関する考察と提案－

日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門

光量子科学研究ユニット レーザー物質制御研究グループ

横山 淳

序論

セシウム (Cs) の放射性同位元素である Cs-135 は半減期が 2.3×10^6 年と非常に長く、水への溶解度が高いため地層処分に際して地下水への浸出が懸念され、長期にわたる放射性廃棄物の環境負荷低減の観点から ^{135}Cs の中性子照射による核変換が望まれている。しかし、放射性廃棄物中に共存する ^{133}Cs は、中性子吸収により ^{135}Cs に変換してしまうので、核変換を行う前に ^{133}Cs と ^{135}Cs の同位体分離が必要となる¹⁾。

レーザー同位体分離法は、遠心分離法やガス拡散法などウラン濃縮に用いられてきた方法と比べて原理的に非常に大きい分離係数が得られるため装置がコンパクトになること、稼動部分が少なくメンテナンスが容易になるなど放射性廃棄物の同位体分離に適すると期待されるが、今まで Cs のレーザー同位体分離の研究例はない。

我々は、赤外多光子解離によるシリコン²⁾及び酸素同位体分離³⁾、狭帯域波長可変レーザーの開発⁴⁾、ルビジウム (Rb) 同位体の選択的光イオン化、量子制御による Cs 近接準位の選択的励起⁵⁾、CsI のポテンシャル曲線の量子化学計算および振動エネルギーにおける同位体シフトの計算⁶⁾などのレーザー同位体分離及びそれに役立つ基礎過程の研究を進めてきているが、本講演では Cs の同位体分離に関する取り組みに焦点を絞って紹介する。

1. レーザー化学法による Cs 同位体分離の検討

特定の同位体原子を選択的に励起し、他の分子と化学反応を起こさせることで励起した同位体を反応生成物に濃縮するレーザー化学法という手法を用いて、Cs と同じアルカリ金属である Rb の同位体分離の原理実証がアルメニア科学アカデミー物理学研究所で行われた。これは、 $5 \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5 \ ^2P_{3/2}$ 遷移における ^{85}Rb と ^{87}Rb の同位体シフト (1.5GHz) を利用して ^{85}Rb を選択的に $5 \ ^2P_{3/2}$ 状態へ励起した後に水素分子 (H_2) と

反応させることで、反応生成物である RbH 中に濃縮した¹⁾。しかしながら、この方法をセシウムに適用しようとする、 ^{133}Cs と ^{135}Cs の同位体シフト (数十MHz) が原子の運動に

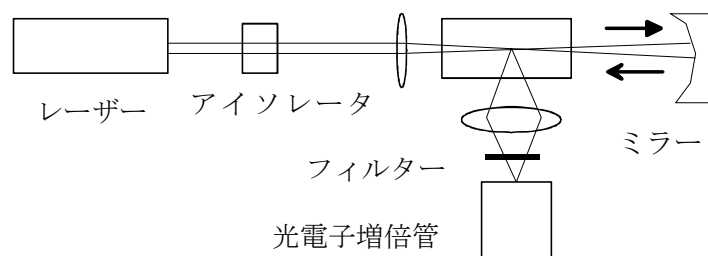


図1 2光子吸収実験の概略図

起因するドップラー線幅 (約 500MHz) より小さいため、通常の 1 光子吸収では ^{133}Cs あるいは ^{135}Cs の一方を選択的に励起できないという問題点がある。そこで、我々はドップラーフリーの励起を行なうことを計画している。具体的には、レーザー線幅が Cs の同位体シフトと同程度 (約 20MHz) の我々が開発した狭帯域波長可変レーザーからの光を対向して Cs 蒸気の封入されたセルに入れる (図 1 参照) ことで 2 光子吸収を起こさせて、ドップラー線幅に影響されない $6^2\text{S}_{1/2}$ 状態から 7^2D_J ($J=3/2$ あるいは $5/2$) 状態への選択的励起実験を行なう。セシウム の安定同位体は、 ^{133}Cs のみなのでコールド実験で同位体分離

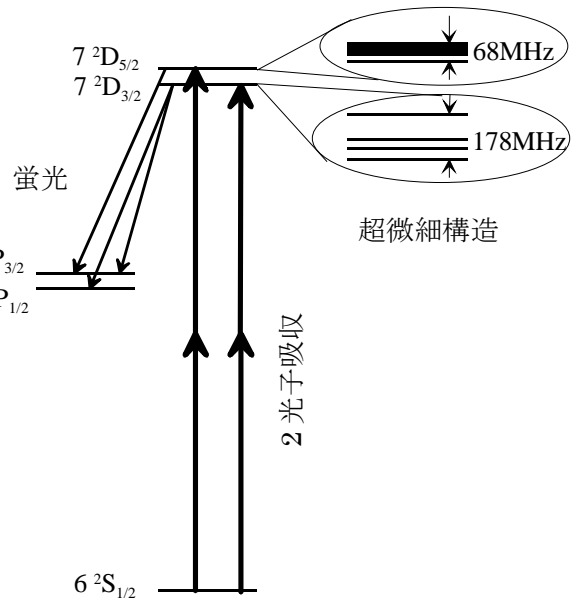


図 2 励起スキーム

を行うことは出来ないが、 7^2D_J 状態には同位体シフトと同程度の間隔 (10~70MHz) で分裂した状態 (超微細構造) があるので、その準位間の選択的励起により同位体選択励起を模擬する。各励起状態への励起割合は、 7^2D_J 状態から 6^2P_J 状態への蛍光をモニターすることで測定する。(図 2 参照)

2. 量子制御による CsI の同位体選択的振動励起

超短パルスレーザーパルスの波形、波長および位相を制御した量子制御による Cs 同位体分離の取り組みも行っている。我々は、量子制御技術の選択励起への有効性をレーザーのスペクトル幅 (1.1×10^4 GHz) より狭い準位間隔 (6.3×10^2 GHz) にある Cs の 2 つの励起状態 ($7^2\text{D}_{5/2}$ 及び $7^2\text{D}_{3/2}$) の内的一方に選択的に励起する (図 3 参照) ことで実証した⁴⁾。この実験は、2 光子吸収で $7^2\text{D}_{3/2}$ 及び $7^2\text{D}_{1/2}$ 状態へ励起可能な波長の 2 つのレーザーパルスを与える遅延時間を与えて Cs 原子に照射し、2 つのパルスの位相差を変える事で図 3 に示すように 2 つの状態への励起確率をコントロールし、その結果選択比 ($7^2\text{D}_{5/2}$ 状態への励起確率 / $7^2\text{D}_{3/2}$ 状態への励起確率) を大きく変えることに成功した。

我々は、このような量子制御の技術を用いて CsI の振動状態を制御し ^{135}CsI を選択的に分解さ

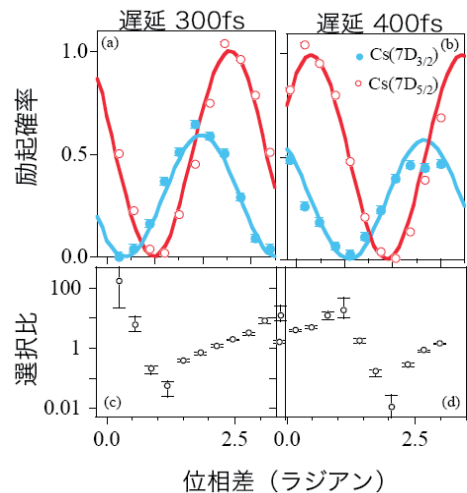


図 3 量子制御による Cs の選択的励起結果

せるための研究を進めている。その一環として、CsI のポテンシャルエネルギー曲線の量子化学計算および ^{133}CsI と ^{135}CsI の振動エネルギー差（同位体シフト）の計算を行なった⁵⁾。その結果、振動基底状態ではわずか 0.2 cm^{-1} の同位体シフトしかないが高振動励起状態では 30cm^{-1} もの大きな同位体シフトが生まれることを明らかにした。この大きな同位体シフトが利用できるように、高振動状態へ効率よく同位体選択励起可能な手法の開発を実験及び理論計算により行っている。

引用文献

- 1) V. Chaltikyan, A. Papoyan, H.Oshita, H.Shiotani, K.Ono, M.Ishikawa, and M. Ozawa, J. Radioanal. Nucl. Chem. (in press).
- 2) A. Yokoyama, H. Ohba, M. Hashimoto, K. Katsumata, H. Akagi, T. Ishii, A. Ohya and S. Arai, Appl. Phys. B **79**, 883-889 (2004)
- 3) A. Yokoyama, K. Katsumata, H. Ohba, H. Akagi, M. Saeki, and K. Yokoyama, J. Phys. Chem A **112**, 6571-6577 (2008)
- 4) K. Tamura, Apl. Opt. **46**, 5924-5927 (2007)
- 5) H. Yamada, K. Yokoyama, Y. Teranishi, A. Sugita, T. Shirai, M. Aoyama, Y. Akahane, N. Inoue, H. Ueda, K. Yamakawa, A. Yokoyama, M. Kawasaki, and H. Nakamura, Phy. Rev. A **72**, 063404 (2005).
- 6) Y. Kurosaki, L. Matsuoka, K. Yokoyama, and A. Yokoyama, J. Chem. Phys. **128**, 024301 (2008)

長寿命核分裂生成物(LLFP)の同位体分離技術

- レーザーによるCs-135の分離に関する考察と提案 -



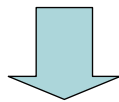
日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門
光量子科学研究ユニット・レーザー物質制御研究グループ



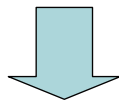
横山 淳

セシウム同位体分離の意義

- 放射性廃棄物の残留放射能低減(環境負荷低減)、処理負担低減、資源の有効利用等
- ^{135}Cs は長寿命(半減期 2.3×10^6 年)で水溶性のため環境影響が大きい



中性子照射による核変換
問題点: 共存する ^{133}Cs の中性子照射による ^{135}Cs 生成

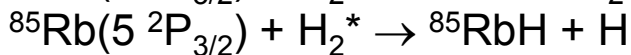
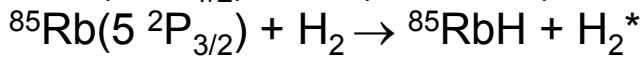
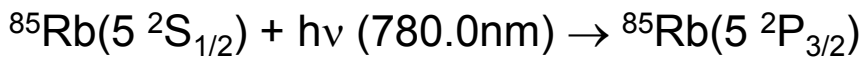


Cs同位体分離

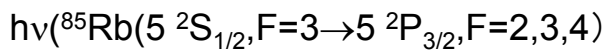
Cs同位体分離への取り組み

- 周波数領域での同位体分離
レーザー化学法 ($\text{Cs}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$)
- 時間領域での同位体分離
量子制御による振動状態制御

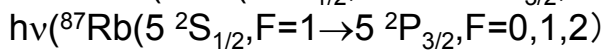
レーザー化学法(Rb同位体分離)



^{85}Rb と ^{87}Rb の同位体シフト



$$- h\nu(^{87}\text{Rb}(5\ ^2\text{S}_{1/2}, F=2 \rightarrow 5\ ^2\text{P}_{3/2}, F=1,2,3)) = 1.5\ \text{GHz}$$



$$- h\nu(^{85}\text{Rb}(5\ ^2\text{S}_{1/2}, F=2 \rightarrow 5\ ^2\text{P}_{3/2}, F=1,2,3)) = 2.5\ \text{GHz}$$

(ドップラー線幅: 約500 MHz)

同位体分離実験

V. Chaltikyan et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. (in press)



レーザー化学法 (Cs同位体分離)

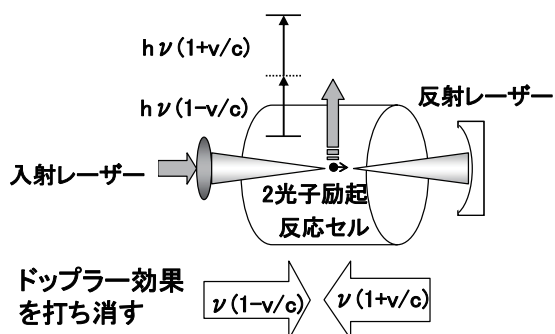
Csに適用する場合の問題点:

ドップラー幅が同位体シフトより大きい

$\left\{ \begin{array}{l} {}^{133}\text{Cs} \text{と} {}^{135}\text{Cs} \text{の同位体シフト: 約} 200 \text{ MHz (} 6 \text{ } ^2\text{S}_{1/2}, F=4 \rightarrow 6 \text{ } ^2\text{P}_{3/2}, F=5 \text{ 遷移)} \\ \text{ドップラー線幅: 約} 500 \text{ MHz} \end{array} \right\}$

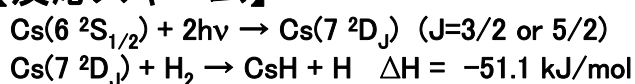


ドップラーフリー2光子吸収



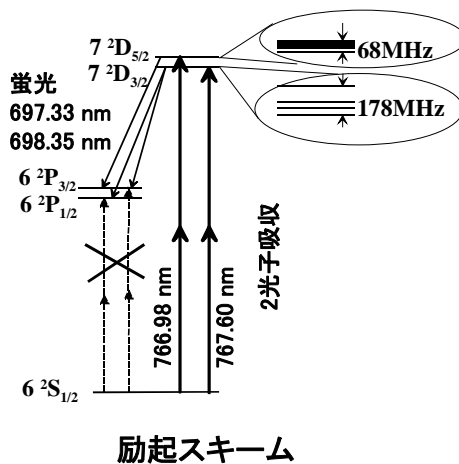
レーザー化学法 (Cs同位体分離)

【反応スキーム】



【コールド試験へ向けた計画】

- ・励起用光源の開発
- ・2光子吸収による選択励起
 - ^{85}Rb , ^{87}Rb の同位体選択励起
 - ^{133}Cs の超微細構造選択励起

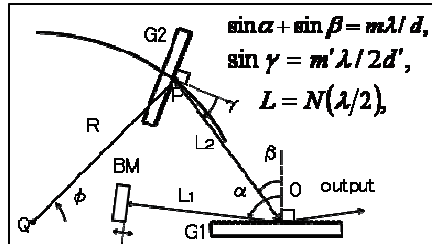


励起スキーム

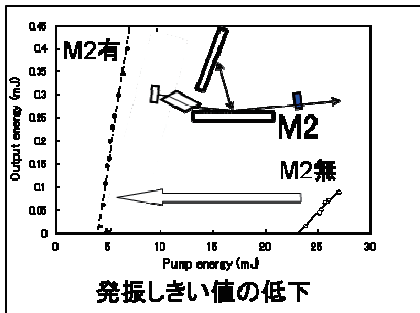
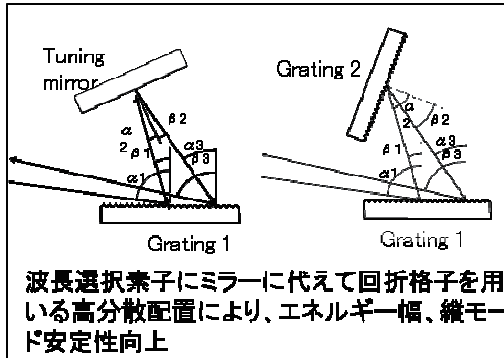
2光子励起選択則:
 $^2\text{S} \leftrightarrow ^2\text{D}$, $^2\text{S} \leftrightarrow ^2\text{S}$
 $\Delta J=0, \pm 1, \pm 2$
 $(J=0 \leftrightarrow J=0, J=1/2 \leftrightarrow J=1/2, J=1 \leftrightarrow J=0)$

励起用光源の開発

- 高分散配置 (エネルギー幅, モード安定性向上)
- 波長掃引方法 (SLM scan)
- マスタースレーブ2重共振器構造 (損失が少なく発振しきい値低下)
- 増幅段により出力増加 (~10mJ)

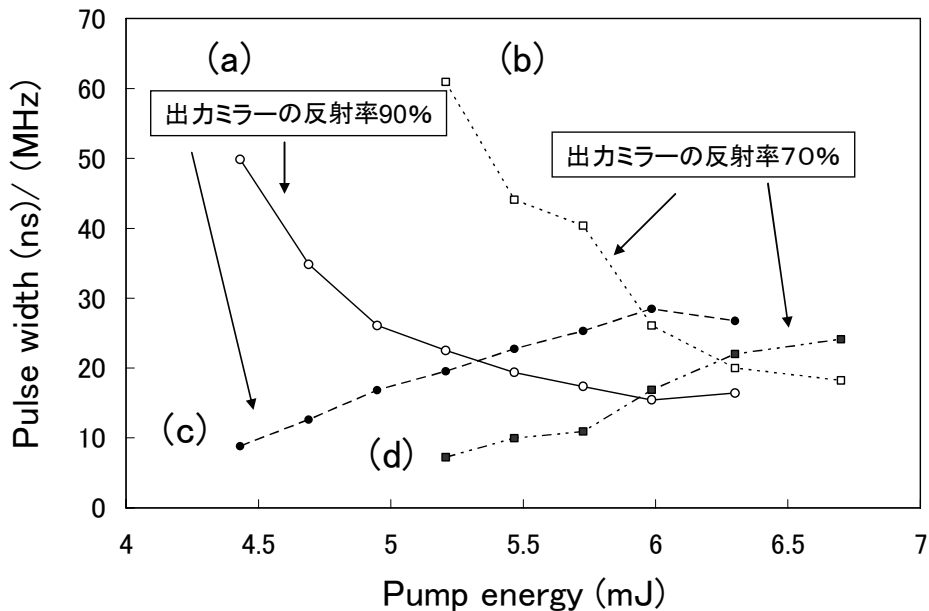


波長掃引スキーム(式を満たす方式)



励起用光源のスペクトル幅

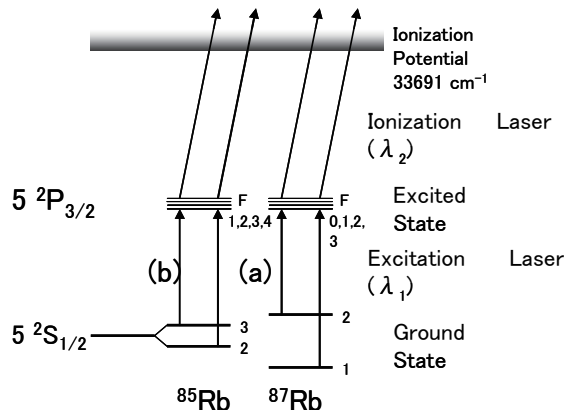
出力パルス時間幅(a)(b)とスペクトル幅(c)(d)



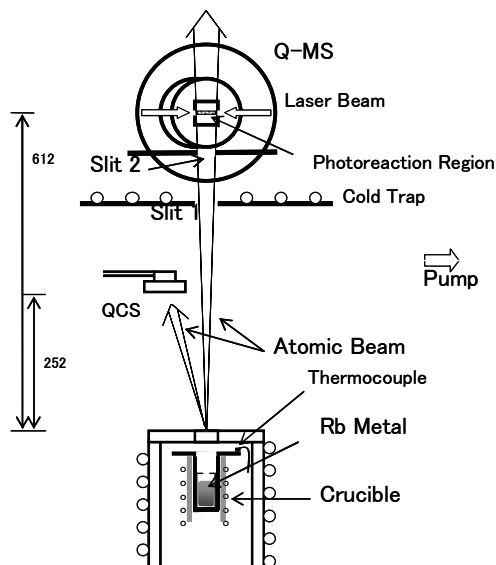
スペクトル幅は分離可能な領域にある ($\Delta E=20\sim30\text{MHz}$)

光イオン化試験 (1)

- 開発レーザーの同位体分離特性評価
- ルビジウム(Rb)光イオン化(2波長2段階)
- 組成比 0.722 (^{85}Rb); 0.278 (^{87}Rb)
- 原子ビーム(ドップラー広がりを制限)



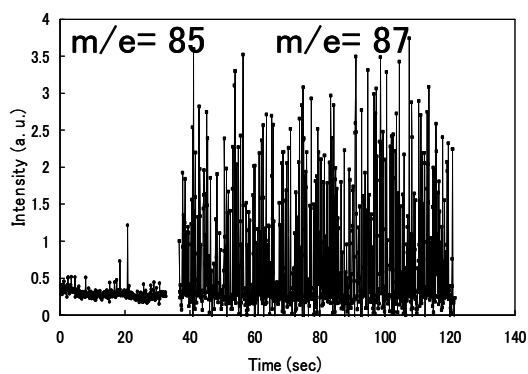
分離スキーム; (a),(b) 約1GHz離れた共鳴線



金属蒸発部と検出部

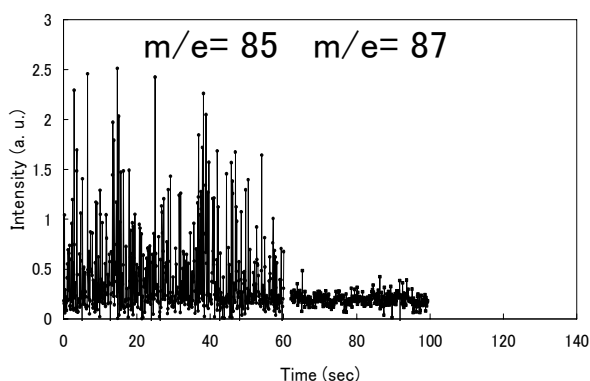
光イオン化試験 (2)

(a)



光イオン化生成イオン信号

(b)



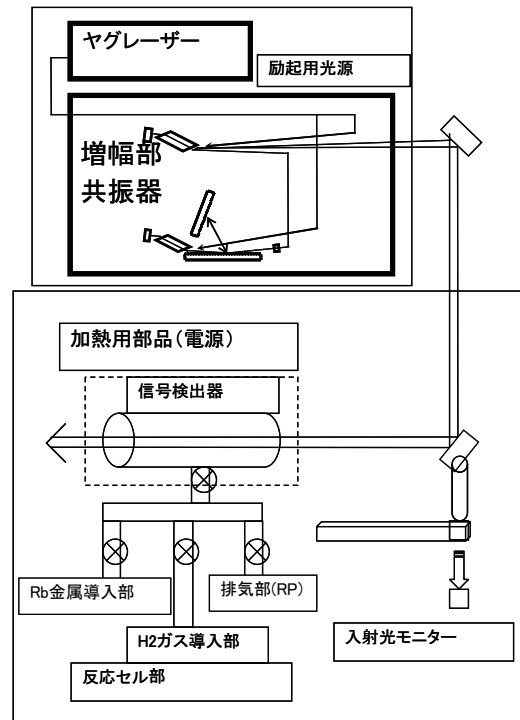
同位体選択的励起が可能

計画と準備状況

レーザー化学法への適応試験

1光子励起反応試験(Rb)

- 分離セル等手配・設置(H20年度部品手配中)
- 水素ガス、金属試料導入、セル加熱等試験
- 生成物の収量、選択性等を測定

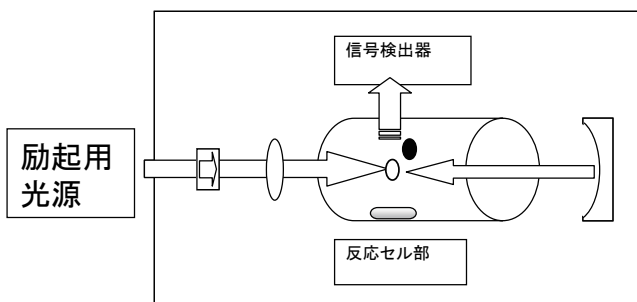


計画

2光子励起反応試験(Rb, Cs)

- 収量、選択性のガス圧、金属蒸気密度、励起核種の依存性等の測定

- 励起における選択性の検討
- エネルギー移動等選択性損失機構の検討
- 原子レーザー法との特徴、得失の比較



2光子励起実験

時間領域での同位体分離

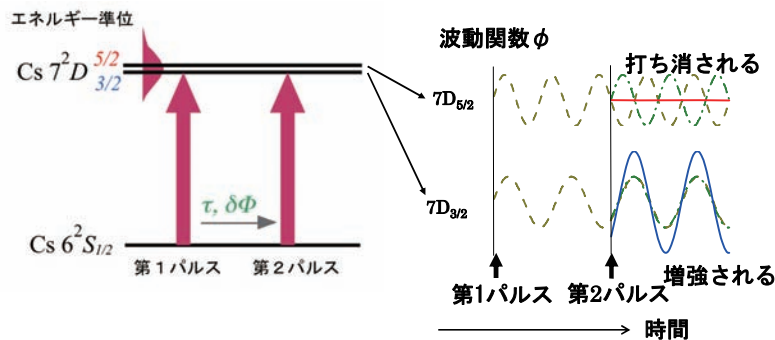
- 量子制御による振動状態制御 -

【量子制御】

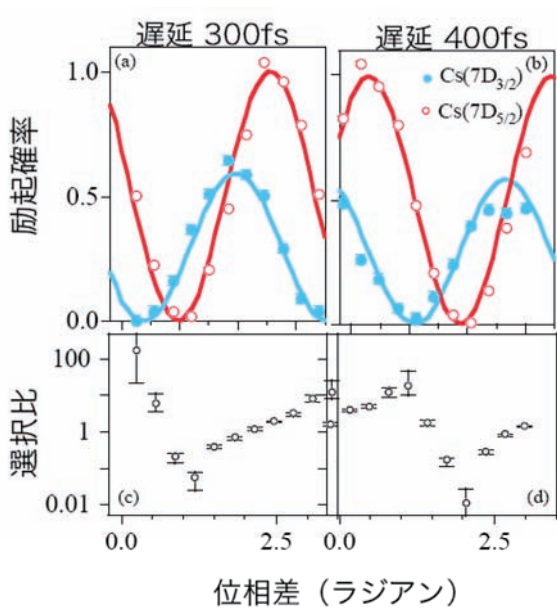
レーザーパルス波形(強度、中心波長、位相)を制御して励起波動関数を制御する。

量子制御の例:

位相制御によるCs($7^2D_{3/2}$, $7^2D_{5/2}$)の選択励起



位相制御によるCs($7^2D_{3/2}$, $7^2D_{5/2}$)の選択励起
- 実験結果 -



励起振幅の理論式

$$A_j \propto 1 + \exp\{i\{(2\omega_0 - \omega_j)\tau + 2\delta\Phi\}\}$$

コントラスト(最大選択比/最小選択比)
1600
(単純なフーリエ限界パルス励起の場合、5.6psのパルス幅が必要)

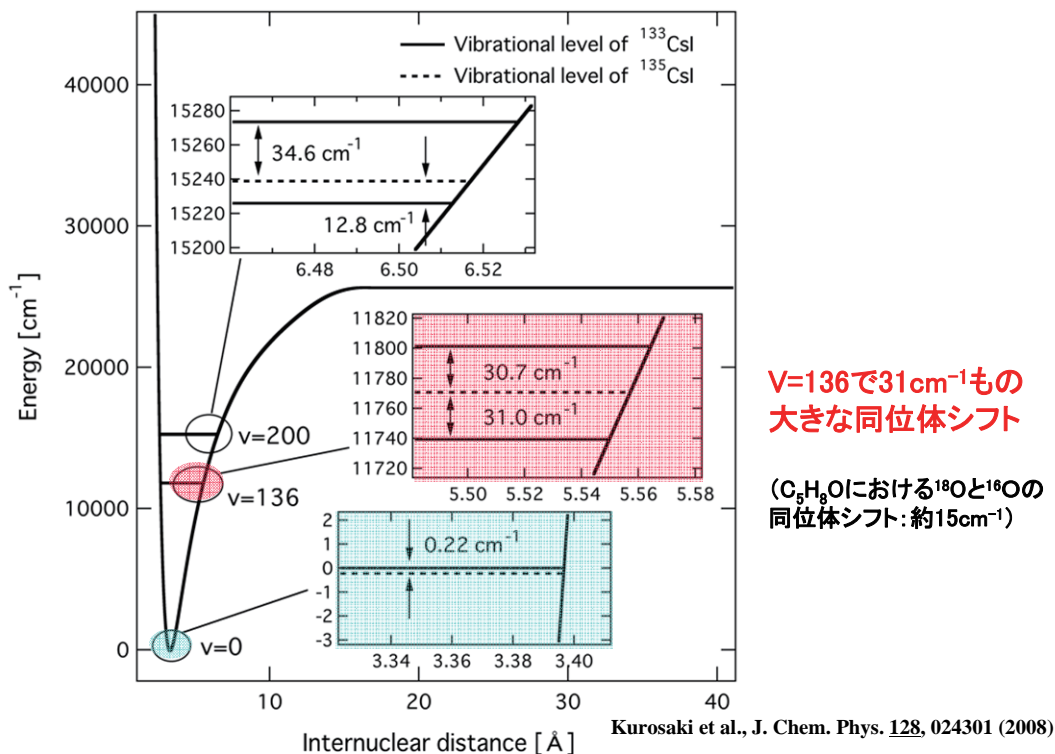


超高速でほぼ完全な選択励起に成功

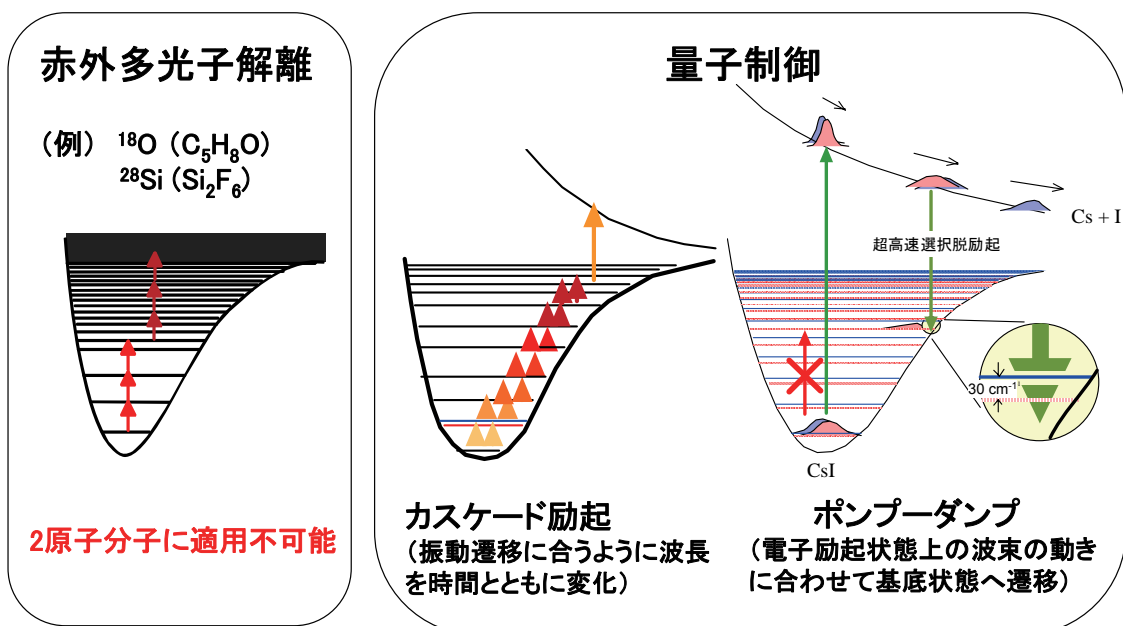
Yamada et al., Phys. Rev. A **72**, 063404 (2005)

CsIの振動状態制御

- ポテンシャルエネルギー曲線の量子化学計算 -



振動励起法



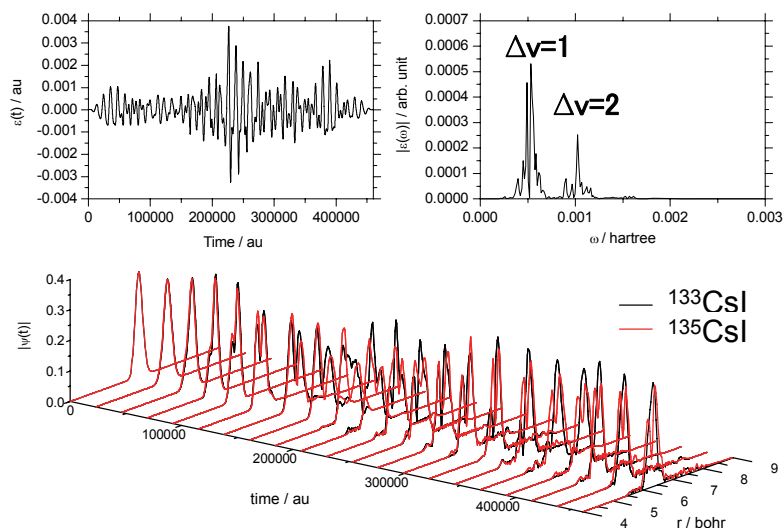
CsIの同位体選択的振動励起

- 最適制御理論による最適励起パルスの計算 -

Initial : ^{133}CsI ($v = 0$); ^{135}CsI ($v = 0$)

Target: ^{133}CsI ($v = 0$); ^{135}CsI ($v = 1$)

T = 460000 au (~ 11.1 ps)



100%の選択的振動励起を達成し得る最適パルスが理論的に見出された

まとめ(今後の計画)

【レーザー化学法】

- ・ 狭帯域(最小20MHz)、波長可変(750~810nm)レーザー開発
- ・ 2光子ドップラーフリーCs励起の検討($6\ ^2S_{1/2} \rightarrow 7\ ^2D_{3/2, 5/2}$ 遷移における超微細構造選択励起)
- ・ Rb同位体選択2光子励起の検討

【量子制御】

- ・ 選択的振動励起法の検討(ポンプ-ダンプ、インパルスブラマン遷移、CARS等)
- ・ THz光源の開発CsI振動状態のカスケード励起の実証
- ・ 最適パルス波形および励起メカニズムの理論的検討

謝 辞

- 田村浩司研究副主幹(レーザー化学法)
- 横山啓一研究主幹、黒崎譲研究副主幹、松岡雷士博士研究員、笠島辰也研究員(量子制御)
- 小澤正基研究主幹(オリエント研究、レーザー化学法の情報提供)

9. レアメタル概論

東京大学 生産技術研究所 岡部 徹

テレビやパソコン、携帯電話など、ハイテクと呼ばれる機器には多種多様のレアメタルが使われている。普段、何気なく使っている携帯電話の液晶パネルにはインジウム、ハイブリータのモータにはネオジウム、小型の高性能コンデンサにはタンタルなど、使用例は枚挙に暇がない。ハイテク機器の頭脳である LSI など、レアメタルとその化合物の塊であり、薄型テレビ、ハイブリッド自動車、太陽電池などにも多くのレアメタルが不可欠である。日常的には直接目にするものは少ないものの、レアメタルがなければ豊かな社会は成り立たないと言っても過言ではない。先進国、とくに工業国では、多量のレアメタルが必要となる。

一般にはあまり知られてないが、日本は世界に冠たるレアメタルの生産大国である。資源を全量輸入し、人件費とエネルギーコストが高く、とても厳しい環境規制があるなどの多くのハンディを負いながらも、日本は多くのレアメタルを生産し、富を生み続けている。とくに、ハイテク素材に使われるレアメタルの生産技術とその開発力、関連する環境技術に関しては常に世界をリードしており、今後も暫くは「世界のトップランナー」であり続けるであろう。

レアメタルは、種類や用途についても多様であり、その分類方法は人によって千差万別ある。図1は、普段、周期表を目にすることがない一般の人に対し、著者が説明に利用しているレアメタルの分類法の一例である。「空飛ぶレアメタル」、「走るレアメタル」などの分類法は、科学的ではないが、レアメタルの歴史や今後の動向を理解する上で有用である。

これまでレアメタルは、主として電子材料や磁性材料、合金材料、あるいは、触媒材料として利用されてきた。製品中の部品の内部に使われるため、通常的生活では直接目にするものがなく、馴染みの少ない元素である。しかし、デジタル機器の高性能化と普及に伴ってレアメタルの用途が拡大し、需要が増大した結果、「①電子材料用レアメタル」の中には価格が高騰するものも多くなった。

最近、価格の急騰を背景に、“枯渇”や“供給障害”が騒がれ、メディアに登場して一般の話題となるレアメタルも多いようである。とくに、自動車の排ガスを浄化するのに不可欠なプラチナ (Pt) などの白金族金属や、液晶パネルの透明電極に必要なインジウム (In) などのレアメタルについては、“枯渇”が騒がれ、メディアでも頻繁に報道された。

レアメタルというと、「レアメタル→稀少金属→枯渇」という構図でメディアでも騒がれることが多いようである。しかし実際は、報道の多くは、偏見あるいは誤解、情報操作によるものが多い。現実的には、レアメタルは、当面、枯渇の心配はない。意外かもしれないが、現在、枯渇の心配が懸念されるのは、レアメタルではなく、銅や鉛、亜鉛などの生産量が桁違いに大きく一般的に馴染みが深いベースメタルである。

日本はレアメタルの大量消費国であるため、製品やスクラップという形で国内に膨大な

量のレアメタルが蓄積されている。レアメタルを含む廃棄物は、見方を変えると貴重なレアメタル資源である。これらのレアメタルの多くは都市に蓄積されるため「都市鉱山」とも言われている。ハイテク機器が開発されるたびに、レアメタル素材の新規用途が生まれ、同時に新たなリサイクル技術の開発が必要となる。工業製品の廃棄物の中からレアメタルを効率良く回収する技術は、“現代の錬金術”ともいわれており、今後重要となる技術分野である。

日本は、これまでは、高品質のレアメタルを、より低いコストで製造する技術開発力で世界をリードしてきた。今後は、これらの先端技術に加え、採掘や製錬に伴って生じる地球環境への負荷を低減する環境技術、使用量の低減や代替材料の開発、さらには、リサイクル技術の開発などを通じて、日本は世界に貢献することになるであろう。スクラップから有価なレアメタルを効率良く回収する技術の開発は、環境保全という観点からだけでなく、資源セキュリティ上も重要な技術となる。したがって、今後は、都市鉱山の有効利用の重要性が増すであろう。

資源を持たない日本にとって、質の高い“人的資源”の育成も重要な課題である。産業界、行政、大学などが連携して優秀な人材の育成を行い、レアメタルに関する高度な技術開発を続ける必要がある。しかし実際は、レアメタルの製錬や関連する技術開発に興味を示す若い人材が少なくなっているのが実情である。日本のように豊かな社会においては、陰で豊かな社会を支えているレアメタルの重要性が見えにくくなっているのが一因かもしれない。しかし、今後は、自動車などの高性能化、高機能化が進展するため、多量のレアメタルが必要となるため、「走るレアメタル」の重要性は世界的規模で一層増大するであろう。優良な鉱物資源をほとんど有していない日本は、豊かさの源泉である鉱物資源の確保だけでなく、人的資源の育成についても、長期的かつ世界的な展望をもって重点的に取り組む必要があると考えられる。

今後も、日本が世界に冠たるレアメタルの生産大国・技術“超”大国として世界をリードし続け、豊かな社会に貢献することを願いつつ、本講演ではレアメタルの現状と最近の話題について概説する。

参考文献：

岡部徹: 'レアメタルの実情と日本の課題', 工業材料, vol.55, no.8 (2007) pp.18-25.

岡部徹: 'レアメタルにまつわる誤解', 現代化学, no.448, (7月号), (2008) pp.16-21.

岡部徹: '電子材料用レアメタルの現状', エレクトロニクス実装学会誌, vol.11, no.6, (2008) pp.396-402.

レアメタルの定義

- ① 資源的に希少な金属 (賦存量が少ない元素)
→白金族金属 (Pt, Rh, Pd), 金(Au), インジウム (In),
ガリウム (Ga), タンタル (Ta), ジスプロシウム (Dy), ...
- ② 資源的に豊富でも、メタルを得るのが困難な金属
→チタン (Ti), シリコン (Si), マグネシウム (Mg), ...
- ③ 資源的に豊富でも、鉱石の品位が低い金属
→バナジウム (V), スカンジウム (Sc), ...

レアメタルの用途別

- ① 電子材料用レアメタル (デジタル素材用レアメタル)
→半導体 (Si, Ge, GaAs)
→磁性材料 (Nd, Dy, Sm, Co, ...)
→各種電子材料 (In, Ta, Li, Ba, Sr, ...)
- ② 合金用レアメタル
→工具用特殊合金 (W, Co, Ta, ...)
→鉄鋼添加用 (V, Cr, Mo, Nb, ...)
- ③ 航空・宇宙材料用レアメタル (空飛ぶレアメタル)
→航空機材料 (Ti, Ni 基超合金, Re, PGMs, Al-Sc 合金, ...)
- ④ 自動車用レアメタル (走るレアメタル)
→合金添加元素 (Mo, V, Nb, Ti ...)
→磁石材料 (Nd, Dy, Sm, Co, Tb)
→触媒 (Pt, Pd, Rh, ...)
- ⑤ 原子力用レアメタル
→原子炉用材料 (Zr, Hf, 特殊合金, ...)
→放射性廃棄物 (PGMs, ...)
- ⑥ 医療・生体用レアメタル
→生体材料 (Ti, Nb, Ta, ...)
→薬品・健康食品
- ⑦ 化学用レアメタル、その他
→触媒材料 (V, Ru, Pt, ...)

レアメタルの用途。これまでは、電子材料用、合金用、航空機材料用のレアメタルが主な需要であった。今後は、自動車用の「走るレアメタル」の需要が大幅に増大する。

図1 レアメタルの定義や主な用途

レアメタル概論



東京大学 生産技術研究所
岡部 徹

特別講演:
レアメタル概論【特別講演1, 16:25-17:05】
第2回先進オリエント研究開発セミナー
平成20年11月7日[金]午後13:00時~18時45分)
主催: 日本原子力研究開発機構
原子力基礎工学研究開発部門
場所: 日本原子力研究開発機構 リコッティ
(多目的ホールまたは第1・2会議室)[東海駅前]
(2008.11.7)

 Institute of Industrial Science

1984~1993 京大 (学生)

B: **Ti**
M: **Ti**
D: **Nb, Ta, (Ti, Y, ...)**

1993~1995 マサチューセッツ工科大学 (ポスドク)

Ta, (Al, ...)

1995~2000 東北大 (助手)

早稲田研: **Ti, Nb, Ta, REMs (La, Pr, Dy, Tb...)**
梅津研: **Mo, Re, Ag, Cu, Ti, REMs (Nd),**

2001~ 東大(助教授・准教授)

初期: **Nb, Ta, PGMs (Pt, Rh)**
現在: **Ti, Sc, V, PGMs (Pt, Rh, Ru, Ir, ...)**
Nb, Ta, REMs (Nd, Dy, ...)

岡部研究室 (循環資源・材料プロセス工学、 2001年～)

未来材料:チタン・レアメタル

夢とロマンに満ちた
新素材プロセスの研究
を行っている

<http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp>

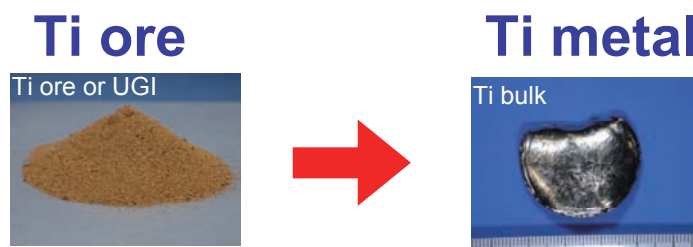
高度循環社会の確立を
目指した材料工学



レアメタルの環境調和型
リサイクル技術の開発

岡部研究室 (循環資源・材料プロセス工学)

- 高付加価値無機素材の高効率回収プロセスの開発
- チタンの製造プロセスの開発
- 電子材料用レアメタル粉末(Nb, Ta)の製造
- 貴金属などの高価なレアメタルの新規リサイクル技術の開発



鉍石から直接チタンを製造する研究

レアメタルの環境調和型 リサイクル技術の開発

本研究室では、国内に蓄積されているレアメタルを新しいリサイクル技術により有効利用し、資源セキュリティの安定性の向上を目指した基礎的な研究を展開している。

具体的には、PGMs (Pt, Rh)、REMs、Ta、In、W、Li、Ti、Siなどのレアメタルの環境調和型リサイクル技術の開発を行っている。



さらに、本研究分野の国際連携を推進し、本所がレアメタルのプロセス技術の世界の研究コアとして発展し、世界をリードすることを目指している。

レアメタルは、 豊かな生活に不可欠なメタルである



REMs (Nd, Dy, Sm, ...):

ハードディスク、携帯電話のバイブレータ
ハイブリッドカー・電気自動車のモータ



PGMs (Pt, Rh, Pd,...):

自動車排ガスの触媒、
燃料電池の触媒



In: 液晶、プラズマの透明電極

Ga: 青色発行ダイオード

Ta: 小型・高性能コンデンサ

レアメタルとは

- ①資源的に、稀少な金属 (賦存量が少ない元素)
→PGMs, In, Ga, Ta, Dy, ...
- ②資源的に豊富でも、メタルを得るのが困難な金属
→Ti, Si, Mg, ...
- ③資源的に豊富でも、鉱床の品位が低い金属
→Sc, V, ...

前述の定義以外にも、
以下の定義を加える場合もある。

④ 高純度等、特異な形態で優れた機能を発揮する元素
→ 超高純度鉄 (Fe), 高純度非鉄金属, ...

⑤ 少量、微量で特異な機能を発揮する元素
(高付加価値を実現できる元素)

⑥ これまで用途が少なく、工業的には未開発である元素
→ オスミウム (Os), アクチノイド, 超高純度金属, ...

そもそも、レアメタルとは・・・

The Periodic Table of the Elements

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B										I B	II B	III A	IV A	VA	VI A	VII A	VIII A			
Hydrogen 1 H 1.008	Rare Metals																Elements studied at Okabe lab.										Helium 2 He 4.003
Lithium 3 Li 6.941	Beryllium 4 Be 9.012	Rare Metals (Broad category)																Boron 5 B 10.81	Carbon 6 C 12.01	Nitrogen 7 N 14.01	Oxygen 8 O 16.00	Fluorine 9 F 19.00	Neon 10 Ne 20.18				
Sodium 11 Na 22.99	Magnesium 12 Mg 24.31																	Aluminum 13 Al 26.98	Silicon 14 Si 28.09	Phosphorus 15 P 30.97	Sulfur 16 S 32.07	Chlorine 17 Cl 35.45	Argon 18 Ar 39.95				
Potassium 19 K 39.10	Calcium 20 Ca 40.08	Scandium 21 Sc 44.96	Titanium 22 Ti 47.87	Vanadium 23 V 50.94	Chromium 24 Cr 52.00	Manganese 25 Mn 54.94	Iron 26 Fe 55.85	Cobalt 27 Co 58.93	Nickel 28 Ni 58.69	Copper 29 Cu 63.54	Zinc 30 Zn 65.39	Gallium 31 Ga 69.72	Germanium 32 Ge 72.61	Arsenic 33 As 74.92	Selenium 34 Se 78.96	Bromine 35 Br 79.90	Krypton 36 Kr 83.80										
Rubidium 37 Rb 85.47	Strontium 38 Sr 87.62	Yttrium 39 Y 88.91	Zirconium 40 Zr 91.22	Niobium 41 Nb 92.91	Molybdenum 42 Mo 95.94	Technetium 43 Tc (99)	Ruthenium 44 Ru 101.1	Rhodium 45 Rh 102.9	Palladium 46 Pd 106.4	Silver 47 Ag 107.9	Cadmium 48 Cd 112.4	Indium 49 In 114.8	Tin 50 Sn 118.7	Antimony 51 Sb 121.8	Tellurium 52 Te 127.6	Iodine 53 I 126.9	Xenon 54 Xe 131.3										
Cesium 55 Cs 132.9	Barium 56 Ba 137.3	Lutetium 71 Lu 175	Hafnium 72 Hf 178.5	Tantalum 73 Ta 180.9	Tungsten 74 W 183.8	Rhenium 75 Re 186.2	Osmium 76 Os 190.2	Iridium 77 Ir 192.2	Platinum 78 Pt 195.1	Gold 79 Au 197.0	Mercury 80 Hg 200.6	Thallium 81 Tl 204.4	Lead 82 Pb 207.2	Bismuth 83 Bi 209.0	Polonium 84 Po (210)	Astatine 85 At (210)	Radon 86 Rn (222)										
Francium 87 Fr (223)	Radium 88 Ra (226)	Lawrencium 103 Lr (262)	Rutherfordium 104 Rf (261)	Dubnium 105 Db (262)	Seaborgium 106 Sg (263)	Bohrium 107 Bh (262)	Hassium 108 Hs (265)	Mtnerium 109 Mt (266)																			
Lanthanide		Lanthanum 57 La 138.9	Cerium 58 Ce 140.1	Praseodymium 59 Pr 140.9	Neodymium 60 Nd 144.2	Promethium 61 Pm (145)	Samarium 62 Sm 150.4	Europium 63 Eu 152.0	Gadolinium 64 Gd 157.3	Terbium 65 Tb 158.9	Dysprosium 66 Dy 162.5	Holmium 67 Ho 164.9	Erbium 68 Er 167.3	Thulium 69 Tm 168.9	Ytterbium 70 Yb 173.0												
Actinide		Actinium 89 Ac (227)	Thorium 90 Th 232.0	Protactinium 91 Pa 231.0	Uranium 92 U 238.0	Neptunium 93 Np (237)	Plutonium 94 Pu (239)	Americium 95 Am (243)	Curium 96 Cm (247)	Berkelium 97 Bk (247)	Californium 98 Cf (252)	Einsteinium 99 Es (252)	Fermium 100 Fm (257)	Mendelevium 101 Md (258)	Nobelium 102 No (259)												

レアメタルの用途別の分類

- ① 電子材料レアメタル
 - 半導体(Si, Ge, GaAs)
 - 各種電子材料(In, Ta, Li, Ba, Sr, ...)
- ② 合金用レアメタル
 - 工具用特殊合金(W, Co, Ta, ...)
 - 鉄鋼添加用(V, Cr, Mo, Nb, ...)

③ 航空・宇宙材料用レアメタル(空飛ぶレアメタル)

→航空機材料(Ti, Ni基超合金, Al-Sc合金, ...)

④ 自動車用レアメタル(走るレアメタル)

→合金添加元素(Mo, V, Nb, Ti ...)
 →磁石材料(Nd, Dy, Sm, Co)
 →触媒(Pt, Pd, Rh, ...)

⑤ 原子力レアメタル

→原子炉用材料(Zr, Hf, 特殊合金...)
 →放射性廃棄物(PGMs ...)

⑥ 医療・生体用レアメタル

→生体材料(Ti, Nb, Ta, ...)
 →医薬品・健康食品

今後、
一層発展する
レアメタル

レアメタルって何ですか？

一般的にレアメタルと呼ばれている元素は31種類あり。。。

→論外な定義： そもそも“種類”とはなにか？

希土類 (1種類とカウント)

鉱業審議会鉱山部レアメタル総合対策特別 小委員会資料

Sc(軽金属)とNd(軽希土)とDy(重希土)を
 “一種類”とするには、あまりに無理がある。

なぜか、白金族元素(Ru, Rh, Irなど)の一部がレアメタルから抜けている→白金族金属は“一種類”とカウントしないらしい。

ウランやトリウムなどもレアメタルではないらしい。

「ニッケルはレアメタル」とするのは微妙。

Mg, Na, Ca, Kがレアメタルでないとするのも微妙。

最近話題の副産物のレアメタル

インジウム(In)	←亜鉛(Zn)の副産物
ガリウム(Ga)	←アルミニウム(Al)の副産物
スカンジウム(Sc)	←ウラン(U)、 タングステン(W)の副産物
ルテニウム(Ru)	←白金(Pt)の副産物

かつて副産物だったレアメタル

白金(Pt)	←ニッケル(Ni)の副産物
タンタル(Ta)	←錫(Sn)の副産物

今は、PtやTaは、副産物ではなく
専用鉱山から採掘され主産物として生産されている

ルテニウム(Ru)の用途と価格変化



価格が最近、
急騰した。

最近、パソコンやDVDなどの
ハードディスクの記録層にも、
ルテニウムが使われる

ルテニウムは、プラチナの副産物であり、
年間40トン程度しか生産できない。

【主な用途】

電子材料(68%、電極、チップ抵抗など)、
磁性材料(ハードディスクの記録層)、
触媒材料(チタン電極などに塗布)、
めっき材料、合金元素...



ポイント: その1

インジウム (In)
ガリウム (Ga)
ルテニウム (Ru)

副産物のレアメタルは、
主産物が生産される限り生産される

枯渇の心配は少ない

ただし、主産物の製造量に依存するので
急激な増産も困難

需要の変動により価格が大きく変化する

ポイント: その2

レアメタルは本当に枯渇するのか？

当分はしない。

とくに白金族金属は資源的には
まったく心配はない。

レアメタル→稀少金属→枯渇
の構図は、偏見あるいは誤解、
情報操作によるものが多い。

ポイント: その3

レアメタルに関する懸念事項は、供給障害

供給障害の主な要因:

投機(買占めなど)

事故(鉱山や製錬所の事故・物流障害)

政策(資源ナショナリズムの台頭)

枯渇(優良鉱山の枯渇)

その他

供給障害の“懸念”は、
レアメタルの価格を激しく変動させる



レアメタルの現状

まとめ:

レアメタルの鉱山は偏在している

→南アや中国など特定国から産出される
メタルが多い

日本には資源がない

→資源セキュリティ上深刻な問題がある

日本はレアメタルの生産大国、技術“超”大国である

→研究においてもレアメタルのプロセスについては、
世界を(圧倒的に)リードしている

レアメタルの現状と課題

代替材料の開発や使用量の削減は論を待たないが、

スクラップや今使われているハイテク機器は
レアメタル資源の山

→レアメタルのリサイクル技術の開発は今後、
ますます重要になる

現代の錬金術

日本は、レアメタル研究・開発の
(世界の)先端研究拠点として展開するべきである
→資源輸入超大国の使命

Institute of Industrial Science

白金族金属の生産量と用途

②

プラチナ(白金) 【年間生産量:240トン(リサイクル分を含む)】

→自動車排ガス浄化触媒(55%)、宝飾品、電極材料...



パラジウム 【年間生産量:275トン(リサイクル分を含む)】

→自動車排ガス浄化触媒(54%)、電子材料、歯科材料...

自動車には
白金族金属は
欠かせない

ロジウム 【年間生産量:31トン(リサイクル分を含む)】

→自動車排ガス浄化触媒(86%)、ガラス製造用合金材料...



ルテニウム 【年間生産量:39トン(推測値)】

→電子材料(68%)、触媒、めっき材料...

イリジウム 【年間生産量:5トン(推測値)】

→電極材料(26%)、ガラス製造用合金材料...

最近、パソコンなどの
ハードディスクには、
ルテニウムが使われる

オスミウム 【年間生産量:4トン(推測値)】

→合金元素 (毒性と揮発性が高いため用途は少ない)

レアメタルといっても、
 年間、
 10万トン生産されているチタン(Ti)から、
 200トンしか生産されていない白金(Pt)、
 さらに、
 40トンしか生産できない
 ロジウム(Rh)やルテニウム(Ru)などの
 白金の副産物など、
 多種多様であるが、ここでは、
 最近、需要が増加し、注目が集まっている
 白金族金属(PGM)について紹介する

Precious metals

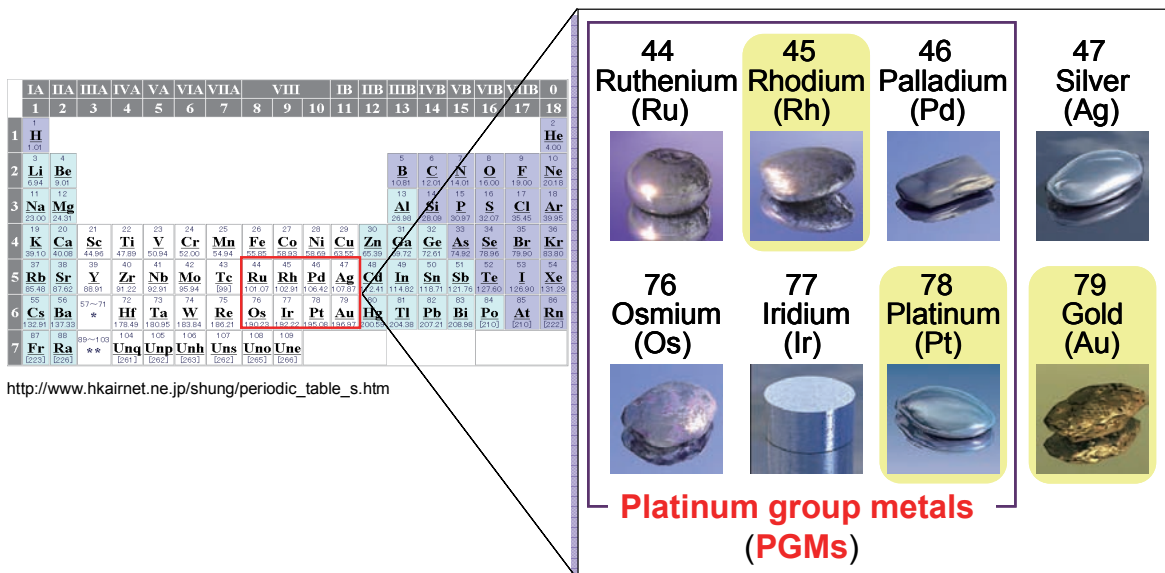


Fig. Periodic table and photographs of precious metals.

価格が大きく変動するのモレアタルの特徴:

2000円/g

3000円/g

>6000円/g

白金の価格推移

数年間で白金の価格は3倍以上になった。
7500円(2008年3月)まで上がったが、
最近は、3000円以下に急落した。

<http://www.okachi.co.jp/market/commodity/domestic/platinum/index.html>を参考

ロジウムは
白金の鉱石から
副産物として
生産される

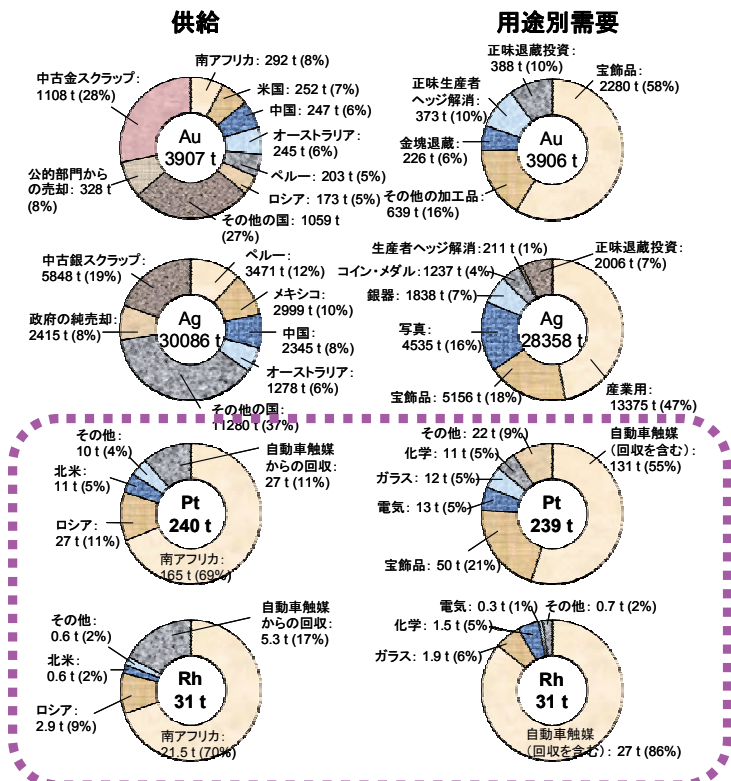
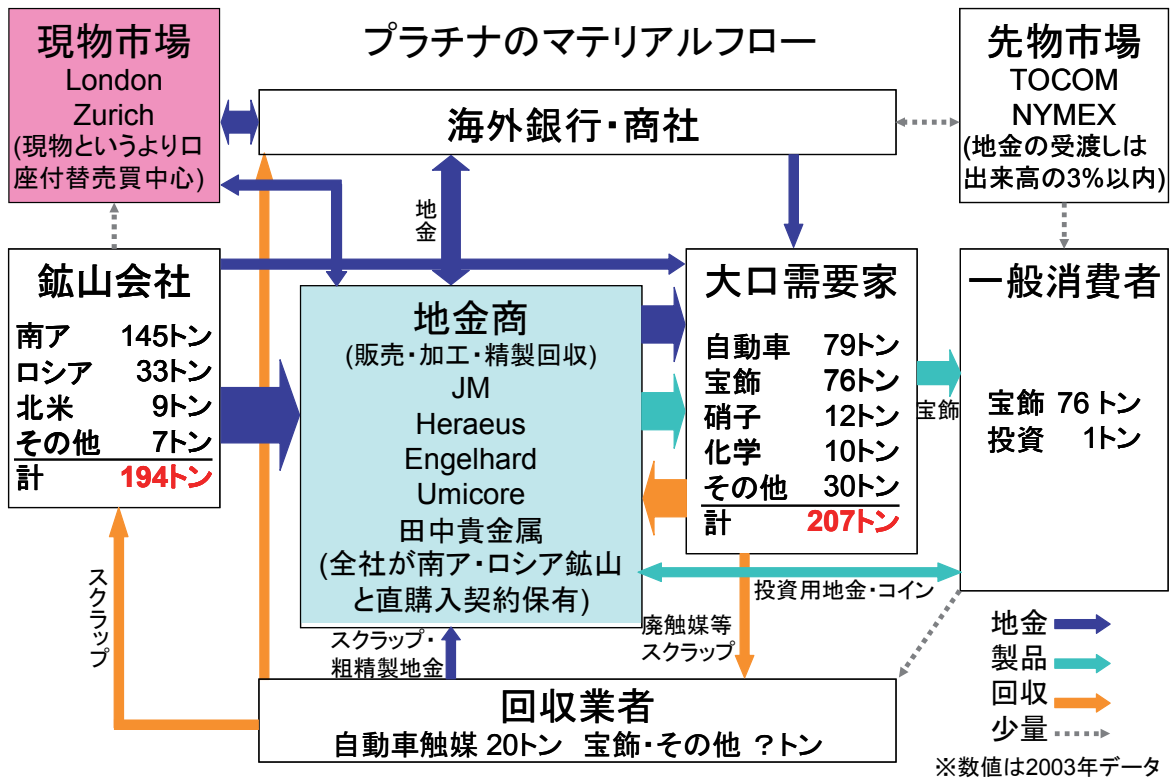


図1 貴金属の需要と供給(Au, Ag, Pt, Rh) (参考値 2006年)

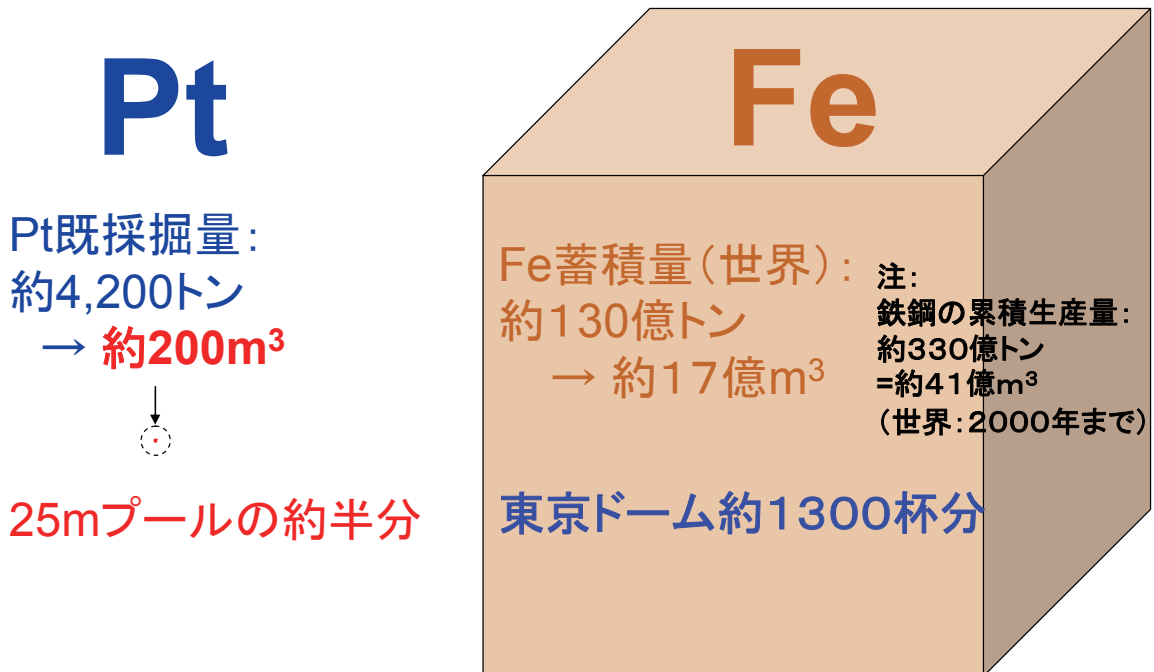
Johnson Matthey Plc.: Platinum 2007 (2007)
Gold Fields Mineral Services Ltd.: Gold Survey 2007 (2007)
Gold Fields Mineral Services Ltd.: World Silver Survey 2007 (2007)



経済産業省 資源エネルギー庁 資源・燃料部 鉱物資源課 受託調査,
平成16年度「燃料電池用白金族金属需給動向調査」調査研究報告書, p.203.



鉄と白金の既採掘量の比較(金属ベース)



鉄と白金の既採掘量の比較(鉱石ベース)

Pt

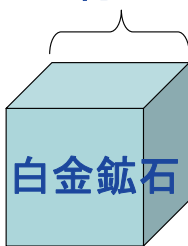
既採掘量: 約4,200トン
 白金鉱石の品位: **5ppm**
 掘り出した鉱石の体積
 → 約4億m³

Fe

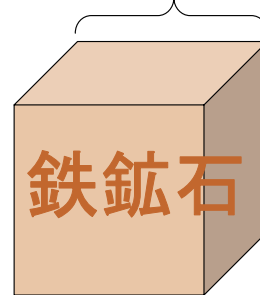
蓄積量: 約130億トン
 鉄鉱石の品位: **60%**
 掘り出した鉱石の体積
 → 約100億m³

約**2.1km**角の立方体

約**0.7km**角の立方体



白金鉱石は
 露天掘りではないので
 実際の**岩石の**
 採掘量は**もっと多い**



Q.

PGMsは**枯渇**するのか？
 資源は**どうな**っているのか？

A.

当分、枯渇の心配はない

南アフリカに**35,500トン**
 全世界で **47,570トン** の白金資源が確認されている

注: 現在の世界生産量は**200トン**

Q.
PGMsは枯渇するのか？
資源はどうなっているのか？

A.
 当分、枯渇の心配はない。しかし、
採掘や製錬は、環境負荷が大きく、
また多量のエネルギーを消費する

南アフリカ共和国



①

鉱物生産ランキング 埋蔵量
世界シェア

鉱石生産
世界シェア

プラチナ(白金): 1位 (88%)
 ロジウム: 1位 (88%)
 クロム: 2位 (35%)
 マンガン: 1位 (77%)
 金: 1位 (40%)

78% プラチナ鉱山の所在地
 84%
 39%
 20%
 12%

チタン鉱物: 2位 (19%)
 バナジウム: 2位 (32%)
 石炭: 6位 (5%)
 ダイヤモンド: 4位 (12%)



日本(東京)－南アフリカ(ケープタウン)の距離: 14751km

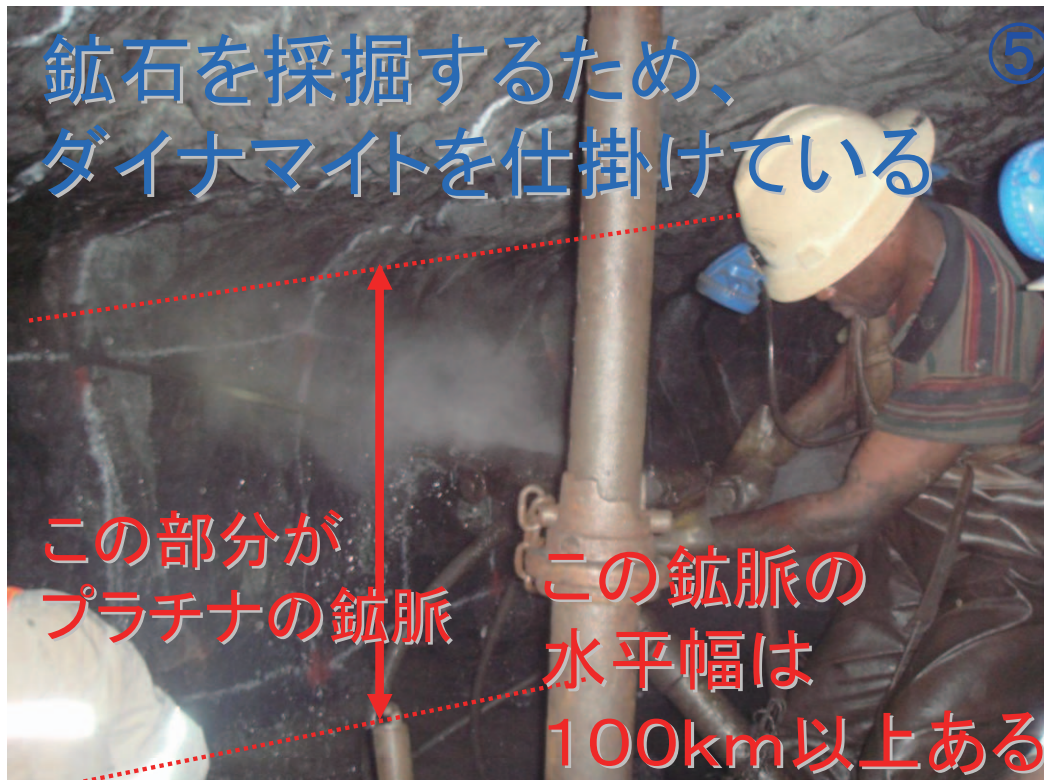
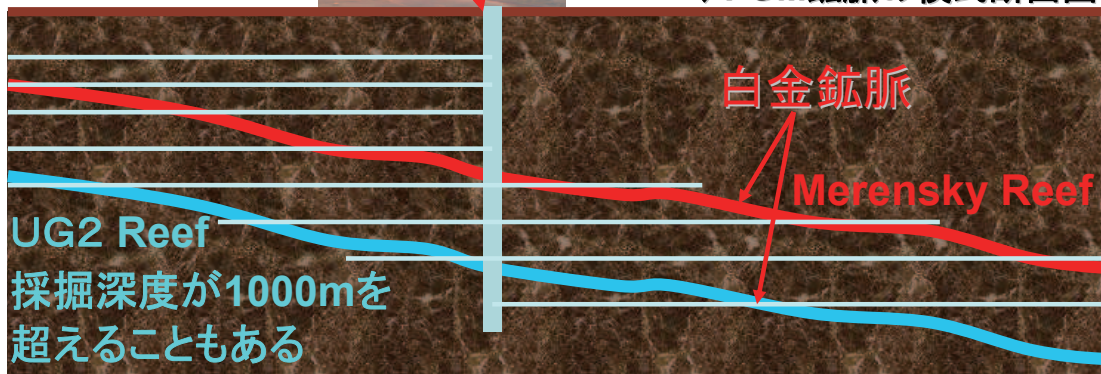
白金の鉱石の採掘は
地中に**垂直シャフト**や
斜坑を掘り、採鉱している。

Platinum Mine



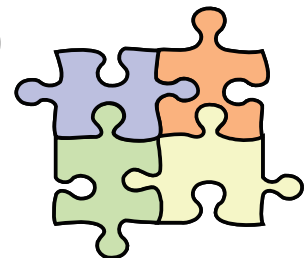
↑ PGM鉱脈の断面写真

↓ PGM鉱脈の模式断面図





廃棄物の規組み合わせによる
新リサイクル技術の開発

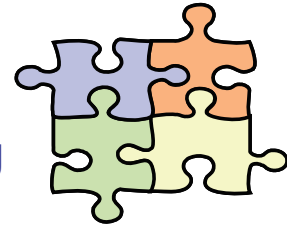


廃棄物1 + 廃棄物2



有価物1 + 有価物2
(あるいは無害物)

廃棄物の規組み合わせによる
新リサイクル技術の開発



Development of a new recycling process by scrap combination.

Idea 1

PGM scrap
(e.g. Pt, Rh...)

+

Magnesium Scrap
(or Ca, Zn, etc.)



Pure Pt

+

Small amount of waste solution

Recent research 1

New extraction process for PGMs from waste materials by using reactive metal (R = Mg, Ca, etc.) vapor

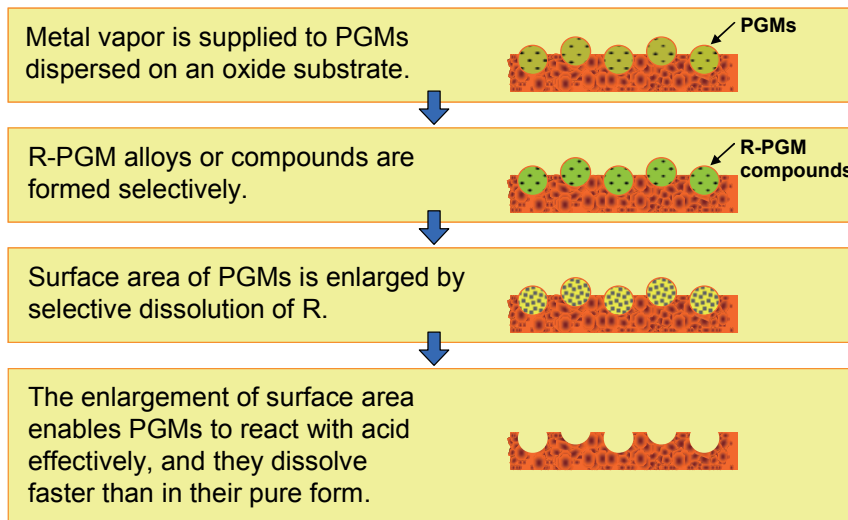


Fig. Concept of the metal vapor treatment of PGMs in waste materials.

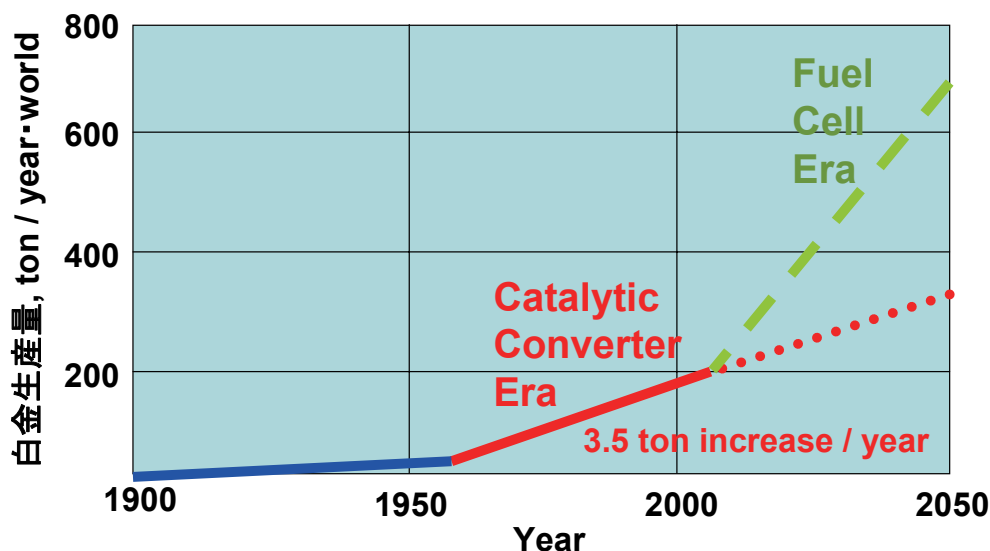
*T. H. Okabe et al., Journal of Materials Research, 18, No. 8 (2003), pp. 1960-1967.
 **T. H. Okabe et al., Materials Transactions, JIM, 44, No. 7 (2003), pp. 1386-1393.
 ***Y. Kayanuma et al., Journal of Alloys and Compounds, 365 (2004), pp. 211-220.

現在、岡部研で研究を進めている課題：

気相を介してコレクターメタルを供給し、
PGMを合金化（・抽出）後、
気相を介して酸化（塩化）剤を供給し、
易溶性の白金化合物に変換する
新しいリサイクルプロセス

→基本的にガス反応を利用するので
複雑な形状をしたスクラップからの
貴金属の粗取りなどに適している。

白金の長期的な需給動向（予測）



現在、自動車一台 4～5 g の白金を使用している。
Ptの長期的需給は、世界的な排ガス規制の動向、触媒技術の革新、
燃料電池自動車の普及によって変動する。

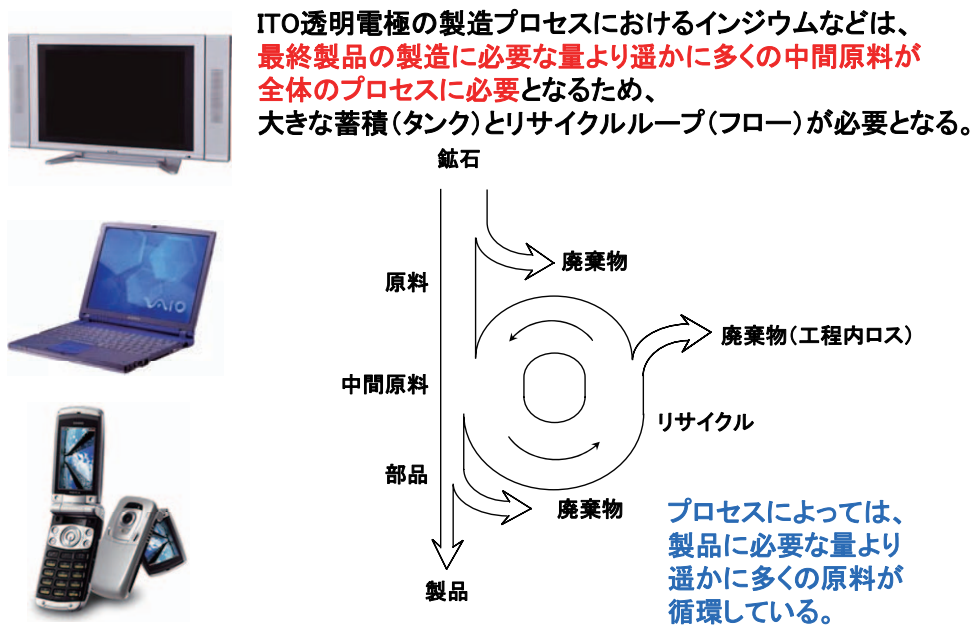
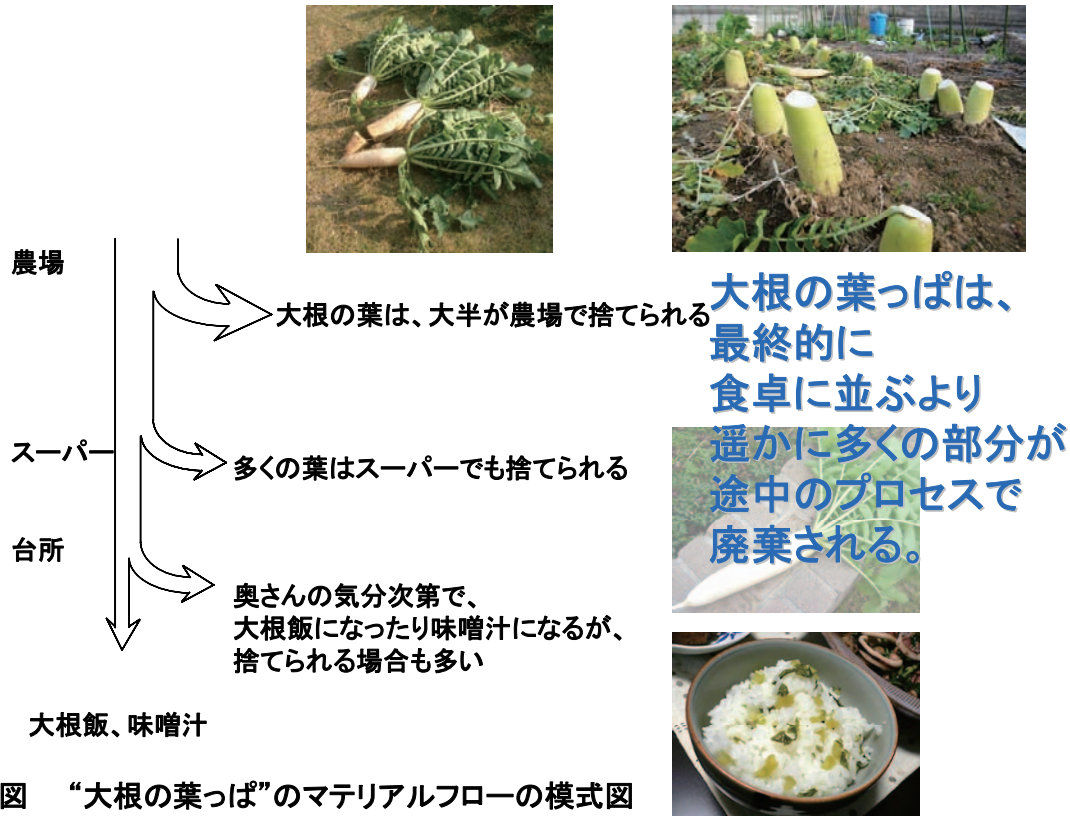
将来的には、
大型のプラントを必要とせず、

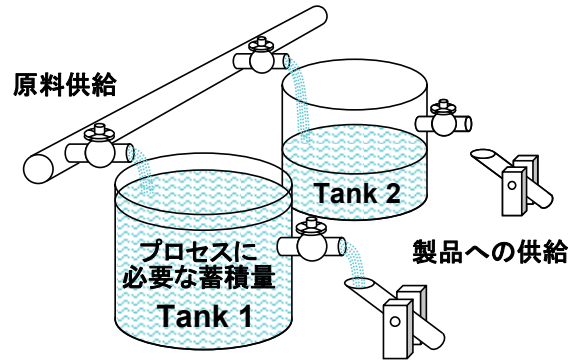
塩水や塩酸などで
簡単に貴金属が溶かせるような、
環境調和型の
画期的なリサイクルプロセスを開発したい



インジウム(透明電極の主要材料)
や
希土類金属(超強力磁石)
の
リサイクルの現状について







- ・需要が増大する場合、莫大な量の原料とタンクが必要となる
- ・逆に、需要が減少すると、膨大な量の原料とタンクが余る

→供給量の急激な増大が困難なレアメタルは、製品需要の変化に在庫量や価格が敏感に反応し、変化する

図 レアメタルを含む製品を製造するプロセスに必要なレアメタル原料と蓄積量の関係を模式的に示す「タンク&フロー」の概念図。

最近話題の副産物のレアメタル

- | | |
|------------|---------------------------|
| インジウム(In) | ←亜鉛(Zn)の副産物 |
| ガリウム(Ga) | ←アルミニウム(Al)の副産物 |
| スカンジウム(Sc) | ←ウラン(U)、
タングステン(W)の副産物 |
| ロジウム(Rh) | ←白金(Pt)の副産物 |
| ルテニウム(Ru) | ←白金(Pt)の副産物 |
| イリジウム(Ir) | ←白金(Pt)の副産物 |



InやDy, Rh, Ruなどの マイナーなレアメタルは “枯渇性が高い”と思われがち

副産物レアメタルは、価格が
需要の変動に敏感に反応するが、
これを枯渇性や供給障害と勘違い
する人が多い。

副産物レアメタルは、
主産物が採掘される限り、
掘り出される。

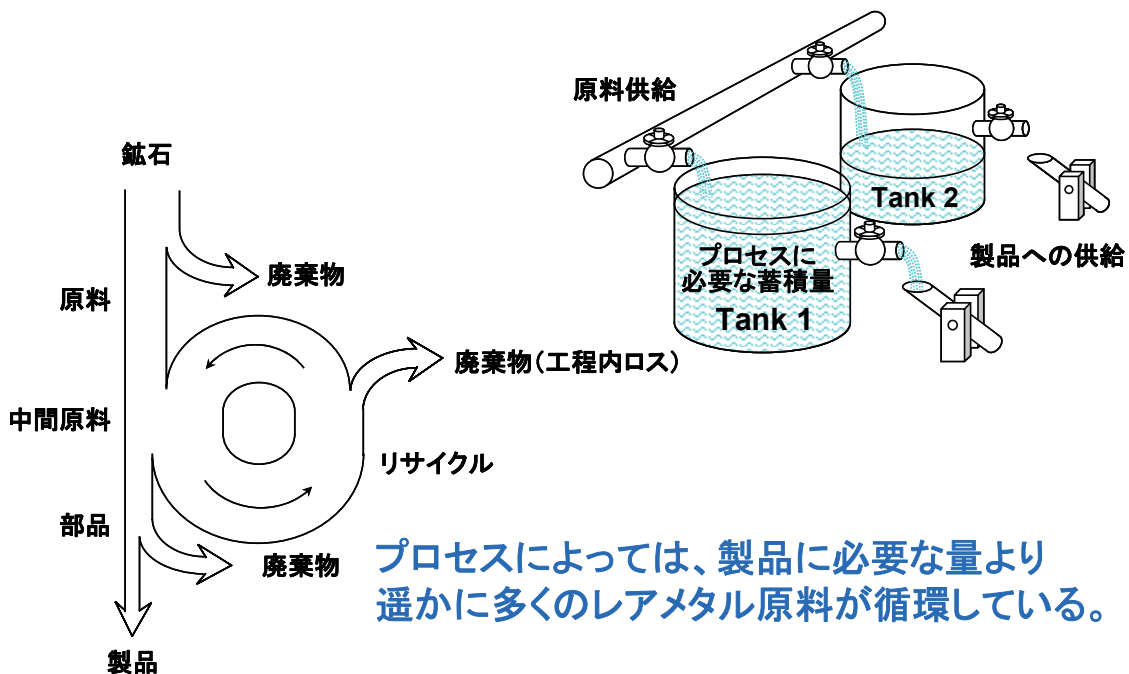
需要が無い場合は、抽出されずに
捨てられる。

→昔、ほとんどのインジウムは、亜鉛
残渣として捨てられていた。

あまり話題にしたくない副産物

砒素(As)、 ←銅(Cu)や亜鉛(Zn)の副産物
水銀(Hg)、
鉛(Pb)、
カドミウム(Cd)

ウラン(U)、 ←希土類金属(REMs)の副産物
トリウム(Th)



プロセスによっては、製品に必要な量より遥かに多くのレアメタル原料が循環している。

資源的な枯渇の心配は少なくとも、供給や需要の変化に、レアメタルの価格は敏感に反応する

ルテニウム(Ru)の用途と価格変化



価格が最近、急騰した。

最近、パソコンやDVDなどのハードディスクの記録層にも、ルテニウムが使われる

ルテニウムは、プラチナの副産物であり、年間40トン程度しか生産できない。

【主な用途】

電子材料(68%、電極、チップ抵抗など)、
磁性材料(ハードディスクの記録層)、
触媒材料(チタン電極などに塗布)、
めっき材料、合金元素...



レアメタルの用途別の分類

- ① 電子材料レアメタル
 - 半導体 (Si, Ge, GaAs)
 - 各種電子材料 (In, Ta, Li, Ba, Sr, ...)
- ② 合金用レアメタル
 - 工具用特殊合金 (W, Co, Ta, ...)
 - 鉄鋼添加用 (V, Cr, Mo, Nb, ...)
- ③ 航空・宇宙材料用レアメタル(空飛ぶレアメタル)
 - 航空機材料 (Ti, Ni基超合金, Al-Sc合金, ...)
- ④ 自動車用レアメタル(走るレアメタル)
 - 合金添加元素 (Mo, V, Nb, Ti ...)
 - 磁石材料 (Nd, Dy, Sm, Co)
 - 触媒 (Pt, Pd, Rh, ...)
- ⑤ 原子力レアメタル
 - 原子炉用材料 (Zr, Hf, 特殊合金...)
 - 放射性廃棄物 (PGMs ...)
- ⑥ 医療・生体用レアメタル
 - 生体材料 (Ti, Nb, Ta, ...)
 - 薬品・健康食品

ハイブリッドカーや燃料電池自動車など、「走るレアメタル」が本格的に普及すると、“桁違いの量”のレアメタルが必要となる。

レアメタルの新しい製造技術の開発、高効率リサイクル技術の開発など、今後も、日本が世界をリードしなくてはならない課題は多い。

レアメタル→稀少金属→枯渇？

最近の報道をみていると、レアメタルは枯渇するのでは？と心配になってくるが、枯渇の心配はない。

ただし、需要の変動や資源ナショナリズムによる短期的な供給障害は起こりうる。

国内に蓄積されたレアメタルのリサイクル技術の開発は、資源セキュリティ上も重要

岡部の提言：

1. 世界の優良鉱山に積極的に投資して、
すこしでも利権を確保する
2. 仮に、資源の備蓄をする場合は、
市場に影響力を発揮できる量を確保する

→今のレアメタル備蓄は、種類、量ともに論外
3. 最高水準のレアメタルのプロセス技術・環境技術
を駆使して、世界にもっと貢献する

岡部の個人的な提言：

白金、タンタル、ニオブなどは、
記念コインを発行して国内に備蓄する

外資のパワーと知見を、日本の行政に積極的に導入する
あらゆる手を使って、日本にレアメタルを流し込む方策を考える
軍事タブーなどの解消とレアメタルの積極利用

岡部の個人的な夢：

生研にオールチタン製のクリスマスツリーを作って、
冬の夜の観光名所にする
今度建設される新東京タワーも、
オールチタン製(メンテナンスフリー)にする
将来的には、
金閣寺と銀閣寺の間に、チタン閣寺を建立する



まとめ:

一部のレアメタルは、供給国が偏っているため、**供給障害が生じる可能性が高い**。
また、生産に膨大なコストがかかり、
モノによっては**環境破壊を伴う**。

良質な資源の有限性を考えると
リサイクルや長寿命化技術の重要性は論をまたない。

代替材料の開発も資源リスクを低減する上で重要。
なお、
**日本の材料開発技術、リサイクルを含めた環境技術は
世界に冠たるレベルにあり、今後もこの分野では
トップランナーであり続け、人類に貢献するべき**。

Cu

貴重な鉱山

<http://www.geology.wisc.edu>



**限りある
最終処分場**

http://www.dowa-eco.co.jp/soil/img/ecosystem_hanaoka/p_hanaoka_fig_02.jpg

現在の社会システムの最大の問題は、
レアメタルをはじめとする
地球が生んだ“奇跡”の産物である
鉱物資源の価値があまりに低く評価され、
タダ同然で採掘され、
消費されている点である。
Value of nature について、もっと真剣に
考えるべきである。

豊かな社会には、
レアメタルは欠かせない。

日本は、**鉱物資源はないが、**
非常に質が高い人的資源が豊富。

特に、**レアメタルの製造技術や**
環境技術・リサイクル技術では、
圧倒的な世界競争力がある。

日本の高い**技術開発能力**を使って、
世界に貢献するべき。

10. 貴金属触媒の利用とリサイクル

田中貴金属工業株式会社

技術開発部

海野 哲也

要旨

最近の貴金属価格の乱高下は、産出国の事情や、世界的な経済動向が大きな要因となっている。貴金属は希少金属であり、工業材料としても魅力のある特性ゆえ、その価値は高く、投資目的としても運用されている。今後も産業利用の観点から、貴金属が重要なマテリアルであることは変わりがなく、限りある資源としての貴金属が有効に利用されるためには、リサイクルが重要であることは論を俟たない。

まず、貴金属価格の推移と需給の状況から、貴金属が貴金属といわれる所以を述べるとともに、需給のバランスがとても微妙なところで成り立っていることを示した。また実際の用途と、特に白金族金属における需要の半数以上を占める工業製品、特に触媒についての使われ方の例を挙げ、今後も重要な材料として注目されていくであろうことを示した。

今後を考えての貴金属の有効利用の観点から、需給のバランスを維持するための活動が必要となっており、弊社の事業のひとつである、回収・精製を中心としたリサイクルについて説明した。

最後に私見として、放射性廃棄物中からの白金族金属の利用について述べた。

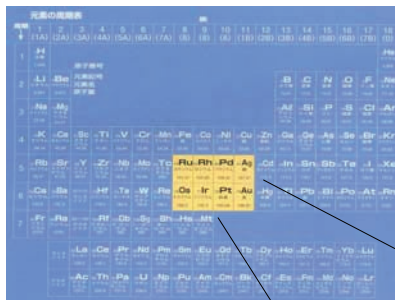
「第2回先進オリエント研究開発セミナー」

貴金属触媒の利用とリサイクル

2008年11月7日(金)
 田中貴金属工業株式会社
 技術開発部
 海野 哲也

 田中貴金属工業株式会社

1. 貴金属とは？



白金族元素

(8)	(8)	(8)	(1B)
44Ru 101.07	45Rh 102.90	46Pd 106.42	47Ag 107.87
76Os 190.2	77Ir 192.2	78Pt 195.08	79Au 196.97

- ▶高融点・耐酸化性
高温、大気中で使用できる。
- ▶耐化学薬品(酸・アルカリ)性
高温で他の物質と反応しにくい
ため、ガラス溶解装置、レーザーロッド(AI2O3)の溶解のつぼ・温度センサー等に使用される。
- ▶触媒作用
自動車排ガス浄化用触媒、種々の化学反応触媒。

 田中貴金属工業株式会社

2. 貴金属価格の推移

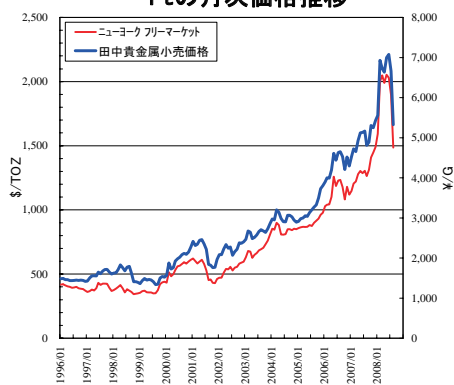
田中貴金属工業株式会社

貴金属価格の推移

金の月次価格推移



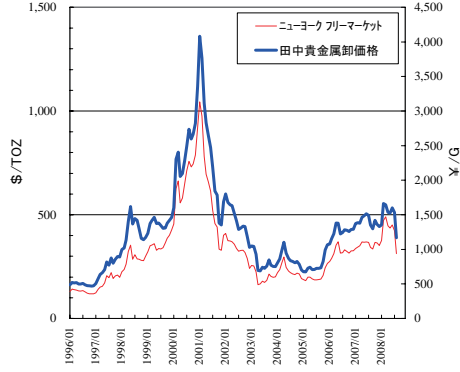
Ptの月次価格推移



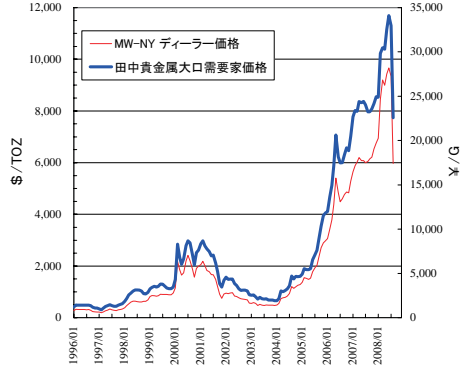
田中貴金属工業株式会社

貴金属価格の推移

Pdの月次価格推移



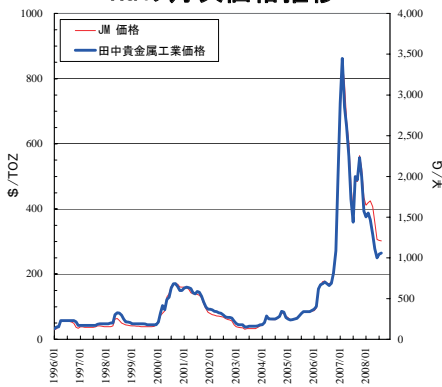
Rhの月次価格推移



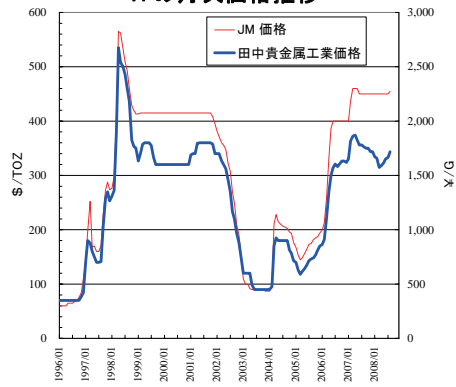
田中貴金属工業株式会社

貴金属価格の推移

Ruの月次価格推移



Irの月次価格推移

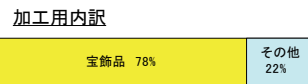
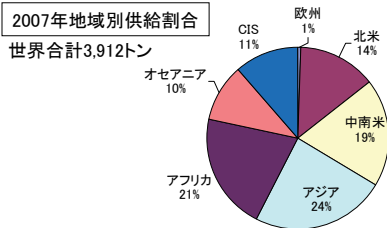
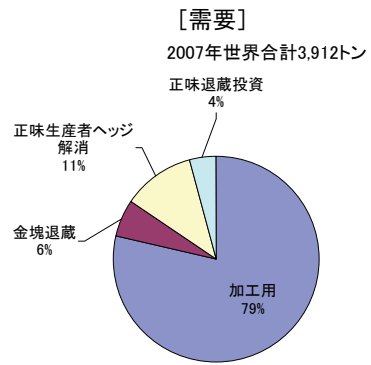
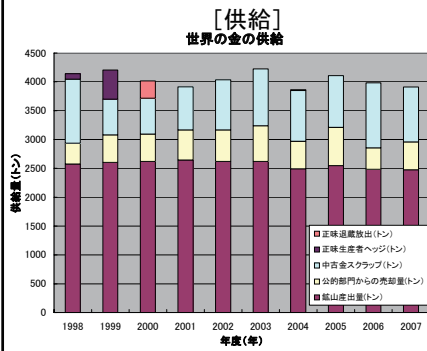


田中貴金属工業株式会社

3. 貴金属の需給

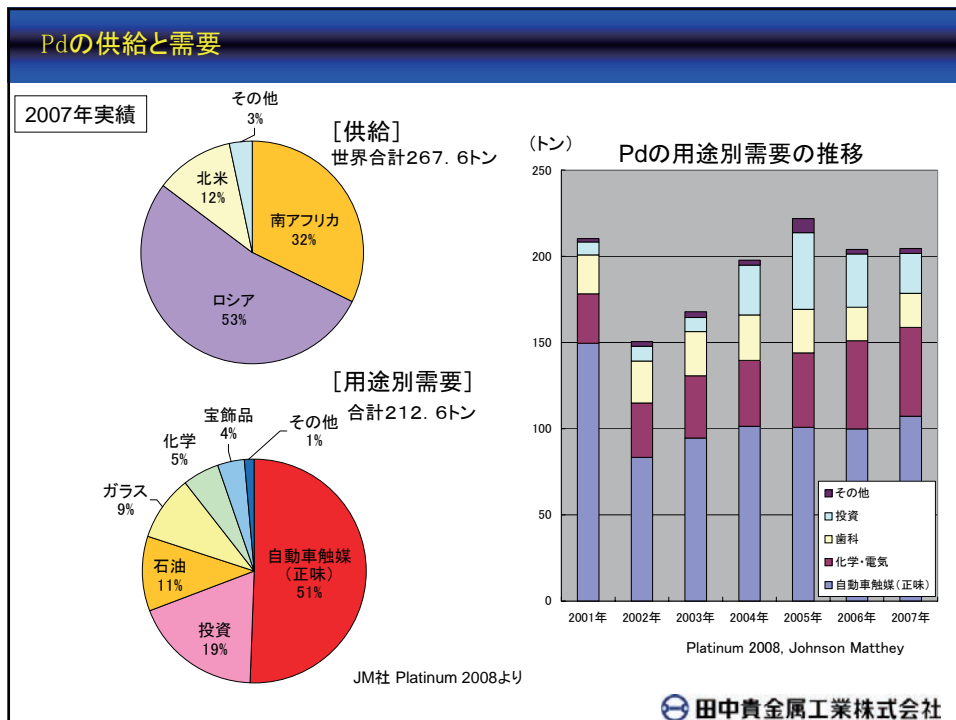
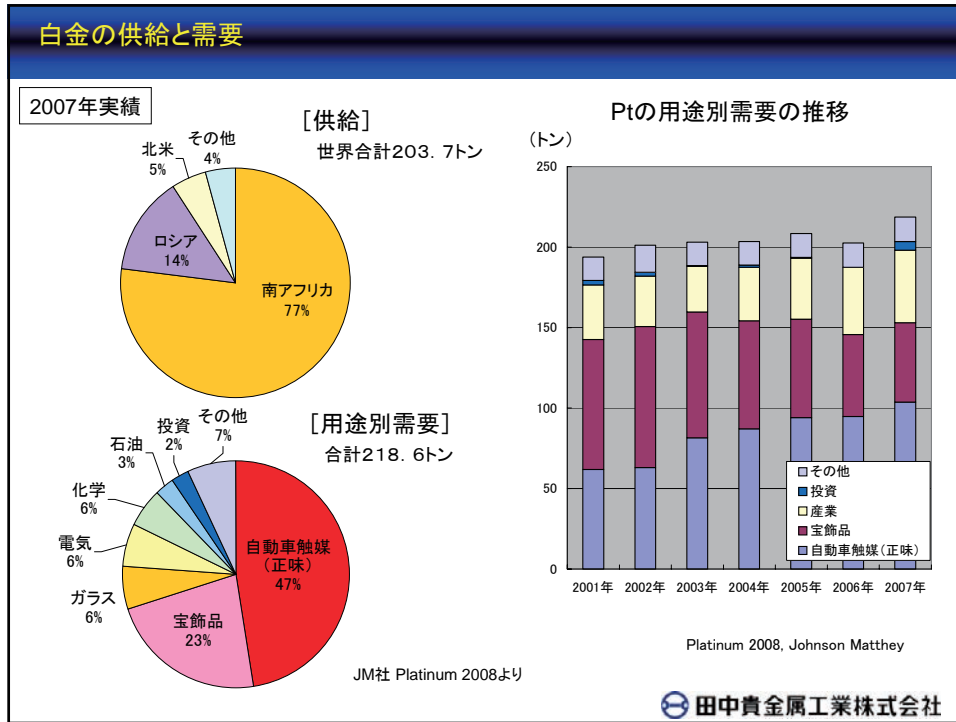
田中貴金属工業株式会社

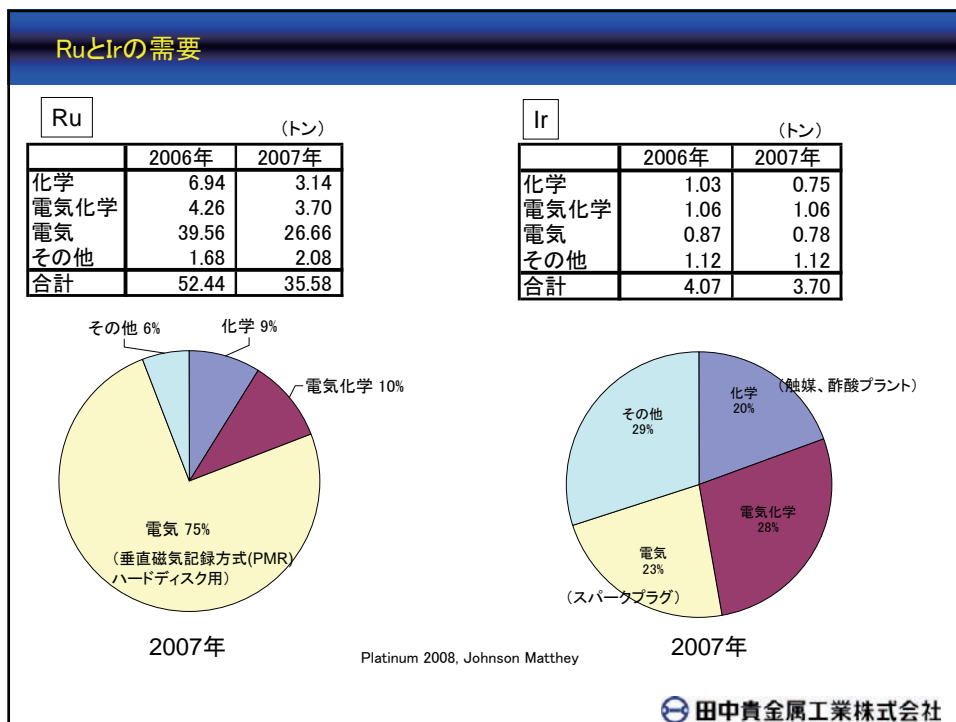
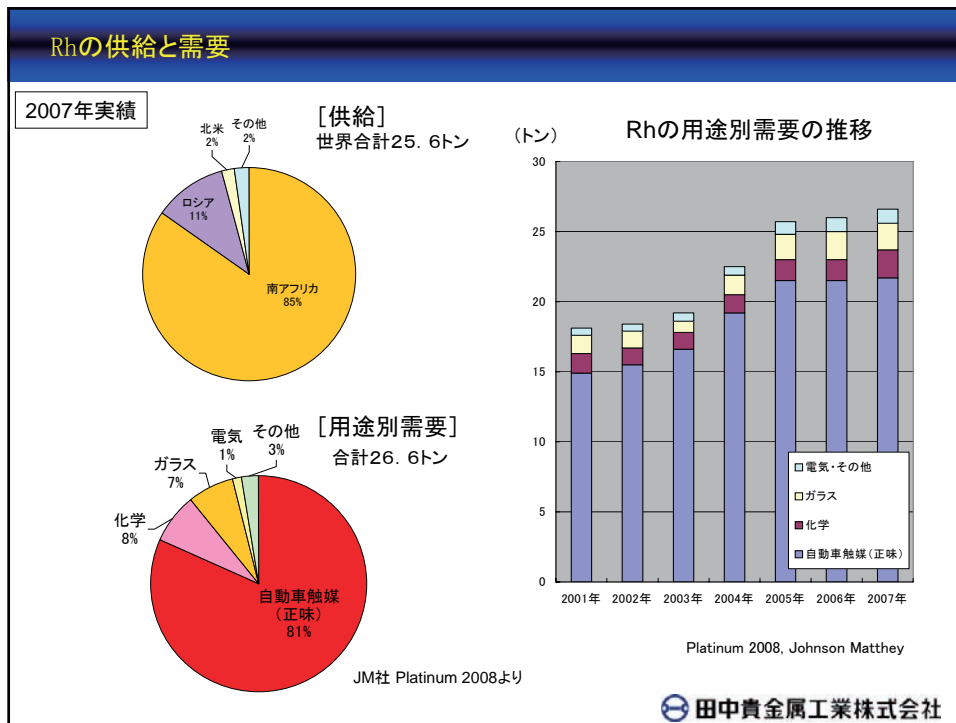
金の供給と需要



Gold Survey 2008、GFMS

田中貴金属工業株式会社





4. 貴金属の産業利用

— 貴金属の利用のされ方 —

— 触媒における利用 —

田中貴金属工業株式会社

貴金属の産業利用

貴金属	電気・電子工業	装置	自動車	化学工業	石油精製・化学	光学関係	表面処理	環境・エネルギー	医療関係	装飾関係
Au	ボンディングワイヤー、ろう材、ターゲット、導電ペースト、接点		プラグ	Au-Pdろつぼ、電極、紡糸、			めっき液、蒸着		単結晶、箔、コロイド、歯科	指輪、ネックレス、置物、コイン、粉、箔、金液
Ag	ろう材、線材、接点、導電ペースト、ヒューズ	抵抗体(Ag-Pd)		パイプ、電極	合成、水素化	写真感光剤	めっき液、蒸着	乾電池、脱硝触媒	歯科	食器、アクセサリ、箔
Pt	接点、ペースト、ろつぼ	測温体、発熱体	排ガス触媒、酸素センサー、プラグ	硝酸製造網、電極、紡糸	接触改質、合成、水素化触媒	ガラス製造	めっき液、蒸着	燃料電池電極触媒、脱硝触媒、VOC除去	制癌剤、歯科	指輪、ネックレス、置物、コイン、
Pd	接点、ペースト	抵抗体(Ag-Pd)	排ガス触媒、プラグ		合成、水素化		めっき液、蒸着	脱硝触媒、VOC除去	歯科	指輪
Ru	抵抗ペースト、接点、半導体ターゲット		プラグ	NH3合成触媒、電極	合成、水素化		めっき液、蒸着	燃料電池電極触媒		
Rh	ろつぼ	熱電対、発熱体	排ガス触媒		合成、水素化	ガラス製造	めっき液、蒸着	脱硝触媒		
Ir	ろつぼ、接点	測温体、発熱体	プラグ		合成、水素化	ガラス製造		脱硝触媒		
Os									指紋検出(OsO4)	

田中貴金属工業株式会社

触媒への利用

白金族金属の特性

貴金属の中でも8族の白金族は、固体触媒反応を効率良く行うための必須条件である、

適度な反応物の吸着能 と 生成物の脱離能

をバランスよく兼ね備えている。

過去から触媒として、特に**石油化学工業**などの化学工業において使用されてきた。**自動車排ガス処理触媒**に使用されるようになり、一般消費者にとって身近なものになった。

田中貴金属工業株式会社

工業別にみた貴金属触媒の応用

関連工業部門	応用反応	使用触媒
石油精製	接触改質 水素化分解	Pt/アルミナ・ハロゲン、Pt-Ir/アルミナ、Pt-Re/アルミナ Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃
肥料・無機工業薬品	アンモニア合成 アンモニア酸化(硝酸工業)	RuM/C、Fe-Al ₂ O ₃ -K Pt-Rh網
石油化学	二重・三重結合の水素化 ナフサ分解残渣油の水素化 芳香族の水素化 ケトン類、アルデヒド類の水素化 ニトロ化合物の水素化 脂肪酸、油脂の水素化 エチレン精製(アセチレン選択水素化) 酸化エチレンおよびエチレングリコールの製造 アセトアルデヒドの製造 酢酸ビニル製造 キシレンの異性化 アミンのアルキル化 ケトンの脱水素反応 カプロラクタムの製造 ヒドロキシルアミンの製造(ナイロン6原料) プロピレンのヒドロホルミル化 過酸化水素製造 脱ハロゲン化水素反応 芳香族アミンの水素化	Pt/C、Pd/アルミナ、Rh/アルミナ、Pd/C、Ru/C Pd/アルミナ Pt/C、Ru/アルミナ、Pd/C、Ru/C、RuO ₂ Pt/C、Pd/C、Ru/C Pd/C、RuO ₂ 、Pt/C、Rh/C Pd/C、Ru/C Pd/アルミナ Ag/アルミナ PdCl ₂ -CuCl ₂ Pd/シリカ Pt/シリカアルミナ、Pt/アルミナ Pt/C Pd/C Pt-Rh網 Pd-Pt/C Rh錯体 Pd/アルミナ Pd/C RuO ₂ 、Rh/C
天然ガス・合成ガス	青酸製造 ホルムアルデヒドの製造 メタン化 LPG	Pt-Rh網 Ag Ru/アルミナ Pt-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
医薬・油脂・食品工業	化粧品用油脂および高級アルコール類の水素化 ストレプトマイシン製造 立体化学的水素化 ハロゲン化物、複素環化合物の水素化	PtO ₂ Pd/C Pd/C、Ru/C
公害防止	工場排ガス浄化 自動車排ガス浄化	Pt/コーゼライト、Pt/アルミナ Pt、Pd、Rh/コーゼライト
工業用ガス精製	水素、不活性ガスからの酸素除去 炭酸ガスからの水素除去	Pt/C、Pt/アルミナ、Pd/アルミナ Pt/アルミナ

田中貴金属工業株式会社

自動車排ガス浄化触媒

(2007年)	(トン)		
	Pt	Pd	Rh
自動車触媒(正味)	103.7	107.3	21.7
	[47.4%]	[50.5%]	[79.2%]
化学	12.1	11.5	2.0
	[5.5%]	[5.4%]	[7.5%]

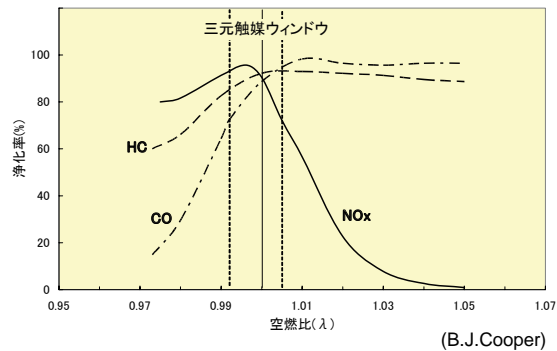
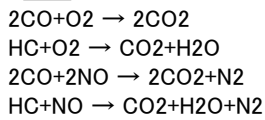
JM Platinum 2008より

ガソリン自動車

三元触媒・・・1個の触媒で3つの有害成分(CO, HC, NOx)を同時に除去する。

活性白金族: Pd、Pt-Pd、Pt-Rh、Pd-Rh、Pt-Pd-Rh

反応



(B.J.Cooper)

田中貴金属工業株式会社

自動車排ガス浄化触媒

ディーゼル自動車

ディーゼルエンジン排ガス中の有害成分・・・ NOx、HC、CO、PM(Particulate Matter)

◎NOx: 選択還元触媒

還元剤を用いて選択的にNOxをN2へ還元する。

還元剤・・・アンモニア(尿素)、炭化水素

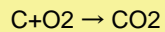
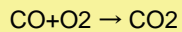
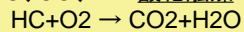
触媒例・・・Cu/ZSM-5、Fe/ゼオライト、Pt/アルミナ、Pt/ZSM-5、Ag/アルミナ

吸蔵還元触媒

空気過剰のリーン状態でNOxを吸蔵材へ酸化吸蔵させ、短時間燃料リッチ状態にして吸蔵材から放出されたNOxを還元する。

触媒例・・・PtBa/Al2O3

◎HC、CO、PM: 酸化触媒



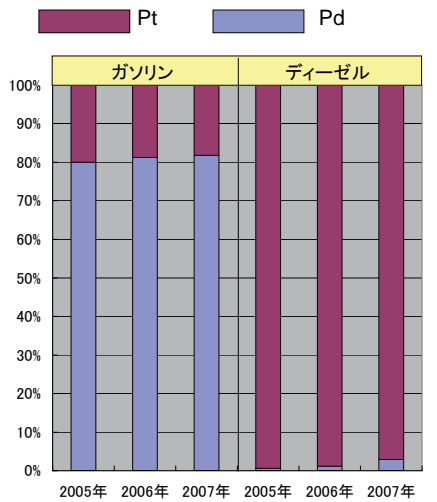
触媒: Pt, Pd, Rh



田中貴金属工業株式会社

自動車触媒におけるPtとPdの構成比

欧州の自動車触媒におけるPtとPdの構成比



Platinum 2007 Interim Review, Johnson Matthey

ガソリン三元触媒では、PtからPdへの代替が進んでいる。

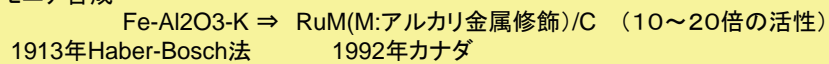
ディーゼル先進国の欧州では、ディーゼル排ガス規制の強化に対応するため、Ptを使用することが多いが、今後順次Pdへの代替が進むと予測される。

田中貴金属工業株式会社

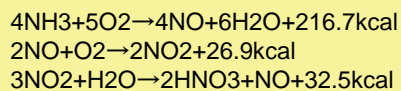
無機化学工業における貴金属触媒

➤無機薬品用貴金属触媒

・アンモニア合成

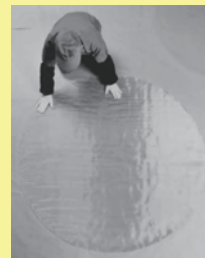


・硝酸製造用触媒網(独Kaiser) Pt網



Ptの機械的強度向上のために、Pt-Rh合金網

揮発Pt捕集のためのPd合金網



田中貴金属工業株式会社

石油精製用貴金属触媒

石油精製:原油を処理して各種石油製品を製造すること。



使用触媒:シリカアルミナやハロゲンを添加したアルミナのような固体酸性物質に、0.3~1.0%の白金を担持したもの。

- ▶高オクタン価ガソリンの製造
貴金属触媒:重質ナフサ(低オクタン価) ⇒ 高オクタン価ガソリン
- ▶灯・軽油改質触媒
低硫黄量軽油、有機溶剤可溶成分(SOF)中の多環芳香族類低減
水素化反応、水素化分解反応、C-S結合開裂

 田中貴金属工業株式会社

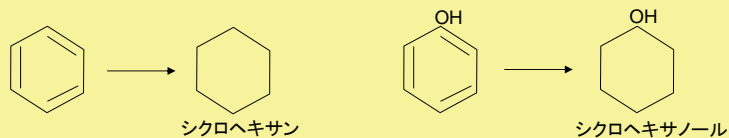
石油化学用貴金属触媒

原油から得られるエチレン、プロピレン、ブタジエン、その他を原料とする一大工業

水素化反応

- ▶オレフィン・アセチレン類のパラフィンへの水素化
ex.) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$
 $\text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$
触媒例) PtO_2 、 Pt/C 、 Pt/SiO_2 、 Pd/C
(アダムス触媒)

- ▶芳香族の水素化



触媒例: PtO_2 、 Pt/C 、 Pd/C 、 Rh/C 、 Ru/C 、 Pt/アルミナ
Ru、Rhは側鎖を変化することなしに芳香族のみを水素化する特性を持つ。

 田中貴金属工業株式会社

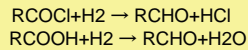
石油化学用貴金属触媒

水素化分解反応

有機化合物中の炭素と、硫黄、ハロゲン、酸素、窒素、炭素との結合、あるいはN-O、N-N、O-O、その他の結合がラジカルに開裂し、さらにラジカルどうしが結合する反応が起こる。これらを総称して呼ぶ。

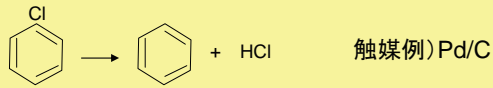
➤ Rosenmund還元反応

酸塩化物やカルボン酸が水素化分解されてアルデヒドを生成する反応。



触媒例) Pd/硫酸バリウム、Pd/珪藻土。

➤ 脱ハロゲン反応



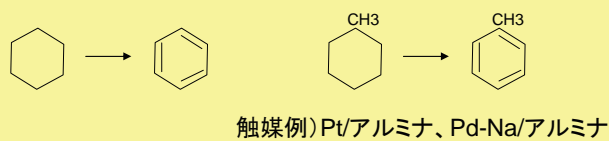
クロルベンゼン

田中貴金属工業株式会社

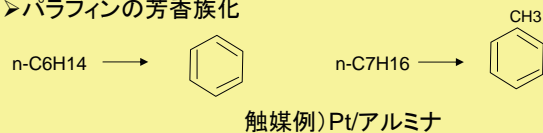
石油化学用貴金属触媒

脱水素反応

➤ 脱水素環化による芳香族化反応



➤ パラフィンの芳香族化



田中貴金属工業株式会社

その他の触媒

燃焼・脱臭触媒

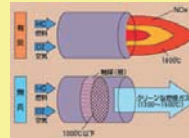
有機物などの可燃性物質を触媒反応により酸化分解するもの。

目的:

燃焼触媒・・・酸化分解により発生した熱をエネルギーとして利用すること。

低NOx、低CO、低未燃HC

(発電用ガスタービン、ボイラー、ヒーターなど)



脱臭触媒・・・有機物そのものを分解除去すること。

悪臭物質(酢酸、アンモニア、アセトアルデヒド、酢酸エチル、トルエン、酪酸など)

触媒: Pd、Pt



田中貴金属工業株式会社

均一触媒

反応名	触媒化合物	触媒反応例	工業用製品/応用製品	補足
クロスカップリング反応				
ヘック、ミゾロキ反応	酢酸Pd Pd(t-Bu3P)2	アリール-X + オレフィン →カップリング反応	導電性ホリマー、発光色素 など	
鈴木-宮浦カップリング	Pd(t-Bu3P)2 ホリマー担持型Pd触媒	アリール-X + アリール B(OH)2 → バイアリール ス	血圧降下剤	Pdカップリング反応として 最も広く使われている方法。
異性化反応	RhCl(PPh3)3 ウィルキンソン触媒	アリールアルコール → エーテル への異性化	天然物の合成	
不斉合成 asymmetric synthesis	キラル触媒 BINAP-Ru	単一鏡像体の合成	医薬品、香料	ノーベル化学賞の野 依先生の業績
ヒドロホルミル化反応 (低圧オキシ法)	RhH(CO)(PPh3)3 Rh(acac)(CO)(PPh3)	プロピレン + CO + H2 → プロチアルデヒド	フタル酸ジオクチルノ塩ビ 用可塑剤	均一系プロセスでは工 業的に最大規模で 古い。
カルボニル化反応 (モンサントプロセス)	Rh2(OAc)6 RhI [Ir(CO)2I2]?	メタノール + CO → 酢酸	酢酸	代表的な均一系プロ セス。この方法により 世界中の酢酸の 60%以上を生産。
酸化反応(ワッカ法)	[Pd(OAc)2]3	エチレン + O2 → アセトアルデヒド	酢酸	
水素化反応	[RhCl2(η5-Cp*)]2	アトプロブ + IPA → アルコール誘導体 + アセ ト		
ヒドロシリル化反応	[PtCl2(C6H10)]2 Rh2Cl2(C8H12)2	アルケン + R3SiH → R3Si-CH2CH2R'	シリコンポリマー	Rh化合物はアルケンの 選択的ヒドロシリル化を 行う。

田中貴金属工業株式会社

反応別にみた有効な貴金属触媒

反 応	Pt	Pd	Ru	Rh	Ir	Os
水素化反応	○	○	○	○	○	
酸化反応	○	○	○	○	○	
脱水素化反応	○	○				
水素化分解反応	○	○	○			
アンモニア合成			○			
メタノール合成		○				
炭化水素合成			○			
酢酸合成				○		
ヒドロホルミル化反応			○	○	○	
カルボニル化反応				○		
シス-ヒドロキシル化反応						○

(G.J.K.Acres)

 田中貴金属工業株式会社

貴金属触媒のこれから

- ・自動車排ガス触媒
ディーゼル排ガス浄化触媒
PtからPdへの代替
ガソリン三元触媒のRh代替
- ・重質油分解触媒
- ・固体高分子型燃料電池の電極触媒 (Pt量低減、耐CO特性DMFC)
- ・水素生成触媒
太陽光による水からの水素生成
- ・バイオマス変換触媒
セルロース分解
糖からのアルコール、化学製品合成
バイオディーゼル改質

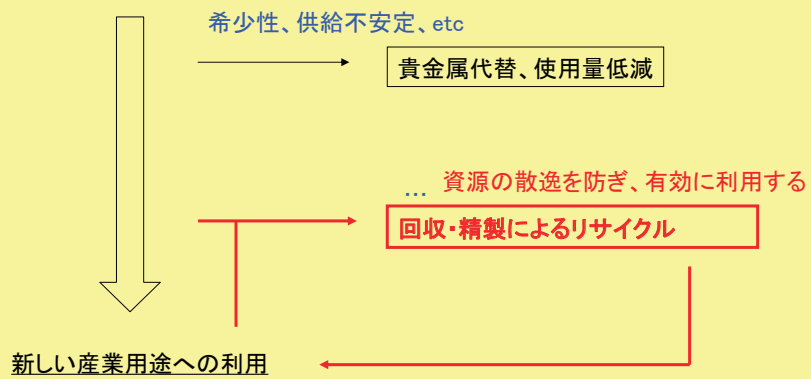
 田中貴金属工業株式会社

5. 貴金属の回収・精製

田中貴金属工業株式会社

貴金属の利用のしかた

有用に限られた資源である貴金属



田中貴金属工業株式会社

都市鉱山

携帯電話やCD-R中のAu含有量

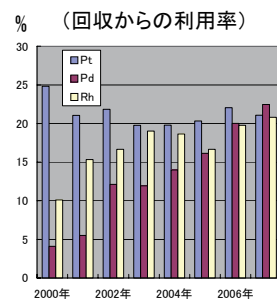
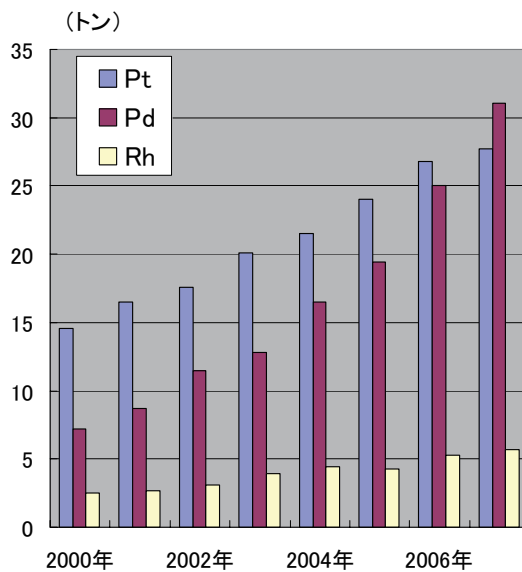
品名	含有量	
	単位あたり	1tonあたり
携帯電話	0.015g/台	150g
CD-R、CD-RW	0.01g/枚	700g
Au鉱石	—	5~30g

貴金属工業製品の貴金属含有率は鉱山鉱石よりも高く、都市鉱山といわれる。

したがって、鉱山から製錬して貴金属を取り出すよりも、少ないエネルギーで回収・精製できる。

田中貴金属工業株式会社

自動車触媒の回収

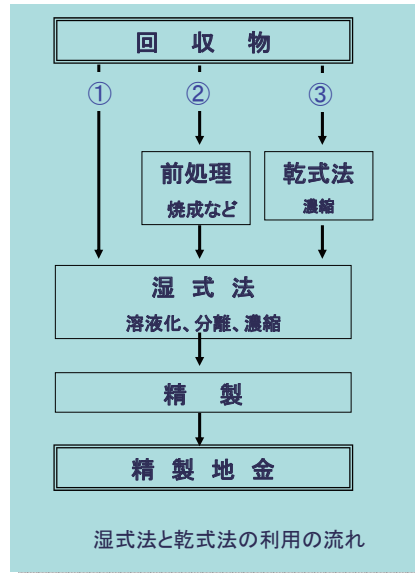


Platinum 2008, Johnson Matthey

田中貴金属工業株式会社

貴金属の回収精製プロセス

貴金属の回収精製には、**乾式法**と**湿式法**とがあり、目的によって両者を組み合わせてプロセスを設計する。
(大きく①、②、③に分けられる。)



田中貴金属工業株式会社

貴金属の回収精製の難しさ

貴金属の性質

- 化学的に安定である。
酸化しない。酸・アルカリに溶解しにくい。
 - 化学的性質が類似している。
挙動が同じ。同じ沈殿物を生成する。
 - 水溶液中に溶存する錯イオンが複雑である。
いくつかの価数や配位子のものが共存する。
- ⇨ 液化が困難
 ⇨ 分離が困難
 ⇨ 制御が困難

求められる要件

- 貴金属含有量の正確な評価
 - ・適切な前処理(焼成・粉碎)
 - ・精度の高い分析技術(化学分析・機器分析を併用)
- 高い回収率(限りなく100%に近づける)
 - ・貴金属の損出=現金の損出
(ex. 白金濃度100ppmの廃液1トン中には100gの白金。30~40万円の損出)
- 多元素に対して分離・精製できること。
 - ・白金族系の相互分離が特に難しい。

田中貴金属工業株式会社

貴金属の分離精製法

回収された貴金属の分離精製法の中心は**湿式法**にある。
いくつかの方法を組み合わせで行われる。

代表的な分離精製法

貴金属精製分離法	特 徴
沈殿分離法	溶解度、化合物生成、金属置換、還元析出
イオン交換樹脂法	陰イオン交換樹脂に貴金属錯イオンを交換させる。
溶媒抽出法	2相間(水と油)における物質の分配の差を利用したもの
電解採取法	標準還元電位が高い貴金属の特徴を利用して卑金属と分離する。

 田中貴金属工業株式会社

今後の動向

回収

- ▶ 貴金属の含有量が少なくなるうえ、高い回収率が要求される。
- ▶ 回収物に貴金属以外の成分を含んだもの(卑金属、F、有機物)が多くなる。
- ▶ 複合材料・モールド材など複雑な構造のものが多くなる。
- ▶ 回収精製の難しい貴金属の使用が増加する。(Ir、Ru)
- ▶ 回収費用のコストダウンの要求。(高回収率)

精製

- ▶ 貴金属の高純度化要求。
- ▶ 精製コスト削減。(高分離特性)
- ▶ 環境負荷低減。(低廃棄・排出物[NOx,CO2]、ハロゲン、ダイオキシンの発生ゼロ)

 田中貴金属工業株式会社

6. TKKグループ回収・精製工場紹介

 田中貴金属工業株式会社

市川工場

● 操業内容

白金の回収・精製
貴金属化合物製造
貴金属粉末製造
貴金属触媒製造
Pt・PtRhインゴット



● 工場概要

稼動年月 1974年1月
所在地 千葉県市川市

 田中貴金属工業株式会社

湘南工場

● 操業内容

金、銀の回収・精製

回収装置

メッキ用各種化合物 (Pt, Au, Ag, Pd)

メッキ製品製造

貴金属ペースト、及び粉末



● 工場概要

稼動年月 1965年

所在地 神奈川県平塚市

 田中貴金属工業株式会社

日本ピージーエム

概要

自動車排ガス浄化触媒等の白金族金属のリサイクルを行う為、同和鉱業(株)、田中貴金属工業(株)、小坂製錬(株)の共同出資により設立されました。

各社の高度な技術を総合することにより、高回収・無公害の最新設備を開発。21世紀の資源リサイクルに大きな役割を果たしております。



● 工場概要

設立1991年

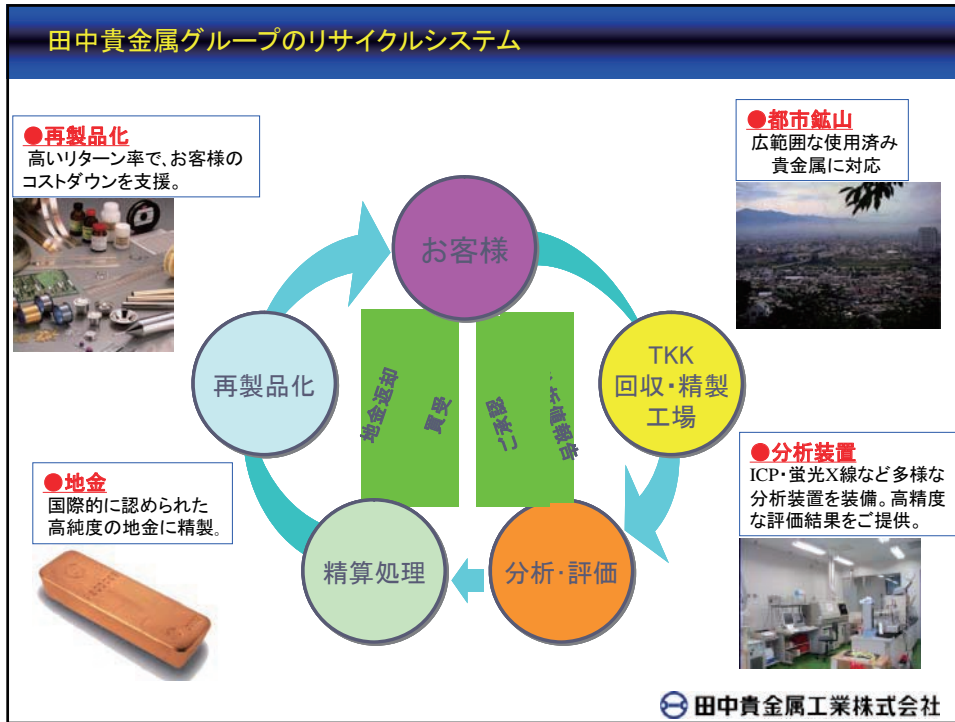
所在地 秋田県鹿角郡小坂町

本社 東京都千代田区外神田4-14-1 秋葉原

● 事業内容

自動車排ガス浄化触媒等の白金族金属のリサイクル

 田中貴金属工業株式会社



貴金属触媒の利用とリサイクル

ご静聴ありがとうございました。

田中貴金属工業株式会社

11. 処分と利用

原子力研究バックエンド推進センター

森 久起

はじめに

世の中がリサイクル社会になっていることは疑いのない事実である。家庭でも生活廃棄物の分別を全国で実施して、ペットボトル、古紙などの再利用製品を何のためらいもなく私達は利用している。

1972年にローマクラブが「成長の限界」を唱えて、当時は無限なものと考えていた地球の有限性を示したが、それ以降も人口増加は止まらず、必然的に、地球環境の悪化と地球資源の枯渇を招いている。結果として、人類はリサイクル社会を構築していかなば、更なる成長は望めない状況に至っている。

リサイクルに対する初期の啓蒙時期には、国の補助金、利用者の負担などの支援を受けて、リサイクルシステムの構築が進められてきたが、リサイクルと言っても本来は経済原則の中で動くべきものである。最近では、希少金属類の高騰もあって、パソコン、携帯電話などの電子機器に用いられている金などの回収が行われており、これら電子機器の廃棄物が「都市鉱山」とまで言われて、経済的にも魅力的な分野であると注目されている。

原子力分野においても廃棄物が発生しているが、普通の産業廃棄物、都市生活ゴミと違って、原子力の廃棄物には放射能があることがその扱いを難しくしている。しかし、放射性物質は半減期という物理的性質によって放射能が減衰していくので、PCBなどの産業廃棄物のように、何時までも化学毒性を保ち続けることはなく、見方によれば、他の廃棄物にない優れた特質を持っていることに注目することが必要である。

放射性廃棄物には、低レベルと高レベル廃棄物があり、高レベル廃棄物は再処理より生じる核分裂性生成物を含む高レベル放射性廃液をガラス固化したものである。低レベル廃棄物はそれ以外の廃棄物であり、原子力利用の様々な利用形態から発生する廃棄物である。既に、原子力発電所から発生する低レベル廃棄物は青森県六ヶ所村にある日本原燃(株)にて埋設処分されている。低レベル廃棄物は原子力施設の廃止措置によっても大量に発生する。現在、クリアランスレベル以下の金属、コンクリートの再利用が徐々に始まっている。

研究施設等廃棄物の処理処分

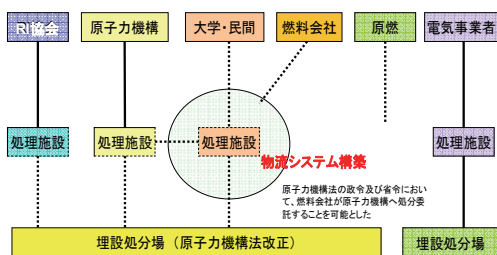
商業用原子力発電所及び密接な関連を有する施設以外から発生する低レベル廃棄物を研究施設等廃棄物としており、放射性同位元素及び核燃料物質の利用、研究炉及び研究開発段階炉から発生する低レベル廃棄物の総称である。

研究施設等廃棄物の埋設処分の実施主体を原子力機構とする原子力機構法改正が今年に行われ、現在、文部科学省の研究施設等廃棄物作業部会にて埋設処分事業の基本方針の審議が行われている。今後、基本方針の提示を受けて、原子力機構は実施計画の作成、主務大臣の認可を得た後、埋設処分事業の立地活動を開始することとなっている。

原子力研究バックエンド推進センターは大学・民間等の廃棄物に係る取りまとめ機関として、今年6月に物流システム事業化準備室を発足させ、3年間を目処に、大学・民間等が保有している廃棄物を集荷・保管・処理をし、原子力機構の埋設処分場へ搬出させるための事業化検討に着手している。大学・民間等が保有する廃棄物にはわが国の原子力研究の黎明期である昭和30年代に発生した大変に古い廃棄物もあり、また、既に研究開発を終了して廃棄物のみを保管している事業者もあることを踏まえ、安全を第一とするも経済的で合理的な物流システムの構築への期待が大きい。

原子力安全委員会は研究施設等廃棄物の処分に関する規制を充実させる観点から、ウラン廃棄物（相当も含む）の処分における濃度上限値及びクリアランスレベルの検討を7月から開始した。これらの検討を踏まえて、研究施設等廃棄物にかかる再利用の検討が始まっていくこととなる。

わが国の低レベル廃棄物の処理・処分の現状
=物流システム(集荷・保管・処理)の構築=



物流システム事業化準備室の検討工程

	20年度	21年度	22年度
事業計画検討	ビジネスモデル検討	経済性評価	事業主体決定
技術・設備検討	廃棄物データベース構築		
	廃棄物の品質管理データベース構築		
	廃棄物確認方法検討&技術開発		
	開掘分別処理方策検討		
	処理設備の概念設計検討		事業申請書類検討
立地調査		立地調査検討	

高レベル廃棄物の再利用

わが国では、高レベル廃棄物はガラス固化体として地層処分することとしており、処分場が確保できるまでの数十年間は地上に保管されることとなっている。超半減期核種であるネプツニウム、アメリシウムなどを高レベル廃液から分離回収し、核不拡散性の高い燃料としてFBRにてリサイクルする研究が行われているが、これらの核種は高い放射能を有することから取り扱いが困難である。

わが国では、東海再処理工場を建設する段階の昭和40年代に高レベル廃液からの核種分離研究が行われたが、実用化には至っていない。爾来、昭和60年代にはオメガ計画と称して、FBRに加え加速器による消滅処理、有用金属回収の提案もなされた。これらの研究を引き継いで、先進オリエンタサイクルの研究が行われている。

平成18年2月に、米国が再処理を再開することを願って、核不拡散抵抗性の高いGNEP提案をしたが、先進オリエンタサイクルほどの先進性はないものの、高レベル廃棄物の再利用の一例として捉えることができる。

日本原燃(株)が進めている六ヶ所再処理工場のアクティブ試験でガラス固化工程の取り扱いの難しさが俄かに注目を浴びている。即ち、ガラス熔融炉壁面に核分裂生成物の白金族が堆積し、

熔融炉の性能を低下させる可能性があるとして対処している。この事象は東海再処理においても経験をし、壁面に堆積しづらい構造への高度化開発が行われている。

新しい技術課題に直面したときの対処する方法として、改良・改善（高度化）による方法と根本に戻って対処する方法（抜本対策）とがある。ガラス熔融炉の技術課題を解決する方法にも、熔融炉自体の高度化開発により解決する方法と熔融炉に供給される高レベル廃液を変えてしまう方法とがある。後者の解決手段として先進オリエントサイクル技術を活用できるものとする。わが国の原子力発電利用は当面は軽水炉利用が中心となることから、核燃料サイクルの要となる軽水炉用の再処理技術についても、地球環境の保全と地球資源の有効活用を目指した、リサイクル社会に適した再処理技術となるように研究開発を進めていくことが必要である。

以上

第2回先進オリエント研究開発セミナー

処分と利用

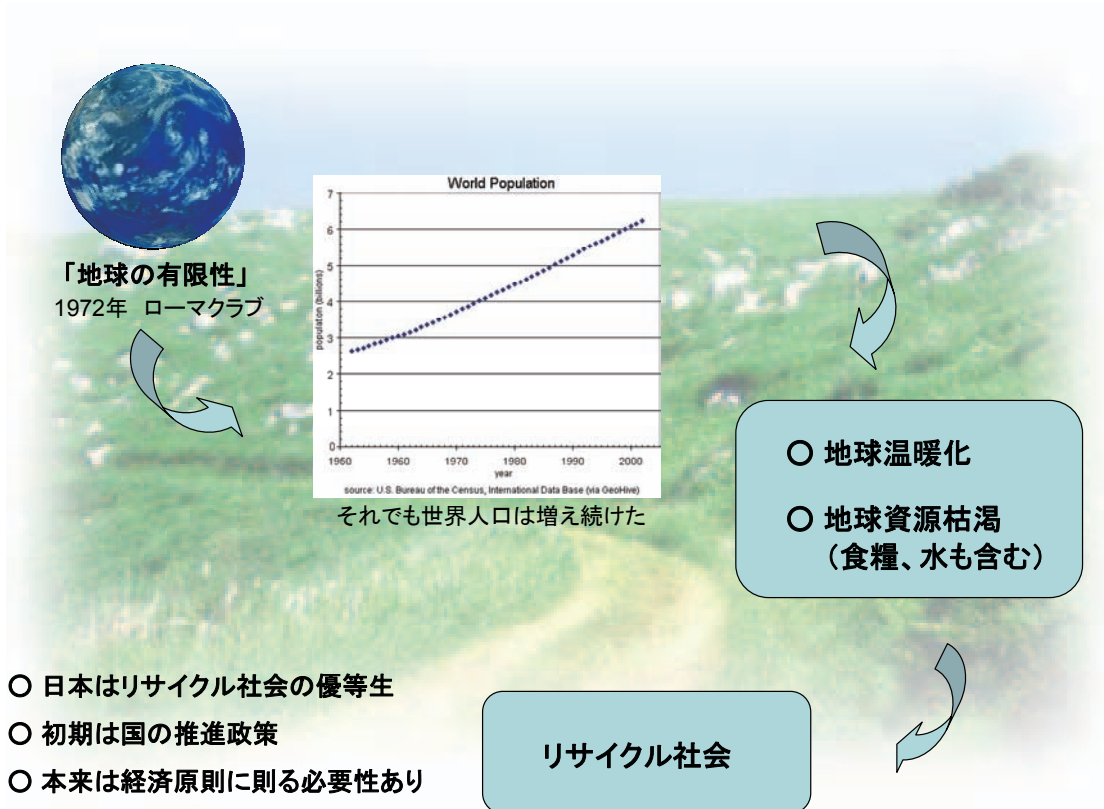
平成20年11月7日
原子力研究バックエンド推進センター
森 久起

A. 66.3% PETボトル回収率(2006年度)
PETボトルリサイクル推進協議会

B. 74.5% 古紙回収率(2007年度)
(財)古紙再生促進センター

C. 90% 国土の再資源化率(2005年度)
国土交通省

わが国はリサイクル社会
に突入している！



総合資源確保戦略

経済成長戦略大綱
(平成20年6月27日)

需給逼迫が進みつつあるウラン資源や、電子部品、自動車などの製造に不可欠なレアメタル等の鉱物資源についても、我が国の強みを活かした積極的な資源外交、リスクマネーの供給、周辺インフラ整備支援等の経済協力や貿易保険との連携、海外探鉱向け出融資制度の活用等を通じた資源の探鉱及び開発に対する支援、代替材料の開発や川上・川下の事業者のすりあわせを通じた製品設計・生産プロセスの改善による省資源化対策、廃小型電子・電気機器等からのレアメタルの高効率回収技術開発等の支援、海外からの未利用副産物の輸入円滑化等を通じたリサイクルの促進など総合的な対策を推進する。

都市鉱山



日本は「地上の資源国」

放射性廃棄物の再利用はこれから

デメリット:放射能があり、取扱が難しい

メリット:産業廃棄物と違い、半減期がある



利用

廃止措置廃棄物の発生量と再利用

BWR(110万Kw級)

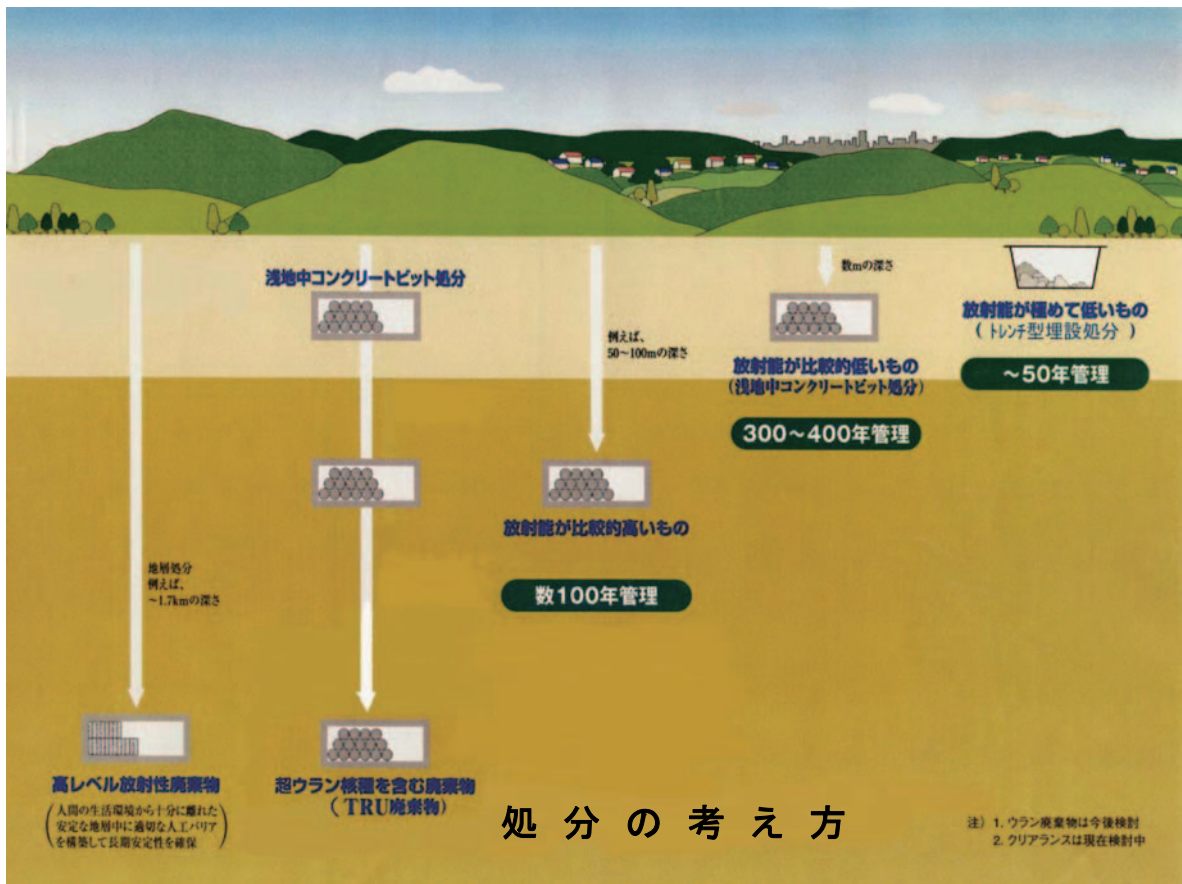
単位 万トン

	金属	コンクリート	合計
低レベル廃棄物	0.9	0.4	1.3
クリアランス以下	2.1	0.7	2.8
放射性廃棄物でない	0.8	48.7	49.5
合計	3.8	49.8	53.6

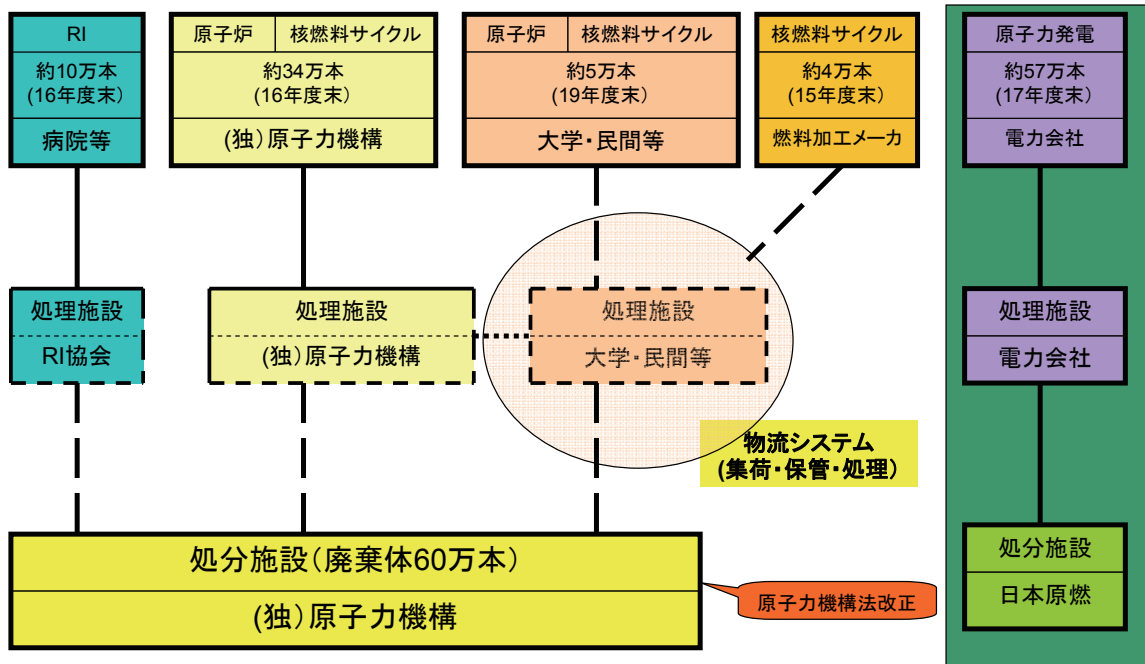
「原子力施設におけるクリアランス制度の整備について」を参考
平成16年9月

総合資源エネルギー調査会

原子力安全・保安部会 廃棄物安全小委員会



研究施設等廃棄物の処理処分方策



研究施設等廃棄物の特徴(1)

大学・民間等における原子炉等規正法にかかる各種の事業・研究施設



研究施設等廃棄物の特徴(2)

○ 様々な種類の低レベル放射性廃棄物が処理処分の対象

- 1) 放射性同位元素(RI)廃棄物・・・医療施設、大学、照射施設等
- 2) 試験研究炉廃棄物・・・原子力機構、大学、民間
- 3) 核燃料使用施設廃棄物・・・原子力機構、大学、民間

○ ウラン廃棄物が多い(特に、大学・民間等において)

ウラン廃棄物及びウラン廃棄物に相当する廃棄物は、核燃料加工施設及び核燃料使用施設から発生する。

ウランは天然に存在すること、半減期が長いこと、放射性子孫核種が生成及び累積することが特徴であり、これらを考慮した処理処分方策を確立することが必要である

「ウラン廃棄物の処分及びクリアランスに関する検討書」(2006年3月)を参考

研究施設等廃棄物の特徴(3)

○ 原子力利用の黎明期からの廃棄物が保管されている

RI廃棄物は昭和20年代から、原子炉廃棄物及び核燃料施設廃棄物は昭和30年代から発生して、各研究所などにおいて保管されている

わが国の研究炉

原子炉名	臨界日	熱出力	稼働状況
JRR-1	1957年11月26日	50 kW	解体済み
JRR-2	1960年10月1日	1000kW	廃止措置中
近大炉	1961年11月11日	1W	稼働中
立教炉	1961年12月8日	100kW	廃止措置中
日立炉	1961年12月25日	100kW	廃止措置中
東芝炉	1962年3月13日	100kW	廃止措置中
JRR-3	1962年9月12日	1000kW	解体済み
武蔵工大炉	1963年1月30日	100kW	廃止措置中

○ 原子力機構よりの廃棄物が発生量全体の約7割を占めている

大学・民間等より発生する廃棄物量は全体の1割程度
 発生事業者:約80事業者
 発生事業所:約100事業所

「わが国の研究炉廃止措置計画・活動の状況」
 (立教大 原沢 進)より

わが国における取り組み実績(1)

1955年	原子力基本法 公布
1955年－1969年	日本での試験的海洋投棄実施
1967年－1978年	欧州原子力機関による共同海洋投棄
1975年	ロンドン条約(高レベル廃棄物海洋投棄禁止)
1976年	「放射性廃棄物対策の基本方針」原子力委員会 ＝海洋処分と陸地処分の組み合わせ＝
1976年	(財)原子力環境整備センター 設立
1979年	「海洋処分の基準制定」原子力安全委員会
1983年	第7回ロンドン条約締約国会議 ＝低レベル廃棄物の海洋投棄一時停止決議＝
1984年	電事連 六ヶ所三点セット 申し入れ
1985年	日本原燃産業㈱ 発足
1993年	第16回ロンドン条約締約国会議 ＝放射性廃棄物の海洋投棄の全面禁止＝
1998年	「RI・研究所等廃棄物の処理処分の基本的考え方」
2001年	(財)原子力研究バックエンド推進センター 発足
2006年	研究施設等廃棄物処分実施主体 原子力機構に決定

原子力機構法改正

改正のポイント

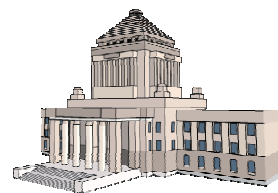
(1) 研究施設等廃棄物の処分実施主体を原子力機構とする
＝原子力機構以外の廃棄物発生者からの処分委託を受けることができる＝

(2) 処分業務の確実性・合理性の担保を明らかにする
＝国は業務の基本方針を策定し、原子力機構は実施計画を作成し、国の認可を受ける＝

(3) 処分費用の積立と処分事業の独立性・透明性の確保を図る
＝原子力機構は処分費用の積立、勘定の新設をし、他業務と区別をする＝

法案審議・施行

2月22日	改正法案の国会提出
4月17日	衆議院 可決
5月28日	参議院 可決
9月 1日	法律施行



低レベル放射性廃棄物の物流システム事業

(1) 物流システム事業とは

大学・民間等の発生者(約80事業者、約100事業所)から廃棄物を集荷・保管し、発生者責任を将来に渡って維持できる品質管理体系を確立しつつ、安全を第一に、経済的に合理性のある(開梱分別も含む)をして、埋設処分場へ搬出する一連の作業を「物流システム」と称している。

(2) 物流システム事業に求められる要件

- 安全確実に取り扱う技術能力を有すること
 - 公益的な視点で事業を行なうこと
- ＝原子力分野の研究開発に関する委員会報告書(平成18年9月)＝

(3) 原子力機構法改正法案における国会審議付帯事項(抜粋)

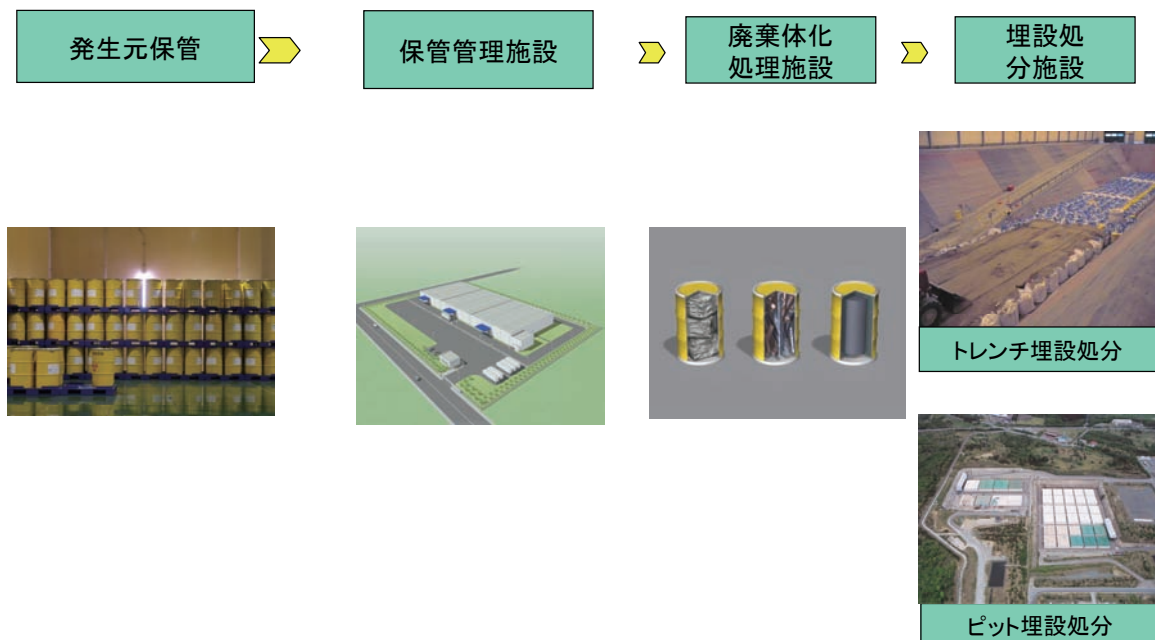
放射性廃棄物の処分が安全かつ確実に実施されるよう、放射性廃棄物の輸送、処理等に関し、発生者の経済的負担や引き渡される放射性廃棄物の性状等を考慮し、国、原子力機構、関係者間で密接な連携協力を図ること

＝参議院文教科学委員会(平成20年5月27日)＝

(4) 組織等

- 組織：準備室を東京本部に設置
事業計画部、技術部、設備準備部
- 要員：室長以下7名(常勤4名)
- 立地推進部と連携して立地を推進する

廃棄物の発生から処分までの流れ



物流システム事業化準備室の検討工程

	20年度	21年度	22年度
事業計画検討	ビジネスモデル検討	経済性評価	事業主体決定
技術・設備検討	廃棄物データベース構築		
	廃棄体の品質管理データベース構築		
	廃棄体確認方法検討&技術開発		
	開梱分別&処理方策検討		
	処理設備の概念設計検討		
			事業申請予備検討
立地調査		立地調査検討	

物流システム事業化への概略工程(イメージ)

	0年目	2年目	7年目	9年目
埋設処分場	立地対応	安全審査	建設	操業
物流システム	事業評価			
	技術事項検討・評価(物流システム、確認など)			
	設備検討	安全審査・建設・試運転		操業
	立地対応			

原子力安全委員会の最近の取組

放射性廃棄物・廃止措置専門部会にウラン廃棄物埋設検討小委員会の設置(2008.7.25)

(1)ウラン・TRU取り扱い施設から発生する資材等のクリアランスレベル

対象施設:加工施設、再処理施設、核燃料使用施設

対象資材:上記施設で用いた固体状物質(金属等)

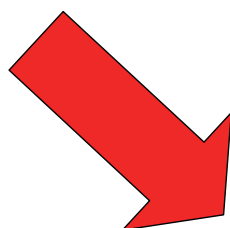
(2)ウラン廃棄物処分に係る安全規制の基本的考え方及び放射能濃度上限値

① ウラン廃棄物処分に係る安全規制の基本的考え方

② ウラン廃棄物の埋設処分に係る放射能濃度制限値

核種分離・利用研究

FBRによるMA燃焼



**数百年程度で天然
ウラン以下の毒性**

分離・消滅処理・利用の研究の流れ

有用金属回収、核種消滅処理、処分負担軽減
MA有効利用、核不拡散強化

⇓
希少金属利用
再処理技術高度化

国家基幹技術
FBRサイクル技術
2006年

米国・GNEP
2006年2月

群分離研究
1970年代
(動燃、原研)

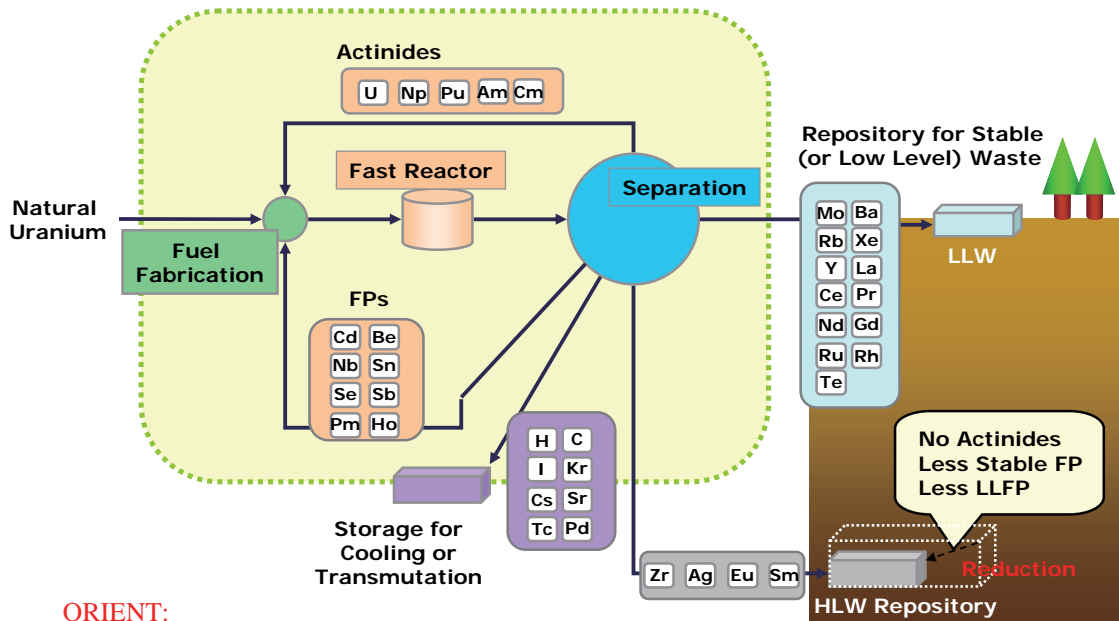
オメガ計画
(群分離・消滅処理)
1980年代後半

オリエントサイクル研究
2000年頃

先進オリエントサイクル研究

Proposal for Future Separation (ORIENT)

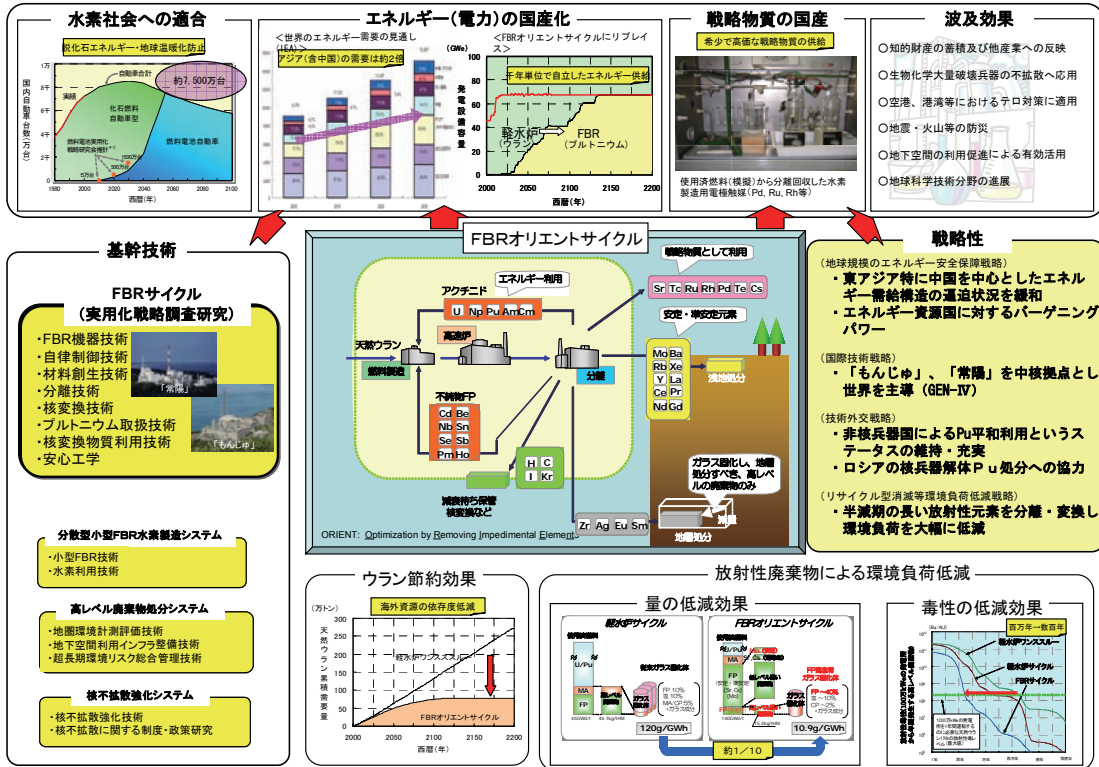
2004年7月7日
N-20会合(ディジョン)



ORIENT:
Optimization by Removing Impedimental Elements

国として戦略的に推進すべき基幹技術
- FBRオリентサイクル -

2004.09.22



U、Pu 以外は
高レベル廃液へ

再処理施設

+

廃棄物処理施設

=

再処理工場

リサイクル社会適用型
再処理技術

ガラス固化: 直接通電ジュール
加熱型セラミックスメルタ

- 採用判断
- 大容量化
 - 長寿命化
 - プロセス簡素化

白金族堆積
イエローフェーズ発生

再処理技術高度化開発
(先進オリентサイクル技術)

高燃焼度化
⇒ 白金族発生量増大
不溶解残渣・・・Mo

ガラス固化施設
高度化技術開発
(白金族堆積対策)

希少金属国内資源化 ...
(白金、Moなど)

放射性廃棄物の
減衰特性の活用

植林事業の気持

**今日の想いを苗木に託して
数十年先の豊かな社会ときれいな地球環境の実現へ**

12. 先進オリエントサイクルに寄せて — あとがき —

東京工業大学 原子炉工学研究所
藤井 靖彦

序論

オリエントサイクルとは魅惑的な名前である。その由来は本誌に書かれているように、極めて技術的な開発課題の頭文字から作られているが、出来上がった文字セットは別次元の雰囲気醸し出している。オリエントとはヨーロッパから見た東方である。近代科学を確立したヨーロッパには、近代以前に文化的先進地域であったイスラムやインド、中国にたいする憧憬の念があったようである。たとえばヨーロッパの宮殿には中国や、インドの絵や陶磁器・工芸品を飾る部屋があり、当時のオリエントへの関心が窺われる。そして東の終点は日本であった。

マルコポーロの東方見聞録で紹介された黄金の国ジパングは、誇張されているが、歴史的な日本の産業を伝えている。古来日本は世界的な金銀の産地であり、金銀を中国に輸出していた。歴史研究に同位体比分析を導入した名古屋大学鈴木和博先生の説によれば、元寇は日本の金をめぐるイスラム、南宋、元の覇権争いであったという。黄金の国ジパングから、人類の求めるエネルギーと共に、貴金属や有用元素を取り出す究極的原子力利用の概念を提案することは正に歴史に残る事業となるであろう。オリエントサイクルは近代科学を確立したヨーロッパや技術を発展させたアメリカと異なる文化的背景を持つオリエントの日本から独自の技術体系を発信する意義を見事に表している。

先進オリエントサイクルの展望

「核燃料サイクル」は一般化した言葉になっているが、軽水炉時代の燃料の流れは上流側と下流側、フロントエンドとバックエンドから成り、ごく一部がリサイクルされるに過ぎない。核燃料サイクルの概念は高速炉の時代になって初めて完結する。しかし従来の核燃料サイクルはウランとプルトニウムの回収利用を目差すものであり、その言葉にウラン・プルトニウム以外のリサイクルは含まれていない。先進オリエントサイクルは従来の燃料サイクルの概念に新たな視点を付け加えるものであり、真のリサイクルを目差している。

人類文明の基となるエネルギー問題について、いろいろな角度からの議論があるが、大きな整理として資源論、環境論、及び社会論の観点があるだろう。石油石炭等化石燃料については、現在石油生産がピークに達したとするオイルピーク説や石炭生産のピークも間近いとする説など、資源問題が現実となっている。更に化石燃料には二酸化炭素放出の環境問題があり、これらの問題から生じる燃料費の高騰、二酸化炭素削減の国際枠組みなど社会、経済的問題を引き起こしている。

原子力においても軽水炉利用の技術体系では、ウラン資源問題に早晚行き着く。これをクリアするには①低品位ウラン資源の開発（その究極は海水ウラン採取）と、②高速炉及びその燃料サイクル技術の開発が必要である。いずれも技術的に一定のレベルに達し、経済的環境が

そろえば実用化できるところまで来ている。原子力は資源論の観点では高いポテンシャルを有する。人類の究極のエネルギー源は核に内在するエネルギーである。

化石燃料の環境問題から二酸化炭素放出を半減する政治的課題があり、いずれ化石燃料減少分の相当程度を原子力が担わなければならない状況がくる。現状の原子力利用の規模を 3~4 倍することは資源論の面からは可能であろう。しかし発生する高レベル放射性廃棄物の発生量が 3~4 倍となると、その地層処分場の建設がネックとなる。処分場の建設は技術よりも社会受容性に問題がある。高レベル放射性廃棄物の量を減らすには核反応による消滅処理なども考えられるが、エネルギー利用効率や廃棄物の発生量を考えると、その応用はかなり少数の核種に限られる。使用済み燃料中の有用元素の回収利用こそが劇的な廃棄物削減をもたらすと期待される。先進オリエンタサイクルでは高レベル放射性廃棄物から次のような元素の回収利用を目差しており、残されたものがガラス固化体となる。

- 1) マイナーアクチノイドの回収と燃焼
- 2) 白金族元素、希土類元素など有用元素の回収と利用
- 3) セシウムなど RI の回収と線源としての利用
- 4) 環境上問題となるテクネチウムなどの放射性核種の回収保管

これらのプロセスそれぞれに、分離プロセス、保存の方法、利用技術などこれから解決しなければならない技術的課題は多い。

先進オリエンタサイクル研究の視点

今回の先進オリエンタ研究開発セミナーの発表にあるように、このオリエンタサイクルの研究では、イオン交換樹脂を分離技術として積極的に取り上げている。多数の分離段数をコンパクトなカラムに詰め込むことが出来るイオン交換樹脂は高い分離性能が期待できる。しかし従来、イオン交換速度が遅いこと、膨潤収縮がある細かな有機樹脂は工業的規模では使えないことなどから、再処理の FP とウランの分離などの主分離工程では用いられなかった。

一方イオン交換樹脂は改良され、細粒径で、膨潤収縮のない樹脂が開発された。また無機イオン交換体も種々開発された。先進オリエンタサイクルでは積極的にこれら最近の技術的進歩をとりあげ、最初に主要な放射線源となる核種を無機イオン交換体で取り除いてしまおうという構想になっている。有機イオン交換樹脂を使うプロセスも溶媒抽出法とは大きく異なる技術である。有機イオン交換樹脂を分離工程に使うプロセスの技術開発課題は多くあるが、先進オリエンタサイクルの研究では、先ず化学的安全性に注意を払っている。有機物と硝酸及び発熱核種を一緒に扱うプロセスでは有機物の劣化と共に、有機物の火災に注意しなければならない。このような観点から、イオン交換樹脂の火災爆発を防ぐ安全性研究を進めている。このような安全性に対する視点は有機抽出剤を開発するどのようなプロセスにもあてはまる。

PUREX 法が開発された当時はステンレス鋼(SUS)のみが耐食性金属材料として使われ、SUS は硝酸系にのみ強い耐食性を示した。再処理の作業媒体として硝酸を選ばざるを得なかったのは SUS を使う以上当然のことであった。また硝酸溶媒は抽出操作との整合性が良く、再処理の分離技術としては作業物質の観点で溶媒抽出が適当であった。しかし今は種々の耐食性材料が開発されている。もし塩酸系が使えるならば、イオン交換樹脂も分離作業媒体として考

えるべきである。このような観点で、塩酸系というこれまでの再処理では取り扱わなかった系も、先進オリエントサイクル研究では検討項目に挙げ、そのため金属材料の塩酸系での耐食試験も行っている。

先進オリエントサイクルでは大きく視点を変える方針から、分離プロセスとしてのイオン交換、作業媒体としての塩酸を取り上げており、その分離特性などの性能研究と共に、安全性を評価する研究を実施している。新たな再処理技術の開発を行う際に、安全性の研究は最重要課題である。再処理工程の固有安全性を追求するとき、次の項目の観点からの評価を行っておくべきである。

- 1) 臨界安全
- 2) 化学安全
- 3) 放射能閉じ込め安全

臨界安全はプロセスが具体化して、プラントの形状がわかった段階で行われる。火災を防ぐ化学安全はシステムの化学系を決めるときに重要な検討項目となる。また放射能の閉じ込め性能もシステムの選択時に重要な評価項目となる。これらの視点は技術哲学に関わるともいえる。

これから人類 1000 年のエネルギー源を確保する原子力の研究において、大いに違った視点からの議論が必要である。そして議論を整理する過程で原子力開発の技術哲学を形成することになる。先進オリエントが成功すれば、歴史に残る技術となる。今後の研究の展開に期待するところ大である。

国際単位系 (SI)

表1. SI基本単位

基本量	SI基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立方メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比体積	立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 ^(a) , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率 ^(b)	(数字の)	1
比透磁率 ^(b)	(数字の)	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
立体角	ステラジアン ^(b)	sr ^(c)	1 ^(b)	m ² /m ²
周波数	ヘルツ ^(d)	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	N		m kg s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ kg s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m	m ² kg s ⁻²
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³
電荷, 電気量	クーロン	C		s A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	m ⁻² kg ⁻¹ s ⁴ A ²
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻²
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V	m ⁻² kg ⁻¹ s ³ A ²
磁束	ウェーバ	Wb	Vs	m ² kg s ⁻² A ⁻¹
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²	kg s ⁻² A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² kg s ⁻² A ⁻²
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C		K
光強度	ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd
放射線量	ルクス	lx	lm/m ²	m ⁻² cd
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
吸収線量, 比エネルギー当量, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	m ² s ⁻²
酸素活性化	カタール	kat		s ⁻¹ mol

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。
 (b) ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明示されない。
 (c) 測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (d) ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
 (e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の間には同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。
 (f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (g) 単位シーベルト (PV.2002.70.205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI組立単位		
	名称	記号	SI基本単位による表し方
粘り	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
力のモーメント	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ = s ⁻¹
角加速度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²	m m ⁻¹ s ⁻² = s ⁻²
熱流密度, 放射照度	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
熱容量, エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² kg s ⁻² K ⁻¹
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m ² s ⁻² K ⁻¹
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² s ⁻²
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電荷密度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ s A
表面電荷	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
電束密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
誘電率	ファラド毎メートル	F/m	m ³ kg ⁻¹ s ⁴ A ²
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	m ² kg s ⁻² mol ⁻¹
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m ² kg s ⁻² K ⁻¹ mol ⁻¹
照射線量 (X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ s A
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	m ² s ⁻³
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ⁴ m ⁻² kg s ⁻³ = m ² kg s ⁻³
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² sr)	m ² m ⁻² kg s ⁻³ = kg s ⁻³
酵素活性化濃度	カタール毎立方メートル	kat/m ³	m ⁻³ s ⁻¹ mol

表5. SI接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペタ	P	10 ⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ²¹	ゼプト	z
10 ¹	デカ	da	10 ²⁴	エクタ	y

表6. SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	1 L=1 dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ kg

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI単位で表される数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg
統一原子質量単位	u	1 u=1 Da
天文単位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1 MPa=100 kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg=133.322 Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1 nm=100 pm=10 ⁻¹⁰ m
海里	M	1 M=1852 m
バイン	b	1 b=100 fm ² =(10 ⁻¹² cm) ² =10 ⁻²⁸ m ²
ノット	kn	1 kn=(1852/3600) m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的な関係は、対数量の定義に依存。
ベクレル	B	
デジベル	dB	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI単位で表される数値
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ボアズ	P	1 P=1 dyn s cm ² =0.1 Pa s
ストークス	St	1 St=1 cm ² s ⁻¹ =10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
スチルブ	sb	1 sb=1 cd cm ² =10 ⁻⁴ cd m ²
フォトル	ph	1 ph=1 cd sr cm ² 10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1 cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm ² =10 ⁸ Wb
ガウス	G	1 G=1 Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe ≐ (10 ³ /4π) A m ⁻¹

(c) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「≐」は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1 cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
フェルミ	fm	1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1メートル系カラット=200 mg=2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr=(101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm=101 325 Pa
カロリ	cal	1 cal=4.1858 J (「15°C」カロリ), 4.1868 J (「IT」カロリ), 4.184 J (「熱化学」カロリ)
マイクロン	μ	1 μ=1 μm=10 ⁻⁶ m

