

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-215299
(P2019-215299A)

(43) 公開日 令和1年12月19日(2019. 12. 19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 2 1 C 19/46 (2006. 01)	G 2 1 C 19/46 F	4 K O O 1
C 2 2 B 3/06 (2006. 01)	C 2 2 B 3/06	
C 2 2 B 3/26 (2006. 01)	C 2 2 B 3/26	
C 2 2 B 3/08 (2006. 01)	C 2 2 B 3/08	
C 2 2 B 3/46 (2006. 01)	C 2 2 B 3/46	

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-113698 (P2018-113698)
 (22) 出願日 平成30年6月14日 (2018. 6. 14)
 (11) 特許番号 特許第6515369号 (P6515369)
 (45) 特許公報発行日 令和1年5月22日 (2019. 5. 22)

(出願人による申告) 平成26年度~平成30年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、革新的研究開発推進プログラム (ImPACT) 「核変換による高レベル放射性廃棄物の大幅な低減・資源化」における委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 505374783
 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
 茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地1
 (74) 代理人 100113608
 弁理士 平川 明
 (74) 代理人 100126505
 弁理士 佐貫 伸一
 (74) 代理人 100131392
 弁理士 丹羽 武司
 (74) 代理人 100175190
 弁理士 大竹 裕明
 (71) 出願人 304021417
 国立大学法人東京工業大学
 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
 最終頁に続く

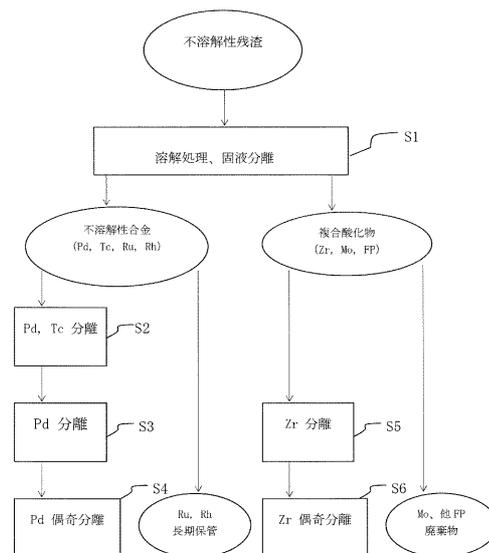
(54) 【発明の名称】 不溶性性残渣処理プロセス

(57) 【要約】

【課題】 使用済燃料の再処理工程で発生する不溶性性残渣に含まれるジルコニウムやパラジウムを効率よく回収する方法を提供すること。

【解決手段】 不溶性性残渣を過酸化水素含有酸性水溶液等で処理し、不溶性性残渣に含まれるジルコニウムとモリブデンを該酸性水溶液に溶解させて分離する。得られたジルコニウムとモリブデンは、抽出剤などを用いて分離され、ジルコニウムに含まれる長寿命放射性核種は偶奇分離によって低減される。また、酸性水溶液に不溶のパラジウムなどを含む白金族合金については、強酸処理、酸化溶解、フッ素化などによりパラジウムを分離し、パラジウムに含まれる長寿命放射性核種も偶奇分離によって低減される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

使用済み燃料の再処理工程において、使用済み燃料を酸性溶液で処理した際に生じる不溶解性残渣を、パラジウム (Pd)、テクネチウム (Tc)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh) を含む不溶解性合金と、モリブデン (Mo) やジルコニウム (Zr) を含む複合酸化物とに分離する工程、および前記不溶解性合金に含まれるPdを偶数核種と奇数核種に分離する偶奇分離する工程を含む、不溶解性残渣処理プロセス。

【請求項 2】

前記不溶解性合金と前記複合酸化物との分離は、不溶解性残渣を過酸化水素含有酸性溶液で処理し、前記複合酸化物を選択的に溶解することにより行われる、請求項 1 に記載の不溶解性残渣処理プロセス。

10

【請求項 3】

前記不溶解性合金からPd分離して、偶奇分離工程に持ち込む、請求項 1 または 2 に記載の不溶解性残渣処理プロセス。

【請求項 4】

前記不溶解性合金からのPdの分離が、強酸を用いた溶解、電解酸化溶解、およびフッ素化のいずれかの手段で行われる、請求項 3 に記載の不溶解性残渣処理プロセス。

【請求項 5】

前記不溶解性合金からPdおよびTcを分離し、分離後のRuおよびRhを含む不溶解性合金を長期保管することを特徴とする、請求項 3 または 4 に記載の不溶解性残渣処理プロセス。

20

【請求項 6】

前記MoおよびZrを含む複合酸化物からZrを分離、回収して偶奇分離に供する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の不溶解性残渣処理プロセス。

【請求項 7】

抽出剤を用いて前記複合酸化物からZrを分離する、請求項 6 に記載の不溶解性残渣処理プロセス。

【請求項 8】

Zrが分離回収された後の前記複合酸化物の溶液に含まれるMoおよび他の放射性核種 (FP) は廃棄物とすることを特徴とする、請求項 6 または 7 に記載の不溶解性残渣処理プロセス。

30

【請求項 9】

偶奇分離工程において、偏光レーザーを用いることより偶数核種と奇数核種に分離し、半減期の長い奇数核種を回収して偶数核種と分離し、回収した奇数核種を安定核種もしくは短半減期核種に加速器より核変換することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の不溶解性残渣処理プロセス。

【請求項 10】

前記不溶解性残渣は前記再処理工場の溶解工程、および/もしくは清澄工程で生成するもの、または前記再処理工場の高レベル濃縮廃液、アルカリ濃縮廃液、および/もしくは不溶解残渣廃液において生成するものを対象とすることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の不溶解性残渣処理プロセス。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は使用済み燃料の再処理技術に関する。

【背景技術】

【0002】

原子力発電施設で発生する使用済み燃料は、再処理設備において、一般に溶解に付され、最終的に使用価値のあるプルトニウムやウランなどが回収されたのち、不溶解性残渣と高レベル放射性廃液に分けられる。この不溶解性残渣にはモリブデン酸ジルコニウムやパラジウムなどの白金族元素が含まれる。従来、不溶解性残渣はガラス状に固化して廃棄され

50

ていたが、これらの金属を不溶解性残渣から効率よく分離することができれば、使用済燃料からの各種金属の再利用が可能となる。また、不溶解性残渣に含まれるジルコニウムやパラジウムには長寿命放射性核種が含まれるが、これらを効率的に安定核種や短寿命放射性核種に核変換できれば核廃棄物の処理の観点でも有用である。

【 0 0 0 3 】

特許文献 1 には、放射性物質を含有するモリブデン酸ジルコニウムに、溶解除去剤を接触させて前記モリブデン酸ジルコニウムと共に前記放射性物質を溶解除去することを特徴とする、放射性物質の除去方法が開示されている。しかしながら、この方法は、使用済み燃料再処理施設における溶解反応槽に固着したスラッジ中のモリブデン酸ジルコニウムの除去を目的としており、不溶解性残渣の処理・再利用・保管に関するものではない。また、モリブデン酸ジルコニウムからのジルコニウムの分離やパラジウムとの分離、及びこれら金属の再利用については開示がない。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 特開 2016 142599 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

本発明は、使用済燃料の再処理工程で生じる不溶解性残渣からジルコニウムやパラジウムなどの金属を効率よく分離すること、さらには、これらの金属元素に含まれる長寿命放射性核種を効率的よく低減させること、およびこれらの目的を達成しうる新規プロセスを提供すること、を課題とする。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を行った。その結果、不溶解性残渣を過酸化水素含有酸性水溶液等で処理することで、不溶解性残渣に複合酸化物として含まれるジルコニウムとモリブデンを該酸性水溶液に溶解させて、パラジウムなどを含む不溶解性合金と効率よく分離できることを見出した。さらに、該不溶解性合金からパラジウムを分離したうえで、前記ジルコニウムやパラジウムに含まれる長寿命放射性核種を偶奇分離によって低減することにより、不溶解性残渣の効率的な処理プロセスが構築できることを見出した。以上のような知見に基づき、本発明は完成された。

30

【 0 0 0 7 】

本発明は、使用済み燃料の再処理工程において、使用済み燃料を酸性溶液で処理した際に生じる不溶解性残渣を、パラジウム (Pd)、テクネチウム (Tc)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh) を含む不溶解性合金と、モリブデン (Mo) やジルコニウム (Zr) を含む複合酸化物とに分離する工程、および前記不溶解性合金に含まれる Pd を偶数核種と奇数核種に分離する偶奇分離する工程を含む、不溶解性残渣処理プロセス、を提供する。

【 0 0 0 8 】

ここで、不溶解性残渣とは、使用済み燃料をピューレックス法などの方法により再処理する際に、硝酸などの酸性溶液には溶解せずに残留する残渣、および該酸性溶液に溶解した後、再凝集して生成した残渣などが例示される。不溶解性残渣には、使用済み燃料再処理工場の溶解工程および/もしくは清澄工程で生成するもの、または前記再処理工場の高レベル濃縮廃液、アルカリ濃縮廃液、および/もしくは不溶解残渣廃液において生成するものも含まれる。

40

【 0 0 0 9 】

前記の不溶解性残渣を Pd 等を含む不溶解性合金と、Mo および Zr 等を含む複合酸化物とに分離する工程は、不溶解性残渣を過酸化水素含有酸性溶液で処理し、前記複合酸化物を選択的に溶解することにより行うことが好ましい。

【 0 0 1 0 】

50

Pdについては、強酸を用いた溶解、電解酸化溶解、およびフッ素化などの手段により前記不溶解性合金から分離したのちに、偶奇分離工程に持ち込むことが好ましい。

一方で、前記不溶解性合金からPdおよびTcを分離したのちに残留するRuおよびRhを含む不溶解性合金は長期保管することができ、保管により放射能が低減した後、再利用することができる。

【0011】

また、Zrに関しては、前記MoおよびZrを含む複合酸化物の溶液から抽出剤などを用いてZrを分離、回収し、さらに金属化して偶奇分離に供することが好ましい。

通常、Zrが分離回収された後の前記複合酸化物の溶液に含まれるMoや他の放射性核種（FP）は廃棄物とするが、Moを分離回収し、有効利用してもよい。

10

【0012】

前記偶奇分離工程においては、偏光レーザーを用いることより偶数核種と奇数核種に分離し、半減期の長い奇数核種を回収して偶数核種と分離し、回収した奇数核種を安定核種もしくは短半減期核種に加速器より核変換することが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、不溶解性残渣からZrやPdなどの金属を効率よく分離することができるので資源の再利用が可能となる。さらには、これらの金属に含まれる長寿命放射性核種を効率的よく低減させることができるので、従来のガラス状にして固化する場合と比べて、廃棄物の量を低減できるだけでなく、放射性核種の保管期間も短縮することができる。このように、本発明によれば、不溶解性残渣の処理の画期的な新規プロセスが提供される。

20

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の不溶解性残渣処理プロセスの一態様を示すフローチャート図。

【図2】本発明の不溶解性残渣処理プロセスの複数の態様を示す詳細なフローチャート図。

【図3】図2のフローチャートにおけるフッ素化処理工程の詳細を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の一態様について、図1のフローチャートに従って各工程について説明する。ただし、本発明のプロセスは以下の態様には限定されない。

30

【0016】

<工程S1>

不溶解性残渣は、Pd、Tc、Ru、Rh等を含む不溶解性合金と、MoやZr等を含む複合酸化物とを含んでいる。

工程S1では、これらの不溶解性合金と、複合酸化物とを分離する。より具体的には、不溶解性残渣から前記複合酸化物を選択的に溶解して不溶解性合金と分離する。例えば、不溶解性残渣を過酸化水素含有酸性水溶液で処理することにより、不溶解性残渣から前記複合酸化物を選択的に溶解して不溶解性合金と分離することができる。

【0017】

40

酸性水溶液を調製するための酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸を使用することが好ましく、硝酸を使用することがより好ましい。硝酸などの酸の濃度は適宜調整することができるが、例えば、1～10Mまたは3～5Mの濃度とすることが好ましい。

【0018】

酸性水溶液における過酸化水素の濃度としては、モリブデン酸ジルコニウムを効率良く溶解させるために、0.5～10質量%が好ましく、1～5質量%がより好ましい。

【0019】

不溶解性残渣を過酸化水素含有酸性水溶液で処理する条件は、不溶解性残渣に含まれるモリブデン酸ジルコニウムが溶解される条件であればよく、不溶解性残渣の量やそこに含

50

まれるモリブデン酸ジルコニウムの量によって適宜調節されるが、一般的には、70～80で、1～10時間である。また、酸性水溶液の量は、例えば、不溶性残渣の重量1kgあたり、1～10Lである。

【0020】

この工程により、不溶性残渣に含まれるモリブデン酸ジルコニウムは溶解し、MoとZrを含む酸性溶液が得られる。その一方で、不溶性残渣に含まれるPdなどの白金族元素は溶解されず、固体組成物（不溶性合金）として残存する。酸性水溶液と固体組成物を濾過等の公知の手段で分離することにより、不溶性残渣に含まれていたMoおよびZrと不溶性の白金族元素とを分離することができる。

【0021】

<工程S2～S3>

これらの工程は上記工程S1の結果、MoやZrと分離された不溶性合金からPdを分離する工程であるが、不溶性合金からPdのみを分離してもよいし、不溶性合金からPd、Tcを溶解して分離し、次いでPdを分離してもよい。不溶性合金からのPdまたはPdおよびTcの分離は公知の方法（例えば、ぶんせき、2, 60 67 (2002) 難溶性物質の分解法 参照）で行うことができ、特に限定されないが、例えば、強酸処理または電解酸化溶解によって行うことができる。

【0022】

強酸処理としては、塩酸や硫酸などの強酸による溶解処理が挙げられる。これらの強酸と濃硝酸の混合物を用いてもよい。例えば、実施例に示すような濃硝酸と塩酸を混合したいわゆる王水を用いることができる。

【0023】

電解酸化としては、 Ag^{+} やオゾンなどの酸化剤を用いて電解液中でPdを酸化し、溶解する方法が挙げられる（例えば、動燃技報 MOX燃料電解溶解技術開発1994 参照）。

【0024】

上記の強酸処理や電解酸化処理により、Pdのみが溶解されるときは、Pdを次の偶奇分離工程に供するが、PdとTcがともに溶解されるときは、偶奇分離の前にPdとTcを分離する必要がある。

PdとTcの分離は、溶媒抽出法、イオン交換法、沈殿法、および乾式法などの水溶液中から金属を分離するための公知の方法により行うことができる。

【0025】

電解法はイオン化傾向の違いを利用して金属を分離する方法であるが、例えば、特開2009 058370に記載された方法が挙げられる。

【0026】

イオン交換法はイオン交換樹脂を用いて金属を吸着分離する方法であるが、例えば、特開平09 203792、特開平08 269585に記載された方法が挙げられる。

【0027】

溶媒抽出法について、Pdを溶媒抽出法により分離する方法としては、例えば、特開2016 109468、特開2017 095774、特開2013 095979または特開2009 058370に記載の方法が挙げられる。

これらの工程により、Pdを選択的に分離することができる。

【0028】

以上、Pdを溶解して不溶性合金から分離する方法について説明したが、実施例4および図3に示すように、不溶性合金をフッ素化処理し、各種白金族元素のフッ化物を得、各フッ化物の沸点の違いにより、Pdフッ化物を分離することもできる。回収されたPdフッ化物は、水素との還元反応等により金属化（脱フッ化）し、偶奇分離に提供される。

【0029】

<工程S4>

この工程は、工程S3で分離されたPdを偶奇分離に供して長寿命放射性核種を低減させる工程である。

10

20

30

40

50

偶奇分離とは、同位体元素群における濃縮効果の偶奇性に基づいて、中性子数が奇数の同位体群及び中性子数が偶数の同位体群のいずれか一方に濃縮する処理を意味する（例えば、W02017/104825、W02017/109899、特開2016 176812参照）。

【 0 0 3 0 】

不溶性残渣中に含まれるPdには長寿命放射性核種（LLFP）が含まれる。具体的に、Pd同位体元素群は、分離抽出の過程を経て、安定核種であるPd 102, 104, 105, 106, 108, 110及び長寿命放射性核種であるPd 107（半減期 6.5×10^6 年）が主に存在する。このPd同位体元素群のうち、特に、長寿命放射性核種のPd 107を低減させるために偶奇分離を行う。

【 0 0 3 1 】

具体的には、Pdを必要に応じて還元処理（イオンを金属へ変換）した後、加速器により生成した中性子線などの高エネルギー粒子を前記同位体元素の群に照射して、前記放射性核種のうち長寿命放射性核種を、半減期の短い短寿命放射性核種又は資源として再利用可能な安定核種に核変換させる。

【 0 0 3 2 】

Pd同位体元素群のうち長寿命放射性核種であるPd 107のみを、選択的に消滅させるために、中性子の照射エネルギーの値は、例えば、7MeV～9.5MeVの範囲内に設定される。

【 0 0 3 3 】

以上のようなプロセスにより、不溶性残渣からPdを効率よく回収でき、かつ、長寿命放射性核種を低減することができる。

【 0 0 3 4 】

なお、不溶性合金から、Pdを分離せずに、不溶性合金を直接偶奇分離工程に供することもできる（図2左のフロー）。

【 0 0 3 5 】

一方、不溶性合金からPdやTcを除いたRuやRhを含む合金は長期保管することができ、保管により放射能が低減した後、再利用することができる。

【 0 0 3 6 】

< 工程 S 5 >

この工程は、工程 S 1 によって過酸化水素含有酸性水溶液などによって不溶性残渣から溶解分離されたZrとMoからZrを分離する工程である。

工程 S 5 は、電解法、溶媒抽出法、イオン交換法、沈殿法、および乾式法などの水溶液中から金属を分離するための公知の方法により行うことができる。

【 0 0 3 7 】

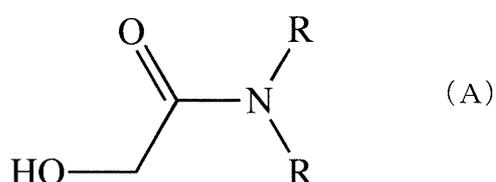
電解法およびイオン交換法は上記工程 S 2、S 3 で説明したようにして行うことができる。

【 0 0 3 8 】

溶媒抽出法は金属抽出剤を含む有機溶媒を水溶液と混合し、水溶液中の金属を金属抽出剤を含む有機溶媒の層に分配することにより分離する方法であるが、Zrを溶媒抽出法により分離する方法としては、例えば、特開2017 095774、特開2017 095407、特開2017 095405に記載の方法が挙げられる。また、出願人のグループで独自に開発された一般式（A）で表される抽出剤を用いた方法は、Zrを他の金属から効率よく抽出できるため好ましい。

【 0 0 3 9 】

【 化 1 】



(式(A)中、Rはそれぞれ独立して炭素数6～20の炭化水素基を表す。)

Rはそれぞれ独立して炭素数6～20の炭化水素基を表し、具体的には、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、2エチルヘキシル基、2,2-ジメチルヘキシル基、フェニル基、フェニルメチル基、ピリジル基、ピコリル基が挙げられる。一般式(A)で表されるN,Nジアルキル2ヒドロキシアセトアミドとしては、後述の実施例に記載されたような化合物が例示される。

【0040】

具体的操作としては、工程S1で得られたZrとMoを含む酸性水溶液に、当該抽出剤を含む有機溶媒(n-ドデカンなど)を接触させる液液接触工程を行う。

この液液接触工程において、抽出剤を含む有機溶媒への分配度の違いを利用してZrとMoを他の金属(FP)と分離することができ、条件によってはZrとMoを相互分離できるが、より効率よく両者を分離するには、さらに、液液接触工程で接触させた酸性水溶液と有機溶媒を分液し、分液した有機溶媒に逆抽出水溶液を接触させる逆抽出工程を行うことが好ましい。逆抽出工程において、Zrを逆抽出して分離する場合、硫酸などを含む酸性溶液を用いることが好ましい。

【0041】

<工程S6>

この工程は、工程S5で分離されたZrを偶奇分離に供して長寿命放射性核種を低減させる工程である。

【0042】

不溶解性残渣中に含まれるZrには長寿命放射性核種(LLFP)が含まれる。具体的に、Zr同位体元素群は、分離抽出の過程を経て、安定核種であるZr 90, 91, 92, 94, 96及び長寿命放射性核種であるZr 93(半減期 1.5×10^{10} 年)が主に存在する。このZr同位体元素群のうち、特に、長寿命放射性核種のZr 93を低減させるために偶奇分離を行う。

【0043】

具体的には、Zrを必要に応じて還元処理した後、加速器により生成した中性子線などの高エネルギー粒子を前記同位体元素の群に照射して、前記放射性核種のうち長寿命放射性核種を、半減期の短い短寿命放射性核種又は資源として再利用可能な安定核種に核変換させる。Zr同位体元素群のうち長寿命放射性核種であるZr 93のみを、選択的に消滅させるために、中性子の照射エネルギーの値は、例えば、7.2MeV～8.7MeVの範囲内に設定される。

【0044】

Zrを分離した後に残留するMoや他のFPは廃棄物とすることができる。ただし、Moは再利用することも可能である。

【実施例】

【0045】

以下、本発明のプロセスの一部について、具体例を挙げて説明するが、それらはいくまでも一例にすぎず、本発明の態様は以下のものには限定されない。

【0046】

<実施例1：ZrとMoの溶解>

ZrとMoを含有する模擬UO₂燃料ペレットを、硝酸溶液(HNO₃)によって、90～100で溶解させた。冷却後、モリブデン酸ジルコニウム水酸化物：ZrMo₂O₇(OH)₂が析出した。沈殿物を溶解するために、過酸化水素(H₂O₂)を含有するHNO₃を用いて試験を行った。その結果、沈殿物中のZrとMoが溶解することを確認した。なお、溶解に適した条件は、1.2 mol/LのH₂O₂を含む4 mol/L HNO₃であり、H₂O₂の安定性を考慮し温度70を選択した。

参考文献

ATALANTE 2004, Nimes (France), June 21 25, 2004.

Journal of Nuclear Materials 402 (2010) 130 135

【0047】

<実施例2：強酸による白金族合金からのPdの選択的溶解>

市販の塩酸と硝酸を水と混合して、3 M硝酸と0.04 M塩酸の混合酸性水溶液を調製した。パラジウム(Pd)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)から成る白金族合金に対し、重量比3000倍となるよう混合酸性水溶液を添加した。この混合物をオーブン中で90 に保持し、3時間反応させた。反応終了後、混合酸性水溶液中に含まれる各白金族濃度を誘導結合プラズマ発光分析により定量した。各白金族元素の溶出率を表1に示す。

【0048】

【表1】

表1. 3 M硝酸と0.04 M塩酸の混合酸性水溶液への各白金族元素の溶出率

白金族元素	溶出率(%)*
Pd	99.4
Rh	9.2
Ru	1.5

*処理条件：90℃にて3時間保持。

【0049】

<実施例3：抽出剤によるPdの分離>

実施例2で得られた白金族元素を含む硝酸水溶液に対して同体積のベタニウムビス(トリフルオロメタンシルホニル)イミド ([Hbet][Tf₂N])を混合し、室温にて1時間振とう操作を行うことにより溶媒抽出を実施した。水相に含まれる各白金族元素濃度を誘導結合プラズマ発光分析により定量し、抽出率を求めた。各白金族元素の抽出率および実施例Aの溶解工程を通じての総回収率を表2に示す。

20

【0050】

【表2】

表2. 実施例2で得られた硝酸水溶液からの[Hbet][Tf₂N]による各白金族元素の抽出率および溶解工程を通じての総回収率

白金族元素	抽出率(%)*	総回収率(%)
Pd	96.7	96.1
Rh	34.9	3.2
Ru	18.9	0.3

*処理条件：室温にて1時間振とう。

【0051】

<実施例4：フッ素化処理による白金族合金からのPdの分離>

不溶性残渣に含まれる不溶性白金族合金からPdを分離する実施例として、図3左に示す白金族合金をフッ素化して揮発分離する方法を述べる。

40

白金族合金には、パラジウム(Pd)の他にテクネチウム(Tc)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)が含まれている。この合金にフッ素ガスを接触させ、合金中の元素と反応させる。この反応により、合金中の元素はフッ化物に、具体的には、PdはPdF₃、TcはTcF₅、RuはRuF₃、RhはRhF₃に転換される。

白金族合金は、フッ素ガスと接触させる前にあらかじめ細粒化すると反応効率を上げることができる。

フッ素化の反応は、熱力学的には室温でも進行するが、反応を加速するために例えば100程度まで加熱してもよい。ただし、後述するようにTcフッ化物は沸点が55 のため、加熱する場合は揮発するTcフッ化物の回収機構を備えておく必要がある。

50

反応で使用する反応容器としては、例えば合金とフッ素ガスを閉じ込めて反応させる密封型、合金を装荷してフッ素ガスを通過接触させるガス流通型などが使用できる。

フッ化物に転換された各元素は、沸点の違いを利用して揮発分離する。表3に白金族合金に含まれる元素のフッ化物の組成とその沸点を示した。各元素のフッ化物の沸点は、 $Tc < Ru < Rh < Pd$ である。この沸点の違いを利用し、白金族合金のフッ化物の混合物を温度を変えて加熱することで、各元素を分離する。例えば、Tcフッ化物の沸点付近、例えば60、に白金族合金のフッ化物の混合物を加熱すると、Tcのフッ化物だけが揮発して分離される。その後、Ruフッ化物の沸点付近、例えば230、に混合物を加熱すると、Ruのフッ化物が揮発して分離される。その後、Rhフッ化物の沸点付近、例えば600、に混合物を加熱するとRhのフッ化物が揮発分離され、Pdフッ化物だけが残ることとなる。各段階で揮発した元素のフッ化物は、揮発温度より低温に温度設定した回収器や、フッ化物が吸着しやすい吸着材を使用して回収する。

白金族元素は、段階的に温度を上げて元素ごとに分離してもよいし、例えばフッ化物の混合物を最初に600に加熱してTc、Ru、Rhのフッ化物を一度に揮発させPdフッ化物と分離してもよい。

回収されたPdフッ化物は、水素との還元反応等により金属化し、偶奇分離に提供される。

また、回収されたPd以外の元素のフッ化物は、水素やマグネシウムなどの還元剤を用いて還元した金属形態、高温水蒸気と反応して酸化した酸化物形態、またはそのままフッ化物の形態で使用または保管できる。

なお、本実施例では白金族合金を合金の形態のままフッ素ガスと反応させる実施例について述べたが、合金を高温加水分解反応などで酸化物に転換し、その後フッ素ガスと反応させてもよい(図3右)。

【0052】

【表3】

表3. 白金族合金に含まれる元素のフッ化物とその沸点

元素	Pd	Tc	Ru	Rh
フッ化物	PdF_2	TcF_6	RuF_5	RhF_3
沸点	952°C	55°C	227°C	600°C

【0053】

< 実施例5 : Zr及びMoの抽出と逆抽出 >

以下は、工程S1の結果得られるモリブデン(Mo)やジルコニウム(Zr)を含む複合酸化物の溶液からMoおよびZrを分離するための実施例である。

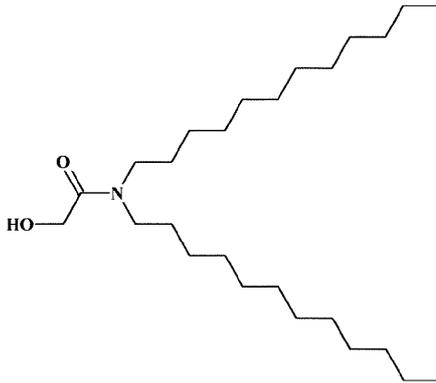
4価のジルコニウムイオン($Zr(IV)$)及び6価のモリブデンイオン($Mo(VI)$)を所定の濃度を100ppm含んだ3Mの硝酸水溶液と、DDdHAAを0.05M含んだn-ドデカン溶液をそれぞれ準備した。

10

20

40

【化 2】



【0054】

準備した硝酸水溶液とn-ドデカン溶液を等量(容積比)容器にそれぞれ投入し、振とう機を用いて、 25 ± 1 で20分間振とうした。その後、5分間遠心分離を行って相分離させ、有機相の溶液をサンプリングし、ICP-AES(ICPS-7510 株式会社島津製作所製)により、Zr(IV)及びMo(VI)の濃度を定量した。

【0055】

次に分離した有機相の溶液と、所定の濃度(0.3~3M)の硫酸水溶液、所定の濃度(0.1~1M)の過酸化水素水溶液、所定の濃度(0.03~0.3M)のシュウ酸水溶液、を等量(容積比)容器にそれぞれ投入し、振とう機を用いて、 25 ± 1 で20分間振とうした。その後、5分間遠心分離を行って相分離させ、水相の溶液をサンプリングし、ICP-AES(ICPS-7510 株式会社島津製作所製)により、Zr(IV)及びMo(VI)の濃度を定量して、逆抽出率を決定した。結果を表1に示す。なお、逆抽出率は、下記式により算出することができる。

20

【0056】

【表 4】

表 4

濃度 M	H ₂ SO ₄			H ₂ O ₂			C ₂ H ₂ O ₄		
	0.3	1	3	0.1	0.3	1	0.03	0.1	0.3
Zr 逆抽出率 %	84.8	92.2	90.5	3.25	8.06	8.06	99.3	96.9	97.6
Mo 逆抽出率 %	0.71	1.62	3.70	92.9	96.0	98.9	76.6	92.0	99.5

【0057】

【数 1】

$$\text{逆抽出率 (\%)} = \frac{\text{(抽出後に水相中に逆抽出された金属イオン濃度)}}{\text{(抽出前の有機相中の金属イオン濃度)}} \times 100$$

【0058】

表4の結果から、硫酸によってジルコニウムのみを逆抽出することができ、過酸化水素を用いることで、選択的にモリブデンを逆抽出することができる。さらに、シュウ酸では、ジルコニウム、モリブデンの両方を逆抽出することが可能である。

【0059】

<実施例 6 : Zr酸化物のOS法による還元法 >

50

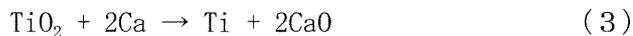
上記のようにして分離されたZrイオンは金属に還元した後に偶奇濃縮工程に供される。Zrを金属転換する方法として、OS法によりZr酸化物を金属Zrへ還元する方法を述べる。硝酸溶液中ではZrは通常 $[\text{Zr}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_z]^{4-x-y}$ の錯体として存在するので、これを水酸化物などとするすることで回収し、その水酸化ジルコニウムを CaCl_2+CaO 溶融塩中酸化物転換する(式1)。得られた酸化物を金属Caで還元することで金属Zrを得る。

【化3】



OS法とは TiO_2 をCaで直接電解還元する方法であり、陰極でCaもしくはカルシウムイオンが還元されて金属Caを生成する(式2)。生成した金属Caが TiO_2 と反応することで、金属Tiを得る(式3)。

【化4】



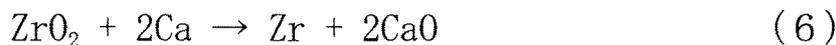
陽極では炭素電極を用いることができ、CO及び CO_2 として酸素が系から抜けていく(式4、5)。

【化5】



ここで、(式3)において、 TiO_2 に代わり ZrO_2 を用いることで ZrO_2 を金属Zrに還元することを行う。表5に示すように、 TiO_2 の還元はCaOの生成自由エネルギーが TiO_2 の生成自由エネルギーよりも低いことで、金属CaがCaOに変化し、 TiO_2 が金属Tiに変化する。同様に、 ZrO_2 の生成自由エネルギーCaOの生成自由エネルギーが ZrO_2 の生成自由エネルギーよりも低いことから、金属CaがCaOに変化し、 ZrO_2 が金属Zrに変化する(式6)。

【化6】



99.5mol% CaCl_2 0.5mol%CaOをAr雰囲気中で950℃まで昇温する。陰極に導電性の籠に ZrO_2 もしくは $\text{Zr}(\text{OH})_4$ を装荷し、陽極には炭素電極を装荷する。電解装置を陰極の導電性の籠と陽極の炭素電極を接続し、3Vの電圧を掛けることで電解還元を行い、金属Zrを得る。

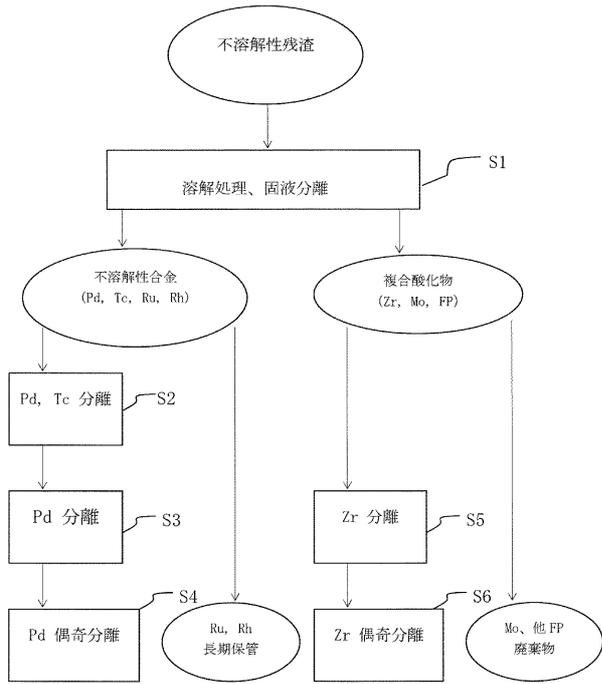
【0060】

【表5】

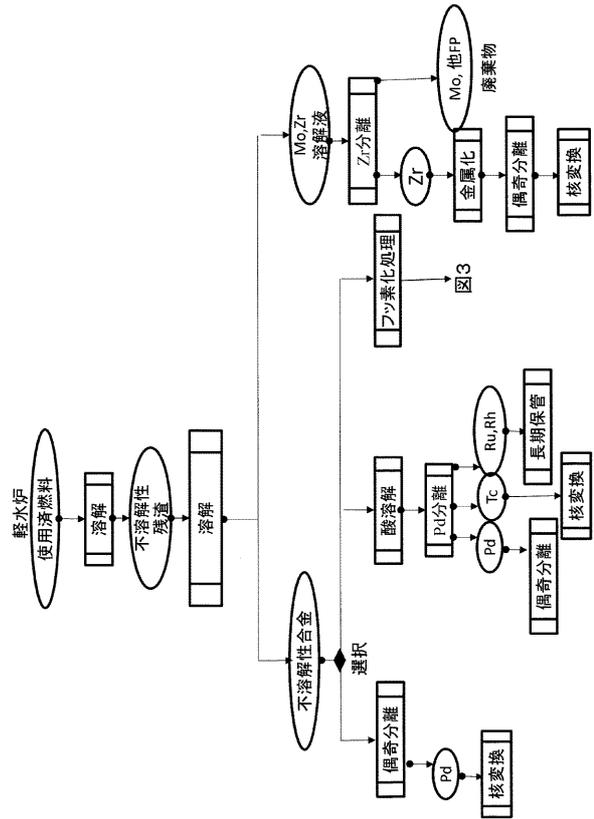
表5. 各元素の酸化物と950℃における生成自由エネルギー

元素	Zr	Ti	Ca
酸化物	ZrO_2	TiO_2	CaO
生成自由エネルギー (kJ/mol-0)	-433.57	-361.77	-506.15

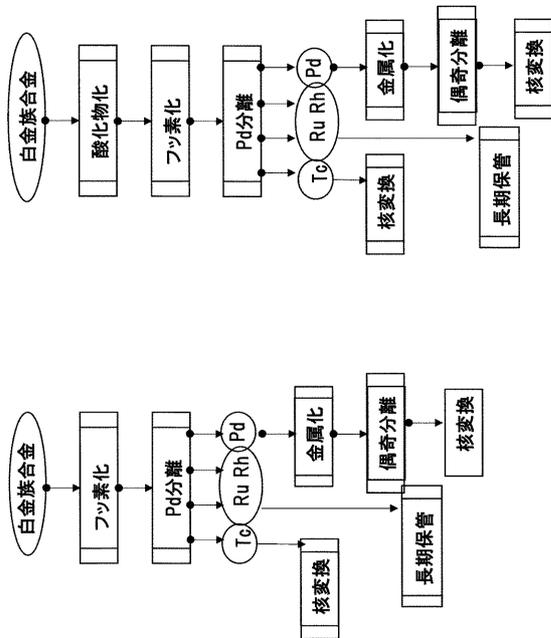
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【手続補正書】

【提出日】平成31年2月28日(2019.2.28)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

使用済み燃料の再処理工程において、使用済み燃料を酸性溶液で処理した際に生じる不溶解性残渣を、パラジウム (Pd)、テクネチウム (Tc)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh) を含む不溶解性合金と、モリブデン (Mo) やジルコニウム (Zr) を含む複合酸化物とに分離する工程であって、Pdを酸化し、次いで還元させる処理を含まない工程、および前記不溶解性合金に含まれるPdを偶数核種と奇数核種に分離する偶奇分離する工程を含む、不溶解性残渣処理プロセス。

10

【請求項 2】

前記不溶解性合金と前記複合酸化物との分離は、不溶解性残渣を過酸化水素含有酸性溶液で処理し、前記複合酸化物を選択的に溶解することにより行われる、請求項 1 に記載の不溶解性残渣処理プロセス。

【請求項 3】

前記不溶解性合金からPd分離して、偶奇分離工程に持ち込む、請求項 1 または 2 に記載の不溶解性残渣処理プロセス。

20

【請求項 4】

前記不溶解性合金からのPdの分離が、強酸を用いた溶解、電解酸化溶解、およびフッ素化のいずれかの手段で行われる、請求項 3 に記載の不溶解性残渣処理プロセス。

【請求項 5】

前記不溶解性合金からPdおよびTcを分離し、分離後のRuおよびRhを含む不溶解性合金を長期保管することを特徴とする、請求項 3 または 4 に記載の不溶解性残渣処理プロセス。

【請求項 6】

前記MoおよびZrを含む複合酸化物からZrを分離、回収して偶奇分離に供する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の不溶解性残渣処理プロセス。

30

【請求項 7】

抽出剤を用いて前記複合酸化物からZrを分離する、請求項 6 に記載の不溶解性残渣処理プロセス。

【請求項 8】

Zrが分離回収された後の前記複合酸化物の溶液に含まれるMoおよび他の放射性核種 (FP) は廃棄物とすることを特徴とする、請求項 6 または 7 に記載の不溶解性残渣処理プロセス。

【請求項 9】

偶奇分離工程において、偏光レーザーを用いることより偶数核種と奇数核種に分離し、半減期の長い奇数核種を回収して偶数核種と分離し、回収した奇数核種を安定核種もしくは短半減期核種に加速器より核変換することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の不溶解性残渣処理プロセス。

40

【請求項 10】

前記不溶解性残渣は使用済み燃料再処理工場の溶解工程、および/もしくは清澄工程で生成するもの、または使用済み燃料再処理工場の高レベル濃縮廃液、アルカリ濃縮廃液、および/もしくは不溶解残渣廃液において生成するものを対象とすることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の不溶解性残渣処理プロセス。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)	
C 2 2 B 11/00 (2006.01)	C 2 2 B 11/00	1 0 1		
C 2 2 B 34/14 (2006.01)	C 2 2 B 34/14			
C 2 2 B 3/04 (2006.01)	C 2 2 B 3/04			
C 2 2 B 7/00 (2006.01)	C 2 2 B 7/00		G	

- (71)出願人 000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
- (71)出願人 317015294
東芝エネルギーシステムズ株式会社
神奈川県川崎市幸区堀川町7番地34
- (71)出願人 000006208
三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
- (71)出願人 597006470
日本原燃株式会社
青森県上北郡六ヶ所村大字尾駸字沖付4番地108
- (74)代理人 100113608
弁理士 平川 明
- (74)代理人 100126505
弁理士 佐貫 伸一
- (74)代理人 100131392
弁理士 丹羽 武司
- (72)発明者 松村 達郎
茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所内
- (72)発明者 佐野 雄一
茨城県那珂郡東海村大字村松4番地33 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 核燃料サイクル工学研究所内
- (72)発明者 津幡 靖宏
茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所内
- (72)発明者 小山 真一
福島県双葉郡大熊町大字夫沢字北原5番 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 大熊分析・研究センター内
- (72)発明者 山村 朝雄
大阪府泉南郡熊取町朝代西2丁目 国立大学法人京都大学内
- (72)発明者 鈴木 達也
新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立大学法人長岡技術科学大学内
- (72)発明者 鷹尾 康一郎
東京都目黒区大岡山2丁目12-1 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 可児 祐子
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号日本生命丸の内ビル 株式会社日立製作所内
- (72)発明者 高橋 優也
神奈川県川崎市幸区堀川町7番地34 東芝エネルギーシステムズ株式会社内
- (72)発明者 小山 直
東京都港区港南2丁目16番5号三菱重工ビル 三菱重工業株式会社内

(72)発明者 駒嶺 哲

青森県上北郡六ヶ所村大字尾駸字沖付 4 番地 1 0 8 日本原燃株式会社内

(72)発明者 藤田 玲子

東京都千代田区五番町 7 K ' s 五番町 科学技術振興機構内

(72)発明者 小澤 正基

東京都千代田区五番町 7 K ' s 五番町 科学技術振興機構内

F ターム(参考) 4K001 AA17 AA31 AA41 BA16 DB02 DB03 DB06 DB17 DB30 JA03