

分置

T  
PNC 字 1603 92-003

本資料は 年 月 日付で登録区分、  
変更する。 2001. 6. 20  
[技術情報室]

# 核分裂生成貴金属合金の硝酸溶解 に関する研究

1992年3月

名古屋大学

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001



## 核分裂生成貴金属合金の硝酸溶解に関する研究

松井恒雄※

## 要 旨

不溶解性残渣から貴金属元素を回収する際に必要となる貴金属合金の硝酸への溶解挙動挙動について文献調査および溶解実験を行った。

貴金属および貴金属合金の溶解に関する定量的な研究は極めて少なく、Kleykampによる研究と著者らの2種類の研究のみである。Kleykampの報告によると単一金属の溶解速度は $Mo > Pd > Rh > Ru$ の順番で、 $Mo-Ru-Rh-Pd$ 合金の全溶解速度は合金の組成によって異なり、 $Mo$ の量が多くなると全溶解速度は速くなり、 $Ru$ の量が増すと逆に遅くなる。また合金中の各元素は均一溶解し、表面反応律速であると報告している。一方、著者らの $Mo-Ru-Pd$ 合金の溶解実験では、 $Pd$ が溶けやすく、 $Mo$ と $Ru$ が溶けにくい選択溶解（不均一溶解）で、溶解機構は、粒径や硝酸によらず一次反応である表面反応律速であった。また、溶解速度はKleykampに比べて1-3桁程度小さかった。また、著者らは、鉛抽出後の $Mo-Ru-Rh-Pd$ 合金の硝酸溶解も行い、鉛抽出の際に $Bi$ や $Pd$ を添加することによって、 $Ru$ 以外の溶解率を90%以上、 $Ru$ のそれを0.02%以下にすることができる事を見出した。

使用済燃料中の核分裂生成貴金属合金の溶解挙動については数件の報告例がある。燃焼度、線出力密度によって溶解度が異なる場合や、放射線により再沈殿する場合もあり（特に $Ru$ の再沈殿が著しく）複雑である。

本年度では四元系の $Mo_{0.40}Ru_{0.40}Rh_{0.10}Pd_{0.10}$  ( $1.38 \mu m$ 粒径)合金と $Mo_{0.20}Ru_{0.60}Rh_{0.10}Pd_{0.10}$  ( $3.81 \mu m$ 粒径)合金および五元系の $Mo_{0.40}Re_{0.20}Ru_{0.20}Rh_{0.10}Pd_{0.10}$  (約 $2 \mu m$ 粒径)合金の硝酸溶解実験を行った。粒径や組成によらずいずれの合金の場合も、溶解率は時間の一次に比例して増大し、溶解は表面反応律速であることがわかった。各元素の溶解率は組成によって異なり、他の構成元素に比べて、 $Ru$ の溶解率と溶解速度はともに低く、 $Ru$ 濃度が増大すると溶解率は低下した。一方 $Re$ を加えた五元系では、 $Re$ の溶解率が早い時間ではほぼ100%に達し、 $Ru$ も含めて他の成分の溶解率も四元系合

金に比べて早い時間に増大した。Ru以外の各元素の溶解率は合金の組成によって異なったが、溶解速度はほぼ等しかった。四元系合金の溶解速度は、著者らの従来のMo-Ru-Pd合金の値に比べると1-2桁大きく、KleykampによるMo-Ru-Rh-Pd合金のそれと比べると約1-2桁小さかった。

---

本報告書は、松井恒雄が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究成果である。

契約番号：

事業団担当部課室および担当者：核燃料技術開発部先端技術開発室（和田幸男）

※：工学部原子核工学科

March, 1992

Dissolution of simulated fission-produced noble metal  
alloys in boiling nitric acid solution

Tsuneo Matsui ✕

## Abstract

Literature survey and experiment on the dissolution behavior of the fission-produced noble metal alloy in boiling nitric acid solution, which is necessary for the recovery of the noble metals from insoluble residue of spent fuel, were carried out.

The quantitative studies on the dissolution of noble metal alloy are few. Kleykamp reported that the dissolution rates of the simulated fission produced noble metal alloys (Mo-Ru-Rh-Pd alloys) varied with composition and the dissolution was homogeneous. The present authors previously reported the dissolution behavior of Mo-Ru-Pd ternary alloy, and found that the alloy dissolved inhomogeneously i.e. the dissolution rate of Pd was larger than those of Mo and Ru. The dissolution of each constituent element of the alloy obeys the linear process (surface dissolution reaction). The averaged total dissolution rate of Mo-Ru-Pd alloy was determined to be 1-3 orders of magnitude lower than those of Mo-Ru-Rh-Pd alloys reported by Kleykamp. A few studies on the dissolution of fission-produced noble metal alloy in spent fuel have been reported. The dissolution rate was observed to be complex, i.e. in some cases, depending upon burn-up, linear heating rate and the reprecipitation by occurrence of hydrolysis and radiolysis.

In the present experiment, the dissolution behaviors of the  $\text{Mo}_{0.40}\text{Ru}_{0.40}\text{Rh}_{0.10}\text{Pd}_{0.10}$  alloy ( $1.38\mu\text{m}$ ),  $\text{Mo}_{0.20}\text{Ru}_{0.60}\text{Rh}_{0.10}\text{Pd}_{0.10}$  alloy ( $3.81\mu\text{m}$ ) and  $\text{Mo}_{0.40}\text{Re}_{0.20}\text{Ru}_{0.20}\text{Rh}_{0.10}\text{Pd}_{0.10}$  alloy ( $2\mu\text{m}$ ) in 3N boiling nitric acid solution were studied. The dissolution of each constituent element of all the alloy obeys the linear process (surface dissolution reaction). The alloys were observed to dissolve preferentially, i.e. the dissolution rates

of Pd, Mo, Rh (and Re) are larger than that of Ru. The dissolution fraction of each constituent element differs dependently upon the composition of the alloys, i.e. the higher the Ru concentration, the lower the dissolution fraction (and rate). In the case of Mo-Re-Ru-Rh-Pd alloy, Re dissolved completely within 10 h and the dissolution fractions of other elements including Ru also increased rapidly in an early dissolution time. However, the dissolution rates of Mo, Re, Rh and Pd except Ru seemed to be nearly equal, regardless of the compositions of alloys. The averaged total dissolution rates of the Mo-Ru-Rh-Pd alloys determined in this study were 1-2 orders of magnitude larger than that of the ternary Mo-Ru-Pd alloy obtained previously by the present authors and about 1-2 order smaller than those of Mo-Ru-Rh-Pd alloys reported by Kleykamp.

---

Work performed by T.Matsui under the contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

PNC Liaison:

※ : Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University

## 目 次

1. まえがき	1
2. 硝酸溶解に関する従来の研究調査	2
2. 1 文献リスト	2
2. 2 文献の概要	2
3. 貴金属合金の硝酸溶液に関する実験	7
3. 1 目 的	7
3. 2 実験方法	7
3. 3 実験結果	7
4. 従来に関連研究および委託研究のまとめ	11
参考文献	23

## 1. まえがき

不溶解性残渣中の貴金属元素回収において必要となる貴金属合金の硝酸への溶解挙動に関する従来の研究報告を調査し、更に模擬試料を用いて実際に溶解実験を行った著者らの受託研究結果についてまとめた。なお、本年度は一連の受託研究の最終年度にあたる為、従来、著者らが行ってきた受託研究および独自に行ってきた研究成果も含めて比較しながら議論した。また、数種類の核分裂生成貴金属分離回収プロセスも提案した。



## 2. 貴金属（合金）の硝酸溶解に関する従来の研究調査

金属の溶解に関する定量的な研究は少ない。特に貴金属元素は、酸に不溶または難溶とされ、定量的な溶解挙動及び溶解速度定数に関する論文・報告は極めて少ない。この章では、前回の報告書の後、報告された模擬及び実際の核分裂生成貴金属合金の硝酸溶解に関する文献の内容についてまとめた。

### 2. 1 文献リスト

最近の硝酸溶解に関する文献は次のとおりである。

- (1) H.Kleykamp, "Post-irradiation examinations and composition of the residues from nitric acid dissolution experiments of high-burnup LWR fuel", J. Nucl. Mater. 171 (1990) 181.
- (2) K.Naito, T.Matsui, H.Nakahira, M.Kitagawa and H.Okada, "Recovery and mutual separation of noble metals from simulated insoluble residue of spent fuel", J. Nucl. Mater. 184 (1991) 30.

### 2. 2 文献の概要

- (1) H.Kleykamp, J. Nucl. Mater. 171 (1990) 181.

最大燃焼度 5.9%まで照射した LWR 燃料中の核分裂生成貴金属と、それを 7M 沸騰 (115°C) 硝酸溶液中で 5 時間溶解し、1 μm フィルターで除去した後の不溶解残渣とを X 線回折、SEM、EPMA 等を用いて調べた。燃料中の核分裂生成貴金属は Mo-Tc-Ru-Rh-Pd 五元系合金で、平均組成は重量%で Mo : Tc : Ru : Rh : Pd = 30 : 16 : 22 : 10 : 22 であった。硝酸溶解後の不溶解残渣は燃料の 0.6 wt% であり、その内訳は 3 μm 以上の大きさの物は 9% で、1 ~ 3 μm が 91% であった (再沈殿した物が多かった)。生成量 (実測の) に対する残渣の割合は、Mo : 19 (wt%)、Tc : 25%、Ru : 60%、Rh : 51%、Pd : 15% であり、溶解率の順番は Pd > Mo > Tc > Rh > Ru であった。また、再沈殿等による酸化物等を除いた残渣中の不溶解合金の残渣の生成量に対する割合は、Mo : 4%、Tc : 9%、Ru : 4%、Rh : 10%、Pd : 4% であり、非常に小さかった。

- (2) K.Naito, T.Matsui, H.Nakahira, M.Kitagawa and H.Okada, J. Nucl. Mater. 184 (1991) 30.

Mo-Ru-Rh-Pd 四元系合金を用いて鉛抽出実験後、鉛中の貴金属 (合金) を 3M または 6M 沸騰硝酸中に溶解させた。鉛中への貴金属の

回収率は95%以上であり、鉛中の貴金属の3Mまたは6Mの硝酸中への溶解率は溶解時間や鉛抽出温度に依らずPd>Mo>Rh>>Ruであった。更にRuの選択分離を目指して、鉛抽出の際に貴金属合金に加えてPdまたはBiを余分に添加することによって回収率（鉛抽出率）を変えずに、硝酸への溶解率を変えることができた。Ru以外のMo、Pd、Rhの溶解率は90%以上になり、Ruの溶解率は0.024%以下となり、Ruの分離係数は1段あたり約4000であった。

Table (1)  
Composition of the residues in wt% after dissolution in 7 M HNO<sub>3</sub>(1)

Residues/fuel		0.6
Actinides/residue		0.8
U	0.7	
Pu	0.1	
Fission products/residue		81.9
Mo	15.0	
Tc	4.1	
Ru	34.2	
Rh	4.4	
Pd	6.5	
Sr	0.4	
Ba	3.3	
Te	8.9	
Zr	4.1	
Sn	1.0	
Structural material/residue		4.9
Zr	1.5	
Sn	0.02	
Ti	0.8	
Fe	2.1	
Cr	0.3	
Ni	0.2	
Oxygen/residue		12.4
Sum		100

Table (1)  
Chemical state of the fission products, actinides, structural material and cladding in wt% of the total residues(1)

Component	Chemical state	
	Metallic	Oxidic
Mo	3.3%	11.7%
Tc	1.5%	2.6%
Ru	2.5%	31.7%
Rh	0.9%	3.5%
Pd	1.8%	4.7%
Sr, Ba, Te, Zr, Sn	0%	17.7%
Structural material and cladding	3.0%	1.9%
U, Pu	0%	0.8%
Oxygen	-	12.4%
Sum	13%	87%

Table (1)  
Mass ratio of the fission products in the solid residues related to their yield(1)

Fission product	Residue/yield in percent
Sr	2
Zr	5
Mo	19
Tc	25
Ru	60
Rh	51
Pd	15
Sn	75
Te	75
Ba	8

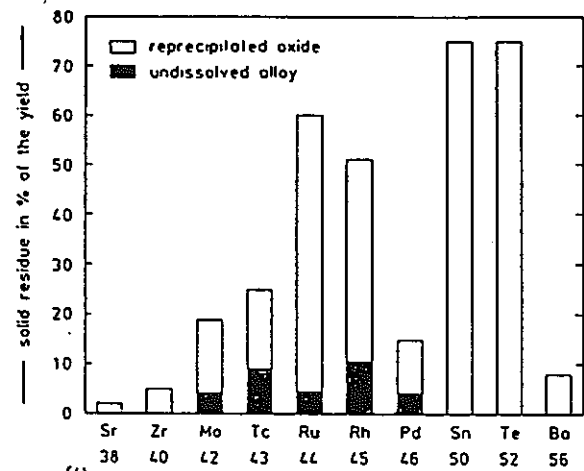


Fig. (1) Reprecipitated oxides and undissolved alloys in the residue in percent of the fission product yield.(1)

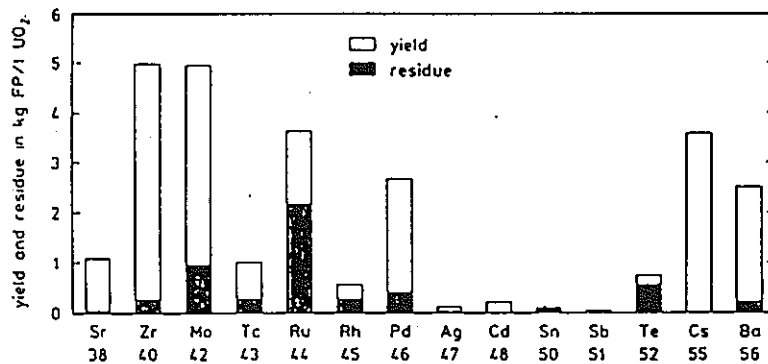
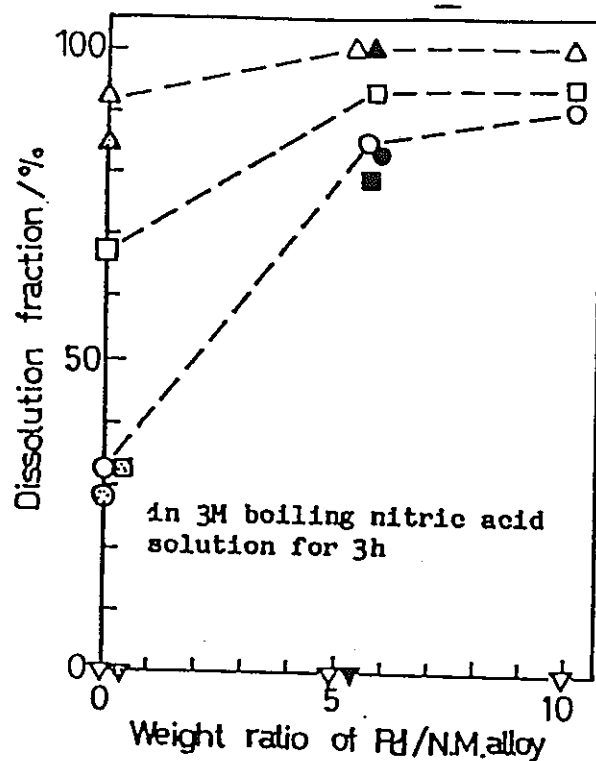
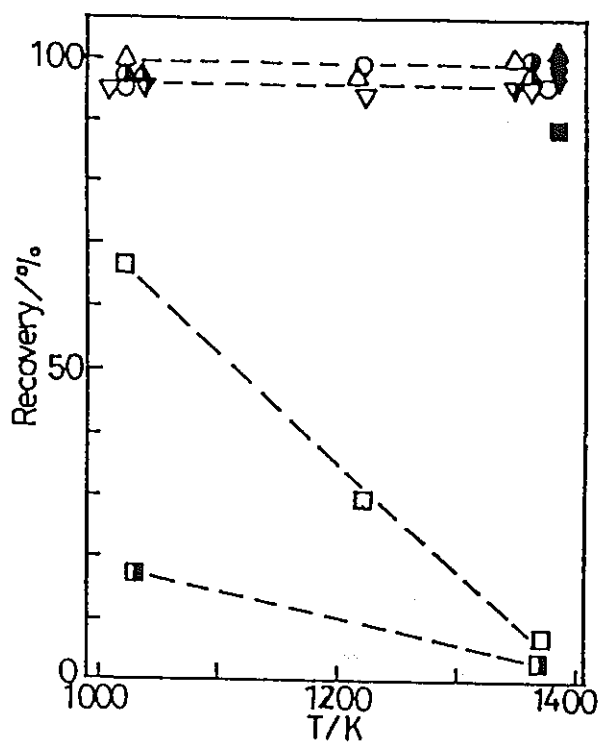
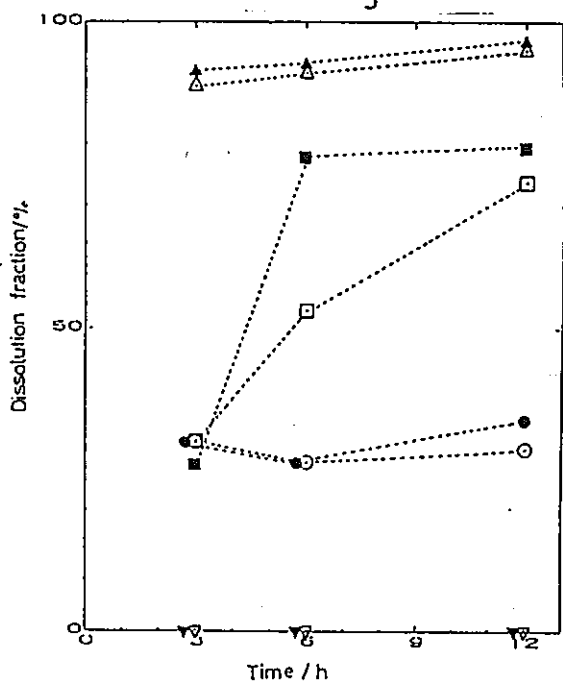


Fig. (1) Fission product yield and mass fraction in the residue in kilogram fission products per ton UO<sub>2</sub>(1)

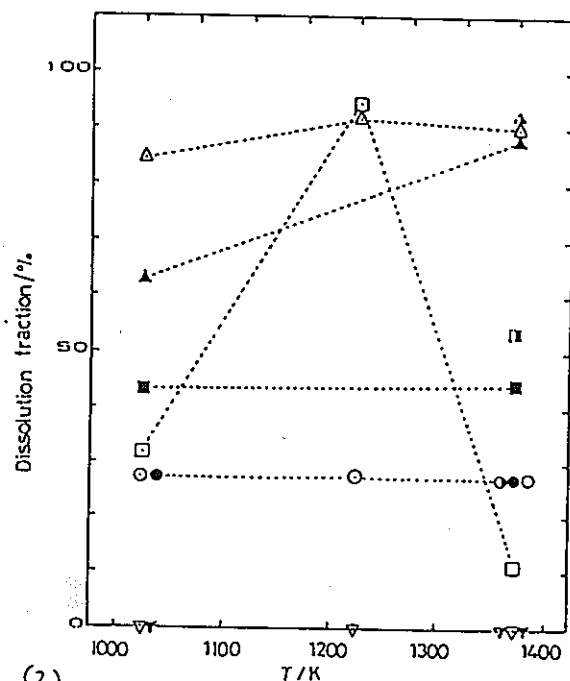


(2) Fig. Recovery of noble metals v.s. extraction temperature (left) : ■ Mo, ▼ Ru, ● Rh, ▲ Pd : in Ar, □ Mo, ▽ Ru, ○ Rh, △ Pd : in air, ◻ Mo, ▽ Ru, ○ Rh, △ Pd : air bubbling

(2) Fig. Effect of the addition of Pd upon the dissolution fraction of noble metals (right) : ■ Mo, ▼ Ru, ● Rh, ▲ Pd : recovered at 1023 K for 2h,  $\text{HNO}_3/\text{Pb} = 50 \text{ ml/g}$ , ◻ Mo, ▽ Ru, ○ Rh, △ Pd : recovered at 1023 K for 2h,  $\text{HNO}_3/\text{Pb} = 10 \text{ ml/g}$ , ◻ Mo, ▽ Ru, ○ Rh, △ Pd : recovered at 1373 K for 2h,  $\text{HNO}_3/\text{Pb} = 50 \text{ ml/g}$ .



(2) Fig. Time dependence of the dissolution fractions in 3M or 6M boiling nitric acid solution (1) melting condition of Pb: with  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  at 1373 K for 2 h in air. (2) dissolution condition: boiling nitric acid solution  $\text{HNO}_3/\text{Pb} = 20 \text{ ml/g}$ . (□) Mo, (▼) Ru, (○) Rh, (▲) Pd: in 3M nitric acid solution. (◻) Mo, (▽) Ru, (●) Rh, (△) Pd: in 6M nitric acid solution.



(2) Fig. Effect of the extraction temperature on the dissolution fraction in nitric acid solution. Dissolution condition: boiling 3M nitric acid solution for 3h,  $\text{HNO}_3/\text{Pb} = 10 \text{ ml/g}$ . (□) Mo, (▼) Ru, (○) Rh, (▲) Pd: melting with  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  for 2 h in air. (◻) Mo, (▽) Ru, (●) Rh, (△) Pd: melting with  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  for 2 h in air. (◻) Mo, (▽) Ru, (○) Rh, (▲) Pd: melting with  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  for 4 h in air.

Table (2)

Dissolution fractions of noble metals, recovered by the Pb extraction with the addition of Ag, Bi and Pd, in JM boiling nitric acid solution for 3 h at the ratio  $\text{HNO}_3/\text{Pb} = 50 \text{ ml/g}$

Weight ratio (M/Noble metal alloy)	Dissolution fraction (%)				Extraction condition by Pb	
	Mo	Ru	Rh	Pd		
	0	67	0.024	33	92	1373 K, 2 h, in air
M = Ag	5	91	< 0.14	32	96	1373 K, 2 h, in air
	5	75	< 0.14	28	95	1373 K, 4 h, in air
	10	91	< 0.14	35	97	1373 K, 2 h, in air
M = Bi	5	78	0.024	83	100	1023 K, 2 h, in air
	5	76	0.024	87	99	1373 K, 2 h, in air
	5	4.6	0.024	83	98	1373 K, 4 h, in air
	10	47	< 0.14	91	98	1373 K, 2 h, in air
M = Pd	5	78	0.019	83	100	1023 K, 2 h, in air
	5	94	0.019	85	100	1373 K, 2 h, in air
	5	96	0.019	81	100	1373 K, 4 h, in air
	10	94	< 0.14	91	100	1373 K, 2 h, in air

### 3. 貴金属合金の硝酸溶解に関する実験

#### 3. 1 目的

貴金属合金の硝酸への溶解挙動を、試料の組成と粉末粒径を変えて調べる。今回はMo-Ru-Rh-Pd四元系合金およびMo-Re-Ru-Rh-Pd五元系合金について実験を行った。

#### 3. 2 実験方法

模擬核分裂生成貴金属合金：①Mo:Ru:Rh:Pd=40:40:10:10 at % (1.83 μm粒径)、②Mo:Ru:Rh:Pd=20:60:10:10 at % (3.81 μm粒径)、③Mo:Re:Ru:Rh:Pd=40:20:20:10:10 at % (2 μm粒径)

溶解温度：383 K、硝酸濃度：3 N

溶解時間：0 - 42 時間

溶液中の各成分濃度をICP（誘導結合高周波プラズマ分光分析）を用いて分析する。

#### 3. 3 実験結果

##### (1) Mo-Ru-Rh-Pd四元系合金の硝酸溶解

2種類の組成の四元系合金粉末の3 N沸騰硝酸中での0 - 42 時間の溶解挙動を調べ、三元系合金の場合と比較した。

##### ① $\text{Mo}_{0.40}\text{Ru}_{0.40}\text{Rh}_{0.10}\text{Pd}_{0.10}$ 合金 (1.83 μm 粒径) の溶解

合金粉末の溶解率の溶解時間依存性を図1に示す。また図1の溶解率の零時間の溶解量（つまり硝酸溶液が沸騰するまでの約10分間の溶解量）を、差し引いて再プロットしたものを図2に示す。図2から溶解率はPd > Rh > Mo > Ruの順番であり、溶解率の時間変化は6時間以降ではほぼ直線的であることが解る。なを図2では、溶解率は零時間での各構成元素の残留量を基準に直した。球状粒子の溶解を仮定して、 $1 - (1 - x)^{1/3}$ （つまり $\Delta r / r_0$ ）で整理した結果を図3に示した。Mo、Ru、Rh、Pdすべての元素は6時間以降は直線的であり、表面反応律速である事と、傾きである溶解速度定数はRu以外の三元素は、ほぼ等しかった。

Ruの速度定数が小さく四元系の場合も、三元系合金と同様に不均一溶解であった。

##### ② $\text{Mo}_{0.20}\text{Ru}_{0.60}\text{Rh}_{0.10}\text{Pd}_{0.10}$ 合金 (3.81 μm 粒径) の溶解

溶解率の溶解時間依存性を図4に示す。溶解率は、Pd > Mo > Rh > Ruの順で、時間とともに、極くわずかに増加した。 $\text{Mo}_{0.40}\text{Ru}_{0.40}\text{Rh}_{0.10}\text{Pd}_{0.10}$ に比べて、合金中のRuの濃度が高く、しかも粒径が約2倍大きい為、溶解率が非常に低く、全溶解率を36時間で比較すると約1/20倍となっていた。 $\text{Mo}_{0.20}\text{Ru}_{0.60}\text{Rh}_{0.10}\text{Pd}_{0.10}$ 合金の溶解機構や溶解速度を決定するにはもっと長時間の溶解実験を行う必要があるものと考えられる。

## (2) Mo-Re-Ru-Rh-Pd五元系合金の硝酸溶解

実際の燃料棒中で生じるMo-Tc-Ru-Rh-Pd五元系核分裂生成貴金属合金を模擬する為、Tcと化学的性質が似ていると考えられるReを用いて $Mo_{0.40}Re_{0.20}Ru_{0.20}Rh_{0.10}Pd_{0.10}$ 合金(約 $2.0\mu m$  粒径)粉末を作り3Nの沸騰硝酸への溶解挙動を調べ、(1)の①のReのない $Mo_{0.40}Ru_{0.40}Rh_{0.10}Pd_{0.10}$ 四元系合金のそれと比較した。合金粉末の溶解率の溶解時間依存性を図5に示す。新たに加えたReの溶解率は五元素中最も高く、Reは早い時間でほぼその全量が溶解してしまうことが解った。また、図1の四元系合金の結果と比較すると、Ruも含めて他の元素の溶解率も早い時間で上昇した。零時間の溶解率を差し引いて図5の結果を再プロットしたものが図6である。図2と同様にReを加えた五元系合金の場合も6時間以降で直線的な表面反応律速であるが、6時間以降で溶解速度が低い理由は現在のところよく解らない。

以上、今回得られた硝酸溶解の結果をまとめると次の様になる。

- ① 四元系、五元系合金ともに6時間以降の溶解率は時間に対して一次つまり直線的に増加し、表面反応律速が支配的であるものと考えられた。これは従来、我々がMo-Ru-Pd三元系合金の溶解で見いだした結果と同様であった。従って合金の粒径が大きくなると、溶解率は単位体積当たりの面積に比例して低下するものと考えられる。
- ② 合金中のRu濃度が高くなると、溶解率は低下する。
- ③  $Mo_{0.20}Ru_{0.60}Rh_{0.10}Pd_{0.10}$ 四元系合金の各元素の溶解率の大きさが $Pd > Mo > Rh > Ru$ の順であることは、組成の比較的よく似た $Mo_{0.29}Ru_{0.59}Pd_{0.12}$ 三元系合金の各元素の溶解率の大小関係と一致した。これは合金中のRuの濃度が似ている為と考えられる。しかしながら、三元系合金の最長溶解時間12時間で比較すると、四元系合金のMo、Ru、Pdの各元素の溶解率は小さかった。これは、粒径と組成(Rhの有無)の差であろう。
- ④ Reを含まない同種の四元系合金と比較すると、Reが入った五元系合金の溶解率はすべての元素に対して早い時間で上昇した。実際のMo-Tc-Ru-Rh-Pd五元系合金の溶解率もTcが合金元素として加わることによって同様に上昇するかどうかは現在のところ断定できない。しかしながら、一般に実際の燃料棒中の生成貴金属合金の粒径の分布に比べて不溶解残渣の粒径の分布がかなり小粒径側に移動している事、更には、実際の燃料の硝酸溶解の際には生成貴金属合金の各元素の溶解率がかなり大きいこと等が報告されているので、Tc入り合金の場合も溶解率が上昇する可能性が高いものと考えられる。

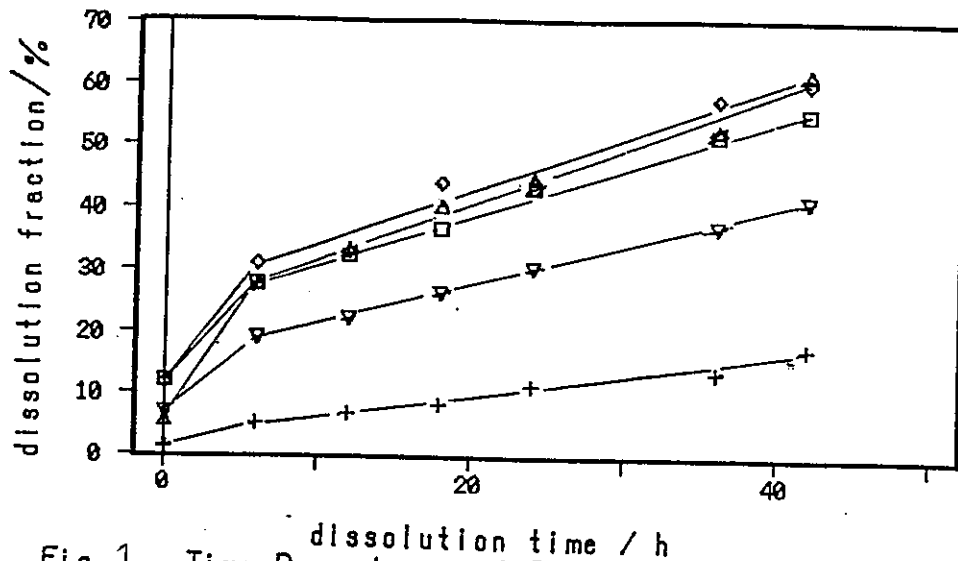


Fig. 1 Time Dependence of Dissolution Fraction,  $x$ .  
 (Mo:Ru:Rh:Pd=40:40:10:10at%, 1.83 $\mu$ m)  
 □ Mo + Ru ◇ Rh △ Pd ▽ total

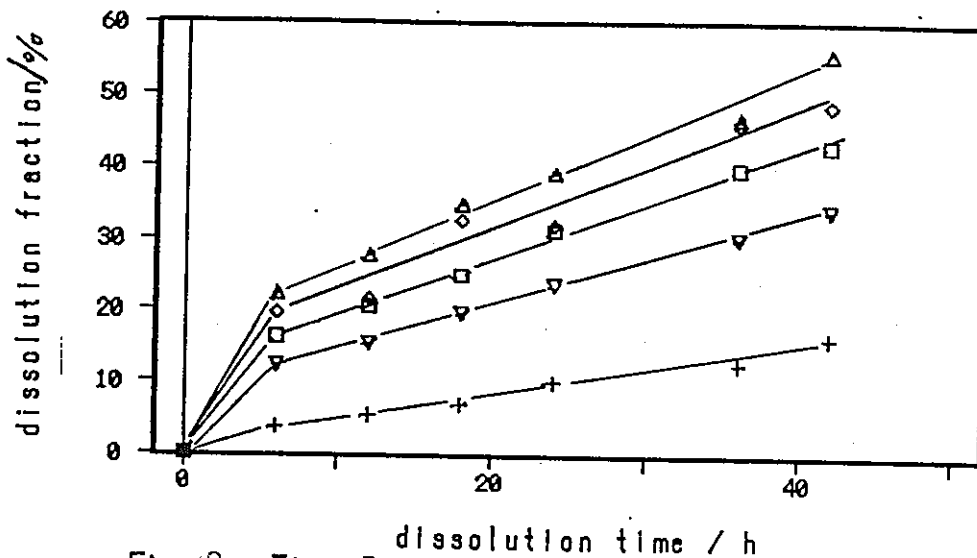


Fig. 2 Time Dependence of Dissolution Fraction,  $x$ .  
 (Mo:Ru:Rh:Pd=40:40:10:10at%, 1.83 $\mu$ m)  
 □ Mo + Ru ◇ Rh △ Pd ▽ total

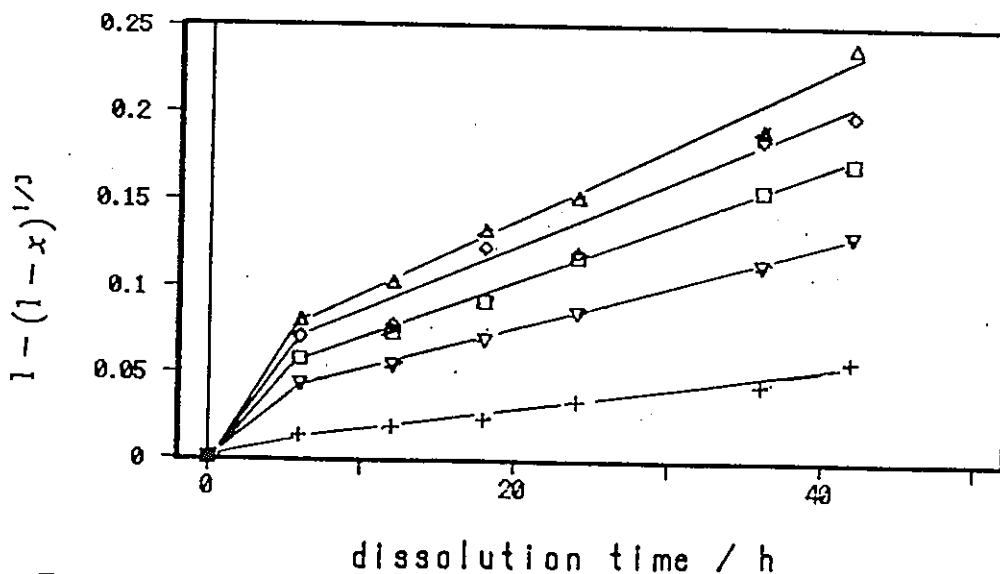


Fig. 3 Time Dependence of Dissolution Fraction,  $1-(1-x)^{1/3}$ ,  
 (Mo:Ru:Rh:Pd=40:40:10:10at%, 1.83 $\mu$ m)  
 □ Mo + Ru ◇ Rh △ Pd ▽ total



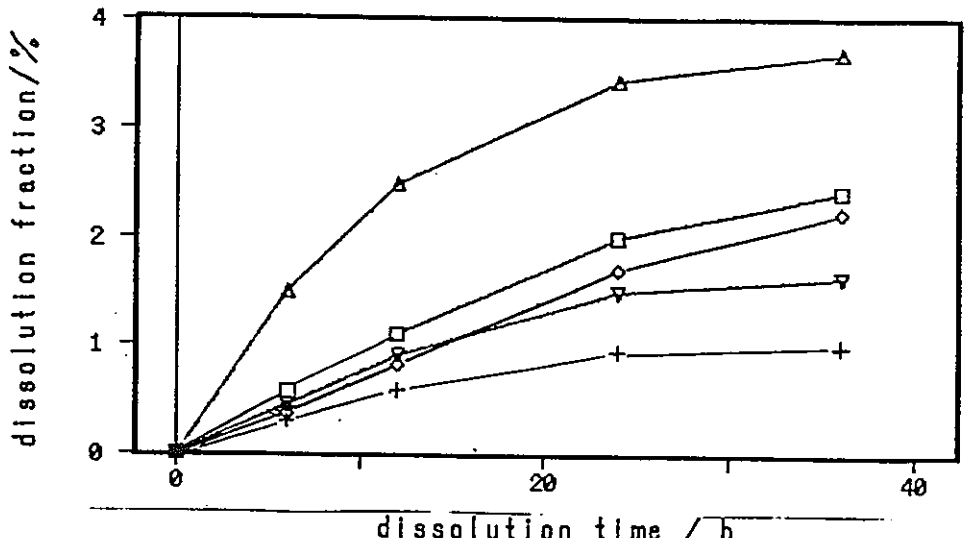


Fig. 4 Time Dependence of Dissolution Fraction  
(Mo:Ru:Rh:Pt=20:60:10:10 at%, 3.81 μm)  
□ Mo + Ru ◇ Rh △ Pt ▽ total

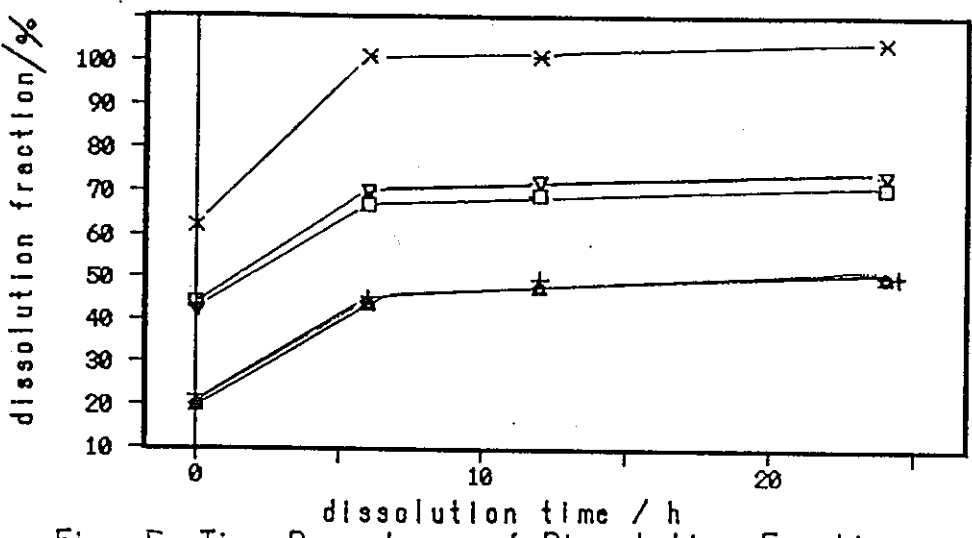


Fig. 5 Time Dependence of Dissolution Fraction  
(Mo:Re:Ru:Rh:Pt=40:20:20:10:10 at%, 2.0 μm)  
× Re □ Mo + Ru ◇ Rh △ Pt ▽ total

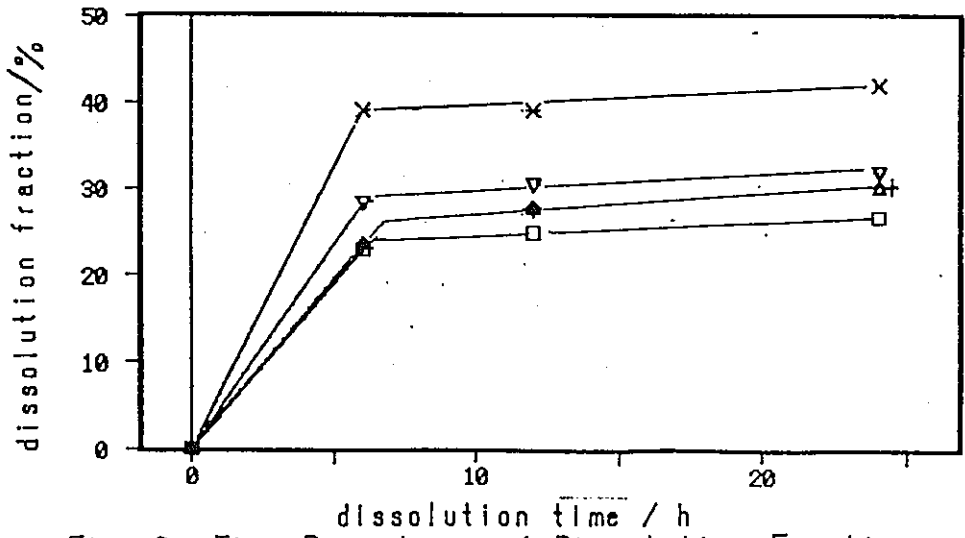


Fig. 6 Time Dependence of Dissolution Fraction  
(Mo:Re:Ru:Rh:Pt=40:20:20:10:10 at%, 2.0 μm)  
× Re □ Mo + Ru ◇ Rh △ Pt ▽ total

#### 4. 従来に関連研究および委託研究のまとめ

核分裂生成貴金属合金の物理的・化学的性質に関する調査研究 (I)、(II)、(III)  
および核分裂生成貴金属合金の硝酸溶解に関する研究

本節では、上記研究題目に従って1988年度から4年間に亘って実施してきた研究成果の概要をまとめた。

核分裂生成貴金属合金を構成している各元素を分離回収する方法として (1)液体金属抽出法 (2)気相分離回収法および (3)硝酸溶解法等が考えられる。これら3方法の可能性を評価・検討する為に調査・基礎研究を行ってきた。

##### 1. 液体金属抽出法

従来より当研究室で三元系 (Mo-Ru-Pd)合金について行ってきた鉛抽出法の Mo-Ru-Rh-Pd四元系合金への適用性を検討し、Ru、Rh、Pdの回収率がいずれも90%以上である事、更には亜鉛等による抽出処理も併用することによって、その後の貴金属元素の分離回収が容易になる事等を見出した。これは、本委託研究外である為、ここではこれ以上触れない (参考論文(1)、(2))。

##### 2. 気相分離回収法

核分裂生成貴金属合金の物理的・化学的性質に関する調査研究 (I)(1988年度委託研究)として、貴金属および合金の蒸発、酸化、酸化蒸発に関する文献調査を行い、気相分離回収法の検討を行った。

貴金属 (Ru、Rh、Pd) 単体およびPd-Rh二元系合金の酸化以外の研究は従来報告されていなかった。従って、まず、貴金属合金を構成している各元素の真空中での蒸気圧の違いを利用したり、各元素が酸化するのに要する酸素ポテンシャルの違いから構成元素を選択酸化させて酸化蒸発によって生じる蒸気圧の大きさの違いを利用したりすることによって、貴金属元素を分離回収する可能性を、熱力学的計算から検討した。また別途、実験も行って気相分離回収が可能であることを示した (参考文献 (3)-(7))。合金中の各構成元素を酸化するのに必要な酸素分圧を図1に示す。必要な酸素分圧は、Mo、Tc、Ru、Rh、Pdの順に大きくなり、適切な温度、酸素分圧下で、各元素を選択酸化させることが可能である。例えば空気雰囲気下で酸化させた時に発生するガス種と分圧の温度依存性を図2に示す。以上の計算の予測の下に、実際にMo-Ru-Rh-Pd合金の酸

化を行った結果を図3に示す。空気および酸素中では、実験開始直後10-20分以内にMoが90%以上蒸発し、その後、主としてRuが蒸発する直線的な重量減少が見られ、最終的にはRhとPdが残った。一方、Ar中では、Moのみが蒸発しRu、Rh、Pdが残った。この結果は図1、2の予測と一致した。従って、MoとRu(多分Tcも)をRhやPdから分離することは可能である。

### 3. 硝酸溶解法

核分裂生成貴金属合金の物理的・化学的性質に関する研究(II)、(III)および核分裂生成貴金属合金の硝酸溶解に関する研究(1989-1991年度委託研究)として、貴金属合金の分離・回収の際に必要な硝酸溶解挙動の文献調査と溶解実験を行った。

貴金属および合金の溶解に関する定量的な研究は極めて少なく、Kleykampによる研究と著者らの研究(文献(8))のみであった。Kleykampの報告によると単一金属の溶解速度は $Mo > Pd > Rh > Ru$ の順番で、 $Mo-Ru-Rh-Pd$ 合金の全溶解速度は合金の組成によって異なり、Moの量が多くなると全溶解速度は速くなり、Ruの量が増すと逆に遅くなる。また合金中の各元素は均一溶解すると報告している。一方、使用済燃料中の核分裂生成貴金属合金の溶解挙動については、2件の報告例があった。燃焼度、線出力密度によって溶解度が異なる場合や、放射線により再沈殿する場合もあり、(特にRuの再沈殿が著しく)複雑であり、定量的な評価は難しい。

#### 3.1 $Mo-Ru-Pd$ 三元系合金の硝酸溶解(文献(8))

2種類(0.66と0.36 $\mu m$ )の粒径の $Mo_{0.29}Ru_{0.59}Pd_{0.12}$ 合金粉末を用いて3Nと8Nの沸騰硝酸中での0-15時間の溶解挙動を調べた。合金の溶解率(x:硝酸中の溶解量を溶解前の合金中の成分量で割った重量%)の溶解時間依存性を図4、5に、第一近似として球状粒子(半径r)に対するJanderの式に従った溶解を仮定して $1-(1-x)^{1/3}$ つまり $\Delta r/r$ で整理した結果を図6-8に示した。これらの結果から、Pdが溶けやすく、Ruが溶けにくい選択(不均一)溶解である事、溶解は6-12時間までは粒径や硝酸濃度によらず時間の一次反応である表面反応律速である事等が解った。また溶解速度は $10^{-3}-10^{-4} mg \cdot cm^{-2} h^{-1}$ となり、Kleykampに比べて1-3桁程度小さかった。さらに、0.66 $\mu m$ 粉末の8N硝酸溶解の場合には、3(または9)時間までと、それ以降の時間での溶解速度が異なる、時間に対して直線的な、2段階の溶解挙動が観察された(図8参照)。

#### 3.2 $Mo-Ru-Rh-Pd$ 四元系合金の硝酸溶解

2種類の組成の四元系合金粉末の3N沸騰硝酸中での0-42時間の溶解挙動を調べ、三元系合金の場合と比較した。

##### (1) $Mo_{0.40}Ru_{0.40}Rh_{0.10}Pd_{0.10}$ 合金(1.83 $\mu m$ 粒径)の溶解

合金粉末の溶解率の溶解時間依存性を図9に示す。また図9の溶解率の零時間の溶解量(つまり硝酸溶液が沸騰するまでの約10分間の溶解量)を、差し引いて再

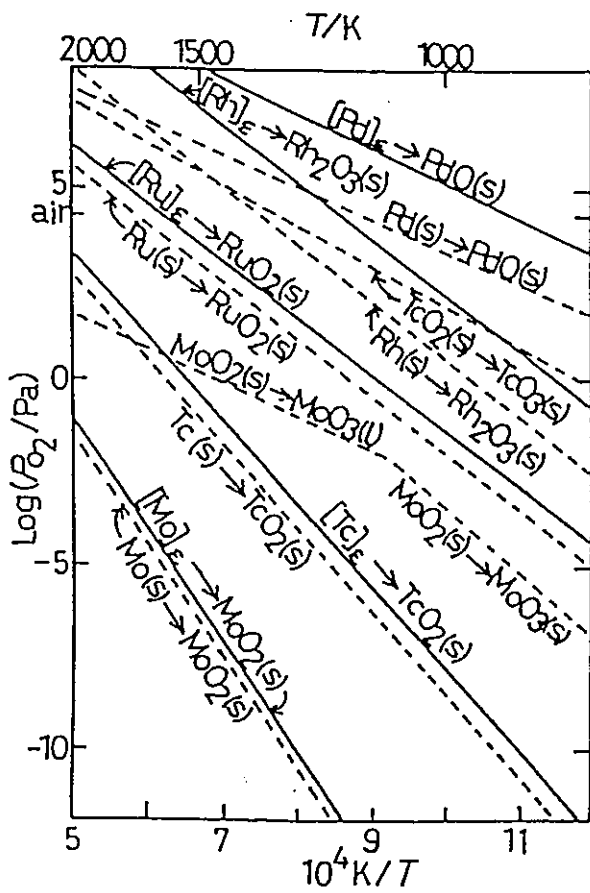


Fig. 1 Oxygen partial pressure for the oxidation of Mo, Ru and Pd in the  $\text{Mo}_{0.45}\text{Ru}_{0.45}\text{Pd}_{0.10}$ , Rh in the  $\text{Mo}_{0.45}\text{Ru}_{0.45}\text{Rh}_{0.10}$  and Tc in the  $\text{Mo}_{0.45}\text{Tc}_{0.45}\text{Pd}_{0.10}$  alloys.

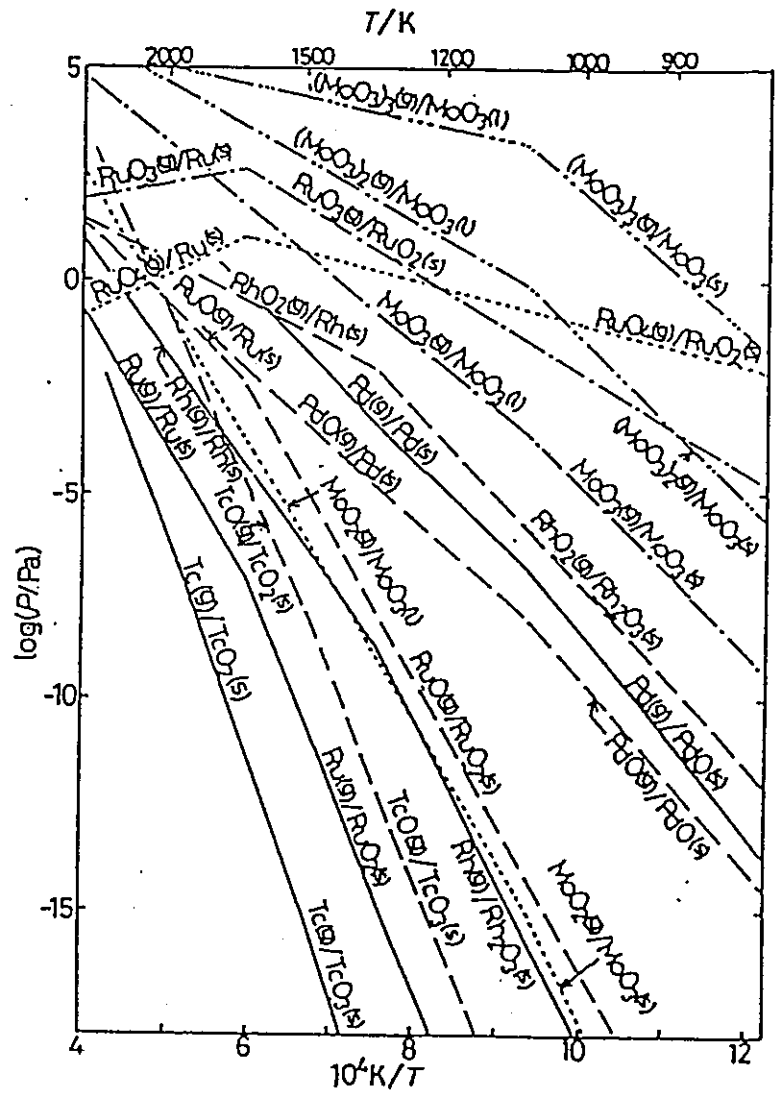


Fig. 2 Temperature dependence of vapor pressures of various gaseous species over metals and oxides of Mo, Ru, Rh, Pd and Tc in air.

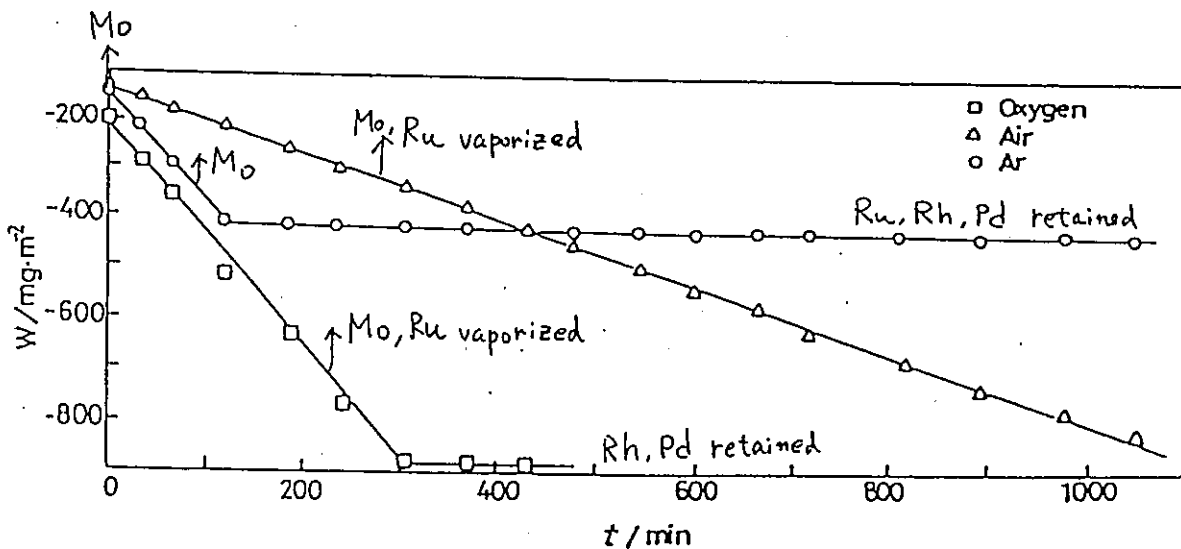


Fig. 3 Time dependence of the weight loss due to oxidative vaporization of  $\text{Mo}_{0.45}\text{Ru}_{0.45}\text{Rh}_{0.05}\text{Pd}_{0.05}$  alloy at 1373 K in  $\text{O}_2$ , air and argon atmospheres.

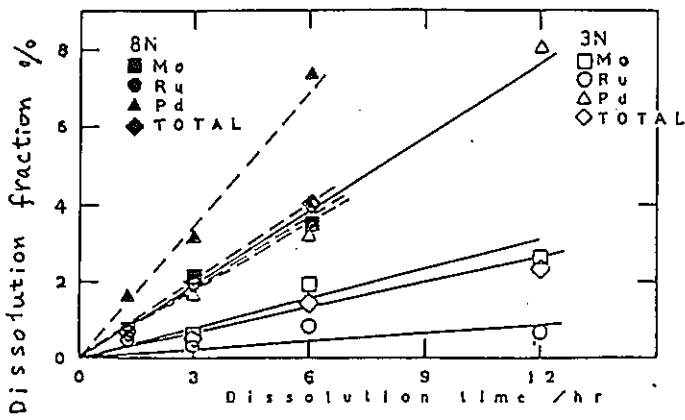


Fig. 4. Comparison of the dissolution fractions of  $0.36 \mu\text{m}$  alloy powder in 3N nitric acid solution at 383 K with those in 8N nitric acid solution at 383 K.

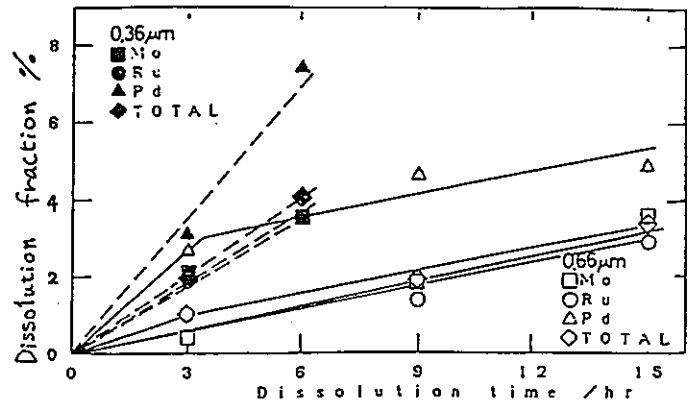


Fig. 5. Comparison of the dissolution fractions of  $0.36 \mu\text{m}$  alloy powder in 8N nitric acid solution at 383 K with those of  $0.66 \mu\text{m}$  particle powder in 8N nitric acid solution at 383 K.

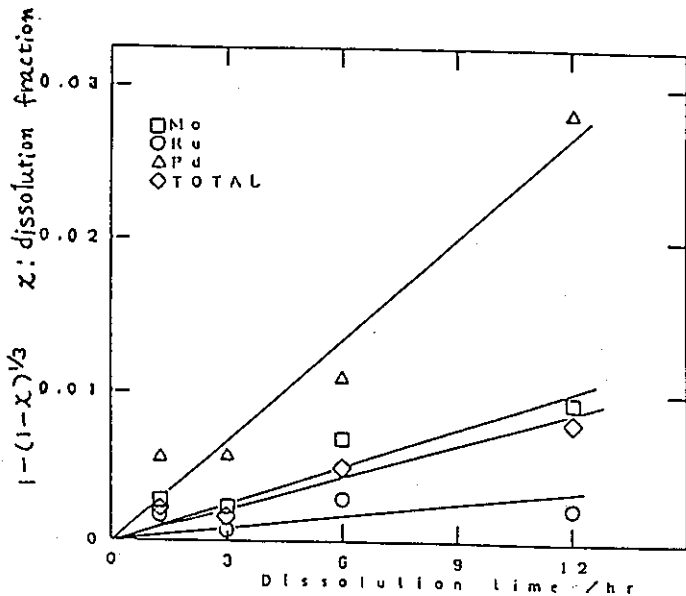


Fig. 6.  $1 - (1-x)^{1/3}$  versus  $t$  plot for the dissolution of  $0.36 \mu\text{m}$  alloy powder in 3N nitric acid solution at 383 K.

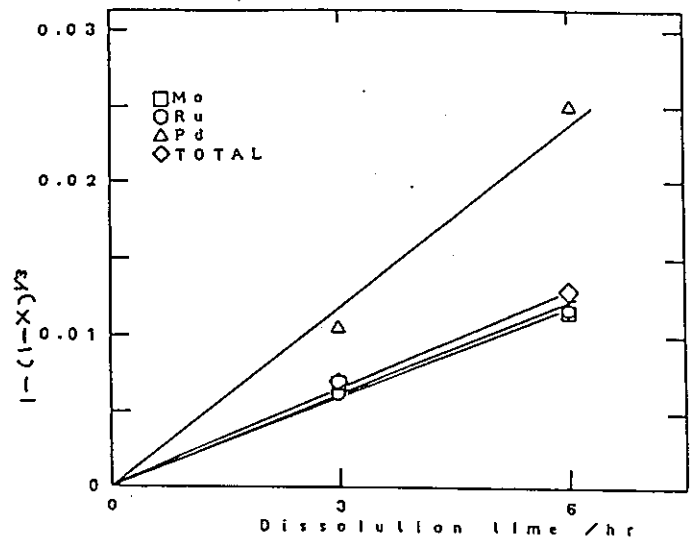


Fig. 7.  $1 - (1-x)^{1/3}$  versus  $t$  plot for the dissolution of  $0.36 \mu\text{m}$  alloy powder in 8N nitric acid solution at 383 K.

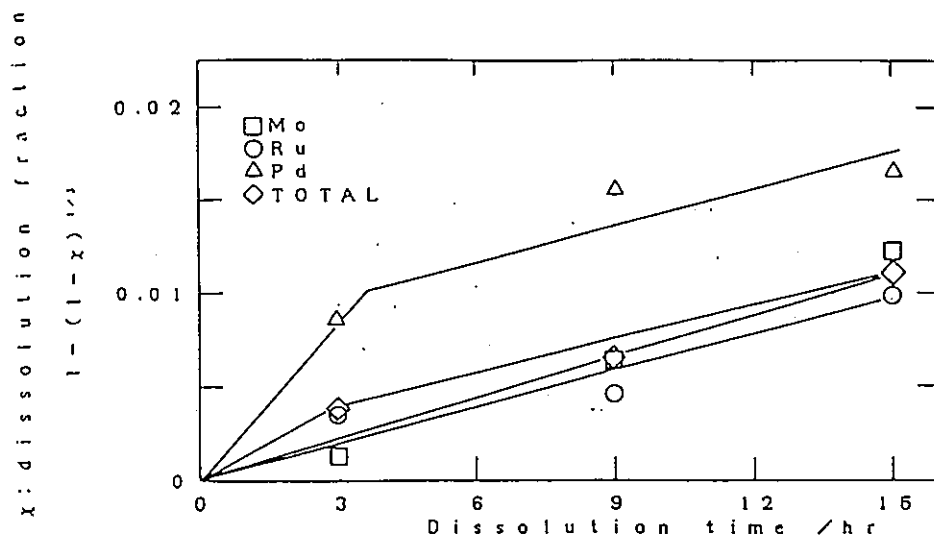


Fig. 8.  $1 - (1-x)^{1/3}$  versus  $t$  plot for the dissolution of  $0.66 \mu\text{m}$  alloy powder in 8N nitric acid solution at 383 K.

プロットしたものを図10に示す。図10から溶解率は $Pd \geq Rh > Mo \gg Ru$ の順番であり、溶解率の時間変化は6時間以降ではほぼ直線的であることが解る。なを図10では、溶解率は零時間での各構成元素の残留量を基準に直した。球状粒子の溶解を仮定して、 $1 - (1 - x)^{1/3}$ (つまり $\Delta r / r_0$ )で整理した結果を図11に示した。 $Mo$ 、 $Ru$ 、 $Rh$ 、 $Pd$ すべての元素は6時間以降は直線的であり、表面反応律速である事と、傾きである溶解速度定数は $Ru$ 以外の三元素は、ほぼ等しかった。 $Ru$ の速度定数が小さく四元系の場合も、三元系合金と同様に不均一溶解であった。

### (2) $Mo_{0.20}Ru_{0.60}Rh_{0.10}Pd_{0.10}$ 合金 (3.81 $\mu m$ 粒径)の溶解

溶解率の溶解時間依存性を図12に示す。溶解率は、 $Pd > Mo > Rh > Ru$ の順で、時間とともに、極くわずかに増加した。 $Mo_{0.40}Ru_{0.40}Rh_{0.10}Pd_{0.10}$ に比べて、合金中の $Ru$ の濃度が高く、しかも粒径が約2倍大きい為、溶解率が非常に低く、全溶解率を36時間で比較すると約1/20倍となっていた。 $Mo_{0.20}Ru_{0.60}Rh_{0.10}Pd_{0.10}$ 合金の溶解機構や溶解速度を決定するにはもっと長時間の溶解実験を行う必要があるものと考えられる。

### 3.3 $Mo - Re - Ru - Rh - Pd$ 五元系合金の硝酸溶解

実際の燃料棒中で生じる $Mo - Tc - Ru - Rh - Pd$ 五元系核分裂生成貴金属合金を模擬する為、 $Tc$ と化学的性質が似ていると考えられる $Re$ を用いて $Mo_{0.40}Re_{0.20}Ru_{0.20}Rh_{0.10}Pd_{0.10}$ 合金 (約2.0  $\mu m$  粒径)粉末を作り3Nの沸騰硝酸への溶解挙動を調べ、3.2の(1)の $Re$ のない $Mo_{0.40}Ru_{0.40}Rh_{0.10}Pd_{0.10}$ 四元系合金のそれと比較した。合金粉末の溶解率の溶解時間依存性を図13に示す。新たに加えた $Re$ の溶解率は五元素中最も高く、 $Re$ は早い時間でほぼその全量が溶解してしまうことが解った。また、図9の四元系合金の結果と比較すると、 $Ru$ も含めて他の元素の溶解率も早い時間で上昇した。零時間の溶解率を差し引いて図13の結果を再プロットしたものが図14である。図10と同様に $Re$ を加えた五元系合金の場合も6時間以降で直線的な表面反応律速であるが、6時間以降で溶解速度が低い理由は現在のところよく解らない。

以上、今回得られた硝酸溶解の結果をまとめると次の様になる。

- (1) 四元系、五元系合金ともに6時間以降の溶解率は時間に対して一次つまり直線的に増加し、表面反応律速が支配的であるものと考えられた。これは従来、我々が $Mo - Ru - Pd$ 三元系合金の溶解で見いだした結果と同様であった。従って合金の粒径が大きくなると、溶解率は単位体積当たりの面積に比例して低下するものと考えられる。
- (2) 合金中の $Ru$ 濃度が高くなると、溶解率は低下する。
- (3)  $Mo_{0.20}Ru_{0.60}Rh_{0.10}Pd_{0.10}$ 四元系合金の各元素の溶解率の大きさが $Pd > Mo > Rh > Ru$ の順であることは、組成の比較的よく似た $Mo_{0.29}Ru_{0.59}$

Pd<sub>0.12</sub>三元系合金の各元素の溶解率の大小関係と一致した。これは合金中のRuの濃度が似ている為と考えられる。しかしながら、三元系合金の最長溶解時間12時間で比較すると、四元系合金のMo、Ru、Pdの各元素の溶解率は小さかった。これは、粒径と組成（Rhの有無）の差であろう。

- (4) Reを含まない同種の四元系合金と比較すると、Reが入った五元系合金の溶解率はすべての元素に対して早い時間で上昇した。実際のMo-Tc-Ru-Rh-Pd五元系合金の溶解率もTcが合金元素として加わることによって同様に上昇するかどうかは現在のところ断定できない。しかしながら、一般に実際の燃料棒中の生成貴金属合金の粒径の分布に比べて不溶解残渣の粒径の分布がかなり小粒径側に移動している事、更には、実際の燃料の硝酸溶解の際には生成貴金属合金の各元素の溶解率がかなり大きいこと等が報告されている（例えば参考文献(9)、(10)）ので、Tc入り合金の場合も溶解率が上昇する可能性が高いものと考えられる。

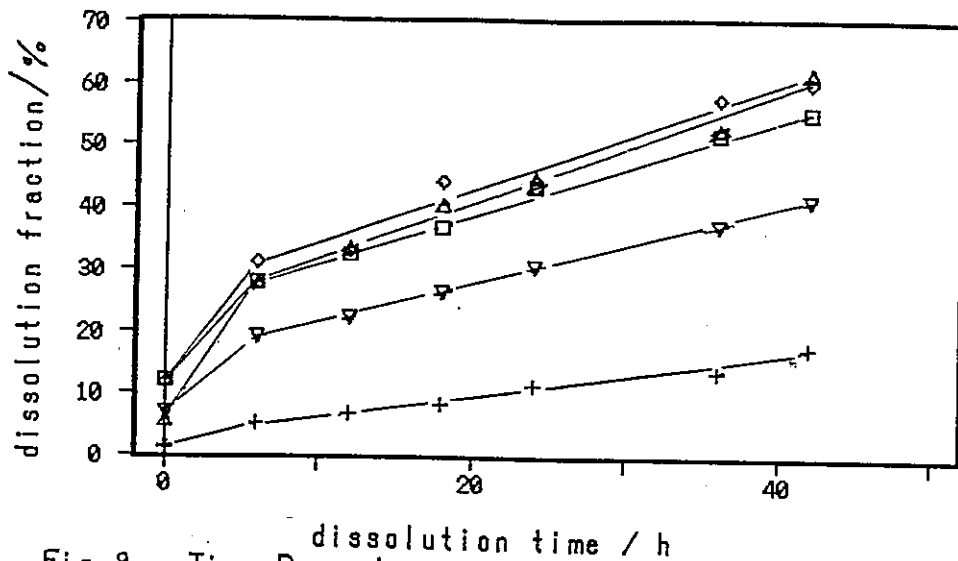


Fig. 9 Time Dependence of Dissolution Fraction,  $\chi$ .  
 (Mo:Ru:Rh:Pd=40:40:10:10at%, 1.83 $\mu$ m)  
 □ Mo + Ru ◇ Rh △ Pd ▽ total

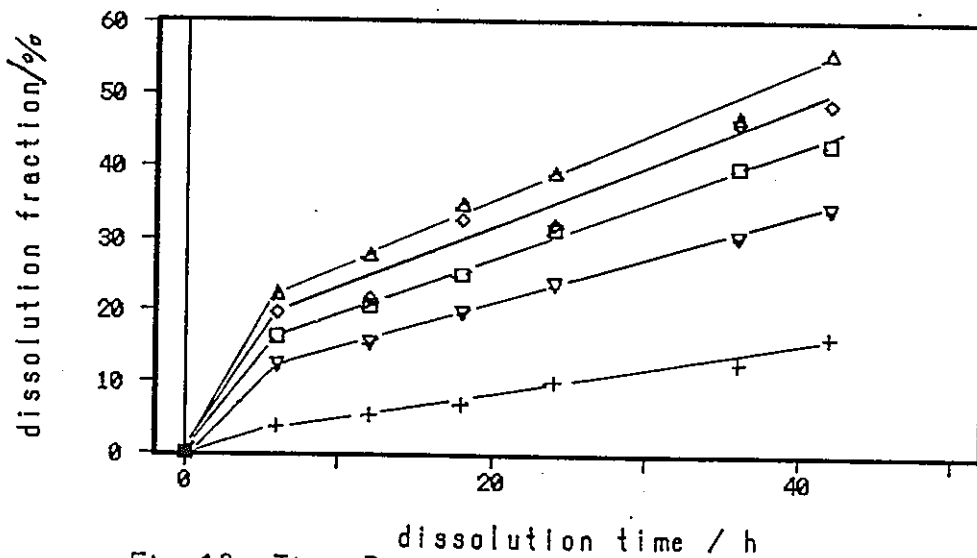


Fig. 10 Time Dependence of Dissolution Fraction,  $\chi$ .  
 (Mo:Ru:Rh:Pd=40:40:10:10at%, 1.83 $\mu$ m)  
 □ Mo + Ru ◇ Rh △ Pd ▽ total

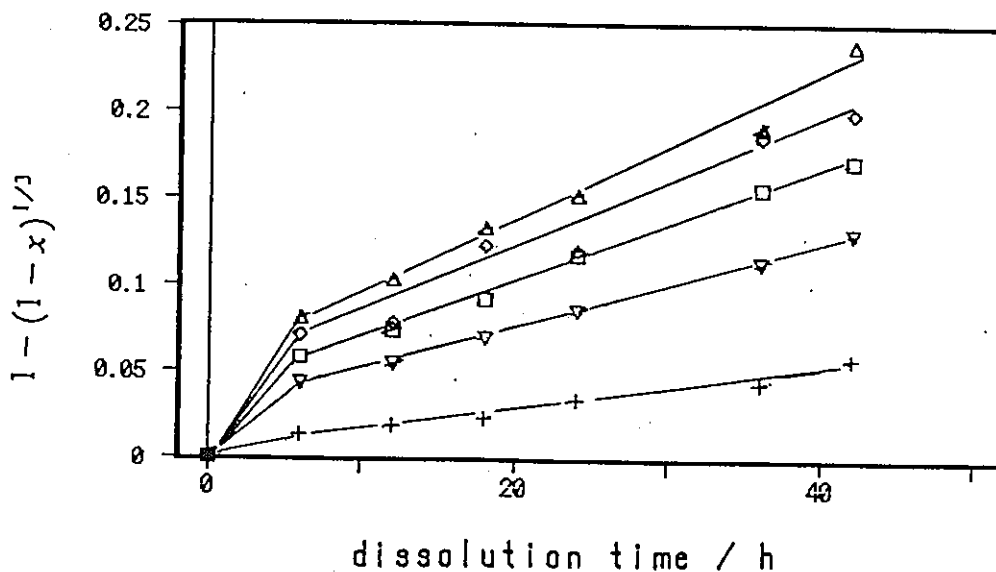


Fig. 11 Time Dependence of Dissolution Fraction,  $1 - (1 - \chi)^{1/3}$ ,  
 (Mo:Ru:Rh:Pd=40:40:10:10at%, 1.83 $\mu$ m)  
 □ Mo + Ru ◇ Rh △ Pd ▽ total



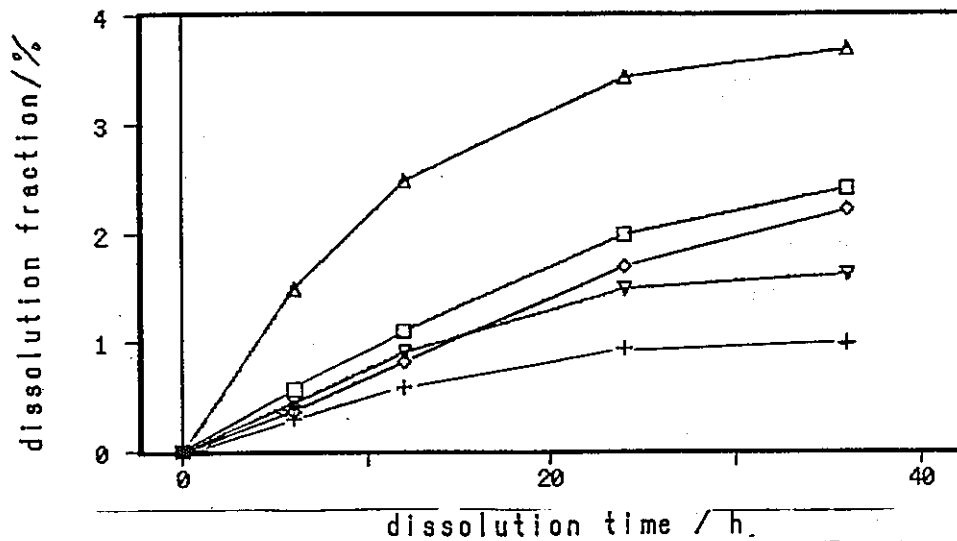


Fig. 12. Time Dependence of Dissolution Fraction  
 (Mo:Ru:Rh:Pt=20:60:10:10at%, 3.81 $\mu$ m)  
 □ Mo + Ru ◇ Rh △ Pt ▽ total +

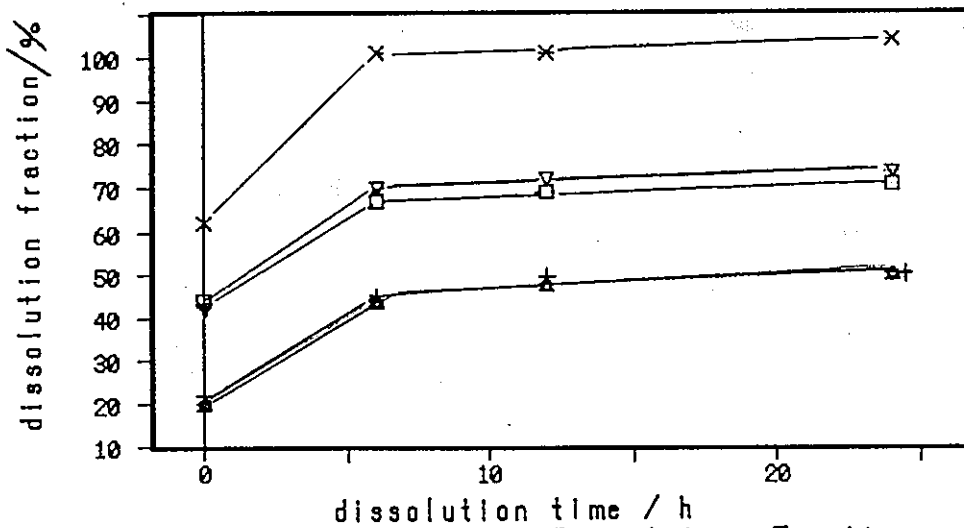


Fig. 13. Time Dependence of Dissolution Fraction  
 (Mo:Re:Ru:Rh:Pt=40:20:20:10:10at%, 2.0 $\mu$ m)  
 × Re □ Mo + Ru ◇ Rh △ Pt ▽ total

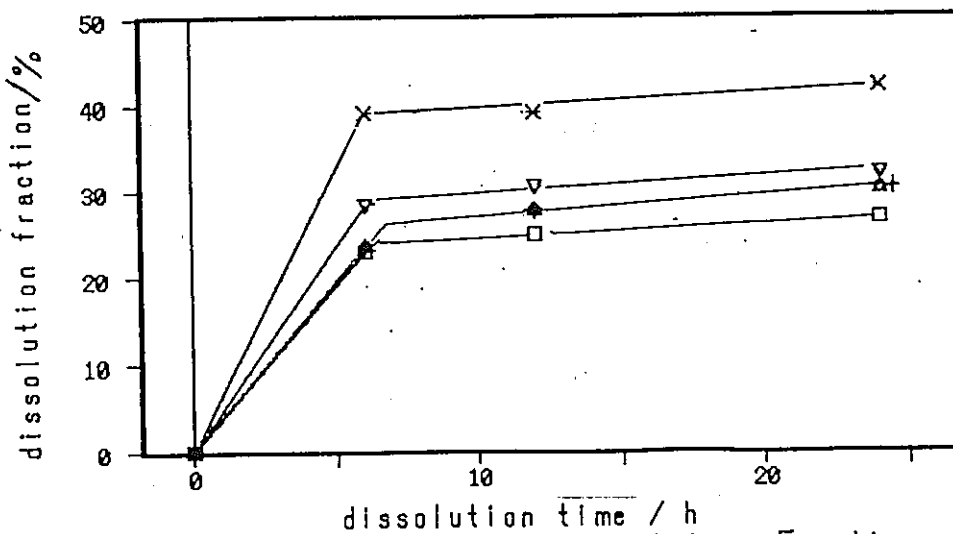


Fig. 14. Time Dependence of Dissolution Fraction  
 (Mo:Re:Ru:Rh:Pt=40:20:20:10:10at%, 2.0 $\mu$ m)  
 × Re □ Mo + Ru ◇ Rh △ Pt ▽ total

#### 4. 核分裂生成貴金属の回収プロセス

1～3で述べてきた種々の基礎研究・調査に基づいて、貴金属の回収・相互分離プロセスとして次の4種類のプロセスを提案した(参考文献(2)、(11))。

##### 4.1 鉛抽出・硝酸溶解法(図15)

本方法は鉛抽出後、硝酸溶解によってRuを他のPb、Rh、Pdから分離し、更に陽極酸化でPbをRhとPdから分け、最終的には、陰極電位を調整して、RhまたはPdを選択的に電解回収するものである。鉛抽出と硝酸溶解法の有用性は実証されているが電解法の有用性及び最適化にはもう少し詳しい実験が必要であろう。

##### 4.2 鉛抽出・亜鉛蒸留・硝酸溶解法(図16)

本方法は、4.1の方法とは亜鉛蒸留プロセスを含んでいる点のみが異なる。亜鉛再抽出によって鉛中から貴金属(合金)が亜鉛中へと移行し、鉛が再利用でき、亜鉛も容易に蒸発回収・再利用できる。亜鉛中の貴金属(合金)は亜鉛の蒸発後の残渣として回収でき、その後電解法によって分離回収される。

##### 4.3 酸化蒸発法-I(図17)

本方法は図15と16の鉛抽出や亜鉛蒸留後のプロセスとして考えるべきものである。つまり、4.1と4.2では、貴金属合金元素の相互分離回収法として電解法を用いているが、本方法では電解法に代わるものとして、低温オゾン酸化法と高温酸化蒸発法を用いている。本方法ではTcとRuを低温で早期に分離できる点に特色があるが、酸化条件の最適化の為に今後一層の研究が必要であろう。

##### 4.4 酸化蒸発法-II(図18)

本方法は、4.3と同じく、図15と16の鉛抽出や亜鉛蒸留後のプロセスとして考えるべきものである。4.3と比べると高温でのプロセスが多く、4.3の低温酸化での酸化蒸発率が低い場合に本方法の適用をすべきであろう。

以上の中で、図16に示した4.2の鉛抽出・亜鉛蒸留・硝酸溶解法が、操作条件(温度、時間)の点で最も優れているものと考えられる。しかしながら、湿式法(硝酸溶解)と乾式法(鉛抽出、酸化蒸発)を組み合わせる場合、Tcの挙動が重要な因子となってくるものと考えられる。今後、Tcの挙動に関する基礎研究が益々必要と考えられる。

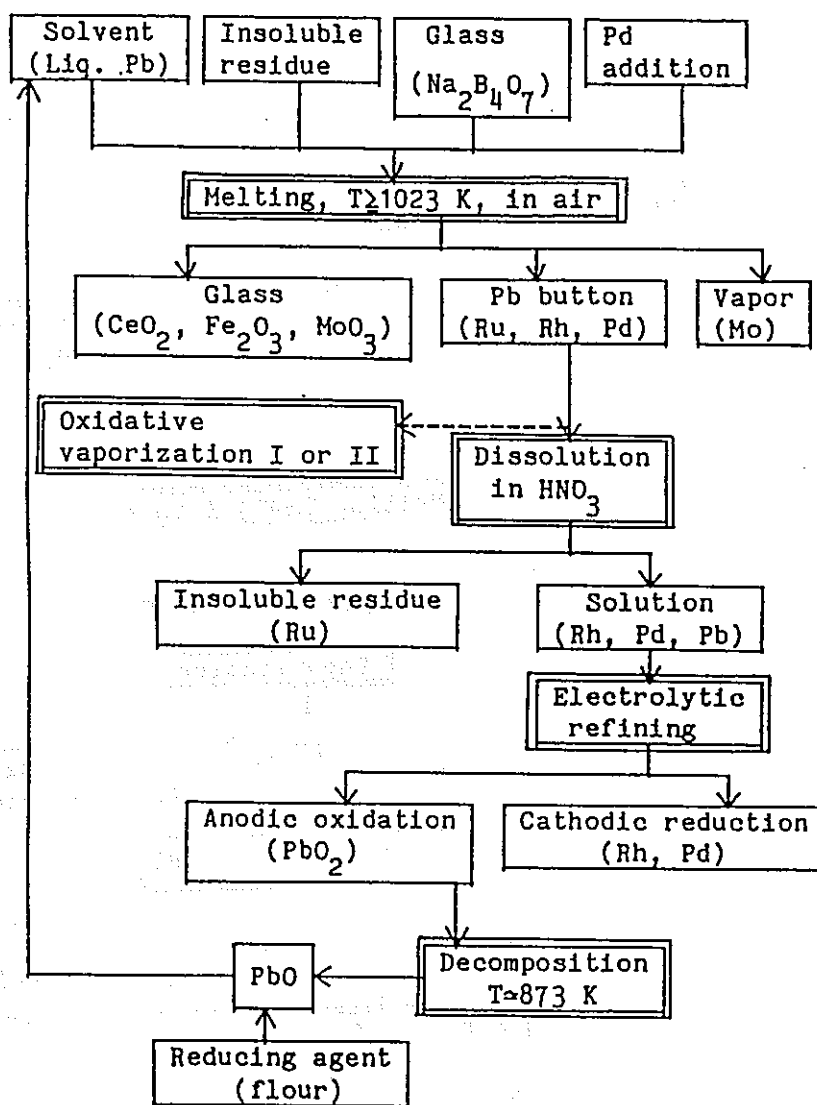


Fig.15 Liquid lead extraction and nitric acid dissolution method

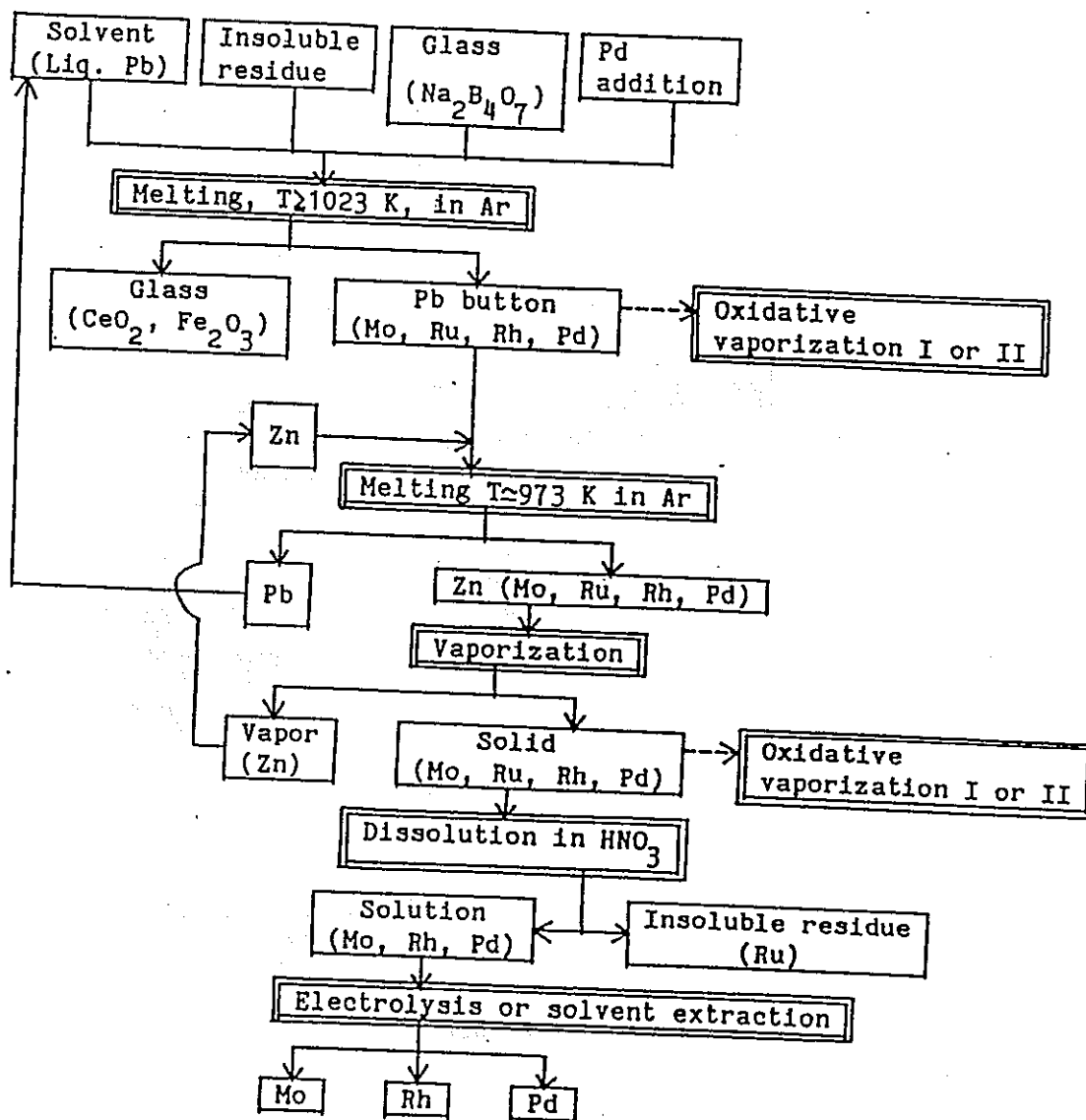


Fig. 6 Liquid lead extraction, zinc re-extraction and nitric acid dissolution method

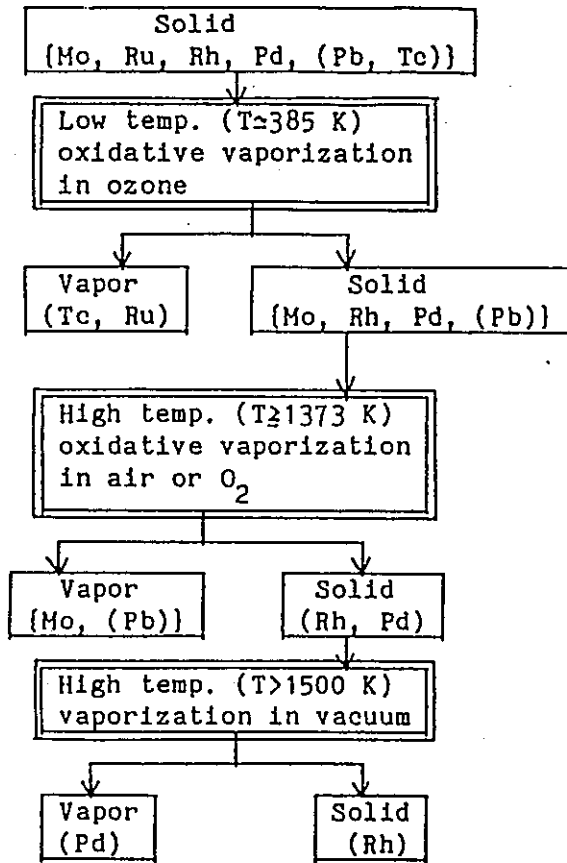


Fig.17 Oxidative vaporization method-I

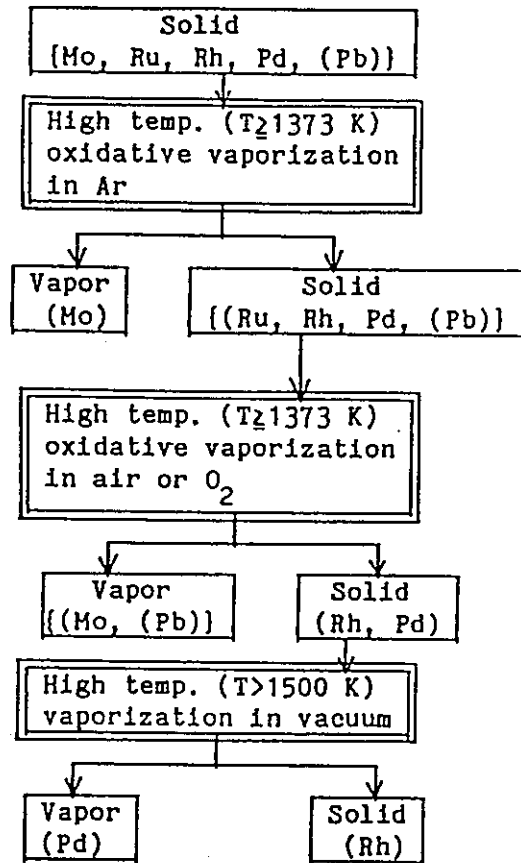


Fig.18 Oxidative vaporization method-II

## 参考論文

- (1) K.Naito, T.Matsui and Y.Tanaka, "Recovery of noble metals from insoluble residue of spent fuel", *J. Nucl. Sci. Technol.* 26 (1986) 540.
- (2) K.Naito, T.Matsui, H.Nakahira, M.Kitagawa and H.Okada, "Recovery and mutual separation of noble metals from simulated insoluble residue of spent fuel", *J. Nucl. Mater.* 184 (1991) 30.
- (3) K.Naito, T.Tsuji, T.Matsui and A.Date, "Chemical state, phases and vapor pressures of fission-produced noble metals in oxide fuel", *J. Nucl. Mater.* 154 (1988) 3.
- (4) T.Matsui and K.Naito, "Vaporization study on fission-produced noble metal alloys by mass-spectrometric method", *Thermochimica Acta* 139 (1989) 299.
- (5) T.Matsui and K.Naito, "Thermodynamic calculation on the vaporization of fission-produced noble metal system in vacuum and oxidative atmosphere at high temperatures", *J. Nucl. Sci. Technol.* 26 (1989) 1102.
- (6) T.Matsui, T.Hoshikawa and K.Naito, "Oxidation of simulated fission-produced noble metals and alloy", *Solid State Ionics* 40/41 (1990) 996.
- (7) T.Matsui, T.Hoshikawa and K.Naito, "Oxidative vaporization of simulated fission-produced noble metal alloys", *Proceedings of High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings*, pp.243, edited by Y.Saito, B.Onay and Y.Maruyama (1992), Elsevier Science Publ.
- (8) T.Matsui, T.Yamamoto and K.Naito, "Dissolution of a simulated fission-produced noble metal alloy in nitric acid solution at 383K ", *J. Nucl. Mater.* 174 (1990) 16.
- (9) H.Kleykamp, "Post-irradiation examinations and composition of the residues from nitric acid dissolution experiments of high-burnup LWR fuel", *J. Nucl. Mater.* 171 (1990) 181.
- (10) T.Adachi, M.Ohnuki, N.Yoshida et al., "Dissolution study of spent PWR fuel: Dissolution behavior and chemical properties of insoluble residues", *J. Nucl. Mater.* 174 (1990) 60.
- (11) T.Matsui and K.Naito, "Recovery and mutual separation process of noble metals from simulated insoluble residue of spent fuel", *Proceedings of XV Intern. Symp. on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Strasbourg, France (1992) in print.