

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 20

[技術情報室]

不溶解残渣中の白金族元素の乾式回収 に関する試験研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1992年3月

京都大学 工学部

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

は複
写理



不溶解残渣中の白金族元素の乾式回収に関する試験研究*

森山 裕丈**

要 旨

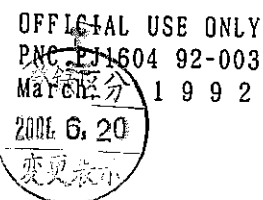
白金族元素を液体金属に抽出するシステムの選択と開発のため、LiCl-KClとSnからなる熔融塩／液体金属二相系において放射性トレーサーによる回収実験を実施した。主な結果は次の通りである。

- (1) 白金族元素の回収率は高く(～100%)、RhやPdばかりではなく、Ruも液体金属にほぼ均一に溶解することが確認された。一方、Moの溶解度は低く、系内では微粒子としての挙動を示す。
- (2) 除染係数は系の酸化還元雰囲気大きく依存する。HClガスなどを使用して、系を十分酸化性の雰囲気に保つことにより、 10^3 を超える除染係数を期待できることが確認された。

以上の実験および従来成果から、液体金属抽出法は、抽出剤の選択や抽出条件の設定を適切に行えば、極めて高い性能を発揮することが明らかとなった。総合的な検討の結果、液体金属抽出法は白金族元素を回収する手段として有効であり、今後の研究開発に値するとの結論を得た。

* 本報告書は、京都大学が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

** 京都市左京区吉田本町 京都大学工学部原子核工学教室



Experimental Study on Non-aqueous Recovery of Platinum Group Elements
from Insoluble Residues*

Hirotake Moriyama**

ABSTRACT

For the selection and development of liquid metal extraction systems of platinum group elements, the recovery experiments were performed with radioactive tracers in a molten salt/liquid metal two-phase system of LiCl-KCl and Sn. The results are as follows:

(1) It was confirmed that the recovery yields of platinum group elements were high and that not only Rh/Pd but also Ru were almost uniformly recovered into the solvent metal. On the other hand, Mo seemed to behave as fine particles with lower solubility.

(2) Decontamination factors depended on the redox atmosphere of the system. It was confirmed that the decontamination factors higher than 10^3 could be achieved by keeping the oxidizing condition of the system with the use of HCl gas.

The present and previous experiments have shown that a very high performance of liquid metal extraction is expected with the selected extractant and extraction condition. It can be concluded that liquid metal extraction is promising as a means of the recovery of platinum group elements and that it is worth of further research and development.

* Work performed by Kyoto University under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

**Department of Nuclear Engineering, Kyoto University, Kyoto 606.

目 次

1. はじめに	1
2. 実験	2
3. 結果と考察	3
3.1. 回収率		
3.2. 除染係数		
3.3. 分配挙動の規則性		
4. まとめ	6
4.1. 結論		
4.2. 今後の課題		
5. 謝辞	7
参考文献	7

1. はじめに

放射性廃棄物からの白金族元素の回収法として、いわゆる湿式法と乾式法が提案されている。前者は主として液体廃棄物、後者は固体の不溶解残渣を対象とするものである。不溶解残渣は、使用済燃料を硝酸に溶解する際に溶け残るものことで、照射によって生成した白金族元素のかなりの部分を含んでいる。安定な合金となっている場合もあり、この残渣を湿式でさらに溶解処理することは困難であるばかりではなく、廃液の量を多くすることになりかねない。少量の高温融体を用いて乾式法で溶解処理する方がはるかに合理的である。

これまでに提案されている乾式法のうち、特に有望とされているのは液体金属抽出法の一つである鉛抽出法である。この方法は、不溶解残渣や液体廃棄物をガラス化剤と混合して融解し、液体鉛と接触させて白金族元素を鉛相に抽出するものである。不要のFPの多くはガラス相に留まると予想されるので、そのままガラス固化体として保管あるいは廃棄することも可能であり、このことも大きな利点の一つと考えられている。しかしながら、この方法についての実験例はまだ少なく、白金族元素の回収率や除染係数などの基礎データ、あるいは抽出のメカニズムについても詳細は不明である。この意味では鉛抽出法がはたして最適のものであるかどうかは明らかではない。鉛抽出法の適性およびそれ以外の方法の可能性を基礎的な観点から検討しておくことが必要である。

上述の背景をもとに、従来、鉛抽出法を含むいくつかの液体金属抽出法の性能を明らかにすることを目的として、理論および実験の両面から検討を進めてきた[1-3]。本年度は、前年度までの熱力学的検討[1]および予備的回収実験[2, 3]の結果に基づいて有望と考えられるシステム、即ち、Snを抽出剤とするシステムを選択し、放射性トレーサーを用いて白金族元素回収試験を実施することとした。なお、比較のため、前年度と同様にLiCl-KClをフラックス相とした。

2. 実験

試薬はすべて市販のものを用いた。LiCl、KClを溶融して混合塩(50mole% LiCl)を調製した。また還元剤としてのLiを、溶媒金属Snとの合金の形で調製した(系への添加を容易にするためである)。さらに、U、Th、La、Ce、Pd、Zrなどの金属それぞれ 100mg以下を京大原子炉圧気輸送管設備で照射して、 ^{239}Np 、 ^{233}Pa 、 ^{140}La 、 ^{143}Ce 、 $^{152\text{m}}\text{Eu}$ 、 ^{109}Pd 、 ^{97}Zr 等を製造した。

グラファイト製の坩堝に上記のLiCl-KCl 2モル、Sn 2モル、および放射化した金属試料を装荷して抽出容器内で真空乾燥した。次に抽出容器内を不活性ガス雰囲気として試料を溶融した。酸化還元ポテンシャルと除染係数の関係を探るために、

① SnCl₂の添加、

② HClガスの吹き込み

を実施し、酸化剤無添加あるいは還元剤としてのLiを添加した場合と比較した。酸化剤の量は、約 3×10^{-3} モルの全溶質を酸化できる程度である。還元剤の濃度は、抽出容器上部のボールバルブを通してLi合金を添加して調節した。放射性核種の抽出挙動を追跡するために、一定の時間間隔で両相試料の一部をステンレススチール製細管で採取し、各試料中の放射能を γ 線の直接測定で定量した。また、金属相におけるLiの濃度は、化学分離でLiを単離した後、原子吸光法で定量した。

3. 結果と考察

3.1. 白金族元素の回収率

白金族元素の回収率について得られた結果を、従来の結果[3]とともにまとめて表1に示す。 ^{109}Pd 以外の核種は照射によってウラン中に生成したものであるが、それらの生成量は γ 線の直接測定であらかじめ定量した。なお、表1の回収率は攪拌の無い条件のもとで採取した試料中のトレーサー量に基づくものである。従って、これらの値は均一に溶解している量を代表しているものと考えられる。検討の結果、次のことが明きらかとなった。

(1) 白金族元素の回収率は酸化剤添加の如何に関わらず良好であり、従来調査してきた抽出システムのなかでは、Snの系はZnの系とともに最も性能の高い部類に属する。

(2) Moについては、均一に溶解する部分がかかなり少ない。実験においては、白金族元素は塩相試料にほとんど含まれていないことが確認されているので、Moの残りの部分は金属相かあるいは両相界面に微粒子状で存在するものと考えられる[2,3]。熱力学モデルによれば、その化学形態は金属と予測できる。

表1の結果から、従来調査してきた溶媒金属、即ちZn、Cd、Pb、BiおよびSnのうちではZnおよびSnが最も有望であると言える。

3.2. 除染係数

表2は除染係数についてまとめたものである。表からわかるように、除染係数は系の酸化還元雰囲気に大きく依存する。これらの結果から、 HCl ガスなどを使用して系を酸化性の雰囲気に保つことにより、 10^3 を超える除染係数を期待できることが明らかである。

3.3. 分配挙動の規則性

図1(873K)および図2(1073K)に、各溶質金属元素について求められた分配係数を還元剤Liの分配係数に対して示す。溶質金属元素Mの分配係数 D_M およびLiの分配係数 D_{Li} はそれぞれ

$$D_M = X_{M(\text{metal})} / X_{M(\text{salt})} \quad (1)$$

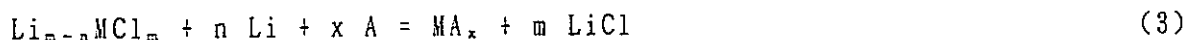
$$D_{Li} = X_{Li(\text{metal})} / X_{Li(\text{salt})} \quad (2)$$

とした。図で横軸は右へ行くほど系の還元雰囲気が強くなることに対応している。データの分散の度合いは、かなり大きい場合がある。この原因は不明であるが、既に報告したように、塩側界面での滞留物に起因することなどが考えられる[2,3]。還元された溶質金属が塩側界面に滞留する場合は、攪拌条件によっては塩相に分散すると思われるからである。これらの図から、

- ①各元素の分配係数がLiの分配係数に依存すること、ならびに
- ②分配係数は元素ごとに異なること

などがわかる。

従来の研究によれば、還元剤をLiとする時、熔融塩化物/液体金属系における分配平衡は一般に次の反応式で表される[1]。



ここに、A = Cd、Zn、Sn ... である。(3)の反応式は、金属元素Mは塩相で錯化合物、金属相中で金属間化合物として存在することを仮定している。(3)式の平衡定数KとGibbs自由エネルギー変化 ΔG° の関係($\Delta G^\circ = -RT \ln K$)から、Mの分配係数 D_M とLiの分配係数 D_{Li} について次の関係式が得られる。

$$\begin{aligned}
 \log [D_M/(D_{Li})^n] &= \\
 &= - (2.3RT)^{-1} [\Delta G_f^\circ (MA_x) + m \Delta G_f^\circ (LiCl) - \Delta G_f^\circ (Li_{m-n}MCl_m)] \\
 &\quad + x \log X_A - (m-n) \log X_{LiCl} - \log \gamma_{MA_x} - m \log \gamma_{LiCl} \\
 &\quad + \log \gamma_{Li_{m-n}MCl_m} + n \log \gamma_{Li} + x \log \gamma_A \qquad (4)
 \end{aligned}$$

(4)式の右辺は温度と組成が一定であれば定数であり、分配平衡の測定で定められるものである。図1および図2の実験値を(4)式で解析して表3および図3の結果を得た。

図3は、(4)式の左辺を溶質金属元素の原子価nで除した値、 $\log [D_M^{1/n}/D_{Li}]$ を原子番号に対してプロットしたものである。データ数が少ない上に、データの分散も大きいので予備的な結果であるが、この図から、以下のことが明らかである。

- ① LiCl-KCl/Sn系におけるランタニド元素の系統的な挙動は、LiF-BeF₂/Bi系におけるそれ(図4)と類似している。
- ② LiF-BeF₂/Bi系と同じく、LiCl-KCl/Sn系においてもランタニド元素とアクチニド元素を相互に分離できる可能性がある。

ランタニド元素やアクチニド元素の規則的挙動は、白金族元素の除染係数の観点から重要であり、また、郡分離の可能性を検討するためにも興味のあるものである。確認のため、あるいは詳細な検討のために、今後、特にアクチニド元素の分配平衡について測定を進める必要がある。

4. まとめ

4.1. 結論

前年度までの研究の結果に基づいて選択したLiCl-KCl/Sn系において、放射性トレーサーによる回収実験を実施した[8]。主な結果は次の通りである。

- (1) 白金族元素の回収率は高く(~100%)、RhやPdばかりではなく、Ruも液体金属にほぼ均一に溶解することが確認された。一方、Moの溶解度は低く、系内では微粒子としての挙動を示す。
- (2) 除染係数は系の酸化還元雰囲気大きく依存する。HClガスなどを使用して、系を十分酸化性の雰囲気に保つことにより、 10^3 を超える除染係数を期待できることが確認された。

以上の実験および従来の結果から、液体金属抽出法は、抽出剤の選択や抽出条件の設定を適切に行えば、極めて高い性能を発揮することが確認された。従って、液体金属抽出法は白金族元素を回収する手段として有効であり、今後の研究開発に値すると考えられる。

4.2. 今後の課題

今後の研究開発にあたってさらに検討を要する点は次に示す通りである。

- (1) 各性能を予測し、あるいは実験結果を検討するための理論モデルの有用性は、本研究で示した通りである。今後は、電子構造論などの最新の情報を導入してさらにその精度を高めることが必要である[9]。
- (2) 装置の設計にあたっては、今回検討した平衡論的なデータばかりではなく、速度論的なデータ(拡散係数、物質移動係数など[10])を蓄積する必要がある。その他、各種の物性値(界面張力など[11])も必要である。
- (3) 今回は回収率と除染係数に重点をおいて検討を進めたが、実用化を進める上では、二次廃棄物の問題や現行プロセスへの影響などにも注意を払う必要がある。経済性なども含めて総合的に検討しなければならない。

5. 謝辞

本研究の一部は京都大学原子炉実験所共同利用のもとに行われた。記して感謝する。

参考文献

- [1] H. Moriyama et al., J. Nucl. Sci. Technol. 27(1990)827.
- [2] H. Moriyama et al., *ibid.* 27(1990)937.
- [3] H. Moriyama et al., Proc. of 3rd International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, Vol. 2, Sendai, April 1991, p. 639.
- [4] L. M. Ferris et al., J. Inorg. Nucl. Chem. 32(1970)2019.
- [5] L. M. Ferris et al., *ibid.* 33(1971)1325.
- [6] H. Moriyama et al., J. Nucl. Sci. Technol. 21(1984)949.
- [7] J. Oishi et al., J. Nucl. Mater. 154(1988)163.
- [8] 瀬下ほか, 日本原子力学会1992年春の年会, 発表予定, 平塚.
- [9] 例えば, 瀬下ほか, 日本原子力学会1991年秋の大会, M20, 福岡.
- [10] See for example, H. Moriyama et al., J. Nucl. Mater. 182(1991)113.
- [11] See for example, H. Moriyama et al., J. Chem. Eng. Data 32(1987) 172.

表 1. 液体金属抽出法による白金族元素の回収率*

抽出媒 (温度)	^{99}Mo	$^{103}, ^{105}\text{Ru}$	^{105}Rh	^{109}Pd
Zn(873K)	~30	70~100	~100	~40
Zn(1073K)	~10	70~100	~100	~100
Cd(773K)	~5	~30	~100	~100
Cd(923K)	~30	~40	~100	~100
Pb(873K)	~10	5~20	~100	~100
Pb(1073K)	~10	5~20	~100	~100
Bi(873K)	~1	~10	~100	~100
Bi(1073K)	~1	~10	~100	~100
Sn(873K)	37 ± 7	97 ± 21	106 ± 20	85 ± 13

* 溶剤は共通してLiCl-KClである。なお、回収率は均一に溶解する成分の量に基づいて求めた。

表 2. LiCl-KCl/Sn系における白金族元素の除染係数(873K)

酸化剤	無添加	SnCl ₂	HCl
log D _{Li}	~-3	~-5	< -5.5
⁹⁰ Zr	0.013	23	> 400
¹⁴⁰ La	1.0	1230	> 2000
¹⁴³ Ce	0.5	1050	> 1500
¹⁵³ Sm	8.5	800	> 1000
²³⁹ Np	0.008	6	> 2000

Table 3. Equilibrium distributions of solute elements
in LiCl-KCl/Zn system*.

Solute	Valence	log $[D_M/D_{Li}^*]$ at:	
		873K	1073K
La	3	3.2	2.6
Ce	3	3.35	2.65
Sm	2	2.9	2.1
Eu	2	1.6	1.3
Gd	3	3.1	2.2
Tm	3	2.9	2.3
Yb	2	1.65	1.4
Np	3	3.9	3.1

* See text for details.

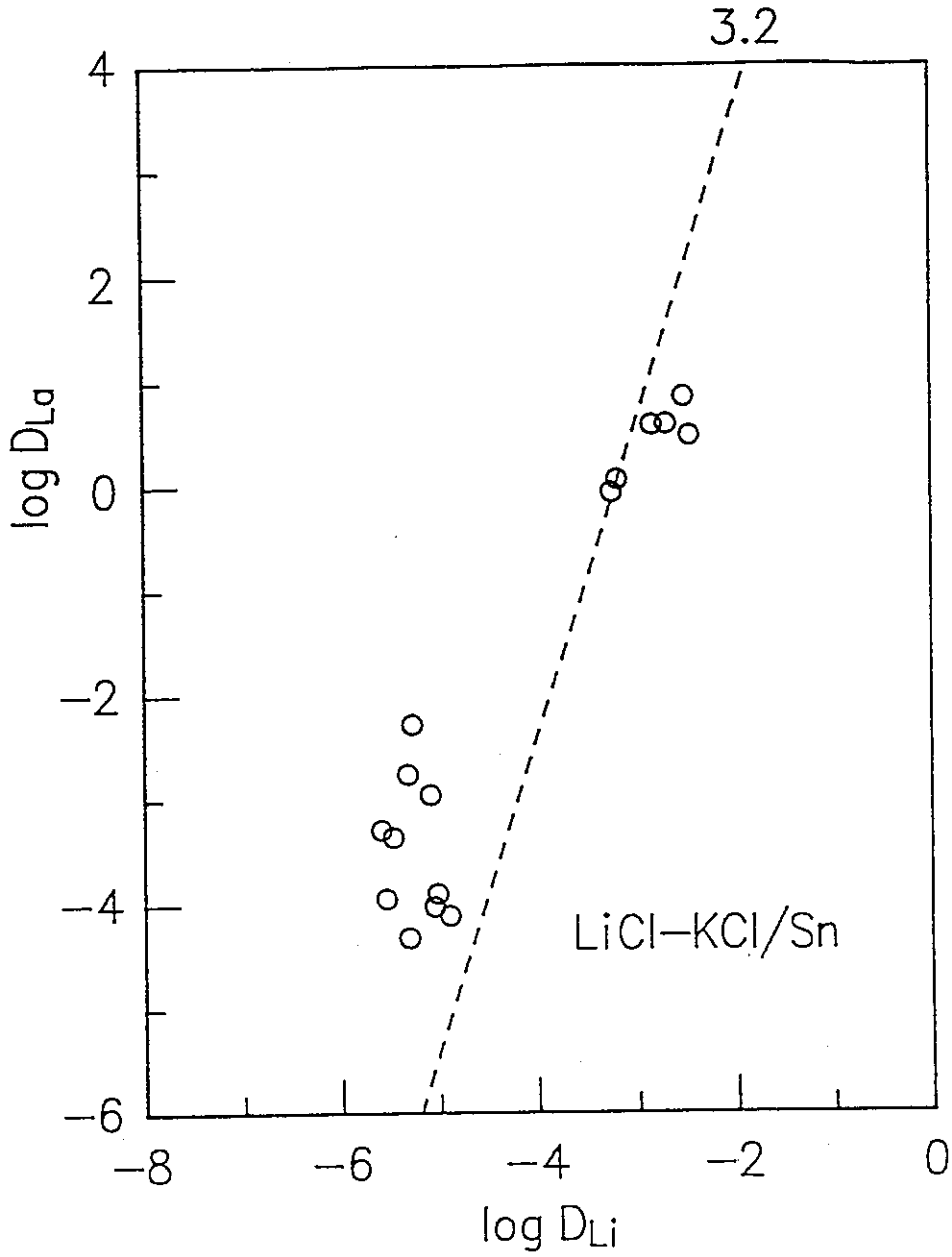


Fig. 1-1. D_{La} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 873K).

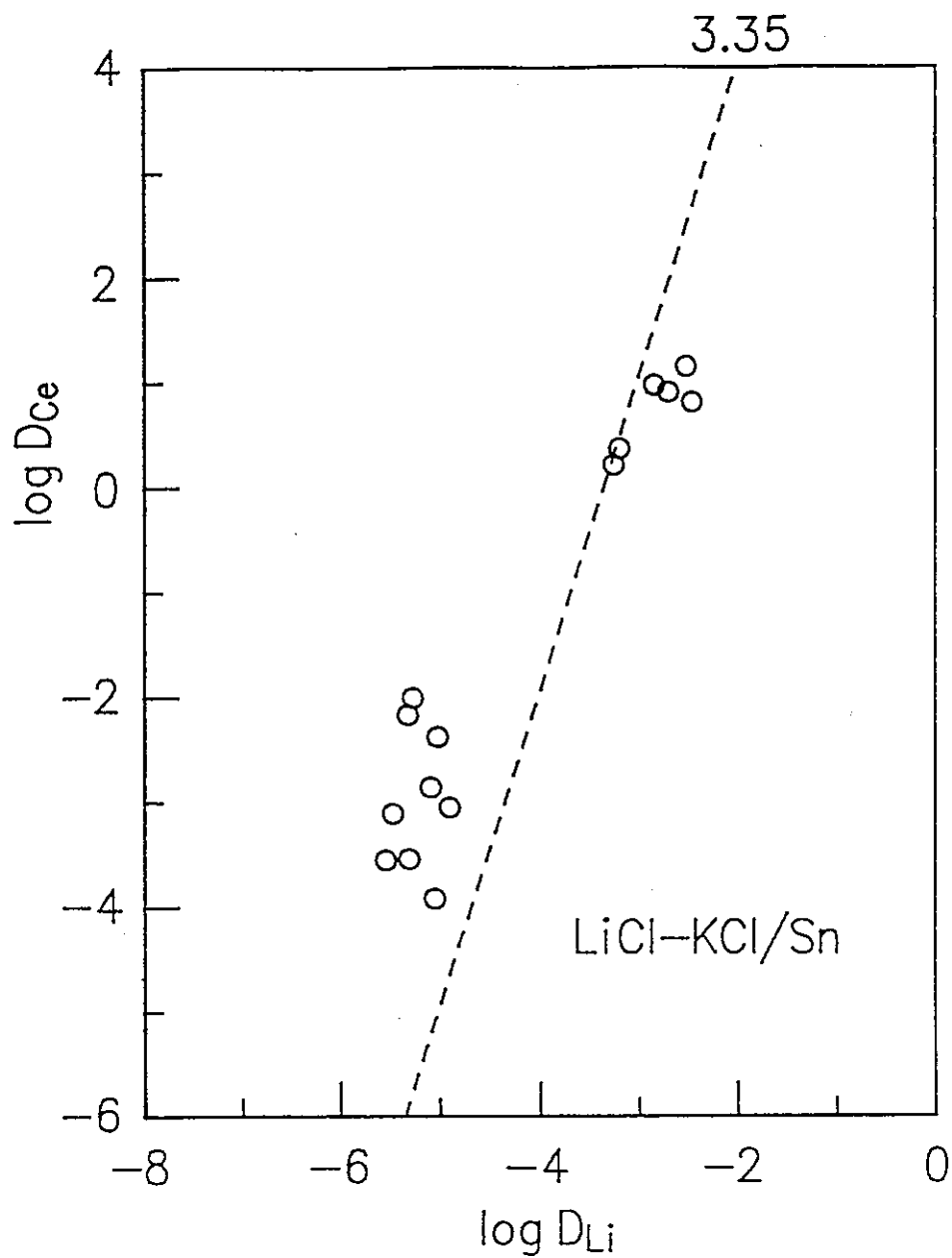


Fig. 1-2. D_{ce} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 873K).

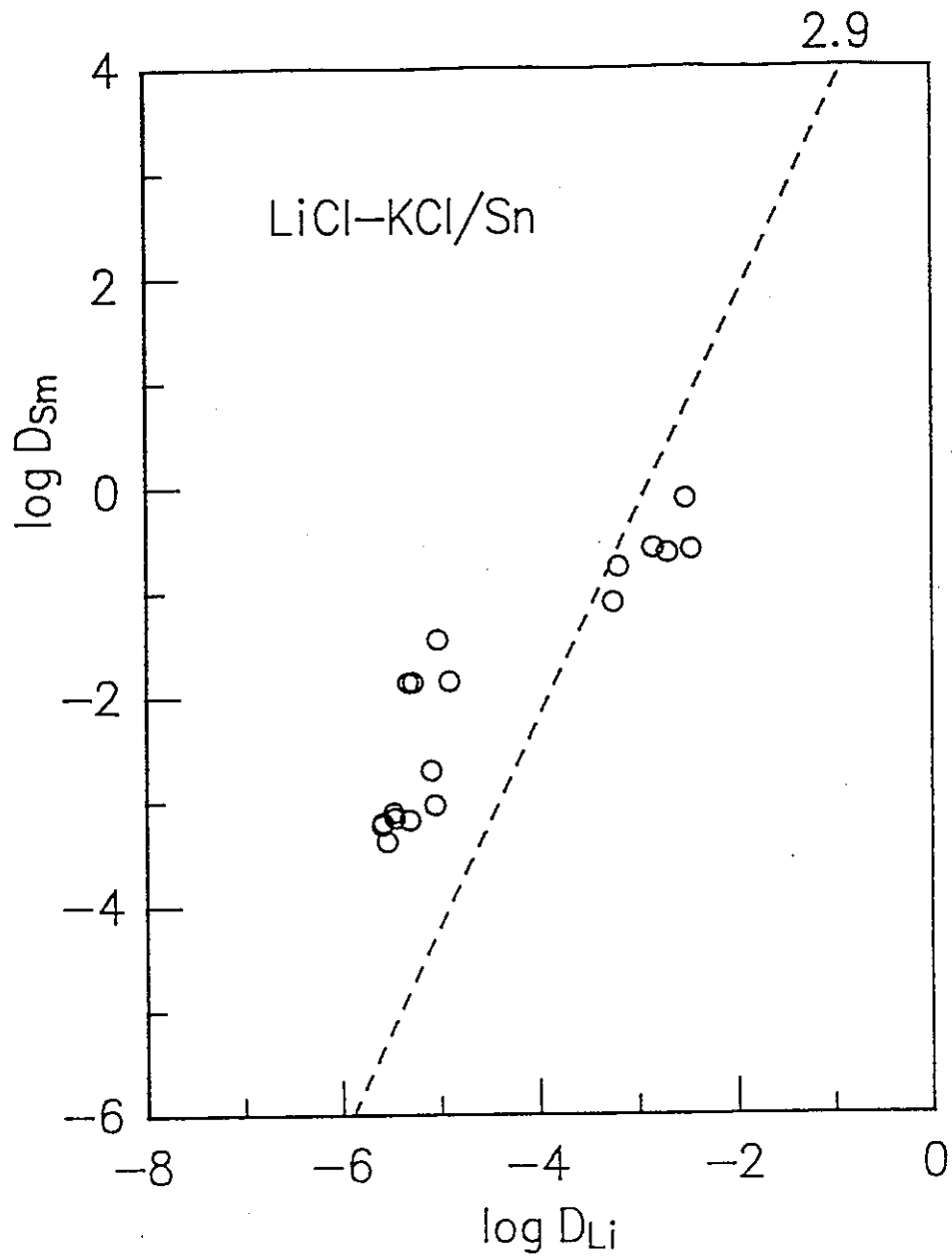


Fig. 1-3. D_{sm} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 873K).

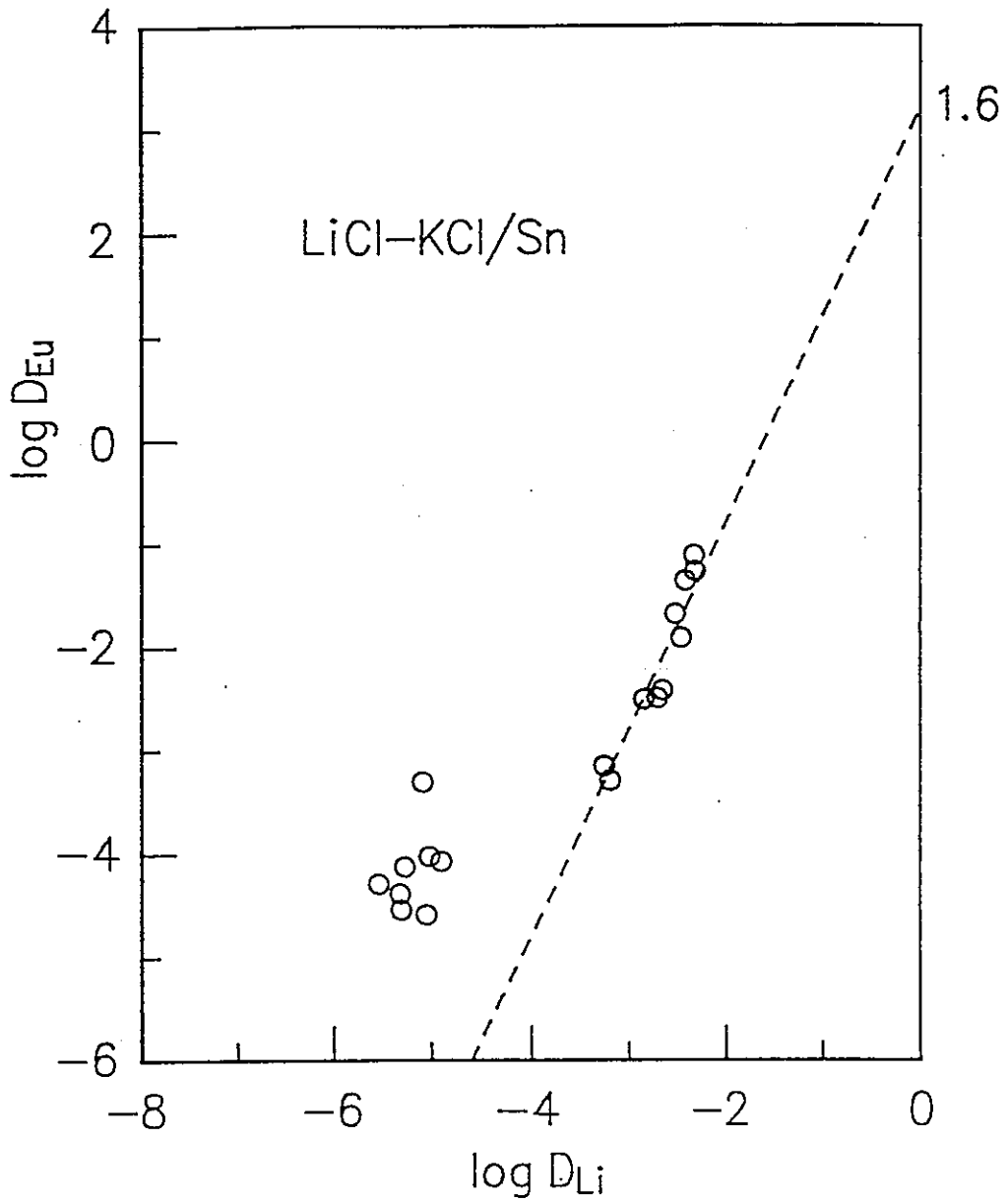


Fig. 1-4. D_{Eu} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 873K).

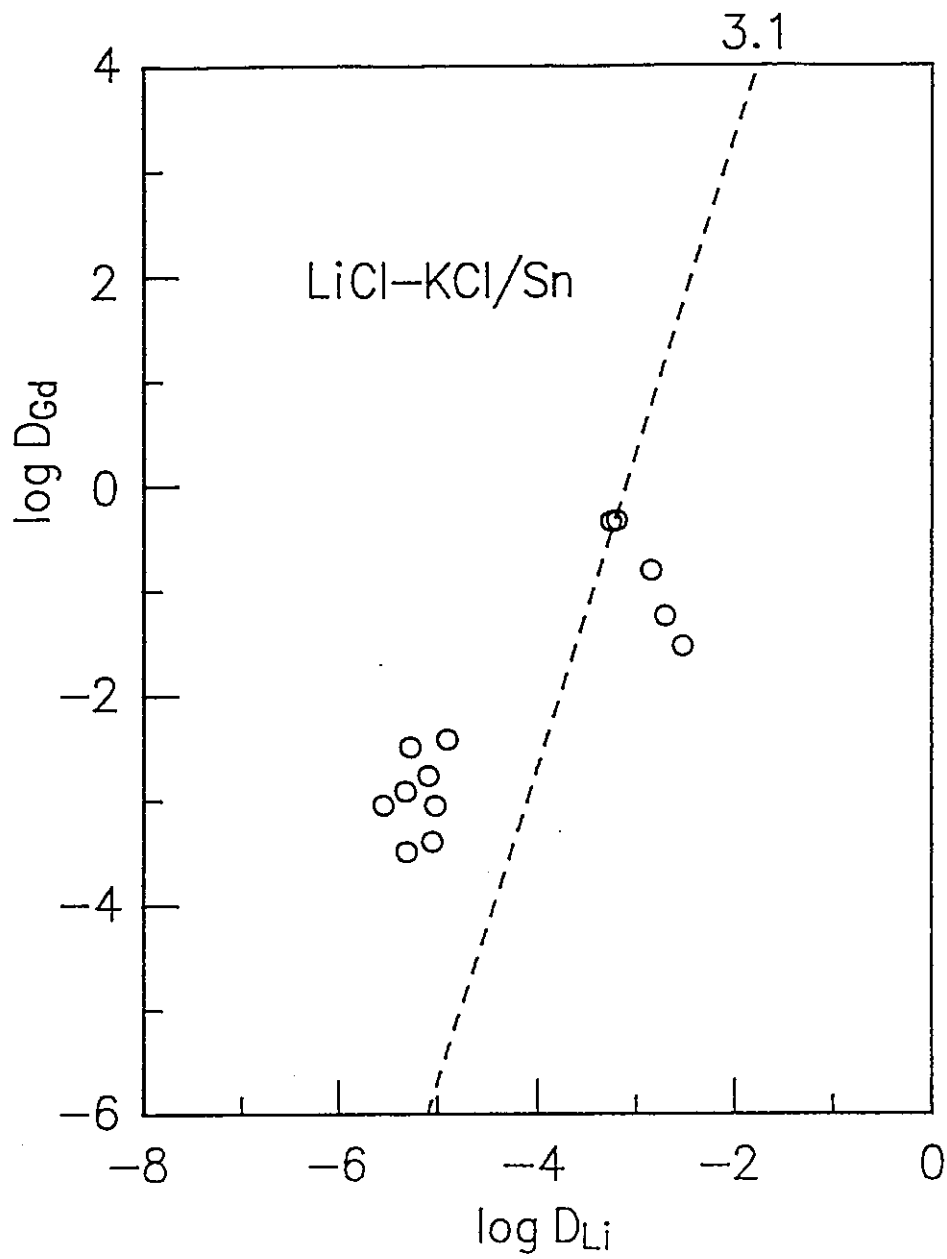


Fig. 1-5. D_{cd} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 873K).

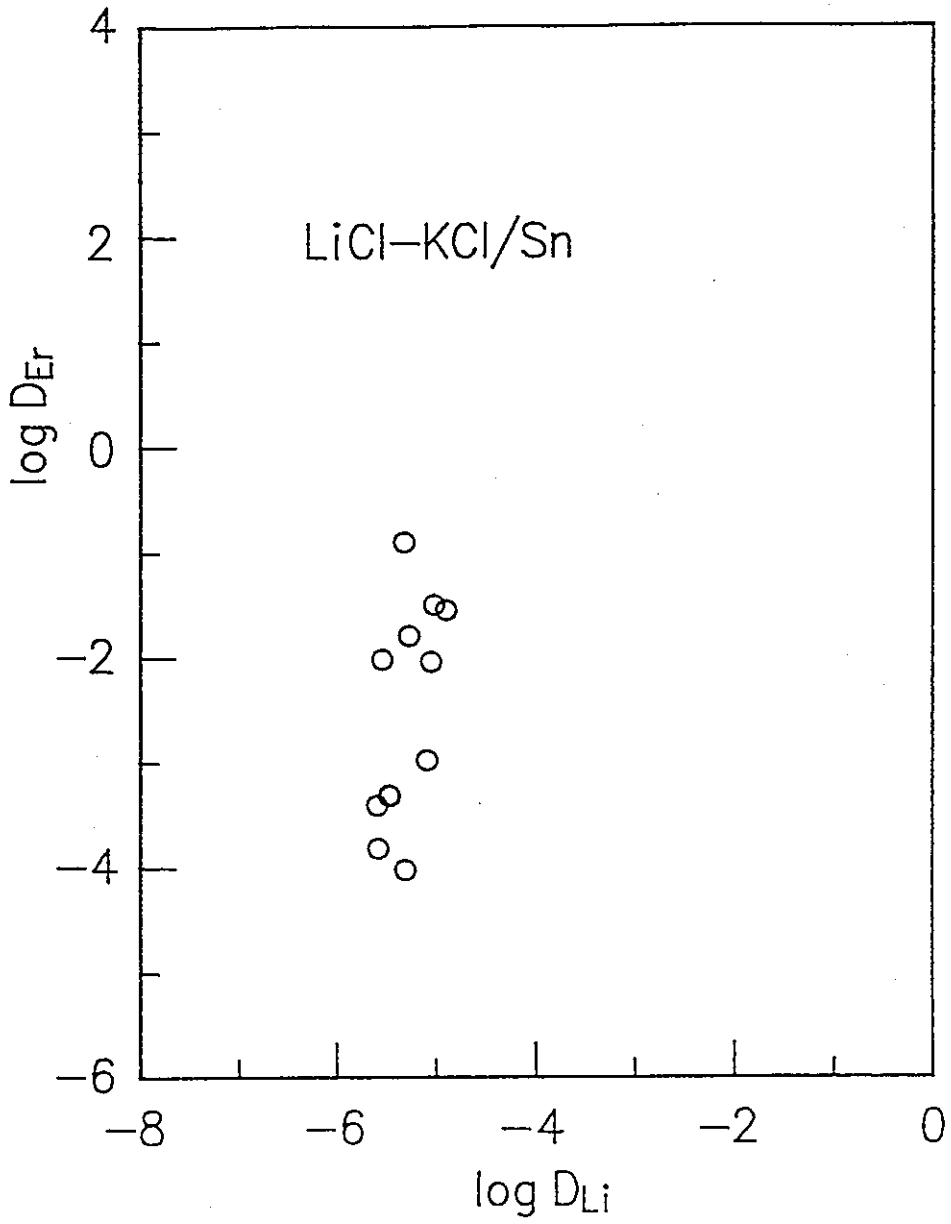


Fig. 1-6. D_{Er} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 873K).

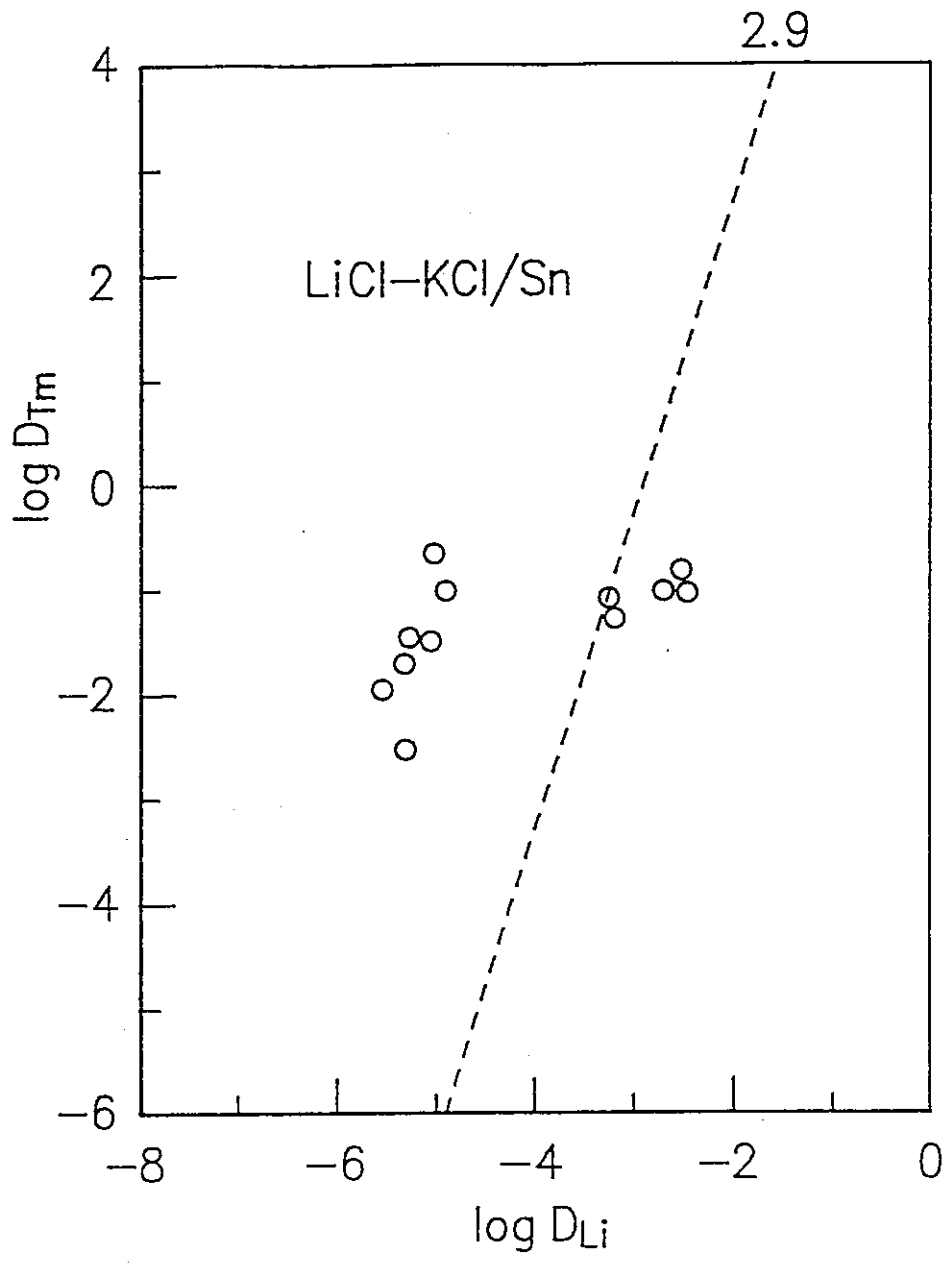


Fig. 1-7. D_{Tm} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 873K).

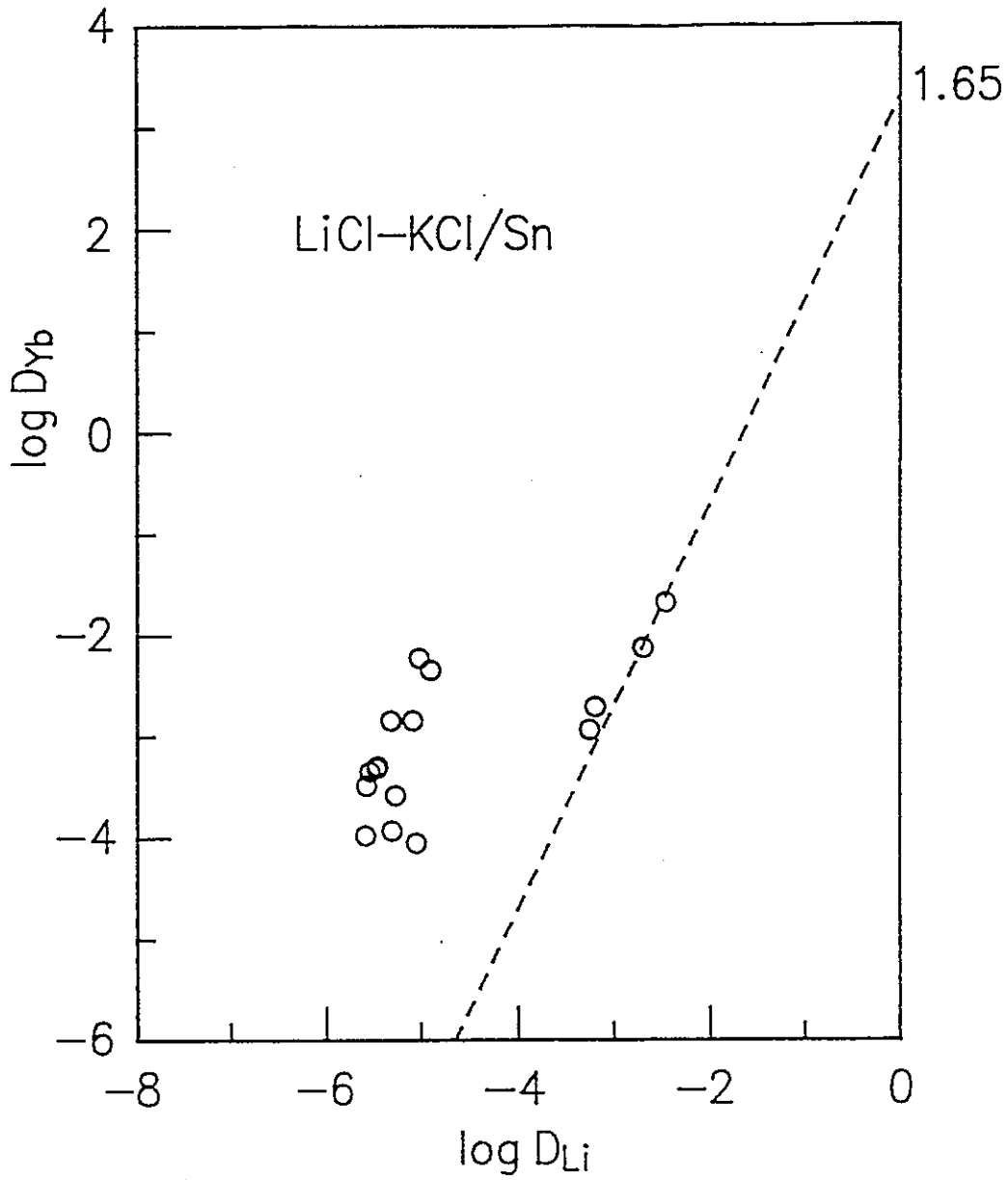


Fig. 1-8. D_{Yb} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 873K).

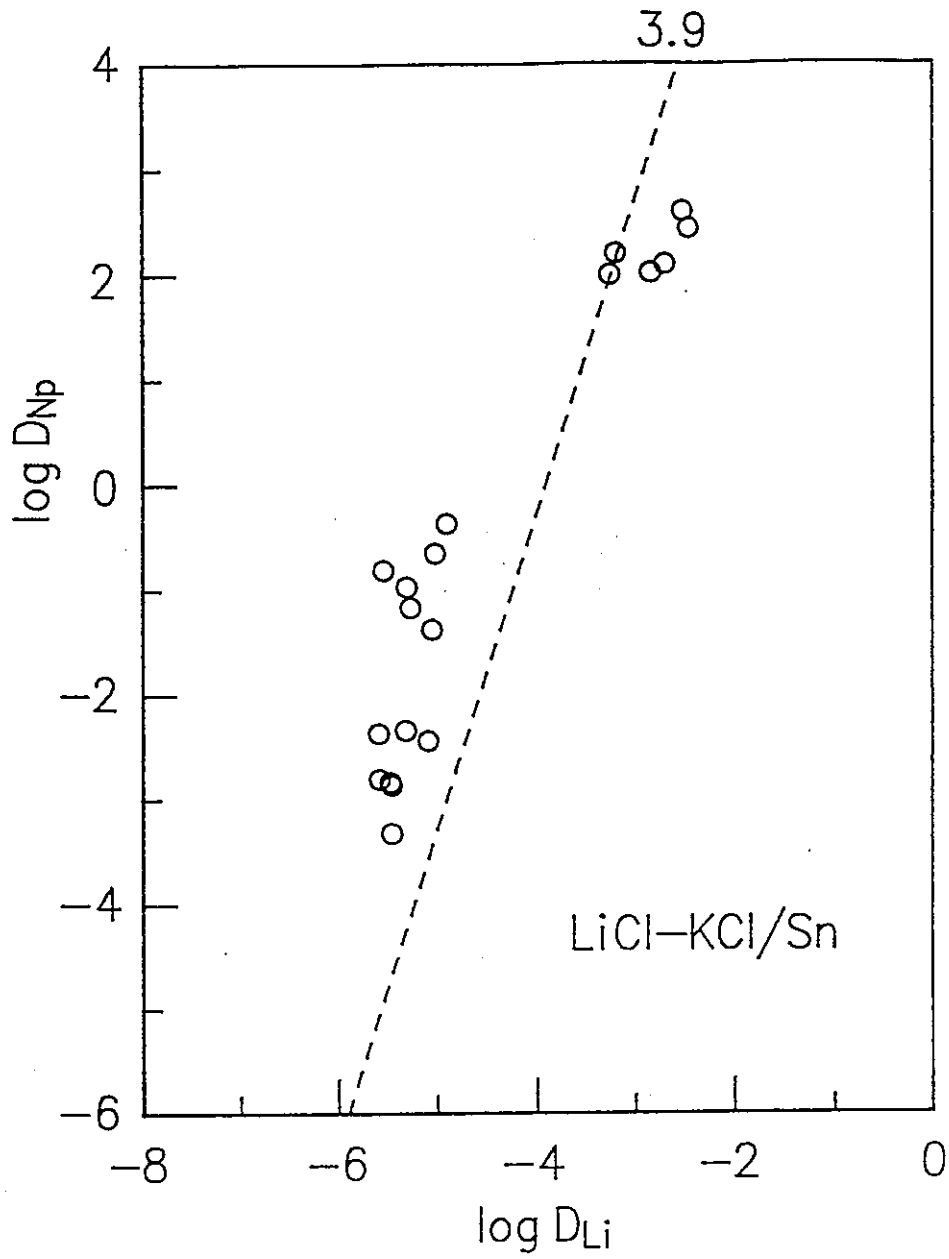


Fig. 1-9. D_{Np} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 873K).

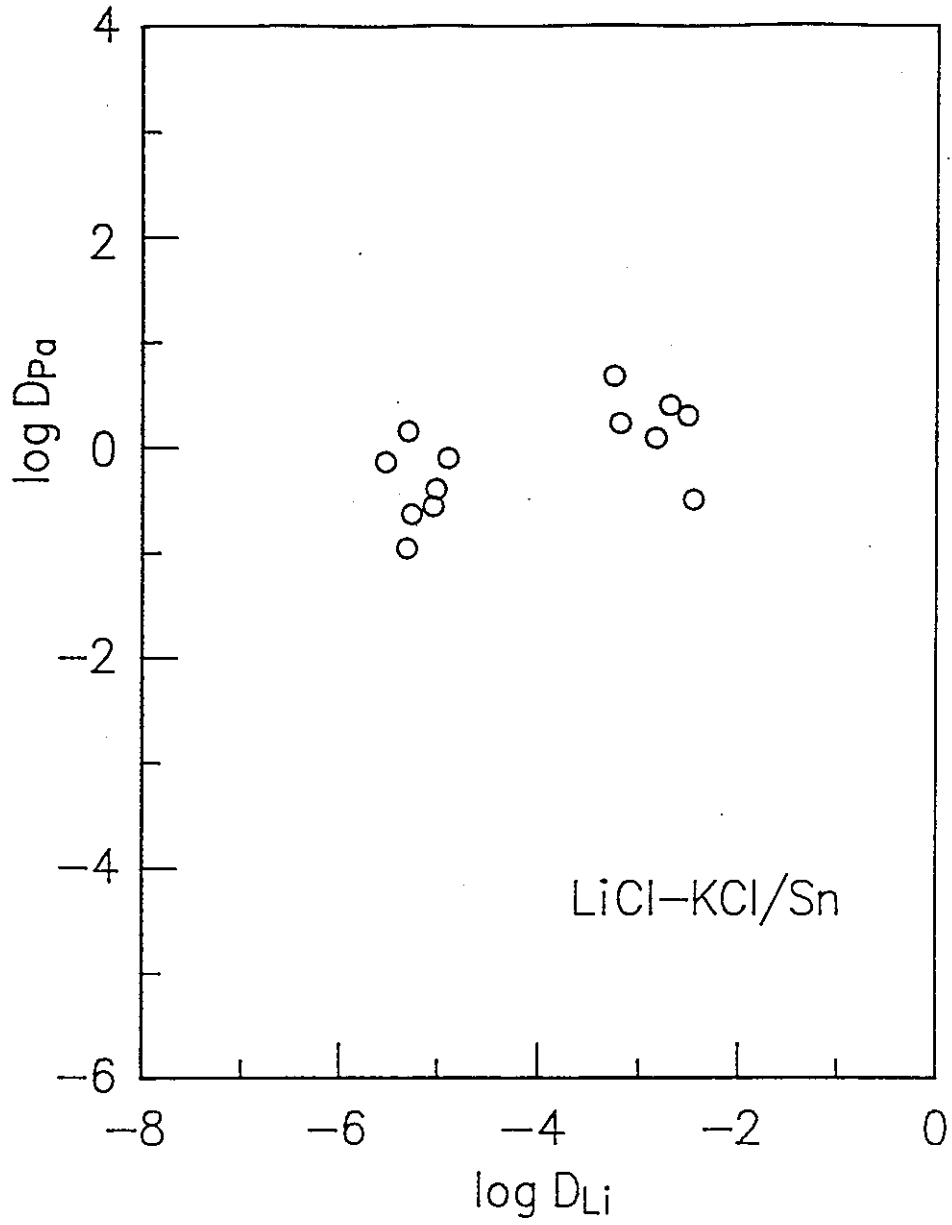


Fig. 1-10. D_{Pa} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 873K).

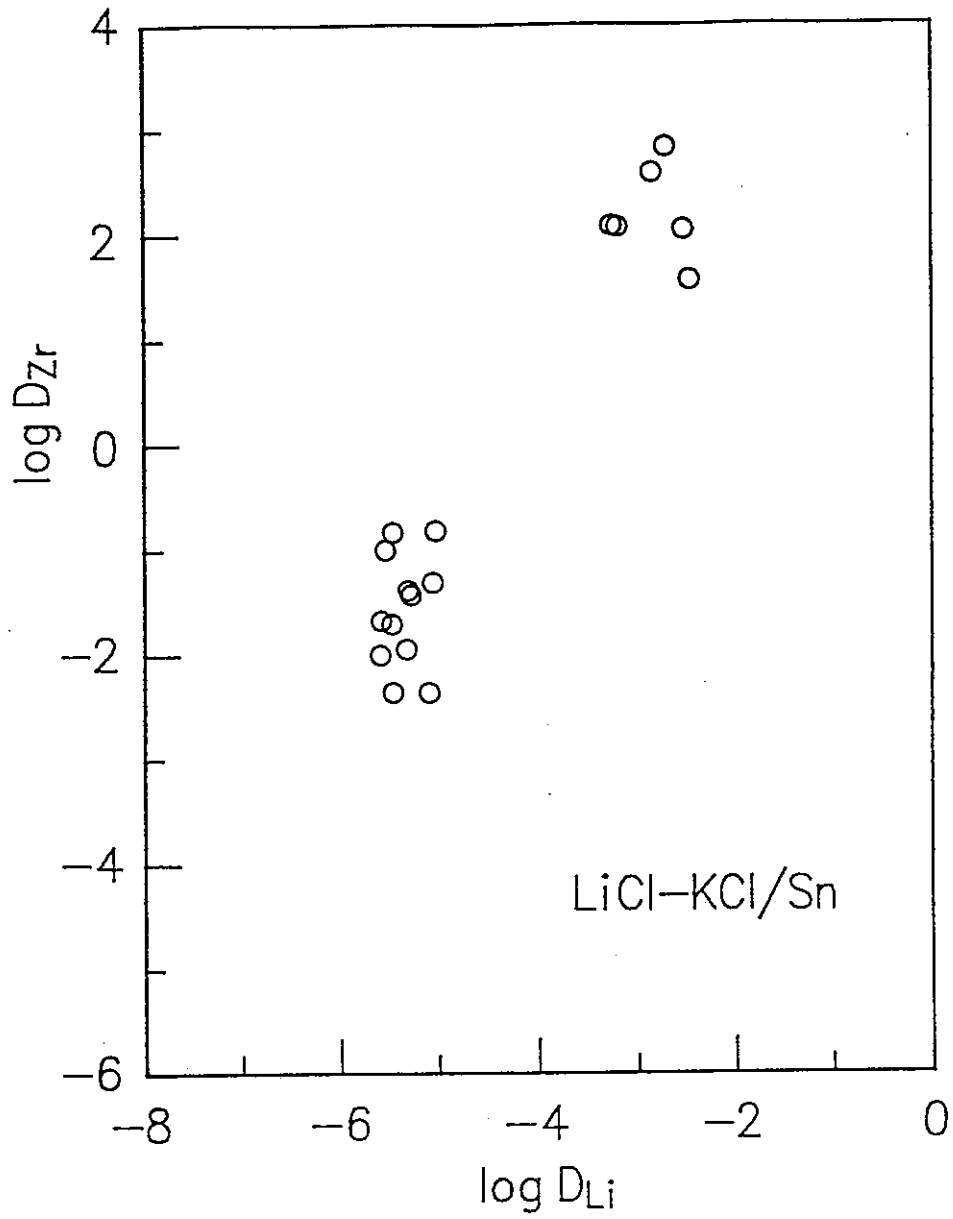


Fig. 1-11. D_{Zr} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 873K).

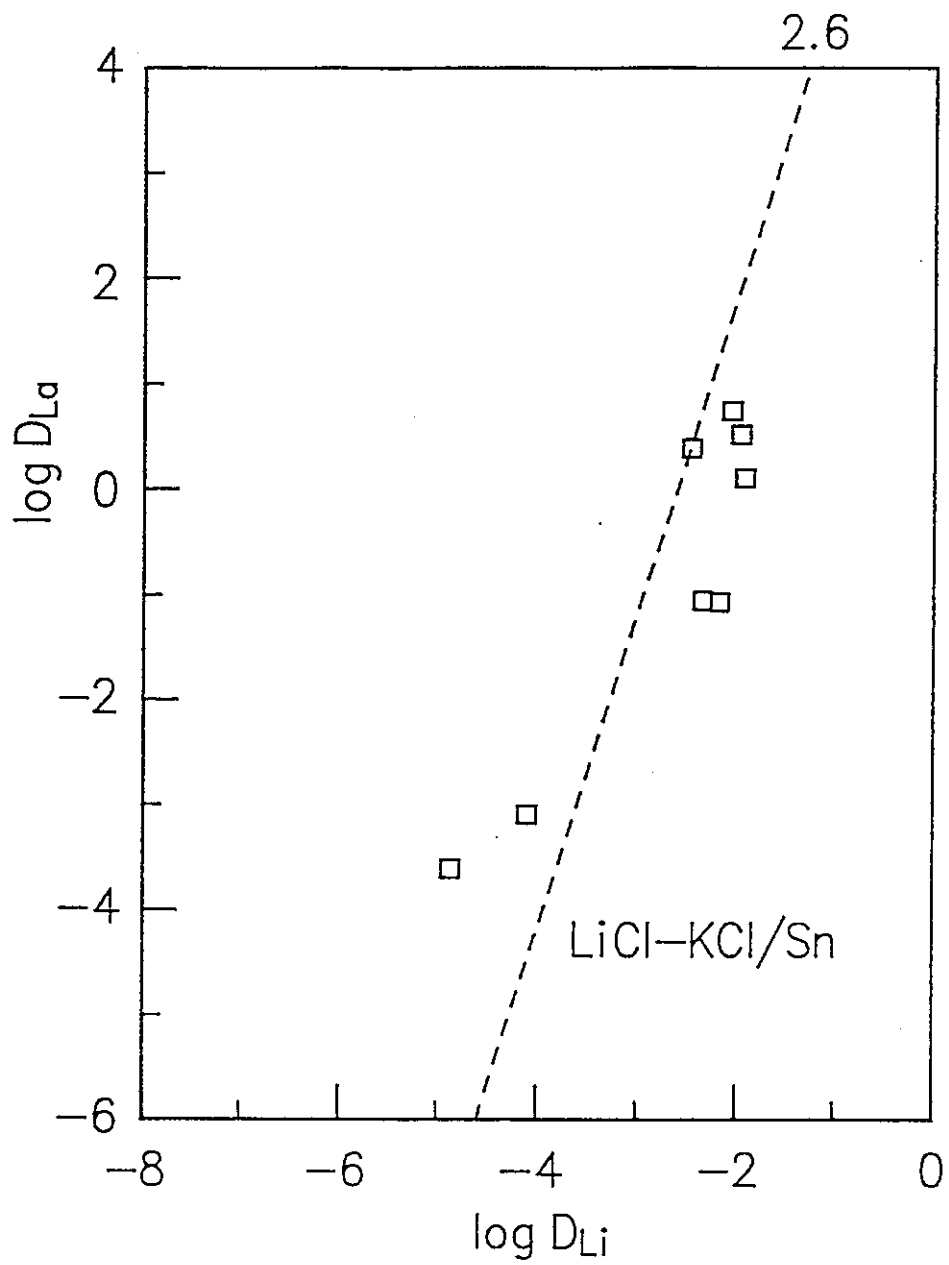


Fig. 2-1. D_{La} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 1073K).

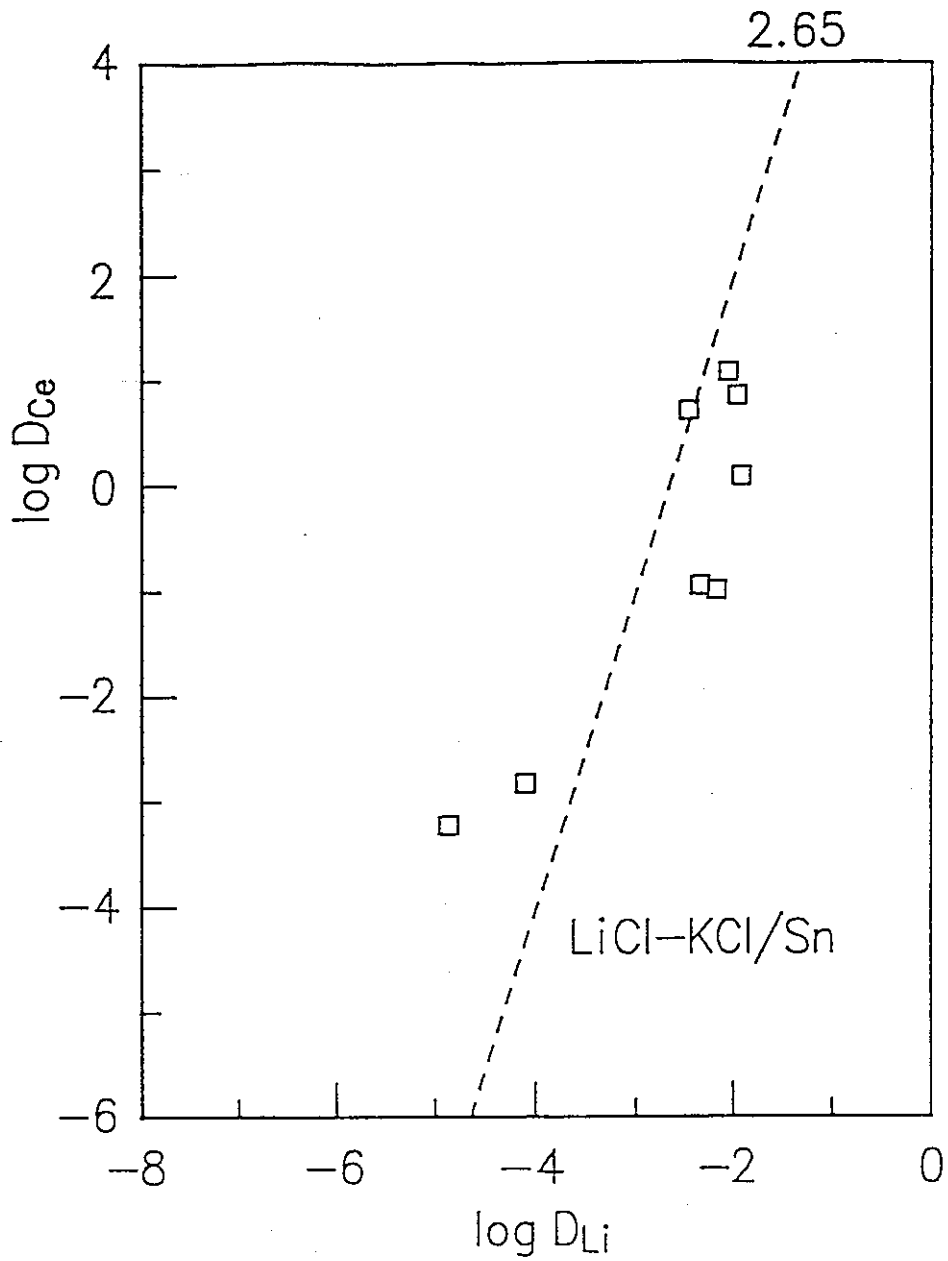


Fig. 2-2. D_{ce} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 1073K).

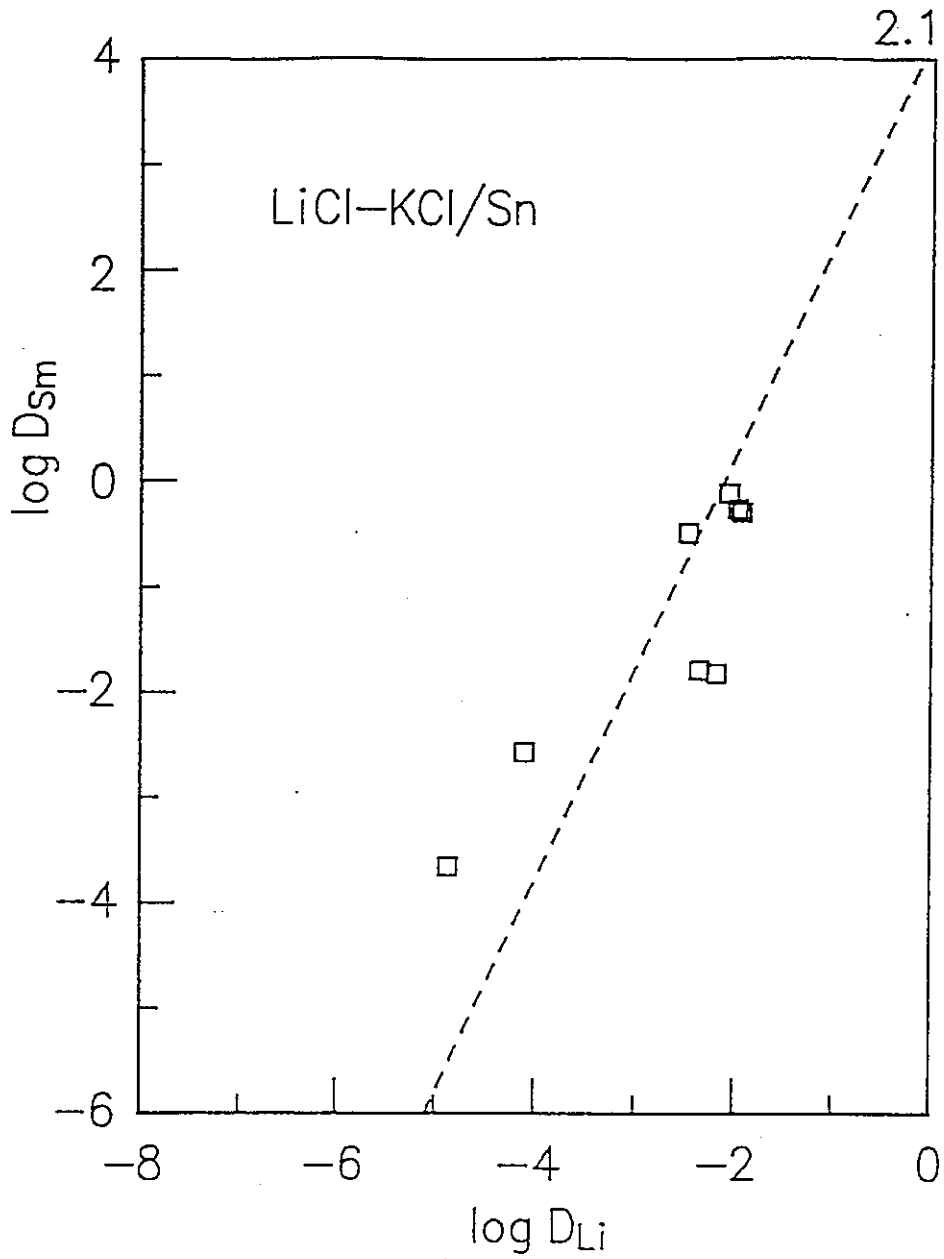


Fig. 2-3. D_{sm} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 1073K).

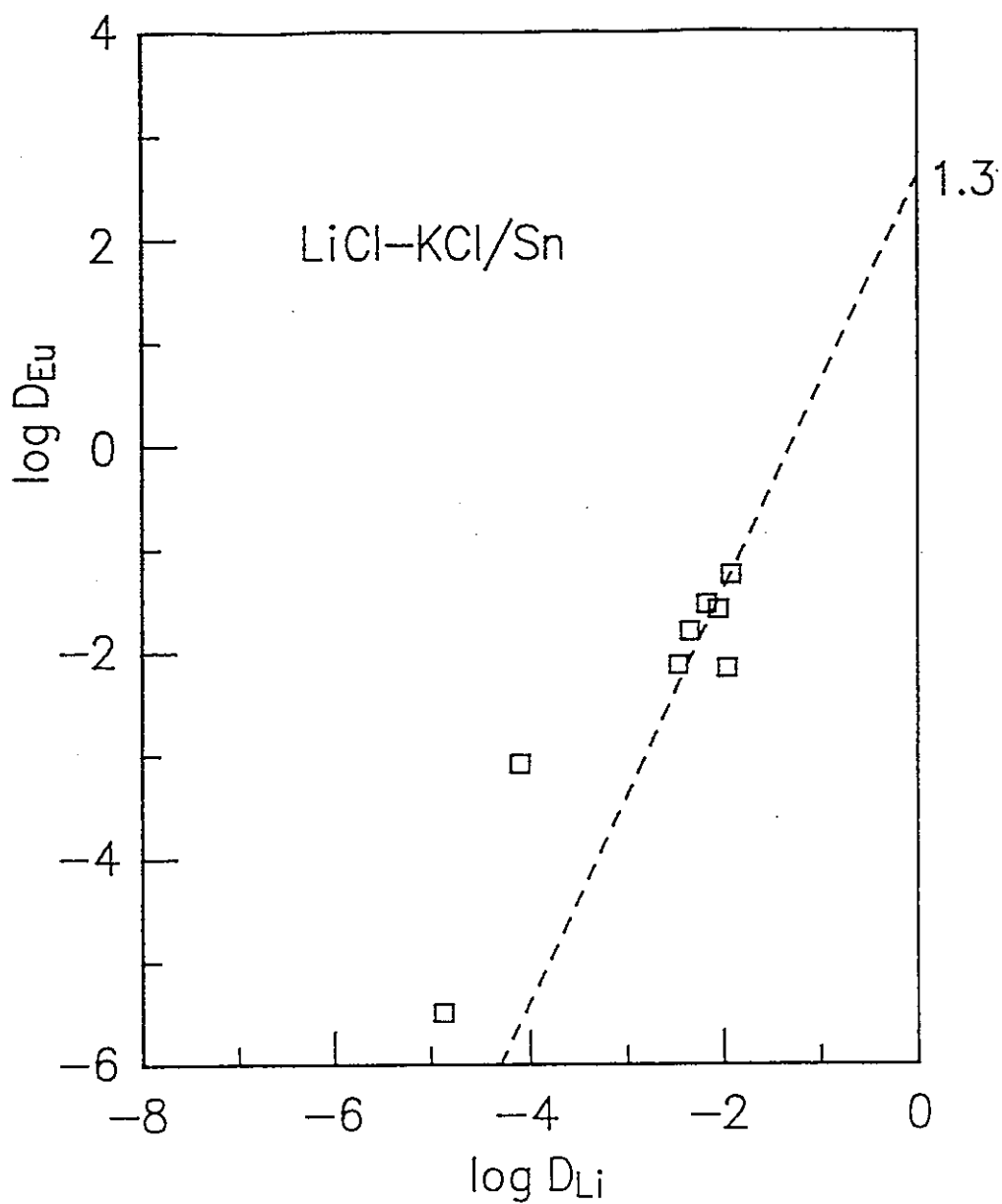


Fig. 2-4. D_{Eu} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 1073K).

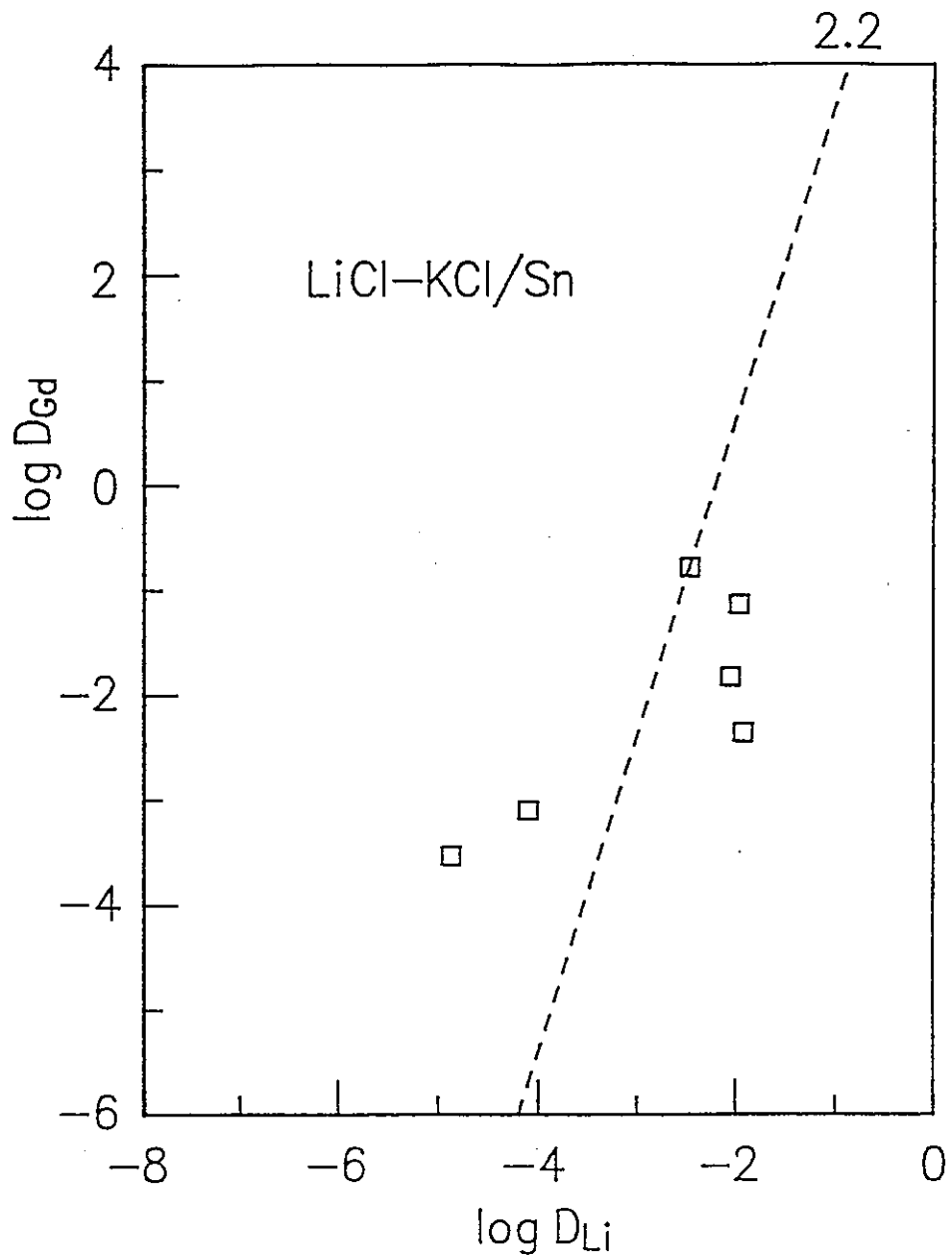


Fig. 2-5. D_{Gd} as a function of D_{Li}
 (LiCl-KCl/Sn at 1073K).

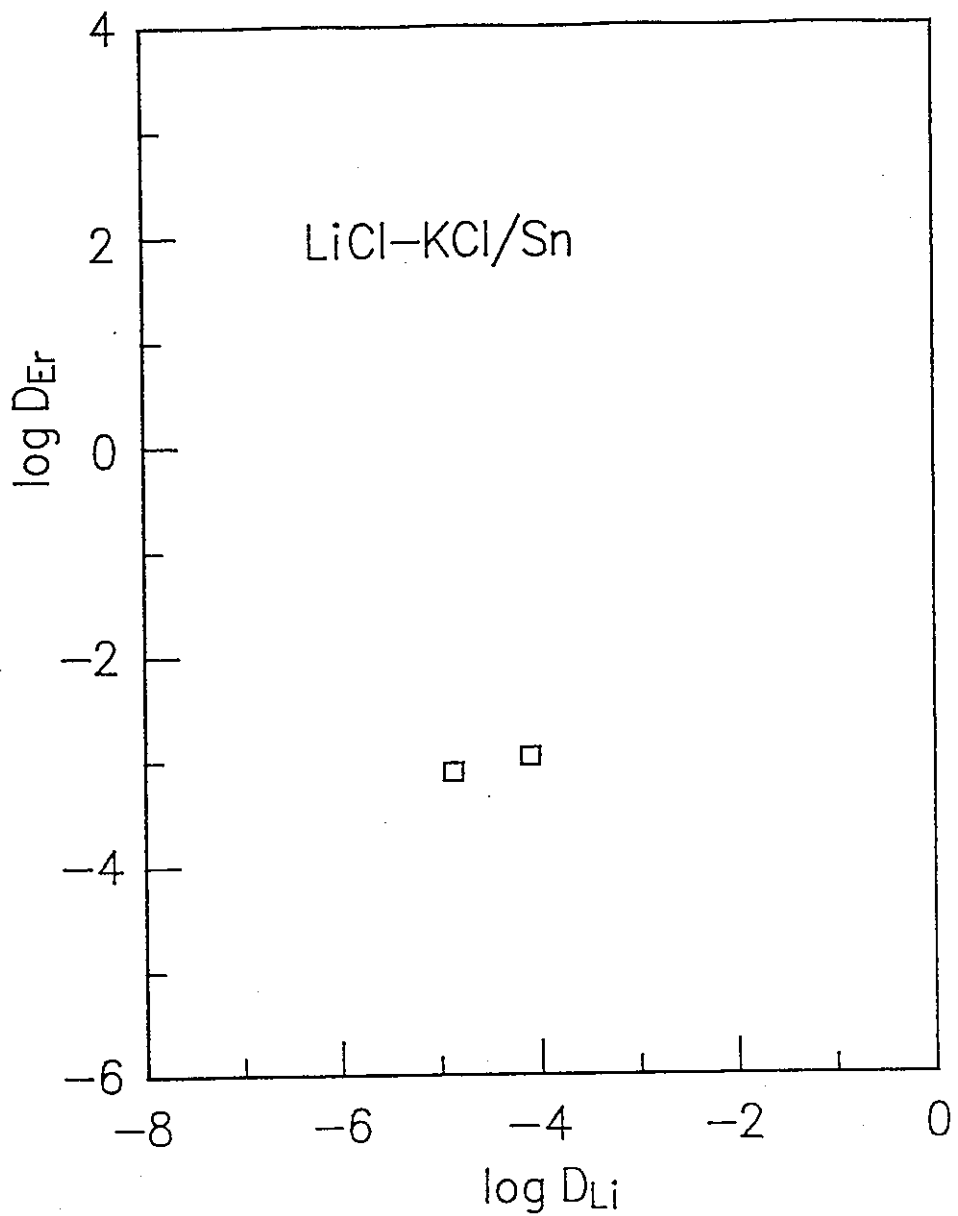


Fig. 2-6. D_{Er} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 1073K).

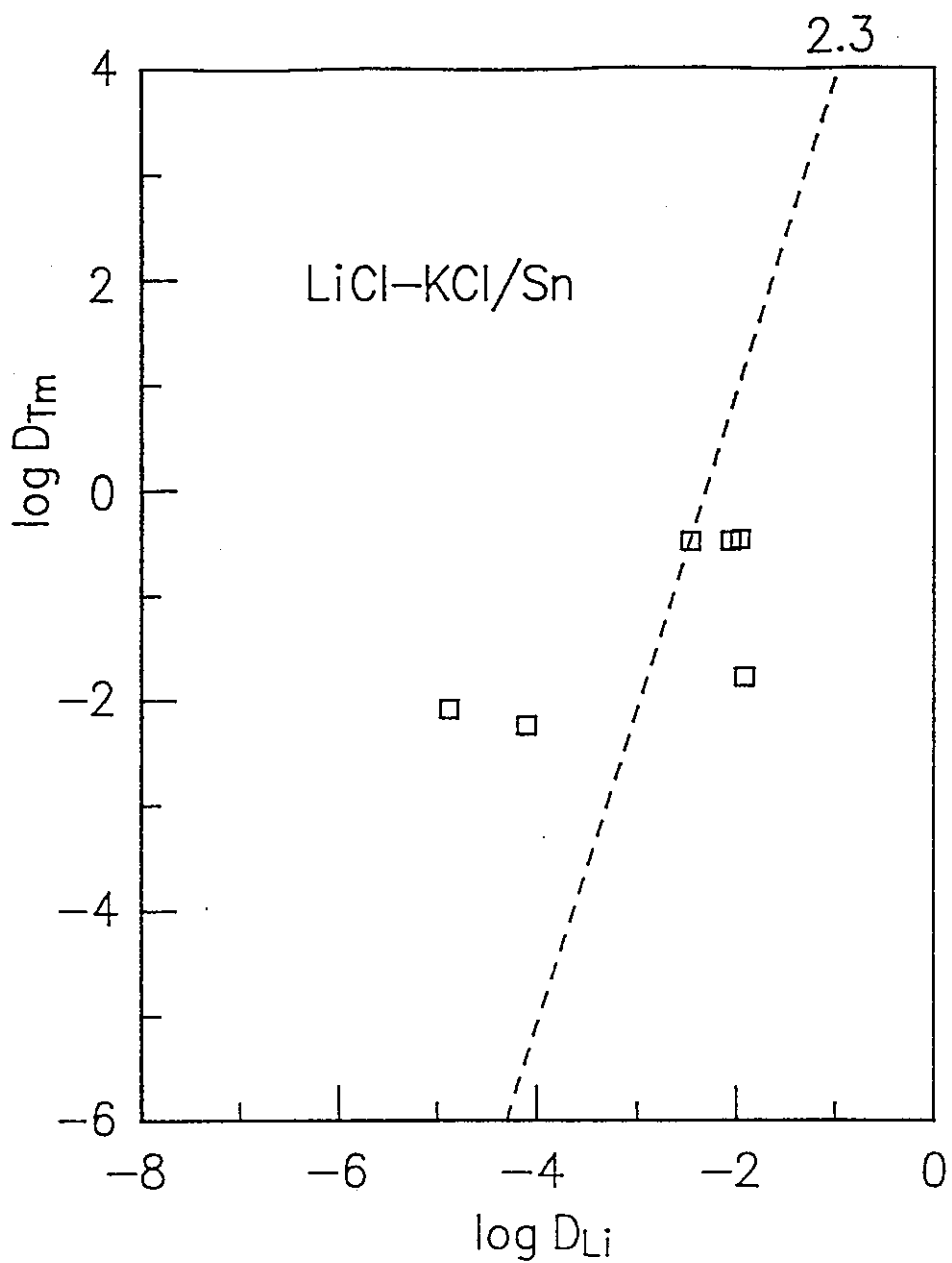


Fig. 2-7. D_{Tm} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 1073K).

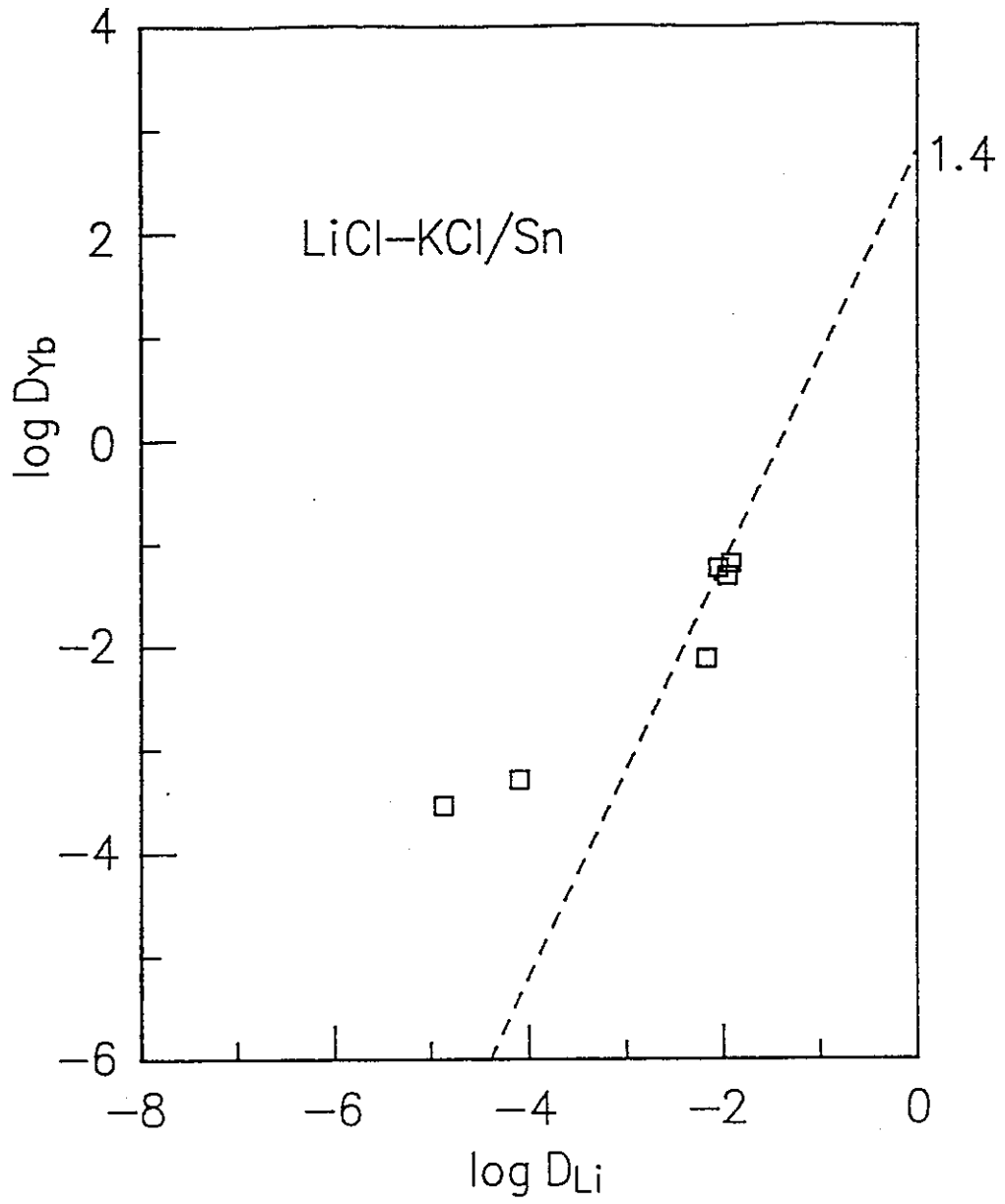


Fig. 2-8. D_{Yb} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 1073K).

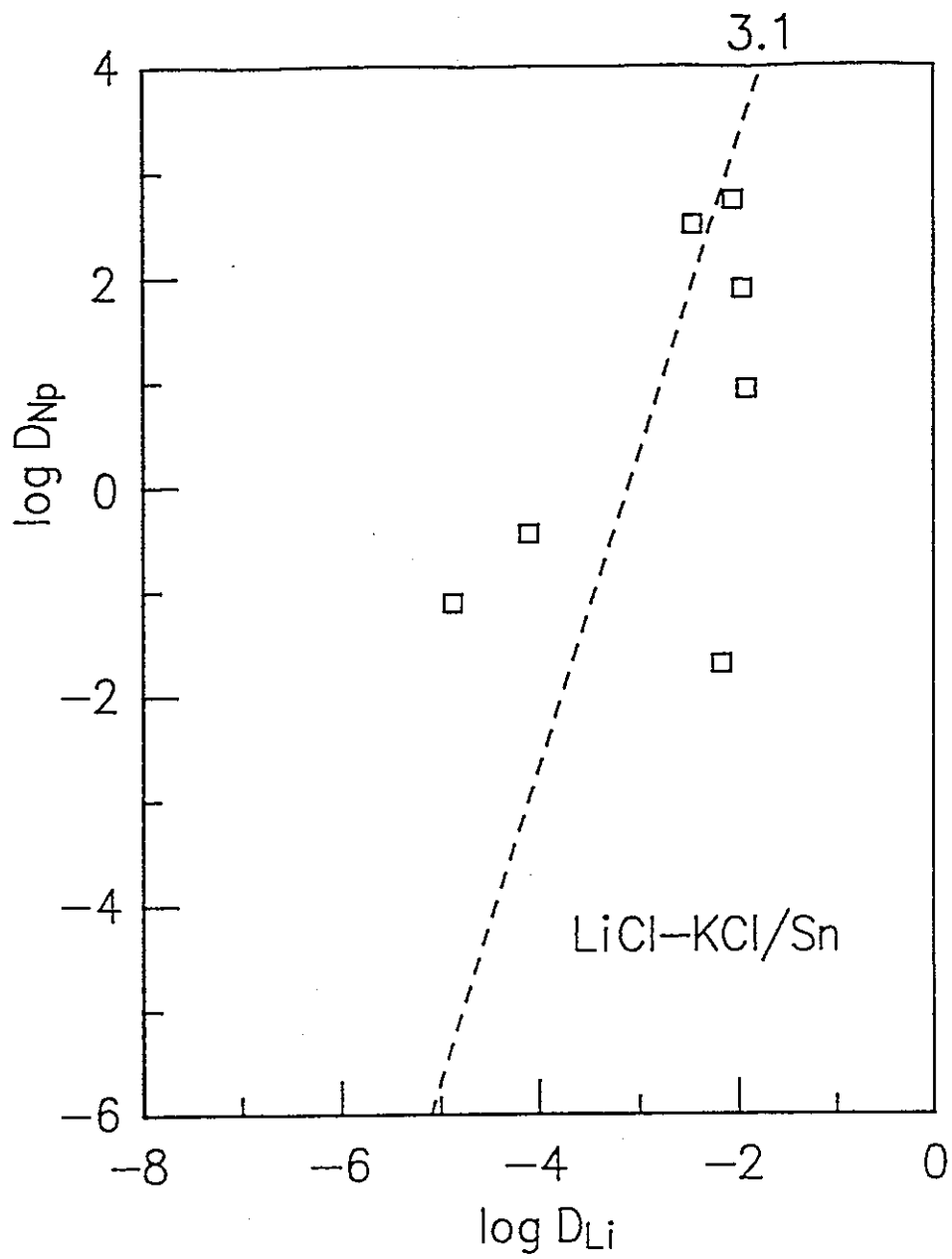


Fig. 2-9. D_{Np} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 1073K).

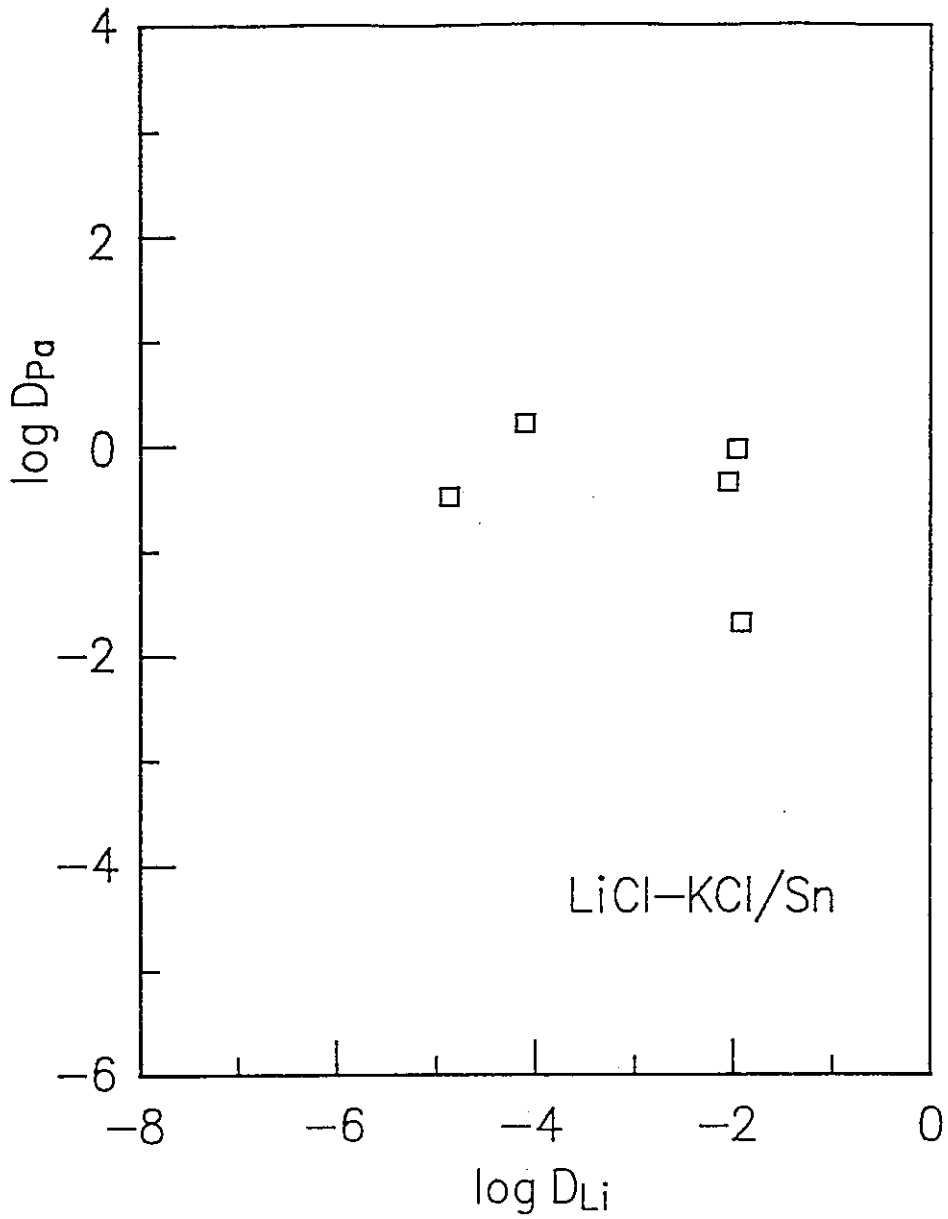


Fig. 2-10. D_{Pa} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 1073K).

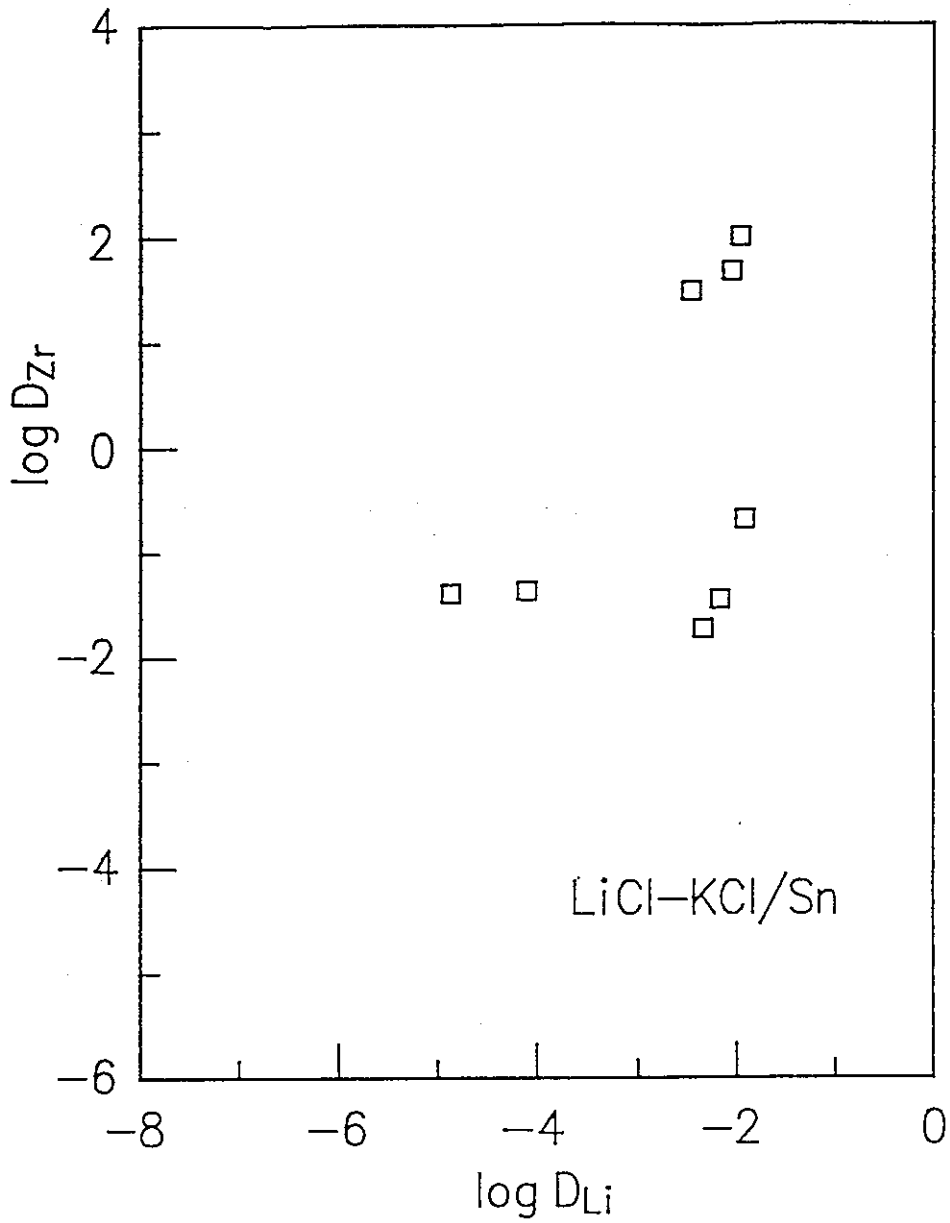


Fig. 2-11. D_{Zr} as a function of D_{Li}
(LiCl-KCl/Sn at 1073K).

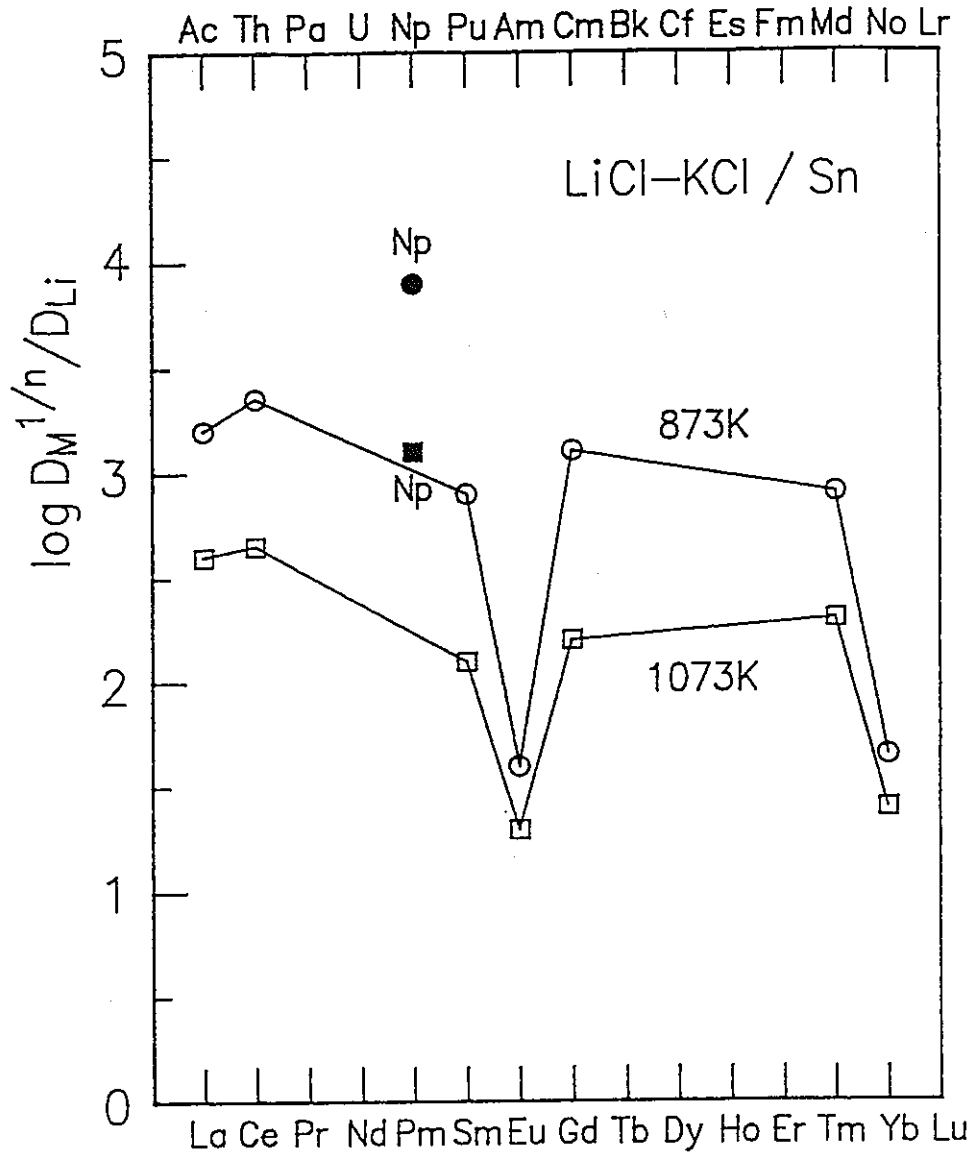


Fig. 3. Systematic behaviour of equilibrium distributions of actinide and lanthanide elements in LiCl-KCl/Sn at 873 and 1073K. Marks are experimental and curves are drawn for the aid of the eyes.

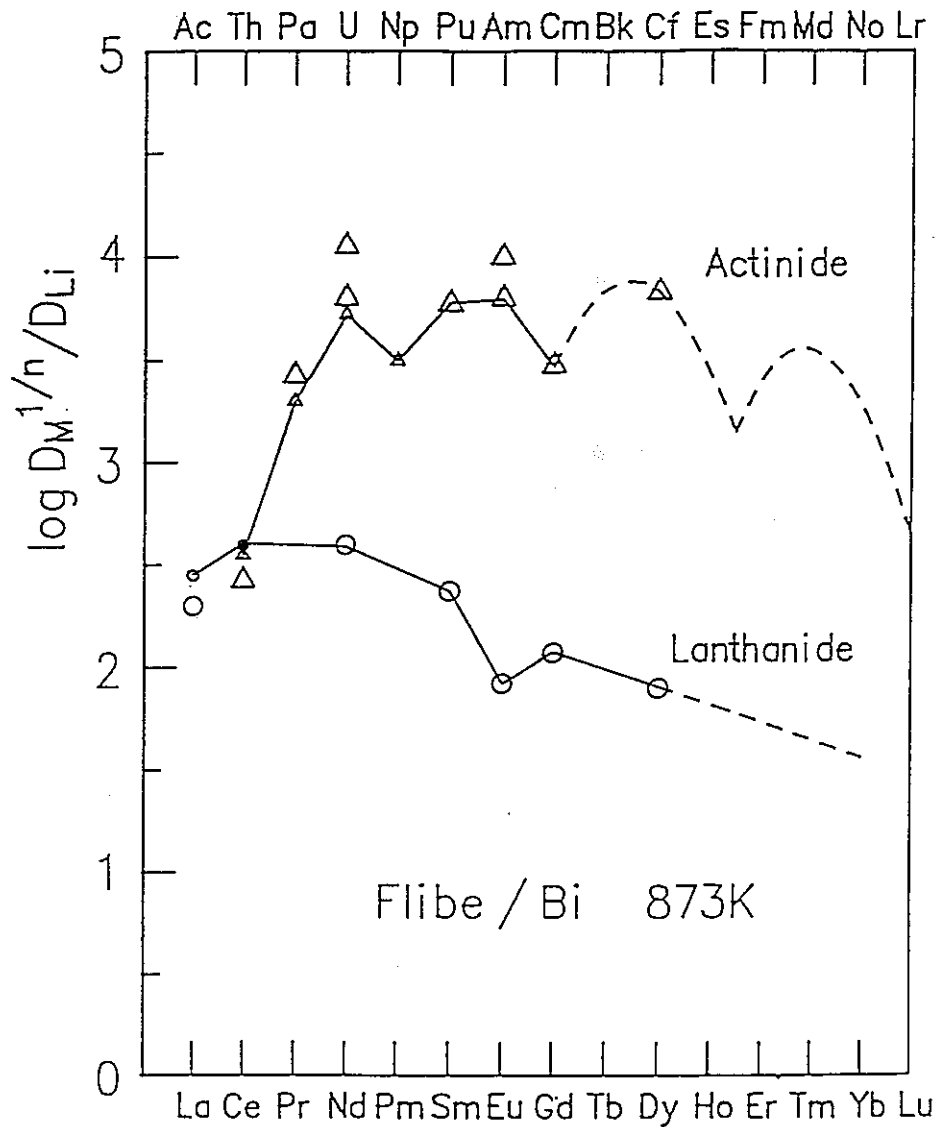


Fig. 4. Systematic behaviour of equilibrium distributions of actinide and lanthanide elements in $\text{LiF-BeF}_2/\text{Bi}$ at 873K. Marks are experimental[4-7] and curves are drawn for the aid of the eyes.