

有用金属回収・利用技術検討会  
平成5年度報告書

1994年3月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to:Technology  
Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development  
Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development  
Corporation)

1994年3月

## 有用金属回収・利用技術検討会 平成5年度報告書

明珍 宗孝 \*

### 要 旨

有用金属回収・利用技術検討会の平成5年度の活動について概要、議事録、配布資料等を取りまとめた。

---

\* 核燃料技術開発部 先端技術開発室 (取りまとめ担当)



## 1. はじめに

有用金属回収・利用技術研究についてはいわゆるオメガ計画の研究項目のひとつとして取り上げられ、使用済燃料中に含まれる白金族元素等の有用金属を回収し、利用する技術の構築を目指した研究開発を行ってきた。また、その過程においては原子力におけるブレークスルーを生み出すような課題への挑戦も期待されている。

本研究開発を進めるにあたっては大学、産業界等の専門家の意見・示唆を仰ぎつつ、事業団における研究計画の策定及び研究の実施等を効果的・効率的に行うことを目的として、昭和62年度より有用金属回収・利用技術検討会を組織し、活動を行ってきた。昭和62年度より平成3年度までの5年間の活動により回収工程を主体とした検討を進め、一定の成果を得た。次段階として鉛抽出されたFP白金族を分離回収することをひとつの目標として検討することとし、本検討会を平成5年度より再開した。また、今後は利用技術についてもより積極的に検討していくこととしている。

本報告書は平成5年度の活動について内容、議事録、配布資料等を取りまとめたものである。

## 2. 平成5年度活動の概要

### 2.1 検討会予備会議（平成5年3月5日開催）

検討会を再開するにあたり予備会議を設け、これまでに得られた成果についてレビューを行った。その後、第2期検討会の進め方について議論を行い、ホットでのデータ取得の重要性について確認した。

### 2.2 第21回検討会（平成5年5月18日開催）

松井委員より五元系模擬不溶解残渣の硝酸溶解特性について、四元系よりも溶解速度は速まるとの報告があった。

堂免委員より層状構造を持った光触媒についての研究の紹介があった。

住友金属鉱山(株)より鉛抽出された白金族を分離回収する方法としてキューペレーションを利用した方法の提案がなされた。また、若干のコールド試験の結果もあわせて報告された。本法はホットセルでの回収実験にも対応可能と考えられることから、白金族元素の分離回収法として検討する価値があると考えられる。

動燃からはヨウ素等を利用した模擬不溶解残渣の溶解特性について報告を行い、ヨウ素酸でのRuの溶解量が大きいことを示した。

### 2.3 第22回検討会（平成5年8月10、11日開催）

2日間にわたって開催し、第1日目は施設見学を行った。石川島播磨重工業(株)技術研究所において、委託実験に使用中のルテニウム回収試験装置の視察を行った。

岩瀬委員より液体金属抽出法の冶金学的検討結果の紹介があり、状態図を利用した抽出挙動の予測が有効な手段となりうることが示された。

石川島播磨重工業(株)は高レベル廃液から白金族元素を回収する方法として水銀電極を用いた方法に取り組んでおり、基礎的な電解試験の結果について紹介された。また、オゾン酸化法によるルテニウム回収技術について、前日に視察した装置を用いて実施されたコールド試験の状況がビデオにより報告された。

#### 2.4 第23回検討会（平成6年2月8日開催）

三菱マテリアル㈱より超臨界抽出技術の開発の現状と原子力への応用例、金属元素抽出への適用の見通し等について紹介された。

須藤教授（核融合研）より、核融合炉からのガンマ線を半導体に照射し水素製造を行う方法について概念検討の結果が報告された。これにより核融合炉壁の温度上昇を抑え、核融合炉の総合効率の向上に大きく寄与することが示された。

動燃より半導体放射線触媒による水素製造法の原理実証試験として実施した大線量ガンマ線照射試験の結果を報告した。本法により非常に高い量子収率で水素製造が行える可能性があることを示した。

平成5年度有用金属回収・利用技術検討会構成員

- 委員 : 岩瀬 正則 (京都大学工学部)  
委員 : 田辺 哲朗 (大阪大学工学部)  
委員 : 堂免 一成 (東京工業大学資源化学研究所)  
委員 : 戸嶋 直樹 (東京大学工学部)  
委員 : 松井 恒雄 (名古屋大学工学部)  
委員 : 森山 裕丈 (京都大学工学部)  
委員 : 中平 弘 (住友金属鉱山(株))  
委員 : 八田 昌久 (石川島播磨重工業(株))  
委員 : 半沢 正利 (三菱マテリアル(株))  
委員 : \*高橋 武士 (動燃 核開部)  
委員 : 和田 幸男 (動燃 核開部)  
委員 : 堀江 水明 (動燃 核開部)  
委員 : 大内 仁 (動燃 環開部)  
委員 : 山田 一夫 (動燃 環開部)  
委員 : 山口 大美 (動燃 核開部)  
顧問 : 内藤 奎爾 (名古屋大学名誉教授)  
オブザーバー : 樫原英千世 (動燃 本社サイクル部)  
オブザーバー : 中村 寿 (動燃 本社サイクル部)  
オブザーバー : 長谷川 信 (動燃 本社サイクル部)  
オブザーバー : 桐嶋 健二 (住友金属鉱山(株))  
オブザーバー : 綾部 統夫 (石川島播磨重工業(株))  
事務局 : 明珍 宗孝 (動燃 核開部)  
事務局 : 大木 耕一 (動燃 本社サイクル部)

\*主査



(1) 議事録

平成 5 年 3 月 9 日  
動燃事業団

有用金属回収・利用技術検討会予備会議議事録

1. 日 時 平成 5 年 3 月 5 日 13:45 ~ 15:50
2. 場 所 商工会館 7 階会議室 (東京都千代田区霞が関 3-4-2)
3. 出席者 顧問：内藤  
(敬称略) 委員：森山、松井、田辺、堂免、八田、中平、和田、堀江、  
山田、山口  
オブザーバー：綾部、桐嶋、谷  
事務局：明珍、大木
4. 議 題
  - (1)予備会議の目的について
  - (2)これまでの成果と今後の研究計画案
  - (3)動燃での研究開発における課題について
  - (4)第 2 段階の本会の進め方
  - (5)その他の協議
5. 配付資料
  - (1)有用金属回収・利用技術検討会予備会議議題  
—— 検討会第 2 段階の実施案について ——
  - (2)有用金属回収・利用技術開発について  
—— これまでの成果と今後の研究計画案 ——
6. 議事概要
  - (1)予備会議の目的について  
動燃本社フロンティア室室長谷より挨拶の後、本検討会の第 2 段階の  
実施方策検討のため予備会議を設定した旨動燃より説明し、了承された。
  - (2)これまでの成果と今後の研究計画案  
配付資料(2)に基づき動燃より過去 5 年間の成果と今後の研究計画案に  
ついて説明した。主な質疑、コメントを以下に記す。

- (和田) 磁気分離研究については平成5年度より電総研との共同研究を予定しており、資料にて説明したスケジュールよりも1年前倒しになる。また、湿式での相互分離ホット試験はC P F許認可終了後となるので、平成6年度からとなる。以上訂正しておく。
- (内藤) 液中有用金属の固形化回収はフィルターで回収できなかったものをさらに回収するための技術か。
- (和田) 溶解しているものを沈殿凝集させたり、光析出法により回収する技術である。
- (内藤) パラジウムの同位体分離について、Pd-105の結果はPd-107の分離に直接外挿できるのか。
- (山口) 基本的にはそうであるが、実残渣の場合Pd-105とPd-107の含有割合はともに20%程度であり、レーザーの線幅を狭くして、Pd-107のみを分離する必要がある。
- (内藤) 水分解試験の進捗状況は如何。
- (和田) Am-241の密封線源を用いた実験では良好な結果は得られなかった。線量的な理由か、触媒側に問題があるのかを明確にする必要があるため、水銀ランプと線源との両方での照射が可能なセルを用いた試験を準備しているところである。
- (内藤) ホット準工学試験の規模としてはどの程度のものを考えているのか。
- (和田) 現状では1バッチ当たり1g程度の実残渣を用いて実験を行っている。これの10倍ないし100倍程度の規模が想定される。実施場所としてはO T L、R E T F (フェーズII) が考えられる。
- (堂免) 光C S Dについて、Ru及びRhが析出しない理由は何か。そんなに難しくはないはずである。
- (和田) 三菱重工での試験によればRu及びRhは析出しない結果となっている。さらに考察が必要であろう。
- (内藤) 配付資料(2)の回収工程概念フロー図中にはRuの回収率については記載されているが、他の元素についても記入すること。また、鉛抽出に関して二相分離が不完全という問題があるとのことだが、工学規模になれば融液だけを送る工程とすることも考えられるので、必ずしも問題ではないと思う。

### (3)動燃での研究開発における課題について

動燃での試験を行っていく上での分析技術、実験設備、要員等の面での課題について動燃より説明した。主な質疑、コメントを以下に記す。

- (内藤) この仕事を進めるにあたっては、分析が重要な役割を担っている。2つのグループ(PASとGIS)でカバーしてもらえるのかどうかにかかっている。
- (内藤) ホット試験を現状の3名でやっていくのは無理である。関係する部署が一体で進めていかないと相当難しいのではないか。
- (和田) 現在検討されているいわゆるTRU研究にからめた組織見直しもいずれはあり得るのではないかと思っている。また、試験場所については、六カ所のプラントが動いて東海工場がR&D施設に移行すれば、試験的な業務に使える可能性がある。

#### (4)第2段階の本会の進め方

本検討会での研究テーマ例、活動方法案等について動燃より説明し、活動方法案については了承された。研究テーマ等に関して以下のようなコメントがあった。

- (内藤) 概念フローをもとにコスト評価をやってもらいたい。例えば六カ所のプラントに付加した場合どうなるのか。評価の結果ではなくどの部分にどれだけの費用が必要なのかを知りたい。これを行うことが開発項目の見極めの助けとなる。
- (八田) 施設のイメージをある程度大胆に想定して、評価してみたいと思っている。これにより新たな開発項目が上がってくる。
- (堀江) そのとき廃棄物をどうするかを考えておく必要がある。
- (内藤) 二次廃棄物はたしかに一番問題となる。annexとしてやれるように考えていく必要がある。量的には多くはないと思われるが、本当にそうなのかどうかだ。
- (八田) 検討会第1段階では工程のイメージ構築まではできたと考えるが、第2段階のターゲットが今ひとつはっきりしない。
- (和田) ホット準工学試験へフィードバックできるものをねらうということである。
- (内藤) 模擬ではなくホットである程度のデータを出していくことが大きなターゲットとなろう。
- (森山) 今回の目標とするところがあまりよくわからない。回収率だけでなく、除染係数のデータをもっときっちり求めて、二次廃棄物を目に見える形にして経済評価につなげていくのがよい。あまり手を拵げずにもっと絞った方がよいのではないか。
- (田辺) 二次廃棄物の件は重要な検討事項になる。これまで原理的にはか

なりやってきた。実残渣でやっていくことだ。また、いろいろの制約はあろうが、有用金属に絞る必要はないと考える。

(松井) 次回にでもくわしいことを話したいが、Tcの挙動がわかっていないことを指摘したい。今まで構築してきたことはすべてTcを無視してやってきたものである。やはり実残渣でやることだ。その後独自に5元系の溶解挙動等を調べているが、3元系、4元系と異なる結果を得ている。TcをReで模擬しているが、5元系のデータは特異なものとなっている。C P Fでの本格試験まで間があるのならこのあたりを詰めるのもひとつのテーマとなる。

(和田) Tcの挙動については鉛抽出までは明らかとなっているが、それより下流での挙動が不明である。それを調べるのは平成6年度以降となる。

(森山) 基本的には我々がこれまでにやってきたことは定性であった。今後は定量に向かうべきだ。コールドでやっている限り定性である。

(松井) コールドでも定量は可能であると考えている。

(田辺) やはりホットでやらないと例えばTcとReの差を議論するのは難しいのではないか。

(堀江) ホットでどういうデータを取るべきなのかを一度きっちりと議論してはどうか。P A的なものを目指して単体の金属を抽出するところまでやるのかどうするのか。

(内藤) 良いご指摘である。今までの検討会はやった結果についての議論が主体であった。これからは試験をやる前に準備段階から議論していくようにしたい。

#### (5) その他の協議

実用化へ向けての課題について若干の議論を行った。主なコメントを以下に記す。

(和田) 経済性についてはどうか。2～3回目の検討会でメーカーでの検討結果を報告してもらえないか。

(八田) それは無理である。施設規模を出すための検討が必要となる。

(桐嶋) 以前に一度評価したが、そのときは回収した金属の売価からどれ位の費用がかけられるのかを検討したものであり、ハードからの積み上げではなかった。

(中平) 相対的には小振りであるが、量的には多量の稀少金属を取り扱うことになる。一般工業分野では白金族は副産物であるがこちらは

これがメインとなる。

(堀江) ひとつのやり方としてTVFに比べてどうなのかという評価の仕方がある。ホット試験の条件から判断すると施設イメージはTVF並みになると思う。

(綾部) この他にも鉛の取り扱い等、ハンドリング面でも工学的な課題があると考えている。

(内藤) 経済性について少し議論したが、その他の協議事項として取り上げられたものはどれも重要なものである。漠然とやらずにこれらについて少しずつ議論していったらどうか。このような議論を進めながらイメージを作っていくことが重要である。

(6)次回の予定について

次回は、各委員からの提案、名大での研究紹介、動燃での光触媒試験の紹介等をテーマに、都内にて5月18日(火)午後を開催することとした。

以 上

平成5年8月11日  
動燃事業団

第21回有用金属回収・利用技術検討会議事録

1. 日 時 平成5年5月18日 14:00 ~ 17:00
2. 場 所 商工会館 7階会議室 (東京都千代田区霞が関 3-4-2)
3. 出席者 顧問：内藤  
(敬称略) 委員：岩瀬、田辺、堂免、戸嶋、松井、森山、中平、八田、  
半沢、高橋、和田、大内、山田、山口  
オブザーバー：桐嶋、綾部、荒井、中村、長谷川  
事務局：明珍、大木
4. 議 題
  - (1)有用金属回収・利用技術開発の経緯について
  - (2)五元系合金の溶解特性について
  - (3)光触媒研究について
  - (4)回収工程技術について(キューペレーションの利用等)
  - (5)ヨウ化水素等を用いた模擬不溶解残渣溶解実験結果
  - (6)ルテニウム回収ホット実験装置について
5. 配付資料
  - (1)平成5年度有用金属回収・利用技術検討委員等名簿
  - (2)有用金属回収・利用技術検討予備会議議事録
  - (3)有用金属回収・利用技術開発経緯説明資料
  - (4)平成5年度有用金属回収・利用技術開発スケジュール
  - (5)不溶解残渣からの有用金属回収技術開発(キューペレーション等提案資料)
  - (6)白金族元素及び不溶解残渣溶解実験
  - (7)ルテニウムのオゾン酸化揮発分離装置(ホット実験装置について)

## 6. 議事概要

### (1) 委員自己紹介

新委員が加わったので各委員の自己紹介を行った。

### (2) 議事録確認

3月5日に実施した予備会議の議事録の確認を行い、了承された。

### (3) 有用金属回収・利用技術開発の経緯について

配布資料(3)及び(4)に基づき、動燃より本研究開発の経緯、検討会の成果及び平成5年度の動燃での試験計画について説明した。質疑、コメントを以下に記す。

(内藤) 鉛抽出コールド試験としてガラスなし抽出とあるが、これは何か。

(和田) 不溶解残渣は比較的きれいなものであり、合金の分解だけを目的にガラスなしでの鉛抽出を行う方法も考えられる。この可能性を調べるための試験である。

(内藤) ホット試験のスケール、内容は如何。

(和田) これまでと同様のものであり、分析法を工夫して半定量的な評価が行えないかを探ることをひとつの目的としている。

### (4) 五元系合金の溶解特性について

松井委員よりReをTcの模擬元素とした五元系模擬残渣の3モル硝酸への溶解特性等について報告がなされた。主な質疑、コメントを以下に記す。

(田辺) Reが入ったことによりfccが速く溶解する結果となったのか。 $\epsilon$ 単相であればどうなるのか。

(松井) 溶け残ったものの分析は行っていないが、溶解前の試料は $\epsilon$ 単相であることをX線回折により確認している。Reが $\epsilon$ 相に入ったことにより溶解速度が増大したと考える。

(戸嶋) 各元素単独の場合の溶解速度はどうか。

(松井) 単独の場合にはMoとReの溶解速度が圧倒的に大きい。これらが合金になると挙動が似てくる。

(和田) 分析法は何か。

(松井) 0.2  $\mu\text{m}$  のフィルターでろ過した後、ICP-AESにより分析



している。

- (高橋) 乾式法の提案が入っているが、処理温度1500K以上となると実現性に疑問がある。
- (岩瀬) 溶解の速度式を求める場合には接液面を平面とした試料により行うのが通常のやり方である。速度式を求めにくい条件で溶解実験を行っている理由は何か。
- (松井) 実際の不溶解残渣はミクロンないしサブミクロンオーダーの微粒子であり、これを模擬した溶解条件としており、あえて速度式を求めると冒頭報告のようになるということである。

#### (5)光触媒研究について

堂免委員より東工大での標記研究の概要について報告がなされた。主な質疑、コメントを以下に記す。

- (戸嶋) 吸収光の波長が300nm と330nm とで量子効率が大きく異なる理由は何か。
- (堂免) 330nm ではまだ吸収バンドの立ち上がりのところに相当するためである。
- (戸嶋) レイヤーⅡにRuO<sub>2</sub>を入れる方法も考えられるのではないか。
- (堂免) レイヤーⅠは開きやすいが、Ⅱは難しい。
- (内藤) これまでに放射線による水の分解については多くの研究が行われてきている。原子炉では水の分解が問題であり、G値をいかに低くするかが目標である。逆に分解させる観点からの研究はやられていない。
- (高橋) 放射線のフォトンによりたとえば400Wを得ようとする、アクティビティは膨大なものになる。このあたりを考えてその得失を見きわめていく必要がある。
- (内藤) 太陽光と比較したときの放射線の得失を評価する必要がある。
- (和田) 大ざっぱな計算は行っている。
- (内藤) 何をどう評価すべきか、立ち戻ってそのあたりの課題を整理してもらいたい。

#### (6)回収工程技術について(キューペレーションの利用等)

住友金属鉱山(株)より配付資料(5)に基づき回収工程技術としてキューペ

レーションを利用した方法の提案がなされた。主な質疑、コメントを以下に記す。

- (松井) キューペレーションでRuは揮発しているのか。
- (桐嶋) 溶解しても液中からは検出されない。また、残渣中にも存在していない。ビードの下に黒っぽい付着物があり、これをかき集めて分析すれば検出されるかも知れないが、詳細は今のところ不明である。
- (高橋) キューペレーションのるつぼは再利用できるのか。
- (桐嶋) Pbの吸収量が多くなってくるとPbは下方に抜けてくるので、これをいわばPbのフィルターと考えれば、再利用可能ということになる。
- (高橋) 大量にPbを吸収してもキューペレーションの性能は変化しないのか。
- (桐嶋) これまでそのような使い方をしていないのでよくわかっていない。今後の検討課題である。
- (岩瀬) 鉛抽出とキューペレーションとはポテンシャル的に考えるとどちらか一方がうまくいけば他方はうまくいかないのではないか。
- (綾部) 鉛抽出はファインの分解を目的としており、Ruでは単体で異相を成している。

#### (7) ヨウ化水素等を用いた模擬不溶解残渣溶解実験結果

動燃より配付資料(6)に基づきヨウ化水素等を用いた模擬不溶解残渣の溶解実験結果について報告した。主な質疑、コメントを以下に記す。

- (内藤) 本実験の目的は如何。
- (明珍) 分析のときの処理法として使用可能な溶解法の検討を目的としている。
- (戸嶋) 有機溶媒系溶解液については織高研のものと異なっているので、追試の意味で行うのであれば同様の系とすべきである。

#### (8) ルテニウム回収ホット実験装置について

I H I (株)より配付資料(7)に基づき昨年度委託研究において製作したルテニウム回収ホット実験装置について紹介された。主な質疑、コメントを以下に記す。

(森山) 配管材料をこれまでのテフロンからSUSに変更したことによる不具合はないか。

(綾部) テストピースで実験を行ったが、オゾン共存下ではルテニウムの付着は生じていない。心配しているのは硝酸ミストと $\text{RuO}_4$ とオゾンとが共存する環境下でSUSの粒界腐食が生じる恐れがあることである。液系では腐食が顕著になることがわかっている。

(山田) 水分が共存した場合、 $\text{RuO}_4$ が分解するようなことはないか。

(綾部) そのようなことはない。

(9) 次回の予定について

次回検討会では施設見学を行うこととし、7月下旬または8月上旬に開催することとした。

以 上

平成6年2月8日  
動燃事業団

## 第22回有用金属回収・利用技術検討会議事録

1. 日 時 平成5年8月10日 10:30 ~ 15:30 (施設見学)  
平成5年8月11日 9:00 ~ 12:00 (検討会会議)
2. 場 所 石川島播磨重工業(株) 東二テクニカルセンター  
箱根ヴィラ・ジャポアーネ
3. 出席者 顧 問：内藤  
(敬称略) 委 員：岩瀬、田辺、森山、中平、八田、半沢、高橋、和田  
大内、山口  
オブザーバー：桐嶋、柴山、有田\*、綾部、荒井、森田\*、樫原  
中村  
事務局：明珍、大木 \*施設見学時のみ

### 4. 施設見学

石川島播磨重工業(株)東二テクニカルセンター内技術研究所にてオゾン酸化処理によるRu回収試験に関してホット試験用装置を用いたコールド試験状況の視察を行った。

合わせて、技術研究所にてHIP試験装置の見学、メカトロ総合開発部にて壁面検査ロボット、宇宙ロボット、操船シミュレータ等の開発状況の見学及び燃料電池開発部での溶融炭酸塩型燃料電池の開発状況の見学を行った。

### 5. 検討会会議

#### 5.1 議 題

- (1)不溶解残渣からの白金族元素の回収に関する冶金学的検討
- (2)水銀電極電解法によるRh、Pdの回収
- (3)オゾン酸化法によるRu回収試験について

— ホット回収試験装置を用いたコールド試験状況 —

(4)回収有用金属精製プロセスに関する試験及び概念設計

## 5.2 配付資料

- (1)第21回有用金属回収・利用技術検討会議議事録（案）
- (2)不溶解残渣からの白金族元素の回収に関する冶金学的検討
- (3)水銀電極電解法によるRh、Pdの回収
- (4)回収有用金属精製プロセスに関する試験及び概念設計

## 5.3 議事概要

### (1)議事録確認

5月18日に実施した第21回検討会の議事録の確認を行い、以下の指摘にしたがい訂正した。

(内藤) 3ページの「G値をいかに高く」の部分は「G値をいかに低く」と訂正すること。

### (2)不溶解残渣からの白金族元素の回収に関する冶金学的検討

岩瀬委員より液体金属抽出法による不溶解残渣からの白金族元素の回収に関して、冶金物理化学的な検討結果について報告がなされた。これに対する主な質疑、コメントを以下に記す。

(森山) 当方でも Miedema則により化合物のエンタルピー及びエントロピーを推算し分配を評価した結果、Snの方がよいという結論になった。ただ、他のFPまでもが溶解し化合物を作るのはまずいので鉛はちょうどよいのかもしれない。

(高橋) 鉛の場合の問題点は何か。

(和田) Snの場合もそうであるが、Ruは溶媒金属に溶解しない結果となっている。抽出温度を下げたり鉛の量を減らすとガラス相に残る傾向にある。また、鉛相とガラス相との境界に存在するため工学的に分離が難しいという問題もある。

(岩瀬) 鉛中にRuは少しは溶けるはずである。抽出処理後の条件が徐冷であれば相分離が生じていても不思議ではない。

(森山) Snの場合は使用する量は少なくすむはずであるが、やはりリサイクルは必要である。Snをリサイクルする方法は如何。

(岩瀬) 鉛の場合と同じく SnOを還元してリサイクルする方法が考えられ

る。SnO<sub>2</sub>純粋では存在しないと思われるが、炭素により還元は可能であろう。基本的に差異はないと考える。

(高橋) Snのときの抽出温度はどうなるか。

(岩瀬) 温度は高い方がよいが、どこまで下げられるかは実験を試みる必要がある。

(桐嶋) Ruを溶媒金属と合金化させるアイデアは何かないか。

(岩瀬) 直観的にはPb、Snと親和性の低いものを合金元素として用いる方法が考えられる。

(中平) これまでSnを用いたプロセスの実例はない。粘性、ぬれ性等で問題があるということか。熱力学の結果は厳然たるものであるが、その他の因子も考慮していく必要がある。

(岩瀬) 基本的には白金族の活量を下げるものを探すことである。バルクとしての活量を下げてやらないと合金を形成しない。冶金学的には不溶解残渣をそのまま使うという発想はない。フラックスに溶解し液体とするのが第一段階となる。

(内藤) これまでの動燃での試験結果について岩瀬委員に見てもらい検討しておくこと。

#### (4)水銀電極電解法によるRh、Pdの回収

I H I 荒井氏より水銀電極を用いる電解により高レベル廃液中のRh及びPdを回収する方法について試験結果の報告がなされた。主な質疑、コメントを以下に記す。

(和田) 水銀電極中にRh、Pdを取り込んだ後、これを蒸留するとどうなるのか。

(荒井) 金属のRh及びPdが得られる。どのような条件で水銀の蒸留ができるかは要検討事項である。

(内藤) 水銀は化学の世界では使われなくなっている。リサイクルが必要である。

(森山) 共存する可能性のある他の元素について電位の検討は行ったか。何が問題になりそうか。

(荒井) Crが問題となると考えられる。

(森山) 収率は濃度による影響を受ける。共存イオンとの競合となり、還元されるはずのものが回収できないことがある。この点も検討し

ておく必要がある。模擬廃液でやってみる必要があるのではない  
か。個々の電解特性を重ね合わせても予測できないと思われる。

(荒井) イオン濃度の揃え方等、模擬廃液の作成法が難しい。まずは個々  
に検討している。今後、そのようなことも考えていく。

(森山) Crの電解特性について。何故こう(図7)なるのか。

(荒井) Crは3価なので電解を始めるとまずこれが水銀に取り込まれるた  
めと思われる。

#### (5) オゾン酸化法によるRu回収試験について

I H I 綾部氏よりホット回収試験装置を用いたコールド試験の状況に  
ついてビデオによる報告がなされた。主な質疑、コメントを以下に記す。

(綾部) 配管については耐食性を考慮しステンレス鋼からTiへ変更するこ  
とを検討している。

(高橋) オゾンの酸化性への対処は十分か。

(綾部) オゾンは還元性を有するものと接触すると爆発的に反応する。そ  
のためオゾンガスの経路についてはあらかじめオゾンを流通させ  
て有機系のものが配管内等に残らないように処理を行うようにし  
ている。また、オゾンキラーによりセル内には放出しないように  
している。

(内藤) モニターで監視するようなことはできないか。十分注意してもら  
いたい。使用するときの申請はどうなるのか。

(和田) これまでの試験結果が全部許認可申請上の説明資料となる。最も  
危惧されるのはセル外からオゾンを供給するのでここからの液の  
逆流である。

(綾部) セル内にトラップを設ける方法が考えられる。

(森山) 反応速度のコントロールが問題である。コントロール法は結局のと  
ころ何か。

(綾部) 現状はオゾン濃度でのコントロールであるが、粉体の場合には粒  
径も反応速度にきいてくる。

(森山) 粒径をいちいち測るのは現実的かどうか。ぬれた状態では反応速  
度は遅いと思われるが、これが乾いてきたときうまくコントロー  
ルする方法はあるのか。

(綾部) サブミクロン径の粉体が乾いてくるとオゾン濃度8%で発火する。

これをベースにして考えている。

- (森山) 温度のコントロールと反応速度係数の関係をきっちり押さえておかないといけない。Ruの酸化反応の場合のように温度を下げると逆に反応が進むこともあるので注意が必要だ。
- (田辺) 本法ではオゾン供給には限度があるので急激な反応は起こりえないのではないか。
- (和田) 粉体側の温度が上昇したときにどうなるかも検討しておく必要がある。

#### (6)回収有用金属精製プロセスに関する試験及び概念設計

住金鉱柴山氏よりDHS溶媒による白金族元素及びTcの抽出特性試験結果、抽出剤の耐放射線性試験結果等について報告がなされた。主な質疑、コメントを以下に記す。

- (内藤) 溶媒の耐放射線性試験について、照射条件の根拠は如何。六カ所のプラントでの処理対象燃料の燃焼度から考えてこれで十分ということになるのか。
- (柴山) 燃焼度48,000MWD/tで4年冷却とし、Ruは前工程で回収されているとすると $10^6$ Rの照射により10年間の使用が可能と見積もれる。
- (田辺)  $\alpha$ 線、 $\beta$ 線の効果はないのか。ローカルにはこれらの方が損傷に与える影響は大きいのではないか。
- (森山) 抽出及び逆抽出のメカニズムはどんなものか。何故Pdだけがこれほど選択的に抽出されるのか。
- (柴山) DHS 1ℓに対して180gのPdがのる。ただしこの場合には相分離はせずに樹脂状化する。何配位するかはつかめなかったが、多分硝酸の配位によるものと思われる。
- (森山) それならば硝酸濃度依存性があるはずだ。
- (柴山) 塩酸系ではClが配位することがわかっている。
- (森山) 逆抽出時の硝酸濃度はどれくらいか。
- (柴山) 濃度は変化させて行っている。通常0.1N程度である。4Nまでは逆抽出率に変化はないが、6N以上になるとチオ尿素が分解して単体のSが沈殿する。
- (柴山) 抽出剤のアルキル基はヘキシルが良好であり、ブチルになると選択性が欠けてくるという説もある。



- (森山) もし2価が抽出されるとすると、Srも抽出されるのか。
- (柴山) 抽出されない。そうだとすればAgものるはずであるがのってこない。2価だから抽出されたということではなさそうである。
- (中平) D H S はもともと塩酸系で用いられている抽出剤である。硝酸系で用いたところ予想以上の選択性を有する結果となった。
- (和田) 塩酸系ではPdの選択性が低下するするというのはPdの抽出率が低下するためか、それとも他の元素の抽出率が増加するためか。
- (柴山) 後者の理由による。
- (森山) 抽出率の硝酸濃度、D H S 濃度及びPd濃度依存性を求め、これらから関係を導出して抽出メカニズムに対する説得性をもたせるようにしたらよいのではないか。
- (内藤) 希釈剤を変えて行ってはどうか。また、硝酸濃度は希釈剤を増やしてもっと低濃度のところを調べる必要がある。

(7)次回の予定について

次回検討会は11月中旬または12月初旬に開催することとした。

— 以 上 —

平成 6 年 2 月 14 日  
動燃事業団

第23回有用金属回収・利用技術検討会議事録

1. 日 時 平成 6 年 2 月 8 日 13:30 ~ 16:20
2. 場 所 虎の門パストラル 新館 3 階かすみの間  
(東京都港区虎の門 4-1-1)
3. 出席者 顧 問：内藤  
(敬称略) 委 員：岩瀬、堂免、戸嶋、松井、桐嶋(代)、綾部(代)  
半沢、堀江、大内、山田、和田  
オブザーバー：須藤、西村、金子、川口  
事務局：明珍、大木
4. 議 題
  - (1)超臨界抽出技術について
  - (2)核融合炉からの放射線を利用した水素製造について
  - (3)半導体触媒の放射線照射実験結果
5. 配付資料
  - (1)第22回有用金属回収・利用技術検討会議事録(案)
  - (2)超臨界抽出技術について
  - (3)半導体触媒を利用した放射線による水素生成について
6. 議事概要
  - (1)議事録確認  
平成 5 年 8 月 11 日に実施した第 21 回検討会の議事録の確認を行い了承された。
  - (2)超臨界抽出技術について  
三菱マテリアル(株)西村氏より超臨界抽出技術について紹介があった。

主な質疑について以下に記す。

- (戸嶋) インジウムが抽出され易いがこれは何故か。銅とインジウムとでは分離係数が一桁異なっているが、これはどういう序列と考えればよいのか。白金族ではどうなるのか。
- (西村) インジウムは他に比べて溶解度が高いため抽出されたと考えられる。何が原因で抽出されるかを詳細に考察するにはまだデータが不足しているのが現状である。白金族相互の分離は困難かも知れない。
- (和田) キレートの種類を変えると違った分離、抽出結果が得られるのか。
- (西村) そのように考えられる。
- (和田) 溶解するときの操作は通常どのようなものか。
- (西村) 抽出槽に固体を入れ、超臨界状態となったCO<sub>2</sub>ガスと接触させることにより溶解させる。
- (戸嶋) 固体で蒸気圧の低いものが抽出されている。液体と分離するにはどうするのか。
- (西村) 分離槽で圧力を下げると製品が得られる。
- (和田) クロマトグラフィーの系はどのようなイメージを考えればよいのか。分離されるのはクロマト的に速度が違うためか。
- (西村) 液体クロマトグラフィーの移動相に超臨界流体を使うということである。分離は固定相との親和度が違うためであり、液クロと同じ原理である。
- (戸嶋) 固定相がある場合については分かりやすいが液／液抽出の場合が分かりにくい。
- (松井) 超臨界流体に用いられるガスとしてはCO<sub>2</sub>のみか。他のガスは用いられないのか。
- (西村) 食品への利用から始まっていることも関係していると思われるが安全性の面からも現状ではCO<sub>2</sub>が用いられている。例えばフロンを用いるとCO<sub>2</sub>に比べて極性が大きく、異なった様相が生じることは期待される。
- (堀江) 液化炭酸ガスと超臨界CO<sub>2</sub>とはどう違うのか。30℃以下になると抽出、溶解がされないと考えてよいのか。超臨界状態を使わなければならない理由がわからない。溶解速度を上げるために温度を高めた結果、超臨界状態になったということか。

- (西村) 何故、超臨界なのかという議論は確かにある。
- (戸嶋) 超臨界状態になると粘性が下がり、拡散係数が高くなる。このことから溶解度は変わらないが溶解速度が上がるのではないか。
- (大内) 類似例として、廃棄物の分野に水熱固化という技術がある。例えばシリカゲル及び少量の水を超臨界に近い水熱条件下で溶解・晶析反応を進展させ結晶固化するものである。超臨界近傍は反応晶析を伴う利用も考えられ、興味深い技術である。圧力あるいは温度を変化させた検討は行っているのか。
- (和田) バウンダリーを跨いでやってみてどうなるかだ。
- (西村) 水熱固化については同じ超臨界であり、興味がある。

### (3)核融合炉からの放射線を利用した水素製造について

文部省核融合科学研究所の須藤教授より、核融合炉からの放射線を利用した水素製造の検討結果について紹介があった。主な質疑、コメントを以下に記す。

- (堂免) 放射エネルギーの3分の1が励起に用いられるというのはどういうことか。
- (須藤) 放射線はフォノンを同時に励起しながら電子-正孔対を作るため入射エネルギーの3分の2はフォノンになって散逸していく。このため放射エネルギーの3分の1しか電子-正孔対の生成に寄与しないということである。
- (堂免) それは実験結果か。
- (須藤) 電流値測定により実験的に求められたものである。ただこれは高エネルギー物理での話であり、フラックスは低い場合である。高フラックスの場合については異なる結果となることも考えられる。
- (和田) 太陽光で3 eV励起する場合もフォノン励起の効果を差し引く必要があるのか。
- (須藤) 入射エネルギーが $10^6$  eV位の高エネルギーでの現象であり、太陽光の場合にはバンドギャップ分のエネルギーで励起できると考えられる。
- (堂免) 励起電子とフォノンのカップリングが生じるとロスは大きくなると考えられる。電子が半導体の中でサーマライズする時間はどれ位か。

- (須藤) ピコ秒オーダーである。
- (堂免) 電子-正孔対の体積当たりの密度が高くなると再結合の確率も大きくなるのではないか。
- (須藤) 半導体としてミリーオーダーあるいはそれよりも薄いものを用意する必要があるかも知れない。
- (和田)  $\alpha$  も  $\gamma$  も電子-正孔対生成に対して同じ効果を有するというのは興味深い。 $\alpha$  の場合表面付近で吸収されるが、表面付近でペアの密度が高くなると再結合の確率は高くなると思われるのだが。
- (戸嶋) 水素製造の総合効率導出の元としたエネルギーは何か。
- (須藤) 核融合で発生したエネルギーに対してである。例えば  $D-^3\text{He}$  反応場合、プロトンの  $14.67\text{MeV}$  に対してである。
- (戸嶋) 核融合を起こさせるために必要なエネルギーはどれ位か。
- (須藤)  $200$  ないし  $300\text{ MW}$  であるが、一旦点火すればあとは自分で加熱する。
- (戸嶋) まだ点火には至ってないのか。
- (須藤) 現在建設中の装置は点火の前段階の実験装置である。
- (戸嶋) 点火するにはどれくらいのスケールが必要になるのか。
- (須藤) 現状はプラズマの小半径が  $1\text{ m}$ 、大半径が  $4\text{ m}$  である。これの約  $3$  乗倍のスケールが必要になる。
- (戸嶋) 点火に至る前に水素製造の検討をやる理由はなにか。
- (須藤) 核融合炉の成立性をあげるための検討のひとつと位置付けている。
- (戸嶋) 点火が実現できるのはいつ頃か。
- (須藤) いろいろの言い方があるが、 $2040$ 年から $2050$ 年と言われている。
- (戸嶋) 最も問題となるのは何か。
- (須藤) タイプにより異なる。例えば  $D-D$  反応の場合には  $14\text{MeV}$  中性子による材料脆化が問題となる。 $D-^3\text{He}$  反応の場合には  $^3\text{He}$  の供給の問題がある。また、閉じ込めは一桁難しくなる。
- (金子) トカマクの方が見通しが暗いと言われているのはどういうことか。
- (須藤) プラズマに電流を流すというのが難しい。過渡現象を利用するので定常にするのが本質的に難しい。シンクロトロン放射が増大し、炉工学的にも難しくなる。

#### (4)半導体触媒の放射線照射実験結果

動燃より、昨年12月に大阪府立大学の照射施設を利用して実施した半導体触媒のガンマ線照射実験結果について報告した。主な質疑、コメントを以下に記す。

- (堂免)  $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ の系で36.6%というのは水の分解としては異常に高い。メタノールが分解している可能性があるのではないか。また、空気が漏れ込んでいる理由は如何。
- (和田) 発生ガスの捕集容器は別途真空引きをしておいて、その後すり合わせ部分でつなぎ込みをした。このときに空気の漏れ込みが生じたと思われる。メタノールの分解の可能性については次回の照射実験において検証したい。
- (堀江) 水の中の空気はどうしているのか。
- (川口) アルゴンガスをバブリングすることにより除去している。
- (戸嶋)  $\text{ZrO}_2$ が沈殿していたということだが、スターラーを用いて攪拌することは考えなかったのか。
- (堂免)  $\text{TiO}_2$ 上のRuはメタリックな状態で付いていると思われる。これを500℃で何時間かの加熱処理により $\text{RuO}_2$ にする必要がある。これによって $\text{O}_2$ と $\text{H}_2$ が発生するようになる。 $\text{TiO}_2$ は再現性を得るのが難しい触媒である。
- (戸嶋) 光ではどうなのか。
- (川口) 同じ系で紫外光を用いた実験を行ったが、パイレックス製の容器であるため光の吸収があり、 $\text{H}_2$ はほとんど発生しない結果であった。
- (堂免) メタノールは添加したのか。
- (川口) メタノールを添加し、同じ条件で実施した。
- (綾部) 今回の担持触媒の作成法ではバンドギャップが相当大きくなってと思われる。波長でいうと270nm位か。このため紫外光で水素を発生させるのは困難と考えられる。
- (内藤) 吸収線量はどのようにして求めたのか。
- (和田) 府立大で測定したデータをもとに見積もった。線源からの距離によって線量率の変動がある可能性があるので、次回の実験においてはTLDを用いて実測することも考えてみたい。
- (戸嶋) 吸収エネルギーを触媒の量のみを考慮して見積もっているが、水もガンマ線のエネルギーを吸収するはずである。水が吸収して生

成したラジカルが触媒と何らかの相互作用をして水素生成に寄与するということは考えられないか。全体の体積で考えると効率も下がる。

(内藤) 触媒の量を同じにして水の量を変えてやってみればその点は確認できる。

(須藤) 電流のデータに再現性がなかった原因としては何が考えられるのか。また、発生した最大電流で考えると発生水素量はどれ位が期待できるのか。

(川口) そのあたりについてはこれから検討していく。

(綾部) 再現性が得られない点についてはいろいろのファクターが考えられるが、ひとつには電極表面の問題が考えられる。電極はTi板を焼いて作っているがこの作り方では均一な表面を得るのが難しい。

(堂免) 電流測定の際にバイアスはかけたのか。バイアスをかけて測定すればよい。TiO<sub>2</sub>はバイアスをかけないと水の分解は起こらない。

(和田) 照射後、フラスコを振ると泡が出るのがわかる状況であった。水G値は今回の実験では0.01となった。これについても確認したい。

(戸嶋) バブリングだけでは脱気は難しい。通常フローゾン法を用いるがセパラブルフラスコは割れる恐れがある。

(堀江) 経験では3回以上フローゾン法を繰り返すとフラスコは割れる。線源のない場所で十分の脱気を行ってから照射するようにすることである。

#### (5)鉛抽出ホット試験について

動燃より3月に予定している鉛抽出ホット試験の内容について簡単に報告した。

#### (6)その他

動燃より本検討会を来年度も継続して開催する旨連絡し、了承された。

— 以 上 —

## (2) 予備会議配布資料



平成 5 年 3 月 5 日  
動燃事業団

有用金属回収・利用技術検討会予備会議議題  
—— 検討会第 2 段階の実施案について ——

1. 予備会議の目的について

第 2 段階の標記検討会を実施するにあたり、前回までの検討会の成果、課題、問題点等を踏まえ運営方法、検討テーマ等について協議する。

2. これまでの成果と今後の研究計画案

別添資料のとおり

3. 動燃での研究開発における課題について

- ・分析、定量技術（マテバラ、DF 等）
- ・実験設備（セル、グローブボックス、分析装置）
- ・研究要員
- ・利用技術研究の効率的な実施
- ・単離白金族元素（Pd、Rh、Tc）の品質保証データの取得（純度、比放射能、放射能純度、同位体組成等）

4. 第 2 段階（平成 5 年度から 3～5 年間）の本会の進め方

- ・主査……………高橋（動燃核開部長代理）
- ・研究分担（継続又は発展テーマ）
- ・新たな研究テーマと実施方策（添付頁参照）
- ・活動方法  
調査、研究計画、継続研究テーマ研究の実施（初年度）  
研究実施項目の提案と研究実施（2 年度以降）  
関連研究施設、工場等の見学（1 回／年）  
委員会開催頻度（3～4 回／年）  
スケジュール  
メンバー                  等

5. その他の協議

- ・実用化へ向けての課題について  
経済性、放射能対策、安全性評価、利用上の法規上の制約、利用技術、回収の工程技術化、実施機関          等

以 上

## 新たな研究テーマの例

### (1) 回収技術研究

- ・ T R U 元素の分離方法検討
- ・ 熔融塩電解回収法
- ・ 鉛抽出試験における回収率の分析評価法
- ・ Ru分離工程、Pd-Rh相互分離工程検討
- ・ 単離精製により得られる白金族元素の純度評価、各種物性データの測定等
- ・ 新抽出分離技術（超臨界流体抽出等）

### (2) 利用技術研究

- ・ 放射線触媒研究等の利用技術研究
- ・ 放射線の電気への変換（R I 電池等）
- ・ 放射線-半導体酸化、還元反応利用（水分解による水素製造、CO<sub>2</sub>・NO<sub>x</sub> 固定等）
- ・ 特殊元素の金属材料への利用（Tc添加による材料高性能化等）
- ・ 劣化ウラン（回収ウラン）の非原子力分野での利用（水素吸蔵合金、高強度材料等）

平成5年3月5日  
動燃事業団

有用金属回収・利用技術開発について  
—— これまでの成果と今後の研究計画案 ——

1. 概要

動燃事業団においては昭和63年度にフロンティア研究グループを組織し、使用済燃料中の有用元素を回収し、利用する技術の研究開発を開始した。この研究開発を進めるにあたっては、広く産業界、大学等からのご協力を得ることが重要との認識から、技術検討会を発足させ研究全体の概略計画を策定し、抽出した研究項目を各委員で分担し調査研究、実験等を行ってきた。第2段階の有用金属回収・利用技術検討会を実施するにあたり、過去5年間の成果を整理し、今後の研究計画案を示した。

2. 研究実績と構築された概念フロー（添付資料1）

添付資料1-1に研究開発全体の実績を示す。また、各テーマ毎の概要、課題等は添付資料1-2～11に示すとおりである。

本研究開発を通して、有用金属回収工程として添付資料1-12に示すような概念フローが構築できた。

3. 鉛抽出法による粗分離回収試験（添付資料2）

添付資料2に動燃において実施した鉛抽出試験の結果を示す。コールド試験とホット試験の結果は同傾向であり、白金族元素の回収率はほぼ100%であるの見積もれる。さらに正確に回収率を求めようとすると分析技術の開発が必要となる。

4. 相互分離精製試験（添付資料3）

オゾン酸化によるRu揮発分離法及び溶媒抽出を主体としたRh/Pd相

互分離法についてコールド試験を実施し、両法の有効性を実証した。今後は分離試験工程の最適化をさらに進め、ホットでの実証試験を行う予定である。

## 5. 成果報告

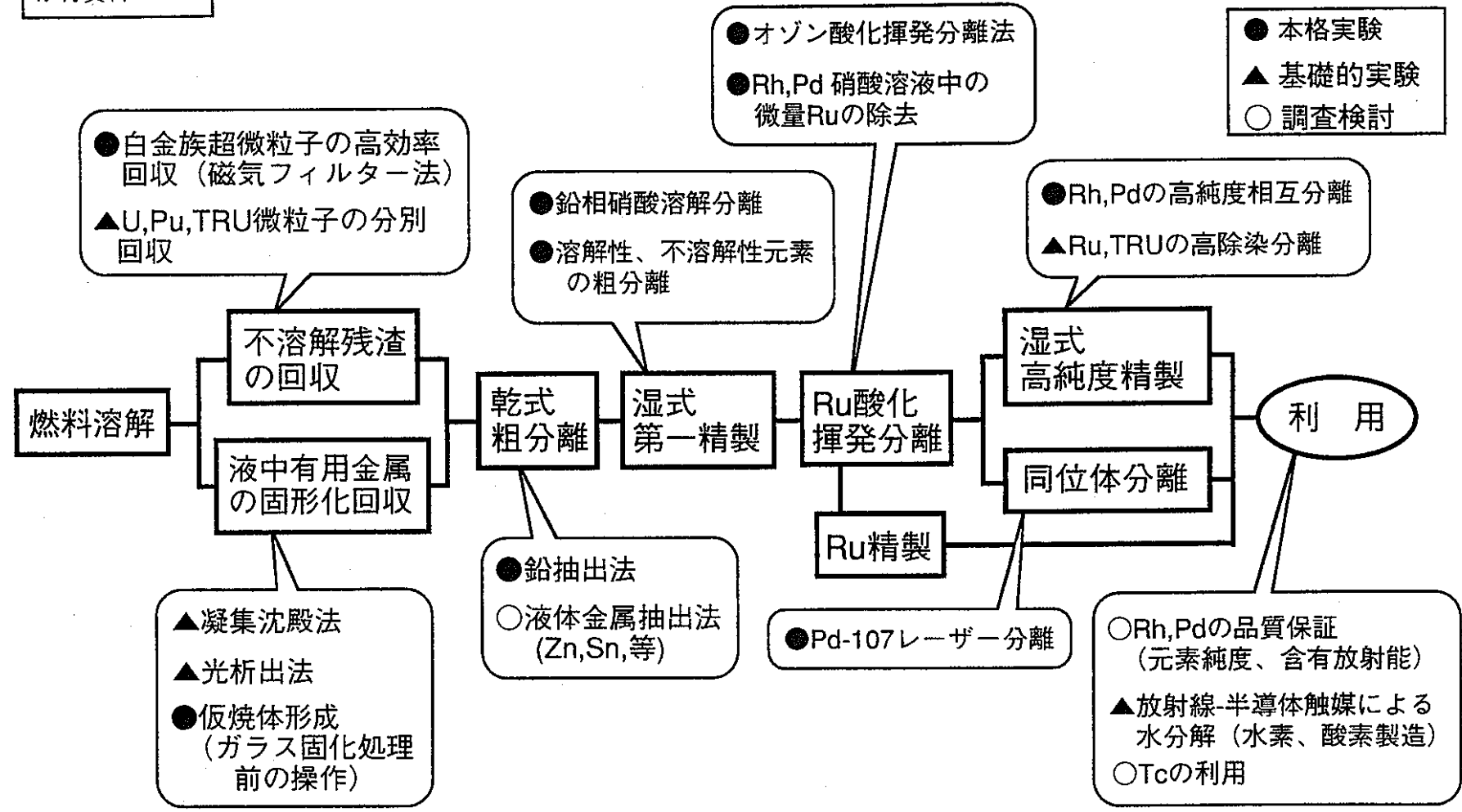
- ・原子力学会（1989年4月）
- ・廃棄物管理国際会議（1989年10月）
- ・ENC '90（1990年9月）
- ・原子力学会（1992年10月）（添付資料4）
- ・廃棄物管理国際会議（1993年9月）

## 6. 今後の課題とスケジュール（添付資料5）

添付資料1-12に示す概念フローを想定したときの今後の主な課題を添付資料5-1に示す。また、研究開発スケジュールを添付資料5-2に示す。

以上

添付資料 1-1



有用金属回収・利用技術開発の研究実績 (昭和63年～平成4年)

## 核分裂精製貴金属合金の物理的・化学的性質に関する調査研究

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>〔調査研究成果概要〕</p> <p>1) 核分裂生成貴金属合金の分離回収技術の調査</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>液体金属抽出法、気相分離回収法および硝酸溶解法について調べた。</li> <li>三元系および四元系合金を用いた鉛抽出法の検討の調査。</li> </ul> <p>2) 気相分離回収法の検討</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>四元系合金を用いた酸化蒸発試験を実施した。</li> <li>実験結果は熱力学的計算による予測と一致し、MoとRuをRh、Pdから分離できる可能性を見出した。</li> </ul> <p>3) 不溶解残渣の硝酸溶解挙動の調査</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>単一金属の溶解挙動はMo &gt; Pd &gt; Rh &gt; Ruの順番である。</li> <li>Mo-Ru-Rh-Pd合金の全溶解速度は合金の組成によって異なる。</li> <li>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澱する場合もあり複雑である。</li> </ul> <p>4) 模擬不溶解残渣を用いた硝酸溶解試験</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>合金中の各元素の溶解速度はPd &gt; Rh &gt; Mo &gt; Ruであり、不均一溶解することが確認された。</li> <li>溶解挙動は初期の段階では一次反応の表面反応律速であり、それ以降は溶解時間の2分の1乗に比例する拡散反応律速であった。</li> <li>初期の表面反応律速の溶解速度はKleykampによる四元系合金より約1桁小さかった。</li> <li>Tcを模擬したReを含む五元系合金の溶解挙動は、Reが早い時間で全量溶解し、他の元素も溶解率が上昇した。</li> </ul> | <p>〔問題点及び課題〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>貴金属および合金の硝酸溶解に関する定量的な研究が極めて少ない。</li> <li>Tcが入ることによる溶解率の変化の調査</li> </ul> |
| <p>〔回収技術としての評価〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>不溶解残渣の溶解・再沈澱挙動についてのデータベースの構築。</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                 |

## 不溶解残渣及び液中溶解白金族の回収技術の調査研究

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>〔調査研究成果概要〕</p> <p>1) 不溶解残渣回収技術の調査</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・遠心分離法、精密ろ過法、磁気フィルター法及び凝集沈澱法について調査を行った。</li> </ul> <p>2) 模擬不溶解残渣による回収基礎試験</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・基礎試験として凝集沈澱法について実施した。</li> <li>・硝酸溶液中において凝集沈澱がおこり、硝酸の存在による凝集性が支配要因になると考えられる。</li> <li>・凝集剤の添加による顕著な効果は認められなかった。</li> <li>・模擬残渣の物性測定の結果から磁気フィルター法の適用性を検討した結果、サブミクロン以下の粒子を効率良く回収可能であることが認められた。</li> </ul> <p>3) 光CSD法による溶解有用元素回収基礎試験</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・Pdの反応性からTiO<sub>2</sub>を選択した。</li> <li>・単元素ごとの試験ではPdが析出したが、Ru、Rhについては光CSD反応は認められなかった。</li> <li>・妨害元素の影響試験としてGeを添加したところPdについても析出が起こらなくなった。</li> </ul> | <p>〔問題点及び課題〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・凝集沈澱剤の選定及び工程への影響の調査</li> <li>・混合系におけるそれぞれの元素の反応性の把握</li> <li>・光CSD法における放射線の寄与度の確認</li> </ul> |
| <p>〔回収技術としての評価〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・不溶解残渣回収法として磁気フィルター法が最も有効と考えられ、現在の再処理工程の清澄工程技術の代替技術になるものと考えられる。</li> <li>・溶解有用元素回収法として光CSD法を含めさらに検討が必要である。</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                       |

## 添付資料 1 - 4

## 鉛抽出法による白金族回収基礎試験

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>〔調査研究成果概要〕</p> <p>1) コールド試験</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 模擬残渣を用いた鉛抽出試験の結果、鉛ボタン中への抽出率はMo、Ru、Rh、Pdについてそれぞれ約70、80、99、100%であった。</li> <li>・ 硝酸溶解時の各元素の溶解性は、Mo：約75%、Pd：約100 %でありRuはほとんど溶解しなかった。</li> <li>・ ウランの除染係数は200 以上であった。</li> </ul> <p>2) ホット試験</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ E P M A での結果RuはTcと同様な挙動を示し、Pb相中のガラスとの境界部に存在した。</li> <li>・ RhとPdはほぼ同様な抽出挙動を示した。</li> <li>・ 鉛相にはU、Pu、Csは検出されなかった。</li> <li>・ E P M A での結果より回収率はコールド試験とほぼ同じと考えられる。</li> <li>・ 鉛抽出法により高レベル廃液から白金族元素が回収可能であることが認められた。</li> </ul> | <p>〔問題点及び課題〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 白金族の回収率の把握</li> <li>・ ガラス組成の検討</li> <li>・ Tcの挙動の把握</li> <li>・ ホットセル内での分析精度の問題</li> </ul> |
| <p>〔回収技術としての評価〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 鉛抽出法が回収法として適用できることが確認されたが、ホット試験における回収率、その他F Pの除染係数および硝酸溶解時のTcの挙動等更に検討が必要である。</li> <li>・ 高レベル放射性廃液の仮焼体からも鉛抽出法で白金族が回収される事が確認され、液中溶解白金族の回収の可能性が見出された。</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                    |



## 酸化蒸発法による使用済燃料からのRu及びMo回収に係わる調査研究

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>〔調査研究成果概要〕</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) <math>UO_2</math>、Mo、Ruの酸化に関する熱力学データや酸化メカニズムに関する調査       <ul style="list-style-type: none"> <li>・450℃以上からXe、I、Kr、Cs、Ru等の放出が起こる。</li> <li>・最適条件により燃料から100%放出することが可能。</li> </ul> </li> <li>2) 塩化水素を用いた塩化物揮発法の調査       <ul style="list-style-type: none"> <li>・90%以上のRu、Cs、Te等の除去が可能であり、U、Puを回収するよりもFP等を除去する目的に適している。</li> <li>・貴金属の挙動については不明。</li> </ul> </li> <li>3) 高温化学プロセスの提案       <ul style="list-style-type: none"> <li>・単にMo、Ruの酸化蒸発回収といった観点だけでなく、燃料サイクル全体を考慮したプロセスの提案。</li> </ul> </li> <li>4) 酸化蒸発予備試験       <ul style="list-style-type: none"> <li>・粉末Ruは800℃で酸化により重量増加し、1000℃以上になると蒸発による重量減少が観察された。</li> <li>・模擬残渣では酸素雰囲気中1000℃でMoが選択的に酸化され分離回収が可能である。</li> <li>・酸素プラズマを用いることにより、Moを蒸発させることなくRuを選択的に酸化蒸発できることを原理的に実証した。</li> </ul> </li> </ol> | <p>〔問題点及び課題〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・貴金属の挙動の把握</li> <li>・耐腐食性材料の検討</li> <br/> <li>・低い温度におけるRu以外の蒸発分離</li> </ul> |
| <p>〔回収技術としての評価〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・酸化蒸留乾式回収法による使用済燃料からの直接群分離に関する基礎研究</li> <li>・VoloxidationおよびAirox法に関する再処理工程の合理化に関する基礎研究</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                     |

## 添付資料 1 - 6

## 不溶解残渣中の白金族元素の乾式回収に関する研究

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>〔調査研究成果概要〕</p> <p>1) 液体金属出法の性能に関する平衡論的検討</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・一般に白金族の液体金属中の溶解度はRuが最も低く、Ruの溶解度が比較的高いものとしてZn、Snが予測される。</li> <li>・抽出溶媒の種類により白金族元素が金属間化合物を形成する可能性があり、これが回収率を低下させることもあると考えられる。</li> <li>・白金族元素は他のFPやアクチニド元素よりイオン化傾向が小さく、液体金属のイオン化傾向が小さいZn、Snが除染係数の高い溶媒と予測される。</li> </ul> <p>2) 各種液体金属による実験的検討</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・Pd、Rhの回収率は、Zn、Snいずれの抽出溶媒についても非常に高い値（～100 %）が得られた。</li> <li>・Ruの回収率は抽出溶媒における溶解度の傾向と良く一致し、Zn及びSnが有望である。</li> <li>・除染係数は酸化還元雰囲気依存し、酸化性雰囲気を維持することで対応できると考えられる。</li> </ul> | <p>〔問題点及び課題〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・電子構造論等の導入による理論モデルの性能の向上</li> <li>・二次廃棄物、経済性等の検討</li> </ul> |
| <p>〔回収技術としての評価〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・鉛以外の液体金属抽出法においてもは白金族元素を回収する手段として技術的に可能であり、抽出溶媒の選択や抽出条件の設定を適切に行うことにより回収率や除染係数など極めて高い性能が期待できることが確認された。</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                     |

## Ru酸化揮発分離技術の調査研究

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>〔調査研究成果概要〕</p> <p>1) 不溶解残渣およびスラッジからのRuの既発分離に関する調査</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• RuあるいはRuO<sub>2</sub>をRuO<sub>4</sub>まで酸化する反応速度は比較的遅いが、酸化ポテンシャルの高い酸化剤を用いることにより、反応速度の向上が図れる。</li> <li>• 微粉末Ruを常温でオゾンと反応させることにより、RuO<sub>4</sub>が分析化学的に得られることが確認されている。</li> <li>• Tcの随伴を防ぐため、低温での揮発分離が望ましい。</li> </ul> <p>2) 模擬不溶解残渣からのRu酸化揮発試験</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 乾燥状態ではオゾンに対する反応性が悪く、分離が困難であった。</li> <li>• 水酸化ナトリウム溶液および硝酸を添加した湿式法では99%以上の回収率が得られた。</li> </ul> <p>3) 鉛ボタン硝酸溶解後の残渣および溶液からの揮発試験</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 残渣は乾燥状態では反応開始後30~40分で発火したが、オゾン発生器の温度を-20℃に制御することにより急激な反応を抑えることができ、Ruの回収率は90%以上であった。</li> <li>• 溶液はオゾン酸化処理を行うことによりRuをDF=10<sup>6</sup>程度まで低減することができた。</li> <li>• オゾン分解触媒により、未反応オゾンを除去することができた。</li> </ul> | <p>〔問題点及び課題〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Tcの挙動の調査<br/>(トレーサー試験)</li> </ul> |
| <p>〔回収技術としての評価〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ruの粗分離・回収法としてオゾン酸化処理が適用できることが認められた。</li> <li>• 特に鉛ボタン硝酸溶解後の溶液についてはRuを充分低濃度まで除去することができ、精製工程をグローブボックス内で処理できる見通しがついた。</li> <li>• Ruの選択的高純度精製技術としての応用。</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                             |

## 有用金属の相互分離・精製技術開発の調査研究

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                         |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>〔調査研究成果概要〕</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) 一般精錬法および高レベル廃液からの白金族の分離方法の調査       <ul style="list-style-type: none"> <li>・一般精錬法および高レベル廃液中の白金族の分離方法を調査し、鉛抽出法での有効な相互分離・精製法を評価した。</li> </ul> </li> <li>2) アルカリ融解法による分解溶液化および相互分離基礎試験       <ul style="list-style-type: none"> <li>・アルカリ融解法では分解溶液化としては効果があるが、Ruの分離法としてはD F = 15程度であり充分でなかった。</li> </ul> </li> <li>3) 溶媒抽出およびイオン交換法による精製基礎試験       <ul style="list-style-type: none"> <li>・アミン溶媒についてPdの抽出を行ったが、硝酸濃度の高い条件では十分な結果が得られなかった。</li> <li>・D H S 溶媒はPdを選択的に抽出することができ、他の元素との分配係数の差が<math>10^5</math>であった。逆抽出はチオ尿素を用いることで十分な効果が得られ、水素化ホウ素ナトリウムによりメタルとして完全に回収できた。</li> <li>・イオン交換樹脂CR-50 により選択的にPdを吸着でき、回収白金族の相互分離に適用可能である。</li> </ul> </li> <li>4) 溶媒抽出工程後の沈澱分離基礎試験       <ul style="list-style-type: none"> <li>・酢酸およびアンモニア水による中和操作を行うことにより、鉛、Pd及びその他の元素を分離できることを確認した。</li> <li>・Rhはセレンまたはテルル共沈によりMoと分離できた。</li> </ul> </li> </ol> | <p>〔問題点及び課題〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・D H S 溶媒での他F P 元素の挙動の把握</li> <li>・廃棄物の推定と低減化</li> <li>・安全性、経済性の評価</li> <li>・達成すべき純度が未定</li> <li>・一般市場での放射能レベルの基準が未定</li> </ul> |
| <p>〔回収技術としての評価〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・溶媒抽出、化学沈澱およびイオン交換法を組み合わせることにより回収白金族の相互分離が可能である。</li> <li>・溶媒抽出、イオン交換法により高純度精製が可能である。</li> <li>・今後さらに工学的見地からフローを確立することが必要と考えられる。</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                         |

## Pd-107同位体分離

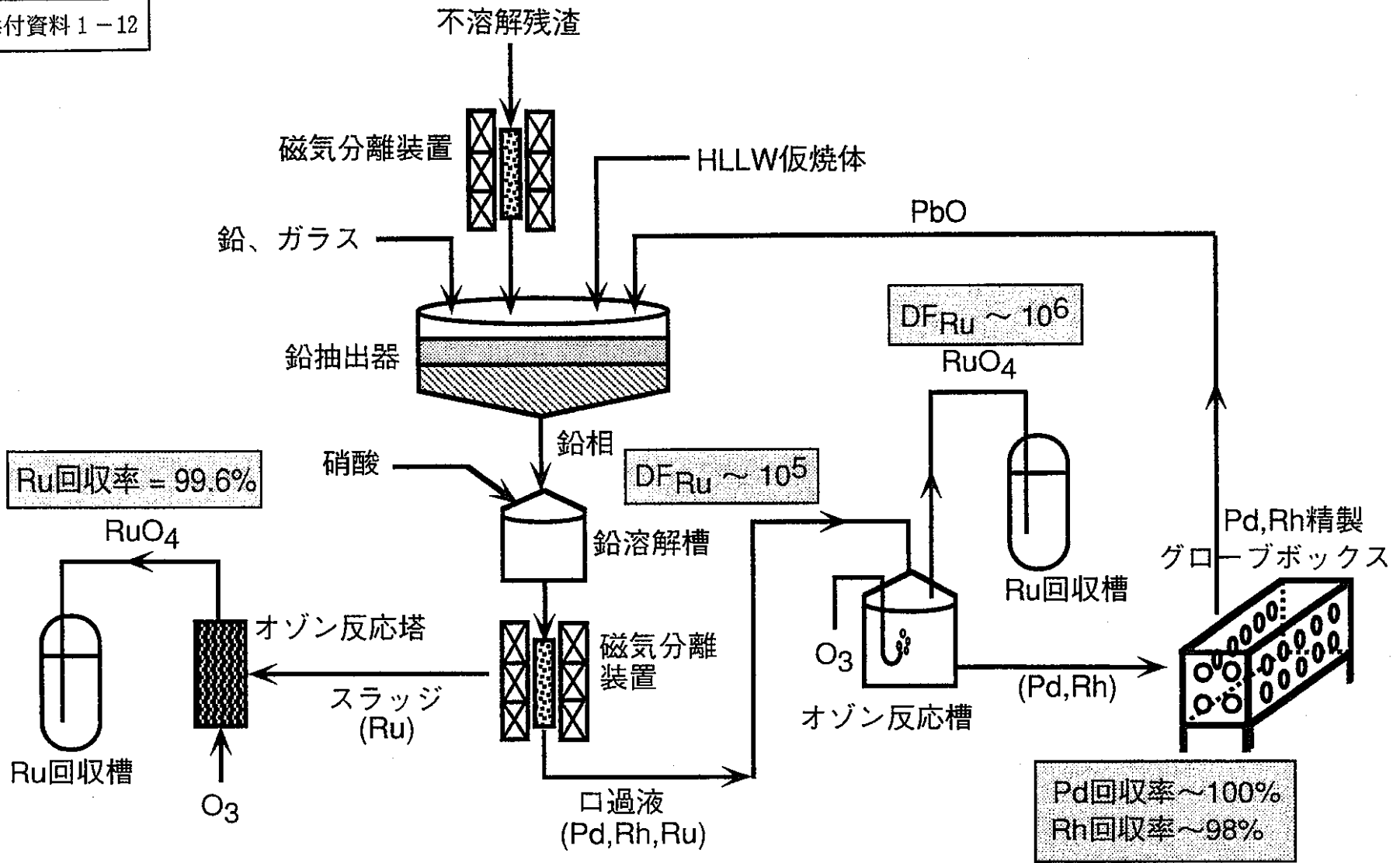
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| <p>〔調査研究成果概要〕</p> <ul style="list-style-type: none"><li>・天然のPdによる同位体分離基礎試験の実施</li><li>・Pdの電子ビームによる蒸発特性の測定を行い、その最適条件は約100mA の出力であることがわかった。</li><li>・第一励起準位へのレーザ強度しきい値は約900W/cm<sup>2</sup>であった。</li><li>・三波長三段階の光イオン化方式による天然Pdの同位体試験で、<sup>105</sup>Pdを天然存在比22.0%から73%に濃縮することができた。</li><li>・角運動量選択則によるレーザー同位体分離法の原理実証を行うことができた。</li></ul> | <p>〔問題点及び課題〕</p> |
| <p>〔回収技術としての評価〕</p> <ul style="list-style-type: none"><li>・同位体分離法として可能性があるが、ニーズとコストの問題がある。</li></ul>                                                                                                                                                                                                                                     |                  |

## 回収有用金属の高純度化に関する調査

|                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>〔調査研究成果概要〕</p> <p>1) 現在研究されている高純度化技術の調査</p> <p>2) 回収白金族への適用性の評価</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・物理的精製法としてはRhの高純度化は難しく、光励起精製法が最も期待できる方法である。</li> <li>・溶媒抽出等の化学的分離方法が処理能力およびコスト的に有効である。</li> </ul> | <p>〔問題点及び課題〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・光励起精製法における処理能力、処理コストの検討</li> </ul> |
| <p>〔回収技術としての評価〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・相互分離・精製段階での溶媒抽出等の化学的精製法による高純度化が期待できる。</li> <li>・達成すべき純度が未定であることや一般市場での許容される放射能レベルの基準が未定。</li> <li>・高純度化されることによる白金族元素の新たな性質の発現が期待される。</li> </ul>     |                                                                                             |

## 利用技術開発に関する調査研究

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| <p>〔調査研究成果概要〕</p> <p>1) 一般市場化における問題点の調査</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・Rhの放射能レベルの低下には70年程度必要であり、長半減期元素であるPd、Tcを高純度にまで除去する必要がある。</li> <li>・経済性について評価したところ、操業開始から4年で投資回収が可能であるという結果が得られた。</li> </ul> <p>2) 現状の用途と新規利用技術の調査</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・現状の用途は触媒および電子部品としての利用が多い。</li> <li>・新規利用技術としてはC1化学等の触媒、燃料電池、光触媒等が研究中である。</li> <li>・放射性白金族の利用として、光触媒を用いた水や溶媒等の分解反応が考えられる。</li> </ul> <p>3) 光（放射線）触媒による水分解基礎試験</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・密封線源を用いた水の分解原理実証試験を実施中。</li> </ul> | <p>〔問題点及び課題〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・残留放射能の安全性の評価</li> </ul> |
| <p>〔利用技術としての評価〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・光（放射線）触媒基礎試験を含め放射性白金族の積極的な利用技術の開発が必要である。</li> <li>・放射性白金族の利用技術の確立は、有用金属回収のニーズに大きく影響する。</li> <li>・利用面における安全性の評価が必要である。</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                  |



有用金属回収工程（概念フロー）



## 添付資料 2

## 鉛抽出法による粗分離回収試験

## 1. 試験結果

## (1) コールド試験結果

昭和62年度から63年度にかけては、ホット試験に先立ち最適条件を求めることを目的としてコールドでの鉛抽出試験を行った。 $\epsilon$ -Ru(Pd, Mo)合金粉あるいは $\epsilon$ -Ru(Rh, Pd, Mo)合金粉と $U_3O_8$ 粉の混合粉を模擬不溶解残渣とし、鉛粉をスカベンジャー、ホウ砂をガラス形成剤とした鉛抽出試験の結果、次のことが明らかとなった。

- ①800 °C × 3時間の加熱溶融により良好な相分離ができる。
- ②鉛相中にRh、Pdは均一に分布し、Ru、Tcはガラス相との界面付近に偏在する。
- ③蛍光X線分析の結果、Ru、Pd及びMoの鉛相への回収率はそれぞれ80%、100%及び65%程度であると見積られる。
- ④抽出炉口及び気相吸収液中にはRuは検出されない。
- ⑤Uはガラス相に抽出され、均一に固溶している。
- ⑥鉛相中のU量は検出限界値以下である。
- ⑦鉛相に抽出された各元素の硝酸溶解特性を調べた結果、Ruはほとんど溶解せず、Pd、Moは全量が溶解し、Rhは一部が溶解しない。

## (2) ホット試験結果

動燃事業団で行った鉛抽出ホット試験の実績を表1に示す。この分析結果より明らかになったことをまとめると次のようになる。

- ①Ru、Rh、Pd及びTcの各元素は鉛相中に抽出され、ガラス相中には界面付近の未抽出粒子以外は検出されない。また、Moは鉛相とガラス相の両相に分布する。
- ②鉛相中にRh、Pdは均一に分布し、Ru、Tcはガラス相との界面付近に偏在する。
- ③Pu、U、Csはガラス相に抽出され、鉛相中には検出されない。(EPMA結果)

## (3) まとめ

以上のようにコールド試験での定量結果とホット試験での半定量結果とはよく一致している。ホット試験の結果はコールド試験の結果によってほぼ説明されるものであり、コールド試験によって鉛抽出時の各元素の分離挙動は十分に説明されるものと考えられる。

しかしながら、ホット試験での定量的評価をさらに確かなものとするためには、以下に示すような分析手法の面での課題を解決する必要がある。

## 2. 今後の課題

ホット試験において白金族元素等の回収率を確定するためには鉛相中及びガラス相中の各元素の定量を行う必要がある。この分析に関しては以下のような問題点があり、これらの点を解消する新たな分析方法の開発が不可欠である。

- ①現在、C P Fにおいて元素の定量分析法としては発光分析が利用できるのみである。この分析法ではPbからの発光による妨害のため少量含まれるRu、Rh、Pd等の信号が隠蔽され、正確な定量が不可能である。
- ②鉛相の発光分析の前処理として硝酸溶解を行うが、Ruの大部分とRhの一部が溶け残り、スラッジとなる。このスラッジの分析法がない。
- ③ガラス相の発光分析の前処理（アルカリ溶融）時の白金族元素の挙動が不明である。
- ④鉛相とガラス相とを機械的に完全に分離することは困難であり、ガラス相に一部鉛相が混入する場合がある。

今後は鉛相中に抽出された元素を全量溶解させる硝酸系試薬の検討を行うとともに、誘導結合プラズマ質量分析計\*（以下I C P - M Sと記す）等を用いて鉛相中及びガラス相中の微量元素の分析を行う方法について検討したい。

\*質量分析による元素分析であるためマトリックスのPbの発光の妨害はない。また、検出感度が高く、10  $\mu$  l程度の試料でppb オーダーの分析が可能である。

表 1 鉛抽出ホット試験実績

|       |               | 第 1 回ホット試験                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 第 2 回ホット試験                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 第 3 回ホット試験                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|-------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 実施年月  |               | 平成元年3月                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 平成2年2月                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 平成3年10月                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| 実施場所  |               | CPF A系セル内                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | CPF B系セル内                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | CPF B系セル内                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 試験条件  | 不溶解残渣重量       | ~0.2g (抽出実験1バッチあたり)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | ~0.2g (抽出実験1バッチあたり)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | ~0.4g (抽出実験1バッチあたり)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|       | 仮焼体重量         | —                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | —                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | ~2.2g (抽出実験1バッチあたり)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|       | 不溶解残渣履歴       | 「常陽」MK1燃料(燃焼度40,100 MWD/T)より回収                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Phenix燃料(燃焼度94,000 MWD/T)より回収                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Phenix燃料(燃焼度94,000 MWD/T)及び「常陽」燃料(燃焼度54,100 MWD/T)より回収                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|       | 仮焼体履歴         | —                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | —                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | CPF第5回受入れ廃液より作成                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|       | スカベンジャー       | 鉛                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 鉛                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 鉛及び酸化鉛(PbO)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|       | ガラス形成剤        | ホウ砂(Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | ホウ砂(Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | ホウ砂(Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|       | 鉛/ガラス量比       | 不溶解残渣:鉛:ガラス=1:50:10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 不溶解残渣:鉛:ガラス=1:25:10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 不溶解残渣:鉛:ガラス=1:50:10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|       | 酸化鉛/ガラス量比     | —                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | —                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 仮焼体:酸化鉛:ガラス=1:5:2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|       | ろつぼ           | NCタンマン管(φ20×120mm)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | NCタンマン管(φ20×120mm)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | NCタンマン管(φ20×120mm)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 抽出条件  | 800℃×3hr(大気中) | 800℃×3hr(大気中、400℃/hrで昇温)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 1100℃×3hr(大気中、400℃/hrで昇温)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| 分析及考察 | 分析結果          | <p>EPMA</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Ru、Rh、Pd及びTcは鉛相に抽出され、ガラス相では検出されなかった。</li> <li>Moは鉛相とガラス相の両相で検出された。</li> <li>Pu、Uはガラス相で検出された。</li> <li>Rh、Pdは鉛相中で均一に分布しているのに対して、Ru、Mo、Tcは鉛相中でガラス相との界面付近に偏在していた。</li> </ul> <p>γスキャン分析</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Ru-106は鉛相に分布し、Cs-137はガラス相に分布していると予想される結果を得た。(分解能が悪いため断定はできない。)</li> </ul> <p>γ波高分析</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Ru-106は鉛相で、Csはガラス相で検出された。</li> </ul> <p>考察</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>各元素の挙動はコールド試験の結果と同傾向でありRu、Rh、Pd及びTcはほぼ100%が鉛相中に抽出されると推定された。</li> </ul> | <p>分析結果</p> <p>EPMA</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Ru、Rh、Pd、Mo及びTcが鉛相中において同一位置に粒状で検出される領域があり、合金のまま鉛相に取り込まれたことがわかった。</li> </ul> <p>発光分析</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>ガラス相中のU、Puは分析下限値以下で分析できなかった。</li> <li>鉛相中白金族は分析不可能であった。</li> </ul> <p>考察</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>鉛量が第1回ホット試験の1/2量であるため残渣との接触機会が少なかったと考えられる。</li> <li>鉛相との界面付近のガラス相中に残り残された微細鉛相が見いだされた。これは鉛とRh、Pdが固溶し、Ruが単独で存在してくる途中の過程であり、コールド試験時に解析した抽出メカニズムを裏付けるものと考察された。</li> <li>鉛相中への金族元素の抽出状況は第1回ホット試験と同様であった。</li> </ul> | <p>分析結果</p> <p>EPMA</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>不溶解残渣の鉛抽出においては、Ru、Rh、Pd及びTcは鉛相に抽出され、ガラス相では検出されなかった。</li> <li>仮焼体の酸化鉛による抽出試験においては、鉛相の凝集が不十分でガラス相中に鉛粒が分散した状態であったが、Ru、Rh及びPdは鉛相に抽出されていた。</li> </ul> <p>考察</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>前2回の試験より抽出温度を300℃高くしたことでより粗分離、抽出はより確実に行われた。</li> <li>仮焼体からの抽出では、不溶解残渣からの抽出に比べ粗分離が不十分であった。</li> </ul> |

添付資料 3

相互分離精製試験

1. Ru分離試験

昭和62年度より I H I (株)の協力を得て、オゾン酸化法によるRu揮発分離回収技術開発を進めてきている。図1に示すような回収実験フローにおいて $10^6$ のRu除去率を得た。

今年度はこれまでのコールド試験の結果に基づいてホット回収試験装置の設計及び製作を実施した。来年度は本実験装置を用いてコールドでの調整試験を行い、ホットでの回収試験に向けてのデータ取得を行っていくことを予定している。

2. Rh-Pd 相互分離試験

昭和62年度より住金鉱(株)の協力を得て、溶媒抽出法等による Rh-Pd分離技術開発を進めてきており、サルファイド系の溶媒であるDi-Hexyl-Sulfide (DHS)を用いた抽出法によりPdとその他の元素の分離において $10^5$ 程度の分配比を得ている。図2にRh-Pd 相互分離精製実験のフローを示す。また、今年度実施したDHSの耐放射線性試験においても良好な結果を得ている。

ホットでの相互分離試験を行うにあたっては、実験室の整備（グローブボックス、フードの設置）及び分析装置が必要であるため、来年度、CPFの許認可変更申請を行い、グローブボックスを設置することを予定している。

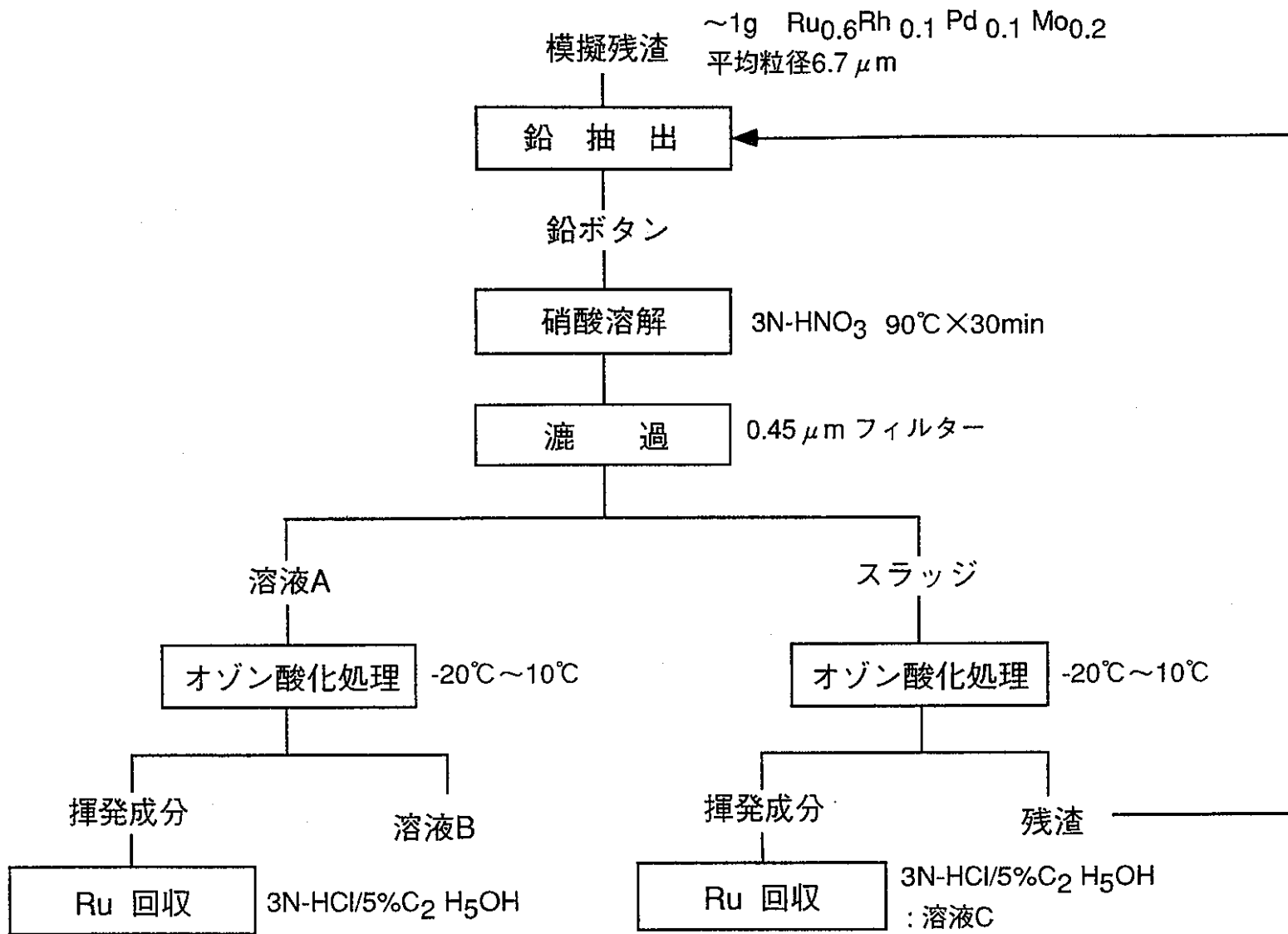


図1 オゾン酸化法によるRu回収実験フロー

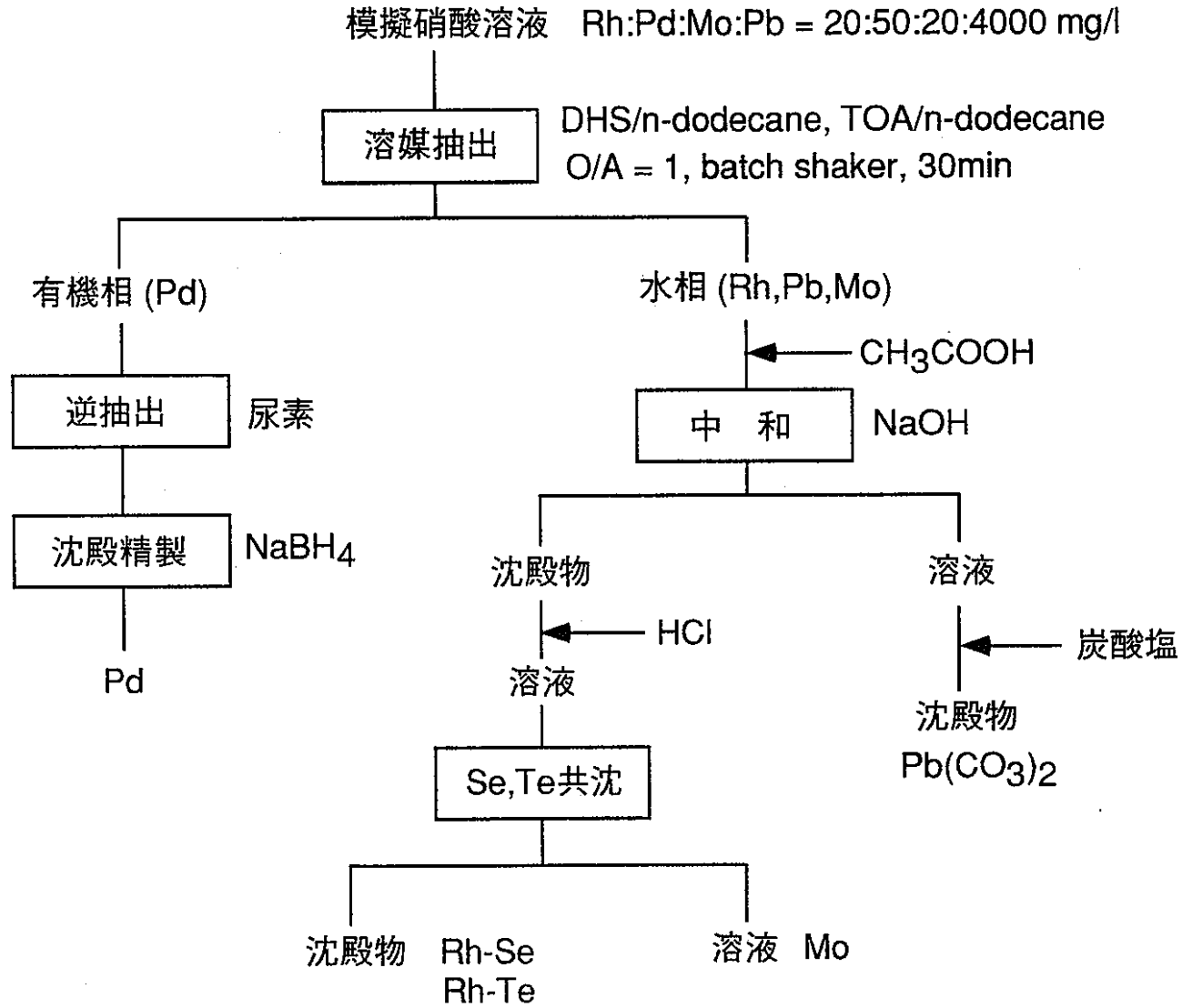


図2 Pd/Rh相互分離、精製実験フロー

(社) 日本原子力学会「1992秋の大会」(1992年10月20~23日, 名大)

# H21

有用金属回収・利用技術研究(1)  
 - 実不溶解残渣からの回収実験及び全体工程技術概念 -  
 Study on Recovery and Utilization of Noble Metals from Insoluble Residue ( I )  
 - Hot Experiment of Lead Extraction and Conceptual Flow Sheet for Recovery and Purification of Noble Metals -

動 燃 I H I\* 住金 敏\*\*

○明 珍 宗 孝, 川 瀬 啓 一, 和 田 幸 男, 岸 本 洋 一 郎,  
 綾 部 統 夫, 八 田 昌 久, 有 田 克 彦, 柴 山 治 雄\*\*  
 桐 嶋 健 二\*\*, 中 平 弘, 嶋 内 久 明\*\*

## 1. 緒言

使用済燃料中のFP中には白金族元素等の有用金属が含まれているが、そのかなりの部分は再処理工程で生じる不溶解残渣中に存在している。したがって不溶解残渣中からこれら白金族元素を回収できれば稀少金属の新たな供給源として期待できる。

白金族元素の粗分離回収法として鉛抽出法を適用し、ホット試験を実施した。また、この実験結果と併せて、回収工程技術の概要を報告する。

## 2. 鉛抽出実験

燃料溶解工程で生じた実不溶解残渣を用い、鉛粉とホウ砂の混合割合を変化させ、アルミナるつぼ中で800℃×3時間の加熱溶解を行い、鉛相へ白金族を抽出した。冷却後、鉛相及びガラス相についてX線分析及び放射能分析を行い、各元素の分配を評価した。その結果、Ru、Rh及びPdはほぼ全量が鉛相に抽出され、その分配係数は $10^2$ 以上であった。

## 3. 全体工程技術

図1に有用金属回収工程全体の概念フローを示す。白金族を抽出した鉛を硝酸溶解することによりRuの大部分をスラッジとして回収できる。さらにRuを精製分離するために硝酸溶解液とスラッジについてRuO<sub>4</sub>の揮発性を利用した酸化分離処理を行う。これにより<sup>106</sup>Ruに基づく放射能が低減し、後工程をグローブボックス中で行うことが可能となる。オゾンを用いた酸化処理による回収実験ではRuの総回収率は99.8%以上であった。PdとRhとの相互分離は硝酸酸性でのアミン系あるいはサルファイド系の溶媒による抽出により、高效率の分離が可能であることが明らかとなった。サルファイド系の溶媒であるDHSを用いた抽出試験において、Pdの分配係数は $10^3$ であった。

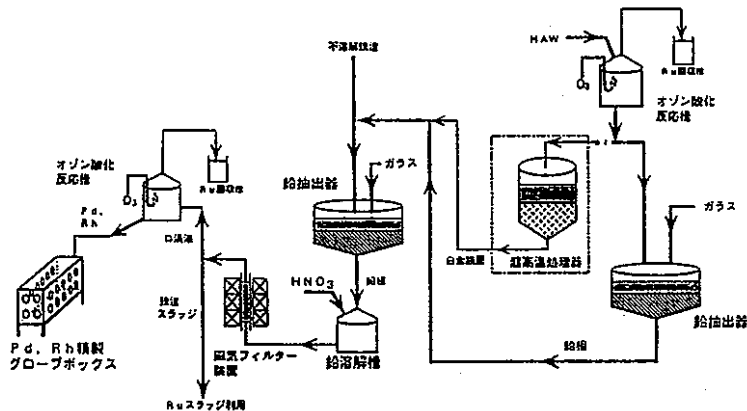


図1. 回収工程概念フロー

(社) 日本原子力学会「1992秋の大会」(1992年10月20~23日, 名大)

# H22

## 有用金属回収・利用技術研究(Ⅱ) — オゾン酸化によるRuの選択的揮発分離 —

Study on Recovery and Utilization of Noble Metals from Insoluble Residue(Ⅱ)  
— Study on Selective Separation of Ru using Ozone Oxidizing Method. —

動燃 明珍宗孝、川瀬啓一、和田幸男  
 MYOCHIN Munetaka, KAWASE Keiichi, WADA Yukio  
 I H I ○ 稜部統夫、八田昌久、有田克彦  
 AYABE Muneo, HATTA Masahisa, ARITA Katuhiko

### 1. はじめに

使用済み燃料再処理プロセスに於いて発生する不溶解残渣に鉛抽出法を適用することにより、鉛相に白金族元素が粗分離回収されることが知られている。しかし、この鉛相は、<sup>106</sup>Ruに起因する放射能が高く、その後の白金族元素の相互分離・精製プロセスの構築を著しく困難としていた。本研究では、鉛相を硝酸溶解し、硝酸溶解液およびRuが大部分を占めるスラッジについて、それぞれRuO<sub>4</sub>の揮発性を利用した酸化分離処理を行ない、Ruの精製分離の基礎試験を試みた。

### 2. 試験方法

Ruの精製分離プロセスとして、オゾン酸化をRuO<sub>4</sub>の揮発分離処理法の検討を行なった。試料は、Mo, Ru, Rh, Pd合金の模擬不溶解残渣を鉛抽出し、硝酸溶解後、残渣と濾液に分離したものを使用した。オゾンは、シリカゲルトラップに濃縮後、N<sub>2</sub>ガスをキャリアとして酸化反応部に供給した。反応温度は、常温とした。

### 3. 試験結果

Ruの揮発分離試験結果をまとめて、図-1に示した。硝酸溶解残渣50mgを1バッチとし、試料投入とオゾン酸化を14回繰り返して、連続処理試験を行なった。この結果、98%の高効率でRuが分離・回収できた。さらに、この残渣に対して再度鉛抽出およびオゾン酸化処理を行なったところ、残存Ruの93%が分離・回収できた。これらのリサイクル処理で、Ruの総回収率は99.8%以上となり、ほぼ定量的な分離が期待できる技術的見通しを得た。硝酸溶解の濾液にオゾン酸化処理を適用した結果、移行したRuの93%以上が分離・回収できることが明らかとなり、溶解液系へのRu移行率は、 $1.4 \times 10^{-4}\%$ まで低減できる見通しが得られた。

### 4. まとめ

不溶解残渣からの白金族元素回収プロセスに鉛抽出法とオゾン酸化分離法とを組み合わせることで、Ruの高効率な回収および白金族元素の相互分離・精製工程への混入放射能の低減が期待できることが明らかとなった。

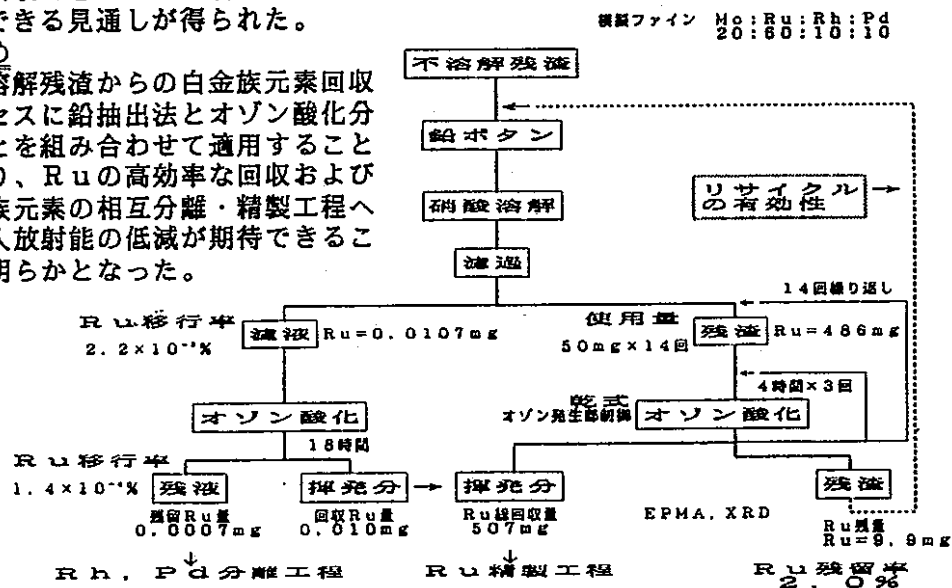


図-1 揮発分離試験結果



添付資料 4 - 3

(社) 日本原子力学会「1992秋の大会」(1992年10月20~23日, 名大)

# H 23

## 有用金属回収・利用技術研究(Ⅲ)

### -相互分離・精製及び放射能評価-

Study on Recovery and Utilization of Noble Metals from Insoluble Residue(Ⅱ)  
-Study on Mutual Separation of Noble Metals and Evaluation of radio activity-

動燃 明珍宗孝 MYOCHIN Munetaka 川瀬啓一 KAWASE Keiichi 和田幸男 WADA Yuki  
住金敏 柴山治雄 SHIBAYAMA Haruo 桐嶋健二 KIRISHIMA Kenji 中平 弘 NAKAHIRA Hiroshi 嶋内久明 SHIMAUCHI Hisaaki

1. はじめに 使用済燃料再処理・溶解工程に於いて発生する不溶解残渣から鉛抽出法により粗分離回収された白金族元素等について、相互分離・精製プロセスの選定を目的とし、基礎試験及び調査を行った。又、白金族製品に残存する放射能の評価を行った。

2. 試験方法 白金族の相互分離・精製プロセスとして、以下の各分離方法の適用性を検討した。尚、対象を鉛抽出により回収した白金族元素を硝酸溶解した溶液とした。

- 1) 溶媒抽出法：抽出剤…アミン系 (TNOA:Tri-n-octylamine 等)  
サルファイド系 (DHS:Di-hexyl-sulfide)  
逆抽出剤…チオ尿素, 剥離剤…水素化ほう素ナトリウム

2) 湿式沈殿分離法：セレン(Se)及びテルル(Te)共沈殿捕集法

3) イオン交換法：各種キレート樹脂

3. 試験結果 溶媒抽出試験結果を図1~図2に示す。  
DHSでは硝酸濃度1M~6M範囲に於いて分配係数  $D_{Pd} = 10^3 \sim 10^4$ ,  $D_{Rh} = 10^{-2}$ でチオ尿素による逆抽出試験で90%以上(1段)の逆抽出率が得られ、剥離剤に水素化ほう素ナトリウムを用いて、Pdブラック(メタル)が99%以上回収された。湿式沈殿分離法とイオン交換法の併用によりRhとして回収率は98.3%であった。これら諸技術の組合せにより白金族の相互分離・精製プロセスを図3のように構築した。

4. 放射能評価 白金族製品の残存放射能は白金族相互の汚染及び放置期間のパラメータによって変化し、ルテニウム(Ru), ロジウム(Rh)については白金族不純物が1ppm以下で約60年の放置により、放射線障害防止法に於いて放射性同位元素として認められない比放射能74Bq/g以下となる。

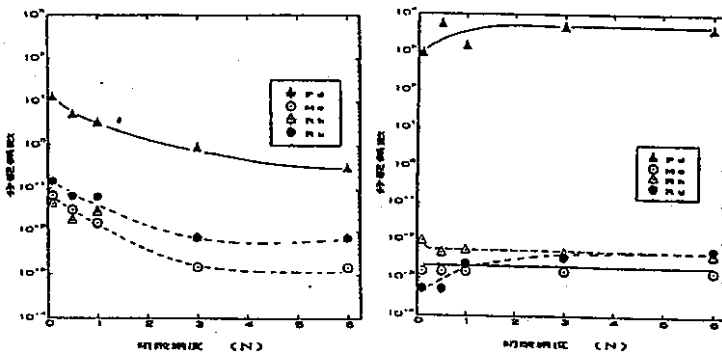


図1. 10% TNOA/a FF溶液中の白金族の分配係数の変化 (●●●●●●●●)

図2. 10% DHS/a FF溶液中の白金族の分配係数の変化 (●●●●●●●●)

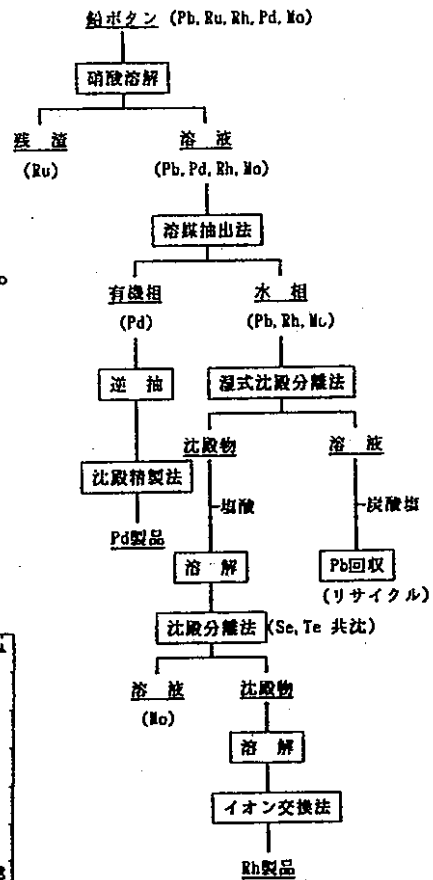


図3. 白金族の相互分離・精製フロー

添付資料 5 - 1

## 今後の課題

不溶解残渣回収

- 磁気フィルター分離の実証
- 白金族、TRU微粒子の相互分離

粗分離

- 鉛抽出粗分離法におけるホットでの白金族元素回収率の確認

Ru除去・精製

- オゾン酸化揮発法のホットでの実証

Rh, Pd高純度精製

- Rh, Pdの湿式による高純度相互分離法のホットでの実証
- 単離したRh, Pd, Tcの品質に係るデータの取得  
(極微量分析、放射能分析)

## 有用金属回収・利用技術開発試験スケジュール

| 項目                                | 年度 | 平成4年      | 平成5年 | 平成6年     | 平成7年     | 平成8年 |
|-----------------------------------|----|-----------|------|----------|----------|------|
| (1) 不溶解残渣回収<br>磁気分離法              |    | 調査研究      |      | コールド基礎試験 |          |      |
|                                   |    |           |      |          |          |      |
| (2) 粗分離回収<br>鉛抽出法                 |    | ホット基礎試験   |      |          | ホット準工学試験 |      |
|                                   |    |           |      |          |          |      |
| (3) Ru除去・精製<br>オゾン酸化揮発分離法         |    | コールド基礎試験  |      | ホット基礎試験  |          |      |
|                                   |    |           |      |          |          |      |
| (4) 高純度相互分離精製<br>湿式分離精製法          |    | コールド基礎試験  |      | ホット基礎試験  |          |      |
|                                   |    |           |      |          |          |      |
| レーザー同位体分離<br>(Pd-107)             |    | コールド最適化試験 |      |          | ホット基礎試験  |      |
|                                   |    |           |      |          |          |      |
| (5) 有用金属利用<br>光触媒による放射線<br>での水分解法 |    | 原理実証試験    |      |          | 最適化試験    |      |
|                                   |    |           |      |          |          |      |

(3) 検討会経緯説明資料  
(第21回検討会配布資料)

## オメガ計画検討の経緯

「原子力開発利用長期計画」  
(昭和62年6月22日)



「群分離・消滅処理技術研究開発長期計画」  
(昭和63年10月11日)  
原子力委員会放射性廃棄物対策専門部会



「核種分離・消滅処理技術研究開発推進委員会報告」  
(平成元年6月)  
科学技術庁原子力局

原子力開発利用長期計画（昭和62年6月22日）  
における群分離・消滅処理研究開発の位置付け

第1部 総論

第3章 原子力開発利用推進上の重要課題

3. 原子力の創造的・革新的領域における研究開発の推進

(3) 先導的プロジェクト等の効率的推進

「将来の高レベル放射性廃棄物処理処分技術の一つとして群分離・消滅処理に関する研究開発を行う。」

第2部 各論

第2章 原子力発電と核燃料サイクル

4. 放射性廃棄物処理処分

(2) 高レベル放射性廃棄物

「高レベル放射性廃棄物に含まれる核種の半減期、利用目的等に応じた分離（群分離）を行い、有用核種の利用を図るとともに、長寿命核種の短寿命核種又は非放射性核種への変換（消滅処理）を行うことは、高レベル放射性廃棄物の資源化とその処分の効率化の観点から極めて重要な研究課題であり、そのための研究開発を、日本原子力研究所、動力炉・核燃料開発事業団等が協力して計画的に推進することとする。」

# オメガ (OMEGA) 計画

A Proposal to Exchange Scientific and Technorogical  
Information Concerning

Option

Making

Extra

Gain of

Actinides

and Fission Products Generated in Nuciear Fuel Cycle  
Under OECD/NEA's International Co-operation

## オメガ計画の研究内容

### I 核種分離

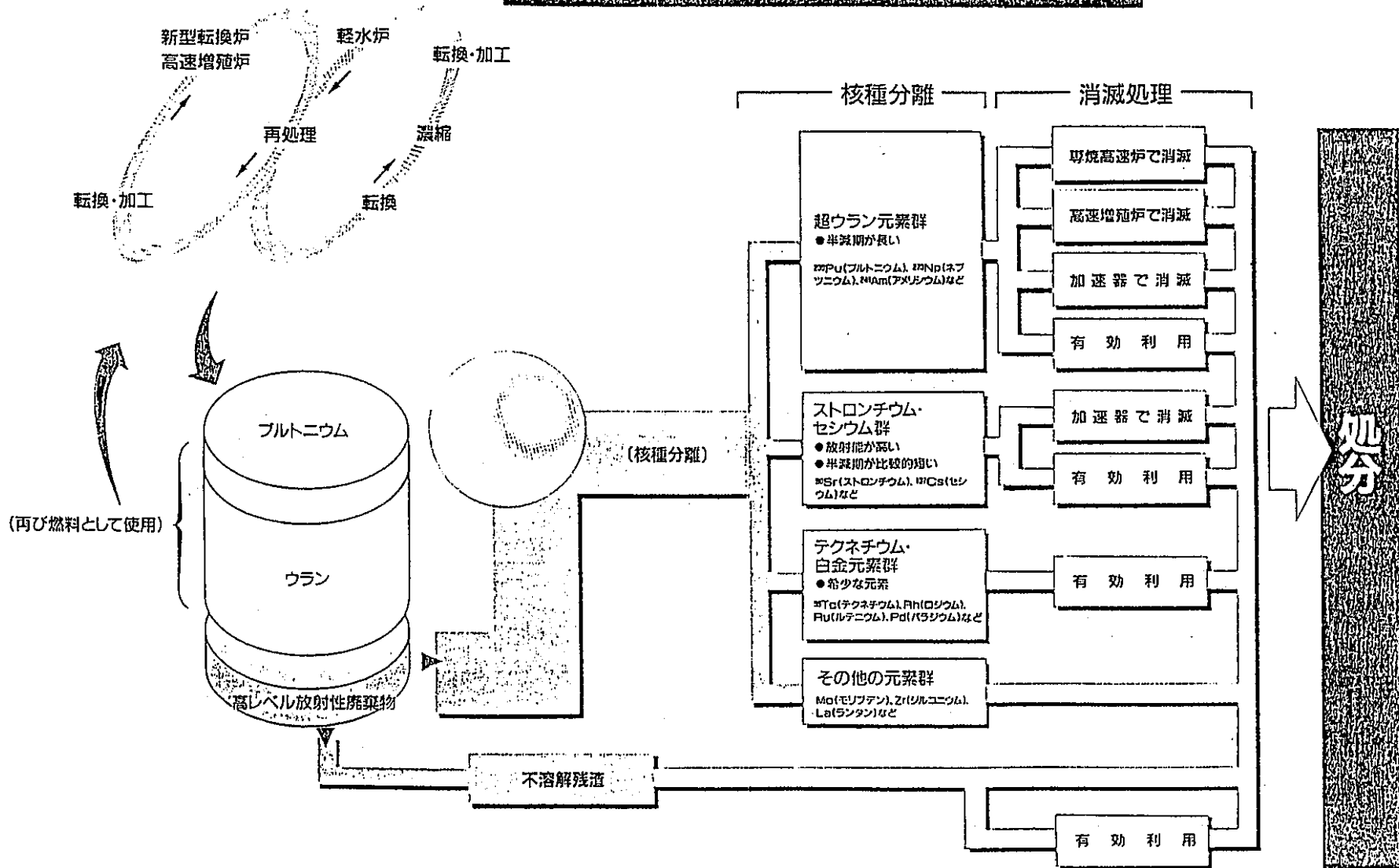
- (1) 湿式法による核種分離
- (2) 乾式法による核種分離
- (3) レーザー利用による核種分離
- (4) 不溶解残渣からの白金族元素回収
- (5) 分離元素・核種の有効利用

### II 消滅処理

- (1) 高速増殖炉利用
- (2) 専焼炉
- (3) 陽子加速器利用
- (4) 電子加速器利用

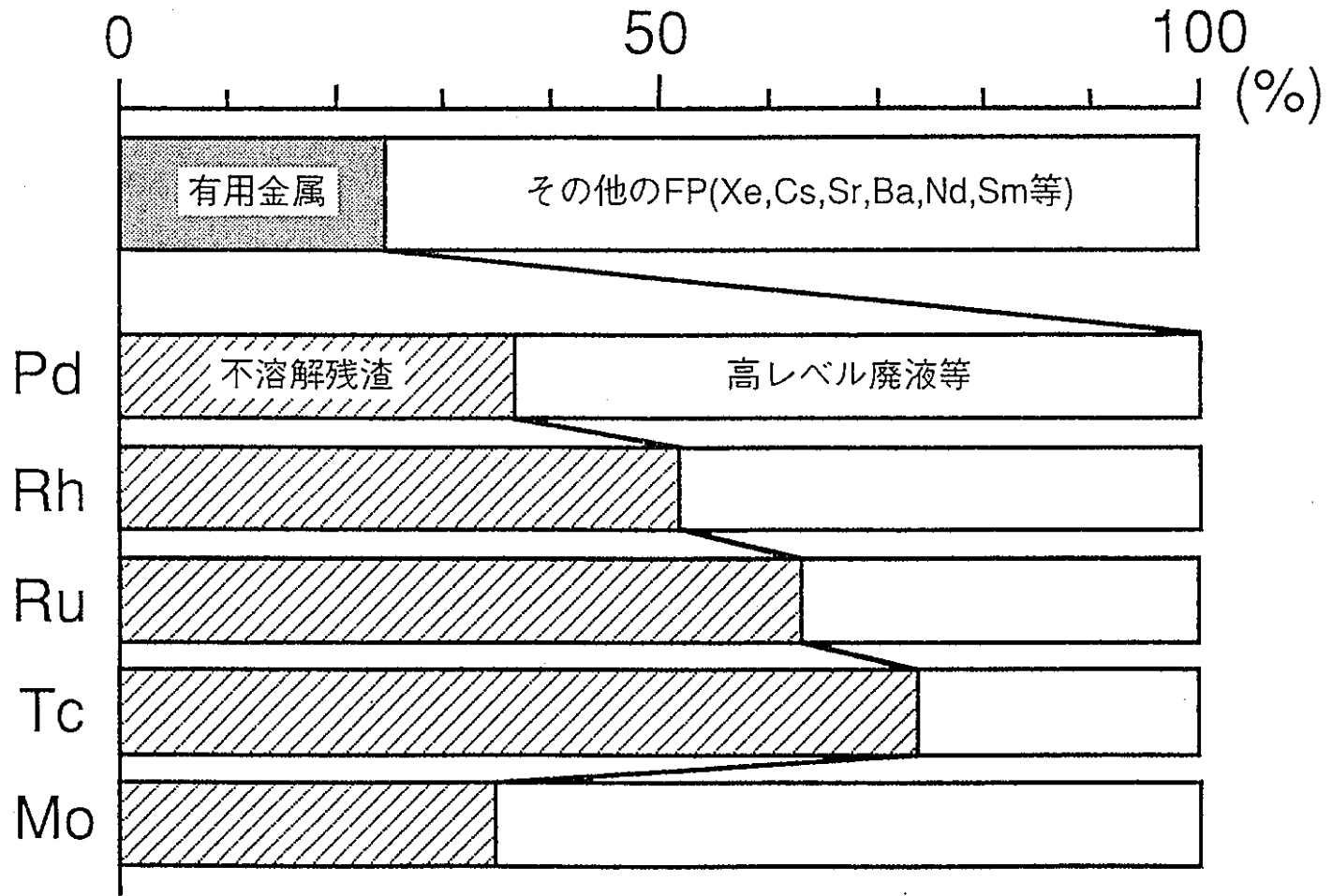


# 核種分離・消滅処理



## 原子炉により生産される白金族金属量

|         | 年    | 発電量<br>(GW) | ウラン量<br>(t) | Ru<br>(t) | Rh<br>(t) | Pd<br>(t) |
|---------|------|-------------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| 世<br>界  | 1985 | 237         | 7,110       | 12.6      | 2.8       | 6.2       |
|         | 2000 | 550         | 16,500      | 29.4      | 6.6       | 14.4      |
| 日<br>本  | 1985 | 23          | 690         | 1.2       | 0.3       | 0.6       |
|         | 2000 | 45          | 1,350       | 2.4       | 0.5       | 1.2       |
| 世界の生産量  |      |             |             | 11        | 6.6       | 100       |
| 日本の消費量  |      |             |             | 1.9       | 2         | 45        |
| 価格(円/g) |      |             |             | 250       | 15,000    | 500       |
| 主な用途    |      |             |             | 電極材       | 触媒        | 電子工業      |



使用済燃料中の有用金属

# 回収白金族元素の核種

28000MWD/t, 1年冷却  
U235 4%, ORIGEN-79

| Ru  |                       |                       | Rh                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                       |                       | Pd                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |         |                    |                                                                                                     |  |  |  |  |  |  |  |  |
|-----|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|
| 質量数 | 生成量 (g)               | 放射能 (Bq)              | 質量数                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 生成量 (g)               | 放射能 (Bq)              | 質量数                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 生成量 (g) | 放射能 (Bq)           |                                                                                                     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 99  | $5.02 \times 10^{-3}$ | —                     | 102                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | $1.56 \times 10^{-3}$ | $6.99 \times 10^{10}$ | 104                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 163     | —                  |                                                                                                     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 100 | 34.4                  | —                     | 103                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 396                   | —                     | 105                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 222     | —                  |                                                                                                     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 101 | 658                   | —                     | 103m                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | $7.65 \times 10^{-5}$ | $9.25 \times 10^{13}$ | 106                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 232     | —                  |                                                                                                     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 102 | 629                   | —                     | 106                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | $5.68 \times 10^{-5}$ | $7.4 \times 10^{15}$  | 107                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 138     | $2.59 \times 10^9$ |                                                                                                     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 103 | $7.80 \times 10^{-2}$ | $9.21 \times 10^{13}$ | <p> <math>^{102}\text{Rh} \xrightarrow{\beta^- (206\text{d})} ^{102}\text{Pd}</math><br/> <math>^{102}\text{Rh} \xrightarrow{\beta^+ (2.9\text{y})} ^{102}\text{Ru}</math><br/> <math>^{102}\text{Rh} \xrightarrow{\text{EC} (2.9\text{y})} ^{102}\text{Ru}</math><br/> <math>^{103\text{m}}\text{Rh} \xrightarrow{\text{IT} (57\text{m})} ^{103}\text{Rh}</math><br/> <math>^{106}\text{Rh} \xrightarrow{\beta^- (30\text{s})} ^{106}\text{Pd}</math> </p> |                       |                       | 108                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 89.8    | —                  |                                                                                                     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 104 | 401                   | —                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                       |                       | 110                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 26.1    | —                  |                                                                                                     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 106 | 60.5                  | $7.4 \times 10^{15}$  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                       |                       | <p> <math>^{103}\text{Ru} \xrightarrow{\beta^- (39.8\text{d})} \begin{cases} ^{103}\text{Rh} \\ ^{103\text{m}}\text{Rh} \end{cases} \xrightarrow{57\text{m}} ^{103}\text{Rh}</math><br/> <math>^{106}\text{Ru} \xrightarrow{\beta^- (368\text{d})} ^{106}\text{Rh} \xrightarrow{\beta^- (30\text{s})} ^{106}\text{Pd}</math> </p> |         |                    | <p> <math>^{107}\text{Pd} \xrightarrow{\beta^- (7 \times 10^6\text{y})} ^{107}\text{Ag}</math> </p> |  |  |  |  |  |  |  |  |
|     |                       |                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                       |                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |         |                    |                                                                                                     |  |  |  |  |  |  |  |  |
|     |                       |                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                       |                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |         |                    |                                                                                                     |  |  |  |  |  |  |  |  |

Rh-102 : 45000 MWD/t, ORIGEN-82

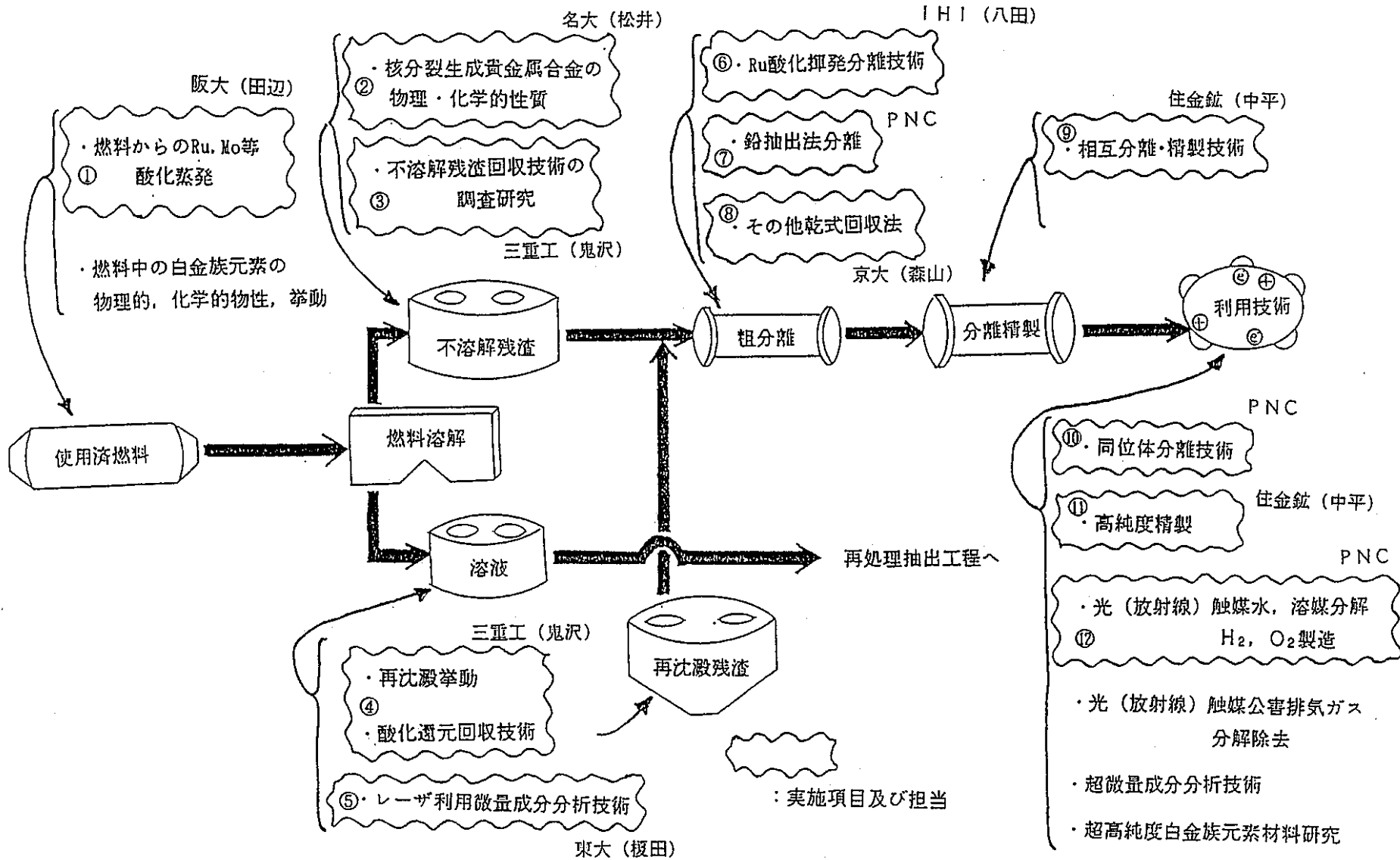


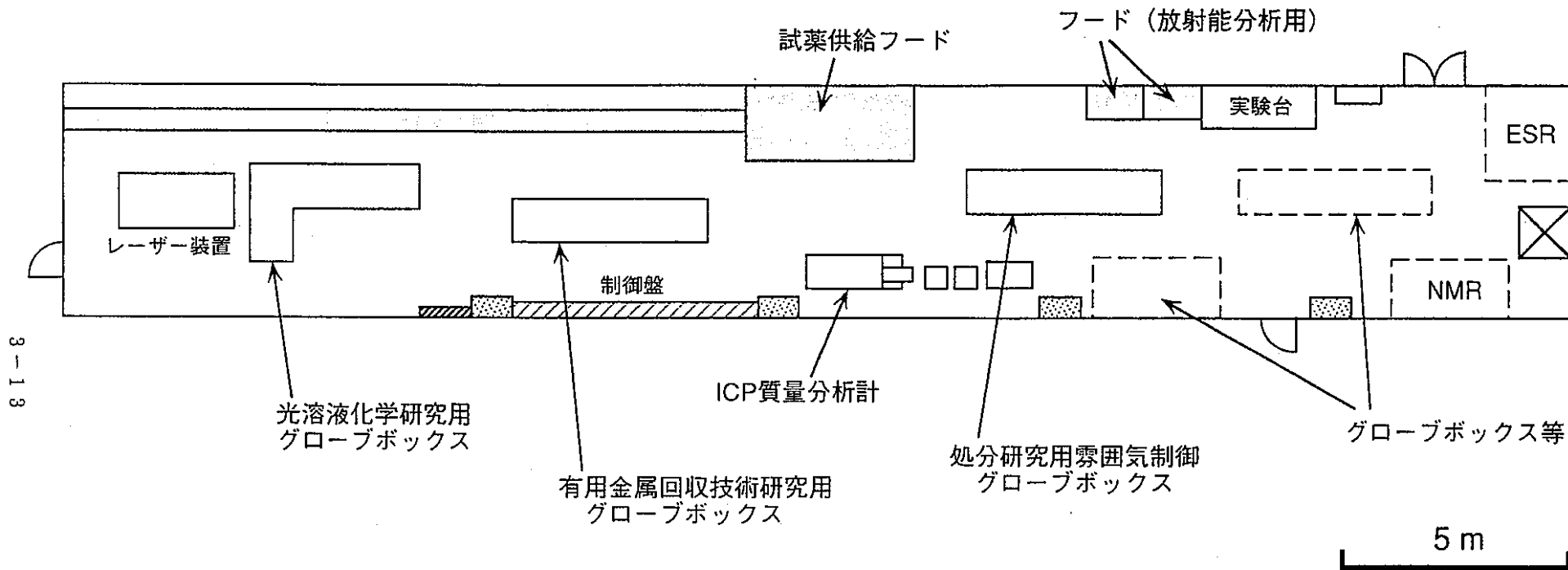
図4-3-1 有用金属回収技術に関する研究開発の全体概要

## 鉛抽出ホット試験結果

| 対象           | 不溶解残渣                                                                                          |   |                                  |   |                                            |   | 高レベル廃液仮焼体                                  |   |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|---|----------------------------------|---|--------------------------------------------|---|--------------------------------------------|---|
| スカベンジャー      | Pb(重量比50)*                                                                                     |   | Pb(重量比25)*                       |   | PbO                                        |   | PbO                                        |   |
| 抽出条件<br>及び結果 | 800℃×3hr<br>1100℃×3hr<br>白金族元素が鉛相に抽出された。<br><br>(Rh,Pdは鉛相中に均一分布、Ru,Tcは鉛相の同一位置に偏在、Moは一部ガラス相に分布) | ○ | 800℃×3hr<br>各白金族元素とも鉛相中の同一位置に存在。 | △ | 1100℃×3hr<br>白金族元素が鉛相に抽出された。<br>鉛相の凝集が不十分。 | △ | 1100℃×3hr<br>白金族元素が鉛相に抽出された。<br>鉛相の凝集が不十分。 | △ |
|              |                                                                                                |   |                                  |   |                                            |   | 1200℃×4hr<br>白金族元素が鉛相に抽出された。               | ○ |

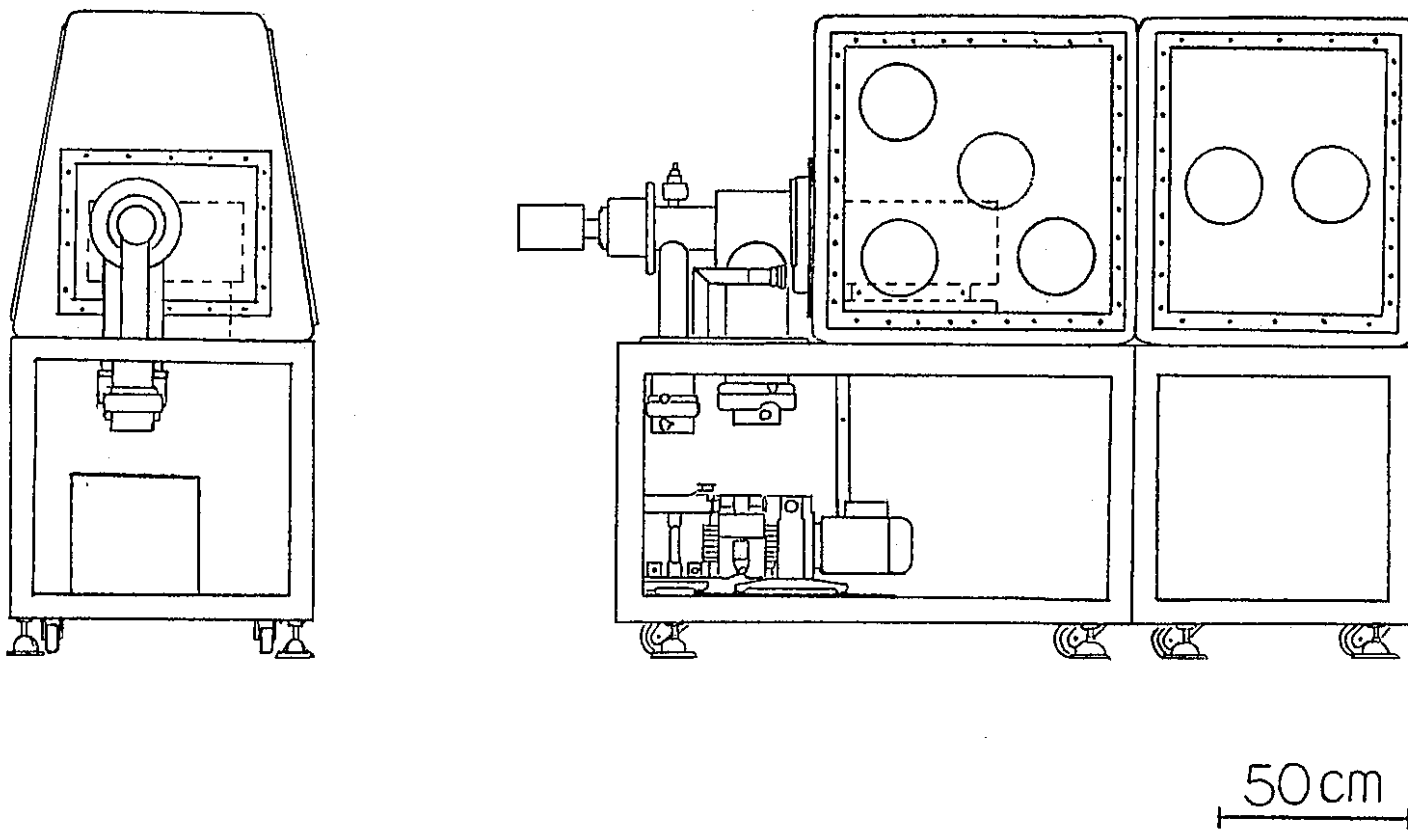
\* 対不溶解残渣重量比





CPF 実験室A 整備案





ICP質量分析計（本体）概略図

(4) 模擬核分裂生成貴金属合金の硝酸溶解  
に関する研究

(第21回検討会配布OHP原稿)

## 模擬核分裂生成貴金属合金の 硝酸溶解に関する研究

——Mo-Re-Ru-Rh-Pd五元系合金の溶解挙動

名古屋大学 工学部 原子核工学科

松井 恒雄

### 背景

原子炉内で生じるF.PのうちMo, Tc, Ru, Rh, Pdの5元素は白色介在物という合金相を形成し、燃料中に析出する。これらの合金相は再処理時の硝酸溶解工程において不溶性残渣として残り、フィルターが目詰まりや溶解槽の腐食などの様々な問題を引き起こしている。しかし、この核分裂生成貴金属合金の硝酸溶解挙動は不明な点が多く基礎データが不足している。一方核分裂生成貴金属合金は貴重な有用資源としても考えることができ、回収利用することは大切である。この観点から、我々の研究室では7年前から核分裂生成貴金属の回収分離方法の開発を行ってきており様々な回収方法を提唱してきた。貴金属の硝酸溶解工程は種々の回収法の中で重要な工程の一つであり、その溶解機構を明確にすることは重要である。

## I) 貴金属合金の硝酸溶解の従来の研究

|               |                      |                           |                         |                      |
|---------------|----------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------|
| 研究者<br>(年代)   | H. Kleykamp<br>(未発表) | 我々の研究室<br>1986~           |                         | H. Geckeisら<br>1990  |
| 試料の形状<br>(粒径) | ブロック状                | 粉末<br>(0.38-0.66 $\mu$ m) | 粉末<br>(1.8-7.1 $\mu$ m) | 粉末<br>(<20 $\mu$ m)  |
| 試料の組成         | Mo-Ru-Rh-Pd<br>4元系合金 | Mo-Ru-Pd<br>3元系合金         | Mo-Ru-Rh-Pd<br>4元系合金    | Mo-Ru-Rh-Pd<br>4元系合金 |
| 硝酸濃度          | 7M                   | 3M, 8M                    | 3M                      | 7M, 14M              |
| 結果            | 表面反応律速<br>(均一溶解)     | 表面反応律速<br>(不均一溶解)         |                         | 表面反応律速<br>(不均一溶解)    |

## II) 本研究の目的

これまでの硝酸溶解実験では、1)H. Kleykampは各元素は均一溶解するとし、我々の研究室(3元系および4元系合金)と、Geckeisらは不均一溶解としている、2)Geckeisらの粉末は粒径が正確に決定されていない、などの問題がある。本研究では、粒径をそろえた2種類の組成の5元系合金を用いて実験を行い硝酸溶解機構をより明確にする事を目的とした。

## 実験条件

| 実験番号         | 実験 1                                   | 実験 2                | 実験 3                                   | 実験 4                                         | 実験 5                                         |
|--------------|----------------------------------------|---------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 合金組成         | Mo:Ru:Rh:Pd<br>=40:40:10:10<br>(LWR模擬) |                     | Mo:Ru:Rh:Pd<br>=20:60:10:10<br>(FBR模擬) | Mo:Re:Ru:Rh:Pd<br>=40:20:20:10:10<br>(LWR模擬) | Mo:Re:Ru:Rh:Pd<br>=20:30:30:10:10<br>(FBR模擬) |
| 平均粒径         | 1.8 $\mu$ m                            | 7.1 $\mu$ m         | 3.8 $\mu$ m                            | 2 $\mu$ m                                    | 2 $\mu$ m                                    |
| 硝酸濃度         | 3M                                     |                     |                                        |                                              |                                              |
| 合金量          | 約10mg/100mlHNO <sub>3</sub>            |                     |                                        |                                              |                                              |
| 温度           | 383K                                   |                     |                                        |                                              |                                              |
| 溶解時間<br>(hr) | 0,6,12,18<br>24,36,42                  | 0,12,24<br>36,50,70 | 0,6,12<br>24,36                        | 0,6,12,24<br>50,70                           | 0,6,12,24                                    |
| 分析方法         | 誘導結合型プラズマ発光分析法(ICP)                    |                     |                                        |                                              |                                              |

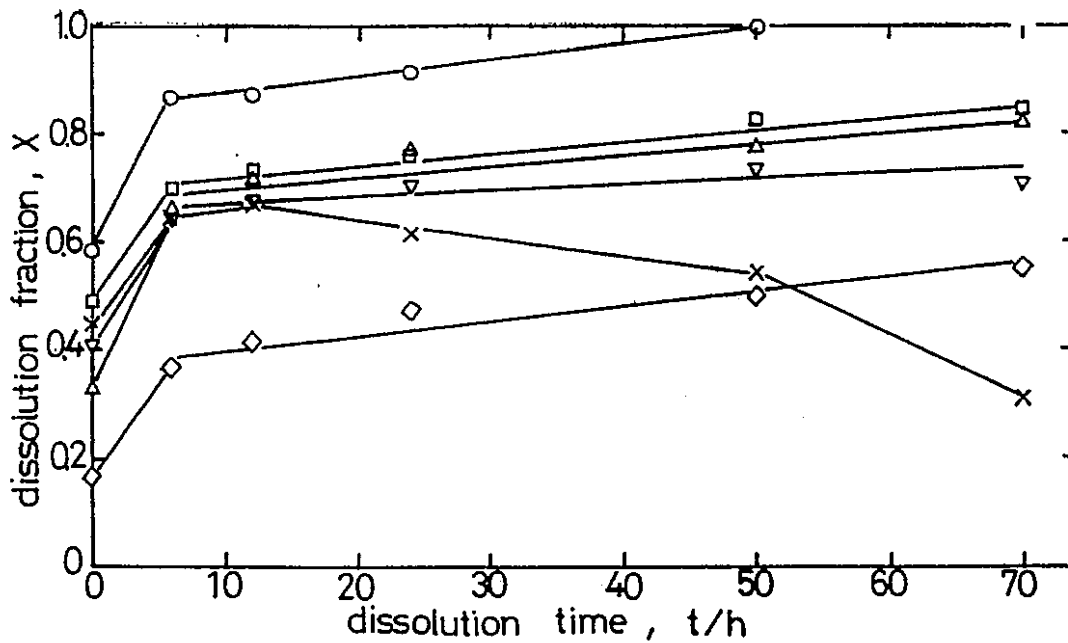


Fig.1 Time Dependence of Dissolution Fraction  
 (Mo:Re:Ru:Rh:Pd=40:20:20:10:10at%, 2 μm)  
 □:Mo, ○:Re, x:Ru, ◇:Rh, △:Pd, ▽:total

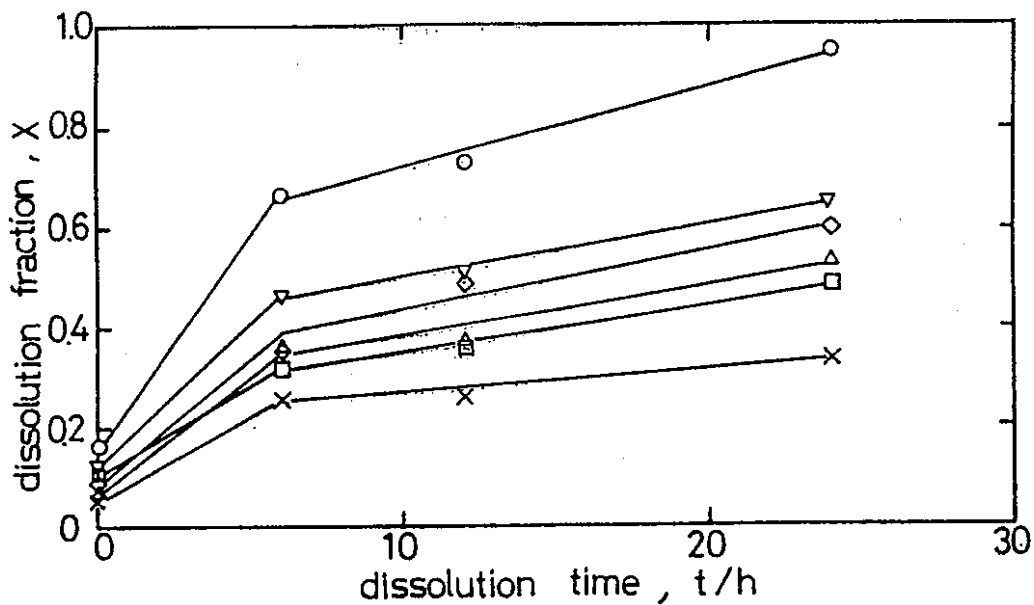


Fig.2 Time Dependence of Dissolution Fraction  
 (Mo:Re:Ru:Rh:Pd=20:30:30:10:10at%, 2 μm)  
 □:Mo, ○:Re, x:Ru, ◇:Rh, △:Pd, ▽:total

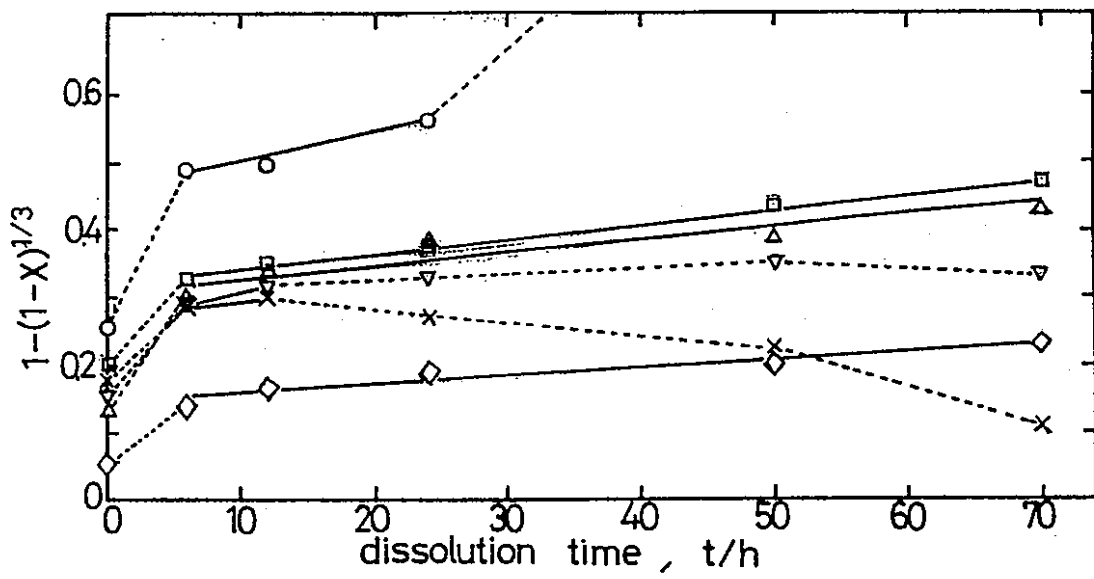


Fig.3  $1-(1-x)^{1/3}$  V.S. Dissolution Time  
 (Mo:Re:Ru:Rh:Pd=40:20:20:10:10at%, 2  $\mu$ m)  
 $\square$ :Mo,  $\circ$ :Re,  $\times$ :Ru,  $\diamond$ :Rh,  $\triangle$ :Pd,  $\nabla$ :total

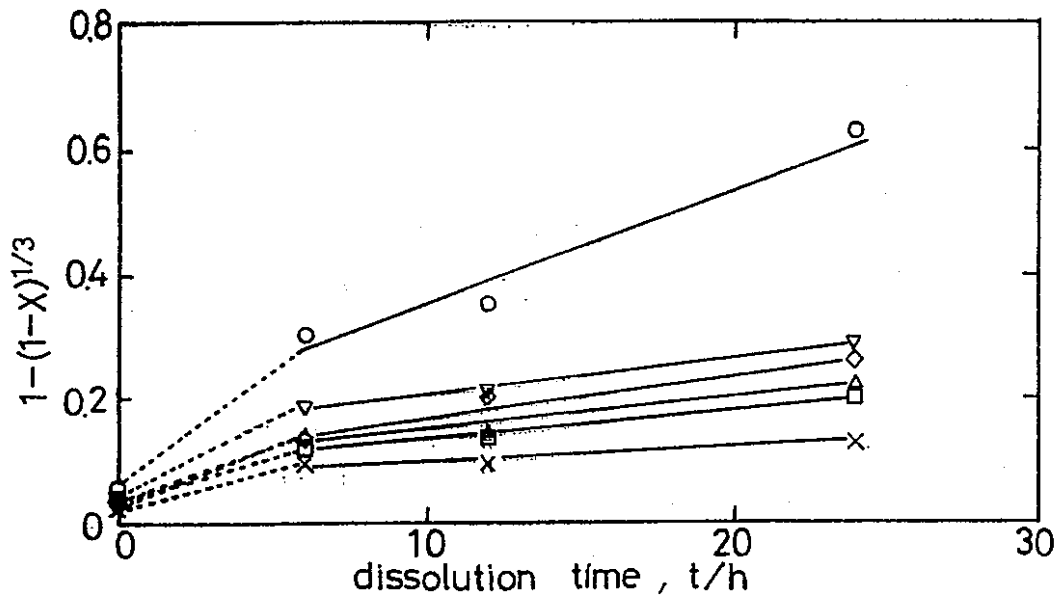


Fig.4  $1-(1-x)^{1/3}$  V.S. Dissolution Time  
 (Mo:Re:Ru:Rh:Pd=20:30:30:10:10at%, 2  $\mu$ m)  
 $\square$ :Mo,  $\circ$ :Re,  $\times$ :Ru,  $\diamond$ :Rh,  $\triangle$ :Pd,  $\nabla$ :total

Table 1 Dissolution rate constant K

| Alloy composition (at %) |    |      |      |      | K (mg·cm <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ) |                      |                    |                    |                    | Dissolution condition, particle size | Investigator |                             |
|--------------------------|----|------|------|------|-------------------------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------------|--------------|-----------------------------|
| Mo                       | Re | Ru   | Rh   | Pd   | Mo                                        | Re                   | Ru                 | Rh                 | Pd                 |                                      |              | total                       |
| 40                       | 20 | 20   | 10   | 10   | 5×10 <sup>-3</sup>                        | 9×10 <sup>-3</sup> * | 4×10 <sup>-3</sup> | 3×10 <sup>-3</sup> | 4×10 <sup>-3</sup> | 8×10 <sup>-3</sup>                   | 3M, 2μm      | This study                  |
| 40                       | —  | 40   | 10   | 10   | 2×10 <sup>-3</sup>                        | —                    | 5×10 <sup>-4</sup> | 5×10 <sup>-4</sup> | 5×10 <sup>-4</sup> | 3×10 <sup>-3</sup>                   | 3M, 2μm      | Matsui et al. <sup>1</sup>  |
| 40                       | —  | 40   | 10   | 10   | 2×10 <sup>-3</sup>                        | —                    | 3×10 <sup>-4</sup> | 6×10 <sup>-4</sup> | 7×10 <sup>-4</sup> | 3×10 <sup>-3</sup>                   | 3M, 7μm      | Matsui et al. <sup>1</sup>  |
| 20                       | 30 | 30   | 10   | 10   | 1×10 <sup>-2</sup>                        | 4×10 <sup>-2</sup>   | 5×10 <sup>-3</sup> | 2×10 <sup>-2</sup> | 1×10 <sup>-2</sup> | 1×10 <sup>-2</sup>                   | 3M, 2μm      | This study                  |
| 20                       | —  | 60   | 10   | 10   | 9×10 <sup>-5</sup>                        | —                    | 6×10 <sup>-5</sup> | 5×10 <sup>-5</sup> | 7×10 <sup>-5</sup> | 2×10 <sup>-4</sup>                   | 3M, 4μm      | Matsui et al. <sup>1</sup>  |
| 29                       | —  | 59   | —    | 12   | 9×10 <sup>-5</sup>                        | —                    | 4×10 <sup>-5</sup> | —                  | 1×10 <sup>-4</sup> | 3×10 <sup>-4</sup>                   | 3M, 0.4μm    | Matsui et al. <sup>2</sup>  |
| 29                       | —  | 59   | —    | 12   | 2×10 <sup>-4</sup>                        | —                    | 4×10 <sup>-4</sup> | —                  | 2×10 <sup>-4</sup> | 9×10 <sup>-4</sup>                   | 8M, 0.4μm    | Matsui et al. <sup>2</sup>  |
| 29                       | —  | 59   | —    | 12   | 2×10 <sup>-4</sup>                        | —                    | 4×10 <sup>-4</sup> | —                  | 3×10 <sup>-4</sup> | 1×10 <sup>-3</sup>                   | 8M, 0.7μm    | Matsui et al. <sup>2</sup>  |
| 35                       | —  | 35   | 15   | 15   | —                                         | —                    | —                  | —                  | —                  | 1×10 <sup>-1</sup>                   | 7M, block    | Kleykamp <sup>3</sup>       |
| 10                       | —  | 69   | 13   | 13   | —                                         | —                    | —                  | —                  | —                  | 5×10 <sup>-2</sup>                   | 7M, block    | Kleykamp <sup>3</sup>       |
| 32.2                     | —  | 43.3 | 13.1 | 11.4 | —                                         | —                    | —                  | —                  | —                  | 4×10 <sup>-3</sup>                   | 7M, <20μm    | Geckeis et al. <sup>4</sup> |
| 27.8                     | —  | 56.7 | 6.3  | 9.2  | —                                         | —                    | —                  | —                  | —                  | 2×10 <sup>-3</sup>                   | 7M, <20μm    | Geckeis et al. <sup>4</sup> |

\* dissolution time, 6 - 12 h

[1] T.Matsui, M.Ohkawa, R.Sasaki and K.Naito, J. Nucl. Mater., 184 (1993) 3.

[2] T.Matsui, T.Yamamoto and K.Naito, J. Nucl. Mater., 174 (1990) 16.

[3] H.Kleykamp, J. Nucl. Mater., 171 (1990) 181.

[4] H.Geckeis, W.Neumann and W.Muller, J. Radioanal. and Nucl. Chem. 152 (1991) 199.

## 結論

### 1. 4元系合金について

(1)合金各元素の溶解率(溶解前の試料中の各元素の重量に対する溶解重量の比)は他の3元素に比べてRuが小さい選択溶解であった。また、Geckeisらに見られた溶解率の飽和は見られなかった。

(2)溶解機構は表面反応律速の1次反応であった。

(3)Janderの球形近似モデルに基づいて計算した溶解速度定数kは粒径が異なっても組成が類似ならばほぼ等しかった(球形近似モデルは妥当であった)。本研究で得たkの値はGeckeisらの値に近くKleykampの値とは異なった。

### 2. 5元系合金について

(1)4元系合金に比べ、すべての元素で溶解率が大きく、Rh以外は6hで6割以上溶解した。

(2)3元系,4元系合金と同様に、表面反応律速で、Janderの球形近似モデルが成り立った。

(3)Ruは溶解と同時に再沈澱も進行していた。

### 3. 実際の核分裂生成貴金属合金について

本研究の結果から、実際の核分裂生成貴金属合金の硝酸への溶解率は、Tcの存在のため大きくRuの再沈澱等も同時に生じる複雑な挙動を示すことが予想される。

(5) 不溶解残渣からの有用金属回収技術開発  
(第21回検討会配布資料)



第21回 有用金属回収・利用技術検討会資料

御提案資料

不溶解残渣からの有用金属回収技術開発

平成5年5月

住友金属鉱山株式会社

## 1. はじめに

有用金属回収・利用技術検討会において、鉛抽出に関する検討が主に行われてきており、今年度中には当技術全般に渡る基礎技術検討が終了する予定である。

鉛抽出技術は貴金属製錬における一工程として採用されている例がある。また、古くから試金法として貴金属の分析手段として用いられており、非常に信頼性の高い技術である。鉛抽出法を不溶解残渣から白金族元素を分離する工程に適用するに当たっての利点は、次の通りである。

- 1) 不溶解残渣は、セル内において溶液化が困難であるため、乾式法が望ましい。
- 2) 不溶解残渣中に含まれる不純物は、TRU、鉄、ジルコニウム等の比較的卑な金属であるため、鉛抽出法による分離が適している。
- 3) 各種の金属抽出において、鉛は他の金属に比べ、低融点、高比重であるため、ガラス相との分離が容易である。
- 4) 鉛抽出により不溶解残渣の合金組成が壊され、鉛抽出後の硝酸溶解時にルテニウムのみが不溶解物として分離できる。この結果、溶解液は比放射能の小さいものになるため、その後の取扱いが容易となる。

すなわち、不溶解残渣から白金族元素を分離回収する技術としては、鉛抽出法を基本とした技術が最も有望と考えられる。しかし、鉛抽出法では不溶解残渣量の10倍以上の鉛を使用するため、鉛ボタンの溶液化に当たって必要な硝酸及び水の量が硝酸鉛の溶解度により決まるため、多量の硝酸を用いる必要がある。また、最も有用と考えられるロジウムの溶液化が困難である。従って、以降の白金族相互分離プロセスにおいて扱う液量が多量であり、かつ白金族元素濃度が薄まり、ロジウムの回収率が低いという問題があり、将来本技術を工業化する際に設備及び操業コストに悪影響を与える。ここで、この問題は、鉛抽出時においてパラジウム等を添加することによるロジウム溶解率の向上及び鉛ボタンを溶液化する前に選択的に鉛又は白金族成分を濃縮することにより解決する。但し、これら技術の本件への適用に当たっては、各主要工程ごとに多くの解決すべき多くの課題があるので、本技術開発の次ステップとして、プロセス試験（ホット試験移行データ取得試験、エンジニアリングデータ取得試験）及び、これに並行してホット試験が必要であり、これらの試験結果を踏まえて工学試験、実機の設計という開発計画が考えられる。

また、当技術において2次廃棄物の発生量とその処理方法は非常に重要な課題であるため、下記プロセスの開発において2次廃棄物の発生量とその処理方法を考慮するものとする。

以下に、これまでの基礎試験結果を踏まえた想定プロセスフロー及び開発計画について記す。

2. プロセスフロー

不溶解残渣の回収から白金族精製までの一貫したプロセスフローの概要は図1の通りである。

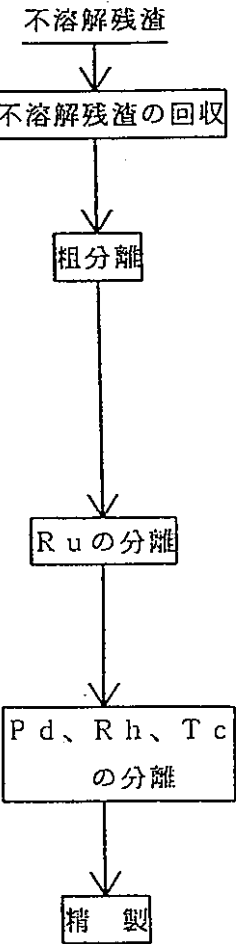
| フ ロ ー                                                                                                                                                                                                                                                   | 適 用 技 術                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <pre> graph TD     A[不溶解残渣] --&gt; B[不溶解残渣の回収]     B --&gt; C[粗分離]     C --&gt; D[Ruの分離]     D --&gt; E["Pd、Rh、Tcの分離"]     E --&gt; F[精製]                     </pre> | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 清澄工程でミクロン以上の粒子を分離</li> <li>・ サブミクロン粒子の回収</li> <br/> <li>・ 鉛抽出を基本とする。</li> <li>・ U、Pu、TRU及び被覆管材成分等の分離除去</li> <li>・ 鉛の分離・回収・リサイクル<br/>                 キューペレーションによる鉛の分離・回収</li> <li>・ 貴金属ビードの作成</li> <br/> <li>・ 貴金属ビードの硝酸溶解<br/>                 残渣としてRuを分離</li> <li>・ (電解酸化による揮発除去)</li> <br/> <li>・ 溶媒抽出</li> <li>・ イオン交換</li> <li>・ (電解還元分離)</li> <br/> <li>・ 溶媒抽出</li> <li>・ イオン交換</li> </ul> |

図1 プロセスフロー概要

なお、不溶解残渣の処理詳細フローを図2に示す。

ここで、キューペレーションとは灰吹きのこと、鉛の分離が主目的であるが、モリブデン及びテクネチウムの酸化揮発除去も期待できると考えられる。さらに、キューペレーションにおいてキューペル(るつぼ)を酸化鉛のフィルターと考え、鉛の回収を行う。

貴金属ビードに含まれるルテニウムは硝酸に不溶解性と考えられるので、硝酸溶解時に分離可能と考えられる。また、ロジウムは硝酸溶解時に溶液への移行率は、貴金属の成分組成により左右されるため、移行率が改善されるような金属の添加が必要と考えられる。

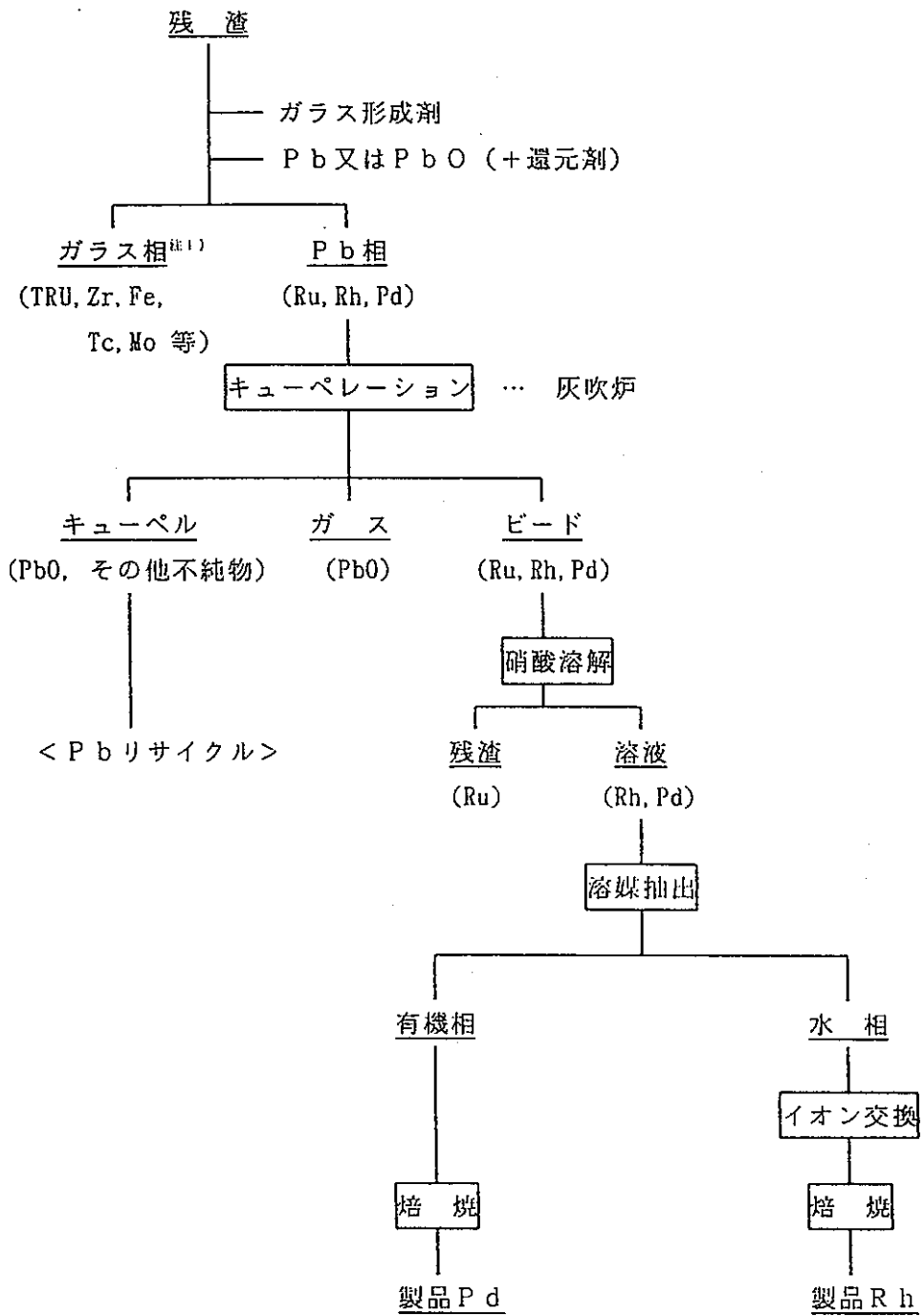
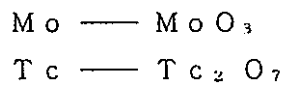


図1 不溶解残渣の処理フロー（提案）

注1) Tc及びMoは鉛抽出時に完全にガラス相に移行はしないと考えられるが、Pb相に残存するものはキューペレーション時にガスとして分離可能と考えられる。



## 4. 開発項目

### 4.1 プロセス試験

上記プロセスフローを具体化するにあたり、技術開発の必要な項目は以下の通りである。4 t/dayの使用済燃料再処理により発生する不溶解残渣量は約40 kg/dayといわれていおり、実規模の不溶解残渣処理能力としては40 kg/バッチ (day) 程度となるであろう。本試験では、模擬残渣を用いたコールド試験とし、ホット試験への移行のための適用性、安全性評価を行うためのデータ取得及び、工学規模への移行のためのエンジニアリングデータ取得を目的とする。まず、ホット試験では1~10 g/バッチ程度の不溶解残渣が扱われる予定であるため、本試験の初期段階においては1~10 g/バッチ程度の試験規模が適当である。次いで、エンジニアリングデータ取得のためにはマテリアルバランス取得及び処理設備設計のために100 g/バッチ程度が必要と考えられる。

#### (1) 鉛抽出

##### ①ガラス形成剤の選定

- ・鉛のリサイクルを考慮した組成

鉛抽出に用いられる鉛は廃棄物発生源となるため、鉛をリサイクルする必要がある、リサイクルを考慮したガラス組成を検討しておく必要がある。例えば、含鉛キューベルを粉砕して鉛源とすることを想定した場合には、キューベルの組成を含むガラス形成剤組成を検討しておく必要がある。なお、キューベレーションについては後述するように、その手法自体に開発要素があるため、ガラス形成剤とキューベルとを併せて考慮する必要がある。

- ・ガラス固化工程への影響検討

ガラス形成剤は鉛抽出の後には高レベル廃棄物となるため、基本的には現在計画されているガラス固化の原料に混入させることが考えられる。従って、ガラス固化の特性に影響を与えないようなガラス形成剤の組成であることが必要であり、検討を要する。

##### ②鉛の形態の選定

鉛抽出時に添加する鉛の形態は鉛抽出の性能に影響する要因であるため、検討の必要がある。鉛の形態としてはメタル又は酸化物(+還元剤)が考えられる。

##### ③パラジウム等の添加剤の検討

後工程のキューベレーションにおいて貴金属ビードを良好に生成させるため、および貴金属ビードの硝酸溶解において白金族元素の相互分離を実現するために、鉛抽出対象物の組成調整が必要である。すなわち、鉛抽出時にパラジウム等の添加剤の検討を要する。検討項目は次の通りである。

- ・添加剤種類の選定
- ・添加方法の検討
- ・添加量の検討

(2) キューペレーション

鉛抽出工程により生成した鉛相は、当キューペレーションにおいて、主として鉛と白金族元素が濃縮した貴金属ビードに分離される。なお、キューペレーションにより得られる貴金属ビードは硝酸溶解され、相互分離・精製工程へ進むが、硝酸溶解時において相互分離がかなりの程度まで行えることを目指す。当工程における検討項目は以下の通りである。

- ①キューペル材質、形状
- ②温度、雰囲気調整
- ③キューペルのリサイクル技術
- ④鉛のリサイクル技術
- ⑤排ガス処理法
- ⑥ビードの取扱い
- ⑦ビードの硝酸溶解特性

(3) エンジニアリングデータ取得試験

上記不溶解残渣の処理プロセスにおける各要素技術のスケールアップ試験を行い、エンジニアリングデータを取得する。

4.2 ホット試験

上記プロセス改良試験と平行して、実際の不溶解残渣への鉛抽出法の適用性をホット試験により検討する。想定される試験施設としてはC P Fであるが、燃料溶解残渣の回収方法等、試験に供する試料の確保を十分に検討しておく必要がある。試験規模はキューペレーションも含めて残渣1～10g/バッチ程度が適当と考えられる。

本ホット試験における実施項目は以下の通りである。

- (1) ホット試験設備の設計・許認可・製作
- (2) ホット試験の実施

4.3 工学試験

上記試験結果を踏まえ、工学規模において制御方法（遠隔・自動）及びマテリアルハンドリングに関する試験をコールド及びホットで行う。試験規模は実規模の1/10程度のスケールである1～5kg/バッチ程度が適当である。

本工学試験における実施項目は以下の通りである。

- (1) 工学試験設備設計
- (2) 同設備製作
- (3) 工学試験の実施

### 熔融試験 (乾式試金法)

回収された鉛ボタン



鉛ボタン (40 g)

① 模擬不溶解残渣 ; 約 1 g

PbO ; 43 g (Pbとして40 g回収)

熔融条件 ; 600℃~900℃ (第一熔融) 後, 1200℃ (第二熔融) で加熱熔融し、回収された鉛ボタン (Pbメタル40 g)

全熔融時間 ; 70分間 (600~1200℃)

パラジウム添加量 (不溶解残渣中Rhの含有率に対して) ; 無添加, 5倍, 50倍, 100倍 (各4水準)

### キューペレーション試験 (I)

パラジウム添加量 ; 無添加



無添加

② 上記①の条件 (パラジウム添加量 ; 無添加) で得られた鉛ボタンをセラミックス上 (キューベル) で酸化性雰囲気 860℃ で加熱処理した結果。

## キューペレーション試験 (II)

パラジウム添加量 ; 5 倍



③前記①の条件 (パラジウム添加量 ; 5 倍) で得られた鉛ボタンをセラミックス上 (キューベル) で酸化性雰囲気 860℃で加熱処理した結果。

セラミックス上 (キューベル) に酸化鉛 (黄色) が観察された。

P d 5倍添加 (R hの含有率に対して)

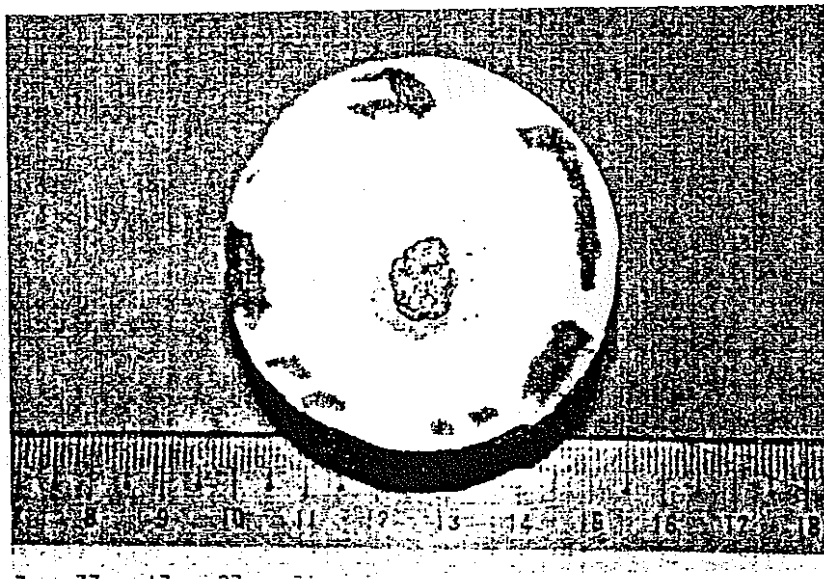


電気炉中で温度 ; 860℃にてキューペレーション (灰吹き後)



# キューペレーション試験 (Ⅲ)

パラジウム添加量 ; 50倍



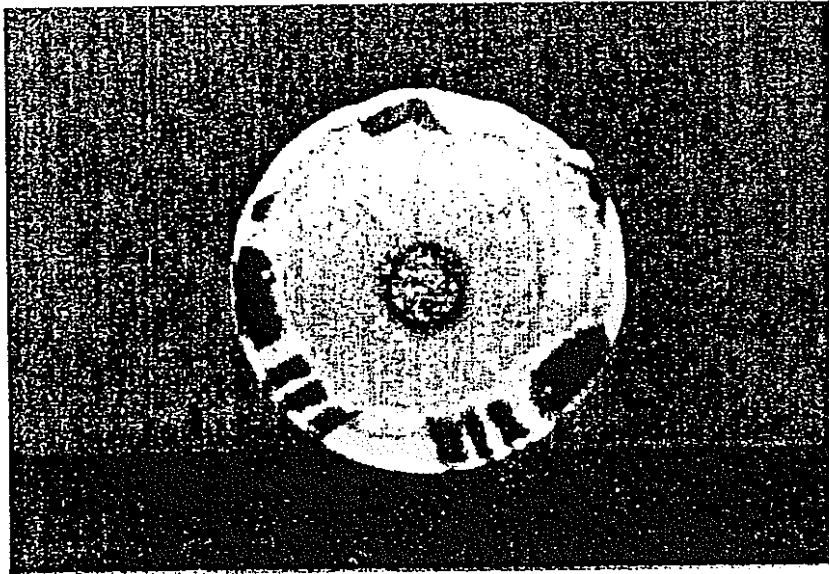
④前記①の条件 (パラジウム添加量 ; 50倍) で得られた鉛ボタンをセラミックス上 (キューベル) で酸化性雰囲気 860℃で加熱処理した結果。

Pd 50倍添加 (Rhの含有率に対して)



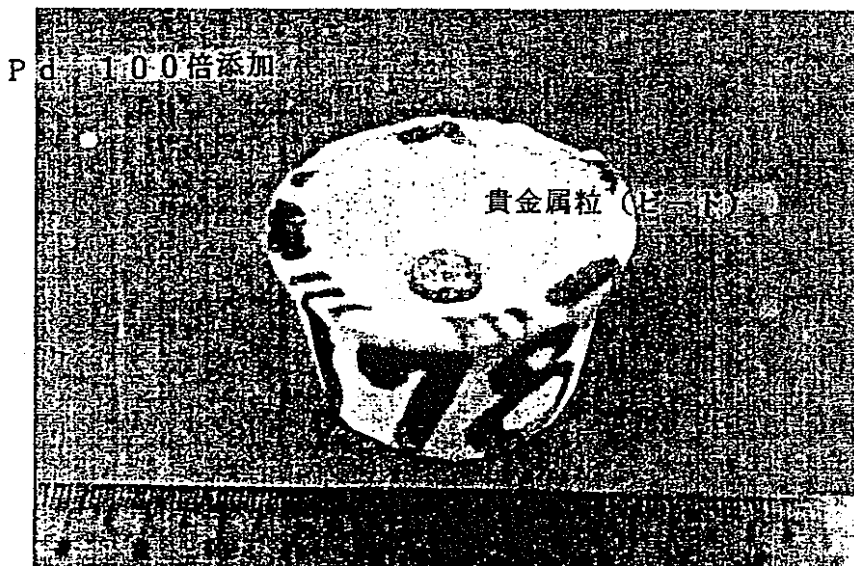
# キューペレーション試験 (IV)

パラジウム添加量 ; 100倍



⑤前記④の条件 (パラジウム添加量 ; 100倍) で得られた鉛ボタンをセラミックス上 (キューペル) で酸化性雰囲気 860℃で加熱処理した結果。

Pd 100倍添加 (Rhの含有率に対して)



(6) 白金族元素及び不溶解残渣溶解実験  
(第21回検討会配布資料)

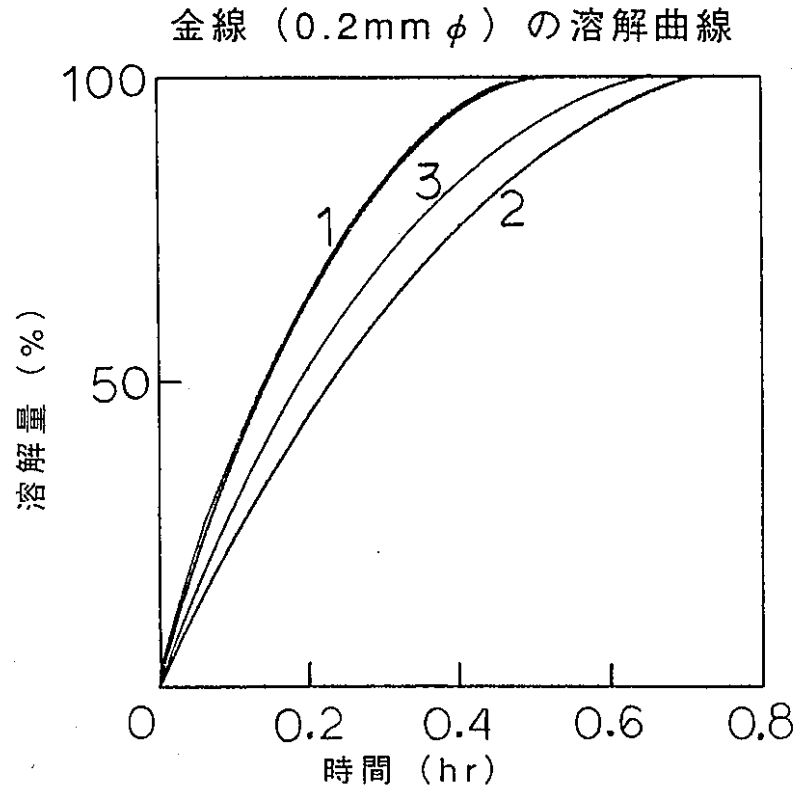
# 白金族元素及び不溶解残渣溶解実験

平成5年5月18日

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所  
核燃料技術開発部  
先端技術開発室



# 有機溶媒系貴金属溶解液



- 1: ヨウ化セチルピリジニウム / ヨウ素 / ベンゼン系 (80°C)  
 2: 王水 (25°C)      3: ヨードチンキ (81°C)

## 組成

ハロゲン化塩 / ハロゲン / 有機溶媒の組み合わせ

例: ヨウ化テトラエチルアミン / ヨウ素 / メタノール

## 溶解機構

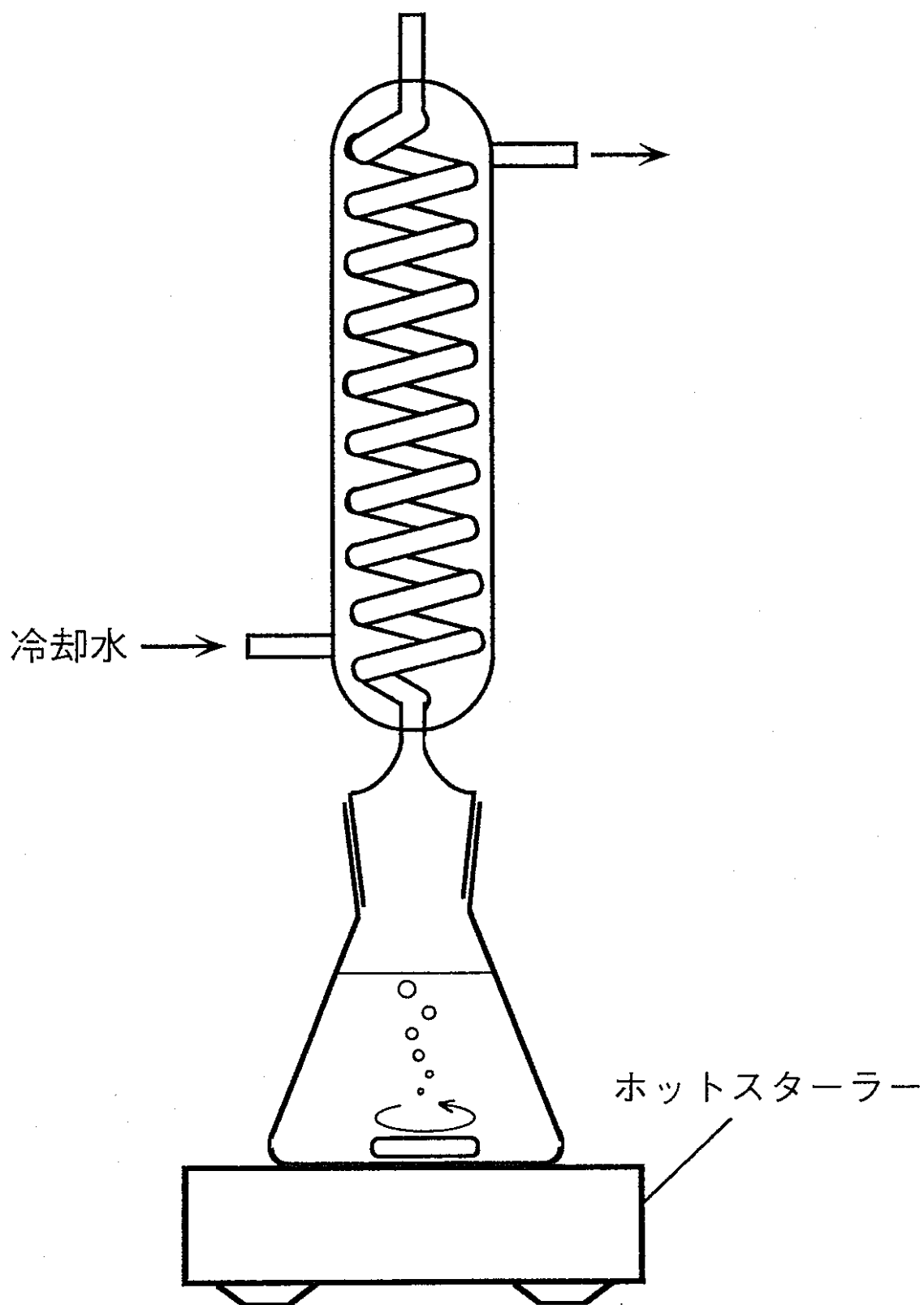
金属とハロゲンとの反応による  
金属ハロゲン化物の生成



ハロゲン化合物との反応により有機溶媒に  
溶けやすいポリハロゲノ錯体が生成

## 特長

- ・ 王水を凌ぐ溶解性能
- ・ 選択性



不溶解残渣溶解実験装置

## 有機溶媒系貴金属溶解液による溶解実験結果

| 溶 解 液       |                                                         | 溶 解 時 間 (分) |          |            |    |
|-------------|---------------------------------------------------------|-------------|----------|------------|----|
|             |                                                         | 10          | 30       | 60         |    |
| Ru          | (Et) <sub>4</sub> Ni/I <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH | ND          | ND       | ND         |    |
| Rh          | (Et) <sub>4</sub> Ni/I <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH | tr          | tr       | tr         |    |
| Pd*         | (Et) <sub>4</sub> Ni/I <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH | 7.7 ppm     | 15.0 ppm | 22.7 ppm** |    |
| 模擬<br>不溶解残渣 | EDD/I <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH                  | Ru          | ND       | ND         | ND |
|             |                                                         | Rh          | tr       | tr         | tr |
|             |                                                         | Pd          | 0.2 ppm  | tr         | tr |
|             | (Et) <sub>4</sub> Ni/I <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH | Ru          | ND       | ND         | ND |
|             |                                                         | Rh          | tr       | tr         | tr |
|             |                                                         | Pd          | 1.4 ppm  | tr         | tr |

\* 板状試料    \*\* 100%溶解



## ヨウ化水素酸による溶解実験結果

|             | 試料重量<br>(mg) | 溶解液                | 溶解時間 (分) |          |           |
|-------------|--------------|--------------------|----------|----------|-----------|
|             |              |                    | 10       | 30       | 60        |
| Ru          | 6.8          | I <sub>2</sub> /HI | 431(32%) |          | 270(20%)  |
| Rh          | 18.3         | HI                 | 379(11%) | 641(19%) | 210(6%)   |
| Rh          | 22.9         | I <sub>2</sub> /HI | 739(20%) | 857(23%) | 1910(51%) |
| 模擬<br>不溶解残渣 | 29.9         | I <sub>2</sub> /HI | Ru       | 880(28%) | 1420(45%) |
|             |              |                    | Rh       | 11(2.5%) | 30(6.8%)  |
|             |              |                    | Pd       | 32(4.1%) | 30(3.8%)  |

溶解量 : mg/l

HI : 59%、I<sub>2</sub>/HI : 59%HI水溶液にI<sub>2</sub>を0.1mol/l添加

## ヨウ素酸による模擬不溶解残渣溶解実験結果

| 時間 (hr) |    | 溶解量(mg/l) | 溶解率(%) |
|---------|----|-----------|--------|
| 2.5     | Ru | 39.5      | 20.8   |
|         | Rh | 19.1      | 74.9   |
|         | Pd | 15.5      | 46.4   |
|         | Mo | 17.3      | 28.5   |
| 5.0     | Ru | 81.8      | 42.5   |
|         | Rh | 19.5      | 76.5   |
|         | Pd | 16.0      | 47.9   |
|         | Mo | 34.6      | 56.9   |
| 12.0    | Ru | 115.8     | 60.2   |
|         | Rh | 25.2      | 98.9   |
|         | Pd | 19.2      | 57.6   |
|         | Mo | 60.3      | 99.1   |

(7) ルテニウムのオゾン酸化揮発分離装置  
(第21回検討会配布資料)

第21回有用金属回収・利用技術研究会 資料

ルテニウムの  
オゾン酸化揮発分離装置

(ホット実験装置について)

平成5年5月18日

石川島播磨重工業株式会社

## 1. 件名

ホット試験用ルテニウム分離システムの作動確認試験

## 2. 概要

本書は動力炉・核燃料開発事業団殿（以下動燃団殿という）が高レベル放射性物質研究施設（CPF）において実施する実際の不溶解残渣を用いた白金族元素回収試験の一部である鉛相中ルテニウムの分離試験装置に関する設計、製作および作動試験（コールド）についての仕様を述べたものである。

## 3. 計画条件

### 3. 1 試験装置の基本フロー

試験装置の基本フロー（ブロックダイヤグラム）を図-1に示す。

鉛抽出器（ルツボ）で作られた鉛ボタンを反応槽へ投入し、3N硝酸150ml、90℃で溶解する。溶解後、反応槽下部に設けたフィルターにより溶解残渣を濾過して、溶解液のみを溶液回収槽へ移送する。反応槽に残った残渣はセル外から導いたオゾン（キャリアー：窒素）によりルテニウムをオゾン酸化揮発処理（乾式）する。反応槽からのオフガスには揮発したルテニウム（ $\text{RuO}_4$ ）が含まれているので、ルテニウム回収槽に導き、還元処理して固体（ $\text{RuO}_2$ ）として回収する。オフガスは最後にオゾンキラーを通してセル内へ放出する。

また溶液回収槽へ移送した溶解液は同じくセル外から導いたオゾンによりオゾン酸化揮発処理（湿式）し、溶液からルテニウムを追い出す。オフガスは反応槽オフガスと同様に処理する。

### 3. 2 設計条件

#### (1) 法規等

C P F の B 系列セル内で実施するために要求される事項を満たす。  
特に次の点に注意する。

##### a. 耐震

B クラス地震力に耐えるよう、設備は一つの台に固定する。

##### b. オゾン対策

オゾンキラーを用いて、セル内へオゾンの放出がないようにする。

#### (2) 設計条件

##### a. プロセス条件

- ① 試験規模 残渣 0.3g/batch、鉛ボタン 10/batch
- ② オゾン供給量 1g/batch
- ③ ガス量 MAX 100ml/min

##### b. 材料

接液・接ガス部の材質は S U S またはガラス

##### c. セル条件

機器の搬入ポートは 500mm

機器はマスタースレーブマニピュレータとインセルクレーンによる操作範囲に配置されるものとする。

#### (3) その他

基礎試験装置であり、できるだけシンプルな作りにする。また操作はすべて手動とする。反応の監視を行なう計測機器類は設置しない。

#### 4. 設計および製作

##### 4. 1 ホット試験装置への改良

ホット試験用ルテニウム分離システム装置製作にあたり実験用ルテニウム分離装置の改良検討を行なった。

以下にその概要を示す。

##### (1) 装置全体

###### a. オゾンキラーの設置

O<sub>3</sub>トラップ・N<sub>2</sub>バージ及び酸化揮発反応時のアウトガスは安全性を考慮し、オゾンキラーを通してから排気を行う。

###### b. 逆止弁の設置

ホットセル内から放射性物質の逆流等の危険からセル内に逆止弁を設置し、更に安全性を十分に考慮するゆえセル外にも同様の逆止弁を取り付け、二重の安全対策を行った。

###### c. 操作性の改善

従来の人的操作（実験用装置）と異なり、セル内の操作が機械によることから装置全体をユニット式にし、更にバルブ類をパネルに設置し全てを、パネル操作出来るように操作性の向上を行った。

##### (2) オゾン濃縮部

###### a. オゾン発生時の冷却方法

N<sub>2</sub>キャリアーによるO<sub>3</sub>発生時、発生量が安定化するまでの高濃度発生領域（時間）の緩和の為。

改良前： オゾントラップボトルをエタノールが入ったデュワビンにドライアイスを追加し、-20℃にコントロールしながら冷却。（ステンレスデュワビン）

改良後： 冷却循環コイルをエタノールが入ったデュワビンに投入し、トラップボトル全体を覆い低温恒温水槽により温度コントロールした液を循環して冷却。（ナルゲンデュワビン）

b. オゾン濃縮部全体に受け皿設置

冷媒（エタノール - ドライアイス）の温度コントロール時、デュワビン内の冷媒温度と添加するエタノール及びドライアイスとの温度差が大きい為、冷媒が吹きこぼれる可能性を考慮。

改良前： デュワビンを上下するジャッキの上にペーパータオルを敷いていた。

改良後： ジャッキを含めたオゾン濃縮部全体に受け皿（ステンレスバット）を設置。

(3) 酸化揮発部及び回収部（セル内装置）

a. 酸化揮発容器の改良

ホット試験は直接試料を取り扱う部分はセル内で機械的に行う為、操作性を考慮。

改良前： 不溶解残渣はろ過洗浄を行い風乾後フラスコに移し接続固定する為問題なし。

改良後： セル内の試料容器は不溶解残渣分離洗浄後、直接ガス配管と接続出来るようセパラルフラスコ及びガラス配管した特注の蓋を作成し、接続部を摺合わせ部で接続固定出来るようにした。

b. 回収部の吸収容器等の変更

ルテニウム吸収液は実験用では塩酸 - エタノールを使用していたが、セル内では塩酸の使用が出来ない為、吸収液をアルカリに変更した事と4. 1 (3)と同様セル内での操作性を考慮。



改良前： 吸収液の液性及び人的操作が可能である為、既製の吸収ピンを使用。

改良後： 操作性等の問題点から4. 1 (3) の反応槽のセバラブルフラスコと蓋を利用し、接続部はアルカリによる離脱不能の可能性からパッキング（シリコン）を使用。

c. フレキシブルチューブの使用

ガス配管部と反応槽及び吸収槽との接続時、機械的操作を行う場合破損を防ぐ為の考慮を要する。

改良前： 配管部はオールテフロンである事と人的操作を行っている為、配管部との接続はユニオン使用。

改良後： 配管部にはテフロンの使用が不可能である為ステンレスを使用している。従って、反応槽及び吸収槽の蓋の部分のガラス配管部はガラス管の破損を防ぐ為、フレキシブルチューブ（SUS-ガラス）で接続し、セバラブルフラスコと蓋の接続時の付加を軽減する対策を行った。

d. 転倒防止等安全対策

反応槽及び吸収層のセバラブルフラスコの転倒防止並びに沸騰等への安全対策。

改良前： 人的操作で各々の接続を行い固定する為、転倒等の問題がほぼ無い。

改良後： 各々のセバラブルフラスコをジャッキにより上下させる為、転倒を考慮し、転倒防止枠を作成設置した。更に突沸等の対策を含め4. 1 (2) b. と同様に反応槽および吸収槽の全体をステンレスバット内に納めるようにした。

e. ラチェット式ジャッキの使用

改良前： ノブ式を使用。

改良後： ノブの材質及び機械的操作を行う事より、ラチェット式ルステンレス製ジャッキを使用。

f. 不溶解残渣の洗浄法

改良前： 濾過分離洗浄。

改良後： セル内での操作性を簡便に行う為、溶解後の不溶解残渣は、デカンテーションで分離洗浄する。

g. 不溶解残渣の乾燥法

改良前： 濾過分離洗浄後、フィルターごと風乾。

改良後： デカンテーションで洗浄後ガス配管と接続し、 $O_3$ と反応する前に $N_2$ ガスで乾燥。

4. 2 主要部品表

装置の製作に当たっての主要部品一覧を表-1に示す。

4. 3 系統図および製作図

製作装置各部の系統図及び製作図を図-2～図-5に示す。

4. 4 完成写真

製作装置の完成写真を図-6～図-8に示す。

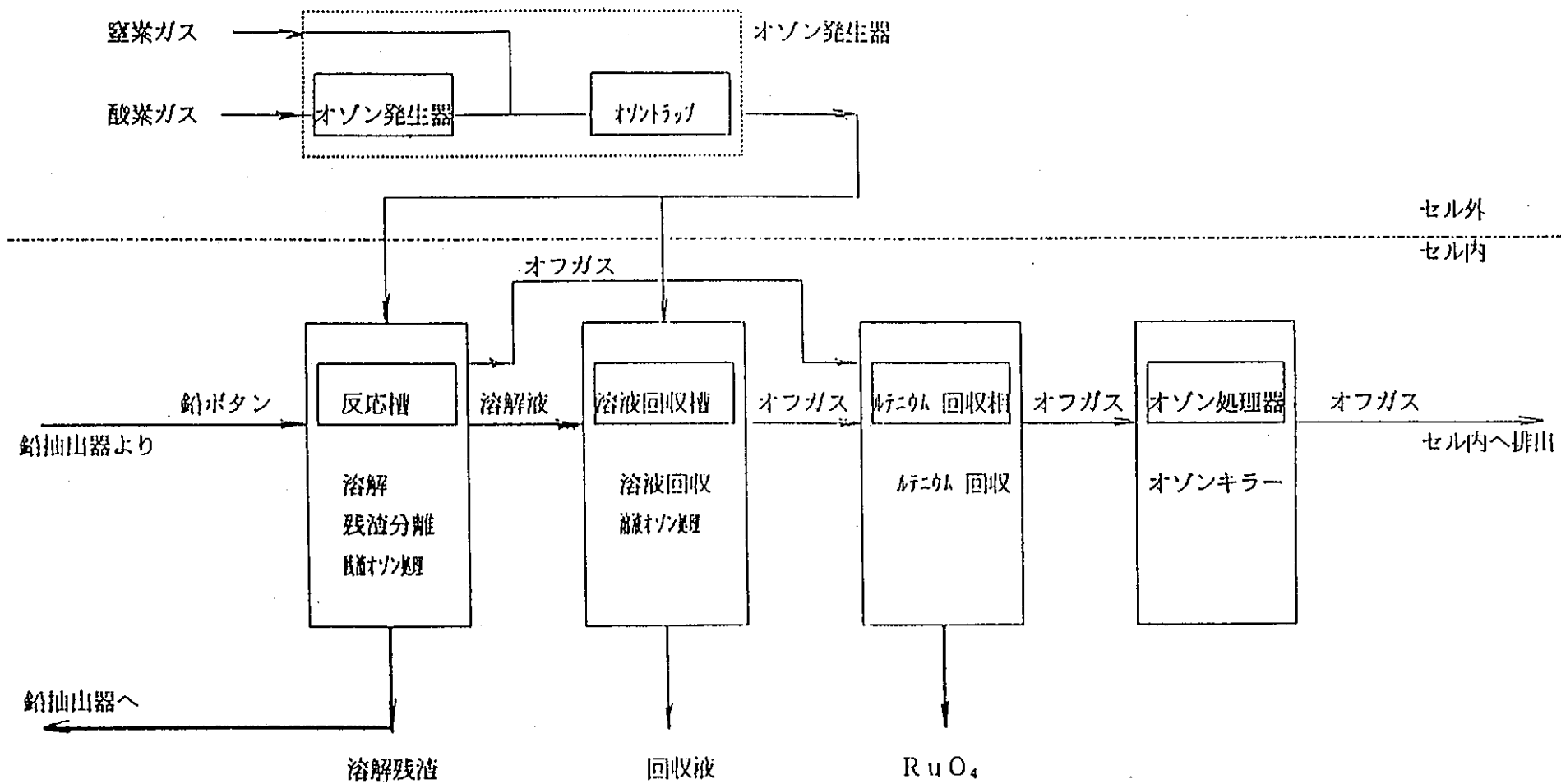
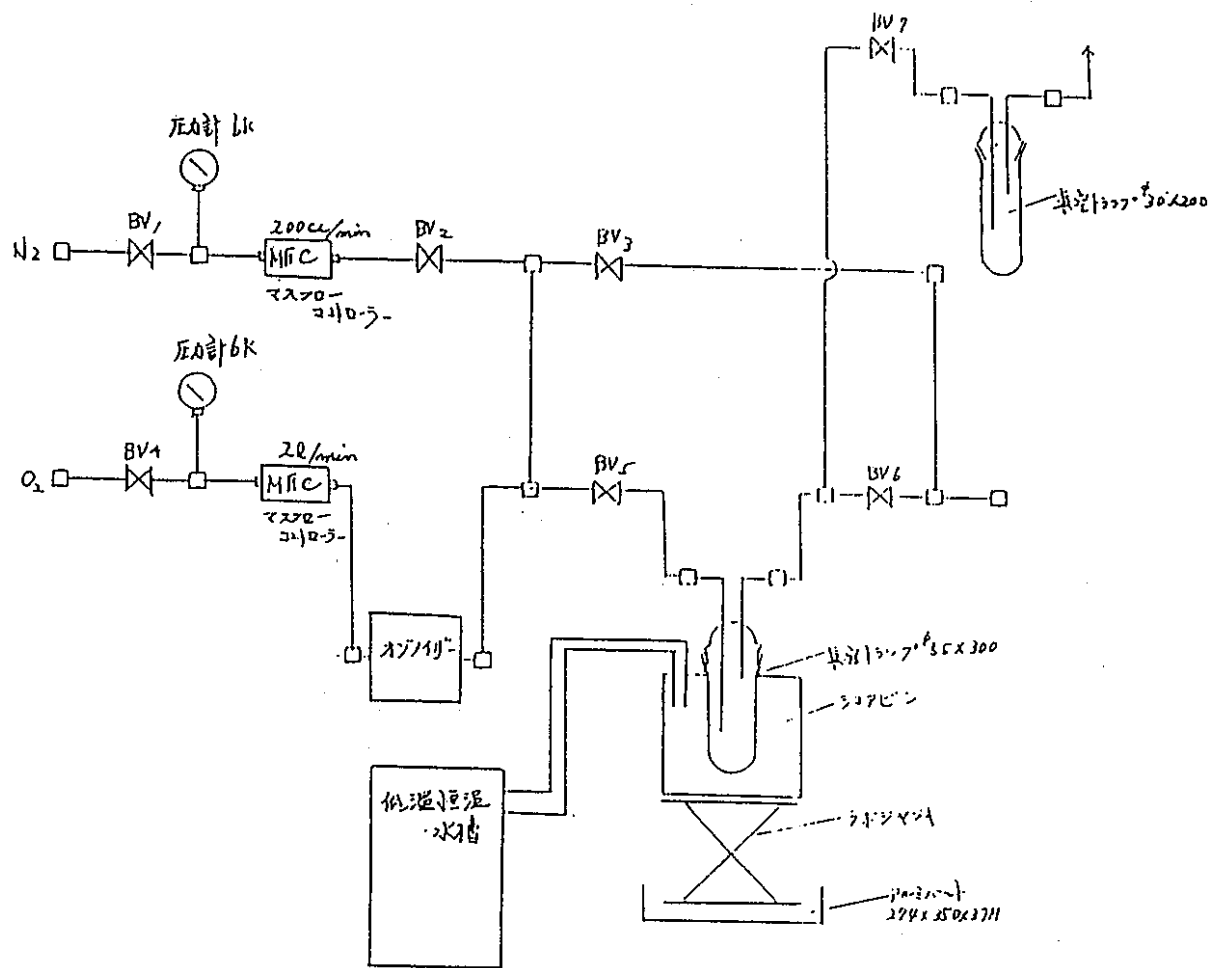


図 - 1 ルテニウム揮発分離装置のブロックダイアグラム



面ガラス管 (テフロン管 (線径 SUS))

図-2 オゾン流制御部系統図

| NO.                             | 品名 | 数量 | 単位  | 納入先 | 納入日  | 納入場所  | 納入担当者                      | 納入確認 |
|---------------------------------|----|----|-----|-----|------|-------|----------------------------|------|
| 日付                              | 年  | 月  | 日   | 関係先 | 尺    | 寸     | 単位                         | 備考   |
| 品名                              | 数量 | 単位 | 納入先 | 納入日 | 納入場所 | 納入担当者 | 納入確認                       |      |
| 品名                              | 数量 | 単位 | 納入先 | 納入日 | 納入場所 | 納入担当者 | 納入確認                       |      |
| <p>ホット試験用ルテニウム<br/>分離システム装置</p> |    |    |     |     |      |       | <p>図面番号<br/>DRAWING NO</p> |      |

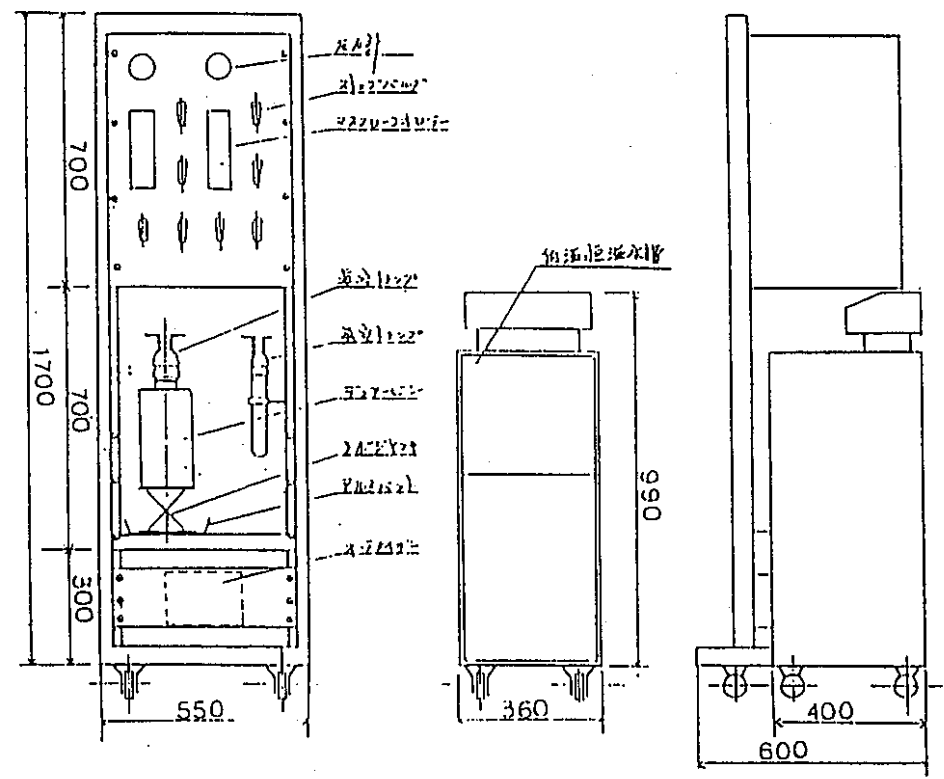


図-3 オゾン凝縮部製作図

| No.   | 品名    | 材料       | 数量        | 工程  | 検査 | 備考                 |
|-------|-------|----------|-----------|-----|----|--------------------|
| 日付    | 年     | 月        | 日         | 製図者 | 尺  |                    |
| 製図    | 検査    | 承認       | 検査        |     |    |                    |
| DRAWN | CHECK | APPROVED | INSPECTED |     |    |                    |
|       |       |          |           |     |    | ホト試験用ルテニウム分離システム装置 |
|       |       |          |           |     |    | 図面番号               |
|       |       |          |           |     |    | DRAWING NO.        |

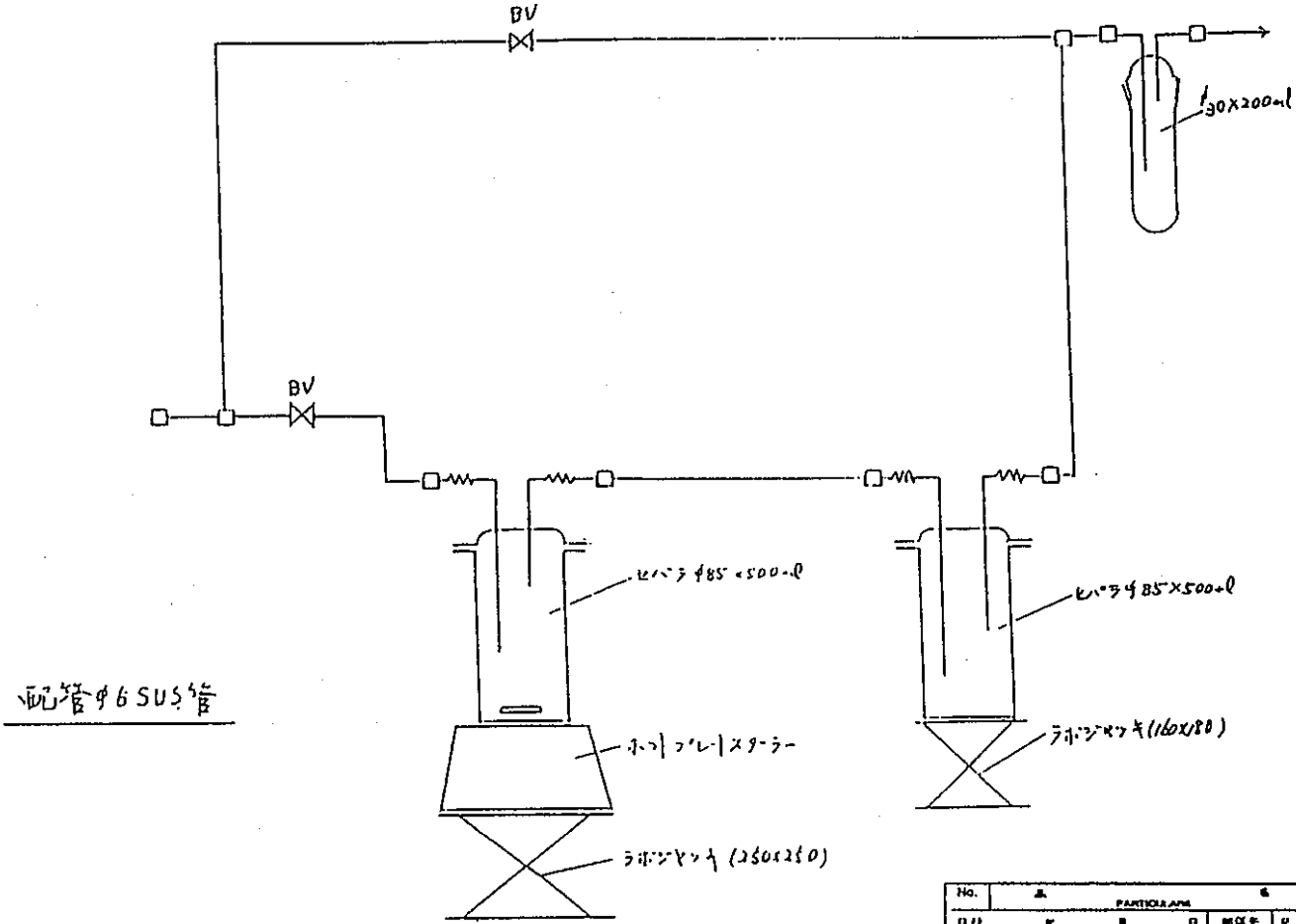
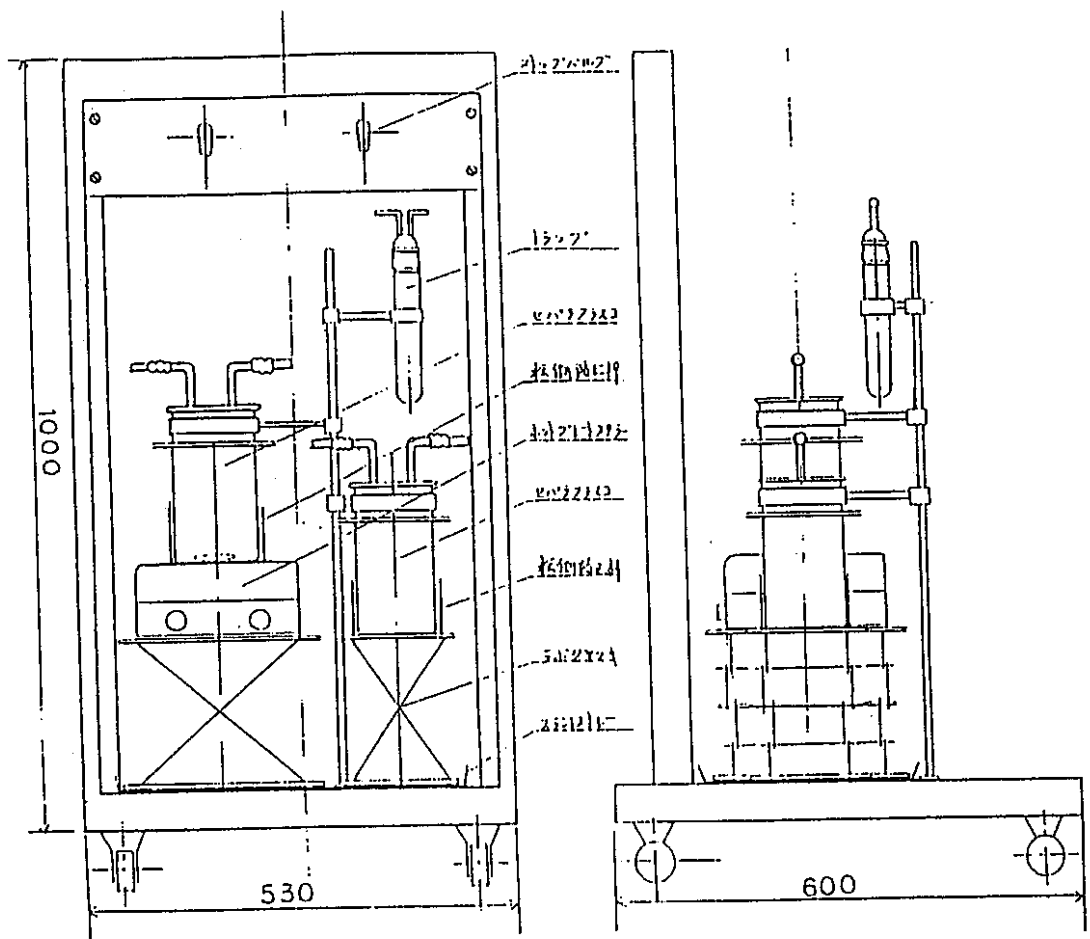


図-4 酸化揮発部及び回収部（セル内装置）系統図

| No. | 品名   | 材料       | 数量  | 単位   | 工種     | 作業                   | 備考      |
|-----|------|----------|-----|------|--------|----------------------|---------|
| NO. | NAME | MATERIAL | QTY | UNIT | MODIFY | MASSOKU              | REMARKS |
| 日付  | 年    | 月        | 日   | 時間   | 尺      | ホリコレータラ用セシウム分離システム装置 |         |
| 製図  | 検査   | 承認       | 検印  | 単位   | 第一     |                      |         |
|     |      |          |     |      | 第二     |                      |         |
|     |      |          |     |      | 第三     |                      |         |
|     |      |          |     |      |        | 図面番号                 |         |
|     |      |          |     |      |        | DRAWING NO.          |         |



7-13

図-5 酸化揮発部及び回収部（セル内装置）製作図

| No.      | PARTICULARS |      |        |         | 材料 | 標準 | 工種  | 原価          | 備考 |
|----------|-------------|------|--------|---------|----|----|-----|-------------|----|
| 日付       | 年           | 月    | 日      | 測算元     | 尺  | 寸  | 法   | 法           | 法  |
| DESIGNED | DRAWN       | CHKD | APPROV | CHECKED |    |    |     |             |    |
|          |             |      |        |         |    |    | 三角法 |             |    |
|          |             |      |        |         |    |    | 一角法 |             |    |
|          |             |      |        |         |    |    |     | 図面番号        |    |
|          |             |      |        |         |    |    |     | DRAWING NO. |    |

ホウ素試験用ルテニウム  
分離システム装置

## 今後の検討項目

### 1. 作動確認実験

鉛ボタン溶解からオゾン酸化および揮発ルテニウム回収までの一連の操作を行い、正常に作動することを確認する。

この実験により、不具合点の抽出を行う。

### 2. 装置の改修

安全性および操作性向上のため、ホットセル内配置装置の改修を行う場合によっては、冗長系の安全装置を付加する。

### 3. 最終確認試験

ホットセル搬入前の最終作動確認試験を行い、安全評価データを取得する。



(8) 不溶解残渣からの白金族元素の回収に  
関する冶金学的検討  
(第22回検討会配布資料)

## 不溶解残渣からの白金族元素の回収に関する冶金学的検討

京都大学工学部冶金学教室 岩瀬正則

## 1. 緒言

不溶解残渣から乾式法で白金族を回収するプロセスについて検討したので、報告する。原子力関係については、全くの門外漢であるので、専門家の方々から御批判いただければ幸いである。なお、以下の検討にあたって使用したデータは、以下の Data Compilation から採取した。

- (1) M. Hansen and K. Anderko, "Constitution of binary alloys", McGraw-Hill, 1958.
- (2) R. E. Elliott, "Constitution of binary alloys, first supplement", McGraw-Hill, 1958.
- (3) F. A. Shunk, "Constitution of binary alloys, second supplement", McGraw-Hill, 1958.
- (4) R. Hultgren et al, "Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys", ASM
- (5) 酸化物の熱力学、イ. エス. クリコフ。日ソ通信社
- (6) その他の熱力学データ → Barin and Knackeのデータ集

## 2. Pd-Rh-Ru合金の状態図と熱力学的性質

Pd-Rh-Ru3元系合金の状態図は、著者の知る限りでは、報告されていない。そこで、まず Pd-Rh, Rh-Ru, Pd-Ru各2元系合金の状態図について検討する。

## 2.1 Pd-Rh合金

この2元系合金は Alloy Thermodynamics の分野では「理想溶体」に近い合金として知られており、全率固溶体を形成する。この事は、結晶構造がそれぞれ、Pd(fcc), Rh(fcc)であることから容易にうなづける。状態図をFig.1に示す。

## 2.2 Pd-Ru合金

結晶構造が、Pd(fcc), Rh(hcp)と異なることから、大きな miscibility gapが存在すると予想され、実際、報告された状態図は、Fig.2のようである。

## 2.3 Rh-Ru合金

この合金系については、現在までのところ報告がない。わずかに「Rh中へのRuの固溶限は20 wt%, Ru中へのRhの固溶限も20 wt%以上」とされているのみである。しかしながら、Rh-Pd合金が理想溶体であることを考えると、Rh-Ru合金の状態図は、Pd-Ruに非常に近いものと予想される。

## 2.4 Pd-Rh-Ru3元系合金状態図の等温断面図

以上の知見をもとに、1000~1400°Cにおける、3元系等温断面図を予想すると、Fig.3のようである。Pd-Rh edge 側には fccの固溶体が形成されるが、この固溶体中への Ru(hcp)はさほど大きくはない。一方、Ru apex側には、hcp固溶体が形成される。なお、Fig.3ではPd-Ru2元合金に現れるβ相は、3元合金には存在領域が非常に狭いものと仮定している。

逆に、Rh-Ru合金にもPd-Ru合金のβ相に相当する相が現れるものとし、かつこの相が3元系でも安定であると仮定すると、予想される3元系状態図は Fig.4のようである。

## 2.5 Pd-Rh-Ru3元系合金中の活量

Fig.3中の●印は、第21回検討会資料-2(動燃、明珍氏)から求めた白金族の組成である。この組成では、仮に白金族をすべて溶解して3元系合金を作成したとしても、1000~1400°C程度まで冷却すれば、fcc固溶体とhcp固溶体に2相分離することが予想される。hcp固溶体中のRuの活量は、ラウール則が適用出来ると考えられるので、0.8~1程度であろう。一方、Pd, Rhの活量は、fcc固溶体(理想溶体に近いと考えられる)中の活量を考えればよいから、それぞれ、 $a(\text{Pd}) = 0.8$ ,  $a(\text{Rh}) = 0.2$ 程度であろう。

ただし、以上は、白金族を一旦溶解して、均一な液体合金を作成した後に冷却して固体合金とした場合であって、常温から昇温する

途中では、Pd, Rh, Ruともに、活量 1 の状態で存在すると考えて、大きな間違いはないはずである。

### 3. 鉛抽出法と灰吹き法による金・銀の製錬

金銀等の製錬には古くから灰吹き法 (cupelation) が使用されている。不溶解残渣からの白金族元素回収法として「鉛抽出法」が検討されるようになったのは、恐らく、金銀→貴金属→白金族というような連想からではないかと思われる。

灰吹き法による金銀の製錬は、2つの過程からなる。

- (1) 鉛と金・銀との合金を作る
- (2) 合金を中の鉛を酸化してPbO (融点 $\sim$ 880 $^{\circ}$ C) とし、これを、多孔質耐火物るつぼに吸収させ、酸化されない金・銀を金属としてるつぼ上に残す (灰吹き)。

Fig.5にPb-Ag, Pb-Au合金の状態図を示す。図からわかるように、金・銀ともに融点が低く、Au(mp=1063 $^{\circ}$ C)、Ag(mp=960 $^{\circ}$ C)、1100 $^{\circ}$ C程度で十分に均一なPb-Ag-Au合金を溶製することが出来る。つまり、灰吹き法による金・銀の製錬では、液体合金を作るにあたって、Pb-Ag間あるいはPb-Au間に働く化学的親和力 (活量差) を利用しているわけではない。それぞれの元素の融点以上にまで昇温すれば、それだけで液体合金が出来上がる。

これに対して、液体Pb中へ白金族を抽出して、Pb-Pd-Rh-Ru合金を溶製しようとする場合には、事情は全く異なる。以下これについて状態図から検討する。

#### 3.1 Pb-Pd系

Pbと白金族元素との状態図は、Pb-Pd 2元系以外には見当たらない。Fig.6にこれを示す。

#### 3.2 Pb-Rh系

Pb-Rh系については、金属間化合物Rh<sub>2</sub>Pbが報告されているだけである。ただし、先に述べたようにRh-Pd系が理想溶体であることから、Pb-Rh系状態図は、Pb-Pd系に類似しているものと考えられる。

#### 3.3 Pb-Ru系

Pb-Ru系については、「Pb-Ru間には金属間化合物を生じない」と

の記載がある。

#### 3.4 白金族元素の液体鉛中への溶解

以上から考えると、活量がそれぞれ 1 の状態で存在していると考えられる白金族元素の鉛中への溶解については、

- (1) Pd, Rhの溶解は、Pb-Pd状態図を用いて考察出来る、
- (2) 金属間化合物を生じないことから考えて、Pb-Ru間には化学的親和力はほとんど働かない、つまりRuはPbと合金を作らない、と考えると、大きな間違いはなさそうである。

#### 3.4 Pb中へのPdの溶解

Pdの融点(1541 $^{\circ}$ C)以下の温度における、Pb中へのPdの溶解のDriving forceは、活量差である。この点が、Pb-Ag-Au合金を作る場合とは決定的に異なる。

$$\text{Pd}(s) = \text{Pd}(\text{in Pb}) \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta G(1) = RT \ln a(\text{Pd}) \dots\dots\dots (2)$$

Pb-Pd系については、Pbの相対部分モル自由エネルギーについてのみ報告があり、これをFig.7に示す。 $\Delta G(1)$ はさほど大きな(負の)値にはなりそうにない。言換えると、Pb中のPdの活量を下げるには、Pbを大量に使用して、Pdの濃度を低くする以外にはなさそうである。

また、Pb中のPd濃度を60~70wt%にしようとするれば、最低限、~1200 $^{\circ}$ C以上に昇温しなければならないが、Pbを用いると、Pbの蒸発が顕著になる恐れがある。Fig.8に各種の元素の蒸気圧を示した。

#### 3.5 Pb-Pd-Rh合金のCupelation

Pb-Pd-Rh合金を1000~1200 $^{\circ}$ Cで酸化した場合、金属中のPb濃度が減少するに従って金属相の融点は上昇する。この点もPb-Ag-Au合金のCupelation (1000~1100 $^{\circ}$ C)とは決定的に異なる。

たとえば、Pb-Pd合金の場合、1200 $^{\circ}$ CでCupelationを行なうとすれば、金属相中のPd濃度が1200 $^{\circ}$ Cにおける液相線濃度 (Pd $\approx$ 約55wt%) に達すれば固相が析出するので、以降の酸化反応は、固相合金中のPbの固相内拡散によって律速されると考えられるので、非常に遅いはずである。

#### 4. 鉛以外の抽出剤の検討

鉛以外の抽出剤としての金属を検討する。この金属Xが具備すべき条件は、

- (1) Pdの融点以下で抽出が可能であるほうがよい。Pdが溶解すると、Ph, Ruが(わずかではあるが)、溶解して合金を作り、それぞれの白金族の活量が(多少ではあるが)低下する。

参考: Pd(mp=1541°C)、Rh(mp=1966°C)、Ru(mp=2250°C)

- (2) 白金族が高融点であることから、Xと白金族の間には非常に強い化学的親和力が働くことが必要である。
- (3) 1200~1400°C程度まで昇温しても蒸気圧が低いことが望ましい。このような条件を備えたXを探索する過程については省略し、ここでは、先に結論を述べると、X=Snである。Snの蒸気圧は、Fig.8に示した。

##### 4.1 Pd-Sn系

状態図はFig.9に示した。Pb-Pd系に較べると、Congruent meltする金属間化合物が2つ(Pd<sub>3</sub>Sn, Pd<sub>2</sub>Sn)存在し、活量の大きな低下を予測させる。実際、この系の部分モル自由エネルギーは、Fig.7に示すようである。

##### 4.2 Rh-Sn系

Rh-Sn系の状態図をFig.10に示す、残念ながら、Schematic diagramしか示されていないが、ここでも、2つの Congruent melting compounds (Rh<sub>2</sub>Sn, RhSn<sub>2</sub>)が存在する。

##### 4.3 Ru-Sn系

状態図は報告されていないが、「RuはSn中へ溶解しない」との記載がある。RuとPd, Rhを分別回収するには好都合である。

##### 4.4 Snによる白金族元素抽出法の利点・欠点

最大の欠点は、灰吹き法が使えないことである。Snの酸化物はSnOとSnO<sub>2</sub>が知られているが、SnOは揮発性が比較的高いが、得られたPd-Rh-Sn合金中のSnを酸化した時、酸化生成物をSnO(g)とするのは容易ではないだろう。実際には、酸化生成物はSnO<sub>2</sub>(s)となるだろう。金属錫とSnO<sub>2</sub>(s)が共存するときの気相中のSnO(g)の分圧は1

300°Cでも0.016 atmでしかない。

ただしSnO<sub>2</sub>(s)が固体で存在することから、何等かのフラックスを用いれば、白金族とSnとの分離は容易なはずである。

例; SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>系フラックス。

利点は、Sn中の白金族元素の濃度をかなり高く出来ることである。言換えると、白金族元素の抽出に必要なSnの量はPbよりもかなり少ないはずである。従って、Snによる白金族元素抽出の場合には、Snをリサイクルすることを考えず、白金族との合金のまま貯蔵することも可能ではないかと考えられる。

##### 4.5 Snによる白金族元素抽出における酸素分圧

抽出速度は、液体錫と白金族元素の接触面積に依存するはずであり、不溶解残渣と液体錫とを十分に攪拌しなければならない。ただし、Snの酸化を防止する必要がある。もっとも、共存させるフラックスによっては、多少酸化性雰囲気であっても支障はないと考えられる。不溶解残渣中に共存するFe, Zrなどを吸収させるためには、フラックスは強塩基性が望ましい。

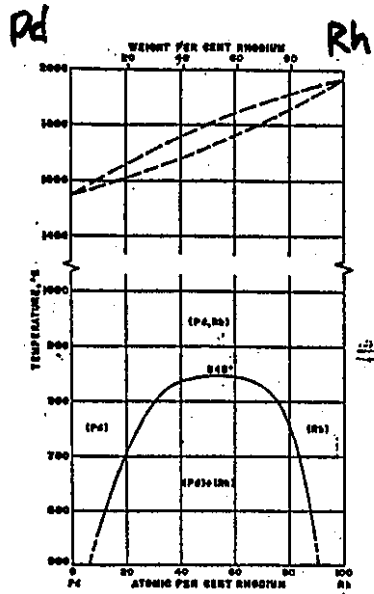


Fig. 1 Fig. 366. Pd-Rh

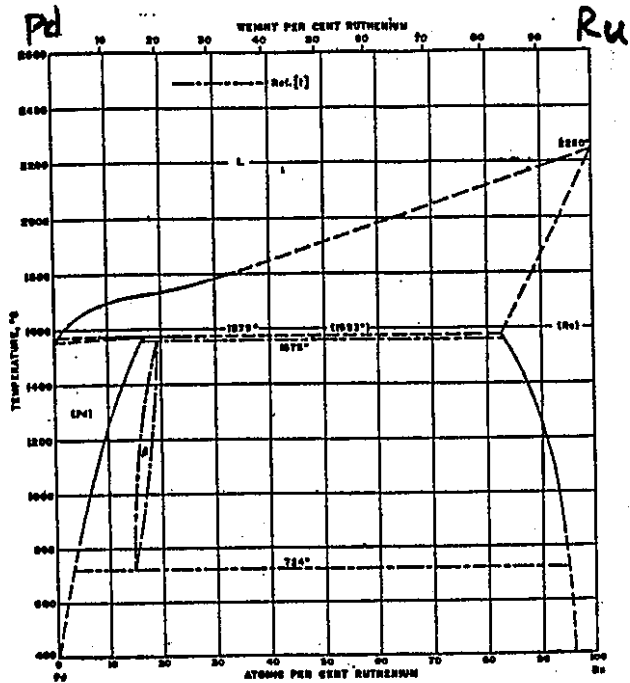


Fig. 2

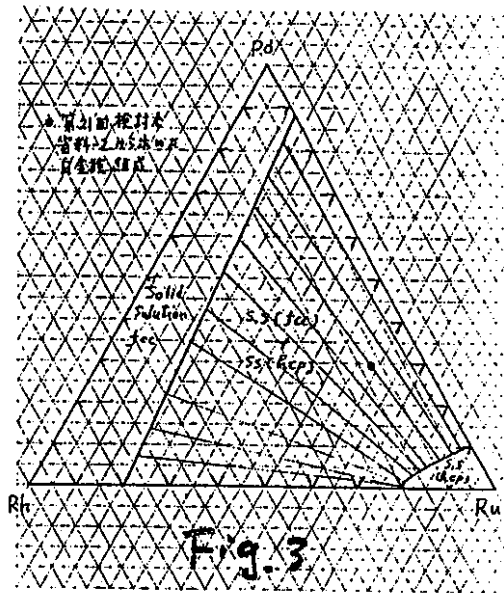


Fig. 3

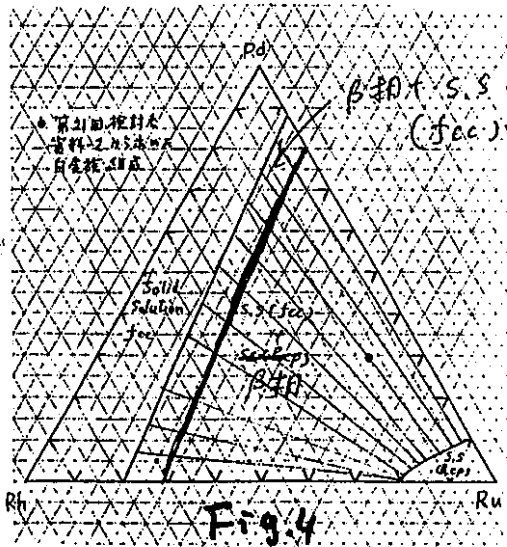


Fig. 4

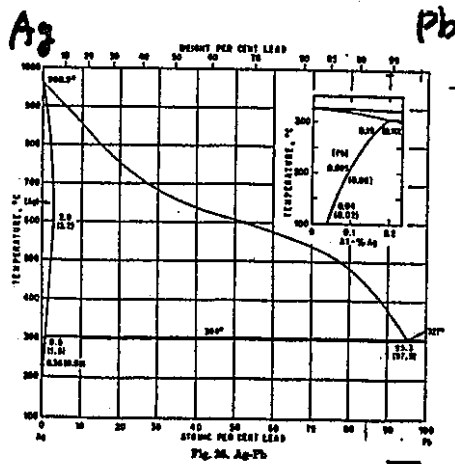


Fig. 36. Ag-Pb

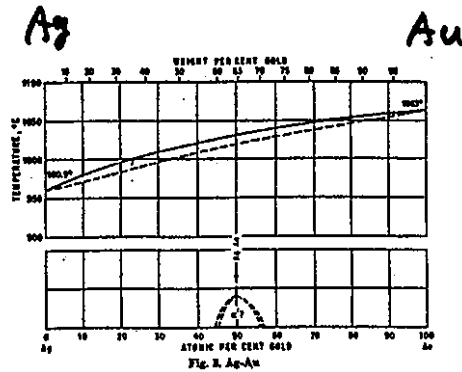


Fig. 3. Ag-Au

Fig. 5



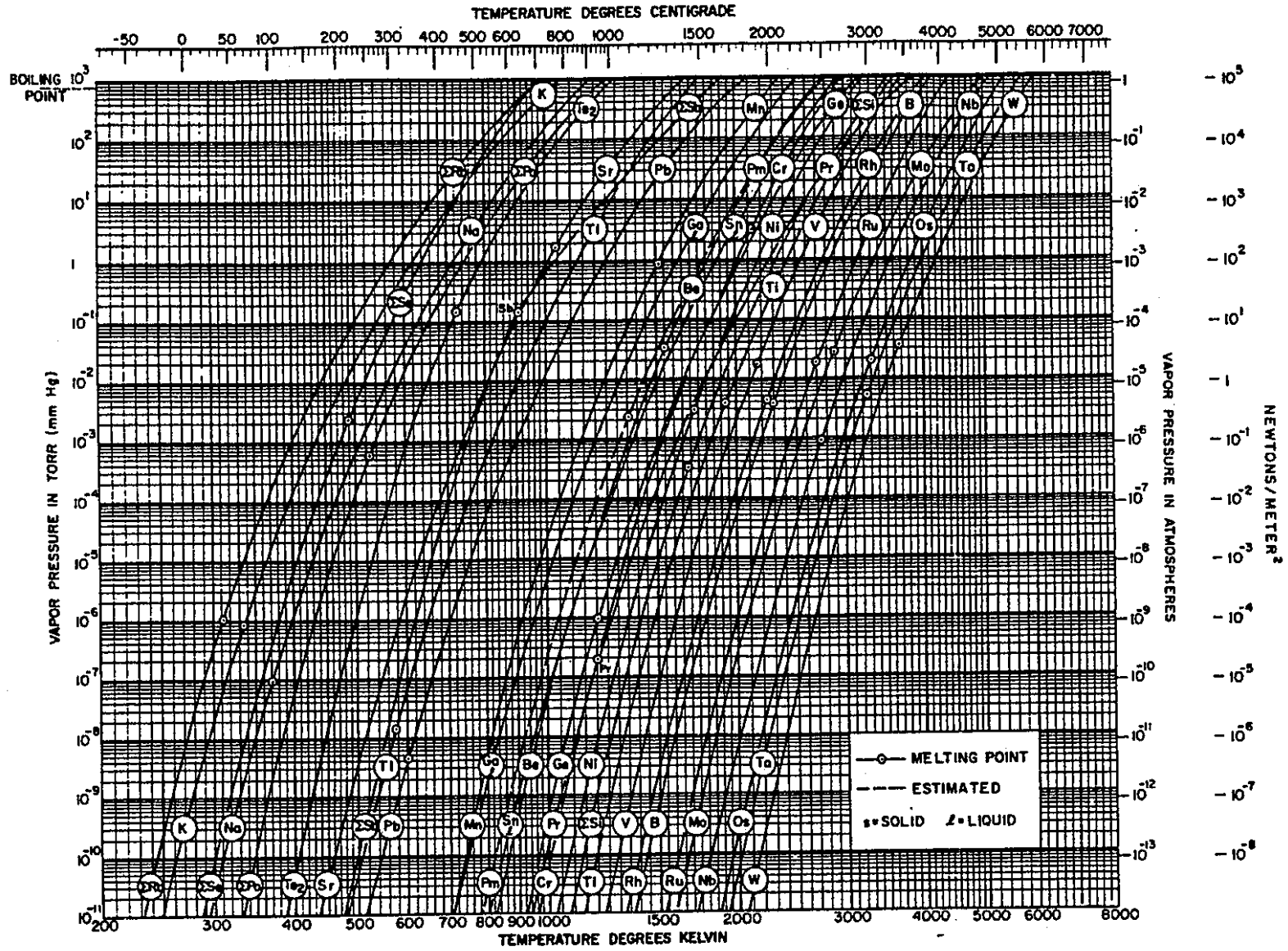


Fig. 8

(9) 水銀電極電解法によるRh,Pdの回収  
(第22回検討会配布資料)



水銀電極電解法によるRh, Pdの回収

平成5年8月

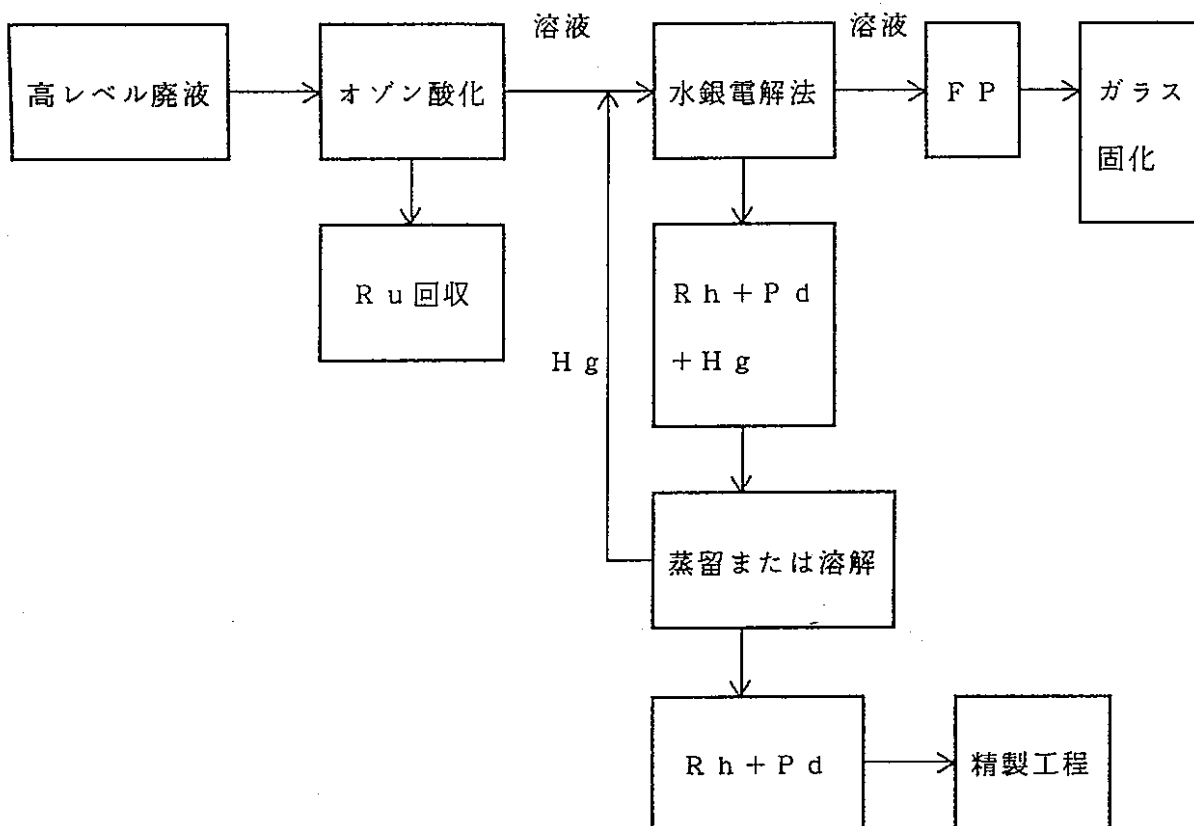
石川島播磨重工業株式会社

1. 概要

再処理施設において使用済核燃料中の白金族元素は、最終的に不溶解残渣と高レベル廃液中にそのほとんどが含まれることになる。これまで有用金属回収・利用技術検討会では、不溶解残渣からの白金族元素の回収に着目してきたが、今後、回収したこれらの元素の有効利用を考えた場合、各元素の50%近くが高レベル廃液中に存在することから高レベル廃液中からの回収技術についても開発していくことが得策である。本試験は、これまで白金族元素の分離方法の一つとして検討されてきた電解法において、電極に水銀を用いて、白金族元素のうち、Rh, Pdの回収に対する適用性の検討を行った。

2. 高レベル廃液からの白金族元素回収方法

回収方法は、これまでの実績のあるオゾンを用いたRuの回収と水銀電解法によるRh, Pdの回収技術により構成される。下記に回収手順の概念図を示す。



高レベル廃液からの白金族元素回収手順概念図

### 3. 試験方法

#### (1) 実験装置

- ・陽極           白金線
- ・陰極           水銀
- ・比較電極      飽和カロメル電極

#### (2) 実験条件

|        |                                          |
|--------|------------------------------------------|
| 初期濃度   | 1 0 0 ppm (R h , P d , F e , N i , C r ) |
| 溶液量    | 5 ml                                     |
| 液性     | 2 mol/l H N O <sub>3</sub>               |
| 作用電極電位 | + 0 . 1 ~ - 0 . 4 V                      |
| 電解時間   | 0 ~ 3 0 min                              |

### 4. 試験結果

① R h , P d の電解は、0 ~ - 0 . 1 V が適していた。また、この条件においては、水素の発生は見られなかった。この条件以下 (< - 0 . 1 V) の電圧においては、水素の発生が多くなり R h の回収率が低下した。

② R h , P d は、単成分系の場合、3 0 分の電解でほぼ 1 0 0 % 回収することができた。混合系においては、3 0 分の電解で R h が 8 0 % 以上、P d は、ほぼ 1 0 0 % 回収することができた。

③ F e 及び N i は、単成分系においても混成分系においてもほとんど混入しなかった。

④ C r は、単成分系で約 4 0 %、混合系で約 8 0 % が混入した。

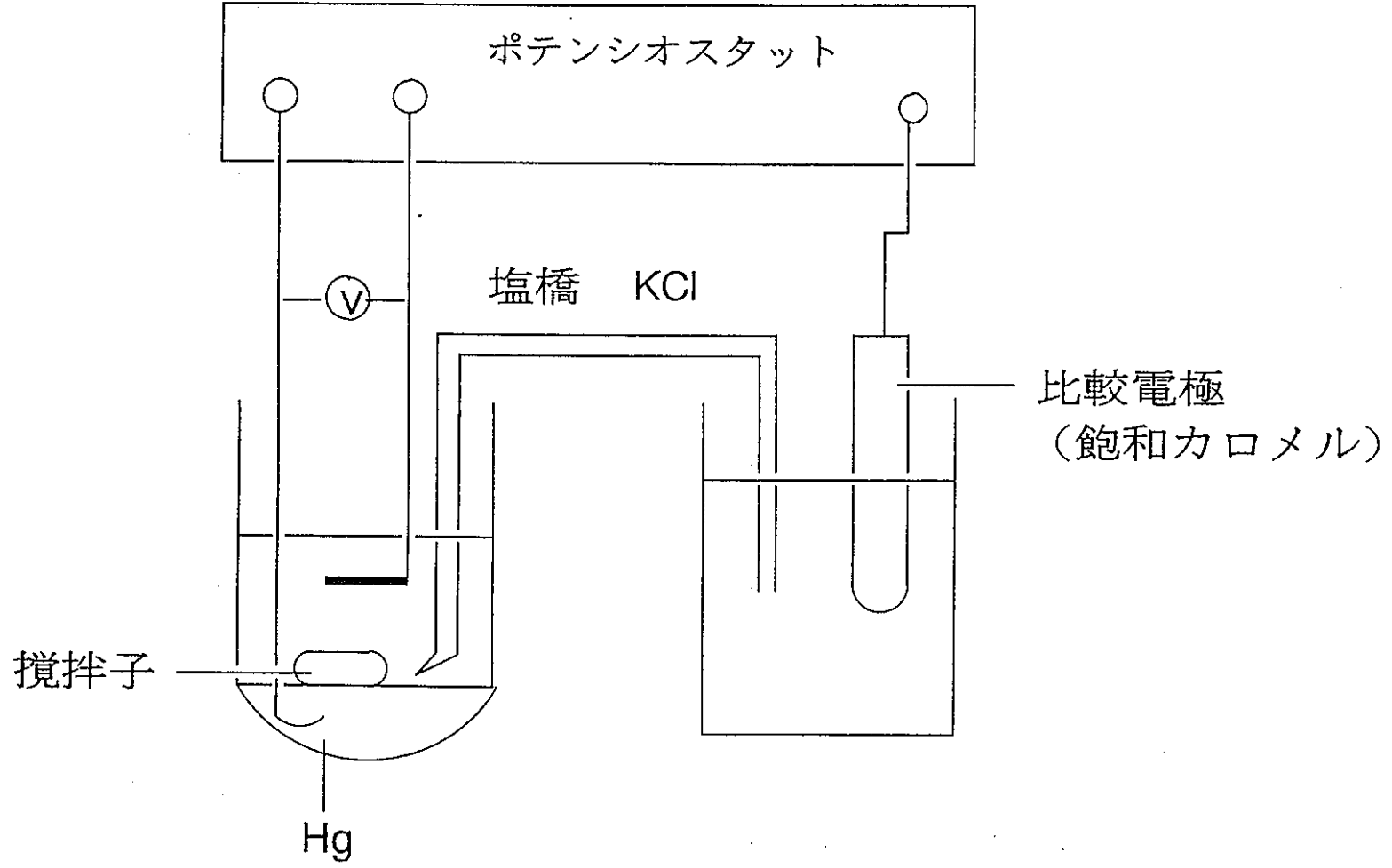


図 1 水銀陰極電解装置概念図

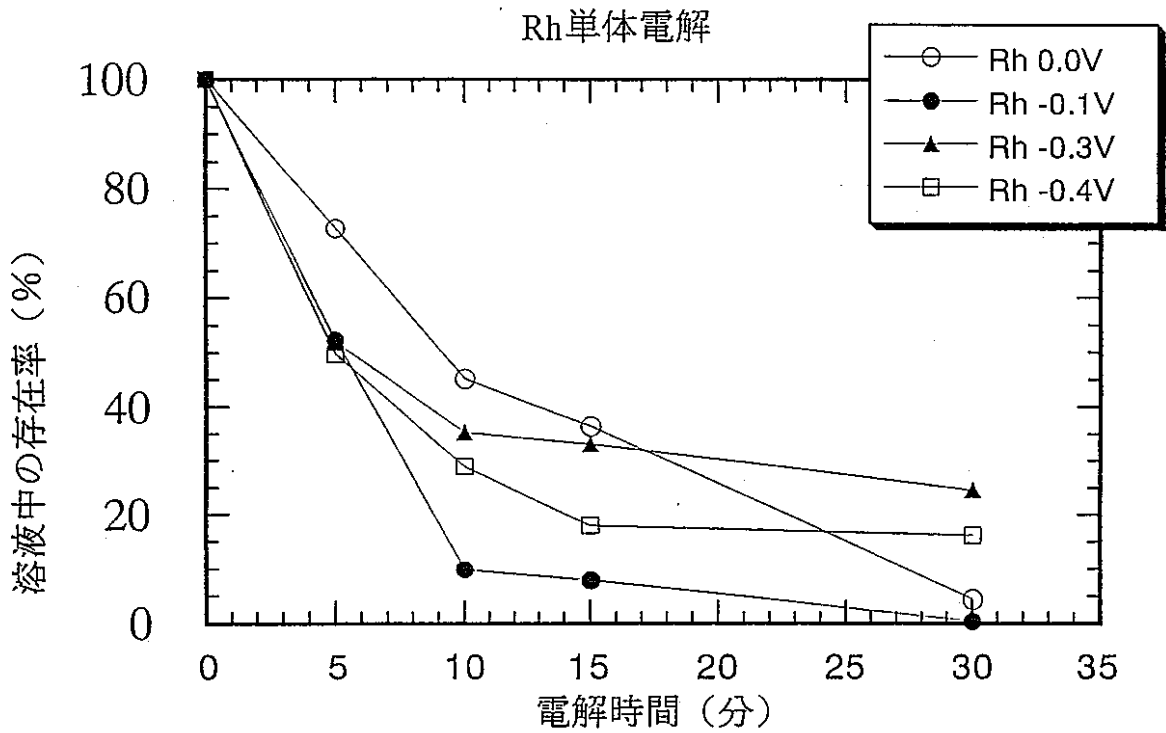


図 2 Rh 単成分溶液電解試験結果

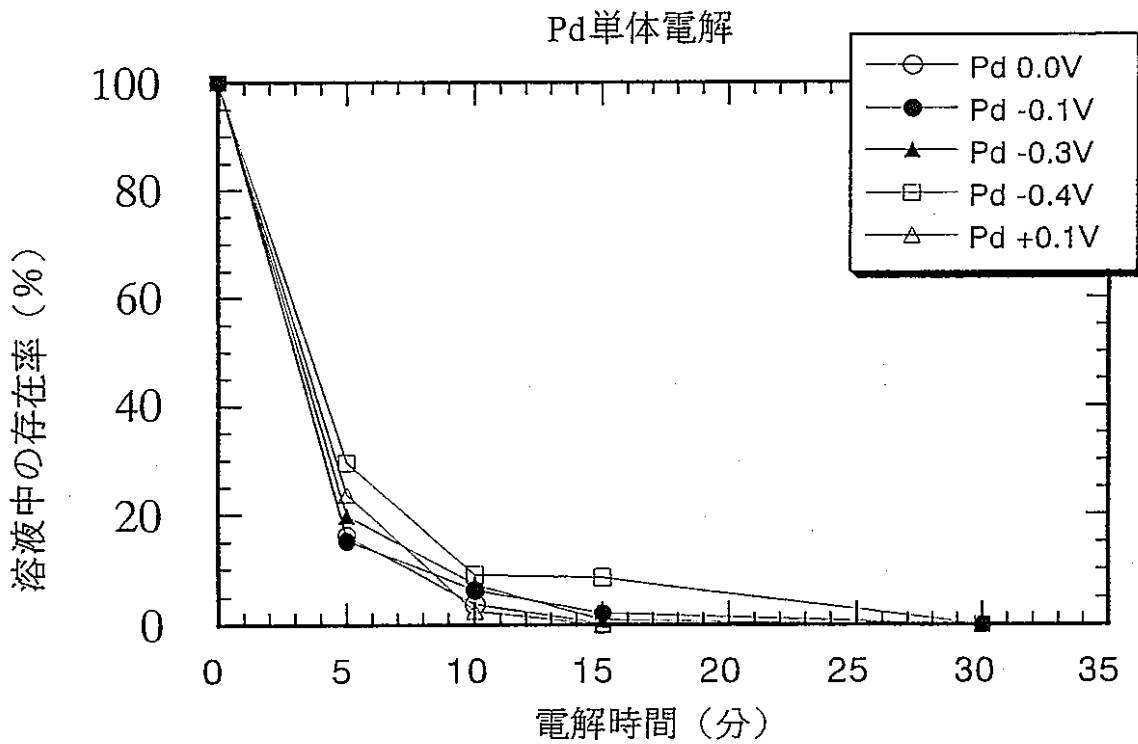


図 3 Pd 単成分溶液電解試験結果

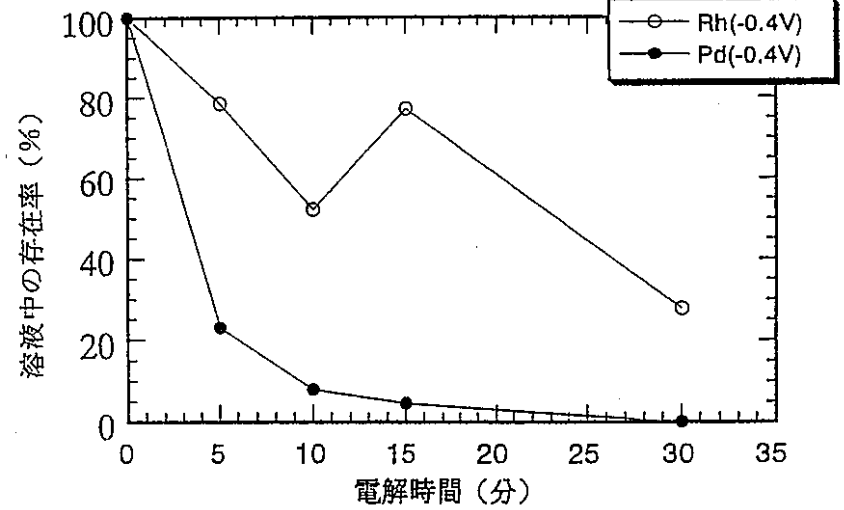
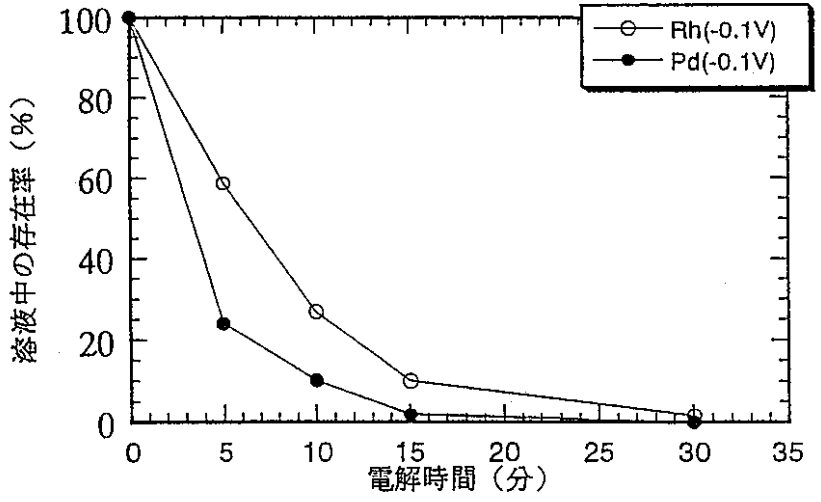
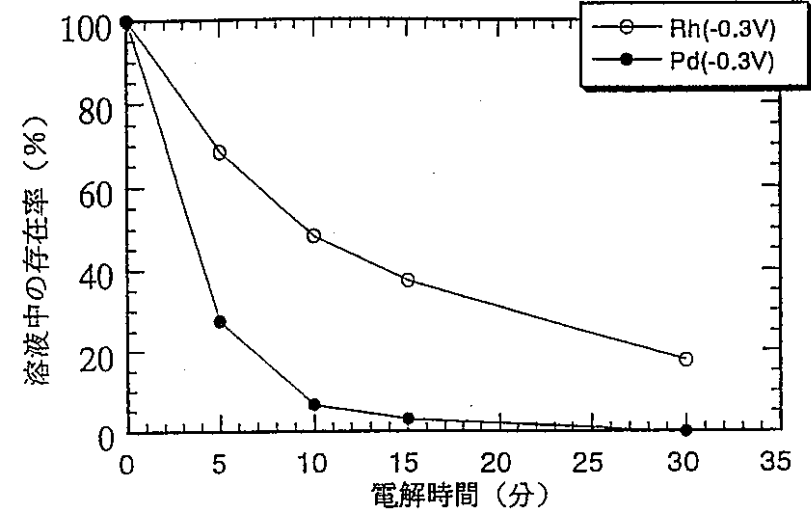
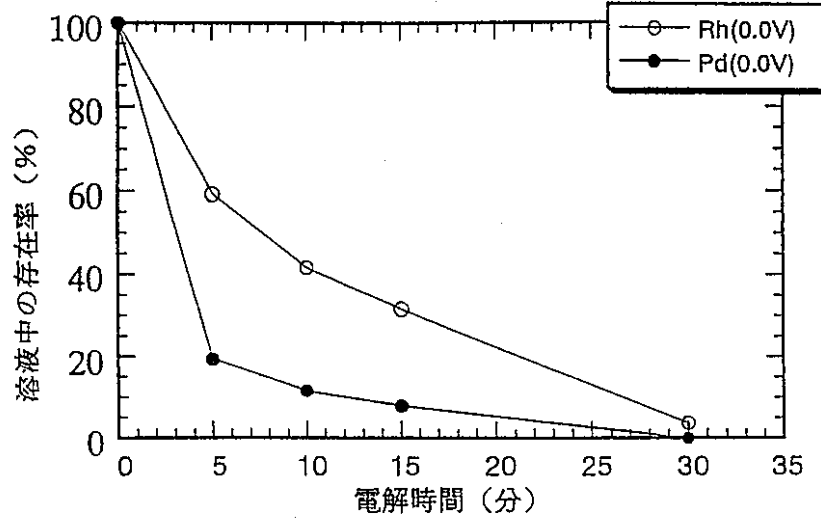


図 4 Rh, Pd 混合溶液電解試験結果

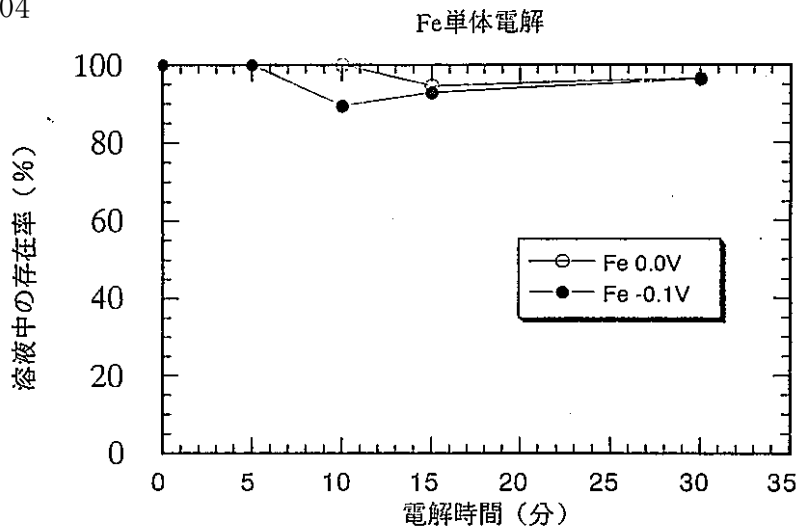


図5 Fe単成分溶液電解試験結果

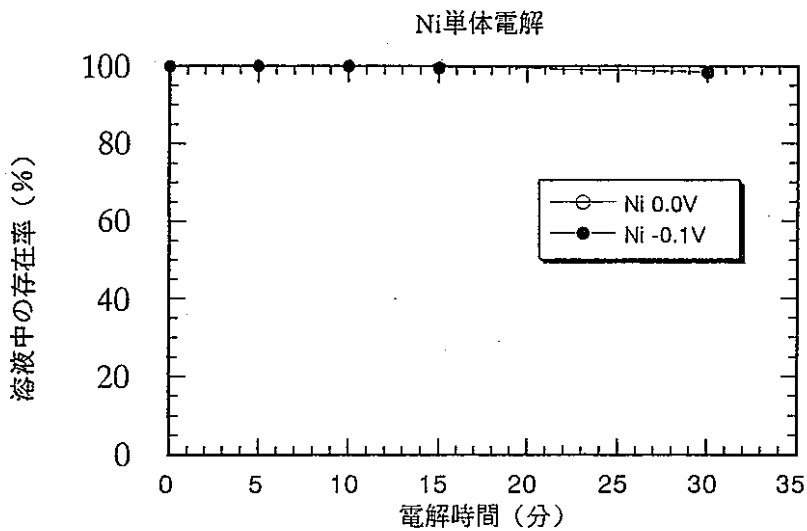


図6 Ni単成分溶液電解試験結果

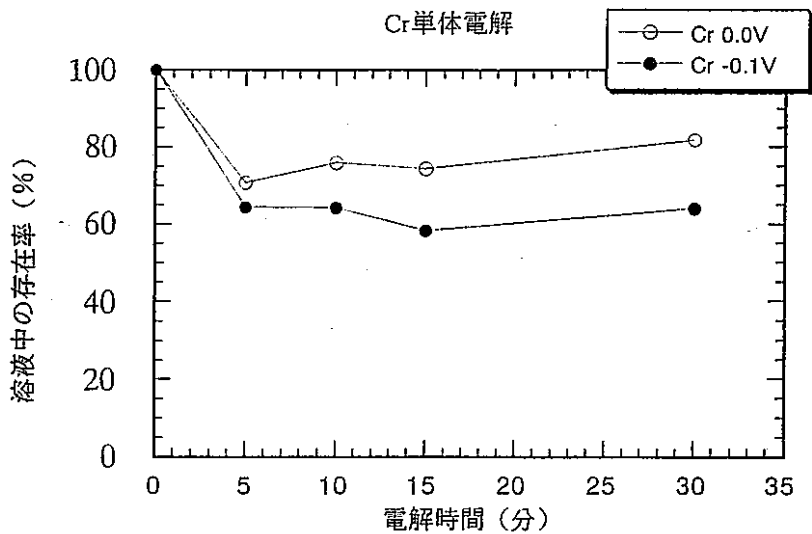


図7 Cr単成分溶液電解試験結果

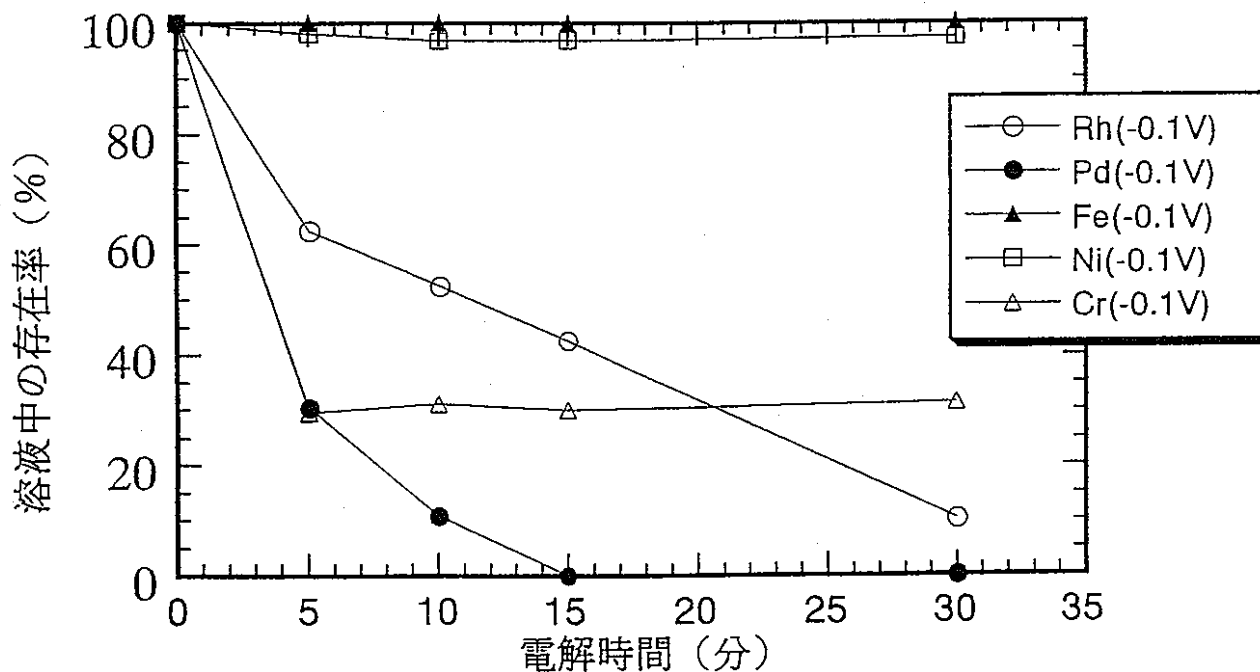
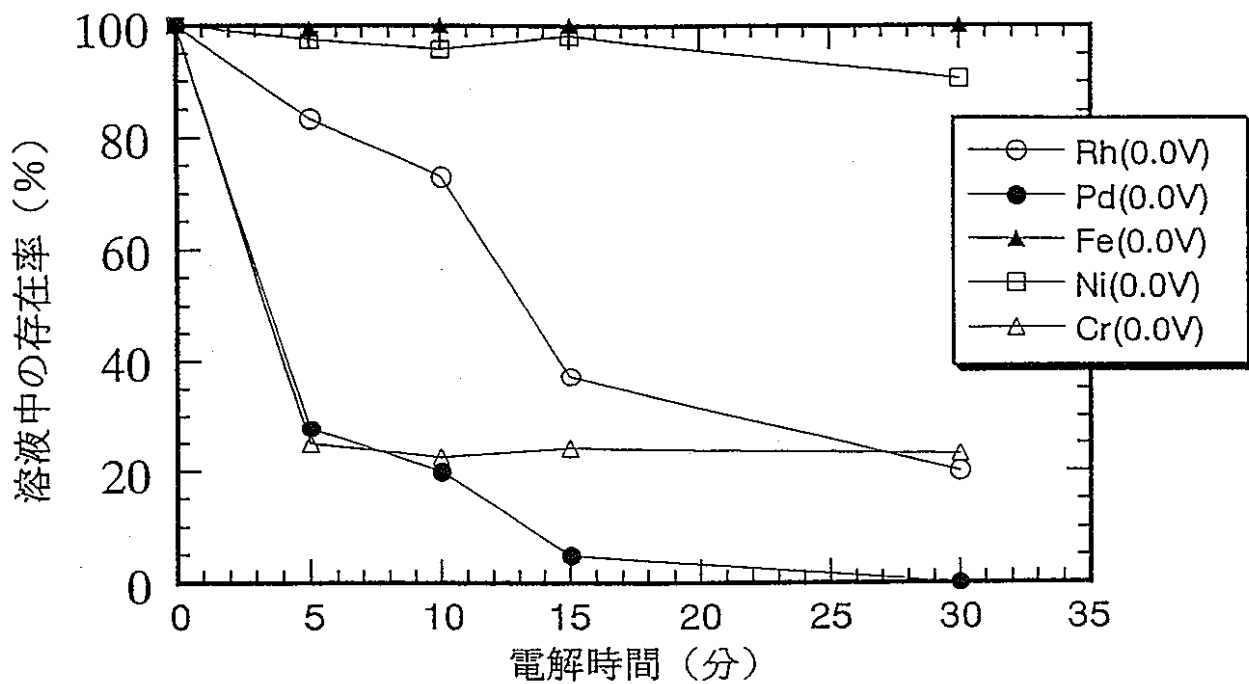


図 8 5成分系溶液電解試験結果



(10) 回収有用金属精製プロセスに関する  
試験及び概念設計  
(第22回検討会配布資料)

第22回検討会

回収有用金属精製プロセスに関する  
試験及び概念設計

平成5年8月10日

住友金属鉱山（株）

目的

本研究では

- ☆ 不溶解残渣から有用金属を回収・利用するための相互分離・精製プロセスの概念を構築
- ☆ 回収有用金属を有効利用するための放射能評価

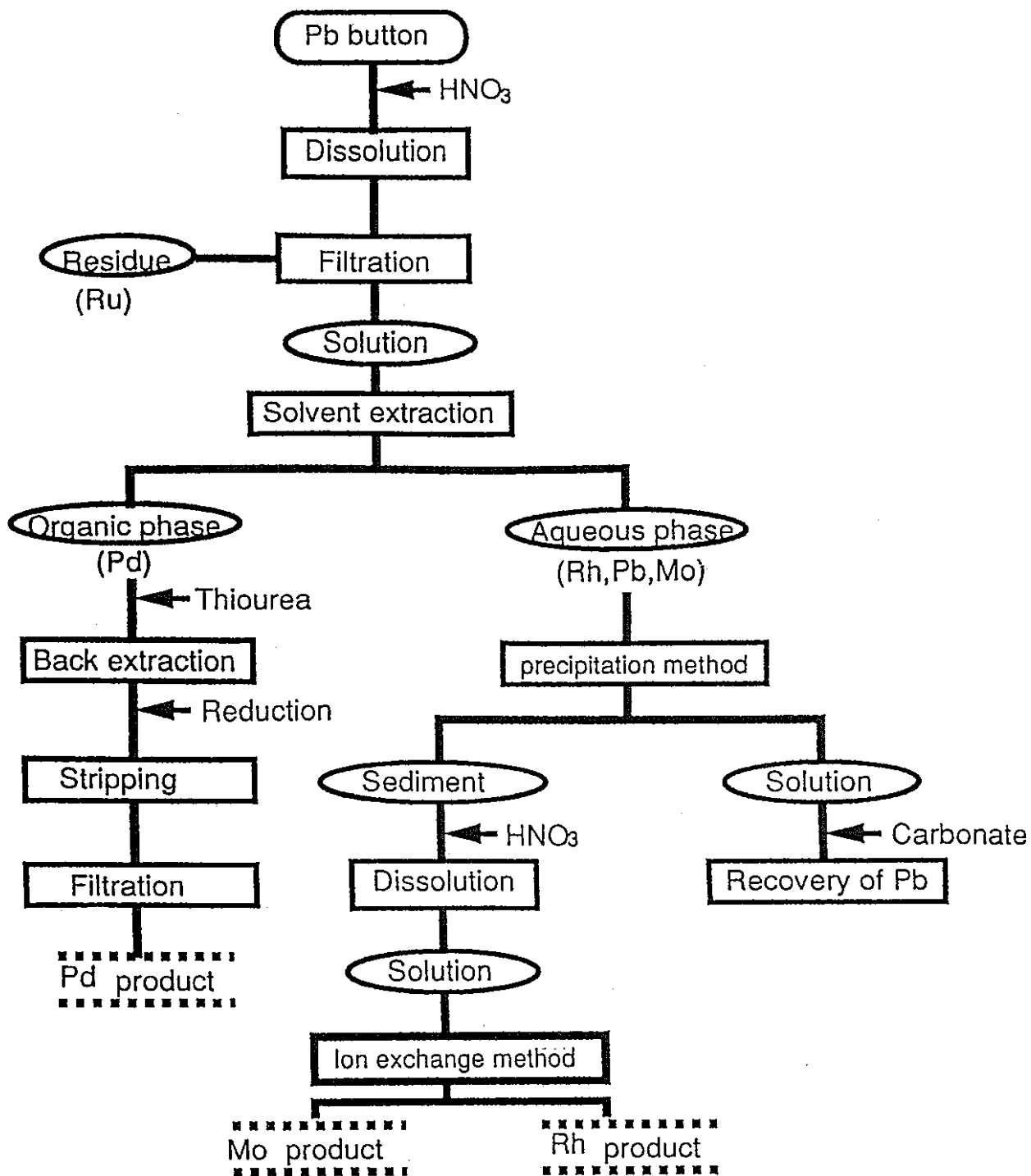


Fig. 1.1 Conceptual flow sheet of mutual separation process of platinum-group metals

### 本プロセスフローの特長

- ① Pdの分離精製法としてS系抽出剤による溶媒抽出技術が導入されている。
- ② 鉛回収法として炭酸塩を用いた化学沈殿分離技術を利用し、鉛リサイクルが容易である。
- ③ イオン交換樹脂技術により付加価値の高いRh製品の高純度化が良好。

### Pd抽出試験 (1)

(コールド試験)

- 1.抽出剤 (TNOA及DHS) による白金族の分配挙動
- 2..抽出剤 (TNOA及DHS) によるMo,Pbの分配挙動

Table 1. Composition of Insoluble residue and Simulated solution

| Composition        | Insoluble residue (wt%) | Simulated solution (mg/l) |
|--------------------|-------------------------|---------------------------|
| Fission Products   |                         |                           |
| P d                | 6~10                    | 50                        |
| R h                | 1~7                     | 20                        |
| R u                | 30~50                   | —                         |
| M o                | 10~20                   | 20                        |
| T c                | 2~3                     | —                         |
| (P b)              | —                       | 4000                      |
| Actinides          |                         |                           |
| U O <sub>2</sub>   | 4                       | —                         |
| P u O <sub>2</sub> | 0.03~0.02               | —                         |
| Others             |                         |                           |
| Fe, Zr, Cr         | 26                      | —                         |

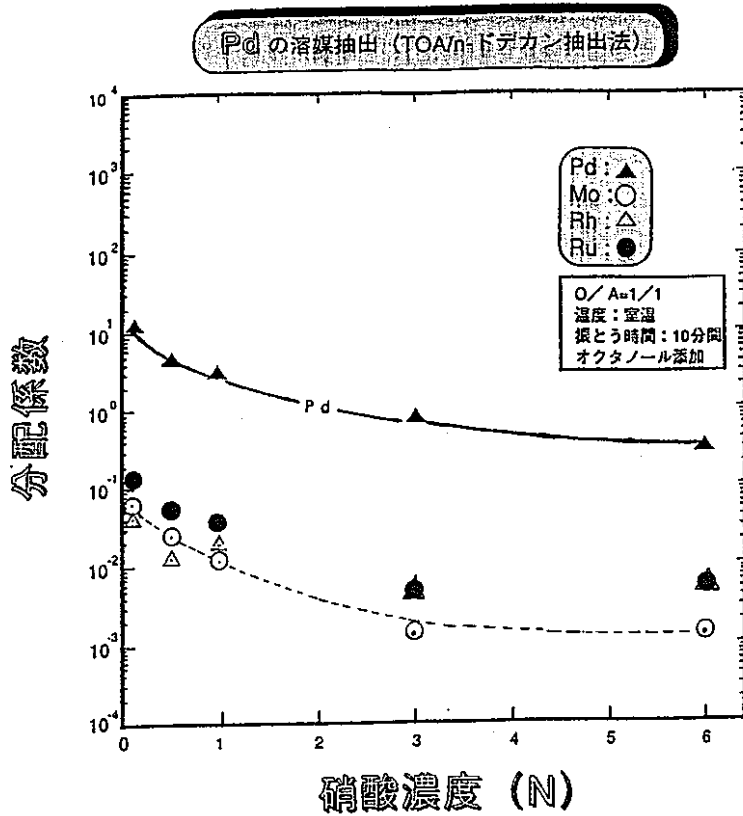


図. 10% TOA/n-ドデカン抽出法による白金族元素等の分配係数の変化 (硝酸濃度依存性)

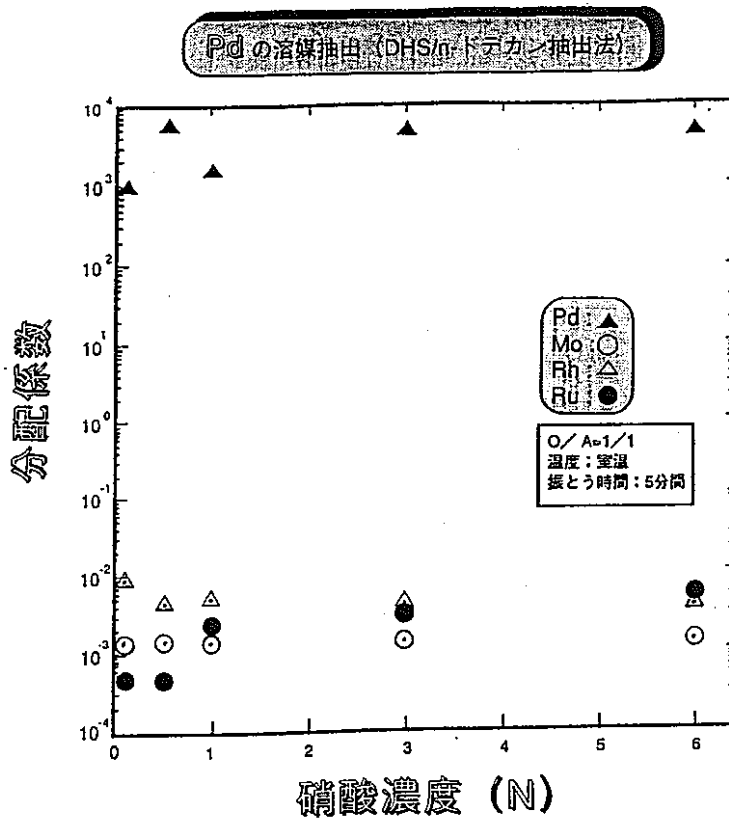


図. 10% DHS/n-ドデカン抽出法による白金族元素等の分配係数の変化 (硝酸濃度依存性)

## 逆抽出剤の選定及び逆抽出試験

| 抽出剤<br>逆抽出剤                                        | 逆抽出率 (%) |     |
|----------------------------------------------------|----------|-----|
|                                                    | DHS      | TOA |
| 1.酸系                                               |          |     |
| 0.1N HNO <sub>3</sub>                              | *N.D     | 7   |
| 6.0N HNO <sub>3</sub>                              | *N.D     | 25  |
| 0.1N HClO <sub>4</sub>                             | *N.D     | 26  |
| 3.0N HClO <sub>4</sub>                             | *N.D     | 18  |
| 2.アルカリ系                                            |          |     |
| 6M NH <sub>4</sub> OH                              | >99      | **  |
| 0.5M NaOH                                          | 9        | 8   |
| 4.0M NaOH                                          | 25       | 23  |
| 0.5M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>               | 27       | 2   |
| 3.その他                                              |          |     |
| 1wt%(NH <sub>2</sub> )CS                           | >92      | >99 |
| 20wt%Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 73       | 86  |

逆抽出条件；  
 O/A=1/1  
 温度：室温  
 振とう時間：10分間

注  
 \*N.D ; 逆抽不可  
 \*\* ; 定量不能

## 溶媒抽出試験結果

- ① Pdの分配係数  $D_{Pd}$  : DHS( $10^3$ ) > TOA( $10^{0.1}$ )
- ② チオ尿素による逆抽出試験で90%以上（単段）の逆抽出率を得た
- ③ 水素化硼素ナトリウムを用いることにより、逆抽出液からPdの99%以上を回収した

## 抽出剤の耐放射線性試験

### 放射線照射試験の検討項目

- \* 抽出剤への放射線照射試験
- \* 抽出剤の劣化特性評価
- \* 放射線照射による溶媒抽出への影響



Pd抽出試験 (2)

- 1.放射線照射済抽出剤 (DHS) による白金族の分配挙動
- 2..放射線照射済抽出剤 (DHS) によるTcの分配挙動
- 3.. ” ” アクチニド元素の分配挙動

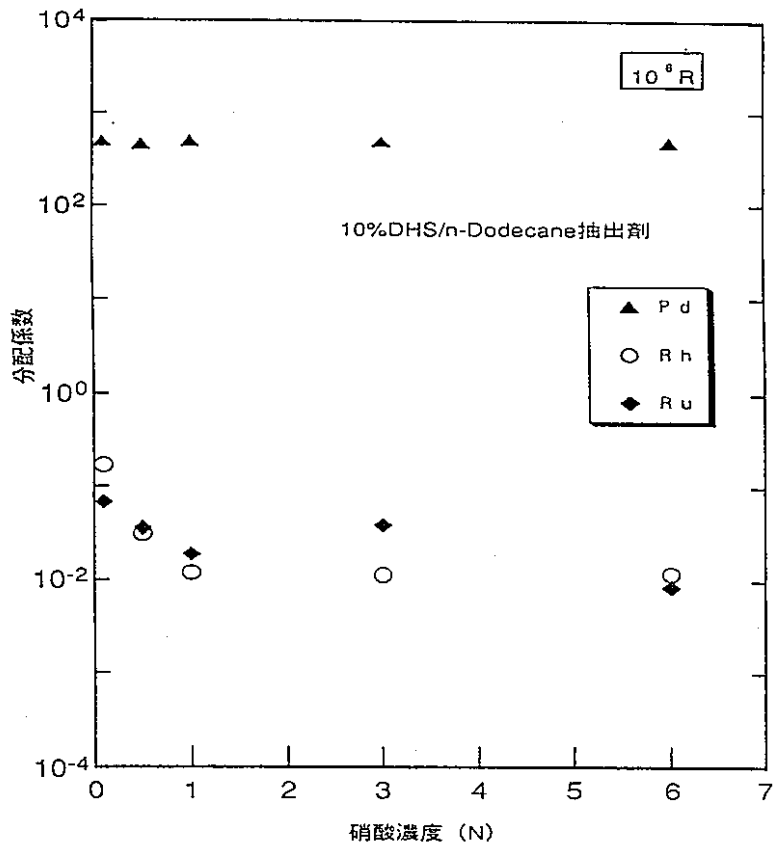


Fig. 3.7 DHS抽出法による白金族元素の分配係数の変化  
(硝酸濃度依存性)

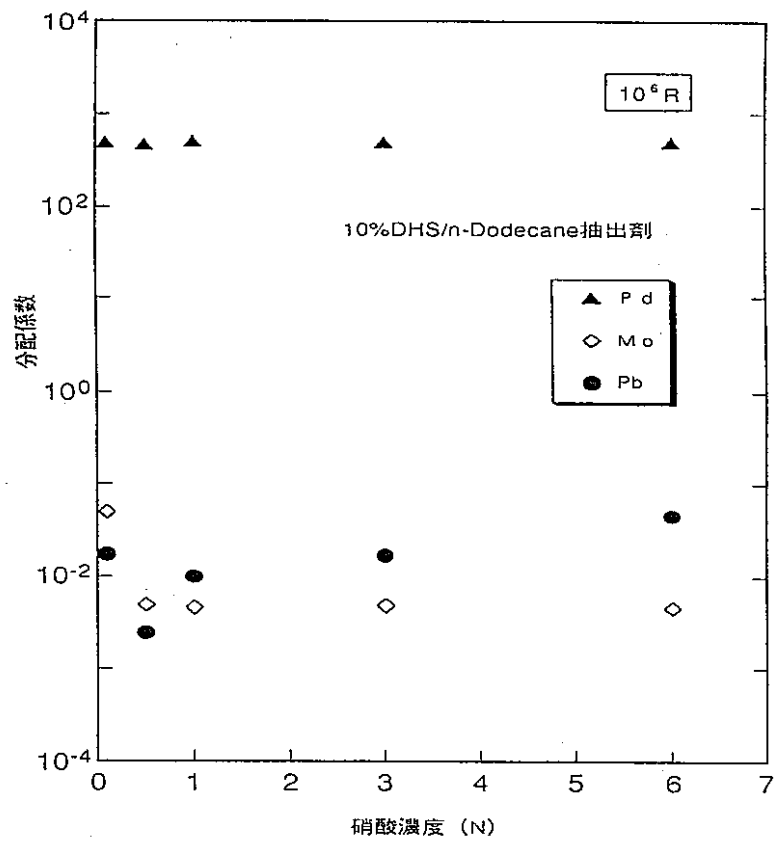


Fig. 3.8 DHS抽出法によるMo,Pbの分配係数の変化  
(硝酸濃度依存性)

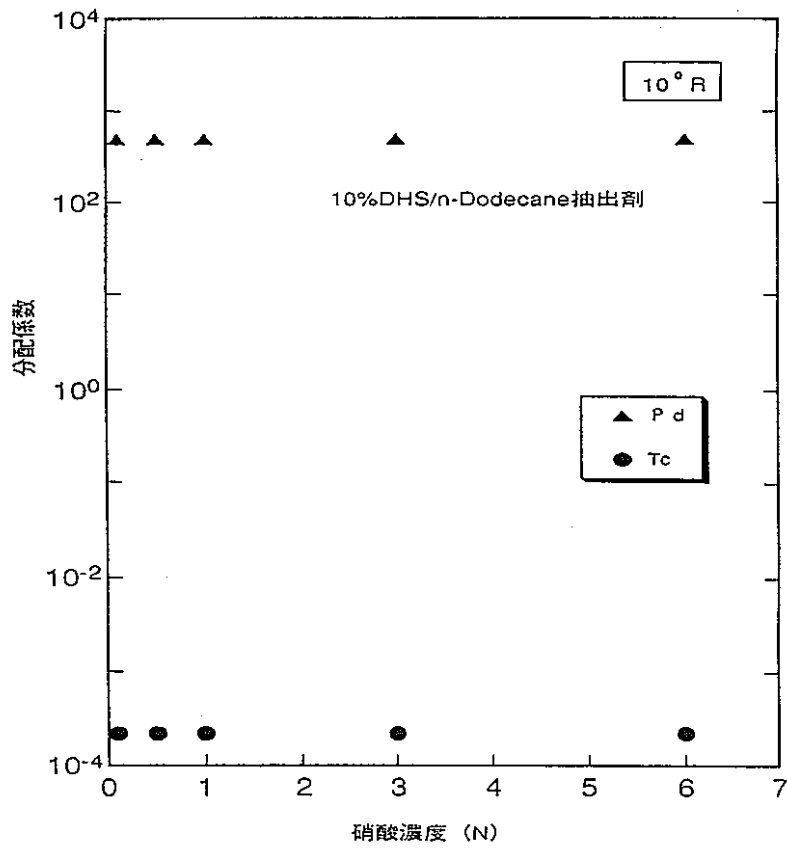


Fig. 4.3 DHS抽出法によるTcおよびPdの分配係数の変化  
(硝酸濃度依存性)

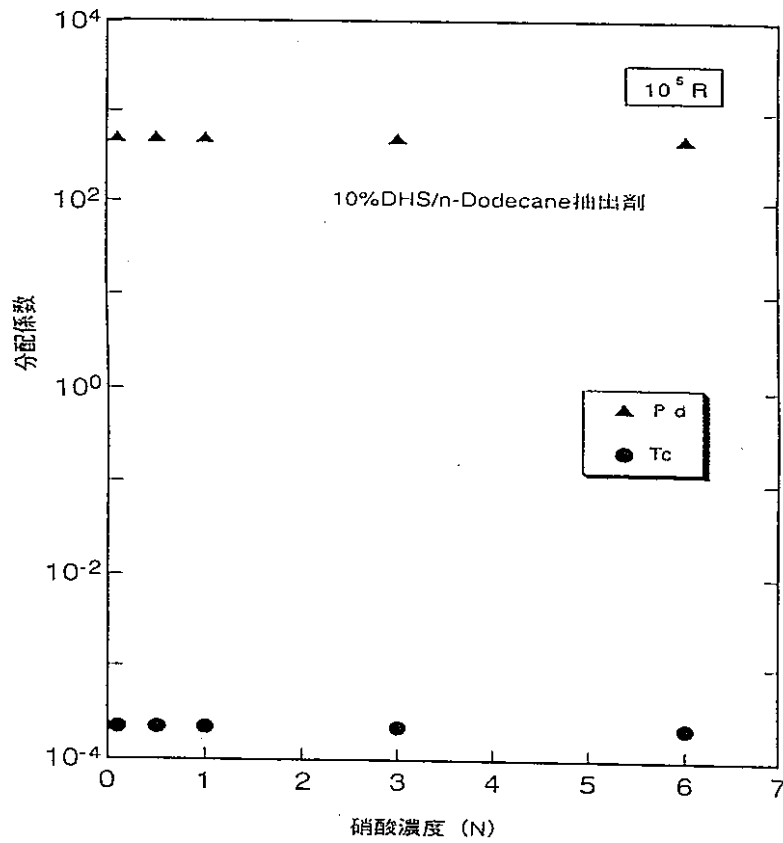


Fig. 4.5 DHS抽出法によるTcおよびPdの分配係数の変化  
(硝酸濃度依存性)

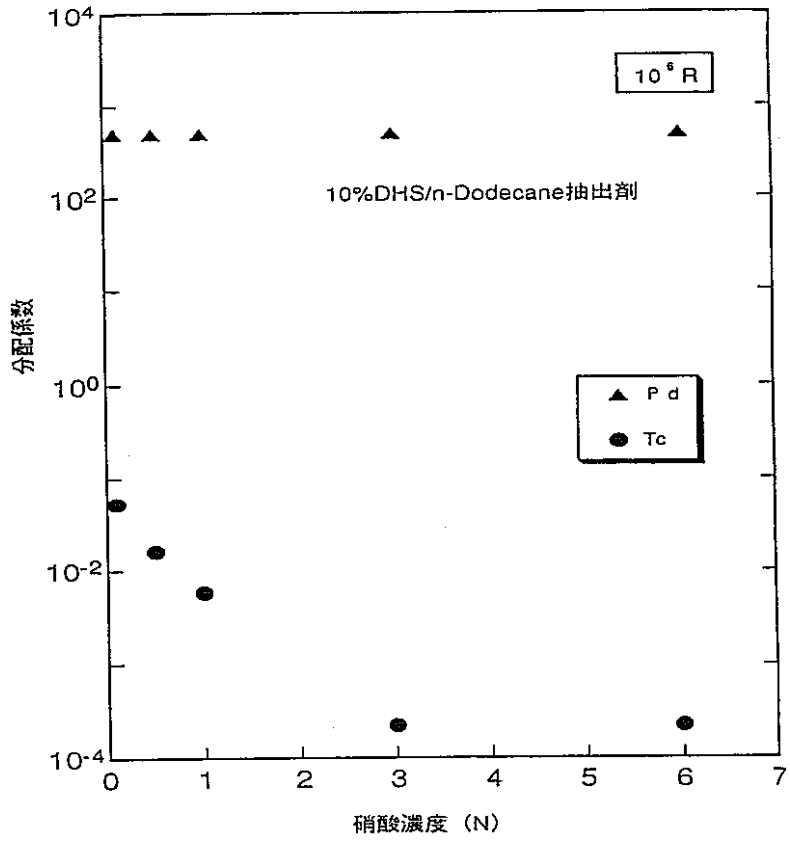


Fig. 4.6 DHS抽出法によるTcおよびPdの分配係数の変化  
(硝酸濃度依存性)

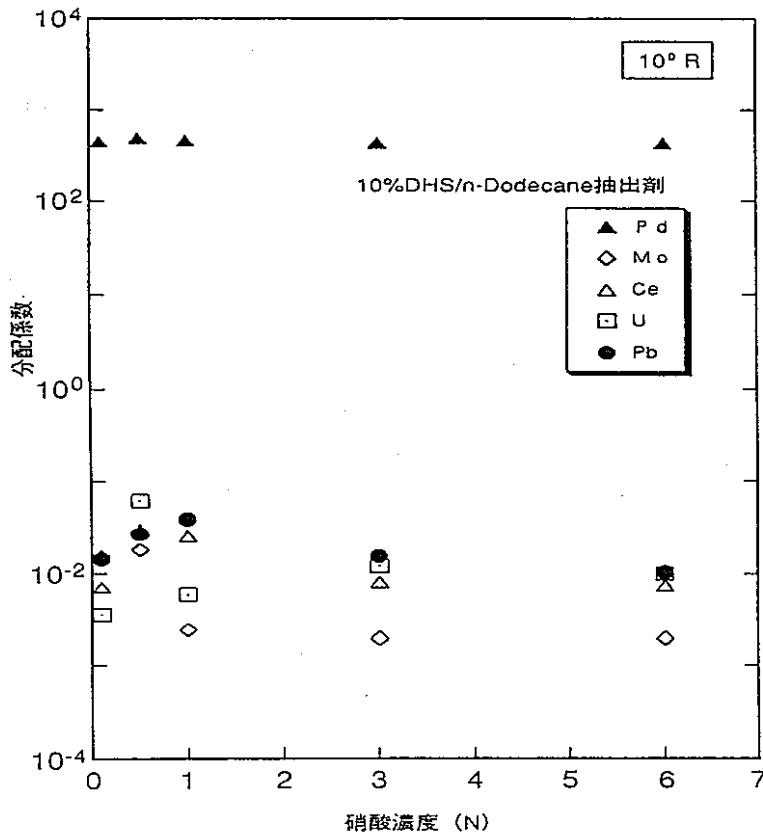


Fig. 4.15 DHS抽出法によるアクチニド元素の分配係数の変化  
(硝酸濃度およびウラン濃度依存性)

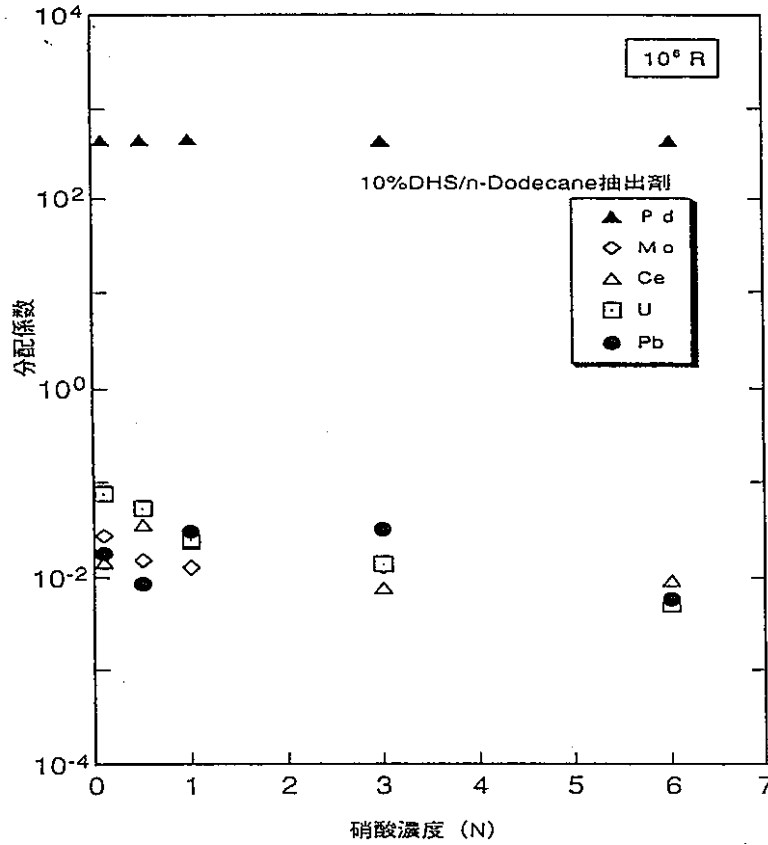


Fig. 4.21 DHS抽出法によるアクチノイド元素の分配係数の変化  
(硝酸濃度およびウラン濃度依存性)

## 白金族元素等の分離精製技術のまとめ

1. Pd抽出溶媒への放射線（放射線量  $10^4 \sim 10^6$ Rまで）照射によるPdの抽出性能の差異は無く、Pdと他の元素（Ru,Rh,Pb及びMo）との分配係数の差が $10^4 \sim 10^5$ 程度であった。
2. 再生抽出溶媒によるPdの抽出は新品抽出溶媒を用いた場合と同様、選択的な抽出が可能であり、同等の分配係数を得ることができた。
3. Pdを抽出した有機溶媒の逆抽出剤としてチオ尿素を用い、90%以上（一段逆抽出）の逆抽出率を得ることができた。

(11) 超臨界抽出技術について  
(第23回検討会配布資料)

有用金属回収・利用技術検討会  
(第23回)

—超臨界抽出技術について—

平成 6年 2月 8日

三菱マテリアル株式会社

## 目 次

|                    |    |
|--------------------|----|
| 1. 原理的事項及び特徴 ..... | 1  |
| 2. 一般的な適用例 .....   | 5  |
| 3. 金属抽出への検討例 ..... | 6  |
| 4. 金属分析への検討例 ..... | 10 |
| 5. 原子力での検討例 .....  | 12 |



# 1. 原理的事項及び特徴

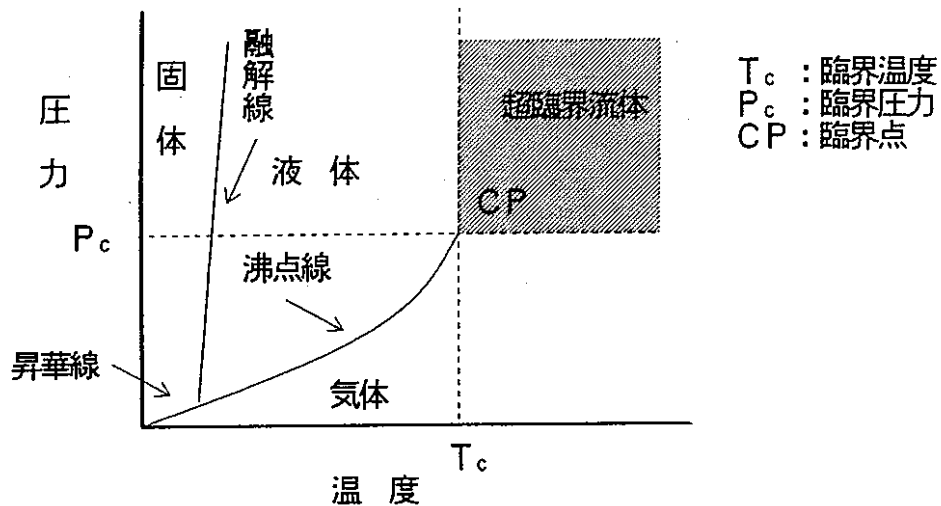
## 超臨界抽出法

- ① 超臨界状態に保った高密度の溶剤流体への物質の溶解度が飛躍的に増大することを利用した抽出方法
- ② 高沸点液体や固体を超臨界流体で加圧し揮発度を上げ抽出・分離を行わせる方法

原理の発見： 約100 年前

分離への利用： 1960年代（西ドイツ

Max-Planck研究所 K. Zoselら）



超臨界状態：物質の温度-圧力変化において臨界温度以上になるといくら加圧しても液体と

図 1 物質の状態図（圧力一定）<sup>〔1〕</sup>

## 1. 原理的事項及び特徴

---

特徴： 超臨界流体の特性から（表1）  
物質移動やその他の物理化学現象  
が液体中よりも速く進行する



従来の抽出やクロマトグラフィーに  
比べて高速な操作が期待できる。

表1 気体, 液体, 超臨界流体物性の比較 [1]

| 物性                                | 気体        | 液体                 | 超臨界流体     |
|-----------------------------------|-----------|--------------------|-----------|
| 密度 [ g/ml ]                       | $10^{-3}$ | 1                  | 0.3       |
| 拡散係数 [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ] | $10^{-1}$ | $5 \times 10^{-6}$ | $10^{-3}$ |
| 粘性 [poise ]                       | $10^{-4}$ | $10^{-2}$          | $10^{-4}$ |

# 1. 原理的事項及び特徴

## 超臨界（ガス）抽出の原理

### 抽出物の例

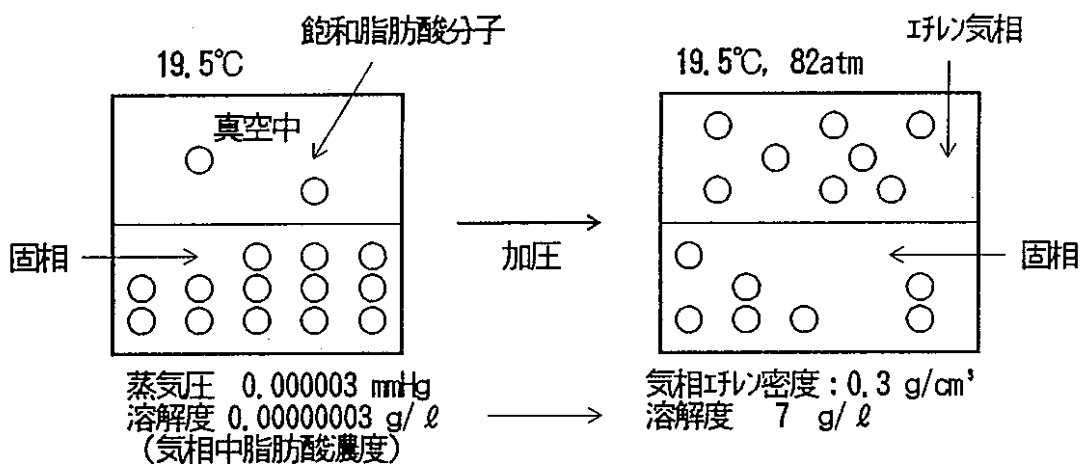
植物油，エキス  
 コーヒーのカフェイン，ホップの苦味成分等



高沸点で揮発性低く気相中の濃度は極めて低い



炭酸ガスやエチレン等の超臨界ガスで加圧すると、気相濃度は100万～10億倍に増加



溶解物質：脂肪酸 (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>, 融点 31 °C, 沸点 269°C)

溶剤ガス：エチレン (臨界温度 9.2°C, 臨界圧力 50atm)

図 2 超臨界抽出の原理例 [2]

1. 原理的事項及び特徴

装置について

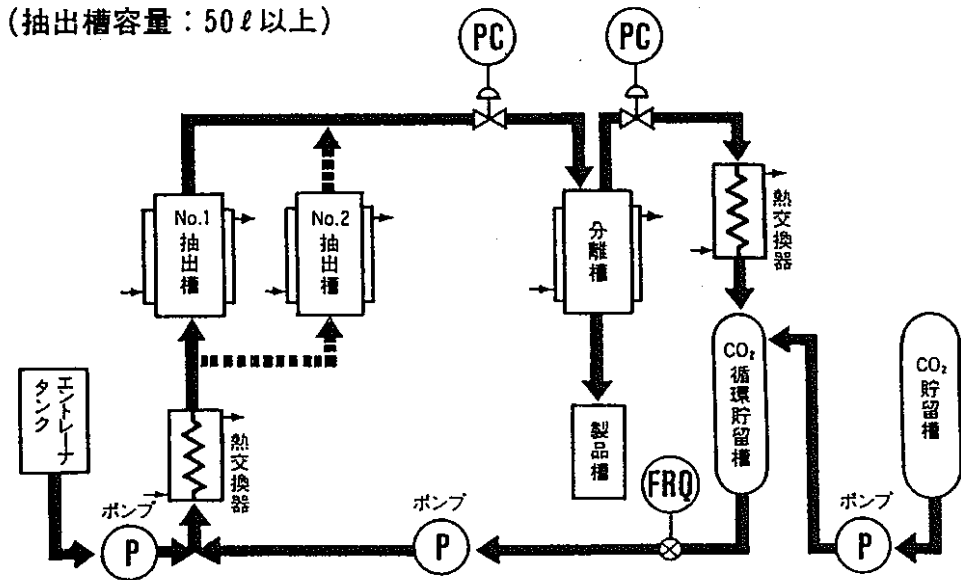


図 3 超臨界抽出装置例 [ 3 ]

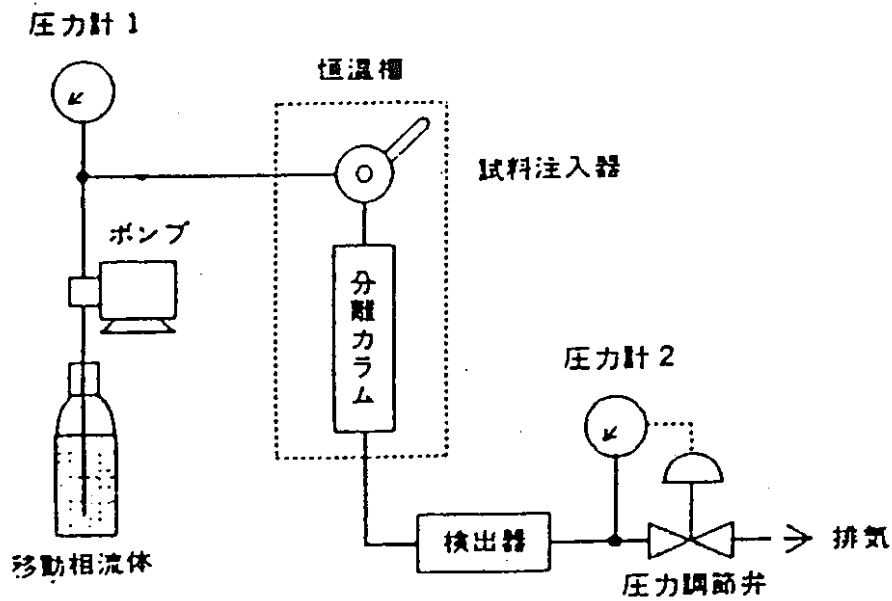


図 4 超臨界クロマトグラフィー 分析装置例 [ 4 ]

表 2 超臨界抽出法の適用例

|            | 原料           | 抽出物質        | 目的製品    | 溶剤              |
|------------|--------------|-------------|---------|-----------------|
| 油脂・脂肪酸     | 魚            | 魚油          | 工業用油脂   | CO <sub>2</sub> |
|            | 大豆           | 粗油          | 大豆油     |                 |
|            | 柑橘類          | 精油          | 果実精油    |                 |
|            | 菜種           | 精油          | 菜種油     |                 |
|            | 魚油, ｲ        | EPA, DHA    | 各種用途    |                 |
| 木材・パルプ     | ｱｶﾏツ         | ﾘｸﾞﾆﾝ       | ﾊﾙﾌﾞ 原料 | ﾒﾁﾙｱﾐﾝ          |
|            | ｷﾞﾗ          | ﾘｸﾞﾈﾙﾛｰｽ    | ﾊﾙﾌﾞ 原料 | ﾒﾀﾉｰﾙ           |
|            | ｸﾗﾌﾞﾄ紙       | ｱﾝﾄﾗｷﾞﾝ     | (分析)    | CO <sub>2</sub> |
|            | 木材チップ        | 油分 (樹脂酸)    | 各種用途    | CO <sub>2</sub> |
| 医薬品・化粧品・香料 | 小麦胚芽         | αﾄﾞﾌﾞﾌﾞﾉｰﾙ  | ﾋﾞﾀﾐﾝE  | CO <sub>2</sub> |
|            | 朝鮮甘草         | ﾘｺｶﾙｺﾝ A, B | 生薬      |                 |
|            | 抗生物質 (ﾍﾞｼﾞﾝ) | 有機溶剤等       | 医薬用     |                 |
|            | 各種植物         | 化粧品用エキス     | 化粧品用    |                 |
|            | 朝鮮ニンジン       | ｼﾝﾍﾞﾝﾄﾞ     | 生薬      |                 |
|            | チーズ          | 脂肪酸         | ﾌﾚｰﾊﾞｰ  |                 |
|            | ﾄﾞﾗｸﾞﾗﾝ      | 香気成分        | ﾌﾚｰﾊﾞｰ  |                 |
| ワイン        | 揮発性香気成分      | ﾌﾚｰﾊﾞｰ      |         |                 |

|        | 原料              | 抽出物質           | 目的製品          | 溶剤                                             |
|--------|-----------------|----------------|---------------|------------------------------------------------|
| 食品・飲料品 | ﾎｯﾌﾟ            | ﾎｯﾌﾟ ｴｷｽ       | ﾋｰﾙ 用ﾎｯﾌﾟ     | CO <sub>2</sub>                                |
|        | 牛乳等             | ｺﾚｽﾃﾛｰﾙ        | 低ｺﾚｽﾃﾞ製品      |                                                |
|        | 茶, ｺｰﾋｰ         | ｶﾌｴｲﾝ          | 脱ｶﾌｴｲﾝ 茶      |                                                |
|        | ﾀﾊﾞｺ            | ニコチン           | 脱ニコチﾝﾀﾊﾞｺ     |                                                |
|        | 柑橘類<br>ｼﾞｬｰｽ    | 苦味成分<br>(ﾘﾓﾝﾝ) | 苦味抑え<br>ｼﾞｬｰｽ |                                                |
| 石油化学   | 重質減圧<br>残渣油     | ｱｽﾌﾙﾄ分         | 脱れき<br>重質残渣油  | ﾍﾞﾝﾈﾝ                                          |
|        | ﾘﾝﾏｰ            | 残留溶剤           | 脱溶剤ﾘﾝﾏｰ       | CO <sub>2</sub>                                |
|        | ﾌﾞﾗｼﾞﾝ/<br>ﾌﾞﾃﾝ | (近接沸点物<br>分離)  | 各成分           | CO <sub>2</sub>                                |
| 石炭化学   | 泥炭,<br>褐炭       | ｵｲﾙ 分          | ｵｲﾙ           | ﾒﾀﾉｰﾙ<br>ﾄﾙｴﾝ                                  |
|        | ﾀｰﾙﾋﾞｯﾁ         | βﾚｼﾝ           | 炭素材原料         | ﾄﾙｴﾝ                                           |
|        | 石炭              | 有機硫黄,<br>硫酸塩   | 脱硫石炭          | ﾒﾀﾉｰﾙ                                          |
| 一般化学   | 各種ｱﾙｺｰﾙ<br>水溶液  | (共沸混合物<br>分離)  | ｱﾙｺｰﾙ         | CO <sub>2</sub>                                |
|        | 酢酸水溶液           | (高沸点物<br>分離)   | 酢酸            | CO <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> |

2. 一般的な適用例

|     | 原料        | 抽出物質     |
|-----|-----------|----------|
| その他 | 農薬汚染土壌    | PCB, DDT |
|     | 工場有機排水    | ｱｸﾘﾛﾆﾄﾘﾙ |
|     | 廃ﾀｲﾁ      | 油分       |
|     | 廃活性炭      | ﾌﾞﾗｼﾞﾝ 等 |
|     | 金属ｱﾙｺｷﾞﾄﾞ | 溶剤       |

### 3. 金属抽出への検討例

〔文献紹介〕

題目： 超臨界CO<sub>2</sub> によるアセチルアセトンキレート  
の固液抽出<sup>〔5〕</sup>

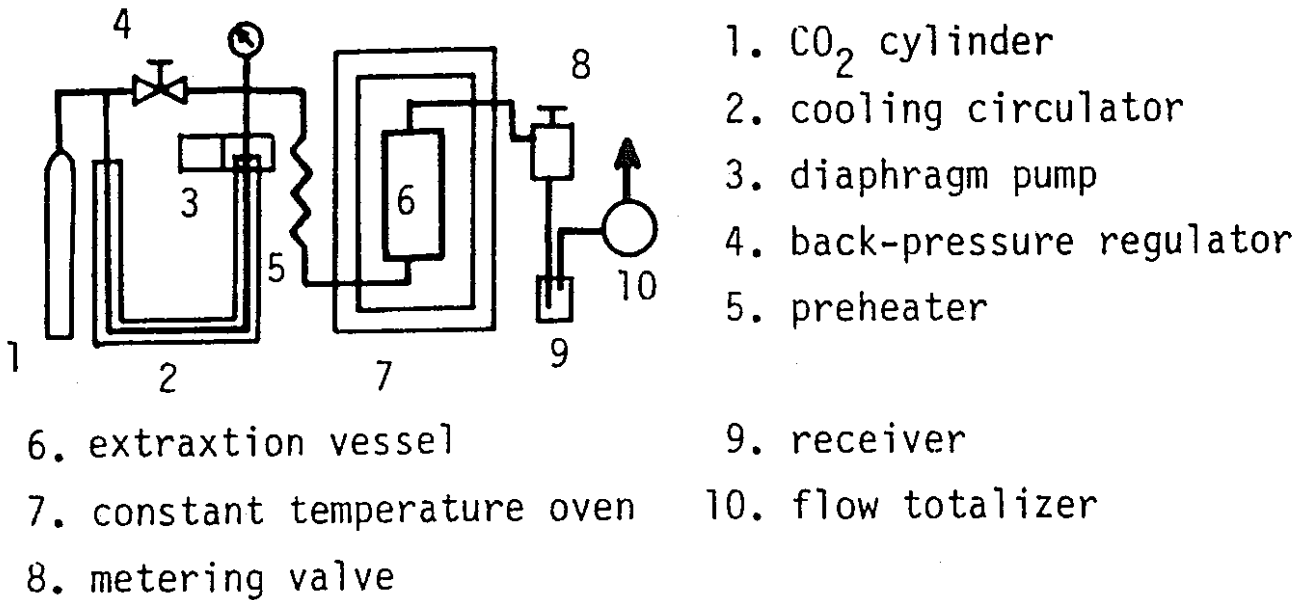
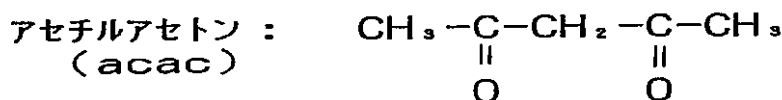


図 5 実験装置

実験条件： 96.7～290 atm, 60°C

|                       |        |
|-----------------------|--------|
| CO <sub>2</sub> 臨界温度： | 31 °C  |
| CO <sub>2</sub> 臨界圧力： | 73 atm |



3. 金属抽出への検討例

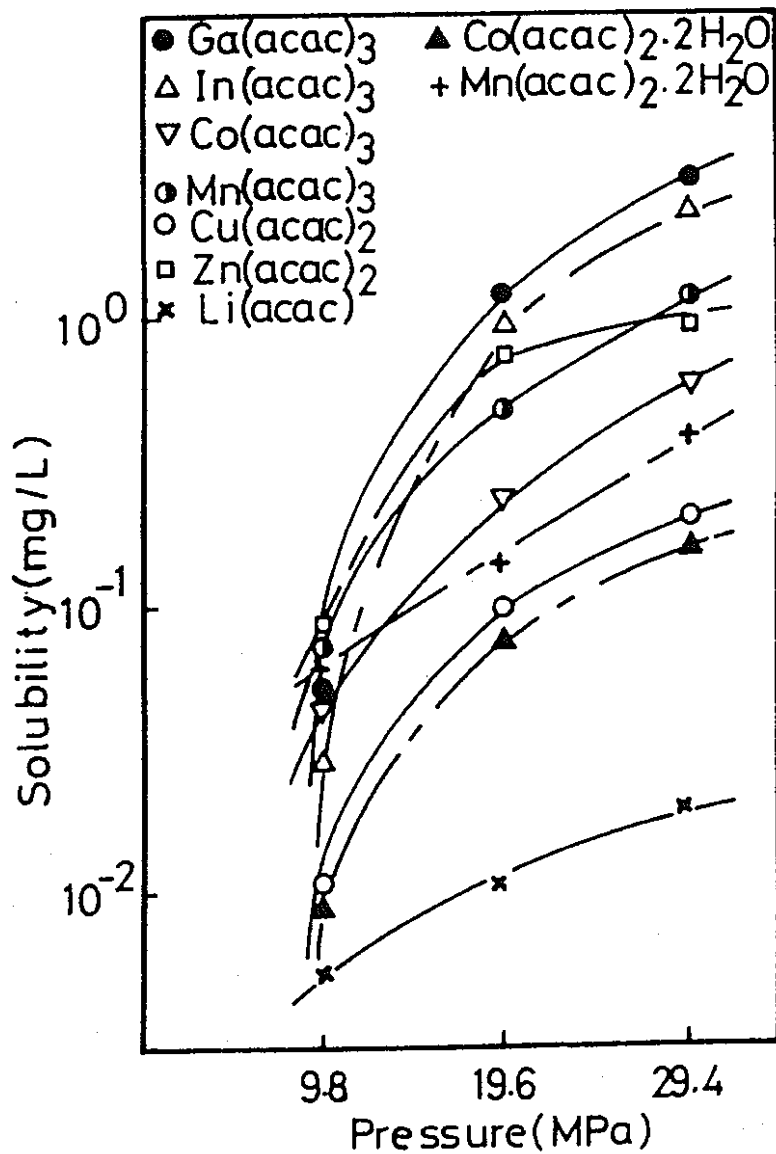


図 6 各種acacキレートの溶解度 (60°C)

得られる知見

- ① 圧力が増加するとともに溶解度が増加する
- ② 3配位物のほうが溶解度が高い

3. 金属抽出への検討例

[選択分離の可能性]

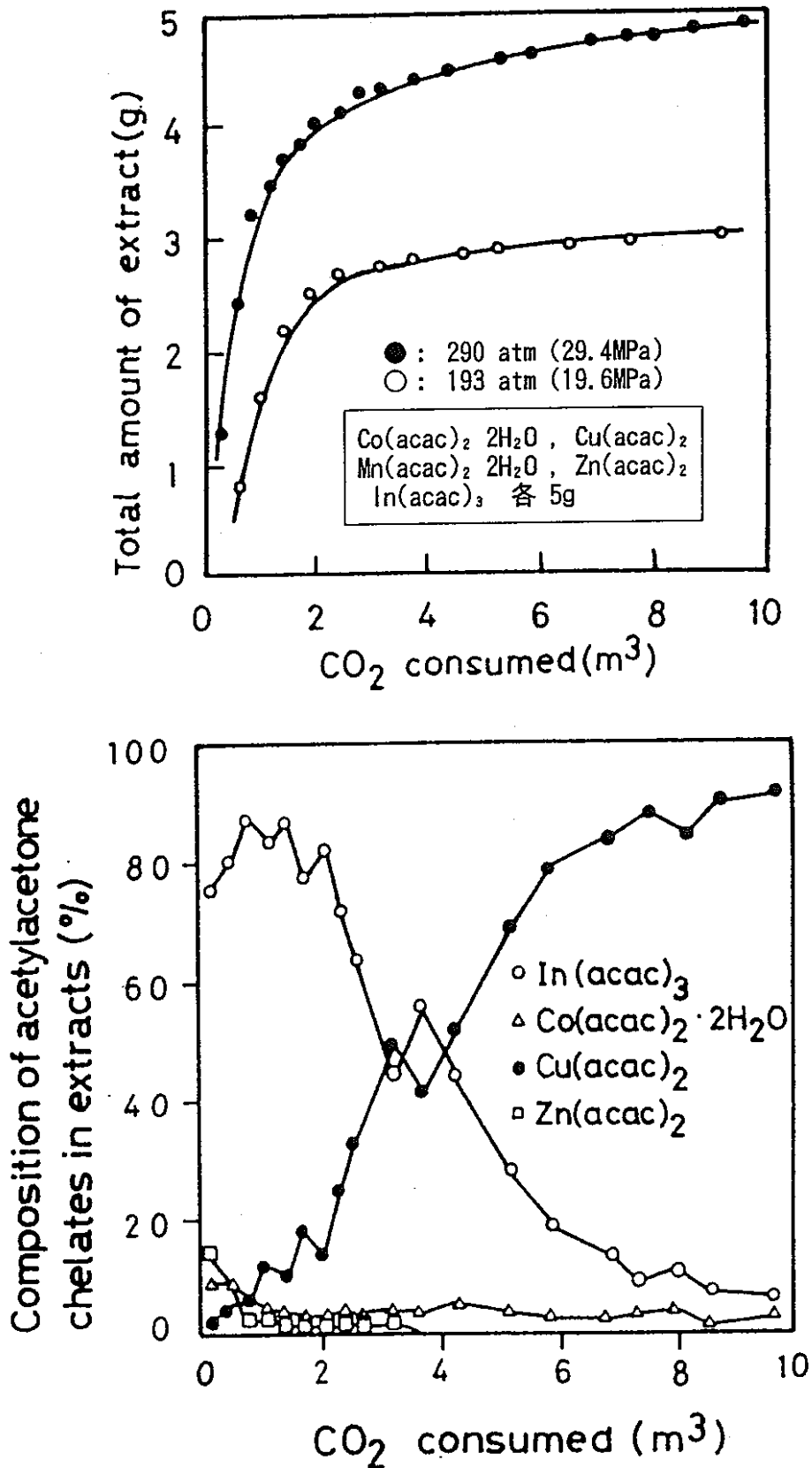


図 7.1 トレート混合物の抽出 (60°C)



## 3. 金属抽出への検討例

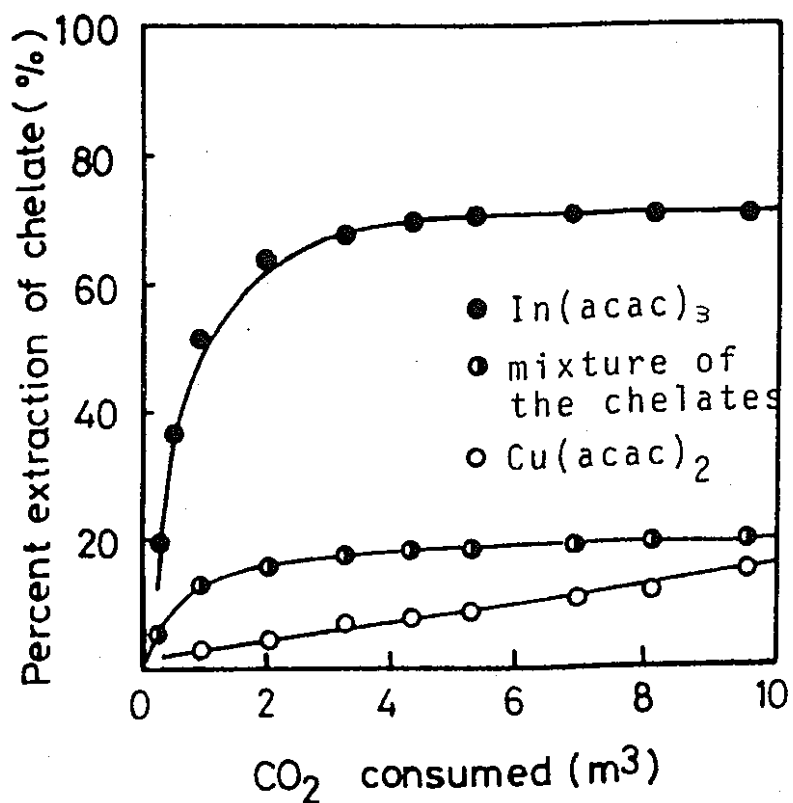


図 7.2 トレート混合物の抽出 (60°C)

## 〔結言〕

各種アセチルアセトントレートのCO<sub>2</sub> 超臨界流体への溶解度の差を利用し、Inトレートを優先的に分離することができる。

## 4. 金属分析への検討例

表 3 各種元素のクロマト分析例

| 元素                               | 錯化剤                                                              | 流体種類<br>(移動相)                            | 添加剤                                 | 固定相種類              | カラム                     | サイズ<br>mmφ×mmL                                                       | カラム温度<br>[°C] | 圧力<br>[Kg/cm <sup>2</sup> ] | 文献  |
|----------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|-------------------------|----------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------|-----|
|                                  |                                                                  |                                          |                                     |                    | 粒径<br>[μm]              |                                                                      |               |                             |     |
| Co, Ni, Cu, Cd<br>Al, Cr, Fe, V  | Acetylacetone<br><br>Hexafluoroacetyl<br>acetone                 | CO <sub>2</sub><br><br>2 ml/min          | MeOH<br><br>2~20<br>wt%             | Si-OH              | 7                       | 4.6 ×100<br>4.6 ×250<br>4.6 ×250<br>4.6 ×250<br>4.6 ×200<br>4.6 ×100 | 50 ~100       | 140~350                     | (7) |
|                                  |                                                                  |                                          |                                     | Si-CN              | 10                      |                                                                      |               |                             |     |
|                                  |                                                                  |                                          |                                     | Si-C               | 10                      |                                                                      |               |                             |     |
|                                  |                                                                  |                                          |                                     | Si-φ(ベンゼン)         | 5                       |                                                                      |               |                             |     |
|                                  |                                                                  |                                          |                                     | Si-C <sub>8</sub>  | 10                      |                                                                      |               |                             |     |
|                                  |                                                                  |                                          |                                     | Si-C <sub>18</sub> | 5                       |                                                                      |               |                             |     |
| Pt, Pd, Ru, Ir<br>Rh             | Acetylacetone<br><br>Diethyldithio<br>carbamic acid<br><br>Oxine | CO <sub>2</sub><br><br>1 l (gas)/<br>min | MeOH<br><br>EtOH<br><br>~15<br>mol% | Si-OH              | 7                       | 4.6 ×250                                                             | 記述なし          | 記述なし                        | (8) |
|                                  |                                                                  |                                          |                                     |                    |                         |                                                                      |               |                             |     |
|                                  |                                                                  |                                          |                                     |                    |                         |                                                                      |               |                             |     |
| Zr, Cd, Cu, Ni<br>Pb, Co, Fe, As | Diisobutyldithio<br>carbamate                                    | CO <sub>2</sub>                          | なし                                  | Si-φMe             | キ+ビラリ-カラム<br>50μm ×10 m |                                                                      | 120~125       | 記述なし                        | (9) |
| 希土類                              | β-diketone                                                       | CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>          | なし                                  | Si-OH              | 10                      | 4.6 ×250                                                             | ~ 120         | 140~350                     | (6) |

4. 金属分析への検討例

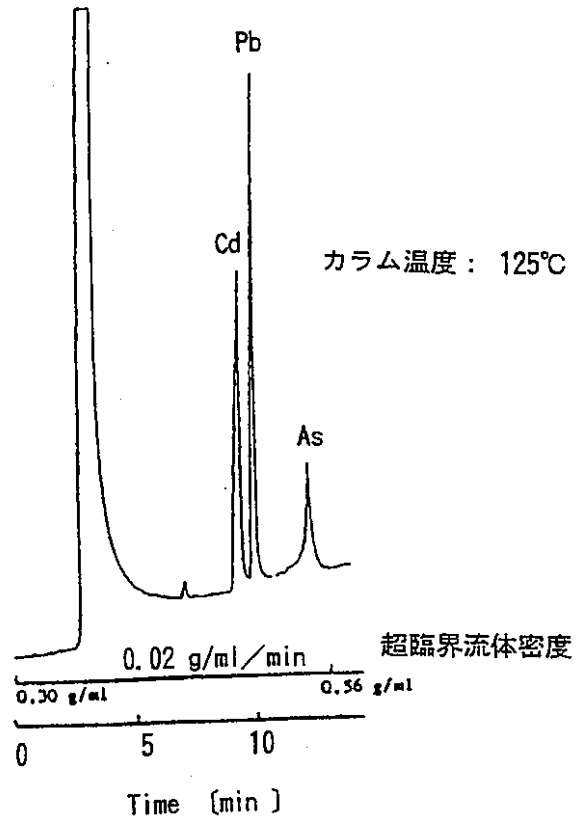


図 8.1 Cd(II), Pb(II), As(III) DIBDTC  
 柱のSFC 分離

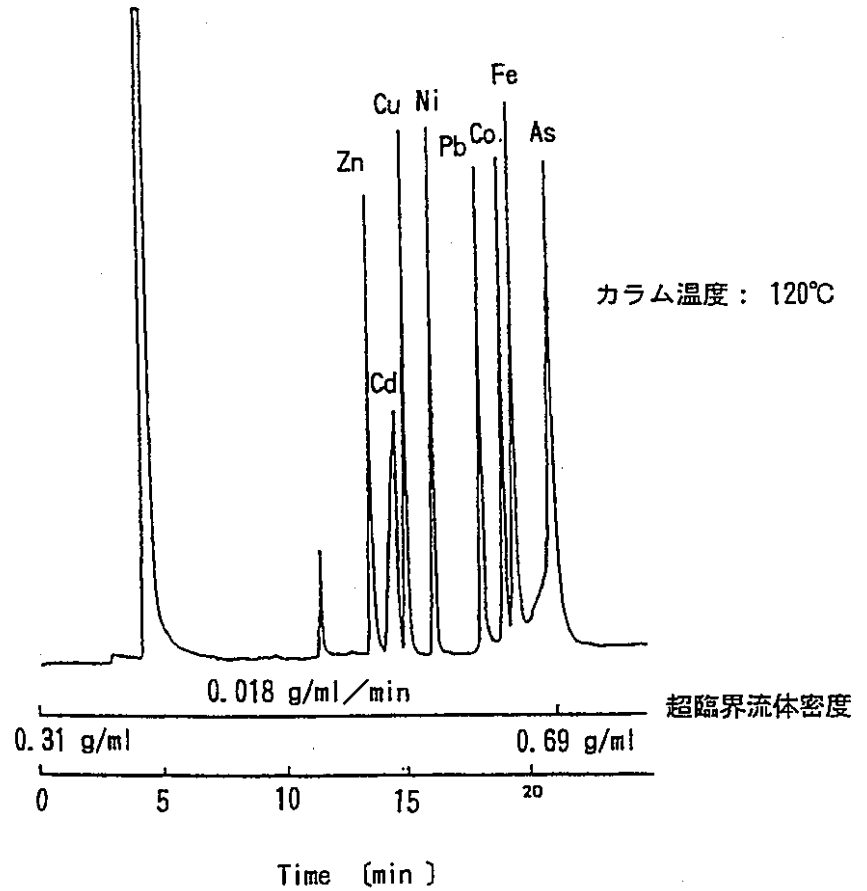


図 8.2 Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II),  
 Pb(II), Co(III), Fe(III), As(III) DIBDTC  
 柱のSFC 分離

## 5. 原子力での検討例

---

### 〔文献紹介〕

題目： TRUEXプロセス溶媒の超臨界クロマトグラフィー  
による分析法の開発<sup>[10]</sup>

#### 適用の動機

TRUEX溶媒（CMP-TBP 等）成分の分析  
において、SFC はガスクロ等に比べて低温  
（～180 °C以下）で分離・分析できる  
（熱分解の防止か）ことから検討が行  
われた。

#### 分析装置及び分析条件

SFC/GC（ガスクロ）： Lee Scientific Model  
622

超臨界流体： CO<sub>2</sub>

圧力変化： 約100 ～250 atm

（変化速度： 2 atm /min）

カラム温度： 110 °C

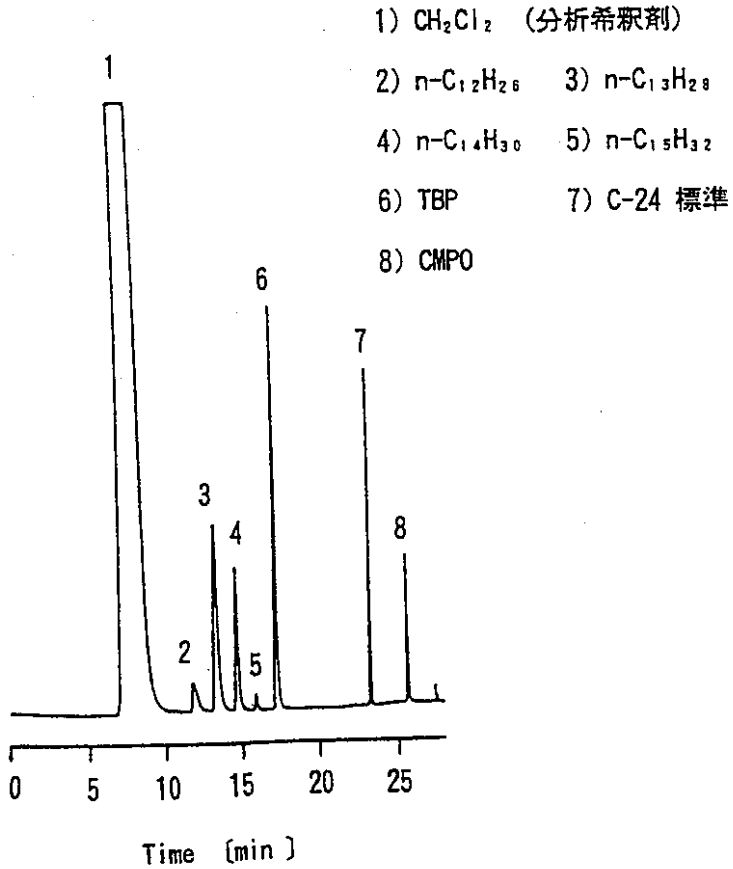
検出器： FID（Flame Ionization  
Detector）

カラム： SB-Methy-100（中極性）

50 μm ID×10m

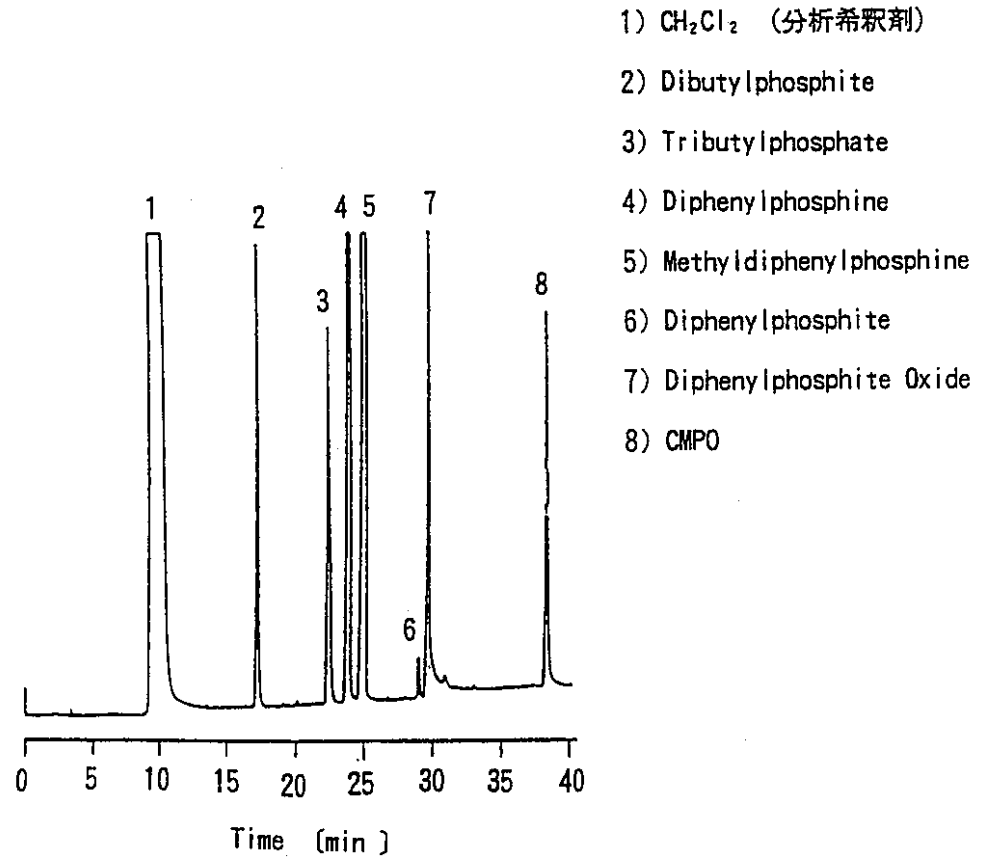
5. 原子力での検討例

11-16



密度変化: 0.25 ~ 0.60 g/ml (0.02 g/ml/min)

図 9.1 TRUEX-NPH 溶媒のクロマトグラム



密度変化: 0.20 ~ 0.60 g/ml (0.01 g/ml/min)

図 9.2 各種リン酸試薬のクロマトグラム

[参考文献]

- [1] 齊藤ら " 化学技術誌 MOL" P82 昭和62年 10月号
- [2] 石川 " 超臨界流体技術の概要" P5 超臨界流体利用シンポジウム 1986
- [3] 三菱化工機カタログ 超臨界流体抽出装置
- [4] " 超臨界流体抽出/クロマトグラフ SUPER-200 による抽出・分離・分取  
について" 日本分光資料
- [5] Yutaka Ikushima et al, " Liquid/Solid Extraction of Acetylacetone  
Chelates with Supercritical Carbon Dioxide", Bull. Chem. Soc. Jpn, Vol.63  
P1532, (1990)
- [6] Kevin Roberts et al, " Advanced in the Analytical Chromatography of the  
Lanthanides ", Analyst, Vol.113, December, 1757, (1988)
- [7] Mehdi Ashraf-Khorassani et al" Separation of Metal-Containing Compounds  
by Supercritical Fluid Chromatography ", Anal. Chem., Vol.59, 2077,  
(1987)
- [8] B. Wencławik, F. Bickmann, " Fluid and Supercritical CO<sub>2</sub> as Eluent in Metal  
Chelate Chromatography", Fresenius Z Anal. Chem., Vol.39, 305, (1984)
- [9] Pekka Manninen and Marja-Liisa Riekkola, " Separation of Several Metal  
Chelates by Capillary Supercritical Fluid Chromatography", Ann. Acad.  
Sci. Fenn. Ser. A, 491 (1989)
- [10] P. -K. Tse and G. F. Vandegrift, " Development of Supercritical Fluid  
Chromatography for Analysis of TRUEX Process Solvents ", ANL-89-21  
(1989)

(12) 核融合炉における放射を利用した  
水素生産

(第23回検討会OHP原稿)

核融合炉における放射  
を利用した水素生産

須藤滋

核融合科学研究所

有用金属回収・利用技術検討会  
動力炉・核燃料開発事業団  
於：虎ノ門バストラル  
平成6年2月8日

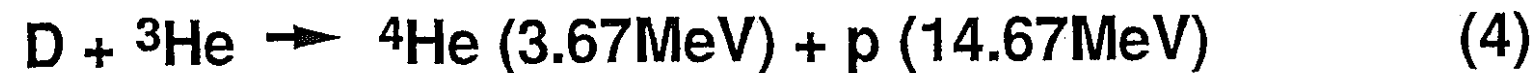
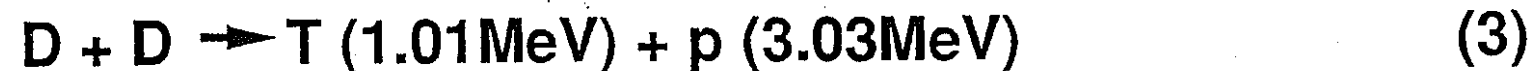


## 本研究の動機・目的

- ・ 核融合炉で発生する放射線を有効利用
- ・ 水素ガスをクリーンな燃料として供給

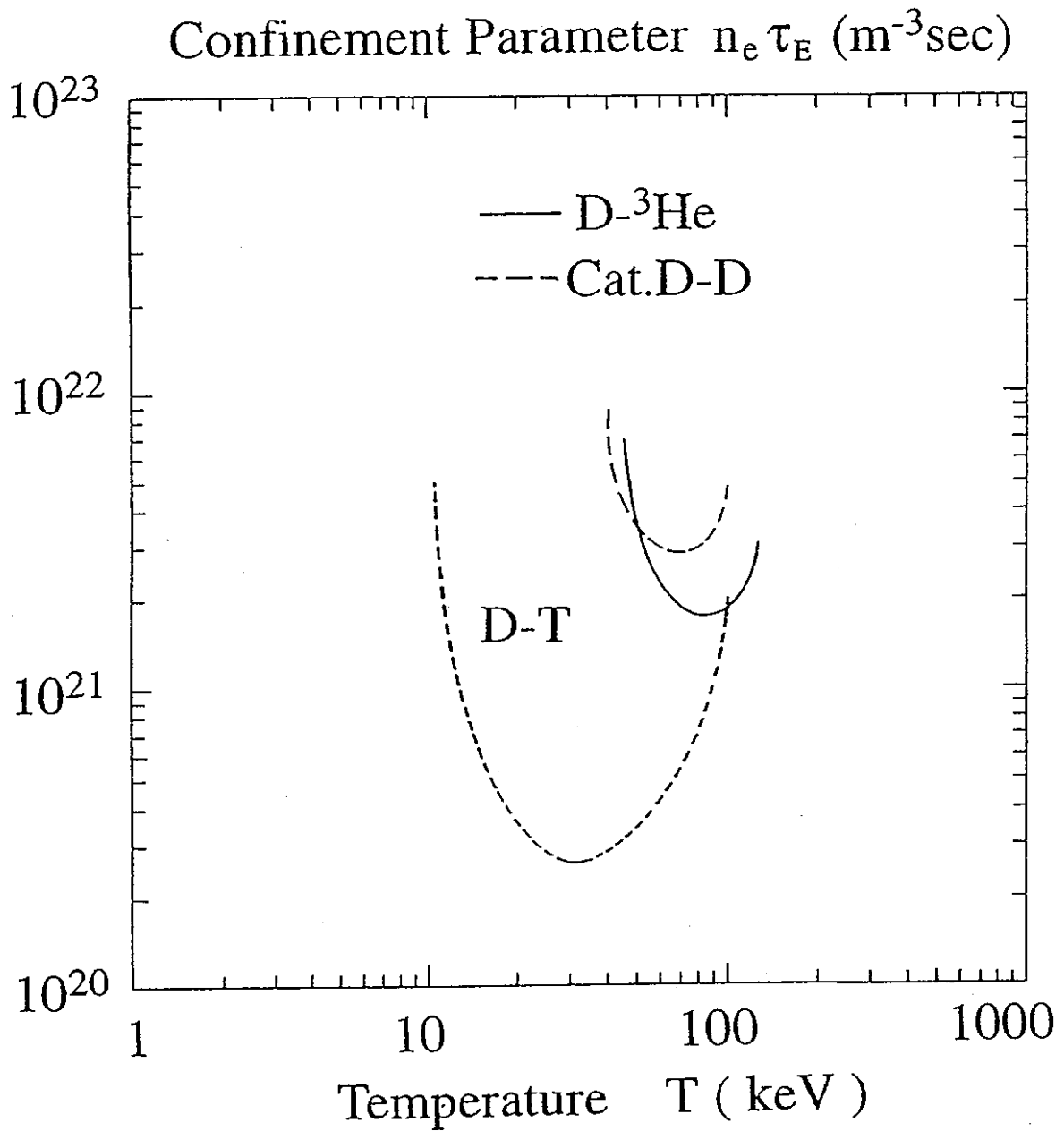
# Fusion Reactions

NIFS



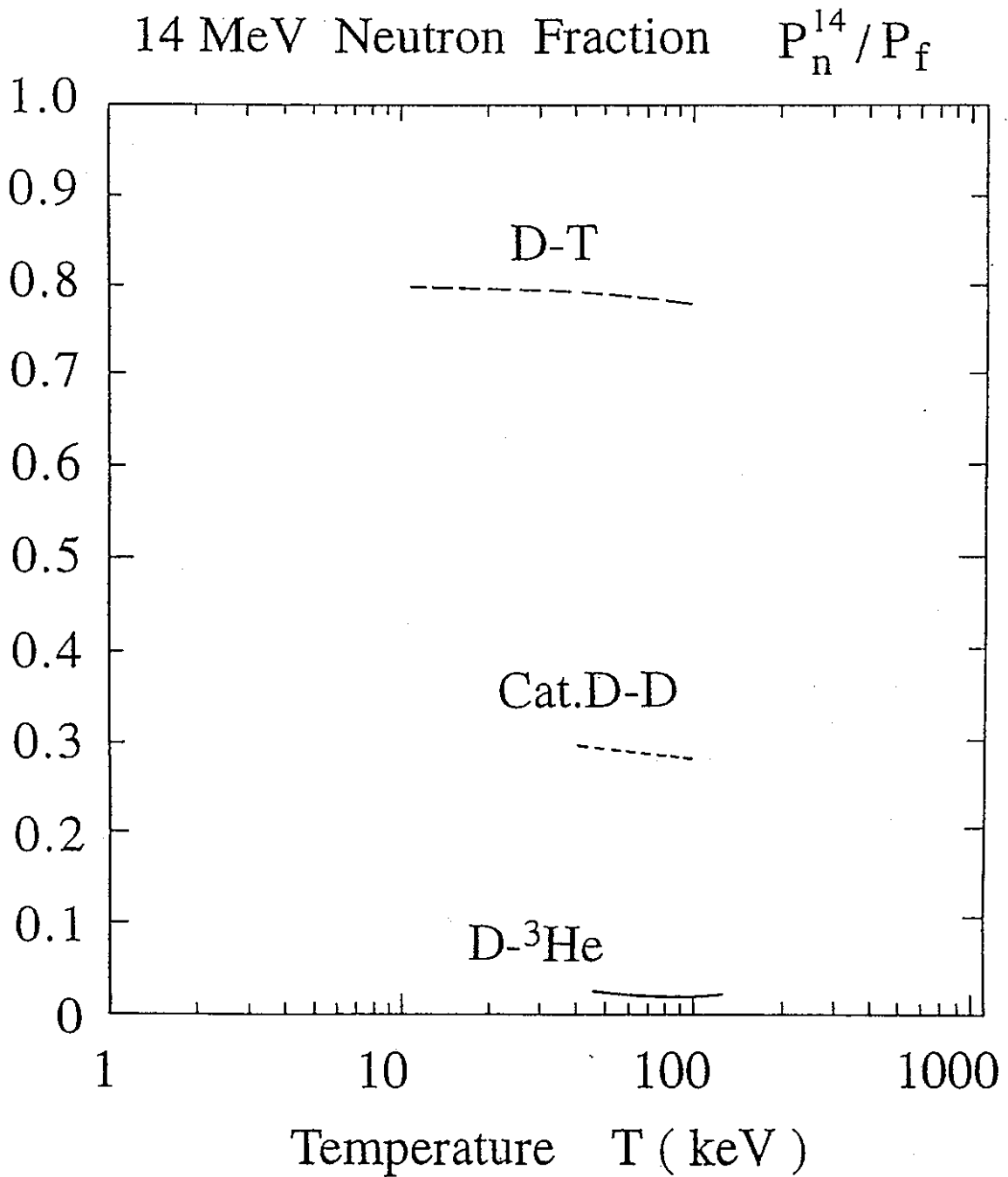
**Ignition Conditions for D-T, Catalyzed  
D-D and D-<sup>3</sup>He Concepts**

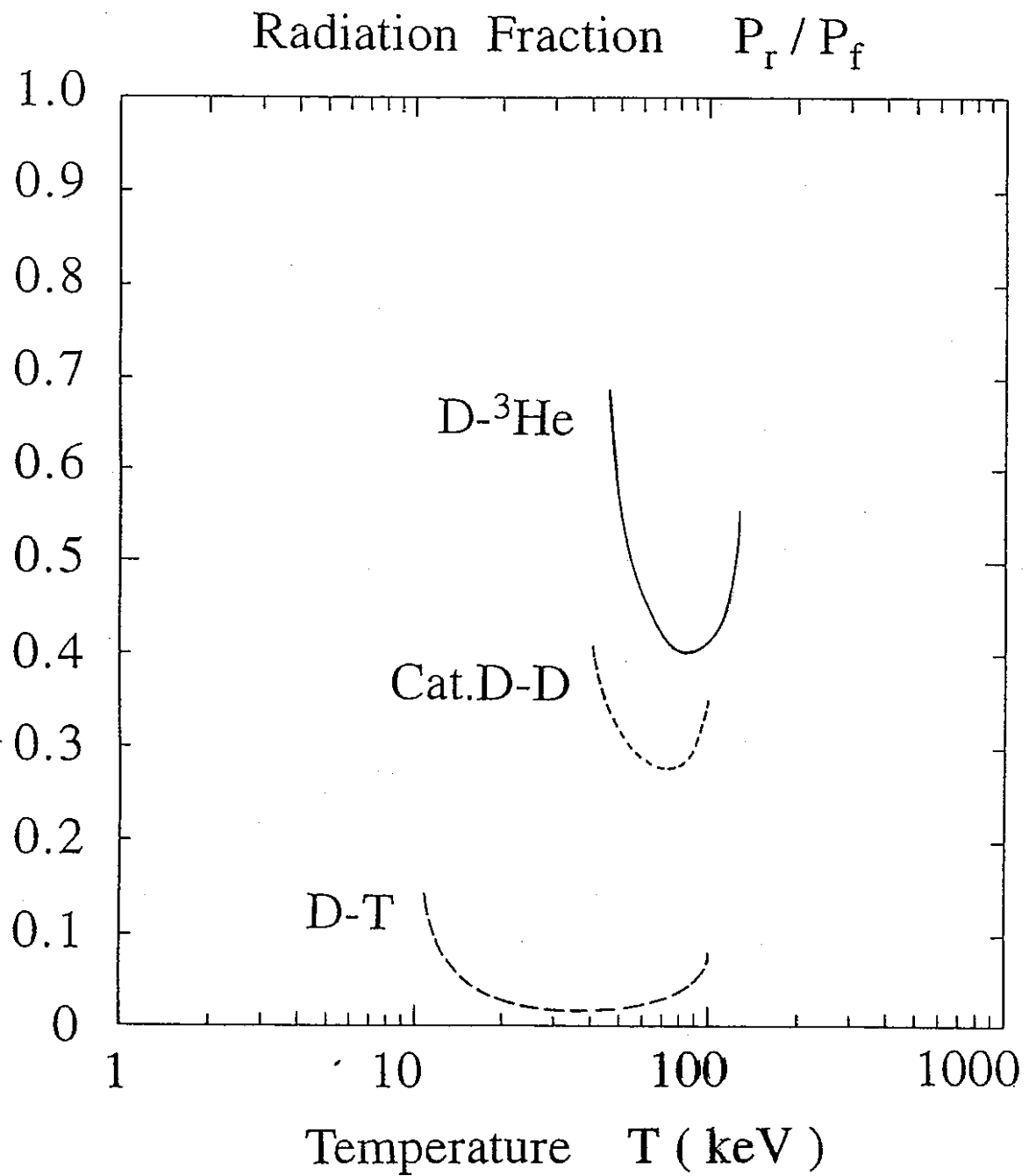
NIFS

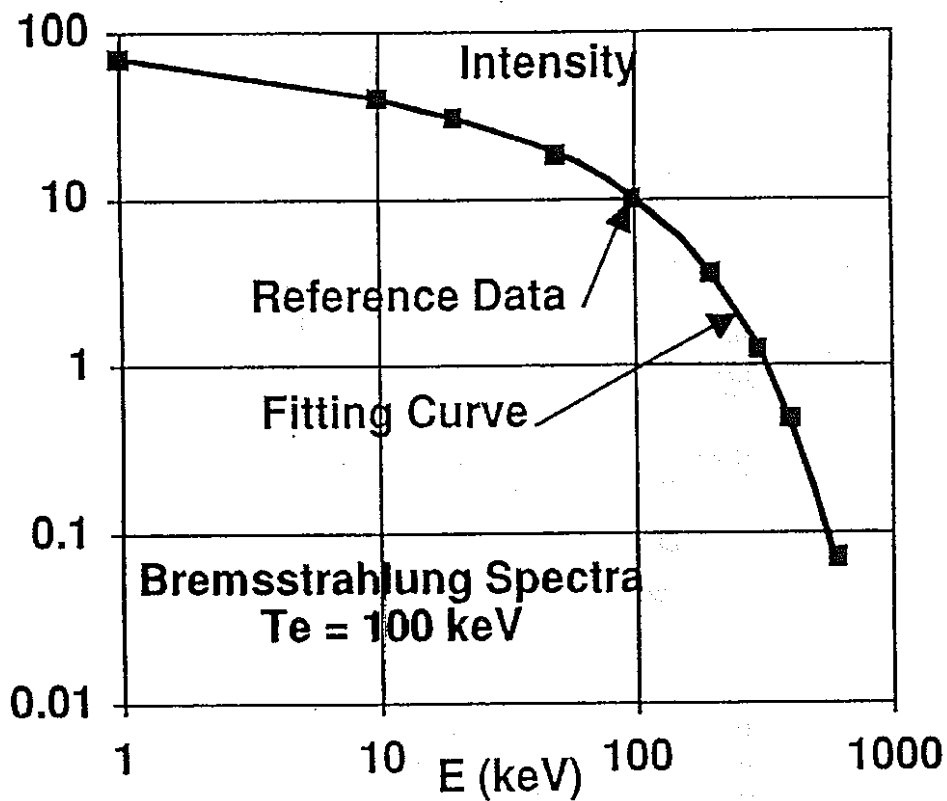


# Fraction of Neutron Power in Fusion Power

NIFS







**Bremsstrahlung radiation spectra data points given in reference of S. Maxon, Phys. Rev. A, 5(1972) 1630, and the best-fit curve.**

## 水素生成のための半導体の条件

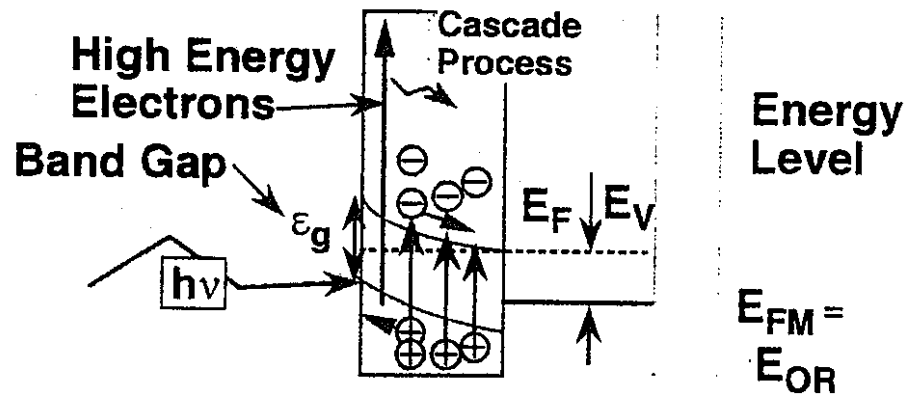
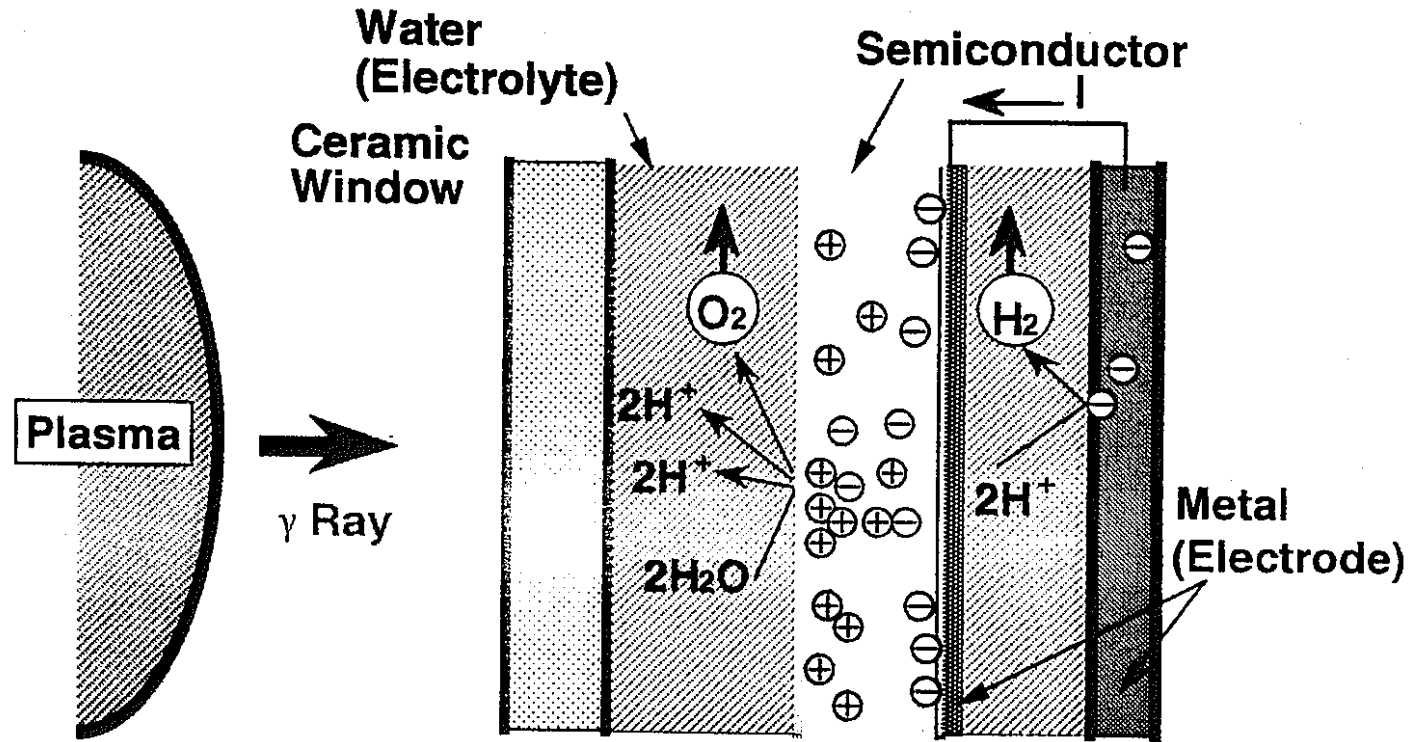
1. 半導体は電解液中で難溶解でなければならない。  
一般的に酸化物半導体は溶解しにくい。
2. 伝導帯は水素発生ポテンシャルより高くなければならない。
3. 価電子帯は酸素還元電位よりも低くなければならない。
4. 中性子束、 $\gamma$ 線に対する耐性を持っていなければならない。
5. 高温環境に対する耐性を持っていなければならない。
6. バンドギャップエネルギーは使用放射光エネルギーの約 $1/3$ 以下でなければならない。

## 炉内での"in situ"半導体による水素生成のメリット

1. 水素生成単独の効率は高くないが直接熱変換法と組み合わせることができる。
2. 水素生成相当分のエネルギーを熱ではなく、直接的に水素ガスというエネルギー形態に変換するので第1壁付近の温度上昇を緩和できる。
3. 熱冷却用の冷却水を電気分解の対象物として使用できる可能性がある。

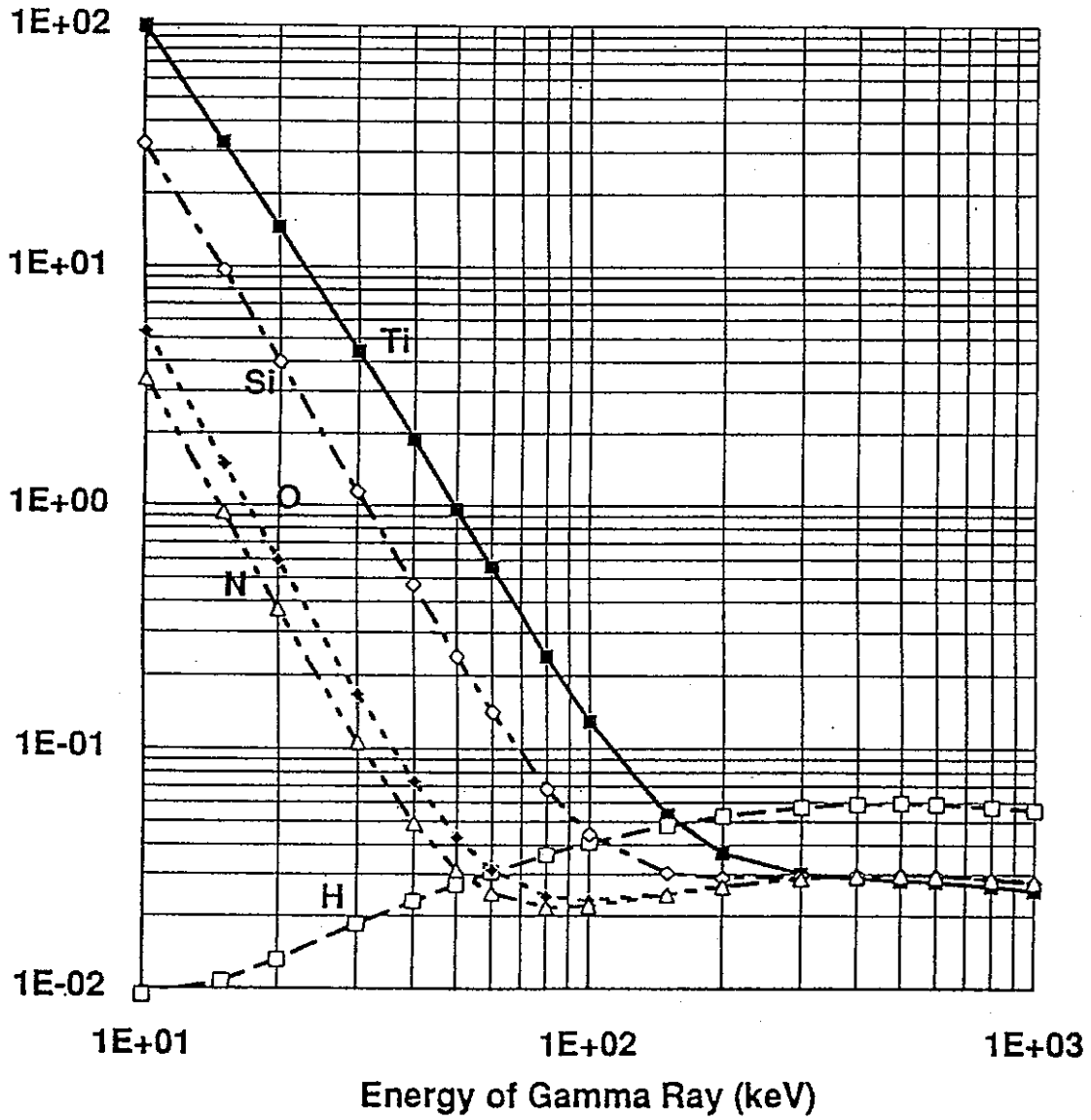


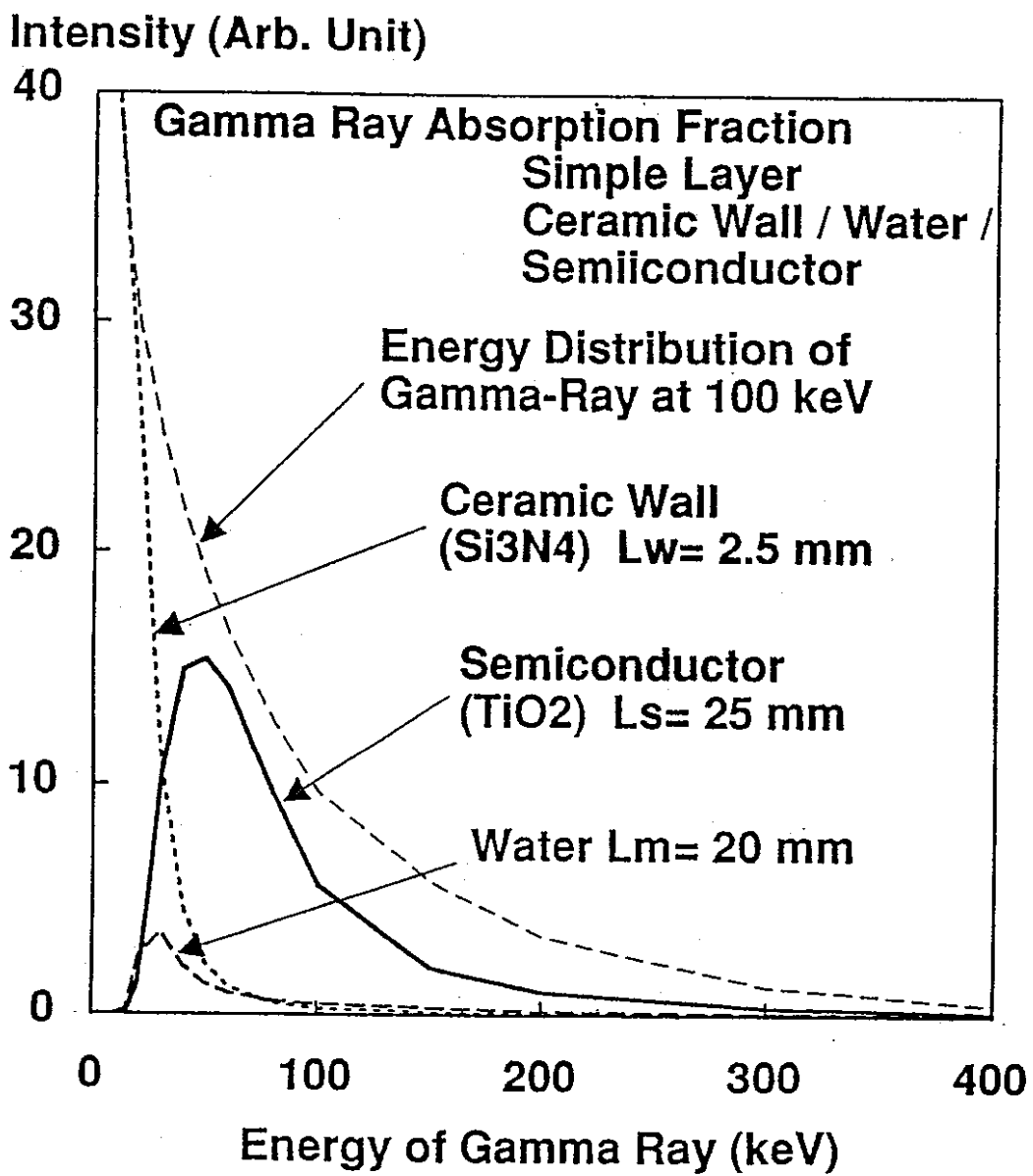
# Principle of Direct Hydrogen Production by $\gamma$ rays





Mass Attenuation Coefficients  
of Ti, Si, O, N, H  
(cm<sup>2</sup>/g)



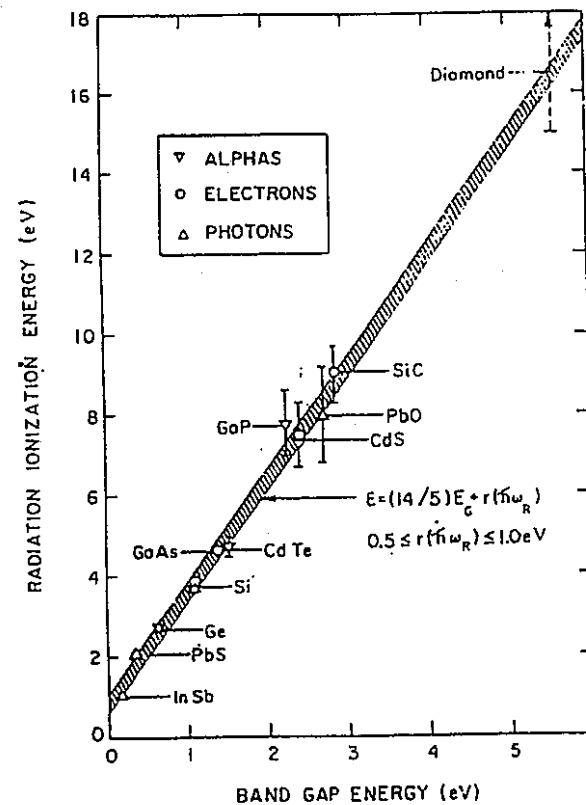


# “Radiation Ionization Energy” $\epsilon_i$ (eV)

defined as the average energy required to form one electron-hole pair in semiconductor materials:

$$\epsilon_i = C_0 \epsilon_g + C_1$$

where  $C_0$  and  $C_1$  are constants, experimentally obtained as 14/5 and 0.5 - 1.0 (eV), respectively. These are independent from the form of energy source, that is, applicable all to alpha particles, electrons, and photons.



From C.A. Klein, Jour. Appl. Phys. 39(1968)2029.

Production rate  $\dot{N}_{eh}$  of electron-hole pairs:

$$\dot{N}_{eh} = \eta_s \eta_w \eta_m P_{br} / e \varepsilon_i$$

where  $\eta_s$ : ratio of available surface area to the vacuum chamber wall,  $\eta_w$ : transparency of photons through the first wall,  $\eta_m$ : efficiency of deposition of photon energy on the semiconductors. Produced electric power for a simple battery is given as follows:

$$\begin{aligned} P_{sem} &= E_V e \dot{N}_{eh} \\ &= \eta_s \eta_w \eta_m P_{br} (E_V / \varepsilon_g) / (c_0 + c_1 / \varepsilon_g) \end{aligned}$$

Efficiency of direct current production by photons in the semiconductor is given as:

$$\eta_{sem} = \eta_s \eta_w \eta_m (E_V / \epsilon_g) / (c_0 + c_1 / \epsilon_g)$$

The above electron-hole pairs can be used for electrolysis of water. The production rate of hydrogen gas is given as:

$$\dot{N}_{hyd} = e \dot{N}_{eh} / (2F)$$

where  $F$  is Faraday constant ( $9.65 \times 10^4$  C/mol).

The expected power by burning the hydrogen gas (with oxygen gas) as fuel becomes:

$$P_{hb} = \Delta H_f \dot{N}_{hyd}$$

where  $\Delta H_f$  is the enthalpy change by burning hydrogen gas (285.8 kJ/mol at 298 K).

Then, the efficiency  $\eta_{hyd}$  of direct hydrogen production by photons in the semiconductor is given as:

$$\eta_{hyd} = P_{hb} / P_{\gamma} = \eta_s \eta_w \eta_m \Delta H_f / (2F \varepsilon_i)$$

Then, we get the ratio  $R_{hs}$ :

$$\begin{aligned} R_{hs} &\equiv \eta_{hyd} / \eta_{sem} = \Delta H_f / (2FE_V) \\ &= 1.48 / E_V (eV) \end{aligned}$$

Two cases of the above efficiency are given in Table.

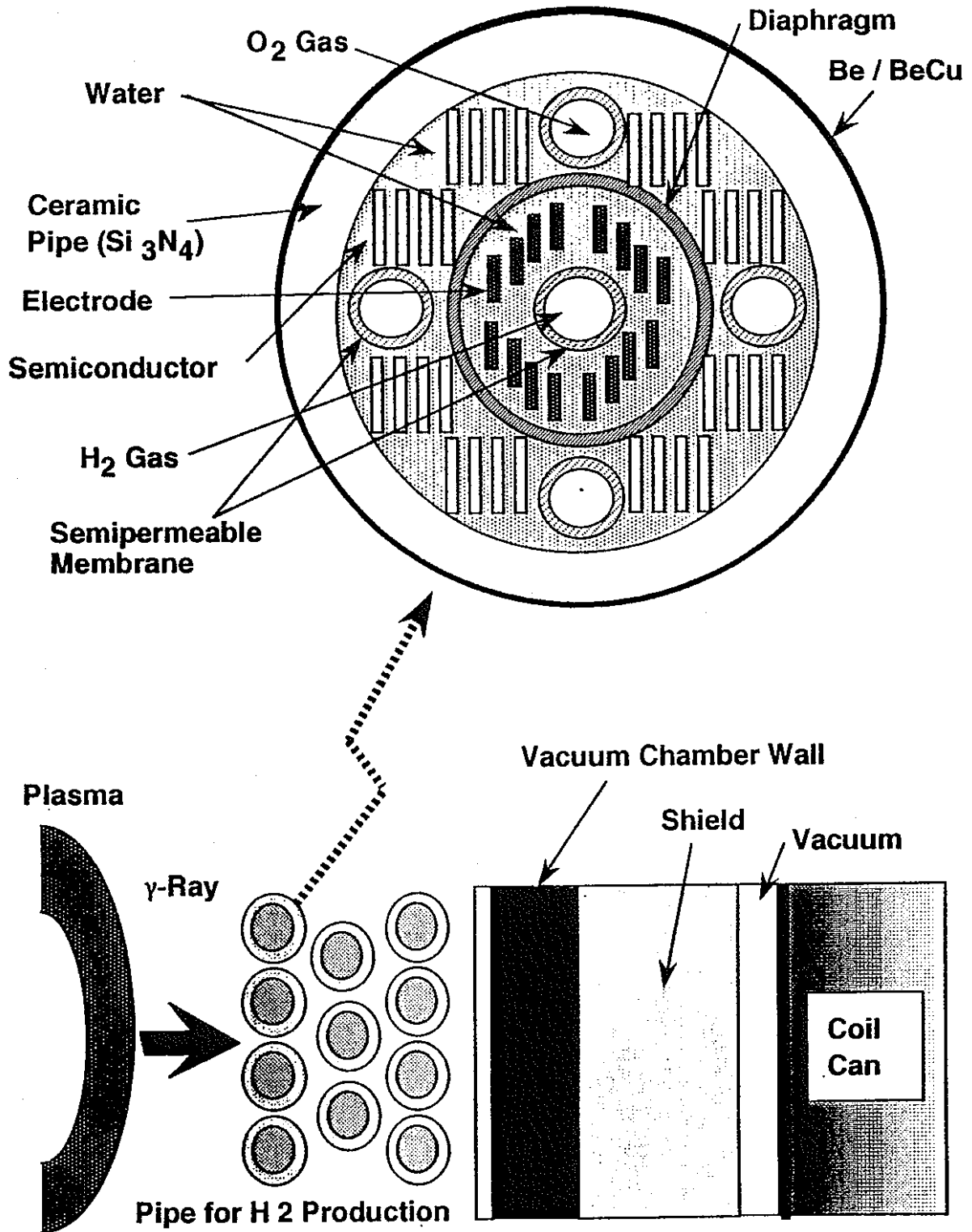

**Table Efficiency of hydrogen production**

| Symbol<br>/ Unit         | Assumed<br>Values    |           | Meaning of<br>Symbol                                                                |
|--------------------------|----------------------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|                          | Case<br>A            | Case<br>B |                                                                                     |
| $\epsilon_g / \text{eV}$ | 3.0                  | 1.5       | Band Gap Energy                                                                     |
| $E_V / \epsilon_g$       | 0.5                  | 0.7       | Normalized<br>Available Voltage                                                     |
| $\eta_s$                 | 0.85                 | 0.85      | Ratio of Available<br>Surface Area                                                  |
| $\eta_w$                 | 0.90                 | 0.90      | Transparency of<br>1st Wall                                                         |
| $\eta_m$                 | 0.49                 | 0.80      | Efficiency of<br>Photon Energy on<br>the Deposition of<br>Semiconductors            |
| Symbol<br>/ Unit         | Calculated<br>Values |           | Meaning of<br>Symbol                                                                |
| $\eta_{sem}$             | 0.10                 | 0.14      | Efficiency of<br>Direct Current<br>Production by<br>Photons in the<br>Semiconductor |
| $\eta_{hyd}$             | 0.06                 | 0.18      | Efficiency of<br>Direct Hydrogen<br>Production by<br>Photons                        |



# Basic Configuration of Direct Hydrogen Production System

NIFS



"in situ"水素生成法と直接熱変換法  
との組み合わせのメリット

$$P_1 = P_\gamma \eta_{\text{hyd}} + P_\gamma (1 - \eta_{\text{hyd}}) \eta_t$$

$$= P_\gamma \eta_t + P_\gamma \eta_{\text{hyd}} (1 - \eta_t)$$

$$P_2 = P_\gamma \eta_t$$

$$P_1 / P_2 = \{ \eta_t + \eta_{\text{hyd}} (1 - \eta_t) \} / \eta_t$$

$$= 1 + \eta_{\text{hyd}} (1 / \eta_t - 1)$$

例：  $P_1 / P_2 = 1 + 0.2 (1 / 0.4 - 1) = 1.3$   
at  $P_1 / P_\gamma = 0.52$

## Thermoelectric Conversion

Thermoelectric and thermogalvanomagnetic effects in the presence of temperature gradient and magnetic field.

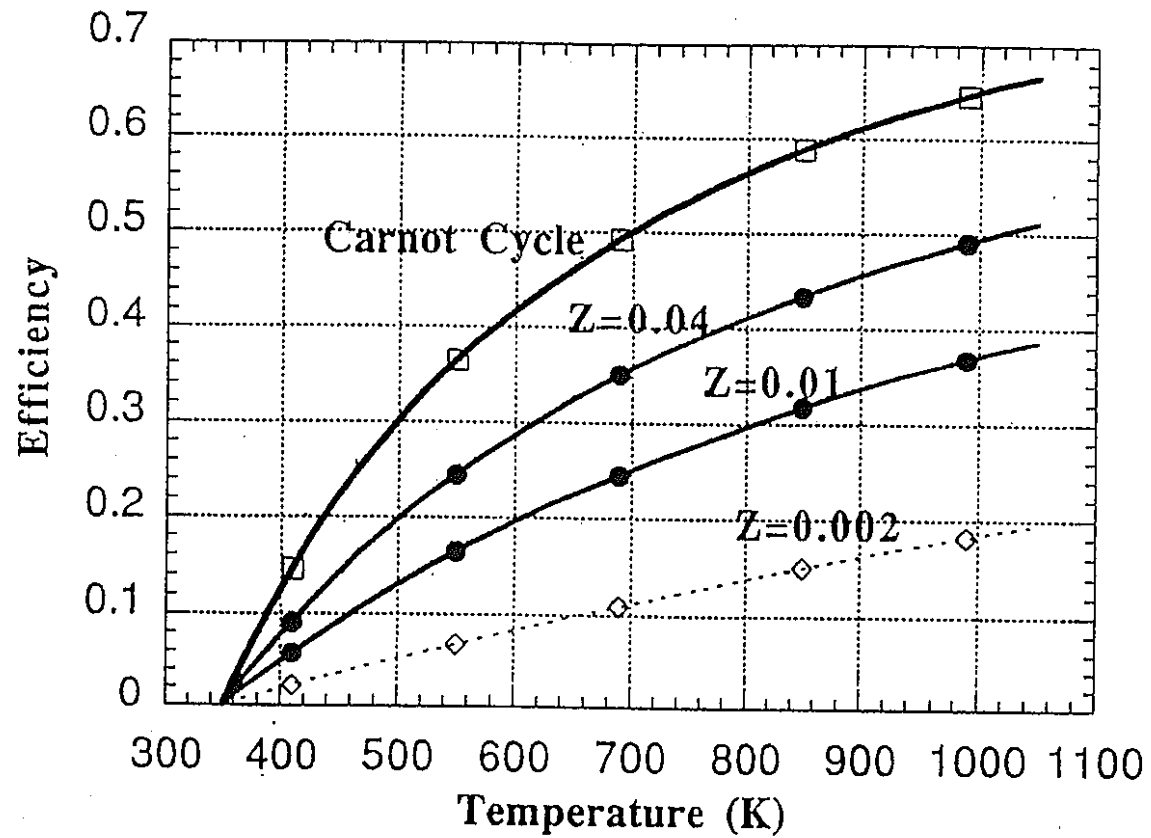
Generalized Ohm's law and heat flux density equation:

$$\mathbf{E} = \mathbf{J} / \sigma + S \nabla T + R_B \mathbf{B} \times \mathbf{J} + N \mathbf{B} \times \nabla T$$

$$\mathbf{q} = ST\mathbf{J} - \kappa \nabla T + N\mathbf{T}\mathbf{B} \times \mathbf{J} + L\mathbf{B} \times \nabla T$$

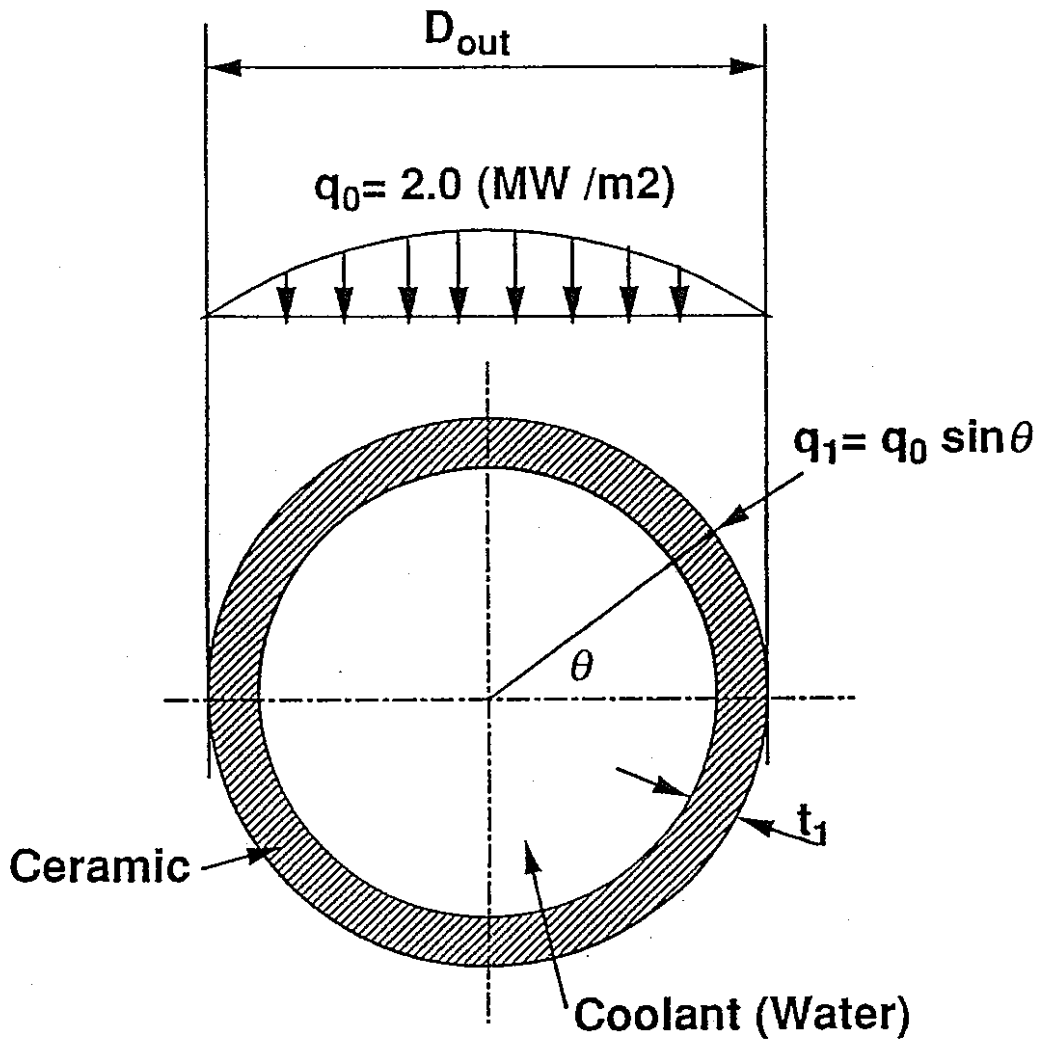
where  $\mathbf{E}$ : electric field,  $\mathbf{J}$ : current density,  $q$ : heat flux density,  $\sigma$ : electrical conductivity,  $S$ : thermoelectric coefficient,  $R_B$ : Hall coefficient,  $N$ : Nernst coefficient,  $\kappa$ : thermal conductivity, and  $L$ : Right-Leduc coefficient.

# Efficiency of Thermoelectric and Nernst Effect





## Thermal Stress Analysis



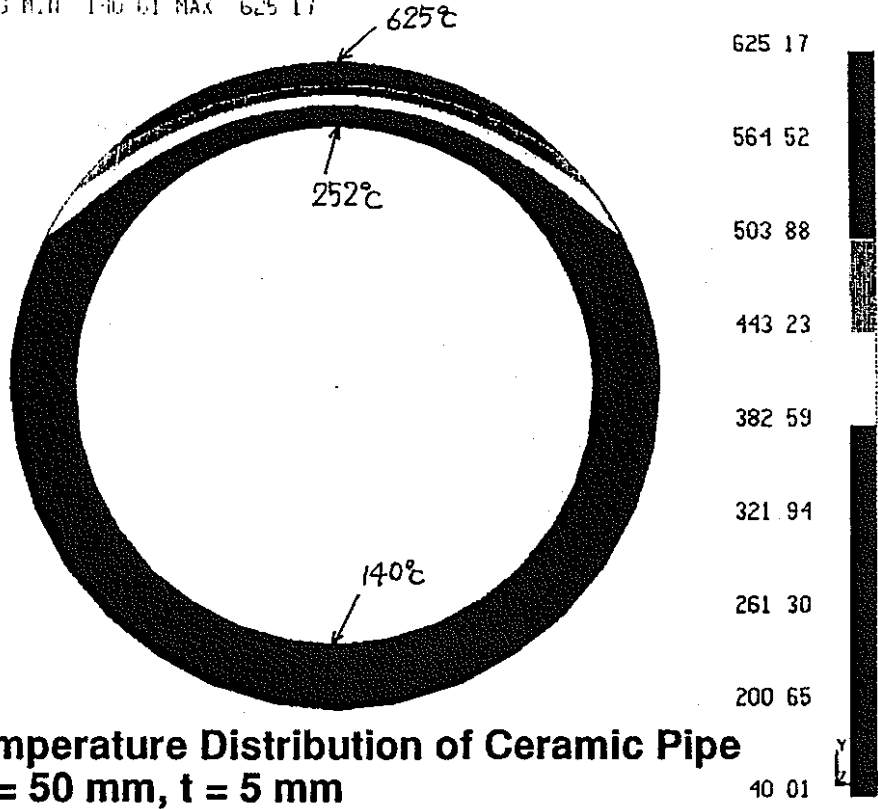


**Table Characteristics of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic**

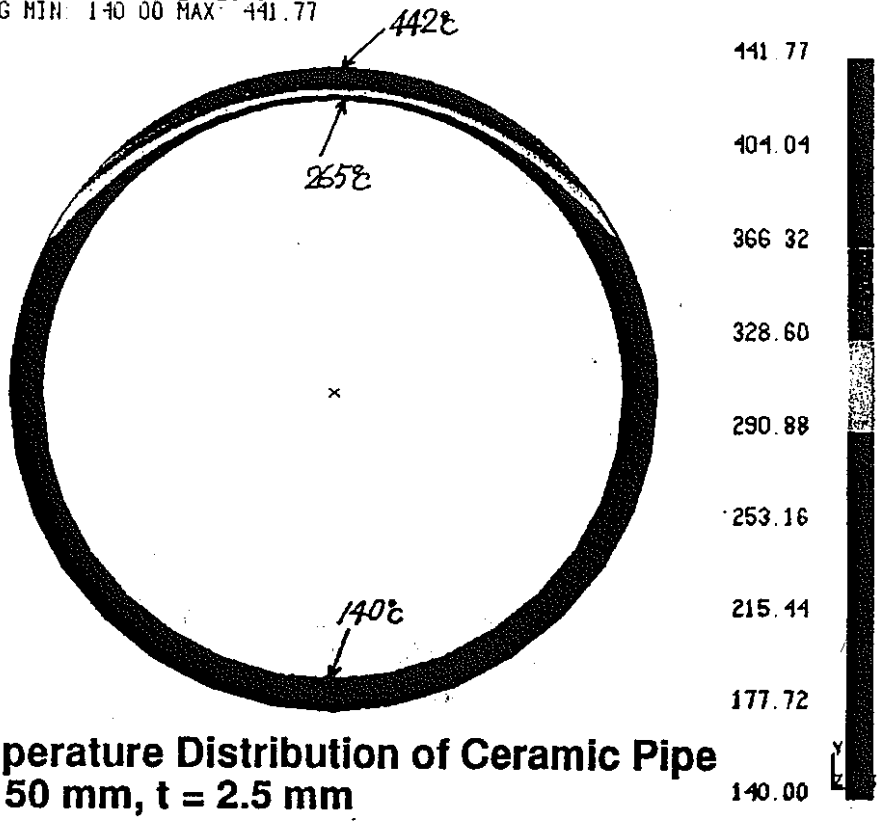
| Physical property               | Unit                 | Value                                  |
|---------------------------------|----------------------|----------------------------------------|
| Thermal conductivity            | W / mm K             | $2.93 \times 10^{-2}$                  |
| Specific heat                   | W / kg K             | $5.02 \times 10^2$                     |
| Specific gravity                | kg / mm <sup>3</sup> | $3.2 \times 10^{-6}$                   |
| Flexural strength               | kg / mm <sup>2</sup> | $1.0 \times 10^2$<br>at 310 -1070 K    |
| Young's modulus                 | kg / mm <sup>2</sup> | $3.1 \times 10^{-4}$                   |
| Poisson's ratio                 | -                    | $2.7 \times 10^{-1}$                   |
| Coefficient of linear expansion | 1 / K                | $2.5 \times 10^{-6}$<br>at 310 - 670 K |

**Coolant Temp. 413 K at inlet, 443 K at outlet**

LOADCASE 1 TIMESTEP 65 TIME 20.0  
 TEMPERATURE - MAG MIN 140.01 MAX 625.17

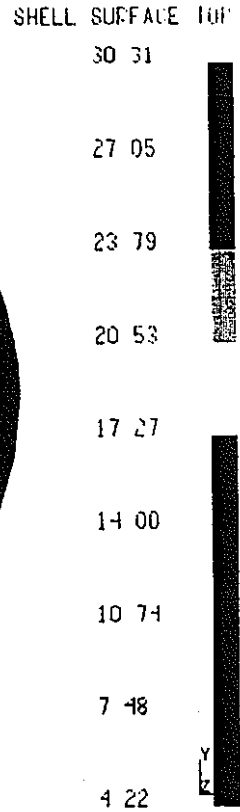
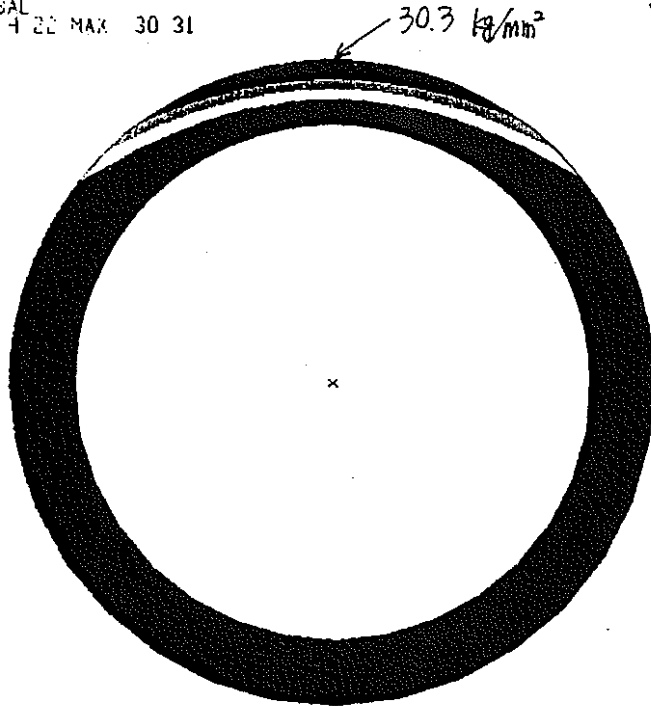


LOADCASE 1 TIMESTEP 65 TIME 20.0 CALIF THERMAL ANALYSIS  
 TEMPERATURE - MAG MIN 140.00 MAX 441.77



### Coolant Temp. 413 K at inlet, 443 K at outlet

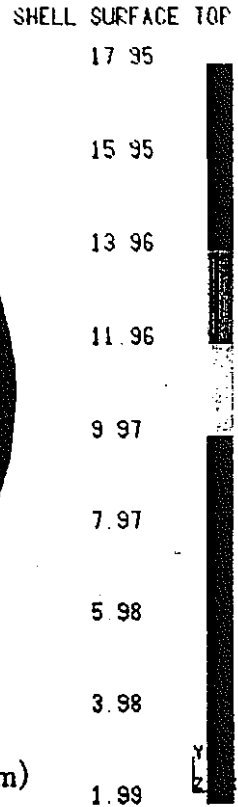
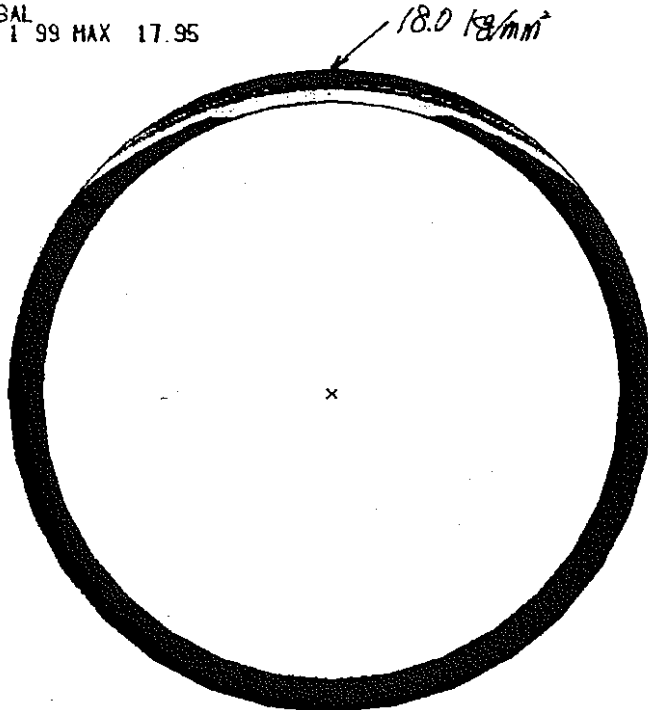
LOADCASE 1  
FRAME OF REF GLOBAL  
STRESS - RX MIN 4.22 MAX 30.31



**TRESCA Stress**  
**D = 50 mm, t = 5 mm** (D=50, t=5mm)

### CALIF STRESS ANALYSIS

LOADCASE 1  
FRAME OF REF GLOBAL  
STRESS - RX MIN 1.99 MAX 17.95



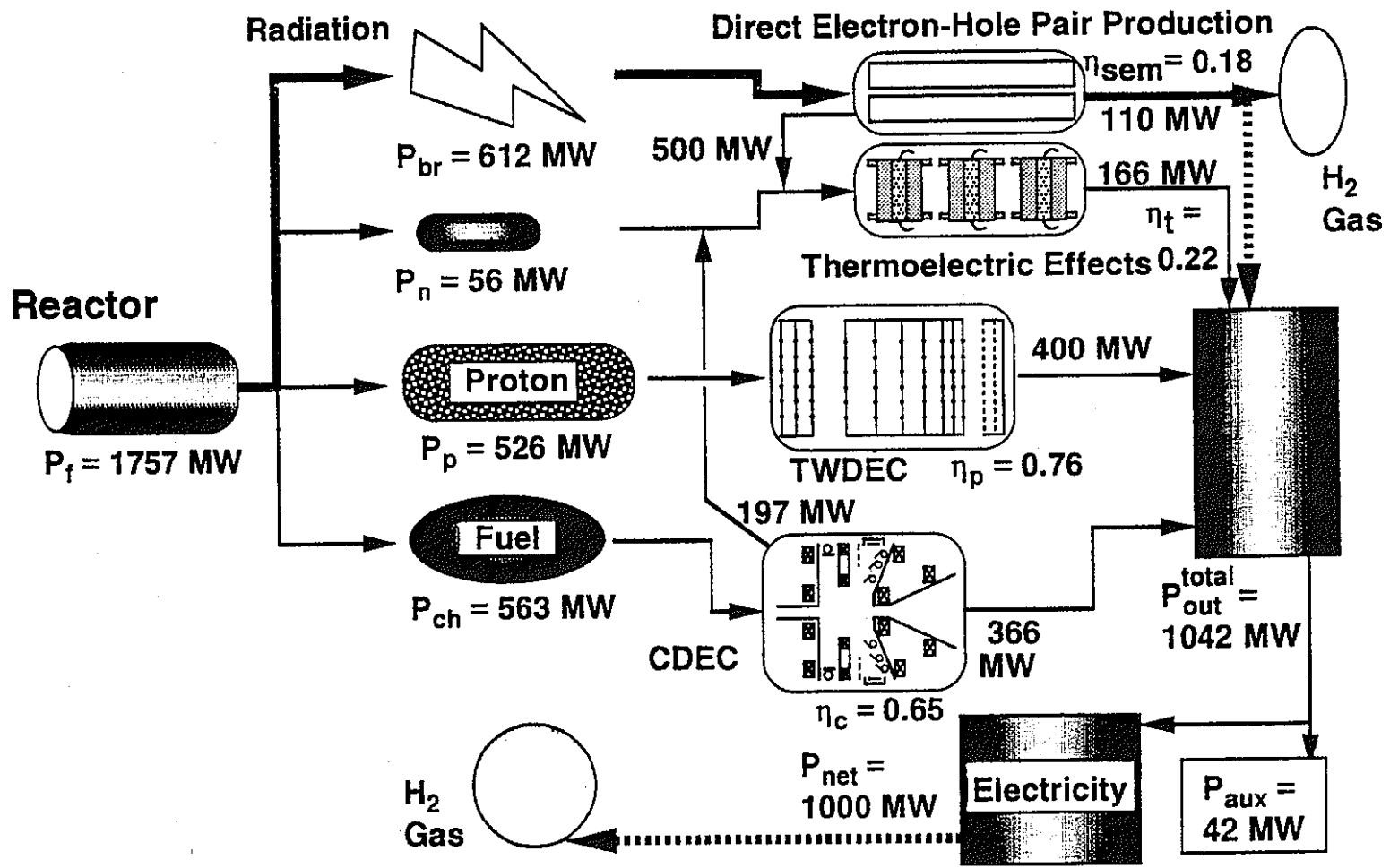
**TRESCA Stress**  
**D = 50 mm, t = 2.5 mm** (D=50, t=2.5mm)



Table Summary of heat and stress analysis results of the pipe made of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . The direction of the heat flux is taken into account. The heat flux  $q_0$  from the plasma is assumed as  $2 \text{ MW} / \text{m}^2$ . The thermal load  $q_{tp}$  on the pipe surface is then  $q_{tp} = q_0 \sin \theta$ , where  $\theta$  is angular coordinate of the pipe.

| Pipe Size (mm) |            | Fluid Velocity (m / s) | Temperature (K) Heat Flux Side |               | Temperature (K) Opposite to Heat Flux |               | Maximum Tresca (kg / mm <sup>2</sup> ) |                   |
|----------------|------------|------------------------|--------------------------------|---------------|---------------------------------------|---------------|----------------------------------------|-------------------|
| Dia-meter      | Thick-ness |                        | Outer Surface                  | Inner Surface | Outer Surface                         | Inner Surface | Thermal Stress                         | Internal Pressure |
| Case I         |            |                        |                                |               |                                       |               |                                        |                   |
| 50             | 5          | 2.30                   | 1122                           | 750           | 573                                   | 573           | 35.1                                   | 2.7               |
| 50             | 2.5        | 1.82                   | 947                            | 768           | 573                                   | 573           | 22.8                                   | 5.4               |
| 25             | 5          | 4.91                   | 1059                           | 661           | 576                                   | 574           | 30.2                                   | 1.2               |
| 25             | 2.5        | 3.68                   | 859                            | 673           | 573                                   | 573           | 17.5                                   | 2.4               |
| Case II        |            |                        |                                |               |                                       |               |                                        |                   |
| 50             | 5          | 3.04                   | 898                            | 525           | 413                                   | 413           | 30.3                                   | 0.14              |
| 50             | 2.5        | 2.40                   | 715                            | 538           | 413                                   | 413           | 18.0                                   | 0.29              |
| 25             | 5          | 10.8                   | 857                            | 456           | 415                                   | 415           | 27.1                                   | 0.05              |
| 25             | 2.5        | 6.08                   | 658                            | 475           | 413                                   | 413           | 14.6                                   | 0.13              |

# Power Flow in ARTEMIS-L Having 1 GW Electricity Output



1 2 - 2 8

The total conversion efficiency  $\eta_{tot}$  is given as:

$$\eta_{tot} = P_{out}^{total} / P_f$$

where

$$P_{out}^{total} = \eta_p P_p + \eta_c P_{ch} + \eta_{hyd} P_{br} + \eta_t \{ (1 - \eta_{hyd}) P_{br} + (1 - \eta_c) P_{ch} + P_{sy} + P_n \}$$

$$P_f = P_p + P_{ch} + P_{br} + P_{sy} + P_n$$

When  $\eta_p = 0.76$ ,  $\eta_c = 0.65$ ,  $\eta_{hyd} = 0.18$ ,

$$\eta_t = 0.22-0.32 \implies \eta_{tot} = 0.59-0.64.$$

## まとめ

・ 核融合炉で発生する $\gamma$ 線を半導体に照射することにより、直接水の電気分解を行い水素発生を得る方法を検討した結果、10-20%の効率を達成しうることがわかった。

・ 熱を介さずに直接電気変換することにより、放射線による核融合炉壁の温度上昇を抑えるメリットがある。

・ 本方法の付加により核融合炉全体の総合効率は59-64%程度が期待できる。

## 今後の課題

- (1) 半導体材料の選定・検討・開発  
選定半導体の中性子束、 $\gamma$ 線に対する耐性、寿命
- (2) 選定半導体への $\gamma$ 線照射実験  
電子-ホール対生成効率、 $\gamma$ 線スペクトル-効率
- (3) 耐熱半透膜の選定・検討・開発
- (4)  $\gamma$ 線透過第1壁の選定・検討・開発  
構造材としての強度、熱応力・高温に対する耐性
- (5) 水電気分解試験
- (6) 膨大な水素フロー  
パイプ長短く、パイプ径太く／パイプ本数多く
- (7) その他  
残余熱回収との整合性、水素輸送

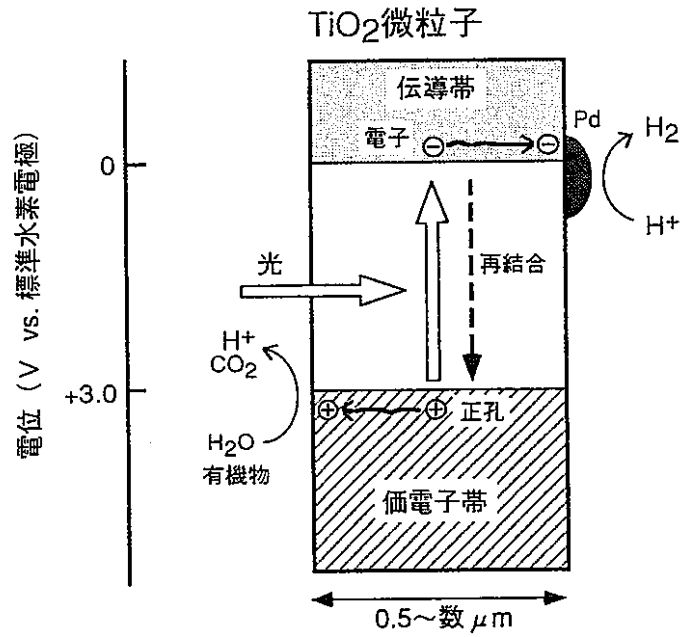
(13) 半導体触媒を利用した放射線  
による水素生成について  
(第23回検討会配布資料)

# 半導体触媒を利用した放射線による水素生成について

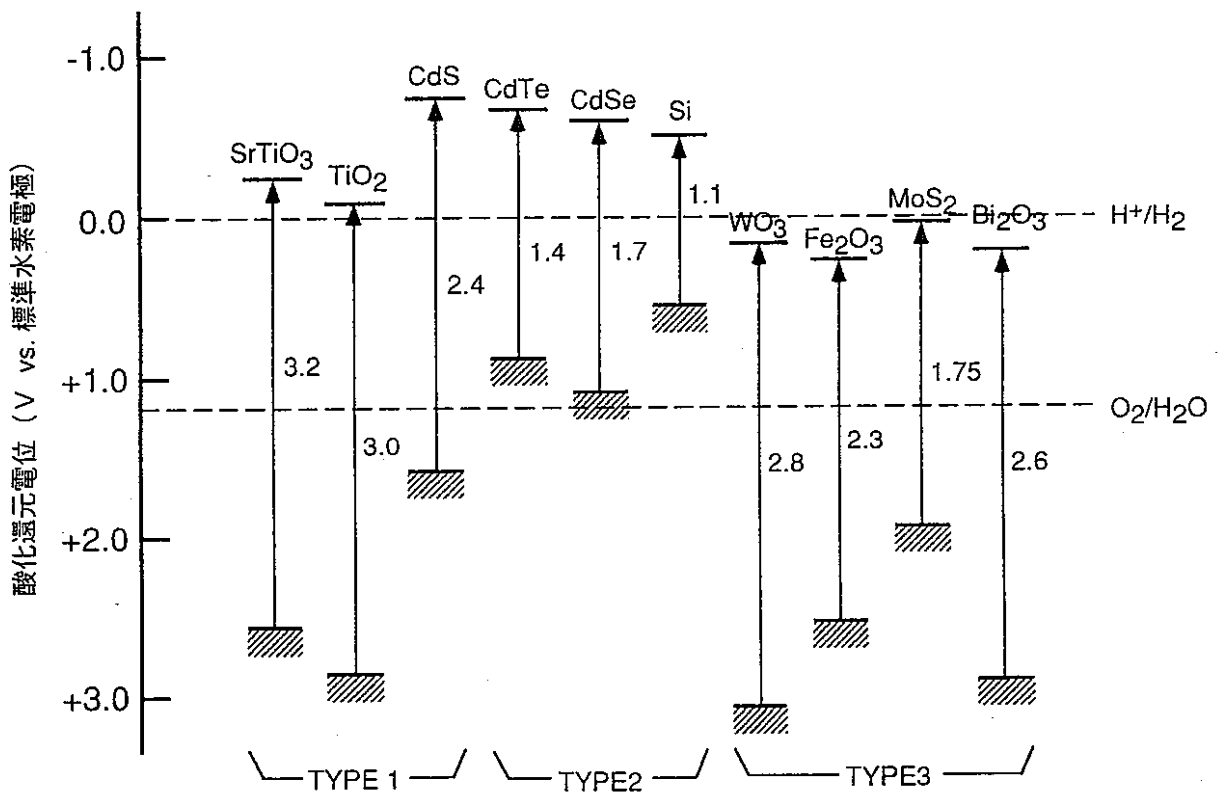
- ・ 半導体光触媒について
- ・ 放射線利用の特長
- ・ 半導体触媒/水系の $\gamma$ 線照射試験結果
- ・ 使用済燃料の利用について

平成6年2月8日

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所  
先端技術開発室

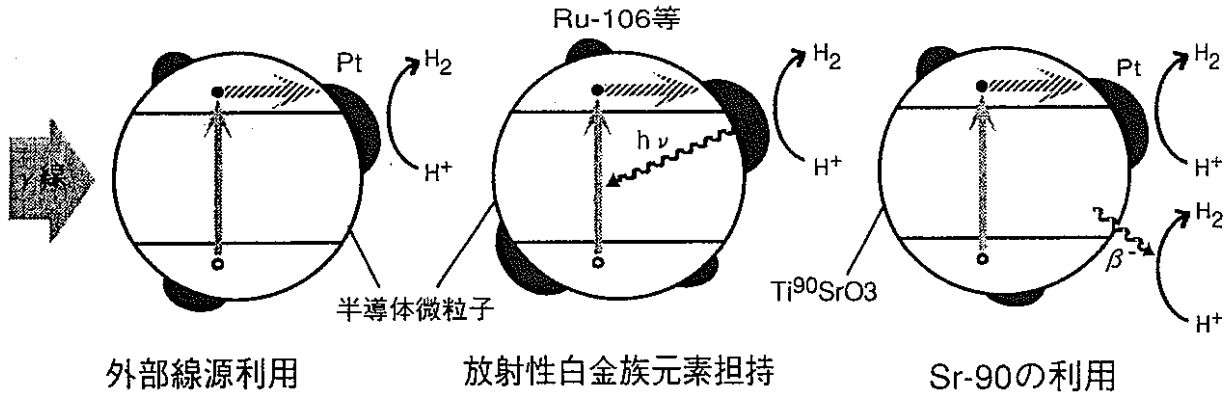


### 半導体微粒子による光触媒作用のスキーム



### 種々の半導体のエネルギー構造

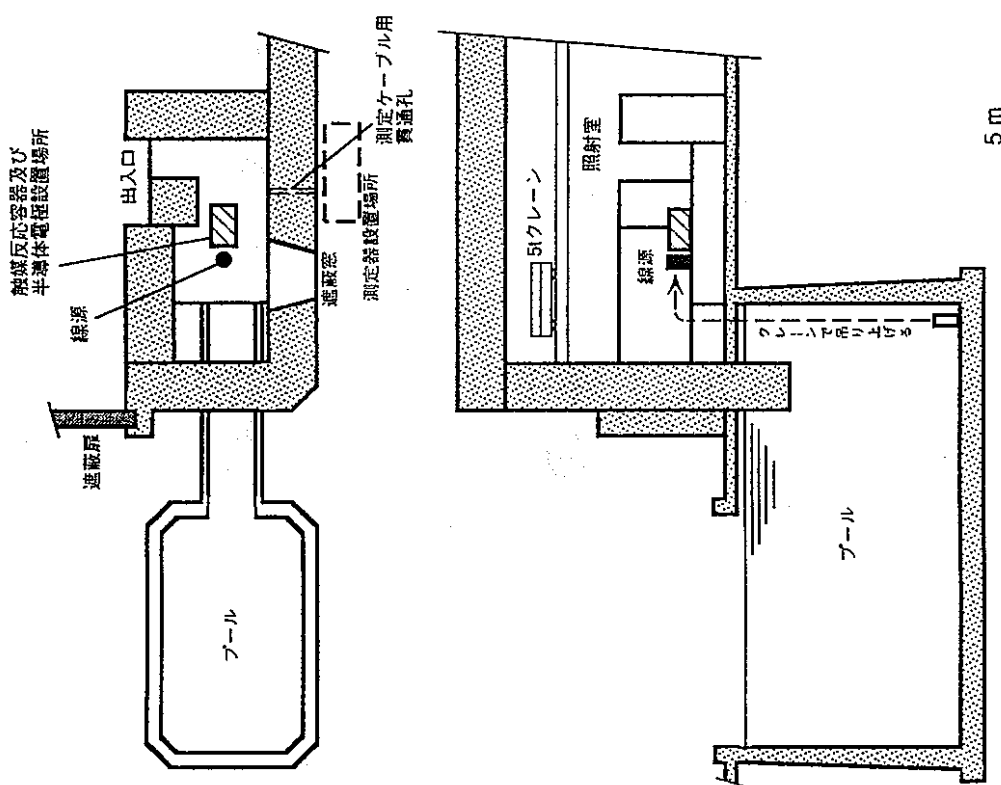




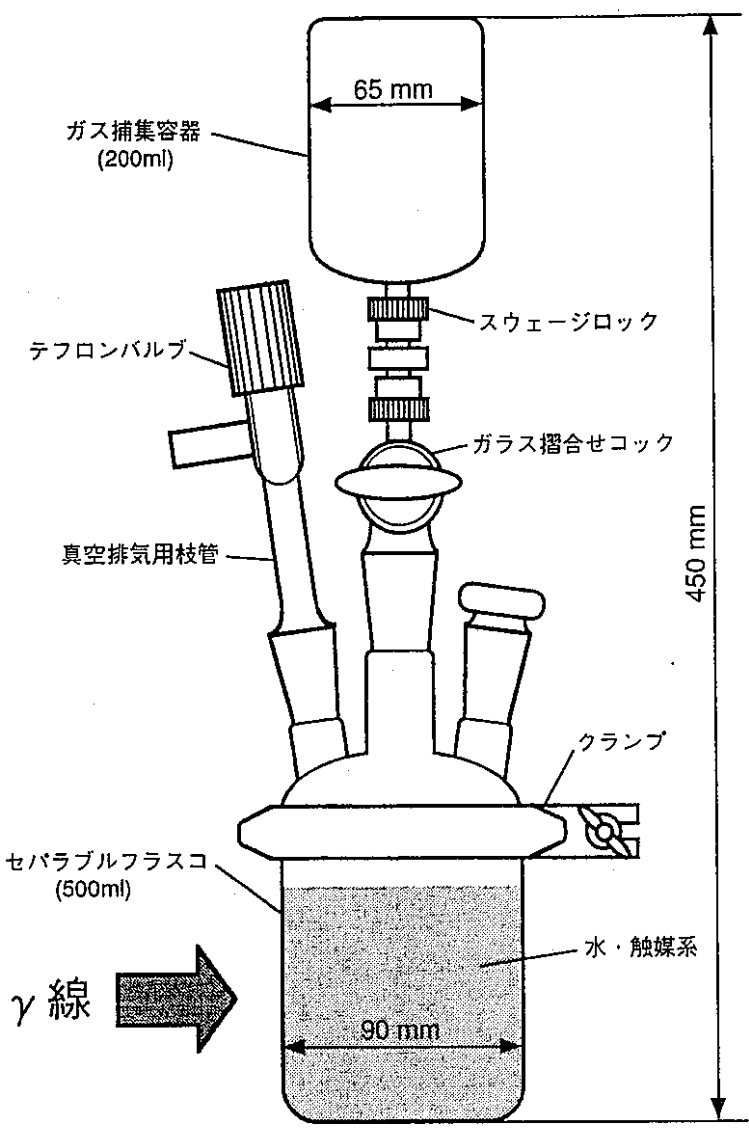
放射線利用の視点

- ・ electron-hole pairの大量生成(励起エネルギーが大)
- ・ バンドギャップの大きい物質利用の可能性(励起エネルギーが大)
- ・ 水/触媒系での微粒子濃度を高くできる
- ・ 高レベル廃棄物利用

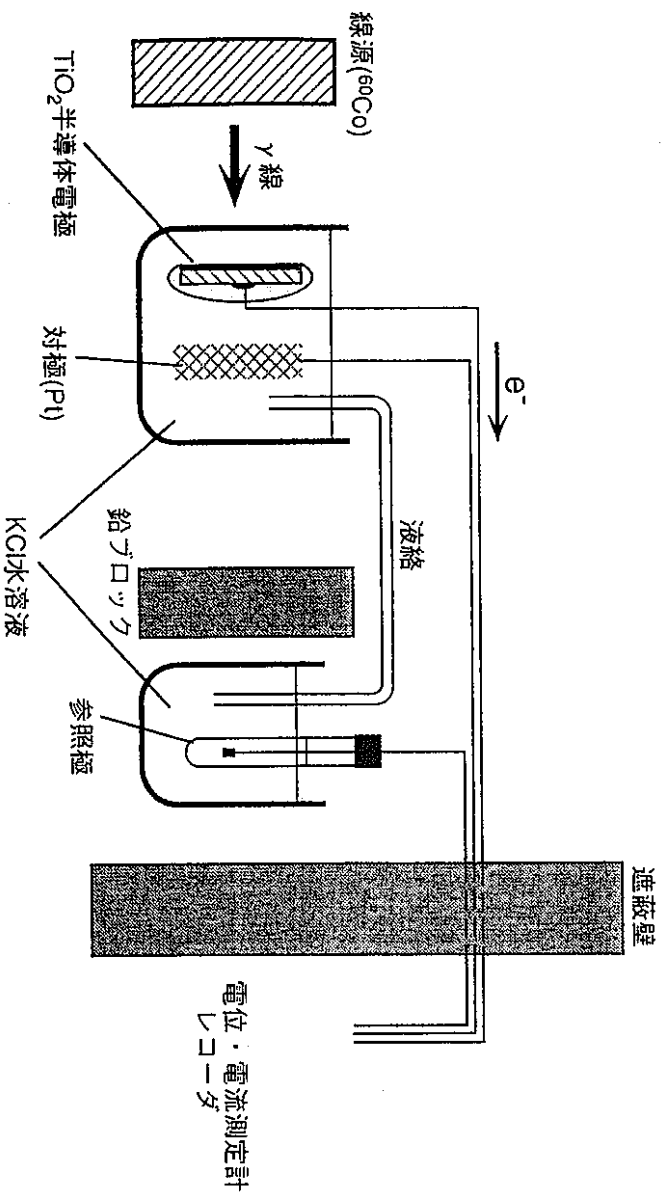
放射線利用の模式図と特長



照射室概略  
(大阪府立大学付属研究所放射線科学研究センター)



$\gamma$ 線による発生水素捕集装置構成



$\gamma$ 線照射下での半導体電極反応測定試験構成

### 半導体放射線触媒 $\gamma$ 線照射実験条件

| 試験<br>番号 | 触媒                   | 触媒質量 | 蒸留水   | 触媒懸濁液添加試薬          |                    | 線源               | 線源位置                           | 照射時間 |
|----------|----------------------|------|-------|--------------------|--------------------|------------------|--------------------------------|------|
|          |                      |      |       | CH <sub>3</sub> OH | NaHCO <sub>3</sub> |                  |                                |      |
| 1.       | TiO <sub>2</sub> /Ru | 25g  | 475ml | 10ml               | —                  |                  |                                |      |
| 2.       | ZrO <sub>2</sub>     | 25g  | 475ml | —                  | 84g                | <sup>60</sup> Co | 20cm                           | 約3時間 |
| 3.       | ZrO <sub>2</sub>     | 25g  | 475ml | 10ml               | 84g                | 43kCi            | (1.06×10 <sup>6</sup><br>R/hr) |      |
| 4.       | —                    | —    | 500ml | —                  | —                  |                  |                                |      |

TiO<sub>2</sub>/Ru : Ru担持触媒 (TiO<sub>2</sub>懸濁液にRuCl<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>Oを溶解して紫外線を照射、RuをTiO<sub>2</sub>微粒子上に光析出させたもの)

### 水素発生速度 (V)

$$V = \frac{E}{E_g} \cdot \frac{22400}{2 \cdot N_A} \cdot \eta$$

V: 水素発生速度 [ml/hr]  
 E: 1時間当りの吸収エネルギー [ev]  
 E<sub>g</sub>: バンドギャップ [ev]  
 η: 量子収率  
 N<sub>A</sub>: アボガドロ数

$$E = D \cdot n \cdot W \cdot \alpha \cdot M$$

D: 照射線量率 [R/hr]  
 n: 単位線量率当り、単位質量当りの空気中の生成電荷数 [1/R · g]  
 W: 空気のW値 [ev]  
 M: 触媒質量 [g]  
 α: 吸収線量の補正係数

$$\alpha \equiv \frac{(Z/A)_{触媒}}{(Z/A)_{空気}}$$

半導体放射線触媒  $\gamma$  線照射試験結果

| 水素発生系                |                                        | 照射時間<br>(分) | 捕集気体体積百分率 |      |       | 水素<br>発生量<br>(ml) | 水素<br>発生速度<br>(ml/h) |
|----------------------|----------------------------------------|-------------|-----------|------|-------|-------------------|----------------------|
| 触媒                   | 懸濁水への添加物                               |             | 水素        | 酸素   | 窒素    |                   |                      |
| TiO <sub>2</sub> /Ru | CH <sub>3</sub> OH                     | 206         | 20.0      | 0.77 | 5.84  | 79.5              | 23.2                 |
|                      |                                        | 226         | 15.6      | 1.04 | 6.38  | 83.9              | 22.3                 |
| ZrO <sub>2</sub>     | NaHCO <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> OH | 206         | 12.5      | 0.45 | 3.41  | 45.7              | 13.3                 |
|                      |                                        | 226         | 9.07      | 0.69 | 3.89  | 37.1              | 9.9                  |
| ZrO <sub>2</sub>     | NaHCO <sub>3</sub>                     | 226         | 2.19      | 5.77 | 19.97 | 11.3              | 3.0                  |
| —                    | —                                      | 206         | 0.12      | 0.72 | 3.47  | 0.4               | 0.1                  |

## 各系での水素生成のG値

| 水素発生系                |                                        | 実験値  | 参考値                | 量子収率, $\eta$<br>[%] |
|----------------------|----------------------------------------|------|--------------------|---------------------|
| 触媒                   | 懸濁水への添加物                               |      |                    |                     |
| TiO <sub>2</sub> /Ru | CH <sub>3</sub> OH                     | 46.1 | 16.7 <sup>1)</sup> | 276                 |
|                      |                                        | 44.3 |                    | 265                 |
| ZrO <sub>2</sub>     | NaHCO <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> OH | 27.2 | 16.7 <sup>1)</sup> | 163                 |
|                      |                                        | 20.2 |                    | 121                 |
| ZrO <sub>2</sub>     | NaHCO <sub>3</sub>                     | 6.12 | 16.7 <sup>1)</sup> | 36.6                |
| —                    | —                                      | 0.01 | 0.46 <sup>2)</sup> |                     |

1)  $100/2E_g=16.7$ 

2) J.W.T.Spinks, R.J.Woods (1967)