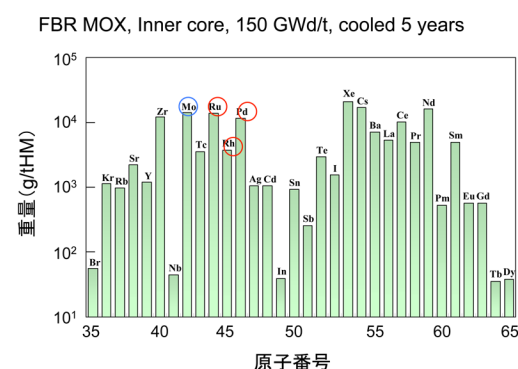


レーザー微粒子化元素分離による模擬高レベル放射性廃液からのパラジウム回収

○佐伯盛久¹、大場弘則¹、田口富嗣¹、江坂文孝²、蓬田 匠²、浅井志保²、中島信昭^{1,3}
(¹原子力機構 量子ビームセンター、²原子力機構 基礎工センター、³阪市大院理)

背景

使用済燃料中のFP元素生成量

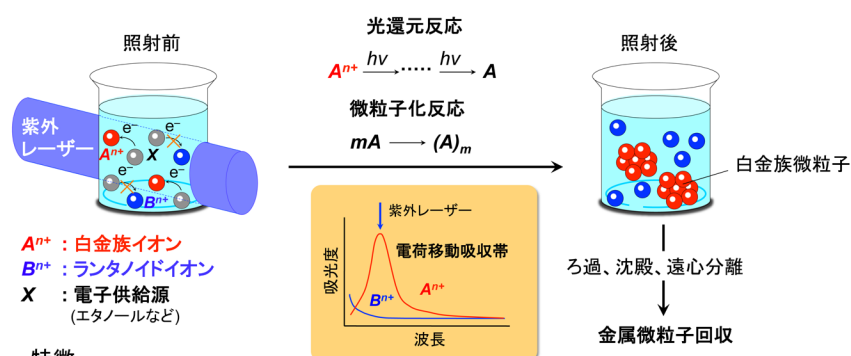


- 白金族元素 (PGMs) が分離回収できれば、、、
- ・資源の有効利用: 有価性・希少性
 - ・ガラス固化工程の円滑化: メルター不具合の解消
 - ・インベントリ評価: LLFP ¹⁰⁷Pd分析

研究内容

レーザー微粒子化元素分離

M. Saeki et al., J. Photochem. and Photobiol. A, 299, 189, (2015)



特徴

- ・白金族元素を金属微粒子として回収 → そのまま核変換ターゲットに利用可能
- ・イオン価数を光で制御(ソルトフリー) → 2次放射性廃棄物の低減
- ・非接触遠隔プロセス → 被曝量の低減

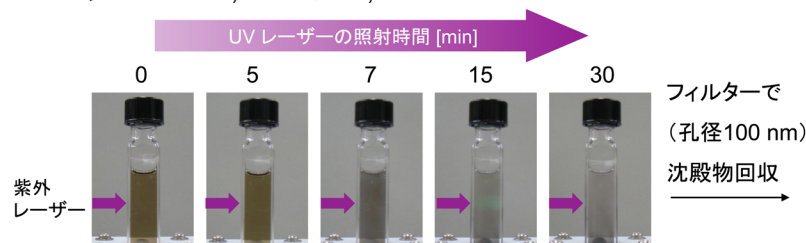
→ 模擬高レベル放射性廃液での原理実証

実証実験1: PGMs&Ln混合溶液系 (JAEA-Research 2012-030)

実験

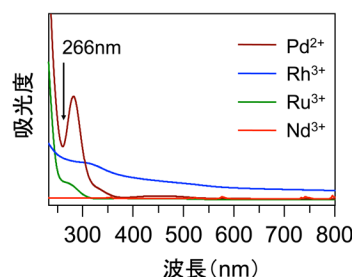
試料: 0.5mM-PdCl₂, RhCl₃, RuCl₃, NdCl₃ in H₂O & EtOH (1:1)

レーザー: 266 nm, 80 mJ/cm², 10Hz



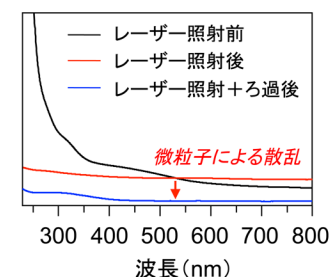
結果1: 吸収スペクトルの変化

各イオンの吸収スペクトル



Nd³⁺だけ266nmに吸収なし

混合試料の吸収スペクトル



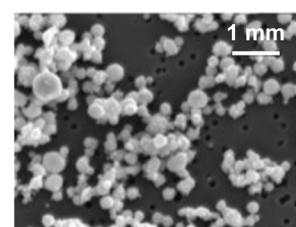
レーザー照射による微粒子生成を確認

結果2: ICP-AESによる残存イオン濃度測定

	照射前	照射+ろ過後	回収効率 (%)
Pd	1.935	<0.000	100
Rh	2.657	1.125	99.0
Ru	1.061	1.335	68.5
Nd	3.214	3.199	0.5

- ・(Pd, Rh, Ru)とNdの分離に成功
- ・回収率:
Pd 100%, Rh 100%, Ru ~70%

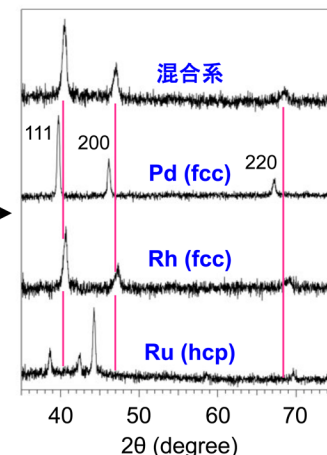
結果3: 回収物SEM観察



金属微粒子 (粒径200-800nm) として白金族元素を回収

高い結晶性をもつ、fcc構造の合金微粒子化が生成

結果4: 回収物XRD分析

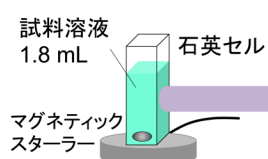


実証実験2: Pd&Mo混合硝酸溶液系 (J. Photochem. and Photobiol. A, 299, 189, (2015))

実験

試料: 4mM Pd²⁺ & 20 mM MoO₄²⁻ in 0.5 M HNO₃ (1vol% EtOH)

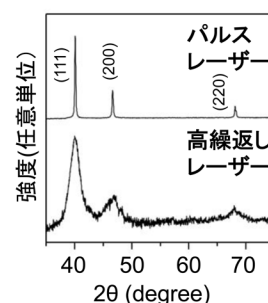
レーザー: 355 nm パルスレーザー (10 Hz) vs 高繰返しレーザー (30 kHz)
平均出力 0.5 W



照射後フィルター (孔径0.2μm) でろ過
残留元素濃度をICP-AESで分析

$$\text{回収率 (\%)} = \frac{[\text{M}^{n+}]_{\text{原液}} - [\text{M}^{n+}]_{\text{ろ液}}}{[\text{M}^{n+}]_{\text{原液}}} \times 100$$

結果2: 回収物のXRD



回折ピーク幅と微粒子径との関係

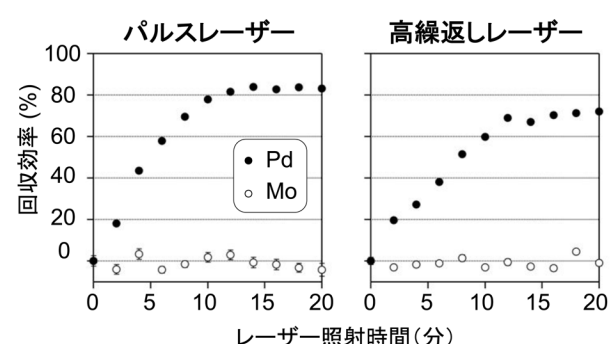
Scherrerの式

$$D = \frac{0.981 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

D: 平均粒径 β: 回折ピーク幅
λ: X線波長 θ: ブラッグ回折角

D_{パルス}: 1.21 μm
D_{高繰返し}: 0.04 μm) 30倍

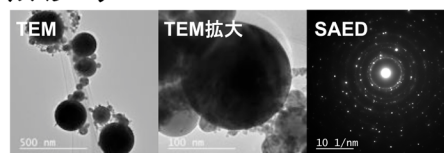
結果1: 回収効率のレーザー照射条件依存性



- ・PdとMoO₄²⁻の分離成功
- ・レーザー照射条件により回収効率が変わる

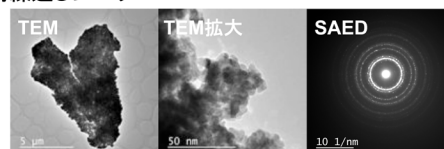
結果3: 回収物のTEM観察

パルスレーザー



- ・単分散した球状微粒子が生成
- ・粒径: ~200 nm

高繰返しレーザー



- ・μmサイズのPd塊生成 (ナノ微粒子凝集体)
- ・1次粒径: <10 nm

柔軟な燃料サイクルシステムの開発

日立GEニュークリア・エナジー(株) 星野国義、深澤哲生、(株)日立製作所 笹平朗

HITACHI



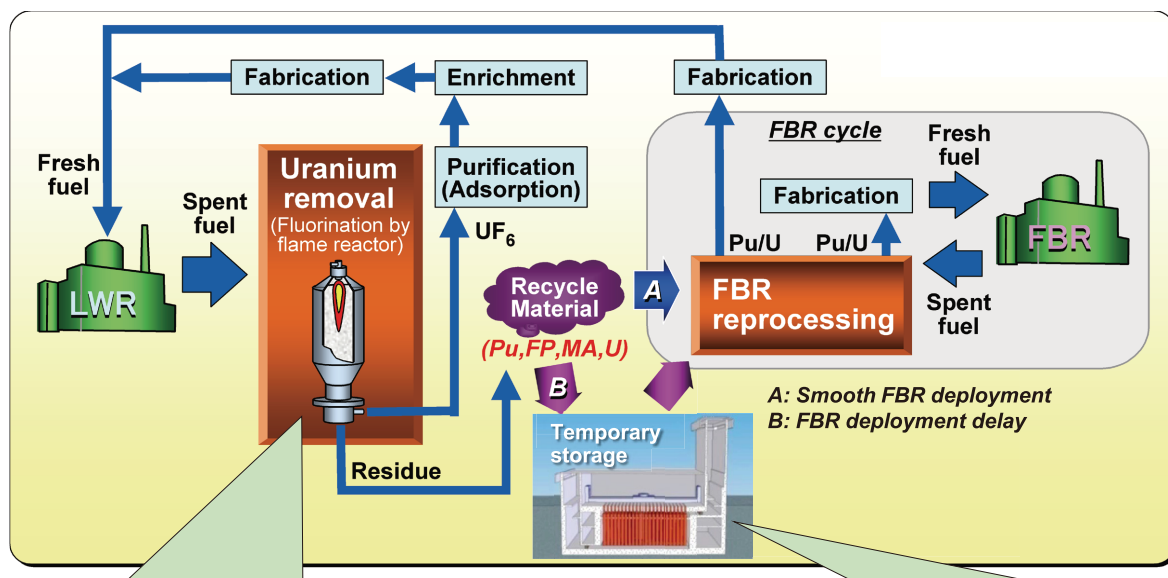
将来の燃料サイクルのニーズ

- (1) 過剰の純粋プルトニウムを保有することなく、種々の不確定要因に対応できる柔軟性
- (2) 経済性と核不拡散性
- (3) ウランの有効利用
- (4) LWR使用済燃料とFBR使用済燃料の再処理工場の共用化

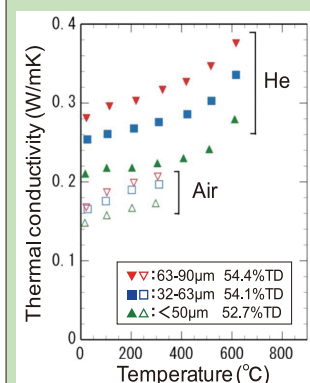
柔軟な燃料サイクルシステムの特徴

- (1) LWR使用済燃料からUを分別・回収し、Pu、FP、MAを含む残渣を「リサイクル原料」として一時貯蔵してFBR導入に柔軟に対応することが可能。
- (2) U分別に高速処理可能なフッ化法を適用し、Puを単離せずPu/U比をコントロール可能。
- (3) 回収Uを高純度UF₆とし、軽水炉燃料として再利用が可能。
- (4) LWR使用済燃料とFBR使用済燃料の再処理共用化が可能。

柔軟な燃料サイクルシステム:FFCI& FLUOREX[®] System (JAEA, 電中研, 東電, 三菱マテリアル, 北大, 東北大, 埼玉大, 福井大と共同で開発)

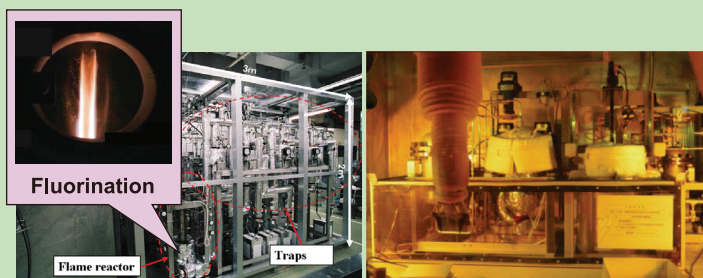


模擬リサイクル原料の物性試験測定結果を基に熱伝導度解析モデルを構築した。

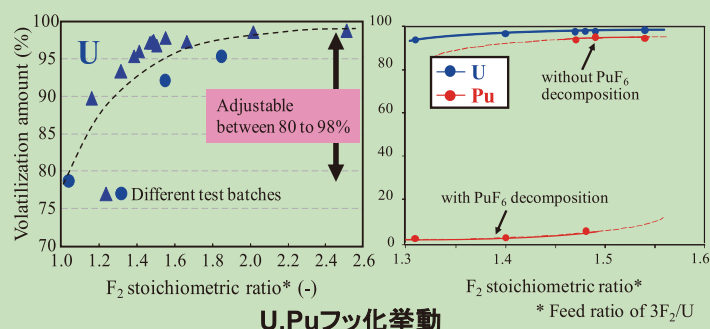


模擬リサイクル原料(フッ化物)の熱伝導度測定結果

U分別技術として高速処理可能なフッ化法が有望であり、これまで先進再処理法として使用済燃料試験を含めて原理確認試験を実施済み。
・フッ素ガス供給量により、Uフッ化率(回収率)をコントロール可能。
・PuF₆分解槽により、回収UからPuを分離。Puは、残渣として回収。

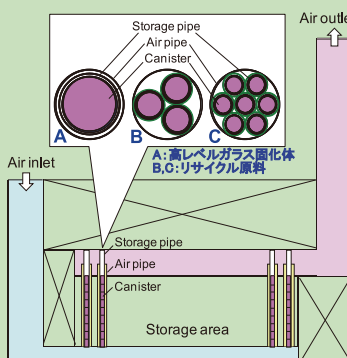


U試験 使用済燃料試験
フッ化試験装置(NFDに設置)

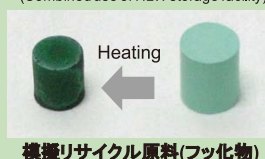


U,Puフッ化挙動

一時貯蔵技術としては、高レベルガラス固化体貯蔵法・施設を活用する計画である。リサイクル原料は、ガラス固化体より発熱密度が高いが、除熱性能について評価した結果、安全性を確保できることが明らかとなった。



RM storage facility
(Combined use of HLW storage facility)



模擬リサイクル原料(フッ化物)



模擬リサイクル原料(酸性物)

伝熱流動解析結果
(左記体系で、より熱伝導度の低い酸化物リサイクル原料の空气中熱伝導度を使用して解析)

Parameter	A	B	C	Target
Mass flow (kg/s)	0.53	0.95	0.89	-
Heat (kW)	18.6	27.2	30.4	-
Heat flux (kJ/kg)	35.0	28.7	34.1	-
Outlet temp. (°C)	63.2	57.2	62.5	<65
Flow rate (m/s)	5.2	4.5	4.4	-
Max. temp. (°C)	357	605	376	<650

※ Flexible Fuel Cycle Initiative & Hybrid Process of Fluoride Volatility and Solvent Extraction

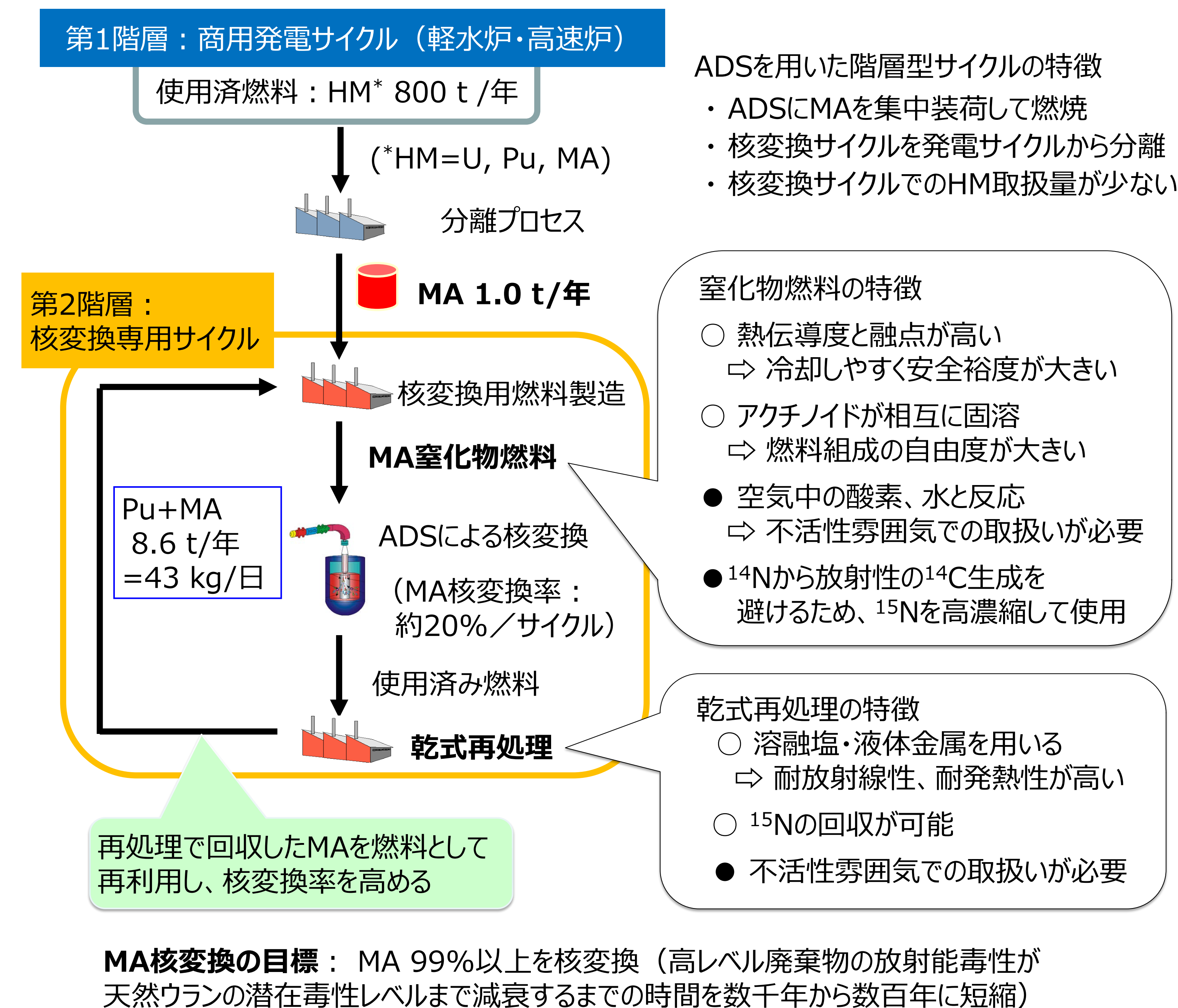
本報告は、特別会計に関する法律(エネルギー対策特別会計)に基づく文部科学省からの受託事業として、日立GEニュークリア・エナジー(株)が実施した「FBR移行サイクルの柔軟性向上技術の実用化に関する研究開発」及び「フッ化技術を用いた自在性を有する再処理法に関する研究開発」の成果を含みます。

ADS用窒化物燃料の乾式再処理基盤技術の開発

(独) 日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究センター
燃料・材料工学ユニット 燃料高温科学研究グループ

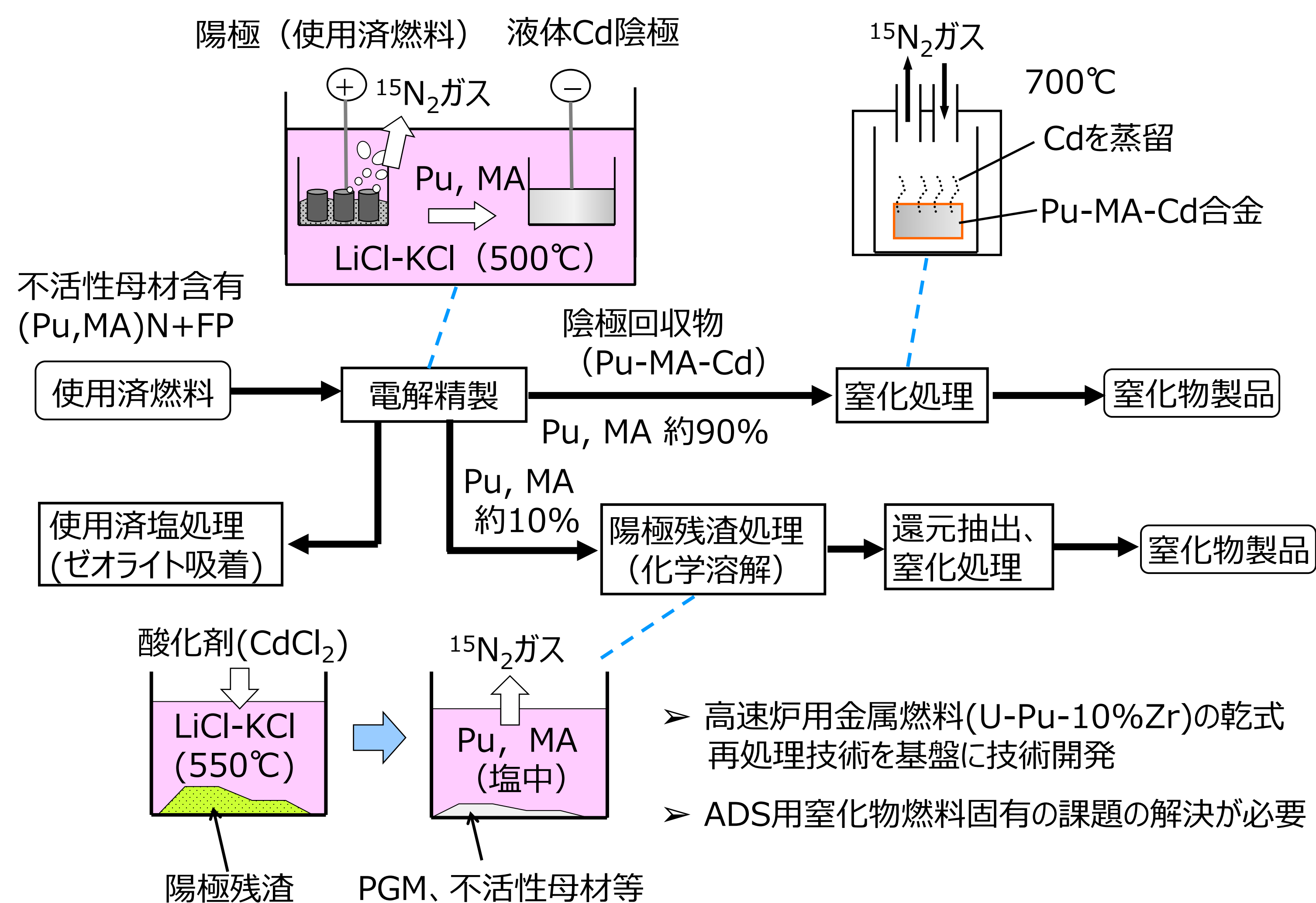
佐藤 匠、西 剛史、林 博和

研究の背景 ～ADSを用いたMAの核変換～



ADS用窒化物燃料の乾式再処理の概要

再処理への要求仕様：Pu+MA回収率：99.9%以上、希土類FP：75%以上分離



目的 ～ADS用窒化物燃料固有の課題の解決～

課題①：電解精製における不活性母材の影響解明

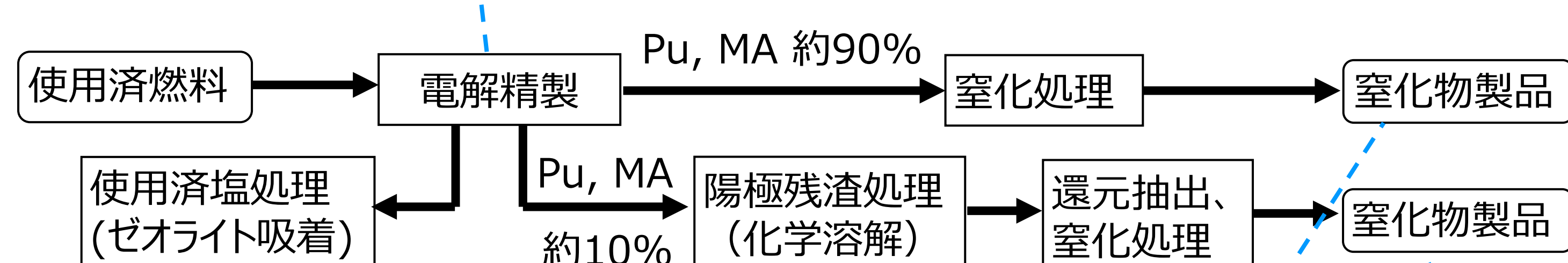
金属燃料との違い：陽極反応(窒素ガス発生、粉末化)、不活性母材(約74at.%)

不活性母材：ZrN（第一候補、AnNと固溶体を形成）

または、TiN（第二候補、固溶せずに分散型燃料となる）

・ZrNとTiNの比較 ⇒ 不活性母材の選択

・Pu, MAからのZr, Tiの分離



課題②：陽極残渣の処理方法開発

Pu+MA回収率：99.9%以上達成には不可欠

課題③：再処理製品の不純物、ペレット密度の知見取得

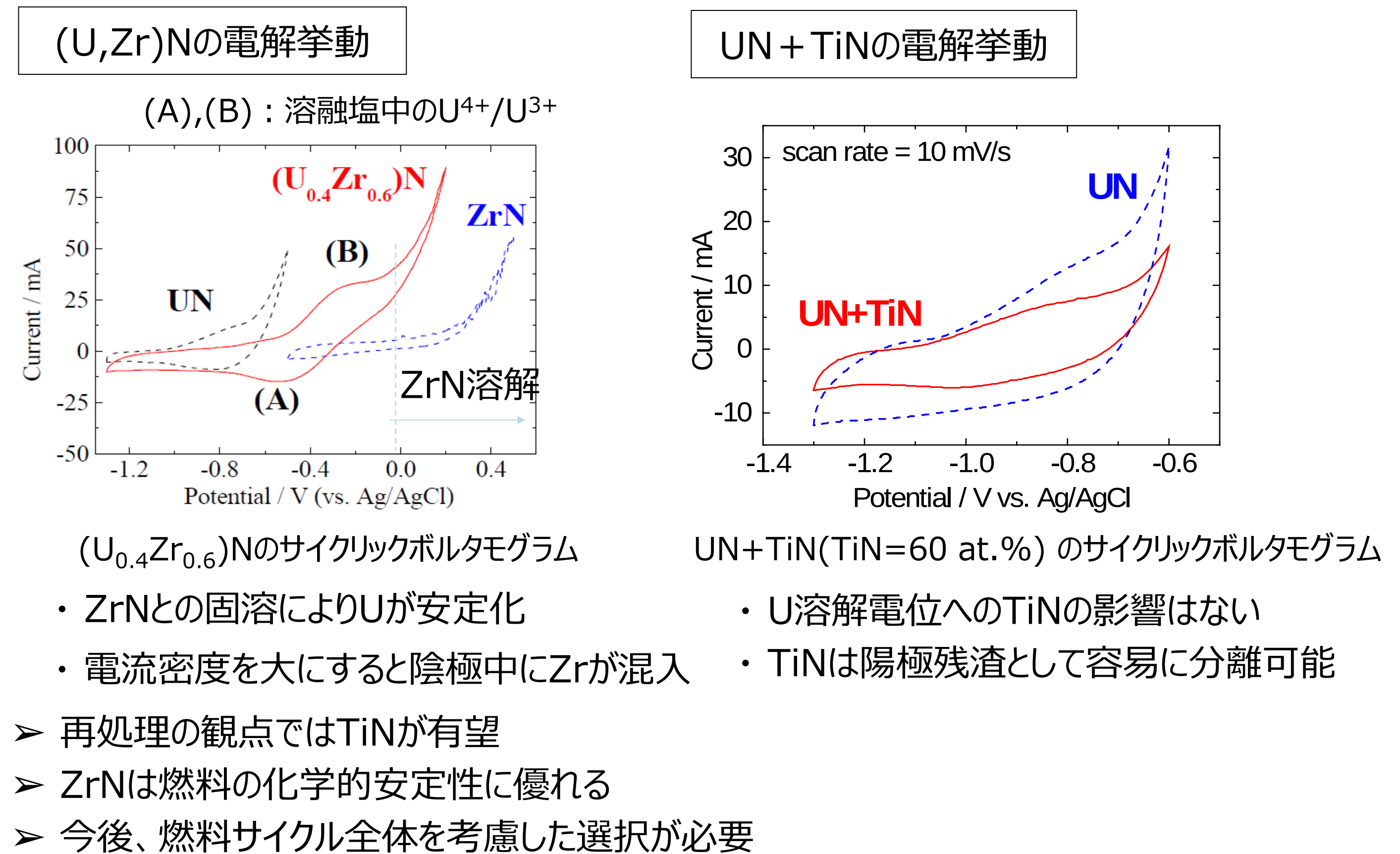
⇒ 燃料品質のクライテリア検討

課題①～③は、U, Puを用いた実験室規模(0.1g～1g)の試験を実施
(U：Pu, MAの模擬物質)

課題④：プロセスフロー構築と物質収支の評価

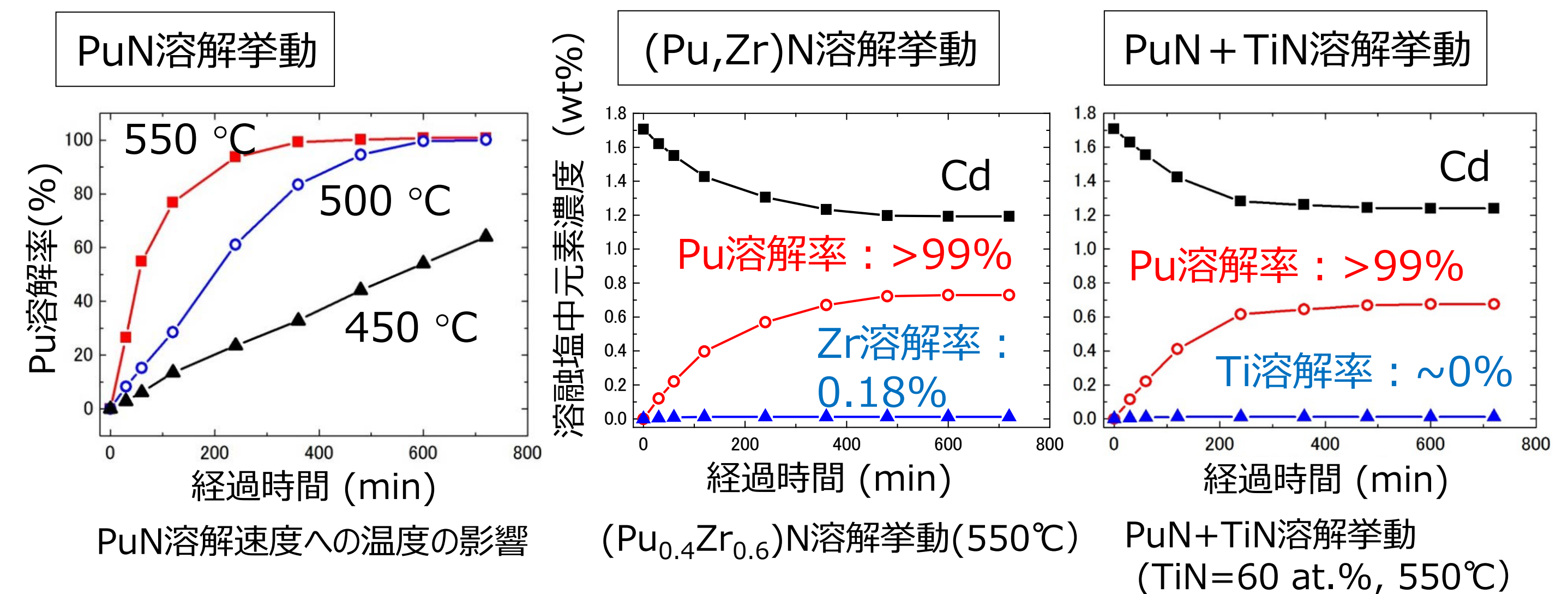
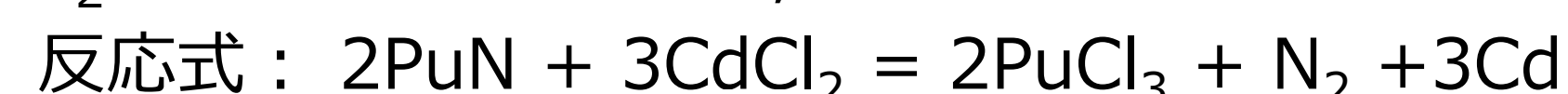
課題①～③の実験結果を用いて計算により評価 ⇒ バッチサイズ評価、工学機器の設計条件

課題①：電解精製における不活性母材の影響解明



課題②：陽極残渣の処理方法開発

CdCl_2 との化学反応によってPu, MAを熔融塩中に回収する方法を新たに考案



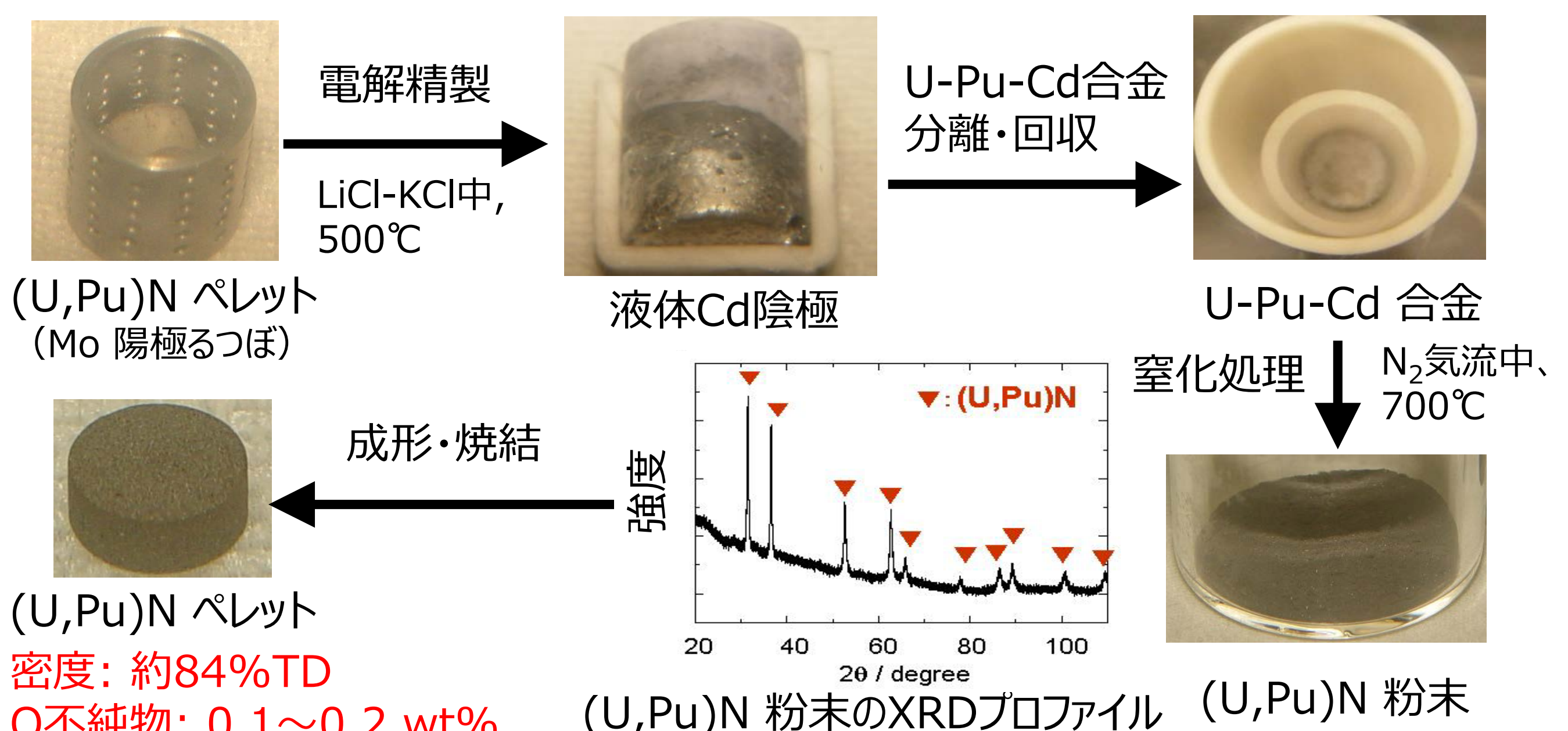
不活性母材を含む窒化物の溶解が可能

ZrNとTiNは不溶解性残渣として分離

再処理におけるPu+MA回収率99.9%以上達成の見通しを得た

(本試験結果は、文部科学省原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブにより実施された「化学溶解を用いた窒化物燃料の革新的乾式再処理プロセスの研究」の平成23年度成果の一部である。)

課題③：再処理製品の不純物とペレット密度の知見取得

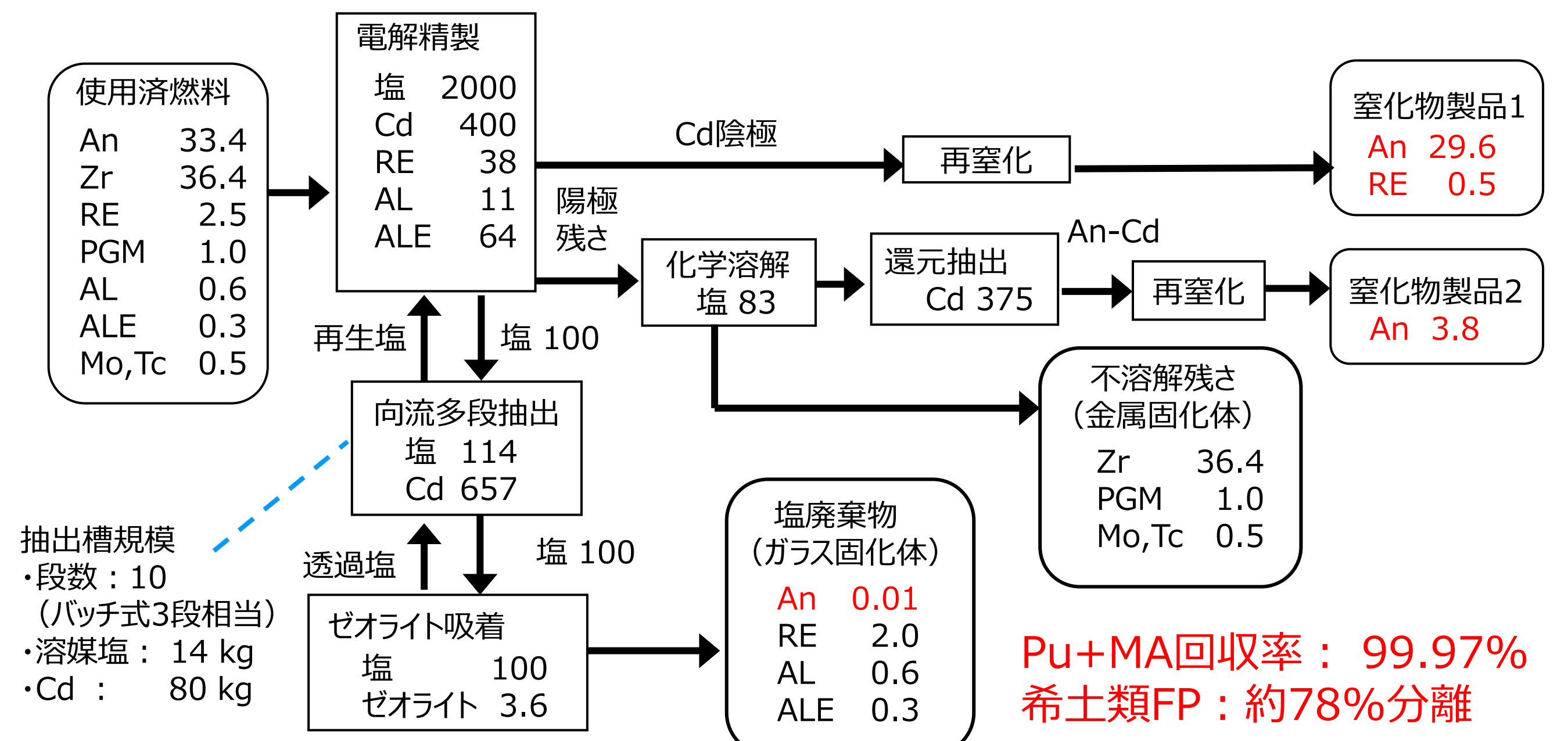


再処理製品の不純物とペレット密度の知見を取得

⇒ 実用的に達成可能な燃料品質のクライテリア検討の議論を開始

課題④：プロセスフロー構築と物質収支の評価

要求仕様：Pu+MA回収率：99.9%以上、希土類FP：75%以上分離



乾式再処理プロセスの物質収支評価結果 (1日あたりの取扱量、単位：kg)

原理的に要求仕様を満たす設計ができることを確認

今後の予定

工学機器設計に向け、模擬物質を用いた準工学規模試験による処理速度・物質収支の評価と、発熱と臨界の観点からのバッチサイズ評価を実施

レーザー照射で金属イオン価数変化， 微粒子生成 → 金属分離

中島信昭

大阪市大特任，
原研嘱託，
レーザー総研

佐伯 盛久 原子力機構
大場 弘則 原子力機構
八ッ橋 知幸 阪市大院理
谷口 誠治 レーザー総研

nakashima@toyotariken.jp

06-6605-3707(市大)

東京工業大 2015.1.16

概要

- 1. 金属イオンの価数変化で役に立つ
- 2. 1光子量子効率 $\text{Eu}^{3+}, \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ 0.15- 1.2
- 3. 2光子反応 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ 第2の光子の量子効率 0.1
- 4. fs フィラメンテーション → 金属微粒子

-1. 核廃棄物の減容にレーザーは役立つ

金属イオンは価数変化させると分離が可能
(抽出，沈殿)

その後，核変換に供する．分離が最初

レーザーを使うと
試薬が少なくて済む．
遠隔照射で，安全の確保

廃棄物溶液は近紫外から近赤外の一部で透明，
レーザー波長の選択と溶液の前処理必要？

xx M : U-type 炉の廃棄物に含まれる元素

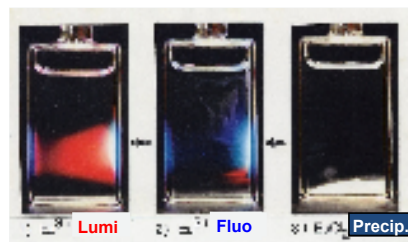
xx M : その中で光反応する元素 ○ : 実験した金属イオン

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Du	105 Jo	106 Rf	107 Bh	108 Mt										

Lanthanide	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Actinide	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

-2. UV レーザー励起による価数変化

$\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ by XeCl (308 nm) laser irradiation



40 mJ/pulse, 15 Hz, 1) 1s, 2) 30 s, 3) 30 min

価数変化

UVランプ，レーザー / ns 2光子 / fs フィラメンテーション

$\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ 248 nm

3000 shots, 50mJ/pulse
UV, fs

$\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ 0.8 μm, fs

1.8×10⁵ shots
UV, ns, fs

$\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ 308 nm, UV, ns, fs

1) 10 shots 2) 40 shots 3) 6000 shots (37 mJ/cm²)

$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 0.8, 1.2 μm, fs

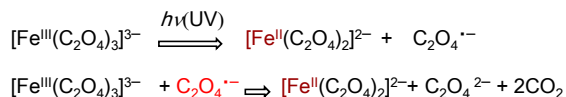
3×10⁵ shots 10 μJ/pulse
UV, fs

$\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_n^+$ 0.8 μm, fs

6×10⁵ shots 5 μJ/pulse
UV, fs

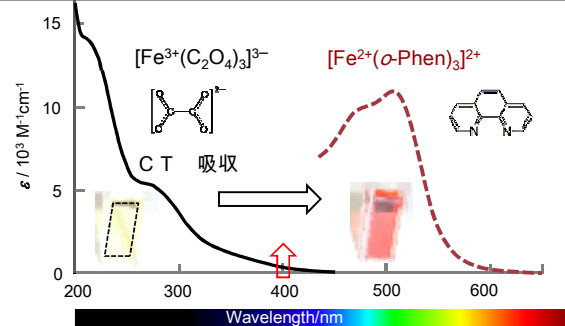
1 光子 量子効率 $\Phi = 0.15-1.25$

$\text{Fe(III)} + h\nu \rightarrow \text{Fe(II)}$ は化学光量計として1956年より.



$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ も反応するから, 反応収量は1を越すことになる.

222-550 nm in Handbook of Photochemistry p602, CRC, 2006.

Color change by $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 

0.8 μm fs pulse では2光子反応も起きる.

量子効率, (変換) 効率

$$\text{量子効率} = \frac{\text{反応した分子の個数}}{\text{吸収された光の個数}}$$

例: 光合成の量子収率 (または 効率) 1%

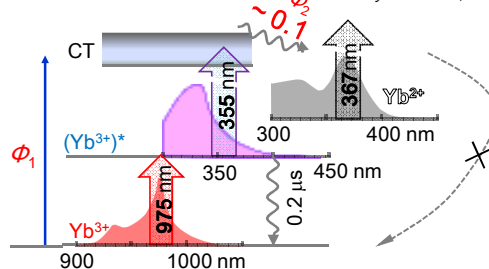
$$\text{変換効率} = \frac{\text{反応した分子の個数} / \text{出力エネルギー}}{\text{入射光の個数} / \text{エネルギー}}$$

例: 高調波の変換効率 0.2 あるいは HHG 10^{-5}

(多光子吸収, あるいは, 応用目的では変換効率が実用的)

-3. 2光子反応 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$
第2の光子 ϕ_2 (量子収量) 0.1

J. Phys. Chem. A, **117** (2013) 8352.



紫外光 (266 nm) の ϕ_1 (量子収量) 0.2

ϕ_1, ϕ_2 の不一致 誤差

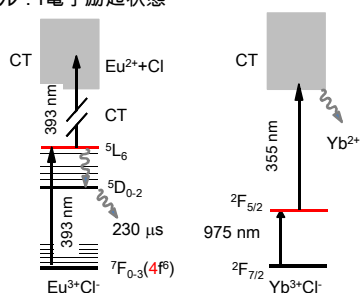
 Yb^{3+} : 単純な電子構造 $\rightarrow$

$\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ 単純な反応機構

価数変化を示すレベル: CT,
価数変化しないレベル: f電子励起状態

$\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$
の 2光子反応
Eu, Sm

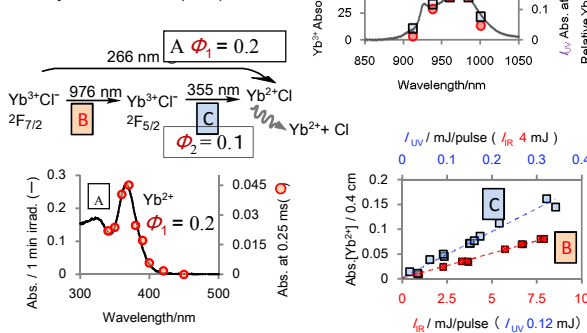
Yb系で2光子反応
の機構と反応収量



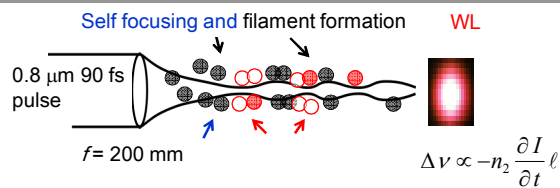
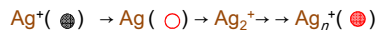
Sm: Nishida, et al., *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 5648. Eu: Nakashima, et al., *J. Phys. Chem.* **1999**, 103, 3910.

2波長2光子 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$
起波長依存, 強度依存

J. Phys. Chem. A, **117** (2013) 8352.



4. フィラメンテーションの後、アトム化 それからNPs



効率 今は $10^{-3} \rightarrow 10^{-2} \rightarrow 10^{-1}$

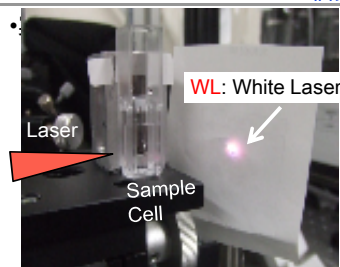
フィラメントを長く(誘雷の実験に向け10倍, 円偏向)

金イオンのほとんどをNPsにできた. (Temple U. R. Levis)
この方法をやりたい.

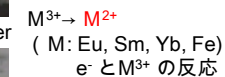
(East China Normal U. H. Zeng, SIOM Y. Cheng)

フェムト秒フィラメンテーション

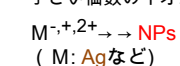
による価数変化, Ag微粒子



生命金属イオンの価数変化は起きる*



3価のイオンから
小さい価数のイオンになると



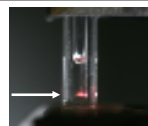
フェムト秒パルスを集光照射, セル内でフィラメントを生成レーザーパルスの一部は白色レーザーとなる. 金属イオンが還元され, ナノ粒子となる.

NPs 生成

金属イオンの還元からスタート $\text{M}^{n+} + \text{e}_{\text{sol}}^- \rightarrow \text{M}^{(n-1)+}$



Nishida, Kusaba, Yatsuhashi, Nakashima,
Chem. Phys. Lett. **2008**, 465, 238.
J. Phys. Chem. A, **114**(2010)5648;
Chin. J. Phys. (Taipei), **52** (2014)504.

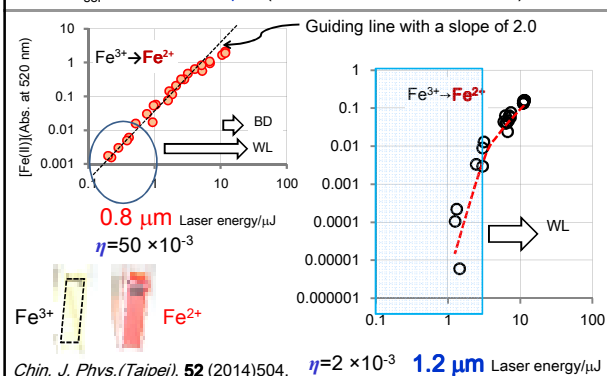
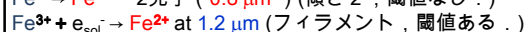


$\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$, 0.8 μm fs



The results at 1.2 μm can be explained in terms of filamentation.

Irradiation on less charged ions (Ag^+ , etc) $\rightarrow$ NPs



Chin. J. Phys. (Taipei), **52** (2014)504.

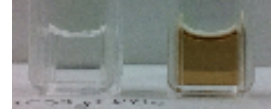
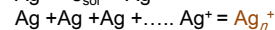
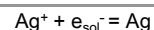
Yb2+ の生成効率 $\sim 10^{-3}$

$$\eta = \frac{\text{Yb}^{2+} (365 \text{ nm abs})}{\text{photons (0.8 } \mu\text{m)}} = \frac{1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}}{1.4 \times 10^{-4} \text{ mol (21 J)}} \approx 0.7 \times 10^{-3}$$

3 μJ × 120 × 60 × 10³ shots

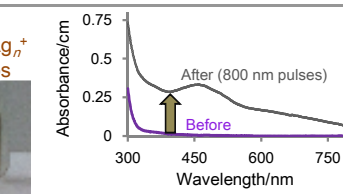
In H ₂ O (+EtOH)	Reaction	pulse energy (μJ), 90 fs, 0.8 μm	Efficiency η	Mechanism	Refs
YbCl ₃	Yb ³⁺ → Yb ²⁺	10	0.8 × 10 ⁻³	fs filamentation	1
K ₃ FeC ₂ O ₄	Fe ³⁺ → Fe ²⁺	10	50 × 10 ⁻³	Two photon	1
K ₃ FeC ₂ O ₄	Fe ³⁺ → Fe ²⁺	10 (1.2 μm)	2 × 10 ⁻³	fs filamentation	1

Chin. J. Phys. (Taipei), **52** (2014)504.



Before During After

800 nm, 100 fs, 5 μJ/pulse
1 kHz 10 min.
AgClO₄ 5 × 10⁻³ M in H₂O
With stabilizers: 2-PrOH, PANa



Before After

800 nm, 100 fs, 5 μJ/pulse

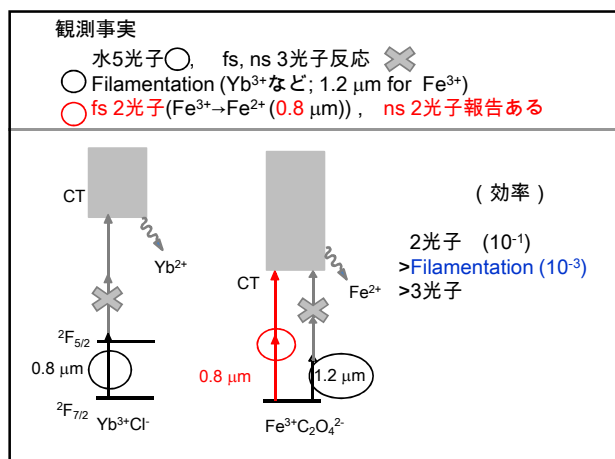
1 kHz 10 min.

AgClO₄ 5 × 10⁻³ M in H₂O

With stabilizers: 2-PrOH, PANa

Ag_n⁺ (Abs.at...)

Laser energy/μJ



結論

- 1. 金属イオンの光酸化還元 可能な種がある .
- 2. 1光子反応 鉄イオンなどで知られている .
- 3. 2光子反応 一部のランタニドイオンで可能
- 4. fs フィラメンテーション →還元, 金属微粒子
 意外に簡単かも, 更に詳しい研究必要

土壌中の放射性セシウムの性状把握

Properties of radioactive cesium in soil

井上 由樹
Yuki INOUE

中村 秀樹
Hideki NAKAMURA

阿部 絃子
Hiroko ABE

柴崎 理
Osamu SHIBASAKI

田嶋 直樹
Naoki TAJIMA

三倉 通孝
Michitaka SASO

背景

- 放射性物質で汚染された土壌の除染はこれまで各地で行われてきているが、土壌は多種多様な混合体であるため効率的な除染が実施されていない
- 放射性セシウム（以下、セシウム）は土壌の中でも粘土鉱物を多く含むと吸着しやすいと考えられている
- セシウムを多く含む粘土鉱物の種類を特定することで、効率的な除染方法を提案できると考えられる

目的

- 粘土鉱物の物理的特性及び電気的特性について調査し、粘土鉱物の性状を把握することを目的とする

実験方法

【コロイドの分離】

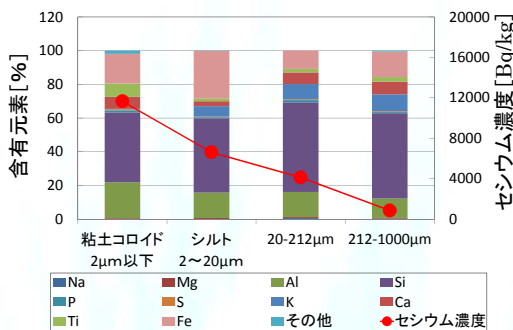
- セシウムを吸着させた水田土壌を湿式分級し、コロイド粒子として分散している粘土鉱物（以下、粘土コロイド）を採取し乾燥
- 粘土コロイドを平均比重（以下、比重）1.7 g/mlから2.2 g/ml（0.1 g/ml刻み）の6種類に分類

【評価方法】

- 放射線測定
 - NaI検出器による放射線測定
- 比重分離による特性評価
 - 蛍光X線(XRF)による組成分析
 - ゼータ電位測定器による土壌中の粒子の表面電荷測定
- 構造分析
 - 透過型電子顕微鏡(TEM)による結晶構造解析

実験結果

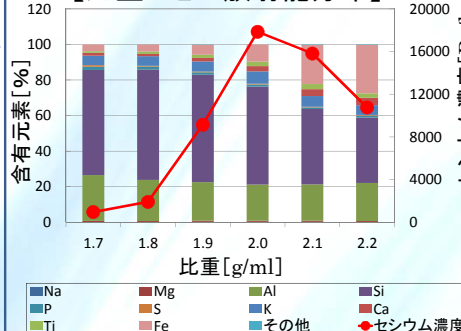
【粒径ごとの放射能分布】



- 粘土コロイド成分にセシウムが多く取り込まれている

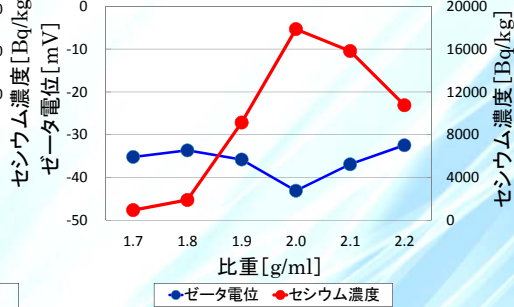
比重分離による特性評価

【比重ごとの放射能分布】



- 比重が重くなるとSiの含有率が減り、Fe含有量が増加
- セシウム濃度とゼータ電位の測定結果に相関があり、放射能濃度が高い比重2.0g/mlでゼータ電位もピークを持つ（各比重で等電位点は確認されなかった）

【比重と放射能分布及びゼータ電位の関係】



構造分析

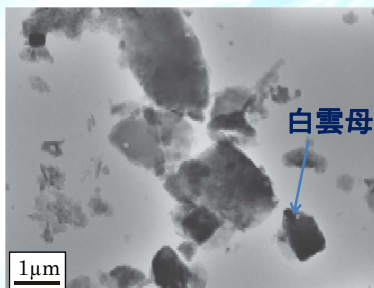
【各比重で検出された鉱物】

試料	比重[g/ml]					
	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2
単結晶	カオリナイト	○	—	○	○	○
	クォーツ	○	○	○	—	—
	正長石	—	○	○	—	○
	白雲母	—	—	—	○	—
多結晶	(Fe-)Al-Si-O系	○	○	—	○	○
	Al-O系	—	○	—	—	—
	Fe-O系	—	—	○	—	—
	Si-O系	—	—	—	—	○
非晶質	(Fe-)Al-Si-O系	—	—	○	—	—
	Si-O系	—	—	—	○	—

- セシウム濃度が高い比重2.0 g/mlのみ白雲母 (Muscovite: $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) が観察された
- セシウム濃度が高い比重2.0 g/ml、2.1 g/mlで非晶質のSi-O系が観察された

【TEM観察で得られた白雲母】

TEM写真



電子線回折

白雲母: $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
構造: Monoclinic, C12/m1
電子線入射方位: [3 0 1]



元素分析

元素	atom%	元素	atom%
O	52.3	S	N.D
Na	N.D	K	7.1
Mg	N.D	Ca	N.D
Al	10.7	Ti	N.D
Si	29.3	Fe	0.1
P	N.D	その他	0.5

まとめ

粘土コロイド成分を比重で分類したことにより、以下の知見を得た

- 土壌中に取り込まれたセシウムは、ゼータ電位及び結晶構造と相関があることが分かった
- セシウムは白雲母や非晶質系のSi-O系に取り込まれている可能性があることが示唆された



東北大学

オーステナイト系ステンレス鋼の腐食に与える 高濃度硝酸塩を含む沸騰硝酸溶液中でのクロムの酸化挙動

Oxidation behavior of chromium on the corrosion of austenitic stainless steel
in boiling nitric acid solution containing highly-concentrated nitrates

○長谷川聡^{1,2}、蝦名哲成^{1,2}、徳田玄明²、人見啓太郎¹、石井慶造¹、金聖潤¹

1) 東北大院・工、2) 日本原燃

背景

◆ 再処理施設における材料腐食

PUREX法による核燃料再処理は硝酸溶液の加熱操作を伴う
→ 機器材料にとって厳しい腐食環境

(硝酸溶液中でステンレス鋼の腐食を加速する化学種)

- ・ 使用済燃料由来：Ce、Ru、Pu、Np
- ・ 腐食生成物としてプロセス内で発生：Cr

表1 ヲ六ヶ所再処理工場で扱う加熱機器の例

機器	主要材料	温度	硝酸濃度	蒸発方式
ウラン濃縮缶	ステンレス鋼 (304系)	約110℃	約0.8 M	常圧沸騰
高レベル廃液濃縮缶	ステンレス鋼 (304系)	約60℃	約8 M	減圧沸騰
酸回収蒸発缶	ステンレス鋼 (304系)	約70℃	約8.4 M	減圧沸騰
プルトニウム濃縮缶	ジルコニウム	約110℃	約7 M	常圧沸騰

オーステナイト系極低炭素ステンレス鋼(R-SUS304ULC)を主に使用

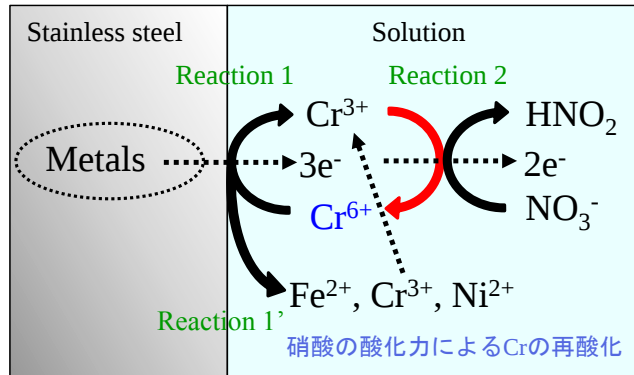
◆ 沸騰硝酸溶液中におけるCrの酸化挙動とステンレス鋼の腐食

Crによるステンレス鋼の腐食

- ・ Cr(VI)：腐食加速作用有り
- ・ Cr(III)：腐食加速作用無し



4 M以上の常圧沸騰硝酸溶液中では、
Cr(III)→Cr(VI)へ再酸化し、ステン
レス鋼の腐食を加速



(課題)

硝酸濃度が低い場合でも、高濃度の硝酸塩を含む溶液中におけるCrの酸化挙動とステンレス鋼の腐食加速作用については明らかになっていない。→例 ウラン濃縮液環境

目的

これまでに着目されていた硝酸濃度のみならず、硝酸塩を含む溶液環境でのCrの酸化挙動とステンレス鋼の腐食挙動の関係を明らかにする。

実験

◆ 高濃度硝酸塩を含む沸騰硝酸溶液中でのCrの酸化速度

→ 異なる5種類の硝酸塩を各々含む沸騰硝酸溶液中でのCr(III)→Cr(VI)への酸化速度を測定

表2 試験溶液

硝酸濃度 (M)	初期Cr(III)濃度 (M)	硝酸塩濃度	硝酸イオン濃度 (M)
7	0.01	—	7
1	0.01	Al(NO ₃) ₃ =2 M	7
		Nd(NO ₃) ₃ =2 M	
		Mg(NO ₃) ₂ =3 M	
		Ca(NO ₃) ₂ =3 M	
		NaNO ₃ =6 M	

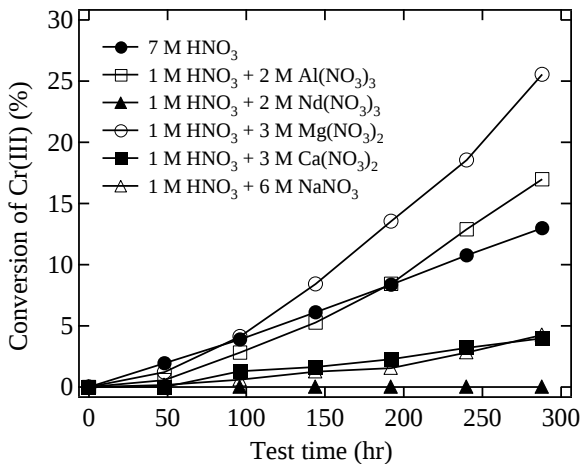


図1 各試験溶液中でのCr(VI)生成量の変化(常圧沸騰)

表3 各試験溶液中におけるCr(III)の擬一次酸化速度定数

7 M HNO ₃ (b.p. 109℃)	1 M HNO ₃ + 2 M Al(NO ₃) ₃ (b.p. 114℃)	1 M HNO ₃ + 2 M Nd(NO ₃) ₃ (b.p. 109℃)	1 M HNO ₃ + 3 M Mg(NO ₃) ₂ (b.p. 114℃)	1 M HNO ₃ + 3 M Ca(NO ₃) ₂ (b.p. 108℃)	1 M HNO ₃ + 6 M NaNO ₃ (b.p. 113℃)
$1.30 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	$1.52 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	Not observed	$2.38 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	$3.65 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$	$3.29 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$

◆ 高濃度硝酸塩を含む溶液のラマンスペクトル

→ 異なる5種類の硝酸塩を各々含む硝酸溶液中でのラマン測定を実施し、硝酸イオンの会合状態を調べた。

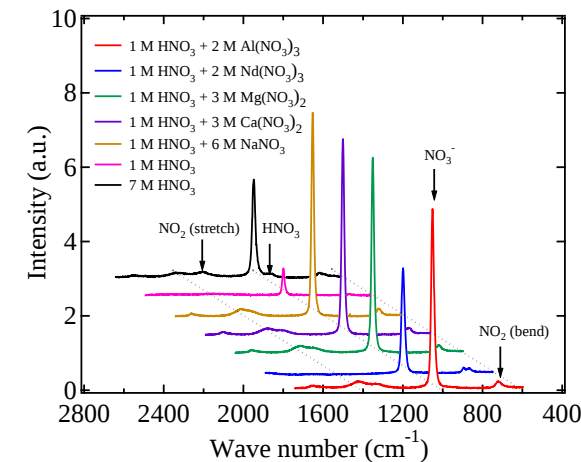


図2 各溶液のラマンスペクトル

(温度：室温、Nd-YVO₄レーザー、波長：532 nm、パワー：30 mW)

➢ 硝酸マグネシウム、硝酸アルミニウムを含む1 M HNO₃溶液では、硝酸塩を含まない7 M HNO₃よりもCr(VI)への酸化が加速

➢ 硝酸ネオジムを含む溶液では、Cr(III)→Cr(VI)への酸化は確認されず

➢ Cr(VI)の生成速度の順
Nd<Na<Ca<Al<Mg

◆ SUS310EHP(Extra High Purity)*を用いた腐食試験

→ Cr(III)を含む試験溶液中でのSUS310EHPの腐食速度を測定

表4 供試材(SUS310EHP)の化学成分組成 (wt%/B: ppm)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	O	N	B
0.0006	<0.01	<0.01	0.0004	0.0002	21.7	24.5	<0.01	0.0057	0.0013	0.10

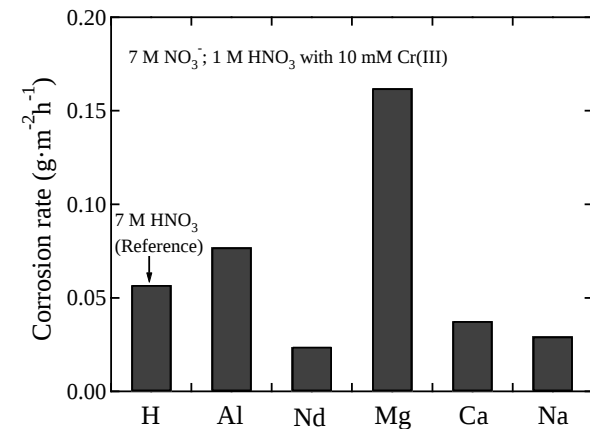


図3 硝酸塩及びCr(III)を含む沸騰硝酸溶液中でのSUS310EHPの腐食速度(試験時間: 200 h)

※SUS310EHP: 鋼中の不純物元素濃度を低減し、耐粒界腐食性を高めた次世代のステンレス鋼

➢ 硝酸マグネシウム、硝酸アルミニウムを含む1 M HNO₃溶液では、硝酸塩を含まない7 M HNO₃よりも腐食速度が増加

➢ 腐食速度の順はCr(VI)の生成速度の順と一致
Nd<Na<Ca<Al<Mg

◆ 電気化学試験

→ 各試験溶液中でのSUS310EHP及びPtの分極測定を実施

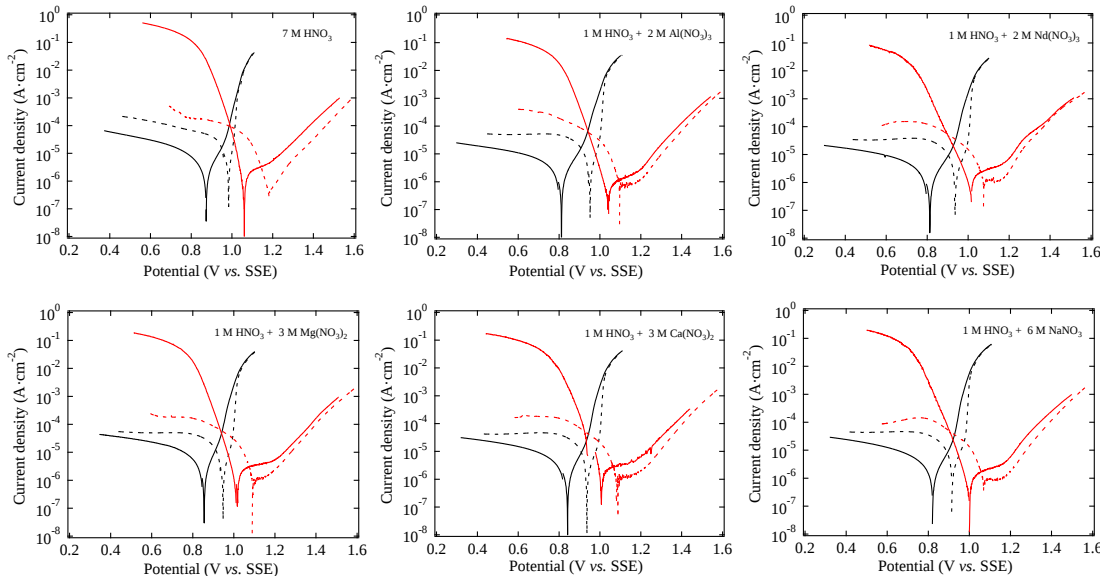


図4 SUS310EHP及びPtの分極曲線

(黒色: SUS310EHP, 赤色: Pt, 実線: Cr添加なし、破線: Cr(VI) 10 mM添加, 温度: 沸点, 走査速度: 1 mV s⁻¹)

➢ SUS310EHP: Cr(VI)の添加によりカソード電流密度が増加、腐食電位上昇

➢ Pt: Cr(VI)の添加によりカソード、アノード電流密度が低下、REDOX電位上昇

結論

- 硝酸濃度が低い場合でも、特定の高濃度硝酸塩を含む沸騰硝酸溶液中ではCr(III)→Cr(VI)への酸化反応が加速され、ステンレス鋼の腐食を加速する。
- 腐食速度の増加は、Cr(VI)の生成によりステンレス鋼界面でのカソード反応が活性化することによる。
- Cr酸化反応の加速作用は、硝酸塩の種類(カチオン)によって異なる。
- Cr(VI)の生成速度の順：Nd<Na<Ca<Al<Mg

ホウケイ酸ガラスへの酸化モリブデンの溶解に関する研究

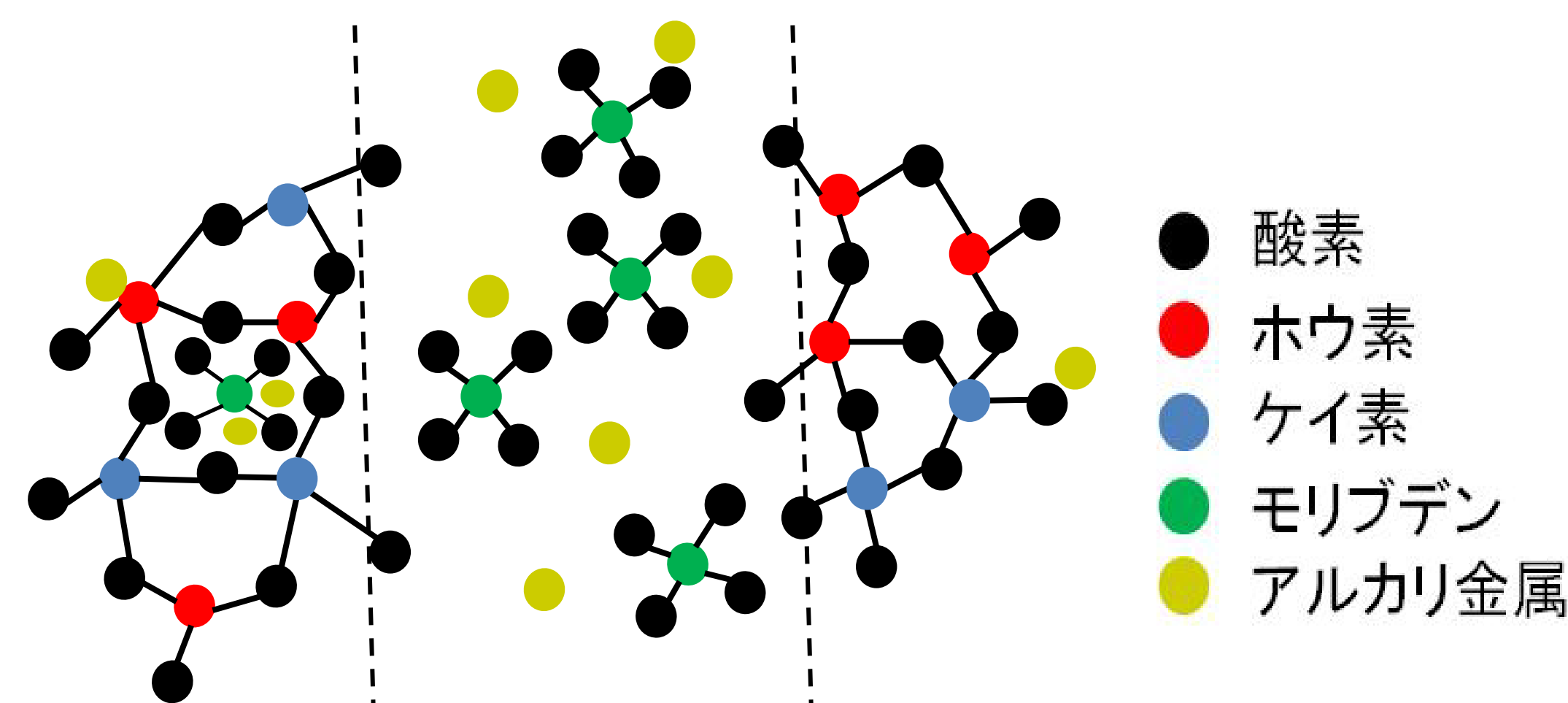
名古屋大学大学院 工学研究科 藤井 宏治, 太田 祐希, 澤田 佳代, 杉山 貴彦, 榎田 洋一

背景

高レベル放射性廃液にはモリブデンが含まれている。ガラス固化の際にホウケイ酸ガラスへ溶解度以上に添加された場合、水溶性のモリブデン酸塩を形成し分相する^[1]。

モリブデン酸塩の分相による問題点

- 放射性セシウム等と水溶性のモリブデン酸塩を形成する
放射性核種の溶出の原因となる
- 相分離したモリブデンを含む部分はガラス相と異なる溶解挙動を示す
調和溶解による従来の浸出モデルが適応できなくなる



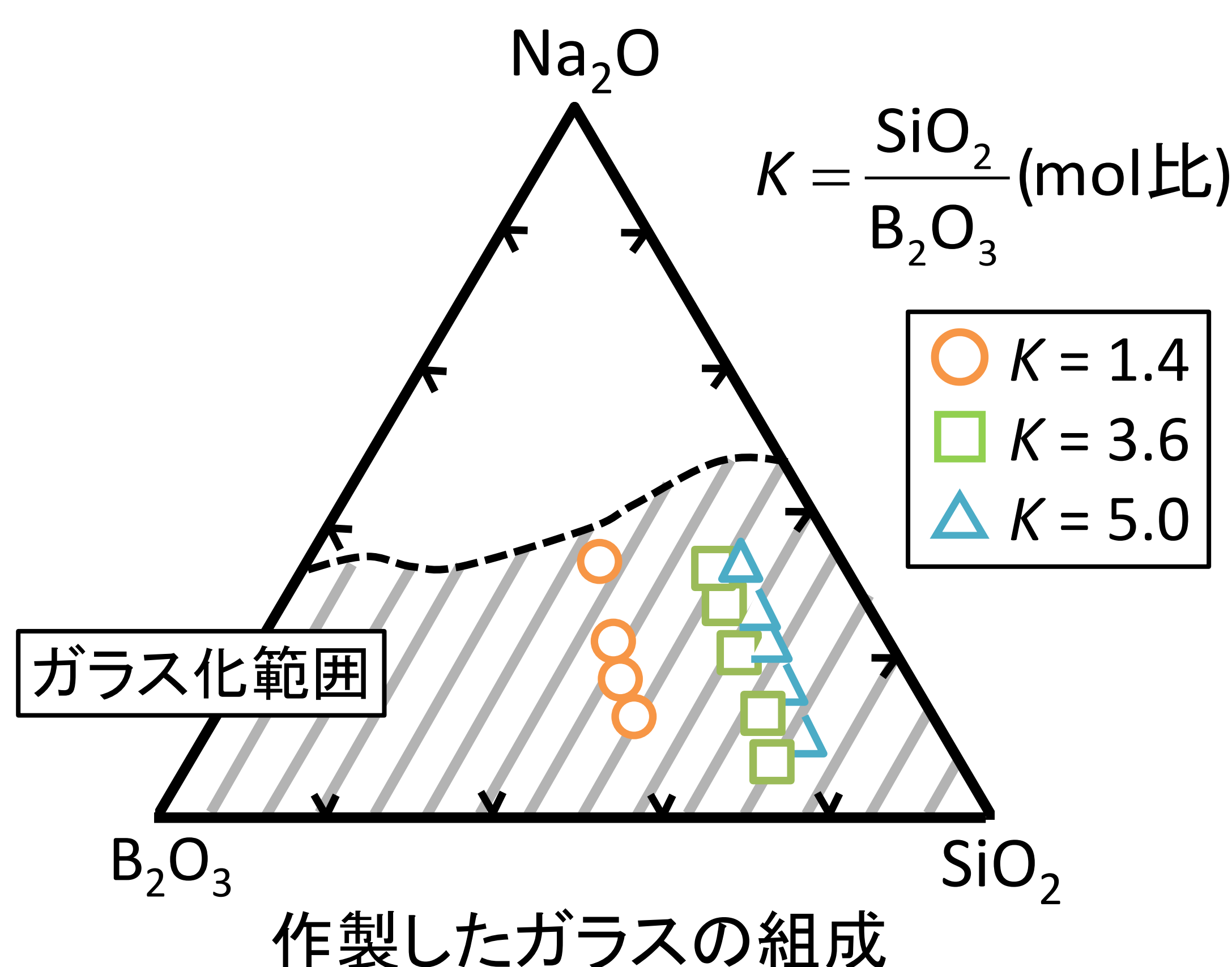
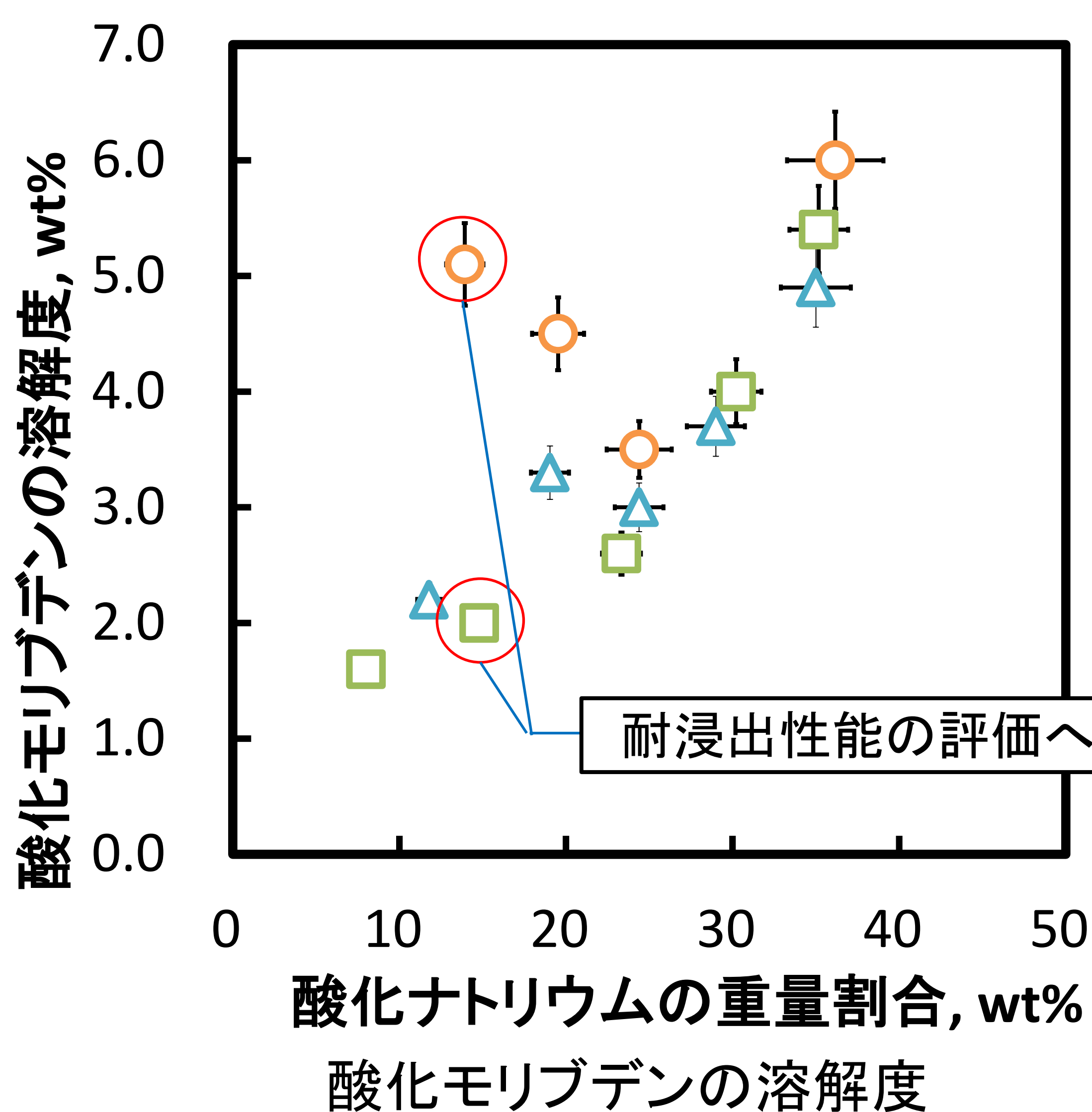
分相したガラスの二次元モデルによる概略図

ガラス固化体の製造にはモリブデン酸塩の分相制御が不可欠である。

研究目的

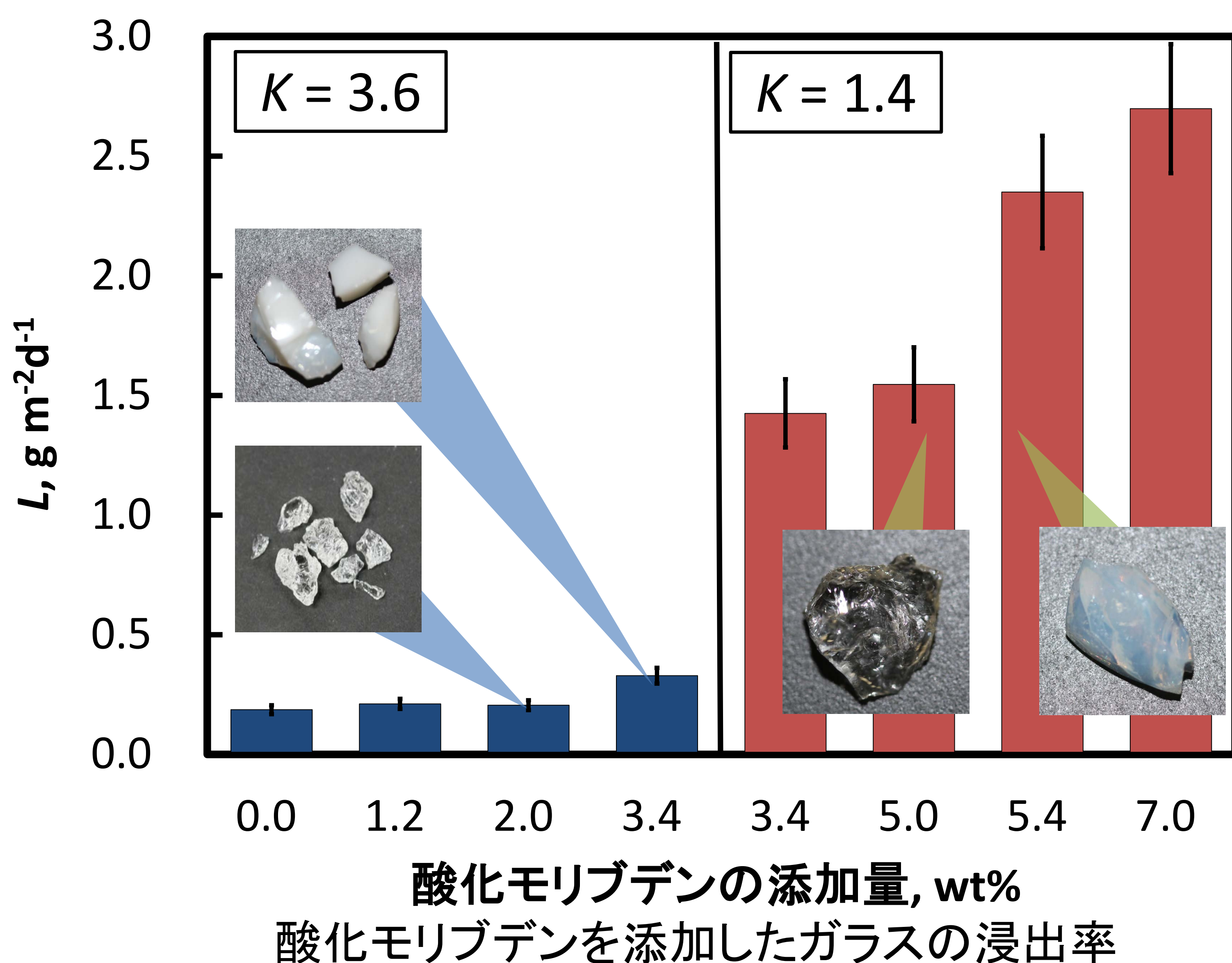
- ガラス組成と酸化モリブデンの溶解度の関係を明らかにする
- 酸化モリブデンを含有したホウケイ酸ガラスの耐浸出性能を評価する

酸化モリブデンの溶解度



酸化物の酸性度^[2] $\text{MoO}_3 > \text{B}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{Na}_2\text{O}$
塩基性の Na_2O の含有量が大きいと
酸性の MoO_3 の溶解度が大きくなる

ガラスの耐浸出性能



浸出率 L , $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$

$$L = \frac{m_0 - m_1}{S \times t}$$

m_0 : 浸出試験前のガラス試料の質量, g

m_1 : 浸出試験後のガラス試料の質量, g

S : ガラス試料の表面積, m^2

t : 経過日数, day

酸化モリブデン含有率が5.0 wt%であるガラス($K = 1.4$, 14 wt% Na_2O)はガラス固化体組成のガラス($K = 3.6$, 15 wt% Na_2O , 2.0 wt% MoO_3)と比較して浸出率は約8倍悪化した。

結論

$K = 3.6$, 5.0のガラスの酸化モリブデンの溶解度は酸化ナトリウム含有率の増加に伴い増加した。一方, $K = 1.4$ のガラスにおいて酸化モリブデンの溶解度は Na_2O 含有率の増加に伴い一旦減少し, 23 wt%を超えると増加した。酸化モリブデン含有率が5.0 wt%である $K = 1.4$, 14 wt% Na_2O のガラスはガラス固化体組成のガラスと比較して浸出率は約8倍悪化した。

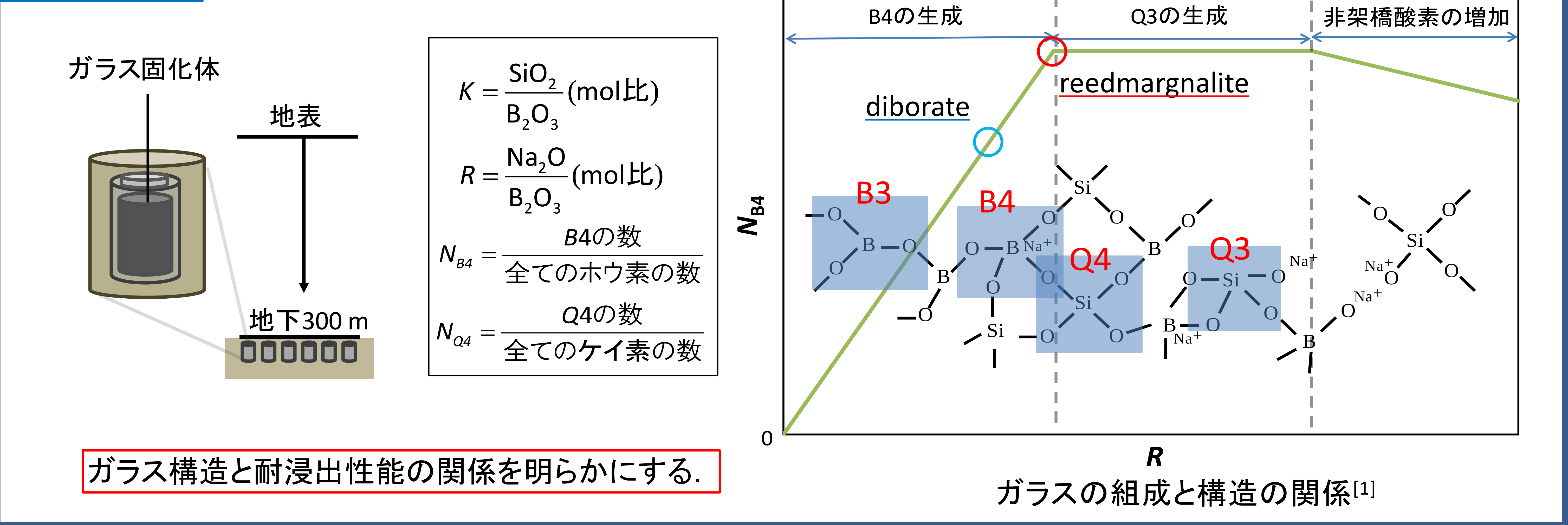
参考文献

- [1] D. Caurant et al., J. Nucl. Mater., **396**, 94-101 (2010).
- [2] T. Maekawa, Annu. J. Eng., **8**, 1-15 (2009).

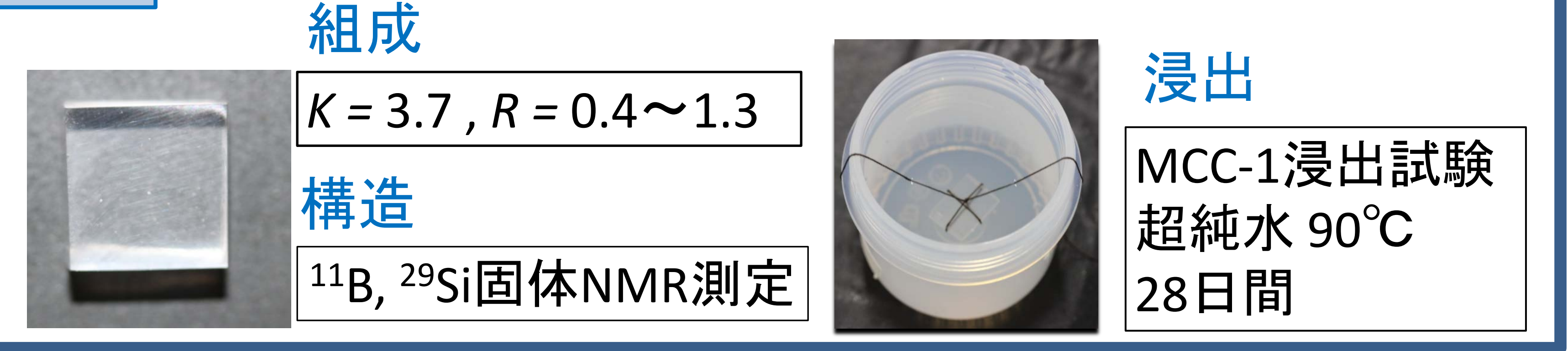
ホウケイ酸ガラスの構造と浸出率の関係

名古屋大学大学院 工学研究科 ○太田 祐希 藤井 宏治 澤田 佳代 杉山 貴彦 榎田 洋一

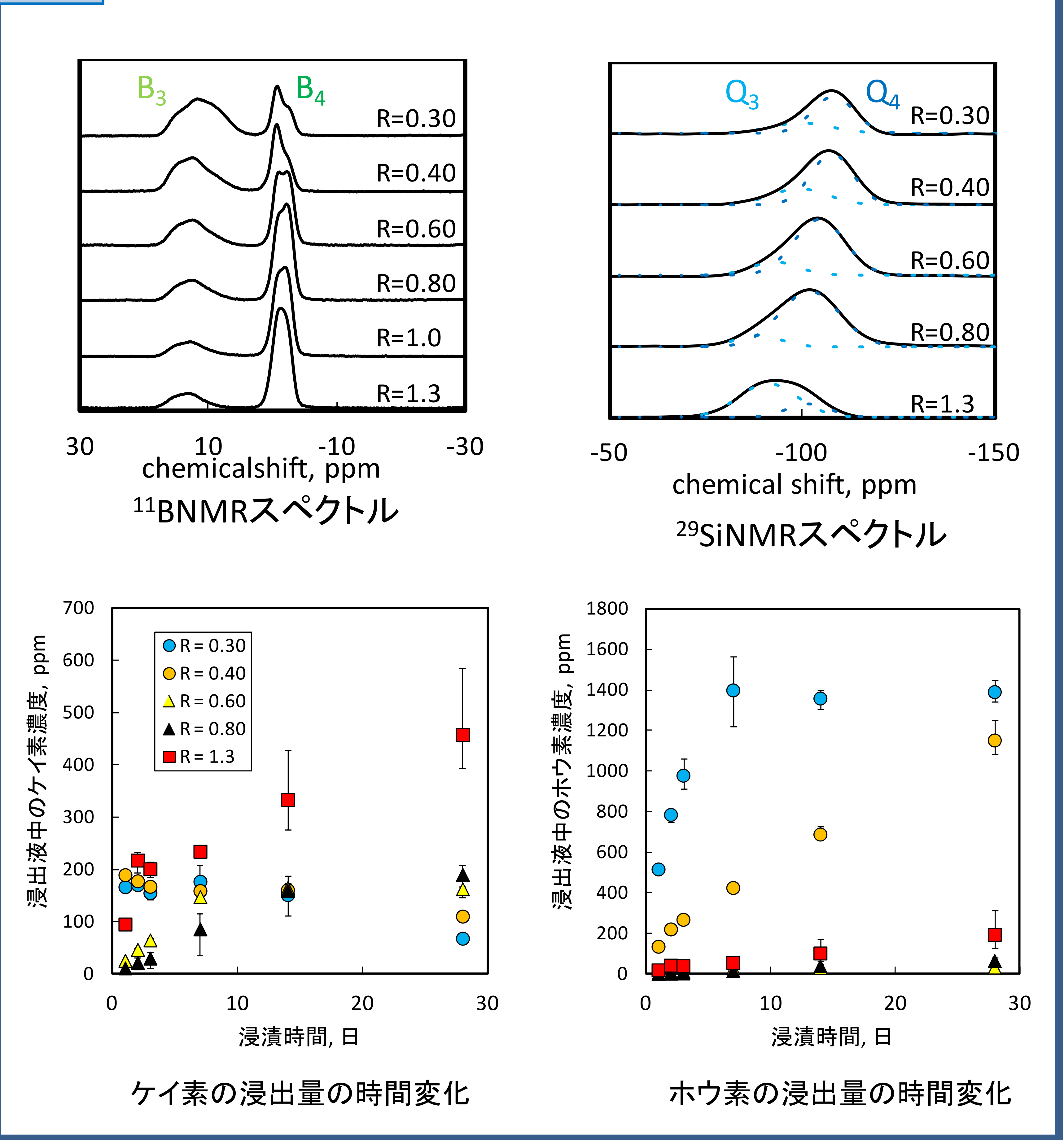
背景と目的



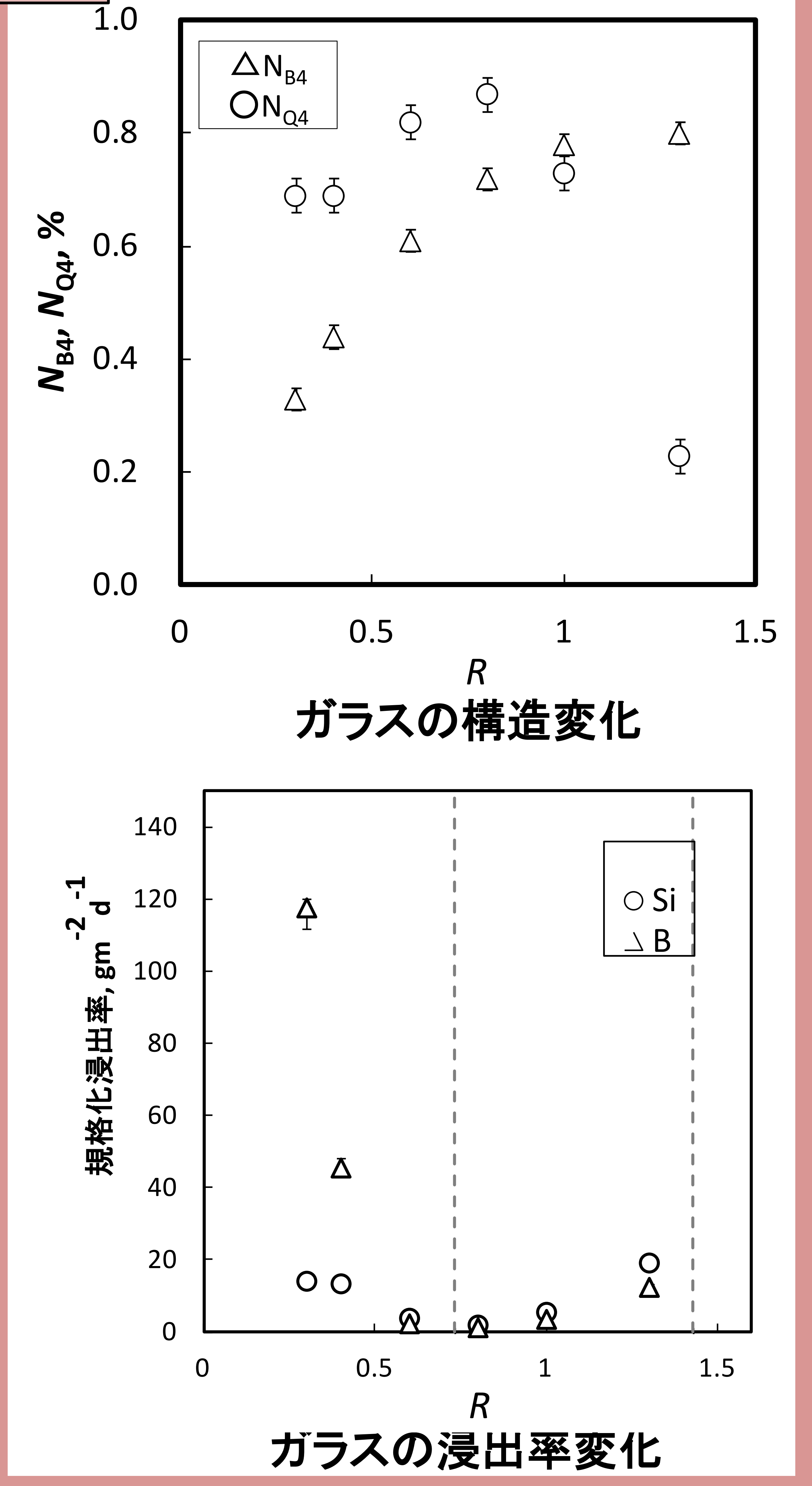
実験



結果



考察



まとめ

ガラスの構造が変化するRと浸出率の極小値をとるRとが一致した。
ガラス構造に影響を与える組成変化と浸出率に関係があることが示唆された。



仮焼層における模擬高レベル廃液の熱分解反応速度モデルの構築

(東工大・原子炉研¹, 日本原燃²) ○川合 康太¹, 福田 達弥¹, 中野 義夫¹, 竹下 健二¹
三浦 吉幸², 兼平 憲男²

研究背景

□ ガラス固化プロセス～仮焼層～

- 仮焼層
- 溶融ガラス表層で形成される, ガラス原料と高レベル廃液の混合物から成る層
 - プロセス全体の熱収支へ影響
例) 溶融ガラスからの放熱を抑制
 - ガラスの構造形成に影響

仮焼層内現象の把握が重要

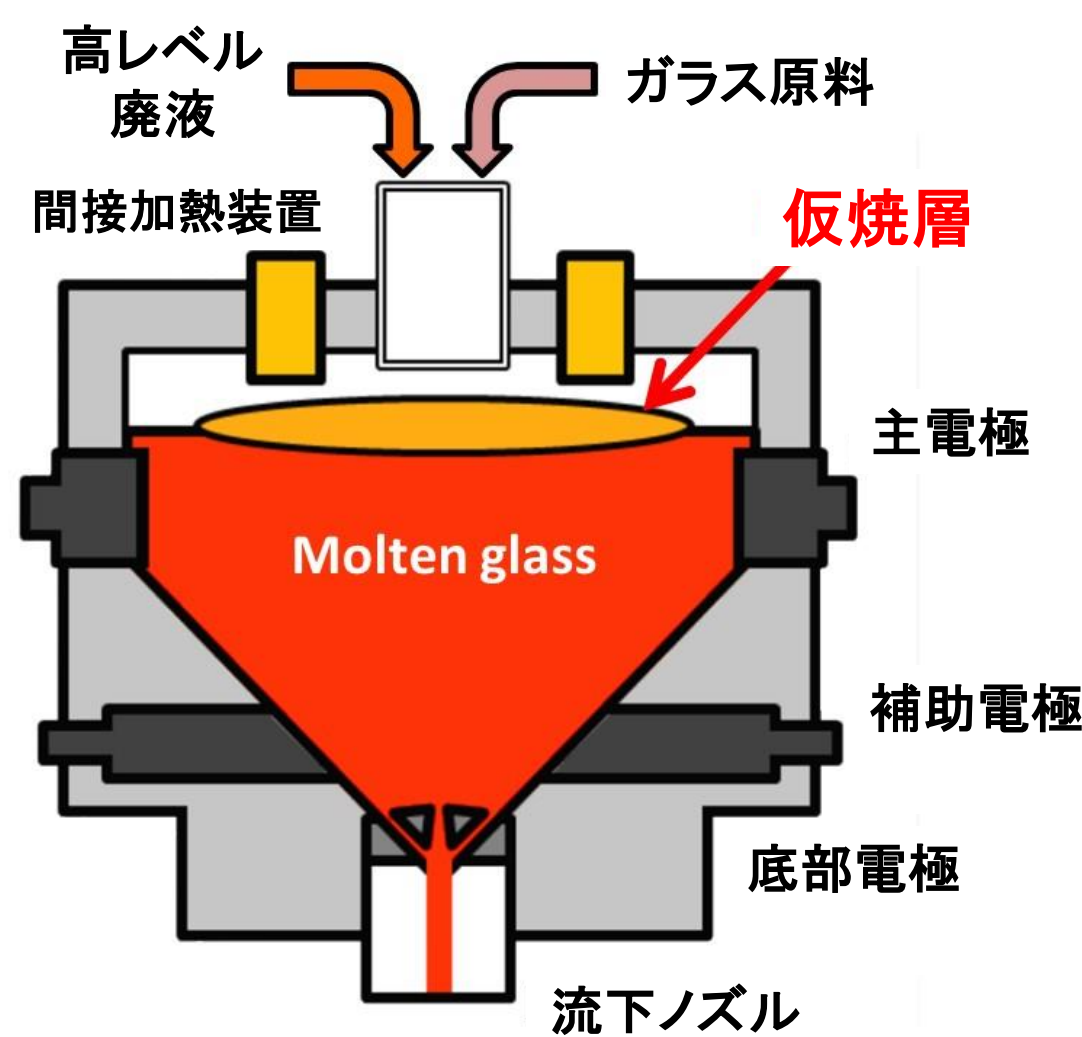
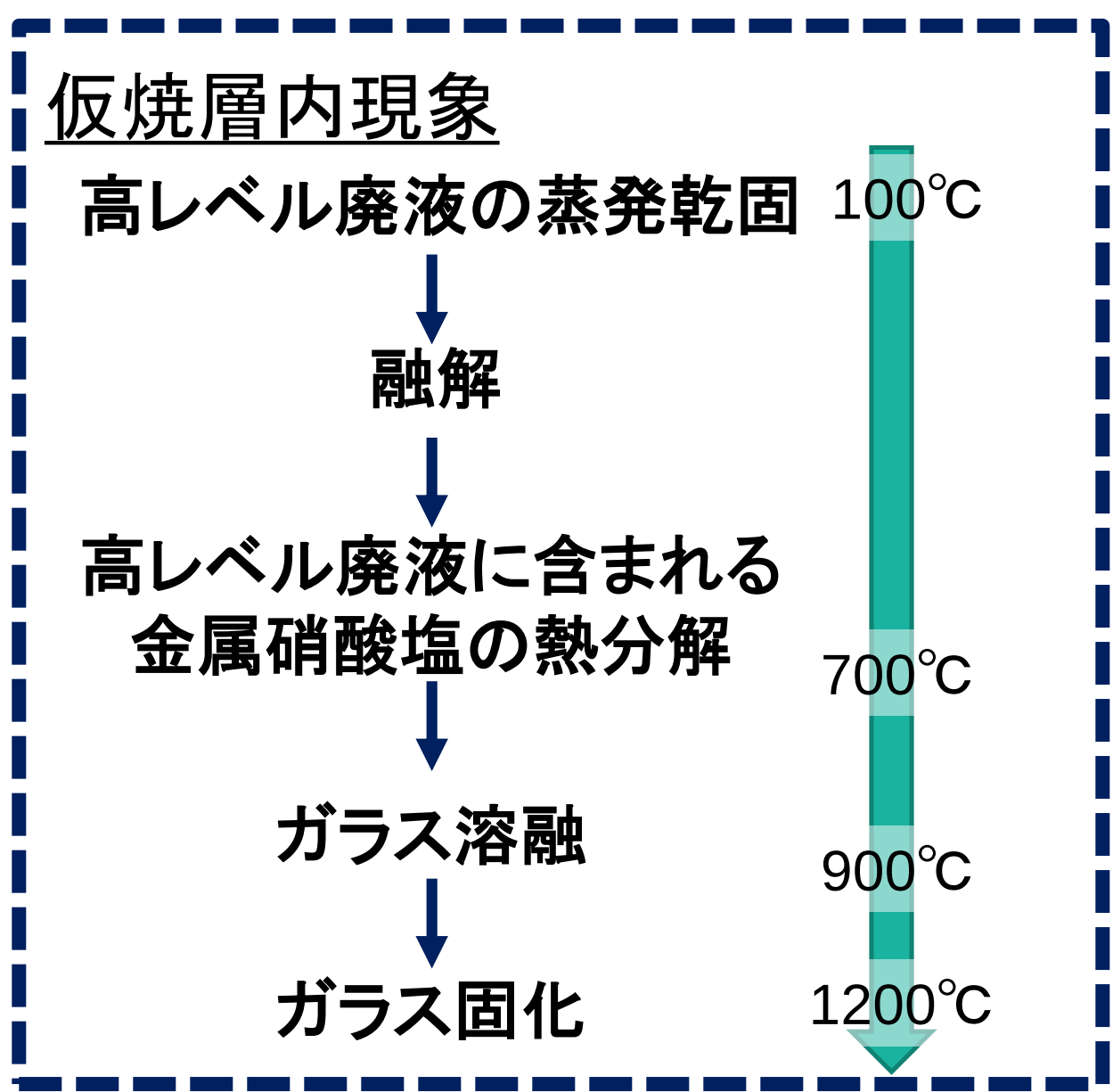


図. ガラス溶融炉模式図



□ 高レベル廃液

- 30種類以上の化学種が含まれている

表. 軽水炉の使用済燃料処理によって生成される高レベル廃液の組成 (燃焼度28GWd/t)

金属種	金属イオン濃度[g/L]	金属種	金属イオン濃度[g/L]	金属種	金属イオン濃度[g/L]	金属種	金属イオン濃度[g/L]
Na	30.37	La	2.61	Rb	0.62	Gd	0.22
Mo	8.74	Pr	2.31	Cr	0.56	Pu	0.15
Zr	8.4	U	2.29	Eu	0.39	Cm	0.07
Nd	8.11	Te	2.17	Ni	0.38	Pm	0.05
Ce	4.96	Np	1.8	Ag	0.34	Al	-
Cs	4.87	Sm	1.74	Cd	0.34		
Ru	4.83	Sr	1.67	In	0.34		
Ba	3.38	Te	1.23	Sn	0.34		
Fe	3.19	Y	0.99	Sb	0.34		
Pd	2.93	Rh	0.76	Am	0.32		

出典: 再処理プロセス・化学ハンドブック

- 高レベル廃液の熱分解～反応温度vs反応速度～

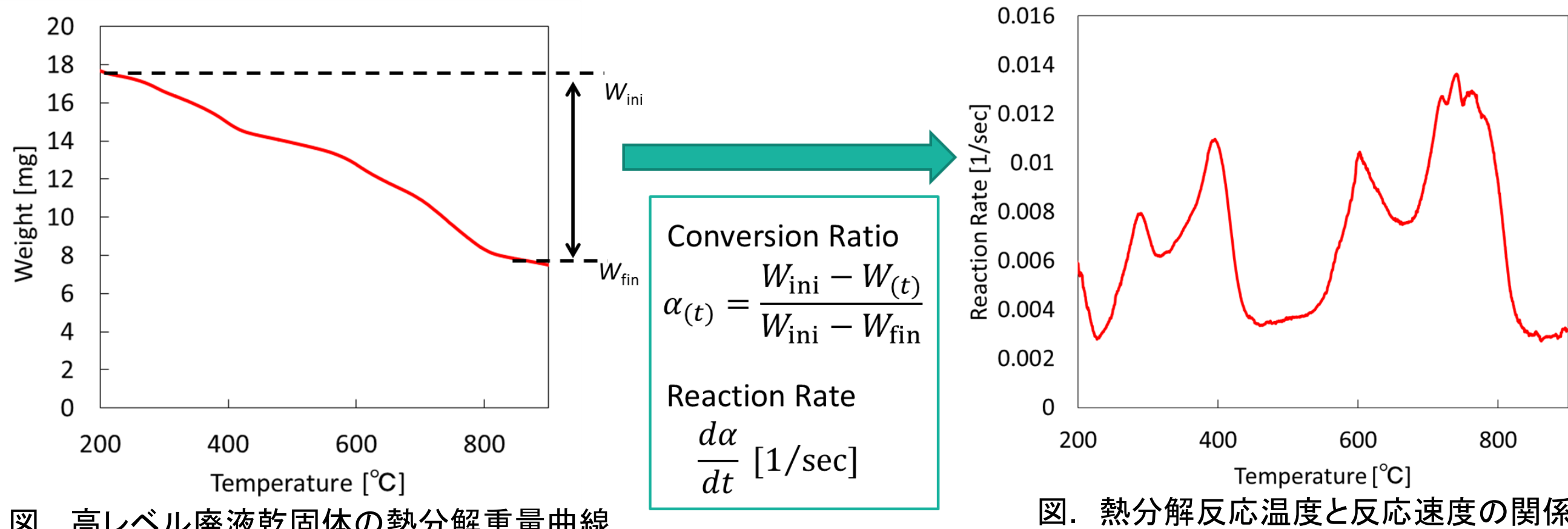


図. 高レベル廃液乾燥固体の熱分解重量曲線

図. 熱分解反応温度と反応速度の関係

複雑な熱分解挙動の定量的評価が必要

研究目的

仮焼層で生じる高レベル廃液の熱分解反応モデル構築

研究内容および解析手法

- (1) 12種類の主要硝酸塩について速度解析を実施
- (2) 12種類の主要硝酸塩それぞれの存在割合を考慮し, 重ね合わせを実施
- (3) 模擬高レベル廃液乾燥固体の熱分解挙動と重ね合わせ結果と比較

● 昇温過程における硝酸塩熱分解反応速度解析

一般的な反応速度式は次式で表される

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

熱重量分析では、一定の昇温速度 β [°C/min]で試料を加熱する

$$T = T_0 + \beta t \quad (3)$$

式(1),(3)より、

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta} f(\alpha) \quad (4)$$

また、式(2),(4)より、

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (5)$$

式(5)を温度 T_0 ($\alpha=0$)から任意の温度 T ($\alpha=\alpha_T$)まで積分する

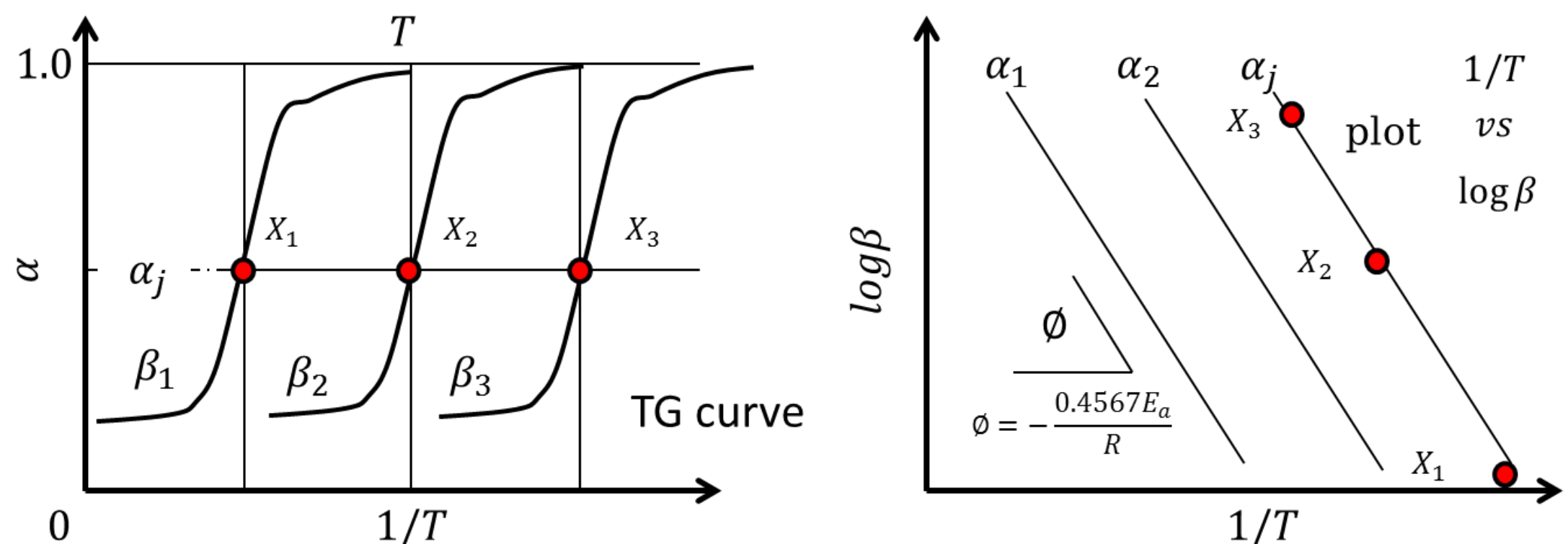
$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_T} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \dots = \frac{A}{\beta} \cdot \frac{E_a}{R} p(x) \quad (6)$$

$$\therefore \beta = \frac{AE_a}{Rg(\alpha)} p(x) \quad (7)$$

これらより、式(7)を両対数で表すと以下のようなになる

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{Rg(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (8)$$

$$\therefore \alpha \equiv \text{const} \Rightarrow \log \beta = \text{const} - 0.4567 \cdot \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$



式(9)より

$$E_a = -\frac{R\phi}{0.4567} \quad (10)$$

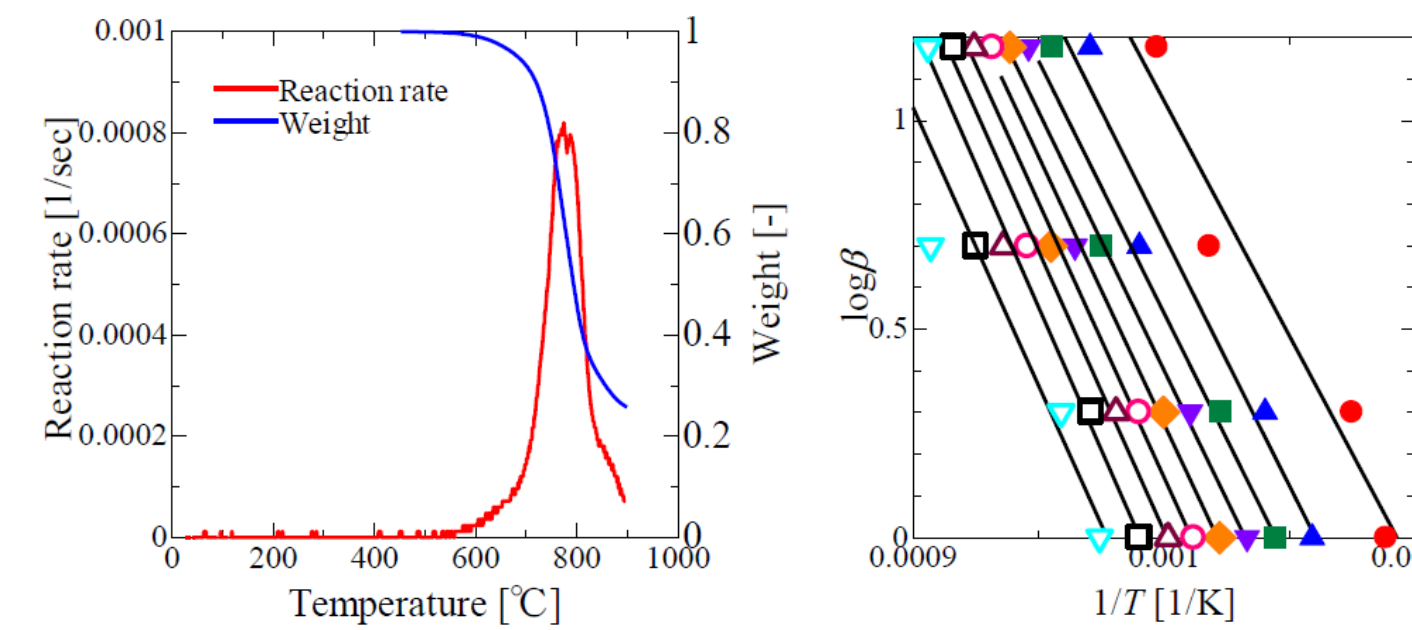
この解析手法は、以下の条件を満たす場合に適用することが可能である

1. 反応が単一である系
2. 対象となる温度域において、反応機構が同一である

結果および考察

(1) 各硝酸塩の反応速度解析

例) 亜硝酸ナトリウムの熱分解 ($\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}$)



反応速度解析結果より求めた亜硝酸ナトリウムの見かけ上の反応速度式

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3.26 \times 10^8 e^{-\frac{225 \times 1000}{8.314T}} \times (1-\alpha)^{\frac{1}{\text{sec}}}$$

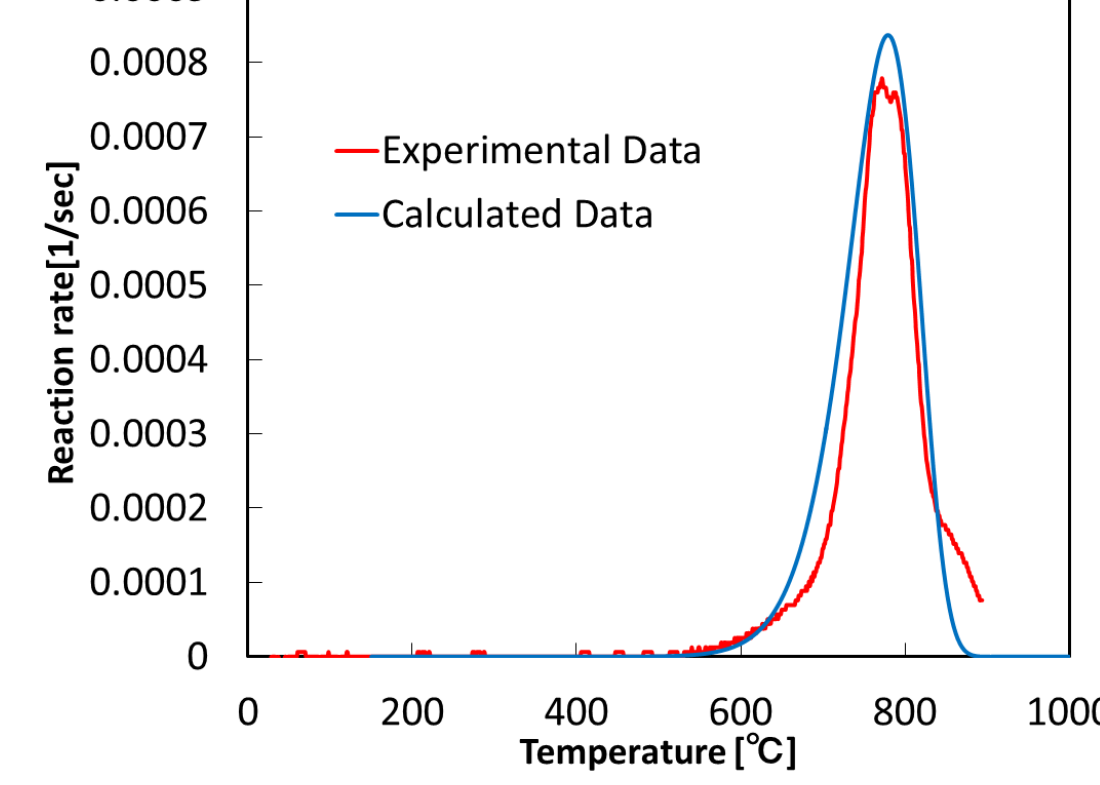
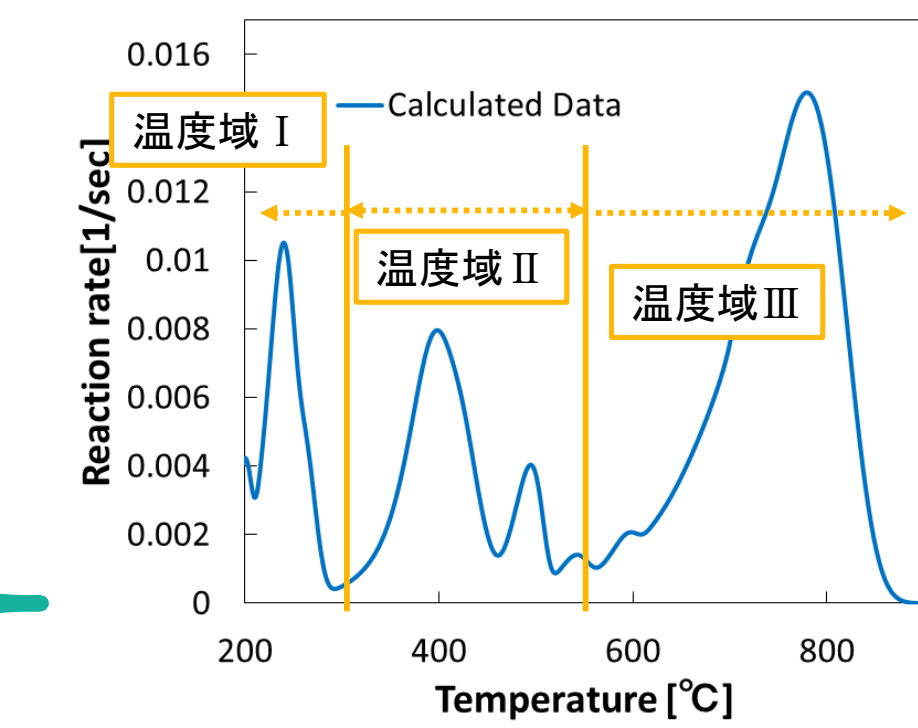
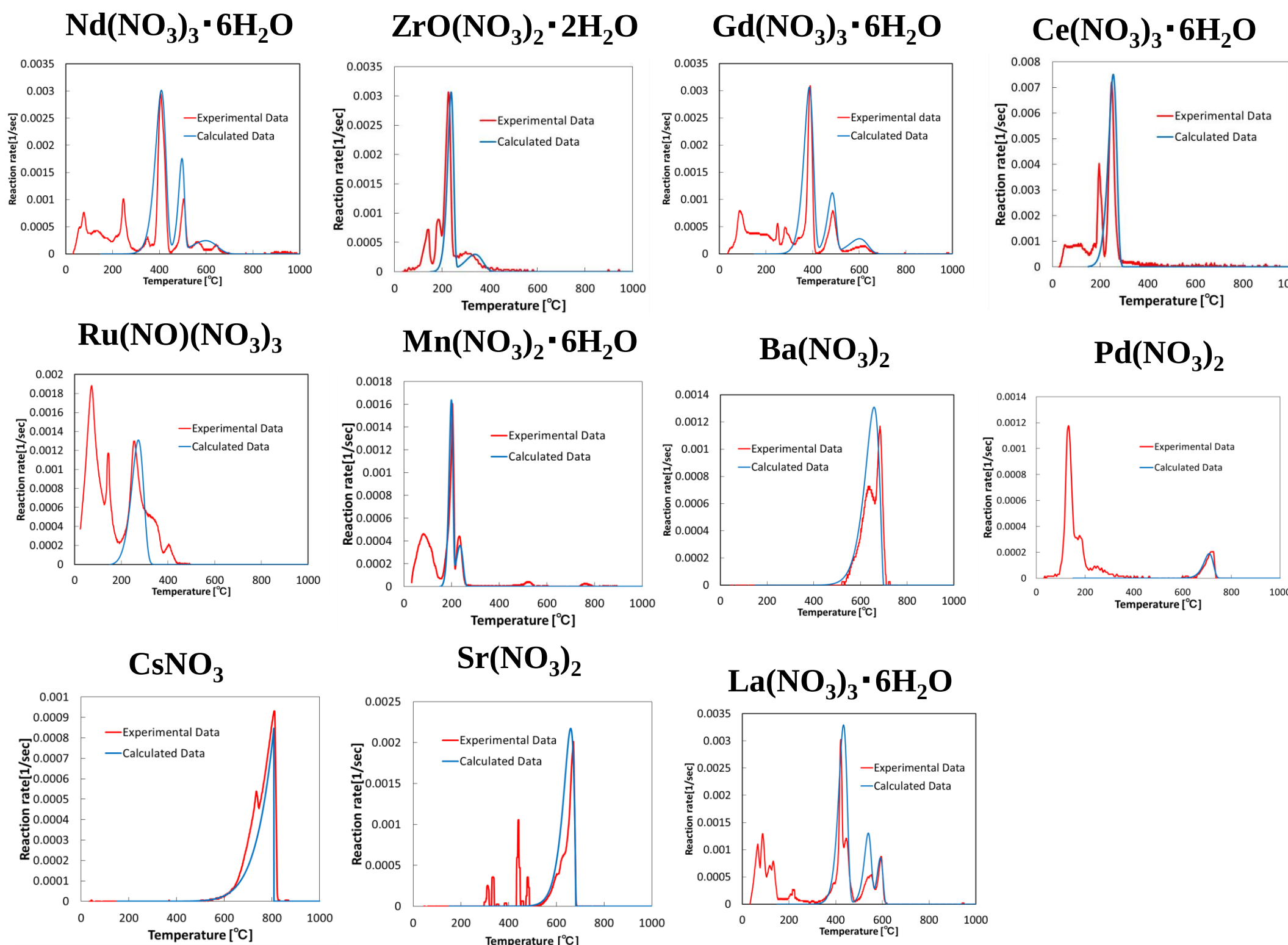


図. 亜硝酸ナトリウムの熱分解挙動

11種類の主要硝酸塩の反応速度解析



温度域
I : Mn, Fe, Zr, Ru, Ce
II : Ln (La, Nd, Gd)
III : Na, Sr, Pd, Cs, Ba

(2)(3) 模擬高レベル廃液 (sHLLW) の熱分解反応シミュレーション

表. 模擬高レベル廃液組成 (主要11種類抜粋)

元素	濃度 [mol/L]
Na	1.005
Nd	6.15E-02
Gd	3.64E-02
Ce	2.25E-02
Zr	5.12E-02
Mn	1.89E-02
Cs	3.58E-02
Sr	1.24E-02
Pd	1.55E-02
Ba	1.61E-02

$$\frac{d\alpha_{\text{HLLW}}}{dt} = \sum_i x_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_i: \text{硝酸塩 i の反応転化率} \\ x_i: \text{硝酸塩 i の組成} \end{array} \right.$$

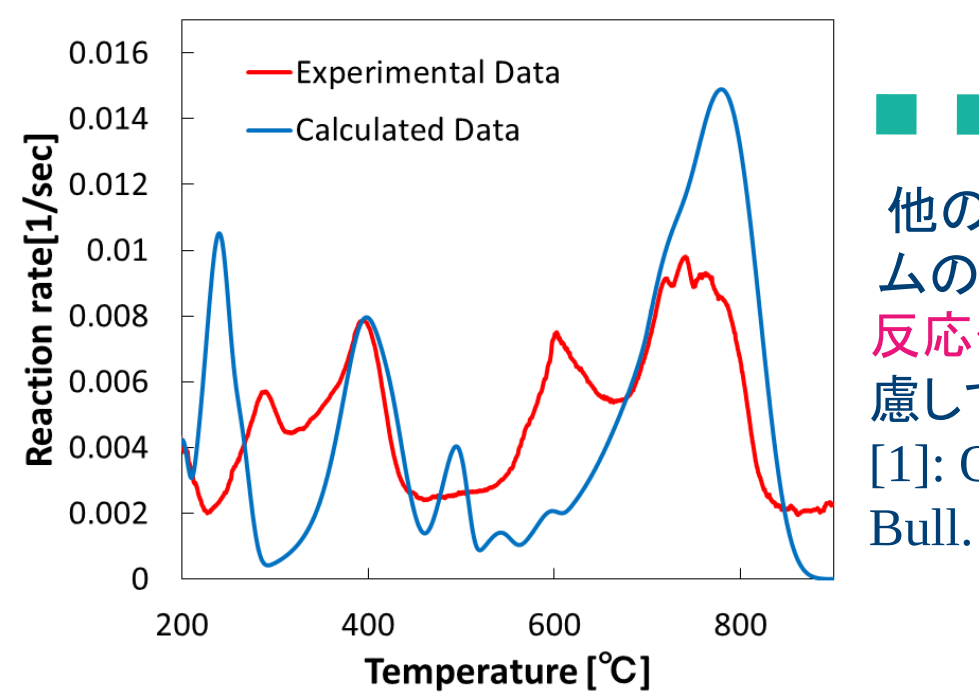
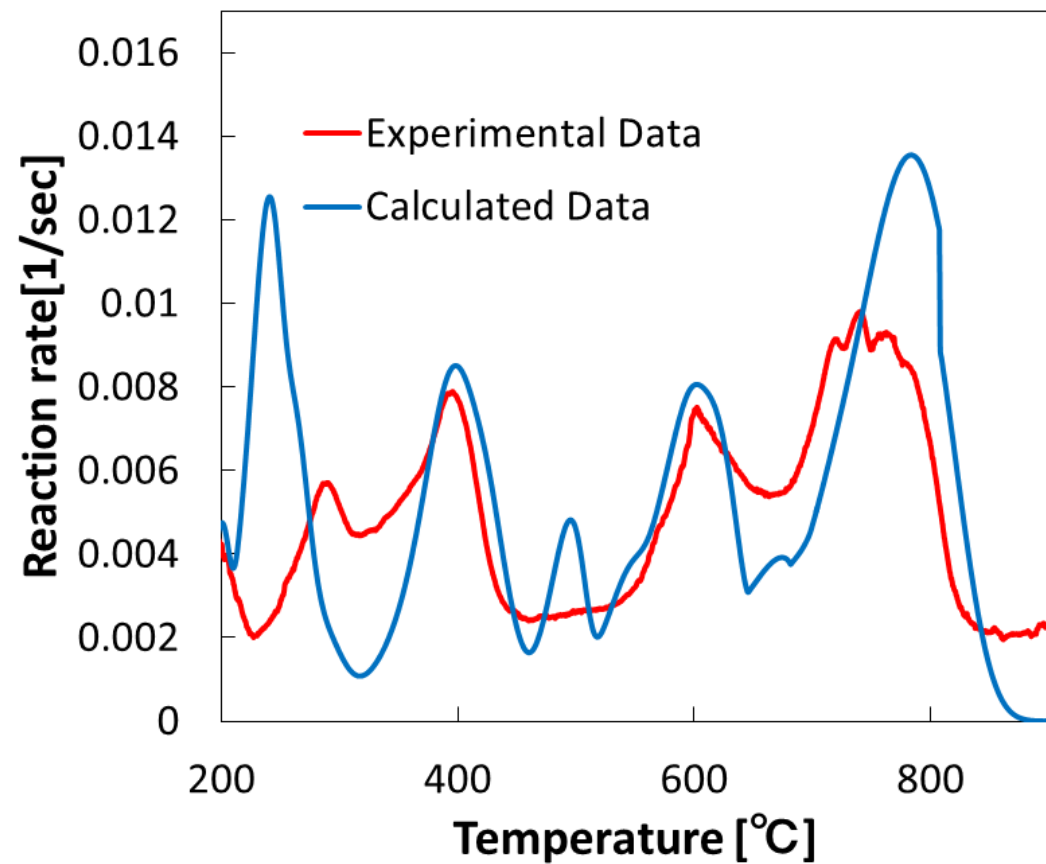


図. 模擬高レベル廃液乾燥固体の熱分解挙動 (赤線: 実測値, 青線: 重ね合わせ値)

模擬高レベル廃液の熱分解挙動の特徴を表現

他の物質との共存下にて、亜硝酸ナトリウムの熱分解反応促進が報告されている。^[1] 反応促進分 ($\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}$ の30%) を考慮して、再度重ね合わせを実施
[1]: O.Abe, T.Utsunomiya and Y.Hoshino, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 428-433, 1983



NaNO2の一部が界面効果により反応促進していると考えられる

結言

- 硝酸塩単成分の重ね合わせにより、模擬高レベル廃液乾燥固体の熱分解挙動の特徴を表現した。以上よりsHLLW中における各硝酸塩間の相互作用は小さく、多くの硝酸塩は独立に反応していると考えられる。
- 一方、亜硝酸ナトリウムはsHLLWに含まれる他の物質と反応して、反応促進している可能性があり、今後の検討課題である。

謝辞

本報告は、経済産業省の補助により日本原燃(株)が実施した「使用済み燃料再処理事業高度化補助事業」で得られた成果の一部である



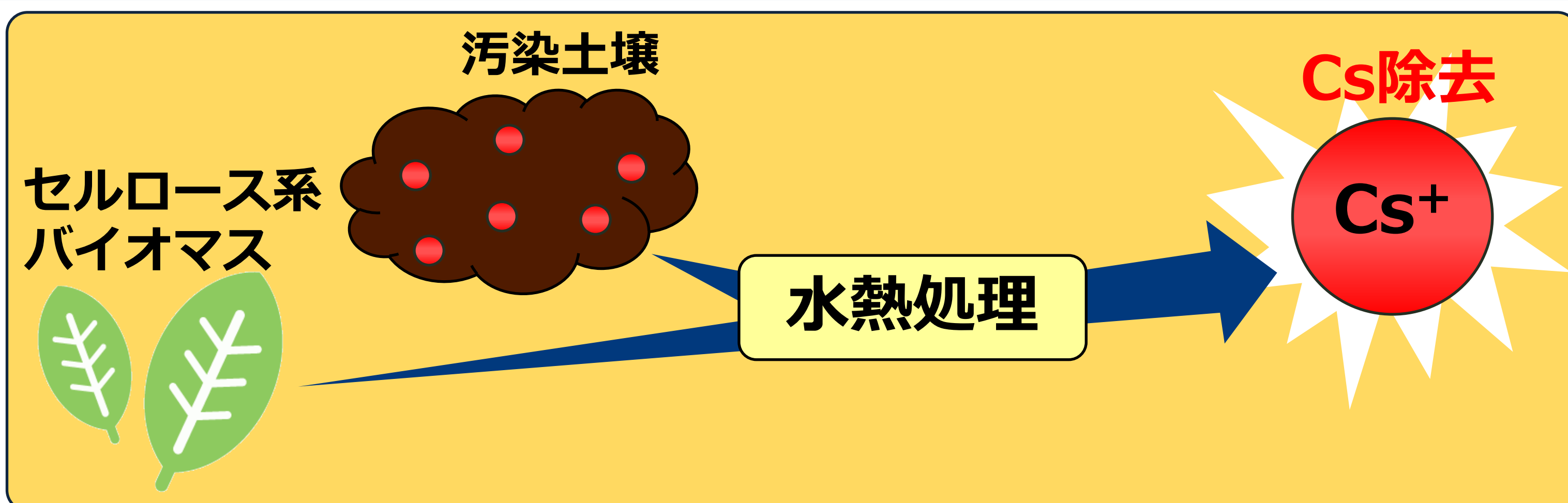
セルロース系バイオマスを用いた水熱処理による汚染土壌減容化手法の検討

(東工大原子炉研)○高塚伊万里 竹下健二

2015.1.16

第10回 再処理・リサイクル部会セミナー

背景・目的



福島の汚染土壌にはCsを強く固定した粘土鉱物が多く含まれている。粘土鉱物からのCs除去には**有機酸**による抽出が有効である。またセルロース系バイオマスを**水熱処理**すると有機酸を分解生成できる。これらを基に本研究では、**植物と水のみを用いた経済的かつ環境負荷の低いCs除去方法**を検討している。

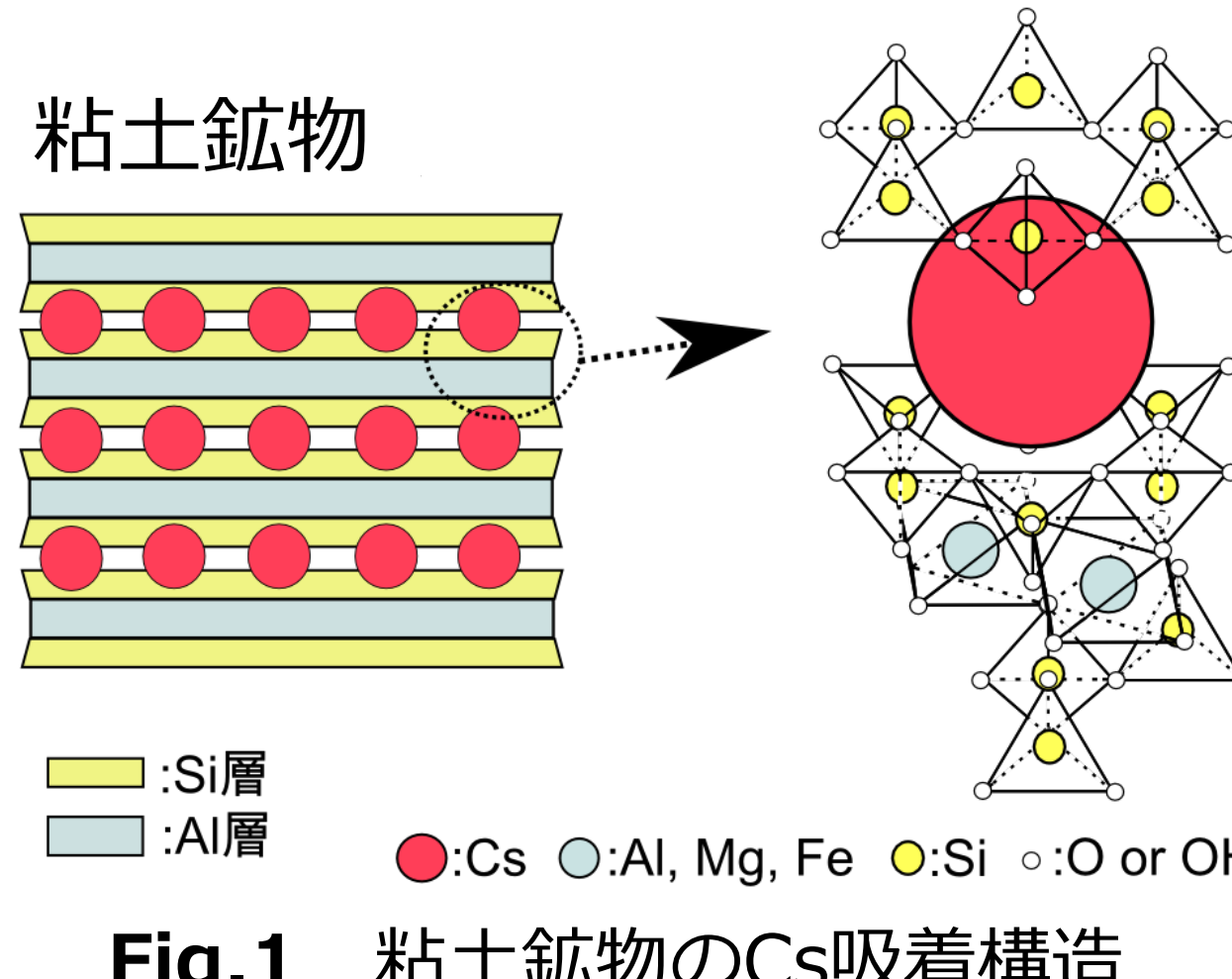


Fig.1 粘土鉱物のCs吸着構造

水熱処理とは？

高温高压で臨界点以下の条件において高いイオン積を持つ**亜臨界水**を利用

主に有機物を

分解・可溶化する手法

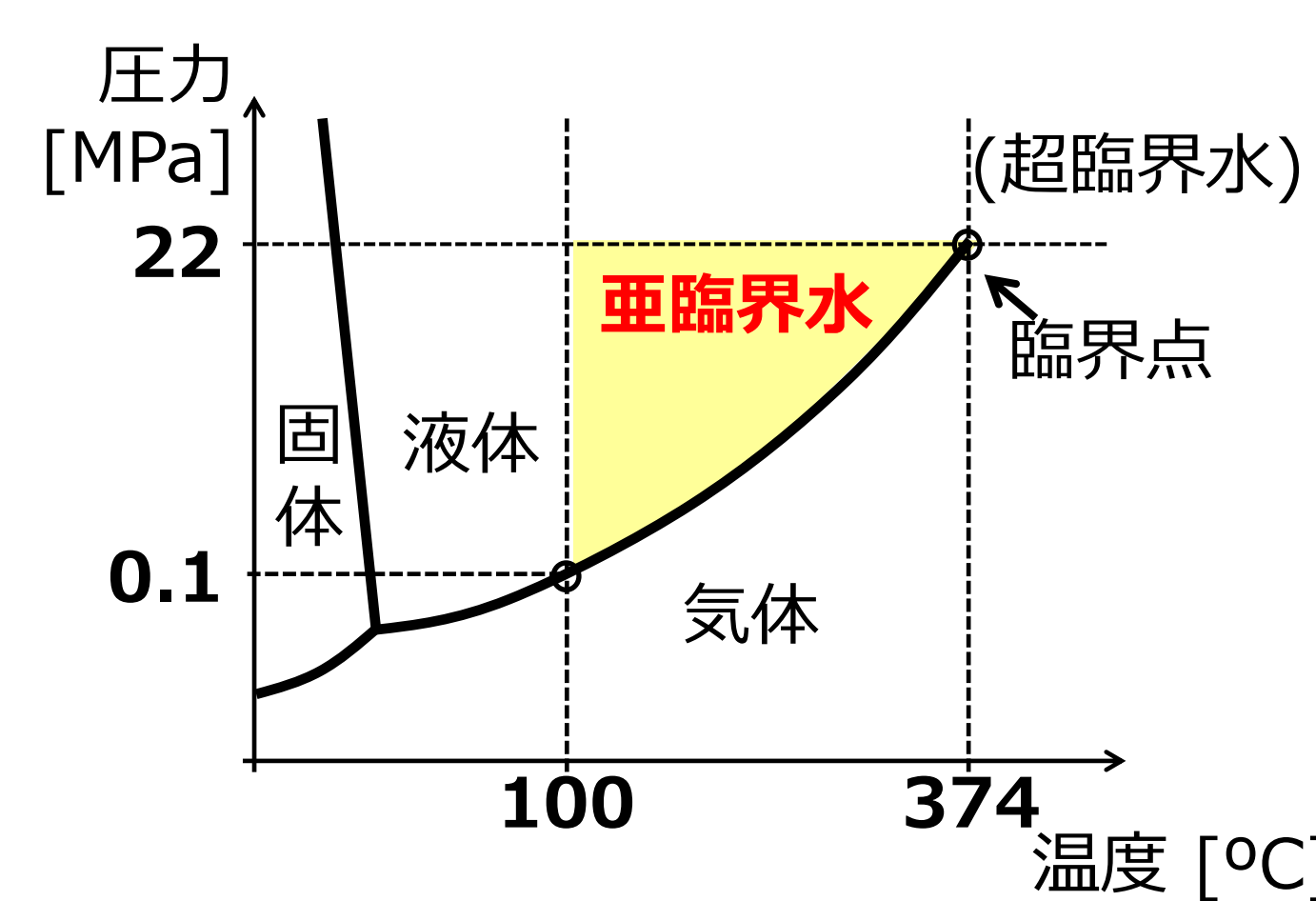
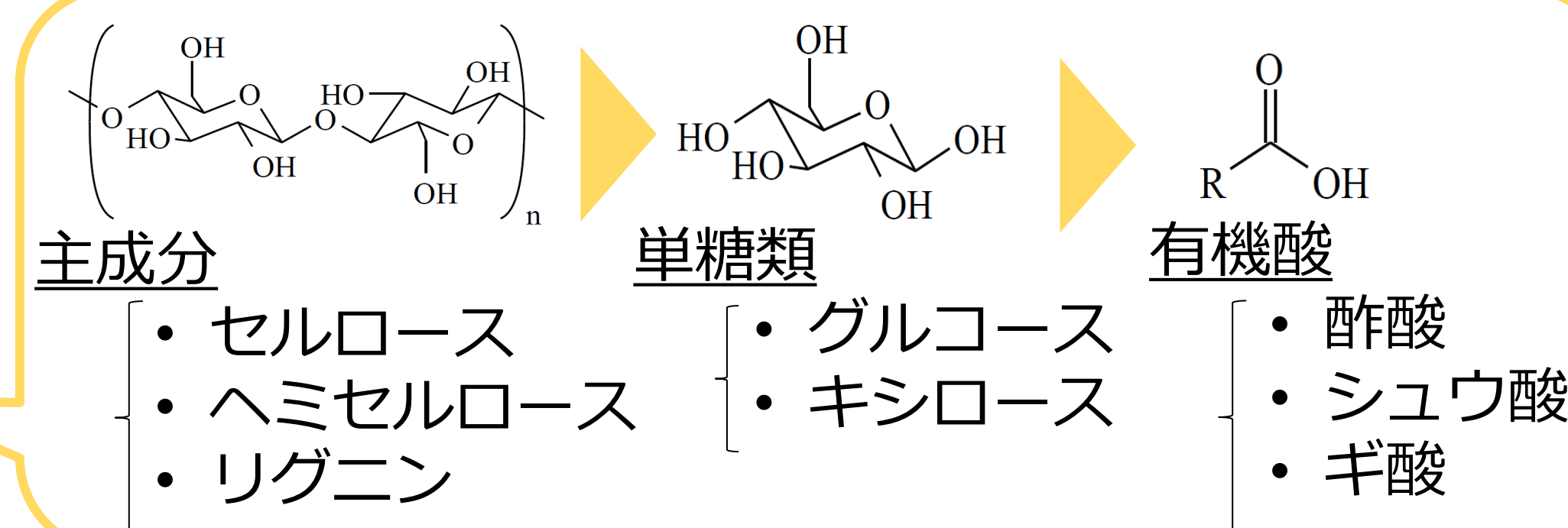


Fig.2 蒸気圧曲線

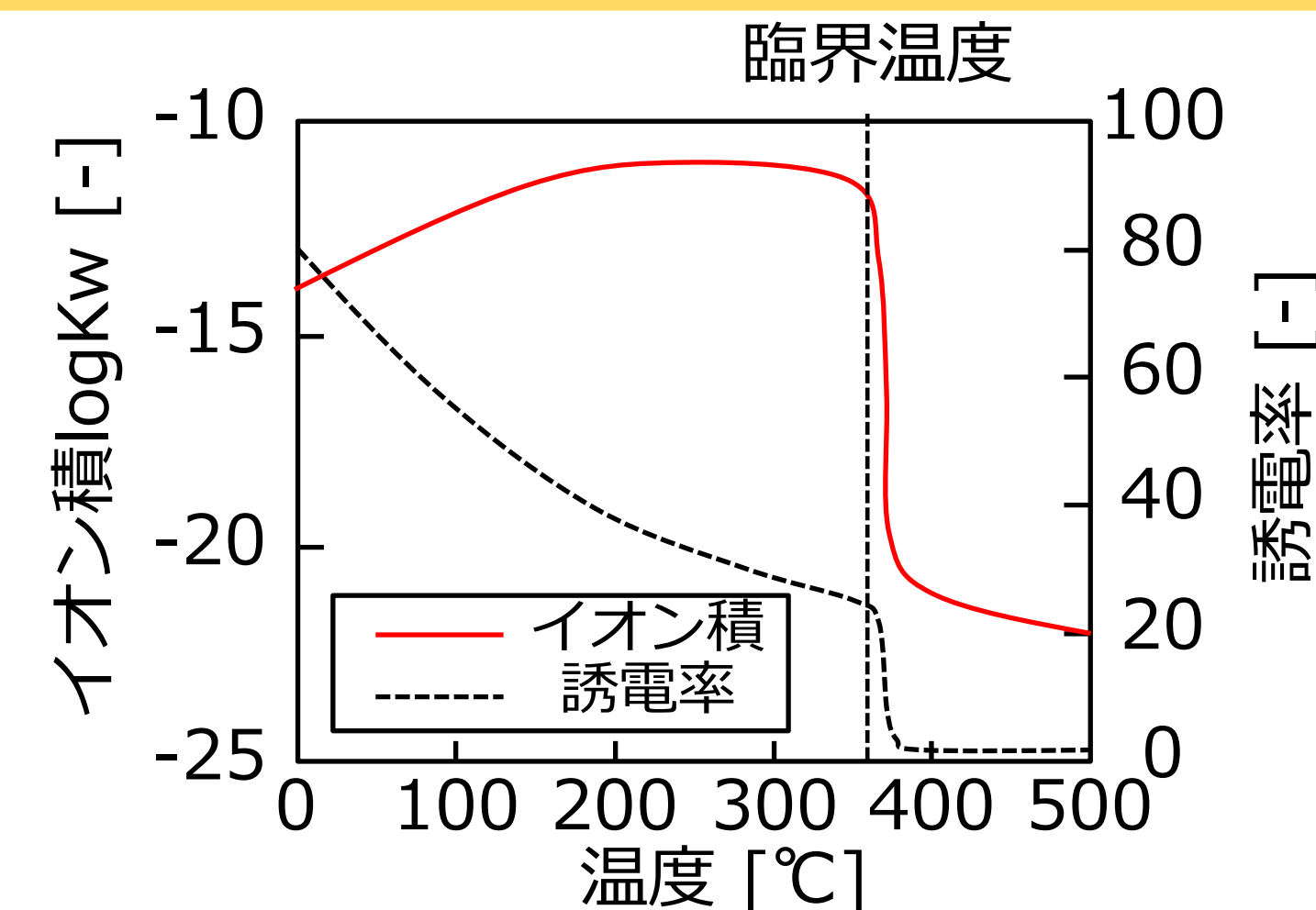
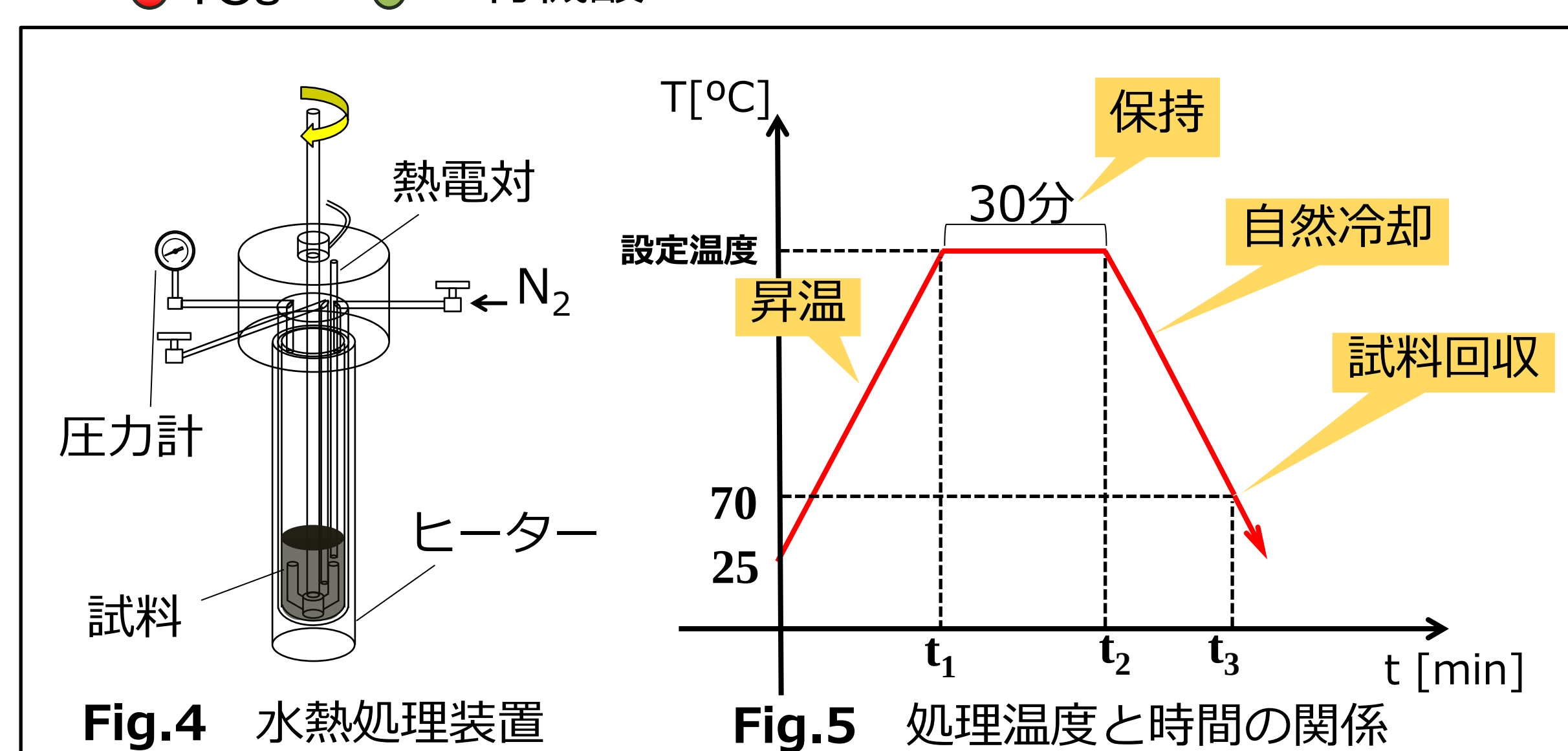
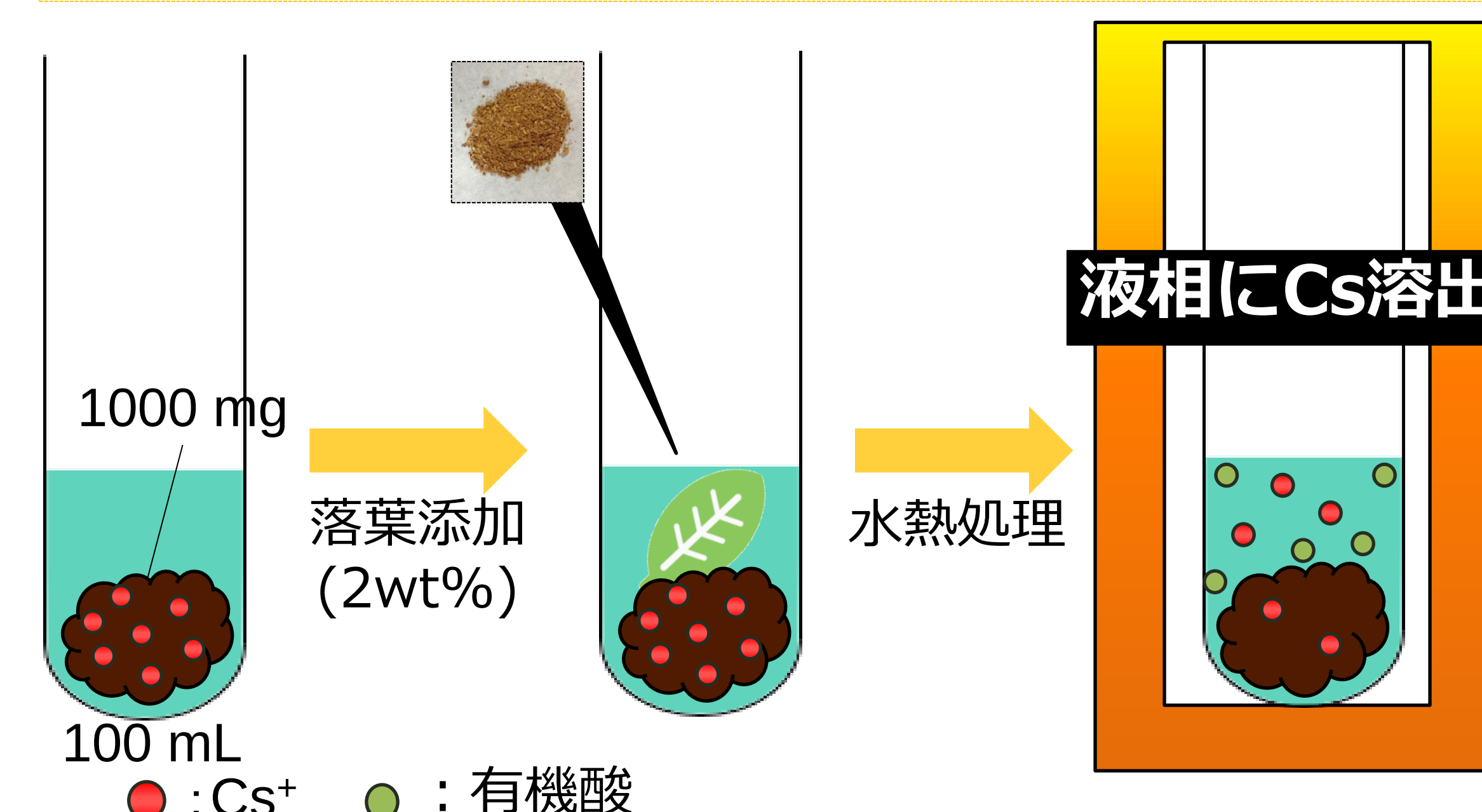


Fig.3 水のイオン積と誘電率の温度変化

方法と結果

バーミキュライト：南アフリカ産、100ppm CsCl 吸着済
セルロース系バイオマス：サクラの落葉(東工大内にて採取)



Cs除去効果の評価：

$$\text{脱離率(Desorption) [\%]} = \left(\frac{q_{Cs\text{int}} - q_{Cs}}{q_{Cs\text{int}}} \right) \times 100$$

q_{Cs} [mg-Cs/g-Vermiculite] : 水熱処理後のCs吸着量

$q_{Cs\text{int}}$ [mg-Cs/g-Vermiculite] : 水熱処理前のCs吸着量

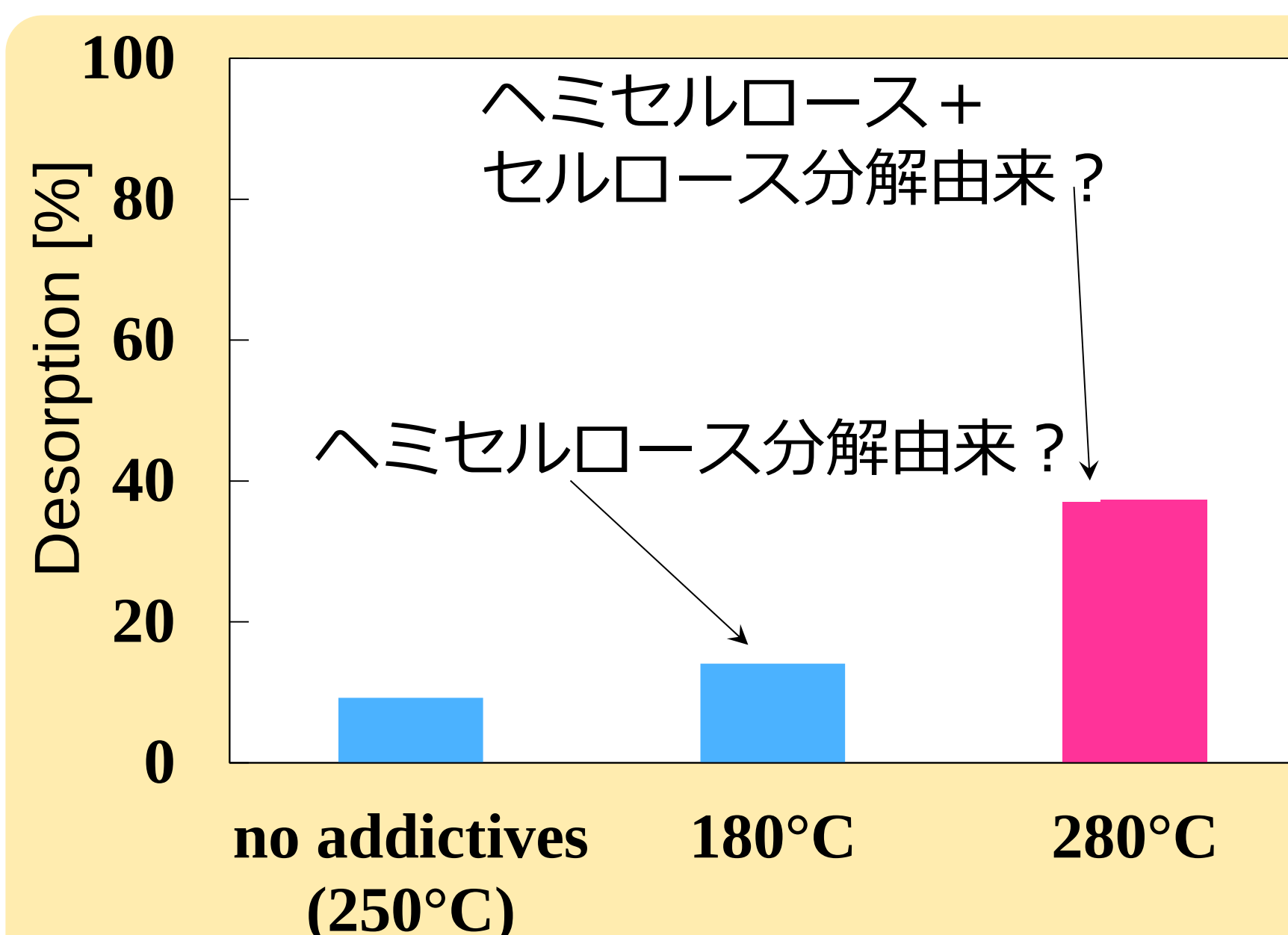


Fig.6 サクラの落葉添加による脱離率

温度に比例して脱離率向上

➢ 主成分の分解開始温度に依存
(ヘミセルロース180°C, セルロース230°C)

落葉を使ってCs除去可能

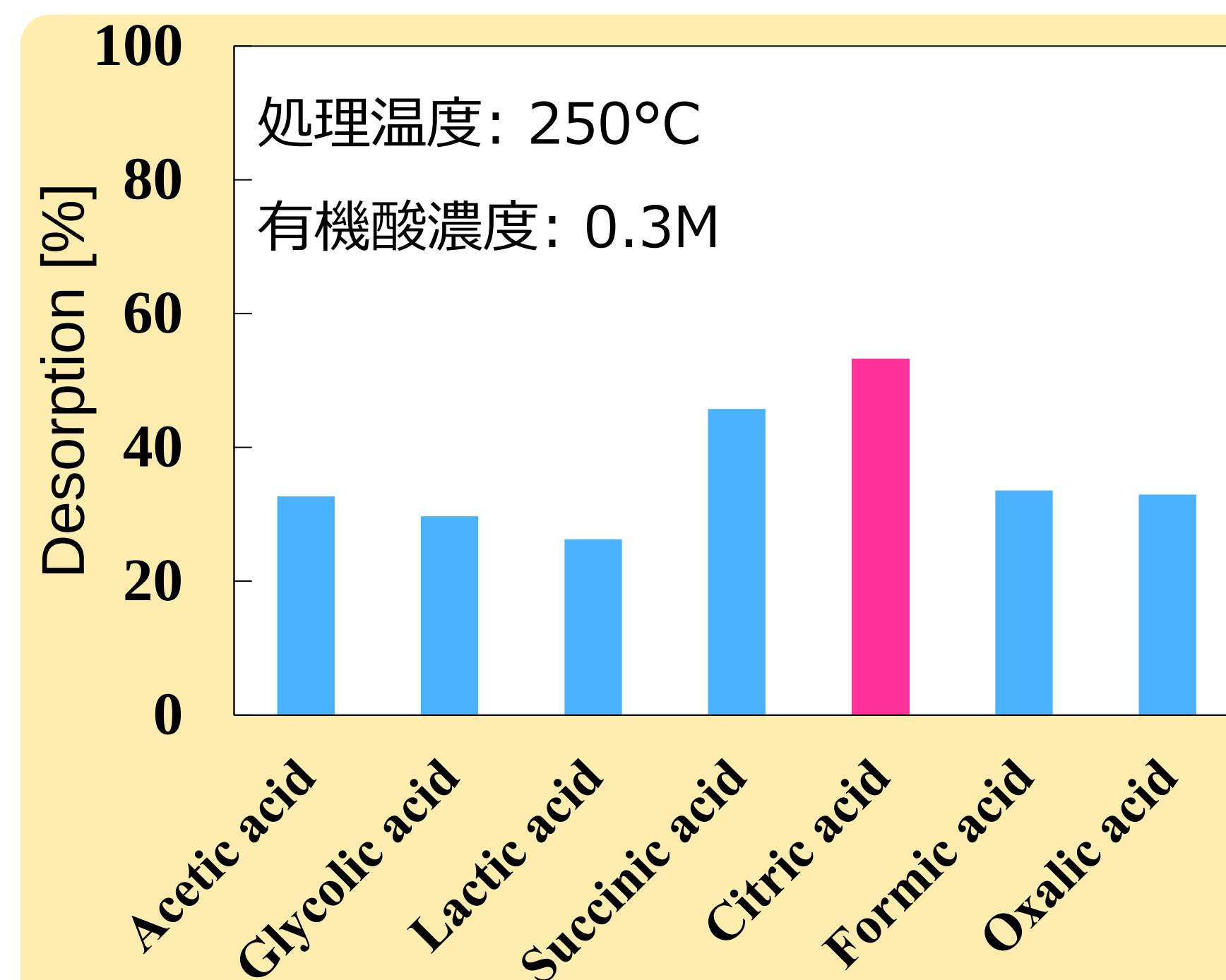


Fig.7 有機酸添加による脱離率

落葉分解により得られる有機酸を添加

各有機酸で異なる脱離率

➢ 熱耐性や錯形成のしやすさの違いによると考えられる

クエン酸で高い脱離率

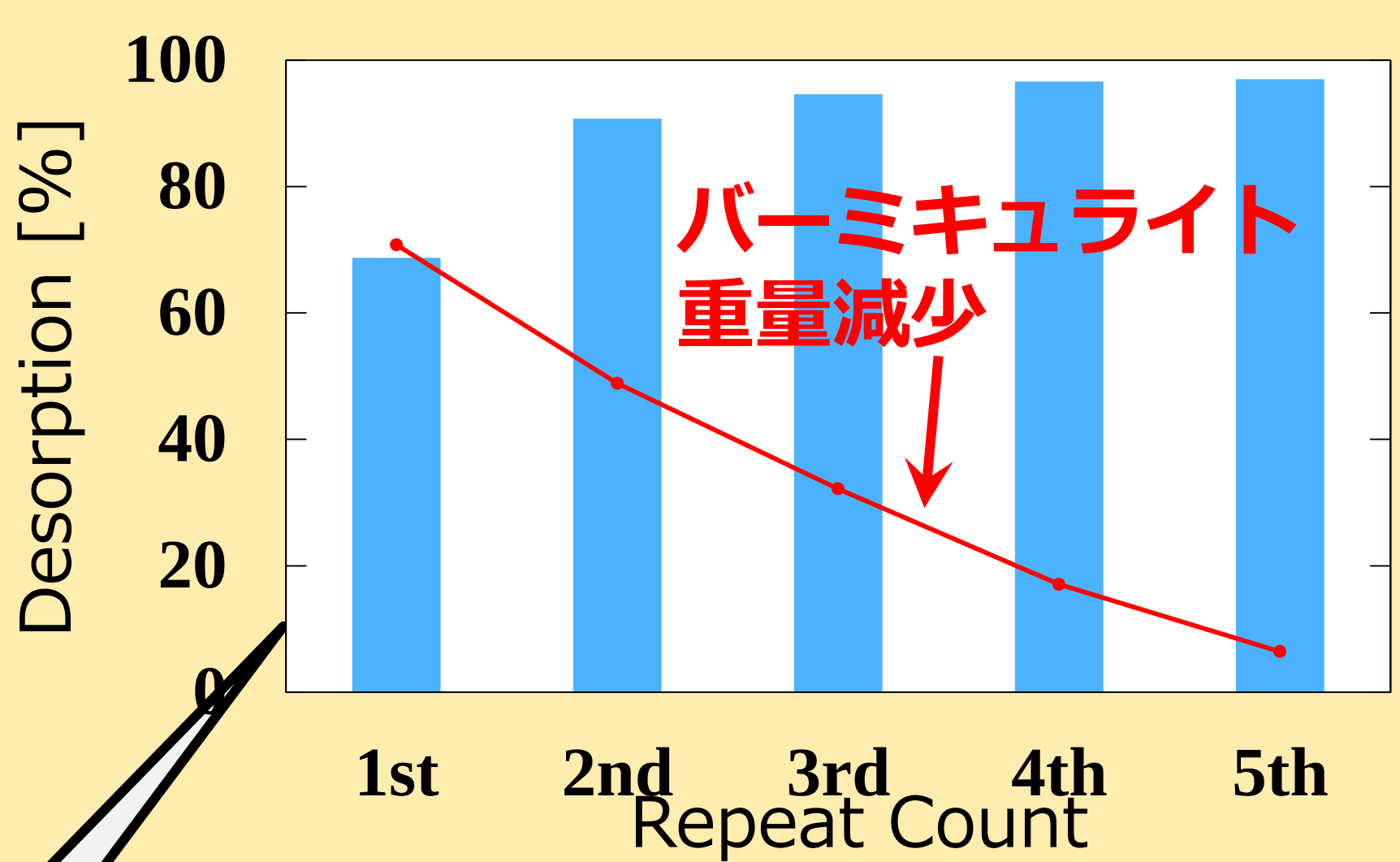


Fig.8 繰り返し水熱処理による脱離率

脱離率を更に向上させるため、クエン酸水溶液による水熱処理を5回繰り返した。

➢ 5回で97%のCsを除去

脱離率と反比例してバーミキュライト重量は減少

➢ バーミキュライト層構造の崩壊によるCs溶出が起きている可能性

水熱処理を繰り返すことで脱離率向上

【固相の分析】

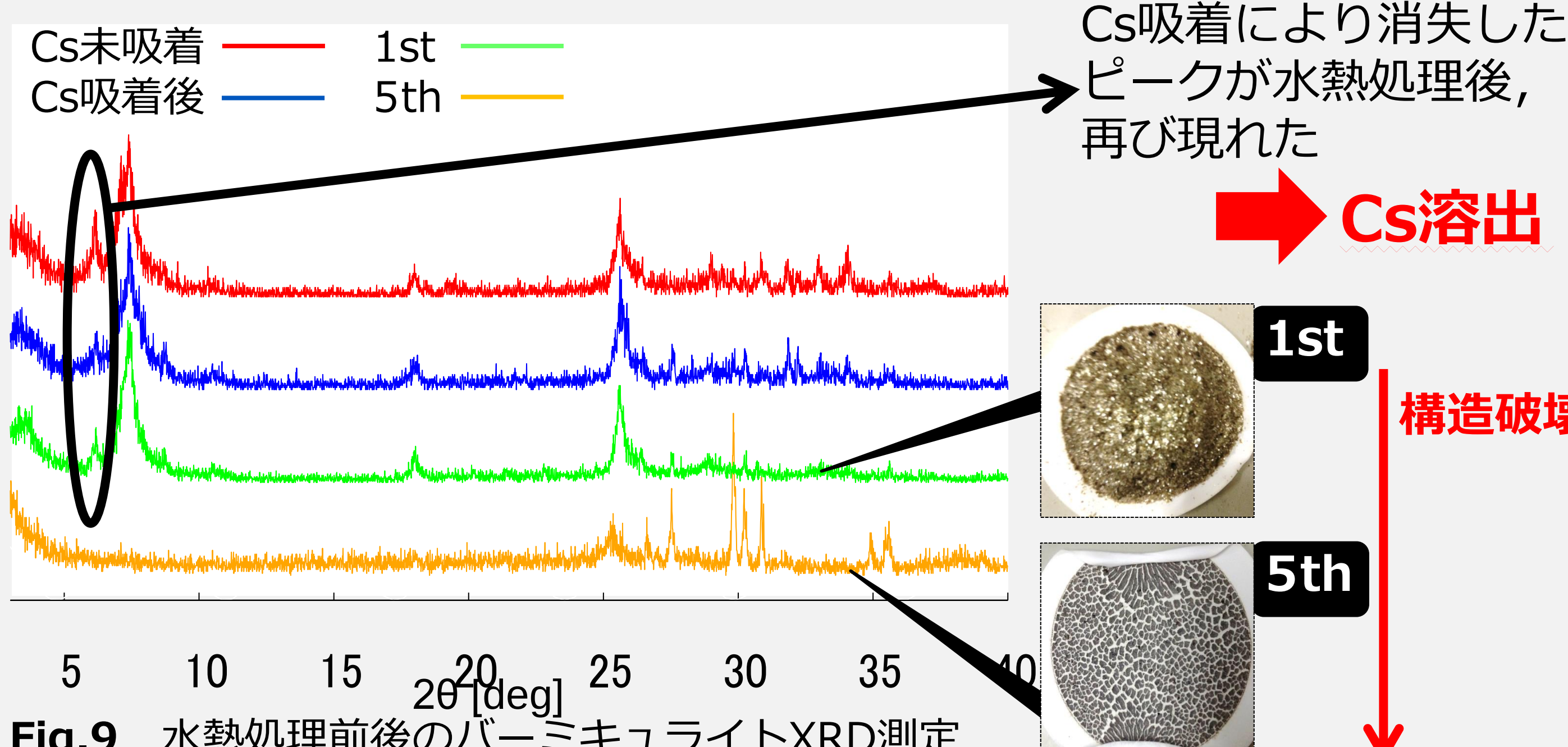


Fig.9 水熱処理前後のバーミキュライトXRD測定

【液相の分析】

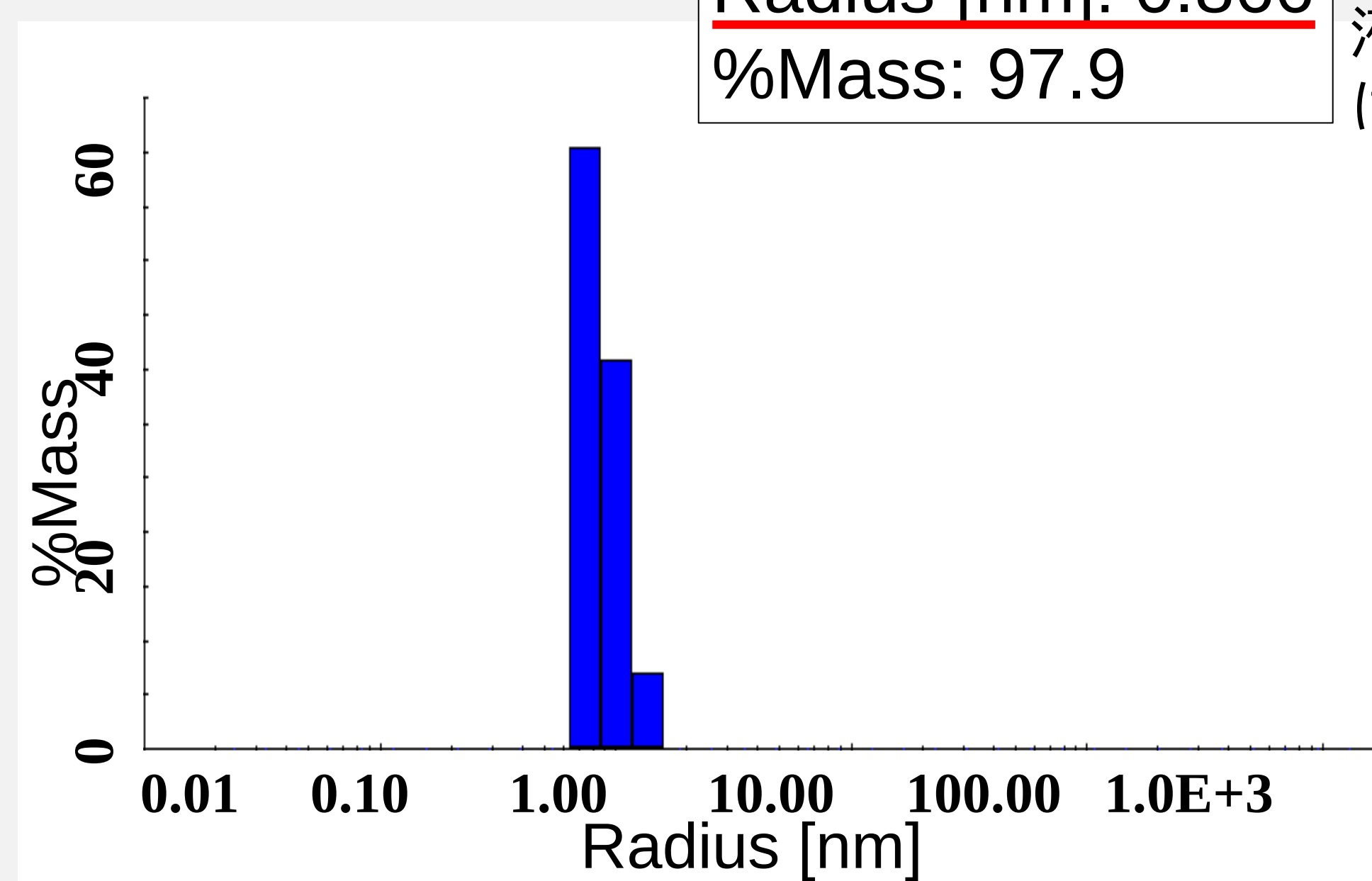
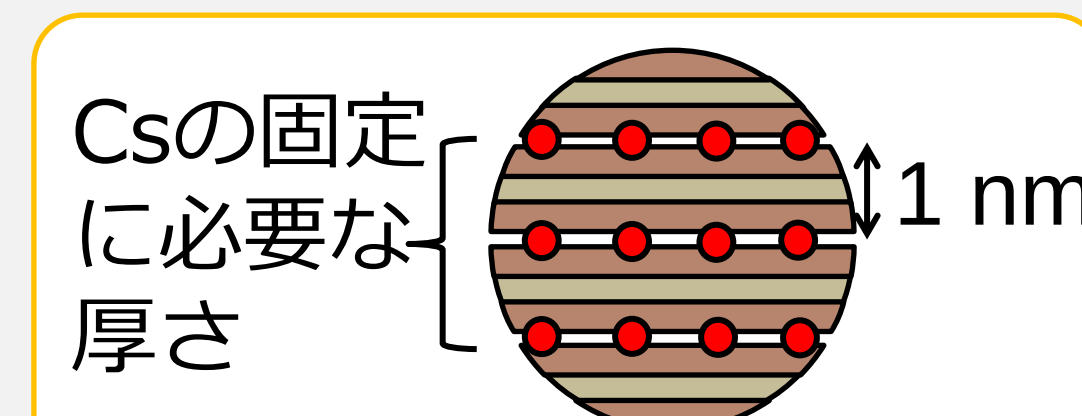


Fig.10 動的光散乱法による水熱処理後液中の粒径分布測定

層の厚み(=1 nm)よりも薄い。液相にバーミキュライト粒子は存在しない



バーミキュライト粒子

Cs溶出

まとめ

- バーミキュライトに吸着したCsは、セルロース系バイオマスを追加し水熱処理することで液相側に溶出させることができた。またその脱離率は主成分の分解開始温度に依存すると考えられる。
- 水熱処理を繰り返すことでCs脱離率を向上させることができた。クエン酸を用いた繰り返し水熱処理ではほぼ全てのCsを除去することができた。
- 有機酸と水熱処理の効果によりバーミキュライトの層構造が破壊され、Csが液相へと溶出したことが確認できた。