

再処理・リサイクル部会セッション
核変換による高レベル放射性廃棄物の大幅な低減・資源化
～再処理・リサイクルの観点から～

Reduction and Resource Recycling of High-level Radioactive Wastes through Nuclear
Transmutation -From Viewpoint of Reprocessing and Recycling-

(2) 高レベル放射性廃液からの LLFP 分離回収

(2) Separation and Recovery of LLFP from High-level Liquid Wastes

*佐々木祐二¹、森田圭介¹、鈴木伸一¹、塩飽秀啓¹、伊藤圭祐¹、
高橋優也²、金子昌章²、浅野和仁²

¹原子力機構、²(株) 東芝

1. 緒言 従来から高レベル廃液中のアメリシウム、キュリウムなどアクチノイドの分離が注目されてきた。これは、アクチノイド元素が α 線を放出するため処分時の制限が厳しく、長半減期核種を持ち核変換対象であること等が理由である。これら元素は単体での回収が極めて困難であるため、ランタノイドとの相互分離技術開発も含めて関連研究が世界的に活発である。アクチノイドに加えて核分裂生成元素分離を考慮すると、プロセスが複雑になり、実現が乏しくなる恐れがある。日本ではオメガ計画で進められた4群群分離プロセス開発の中で、核分裂生成元素の分離も行った経緯がある。技術大国である我が国が、高い実現性を持ち有効なアクチノイド-核分裂生成元素分離技術の開発を目指し、研究成果を公開することで国際貢献を果たす義務があると思われる。

ImPACTで対象となる元素はU, Puを除去した後の高レベル廃液中Pd, Cs, Zr, Seで、いずれも $10^5 \sim 10^6$ の長い半減期の核種を有する。ORIGEN II計算によると、それぞれ長半減期核種の生成量は次の通りである(軽水炉 235U 4.1%濃縮 出力 40MW で 1540 日照射)、U 1 トン当たり Se-79: 8.69 g、Zr-93: 1240 g、Pd: 107: 494 g、Cs-135: 643 g。また、化学的性質はすべて異なるために、それぞれ元素に対して個別の分離技術を適応する必要がある。具体的に、Pdはソフト性の金属、Cs, Zrは同じハード金属であるが、原子価がCsは1価、Zrは4価と異なる。Seは陰イオン性の亜セレン酸である SeO_3^{2-} やセレン酸の SeO_4^{2-} 等のオキソ酸となる。従って、一括での回収は困難であるが、逆に単体として回収するには都合がよい。

我々はこれら元素の高効率・高純度回収法として溶媒抽出法を選択し、簡便な分離回収法の開発を目指している。溶媒抽出法の利点としては反応が早いこと、大容量の取り扱いに優れていること、再処理でプロセス運転の経験があること等である。一方、共同研究機関である東芝で電解法によるPd, Se回収や吸着法によるCs回収を試みる。双方の優れた分離技術を組み合わせることで、より実現性の高い分離法開発を進める。

2. 実験方法 溶媒抽出に用いる希釈剤はここではドデカンに加えて1-オクタノール等の極性溶媒も検討した。用いた抽出剤はPdに対してNTAアミド又はMIDOA、Seに対してフェニレンジアミン、Zrに対してTODGA又はHDEHP、及びCsに対してDtBuDB18C6である。構造を図1に示す。これらを上記希釈剤に溶解したものを有機相、水相には各種濃度の硝酸を用いて溶媒抽出を実施した。抽出後の水相の濃度をICP-AES、又はICP-MSで測定した。得られた分析結果を使って、各元素の分配比や抽出率を求め、抽出挙動を調べた。また各元素を有機相から水相に回収するための逆抽出条件も検討した。Zrの水酸化物沈殿を真空乾燥の後、熱天秤(室温から500度まで)により重量変化を調べた。加えて、500度、1000度で焼成した試料のX線構造解析を実施した。

3. 結果 各種元素の抽出及び逆抽出の条件を記すと次のようになる。

Pd、抽出: 0.2M NTA アミド/オクタノール、逆抽出: 0.01M

チオ尿素/ 0.2M HNO_3

Cs、抽出: 0.2M DtBuDB18C6/ジクロロエタン、逆抽出:

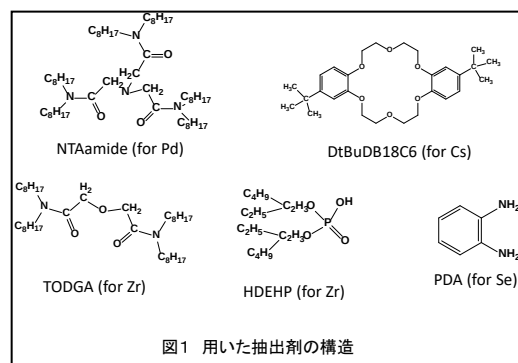
0.01M HNO_3 (体積比: 有機相/水相=2/1)

Zr、抽出: 0.1M HDEHP (又は TODGA) /オクタノール、

逆抽出: 0.5M シュウ酸/ 水

Se、抽出: 0.1M フェニレンジアミン/オクタノール、逆抽出:

8M H_2SO_4 (又は HClO_4 等)



Zr に関して結果の詳細をまとめる。HDEHP を各種極性溶媒に溶解した抽出溶媒を用いることで、標準溶液中の高濃度 (100 mM) の Zr 抽出は可能である。また、シュウ酸による逆抽出を行うことで、有機相中の高濃度 Zr の 93% を水相に逆抽出することができた。次に水相中の Zr を核変換又は同位体分離用のターゲット試料として調整する必要がある。ここでは水相揮発のための加熱濃縮を避け、Zr を水酸化物で沈殿する方法を検討した。その結果、pH 8-9 で沈殿を生成することを確認した (図 2)。沈殿とろ液とに分けて、ろ液中の Zr 濃度を測定したところ、その値は極めて低く、沈殿側に 99.5% 程度 Zr が存在することを確認した。

Zr-水酸化物を熱天秤で測定した後に、温度 500 度若しくは 1000 度で加熱して Zr 酸化物生成を試みた。得られた酸化物の X 線回折の結果、 ZrO_2 若しくは Na_2ZrO_3 の化合物生成を確認した (図 3)。水酸化物に Na が含まれると、Na を含む酸化物生成となる。水酸化物沈殿を生じさせる際に、アンモニアなどのアルカリ溶液を使うべきであることが分かった。

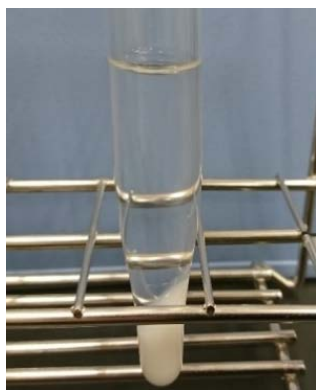


図 2 Zr-水酸化物沈殿の様子

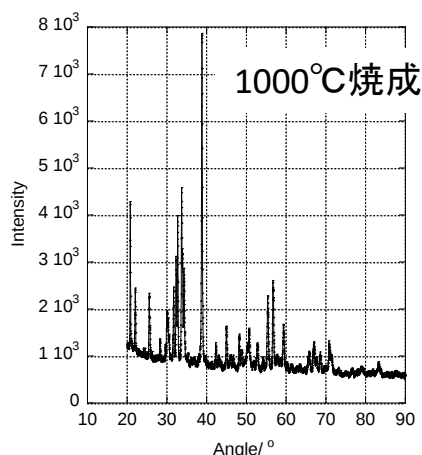


図 3 1000 度で焼成した Zr 試料の X 線回折像

今後は、模擬廃液からの元素分離法開発、分離後溶液中金属のターゲット試料作製法の確認をすることに加えて、一連の ImPACT 研究に関連するフィージビリティスタディを行う。具体的に、模擬廃液や有機相中での金属の溶存状態の確認、有機相に抽出した元素の電解還元、ドデカンに代わる新しい希釈剤の選定や耐放射線性の確認である。

本研究は、総合科学技術・イノベーション会議が主導する 革新的研究開発推進プログラム (ImPACT) の一環として実施したものです。

*Yuji Sasaki¹, Keisuke Morita¹, Shinichi Suzuki¹, Hideaki Shiwaku¹, Keisuke Ito¹, Yuya Takahashi², Masaaki Kaneko², Kazuhito Asano², ¹Japan Atomic Energy Agency, ²Toshiba Corporation