

	こま よしかず
氏 名	駒 義和
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成13年12月12日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最 終 学 歴	平成3年3月 東北大学大学院工学研究科原子核工学専攻 博士課程前期課程修了
学 位 論 文 題 目	湿式核燃料再処理工程における三価アクチニドの分離回収
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 秋葉健一 東北大学教授 内田俊介 東北大学教授 塩川佳伸 東北大学助教授 三頭聰明

#### 論文内容要旨

核燃料サイクルのバックエンドにおいて、Np、Am 及び Cm には $\alpha$ 崩壊する長半減期の核種が存在することから、使用済み燃料からこれらを回収し混合酸化物燃料として高速炉で燃焼することが検討されている。潜在的毒性の観点からは特に Am と Cm の分離回収の重要性が高い。これらは化学的に希土類元素と似た性質を有しており、Am 及び Cm と希土類元素の相互分離が必須とされている。本研究では、PUREX 工程による再処理廃液から Am と Cm を希土類元素と分離して回収する方法について検討した。

本研究で検討した分離法の特徴は、二座有機リン抽出剤である CMPO を用いた溶媒抽出により、三価アクチニドとランタニドを高酸性溶液から抽出し、キレート剤である DTPA と塩析剤を含む溶液で Am と Cm を選択的に逆抽出することにある。CMPO を用いた抽出法は TRUEX 法と呼ばれ、高酸性溶液からアクチニドを回収する有効な方法として知られている。本検討では、TRUEX 溶媒への抽出後、水溶液中における DTPA と Am や Cm との優先的な錯形成を利用して特に軽希土と分離する。従来、Am と Cm の回収は、酸性溶液からの An(III) 及び Ln(III) の抽出と An(III)/Ln(III) の相互分離をそれぞれ別の工程で行うため、分離工程が複雑となっている。本研究は、より簡素な工程でこれを実現するものである。

第1章では、研究の背景及び必要性を示した後に、アクチニド及びランタニド元素の化学的性質をまとめた。これを踏まえて、アクチニドとランタニドの相互分離技術に関する課題を整理し、

研究の目的を明示した。

第 2 章では、CMPO-TBP 混合溶媒 (TRUEX 溶媒) と DTPA-硝酸塩溶液系におけるランタニド元素の相互分離特性を調べた。アミノポリカルボン酸である DTPA を用いることから、分配比は酸濃度に大きく依存する。現象としての分離特性、並びに分離の機構を明らかにすることが課題である。Ce、Nd、Eu 及び Dy の分配比をバッチ抽出法により求め、種々の因子に対する依存性を明らかにした。TRUEX 溶媒としては 0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane の組成の溶液、水溶液としては主に 0.05 M DTPA-NaNO<sub>3</sub> 溶液をそれぞれ用いた。pH の上昇は DTPA の酸解離を促進し、水溶液中で MDTPA<sup>2-</sup> と MHDTPA<sup>-</sup> 錯体が形成される。このために、ランタニドの分配比が pH とともに減少する。pH の上昇により [DTPA<sup>5-</sup>] 濃度が増加し、MDTPA<sup>2-</sup> 錯体が形成されることが低下の主因となる。また、DTPA と上記ランタニドの安定度定数が異なるので、元素間で分配比に差が生じ、相互分離が可能となる。DTPA の酸解離定数 pK<sub>a</sub> が第 1、第 2 段それぞれ 1.82、2.65 であることから、pH 1.8 以上で明らかな希土類の相互分離が観察される。DTPA 濃度及び温度の上昇は分配比を低下させ、硝酸イオン濃度の上昇は逆の効果をする。ランタニド元素の分配比は pH 1.8 以上の条件では原子番号と共に単調に減少する傾向を示した。イットリウムは Gd-Tb 間、Am と Cm はそれぞれ Y、Tb に近い値を示した。分離係数は、TRUEX 溶媒による硝酸溶液からの分配比と DTPA と金属錯体の安定度定数で表現することができる。pH 2 程度の分離では MHDTPA<sup>-</sup> の生成が無視できない。以上のように、三価アクチニドの分離に適した水溶液条件、並びに分離機構を明らかにした。

第 3 章では、DTPA 溶液による三価アクチニドの選択的な逆抽出を工学的に成立させるために装荷溶媒からの硝酸の選択的な除去について検討した。TRUEX 溶媒と硝酸溶液を接触すると、三価金属とともに硝酸が抽出される。DTPA 溶液と装荷溶媒を接触した時に硝酸の逆抽出によって pH が低下しないよう、予め装荷溶媒から硝酸を除去することとした。三価金属と硝酸の抽出平衡において、硝酸イオン濃度の寄与が異なることに着目し、pH 2 に調整した 0.3-0.5 M 硝酸イオン溶液を逆抽出液として用いる方法が有用であることを明らかにした。ミキサセトラ型抽出器を用いた向流多段抽出の実験によりこの方法の実現性を確認した。この結果に基づき、An(III)/Ln(III) 分離の基本フローシートを提示した。フローシートは高酸性溶液から三価アクチニド及びランタニドを抽出する工程、硝酸を除去する工程、三価アクチニドを選択的に逆抽出する工程、残留する希土類を逆抽出する工程から成る。

第 4 章では、基本フローシートの有用性を PUREX 法により照射混合酸化物燃料を処理して得た高放射性廃液を用いた実験により確認した。実験はミキサセトラ型抽出器を用い、ホットセル

内において行った。La から Nd までの軽希土は 30 以上の分離係数で除去でき、Sm と Eu は An(III) 製品に混入する。希土類元素の核分裂収率は低原子番号で大きいことから、本分離法により照射燃料中の希土類元素の約 9 割を除去して Am 及び Cm を回収することが可能であることが明らかとなった。

第 5 章では、TRUEX 溶媒の装荷限度を決定する主因である第三相の生成現象を検討した。高い硝酸及び被抽出金属濃度は第三相の生成を容易にし、TBP 濃度及び希釈剤の構造が生成限度濃度に大きく影響することが知られている。本研究では、第三相生成の可逆性、生成時の成分組成、異なる金属イオン溶媒和が存在する時の影響を調べた。第三相は温度の低下、硝酸や金属イオン濃度の上昇により生成し、その生成は可逆である。生成時の有機相の分相は速やかであるが、分相した二相が合一するには数倍以上の時間がかかることを観察した。生成した第三相（重有機相）には、CMPO、TBP、硝酸及び金属イオンが濃縮されており、軽有機相では n-dodecane の濃度が高くなっている。以上の事実から、ミキサセトラや遠心抽出器を用いる向流多段抽出操作において、第三相が生成した場合、生成したその段において第三相が蓄積し、すなわち、CMPO や TBP が濃縮され、以降の段においても溶媒組成が変化すること、第三相が消失する条件に積極的に変更する必要があることが明確となった。3 M HNO<sub>3</sub> 溶液から 0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane 溶媒へのウランとネオジムの抽出では、25 °C において、第三相生成濃度限度はそれぞれ 0.012、0.02 M であり、混合した状態では加成則が成り立つことが分かった。

第 6 章では、工学的に実現しうるフローシートを得るために、1.4 M TBP 溶媒に基づく高金属装荷フローシート、並びに DTPA-硝酸塩溶液である An(III) 製品の転換工程について検討した。第三相の生成を抑制するために、TRUEX 溶媒中の TBP 濃度を高めることは効果的である反面、より高濃度の硝酸を抽出し An(III) 逆抽出工程での適正な pH を変動させるおそれがある。Y を Am の模擬元素として用いた向流多段抽出実験を行い、逆抽出液の pH や流量が主要な希土類元素の分離挙動に与える影響を調べた。製品溶液への Y の回収率を高めるには、pH の上昇が効果的であるが、これにより希土類元素の除染係数が低下する。特に、Sm や Eu の必要な除染度を決定した上で最適化する必要がある。

また、An(III) 製品溶液から DTPA と硝酸塩を除去するために、製品をわずかに酸性化した上で TRUEX 法により処理する方法を確認した。製品溶液の pH を 1.0 に酸性化して供給し、希硝酸溶液に転換することができた。また、An(III) 製品をさらに 4 倍に濃縮した。この工程の抽残液に DTPA 及び硝酸塩を加えれば、再び逆抽出液として利用でき、廃液量を低減することができる。

高速炉燃料サイクルを前提とした再処理工程の物質収支を検討した。U、Pu 及び Np を共回収する PUREX 工程を想定すると、最終的に得られる An(III) 製品の量は、U 製品のおよそ 20 分の 1 程度となる。U 及び Pu のリサイクルを主な目的とする再処理工程に対し An(III) 回収工程を付加することを考える時、経済的な負担を考慮した検討を行うに十分な工程の規模であると思われる。

第 7 章では総括した。

PUREX 工程の廃液から An(III) を回収する溶媒抽出法に関し、基礎的な分離データを収集し、これに基づき分離フローシートを作成した。実廃液等を用いた実験を行いその有用性を確認し、発生廃液を最小化するようフローシート条件を最適化するための検討を行った。従来、An(III)/Ln(III) 分離は、An(III) 及び Ln(III) 抽出と An(III)/Ln(III) 分離の 2 工程より行うプロセスが報告されているが、本検討では、単一の工程でこれを実現する方法を提示した。照射燃料中の希土類元素のおよそ 9 割を除去することが可能である。製品には一部の Sm、Eu 及び Gd が混入するが、An(III) をリサイクルするためには、さらに Am を単離する工程が必要となるので、重大な問題とはならない。

現時点において本法は Am 及び Cm を再処理廃液から回収する有力な方法の一つであるものと考えられる。分離性能のさらなる向上が望まれるが、抽出剤や特にキレート剤を変更することにより分離特性を改善することが期待できる。

## 審査結果の要旨

使用済み核燃料の PUREX 再処理工程においては、長寿命のアクチノイド元素である Am や Cm は高レベル廃棄物に移行し、長期間にわたる潜在的危険性をもたらす。本論文は、再処理高レベル廃液から、二座有機リン抽出剤である CMPO およびリン酸トリブチル (TBP) を含む混合溶媒により、Am および Cm を抽出し、キレート剤 (DTPA) を含む溶液により希土類元素から分離して回収する方法について検討したもので、全編 7 章よりなる。

第 1 章では、研究の背景、目的および論文の構成について述べている。

第 2 章では、CMPO - TBP 混合溶媒 (TRUEX 溶媒) と DTPA - 硝酸塩溶液系におけるランタノイド元素 (Ln) の相互分離特性を調べた。三価アクチノイドの分離に適した水溶液条件、ならびに分離機構を明らかにしている。

第 3 章では、DTPA 溶液による三価アクチノイドの選択的な逆抽出を工学的に成立させるために、装荷溶媒からの硝酸の除去について検討した。硝酸除去工程を含む An(III)/Ln(III) 分離の基本フローシートを提示している。

第 4 章では、基本フローシートに基づいて、PUREX 法により照射混合酸化物燃料を処理して得た高放射性廃液について、希土類元素の大部分を除去して Am および Cm を回収することが可能であることを示した。実試料について有用性を確認したとは意義がある。

第 5 章では、TRUEX 溶媒の装荷限度を決定する主因である第三相の生成現象を検討した。第三相が生成する条件、および生成時の成分組成を調べた。これは実操業に向けての重要な知見である。

第 6 章では、工学的に実現しうるフローシートを得るために、1.4 M TBP 溶媒に基づく高金属装荷フローシート、ならびに DTPA - 硝酸塩溶液である An(III) 製品の転換工程について検討した。これらを含めて、PUREX 再処理工程に適合する An(III) 回収工程の全容を提示している。

第 7 章では総括であり、本研究の結論を述べている。

以上要するに本論文は、溶媒抽出にキレート錯体の生成を組み合わせることを基本とし、現行の PUREX 再処理法と整合性のある Am および Cm の分離回収工程の実現性を提示したもので、核燃料サイクル工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。