

プログラム名：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

PM名：藤田 玲子

プロジェクト名：分離回収技術開発

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平成28年度

研究開発課題名：

「イオン液体を用いた

長寿命核分裂生成物（LLFP）分離回収技術の開発」

研究開発機関名：

慶應義塾大学

研究開発責任者

片山 靖

I 当該年度における計画と成果

1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

本研究開発課題は、高レベル放射性廃棄物中に含まれる長寿命核分裂生成物である Pd, Cs, Se および Zr をイオン液体を用いた電気化学的手法によって高純度の金属（またはナノ粒子）として分離・回収する技術を開発することを目的とする。当該年度の具体的な検討事項および目標は以下の通りである。

1-1. イオン液体の選定

当初、イオン液体中のアルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属塩の溶解度の測定を平成 27 年度中に完了する計画であったが、イオン液体中の金属イオンの定量手法の確立に時間を要したため、平成 28 年度も引き続きこれらの塩の溶解度の測定を実施する。

1-2. イオン液体の放射線耐性の検討

イオン液体の放射線耐性を確認するために、日本原子力研究開発機構の放射線照射施設などを利用して、イオン液体にガンマ線を照射し、その安定性を核磁気共鳴法ならびに電気化学手法を用いて評価する。また、イオン液体の耐放射線に関する調査を実施し、トリブチルリン酸（TBP）等の再処理で実用化されている有機溶媒と耐放射線性を比較評価する。

1-3. 塩化物イオン含有イオン液体に対する Pd, Se および Zr の溶解度挙動の検討

Pd, Se および Zr の塩化物を塩化物イオンを添加したイオン液体と混合し、それらの塩化物錯イオンとしてイオン液体中に溶解し、それらの溶解度を明らかにする。

1-4. 前処理工程の検討

高レベル放射性廃棄物中に含まれる Pd, Cs, Se および Zr をイオン液体に可溶性化学形態に転換する前処理工程について検討を行う。

2-1. Pd, Se および Zr の電気化学反応の解明

Pd, Se および Zr の塩化物錯イオンをイオン液体に溶解し、その電気化学的挙動を各種電極を用いて検討する。

2-2. Cs の電気化学的分離回収

CsTfSA が溶解したイオン液体中における Sn 電極上での Cs イオンの還元反応について検討する。

2-3. 金属ナノ粒子の生成および回収技術の開発

電気化学的還元によってイオン液体中に分散した Pd 金属ナノ粒子を作製し、遠心分離によって凝集・沈降させることを試みる。Se および Zr についても同様に検討を行う。なお、金属ナノ粒子としての回収が困難な場合は金属として回収する。

2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

2-1 進捗状況

各研究開発項目毎の進捗状況は以下の通りである。

1-1. イオン液体の選定

模擬高レベル放射性廃液に含まれるアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属及び遷移金属塩化物の 0.5 M BMPCl / BMPTFSA (BMP⁺ = 1-butyl-1-methylpyrrolidinium, TFSA⁻ =

bis(trifluoromethylsulfonyl)amide) 中での 25 および 100°C における溶解度を誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-OES) を用いて決定した。

1-2. イオン液体の放射線耐性の検討

放射線分解生成物を類似化合物を合成することで推定した。文献調査を行い、PUREX 法で用いられている有機溶媒とイオン液体の放射性耐性について比較検討した。

1-3. 塩化物イオン含有イオン液体に対する Pd, Se および Zr の溶解度挙動の検討

PdCl₂, SeCl₄ および ZrCl₄ の 0.5 M BMPCl / BMPTFSA 中での 25, 50, 75 および 100°C における溶解度を ICP-OES を用いて決定した。

1-4. 前処理工程の検討

塩素化剤を加えた 0.5 M BMPCl / BMPTFSA 中で PdO および SeO₂ の塩素化および溶解を試みた。

2-1. Pd, Se および Zr の電気化学反応の解明

[PdCl₄]²⁻, [SeCl₆]²⁻ および [ZrCl₆]²⁻ の 0.5 M BMPCl / BMPTFSA 中における電極反応および電極上への電析について検討を行った。

2-2. Cs の電気化学的分離回収

CsTFSA が溶解した BMPTFSA 中において Sn 電極上で Cs イオンの還元を試み、電解後の電極の分析を行った。

2-3. 金属ナノ粒子の生成および回収技術の開発

イオン液体中に分散した Pd および Se 微粒子の遠心分離による回収を試みた。

2-2 成果

各研究開発項目毎の目標、成果および達成率は以下の通りである。

1-1. イオン液体の選定

目標	アルカリ金属, アルカリ土類金属および希土類金属の硝酸塩および塩化物の溶解度が 10 mM 程度以下であるイオン液体を選定することを目指す。	達成率
成果	0.5 M BMPCl/BMPTFSA 中における各種金属塩化物の 25°C における溶解度がおおむね 30 mM 以下であることを明らかにした。	100%

1-2. イオン液体の放射線耐性の検討

目標	いくつかのイオン液体についてγ線照射を実施し、核磁気共鳴法および電気化学測定による安定性の評価を実施することを目指す。	達成率
成果	2.0 MGy のγ線を照射した BMITFSA, BMPTFSA および PP13TFSA に含まれる放射線分解生成物を推定することができた。また、文献調査からイオン液体の放射線耐性は TBP ドデカン溶液の約 7 倍と見積もられた。	100%

1-3. 塩化物イオン含有イオン液体に対する Pd, Se および Zr の溶解度挙動の検討

目標	PdCl ₂ , SeCl ₄ および ZrCl ₄ のイオン液体中での溶解度が 100 mM 程度以上となる塩化物イオン濃度および温度を明らかにすることを目指す。	達成率
成果	0.5 M BMPCl/BMPTFSA 中で 100°C における PdCl ₂ , SeCl ₄ および ZrCl ₄ の溶解度	100%

	はいずれも100 mM以上であることを確認した。	
--	--------------------------	--

1-4. 前処理工程の検討

目標	模擬廃液中のPd, Cs, SeおよびZrの90%以上をイオン液体に可溶性化学形態に転換できることを実証することを目指す。	達成率
成果	0.5 M BMPCl / BMPTFSA中で塩素化剤を用いてPdOを[PdCl ₄] ²⁻ として溶解できることを確認した。水溶液中のCs ⁺ をゼオライトで吸着分離し、その後、(NH ₄) ₂ CO ₃ 水溶液で溶離することでCsTFSAの前駆体であるCs ₂ CO ₃ として回収できることを確認した。	50%

2-1. Pd, Se および Zr の電気化学反応の解明

目標	塩化物イオンを含むイオン液体中におけるPdCl ₂ , SeCl ₄ およびZrCl ₄ の電極反応を明らかにする。	達成率
成果	100°CにおけるPdの電析挙動を明らかにした。Seは電位によって電極上の電析物としてまたはイオン液体中の微粒子として得られることを明らかにした。	60%

2-2. Cs の電気化学的分離回収

目標	イオン液体中におけるSn電極上におけるCsイオンの電極反応を明らかにし、溶解したCsイオンの90%以上をCs-Sn合金として回収することを目指す。	達成率
成果	BMPTFSA中でCs-Sn合金が電気化学的に生成することを確認し、90%以上の電流効率でCsを回収できることを見いだした。	80%

2-3. 金属ナノ粒子の生成および回収技術の開発

目標	Pd, SeおよびZrの電析による金属ナノ粒子生成の有無を確認し、凝集条件を明らかにするとともに、溶解した各元素の80%以上を90%以上の純度の金属ナノ粒子または金属として回収することを目指す。	達成率
成果	イオン液体中に分散したPdナノ粒子およびSe微粒子は遠心分離によって凝集・沈降することを確認した。PdおよびSeは90%の電流効率で電極上に電析物として回収できることを確認した。	60%

2-3 新たな課題など

各研究開発項目毎の進捗状況は以下の通りである。

1-1. イオン液体の選定

回収対象元素以外に溶解度の高い元素が複数あり、一部は回収対象元素と共析する可能性があるためそれらの電気化学挙動を解明する必要がある。

1-2. イオン液体の放射線耐性の検討

推定された類似化合物の還元電位は実際の分解生成物とほぼ一致したが、類似化合物は難揮発性であったことから分解生成物と同一とは言い難い。

1-3. 塩化物イオン含有イオン液体に対する Pd, Se および Zr の溶解度挙動の検討

特になし.

1-4. 前処理工程の検討

模擬高レベル放射性廃液を加熱脱硝し, 脱硝物を水と接触させることで水溶性の Cs および Se と不溶性の Pd および Zr を分離できることがわかった. 次年度以降はプロセスの一部を変更して検討を進める.

2-1. Pd, Se および Zr の電気化学反応の解明

ZrCl₄ を溶解した 0.5 M BMPCl / BMPTFSA 中において現時点では Zr の析出は確認できなかった. 次年度も引き続き検討する.

2-2. Cs の電気化学的分離回収

電解によって Cs-Sn 合金相が成長することがわかったが, 合金相の成長速度が遅いことが課題となる.

2-3. 金属ナノ粒子の生成および回収技術の開発

Pd のナノ粒子および Se の微粒子は遠心分離によって凝集・沈降するが, 濾過による回収は困難であった.

3. アウトリーチ活動報告

特になし.