

平成21年4月23日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560838
 研究課題名（和文） コリンを基礎としたイオン液体を用いたウラン廃棄物からのウラン電解回収法の研究
 研究課題名（英文） A Study on Electrolytic Recovery of Uranium from Uranium Wastes Using Choline Based Ionic Liquids
 研究代表者
 池田 泰久（IKEDA YASUHISA）
 東京工業大学・原子炉工学研究所・准教授
 研究者番号：40323836

研究成果の概要：

ウランで汚染された廃棄物からウラン回収する方法として、塩化コリンをベースとしたイオン液体を媒体とした電解析出法の開発の基礎として、塩化ウラニルの本イオン液体中での化学形態及び電気化学的反応について研究した。その結果、ウランは $[UO_2Cl_4]^{2-}$ として存在し、それが電解還元され UO_2 として析出することがわかった。それゆえ、ウランを電解析出することで回収しうる見通しが得られた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：核燃料サイクル工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：ウラン廃棄物、イオン液体、塩化コリン、溶解、電気化学、ウラン電析、分離回収

1. 研究開始当初の背景

核燃料加工施設で発生する廃棄物からのウランの分離・回収法として、高温熔融塩電解が有効であることが確認されている。しかし、高温・不活性雰囲気状態を維持する必要があり、操業コストがかさむほか、保温材等の高温対策、電解槽の腐食対策等設備維持費も高くなり、長期的な安全性や健全性が危惧される。

近年、Li 電池、湿式太陽電池、燃料電池等

の電解質用にイオン液体(IL)が検討されている。これは、通常の熔融塩と異なり、有機カチオンと各種アニオンとの組合せからなる常温熔融塩で、難燃性、不揮発性、広い電位窓、高イオン伝導性等の特徴を有し、グリーン溶剤として注目されている。このILを媒体としてウラン廃棄物からウランを電解析出させることによる分離・回収技術を開発できれば、作業の安全性、作業環境の健全性が向上するとともに、設備費、操業費を

低減でき、かつ放射性廃棄物発生量を大幅に低減できると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、安全性、取扱いの容易さ及びコストの観点から、塩化コリンをベースとした IL に注目し、これを媒体としたウラン廃棄物処理法の開発のための基礎データを取得することを目的とし、本 IL を媒体としたウラン廃棄物中のウラン化合物の溶解反応、溶解したウランを電解析出回収のための電気化学的反応について研究を行った。

本研究で用いた塩化コリンをベースとした IL は、例えば塩化コリンと尿素を 1:2 の割合で混合し 80℃程度に過熱するだけで、容易に調製しうるし、コリンそのものは、動植物中に広く存在する化合物であることから無毒である。また、尿素も塩化コリンも精製が容易にできることから、従来の IL と異なり、非常に安価かつ純度の高い IL である。さらに、尿素以外の有機物、例えばマロン酸、シュウ酸、エチレンジアミン等と適切な割合で混合し、加熱することで容易に IL を調製しうる等の特性を有することから、本目的に適う IL と言える。

3. 研究の方法

(1) ウラン廃棄物中に含まれる主なウランの化学種（フッ化物系、硝酸塩系、酸化物系）の溶解に適すると予想される塩化コリン系 IL を選定し、溶解試験を行った。試験は、適当量のウラン化合物を適切な温度に保たれた IL に投入し、一定時間毎に、少量サンプリングし、試料中のウラン量を ICP にて測定する手法で行った（図-1 参照）。

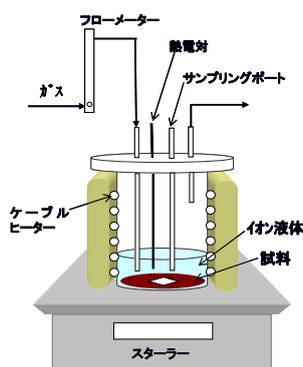


図-1 溶解試験装置

(2) 選定した IL の物性値や電気化学的データ（電位窓、伝導度等）を取得するとともに、溶解したウランの化学形態について、NMR,

ラマン、IR、可視・紫外スペクトルを測定することにより検討した。

(3) ウランを溶解した塩化コリン系 IL に関するサイクリックボルタメトリー (CV) 測定を図-2 に示す 3 電極系で行った。作用電極として Pt あるいはカーボン電極を用い、最適作用電極を選定した。選定された作用電極を用い、サイクリックボルタモグラムの測定と解析を行った。

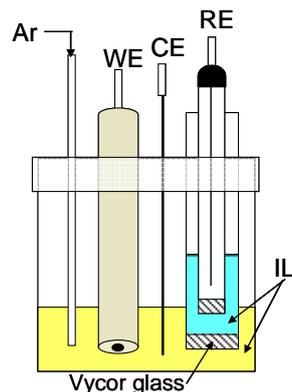


図-2 CV 測定装置

(4) 塩化コリン系 IL において溶存するウラン化学種として最も可能性の高い塩化ウランニル ($UO_2Cl_4^{2-}$) の電気化学的挙動を $UO_2Cl_2 \cdot nH_2O$ あるいは $Cs_2UO_2Cl_4$ を IL に溶解した試料を用いて研究を行った。

(5) 選定された電解条件において、ウランの電解回収試験を行った。一定時間での電解試験の後、電極上での析出物の有無を確認した。析出物の生成が見られた系については、析出物を回収し、XRD, SEM, EDX による成分及び化学形態分析を行った。

4. 研究成果

(1) ウラン汚染物中のウランの化学形態調査

ウラン廃棄物について調査を行った。その結果、 UF_6 ガスを吸着した NaF 及び汚染鋼材、廃液処理等で発生した Ca 系殿物等があること、NaF 吸着剤中のウランは $Na_3UO_2F_5$ として存在し、鋼材に付着したウランは UF_4 であることがわかった。また、Ca 系殿物の主成分は硫酸カルシウム及び水酸化カルシウムであり、ウラン含有率は 0.46wt% であることが判明した。

(2) ウラン汚染物溶解用塩化コリン系ILの選定

ウラン汚染物からウランを溶解させるための塩化コリン系 IL を選定するため、塩化コリン+尿素(1:2の共融混合物, m. p. 12°C)、塩化コリン+マロン酸(1:1の共融混合物, m. p. : 10°C)、塩化コリン+フェニルプロピオン酸(1:2の共融混合物, m. p. : 20°C)を対象に、NaF 中ウラン及びUF₄の溶解性を検討した。その結果、塩化コリン+尿素系で、100°Cにおいて処理することで、NaF 中ウランを約60%、UF₄を約40%溶解しうることがわかり、本系を溶解媒体の候補として選定した。

(3) 溶解したウランの化学形態及び電気化学的研究

NaF 吸着材及びUF₄を溶解させた塩化コリン+尿素系の吸収スペクトルの測定から、NaF 吸着材から溶出したウランは[UO₂Cl₄]²⁻で、UF₄を溶解した系ではUO₂Cl₂(L)_x(L=尿素)の形態で存在することが示唆された。また、ウランを含む塩化コリン+尿素系のサイクリックボルタモグラムを測定した。その結果、UF₄を溶解した系では、-0.8V付近(vs. Ag/AgCl)に非可逆な還元波が見られ、U(VI)のU(IV)への還元反応であることがわかった(図-3参照)。これより、-0.8V以下の電位で電解することで、ウランをUO₂として回収しうることが示唆された。

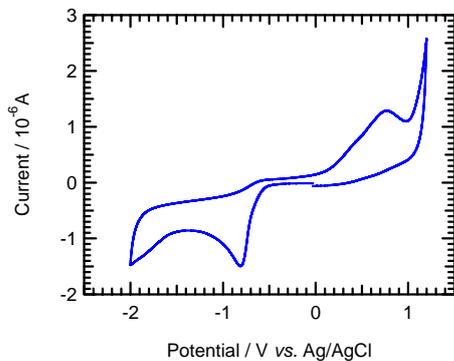


図-3 UF₄溶解CCUのサイクリックボルタモグラム ([U]=12.3 mmol/kg, 80°C, 50 mV/s) CCU: 塩化コリン-尿素共融混合物

(4) 使用済みNaF, 汚染鋼材に適したILの選定試験

初年度の研究結果に基づき、ウラン廃棄物(使用済みNaF, 汚染鋼材)に適したILを選定するため、各種塩化コリン系ILを用いたウラン廃棄物の溶解試験を行った。その結果、塩化コリンと尿素を1:2で混合した共融混合

物(IL)を用いることで、NaF中のウラン(Na₃UO₂F₅の形態で存在)を効率的に溶解することができ、クリアランスレベル(IAEA, TECDOC855で提案されている0.3 Bq/gを想定)以下にすることができる見通しを得た。

(5) 塩化コリン・尿素系に溶解したウランの電気化学的挙動試験

使用済みNaFを溶解したCCUにおけるウランの電気化学的挙動を調べるため、サイクリックボルタメントリー測定を80°Cで行った。その結果、図-4に示すように、-1.0V(vs. Ag/AgCl)付近に比較的にブロードな還元波が、また対応する酸化波が0.5付近に観測されることがわかった。この還元波は、UO₂²⁺のUO₂への還元と帰属された。

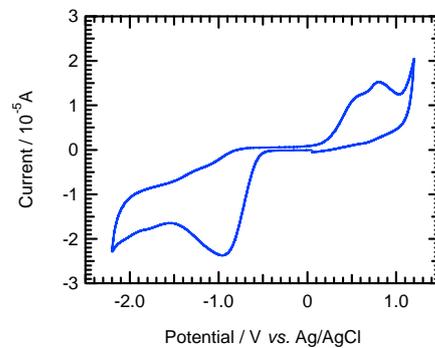


図-4 使用済みNaF溶解CCUのサイクリックボルタモグラム ([U]=28.4 mmol/kg, 80°C, 50 mV/s)

(6) 電解試験

以上の試験結果に基づき、ウランをウラン酸化物(UO₂)として回収するため、陰極と陽極に炭素棒、参照電極にAg/AgCl電極を用い、80°Cにおいて約5時間、電解試験を行った。その結果、陰極表面に黒色の化合物が析出することがわかった。その析出物のXPS測定において、UO₂と推察されるピークが観測された。

(7) まとめ

以上の試験結果から、塩化コリン・尿素系ILを媒体として用いることで、汚染ウラン成分の溶解と溶解したウランを電解還元により回収しうることが見通しが得られた。

一方、塩化コリン系に存在するウランの化学形態について検討するため、NaF中のウラン成分を溶解したILの可視・紫外吸収スペクトルの測定を行った。その結果、UO₂Cl₄²⁻として存在することが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

①Y. Ohashi, N. Asanuma, M. Harada, Y. Wada, T. Matsubara, and Y. Ikeda, Application of Ionic Liquid as a Medium for Treating Wastes Contaminated with UF_4 , *J. Nucl. Sci. Technol.*, in press. 査読有

②Y. Ikeda, K. Hiroe, N. Asanuma, M. Nogami, and A. Shirai, Electrochemical Studies on Uranyl(VI) Chloride Complexes in Ionic Liquid, 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **46**, 158-162 (2009) 査読有

[学会発表] (計 6 件)

①Y. Ikeda, K. Hiroe, N. Asanuma, N. Ohta, M. Nogami, and A. Shirai, Electrochemical Studies on Uranyl Chloride Complexes in 1-Butyl-3-methylimidazolium Based Ionic liquids, International Conference ATALANTE 2008, Montpellier, France, May 19-23, 2008.

②N. Asanuma, Y. Ohashi, Y. Wada, M. Harada, and Y. Ikeda, Dissolution of Uranium Fluorides and Electrochemistry of Dissolving Uranium in 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride and Choline-based Eutectic Mixtures, Japan-Korea Workshop on Nuclear Pyroprocessing, Kyoto University Research Reactor Institute, January 17-18, 2008

③N. Asanuma, Y. Ohashi, Y. Wada, M. Harada, and Y. Ikeda, Dissolution Behavior of UF_4 in 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride and Choline Based Ionic Liquids, and Electro-chemical Behavior of Dissolved Uranium, 2nd International Congress on Ionic Liquids (COIL-2), Yokohama, Japan, August 6-10, 2007

④浅沼徳子、高橋 悠、大橋裕介、原田雅幸、池田泰久、イオン液体を用いたウラン汚染物からのウラン回収技術の開発(3)～疎水性イオン液体によるウラン抽出～、日本原子力学会 2008 年秋の大会、2008 年 9 月 5 日、高知工科大学

⑤浅沼徳子、大橋裕介、和田幸男、原田雅幸、池田泰久、イオン液体を用いたウラン汚染

物からのウラン回収技術の開発；(2)ウランの酸化還元挙動、日本原子力学会 2007 年秋の大会、2007 年 9 月 29 日、北九州国際会議場

⑥大橋裕介、浅沼徳子、池田泰久、原田雅幸、和田幸男、イオン液体を用いたウラン汚染物からのウラン回収技術の開発；(1)ウラン汚染物のイオン液体への溶解性、日本原子力学会 2007 年秋の大会、2007 年 9 月 29 日、北九州国際会議場

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池田 泰久 (IKEDA YASUHISA)
東京工業大学・原子炉工学研究所・准教授
研究者番号：40323836

(2) 研究分担者

原田 雅幸 (HARADA MASAYUKI)
東京工業大学・原子炉工学研究所・助教
研究者番号：20156516

(3) 連携研究者

なし