

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：32644

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K19047

研究課題名（和文）フルオラス溶媒とイオン液体を抽出媒体としたトリウム燃料再処理への適用性検討

研究課題名（英文）Fundamental study on applicability of fluoros solvents and ionic liquids as extraction media for thorium fuel reprocessing

研究代表者

浅沼 徳子（Asanuma, Noriko）

東海大学・工学部・准教授

研究者番号：70439660

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：トリウム燃料再処理のための溶媒抽出法の媒体として、化学的安定性の高いフルオラス溶媒と抽出化学種の溶解性に優れるイオン液体を適用することを検討した。トリウムの模擬元素としてセリウムを使用した。硝酸水溶液中のセリウムは、ホスフェート型フルオラス抽出剤によりフルオラス相へ抽出され、その後、抽出剤として塩化トリオクチルメチルアンモニウムを含むイミダゾリウム型イオン液体へ分配した。核分裂生成物の模擬元素を使用したトリウム燃料の模擬溶解液からの抽出試験では、フルオラス溶媒を介してイオン液体相へセリウムを選択的に回収できることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新しい学問領域であるフルオラス科学を原子力工学分野の化学分離へ適用させる取り組みであり、異分野の融合を図ることにつながった。フルオラス溶媒もイオン液体も抽出媒体としての基礎的知見は蓄積されており、互いの長所短所を把握したうえで課題解決に臨むことができた。トリウム燃料再処理には技術的課題が多く、既存の概念だけでは解決困難だが、フルオラス溶媒とイオン液体を組み合わせた抽出プロセスは、提案者らの独自手法であり、本研究で原理的な成立性を確認できた。今後、工学的な見地による検討を進めることで、トリウム燃料サイクルの確立に貢献できるだけでなく、他の分野への適用も期待できる。

研究成果の概要（英文）：Applicability of fluoros solvents and ionic liquids were investigated as media of solvent extraction for thorium fuel reprocessing. It is known that fluoros solvent have high chemical stability, and ionic liquids have high solubility of extraction chemical species. Cerium was used as a simulated element of thorium. Cerium in nitric acid was extracted to the fluoros solvent phase containing a phosphate type fluoros extractant. After that, cerium was distributed to an imidazolium-type ionic liquid phase containing trioctylmethylammonium chloride as an extractant. In the examination of extraction from the simulated thorium fuel dissolved solution by using simulated elements of fission products, it is found that cerium was selectively recovered to the ionic liquid phase through the fluoros solvent phase.

研究分野：原子力工学

キーワード：溶媒抽出 フルオラス溶媒 イオン液体 セリウム 核分裂生成物

1. 研究開始当初の背景

エネルギー需要の増加や地球温暖化対策の観点から、世界各国で原子力発電はある一定の役割を担っている。なかでも、資源量が豊富なトリウムは、希土類回収の副産物として得られることから、トリウムを燃料とした原子力発電が注目を集めている。ウラン燃料と比較し、トリウム燃料には、同位体濃縮の必要がない、熱中性子炉での増殖が可能、超ウラン元素の生成量が少ないため高レベル廃棄物の放射能毒性を低減できる、等の特徴を有する。トリウム燃料を有効に活用するためには、使用済み燃料を再処理し、大量に存在するトリウムやウランを、わずか数パーセントの核分裂生成物から分離回収し、再び燃料として原子炉内へ戻す、いわゆるトリウム燃料サイクルを目指すことが重要である。

トリウム燃料の再処理法として、ウラン燃料用に開発された溶媒抽出法を適用した THOREX (Thorium-uranium Extraction) 法がある。使用済み燃料を硝酸 (HNO_3) 水溶液に溶解し、リン酸トリブチル(TBP, 図 1)を抽出剤に用いてトリウムやウランを溶媒抽出する方法である。この方法には、以下の課題が存在する。

- トリウム酸化物 (ThO_2) 燃料の溶解に、腐食性・反応性の高いフッ化水素酸 (HF) またはフッ化ナトリウム (NaF) を含む高濃度 HNO_3 水溶液を使用する。
- トリウムの分配比が低いため、塩析剤として硝酸アルミニウムの添加または高濃度 HNO_3 での抽出が必要となる。
- 有機溶媒へのトリウム抽出錯体の溶解度が低く、第三相を形成する。
- HNO_3 濃度が高いほど第三相を形成しやすく、高分配比を得る抽出条件と相反する。

トリウム燃料は、その炉内特性に優れる反面、化学的な反応性が乏しく、技術的課題も多いことから、これまで再処理に対する取り組みは消極的にならざるを得なかった。本研究では、これらの課題を解決すべく、安定性に優れたグリーン溶媒として知られるフルオラス溶媒とイオン液体を、再処理の抽出溶媒として適用することを考案した。

“高度にフッ素化された”という意味で使われる“フルオラス”化学は、1994年に誕生した新しい科学領域である。パーフルオロヘキサンのようなフルオラス溶媒は、水とも有機溶媒とも混和しない新たな抽出相を形成する。さらに、フルオラス化合物は耐薬品性に優れ、強酸性水溶液からの金属イオンの抽出など、過酷な条件下での利用に適している。その一方、疎水性の高いフルオラス溶媒は、金属錯イオンの溶解度の観点で不利な可能性がある。

一方、イオン液体は、融点の低い有機塩であり、蒸気圧が殆ど無い、分解温度が高い、電位窓が広い等の特徴を有することから、安定性に優れたリサイクル可能な媒体として様々な分野で着目されている。原子力分野においては、疎水性イオン液体を抽出媒体として利用する検討が進められてきた²⁾。しかし、疎水性が低いほど金属イオンの抽出率は高く、元素回収には水相へのイオン液体の損失が避けられないことも明らかになっている。その反面、電解質であるイオン液体は、一般有機溶媒に比べて抽出錯体の溶解度が高いと予想される。

そこで、フルオラス溶媒とイオン液体を抽出媒体として組合せ、両者の長所を生かした再処理プロセスを考案すれば、トリウム燃料サイクルの実現に大きく貢献するものと考えられる。

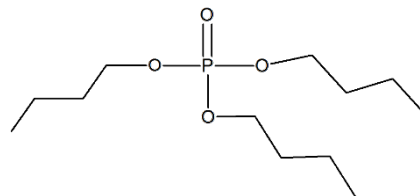


図 1 リン酸トリブチル(TBP)の構造式

2. 研究の目的

本研究では THOREX 法における課題として、以下の 2 点に着目した。

- 腐食性、反応性の高い HF を含む高濃度 HNO_3 による燃料溶解液からの核物質の抽出
- 有機相へのトリウム抽出錯体の低溶解性に起因する第三相形成

フルオラス溶媒は、テフロンと同様に耐薬品性に優れており、 HNO_3 -HF 混酸に対する耐久性も期待できる。イオン液体は低融点の有機塩であり、なかでも、疎水性のイオン液体は電解質媒体であると同時に抽出媒体としても利用できる。従って、疎水性有機配位子と金属イオンからなる錯体の溶解度も高いと考えられ、TBP によるトリウム抽出において有利と予想される。

トリウム燃料再処理の抽出媒体として、フルオラス溶媒とイオン液体の適用性を検討することを目的として、 HNO_3 -HF 混酸水溶液中の金属イオンの分配挙動を把握する。また、フルオラス溶媒とイオン液体間の分配挙動についても検討し、各溶媒からの逆抽出の可能性についても検討する。これにより、トリウム燃料再処理法として、核物質と核分裂生成物の分離に適したプロセスを提案するための基礎データとする。

3. 研究の方法

フルオラス溶媒とイオン液体それぞれの抽出特性を把握するため、(1)フルオラス溶媒と水溶液、(2)イオン液体と水溶液、(3)フルオラス溶媒とイオン液体の 3 つの抽出系について、金属イ

オンの分配実験を行った(図2)。抽出対象となるトリウムの挙動については、模擬元素にCe(IV)を用いて検討した。また、核分裂生成物の代表元素として、アルカリ金属元素のCs(I)、アルカリ土類金属元素のSr(II)、核分裂収率の高い元素のZr(IV)、白金族元素のPd(II)、希土類元素のNd(III)の5元素を選定し、抽出挙動を検討した。

フルオラス抽出相には、TBPをフルオラス化したホスフェート型フルオラス抽出剤(TBP-C₄F₉)と略記する。図3-a)をパーフルオロヘキサン(3MTM フロリナートTM FC-72)で希釈したものを使用した。イオン液体相には、疎水性のイミダゾリウム型イオン液体の1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(C_nMITf₂N)を用いた(図3-b)。なお、抽出剤として、TBPの他に4価アクチノイドイオンの抽出剤として知られるMethyltrioctylammonium chloride(TOMAC)を用いた(図3-c)。

水相とフルオラス相またはイオン液体相を用いた抽出実験において(抽出系(1)と(2))、各元素の硝酸塩を硝酸水溶液に溶解したものを水相に用いた。また、トリウム燃料の溶解液を模擬した実験では、水相にNaFを添加したものをを使用した。水相と各抽出相を体積比1:1となるように遠沈管に分取し、振とう機を用いて25℃、30分間振とうした。振とう後の水相中の金属イオン濃度をICP発光分光分析または原子吸光度計を用いて定量し、以下の式により抽出率を求めた。ここで、C₀とCは水相中の金属イオンの初期濃度と分配後の濃度、V₀とVはそれぞれ、水相の初期体積と分配後の体積である。なお、濃度の単位はmol/dm³であり、以後Mで表す。

$$E = \frac{C_0 V_0 - CV}{C_0 V_0} \times 100 (\%)$$

抽出系(3)で示されるフルオラス相とイオン液体相間の金属イオンの分配については、抽出系(1)で得られたフルオラス相を用いて、イオン液体相との分配挙動を検討した。分配後のフルオラス相及びイオン液体相の少量をそれぞれ分取し、高濃度のHNO₃水溶液を過剰に添加することで各相中の金属イオンを逆抽出した。逆抽出により得られた水溶液中の金属イオン濃度を分析することで、抽出系(3)の分配挙動を把握した。

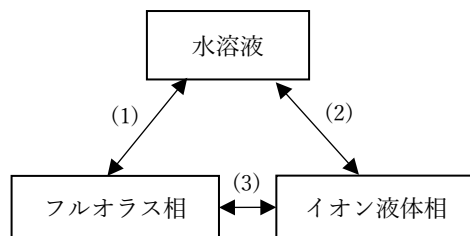


図2 検討対象とした3つの抽出系

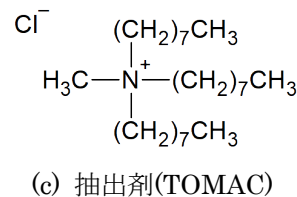
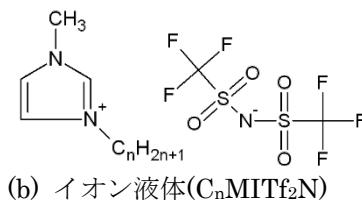
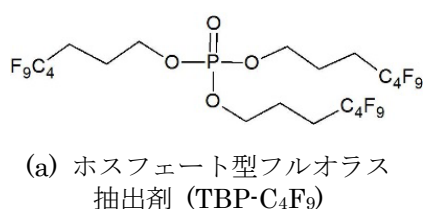


図3 抽出剤とイオン液体

4. 研究成果

(1)フルオラス溶媒と水溶液間の抽出特性

0.1M TBP-C₄F₉/FC-72によるCe(IV)の抽出率と硝酸濃度の関係を図4に示す。比較のために、TBPをドデカンに希釈した有機溶媒系の抽出率も合わせて示す。フルオラス抽出系もドデカン抽出系も硝酸濃度3M付近で抽出率は最大となり、硝酸濃度依存性は同様の傾向を示した。硝酸濃度が極めて低い領域や9M硝酸濃度では、フルオラス溶媒による抽出率の方が高い傾向となった。

核分裂生成物の代表元素の抽出挙動を検討した結果、3M硝酸水溶液中では、Ce(IV)とともにZr(IV)の一部が抽出されることが明らかになった。一方、Cs(I)、Sr(II)、Pd(II)、Nd(III)の抽出は認められなかった。また、トリウム燃料溶解液を模擬してNaFを共存させた水溶液を用いた場合、Ce(IV)の抽出率は大きく変化しないものの、Zr(IV)の抽出率は低下することが分かった。

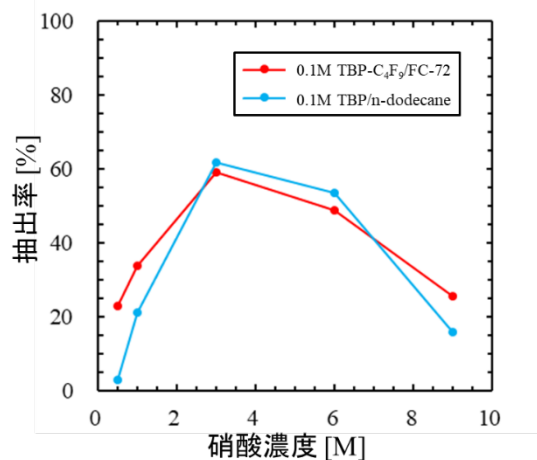


図4 Ce(IV)抽出率と硝酸濃度の関係
Ce(IV)初期濃度=10mM

(2) イオン液体と水溶液間の抽出特性

図 3-(b)で示されるアルキル鎖長の異なる 3 種類のイオン液体 ($n=5, 6, 8$) を準備し、それぞれ PMITf_2N 、 HMITf_2N 、 OMITf_2N とする。各イオン液体に抽出剤 TOMAC を 0.1M となるように溶解し、 Ce(IV) の抽出試験を行った。結果を図 5 に示す。抽出率は硝酸濃度とともに増加し、3~6M で最大となり、9M における抽出率は低下する傾向が見られた。また低濃度領域では、より疎水性の高い OMITf_2N で高い抽出率が得られた。

Ce(IV) の抽出特性に優れた OMITf_2N を用いて、核分裂生成物の代表元素の抽出挙動を検討した結果、 Pd(II) が優位に抽出され、特に、低硝酸濃度において抽出率が高かった。これは、抽出剤の TOMAC が塩化物イオンを含んでいることに起因し、 Pd(II) が陰イオン性のクロロ錯イオンを形成することで、第 4 級アンモニウム型抽出剤とイオン対を形成し、イオン液体相へ抽出されやすくなるものと考えられる。

トリウム燃料溶解液を模擬して NaF を共存させた場合、 Ce(IV) 及び Pd(II) の抽出率は低下する結果となった。フルオラス抽出系と比べて、 NaF の存在により Ce(IV) の抽出は影響を受けやすいものと考えられるが、直接的な要因については抽出機構も含めて更なる検討が必要である。

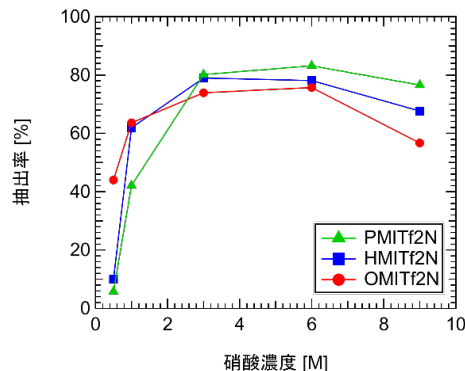


図 5 イオン液体による Ce(IV) 抽出率と硝酸濃度の関係
TOMAC 濃度=0.1M
 Ce(IV) 初期濃度=10mM

(3) フルオラス溶媒とイオン液体間の抽出特性

トリウム燃料溶解液を想定した場合、 $\text{HNO}_3\text{-HF(NaF)}$ 混酸水溶液からの抽出となり、イオン液体よりもフルオラス溶媒の方が安定性に優れるだけでなく、共存イオンによる影響も少ないと考えられる。そこで、フルオラス溶媒とイオン液体間の抽出特性を評価するにあたり、抽出系 (1) (フルオラス溶媒と水溶液間の分配) で得られたフルオラス相を用いて、イオン液体相との分配について検討した。抽出系 (1) の分配操作で使用した水溶液は、トリウム燃料溶解液を模擬して、 $\text{HNO}_3\text{-NaF}$ 混合液を使用し、 Th(IV) の模擬元素に Ce(IV) を、また核分裂生成物の代表元素として前述の 5 元素を含む溶液を用いた。フルオラス相には 0.5M $\text{TBP-C}_4\text{F}_9/\text{FC-72}$ を用いた。模擬溶解液との分配後のフルオラス相を 0.5M TOMAC/ OMITf_2N と接触させ、各相中の金属イオン濃度を分析し、存在割合を評価した。その結果を図 6 に示す。模擬溶解液中の金属イオンのうち、 Zr(IV) と Ce(IV) がフルオラス相へ抽出された。また、フルオラス相とイオン液体相との分配では、 Ce(IV) のみがイオン液体相へ移行し、 Zr(IV) のイオン液体相への抽出は確認されなかった。このことから、フルオラス化ホスフェート型抽出剤の $\text{TBP-C}_4\text{F}_9$ を用いると、 Ce(IV) の他に Zr(IV) がフルオラス相へ同伴するが、後段のイオン液体相に含まれる抽出剤 TOMAC では、 Ce(IV) のみが回収されることが分かった。一方、フルオラス相とイオン液体相中の金属イオンは、高濃度硝酸を用いて逆抽出したが、 Zr(IV) と一部の Ce(IV) は逆抽出できずにフルオラス相中へ残存することが明らかになった。トリウム燃料再処理法へこれらの溶媒を適用する場合、各抽出相からの回収についても今後検討していく必要がある。

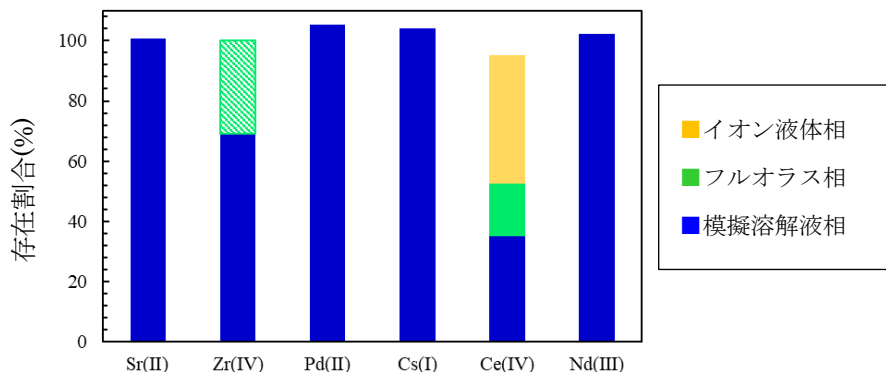


図 6 模擬トリウム燃料溶解液/フルオラス溶媒/イオン液体間の各金属イオンの分配特性

模擬トリウム燃料溶解液組成： HNO_3 濃度=3M, NaF 濃度=4mM,

Ce(IV) 濃度=0.1M, 核分裂生成物模擬元素濃度=1mM,

フルオラス相組成：0.5M $\text{TBP-C}_4\text{F}_9/\text{FC-72}$

イオン液体相組成：0.5M TOMAC/ OMITf_2N

<引用文献>

- 1) I.T. Horvath and J. Rabai, *Science*, **1994**, 266, 72.
- 2) N. Kozonoi and Y. Ikeda, *Monatsh. Chem.*, **138**, 1145 (2007).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 横内優, 山口恭弥, 稲津敏行, 浅沼徳子
2. 発表標題 フルオラス溶媒とイオン液体を用いたトリウム燃料再処理法の開発～TBP誘導体によるセリウム(IV)の抽出～
3. 学会等名 日本原子力学会2020年秋の大会学生ポスターセッション
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 横内優, 砂川凌摩, 山口恭弥, 稲津敏行, 浅沼徳子
2. 発表標題 イミダゾリウム型イオン液体とフルオラス溶媒による硝酸中Ce(IV)の抽出
3. 学会等名 日本原子力学会2021年春の年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 横内優, 山口恭弥, 広瀬貴也, 稲津敏行, 浅沼徳子
2. 発表標題 ホスフェート型フルオラス抽出剤によるセリウムイオンの抽出
3. 学会等名 フルオラス科学研究会 第12回シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takaya Hirose, Koki Nakagawa, Noriko Asanuma, Toshiyuki Inazu
2. 発表標題 Fluorous Extraction of Uranium
3. 学会等名 The 10th Meeting of Tokai University Micro/Nano Enlightenment (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	稲津 敏行 (Inazu Toshiyuki) (70151579)	東海大学・工学部・教授 (32644)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------