

ノート

■超臨界二酸化炭素リーチング法(SFL)による 固体からのウラン分離

機能性場アクチノイド化学研究グループ

名古屋大学大学院工学研究科

■目黒 義弘 ■

■富岡 修 ■

Separation of Uranium from Solid Sample by Supercritical CO₂ Fluid Leaching

Yoshihiro MEGURO and Osamu TOMIOKA *

Research Group for Actinides Chemistry in Functional Reaction Fields

* Department of Nuclear Engineering, Nagoya University

The new method, which is named “supercritical CO₂ fluid leaching (SFL)”, for the separation of metals from solid samples has been developed. It was found that more than 99% uranium oxides, UO₂ and U₃O₈, taken was dissolved in the supercritical CO₂ phase containing the HNO₃-tributylphosphate (TBP) complex as a reactant at 50 °C and 12 MPa. A feasibility of the SFL method for the removal of uranium from the solid wastes was examined using a synthetic waste, i. e., a mixture of the standard sea sand (ca. 50 g) and UO₂ or U₃O₈ powders (ca. 100 mg of U). The decontamination factors of 10² and 10⁴ for UO₂ and U₃O₈, respectively, were attained.

1. 超臨界二酸化炭素を媒体とする分離法

二酸化炭素はその臨界温度 (31.4 °C)、臨界圧力 (7.3 MPa) 以上で、いわゆる超臨界二酸化炭素 (CO₂) 流体を形成する。この超臨界 CO₂ は、炭酸ガス (気体) でも液化炭酸 (液体) でもなく、ちょうど両者の中間の物性を示す。例えば超臨界 CO₂ 中に物質を溶解する場合、溶質と CO₂ 分子との相互作用は気体中のようにあまり強くなく、にもかかわらず超臨界 CO₂ は液体のように充分量の物質を溶かす能力を有する。さらにその溶解量が圧力に大きく依存するという液体にはない顕著な性質を有する。このような超臨界 CO₂ を媒体とする超臨界 CO₂ 抽出法が、最近大いに注目を集めている。同法は、固体中あるいは液体中の目的物質を超臨界 CO₂ 中に溶解する反応を原理とする分解法である。著者らは、従来有機物に限られていた超臨界 CO₂ 抽出の分離対象を金属に拡張し、水溶液中の金属イオンを超臨界 CO₂ 中に抽出する方法を開発してきた。特に

リン酸トリプチル (TBP) を抽出剤として用い、硝酸水溶液中のウランやプルトニウムをラントノイドやセシウムなどの核分裂生成元素から選択的に分離して超臨界 CO₂ 中に抽出することに成功した¹⁾(本誌でも紹介 [基礎科学ノート、2 (1995) 22])。ここでは水溶液と超臨界 CO₂ 間の金属イオンの分配挙動が圧力に依存することに着目し、圧力制御方式の高効率で高選択的な金属分離法の原理を確立した。

超臨界 CO₂ を媒体する分離法の長所は、有機溶媒を分離媒体として用いないために溶媒起源の廃棄物が発生せず、環境への負荷が低減できることである。一方、固体試料に含まれる金属を分離対象としたとき、これまで酸などを用いて試料を溶解 (分解) するなどの前処理が必要であった。しかし、試料を前処理することなく超臨界 CO₂ を媒体として金属を分離する方法が可能となれば、それはまさに廃棄物発生量 “ゼロ” の理想的な分離法となる。このような観点に立ち、著者らは固体試料からのウランの超臨界 CO₂ 分離法を検討

し、“超臨界二酸化炭素リーチング（SFL）法”と名付けた金属分離のための新しい方法を開発した。本稿ではこれに関する最近の成果²⁾を紹介する。

2. 超臨界二酸化炭素リーチング(SFL)法

SFL 法は、固体試料中に浸透させた超臨界 CO_2 中に目的金属を溶解（侵出）した後、 CO_2 を気化して金属を分離、回収する方法である。超臨界 CO_2 が通常の液体溶媒に比べ固体中へ素早く浸透する能力を有するため、目的物質を容易に侵出することができる。さらに、固体中の金属を超臨界 CO_2 に可溶な化合物へ容易に変換できる反応剤を添加することによって、金属の分離効率や選択性を増すことができる。同法は、マトリックスが大量であったり難溶性であるような前処理が困難な試料から、金属を分離する手法として特に有効である。

SFL 装置を図 1 に示す。ステンレス鋼製の耐圧反応容器に固体試料を充填する。シリニジポンプ及びブランジャーポンプを用いて、一定の圧力及び温度に加圧、加温した超臨界 CO_2 と反応剤の混合流体を反応容器に連続的に通じる。反応容器から流出する超臨界 CO_2 流体を回収容器に導き、大気圧まで減圧して炭酸ガス化することによって、超臨界 CO_2 中に侵出した金属を回収する。

3. SFL の原理 —ウラン酸化物の超臨界 CO_2 中への溶解反応—

ウランの SFL は、ウラン酸化物の超臨界 CO_2 中への

溶解反応を基本とする。ウラン酸化物を超臨界 CO_2 中に溶解する反応剤として $\text{HNO}_3\text{-TBP}$ 錯体（溶液である）を用いる。同錯体は TBP を高濃度硝酸と振り混ぜることによって調製できる。 $\text{HNO}_3\text{-TBP}$ 錯体は (1:1) 錯体； $\text{HNO}_3\cdot\text{TBP}$ と (2:1) 錯体； $(\text{HNO}_3)_2\cdot\text{TBP}$ の混合物であり、さらに水を含んでいる。例えば 60% 硝酸と振り混ぜて得られる $\text{HNO}_3\text{-TBP}$ 錯体中の組成比（モル比）は、 $\text{HNO}_3:\text{TBP}:\text{H}_2\text{O}=1.4:1:0.46$ である。 HNO_3/TBP 比の増大により、(2:1) 錯体の割合が増す。

4 倍ウラン酸化物 (UO_2) あるいは 6 倍ウランの混合酸化物 (U_3O_8) は超臨界 CO_2 中に添加した $\text{HNO}_3\text{-TBP}$ 錯体と反応し、超臨界 CO_2 に可溶なウラン(VI)-TBP 錯体； $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$ を生成する（図 2）。溶解反応は少なくとも 3 つの素反応から成り立つ。① U-O 結合の切断過程；プロトン付加反応による。② ウラン(IV) のウラン(VI) への酸化過程； HNO_3 との電子授受による。③ ウラン(VI)-TBP 錯体の生成。

$\text{HNO}_3\text{-TBP}$ 錯体を反応剤として含む超臨界 CO_2 を用いて、 UO_2 及び U_3O_8 の溶解速度を調べた。実験には図 1 に示した装置を使用した。一例として、用いた $\text{HNO}_3\text{-TBP}$ 錯体の HNO_3/TBP モル比に対する U_3O_8 の溶解速度を図 3 に示す。ウランの溶解速度は反応剤中の HNO_3/TBP 比が増すにつれて大きく増加する。特に (2:1) 錯体の割合が増す HNO_3/TBP 比 > 1 の条件下で抽出速度は顕著に増大する。これは超臨界 CO_2 中の (2:1) 錯体の HNO_3 の活性が高く、また HNO_3 濃度が高いほどプロトンや HNO_3 の活量が増すので、①のプロトン付加反応及び②の酸化反応が促進されるためである。また TBP 濃度が高い条件下では③ウラン(VI)-

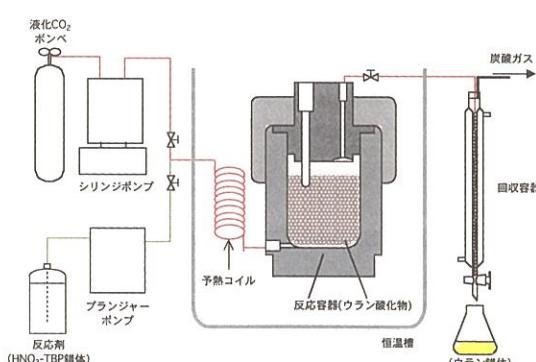


図 1 超臨界二酸化炭素リーチング(SFL)実験装置

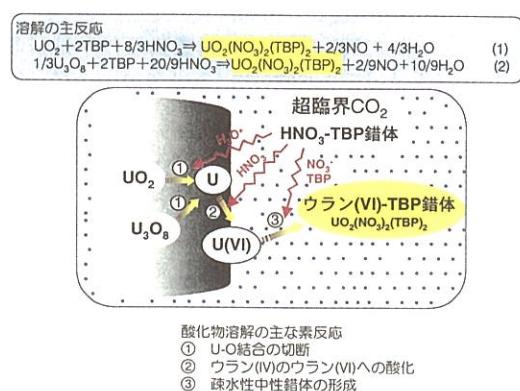


図 2 ウラン酸化物の超臨界 CO_2 への溶解反応

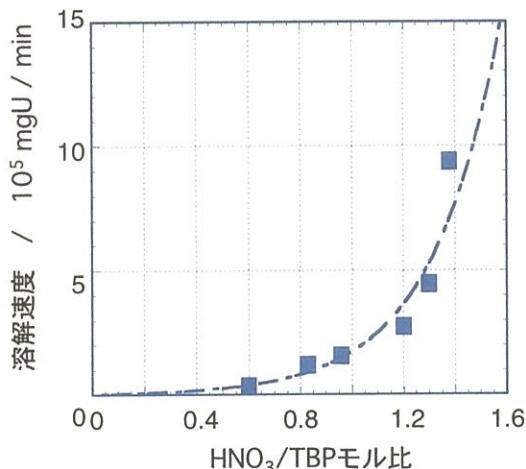


図3 U_3O_8 (200 mg)の超臨界 CO_2 中への溶解速度
圧力; 12 MPa、温度; 50 °C

TBP錯体の生成も促進される。反応時の超臨界 CO_2 媒体中の水分含量が増すことにより HNO_3 の解離が進み、①のプロトン付加反応が促進され溶解速度が増すことがわかった。

ウラン酸化物の溶解速度は圧力の増加とともに減少することがわかった。この結果は、ウラン錯体が超臨界 CO_2 中に溶解する最大量(溶解度)が圧力の増加とともに増す、という溶解度の圧力依存性からの予測とは反する。観測された溶解速度が圧力とともに減少する挙動は、圧力の増加とともに CO_2 分子密度が増し、超臨界 CO_2 中の HNO_3 -TBP錯体の活性が減少することに起因すると考えられる。

4. SFL の実例 一ウラン酸化物と砂との混合物中のウランの除去・回収

核燃料加工工程からは様々なウラン廃棄物を発生するが、それからウランを除去する方法には、二次廃棄物を発生しない、大量の試料を取り扱える、処理後の試料が清浄であるなどが要求される。これら要求を同時に満たす方法はまだ確立されていない。ウラン酸化物と砂を混合した試料をウラン廃棄物の模擬試料として用い、固体試料からSFL法によるウランの除去・回収を検討した。

SFL実験に用いた装置はウラン酸化物の溶解実験に用いたものと同様である(図1参照)。 UO_2 (120 mg)あるいは U_3O_8 (120 mg)を含む模擬ウラン廃棄物(50 g)を反応容器に採る。2.5 ml HNO_3 -TBP錯体(HNO_3 /TBP比=1.5)を含む超臨界 CO_2 を導入し、容器内部の圧力を20 MPa、温度を60 °Cに保ったまま約2時間反応させる。その後、新たに超臨界 CO_2 を容器内に連続的に通じ、容器から流出する超臨界 CO_2 を大気圧下の回収容

表1 模擬ウラン廃棄物からのウランの除去

| 模擬ウラン廃棄物 | 除去操作後の 廃棄物中の 残存ウラン量 | 除染係数 (DF) ¹⁾ |
|---|---------------------------|----------------------------|
| A ; 120 mg UO_2 粉末 +50 g 砂 | 0.30 mg | 3.5×10^2 |
| A ; 120 mg U_3O_8 粉末 +50 g 砂 | 0.01 mg | 1.1×10^4 |

SFL条件; 20 MPa, 60 °C

¹⁾DF = (除去操作前のウラン量)/(除去操作後のウラン量)

器に導いて、ここでガス化する CO_2 からウランを回収する。ウランは未反応の HNO_3 -TBP錯体とともに回収されるが、これらの分離は容易であり、TBPを再利用できる。

SFL実験結果の一例を表1に示す。砂中の UO_2 および U_3O_8 のほぼ全量を超臨界 CO_2 中に浸出、分離し、ウランを回収するとともに容器内の砂に残存するウランを100~10000分の1まで除去することに成功した。この結果は、SFL法がウラン廃棄物からのウランの除去法として極めて有望であることを示す。

5. SFLの特徴と今後の展開

超臨界二酸化炭素を用いて固体試料中に含まれる金属を分離するSFL法の開発に成功した。本法は、試料前処理のための酸や金属抽出用の有機溶媒を用いない画期的な方法であり、本法を放射性元素や有害金属で汚染した固体廃棄物からの金属の除去法として適用した場合、二次廃棄物をほとんど発生しない。加えて、金属を除去したのちの廃棄物は酸や反応剤を含まず、さらには水分を含まない清浄なものである。

固体中の金属は多種多様な化学形態(金属、金属酸化物、金属塩など)で存在する。SFL法を金属の分離に実用していくには、適切な反応剤の選択や、圧力、温度の最適化などによる浸出効率の向上などが必要である。今後、本法をウラン廃棄物からのウランの除去法として実用化するために、上記の化学的課題への取り組みに加え、反応系のスケールアップなどの工学的課題に対応するための研究を継続している。

参考文献

- 1) Y. Meguro, S. Iso, T. Sasaki, Z. Yoshida: Anal. Chem., 70 (1998) 774.
- 2) O. Tomioka, Y. Meguro, S. Iso, Z. Yoshida, Y. Enokida, I. Yamamoto: J. Nucl. Sci. Technol., 38 (2001) 461.