

JNC TY6400 2004 - 004

研究協力テーマ  
「超臨界流体によるウラン化合物の乾式回収技術に関する研究」

研究協力課題

超臨界流体におけるウラン錯体の安定性と  
乾式回収技術の効率化

(先行基礎工学研究に関する共同研究報告書)

研究者所属、氏名

大学側：信州大学工学部・富安博  
機構側：人形峠環境技術センター・林原 健一

研究実施場所：信州大学工学部

人形峠環境技術センター

通算研究期間：平成 13 年 9 月 25～平成 16 年 3 月

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部技術協力課

電話：029-282-1122（代表）

ファックス：029-282-7980

電子メール：[jserv@jnc.go.jp](mailto:jserv@jnc.go.jp)

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構

(Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2004

# 超臨界流体におけるウラン錯体の安定性と乾式回収技術の効率化

富安博<sup>\*)</sup>、野村光生<sup>\*\*)</sup>、山崎斎<sup>\*\*)</sup>、林原健一<sup>\*\*)</sup>

## i 要旨

本研究は、ウランを含む NaF および CaF<sub>2</sub>廃棄物（以後 NaF および CaF<sub>2</sub>廃棄物と呼ぶ）から二次廃棄物を作ることなくウランを回収する技術を開発することを目的として始められた。ウランの回収は完全で、最終的に回収した NaF および CaF<sub>2</sub>を再利用するものとする。この目的を達成するため、先ず、超臨界 CO<sub>2</sub>を用いる方法を試みた。抽出剤としては、TBP が一般的であるが、二次廃棄物を作らないことの前提があるため、TBP に代わる抽出剤の使用を検討した。TBP には必ずりん廃棄物の問題が生じるからである。様々な抽出剤の中でも、超臨界 CO<sub>2</sub>への溶解度、ウランに対する選択性等を考慮してアセチルアセトンを使用することにした。実験の結果、アセチルアセトンが TBP よりも強い配位能力を有することが分かった。超臨界二酸化炭素とアセチルアセトンによる混合流体を用い、硝酸ウラニル中からウランの回収が可能であることを確認した。実際に、アセチルアセトンを含む超臨界 CO<sub>2</sub>を用い、NaF 廃棄物からウランを回収する実験を試みた。その結果、ウランの一部は溶媒中に回収されたが、大部分は廃棄物中に留まった。これは、ウランがフッ化物と強く結合し、しかも NaF の内部に侵透しているため、表面の洗浄では完全なウラン回収は不可能であることを意味する。そこで、ウランを完全に回収することを目指し、以下に示す新たな実験を試みた。最初に、廃棄物を熱湯水に溶解する。この水溶液に NaOH を加え、ウランを加水分解種の沈殿として分離した。この操作によりウランを 99.9% 以上回収することができる。ウラン分離後、溶液に少量のエタノールを加える。この操作により NaF を粉末として回収した。

結論として、NaF および CaF<sub>2</sub>廃棄物では、ウランはフッ化物と強力に結合しているため、超臨界二酸化炭素を用いた乾式回収は極めて困難である。しかし、廃棄物を一旦熱湯に溶解する湿式処理により、ウランをほぼ完全に回収し、NaF も純粋な粉末として高収率で回収することができた。この際、回収したウランは加水分解種として水分を含んでいるが、これを水あるいはエタノールに分散させ、溶液を超臨界状態にすると、ウランは、それぞれ、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>あるいは UO<sub>2</sub>として安定化させることができる。

最後に、本研究は信州大学が核燃料サイクル開発機構・人形峠環境技術センターとの先行基礎工学研究契約により実施した研究成果に関するものである。

---

<sup>\*)</sup> 信州大学 工学部 物質工学科

<sup>\*\*)</sup> 核燃料サイクル開発機構 人形峠環境技術センター 環境保全技術開発部

# **Stability of Uranium Complexes in Supercritical Fluids and their Effective Recovery**

Hiroshi Tomiyasu<sup>\*)</sup>、Mitsuo Nomura<sup>\*\*)</sup>、Hitoshi Yamazaki<sup>\*\*)</sup>、Ken-ichi Hayashibara<sup>\*\*)</sup>

## **Abstract**

This study has been performed to establish a method to recover uranium from uranium containing NaF and CaF<sub>2</sub> wastes without forming any secondary wastes. For this purpose the use of supercritical carbon dioxide was primarily considered. Although TBP has been generally used with supercritical carbon dioxide to extract uranium, the use of TBP was ruled out in the present study because of the formation of secondary wastes due to phosphorous oxides. Among a variety of ligands, we have chosen acetylacetone as a ligand for the extraction of uranyl ion. Acetylacetone is a strong chelate ligand, which does not give any solid residual after vaporization. As a matter of fact, our experimental result indicates that acetylacetone is a stronger ligand for uranyl ion compared with TBP, because uranyl TBP complex is replaced by acetylacetonate resulting in the formation of acetylacetone complex. Experiments were carried out to recover uranium from the NaF waste by use of supercritical carbon dioxide containing acetylacetone, and it was found that uranium was only partly extracted to carbon dioxide phase. This might be attributed to the strong uranium fluoride complexes and also to the distribution of uranium to the inside of NaF pellets. In order to recover uranium from the NaF waste, another method was also carried out as follows: dissolve NaF waste by hot water, then add NaOH to the solution as to form the precipitation of uranium hydrolyzed species, where uranium can be recovered at high yield using centrifugation, and finally the addition of ethanol yields the NaF powder. In conclusion, the recovery of uranium from fluoride wastes seems to be difficult by the method using supercritical carbon dioxide; however, we have established a new method to recover both uranium and NaF in high yield.

Finally, the present study has been concerned on the result of mutual agreement between Shinshu University and Japan Nuclear Cycle Development Institute Ningyo-Toge Environmental Engineering Center

---

<sup>\*)</sup> Shinshu University Faculty of technology Department of substance engineering

<sup>\*\*)</sup> Ningyo-toge Environmental Engineering Center, Japan Nuclear Cycle Development Institute

## 目次

- ii はじめに
- iii 超臨界流体とウラン錯体の安定度
- iv 有機溶媒中におけるウラニルアセチルアセトナト錯体
- v 有機系ウラン廃棄物からウランの回収
- vi フッ化物実廃棄物からウランの回収
- vii おわりに

## ii はじめに

ウランを含む廃棄物は様々な形で存在する。それらはウランを処理した過程と密接に関係する。湿式再処理から回収したウランは硝酸塩で、多くの場合ウランの化学種は6価のウラニルイオンである。本研究で扱う廃棄物はフッ化物塩として存在し、発生の由来はウラン濃縮工程から発生したものである。フッ化物塩は主に  $\text{NaF}$  と  $\text{CaF}_2$  であり、ウランの原子価は必ずしも6価ではない。ウラン濃縮工程において、ウランは揮発性の六フッ化ウランとして機能を果す。六フッ化ウランは大気中で不安定であるから、このままの形態で廃棄物になることはないが、ウランが安定なフッ化物塩あるいはフルオロ錯体として、また少量は4価として存在することが予測される。このことは他のウラン廃棄物と異なり、ウランの回収には技術的な困難が予想される。しかしながら、いかなる理由があろうとも、二次廃棄物の発生は許されない。ウランを ppm レベルまで完全に回収し、廃棄物の減容化が最終的な目標である。ウラン廃棄物は固体ばかりでなく、液体廃棄物も存在する。特に、有機溶媒は燃焼処理が困難な現状にあって、溶液からのウランの回収が重要な意味を持つようになってきた。本研究は、ウランのフッ化物廃棄物を中心に、二次廃棄物を発生させないウランの回収技術を開発していくが、ここでは従来からの安易な固定概念に囚われてはならない。超臨界流体は有機物の反応媒体として<sup>1,2)</sup>、また金属イオンは酸化物生成<sup>3)</sup>に興味ある振る舞いをする。超臨界流体の導入はウランの廃棄物処理に新たな展開を期待させるものである。

## iii 超臨界流体とウラン錯体の安定度

ウラン廃棄物から二次廃棄物を発生することなくウランを回収する方法として、先ず第一に超臨界二酸化炭素を用いる方法が浮かぶ。超臨界二酸化炭素でウランを抽出し、後に二酸化炭素を排出すれば、ウランだけを回収することができる。問題は超臨界二酸化炭素が極めて無極性であるため、電解質を抽出することは原理的に不可能である。そのため、ウランの極性を少なくする配位子として、TBP(tributylphosphate)がしばしば使われる。確かに、TBP はウランイオン（6価にも4価イオンにも）に対して優れた配位子であり、超臨界二酸化炭素の抽出剤としての実績もある。しかし、TBP はリン廃棄物を発生させるという欠点を有している。本研究は二次廃棄物を作らないことが前提であり、TBP の使用は最初から考慮の対象にしなかった。TBP に代わる配位子は、蒸発可能で、ウランに対する配位能力は TBP と同程度かそれ以上、超臨界二酸化炭素に溶解する性質がなければならない。様々な有機系配位子の中で、我々はアセチルアセトン（以後、分子では Hacac、配位子としては acac と略する）に絞って検討することにした。Hacac は汎用性があり、ウラン

に対して強い配位能力があることはすでに知られている。

最初に、超臨界二酸化炭素中におけるウラニルアセチルアセトナト錯体、 $\text{UO}_2(\text{acac})_2$  の溶解性について調べた。超臨界二酸化炭素用の可視・紫外吸収スペクトル測定装置の全体図を図一1に、圧力容器部分を図一2に示す。 $\text{UO}_2(\text{acac})_2$  のスペクトルを図一3に示す。スペクトルで明らかに  $\text{UO}_2(\text{acac})_2$  が超臨界二酸化炭素に抽出されることが分かる。次に、Hacac と TBP の配位能力を比較することを試みた。実験は、 $\text{UO}_2(\text{TBP})$ 錯体に Hacac を加え、スペクトルの変化を調べた(図一4)。図一4から、明らかに TBP 錯体は  $\text{UO}_2(\text{acac})_2$  に変化しており、Hacac が TBP よりも強い配位子であることを示す。

#### iv 有機溶媒中におけるウラニルアセチルアセトナト錯体

フッ化物廃棄物(例えば  $\text{NaF}$ )を洗浄する方法として、有機溶媒中に Hacac を混合した溶液お用いる方法がある。 $\text{NaF}$  は有機溶媒(例えばエタノール)に全く溶解しないから、洗浄した有機溶媒からウランを完全に回収すれば、結果的には乾式処理と同じになる。ウランを回収するには、ウランを含む有機溶媒をそのまま超臨界状態にする。こうすることにより、ウランは  $\text{UO}_2$ を生成し、非常に高い收率で沈殿として分離できる。溶液中に残留するウランは極微量である<sup>1)</sup>。ただし、有機溶媒に水が含まれていると、ウランは水の含量に応じて  $\text{U}_3\text{O}_8$  となり、回収率は低くなる。 $\text{NaF}$  の洗浄実験は、 $\text{NaF}$  に硝酸ウラニルを染み込ませた模擬廃棄物を作つておこなった。図一5に洗浄後の  $\text{NaF}$  模擬廃棄物を示す。 $\text{NaF}$  から黄色のウランが分離され、白色に変化したことが分かる。

#### v 有機系ウラン廃棄物からウランの回収

有機溶媒中にウランが混入した廃棄物(ここでは有機系ウラン廃棄物と呼ぶことにする)は様々な工程から発生し、溶媒の種類は工程によって異なり、特定することはできない。極性の溶媒も無極性の溶媒もある。先に iv で述べたように、 $\text{NaF}$  廃棄物を有機溶媒で洗浄すると、有機系廃棄物が生じる。当然、有機系廃棄物からウランを高收率で回収しなければならない。湿式再処理のように、有機溶媒中から抽出剤を用いてウランを回収するのでは高收率の回収は期待できないし、また二次廃棄物の原因にもなる。本研究では、有機系廃棄物を超臨界状態にする方法を試みた。超臨界状態では、ウランは溶解の状態が、6価でも4価のいずれにおいても、酸化物、 $\text{UO}_2$ あるいは $\text{U}_3\text{O}_8$ を生成し沈殿として回収できる。この超臨界法は、流通式超臨界反応容器を用いて連続操作が可能である。図一6には装置の写真を、図一7には処理の前、後における有機溶媒を示す。図一7に見られるように、処理後の溶媒は無色、透明でウランが高効率で回収されていることが分かる。この方法は有機溶媒の如何に関わらずに適用できる。普通、有機溶媒は臨界点近くの超臨界状態では分解することなく、再利用が可能である。

## vi フッ化物実廃棄物からウランの回収

最初に、アセチルアセトンを含む超臨界  $\text{CO}_2$  により、ペレット状の  $\text{NaF}$  実廃棄物からウランを乾式回収する実験を試みた。その結果、ウランの一部が回収されたことは図 7 から確認できる。しかしながら、大部分のウランはペレット中に残った。これは、廃棄物中、ウランがフッ化物と強く結合し、しかもペレットの中まで浸透していることに起因する。ウランを完全回収することを目指し、以下の実験を試みた。最初に、 $\text{NaF}$  実廃棄物を熱湯水に溶解した。この水溶液に  $\text{NaOH}$  を加え、ウランを加水分解種の沈殿として溶液から分離した。ウランを取り除いた溶液に少量のエタノールを加えた。この操作により  $\text{NaF}$  を粉末として回収した。実験の手順を図一8 に示す。図一9 には、ウランの加水分解種の沈殿とその XRD スペクトル、加水分解種にエタノールを加え、超臨界処理した沈殿（酸化物）と XRD スペクトルを示す。沈殿 1 は黄色で明らかにウラニルの加水分解種で、沈殿 2 は黒色で酸化物になっている。最終的に得られた  $\text{NaF}$  粉末の写真と XRD スペクトルを図一10 に示す。XRD スペクトルは  $\text{NaF}$  の結晶に対応し、ウラン酸化物のシグナルは全く見られない。すなわち、極めて純度の高い  $\text{NaF}$  粉末と見なすことができる。結論として、 $\text{NaF}$  および  $\text{CaF}_2$  廃棄物では、ウランはフッ化物と強く結合しており、さらにペレットの中まで浸透しているため、超臨界二酸化炭素を用いた乾式回収は困難である。しかし、一旦熱湯に溶解することにより、ウランを完全に回収し、 $\text{NaF}$  も純粋な粉末として高収率で回収することに成功した。

## vii おわりに

核燃料サイクル機構・人形峠環境技術センターに保管するウランを含むフッ化物廃棄物は他のウラン廃棄物と著しく性質が異なる。これはフッ化物廃棄物の特性によるものである。ウランとフッ化物の結合が非常に強いことによるもので、これはウランの特性でもある。他の金属イオンでは、フッ化物は特別な存在ではない。超臨界  $\text{CO}_2$  は極性の低い溶媒であるから、極性の強いウランのフッ化物化合物に対する親和性は弱く、抽出剤によって解決する問題ではない。フッ化物廃棄物からウランを完全に回収するためには、廃棄物を一度溶解する湿式法しかありえない。幸いに本研究の結果、二次廃棄物を作ることなくウランを完全に（99.9%以上と推測される）回収し、 $\text{NaF}$  を極めて純粋な粉末として回収することができた。 $\text{NaF}$  がペレットでない以外は理想的な乾式処理と同じ結果が得られた。

## 参考論文

1. K.C.Park, H.Tomiyasu: Chem. Commun, 694-695, 2003
2. T. R. Varga, Y. Ikeda, and H. Tomiyasu, J. Supercritical Fluids, 23, 163 (2002)
- 3.. Z.Fazekas, M.Sato, T.R.Varga, M.Harada, Y.Ikeda, H.Tomiyasu : J.Nucl.Sci.Tecnol., 37, 1003 (2000). (2002).

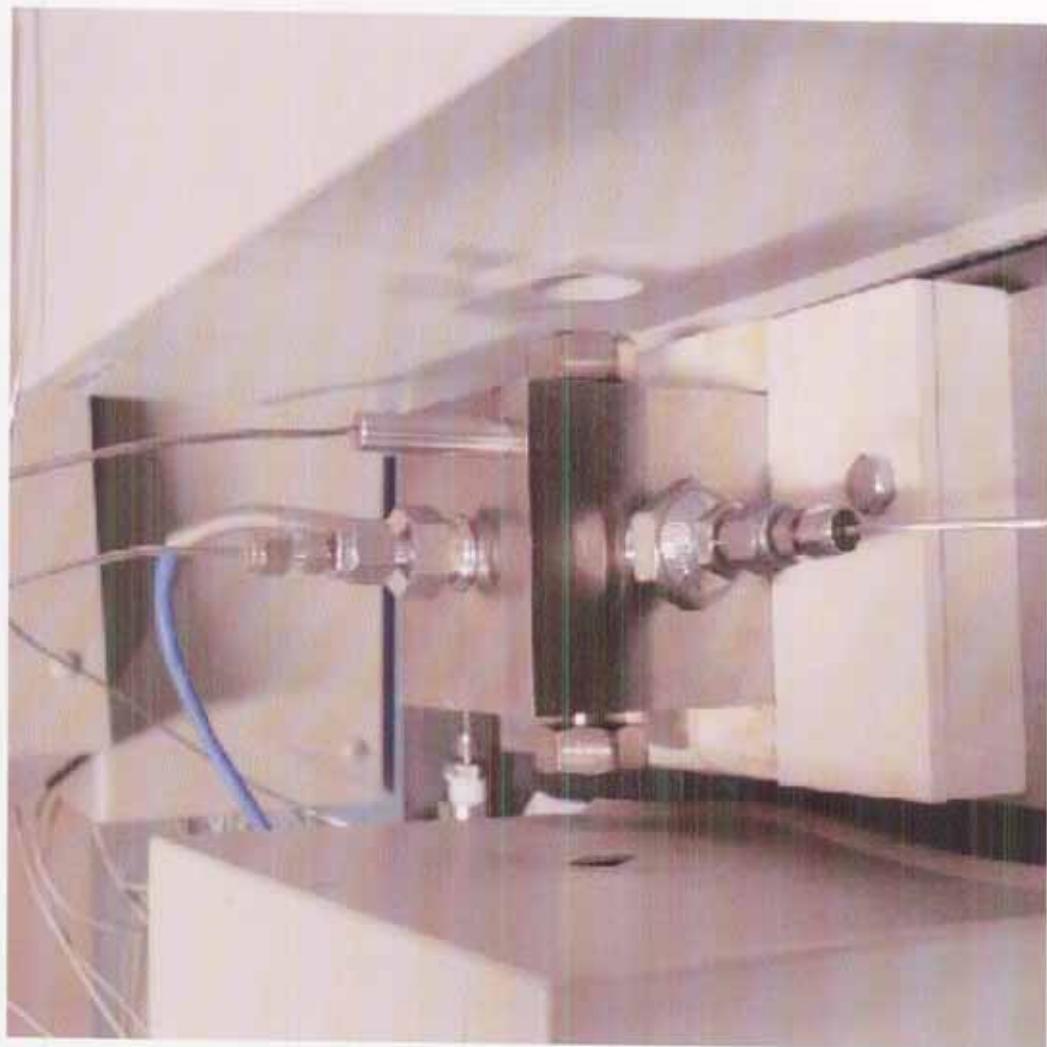
図一

# 超臨界装置全体図



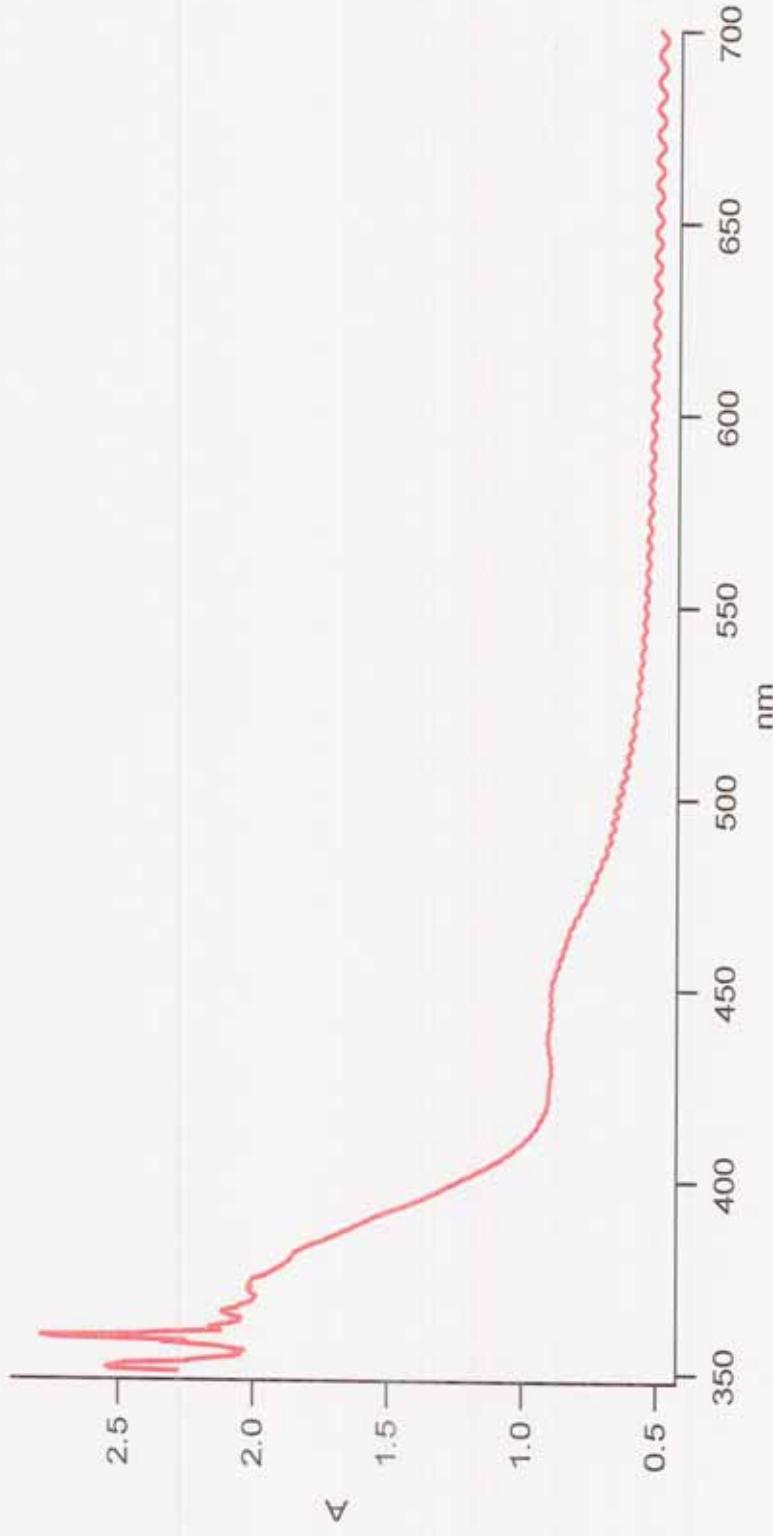
図-2

超臨界試験用セル設置図



図—3

液体 $\text{CO}_2$ 中における可視・紫外吸収スペクトル



- 硝酸ウラニル（固体）がアセチルアセトナト錯体、 $\text{UO}_2(\text{acac})_2$ 、を形成して、液体 $\text{CO}_2$ （23~25°Cで、10%のHacacを含む）中に抽出されることが分かる。
- 41°C（超臨界状態）に達すると、液は2相に分離する。下部は $\text{CO}_2$ で飽和されたHacac溶液 ( $\text{UO}_2(\text{acac})_2$ を含む)、上部はHacacで飽和された超臨界 $\text{CO}_2$ で、無色であり、ウランを含まない。

図-4

## ウラニルTBP錯体にアセチルアセトンを加える

TBP錯体のスペクトルは黒(一番下); acac錯体は青  
TBP錯体にHAcacを加えると赤(但しウラン濃度は一定ではない)

アセチルアセトンがTBPよりも優先的にウラニルに配位することを示す

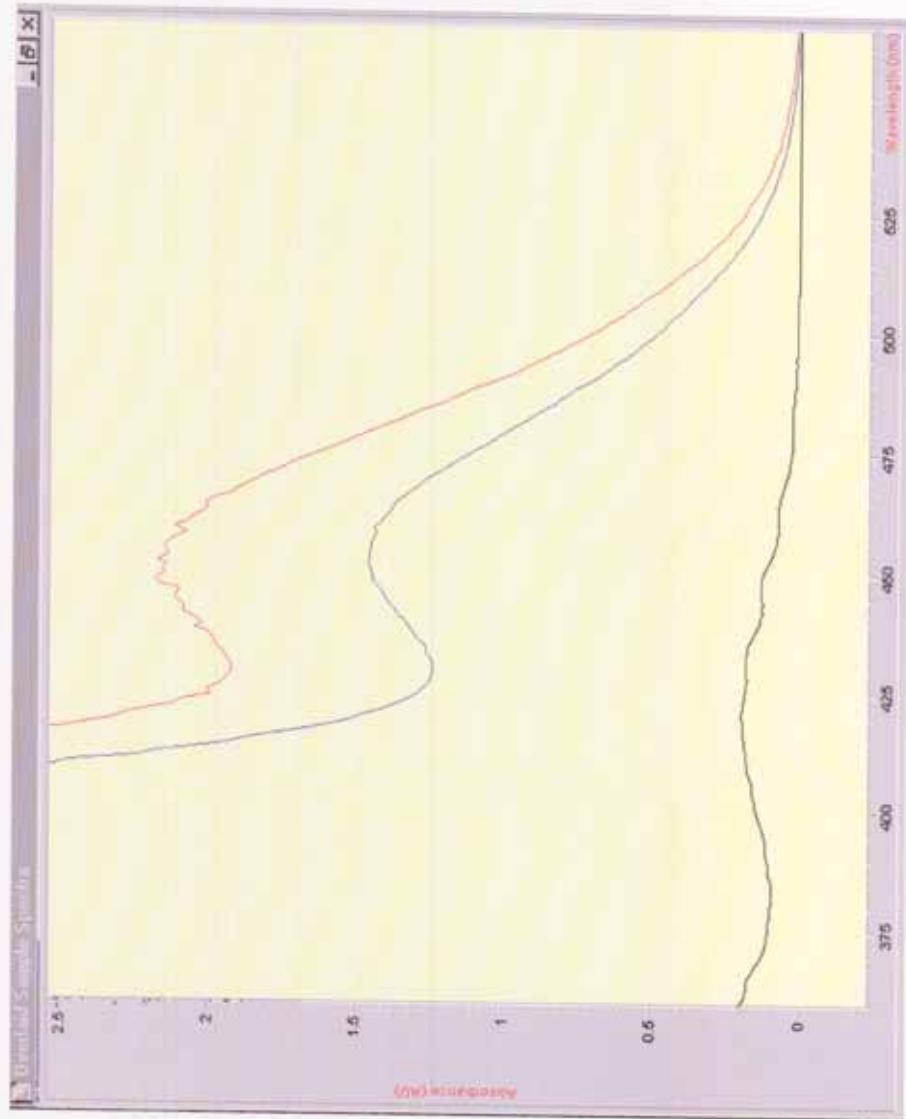


図-5 模擬試料( $\text{NaF}$ にウラニルイオンをしみこませた)をアセチルアセトンを含むエタノールで洗った白い粒と洗浄液



図-6 フローオ式超臨界流体反応装置

側面

上面

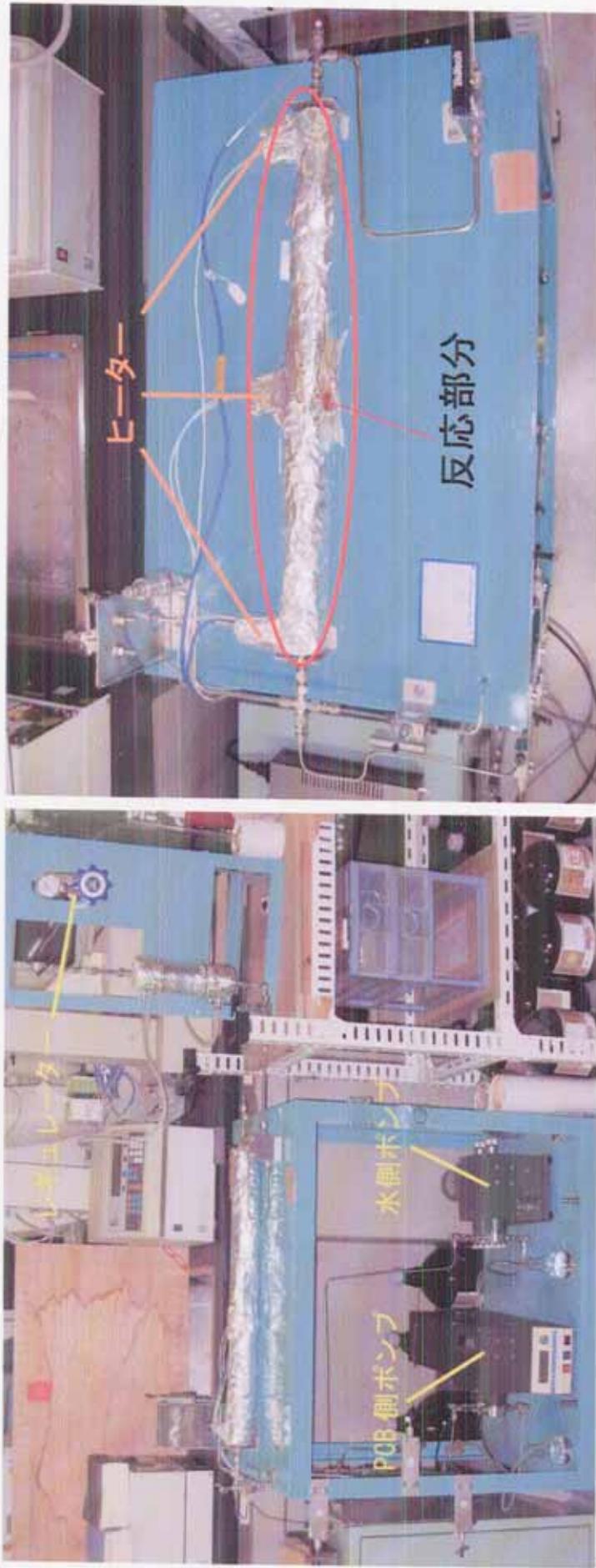
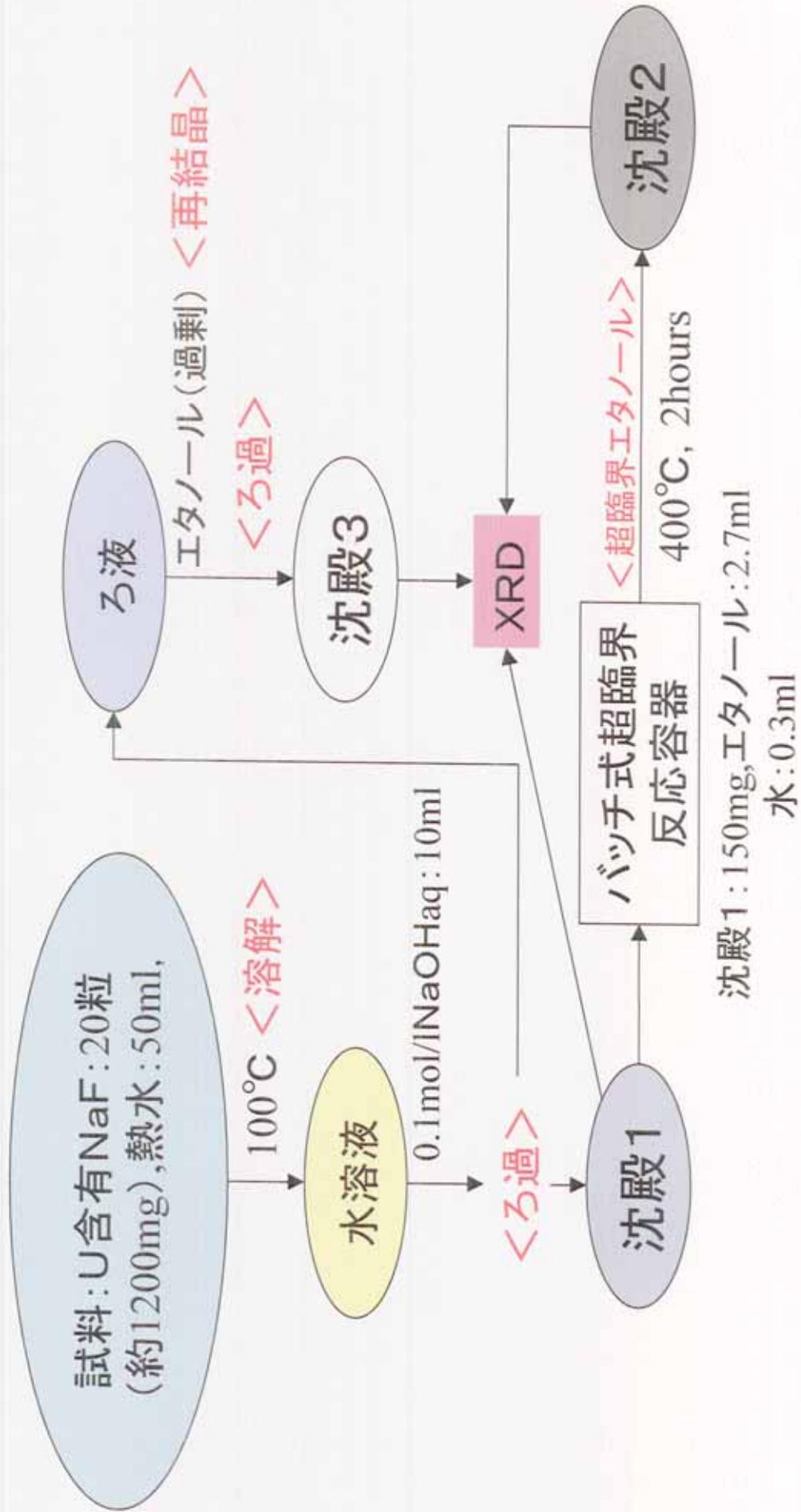


図-7 ウラニルエタノール溶液(左)と処理後の溶液(右)  
右溶液でウランは酸化物として除かれ透明になっている



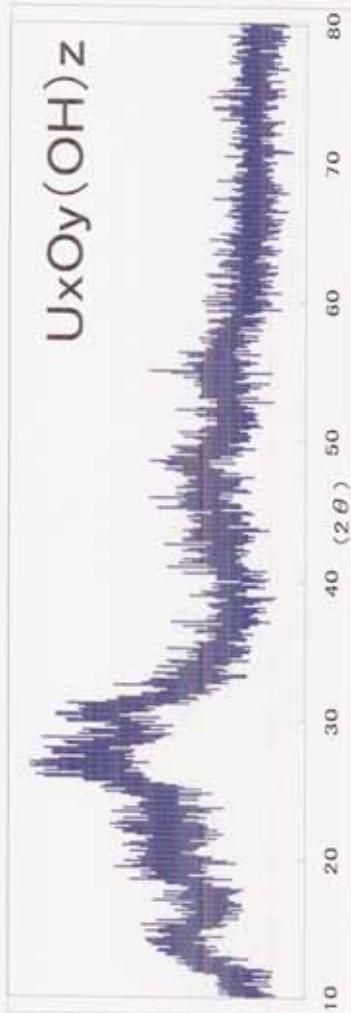
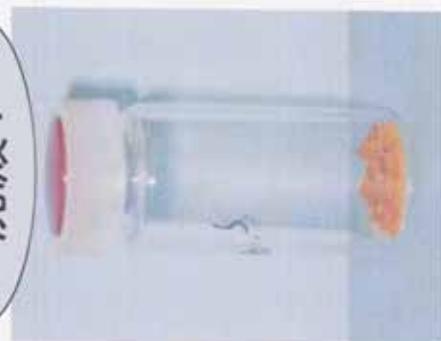
# 図-8 NaF廃棄物を熱水で溶解する方法

## 実験手順



# 図—9 結果②—1

沈殿1



沈殿2

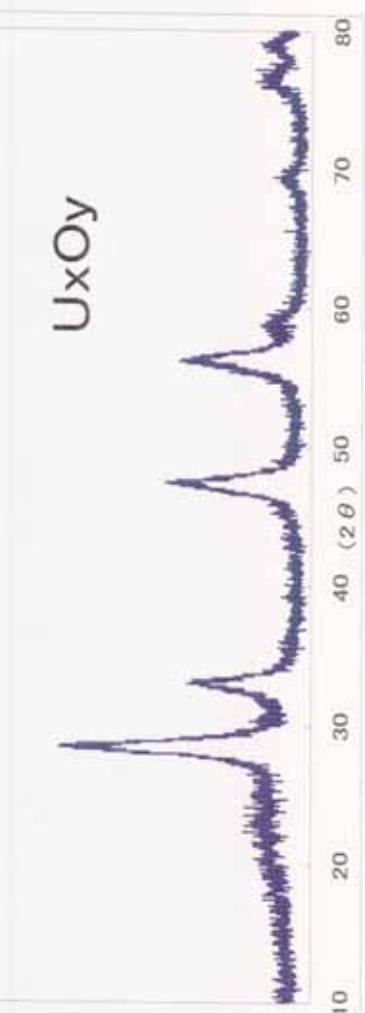
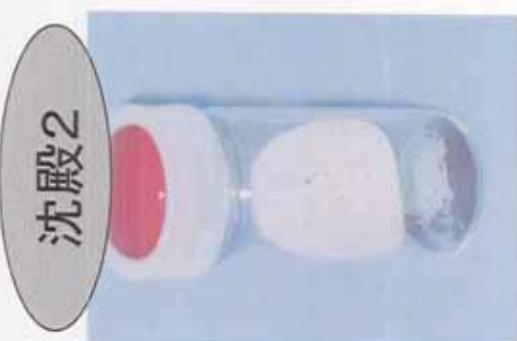


図-10 回収したNaF(沈殿3)とXRDスペクトル

