

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-66709

(P2018-66709A)

(43) 公開日 平成30年4月26日(2018.4.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 2 1 F 9/06 (2006.01)	G 2 1 F 9/06 5 8 1 G	
G 2 1 F 9/12 (2006.01)	G 2 1 F 9/06 5 8 1 H	
G 2 1 C 19/46 (2006.01)	G 2 1 F 9/06 5 8 1 J	
	G 2 1 F 9/12 5 0 1 F	
	G 2 1 F 9/12 5 0 1 A	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-207117 (P2016-207117)
 (22) 出願日 平成28年10月21日(2016.10.21)

(出願人による申告)平成26年度~平成30年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)「高レベル廃液からの電解法と溶媒抽出法を用いた長寿命核種の分離回収技術の開発(1)」委託研究、及び「高レベル廃液からの電解法と溶媒抽出法を用いた長寿命核種の分離回収技術の開発(2)」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 000003078
 株式会社東芝
 東京都港区芝浦一丁目1番1号
 505374783
 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
 茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地1
 (74) 代理人 100100549
 弁理士 川口 嘉之
 (74) 代理人 100126505
 弁理士 佐貫 伸一
 (74) 代理人 100131392
 弁理士 丹羽 武司

最終頁に続く

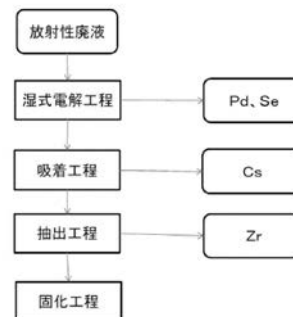
(54) 【発明の名称】放射性廃液に含まれる長寿命核種の分離回収方法

(57) 【要約】

【課題】超長半減期を有する長寿命核種を含む放射性廃液から、簡便にかつ硝酸アンモニウムを生じずに長寿命核種のそれぞれを選択回収できる放射性廃液に含まれる長寿命核種の分離回収方法を提供する。

【解決手段】長寿命核種であるパラジウム、セレン、セシウム及びジルコニウムを含む放射性廃液に電極を浸漬して、パラジウム及び/又はセレンに対応する標準電極電位に基づいて印加する電圧を調整して電解反応を行い、パラジウム及び/又はセレンを還元させて析出させる湿式電解工程と、前記湿式電解工程の後に、前記放射性廃液に含まれるセシウムを吸着材に吸着させる吸着工程と、前記吸着工程の後に、前記放射性廃液に含まれるジルコニウムを抽出剤により抽出する抽出工程と、を含むことを特徴とする、放射性廃液に含まれる長寿命核種の分離回収方法。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

長寿命核種であるパラジウム、セレン、セシウム及びジルコニウムを含む放射性廃液に電極を浸漬して、パラジウム及び / 又はセレンに対応する標準電極電位に基づいて印加する電圧を調整して電解反応を行い、パラジウム及び / 又はセレンを還元させて析出させる湿式電解工程と、

前記湿式電解工程の後に、前記放射性廃液に含まれるセシウムを吸着材に吸着させる吸着工程と、

前記吸着工程の後に、前記放射性廃液に含まれるジルコニウムを抽出剤により抽出する抽出工程と、

を含むことを特徴とする、放射性廃液に含まれる長寿命核種の分離回収方法。

10

【請求項 2】

前記放射性廃液は、使用済み核燃料から発生する高レベル放射性廃液、又は前記長寿命核種を含む、硫酸ナトリウム廃液、ホウ酸ナトリウム廃液、もしくは塩化ナトリウム廃液である、請求項 1 に記載の放射性廃液に含まれる長寿命核種の分離回収方法。

【請求項 3】

前記吸着材が、ゼオライト、又は、クラウンエーテル及び / もしくはカリックスクラウンを含浸した吸着材である、請求項 1 又は 2 に記載の放射性廃液に含まれる長寿命核種の分離回収方法。

【請求項 4】

前記吸着工程の後に、吸着したセシウムを溶離液で溶離する溶離工程をさらに含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の放射性廃液に含まれる長寿命核種の分離回収方法。

20

【請求項 5】

前記溶離液が、酸溶液、アルカリ溶液、又はアンモニウム塩溶液である、請求項 4 に記載の放射性廃液に含まれる長寿命核種の分離回収方法。

【請求項 6】

前記抽出剤が、有機リン酸系抽出剤又はジグリコールアミドである、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の放射性廃液に含まれる長寿命核種の分離回収方法。

【請求項 7】

前記抽出剤が、HDEHP、TODGA 又は TDDGA である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の放射性廃液に含まれる長寿命核種の分離回収方法。

30

【請求項 8】

前記抽出工程の後に、酸溶液又は水溶性配位子を用いてジルコニウムの逆抽出を行う逆抽出工程をさらに含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の放射性廃液に含まれる長寿命核種の分離回収方法。

【請求項 9】

前記放射性廃液がさらにランタノイドを含み、前記抽出工程ではジルコニウムとランタノイドを抽出し、逆抽出工程後のジルコニウムとランタノイドを含む逆抽出液からランタノイドを沈殿分離させることを含む、請求項 8 に記載の放射性廃液に含まれる長寿命核種の分離回収方法。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明の実施形態は、原子力発電所で発生する使用済み燃料を再処理する際に発生する高レベル放射性廃液から、長寿命核種を分離回収する技術に関する。

【背景技術】**【0002】**

原子力発電所で発生する使用済み燃料は再処理した際、核分裂生成物 (FP) やマイナーアクチニド (MA) を含む高レベル放射性廃液が発生する。高レベル放射性廃液は現状、ガラス固化体として地層処分することとなっている。

50

【0003】

高レベル放射性廃液には超長半減期を有する放射性核種が含まれており、これら核種の影響で被ばくリスクを長期にわたって評価、管理する必要がある。このため、処分場の確保やこれらを管理するためのコストが問題となっている。

【0004】

高レベル放射性廃液中で超長半減期を有し、含有量が多い放射性核種として、Pd（パラジウム）-107（半減期：650万年）、Cs（セシウム）-135（半減期：230万年）、Zr（ジルコニウム）-93（半減期：153万年）、Se（セレン）-79（半減期：113万年）が挙げられる。

【0005】

これらの放射性核種を高レベル放射性廃棄物から分離回収して、処理・処分することができれば、廃棄物量及び処分場面の軽減、安全性の向上、さらには有用元素の資源化が可能となる。

【0006】

原子力の環境負荷軽減のため、エネルギー基本計画では放射性廃棄物の減容化・有害度軽減に資する技術開発が推進されている（非特許文献1）。また、従来から、溶媒抽出法、イオンクロマト法、熔融塩電解法等の高レベル放射性廃液から効率的に放射性核種を分離する技術が開発されている（例えば、特許文献1～3）。さらに、高レベル放射性廃液中の元素を超ウラン元素群、ストロンチウム・セシウム群、テクネチウム・白金族元素群及びその他の元素群の4群に分離する研究が進められてきた（非特許文献1、特許文献4及び5）。そして、分離された長寿命放射性核種等の環境負荷の大きい放射性核種は、加速器駆動炉（ADS）等の核変換設備によって消滅処理が可能となる（非特許文献2及び3）。

【0007】

そこで、超長寿命核種を処理・処分するために放射性廃液に含まれる長寿命核種の分離除去方法の発明が開発されている（特許文献6）。

前記特許では、ジルコニウムを沈殿させる工程で硝酸アンモニウムなどが発生するが、安全性の観点から硝酸中でアンモニウムイオンが発生しない方法が望ましい。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】「エネルギー基本計画2014」経済産業省 資源エネルギー庁編

【非特許文献2】日本原子力学会「2015年春の年会」J48

【非特許文献3】日本物理学会誌 Vol.56, No.10, P749 (2001)

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特許第5526434号公報

【特許文献2】特許第4114076号公報

【特許文献3】特許第4504247号公報

【特許文献4】特開昭62-292621号公報

【特許文献5】特許第3549865号公報

【特許文献6】特開2016-114414号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

高レベル放射性廃液から長寿命核種を分離回収して、放射性廃液の安全性を向上させるとともに、分離した長寿命核種を核変換して最終的に消滅処理するためには、高レベル放射性廃液から長寿命核種のそれぞれを高い純度で分離する必要がある。

特に、高レベル放射性廃液中で超長半減期を有し、含有量が多い長寿命核種であるPd、Se、Cs、及びZrを選択的に分離回収できるプロセス技術の開発が求められている

10

20

30

40

50

。

【0011】

本発明はこのような事情を考慮してなされたもので、超長半減期を有する長寿命核種を含む放射性廃液から、簡便にかつ硝酸アンモニウムを生じずに長寿命核種のそれぞれを選択回収できる放射性廃液に含まれる長寿命核種の分離回収方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

長寿命核種であるパラジウム、セレン、セシウム及びジルコニウムを含む放射性廃液に電極を浸漬して、パラジウム及び/又はセレンに対応する標準電極電位に基づいて印加する電圧を調整して電解反応を行い、パラジウム及び/又はセレンを還元させて析出させる湿式電解工程と、前記湿式電解工程の後に、前記放射性廃液に含まれるセシウムを吸着材に吸着させる吸着工程と、前記吸着工程の後に、前記放射性廃液に含まれるジルコニウムを抽出剤により抽出する抽出工程と、を含むことを特徴とする、放射性廃液に含まれる長寿命核種の実分離回収方法。

10

【発明の効果】

【0013】

本発明の実施形態により、超長半減期を有する長寿命核種を含む放射性廃液から、簡便にかつ硝酸アンモニウムを生じずに長寿命核種のそれぞれを選択回収できる放射性廃液に含まれる長寿命核種の実分離回収方法が提供される。

20

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】第1の実施の形態に係る放射性廃液に含まれる長寿命核種の実分離回収方法を示すフロー図概要

【図2】第1の実施の形態に係る放射性廃液に含まれる長寿命核種の実分離回収方法を示すフロー図

【図3】第2の実施の形態に係る放射性廃液に含まれる長寿命核種の実分離回収方法を示すフロー図

【図4】第3の実施の形態に係る放射性廃液に含まれる長寿命核種の実分離回収方法を示すフロー図

30

【図5】各種ゼオライトによるセシウムの分配係数

【図6】各種溶離液によるセシウムの分配係数

【図7】ジルコニウムの抽出挙動

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明に係る放射性廃液に含まれる長寿命核種の実分離回収方法の実施形態を、図面を参照して説明する。

(第1の実施の形態)

図1に示すように、第1の実施の形態に係る放射性廃液に含まれる長寿命核種の実分離回収方法は、使用済み燃料を再処理した際に生じる、長寿命核種を含むおよそ硝酸2Mの高レベル放射性廃液のような、超長寿命半減期を有する長寿命核種を含む放射性廃液に電極を浸漬して、長寿命核種に対する標準電極電位に基づいて印加する電圧を調整して電極反応を行い、長寿命核種(Pd, Se)を選択的に還元させて電極に析出させる湿式電解工程と、長寿命核種を析出させた後に、放射性廃液に含まれるCsを吸着材に吸着させる吸着工程と、Csを吸着させた後に、放射性廃液に含まれるZrを抽出剤で抽出する抽出工程と、を含んでいる。

40

【0016】

抽出工程後に残留する廃液については、固化工程でガラス固化などの固化処理を行う。固化処理された廃棄物は、長寿命核種が分離除去されているため、低レベル放射性廃棄物として処分可能となる。

50

【0017】

図1では、使用済み核燃料を再処理する際に発生する高レベル放射性廃液を処理対象としている。高レベル放射性廃液は、通常、硝酸を含む酸性（硝酸酸性）の溶液となる。

【0018】

なお、本実施形態は高レベル放射性廃液の分離処理に限定されるものではなく、超長半減期を有する長寿命核種を含む、硫酸ナトリウム廃液、ホウ酸ナトリウム廃液、または塩化ナトリウム廃液を処理対象としてもよい。

【0019】

高レベル放射性廃液には、Ln（ランタノイド）やAn（アクチノイド）等の長寿命放射性核種、Sr等の短寿命放射性核種、白金族元素（Ru、Rh、Pd等）、希土類、Zr、Mo等の希少金属などが含まれているが、本実施形態では、超長半減期を有するPd、Se、Cs、及びZrを分離回収の対象とする。

10

【0020】

図2には、図1に示す分離後の回収までのフローを示す。本実施形態は湿式電解工程と吸着工程を有しており、湿式電解工程で、高レベル放射性廃液に陽極、陰極となる2つの電極を浸漬し、電圧を電極に印加して電解反応を行う。ここで、Pd及びSeのそれぞれに対応する標準電極電位に基づいて印加する電圧を調整して、Pd及びSeを選択的に還元させて、陰極に析出させる。陰極を交換して電解反応を行うことで、Pd及びSeを別々に回収することができる。

Pdの標準電極電位に基づく設定電位は通常0.915V（vs SHE，標準水素電極）以下であり、好ましくは0.000V（vs SHE）以上0.915V（vs SHE）以下である。上記範囲であれば、水素発生を抑制し、回収時の電気量を抑制できるので好ましい。

20

Seの標準電極電位に基づく設定電位は通常0.739V（vs SHE）以下であり、好ましくは0.000V（vs SHE）以上0.739V（vs SHE）以下である。上記範囲であれば、水素発生を抑制し、回収時の電気量を抑制できるので好ましい。

【0021】

湿式電解工程では、分離回収対象となる4つの元素の中で、イオン化傾向が貴な（低い）元素であるPd、Seを陰極に析出させて分離回収しているが、高レベル放射性廃液に含まれるその他の元素、例えばRu、Rh等の白金族元素についても各元素に対応する標準電極電位に基づき印加電圧を調整して析出回収してもよい。

30

【0022】

以下は電解回収試験例を示す。

濃度が494ppmのPd、517ppmのSeを含む2M硝酸の模擬放射性廃液に対して、単位体積あたりの陰極及び陽極面積を0.2cm²/mlとした電極を用いて、電位を制御しながら電圧を印加した。

電位を0.4V（vs. Ag/AgCl）で単位体積あたりの電解時間3min/ml、

電位を0.0V（vs. Ag/AgCl）で単位体積あたりの電解時間3min/ml、

電位を-0.2V（vs. Ag/AgCl）で単位体積あたりの電解時間3min/ml

,
電位を-0.4V（vs. Ag/AgCl）で単位体積あたりの電解時間3min/ml

40

,
で電解した後、溶液中のPd, Seの濃度を分析した。結果を表1に示す。

【0023】

【表 1】

表1 湿式電解によるパラジウム及びセレンの濃度変化

核種	電解前濃度 (ppm)	電解後濃度 (ppm)
Pd	494	1
Se	517	29

10

【0024】

表1に示すように、電解後のPd濃度は1ppm、Se濃度は29ppmとなっており、Pdの回収率は99%、Seの回収率は94%であった。以上のように硝酸2M溶液からのPd、Seの回収率は高く、湿式電解工程で回収することができる。

【0025】

また、湿式電解工程で電圧を印加するだけで、続く吸着工程で好ましく用いられるゼオライトなどを閉塞する可能性のある、イオン化傾向が小さな元素を湿式電解で回収ことができ、閉塞などによるゼオライトの二次廃棄物発生を抑制することが可能である。

【0026】

吸着工程では、Pd及びSeを析出回収した後の放射性廃液に含まれるCsを吸着材に吸着させて、廃液中からCsを分離回収する。吸着材は、ゼオライト、及びクラウンエーテル、カリックスクラウン等の抽出剤を含浸した吸着材が例示され、特にゼオライトの一種であるモルデナイトはCsの吸着に好適となる。

20

【0027】

また、本実施形態は、吸着したセシウムを溶離液で溶離する溶離工程をさらに含んでもよい。溶離液の例としては、硝酸、塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等の酸溶液、アンモニア水、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液、等のアルカリ溶液、ギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、等のアンモニウム塩溶液が挙げられる。この中でも、アンモニウム塩溶液がセシウムを効率的に溶離することができるので好ましい。

30

溶離工程に用いられる溶離液の濃度は、通常0.01~10M、好ましくは1M以上である。

【0028】

吸着方法は、高レベル放射性廃液に含まれるCsを吸着材に吸着できれば良く、吸着材を充填したカラムに廃液を通水する方法、あるいは吸着材を保持させた容器内に廃液を投入する方法などがある。

【0029】

図5は各種ゼオライトによるセシウムの分配係数を示す。分配係数とは、一方の相中金属濃度に対する他方の相中金属濃度の比率である。

Cs濃度 3.8×10^{-8} M含有の2M硝酸の模擬放射性廃液と各種吸着材とを所定の固液比で攪拌し、所定期間後の液相をろ過し、セシウム濃度を測定した。以下の式を用いて、セシウムの分配係数を評価した。結果を図5に示す。

40

$$K_d = (C_i - C_f) / C_f \times V / M$$

K_d : 分配係数 [ml/g]

C_i : 浸漬前のセシウム濃度 [M/ml]

C_f : 浸漬後のセシウム濃度 [M/ml]

V : 液相容積 [ml]

M : 固相重量 [g]

吸着材として、愛子産モルデナイト(A)、イワミライト(B)、イタヤゼオライト(C)、ニッ井クリノブチロライト(D)、IE-96(E)を用いた。この結果、愛子産

50

モルデナイトが最も高い分配係数を示した。

愛子産モルデナイトを用いることで効率的にセシウムを吸着することができる。

【0030】

図5に示すように各種ゼオライトは硝酸溶液で高い分配係数を示しており、Csが回収可能である。硝酸溶液からゼオライトに吸着したCsの場合は、Csがゼオライトに吸着した状態で硝酸を洗浄することで、溶離工程が続く場合に硝酸とアンモニウムイオンとを共存させないことも可能であり、安全なプロセスとなる。

【0031】

図6は各種溶離液によるセシウムの分配係数を示す。溶離液の分配係数を評価する方法として、Cs濃度 3.8×10^{-8} M含有の各種溶離液と、愛子産モルデナイトとを所定の固液比で攪拌し、3日間後の液相をろ過し、セシウム濃度を測定して、分配係数を評価した。

アンモニア水やアンモニウム塩溶液では、硝酸溶液と比較して低い分配係数を示していることから、吸着したCsを溶離することが可能である。

【0032】

ゼオライトによりCsを吸着分離することで、後の工程に放射線量の大きいCsを残留させないことができるため、放射線による被曝のリスクを低減することが可能であり、後の工程における放射性廃液の取扱が容易となるため、コストの低減に繋がる。

【0033】

また、後段に放射線や熱の影響を低減することが出来るため、溶媒などの放射線劣化を抑制することができるため、二次廃棄物となる劣化生成物を低減することが可能となる。

【0034】

湿式電解工程と吸着工程の後に、抽出工程をさらに追加することで、Zrを分離回収する。抽出法は、硝酸アンモニウムが発生しない安全なZrの分離回収の方法である。

抽出工程では、溶媒抽出法、固液抽出法のどちらでもZrを分離回収することができる。溶媒抽出法は抽出する元素に対する選択性が高く、Zrを高純度で分離回収することができるので好ましい。また、溶媒抽出法は多段化が可能であり、より高い回収率を得るための制御が容易である。

【0035】

抽出工程で用いる抽出剤としては、TODGA(N,N,N',N'テトラオクチルジグリコールアミド)、TDDGA(N,N,N',N'テトラデシルジグリコールアミド)等のジグリコールアミド;HDEHP(ジ-2-エチルヘキシルリン酸)、TBP(リン酸トリブチル)、TOPPO(トリオクチルフォスフィンオキシド)等の有機リン酸系抽出剤を用いることができる。この中でも、HDEHPを用いることが他元素を除去できる点で好ましく、またジグリコールアミドを用いることが2次廃棄物発生を抑制する点で好ましい。

【0036】

抽出工程において、抽出剤を有機溶媒に溶解させた抽出溶媒を用いて、放射性廃液からZrを溶媒抽出することができる。前記有機溶媒は、本発明の効果を損なわない範囲で公知のものを用いることができるが、ヘキサン、オクタン、ドデカン等の炭化水素系有機溶媒であることが好ましい。炭化水素系有機溶媒の中でも、オクタノールを用いることが環境負荷低減の点で好ましい。

【0037】

溶媒抽出法における抽出溶媒(有機相)とZrを含む放射性廃液(水相)との容積比は、通常1:1、好ましくは0.1:1~10:1である。抽出溶媒(有機相)とZrを含む放射性廃液(水相)との容積比を上記範囲内とすることで、容易なプロセス運転が可能となる。

【0038】

また、抽出工程における抽出剤の使用量は、モル濃度で通常0.1~0.2 M、好ましくは0.1~1 Mである。抽出溶媒中の抽出剤の使用量を上記範囲内とすることで、溶液

10

20

30

40

50

の調製が容易となり、分離回収するZrの量が増すので好ましい。

放射性廃液中のZr濃度が高い場合には、抽出剤を1M以上の濃度で使用することで、より多くのZrを回収することができる。

【0039】

固液抽出法は、XADのような樹脂又はシリカゲルに抽出剤を含浸させ、それを使ってZrを回収する方法である。抽出剤をメタノールのような溶媒に溶解し、その溶解液に樹脂等を浸して、固体吸着剤を作製する。通常、この方法で樹脂等に対して含浸する抽出剤の量は、質量比で1:0.5である。

【0040】

抽出分離方法は、大容量を取り扱うことができ、室温で迅速に処理可能である。具体的な方法の例として、溶媒抽出法ではZrを含む放射性廃液に上記TODGAのドデカン溶液を添加し、Zrを有機相に抽出する。Zrの有機相への抽出は、Zrを含む溶液にTODGAのドデカン溶液を添加した後、室温にて10~30分振とうした後、遠心分離により有機相と水相とに分離させることを行うことができる。固液抽出法では、前記固体吸着剤に湿式電解工程と吸着工程の後の放射性廃液を通液して、Zrを抽出分離する。

10

【0041】

図7(a)は、Zrを含む硝酸溶液と一定濃度の抽出溶媒を等量ずつ混合、振とうし、実験後の水相、有機相の金属の分配係数を測定した結果である。

図7(a)の横軸、縦軸はそれぞれ硝酸濃度と分配係数である。より具体的には、図7(a)は有機相がTODGAのドデカン溶液と水相が0.1Mの硝酸の例、有機相がTODGAのオクタノール溶液と水相が0.1Mの硝酸の例、有機相がHDEHPのドデカン溶液と水相が1mMの硝酸の例、及び、有機相がHDEHPのオクタノール溶液と水相が0.1Mの硝酸の例である。

20

また、図7(b)はZrを含む一定濃度の硝酸溶液と抽出溶媒を等量ずつ混合、振とうし、実験後の水相、有機相の金属の分配係数を測定した結果である。図7(b)の横軸、縦軸はそれぞれ抽出剤濃度と分配係数である。より具体的には、図7(b)は水相が一定濃度の3Mの硝酸溶液であり、有機相がTODGAのドデカン溶液、TODGAのオクタノール溶液、HDEHPのドデカン溶液、及び、HDEHPのオクタノール溶液の例である。

【0042】

一般に、抽出分離するために、分配係数は10以上であることが望ましいとされる。分配係数10であれば、多段抽出において3段の抽出で99.9%の回収が可能である。

30

【0043】

図7に示すように0.1Mの抽出剤濃度でも2M以上の硝酸濃度の溶液からZrを分配係数10以上で抽出することが可能である。

【0044】

本実施形態では、抽出工程の後に、低濃度の溶液を用いて抽出溶媒からZrを水溶液に回収する(逆抽出する)逆抽出工程をさらに含んでもよい。

逆抽出工程に用いられる低濃度の溶液(逆抽出剤)としては、硝酸溶液などの酸溶液、TEDGA、シュウ酸が挙げられる。この中でも、シュウ酸を用いることが経済性の観点から好ましい。

40

逆抽出工程に用いられる逆抽出剤の濃度は、0.5M以上が好ましい。逆抽出剤の濃度を上記範囲内とすることで、定量的なZr回収ができる。

【0045】

逆抽出したZrの水溶液に硫酸イオンを添加 $Zr/SO_4 = 5/2$ となるように硫酸イオンを添加し、pHを1~1.5に調整することで、 $Zr_5O_8(SO_4)_2 \cdot 14H_2O$ を沈殿させる。次に、アンモニウム水などのアルカリ水溶液を添加することでジルコニウムを $ZrO_2 \cdot nH_2O$ として沈殿させる。

【0046】

本実施形態では、逆抽出工程後、さらに加熱工程を含んでもよい。

50

沈殿した $ZrO_2 \cdot nH_2O$ は、加熱工程で焼成することで ZrO_2 として回収することが可能である。得られた ZrO_2 などの酸化物は金属 Mg などを用いて金属に置換することも可能である。

【0047】

(第2の実施の形態)

第1の実施の形態の湿式電解工程において、長寿命核種 (Pd 、 Se) をそれぞれ分離するのではなく、長寿命核種に対応する標準電極電位に基づいて印加する電圧を調整して電解反応を行い、長寿命核種の複数を同時に還元させて長寿命核種を析出させて回収するプロセスにしてもよい。長寿命核種の複数を一括で回収するプロセスにすることにより、大きな電流を印加でき、短時間で回収することが可能である。この際に、イオン化傾向が小さい貴な金属も一括で回収してもよい。

10

一括回収するプロセスでは、短時間で湿式電解工程が完了するため、析出した長寿命核種の再溶解が抑制できるため効率的な電解回収が可能となる。

【0048】

第2の実施の形態の湿式電解工程においては、さらに、析出した複数の長寿命核種を分離精製する精製工程を含んでもよい。当該精製工程においては、精製方法は特に限定されないが、加熱焼成で揮発性核種と非揮発性核種とを分離する、または溶媒抽出で分離することで、前記長寿命核種を分離精製することができる。

【0049】

具体的には、加熱焼成させることで回収した Se は SeO_2 となり、 Pd から分離することが可能となる。600 程度の高温にすることで SeO_2 を揮発させて分離することが可能である。

20

また、揮発しない条件においても SeO_2 を水溶液に溶解することで Pd と分離することも可能である。これにより、 Pd と Se をそれぞれ混合されることなく高い純度で回収することが可能となる。

【0050】

(第3の実施の形態)

前記放射性廃液はさらにランタノイド (Ln) を含んでもよく、抽出工程においてはジルコニウムとランタノイドを抽出し、逆抽出工程後のジルコニウムとランタノイドを含む逆抽出液からランタノイドを沈殿分離させてもよい。

30

第1もしくは第2の実施の形態の抽出工程で抽出後の有機相にランタノイドが含まれている場合、逆抽出工程で $TEDGA$ を用いて Ln と Zr を逆抽出し、逆抽出液にシュウ酸を添加することで Ln を沈殿分離することができる。沈殿分離した Ln は加熱工程で酸化することにより Ln_2O_3 を回収できる。 Ln を分離した後の逆抽出液にアンモニウム塩などを添加することで Zr を沈殿させ、加熱工程で ZrO_2 を回収できる。これにより Ln と Zr とを分離することが可能となり、高い純度で長寿命核種を回収することが可能となる。

【0051】

以上述べた各実施形態の放射性廃液に含まれる長寿命核種の分離回収方法によれば、 Pd 及び Se を電解反応により析出回収する湿式電解工程、 Cs を吸着材に吸着させて分離回収する吸着工程、及び Zr を抽出剤により抽出する抽出工程を組み合わせることにより、超長半減期を有する4つの元素を簡便なプロセスにより選択的に分離回収することができる。

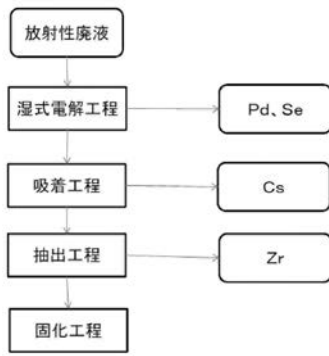
40

【0052】

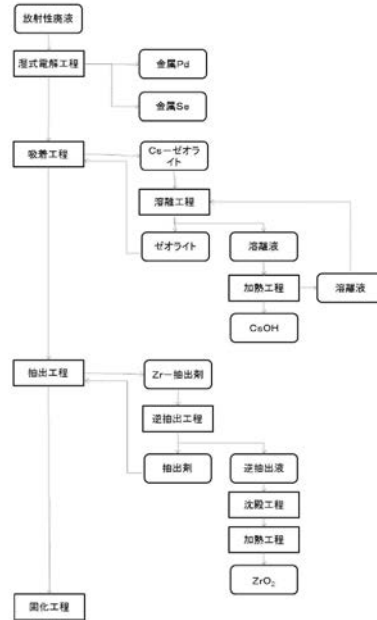
本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

50

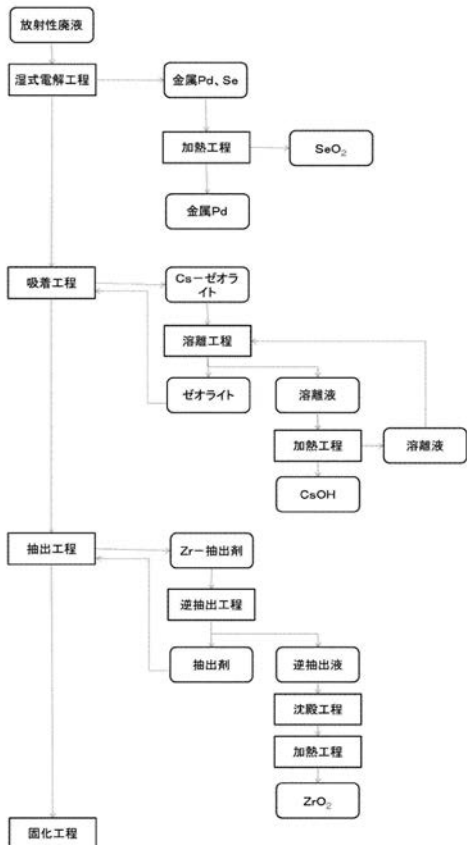
【 図 1 】



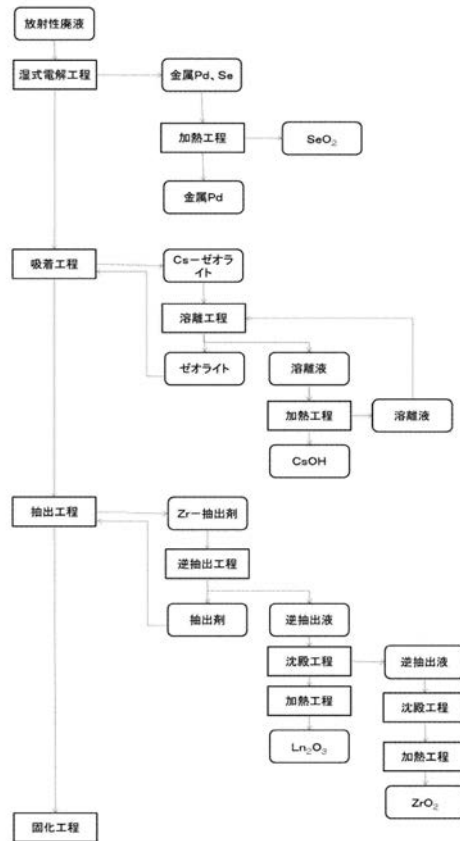
【 図 2 】



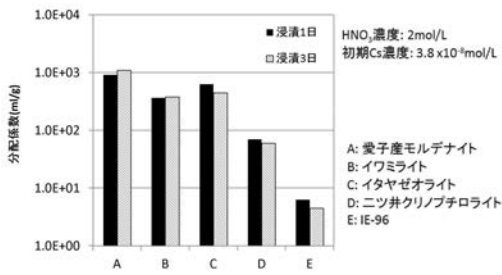
【 図 3 】



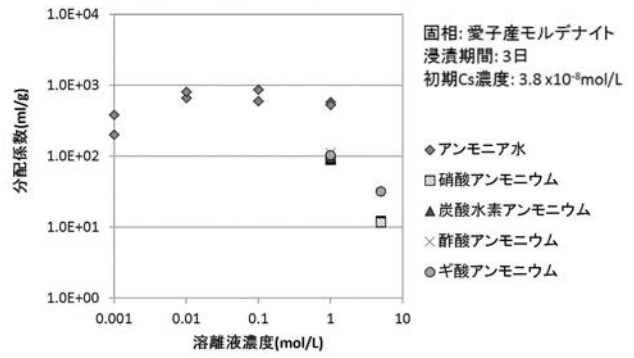
【 図 4 】



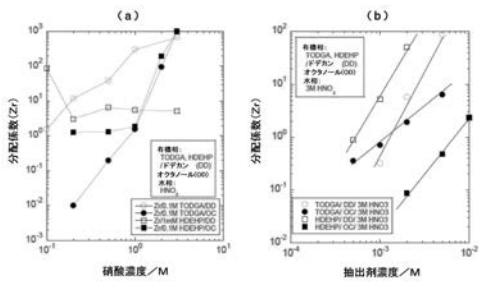
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	G 2 1 F 9/12	5 0 1 J
	G 2 1 F 9/06	5 6 1
	G 2 1 C 19/46	H
(72)発明者	高橋 優也 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内	
(72)発明者	山下 雄生 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内	
(72)発明者	金村 祥平 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内	
(72)発明者	村田 栄一 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内	
(72)発明者	金子 昌章 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内	
(72)発明者	大森 孝 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内	
(72)発明者	浅野 和仁 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内	
(72)発明者	佐々木 祐二 茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所内	
(72)発明者	鈴木 伸一 茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所内	
(72)発明者	伊藤 圭祐 茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所内	