

(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2025-29241
(P2025-29241A)

(43)公開日
令和7年3月6日(2025.3.6)

(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 Z	
G 2 1 C 19/46 (2006.01)	G 2 1 C 19/46 6 2 0	
A 6 2 D 3/19 (2007.01)	A 6 2 D 3/19 Z A B	
A 6 2 D 101/24 (2007.01)	A 6 2 D 101:24	
A 6 2 D 101/26 (2007.01)	A 6 2 D 101:26	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)		

(21)出願番号	特願2023-133755(P2023-133755)	(71)出願人	000116666
(22)出願日	令和5年8月21日(2023.8.21)		愛知電機株式会社
			愛知県春日井市愛知町1番地
		(71)出願人	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
		(71)出願人	504145342
			国立大学法人九州大学
			福岡県福岡市西区元岡744
		(72)発明者	田中 良
			愛知県春日井市愛知町1番地 愛知電機株式会社内
		最終頁に続く	

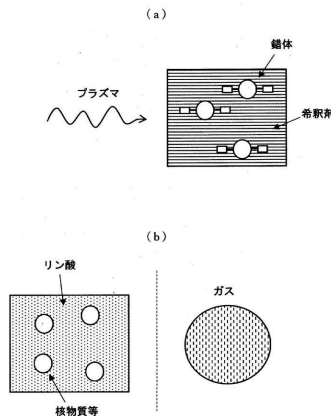
(54)【発明の名称】抽出溶媒系廃棄物の減容化方法

(57)【要約】

【課題】 核物質等を含む抽出溶媒系廃棄物の減容化を図る技術を提供する。

【解決手段】 核物質等を含む試料に、抽出剤を溶解した希釈剤を加え、当該抽出剤に核物質等を吸着させて錯体を形成し、溶媒抽出法によって、当該錯体を含む水溶液を分離する。分離した錯体を含む水溶液にプラズマを照射することで、水溶液を引火性のない廃液とガスに分解することで減容化する。放射性である場合には、減容化した廃液はガラス固化処理し、地層処分可能となる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

核物質等の抽出性元素と核分裂生成物等の非抽出性元素を含む試料に抽出剤と希釈剤を加えた有機溶媒において、前記抽出剤に前記抽出性元素を吸着させて錯体を形成し、当該有機溶媒を溶媒抽出法によって前記非抽出性元素を含む水溶液と前記錯体を含む水溶液に分離し、前記錯体を含む水溶液にプラズマを照射することで、当該錯体を含む水溶液を減容化することを特徴とする抽出溶媒系廃棄物の減容化方法。

【請求項 2】

前記プラズマは、マイクロ波プラズマであることを特徴とする請求項 1 記載の抽出溶媒系廃棄物の減容化方法。

10

【請求項 3】

前記抽出剤は、リン系抽出剤又はアミド系抽出剤であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 の何れかに記載の抽出溶媒系廃棄物の減容化方法。

【請求項 4】

前記希釈剤は、ドデカン又はケロシン等の炭化水素類またはオクタノール等のアルコール類あるいはジヘキシルエーテル等のエーテル類であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 の何れかに記載の抽出溶媒系廃棄物の減容化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶媒抽出法によって抽出したレアアース・レアメタル等、或いは、核物質を含む溶液の減容化を図るための技術に関する。

20

【背景技術】

【0002】

携帯電話のバッテリーで使用されるリチウムをはじめ、工業製品として使用されるレアアース・レアメタル等を再利用する手法の一つとして溶媒抽出法が用いられる。また、原子力発電所で発生する使用済み核燃料から核物質を回収する場合にも溶媒抽出法は用いられる。

【0003】

後者を例に説明すれば、原子力発電所で発生する使用済核燃料は、再処理工場においてウランやプルトニウムなどの再利用可能な核物質が回収される。核物質の回収には前述した溶媒抽出法が多く用いられる。図 7 に溶媒抽出法の一例を示す。

30

【0004】

図 7 に示すように、原子力発電所で発生する使用済核燃料には、回収対象の核物質等（抽出性元素）の他に、回収対象でない核分裂生成物等（非抽出性元素）が含まれる。当該使用済核燃料は、硝酸等に溶かされて水溶液（使用済核燃料溶解液）とされ、当該水溶液中で、回収対象の核物質等はイオン化する。

【0005】

この使用済核燃料溶解液に、TBP や CMPO などの抽出剤をドデカンやケロシン等の希釈剤に溶かした有機溶媒と混合することによって混合液を形成し、イオン化した核物質等を前記抽出剤に吸着させることで錯体を形成する。

40

【0006】

そして、錯体と核分裂生成物等との比重差を利用して、抽出性元素（核物質等）を含む水溶液と、非抽出性元素（核分裂生成物等）を含む水溶液に分離する。非抽出性元素を含む水溶液は、ガラス固化処理のうえ、地下の一次貯蔵施設に貯蔵されて十分冷却される。その後、厚い金属製の容器（オーバーパック）と、これを覆う水を通しにくい粘土からなる緩衝材によって人工バリアを形成し、300[m]より深い地層にある地中埋設施設に埋設することで天然のバリアを形成した地層処分がなされる。

【0007】

一方、分離された抽出性元素（核物質等）を含む水溶液は、ドデカン等の引火性のある

50

希釈剤を含むため、ガラス固化体への混入が難しい。

【0008】

抽出性元素を含む水溶液を処分する方法としては、下記特許文献1又は2に示すような各種の処分技術が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2014-230603号公報

【特許文献2】特開平6-160593号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

特許文献1記載の技術は、放射性アルカリ廃液を貯蔵タンクに供給する際に、光触媒の酸化チタンによって1回目の酸化分解処理をし、次に紫外線照射により2回目の酸化分解処理を行う。この2回の分解処理によって、TBPから放射化分解された微量のDBP（リン酸ジブチル）が分解処理される。その後、硝酸によって中和することによって、ガラス固化処分が可能な中和物を形成することができる。

【0011】

しかし、酸化チタンや紫外線照射によって酸化分解処理できる廃液の量は多くなく、大量の廃液を処分することは困難だと考えられる。

20

【0012】

引用文献2記載の技術は、溶媒抽出法で発生したTBP、ドデカンまたはケロシンなどの廃溶媒を乾留分解したピロリン酸カルシウムを主成分とする乾留分解生成物に添加剤として水酸化カルシウム、粉末ガラス、アルカリさらにアルミナセメントを加えて混合し、高温高压で水熱合成することによって、水熱体のひび割れが抑制できるので、浸出率の低い圧縮成形水熱体を形成することができ、放射能閉じ込め性能の高い固化処理が可能となる。

【0013】

しかし、前述した非抽出性元素を含む水溶液に加え、抽出性元素を含む水溶液をガラス固化する場合、当然、地下埋設するガラス固化体の量が増えるため、ガラス固化体が冷却されるまでの間、一時的に貯蔵しておく一時貯蔵施設や、冷却後のガラス固化体を地下で埋設するための地中埋設施設の埋設量が限界に達するまでの期間が短くなる。

30

【0014】

また、新たな処分場を建設することも難しいため、現在ある貯蔵施設および埋設施設をいかに長期間利用できるかが課題となる。そこで、原子力発電所から発生する放射性廃棄物を可能な限り減容化して、処分量を減少させることが求められる。

【0015】

本発明は、上記課題に鑑み、溶媒抽出法にて分離した抽出性元素を含む水溶液を減容化する技術を開示することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0016】

請求項1記載の発明は、核物質等の抽出性元素と核分裂生成物等の非抽出性元素を含む試料に抽出剤と希釈剤を加えた有機溶媒において、前記抽出剤に前記抽出性元素を吸着させて錯体を形成し、当該有機溶媒を溶媒抽出法によって前記非抽出性元素を含む水溶液と前記錯体を含む水溶液に分離し、前記錯体を含む水溶液にプラズマを照射することで、当該錯体を含む水溶液を減容化することに特徴を有する。

【0017】

請求項2記載の発明は、請求項1記載のプラズマがマイクロ波プラズマであることに特徴を有する。

【0018】

50

請求項 3 記載の発明は、請求項 1 又は請求項 2 の何れかに記載の抽出剤が、リン系抽出剤又はアミド系抽出剤であることに特徴を有する。

【0019】

請求項 4 記載の発明は、請求項 1 又は請求項 2 の何れかに記載の希釈剤が、ドデカン又はケロシン等の炭化水素類またはオクタノール等のアルコール類あるいはジヘキシルエーテル等のエーテル類であることに特徴を有する。

【発明の効果】

【0020】

請求項 1 記載の発明によれば、放射性廃棄物を確実に減容化することができる。また、減容化後は、地層処分が可能なガラス固化が可能な状態にすることができ、現存の貯蔵施設および埋設施設を長期間にわたり利用することが可能となる。

10

【0021】

請求項 2 記載の発明によれば、熱プラズマを利用する場合と比較して、プラズマを生成するためのエネルギー量を少なくすることができる。また、反応性を低く抑えることができるので、強度の強い反応器が必要なく、装置を安価に構成することができる。

【0022】

請求項 3 記載の発明によれば、抽出性元素を抽出剤に吸着させて錯体を形成することにより、比重を非抽出性元素と異ならせることによって、溶媒抽出法によって抽出性元素と非抽出性元素を分離することができる。

【0023】

請求項 4 記載の発明によれば、比重などの物理的性質を改善し、抽出剤の濃度を適切な濃度に調節することができる。また、希釈剤に望まれる性質として、(1) 水溶性が低いこと (2) 液滴同伴による損失が少ないこと (3) 引火点が高いこと (4) 分 相性がよいこと (5) 溶解力が高いこと (6) 毒性がないことを満たすことができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図 1】本発明に係る放射性廃棄物の減容化方法を示す概念図である。

【図 2】廃液の物性を示す表である。

【図 3】プラズマによる分解条件と生成物を示す表である。

【図 4】図 3 の No. 1 の場合の廃液分解前後の物質収支を示す表である。

30

【図 5】図 3 の No. 2 の場合の廃液分解前後の物質収支を示す表である。

【図 6】図 3 の No. 3 の場合の廃液分解前後の物質収支を示す表である。

【図 7】使用済核燃料から抽出性元素を分離する過程を示す概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本発明の実施の形態について図 1 乃至図 7 を用いて説明する。図 1, 7 は本発明に係る放射性廃棄物の減容化方法の概念図である。

【0026】

本発明に係る放射性廃棄物は、原子力発電所から発生する核物質等を図 7 に示すように、硝酸等の水溶液に溶かして形成した使用済核燃料溶解液を対象としている。当該溶解液中には、核物質等の抽出性元素の他に、核分裂生成物等の非抽出性元素が含まれる。

40

【0027】

核物質等としては、ウラン、プルトニウム、ネプツニウム、アメリシウム、キュリウムが挙げられる。核分裂生成物等としては、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、テクネチウム、ジルコニウム、セシウム、ストロンチウムが挙げられるが、その他の元素が含まれていてもよい。

【0028】

使用済核燃料溶解液は、ドデカンやケロシン等の希釈剤に TBP や CMPO 等の抽出剤を溶かした有機溶媒を混合される。

【0029】

50

希釈剤としては、ドデカンやケロシン等の炭化水素類の他に、オクタノール等のアルコール類、または、ジヘキシルエーテル等のエーテル類からなる希釈剤であってもよく、比重などの物理的性質を改善することができ、抽出剤を適切な濃度に調節することができる希釈剤であればよい。また、希釈剤に望まれる性質として、（１）水溶性が低いこと（２）液滴同伴による損失が少ないこと（３）引火点が高いこと（４）分相相性がよいこと（５）溶解力が高いこと（６）毒性がないことを満たすものを選定する。

【００３０】

抽出剤としては、TBPやCMPO、D2EHPA、DBBP等のリン系抽出剤、TODGA、TEHDGA、Malonamide等のアミド系抽出剤が挙げられる。これら抽出剤は、抽出性元素を吸着させて錯体を形成することで、抽出性元素と非抽出性元素間の比重差を生むことができる。

10

【００３１】

前記混合液は溶媒抽出法によって抽出性元素を含む水溶液と、非抽出性元素を含む水溶液に分離される。非抽出性元素を含む水溶液は、ガラス固化処理のうえ、地層処分される。

【００３２】

一方、抽出性元素を含む水溶液は、外部よりプラズマを照射することによって減容化する。なお、本実施例では、抽出剤としてTBP（リン酸トリブチル）を、希釈剤としてドデカンを使用した場合について説明する。

【００３３】

図１（a）に示すように、抽出性元素を含む水溶液に外部よりプラズマを照射すると、当該水溶液中のTBPは同図（b）に示すようにリン酸を生成する。当該リン酸の中には核物質等が含まれ、これが減容化後の廃棄物となる。

20

【００３４】

なお、プラズマとしては、マイクロ波プラズマを想定しており、熱プラズマを利用する場合と比較して、プラズマを生成するためのエネルギー量を少なくできる。また、反応性が低いので、強度の強い反応器が必要なく、装置を安価に製作することができる利点を有する。

【００３５】

また、プラズマを照射によってリン酸の他に、水や二酸化炭素などが発生するが、これらはガスとして大気へ放出される。

30

【００３６】

つづいて、重量比でTBP 30 [%]、ドデカン 70 [%] で希釈した液体の放射性廃棄物（以下、廃液という）を、マイクロ波プラズマを用いて分解した場合の減容化効果を記す。なお、ドデカンは比重などの物理的性質を改善し、抽出剤の濃度を適切な濃度に調節等するために用いられるものであり、上記重量比はその一例を示すものであって、当該重量比は適宜調節されるべきものである。

【００３７】

上記TBPとドデカンの重量比と双方の密度から体積比を計算すると、TBP 25 %、ドデカン 75 % となる。当該計算結果を図２に示す。図２の値を用いて、重量比でTBP 30 [%]、ドデカン 70 [%] の廃液の密度を計算すると、0.81 [kg/L] となる。

40

【００３８】

ここで、TBPに含まれるリンは酸化すると、オルトリン酸（ H_3PO_4 ）、二リン酸（ $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ）、メタリン酸（ HP_3O_3 ）、五酸化二リン（ P_2O_5 ）、ポリリン酸（ $\text{H}_3(\text{HP}_3\text{O}_3)_n$ ）など、様々な形態をとる。

【００３９】

プラズマで分解する場合は、分子量の小さい分子に分解される傾向にあることと、実験系内に水がある場合とない場合によって、オルトリン酸（ H_3PO_4 ）と二リン酸（ $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ）が生成される。図３に分解条件と生成物について示す。

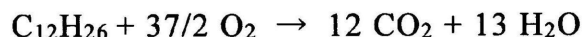
50

【0040】

廃液を酸素比1以上の十分な酸素下で分解した場合、TBPとドデカン下記〔化1〕に示すように分解する。生成物は二酸化炭素と水、オルトリン酸（ H_3PO_4 ）である。この条件の場合、反応後に水が発生するので、仮に二リン酸（ $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ）、メタリン酸（ HPO_3 ）、五酸化二リン（ P_2O_5 ）が生成しても水と反応し、オルトリン酸（ H_3PO_4 ）になる。

【0041】

【化1】



【0042】

例えば、100〔L〕の廃液をプラズマで分解した場合、前記〔化1〕示す反応下で分解した場合の物質収支を図4に示す。なお、気体は標準状態（0℃、1気圧）での体積、オルトリン酸（ H_3PO_4 ）の密度は1.892〔kg/L〕とする。

【0043】

分解後の生成物のうち、二酸化炭素は大気に放出される。水是水蒸気として大気に放出される。この結果、残ったオルトリン酸（ H_3PO_4 ）が抽出性元素（核物質等）を含む減容化後の放射性廃棄物となる。

【0044】

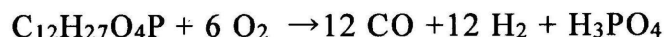
減容化率は、図4に示すように、重量基準では89〔%〕の削減、体積基準では95.3〔%〕の削減となる。

【0045】

実験系内に水が存在する場合において、廃液を酸素比1未満の酸素が不足した条件で分解した場合、TBPとドデカン下記〔化2〕に示すように分解する。生成物は一酸化炭素と水素、オルトリン酸（ H_3PO_4 ）である。

【0046】

【化2】



【0047】

分解後の生成物のうち、一酸化炭素と水素は大気に放出される。残ったオルトリン酸（ H_3PO_4 ）が抽出性元素（核物質等）を含む減容化後の放射性廃棄物となる。

【0048】

この条件下で100〔L〕の廃液を分解した場合の物質収支を図5に示す。気体は標準状態（0℃、1気圧）での体積、オルトリン酸（ H_3PO_4 ）の密度は1.892〔kg/L〕とすることは図4の場合と同様である。

【0049】

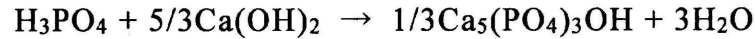
減容化率は、図4の場合と同様、重量基準では89〔%〕の削減、体積基準では95.3〔%〕の削減となる。

【0050】

なお、前述した実施例では、オルトリン酸（ H_3PO_4 ）を減容化後の廃棄物としたが、オルトリン酸（ H_3PO_4 ）は機器を損傷したり、保管容器を腐食したりする恐れがある。また、生成した水に溶解することもあると考えられる。そこで、オルトリン酸（ H_3PO_4 ）を含む廃液を凝集沈殿法を用いて処理してもよい。消石灰（水酸化カルシウム： $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）を用いて凝集沈殿法を行った場合の反応式を下記〔化3〕に示す。

【0051】

【化 3】



【0052】

生成したリン酸カルシウム ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) は、汚泥を形成する。しかし、汚泥は水を多く含んでおり、乾燥させるなどの処理が必要である。仮にリン酸カルシウムを水から分離できたとすると、図4,図5に示すオルトリン酸 (H_3PO_4) 生成量 4.7 (8.9 [kg]) からは、4.8 [L] (15.2 [kg]) のリン酸カルシウムが生成する。よって、リン酸カルシウムで安定化した場合の減容化効果は、重量基準では 81.1 [%] の削減、体積基準では 95.2 [%] の削減となる。

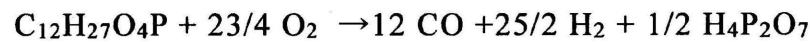
10

【0053】

実験系内に水が存在しない場合において、廃液を酸素比 1 未満の酸素が不足した条件で分解した場合、TBP とドデカン は下記【化 4】に示すように分解する。生成物は一酸化炭素と水素、二リン酸 ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) である。

【0054】

【化 4】



【0055】

分解後の生成物のうち、一酸化炭素と水素は大気に放出される。残った二リン酸 ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) が抽出性元素 (核物質等) を含む減容化後の放射性廃棄物となる。

【0056】

この条件下で 100 [L] の廃液を分解した場合の物質収支を図6に示す。気体は標準状態 (0℃、1気圧) での体積、オルトリン酸 (H_3PO_4) の密度は 1.892 [kg/L] とすることは図4,図5の場合と同様である。

【0057】

減容化率は、重量基準では 90.0 [%] の削減、体積基準では 95.5 [%] の削減となる。

30

【0058】

以上説明したように、ドデカン等の希釈剤を含む放射性廃棄物 (廃液) を、プラズマを用いて分解した場合、炭素は二酸化炭素または一酸化炭素に分解でき、水素は水または気体の水素に分解が可能である。そのため、大幅な減容化を図ることができる。

【0059】

減容化した放射性廃棄物 (廃液) は、プラズマの照射によって引火性のある液体が分解されるので、ガラス固化体への混入が可能となり、地層処分することができる。地層処分に当たっては、十分減容化されているので、地下の貯蔵施設および埋設施設を長期間利用することが可能となる。

40

【0060】

なお、上記実施例では、抽出剤として TBP を、希釈剤としてドデカンを使用した場合について説明したが、前述したその他の抽出剤、希釈剤を用いても、プラズマによって引火性の希釈剤を分解することができ、減容化後の廃液はガラス固化処理することができることは同様である。

【0061】

以上、本発明の内容について、溶媒抽出法によって抽出した核物質を含む溶液の減容化を例に説明したが、本発明は、前述したとおり、溶媒抽出法によって抽出したレアアース・レアメタル等を含む溶液の減容化についても同様に適用可能である。

【0062】

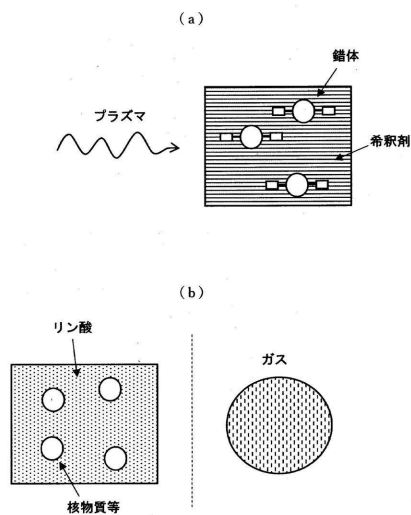
つまり、溶媒抽出法で抽出したレアアース・レアメタル等を含む溶液についても減容化することで取扱いを容易にするメリットは存在する。そこで、当該廃液にプラズマを照射することで当該溶液を分解し、発生するガスを放出することによって減容化を図ることで当該メリットを享受できる。なお、レアアース・レアメタル等を含む溶液は減容化してもガラス固化処理や地層処分はされない。

【産業上の利用可能性】

【0063】

液体の分解処理に利用可能である。特に有害物質を含む水溶液の減容化処理に好適である。

【図 1】



【図 2】

	重量比	密度	体積比
TBP	30 %	0.97 kg/L	25 %
ドデカン	70 %	0.75 kg/L	75 %

【図 3】

No.	条件	生成物	生成物
1	完全酸化反応	十分な酸素で分解(酸素比 1 以上)	オルトリン酸 (H_3PO_4)
2	部分酸化反応	酸素不足で分解する(酸素比 1 未満)	オルトリン酸 (H_3PO_4)
3	部分酸化反応	酸素不足で分解する(酸素比 1 未満)	二リン酸 ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)

【図 4】

廃液	分解前		生成物	分解後	
	体積 [L]	重量 [kg]		体積 [L]	重量 [kg]
TBP	24.8	24.2	CO_2	113.3	222.7
ドデカン	75.2	56.4	H_2O	120.8	97.1
合計	100.0	80.5	H_3PO_4	4.7	8.9

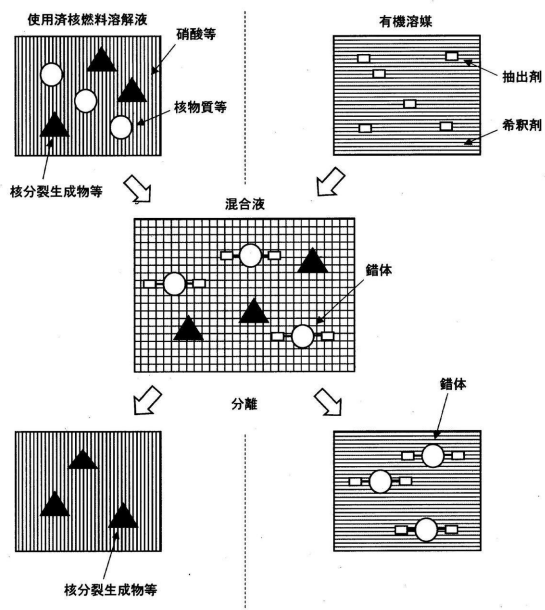
【図 5】

廃液	分解前		生成物	分解後	
	体積 [L]	重量 [kg]		体積 [L]	重量 [kg]
TBP	24.8	24.2	CO	113.3	141.7
ドデカン	75.2	56.4	H_2	120.8	10.9
合計	100.0	80.5	H_3PO_4	4.7	8.9

【図 6】

廃液	分解前		生成物	分解後	
	体積 [L]	重量 [kg]		体積 [L]	重量 [kg]
TBP	24.8	24.2	CO	113.3	141.7
ドデカン	75.2	56.4	H_2	121.8	11.0
合計	100.0	80.5	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	4.5	8.1

【図 7】



フロントページの続き

- (72)発明者 坂本 淳志
茨城県那珂郡東海村大字舟石川7 6 5 番地1 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構内
- (72)発明者 渡部 創
茨城県那珂郡東海村大字舟石川7 6 5 番地1 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構内
- (72)発明者 渡部 雅之
茨城県那珂郡東海村大字舟石川7 6 5 番地1 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構内
- (72)発明者 山本 剛
福岡県福岡市西区元岡7 4 4 国立大学法人九州大学内