

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ウラン廃棄物からの選択的ウラン分離・回収技術に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	大橋裕介
Author(English)	Yusuke Ohashi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4125号, 授与年月日:2016年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:池田 泰久,竹下 健二,小澤 正基,塚原 剛彦,鷹尾 康一郎
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4125号, Conferred date:2016/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(論文博士)

論 文 要 旨 (和文2000字程度)

報告番号	乙 第 号	氏 名	大橋 裕介
<p>(要 旨)</p> <p>核燃料サイクルにおける各施設で発生するウラン廃棄物量は、2050年までにおよそ114,000tになると予測されている。これらを埋設処分可能な濃度までウラン含有量を低減するための合理的な技術の開発が求められている。本研究では、二次廃棄物の発生を可能な限り抑制し、かつ温和な条件で実施可能な安全性の高いウラン廃棄物の除染・ウラン回収法として、以下に示すように、大きく分けて2種類の方法を提案している。</p> <p>(a)イオン液体を媒体として用いたウラン分離・回収技術</p> <p>環境調和型溶媒（グリーンソルベント）として知られているイオン液体は低融点、不揮発性、高導電性、広電位窓といった性質を持ち、従来の熔融塩や乾式処理技術と比較して安全性が高く、ウラン廃棄物からウランを電解回収する媒体としての利用が期待できる。</p> <p>そこで本研究では1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMICl)及び尿素-塩化コリン(UCC)共晶混合物を電解媒体として使用することにより、ウランを回収する技術の実現性について検討した。具体的には、スラッジ類及び金属固体廃棄物中のウラン化合物のBMICl及びUCC共晶混合物への溶出挙動及び電気化学的挙動について検討した。</p> <p>(b)新規吸着剤及び沈澱剤等を用いた湿式ウラン回収技術</p> <p>鉍酸による除染・ウラン回収処理については、スラッジのような比較的ウラン濃度が高い廃棄物を処理する場合、既存の吸着剤や溶媒抽出によってウランを回収する手法では、二次廃棄物やプロセスの複雑化が課題となる。</p> <p>そこで本研究では従来の湿式処理をより発展させ、二次廃棄物を低減し、かつプロセスを簡素化する技術として、以下の技術開発を検討し、さらに合理性・整合性のあるウラン回収技術の構築を図った。具体的には、以下のことを実施した。</p> <p>フッ素を多く含むスラッジ類（焼結アルミナ、使用済みNaF、活性アルミナ）を対象として、過酸化水素によるウラン沈澱法と再生や処分が容易かつ安価な吸着剤polyvinylpolypyrrolidone (PVPP)の適用を組み合わせた合理的な処理プロセスについて、塩酸溶解液中のウラン(VI)のPVPPへの吸脱着挙動を検討したほか、フッ素マスキング材を使用したウラン回収法について、過酸化ウラン沈澱挙動を把握し、技術の適用性を検討した。また、硝酸溶液中に溶出したウラン(VI)を高選択的に沈殿させるN-cyclohexyl-2-pyrrolidone (NCP)を用いて、ウランの分離が困難な鉄含有スラッジを対象とし、硝酸溶解液からのウランの沈澱特性を把握し、NCPを用いたウラン回収技術を検討した。</p> <p>これらの結果について考察し、成果としてまとめた。</p> <p>本論文は6章から構成される。以下にその概要を述べる。</p> <p>第1章 序論</p> <p>本研究の背景として、ウラン廃棄物の発生状況と種類について述べ、それらが核燃料施設の廃止措置及び廃棄物の処分へ与える影響と、ウラン廃棄物からウランを回収する意義について述べるとともに、現在まで検討されている放射性廃棄物の除染技術及びウラン回収技術と課題を整理し、本研究の目的を示した。</p> <p>第2章 イオン液体を用いたウラン回収技術</p> <p>金属廃棄物及び使用済みNaFの除染とウラン回収を目的とし、これら廃棄物中のウラン化合物のBMIClへの溶解挙動及び電気化学的挙動を調べた。その結果、使用済みNaF中の70 %のウランが溶解したが、主成分のNaFはほとんど溶解しなかった。また、金属廃棄物はクリアランスレベルまでウラン濃</p>			

度を低減できることが明らかとなった。また、これらのウラン廃棄物からBMIClに溶解したU(VI)化学種は、Cl⁻, F⁻が混合配位しており、一電子還元反応とそれに引き続く不均化反応によって、U(IV)及びU(VI)化合物を形成することを明らかにした。また、UCC共晶混合物への使用済みNaF、焼結アルミナ、珪藻土中のウラン化合物の溶解性について検討した結果、それぞれ92, 97, 82 %のウランが溶解することを見出した。UCC共晶混合物中のU(VI)種は、ウラニルイオンのエカトリアル位にCl⁻, F⁻, 尿素、硫酸イオンが溶液組成に依存して様々な割合で配位していると考えられ、一電子還元反応とそれに続く不均化反応によって、電解回収可能であることを明らかにした。

第3章 マスキング剤添加過酸化水素沈澱法を用いたウラン回収技術

フッ素のマスキング材として塩化アルミニウム水和物を添加した場合のフッ化カルシウム澱物及び含まれるウラン成分の塩酸への溶解性と、ウラン溶解液からの過酸化ウラニルの沈澱挙動について検討した。その結果、フッ化カルシウムに含まれるウランは、塩酸に99.9 %が溶解し、pH 3においてウランが99.9 %沈澱することを見出し、ウランを効率的に回収し得ることを明らかにした。

第4章 ポリビニルポリピロリドン (PVPP) を用いたウラン分離・回収技術

塩酸溶液中でのU(VI)のPVPPへの吸着挙動について検討した。様々なウラン濃度におけるU(VI)のPVPPへの平衡吸着容量の塩酸濃度依存性について、スキッチャードプロット解析を行った結果、PVPPが二種類の吸着サイトをもつことが示された。また、PVPPはフッ素含有ウラン廃棄物(使用済みNaF、焼結アルミナ、活性アルミナ)を溶解した塩酸中において、Al(III), Na(I), F⁻が存在してもU(VI)を選択的に吸着し、さらに純水を用いることにより容易にU(VI)を脱離し、合理的に純度の高いウランが得られることを明らかにした。以上のことから、フッ素含有ウラン廃棄物を塩酸に溶解し、PVPPを用いることにより、ウランを選択的にかつ高純度で回収可能であることを示した。

第5章 N-シクロヘキシル-2-ピロリドン (NCP) を用いたウラン分離・回収技術

鉄含有スラッジを硝酸により処理した溶液のU(VI)化学種のNCPによる沈殿挙動を検討した。その結果、Fe(III), Al(III), フッ素イオン、硫酸イオンが共存する硝酸溶液からNCPを[NCP]/[U(VI)] = 20のモル比で添加することにより、U(VI)を選択的に沈澱させ得ること、その沈殿率が97.7 %であることを明らかにした。また、沈澱回収したウランの煅焼物中のウラン含有率は72.2 wt%以上であり、不純物含有率はいずれの[NCP]/[U]比(3 ~ 20)においても転換原料の基準を満たしており、純度の高いウランが得られることが確認された。これらの結果から、鉄含有スラッジを硝酸に溶解し、NCPを用いることにより、ウランを分離・回収可能であることを示した。

第6章 総括

各章において得られた結果を総括し、本論文の結論とした。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(論文博士)

論 文 要 旨 (英 文)

(300語程度)

(Summary)

報告番号	乙 第	号	氏 名	大橋 裕介
<p>(要 旨)</p> <p>In chapter 1: As background of this doctoral thesis, the current generation status and types of waste containing uranium were described. In addition, the decontamination technologies of them were summarized and issues of them were pointed out.</p> <p>In chapter 2: The dissolution behaviors of uranium waste in ionic liquids (ILs) and deep eutectic solvent (DES), and the electrochemical reactions of dissolved uranium species in ILs and DES were investigated. Consequently, 70% of uranium component in the spent sodium fluoride (NaF) adsorbents was dissolved into 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMICl). The leached uranium species were found to exist as the uranyl(VI) complexes with the mixed ligands of F⁻ and Cl⁻. In addition, it was suggested that the uranyl(VI) species in the present system are reduced to the unstable uranyl(V) species, followed by the disproportionation to U(VI) and U(IV). On the other hand, 92, 97, 82 % of uranium in the spent NaF, inactivated alumina and filter aid were dissolved into choline chloride-urea eutectic (CCU). It was found that uranyl(VI) species in CCU are reduced to the unstable uranyl(V) and deposited by the same mechanism as BMICl. These results indicate that uranium can be recovered from sludge and adsorbent using ILs and DES.</p> <p>In chapter 3: An aqueous process for the recovery of uranium from calcium fluoride (CaF₂) sludge using hydrochloric acid (HCl) with aluminium chloride hexahydrate (AlCl₃·6H₂O), and hydrogen peroxide (H₂O₂) was examined. Ultimately, 99.9 % of uranium in CaF₂ sludge was dissolved in hydrochloric acid. In addition, 99.9% of uranium was precipitated at pH 3 using H₂O₂. These results indicate that uranium can be recovered from CaF₂ sludge using HCl with AlCl₃·6H₂O.</p> <p>In chapter 4: Adsorption behaviors of U(VI) onto polyvinylpyrrolidone (PVPP) were investigated. Scatchard plots for the adsorption of U(VI) onto PVPP at various HCl and uranium concentrations were examined. The result indicated that PVPP has two types of binding sites, and the contribution of the strong and weak binding sites decrease and increase with an increase in [HCl], respectively. Furthermore, it was found that The Partition Coefficients (K_d) of U(VI) in 1.0 M HCl is 10 times larger than those of Na(I), and Al(III). In addition, U(VI) was desorbed selectively from PVPP using water and pure uranium was easily recovered from eluates. These results indicate that pure uranium can be recovered from sludge waste containing fluorine using PVPP.</p> <p>In chapter 5: Precipitation behaviors of uranium in the HNO₃ solution prepared by dissolving sludge wastes containing iron using <i>N</i>-cyclohexyl-2-pyrrolidone (NCP) were investigated. Consequently, uranium was selectively precipitated from the HNO₃ solutions containing Fe(III), Al(III), F⁻ and SO₄²⁻, and the precipitation ratio of uranium became 97.7 % at [NCP]/ [U(VI)] = 20. The content ratios of uranium in the calcined precipitate obtained by NCP treatment were more than 72 wt %, which was in accordance with the conditions of uranium ore concentrate defined by Converdyn Corp. These results suggest that pure uranium can be recovered from wastes containing iron using HNO₃ and NCP.</p> <p>In chapter 6: Based on the results obtained from each chapter, the conclusion in this doctoral thesis was summarized.</p>				

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).