

課題番号 :2021B-E11
利用課題名 (日本語) :放射光 EXAFS による新規フッ素溶媒中の抽出金属イオン錯体の構造解析と、分離元素の酸化物・リン酸塩固化体中の電子状態の解明
Program Title (English) :Structure analysis of metal-extractant complexes in novel fluorine solvent by synchrotron EXAFS and electronic state analysis of oxide and phosphate solidification bodies containing separated elements
利用者名(日本語) :中瀬正彦¹⁾, 針貝美樹¹⁾, 渡邊真太¹⁾, 山村朝雄²⁾, 田端千紘²⁾, 小林徹³⁾
Username (English) :M. Nakase¹⁾, M. Harigai¹⁾, S. Watanabe¹⁾, T. Yamamura²⁾, C. Tabata²⁾ and T. Kobayashi³⁾
所属名(日本語) :1) 東京工業大学科学技術創成研究院, 2) 京都大学複合原科研, 3) 原子力機構
Affiliation (English) :1) Tokyo Institute of Technology, 2) Kyoto University, 3) Japan Atomic Energy Agency

キーワード :放射光 XAFS、アクチノイド、ランタノイド、白金族元素、フッ素系溶媒、リン酸塩固化体

1. 概要 (Summary)

使用済み核燃料再処理で発生する高レベル廃液には少量でも高発熱性、高放射毒性であるアメリシウム(Am)、キュリウム(Cm)等のマイナーアクチノイド(MA)や核分裂生成物(FP)のランタノイド(Ln)、白金族元素(PGM)等が含まれる。高放射毒性、高発熱性の MA を分離することにより処分場への負荷低減が可能となる。化学的性質の類似した 3 種の Am, Cm を Ln から分離するには錯体構造の理解が重要であり、特定 f 元素への選択性を有する抽出剤と各元素との錯体の XAFS 測定を行っている。近年は溶媒抽出に用いる有機溶媒の工夫により第三相形成を抑え、イオン認識性や分配挙動を改善させる検討を進めている。ここでは、XAFS データから各パラメータを抽出し、理論計算による物理因子と抽出率との相関から優れた抽出系の探査を進めている。また、分離した MA を安定に暫定保管するための酸化物系マトリクスや、Ln に加えて Cs、Sr といった福島原子力発電所(1F)汚染水処理で発生する廃棄物中の発熱性元素を固化するためのリン酸塩系マトリクスの検討も行っている。原子炉の冷却水には燃料デブリ由来の Cs、Sr をはじめとした多様な元素が含まれるが、これらは CaCO₃ や FeOOH による沈殿処理によって除染し、その後の吸着処理などを経てトリチウム以外の元素が分離されている。汚染水処理で発生した二次廃棄物(スラリー)はそのままでは脱水乾燥処理をしても内部に水を含むため水素発生が避けられず、管理上のリスクが存在する。そこで、アパタイトやストルバイト、ウィットロッカイトとい

ったリン酸塩系固化体化することで構造水を含まず、放射性元素が化学結合で保持された安定な固化体による廃棄体化を目指している。リン酸塩をさらに焼成、低温での一軸圧縮焼成(コールドシンタリングプレス(CSP)法)、スパークプラズマ焼成(SPS)法、熱間等方圧加圧(HIP)法などにより安定化する方法を研究開発している。固化体内の元素の状態の理解は、水への浸出挙動や長期安定性の理解に重要である。そこで、多様なリン酸塩合成条件、安定化処理条件における各元素の電子状態を調査した。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

タンデムに配置したイオンチャンバー間に試料を設置し、各元素の K 吸収端を用いて透過法で計測した。同時に光軸に対し 90° の位置に多素子検出器を設置し、蛍光法によるデータも取得した。溶液サンプルは光路長 10 mm のプラ製キュベットに入れ、これを 2~5 個連結し光路長を 20~50mm とし、リン酸塩固化体やその他固体試料は粉末ないしはペレット化してポリ袋に封入して計測した。ハロゲン元素を含有する試料については測定対象元素濃度が十分高くても光が透過しない場合があり、その際は蛍光法のみで測定を行った。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

幾つかのフッ素系溶媒並びに非フッ素系の有機溶媒について T2EH-DGA 抽出剤と Ln の抽出錯体構造を取得した。両者で比較すると、フリーエ変換後に第一配位圏は同様であったが、第二配位圏付近の僅かな変化が示唆された。測定に用いた有機相と水相は東工大に持ち帰り、抽出率を評価した。抽出率と XAFS 測定で得られるデータに加えて誘

電率や化工物性と合わせて推算を行い、抽出率の推算モデルの作成を目指す。

1F 汚染水処理で発生する ALPS 沈殿系(ALPS)リン酸塩固化体については、主成分の Ca、Mg、Fe、P の量論比を変化させたリン酸塩固化体に Eu、Ce、Cs、Sr、U、Th をドーブし、沈殿乾燥体や焼成、一軸圧縮焼成により安定化処理したものについて各ドーパントの構造を調査した。各ドーパントはリン酸塩骨格に取り込まれており、安定化処理によって安定化することがわかり、元素浸出性との相関が得られた。例えば SPS 法で安定化させたリン酸塩固化体は、安定化前の乾燥沈殿体と構造、電子状態が変化し、骨格に取り込まれていることが確認された。難固定核種として知られるヨウ素の固化体についてもデータを取得した。また、AgI をジルコニウムや SUS と混ぜて HIP 処理したところ、当初の予想と異なり I、Zr とともに吸収

端構造が変化し、複雑な構造変化が起こることが確かめられた。SEM 観察、XRD や第一原理計算と合わせて現象を理解し、固定化元素の安定性と構造の関連、最適な廃棄退化方法について引き続き検討を進めていく。

4. その他・特記事項 (Others)

本研究は、①MA 分離のためのフッ素系スーパー溶媒の探査、文部科学省原子力システム研究開発事業、基盤チーム型(若手)、②アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発、文部科学省、英知を結集した原子力科学技術(課題解決型廃炉研究プログラム)、③福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハイブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構築・安全評価、文部科学省、英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の支援により実施された。