

1P-076

## 光還元を利用した模擬放射性廃液からの有用元素回収に関する研究

(原子力機構) 佐伯盛久、利光正章、大場弘則

### Study on recovery of useful elements from simulated radioactive liquid waste by photo-reduction

(JAEA) Morihisa Saeki, Masaaki Toshimitsu, Hironori Ohba

【序】原子力発電施設から取り出した使用済核燃料の処理工程では、マイナーアクチノイド、ランタノイドや白金族元素（パラジウム Pd、ロジウム Rh、ルテニウム Ru）など数多くの核種が溶解した高レベル放射性廃液が発生する。特に廃液中に含まれる白金族元素は資源として貴重なものであると同時に処理工程を阻害する原因となるものであり、これらの元素を廃液から分離・回収することができれば、有用金属として白金族元素を再利用でき、かつ廃棄物処理工程を円滑に進めることができる。この目的のため、我々は高放射線場に対応した遠隔操作が可能な、光還元反応を利用した白金族元素分離法の研究を進めている。本研究では酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）微粒子に紫外ランプを照射したときに起きる光還元反応を利用した白金族元素回収プロセスについて検討したので、その結果について報告する。

【実験】各々が 0.4–1.8mM の濃度になるように調整した Sr, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Cs, Ba, Nd イオンの 0.3M 硝酸溶液を高レベル放射性廃液の模擬溶液として準備した。模擬溶液に粒径 7–200nm の TiO<sub>2</sub> 微粒子（アナターゼ型）および等体積量のエタノールを添加したものを石英セルに入れ、攪拌または送液ポンプで循環させながら 1W に調整した水銀キセノンランプ光（定格 200W、溶融石英窓）を照射した。水銀キセノンランプは 297nm, 313nm および 365nm に強い輝線をもち、TiO<sub>2</sub> 微粒子はこれらの波長の光を吸収すると電子を放出するので、放出された電子を利用して溶液中の金属イオンを還元することができる。光還元により電気的に中性化した金属元素は、TiO<sub>2</sub> 微粒子表面に吸着したり、自発的に微粒子化するので、ランプ照射後の試料溶液を遠心分離することにより TiO<sub>2</sub> 微粒子と共に沈殿物として回収することができる。遠心分離後、上澄に残存するイオンの濃度を誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）装置により定量し、

$$\text{回収率 (\%)} = \frac{\text{イオン濃度 (ランプ照射前)} - \text{イオン濃度 (遠心分離後、上澄)}}{\text{イオン濃度 (ランプ照射前)}}$$

という式により、このプロセスにおける金属イオンの回収率を算出した。また、回収した沈殿物を走査透過電子顕微鏡によるエネルギー分散型 X 線（STEM-EDS）分析により観察した。

【結果と考察】図 1 は模擬溶液に粒径 200nm の TiO<sub>2</sub> 微粒子を 5g/L 添加し、60 分間ランプ照射して遠心分離した時の、各金属イオンに対する回収率を棒グラフにしたものである。比較のために、ランプを照射せずに TiO<sub>2</sub> 微粒子を添加した試料溶液を 60 分間攪拌した時の回収率も示してある。回収率の実験誤差は<5%であるが、図 1 より、ランプを照射しなくても Mo が 30%、Zr も 10%程度回収されることがわかる。TiO<sub>2</sub> 微粒子は光触媒としてだけでなく、無機イオン交換体としての機能も併せ持ち、金属イオンが溶解した水溶液と接触させるだけで選択的に酸化物イオンを表面に吸着することが知られている[1]。Mo や Zr は酸性溶液中には酸化物負イオンとして溶解

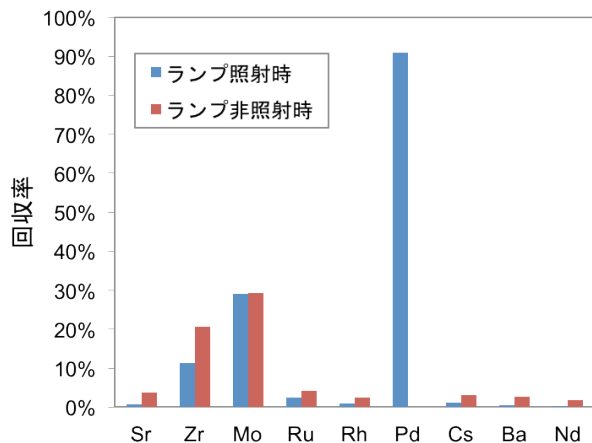


図1 ランプ照射時および非照射時における元素回収率の変化

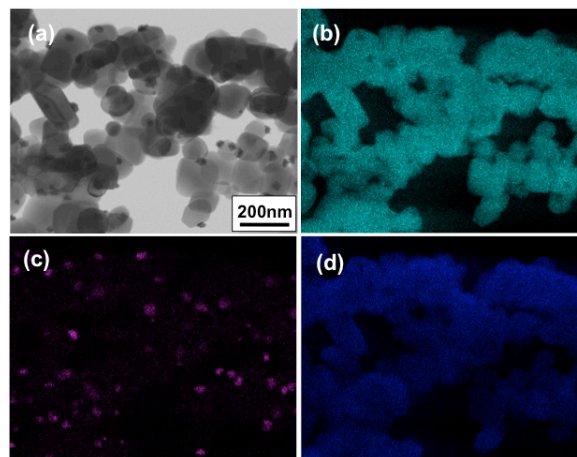


図2 回収物の(a)STEM像及びSTEM-EDX ((b)Ti成分, (c)Pd成分, (d)O成分)

しており、そのためランプ非照射時においてもこれらの金属イオンだけが選択的にTiO<sub>2</sub>微粒子に吸着し、回収されたものと考えられる。一方ランプを照射した時には、MoやZrの回収率は非照射時と比べてほとんど変化しないのに対し、Pdが90%の効率で回収されるようになる。ランプ照射後の試料溶液から回収した沈殿物をSTEMで調べたところ、図2(a)に示すように200nm程度の微粒子に混じって、粒径10–20nmのナノ微粒子が生成している様子が観察された。さらに図2(b)-(c)に示すように、Ti, Pd, OについてEDS分析に基づく元素マッピングをした結果、200nm程度の微粒子はTiO<sub>2</sub>微粒子、ナノ微粒子はPd微粒子に帰属することができ、両者は別々に分布していることがわかった。なお、この実験条件ではPd以外の白金族元素、Rh, Ruは回収できなかった。

次に、Pdを回収するのに適切なTiO<sub>2</sub>微粒子のサイズを調べるため、質量濃度を一定(0.2g/L)にしたままで添加するTiO<sub>2</sub>微粒子の粒径だけを変えた時の元素回収率の変化を調べた。その結果、表1に示すように、粒径が大きくなるにつれてPdの回収率は増大するのに対し、Moの回収率は減少することがわかった。同じ質量濃度条件下では微粒子のサイズが大きくなれば表面積の総和は減るので、触媒としての反応効率は粒径の増大とともに減少するはずであり、Moの回収率の変化はこの傾向と一致している。一方、Pdでは逆の変化をしており、表面積の変化では説明できない。Pdの微粒子化はTiO<sub>2</sub>微粒子の光還元反応により誘起されることを考慮すると、この現象はTiO<sub>2</sub>微粒子の粒径が大きくなって照射ランプの波長(290–360nm)に近づくことによりMie散乱が起こるようになり、吸光断面積が共鳴的に増大して光触媒活性が著しく向上したせいであると考えられる[2]。

【参考文献】 [1] Miyai, Y. et al., 日本海水学会誌 Vol. 36, 1982, p240.

[2] 北森ら、「溶存物質の酸化又は還元方法」、特開平 6-91163.

表1 異なる粒径のTiO<sub>2</sub>微粒子を用いた時の回収率の変化

	7nm	20nm	200nm
Pd	59%	71%	78%
Mo	13%	0%	4%