

氏 名	佐 野 雄 一
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 3808 号
学位授与の日付	平 成 16 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Study on Coordination and Kinetic Properties of Uranium Complexes and Fission Product Complexes for Improving Nuclear Fuel Reprocessing (再処理工程高度化に向けたウラン錯体及び核分裂生成物錯体の配位状態並びに動的性質に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 森 山 裕 丈 教 授 山 名 元 教 授 柴 田 誠 一

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、使用済核燃料の再処理工程の高度化に資することを目的として、各プロセスにおける主要な化学種としてのウラン錯体や核分裂生成物錯体の配位状態および動的性質ならびに一部の核分裂生成物の分離回収プロセスに関する研究成果をまとめたものであり、5章からなっている。

第1章は序論であり、まず研究の背景として、核燃料サイクルの要としての再処理工程については、発生する廃棄物とそれによる環境負荷の低減が望まれており、余分の化学試薬を必要としない光および電気化学的プロセスの導入、長寿命放射性核種の分離回収プロセスの開発等に関する検討が進められていることを述べ、続いて本論文の研究目的と構成について記述している。

第2章では、光および電気化学的還元プロセスにおけるU(VI)錯体の還元メカニズムに関する測定の結果を述べている。これらのプロセスにおいては、U(VI)の還元によりU(V)が生成するが、その構造については不明の部分が少なくない。このため、U(VI)のリン酸トリブチル(TBP)錯体およびオクチル(フェニル)-N,N-ジイソブチルカルバモイルメチルリン酸(CMPO)錯体について、その光および電気化学的還元を行い、生成するU(V)錯体の構造をEPR(電子常磁性共鳴吸収)法等によって検討した。その結果、U(VI)のTBP錯体の光還元により生成するU(V)錯体のEPR信号においては<sup>31</sup>Pによる超微細構造が観測されるが、これに対して、U(VI)のTBP錯体の電気化学的還元により生成するU(V)錯体のEPR信号においては超微細構造が観測されないことを見出し、前者の光還元で生成されるU(V)錯体の場合はU(VI)のTBP錯体の構造が保存されるが後者の電気化学的還元の場合は保存されないことを示した。また、同様の違いはCMPO錯体についても観測されるが、対イオンの種類によっては観測されないことを確認した。即ち、これらの違いは硝酸イオンが対イオンである場合は観測されるが、過塩素酸イオンが対イオンの場合は観測されないことを見出した。これらの結果から、関与する錯体の構造を結晶場理論に基づいて考察し、光および電気化学的還元プロセスにおけるU(VI)錯体の還元メカニズムを説明した。

第3章では、CMPOを用いた長寿命放射性核種の分離回収プロセスにおけるランタニドイオンの挙動に関する測定の結果を述べている。このプロセスにおいては、長寿命放射性核種としてのアクチニドイオンをランタニドなどの他の金属イオンから分離して回収するため、アクチニドイオンの挙動ばかりではなく、それと良く似た挙動を示すランタニドイオンの挙動に関する知見が必要である。このため、ランタニド/CMPO/TBP系におけるランタニド錯体の配位状態および配位子交換反応をNMR(核磁気共鳴)法等によって検討した。その結果、CMPOがなくTBPが存在する場合はランタニドイオンに2分子のTBPが単座配位すること、TBPがなくCMPOが存在する場合は3分子のCMPOが二座配位すること、CMPOとTBPの両者が存在する場合はCMPOとランタニドイオンの濃度比に応じて配位状態が変化し、[CMPO]/[Ln(III)]が3より小さい場合はTBPの配位が見られるが、[CMPO]/[Ln(III)]が3より大きい場合はTBPの配位は見られないことを示した。また、CMPO錯体の配位子交換反応速度はTBP濃度の増加に伴って減少することを見出し、TBPがランタニドイオンとCMPOとの結合に第一配位圏外より影響を及ぼすことなどを明らかにした。

第4章では、核分裂生成物中の白金族元素について、その電解還元実験の結果を述べるとともに、得られた結果を踏まえてこれらの希少金属元素を対象とした分離プロセスフローを提案している。核分裂生成物中の Ru や Tc などの白金族元素は、再処理工程において抽出され、除染係数を小さくすることが知られており、また長寿命の  $^{99}\text{Tc}$  や  $^{107}\text{Pd}$  などが含まれる廃棄物の場合はその処分が困難となることが知られている。このため、これらの白金族元素を使用済核燃料の溶解液もしくは高レベル放射性廃液から回収する方法としての電解還元法の適用可能性について検討した。検討に当たっては、まず、Pd, Ru および Tc の模擬物質としての Re を用いて電解還元実験を行い、析出挙動を検討した。その結果、Ru および Re の析出率は Pd (II) イオンの共存下において十分に高くなることを見出し、引き続き Ru の場合は Pd との合金形成がその原因であること、これに対して Re の場合は合金形成ではなく他の原因によるものであることなどを明らかにした。また、これらの結果を踏まえて、希少金属元素を対象とした分離プロセスフローを構築し、模擬した高レベル放射性廃液を用いてその性能を検討した。その結果、特に Re の場合はその収率を向上させるための条件の最適化が必要であるが、提案した分離プロセスフローが基本的には適用可能であることを確認した。

第5章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

### 論文審査の結果の要旨

核燃料サイクルの要としての再処理工程については、発生する廃棄物とそれによる環境負荷の低減が望まれており、余分の化学試薬を必要としない光および電気化学的プロセスの導入が検討されている。本論文は、使用済核燃料の再処理工程の高度化に資することを目的として、各プロセスにおける主要な化学種としてのウラン錯体や核分裂生成物錯体の配位状態および動的性質に関する研究の成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. U (VI) のリン酸トリブチル (TBP) 錯体およびオクチル (フェニル) -N,N-ジイソブチルカルバモイルメチルリン酸 (CMPO) 錯体について、その光および電気化学的還元によって生成する U (V) 錯体の構造を EPR 法等によって検討し、光還元で生成される U (V) 錯体の場合は U (VI) 錯体の構造が保存されるが電気化学的還元の場合は保存されないこと、この違いは対イオンが硝酸イオンである場合は観測されるが過塩素酸イオンの場合は観測されないことを見出した。これらの結果を結晶場理論に基づいて考察し、各プロセスにおける U (VI) 錯体の還元メカニズムを説明した。
2. CMPO を用いた長寿命放射性核種の分離回収プロセスにおけるランタニド錯体について、その配位状態および配位子交換反応を NMR 法等によって検討し、配位状態は CMPO とランタニドイオンの濃度比に応じて変化すること、その比が3より小さい場合は TBP の配位が見られるが3より大きい場合は TBP の配位が見られないことを示した。また、CMPO 錯体の配位子交換反応速度は TBP 濃度の増加に伴って減少することを見出し、TBP がランタニドイオンと CMPO との結合に及ぼす影響を明らかにした。
3. 白金族元素を使用済核燃料の溶解液もしくは高レベル放射性廃液から回収する方法としての電解還元法の適用可能性について検討し、Pd, Ru および Tc の模擬物質としての Re を用いた電解還元実験の結果から、Ru および Re の析出率は Pd (II) イオンの共存下において十分に高くなることを見出し、Ru の場合は Pd との合金形成がその原因であることを明らかにした。また、これらの結果を踏まえて、希少金属元素を対象とした分離プロセスフローを構築し、模擬した高レベル放射性廃液を用いてその性能を検討し、提案した分離プロセスフローが基本的には適用可能であることを確認した。

以上要するに、本論文は、使用済核燃料の再処理工程の高度化に必要なウラン錯体や核分裂生成物錯体の構造と性質について新たな知見を得るとともに、分離回収に必要な核分裂生成物についてその方法を提案したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成16年8月19日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行った結果、合格と認めた。