

課題目標・目的及び研究成果

<p>1. 当初の目的・目標</p>	<p>本事業では高レベル廃棄物の中の最も有害な長寿命核種であるアメリシウム(Am)等の超ウラン元素を高度に分離、除去することにより、その処理の問題のブレークスルーを図る。佐賀大学の研究グループでは以前の研究で海老や蟹の殻から製造されるキトサンを化学修飾することにより、ジチオカーバメート（以下、DTC という）の官能基を有し、しかもケロシン等の有機溶媒に可溶性抽出剤を開発した。これは Am/Eu (Eu はユーロピウム) に対して 1230 という非常に高い分離係数を有することが報告されている。しかし本抽出剤は合成の収率が低いため、本研究では収率の高い合成方法を研究する。高レベル放射性廃棄物は少量の超ウラン元素がランタノイド等の他の元素中に混在している系であり、このような系に対しては超ウラン元素に対しての選択性の高い固体の吸着剤を充填したカラムによる処理が最適である。本研究では DTC の官能基を多数有する固体の吸着剤と共に上記の抽出剤を多孔質の樹脂に含浸させた吸着剤の開発を行い、これまでになかった新規の分離剤を用いた MA の環境適合型高度分離技術を研究開発することを目標とする。また、キチンやキトサンは放射線に対する強い耐久性を有するとの報告もあるが、本抽出剤の酸化や放射能に対する耐久性は不明である。本研究においては酸化や放射線に対する耐久性を明らかにする。またこれまでの研究で官能基の導入率が選択性を支配する主要な因子であることが推測された。そこで官能基の導入率と選択性の関係を明らかにし、官能基の導入率の高い吸着剤、抽出剤の開発を行う。</p>
<p>2. 研究成果</p>	<p>【事業項目 1】 希土類元素を用いた窒化物燃料ペレット製造技術の開発当初想定していた得られた成果として、調製した様ざまな非架橋型および架橋型ジチオカーバメート (DTC) キトサンは、コールド試験においてはカドミウム (Cd) と亜鉛 (Zn) の分離についてはよりソフトな金属イオンである Cd に選択性を示すことが明らかになった。この性能を利用して、Cd と Zn のカラムクロマト分離を行うと、破過の段階で Zn の選択的分離を、溶離の段階で Cd の選択的分離を達成できることが明らかとなった。</p> <p>また、ホット試験におけるアメリシウム (Am) とユーロピウム (Eu) の分離においても、よりソフトな金属イオンである Am に選択性を示すことが明らかとなった。DTC 型含浸樹脂では、原料のキトサンから 4 段階反応で DTC 型油溶化キトサンを合成することに成功した。また、DTC 型油溶化キトサンを含浸する方法として、高分子担体の重合中に抽出剤を混ぜ込む方法 (ポリマーアロイ法) と抽出剤を溶媒に溶解して担体に含浸させた方法 (単純含浸法) とがあるが、ポリマーアロイ法が適していることが分かった。また、含浸方法に関する溶媒のスクリーニングを行った結果、DTC 油溶化キトサンの溶解性、スチレン樹脂の膨潤性、含浸後の除去性などを総合評価した結果、ジクロロメタンが最も適していることが分かった。また、非架橋型および架橋型 DTC キトサンと同様にコールド試験においては Cd に選択性を、ホット試験においては Am</p>

に示すことが明らかとなった。当初想定していなかったが副次的に得られた成果については、非架橋型および架橋型 DTC キトサンでは、架橋していない方が架橋したキトサンよりも吸着速度が速いと思われたが、架橋型 DTC キトサンの方が速いことが明らかとなった。したがって、これらのゲルによる Cd と Zn のカラムクロマト分離を行った際には、架橋型 DTC キトサンの方が早く破過段階に達することが明らかとなった。新たな研究の展開が考えられる成果の内容については、ソフトとハードの概念を活かしたレアメタルの分離、例えば希土類の分離回収などへの展開が考えられる。

【事業項目 2】

当初想定していて得られた成果として、DTC官能基の導入率が異なるさまざまなDTC型キトサンを調製することが可能であることが明らかとなった。当初想定していなかったが副次的に得られた成果としては、結晶化度が大きく異なる α -キトサンと β -キトサンでは当初、DTC官能基の導入率が大きく異なり、結晶化度の低い β -キトサンへの導入率が高いことが予想されたが、大きな差異が観られないことが明らかとなった。また、DTC官能基の導入率が異なるDTC型キトサンを調製する際に、アミノ基の不活性化のためにホルマリンやエピクロロヒドリンはDTC化の前に使用した方がよいことが明らかとなった。また、DTC官能基量の異なる各種DTC型キトサン樹脂中の硫黄含有量（DTC官能基含有量）とCdとZnの金属選択性との関連について調べた結果、バッチ試験によるDTC型キトサン樹脂へのCdとZnの吸着実験については、DTC官能基の導入率を単に高めれば両金属の分離がよくなるわけではなく、分離に最適な導入率が存在する傾向が得られた。また、カラム試験による結果から、ある程度のDTC官能基が導入された樹脂を用いることにより、CdとZnの良好なクロマト分離が行えることが分かった。さらに、両者の分離に最適な硫黄含有量があること、また、分離は平衡pHに大きく影響され、pH3程度が良好であることも明らかとなった。この結果はホット試験でも同様であり、Amの分離に最適な硫黄含有量と平衡pHがあることが分かった。DTC型含浸樹脂によるホット試験におけるカラムクロマト分離の結果、早期段階でのEuの選択的流出が確認され、Amの分離が可能であることが明らかとなった。抽出クロマトシステムへの適用性試験では、CuとCoを用いた抽出クロマトシステムへの適用性試験により、従来の抽出クロマトグラフィーの問題点であった含浸抽出剤の溶出は起こらず、安定した吸着分離性能を維持できることがわかった。以上の結果から、DTC型キトサン含浸樹脂は抽出剤が溶離しない安定な抽出クロマト剤として核種分離に適用性を有していることを明らかにできた。本事業により、DTC官能基の導入における最適導入率を実験的に見出したことは、金属イオンの分離に対する吸着剤の分子設計において有意義である。

【事業項目 3】

当初想定していて得られた成果として、DTC型 β -キトサン吸着体の空气中での酸化劣化に対する耐久性試験を行った結果、空气中での酸化劣

化はごく僅かであり、1年にわたる長期保管でも十分な耐久性を示すことが明らかとなった。また、希硝酸と希塩酸水溶液中での酸化劣化に対する耐久性については、1週間程度で吸着量が半減する劣化を示したが、1週間近くは劣化せず、安定に用いることができる結果となった。大きな問題とならないように、分離を行うタイムスケールよりも耐久時間の方が長くするなど最適な分離操作モードの最適化の設定が重要であることがわかった。放射線劣化に関しては、照射試料の調整から、照射終了後のバッチ試験まで約1週間程度を要した。その結果、DTC型キトサン吸着体では、水相との接触によるDTC官能基の劣化が著しく、吸収線量0 kGyで有意な吸着性能が喪失していることから、放射線によるDTC官能基の劣化については効果が明確に確認できなかったが、本試験にかかった時間やカラム試験でのAmの良好な分離を考慮すると、劣化は放射線によるものではなく、酸によるものではないかと考えられる。また、放射線照射後もEuの吸着率は保持されているので、少なくともキトサンの母体そのものが放射線劣化しているわけではなく、Muzzarelliが報告しているキトサンの“強い耐放射性”は確認できた。新たな研究の展開が考えられる成果の内容については、キトサンが耐放射線特性を有する結果は、当初、キトサンが高分子多糖類であり強い水素結合を有するためである、という予想と一致するため、他の高分子多糖類を用いても、同様に耐放射線性を示すことが予想できる。放射線劣化の著しい官能基などへの適用が考えられる。

【事業全体】

事業全体を通じて特に言いたい成果 DTC 官能基量の異なる各種 DTC 型キトサン樹脂中の硫黄含有量 (DTC 官能基含有量) と Cd と Zn の金属選択性との関連について調べた結果、バッチ試験による DTC 型キトサン樹脂への Cd と Zn の吸着実験については、DTC 官能基の導入率を単に高めれば両金属の分離がよくなるわけではなく、分離に最適な導入率が存在する傾向が得られた。この結果はホット試験でも同様であり、Am の分離に最適な硫黄含有量と平衡 pH があることが分かった。本研究で得られた知見は重要であり、今後、ユールド試験も含め順次論文化してゆく予定である。また、劣化は放射線によるものではなく、酸によるものではないかと考えられる。放射線照射後も Eu の吸着率は保持されているので、少なくともキトサンの母体そのものが放射線劣化しているわけではなく、Muzzarelli が報告しているキトサンの“強い耐放射性”は確認できた。

【得られた成果の外部発表】

- (1) 平成18年度電源開発促進対策特別会計受託事業題目「天然物を有効活用した難分離性長寿命核種の分離技術の研究開発」における研究成果の一部を、平成19年7月27日に開催された第18回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会におけるポスター発表「ジチオカーバメイト基を導入したキトサンによる金属の吸着分離特性」と

	<p>して発表した。</p> <p>(2) 平成18年度電源開発促進対策特別会計受託事業題目「天然物を有効活用した難分離性長寿命核種の分離技術の研究開発」における研究成果の一部を、平成19年9月14日に開催された化学工学会第39回秋季大会における口頭発表「ジチオカーバメイト基を導入したキトサンによる金属の吸着分離特性」として発表した。</p> <p>(3) 平成19年度委託事業「天然物を有効活用した難分離性長寿命核種の分離技術の研究開発」で得られた成果の一部を、平成21年3月18～20日に開催された化学工学会「第74年会」の中で口頭発表「DTC型油溶化キトサン含浸樹脂の抽出クロマト特性」として発表した。</p>
--	---