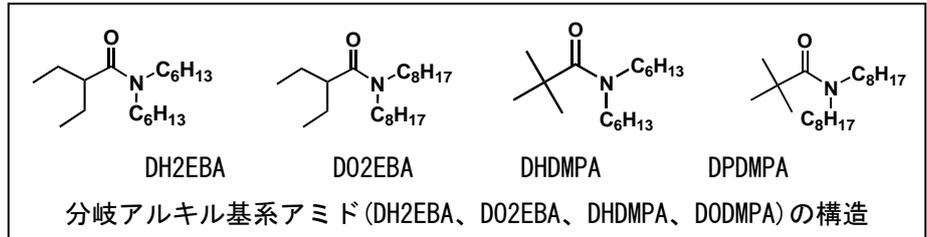


原子力システム研究開発事業 – 基礎研究開発分野 –
若手対象型 事後評価総合所見公表用フォーマット

<p>研究開発課題名（研究機関名） FBR燃料再処理のための新規N, N-ジアルキルアミドの創製（日本原子力研究開発機構）</p> <p>研究開発担当者 機関名：独立行政法人日本原子力研究開発機構 総括代表者：鈴木伸一</p> <p>研究期間及び予算額 平成17年度～平成19年度（3年計画）72,301千円</p>	
項目	要 約
<p>1. 当初の目的・目標</p>	<p>総括代表者は、これまでの金属精錬分野において長い歴史を有し実証済みである溶媒抽出法を用い、新抽出剤：N, N-dialkylamide [R₁C(O)NR₂R₃] による新分離技術の研究開発を行ってきた。これまでの研究成果では、①TBPの代替抽出剤としてU-Puを分離回収できるR₁、R₂、R₃がすべて直鎖アルキル鎖のN, N-dioctylhexanamide (DOHA)、②Purex法と同様にU(VI)-Pu(IV)を回収後硝酸濃度の調整のみでU(VI)からPu(IV)を分離できるR₂及びR₃が分岐アルキル鎖のN, N-di-(2-ethyl)hexylbutanamide (D2EHBA)、③Pu(IV)を抽出することなくU(VI)を選択的に抽出する(単離する)R₁、R₂、R₃すべて分岐アルキル鎖のN, N-di-(2-ethyl)hexyl-(2, 2-dimethyl)propanamide (D2EHDMPA)を開発した。しかし、アルキル鎖の分岐は、U(VI)-Pu(IV)の分離性能が格段に向上する一方で、有機相へのU(VI)の抽出容量を減少させることが明らかになった。そこで、D2EHDMPAよりもU(VI)の抽出容量を向上した新規化合物を開発するために本事業を開始した。</p> <p><u>想定した革新的原子力システム</u>としては、申請当初FS(FBR 実用化戦略調査研究)において研究対象であったFBR使用済燃料再処理のため、湿式法(溶媒抽出法)を基本とし、新抽出剤導入による革新的原子力システムの構築を目的として本事業を開始した。N, N-ジアルキルアミドを用いた溶媒抽出法によるU(VI)選択分離による後段工程の負荷低減、U(VI)-Pu(IV)分離の簡素化、廃溶媒焼却処分による固体廃棄物低減等、を目指したFBR使用済燃料の簡素化再処理プロセス構築のための要素技術開発を行う。ここでの簡素化再処理プロセスとは、使用済燃料から新規化合物による効率的なU(VI)選択分離ステップおよび直鎖アルキル鎖を有するDOHAによるPu(IV)-Np一括分離ステップを組み合わせた実用性の高いプロセスである。</p> <p><u>課題の到達目標</u>としては、従来の液々抽出法を採用し、高除染を基本としたプルトニウム還元工程を省いた工程簡素化による経済性向上、非りん酸系抽出剤による環境負荷低減(固体廃棄物低減)、プルトニウム非単離による核不拡散性向上、さらに、ウラン単離-(プルトニウム-ネプツニウムグループ分離)による、後段工程の高レベル廃棄物処理の負荷低減を目指すため、U(VI)-Pu(VI)分離を維持し、高濃度のU(VI)を処理できる新規の化合物を開発することにある。</p> <p><u>事業としての全体計画</u>としては、研究開発期間を3年(実質2年4カ月)とし、上記目標達成のため、</p> <p>【事業項目1】 配位子(抽出剤)合成、</p> <p>【事業項目2】 新規N, N-ジアルキルアミドによるAn-FPの抽出実験、</p> <p>【事業項目3】 新規N, N-ジアルキルアミドによる高濃度ウラン抽出実験、</p>

	<p>【事業項目4】 放射光による抽出錯体の構造解析、</p> <p>【事業項目5】 配位子(抽出剤)の耐放射線性評価、</p> <p>【事業項目6】 FBR模擬廃液を用いた分離試験を実施する。</p>
<p>2. 研究成果</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 当初予定の成果 ・ 特筆すべき成果 ・ 副次的な成果 ・ 論文、特許等 	<p>【事業項目1】: <u>配位子合成</u></p> <p>U(VI)選択性を維持し、高濃度のU(VI)を処理可能な新規のN,N-ジアルキルアミド化合物を21種類合成した。N,N-ジアルキルアミドなどの中性抽出剤とUやPuの抽出においては、抽出剤の電子的特性、立体効果(障害)、疎水性、エントロピー効果などを用いた構造活性相関により抽出特性を評価する研究が実施されている。本事業においては、U(VI)選択分離を目的とするため、21種類の新規化合物選定においては、U(VI)やPu(IV)との錯形成において立体効果を発現すると考えられる、分岐系アルキル鎖を有する化合物、シクロヘキシル基を有する化合物、フェニル基を有する化合物、ベンジル基を有する化合物に決定した。合成した化合物は、分岐系アルキル鎖化合物としては、N,N-ジ-(2-エチル)ヘキシル-(3,3-ジメチル)ブタナミド(D2EHDMBA)、N,N-ジ-(2-エチル)ヘキシル-(2-エチル)ブタナミド(D2EHDMBA)、N,N-ジヘキシル-(2-エチル)ブタンアミド(DH2EBA)、N,N-ジオクチル-(2-エチル)ブタンアミド(DO2EBA)、N,N-ジヘキシル-(2,2-ジメチル)プロパンアミド(DHDMPA)、N,N-ジオクチル-(2,2-ジメチル)プロパンアミド(DODMPA)、N,N-ジヘキシル-(3,3-ジメチル)ブタンアミド(DHDMBA)、N,N-ジオクチル-(3,3-ジメチル)ブタンアミド(DODMPA)の8種類、シクロヘキシル基系化合物としては、N-ブチル-N-シクロヘキシル-(2-エチル)ヘキサナミド、N-ヘキシル-N-シクロヘキシル-(2-エチル)ヘキサナミド、N-オクチル-N-シクロヘキシル-(2-エチル)ヘキサナミドの3種類、フェニル基系化合物としては、N-プロピル-N-フェニル-(2-エチル)ヘキサナミド、N-ブチル-N-フェニル-(2-エチル)ヘキサナミド、N-ペンチル-N-フェニル-(2-エチル)ヘキサナミド、N-ヘキシル-N-フェニル-(2-エチル)ヘキサナミド、N-オクチル-N-フェニル-(2-エチル)ヘキサナミドの5種類、ベンジル基系化合物としては、N-ブチル-N-ベンジル-(2-エチル)ヘキサナミド、N-ヘキシル-N-ベンジル-(2-エチル)ヘキサナミド、N-オクチル-N-ベンジル-(2-エチル)ヘキサナミドの3種類、分岐アルキル基、フェニル基、シクロヘキシル基、ベンジル基の混合系化合物としては、N-(2-エチル)ヘキシル-N-フェニル-オクタナミド、N-ベンジル-N-フェニル-(2-エチル)ヘキサナミドの2種類)をそれぞれ合成した。</p> <p>合成した化合物について、基礎物性として、H17年度に沸点、屈折率、H18年度に密度、沸点、屈折率、H19年度に引火点をそれぞれ求めた。</p> <p>【事業項目2】 <u>新規N,N-ジアルキルアミドによるアクチノイドや核分裂生成物の抽出実験</u></p> <p>想定している革新的原子力システムの必要十分条件としては、U(VI)を使用済燃料から選択的に分離することにある。そこで、【事業項目1】で合成した新規N,N-ジアルキルアミドによるアクチノイド:U(VI)、Pu(IV)、Np及び模擬核分裂生成物の抽出実験を行った。</p> <p>まず初めに、Purexプロセスなどで使用される硝酸3モルの条件において、21種類の新規化合物によるトレーサーレベルでのU(VI)及びPu(IV)の抽出分配比を取得した。その結果、シクロヘキシル基系アミド及び分岐アルキル鎖系アミドがU(VI)選択分離の可能性を示した。一方、当初U(VI)やPu(IV)との錯形成において立体効果が発現し、U(VI)の分離が可能と考えていたフェニル基系やベンジル基系のアミドでは、U(VI)事態の抽出分配比が小さく、プロセスへの導入が困難であることが明らかになった。</p>

分岐アルキル基系アミド (DH2EBA、DO2EBA、DHDMPA、DODMPA) による核分裂生成物を模擬した Sr、Zr、Mo、Ru、Rh、Pd、Cs、Ce、Nd、Gd の抽出分配比の硝酸濃度依存性を調べた。その結果、4 種類の分岐アルキル基系アミド化合物を 1.0 モル (希釈剤はドデカン) で用いた場合、硝酸濃度 1.0 モル～7.0 モルの範囲において、抽出分配比は 1 以下であり、抽出されないことが分かった。



トレーサーレベルでの Np(VI) の抽出においては、U(VI) と同様に抽出されることが明らかになった。このことより、使用済燃料中に Np が Np(VI) で存在している場合には、U(VI) とともに有機相に抽出され、Np は Purex などと同様に U(VI) 製品と一部が抽出残液に存在することが明らかになった。しかし、分岐アルキル基系アミドによって有機相に抽出される元素が U(VI) と Np(VI) のみであることを考えると、Np の原子価調整により U(VI) から Np を分離することは容易であると思われる。

【事業項目 3】 新規 N,N-ジアルキルアミドによる高濃度ウラン抽出実験

H18年度のU(VI)-Pu(IV)の抽出分配比の結果を基に選定した候補化合物と考えられるシクロヘキシル基系化合物 (3 種類) による、119g/l の硝酸ウラニル-3.0 モル硝酸の条件でのウラン(VI)の抽出実験を行ったところ、3 種類の化合物とも水相及び有機相全体にゲル(ペースト)が生成し、2 相間分配ができなくなった。また、ベンジル基系化合物の場合、238.7g/l-3.1 モル硝酸の条件で水相と有機相の間に新たな相 (第3相) が生成した。この第3相は、プロセスの安定な運転を妨げる可能性があるため、シクロヘキシル基系化合物と同様に高除染 U(VI) 選択分離には利用できないことが分かった。

一方、分岐アルキル基系化合物 DH2EBA 及び DO2EBA による高濃度 U(VI) の抽出実験の結果では、238.7g/l-3.1 モル硝酸の条件の時に、1 回のバッチ試験で有機相に 108.2g/l 及び 123.2g/l のウランを有機相に抽出できることが分かり、本事業の最大の目標である 1 回のバッチ試験による U(VI) の抽出量をこれまでの D2EHDMPA の 66g/l より大幅に改善させる化合物の開発に成功した。これらの結果より、U(VI) 高除染選択分離を維持し、高濃度の U(VI) を処理可能な DH2EBA 及び DO2EBA を用いることで、移行期の使用済燃料から U(VI) を選択的に分離する可能性や FaCT で取り上げられている低除染回収ウランの精製などへの適用の可能性も明らかになった。

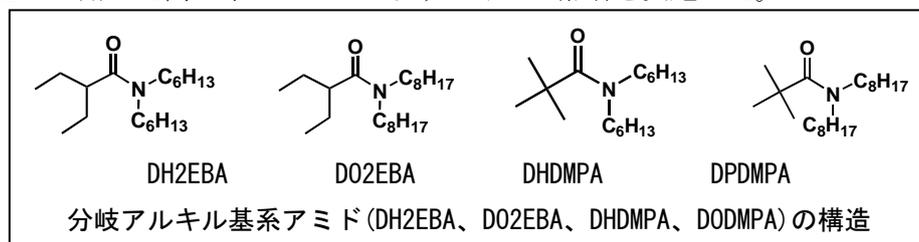
【事業項目 4】 放射光による抽出錯体の構造解析

各種 N,N-ジアルキルアミドによるウラン(VI) 及びプルトニウム(IV)の抽出分配比の比較において、用いる N,N-ジアルキルアミドの構造の違いにより、ウラン(VI)及びプルトニウム(IV)の抽出分配比が大きく異なり、特に、ウラン(VI)やプルトニウム(IV)の配位サイト (カルボニル酸素) 近傍での枝分かれのある化合物では、 D_{Pu} が大きく減少する。そこで、この立体効果 (障害) のメカニズム解明を目的とし、錯体の局所構造解析 (X線吸収微細構造: XAFS) を実施した。その結果、U(VI) と分岐アルキル基系アミド; DO2EBA 及び DH2EBA のカルボニル酸素との距離: U-O(O=C) は、2.36 Å 及び 2.35 Å であり、水溶液中で存在する水和水よりは 0.04 Å 程度短いことが示され、水溶液中の水和水や硝酸イオンなどよりも結合が強いこと

が明らかになった。抽出分配比の比較より立体効果(障害)を受けやすいPu(IV)の代替として行ったTh(IV)-アミド錯体の構造解析の結果では、明確な結合距離の減少等の結果は得られなかった。一方、水溶液中でのThの溶液内構造を明らかにするために、硝酸濃度を変化させてTh錯体の構造解析を実施した。その結果、硝酸濃度によりTh周りの硝酸の数および水和している水の数に違いがあることが分かった。これらの構造解析の結果より、U(VI)選択性のメカニズムは、水溶液中で存在するU(VI)硝酸錯体及びTh硝酸錯体の構造の違いに依存していること、すなわち、1)硝酸3モル程度では、Th(IV)に水和している水の数がU(VI)よりも多い、2)U(VI)の場合のようにU-O(O=C)結合距離が短くなることによる立体障害、など相乗的な効果により、U(VI)の選択性が発現していることを明らかにした。

【事業項目 5】 配位子(抽出剤)の耐放射線性

新規化合物を再処理工程へ導入する際に、適合性評価のために求められる要件の一つとして、耐放射線性が挙げられる。本事業項目では、候補化合物(DH2EBA、DO2EBA、DHDMPA、DODMPA)に対してγ線照射及びα線の代替として用いた高エネルギーのヘリウムイオン照射を実施した。



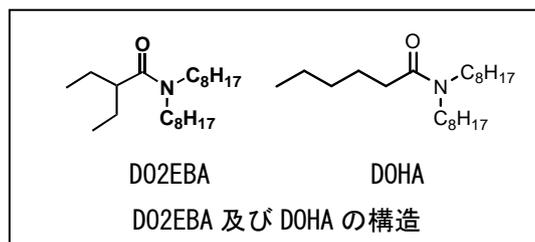
それぞれドデカン溶液中の抽出剤初期濃度や吸収線量などの条件を変化させて照射を行い、照射後試料中の抽出剤濃度の吸収線量に対する変化についてガスクロマトグラフ質量分析装置等を用いて分析した。いずれの抽出剤においても、ドデカン溶液中の抽出剤の初期濃度が高いほど、吸収線量に対する抽出剤の分解率は低く抑えられる結果となった。特にDH2EBAの耐放射線性は高く、実際のプロセスでの使用を想定した1.0M以上の濃度では1.0MGy程度の大線量の放射線を照射しても著しい分解は認められず、比較のため同じ条件で照射したTBPとほぼ同程度の分解率であった。この放射線分解のメカニズムは、希釈剤に用いるドデカンのγ線照射によるラジカルがアミドの分解(間接効果)を起こしているためであり、抽出剤濃度が高い方が共存するドデカン濃度が減少するため、結果的に放射線分解は抑制されると考えられている。

イオン照射研究施設のサイクロトロン加速器から生じるヘリウムイオンを抽出剤に照射し、γ線照射実験の結果と比較した。その結果、同じ吸収線量の放射線を照射しても、γ線よりもヘリウムイオンを照射した方が、抽出剤の分解がかなり抑えられることが明らかとなった。

1.0MGyの照射を行った1.0MのDH2EBAおよびDO2EBAを用いて核分裂生成物を模擬したSr、Zr、Mo、Ru、Rh、Pd、Cs、Ce、Nd、Gdの抽出実験を行った結果、Pdが抽出されることを明らかにした。

【事業項目 6】 模擬FBR溶液を用いた分離試験

U(VI)選択高除染分離の妥当性の検証には、これまでの成果より選定したDO2EBAを1.0モルDO2EBA-ドデカンとして用いた。水相は、約235g/lの硝酸ウラニルの3.1モル溶液にトレーサーとして²³⁸Pu、



^{237}Np を用いた。模擬核分裂生成物としては、Sr、Zr、Mo、Ru、Rh、Pd、Cs、Ce、Nd、Gdを、1mmol～20mmolの範囲で用いた。10回のバッチ操作のうち、水相及び有機相中の模擬核分裂生成物の濃度を分析したところ、各元素とも約98～99%の範囲で水相に存在することを確認した。また、Npについては、 γ 線による測定を実施し、90%が水相に存在することを確認し、6価で存在しているNp(VI)が抽出されることを確認した。さらに、Puについては、共存する模擬FPやNpなどの影響により放射能測定が困難であるため、233g/lの硝酸ウラニル、模擬FP及び ^{238}Pu を含む硝酸3.3モル溶液を用いて同様のバッチ操作を10回行い、10回分離後の水相中のPuの α 線の放射能を測定したところ、99%以上が水相中に存在していることが明らかになり、U(VI)選択分離を確認した。

さらに、Pu-Npのグループ分離の妥当性の検証として、1.0モルのN,N-ジオクチルヘキサナミド(DOHA)ードデカンを用いて、U-模擬FP-Npをバッチ操作で10回抽出後の水相からNp(V)の抽出実験を実施し、またU-模擬FP-Puをバッチ操作で10回抽出後の水相からPuの抽出実験を実施した。その結果、U-模擬FP-Npの場合、65%のNpが水相に存在し、また、そのほとんどがNp(V)で存在し、6価に酸化されたNp(VI)が抽出されることが明らかになり、DOHAによるNpの分離においては、原子価調整の可能性が示された。また、U-模擬FP-Puの場合、水相には初期水相濃度に対してPuが0.03%のみ残り、Puを回収できることを確認できた。これらの結果より、U(VI)選択分離及びDOHAによるPu-Npの連続分離の可能性を確認できた。

【事業全体】を通じて

3ヶ年の本事業のまとめと評価としては、事業開始時の当初の目標である「高除染を基本としたウラン選択分離による後段工程の負荷低減、ウラン-プルトニウム分離の簡素化、廃溶媒焼却処分を目指した新規のN,N-ジアルキルアミドの創製」として、4種類の新規化合物の開発に成功し、U(VI)選択高除染分離及びPu-Npグループ分離の妥当性を検証できた。

なお、事業期間中に得られた成果について実施した外部発表は、以下の通り。

・口頭発表及び論文投稿

1) S. Suzuki, T. Yaita, Y. Sugo, T. Kimura, “Study on Selective Separation of Uranium(VI) by New N,N-Dialkyl Carboxyamides”, Proceedings of the International Conference on Advanced Nuclear Fuel Cycles and Systems (Global 2007) in CD-ROM, Idaho, USA, pp. 1137-1141 (2007).

・口頭発表

2) 鈴木伸一、「FBR燃料再処理のための新規N,N(VI)ジアルキルアミドの創製」、第2回「分離変換・MAリサイクル」研究専門委員会、H20.1.16、東京

3) S. Suzuki, “EXAFS Investigation for Separation Chemistry of Actinides And Technetium”, 5th Workshop on Speciation, Techniques, and Facilities

for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources (Actinide XAS 2008), Paris, France, H20.7.15-17(招待講演)

4) 鈴木伸一、矢板毅、須郷由美、木村貴海、「U(VI)高除染選択分離のための新規N,N-ジアルキルアミドの開発」、日本原子力学会2008年秋の大会、H20.9.4-6、高知

・ポスター発表

	<p>5) 鈴木伸一、矢板毅、須郷由美、木村貴海、「U(VI)高除染分離のためのN,N-di-alkylamideの開発」、第5回日本原子力学会 再処理・リサイクル部会「第5回セミナー」H19.6.21、東京</p> <p>6) 鈴木伸一、矢板毅、須郷由美、木村貴海、「N,N-ジアルキルアミドによるU(VI)選択分離技術の研究開発」、第26回溶媒抽出討論会、H19.11.18-19、北九州</p> <p>7) S.Suzuki, T.Yaita, Y.Sugo, "The Potentials of N,N-dialkylmonoamides for LWR and FBR Spent Fuel Treatments", Fifteenth Symposium on Separation Science and Technology for Energy Application, Tennessee, USA, 2007.10.21-25,</p> <p>8) S.Suzuki, T.Yaita, Y.Sugo, T.Kimura, "Development of N,N-di-alkylamides for U(VI) Selective Separation", Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation Tenth Information Exchange Meeting(10IEMPT), Mito, Japan, 2008.Oct.6-10</p>
<p>3. 事後評価</p> <ul style="list-style-type: none"> ・目的・目標の設定の妥当性 ・研究計画設定の妥当性 ・研究費用の妥当性 ・研究の進捗状況 ・研究交流 ・研究者の研究能力 	<p>【目的、目標の設定の妥当性】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・対象としている課題は、概ね適切で、目標としては明確であり、設定は適切である。 ・TBPの代替えとしてアミド系抽出剤を選定して系統的に開発する問題設定は、基礎研究としての意義も大きく、先進再処理技術プロセスの開発として妥当である。ただ、いくつかの抽出剤を選定したのは良いが、その絞り込みに当たってはさらなる工夫をして、絞り込みの手順を明確にして進めることが望まれた。目標設定段階で、従前進めてきた抽出剤の派生系に的を絞るすぎた感があることから、より挑戦的なアイデアの抽出剤設計に取り組むことを期待したい。 <p>【研究計画設定の妥当性、研究の進捗状況】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・抽出剤の系統的な選択、それらを用いた抽出試験、ウランの錯体構造の基礎的な検討などが網羅的に計画され、一定の成果が得られている。 ・新規化合物の耐放射線性についても良く評価されていること、種々の分析手段も検討され、詳しい分析結果が得られていることなど、計画通りに遂行されている。 ・分子構造、骨格とウラン選択性のメカニズムの解明がもう一步と思われる。今後、これについての系統的な解明が進むと新規の抽出剤の分子設計に大きく貢献することになる。 <p>【研究交流、人材育成、研究者の研究能力、成果】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・アクチノイドの溶液化学分野、たとえばJアクチネットや原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブにおいて、放射光でのアクチノイド測定的重要性を見出していることは、今後のわが国のアクチノイド研究に新たな

	<p>視点を見出していることから、特筆に値する。</p> <ul style="list-style-type: none"> 分離能と抽出能のバランスが取れる結果が得られていることは興味深い成果である。これらの発現機構について系統的な視点から、メカニズムがもう少し解明されれば次への展開として、U (VI) 抽出性の高い新規抽出剤のデザインに有用な知見が残せることになり、さらに良い成果に繋がったものと考えられる。
4. その他	
5. 総合評価	<ul style="list-style-type: none"> まともりのある研究であり、湿式法を踏襲したUの選択的分離プロセスの新たな可能性の検討としての意義は大きい。 U(VI) 高除染分離技術の確立は、これまでの Purex 法で行っていた Pu(IV) の Pu(III) への還元工程の削除というプロセスの簡素化を可能にする技術にかかる基礎技術の開発に貢献した。 錯体構造や溶存状態などの基礎研究の他に、抽出剤のリサイクル効率や第3相生成の要因の解明など工学的観点からの十分な検証と対策が求められることに留意し、新しいアプローチを今後も積極的に取り入れて研究を進めてもらいたい。 第三相の発生については、その構造的な解明に取り組まれることを期待する。 今後、現行法である T B P の代替えとする際の目標値を定めて、それに対してどこまで進められたかを定量的に示していけるように研究を進めてもらいたい。 抽出剤開発のような、地道ではあるが溶媒抽出技術のコアとなる技術に関しては、今後も継続的に研究が行われていくべきであることから、今後の進展を期待する。 <p>A) 想定以上の成果が得られ、今後に期待できる。</p> <p><input checked="" type="radio"/> B) 想定通りの成果が得られ、今後に期待できる。</p> <p>C) 想定通りの成果が一部得られなかった。</p> <p>D) 想定通りの成果が全く得られなかった。</p>