

疎水性、親水性新規ジアミド化合物による MA 相互分離技術開発

(受託者)独立行政法人原子力機構

(研究代表者)佐々木祐二 原子力基礎工学研究部門 湿式分離プロセス化学研究グループ

(再委託先)国立大学法人東京工業大学、国立大学法人東北大学

(研究開発期間)平成22年度～24年度

1. 研究開発の背景とねらい

高レベル廃液 (HLW) 中に含まれる様々な元素はその性質に応じて核変換・中間貯蔵・再利用・地層処分などの処理法を適用することが望ましく、それぞれ処理法に応じて分離回収が求められる。ところがこれを全て包括するプロセスを完成すると規模が大きく実現性が乏しくなる恐れがあり、簡素で総合的な分離フロー開発が重要となる。実用的な核種分離プロセスの開発で、硝酸-ドデカンの利用は勿論、マスキング剤や塩析剤、pH 緩衝剤の利用や調製を抑えた条件が有効である。そこで本提案は硝酸-ドデカン系で利用できる新規抽出剤や錯形成剤を用い、簡便なマイナーアクチノイド (MA) +ランタノイド (Ln) 一括分離、Am/Cm/Ln 相互分離工程の開発を目指す。

MA+Ln 一括分離法は各国で独自の抽出剤が検討-利用されるが、ここではジアミド系のジオキサオクタジジアミド (DOODA) 化合物による MA 抽出法を検討する。DOODA は新抽出剤であり、抽出基礎データや物性値を取得する。得られた結果を有力な候補抽出剤である DGA 化合物と比較する。次に Am/Cm/Ln 相互分離を検討する。Am は長い半減期をもち分離-核変換、Cm は HLW 中最も高い発熱量をもち分離-中間貯蔵が有効である。一方、Ln はマトリックス元素であり、かつ中性子吸収率が高いため、MA と相互分離が求められる。ここでは MA+Ln 一括抽出の後、硝酸溶液中に逆抽出剤を溶解して有機相中の Am/Cm/Ln を相互分離する方法を検討する。抽出実験で得られた条件を利用して抽出クロマト分離法でも相互分離を試みる。新規化合物による錯形成の理論的解明も重要であり、錯体構造解析を行い Ln 間の反応性について検討する。本分離系の技術的評価を行うため、DOODA 抽出系での溶液流量、ミキサセトラ段数、試薬濃度など MA+Ln 一括分離、Am/Cm/Ln 相互分離プロセス条件を構築する。

2. 研究開発成果

2. 1 MA+Ln 一括分離技術開発

(1) DOODA の基礎特性評価

DOODA (C8, C12) は、通常のアミド化合物合成方法で得ることができる。即ち、3,6-ジオキサオクタン2酢酸とアミンの縮合反応である。得られた化合物 (Fig. 1) の中から、抽出剤として利用できる DOODA (C8) と同 (C12) を用いて、密度、粘性のデータを取得した。その結果、ミキサセトラ運転時に問題 (相の逆転や通液に問題となるような粘性) となるような性質を持たないことを確認した。

DOODA (C8) によるアクチノイドの抽出結果 (Fig. 2(a)) から、いずれの元素も硝酸濃度増加とともに分配比が指数関数的に増加しているのが分かった。DOODA による核分裂生成物元素の抽出結果 (Fig. 2(b)) から Sr, Tc, Ba, 及びランタノイド等の元素の分配比が高いことが分かった。

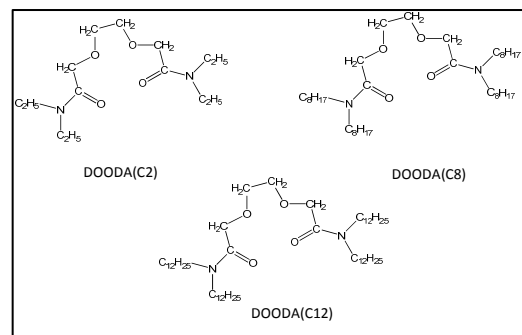


Fig. 1 合成した DOODA の構造

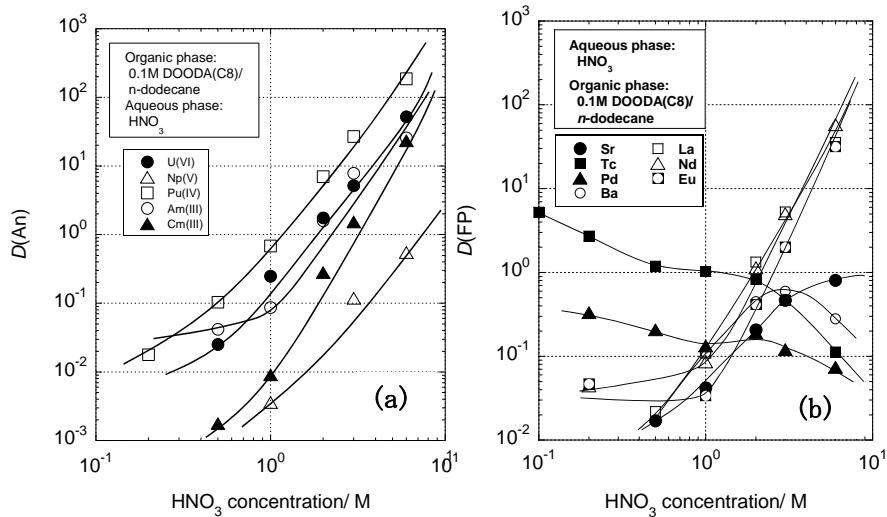


Fig. 2 DDODA (C8)による金属抽出の硝酸濃度依存
(a): アクチノイド元素、(b): 核分裂生成物元素

2. 2 Am/Cm/Ln 相互分離技術開発

(1) Ln 錯体の基礎特性評価

DOODA や DGA 等の配位子 (L) と Ln(III) との錯形成能力を把握するために、DOODA 及び DGA と Ln(III) との錯体の合成を行い、このうち、Pr, Nd, Sm の TMDGA 錯体の結晶を得た。得られた単結晶の構造解析を行い、陽イオン $[\text{Ln}(\text{TMDGA})_3]^{3+}$ と陰イオン $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ で構成された $[\text{Ln}(\text{TMDGA})_3][\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]$ であることがわかった (Fig. 3(a), (b))。

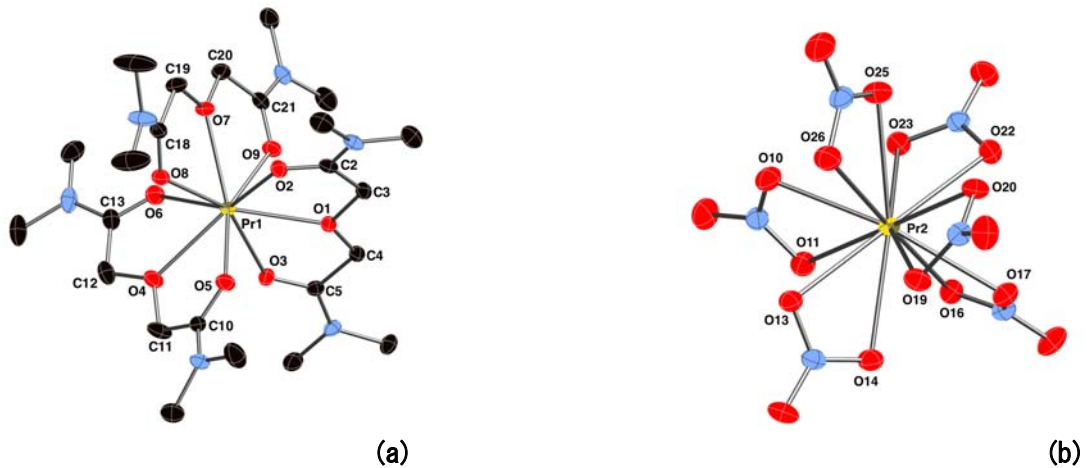


Fig. 3 Pr(III)-TMDGA 錯体

(a) $[\text{Pr}(\text{TMDGA})_3]^{3+}$, (b) $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ の ORTEP 図 (30 % probability)における Pr 配位構造の多面体表示

(2) 溶媒抽出分離法

DOODA (C8)あるいはテトラドデシルジグリコールアミド (TDdDGA) などの抽出剤を溶解したドデカンを有機相とし、各種水溶性配位子を硝酸溶液に溶解したものを水相として、ランタノイドおよび Am, Cm の溶媒抽出挙動を調べた。分配比測定結果を基に、相互分離比の優れた抽出系である

DOODA 系配位子と DGA 系配位子の組み合わせによる混合抽出系について検討を行った (Table 1, 2)。表より TDdDGA 抽出剤と DOODA (C2) 水溶性配位子の組み合わせの時に、Am/Cm の分離比が大きく、3.26 が得られた。

γ 線照射後の抽出溶媒中に含まれる各抽出剤の濃度測定の結果、TODGA, TDdDGA, DOODA (C12) いずれの抽出剤も、吸収線量の増加に応じて抽出剤濃度減少を確認したが、上記抽出剤で耐放射線性に大きな差がないことが分かった。耐酸性試験から、室温の条件では、本実験による TDdDGA, DOODA (C12) の顕著な劣化は認められなかった。

Table 1 DOODA (C8) 抽出剤-TEDGA 水溶性配位子における La/Gd, Cm/Am 相互分離比

抽出条件 (濃度/M)			SF	
DOODA (C8)	HNO ₃	TEDGA	La/Gd	Cm/Am
0.3	5		1.97	1.42
0.2	5	0.01	87.1	2.45
0.3	5	0.01	272	2.44

Table 2 TDdDGA 抽出剤-DOODA (C2) 水溶性配位子における Gd/La, Am/Cm 相互分離比

抽出条件 (濃度/M)			SF	
TDdDGA	HNO ₃	DOODA (C2)	Gd/La	Am/Cm
0.08	1		123	1.91
0.1	3	0.2	1128	3.26
0.2	3	0.2	746	2.25

(3) 抽出クロマトグラフィー法

TODGA, DOODA (C8) 抽出剤を各々含浸した抽出剤含浸 SiO₂-P をそれぞれ調製し、Ln の吸着特性を調べた (Fig. 4(a) (b))。硝酸濃度を変えた実験から、いずれの吸着剤とも高い濃度の硝酸溶液から高い Ln 分配係数が得られた。また、酸性度とともに分配係数が増加する傾向もみられた。

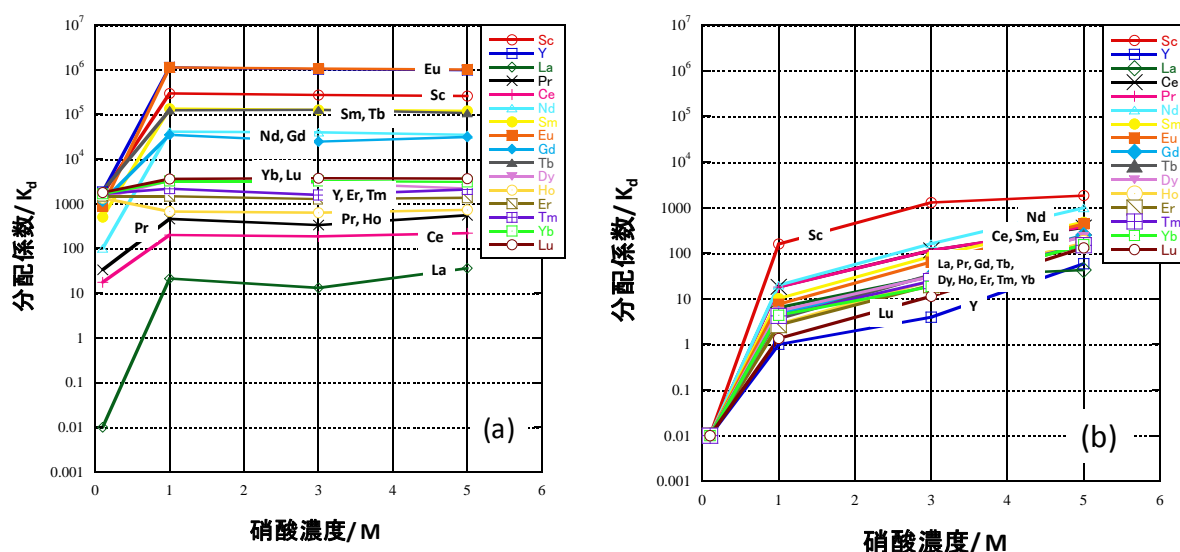


Fig. 4 TODGA (a), DOODA (C8) (b) 含浸吸着剤の希土類元素に対する分配係数

2. 3 分離技術評価

(1) プロセス評価

ミキサセトラへのHLWフィード組成は、高速増殖炉の炉心MOX使用済燃料の組成(約150 Gwd/tHM, 5年冷却を想定したORIGEN計算値)に基づいて設定した。HLWフィード及び洗浄液の硝酸濃度を2-3M、かつDOODA(C8)濃度0.1-0.3 Mとし、水相及び有機相の流量を変化させ有機相への移行割合について検討した。抽出部20段、硝酸濃度2 M, 抽出剤濃度0.2 Mでのシミュレーション計算の結果の中でU, Pu, Am, Cmの回収率が99.9%となる流量条件を一例としてTable 3に示した。MAに加えて、U, Puも99.9%以上回収可能であることが分かった。

Table 3 抽出溶媒、HLWフィード、洗浄液流量を変化させた場合の有機相へのアクチノイドの移行割合(抽出部20段、硝酸濃度2 M, 抽出剤濃度0.2 M)

Case	抽出溶媒 流量 [ml/h]	HLW フィード 流量 [ml/h]	洗浄液 流量 [ml/h]	有機相への移行割合(フィード量に対する比) [%]			
				U(VI)	Pu(IV)	Am(III)	Cm(III)
5-1	80	30	80	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%	2.36%
5-2	120	30	80	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%	81.79%
5-3	160	30	80	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%	99.78%
5-4	200	30	80	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%
5-5	240	30	80	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%
5-6	280	30	80	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%
6-1	200	20	80	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%
5-4	200	30	80	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%
6-2	200	40	80	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%
6-3	200	50	80	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%	99.81%
7-1	200	30	60	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%
5-4	200	30	80	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%
7-2	200	30	100	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%	99.87%
7-3	200	30	120	> 99.9%	> 99.9%	> 99.9%	99.09%

3. 今後の展望

DOODA抽出剤によりMAが99.9%以上回収可能であることが確認できたので、次に発熱性元素であるSrの分離回収のための抽出基礎データ取得やDOODAの安全性を把握するための物性値の取得を継続する。塩濃度の高い水溶液を用いて、第三相生成条件や抽出容量の取得などを行う。DOODA, DGA等の配位子を用いてLn(III)錯体合成を行い、得られた固体の金属錯体試料の構造解析を行い、新規抽出剤の性能やLn間の反応性についての理論的解明を図る。MA/Ln分離用の錯形成剤開発を継続して行き、より高いAm/Cm分離比取得を試みる。新規で有望な水溶性配位子、抽出剤について酸安定性・耐放射線性の測定を行う。溶媒抽出で得られた相互分離条件を用いて、吸着剤を作成し、バッチ試験で優れた結果を得た後に抽出クロマトグラフィー法でAm/Cm/Ln相互分離を試みる。各種実験で得られた分配データを基にMAを99.9%回収する条件やSr分離及びAm/Cm/Ln相互分離のためのプロセス運転条件をPARC-MAコードで検討し、DGA化合物によるプロセスとの比較を試みる。