

新規R-BTP吸着剤による簡素化MA分離プロセスの開発

(受託者) 国立大学法人東北大学

(研究代表者) 倉岡悦周 東北大学 サイクロトロン・ラジオアイソトープセンター

(再委託先) 独立行政法人産業技術総合研究所 東北センター

(研究開発期間) 平成20年度～22年度

1. 研究開発の背景とねらい

原子力は今後も世界エネルギー需要の拡大及び地球環境温暖化対策において重要な役割を果たしていくことが期待されている。一方、原子力を持続的に発展させるためには、資源の有効利用と環境負荷の最小化を実現できる先進的な核燃料サイクル技術の確立が必要不可欠である。わが国では2045年頃からの商業用高速増殖炉サイクルの実用化が計画されており、これを着実に実現させるには従来の再処理プロセスに比べ、分離工程の大幅な簡素化、廃棄物発生量の顕著な低減化、資源の有効利用、経済性と安全性の向上が期待できる革新的な再処理システム技術が求められている。

本事業では、使用済燃料に含まれる核分裂生成物(FP)中の希土類元素(RE)からの分離が困難な三価のマイナーアクチノイド(MA: 主にAm及びCm)を効率良く回収するために、抽出剤を含浸担持した吸着剤を用いる抽出クロマトグラフィに着目し、処理工程の大幅な簡素化及び廃棄物量の顕著な低減化が期待できるMA分離プロセスの開発に挑戦する。このため、強酸性溶液中でも高い吸着選択性及び優れた安定性を有する多孔性シリカ担持型R-BTP(2,6-bis-(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine, R:アルキル基)吸着剤(図-1 参照)を新規に合成・創製し、その分離性能や安定性(耐硝酸、耐放射線性)を実験的に評価して、高レベル放射性廃液(HLLW)から直接MAを選択的に吸着分離する単一カラムによる分離プロセス(図-2 参照)への適用性研究を行う。

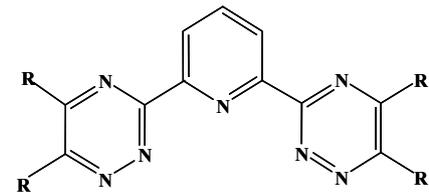


図-1 R-BTPの化学構造

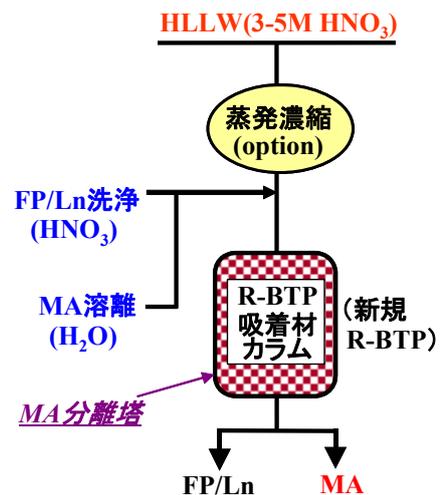


図-2 単一サイクルによる簡素化MA分離プロセス

2. 研究開発成果

(1) R-BTP吸着剤の合成と改良

これまでの研究成果^{1,2)}により、BTP環側鎖の結合基(アルキル基)の長さ・枝分かれ度合いを増やすことが安定性向上に繋がるとの知見を得ている。3M前後の硝酸では、炭素数6～7の側鎖アルキル基をもつR-BTP吸着剤がMAの選択的分離に最も有望であると評価した。

まず、*isohexyl*-BTP(C₆-BTP)及び*isohexyl*-BTP(C₇-BTP)抽出剤化合物を調製し、これをスチレン・ジビニルベンゼンポリマーを被覆した多孔性シリカ担体粒子(SiO₂-P)に含浸担持してそれぞれのR-BTP吸着剤を創製した。合成したR-BTP化合物の純度は97～99%であり、その化学結合状態を核磁気共鳴分析(NMR)により調べた。R-BTP吸着剤の基本特性は、フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)及び示差熱・熱重量分析(TG-DTA)により、その表面構造や重量組成・熱分解特性を測定

評価した³⁾。次に、吸着剤の耐硝酸性及び耐放射線性の改善を図る観点から、BTP 環側鎖のアルキル基自体の環状化を試みた。cyheptyl-BTP (cyC₇-BTP) 化合物を合成し、cyC₇-BTP 吸着剤を創製した。これは C₆-BTP 吸着剤より劣るが、C₇-BTP 吸着剤とほぼ同程度の安定性を有することが分かった。さらに R-BTP のピリジン環にテトラゾル基を結合させ、側鎖にトリル基を導入した新規 R-BTP 類化合物

(tolyl-BTP) の合成にも取り組み、安定性においてある程度の改善を確認した。

(2) 分離性能評価研究

① MA/FP・U 分離性能評価

新規合成した 4 種類の R-BTP 吸着剤を対象に、硝酸溶液中における Am (MA の代表) と RE を含む代表的な FP 元素 (Cs, Sr, Zr, Mo, Tc, 白金族) 及び U の吸着試験を行うとともに、その脱着方法を検討した。表-1 に、バッチ吸着試験で得られた 25 °C における 3 M 硝酸溶液中の Am の分配係数 (K_d) 及び RE との分離係数 (SF) をまとめた。C₆-BTP 吸着剤が最も高い K_d (分配係数) 値を示すなど優れた性能を有していた。Tolyl-BTP を除いて他の R-BTP 吸着剤は硝酸濃度の増加とともに Am の吸着性も増大した。

図-3 に C₆-BTP 吸着剤による 0.1~4 M 硝酸溶液からの ²⁴¹Am 及び代表的な FP 元素の K_d と硝酸濃度との関係を示す。硝酸濃度の増加とともに Am の吸着性が著しく増大した。C₆-BTP は酸性溶液中では解離しない中性分子であるため、Am(NO₃)₃(R-BTP)_n の錯体化合物形態で吸着されると推定される。希土類 FP は主に La~Nd の軽ランタノイド (Ln) であるが、これらの元素は殆ど吸着しなかった。硝酸濃度とともに比較的重い Ln はある程度の吸着性を示したが、2~3 M 硝酸中では双方の分離係数は 100 程度以上に達した。これは Am との分離は容易であることを示唆している。一方、Pd は特異に高い吸着性を示し、別途溶離実験でチオ尿素溶液により脱着できることが認められた。また、いずれの吸着剤においても吸着速度及び純水による脱着速度は遅かった。

25 °C における C₆-BTP 吸着剤を用いたカラム分離試験では、Am は全量吸着されたが、蒸留水による溶離回収率は悪く (14%)、RE を含む他の元素との効率的な分離は困難であった。一方、50 °C におけるカラム分離試験では、Am は蒸留水により比較的有効に溶出できた (70%、全量溶離には DTPA 等の錯化剤が必要と考えられる)。しかし、一部の Ln 元素 (Nd, Eu, Gd といった中重 RE) も吸着性が高まり、Am に混入した。

表-1 25 °C における 3 M 硝酸溶液中の Am の分配係数 (K_d) 及び Eu との分離係数 (SF) (吸着時間: 3h)

Adsorbents (R-BTP/SiO ₂ -P)	K_d (Am) [mL/g]	SF (Am/Eu)
isohexyl-BTP (C ₆ -BTP)	8,500	≈2,200
isohexyl-BTP (C ₇ -BTP)	5,800	>10 ³
cyheptyl-BTP (cyC ₇ -BTP)	980	≈230
tolyl-BTP	0	-

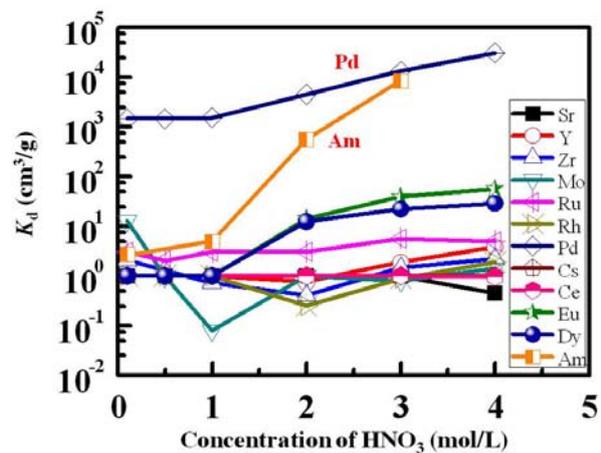


図-3 C₆-BTP 吸着剤による分配係数 (K_d) の硝酸濃度依存性 [接触時間: 3 h, 25 °C]

これらの結果を受け、温度制御(25℃と50℃)をしたカラム分離を評価したところ、AmはCs、Sr、ほとんどの軽REから分離・回収できることがわかった(図-4参照)⁴⁾。REとの十分な分離を行うには、3M硝酸洗浄液の必要量を追加すればよい。Pd、Tc及びUについては更なる検討が必要である。一方、カラムからのC₆-BTP化合物の溶出量は全てを積算しても0.5%であり、抽出剤の分解溶出は問題ないことが分かった。なお、温度制御によるカラム分離法では、主な高放射性核種である¹³⁷Csや⁹⁰Srが25℃において3M硝酸で洗浄されるため、放射線による劣化は緩和される。

②希土類相互分離性能評価 (再委託先: 産業技術総合研究所)

硝酸溶液中における種々のREのバッチ及びカラム吸着試験を実施するとともに、吸着機構を検討・解明した。硝酸濃度を変化させてK_dを測定した結果、3~4M硝酸でLn吸着の極大値が得られた⁵⁾。これは本吸着剤がHLLW中からREの吸着に適することを示している。また強酸中ではK_dはH⁺濃度に正の依存性を示し、吸着への酸の関与が示唆された。酸濃度を固定し硝酸イオン(NO₃⁻)濃度を変化させた際にも正の依存性が示された。吸着挙動の解析によりLnの吸着機構は次式の通り推測された(M³⁺: Lnイオン、L: R-BTP分子、添字r: 吸着剤中の化学種)。

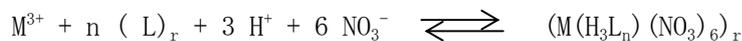


図-5にC₆-BTP、C₇-BTP及びcyC₇-BTPを担持した吸着剤へのLnイオン分配の原子番号依存性を示す。C₆-BTPでは中Lnに特に高い吸着が観測され、軽Lnとの差(SF)が最大となった。C₇-BTPとcyC₇-BTPの差は小さく、アルキル鎖の炭素数の相違が挙動に反映されることが示された。C₆-BTP吸着剤へのDy吸着容量は0.12 mmol g⁻¹であった。Tolyl-BTPは強酸中での分配は低く、中性付近で有効性を示した。

R-BTPによる吸着挙動をより詳細に調査するために溶媒抽出による分配比(D)の測定を行った。有機相中の試薬濃度とDの相関を調査し、1個のLnイオンが抽出される際には1~2分子のR-BTPが関与することを見出した⁶⁾。分子が少数である理由としては、R-BTPが固い基幹構造及びかさ高いアルキル基を有するためと推察される。

カラム分離法の結果にはバッチ吸着法で得られた特性が反映されており、4種類のR-BTP吸着剤の比較ではisoHexyl-BTP吸着剤が最も優れた希土類分離能を有することが分かった。特に、Dyに対する高い吸着分離性能は本研究で初めて発見し、MAの模擬元素としての有効性を示したとともに、Dyと他の希土類元素との新しい分離法として期待できる。

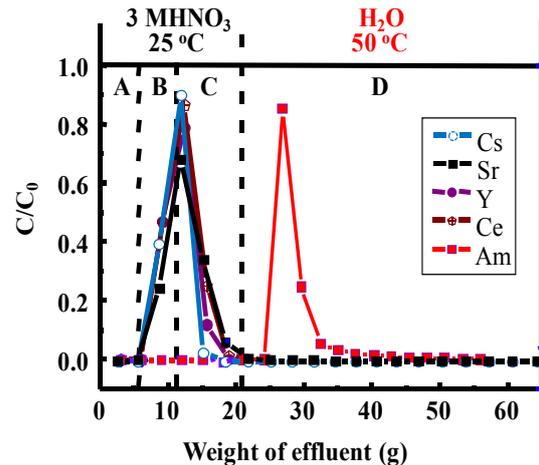


図-4 温度制御による iso-hexyl-BTP (C₆-BTP) 吸着剤を用いたカラム分離評価 (供給液 A; デットポリューム, B; 試料溶液, C; 3M HNO₃, D; H₂O, C₀は吸着前の初期金属(核種)濃度、C_sは吸着後の溶液中の金属(核種)濃度)

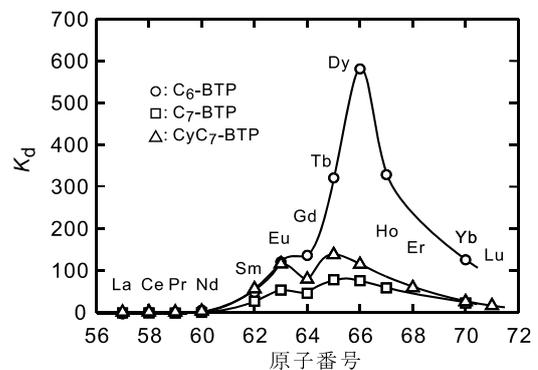


図-5 R-BTP 担持シリカゲルへの分配係数(K_d)の原子番号依存性 (硝酸濃度: 3M)

(3) 吸着剤の安定性評価研究

①化学安定性評価（再委託先：産業技術総合研究所）

R-BTP吸着剤を種々の温度環境下で硝酸溶液と接触させ、R-BTPの分解溶出量及び性能劣化(吸着性能の変化など)を評価した。また、温度を変化させて硝酸溶液と長時間接触させた後の吸着剤の抽出挙動及び熱分解挙動を測定し、吸着剤の熱的安定性を評価した。

C₆-BTP、C₇-BTP、*cyc*C₇-BTP 及び tolyl-BTP 吸着剤を用い、硝酸濃度 1 と 5 M、室温、50℃及び 80 °Cで接触時間 1 週間の条件で、R-BTP の分解溶出量を調べた。R-BTP の溶出量は硝酸濃度の増加及び温度の上昇に伴い増加することが確認された。吸着性能は 0.1 mM Gd を含む 3 M 硝酸中での K_d で評価した。Gd の K_d は、どの吸着剤も温度及び硝酸濃度が高いほど、低下する傾向が認められたが、C₆-BTP 吸着剤が C₇-BTP、*cyc*C₇-BTP 及び tolyl-BTP 吸着剤と比べて高いことが判明した。

上記の条件で硝酸と接触させた R-BTP 吸着剤について、TG-DTA により R-BTP の熱分解挙動を調べた。C₆-BTP 吸着剤の熱分解挙動は、1 M 硝酸接触後では硝酸接触時の温度に依存せず、高い R-BTP 担持量は保持されていたが、5 M 硝酸接触時には、R-BTP の分解溶出が生じていることが示唆された。一方、C₇-BTP 及び *cyc*C₇-BTP 吸着剤については、1M 硝酸 80 °Cの条件でも、R-BTP の分解溶出が生じていることが認められた。この条件では、C₆-BTP 吸着剤が C₇-BTP 及び *cyc*C₇-BTP 吸着剤と比較して熱的安定性も高いことが確認された。また、tolyl-BTP 吸着剤は、5M 硝酸 80°Cにおいても高い熱的安定性を示した。

②耐放射線性評価

実際の MA 分離プロセスを想定した条件を設定し、吸着剤を硝酸溶液と接触させた状態で比較的弱い ⁶⁰Co γ 線源を用いた照射試験を行い、未照射の場合と比較しつつ R-BTP の分解溶出量及び性能劣化(吸着性能の変化など)を評価した。また、劣化物を測定分析し、劣化機構解明及び吸着分離性能への影響、熱的安定性変化などを調べた。その結果、低硝酸(0.01M)を除いて硝酸濃度及び照射線量の増加とともに吸着剤の劣化が顕著になることが認められた。

3. 今後の展望

Am の分離部分を 50 °Cに温度制御することにより、Cs、Sr、Zr、Mo、Ru、Rh 及び大部分の RE (La、Ce、Y 等) から良好に分離でき、本提案簡素化 MA 分離プロセスは成立可能と評価した。実際の高レベル放射性廃液 (HLLW) を用いた本プロセスの検証が望まれる。一方、実用化のためには更なる吸着剤の安定性とプロセスの最適化が必要である。高い硝酸濃度における R-BTP 吸着剤の耐放射線性の改善及び詳細な評価が今後の研究開発において重要な課題である。HLLW 中には、再処理の主工程で回収しきれなかった U の他に、少量の Pu や長寿命の ²³⁷Np が含まれているので、これらの元素の分離挙動も検討する必要がある。

4. 参考文献

- 1) Y.-Z. Wei, *et al.*, J. Nucl. Sci. Technol., **Suppl. 3**, p. 761-764 (2002).
- 2) Y.-Z. Wei, *et al.*, J. Alloys Comp., **374**, p. 447-450 (2004).
- 3) S. Usuda, *et al.*, J. Ion Exchange, **21**, p. 35-40 (2010).
- 4) 臼田 他, 2011 日本放射化学会年会・第 55 回放射化学討論会 研究発表要旨集, p. 131 (2011).
- 5) 和久井 他, 日本分析化学会第 58 年会 講演要旨集, p. 331 (2009).
- 6) 和久井 他, 日本分析化学会第 59 年会 講演要旨集, p. 265 (2010).