

多座包接型配位子による MA の無劣化・無廃棄物抽出クロマト分離の研究

(受託者) 国立大学法人東京工業大学

(研究代表者) 竹下健二 原子炉工学研究所

(再委託先) 国立大学法人神戸大学、独立行政法人日本原子力研究開発機構

(研究開発期間) 平成 21 年度～23 年度

1. 研究開発の背景とねらい

HLW の放射性毒性は当初、発熱性核種 (^{90}Sr , ^{137}Cs 等) に主として支配されるが、300 年以降は長半減期核種である Np, Am, Cm 等のマイナーアクチノイド (MA) に支配される。放射毒性が天然ウランレベルに低下するのに 10 万年以上の時間を必要とする。MA を含む長半減期核種を分離し、高速炉により短半減期核種に変換できれば、HLW の放射性毒性を短期間で大幅に低減化できる。もし、MA の 99.9% が HLW から分離できれば、放射毒性が天然ウランレベルまで低下するのに 300 年程度で済む。MA の分離・核変換は廃棄体の長期にわたる環境負荷を低減する意味で重要な技術である。HLW からの MA 分離は 2 つのプロセスから構成される。第 1 プロセスでは MA とランタノイド元素 (Ln) が FP より分離され、第 2 プロセスでは MA と Ln が分離される。第 1 プロセスには TODGA や CMPO などの抽出剤を用いた実用的な溶媒抽出プロセスが構築されているが、第 2 プロセスの MA/Ln 分離には実用的な分離技術が未だ確立されていない。米国では有機リン系抽出剤 (HDEHP) + 水溶性錯化剤 (DTPA) を使用した TALSPEAK 法、EU では窒素や硫黄などのソフトドナー配位子を用いた溶媒抽出法がそれぞれ研究されているが、2 次廃棄物発生量の増大、化学的安定性や耐放射線性が低いことなどの欠点がある。

本事業では、技術的に難易度の高い MA/Ln 分離に対して、多座包接型配位子を共重合した感温性ゲルの温度や pH による MA 配位能制御やゲルの多孔質材料への薄膜塗布という革新的な高分子技術の導入により、無劣化無廃棄物を目指し、耐放射線性に優れ、リサイクル利用の可能な分離剤を用いた高効率抽出クロマトプロセスの開発を目的としている。MA 分離に適したゲル抽出クロマト分離法を評価選定し、低廃棄物発生量でかつ MA を高選択抽出できる我国独自の抽出クロマト分離技術を構築する。

2. 研究開発成果

2.1 酸性域で機能する多座包接型配位子の合成

酸性溶液中で機能する多座包接型配位子を合成することを目的として、Fig.1 に示すような TPEN 型配位子モノマー、ハードソフト混合型配位子モノマー、ピラジン・トリアジン型配位子モノマーを高収率かつ安価に合成できた。これらの配位子モノマーに N-イソプロピルアクリルアミド (NIPA) を共重合させ感温性ゲルを合成し、MA 選択性 (Am/Eu 分離性能) を評価した。ピ

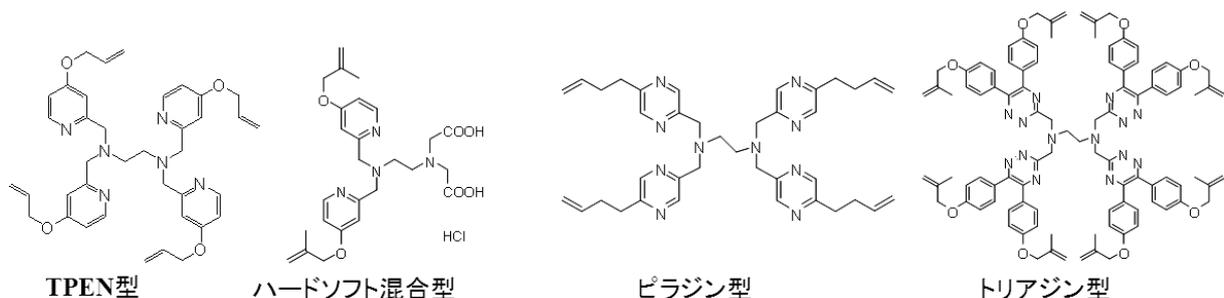


Fig.1 本事業で合成された多座包接型配位子

ラジン・トリアジン型配位子は MA 分離性能を示さず、ハードソフト混合型配位子が酸性領域でも高い MA 抽出容量を示したが、Am/Eu 分離係数が 10 以下と小さく、総合的には TPEN 型配位子が最も優れた配位子であった。次いで TPEN 型配位子に適した骨格高分子を検討した。骨格高分子にはアクリル酸系のモノマーよりも NIPA や DMAAm などのアクリルアミド系モノマーが適しており、Am/Eu 分離係数は pH4 で 30 と高く、クロマト分離では十分な分離係数が得られた。しかしながら、弱酸性溶液（溶離剤）による金属イオンの回収ではゲル体内部に浸透した金属イオンの脱離速度が遅く、迅速な吸脱着速度を必要とするクロマト分離にゲルを利用するには薄膜化が不可避であり、多孔質固体の細孔表面にゲルを薄膜塗布するなどの工夫が必要である。

2.2 多座包接型配位子と金属イオンの錯体構造解析

前節で紹介した TPEN 型配位子、ハードソフト混合型配位子、ピラジン型配位子、トリアジン型配位子とランタノイド元素 (Eu)、d 電子系元素 (Cd) との配位構造を XAFS で調べた。ハードソフト混合型配位子ではカルボニル酸素とランタノイド元素 (Eu) の距離が水と水の距離より長く、配位するピリジン窒素数も 2 と少ないことから、MA/Ln の高い分離係数は望めない。ピラジン型配位子とトリアジン型配位子についてはピリジン窒素と Eu の距離が長く、相互作用は弱い。Eu が直接側鎖の嵩だかさのために直接配位しにくく、構造的に包接的な配位には適していない。それに対して、TPEN 型配位子は Fig.2 に示すように 4 つピリジン窒素全てが Eu と配位した構造を形成しており、MA/Ln の高い分離係数が期待できる（溶媒抽出試験で $S_{Am/Eu}=100$ 程度を確認）。また、TPEN 型配位子に対するランタノイド元素 (Eu) の配位は pH3 以上で Eu は窒素ドナ

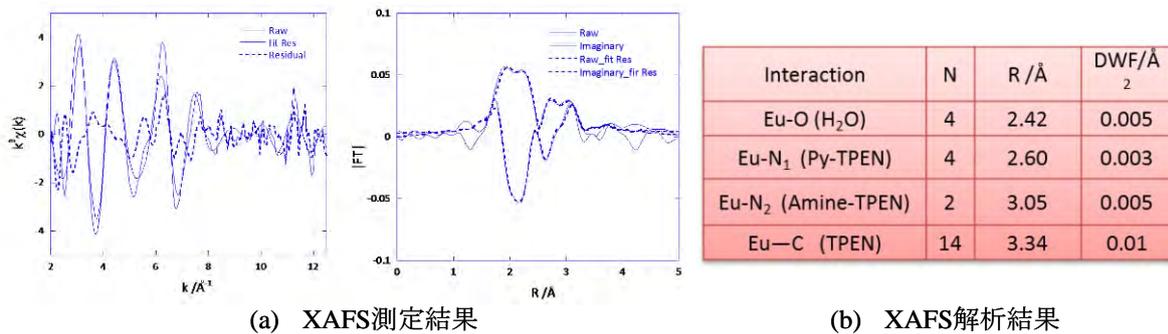


Fig.2 TPEN型配位子のEu配位

一と相互作用して Eu-TPEN 錯体が形成されたが、pH2 以下では Eu の水和錯体が確認された。それに対して、Am を模擬した d 電子系元素 (Cd) では、pH2 以上で安定した Cd-TPEN 錯体が形成された。MA/Ln 分離には TPEN 型配位子が適している。次いで TPEN-NIPA 共重合ゲルを合成してランタノイド元素 (Eu) との錯形成について調べた。Fig.3 に示すように、40°C（ゲル収縮）では水の活量が低下し、Am と同様に Eu が窒素ドナーと相互作用され易くなるが、25°C（ゲル膨

Interaction	N	R	DWF
Eu-O	(fixed) 4.7	(Å) 2.44	(Å ²) 0.003
Eu-N	4.8	2.62	0.002
Eu-C	4.5	3.50	0.002

(a) 298K

Interaction	N	R	DWF
Eu-O	(fixed) 4.3	(Å) 2.46	(Å ²) 0.002
Eu-N	4.7	2.57	0.003
Eu-C	12.8	3.59	0.004

(b) 313K

Fig.3 TPEN-NIPAゲルに対するEu配位

潤)では水の活量が増加し、Euは水和錯体として弱く相互作用するのみである。ここで示されたゲルへのEu配位に対する温度・pH特性はMA分離プロセスの構築に応用できる(2.4節)。

2.3 TPEN-NIPAゲルの多孔質シリカへの薄膜塗布技術の開発

ゲルを金属分離に用いるには、金属イオンの迅速な吸脱着が必要である。そのためにはゲルを薄膜状に多孔質粒子の細孔表面に固定化したクロマト剤の開発が不可欠である。多孔質シリカを担体として、TPEN型配位子とNIPAを含むモノマー溶液を細孔内に毛細管現象で含浸させ、希釈溶媒を蒸発させた後、短時間で昇温し、ラジカル重合をすることによって細孔表面に薄膜ゲルを形成できた。

Fig.4にはゲル中のTPEN型配位子の含有量を3%~30%に変化させた場合のシリカ担体へのゲルの添着量と平均厚みの関係を示す。ゲル中のTPENの含有量が高いほどゲルの添着量が低下し、ゲルの平均厚みが減少した。平均細孔径300nmのシリカ粒子に対してゲルの平均厚みは15~38nm、平均細孔径50nmのシリカ粒子では2~5nmと薄膜塗布ができた。10mol%のTPEN型配位子含有率のモノマー溶液を用いて細孔径300nmのシリカ担体にゲルを薄膜塗布したクロマト剤でCdを吸着・溶離を10回繰返したが、物質移動領域の小さい破過曲線の形状(高速吸着)はほとんど変化せず、Cd吸着容量も殆ど低下しなかった。合成されたクロマト剤は高速吸・脱着でかつ高耐久であることが明らかになった。

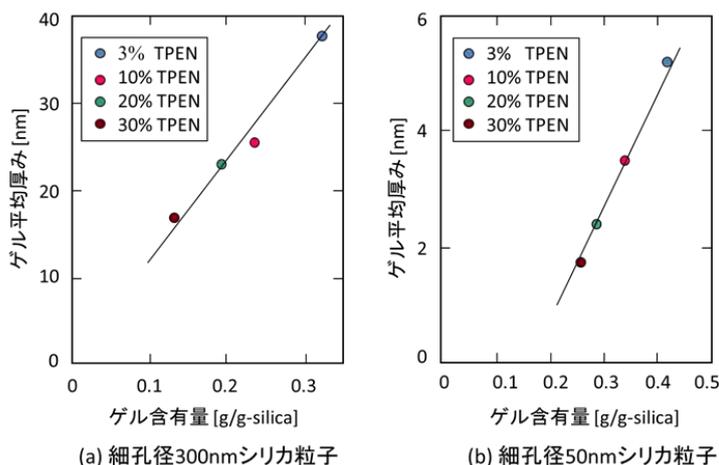


Fig.4 多孔質シリカへのゲル含有量と平均厚みの関係

2.4 MA/Ln分離カラム試験と分離プロセス構築

TPEN-NIPAゲル塗布クロマト剤(平均粒径500μm、細孔径300nmのシリカ担体に3mol%TPEN含有NIPAゲルを塗布したもの)を充填した小型カラム(内径6mmx高さ11mm)を用いて、トレーサー濃度でのAm/Eu溶離試験を行った(Fig.5)。室温(298K)では、EuはpH4で即座に大部分(94.2%)溶出し、pH2で1.4%が溶離した。Euが水和錯体を形成する室温条件では、Euはゲルにほとんど吸着されない。それに対してAmはpH4で61.5%が溶出し、pH2で34.9%が溶離できた。室温操作でAmが単離回収できる。一方、高温(313K)では、pH4でAmはほとんど溶離せず、Euをほぼ単離できた。こうした吸着・溶離現象は位置分解XAFSイメージングシステムで確認できる。

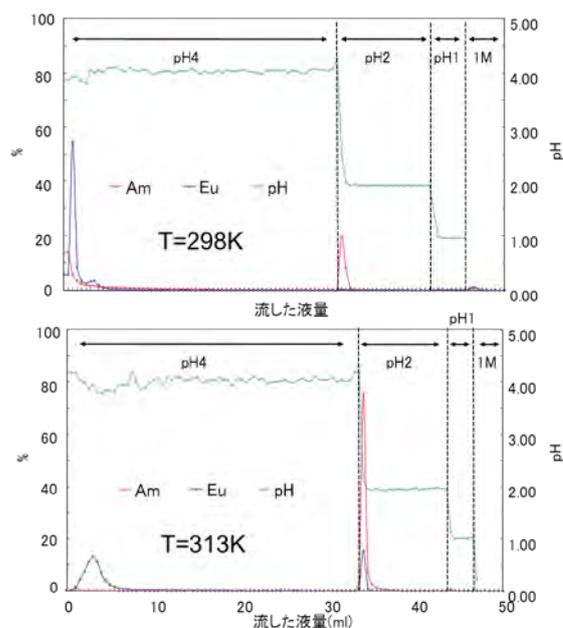
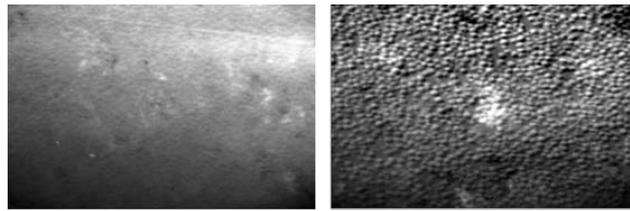


Fig.5 298Kと313KにおけるAm/Eu溶離曲線

にはランタノイド系元素(Y)とd電子系元素(Au)の各イオンを298Kでクロマト剤充填カラ

ムに流した場合のイメージング画像を示す。 Y^{3+} は均質な画像であり、 Au^{3+} では多数のクロマト剤粒子が観察できる。これは Y^{3+} が水和錯体を形成してクロマト剤に吸着していないこと、 Au^{3+} が強く吸着されクロマト剤に集まっていることを示唆している。次いで、常陽で照射された実燃料をイオン交換再処理とCMPO処理をして得られたMA・Ln混合廃液を使って18°Cで実廃液試験を行った(Fig.7)。pH4では廃液に含まれる全てのランタノイド元素が大部分はじめに溶出し、pHを4から2に変化させるとMA(AmとCm)が同時に溶出し、トレーサー試験と同様の結果が実廃液でも確認できた。



(a) Y(III)

(b) Au(III)

Fig.6 Y(III), Au(III)のカラム内でのイメージング画像

以上の結果を踏まえて298Kと313Kに調温された2塔型MA/Ln分離プロセスを提案した。Fig.8にプロセスの操作手順を示す。高温カラムでLnを分離回収し、低温カラムでMAを分離・精製・回収できる。ここでのMA、Ln回収に必要な酸使用量は少なく、無劣化(高耐久性)・無廃棄物(低廃棄発生)型のクロマト分離プロセスを構築することができた。

以上の結果を踏まえて298Kと313Kに調温された2塔型MA/Ln分離プロセスを提案した。Fig.8にプロセスの操作手順を示す。高温カラムでLnを分離回収し、低温カラムでMAを分離・精製・回収できる。ここでのMA、Ln回収に必要な酸使用量は少なく、無劣化(高耐久性)・無廃棄物(低廃棄発生)型のクロマト分離プロセスを構築することができた。

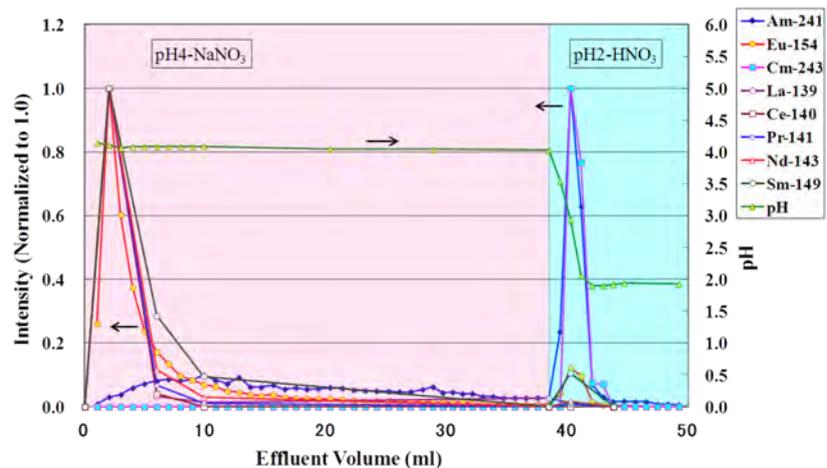


Fig.7 希土類元素及びMA元素の相互分離クロマトグラム

3. 今後の展望

TPEN-NIPAゲルを薄膜塗布したクロマト分離剤を用いてその温度・pH効果を利用したMA・Ln分離プロセスが提案され、本事業で基本的な分離特性を把握できた。今後の開発目標は

- 常陽照射済み燃料のイオン交換再処理で得られるMA/Ln含有廃液及びそれを希釈した溶液を使って、温度やpHを変化させた場合の吸着等温線(平衡データ)やクロマト剤へのMA、Lnの吸着速度(物質移動データ)などの実規模カラム設計に必要な平衡・速度データの取得。
- カラムの発熱やガス発生のMA分離への影響を調べ、プロセス設計に必要な工学データの取得。
- 高TPEN含有ゲルの多孔質担体への薄膜塗布とクロマト分離剤の大量生産に関する技術開発。
- 更なる耐放射線性向上のため、ピリジン基にアルキル鎖を直接結合したTPENモノマーの合成。などであり、これらが達成できれば実規模のMA抽出クロマトプロセスの詳細設計が可能になる。

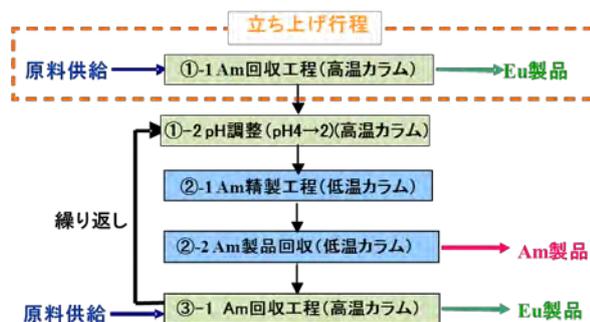


Fig.8 2塔型MA/Ln分離プロセスの操作手順