

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)独立行政法人日本原子力研究開発機構

(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、それぞれ個別に分離回収が求められる。一方、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ンジアミド (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、抽出分配比や物性値を取得し、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。新規化合物 (DOODA, DGA) による錯形成の理論的解明が重要であり、固体の金属錯体を合成した後に錯体構造解析を行い Ln の反応性について検討する。次に、新規配位子を用いる溶媒抽出法で Am/Cm/Ln 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。本分離系の技術的評価を行うため、DOODA-DGA 抽出系での溶液流量、ミキサセトラ段数、試薬濃度などの条件を変えながら、MA+Ln 一括分離、Am/Cm/Ln 相互分離プロセスのための運転条件を構築する。

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

Fig. 1 に示す DOODA (C2, C8, 12) の合成が可能であり、それらの水、ドデカンへの溶解性を調べた。その結果、DOODA (C2) は水、DOODA (C8, 12) はドデカンに可溶であることを確認した。次に Nd 抽出容量を調べ、DGA 化合物との比較を行った (Table 1, 2)。

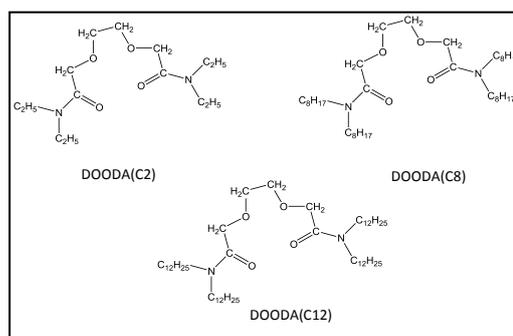


Fig. 1 合成した DOODA の構造

Table 1 DOODA (C8, 12) の抽出容量

抽出溶媒	抽出最大値	第三相生成の有無
0.1M DOODA(C8)	18.4 mM	有
0.2M DOODA(C8)	43.8	無
0.3M DOODA(C8)	83.1	無
0.1M DOODA(C12)	25 mM	無
0.2M DOODA(C12)	58.2	無
0.3M DOODA(C12)	87.1	無

Table 2 DGA 化合物の抽出容量

抽出溶媒	抽出容量	第三相生成の有無
0.1M TODGA	6.4 mM	有
0.2M TODGA	12.2	有
0.3M TODGA	31.4	有
0.1M TDdDGA	32.5 mM	無

Table 1 より、DOODA(C8)では0.1Mの条件で第三相生成を起こすがDOODA(C12)はそれが見られないこと、及びDOODA(C8)よりDOODA(C12)の方が高い抽出容量を持つことなどを確認した。DGA化合物のそれと比較すると (Table 2)、DGAの方が第三相を形成しやすいこと、抽出容量はやや低い傾向を示すことが分かる。危険性評価の一環として発火点の測定を行った結果、DOODA(C8)の発火点は365°Cと評価された。この値はドデカンの発火点(203.9°C)よりかなり高く、実用上の問題はないことが理解された。

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) との錯形成状態を把握するために、固体の Ln(III)-L 錯体を合成し、単結晶 X 線回折パターンを測定した。Ln(III)-TEDGA 錯体の特徴は、TEDGA が 3 個 Ln(III) にキレート配位した $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ と、二座の硝酸イオンが 6 個 Ln(III) に配位した $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ で構成された $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3][\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]$ であることが分かった (Fig. 2)。Ln(III)-DOODA(C2)系では $[\text{Ln}(\text{DOODA}(\text{C}2))_2(\text{MeOH})_2][\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]$ (Ln= La) と $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{DOODA}(\text{C}2))]$ (Ln= Nd, Sm, Eu, Gd, Er) の 2 種が存在することが分かった。 (Fig. 3(a), (b), (c))。なお、MeOH は錯体合成時に使用したメタノールである。

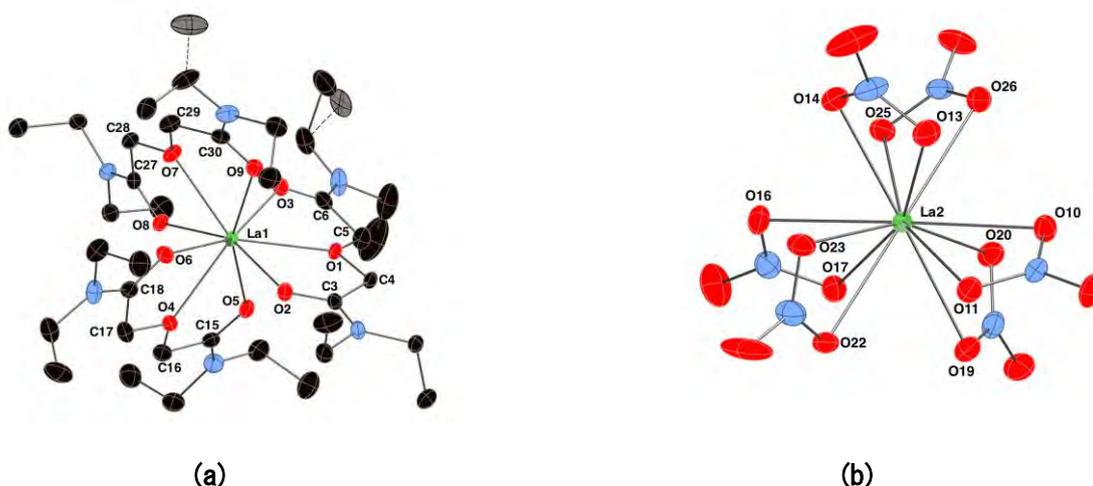


Fig. 2 La(III)-TEDGA 錯体の ORTEP 図 (a) $[\text{La}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$, (b) $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$

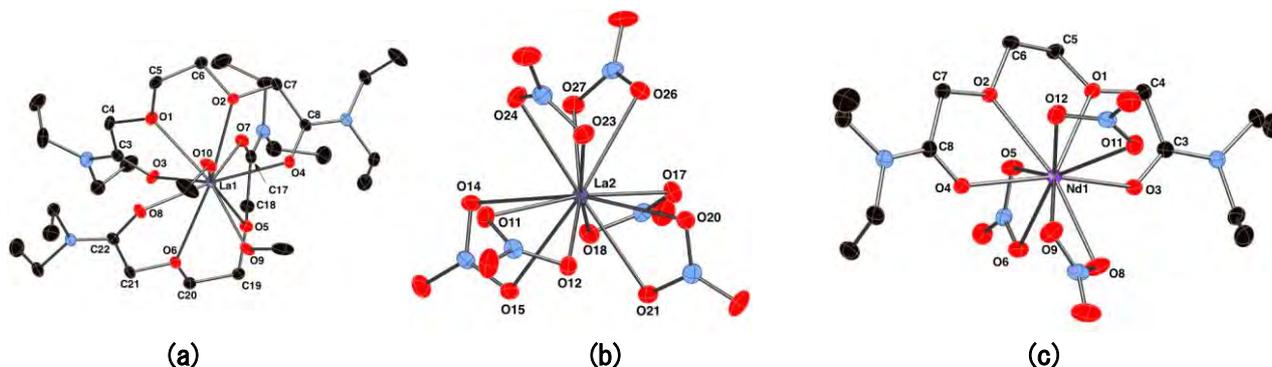


Fig. 3 Ln(III)-DOODA(C2) 錯体の ORTEP 図 (a) $[\text{La}(\text{DOODA})_2(\text{MeOH})_2]^{3+}$, (b) $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$, (c) $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{DOODA}(\text{C}2))]$

(2) 溶媒抽出分離法

DOODA (C8), DOODA (C12)あるいは TDdDGA (テトラドデシルジグリコールアミド) などの抽出剤と、市販の有機化合物、無機酸、および新規に合成入手した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。今回取り扱った市販の水溶性配位子について、Am/Cm/Ln 相互分離に有望な化合物を確認できなかった。これまでに調べた抽出剤-水溶性配位子のうち、もっとも高い Am/Cm 相互分離比を与える組み合わせは、DOODA (C8) -TEDGA 及び TDdDGA -DOODA (C2) の二つであり、およそ 3.6 の値が得られた (Table 3, 4)。

Table 3 DOODA (C8) -TEDGA 系での MA 及び Ln の分配比及び分離比

水相 : 10mM TEDGA + 3mM HNO₃, 有機相 : 0.2M DOODA (C8) /n-ドデカン

	D	SF		
		Am/Ln(Ln/Am)	Cm/Ln (Ln/Cm)	La/Gd
La	0.84	(11.2)	(40.8)	35.1
Nd	0.26	(3.46)	(12.6)	
Sm	0.0448	1.68	(2.17)	
Eu	0.029	2.59	(1.41)	
Gd	0.0239	3.14	(1.16)	
Am	0.0751		3.65	
Cm	0.0206			

Table 4 TDdDGA -DOODA (C2) 系での MA 及び Ln の分離係数

水相 : 0.4M DOODA (C2) + 3M HNO₃, 有機相 : 0.1M TDdDGA /n-ドデカン

	D	SF		
		Ln/Am(Am/Ln)	Ln/Cm(Cm/Ln)	La/Gd
La	0.007	(50)	(179)	1956
Nd	0.132	(2.65)	(9.52)	
Sm	3.076	8.78	2.45	
Eu	8.286	23.6	6.6	
Gd	13.69	39.1	10.9	
Am	0.3504		3.58	
Cm	1.256			

(3) 抽出クロマトグラフィー法

TODGA 含浸吸着剤(展開液には逆抽出剤 DOODA (C2) を含む)と DOODA (C8) 含浸吸着剤(展開液には逆抽出剤 TEDGA を含む)によるカラム試験を実施した。TODGA 含浸吸着剤を用いたカラム試験で、展開液を 0.05 M DOODA (C2) /0.1 M HNO₃ 溶液とすると、Nd から Gd までの Ln の分離は極めて良好であり、Nd-Sm-Eu-Gd の順に溶離することを確認した。DOODA (C8) 含浸吸着剤を用いたカラム試験で、展開液を 0.005 M TEDGA /3 M HNO₃ とすると、Nd から Tb までの単離が可能な溶離曲線を作成できた。溶離順は、TODGA 含浸吸着剤を用いたクロマト展開とは逆 (重 Ln から軽 Ln) であり、特に Sm と Nd は良好に分離されるのを確認した (Fig. 4(a), (b))。今回のクロマト分離の結果より、Am, Cm の模擬元素となる Nd と Sm の分離が容易であることが分かった。

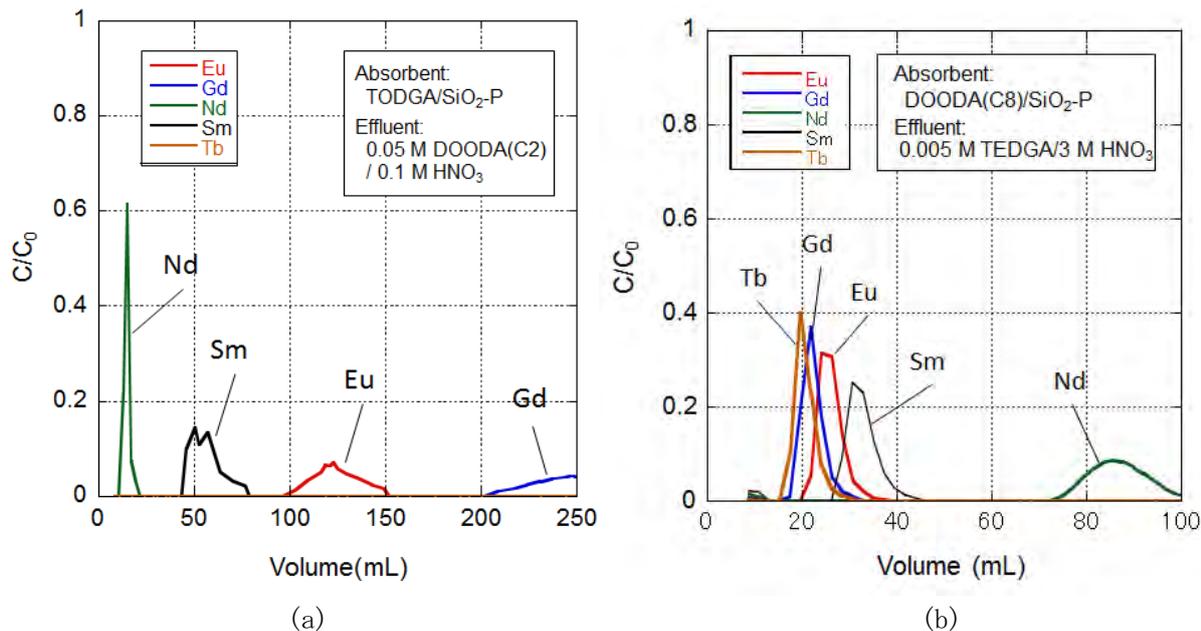


Fig. 4 クロマト実験結果 (C_0 : 初期 Ln 濃度, C : 吸着後の溶液中 Ln 濃度) (a) TODGA 含浸吸着剤(展開液 0.05M DOODA(C2) / 0.1M HNO_3), (b) DOODA(C8) 含浸吸着剤(展開液 5mM TEDGA / 3M HNO_3)

2. 3 分離技術評価

(1) プロセス評価

本年度は3段のミキサセトラ (MS) を用いて各種プロセス条件で検討した (Fig. 5)。MS-1 では、An, Ln とともによく抽出され 99.9%超が MS-2 に移行した。MS-2 では、硝酸濃度を高めとした効果により、Am, Cm の 99.9%超が抽出され MS-3 に移行した。U, Pu は各々有機相、水相に 99.9%が移行した。Ln については La~Eu のほぼ全量が有機相に移行、Gd の全量と少量の Eu とともに水相に移行した。MS-3 では Am の 92%が有機相へ、Cm の 99.9%超が水相へ移行した。Am と Cm の混合物から Cm がほぼ完全に除去される結果を得ることができた。3段のミキサセトラを用いて MA を 99.9%回収し、核分裂生成元素との効率的分離についての条件を明確にできた。

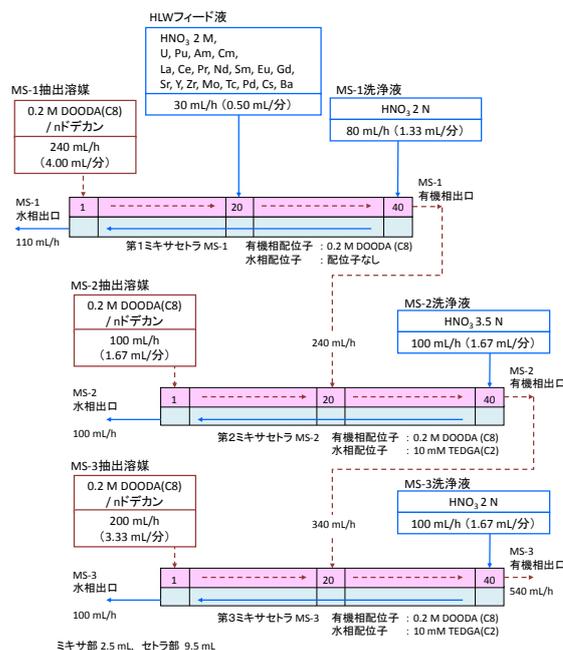


Fig. 5 MA 分離フローシート

3. 今後の展望

課題の最終目標に向かいデータを蓄積する。具体的に、DOODA 基礎特性評価ではプロセス評価のためのデータの蓄積を、Ln 錯体の基礎特性評価ではこれまでの成果のまとめを、Am/Cm/Ln (溶媒抽出分離法) では、新抽出剤の NTA アミドを用いての抽出分離データの蓄積を、Am/Cm/Ln (抽出クロマトグラフィー法) では Am, Cm を使った実験を、プロセス評価ではこれまでの実験データを元に分離効果について総合的な評価を行う。