

# 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

本事業では、高レベル廃液からのマイナーアクチニド (MA) 回収において技術的に難易度の高いMA・希土類分離に対して、温度やpHによる高分子ゲルのMA配位構造制御およびゲルの多孔質材料への均質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グラフィーによるMA回収技術の開発を目的としている。

pH応答型抽出クロマトグラフィーでは、現在FaCTプロジェクトで進められている「抽出剤含浸による旧来の抽出クロマトグラフィー」と同じ分離操作 (MA抽出後、高濃度の酸で溶離) でMAを分離するが、ここで提案する抽出クロマト分離剤はソフトマテリアル (親水ゲル) に配位子を化学固定させたもので、安定した吸脱着の繰り返し操作が可能であり、いわゆる「無劣化抽出クロマトグラフィー」を構築できる。次いで無劣化・無廃棄物型の温度応答抽出クロマトグラフィープロセスを完成させる。pH応答による旧来のMA回収操作では高酸性度の溶離剤が必要となるが、バックボーン高分子に感温性高分子を用い、ゲルの膨潤・収縮による配位子の配置や親疎水環境の変化を使って温度スイング操作でMAを分離回収する。これらの抽出クロマトグラフィー剤の開発の結果からMA分離に適した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MA分離用の抽出クロマト分離プロセスを構築する。以下にこれまでの研究成果を要約する。

## 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、ハードソフト混合型配位子およびトリアジン型配位子の合成を試みた。ハードソフト混合型配位子として、エチレンジアミン骨格の片末端にピリジルメチル基 (ソフト) を有し、もう一方の末端に酢酸基 (ハード) をもつTEPN誘導体を設計した。末端ビニル基を有する置換基を導入したクロロメチルピリジン誘導体を用いて、二つのカルボキシ基と二つのピリジルメチル基をもつハードソフト混合型エチレンジアミン誘導体を合成できた。またトリアジン型配位子についてはハロメチルトリアジン合成の最適反応経路を確立し、エチレンジアミンとの反応によりトリアジン骨格をもつMA分離用配位子を合成した。

次に、モノマー種、架橋剤濃度、溶媒量の異なる条件でアクリル系モノマーとTPPEN (ピリジン環にプロペニル基を導入したTPEN誘導体) の共重合ゲルを作製し、pH応答型ゲルに適したバックボーンポリマー (アクリル系モノマー) を選定した。アクリルアミド系のモノマーで合成された共重合ゲルにおいてAmの吸着分離が確認でき、その吸着挙動は水溶液のpHに大きく依存した。高酸性域 ( $\text{pH} < 3$ ) ではAm、Eu共に吸着が認められず、弱酸性域 ( $3 < \text{pH} < 6$ ) ではAmの選

扱吸着が観察され、中性・アルカリ域 (pH > 6) では Eu の共吸着が起こり分離係数  $SF_{Am/Eu}$  が低下した。特に架橋剤 (TPPEN) 濃度 3mol% の NIPA-TPPEN ゲルで pH 4.5 付近において高い  $SF_{Am/Eu}$  値が得られた。これらの結果より、アクリル系モノマーとしてはアクリルアミド系の NIPA が最適であり、架橋剤濃度は 3 mol% 程度、モノマー (mol) / 溶媒 (mL) は 12 mmol/1 mL 程度にすることで最適化できることが分かった。次に、温度応答型ゲルの Am/Eu 分離性能の温度依存性を調べた。各平衡 pH に対してこれらの結果をプロットし直した結果を Fig. 1 に示す。この結果から同じ平衡 pH においては高温 (313 K) のほうが低温 (278 K) よりも Am の吸着量が高くなることが明らかとなった。

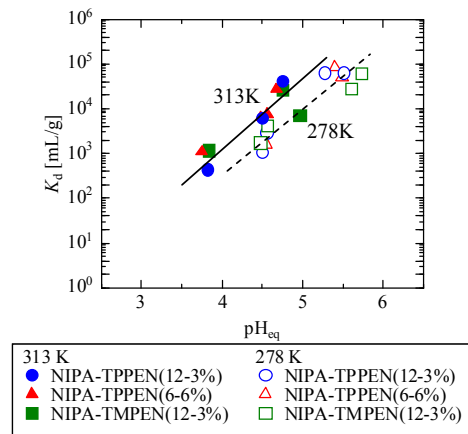


Fig. 1: 温度応答型ゲルによる Am の分配比  $K_d$  の温度依存性。

## 2. 2 pH 応答型及び温度応答型抽出クロマト分離剤に関する研究

前項で合成した多座包接型配位子ゲルへの吸着特性を評価するため、各種 TPEN ゲルに Eu (III) を種々の pH および温度条件で吸着させた試料を準備し、EXAFS による各条件下での吸着特性解析を実施した。TPEN ゲル中に吸着した Eu (III) は、pH = 2-4 の条件で最近接には水のみが存在し、溶媒共有型の相互作用をする事が分かった。298-313 K の温度変化に伴う Eu (III) 吸着特性 (局所構造) の変化は、吸着した Eu (III) に関しては認められなかった。しかしながらあらかじめ 313 K の条件にある吸着剤の吸着係数が 298 K の結果と異なる事などから考えると、吸着量の変化は、ゲルの収縮に伴って起こる錯体構造の変化に起因するのではなく、単純にゲルの収縮により Eu (III) が吸着しにくくなるという特性に由来しているものであることが、本結果から指摘された。

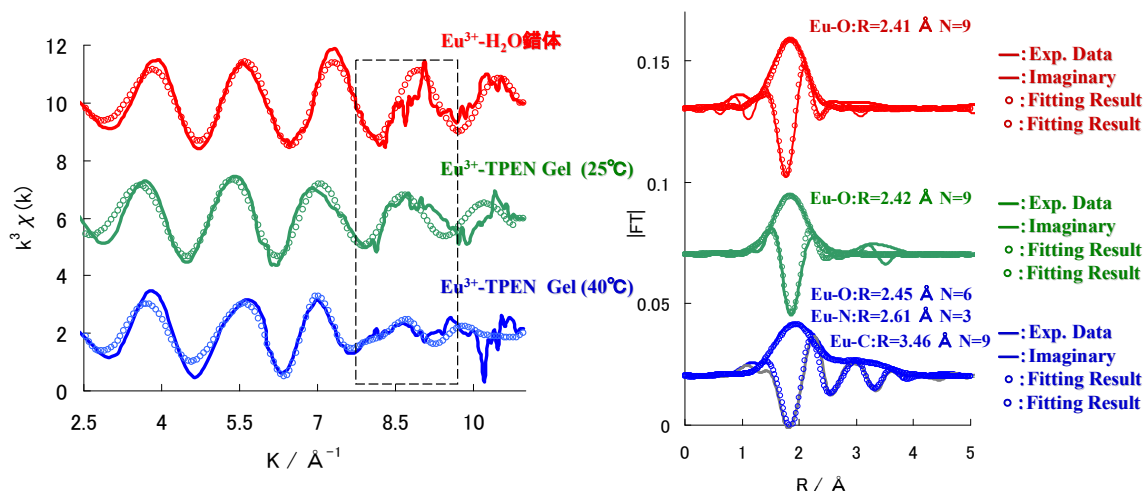


Fig. 2: TPEN ゲルに吸着した Eu の EXAFS 振動および動径構造関数。

次に、クロマト分離剤に適したガラス担体の選択するため、異なった細孔径、粒子径の貫通型多孔質ガラスを準備し、ゲル塗布量と細孔径、粒子径の関係を調べた。比較的細孔径が大きい貫通孔型ガラス担体にゲルが薄く塗布され、高速吸着が可能であることが分かった。次いで最適な貫通孔型ガラス粒子 (細孔径: 300 nm, 粒径: 50  $\mu$ m) を選択し、仕込みモノマー溶液 (NIPA-TPPEN

混合溶液)の組成とラジカル重合開始までの受熱履歴を操作条件として、ゲルの塗布状態(ゲル塗布量と平均厚み)を評価した。TPPEN 3 mol%ではラジカル重合の開始温度(333 K)までの昇温速度を遅くするほどゲル塗布量が減少し、薄膜塗布が可能であった。しかし、塗布されずに排出される TPPEN、NIPA が多かった。そこで TPPEN を 10 mol%に増加すると排出モノマー量を減少できた。カラムによる Cd 吸・脱着繰り返し試験の結果、安定した吸・脱着繰り返し特性を示し、従来の 3mol%TPPEN-NIPA ゲルと比較して吸着量は 5 倍以上に増加した。

さらに、クロマト分離剤を充填した小型ガラスカラムにトレーサー濃度の  $^{241}\text{Am}$ (MA)と  $^{152}\text{Eu}$ (Ln)を含む水溶液を流して、Am と Eu のクロマト分離特性および温度変化に伴う Am と Eu の脱離特性を評価した。Fig. 3 に 298 および 313 K における Am/Eu の溶離試験の結果をそれぞれ示す。これらの溶離曲線から、温度変化に伴う MA 分離性能の影響としては、pH 4 領域や pH 2 領域で大きな変化が確認できた。温度別に細かく考察すると、pH 4 での特徴としては、Am の 61.5%が 298 K で溶離し、313 K では 4.9%しか溶離しないのに対して、Eu の 94.2%が 298 K で溶離し、313 K では 81.4%の溶離がわかった。313 K での特徴的な現象としては、Eu の溶離パターンに大きな変化があった。298 K ではクロマト分離剤にほぼ吸着することなかったのに対して、313 K では一度クロマト分離剤に吸着し、その後溶離液によって外れて流れ出していることがわかった。次に、pH 2 での特徴としては、Am の 34.9%が 298 K で溶離し、313 K では 94.2%が溶離するのに対して、Eu は 298 K で 4.9%が溶離し、313 K では 18.3%の溶離がわかった。298 K での溶離パターンについては、Am は同じように綺麗に分離している。しかし、Eu については pH 4 でほぼ溶離してしまっている為に、分離パターンを確認できなかった。これらの結果から、Am は温度依存性が高く、Eu は温度依存性が低いことがわかった。つまり、Am の分離には温度制御は効果的であることがわかった。

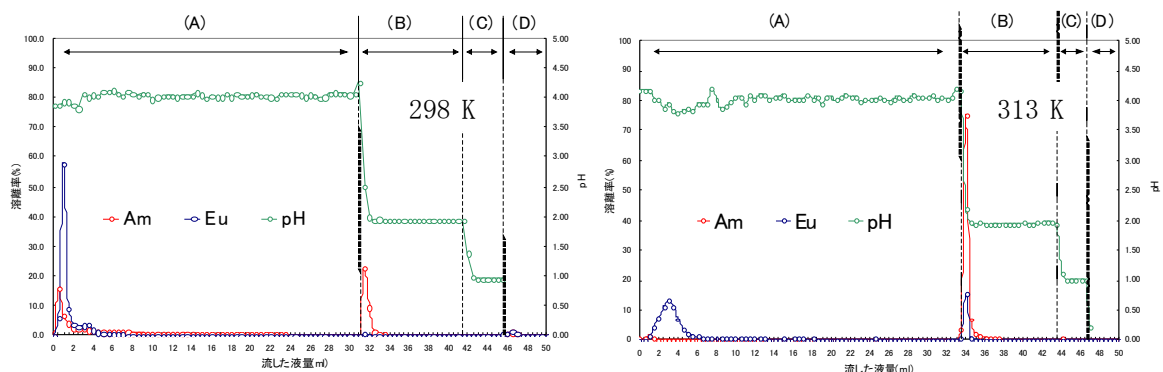


Fig. 3: 小型カラム試験における Am および Eu の溶離曲線 (左: 298 K, 右: 313 K)

(A): pH 4.07; (B): pH 2.01; (C): pH 1.01; (D): 1 M  $\text{HNO}_3$  水溶液.

### 2. 3 実プロセス環境での抽出クロマトグラフィーの適用性研究

流動的な実機分離環境に近い条件下での金属イオンの吸着・溶離特性を評価するため、昨年度導入した X 線イメージングシステムを用いてクロマト分離剤の評価を行った。Fig. 4 にランタノイドの代替として用いた Y(III) およびアクチノイドの代替として用いた d 電子系元素である Au(III) のイメージング画像を示す。Y(III) のサンプルにおいては、イメージング画像中に目立ったコント

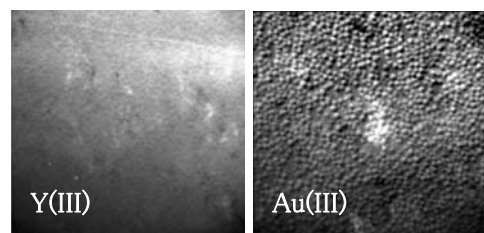


Fig. 4: Y(III) および Au(III) のイメージング画像

ラストは見出せない。これは、Y(III)がクロマト分離剤にほとんど吸着していないことが原因であると考えられる。平成21年度に実施した「実プロセス環境での抽出クロマトグラフィーの適用性研究」において、Y(III)はクロマト分離剤中で水和錯体として存在していることが明らかとなっており、Y(III)の吸着はY(III)水和錯体とTPEN樹脂との弱い相互作用によるものであると考えられている。一方、Au(III)のようなd電子系イオンの場合、クロマト分離剤中のTPEN分子に配位することで樹脂に直接吸着していることが観察できる。従って、Au(III)は球状のクロマト分離剤に均一に吸着しているため、イメージング画像上ではっきりとしたコントラストとして差が現れている。

照射済燃料を用いたMA回収試験を行うことにより、実プロセス環境でのクロマト分離剤の適用性を評価する。高速実験炉「常陽」で照射したMK-II特殊燃料集合体(PFC030、燃焼度119GWd/t)を用い、pHをパラメータとしたMA回収試験(pH応答試験)を実施し、実プロセス環境でのクロマト分離剤の適用性を評価した。照射済燃料を硝酸溶解後、イオン交換再処理法により高レベル廃液を作り、それからCMP0含浸樹脂でFPを分離して、MAと希土類元素の含有廃液を調製した。Fig. 5に示すように、pH4の条件でEuが約93%が回収され、pH2の溶離剤に切り替えることで吸着しているAm(投入量の56%)が全量回収された。残りのAmは吸着されずにpH4の条件で流出しているが、この問題は吸着容量・吸着速度が低いことに起因しており、カラム層高を高めるか、昇温によって吸着速度を増加することで解決できる。また、今回の実験ではクロマト分離剤のゲル塗布率は3%であった。本年度の研究で合成に成功した塗布率10%のクロマト分離剤を用いればAm吸着容量が2倍以上に増加することから、pH4でのAm流出の防止に効果があると思われる。以上の結果から、実廃液環境でもゲル塗布クロマト分離剤は十分に機能することが確認できた。

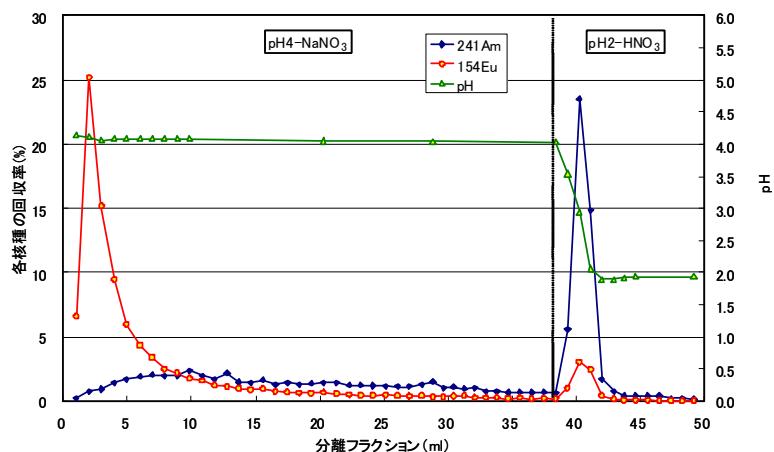


Fig. 5: 照射済燃料を用いたMA回収試験.

### 3. 今後の展望

過去2年間の研究計画にある多座包接型配位子の合成、pH応答型および温度応答型抽出クロマト分離剤に関する研究、実プロセス環境での抽出クロマトグラフィーの適用性研究について、所期の計画通りの研究成果をあげることができた。今後は22年度に確立したpH応答型抽出クロマトグラフィーに温度効果を組み合わせて、より効果的なMA分離プロセスの確立を目指す。