

原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ
戦略的原子力共同研究プログラム 事後評価総合所見

研究開発課題名：新規 R-BTP 吸着剤による簡素化 MA 分離プロセスの開発					
研究代表者（研究機関名）：倉岡悦周（国立大学法人東北大学）					
再委託先研究責任者（研究機関名）：和久井喜人（独立行政法人産業技術総合研究所）					
研究期間及び予算額：平成20年度～平成22年度（3年計画） 87 百万円					
項目	要 約				
1. 研究開発の概要	使用済燃料に含まれるマイナーアクチニド(MA:Am、Cm)を効率良く分離回収するために、MA に対し特異的に高い吸着選択性及び優れた安定性を有する新規R-BTP (2,6-Bis-(5,6-Dialkyl-1,2,4-Triazine-3-yl)-Pyridine) 吸着剤を合成・評価し、これを用いる単一カラムにより高レベル廃液から直接MA を選択的に吸着回収する簡素なプロセス (MA Direct 分離プロセス) の研究開発を行う。				
2. 総合評価	<table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td style="text-align: center; width: 50px;">B</td> <td> <ul style="list-style-type: none"> ・多孔性シリカ担持型R-BTP (2,6-Bis-(5,6-Dialkyl-1,2,4-Triazine-3-yl)-Pyridine) 吸着剤を創製し、Amトレーサーを含む溶液を用いたバッチ吸着試験、及び模擬高レベル廃液を用いたカラム分離試験等を実施し、MA吸着挙動や放射線劣化に関する初期的データを得るなど、相応の研究成果を挙げている。 </td> </tr> <tr> <td></td> <td> <ul style="list-style-type: none"> S) 極めて優れた成果が挙げられている A) 優れた成果が挙げられている B) 一部を除き、相応の成果が挙げられている C) 部分的な成果に留まっている D) 成果がほとんど挙げられていない </td> </tr> </table>	B	<ul style="list-style-type: none"> ・多孔性シリカ担持型R-BTP (2,6-Bis-(5,6-Dialkyl-1,2,4-Triazine-3-yl)-Pyridine) 吸着剤を創製し、Amトレーサーを含む溶液を用いたバッチ吸着試験、及び模擬高レベル廃液を用いたカラム分離試験等を実施し、MA吸着挙動や放射線劣化に関する初期的データを得るなど、相応の研究成果を挙げている。 		<ul style="list-style-type: none"> S) 極めて優れた成果が挙げられている A) 優れた成果が挙げられている B) 一部を除き、相応の成果が挙げられている C) 部分的な成果に留まっている D) 成果がほとんど挙げられていない
B	<ul style="list-style-type: none"> ・多孔性シリカ担持型R-BTP (2,6-Bis-(5,6-Dialkyl-1,2,4-Triazine-3-yl)-Pyridine) 吸着剤を創製し、Amトレーサーを含む溶液を用いたバッチ吸着試験、及び模擬高レベル廃液を用いたカラム分離試験等を実施し、MA吸着挙動や放射線劣化に関する初期的データを得るなど、相応の研究成果を挙げている。 				
	<ul style="list-style-type: none"> S) 極めて優れた成果が挙げられている A) 優れた成果が挙げられている B) 一部を除き、相応の成果が挙げられている C) 部分的な成果に留まっている D) 成果がほとんど挙げられていない 				
3. その他	<ul style="list-style-type: none"> ・教育効果や国際研究交流での波及効果が期待される。 				

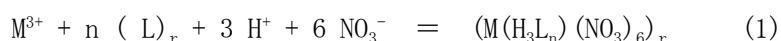
<p>1. 目的・目標</p>	<p>本研究は、抽出剤を多孔性担体に含浸担持させた吸着剤を用いる抽出クロマトグラフィに着目し、既存技術に比べ処理工程の大幅な簡素化及び廃棄物量の顕著な低減化が期待できる革新的な MA 分離プロセスの開発を目的とする。このため、強酸性溶液中でも高い吸着選択性及び優れた安定性を有する多孔性シリカ担持型新規 R-BTP (2,6-Bis-(5,6-Dialkyl-1,2,4-Triazin-3-yl)-Pyridine, R:アルキル基) 吸着剤を合成・創製し、その分離性能や安定性 (耐硝酸、耐放射線性) を詳細に評価して、高レベル廃液(HLLW)から直接 MA を選択的に吸着分離する単一カラムによる回収プロセス (MA Direct 分離プロセス) への適用性研究を行う。</p>
<p>2. 研究成果</p>	<p>【研究開発項目1 分離性能評価研究】 [得られた成果]</p> <p>1) MA/FP・U 分離性能評価</p> <p>本業務では 4 種類の R-BTP (<i>isoHexyl</i>-BTP、<i>isoHeptyl</i>-BTP、<i>CyHeptyl</i>-BTP 及び <i>Tolyl</i>-BTP) 吸着剤を開発し、硝酸溶液中における Am と代表的な FP 元素及び U の吸着試験を行うとともに、その脱着方法を検討した。</p> <p><i>isoHexyl</i>-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。<i>Tolyl</i>-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。<i>isoHexyl</i>-BTP は酸性溶液中では解離しない中性分子であるため、$\text{Am}(\text{NO}_3)_3(\text{R-BTP})_n$ の錯体化合物形態で吸着されると推定される。希土類 (RE) FP は主に La~Nd の軽 RE 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 RE 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 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、吸着機構や分離法を別途検討する必要がある。また、いずれの吸着剤にも吸着速度及び純水による脱着速度は遅かった。</p> <p>金属イオンの錯形成特性と吸着選択性との関係を紫外・可視吸収スペクトルを測定して調べたが、硝酸及び R-BTP 溶液の双方には基本的な差はなく、吸着性と R-BTP の錯形成との関連付けに至らなかった。一般的に、個々の RE は、特に 4f 電子の数により光学的性質が異なり、特異な吸収スペクトルを与えるが、抽出された化学種でそれが変化していないことは、錯形成が 4f 軌道に大きな影響を与えないことを示唆する。</p> <p>25 °C における <i>isoHexyl</i>-BTP 吸着剤を用いたカラム分離試験では、Am は蒸留水による回収率は悪く (14 %)、結果的に 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 3 M 硝酸の洗浄液には全く溶離せず、蒸留水により効果的に</p>

溶出できた。しかし、一部の他の元素も吸着性が高まり、Am に混入した。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。RE との十分な分離を行うには、3 M 硝酸洗浄液の必要量を追加するか、硝酸濃度を若干下げればよい(例えば 2.5 M)。Pd, Tc 及び U については更なる検討が必要である。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 ^{137}Cs や ^{90}Sr が 25 °C において 3 M 硝酸で洗浄されるため、放射線による劣化は緩和される。

このように、若干の課題があるものの、CHON のみで構成される R-BTP を利用した単一カラムで、高レベル廃液から直接 MA を 3 M 硝酸溶液と水だけを溶離液として選択的に吸着回収する簡素なプロセスを構築できる目途をつけたことは重要な成果である。

2) 希土類分離性能評価

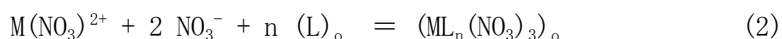
強酸中では希土類の K_d は H^+ 濃度に正の依存性を示し、R-BTP は塩基性を有する中性試薬でありながら高酸濃度領域で高い分配を有することは、硝酸イオンが吸着に関与する反応機構で説明された。3~4 M の酸濃度で吸着の極大値が得られ、これは本吸着剤が HLLW 中からの吸着分離に適することを示している。また中希土領域に分配の極大を有する特異な傾向が見いだされ、その特性が試薬の基幹構造により生み出されることが示唆された。アルキル基の炭素数の増大に伴い吸着能力が低下する一方で希土類金属イオンの選択性が同様であることは、試薬の疎水性が吸着性を支配する一方で、反応機構が類似であることを示している。*iso*Heptyl-BTP と *Cy*Heptyl-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ている。吸着挙動の解析により三価金属イオン (M^{3+}) の吸着機構は次式の通り推測された(L は R-BTP 分子、添字 r は吸着剤中の化学種)。



温度上昇による吸着反応の促進効果が認められ、それは R-BTP 固体の流動化が原因と推測された。一方で高温の強酸中では試薬の分解が促進される傾向が認められた。*iso*Hexyl-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、中性付近でのみ有効性を示した。

有機溶剤として 1,2-ジクロロエタンを使用した溶媒抽出法は金属イオンの吸着機構を推定する有効な手法であり、反応に関与した試薬数が 1~2 個と少数であることは R-BTP 分子のかさ高さや配位部位の構造の硬さに起因すると推測された。また強酸性下で硝酸が有機相に移送されていることが見いだされた。溶媒抽出系では金属イオンの抽出に硝酸が関与せず、R-BTP のプロトネーションにより反応を阻害する方向に作用することが判明し、反応場の違いによる反応機構の相違が見出され

た。抽出反応は以下の式に従うと推測された(添字 o は有機相)。



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、合成された 4 種類の R-BTP 吸着剤の比較では *isoHexyl*-BTP 担持吸着剤が最も優れた希土類分離能を有することが明らかとなった。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。

【研究開発項目 2 吸着剤の安定性評価・改良研究】

[得られた成果]

1) 化学安定性評価

室温での *isoHexyl*-BTP の溶出量は硝酸濃度の増加に伴い僅かに増加するものの担持量の 1 % 以下であり、高濃度硝酸溶液中でも安定に保持されていた。硝酸接触後に水洗浄により残留硝酸を除去すれば、吸着性能の劣化を抑制できることがわかった。*isoHexyl*-BTP 吸着剤の熱分解挙動は硝酸濃度や接触時間に殆ど依存せず、溶出量は僅かであり、硝酸接触前後の *isoHexyl*-BTP 吸着剤の熱安定性に違いはないものと判断される。

しかし、*isoHexyl*-BTP 及び *isoHeptyl*-BTP の溶出量は硝酸濃度の増加及び温度上昇に伴い増加した。Gd 吸着性能は *isoHexyl*-BTP 吸着剤では硝酸接触時の温度または硝酸濃度が高いほど、低下する傾向が認められた。また、*isoHeptyl*-BTP 吸着剤の吸着性能は、*isoHexyl*-BTP 吸着剤ほど高くないことが判明した。

isoHexyl-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 *isoHexyl*-BTP 担持量を保持していた。しかし、5 M 硝酸接触後では接触時に *isoHexyl*-BTP の分解溶出が生じることが示唆された。一方、*isoHeptyl*-BTP 吸着剤は、1 M 硝酸との接触でも熱重量減少値の低下及び有機物の分解に伴う発熱ピーク位置の変化が認められ、*isoHexyl*-BTP 吸着剤の方が熱的安定性は高いものと判断される。

CyHeptyl-BTP 及び *Tolyl*-BTP の溶出量は硝酸濃度の増加及び接触時の温度の上昇に伴い増加したが、溶出量は *CyHeptyl*-BTP 担持量の 4 % 以下、*Tolyl*-BTP の 6 % 以下であった。Gd 吸着性能は *CyHeptyl*-BTP 吸着剤では、*isoHexyl*-BTP 吸着剤と同様に硝酸接触時の温度または硝酸濃度が高いほど、低下する傾向が認められた。一方、*Tolyl*-BTP 吸着剤の中性領域での Gd 分配係数は、硝酸接触による低下があまり生じなかった。

CyHeptyl-BTP 吸着剤の熱分解挙動は、1 M 硝酸接触後では接触時の温度が 50°C までは 40 % 程度の減量が認められた。1M 硝酸接触 80°C で、5M 硝酸接触後では 50°C 以上で重量減少の低下が認められ、硝酸接触時に

CyHeptyl-BTP の分解溶出が生じていることが示唆された。一方、Tolyl-BTP 吸着剤は、硝酸濃度、温度に依らず 40 %以上の重量減少値を示すことから、高い Tolyl-BTP 担持量は保持されていた。

本研究は初めて広い硝酸濃度範囲及び比較的高い温度まで新規 R-BTP 吸着剤の化学的安定性を実験的に評価し、MA 分離プロセスへの適用性評価として重要な基礎データが得られた。

2) 耐放射線性評価

硝酸溶液と接触させた状態で、 γ 線(約線量率40 Gy/h)による1~4ヶ月の照射試験を行い、R-BTPの分解溶出量及び性能劣化の評価を行った。*isoHexyl*-BTP吸着剤では、0.01 M硝酸を除いて、硝酸濃度が増加するにつれ吸着性能の劣化は顕著となり、3 M硝酸に至っては照射に関係なく硝酸による劣化が支配していた。一方、0.01 M硝酸系では γ 線照射(特に低線量領域)により吸着性能が改善される特異的な現象が確認された。*isoHeptyl*-BTP吸着剤では、0.1~3 M硝酸で行ったが、 γ 線照射の影響は観察されず、硝酸そのもので劣化した。 γ 線照射により分解溶出量は増加する傾向にあり、双方の吸着剤ともに3 M硝酸では20-30倍になった。FT-IRペクトルを観察した結果、いずれの吸着剤も硝酸濃度が増すにつれ、R-BTPに起因すると推定されるピークに変化が現れ、 γ 線照射により劣化が加速されたと思われる。

CyHeptyl-BTP吸着剤は、 γ 線照射により吸着性能が劣化し、0.1 M以上の硝酸溶液では吸着性能の劣化は顕著であった。Tolyl-BTP吸着剤では、0.01 M及び3 M硝酸溶液で試験したが、吸着性能の顕著な劣化は観察されなかった。分解溶出量の測定では、CyHeptyl-BTP吸着剤に関し、0.01 Mと0.1 M硝酸において時間及び照射量の増加とともに吸着剤の分解溶出量が減少するという特異な結果が観察された。しかし、1 M及び3 M硝酸では時間及び照射量の増加とともに分解溶出量は増える傾向が認められた。Tolyl-BTP吸着剤には、他のR-BTP吸着剤に比べると分解溶出量が一桁以上少なかった。FT-IRスペクトルを測定した結果、CyHeptyl-BTP及びTolyl-BTP吸着剤いずれも、0.01 M硝酸では殆ど変化はないが、硝酸濃度が増すにつれ、R-BTPにニトロ化分解生成物に起因すると推定されるピーク変化が現れた。

3) 吸着剤の改良

まず *isohexyl*-BTP 及び *isohexyl*-BTP 化合物抽出剤を合成し、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($\text{SiO}_2\text{-P}$)に含浸担持して *isoHexyl*-BTP 及び *isoHeptyl*-BTP 吸着剤を創製した。これらの 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。

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 化合物を合成し、CyHeptyl-BTP 吸着剤を創製した。これは isoHexyl-BTP 吸着剤より劣るが、isoHeptyl-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。一方、CyHeptyl-BTP 吸着剤の分離性能は isoHexyl-BTP 吸着剤より劣ることが分かった。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 化合物(Tolyl-BTP)の合成にも取り組んだ。しかし、安定性において若干の改善がみられたものの、3 M を含む低濃度領域の硝酸溶液では全く吸着性を示さなかった。

なお、SiO₂-P 粒子に含浸担持して調製した R-BTP 吸着剤は全て新規であり、その原料となる R-BTP 抽出剤も isohexyl-BTP 及び isoheptyl-BTP 化合物については本研究で初めて合成した。

【論文、特許等】

[論文発表]

- 1) S. Usuda, R. Liu, Y.-Z. Wei, Y. Xu, H. Yamazaki and Y. Wakui, "Evaluation Study on Properties of a Novel R-BTP Extraction Resin -From a Viewpoint of Simple Separation of Minor Actinides-", *Journal of Ion Exchange*, **21**(1), 35-40 (2010).
- 2) R. Liu, Y.-Z. Wei, Y. Xu, S. Usuda, S.-Y. Kim, H. Yamazaki, K. Ishii, "Evaluation Study on Properties of isohexyl-BTP/SiO₂-P Extraction Resin for Direct Separation of Trivalent Minor Actinides from HLLW", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, in press.
- 3) S. Usuda, Y.-Z. Wei, Y. Xu, Z. Li, R. Liu, S.-Y. Kim, Y. Wakui, H. Hayashi and H. Yamazaki, "Development of a Simplified Separation Process of Trivalent Minor Actinides from Fission Products Using Novel R-BTP/SiO₂-P Adsorbents", *Journal of Nuclear Science and Technology*, in press.

[口頭発表]

- 1) 倉岡悦周, 劉瑞芹, 臼田重和, 山崎浩道, 石井慶造, "新規 R-BTP 吸着剤による簡素化 MA 分離プロセスの開発", 日本原子力学会「2009 年秋の大会」(2009 年 9 月 16-18 日, 東北大学) 予稿集, p. 540 (2009).
- 2) 和久井喜人, 林拓道, 鈴木敏重, 倉岡悦周, "C₆-BTP 含浸多孔質シリカゲルへの希土類元素の吸着挙動", 日本分析化学会第 58 年会 (2009 年 9 月 24-26 日, 北海道大学), 講演要旨集, p. 331 (2009).
- 3) 劉瑞芹, 倉岡悦周, 徐源来, 臼田重和, 山崎浩道, 石井慶造,

“Evaluation Study on the Properties of a Novel R-BTP Adsorbent for Trivalent Actinide and Lanthanide Separation”, 第 25 回日本イオン交換研究発表会(2009 年 10 月 9-10 日, 秋田大学) 講演要旨集, p. 55 (2009).

- 4) 倉岡悦周, 劉 瑞芹, 徐 源来, 臼田重和, 金 聖潤, 山崎浩道, 石井慶造, “簡素化 MA 分離プロセスに用いる新規 R-BTP 吸着剤の性能評価”, 日本原子力学会「2010 年秋の大会」(2010 年 9 月 15-17 日, 北海道大学) 予稿集, p. 28 (2010).
- 5) 和久井喜人, 林 拓道, 鈴木敏重, 臼田重和, 倉岡悦周, “ビス(トリアジニル)ピリジン誘導体を用いた希土類元素の溶媒抽出”, 日本分析化学会第 59 年会(2010 年 9 月 15~17 日, 東北大学), 講演要旨集, p. 265 (2010).
- 6) 臼田重和, 倉岡悦周, 劉 瑞芹, 徐 源来, 金 聖潤, 山崎浩道, 石井慶造, 林 拓道, 和久井喜人, “新規 R-BTP 吸着剤を用いた簡素化マイナーアクチノイド分離プロセス確立への挑戦”, 2010 日本放射化学会年会・第 54 回放射化学討論会(平成 22 年 9 月 27-29 日, 大阪大学) 研究発表要旨集, p. 122, 182.
- 7) 倉岡悦周, 臼田重和, 劉 瑞芹, 徐 源来, 李 崢, 和久井喜人, 林拓道, 金 聖潤, 山崎浩道, 石井慶造, “新規 R-BTP 吸着剤を用いた簡素化マイナーアクチノイド分離プロセスの開発”, 第 31 回サイクロトロン共同利用実験研究報告会(2010 年 12 月 8~9 日, 東北大学 CYRIC) 予稿, p. 19.
- 8) Yoshito Wakui, Hiromichi Hayashi, Toshishige M. Suzuki, Shigekazu Usuda, Etsushu Kuraoka, “Extraction of lanthanides by hydrophobic 2,6-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine”, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011(2011/5/22-26, Kyoto), (23P069)
- 9) 臼田重和, 倉岡悦周, 李崢, 徐源来, 劉瑞芹, 金聖潤, 和久井喜人, 林拓道, 山崎浩道, “新規 R-BTP 吸着剤を用いた簡素化マイナーアクチノイド分離プロセス確立への挑戦—2—”, 2011 日本放射化学会年会・第 55 回放射化学討論会(平成 23 年 9 月 20-22 日, 信州大学) 講演要旨集, p. 131, 157.
- 10) S. Usuda, Y.-Z. Wei, Z. Li, R. Liu, Y. Xu, S.-Y. Kim, Y. Wakui, H. Hayashi and H. Yamazaki, “A Challenge to Single-column MA(III) Separation from FP in HLLW Using Novel R-BTP Adsorbents under Temperature Control”, Final Program of the 1st China-Japan Academic Symposium on Nuclear Fuel Cycle (ASNFC 2011), Nov. 30-Dec. 3, 2011, Shanghai Jiao Tong University.
- 11) R. Liu, Y.-Z. Wei, Y. Xu, S. Usuda, S.-Y. Kim, H. Yamazaki and K. Ishii, “Properties Evaluation of isohexyl-BTP/SiO₂-P

extraction resin for potential direct separation of minor actinides from HLLW” , Paper No. 357146, Proceedings of GLOBAL 2011, December 11-16, 2011, Makuhari Messe, Japan. (CD-R)

[その他]

- 1) E. Kuraoka, S. Usuda, R. Liu Y. Xu, H. Yamazaki and K. Ishii, “Development of a Simplified MA Separation Process Using Novel R-BTP Adsorbents” , K., CYRIC Annual Report 2008, p.129-132 (2009).
- 2) E. Kuraoka, S. Usuda, R. Liu Y. Xu, S.-Y. Kim, H. Yamazaki and K. Ishii, “Development of a Simplified MA Separation Process Using Novel R-BTP Adsorbents - 2” , CYRIC Annual Report 2009, p.121-126 (2010).
- 3) Usuda S., Kuraoka E., Li Z., Liu R., Xu Y., Kim S-Y., Wakui Y., Hayashi H., Yamazaki H., and Ishii, K., “Development of a Simplified MA Separation Process Using Novel R-BTP Adsorbents -III” , CYRIC Annual Report 2010-2011 (2012), in press.