

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

研究代表者 佐々木 祐二 独立行政法人日本原子力研究開発機構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
 参画機関 独立行政法人日本原子力研究開発機構、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、それぞれ処理法に応じて分離回収が求められる。ところが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、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、抽出基礎データや物性値を取得する。得られた結果を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。Am は長い半減期をもち分離-核変換、Cm は HLW 中最も高い発熱量をもち分離-中間貯蔵が有効である。一方、Ln はマトリックス元素であり、かつ中性子吸収率が高いため、MA と相互分離が求められる。ここでは MA+Ln 一括抽出の後、硝酸溶液中に逆抽出剤を溶解して有機相中の Am/Cm/Ln を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。新規化合物による錯形成の理論的解明も重要であり、錯体構造解析を行い Ln 間の反応性について検討する。本分離系の技術的評価を行うため、DOODA 抽出系での溶液流量、ミキサセトラ段数、試薬濃度など MA+Ln 一括分離、Am/Cm/Ln 相互分離プロセス条件を構築する。

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

DOODA (C2, C8, 12) は、通常のアミド化合物合成方法で得ることができる。即ち、3,6-ジオクタン2 酢酸とアミンの縮合反応である。得られた化合物を使って、模擬廃液中の各種金属の回収を検討した。10 種金属の中で、比較的高い分配比を示すものは、Nd と Ba に限定された。また、相分離も良好なことを確認した。さらに、DGA 化合物との物性比較を行った。その結果、DOODA は DGA より高い抽出容量を示すことを確認した (Fig. 1, Table 1, 2)。

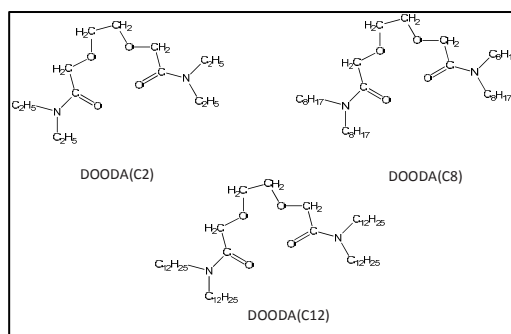


Fig. 1 合成した DOODA の構造

Table 1 模擬廃液を用いたときの分配比

分配比(2M HNO ₃ + 0.5M H ₂ O ₂ , 0.1M DOODA-C12)		分配比(3M HNO ₃ + 0.5M H ₂ O ₂ , 0.1M DOODA-C12)		分配比(2M HNO ₃ + 0.5M H ₂ O ₂ , 0.2M DOODA-C12)		分配比(3M HNO ₃ + 0.5M H ₂ O ₂ , 0.2M DOODA-C12)	
Sr	0.219	Sr	0.126	Sr	0.434	Sr	0.646
Zr	0.423	Zr	0.471	Zr	<0.001	Zr	<0.001
Mo	0.229	Mo	0.211	Mo	0.517	Mo	0.541
Ru	0.267	Ru	0.226	Ru	0.277	Ru	0.365
Rh	0.12	Rh	0.008	Rh	0.106	Rh	0.056
Pd	0.426	Pd	0.373	Pd	1.005	Pd	0.79
Te	0.135	Te	0.048	Te	0.057	Te	0.051
Cs	0.104	Cs	0.018	Cs	0.087	Cs	0.200
Ba	0.311	Ba	0.245	Ba	0.795	Ba	1.052
Nd	0.574	Nd	1.124	Nd	1.91	Nd	4.772

Table 2 DOODA, DGA 化合物の物性比較

	TODGA	DOODA(C8)
分解温度	276.4-349.5°C	258.5-347.4°C
密度	0.92 g/ml	0.922 g/ml
粘性	1.84 mPa*s	1.55 mPa*s
抽出容量	12.2mM(3M HNO ₃)	43.8mM (3M HNO ₃)
第三相発生	有	無
耐放射線性	—	—
酸安定性	—	—
金属抽出	Ln, Zr分配比が高い 第三相を生成しやすい要因	金属分配比は低い傾向 Ba分配比はDGAより高い

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) との錯形成能力について理論的に解明するために、DOODA 及び DGA と Ln(III) 錯体の単結晶合成し構造解析を行った。そこで、単結晶を得るには配位子が親水性の方が効率的であることを把握した。構造解析の結果から、Pr-DGA 錯体は陽イオン $[\text{Pr}(\text{TMDGA})_3]^{3+}$ と陰イオン $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ で構成されることが分かった。Ln-DOODA 錯体の構造解析の結果、Ln=La の場合 ($[\text{La}(\text{DOODA})_2][\text{La}(\text{NO}_3)_6]$) を、Ln=中希土の場合 ($[\text{Ln}(\text{DOODA})(\text{NO}_3)_3]$) を生成していることを確認した (Fig. 2, 3)。

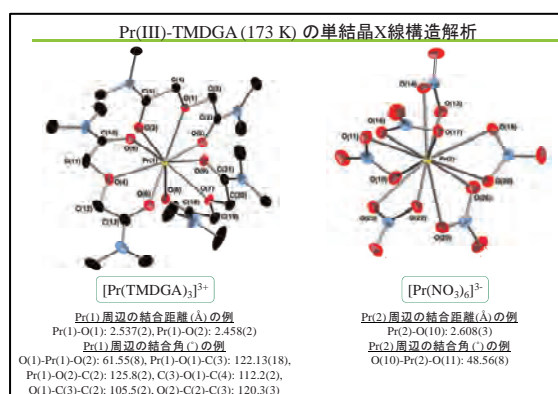


Fig. 2 Pr-DGA 錯体の構造解析結果

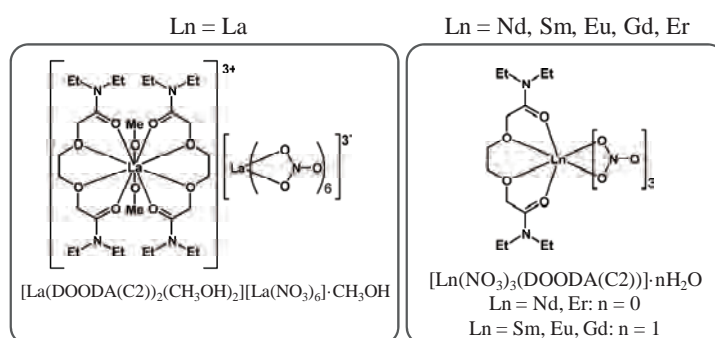


Fig. 3 Ln-DOODA 錯体の構造解析結果

(2) 溶媒抽出分離法

抽出剤を溶解したドデカン有機相、水溶性配位子を硝酸溶液に溶解したものを水相として、MA/Ln 分配比を測定した。Am/Cm 分離比は比較的高く、3.6 前後の値が得られた。

Table 3 DOODA, DGA 抽出剤、TEDGA、DOODA (C2) 水溶性配位子を使った際の MA/Ln 相互分離比

抽出条件(濃度/ M)			SF	
DOODA(C8)	TEDGA	HNO ₃	La/Gd	Cm/Am
0.2	0.01	3	35.1	3.65

TDDGA	DOODA(C2)	HNO ₃	La/Gd	Am/Cm
0.1	0.4	3	1956	3.58

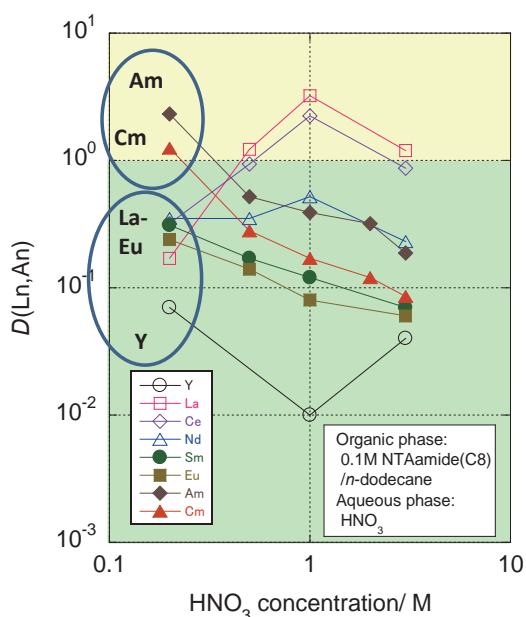


Fig. 5 NTA アミドを使った MA, Ln 分配比の硝酸濃度依存

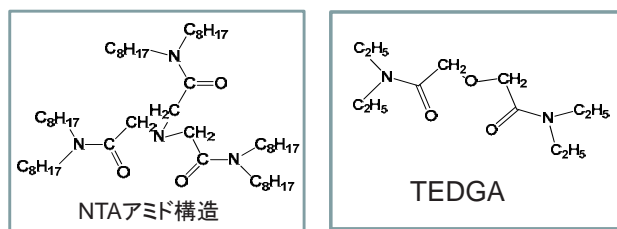


Fig. 4 NTA アミド及び TEDGA 構造

Table 4 NTA アミド-TEDGA を使って得た Am/Cm 分離比

TEDGA濃度	$D(\text{Am})$	$D(\text{Cm})$	SF
0 mM	102	61.4	1.66
2	15.9	2.77	5.74
5	4.66	0.77	6.05
10	1.56	0.24	6.5
20	0.27	0.08	3.38

新抽出剤である NTA アミドを使って、Ln, MA 分配比の硝酸濃度依存性を調べた結果、希硝酸の条件下で高い MA/Ln 分離比が得られることを確認した。加えて、NTA アミド-TEDGA 抽出分離系で、世界最高レベルの Am/Cm 分離比、6.5 が得られた (Table 3, 4, Fig. 4, 5)。これまで報告される数値は硝酸-ドデカン系で 2 程度であり、本研究で得られた抽出剤や分離技術を駆使して従来よりも 3 倍以上高い値を達成した。

(3) 抽出クロマトグラフィー法

TODGA, DOODA (C8) を含浸した固体吸着材を使って分離カラムを作成し、放射性の Am, Cm, Eu の溶離挙動を調べた。なお、それぞれの溶離液は次の通りである (TODGA 含浸吸着剤 : 0.05M DOODA (C2)/0.1M HNO₃、DOODA 含浸吸着剤 : 0.005M TEDGA/ 3M HNO₃)。いずれも良好な MA/Ln 溶離曲線が得られ、本条件を用いてこれら相互分離が可能であることを確認した (Fig. 6(a) (b))。

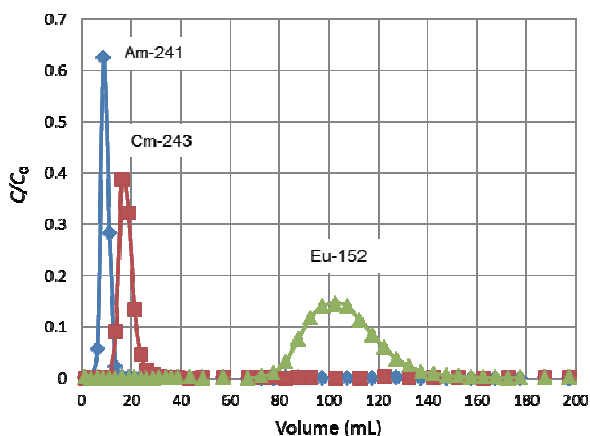


Fig. 6(a) TODGA 吸着剤を使った Am, Cm, Eu カラム分離

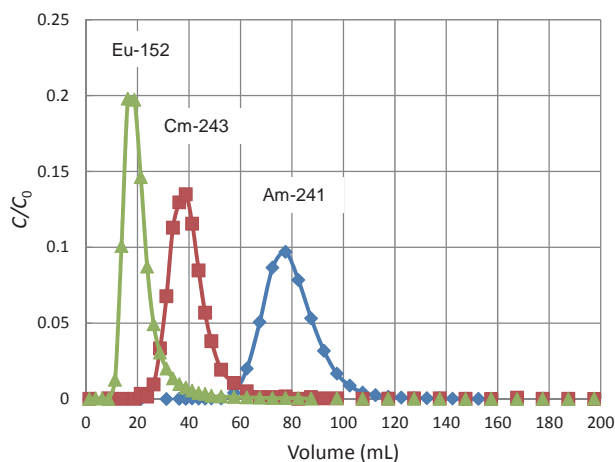


Fig. 6(b) DOODA 吸着剤を使った Am, Cm, Eu カラム分離

2. 3 分離技術評価

(1) プロセス評価

抽出溶媒 1 種 (0.2 M DOODA(C8)/ドデカン)、4 段のミキサセトラを連結した単サイクルの MA-FP 分離フローシートを作成した。なお水相には異なる 4 種の濃度の硝酸 (TEDGA を適宜添加) を用いた。得られる 5 つのフラクション (Cs, Zr, Cm, Sr 及び Am フラクション) につき、元素量や放射能量・発熱量の評価も行い、分離の効果について検討した。なお、この分離フローのみでは Am/Cm 分離は可能でも、MA/Ln 分離不可である。従って、次に NTA アミドを使った MA/Ln 分離フローも検討した。これらの分離を行うことで、Am/Cm/Ln 相互分離を可能とした (Fig. 7(a) (b) (c))。

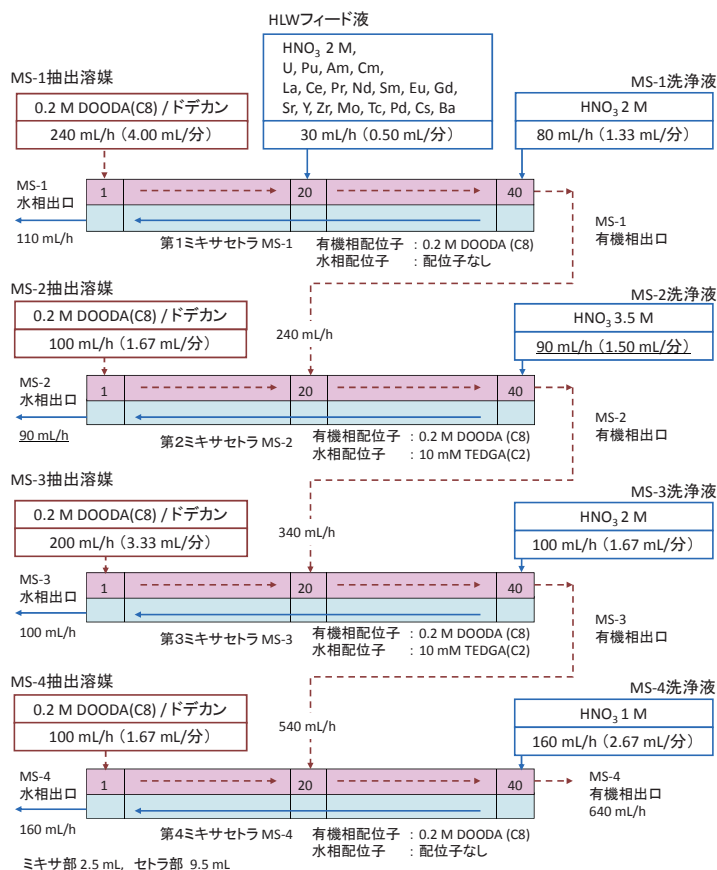


Fig. 7(a) ミキサセトラ 4 段を連結した MA-FP 分離フロー

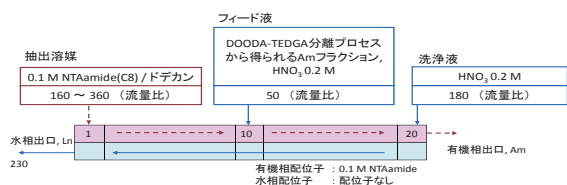


Fig. 7(b) NTA アミドを用いる Am/Ln 分離フロー

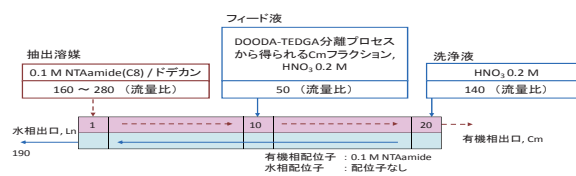


Fig. 7(c) NTA アミドを用いる Cm/Ln 分離フロー

3. 今後の展望

DOODA 抽出剤により MA が定量的に回収可能であること、水溶性の DGA (TEDGA) との組み合わせで高い Am/Cm 分離比が得られたこと、同条件を用いる抽出クロマトグラフィー法で Am/Cm/Eu 分離を可能としたこと、加えて NTA アミドという新しい抽出剤により An/Ln 分離、及び Am/Cm 分離を達成できたこと等を明らかとした。関連して、これら新規化合物と Ln との錯体形成において構造解析を行い、構造情報を得た。さらにプロセス評価を行い、5 つのフラクションに分離するプロセスフローを構築や DOODA-NTA アミド-TEDGA を用いる Am/Cm/Ln 相互分離フローを開発できた。これらフラクションの放射能量、発熱量評価に加えて分離の効果などもまとめた。今後は MA/Ln 相互分離にとどまらず、ADS, FBR サイクル技術の開発に貢献するためにも FP 元素も加えた総合的な分離技術研究を行うことが重要と思われる。