

氏名	ご えん 呉 艶
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成21年9月9日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)量子エネルギー工学専攻
学位論文題目	ハイブリッドマイクロカプセルによる原子力レアメタルの選択的分離・回収に関する基礎研究
指導教員	東北大学教授 三村 均
論文審査委員	主査 東北大学教授 三村 均 東北大学教授 若林 利男 東北大学教授 関根 勉 東北大学准教授 新堀 雄一 東北大学准教授 佐藤 修彰

論文内容要旨

第1章 序論

原子力のバックエンド分野における高レベル放射性廃液処理の高度化において、核種選択性に優れたイオン交換法を主体とするコンパクトな分離・回収技術の開発が重要な課題とされている。高度核種分離手法の開発は、廃棄物の高減容化および再資源化を可能とし、先進的なサイクルシステムの構築および廃棄物処理の合理化にもつながる。核種の高度分離を達成するためには、新規な吸着剤の設計・合成によるコンパクトで一貫した精密分離プロセスの開発が重要と考えられる。イオン交換クロマトカラムに使用可能な高機能性吸着剤の開発としてはマイクロカプセル化手法が優れている。

本研究では、コンパクトで高選択性を有する分離・回収プロセスを開発するための基礎研究として、ゾル・ゲル法により、アルギネートバイオポリマー担体を用いて微小ナノ分離剤を内包する高機能性・高選択性ハイブリッドマイクロカプセルを設計・合成し、そのキャラクタリゼーションを行うとともに、原子力レアメタル Cs, Pd, Tc および Re の選択的吸着特性の解明および回収のためのクロマトグラフィー分離特性を評価し、実用化の可能性を検討した。

第2章 発熱元素(Cs)の選択的分離・回収

本章では、高レベル廃液処理の初期工程で問題となる発熱元素(Cs)に高選択性を有するヘテロポリ酸(AWP)を、ポリマーであるカルシウムアルギネートゲル(CaALG)に内包したマイクロカプセル(AWP-CaALG)を調製し、キャラクタリゼーションを行うとともに、Cs(I)に対する吸着特性の解明および回収のためのクロマトグラフィー分離特性を評価した。

SEM 観察から、調製したMCは球状であり、粒径は700 μm 程度であることが確認された。AWP-CaALGの耐熱性に関しては、包括剤のアルギネートは200°C付近で熱分解し、AWPは400°Cまで優れた耐熱性を示した。耐放射線

性に関しては、17.6 kGy までの照射線量では表面形態および吸着能の変化は認められなかった。AWP の熱力学評価では、AWP 微結晶のキーランドプロットより熱力学的平衡定数 K は 209、 $\text{Cs}^+/\text{NH}_4^+$ のイオン交換自由エネルギー変化 ΔG° は -13.2 kJ/mol と求められたことから、AWP は Cs に対して非常に選択性が高い吸着剤であると言える。振とう時間による AWP-CaALG の吸着率の変化を調べた結果、初期の吸着速度は大きく、ほぼ 5 時間で平衡に達した。Cs の分配に対しては、高濃度硝酸および高濃度ナトリウム溶液共存下、高温下においても、Cs に高い吸着特性を有することが確認できた。Cs の吸着は Langmuir 型吸着等温式に従い、飽和吸着量は 0.09 mmol/g と求められた。硝酸水溶液中における Cs 以外の 67 種類金属イオンの吸着挙動については、Zr(IV)、Ru(III) および 3 価の希土類元素などに吸着性を示した。

Cs の基礎的な吸着特性を利用して、MC をカラムに充填し、Cs の破過特性、溶離特性および Cs/Rb のクロマトグラフィー分離について検討した。破過特性については、S 字形の良好な破過曲線が得られ、通液速度の低下により、破過特性はより向上した。溶離特性については、溶離剤として NH_4NO_3 を流すことで Cs の溶離が確認された。Cs、Rb のクロマト分離特性については、 0.6 M NH_4NO_3 溶離剤を用いた結果、分離度は 1.0 の高い値が得られ、Cs/Rb の精密な相互分離を達成できた (Fig. 1)。また、カラムを繰り返し使用したときの性能評価を行い、3 回繰り返し使用した場合でも高い吸着特性を維持することを確認した。AWP-CaALG における使用済み核燃料溶解液中の Cs の吸着挙動を検討した結果、模擬高レベル廃液において、AWP-CaALG は Cs を選択的に吸着し 97% の高い吸着率を示した。以上の結果から、AWP-CaALG は Cs の選択的分離・回収の吸着剤として有望であると考えられる。

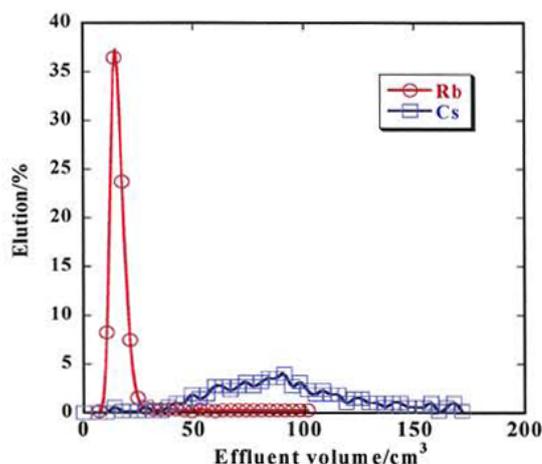


Fig. 1 Cs と Rb のクロマトグラフィー

第 3 章 白金族元素 (Pd) の選択的分離・回収

本章では、高レベル廃液の中で希少元素として有用な白金族元素 (Pd) に高選択性を有する不溶性フェロシアン化物 (KCuFC) をアルギネートゲル担体に内包した KCuFC-CaALG を調製し、Pd(II) に対する吸着特性を評価した。さらに、実際の廃液処理に応用するための基礎データ取得のため、KCuFC-CaALG を充填したカラムを用いて Pd の破過特性および溶離特性を評価した。

XRD の結果から、KCuFC は面心立方構造を有することが確認された。SEM 観察から、KCuFC-CaALG の直径は約 1 μm で、内部および表面に全体的に KCuFC が固定されていることが観察できた。KCuFC-CaALG の耐放射線性に関しては、 17.6 kGy までの照射線量では表面形態および吸着能の変化は認められなかった。KCuFC-CaALG への Pd の吸着速度は、温度上昇とともに向上し、 $5\sim 7$ 日程度で平衡に達した。Pd の吸着は共存する硝酸濃度、ナトリウム濃

度およびカルシウム濃度に依存せず、97%以上の高い吸着率を示した。また、他の白金族元素(Ru, Rh)との分離性も良好であった。硝酸水溶液中におけるPd以外の67種類金属イオンの吸着挙動については、Cs、Rb および Ag に高選択性を有すること確認できた。Pdの吸着は、Langmuir型吸着等温式に従い、飽和吸着量は0.46 mmol/gと求められた。XPS分析によりPd⁰が検出されたことから、

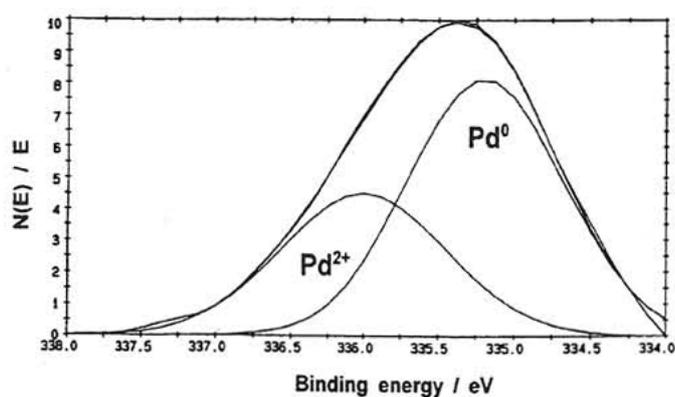


Fig. 2 Pd 3d_{5/2} のXPS スペクトル

KCuFCはイオン交換と酸化還元により特異的にPdを吸着すると推定された (Fig. 2)。

KCuFC-CaALG 充填カラムを用いて、Pdの破過特性、溶離特性および他の白金族元素 (Ru, Rh) のクロマトグラフィー分離について検討した。破過特性については、Pd破過曲線の立ち上がりは緩やかであり、温度の上昇に伴い破過特性はより向上した。溶離実験については、溶離剤としてチオ尿素を使用することでPdを効率的に溶離することができた。しかし、Feも同時に検出されたことから、チオ尿素の強力な錯化作用により、KCuFC結晶格子元素のFeとチオ尿素錯体を形成しKCuFC結晶格子が崩壊した可能性が示唆される。逐次クロマトグラフィー分離では、3 M 硝酸および0.7 M チオ尿素-0.1 M HNO₃溶液を用いた結果、PdとRhを効率的に分離できたが、Ruとの分離は不十分であった。しかし、Ruは特異的にアルギネートに吸着されることから、溶離剤として濃硝酸(13 M)を流すことによりPdとの分離が可能と考えられる。模擬高レベル廃液を用いてバッチ吸着実験を行った結果、KCuFC-CaALGはPdを選択的に吸着し、吸着率は96%と高い値を示した。以上の結果から、KCuFC-CaALGはPdの選択的分離・回収の吸着剤として有望であると考えられる。

第4章 オキソ酸イオン(Tc, Re)の選択的分離・回収

本章では、種々の化学形態をとり処理工程で複雑な吸着挙動をするオキソ酸陰イオン (Tc, Re) に高選択性を有する3級アミン(TOA)内包マイクロカプセル (TOA-CaALG) を調製し、キャラクタリゼーションを行うとともに、Re(VII)およびTc(VII)に対する吸着特性および溶離特性を評価した。

SEM観察から、調製したTOA-CaALGの粒径は700 μm程度であり、約1 μmのTOA油滴がTOA-CaALGの表面に均一に分散していることが確認できた。耐熱性に関しては、TOAおよびCaALGともに200°C付近で熱分解した。耐放射線性に関しては、17.6 kGyまでの照射線量では表面形態および吸着能の変化は認められなかった。振とう時間によるTOA-CaALGのRe吸着率の変化を調べた結果、初期の吸着速度は大きく、吸着はほぼ10時間で平衡に達した。Reの分配に対しては、硝酸の濃度が10⁻²Mで最も高い吸着率を示し、硝酸濃度の上昇とともに吸着能は低下した。1 Mナトリウムイオンまたはカルシウムイオン共存下において、吸着速度の低下が認められた。Reの吸着はLangmuir型等温式に従い、飽和吸着量は1.38 mmol/gと高い値が得られたことから、TOA-CaALGは市販のイオ

ン交換樹脂(1.0 mmol/g) より飽和吸着量が高く、優れた吸着特性を有することが確認できた。硝酸水溶液中における各金属イオンの吸着挙動については、Tc および Re を選択的に吸着することが確認できた。

Re の基礎的な吸着特性を利用して、MC をカラムに充填し、Re の破過特性、溶離特性および Re と Mo、Cr、Zr のクロマトグラフィー分離について検討した。破過特性については、S 字形の良好な破過曲線が得られた。溶離特性については、溶離剤として硝酸を使用することで Re を効率的に溶離することができた。逐次クロマトグラフィー分離では、0.5 M HNO₃ および 3 M HNO₃ 溶液を用いた結果、Re と Mo、Cr、Zr を完全に分離することに成功した。カラムの繰り返し使用性能を評価し、3 回繰り返し使用した場合でも高い吸着性を維持することを確認した。模擬高レベル放射性廃液において、Re の選択的な回収と酸性度の低下を同時に達成できることを確認した。

Tc の吸着特性に関しては、Tc は Re より吸着速度が大きく、吸着はほぼ 10 時間で平衡に達し、80% の高い吸着率を示した。Tc の分配係数は、硝酸または塩酸濃度 10⁻²~1 M において、10³ cm³/g 以上高い値が得られたことから、TOA-CaALG は Tc に対して優れた吸着性を有することが確認できた。また、28 成分系である模擬廃液(塩酸および硝酸系) から Tc を選択的に分離できることを見出した。溶離特性に関しては、Tc の溶離は 5 M および 7 M 硝酸により達成できた(Fig. 3)。以上の結果から、TOA-CaALG は Tc および Re の選択的分離・回収の吸着剤として有望であると考えられる。

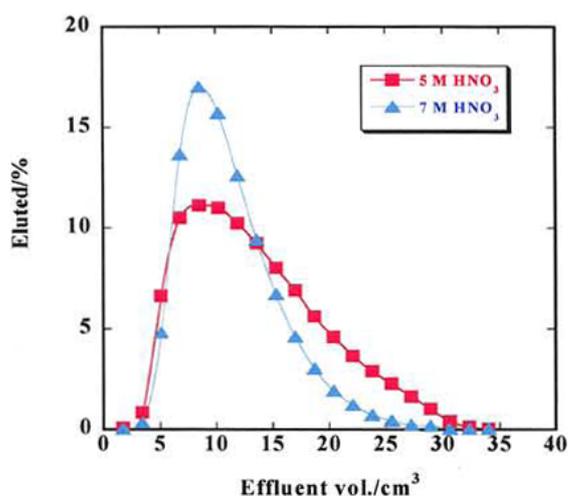


Fig. 3 TOA-CaALG 充填カラムにおける Tc の溶離特性

第5章 実高レベル放射性廃液からの Cs, Pd および Re の選択分離

本章では、高機能性ハイブリッドマイクロカプセル (AWP-CaALG、KCuFC-CaALG、TOA-CaALG) に対する実際の使用済み核燃料溶解液 (U, Pu を除去した後の廃液) 中の Cs、Pd および Re の吸着挙動を検討した。高速実験炉・常陽で照射した燃料を用いて、日本原子力研究開発機構大洗研究開発センター 照射燃料試験施設にて実験を実施し、実高レベル放射性廃液から Cs および Pd を選択的に吸着することに成功した。第2~4章より得られた基礎的な知見に基づいて、マイクロカプセルによる先進的核種分離・回収プロセスを提案した(Fig. 4)。本提案での核種分離手法は、各核種に高選択性を有するナノ分離剤を内包したハイブリッドマイクロカプセルを充填した連続的な吸着カラムで構成され、シンプルで高

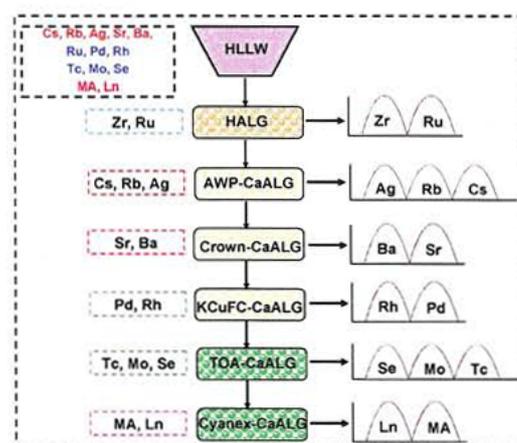


Fig. 4 マクロカプセルを用いた一貫精密分離システム概念図

選択的であり、さらに各カラムで逐次クロマトグラフィー分離を組み合わせた、コンパクトで一貫した高度分離プロセスである。対象核種は、高速増殖炉使用済燃料の再処理後に発生する廃液中に含まれる、超ウラン元素 (Am/Cm/Np/ランタノイド)、発熱元素 (Cs/Rb/Ag, Sr/Ba)、白金族元素 (Pd/Ru/Rh/Tc)、加水分解性核種などほとんど主要な核種を対象としている。本システムは核種の有効利用、核変換および単離技術の開発にも展開が可能であり、放射性廃棄物の高低減化に結びつくと期待される。

第6章 総括

本研究で調製したハイブリットマイクロカプセルを用いて、高レベル廃液からの発熱元素 (Cs)、白金族元素 (Pd) およびオキソ酸イオン (Tc, Re) の選択的分離に成功したことから、ハイブリットマイクロカプセルは核種分離に有効な吸着剤として期待できる。このバイオポリマーを用いたマイクロカプセル化の手法は、他の微結晶である無機イオン交換体および有機抽出剤にも応用が可能である。また、各種機能性材料を包括できるため、放射性廃液処理以外の分野でも高度分離が達成できるものと考えられる。今後、マイクロカプセルの応用としては、環境水から微量核種を選択的濃縮と環境放射能モニタリングの効率化、さらに環境負荷低減を目指した有害金属の選択的捕集の高度化への展開も期待できる。

論文審査結果の要旨

原子力のバックエンド分野における再処理・高レベル放射性廃液処理の高度化において、核種選択性に優れたイオン交換法を主体とするコンパクトな分離・回収技術の開発は重要な課題とされている。特に原子力レアメタルと呼ばれる発熱元素 (Cs)、白金族元素 (Pd) およびオキソ酸陰イオン (Tc, Re) の選択的分離・回収技術の開発は、先進的なりサイクルシステムの構築、有用核種の有効利用および廃棄物低減化に大きく寄与すると考えられる。核種の高度分離を達成するためには、選択的吸着剤の設計・合成、各核種に対する基礎的な吸着特性の解明、核種の精密分離・回収手法の開発について検討している。

本研究では、核種選択性に優れたハイブリッドマイクロカプセルを設計・合成し、発熱元素、白金族元素およびオキソサンイオンに対する基礎的な吸着特性の解明および評価を行った、また、コンパクトカラムによるクロマト分離を実施し、分離特性を解明するとともに、精密分離技術を確立した。さらに、実用化を見据えた模擬廃液および実高レベル廃液からの選択的分離・回収に成功し、マイクロカプセルによる先進的核種分離・回収プロセスを提案した。本論文は、その研究成果をまとめたもので全編6章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、高レベル廃液処理の初期工程で問題となる発熱元素 (Cs) に高選択性を有するヘテロポリ酸 (AWP) 内包マイクロカプセルを設計・合成し、その基礎的な分配特性を評価し、高濃度硝酸共存下 ($>3 \text{ M HNO}_3$) でも分配係数 (K_d , cm^3/g) は 10^5 以上であり、Rb との分離係数は 10^3 以上であることを見出した。充填カラムでの Cs の破過および溶離特性は良好であり、溶離剤としてアンモニウム塩溶液により Cs と Rb の分離度は 1.0 が達成された。本マイクロカプセルによる模擬廃液 (28成分系) からの Cs の吸着率も 90% 以上であることを見出し、Cs の選択的分離・回収の吸着剤として有望であることを見出した。

第3章では、高レベル廃液の中で希少元素として有用な白金族元素 (Pd) に高選択性を有する不溶性フェロシアン化物 (CuFC) 内包マイクロカプセルを設計・合成し、その基礎的な分配特性を評価し、高濃度硝酸共存下 ($>3 \text{ M HNO}_3$) でも分配係数 (K_d , cm^3/g) は 10^5 以上であり、Ru および Rh との分離係数は 25 以上であることを見出した。充填カラムによる Pd の破過および溶離特性は良好であり、溶離剤としてチオ尿素により溶離率 90% が達成できた。本マイクロカプセルによる模擬廃液からの Pd の吸着率も 70% 以上であることを見出し、Pd の選択的分離・回収用吸着剤として有望であることを見出した。

第4章では、種々の化学形態をとり処理工程で複雑な吸着挙動をするオキソ酸陰イオン (Tc, Re) の選択的分離挙動を、基礎的な分配挙動、カラム吸着特性および模擬廃液を用いて検討した。抽出剤はトリオクチルアミン (TOA) を内包したマイクロカプセルが有効で、逐次カラム分離で $0.5 \text{ M HNO}_3/3 \text{ M HNO}_3$ の通液で良好な分離が達成できた。マイクロカプセル内部の元素分布は、抽出相に Re, 担体相に Zr, および Ru の分配が見られた。Tc は 10^{-2} M から 1 M HNO_3 で高い吸着性を示し、 $5 - 7 \text{ M HNO}_3$ で 95% の溶離が達成された。

第5章では実高レベル放射性廃液からの、Cs, Pd および Re の選択的分離試験を実施した結果と考察である。Cs は AWP-MC により 99.4%, CuFC-MC により Pd は 98.6%, TOA-MC により Re は 97.3% の高い吸着率が得られた。他の核種の吸着も認められるが、逐次溶離で分離可能と考えられる。

第6章では、結論として、本論文から得られた成果について総括している

以上、本論文では、高レベル放射性廃液からの有用核種であるレアメタルの選択的分離・回収法について検討した。核種選択性に優れたハイブリッドマイクロカプセルを新規に設計・合成し、発熱元素、白金族元素およびオキソ酸イオンに対する基礎的な吸着特性の解明および評価を行った、また、コンパクトカラムによるクロマト分離を実施し、分離特性を解明するとともに、精密分離技術を確立した。さらに、実用化を見据えた模擬廃液および実高レベル廃液からの選択的分離・回収に成功した。高レベル放射性廃棄物処理の高度化の観点から、量子エネルギー工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。