

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 30 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2012

課題番号：20360417

研究課題名（和文）

ハイブリッドマイクロカプセルによる放射性核種の精密分離システムの開発

研究課題名（英文）

DEVELOPMENT OF PRECISE SEPARATION METHOD OF RADIOACTIVE NUCLIDES  
BY HYBRID MICROCAPSULES

研究代表者

三村 均（MIMURA HITOSHI）

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10091753

研究成果の概要（和文）：

高機能性マイクロカプセル（MC）による核種分離特性を評価し、コンパクトな精密分離プロセスを開発した。発熱元素（Cs, Sr）の分離には AMP-ALG（モリブドリン酸アンモニウム内包カルシウムアルギネート）およびクラウン内包 MC、白金族元素（Pd）の分離には不溶性フェロシアン化物内包 MC、Tc、Re および Mo の分離には抽出剤（MIDOA, TOA, LIX）内包 MC が有効であり、模擬廃液、実廃液への適用性が確認された。

研究成果の概要（英文）：

Nuclide separation properties by highly functional microcapsules were evaluated and compact precise separation process was developed. Microcapsules enclosing AMP, crown compound, insoluble ferrocyanides and extractants (MIDOA, TOA and LIX) were effective for the separation of Cs, Sr, Pd, Tc, Re, and Mo, respectively, and applicability to simulated and real wastes was confirmed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2009 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2010 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2012 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
総計	13,200,000	3,960,000	17,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：マイクロカプセル、アルギネート、精密分離、発熱元素、白金族元素、加水分解性核種、アクチノイド核種、クロマトグラフィ分離

## 1. 研究開始当初の背景

従来より、先進再処理システム開発のため、アクチノイド分離に関する選択性吸着剤の研究はなされてきたが、原子力レアメタル

（発熱元素、白金族元素、オキソ酸イオン）に対する選択性吸着剤の研究は乏しく、システム構築は複雑であった。使用済燃料中に含

まれるレアメタルおよび白金族元素などの希少元素を、新たな“国内鉱脈”と積極的に捉えたコンパクトな核種分離システムの構築が課題であった。

## 2. 研究の目的

放射性廃棄物処分的大幅な削減、核不拡散性の向上、有用元素（発熱元素、白金族元素等）の有効利用、分離システムのコンパクト化を目指し、高機能性マイクロカプセルによる有用元素の精密分離技術の確立により、経済性、効率性、社会的受容性を向上できる先進的な高度核種分離プロセスを構築する。さらに、核エネルギーで創生する希少元素を含む国内鉱脈と位置づけ、生成する希少元素（原子力レアメタル）の精密分離及び利用を推進することを目的とする。

## 3. 研究の方法

各核種に選択性を有するイオン交換体および抽出剤をアルギネートポリマー担体内包したマイクロカプセルを調製し、基礎的な分配特性、キャラクタリゼーション、カラム分離特性を、バッチおよびカラム吸着実験により評価した。単純系溶液、模擬廃液および使用済 MOX 燃料の実溶解液を用いて分離特性を評価し、高度核種分離システムを提案する。

## 4. 研究成果

ハイブリッドマイクロカプセルを用いた発熱元素および白金族元素・Tc・Re、加水分解性核種およびアクチノイド核種の精密分離・回収について検討し、以下の成果を得た。

### (1) Cs と Sr の精密分離・回収プロセス

#### ① 調製、キャラクタリゼーションおよび基礎的分配特性の評価

Cs に選択性の高い AMP-ALG（モリブドリン酸アンモニウム内包カルシウムアルギネート）マイクロカプセルを調製した。内部に均

一に AMP が包括固定可能であった。分配特性を評価し、分離係数として Cs/Rb は 10 以上、Cs/Sr は 1,000 以上の値を示した。この結果を基に、Cs と Rb のクロマト分離が達成された。また Mo とリン酸アンモニウムとの合成反応が容易に進行し、回収 Mo の有効利用が可能である。Sr に高選択性を有する疎水性クラウン化合物(D18C6)を、バイオポリマーにより包括固定化した高機能性マイクロカプセルも合成した。クラウン化合物のゲルポリマー内での分散は均一であり、Sr は内部まで吸着されることを確認した。分配特性を評価し、Sr の分配係数は  $100 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上が得られ高い Sr 吸着性を有することを確認した。マイクロカプセルカラムにより Sr を連続的に効率良く吸着分離でき、DTPA 溶離剤で効率良く回収できた。高純度分離した Cs, Sr は K-H ゼオライトに再吸着させ、安定なセラミックス固化体が作製でき、核種の有効利用が期待できる。

#### ② 模擬廃液および実廃液からの分配特性と精密分離回収

模擬高レベル廃液(28成分系, JAEA SW-11 E, SHLLW)を調製し、マイクロカプセル充填カラムによる選択的分離特性を評価し、さらに、実廃液を用いた精密分離試験を実施し、各核種の吸着率を測定・評価した。AMP-SG (D)の吸着特性を評価し、1時間以内に、Csの吸着率は99%以上と高い値を示した。AMP-SG (D)をSHLLWに浸漬前後のWDSスペクトルから、AMP-SG (D)の構成元素であるSi、Mo、P、Oの他に、Csのピークが存在することを確認した。ライン分析と面分析の結果から、MoとCsのピークが一致しており、CsはAMP-SG (D)内部のAMPへも吸着していることがわかった。CROWN-GAALGマイクロカプセルでは、Ba, Zr, P, Sn, Rbなどの吸着性が認められた。Sr吸着率は51.2%を示し、Crownの高い

Sr選択性が実証された。

模擬廃液 (SHLLW) での Cs 分配係数 ( $K_d$ ) は  $10^4 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上で、Cs/Rb の分離が可能であった。Sr の  $K_d$  は  $2.8 \times 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$  であった。実廃液を用いた場合では、Cs 吸着率は 96.9% と高い値を示し、耐放射線性も良好であった (表 1)。

表 1 実溶解液からのマイクロカプセルによる核種吸着率 (%)

No.	Adsorbent samples	$^{137}\text{Cs}$ -HLLW/ $\mu\text{g}$	$^{137}\text{Cs}$ -filtrate/ $\mu\text{g}$	Uptake/%
①	AMP-SG		0.26	95.9
②	AMP-CaALG		0.20	96.9
③	AWP-CaALG	6.39	0.04	99.4
④	KCuFC-CaALG		0.15	97.7
⑤	KNiFC-SG		0.11	98.3

## (2) 白金族元素 (PGMs)・Tc・Re の精密分離・回収プロセス

### ① 調製、キャラクタリゼーションおよび基礎的分配特性の評価

Pd に選択性の高い Cu 系不溶性フェロシアン化物内包型マイクロカプセル (KCuFC-CaALG) を調製し、Pd の分配特性を評価した。高濃度硝酸溶液中でも 1,000 以上の  $K_d$  値が得られた。Cyanex302 抽出剤内包型マイクロカプセルへの Pd の吸着性は pH 依存性があり、Ru はアルギネートゲルへの吸着性が強い。第三級アミン内包型マイクロカプセルを調製し、Re および Tc の分配特性を調べ、いずれも 1 M 硝酸共存下で 100 以上の  $K_d$  値を有し、5 M 硝酸で効率的な溶離が可能であった。他のオキソアニオンの吸着性は、Re, Tc より低く、これら核種からの相互分離は可能である。

### ② 模擬廃液および実廃液からの分配特性と精密分離回収

KCuFC-CaALG 充填カラムによる Pd の破過特

性は、Pd 破過曲線の立ち上がりは緩やかで、温度の上昇に伴い、破過特性はより向上した。溶離液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。SHLLW でも、KCuFC-CaALG は Pd を選択的に吸着し 96% の高い吸着率を示した。TOA マイクロカプセルでは、S 字形の良好な Re 破過曲線が得られ、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。MIDOA-HALG マイクロカプセルは、 $\text{ReO}_4^-$  の吸着性を有することを確認した。

Pd に選択性の高い KCuFC-MC および Re・Tc に高選択性を有する TOA-MC) および MIDOA-MC を設計・合成し、充填カラムとして模擬廃液、実廃液 (図 1) からの分離試験を実施した。Pd の溶離に、チオ尿素が有効であり、Re, Tc の溶離には高濃度硝酸溶液が有効であった。実廃液での CuFC-MC への Pd 吸着率は 98.6%、TOA-MC への Re および Mo の吸着率は 97.3%、85.9% であった。MC の耐放射線性は良好であり、構造破壊は認められなかった。

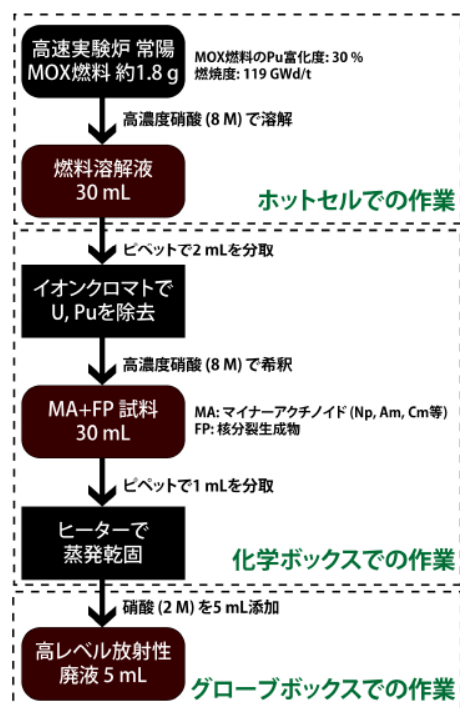


図 1 実溶解液の調製手順

### (3) 加水分解性核種 (Mo, Zr, Tc) の精密分

## 離・回収プロセス

### ① 調製、キャラクタリゼーションおよび基礎的分配特性の評価

Mo に選択性の高い LIX63-ALG (LIX63 抽出剤内包アルギネート, Ca 形, H 形) マイクロカプセル (MC) を調製した。内部に均一に LIX63 が包括固定可能であった。分配特性を評価し、0.1-5 M 硝酸共存下で Mo の  $K_d$  値が最も高く、Mo の分離係数 ( $\alpha$ ) として Mo/Cr は  $10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上の値を示した。Mo の吸着容量 (Ca 形, H 形) は 0.73 および 0.54 mmol/g であった。充填カラムでの Mo の破過は、通液速度の低下により向上し、5 M 硝酸で効率的に溶離できた。回収した Mo は、不溶性フェロシアン化カリウムと反応させ、不溶性沈殿にすると Cs および Pd 吸着能が発現し、廃棄物リサイクルが可能と考えられる。

### ② 模擬廃液および実廃液からの分配特性と精密分離回収

LIX63Ca-HALG を用いて、SHLLW からのバッチ吸着実験を行った。Mo(VI) 吸着率は 81.8%、Zr(IV) の吸着率も 74.2% と高い値を示した。MC の表面、断面、沈殿物の EDS スペクトルから Zr のピークが見られ、アルギネート相への Zr(IV) の吸着と沈殿が確認された。また、Ru(III) も同様にアルギネート相に吸着していると考えられる。

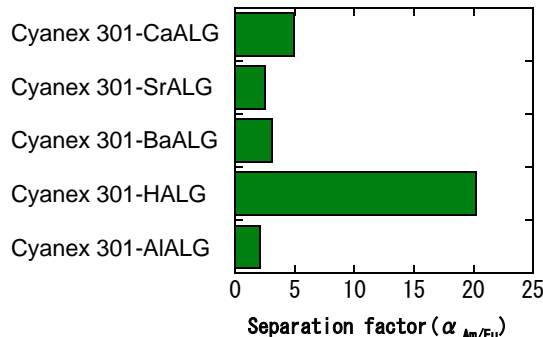
充填カラムを用いて模擬廃液、実廃液からの吸着分離特性を評価した。逐次クロマト分離により Mo の効率的な分離が達成され、実廃液からの Mo 吸着率は 99.9% 以上であった。カラム粒子には、Mo, Zr の沈殿生成が観察された。MC の耐放射線性は良好であり、構造破壊は認められなかった。

## (4) Am と Eu の精密分離・回収プロセス

### ① 調製、キャラクタリゼーションおよび基礎的分配特性の評価

Cyanex301 抽出剤を内包したマイクロカプセルを調製した。種々のアルギネート (CaALG, SrALG, BaALG, AlALG) またはアルギン酸 (HALG) ゲルで包括固定して調製した MC の Am と Eu の  $K_d$  を測定し、Am/Eu の分離係数を算出した。Am/Eu の  $\alpha$  値は 2.1~5.0 であるが、アルギン酸を使用した場合には 20 であり、最も高い分離性が得られた (図 2)。充填カラムに、予め Am と Eu を吸着させておき、次いで酸性度を低下させてグラジエント溶離を行った。pH 2 で Eu が 98.8% 溶離し、pH 1 で Am が 91.3% 溶離し、両核種のクロマトグラフィー分離が可能であった。今後、これら両核種に吸着性の低い担体を選択するとともに、担体をよりポーラスな多孔体とし、抽出剤の油滴を微小化することができれば、より効率的な相互分離ができると考えられる。

図 2 Cyanex301-MC の Am/Eu 分離係数



### (5) 耐放射線性と安全性の評価および物質収支解析

マイクロカプセル (MC) による精密分離システム開発で、工学的に課題となる耐放射線性と安全性の評価および物質収支解析を行ない、工学的成立性を評価した。

#### ① 安定性評価

MC の耐放射線性評価試験を、Co-60 照射施設 (東北大学、JAEA 高崎) で、 $4.38 \times 10^8 \text{ R}$

まで照射して実施した。表面観察、赤外吸収スペクトル変化およびバッチ吸着特性を調べ、 $10^7$ R 照射までは構造安定性・核種吸着性が保持されることを確認した。熱的には、アルギネート担体は  $190^{\circ}\text{C}$  以上で分解することから、 $100^{\circ}\text{C}$  程度までは構造が安定に機能し、高レベル廃液処理での高温カラム操作でも耐久性は保持されることが分かった。化学的には高硝酸濃度 ( $\sim 5\text{M}$ ) でも極めて安定であり、ゲル構造は水素結合架橋により保持されることを確認した。一方、高濃度 Na 塩およびアルカリ共存下では、膨潤傾向となり、構造安定性、吸着速度の低下が観察された。Cs 溶離液としてのアンモニウム塩溶液は、腐食性および化学的安定性の観点から、塩酸形および硝酸系よりも、炭酸系が好ましい。

## ②物質収支解析

本精密分離プロセス内での単位時間あたりの物質収支の試算を、ALG、AWP-MC、KCuFC-MC、抽出剤 (MIDOA、LIX63、TOA) 内包 MC カラムで実施した。分離後の溶離による単離操作においても、相互分離特性を向上でき、精密分離システムの各成分に対する回収率は、Ru 及び Te を除き 90% 以上となることが分かった。以上のことから、マイクロカプセルは、高レベル廃液中でも安定性を保持し、核種分離機能が保持され、コンパクトで効率的な分離システムの構築が可能であることが分かった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

①Toshiaki Sugimori, Yan Wu, Hitoshi Mimura, Yuichi Niibori, Yuji Sasaki, Adsorption Properties of Nuclear Rare Metals for Hybrid Microcapsules Enclosing MIDOA Extractant, Proc. of

International Conference of Ion Exchange 2010, 査読有, 1P A10, 2010 年

②Hitoshi Mimura, Takashi Sakakibara, Wu Yan, Yuichi Niibori, Shin-ichi Koyama, Takashi Ohnishi, Selective Uptake of Palladium from High-Level Liquid Wastes by Hybrid Microcapsules Enclosed with Insoluble Ferrocyanides, Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Conference on Environmental Remediation & Radioactive Waste Management ICEM2010, 査読有, ICEM2010-40103, 2010 年

[学会発表] (計 15 件)

①Hitoshi Mimura, Takuya Kawamura, Rana Syed Masud, Yuichi Niibori, Takashi Ohnishi, Hiroshi Ohbayashi, Shin-ichi Koyama, Hiroshi Sugai, Development of Selective Separation Method of Nuclear Rare Metals by Highly Functional Xerogels, New Energy Forum-2012, 2012年10月19日, 広州、中国  
②三村 均, ハイブリッドマイクロカプセルによる有用核種の選択的分離・回収, 第 58 回錯体化学討論会シンポジウム、依頼講演, 2008 年 9 月 20 日、金沢

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

三村 均 (MIMURA HITOSHI)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：10091753

### (2) 研究分担者

和久井 善人 (WAKUI YOSHITO)  
産業技術総合研究所・東北センター・主任研究員  
研究者番号：10358369

林 拓道 (HAYASHI HIROMICHI)  
産業技術総合研究所・東北センター・主任研究員  
研究者番号：20344228

佐藤 修彰 (SATO NOBUAKI)  
東北大学・多元物質科学研究所・准教授  
研究者番号：70154078

小山 真一 (KOYAMA SHINICHI)  
日本原子力研究開発機構・大洗研究開発  
センター・主任研究員  
研究者番号：70421782

新堀 雄一 (NIIBORI YUICHI)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：90180562

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号：