

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2011～2015

課題番号：23360423

研究課題名(和文) 大気圧非平衡プラズマと固体抽出剤を用いたハイブリッド核種分離法の研究開発

研究課題名(英文) Study on hybrid nuclide separation method by using solid-type extractants combined with atmospheric-pressure non-thermal plasma chemical conversion method.

研究代表者

鈴木 達也 (Suzuki, Tatsuya)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70323839

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：使用済み燃料中に含まれる種々の元素を分離することは高レベル廃棄物の減容の観点からも、有用元素利用の観点からも重要である。本研究開発では、固体抽出剤を用いた核種分離技術の開発を目的として、大気圧非平衡プラズマによる化学転換を応用した使用済み燃料溶解に関する基礎研究と新規固体抽出剤の開発と核種吸着・分離に関する基礎研究を行った。

研究成果の概要(英文)：Many kinds of elements are contained in the nuclear spent fuel. Some of them are valuable elements. Some of them constitute a limitation factor of the amount of high-level waste in vitrified waste and the emplacement area for high-level waste disposal. Thus, the separation of these elements is required. For the development of nuclide separation method from the spent fuel, the basic study on the atmospheric-pressure non-thermal plasma chemical conversion and the dissolution of spent fuel was carried out, novel solid-type extractants were developed and the nuclide separation using the developed extractants was investigated.

研究分野：原子力工学

キーワード：核燃料サイクル 使用済み燃料 核種分離 プラズマ化学 大気圧非平衡プラズマ 固体抽出剤 イオン交換

### 1. 研究開始当初の背景

核燃料サイクルで発生する使用済燃料中には、核分裂生成物として多種多彩な元素が存在し、また燃料であるウランが中性子を吸収した結果、超ウラン元素であるマイナーアクチノイドも存在する。それら多種多様な核種を個別に分離する技術の開発が近年求められてきている。即ち、高レベル廃棄物の減容化とガラス固化体の健全性の維持、また大量に含まれる白金族元素などの希少戦略物質の利用などの観点からである。高レベル廃棄物の減容化及びガラス固化体の健全性の維持は、早急に解決すべき課題の一つであり、マイナーアクチノイド、セシウム、ストロンチウムと言った熱を発生する元素、ガラス固化体の健全性を阻害する白金族元素等を分離することで大幅な減容化が実現できる。更には、これら元素は利用可能な元素であり、マイナーアクチノイドは高速炉では核燃料として、セシウムやストロンチウムは熱源あるいは放射線源として、白金族元素は触媒などで利用できる。これらの白金族元素は使用済燃料中では、鉱物資源よりも高濃度で含まれていることが知られている。また、希土類元素も大量に含まれているが、化学的に性質の似たマイナーアクチノイドとの分離が必要である。

### 2. 研究の目的

我々は、耐放射線性の強い樹脂であるピリジン樹脂を用いて様々な核種の分離を試み、分離に成功し、得られた実験データを基に、使用済燃料中に含まれる多種多様な元素の分離への応用を提案している [1-4]。しかしながら、また、有用元素の回収に全て対応しきれないと言いがたいのが実情であり、また、使用済み燃料を塩酸溶液に溶解するための技術についても課題が残っている。使用済み燃料の溶解は酸化による6価ウランへの転換が重要であり、酸素雰囲気加熱を行うボロキシデーションが有効な方法の一つである。より効率的で、穏やかな溶解法として、大気圧非平衡プラズマを用いた常温でのボロキシデーションによる化学転換法を提案している。また、より溶解に適した塩素化についても本法の適用を試みる。

分離技術に関しては、ピリジン樹脂のみならず、クラウンエーテル等の官能基を導入した新しい分離材の開発、最新の無機イオン交換体の導入などにより、より多様で効率の良い核種の分離技術の開発を目指す。

本研究の目的をまとめると、使用済燃料中に含まれる有用元素分離のために、塩酸溶液を基礎とした分離技術を提案し、その技術確立のため、大気圧非平衡プラズマによる化学転換を利用した溶解技術と新規固体抽出剤の開発に関する基礎研究を行うものである。

### 3. 研究の方法

#### (1) 大気圧非平衡プラズマを用いた化学転換技術

実験研究として、酸化試験と塩素化試験を行っている。酸化試験では、まず、市販されている減圧型のプラズマリアクター(ヤマト科学 PR-302)を用い、120Wで酸素プラズマを添加し、ボロキシデーションの確認を行った。続いて、平板電極型の大気圧非平衡プラズマ試験装置を試作し、実験を行った。実験装置を図1に示す。放電は7 kHz、1-1.5 kV程度の電圧が発生可能な高周波高圧交流電源装置を使用し、誘電体バリア放電で行った。この放電では放電を持続させるためヘリウムを用いており、そこに流量で1%の酸素を加えて行った。また、塩素化試験では四塩化炭素をヘリウムとともに流してプラズマを作り出している。プラズマを点火直後の基板温度は57℃であり、ほぼ常温に保たれていることを確認した。プラズマの発光は分光器(日本分光 CT-50C)で分光を行っている。酸素プラズマではOラジカル、四塩化炭素ではClラジカル、Cl<sup>+</sup>ラジカルに加えCラジカル、C<sup>+</sup>ラジカルも観測している。

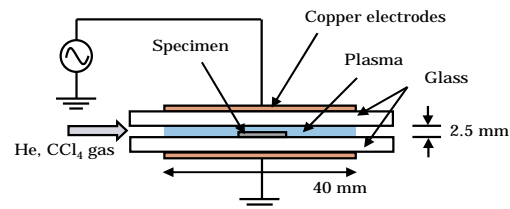


図1 大気圧非平衡プラズマ試験装置

#### (2) 固体吸着剤を用いた核種分離研究

固体抽出剤として、空孔径等異なるクラウンエーテルを樹脂化したクラウンエーテル樹脂、ピリジン官能基とするピリジン樹脂、ベンズイミダゾール官能基とするイミダゾール樹脂を合成したものを併用する共に無機イオン交換体の造粒法についても検討をした。吸着特性については、目的とする元素を含む溶液に固体抽出剤を加えて振盪させて溶液中の元素濃度の変化から固体抽出剤の吸着特性を評価するバッチ法と固体抽出剤をカラムに充填して溶液を送液してその保持量から吸着特性を評価するカラム法を併用して固体吸着剤の特性を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 大気圧非平衡プラズマを用いた化学転換技術

プラズマリアクターを用いた酸化試験ではUO<sub>2</sub>ペレットを用いて実施し、8時間プラズマ中に置くことにより、粉末状のU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>を得ることができプラズマを用いてボロキシデーションが可能であることを示した。続いて本試験で得た粉末状U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>を用いて塩酸への溶解試験を行った。塩酸への溶解速度は溶液温度が低いと速くなく、8mol/Lの塩酸で1時間程

度で溶解させるためには 80 まで温度を上げる必要がある。溶解を促進させるために酸化剤として過酸化水素の添加を行うと劇的に溶解速度が向上することを確認した(図2)。この方法では2mol/Lの塩酸で40 と言う比較的穏やかな条件で溶解が可能である。大気圧非平衡プラズマによる酸化試験はウランの模擬物質である  $WO_2$  ペレットを用い、プラズマ照射試験により  $WO_3$  が生じることを確認した。ただ、完全な転換にはいたっておらず、更なる装置の改良が必要と考えている。

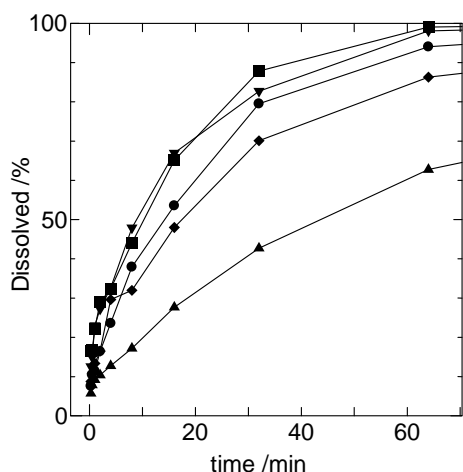


図2  $U_3O_8$  粉末の塩酸溶液への溶解。過酸化水素添加効果。塩酸濃度 2 mol/L, 過酸化水素濃度 :0.015N, : 0.075N, :0.15N, :0.75N, : 1.5N.

次に塩素化反応では  $CeO_2$  ペレットを用いた試験を行った。四塩化炭素/He 混合プラズマを照射した試料を超純水に浸して Ce の溶解率で評価している。なお、 $CeO_2$  は化学的に極めて安定であり、 $CeO_2$  を浸した超純水を分析しても Ce を観測することはできていない。つまり、プラズマ処理を行っていない  $CeO_2$  は超純水に溶解しないことを確認している。

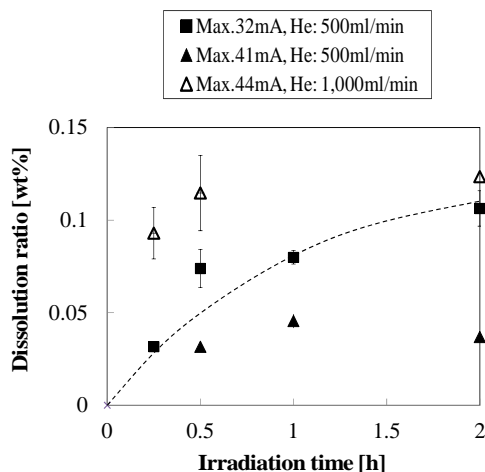


図3  $CeO_2$  ペレットの塩素化後溶解試験。四塩化炭素の流量は 40mL/min で一定。

図3は He の混合比、プラズマの条件を変化させて実験を行った結果を示す。塩素化処理により溶解が可能であることが確認できて

いる。なお、プラズマの条件により溶解率は異なるのは、プラズマ放電の形状(モード)が変わるなどしてラジカル発生量が変化することによる。

## (2) 固体吸着剤を用いた核種分離研究 大環状化合物による核種分離

大環状化合物として4種類のクラウンエーテル(benzo-15-crown-5, benzo-18-crown-6, dibenzo-18-crown-6, dibenzo-21-crown-7)が各々高分子の主鎖に化学結合した固体抽出剤(以下、各々B15C5樹脂, B18C6樹脂, DB18C6樹脂, DB21C7樹脂)計4種類を合成し、塩酸系と硝酸系における各種金属イオンの吸着挙動をバッチ法およびカラム法で実測した。B18C6樹脂の硝酸系および塩酸系での分配係数  $K_d$  を図4, 5に各々示す。吸着性金属イオンの  $K_d$  は概ね、硝酸系では硝酸濃度依存性が小さいのに対し、塩酸系では塩酸濃度の増加とともに増大している。他の樹脂でも同様な傾向が認められた。

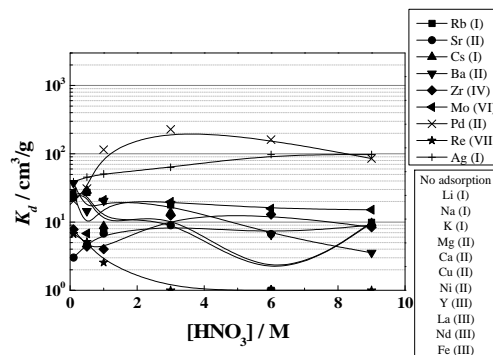


図4 B18C6樹脂の金属イオン吸着における硝酸濃度依存性(25°C, 24h)

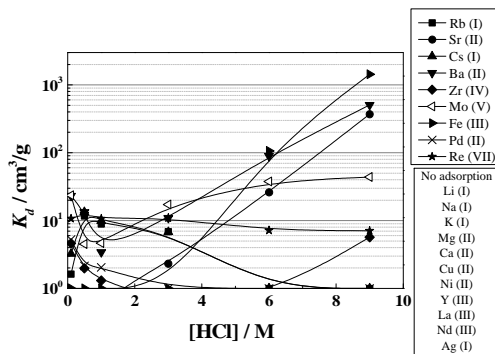


図5 B18C6樹脂の金属イオン吸着における塩酸濃度依存性(25°C, 24h)

4種類の樹脂のクラウンエーテルの空孔径、空孔径に近いイオン径を有する金属イオン、および実際に吸着した金属イオンの一覧を表1に示す。硝酸系では空孔径によらずPd(II)とAg(I)が吸着している。これより、硝酸系における金属イオンの吸着にはエーテル環の寄与が小さいことが示唆される。一方、塩酸系では、空孔径より小さいFe(III)やZr(IV)が吸着している。またサイズが一致しているBa(II)も吸着した。即ち、今回検討

した樹脂を用いてこれら金属イオンを他から分離可能であることが明らかとなった。なお Ba(II)は、図 5 から予想される傾向と異なり、一度吸着すると塩酸濃度を下げても溶離が困難であり、キレート剤の使用により溶離した。また金属イオンにより樹脂への吸着速度が異なるものがあり、カラムによる吸着性金属イオン同士の相互分離の可能性も示された。

表 1 クラウンエーテルの空孔径と吸着した金属イオンとの関係

Crown ether resin	Pore size(Å)	Fitted metal ion	Adsorbed metal ion
B15C5	1.7 - 2.2	Ca(II), Pd(II)	HNO <sub>3</sub> : Pd(II), (Ag(I))
			HCl : Ba(II), Sr(II), Fe(III), Zr(IV)
B18C6	2.6 - 3.2	Rb(I), Ba(II), K(I)	HNO <sub>3</sub> : Pd(II), Ag(I)
			HCl : Ba(II), Sr(II), Fe(III), Zr(IV)
DB18C6	2.6 - 3.2	Rb(I), Ba(II), K(I)	HNO <sub>3</sub> : Pd(II), Ag(I)
			HCl : Ba(II), (Sr(II)), Fe(III), Zr(IV)
DB21C7	3.4 - 4.3	Cs(I)	HNO <sub>3</sub> : Pd(II), Ag(I)
			HCl : Ba(II), Sr(II), Fe(III), Zr(IV)

クラウンエーテル樹脂の放射線環境下での使用を想定し、硝酸系および塩酸系で線照射試験を行った。その結果、硝酸系では照射前に吸着した金属イオンに対する  $K_d$  値が比較的低線量の照射でも減少すると共に、低酸濃度領域で種々の金属イオンに対する  $K_d$  値が増加した。これは、照射によりエーテル環が開環し、カルボキシル基等の解離性基が生成したためと推察される。これに対し塩酸系では、照射済樹脂の吸着挙動に大きな変化は観察されなかった。このことから、クラウンエーテル樹脂は塩酸系での耐放射線性に優れていることが示唆された。

#### その他の固体吸着剤の試験

使用済み燃料中に含まれるマイナーアクチノイドの分離と回収について検討した。ネプツニウムは溶液中で複数の価数で存在することが知られているが、4~6 価の価数を調整した溶液を用いてピリジン樹脂への分配係数を求めた。その結果、分配係数の大小はあるものの価数によらず塩酸濃度が高いときには強く吸着することを確認した。これはウランやプルトニウムと同じ傾向であり、このことから、ピリジン樹脂を用いることにより、ウラン、プルトニウムと共にネプツニウムを回収できることを示唆した。

マイナーアクチノイドのアメリシウムとキュリウムとの相互分離についても検討を行い、イミダゾール樹脂で硝酸-メタノール混合溶液を用いて分離可能であることを確認した。また、希土類元素のイミダゾール樹脂への吸着特性と共に評価した。その結果を図 6 に示す。その結果は希土類元素であるかアクチノイドであるかによらずイオン半径に依存することを確認した。

また、無機吸着剤の造粒法についても検討を行い、微粉末状の無機吸着剤を多孔質アク

リルに担持させる方法を開発している。現状では、まだ担持量が少ないが、改良によりカラム法への適用可能性を見出している。

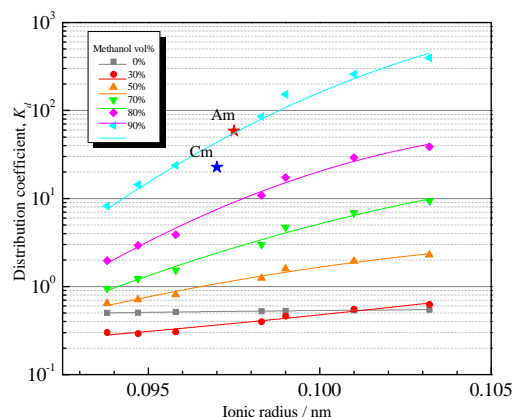


図 6 希土類元素とアメリシウム、キュリウムの分配係数

#### <引用文献>

- [1] T. Suzuki, et al. J. Radioanal. Nucl. Chem. 255(2003)581.
- [2] T. Suzuki, et al. J. Radioanal. Nucl. Chem.272(2007)257.
- [3] T. Suzuki, et al. Prog. Nucl. Energy 50(2008)456-461.
- [4] T. Suzuki, et al. J. Radioanal. Nucl. Chem. 282(2009)641.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

Yu Tachibana, Tatsuya Suzuki, Tomoo Yamamura, Adsorption Behavior of Neptunium Ions on Pyridine-type Resin in Hydrochloric Acid Solutions, Journal of Ion Exchange, 査読有 Vol.25, No.4, 2014, pp.228-233.

DOI: 10.5182/jaie.25.228

Yusuke Tomobuchi, Yu Tachibana, Masao Nomura, Tatsuya Suzuki, Effect of alcohols on separation behavior of rare earth elements using benzimidazole-type anion-exchange resin in nitric acid solutions, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 査読有, Vol.303, No.2, 2015, pp.1425-1428.

DOI 10.1007/s10967-014-3509-z

Masanobu Nogami, Tomohiro Haratani, Yu Tachibana, Toshitaka Kaneshiki, Masao Nomura, Tatsuya Suzuki, Absorptivity of various metal ions onto benzo-18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6 resins, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 査読有, Vol.303, No.2, 2015, pp.1549-1553.

DOI 10.1007/s10967-014-3555-6



Toru Kitagaki, Tatsuya Suzuki, Toshitaka Kaneshiki, Masao Nomura, Application of atmospheric-pressure non-thermal plasma to chlorination of hardly soluble materials, Progress in Nuclear Energy, 査読有 Vol. 82, 2015, pp.122-125

DOI:10.1016/j.pnucene.2014.07.039

Toru Kitagaki, Toshitaka Kaneshiki, Masao Nomura, Tatsuya Suzuki, Uranium separation from a simulant fuel debris solution using a benzimidazole-type anion exchange resin, Journal of Nuclear Science and Technology, 査読有, Mar 11 2016 online

DOI:10.1080/00223131.2016.1150219

〔学会発表〕(計 23 件)

鈴木達也、金敷利隆、野村雅夫、フェロシアン化物含有吸着剤を用いた汚染海水からのセシウムの除去,第 55 回放射化学討論会 2011 年 9 月、長野市

原谷朋宏、川嶋直哉、野上雅伸、鈴木達也、野村雅夫、金敷利隆、Dibenzo-21-crown-7 樹脂の各種金属イオンに対する吸着特性、日本原子力学会「2012 年春の年会」、2012 年 3 月福井市北垣徹、鈴木達也、大気圧非平衡プラズマを用いた難溶性核燃料の可溶化処理に関する基礎研究、日本原子力学会「2012 年秋の大会」2012 年 9 月東広島市

Toru Kitagaki, Tatsuya Suzuki, Chloridization of hardly-soluble Nuclear Fuel Materials Using Non-Thermal Atmospheric-Pressure Plasma for Reprocessing, 11th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology and 25th Symposium on Plasma Science for Materials, 2012. Oct. Kyoto, Japan

友淵佑亮、立花優、野村雅夫、鈴木達也、硝酸/アルコール混合系における多孔質ベンゾイミダゾール型陰イオン交換樹脂を用いた希土類元素の相互分離、第 56 回放射化学討論会、2012 年 10 月、東京原谷朋宏、野上雅伸、野村雅夫、金敷利隆、鈴木達也、Benzo および Dibenzo-18-crown-6 樹脂の塩酸および硝酸系における金属イオン吸着特性、第 56 回放射化学討論会、2012 年 10 月、東京

友淵佑亮、立花優、野村雅夫、鈴木達也、ベンゾイミダゾール型陰イオン交換樹脂を用いた希土類元素の相互分離、日本原子力学会 第 8 回再処理・リサイクル部会セミナー、2012 年 8 月、東京

Tatsuya Suzuki, Yu Tachibana, Shin-ichi Koyama, Reprocessing System with Nuclide Separation based on Chromatography in Hydrochloric Acid

Solution, Global 2013: International Nuclear Fuel Cycle Conference, 2013, Sep., Salt Lake City, Utah, USA.

Masaobu Nogami, Tomohiro Haratani, Yu Tachibana, Toshitaka Kaneshiki, Masao Nomura, Tatsuya Suzuki, Adsorptivity of Various Metal Ions onto Benzo-18-crown-6 and Dibenzo-18-crown-6 resins, 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry, 2013, Sep., Kanazawa, Japan

Yusuke Tomobuchi, Yu Tachibana, Masao Nomura, Tatsuya Suzuki, Effect of alcohols on separation behavior of rare earth elements using benzimidazole-type anion-exchange resin in nitric acid solutions, 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry, 2013, Sep., Kanazawa, Japan

Yu Tachibana, Yuki Yamazaki, Yusuke Tomobuchi, Tatsuya Suzuki, Tomoo Yamamura, Adsorption Behavior of Neptunium Ions on Pyridine-type Resin in Hydrochloric Acid Solutions, 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry, 2013, Sep., Kanazawa, Japan

野上雅伸、原谷朋宏、野村雅夫、金敷利隆、立花優、鈴木達也、Benzo および Dibenzo-18-crown-6 樹脂による金属イオンのクロマト分離挙動、第 29 回日本イオン交換研究発表会、2013, Oct., Sendai, Japan

Toru Kitagaki, Tatsuya Suzuki, Toshitaka Kaneshiki, Masao Nomura, Application of Atomospheric-pressure Non-thermal Plasma to Chlorination for Hardly-Soluble Materials, 4th International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems, 2013, Nov., Tokyo Japan

Tatsuya Suzuki, Yu Tachibana, Tomoo Yamamura, Masanobu Nogami, Shin-ichi Koyama, Current Status of Reprocessing Process using Pyridine Resin in Hydrochloric Acid Solution, 2nd China-Japan Academic Symposium on Nuclear Fuel Cycle, 2013, Nov., Shanghai, China

Yusuke Tomobuchi, Yu Tachibana, Masao Nomura, Tatsuya Suzuki, Jun-ichi Katakura, Study on Mutual Separation of Minor Actinides using by benzimidazole-type Anion-Exchange Resin in Alcoholic Nitric Acid Solutions, 3rd International GIGAKU Conference in Nagaoka, 2014, Jun., Nagaoka, Japan

Yu Tachibana, Yuki Yamazaki, Tatsuya Suzuki, Tomoo Yamamura, Adsorption

Behavior of Neptunium Ions on Pyridine-Type Resin in Hydrochloric Acid Solutions, 6th International Conference of Ion Exchange, 2014, Nov., Ginowan, Japan

Masanobu Nogami, Tomohiro Haratani, Yu Tachibana, Toshitaka Kaneshiki, Masao Nomura, Tatsuya Suzuki, Adsorptivity of Various Metal Ions onto Benzo-15-crown-5 and Dibenzo-21-crown-7 resins, 6th International Conference of Ion Exchange, 2014, Nov., Ginowan, Japan

Tetruhiro Nishida, Shinya Tajima, Tomohiro Haratani, Masanobu Nogami, Nobuhiro Sato, Yu Tachibana, Tatsuya Suzuki, Adsorptivity of Various Metal Ions onto Benzo-18-crown-6 and Dibenzo-18-crown-6 resins, 6th International Conference of Ion Exchange, 2014, Nov., Ginowan, Japan  
Tatsuya Suzuki, Yu Tachibana, Tomoo Yamamura, Nuclide Separation using Actinide Facility at Oarai Center, International Symposium on Utilization of Research Reactors for Material Studies, 2014, Dec., Sendai, Japan

T. Suzuki, Y. Tachibana, Y. Tomobuchi, J. Katakura, T. Yamamura, Separation of Americium and Curium by using Anion Exchange Resin supported in High Porous Silica Beads in Alcoholic Nitric Acid System, Global 2015: International Nuclear Fuel Cycle Conference, 2015, Sep., Paris, France.

21 Tsuyoshi Tai, Tatsuya Suzuki, Yu Tachibana, Development of Inorganic Ion Exchanger Immobilized by Organic Support and Its Application to Radiochemical Separation, 4th International GIGAKU Conference in Nagaoka, 2015, Jun., Nagaoka, Japan

22 田井毅、立花優、鈴木達也、多孔質 PMMA を担体とするアンチモン酸吸着体の吸着特性, 第 31 回日本イオン交換研究発表会 2015 年 10 月野々市市

23 Tatsuya Suzuki, Yu Tachibana, Yasuhiro Sakate, Nguyen An Son, Lanh Dang, Removal of Cesium by Heteropolyacid Salts from Radioactive Waste in HCl System 9th International Conference on Nuclear Radiochemistry, 2016 Aug., Helsinki, Finland

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 難溶解性物質の可溶化処理方法および溶解方法

発明者: 鈴木達也、北垣徹、大岡靖典

権利者: 国立大学法人長岡技術科学大学、原子燃料工業株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2012-226864

出願年月日: 2012 年 10 月 12 日

国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鈴木 達也 (SUZUKI, Tatsuya)

長岡技術科学大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 7 0 3 2 3 8 3 9

### (2) 研究分担者

野上 雅伸 (NOGAMI, Masanobu)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号: 5 0 4 1 5 8 6 6

野村 雅夫 (NOMURA, Masao)

東京工業大学・原子炉工学研究所・助教

研究者番号: 6 0 1 0 0 9 9 7

### (3) 連携研究者

新井 剛 (ARAI, Tsuyoshi)

芝浦工業大学・工学部・准教授

研究者番号: 6 0 4 1 5 8 6 7

小山 真一 (KOYAMA, Shin-ichi)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・

大洗研究開発センター・副主任研究員

研究者番号: 7 0 4 2 1 7 8 2

逢坂 正彦 (OHSAKA, Masahiko)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・

大洗研究開発センター・研究員

研究者番号: 1 0 4 2 4 7 1

### (4) 研究協力者

立花 優 (TACHIBANA, Yu)

長岡技術科学大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 4 0 6 3 4 9 2 8

佐藤 信浩 (SATO, Nobuhiro)

京都大学・原子炉実験所・助教

研究者番号: 1 0 3 0 3 9 1 8

北垣 徹 (KITAGAKI, Toru)

山崎 祐希 (YAMASAKI, Yuki)

友淵 佑亮 (TOMOBUCHI, Yusuke)

金敷 利隆 (KANESHIKI, Toshitaka)

原谷 朋宏 (HARATANI, Tomohiro)

西田 哲大 (NISHIDA, Tetsuhiro)

田島 慎也 (TAJIMA, Shinya)

石井 亮多 (ISHII, Ryota)

坂本 久典 (SAKAMOTO, Hisanori)