

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	次世代再処理を目指した架橋ピロリドン誘導体による核燃料物質選択的沈殿法の開発
Title(English)	Development of Nuclear Fuel Materials Selective Precipitation Method with Double-headed pyrrolidone Derivative for Advanced Reprocessing of Spent Nuclear Fuels
著者(和文)	風間裕行
Author(English)	Hiroyuki Kazama
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11989号, 授与年月日:2021年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鷹尾 康一郎,竹下 健二,加藤 之貴,塚原 剛彦,吉田 克己
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11989号, Conferred date:2021/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 原子核工学	系 コース	申請学位(専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of (工学)
学生氏名： Student's Name	風間 裕行		指導教員(主)： Academic Supervisor(main) 鷹尾 康一郎
			指導教員(副)： Academic Supervisor(sub)

要旨(和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「次世代再処理を目指した架橋ピロリドン誘導体による核燃料物質選択的沈殿法の開発」と題し、6章より構成されている。

第1章では、本研究の背景として、軽水炉や高速炉を用いた原子力システムにおける核燃料サイクルの意義および重要性に触れ、現行再処理技術を概説した。そして今後選択され得る様々な核燃料サイクルシナリオに柔軟に対応可能な簡易かつ汎用性の高い次世代再処理技術基盤確立の必要性を述べた。また、硝酸水溶液に含まれるアクチノイド6価(アクチニルイオン, AnO_2^{2+})の結晶性沈殿が選択的に得られるピロリドン誘導体を用いた沈殿法に基づく再処理に着目し、当該手法の利点および解決すべき課題を指摘した。この知見に基づき、新規 AnO_2^{2+} 沈殿剤としての架橋ピロリドン誘導体(DHNRP)の分子設計概念を提案し、本研究の目的を述べた。

第2章では、新規化合物である DHNRP の合成および同定を行うことで、その合成経路を確立することを目的とした。さらに、得られた DHNRP の疎水性や溶解性の観点から、その基礎物性を解明することもまた目的とした。DHNRP の合成の結果、計 12 種類の DHNRP を総収率 30~62%で得ることに成功し、その合成経路を確立した。続いて、疎水性および溶解性の観点からこれら DHNRP の基礎物性を明らかにした。DHNRP の 1-オクタノール/水分配係数($\log P_{ow}$)を求めることにより、それらの疎水性を評価した。その結果、期待通り多くの DHNRP は既存の 2-ピロリドン誘導体(NRP)よりも低い疎水性を示すことが明らかとなった。また、DHNRP の硝酸水溶液への溶解性を評価したところ、ほとんど溶解しないものも一部あったものの、その他については 10^{-1} ~ 10^1 M 台であったことから十分な溶解性を示すことが判明した。また、一部の DHNRP については硝酸水溶液から再結晶すると、水素結合ポリマー形成により構築された無水プロトン付加物を与えることが明らかとなった。

第3章では、DHNRP を含む硝酸ウラニル錯体の合成と同定を行うとともに、得られた硝酸ウラニル錯体の溶解度を評価することで、その構造特性および溶解特性の知見を得ることを目的とした。DHNRP を含む硝酸ウラニル錯体の合成の結果、計 8 種類の硝酸ウラニル錯体は、期待通り trans-型のエカトリアル面を持つ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 部位が DHNRP に架橋されることにより 1 次元鎖配位高分子を形成した $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DHNRP})]_n$ が生成されることが明らかとなった。得られた $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DHNRP})]_n$ の溶解度は、 10^{-4} ~ 10^{-1} M という幅広いオーダーに分布しており、この内、 10^{-4} ~ 10^{-3} M という値は従来用いられてきた沈殿剤では到達し得なかった低い溶解度である。 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DHNRP})]_n$ の溶解性を制御する因子を検討したところ、DHNRP の疎水性はもはや支配的な因子ではないことが明らかとなった。さらに「1. 結晶中におけるパッキング効率が低い」、「2. 硝酸ウラニル錯体の対称性が高い」、「3. 配位子の対称性がより高い(C_{2h})」という因子が $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DHNRP})]_n$ の溶解性に関与することを見出した。

第4章では、硝酸水溶液中に含まれる An^{4+} の DHNRP 添加による沈殿挙動を解明することを目的とした。先行研究において、使用済み核燃料模擬溶解液中でアクチノイド4価(An^{4+} , $\text{An} = \text{U}, \text{Pu}$)と疎水性の高いピロリドン誘導体(NRP)との反応によりろ過性の著しく劣るオイル状化合物を生成することが大きな課題であった。この知見に基づき、本研究で開発した架橋ピロリドン誘導体(DHNRP)と An^{4+} ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$)の反応について検討した。その結果、いずれの DHNRP を用いた場合にもオイル状化合物の生成は確認されなかった。一方、架橋部位としてシクロヘキシル基をもつ DHNRP を用いた場合、 Th^{4+} , U^{4+} いずれについてもそれぞれ結晶性化合物の析出が確認された。ここで得られた各結晶性化合物について同定を行ったところ($\text{HDHNRP})_2[\text{An}(\text{NO}_3)_6]$ ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$)であることが判明した。また、各($\text{HDHNRP})_2[\text{An}(\text{NO}_3)_6]$ の 3 M 硝酸水溶液中における溶解度を検討したところ 10^{-3} M のオーダーであることが判明し、DHNRP の適用により使用済み核燃料再処理における An^{4+} の高効率沈殿回収が可能であることを予期せずして見出した。

第5章では、DHNRP を用いた簡易かつ汎用性のある新規再処理プロセスの提案を目的とした。この目的の達成のために、使用済み核燃料再処理を想定した条件下での UO_2^{2+} および Th^{4+} に対する沈殿試験を行った。ここでは、2章から4章で得られた錯体化学および溶解性に関する各種知見に基づき、1,4-シクロヘキシル基、1,2-シクロヘキシル基、 π -ブチレン基および π -キシリレン基を架橋部位として持つ DHNRP を採用した。 UO_2^{2+} 沈殿率の硝酸濃度依存性を検討したところ、硝酸濃度の増加に伴って沈殿率が増加する傾向を確認した。また、使用済みトリウム燃料の溶解時に添加される F^- , Al^{3+} は UO_2^{2+} 沈殿挙動にほとんど影響しないことを明らかにした。 UO_2^{2+} と Th^{4+} の混合液に各種 DHNRP を加えたところ、DHNRP の適切な選択により【 UO_2^{2+} の選択的沈殿回収と Th^{4+} の液相保持】もしくは【 UO_2^{2+} と Th^{4+} の共沈回収】が可能となる見通しを得た。更に、DHNRP を用いて使用済み核燃料溶解液に含まれ得る核分裂生成物模擬元素に対する沈殿試験を行ったところ、すべての模擬元素が沈殿を生成しないことを確認した。

以上の知見に基づき、本研究では次世代再処理技術として DHNRP を用いた「核燃料物質選択的沈殿法 (NUclear fuel MAterials selective Precipitation, NUMAP 法)」の基本原理を確立することに成功し、U-Pu 高速炉サイクルおよび Th-U 高速炉サイクルを想定した使用済み核燃料再処理プロセスを提案した。

第 6 章では、各章によって得られた結果を総括し、本論文の結論とした。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 原子核工学	系 コース
学生氏名： Student's Name	風間 裕行	

申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	鷹尾 康一朗	
指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Nuclear fuel recycling is one of promising options to resolve current issues arising from energy security and nuclear wastes. Spent nuclear fuel has chemically been treated to extract fissile materials in most commercial reprocessing plants. In contrast, this method still has several safety and security concerns arising from use of large amounts of organic solvents and potential isolation of highly purified plutonium. Furthermore, advanced reprocessing should require enough space to explore applicability for thorium-uranium based nuclear fuel cycle. In order to overcome such challenges, simple and versatile reprocessing are being required for the future. On the basis of such viewpoints, nuclear fuel materials selective precipitation method with novel precipitants of diamide building blocks are proposed in this study. This thesis is made up of 6 chapters.

Ch. 1 introduces the background of this thesis. The significance of closed nuclear fuel cycle associated with world energy situation and general reprocessing methods are described. Furthermore, molecular concept of double-headed pyrrolidone derivative (DHNRP) designed for efficient recovery of Actinides(VI) from HNO_3 (aq) has been proposed towards advanced reprocessing.

Ch.2 discusses syntheses and characterizations of DHNRPs. The accessibility of DHNRPs has been successfully demonstrated by preparation of 12 kinds of compounds which follows the novel molecular design concept.

Ch.3 takes up syntheses and characterizations of uranyl nitrate complexes with DHNRPs. The sparingly soluble UO_2^{2+} has been attained by forming 1-D chain coordination polymer chain of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ units with DHNRPs as expected.

Ch.4 focusses on syntheses and characterization of actinide(IV) complexes with DHNRPs. As the results of precipitation test for An^{4+} ($\text{M} = \text{U}, \text{Th}$), DHNRPs bearing arbitrary bridging moiety did not allow formation of any deposits of tetravalent actinides. In contrast, another DHNRPs bearing 1,4/1,2-cyclohexylene bridging moiety afforded sparing soluble crystalline precipitates.

Ch.5 discusses precipitation behavior for nuclear fuel materials (UO_2^{2+} , Th^{4+}) and simulated fission products. It is revealed that separation/co-precipitation of UO_2^{2+} from/with these tetravalent actinides can be achieved by employing appropriate DHNRPs. Based on these findings, nuclear fuel materials selective precipitation method towards advanced reprocessing has been proposed.

Ch.6 summarizes all results and discussions.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).