

## 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 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2009～2012

課題番号：21246143

研究課題名（和文）

有機化学合成用廃ウラン触媒に適合する廃棄物処理および廃棄体の研究

研究課題名（英文）

Study on treatment and disposal form for used uranium catalyst for organic synthesis

研究代表者

榎田 洋一 (ENOKIDA YOUICHI)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：40168795

研究成果の概要（和文）：アクリルニトリルは数十年間にわたってUとSbを含む触媒で合成されてきた，この廃触媒は放射性廃棄物であり合理的処分が必要である．しかし，Uは長半減期で化学毒性と放射性毒性のために浅地中への直接処分が難しく，Sbの化学毒性も考慮を要する．従って，触媒担体からUとSbを除染した後，触媒担体を利用してガラス固化する方法を提案した．目標はシリカ担体の細孔から高収率でUとSbを回収することと浅地中処分に適切な最終廃棄体とすることであった．成果として，ホウケイ酸ガラスの相分離を利用する方法とSbを塩化揮発した後にUを回収する方法を考案できた．実触媒に対する実証実験を行い，Uに対して99.3%以上，Sbに対して97%以上の回収率での除染を確認できた．また，最終廃棄体であるガラス固化体試料について，脱イオン水による浸出試験を実施した結果，浸出液濃度は誘導結合プラズマ発光分光法の検出限界以下である0.1ppm以下とできた．

研究成果の概要（英文）：For several decades, catalysts containing depleted U and Sb as a composite oxide were used for organic synthesis of acrylonitrile, and the spent catalysts are stored securely as uranium waste in Japan. A safe and economical disposal should be performed in the future. Unfortunately, however, uranium isotopes have long half lives to decay, and chemical and radioactive toxicities of several daughter nuclides are too significant to dispose directly in a shallow land. We should take account of chemical toxicity of antimony, too. Then we are proposing a method of decontaminating uranium and antimony and vitrifying the spent catalysts into a glass matrix by making use of the SiO<sub>2</sub> supports of the catalyst. The goals of our study are recoveries of uranium and antimony with high yields from the tiny pores in sub-microns in diameter of SiO<sub>2</sub> supports of the catalysts, and conditioning into a proper waste form for the shallow land disposal. In order to achieve these goals, treatment of the catalysts utilizing phase segregation phenomena of borosilicate glass was proposed and experimentally tested in a laboratory scale using a real specimen of the catalyst. The recovery yields achieved by the experiments were greater than 99.3% for uranium and 97.0% for antimony, and concentrations of uranium and antimony leached with de-ionized water for the final vitrified solids were below the detection limits by inductively coupled plasma spectrometer, 0.1 mg dm<sup>-3</sup>.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	13,600,000	4,080,000	17,680,000
2010年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2011年度	9,000,000	2,700,000	11,700,000
2012年度	2,000,000	600,000	2,600,000
総計	30,700,000	9,210,000	39,910,000

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：原子力化学工学，ウラン廃棄物，超臨界流体抽出，ガラス固化，アンチモン，塩化揮発

## 1. 研究開始当初の背景

アクリルニトリルは工業化学における樹脂合成のための中間物質として欠くことのできない有機化合物であり，プロピレンのアンモオキシデーションで合成されてきている。この合成には金属酸化物触媒の利用が必須であり，1969年に専門学術雑誌にウラン(U)とアンチモン(Sb)の複合酸化物触媒の有効性が報告されて以来，国内外において，多くの化学メーカーがこのUとSbを主成分とする触媒を使用してアクリルニトリルの製造を行ってきた。

この触媒は主として米国で製造され，劣化ウランを約15重量%含有するものであったが，世界的により高性能な触媒が開発された結果として，現在では使用されていない。実際に，日本の主要化学メーカーは使用廃止届けを所管庁に提出し，廃触媒はそれぞれの事業所で保管廃棄されている。これらの使用済みウラン触媒の保管量は，国内の大手化学メーカー4社の工場内で合計200トン以上に及んでいるものの，今後の処理や処分についての法的および技術的な取り扱いについて目処が立っていないのが実情であった。

海外では，ウラン精錬事業を利用した処理や一般産業廃棄物としての処分が実際に行われているが，我が国におけるウラン廃棄物の処理処分に関する社会的，学術的な検討は緒についたばかりであり，使命を終えたウラン触媒の処理処分の検討については，国会や原子力委員会での審議ならびに新聞報道で一時的に採り上げられたこともあったが，処理処分に関する技術開発や法整備の検討は，これまでほとんど行われてきていない。このため，応募者(研究代表者)が部会長として2007年に取り纏めた「RI・研究所等廃棄物作業部会報告書」においても，採り上げられておらず，保管量の大きさと原子力産業以外での保管廃棄の実態を考慮すれば，社会的，技術的検討が喫緊に必要な状況となっている。

海外でこれまで行われてきている有価物としての精錬事業へのいわゆる山元還元処理や一般産業廃棄物としての処分については，我が国におけるウラン精錬事業や放射性廃棄物と一般産業廃棄物の処分の現状を考えると期待することはできず，現在及び近い将来の我が国の国情に合致した使用済みウラン触媒の処理方法の開発とウラン廃棄物処分に合理的に合致した廃棄体の作製方法

の開発が必要であると結論できる。

このアクリルニトリル合成用のウラン触媒はUとSbの複合酸化物が多孔質シリカビーズに担持されたものであり，例えば硝酸水溶液でシリカビーズの細孔中に保持された金属酸化物を溶解・除去することができないことが処理方法の開発を難しくしている技術的な背景がある。この事実は，これまでの公開されている知見でいえば，ウラン廃棄物のうちのスラッジ類に対して酸浸出法が無効であった理由として，1ミクロン以下の細孔には硝酸のような液体が入り込みにくく，また，仮にウラン化合物が溶解されたとしても，その後，その溶解液を細孔から除去しにくいことが最近報告されたことと同様の理由によると思われる。このため，液体に代わる除染媒体の利用が必要であり，具体的には気体のフッ素や塩化水素の利用によるUのフッ化物化，塩化物化または超臨界流体抽出の適用が学術的な必然性を有してくる。ここでは，特に，これらの点に着目した研究を行うものである。

## 2. 研究の目的

研究期間である平成21～24年度の4年の研究期間内で以下の点を学術的に明らかにするとともに，研究期間終了後には，民間企業に基礎技術を移転して，実際の使用済みウラン触媒の処理および廃棄体の製造を社会的に実施可能な状況を実現することを目的とした。

①米国触媒販売会社が販売した実際のウラン触媒を対象として元素分析およびX線回折によって，UとSbを含む複合酸化物の組成と構造について，処理を行う上で必要な情報を明らかにするとともに，走査型電子顕微鏡とX線エネルギー分散法(EDX)を用いて担体である多孔性シリカビーズへのウラン複合酸化物の付着状況を明確化し，この状況を再現する模擬試料の作製を実施することにより，ウラン触媒の特性評価および模擬試料作製方法の具体的手順を明らかにする。

②実際のウラン触媒および作製した模擬試料に対して，硝酸水溶液による浸出実験を行い，浸出前後でのシリカビーズ細孔中の複合酸化物の走査型電子顕微鏡による観察及び元素分布解析により，従来の酸浸出・溶解法

では使用済みウラン触媒の前処理が困難であることの機序（＝メカニズムの説明）を明確化する。

③二次放射性廃棄物発生を極力抑制できる処理方法としての超臨界流体抽出法と組み合わせることに適した前処理方法を提案して原理実証する。

④③で実証した前処理方法と二次放射性廃棄物発生を極力抑制できる処理方法としての超臨界流体抽出法とを組み合わせ、総合的なウラン除去効率を実験で明らかにする。

⑤Uを除去した後の廃触媒の最終廃棄体として適切な形態を提案し、その安全生実証試験を小規模ながらも実施する。

### 3. 研究の方法

①まず初めに、実際のウラン触媒を入手し、4年間の研究計画で必要となる特性評価をX線回折等により行った。また、公開文献に基づき、模擬ウラン触媒の作製を実現して研究基盤を確立すべく模擬触媒の試作と特性評価、酸侵出試験を実施した。

②酸侵出法や超臨界二酸化炭素抽出法と整合性のある前処理方法を広範な文献調査と研究代表者と研究分担者の定期的なブレン・ストーミングにより複数考案し、模擬触媒及び実触媒に対しての適用性を確認するため、ピーカ規模試験を実施した。

③②で考案した複数の前処理方法と酸侵出法および超臨界二酸化炭素抽出法を組み合わせる総合的なSbおよびUの除去性を総括除去率として確定する実験を行った。特に、塩化水素によるSbの塩化揮発を利用する方法については、反応機序を明確にするため、反応系の熱力学的検討、反応速度の測定、生成物の同定等も実施した。

④処理後の最終廃棄体としては、閉じ込め性能が高く、担体材料を無駄なく主成分とすることができるホウケイ酸ガラスを選択し、実触媒を総合的に処理した後の試料を用いて実際のガラス固化体（ビーズ状）を作製して米国PNLの提唱したMCC-3法に準拠してSb及びUの純水による浸出試験を実施した。

⑤④までの研究方法の結果得られた業績について、権威ある国際、または米国の専門学会で報告するとともに、各国からの会議参加者のうちで、同一の技術課題に造詣の深い研究者と個別に議論を行い、各国での廃ウラン触媒の処理方法、処分方法およびこれらの実

績と問題点について調査研究を実施した。また、国内においてもインターネット媒体や原子力学会での発表などを利用した情報発信を積極的に行った結果、問い合わせのあった民間企業の技術者と積極的に今後の技術利用の道筋について技術相談を実施した。

### 4. 研究成果

①U廃触媒の処理が困難であった理由が、UとSbの極めて安定な複合酸化物が担持されているためであることを実触媒のX線回折と実触媒作成方法と同様の合成過程の生成物の同定およびその酸侵出性試験結果によって明らかとした。

②①の知見を活かして実験研究を追加した結果、放射性物質、国際規制物資として取り扱いに制限のある元素であるUの代用として、ネオジウム（Nd）を用いても安定で耐酸侵出性の高い複合酸化物を合成できることを実証し、Uの使用量を抑制しながら関連する広範な実験研究を可能とする基盤を構築できた。

③④超臨界二酸化炭素抽出法と組み合わせるべきUとSbあるいは模擬試料であるNdとSbの複合酸化物を分解するための前処理方法として、「③ホウケイ酸ガラスの分相現象を利用する方法」と「④塩化水素ガスとの反応により複合酸化物を分解するとともにSbを揮発除去し、Uは酸溶解の容易な高酸化状態にする」という2つの方法を考案し、それぞれの方法について小規模ながら実触媒を用いた原理実証試験を実施した。

この結果、Sbの除去率はいずれも97%、酸侵出法との組み合わせでもUの除去率については前者が99.88%、後者が実験誤差の範囲で100%にできることを確認できた。

⑤③及び④で検討した2つの前処理方法に応じてそれぞれ1200℃での処理後試料の再溶解および、ナトリウム酸化物と酸化ホウ素を加えて溶解・均一化した後、室温で急冷してホウケイ酸ガラスとしてガラス固化体を作製することに成功した。

さらに、それぞれのガラス固化試料を粉碎後、米国PNLのMCC-3法に準じてUとSbの浸出率測定を行った結果、浸出液の濃度は両方の元素ともにICP発光分光法の検出限界である0.2ppm以下であることが確認された。

水道水中Sb、U濃度についての現行目標値とされる0.002ppm以下を確保できるかについては測定方法の改善を含めて今後の課題であるが、作製されたガラス固化体からの残留SbおよびUの耐浸出性については、十分の可能性があると考えられる。

⑥研究成果の国際会議発表時に行った各国の状況調査によると、我が国と同様規模に匹敵するアクリルニトリル生産規模を有する韓国に於いても廃ウラン触媒の処理・処分の技術開発が国立研究機関で模索されていること、米国において海外からの廃ウラン触媒を輸入して低レベル放射性廃棄物処分場に処分した実績に対する反対運動があったことが判明し、さらに、本科研費成果の公開に応じて国内の商社を通じて東欧圏での処理プラント建設計画の立案に係る技術問い合わせを受けたこともあり、今後は本科研費で得た技術成果を国際協力も視野に入れて活かしていく道筋を模索することが重要と思われる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

①K. Sawada, Y. Enokida: "Chlorination of Antimony and Its Volatilization Treatment for Waste Antimony-Uranium Composite Oxide Catalyst," Proceedings in Radiochemistry - A Supplement to Radiochimica Acta, 1, 査読有, 97-100, 2011.

② Y. Enokida, K. Sawada, H. Sugai: "Decontamination of uranium and antimony from the spent catalyst for the Sohio acrylonitrile process," Proceedings of Decommissioning, Decontamination & Reutilization 2010, 査読有, 77-78, 2010.

③Y. Enokida, K. Sawada, T. Yamada, H. Sugai: Decontamination of uranium and antimony from the spent catalyst for acrylonitrile synthesis by utilizing phase segregation of borosilicate glass, Proceedings of the Waste Management Symposia 2010, CD-ROM 38F, 査読有, 2010.

[学会発表] (計4件)

①K. Sawada, D. Hirabayashi, Y. Enokida: Reaction of Antimony-Uranium Composite Oxide in the Chlorination Treatment of Waste Catalyst, 廃棄物管理シンポジア 2013, 一般ポスター発表, 米国 Arizona 州 Phoenix 市会議場, 2月26日(2013).

②Y. Enokida, K. Sawada, T. Yamada, H. Sugai: Decontamination of uranium and antimony from the spent catalyst for acrylonitrile synthesis by utilizing phase segregation of borosilicate glass, 廃棄物管理シンポジア, 一般ポスター発表, 米国 Arizona 州 Phoenix 市会議場, 3月8日(2010).

③K. Sawada, Y. Enokida: Chlorination of

Antimony and Its Volatilization Treatment for Waste Antimony-Uranium Composite Oxide Catalyst, 放射化学国際会議 APSORC 09, 一般ポスター発表, 米国 California 州 Napa 市会議場, 米国11月30日(2009).

④Y. Enokida, T. Yamada, K. Uruga, K. Sawada: Treatment and vitrification of spent catalyst for organic synthesis containing uranium and antimony, The R' 09 Twin World Congress, 一般ポスター発表, 9月15日, 愛知県名古屋市名古屋大学(2009).

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: ウラン・アンチモン複合酸化物を含む触媒からのウランの回収を容易にする方法

発明者: 榎田洋一, 澤田佳代他1名

権利者: 名古屋大学, (株)スリー・アール

種類: 特許

番号: 特願 2009-253466

出願年月日: 2009年10月14日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.exrespo.provost.nagoya-u.ac.jp/research/dat/029sawada/sawada.pdf>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

榎田 洋一 (ENOKIDA YOUICHI)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 40168795

(2) 研究分担者

澤田 佳代 (SAWADA KAYO)

名古屋大学・エクトピア科学研究所・准教授

研究者番号: 90372531

(2009~2010年度)

(3) 連携研究者

なし