

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06031

研究課題名(和文) 高レベル放射性廃棄物からのエネルギー創生 準国産Ru資源の開発とエネルギー利用

研究課題名(英文) Energy generation from high-level radioactive waste - development of semi-domestic ruthenium resource and its utilization -

研究代表者

伊藤 辰也 (ITO, Tatsuya)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：20757653

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：高レベル放射性廃液中に豊富に含まれているルテニウムを始めとする有用元素は分離・回収による資源化が期待される。他方、ルテニウム錯体は色素増感太陽電池の色素として重要である。本研究では、まず、新規のルテニウム分離・回収スキームの構築を試み、白金族元素に親和性の高い硫黄含有ジアミド抽出剤を含浸した多孔性シリカ担持型吸着材とヒドロキシオキシム担持吸着材を用いることでこれを達成した。また、回収したルテニウムを用いた色素増感太陽電池用色素の合成を試み、利用可能な色素の合成に成功した。これらのことから、廃棄物を用いたエネルギー創生の可能性を明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：Ruthenium, one of the useful elements contained in high-level liquid waste (HLLW), was expected to be converted into resource by separation and recovery. On the other hand, ruthenium complexes were important materials as dye for dye-sensitized solar cell. In this study, a new separation and recovery process of ruthenium from HLLW constructed by using novel sulfur-containing diamide and hydroxyl oxime extractant-impregnated macroporous silica-based adsorbents. In addition, an available dye for dye-sensitized solar cell was synthesized from the recovered ruthenium. These results indicated the possibility of effective reuse of HLLW for energy generation.

研究分野：原子力化学

キーワード：廃棄物処理 廃棄物再資源化 高レベル放射性廃液 太陽電池

1. 研究開始当初の背景

現在、原子燃料サイクル中で排出される高レベル廃液 (HLLW) は一括してガラス固化体に加工し、安定した地下深部の地層中へ処分する方法が有望であるとされているが、核種または元素ごとに分別し、それぞれの特性に合わせた処理法、処分法または利用法を適用することで廃棄物低減、長期リスク低減及び環境負荷軽減が達成可能になると考えられる。特に、ルテニウム (Ru) を始めとする有用元素が豊富に含まれていることから、分離・回収による廃棄物の資源化が期待される。他方、Ru の錯体は近年盛んに研究されている色素増感太陽電池 (DSC) において高効率化のために重要な物質となっており、量産化の際には Ru 資源の確保が必要になると考えられる。

HLLW 中からの白金族元素の分離に関しては、硫黄含有ジアミド型抽出剤を多孔性シリカ/ポリマー複合担体 ($\text{SiO}_2\text{-P}$) に含浸担持した多孔性シリカ担持型吸着材を用いた抽出クロマトグラフ法によって分離可能であることを見出ししており、これの応用・発展により高効率な白金族元素及び Ru の分離が可能になると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、多孔性シリカ担持型吸着材を用いる抽出クロマトグラフ法を応用して、新規多孔性シリカ担持型吸着材を用いる HLLW からの Ru 分離・回収プロセスの構築、回収 Ru を DSC 用錯体へ転換するための合成法の開発、合成した錯体を用いた DSC の評価の 3 つの項目について研究開発を行うことで、廃棄物を用いたエネルギー創生の可能性を明らかにし、その方法を実証することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 白金族元素に親和性の高い硫黄含有ジアミド誘導体を新たに合成して $\text{SiO}_2\text{-P}$ に含浸担持した吸着材を調整し、熱分解挙動、化学的安定性などの基礎特性評価、バッチ吸着法による硝酸濃度依存性や接触時間依存性等の吸着特性評価、カラム法による分離特性評価を行う。得られた分離曲線をもとに、Ru の分離スキームを構築する。

(2) カラム分離試験等で得られた回収 Ru を HLLW から回収した Ru の模擬物質として、DSC での利用例が多いビピリジン系錯体の合成を行う。合成した錯体は紫外可視吸光スペクトル等を取得し、同定を行う。

(3) 標準的な導電性ガラス、二酸化チタン焼結膜、ヨウ素含有溶液及び色素から構成される DSC セルを作成する。このとき、色素として模擬回収 Ru から合成した錯体と市販の DSC 用色素 (Ru 錯体) を用いて性能を比較する。

4. 研究成果

(1) HLLW 条件で Ru を分離・回収するため、新たな多孔性シリカ担持型吸着材の開発を行った。硫黄含有ジアミド誘導体として N,N,N',N' -テトラ-*n*-ヘキシル-3,6-ジチアオクタンジアミド (THDTODA) を合成し、トリオクチルアミン (TOA) と共に $\text{SiO}_2\text{-P}$ に含浸担持して新規吸着材 (THDTODA-TOA)/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ を調整した。また、硫黄含有ジアミド誘導体である N,N' -メチル- N,N' -*n*-ヘキシルチオジグリコールアミド (Crea) と TOA を担持した (Crea-TOA)/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ と、Pd に対し選択性の高い 5,8-ジエチル-7-ヒドロキシ-6-ドデカノンオキシム (*anti* 異性体のみ) (DEHDO) と改質剤である 1-ドデカノール (Dodec) を用いた (DEHDO+Dodec)/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ も調整した。

バッチ吸着試験では、これらの吸着材と Ru, (III) Rh(III), Pd(II), Zr(IV), Mo(VI), La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Gd(III), Re(VII)を含む硝酸水溶液（模擬廃液）を接触させて吸着挙動を取得した。(THDTODA-TOA)/SiO₂-P 及び (Crea-TOA)/SiO₂-P は HLLW 条件において Pd(II)の吸着選択性が特に高く、次いで Ru(III), Re(VII), Mo(VI), Zr(IV), Rh(III)を吸着することが判明した。また、Pd(II)及び Re(VII)の吸着速度は 30 分以内に平衡に達する早いものであったが、Ru(III)及び Rh(III)は非常に遅かった。温度依存性の結果から Ru(III)及び Rh(III)の吸着は吸熱反応であることが明らかとなったため、温度上昇によって吸着速度が改善されると予想された。一方、(DEHDO+Dodec)/SiO₂-P は HLLW 条件において Pd(II), Zr(IV), Mo(VI)及び Re(VII)を吸着し、1 時間程度で平衡に達することが判明した。

カラム分離試験ではそれぞれの吸着材充填カラムを用いて模擬廃液中に含まれている金属イオンの分離挙動を取得した。(THDTODA-TOA)/SiO₂-P を用いた場合、チオジグリコールアミド系抽出剤担持吸着材に見られた Ru(III)及び Rh(III)の遅い吸着速度に起因した初期の流出が抑えられることが判明した。即ち、ジチアオクタンジアミド系抽出剤を用いることで Ru(III)及び Rh(III)の動的な吸着性能が向上したと言える。しかし、吸着した Ru(III)の溶離はチオ尿素やチオジグリコール酸を用いても困難であることが判明した。このことから、Ru(III)を吸着分離する場合には(THDTODA-TOA)/SiO₂-P が有効であるが、回収も行う場合にはチオ尿素で溶離が可能な(Crea-TOA)/SiO₂-P の方が有利であると考えられた。また、(DEHDO+Dodec)/SiO₂-P を用いた場合、Ru(III)及び Rh(III)は吸着せずに流出し、次いで Re(VII)が洗浄液である硝酸水溶液によって洗い出された。吸着した Pd(II)はチオ尿素-硝酸水溶液、Zr(IV)はシュウ酸水溶液によってそれぞれ分離・回収が

可能であった。

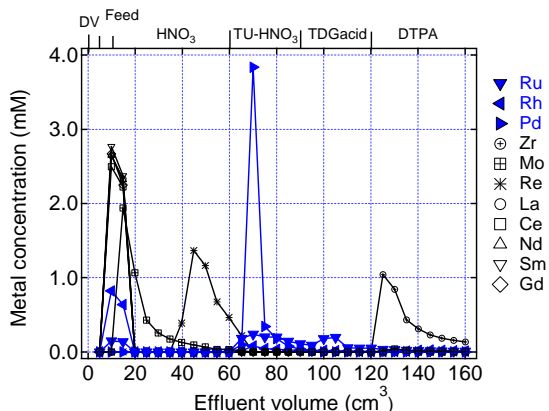


図 1. (THDTODA-TOA)/SiO₂-P カラムによる模擬廃液の分離

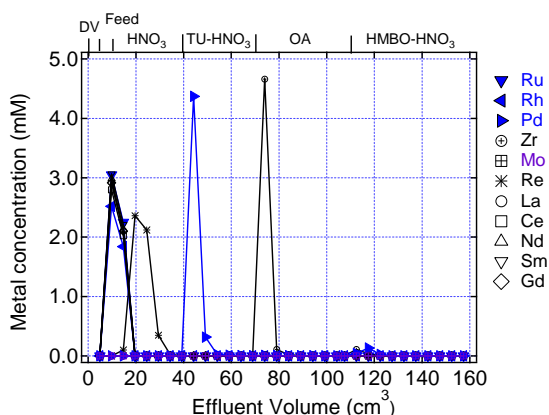


図 2. (DEHDO+Dodec)/SiO₂-P カラムによる模擬廃液の分離

これらのことから、HLLW 中から Ru を分離・回収するために、まず (DEHDO+Dodec)/SiO₂-P によって Ru と同時に溶離される Pd を除去し、次いで(Crea-TOA)/SiO₂-P によって Ru を分離・回収するというスキームを考案した。

(2) 回収 Ru を DSC 用錯体へ転換するため、(DEHDO+Dodec)/SiO₂-P カラムによって Pd(II), Zr(IV)及び Mo(VI)を除去した模擬廃液を (Crea-TOA)/SiO₂-P カラムに供給して Ru(III)を分離・回収し、これを出発物質として Ru 錯体（本研究では *cis*-ビス(イソチオシアナート)ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート)ルテニウム、いわゆる N3 Dye)

の合成を試みた。回収 Ru は溶離液であるチオ尿素-硝酸水溶液中に存在しているため、まず蒸発乾固を行い、これをジメチルホルムアミド (DMF) 中へ溶解させた。残渣や不純物が凝集するため、数日間放置してからろ過を行い、配位子である 2,2'-ビピリジン-4,4'-ジカルボン酸及びチオシアン酸カリウムと混合し、窒素バブリングを行いながら 8 時間還流を行った。合成後の溶液は茶色をしており、市販の N3 Dye とは異なっていた。当然、紫外可視吸収スペクトルも異なっていた。これは回収 Ru 溶液中のチオ尿素や硝酸が影響したものだと考えられた。

(3) 合成した錯体を用いた DSC の評価を行うため、合成した錯体、市販の N3 dye 及び回収 Ru 溶液を色素として DSC セルを組み立てた。二酸化チタン焼結膜は二酸化チタン粉末、非イオン界面活性剤、アセチルアセトン、硝酸、及び純水を混合したペーストを導電性ガラス上にスキージ法で塗布し、450 で焼結させた。これを色素含有 DMF 中に浸漬させ、色素の吸着を行った。対極には白金を蒸着させた導電性ガラスを用い、ヨウ素電解液を注入して DSC セルとした。それぞれの色素を用いた DSC セルの電極間の電位差を光源下で測定したところ、N3 Dye は当然電位差が発生したが、合成した色素でも同程度の電位差が発生した。しかし、回収 Ru 溶液乾固物では全く電位差が生じなかった。このことから、回収 Ru から合成した色素はチオ尿素と硝酸が含まれているため N3 Dye と異なる色素であるが、DSC 用色素として利用可能であると明らかになった。

以上のように、HLLW からの Ru 分離・回収スキームを構築し、回収 Ru を用いて DSC に利用可能な色素の合成に成功したことから、廃棄物を用いたエネルギー創生の可能性を示すことができた。

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] なし

[学会発表] (計 6 件)

伊藤 辰也, 金 聖潤, 長野 宣道, 人見 啓太朗, 高レベル放射性廃液中からのルテニウムの選択的分離・回収及びその利用 (2) 硫黄含有アミド酸型抽出剤担持吸着材の吸着特性, 日本原子力学会「2017 年春の年会」, 2017 年 3 月 27-29 日, 東海大学 湘南キャンパス, 神奈川県平塚市.

伊藤 辰也, 金 聖潤, 長野 宣道, 人見 啓太朗, 含浸吸着材を用いた高レベル放射性廃液中からの白金族元素の分離・回収とその利用, 日本原子力学会・東北支部「第 40 回研究交流会」, 2016 年 12 月 12 日, 東北大学 金属材料研究所, 宮城県仙台市.

Tatsuya ITO, Seong-Yun KIM, Nobumichi NAGANO, Keitaro HITOMI, Separation and Recovery of Ruthenium from HLLW using a Novel (THDTODA-TOA)/SiO₂-P Adsorbent, Asian Nuclear Prospects 2016 (ANUP2016), Oct. 24-27, 2016, Tohoku Univ. Centennial Hall, Kawauchi Hagi Hall, Sendai, Japan.

伊藤 辰也, 金 聖潤, 長野 宣道, 人見 啓太朗, 高レベル放射性廃液中からの白金族元素及びモリブデンの選択的分離, 日本原子力学会「2016 年秋の大会」, 2016 年 9 月 7-9 日, 久留米シティプラザ, 福岡県久留米市.

伊藤 辰也, 金 聖潤, 長野 宣道, 人見 啓太朗, 石井 慶造, 高レベル放射性廃液中からのルテニウムの選択的分離・回収及びその利用 (1) 硫黄含有ジアミド担持吸着材による分離特性, 日本原子力学会「2016 年春の年会」, 2016 年 3 月 26-28 日, 東北大学 川内キャンパス, 宮城県仙台市.

伊藤 辰也, 金 聖潤, 長野 宣道, 人見 啓太朗, 石井 慶造, 硫黄含有ジアミド担持型

吸着材を用いた高レベル放射性廃液からの白金族元素の分離, 2015 年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会, 2015 年 10 月 23-24 日, 金沢工業大学 扇が丘キャンパス, 石川県野々市市.

〔図書〕 なし

〔産業財産権〕
出願状況 なし

取得状況 なし

〔その他〕 なし

6 . 研究組織

(1)研究代表者

伊藤 辰也 (ITO, Tatsuya)
東北大学・工学研究科・助教
研究者番号 : 20757653

(2)研究協力者

金 聖潤 (KIM, Seong-Yun)
東北大学・工学研究科・准教授
研究者番号 : 50574357