

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14907

研究課題名(和文) 準国産Pd資源を用いた機能材料の創製による高レベル放射性廃液の利用技術開発

研究課題名(英文) Development of utilization technology for high-level liquid waste by producing functional materials using semi-domestic Pd resources

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：高レベル放射性廃液中に含まれているパラジウムを始めとした有用金属は分離・回収による資源化が期待される。他方、パラジウムは触媒としての需要が高く、回収した放射性パラジウムを含めた有効利用の方法の一つとしては、隔離環境にある水素再結合触媒が考えられる。本研究では、硫黄含有アミドやヒドロキシオキシム、トリアミン四酢酸などを担持または化学修飾した吸着材を用いて高レベル放射性廃液条件からのパラジウムの分離・回収プロセスを検討した。また、回収したパラジウムに対し、放射線のエネルギーを利用した触媒合成法の適用を試み、その可能性を明らかにするとともに、水素消費性から触媒性能の発現の有無を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子力発電(核燃料サイクル)から排出される高レベル放射性廃棄物中には有用な希少元素であるパラジウムが含まれている。パラジウムは自動車用などの触媒材料として非常に重要であり、その供給を海外に依存している我が国にとって、国内の資源開発やリサイクルは重要な課題である。よって、高レベル放射性廃液からパラジウムを回収し、さらに触媒へ加工することが可能ならば、廃棄物の資源化が達成され、資源セキュリティの向上に一役買うことができる。そのために、吸着材を用いた新たなパラジウムの選択的分離・回収方法を開発し、放射線のエネルギーも利用したこれまでにない触媒製造法を検討した結果、その実現可能性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Palladium, one of the useful metals contained in high-level liquid waste (HLLW), is expected to be converted into resource by separation and recovery. On the other hand, demand for palladium as a catalyst is high. So, a catalyst such as a hydrogen recombination catalyst is considered to be one of the favorable way to use the recovered palladium including radioactive nuclide.

In this study, a new separation and recovery process of palladium from HLLW condition was investigated by using sulfur-containing amide, hydroxyl oxime and triaminetetraacetic acid impregnated and chemically modified adsorbents. In addition, we attempted to apply the catalyst synthesis method using the energy of radiation to the recovered palladium, and then the applicability of the method was clarified. Moreover, it was confirmed from the hydrogen consumption whether or not the function as a catalyst was exhibited.

研究分野：原子力化学

キーワード：バックエンド 高レベル放射性廃棄液 廃棄物資源化 パラジウム 白金族元素 放射線化学

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

原子燃料サイクルは原子力エネルギー資源の有効利用において非常に重要であるが、排出される高レベル放射性廃液(HLLW)の量と毒性をいかに低減させ、処分の負荷軽減を図るかがサイクルの将来を左右する喫緊の課題となっている。我が国では現在、HLLWは一括ガラス固化-地層処分の方針であるが、核種または元素ごとに分別し、各々の特性に合わせた処理、処分または利用の方法を適用することで処分の負荷軽減さらには資源化が達成可能になる[1,2]。中でも、比較的生成量の多い白金族元素(PGMs)は、触媒(自動車排ガス用など)などとしての需要が大きく、供給を輸入に依存している我が国にとって非常に重要である[3]。一方、PGMsはHLLWのガラス固化において、均質性や製造時の操作に悪影響を及ぼすことが知られている。これらの点からHLLW中からPGMsを分離回収することは意義深いものであると言える。

HLLWから回収したパラジウム(Pd)は準国産資源として非常に有用であるものの、放射性的¹⁰⁷Pdを含んでおり、利用には同位体分離や希釈などの前処理が必要になると考えられる。しかし、一般市民から隔離された場所での利用にはその必要がないと考えられ、その1つに水素爆発対策として電力各社が原子炉に導入している水素再結合触媒が考えられる。よって、HLLW由来のPdを原子力施設用の触媒に利用することで、Pdの輸入依存度を低減するだけでなく、原子力由来の材料で原子力の安全性を高めることができるため非常に合理的であると考えられる。さらに、その触媒も放射線化学的手法によって調製することでHLLWの含有希少資源から放出エネルギーに至るまで、総合的な利用が可能になると考えられる[4]。

2. 研究の目的

HLLW中からのPGMsの分離回収には様々な手法が研究・提案されているが、放射性物質を扱うため、コンパクトかつ高効率な方法が求められる。これに対し、申請者は硫黄含有ジアミド型抽出剤を含浸した多孔性シリカ担持型吸着材による抽出クロマトグラフィ法で、HLLW中からPGMsを効果的に分離可能であることを示している[5,6]。特に、Pdは単離可能であるため、それらを応用し、抽出剤構造や溶離液の最適化を施すことで回収率の向上が望める。

そこで本研究では、硫黄含有ジアミド担持型吸着材によるPGMsのクロマトグラフィ分離を応用して、(1)HLLW中からのPd分離回収に最適化した新規吸着材の創製及び回収プロセスの構築を行い、(2)回収Pd溶液を用いた触媒の合成方法を開発し、(3)Pd触媒の水素再結合触媒性能等を評価する。これら3項目について研究開発を行うことで、HLLWを用いた準国産Pd資源の獲得と安全性等の向上に資する機能材料の創製の可能性を明らかにして、その方法を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 新規吸着材の開発とPd分離回収プロセスの構築

HLLW中からPdを高選択的かつ高効率に分離可能な新規吸着材の開発を行う。Pdの抽出剤としては硫黄含有ジアミド構造が有効であるため、最適な誘導体などの検討からPd分離回収の高効率化を図る。合成・調製した吸着材は、模擬HLLWを用いた吸着特性及び溶離特性評価を行い、Pd回収プロセスの構築を行う。また、触媒調製に有利な溶離条件も検討する。

(2) 回収Pd溶液を用いた触媒合成法の開発

放射線化学的手法による触媒合成では、主に放射線分解によって生成する水和電子や固体酸化物表面に生成する二次・誘起電子によって還元を行うが、硝酸水溶液中では硝酸イオンが反応に介入するため、Pdの還元担持効率の著しい低下が予想される。また、溶離剤(主に有機物など)も存在するため、それらの影響を明らかにするとともに、触媒合成条件の検討を行う。加えて、吸着したPdの良好な溶離性と円滑な還元・担持性を両立する新たな溶離液の検討も行う。

(3) 回収Pdを原料としたPd触媒の性能評価

回収したPdを用いて放射線化学的に合成したPd触媒を用いて、水素接触後の水素濃度変化等から触媒としての性能評価を行う。

4. 研究成果

(1) 新規吸着材の開発とPd分離回収プロセスの構築

HLLW条件でPd(II)を分離・回収するため、抽出剤を多孔性シリカ/ポリマー複合担体粒子($\text{SiO}_2\text{-P}$)に含浸させた新たな担持型吸着材、及びシリカゲル上に官能基を化学修飾した修飾型吸着の開発を行った。

抽出剤としては、白金族元素に親和性の高い硫黄含有アミド誘導体である*N,N'*-ジ-*n*-オクチル-チオジグリコールアミド酸(DOTDGAA)、*N*-メチル-*N*-*n*-オクタデシル-チオジグリコールアミド酸(MoTDGAA)を新たに合成した。これに、抽出剤である*N,N'*-ジメチル-*N,N'*-ジ-*n*-ヘキシル-チオジグリコールアミド(CreaまたはMHTDGA)及び*N,N'*-テトラ-*n*-ヘキシル3,6-ジチアオクタジアミド(THDTODA)も含め、改質剤として1-ドデカノールまたはトリ-*n*-オクチルアミン(TOA)を混合して含浸担持させた吸着材をそれぞれ調整した。また、硫黄を含まないヒドロキシオキシム型抽出剤の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)(*anti*-DEHDO)を含浸担持した吸着材も調整した。

修飾型吸着材としては、チオジグリコール酸無水物をアミノ基、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン修飾シリカゲルにそれぞれ反応させてチオジグリコールアミド酸修飾シリカゲル (TDGAA-Si、TDGAA(2)-Si、TDGAA(3)-Si) を新たに合成した。加えて、硫黄を含まないトリアミン四酢酸ナトリウム修飾シリカゲル (TAAcONa-Si) も用意した。

模擬 HLLW (硝酸水溶液) を用いた吸着特性試験の結果、新たに合成した TDGAA をはじめ、TDGA 及び DTOGA 型抽出剤はすべて Pd(II) に対し良好な選択性を示し、若干の吸着挙動の差異はあるものの、それらを用いた吸着材はすべて Pd(II) を強力に吸着することが判明した (図 1)。一方で、吸着した Pd(II) の脱着・溶離が困難であり、水溶性錯化剤であるチオ尿素 (TU) を用いた溶離液によって一部が回収可能となった。修飾型吸着材の TDGAA-Si シリーズも同様であり、1 本のアミノ基に結合している TDGAA の本数による大きな違いはあまりなかった。

しかしながら、後述の触媒合成検討では初めに TU 混合系で検討したが、TU が存在しない方が Pd(II) の還元担持には良いと判断したため、チオシアン酸塩やチオジグリコール酸、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノンオキシムの水溶液を用いて溶離を試みたが、いずれも良好な溶離性能が見られなかった。このため、硫黄を含まない *anti*-DEHDO 含浸吸着材や TAAcONa-Si の検討を行った。その結果、硫黄含有アミド誘導体と同等の Pd(II) 吸着選択性を確認し、カラム分離試験において溶離剤に TU を用いた場合、硫黄含有アミド誘導体以上の 100% に近い Pd(II) 回収率が得られたのと同時に、他の金属イオンがほとんど混入しないことが判明した (図 2)。また、*anti*-DEHDO 含浸吸着材については、高濃度硝酸によって抽出剤を分解して Pd(II) を取り出すという方法も可能であることが見いだされた。しかし、高濃度硝酸は Pd(II) の還元担持に不利となるため、硝酸ではなく塩酸と TU の混合水溶液による溶離が妥当であると判断した。

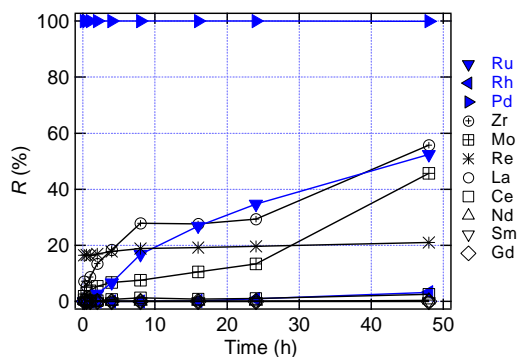


図 1 (DOTDGA+Dodec)/SiO₂-P の吸着挙動 (時間依存性) ([HNO₃]: 2 mol/L, [Metal]: 各 5 mM, 吸着材: 0.2 g, 水相: 4 mL, 温度: 25 度)

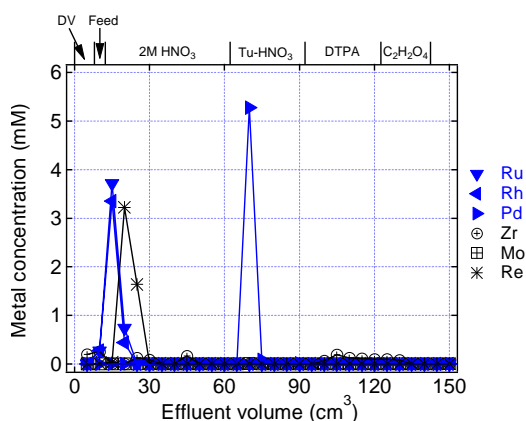


図 2 TAAcONa-Si による Pd の分離・回収 ([HNO₃]: 2 mol/L, [Metal]: 各 5 mmol/L, 吸着材: 4 g, 温度: 25 度, 流量: 0.5 mL/min)

(2) 回収 Pd 溶液を用いた触媒合成法の開発

放射線化学的手法によって水溶液中の Pd(II) を還元し、固体酸化物表面上へ担持させ触媒とする手法の適用検討を行うため、Pd(II) を含む水溶液にシリカ、アルミナ及びチタニアを添加して線を照射し、照射後の Pd(II) 濃度等を分析した。

まず、硝酸濃度 1 mol/L では Pd の還元が起こらないことを確認したため、硝酸濃度を 0.1 mol/L として試験を行ったところ、吸収線量の増加とともに Pd 濃度の低下が起こり (図 3)、酸化物が白色から灰色に変化することが目視で確認できた。

一方、TU が介在すると、線照射後に TU の分解生成物を考えられる白色沈殿が生じるのと同時に橙色の沈殿物が生成した。この橙色沈殿物は Pd(II) であると考えられ、Pd(II) の還元とは別の反応が起こっていると推察されるため、Pd(II) の還元反応に介入し得る硝酸及び TU の使用はやはり好ましくないと考えられた。

しかし、前述の通り、Pd(II) の溶離回収の観点からは TU の使用が必要であるため、硝酸ではなく塩酸と TU の混合水溶液による溶離が妥当であると判断した。さらに、還元反応を促進させるため 2-プロパノールの添加を検討し、その結果、一部の Pd の還元担持が生じた。

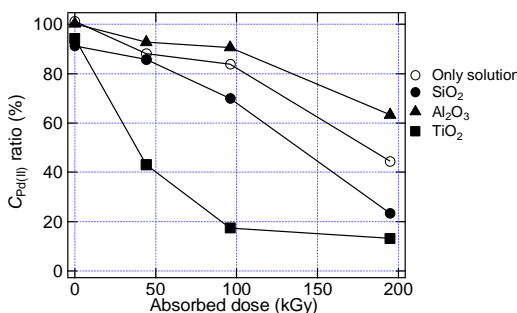


図 3 線照射後の Pd(II) 濃度比 ([HNO₃]: 0.1 mol/L, 初期 Pd(II) 濃度: 1 mmol/L,)

(3) 回収 Pd を原料とした Pd 触媒の性能評価

前項で合成した Pd を還元担持した固体酸化物物について、バッチ式による水素の接触前後の濃度変化から触媒としての機能の有無を確認した。その結果、水素濃度の低下を確認したため、HLLW に含まれている Pd を水素再結合触媒等として有効利用するための Pd 分離・回収プロセス、及び回収 Pd を用いた放射線化学的触媒合成法の適用可能性が示されたと考えられる。

<引用文献>

- [1] 近藤康雄、久保田益充、阿部忠、長渡甲太郎, JARI-M 91-147, (1991).
- [2] 「放射性廃棄物の分離変換」研究専門委員会, 分離変換技術総論, 日本原子力学会, (2016).
- [3] 「PLATINUM 2013 日本語版」, Jonson Matthey (日本語版発行協力 田中貴金属工業株式会社), (2013).
- [4] 永石隆二, ほか, 特許第 5424297 号
- [5] T.Ito et al., Sep. Sci. Technol., 48, 2616-2625(2013)
- [6] Y. Xu, et al., J Chromatogr A, 1312, 37-41 (2013)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 ITO Tatsuya, KIM Seong-Yun	4. 巻 29
2. 論文標題 Study on Separation of Platinum Group Metals from High-level Liquid Waste Using Sulfur-containing Amic Acid-functionalized Silica	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Ion Exchange	6. 最初と最後の頁 97 ~ 103
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5182/jaie.29.97	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Tatsuya ITO, Naoki OSAWA, Haruka OOSUGI, Seong-Yun KIM
2. 発表標題 Studies on Separation of Platinum Group Metals from High-level Liquid Waste Using Sulfur-containing Amide Compounds Fixed Adsorbents
3. 学会等名 GLOBAL2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tatsuya ITO, Seong-Yun KIM
2. 発表標題 Study on Separation of Platinum Group Metals from High-level Liquid Waste Using Sulfur-containing Amic Acid-functionalized Silica
3. 学会等名 7th International Conference on Ion Exchange（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊藤 辰也, 金 聖潤, 長野 宣道, 人見 啓太郎
2. 発表標題 高レベル廃液中からの白金族元素の分離・回収に向けた硫黄含有アミド酸修飾シリカ吸着剤の吸着特性
3. 学会等名 日本原子力学会 2018年春の年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊藤 辰也, 金 聖潤
2. 発表標題 硫黄含有アミド酸型抽出剤担持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
3. 学会等名 日本原子力学会東北支部 第41回研究交流会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	金 聖潤 (Kim Seong-Yun)		
研究協力者	永石 隆二 (Nagaishi Ryuji)		
研究協力者	玉内 義一 (Tamauchi Yoshikazu)		
研究協力者	大沢 直樹 (Osawa Naoki)		