

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15202

研究課題名（和文）高吸水性素材を用いた高レベル放射性廃液からのRh迅速分離への挑戦

研究課題名（英文）Challenge to rapid separation of Rhodium from high-level liquid waste using superabsorbent material

研究代表者

伊藤 辰也 (Ito, Tatsuya)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター・任期付研究員

研究者番号：20757653

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：高レベル放射性廃液に含まれているロジウム(Rh)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。特に、Rhは触媒としての需要が高く非常に高価であるため、放射能の減衰の後に準国産資源として利用する考えもある。一方でRhは配位子交換が不活性であるため分離が困難であるが、結合水ごと相間を移動させて分離することを着想し、水を許容できる分離媒体として高吸水性ゲルに着目した。本研究では白金族元素に親和性の高い硫黄含有ジアミド構造を有するゲルモノマー及びそれを用いた高吸水性Rh吸着ゲルを合成し、そのゲルがRhに対して吸着性を有し、硫黄含有ジアミド修飾シリカより吸着速度が早い可能性を見出した。

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ロジウム（Rh）が含まれている。Rh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Rhを回収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。また、これまでの抽出剤や吸着材で困難だったRhの迅速分離に対して、高吸水性ゲルという分離媒体の利用を検討し、その可能性を示すことができた。今後のゲルの改良によってRh吸着速度の向上が望める。

研究成果の概要（英文）：Useful metals such as rhodium (Rh) contained in high-level liquid waste were expected to be recycled by separation and recovery. Because rhodium is in high demand as a catalyst and is extremely expensive, there was the idea of using it as a semi-domestic resource after its radioactivity has decayed. On the other hand, Rh is difficult to separate due to its inert ligand exchange. Therefore, considering that the water molecules bound to rhodium also transferred the interphase together with Rh, we focused on superabsorbent gel as a separation medium that can allow water molecules.

In this study, a gel monomer having a sulfur-containing diamide structure which has a high affinity for platinum group metals and a highly water-absorbing Rh-adsorbing gel using the monomer were synthesized. Then, it was found that the gel adsorbed Rh in nitric acid solution. And there was a possibility that the Rh adsorption rate of the gel is faster than that of sulfur-containing diamide-modified silica.

研究分野：原子力化学

キーワード：高レベル放射性廃液 廃棄物資源化 ロジウム ゲル 吸着

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長寿命化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、核種や元素ごとに分別し、各々に適した処理、処分または利用を行うことで廃棄物減容、長期リスクの低減、負荷軽減及び資源化を図ることができる。

中でも、核分裂による生成量が比較的多い白金族元素 (PGMs; Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt が属する) は、天然資源が希少かつ偏在しているものの、触媒 (特に自動車用) や電子材料としての需要が大きいため、需給バランスと価格は世界情勢の影響を受け易く、輸入に依存している我が国にとっては大変重要な戦略物質となっている。その生成量は燃料組成や燃焼度等によって異なるが、核燃料燃焼計算コード ORIGEN2 を用いると、燃焼度 50 GWd/tU、冷却期間を 5 年とした場合にウラン燃料 1 t あたり Ru が約 3.5 kg、Rh が約 0.6 kg、Pd が約 2.5 kg 生成すると計算され、国内の使用済燃料(SF)約 18,400 t 中には合計で約 120 t が眠っていると推定される[1]。これらの PGMs は、国内の原子炉中で新たに生成した元素であるため、放射性核種 (短半減期: ^{106}Ru , ^{102}Rh 等、長半減期: ^{107}Pd ...ただし、最大エネルギー 34 keV の β 線のみのため遮蔽により人体への影響を除去可能) の減衰を待つために数十年程度貯蔵した後、準国産資源として利用する考えもある。特に、Rh は最高値約 35,000 円/g (2008 年) を記録し、近年は約 5 千円/g ~ 1 万円/g 程度まで変動しており、SF 中には約 5 千万から 4 億円に迫る Rh が含まれていると考えられる[2]。他方で、PGMs は核燃料再処理のガラス固化工程において、ガラスへの溶解性が悪く、操作を阻害することが知られている。これらの点から、HLLW から白金族元素を分離回収することは非常に意義深いものであると言える。

HLLW 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、特に窒素(N)や硫黄(S)といったソフトドナーを有する配位子によって効率的な分離が可能であると研究、提案されている。応募者も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、模擬 HLLW 中から Ru、Rh 及び Pd を効果的に分離可能であることを示している[3][4]。しかし、Rh は硝酸溶液中で水分子が配位した形態で存在していると考えられ[5]、Rh の不活な配位子交換性と相まって、相間の移動が非常に遅く、結果として迅速な分離法が存在せず、工業レベルの実用可能性は皆無である。迅速分離のためには強力な配位子の存在と、加熱などによるエネルギー投入によって配位子交換反応を促進するとともに、水が少量配位したままでも相間の移動が可能となるように極性の高い分子を添加することが有効であると考えられる。これらを実現する体系として、PGMs 用抽出剤として *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-di-(2-phenylethyl)thiodiglycolamide を含有した疎水性イオン液体[Bmim][NfO] (1-Butyl-3-methylimidazolium Nonafluoro butanesulfonate) を見出し、50°C程度で抽出を行うと数時間で抽出平衡 (初期 Rh 濃度: 5 mmol/L) に至ることが判明した[6]。しかし、疎水性イオン液体であっても、極性と含水率を上昇させると、イオン液体自体も水相へ溶解してしまい、抽出媒体の目減りが生じるとともに、ラフィネートへのフッ素化合物の混入が問題となってしまう。

2. 研究の目的

HLLW に含まれている Rh 等の PGMs は希少であり需要が大きく、さらにガラスへの溶解性が悪いいため、分離回収による資源化が期待されている。特に、高価な Rh は分離回収が非常に望ましいが、Rh の不活な配位子交換性のため抽出剤等による配位水の置換が進まず、常温での攪拌だけでは水相からの分離媒体への物質移動が長時間に及ぶため、選択的及び迅速な分離法が確立されていない。

Rh の迅速分離には配位水や水和水を迅速に除外するか、水と相分離しつつも系内に水を許容できる分離媒体が必要であると考えられる。そこで、高吸水性ゲル (ポリアクリル酸 Na) と硫黄含有ジアミドの併用を着想した。高吸水性ゲルは系内に水を許容するものの、その形状は保たれるため水相との固液分離が可能である。また、硫黄含有ジアミドによって Rh への親和性が向上すると考えられ、水相中からの迅速な Rh の分離が可能になると考えられる。

よって本研究では、これまで研究を行ってきた PGMs に親和性の高い硫黄含有ジアミド誘導体を含むモノマーから新規高吸水性 Rh 吸着ゲルを合成し、硝酸溶液中における Rh 吸着特性の評価を行い、迅速分離に適した分離システムを検討することで、HLLW 液性からの Rh の迅速分離法の開発を試みる。

3. 研究の方法

新規高吸水性 Rh 吸着ゲルの合成

Rh に対する親和性 (選択性) を発現させるため、予め合成した硫黄含有ジアミド含有モノマーを用いて新規高吸水性 Rh 吸着ゲルを合成する。また、合成したゲルは NMR や FT-IR 等で同定を行い、含水率の測定等を行う。

合成したゲルの Rh 吸着特性評価

バッチ吸着法によって合成したゲルの硝酸溶液中における Rh に吸着特性を評価する。初期硝酸濃度、時間等をパラメータとして特性を取得し、元素選択性も評価する。

Rh 迅速分離システムの検討

取得したゲルの基礎的物性、吸着特性及び明らかとなった最適条件を考慮しながら、Rh 迅速分離を達成するための最適な分離システム（装置、手法、条件）を検討する。例えば、ゲルをそのまま用いるバッチ吸着法、カラムに充填して用いるカラム分離法、支持材等で膜状にして用いる膜分離法などである。また、機械的強度が不足する場合は多孔性担体への担持や支持材の使用等も検討する。

4. 研究成果

新規高吸水性 Rh 吸着ゲルの合成

迅速な吸着分離を達成するためには物質移動速度と反応速度の高速化が必要であるが、固体やゲル内部への拡散速度も重要となる。そのため、粒子状のゲルの合成が必要であると考え、まず懸濁重合法の適用を検討した。アクリル酸に水酸化ナトリウム水溶液を加え、次いで *N,N'*-メチレンビスアクリルアミド及び過硫酸アンモニウムを加えて溶解させ、さらにヘキサンを加えて有機層を形成し、ここに逆相用界面活性剤を添加してスターラーで撹拌を行った。ここに *N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミンを加えてラジカル重合を開始させ、粒子状の吸水性ゲルが合成可能であることを確認した。

次に、硫黄含有ジアミド誘導体モノマーの合成を行った。これまで研究を行ってきた硫黄含有ジアミドと同様の構造となる、側鎖にアリル基を有する *N,N'*-ジアリルチオジグリコールアミドの合成を試みたが、精製が煩雑化するため使用を断念した。代わりに、アリルアミンとチオジグリコール無水物との反応で得られる *N*-アリル-チオジグリコールアミド酸を合成して使用することとした。

高吸水性 Rh (PGMs) 吸着ゲルの合成にあたっては *N*-アリル-チオジグリコールアミド酸およびアクリル酸の混合物をモノマーとして、*N,N'*-メチレンビスアクリルアミドを架橋剤として用いた。これは *N*-アリル-チオジグリコールアミド酸のみを用いた場合、生成物は水と分相するものの流動性が高くゲル化しなかったためである。この混合物を用いて先述の方法で粒子状の高吸水性 Rh (PGMs) 吸着ゲル TDGAA-Gel を合成した（図 1）。含水率としては約 400%であった。



図 1. 合成した TDGAA-Gel

合成したゲルの Rh 吸着特性評価

HLLW 液性からの Rh 吸着特性を評価するため、吸着する可能性のある Rh(III), Ru(III)及び Pd(II)を含有する硝酸水溶液を用いてバッチ吸着試験を行った。TDGAA-Gel 0.04 g 相当をバイアル瓶に分取し、対象の金属溶液と同じ濃度の硝酸水溶液で予備平衡を行った後、金属溶液に入替えて恒温振とう器で撹拌を行った。撹拌後は液相のみを分取し、ICP-AES で金属濃度を測定した。

図 2 に硝酸濃度 2 mol/L における白金族元素の吸着率の接触時間依存性を示す。硫黄含有ジアミド抽出剤や硫黄含有ジアミド系吸着材と同様に、Pd(II)の吸着が早く、また抽出率も高いことがわかった[7]。一方で、Rh(III)と Ru(III)の吸着率は低いままであり、吸着可能なサイト、すなわちこの条件において白金族元素に結合可能な TDGAA 基が全て Pd(II)に使用されてしまった可能性が考えられる。

図 3 に接触時間 5 h における白金族元素の分配係数（便宜的に算出）の初期硝酸濃度依存性を示す。分配係数は試験を行った硝酸濃度の範囲において Pd(II) > Ru(III) > Rh(III)の順となっており、Pd(II)に選択性が高いことが判明した。一方、Rh(III)の分配係数は低いままであり、TDGAA 修飾シリカのように硝酸濃度の増加とともに分配係数が増加するという傾向は見られず[7]、硝酸濃度 5 mol/L 以上では急激に低下した。これは高濃度硝酸によるゲルの分解によって TDGAA 基が脱落してしまった可能性が考えられる。また、高吸水性ゲルは高濃度の塩溶液中では吸水性が低下することが一般的であるため、水分子と結合している Rh(III)アコ

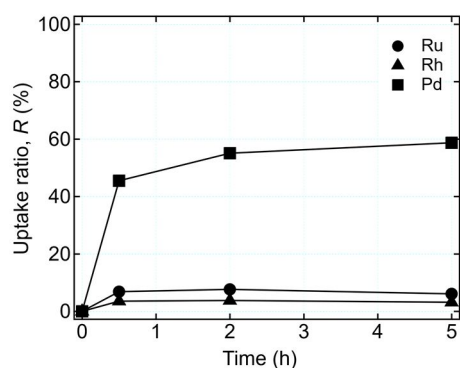


図 2. TDGAA-Gel の吸着挙動（時間依存性）
（ $[\text{HNO}_3]$: 2 mol/L, [Metal]: 各 2 mmol/L, ゲル: 0.04g (乾燥状態での相当量), 水相: 4 mL, 温度: 25°C)

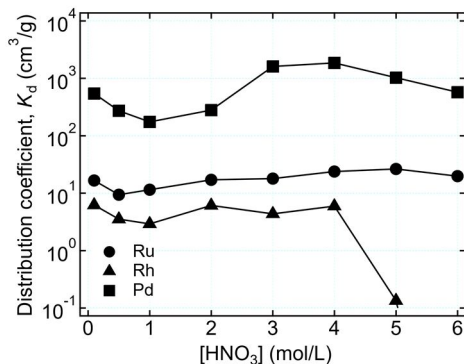


図 3. TDGAA-Gel の吸着挙動（硝酸濃度依存性）
（ $[\text{HNO}_3]$: 2 mol/L, [Metal]: 各 2 mmol/L, ゲル: 0.04g (乾燥状態での相当量), 水相: 4 mL, 温度: 25°C)

錯体がゲル中へ入り込めなくなった可能性も考えられる。

これとは別に、予備平衡は行わずに吸水状態から吸着することも試みた。Rh(III)、Ru(III)及びPd(II)を各5 mmol/L含有する1 mol/Lの硝酸水溶液をゲルに添加し、24 h接触後にはRh(III): 43%、Ru(III): 62%、Pd(II): 96%の吸着率となり、この場合にはRh(III)の吸着性も現れることが判明した(図4)。このことから予備平衡による硝酸イオンとの接触によって吸水性が低下してしまったことによるRh(III)のゲル中への移動の障害が考えられる。また、単純に比較はできないが、TDGAA修飾シリカでは24 hの接触で吸着率が30%台であることからTDGAA-GelによるRh(III)の迅速分離の可能性が示されたと言える。高濃度塩溶液中でも吸水性を向上可能な官能基や構造を検討し導入して行くことで速度向上の可能性が考えられる。

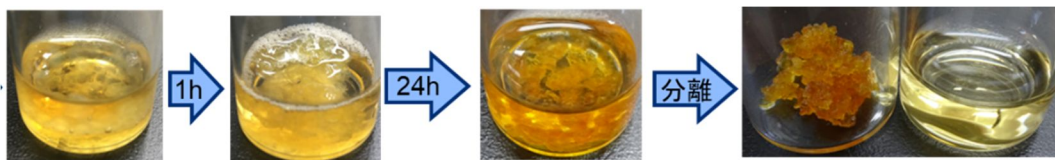


図4. TDGAA-Gelによる白金族元素の吸着の様子(予備平衡なし)

Rh 迅速分離システムの検討

Rh(III)の吸着挙動からゲル中での水の移動が可能な状態でなければRh(III)の吸着性が著しく失われることから、Rh(III)の分離のみを優先するのであれば、予備平衡を行わずに乾燥または吸水状態のゲルを廃液中に投入し、所定時間後に回収するバッチ式の方法が有効であると考えられる。

引用文献

- [1] 原子力規制委員会, “使用済燃料管理及び放射性廃棄物管理の安全に関する条約 第6回国別報告”, (2017)
- [2] JOGMEC, “鉍物資源マテリアルフロー 2018 PGM”, (2018)、リフィニティブ GFMS, 田中貴金属, “PLATINUM GROUP METALS SURVEY 2019 日本語ダイジェスト版”, (2019)
- [3] T.Ito et al., Sep. Sci. Technol., 48, 2616-2625 (2013)
- [4] Y. Xu, et al., J Chromatogr A, 1312, 37-41 (2013)
- [5] 久野耕一, 伊藤淳二, 日本化学会誌, 6, 432-439 (1995)
- [6] 大杉遥, ほか, 原子力学会 2019 年秋の大会, 3B04, (2019)
- [7] T. Ito and S.-Y. Kim, J Ion Exchange, 29, 97-103 (2018)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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	久保田 真彦 (Kubota Masahiko)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関