

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：51501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04948

研究課題名（和文）廃炉リサイクルにおけるハイブリッド無機イオン交換体による白金族元素の選択的分離

研究課題名（英文）Selective separation of platinum group elements by hybrid inorganic ion exchanger for recycle on nuclear decommissioning

研究代表者

阿部 達雄（Abe, Tatsuo）

鶴岡工業高等専門学校・その他部局等・助教

研究者番号：20390403

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）：現在、原子力発電所の多くは、40年以上が経過している。福島原子力発電所の事故に伴い、廃炉が多くなることが予想されている。廃炉から生じる可能性のある成分（鉄、モリブデン、スズなど）を回収して、無機イオン交換体を合成し、核燃料廃棄物中に多量に生成している放射線性が高く毒性のあるセシウム、ストロンチウム、アンチモン、ニオブ、セレンなどを取り除き、有用な白金族元素を回収することを目的とした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

廃炉から生じた廃棄物を回収してアモルファス構造のハイブリッド無機イオン交換体を合成できることを示した。核燃料廃棄物中の元素を取り除き、有用な白金族元素を回収にも成功した。複合体作製技術による新たな無機イオン交換体の合成は、新機能性材料を簡単に獲得できる方法で、資源のリサイクルに役立つ廃棄物の減量に対する取り組みに繋がる。複合体作製技術を用いた創製は、複数元素の吸着機構を明らかにし、アモルファス化学や機能性材料の発展に大きく寄与する。資源が乏しく廃棄場所の定まらない日本において、廃棄物の減量対策の役割も期待でき、自給可能な新たな鉱山（供給源）としての無機イオン交換体の有用性を確認できた。

研究成果の概要（英文）：Currently, many of the nuclear power plants are over 40 years old. Following the accident at the Fukushima nuclear power plant, it is expected that more reactors will be decommissioned. Components that may be generated from decommissioned reactors (iron, molybdenum, tin, etc.) are recovered and an inorganic ion exchanger is synthesized. The aim was to remove highly toxic cesium, strontium, antimony, niobium, selenium, etc. and recover useful platinum group elements (PGE).

研究分野：イオン交換

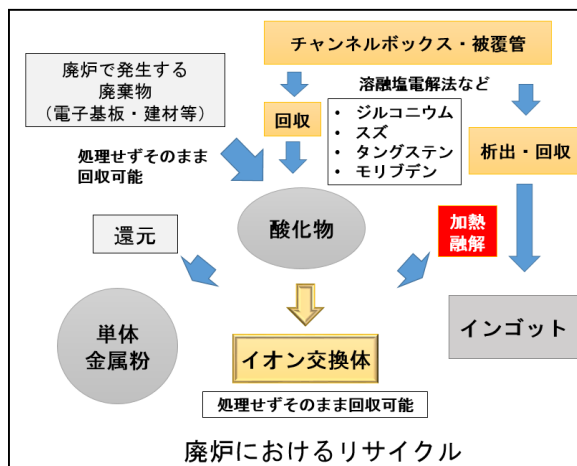
キーワード：無機イオン交換体 白金族分離 廃炉リサイクル ハイブリッド 選択的分離

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

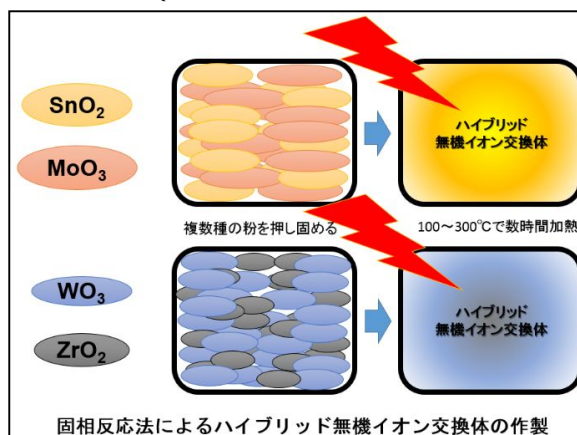
原子力発電所の廃炉により生じる廃棄物は、燃料チャンネルボックス、被覆管、電子基板、建材等がある。これらに含まれる成分をリサイクルできれば、より高度のシステムが構築できる。廃炉で発生した廃棄物のうち高温での融解で金属(インゴット)としてリサイクルするものや直接金属酸化物などとして回収したのち、還元して単体金属粉として再生する方法が考えられる。しかし、これらの転換には大量のエネルギーが必要となる。一方で酸化物は、これら処理をすることなく無機イオン交換体として利用可能である。無機イオン交換体は、放射線に強く多様な機能性が期待できる。廃棄物に含まれる成分のなかでもモリブデン・ジルコニウム・スズ・タングステンは、いずれも無機イオン交換体としてよく利用される物質である。層状構造をもつリン酸ジルコニウムは、セシウムやストロンチウムの吸着に実績があり、焼成温度による構造制御により作製されたスズ酸も白金族元素の高分離能を有する。また、複合体作製技術により作製されたアンチモン酸スズのような無機イオン交換体は、白金族元素の吸着に良い性能をみせている。

無機イオン交換体は、資源が乏しく廃棄場所の定まっていない日本において、廃棄物の減量対策としての役割も期待でき、自給できる新たな鉱山(供給源)としての有用性が期待できる。



### 2. 研究の目的

原子力発電所の多くは、40年以上が経過し廃止や福島事故に伴う廃炉が多くなることが予想される。本研究では、廃炉から生じる可能性のある成分(ジルコニウム・スズ・タングステン・モリブデンなど)を回収してアモルファス構造のハイブリッド無機イオン交換体を合成し、核燃料廃棄物中に多量に生成している放射線性が高く毒性のあるセシウムやストロンチウム、アンチモン、ニオブなどを取り除き、有用な白金族元素を回収に用いることができると考えた。本研究では、固相反応法および複合体作製技術により、新たなハイブリッド無機イオン交換体の合成し、新規機能性材料を簡潔かつ安全に獲得できる。これらの試みは、原子力分野のみならず資源のリサイクルに役立つ廃棄物の減量に対する取り組みに繋がる。



### 3. 研究の方法

#### 3-1. 無機イオン交換体の合成

##### ・チタン、スズを含むイオン交換体の合成

塩化チタン及び塩化スズを熱濃塩酸に溶解し、80°Cで加熱混合後、アンモニア水で加水分解して60°Cで熟成した。その後遠心分離・洗浄・乾燥し100~200 meshに粉碎した。これら無機イオン交換体をXRD分析(Rigaku製 MiniFlex II)および熱分析(Rigaku製 TG-DTA8122)により物性を確認した。

##### ・チタン、4価イオンを含む無機イオン交換体

塩化スズ及び4価の無機塩化物を熱濃塩酸に溶解し、80°Cで10分加熱混合した。アンモニア溶液を添加し、沈殿を生成させ60°Cで一晩保持した。その後溶液を中性にし、沈殿を取り出して60°Cで一晩乾燥後、100~200 meshに粉碎してそれらをDM1, DM2およびDM3とした。

・ジルコニウム，セリウムを含むイオン交換体の合成

塩化ジルコニウム及び塩化セリウムを熱濃塩酸により 80°Cで 10 分間加熱溶解し，アンモニア水溶液で加水分解して沈殿を生成し，60°Cで一晩熟成した。その後沈殿を洗浄し，沈殿を 60°Cで一晩乾燥後，100～200 mesh に粉碎し，それぞれ ZrA，CeA とした。さらに ZrA は，電気炉で焼成し 400°Cのものを ZrA (400)，960°Cのものを ZrA (960) とした。さらにマッフル炉を用いて固層反応法（メルト法）によりジルコニウムを含むイオン交換体を合成した。

・モリブデン，タングステンを含むイオン交換体の合成

モリブドリン酸タングステン（WMP）は，vacuum impregnation により合成した。シリカ担持型モリブドリン酸タングステン（WMP-Si）は，シリカビーズ（SILBED MST-8C 050808）を用いた。XRD 分析（Rigaku 製 MiniFlex 600），SEM-EDS（JSM-IT200）および熱分析（2000SA/MS9610）により物性を確認した。

### 3-2 無機イオン交換体の吸着試験

・チタン，スズを含むイオン交換体

イオン交換体を 0.1 g を精秤し，塩酸濃度が 0.1，0.3，1.0，3.0 mol/L である 100 mg/L 溶液の鉄（Fe），モリブデン（Mo），ストロンチウム（Sr），セレン（Se）をそれぞれ 10 mL 入れた。24，48 時間後に溶液を 1 mL 分取して，イオン交換水を加え 10 mL とした試料溶液を ICP 発光分光分析（日立ハイテック製 SPS3500 DD）により測定した。更に，Se と Sr の混合溶液及び Fe と Mo の混合溶液についても吸着試験を行った。

・チタン，4 価イオンを含む無機イオン交換体

イオン交換体を 0.1 g を精秤し，塩酸濃度が 0.03，0.1，0.3，1.0，3.0 mol/L である  $10^{-4}$  mol/L 溶液のセシウム（Cs），セリウム（Ce），Se をそれぞれ 10 mL 入れた。3，24，48 時間後に溶液を 1 mL 分取して，イオン交換水を加え 10 mL とした試料溶液を原子吸光分析装置（Agilent 製 280FS AA）及び ICP 発光分光分析により測定し各濃度を求め，吸着性能を評価した。

・ジルコニウム，セリウムを含むイオン交換体

イオン交換体 0.1g を精秤し，Cs，Sr，ルテニウム（Ru），コバルト（Co），アンチモン（Sb）の  $10^{-3}$  mol/L 溶液を塩酸濃度が 0.1，0.3，1.0，3.0，9.0 mol/L となるように各々 10 mL 入れた。吸着試験は，恒温水槽にて 30 で行った。3，24，48 時間後に試験溶液を 1 mL ずつサンプリングして，超純水（Milli-Q）を加え 10 mL とした。

・モリブデン，タングステンを含むイオン交換体

シリカビーズ担持型の無機イオン交換体を用いることによりカラム分離への応用を可能とした。模擬高レベル廃液を用いてカラム試験により，白金族等との回収試験を行った。試料溶液を ICP 質量分析装置（ICP-MS，Agilent 製 8900）により測定し各濃度を求め，吸着性能を評価した。

## 4．研究成果

### 4-1 合成した無機イオン交換体の分析

・チタン，スズを含むイオン交換体

チタン酸スズ（TiSnA）は，ハローパターンを示しており，アモルファス構造であることが分かった。

・チタン，4 価イオンを含む無機イオン交換体

各イオン交換体ともハローパターンが見られたことから不定形であることを確認した。また，熱分析を行い DM1，DM2 および DM3 はそれぞれ異なる物質であることを確認した。

・ジルコニウム，セリウムを含む無機イオン交換体

ZrA および ZrA (400) は，ハローパターンがみられ，不定形となっていた。ZrA (960) は  $ZrO_2$  の結晶パターンと同様となり，市販の  $ZrO_2$  も同様のパターンがみられた（Fig. 1）。熱分析において約 500°C で発熱ピークがあることなども対応した結果となっていた。

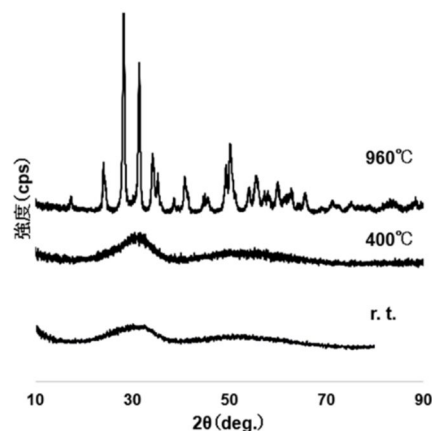


Fig. 1 XRD (ZrA)

・モリブデン，タングステンを含むイオン交換体

モリブドリン酸タングステン（WMP）および WMP-Si は，結晶構造を有しており，2種類の化合物が混合した類似の構造であった。

4-2 合成した無機イオン交換体の吸着性能

・チタン，スズを含むイオン交換体

TiSnA による吸着実験の結果，Mo および Se において塩酸濃度 0.1 mol/L，0.3 mol/L のとき 100%に近い吸着率だった。一方，Fe と Sr はあまり吸着しなかった。Fe と Mo の混合溶液では，Fe は塩酸濃度が 0.1 mol/L のとき，Mo は塩酸濃度が 0.1 mol/L，0.3 mol/L のときに 100%近く吸着した。Sr と Se の混合溶液では，それぞれの試験結果と同様で，Se は，塩酸濃度 0.1 mol/L，0.3 mol/L のとき 100%に近い吸着率だった。Sr は，ほとんど吸着しておらず，Se を選択的に吸着していた。

・チタン，4価イオンを含む無機イオン交換体

吸着試験の結果，DM1 は Se，Mo，Fe，Sb を良く吸着し，DM2 は Se，Mo，Sb を良く吸着し（Fig. 2），DM3 は Se，Mo，Sb を良く吸着した（Fig. 3）。試験したイオン交換体では，Cs，Ce を良く吸着するものはみられなかった。

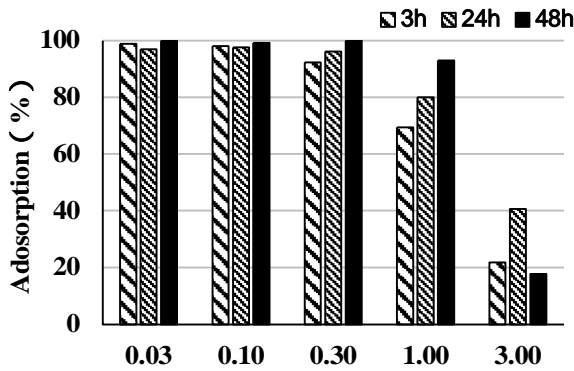


Fig. 2 Antimony on DM2 / HCl conc.

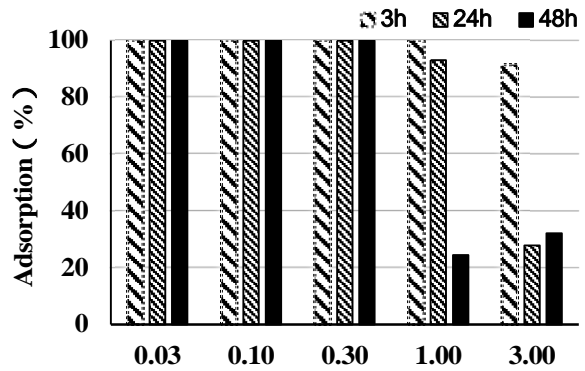


Fig. 3 Selenium on DM3 / HCl conc.

・ジルコニウム，セリウムを含む無機イオン交換体

ZrA は，Cs および Ru を吸着した。Sr，Co は，いずれのイオン交換体もあまり吸着しなかったが，Sb に対しては，高い吸着性能を示した。ZrA (400) も Cs，Sb および Ru を吸着したが（Fig. 4），ZrA (960) は Cs および Ru はあまり吸着しなかった。CeA は，Cs をあまり吸着しなかったが Ru をよく吸着し（Fig. 5），今回合成した無機イオン交換体は，選択的な分離が可能であることが分かった。

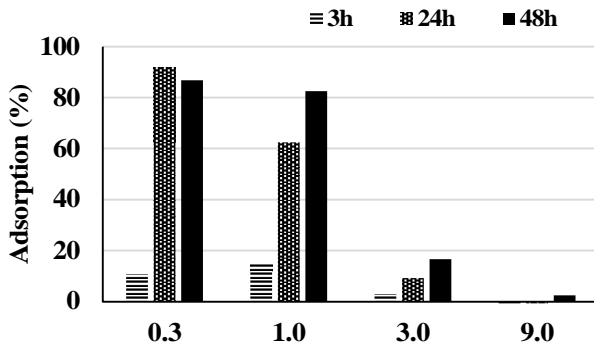


Fig. 4 Antimony on ZrA (400) / HCl conc.

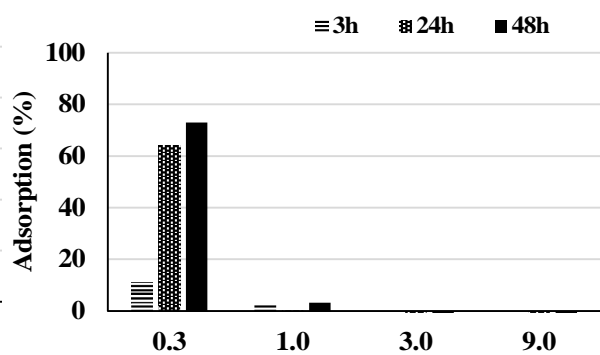


Fig. 5 Ruthenium on Cerium / HCl conc.

・モリブデン，タングステンを含むイオン交換体

合成させた新規無機イオン交換体を多孔性シリカビーズに担持させることに成功した。シリカビーズ担持型の無機イオン交換体を用いることによりカラム分離への応用を可能とした。模擬高レベル廃液を用いてカラム試験により，白金族等との回収試験を行ったところ，モリブドリン酸ジルコニウムを担持させたイオン交換体では，パラジウムを回収することができ，モリブドリン酸タングステンを担持させたイオン交換体を用いてルテニウムが回収できる可能性を見出した。また，アンチモン酸系シリカビーズ担持型イオン交換体では，モリブデンを回収できる可能性を見出している。

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 1件）

1. 著者名 Irvin Mardongab Banjarnahor, Chikage Abe, Kenji Konashi, Tatsuo Abe, and Tatsuya Suzuki	4. 巻 33
2. 論文標題 Removal and Recovery of Ruthenium and Cesium from Spent Nuclear Fuel by Using Tungsten Molybdophosphate Novel Inorganic Ion Exchanger	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Ion Exchange	6. 最初と最後の頁 79-85
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5182/jaie.33.79	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 阿部達雄, 伊藤真子
2. 発表標題 放射性廃棄物処理に用いる複合無機イオン交換体の開発
3. 学会等名 連合年会2023（第36回日本イオン交換研究発表会・第42回溶媒抽出討論会）
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 阿部達雄
2. 発表標題 廃炉や廃棄物処理に用いる無機イオン交換体の開発
3. 学会等名 化学工学会第89年会
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 吉田 明, 伊藤 真子, 阿部 達雄
2. 発表標題 廃棄物処理に用いる複合無機イオン交換体の開発
3. 学会等名 第26回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 Irvin Mardongab Banjarnahor, Chikage Abe, Kenji Konashi, Tatsuo Abe, and Tatsuya Suzuki
2. 発表標題 Removal and Recovery of Ruthenium and Cesium from Spent Nuclear Fuel by Using Tungsten Molybdophosphate Novel Inorganic Ion Exchnger
3. 学会等名 The 8th International Conference on Ion Exchange ( 国際学会 )
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 Xianwei Wang, Xiangrong Hu, Tatsuya Suzuki
2. 発表標題 Synthesis of two tin type inorganic ion exchangers and adsorption behavior of alkaline ions on these ion exchangers
3. 学会等名 日本原子力学会関東・甲越支部第16回学生研究発表会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 Hanyu Wang, Xiangrong Hu, Xianwei Wang, Tatsuya Suzuki
2. 発表標題 Adsorption of platinum metal elements on synthesized inorganic adsorbent
3. 学会等名 日本原子力学会関東・甲越支部第16回学生研究発表会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 岩崎蒼生, 伊藤真子, 阿部達雄
2. 発表標題 廃棄物処理に用いる複合無機イオン交換体の開発
3. 学会等名 第25回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 菅原 詩, 佐藤 慧一, 伊藤 眞子, 阿部 達雄
2. 発表標題 無機イオン交換体による廃炉に向けた廃棄物処理
3. 学会等名 第24回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 イルビン マルドンガン バンジャルナホー, 阿部千景, 小無健司, 阿部達雄, 鈴木達也
2. 発表標題 モリブデンとタングステンを含む 無機イオン交換体への 使用済み核燃料中核種の吸着特性
3. 学会等名 第7回次世代イニシアティブ廃炉技術カンファレンス
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 イルビン マルドンガン バンジャルナホー, 鈴木達也
2. 発表標題 Mo, W, Zrを含む無機イオン交換体への軽白金族の吸着特性
3. 学会等名 第35回日本イオン交換研究発表会/第40回溶媒抽出討論会
4. 発表年 2021年～2022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 分担 者	鈴木 達也  (Suzuki Tatsuya)  (70323839)	長岡技術科学大学・工学研究科・教授    (13102)	



6. 研究組織（つづき）

	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	立花 優  (Tachibana Yu)		
研究協力者	伊藤 眞子  (Ito Shinko)		
研究協力者	矢作 友弘  (Yahagi Tomohiro)		
研究協力者	志村 良一郎  (Shimura Ryoichirou)		

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