

高機能性キセロゲルによる原子力レアメタルの選択的分離法の開発

研究代表者 三村 均 国立大学法人東北大学大学院工学研究科
参画機関 国立大学法人東北大学、独立行政法人日本原子力研究開発機構、株式会社スリー・アール
研究開発期間 平成22年度～24年度

1. 研究開発の背景とねらい

本研究では、元素戦略の観点から、高レベル廃液中に含まれる発熱元素、白金族元素及びオキソ酸イオンを、【原子力レアメタル】として新たな【国内鉱脈】と積極的に捉えている。これらの潜在資源量（高速増殖炉へ移行後の年間平均回収可能量）は、天然資源の乏しい我が国においては有意な量であり、例えば Ru, Pd に対する各国家備蓄目標である 0.8 t, 5.7 t に対し、Ru であれば全量を、Pd であれば約 70% を供給できる規模と位置づけられる。このように元素戦略及び現実的課題克服の両面から研究を展開している。本研究で使用する選択的吸着剤である【高機能性キセロゲル】（図 1）は、研究代表者の研究室が世界に先駆けて開発したものである。本吸着剤は以下の特性を有している。(1)非常に安価な無機・高分子素材を用いており、ゾル・ゲル調製と細孔内担持が容易である。また、独自の in-vitro 合成によりゾル・ゲル化による造粒と吸着剤合成が瞬時に達成できる。(2)キセロゲル担体はイオン交換能を有しており、分離において内包した吸着剤との協同効果が期待できる。(3)廃液条件である高濃度 HNO₃ 及び NaNO₃ 共存下で極めて高い核種選択性 (K_d 値は 10³ cm³/g 以上) が期待できる。(4)抽出剤及びキセロゲル担体は、CHON 原則に従うグリーンな化学組成を有している。Cs に関しては、選択的に吸着後、高温焼成により安定なセラミックス状 Cs 固化体に変換可能である。安定な Cs 固化体は、熱源および線源などの有効利用が期待できる。(5)機能性キセロゲル担持吸着剤は、素材選択の自由度が大きく、粒状、柱状、繊維状および膜状に容易に成型可能であり、高速分離が可能で、汎用性があり応用範囲は広い。本研究は、独自に開発した【高機能性キセロゲル】を用いて、【原子力レアメタル】の選択的分離・回収・利用のための、コンパクトな精密分離手法の開発を実施する。特に、発熱元素 (Cs)、白金族元素 (Pd) およびオキソ酸イオン (Re, Tc, Mo) を精密に単離できるクロマトグラフィ分離手法 (図 1) を開発し、これら核種の有効利用を調査することを目的とする

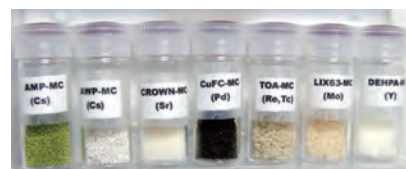
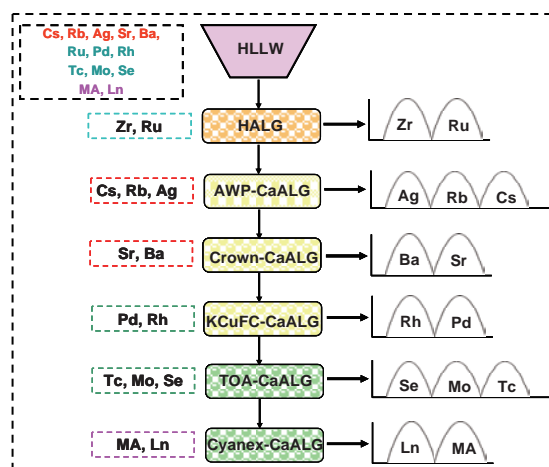


図 1 高機能性キセロゲル吸着剤と核種分離

2. 研究開発成果

2.1 発熱元素 (Cs) の精密分離・回収及び利用

Cs 選択性の高いタングストリン酸アンモニウム (AWP) をアルギネートゲルポリマーで内包した AWP-キセロゲル吸着剤 (AWP-MC) を合成し、模擬廃液からの Cs のクロマトグラフィ分離を実施した。前処理として、Ca アルギネートカラムを通過させた模擬廃液に対して精密分離試験を行ない、

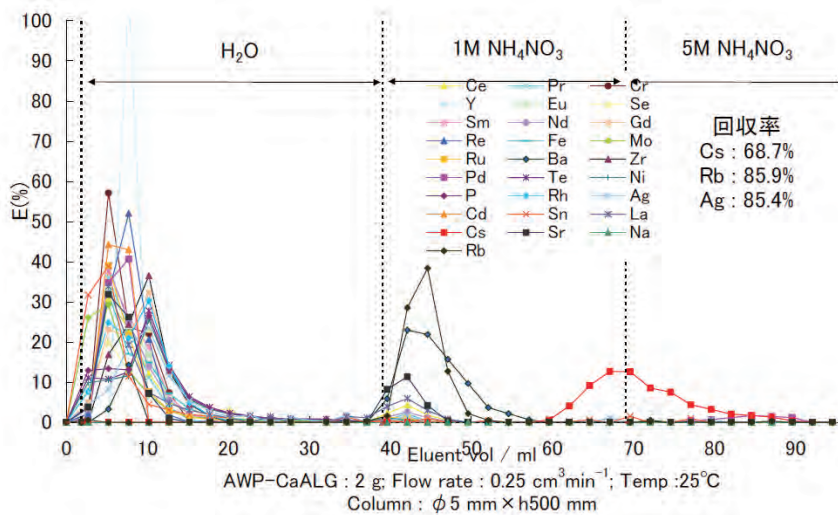


図2 AWP-MC カラムによる Cs のクロマトグラフィ分離

Csが68.7%の回収率で分離・回収できた (図2)⁽¹⁾。また熱分析によりCs溶離フラクションの熱分解挙動を明らかにし、CsCl塩の化学形で単離することに成功した。2g充填カラム、5ml模擬廃液使用で、4.34 mgのCsが回収でき、これは13.6 GBqに相当する。これらはゼオライトに再吸着させ、高温焼成により安定固化体としてγ線源、熱源として再利用可能である。

2.2 白金族元素 (Pd, Ru, Rh) の精密分離・回収及び利用

Pd 選択性の高い不溶性フェロシアン化物 (KCuFC) -キセロゲル吸着剤を、新規なゾル・ゲル法で同時合成し (図3)、本吸着剤のキャラクタリゼーション(表面観察、組成分析、X線回折)を行った。模擬廃液からの Pd/Ru/Rh の吸着・溶離特性を評価し、カラム法による各元素の硝酸通液後の吸着率の序列は、Pd > Rh > Ru であり、他の元素よりも白金族元素の吸着率は高いことを見出した。チオ尿素およびチオ尿素-硝酸溶液の通液により、白金元素のうちで Pd のみが単離し、回収率は77.8%であった (図4)。なお、チオ尿素およびチオ尿素-硝酸溶液中に Fe も検出されたが、KCuFC-キセロゲル吸着剤より溶出したものと思われる。溶離フラクションからの熱分解・湿式法による Pd の回収を実施した。チオ尿素-硝酸溶離フラクションの加熱により、有機物は熱分解し、Pd, Fe 等は酸化物に転換した。塩酸浸漬により、酸化鉄を溶解し、得られた残渣を EDS 分析した結果、Pd を72.3 wt%の割合で含有していることが明らかとなった。



図3 新規ゾル・ゲル法による KCuFC-キセロゲル吸着剤の合成フローシート

2.3 オキソ酸イオンの分離・回収及び利用

Tc, Re, Mo に選択性の高い抽出剤内包型キセロゲル (MIDOA-MC, TOA-MC, LIX63-MC) をゾルゲル法で合成し、模擬廃液からのこれら核種のクロマトグラフィ分離試験を実施した。MIDOA-MC によるオキソ酸イオンのクロマトグラフィ分離結果を図 5 に示す。

濃度の異なる硝酸溶液を用いて逐次クロマトグラフィ分離試験を実施した結果、最も良好な溶離条件は、

$H_2O \rightarrow 1\text{ M HNO}_3 \rightarrow 3\text{ M HNO}_3$ の通液条件であり、Re 溶離率は 98.9% であった。第一段階の H_2O 溶離後、 $0.5 \sim 1\text{ M HNO}_3$ を通液し、 3 M HNO_3 を通液すればほぼ定量的に Re が溶離できる。他のオキソ酸イオンでは Mo, Zr, Se および Ru が混入する。Tc の溶離率は 5 M HNO_3 の通液で 99% 溶離することが確認され、模擬高レベル廃液からでも単純系と同様の溶離挙動で TcO_4^- を溶離できることを確認した。TOA-MC カラムによるクロマトグラフィ分離では、 $H_2O \rightarrow 2\text{ M HNO}_3 \rightarrow 5\text{ M HNO}_3$ の逐次溶離により Re が 97% 以上、Tc が 87% 以上溶離できた⁽²⁾。また、LIX63-MC カラムによるクロマトグラフィ分離では、 $H_2O \rightarrow 3\text{ M HNO}_3 \rightarrow 7\text{ M HNO}_3$ の逐次溶離により、Mo が 84% 回収可能であった。Mo の溶離率の向上のためには、沈殿形成によりカラムに残留している Mo の溶離を促進する必要がある。回収 Mo は、Mo-フェロシアン化物に蘇生・変換でき、Cs, Pd の吸着剤として再利用できることを実証した。

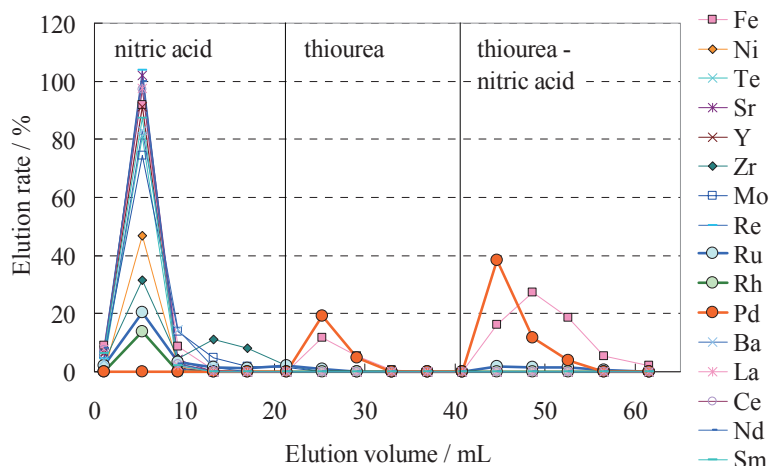


図 4 KCuFC-キセロゲル吸着剤カラムによる Pd のクロマトグラフィ分離

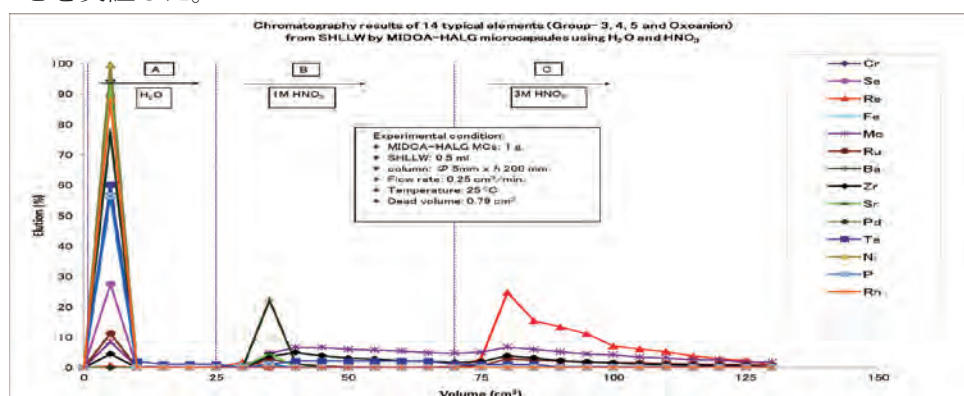


図 5 MIDOA-キセロゲル吸着剤カラムによる Re のクロマトグラフィ分離

高機能性キセロゲル吸着剤を合成し、28成分系模擬廃液および実溶解液のクロマトグラフィ分離特性の評価を行なった。AWP-キセロゲルによるCsの選択的分離、KCuFC-キセロゲルによるPdの選択的分離、LIX63-キセロゲルによるMoの選択的分離、TOAおよびMIDOAキセロゲルによるRe、Tcの選択的分離が可能であった。

2.4 分離プロセスの経済性、効率性及び社会的受容性の評価

精密分離・回収された白金族元素 (Pd, Rh) の比放射能を推定した上で、社会的受容性を考慮した

自動車触媒としての再利用シナリオについて解析を行った。解析に用いた PHITS コードは、モンテカルロ法による粒子輸送計算コードである。輸送計算で得られた粒子束（粒子の空間的分布）からシーベルト（線量当量）への変換係数が組み込まれている。ここでは主に γ 線（photon）の輸送計算を行い、 γ 線の粒子束を計算した。粒子束の定義は、 $\Phi = n v$ である（ Φ : 粒子束、 n : 粒子個数密度、 v : 粒子の速さ）。なお、PHITS コードに入力する線源の放射能は

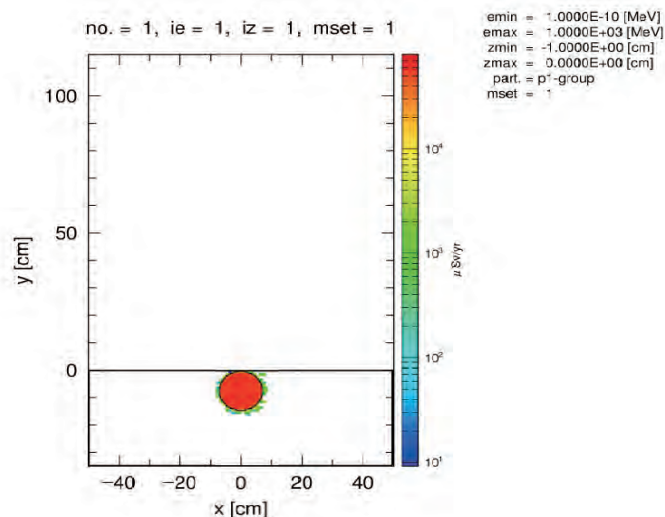


図6 PHITS を用いた評価例

ORIGEN コードを用いて試算した。使用済み燃料からの回収 Pd は 50 年冷却しても大きな比放射能を有するが、 β 放射体であるため触媒反応器の金属製外筒等により遮蔽が可能である。一方、回収 Rh は γ 放射体であり、使用時の線量評価が必要であり、ここでは 50 年冷却後の回収 Rh の再利用について考察した。一例として、回収 Rh に 100 ppm の ^{137}Cs が混入した場合の計算結果を図 6 に示す。放射エネルギー（photon 数）の増加に伴い線量当量は増加するが、photon 1 個のエネルギーは一定であるため、空間的広がりには変化しない。本解析結果から、Rh 再利用時の触媒反応器からの放射線による年間被曝線量を、クリアランスレベルである $10 \mu\text{Sv}/\text{年}$ 以下に抑制できる可能性が高いことが示唆された。

3. 今後の展望

3.1 福島事故高汚染水処理への展開

福島事故高汚染水処理では、Cs 以外の多核種（62 核種）の高度除染法の開発が急務とされている。本研究で開発した機能性キセロゲルに対する多核種の吸着性を図 7 に示す。多くの核種に吸着性を示し、特に Y, Re, Nb,

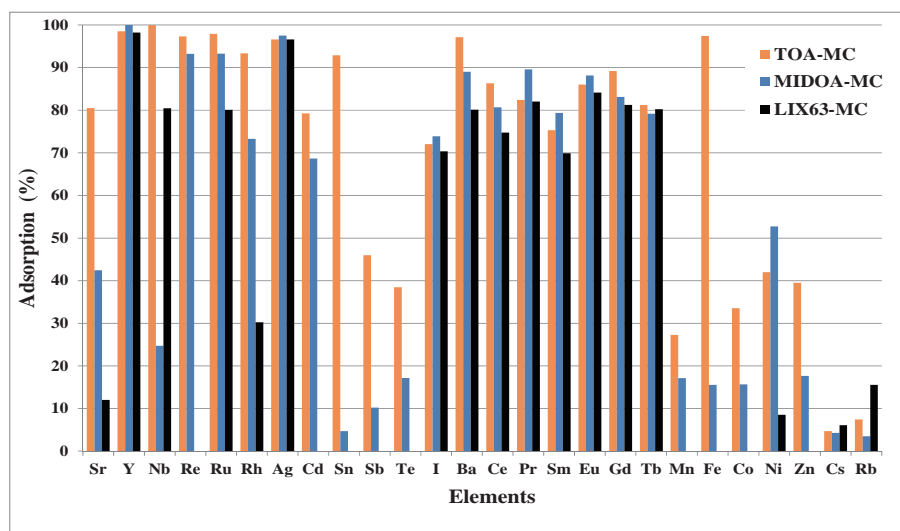


図7 キセロゲル吸着剤への多核種吸着性（初期 pH=3）

Ag およびランタノイドの高度除染に有効である。本研究での核種分離・固定化技術は、福島原発事故での高汚染水処理の高度化にも展開可能である。

4. 参考文献

- 1) Takuya Kawamura, *et al.*, Energy Procedia (2012), in press.
- 2) Rana Syed Masud, *et al.*, Procedia Chemistry, 7, 258-267 (2012).