



大阪公立大学  
Osaka Metropolitan University

文部科学省国家課題対応型研究開発事業(「新発想型」)  
令和4年度「原子力システム研究開発事業」成果報告会  
(研究期間:令和2~3年度)

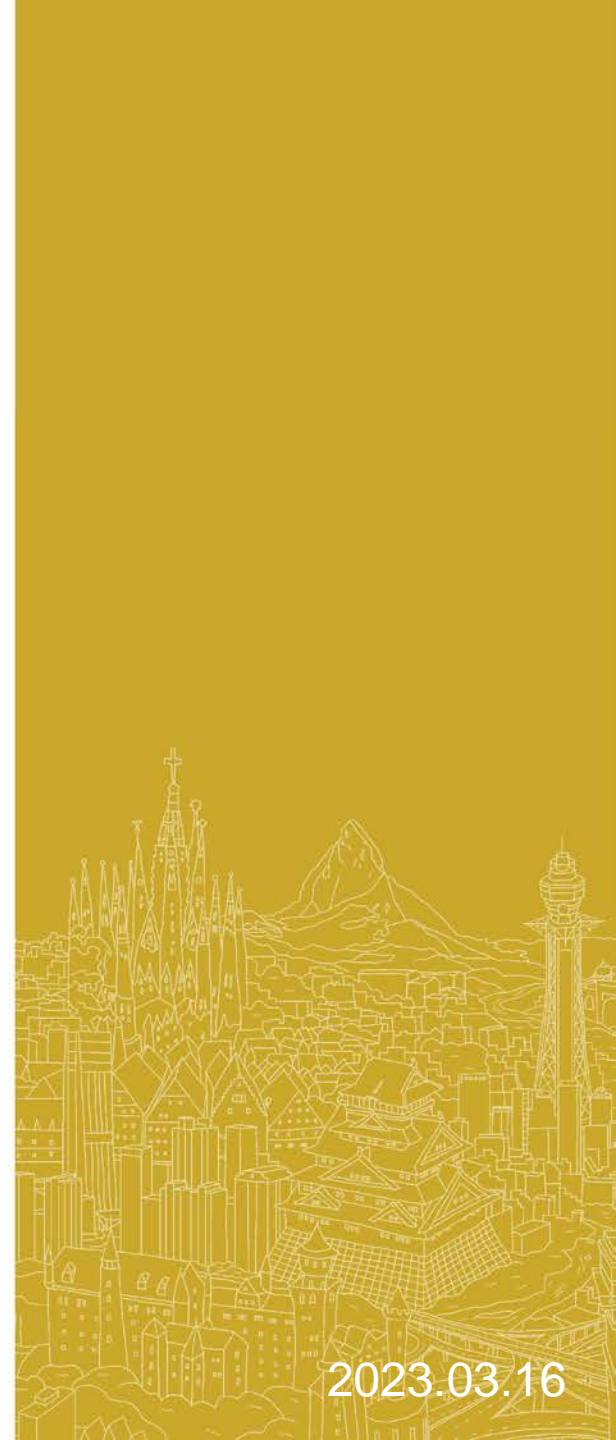
## 放射性廃液のガラス固化妨害元素 (白金族金属、モリブデン)を 対象にしたバイオ湿式分離技術の創出

© Osaka Metropolitan University All Rights Reserved.

大阪公立大学 (大阪府立大学)

小西 康裕

2023.03.16



# 放射性廃液のガラス固化妨害元素(白金族金属、モリブデン)を 対象にした湿式分離

## 高レベル放射性廃液

～ 使用済核燃料の再処理工程から発生する  
「数多くの金属元素を含む硝酸溶液」～



## ガラス固化の妨害元素

ガラス溶融時の操作性、固化体の化学的性質に悪影響

### ■ 白金族元素 (Pd, Ru, Rh)

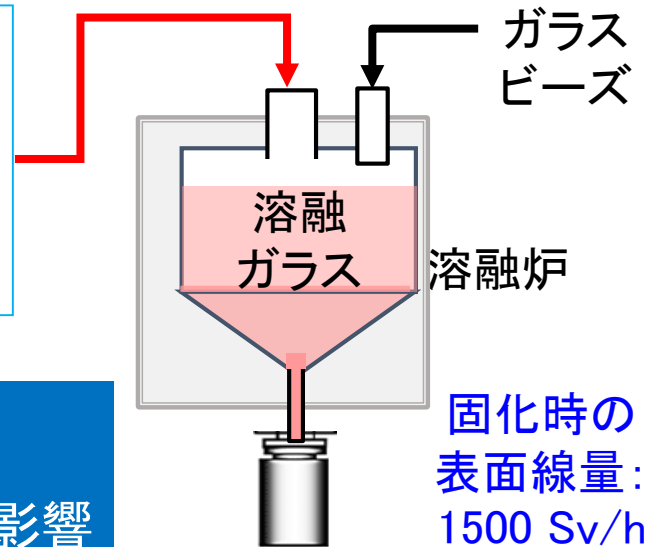
- ガラス溶融炉内でフロックを形成して溶融炉底部に沈積し、その炉壁付近では溶融ガラスは高粘性化

### ■ モリブデン (Mo)

- ガラスから分相、イエローフェーズ(不溶性塩)を形成

### □ ジルコニウム (Zr)

- 不溶性モリブデン酸ジルコニウム ( $ZrMo_2(OH)_2$ ) を形成



ガラス溶融炉に投入前に  
廃液中のガラス固化妨害  
元素を分離除去



## ガラス固化体

(妨害元素を含まない  
高品質・高充填率の  
固化体を形成)

# 放射性廃液中のガラス固化妨害元素(白金族金属、モリブデン) 対象にした湿式分離技術

## 既存の分離技術

- ・脱硝沈殿法 : 溶液の濃度調整が煩雑
- ・無機系吸着法 : 放射性・固体廃棄物を多量に発生(放射性2次廃棄物)
- ・溶媒抽出法 : 選択性が高いが、放射性・有機廃液(油)を多量に発生
- ・抽出クロマトグラフィー法 : 上記と同様に、放射性2次廃棄物を発生  
(溶媒抽出剤(液体)を担持させた多孔性シリカ/ポリマー複合粒子を分離剤)

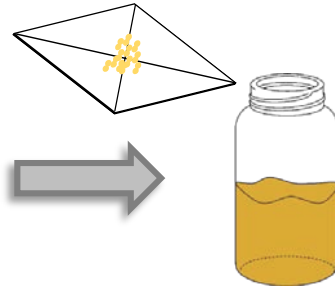
## 「新発想型」本研究の概要

- ガラス固化妨害元素(Pd, Ru, Rh, Mo, Zr\*)の新しい分離剤として市販酵母「パン酵母(製パンに使用)や市販酵母(飼料に使用)」を活用し、バイオ分離機能に及ぼす $\gamma$ 線照射( $\leq 3$  kGy)や硝酸酸性( $\leq 2$  mol/L)の影響を把握したうえで、模擬廃液(6金属、23金属元素を含む硝酸溶液)からガラス固化妨害元素を高効率に除去できるバイオ湿式分離技術の創出をめざす。

(\*)不溶性モリブデン酸ジルコニウム( $\text{ZrMo}_2(\text{OH})_2$ )を形成する Zr を妨害元素に加えた。

# 実験方法

## 市販酵母(バイオ分離剤)に対する $^{60}\text{Co}$ ガンマ線照射実験 ( $\leq 3.0 \text{ kGy}$ )



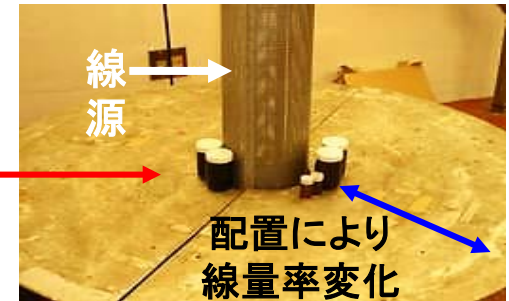
パン酵母 (乾燥細胞、市販品)  
(オリエンタル酵母工業(株))

市販酵母 A~F (乾燥細胞、市販品)

水中、or 硝酸溶液中に  
乾燥酵母を添加した  
懸濁液

大阪公立大学 放射線研究センター

$^{60}\text{Co}$  (350TBq) 線量率: 0.5 ~ 17kGy/h



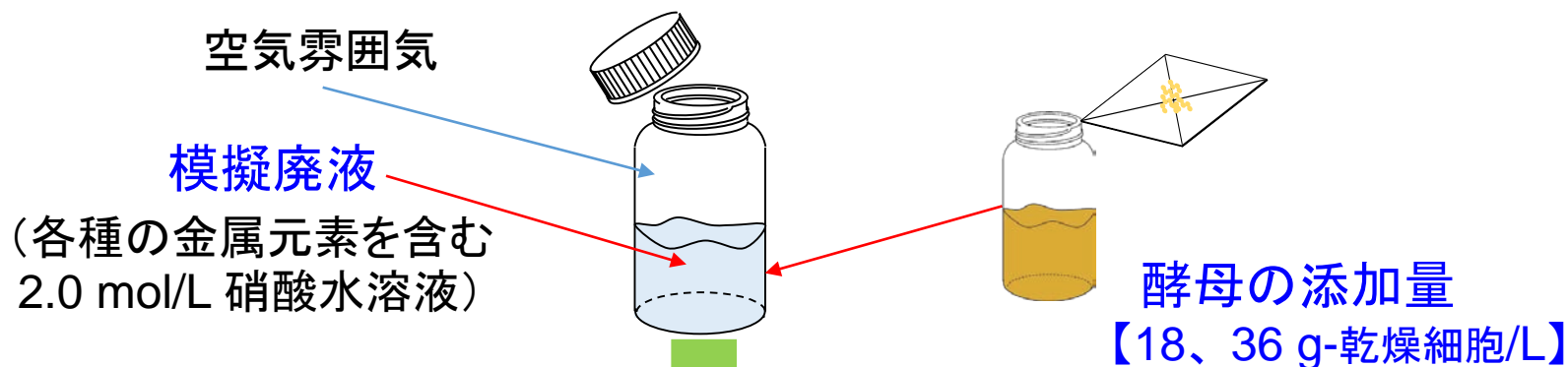
ガンマ線照射室内の試料

## 模擬廃液からのガラス固化妨害元素のバイオ除去実験 (室温、バッチ操作)

- 模擬廃液: 硝酸濃度 1.0, 2.0 M (mol/L)、金属イオン濃度 2.5, 5 mM (mmol/L)
- 金属イオン種: 6元素系 Pd(II)、Ru(III)、Rh(III)、Mo(VI)、Zr(IV)、Nd(III)  
23元素系 (上記6元素、希土類、アルカリ金属、アルカリ土類金属)
- パン酵母の接種量: (18, 36) g-乾燥細胞 / L = (0.5, 1.0)  $\times 10^{15}$  cells/m<sup>3</sup>

液相金属濃度の測定: ICP発光分光分析法、液相細胞濃度の測定: ヘマトメータ法

# 模擬廃液からのガラス固化妨害元素のバイオ除去実験（室温、バッチ操作）



恒温水槽(温度 34°C)に入れて、振とう攪拌(バッチ法)

適切な時間間隔で液試料を採取し、フィルター(孔径0.2 $\mu$ m)で酵母細胞をろ過

液相金属濃度をICP発光分光法

液相金属濃度の減少量から、妨害元素除去率を算出

## 【ガンマ線照射下でのバイオ除去実験】

- 本学の放射線施設では、 $\gamma$ 線照射下で模擬廃液と酵母を混合することができない。
- 事前に模擬廃液と酵母懸濁液を混合した場合、バイオ吸着除去が迅速に起こるため、ガンマ線照射の前にバイオ除去が完了する。

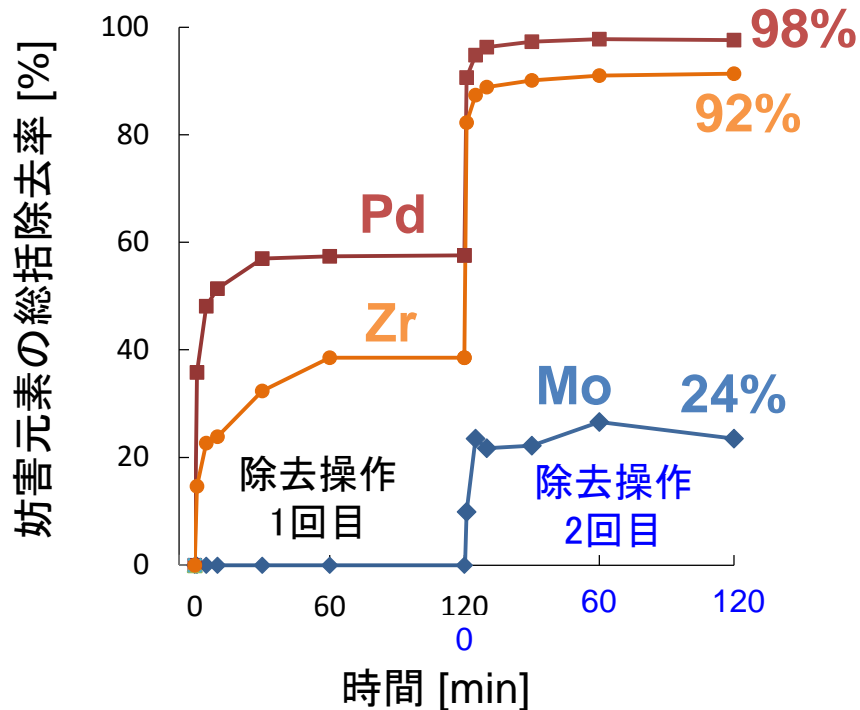
# バイオ分離剤の妨害金属イオン分離機能に及ぼす放射線照射の影響評価

## パン酵母による妨害元素除去率に及ぼす $\gamma$ 線照射の影響(硝酸環境下)

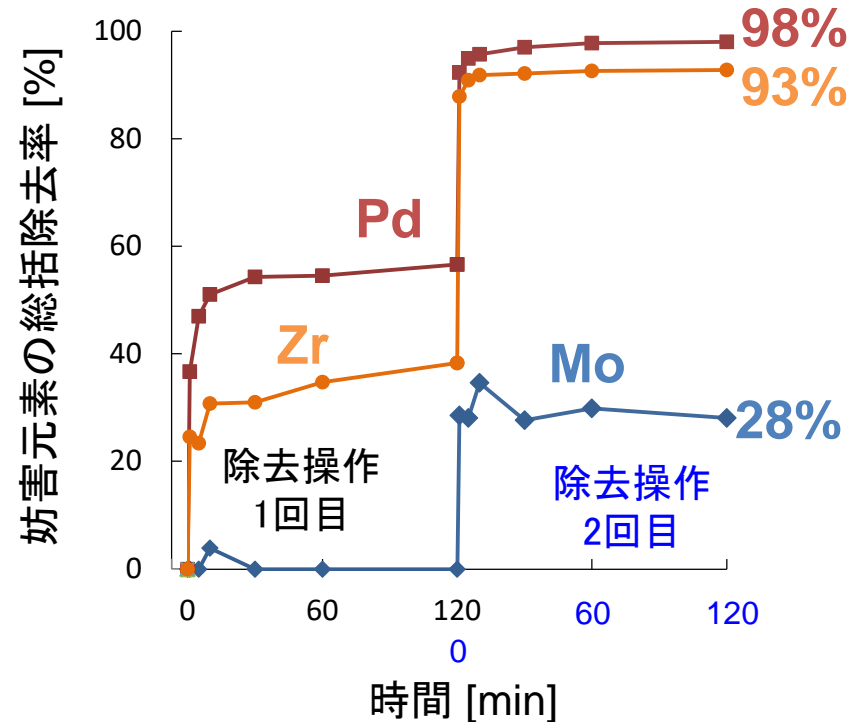
< Pd/Ru/Rh/Mo/Zr/Nd系模擬廃液(各金属濃度 5 mmol/L、硝酸濃度 2 mol/L) >

酵母の添加量: 18 g/L (1.8 wt%)

$\gamma$ 線 非照射パン酵母  
(2.0 mol/L 硝酸溶液)



$\gamma$ 線 3 kGy 照射パン酵母  
(2.0 mol/L 硝酸溶液)



Rh, Ru, Nd の顕著な吸着は認められなかった。



- (a) Pd(II)/Zr(IV) イオンを分離除去したパン酵母 (山吹色)  
 (b) ギ酸ナトリウムによる化学還元処理後のパン酵母 (黒褐色)

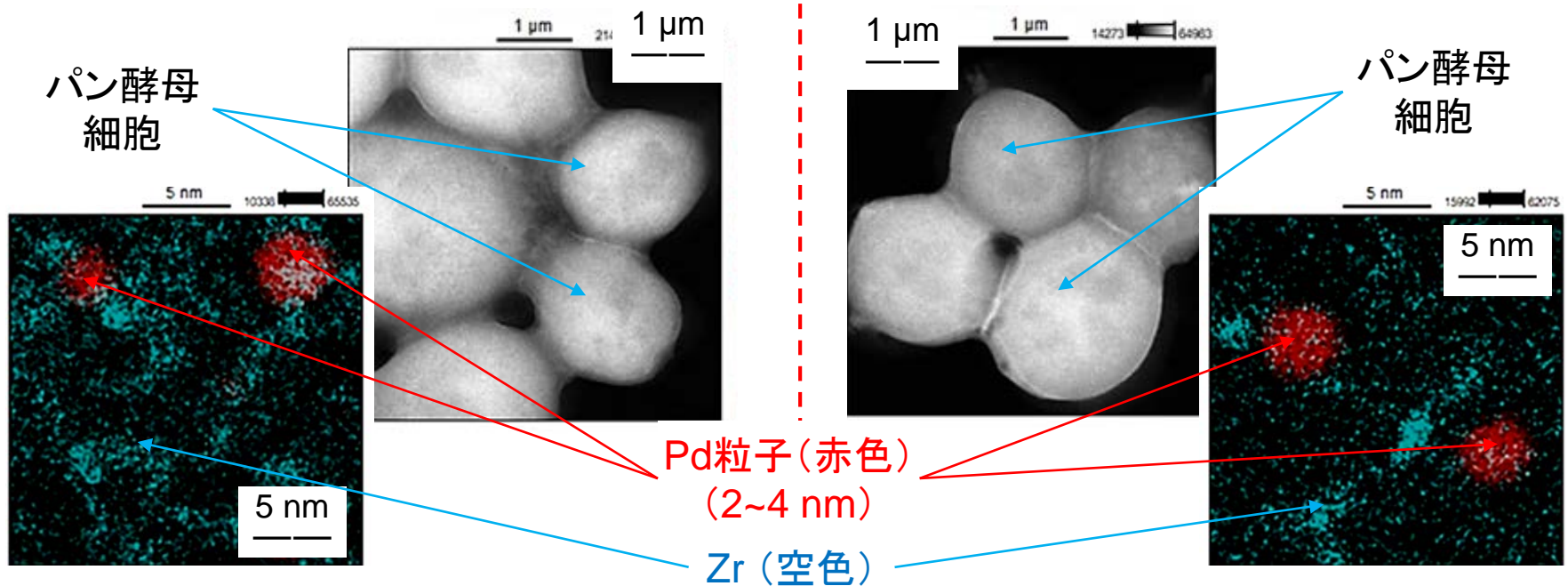
$\gamma$ 線 非照射パン酵母  
 (2.0 mol/L 硝酸溶液)



$\gamma$ 線 3 kGy 照射パン酵母  
 (2.0 mol/L 硝酸溶液)



パン酵母細胞(ギ酸ナトリウムによる化学還元処理後)の走査透過型電子顕微鏡法/  
 エネルギー分散型X線分光法による観察および元素分布

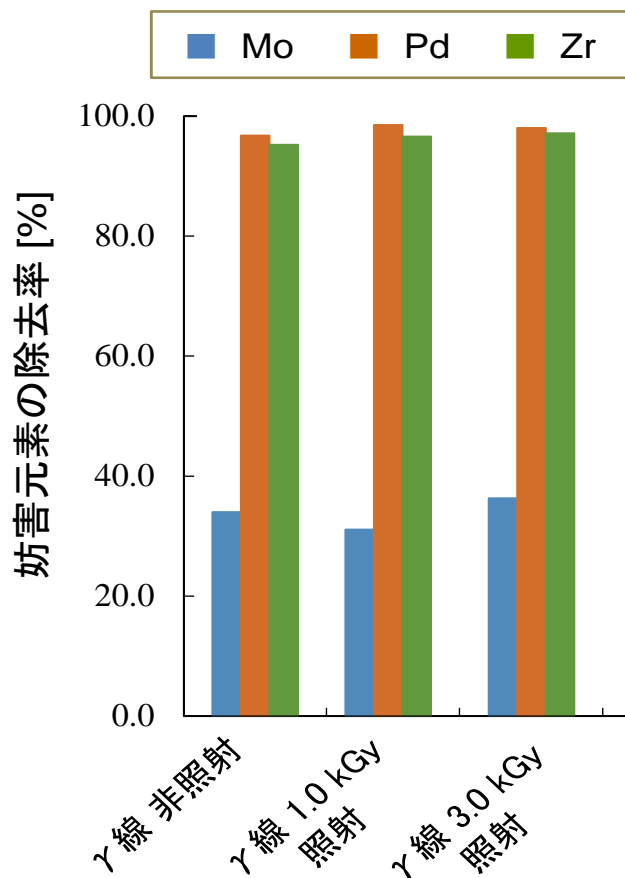


# 市販酵母 C による妨害元素除去率に及ぼす $\gamma$ 線照射の影響 (硝酸環境下)

各種酵母 ( $\gamma$  線照射、硝酸環境) の添加量 18 g/L ; 操作時間 30 min

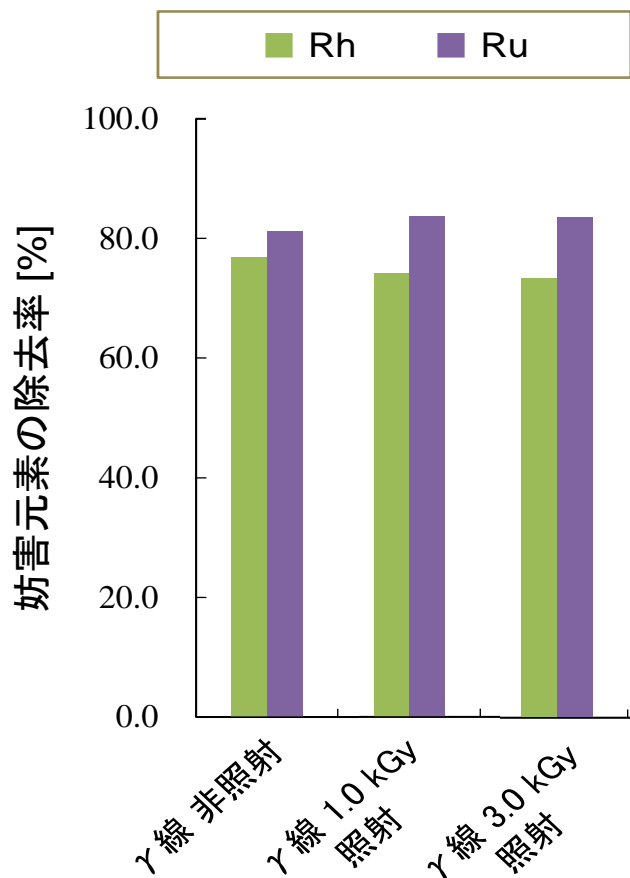
## < Pd/Ru/Rh/Mo/Zr/Nd系模擬廃液 >

(各金属濃度 2.5 mmol/L、  
硝酸濃度 1 mol/L)



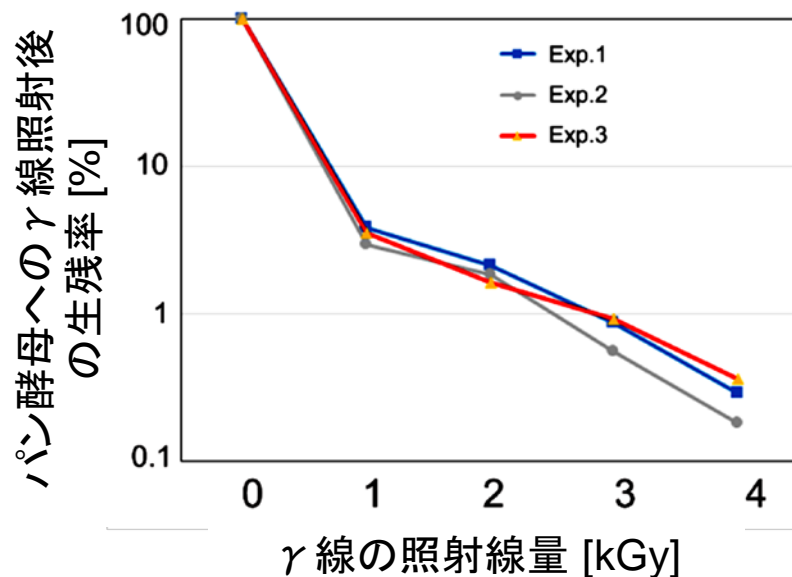
## < Ru/Rh系模擬廃液 >

(各金属濃度 2.5 mmol/L、  
硝酸濃度 0.01 mol/L)





## パン酵母細胞の生存率に及ぼす $\gamma$ 線照射の影響



## パン酵母細胞の生存数に及ぼす硝酸酸性の影響

|                | 細胞懸濁液1mLあたりの酵母生存数 (CFU/mL) |                   |
|----------------|----------------------------|-------------------|
|                | Exp.4                      | Exp.5             |
| 比較対照 (水)       | $5.9 \times 10^8$          | $6.5 \times 10^8$ |
| 0.5 mol/L 硝酸溶液 | 80                         | $5.4 \times 10^3$ |
| 1.0 mol/L 硝酸溶液 | 13                         | 0                 |
| 2.0 mol/L 硝酸溶液 | 0                          | 0                 |

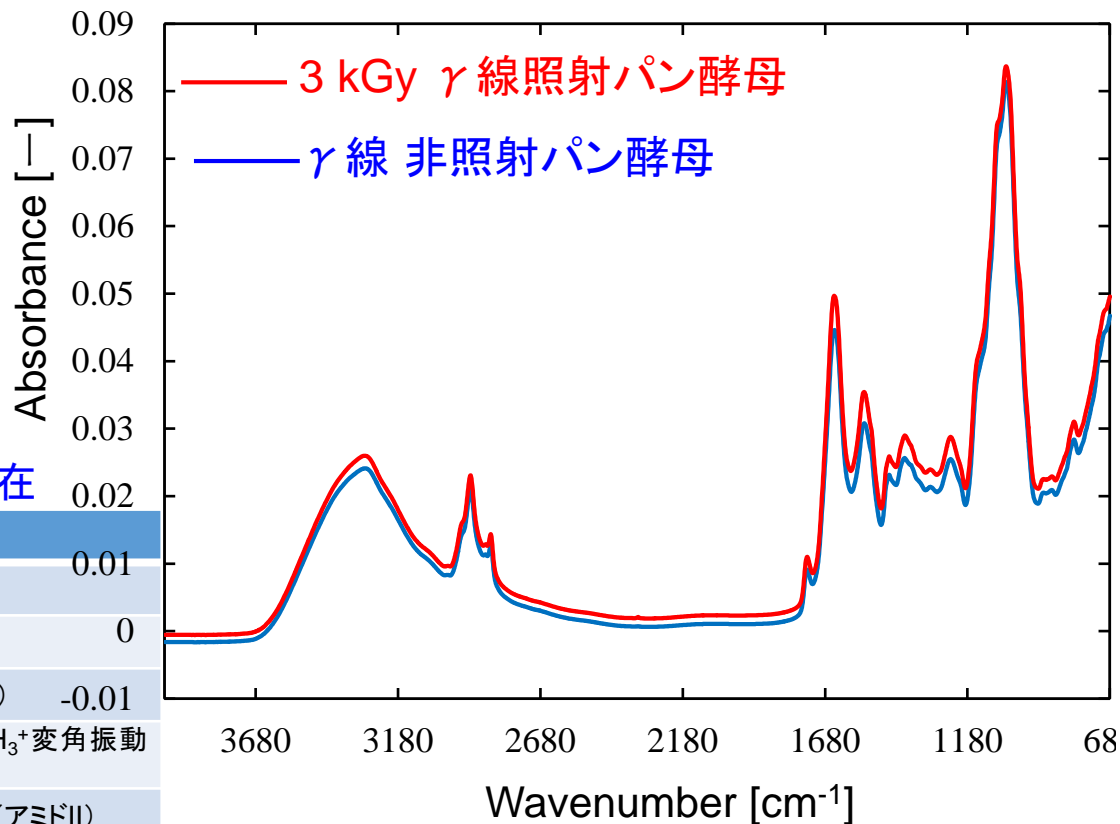
# バイオ分離剤パン酵母の細胞表層分析

＜パン酵母への $\gamma$ 線照射( $\leq 3$  kGy)が細胞表層の官能基に及ぼす影響＞

パン酵母のFT-IR-ATR  
(フーリエ変換-赤外-  
減衰全反射)分析

金属イオンと親和性を示す各種の  
官能基(タンパク質等の生体物質)が存在

| 吸収帯                            | 官能基   |
|--------------------------------|---|
| 3600-3000 $\text{cm}^{-1}$ 付近  | NHおよびOH伸縮振動                                 |
| 2925, 2855 $\text{cm}^{-1}$ 付近 | CH伸縮振動                                      |
| 1740 $\text{cm}^{-1}$ 付近       | C=O伸縮振動(エステル、アミノ酸)                          |
| 1645 $\text{cm}^{-1}$ 付近       | C=O伸縮振動(アミドI)および $\text{NH}_3^+$ 変角振動(アミノ酸) |
| 1535 $\text{cm}^{-1}$ 付近       | NH変角振動およびC-N伸縮振動(アミドII)                     |
| 1455 $\text{cm}^{-1}$ 付近       | $\text{NH}_3^+$ 変角振動(アミノ酸)およびCH変角振動         |
| 1370 $\text{cm}^{-1}$ 付近       | C-N伸縮振動およびNH変角振動(アミドIII)                    |
| 1245-1205 $\text{cm}^{-1}$ 付近  | P=OおよびP-O伸縮振動                               |
| 1045 $\text{cm}^{-1}$ 付近       | C-O伸縮振動(アルコール、エーテル)                         |
| 895 $\text{cm}^{-1}$ 付近        | C-H変角振動あるいは環振動(ピラノース環)                      |
| 890 $\text{cm}^{-1}$ 付近        | C-O伸縮振動(アルコール)                              |



【 $\gamma$ 線照射( $\leq 3.0$  kGy)】  
パン酵母細胞表層の官能基(化学構造)  
への影響はない!

## パン酵母の妨害金属イオン分離機能に及ぼす放射線照射の影響

- **パン酵母を放射線 ( $\leq 3.0$  kGy) や硝酸 ( $\leq 2.0$  mol/L) に暴露【実験結果】**

  - 酵母の細胞生存率は、著しく低下
  - 妨害金属イオン分離機能は変化なし  
(パン酵母の表面分析でも、細胞表層の官能基に影響なし)

- **放射線による微生物の損傷は、確率的に「機能単位の構造」が大きいほど影響を受けやすい【文献調査】**

  - 長大な高分子であるDNAの損傷に起因する生存率の低下は、放射線照射によって顕著に起こる。
  - 比較的サイズの大きい酵素も、放射線照射によって棄損される。
  - ガラス固化妨害金属イオンの吸着分離に必要な機能は、細胞表層構造に存在する“小さな領域(たんぱく質を構成するアミノ酸やカルボン酸の官能基)”が働いており、放射線照射による“小さな領域”の損傷は軽微になる。

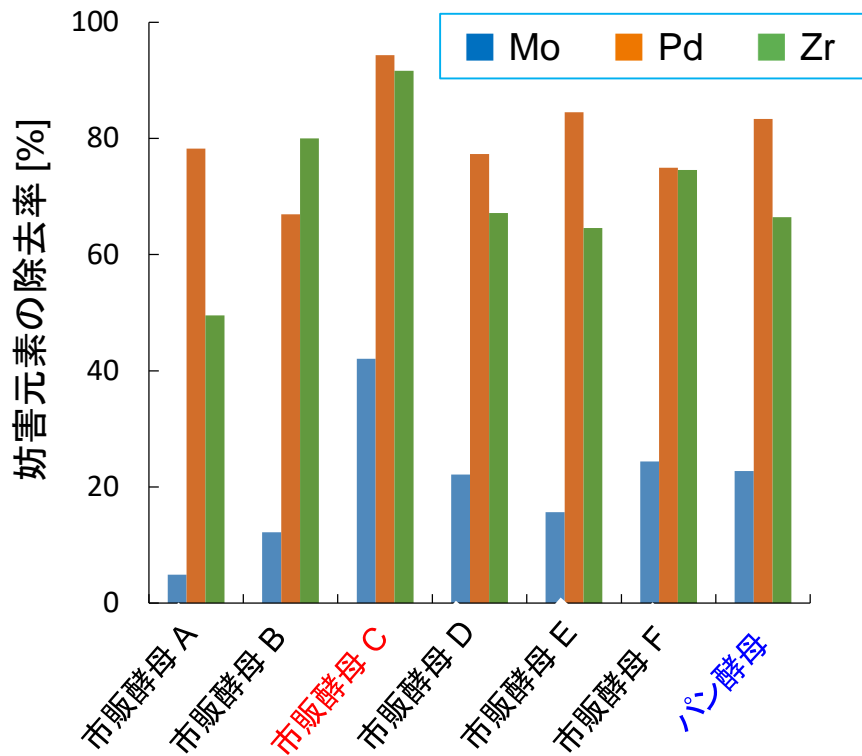
# ガラス固化妨害元素のバイオ分離・除去操作の確立

## 各種酵母による妨害元素除去率

酵母の添加量 36 g/L ; 操作時間 30 min

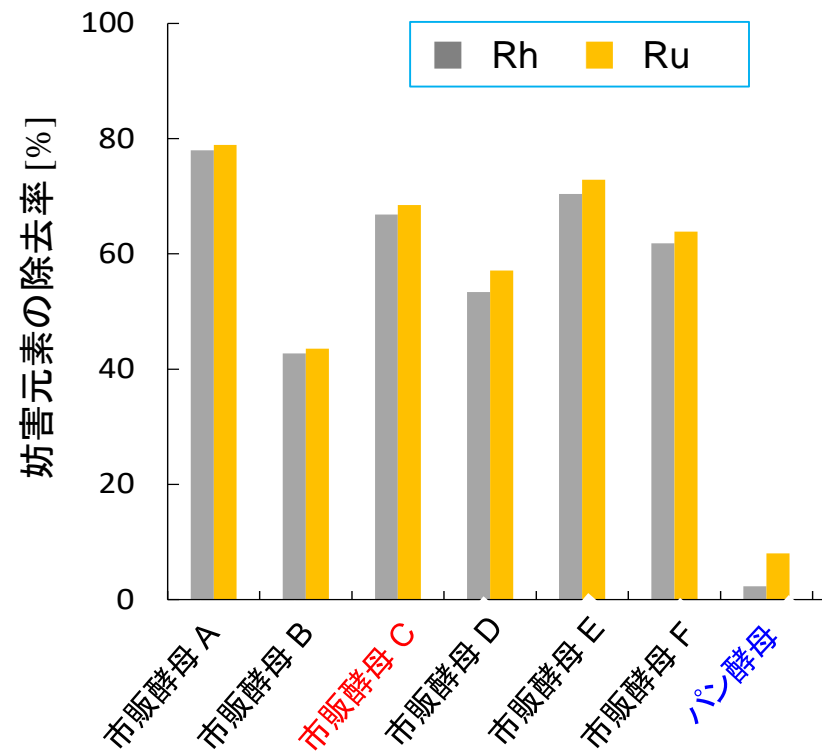
### Pd/Ru/Rh/Mo/Zr/Nd系模擬廃液

(各金属濃度 5 mmol/L、硝酸濃度 2.0 mol/L)



### Ru/Rh分系模擬廃液

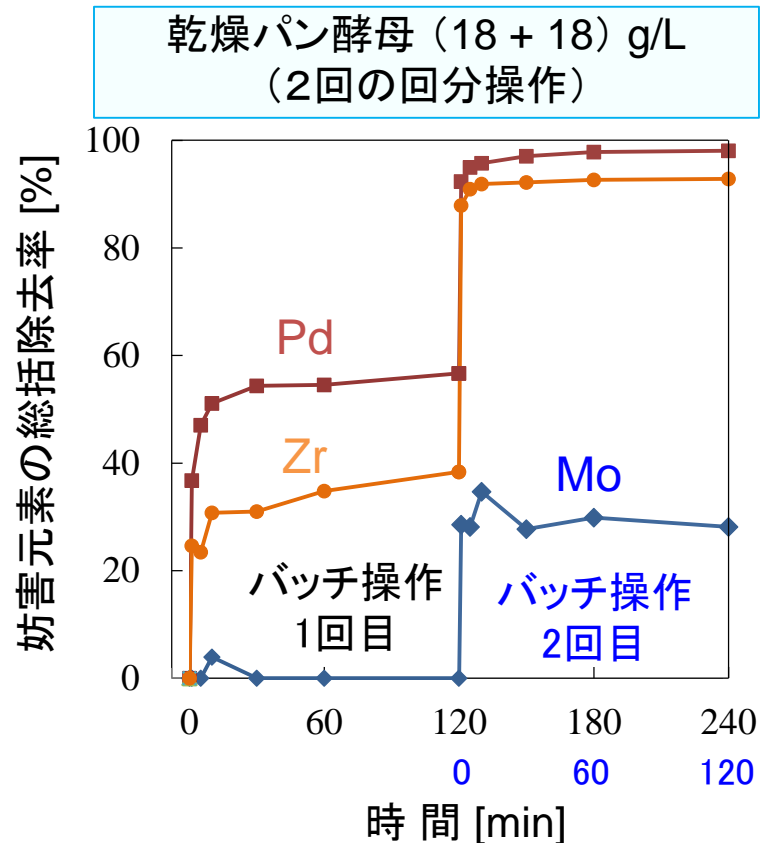
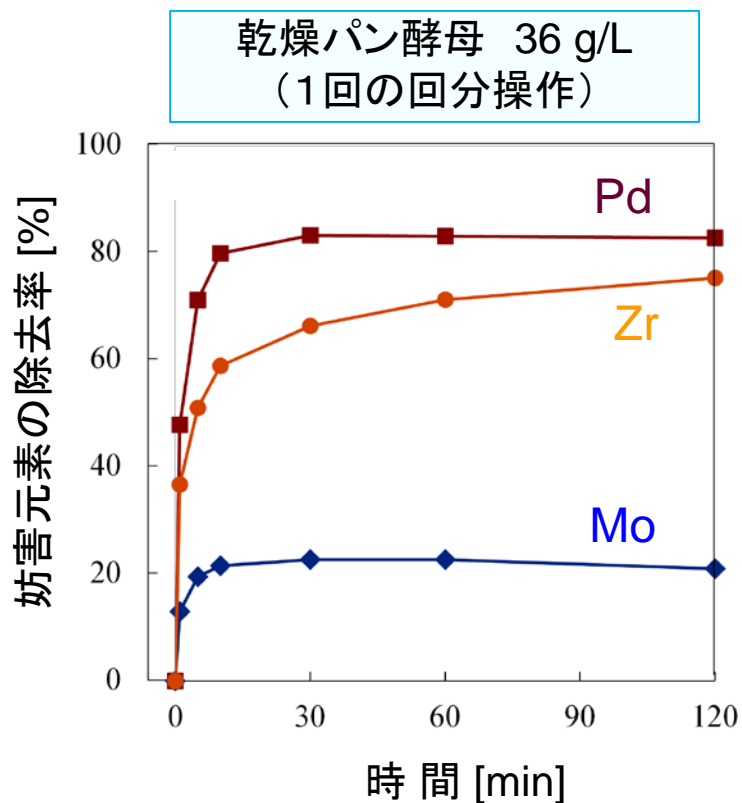
(各金属濃度 5 mmol/L、硝酸濃度 0.01 mol/L)



- 市販酵母 C : パン酵母よりも優れたバイオ分離剤

# 妨害元素除去率の向上策 「多回バッチ(回分)操作」

＜Pd/Ru/Rh/Mo/Zr/Nd系模擬廃液＞



【乾燥パン酵母の使用量 36 g/L を、2回に分割して乾燥酵母を添加した場合】

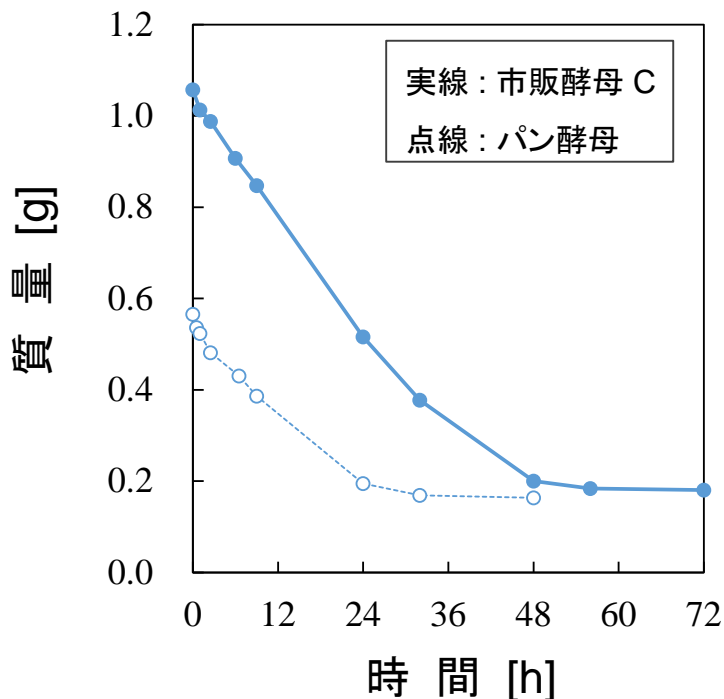
Pd(II)イオン除去率は 82 % → 98 %、Zr(IV)イオン除去率は 74 % → 93 % .

# ガラス固化妨害元素を含むバイオ分離剤の脱水・減容化方法の確立

## 乾燥・焼成による酵母(Pd、Zrを含む湿潤細胞)の減量化効果

＜ Pd/Ru/Rh/Mo/Zr/Nd 系模擬廃液 ＞

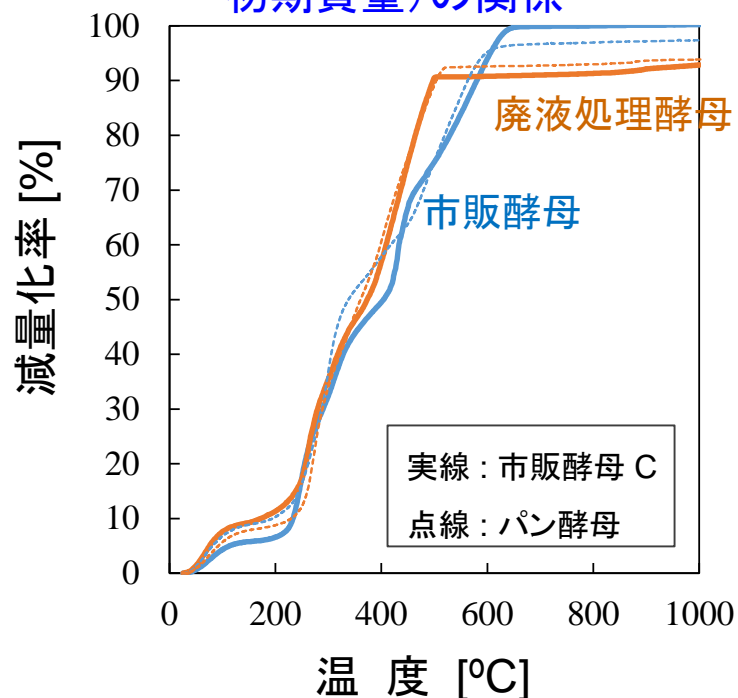
乾燥操作(50°C)における  
酵母(湿潤細胞)質量の経時変化



【湿潤酵母(Pd(II)、Zr(IV)含有)】

乾燥処理(50 °C, 30 h)によって  
初期質量の17%, 29%に削減

乾燥酵母の焼成操作における  
温度と減量化率(任意温度での質量/  
初期質量)の関係



【乾燥パン酵母(Pd(II)、Zr(IV)含有)】

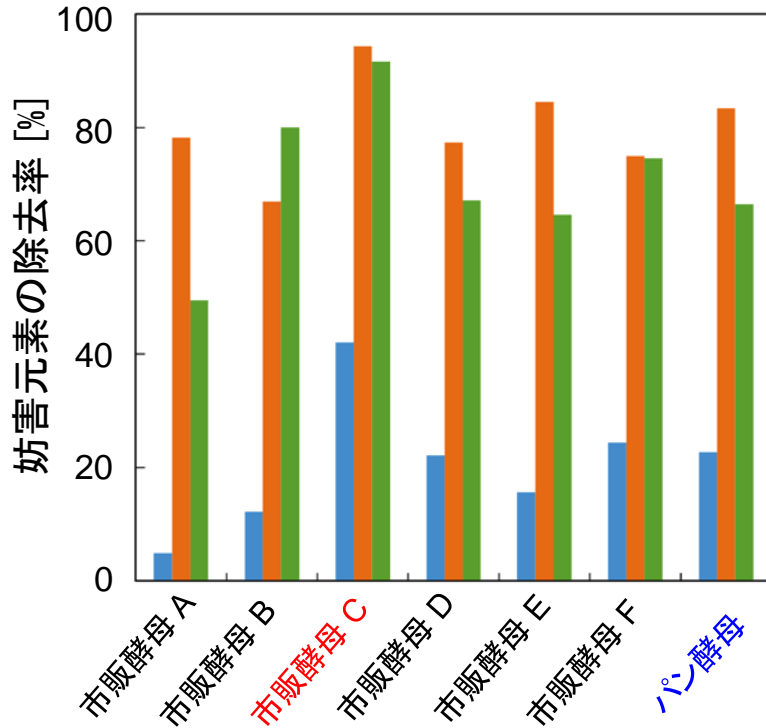
焼成処理(600 °C、2 h)によって、  
乾燥細胞の6%に削減、  
初期質量(湿潤細胞)の1.2%~1.7%に削減



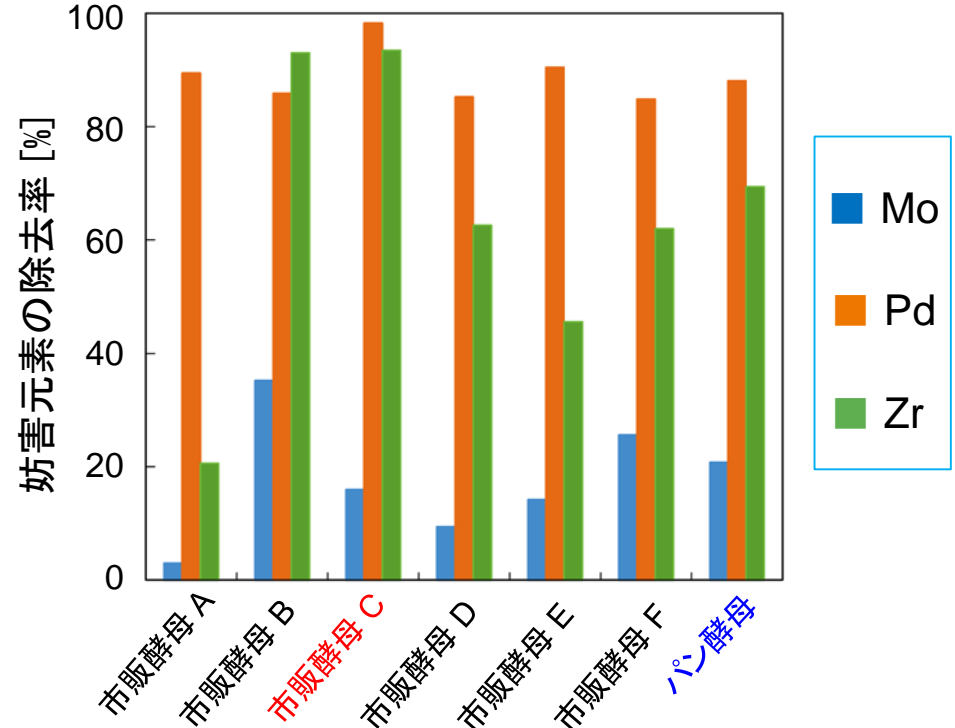
# 各種酵母による妨害元素除去率に及ぼす共存元素の影響

酵母の添加量 36 g/L ; 操作時間 30 min

## 6金属元素系廃液



## 23金属元素系廃液



- 両模擬廃液において、バイオ分離除去の選択性は Pd > Zr > Mo の序列であり、妨害元素除去率は大差ない。
- 妨害元素 (Pd、Zr、Mo) のバイオ分離除去は、23金属元素系廃液の16種元素 (Na、Cr、Fe、Ni、Rb、Sr、Y、Te、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd) の影響を大きく受けない。

# 市販酵母 C を用いる23金属元素模擬廃液からのガラス固化妨害5元素 総括除去率とバッチ除去操作回数との関係

<23金属元素模擬廃液、酵母添加量(1バッチ)36 g-乾燥細胞/L >

| 回数<br>総括<br>除去率 [%] | 1 回目<br>(30 min) | 2 回目<br>(30 min) | 3 回目<br>(30 min) | 硝酸濃度<br>調整 | 4 回目<br>(120 min) | 5 回目<br>(120 min) |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------|-------------------|-------------------|
| Pd                  | 98               | > 99             | > 99             | > 99       | > 99              | > 99              |
| Zr                  | 95               | 99               | > 99             | > 99       | > 99              | > 99              |
| Mo                  | 24               | 56               | 75               | 85         | 97                | 99                |
| Ru                  | 3                | 8                | 13               | 39         | 83                | 96                |
| Rh                  | 0                | 0                | 0                | 0          | 76                | 92                |

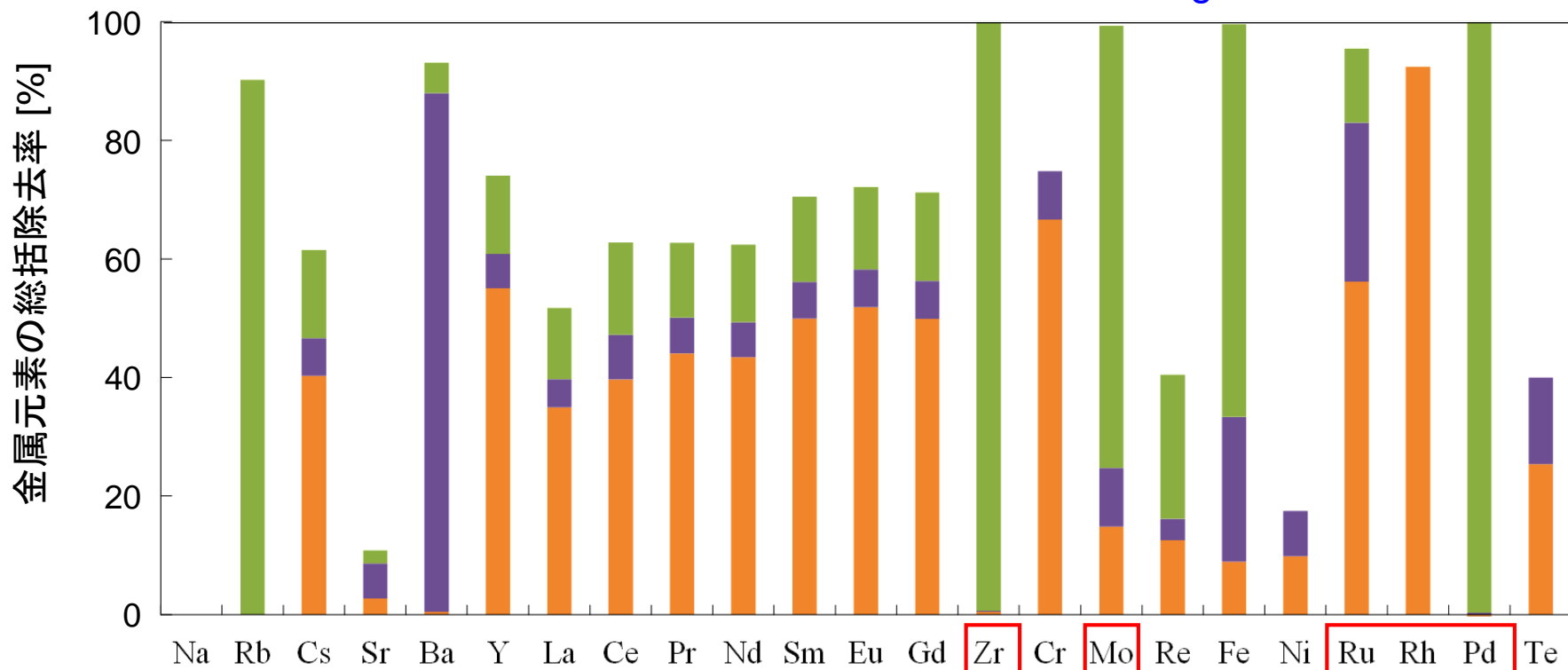
2回バッチ吸着操作  
(Pd/Zr)の除去率 > 99%

硝酸濃度  
2.0 mol/L  
↓  
0.01 mol/L

ガラス固化妨害元素  
(Pd/Ru/Rh/Zr/Mo)の  
除去率が92%以上

# 市販酵母 C を用いる23金属元素模擬廃液からの金属元素の総括除去率

＜5回バッチ除去操作、各バッチ操作の酵母添加量36 g/L＞



3回バッチ抽着操作  
(2.0 mol/L 硝酸溶液)

硝酸濃度の調整  
による沈澱

2回バッチ抽着操作  
(0.01 mol/L 硝酸溶液)

- ガラス固化妨害5元素(Pd/Ru/Rh/Mo/Zr)の除去率が92%以上
- 23元素のうちで、18元素の除去率が60%以上

# 模擬廃液(23元素系)からのガラス固化妨害元素バイオ除去の物質フロー

23金属元素系模擬廃液

(妨害元素を含む  
2mol/L 硝酸溶液)

1000 L (1070 kg)

市販酵母 C  
(乾燥細胞)

108 kg



50% 水酸化  
ナトリウム溶液

104 L (160 kg)

72 kg

妨害元素を  
含む酵母

固液分離装置

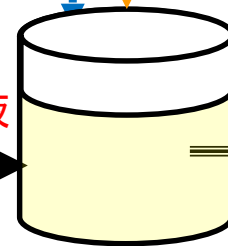
乾燥・焼成による減量化

$108 \times 0.012$   
= 1.3 kg 残渣

Pd, Zr, Mo,  
Rb, Fe 等

固体廃棄物

模擬廃液



1100 L (1230 kg)

模擬廃液

妨害元素を  
含む酵母

固液分離装置

乾燥・焼成  
による減量化

$72 \times 0.012$   
= 0.86 kg 残渣

Ru, Rh,  
Y, Nd, Sm,  
Cs, Cr, Te 等

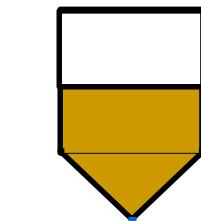
固体廃棄物

ガラス固化工程へ

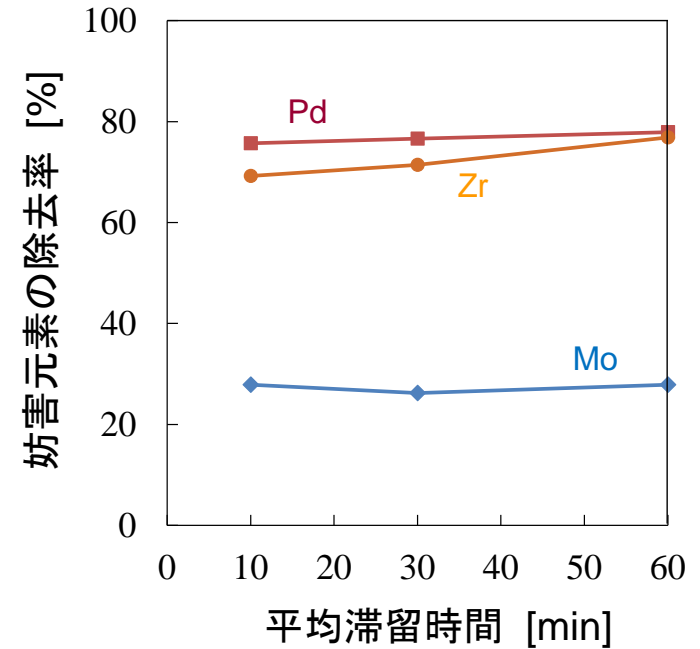
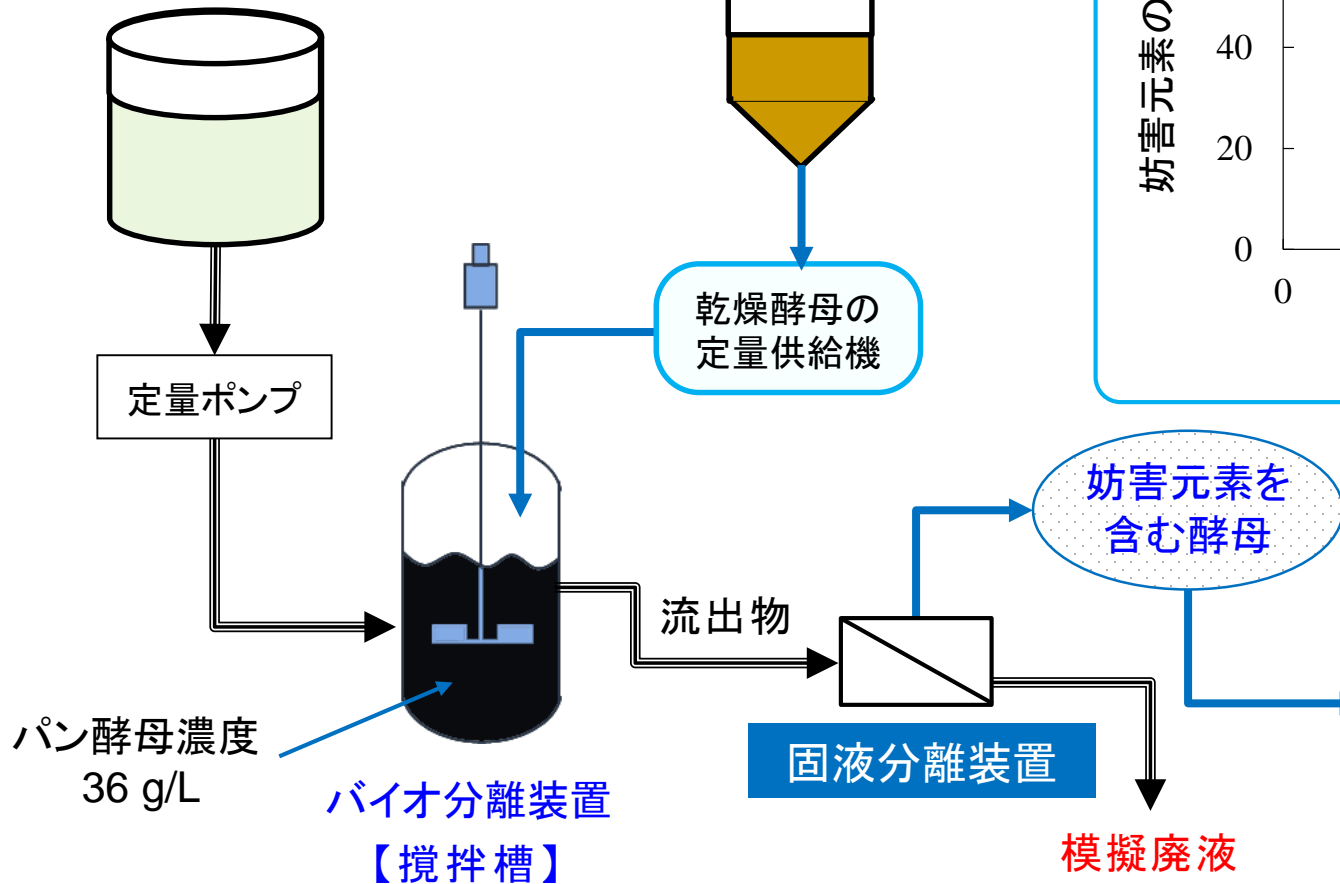
# 模擬廃液の大量処理に用いる連続槽型(単一槽)バイオ除去システム

Pd/Ru/Rh/Mo/Zr/Nd系模擬廃液  
(各金属濃度5.0 mmol/L、  
硝酸濃度2.0 mol/L)

乾燥パン酵母



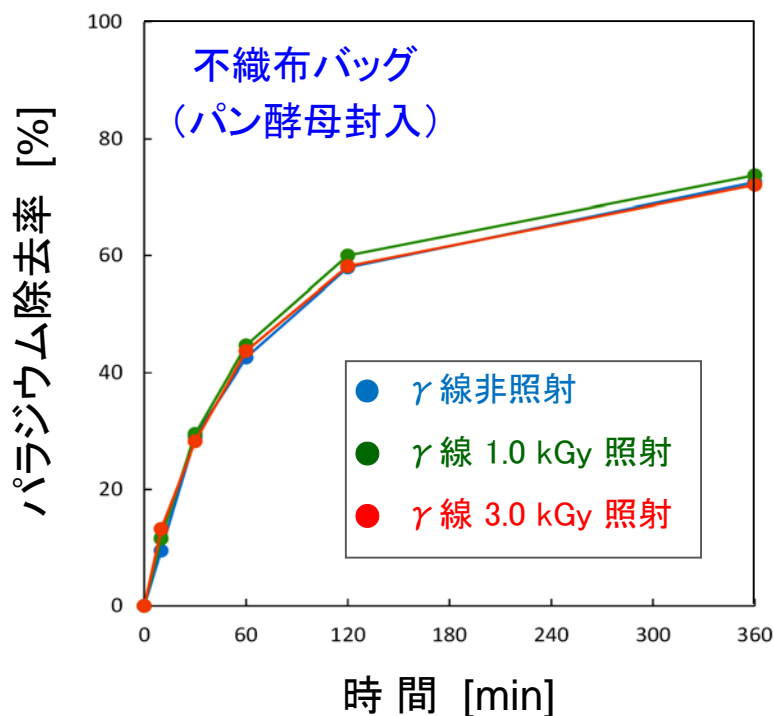
乾燥酵母の  
定量供給機



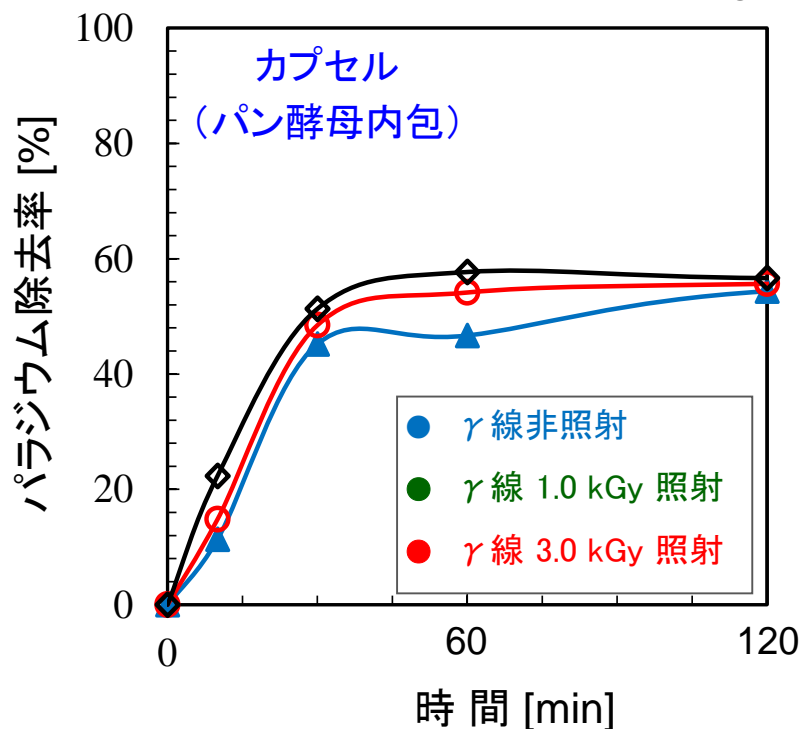
## バイオ分離剤(酵母細胞)の固液分離を簡便にするツール

不織布バッグ(15 mm × 55 mm)、高分子皮膜カプセル(直径 3 mm)に  
酵母細胞を内包してハンドリングを簡単化

パン酵母 - 0.1 mol/L Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液系  
(Pd 初期濃度 2.1 mmol/L、酵母量 18 g/L)



パン酵母 - 0.1 mol/L Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液系  
(Pd 初期濃度 1.0 mmol/L、酵母量 3.6 g/L)



- バッグ素材の不織布、カプセル素材の高分子被膜も  $\gamma$  線暴露 ( $\leq 3.0$  kGy) の影響を受けない。



## 【本研究成果のまとめ】

- ガラス固化妨害元素(Pd、Ru、Rh、Mo、Zr\*)の新しい分離剤(吸着剤)として、低コストで容易に大量入手できる「パン酵母等の市販酵母」を活用した。
- $\gamma$ 線照射( $\leq 3.0$  kGy)や硝酸酸性( $\leq 2$  mol/L)に暴露された市販酵母でも、ガラス固化妨害元素に対する分離機能が発揮されることをコールド試験によって明らかにした。
- パン酵母よりも市販酵母Cの分離機能が優れており、23金属元素系模擬廃液を対象に市販酵母を用いる5回バッチ分離操作によって妨害元素の高効率除去を達成した。
- バイオ分離の下流工程では、酵母細胞の固液分離・乾燥・焼成によって初期重量(湿潤細胞)の2%以下に減量化できた(放射性二次廃棄物の発生量の削減)。

(\* )不溶性モリブデン酸ジルコニウム( $\text{ZrMo}_2(\text{OH})_2$ )を形成するため、Zrを妨害元素に加えた。

## 【今後の課題・方向性】

- 上記の研究結果は、模擬廃液(23金属元素を含む硝酸溶液)を対象に実施したコールド試験に基づくものである。
- 次のステップは、放射性物質が存在する実際の廃液対象にしたホット試験であり、その機会を切望する。
- ガラス固化妨害元素とともに、他種の放射性元素(希土類元素など)に対する分離除去においても、市販酵母を新規分離剤として活用できるかを検証することも意義深い。

ご清聴ありがとうございました。