

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Separation of Platinum Group Metals in Nitric Acid Solution using Thiodiglycolamide and Amide-containing Tertiary Amine Extractants
著者(和文)	CibulaMichal
Author(English)	Michal Cibula
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11197号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:竹下 健二,大貫 敏彦,加藤 之貴,鷹尾 康一郎,塚原 剛彦
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11197号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	Cibula Michal		
		氏名	職名	氏名	職名	
論文審査 審査員	主査	竹下 健二	教授	審査員	塚原 剛彦	准教授
	審査員	大貫 敏彦	教授			
		加藤 之貴	教授			
		鷹尾 康一郎	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Separation of Platinum Group Metals in Nitric Acid Solution using Thiodiglycolamide and Amide-containing Tertiary Amine Extractants」と題し、8章より構成されている。

第1章「General Introduction」では、世界の原子力エネルギー利用及び原子燃料サイクル、特にバックエンドシステムの現状を外観している。バックエンドシステムの問題点としてガラス固化工程に注目し、白金族元素 Pd、Ru、Rh (PGM) のガラスメルトへの沈降によるメルトの運転阻害及びガラス固化体の発生本数の増加が問題になっていると指摘している。この問題解決のために、これまでにフェロシアン化物吸着材を使って HLLW からの PGM 一括分離に成功しており、本研究では廃棄物の安定貯蔵と有価物利用を目標に回収された PGM の相互分離プロセスの開発を目的としていると述べている。

第2章「Thiodiglycol Amide and Amide-containing Tertiary Amine Extractants」では、硝酸溶液からの PGM 回収のための溶媒抽出プロセスに使用する 2 つの有機抽出剤 N,N'-dimethyl-N,N'-ditolylthiodiglycolamide (MTDGA) と tris(N,N-di-2-ethylhexylethylamide)amine (EHTAA) のプロトネーションなどの物性を明らかにしている。新規合成した MTDGA についてはその合成方法を詳細に述べている。

第3章「Single-element Extraction Experiments of Pd(II)」では MTDGA による Pd(II) の単成分抽出を試験している。硝酸濃度を 0.5~8M の広い範囲で変化させ、抽出挙動の変化を調べている。抽出速度は硝酸濃度の増加に従って上昇し、平衡到達時間は硝酸濃度 0.5M では 8 時間であったが、8M では 15 分と大幅に短縮しており、硝酸濃度によって抽出挙動が大きく異なることを明らかにしている。抽出負荷試験及び赤外分光分析の結果、この原因は硝酸濃度によって抽出機構が変化するためであり、有機相に形成される Pd 錯体の量論比 Pd : MTDGA が低硝酸濃度では 1:1、高硝酸濃度では 1:2 に変化することを明らかにしている。

第4章「Single-element Extraction Experiments of Ru(III)」では 2 種類の Ru 化合物、硝酸ルテニウムと硝酸ニトロシルルテニウムの MTDGA 及び EHTAA への単成分抽出を検討している。両 Ru 化合物の最適な抽出条件と MTDGA と EHTAA の協同抽出の可能性を検討している。Ru 抽出への硝酸濃度の影響を調べた結果、硝酸ルテニウムには MTDGA と EHTAA の協同効果が見られなかったが、硝酸ニトロシルルテニウムには協同効果が認められ、抽出錯体の量論比 MTDGA:EHTAA:Ru は 1:1:1 であることを明らかにしている。両 Ru 化合物ともに抽出率は硝酸濃度に伴って増加し、硝酸濃度 8M で最大であったが、抽出速度と抽出率は硝酸ルテニウムの方が硝酸ニトロシルルテニウムに比べて高かったと述べている。

第5章「Single-element Extraction Experiments of Rh(III)」では前章と同様の方法で硝酸溶液中の Rh(III) に対する単成分抽出が検討されている。MTDGA と EHTAA に対する硝酸ロジウムの高い協同効果が認められ、抽出速度及び抽出率の両方が協同効果により大幅に改善したと述べている。Rh 錯体の量論比 MTDGA:EHTAA:Rh は 1:1:1 であり、Ru(III) と同様、8M の高い硝酸濃度で抽出率は最大であることを明らかにしている。

第6章「Multi-element Experiments」では PGM 3 成分 (Pd、Ru、Rh) の多成分抽出が試験されている。硝酸濃度、配位子濃度、協同効果の有無などの条件を変化させて抽出試験を行い、PGM を相互分離するためのプロセスフローを提案している。その結果、硝酸濃度などの抽出条件を適正に設定することによって PGM の各成分を個々に抽出できる見通しを得たと述べている。

第7章「Proposal and Trial of the Separation Flow(s)」ではこれまでの単成分及び多成分抽出の試験結果に基づいて有価金属回収の観点から有効な PGM 分離プロセスを提案している。2M 程度の低硝酸濃度で MTDGA を用いて Pd を選択抽出し、その後 8M の高濃度硝酸条件で MTDGA+EHTAA の協同効果により有価金属である Ru と Rh を同時回収している。フェロシアン化物吸着材を使った吸着プロセス出口の硝酸溶液を模擬し、PGM 分離試験を行った結果、提案した PGM 分離プロセスが十分な分離性能を有していることを確認している。

第8章「Conclusions」では各章の成果を総括し、本論文の結論を述べている。

これを要するに本論文は、HLLW のガラス固化工程においてガラス固化体の質を低下させ、メルトの安定運転を阻害する原因物質である PGM を硝酸溶液から効率的に分離回収できる抽出プロセスを提案し、かつ将来一般産業で利用可能な有価金属である Pd、Ru、Rh を HLLW から高純度回収できる見通しを得ており、工学上及び工業上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として十分価値あるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。