

CMPO 吸着材による抽出クロマトグラフィー試験  
(2)

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2002年12月

財団法人 産業創造研究所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

電話:029-282-1122(代表)  
ファックス :029-282-7980  
電子メール:jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構  
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2002

## CMPO 吸着材による抽出クロマトグラフィー試験 (2)

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

倉岡 悦周\*、張 安運\*、新井 剛\*

### 要 旨

本試験調査では、FBR サイクルの実用化戦略調査研究において、MA 分離プロセスとしての TRUEX 法や SETFICS 法に抽出クロマト法を適用するために、シリカ担持型 CMPO 吸着材の基礎的な特性に関する試験並びにシリカ担体の合成技術に関する調査を行った。具体的には、想定されるプロセスにおける CMPO 吸着材の耐硝酸性、耐熱性および耐放射線性を試験評価し、また水相溶液に残留する CMPO の除去試験を行い、さらに多孔質 SiO<sub>2</sub> 担体の合成方法を調べた。

室温で硝酸処理による CMPO 吸着材の吸着容量は殆ど低下せず、優れた耐硝酸性を有している。80℃における硝酸処理後の吸着材の吸着容量低下率は約 4~12%であり、硝酸濃度が高いほど吸着容量低下率は顕著であった。80℃の硝酸処理によって吸着材中の少量な CMPO が分解して溶出したが、吸着材の構造変化は認められなかった。一方、γ線照射後の吸着材の吸着容量は吸収線量とともに著しく低下し、吸着材自身の構造的変化が認められた。約 40ppm の CMPO が溶解した水溶液から SiO<sub>2</sub>-P 等の多孔性吸着材を充填したカラムにより CMPO を有効に吸着除去することができた。多孔質 SiO<sub>2</sub> 担体の調製技術として、超音波振動を用いた液柱振動切断法を調査した。

---

本報告書は、財団法人産業創造研究所が核燃料サイクル開発機構との契約により実施した業務成果に関するものである。

機構担当課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部  
先進再処理技術開発グループ

\* (財) 産業創造研究所

## Experimental Study on Extraction Chromatography Using CMPO Adsorbent (2)

(Document Prepared by Other Organization, Based on the Contract)

Etsushu Kuraoka\*, Anyun Zhang\* and Tsuyoshi Arai\*

### ABSTRACT

In order to study the applicability of extraction chromatographic method to the TRUEX and SETFICS processes for MA separation in the program of Feasibility Study on Commercialized Fast Reactor Cycle Systems, this work investigated some basic characteristics of a novel silica-supported CMPO adsorbent and synthesis method of the porous silica-support. Resistant behavior of the CMPO adsorbent against nitric acid, temperature and  $\gamma$ -irradiation has been examined experimentally. Removal tests of CMPO dissolved in aqueous solution were conducted. Furthermore, synthesis procedure for preparing the silica-support was investigated.

Obvious decrease in adsorption capacity of the CMPO adsorbent resulted from  $\text{HNO}_3$ -treatment was not observed, indicating the adsorbent has excellent resistance to  $\text{HNO}_3$ .  $\text{HNO}_3$ -treatment at 80 °C caused a decrease in adsorption capacity by 4-12% and the capacity decreased with increasing  $\text{HNO}_3$  concentration. The capacity decrease is resulted from the decomposition and dissolution of a small amount of CMPO without the structure change of the adsorbent. On the other hand, in the cases of  $\gamma$ -irradiation the adsorption capacity declined markedly with the increase of absorption dose and structure change of the adsorbent was also observed. The CMPO dissolved in aqueous solution with a concentration of about 40 ppm could be effectively removed by using the column packed with a porous adsorbent such as  $\text{SiO}_2$ -P. As a manufacture method of the porous  $\text{SiO}_2$  support, the details of ultrasonic vibration technique for dividing molten  $\text{SiO}_2$  were surveyed.

---

This work was performed by Institute of Research and Innovation (IRI) under the contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC).

JNC Liaison: Recycle Process Technology Group, Advanced Fuel Recycle Technology Division, Tokai Works.

\* Institute of Research and Innovation (IRI).

## 目 次

1. はじめに	1
2. 実施内容	1
3. 試験	3
3.1 CMPO吸着材の耐久性に関する試験	3
3.1.1 耐酸性	3
(1) 試験方法	3
(2) 試験結果	4
3.1.2 耐熱性	13
(1) 試験方法	13
(2) 試験結果	13
3.1.3 耐放射線性	20
(1) 試験方法	20
(2) 試験結果	20
3.2 水溶液中に残留するCMPOの除去に関する試験	28
3.2.1 試験方法	28
3.2.2 試験結果	29
4. 調査	35
4.1 多孔質 SiO <sub>2</sub> 担体の合成方法	35
5. おわりに	42
参考文献	43

## 表 目 次

表 3.1.1	CMPO 吸着材を硝酸で処理した後の溶液中の元素分析結果	8
表 3.1.2	CMPO 吸着材を硝酸で処理した後の溶液の HPLC 分析結果	11
表 3.1.3	硝酸溶液で処理した後の CMPO 吸着材の元素分析結果	12
表 3.1.4	CMPO 吸着材を硝酸中で加熱処理した後の溶液中の元素分析結果	17
表 3.1.5	CMPO 吸着材を硝酸溶液で加熱処理した後の溶液の HPLC 分析結果	18
表 3.1.6	硝酸溶液で加熱処理した後の CMPO 吸着材の元素分析結果	19
表 3.1.7	CMPO 吸着材を硝酸中で $\gamma$ 線照射した後の溶液中の元素分析結果	25
表 3.1.8	CMPO 吸着材を硝酸中で $\gamma$ 線照射した後の溶液の HPLC 分析結果	26
表 3.1.9	硝酸溶液で $\gamma$ 線照射処理した後の CMPO 吸着材の元素分析結果	27
表 3.2.1	SiO <sub>2</sub> -P 充填カラムによる水溶液中の CMPO 吸着除去試験結果	32
表 3.2.2	XAD-7 充填カラムによる水溶液中の CMPO 吸着除去試験結果	32
表 3.2.3	Activated Carbon 充填カラムによる水溶液中の CMPO 吸着除去試験結果	33
表 3.2.4	ドデカンによる水溶液中の CMPO 抽出除去試験結果(バッチ試験)	34

## 図 目 次

図 3.1.1	硝酸処理前後の CMPO 吸着材による Nd(III)吸着挙動	7
図 3.1.2	22ppm の CMPO を溶解した 3M 硝酸溶液の HPLC 分析結果	9
図 3.1.3	CMPO 吸着材を 0.01M 硝酸で処理した後の溶液の HPLC 分析結果	10
図 3.1.4	硝酸溶液中で加熱処理前後の CMPO 吸着材による Nd(III)吸着挙動	16
図 3.1.5	硝酸溶液中で $\gamma$ 線による照射前後の CMPO 吸着材の外観写真	23
図 3.1.6	硝酸溶液中で $\gamma$ 線照射処理前後の CMPO 吸着材による Nd(III)吸着挙動	24
図 3.2.1	水溶液中の微量 CMPO 吸着除去に用いるカラム試験装置の写真	31
図 3.3.1	超音波を用いた液柱切断法による造粒の仕組み	39
図 3.3.2	超音波振動を用いた液柱振動切断法による多孔質 SiO <sub>2</sub> 担体の合成装置	40
図 3.3.3	超音波振動による液柱切断の模式図	41

## 1. はじめに

経済効率が高く環境への負荷を最小化する再処理プロセスでは、三価アクチニド (Am 及び Cm) の回収が大きなプロセス課題であり、特に、より単純化した工程でこれを実現することが求められている。抽出クロマトグラフィー法は、希薄な溶液を対象とする場合に、液液抽出法に比べて設備や廃液の最小化の観点で有利であると考えられる。抽出クロマトグラフィーの吸着材は、一般に有機物のものが用いられるが、安全性や効率的な運転操作を行う上で無機物を担体とした吸着材の利用に転換していく必要がある。

本試験は、TRUEX 法や SETFICS 法を抽出クロマトグラフィーに適用するために、CMPO 抽出剤を含浸した無機担体（以下、CMPO 吸着材という。）の基礎的な特性に関する試験、並びに無機担体の合成技術に関する調査を行うものである。

## 2. 実施内容

### 2. 1 CMPO 吸着材の耐久性に関する試験

CMPO 吸着材の耐久性として、耐酸性、耐熱性、耐放射線性を調べる。CMPO 吸着材を以下の条件に暴露し、希土類元素の分配係数を測定する。また、暴露した CMPO 吸着材を洗浄し、分解生成物を調べる。暴露条件と分配係数の変化、分解生成物との関係について考察する。

耐酸性： 3M HNO<sub>3</sub>、室温、100 時間

耐熱性： 0.01M HNO<sub>3</sub>、80°C、100 時間

耐放射線性： 3M HNO<sub>3</sub>、室温、 $\geq 10^6$  Gy（集積線量）

### 2. 2 水溶液中に残留する CMPO の除去に関する試験

クロマトグラフィー操作により CMPO 吸着材に含まれる CMPO の一部が水溶液に移行する。多孔性吸着材 (SiO<sub>2</sub>-P、Amberlite XAD-7)、活性炭およびドデカン、並びに CMPO を含む模擬溶液を用い、水溶液中の CMPO の除去効率を求める。結果を比較し、最適な除去条件を選定する。

## 2. 3 無機担体の合成技術に関する調査

多孔質  $\text{SiO}_2$  担体の合成法およびこれに基づく合成の設備、費用について調査する。

合成する  $\text{SiO}_2$  担体の仕様は直径 40~60 $\mu\text{m}$ 、細孔率 0.7 とする。これが不可能な場合にはできるだけ上記仕様に近いものを合成するものとする。

合成方法を調べ、合成に必要な資機材（薬品、製造装置）の概要をまとめる。



### 3. 試験

#### 3. 1 CMPO 吸着材の耐久性に関する試験

##### 3. 1. 1 耐酸性

###### (1) 試験方法

###### (a) 硝酸処理

バッチ試験により CMPO 吸着材 (0.5g-CMPO/1g-SiO<sub>2</sub>-P) と硝酸溶液を温度 25°C で接触させ、これによる CMPO 吸着材の劣化挙動を調べた。硝酸処理は、ガラスバイアル瓶中に CMPO 吸着材約 2g と 0.01M または 3M HNO<sub>3</sub> 水溶液 40ml を加えて行った。ガラスバイアル瓶を風袋に密封し、25°C に保温した恒温振蕩水槽 (TAITEC 製 MM-10) 中に設置し、120 spm の振蕩速度で 100 時間振蕩した。振蕩後、焼結ガラスフィルター (G4 規格) を用い固-液分離し、濾過液を捕集した (約 40ml)。また、CMPO 吸着材をフィルター上で純水により十分洗淨して、洗淨液を捕集して 100ml に定容量した。得られた CMPO 吸着材を 50°C で一晩中真空乾燥を行った。

###### (b) 吸着性能の測定

上記(a)の硝酸処理後の CMPO 吸着材約 0.25 g をガラスバイアル瓶に移し、その中に約 10mM (M=mol/l) Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> を含む 3 M HNO<sub>3</sub> 溶液を 5 ml 注入した。バイアル瓶を風袋で密封し、25°C に調整された恒温振蕩水槽に設置し、120 spm の速度で振蕩させた。3 時間振蕩後、試験溶液を焼結ガラスフィルターにより濾過して固液分離した。振蕩前後の水相中のネオジム濃度を ICP 発光分光法 (セイコーインスツルメンツ製 SPS-5000) により測定し、式(1)を用いて Nd(III)吸着量を算出した。

$$\text{Nd(III)吸着量} = (C_0 - C_S) \times V_S / W_R (\text{mmol/g}) \quad (1)$$

ここで、C<sub>0</sub> は吸着前溶液中の Nd(III)濃度、C<sub>S</sub> は吸着後溶液中の Nd(III)濃度、V<sub>S</sub> は溶液体積、W<sub>R</sub> は CMPO 吸着材の乾燥重量を表す。

なお、硝酸未処理の CMPO 吸着材について、上記と同様な方法により Nd(III)に対する吸着量を測定した。

## (c) 分解生成物の分析

上記(a)で捕集した濾過液および洗浄液について、その中の全有機炭素濃度(TOC)を TOC-アナライザー (Shimadzu TOC-Vcpn) を用いて測定した。なお、その中のリン(P)濃度を ICP-AES 測定装置 (セイコーインスツルメンツ製 SPS-5000) を用いて測定した。また、濾過液および洗浄液を高速液体クロマトグラフィー (Shimadzu LVP-10VP) により測定し、比較のために CMPO を約 20ppm 溶解した新鮮な 3 M HNO<sub>3</sub> 溶液についても同様に測定した。HPLC 分析において、本試験の測定試料中の硝酸濃度が高いため、硝酸自体の溶出ピークが非常に高く、他の少量成分のピーク検出が困難であった。このため、ほとんどの試料溶液に対しベンゼンを用いて試料溶液中の CMPO 等の有機物を抽出してから HPLC 分析を行った。抽出操作は、まず 10ml の試料溶液に同体積(10ml)のベンゼンを加えて 2 時間振蕩させた後、静置してから上層の有機相溶液をマイクロピペットにより約 80mg を採取し、さらにアセトニトリル溶剤で約 80 倍に希釈した溶液を HPLC 分析に供した。なお、CMPO 吸着材を 0.01M 硝酸で処理して得られた水洗液中の硝酸濃度は極めて低いため、上記ベンゼン抽出を行わずに直接 HPLC 分析を行った。

また、上記(a)で得られた CMPO 吸着材について、その中の炭素、水素、窒素の元素含有量を全自動元素分析装置 (FlashEA-1112 CHNS-O) を用いて定量分析した。比較のために、硝酸未処理の CMPO 吸着材についても同様に測定した。

## (2) 試験結果

CMPO (octyl(phenyl)-N, N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide、C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>PO<sub>2</sub>N、分子量 407.579、市販品純度 98.3%) の理論組成 (wt%、以下同) は、C 含有量 70.73%、P 含有量 7.60%、O 含有量 7.85%、N 含有量 3.44%、H 含有量 10.39%である。なお、本試験では CMPO 試薬中の元素含有量を全自動元素分析装置 (FlashEA-1112 CHNS-O) により測定した結果、C 含有量 70.64%、N 含有量 3.67%、H 含有量 10.77%であり、理論値と極めて近い結果が得られた。

試験に用いた CMPO 吸着剤は粒径約 50 μm のシリカ/ポリマー複合担体 (SiO<sub>2</sub>-P)

に CMPO を含浸担持したもので、1g の SiO<sub>2</sub>-P 当たりの CMPO 担持量は 0.5g である (0.5gCMPO /SiO<sub>2</sub>-P)。吸着材の組成は CMPO 33.3%、SDB (styrene-divinylbenzene ポリマー) 11.8%、SiO<sub>2</sub> 54.9%である。その調製方法等については既報に詳述されている<sup>1)2)</sup>。

図 3.1.1 に 25°C で 0.01M 硝酸ならびに 3.0M 硝酸溶液により 100 時間処理した後の CMPO 吸着材を用いて、3M 硝酸溶液中の Nd(III)に対する吸着量の測定結果を示す。なお、同図に硝酸未処理の CMPO 吸着材についての測定結果も示してある。同図より、硝酸溶液で処理した後の CMPO 吸着材による Nd(III)吸着量は処理前の吸着量に比べ、若干低下していることが見られ、0.01M 硝酸処理後の吸着量低下率は約 3~8%、3.0M 硝酸処理後の吸着量低下率は約 2~5%であった。これらの結果から、CMPO 吸着材は室温で優れた耐硝酸性を有することがわかる。なお、観測された吸着量の低下は、前述の硝酸処理および洗浄過程において少量の CMPO が SiO<sub>2</sub>-P 担体から水溶液相に溶出したことに起因するものと考えられる。

表 3.1.1 に CMPO 吸着材を 25°C で硝酸溶液により 100 時間処理した後の溶液 (濾過液および水洗液) 中のリン(P)濃度および全有機炭素(TOC)濃度の測定結果を示す。P 分析より求めた 3.0M 硝酸処理後の濾過液中の CMPO 濃度は約 33ppm であり、0.01M 硝酸処理後の濾過液および両者の洗浄液中の CMPO 濃度はいずれも約 50ppm 程度であった。これらの値は昨年度のカラム試験により測定した CMPO/SiO<sub>2</sub>-P からの CMPO 溶出量とほぼ一致しており、また昨年度の結果と同様に硝酸濃度が低いほど溶出量が増加することも確認された<sup>3)</sup>。なお、測定された溶出量は図 3.1.1 の Nd(III)吸着量と良く対応しており、即ち 0.01M 希硝酸中での CMPO 溶出量が 3M 硝酸中より幾分多く、これに応じて吸着量の低下率も大きくなっていることが分かる。

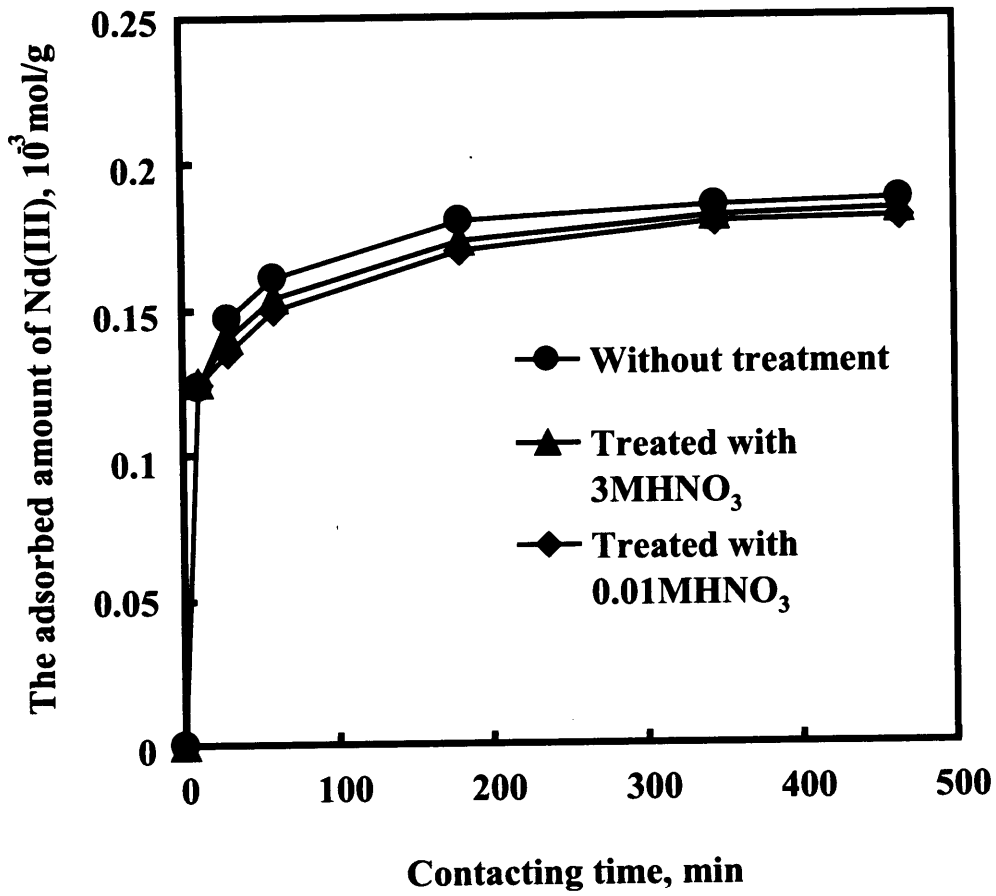
このような吸着材からの CMPO 溶出挙動は水相溶液への CMPO の溶解度に由来するものと考えられる<sup>4)</sup>。一方、昨年度のカラム試験では、TOC 分析結果から求めた CMPO 溶出量は P 分析からの溶出量と良く一致しているが<sup>3)</sup>、表 3.1.1 に示したように今回の TOC 分析結果から算出した CMPO 溶出量は P 分析より求めた値の約 2~4 倍程度となっている。即ち、検出された TOC の一部が CMPO 以外の物質によるもの

であり、今回このような物質は特定できていない。その可能性として、長時間の振蕩試験中に CMPO/SiO<sub>2</sub>-P 吸着材中に混入している少量の不純物 (SiO<sub>2</sub>-P 合成時の微量混入不純物や含浸担持時の少量残留溶剤等) が水相溶液中に溶出したものと推察される。

本試験では、さらに HPLC (高速液体クロマトグラフィー) による溶液中に溶出した CMPO の同定を試みた。図 3.1.2 および図 3.1.3 に代表的な溶液の HPLC 測定プロファイルを示す。図 3.1.2 は約 22ppm の CMPO 抽出剤を溶解した 3M 硝酸溶液の HPLC プロファイルである (ベンゼン抽出/アセトニトリル希釈)。図 3.1.3(a) は CMPO 吸着材を 0.01M 硝酸により 25°C で処理した後の水洗液の HPLC プロファイル (直接分析) で、図 3.1.3(b) は同様な処理後の濾過液の HPLC プロファイルである。

表 3.1.2 に CMPO 吸着材を 25°C で硝酸溶液により 100 時間処理した後の溶液 (濾過液および水洗液)、ならびに 0.01M 硝酸と 3M 硝酸溶液 (Blank 溶液)、22ppm CMPO を溶解した 3M 硝酸溶液 (Reference 溶液) 中の CMPO に対する HPLC 分析結果を示す。なお、各 CMPO 濃度は Reference 溶液を基準に算出した。同表より、Blank 溶液自体のバックグラウンドが高く (Reference 溶液の 6~7 割りのピーク面積)、また前述したベンゼン抽出操作による誤差もあり、表中の CMPO 濃度の値は目安のものであると考えられる。同表より、硝酸処理後の溶液 (濾過液および洗浄液) 中において何れも 30~65ppm 程度の CMPO が検出され、これらの値は表 3.1.1 に示した P 分析 (ICP-AES) 結果からの CMPO 濃度値に比較的近いことがわかる。

表 3.1.3 に CMPO 吸着材を 25°C で硝酸溶液により 100 時間処理した後の CMPO 吸着材の元素 (炭素、水素、窒素) 分析結果を示す。同表より、硝酸未処理の CMPO 吸着材に比べ、H 含有量が若干低く (約 0.5~0.75% 少なく、原因不明)、C 含有量および N 含有量はほぼ同様であることが認められた。この結果からも、室温での硝酸処理によって CMPO 吸着材の構造がほとんど変化していないものと考えられる。



処理試験:  
HNO<sub>3</sub> solution, 100h, 25°C

吸着試験:  
0.5gCMPO/SiO<sub>2</sub>-P: 0.25 g, Solution: 5 cm<sup>3</sup>  
Nd(III):10mM, HNO<sub>3</sub>: 3M, 25°C

図3.1.1 硝酸処理前後のCMPO吸着材によるNd(III)吸着挙動

表 3.1.1 CMPO 吸着材を硝酸で処理した後の溶液中の元素分析結果  
(2.0g CMPO/SiO<sub>2</sub>-P + 40ml HNO<sub>3</sub> 溶液, 25°C, 100h)

溶 液		分析値		P 濃度 (ppm)	CMPO 濃度 (ppm) (P 分析より)	TOC 濃度 (ppm)	CMPO 濃度 (ppm) (C 分析より)
0.01M HNO <sub>3</sub>	濾過液中			3.754	49.40	60.36	85.34
	洗浄液中			4.037	53.12	145.4	205.6
3.0M HNO <sub>3</sub>	濾過液中			2.537	33.38	82.96	117.3
	洗浄液中			3.872	50.95	152.5	215.6

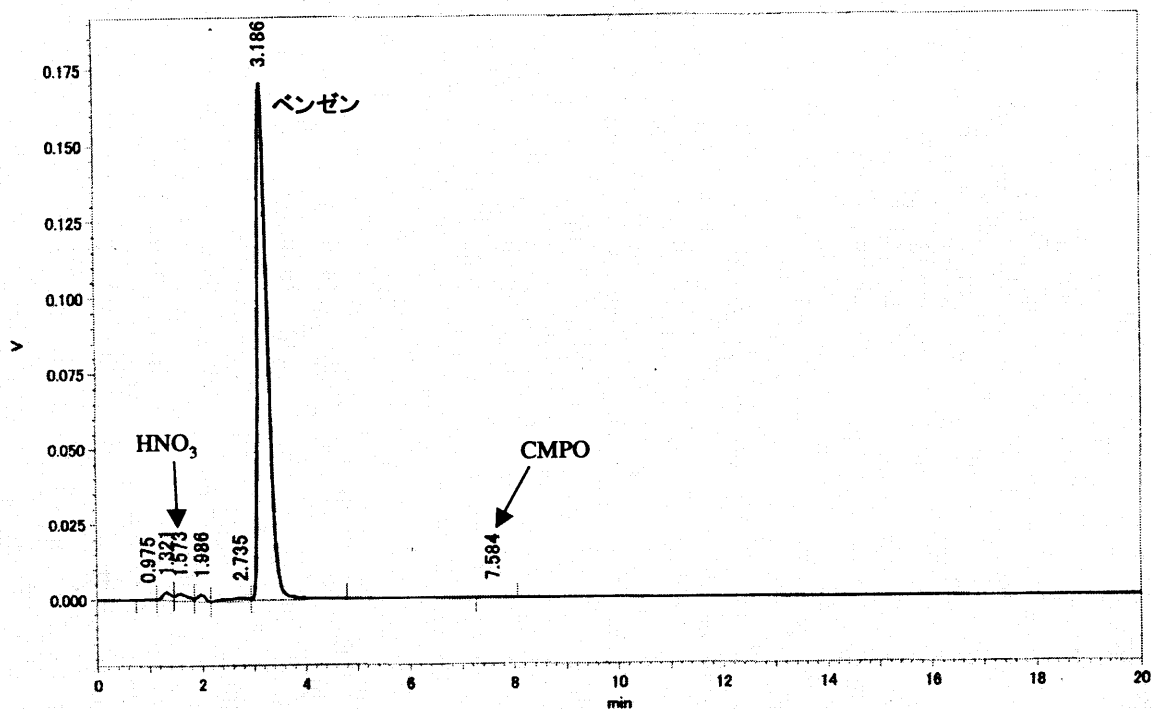
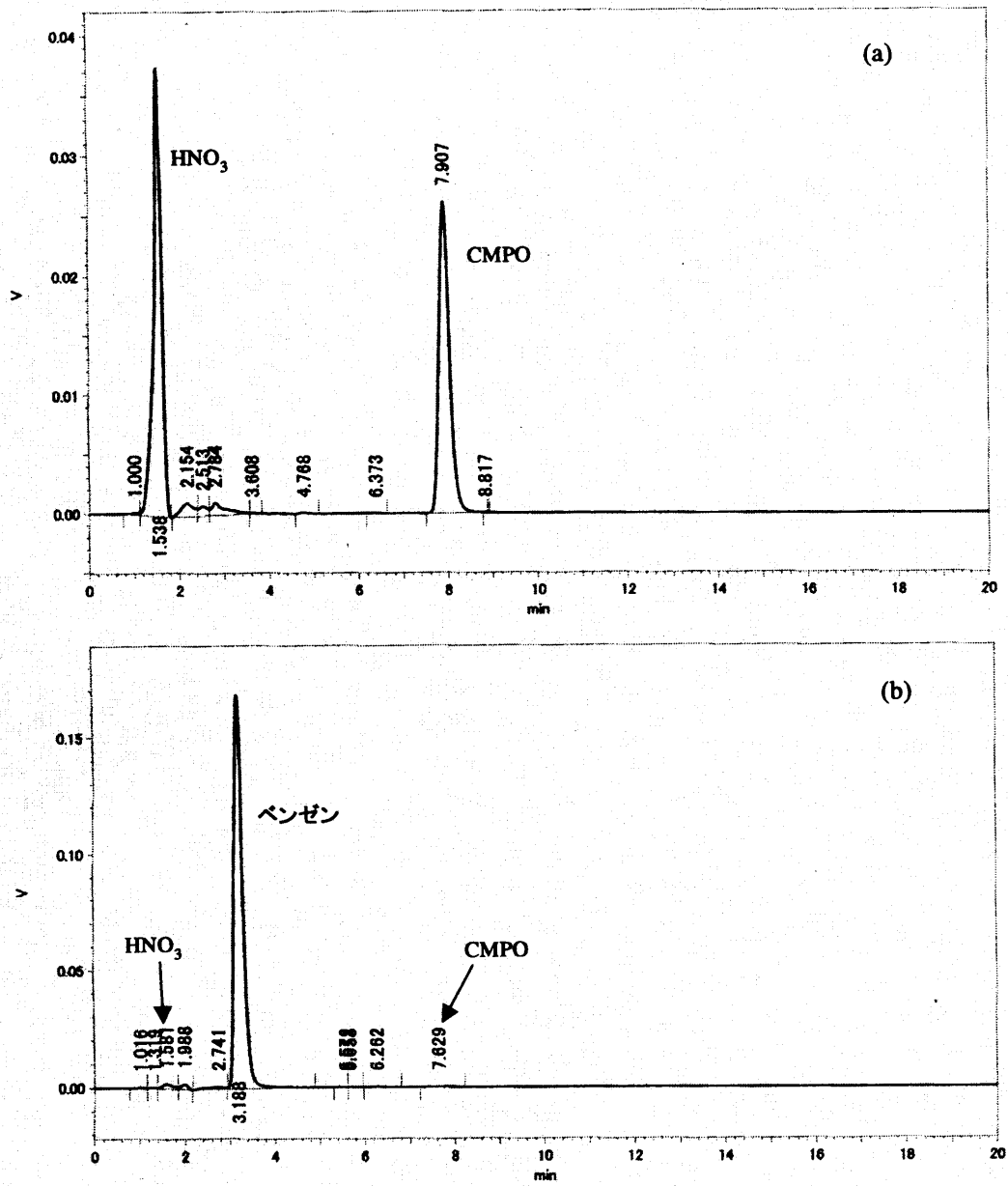


図3.1.2 22ppmのCMPOを溶解した3M硝酸溶液のHPLC分析結果  
(ベンゼン抽出／アセトニトリル希釈後分析)



処理試験:  
HNO<sub>3</sub> solution, 100h, 25°C

- (a) 水洗液 (直接分析)
- (b) 濾過液 (ベンゼン抽出 / アセトニトリル希釈後分析)

図3.1.3 CMPO吸着材を0.01M硝酸で処理した後の溶液のHPLC分析結果



表 3.1.2 CMPO 吸着材を硝酸で処理した後の溶液の HPLC 分析結果  
 (2.0g CMPO/SiO<sub>2</sub>-P + 40ml HNO<sub>3</sub> 溶液, 25°C, 100h)  
 CMPO retention time: 7.6~7.9 min (CMPO 検出ピーク)

溶 液		分析値	ベンゼンに よる抽出量 (g)	アセトニト リルによる 希釈倍率	検出 CMPO ピーク 面積	CMPO 濃度 (ppm)
Blank 溶液	0.01M HNO <sub>3</sub>		0.084	82.631	1404	
	3.0M HNO <sub>3</sub>		0.083	81.988	1272	
Reference 溶液	22ppm CMPO in 3.0M HNO <sub>3</sub>		0.084	84.393	2078	22.09
0.01M HNO <sub>3</sub>	濾過液中		0.083	84.024	6054	64.1
	洗浄液中		直接測定	—	429272	54.1
3.0M HNO <sub>3</sub>	濾過液中		0.083	82.952	4454	46.5
	洗浄液中		0.082	85.427	2884	31.0

表 3.1.3 硝酸溶液で処理した後の CMPO 吸着材の元素分析結果  
(2.0g CMPO/SiO<sub>2</sub>-P + 40ml HNO<sub>3</sub> 溶液, 25°C, 100h)  
(濾過・洗浄・乾燥後の吸着材)

CMPO 吸着材	C 含有量(%)	H 含有量(%)	N 含有量(%)
0.01M HNO <sub>3</sub> 処理後	34.27	4.516	1.153
3M HNO <sub>3</sub> 処理後	33.45	4.262	1.167
未処理	33.89	5.011	1.101 (理論値 1.147)

### 3. 1. 2 耐熱性

#### (1) 試験方法

##### (a) 加熱処理

バッチ試験により CMPO 吸着材 (0.5g-CMPO/1g-SiO<sub>2</sub>-P) と硝酸溶液を温度 80℃ で接触させ、これによる CMPO 吸着材の劣化挙動を調べた。加熱処理は、ガラスバイアル瓶中に CMPO 吸着材約 2g と 0.01M または 3M HNO<sub>3</sub> 水溶液 40ml を加えて行った。ガラスバイアル瓶を風袋に密封し、80℃ に保温した恒温振蕩水槽 (TAITEC 製 MM-10) 中に設置し、120 spm の振蕩速度で 100 時間振蕩した。振蕩後、焼結ガラスフィルター (G4 規格) を用い固-液分離し、濾過液を捕集した (約 40ml)。また、純水によりフィルター上で CMPO 吸着材を十分洗浄して、洗浄液を捕集して 100ml に定容量した。得られた CMPO 吸着材を 50℃ で一晩中真空乾燥を行った。

##### (b) 吸着性能の測定

上記 3.1.1(1)(b) と同様なバッチ吸着試験法により、硝酸溶液中で加熱処理後の CMPO 吸着材による 3M 硝酸溶液中の Nd(III) に対する吸着量を測定した。

##### (c) 分解生成物の分析

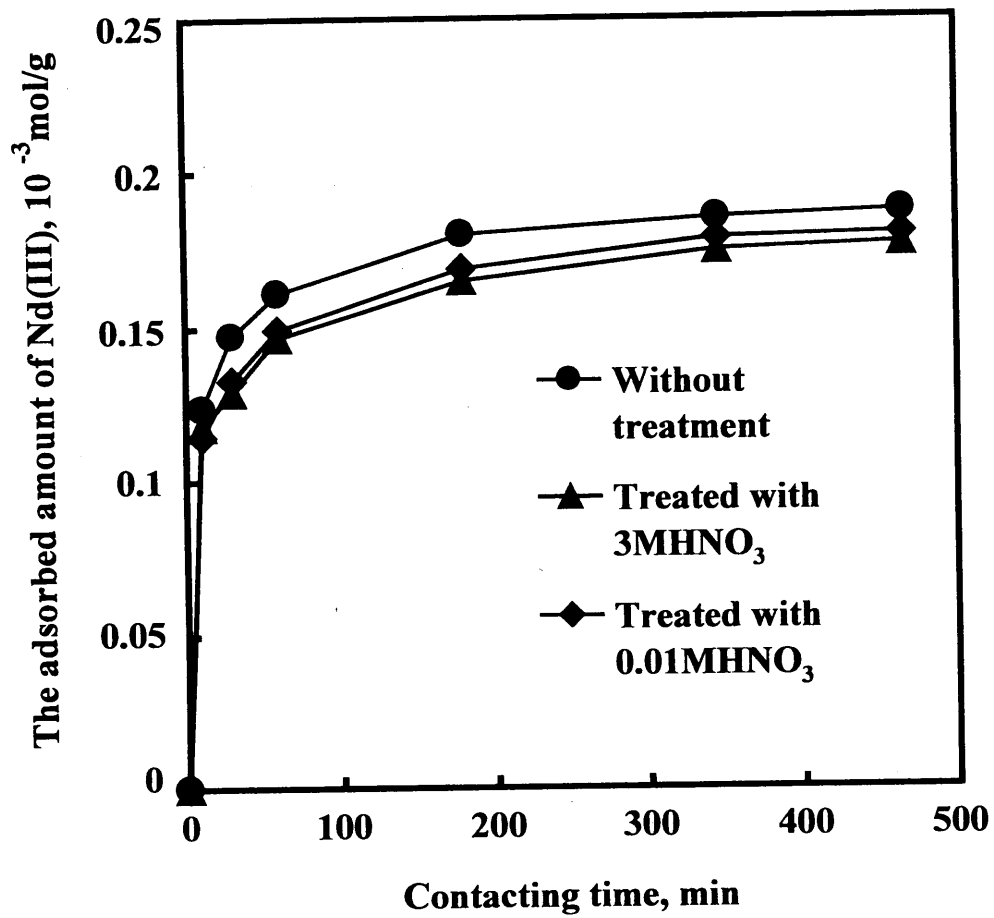
上記 3.1.1(1)(c) で述べた方法と同様に、硝酸溶液中で加熱処理した後の濾過液および洗浄液について P 分析、TOC 分析、HPLC 分析を行い、また加熱処理した後の CMPO 吸着材の元素 (C、H、N) 分析を行った。

#### (2) 試験結果

図 3.1.4 に 80℃ で 0.01M 硝酸ならびに 3.0M 硝酸溶液により 100 時間処理した後の CMPO 吸着材による 3M 硝酸溶液中の Nd(III) に対する吸着量の測定結果を示す。なお、同図に未加熱処理の CMPO 吸着材についての測定結果も示した。同図より、硝酸溶液で加熱処理した後の CMPO 吸着材による Nd(III) 吸着量は処理前の吸着量に比べ、幾分低下していることが見られ、また吸着量の低下率は図 3.1.1 に示した 25℃ での硝酸処理後の低下率より更に大きいことが認められた。なお、0.01M 硝酸処理後の吸着量低下率は約 4~10% であり、3.0M 硝酸処理後の低下率は約 6~12% であった。即ち、

量は単なる溶解度に由来する CMPO 溶出量に比べて数倍程度高く、特に 3M 硝酸中での加熱処理による CMPO 分解量が 0.01M 硝酸の場合に比べて著しく増大していることが認められた。

表 3.1.6 に CMPO 吸着材を 80°C で硝酸溶液により 100 時間処理した後の CMPO 吸着材の元素（炭素、水素、窒素）分析結果を示す。同表より、未加熱処理の CMPO 吸着材に比べ、H 含有量が若干低く（約 0.7% 減少）、C 含有量および N 含有量はほぼ同様であることが認められた。この分析結果は、表 3.1.3 の 25°C での分析結果と極めて類似している。なお、上述した処理後溶液の分析結果および処理後吸着材の吸着容量測定結果により、硝酸溶液中で 80°C 加熱処理することによって吸着材中の少量の CMPO が熱分解によって水相溶液に溶出するものの、残留された CMPO 吸着材自体の構造変化はほとんど起こらないことが考えられる。



処理試験:  
HNO<sub>3</sub> solution, 100h, 80°C

吸着試験:  
0.5gCMPO/SiO<sub>2</sub>-P: 0.25 g, Solution: 5 cm<sup>3</sup>  
Nd(III):10mM, HNO<sub>3</sub>: 3M, 25°C

図3.1.4 硝酸溶液中で加熱処理前後のCMPO吸着材によるNd(III)吸着挙動

表 3.1.4 CMPO 吸着材を硝酸中で加熱処理した後の溶液中の元素分析結果  
(2.0g CMPO/SiO<sub>2</sub>-P + 40ml HNO<sub>3</sub> 溶液, 80°C, 100h)

溶 液		分析値	P 濃度 (ppm)	CMPO 濃度 (ppm) (P 分析より)	TOC 濃度 (ppm)	CMPO 濃度 (ppm) (C 分析より)
0.01M HNO <sub>3</sub>	濾過液中		12.89	169.6	186.7	263.9
	洗浄液中		7.169	94.34	251.2	355.2
3.0M HNO <sub>3</sub>	濾過液中		19.02	250.3	526.8	744.8
	洗浄液中		9.078	119.5	327.2	462.6

表 3.1.5 CMPO 吸着材を硝酸溶液で加熱処理した後の溶液の HPLC 分析結果  
 (2.0g CMPO/SiO<sub>2</sub>-P + 40ml HNO<sub>3</sub> 溶液, 80°C, 100h)  
 CMPO retention time: 7.6~7.9 min (CMPO 検出ピーク)

分析値 溶 液		ベンゼンに よる抽出量 (g)	アセトニト リルによる 希釈倍率	検出 CMPO ピーク 面積	CMPO 濃度 (ppm)
Blank 溶液	0.01M HNO <sub>3</sub>	0.084	82.631	1404	
	3.0M HNO <sub>3</sub>	0.083	81.988	1272	
Reference 溶液	22ppm CMPO in 3.0M HNO <sub>3</sub>	0.084	84.393	2078	22.09
0.01M HNO <sub>3</sub>	濾過液中	0.082	85.146	4847	52.0
	洗浄液中	直接測定	—	415952	52.4
3.0M HNO <sub>3</sub>	濾過液中	0.082	85.402	1821	19.6
	洗浄液中	0.082	86.146	2563	27.8

表 3.1.6 硝酸溶液で加熱処理した後の CMPO 吸着材の元素分析結果  
(2.0g CMPO/SiO<sub>2</sub>-P + 40ml HNO<sub>3</sub> 溶液, 80°C, 100h)  
(濾過・洗浄・乾燥後の吸着材)

CMPO 吸着材	C 含有量(%)	H 含有量(%)	N 含有量(%)
0.01M HNO <sub>3</sub> 加熱処理後	33.88	4.311	1.159
3.0 MHNO <sub>3</sub> 加熱処理後	33.20	4.287	1.087
未処理	33.89	5.011	1.101 (理論値 1.147)



### 3. 1. 3 耐放射線性

#### (1) 試験方法

##### (a) 照射処理

外部照射法により硝酸溶液中の CMPO 吸着材 (0.5g-CMPO/1g-SiO<sub>2</sub>-P) を室温で  $\gamma$  線に暴露し、これによる CMPO 吸着材の劣化挙動を調べた。

CMPO 吸着材約 2g と 3M HNO<sub>3</sub> 水溶液 40cm<sup>3</sup> をパイレックスガラス製試料瓶中に加え、摺り合わせガラス栓で密閉した。なお、同様な照射用試料を 3 本用意した。これらの試料を <sup>60</sup>Co- $\gamma$  線源 (強度約 22000 Ci) にて、空気中の吸収線量率約  $2.5 \times 10^{-3}$  MGy/h (1MGy=10<sup>8</sup>rad) によりそれぞれ約 1 MGy (1MGy=10<sup>8</sup>rad)、2.8 MGy、4.1 MGy の吸収線量 (約 15~70 日間) で外部照射を行った。照射後、焼結ガラスフィルター (G4 規格) を用い照射試料を固液分離した。また、純水によりフィルター上で CMPO 吸着材を十分洗浄して、硝酸溶液と洗浄液を一緒に濾過液として合計 100ml 捕集した。得られた CMPO 吸着材を 50°C で一晩中真空乾燥を行った。

##### (b) 吸着性能の測定

上記 3.1.1(1)(b) と同様なバッチ吸着試験法により、硝酸溶液中で  $\gamma$  線照射処理後の CMPO 吸着材による 3M 硝酸溶液中の Nd(III) に対する吸着量を測定した。

##### (c) 分解生成物の分析

上記 3.1.1(1)(c) で述べた方法と同様に、硝酸溶液中で  $\gamma$  線照射処理した後の濾過液および洗浄液について P 分析、TOC 分析、HPLC 分析を行い、また  $\gamma$  線照射した後の CMPO 吸着材の元素 (C、H、N) 分析を行った。

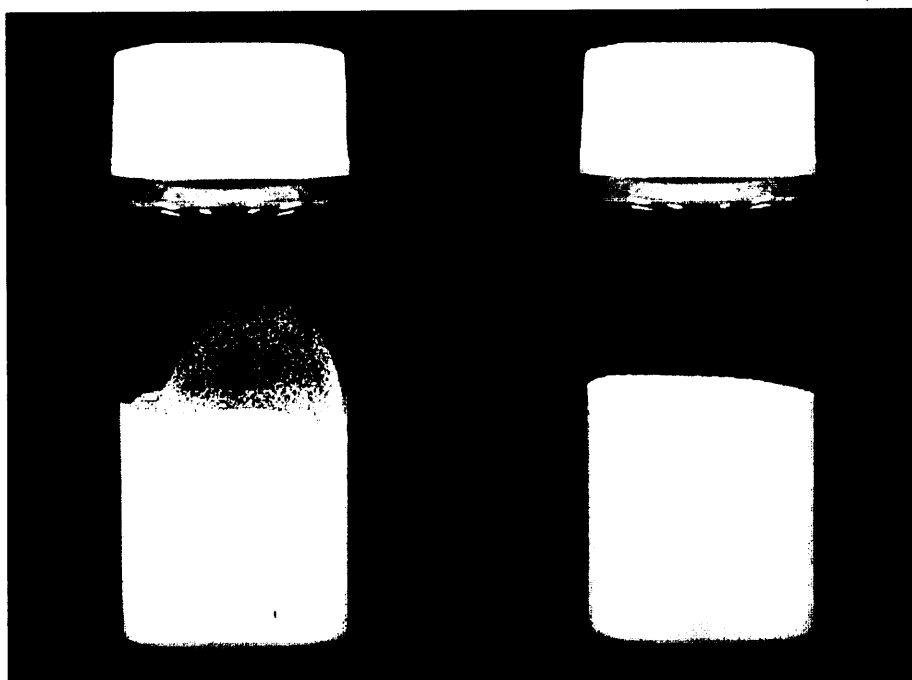
#### (2) 試験結果

図 3.1.5 に SiO<sub>2</sub>-P 担体、CMPO/SiO<sub>2</sub>-P 吸着材および吸収線量 4.1MGy の  $\gamma$  線照射後の CMPO/SiO<sub>2</sub>-P 吸着材の外観写真を示す。これらの写真より、未照射の CMPO/SiO<sub>2</sub>-P は白色を呈しているが、 $\gamma$  線照射によって黄緑色に変色していることがわかる。

図 3.1.6 に室温で 3M 硝酸溶液中の CMPO 吸着材を  $\gamma$  線により照射処理した後の CMPO 吸着材による 3M 硝酸溶液中の Nd(III) に対する吸着量の測定結果を示す。なお、

このような照射後吸着材の元素組成の顕著な変化から、 $\gamma$ 線照射によって CMPO 吸着材自身の構造的変化が引き起こされたことが伺われる。

一方、上述したように $\gamma$ 線照射による CMPO 吸着材の吸着容量低下ならびに構造変化の度合いはいずれも顕著な吸収線量依存性を示していることから、今後さらに想定される高レベル廃液処理プロセスの放射線レベルにおいて、吸着材の耐久性評価や交換頻度等を検討する必要がある。



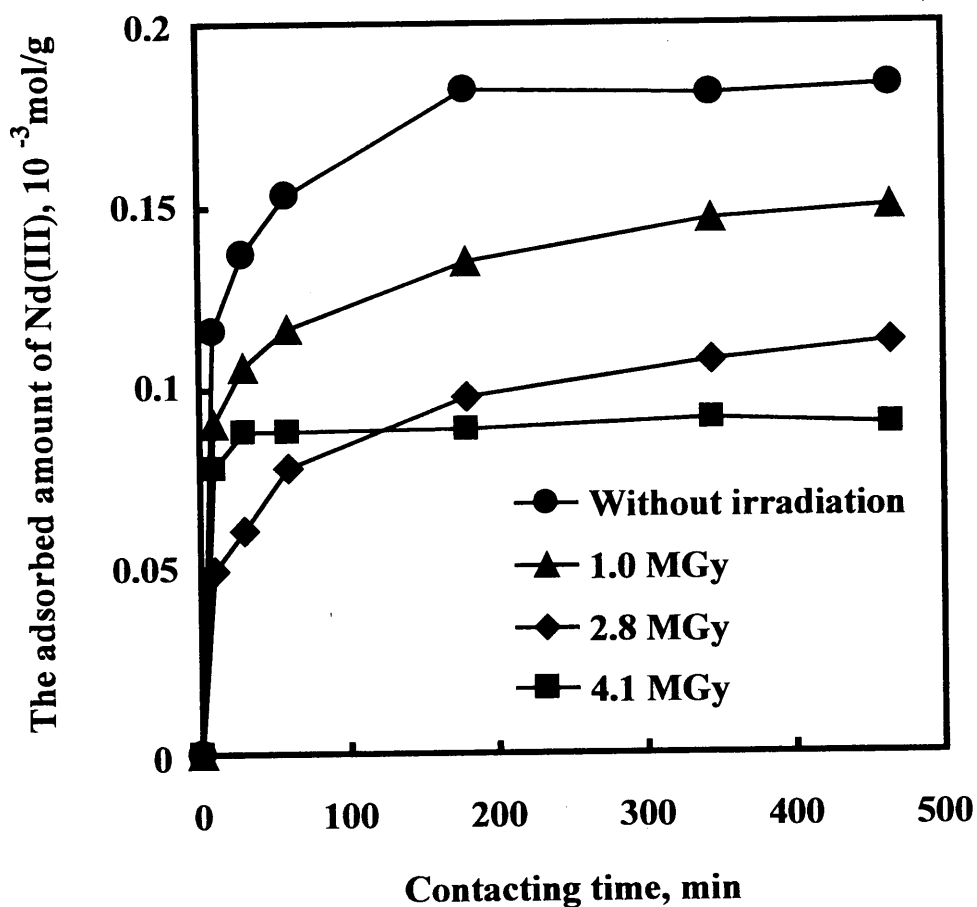
未照射SiO<sub>2</sub>-P

未照射CMPO/SiO<sub>2</sub>-P



照射後のCMPO/SiO<sub>2</sub>-P(4.1 MGy)

図3.1.5 硝酸溶液中で $\gamma$ 線による照射前後のCMPO吸着材の外観写真



照射処理試験:  
 3M HNO<sub>3</sub> solution, <sup>60</sup>Co-線源, 室温,  
 空気中の吸収線量率約2.5 × 10<sup>-3</sup> MGy/h

吸着試験:  
 0.5gCMPO/SiO<sub>2</sub>-P: 0.25 g, Solution: 5 cm<sup>3</sup>  
 Nd(III):10mM, HNO<sub>3</sub>: 3M, 25°C

図3.1.6 硝酸溶液中でγ線照射処理前後のCMPO吸着材によるNd(III)吸着挙動

表 3.1.7 CMPO 吸着材を硝酸中で  $\gamma$  線照射した後の溶液中の元素分析結果  
 (2.0g CMPO/SiO<sub>2</sub>-P + 40ml 3M HNO<sub>3</sub> 溶液, 室温、<sup>60</sup>Co-線源,  
 空気中の吸収線量率約  $2.5 \times 10^{-3}$  MGy/h)  
 (濾過液 40mL + 洗浄液 60ml)

吸収線量	P 濃度 (ppm)	CMPO 濃度 (ppm) (P 分析より)	TOC 濃度 (ppm)	CMPO 濃度 (ppm) (C 分析より)
1.0 MGy	71.1	935.7	2092	2958.5
2.8 MGy	109.2	1437.0	8217	11618.1
4.1 MDy	199.7	2627.9	12040	17023.5

表 3.1.8 CMPO 吸着材を硝酸中で  $\gamma$  線照射した後の溶液の HPLC 分析結果  
 (2.0g CMPO/SiO<sub>2</sub>-P + 40ml 3M HNO<sub>3</sub> 溶液, 室温、<sup>60</sup>Co-線源,  
 空気中の吸収線量率約  $2.5 \times 10^{-3}$  MGy/h, 濾過液 40mL + 洗浄液 60ml)  
 CMPO retention time: 7.6~7.9 min (CMPO 検出ピーク)

分析値 溶 液		ベンゼンに よる抽出量 (g)	アセトニトリ ルによる希釈 倍率	検出 CMPO ピーク 面積	CMPO 濃度 (ppm)
Blank 溶液	0.01M HNO <sub>3</sub>	0.084	82.631	1404	
	3.0M HNO <sub>3</sub>	0.083	81.988	1272	
Reference 溶液	22ppm CMPO in 3.0M HNO <sub>3</sub>	0.084	84.393	2078	22.09
1.0 MGy	濾過液 + 洗浄液	0.083	81.6	4694	48.2
2.8 MGy	濾過液 + 洗浄液	0.083	83.2	1455	15.2
4.1 MGy	濾過液 + 洗浄液	0.083	82.5	1450	15.1

表 3.1.9 硝酸溶液で $\gamma$ 線照射処理した後のCMPO吸着材の元素分析結果  
(2.0g CMPO/SiO<sub>2</sub>-P + 40ml 3MHNO<sub>3</sub> 溶液, 室温, <sup>60</sup>Co-線源,  
空気中の吸収線量率約  $2.5 \times 10^{-3}$  MGy/h)  
(濾過・洗浄・乾燥後の吸着材)

吸収線量率	C 含有量(%)	H 含有量(%)	N 含有量(%)
1.0 MGy	29.69	3.688	1.017
2.8 MGy	28.21	3.288	1.064
4.1 MGy	25.62	2.771	0.9525
未照射	33.89	5.011	1.101 (理論値 1.147)

### 3. 2 水溶液中に残留する CMPO の除去に関する試験

3.1 節の試験結果に示されたように、CMPO 吸着材を用いたクロマトグラフィー操作により、CMPO 吸着材に含まれる CMPO の一部が水溶液への溶解度や劣化により水相溶液に移行する。今回は、多孔性吸着材 (SiO<sub>2</sub>-P、Amberlite XAD-7)、活性炭およびドデカンを用い、水相溶液中に溶解した CMPO の吸着 (または抽出) 除去試験を行った。

#### 3. 2. 1 試験方法

SiO<sub>2</sub>-P 吸着材は産創研で開発され、これは粒径約 40~60 μm の多孔性シリカ担体の孔内にスチレンジビニルベンゼン共重合体を合成・担持させたものである<sup>1)2)</sup>。アンバライト XAD-7 は、オルガノ (株) より購入した市販品で、これは粒径 350~900 μm のアクリル系多孔性ポリマーである。活性炭試料は和光純薬 (株) 製の顆粒状市販品で、これを約 500~700 μm に粉砕して用いた。n-ドデカンは和光純薬 (株) 製の市販特級試薬である。

多孔性吸着材 (SiO<sub>2</sub>-P、Amberlite XAD-7) および活性炭による CMPO 除去試験はカラム吸着法により行った。カラム吸着試験装置は、φ10 mm(内径)×H 200 mm(高さ)のパイレックス製ガラスカラム、定量送液ポンプ、および圧力リミッターで構成される。図 3.2.1 にカラム装置の写真を示す。吸着材をカラムに詰めて、N<sub>2</sub> ガスを用い 2~3 kg/cm<sup>2</sup> の圧力で約 18cm の高さ (BV=14~15cm<sup>3</sup>) を充填した。

吸着試験に先立って、まず CMPO 吸着材を充填したカラムに pH2 程度の希硝酸溶液 (0.01M) を通液させ、カラムからの流出液を捕集した。捕集した流出液を CMPO 除去試験用の試料溶液として使用した。なお、試料溶液中の P 濃度を ICP-AES により分析した結果、その中の CMPO 含有量は 44.2ppm であった。カラムによる吸着試験では、この試料溶液を約 240~320ml (約 17~23BV) を 25℃にて定量送液ポンプにより流速 1 ml/min でカラムへ通液した。カラムからの流出液をフラクションコレクターで 10 ml 毎に捕集し、捕集液中のリン濃度を ICP-AES 測定装置により測定して、マスバランスから試料溶液中の CMPO 除去率を求めた。



ドデカンによるCMPOの抽出除去試験はバッチ抽出法により行った。上記44.18ppm CMPOを含むpH2の試料溶液10mlをガラスバイアル瓶中に入れ、またn-ドデカン溶剤をそれぞれ5、10、20 ml加えて混合させた。バイアル瓶を風袋で密封し、25°Cに保温した恒温振蕩水槽中に設置し、120 spmの振蕩速度で3時間振蕩した。振蕩後、静置させてマイクロピペットにより水相溶液を採取し、その中のリン濃度をICP-AES分析法により測定し、マスバランスから試料溶液中のCMPO除去率を求めた。

### 3. 2. 2 試験結果

表3.2.1にSiO<sub>2</sub>-P吸着材を充填したカラムによる水溶液中のCMPO吸着除去試験結果を示す。同表より、通液初期の約3.5BVまでの試料溶液供給の間に、カラムからの流出液に約0.8~2.5ppm程度の少量なCMPOが検出され、CMPO除去率としては約94~98%の除去率となっている。このような微量なCMPOの検出は、流出液中のP濃度が0.15ppm以下と低いため分析誤差による可能性もあり、今後さらに確認する必要がある。一方、続いての約5~17BVの試料溶液供給ではカラム流出液中にCMPOは全く検出されず、即ち試料溶液中のCMPOは全量カラムに吸着され、100%の除去率が得られた。

表3.2.2にXAD-7吸着材を充填したカラムによる水溶液中のCMPO吸着除去試験結果を示す。同表より、初期の通液からカラムからの流出液にCMPOが全く検出されず、試験した約20BVまでの試料溶液供給において試料溶液中のCMPOは全量カラムに吸着され、100%の除去率が得られた。

表3.2.3に活性炭吸着材を充填したカラムによる水溶液中のCMPO吸着除去試験結果を示す。同表より、通液初期の約3BVまでの試料溶液供給の間に、カラムからの流出液に約0.3~2.0ppm程度の少量なCMPOが検出され、CMPO除去率としては約95~99%の除去率となっており、表3.2.1と類似な結果を示している。一方、続いての約4~23BVの試料溶液供給ではカラム流出液中にCMPOは全く検出されず、即ち試料溶液中のCMPOは全量カラムに吸着され、100%の除去率が得られた。

表3.2.4にn-ドデカンを用いたバッチ法による水溶液中のCMPO抽出除去試験結果

を示す。試験した有機相／水相の体積比はそれぞれ 1:2、1:1、2:1 であった。同表より、水相溶液中に溶解した CMPO の殆どは n-ドデカンによって有機相に抽出され、CMPO 抽出率は試験した有機相／水相の体積比によらず、ほぼ 97～99%の除去率が得られた。



図3.2.1 水溶液中の微量CMPO吸着除去に用いるカラム試験装置の写真

表 3.2.1 SiO<sub>2</sub>-P 充填カラムによる水溶液中の CMPO 吸着除去試験結果

(カラム:  $\phi$  10mm $\times$ 200mm, 充填 BV : 14.13cm<sup>3</sup>, 温度 : :25°C  
供給溶液 : 44.18ppm CMPO-pH2.0, 通液流速 : 1ml/min,)

流出液 フラクション No.	流出液量 (ml)	累積通液 BV 数	流出液 P 濃度(ppm)	CMPO 濃度 (ppm)	CMPO 除去率 (%)
1	10	0.7	0.1566	2.061	95.3
2	20	1.4	0.07515	0.9888	97.8
3	30	2.1	0.06569	0.8644	98.0
4	40	2.8	0.01984	0.2611	99.4
5	50	3.5	0.08279	1.089	97.5
6	60	4.2	0.00762	0.1002	99.8
7~24	70~240	5.0~17.0	0	0	100

表 3.2.2 XAD-7 充填カラムによる水溶液中の CMPO 吸着除去試験結果

(カラム:  $\phi$  10mm $\times$ 200mm, 充填 BV : 14.13cm<sup>3</sup>, 温度 : :25°C  
供給溶液 : 44.18ppm CMPO-pH2.0, 通液流速 : 1ml/min,)

流出液 フラクション No.	流出液量 (ml)	累積通液 BV 数	流出液 P 濃度(ppm)	CMPO 濃度 (ppm)	CMPO 除去率 (%)
1	10	0.7	0	0	100
2	20	1.4	0	0	100
3	30	2.1	0	0	100
4	40	2.8	0	0	100
5	50	3.5	0	0	100
6	60	4.2	0.01641	0.216	99.5
7~29	70~290	5.0~20.5	0	0	100

表 3.2.3 Activated Carbon 充填カラムによる水溶液中の CMPO 吸着除去試験結果  
 (カラム:  $\phi 10\text{mm} \times 200\text{mm}$ , 充填 BV:  $14.13\text{cm}^3$ , 温度:  $25^\circ\text{C}$   
 供給溶液:  $44.18\text{ppm CMPO-pH}2.0$ , 通液流速:  $1\text{ml/min}$ ,)

流出液 フラクション No.	流出液量 (ml)	累積通液 BV 数	流出液 P 濃度(ppm)	CMPO 濃度 (ppm)	CMPO 除去率 (%)
1	10	0.7	0.1516	1.995	95.5
2	20	1.4	0.06671	0.8778	98.0
3	30	2.1	0.0366	0.4816	98.9
4	40	2.8	0.0257	0.3382	99.2
5	50	3.5	0.003137	0.04128	99.9
6	60	4.2	0	0	100
7~32	70~320	5.0~22.7	0	0	100

表 3.2.4 ドデカンによる水溶液中の CMPO 抽出除去試験結果 (バッチ試験)  
 (水相溶液:44.18ppm CMPO-pH2.0, 有機相:n-ドデカン, 振蕩:120spm-3h,  
 温度:25°C)

(I) 体積比 : 5ml n-ドデカン / 10ml CMPO-pH2.0			
振蕩時間 (min)	30	60	180
水相中残留 P 濃度 (ppm)	0.1005	0.07414	0.07028
水相中残留 CMPO 濃度 (ppm)	1.322	0.9756	0.9248
CMPO 除去率 (%)	97.01	97.79	97.91
(II) 体積比 : 10ml n-ドデカン / 10ml CMPO-pH2.0			
振蕩時間 (min)	30	60	180
水相中残留 P 濃度 (ppm)	0.03431	0.03321	0.03845
水相中残留 CMPO 濃度 (ppm)	0.4514	0.4370	0.5060
CMPO 除去率 (%)	98.98	99.01	98.85
(III) 体積比 : 20ml n-ドデカン / 10ml CMPO-pH2.0			
振蕩時間 (min)	30	60	180
水相中残留 P 濃度 (ppm)	0.03228	0.09133	0.1097
水相中残留 CMPO 濃度 (ppm)	0.4248	1.201	1.443
CMPO 除去率 (%)	99.04	97.28	96.73

図 3.3.1 に示すようにノズルの先端から落下する液柱を一定の振動を外部から付与することで均一の大きさに切断し、完全な均一径を有する粒子を短時間で多量に作製する方法である。本法の技術的視点は、ノズルの先端から落下する液柱の粘度や振動子の周波数により得られる粒径が制御できる点にある。本法を用いた均一粒径の形成に関する系統的な研究は、T. Yamaguchi、K. Takeda らによって進められていた<sup>7)-10)</sup>。T. Yamaguchi らの研究では、液柱の切断に超音波を用いて主に SiO<sub>2</sub> ゾルや Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ゾルの均一液滴を形成し、その形成過程において得られる均一粒子径の観測や粒径の制御に関するものである。その研究成果によると超音波を用いた液柱振動切断法では、30,000 個粒子以上の均一粒子を得ることに成功している。この時に得られる粒子の径は、実験条件により 40~300 μm 程度の間で制御可能である。このような観点からも CMPO/SiO<sub>2</sub>-P 吸着材に用いる SiO<sub>2</sub> 担体の製造には、超音波を用いた液柱切断法が最適であると考えられる。以下、この方法による SiO<sub>2</sub> 担体製造の手順や必要な資機材（薬品、製造装置）の概要をまとめる。

#### (1) 装置構成

超音波振動を用いた液柱振動切断法による多孔質 SiO<sub>2</sub> 担体の合成装置の構成図を図 3.3.2 に示す。本合成装置は、ノズル部、送液部、超音波発振部、撮影部、乾燥塔で構成される。本合成装置を用いた多孔質 SiO<sub>2</sub> 担体の合成は、SiO<sub>2</sub> 担体の構成試料溶液を定量ポンプによりノズル板を内蔵するセル部へ送液し、ノズルより吐出された試料溶液に対して直上に設けられた超音波ホーンによって超音波が負荷される仕組みとなっている。また、吐出された試料溶液の状況はマクロレンズを設置したカメラとストロボスコープによって観察される。本合成装置に要求される性能には、試料溶液が無脈流で一定に送液され、吐出された試料溶液に直接超音波が負荷されることが求められる。

ノズル部は、ノズル板、ノズルホルダー、ホーンで構成される。ポンプで送液された試料溶液は、ここで超音波ホーンの直下に設置されたノズルより吐出される。この時吐出される試料溶液は、ノズルプレートに設けられたノズル孔から吐出されるが、形成したい粒子の大きさや粒子の物性によりこのノズル孔の径が異なる。本研究で使

用する約 40~60  $\mu\text{m}$  の粒子径に対するノズル孔の径は、約 40~50  $\mu\text{m}$  程度が適切である。

ノズル部より一定流量で吐出された試料溶液は、超音波振動により液柱が切断される。その模式図を図 3.3.3 に示す。この時に用いる超音波の周波数は、超音波発振器と超音波振動子により 39.5 kHz に調整する必要がある。

また、超音波を用いた液柱振動切断法では、一定の周波数でノズルより吐出する液柱を切断し均一粒径を形成できる特徴を有する。そのため、超音波周波数が一定であれば良好に多量の均一担体を形成できるが、周波数のずれや試料溶液の性状により均一性を損なう可能性があるため、作成状況の観察を行う必要がある。それには、超音波の周波数とストロボ発光を同期させ定間隔で写真撮影を行い多重像による確認が必要である。

## (2) 多孔性 $\text{SiO}_2$ 担体合成用試薬

多孔性  $\text{SiO}_2$  担体には、所定量の  $\text{SiO}_2$  ゼルをスラリー状にして用いる。この時、孔形成剤として各々所定量のモリブデン酸アンモニウム、リン酸二水素ナトリウム、モリブデン酸ナトリウム、リン酸、硝酸、ラウリル硫酸ナトリウムを水で溶解しそこに適量の  $\text{SiO}_2$  ゼルを注入したものを均一に攪拌することで多孔性  $\text{SiO}_2$  担体用の合成試薬を調整することができる。

## (3) 合成手順

上記で得られた試料溶液を図 3.3.2 に示した合成装置のノズル部に送液し、定常的な液柱が得られたことを確認後、超音波発振装置により 39.5 kHz の超音波を発振させる。撮影部において多重像が得られた事を確認後、乾燥塔内で滴下した  $\text{SiO}_2$  担体を乾燥させ捕集する。この時にノズルホルダーの下部に電極板を設置し一定の電位を印加することで粒子同士の凝着を抑制する必要がある。乾燥塔の下部で捕集された  $\text{SiO}_2$  担体は、所定温度の電気炉にて焼成を行う。これにより本試験で用いた多孔性  $\text{SiO}_2$  担体を得ることができる。

得られた多孔性  $\text{SiO}_2$  担体には、孔形成剤が付着しているため熱湯と硝酸水溶液を用いて繰り返し洗浄を行い孔形成剤除去後、CMPO/ $\text{SiO}_2$ -P 吸着材用シリカ担体として



使用することが可能となる。

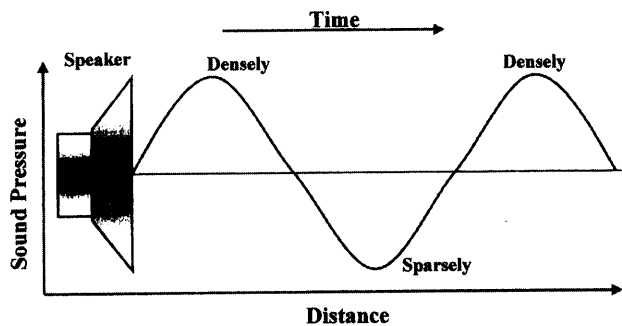


Fig. 10 Situation of sparse and close wave.

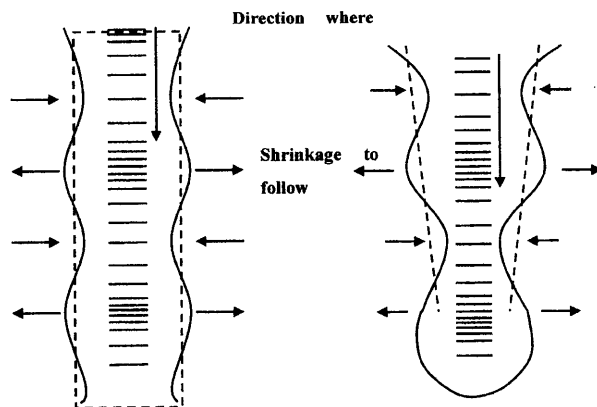


Fig. 12 Spread of sound of liquid in pillar and cutting.

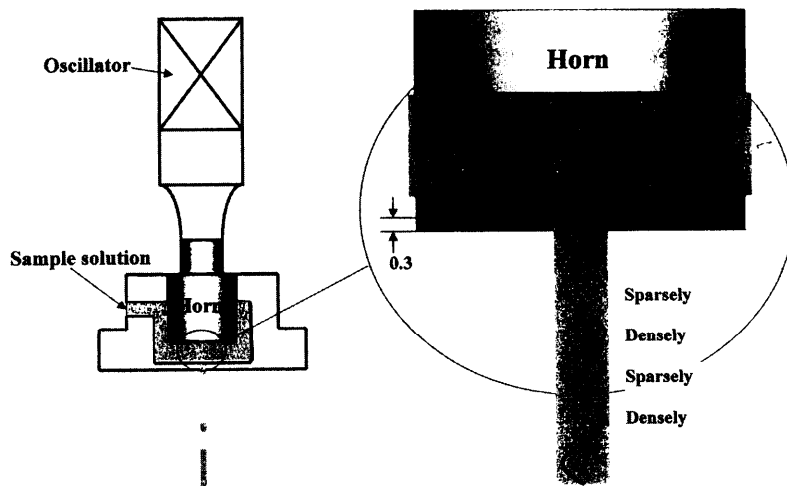


図3.3.1 超音波を用いた液柱切断法による造粒の仕組み<sup>7)</sup>

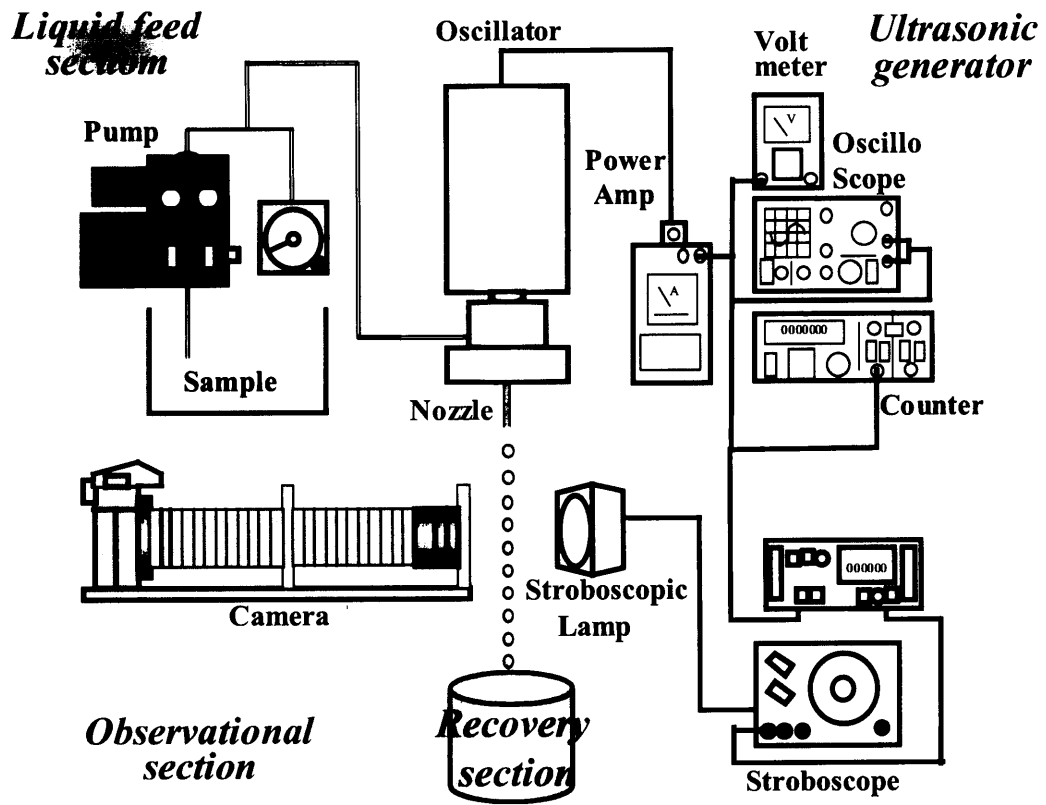


図3.3.2 超音波振動を用いた液柱振動切断法による多孔質SiO<sub>2</sub>担体の合成装置

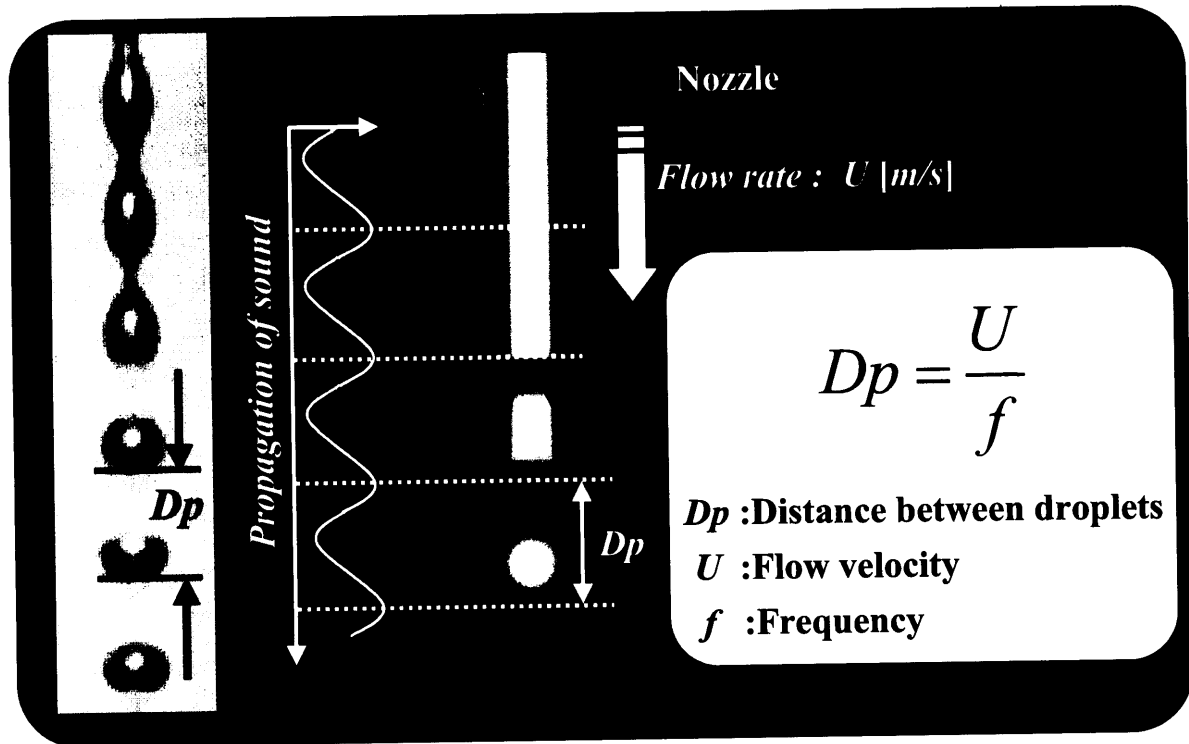


図3.3.3 超音波振動による液柱切断の模式図

## 5. おわりに

本試験調査では、シリカ担持型 CMPO 吸着材の耐久性および水溶液中の微量な CMPO 除去法に関する試験評価を行い、またシリカ担体の合成技術について調査し、次のような結果が得られた。

(1) 25°Cで0.01Mまたは3M硝酸で100時間処理したCMPO吸着材のNd(III)吸着量は未処理の吸着量に比べ約2~8%低下した。これは少量(30~50ppm)のCMPOが溶解度により吸着材から水溶液相に溶出したためと考えられる。なお、25°Cでの硝酸処理によるCMPO吸着材中のCMPO分子の構造変化は認められなかった。

(2) 80°Cでの硝酸処理後のCMPO吸着材の吸着量低下率は約4~12%であり、硝酸濃度が高いほど吸着量低下率は顕著になっている。処理後溶液中の元素分析およびHPLC分析結果から、吸着材中の少量なCMPOが分解して溶出し、溶出量は単なる溶解度由来する溶出量に比べ数倍程度高いことが認められた。なお、80°Cの硝酸処理によるCMPO吸着材の構造変化は認められなかった。

(3) 室温で3M硝酸溶液中のCMPO吸着材をγ線により照射処理した後のNd(III)吸着量は吸収線量とともに低下し、線量4.1MGyでは未照射の約50%程度に低下した。照射後溶液中の元素分析およびHPLC分析結果から、吸着材中の一部のCMPOが分解して溶出し、またSiO<sub>2</sub>-P担体中の一部のポリマーが分解して溶出したことも認められた。なお、照射後吸着材の元素組成は顕著な変化を示し、CMPO吸着材自身の構造的変化が引き起こされたことが推定される。

(4) SiO<sub>2</sub>-P、XAD-7、活性炭吸着材をそれぞれ充填したカラムを用い、約44ppmCMPOを溶解した水溶液中のCMPO吸着除去試験を行った結果、CMPOは何れも有効に吸着されほぼ100%の除去率が得られた。n-ドデカンを用いたバッチ法による水溶液中のCMPO抽出除去試験では、97~99%の除去率が得られた。

(5) 本調査により、CMPO吸着材に使用する多孔性SiO<sub>2</sub>担体の製造は、超音波振動を用いた液柱振動切断法による合成が最適であり、均一粒径を有するSiO<sub>2</sub>担体を多量に合成することができると考えられる。また、合成に必要な装置構成および試薬類をまとめ、必要な製造費用を概算した。

参考文献

- 1) Y.-Z. Wei, M. Kumagai, Y. Takashima, H. Yokoi, T. Hoshikawa and F. Kawamura :  
“Development of Silica-Based Chelating Exchangers and Their Separation Behavior for Lanthanides and Americium by Column Chromatography”, Proc. RECOD 98, Nice, France, Vol. 1, p. 701-708 (1998)
- 2) Y.-Z. Wei, M. Kumagai, Y. Takashima, G. Modolo and R. Odoj : “Studies on the Separation of Minor Actinides from High-Level Wastes by Extraction Chromatography Using Novel Silica-Based Extraction Resins”, *Nucl. Technol.*, Vol. 132, p. 413-423 (2000)
- 3) 倉岡悦周, 新井 剛, 星 陽崇 : “CMPO 吸着材による抽出クロマトグラフィー試験”, JNC TJ8400 2002-002 (2002)
- 4) 韋 悦周, 駒 義和, 新井 剛, 張 安運, 星 陽崇, 渡部雅之 : “シリカ担持型 CMPO 吸着材の基礎特性に関する試験研究”, 日本原子力学会和文論文誌, Vol. 132, No. 4, p. 432-438 (2002)
- 5) 山口辰男 : “微細形状の制御を目的とする材料の合成とその応用に関する研究”, 芝浦工業大学 大学院工学研究科 地域環境システム専攻 博士学位論文, p.44 (2000)
- 6) 星 泰次郎 : “マクロ形態制御による完全均一粒子の合成”, 芝浦工業大学 大学院工学研究科 材料工学専攻 修士学位論文, p.13 (1999)
- 7) 山口辰男, 星 泰次郎, 村田 清, 金子誠司, 武田邦彦 : “形態制御材料としての超音波による体積が一定な粒子の合成システムを目的とした研究”, 資源と素材, Vol. 115, No. 2, p. 111 (1999)
- 8) 山口辰男, 仲井俊顕, 浅沼直哉, 小野幸子, 武田邦彦 : “形状制御としてのスピノーダル型凝集による微細粒子の内部構造制御”, 資源と素材, Vol. 115, No. 6, p. 475 (1999)
- 9) 山口辰男, 仲井俊顕, 武田邦彦 : “シリカ多孔体の熱水溶解性に関する共存元素の影響”, 資源と素材, Vol. 115, No. 11, p. 847 (1999)

- 10) T. Arai, M. Imaizumi, K. Takeda : "Preparation of Mono-dispersed Droplet Using Ultrasonic", *Proceedings of Second Int. Conf. on Processing Materials for Properties (TMS2000)*, San Francisco, p. 989 (2000)