

# TODGA吸着材の基礎特性に関する試験

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2004年2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)  
2004

## TODGA 吸着材の基礎特性に関する試験

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

星 陽崇 \*、張 安運 \*、倉岡悦周 \*、山口裕美 \*

## 要 旨

本件では、高レベル廃液からの三価アクチニド (Am および Cm) 分離プロセスとして抽出クロマトグラフィー法を適用するために、シリカ担持型 TODGA 吸着材の基礎的な特性に関する試験を行った。具体的には、吸着材の耐酸性、耐熱性および耐放射線性についてランタニド元素の吸着挙動および水相への漏出挙動を評価することで、試験検討した。

本試験で調製した TODGA 吸着材は 3 M 硝酸中で Nd(III) に対して 0.153 mmol/g の飽和吸着量を有した。TODGA 吸着材は室温では硝酸濃度の増加と共に Nd(III) の吸着量が減少し、水相への漏出量も増加したが、吸着材の性能劣化はわずかであった。80℃における TODGA 吸着材の耐久性は、硝酸濃度が低い場合には、室温の場合とほとんど変わらなかった。しかしながら、高濃度硝酸中では水相への漏出量の増大及び Nd(III) 吸着量の減少は顕著であり、高温・高濃度硝酸中で耐久性が乏しいことが明らかになった。

γ線を TODGA 含浸吸着材に照射した場合、照射線量に比例して TODGA 吸着材が劣化することが確認された。Nd(III) の吸着量と水相への漏出物の分析結果から、TODGA の照射劣化物の一部は抽出能を失った疎水化合物として吸着材中に残留することが確認された。

TODGA 吸着材から硝酸溶液への漏出は、硝酸濃度が低い場合は短時間で平衡に達したが、硝酸濃度が高い場合には接触時間の増加に伴い漏出量が増加した。一方、カラム操作においては高濃度硝酸に対しても、TODGA の漏出は微量であった。

---

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

\*財団法人 産業創造研究所

Experimental Study on the Basic Characteristics of TODGA Adsorbent  
(Document Prepared by Other Organization, Based on the Contract)

Harutaka Hoshi \*, Anyun Zhang \*, Etsushu Kuraoka \*, Hiromi Yamaguchi \*

### Abstract

In order to apply the extraction chromatography for MA (=Am and Cm) recovery process from high level liquid waste, the basic characteristics of TODGA adsorbent were experimentally studied. The stability of adsorbent against acid, heat and gamma irradiation was examined by evaluating adsorption amount of Nd(III) and leakage of extractant into aqueous phase.

TODGA adsorbent prepared in this work has a capacity of 0.153 mmol/g Nd(III) in 3 M HNO<sub>3</sub>. Adsorption amount of Nd(III) decreased with increase in nitric acid concentration at room temperature. The leakage of extractant into liquid phase also increased with increase in nitric acid concentration. However, the decrease of capabilities was very low.

At high temperature (80°C), the stability of adsorbent was almost as same as that at room temperature in dilute nitric acid solution. On the other hand, in high concentration of nitric acid solution, both of the leakage of extractant and decrease of adsorption amount were very significant.

After the gamma irradiation, TODGA adsorbent decomposed with increase in irradiation dose. According to the analysis of adsorption amount of Nd(III) and leaked degradation products, a part of the products by gamma irradiation remained in adsorbent as hydrophobic component without extractability of Nd(III).

The leakage of TODGA from resin to dilute nitric acid solution came to equilibrium in short period, however the amount of TODGA in concentrated nitric acid solution increased with increase in contact time. On the other hand, the leakage of TODGA was negligibly small from packed column into concentrated nitric acid solution.

---

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, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works.

\* Institute of Research and Innovation (IRI)

目 次

1.	はじめに.....	1
2.	TODGA 吸着材の耐硝酸性に関する試験.....	3
2.1.	試験方法.....	3
2.1.1.	酸処理.....	3
2.1.2.	吸着性能の測定.....	3
2.1.3.	分解生成物の分析.....	4
2.2.	試験結果.....	4
2.2.1.	吸着性能.....	4
2.2.2.	分解生成物の分析.....	4
3.	TODGA 吸着材の耐熱性に関する試験.....	9
3.1.	試験方法.....	9
3.2.	試験結果.....	9
3.2.1.	吸着性能.....	9
3.2.2.	分解生成物の分析.....	9
4.	TODGA 吸着材の耐放射線性に関する試験.....	13
4.1.	試験方法.....	13
4.2.	試験結果.....	13
4.2.1.	Nd(III)の吸着性能.....	13
4.2.2.	分解生成物の検討.....	13
5.	TODGA 吸着材からの TODGA 漏出挙動に関する試験.....	17
5.1.	試験方法.....	17
5.1.1.	バッチ式振とう試験.....	17
5.1.2.	カラム試験.....	17
5.2.	試験結果.....	17
5.2.1.	バッチ式振とう試験.....	17
5.2.2.	カラム試験.....	18
6.	おわりに.....	21
	参考文献.....	22

## 表 目 次

表 2.1	酸処理前後の Nd(III)の吸着量の比較 .....	6
表 2.2	硝酸への TODGA の漏出率(25°C).....	7
表 2.3	TODGA 吸着材の元素分析結果.....	8
表 3.1	熱処理前後の Nd(III)の吸着量の比較 .....	10
表 3.2	硝酸への TODGA の漏出率(80°C).....	11
表 4.1	$\gamma$ 線照射後の Nd(III)の吸着量の比較 .....	15
表 4.2	硝酸への TODGA の漏出率.....	15

目 次

図 2.1	TODGA 抽出剤.....	3
図 2.2	硝酸処理前後の TODGA 吸着材による Nd(III)の吸着挙動 .....	6
図 2.3	酸処理後の吸着材からの TODGA の漏出(25°C).....	7
図 2.4	TODGA 溶液の HPLC 分析結果.....	8
図 3.1	熱処理前後の TODGA 吸着材による Nd(III)の吸着挙動 .....	10
図 3.2	熱処理後の吸着材からの TODGA の漏出(80°C).....	11
図 3.3	熱処理後の吸着材における Nd の吸着比と残存率 (25, 80°C).....	12
図 4.1	γ線照射前後の TODGA 吸着材による Nd(III)の吸着挙動 .....	14
図 4.2	γ線照射線量と Nd(III)の吸着量.....	14
図 4.3	γ線照射後の水相中の漏出 TODGA 濃度.....	15
図 4.4	γ線照射前後の Nd(III)の吸着量比と TODGA 漏出率 .....	16
図 4.5	TODGA 溶液の HPLC 分析結果.....	16
図 5.1	バッチ振とう試験での 0.01 M HNO <sub>3</sub> への TODGA の漏出(25°C).....	19
図 5.2	バッチ振とう試験での 3 M HNO <sub>3</sub> への TODGA の漏出(25°C).....	19
図 5.3	HPLC 分析結果 .....	20
図 5.4	カラムからの TODGA の漏出.....	20

## 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<sup>1)</sup>。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。

近年開発された TODGA(テトラオクチル-3-オキサペンタン-1,5-ジアミド)抽出剤<sup>ii,iii,iv)</sup>は、高濃度硝酸中での三価アクチニドおよびランタニドの分配比が高く、酸性度の高い高レベル廃液から直接これらの元素をほとんどの FP 元素と分離できる。また、低濃度硝酸により容易に逆抽出可能である。更に、TODGA の分子構造は炭素、水素、酸素、および窒素のみで構成され、リンや硫黄を含まないため、廃棄処理が容易であると考えられる。

本試験では、TODGA 抽出剤を含浸した無機担体 (以下、TODGA 吸着材という。)の基礎的な特性に関する次の試験を行った。

### (1) TODGA 吸着材の耐硝酸性に関する試験

TODGA 吸着材を 3 M HNO<sub>3</sub> 溶液中で、25°C、100 時間振とう処理を行った。硝酸処理前後の TODGA 吸着材による希土類元素の吸着分配係数を測定した。また、酸処理した TODGA 吸着材を洗浄し、分解生成物を調べた。硝酸処理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した。

### (2) TODGA 吸着材の耐熱性に関する試験

TODGA 吸着材を 0.01 M HNO<sub>3</sub> 溶液中で、80°C、100 時間振とう処理を行う。加熱処理前後の TODGA 吸着材による希土類元素の吸着分配係数を測定した。また、加熱処理した TODGA 吸着材を洗浄し、分解生成物を調べた。加熱処理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した。

### (3) TODGA 吸着材の耐放射線性に関する試験

TODGA 吸着材を 3 M HNO<sub>3</sub> 溶液中、室温、 $\gamma$  線>10<sup>6</sup>Gy(集積線量)で暴露処理を行う。照射処理前後の TODGA 吸着材による希土類元素の吸着分配係数を測定した。また、照射処理した TODGA 吸着材を洗浄し、分解生成物を調べた。照射処理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した。

### (4) TODGA 吸着材からの TODGA 漏出挙動に関する試験

抽出クロマトグラフィーによる分離操作において、TODGA 吸着材に含まれる TODGA が水相溶液(移動相)との接触により吸着材から漏出する可能性がある。吸着材からの TODGA 漏出挙動をバッチ振とう試験及びカラム通液試験により調べた。

バッチ法により TODGA 吸着材/水溶液系での TODGA 漏出量の時間変化を測定した。水溶液には、



JNC TJ8410 2004-001

3 M HNO<sub>3</sub> 溶液、0.01 M HNO<sub>3</sub> 溶液、0.5 M シュウ酸溶液を用いた。また、カラム法による 100 サイクルの運転を想定して水溶液を供給し、TODGA 吸着材からの TODGA 漏出量を調べた。溶液の組成はバッチ法による試験の結果から決定した。

## 2. TODGA 吸着材の耐硝酸性に関する試験

### 2.1. 試験方法

濃度 3 M および 0.01 M の硝酸溶液と 100 時間接触させた TODGA 吸着材を用いて、Nd(III)の吸着挙動をバッチ法で調べた。

#### 2.1.1. 酸処理

多孔質シリカ粒子を有機高分子で被覆した支持体(以下、SiO<sub>2</sub>-P という。)1.0 g に対し、図 2.1 に示す TODGA 抽出剤(関東化学)を 0.5 g 含浸担持させ、含浸吸着材(以下、TODGA 吸着材という。)を調製した。調製方法等については既報に詳述されている<sup>9)</sup>。硝酸との接触処理(以下、硝酸処理という。)は、ガラスバイアル瓶中に TODGA 吸着材を約 2 g と 0.01 M または 3 M HNO<sub>3</sub> 水溶液を 40 cm<sup>3</sup> 加えて行った。ガラスバイアル瓶を風袋に密封し、25°C に保温した恒温振とう槽(MM-10; TAITEC)中に設置し、120 spm の振とう速度で 100 時間振とうした。振とう後、焼結ガラスフィルター(G4 規格)を用いて固-液分離し、ろ過液を捕集した。また、純水 100 cm<sup>3</sup> によりフィルター上で TODGA 吸着材を十分洗浄して、洗浄液を捕集した。得られた TODGA 吸着材を 50°C で一晩真空乾燥した。

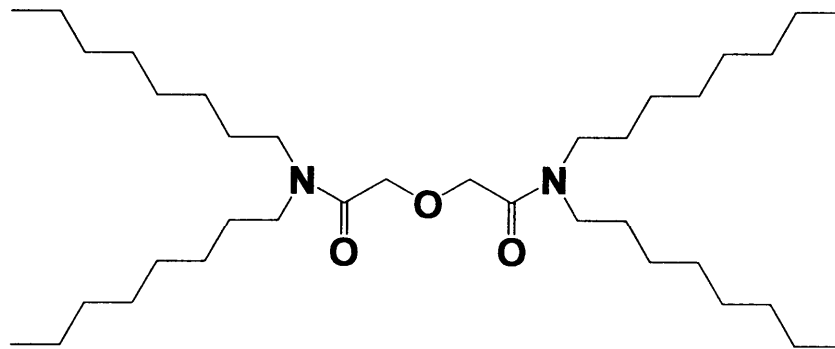


図 2.1 TODGA 抽出剤

#### 2.1.2. 吸着性能の測定

乾燥した TODGA 吸着材約 0.25 g をガラスバイアル瓶に秤取り、その中に約 10 mM ( $M = \text{mol}/\text{dm}^3$ ) の Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> を含む 3 M HNO<sub>3</sub> 溶液を 5 cm<sup>3</sup> 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とう槽に設置し、120 spm の速度で振とうさせた。3 時間振とう後、試験溶液を焼結ガラスフィルターによりろ過して固-液分離した。振とう前後の水相中の Nd(III)濃度を ICP 発光分光法 (SPS-5000; セイコーインスツルメンツ)により測定し、式(1)を用いて Nd(III)の吸着量を算出した。

$$\text{Nd(III)の吸着量} = (C_0 - C_s) \frac{V}{W} \quad (\text{mmol/g}) \quad (1)$$

ここで、 $C_0$  は吸着前の溶液中の Nd(III)濃度、 $C_s$  は吸着後溶液中の Nd(III)濃度、 $V$  は溶液体積、 $W$  は TODGA 吸着材の乾燥重量を示す。また、硝酸未処理の TODGA 吸着材についても、上記と同様の方法により Nd(III)の吸着量を測定した。

### 2.1.3. 分解生成物の分析

乾燥した吸着材について、その中の炭素、水素および窒素の元素含有量を全自動元素分析装置(FlashEA-1112 CHNS-O; ThermoFinnigan)を用いて定量分析した。上記2.1.2で捕集したろ過液及び洗浄液について、その中の全有機炭素(以下、TOCという。)濃度をTOC分析装置(TOC-Vcpn; 島津製作所)を用いて測定した。TODGAの組成式は $C_{36}H_{72}N_2O_3$ であり、分子中の炭素の割合は74.42%である。分析値のTOC濃度から下式によりTODGA濃度を算出した。

$$\text{TODGA 濃度} = \text{TOC 濃度} / 0.7442 \quad (2)$$

また、ろ過液及び洗浄液を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により測定した。HPLCは制御ソフト(CLASS-VP; 島津製作所)、コントローラー(SCL-10AVP; 島津製作所)、オートサンプラー(SIL-10A; 島津製作所)、2台のプランジャーポンプ(LC-10AD; 島津製作所)、脱気装置(DGU-12A; 島津製作所)、カラムオープン(CTO-10A; 島津製作所)、紫外・可視検出器(SPD-10A; 島津製作所)、およびODSカラム(Luna 5 $\mu$  C18(2); Phenomenex)で構成した。比較のため、TODGAを約100 ppm溶解した50%(v/v)アセトニトリル水溶液も測定した。

## 2.2. 試験結果

### 2.2.1. 吸着性能

振とう時間とNd(III)の吸着量の関係を未処理の吸着材による結果と共に、図2.2に示す。いずれの場合も、ほぼ1時間で吸着平衡に達していると考えられるが、硝酸で処理した吸着材は未処理の吸着材に比べNd(III)の吸着量が減少した。表2.1に示すように、未処理の吸着材がNd(III)に対して、0.153 mmol/gの吸着量を有するのになら、処理する酸濃度が高いほど吸着量が減少し、3 M硝酸で処理した場合は約8%減少した。これは、後述するように、酸濃度が高い場合はTODGAが水相へ漏出しやすいことが大きな要因と考えられる。

### 2.2.2. 分解生成物の分析

図2.3に酸処理後の濾液中のTODGA濃度と洗浄液中のTODGA濃度を示す。濾液中に硝酸濃度0.01 Mの場合は23.2 ppmのTODGAが含まれ、硝酸濃度3 Mの場合は67.4 ppmが含まれた。この結果から硝酸濃度が高いほど、TODGAは漏出しやすいことが明かとなった。濾液および洗浄液に含まれるTODGAの量から、吸着材からの漏出率を算出した結果を表2.2に示す。室温での漏出率は酸濃度の増加に伴い高くなるものの、1%未満であった。

水相中の分解生成物を調べるためにHPLCによる分析を行った。比較対照として100 ppmのTODGAを50%(v/v)アセトニトリル水溶液に溶解した試料の分析結果を図2.4に示す。図中のAは移動相に98%アセトニトリル水溶液を使用した場合のクロマトグラムを、Bは移動相に95%のアセトニトリル水溶液を使用した場合のクロマトグラムをそれぞれ示す。また、図中のピーク1および2は試料導入に伴うピークであり、試料中に他の成分が含まれることを示すものではない。酸処理後の水相を分析した結果、硝酸以外の分解生成物のピークは確認されなかった。

酸処理前後の吸着材の元素分析を行った。TODGAの理論組成は $C_{36}H_{72}N_2O_3$ であるので、1分子に含まれる炭素の割合は74.42%である。試験に用いたTODGA吸着材は粒径約50  $\mu$ mのシリカ・

ポリマー複合担体( $\text{SiO}_2\text{-P}$ )に TODGA を含浸担持したもので、1 g の  $\text{SiO}_2\text{-P}$  当たりの TODGA 担持量は 0.5 g である。吸着材の組成は TODGA 33.3%、SDB(スチレンジビニルベンゼンポリマー)11.8%、 $\text{SiO}_2$  54.9%である<sup>v.vii)</sup>。従って、吸着材全体では炭素 35.67%、水素 5.08%、窒素 1.61%である。表 2.3 に示す元素分析結果は炭素及び水素の割合が計算値と若干異なるが、ポリマー部分の炭素・水素比が影響していると考えられるため、担体中に残留した TODGA には顕著な差は認められない。水相中の TODGA 等の有機物は微量であったため、元素分析はできなかった。

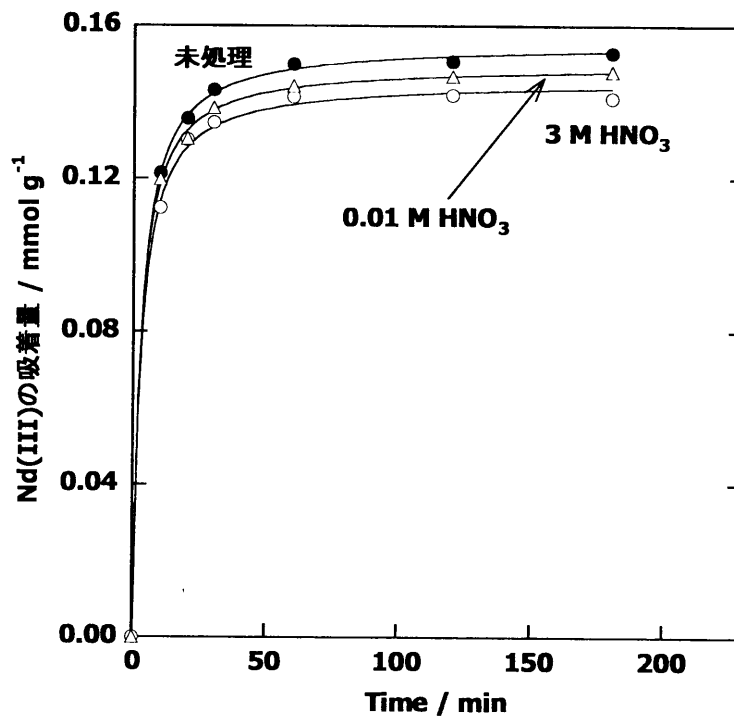


図 2.2 硝酸処理前後の TODGA 吸着材による Nd(III)の吸着挙動

酸処理条件：水相：硝酸溶液，接触時間：100 h，温度：25°C.

吸着試験：TODGA 吸着材：0.25 g，水相：5 cm<sup>3</sup>，[Nd(III)] = 10 mM，[HNO<sub>3</sub>] = 3 M，温度：25°C.

表 2.1 酸処理前後の Nd(III)の吸着量の比較

酸処理	Nd(III)の吸着量 mmol/g	未処理の吸着材との比 %
未処理	0.153	—
0.01 M HNO <sub>3</sub>	0.148	96.7
3 M HNO <sub>3</sub>	0.141	92.1

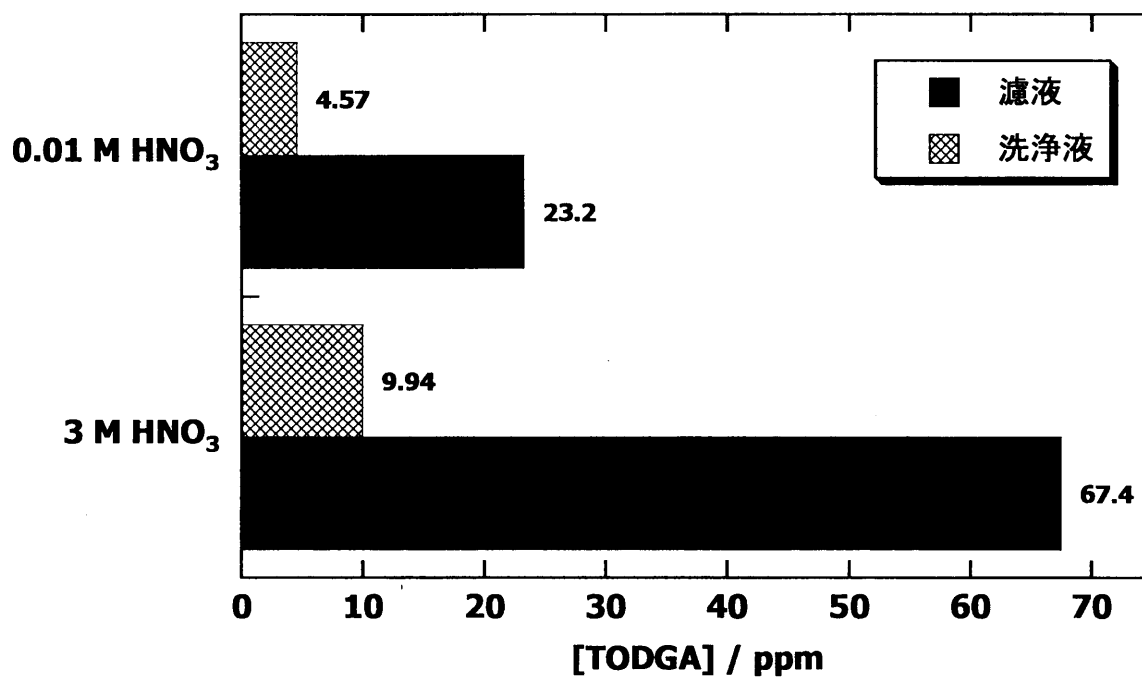


図 2.3 酸処理後の吸着材からの TODGA の漏出(25°C)  
 濾液：40 cm<sup>3</sup>, 洗浄液(純水)：100 cm<sup>3</sup>

表 2.2 硝酸への TODGA の漏出率(25°C)

硝酸濃度 / M	TODGA 濃度 / ppm		漏出 TODGA / μg		漏出率 / %
	濾液	洗浄液	濾液	洗浄液	
0.01	23.2	4.57	928	457	0.21
3.0	67.4	9.94	2696	994	0.55

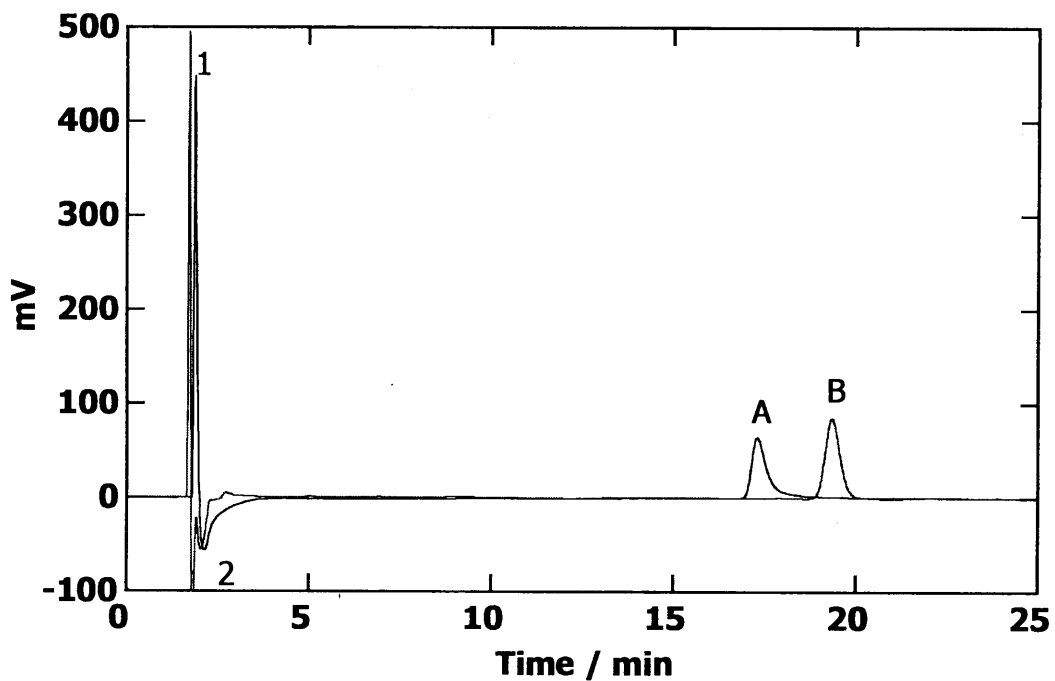


図 2.4 TODGA 溶液の HPLC 分析結果

カラム：Luna 5 $\mu$  C18(2) 150 mm  $\times$  3 mm, 温度：40 $^{\circ}$ C, 流速：0.5 cm<sup>3</sup>/min, 検出波長：210 nm, 移動相：(A)98% ACN 水溶液, (B)95% ACN 水溶液, 試料：100 ppm TODGA in 50%(v/v) ACN 水溶液

表 2.3 TODGA 吸着材の元素分析結果

処理濃度	分析値%			
	炭素	水素	窒素	その他
未処理	38.5	5.6	1.6	54.3
0.01	39.8	5.8	1.8	52.6
3	39.5	5.8	1.7	53.0

### 3. TODGA 吸着材の耐熱性に関する試験

#### 3.1. 試験方法

TODGA 吸着材と硝酸溶液を温度 80°C で接触させ、TODGA 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 TODGA 吸着材約 2 g と 0.01 M または 3 M HNO<sub>3</sub> 水溶液 40 cm<sup>3</sup> を加えて行った。ガラスバイアル瓶を風袋に密封し、80°C に保温した恒温振とう水槽中に設置し、120 rpm の振とう速度で 100 時間振とうした。振とう後、焼結ガラスフィルターを用いて固-液分離し、ろ過液を捕集した。また、純水 100 cm<sup>3</sup> によりフィルター上で TODGA 吸着材を十分洗浄し、洗浄液を捕集した。得られた TODGA 吸着材を 50°C で一晩真空乾燥させ、2.1.2 節と同様の方法で Nd(III) の吸着量を調べた。また、濾液は 2.1.3 節と同様の方法で分解物の分析をした。

#### 3.2. 試験結果

##### 3.2.1. 吸着性能

80°C で濃度 3 M および 0.01 M の硝酸溶液と 100 時間接触させた TODGA 吸着材を用いて、Nd(III) の吸着挙動をバッチ法で調べた。振とう時間と Nd(III) の吸着量の関係を未処理の吸着材による結果と共に、図 3.1 に示す。いずれの場合も、ほぼ 1 時間で吸着平衡に達していると考えられるが、室温に比べ Nd(III) の吸着量が減少し、特に硝酸濃度 3 M の場合はその度合いが著しい。表 3.1 に熱処理前後の吸着材と未処理の吸着材に対する Nd(III) の吸着量比を示す。未処理の吸着材が Nd(III) に対して、0.153 mmol/g の吸着量を有するのに比べ、熱処理後は処理する酸濃度が高いほど吸着量が減少し、3 M 硝酸で処理した場合は 70% 以上減少した。

##### 3.2.2. 分解生成物の分析

図 3.2 に熱処理後の濾液および洗浄液中の TODGA 濃度を示す。3 M 硝酸で処理した場合の水相中の TODGA 濃度は非常に高く、これは後述するように高濃度の硝酸に TODGA が分解されやすく、温度が高くなるとそれが促進されるためと考えられる。表 3.2 に濾液および洗浄液に含まれる TODGA 量を合算した漏出率を示す。3 M 硝酸で処理した場合、水相中の TODGA 濃度が非常に高くなるが、漏出率は 11.6% であり、Nd(III) の吸着性能の低下の度合いより低い。

以上の結果から、酸処理および熱処理後の TODGA 吸着材の Nd(III) の吸着量比および残存率を図 3.3 に示す。室温および高温においても Nd(III) の吸着量比と残存率が一致せず、いずれの条件においても残存率の方が高い。従って、酸によって TODGA が分解され、Nd(III) の吸着性能を失った生成物は疎水性が高く、吸着材内に残留しているものと考えられる。



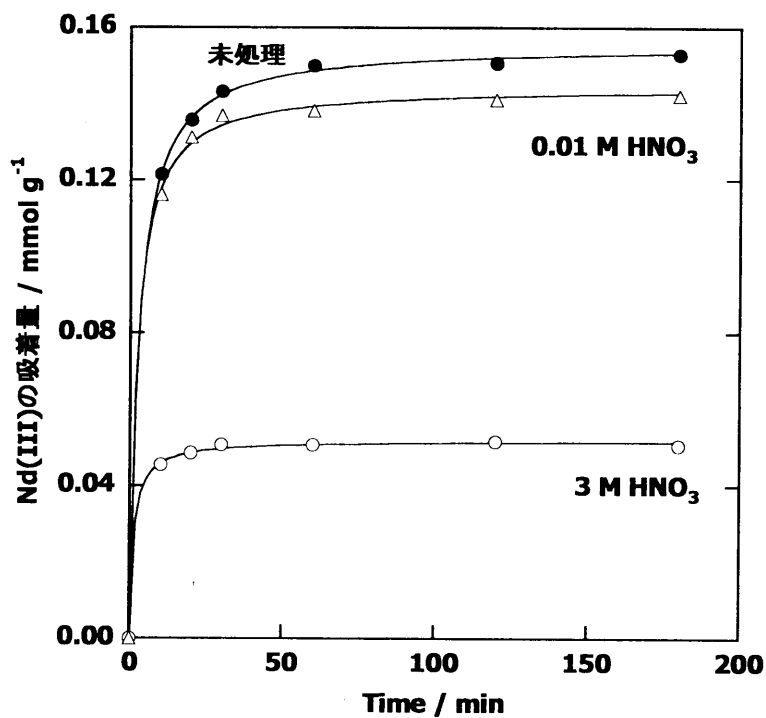


図 3.1 熱処理前後の TODGA 吸着材による Nd(III)の吸着挙動

熱処理条件：水相：硝酸溶液，接触時間：100 h，温度：80°C.

吸着試験：TODGA 吸着材：0.25 g，水相：5 cm<sup>3</sup>，[Nd(III)] = 10 mM，[HNO<sub>3</sub>] = 3 M，温度：25°C.

表 3.1 熱処理前後の Nd(III)の吸着量の比較

80°C 熱処理	Nd(III)の吸着量 mmol/g	未処理の吸着材との比 %
未処理	0.153	—
0.01 M HNO <sub>3</sub>	0.142 (0.148)	92.9 (96.7)
3 M HNO <sub>3</sub>	0.051 (0.141)	33.1 (92.1)

括弧内の数字は室温での試験結果

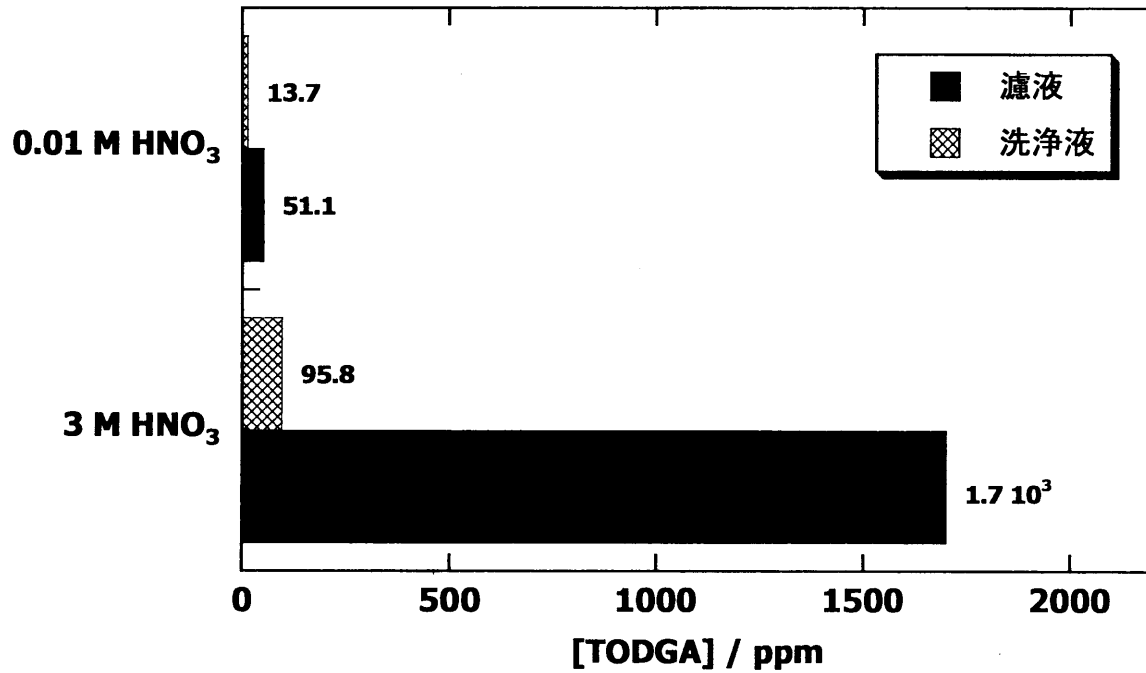


図 3.2 熱処理後の吸着材からの TODGA の漏出(80°C)  
 濾液 : 40 cm<sup>3</sup>, 洗浄液(純水) : 100 cm<sup>3</sup>

表 3.2 硝酸への TODGA の漏出率(80°C)

硝酸濃度 / M	TODGA 濃度 / ppm		漏出 TODGA / μg		漏出率 /%
	濾液	洗浄液	濾液	洗浄液	
0.01	51.1	13.7	2044	1370	0.51
3.0	1701	95.8	68040	9580	11.6

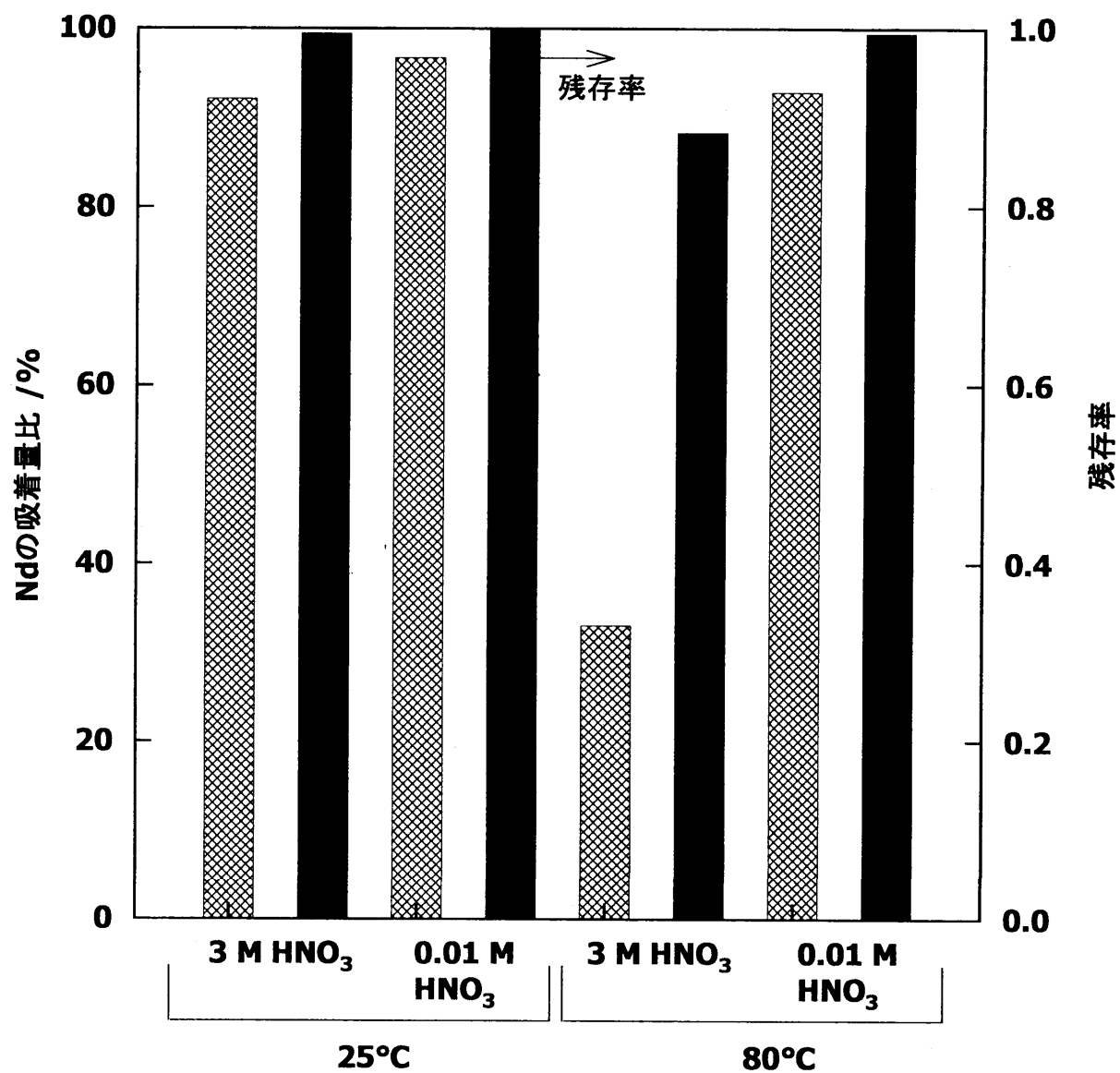


図 3.3 熱処理後の吸着材における Nd の吸着比と残存率 (25, 80°C)

#### 4. TODGA 吸着材の耐放射線性に関する試験

##### 4.1. 試験方法

ガラスバイアル瓶に TODGA 吸着材 2 g と 3 M HNO<sub>3</sub> (40 cm<sup>3</sup>) を分取し、<sup>60</sup>Co  $\gamma$  線源を用いて  $\gamma$  線 (3.7 kGy/h) を照射した。各試料の吸収線量は 1.06、1.90、2.76 および 3.72 MGy である。照射後、樹脂をろ過し、3 M HNO<sub>3</sub> (100 cm<sup>3</sup>) で洗浄した。濾液および洗浄液中の TOC 濃度を測定し、漏出率を算出した。濾液は純水で希釈して HPLC による分析を行った。また、濾別後の吸着材を 50°C で一晩真空乾燥させ、2.1.2 節と同様の方法で Nd(III) の吸着量を調べた。

##### 4.2. 試験結果

###### 4.2.1. Nd(III) の吸着性能

$\gamma$  線照射後の吸着材に対する Nd(III) の吸着挙動を図 4.1 に示す。いずれの場合も 1 時間程度で吸着平衡に達しているが、 $\gamma$  線の照射線量の増加に伴い Nd(III) の吸着量は低下した。従って、 $\gamma$  線照射によって生じる分解物は Nd(III) に対する吸着性能を有しないことが分かる。 $\gamma$  線の照射線量とその後の Nd(III) の吸着量の関係を図 4.2 に示す。Nd(III) の吸着量は、ほぼ照射線量に比例する形で減少しており、 $\gamma$  線照射による副次的な反応による急激な性能劣化は観察されなかった。表 4.1 に照射未処理の吸着材と  $\gamma$  線照射後の吸着材の Nd(III) の吸着量の比を示す。2.76 MGy の  $\gamma$  線照射で吸着材の性能は半減している。

###### 4.2.2. 分解生成物の検討

$\gamma$  線照射後の濾液および洗浄液中の TODGA 濃度を図 4.3 に示す。濾液中の TODGA 濃度は照射線量の増加に伴いほぼ線形に増加している。表 4.1 に濾液および洗浄液中の TODGA 濃度およびそれらを合算した漏出率を示す。漏出率は照射線量の増加と共に増加したが、最も照射線量の高い 3.7 MGy の場合でも漏出率は約 20% であった。図 4.4 に TODGA の残存率 (= 1 - 漏出率) と Nd(III) の吸着量比を示す。吸着材内に残存する TODGA の減少に比べ、吸着量の低下の割合が大きいことから、 $\gamma$  線照射により (1) Nd(III) の吸着能を有しない疎水性の劣化物が樹脂内に生成され残存する、あるいは (2) 低分子量の分解生成物が生成されると同時にポリマー化も起こることが考えられる。

濾液中に含まれる分解生成物を調べるために HPLC による分析を行った。1 MGy 照射した場合の濾液の分析結果を図 4.5 に示す。TODGA の溶離ピークは確認できず、代わりにシュウ酸の溶離ピーク (ピーク 3) が見られる。また、ピーク 2 は通常試料導入時に出現するピークに比べピーク高が 10 倍ほど高く、また、その前方にも溶離ピーク (ピーク 1) が確認できる。これら 2 つのピークは親水性の高い分解性生物に由来するものと考えられるが、本試験ではそれらの同定には至っていない。

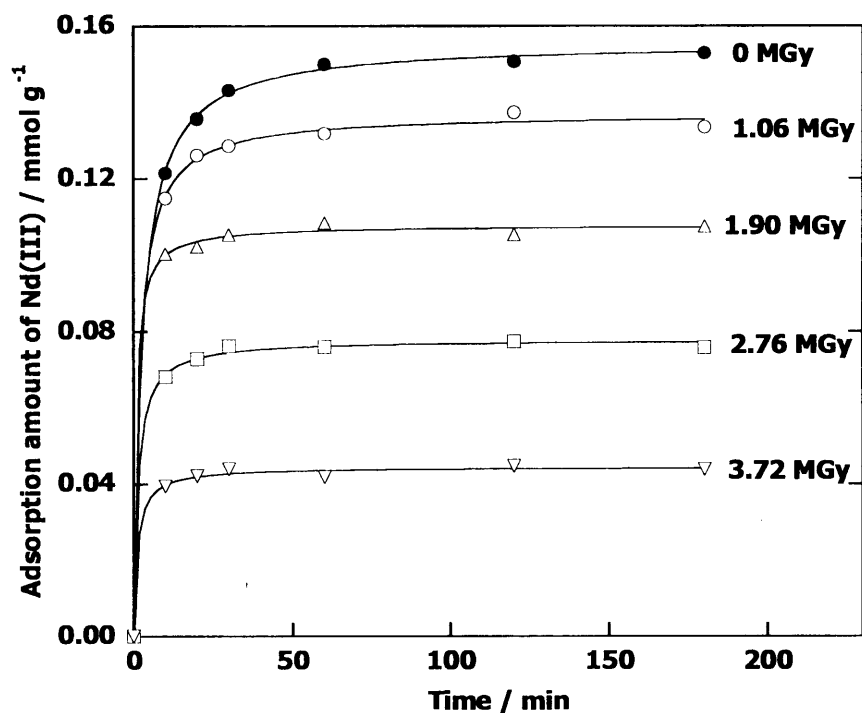


図 4.1  $\gamma$ 線照射前後の TODGA 吸着材による Nd(III)の吸着挙動

$\gamma$ 線照射条件：水相：3 M 硝酸溶液, 温度：室温

吸着試験：TODGA 吸着材: 0.25 g, 水相: 5 cm<sup>3</sup>, [Nd(III)] = 10 mM, [HNO<sub>3</sub>] = 3 M, 温度: 25°C.

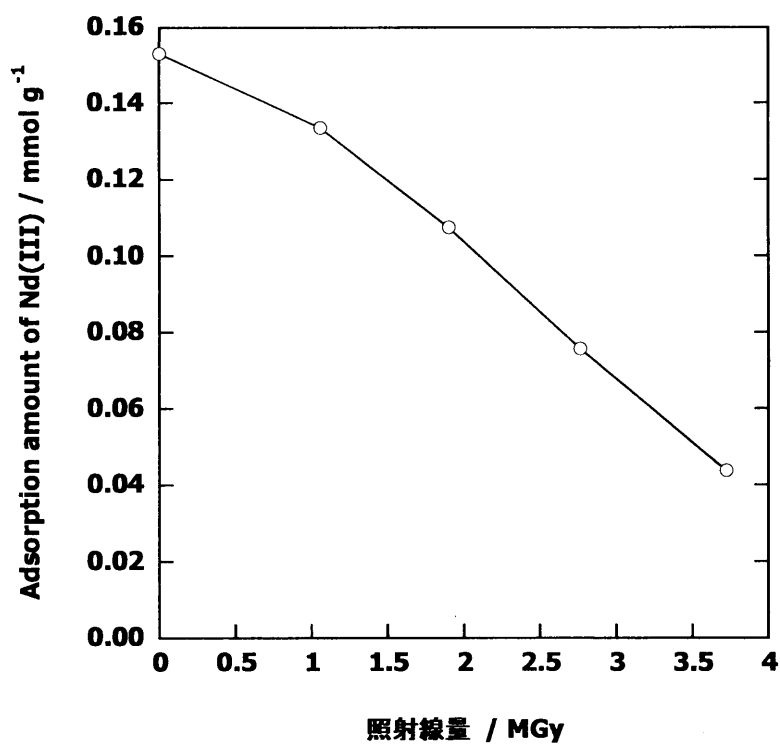


図 4.2  $\gamma$ 線照射線量と Nd(III)の吸着量

$\gamma$ 線照射条件：水相：3 M 硝酸溶液, 温度：室温

吸着試験：TODGA 吸着材: 0.25 g, 水相: 5 cm<sup>3</sup>, [Nd(III)] = 10 mM, [HNO<sub>3</sub>] = 3 M, 温度: 25°C.

表 4.1  $\gamma$ 線照射後のNd(III)の吸着量の比較

$\gamma$ 線照射線量 / MGy	Nd(III)の吸着量 mmol/g	未処理の吸着材との比 %
未処理	0.153	—
1.06	0.137	89.5
1.90	0.108	70.6
2.76	0.078	51.0
3.72	0.044	28.8

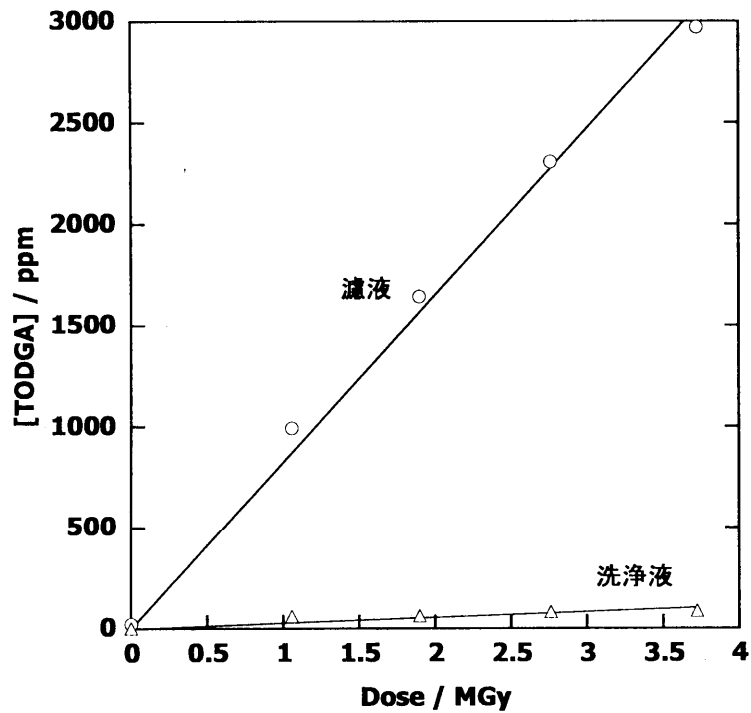


図 4.3  $\gamma$ 線照射後の水相中の漏出 TODGA 濃度

表 4.2 硝酸への TODGA の漏出率

照射線量 / MGy	TODGA 濃度 / ppm		漏出 TODGA / mg		漏出率 / %
	濾液	洗浄液	濾液	洗浄液	
1.056	993	61.27	39.7	6.13	6.87
1.898	1644	62.48	65.8	6.25	10.8
2.760	2308	81.16	92.3	8.12	15.1
3.721	2971	86.53	119	8.65	19.1

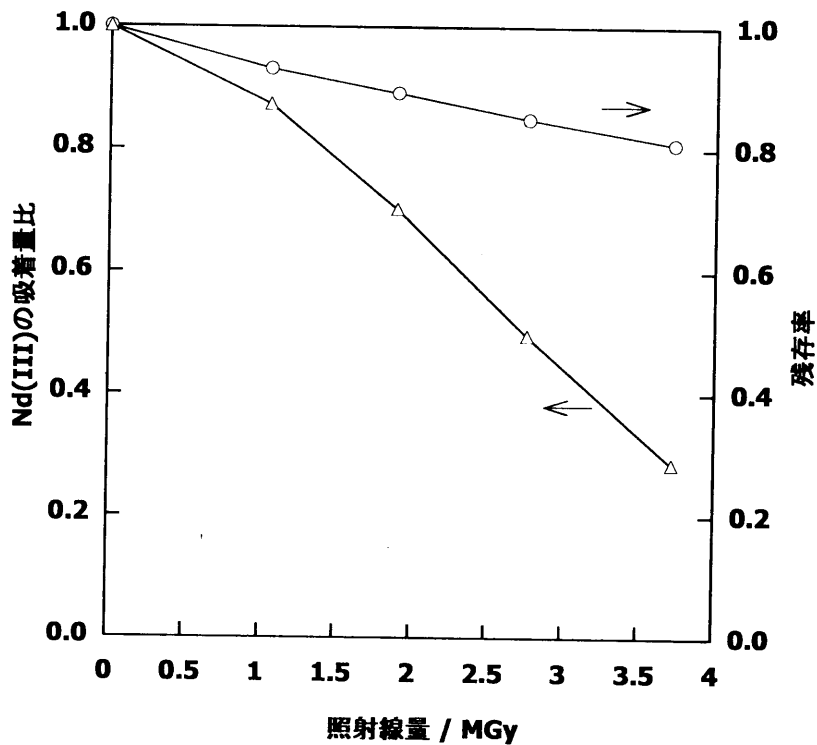


図 4.4  $\gamma$ 線照射前後のNd(III)の吸着量比とTODGA漏出率

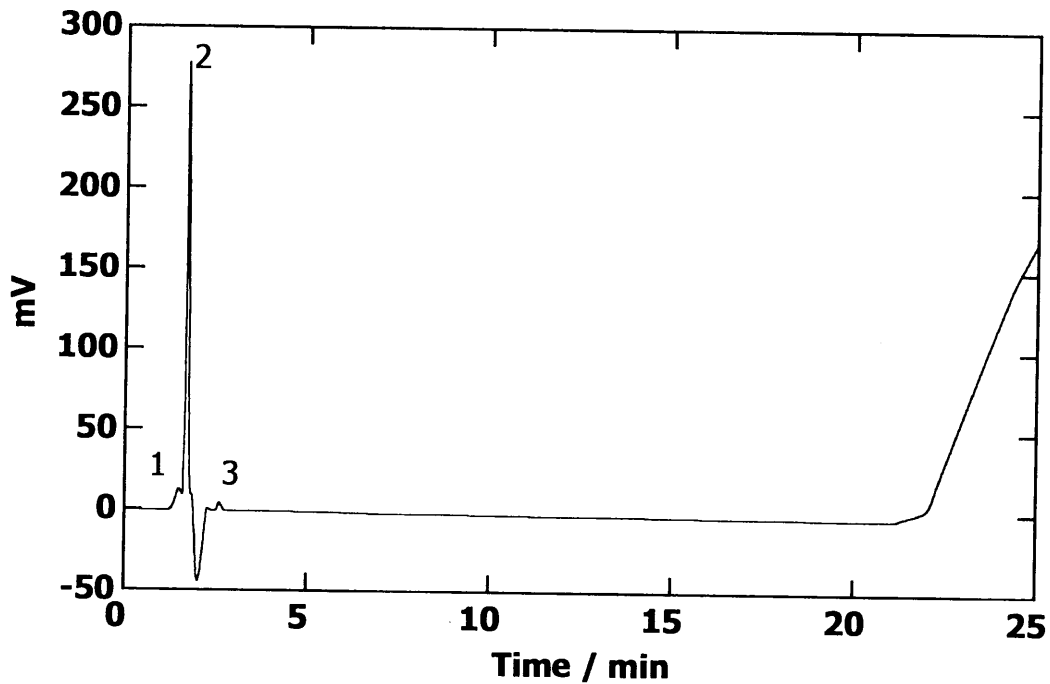


図 4.5 TODGA 溶液の HPLC 分析結果

カラム : Luna 5 $\mu$  C18(2) 150 mm  $\times$  3 mm, 温度 : 40 $^{\circ}$ C, 流速 : 0.5 cm $^3$ /min, 検出波長 : 210 nm, 移動相 : 95% ACN 水溶液, 試料 :  $\gamma$ 線照射後 TODGA(純水で 100 倍に希釈)

## 5. TODGA 吸着材からの TODGA 漏出挙動に関する試験

### 5.1. 試験方法

#### 5.1.1. バッチ式振とう試験

バッチ試験により TODGA 吸着材と硝酸溶液を 25°C で接触させ、これによる TODGA 吸着材からの漏出挙動を調べた。ガラスバイアル瓶中に TODGA 吸着材を約 2 g と 0.01 M HNO<sub>3</sub>、3 M HNO<sub>3</sub>、もしくは 0.5 M シュウ酸水溶液を 40 cm<sup>3</sup> 加えて行った。ガラスバイアル瓶を風袋に密封し、25°C に保温した恒温振とう槽(MM-10; TAITEC)中に設置し、120 spm の振とう速度で振とうした。振とう後、焼結ガラスフィルター(G4 規格)を用い固-液分離し、ろ過液を捕集した。濾液中の TOC 濃度を全有機体炭素計測計(TOC-Vcpn; 島津製作所)を使用した。TODGA 濃度の算出方法は 2.1.3 節と同様である。シュウ酸を用いた場合は TOC 測定が困難であることから、HPLC を利用して水溶液中の TODGA 濃度を測定した。

#### 5.1.2. カラム試験

内径 10 mm、高さ 320 mm のパイレックスガラス製カラムに吸着材を充填し、3 M 硝酸を流速 1 cm<sup>3</sup>/min で送液した。流出液を一定時間毎に分画捕集後、流出液中に含まれる TOC 濃度を測定した。TOC 測定法及び TODGA 濃度の算出方法は上記と同様である。

## 5.2. 試験結果

### 5.2.1. バッチ式振とう試験

バッチ試験により、振とう時間と TODGA 吸着材からの漏出量の関係を調べた。0.01 M 硝酸への TODGA の漏出挙動を図 5.1 に示す。やや分析値にばらつきがあるものの、約 1 時間で TODGA の水相への溶解平衡に達したと考えられる。2.2.2 節で示したように、100 時間振とうした平衡状態での水相の TODGA 濃度は 23.2 ppm であり、約 1 時間で同程度の濃度に達している。一方、硝酸濃度が 3 M の場合は図 5.2 に示すように、振とう時間の増加と共に水相中の TODGA 濃度が増加し、3 時間経過後も平衡に達していない。2.2.2 節の結果では 100 時間振とう後の水相の TODGA 濃度は 67.4 ppm であったことから、更に時間の経過に伴い TODGA が漏出するものと考えられる

希硝酸中では 1 時間後と 100 時間経過後の水相中の TODGA 濃度がほとんど変化しないことから、水相への溶解平衡状態にあると考えられる。一方、高濃度硝酸中では接触時間の増加と共に水相中の TODGA 濃度が増加している。硝酸濃度の違いにより、水相への溶解速度に大きな相違が生じるとは考えにくいことから、高濃度硝酸中では TODGA 抽出剤自体が硝酸により分解され、分解物が水相中に溶解したと考えられる。

また、シュウ酸中への TODGA の漏出挙動を検討したが、シュウ酸自体が有機物であることから TOC 分析法は使用できないため、HPLC による分析を行った。図 5.3 に 10 ppm TODGA を含む 2.5 mM シュウ酸溶液と 50%(v/v)アセトニトリル水溶液(ブランク溶液)の分析結果を示す。ピーク 1 および 2 は試料導入に伴うピークであり、試料中の成分に由来するものではない。ピーク 3 および 5 はシュウ酸、ピーク 4 は TODGA のピークである。TODGA とシュウ酸のピークが近いことから、



高濃度のシュウ酸液中では TODGA の溶離ピークが隠れてしまうため、シュウ酸濃度を 3 mM 以下に希釈する必要がある。予備検討での TODGA の検出下限は 1 ppm であった。シュウ酸濃度を低下させるために純水で 200 倍に希釈した後、HPLC による分析を行ったが、TODGA は検出されなかった。従って、高濃度シュウ酸水溶液においても漏出する TODGA 濃度は 200 ppm 未満と考えられる。

#### 5.2.2. カラム試験

TODGA カラムに 3 M 硝酸を通液した場合の TODGA の漏出挙動を図 5.4 に示す。流出液中の TODGA 濃度は、送液開始時に高い値を示したが徐々に低下し、約 7 ppm で一定になった。これは、2.2.2 節の結果から TODGA 濃度は最大で 67.4 ppm に達するため、試験開始時にはカラムに封入した硝酸溶液に溶解していた TODGA が流出したことにより高い値を示したと考えられる。従って、流速  $1 \text{ cm}^3/\text{min}$  (線速  $1.27 \text{ cm}/\text{min}$ ) で送液した場合には定常状態では約 7 ppm の TODGA が漏出すると考えられる。同流速で 3 M 硝酸を通液した場合、約  $60 \text{ dm}^3$  (ベット体積の 2400 倍) を送液した時点で、10% 減損することになる。

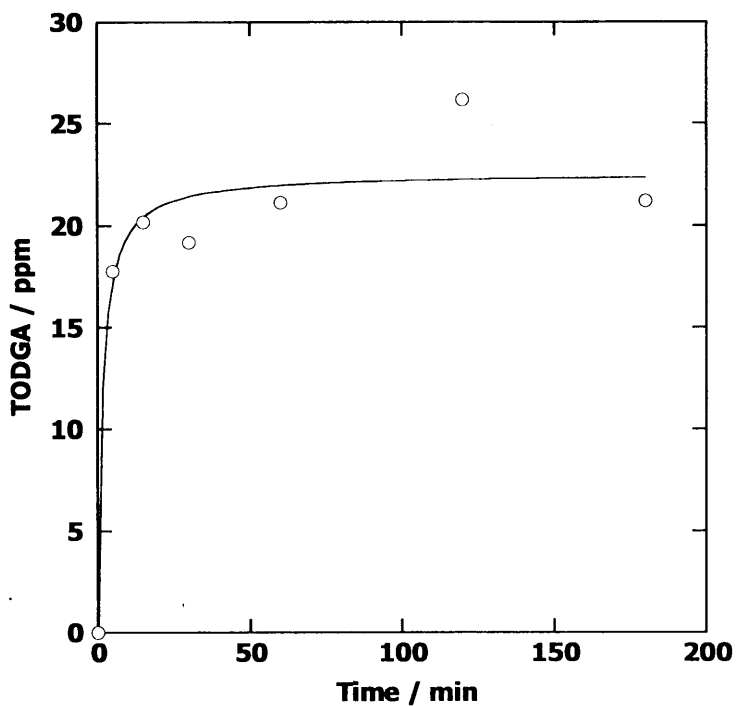


図 5.1 バッチ振とう試験での 0.01 M HNO<sub>3</sub> への TODGA の漏出(25°C)

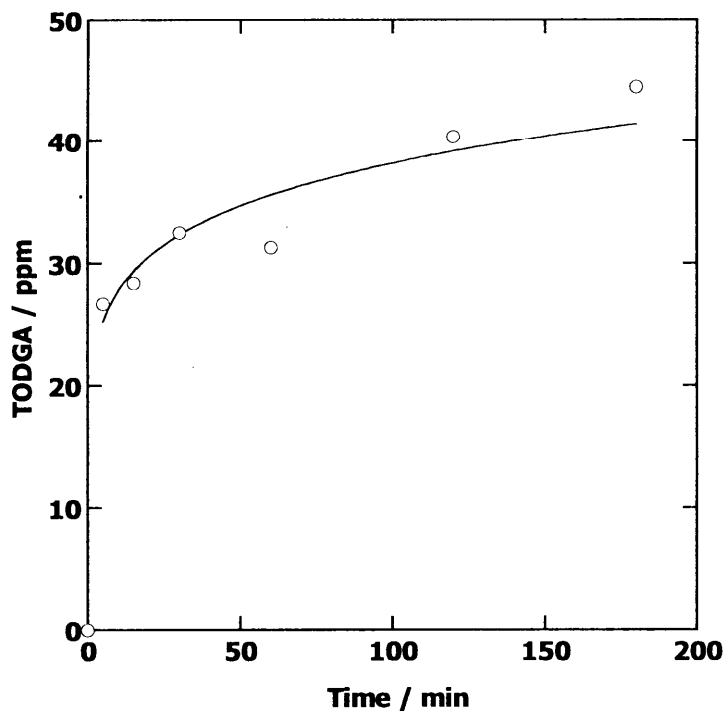


図 5.2 バッチ振とう試験での 3 M HNO<sub>3</sub> への TODGA の漏出(25°C)

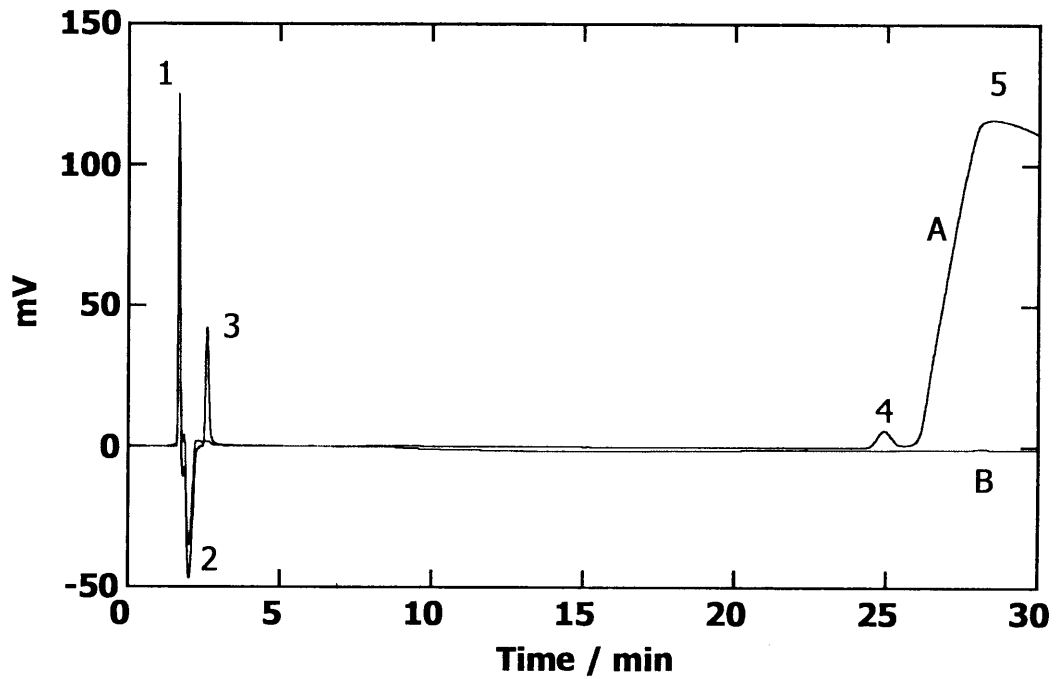


図 5.3 HPLC 分析結果

カラム : Luna 5 $\mu$  C18(2) 150 mm  $\times$  3 mm, 温度 : 40°C, 流速 : 0.5 cm<sup>3</sup>/min, 検出波長 : 210 nm, 移動相 : 95% ACN 水溶液, 試料 : (A)10 ppm TODGA in 2.5 mM シュウ酸溶液, (B)50%(v/v) ACN 水溶液

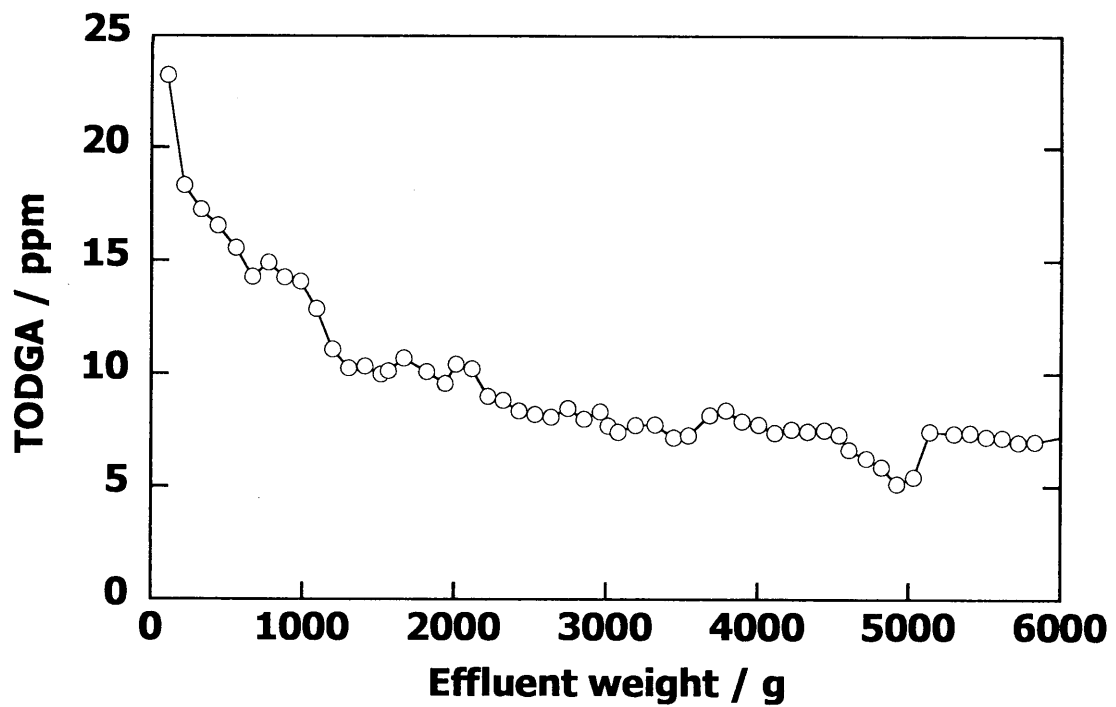


図 5.4 カラムからの TODGA の漏出

カラム :  $\phi$ 10 mm  $\times$  h320 mm. 流速 : 1 cm<sup>3</sup>/min. 温度 : 25°C. 供給液 : 3 M HNO<sub>3</sub>.

6. おわりに

本試験では、高レベル廃液からの三価アクチニド(Am および Cm)分離プロセスとして抽出クロマトグラフィー法を適用するために、シリカ担持型 TODGA 吸着材を調製し、その基礎的な特性に関する試験評価を行い、次のような結果が得られた。

- (1) 本試験で調製した TODGA 吸着材は 3 M 硝酸中で Nd(III)に対して 0.153 mmol/g の飽和吸着量を有した。TODGA 吸着材は室温では硝酸濃度の増加と共に Nd(III)の吸着量が減少し、水相への漏出量も増加したが、吸着材の性能劣化はわずかであった。
- (2) 80℃における TODGA 吸着材の耐久性は、硝酸濃度が低い場合には、室温の場合とほとんど変わらなかった。しかしながら、高濃度硝酸中では水相への漏出量の増大及び Nd(III)吸着量の減少は顕著であり、高温・高濃度硝酸中で耐久性が乏しいことが明らかになった。
- (3)  $\gamma$ 線を TODGA 含浸吸着材に照射した場合、照射線量に比例して TODGA 吸着材が劣化することが確認された。Nd(III)の吸着量と水相への漏出物の分析結果から、TODGA の照射劣化物の一部は抽出能を失った疎水化合物として吸着材中に残留することが確認された。
- (4) TODGA 吸着材から硝酸溶液への漏出は、硝酸濃度が低い場合は短時間で平衡に達したが、硝酸濃度が高い場合には接触時間の増加に伴い漏出量が増加した。一方、カラム操作においては高濃度硝酸に対しても、TODGA の漏出は微量であった。

参考文献

- 1 田中 博, 他 : “再処理システムの技術検討”, JNC TY9400 2000-025 (2000)
- 2 Y. Sasaki, et al. : “The Novel Extractants, Diglycolamides, for the Extraction of Lanthanides and Actinides in HNO<sub>3</sub>-n-Dodecane System”, Solv. Extr. Ion Exch., Vol. 19, pp. 91-103 (2001)
- 3 S. Tachimori, et al. : “Modification of TODGA-n-Dodecane Solvent with a Monoamide for High Loading of Lanthanides(III) and Actinides(III)”, Solv. Extr. Ion Exch., Vol. 20, pp. 687-699 (2002)
- 4 S. Tachimori, et al. : “Solvent Extraction of Alkaline Earth Metal Ions by Diglycolic Amides from Nitric Acid Solutions”, Solv. Extr. Ion Exch., Vol. 21, pp. 707-715 (2003)
- 5 Y.-Z. Wei, et al. : “Studies on the Separation of Minor Actinides from High-Level Wastes by Extraction Chromatography Using Novel Silica-Based Extraction Resins”, Nucl. Technol., Vol. 132, pp. 413-423 (2000)
- 6 Y.-Z. Wei, et al. : “Development of Silica-Based Chelating Exchangers and Their Separation Behavior for Lanthanides and Americium by Column Chromatography”, Proc. RECOD 98, Nice Acropolis, Vol. 1, pp. 701-708 (1998)