

# CMPO吸着材による抽出クロマトグラフィー試験

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2002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大字村松 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

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

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2002年2月

財団法人 産業創造研究所

## CMPO 吸着材による抽出クロマトグラフィー試験

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

倉岡 悦周\*、新井 剛\*、星 陽崇\*

### 要 旨

本試験では、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を行った。具体的には、想定される溶離剤による吸着材からの CMPO 浸出挙動、吸着材の吸着容量、担体からの CMPO 溶出法、吸着材の熱分解特性について試験評価した。

吸着材からの CMPO 浸出は水相溶液への CMPO 溶解度によるもので、希硝酸への浸出率が比較的高く、20~50ppm 程度である。カラムにおける溶離過程で同程度の CMPO が浸出されるが、必要過剰量の吸着材を充填することや、予め CMPO で飽和した溶離液を使用することにより対応できると考えられる。Nd(III)を用いて測定した 3M 硝酸中での吸着材の飽和吸着量は 0.19~0.22 mmol/g で、 $M(NO_3)_3 \cdot 3 CMPO$  として計算した最大吸着量の 70~80% である。アセトン等の有機溶剤により、含浸担持した CMPO が担体から完全に溶出されることが認められた。吸着材中の CMPO は約 200℃より熱分解し、担体中の SDB ポリマーは約 290℃より熱分解してシリカ粒子が残されることが確認された。

---

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

Etsushu Kuraoka\*, Tsuyoshi Arai\* and Harutaka Hoshi\*

### 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. The leaching behavior of CMPO from the adsorbent by specified eluent solutions, adsorption capacity, dissolution method of CMPO from the support and thermal decomposition performance have been examined experimentally.

The experimental results indicate that the leaching of CMPO from the adsorbent is resulted from the solubility of CMPO in an eluent solution. The dissolubility by a dilute nitric acid is relatively high and the concentration of leached CMPO is about 20-50 ppm. It was found that almost the same amount of CMPO is leached out from the adsorbent packed column during the elution operation. However, the leaching problem of CMPO would be cleared by packing an extra amount of the adsorbent to column or by using the eluent solutions saturated by CMPO. The adsorption capacity of the CMPO adsorbent for Nd(III) in 3M HNO<sub>3</sub> solution was measured as 0.19 – 0.22 mmol/g, which is approximately 70-80 % of the maximum adsorption amount as M(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3 CMPO. The impregnated CMPO can be completely dissolved out from the support by an organic solvent such as acetone. From the thermal analysis results, it was recognized that CMPO in the adsorbent decomposed at 200 °C and the SDB-polymer at 290 °C, leaving the silica particles.

---

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.

\*Nuclear Chemistry and Chemical Engineering Center.

## 目次

1. はじめに	1
2. 試験内容	1
3. 試験結果	3
3.1 抽出剤の浸出率	3
3.1.1 バッチ法による浸出	3
3.1.2 カラム法による浸出	4
3.2 吸着容量	15
3.2.1 静的吸着容量	15
3.2.2 動的な吸着容量	15
3.3 抽出剤の脱着	22
3.3.1 バッチ法による脱着	22
3.3.2 カラム法による脱着	23
3.4 吸着材の熱分解特性	26
4. おわりに	32
参考文献	33

## 表 目 次

表 3.1.1 抽出剤の浸出率測定試験条件-----	3
表 3.3.1 有機溶剤による CMPO 吸着材からの CMPO 脱着試験結果-----	23

## 図 目 次

図 3.1.1 バッチ試験法により測定した CMPO 吸着材からの CMPO 浸出挙動-----	7
図 3.1.2 バッチ試験法により測定した CMPO 吸着材からの CMPO 浸出率-----	8
図 3.1.3 バッチ試験法により測定した TRUEX 溶媒からの CMPO 浸出挙動) -----	9
図 3.1.4 バッチ試験法により測定した TRUEX 溶媒からの CMPO 浸出率-----	10
図 3.1.5 カラム法による CMPO 吸着材からの CMPO 浸出挙動測定装置の写真-----	11
図 3.1.6 カラム法により測定した CMPO 吸着材からの CMPO 浸出挙動-----	12
図 3.1.7 カラム法により測定した CMPO 吸着材からの CMPO 浸出率-----	13
図 3.1.8 カラム法により測定した CMPO 吸着材からの累積 CMPO 浸出率-----	14
図 3.2.1 CMPO 吸着材による 3M 硝酸溶液からの Nd(III)吸着等温線-----	17
図 3.2.2 3M 硝酸溶液における Nd(III)吸着破過曲線(流速 0.76cm/min)-----	18
図 3.2.3 3M 硝酸溶液における Nd(III)吸着破過曲線(流速 1.66 cm/min)-----	19
図 3.2.4 3M 硝酸溶液における Nd(III)吸着破過曲線(流速 3.95 cm/min)-----	20
図 3.2.5 CMPO 吸着材による Nd(III)吸着量と通液流速との関係-----	21
図 3.3.1 カラム法による CMPO 吸着材からの CMPO 溶出試験装置の構成-----	24
図 3.3.2 アセトンを用いたカラム法による CMPO 吸着材からの CMPO 溶出試験結果-----	25
図 3.4.1 CMPO 抽出剤の示差熱-熱重量分析曲線-----	28
図 3.4.2 SiO <sub>2</sub> -P 担体の示差熱-熱重量分析曲線-----	29
図 3.4.3 CMPO/SiO <sub>2</sub> -P 吸着材の示差熱-熱重量分析曲線-----	30
図 3.4.4 3M 硝酸と接触後の CMPO/SiO <sub>2</sub> -P 吸着材の 示差熱-熱重量分析曲線-----	31

## 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を行うものである。

## 2. 試験内容

### 2. 1 抽出剤の浸出率

バッチ法により CMPO 吸着材／水溶液系及び TRUEX 溶媒／水溶液での CMPO の浸出率の時間変化を測定する。水溶液には、3M HNO<sub>3</sub> 溶液、0.01M HNO<sub>3</sub> 溶液、0.5M シュウ酸溶液を用いる。

また、カラム法による 100 サイクルの運転を想定して溶液を供給し、CMPO 吸着材からの CMPO 浸出率を調べる。溶液の組成はバッチ法による試験の結果から決定する。

### 2. 2 吸着容量

静的及び動的な吸着容量を測定する。

静的吸着容量は、硝酸ネオジムを含む 3 M 硝酸溶液、並びに硝酸ネオジム溶液を用いて吸着等温線を求める。

動的な吸着容量については破過曲線を採取して求める。硝酸ネオジムを含む 3 M 硝酸溶液を 0.8、1.6、4 cm/min の線流速で供給し、ネオジムの溶離曲線を測定し、吸着



容量を評価する。

### 2. 3 抽出剤の脱着

バッチ法により CMPO 吸着材をジクロロメタン並びにアセトンと接触させ、有機溶媒中に溶出した CMPO 濃度を測定し、CMPO の剥離に適した有機溶媒について考察する。

バッチ法による試験の結果からいずれかの溶媒を選定し、カラム法により CMPO の溶出曲線を求める。

### 2. 4 吸着材の熱分解特性

CMPO、担体( $\text{SiO}_2\text{-P}$ )、CMPO 吸着材(CMPO/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ )、同(3 M 硝酸溶液と接触したもの)について、熱分解の挙動を示差熱分析(DTA)及び熱重量分析(TG)により調べる。

### 3. 試験結果

#### 3. 1 抽出剤の浸出率

##### 3. 1. 1 バッチ法による浸出

CMPO (octyl(phenyl)-N, N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide,  $C_{24}H_{42}PO_2N$ , 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  $50 \mu m$  のシリカ/ポリマー複合担体 ( $SiO_2$ -P) に CMPO を含浸担持したもので、1g の  $SiO_2$ -P 当たりの CMPO 担持量は 0.5g である (0.5gCMPO / $SiO_2$ -P)。吸着材の組成は CMPO 33.3%、SDB (styrene-divinylbenzene ポリマー) 11.8%、 $SiO_2$  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>。

表 3.1.1 抽出剤の浸出率測定試験条件

	固相/有機相	水相
(1)	CMPO 吸着材 0.25 g	3 M $HNO_3$ 溶液 5 $cm^3$
(2)	CMPO 吸着材 0.25 g	0.01 M $HNO_3$ 溶液 5 $cm^3$
(3)	CMPO 吸着材 0.25 g	0.5 M シュウ酸溶液 5 $cm^3$
(4)	TRUEX 溶媒(0.2 M CMPO in n-dodecane) 5 $cm^3$	3 M $HNO_3$ 溶液 5 $cm^3$
(5)	TRUEX 溶媒(0.2 M CMPO in n-dodecane) 5 $cm^3$	0.01 M $HNO_3$ 溶液 5 $cm^3$
(6)	TRUEX 溶媒(0.2 M CMPO in n-dodecane) 5 $cm^3$	0.5 M シュウ酸溶液 5 $cm^3$

試験温度：25°C、振とう速度：120 spm、振とう時間：30 時間まで

表 3.1.1 にバッチ浸出試験の条件を示す。ガラスバイアル瓶中に CMPO 吸着材 0.25 g と水溶液 5  $cm^3$ 、あるいは、TRUEX 溶媒 5  $cm^3$  と水溶液 5  $cm^3$  を加えた。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水槽 (TAITEC 製 MM-10) 中に固定し、120 spm の振とう速度で所定時間振とうした。振とう後、水溶液中の試料溶

液をサンプリングして、その中のリン濃度を ICP-AES 測定装置により測定した。また、マスバランスにより吸着材からの CMPO の溶出率を算出した。

図 3.1.1 と図 3.1.2 にバッチ試験法により行った CMPO 吸着材からの CMPO の浸出試験結果を示す。これらの結果により、初期では CMPO の浸出量が時間とともに顕著に増加するが、約 3 時間経過後にはほぼ一定値を示し、浸出平衡に到達したことが認められた。なお、CMPO の平衡浸出率が水相溶液の種類により比較的顕著な差異があり、CMPO の平衡浸出率は 0.01M HNO<sub>3</sub> の場合 0.154%、0.5M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の場合 0.135%、3M HNO<sub>3</sub> の場合 0.117% となっている。このように、浸出挙動に平衡現象が見られ、また水相溶液の種類によって変化することから、CMPO の浸出は CMPO の水相への溶解度によるものと考えられる。

図 3.1.3 と図 3.1.4 にバッチ試験法により行った TRUEX 溶媒からの CMPO の浸出試験結果を示す。これらの図により、0.01M HNO<sub>3</sub> および 3M HNO<sub>3</sub> による TRUEX 溶媒からの CMPO の水相への浸出挙動が上述した CMPO 吸着材からの浸出挙動と類似しており、浸出初期では浸出量が時間と共に増加するが、やがて浸出平衡状態になっている。浸出平衡時の水相中の CMPO 濃度も比較的近いことが認められた。一方、0.5M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液による TRUEX 溶媒からの CMPO の浸出は時間とともに増大し、実験した 30 時間の範囲では浸出平衡が得られなかった。

### 3. 1. 2 カラム法による浸出

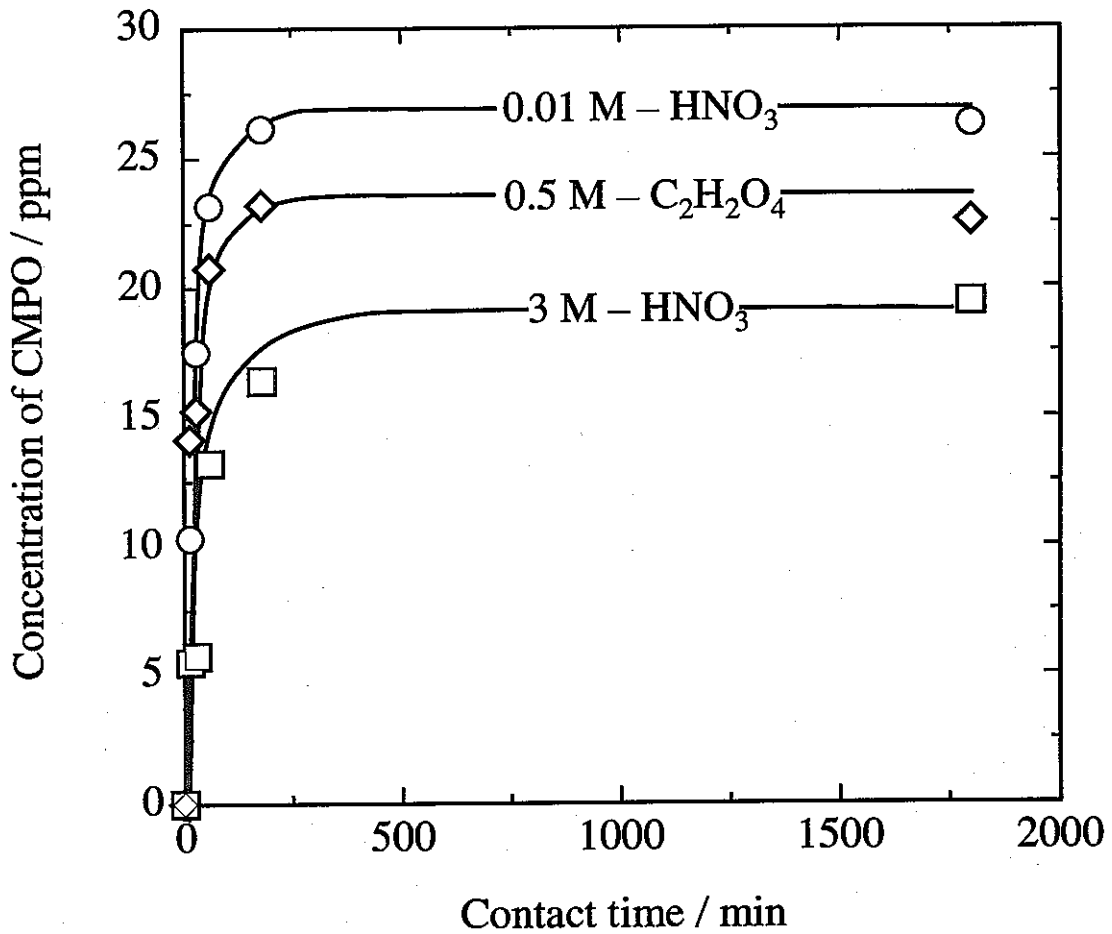
CMPO 吸着材を用いる抽出クロマト法による MA 分離プロセスでは、想定される分離液および洗浄液は希硝酸、約 0.5M のシュウ酸および約 3M の硝酸溶液である<sup>2)</sup>。上記バッチ浸出試験の結果により、この中で 0.01M の希硝酸による CMPO 吸着材からの CMPO 浸出率が最も大きいことが認められた。そこで、本試験では 0.01M の HNO<sub>3</sub> 溶液を流動相として、CMPO 吸着材充填カラムにおける CMPO 浸出挙動を調べた。

カラム試験装置はφ10 mm(内径)×H 300 mm(高さ)のパイレックス製ガラスカラム(耐圧 30 kg/cm<sup>2</sup>)、定量送液ポンプ、および圧カリミッター、恒温水循環系で構成する。図 3.1.5 にカラム試験装置の外観写真を示す。カラムへの CMPO 吸着材の充填はスラ

り状の CMPO 吸着材をカラムの上部より注入し、 $N_2$  ガスを用い  $2\sim 3\text{ kg/cm}^2$  の圧力にて加圧充填した。充填高さは約 28cm、充填体積(BV)は約  $22\text{cm}^3$ 、充填した CMPO 吸着材の乾燥重量は 12.85g である。0.01M の  $HNO_3$  溶液  $5000\text{cm}^3$  を流速  $1\text{cm}^3/\text{min}$  でカラム上方より連続的に送液した。カラムからの流出液をオートフラクションコレクターにより  $50\text{cm}^3$  毎に分画して全量捕集し、溶出液中のリン濃度を ICP-AES 測定装置により測定した。また、代表的な試料溶液について、その中の TOC (全有機炭素) 濃度を TOC-Analyzer (Shimadzu TOC-Vcpn) により定量分析した。

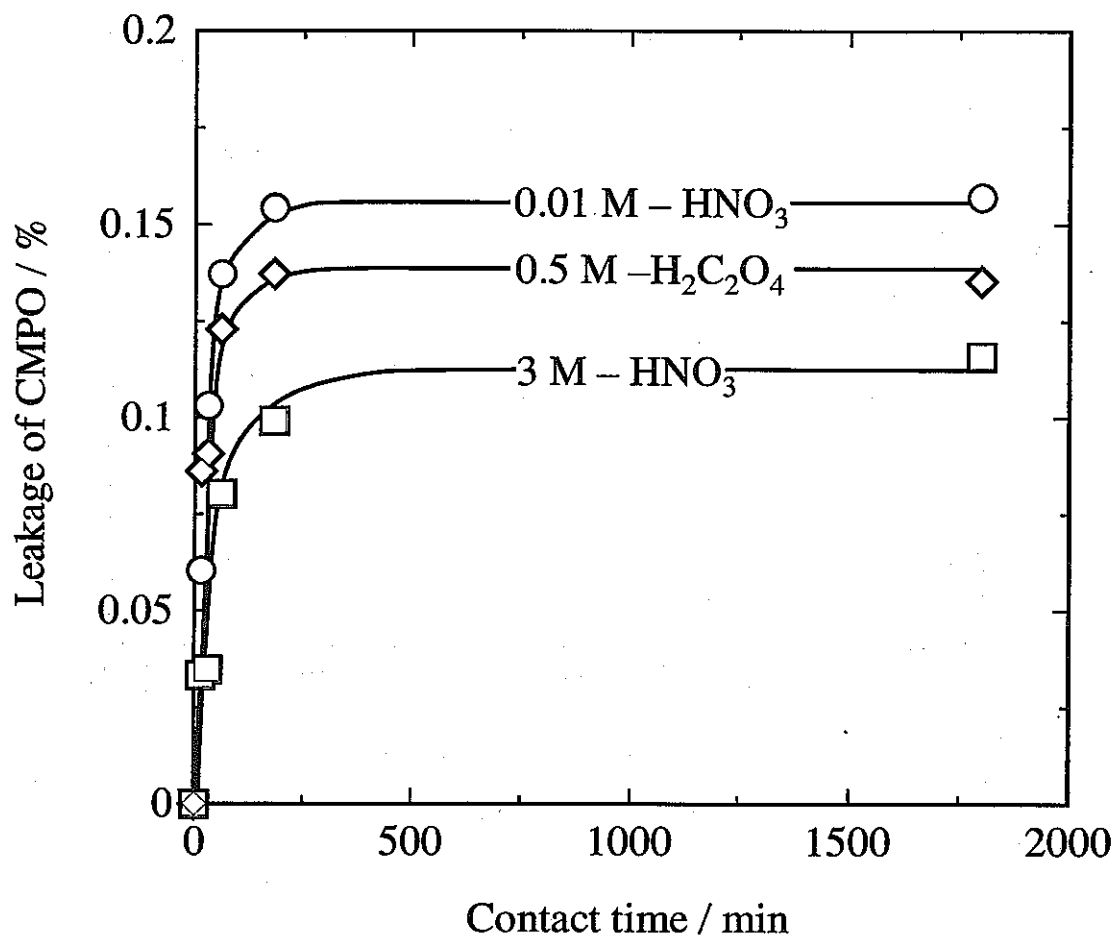
図 3.1.6 にカラム法により測定した CMPO 吸着材からの CMPO 浸出挙動を、図 3.1.7 に CMPO 浸出率を、図 3.1.8 に CMPO 浸出率の累積値をそれぞれ示す。図 3.1.6 により、0.01M の  $HNO_3$  溶液の通液により水相中に浸出した CMPO の濃度は、通液量の増加により若干低下する傾向が見られるが、おおよそ  $40\sim 50\text{ppm}$  の一定値を示している。なお図 3.1.7 により、P の定量分析結果および TOC の定量分析結果により求められた CMPO の浸出率が良好に一致しており、測定結果の妥当性が確認された。図 3.1.8 により、CMPO 吸着材からの CMPO 累積浸出率は水相通液量 (積算値) とほぼ直線関係を示していることから、通液量と CMPO 浸出率との関係を容易に把握することができる。本試験では  $0.01\text{MHNO}_3$  の通液量は  $5000\text{cm}^3$  で、CMPO 吸着材充填床の約 227BV に相当する。図 3.1.8 の結果により、この場合の CMPO の累積浸出率は約 5.2% である。これまでの基礎試験結果により、1 サイクルのクロマト分離操作を行う場合に必要な全通液量 (Feed 液、洗浄液、溶離液を含む) は約  $5\sim 10\text{BV}$  と見積もられる<sup>3)</sup>。上記直線関係から 100 サイクルの分離操作を行うことにより、CMPO の累積浸出率は約 11.5%~23%になることが推算される。なお、これは水相として CMPO の浸出率が最も大きい希硝酸を用いた試験結果により推算したものであり、他の洗浄液や溶離液も考慮すると、CMPO の浸出率はこれより幾分低くなることが考えられる。これらの結果により、抽出クロマト法による MA 分離プロセスにおいて、CMPO 吸着材の充填量に必要な裕度を設けることにより (吸着容量より必要過剰な吸着材を充填)、吸着材からの CMPO 浸出问题に十分対応できると考えられる。また、水溶液を予め CMPO で飽和させた後、カラムに供給することにより吸着材からの CMPO 浸出が抑

制できる可能性があると考えられる。



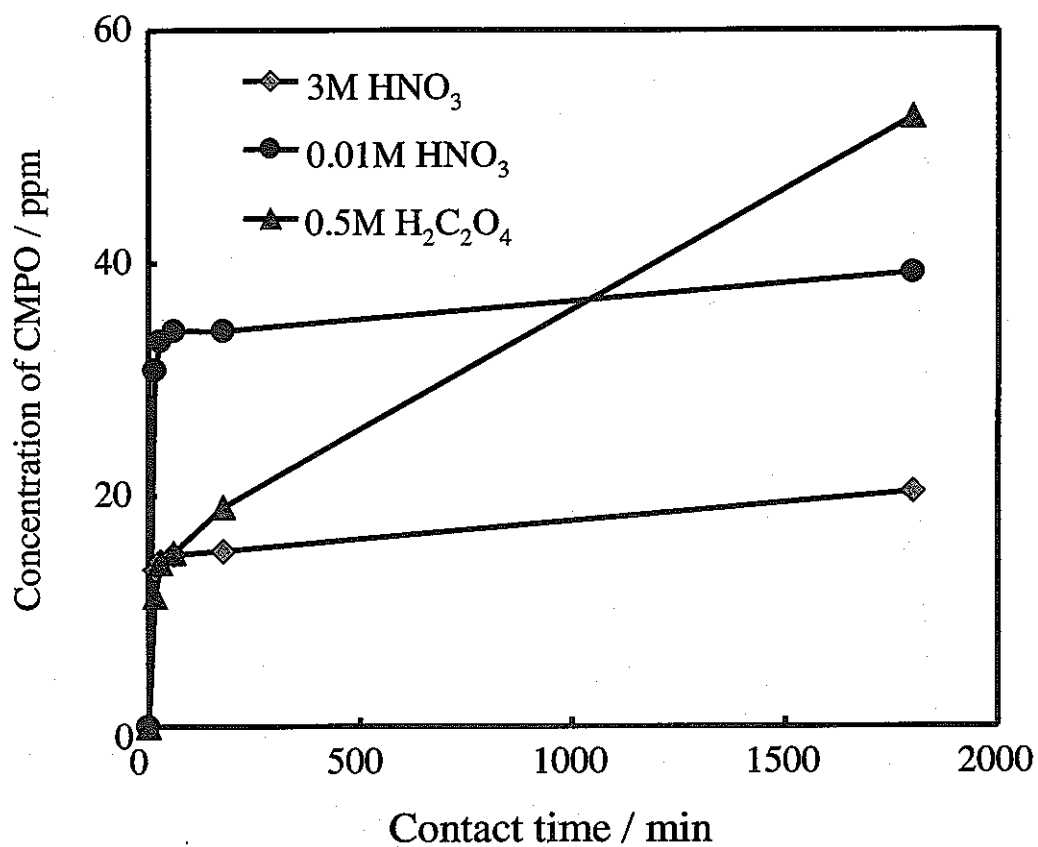
0.5gCMPO/SiO<sub>2</sub>-P: 0.25 g, Solution: 5 cm<sup>3</sup>  
 Temperature: 298K, Shaking speed: 120 spm

図3.1.1 バッチ試験法により測定したCMPO吸着材からのCMPO浸出挙動



0.5gCMPO/SiO<sub>2</sub>-P: 0.25 g, Solution: 5 cm<sup>3</sup>  
 Temperature: 298K, Shaking speed: 120 spm

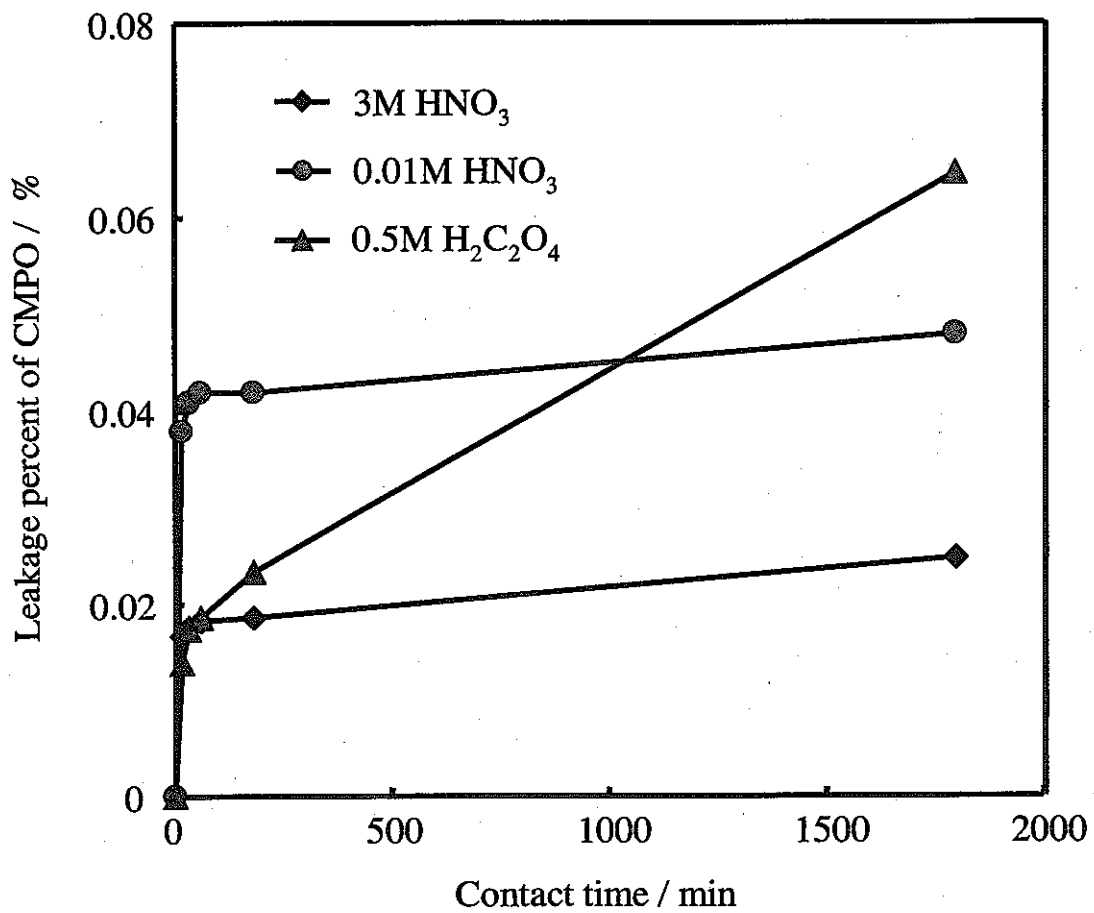
図3.1.2 バッチ試験法により測定したCMPO吸着材からのCMPO浸出率



0.2M CMPO/Dodecane: 5 cm<sup>3</sup>, Solution: 5 cm<sup>3</sup>  
 Temperature: 298K, Shaking speed: 120 spm

図3.1.3 バッチ試験法により測定したTRUEX溶媒からのCMPO浸出挙動





0.2M CMPO/Dodecane: 5 cm<sup>3</sup>, Solution: 5 cm<sup>3</sup>  
 Temperature: 298K, Shaking speed: 120 spm

図3.1.4 バッチ試験法により測定したTRUEX溶媒からのCMPO浸出率

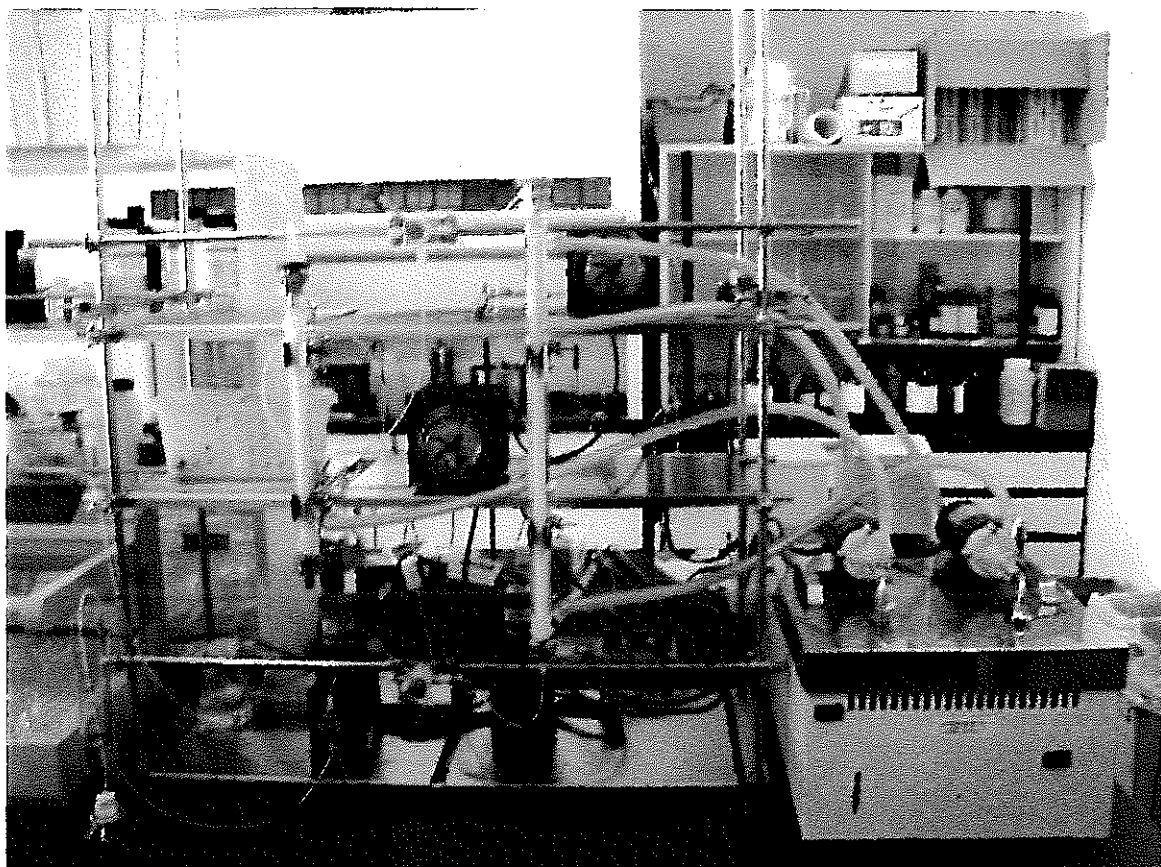
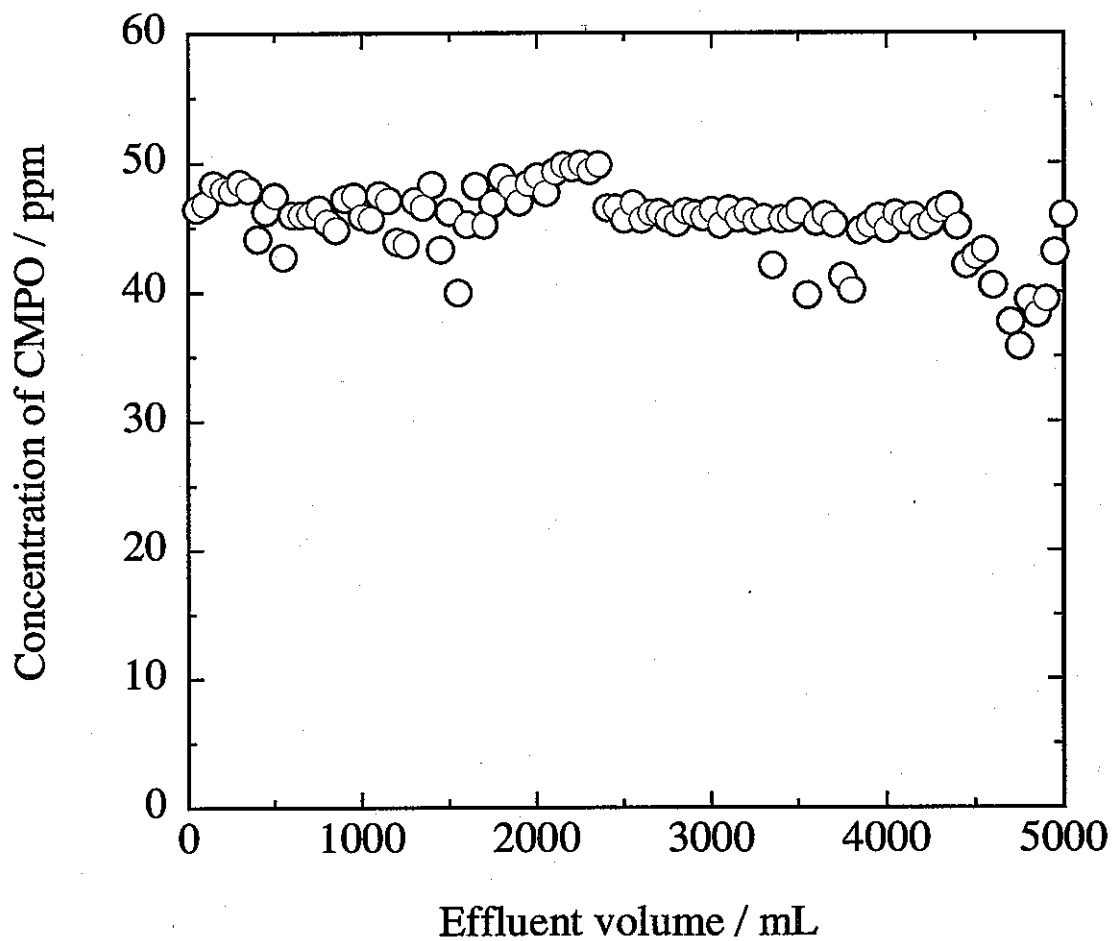
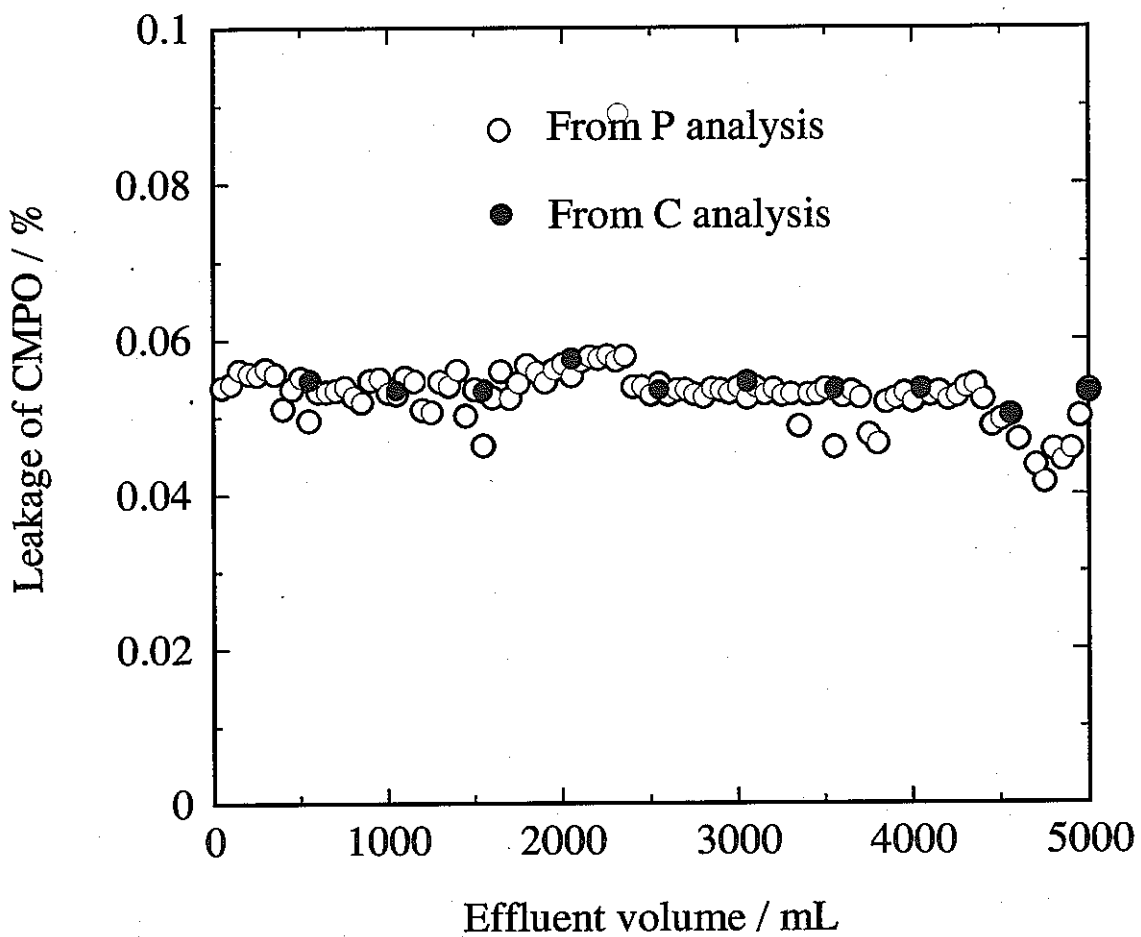


図3.1.5 カラム法によるCMPO吸着材からのCMPO浸出挙動測定装置の写真



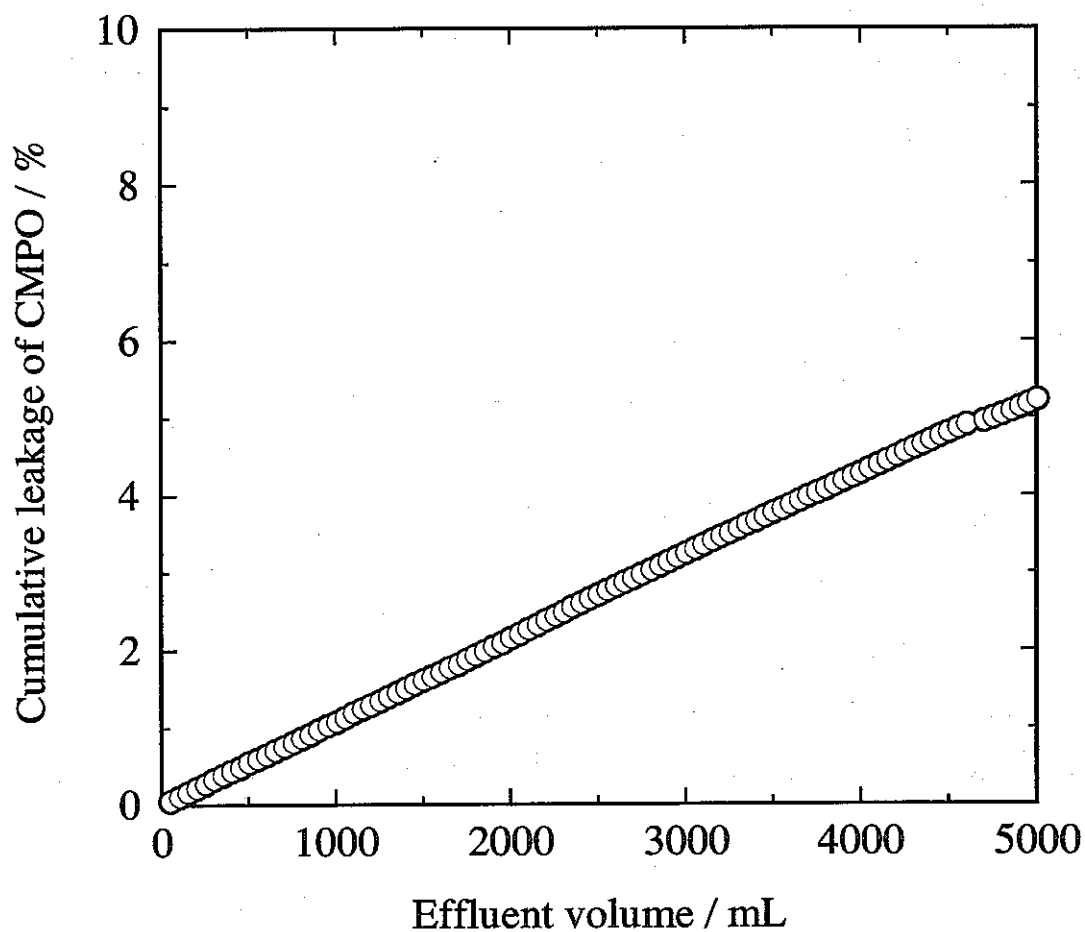
0.5gCMPO/SiO<sub>2</sub>-P: 12.85g,  
 Mobile phase: 0.01 M – HNO<sub>3</sub>  
 Column :  $\phi 10 \times h 300$ mm  
 Temperature: 298K, Flow rate : 1 cm<sup>3</sup>/min

図3.1.6 カラム法により測定したCMPO吸着材からのCMPO浸出挙動



0.5gCMPO/SiO<sub>2</sub>-P: 12.85g,  
 Mobile phase: 0.01 M – HNO<sub>3</sub>  
 Column :  $\phi 10 \times h 300$ mm  
 Temperature: 298K, Flow rate : 1 cm<sup>3</sup>/min

図3.1.7 カラム法により測定したCMPO吸着材からのCMPO浸出率



0.5gCMPO/SiO<sub>2</sub>-P: 12.85g,  
Mobile phase: 0.01 M – HNO<sub>3</sub>  
Column :  $\phi 10 \times h 300$ mm  
Temperature: 298K, Flow rate : 1 cm<sup>3</sup>/min

図3.1.8 カラム法により測定したCMPO吸着材からの累積CMPO浸出率

### 3. 2 吸着容量

#### 3. 2. 1 静的吸着容量

静的吸着容量は、硝酸ネオジムを含む 3 M 硝酸溶液、並びに硝酸ネオジム溶液を用いて吸着等温線を測定した。CMPO 吸着材約 0.25 g をガラスバイアル瓶に移し、その中に所定濃度の  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  を含む 3M  $\text{HNO}_3$  溶液を  $5 \text{ cm}^3$  注入した。バイアル瓶を風袋で密封し、 $25^\circ\text{C}$  に調整された恒温振とう水槽に浸し、120 spm の速度で振とうした。3 時間振とう後、試験溶液をフィルターにより濾過し、固-液分離した。振とう前後の溶液中の Nd 濃度を ICP-AES 分析法(Shimadzu ICP-1000III)により測定した。

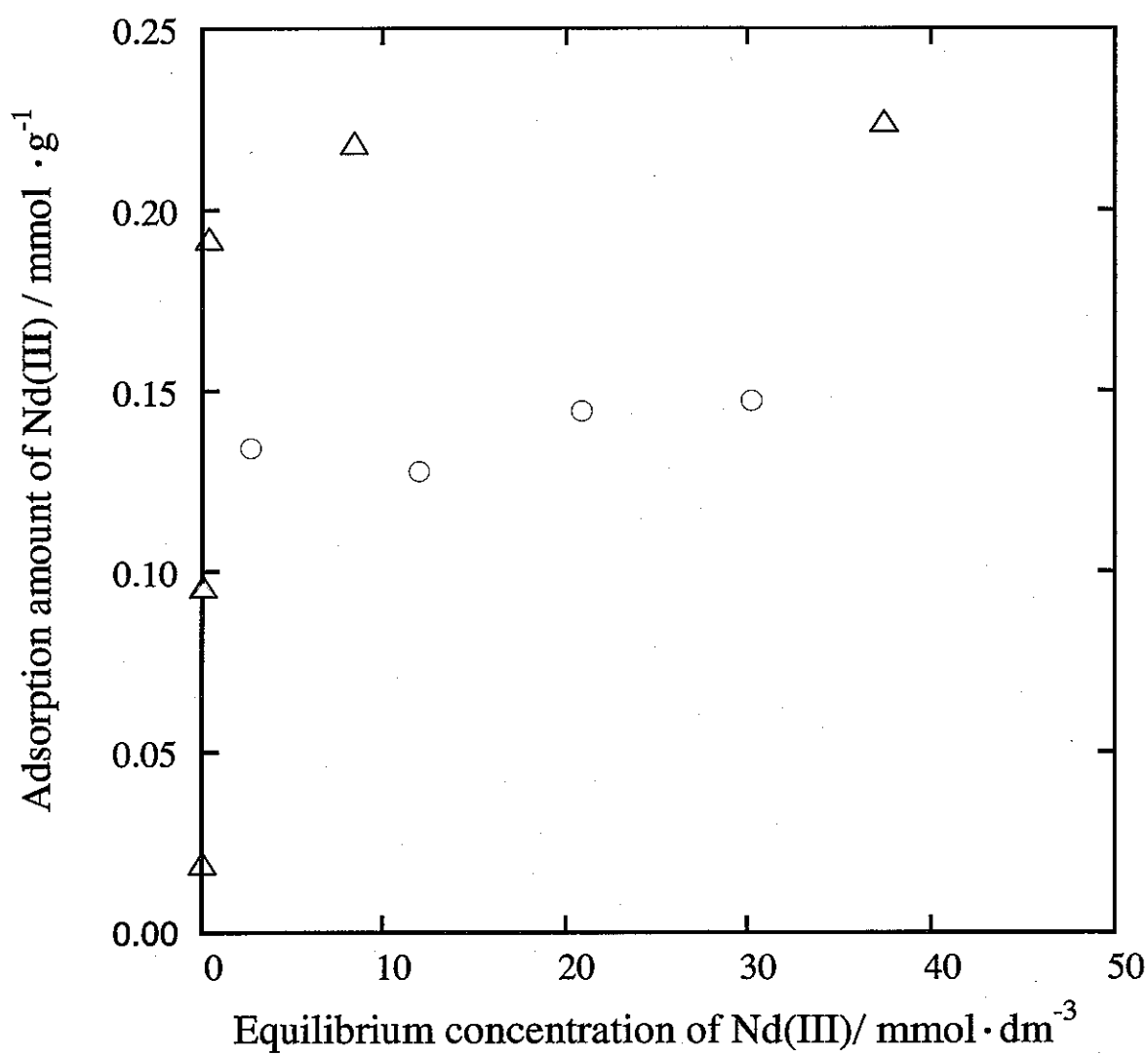
図 3.2.1 に 3M 硝酸溶液における CMPO 吸着材による Nd(III)の吸着等温線を示す。図中の横軸は吸着後の溶液中の Nd(III)平衡濃度を、縦軸は吸着前後の Nd(III)濃度差から算出した Nd(III)の吸着量を表す。同図より、本試験条件下では溶液中の Nd(III)平衡濃度が約 10mM 程度で飽和吸着に達しており、求められた Nd の飽和吸着容量は約 0.225 mmol/g-吸着材である。なお、吸着形態は  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{CMPO})_3$  として考えると、CMPO 吸着材の組成により算出した Nd の理論最大吸着量は 0.272 mmol-Nd/g-吸着材である。

#### 3. 2. 2 動的な吸着容量

動的な吸着容量についてはカラム法による吸着破過曲線を測定して求めた。10mM Nd(III)を含む 3M  $\text{HNO}_3$  硝酸溶液をそれぞれ 0.8、1.6、4 cm/min の線流速で供給し、Nd の吸着破過曲線を測定した。カラム試験装置は図 3.1.5 に示したのと同じであるが、カラム流出液中の Nd(III)濃度をフローセル型 UV 吸光光度測定装置（日本分光 MD-2015 plus、Nd 定量波長 582nm）によりオンラインで測定した。カラムのサイズは  $\phi 10 \text{ mm}$ (内径) $\times H 200 \text{ mm}$ (高さ)、カラムへ充填した CMPO 吸着材の高さは 19cm、ベッド体積(BV)は  $14.9 \text{ cm}^3$ 、CMPO 吸着材の乾燥重量は 8.8~9.2g である。

図 3.2.2~図 3.2.4 に、カラムへの通液流速 0.76、1.66、3.95cm/min において測定した 3M 硝酸溶液における Nd(III)の吸着破過曲線を示す。これらの結果により、各流速において Nd(III)破過曲線の立ち上がりが比較的急な勾配を示し、流速依存性が小さく、

吸着速度が比較的速いことが示唆された。ただし、完全な吸着平衡に近づく速度が非常に遅い現象が見られた。これらの破過曲線により求めた Nd(III)の動的な吸着容量（破過点での値）を図 3.2.5 に示す。同図より、本試験の条件下では吸着容量は殆ど流速依存性を示さず、0.19~0.195 mmol-Nd/g-吸着材の一定値になっている。これらの結果により、吸着破過曲線の形状および吸着容量が通液流速に殆ど依存しないことから、CMPO 吸着材への Nd(III)吸着過程は拡散律速ではなく、反応律速によるものと推定される。これは、CMPO 吸着材の粒径が約 50  $\mu\text{m}$  で、拡散速度が十分速いためであると考えられる<sup>4)</sup>。

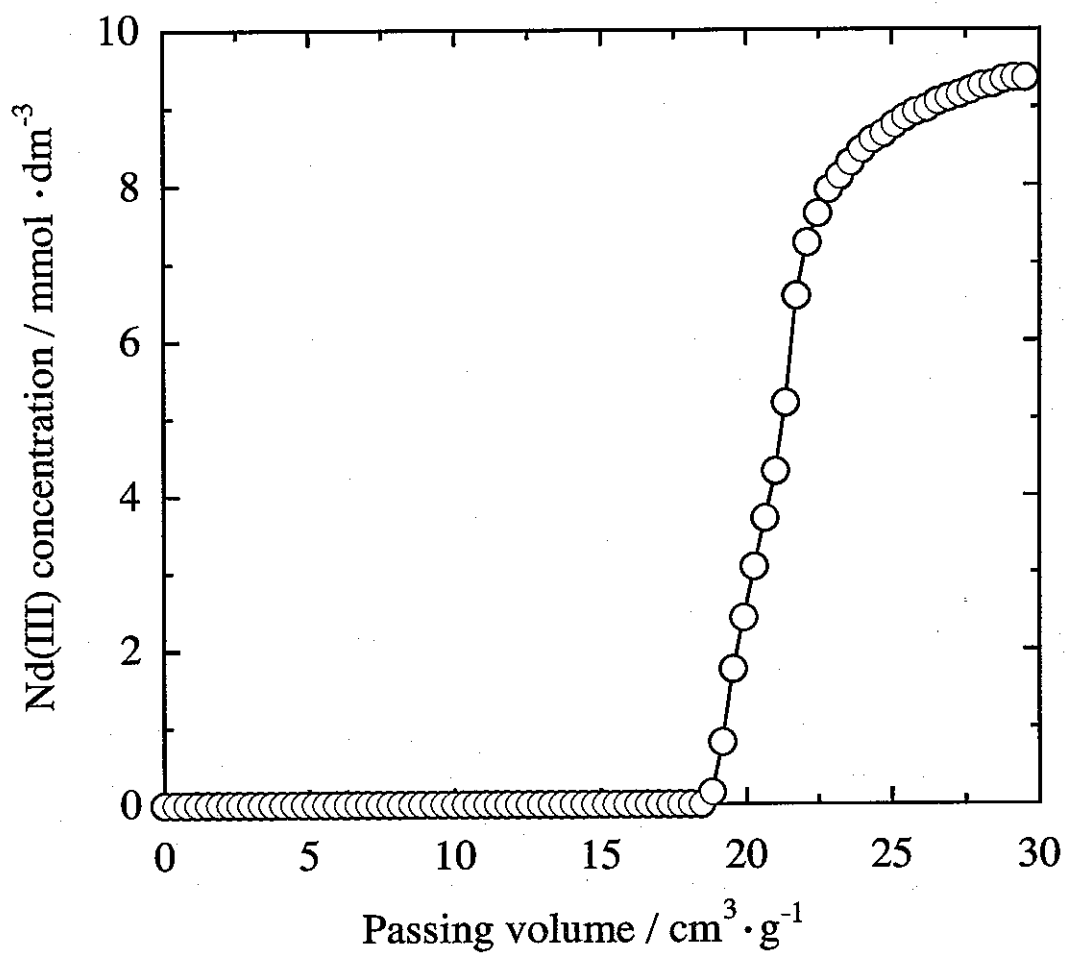


$\text{HNO}_3$  conc. :  $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , Temperature : 298 K,

Adsorption time : 3hr, Adsorbent : 0.5 g CMPO/SiO<sub>2</sub>-P

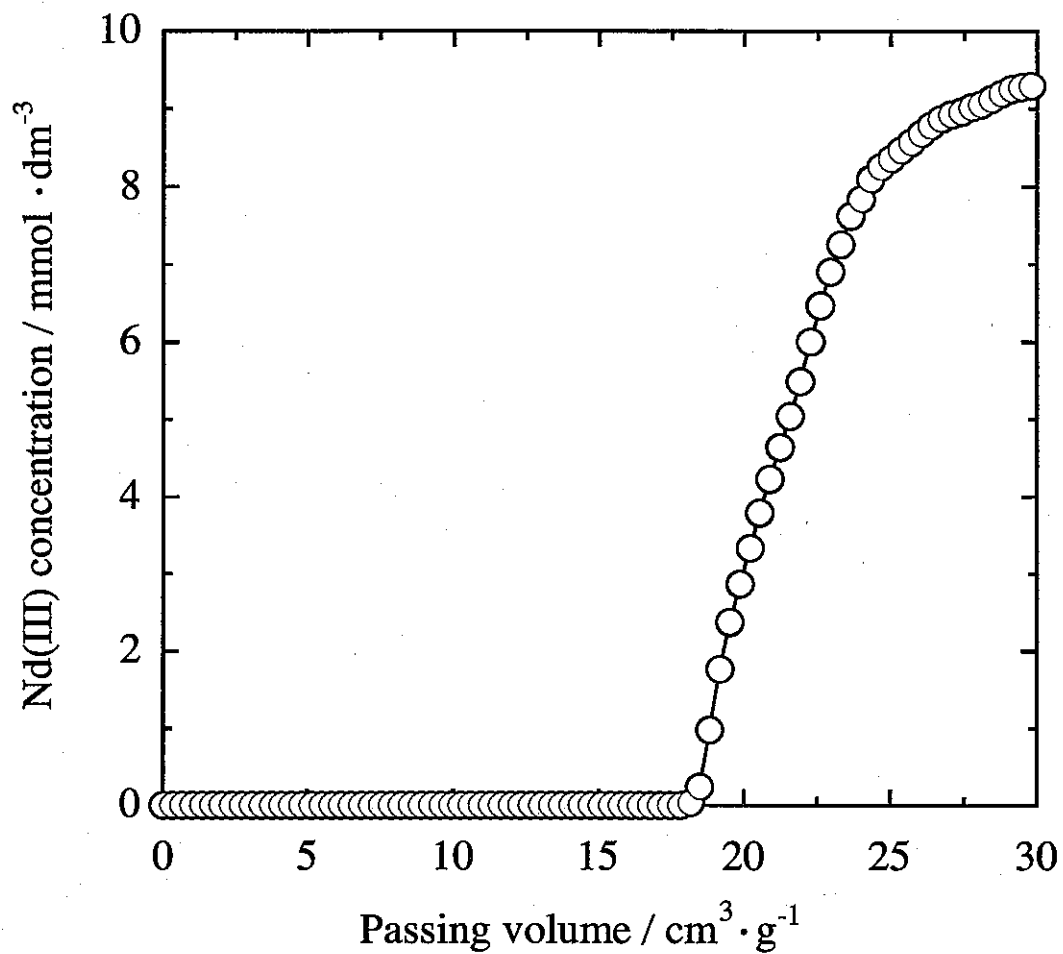
図3.2.1 CMPO吸着材による3M硝酸溶液からのNd(III)吸着等温線





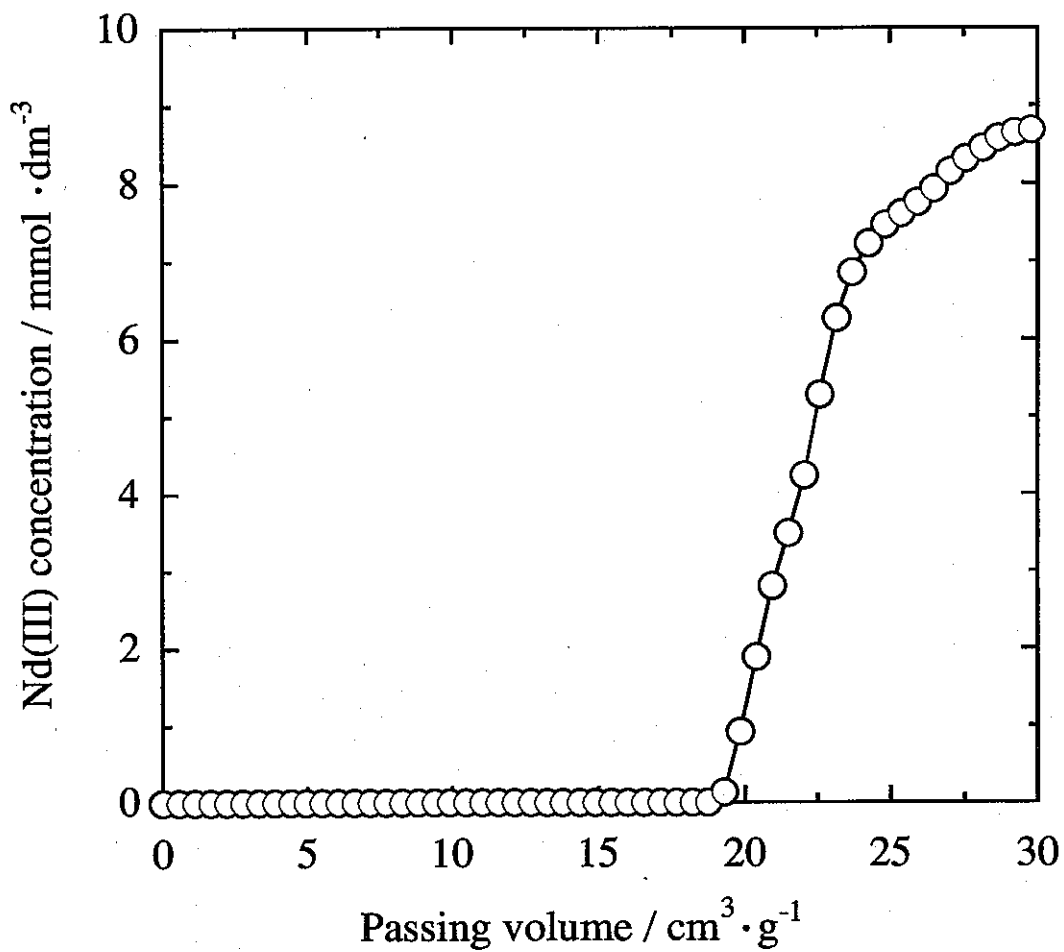
0.5gCMPO/SiO<sub>2</sub>-P: 8.8g, BV: 14.9cm<sup>3</sup>  
 Nd(III) Conc.: 10mM, Temp.: 298 K  
 Column :  $\phi 10 \times h 200$ mm

図3.2.2 3M硝酸溶液におけるNd(III)吸着破過曲線(流速 0.76cm/min)



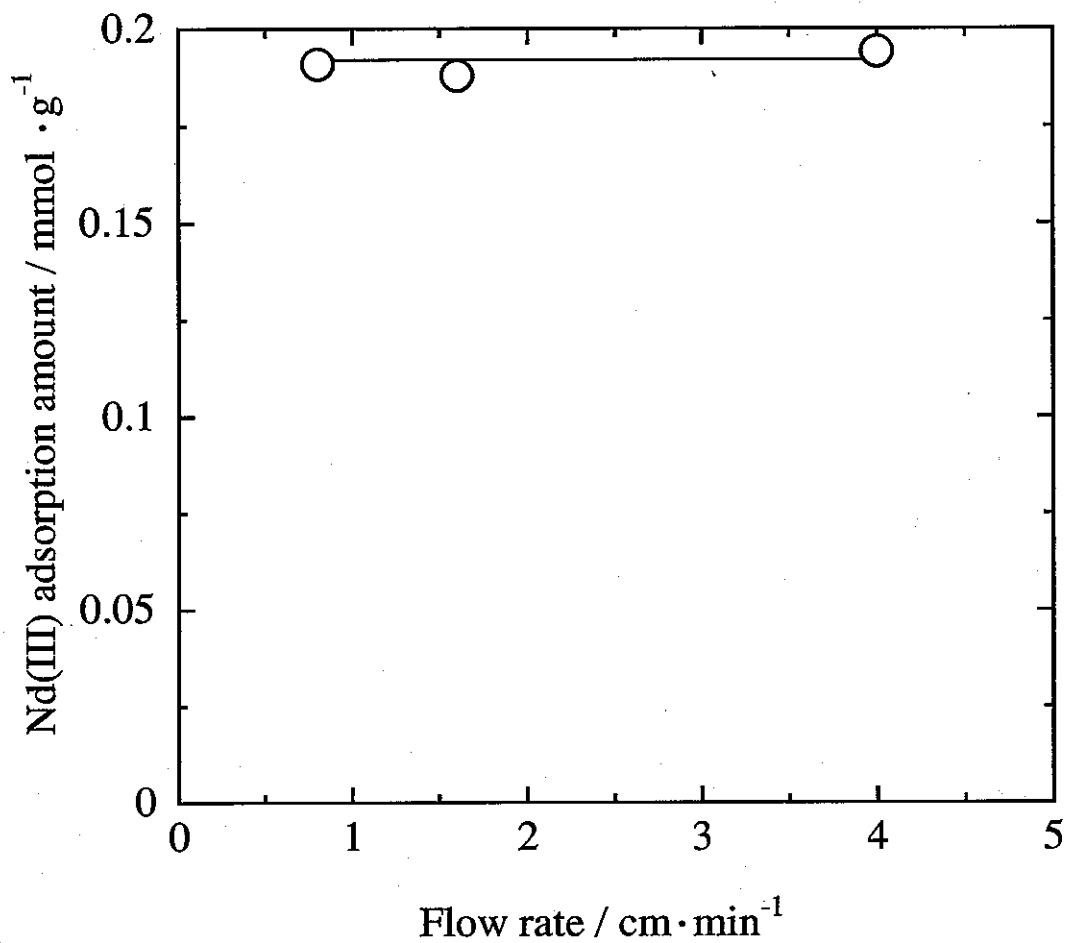
0.5gCMPO/SiO<sub>2</sub>-P: 9.2g, BV: 14.9 cm<sup>3</sup>  
 Nd(III) Conc.: 10mM, Temp.: 298 K  
 Column :  $\phi 10 \times h 200$ mm

図3.2.3 3M硝酸溶液におけるNd(III)吸着破過曲線(流速1.66 cm/min)



0.5gCMPO/SiO<sub>2</sub>-P: 9.1g, BV: 14.9cm<sup>3</sup>  
 Nd(III) Conc.: 10mM, Temp.: 298 K  
 Column :  $\phi 10 \times h 200$ mm

図3.2.4 3M硝酸溶液におけるNd(III)吸着破過曲線(流速3.95 cm/min)



0.5gCMPO/SiO<sub>2</sub>-P: 8.8-9.2g, BV: 14.9 cm<sup>3</sup>

Nd(III) Conc.: 10mM, Temp.: 298 K

Column : φ10 × h 200mm

図3.2.5 CMPO吸着材によるNd(III)吸着量と通液流速との関係

### 3. 3 抽出剤の脱着

抽出クロマト法による Am, Cm 分離プロセスにおいて、吸着材として使用する CMPO 吸着材は粒径約  $50\mu\text{m}$  のシリカ/ポリマー複合担体 ( $\text{SiO}_2\text{-P}$ ) に CMPO を含浸担持したもので、 $1\text{g}$  の  $\text{SiO}_2\text{-P}$  当たりの CMPO 担持量は  $0.5\text{g}$  である ( $0.5\text{gCMPO}/\text{SiO}_2\text{-P}$ )。なお、使用するポリマーはスチレン・ジビニルベンゼン系の共重合体であり、その化学成分は C, H, O のみである<sup>1)</sup>。CMPO 吸着材はある程度の使用期間を経過した後、化学的あるいは放射線により劣化することが予想される。なお、CMPO 抽出剤のみが劣化し、 $\text{SiO}_2\text{-P}$  担体中のポリマーが未劣化の場合、有機溶剤を用いて吸着材中の CMPO 抽出剤を担体から溶出させ、再生した  $\text{SiO}_2\text{-P}$  担体を再利用することが可能であると考えられる。本試験では、CMPO を良く溶解するジクロロメタン ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 並びにアセトン ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) による CMPO 吸着材からの CMPO 溶出性能を調べた。

#### 3. 3. 1 バッチ法による脱着

ガラスバイアル瓶中に CMPO 吸着材  $0.25\text{g}$  とジクロロメタン溶液あるいはアセトン溶液  $5\text{cm}^3$  を加えた。ガラスバイアル瓶を風袋に密封し、 $25^\circ\text{C}$  に保温した恒温振とう水槽中に固定し、 $120\text{spm}$  の振とう速度で 2 時間振とうさせた。振とう後、フィルターにより固-液分離を行い、溶液中のリン濃度を ICP-AES 分析法により測定し、マスマランスより CMPO の溶出率を算出した。また、溶出試験前後の吸着材の重量を精秤して、重量減少から溶出率を算出した。

表 3.3.1 に有機溶剤による CMPO 吸着材からの CMPO 脱着試験結果を示す。重量測定により求めた CMPO の溶出率は 95% 程度であり、CMPO がアセトン、ジクロロメタンにより効果的に脱着できることが認められた。一方、P の ICP 分析により求めた CMPO の溶出率は 66-76% 程度と低く、これは今回の試料溶液の分析法によるものと考えている。CMPO を含む溶液はアセトンまたはジクロロメタン溶液であり、今回は有機溶液の直接 ICP 分析が困難であるため、これをサンプリングして水で数万倍に希釈してから ICP による P の分析を行った。CMPO の水への溶解度が極めて低いため、

希釈時に沈殿生成が見られた。

表 3.3.1 有機溶剤による CMPO 吸着材からの CMPO 脱着試験結果 (バッチ法)

測定方法	CMPO 溶出率 (%)	
	アセトン	ジクロロメタン
重量測定	94.7	94.6
ICP による P 分析	75.8	66.7

### 3. 3. 2 カラム法による脱着

上記バッチ法による CMPO 吸着材からの CMPO 溶出試験結果により、CMPO がアセトン、ジクロロメタンにより効果的に脱着できることが認められた。アセトンの組成は CHO のみで、ジクロロメタンが塩素を含んでいることから、アセトンを用いてカラム法による CMPO の溶出試験を行うことにした。図 3.3.1 にカラム法による CMPO 吸着材からの CMPO 溶出試験装置の構成図を示す。カラム試験装置はφ70 mm(内径)×H 100 mm(高さ)のパイレックス製ガラスカラム(耐圧 30 kg/cm<sup>2</sup>)、定量送液ポンプ、および圧力リミッター、恒温水循環系より構成される。CMPO 吸着材の充填高さは約 7.5cm、充填体積(BV)は約 5.9cm<sup>3</sup>、充填した CMPO 吸着材の乾燥重量は 3.641g である。試験は室温で行い、カラム上部よりアセトンを定量ポンプより流速 1.5cm<sup>3</sup>/min で送液した。溶出液を全量捕集し、溶出液中のリン濃度を ICP-AES 分析法により測定し、CMPO の溶出曲線を求めた。

図 3.3.2 にアセトンを用いたカラム法による CMPO 吸着材からの CMPO 溶出試験結果を示す。同図より、CMPO がアセトンの通液により迅速に溶出し、40ml の時点で CMPO の累積溶出率が 100%に達しており、即ちその全量が 40cm<sup>3</sup> (6.8BV) 以内のアセトン供給によって溶離されることが認められた。なお、同図より 40cm<sup>3</sup>後の流出液中にもほぼ一定量の CMPO が含まれている結果が得られたが、これは前述した ICP-AES 分析の誤差によるものと考えられる。CMPO を含むアセトンを水で数万倍に希釈したため、もともと低濃度の P が検出限界を超えていることになる。

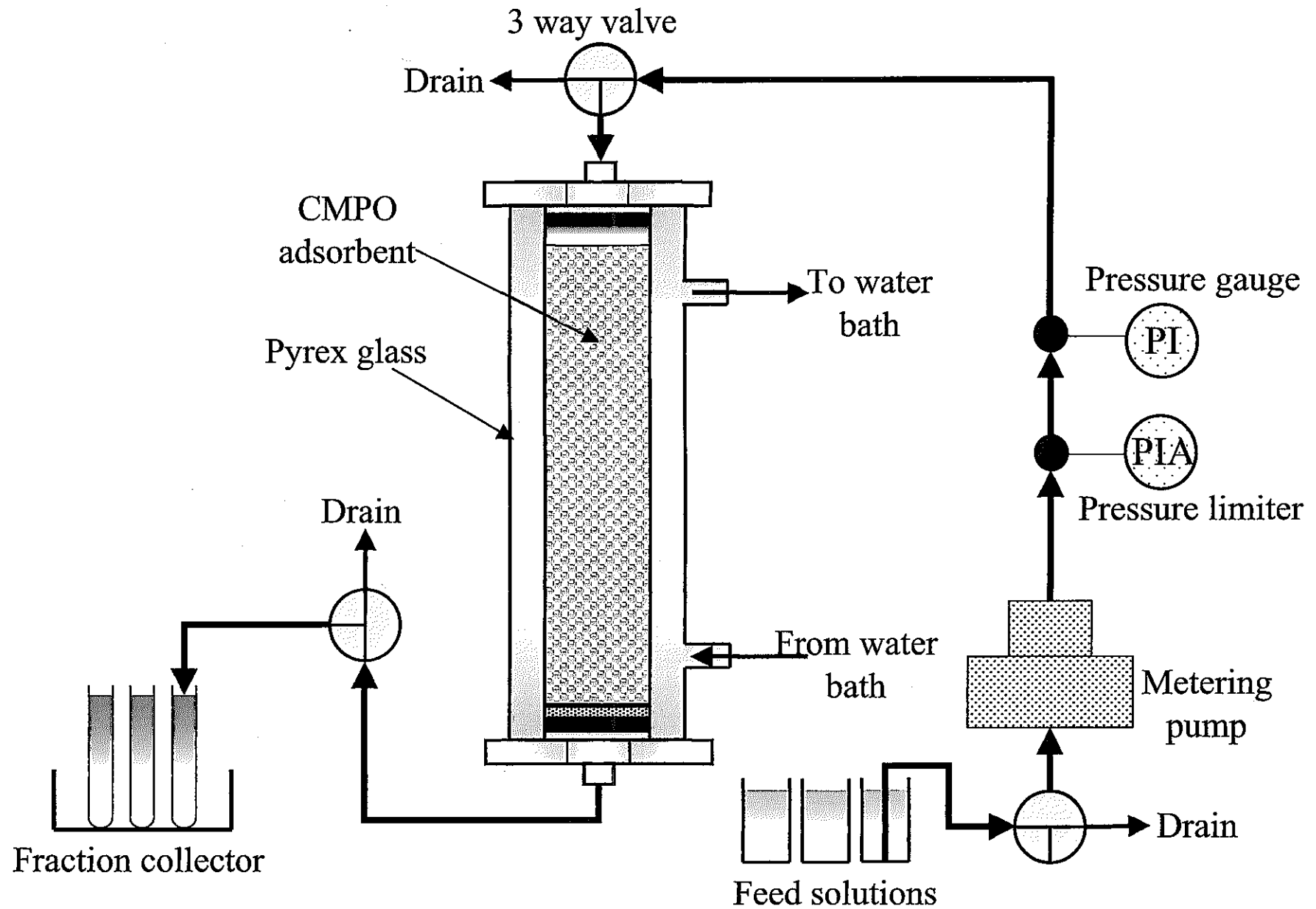


図3.3.1 カラム法によるCMPO吸着材からのCMPO溶出試験装置の構成  
 (Column  $\phi$  10mm  $\times$  100mm, Flow rate: 1.5 cm<sup>3</sup>/min, Temp.: 298 K)

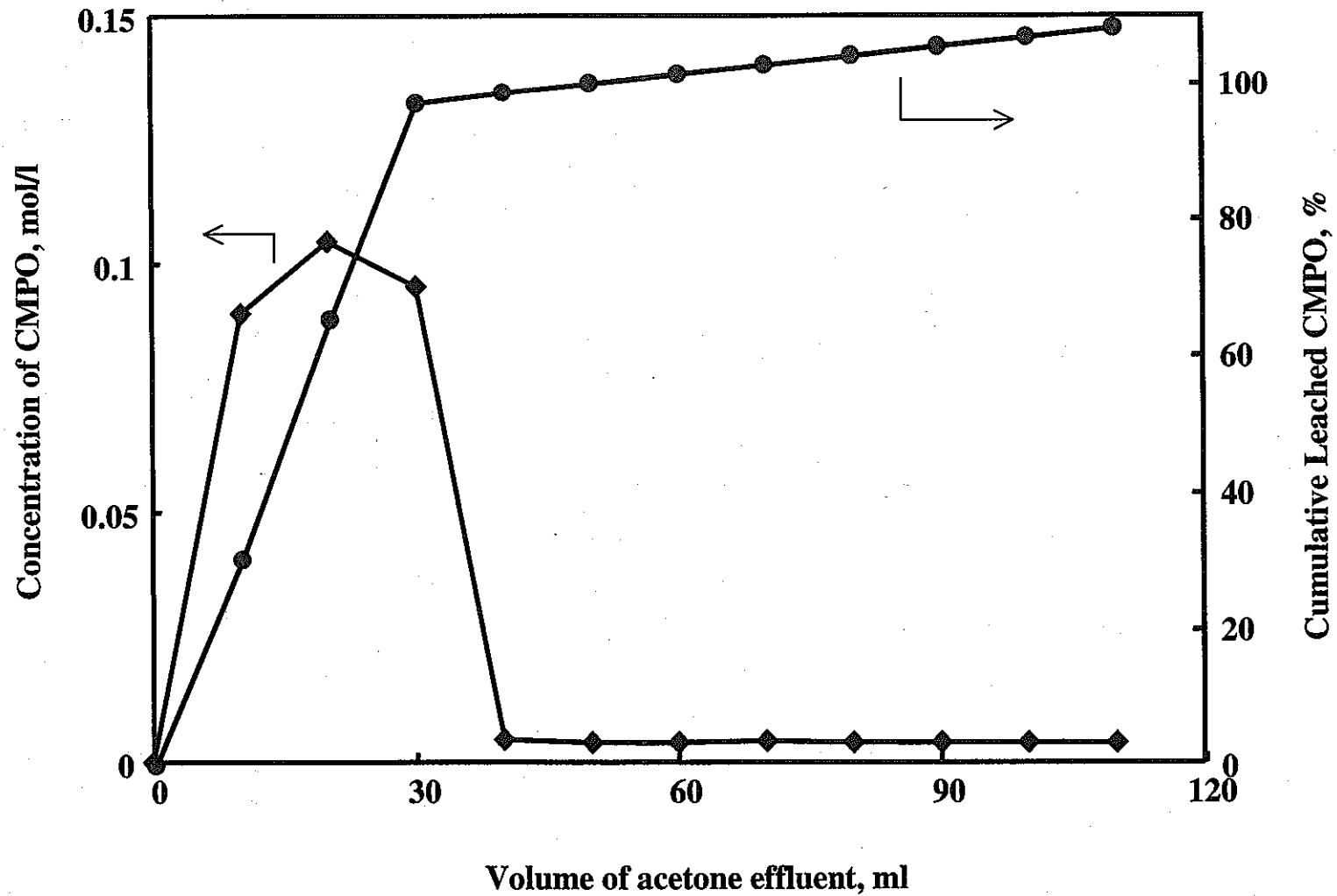


図3.3.2 アセトンを用いたカラム法によるCMPO吸着材からのCMPO溶出試験結果  
(Column  $\phi$  10mm  $\times$  100mm, Flow rate: 1.5 cm<sup>3</sup>/min, Temp.: 298 K)



### 3. 4 吸着材の熱分解特性

CMPO 抽出剤、SiO<sub>2</sub>-P 担体、0.5g-CMPO/SiO<sub>2</sub>-P 吸着材、3 M 硝酸溶液と接触した 0.5g-CMPO/SiO<sub>2</sub>-P 吸着材について、熱分解の挙動を示差熱分析(DTA)及び熱重量分析(TGA)により調べた。硝酸との接触は、ガラスバイアル瓶中に CMPO 吸着材 0.25 g と 3M HNO<sub>3</sub> 溶液 5 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、25°C に保温した恒温振とう水槽中に固定し、120 spm の振とう速度で 3 時間振とうさせた。振とう後、フィルターにより固・液分離を行い、CMPO 吸着材を 40°C にて一晩中真空乾燥を行った。上記各試料をそれぞれ約 10~20mg をとり、示差熱-熱重量分析装置(Shimadzu DTG-50)を用い、空気雰囲気中で昇温速度 10°C/min で熱分析を行った。

図 3.4.1 に CMPO 抽出剤の示差熱-熱重量分析曲線を示す。同図より、DTA 曲線上で温度約 40°C において鋭い吸熱ピークを示し、このとき TGA 曲線上重量変化が全く認められなかった。従って、これは CMPO の相転移によるものと考えられる。CMPO は室温では固体状態(ゲル状)で、約 40°C で熔融状態(ゾル状)になるものと考えられる。また、CMPO は約 200°C 付近から発熱ピークを示して分解し、激しい重量の減少が認められた。約 340°C で熱分解が完了し、重量がほぼ一定値になっており、CMPO 中に含まれる P は P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> となって残されていると考えられる。

図 3.4.2 に SiO<sub>2</sub>-P 担体の示差熱-熱重量分析曲線を示す。同図より、SiO<sub>2</sub>-P 担体中の SDB ポリマー(ホルミルスチレンとジビニルベンゼンの共重合体)は約 290°C 付近から分解し始め、約 420°C で段階が見られ、600°C 付近で分解が完了して重量が一定となっている。全重量減少より求めた SiO<sub>2</sub>-P 中のポリマーの含有量は約 18.2%であり、以前の測定結果と良く一致している。

図 3.4.3 に CMPO/SiO<sub>2</sub>-P 吸着材の示差熱-熱重量分析曲線を示す。約 40°C 付近で CMPO 熔融の吸熱ピークが見られ、また 200°C 付近から鋭い発熱ピークを示して分解し、図 3.4.1 の CMPO 抽出剤の場合と同様なパターンが観測された。また、約 290°C 付近から発熱を伴う SDB の分解による重量減少が見られ、600°C 付近で分解が完了して重量が一定となっている。これは図 3.4.2 の SiO<sub>2</sub>-P の熱分析曲線と類似している。

図 3.4.4 に 3 M 硝酸溶液と接触した後の CMPO 吸着材の示差熱-熱重量分析曲線を

示す。同図より、約 40℃ 付近に CMPO 溶融、200℃ 付近に CMPO 分解、290℃ 付近に SDB ポリマー分解に対応する熱的または重量的変化の挙動が観測され、図 3.4.3 に示した硝酸未処理の CMPO 吸着材とほぼ同様である。なお、約 180℃ 付近に小さいな発熱ピークを伴う重量減少が見られ、これは硝酸未処理の CMPO 吸着材の熱分析曲線にはなかった挙動であり、CMPO に吸着した  $\text{HNO}_3$  の分解によるものと推定される。

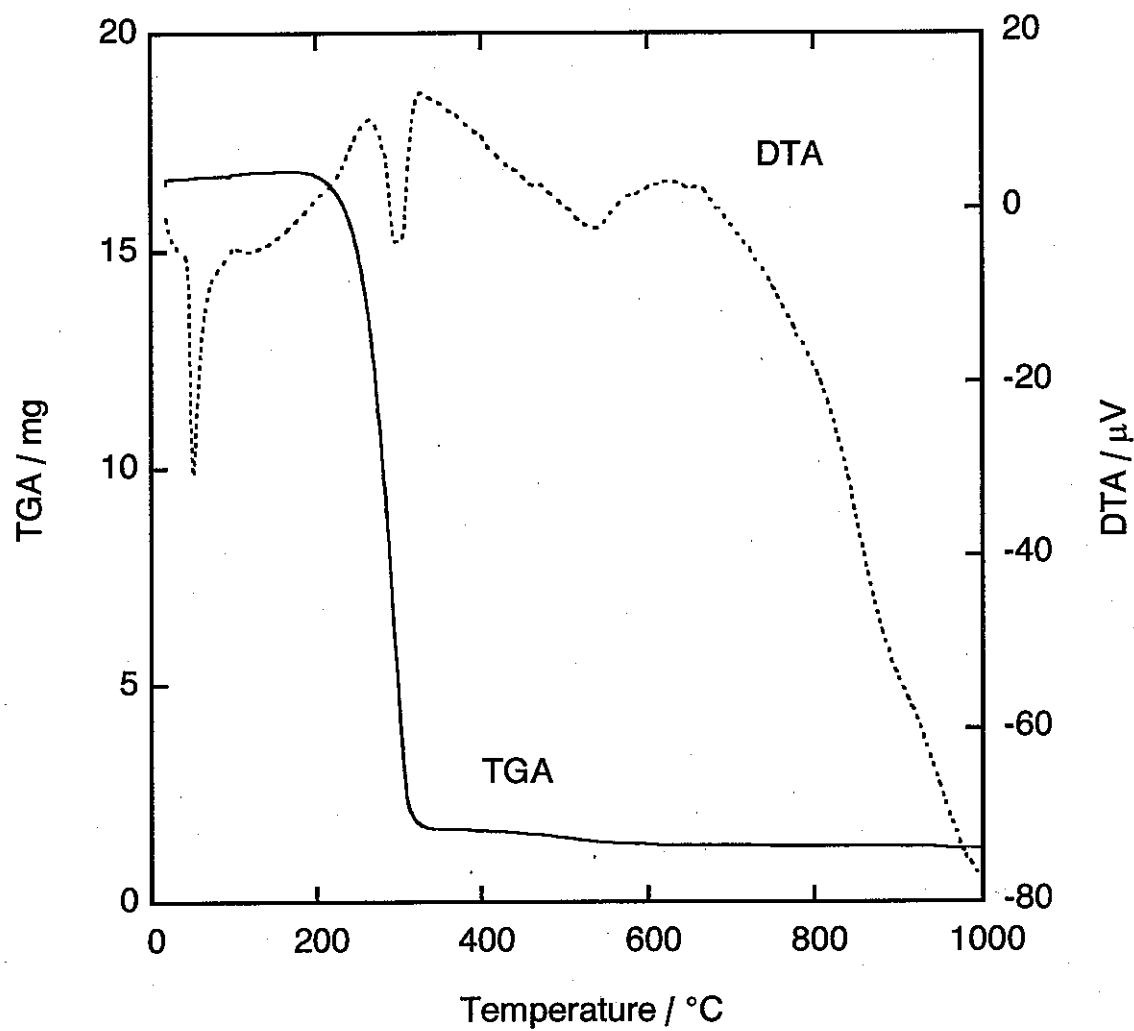


図3.4.1 CMPO抽出剤の示差熱-熱重量分析曲線  
(Heating speed:10 °C/min, in air)

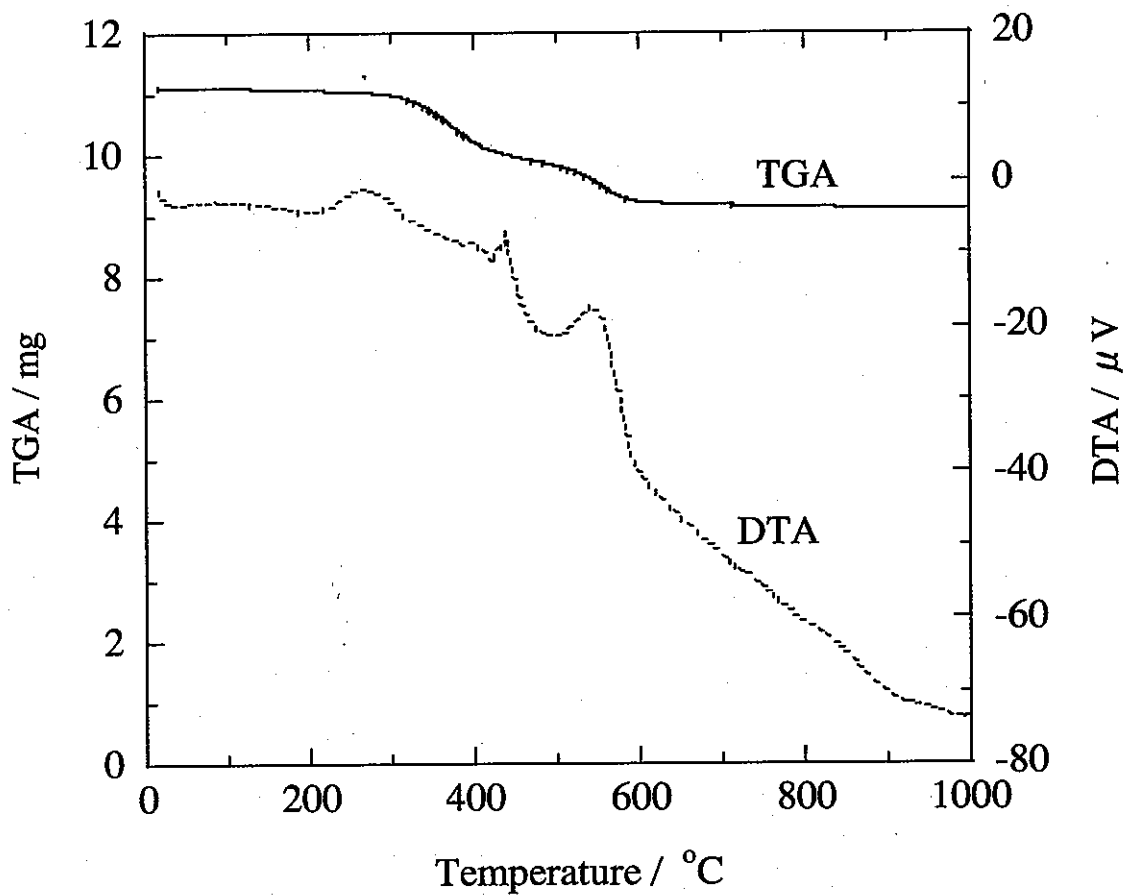


図3.4.2 SiO<sub>2</sub>-P担体の示差熱—熱重量分析曲線  
(Heating speed:10 °C/min, in air)

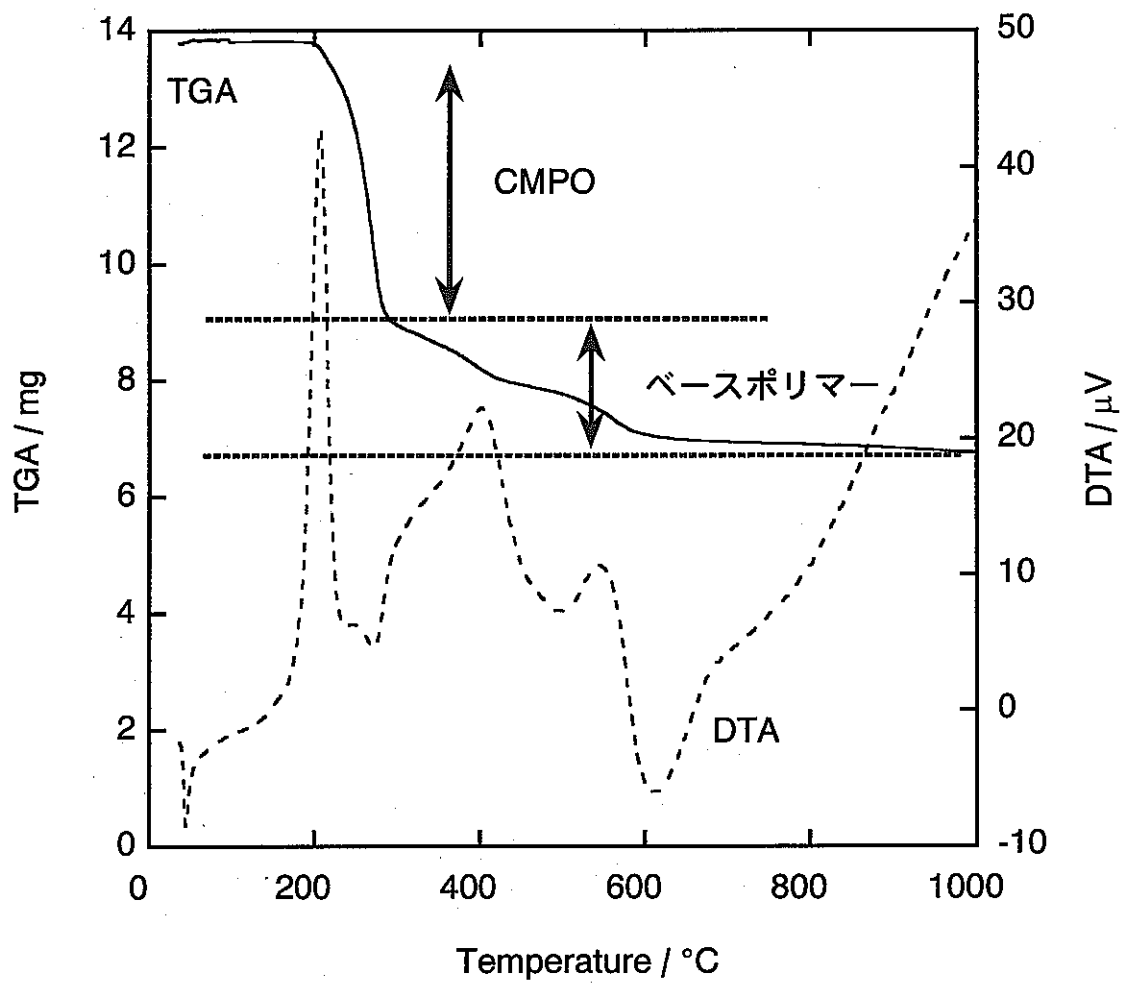


図3.4.3 CMPO/SiO<sub>2</sub>-P吸着材の示差熱-熱重量分析曲線  
(Heating speed:10 °C/min, in air)

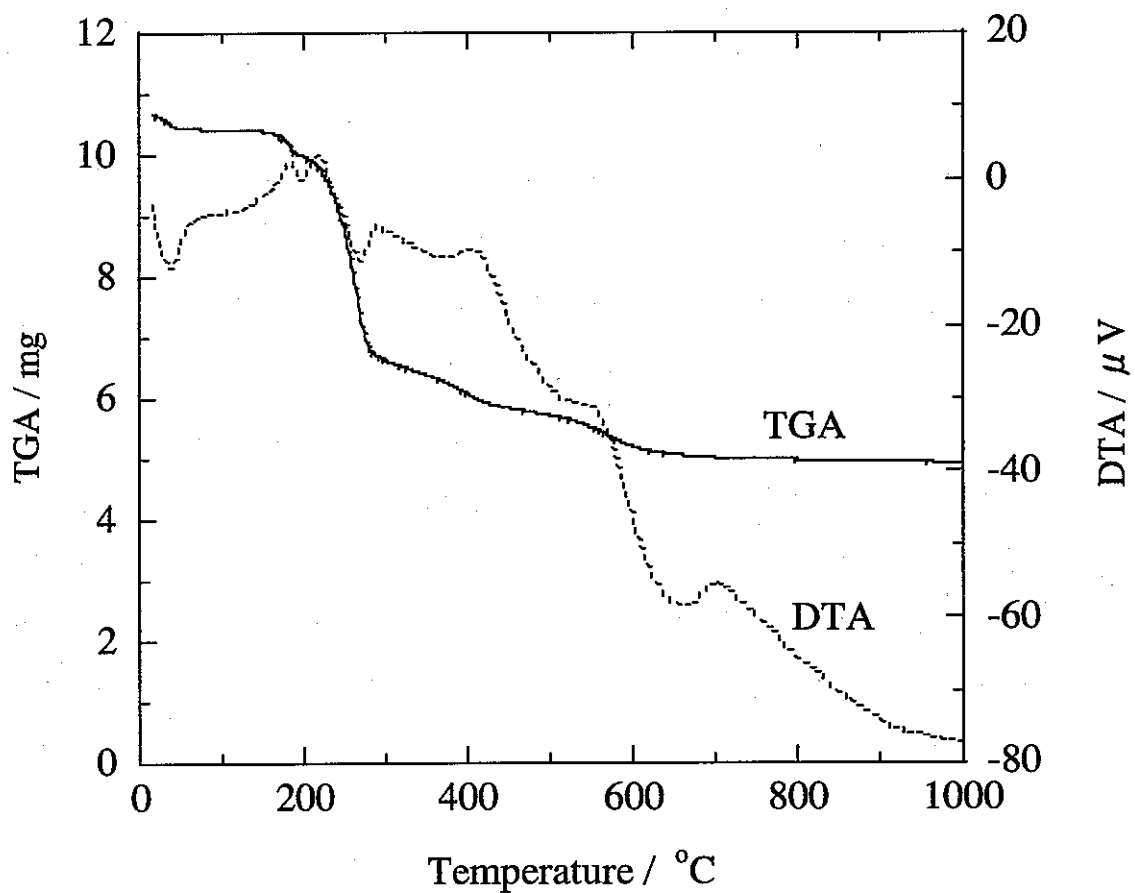


図3.4.4 3M硝酸と接触後のCMPO/SiO<sub>2</sub>-P吸着材の示差熱-熱重量分析曲線 (Heating speed:10 °C/min, in air)

#### 4. おわりに

本試験では、シリカ担持型 CMPO 吸着材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) 分離プロセスで想定される溶離剤の中、希硝酸による CMPO/SiO<sub>2</sub>-P 吸着材からの水相への CMPO 浸出率は最も高く、0.01M 硝酸による浸出量が 20~50ppm である。なお、吸着材からの CMPO の浸出挙動は水相への溶解度によるものであり、予め CMPO で飽和した溶離剤を使用することにより抑制できると考えられる。
- (2) Nd(III)を用いて測定した 3M 硝酸中での CMPO/SiO<sub>2</sub>-P 吸着材の飽和吸着量 (25℃) は 0.19~0.22 mmol/g であり、M(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・3 CMPO として計算した最大吸着量の 70~80%である。なお、吸着破過曲線測定の結果により、Nd(III)の吸着速度および吸着容量はカラムへの通液流速に殆ど依存しないことが認められた。
- (3) アセトンやジクロロメタンといった有機溶剤により、吸着材に含浸担した CMPO を担体から完全に溶出することが認められた。
- (4) 示差熱-熱重量分析の結果により、吸着材中の CMPO は約 200℃より熱分解し、担体中の SDB ポリマーは約 290℃より熱分解してシリカ粒子が残されることが確認された。なお、硝酸で処理した吸着材は未処理のものと同様な熱分解挙動を示した。

## 参考文献

- 1) Y.-Z. Wei, M. Kumagai, Y. Takashima, G. Modolo and R. Odoj, *Nucl. Technol.*, **132**, 413-423 (2000)
- 2) Y.-Z. Wei, M. Kumagai, Y. Takashima, H. Yokoi, T. Hoshikawa and F. Kawamura, Proc. RECOD 98, Nice Acropolis, Vol. 1, p. 701-708 (1998)
- 3) 倉岡悦周, 張 安運, 熊谷幹郎, 澤 俊雄, “抽出クロマト法による MA 回収設備の概念検討”, JNC TJ8400 2002-005 (2002)
- 4) Y.-Z. Wei, M. Kumagai, Y. Takashima, H. Yokoi, T. Hoshikawa and F. Kawamura, Proc. RECOD 98, Nice Acropolis, Vol. 1, p. 701-708 (1998)