

陽イオン交換試験

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2002年3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

陽イオン交換試験

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2002年3月

財団法人 産業創造研究所

陽イオン交換試験

(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*

要 旨

無機物担体に官能基を持つ有機樹脂を担持したイオン交換体は、有機物を主体とする従来型のイオン交換樹脂に比べ、安全性の向上、有機物量の低減および処理プロセスの高度化が期待できる。本試験では、Am、Cmや希土類元素の相互分離プロセスへの適用を想定し、スルホン酸基を交換基とするシリカ担持型陽イオン交換体を合成し、交換容量、吸着速度及びカラム内での通液圧損を測定評価した。

粒径約 50 μm の多孔性シリカ粒子を担体とし、スルホン酸基を交換基とするマクロポア型新規陽イオン交換体 (SiSCR) の合成手法を確立した。合成した SiSCR 交換体の交換容量は 3.6 meq/g-resin で、pH 約 2.5 の溶液からの Nd(III) と Eu(III) に対する吸着分配係数が 300~500 $\text{dm}^3/\text{kg-resin}$ である。SiSCR の吸着速度が代表的な市販陽イオン交換樹脂に比べ速く、バッチ吸着試験では 15 分以内で吸着平衡に到達した。また、充填カラムにおける SiSCR 交換体の通液圧損は、同一粒径を有する市販の有機樹脂に比べ低いことが認められた。

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 a Novel Cation Exchanger

Etsushu Kuraoka* and Tsuyoshi Arai*

ABSTRACT

An ion exchanger in which organic resin with functional group is supported on inorganic particle is expected to have higher safety, less amount of organic material and better process performance by comparing to an organic matrix resin. In this work, a novel silica-based cation exchanger with sulfonic acid group as exchange site has been synthesized for applying to an advanced separation process of Am, Cm and rare earths. The exchange capacity, adsorption performance and pressure-drop in a packed column of this exchanger were evaluated experimentally.

Synthesis procedures of the novel cation exchanger, SiSCR with a macroporous resin embedded in porous silica particles of 50 μ m in diameter and sulfonic acid group as exchange site has been established. The exchange capacity of SiSCR is 3.6 meq/g-resin and the distribution coefficients for Nd(III) and Eu(III) adsorption from an aqueous solution of pH 2.5 are 300 – 500 dm³/kg-resin. Compared to a conventional cation resin product, SiSCR shows much rapid adsorption kinetics and the adsorption reached an equilibrium state within 15 minutes in batch adsorption. Furthermore, it was found that SiSCR shows lower pressure-drop in a packed column than a conventional resin made of all-organic materials.

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	2
3. 1 陽イオン交換体の調製	2
3. 1. 1 試料及び試薬	2
3. 1. 2 合成方法	2
3. 2 性能評価	4
3. 2. 1 静的特性	4
3. 2. 2 動的特性	5
4. おわりに	14
参考文献	15

表 目 次

表 3.1	試験用 3 種類の陽イオン交換体の構造と特性-----	8
-------	-----------------------------	---

図 目 次

図 3.1	シリカ担持型スルホン酸基陽イオン交換体の合成手順-----	9
図 3.2	イオン交換容量の測定手順-----	10
図 3.3	シリカ担持型スルホン酸基陽イオン交換体による Nd(III)と Eu(III)吸着の pH 依存性-----	11
図 3.4	SiSCR および IR-120B 陽イオン交換体による Nd(III)と Eu(III)吸着の経時変化-----	12
図 3.5	陽イオン交換体を充填したカラムにおける通液圧損と流速との関係-----	13

1. はじめに

Am/Cm の相互分離や希土類元素の相互分離を行う方法として陽イオン交換法は多くの実績を有する。Am/Cm の分離においては、有機物を主成分とする従来型の陽イオン交換樹脂は、安全性の観点から抜本的な改良が必要とされている。交換体の担体は無機物であるシリカを使用すると、有機物量の低減及び処理の高度化による分解有機物の大幅な低減、これによる異常反応が発生する可能性の大幅な低下が期待できる。また、このような無機イオン交換体は、Am/Cm 分離プロセスばかりでなく、分析への応用も期待できる。

本試験では、イオン交換基としてスルホン酸をシリカ粒子に担持させた陽イオン交換体を合成し、この性能を確認する試験を行った。

2. 試験内容

2. 1 陽イオン交換体の調製

粒径 40~60 μm に分級した多孔質シリカ粒子にポリマーを被覆し、スルホン化させてシリカ担持型スルホン酸基陽イオン交換体を調製した。

2. 2 性能評価

2. 2. 1 静的特性

調製した陽イオン交換体について、イオン交換容量の測定、Nd(III)と Eu(III)に対する分配係数を測定した。

2. 2. 2 動的特性

Nd(III)と Eu(III)に対する吸着速度及び通液圧力損失を測定した。

3. 試験結果

3. 1 陽イオン交換体の調製

3. 1. 1 試料及び試薬

- ・特製の多孔性シリカ担体粒子 (SiO_2) : 粒径 40~60 μm 、平均細孔径 600nm、孔容量 1.1ml/g、細孔率 0.69vol%
- ・市販 スチレンモノマー (純度>99.0%)
- ・特製 m/p-ジビニルベンゼン (架橋剤、純度>95.0%)
- ・安息香酸メチル (溶媒)
- ・フタル酸ジオクチル (希釈剤)
- ・ α, α' -アゾイソブチロニトリル (AIBN、触媒)
- ・1-1'-アゾビスシクロヘキサン-1-カルボニトリル (V-40R、触媒)
- ・クロルスルホン酸 (スルホン化剤)
- ・テトラクロルエチレン (膨潤剤)
- ・硫酸、塩酸、硝酸、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウム (pH 調整剤)、
- ・アセトン、メタノール (洗浄溶剤)

3. 1. 2 合成方法¹⁾⁻³⁾

図 3.1 にシリカ担持型陽イオン交換体の合成フローシートを示す。合成は次のような手順で行った。

(1) シリカ担体の洗浄処理

シリカ担体の調製時に孔形成剤としてモリブデン酸塩が使用され、これを除去するために硝酸溶液による洗浄処理を行った。6M 硝酸溶液と熱湯を交互に用い、ロータリーエバポレーターにより 80 $^{\circ}\text{C}$ で繰り返し洗浄を行った。続いて、シリカをガラスフィルター上に移し、洗浄液の pH が 6.5 程度になるまで十分に水洗を行った。次いで、篩い分けにより分級して粒径 37~74 μm のものを真空乾燥した後、担体として用いた。

(2) モノマーの調合

モノマーとしてスチレンを、架橋剤として m/p-ジビニルベンゼン（架橋度 15wt.%）を用い、希釈溶媒には安息香酸メチルおよびフタル酸ジオクチルを用いた。重合開始剤として α, α' -アゾイソブチロニトリル（AIBN）および 1-1'-アゾビスシクロヘキサン-1-カルボニトリル（V-40）を使用した。シリカ粒子の孔量、モノマーと架橋剤の密度、熱膨張率等により、上記モノマーおよび希釈溶媒（全モノマー1g に対し 3.5ml、安息香酸メチル 40vol%/フタル酸ジオクチル 60vol%）、重合開始剤（全モノマーに対し、AIBN 1.5wt%/V-40 1.0wt%）を混合し、均一溶液が得られるように攪拌して調合した。

(3) ベースポリマーの合成

所定量のシリカ粒子を入れたナスフラスコをロータリーエバポレーターに設置し、減圧状態で上記調合した所定量のモノマー溶液（1g の SiO_2 に対し 0.98ml）をゴムチューブにより徐々にフラスコに導入し、高速回転させて溶液をシリカ粒子の孔内にしみこませた。続いて、不活性雰囲気中で 90~100°C に約 20 時間加熱して重合を行った。重合終了後、重合物をガラスフィルター上で温水およびアセトンで十分に洗浄を行った。続いて 100°C にて真空乾燥した後、シリカ/ポリマー複合粒子（シリカ粒子の孔内にスチレン・ジビニルベンゼンポリマーを重合したもの、 SiO_2 -SDB と略記）が得られた。

(4) 官能基導入

所定量の乾燥した SiO_2 -SDB 粒子をセパラブルフラスコ反応器に入れ、不活性雰囲気中に置換した後、膨潤溶媒として所定量のテトラクロルエチレン（1g の SiO_2 -SDB に対し 3g）を加えて、90°C で 6 時間攪拌して SiO_2 -SDB の膨潤処理を行った。続いて、所定量の濃硫酸（1g の SiO_2 -SDB に対し 0.35~0.40g）を滴下ロートにより徐々に添加し、90°C で 4 時間攪拌してスルホン化反応を行わせた。反応終了後、得られた混合物をガラスフィルター上に移し、減圧濾過により固液分離を行った。続いて

ガラスフィルター上でアセトンと温水による繰り返し洗浄を行い、付着した溶媒や反応残留物を除去した。得られたシリカ担持型スルホン酸基陽イオン交換体 (SiSCR と略記) を 5% の塩化ナトリウム水溶液に保存した。

3. 2 性能評価

3. 2. 1 静的特性

調製したシリカ担持型スルホン酸基陽イオン交換体 (SiSCR) について、イオン交換容量および Nd(III) と Eu(III) に対する吸着分配係数を測定した。

交換容量の測定に先立ち、シリカに担持した有機樹脂 (ベースポリマー + 官能基) の重量含有率を測定するために、SiSCR 乾燥試料を電気炉で 600℃ にて燃焼処理を行った。有機成分の燃焼後、残ったシリカ担体の重量から求めた有機樹脂の重量含有率が 25.2% であった。なお、以下の交換容量および分配係数の測定値は SiSCR 中の有機樹脂の乾燥重量を基準にしたものである。

交換容量の測定は文献⁴⁾に記述してある測定方法に基づいて、H-Na 置換/中和滴定法により総交換容量 (交換基は -SO₃H なので、中性塩分解容量は総交換容量と一致する) を測定し、3 回の測定平均値を取った。測定手順を図 3.2 に示す。測定した SiSCR 交換体の交換容量は 3.6meq/g-resin である。なお、本実験で同様な方法により測定した市販スルホン酸基陽イオン交換樹脂 IR-120B の交換容量は 4.2meq/g-resin である。表 3.1 に合成したシリカ担持型スルホン酸基陽イオン交換体 (SiSCR) および比較試験に使用した IR-120B 交換体、Dowex 1×8 交換体 (後述) の構造と特性を示す。

吸着分配係数はバッチ式吸着試験により測定した。吸着試験前に約 1 g (乾燥重量) の SiSCR 交換体試料を所定 pH 値の硝酸酸性溶液中に約 2 時間浸漬してコンディショニングを行った。ガラスフィルター上で吸引濾過により脱水した後、交換体をネジ付き共栓三角フラスコ (容量 50ml) に入れ、Nd(III) と Eu(III) をそれぞれ 10 mmol·dm⁻³ 含む所定 pH 値の硝酸酸性溶液 20ml を加えて、25℃ に調節した恒温振蕩水槽中に設置し 140spm の速度で 2 時間振蕩させた。吸着後、ガラスフィルター上で

吸引濾過により固液分離し、ICP-AES 分析法により金属濃度を測定した。フィルター上の SiSCR を 1M 硝酸で洗浄して吸着種を完全に溶離させ、続いて純水とアセトンで洗浄した。続いて、60℃で一晩中真空乾燥して、SiSCR の乾燥重量を秤量した。次式により吸着分配係数 (K_d) を算出した。

$$K_d = \frac{C_0 - C_s}{C_s} \times \frac{V_s}{W_R} \quad (3.1)$$

ここで、 K_d は分配係数、 C_0 は吸着前溶液中の金属濃度、 C_s は吸着後溶液中の金属濃度、 V_s は溶液体積、 W_R は交換体中の有機樹脂の乾燥重量を表す。

図 3.3 に SiSCR 交換体による Nd(III) と Eu(III) の吸着分配係数と吸着平衡後の溶液 pH 値との関係を示す。同図より、Nd(III) と Eu(III) は強い吸着性を示し、pH の上昇により分配係数が顕著に増大しているが、pH 約 2.5 で最大吸着を示し、pH > 2.5 では分配係数が低下する傾向が見られた。これは、Nd(OH)²⁺ や Eu(OH)²⁺ といったヒドロキシル錯体の生成によるものと推定されるが、今後さらに検討する必要がある。

3. 2. 2 動的特性

調製したシリカ担持型スルホン酸基陽イオン交換体 (SiSCR) を用いて、温度 25℃にてバッチ吸着試験により、硝酸酸性溶液中における Nd(III) と Eu(III) に対する吸着速度を測定した。吸着速度を比較するために、市販スルホン酸基陽イオン交換樹脂アンパライト IR-120B について、同様に吸着速度を測定した。IR-120B は官能基がスルホン酸基で、ゲル形の SDB を母体とする粒径 450~600 μm の代表的な強酸性陽イオン交換樹脂の一つである⁵⁾。試料溶液として 10mM の Nd(II) および 10mM の Eu(III) を含む pH3 に調節した硝酸酸性溶液を用い、測定は上述した分配係数の測定と同様な方法により行った。使用交換体量は SiSCR が約 1g で、前述したように、SiSCR 中の有機樹脂含有量が約 25%であるため、これに合わせて IR-120B の量を約 0.25g とした。交換体と試料溶液を入れた三角フラスコを 25℃で所定時間に振とうさせた後、吸引濾過により固液分離を行った。得られた溶液中の金属イオン濃度を

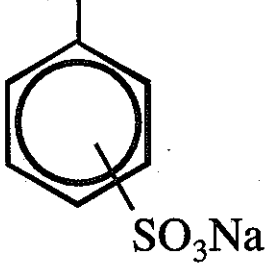
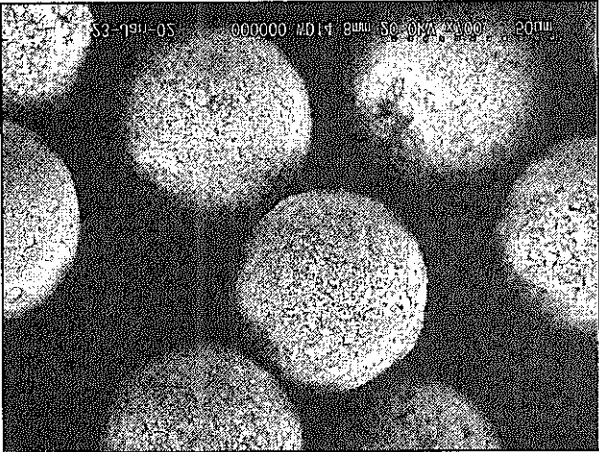
ICP-AES により分析し、また交換体の乾燥重量を測り、(3.1)式により分配係数を求めた。

図 3.4 に SiSCR および IR-120B 交換体による Nd(III)、Eu(III)吸着分配係数の経時変化挙動を示す。同図より、SiSCR 交換体による Nd(III)および Eu(III)の吸着速度は極めて速く、約 15min 以内で吸着平衡に到達し分配係数がほぼ一定値になっている。これに対し、IR-120B 交換体による Nd(III)、Eu(III)の吸着分配係数は吸着初期で時間の経過とともに増大し、約 30min 経過して吸着平衡に達することが認められた。イオン交換体による溶液中の吸着速度は、多くの場合交換体粒子内におけるイオンの拡散過程によって律速され、このため粒径の減少により交換速度が顕著に加速されることが知られている。SiSCR 交換体の粒径が約 $50\mu\text{m}$ で、これは IR-120B ($450\sim 600\mu\text{m}$) の約 1/10 程度であり、したがって十分に速い拡散速度を有することが分かる。なお、同様に粒径 $50\mu\text{m}$ のシリカ担持型陰イオン交換体も、従来の粒径 $500\mu\text{m}$ 程度の市販陰イオン交換樹脂に比べて吸脱着速度が遙かに速く、カラムによる分離操作では使用する溶離液量が顕著に低減できる効果が認められた⁶⁾⁻⁸⁾。一方、図 3.4 に示されたように、SiSCR 交換体による Nd(III)と Eu(III)の吸着分配係数が IR-120B に比べて幾分低く、これは 3.2.1 で述べたように前者の交換容量が後者の約 86%であり幾分小さいためと考えられる。これは、交換体のマトリックス構造(母体構造、架橋度や孔径)の違いによるものと推察され、今後の改善課題であると考えられる。但し、今回調製した SiSCR の交換容量 (3.6meq/g-resin) および Nd(III)と Eu(III)に対する吸着分配係数 ($300\sim 500\text{ dm}^3/\text{kg-resin}$) は十分大きな値であり、処理溶液の希土類等の金属イオン濃度が極めて高い場合でない限り、交換容量にさほど影響されないと考えられる。

調製した SiSCR 交換体の通液圧損特性を調べるために、交換体を内径 1cm、高さ 30cm のパイレックスガラス製カラムに充填し(窒素ガス圧力 3kg/cm^2 で充填、充填高さ約 29cm)、通液時の圧力損失を測定した。水を定量ポンプで 25°C に保温したカラムの上方から連続的に供給し、流速を変えて圧損値を測定した。比較のために、市販の IR-120B 交換体および Dowex 1×8 交換体も同一のカラムに充填して、圧損特

性を調べた。Dowex 1×8 はゲル型の陰イオン交換樹脂で、粒径 37~74 μm であり SiSCR とほぼ同様な粒径を持っている。図 3.5 にこの三種類の交換体について測定した圧損と通液線流速との関係を示す。同図より、圧損は流速の増大とともに直線的に上昇し、圧損値は Dowex 1×8 > SiSCR > IR-120B となっている。圧損値はカラムでの充填状態に著しく依存し、IR-120B の場合粒径が非常に大きい（他の交換体の約 10 倍）ため、内径 1cm のカラム内では緻密に充填できず充填密度（かさ密度）が小さく、従って測定した圧損が低い値を示している。なお、ほぼ同様な粒径を持つ SiSCR と Dowex 1×8 交換体の場合、前者の圧損が後者の約 2/3 程度であることが認められた。これは SiSCR の場合有機樹脂が無機担体の孔内に担持されているため、高分子の膨潤が抑えられて圧損特性が向上（圧損が小さい）していると考えられる。

表3.1 試験用3種類の陽イオン交換体の構造と特性

Ion exchanger	Functional group	SEM photograph	Bead diameter (μm)	Exchange capacity (meq/g-resin)
SiSCR (SiO ₂ 75wt%)	$\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_n\text{---}$ 		37~74	3.6
IR-120B	-SO ₃ ⁻		450~600	4.2
Dowex 1×8	-N(CH ₃) ₃ ⁺		37~74	

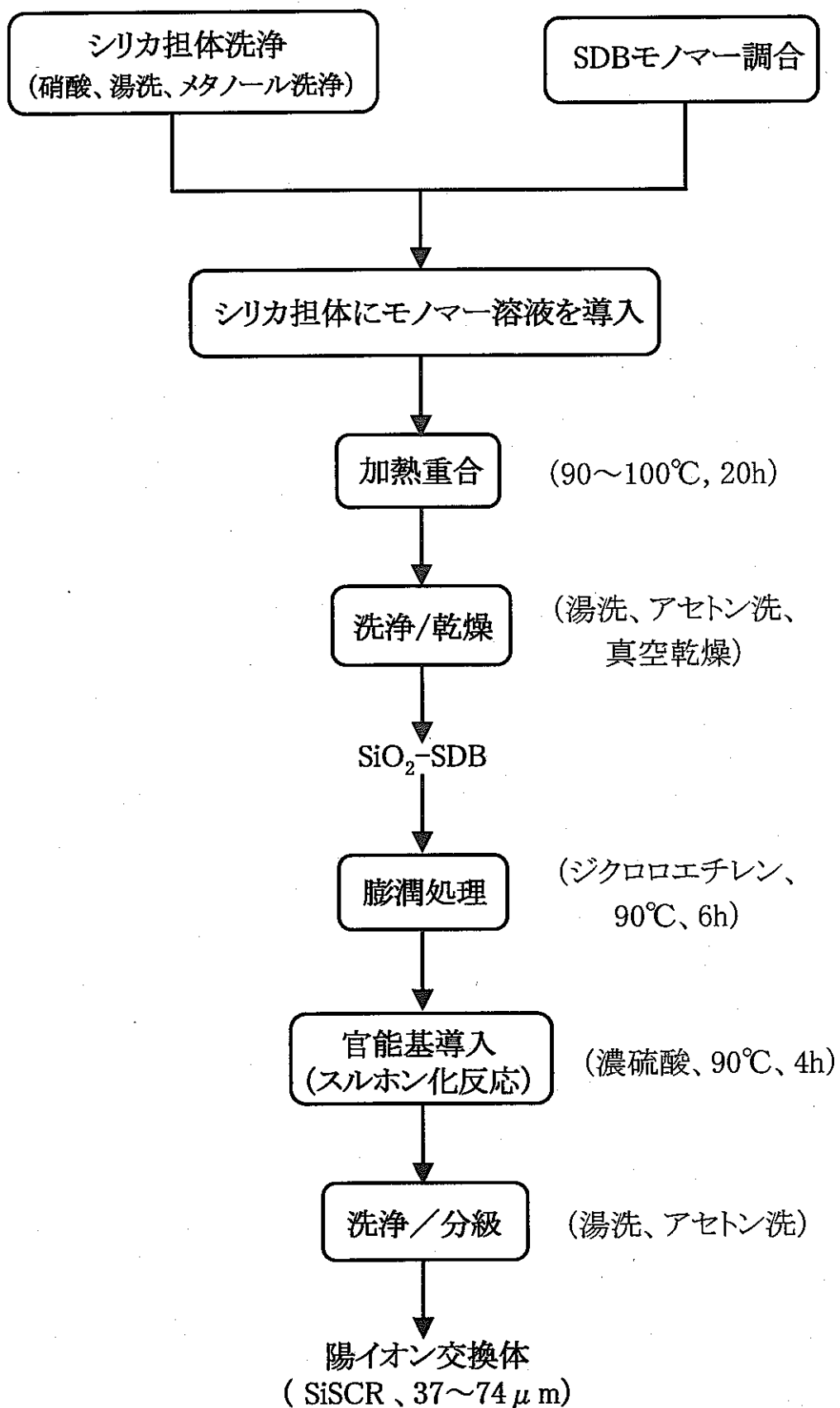


図3.1 シリカ担持型スルホン酸基陽イオン交換体の合成手順

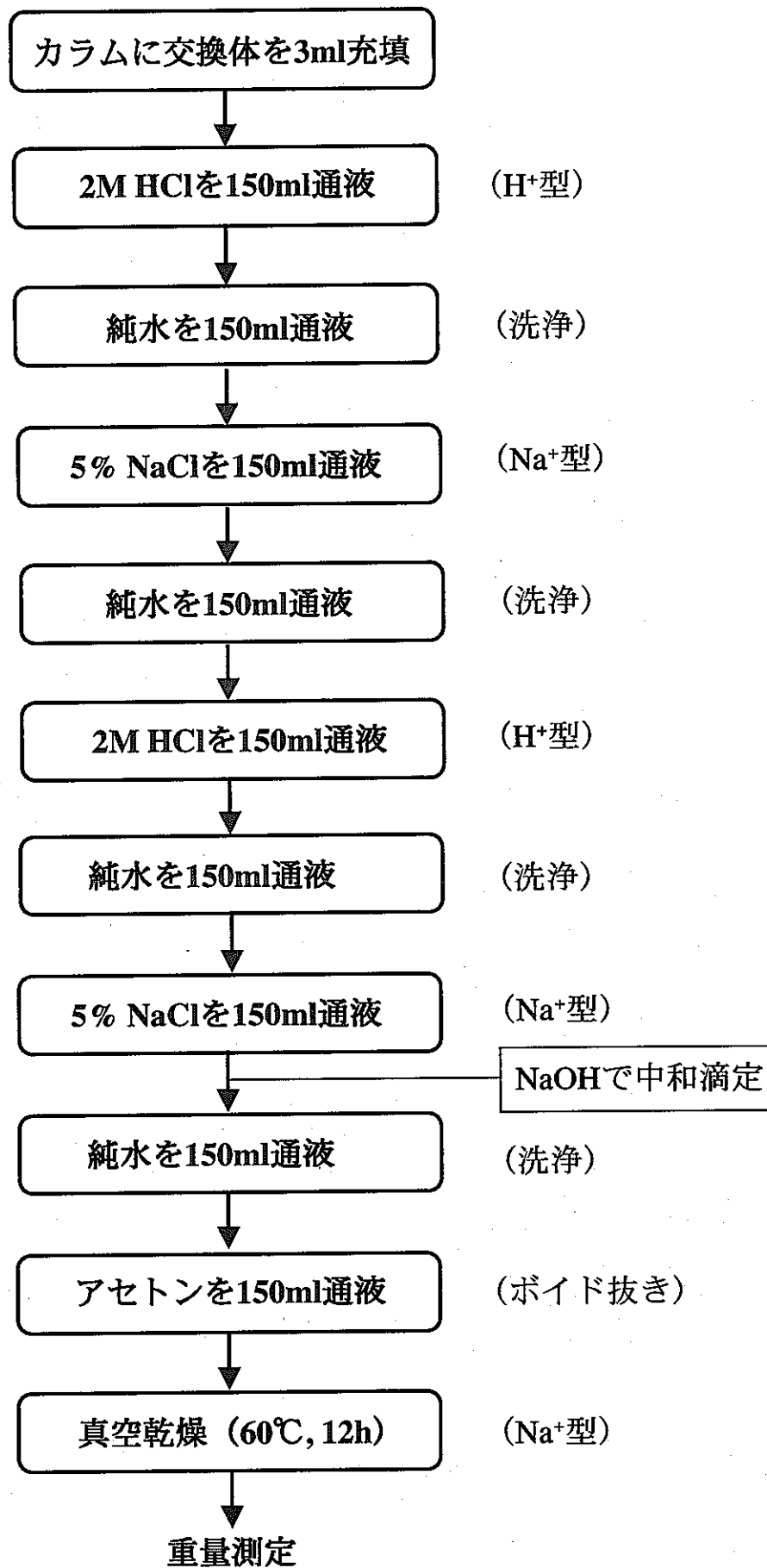


図3.2 イオン交換容量の測定手順

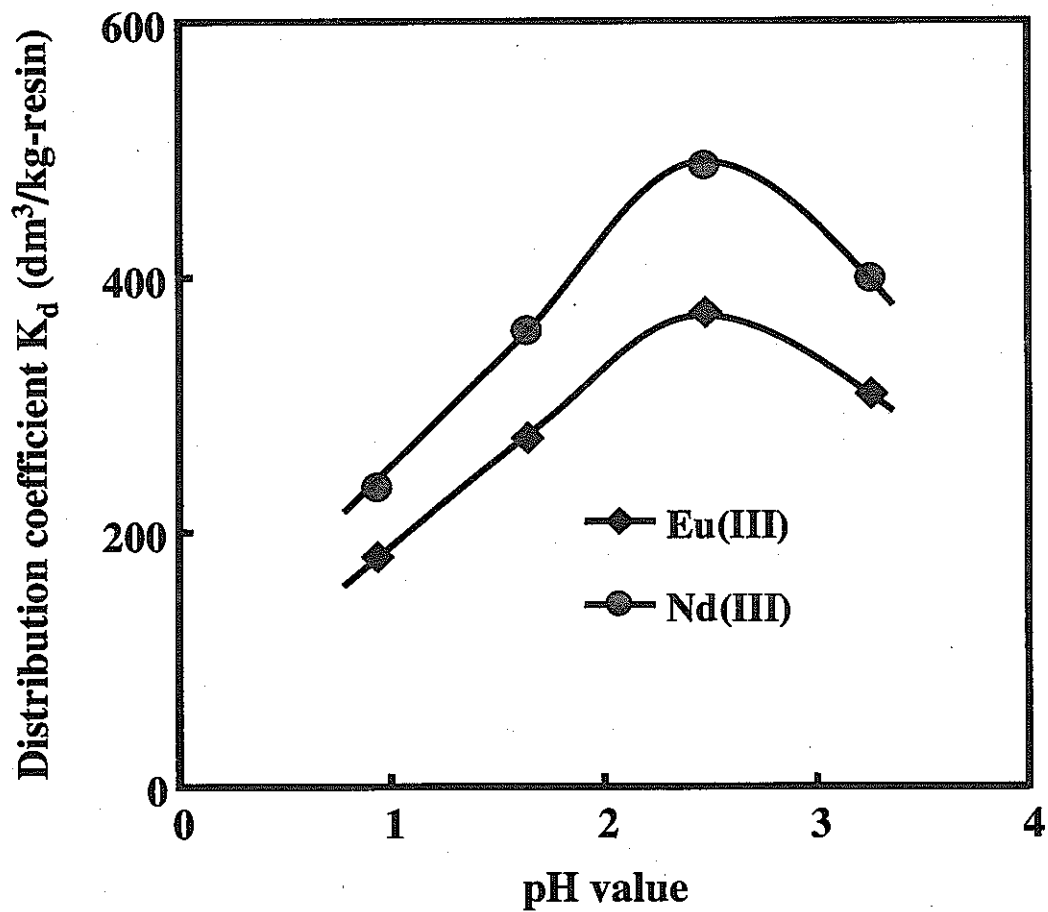


図3.3 シリカ担持型スルホン酸基陽イオン交換体(SiSCR)によるNd(III)とEu(III)吸着のpH依存性 (298K, 2h)

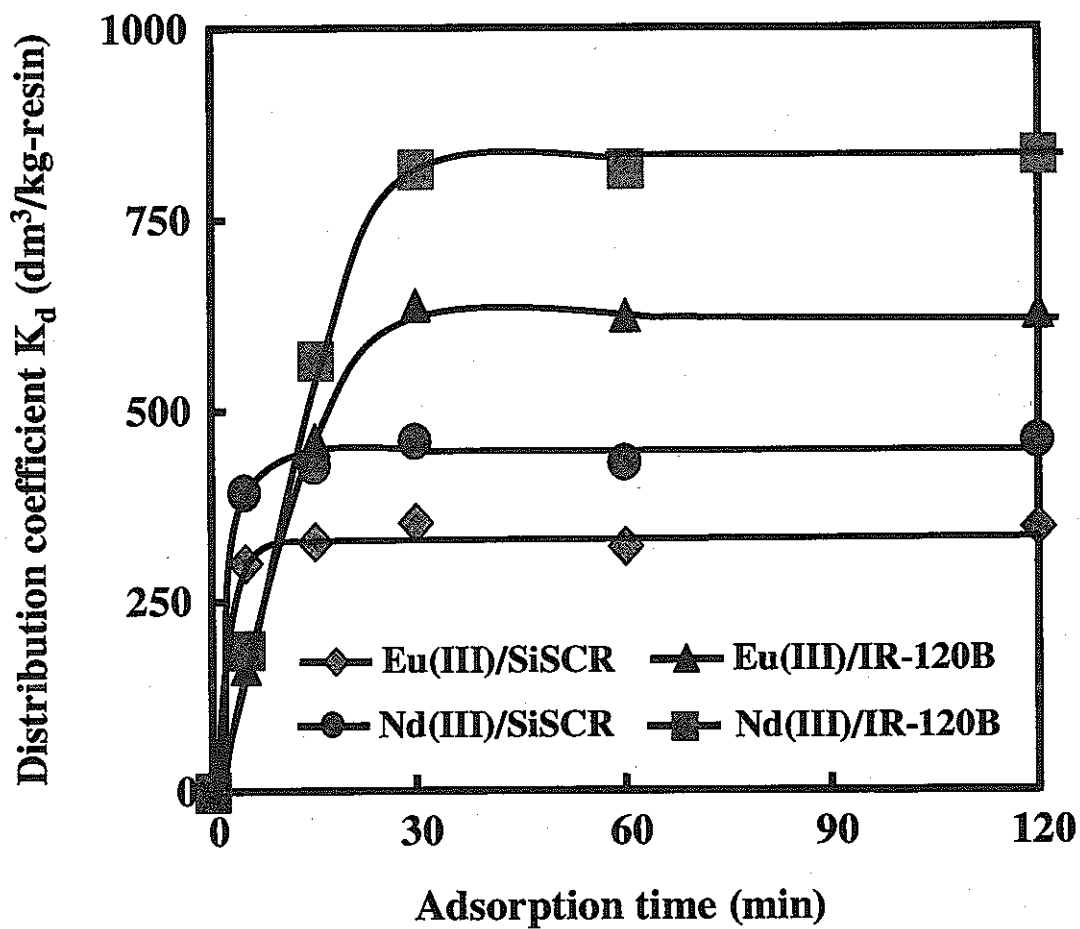


図3.4 SiSCRおよびIR-120B陽イオン交換体によるNd(III)とEu(III)吸着の経時変化 (298K, pH3)

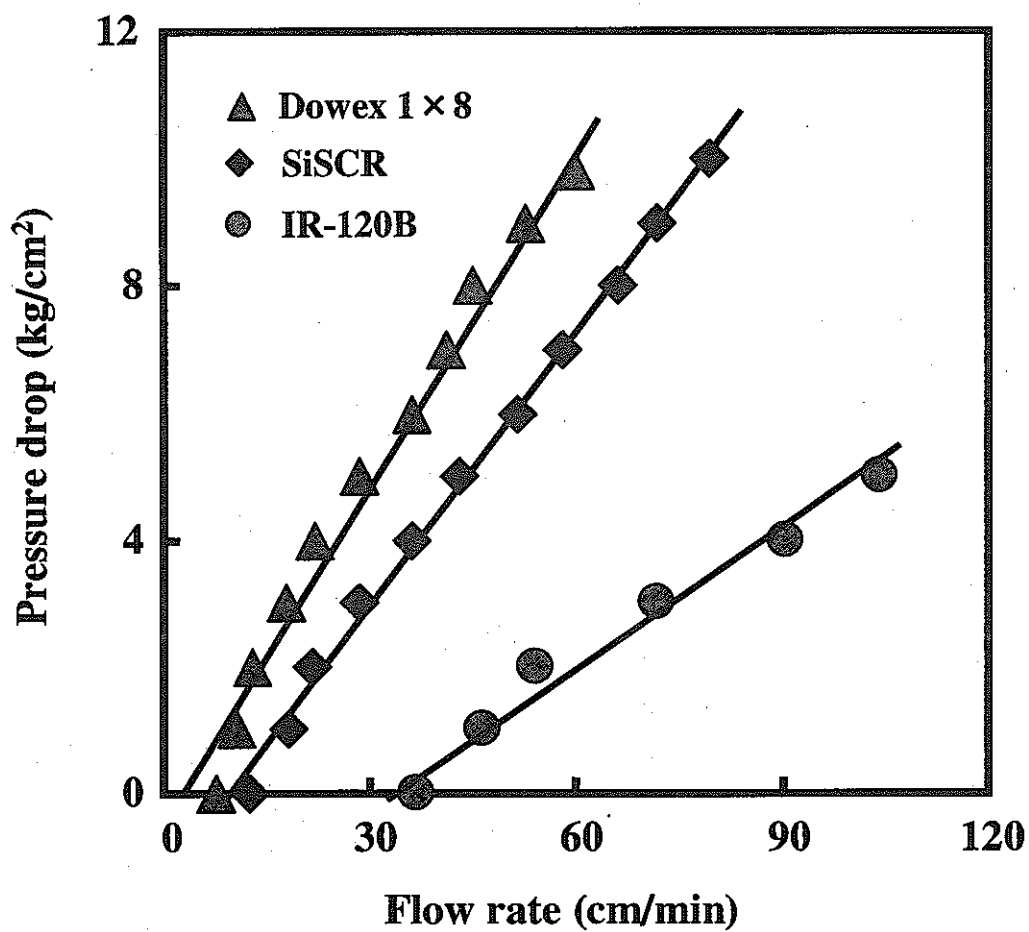


図3.5 陽イオン交換体を充填したカラムにおける通液圧損と流速との関係 (Column ϕ 1cm \times h30cm, 298K)

4. おわりに

本試験では、スルホン酸基を交換基とするシリカ担持型陽イオン交換体を合成し、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) 粒径約 $50\mu\text{m}$ の多孔性シリカ粒子を担体とし、スルホン酸基を交換基とするマクロポア型新規陽イオン交換体 (SiSCR) の合成手法を確立した。
- (2) 合成した SiSCR 交換体の交換容量は 3.6 meq/g-resin で、pH 約 2.5 の溶液からの Nd(III) と Eu(III) に対する吸着分配係数が $300\sim 500\text{ dm}^3/\text{kg-resin}$ である。
- (3) SiSCR の吸着速度が代表的な市販陽イオン交換樹脂に比べ速く、バッチ吸着試験では 15 分以内で Nd(III) と Eu(III) に対する吸着平衡に到達した。また、充填カラムにおける SiSCR 交換体の通液圧損は、同一粒径を有する市販の有機樹脂に比べ低いことが認められた。

参考文献

- 1) S. D. Alexandratos, D. L. Wilson, M. A. Strand, D. R. Quillen and A. J. Walder, "Metal Ion Extraction Capability of Phosphinic Acid Resin: Comparative Study of Phosphinic, Sulfonic, and Carboxylic Resin Using Zinc Ions", *Macromolecules*, **18**, 835-840 (1985)
- 2) F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, p.29 (1962)
- 3) 新井 剛, 武田邦彦, 韋 悦周, 熊谷幹郎, 高島洋一, "反応を伴うイオン交換における白金族元素の挙動", *日本イオン交換学会誌*, **6**, 90-107 (1995)
- 4) 三菱化学 (株), 「イオン交換樹脂・合成吸着剤マニュアル(I)基礎編」, p.142 (1995)
- 5) オルガノ (株), 「アンバーライト総合カタログ」, Cat.No.R-1-9 (1994)
- 6) J. D. Navratil and Y.-Z. Wei, "Actinide Ion Exchange Technology in the Back End of the Nuclear Fuel Cycle", *Nukleonika*, **46**, 75-80 (2001)
- 7) T.Arai, K. N. Sabharwal, Y.-Z.Wei, M. Kumagai and K. Horiguchi, "Studies on the Adsorption of Uranium and Fission Product Elements from Nitric Acid Medium by Novel Silica-Based Polyvinylpyridine Anion Exchange Resin", *J. Nucl. Sci. Technol.*, (in press)
- 8) Y.-Z. Wei, Q.-M. Feng, T. Arai and M. Kumagai, "Adsorption and Separation Behavior of Cobalt, Nickel and Copper in Nitrite Medium by Anion Exchanger", *Solvent Extr. Ion Exch.*, **20(4)**, (2002) (in press)