

陽イオン交換試験（2）

（核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書）

2003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)
2003

JNC TJ8420 2003-003

2003年2月

陽イオン交換試験（2）

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

倉岡 悅周*、新井 剛*、張 安運*

要 旨

本試験では、Am、Cm や希土類元素の相互分離における陽イオン交換法の適用可能性を検討するため、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 (SiSCR) を合成し、その熱分解特性および希土類元素に対する吸着・溶離・分離特性を調べた。

SiSCR 交換体の合成は、昨年度と基本的に同様な手順で行ったが、スルホン化反応に硫酸の代わりにクロロスルホン酸を使用し、4.0 meq/g-resin の高い交換容量が得られた。DTA-TG 分析により、SiSCR 交換体の熱分解開始温度は約 300°C であり、優れた耐熱性を有することが認められた。SiSCR 交換体による Nd(III)、Eu(III) の吸着は 20 分以内で平衡に到達し、分配係数が 400~500 mL/g であった。SiSCR 交換体を充填したカラムによる分離試験では、DTPA-pH2.0 溶離液の供給によって吸着した各希土類元素は Dy(III) と Er(III)、Lu(III)、Gd(III)、Eu(III)、Sm(III)、Y(III) の順で溶離され、DTPA との錯形成能力と良く一致している。

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 (2)

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

Etsushu Kuraoka*, Tsuyoshi Arai* and Anyun Zhang*

ABSTRACT

In order to study the applicability of the separation of Am, Cm and rare earths from each other by cation exchange technology, a novel silica-based cation exchanger (SiSCR) with sulfonic acid group as exchange site has been synthesized. Its thermo-decomposition property and the performance of adsorption, elution and separation for some rare earths were investigated.

The procedures of SiSCR exchanger synthesis were essentially identical with those of last year except the step of sulfonation reaction, in which chloro-sulfonic acid was used instead of sulfuric acid. This resulted in a relatively high exchange capacity of 4.0 meq/g-resin. DTA-TG analysis showed that the starting temperature of thermo-decomposition of the SiSCR exchanger is around 300 °C, indicating that it has an excellent thermo-resistance. The adsorption of Nd(III) and Eu(III) by the SiSCR exchanger reached equilibrium sates within 20 minutes and the distribution coefficients were about 400-500 mL/g. In the separation experiment using a column packed with SiSCR exchanger, the adsorbed rare earths were eluted from the column by the supply of DTPA-pH2.0 eluent and the elution order is as: Dy(III), Er(III), Lu(III), Gd(III), Eu(III), Sm(III), Y(III), which shows a good agreement with the ability of complex-formation of these elements with DTPA.

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. 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-----	8
3. 2. 1 熱特性等-----	8
3. 2. 2 吸着特性-----	9
3. 2. 3 溶離・分離特性-----	10
4. おわりに-----	24
参考文献-----	25

表 目 次

表 3.1 調製した SiSCR 陽イオン交換体の構造および交換容量-----15

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(SiSCR)の合成手順-----	5
図 3.2 シリカ担持ベースポリマー($\text{SiO}_2\text{-StDVB}$)合成反応の昇温プログラム-----	6
図 3.3 スルホン酸基導入反応器の構成図-----	7
図 3.4 調製した SiSCR 陽イオン交換体の電子顕微鏡写真-----	13
図 3.5 イオン交換容量の測定手順-----	14
図 3.6 調製した SiSCR 陽イオン交換体の DTA-TG 測定結果(in Air)-----	16
図 3.7 調製した SiSCR 陽イオン交換体の DTA-TG 測定結果(in Ar)-----	17
図 3.8 シリカに担持したベースポリマー($\text{SiO}_2\text{-StDVB}$)の DTA-TG 測定結果(in Air)-----	18
図 3.9 調製した SiSCR 陽イオン交換体による Nd(III)と Eu(III)吸着分配係数の pH 依存性-----	19
図 3.10 調製した SiSCR 陽イオン交換体による Nd(III)と Eu(III)吸着分配係数の時間依存性-----	20
図 3.11 SiSCR 陽イオン交換体を充填したカラム(注:右側のカラム)の外観写真-----	21
図 3.12 SiSCR 陽イオン交換体を充填したカラムによる希土類元素の分離試験結果 (DTPA 溶離剤) -----	22
図 3.13 SiSCR 陽イオン交換体を充填したカラムによる希土類元素の分離試験結果 (EDTA 溶離剤) -----	23

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。交換体の担体に無機物であるシリカ (SiO_2) 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、この特性を調べる試験を行った。

2. 試験内容

2. 1 陽イオン交換体の調製

粒径 $40\sim60 \mu\text{m}$ 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 熱特性等

調製した陽イオン交換体の熱分解挙動を示差熱分析(DTA)および熱重量(TG)分析により調べた。

2. 2. 2 吸着特性

Nd(III)の吸着分配係数を測定した。pH 依存性を調べた。

2. 2. 3 溶離・分離特性

SETFICS 法の製品溶液組成を想定した希土類元素を含む溶液を供給液として用い、DTPA 溶液による溶離特性を調べた。希土類元素の溶離曲線を求めた。

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

シリカ担持型陽イオン交換体（SiSCR）の合成に用いた試料及び試薬を以下に示す。なお、試薬量は 500mL の SiSCR を合成するのに使用した量である。

- ・特製の多孔性シリカ担体粒子 (SiO_2) : 粒径約 $40\sim60 \mu\text{m}$ 、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 $>99.0\%$ ）: 48.7g
- ・特製 m/p-ジビニルベンゼン（架橋剤、純度 $>95.0\%$ ）: 8.9g
- ・安息香酸メチル（溶媒）: 54.0g
- ・フタル酸ジオクチル（希釀剤）: 72.2g
- ・ α, α' -アゾイソブチロニトリル（AIBN、触媒）: 0.86g
- ・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）: 0.57g
- ・クロロスルホン酸（スルホン化剤）: 98.1g
- ・テトラクロロエチレン（膨潤剤）: 725.7g
- ・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（SiSCR）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°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 $37\sim74 \mu\text{m}$ 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、希釀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釀溶媒（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%）の仕込み量を算出した。これらの試薬原料を混合し、均一な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°Cまでに加熱して重合を行った。加熱重合の温度プログラムを図 3.2 に示す。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て、余剰の溶媒や副生成物を除去した。続いて 60°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、 $\text{SiO}_2\text{-SDB}$ と略記）が得られた。

(4) 官能基導入

図 3.3 にスルホン酸基導入反応器の構成図を示す。所定量の乾燥した $\text{SiO}_2\text{-STDVB}$ 粒子をセパラブルフラスコ反応器に入れ、不活性雰囲気に置換した後、膨潤溶媒として所定量のテトラクロロエチレン（1g の $\text{SiO}_2\text{-STDVB}$ に対し 3g）を加えて、40°C

で 2 時間攪拌して SiO_2 -STDVB の膨潤処理を行った。この工程において STDVB を十分に膨潤させることで、スルホン基を導入しやすくなる。

2 時間保持後、セパラブルフラスコの上部に設置した滴下ロートよりクロロスルホン酸を所定量導入した。この時、急激な発熱反応があるため一定速度で注入することが必要である。クロロスルホン酸注入後、90°Cにて約 6 時間攪拌を行いながら反応を進行させ続けた。

スルホン化反応終了後、セパラブルフラスコ内の合成物および溶媒をガラスフィルター上に全量移し、湯洗→アセトン洗を繰り返し行うことでイオン交換体内に介在する不純物の除去を行った。得られた SiSCR の外観は、褐色を呈していることが観察された。また、昨年度観察されたようなイオン交換体の不均一性（色が部位によって斑）は観測されず、比較的均一な SiSCR を得ることができた。

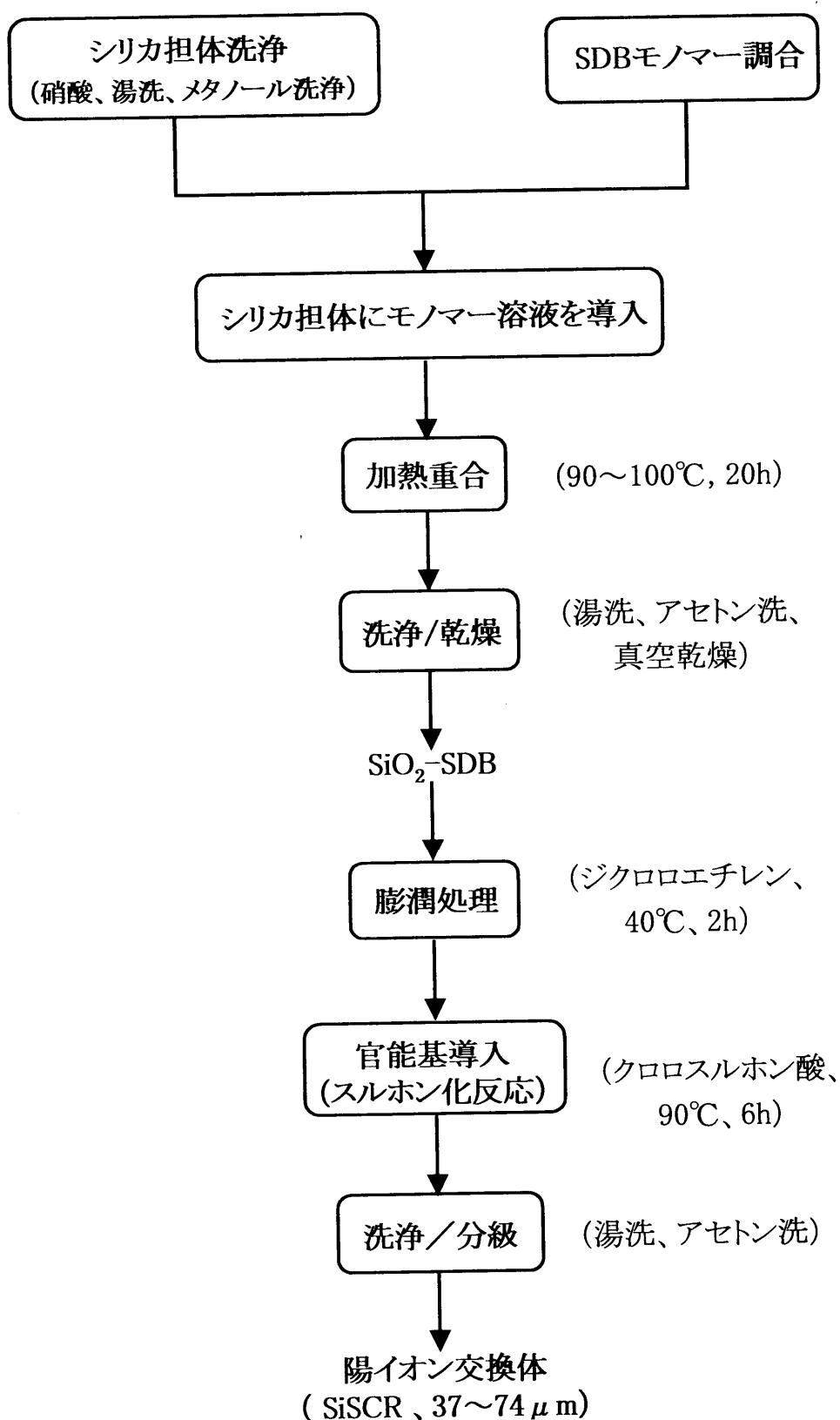


図 3.1 シリカ担持型スルホン酸基陽イオン交換体 (SiSCR) の合成手順

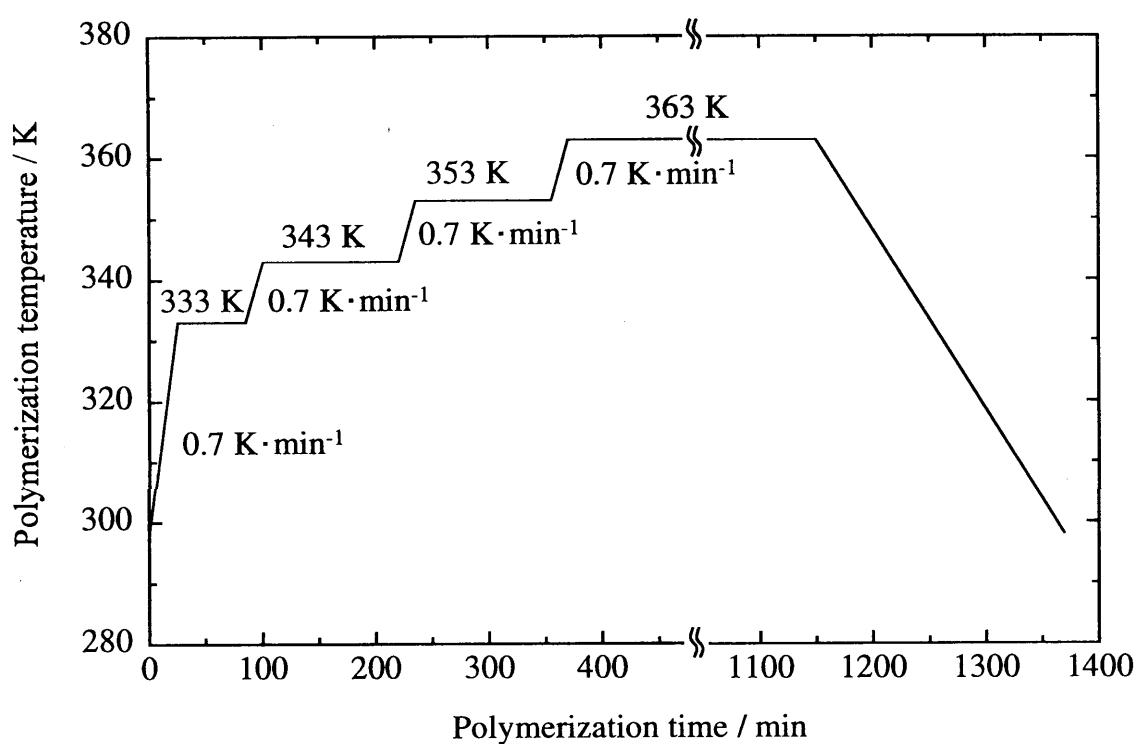


図 3.2 シリカ担持ベースポリマー (SiO₂-StDVB) 合成反応の昇温プログラム

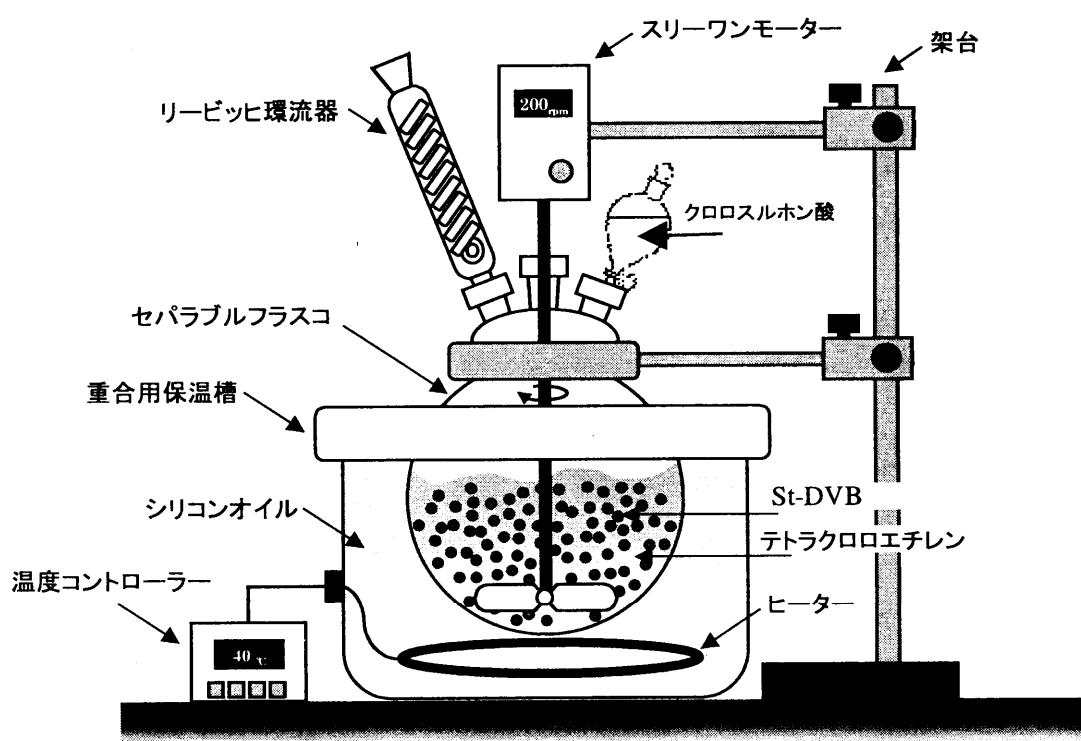


図 3.3 スルホン酸基導入反応器の構成図

3. 2 性能評価

3. 2. 1 热特性等

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、走査型電子顕微鏡による形状観察、イオン交換容量測定および示差熱 (DTA) - 热重量 (TG) 分析を行った。

今回調製した SiSCR の外観写真を図 3.4 に示す。外観写真より、SiSCR は均一な粒径を呈しており、その表面には多孔性 SiO_2 担体に由来する孔も観察された。

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 3.5 に示す。本法は、所定量の陽イオン交換体に 2 mol·dm⁻³ の塩酸水溶液を通液することで官能基に H⁺を吸着させた後、5 %-NaCl 溶液を通液させてイオン交換体の吸着した H⁺を脱着させ、捕集した脱着溶液を中和滴定法で H⁺量を測定し、陽イオン交換容量を算出した。表 3.1 にイオン交換容量の測定結果を示す。今回合成した SiSCR の交換容量は 4.0 meq/g-resin であり、昨年度に合成した SiSCR の 3.6 meq/g-resin に比べて 10 %程度増加したことが分かる⁵⁾。合成工程での主な相違点は、昨年度ではスルホン化反応に濃硫酸を用いたが、本年度ではクロロスルホン酸を用いた。このことから、スルホン化反応には、濃硫酸よりクロロスルホン酸を使用した方が交換容量の向上に寄与したと考えられる。

次に、SiSCR の示差熱 - 热重量測定を行い熱分解特性およびイオン交換樹脂の添着率を評価した。図 3.6 (空気雰囲気) と図 3.7 (アルゴンガス雰囲気) に SiSCR の DTA-TG 測定結果を示す。また、図 3.8 に SiO_2 に添着したベースポリマー ($\text{SiO}_2\text{-StDVB}$) の DTA-TG 測定結果を示す。図 3.6 と図 3.7 より、約 60~70°C に重量減少を伴う吸熱ピークが見られ、これは SiSCR に結合した水分の蒸発によるものと考えられる。約 300°C から重量減少を伴う発熱ピークが現れ、これはスルホン基の熱分解に由来するものと推察される。その後、400~500°Cにおいて温度上昇とともに大きな発熱ピークを伴う顕著な重量減少が観測され、約 500°C で重量減少が完了し重量が

一定値を示している。これはベースポリマーの熱分解によるものである。なお、図 3.6 と図 3.7 の TG 測定結果から、SiSCR 中のイオン交換樹脂（ベースポリマーと官能基）の添着率は約 30wt%程度（残り約 70%は SiO₂ 担体）と見積もられる。なお、図 3.8 に示されたように、ベースポリマーの添着率は約 21～22wt%である（官能基導入前の重量含有率）。

3. 2. 2 吸着特性

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、硝酸酸性溶液における Nd(III) と Eu(III) の吸着性を調べた。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。なお、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。

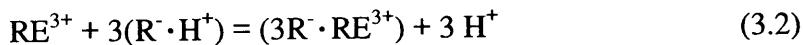
吸着分配係数はバッチ式吸着試験により測定した。吸着試験前に約 1 g（乾燥重量）の SiSCR 交換体試料を所定 pH 値の硝酸酸性溶液中に約 2 時間浸漬してコンデンショニングを行った。ガラスフィルター上で吸引濾過により脱水した後、交換体をネジ付き共栓三角フラスコ（容量 50ml）に入れ、Nd(III) と Eu(III) をそれぞれ 10 mmol·dm⁻³ 含む所定 pH 値の硝酸酸性溶液 20ml を加えて、25°C に調節した恒温振蕩水槽中に設置し 120spm の速度で所定時間振蕩させた。吸着後、ガラスフィルター上で吸引濾過により固液分離し、ICP-AES 分析法により金属濃度を測定した。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°C 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 3.9 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 約 1.3 で最大吸着を示し、そのときの Nd(III)分配係数は約 390 で、Eu(III) 分配係数は約 480 程度であった。吸着前の試料溶液をそれぞれ 1.04、2.04、3.04、4.03、5.03 に調整したが、SiSCR は強酸性交換体であるため、吸着後溶液の pH が大きく酸性側にシフトしたことが認められた。陽イオン交換体による三価希土類イオン(RE^{3+})の吸着反応は次式で示される。



次に、SiSCR 陽イオン交換体を用いて、温度 25°C 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。試料溶液として 10mM の Nd(III) 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。交換体と試料溶液を入れた三角フラスコを 25°C 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 3.10 に SiSCR 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 20min 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。今回調製した SiSCR 交換体は昨年度調製したものと同様に、市販 IR-120B 陽イオン交換体に比べて吸着速度が顕著に向上了していることが分かる⁵⁾。

3. 2. 3 溶離・分離特性

SETFICS 法で得られる製品溶液は主として Am(III)、Cm(III) といったマイナーアクチニド元素および Eu(III)～Lu(III) といった三価重希土類元素を含む pH2～3 程度の硝酸酸性溶液である⁶⁾。本試験では、このような製品溶液の組成を想定した希土類元素を含む硝酸酸性溶液を供給液として用い、DTPA 等の錯化剤溶液を溶離剤として使用し、カラム試験法による溶離・分離特性を調べた。試料溶液として、Y(III)、Sm(III)、Eu(III)、Gd(III)、Dy(III)、Er(III)、Lu(III) をそれぞれ約 10mM 含む pH2.5 の硝

酸酸性溶液を調製した。本実験に用いたカラム試験装置は $\phi 10\text{mm}$ (内径) $\times h500\text{mm}$ (高さ) のパイレックスガラス製カラム (耐圧値 30kg/cm^2) 、恒温水循環系、定量送液ポンプ、圧力リミッター、オートフラクションコレクター等により構成されている。カラムへのイオン交換体充填は、スラリー状の交換体をカラムの上方から徐々に注入し、 N_2 ガスにより約 $2\sim 3\text{kg/cm}^2$ の圧力にて加圧充填した。充填床の高さは 476mm で、充填体積 (bed volume) は約 37.4cm^3 であった。図 3.11 に SiSICR 交換体を充填したカラム装置の写真を示す (注: 写真中の右側のカラム)。

吸着・溶離試験は次の手順により行った。40mL の試料溶液を流速 1mL/min でカラムの上方より供給し、続いて 40mL の pH2.5 の硝酸酸性溶液を洗浄液として同様な流速で流し、交換体の隙間やカラム内壁に付着した試料溶液の洗浄を行った。次いで、吸着した各希土類元素を選択的に溶離回収するために、DTPA(Diethylenetriaminepentaacetic Acid)-pH2.0 溶液 (400mL) を溶離剤として同様な流速で通液した。カラムからの流出液をオートフラクションコレクターを用いて 10mL 毎に捕集し、各フラクション溶液中の金属イオン濃度を ICP-AES 発光分析法により定量分析した。なお、溶離剤として DTPA-pH2.0 溶液に代わって、EDTA(Ethylenediaminetetraacetic Acid)-pH11 溶液を用いた吸着・溶離試験も行った。

図 3.12 に DTPA を溶離剤として用いた上述カラム分離試験で得られた各希土類イオンの溶離曲線を示す。同図より、供給試料溶液中の各希土類元素の全量が交換体に吸着され、その後 DTPA-pH2.0 溶離液の供給によって Dy(III) と Er(III)、Lu(III)、Gd(III)、Eu(III)、Sm(III)、Y(III) の順序で順次溶離された。基本的に元素番号が大きいもの程、先に溶離されることが認められた。この溶出順序は DTPA との錯形成能力によるもので、錯体安定度定数の大きさの順序と良く一致していることが認められた⁷⁾⁸⁾。なお、Am(III) および Cm(III) と DTPA との錯形成能力はいずれのランタニド元素よりも強いことが報告されており⁸⁾、従って Am(III) や Cm(III) が存在する場合、Cm(III)、Am(III)、そして上記希土類元素の順番で溶離されることが予測される。ただし、これらのマイナーアクチニド (MA) 元素と希土類元素、特に DTPA との錯形成能力が MA と比較的近い Tb~Lu の重希土類元素との分離性能を具体的に調べる

必要がある。本試験における各元素の回収率（カラムに供給した試料溶液中の元素量に対するカラムからの捕集液中の元素全量の比率）はそれぞれ Dy(III)100.3%、Er(III)101.6%、Lu(III)98.0%、Gd(III)101.1%、Eu(III)99.5%、Sm(III)98.7%、Y(III)99.1%であった。

図 3.13 に EDTA を溶離剤として用いた上述カラム分離試験で得られた各希土類イオンの溶離曲線を示す。同図より、供給試料溶液中の各希土類元素は全量交換体に吸着され、その後 EDTA-pH11.0 溶離液の供給によって Lu(III)、Er(III)、Dy(III)、Y(III)、Gd(III)、Eu(III)、Sm(III)の順序で順次溶離された。これは元素番号の大きい順 (Y(III)の除いて) に順次溶離され、これらの元素と EDTA との錯体の安定度定数とよく一致していることが認められた⁹⁾。一方、図 3.12 に示した DTPA による各希土類元素の分離性能に比べ、EDTA による分離性能が悪く、効果的な相互分離が認められなかった。なお、Am(III)や Cm(III)の EDTA 錯体の安定度定数は Dy(III)の場合と接近していることが報告され^{9) 10)}、従って Am(III)や Cm(III)と希土類元素との分離も困難であると予測される。本試験における各元素の回収率はそれぞれ Dy(III)101.1%、Er(III)100.2%、Lu(III)99.3%、Gd(III)99.9%、Eu(III)99.6%、Sm(III)100.5%、Y(III)98.8%であった。今回の試験では、H⁺型の EDTA を使用しており、これは酸性溶液での溶解度が小さいため、アルカリ性の条件で溶離試験を行った。これは各希土類イオンの急激な溶離並びに不十分な分離の原因であると考えられる。今後、さらに分離性能を改善するための溶離剤や溶離条件の検討を行う必要がある。



図 3.4 調製した SiSCR 陽イオン交換体の電子顕微鏡写真

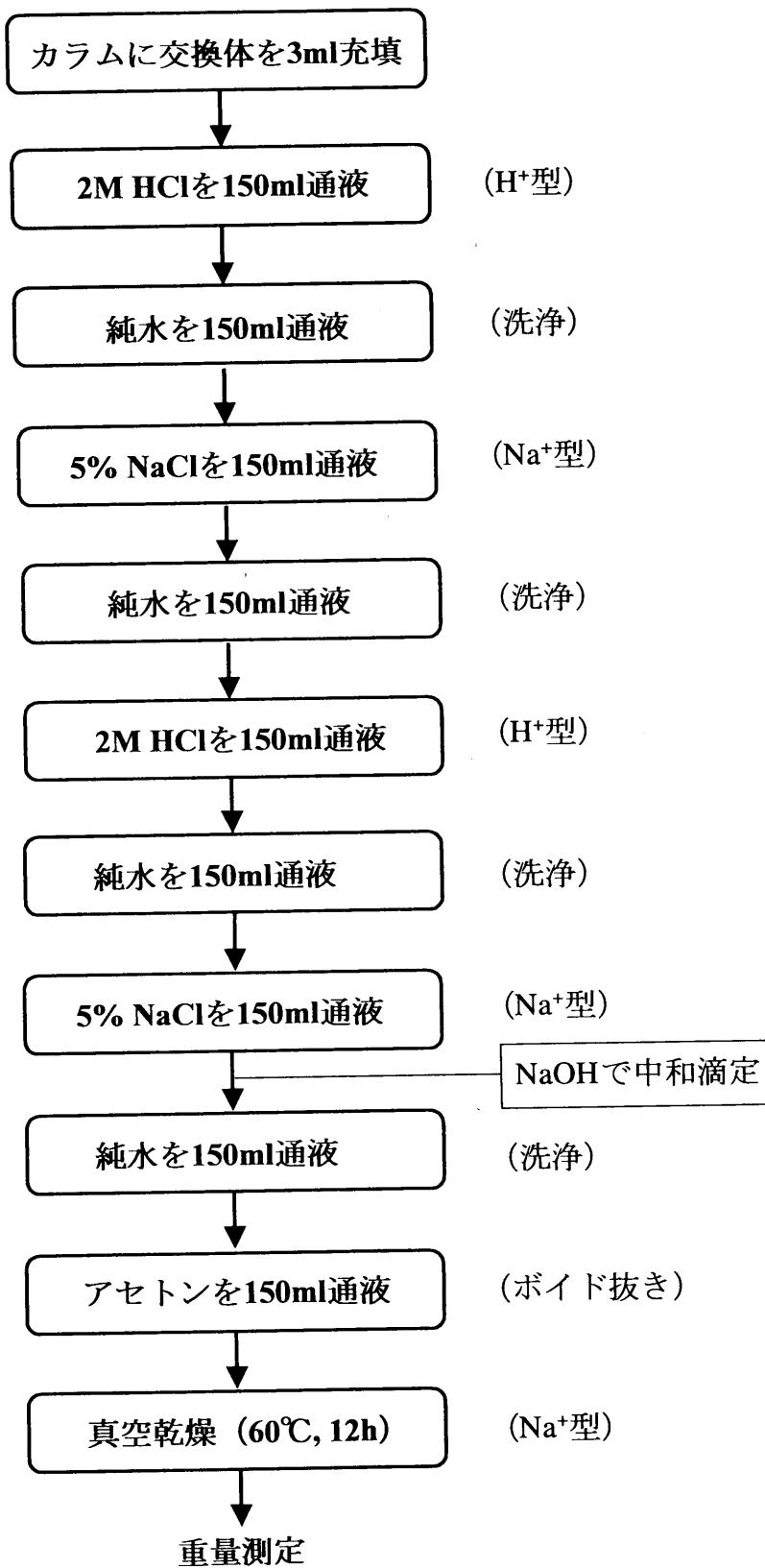
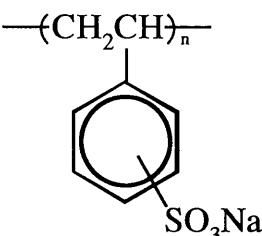
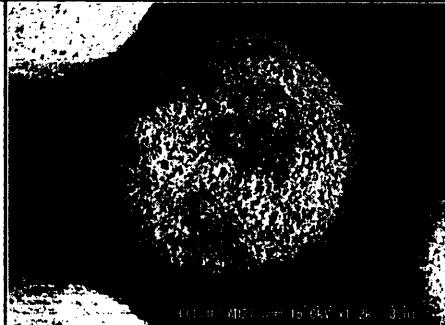


図 3.5 イオン交換容量の測定手順

表 3.1 調製した SiSCR 陽イオン交換体の構造および交換容量

Functional group	SEM photograph	Bead diameter (μ m)	Total capacity (meq/g-Resin)
$-(CH_2CH)_n-$ 		37~74	4.0

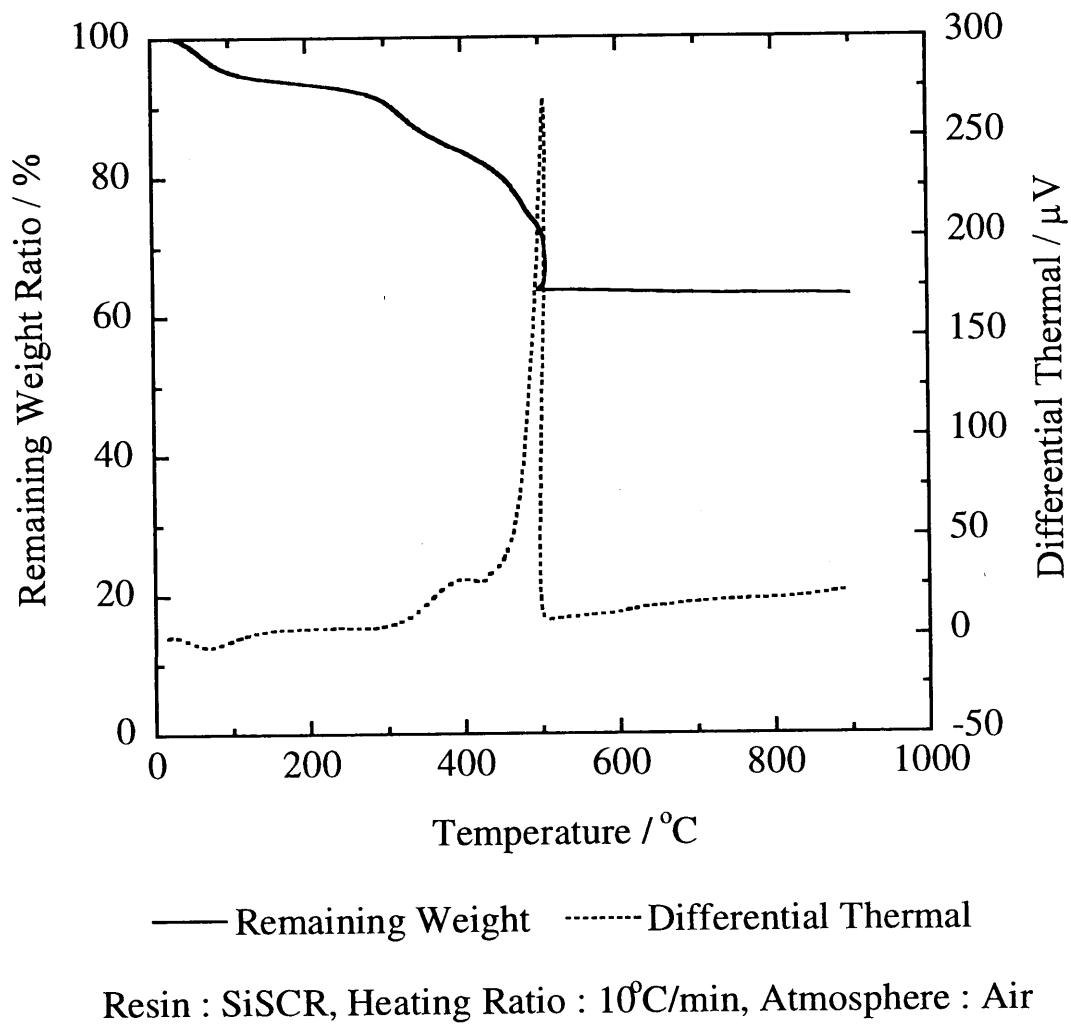


図 3.6 調製した SiSCR 陽イオン交換体の DTA-TG 測定結果 (in Air)

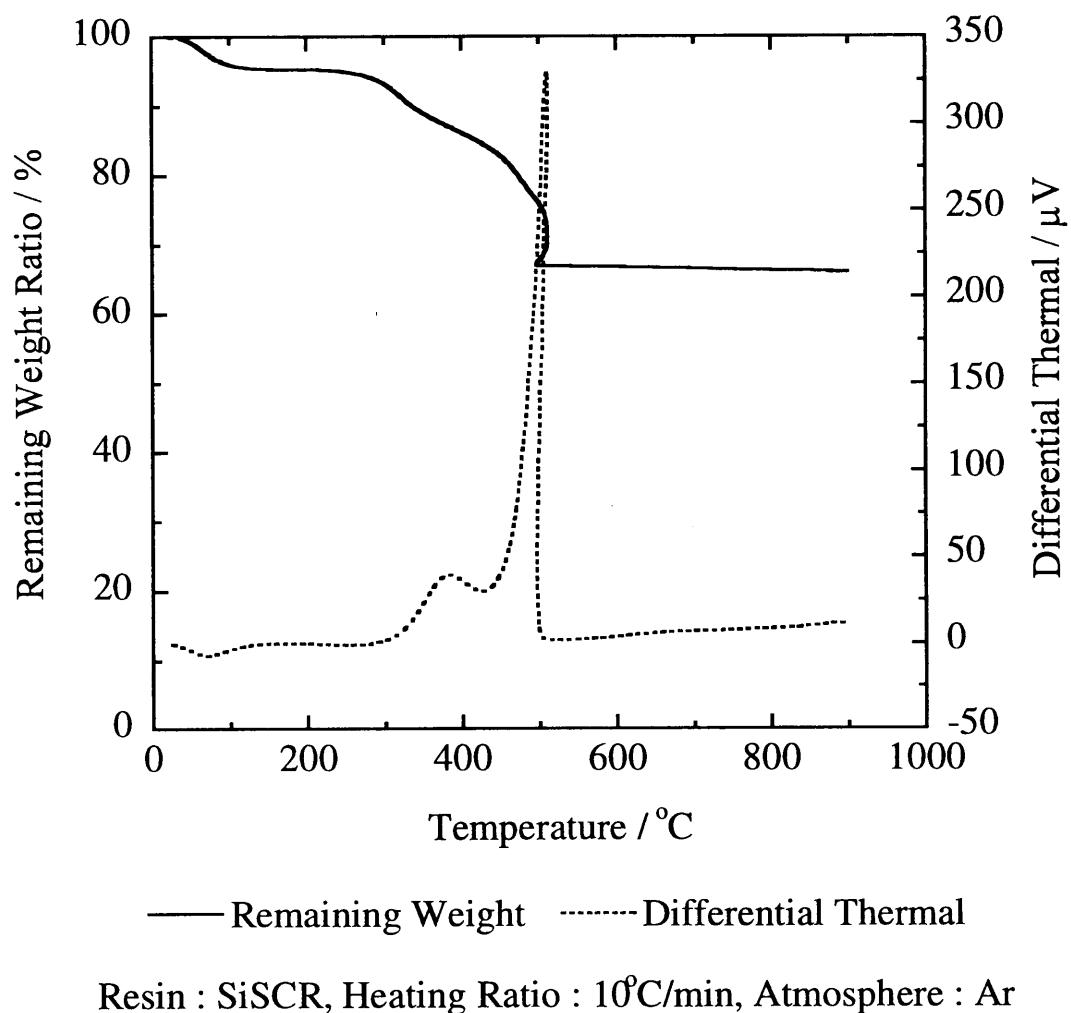


図 3.7 調製した SiSCR 陽イオン交換体の DTA-TG 測定結果 (in Ar)

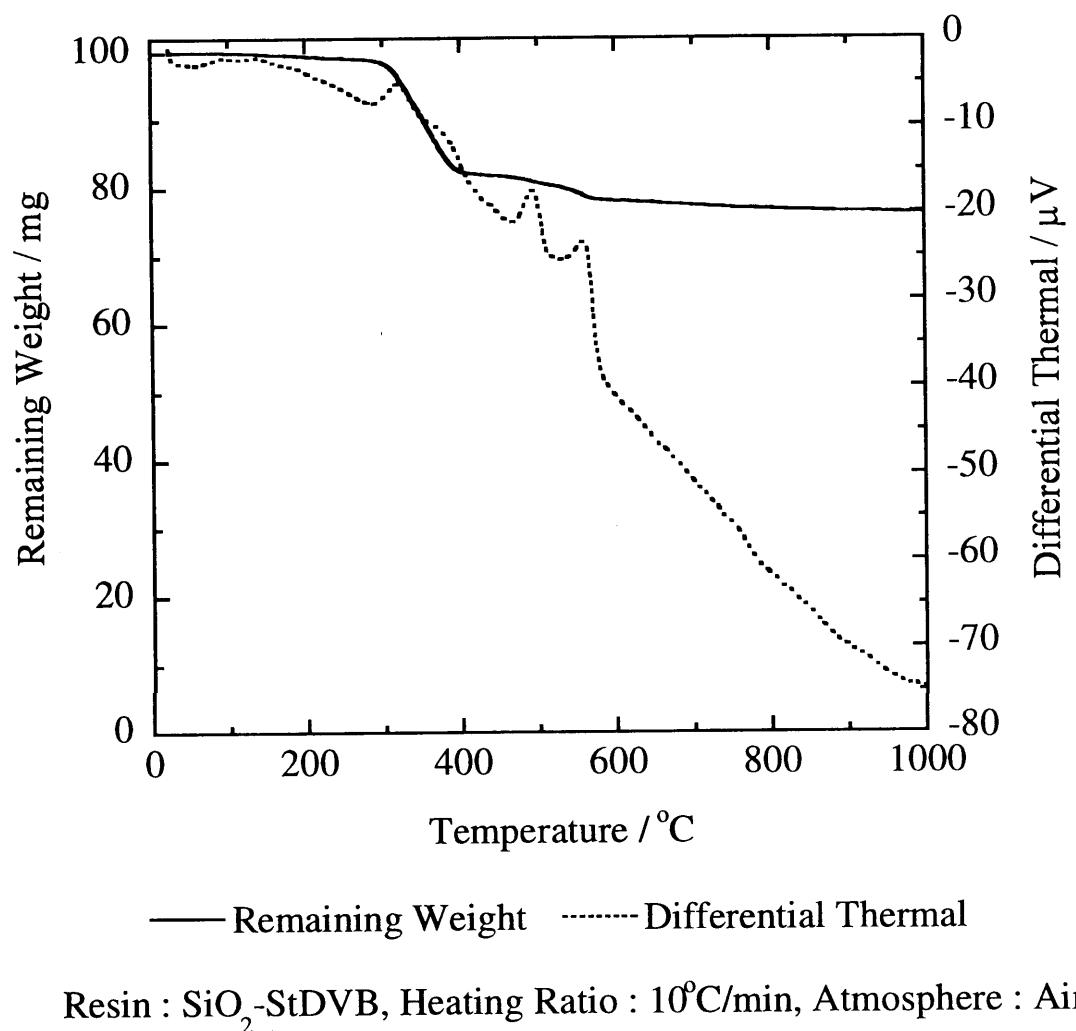
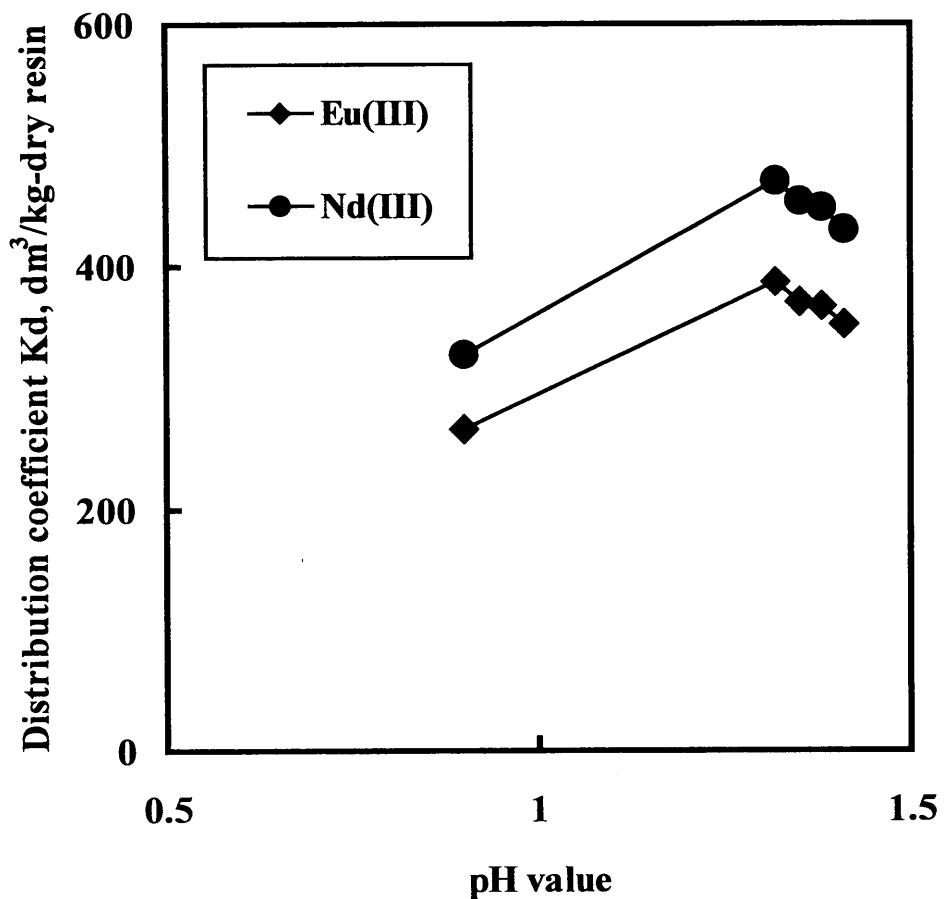
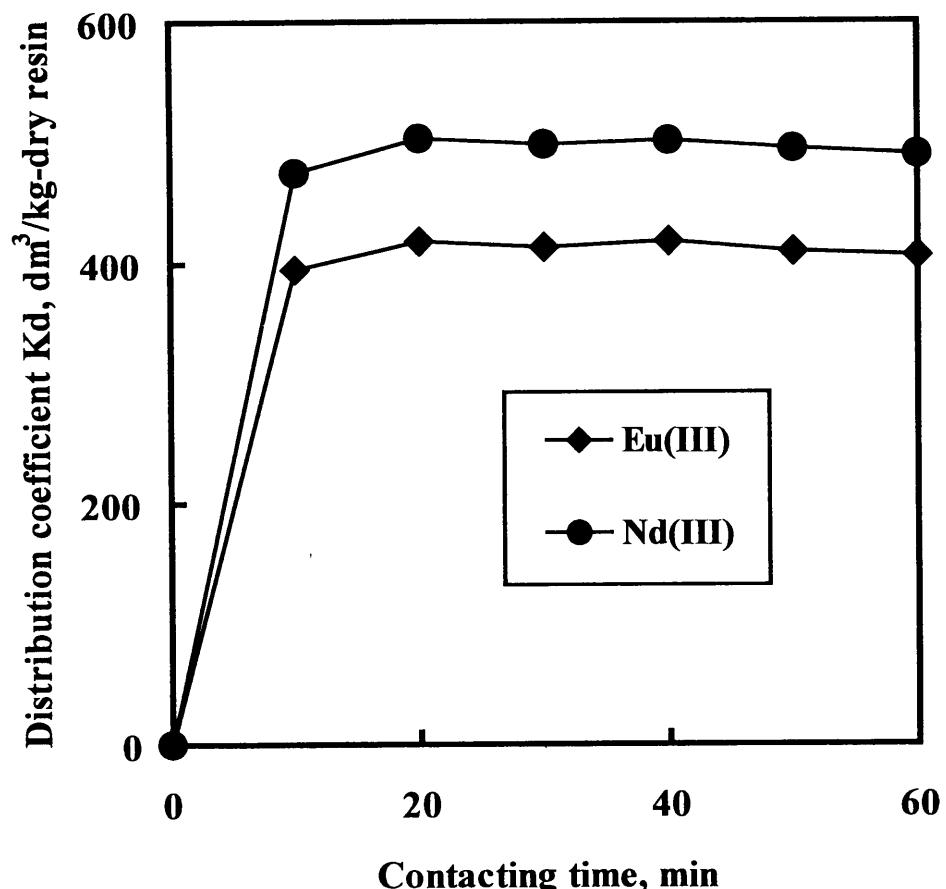


図 3.8 シリカに担持したベースポリマー (SiO_2 -StDVB) の
DTA-TG 測定結果 (in Air)



Phase ratio: 0.8g/20ml; [Nd(III)], [Eu(III)] = 10 mmol/dm³;
Contacting time: 120min; Shaking speed: 120rpm; Temp. = 25°C

図 3.9 調製した SiSCR 陽イオン交換体による Nd(III) と Eu(III)
吸着分配係数の pH 依存性



Phase ratio: 0.8g/20ml; [Nd(III)], [Eu(III)] = 10 mmol/dm³;
pH(before) = 3.04; Shaking speed: 120rpm; Temp. = 25°C

図 3.10 調製した SiSCR 陽イオン交換体による Nd(III) と Eu(III)
吸着分配係数の時間依存性

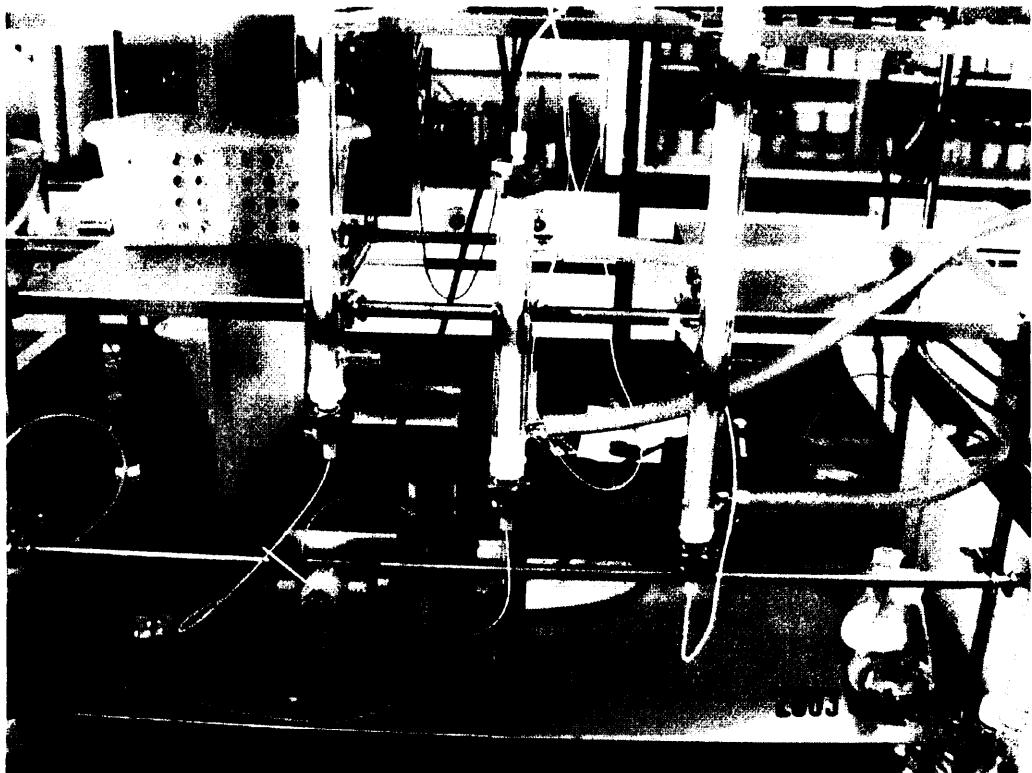
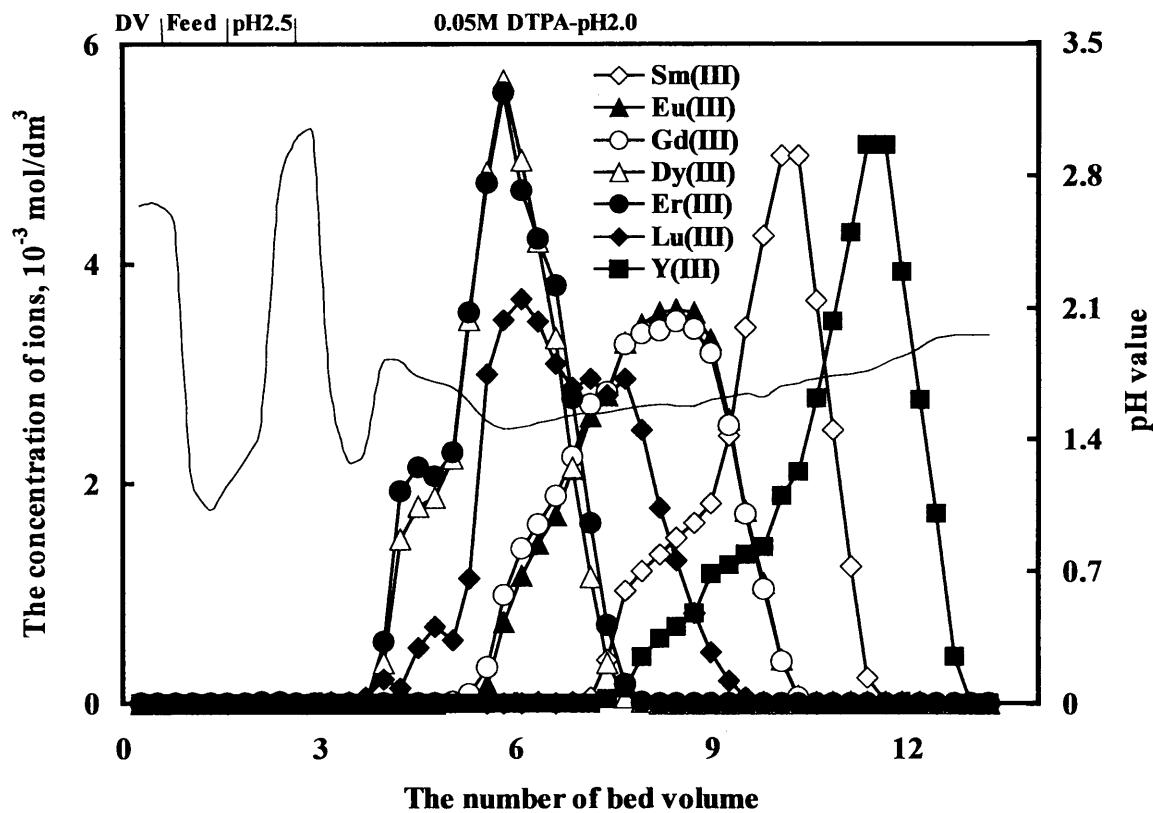
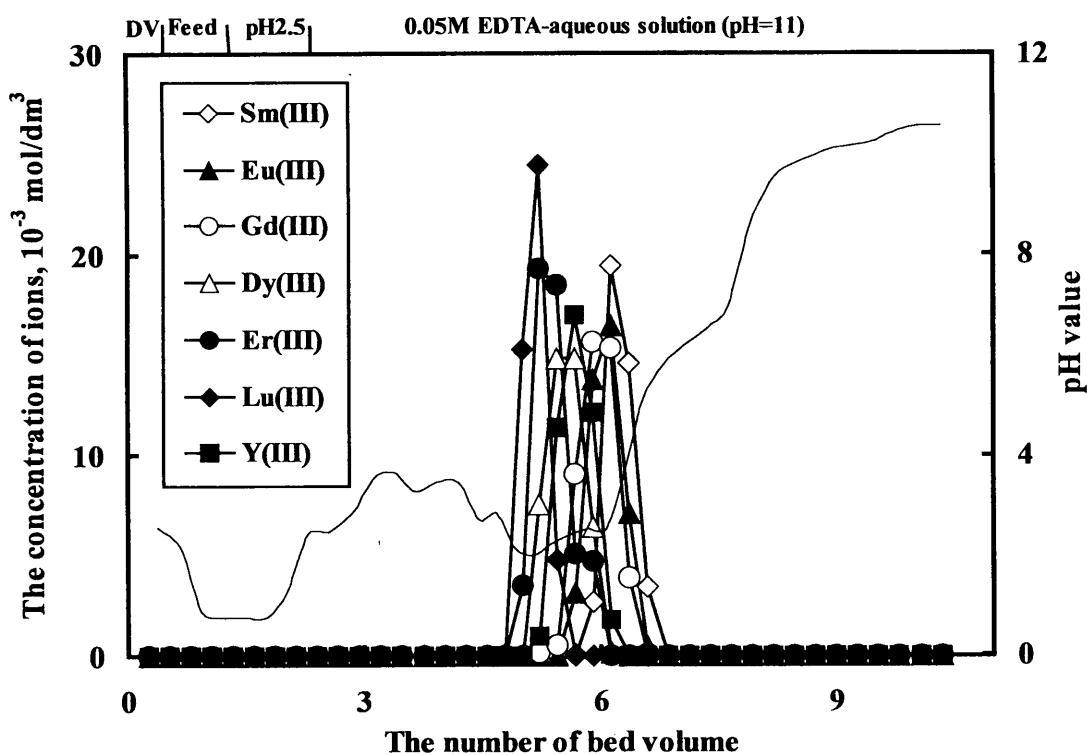


図 3.11 SiSCR 陽イオン交換体を充填したカラム（注：右側のカラム）の外観写真



Column: $\phi 10\text{mm} \times h500\text{mm}$; **Feed acidity:** pH2.5;
RE(III) Conc. : 10 mmol/dm 3 ;
Eluent: 0.05 mol/dm 3 DTPA-pH 2.0
Flow rate: 1.0 cm 3 /min; **Height of resin:** 476mm; **Temp:** 25°C

図 3.12 SiSCR 陽イオン交換体を充填したカラムによる希土類元素の分離試験結果 (DTPA 溶離剤)



Column: $\phi 10\text{mm} \times h500\text{mm}$; Feed acidity: pH2.5;
RE(III) Conc. : 10 mmol/dm 3 ;
Eluent: 0.05 mol/dm 3 DTPA-pH 11.0
Flow rate: 1.0 cm 3 /min; Height of resin: 476mm; Temp: 25°C

図 3.13 SiSCR 陽イオン交換体を充填したカラムによる希土類元素の分離試験結果 (EDTA 溶離剤)

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 (SiSCR) を合成し、その熱分解特性および希土類元素に対する吸着、溶離・分離特性を調べ、次のような結果が得られた。

- (1) 粒径約 $50\text{ }\mu\text{m}$ 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。今回はスルホン化反応にクロロスルホン酸を使用したことで、 4.0 meq/g-resin の高い交換容量が得られた。
- (2) 示差熱-熱重量分析により、SiSCR は約 300°C から重量減少を伴う発熱ピークが現れ、スルホン基の熱分解によるものと推察される。なお、 $400\sim500^\circ\text{C}$ に大きな発熱ピークを伴う顕著な重量減少はベースポリマーの熱分解によるものである。
- (3) 合成した SiSCR 交換体による Nd(III) と Eu(III) の吸着分配係数が $400\sim500\text{ dm}^3/\text{kg-resin}$ であり、バッチ吸着試験では 20 分以内で吸着平衡に到達し、速い吸着速度を示した。
- (4) SiSCR 交換体充填カラムによる希土類を含む硝酸酸性溶液の分離試験では、DTPA-pH2.0 溶離液の供給によって吸着した各希土類元素は Dy(III) と Er(III)、Lu(III)、Gd(III)、Eu(III)、Sm(III)、Y(III) の順で溶離され、DTPA との錯体の安定度定数の順序と良く一致している。なお、Am(III) や Cm(III) が各希土類よりも先に溶離されると予測されるが、DTPA との錯形成能力が接近している重希土類元素との分離性能を調べる必要がある。

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*, Vol. 18, p. 835-840 (1985)
- 2) F. Helfferich : *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, p. 29 (1962)
- 3) 新井 剛, 武田邦彦, 韋 悅周, 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, Vol. 6, p. 90-107 (1995)
- 4) 三菱化学(株) : イオン交換樹脂・合成吸着剤マニアル (I) 基礎編, p. 142 (1995)
- 5) 倉岡悦周, 新井 剛 : “陽イオン交換試験”, JNC TJ8420 2002-003 (2002)
- 6) 渡部雅之, 紙谷正仁, 駒 義和, 田中 博 : “Am、Cm回収システムの検討, 平成11年度報告”, JNC TN9400 2000-084 (2000)
- 7) T. Moeller and L. C. Thompson : “Observations on the Rare Earths-LXXV, the stability of diethylenetriaminepentaacetic acid chelates”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 24, p. 499-510 (1962)
- 8) R. D. Baybarz : “Dissociation Constants of the Transplutonium Element Chelates of Diethylenetriaminepentaacetic Acid (DTPA) and the Application of DTPA Chelates to Solvent Extraction Separations of Transplutonium Elements from the Lanthanide Elements”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 27, p. 1831-1839 (1965)
- 9) N. E. Topp (塩川二郎, 足立吟也訳) : 希土類元素の化学, 化学同人, p. 46-49, (1980)
- 10) J.J. Katz, G.T. Seaborg and L.R. Morss Eds : *The Chemistry of the Actinide Elements* (2nd Ed.), Chapman and Hall, London, Vol. 2, p. 1513 (1986)