

陽イオン交換試験（3）

(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

陽イオン交換試験(3)
(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

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用い、カラム法による模擬 Am-Cm 含有廃液中の希土類元素の分離特性を検討した。陽イオン交換体カラムに吸着した希土類元素は、NTA 溶液を溶離液として使用した場合、錯形成能の違いからランタニド元素は原子番号の大きい元素から順に溶離され、Y は Tb と Gd の間に溶離された。

DTPA を含む硝酸溶液から陽イオン交換体に希土類元素を吸着させた場合、水相の pH が高くなるに従い DTPA との錯形成が進むことで吸着分配係数が低下した。一方、Zr と Pd の吸着分配係数は pH に依存せず、ほぼ一定の値を示した。また、Zr は DTPA が共存すると硝酸酸性溶液では沈殿することが確認された。

温度を高くすることで DTPA が含まれる溶液であっても、希土類元素の吸着分配係数が増加することが明かとなった。他方、Zr や Pd の吸着分配係数は温度によってほとんど変化しないことから、温度を上げることで希土類元素と他の FP 元素との分離が容易になるものと考えられる。

DTPA を含む模擬溶液を陽イオン交換体カラムに通液することで、希土類元素と他の FP 元素が容易に分離された。また、吸着された希土類元素も pH を適当に調整した NTA 溶液を送液することで溶離回収された。従って、本陽イオン交換体を用いた分離法が、DTPA を含む溶液に対しても適用可能であることが示された。

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

* 財団法人 産業創造研究所

Experimental Study on a Novel Cation Exchanger (3)
(Document Prepared by Other Organization, Based on the Contract)

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

Abstract

The separation behavior of rare earths (RE) in simulated high-level liquid waste was examined by using a cation exchanger, which is synthesized by embedding a macroreticular resin containing sulfonic acid group as exchanger site in porous silica particles of 50 μm in diameter. RE adsorbed onto the resin were eluted by nitrilotriacetic acid (NTA) solution. RE were eluted in the order of atomic number due to the difference of complex formation constant with NTA.

Adsorption behavior of RE onto cation exchanger from nitric acid solution containing diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) was examined. Distribution coefficient (K_d) of RE decreased with increasing pH value of aqueous phase since DTPA is liable to complex with RE in dilute acid solution. On the other hand, K_d of Zr(IV) and Pd(II) was independent with pH value. It was observed that Zr(IV) was precipitated in nitric acid solution by addition of DTPA.

K_d of RE from DTPA solution increased with increase in temperature, while K_d of Zr(IV) and Pd(II) were unaltered. Thus, it's appropriate to increase temperature for the separation of RE from other fission products (FP).

The separation behavior of RE and FP in simulated high-level liquid waste containing DTPA was examined by using a cation exchanger column. RE were adsorbed onto the cation exchanger column and were completely separated from other FP. Adsorbed RE were eluted by NTA solution adjusted at appropriate pH. As a result, column separation method using cation exchanger resin is applicable to separation of RE from DTPA 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. 陽イオン交換体の合成..... | 2 |
| 2.1. 試料及び試薬..... | 2 |
| 2.2. 合成方法..... | 2 |
| 3. 模擬 Am-Cm 溶液の分離試験 | 5 |
| 3.1. 実験..... | 5 |
| 3.2. 結果と考察..... | 5 |
| 4. DTPA を含む模擬溶液の分離試験..... | 10 |
| 4.1. 実験..... | 10 |
| 4.1.1. 吸着バッチ試験 | 10 |
| 4.1.2. カラム試験 | 10 |
| 4.2. 結果と考察..... | 10 |
| 4.2.1. 吸着バッチ試験 | 10 |
| 4.2.2. カラム試験 | 11 |
| 5. おわりに | 17 |
| 参考文献..... | 18 |

表 目 次

| | | |
|-------|-------------------------|---|
| 表 2.1 | 陽イオン交換体の合成に使用した試薬 | 2 |
| 表 3.1 | 供給液及び溶離液の組成 | 7 |

目 次

| | | |
|-------|---|----|
| 図 2.1 | シリカ担持型スルホン酸基陽イオン交換体の合成手順..... | 4 |
| 図 3.1 | ニトリロ三酢酸 | 7 |
| 図 3.2 | NTA の解離率 | 7 |
| 図 3.3 | 溶出液中に発生した析出物 | 8 |
| 図 3.4 | 予備試験での流出液の pH(1)..... | 8 |
| 図 3.5 | 予備試験での流出液の pH(2)..... | 9 |
| 図 3.6 | NTA による陽イオン交換体カラムからの希土類元素の溶離..... | 9 |
| 図 4.1 | DTPA を含む硝酸溶液からの希土類元素の吸着挙動 | 13 |
| 図 4.2 | DTPA を含む硝酸溶液からの Pd(II)および Zr(IV)の吸着挙動 | 13 |
| 図 4.3 | DTPA を含む硝酸溶液からの希土類元素の吸着挙動 | 14 |
| 図 4.4 | DTPA を含む硝酸溶液からの Pd(II)および Zr(IV)の吸着挙動 | 14 |
| 図 4.5 | Zr と DTPA の沈殿 | 15 |
| 図 4.6 | 沈殿をろ過した模擬試験液 | 15 |
| 図 4.7 | DTPA を含む RE 溶液の NTA による溶離(1)..... | 16 |
| 図 4.8 | DTPA を含む RE 溶液の NTA による溶離(2)..... | 16 |

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方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である。交換体の担体に無機物であるシリカ(SiO₂)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、分析等への応用も期待できる。

これまでに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)の合成方法を確立した⁴⁾。この SiSCR 交換体の交換容量は 4.0 meq/g-resin で、代表的な市販の陽イオン交換樹脂に比べ吸着速度が速く、充填カラムにおける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。また、SiSCR 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カラムに吸着された希土類元素が DTPA 溶液により、Dy(III)と Er(III)、Lu(III)、Gd(III)、Eu(III)、Sm(III)、Y(III)の順に溶離され、DTPA との錯体の安定度定数の順序とよく一致した。

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用い、カラム法による模擬 Am-Cm 含有廃液中の希土類元素の分離特性を調べるため次の試験を行った。

(1)陽イオン交換体の合成

粒径 40~60 μm の多孔質シリカ担持型スルホン酸基陽イオン交換体 (以下、SiSCR という) を合成した。

(2)模擬 Am-Cm 溶液の分離試験

模擬 Am-Cm 含有溶液を調製し、希土類元素の溶離曲線を求めた。模擬溶液として、Y(III)(Cm(III)の模擬)、Sm(III)、Eu(III)(Am(III)の模擬)、Gd(III)、Tb(III)、Dy(III)を含む硝酸酸性溶液を調製した。試料溶液を SiSCR 交換体を充填したカラム(内径 10 mm×長さ 500 mm)に供給し、金属を吸着させた。NTA(nitritotriacetic acid、ニトリロ三酢酸)を溶離剤として、希土類元素を溶離させ、カラムは 60°C に保持した。

(3)DTPA を含む模擬溶液の分離試験

処理液が DTPA(diethylenetriaminepentaacetic acid、ジエチレントリアミン五酢酸)を含む場合を想定した分離試験を行った。SiSCR 交換体による 0.05 M DTPA 硝酸酸性溶液中の Y(III)、Eu(III)、Zr(IV)、Pd(II)の吸着分配係数を測定し、25 及び 60°C における pH 依存性を調べた。

分配係数の測定結果から希土類元素を吸着する pH を求め、カラムによる試験を行った。DTPA を含む模擬溶液として、Y(III)、Sm(III)、Eu(III)、Gd(III)、Tb(III)、Dy(III)、Pd(II)、Zr(IV)、Mo(VI)を含む 0.05 M DTPA-pH 約 1~3 の硝酸酸性溶液(試料溶液)を調製した。試料溶液を SiSCR 交換体充填カラム(内径 10 mm×長さ 500 mm、60°C に保持)に供給し、NTA 水溶液を溶離剤として溶離特性を調べ、各元素イオンの溶離曲線を求めた。

2. 陽イオン交換体の合成

2.1. 試料及び試薬

試料及び試薬は下記を使用した。

表 2.1 陽イオン交換体の合成に使用した試薬

| 試薬名 | | 備考 |
|-----|-------------------------------|--|
| 1 | 多孔性シリカ担体粒子(SiO ₂) | 粒径 40~60 μm、平均細孔径 600 nm、孔容量 1.1 cm ³ /g、細孔率 0.69 |
| 2 | 市販スチレンモノマー | 純度>99.0% |
| 3 | 特製 <i>m/p</i> -ジビニルベンゼン | 架橋剤、純度>95.0 |
| 4 | 安息香酸メチル | 溶媒 |
| 5 | フタル酸ジオクチル | 希釈剤 |
| 6 | α,α'-アゾイソブチロニトリル | AIBN、触媒 |
| 7 | 1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル) | V-40、触媒 |
| 8 | クロルスルホン酸 | スルホン化剤 |
| 9 | テトラクロロエチレン | 膨潤剤 |
| 10 | 硫酸 | pH 調整剤 |
| 11 | 塩酸 | 〃 |
| 12 | 水酸化ナトリウム | 〃 |
| 13 | 塩化ナトリウム | 〃 |
| 14 | アセトン | 洗浄溶剤 |
| 15 | メタノール | 〃 |

2.2. 合成方法

図 2.1 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^(iv)。合成は以下の手順で行った。

(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。6 M 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 で繰り返し洗浄処理を行った。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した。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%)をそれぞれ用い、希釈溶媒には安息香酸メチル及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、熱膨張率等を考慮し、上記モノマー及び希釈溶媒(全モノマー 1 g に対して 3.5 cm³、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(1 gの SiO_2 に対し 0.98 cm^3)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、 $90\sim 100^\circ\text{C}$ 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及びアセトンで十分に洗浄した。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、以下 $\text{SiO}_2\text{-P}$ という。)が得られた。

(4) 官能基導入

所定量の乾燥した $\text{SiO}_2\text{-P}$ 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ルエチレン(1 gの $\text{SiO}_2\text{-P}$ に対し3 g)を加えて、 90°C で6時間攪拌して $\text{SiO}_2\text{-P}$ の膨潤処理を行った。続いて、所定量の濃硫酸(1 gの $\text{SiO}_2\text{-P}$ に対し $0.35\sim 0.40 \text{ g}$)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、減圧ろ過により固-液分離した。続いてガラスフィルター上でアセトンと温水により繰り返し洗浄し、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(以下、 SiSCR という。)を5%の塩化ナトリウム水溶液に保存した。

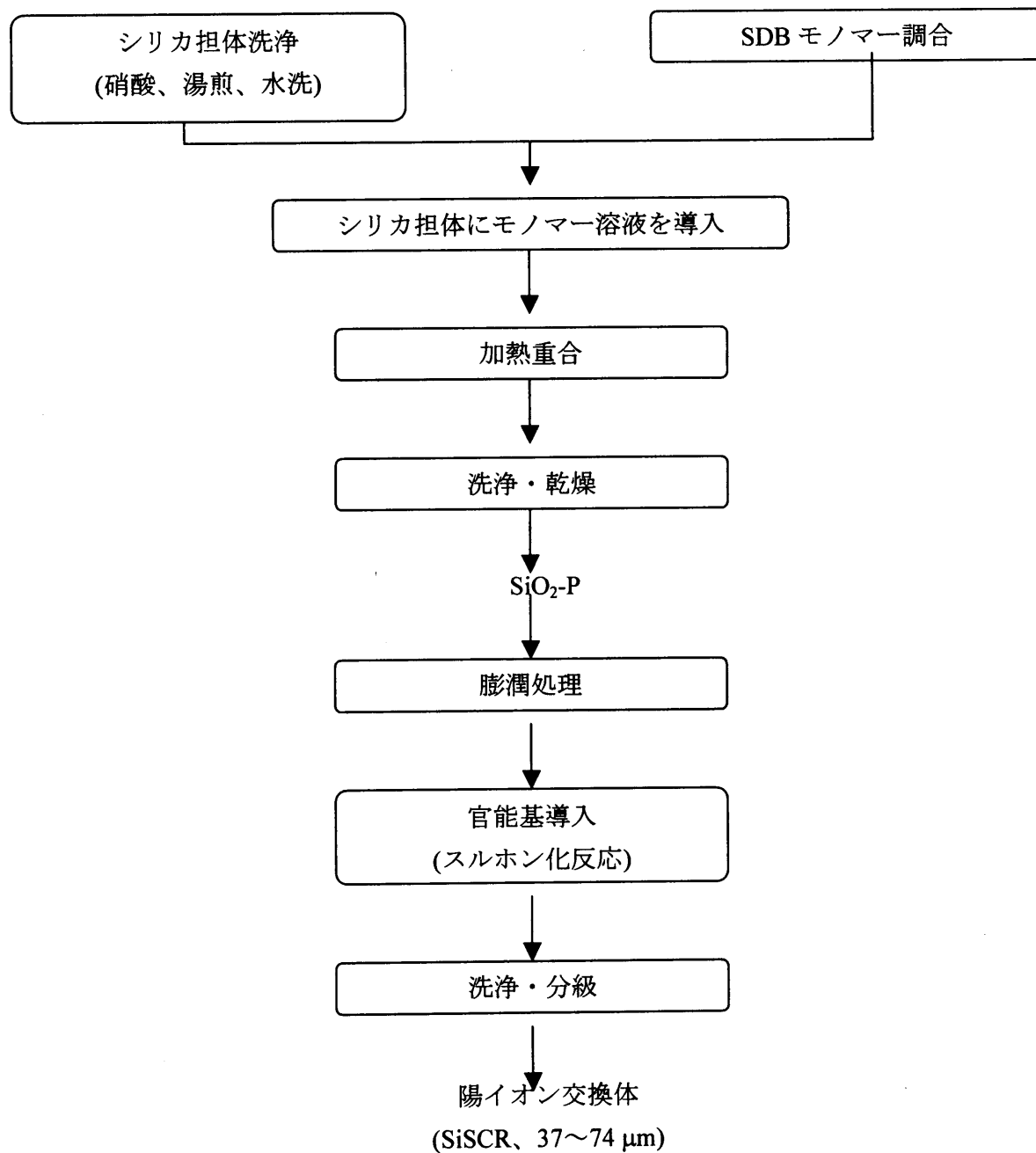


図 2.1 シリカ担持型スルホン酸基陽イオン交換体の合成手順

3. 模擬 Am-Cm 溶液の分離試験

3.1. 実験

2章で調製した SiSCR 交換体を内径 10 mm、高さ 500 mm のジャケット付きパイレックスガラス製カラムに加圧充填した。ジャケットには 60°C に保温した温水を循環させ、カラムを一定温度に保った。供給液及び溶離液は定量ポンプを用いて流速 1 cm³/min で送液し、流出液はフラクションコレクターを用いて一定時間毎に分画捕集した。各流出フラクション中の金属濃度は ICP-OES (SPS-5000; セイコーインスツルメンツ) を用いて定量し、また、ガラス電極により pH を測定した。供給液及び溶離液の組成及び送液量は表 3.1 に示す。NTA 溶液はアンモニア水を用いて、pH を調整した。

3.2. 結果と考察

本試験では陽イオン交換カラムに希土類元素を一旦吸着させ、溶離液として図 3.1 に示すニトリロ三酢酸(以下、NTA という。)を使用した。希土類元素と NTA とのわずかな錯形成能の違いを利用することで、性質の類似した希土類元素を分離することが可能である^{vi,viii})。NTA と希土類元素の錯生成定数は条件によって報告されている値が異なるが、ランタニド元素は原子番号が大きくなるほど錯生成定数も大きくなる^{viii})。Y(III)の錯生成定数は 15°C では 11.46 と Gd(III)の 11.57 よりも小さいが、40°C では両元素とも 11.60 となり、温度によって Y(III)の溶離される位置が変化することが予想される。

NTA は水に難溶であり、特に酸性溶液中では非常に溶けにくい。酸解離定数^{viii})を基に計算した NTA の酸解離率を図 3.2 に示す。酸性領域では NTA は解離しにくいため pH を高める必要がある。本試験では NTA 溶液はアンモニア水を用いて、pH を調整した。予備的に実施した試験では流出液の pH が低下すると、図 3.3 に示すような白い析出物が発生した。NTA 溶液の pH を 6.5 に調整した場合は図 3.4 に示すように、NTA 溶液を送液後流出液中の pH が低下し、カラム下部の流出口に上記の析出物が詰まる不具合が発生した。NTA 溶液の pH を 10.41 と高くして再度試験したが、図 3.5 に示すように NTA 溶液を送液した後で同様に pH が低下し、析出物により通液不能になった。通液停止する直前には、出口側のテフロン配管内にも同様の析出物が発生することが目視で確認された。上記析出物が NTA の沈殿か、あるいは陽イオン交換体の劣化物かを確認するために、図 3.3 に示す析出物を溶解し、ICP-OES を用いて硫黄濃度を分析した。析出物は純水には溶けにくかったが、水酸化ナトリウム水溶液を滴下することで完全に溶解した。溶解液中の硫黄濃度は定量下限値未満であったことから、NTA との反応等による陽イオン交換樹脂の劣化物ではなく、上記析出物は NTA が析出したものと断定できる。本試験で使用した陽イオン交換樹脂は交換容量が 4.0 meq/g-resin であることから、カラムの総交換容量が供給液中の金属よりもかなり多いため、NTA 溶液を送液した時点でアンモニウムイオンとプロトンが交換され、移動相中のプロトン濃度が大幅に増加したものと考えられる。そのため、移動相中に酸解離していた NTA がプロトン濃度の増加により析出した。NTA の析出を防止するために、供給液を送液後、硝酸ナトリウム水溶液を送液することでカラム内に残るプロトンを追い出し、NTA 溶液送液時に移動相のプロトン濃度が大きく変化しないようにした。

図 3.6 に pH を 5.5 に調整した NTA 溶液による希土類元素の溶離結果を示す。NTA の析出を防止するために若干多めに硝酸ナトリウムを送液したために、一部の元素が硝酸ナトリウムによって溶離された。その後、NTA により錯形成能の高い元素から順に溶離され、ランタニド元素は原子番号の大きい元素から順に溶離された。Y(III) は Tb(III) と Gd(III) の間に溶離された。本試験では Y(III) を Cm(III) の、Eu(III) を Am(III) の模擬元素とそれぞれ想定しており、これらのピークがはっきりと分かれることが確認できた。しかし、一部の Eu(III) は Dy(III) および Tb(III) の溶離ピーク部分にも溶出されており、更に分離度を向上させる必要がある。ただし、これは上述したように硝酸ナトリウムの送液量が過剰であったことが影響していると考えられるため、硝酸ナトリウムの液量の最適化、あるいはカラムのコンディショニングに酸以外の溶液を使用する等して十分改善が可能である。

表 3.1 供給液及び溶離液の組成

| | 組成 | pH | 総液量 / cm ³ |
|----------|--|-----|-----------------------|
| 供給液 | 各 5 mM Sr(II), Y(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III) 1 mM HNO ₃ | 3.0 | 10 |
| 洗浄液 | 1 M NaNO ₃ | 7.0 | 100 |
| 希土類元素溶離液 | 0.1 M ニトリロ三酢酸 | 5.5 | 300 |
| 洗浄液 | 純水 | 7.0 | 100 |
| 洗浄・溶離液 | 6 M HNO ₃ | | 80 |

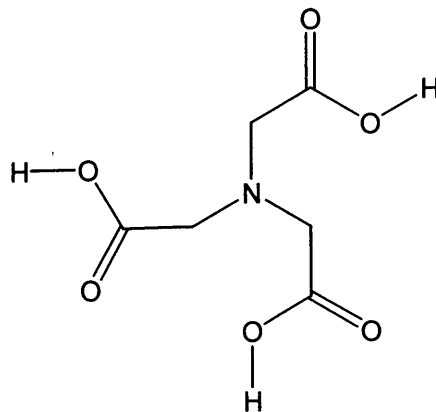


図 3.1 ニトリロ三酢酸

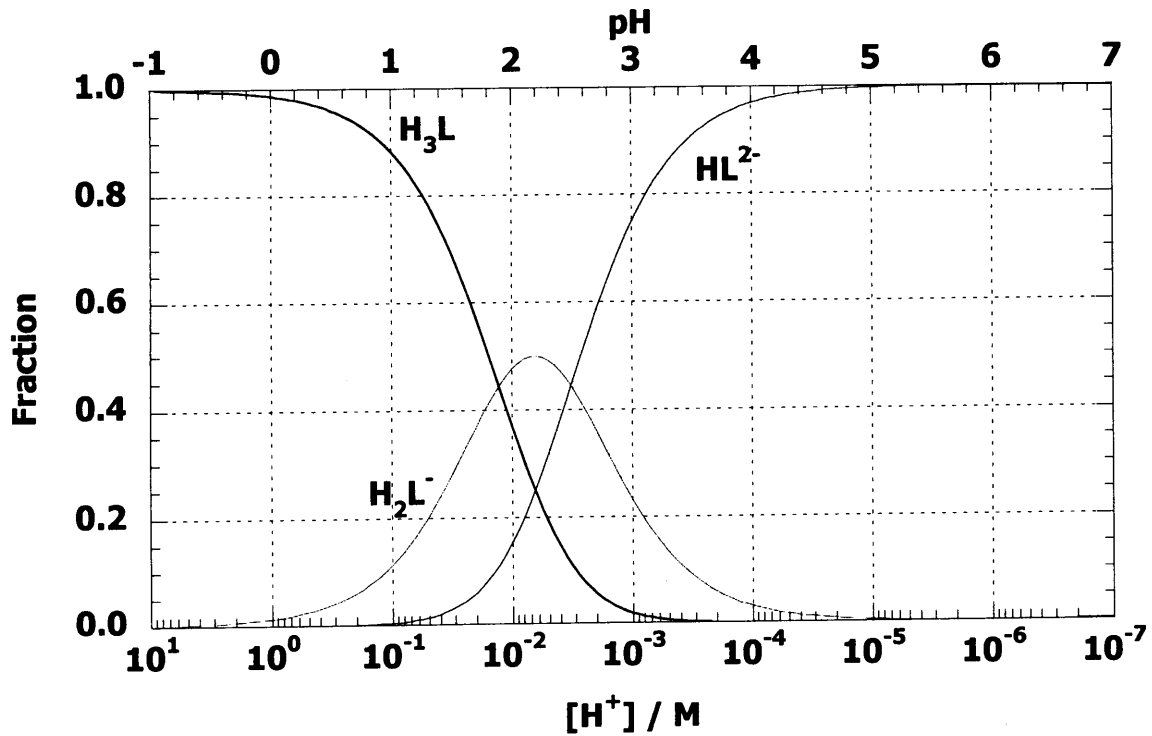


図 3.2 NTA の解離率



図 3.3 溶出液中に発生した析出物

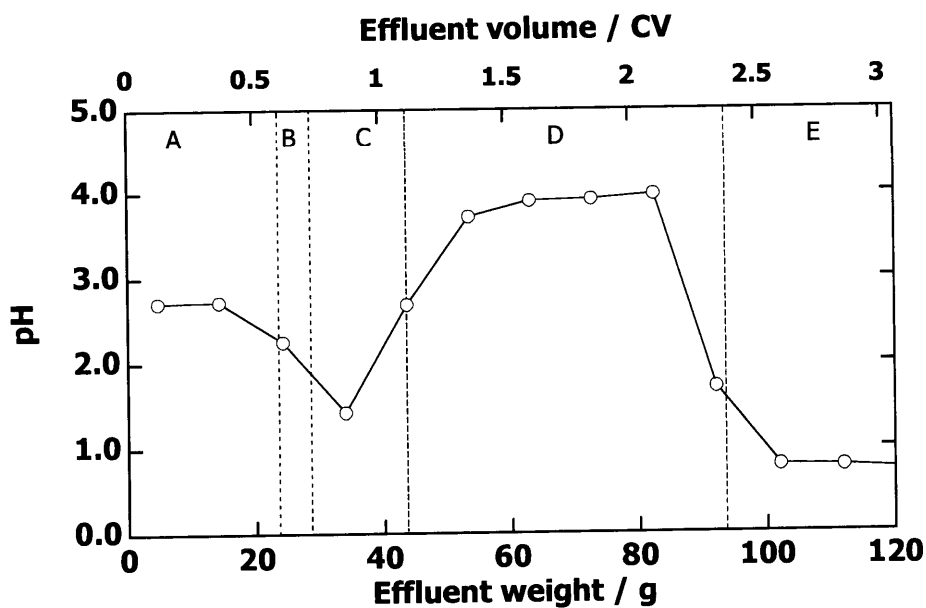


図 3.4 予備試験での流出液の pH(1)

カラム: ϕ 10 mm \times h 500 mm. 温度: 60°C. 流速: 1 cm³/min. 溶離液: (A) Dead volume; (B) 供給液; (C) 1 mM HNO₃, (D) H₂O, (E) 0.1 M NTA (pH 6.55)

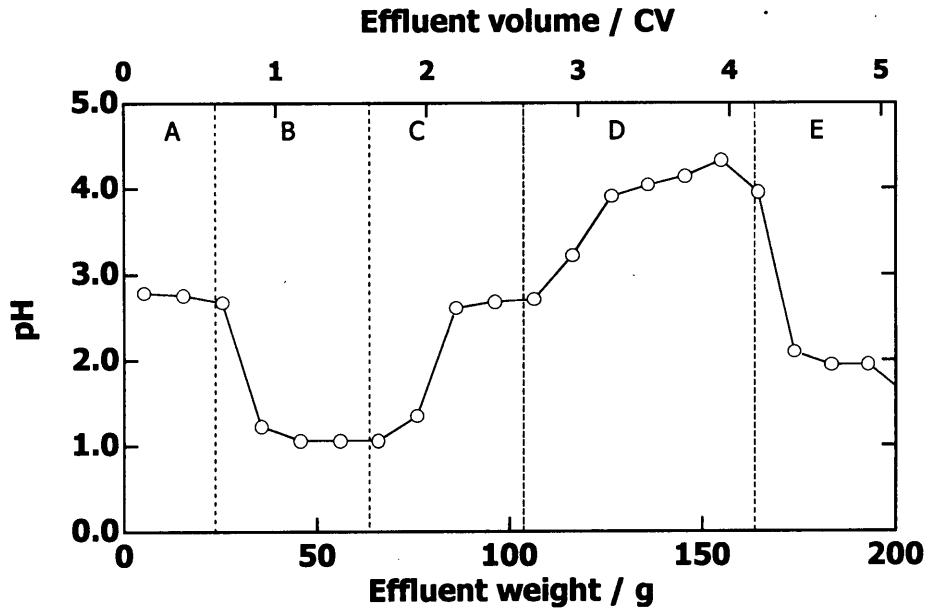


図 3.5 予備試験での流出液の pH(2)

カラム: ϕ 10 mm \times h 500 mm. 温度: 60°C. 流速: 1 cm³/min. 溶離液: (A) Dead volume; (B) 供給液; (C) 1 mM HNO₃, (D) H₂O, (E) 0.1 M NTA (pH 10.41)

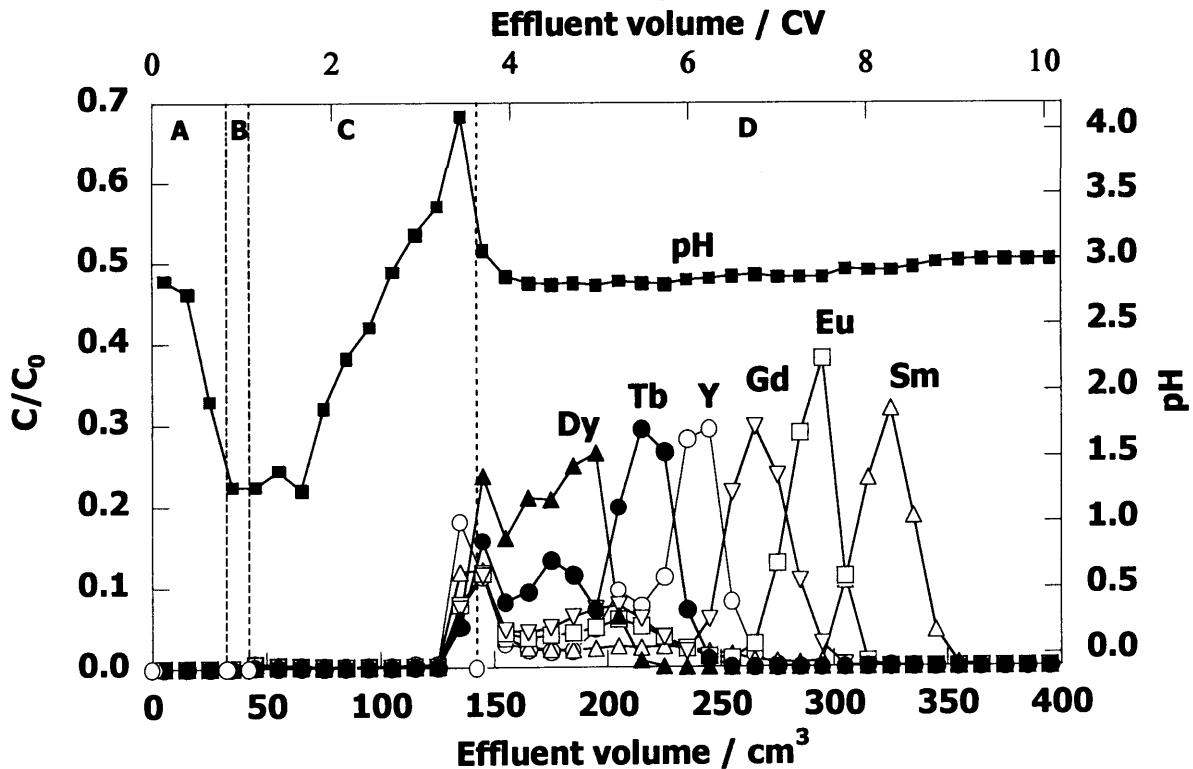


図 3.6 NTA による陽イオン交換体カラムからの希土類元素の溶離

カラム: ϕ 10 mm \times h 500 mm. 温度: 60°C. 流速: 1 cm³/min. 溶離液: (A) Dead volume; (B) 供給液; (C) 1 M NaNO₃; (D) 0.1 M NTA (pH 5.52)

4. DTPA を含む模擬溶液の分離試験

4.1. 実験

4.1.1. 吸着バッチ試験

吸着分配係数はバッチ式吸着試験により測定した。ガラスフィルター上で、吸引濾過により脱水した後、交換体をスクリーキャップ付きガラスバイアル瓶に約 1 g 秤取り、DTPA を含む試料溶液 20 cm³ を加えた。ただし、Zr を含む溶液は沈殿が生成したため孔径 0.45 μm のフィルターでろ過してからガラスバイアルに分取した。ガラスバイアルを風袋で密封し、恒温振とう槽で 2 時間振とうした。使い捨てシリンジおよびフィルターを使用して上澄み液を分取し、各元素濃度を ICP-OES (SPS-5000; セイコーインスツルメンツ) で定量した。吸着分配比 K_d は下式から算出した。

$$K_d = \frac{C_0 - C_s}{C_s} \frac{V}{W} \text{ (cm}^3\text{/g)}$$

ここで、 C_0 は吸着前の溶液中の元素濃度、 C_s は吸着後溶液中の元素濃度、 V は溶液体積、 W はイオン交換体の乾燥重量を示す。

4.1.2. カラム試験

2 章で調製した SiSCR 交換体を内径 10 mm、高さ 500 mm のジャケット付きパイレックスガラス製カラムに加圧充填した。ジャケットには所定温度に保温した水を循環させ、カラムを一定温度に保った。カラムのコンディショニングは 1 mM HNO₃ もしくは 20 mM NaNO₃ 溶液を用いた。供給液及び溶離液は定量ポンプを用い、流速 1 cm³/min で送液し、流出液はフラクションコレクターを用い、一定時間毎に分画捕集した。各流出フラクション中の金属濃度は ICP-OES を用いて定量し、また、ガラス電極により pH を測定した。試験液を送液する前に交換体は希硝酸でコンディショニングした。

4.2. 結果と考察

4.2.1. 吸着バッチ試験

DTPA を含む硝酸酸性溶液からの希土類元素、Zr および Pd の SiSCR への吸着挙動を調べた。DTPA 濃度 0.05 M の硝酸酸性溶液からの希土類元素の吸着分配係数を図 4.1 に示す。希土類元素の吸着分配係数は水相の pH が高くなるに従い低下した。これは酸性度が低くなるほど DTPA の酸解離が進み、希土類元素と錯形成しやすくなるためである。希土類元素の中では Y(III) が最も吸着分配係数が大きく、ランタニド元素ではほぼ原子番号順に分配係数が小さくなった。同様に DTPA 濃度 0.05 M の硝酸酸性溶液からの Zr および Pd の吸着分配係数を図 4.2 に示す。溶液調製時に DTPA を添加した時点で沈殿が生成したため、孔径 0.45 μm のフィルターでろ過した溶液を用いた。Zr および Pd の初期濃度を 10 mM として溶液を調製したが、濾液中の Pd 濃度はほぼ 10 mM であったのに対し、Zr 濃度は約 2 mM まで低下したことから、Zr が DTPA と不溶性の錯体を形成して沈殿したものと考えられる。SiSCR への吸着分配係数は Zr および Pd 共に水相の pH に関わらず、ほぼ一定値を示した。Pd はほとんど吸着材に吸着されなかった。また、Zr は数十の分配係数を示したが、溶

液調製時に沈殿が生成したことから、振とう中に沈殿が生成したことにより見かけ上分配係数が高くなった可能性もある。

同様に高温(60°C)での DTPA を含む硝酸酸性溶液からの希土類元素、Zr および Pd の SiSCR への吸着挙動を調べた。DTPA 濃度 0.05 M の硝酸酸性溶液からの希土類元素の吸着分配係数を図 4.3 に示す。室温と同様に希土類元素の吸着分配係数は水相の pH が高くなるに従い低下したが、室温の時よりも吸着分配係数は高い値を示した。同様に DTPA 濃度 0.05 M の硝酸酸性溶液からの Zr および Pd の吸着分配係数を図 4.2 に示す。上記と同様に孔径 0.45 μm のフィルターで Zr の沈殿をろ過した溶液を用いた。SiSCR への吸着分配係数は Zr および Pd 共に水相の pH に関わらず、ほぼ一定値を示したが、希土類元素とは異なり室温の場合とほとんど変わりなかった。従って DTPA を含む場合は温度が高いほど希土類元素と Zr や Pd の分離が容易になることが期待される。

4.2.2. カラム試験

DTPA を含む模擬溶液のカラム分離試験を行った。上記吸着バッチ試験で示したように、DTPA を添加した場合 Zr の沈殿が生成するため、Y(III)、Sm(III)、Eu(III)、Gd(III)、Tb(III)、Dy(III)、Pd(II)、Zr(IV)および Mo(VI)の濃度を 5 mM、DTPA 濃度を 0.05 M となるように模擬溶液を調製し、孔径 0.45 μm のフィルターでろ過した。沈殿物を図 4.5 に、ろ過した模擬溶液を図 4.6 にそれぞれ示す。上記吸着バッチ試験では Zr のみが沈殿したが、ここでは Zr はほぼ全量沈殿し、Mo も約 8 割が沈殿した。ろ過後の模擬溶液からは新たな沈殿が生成されなかったため、カラム分離試験に使用した。

カラムに予め希硝酸を通液して H 型にし、pH を 1.77 に調整した模擬溶液を供給した。図 4.7 に pH を 9.50 に調整した NTA 溶液による溶離結果を示す。Mo(VI)および Pd(II)は 1 M NaNO₃ 水溶液により溶離された。希土類元素は NTA 溶液により溶離され、前方に Dy(III)、Tb(III)、Y(III)、後方に Sm(III)、Eu(III)、その中間に Gd(III)のピークが現れた。全元素がほぼ定量的に溶離回収されたが、希土類元素はほとんど分離されずにほぼ同一のピークとして溶離された。これは NTA 溶液の pH が高い値であったため、希土類元素と NTA の錯形成しやすかったことが原因と考えられる。しかしながら、上記試験から DTPA を含む溶液であっても希土類元素は陽イオン交換カラムに吸着され、Mo(VI)や Pd(II)と容易に分離されることが示された。

上述のように溶離液の pH は希土類元素の分離度に大きく影響することが明かである。しかしながら、カラムを予め H 型にした場合、金属元素がカラムに吸着される場合にプロトンが放出され、移動相を所定の pH に保つことが困難になる。そこで、カラムのコンディショニングに 20 mM NaNO₃ 水溶液を用い、pH を 1.77 に調整した模擬試験液を送液後、純水でカラムを洗浄した。希土類元素の分離度を高めるために、pH を 4.14 に調整した NTA 溶液による溶離結果を図 4.8 に示す。Mo(VI) および Pd(II)は陽イオン交換体カラムにほとんど吸着されずに溶離され、若干の Dy(III)および Tb(III)も同時に検出された。これは、図 4.7 ではカラムを H 型にしたのに対し、カラムを予め Na 型にしたことが原因と考えられる。一方、希土類元素は NTA 溶液により、Dy(III)、Tb(III)、Y(III)、Gd(III)、Eu(III)、Sm(III)の順に溶離された。これは図 3.6 に示した DTPA を含まない場合の試験結果と一致する。図 4.7 の結果に比べ、NTA 溶液の pH を低下したことにより、各希土類元素間

の分離度が高まった。従って図 3.6 の結果にあるように、更に NTA 溶液の pH を低くすることで分離度を高めることが可能である。しかし、一方で酸性度が高すぎると NTA の析出が起こることに留意する必要がある。

以上の結果から、DTPA 含む場合でも希土類元素は陽イオン交換体カラムにより他の FP 元素と分離され、NTA 溶離液の pH を適当に調整することで NTA との錯形成能の違いから分離可能であることが明かとなった。

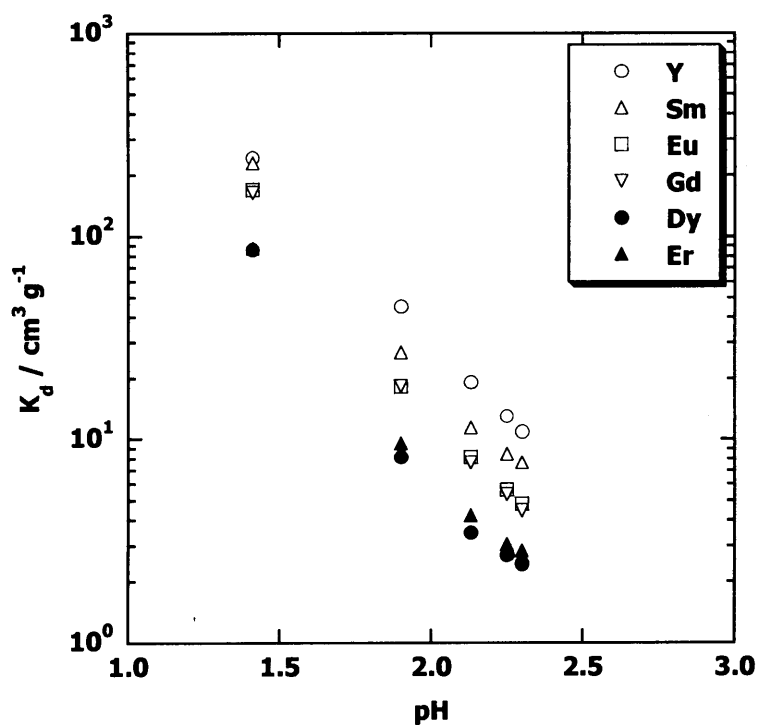


図 4.1 DTPA を含む硝酸溶液からの希土類元素の吸着挙動

温度: 25°C, 水相: 10 mM Y(III)+ 1 mM Sm(III), Eu(III), Gd(III), Dy(III), Er(III) + 0.05 M DTPA + HNO₃

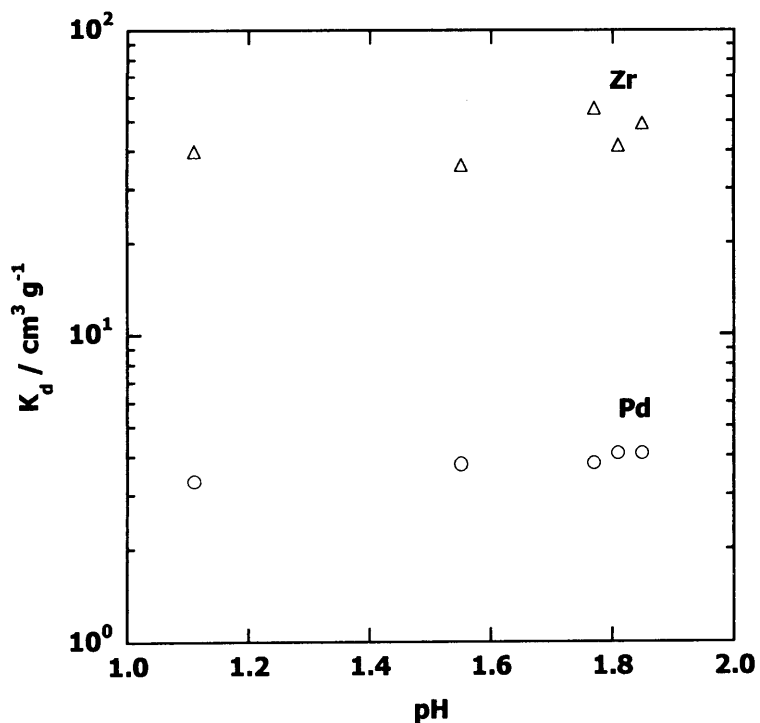


図 4.2 DTPA を含む硝酸溶液からの Pd(II)および Zr(IV)の吸着挙動

温度: 25°C, 水相: 10 mM Pd(II)+約 2 mM Zr(IV)+0.05 M DTPA+HNO₃

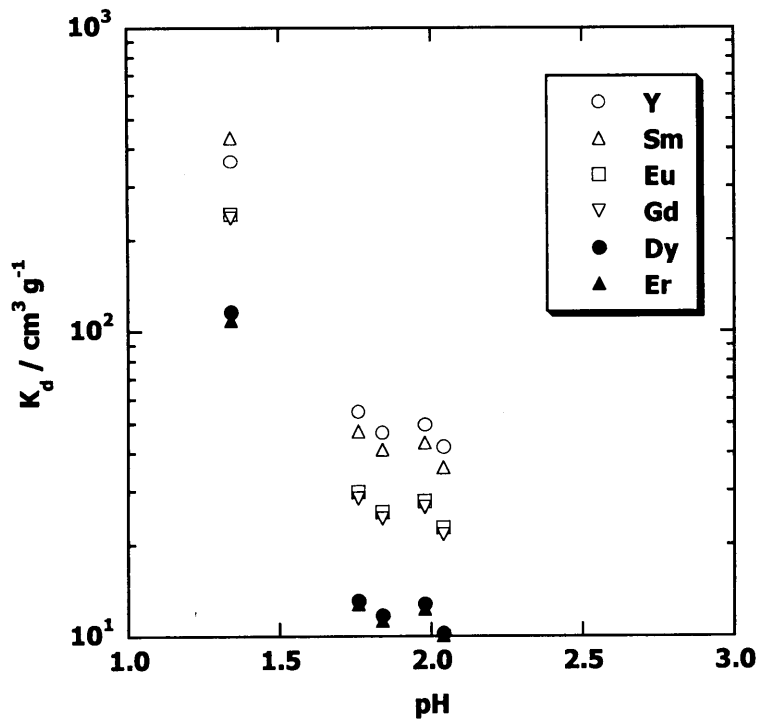


図 4.3 DTPA を含む硝酸溶液からの希土類元素の吸着挙動

温度: 60°C, 水相: 10 mM Y(III)+ 1 mM Sm(III), Eu(III), Gd(III), Dy(III), Er(III) + 0.05 M DTPA + HNO₃

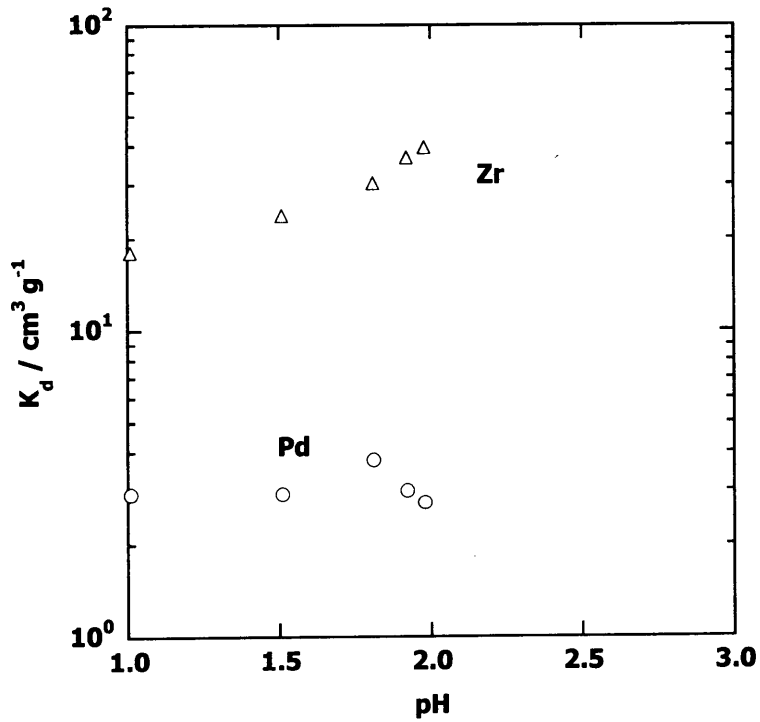


図 4.4 DTPA を含む硝酸溶液からの Pd(II)および Zr(IV)の吸着挙動

温度: 60°C, 水相: 10 mM Pd(II)+約 2 mM Zr(IV)+0.05 M DTPA+HNO₃

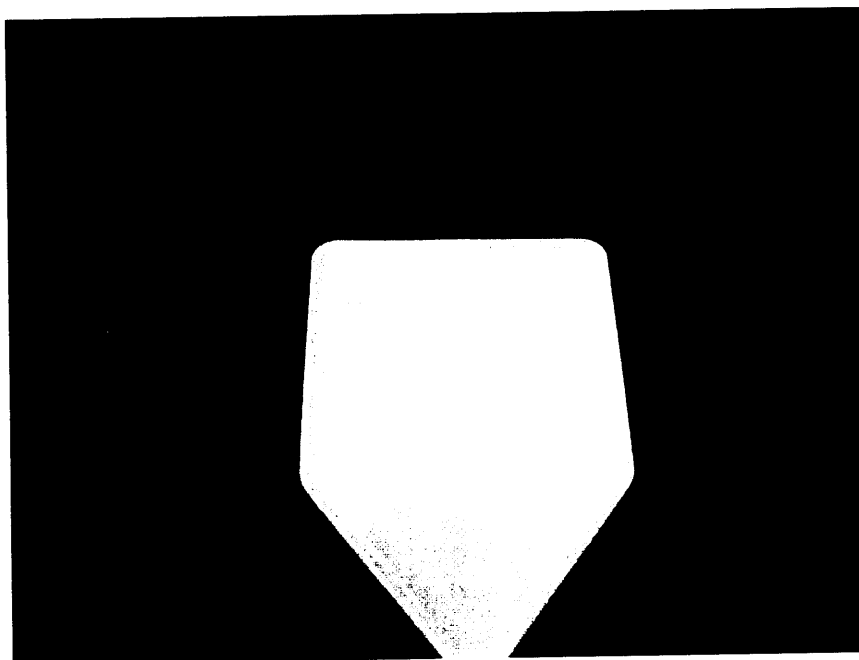


図 4.5 Zr と DTPA の沈殿



図 4.6 沈殿をろ過した模擬試験液

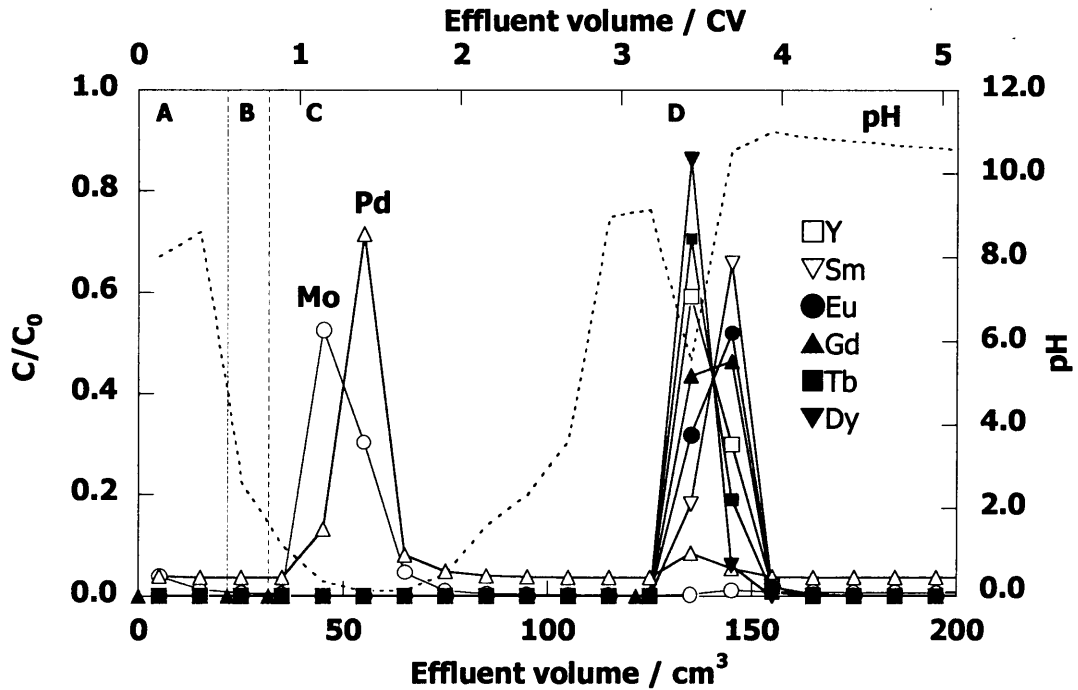


図 4.7 DTPA を含む RE 溶液の NTA による溶離(1)

カラム : ϕ 10 mm \times h500 mm, 温度 : 60°C, 流速 : 1 cm³/min, (A)DV(コンディショニング液 1 mM HNO₃), (B)供給液(pH 1.77), (C) 1 M NaNO₃, (D) 0.1 M NTA (pH 9.50)

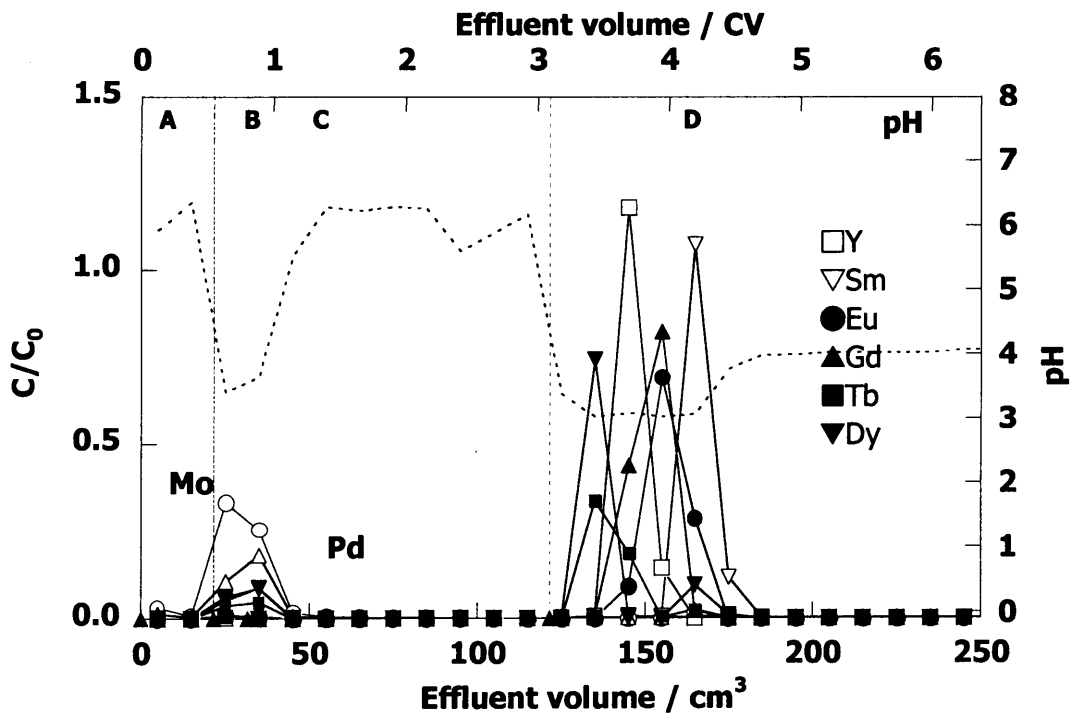


図 4.8 DTPA を含む RE 溶液の NTA による溶離(2)

カラム : ϕ 10 mm \times h500 mm, 温度 : 60°C, 流速 : 1 cm³/min, (A)DV(コンディショニング液 20 mM NaNO₃), (B)供給液(pH 1.77), (C)純水, (D) 0.1 M NTA (pH 4.14)

5. おわりに

本件では、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用い、カラム法による模擬 Am-Cm 含有廃液中の希土類元素の分離特性を検討した。以下に示す結果が得られた。

- (1) 陽イオン交換体カラムに吸着した希土類元素は、NTA 溶液を溶離液として使用した場合、錯形成能の違いからランタニド元素は原子番号の大きい元素から順に溶離され、Y は Tb と Gd の間に溶離された。ただし、NTA は酸性溶液中では溶解度が低いため、移動相中の pH を適切に制御する必要がある。
- (2) DTPA を含む硝酸溶液から陽イオン交換体に希土類元素を吸着させた場合、水相の pH が高くなるに従い DTPA との錯形成が進むことで吸着分配係数が低下した。一方、Zr と Pd の吸着分配係数は pH に依存せず、ほぼ一定の値を示した。また、Zr は DTPA が共存すると硝酸酸性溶液では沈殿することが確認された。
- (3) 温度を高くすることで DTPA が含まれる溶液であっても、希土類元素の吸着分配係数が増加することが明かとなった。他方、Zr や Pd の吸着分配係数は温度によってほとんど変化しないことから、温度を上げることで希土類元素と他の FP 元素との分離が容易になるものと考えられる。
- (4) DTPA を含む模擬溶液を陽イオン交換体カラムに通液することで、希土類元素と他の FP 元素が容易に分離された。また、吸着された希土類元素も pH を適当に調整した NTA 溶液を送液することで溶離回収された。従って、本陽イオン交換体を用いた分離法が、DTPA を含む溶液に対しても適用可能であることが示された。

参考文献

- 1 倉岡, 他 : “陽イオン交換試験”, JNC TJ8420 2002-003 (2002)
- 2 倉岡, 他 : “陽イオン交換試験 (2)”, JNC TJ8420 2003-003 (2003)
- 3 S. D. Alexandratos, et al. : “Metal Ion Extraction Capability of Phosphinic Acid Resin: Comparative Study of Phosphinic, Sulfonic, and Carboxylic Resin Using Zinc Ions”, *Macromolecules*, Vol. 18, pp. 835-840 (1985)
- 4 F. Helfferich : *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, pp. 29 (1962)
- 5 新井 他 : “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, pp. 90-107 (1995)
- 6 E. J. Wheelwright, et al. : “Ion-Exchange Separation of Kilocurie Quantities of High Purity Promethium”, BNWL-318 (1966)
- 7 E. J. Wheelwright, et al. : “The Use of Alternating DTPA and NTA Cation-Exchange Flowsheets for the Simultaneous Recovery and Purification of Pm, Am, and Cm”, BNWL-1072 (1969)
- 8 L. G. Sillen, et al. : *Stability Constants*, The Chemical Society, London (1964)