

本資料は、~~1997~~年 9月20日付けで登録区分
変更する。

人形環境技術センター
環境保全技術開発部 管理課

高濃度不純物の吸着試験研究

－吸着によるウランと不純物との分離試験－

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告)

1997年3月

熊本大学工学部物質生命科学科

城 昭典



要 旨

前年度動燃事業団人形峠事業所において、本研究で提案したプロセスで製造されたイエローケーキ中に基準値以上のチタンが混入してくることが確認されたので、本年度はチタン混入の原因究明とその改善対策を最重要目標として研究を進めた。その結果、チタン(IV)はウラン(VI)より強くメチレンホスホン酸型樹脂(RCSP)に吸着されることが明らかになった。また、RCSPに吸着されたチタン(IV)は、溶離率が30-45%程度と低いものの、ウラン(VI)と同様に炭酸ナトリウムにより溶離されることもわかった。これらの結果により、チタン(IV)とウラン(VI)の性質は類似しており、必然的にチタンがウランに混入してくることがわかった。このためチタン(IV)とウラン(VI)の分別溶離法の開発が必要不可欠であると考え、チタン(IV)が過酸化水素-EDTAと安定な三元錯体を形成することに着目して、過酸化水素-EDTA溶液によるチタン(IV)の溶離を検討し、吸着されたチタン(IV)がほぼ定量的に溶離可能であることを認めた。つぎに、ウラン(VI)とチタン(IV)の分別溶離について検討した。チタン(IV)とウラン(VI)を負荷したRCSPカラムに、酢酸ナトリウム、過酸化水素-EDTA、炭酸ナトリウム、水、塩酸の順に通液した結果、チタン(IV)は過酸化水素-EDTAにより、ウラン(IV)は炭酸ナトリウムにより選択的に溶離され、チタン(IV)とウラン(VI)が分別溶離できることがわかった。ただし、チタン(IV)とウラン(VI)の混合系では各金属の溶離率が減少した。

つぎに、ホスホン酸型樹脂の構造が、核燃料再処理において使用されている有機リン酸系溶媒抽出試薬の構造と類似していることに着目して、メチレンホスホン酸型樹脂(RCSP)とフェニルホスホン酸型樹脂(RSPO)の二種のホスホン酸型樹脂によるウラン(VI)、モリブデン(VI)、鉄(III)、アルミニウム(III)、ルテチウム(III)、ニッケル(II)、銅(II)の吸着性(分配性)の酸の種類(硝酸、硫酸、塩酸ならびにリン酸)への依存性を検討した。その結果、これらの樹脂においては、ウラン(VI)、モリブデン(VI)および鉄(III)は6M程度の高濃度の硝酸酸性溶液からでも強く樹脂相に分配され、いわゆる有機リン酸系化合物を用いる抽出においてみられる溶媒和抽出と類似した特性が確認できた。すなわちRCSPまたはRSPOは、有機溶媒を用いない核燃料再処理プロセスにおいても有用であると期待できる。

DEVELOPMENT OF RECOVERY PROCESS OF URANIUM FROM SULFURIC ACID EXUDATE OF URANIUM ORE BASED ON CHELATING RESINS CONTAINING OXY-ACID GROUPS OF PHOSPHORUS

Akinori Jyo

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kumamoto University

ABSTRACT

Last year, researchers in Ningyo Touge laboratory pointed out that yellow cake obtained by means of the titled process contains intolerable amount titanium. Since this problem seems to be very serious, the work of this year was mainly focused on clarification of the mechanism for contamination of yellow cake with titanium as well as on resolution of this problem.

Since titanium naturally occurs as Ti(IV), the distribution of Ti(IV) from sulfuric acid, nitric acid, and hydrochloric acid solutions into the methylenephosphonic acid resin (RCSP) was studied in detail. It was clarified that RCSP prefers Ti(IV) to U(VI) in the all acidic aqueous media tested. Because of extremely high affinity of RCSP to Ti(IV), Ti(IV) adsorbed on RCSP is not completely eluted even with sodium carbonate eluent. Column-mode adsorption-desorption experiments exhibited that adsorbed Ti(IV) can be only partly eluted with 1-2 M sodium carbonate eluents. Then, a more effective eluent for Ti(IV) was surveyed, and an eluent consisting of hydrogen peroxide and EDTA was proposed. By this eluent, Ti(IV) adsorbed on RCSP was eluted quantitatively, so long as only Ti(IV) was loaded on RCSP. Based on these results, the separation of Ti(IV) and U(VI) was examined. By passing sodium acetate, hydrogen peroxide-EDTA, sodium carbonate, water, and hydrochloric acid in successive through the RCSP column loaded with U(IV) and Ti(IV), it was examined whether the separation of Ti(IV) and U(VI) is possible or not. Although eluted percentages of Ti(IV) and U(VI) are not ideally quantitative, hydrogen peroxide-EDTA elutes Ti(VI) only and sodium carbonate eluent elutes U(VI) as well as small amount of Ti(IV), indicating that Ti(IV) and U(VI) will be separable. Thus, the mechanism of the contamination of yellow cake with titan was clarified and the effective eluent for Ti(IV) was proposed.

Next, the partition of U(IV), Mo(VI), Fe(III), Al(III), Ni(II), Lu(III) and Cu(II) from nitric acid, hydrochloric acid, sulfuric acid, and phosphoric acid media to methylenephosphonic acid resin (RCSP) and phenyl phosphonic acid resin (RSPO) was studied in order to investigate whether metal ion selectivity similar to that in solvent extraction with organophosphorous compounds is observable or not. The results indicates that U(VI), Mo(VI) and Fe(III) are highly partitioned into RCSP and RSPO even from 6 M nitric acid solutions but the other metal ions tested are not partitioned from such high a concentration level of nitric acid. This means that behavior of these resins in adsorption of metal ions from nitric acid media is very resemble to that in the solvent extraction with organophosphorous compounds from nitric acid media. Thus, it is expected that RCSP and RSPO will be useful for the development of the process for the separation and recovery of metal ions from used nuclear fuels without use of any organic solvents.

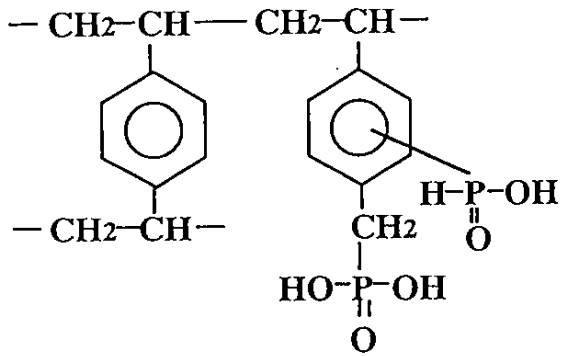
目 次

1. はじめに	1
2. リンの酸素酸基を有する樹脂におけるチタンの吸着挙動Ti(IV) の各種樹脂における吸着挙動	3
2.1 序	3
2.2 実験方法	3
a)樹脂と試薬	3
b)吸着率(分配比)の測定	3
d)RGP充填カラムを用いた酸浸出液からの各金属イ オンの吸着と溶離	4
2.3 結果と考察	4
a)Ti(IV)の分配性の酸の種類ならびに酸濃度依存性	4
b)カラム法によるTi(IV)の吸着と炭酸ナトリウムによる溶離	4
c)Ti(IV)の溶離法の探索	9
d)U(VI)とTi(IV)混合液からの吸着と溶離	9
e)酸浸出液を通液した場合にU(VI)にTi(IV)が 混入してくる理由について	15
f)RG4PにおけるTi(IV)の吸着	15
2.4 本章のまとめと今後の検討課題	17
3. ホスホン酸型樹脂の金属イオン分配性における酸の種類の効果 ー有機リン酸系の試薬を用いた溶媒抽出法との類似性ー	18
3.1 序	18
3.2 実験方法	18
a)樹脂と試薬	18
b)分配性の評価	19
3.3 結果と考察	19
a)RCSPに関する結果	19
b) RSPOの結果	20
3.4 本章のまとめと今後の検討課題	21
4 総括と反省	29
謝辞	30
文献	30

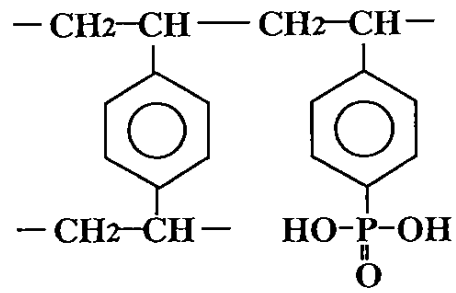
1. はじめに

これまで、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体を基体とするメチレンホスホン酸型樹脂RCSPにより低位品ウラン鉱石の硫酸浸出液からウラン、モリブデンを分別回収するプロセスを開発してきた。また、ウランとモリブデン除去後の硫酸浸出液の主要成分であるニッケルとヒ素についても、アルカリによる中和後イミノ二酢酸型樹脂を充填したカラムに通液すると、ニッケルとヒ素が分離可能であり、最終液に残存したヒ素も水酸化鉄との共沈により除去できることを明らかにしてきた。一方、動燃人形峠事業所では、平成7年度に上記プロセスによるイエローケーキ調製に関する詳細な検討が行なわれ、得られたイエローケーキ中の微量成分の含有量は、チタンを除き基準を満足することが明らかにされた。このため、平成8年度はイエローケーキにチタンの混入してくる原因を究明するとともに、チタン含有量の軽減に関する検討を行なうことを主な目標とした。このために、前記RCSPならびにリン酸型樹脂RG4Pについて、Ti(IV)の吸着挙動をバッチ法ならびにカラム法により検討した。また、これらの樹脂に吸着したTi(IV)の溶離法ならびにU(VI)とTi(IV)の分別溶離法の開発に関する検討も行なった。

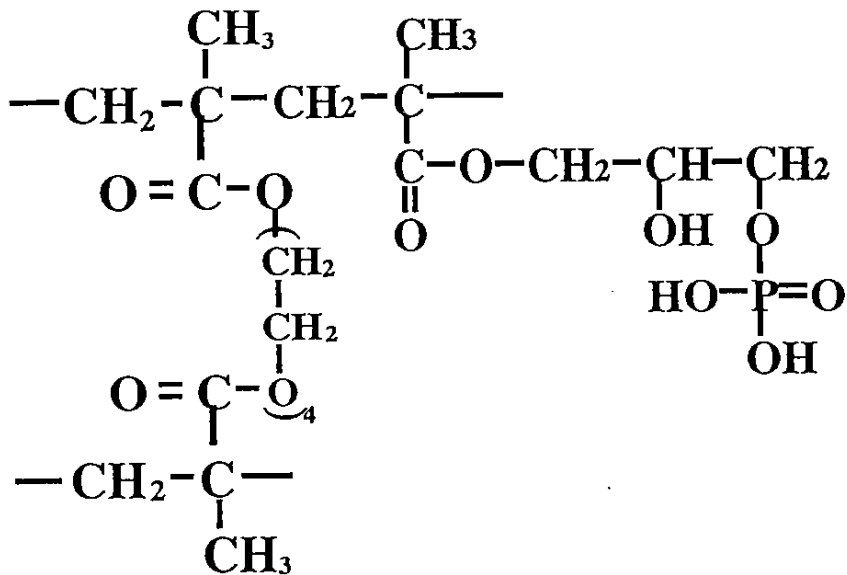
さらにRCSPによるU(VI), Mo(III), Fe(III), Al(III)ならびにNi(II)の吸着特性を体系化すること、さらにはホスホン酸型樹脂の核燃料再処理行程への応用性の可否を探る目的で、7種の金属イオン (U(VI), Mo(III), Fe(III), Al(III), Ni(II), Lu(III), Cu(II)) のRSCPならびにRSPOへの分配性におよぼす酸の種類の効果を検討した。これまで、使用済核燃料の再処理行程の金属イオンの群分離においては、硝酸酸性溶液からリンの酸素酸系抽出試薬を用いて溶媒抽出法により行なわれている。しかし、本法では火災の恐れや健康上問題のある有機溶媒を用いており、有機溶媒を用いない方法への転換が望まれる。RCSP, RSPOなどリンの酸素酸系交換基を有する樹脂は、化学構造がリンの酸素酸系溶媒抽出試薬と類似しているために、硝酸酸性溶液からの金属イオンの選択吸着性が、リンの酸素酸系溶媒抽出試薬による硝酸溶液からの溶媒抽出における選択性と極めて類似しているとの興味深い知見を得ることができた。すなわち、有機溶媒を使用せず水溶液のみを用いた核燃料再処理行開発に問する基礎資料を得た。なお、次頁に、本年度の検討に用いた樹脂の名称と構造式を示す。



メチレンホスホン酸型樹脂(RCSP)



フェニルホスホン酸型樹脂 (RSPO)



リン酸型樹脂 (RG4P)

スキーム 使用した樹脂の名称と化学構造

2. リンの酸素酸基を有する樹脂におけるチタンの吸着挙動

2.1 序

チタンはクラーク数0.46で、地表近傍では10番目に多く存在する元素であり、多くの鉱石に含まれている可能性が高い。チタンは4価(Ti(IV))が安定であり、1M程度の酸性溶液中ではチタニルイオン TiO^{2+} として存在するとされている。また、チタニルイオンはウラニルイオンと性質がよく似ていることも知られている。従って、チタン含有量の多い鉱石の場合、チタンがウランの吸着を阻害するおそれがあるのみならず、チタンの有効な溶離法を開発しておかねば、RCSPそのものがチタンの蓄積により、使用できなくなる恐れもある。

以上観点から、本年度はチタンに対する対策を最重要検討課題と位置づけ、ホスホン酸型樹脂(RCSP)とリン酸型樹脂(RG4P)のチタンに対する吸着挙動を明らかにするとともに、吸着されたチタンとウランの分別溶離の可能性などを検討した。

2.2 実験方法

a)樹脂と試薬

樹脂RCPとRG4Pは既報告の方法またそれに準じて合成して使用した。1,2) これらはいずれも水素イオン形で使用した。用いた樹脂のおもな特性を表2.1に示す。

表2.1 樹脂の性質

樹脂	リン含量 (mmol/g)	酸容量 (meq/g)	湿潤体積 (ml/g)	乾燥体積 (ml/g)	比表面積 (m^2/g)
RG4P(10)-140	4.5	7.8	4.1	1.3	0.13
RCSP(10)-100	4.1	7.4	2.9	2.0	24.7

樹脂の記号における接尾語は、括弧内の数字が前駆体合成時にもちいた橋かけ度(橋かけ剤のmol%)を示し、二番目の数字は希釈剤とモノマー混合液の体積比に100を掛けた値を示す。

Ti(IV)の溶液は、硫酸チタン(特級、和光純薬)を用いて調製した。他の試薬は、特に断らないかぎり、試薬特級を用いた。

b)吸着率(分配比)の測定

樹脂(0.04g)と0.0001MのTi(IV)溶液25mlを100ml三角フラスコに取り、30℃で24時間し

んとうした。水相に残存するTi濃度をICP-AES法により測定し、吸着率または分配比(D)を求めた。

$$\text{吸着率(\%)} = \frac{(\text{水相の初期金属イオンの濃度} - \text{水相の初期金属イオンの濃度}) \times 100}{\text{水相の初期金属イオンの濃度}}$$

$$\text{分配比(D)} = \frac{\text{樹脂に吸着された金属イオンの量(mmol/g)}}{\text{水相の平衡金属イオンの濃度(mmol/ml)}}$$

c)カラム操作による吸着と溶離

吸着操作：所定体積の湿潤RCSPまたはRG4Pをガラスカラムに充填した。このカラムに吸着対象の金属イオンを含む溶液を一定速度で通液した後、一定容積の水でカラムを水洗した。特に断らない限り、カラム流出液は分画採取して、各分画液中の金属イオン組成を測定して漏出曲線を求めた。

溶離操作：所定体積の各溶離液を一定速度で通液し、カラム流出液を分画採取し、各分画液中の金属イオン組成を測定して、溶離曲線を求めた。

なお、吸着操作ならびに溶離操作に関する詳細な実験条件は結果とともに示す。

2.3 結果と考察

a) Ti(IV)の分配性の酸の種類ならびに酸濃度依存性

Ti(IV)の樹脂RCSPへの分配性を検討した結果を表2.2に示す。硫酸、塩酸、硝酸のいずれの酸性溶液からも、Ti(IV)は強く吸着されることがわかる。比較の目的でU(VI)の分配性に関する結果を表2.3に示す。Ti(IV)ならびにU(VI)の分配性(吸着率)の酸濃度ならびに酸の種類依存性を図2.1に示す。Ti(IV)とU(VI)の分配性の酸濃度ならびに酸の種類への依存性については大きな違いが見られることがわかる。Ti(IV)ではいずれの酸溶液においても樹脂相への分配性がU(VI)の場合に比べて高く、酸濃度ならびに酸の種類への依存性は顕著でない。一方、U(VI)の場合は、硝酸酸性溶液からの分配性は高いが、塩酸、硫酸酸性溶液からの分配性は酸性度の増加とともに急激に低下している。結論として、Ti(IV)の共存量の多い場合は酸濃度ならびに酸の種類を問わずTi(IV)がU(VI)の吸着を大きく阻害するものと思われる。

b)カラム法によるTi(IV)の吸着と炭酸ナトリウムによる溶離

前項で述べたとおりバッチ法によりRCSPはTi(IV)に高い吸着性を示すことがわかったので、つぎにカラム法による吸着を検討した。結果の例を図2.2に示す。1回目の通液では35bed volumes程度までチタンは漏出していないが、2回目の通液では23 bed volumes付近で漏出している。1回目と2回目の吸着量は、それぞれ1.0mmolと0.84mmol

表2.2 硫酸、硝酸、塩酸酸性溶液からのTi(IV)のRCSPへの分配性
 実験条件： Ti(IV) 0.0001 M 25mL, 樹脂量 40mg, 30℃で24時間しんとう

硫酸酸性溶液からの分配

硫酸濃度(M)	吸着率(%)	log D
5	95.0	4.08
5	92.3	3.88
2	95.9	4.18
2	94.1	4.00
0.5	98.8	4.74
0.5	98.9	4.75
0.05	99.0	4.76
0.05	99.2	4.88

塩酸酸性溶液からの分配

塩酸濃度(M)	吸着率(%)	log D
6	97.8	4.44
6	97.7	4.44
3	97.6	4.41
3	98.0	4.49
1	99.2	4.87
1	99.2	4.88

硝酸酸性溶液からの分配

硝酸濃度(M)	吸着率(%)	log D
6	96.5	4.24
6	96.7	4.26
3	96.9	4.26
3	96.8	4.28
1	97.9	4.47
1	97.3	4.35

表2.3 硫酸、硝酸、塩酸酸性溶液からのU(VI)のRCSPへの分配性
 実験条件： Ti(IV) 0.0001 M 25mL, 樹脂量 40mg

硫酸酸性溶液からの吸着

硫酸濃度(M)	吸着率(%)	log D
5	27.9	2.38
5	30.4	2.43
3	42.9	2.67
3	43.8	2.68
2	55.0	2.88
2	53.8	2.86
1	76.6	3.32
1	75.5	3.28
0.5	90.1	3.75
0.5	90.3	3.77
0.2	97.1	4.32
0.2	96.9	4.30

塩酸酸性溶液からの分配

塩酸濃度(M)	吸着率(%)	log D
6	29.6	2.41
6	29.1	2.41
4	55.6	2.90
4	56.0	2.90
3	65.2	3.07
3	68.4	3.13
2	80.3	3.40
2	80.9	3.41
1	91.4	3.82
1	91.8	3.84
0.3	98.3	4.55
0.3	98.2	4.53
0.1	99.5	5.06
0.1	99.5	5.12

硝酸酸性溶液からの分配

硝酸濃度(M)	吸着率(%)	log D
6	85.8	3.58
5	86.9	3.62
4	87.6	3.64
3	88.6	3.69
1	95.3	4.10
0.3	98.8	4.72

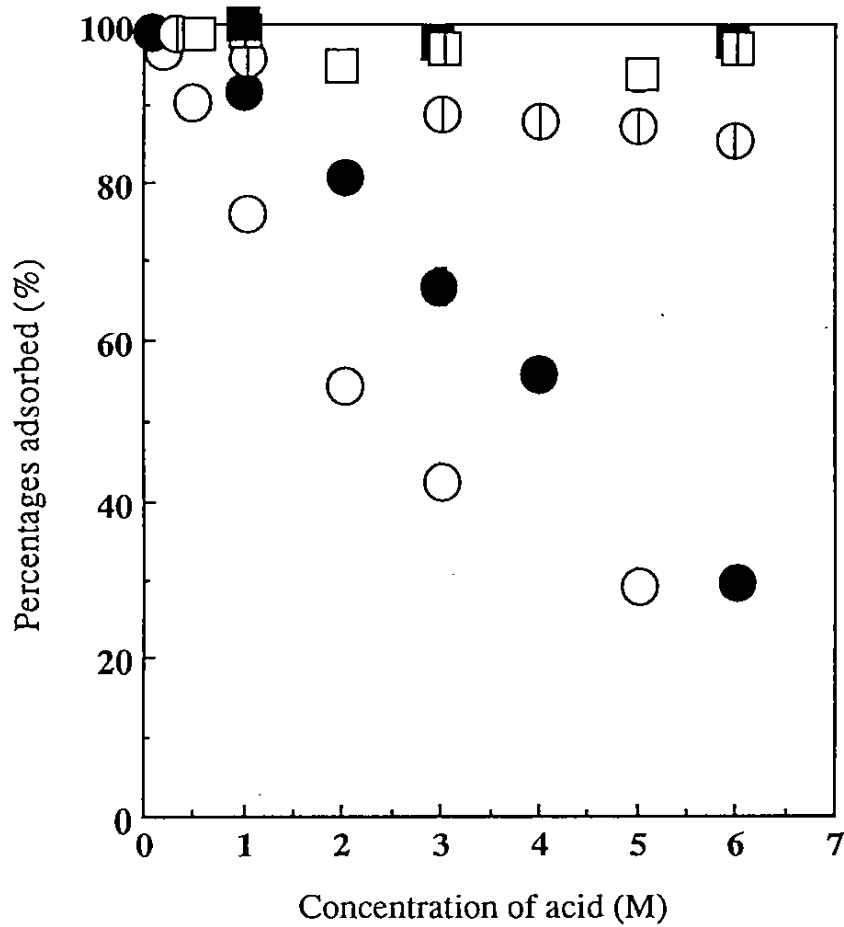


図 2.1 Ti(IV)とU(VI)の分配性の酸濃度と種類への依存性

U(VI): ○ 硫酸 ● 塩酸 ⊖ 硝酸

Ti(IV): □ 硫酸 ■ 塩酸 ▨ 硝酸

実験条件は表2.2、2.3を参照

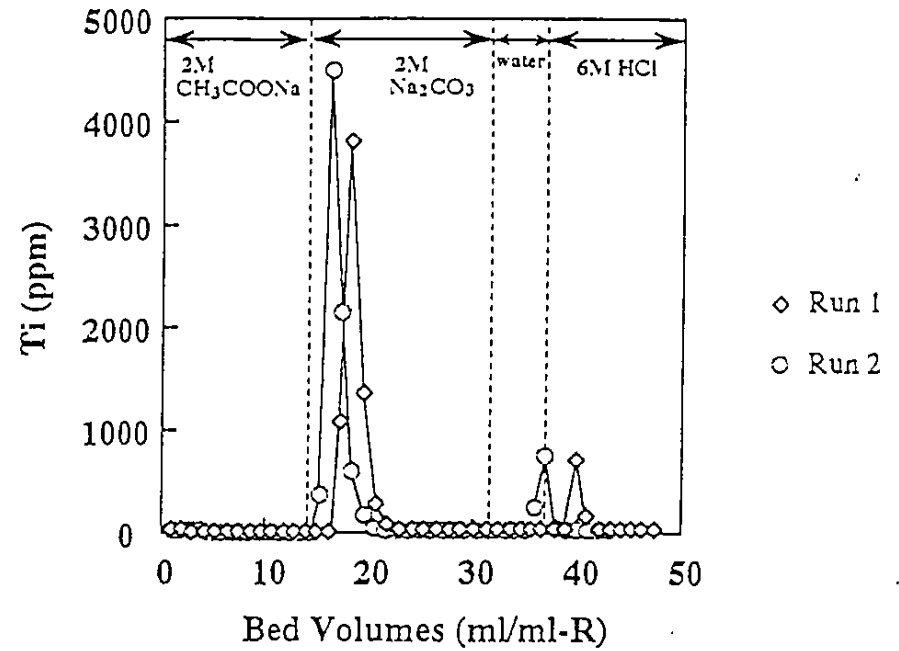
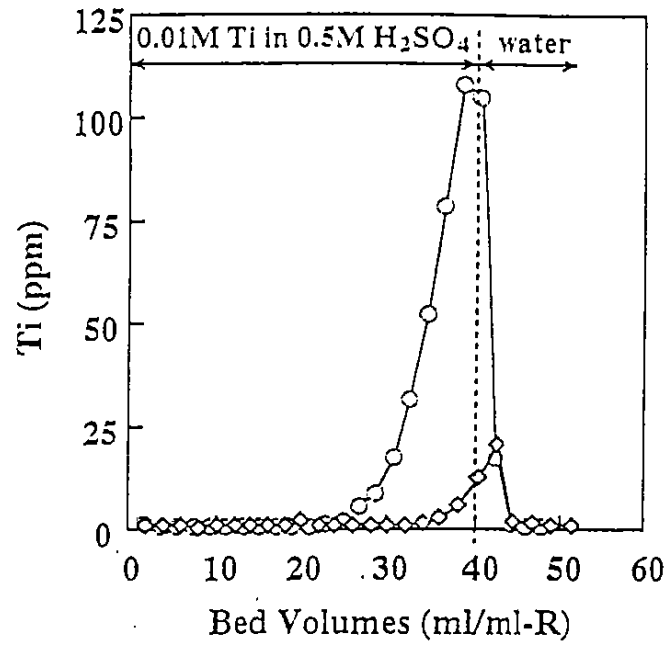


図 2.2 カラム法におけるTi(IV)の吸着ならびに従来の溶離剤による溶離

カラム： 湿潤RCSP 2ml

吸着操作： Ti(IV)が0.01Mで硫酸濃度が0.5 Mである水溶液を空間速度10/hで通液

溶離操作： 2M酢酸ナトリウム、2M炭酸ナトリウム、水、6M塩酸を順に空間速度3/hで通液

であった。溶離は、2M酢酸ナトリウム、2M炭酸ナトリウム、水ならびに6M塩酸をこの順に通液して行なった。3種の溶離剤のなかで炭酸ナトリウムが溶離性が最も高いが、1回目と2回目の総溶離率はそれぞれ34%と38%であり、炭酸ナトリウムでさえもTi(IV)の定量的溶離は困難である。しかし、Ti(IV)が炭酸ナトリウムで部分的溶離されることは、U(VI)にTi(IV)が混入することを意味する。2回目の吸着量が減少した理由として、1回目の溶離率が低いために、2回目では樹脂中にチタンが残存し、遊離の官能基量が減少したためと推察される。以上の結果より、Ti(IV)の効率のよい溶離法を開発しなければ、RCSPはTi(IV)の蓄積により金属イオンの吸着量が低下していくのみならず、ウランにチタンが混入することとなる。

c)Ti(IV)の溶離法の探索

RCSPに吸着されたTi(IV)は、これまで検討してきた溶離剤（酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウムならびに塩酸）では効率的な溶離が困難である。このために、Ti(IV)が過酸化水素の共存下でEDTAと強く錯形成することに注目して、この錯形成反応を利用した溶離法を検討した。すなわち、吸着操作後カラムを水洗したのち、酢酸ナトリウム、過酸化水素-EDTA、水、塩酸の順に通液して溶離を試みた。吸着曲線ならびに溶離曲線を図2.3に示す。吸着率と溶離率の関係を表2.4に示す。なお、run3では、溶離率が低下してしており、run4ではrun3で残ったTi(IV)も溶離されている。この原因はまだ究明するに至っていないが、過酸化水素-EDTAを用いれば、炭酸ナトリウムより高効率でTi(IV)の溶離が可能であることがわかった。

d)U(VI)とTi(IV)混合液からの吸着と溶離

つぎに、U(VI)とTi(IV)の混合液をカラムに通液して、両金属イオンの漏出挙動を検討した。結果の例を図2.4に示す。Ti(IV)はほとんど漏出していないが、U(VI)は通液初期の段階から漏出している。すなわち、RCSPはU(VI)よりTi(IV)に格段に高い吸着性を示すことが、混合溶液系からの吸着からも理解できる。吸着操作後カラムを水洗して、酢酸ナトリウム(1M)、過酸化水素(3%)-EDTA(0.05M)、炭酸ナトリウム(1M)、水、塩酸(6M)の順に通液して溶離操作を行なった場合の各金属の溶離曲線も図2.4に示した。過酸化水素(3%)-EDTA(0.05M)によりTi(IV)が、炭酸ナトリウムによりU(VI)が別々に溶離されていることがわかる。ただし、わずかではあるが炭酸ナトリウムによりTi(IV)も溶離されている。図2.4に示した吸着・溶離操作を2回繰り返した。その結果を表2.5に要約する。Ti(IV)の溶離率が単独系の場合より若干低下しているほか、U(VI)の回収率も70%程度であった。この回収率の低下の原因は現在のところ解明していないが、U(VI)については過酸化水素の使用により酸化ウランの形成され、溶離率が低下したのではないかと考えている。回収率のさらなる向上が望まれるが、U(VI)とTi(IV)の分別溶離は可能となっ

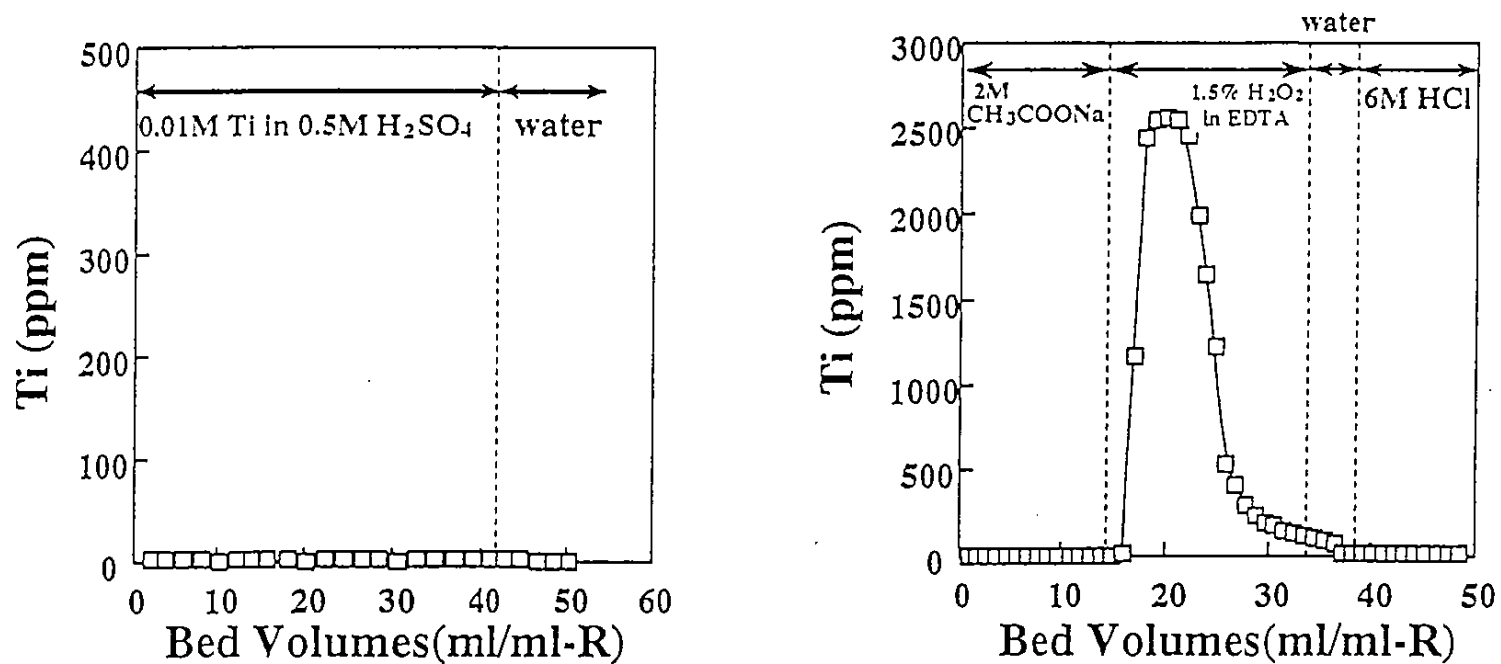


図 2.3 カラム法におけるTi(IV)の吸着と過酸化水素-EDTAを用いた溶離

カラム： 湿潤RCSP 2ml

吸着操作： Ti(IV)が0.01Mで硫酸濃度が0.5 Mである水溶液を空間速度10/hで通液

溶離操作： 2M酢酸ナトリウム、過酸化水素(1.5%)-EDTA(0.05M)、水、6M塩酸をを順に空間速度3/hで通液

表2.4 カラム法によるTi(IV)の吸着と溶離

run1	
吸着量(mmol)	0.856
溶離(mmol)	
酢酸ナトリウム 2 M	0
過酸化水素(1.5%) EDTA(0.05M)	0.840
水	0.010
6M塩酸	0.0015
溶離率(%)	99.5
run2	
吸着量(mmol)	0.921
溶離(mmol)	
酢酸ナトリウム 2 M	0
過酸化水素(3%) EDTA(0.05M)	0.867
水	0.024
6M塩酸	0.003
溶離率(%)	97.1
run3	
吸着量(mmol)	0.836
溶離(mmol)	
酢酸ナトリウム 2 M	0
過酸化水素(3%) EDTA(0.05M)	0.523
水	0.098
6M塩酸	0.036
溶離率(%)	78.6
run4	
吸着量(mmol)	0.579
溶離(mmol)	
酢酸ナトリウム 1M	0
過酸化水素(3%) EDTA(0.05M)	0.723
水	0.024
6M塩酸	0.003
溶離率(%)	129.5

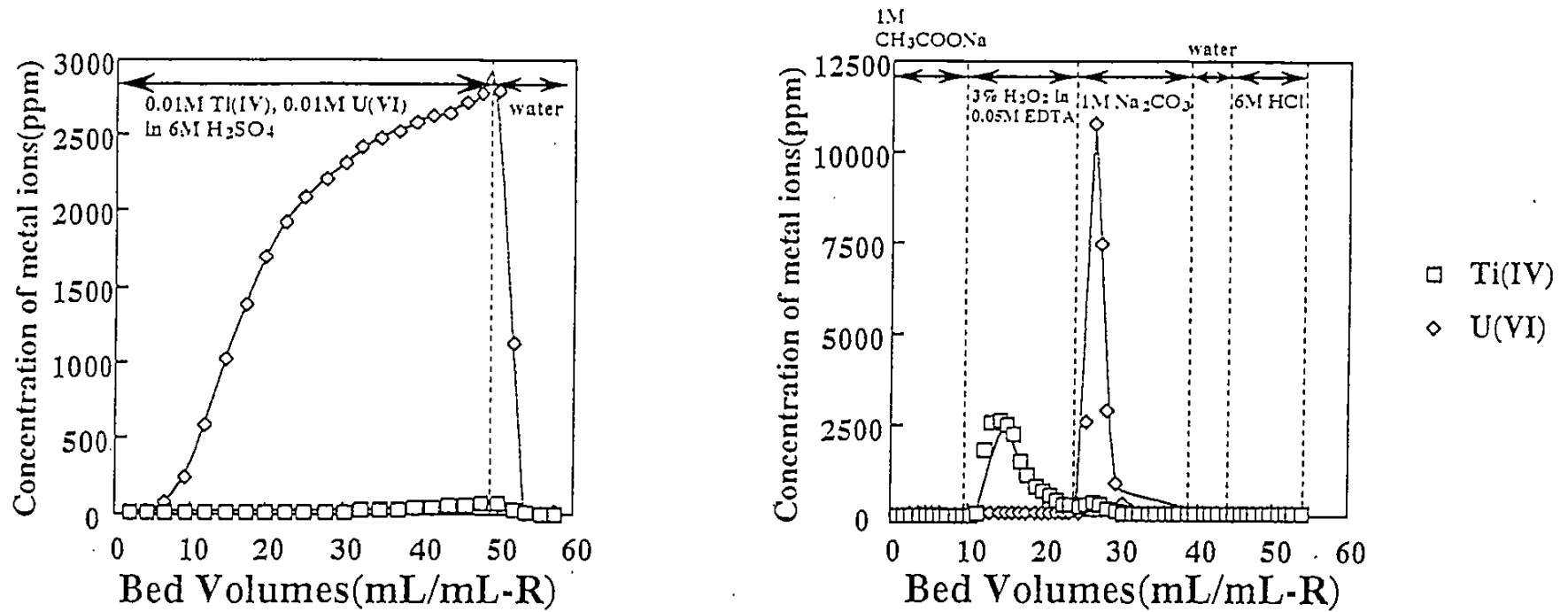


図 2.4 カラム法におけるTi(IV)とU(VI)の吸着と溶離

カラム： 湿潤RCSP 2ml

吸着操作： Ti(IV)が0.01M、U(VI)が0.01M、硫酸濃度が0.5 Mである水溶液を空間速度10/hで通液

溶離操作： 1 M酢酸ナトリウム、過酸化水素(3.0%)-EDTA(0.05M)、1M炭酸ナトリウム、水、6M塩酸を順に空間速度3/hで通液

表2.5 カラム法によるTi(IV)とU(VI)の吸着と分別溶離

run1		
	Ti	U
吸着量(mmol)	0.866	0.298
溶離(mmol)		
酢酸ナトリウム 2 M	0	0
過酸化水素(3%) EDTA(0.05M)	0.679	0.00023
炭酸ナトリウム(1M)	0.067	0.203
水	0.002	0.00003
6M塩酸	0.002	0.00002
溶離率(%)	86.6	68.2

run2		
	Ti	U
吸着量(mmol)	0.775	0.281
溶離(mmol)		
酢酸ナトリウム 2 M	0	0
過酸化水素(3%) EDTA(0.05M)	0.618	0.00023
炭酸ナトリウム(1M)	0.051	0.213
水	0.002	0.00003
6M塩酸	0.001	0.00005
溶離率(%)	86.7	75.9

表2.6 酸浸出液をRCSPカラムに通液した場合の各金属イオンの吸着量
ならびに溶離に関する結果

	Al	Mo	Fe	U	Ti
吸着量(mmol)	0.301	0.138	0.690	0.681	0.020
溶離量(mmol)					
酢酸ナトリウム(2M)	0.008	0.115	0.00003	0.0021	0
炭酸ナトリウム(2M)	0.236	0.028	0.011	0.654	0.00853
水	0.009	0	0	0.001	0.00003
塩酸(6M)	0.062	0.0002	0.721	0.005	0.00057
溶離率(%)	104.6	103.8	106.1	97.2	45.0

た。

e)酸浸出液を通液した場合にU(VI)にTi(IV)が混入してくる理由について

以上の検討により、RCSPがTi(IV)に極めて高い選択性を示すことが判ったほか、吸着されたTi(IV)の一部が炭酸ナトリウムに溶離されることも明らかになった。このために酸浸出液に微量含まれるTi(IV)が、RCSPに吸着され、これが炭酸ナトリウムにより溶離され、ウランの中に混入してくるものと推論できる。このことを証明するために以下の検討を行なった。

湿潤RCSP5mlを内径1.1cmのガラスカラムに充填し、酸浸出液50mlを通液して、カラム流出液を分画せず採取した。通液前後の各金属イオンの減少量を測定して各金属イオンの吸着量を求めた。つづいて、酢酸ナトリウム(1M)、炭酸ナトリウム(1M)、水、塩酸(6N)の順に通液して、分画採取して、各金属イオンの溶離量を求めた。結果を表2.6に示す。この結果より、Ti(IV)は炭酸ナトリウムによる溶離の時点で最も多く溶出されていることがわかる。すなわち、U(VI)とTi(IV)は、性質が類似しているために混入してくることが判る。炭酸ナトリウムを通液する前段に過酸化水素-EDTA溶液を通液すれば、Ti(IV)混入量を軽減できると予測できるが、これは今後の検討課題である。

f)RG4PにおけるTi(IV)の吸着

平成7年度までに報告してきたように、ホスホン酸基とリン酸基においては、リンの原子価が異なっているにもかかわらず、極めて類似した金属イオン選択性を示すことを認めてきた。このため、リン酸型樹脂においてもTi(IV)はよく吸着されるものと予測できる。リン酸型樹脂については、RG4PによるTi(IV)の吸着と溶離を、カラム法にて検討した。結果を図2.5と表2.7に示す。予測された通り、RG4PもTi(IV)に高い選択吸着性を示すことがわかった。なお、図2.5の溶離曲線と表2.7からわかるように溶離率は86%と若干低いですが、EDTA濃度の増大により改善できるものと期待している。

表2.7 RG4PカラムによるTi(IV)の溶離
諸条件については図2.7参照

吸着量(mmol)	0.269
溶離量(mmol)	
酢酸ナトリウム(1M)	0
過酸化水素(3%)EDTA(0.05M)	0.210
水	0.019
塩酸(6M)	0.002
溶離率(%)	86.0

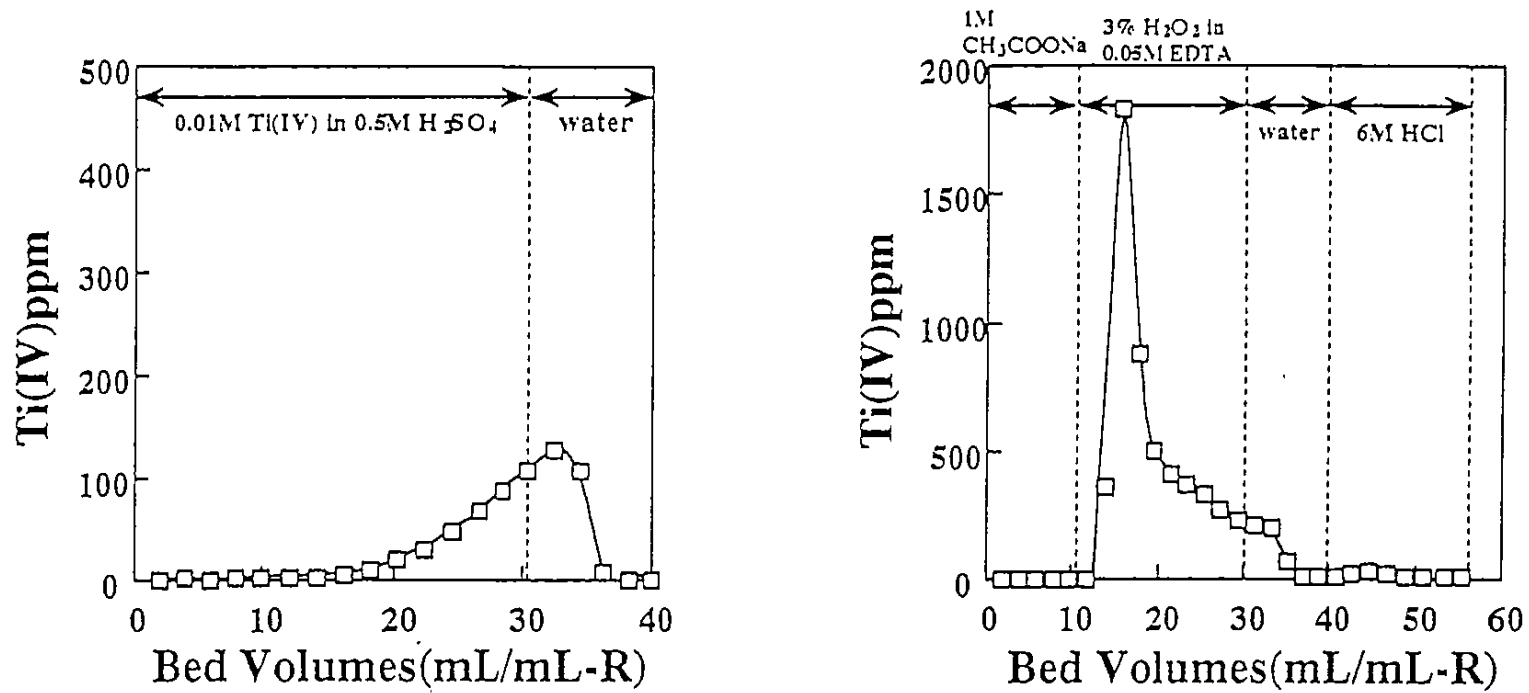


図 2.5 RG4Pを充填したカラムにおけるTi(IV)の吸着と溶離

カラム： 湿潤RG4P 1ml

吸着操作： Ti(IV)が0.01M、硫酸濃度が0.5 Mである水溶液を空間速度10/hで通液

溶離操作： 1M酢酸ナトリウム、過酸化水素(3.0%)-EDTA(0.05M)、1M炭酸ナトリウム、水、6M塩酸を順に空間速度3/hで通液

2.4 本章のまとめと今後の検討課題

昨年度の動燃の検討によりイエローケーキ中のチタン含有率が他の不純物のそれより多いと報告があり、原因究明ならびに改善対策に関する検討を行ない以下の成果を得た。

1) Ti(IV)はU(VI)より高選択的にメチレンホスホン酸型樹脂RCSPならびにリン酸型樹脂RG4Pに吸着されることが明らかになった。この現象についてはまだ他に報告がなく、学術的観点からも新しい発見である。

2) ホスホン酸型樹脂ならびにリン酸型樹脂に吸着されたTi(IV)は過酸化水素-EDTA水溶液により溶離可能である。また、この溶離液ではU(VI)はほとんど溶離されない。この溶離液の使用によりウランとチタンの分別溶離が可能である。

Ti(IV)のリンの酸素酸系樹脂に対する吸着と脱着の挙動にはまだ不明な点がある。特に、過酸化水素-EDTAでTi(IV)を溶離した後に、炭酸ナトリウムでU(VI)を溶離するとU(VI)の溶離率が低下する。おそらく過酸化水素による酸化ウランの形成が原因と思われるが、U(VI)の溶離に及ぼす過酸化水素の影響、Ti(IV)の溶離におけるEDTAの濃度効果などをさらに詳細に検討する必要がある。

3. ホスホン酸型樹脂の金属イオン分配性における酸の種類の効果—有機リン酸系の試薬を用いた溶媒抽出法との類似性—

3.1 序

使用済み核燃料の再処理には、有機リン酸系化合物を用いる溶媒抽出法が利用されている。特に、硝酸酸性からの溶媒抽出が広く利用されている。しかし、溶媒抽出法では、火災の危険や健康上害のある有機溶媒を使用する必要があり、有機溶媒を用いない分離法の開発が望まれる。ところで、本研究で使用してきたRCSP、RG4Pなどリンの酸素酸系の官能基を有する樹脂は、化学構造が有機リン酸系溶媒抽出試薬と類似しており、硝酸系からの核燃料関連元素イオンの吸着性に興味もたれる。すなわち、キレート樹脂・イオン交換樹脂による分離操作においては、有機溶媒を使用する必要がなく、各種の酸・塩基または塩の水溶液のみで目的の分離が達成できる場合が多いからである。

本研究では、すでに前章で紹介したようにU(VI)の硝酸酸性溶液からの分配においてリンの酸素酸系樹脂が溶媒抽出試薬と極めて類似した特性を示すことを見いだしている。これまでに、耐ガンマー線性ならびに化学的安定性に優れたRCSPならびにRSPOについて、カナダ酸鉍石に含まれる主な金属イオンの分配性に及ぼす鉍酸種（硫酸、硝酸、リン酸、塩酸）の効果について検討した結果、興味深い知見が得られた。

3.2 実験方法

a)樹脂と試薬

樹脂RCSPの性質は前章で述べた。ここで用いたRCSPは前章で述べたRCSPとは合成ロットが異なるが、性質にほとんど同様である。RSPOは三井東圧化学より提供された試作品を用いた。これらはいずれも水素イオン形で使用した。RSPOの主な特性を表3.1

表3.1 樹脂の性質

樹脂	リン含量 (mmol/g)	酸容量 (meq/g)	湿潤体積 (ml/g)	乾燥体積 (ml/g)	比表面積 (m ² /g)
RSPO(10)-100	4.2	8.7	2.6	1.3	0.1

樹脂の記号における接尾語は、括弧内の数字が前駆体合成時にもちいた橋かけ度(橋かけ剤のmol%)を示し、二番目の数字は希釈剤とモノマー混合液の体積比に100を掛けた値を示す。

に示す。試薬は、特に断らないかぎり、試薬特級を用いた。

b)分配性の評価

樹脂(0.04g)と0.0001Mの各金属イオン溶液25mlを100ml三角フラスコに取り、30℃で24時間しんとうした。水相に残存する当該金属イオン濃度をICP-AES法により測定し、次式より吸着率を求めた。溶液の酸性度は、硝酸、塩酸、硫酸またはリン酸で調製した。

$$\text{吸着率(\%)} = \frac{(\text{水相の初期金属イオンの濃度} - \text{水相の初期金属イオンの濃度}) \times 100}{\text{水相の初期金属イオンの濃度}}$$

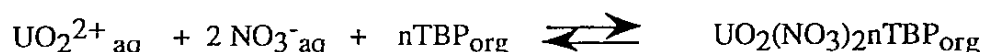
以下、酸濃度が0.1Mより高い場合は、当該酸のモル濃度で議論し、0.1Mより薄い場合はpHで議論する。

3.3 結果と考察

a)RCSPに関する結果

カナダ酸鉍石の主成金属成分であるU(VI), Mo(VI), Fe(III), Al(III), Ni(II)の他に、Lu(III), Cu(II)について各鉍酸溶液からの分配性を検討した。以下、各金属イオンごとに結果を述べる。

U(VI)： 結果を図3.1aに示す。分配性は酸の種類によって大きく異なっていることがわかる。分配性の増大する序列は、リン酸<硫酸<塩酸<硝酸の順であった。特に、硝酸酸性溶液からは6Mの高濃度条件からでも90%程度が吸着されている。これはRCSPが核燃料の再処理行程などにも利用できることを示唆している。硝酸系における高い分配性は下記の溶媒抽出反応と類似の反応が起きているためと思われる。3)



一方、塩酸、硫酸、リン酸系の場合、分配性が酸濃度増加とともに減少している。これは、これら三種の酸から生じる陰イオンがU(VI)と水溶性の錯体を形成するためと思われる。

Mo(VI)： 結果を図3.2aに示す。分配性はリン酸<硫酸~塩酸<硝酸の順に増大した。Mo(VI)の場合もリン酸溶液からの分配性が著しく低下している。これはMo(VI)とリン酸とがモリブドリン酸などを形成して結合しやすいため、樹脂相への分配が低下したものである。

Fe(III)： 結果を図3.3aに示す。分配性はリン酸<塩酸<硫酸<硝酸の順に増大した。U(VI), Mo(VI)の場合に比べて、塩酸系における分配性の低下が顕著であるが、これはFe(III)においては FeCl_4^- などの錯体が形成されやすいためと考えている。この図から硫

酸濃度が0.5M程度である鉍石硫酸浸出液からFe(III)が吸着され、6N塩酸でFe(III)が溶離可能であることが理解できる。

以上の三種の金属イオンU(VI), Mo(VI)ならびにFe(III)の鉍酸水溶液からの分配においては、高濃度硝酸酸性溶液からの分配性が他の酸の場合に比べて著しく高く、有機リン酸系抽出試薬を用いる溶媒抽出系と類似の挙動がみられた。

Lu(III)： 結果を図3.4aに示す。この金属イオンにおいては、分配性の増大する順は、硫酸～塩酸～硝酸<リン酸となっている。このことは、このイオンの分配性には遊離の水素イオン濃度が大きく寄与することを意味している。リン酸は他の三種の酸とは異なり弱酸である。このために、リン酸では遊離プロトン濃度が他の酸に比べて低く、分配性が高くなったものと思われる。

Al(III)： 結果を図3.5aに示す。Al(III)でも分配性の増大する順は、硫酸～塩酸～硝酸<リン酸となっている。すなわち、Lu(III)の分配と極めて類似した傾向となった。おそらく、Al(III)とLu(III)の吸着は、プロトンとのイオン交換機構で進行しているものと思われる。

Ni(II)： 結果を図3.6aに示す。Ni(II)の吸着はpH1以上でのみ可能であり、3価以上の金属に比べて明らかに分配性が低い。分配性に及ばず酸の種類の効果はほとんど認められない。

Cu(II)： 結果を図3.7aに示す。この場合も分配性は水素イオンの活量のみによって定まっていると結論することができる。

b) RSPOの結果

高分子基体のフェニル基にホスホン酸基が直接結合した樹脂RSPOについても同様の検討を行なった。イオン交換基がホスホン酸基であるので、以下に述べる通り、大局的には、RCSPの場合と同様の傾向が認められた。

U(VI)： 結果を図3.1bに示す。分配性は酸の種類によって大きく異なっていることがわかる。分配性の増大する序列は、リン酸～硫酸<塩酸<硝酸の順であった。RCSPに比べて、RSPOでは硫酸の場合の吸着性が低く、リン酸と硫酸間で吸着性の差異がほとんど認められない。RSPOでも硝酸系からの吸着性が他の酸の場合に比べて著しく高いのが特徴である。

Mo(VI)： 結果を図3.2bに示す。RCSPの場合と同様に、分配性はリン酸<硫酸<硝酸の順に増大した。リン酸酸性溶液からの分配性が著しく低い。

Fe(III)： 結果を図3.3bに示す。リン酸、塩酸ならびに硫酸における分配性の差異はRCSPの場合ほど顕著ではない。硝酸系における分配性が高い。

Lu(III)： 結果を図3.4bに示す。この金属イオンにおいては、分配性の増大する順は、硫酸～塩酸～硝酸<リン酸となっている。RCSPの場合と結果はほとんど同様であった。

Al(III)： 結果を図3.5bに示す。Al(III)でも分配性の増大する順は、硫酸～塩酸～硝酸<リン酸となっている。RCSPの場合と結果はほとんど同様である。

Ni(II)、Cu(II)： 結果をそれぞれ図3.6bと図3.7bに示す。RCSPとRSPOの場合で結果はほとんど同様である。

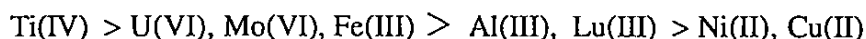
3.4 本章のまとめと今後の検討課題

RCSPならびにRSPOについて、金属イオン分配性と酸種との関係を検討した結果、以下のことが明らかになった。

1) U(VI), Mo(VI), Fe(III)については、RCSPまたはRSPOへの分配性は酸の種類により大きく異なる。特に、これらの金属イオンの硝酸酸性溶液からの分配性は高く、これらはホスホン酸基のホスホリル酸素-金属イオン-硝酸イオンとからなる三元錯体を形成して吸着されているものと推定される。

2) Al(III), Lu(III), Ni(II)ならびにCu(II)については、交換基との特異的な相互作用はなく、プロトンとのイオン交換機構で吸着しているものと推察される。Al(III)とLu(III)の場合は、リン酸系からの分配性が高いが、これはリン酸が弱酸でプロトン濃度が低くなるためと解釈される。

3) ホスホン酸型樹脂の金属イオン選択性の序列は



である。6 M程度の硝酸酸性溶液からは、Ti(IV), U(VI), Mo(VI)ならびにFe(III)のみが吸着され、他のLn(III), Al(III), Ni(II), Cu(II)などは吸着されず、U(VI)などの高選択性分離が可能である。

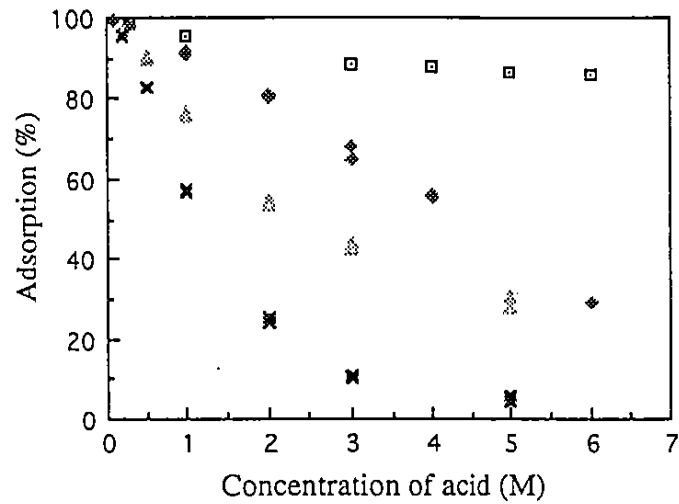


図 3.1a 樹脂RCSPにおけるU(VI)の分配と酸の種類の関係

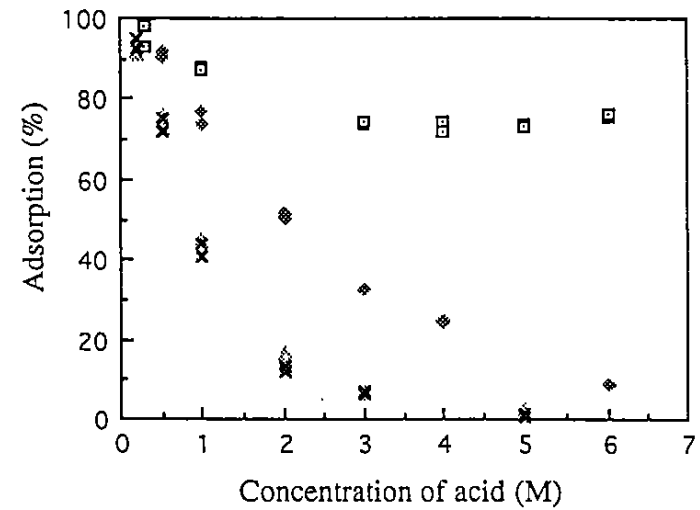


図 3.1b 樹脂RSPOにおけるU(VI)の分配と酸の種類の関係

条件

U(VI) 0.0001 M 25 ml、樹脂 40mg
30°Cで24時間しんとう

□ 硝酸、◆ 塩酸、△ 硫酸、× リン酸

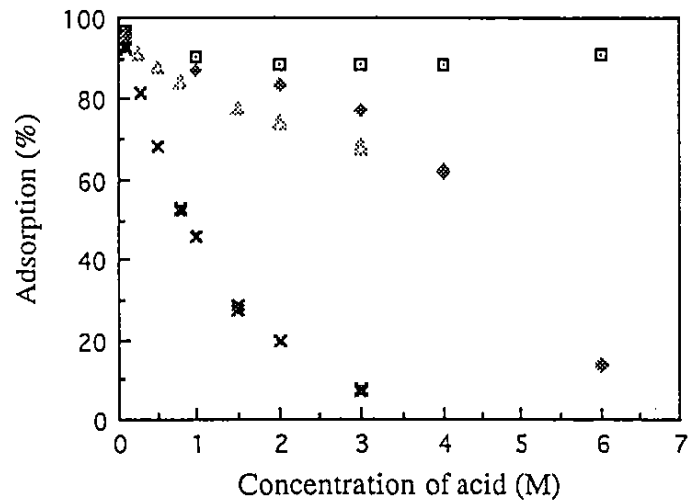


図 3.2a 樹脂RCSPにおけるMo(VI)の分配と酸の種類の関係

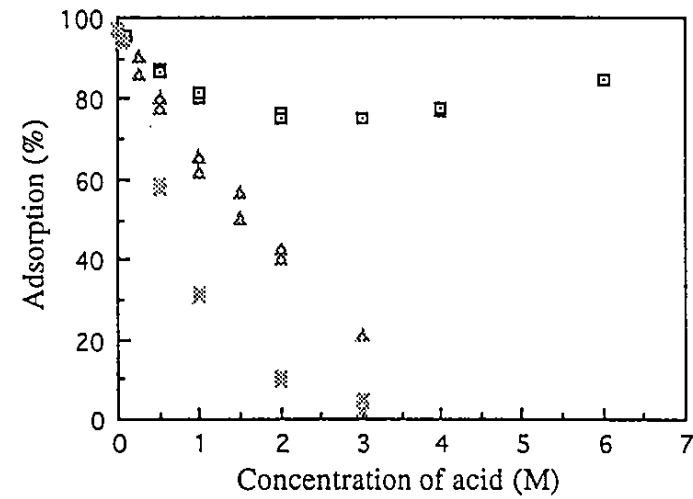


図 3.2b 樹脂RSPOにおけるMo(VI)の分配と酸の種類の関係

条件

Mo(VI) 0.0001 M 25 ml、樹脂 40mg
30℃で24時間しんとう

□ 硝酸、◆ 塩酸、△ 硫酸、× リン酸

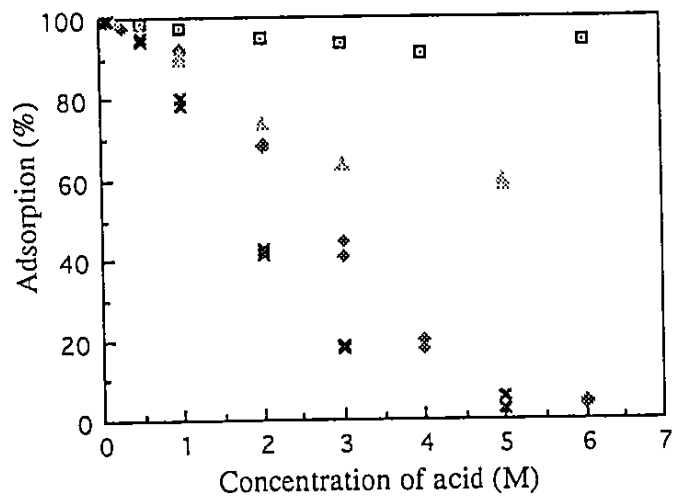


図 3.3a 樹脂RCSPにおけるFe(III)の分配と酸の種類の関係

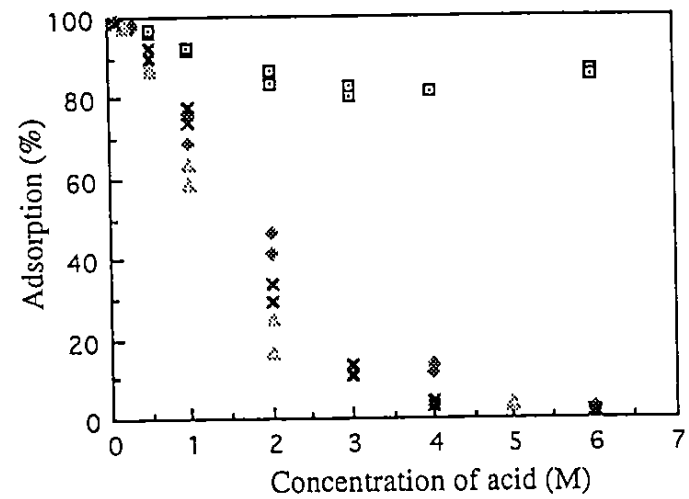


図 3.3b 樹脂RSPOにおけるFe(III)の分配と酸の種類の関係

条件

Fe(III) 0.0001 M 25 ml、樹脂 40mg

30°Cで24時間しんとう

□ 硝酸、◆ 塩酸、△ 硫酸、× リン酸

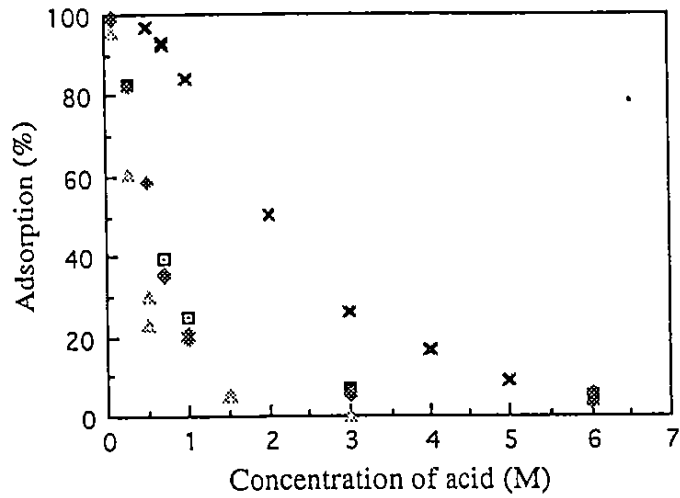


図 3.4a 樹脂RCSPにおけるLu(III)の分配と酸の種類の関係

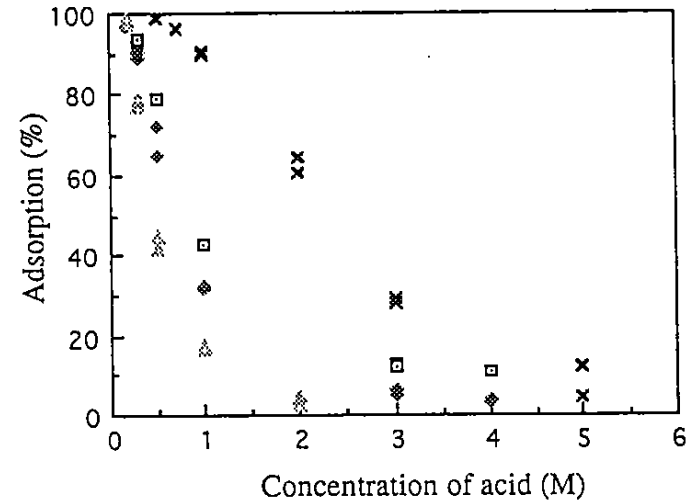


図 3.4b 樹脂RSPOにおけるLu(III)の分配と酸の種類の関係

条件

Lu(III) 0.0001 M 25 ml、樹脂 40mg

30°Cで24時間しんとう

□ 硝酸、* 塩酸、△ 硫酸、× リン酸

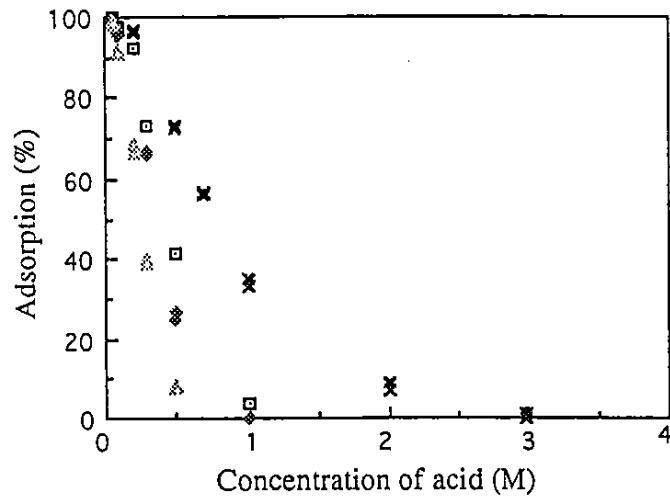


図 3.5a 樹脂RCSPにおけるAl(III)の分配と酸の種類の関係

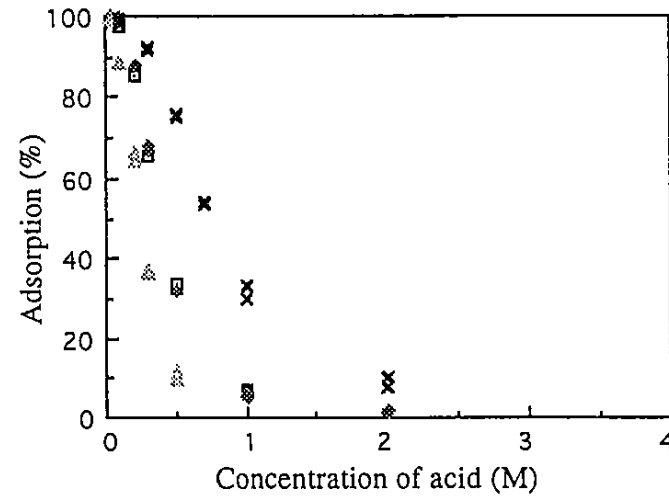


図 3.5b 樹脂RSPOにおけるAl(III)の分配と酸の種類の関係

条件

Al(III) 0.0001 M 25 ml、樹脂 40mg

30℃で24時間しんとう

□ 硝酸、◆ 塩酸、△ 硫酸、× リン酸

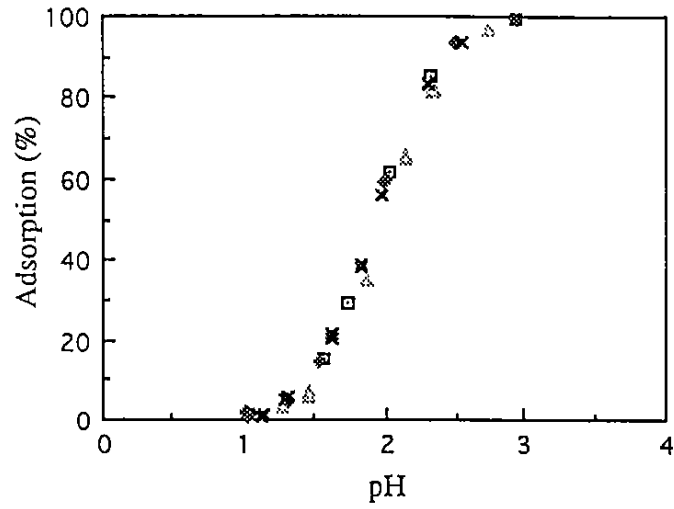


図 3.6a 樹脂RCSPにおけるNi(II)の分配と酸の種類の関係

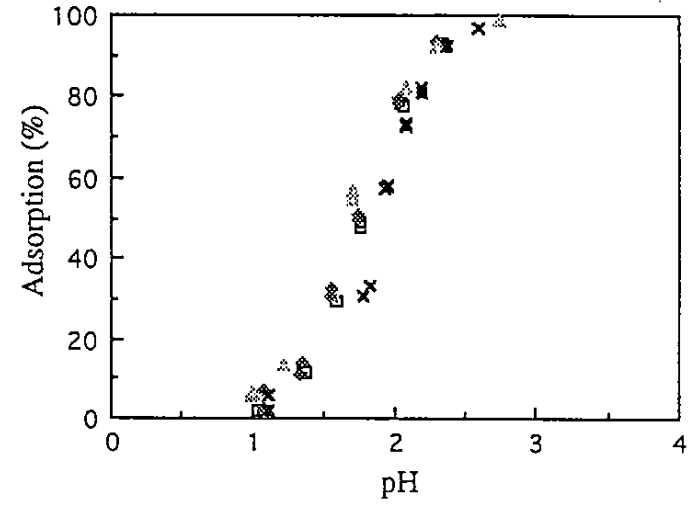


図 3.6b 樹脂RSPOにおけるNi(II)の分配と酸の種類の関係

条件

Ni(II) 0.0001 M 25 ml、樹脂 40mg
30°Cで24時間しんとう

□ 硝酸、* 塩酸、△ 硫酸、× リン酸

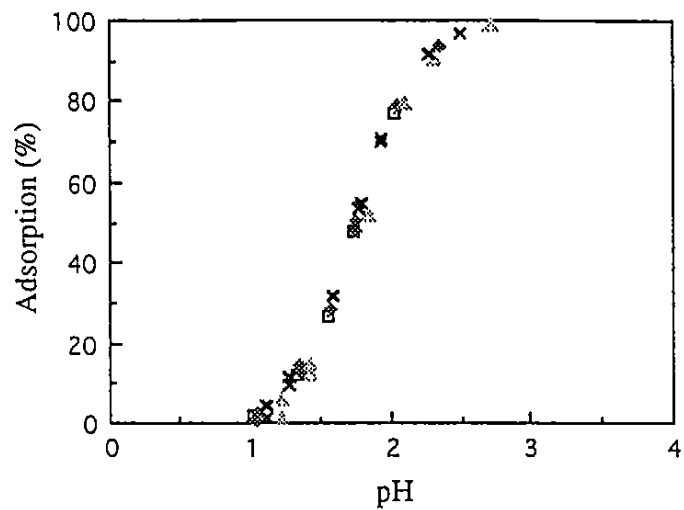


図 3.7a 樹脂RCSPにおけるCu(II)の分配と酸の種類の関係

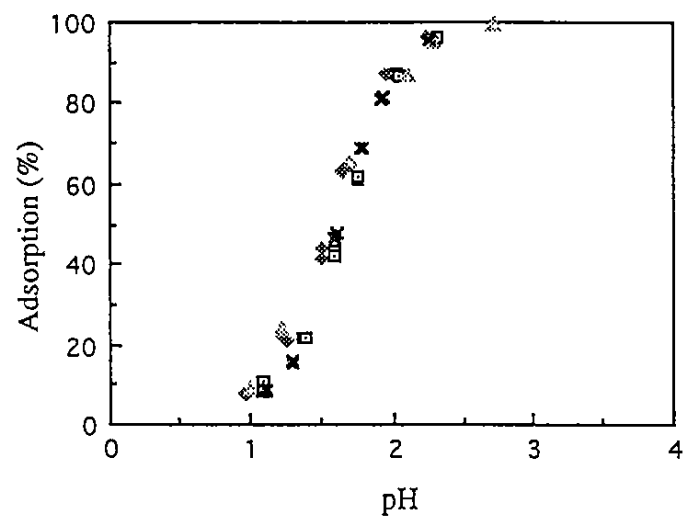


図 3.7b 樹脂RSPOにおけるCu(II)の分配と酸の種類の関係

条件

Cu(II) 0.0001 M 25 ml、樹脂 40mg

30°Cで24時間しんとう

□ 硝酸、◆ 塩酸、△ 硫酸、× リン酸

4. 総括と反省

昨年度動燃人形峠事業所によりイエローケーキ中の不純物のなかでチタン含有量のみが基準値より大きいことが見いだされたので、本年度はその原因を解明することとこの問題解決に関する検討を重点目標として研究を行ない、以下の成果を得た。

1) Ti(IV)はU(VI)より高選択的にメチレンホスホン酸型樹脂ならびにリン酸型樹脂に吸着されることが明らかになった。また、吸着されたチタンは炭酸ナトリウムにより、一部溶離され、昨年度までに開発したプロセスでは必然的にチタンが混入する可能性があることを究明した。

2) ホスホン酸型樹脂ならびにリン酸型樹脂に吸着されたTi(IV)は、過酸化水素-EDTAにより溶離可能である。また、この溶離液によりU(VI)はほとんど溶離されない。したがって、過酸化水素-EDTA、炭酸ナトリウムの順に通液溶離すれば、ウランとチタンの分離が可能である。

しかし、過酸化水素-EDTAでTi(IV)を溶離した後に、炭酸ナトリウムでU(VI)を溶離するとU(VI)の溶離率が低下する。これは過酸化水素による酸化ウラン形成が原因と思われるが、今後Ti(IV)のEDTAのみによる溶離などを検討する必要がある。

以上の検討に加えて、核燃料の再処理行程で使用される有機リン酸系化合物を用いる溶媒抽出法に代わる方法の開発ならびにカナダ酸鉱石中の主要金属イオンのホスホン酸型樹脂への選択吸着性に関する詳細な知見を得る目的で、U(VI), Mo(VI), Fe(III), Al(III), Ni(II), Lu(III)ならびにCu(II)の7種の金属イオンについて、RCSPならびにRSPOへの分配における酸の種類の効果を検討した。その結果、U(VI), Mo(VI)は硝酸酸性溶液からの有機リン酸系化合物を用いる溶媒抽出法により高選択的に抽出できるが、RCSPとRSPOは高濃度硝酸酸性溶液から両金属イオンを強く吸着することがわかった。このことは、RCSPやRSPOを用いることにより、有機溶媒を用いない核燃料再処理プロセスの開発が可能であることが示唆する。核燃料の再処理は、原子力発電の恩恵を受ける限り、避けることのできない課題であり、我国独自の再処理技術の開発が強く望まれる。RCSP, RSPOは従来の溶媒抽出に使用されている官能基が高分子に固定化された構造を有しており、有機溶媒を用いない核燃料再処理プロセスへの応用の展開が可能と期待できる。

謝辞

本研究の遂行にあたり、実験に協力をしてくれた山部助手、橋本和樹氏ならびに実験遂行上の便宜をはかって頂いた首藤健富技官に謝意を表します。

文献

- 1) H. Egawa, T. Nonaka, and M. Ikari, *J. Appl. Polym. Chem.*, 29, 2045-2055 (1984).
- 2) A. Jyo, S. Matsufune, H. Ono, and H. Egawa, *J. Appl. Polym. Chem.*, 63, 1327-1334 (1997).
- 3) A. Jyo, K. Yamabe, and H. Egawa, *Sep. Sci. Technol.*, in press.