

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. -6

[技術情報室]

合成無機イオン交換体による分離と精製

(第1報)二・三の交換体の構造・
イオン交換性および硝酸溶解性

Separation and Purification with Synthetic
Inorganic Ion Exchangers (I)

Structure and Properties of Several Exchangers,
and Their Solubilization Properties in Nitric Acid
Solutions.

December, 1970

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

TOKAI WORKS

POWER REACTOR AND NUCLEAR FUEL

DEVELOPMENT CORPORATION

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)
2001



合成無機イオン交換体による分離と精製

(第1報) 二・三の交換体の構造
イオン交換性および硝酸溶解性

坪 谷 隆 夫 (技術部開発研究室)

根 本 慎 一 (")

星 野 忠 也 (")

要 旨

使用済燃料 Purex 廃液からの RI の回収や除去が現実的な課題となるにともない、溶媒抽出剤やイオン交換樹脂のそれらへの利用は放射線損傷の問題から制限されたものになってきた。それに対して無機イオン交換体は基本的に耐放射線性が高く、広範な利用が期待できる。また、その中で特に硝酸中で使用できる交換体の利用価値が高い。そこでここでは合成した二、三の交換体～水和酸化ジルコニウム、リン酸ジルコニウム、アンチモン酸、リンアンチモン酸、タングステン酸について、その構造やイオン交換性を論ずるとともに硝酸に対する溶解性を検討した。その結果、水和酸化ジルコニウム以外はいずれも硝酸溶液に安定であること、およびリンアンチモン酸は液温の上昇とともにリンの溶解が著しく増大することが明らかになった。



Separation and Purification with Synthetic Inorganic Ion Exchangers(I)
Structure and Properties of Several Exchangers, and Their
Solubilization Properties in Nitric Acid Solutions.

Takao TSUBOYA
Shin-ichi NEMOTO
Tadaya HOSHINO

Abstract

With recovery and removal of radioelements from the highly active liquid wastes of Purex Process being discussed as one of the up-to-date subjects, the use of solvent extractants or ion exchange in the process is limited because of their instability under intense radiation. On the contrary, inorganic ion exchangers which are essentially stable under radiation, may be widely used.

At first, the structure and ion exchange properties of hydrous zirconium oxide, zirconium phosphate, antimononic acid, phospho-antimononic acid, and tungstic acid are discussed from the results of X-ray diffraction patterns, pH titration curves, $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ exchange capacity, etc.

Secondly, the solubilization properties of those exchangers in nitric acid solutions are studied, and result is that all but hydrous zirconium oxide are stable to the solution at room temperature, but the solubility of phosphorous component in phospho-antimononic acid increases markedly with ascending of the temperature.

Technology Division,
Tokai Works,
Power Reactor & Nuclear Fuel Development Corporation.

TOKAI.

December, 1970

合成無機イオン交換体による分離と精製

(第一報)二・三の交換体の構造・

イオン交換性および硝酸溶解性

目 次

1. まえがき	1
2. 実 験	1
(2 - 1) 交換体の合成	1
(2 - 2) 物理化学的性質の測定	2
(2 - 3) 硝酸溶解実験	4
3. 結果および考察	4
(3 - 1) 水和酸化ジルコニウム	4
(3 - 2) リン酸ジルコニウム	5
(3 - 3) アンチモン酸	6
(3 - 4) リンアンチモン酸	6
(3 - 5) タングステン酸	6
4. ま と め	7
5. 参考文献	8

1. ま え が き

水和酸化物、金属塩およびポリ酸などの結晶やゲル状物質は溶液との間にイオン交換性を有することが古くから知られていた。このような物質は無機イオン交換体とよばれ、最近の合成技術の進歩によって、ここ10年来、すぐれた性質を有する多くの交換体がみいだされてきた。

1964年にAmphlettによってそれまでの研究成果がまとめられた⁽¹⁾が、最近ではPWRの高温冷却水の脱塩や、高放射性廃液処理などの面で試用され、それらの報告も多い。^{(2)~(7)}

一方、イオン交換樹脂や溶媒など多方面で使用されている分離剤は構造上、熱および放射線、または強酸に弱い。使用済燃料の処理に広く利用されているPurex Process (TBP抽出法)も、将来において現在の燃料より高濃度の核分裂生成物を含む高燃焼度燃料の再処理に対処するため、新技術の開発(抽出時間の短縮、新溶媒の開発など)が必要とされるほどである。無機イオン交換体は耐熱性、耐放射線性を基本的に有するので、今後、これら高放射性溶液への利用が期待できる。また、ある特定のイオンを強く捕捉する選択吸着性を示す場合もある。

しかし、これらの特徴の反面、イオン交換樹脂のように酸溶液からアルカリ溶液まで安定に使用できる交換体が知られていないことや、機械摩擦に弱く、カラム操作において障害を生ずる場合があるなどの点からそのすぐれた性能を十分利用できないでいる。したがって溶液条件に合った交換体を用い、適当なカラム操作を行えば、イオン交換樹脂や溶媒抽出剤で従来、困難であったきびしい条件下の分離・精製が可能になる。さきあげた例はその一例である。

ここでは、Purex法(硝酸溶液-TBP抽出法)における無機イオン交換体の利用法を開発するため、リン酸ジルコニウム、水和酸化ジルコニウム、アンチモン酸、リンアンチモン酸、タングステン酸を合成し、これらの二、三の基礎的性質、および硝酸に対する溶解性を検討した。

2. 実 験

(2-1) 交換体の合成

交換体は基本的なプロセスに関しては共通した合成方法を用いた(Fig.1)そこでは

- (1) 合成：電動攪拌機付セパラブルフラスコ(1ℓ)中で激しく混合し反応させ懸濁液とする。
- (2) 熟成：室温にて18時間放置
- (3) 洗浄：数回の遠心分離操作により脱塩
- (4) ゲル乾燥：80℃、空気中にて乾燥
- (5) 製品化：乾燥ゲルを水中に浸漬し、まず自然破砕⁽⁸⁾、風乾后さらに乳鉢で所定の細粒にくだき、水洗し微細分を除き、風乾した。

(2-1-1) リン酸ジルコニウム (Zirconium Phosphate, Zrp)

塩酸溶液中で数回再結晶を行ない精製したオキシ塩化ジルコニウム ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) を水にとかして、これをリン酸と混じた。反応温度は $60^\circ C$ 、反応液の P/Zr ~ 2.5 である。¹⁰⁾ Fig 1 に従がい熟成と遠心分離を行ない、上澄液が pH ~ 3 になるまで洗浄した。

(2-1-2) 水和酸化ジルコニウム (Hydrous Zirconium Oxide, HZO)

上記のオキシ塩化ジルコニウム $30g$ を 1 規定塩酸溶液 1ℓ に溶解し、常温にてこれに 12.9 規定アンモニア水を $80.9ml$ 添加した。Fig 1 に従がい NH_4^+ イオンが不検となるまで洗浄した。

(2-1-3) アンチモン酸 (Antimonic Acid, AA)

五塩化アンチモン ($SbCl_5$, $d=2.33$) $30ml$ を水 2ℓ に添加した。常法で処理し、洗浄過程にて上澄みの酸濃度が 0.05 規定になるまで洗浄した。

(2-1-4) リンアンチモン酸 (Phospho-Antimonic Acid, PAA)

伊藤, 阿部¹¹⁾ によるガラス状アンチモン酸の主成条件を用いた。 $0.24 mol \cdot \ell^{-1}$ のリン酸溶液 ($80^\circ C$) $945ml$ に五塩化アンチモン ($SbCl_5$, $d=2.33$) $20ml$ を添加した。たゞちにゲルが生成するが攪拌中透明溶液になった。この溶液を $80^\circ C$ の恒温槽中に保つと 6 時間ほどで白沈が生じた。熟成は $80^\circ C$ にて 24 時間行ない、のち上澄みが pH ~ 1.5 になるまで洗浄した。

(2-1-5) タングステン酸 (Tungstic Acid, TA)

パラタングステン酸アンモニウム ($5(NH_4)_2O, 12WO_3 \cdot 5H_2O$) $146g$ を 1.4 規定の苛性ソーダ溶液に $560ml$ に溶解し、これに 1.4 規定硝酸 $150ml$ を加えて沈澱を作った。洗洋は水で上澄み液から Na^+ イオンを検出しなくなるまで行なった。

同様のタングステン酸ゲルはタングステン酸ナトリウム ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) $1.0 mol \cdot \ell^{-1}$ 水溶液 $500ml$ に 1.4 規定硝酸 $70ml$ を加えてもえられる。

(2-2) 物理化学的性質の測定

製造された交換体の基本的性質を知るため、pH 滴定および Na^+ , Cl^- 両イオンの吸着性、水分含有量、組成、および X 線回折を行なった。

(2-2-1) pH 滴定と Na^+ , Cl^- イオンの吸着性

風乾交換体を $200mg$ とり、これに 0.10 規定苛性ソーダ溶液 (脱炭酸溶液), 0.10 規定塩酸溶液および放射化学的な不純物を含まないことを確めた ^{22}Na 溶液 (γ -放射体, 半減期 ~ 2.6 年, キャリアーとして 0.10 規定塩化ナトリウムを含む) の各溶液を種々の比で加えた $20ml$ の溶液とともに窒素雰囲気中 $30^\circ C$ に保ち 18 時間振とうした。 H^+ , OH^- 添加量 (meg/g of exchanger) を変えた各試料について、振とう後の上澄みの pH および Na^+

Cl^- 両イオンの吸着量 (meq/g of exchanger) を求めた。Na⁺イオンは γ 線計測法, Clイオンは硝酸第二水銀滴定法によった。これらの結果を Fig. 2~Fig. 6 に示した。

(2-2-2) 組成分析

風乾交換体の金属元素の含有量はいずれの交換体も溶解し、比色法によって定量し求めた。

(i) HZOの分析

定量の交換体を4規定硝酸に溶解しZrを665m μ におけるArsenazo-III吸光光度法⁽¹¹⁾により定量した。

(ii) ZrPの分析

V. Vesely と V. Pekarek の方法⁽¹⁰⁾によって交換体を飽和シュウ酸溶液に溶解し、まず溶解液からArsenazo-III吸光法⁽¹¹⁾でZrを定量し、また別の溶解液はDowex-1 (C₂O₄²⁻型)でZrを吸着分離し流出液のPをMIBK抽出し、これを610m μ におけるモリブデン青吸光光度法⁽¹²⁾で定量した。共存するシュウ酸は吸光度に影響しなかった。またZrの定量に際し、Zrの200W/oのPの存在は吸光度に影響しなかった。

(iii) AAの分析

試料をKNO₃と共融、水に溶解、硫酸酸性とした溶液に硫化水素を通し生じたSb₂S₃の沈殿を濃塩酸・過塩素酸カリウムで溶解後Sbを550m μ におけるローダミン青吸光光度法⁽¹³⁾にて定量した。

(iv) PAAの分析

AAと同じ方法で試料を溶解し、硫化水素処理をしてSbとPを分離する。液中から硫化水素を追い出したのちPをモリブデン青法⁽¹²⁾で定量し、Sbをローダミン青法⁽¹³⁾で定量した。

(v) TAの分析

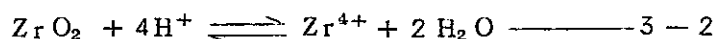
試料を規定苛性ソーダ溶液に溶解したのちWを塩化第一スズで還元し水溶液中で400m μ におけるチオシアン酸アンモニウム吸光光度法⁽¹⁴⁾にて定量した。

これらの結果から試料中の金属元素の含有量および複合塩(ZrPおよびPAA)における各元素のモル比を求めTable 1第3欄, 第4欄に示した。また成分をなす金属をその安定酸化物に換算し、はじめの重量から差をとり残量を水分とみなして、各交換体の水分含有量とした。それをTable 1第2欄に示した。

(2-2-3) 結晶状態

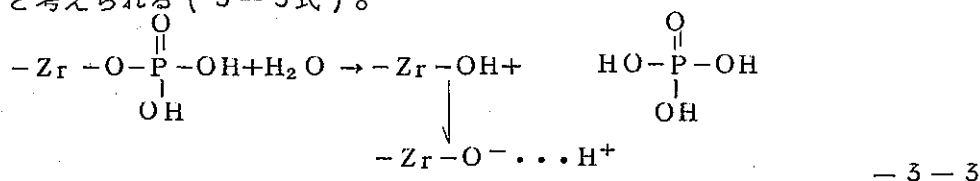
各交換体を微粉末状に粉碎し、アルコールでペースト化した上、スライドガラス上に塗布乾燥した試料からX線回折像を求めた。X線回折装置としては理学電機-Model-D-9C (Cu-K α 放射線, Ni-フィルター)を使用した。その結果をアンチモン酸(AA), リンアンチモン酸(PAA)についてはFig. 7, タングステン酸(TA)についてはFig. 8に示した。ま

HZO は酸溶液で著るしく溶解する。Fig. 9はその性質を示すもので、0.3規定の硝酸では、およそ1% (ただし、HZO200mgを50mlの溶液に添加した条件)の溶解がおこる。また溶解に際して、温度依存性はあまりない。溶解はおよそ酸濃度の4乗に比例し、次のように溶解するのであろう。



(3-2) リン酸ジルコニウム (ZrP)

ZrP はTable 1 に示したようにP/Zr~1.97の無定形ゲルである。Fig. 3からこのZrP は多塩基酸の性質を有することがわかり、 Na^+/H^+ の飽和交換容量は交換体1g当り4.5meq.であることを示している。 Na^+/H^+ の交換はリン酸基から解離する H^+ とジルコニウムに關与する H^+ が寄与すると考えられる。一方、リン酸の解離は $\text{PK}_1 = 2.0$, $\text{PK}_2 = 6.7$, $\text{PK}_3 = 12.0$ の3段におこる。Fig. 3の滴定曲線には PK_2 , PK_3 に一致し、ZrPがガリン酸基の第2, 第3解離に相当する加水分解を行なうことを示している。第1解離基はジルコニウムとの縮合反応によってほとんど失なわれているであろう。したがって OH^- イオンの添加によって第2解離基が加水分解し、 Na^+ イオンの交換を行なう。さらに OH^- イオンを加えると第3解離基も加水分解をはじめが、 Na^+ イオンの交換は進行しない。これは、この付近から溶解がさかんになり、^{(16) (17)}リン酸基とジルコニウムの縮合が解かれるためであろう。以上の結果から、リン酸基によるイオン交換基はリン酸1モル当り約1当量のみになる。交換体中のリン含量が15.13w/oであることからリン酸基に基づく交換基はZrP1g当り約5meqとなる。一方、HZOと同様、ZrPのジルコニウムの部分も交換反応を呈するはずであるが実測されない。すなわち酸性領域で塩素イオンの交換は全く行なわれぬ。このことはZrPが中でジルコニウムが酸素との重縮合を高度に進行させていることを示している。また、高いアルカリ濃度でリン酸が溶解したあとも骨格として残り、リン酸が除かれた部分は陽イオン交換性を呈すると考えられる(3-3式)。



したがって多少のリン酸基の溶解がおこっても、交換基の数は不変であり、Fig. 3はそれを裏付けている。

Fig. 10に示されるようにZrPは1規定以上の硝酸によっても溶解性が増す。これはジルコニウムの溶解が急激に増大する領域と一致する。

(3-3) アンチモン酸 (AA)

このAAは極めて結晶性に富んだ交換体であることがFig. 7によって示された。その回折図形から、ゲルは阿部と伊藤⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾およびBaetsleとHuys⁽⁵⁾によって示された結晶性アンチモン酸 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に相当するものと考えられる。組成分析の結果ではゲルの54.43w/oがアンチモンで占められている。また滴定曲線からAAは非常に強い一塩基酸であることがわかるから交換基はアンチモン1モル当り1当量存在しうる。アンチモンの分子量からAA 1g当り4.5meqの交換能を有することになる。Fig. 4からは Na^+ イオンに対する交換容量はゲル1g当り3.6meqである。阿部と伊藤⁽¹⁹⁾は400mgのAAを室温で1規定の苛性カリの溶液100mlに浸漬した結果 $2.5 \times 10^{-4} \text{mol}, \ell^{-1}$ のアンチモンが溶解したことを報じているが、これをFig. 4の実験条件にあてはめるとおよそ0.1%のアンチモンの溶解に相当し、溶解がAAの交換容量低下に影響することはない。したがって、実測交換容量が推定値より低い原因は $-\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}-$ の結合が進み、部分的に交換基を持たぬアンチモンがかなり存在するものと考えられる。一方、硝酸に対する溶解性は著しく低いことがFig. 11より明らかである。

したがってAAは酸に対する高い安定性と高交換容量を有する交換体といえる。

(3-4) リンアンチモン酸 (PAA)

PAAは乳白色のゲルとしてえられた。Sb/Pモル比は2.07であった。このゲルは伊藤・阿部の報告⁽²⁰⁾によるガラス状リンアンチモン酸に相当すると考えられる。X線回折図形(Fig. 7)からPAAはAAと同じ回折角度を有し、そのピークは巾広い形をとっていることがわかる。したがってマトリックスは主としてアンチモン酸の $-\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}-$ 結合で成り立ち、その結晶化を妨げるようにリン酸基が分布していると推定される。Fig. 5からPAAが一塩基酸的性質を有しながら、わずかにpKの異なる解離基を含んでいる様子がわかる。PAAの組成はアンチモンが45.75w/o、リンが5.671w/oである。したがって交換能は1g当り約5meq、存在するはずであるが実測値がそれより低いのは前述したAAと同様に $-\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}-$ 結合がかなり進行しているからであろう。Fig. 12はPAAの溶解はリンの溶解に負うところが大きいことを示している。リンは液温の上昇とともにはげしく溶出するので高い温度条件でのイオン交換操作は適当でないといえる。

(3-5) タングステン酸 (TA)

TAはゲル生成時に黄色不透明であり、乾燥時には、青緑色に変化した。この色変は三酸化物の状態から低次酸化物に置きされたものと考えられる。Fig. 8に示したX線回折図形からこのゲルは多少の結晶性を有するSemi-crystalline TAと考えられる。Fig. 6から

5. 参考文献

1. Amphlett, C.B., Inorganic Ion Exchangers, Elsevier, Amsterdam(1964).
2. Ahrlund, S. and Holmberg, K.E., A/CONF Session 2-7, P/609(1964).
3. Huré, J., Platzner, R., Bittel, R., Fourre, J. and Wey, R., A/CONF Session C-9, P/1155(1958).
4. Baetslé, L.H., Van Deyck, D., Huys, D. and Guery, A., A/CONF Session 2-7, P/772(1964).
5. Baetslé, L.H. and Huys, D., J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 639(1968).
6. Baetslé, L.H., Van Deyck, D., Huys, D. and Guery, A., EUR-2497.e(1965).
7. Van Deyck, D. and Baetslé, L.H., EUR-2648.e(1966).
8. Amphlett, C.B., U.S. 3,056,647(1962).
9. Veselý, V. and Pekárek, V., J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 697(1963).
10. Kammori, O., Taguchi, I. and Yoshikawa, R., Japan Analyst 14, 106 (1965)(in Japanese).
11. Ishii, D. and Takeuchi, T., Japan Analyst 10, 139(1961)(in Japanese).
12. Imai, H., Japan Analyst 11, 806(1962)(in Japanese).
13. Snell, F.D. and Snell, C.T., Colorimetric Method of Analysis, Volume II-A, p361, D. van Nostrand, Canada(1959).
14. Amphlett, C.B., Mc Donald, L.A. and Redman, M.J., J. Inorg. Nucl. Chem. 6, 236(1958).
15. Ahrlund, S., Albertsson, J., Johansson, L., Nihlgård, B. and Nilsson, L., Acta Chem. Scand. 18, 707(1964).
16. Horwitz, E.P., J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 1469(1966).
17. Abe, M., Kogyo Kagaku Zasshi 70, 26(1967)(in Japanese).
18. Abe, M. and Ito, T., Bull. Chem. Soc. Japan 41, 333(1968).
19. Ito, T. and Abe, M., Denki Kagaku 33, 175(1965)(in Japanese).

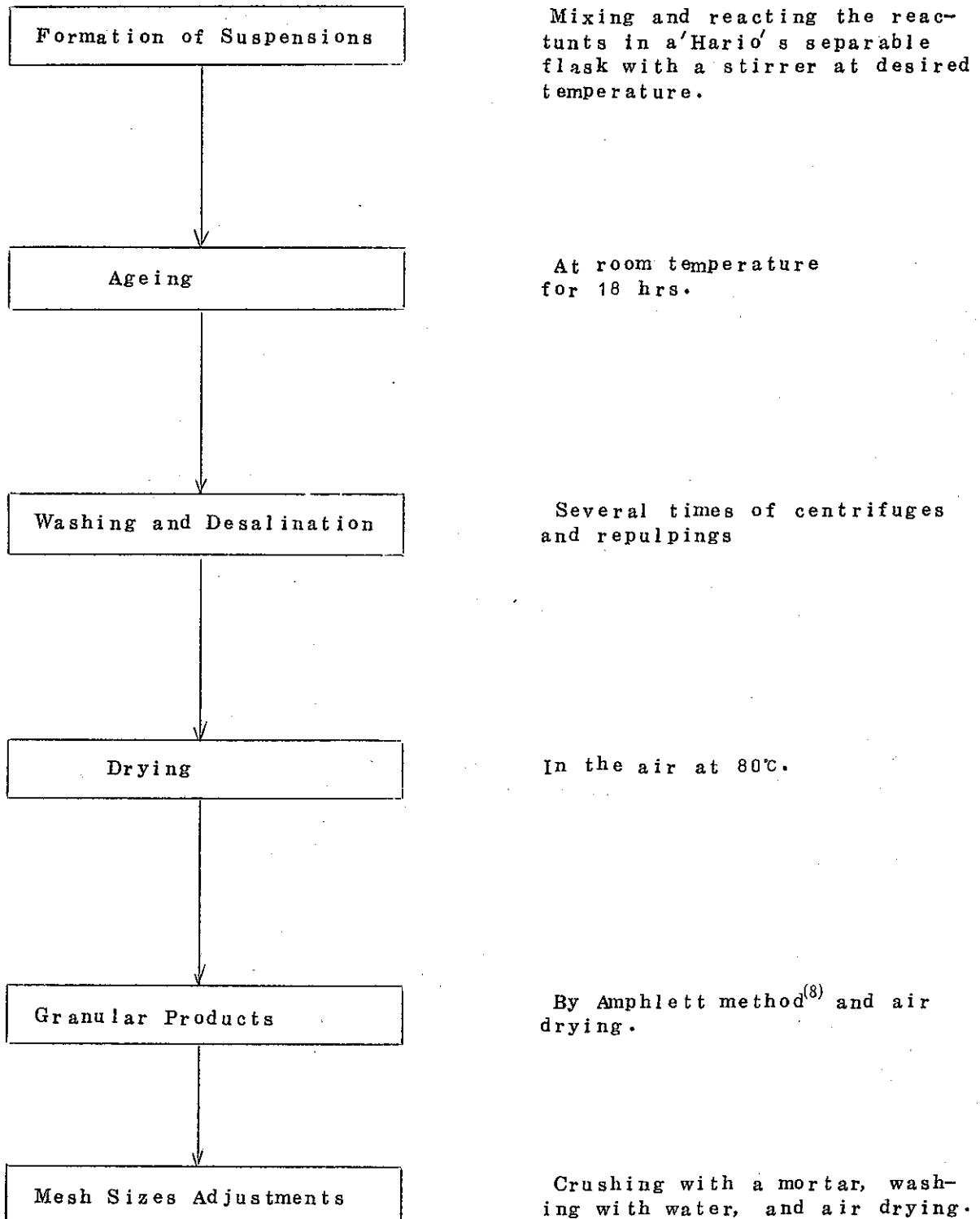


Fig. 1 Schematic Diagram of the Synthesis of Exchangers.

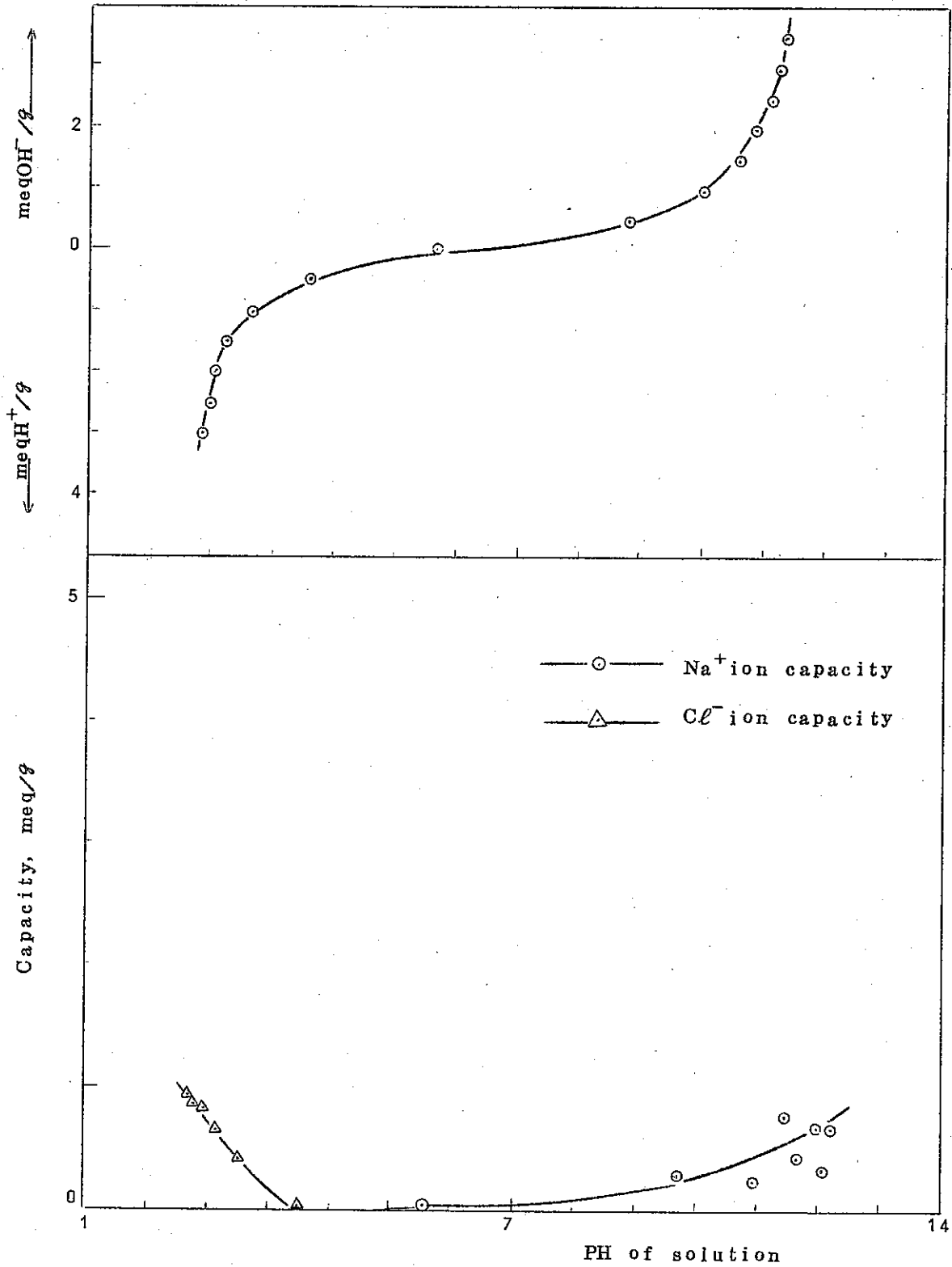


Fig. 2 Titration Curve and Na⁺-Cl⁻ Exchange Capacity of HZO.

Conditions: 0.2g of exchanger contacted while shaking with 20ml of 0.10N (NaOH+NaCl) or 0.10N (HCl+NaCl) for 18hrs. at 30°C (N₂ atmosphere).

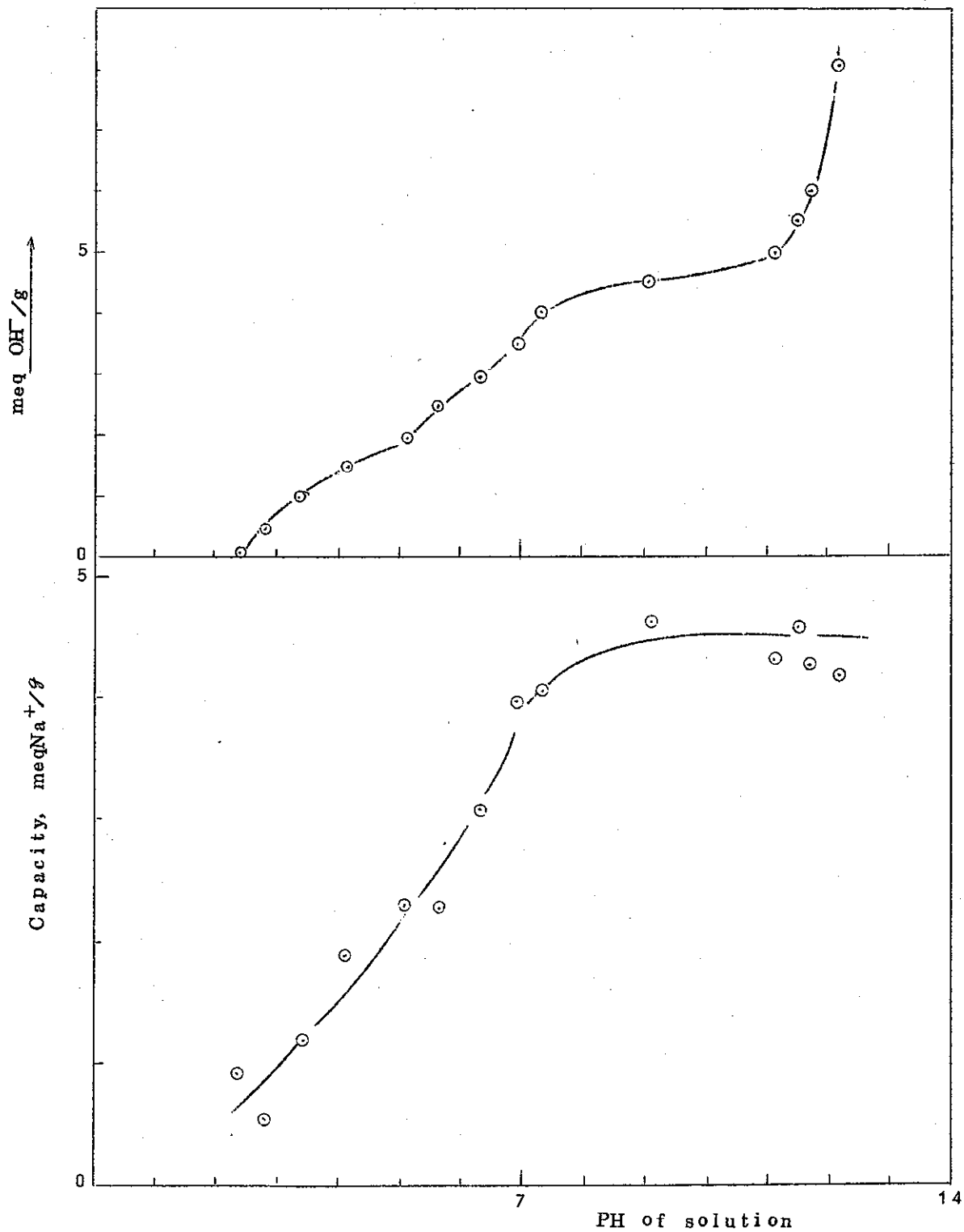


Fig. 3 Titration Curve and Na⁺-Cl⁻ Exchange Capacity of ZrP.
 Conditions and legend: as for Fig. 2.

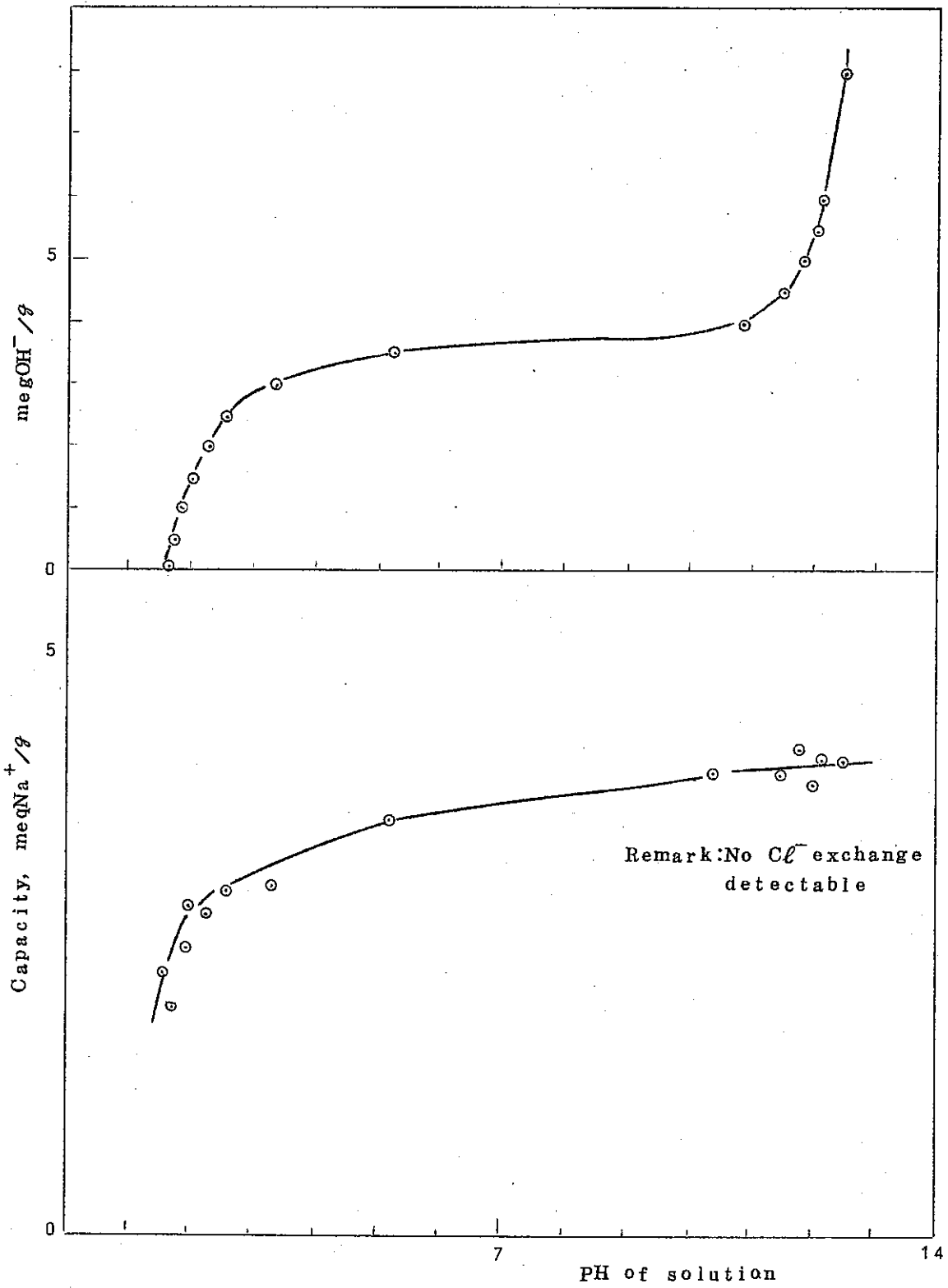


Fig. 4 Titration Curve and Na⁺-Cl⁻ Exchange Capacity of AA.
 Conditions and legend : as for Fig.2.

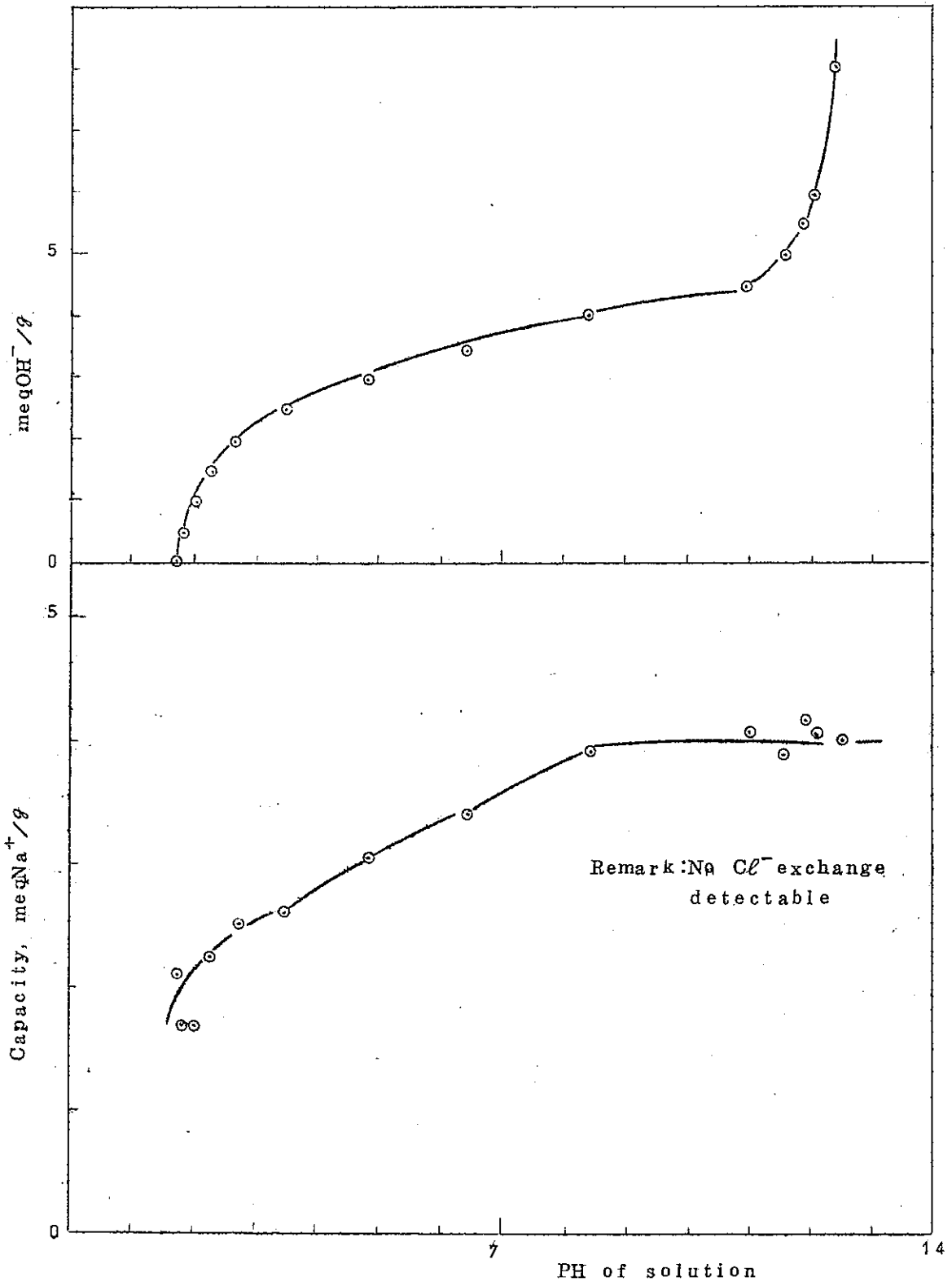


Fig. 5 Titration Curve and Na⁺-Cl⁻ Exchange Capacity of PAA
 Conditions and legend : as for Fig.2.

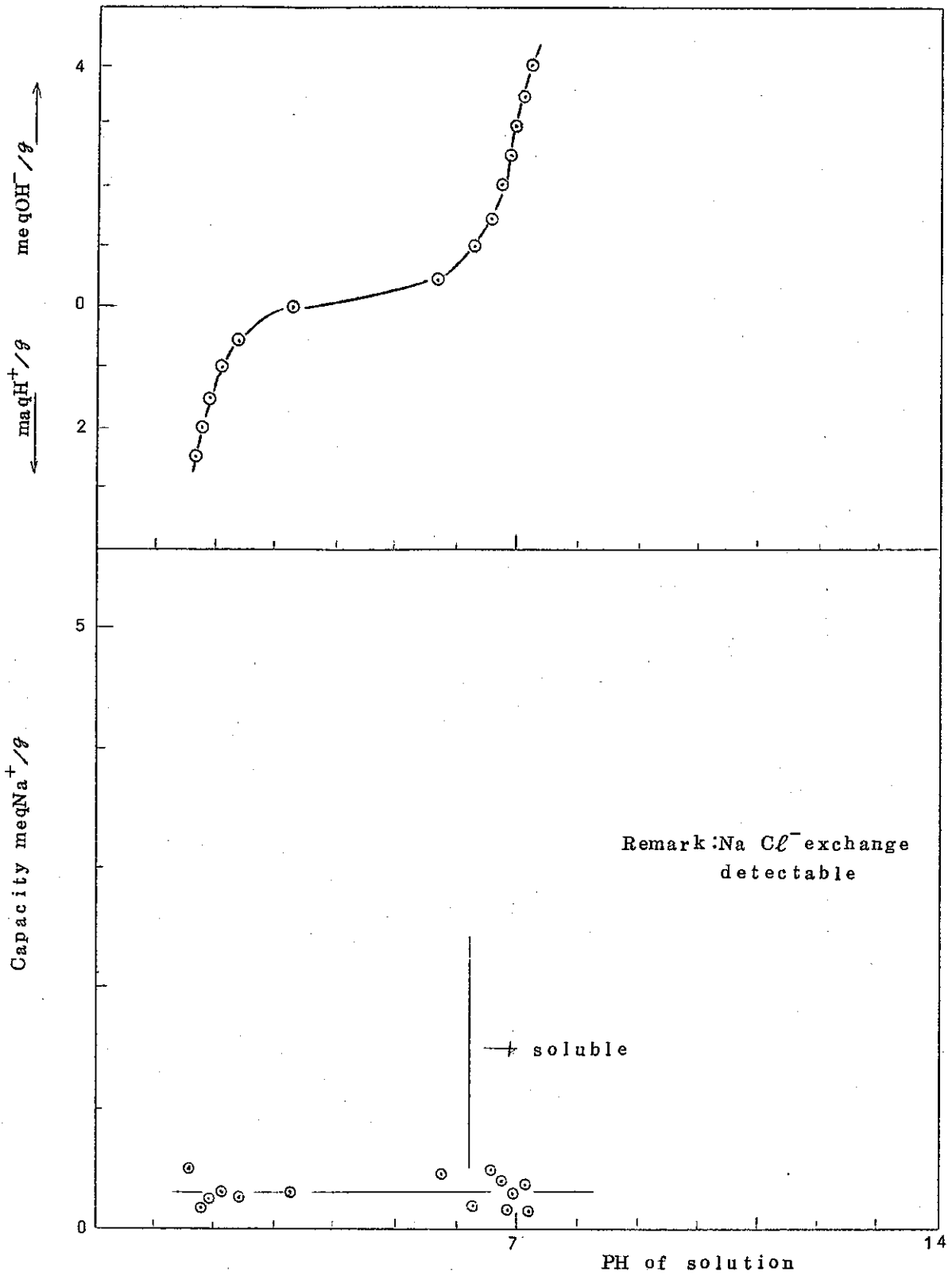


Fig. 6 Titration Curve and $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ Exchange Capacity of TA.
 Conditions and legend : as for Fig.2.

Table 1 Compositions of Exchangers

exchangers used	water contents (w/o)	content of metals (w/o)	molar ratio of metals	state of crystal
HZO ¹⁾	28.23	Zr : 53.13	—	amorphous
ZrP ²⁾	30.80	Zr : 22.62 P : 15.13	P/Zr : 1.97	amorphous
PAA ³⁾	26.36	Sb : 45.75 P : 5.671	Sb/p : 2.07	semicrystalline
AA ⁴⁾	27.69	Sb : 54.43	—	crystalline
TA ⁵⁾	17.1	w : 65.8	—	semicrystalline

1) Hydrus Zirconium Oxide. 2) Zirconium Phosphate, 3) Phospho-Antimonic Acid

4) Antimonic Acid, 5) Tungstic Acid

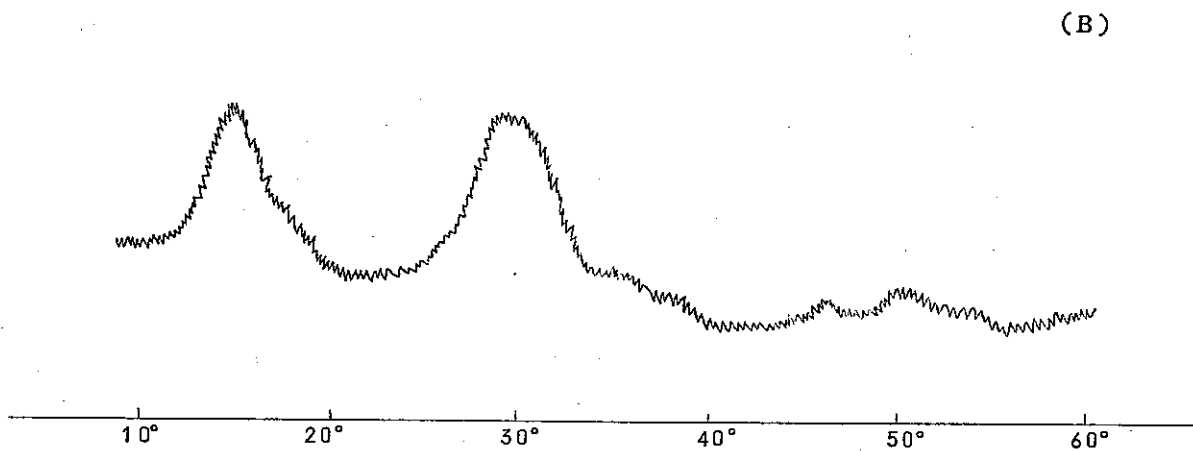
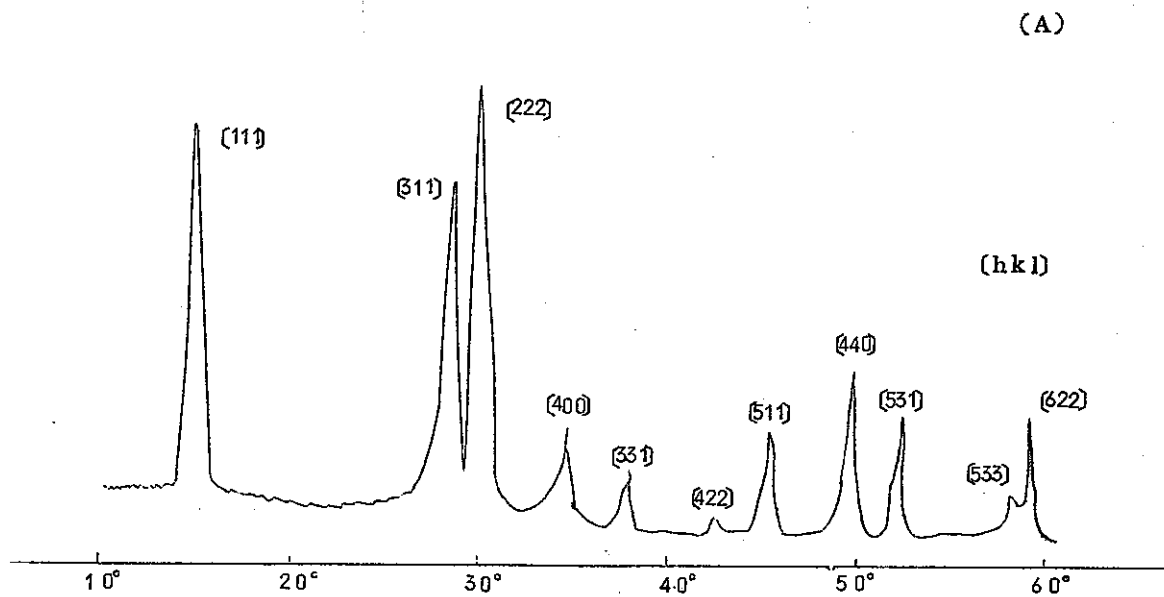


Fig. 7 X-Ray Diffraction Patterns for AA(A) and PAA(B).

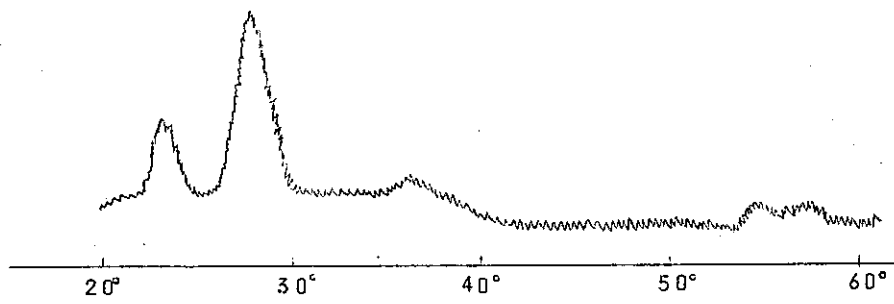


Fig. 8 X-Ray Diffraction Pattern for TA.

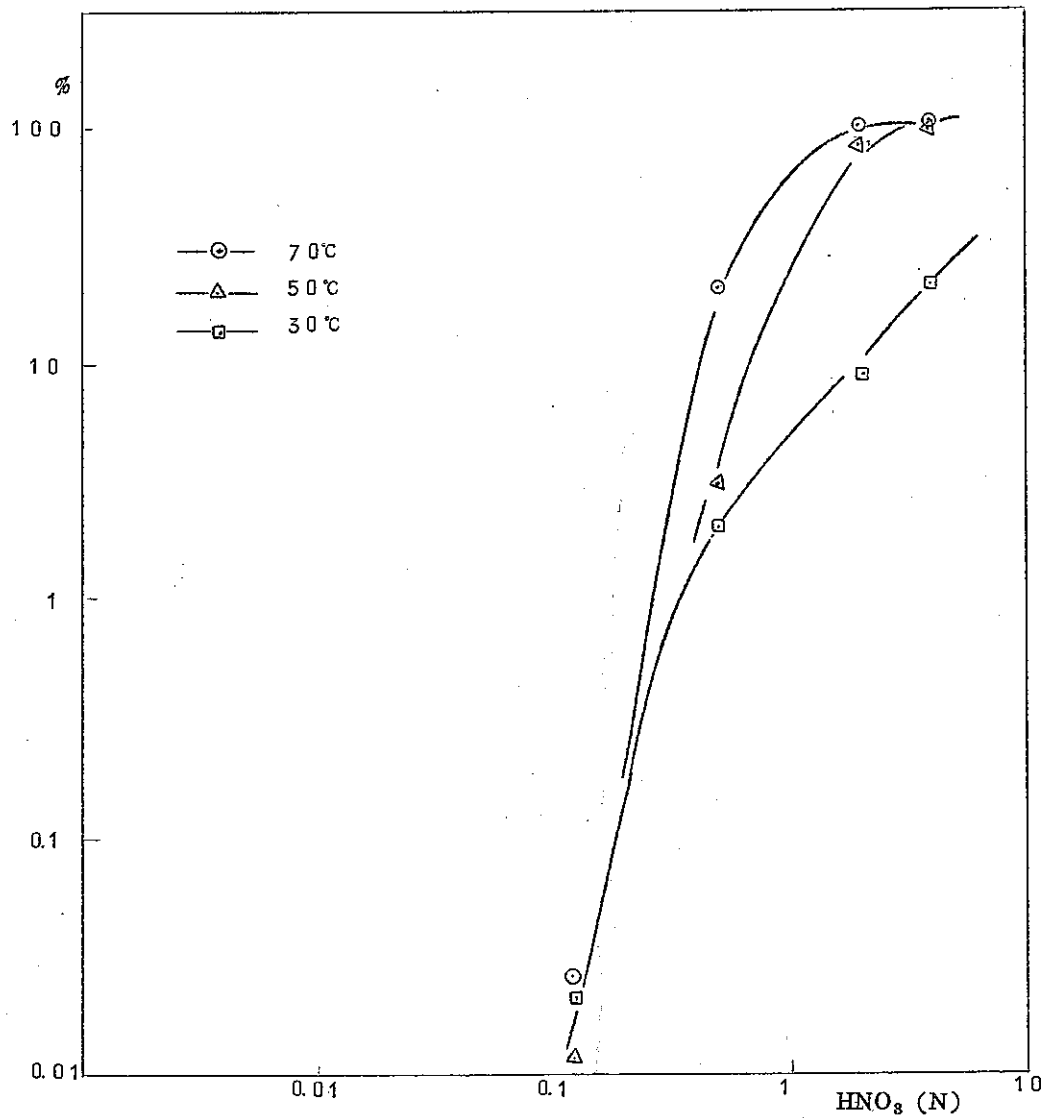


Fig. 9 Solubilization of HZO at Various Concentrations of Nitric Acid (200 mg HZO/50 ml).

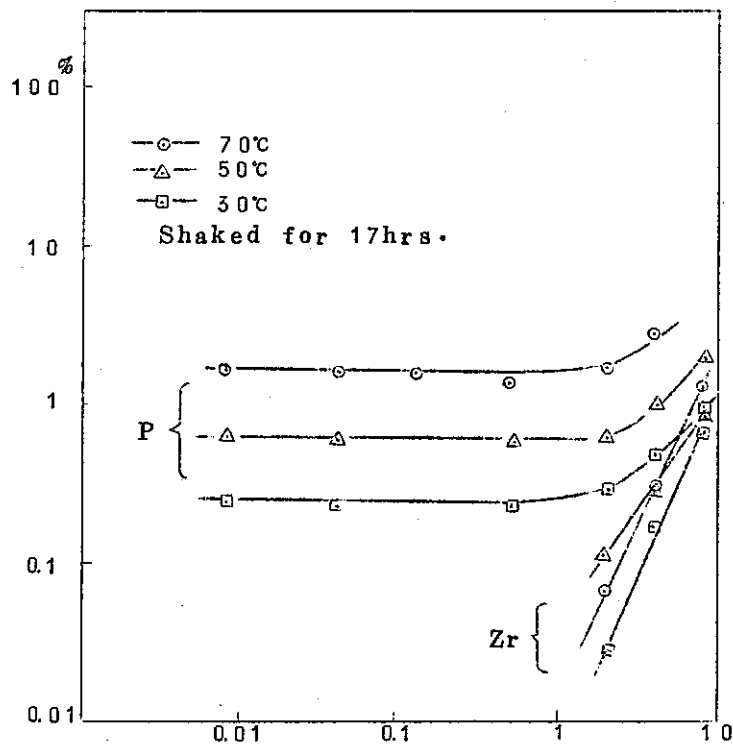


Fig. 10 Solubilization of ZrP at Various Concentrations of Nitric Acid (200mg ZrP/50ml)

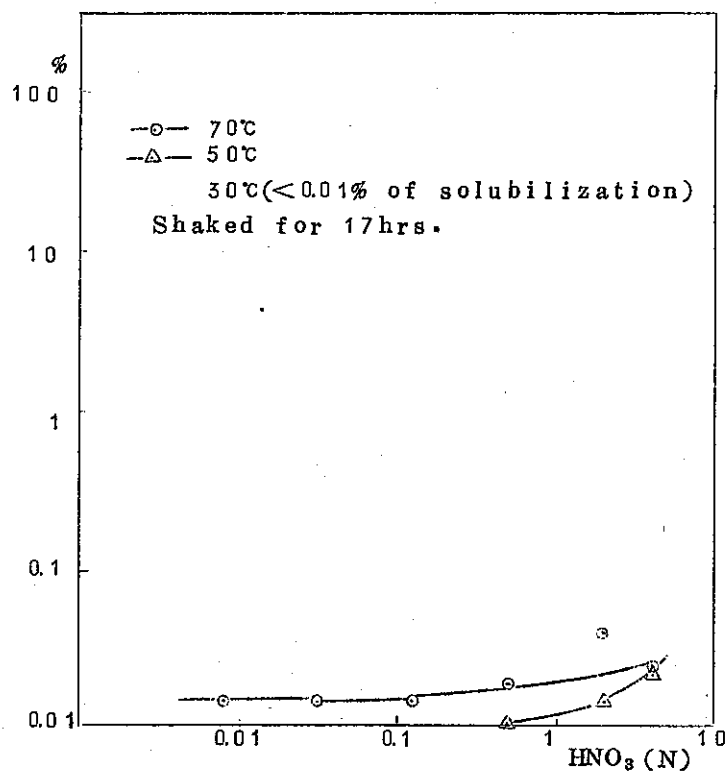


Fig. 11 Solubilization of AA at Various Concentrations of Nitric Acid (200mg AA/50ml).

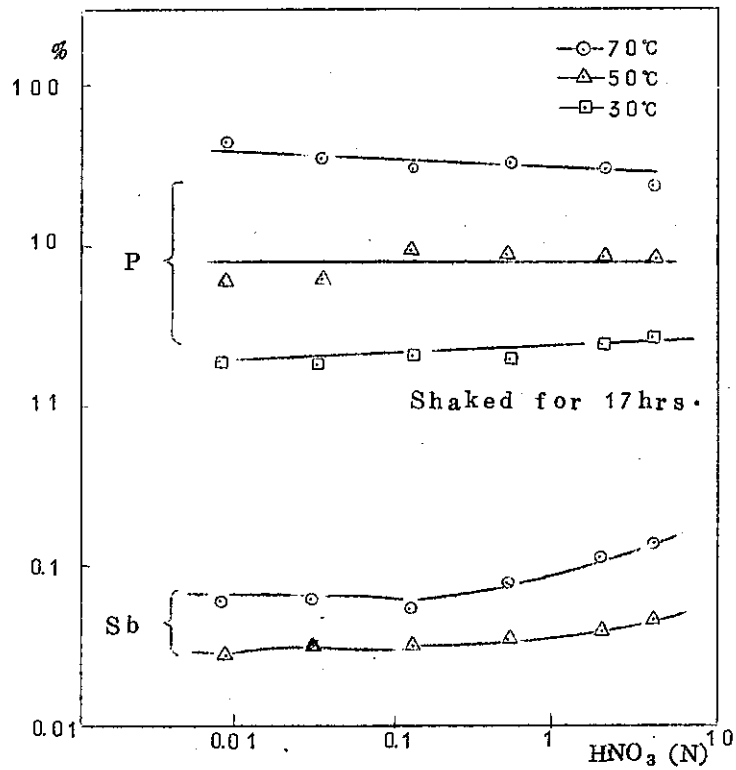


Fig. 12 Solubilization of PAA at Various Concentrations of Nitric Acid (200 mg PAA/50 ml).

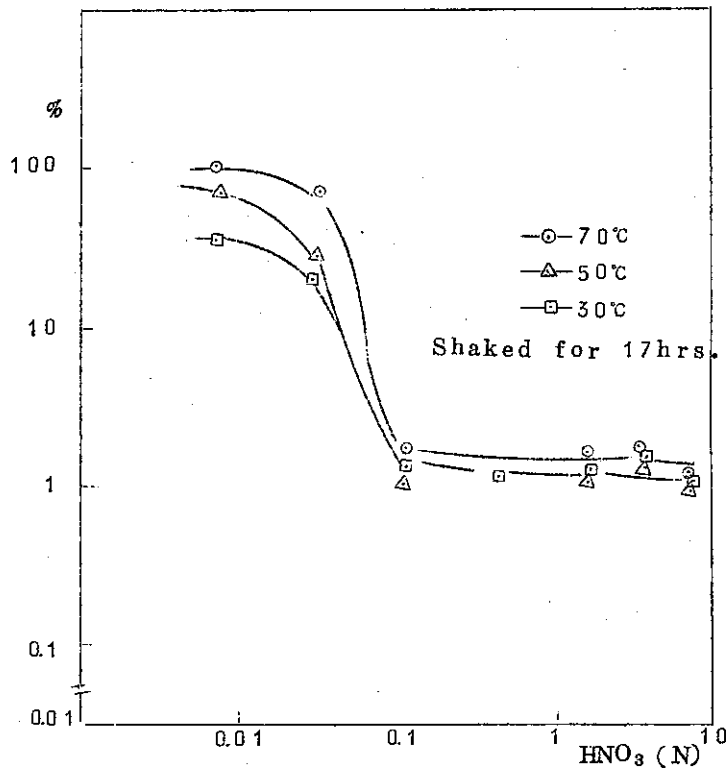


Fig. 13 Solubilization of TA at Various Concentrations of Nitric Acid (200 mg TA/50 ml).