

水溶液・有機溶媒混合放射性廃液の安定処理技術の実現を目指した ハイブリッド吸着材の創製

Development of hybrid adsorbents for realization of stable treatment process of
radioactive liquid waste mixture containing aqueous and organic solvents

助成年度	令和4年度研究助成
助成番号	MZR2023005
研究期間	2023/04/01 ~ 2024/03/31
代表研究者	吾郷 友宏 (Tomohiro Agou) 兵庫県立大学 大学院理学研究科 物質科学専攻
共同研究者	福元 博基 (Hiroki Fukumoto) 茨城大学 大学院理工学研究科 量子線科学専攻 荒井 剛 (Tsuyoshi Arai) 芝浦工業大学 工学部 材料工学科 渡部 創 (Sou Watanabe) 日本原子力研究開発機構 核燃料サイクル工学研究所 荒井 陽一 (Yoichi Arai) 日本原子力研究開発機構 核燃料サイクル工学研究所 瀬古 典明 (Noriaki Seko) 量子科学技術研究開発機構 先端機能材料研究部 保科 宏行 (Hiroyuki Hoshina) 量子科学技術研究開発機構 先端機能材料研究部

キーワード フルオラス抽出, フッ素化吸着剤, 放射性廃液処理

1. 研究の背景と目的

(1) 液体シンチレータは β 核種の正確な分析に欠かせない分析手法であり、原子力分野の他、薬物動態試験などの医療分野にも利用されている。特に、福島原子力発電所の事故以降、液体シンチレータを用いた環境中の放射線元素分析のニーズが増しており、その結果として分析で生じた放射性物質、有機溶媒と水溶液が混合した放射性廃液の処理が新たな問題となっている。有機液体シンチレータは化学的毒性や可燃性でもあることから、これらの廃液は速やかに処理する必要があるが、水相・油相が混和した廃液から放射性元素の

みを効率的に分離回収するためには、溶媒抽出法等を超える新しい分離回収技術の確立が求められる。また、原子力分野では水溶液や有機溶媒等の放射性廃液の固化技術の検討が進められており、海外を中心として廃液処理の実績が報告されている。従って、有機液体シンチレータ廃液から放射性物質を除去できれば、廃液処理プロセスが完成できる見通しであることから、本研究において取り組む課題としてシンチレータ廃液からの放射性物質、特に放射性金属イオンの効率的分離法の開発を設定した。

有機液体シンチレータ廃液は水溶液と有機溶

媒が混和しており、廃液中に均一に分散している放射性物質を分離回収するには、水溶液と有機溶媒の両方から目的の放射性金属イオンを吸着分離できる抽出剤が必須である。先行研究において、イミノ二酢酸基を有するキレート樹脂が有機溶媒中の金属イオンの吸着に有効であることを見出しているが、シンチレータ廃液の処理に適用するには、吸着容量や吸着速度の改善が課題であった【参考文献 1】。

本研究では、有機溶媒中でも優れた抽出性能を示すフッ素系配位基に着目した。申請者らは設備投資、ランニングコスト、廃棄物発生抑制といった点に優れた抽出クロマト法による放射性廃棄物処理法を開発してきた。最近、抽出クロマト法における吸着分離効率の向上と、抽出溶媒や廃液への抽出剤・放射性金属イオンの漏出抑制の同時達成を目的として、水相・油相いずれとも混和しづらいポリフルオロ化合物の特徴（“フルオラス性”）に着目し、ポリフルオロ構造を持つフッ素系配位基の開発と固体吸着材への応用を検討している。フッ素系配位基は既存の吸着材に比して吸着効率・吸着速度いずれも優れた値を示したが、フッ素系配位基と放射性金属イオンがどのような錯体を形成しているのかは未解明であった。

【参考文献 2】。本研究では、液体シンチレータ廃液からの放射性元素の効率的分離回収を目的に、フッ素系配位基をシリカゲル粒子や不織布等の基材に固定化した固体吸着材を開発する。配位基設計から処理フロー開発までを各機関と連携することで、高い実現性をもって分離回収技術の確立が達成できる。

本研究では、まず、合成したフッ素系配位基を固体吸着材に含浸させることで、新規固体抽出材を開発する。この新規吸着材について、シンチレータ廃液に含有する除去対象核種や燃料デブリの取り出し作業で懸念される核燃料物質について、溶液中からの吸着挙動を実験的に調査して廃液処理システムへの適用性について調査を行う。

研究を効率的に進めるため、最終目的である放射性金属イオンを用いた試験に先立ち、安定同位体や模擬金属イオン等を用いたコールドでの調査を実施する。これらの検討から、フッ素系配位基含有固体吸着材による放射性金属イオン分離の技術的成立性を明らかにする。続いて、開発した固体吸着材を充填した分離カラムを開発し、フロ一連続分離処理の条件検討に取り組む。

本研究期間内では、スチレンージビニルベンゼン共重合体で被覆した多孔質シリカゲル粒子にフッ素系配位基を含浸した吸着材に対し、放射性金属イオンの模擬元素を用いた吸着試験と、吸着前後の粒子やフッ素系配位基の状態を、放射光 X 線分析や PIXE 法などの先進的な量子線分析法により解析した。詳細を以下に述べる。

2. 研究の内容・方法、および研究成果

(1) 吸着材の調製

図 1 に合成したフッ素系配位基 (RFIDA)、スチレンージビニルベンゼン共重合体被覆多孔質シリカ粒子 ($\text{SiO}_2\text{-P}$)、および含浸吸着材 (RFIDA/ $\text{SiO}_2\text{-P}$) の構造を示す。これらの合成は報告済みである【参考文献 2】。被覆シリカ粒子 $\text{SiO}_2\text{-P}$ の重量に対し、20 wt% の RFIDA が含浸されていることを、重量測定および熱重量分析から確認した。

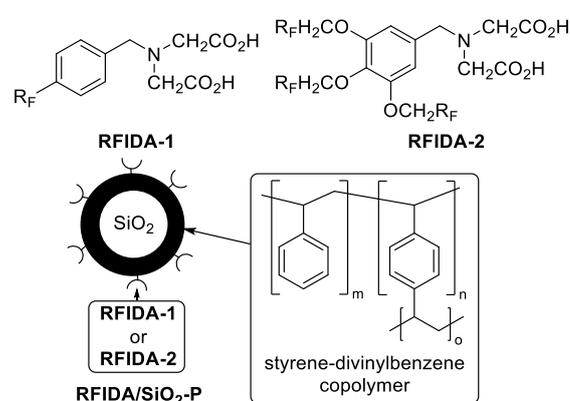


図 1 RFIDA 配位基および吸着材 RFIDA/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ の構造 ($\text{R}_F = n\text{-C}_6\text{F}_{13}$)

(2) 模擬元素を用いた吸着特性の調査

(1) で調製した吸着材を用いて、Am などの模擬元素として良く用いられる Eu の吸着実験を実施した。1 M 硝酸溶液に $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ を溶解させ、 Eu^{3+} を 0.2 M に調整した溶液 (5 ml) と、RFIDA/SiO₂-P 吸着材 (0.5 g) を一定時間 (1.5 時間) 混合し、Eu を抽出させた。抽出試験後に水溶液を分相し、ICP-AES で Eu 濃度を測定し、Eu 吸着量を評価した。また、Eu 吸着後の各吸着材は、1 M 硝酸溶液 (10 ml) で洗浄後、溶離液 (5 M 硝酸, 10 ml) を加え、一定時間 (1.5 時間) 振とうすることで溶離した。吸着材への Eu の吸着量に関しては、分配係数 K_d を計算することで評価した。分配係数の計算式を以下に示す。

$$K_d = ((C_0 - C_1) / M) / (C_1 / V_0) \quad (1)$$

C_0 : 試験液の Eu 初期濃度

C_1 : 溶離処理後の試験液の Eu 濃度

V_0 : 試験液の液量 (ml)

M : RFIDA/SiO₂-P 吸着材の重量 (g)

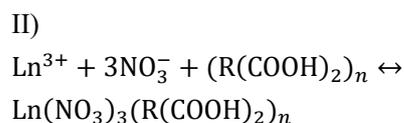
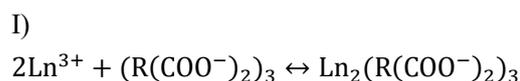
RFIDA-1 と RFIDA-2 の K_d は、それぞれ 0.06, 0.28 であった。吸着試験に供した RFIDA/SiO₂-P 吸着材 0.5 g 中には、RFIDA-1 は約 0.2 mmol、RFIDA-2 は約 0.1 mmol であり、それぞれの Eu の吸着量は 0.06 mmol, 0.03 mmol であった。RFIDA と Eu は約 3:1 のモル比で錯形成する傾向が推察される。また、溶離液からは 0.01 mmol の Eu が溶離したことを確認した。吸着量に対して少ない Eu の溶出であったが、洗浄液中にも吸着した Eu の一部が移行した可能性が示唆された。

(3) XAFS および SAXS を用いた吸着構造の観察

溶液中で Eu を抽出した際に硝酸水溶液相とフルオラス溶媒相の間に第 3 相の生成が観測されたため、第 3 相成分、および Eu を吸着した RFIDA-1/SiO₂-P, RFIDA-2/SiO₂-P を対象として、Eu-L₃ 吸

収端での EXAFS 実験及び SAXS 実験を行った。EXAFS 実験は、あいちシンクロトロン BL5S1 および B L11S2 ビームラインにて、透過法または蛍光法で実施した。得られたスペクトルは、XAFS 解析プログラム WinXAS3.1 により解析した。SAXS 実験は、あいちシンクロトロン BL8S3 において、波長 0.92 Å、カメラ長 112 cm で実施した。Fit2D によって一次元化された散乱強度データについて解析を実施した (あいちシンクロトロン実験番号 : 202303074, 202303073, 202304085, 202304086, 202306107, 202306108)。

実験によって得られた EXAFS 振動及び動径構造関数は、試料形態の違いによらずプロファイルがほぼ同じであり、Eu 周りの局所構造に差異はないと考えられる。イミノニ酢酸基による Eu の抽出反応として、イミノニ酢酸基の電離状況によって下記の 2 つの反応が考えられる。I の反応は解離したイミノニ酢酸基が直接希土類元素に配位する、イオン交換型の錯形成である。一方で II の反応はイミノニ酢酸基が解離せず、硝酸イオンが配位して電氣的に中性になった希土類イオンに、イミノニ酢酸基が配位する。ここではイミノニ酢酸基のカルボニル酸素が配位に寄与していると考えられる。上記の吸着試験の酸濃度条件を踏まえると、イミノニ酢酸基は解離しておらず、II 式の反応によって抽出されているものと考えられる。したがって 1 個の希土類イオンに 3 個のイミノニ酢酸基が配位しているものと推察される。II の反応には硝酸イオンが寄与しているため、より反応の進みやすい硝酸濃度条件があると考えられる。



溶離操作済みの吸着材については、Eu の残留は吸着材の蛍光発光でも確認できず、ほぼ全量の吸着した Eu が溶離していたと推察される。したがって、一部の Eu は、Eu の吸着操作時に洗浄液に移行したと考えられる。

図 2 に SAXS プロファイルを示す。溶媒抽出系の第 3 相について得られたプロファイルには鋭いピークが含まれており、周期性を有する構造を取っている可能性がある。一方、吸着材系においてはこれらのピークが見られず、ポリマー中に離散的に抽出剤が存在することで、周期的な構造を取らないものと考えられる。吸着した Eu が吸着材からほぼ完全に溶離されたことを踏まえると、含浸吸着材は溶離の観点で溶媒抽出系と比較して利点があり、吸着材は繰り返し利用が可能であると考えられる。

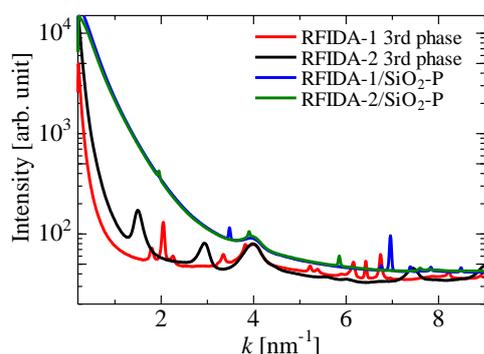


図 2 第 3 相および吸着材の SAXS プロファイル

3. 結び

市販原料からイミノニ酢酸型のフッ素系配位子 RFIDA を数ステップで合成し、これらをスチレンージビニルベンゼン共重合体被覆シリカ粒子 ($\text{SiO}_2\text{-P}$) に含浸することで、固体吸着材 RFIDA/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ を作成した。作成した固体吸着材を用いて硝酸溶液からの Eu の抽出分離を行い、ICP-AES によって Eu の吸着性能を評価した。RFIDA-1、RFIDA-2 を含浸した固体吸着材の分配係数はそれ

ぞれ 0.06, 0.28 であった。また、抽出時には Eu : RFIDA = 1 : 3 の比率の錯体が形成されていることが示唆された。Eu 抽出時に溶媒中で生成した第 3 相、および Eu を吸着させた RFIDA/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ を対象として、Eu- L_3 吸収端 EXAFS 実験及び SAXS 実験を行い、フッ素系配位子と Eu から形成された錯体の構造解析を行った。いずれの試料も同様の EXAFS 振動および動径分布関数を示したことから、Eu イオン周りの局所構造には殆ど差異が無いと考えられ、先述の抽出実験の実施条件から、電離していないイミノニ酢酸基が Eu に 1 : 3 のモル比で配位した錯体が形成されたものと考えられる。第 3 相の SAXS 測定では周期的な構造の形成が示唆されたが、Eu を吸着した RFIDA/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ では周期的構造は見られなかった。また、Eu 吸着後の RFIDA/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ を硝酸洗浄することで、ほぼ定量的に Eu を溶離することができたことから、本固体吸着材は繰り返し利用が可能と考えられる。

4. 今後の研究方向性・課題

本研究により、フッ素系配位子を含浸させた繰り返し利用可能な吸着材の合成に成功し、その基本性能を明らかにした。当初予定していた放射性金属元素を含む実廃液での試験や、開発した固体吸着材のカラム分離への応用展開には至らなかったため、今後も引き続き、吸着材の吸着容量、吸着性能の温度や酸濃度依存性などの吸着材の性能を調査していく。また、カラム分離への応用と実廃液への利用など、本吸着材の実用化に向けて、吸着材の化学的、物理的耐久性の調査が必要である。

5. 参考文献

1. Arai, Y.; Watanabe, S.; Ohno, S.; Nakamura, M.; Shibata, A.; Nakamura, F.; Arai, T.; Seko, N.; Hoshina, H.; Hagura, N.; Kubota, T. "Analysis on adsorbent for spent solvent treatment by microPIXE and EXAFS", *International Journal*

of PIXE, **29**(01n02), 17–31 (2019).

2. Agou, T.; Fukumoto, H.; Fujikawa, H.; Takeda, K.; Arai, Y.; Watanabe, S.; Arai, T. “Fluorine-containing monocyclic aromatic compounds and the synthesis methods, adsorbents for metal ions”, JP 2022-171691 (2022).

6. 論文・発表

1. Arai, Y.; Watanabe, S.; Watanabe, M.; Arai, T.; Katsuki, K.; Agou, T.; Fujikawa, H.; Takeda, K.; Fukumoto, H.; Hoshina, H.; Seko, N.; Chikamatsu, Y.; Hagura, N. “Adsorption mechanism of Eu onto newly synthesized fluorine-compound-impregnating adsorbent”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **554**, 15448 (2024). DOI: 10.1016/j.nimb.2024.165448.
2. 吾郷 友宏, “EXAFS 及び SAXS を活用した放射性金属元素抽出材の抽出機構解明”, 第 12 回あいちシンクロトロン光センター成果発表会, 2024 年 3 月 4 日, 名古屋国際センター。
3. Arai, Y.; Watanabe, S.; Watanabe, M.; Arai, T.; Agou, T.; Fujikawa, H.; Takeda, K.; Fukumoto, H.; Hoshina, H.; Seko, N. “Development of fluorine compound impregnating adsorbent for recovery cations from radioactive liquid waste”, IBA-PIXE 2023, October 7–13, 2023, Toyama.
4. Goto, Y.; Arai, Y.; Watanabe, S.; Agou, T.; Arai, T.; Katsuki, K.; Fukumoto, H.; Hoshina, H.; Seko, N. “Development of Fluorinated Ligands for Uranium Recovery from Radioactive Liquid Waste”, GLOBAL 2024, October 6–10, 2024, Iino Hall &

Conference Center, Tokyo.

5. 荒井 陽一, 渡部 創, “STRAD プロジェクトにおける放射性廃液の処理処分技術開発の概要”, 精密工学会春季大会学術講演会, 2024 年 3 月 13 日, 東京大学本郷キャンパス。

7. その他

特になし。