



Mo, Zr 回収用吸着の錯体構造解析

渡部 創¹、安倍 諒治²、新井 剛²
1 日本原子力研究開発機構 2 芝浦工業大学

キーワード：抽出クロマトグラフィ法、HDEHP 吸着材、ジルコニウム

1. 背景と研究目的

高レベル放射性廃液からのマイナーアクチニド(MA)の回収は、放射性廃棄物の減容化・有害度低減の観点より重要であり、日本原子力研究開発機構では、抽出クロマトグラフィ法を用いた選択的な MA 回収技術の開発を進めている。本法は、多孔質シリカにスチレンジビニルベンゼンポリマーを被覆し、MA と相互作用をする抽出剤を含浸させたものを吸着材として利用する。今までに CMPO*¹ 抽出剤及び HDEHP*² 抽出剤を含浸させた吸着材を利用したフローが有望であることが実験的に分かっている[1]。一方、高レベル放射性廃液中に含まれる Mo 及び Zr が吸着材の利用効率を低下させることが示唆されており、事前に除去しておくことが望ましい[2]。そこで我々は HDEHP 吸着材を用いて、MA 回収プロセスの前に、選択的に Mo, Zr を回収可能であることを見出し、適切なプロセスの設計に取り組んでいる。現在、吸着材の繰り返し利用のために、HDEHP 吸着材から Zr を溶離させることが課題として挙げられている。本研究では、適切な溶離液を選定するため、吸着材内部に形成される Zr と HDEHP との錯体構造を EXAFS によって評価した。

*1 n-Octyl(phenyl)-N,N'-diisobutylcarbamoylmethylphosphine Oxide

*2 Bis(2-ethylhexyl) phosphate

2. 実験内容

3 M 硝酸溶液中に含まれる Zr をバッチ処理によって、HDEHP 吸着材に保持させ、乾燥させたものを試料とした。これを 1 mm 厚の円盤型容器に入れ、カプトン膜を用いて両端を封じた。Zr-K 吸収端 EXAFS 実験は BL11S2 にて透過法を用いて実施した。比較のため、ZrO₂ や Zr と同時に Mo, Fe を吸着させた試料及びシュウ酸溶液と接触させて溶離を試みた試料についても測定を行い、局所構造の変化について考察した。

3. 結果および考察

元素吸着済みの試料について、EXAFS 振動及び振動をフーリエ変換して得られる動径構造関数への、共存吸着元素の影響は確認されなかった。溶液中に含まれる共存元素の存在に依存せず、Zr は HDEHP と強固な錯体を形成し、それによって溶離が難しくなっていることが示唆された。吸着材内部に形成されている Zr 錯体から得られる EXAFS 信号は、Zr 酸化物のものとは明確に異なっていた。酸性溶液中において Zr は ZrO²⁺ として存在していると考えられ、これに HDEHP2 分子から形成される H(DEHP)₂ が 2 個配位していると考えられる。H(DEHP)₂ 中の酸素原子 2 個が配位するため、Zr 周りの最近接酸素原子数は 5 であると推定される。動径構造関数中における Zr 周りの最近接ピークに対してフィッティング解析を実施したところ、何れの試料についても配位数が 5 となり、確かに HDEHP が配位していることが確認された。シュウ酸溶液と接触させた吸着材については、有意な Zr 吸収ピークが確認出来ず、シュウ酸による溶離によって吸着材表面だけでなく、粒子内部に保持された Zr も溶離されていることを確認した。本実験で得られた成果を、今後 Mo, Zr 回収プロセスの設計に反映させる。

4. 参考文献

1. S. Watanabe et al., *Procedia Chemistry* 21 (2016) 101-108.
2. Y. Takahatake et al., *International Journal of PIXE*, 26, 3&4 (2016) 73-83.