



分析廃液処理のための触媒反応 XAFS 評価

栗飯原はるか、渡部創
日本原子力研究開発機構

キーワード：均一系触媒、Co、 NH_4^+ 分解

1. 背景と研究目的

ウランやプルトニウムといったアクチノイド元素の分析には、妨害元素のマスキングやイオン価数の調整のためにアンモニウム塩をはじめとした窒素化合物が添加される。分析廃液に含まれるこれらの窒素化合物は硝酸アンモニウム等の不安定な化合物を生成する可能性があるため、安定化処理が必要である。我々のグループでは、比較的温和な条件で進行する Co_3O_4 を用いた NH_4^+ 分解反応¹ に着目し、より反応効率を向上させることを目的として、 Co^{2+} イオンを均一系触媒とした反応系の構築を目指している。これまでに Co^{2+} が触媒として作用し、 NH_4^+ 分解を促進させること、水溶液の初期 pH によって反応が異なることを明らかにしてきた²。ここでは、オゾン酸化による NH_4^+ 分解過程における均一系触媒の寄与を評価し、反応メカニズムの解明に資することを目的として、反応中に生成する沈殿物を推定するための Co 状態を評価した。

2. 実験内容

硫酸アンモニウム溶液に触媒としてコバルトを添加し、この溶液 (NH_4^+ 50 mmol/l, Co^{2+} 4.5 mmol/l, pH4) に O_2/O_3 混合ガス (O_3 濃度約 5 %) を 360 ml/min で 10 時間通流させた。この時に生成した沈殿物をろ過、乾燥して、回収した。この沈殿物を Co-K 吸収端 XANES および EXAFS スペクトルを透過法にて取得した。また、塩化アンモニウム溶液の pH を変化させ、Co-K 吸収端の測定を行った。

3. 結果および考察

アンモニウム分解反応時に生成した沈殿物 Co-K 吸収端 EXAFS スペクトルを図 1 に示す。比較のため Co_3O_4 及び $\text{CoO}(\text{OH})$ を併せて測定しており、沈殿物は $\text{CoO}(\text{OH})$ と一致した。

また、pH をパラメータとした塩化アンモニウム溶液中の Co の XANES スペクトルを図 2 に示す。Co の価数に変化はなく、pH の影響が見られなかった。これらのことから、生成する沈殿物は触媒として作用しない $\text{CoO}(\text{OH})$ であり、塩化物が存在する液中で Co は pH によらず Co^{2+} であることが示唆された。

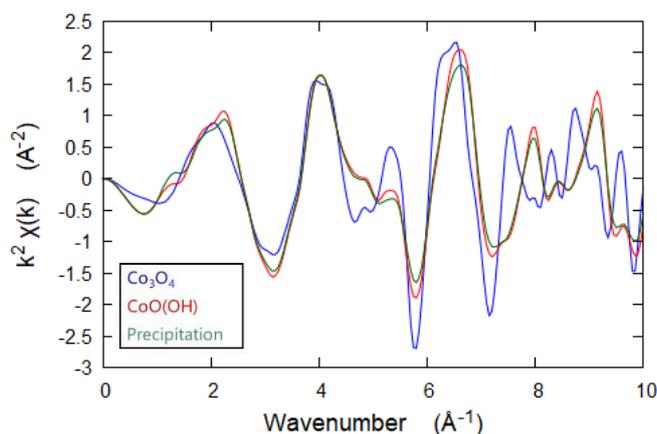


図 1 沈殿物の EXAFS スペクトル

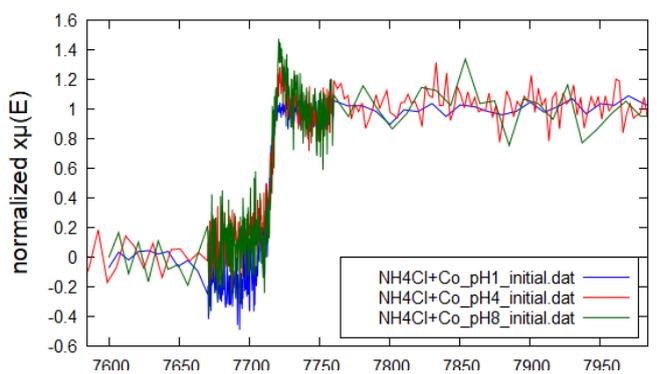


図 2 pH をパラメータとした塩化アンモニウム溶液中の Co の XANES スペクトル

4. 参考文献

1. L. Mahardiani and Y. Kamiya, Journal of the Japan Petroleum Institute, 59 (1), 31-34 (2016).
2. H. Aihara et al., Proc. DEM2018, 22-24, Oct, Avignon France (2018).