

氏 名	春 日 文 則
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 3 月 26 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項
研 究 科 , 専 攻 の 名 称	東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 (博 士 課 程) 原 子 核 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	金 属 含 水 酸 化 物 イ オン 交 換 体 中 に お け る イ オ ン の 拡 散 に 関 す る 研 究
指 導 教 官	東 北 大 学 教 授 井 上 泰 東 北 大 学 教 授 秋 葉 健 一
論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授 秋 葉 健 一 東 北 大 学 教 授 武 部 雅 汎 東 北 大 学 教 授 藤 野 威 男 東 北 大 学 助 教 授 朽 山 修

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

多量の溶液から元素を分離する方法の1つとしてイオン交換法がある。化学工学で広汎に使われているイオン交換体は、有機高分子にイオン交換基が導入された合成イオン交換樹脂であるが、この材料は有機物であるために耐熱性や耐放射線性に問題があり原子力産業の諸工程での使用は制限を受ける。このような樹脂の欠点を補いつつ、特異的なイオン交換特性を利用した合理的な放射性廃液処理の可能性を持つために、無機イオン交換体の利用が注目されてきた。

イオン交換体の実用化に際し要求されるイオン交換特性として、イオン交換容量、分離するイオンに対する選択性、イオン交換反応の速度などがあげられる。これらの性能のなかで交換反応速度に注目すると、同一の長さのカラムで操作する場合、交換反応が速い材料は遅い材料に比べ理論段数を多くとることができ、効率の良い分離が行える。逆に同じ理論段数で分離を行う場合には、交換反応の速い材料は使用する交換体の体積が少なくなる。このように速度論的性質はイオン交換体の実用化に際し直接的な重要性を持っている。交換反応速度を支配する機構のうち交換体粒子内でのイオンの拡散は溶液が侵入した固体内の隙間という経路を通じての移動であることから、イオン交換反応に特有の反応段階であり、拡散係数は交換反応速度に関わる主要なパラメータである。

本研究では、放射性廃液処理への利用が有望視されている非晶質の金属含水酸化物、特に含水酸化チタン(IV)と含水酸化ニオブ(V)に注目し、これらの交換体における同位体交換反応速度の測定から Na^+ および Cs^+ の交換体粒子内での拡散係数を求め、さらに交換体の諸性質や交換イオンとの関連性を検討し、交換体粒子中でのイオンの拡散係数の物理化学的意味を明らかにした。

第 2 章 イオン交換反応速度

本章では、イオンの移動および交換過程を微視的に考察することにより、イオン交換反応速度を支配する機構について述べた。交換反応を、粒子内拡散、境膜内拡散、化学反応の各段階からなると考えてそれぞれの段階により律速される場合について、簡略化したモデル(交換体は球形、交換体中のイオンは全て溶液中のイオンと交換する)のもとで同位体交換反応速度を記述する数式を表した。また、実際に測定された交換反応が上記のいずれの段階に律速されているのかを判断する方法について説明し、それぞれの律速段階における交換速度を表すパラメータの算出法について言及した。

第3章 実験方法

本章では、本研究で使用した交換体の合成法と、 Na^+ あるいは Cs^+ の同位体交換反応速度の測定法について述べた。

含水酸化チタン(IV)は合成法の違いによりイオン交換の平衡的あるいは速度的挙動がどのように変化するかを明らかにするために複数の交換体を合成した。すなわち、沈澱熟成時のpHの影響を調べるために、 TiCl_4 溶液に NaOH 溶液を加え、沈澱の上澄み溶液のpHが4, 6, 8, 10, 13の5種類の交換体と、原料溶液の混合順序の影響を調べるために、 NaOH 溶液に TiCl_4 溶液を加え、沈澱の上澄み溶液のpHが13の交換体の合計6種類を調製した。含水酸化ニオブ(V)は、 NbCl_5 の HCl 溶液を熱加水分解することにより調製した。

同位体交換反応速度の測定は、実験の最中にイオン交換平衡が保持されるように以下の方法で行った。速度を測定する溶液と同一の組成(pHおよび金属イオン濃度)の溶液とイオン交換平衡となった塩型の交換体を調製し、収着イオン放射性同位体を用いてラベルする。この交換体を溶液に浸漬し、溶液の放射能濃度から同位体交換平衡達成率を求めてその経時変化を追求することで交換反応速度を測定した。

第4章 結果および考察

本章は、それぞれの交換体における微細構造やイオン交換平衡の挙動の変化が拡散係数の変化に及ぼす影響について述べた。

第1節では、含水酸化チタン(IV)について、合成法により上記の性質がどのように変化するかを調べた。主な結果は以下のとおりである。

- 1) チタン溶液を加水分解させる際、沈澱を生成させるpHが高い交換体ほど陰イオン交換容量は低く、陽イオン交換容量は高くなることわかった。またいずれの交換体においても最も体積分率の多い細孔径は2~3nmと Na^+ および Cs^+ の水和イオンより大きい、合成時のpHが高い交換体ほど径の小さい細孔の分率が増加する傾向が、 N_2 の吸着等温線やX線回折の測定の結果から示唆されることがわかった。
- 2) 合成時のpHが13の場合、チタン溶液とアルカリ溶液の混合順序を変化させると、比表面積や比細孔体積および熱分析結果には大きな相違が見られるが、イオンの吸着曲線はほぼ一致することがわかった。
- 3) いずれの交換体も交換体と平衡状態にある溶液のpHが低いときは Na^+ に比べ Cs^+ に対して選択性を示すが、外部溶液のpHの上昇に伴い Na^+ の選択性が高くなることわかった。
- 4) 同位体交換反応は、合成時のpHが高い交換体ほど遅くなることわかった。また粒子内拡散律速の場合、交換体の半径として面積相当粒径を用いることにより拡散係数が評価できることを明らかにした。
- 5) 合成時のpHが4から10までの交換体において速度測定時のpHが同じ場合、 Na^+ より Cs^+ の拡散係数の方が大きい、合成時のpHが13の交換体において拡散係数の大きさは逆転することがわかった。さらに、いずれの交換体においても速度測定時のpHが高くなり解離交換基密度が増加するに伴い、 Na^+ および Cs^+ の拡散係数は減少することがわかった。
- 6) チタン溶液にアルカリ溶液を加えて合成した交換体において、同じ解離交換基密度であっても合成時のpHが高く陽イオン交換容量の大きい交換体ほど拡散係数は小さくなることわかった。これは微細構造が交換体の合成時のpHにより変化することから、拡散経路となる細孔の構造の相違により拡散係数が変化したものと考えられる。

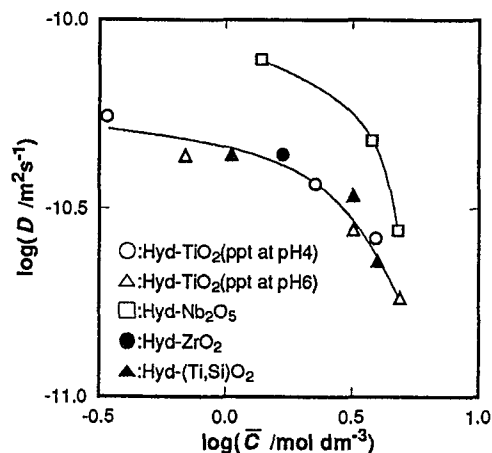


図1 Na^+ 拡散係数と収着量の関係 (10°C)

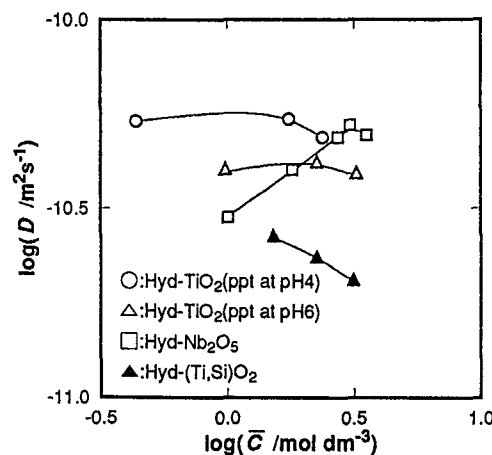


図2 Cs^+ 拡散係数と収着量との関係 (10°C)

7) アルカリ溶液にチタン溶液を加えて合成した交換体は逆の順序で原料溶液を混合した交換体に比べ同位体交換反応は非常に遅いことがわかった。またこの交換体における同位体交換反応速度が交換体粒径に依存することから、交換反応は交換体粒子内でのイオンの拡散に律速されていることが示唆され、2つの独立した拡散種を考慮して交換反応速度を説明できることを明らかにした。

第2節では、含水酸化ニオブ(V)におけるイオン交換平衡の挙動と、拡散係数の変化の様子について調べた。以下にその結果を述べる。

- 1) 溶液のpHが低いほど Na^+ に比べ Cs^+ に体する選択性が非常に高く、pHが11であっても、解離交換基の80%は Cs^+ に対する親和性が高く、含水酸化チタン(IV)とは異なったイオンの選択性を示すことを明らかにした。
- 2) 速度測定時のpHが高くなり解離交換基密度が増加するのに伴い、 Na^+ の拡散係数は単調に減少するが、 Cs^+ の拡散係数はpHが8までは増加し、それ以上のpHではほぼ一定になることがわかった。これはpHが低いときは、 Cs^+ に対する親和性の高い交換基の割合が多いためと考えられる。

第3節では、本研究で得られた結果と、いままでに求められてきた金属含水酸化物(含水酸化ジルコニウム、含水酸化チタン-ケイ素)における拡散係数について比較を行った。その結果、いずれの含水酸化物においても Na^+ の拡散係数は解離交換基密度に対してほぼ同じ依存性で変化することがわかった。一方 Cs^+ の拡散係数は、解離交換基密度に対し、含水酸化物ごとに特異的な依存性を示すことがわかった。

第5章 総括

以上、含水酸化チタン(IV)および含水酸化ニオブ(V)における同位体交換反応速度の測定から、 Na^+ および Cs^+ の拡散係数は、交換体の微細構造やイオンと交換基との相互作用力(解離交換基密度、選択性)の変化に影響されることがわかり、イオン交換速度とイオン交換平衡の優れた性能は相容れないことが示唆された。したがって、本研究で使用した交換体に代表される非晶質金属含水酸化物イオン交換体を実際に使用する際は、イオン交換速度と平衡の性能を十分検討し、両者の両立点あるいは妥協点を選択し、用途に合致した交換体を使用することが重要であると考えられる。

審査結果の要旨

イオン交換体の実用化に際し、イオン交換反応の速度は重要な性質であり、交換体粒子内でのイオンの拡散係数は反応の速度に関わる主要なパラメータである。しかしながら非晶質の金属含水酸化物イオン交換体については放射性廃液処理への利用が有望視されているにもかかわらず、その測定例は少なく物理化学的意味が明らかにされていない。

本論文は、含水酸化チタン(IV)及び含水酸化ニオブ(V)における同位体交換反応速度の測定から、 Na^+ 及び Cs^+ の交換体粒子内での拡散係数を求め、交換体の諸性質や交換イオンとの関連性を論じたもので、全編5章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、イオンの移動及び交換過程を、粒子内拡散、境膜内拡散、化学反応の各段階よりなると考えて、それぞれの段階が律速となる場合について同位体交換反応速度を記述する式を提示している。また、測定した交換反応が何れの段階に律速されるかを判定する方法を示し、それぞれの場合に対する速度パラメータの算出法を提示している。

第3章では、非晶質の含水酸化チタン(IV)及び含水酸化ニオブ(V)の合成法と、 Na^+ あるいは Cs^+ の同位体交換反応速度の測定法について述べている。

第4章では、金属含水酸化物における Na^+ 及び Cs^+ の拡散挙動と、イオン交換平衡の挙動及び交換体の微細構造の関係について論じている。含水酸化チタン(IV)において、イオンの収着量が増加するにともない拡散係数は小さくなることを見だし、イオン交換容量の増加は交換反応速度の低下を招くことを明らかにしている。また、交換体の製造法により微細構造の変化とともに拡散係数が変化することから、拡散経路である細孔構造の重要性を指摘している。含水酸化ニオブ(V)における Cs^+ の拡散係数の変化の様子から、 Cs^+ に対する親和性が高くなる低い pH ほど拡散係数は減少することを明らかにし、イオンの選択性が拡散速度に影響を及ぼすことを確かめている。これらの測定結果から、イオン交換平衡とイオン交換速度の優れた性質は両立しにくいことが示唆され、用途に合致した交換体の使用法が重要であることを指摘している。

第5章は総括である。

以上要するに本論文は、原子力化学工学で重要な材料である金属含水酸化物イオン交換体における拡散係数の変化を、イオン交換平衡の挙動及び微細構造と関連づけて論じたもので、原子核工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。