

化学精製研究分野 (1994. 1-1994. 12) (研究活動報告)

著者	秋葉 健一, 三村 均, 伊藤 勝雄, 中村 重人, 泉 雄一, 小山 暁, 伊藤 正裕, 手塚 達之, 星 陽崇
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	50
号	1/2
ページ	192-193
発行年	1994-12
URL	http://hdl.handle.net/10097/33955

研究活動報告

化学精製研究分野 (1994. 1~1994.12)

教授：秋葉健一；講師：三村 均
助手：伊藤勝雄，中村重人
研究生：泉 雄一
研究留学生：Fu Jianshun, M.H. Hassan, J.L. Vidarte
大学院生：小山 暁
学部学生：伊藤正裕，手塚達之，星 陽崇

本研究分野は、化学的相互作用の差異を利用する高度分離精製法を開発し、無機素材の高純度化に寄与すべく研究活動を進めている。湿式化学分離を中心に活動し、特に化学的性質の類似したレアメタルの精密分離や希薄溶液からの分離回収を図っている。特異的な吸着機能を持つ無機イオン交換体による核種の吸着分離や固化体の物性などの基礎的検討を行い、放射性廃棄物の安全な処理処分に寄与している。

1. 高速向流分配クロマトグラフィーによるレアアースの分離

イットリウムを含むレアアースは化学的性質が類似しており、その相互分離は困難である。高速向流分配クロマトグラフィー (HSCCC) では、コイル状のチューブを分離カラムとし、高速回転下で固体の充填剤なしに有機溶液を保持して固定相としており、多段の液-液抽出に相当する高度分離が可能である。有機ホスホン酸エステル (EHPA) のトルエン溶液を固定相として、分離が最も困難とされるイットリウムとホルミウムおよびエルビウムとの相互分離について検討した。HSCCC では、回転速度が増すにつれ保持される固定相体積 (V_s) は増加し、また移動相流速が増すにつれ V_s は減少した。各元素の保持体積 (V_R) は V_s および分配比に比例して変化する。移動相流速が小さいほど分離度 (R_s) は大きくなり、 V_s の増加が分離の向上に大きく寄与している。HSCCC により、良好な R_s 値、1.55 (Y/Ho) および 1.05 (Er/Y) で Y と Ho および Er の相互分離が達成できた。

2. 貴金属元素の液体膜輸送による分離回収

液体膜輸送による金、白金、パラジウムの貴金属元素の分離回収について検討した。貴金属元素は液-液抽出速度が小さく、逆抽出が困難であるなどの問題があるため、液体膜輸送への適用は限られている。金 (III) は塩酸溶液中で錯陰イオンを形成し、トリオクチルアミン (TOA) によりイオン対抽出される。過塩素酸や硝酸を用いることにより、金は迅速に逆抽出され、その後徐々に再抽出される傾向を示した。TOA-ケロシン溶液を含浸型液体膜として、金は塩酸溶液 (供給相) から過塩素酸溶液 (受容相) にほぼ定量的に輸送できた。また供給相/受容相の体積比を大きく取ることにより濃縮できる。低濃度の TOA を含む液体膜により、金 (III)、白金 (IV) およびパラジウム (II) が共存する溶液から、金が優先的に輸送され、白金、パラジウムから分離できた。TOA 濃度が増加すると白金およびパラジウムの輸送速度が増大して3元素の同時回収が可能となった。

3. モリブデンとタングステンの抽出分離

モリブデンとタングステンは、化学的性質が類似しており、分離には煩雑な処理が必要である。

モリブデン(VI)およびタングステン(VI)の α -ヒドロキシオキシム(LIX 63)による抽出挙動を調べ、これらの分離について検討した。モリブデン(VI)はLIX 63のケロシン溶液により、種々の鉱酸溶液から短時間で定量的に抽出されるが、タングステン(V)の抽出は遅い。タングステンの抽出が遅いため、短時間(10分)の抽出では、モリブデン/タングステンに対して高い分離係数($D_{Mo}/D_W=166$)が得られる。他の共存金属イオン、鉄(III)、銅(II)、亜鉛(II)、ニッケル(II)、カルシウム(II)からモリブデンを抽出分離できることが分かった。

4. 溶媒抽出データベース SEDATA-II の開発

溶媒抽出は広い分野で利用され、数多くの抽出挙動に関する報告があるが、それらを検索利用する場合、Chem. Abstr. のような抄録誌では書誌情報が主であり、分離条件やファクトデータの検索利用には不十分である。

溶媒抽出データベース、SEDATA-IIは、(1)抽出条件、抽出データ、定数などのEXTN、(2)試薬や溶媒の名称のNACOM、(3)引用文献のLISEDの各データテーブルからなる。溶媒抽出平衡の各種平衡定数はもとより、図や表のデータも特定のデータシートに整理収集した。これによりイオン会合抽出や工業抽出などの複雑な抽出系のデータも収集が可能となった。収集した多くの抽出データは管理および利用のソフトウェアにより検索し、表やグラフで表すことができ、抽出挙動の比較対照や分離条件の設定に有用である。

5. フッ化水素酸溶液からのテクネチウム抽出

核燃料サイクルの転換工程を対象としたテクネチウムの溶媒抽出法の基礎研究を行った。フッ化水素酸溶液中のテクネチウムは、Primary amine(Primene JMT)-1-octanol-heptane 溶液のマイクロエマルジョン生成による有機相膨張を利用して定量的に抽出でき、また抽出後の有機相を炭酸アンモニウム-アンモニア水で逆抽出することにより定量的に回収できた。

6. 放射性高レベル廃液からの発熱元素の分離回収法の開発

高レベル廃液に含まれている発熱元素を効率良く高純度で分離回収する方法を確立した。無機イオン交換体を充填したカラムを用いて、発熱元素である ^{90}Sr と ^{137}Cs のクロマトグラフ分離について検討した。ゼオライトに対する Sr^{2+} と Cs^{+} の分配係数(Kd)は、一価カチオン濃度の増加に伴い低下する。2 M NH_4Cl を溶離剤として用いた場合の、保持体積(V_R)は、 Cs^{+} に対して天然産モルデナイト(NM) >> チャバサイト > クリノプチロライト、 Sr^{2+} に対してはチタン酸 >> ゼオライト Y の順となる。Y と NM を混合したカラムは、模擬廃液からの Sr^{2+} と Cs^{+} の選択的除去に有効である。吸着したこれら核種のクロマトグラフ分離は、混合比 Y:NM=3:2 のカラムに2 M NH_4Cl 溶液を通液することにより達成できた。

7. 水熱条件下における Sr 固化体の表面変質

Sr を飽和吸着したA型ゼオライトを1200℃で焼成してSr 固化体($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)を製造した。Sr 固化体を各種塩溶液中で水熱処理することにより、固化体表面の変質挙動について検討した。3 M NaCl 溶液中では、表面層としてアナルサイム($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$)が生成した。3 M CaCl_2 中では、主に $\text{Sr} \rightleftharpoons \text{Ca}$ の同形置換により表面はアノーサイト($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)相に変換した。3 M MgCl_2 中では、表面にクリノクロア(緑泥石)の厚い沈着層が生成し、温度の上昇および時間とともに成長した。この沈着層はSrの移行速度を大きく低下させる。塩溶液中でのSrの規格化浸出率(NR_i)は、 $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 >> \text{KCl} > \text{NaCl}$ の順となる。