

<記事>化学精製研究分野 (1998.1-1998.12) (研究活動報告)

著者	秋葉 健一, 三村 均, 伊藤 勝雄, 津吉 玲, 星 陽 崇, 大江 隆之, 木村 仁宣, 武井 周一, 伊藤 広道, 浜松 和之, 斎藤 幹夫, 小川 浩昭
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	54
号	1/2
ページ	84-85
発行年	1999-03-26
URL	http://hdl.handle.net/10097/34147

研究活動報告

化学精製研究分野 (1998.1~1998.12)

教 授：秋葉健一；講 師：三村 均；助 手：伊藤勝雄，
津吉 玲

大学院生：星 陽崇，大江隆之，木村仁宣，武井周一

学部学生：伊藤広道，浜松和之，斎藤幹夫，小川浩昭

本研究分野は、溶液内の化学平衡を基礎として、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を進めている。特に、液-液分配に基づくクロマトグラフィーにより、化学的性質の類似したレアアース (REE) の分離回収や精密分離を図っている。特異な選択吸着能を持つ無機イオン交換体を利用して核種の分離や固定化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. 液体膜透過による鉄とイットリウムの分離

レアアースの資源には鉄を伴って産出することが多く、鉄との効率良い分離法が求められる。ジ(2-エチルヘキシル)リン酸 (DEHPA) による溶媒抽出では、平衡時の有機相への分配比は鉄の方が大きい。鉄の抽出および逆抽出反応は遅く、一方、イットリウムは抽出、逆抽出反応ともに速い。DEHPAを輸送担体とする含浸型液体膜 (SLM) によるイットリウム(III) および鉄(III) の液体膜輸送について調べた。抽出および逆抽出速度の大きいイットリウムは速度の小さい鉄(III) に比べて優先的に輸送される。供給相への硫酸イオンの添加がさらに鉄の輸送を押さえることを見出し、イットリウムの選択的な輸送、鉄との良好な分離が達成された。

2. アクチノイドおよびランタノイドの液体膜輸送

再処理後の高レベル放射性廃棄物には α 線を放出し半減期の長いアメリカシウムやキュリウムなどのアクチノイド核種が含まれる。廃棄物固化体の長期安定性を図るには、これらアクチノイドを分離回収することが望まれる。特に、共存する化学的性質の類似したランタノイド核種との相互分離が重要である。イオウなどのソフトドナー原子を持つ配位子はアクチノイドに高い親和性をもっている。有機ジチオホスフィン酸 (Cyanex 301) はアメリカシウムとユロピウム間の分離係数が大きいことから、これを輸送担体としてアメリカシウムの選択的輸送によるユロピウムとの分離について検討した。アメリカシウムは弱い酸性溶液から Cyanex 301 を含む液体膜に抽出され、薄い硫酸溶液に逆抽出される。低い pH 領域ではアメリカシウムが優先的に液体膜を通して受容相へ輸送され、一方、ユロピウムは供給相に残ることが分かった。

3. 逆相高速液体クロマトグラフィーによるランタノイドの分離・分析

高速液体クロマトグラフィーを用いる金属イオンの分析は、高濃度のマトリックスを含む試料への対応が良好であることなどから注目を浴びている。有機ホスホン酸エステル (EHPA) を添加した水-アセトン混合溶媒を移動相とし、固定相としてオクタデシル基化学結合型シリカゲル (ODS) を充填した逆相分配カラムを用いて、ランタノイドの分離挙動を調べた。移動相の pH, EHPA 濃度, アセトン分率などの影響を調べ、各ランタノイドイオンを良好に分離することができた。混合試料の定量性を検討したところ、1000 倍過剰のネオジウム共存下で 10^{-7} M オーダーのサマリウムを定量できることが分かった。

4. 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精製

コイル状カラムを用いる向流分配クロマトグラフィー (CCC) では、固体の充填剤なしに溶液を固定相としており、液-液抽出に基づく多段分離が可能となり、REE の相互分離に有効である。REE に対して分離係数の大きい EHPA のトルエン溶液を固定相として、REE のクロマトグラフィー分離に適用した。特に分離が困難である Y と性質の類似した Dy, Ho および Er との分離挙動を調べた。それぞれの REE は分配比の増加する順に溶出分離される。

高い濃度の (EHPA)₂ 固定相を用いると、高濃度の REE の分離にも対応でき、化学的挙動の類似した物質の精密分離精製に有効であることが分かった。さらに、原子番号が中位の REE (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) の相互分離・精製について検討した。通常、原子番号が偶数の REE (Sm, Gd, Dy) の存在量は多く、奇数番号の元素 (Eu, Tb) の量は少ない。REE の濃度が異なっても、良好に分離され、混合試料から各 REE を純粋に単離精製できた。

5. 無機イオン交換体による発熱元素の分離回収

無機イオン交換体は、耐熱性、耐酸性および核種選択性に優れており、放射性廃液からの核種の分離に有効である。しかし、粉末状微結晶であるため、接液・固液分離に難点があり、実用の面で制限がある。本研究では、連続的なカラム操作に適用するため無機イオン交換体の賦形化を行い、得られた交換体の吸着特性の解明および放射性廃液からの核種の高度分離を達成した。Cs に高いイオン交換選択性を有する不溶性フェロシアン化物 (KNiFC) を合成し、これを無機質多孔体に担持させる賦形化手法を開発した。KNiFC 微結晶は、多孔質担体であるシリカゲル、天然モルデナイトおよび A 型ゼオライトのマクロ孔内に、含浸晶出法により均一に担持可能である。いずれの担持交換体も、高濃度 (~5 M) の Na 塩または硝酸溶液中の Cs-137 を選択的に吸着できる。KNiFC 担持シリカゲルは、再処理低レベル廃液からの Cs-137 の除去に有効であり、ゼオライトに担持したものは、高レベル廃液からの分離回収に応用でき、特に、KNiFC 担持 A 型ゼオライトカラムでは、発熱元素間 (Cs と Sr) のクロマトグラフィー分離が達成できた。

6. パラジウムの選択的分離

高レベル放射性廃液中には白金族元素が含有されており、これらを分離回収することは、廃棄物処理の高度化および資源の有効利用の面から重要である。不溶性フェロシアン化物を用い、模擬高レベル廃液から直接パラジウムを選択的に吸着分離できることを見いだした。KNiFC 担持カラムにより、模擬高レベル廃液 (29 成分系) から、Pd を直接吸着分離でき、交換体粒子内に Pd は均一に分散固定化された。XPS 分析により、金属 Pd で分散していると推定され、Pd の吸着機構は、フェロシアン化物のトンネル構造内へのイオン交換および格子成分である Fe²⁺ との酸化還元反応が関与していると考えられる。

7. 薄膜式蒸発器によるテクネチウムとレニウムの濃縮

テクネチウムは多くの原子価を有し、核燃料サイクルの種々の工程に認められ、またその水溶液からも揮発しやすい放射性物質である。テクネチウムの低レベル放射性廃液を薄膜式蒸発器によって濃縮して回収し、一方、得られた蒸留液を核燃料サイクルで再利用するのが望まれる。蒸発器の回転翼速度、温度、水供給速度などが水の蒸留速度に及ぼす影響を調べた。テクネチウムおよびレニウムの希薄水溶液を濃縮した後、濃縮液および蒸留液中のそれらの濃度を分析した結果、回収率はともに 98% であった。レニウム希薄溶液の濃縮処理により約 10⁵ の除染係数を得た。