

<記事>化学精製研究分野 (1997.1-1997.12)(研究活動報告)

著者	秋葉 健一, 三村 均, 伊藤 勝雄, 中村 重人, 津吉 玲, 和久井 喜人, 武井 周一, 星 陽崇, 大江 隆之, 木村 仁宣, 影山 典広, 伊藤 広道, 浜松 和之
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
巻号	53
ページ	102-103
発行年	1998-03-27
URL	http://hdl.handle.net/10097/34210

研究活動報告

化学精製研究分野 (1997.1~1997.12)

教授：秋葉健一
講師：三村 均
助手：伊藤勝雄，中村重人，津吉 玲
研究生：和久井喜人，武井周一
研究留学生：M. H. H. Mahmoud
大学院生：星 陽 崇，大江隆之，木村仁宣
学部学生：影山典広，伊藤広道，浜松和之

本研究分野は、溶液化学を基礎として、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、化学的性質の類似したレアメタルの希薄溶液から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. 液体膜透過によるモリブデンとウランの分離

モリブデンとウランは化学的性質が類似しており相伴って産出することも多く、それらの分離精製は重要な課題である。Mo(VI)は酸性領域では MoO_2^{2+} を生成し、キレート試薬、 α -ヒドロキシオキシム (LIX 63)により抽出され、また中性~アルカリ性では MoO_4^{2-} を生成し抽出は抑えられる。一方、 UO_2^{2+} は中性付近でLIX 63に抽出され、酸性で逆抽出される。

これらの抽出-逆抽出挙動に基づいてLIX 63を輸送担体とする液体膜輸送系を構成し、供給相(pH 2~7)から酸性(0.1M H_2SO_4)の受容相へのMo(VI)とU(VI)の輸送を検討した。中性付近の供給相からはU(VI)が選択的に輸送され、Mo(VI)からU(VI)を分離濃縮できた。

2. 長鎖 β -ジケトンと中性二座配位アミンによるランタノイドの協同効果抽出

長鎖 β -ジケトンであるLIX 54(主成分1-フェニル-3-イソヘプチル-1,3-プロパンジオン)は、分子量が比較的大きく水相への溶解が少ないことから、実用的に有利な試薬であるが、その抽出力は比較的小さい。しかし、中性配位子(S)との付加錯体生成により、協同効果が起こり抽出は著しく増大する。ランタノイドのLIX 54(HR)による抽出において、中性配位子として複素環式二座配位アミンの2,2-ビピリジン(bpy), 1,10-フェナントロリン(phen), 2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン(dmp)を用いた協同効果について検討した。

各中性二座配位子の分配挙動はLIX 54が共存しても変わらないことから、中性二座配位子とLIX 54との相互作用は無視できることがわかった。得られた分配データから各分配係数 P_S および酸解離定数 K_{HS} を求めた。

LIX 54のテルビウムの抽出において、bpy, phen, dmpの共存により、キレートにたいして中性配位子が1分子配位して、 $\text{TbR}_3 \cdot \text{S}$ として抽出される。協同効果の大きさは $\text{dmp} < \text{bpy} < \text{phen}$ の順となり、bpyとphenの付加錯体生成定数はLIX 54類似のベンゾイルアセトン系で得られた値に近く、長鎖アルキル基の協同効果への影響は少ないと考えられる。

3. 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

化学的性質の類似した物質の分離には、多段の操作が必要である。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、レアアースの相互分離に有効である。

レアアースに対して選択性の大きい酸性有機リン化合物 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (EHPA) のトルエン溶液を固定相として、レアアースのクロマトグラフィー分離に適用した。高濃度のレアアースの分離精製に対応するために、固定相の (EHPA)₂ 濃度を変えて、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。

それぞれのレアアースは分配比の増加する順に溶出分離される。(EHPA)₂ 濃度が増しても分離係数 (α_c) はほぼ一定値を示し、また、分離度 (R_s) はむしろ向上することが分かった。

高い濃度の (EHPA)₂ 固定相を用いると、高濃度のレアアースの分離にも対応でき、分離精製に好都合となる。 $5.05 \times 10^{-2} \text{ M}$ Y および $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ の Dy, Ho および Er を含む試料を、 0.1 M (EHPA)₂ 固定相を用いて良好な分離が達成できた。各フラクションを ICP-AES により定量し、分離を確認した結果、レアアースベースで97%の Y を含む試料から、CCC 分離により99.99%まで純度が向上している。すなわち、CCC は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わかった。

4. 不溶性フェロシアン化物 (KNiFC) の調製および核種の吸着特性

混合モル比 (Ni / Fe) を変化させて不溶性フェロシアン化物を調製し、交換体の組成と構造を調べるとともに、化学的・熱的安定性、核種の吸着速度および分配特性について検討した。本交換体は、いずれの試料も面心立方格子 (fcc) 構造を示し、非化学的組成 ($\text{K}_{2-x}\text{Ni}_{x/2}[\text{NiFe}(\text{CN})_6]_n\text{H}_2\text{O}$, $x = 0.05 \sim 1.2$) を有する。交換体の結晶性および粒径は、交換体中の K / Ni 比の低下に伴い増大する傾向が認められた。吸着速度は、K / Ni 比の低い交換体ほど Cs の吸着がはやく、K / Ni = 0.86 の交換体ではほぼ10時間で平衡に達した。K / Ni 比が低いほど格子定数が大きく、トンネル状孔路が拡がるためと考えられる。いずれの交換体も Cs に対して高い選択性を示し、高濃度 Na 塩溶液 (5M NaNO₃) における Cs の分配係数 ($K_{d,Cs}$) 値は $10^4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であった。Cs の分配に対する共存イオンの影響は、Na⁺, K⁺, NH₄⁺ の順に増大した。Cs の吸着はラングミュア型吸着等温式に従い、飽和吸着量として1.0~1.5 mmol/g が得られた。模擬高レベル廃液 (動燃 SW-11) からの Cs の吸着率は、液固比 (V/m) = 22 で74%であった。

5. 造粒無機イオン交換体による発熱元素および超ウラン元素の分離

脱硝した高レベル放射性廃液中の発熱元素 (Cs, Sr) および超ウラン元素 (Am) の相互分離について検討した。各種無機イオン交換体に対するこれら核種の分配特性を調べたところ、Sr および Am は結晶性アンチモン酸 (C-SbA) に、Cs は H 形合成モルデナイト (HSM) に高い選択性を有することがわかった。脱硝廃液を、C-SbA および HSM を2層に充填したカラムに通液すれば、これら核種は定量的に吸着できた。さらに、溶離液として2M HNO₃, 5M NH₄NO₃ および13M HNO₃ を連続的にカラムに通液することにより、Am, Cs および Sr を逐次溶離でき、核種の相互分離が達成できた。Am, Cs および Sr の保持体積 (V_R) は、それぞれ18, 37, 23 cm³, 溶離率は90, 98, 88%であった。

6. その他

上記研究に加え、新規の多座配位酸性有機リン化合物によるランタノイドの抽出挙動、スメクタイトへのセシウムの固定化現象の解明、繊維状リン酸セリウムによるU(VI)イオンの吸着と固定に関する共同研究を実施した。