

<記事>化学精製研究分野 (1999.1-1999.12) (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, 木村 仁宣, 武井 周一, 斎藤 幹夫, 安彦 高志, 小川 浩昭, 大田 洋
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	55
号	1/2
ページ	114-115
発行年	2000-03-10
URL	http://hdl.handle.net/10097/34280

【研究活動報告】 化学精製研究分野(1999. 1~1999. 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, 木村仁宣, 武井周一, 斎藤幹夫, 安彦高志
学部学生:小川浩昭, 大田 洋

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。さらに、放射性核種の分離回収により、有効利用と安全な処理処分を図っている。1999年の研究活動は、以下のように概括される。

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精製

コイル状カラムに固定相液体を保持する向流分配クロマトグラフィー(CCC)は、固定相の設定が自由であり、高濃度・大容量の試料溶液への対応が可能である。レアアース(REE)に対して分離係数の大きい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、軽いREEの分離精製を試みた。(EHPA)2固定相を用いて溶離挙動を見たところ、各REEは分配比の増加する順に溶出され、移動相のpHが上がると保持は大きくなった。PrとNdに関して分離度は1.5以上となり、ベースライン分離が達成された。バストネサイトを酸処理し、大量に含まれるLaとCeの大部分を前処理により分離して、試料溶液とした。0.1 M(EHPA)2の固定相によりCCC分離を行い、PrおよびNdが主となるフラクションについて、純度はそれぞれ97%以上および99.5%以上となり、90%以上の回収率が得られた。

2. 小型カラム高速向流クロマトグラフィーの分離性能

カラムを軽量化し、1200 rpm以上の高速回転を可能とする新型のCCC装置を用いてREEの分離挙動を検討した。カラム回転数が増大するほど、また移動相流速が減少するほど固定相のカラムへの保持量は増大した。ヘキサンはカラムへの保持量が大きく、最大でカラム容積の約80%を占めた。

Ga^{3+} , Tb^{3+} , および Dy^{3+} を含む試料溶液について分離挙動を検討した。分離度はGd/Tbで2.34, Tb/Dyで2.07となり、良好なベースライン分離が達成された。本装置は隣接するランタノイドに対して十分な分離性能を有し、一連のランタノイドの希薄溶液からの濃縮および相互分離に利用できる。8種類のREE(Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er)を含む希薄溶液をカラムに通液濃縮し、pHグラジエント溶離により、一斉分離することが出来た。

3. 長鎖β-ジケトンと中性二座配位アミンによる協同効果

ランタノイドはβ-ジケトンのような酸性抽出剤により有機相に抽出され、さらに中性配位子の共存により、協同効果が起こる。協同効果は抽出を増加させるが、通常金属間の分離係数を低下させる傾向がある。水相への溶解度が小さく工業的利用にも有利と考えられる、長鎖β-ジケトンからベンゾイルイソオクタノイルメタン(LIX 54)およびドデシルベンゾイルトリフルオロアセトン(LIX 51)を選び、また、中性二座配位子から2,2'-ビピリジン(bpy), 1,10-フェenantロリン(phen)および2,9-ジメチル-1,10-フェenantロリン(dmp)を用いてランタノイド(III)の協同効果抽出平衡について検討した。一連のランタノイドについて、付加錯体生成定数は $dmp < bpy < phen$ となり、より塩基性であるphenで大きな協同効果が認められ、またdmpでは、2,9位のメチル基による立体障害により協同効果は小さい。特に、LIX 51では大きな抽出力が得られ、またbpyおよびphenとの付加錯体生成定数も原子番号の増加とともに増加している。すなわち、協同効果により分配比が増加するするのみならず、ランタノイド相互の分離の向上も期待できることが分かった。

4. ソフトドナー担体によるアメリシウムを選択的輸送

3 価のアクチノイドとランタノイドの分離において、ソフトドナーを含む配位子のアクチノイドへの親和性が注目されている。ソフトドナーを持つ試薬を担体としてアメリシウムの選択的輸送によるランタノイドとの分離について検討した。輸送担体としてビス(2,4,4,トリメチルペンチル)ジチオホスフィン酸(Cyanex™ 301;CYTEC)を精製して用いた。AmはFeedのEu濃度に関係なくProduct側へ輸送されるのに対しEuは濃度が高くなるに従い輸送が減少した。50% v/v 1-オクタノールを含む液体膜では、Amが優先的に輸送されFeed中の減少とProduct中の増加はほぼ対称で、膜内への滞留はない。AmはFeedからProductへ選択的に上り坂輸送濃縮され、一方Euの輸送は低く押さえられた。

5. 向流クロマトグラフィーによるアクチノイドとランタノイドの分離

アクチノイドに親和性を持つ試薬を固定相とするCCCを用いてAmと軽いLnの分離について検討した。抽出試薬として5,8-ジエチル-7-ヒドロキソデカン-6-オンオキシム(LIX 63)を用いた。LIX 63による液-液抽出でのAmとEuの分配比はAmの方が大きくなり、分離係数は2.9となる。放射性の¹⁵²Euと²⁴¹Amのクロマトグラフィー分離を行い、10⁻⁵ MのNdとEuが共存する試料のCCC分離を行い、フラクションのガンマ線スペクトルから、¹⁵²Euと²⁴¹Amが完全に分離できることを確認した。

6. ヘテロポリ酸塩によるセシウムを選択的分離回収

無機イオン交換体は、核種選択性に優れており、耐酸性および耐熱性も高いことから、放射性廃液からの核種の分離に有効である。ヘテロポリ酸塩であるモリブドリン酸アンモニウム(AMP)およびタングストリン酸アンモニウム(AWP)は、発熱元素であるCsに高い選択性を示すが、粉末状微結晶であり接液・固液分離などの操作の面で難点がある。ヘテロポリ酸塩を連続的なカラム分離に適用するためその賦形化を試み、得られた造粒複合体の吸着特性の解明および放射性廃液からのCsの選択的分離回収について検討した。賦形化は、無機多孔体への含浸担持法およびアルギン酸カルシウムゲルによる包括固定化法が有効であった。アルミナ担体にAMPを担持した複合体をカラムに充填することにより、模擬高レベル廃液から¹³⁷Csを分離回収でき、CsとRbの相互分離も可能であった。繊維状リン酸セリウムにAMPを担持した場合にはフィルター状の複合体が得られ、高濃度Na塩溶液(5 MNaNO₃)からの¹³⁷Csの分離回収が可能である。

7. 不溶性フェロシアン化物によるパラジウムの選択的分離回収

高レベル廃液には有用な白金族元素(Pd, Ru, Rh)が含まれており、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観点から重要である。各種の不溶性フェロシアン化物(FC)を沈殿法により調製し、硝酸溶液からのPdの吸着特性を比較評価した。Pd吸着性の序列は、CuFC > FeFC > NiFC >> CoFC > ZnFCであり、CuFCが優れたPd吸着能を示した。硝酸溶液ではPdは定量的に吸着したが、RuおよびRhの吸着率は6%以下であり、Pdと他核種の分離性も良好であった。Pdの吸着はラングミュア型吸着等温式に従い、算出した飽和吸着量は2.33 mmol/gであったCuFCに吸着したPdは熱分解法により回収することができた。

8. 薄膜式蒸発器によるレニウムおよびルテニウムの濃縮

揮発性ニトロシルルテニウムを含む希硝酸溶液を薄膜式蒸発器で濃縮するために必要な基礎研究を行った。市販薄膜式蒸発器にスプラッシュガードを取り付け、さらに供給液口を改良することにより、蒸留液中のルテニウムの除染係数を10³から10⁴へ上昇させることができた。さらに還元性試薬を供給液に添加することにより蒸留液中の除染係数を10⁴から10⁵へ増加させることができた。改良型薄膜式蒸発器を用いることにより、蒸留液中のレニウムの除染係数も改善された。