

**【研究活動報告】 化学精製研究分野 (2000. 1~2000. 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, 武井周一, 斎藤幹夫, 安彦高志, 太田 洋,  
細田明広  
学部学生 : 横田健志, 中川勇一, 湊谷信喜

本研究分野では、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。2000年の研究活動としては、以下のように概括される。

**1. 向流クロマトグラフィーによるアメリシウムの分離回収**

高レベル放射性廃液には $\alpha$ 線を放出し半減期の長いアメリシ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、これらのアクチノイドを分離回収することが望ましい。この際化学的性質の類似したランタノイドとの相互分離が重要である。コイル状カラムを用いる向流クロマトグラフィー (countercurrent chromatography, CCC) は、液-液抽出に基づく多段分離が可能であり、核種の分離濃縮に有効である。アクチノイドに高い親和性をもつ有機ジチオホスフィン酸 (Cyanex 301) のヘキサン溶液を固体の充填剤なしに固定相として保持した。適切に pH 値を設定してランタノイドおよびアメリシウムを含む試料溶液をカラムに導入すると、ランタノイドはほとんどカラムに保持されないが、アメリシウムはカラムの先端に濃縮される。捕集されたアメリシウムは薄い硝酸により溶離回収できる。マクロ量のランタノイドを含む溶液からマイクロ量のアメリシウムを分離濃縮できた。

**2. イットリウムと鉄の液体膜輸送-錯化剤による分離の向上-**

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、イットリウムは抽出、逆抽出反応ともに速いが、鉄の抽出および逆抽出反応は遅い。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) の液体膜輸送においては、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。供給相にリン酸や EDTA を添加すると鉄の輸送はさらに低下する。一方、EDTA が共存してもイットリウム (III) の輸送は影響を受けないことから、イットリウム (III) の選択的な輸送による鉄との良好な分離が達成された。

**3. ヘテロポリ酸塩によるセシウムの選択的分離回収**

無機イオン交換体の一種でヘテロポリ酸塩である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。しかし本交換体は、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。本交換体を連続的なカラム分離に適用するため賦形化を試み、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、アルギン酸カルシウムゲルによる包括固定化法を用いることにより、ポーラスな造粒複合体が調製できた。AWP はゲル中に安定に包括固定されており、Cs は複合体粒子内部まで均一に吸着した。本複合体は、一価カチオン溶液中では膨潤するが、酸添加により抑制できた Cs の吸着は、5 M NaNO<sub>3</sub> 中では5時間で平衡に到達し、85%以上の吸着率を示した。5 M HNO<sub>3</sub> 中での Cs, Na, Sr, Co, Eu および Am の  $K_d$  値を比較したところ、Cs は 10<sup>4</sup> cm<sup>3</sup>/g 以上であり、他金属との分離係数は 10<sup>3</sup> 以上であった。充填カラムにおける Cs の破過点は 46.4 BV、貫流交換容量は 1.26 × 10<sup>2</sup> mmol/g であった。本複合体は Cs の選択的分離回収に有効である。

**4. 抽出剤内包型マイクロカプセルによるパラジウムの分離回収**

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。Pdに親和性を有するCyanex 302抽出剤を、アルギネートゲル中に包括固定化し、マイクロカプセル化することに成功した。マイクロカプセルへのPdの吸着は、硝酸溶液中において約5日で平衡に達し、95%以上の吸着率を示した。0.2 M 硝酸共存下でのPdと他の白金族元素との分離係数は $4.7 \times 10^2$ 以上であった。酸濃度を変えて酸処理したマイクロカプセルのPd吸着率を比較すると、1 M 以上の硝酸処理では吸着率の低下が認められたが、塩酸処理試料では8 Mでも99%以上の値を示した。マイクロカプセル(Cyanex 302-Baアルギネート)を充填したカラムでのPd破過点は24 BV、破過点までの吸着量は $5.6 \times 10^2$  mmol/gであった。Cyanex 302-Caアルギネート充填カラムにより、Pd, Ru および Rh のクロマトグラフィー分離が可能であった。

### 5. アルギネートゲルポリマーへの放射性核種の吸着特性

アルギン酸のアルカリ塩は長い鎖状分子を形成して水に溶け、CaあるいはBaイオンに対して酸素原子を配位させ、“egg box junction”を形成して固化する。本研究は、各種アルギネートゲルへの放射性核種、特に $^{241}\text{Am}$ の吸着特性を明らかにし、アルギネートビーズの放射性廃液処理への利用の可能性について検討した。射出法を変えることにより、種々の形態(球状、柱状、繊維状、膜状)のアルギネートゲルが容易に調製でき、SEM像から見積もったビーズのサイズは、バリウムアルギネートビーズが最も大きい。核種の $K_d$ 値は、共存する硝酸濃度の低下とともに増加する傾向が認められ、硝酸濃度 $10^{-2}$  M以下での各核種の $K_d$ 値の序列は、 $\text{Na}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Co}^{2+} < \text{Pd}^2, \text{Sr}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Eu}^{3+}, \text{Am}^{3+}$ であった。 $\text{Am}^{3+}$ の吸着率は、初期6時間以内で急激に上昇し、ほぼ1日で平衡に達した。 $\text{Am}^{3+}$ の $K_d$ 値と平衡pH (pH 1~3)の間には直線関係が認められ、Caアルギネートでは平衡pH 3~4付近で $10^3$  cm<sup>3</sup>/g以上の高い値が得られた。アルギネートへの $\text{Eu}^{3+}$ の吸着は、ラングミュア型吸着等温式に従い、最大吸着容量( $Q_{\text{max}}$ )は1.24 mmol/gであった。トレース濃度の $\text{Eu}^{3+}$ および $\text{Am}^{3+}$ をCaアルギネートカラムで捕集でき、1 M 硝酸浴液で98%以上溶離・回収できた。

### 6. 抽出剤内包型マイクロカプセルによるAmとEuの相互分離

本研究では、ソフトドナーを有しアクチノイドに親和性の高いCyanex 301抽出剤に注目し、本抽出剤を内包したマイクロカプセルを調製し、AmとEuの吸着特性を調べるとともに、充填カラムを用いたこれら核種の相互分離を試みた。抽出剤とアルギン酸ナトリウム溶液の混合比が3.0/50 g/cm<sup>3</sup>以下で調製すれば抽出剤の脱離は認められない。AmとEuの吸着速度は、初期6時間以内で速く、吸着平衡には約1日で到達した。両各種とも有機相には溶媒抽出、ゲル相にはイオン交換により取り込まれる。Ca, SrおよびBaアルギネートゲルおよびアルギン酸ゲルを固定化担体としたマイクロカプセルを調製した。平衡後のAmとEuの分離係数( $\alpha$ )値を比較したところ、アルギン酸ゲルマイクロカプセルで最も大きく、約20の値が得られた。各核種の $K_d$ 値は平衡pHに大きく依存し、アルギネートゲルマイクロカプセルでは勾配が1.4で、ゲル相へのイオン交換が主体であった。pH 4付近では $K_d$ 値は $10^4$ 程度で、頭打ちの傾向が認められた。一方、アルギン酸ゲルマイクロカプセルでは、勾配が2.7であり、有機相への抽出反応が支配的であった。アルギン酸ゲルマイクロカプセルを充填したカラムにより、pHを順次変化させグラジエント溶離を行うことで、AmとEuのクロマトグラフィー分離が達成できた。

### 7. 低レベル放射性廃液の蒸発濃縮時における放射性物質の移動挙動の解明

薄膜式蒸発器を用いてルテニウムおよびテクネチウムなど揮発しやすい物質を含む模擬廃液を蒸発濃縮した場合の蒸留液におけるそれらの除染係数を測定した。廃液に有機還元試薬を加えることによりルテニウムの移動率を減少させることができた(日本原子力研究所との共同研究)。また、蒸発挙動があまり解明されていないセシウムについて蒸留液の除染係数およびコンデンサーなどへの付着率などを調べた。それによると、移動機構は飛沫同相によるものと考えられた。引き続きモリブデン、テルルおよびアンチモンなどの蒸発挙動を研究中である(核燃料サイクル機構との共同研究)。