

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-123373

(P2018-123373A)

(43) 公開日 平成30年8月9日(2018.8.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 2 B 3/24 (2006.01)</b>	C 2 2 B 3/24	4 K 0 0 1
<b>C 2 2 B 11/00 (2006.01)</b>	C 2 2 B 11/00 1 0 1	
<b>C 2 2 B 60/02 (2006.01)</b>	C 2 2 B 60/02	
<b>C 2 2 B 59/00 (2006.01)</b>	C 2 2 B 59/00	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2017-16011 (P2017-16011)  
 (22) 出願日 平成29年1月31日 (2017.1.31)

特許法第30条第2項適用申請有り 15th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications 開催日 平成28年8月5日

(71) 出願人 505374783  
 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
 茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地1

(71) 出願人 504171134  
 国立大学法人 筑波大学  
 茨城県つくば市天王台一丁目1番1

(74) 代理人 100113608  
 弁理士 平川 明

(74) 代理人 100126505  
 弁理士 佐貫 伸一

(74) 代理人 100131392  
 弁理士 丹羽 武司

(74) 代理人 100175190  
 弁理士 大竹 裕明

最終頁に続く

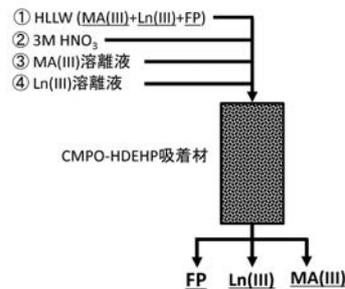
(54) 【発明の名称】 金属元素の選択的分離方法、及び分離装置

(57) 【要約】

【課題】 様々な金属元素を含む酸性溶液から抽出剤を含浸させてなる含浸吸着材を用いて特定の金属元素を効率的に分離する方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 表面をポリマーで被覆された粒子に2種以上の抽出剤を含浸させてなる含浸吸着材を準備する含浸吸着材の準備工程、特定の金属元素を含む酸性溶液を前記含浸吸着材に接触させ、前記金属元素を前記含浸吸着材に吸着させる吸着工程、を含む、酸性溶液中から特定の金属元素を選択的に分離する方法。

【選択図】 図2



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

表面がポリマーで被覆された粒子に 2 種以上の抽出剤を含浸させてなる含浸吸着材を準備する含浸吸着材の準備工程、

特定の金属元素を含む酸性溶液を前記含浸吸着材に接触させ、前記金属元素を前記含浸吸着材に吸着させる吸着工程、

を含む、酸性溶液中から特定の金属元素を選択的に分離する方法。

**【請求項 2】**

前記抽出剤が、C M P O 及び H D E H P である、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記粒子が、多孔質シリカ粒子であり、

前記ポリマーが、スチレン - ジビニルベンゼン共重合体である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記特定の金属元素が、アクチノイド元素、ランタノイド元素及び白金族元素からなる群から選択される 1 種以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記吸着工程の後に、前記特定の金属元素を吸着した前記含浸吸着材から溶離液を用いて前記金属元素を溶離する溶離工程、

をさらに含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記溶離液が、D T P A、しゅう酸、乳酸、酢酸アンモニウム及びクエン酸からなる群から選択される 1 種以上である、請求項 5 に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記溶離工程が、第 1 溶離液、第 2 溶離液を用いて前記金属元素を選択的に溶離する第 1 溶離工程、及び、第 2 溶離工程を含む、請求項 5 または 6 に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記溶離工程が、D T P A を用いてアクチノイド元素を溶離する第 1 溶離工程、及び、酢酸アンモニウムまたはクエン酸を用いてランタノイド元素を溶離する第 2 溶離工程を含む、請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 9】**

表面がポリマーで被覆された粒子に 2 種以上の抽出剤を含浸させてなる含浸吸着材を充填したカラムと、

前記カラムに接続され、該カラムに特定の金属元素を含む酸性溶液を供給する試料供給部と、

前記カラムに接続され、該カラムに溶離液を供給する溶離液供給部とを備える、分離装置。

**【請求項 10】**

前記溶離液が、D T P A、しゅう酸、乳酸、酢酸アンモニウム及びクエン酸からなる群から選ばれる 1 種以上である、請求項 9 に記載の分離装置。

**【請求項 11】**

前記溶離液供給部が、該カラムに D T P A を供給してアクチノイド元素を溶離する第 1 溶離液供給部及び、該カラムに酢酸アンモニウムまたはクエン酸を供給してランタノイド元素を溶離する第 2 溶離液供給部を含む、請求項 9 または 10 に記載の分離装置。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、抽出クロマトグラフィ法を用いた酸性溶液中に存在する金属元素の分離技術に関する。

**【背景技術】**

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 2 】

自国での資源が少なく海外輸入に依存している日本では、希少な金属元素を使用済製品から回収している。希少な金属元素としてレアアースは廃電化製品の基板や液晶等の都市鉱山や原子炉からの使用済核燃料に多く含まれている。

これら製品を酸溶解した溶液からレアアースを回収するためには様々な方法がある。中でも抽出剤を含浸した含浸吸着材による回収法は、他の回収法と比較し有機溶媒の使用が少ないため環境負荷が小さいとされている。

## 【 0 0 0 3 】

例えば含浸吸着材を用いたレアアースの回収として、使用済核燃料からの三価ランタノイド ( $Ln(III)$ ) の回収がある。使用済核燃料を酸溶解し、ウランやプルトニウムを分離回収した後の溶液は高レベル放射性廃液 (HLLW) と呼ばれる。この酸性溶液中には  $Ln(III)$ 、三価マイナーアクチノイド ( $MA(III) : Am(III)$  及び  $Cm(III)$ )、核分裂生成物 (FP) が含まれている。

従来、 $Ln(III)$  は  $MA(III)$  と化学的挙動が非常に似ているため、 $Ln(III)$  と  $MA(III)$  を分離回収することは難しいとされてきた。

非特許文献 1 によれば、これら核種を分離回収する処理方法として、含浸吸着材を用いた抽出クロマトグラフィ法による二段階のカラム処理工程が検討されている。

しかしながら、非特許文献 1 の方法では、二段階カラムにより  $Ln(III)$  の分離回収が行われるため処理工程の複雑化、装置の長大化、吸着材の必要量の増大が課題となっている。

## 【 先行技術文献 】

## 【 非特許文献 】

## 【 0 0 0 4 】

【 非特許文献 1 】 S. Watanabe, I. Goto, K. Nomura, Y. Sano, Y. Koma, "Extraction chromatography experiments on repeated operation using engineering scale column system", Energy Procedia, 7, p.449 - 453, (2011)

【 非特許文献 2 】 Y. Wei, A. Zhang, M. Kumagai, M. Watanabe, N. Hayashi, "Development of the MAREC Process for HLLW Partitioning Using a Novel Silica-Based CMPO Extraction Resin", J. Nucl. Sci., 41, 315-322, (2004)

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 5 】

本発明はこれらの事情を鑑みてなされたもので、様々な金属元素を含む酸性溶液から抽出剤を含浸した含浸吸着材を用いて特定の金属元素を分離回収する効率を向上させることを課題とする。また、含浸吸着材を再利用するために、吸着された金属元素を含浸吸着材から分離させることを課題とする。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 6 】

上記課題を解決するため本発明では、通常二段階のカラム処理工程で用いられる 2 種の抽出剤を混合して含浸させた含浸吸着材を調製し、以下のプロセスにより酸性溶液から特定の金属元素を分離回収する。すなわち、本発明の一実施形態に係る特定の金属元素を選択的に分離する方法は、以下の通りである。

表面をポリマーで被覆された粒子に 2 種以上の抽出剤を含浸させてなる含浸吸着材を準備する含浸吸着材の準備工程、特定の金属元素を含む酸性溶液を前記含浸吸着材に接触させ、前記金属元素を前記含浸吸着材に吸着させる吸着工程、を含む、酸性溶液中から特定の金属元素を選択的に分離する方法。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 0 7 】

本発明により、従来 2 種の抽出剤の含浸吸着材をそれぞれ別のカラムに充填し二段階で行っていたカラム処理工程に代わり、2 種以上の抽出剤を含浸した含浸吸着材を用いて一

10

20

30

40

50

段階で処理を行うことが可能となる。それに伴い、二段階の場合と比較し処理装置の縮小、カラム充填に必要な吸着材量の削減が可能となる。そのため特定の金属元素の分離回収プロセスを効率的に行うことができる。

また、吸着された金属元素を含浸吸着材から分離させ、含浸吸着材を再利用することができる。

また、本発明を利用することで高レベル放射性廃液（HLLW）からLn（III）の回収と同時にMA（III）の分離回収ができるため、高レベル放射性廃棄物の減容化により放射性廃棄物について安全性、信頼性、効率性等を高める技術を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0008】

【図1】本発明の一実施形態に係る金属元素の分離方法に用いるCMPPO-HDEHPを含浸した吸着材の模式図

【図2】本発明の一実施形態に係るLn（III）、MA（III）の分離プロセスを示す模式図

【図3】抽出剤モル比を変化させた各吸着材のネオジウム（Nd（III））に対する吸着分配係数の硝酸濃度依存性を示すグラフ

【図4】1mol/L硝酸溶液中における抽出剤モル比を変化させた各吸着材のLn（III）の吸着分配係数を示すグラフ

【図5】抽出剤モル比を変化させた各吸着材に対するEuと<sup>241</sup>Amの吸着分配係数を示すグラフ

20

【図6】DTPA溶液を用いた際の抽出剤モル比を変化させた各吸着材中からのEuと<sup>241</sup>Amの溶離率を示すグラフ

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明に係る金属元素の分離方法のプロセスを、図面を参照して説明する。

（第1の実施形態）

本発明に係る特定の金属元素の分離方法は、表面をポリマーで被覆された粒子に2種以上の抽出剤を含浸させてなる含浸吸着材を準備する含浸吸着材の準備工程、特定の金属元素を含む酸性溶液を前記含浸吸着材に接触させ、前記金属元素を前記含浸吸着材に吸着させる吸着工程、を含む、酸性溶液中から特定の金属元素を選択的に分離する方法である。

30

【0010】

分離対象である特定の金属元素としては、抽出剤と金属錯体を形成することができるものであれば、特に限定されるものではない。具体的には、例えば、ウラン（U）、プルトニウム（Pu）及びアメリシウム（Am）、キュリウム（Cm）等の超ウラン元素を含むアクチノイド元素（An）、ランタン（La）、ネオジウム（Nd）、ユウロピウム（Eu）、ルテチウム（Lu）等のランタノイド元素（Ln）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、ルテニウム（Ru）等の白金族元素、セシウム（Cs）、ストロンチウム（Sr）、テクネチウム（Tc）、スズ（Sn）、ジルコニウム（Zr）等が挙げられる。含浸吸着材に接触する酸性溶液中には上記金属元素を1種以上含むことができる。

40

【0011】

前記抽出剤は、金属錯体を形成することができ、後述する粒子に含浸できるものである。

金属元素の選択的な分離は、吸着材に含浸する抽出剤を適宜選択することにより行う。

具体的には、例えば、溶液中に含まれる多種金属元素よりLa、Nd、Eu、Lu等のLn元素及びAm、Cmを選択的に分離する際は、抽出剤としてCMPPO（n-オクチル（フェニル）-N,N'-ジイソブチルカルバモイルメチルホスフィンオキシド）、TODGA（N,N,N',N'-テトラオクチルジグリコールアミド）を選択することができる。また、溶液中に含まれるLn元素とAn元素を選択的に分離する際は、抽出剤としてHDEHP（ジ-2-エチルヘキシルリン酸）、R-BTP（2,6-ビス-（5,6

50

- ジアルキル - 1, 2, 4 - トリアジン - 3 - イル) ピリジン) 及び T P E N ( N, N, N, N - テトラキス ( 2 - ピリジルメチル ) エチレンジアミン ) を選択することができる。また、4 価或いは 6 価の A n 元素である U 及び P u を選択的に分離する際は、抽出剤として T B P ( リン酸トリブチル ) を選択することができる。抽出剤は、上記に挙げたものの中から 2 種以上を選ぶことができる。

本発明者らは、L a、N d、E u、L u 等の L n 元素及び A m、C m を選択的に分離するために抽出剤として C M P O 及び H D E H P を混合したものを抽出剤として用いることで、協同抽出効果を発現することを見出した。協同抽出効果とは溶媒抽出法において抽出剤を含む有機溶媒中に他の抽出剤を添加し、二種類以上の抽出剤が存在する系で金属イオンを抽出する際、それぞれの分配比を足し合わせた以上の抽出性能を発現する現象である。

10

#### 【 0 0 1 2 】

カラムに充填する好ましい含浸吸着材の模式図を図 1 に示す。含浸吸着材は、ポリマーを被覆した 1 つの粒子上に 2 種以上の抽出剤を含浸させたものである。

#### 【 0 0 1 3 】

前記粒子は、ポリマーが被覆できるものであれば特に限定されない。具体的には、多孔質シリカ粒子、多孔質アルミナ粒子、ポリマービーズ等を用いることができる。この中でも、多孔質シリカ粒子は化学的安定性、耐放射線性が高く機械的強度も優れているため好ましい。

この粒子の粒度分布測定計で測定される数平均粒子径は、通常 1 0 ~ 1 0 0 μ m であり、好ましくは 3 0 ~ 5 0 μ m である。粒子の細孔の大きさは、通常 5 0 ~ 8 0 0 n m であり、好ましくは 4 0 0 ~ 6 0 0 n m である。細孔の大きさが上記範囲内であれば、溶液を吸着材内部まで接触させることが容易となるので好ましい。また、その形状は、真球状、楕円球状 ( 卵状 )、円柱状、角柱状、扁平状、等が挙げられる。これらの物性を満たす粒子としては、旭化成社製シリカ粒子や富士シリシア化学製シリカ粒子、等がある。

20

#### 【 0 0 1 4 】

前記ポリマーの例としては、スチレン - ジビニルベンゼン共重合体が挙げられる。

ポリマーを粒子に被覆する方法は、特に限定されず常法に従って行えばよいが、例えば粒子上での架橋反応による重合を用いることができる。ポリマーの粒子表面における添着率は、熱重量測定法で測定される熱分解量より求められ、通常 1 0 ~ 2 5 % であり、好ましくは 1 5 ~ 2 0 % である。ポリマーの粒子における添着率が上記範囲内であれば、抽出剤が効率よく含浸できるので好ましい。

30

#### 【 0 0 1 5 】

このような粒子に 2 種以上の抽出剤を有機溶媒で混合希釈した溶液を含浸した後、有機溶媒を除去することで本発明の含浸吸着材を調製する。この含浸吸着材は、同一の粒子に 2 種以上の抽出剤が含浸されているものである。

前記有機溶媒の例としては、アセトン、ジクロロメタン、メタノール、エタノールが用いられ、混合希釈する抽出剤の種類によって適宜選択する。

抽出剤として C M P O 及び H D E H P を用いる場合、様々な混合比のものを用いることができ、通常 C M P O : H D E H P がモル比で 1 : 1 ~ 8 : 1 であり、好ましくは 2 : 1 ~ 4 : 1 である。

40

C M P O 及び H D E H P の混合比が上記範囲内であれば、粒子に含浸させた含浸吸着材の吸着効率、後述する溶離工程での溶離効率を向上させることができる。

#### 【 0 0 1 6 】

本実施形態の吸着工程では、上述のように調製された含浸吸着材に特定の金属元素を含む酸性溶液を接触させ、前記金属元素を前記含浸吸着材に吸着させる。

#### 【 0 0 1 7 】

さらに、本発明に係る特定の金属元素の分離方法は、前記吸着工程の後に溶離液を含浸吸着材に接触させる場合、さらなる金属元素の選択的な分離を行うことができる。

A m、C m 等の A n 元素を選択的に溶離する際は、溶離液として D T P A を選択するこ

50

とができる。このDTPAの濃度は通常10～100mmol/L、好ましくは25～50mmol/Lであり、また、pHは通常1～4であり、好ましくは2～3で用いられる。各物性が上記の範囲内であれば、溶離効率が高くなるので好ましい。

また、La、Nd、Eu、Lu等のLn元素を選択的に溶離する際は、溶離液として乳酸、しゅう酸、酢酸アンモニウム及びクエン酸を選択することができる。この中でもクエン酸は溶離率が高いので好ましい。Ln元素の溶離液は、濃度は通常0.01～1mol/L、好ましくは0.5～1mol/Lであり、また、pHは通常3～7であり、好ましくは5～7で用いられる。各物性が上記の範囲内であれば、溶離効率が高くなるので好ましい。

これらの溶離液は、第1溶離液としてAn溶離液、第2溶離液としてLn溶離液等、2種以上を順次用いてもよい。また、溶離液を用いて含浸吸着材から吸着された金属元素を溶離することで、含浸吸着材の再利用が可能となる。含浸吸着材を再利用する観点から、含浸吸着材における吸着された金属元素の溶離率が、98%以上であることが好ましい。

#### 【0018】

前記酸性溶液としては、吸着工程において特定の金属元素を吸着させることができるものであれば、特に限定されるものではない。例えば、硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、硝酸(HNO<sub>3</sub>)、塩酸(HCl)等が挙げられる。

前記酸性溶液の酸濃度は、通常0.1～6Nであり、好ましくは1～3Nで用いられる。抽出剤としてCMP O及びHDEHPを用いる場合、酸性溶液の酸濃度は1～3Nが好ましい。

#### 【0019】

(第2の実施の形態)

本発明の第2の実施の形態は、表面をポリマーで被覆された粒子に2種以上の抽出剤を含浸させてなる含浸吸着材を充填したカラムと、前記カラムに接続され、該カラムに特定の金属元素を含む酸性溶液を供給する試料供給部と、前記カラムに接続され、該カラムに溶離液を供給する溶離液供給部とを備える、分離装置である。

#### 【0020】

この分離装置を用いることで、様々な金属元素を含む酸性溶液(試料)から特定の金属元素を分離することが可能となる。

前記含浸吸着材は、第1の実施形態で詳細に説明したものと同一含浸吸着材であり、カラムに充填されて分離装置に設置される。前記試料供給部は前記カラムに接続され、試料をカラムに通液することで試料に含まれる特定の金属元素が含浸吸着材に吸着される。吸着されない金属元素はカラムより流出する。前記溶離液供給部は前記カラムに接続され、特定の金属元素に特異的な溶離液をカラムに通液することで、含浸吸着材に吸着された特定の金属元素を含浸吸着材から溶離して流出液に含ませることができる。前記溶離液供給部は溶離したい特定の金属元素の種類数に応じて第1溶離液供給部、第2溶離液供給部等、複数の溶離液供給部をカラムに接続することも可能である。

#### 【0021】

この分離装置は含浸吸着材を充填したカラムに試料または溶離液供給部を接続することができる程度の簡素な構成でよい。この試料または溶離液供給部は、チューブ等で構成されていてもよい。分離装置は、試料供給部、及び複数の溶離液供給部を切り替える、導入液切替部を備えていてもよい。

分離装置は、試料または溶離液を収容可能に構成された導入液容器を備えていてもよく、試料または溶離液をカラム内に導入するための吸引ポンプ、及び試料または溶離液の流速を制御する導入液流速制御部を含んでいてもよい。また、分離装置はカラムからの流出液を受容する容器を備えていてもよい。

#### 【0022】

表面をスチレン-ジビニルベンゼンポリマーで被覆された粒子に抽出剤としてCMP O及びHDEHPを含浸させた吸着材を充填したカラム、並びにカラムに供給する酸性溶液として、使用済核燃料を硝酸に溶解し、ウランやプルトニウムを分離回収した後の高レベ

10

20

30

40

50

ル放射性廃液 (HLLW) を用いて Ln (III)、三価マイナーアクチノイド (MA (III))、核分裂生成物 (FP) を分離するプロセスの模式図を図 2 に示す。硝酸溶液である高レベル放射性廃液中には Ln (III)、三価マイナーアクチノイド (MA (III))、核分裂生成物 (FP) が含まれている。

#### 【0023】

含浸吸着材を充填したカラムに 1 ~ 3 mol / L 硝酸に濃度調整した高レベル放射性廃液 (HLLW) を通液すると、Ln (III) 及び MA (III) は含浸吸着材に吸着される。一方、核分裂生成物 (FP) は吸着されずに排出され、さらに 1 ~ 3 mol / L 硝酸を通液することで核分裂生成物 (FP) が洗い流される。MA (III) 溶離液として DTPA をカラムに供給することで、MA (III) を含浸吸着材から溶離し排出させる。続いて Ln (III) 溶離液としてクエン酸をカラムに供給することで、ランタノイド (Ln (III) : La、Nd、Eu、Lu 等) を含浸吸着材から溶離し排出させる。以上で、MA (III)、Ln (III)、FP の分離回収が完了する。

10

#### 【0024】

本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

20

#### 【実施例】

#### 【0025】

以下、実施例を参照して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### < 抽出剤を含浸する粒子の調製 >

直径 40 - 60  $\mu\text{m}$  で細孔径 600 nm の球形シリカ粒子 ( $\text{SiO}_2$ ) をガラスフラスコに入れてロータリーエバポレーターにセットし、フラスコを減圧ポンプにて減圧した。モノマー (m / p - ホルミルスチレン及び m / p - ジビニルベンゼン)、重合開始剤 ( , - アゾビスイソブチロニトリル及び 1 , 1 ' - アゾビスシクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、並びに希釈剤 (1 , 2 , 3 - トリクロロプロパン及び m - キシレン) の混合物を前記フラスコにゴムチューブを通して吸引させた。混合物がシリカ粒子の細孔に完全に染み渡るようにフラスコを継続的に回転させた後、フラスコを窒素ガスで満たした。フラスコはシリコンオイルバスに、90 に昇温して 20 時間保持した。グラフト化した材料 ( $\text{SiO}_2$  - P) はアセトン及び熱湯で洗った後、50 で一晩乾燥させた。熱重量分析で測定される共重合体 (ホルミルスチレン - ジビニルベンゼン) の  $\text{SiO}_2$  - P 粒子における添着率は、17.6 wt % であった。

30

#### 【0026】

#### < 抽出剤を含浸させてなる含浸吸着材の調製及びそのカラムへの充填 >

まずスチレン - ジビニルベンゼンを被覆したシリカ粒子 ( $\text{SiO}_2$  - P) をメタノールで 3 回洗い、60 で一晩乾燥させた。5 g の純度 98.3 % の CMP O 及び 2 g の純度 95.0 % の HDEHP をコニカルフラスコに入れて 60  $\text{cm}^3$  のジクロロメタンに溶解して希釈し、続いて 10 g の乾燥した粒子 ( $\text{SiO}_2$  - P) を加え混合物を 25 で 2 時間勢いよく回転させた。その後ロータリーエバポレーターを用いて 50 で減圧することで希釈剤を除去した。残りを 50 真空にて一晩乾燥させることで、シリカをベースとした含浸吸着材である CMP O - HDEHP /  $\text{SiO}_2$  - P が得られた。含浸の工程において CMP O 及び HDEHP の口スはないので、含浸吸着材は 0.5 g の CMP O、0.2 g の HDEHP 及び 1.0 g の  $\text{SiO}_2$  - P を含んでいた。

40

このようにして得られた含浸吸着材を必要に応じてカラムに充填して吸着工程の準備を行った。

#### 【0027】

50

## &lt; 金属元素の分離 &gt;

## [ 実施例 1 ]

カラム充填材である C M P O - H D E H P 含浸吸着材の吸着挙動の検討はバッチ式吸着試験法により実施した。0.2 g の吸着材と 1 m o l / L の硝酸溶液に N d ( I I I ) を溶解した 4 c m <sup>3</sup> の金属溶液をガラスバイアル瓶に入れ 3 時間振とう後、前後の溶液中の金属イオン濃度を測定し、吸着分配係数を算出した。なお、本試験では C M P O の質量を一定にして H D E H P の質量を変化させ吸着材を作製し、下記の C M P O : H D E H P モル比が異なる吸着材を用いて吸着分配係数を比較した。吸着材の種類は C M P O 吸着材、H D E H P 吸着材、C M P O : H D E H P のモル比が 1 . 5 : 1 の吸着材、2 : 1 の吸着材、4 : 1 の吸着材、8 : 1 の吸着材、1 5 : 1 の吸着材を用いた。各吸着材に対する N d ( I I I ) の吸着分配係数を図 3 に示す。次式に吸着分配係数 K d の算出式を示す。

$$K d = ( C_0 - C_s ) / C_s \times V / W$$

ここで、C<sub>0</sub> は試験前水相中の金属濃度 [ m m o l / L ]、C<sub>s</sub> は試験後の水相中の金属濃度 [ m m o l / L ]、V は金属溶液の体積 [ c m <sup>3</sup> ]、W は樹脂の乾燥重量 [ g ] を示す。

## 【 0 0 2 8 】

図 3 より、各 C M P O - H D E H P 吸着材は C M P O 吸着材と比較し、何れの硝酸濃度においても吸着分配係数の増加が確認され、特に低濃度硝酸域において H D E H P 添加量の増加に伴う吸着分配係数の増加が顕著であった。一方で、H D E H P が N d ( I I I ) に対して非吸着を示す 1 m o l / L 硝酸溶液中であっても吸着分配係数の増加が確認された。つまり硝酸濃度 1 m o l / L では、協同抽出効果により吸着分配係数が増加している。硝酸濃度 1 m o l / L においては、各 C M P O - H D E H P 吸着材の中で 2 : 1 吸着材の N d ( I I I ) の吸着分配係数の増加が顕著である。

## 【 0 0 2 9 】

## [ 実施例 2 ]

本発明におけるカラム充填材である C M P O - H D E H P 吸着材の吸着挙動の検討はバッチ式吸着試験法により実施した。0.2 g の吸着材と 1 m o l / L の硝酸溶液に L n ( I I I ) を溶解した 4 c m <sup>3</sup> の金属溶液をガラスバイアル瓶に入れ 3 時間振とう後、前後の溶液中の金属イオン濃度を測定し、吸着分配係数を算出した。なお、本試験では実施例 1 の C M P O 吸着材、2 : 1 吸着材を用いた。

図 4 より、両吸着材は何れの元素においても硝酸濃度の増大に伴い吸着分配係数の増加が確認され、原子番号の増加に伴い吸着分配係数は増加し中希土類元素を境に減少することが確認された。つまり、何れの吸着材も中希土類元素、軽希土類元素、重希土類元素の順で吸着しやすい傾向であることが示唆された。また C M P O 吸着材と比較すると 2 : 1 吸着材の方が吸着分配係数は高く、特に重希土類元素において顕著であった。したがって、協同抽出効果の発現により L n ( I I I ) の選択性は向上し、特に重希土類元素の選択性を向上させることが確認された。

## 【 0 0 3 0 】

## [ 実施例 3 ]

本発明におけるカラム充填材である C M P O - H D E H P 吸着材の飽和吸着量の検討は、カラム試験法により実施した。各 7 . 8 5 c m <sup>3</sup> の吸着材を充填した直径 1 c m のカラムに、1 m o l / L 硝酸溶液に L n ( I I I ) を溶解した金属溶液を通液し、流出液を分画採取した。その後、各溶液中の金属イオン濃度を測定し得られた破過曲線から L n ( I I I ) の飽和吸着量を算出した。表 1 に各吸着材の L n ( I I I ) の飽和吸着量を示す。なお、本試験では実施例 1 の C M P O 吸着材、及び 2 : 1 吸着材を用いた。

表 1 より、2 : 1 吸着材は C M P O 吸着材と比較すると、各元素の飽和吸着量は協同抽出効果により増大し、全体の飽和吸着量も増大していることが確認された。

## 【 0 0 3 1 】

10

20

30

40

【表 1】

元素	吸着量[mmol·g <sup>-1</sup> ]	
	CMPO吸着材	2:1吸着材
Y(III)	0.00702	0.0168
La(III)	0.0181	0.0223
Ce(III)	0.0260	0.0305
Nd(III)	0.0268	0.0314
Sm(III)	0.0235	0.0278
Eu(III)	0.0198	0.0282
Dy(III)	0.0112	0.0235
Er(III)	0.00726	0.0198

10

20

## 【0032】

## [実施例4]

本発明におけるカラム充填材であるCMPO-HDEHP吸着材の吸着挙動の検討はバッチ式吸着試験法により実施した。0.2gの吸着材と1mol/Lの硝酸溶液にEuと<sup>241</sup>Amをそれぞれ溶解した各4cm<sup>3</sup>の金属溶液をガラスバイアル瓶に入れ3時間振とう後、前後の溶液中の金属イオン濃度を測定し、吸着分配係数を算出した。なお、本試験では実施例1のCMPO吸着材、2:1吸着材、及び1:1吸着材を用いた。図5に各吸着材に対するEuと<sup>241</sup>Amの吸着分配係数を示す。

30

図5より、いずれの吸着材においてもEuと<sup>241</sup>Amは共に高い吸着分配係数を示した。このことよりCMPO-HDEHP吸着材はLn(III)とMA(III)に対し高い吸着性能を有していることが確認された。

## 【0033】

## [実施例5]

本発明におけるカラム充填材であるCMPO-HDEHP吸着材の溶離挙動の検討はバッチ式溶離試験法により実施した。0.2gの吸着材にEuと<sup>241</sup>Amをそれぞれ吸着させ第1溶離液として0.1mol/Lの硝酸溶液で希釈しpHを2.3に調整した50mmol/LのDTPA溶液4cm<sup>3</sup>と共にガラスバイアル瓶に入れ1時間振とう後、前後の溶液中の金属イオン濃度を測定し、溶離率を算出した。なお、本試験では実施例1のCMPO吸着材、2:1吸着材、及び1:1吸着材を用いた。図6に溶離液としてDTPA溶液を用いた時の各CMPO-HDEHP吸着材中からのEuと<sup>241</sup>Amの溶離率を示す。

40

図6より、CMPO吸着材の場合、吸着された両元素共にDTPA溶液により溶離が確認された。一方、CMPO-HDEHP吸着材の場合、吸着されたEuはDTPA溶液による溶離が確認されなかったが、<sup>241</sup>Amは溶離が確認された。このことから、DTPA溶液を用いることによりMA(III)を選択的に溶離することが可能であることが確認された。

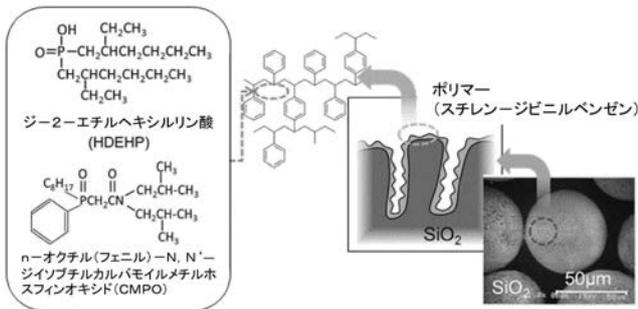
## 【0034】

50

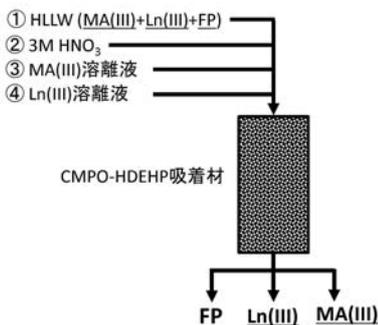
[ 実施例 6 ]

Nd(III)が吸着された0.2gの吸着材と共に4cm<sup>3</sup>の第2溶離液をガラスバイアル瓶に入れ1時間振とう後、前後の溶液中の金属イオン濃度を測定し、溶離率を算出した。第2溶離液として純水で希釈した1mol/Lの酢酸アンモニウム溶液を用いた場合は溶離率が20%であった。また、第2溶離液として純水で希釈した0.5mol/Lのクエン酸を用いた場合は溶離率が98.5%であった。

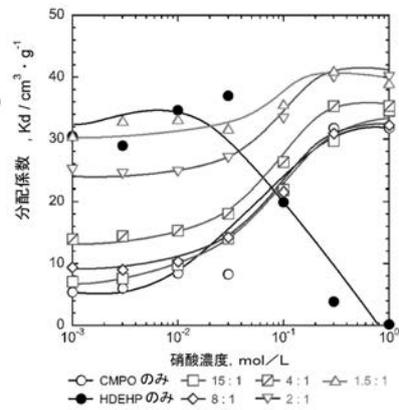
【 図 1 】



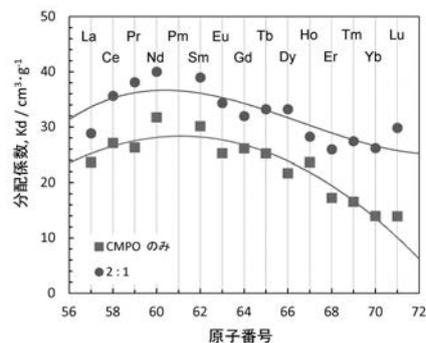
【 図 2 】



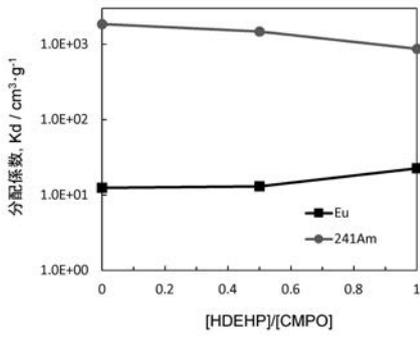
【 図 3 】



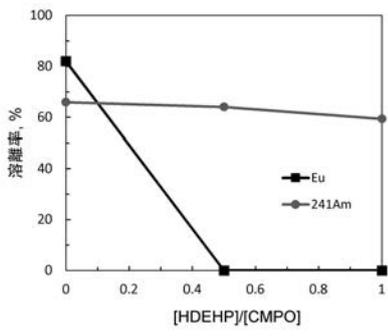
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 大野 真平  
茨城県那珂郡東海村大字村松4番地33 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 核燃料サイクル工学研究所内
- (72)発明者 渡部 創  
茨城県那珂郡東海村大字村松4番地33 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 核燃料サイクル工学研究所内
- (72)発明者 佐野 雄一  
茨城県那珂郡東海村大字村松4番地33 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 核燃料サイクル工学研究所内
- (72)発明者 小藤 博英  
茨城県那珂郡東海村大字村松4番地33 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 核燃料サイクル工学研究所内
- (72)発明者 竹内 正行  
茨城県那珂郡東海村大字村松4番地33 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 核燃料サイクル工学研究所内
- (72)発明者 新井 剛  
東京都江東区豊洲3-7-5 学校法人 芝浦工業大学内
- (72)発明者 松浦 治明  
東京都世田谷区玉堤1-28-1 学校法人 五島育英会内
- (72)発明者 中谷 清治  
茨城県つくば市天王台一丁目1番1 国立大学法人 筑波大学内
- Fターム(参考) 4K001 AA32 AA39 AA41 BA19 BA21 BA24 DB35