

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656569

研究課題名(和文) 超臨界二酸化炭素によって増強される水相二相系での液液抽出プロセスの創成

研究課題名(英文) Innovation of Aqueous Biphasic Liquid-Liquid Extraction Process Enhanced with SF₆

研究代表者

榎田 洋一 (Enokida, Youichi)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40168795

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、放射性核種に対する水相二相系での液液抽出操作について、先行研究で限定的であった抽出可能対象元素を、放射性廃液処理で重要な複数の元素に拡張することに成功し、有機溶媒に起因する安全性や二次放射性廃棄物の諸問題を原理的に避けることに成功した。

また、超臨界二酸化炭素を作用させることで、水相二相系での抽出元素の分配比を増強できることを実証し、放射性廃棄物量の低減と新規で実用的な基盤技術の創成に資することができた。

研究成果の概要(英文)：The experimental results in this study showed feasibility of new extension of extract-able elements which have not been considered in the previous studies, but important ones at the radioactive waste processing. This finding leads to safety enhancement of the waste processing from the point of flammable organic solvent as well as marked reduction of secondary radioactive waste amount. These newly brought advantages are intrinsic. In addition to the advantages, an enhancement of distribution ratios of extracted metal has been experimentally observed; this fundamental demonstration would contribute to an innovative and practical fundamentals of applied technology with a marked reduction of the secondary waste amount.

研究分野：原子力化学工学

キーワード：液液抽出 放射性廃液処理

1. 研究開始当初の背景

水相 2 相系は水溶液中のタンパク質分子の抽出に適用可能な数少ない抽出技術として知られていた。

これを溶媒抽出に代わる金属抽出に展開しようとする学術的試みについて、国内では類似の研究は実施されてなかった。

一方、国外では、スエーデンにおける生物化学分子の分離を金属分離に応用する試みが行われ、米国イリノイ州北イリノイ大学において、R. D. Rogers らがテクネチウム(Tc)を水相 2 相系で抽出できることを 1998 年に発見し、研究成果報告していた。

Tc は酸性水溶液中においては、過テクネチウム酸イオン(TcO_4^-)として安定に存在することから、これをイオン対形成して電荷を中和した後に溶媒和してポリエチレングリコール(PEG)を使って水溶液から別の水相に抽出することを原理とするものであり、学術的には、放射性金属に対する新規の抽出系を提供するものとして液液抽出(当時は溶媒抽出と呼ばれていた)の国際的専門家集団から興味深い研究成果として評価されていた。

当時、本研究の提案者らは、放射性物質以外に適用範囲を拡張することを目的として、化学的性質の類似する安定元素であるレニウム(Re)に対する当該技術の適用性を追加確認する実験を行い、原理実証に成功して日本原子力学会で発表しているところであった。

研究開始当初、当該研究においては、従来知見では Tc や Re に限られている適用対象を一般の金属に拡張し、特に、金属放射性核種に対して、従来の溶媒抽出に代替する新しい分離技術を提供することを目的としていたものであり、新規の学術分野を拓こうとするものがあった。

2. 研究の目的

研究期間内に

まずは、

①水相 2 相系において、Tc 以外の複数の金属元素に対して汎用に適用できる抽出方法を考案し、これを実験で実証するとともにその原理を明らかにすること、

さらには、

②超臨界二酸化炭素を有効に利用して、二次放射性廃棄物を発生することなく抽出対象の金属に対する水相 2 相系での分配比を増強する方法考案し、これを実験で実証するとともにその原理を明らかにしようとする

ことを研究目的とした。

3. 研究の方法

この研究は Tc 以外の元素として化学的性質の類似する Re に加えて、Cr, Mn, Mo, Ru を対象とした実験研究にて実施したものであり、名古屋大学工学研究科原子力化学工学実験室に既設の高圧抽出試験装置や誘導結

合プラズマ発光分光装置および同質量分析装置などの分析設備を利用して実施した。水相 2 相系に対する対応として、ポリエチレングリコール(PEG)を含む試料中の金属濃度を湿式分解する必要がある点が特殊であり、この点は新しく水熱分解容器を購入して活用することによる解決した。

4. 研究成果

本研究では、放射性核種に対する水相 2 相系での液液抽出操作について、先行研究で限定的であった抽出可能対象元素を、放射性廃液処理で重要な複数の元素に拡張することに成功した。具体的には、Re に加えて、Cr, Mn, Mo, Ru の分配比が有意であることを実験研究の成果によって示した。図 2 に Cr の場合の水相 2 相系での分配の状況を示す。水相は 2 規定硝酸であり、分配比は 0.713 であった。

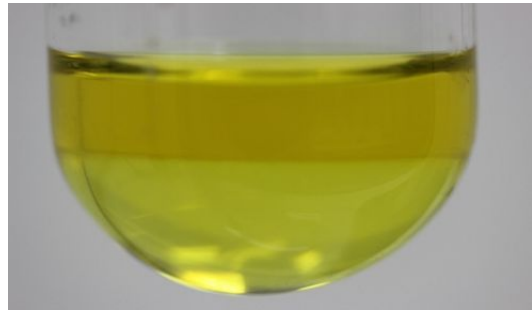


図 2 Cr の水相 2 相系での分配の状況

本研究の成果は、

(1)原子力燃料再処理から発生する高レベル放射性廃液のガラス固化の工業技術的困難度を軽減するとともに、廃棄体としてのガラス固化体の長期的健全性を向上する観点から、従前よりも、重要性が指摘されるようになってきた Mo や Ru の高レベル放射性廃棄物からの抽出分離に利用できることを示す実験データを取得したこと、

並びに、

(2)Re について当該の水相 2 相系における物質移動係数を定量評価することに成功し、従来の高レベル放射性廃液処理において代表的な液液抽出系である 30%リン酸トリブチル 70%ドデカン/硝酸系でのウランル・イオンの評価値と同等であることを示したこと、である。

(1)については、所期の研究計画及び研究方法に従って、少量(0.03 cm³)の PEG 相試料に 2~5cm³の濃硝酸を添加してテフロン製容器内で 150~170 にて水熱分解することとともにこれに引き続く水相希釈および誘導結合プラズマ質量分析によって、水相 2 相系における分配比の正確な定量が可能となり、Mo や Ru の分配比の pH 依存性も検討し、図 3 に示すような複数のデータ取得に成功し、軽液(PEG)相と重液(水相)の流量比を適切に設定することにより、これらの金属を高レベル放射性廃棄物溶解液からガラス固化に

先だって、原理的に除去できることを示すことができた。

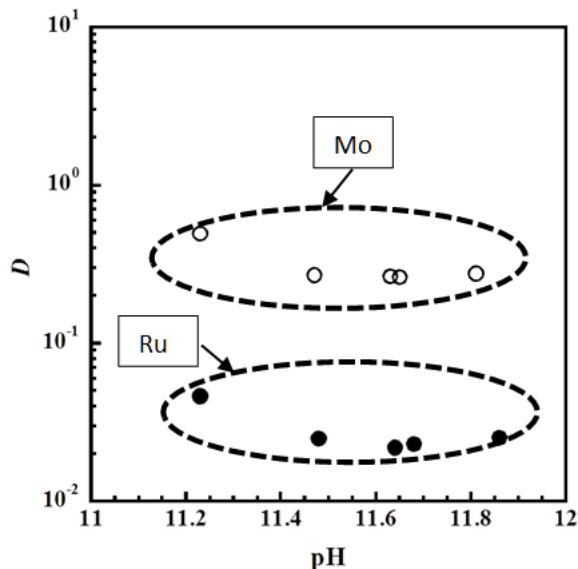


図3 MoとRuの水相2相系における分配比のpH依存性の実験結果

(2)については、水相2相系でのReの物質移動係数を単一液滴滴下実験によって評価し、約 $9 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ であることを明らかにするとともに、この実験値は放射性物質を扱う代表的な工業的液液抽出系であるPurex法におけるウラニルイオンに対する評価値の $2.2 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ と同程度であり、工業的実現性と現行の抽出装置の適用可能性を示すことができた。

以上の実験的成果により、難処理廃棄物の原因となる有機リン酸などの有機溶媒に起因する安全性や二次放射性廃棄物の諸問題を原理的に避けることに成功したといえる。

さらに、Reについて、超臨界二酸化炭素を系に作用させることで、水相二相系での抽出元素の分配比を増強できることを図4や表1に示すような結果をもって実証し、放射性廃棄物量の低減と新規で実用的な基盤技術の創成に資することができた。

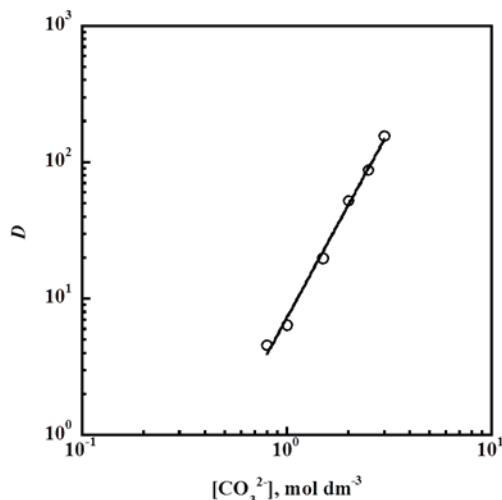


図4 水相2相系におけるReの分配比の炭酸イオン濃度依存性

表1 超臨界二酸化炭素のRe分配比への効果

Temperature CO ₂ pressure	Re Distribution ratio	CO ₃ ²⁻ concentration
313 K 0 bar	62.2 ± 0.1	0 mol dm ⁻³ (actual)
313 K 1 bar	31.5 ± 1.5	0.1 mol dm ⁻³ (actual)
313 K 150 bar	44.0 ± 1.0	1.4 mol dm ⁻³ (equivalent)

これらの成果は、所定の成果を含んでいるが、2編の国際会議論文と3件の国際会議口頭発表によって情報発信した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

Y. Enokida, S. Daibo, K. Sawada: SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE ENHANCED EXTRACTION OF METAL IONS IN AN AQUEOUS TWO-PHASE SYSTEM USING POLYETHYLENE GLYCOL, Proceedings of the European Meeting on Supercritical Fluid 2014, 査読有, CD-ROM, 2014.

Y. Enokida, S. Daibo, K. Sawada: Y. Enokida, S. Daibo, T. Sugiyama, K. Sawada, Proposal and Feasibility of Liquid-Liquid Extraction with Polyethylene Glycol for Partitioning of Molybdenum and Ruthenium, Proceedings of the 21st International Conference, 査読有, CD-ROM, 2015.

[学会発表](計3件)

Y. Enokida, S. Daibo, K. Sawada: Supercritical Carbon Dioxide Enhanced Extraction of Metal Ions in an Aqueous Tw-Phase System Using Polyethylene Glycol, European Meeting on Supercritical Fluid 2014, 仏国マルセイユ市マルセイユ大学, 2014年5月18日~21日(2014).

Y. Enokida, S. Daibo, T. Sugiyama, K. Sawada: Carbonation Enhancement Extraction of Metal Ions in Aqueous Tw-Phase System Using Polyethylene Glycol, Northwest Regional Meeting of American Chemical Society, 米国モンタナ州ミズーラ市モンタナ大学, 2014年6月22~24日(2014).

Y. Enokida, S. Daibo, T. Sugiyama, K. Sawada, Proposal and Feasibility of Liquid-Liquid Extraction with Polyethylene Glycol for Partitioning of Molybdenum and Ruthenium, 21st International Conference & Exhibition:

“ Nuclear Fuel Cycle for a Low-Carbon Future, ” 仏国パリ市国際会議場,2015 年 9 月 21 ~ 24 日(2015).

〔図書〕(計 0 件)
なし

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)
なし

取得状況(計 0 件)
なし

〔その他〕
特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

榎田 洋一(ENOKIDA YOUICHI)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 40168795

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし