

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4524394号  
(P4524394)

(45) 発行日 平成22年8月18日(2010.8.18)

(24) 登録日 平成22年6月11日(2010.6.11)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C 2 2 B</b>	<b>3/20</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B 3/00 H
<b>B 0 1 D</b>	<b>11/04</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 D 11/04 B
<b>C 2 2 B</b>	<b>59/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B 59/00
<b>G 2 1 F</b>	<b>9/06</b>	<b>(2006.01)</b>	G 2 1 F 9/06 5 8 1 H

請求項の数 9 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2000-186323 (P2000-186323)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成12年6月21日(2000.6.21)		独立行政法人 日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2002-1007 (P2002-1007A)		茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(43) 公開日	平成14年1月8日(2002.1.8)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成18年12月21日(2006.12.21)		弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100140109
			弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行
		(74) 代理人	100092015
			弁理士 桜井 周矩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸性溶液中に存在するアメリカシウム及びネオジムの抽出方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アメリカシウム(Am)及びネオジウム(Nd)を含む酸性溶液に、下記構造式；  
 $R_1R_2NCOCH_2OCH_2CONR_3R_4$  (式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は、同一または異なるアルキル基である。) を有し、3座配位が可能なジグリコールアミド化合物を抽出剤として0.1M以上添加し、Am及びNdを有機溶媒に抽出し、分離回収することを特徴とするアメリカシウム及びネオジムの抽出方法。

【請求項 2】

前記抽出剤の添加量は0.25M以上である請求項1記載の方法。

10

【請求項 3】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ のアルキル基が炭素原子数3~12のアルキル基である請求項1または2記載の方法。

【請求項 4】

有機溶媒が脂肪族炭化水素である請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5】

有機溶媒が8~14の炭素数を持つ単体または混合物である請求項4に記載の方法。

【請求項 6】

有機溶媒がn-ドデカンである、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

20

酸性溶液が高レベル放射性廃液である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

酸性溶液がランタノイド含有鉱石を溶解することにより得られたものである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

酸性溶液が 1 . 0 M ~ 3 . 0 M の硝酸溶液である請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸性溶液中に存在するアメリシウム (Am)、キュリウム (Cm) 及びランタノイド (Ln) の抽出分離方法に関する。特に本発明は、比較的酸濃度の高い水溶液中に存在する Am、Cm 及び Ln をジグリコールアミド化合物を用いて有機溶媒に抽出し、分離回収する方法に関する。さらに特定的には、本発明は、使用済みの核燃料の再処理で発生する高レベル放射性廃液 (以下 HLW と略す) 等の Am、Cm、Ln 等を含む放射性廃液からそれらの元素を回収するために使用する方法に関する。さらには、本発明はランタノイド含有鉱石からランタノイドを抽出回収する方法にも関する。

10

【0002】

【従来の技術】

酸性水溶液からそれに溶存している Am、Cm、Ln 等を分離回収するための従来の溶媒抽出法は、これら回収すべき元素が含まれる水溶液の酸濃度が低い系の場合と高い系の場合との二つに大別される。前者の低酸濃度系で使用される抽出剤の代表例には、ジ-2-エチルヘキシルリン酸 (D2EHPA) やジイソデシルリン酸 (DIDPA) といった有機リン酸があり、後者の高酸濃度系で使用される抽出剤の例には、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 (CMPPO) や N, N' - ジメチル - N, N' - ブチルテトラデシルマロンアミド (DMDBDTDMMA) といった二座配位系化合物がある。HLW が処理対象の場合には、硝酸による酸濃度が約 3 mol / dm<sup>3</sup> (以下 M と記す) と高いため、低酸濃度系用抽出剤を用いようとするれば、処理対象廃液のアルカリによる中和、あるいは脱硝等の予備処理工程が必要となり、その伴う固体塩廃棄物の発生あるいは面倒な化学操作を行わなければならない。そのため、最近では、後者、すなわち二座配位子の採用が考えられている。良く知られた二座配位子を用いた方法には、CMPPO を用いる TRUEX 法 (米国アルゴンヌ国立研究所で開発) やマロンアミド化合物を用いる DIAMEX 法 (仏国マルクール研究所で開発) がある。

20

30

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の主要対象でもある HLW は、放射能が極めて強くかつ硝酸濃度も高い。さらには多種類の金属元素を高い濃度で含む。そのため、高い分離性能と共に使用する抽出剤の化学的安定性あるいは耐放射線性、そして流動相としての安定性が要求される。更に使用済み抽出剤の廃棄物処理法も重要な因子である。以下に酸濃度の高い水溶液系に適用されている二座配位系抽出剤について、その解決すべき課題を述べる。

【0004】

(1) CMPPO は単独で n - ドデカン希釈溶剤に溶解した場合、その相両立性条件に限界があり、有機相中に抽出された酸あるいは金属濃度が増すと第 3 相を生成する。それを避けるため、リン酸トリブチル (TBP) を加え、溶媒の極性増大による第 3 相の生成抑制と Am 抽出率の増大などが図られている (TRUEX 法)。しかし TBP を CMPPO の 6 倍過剰に加えることになり (例えば CMPPO 濃度 0 . 2 M に対し、TBP 濃度 1 . 2 M)、使用する抽出剤の種類及び濃度を増すことになる。

40

【0005】

(2) CMPPO のような有機リン系化合物を含む有機溶媒は、焼却によって簡単に処理することが出来ない。なぜなら、この種の有機溶媒は揮発性成分のみからなるわけではなく、組成中にリンを含むために焼却炉中の材料腐食をもたらすと共に焼却残さである固体廃

50

棄物を発生させる。

【0006】

(3) またCMP Oは加水分解・放射線損傷によって、中性のメチルオクチルフェニルホスフィンオキシドと酸性のオクチルフェニルホスフィン酸を生じることが指摘されている。特に酸性化合物の存在は有機相から水相への逆抽出の際、Amの逆抽出効率を低下させる。

【0007】

(4) DMDBT DMA等のマロンアミド系配位子では、金属との結合に関与する官能基が2個のカルボニル基(C=O)であり、CMP Oのようなフォスフォリル基(P=O)と比べて抽出能が弱い。そのため、2個のC=O基の間に非常に長いアルキル基やオキシアルキル基を付加して抽出能の増大を図っているが、それでもまだ抽出能は十分とは言えない。

10

【0008】

本発明は、これらの従来技術の問題点を解決、軽減する新たな技術を提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】

かくして、本発明は、溶媒抽出法を用いて酸濃度の高い水溶液からAm、Cm及びLnを分離・回収するために、2つのアミド基、及びエーテル酸素を有する3座配位系有機化合物であるジグリコールアミド、 $R_1R_2NCOCH_2OCH_2CONR_3R_4$  ( $R_1 \sim R_4$ は、同一であるか、または相異なってよく、 $C_nH_{2n+1}$ のごときアルキル基)などの3座配位活性な官能基を有する抽出剤を用いる。

20

【0010】

本発明に使用する抽出剤の特徴及び利点を以下に述べる。

(1) n-ドデカン等工程に使用される無極性溶媒への溶解度が高く、かつ水溶液中への溶解度が小さい。また不純物の除去も容易である。第3相の生成が少ないため、TBPなど安定化剤を加える必要はない。結果として工程の簡素化がなされ、連続運転が円滑に実施できる。

【0011】

(2) その分子組成中に炭素、水素、酸素、窒素しか含まず、焼却によりそれ自身を処理することが可能であり、結果として固体廃棄物を殆ど発生しない。

30

【0012】

(3) 加水分解や放射線分解に対して安定性があるため、逆抽出時の効率を低下させる化合物の生成は少ない。たとえ分解生成物が発生したとしても、それらの除去が容易である。

【0013】

(4) 3価のアクチノイド( $An$ )イオン及びLnイオンの抽出・逆抽出に対して十分な分配挙動を与える。Am、Cm及びLnと強く結合する特徴を持ち、一度の抽出により100%に達する抽出が見込まれる。

【0014】

本発明の抽出方法において3座配位可能な抽出剤として使用される前記構造のジグリコールアミド化合物の $R_1 \sim R_4$ 基は、普通は同一であるが、相異なったものであってよく、 $R_1 \sim R_4$ 基の好ましい具体的例は $C_3 \sim C_{12}$ のアルキル基である。ジグリコールアミド化合物抽出剤は、希釈剤として適切な溶解度を有する無極性溶媒、例えば脂肪族炭化水素系溶媒、典型的にはn-ドデカンやその近縁の脂肪族炭化水素溶媒によって希釈されて、抽出有機相として、本発明方法へ供給される。

40

【0015】

本発明の抽出方法の特定の具体化例において、前記構造のジグリコールアミド化合物の中で、 $R_1 \sim R_4$ が $C_8H_{17}$ 基である抽出剤、 $(C_8H_{17})_2NCOCH_2OCH_2CON(C_8H_{17})_2$  (N, N, N', N' - テトラオクチル - 3 - オキサペンタンジアミド、以下TOPDAと略す) 又は $R_1 \sim R_4$ が $C_{10}H_{21}$ 基である抽出剤、 $(C_{10}H_{21})_2NCOCH_2O$

50

$\text{CH}_2\text{CON}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2(\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}' - \text{テトラデシル} - 3 - \text{オキサペンタンジ}$   
 アミド、以下TDOFDAと略す)を直鎖状炭化水素のごとき脂肪族炭化水素(ここでは  
 n - ドデカン)に希釈し、抽出試薬として用いた。Am、Cm及びLnを含む硝酸溶液か  
 ら、Am(III)、Cm(III)及びLn(III)の大きな分配比が選られた。こ  
 のように抽出剤を希釈するために使用する脂肪族炭化水素溶媒の好適な例として、炭素数  
 8 ~ 14のものを挙げるができる。これらの炭化水素は単体または混合物の形で使用  
 できる。

#### 【0016】

ここでは本発明方法を、処理対象としてHLWを用いる場合について主に説明しているが  
 、本発明の抽出方法は、酸性溶液が、ランタノイド含有鉱石を溶解することにより得られ  
 たものに同様に適用できる。従って、本発明方法は、ランタノイド含有鉱石からのランタ  
 ノイド抽出採取(回収)手段として期待される。

10

#### 【0017】

本発明を以下実施例によりさらに詳しく説明するが、本願発明はこれらの具体的事項に限  
 定されるものではない。

#### 【0018】

##### 【実施例】

##### 参考例 1

トレーサー量のユウロピウム(Eu)、Am、Cmを含む硝酸溶液から、0.1MのT  
 OOPDA - n - ドデカン溶媒(抽出試薬)、又は0.1MのTDOFDA - n - ドデカ  
 ン溶媒(抽出試薬)によって、上記金属を抽出した。その結果、平衡時のEu、Amの抽  
 出分配比は硝酸濃度3.0M時に各々400以上であった。また同じ硝酸溶液に関して0  
 .1MのTOOPDAを溶解したn - ドデカン溶媒(抽出試薬)での抽出では、平衡時の  
 Cmの抽出分配比は硝酸濃度3.0M時に500以上であった。

20

#### 【0019】

##### 参考例 2

トレーサー量の $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Am}^{3+}$ 、 $\text{Cm}^{3+}$ を含む硝酸溶液から、0.1MのTOOPDA  
 - n - ドデカン溶媒(抽出試薬)によって、上記金属を抽出した。その際に種々の初期硝  
 酸濃度として、25 においての平衡時のEu、Am、Cmの抽出分配比(D)の硝酸濃  
 度依存性について調べた。その結果を図1にグラフで示す(縦軸:抽出分配比D、横軸:  
 水溶液の硝酸濃度 $\text{mol/dm}^3$ ; M)。これら金属イオンの該抽出剤n - ドデカン溶液  
 への分配比は0.01 ~ 6Mの範囲で硝酸濃度(初期濃度)の増大と共に幾何級数的に増  
 大した。

30

#### 【0020】

##### 参考例 3

$\text{Eu}^{3+}$ と $\text{Am}^{3+}$ を含む1.0Mの硝酸溶液から種々の濃度のTOOPDA - n - ドデカ  
 ン溶液(抽出試薬)によって、25 において、上記金属を抽出した。これによって平衡  
 時の $\text{Eu}^{3+}$ と $\text{Am}^{3+}$ の抽出分配比(D)の抽出剤濃度依存性を調べた。この結果を、図2  
 にグラフで示す(縦軸:抽出分配比D、横軸:抽出剤濃度M)。図中の抽出剤濃度及び抽  
 出分配比の対数値のプロットは両イオンについて直線関係を示し、これらの直線の傾きは  
 抽出反応に関わる抽出剤の分子数を反映する値となる。この結果より、 $\text{Eu}^{3+}$ 及び $\text{Am}^{3+}$   
 を上記抽出剤で抽出する場合、金属イオン1個に対して3 ~ 4個の抽出剤分子が必要とな  
 ることが分かる。

40

#### 【0021】

##### 実施例 4

トレーサー量の $\text{Am}^{3+}$ と0.01Mのネオジウムイオン( $\text{Nd}^{3+}$ )を含む1.0Mの硝酸溶  
 液から、種々の濃度のTOOPDA - n - ドデカン溶液(抽出試薬)によって、25 にお  
 いて、上記金属を抽出した。Am及びNdの抽出率と抽出剤濃度の関係を調べた。その  
 結果を図3にグラフで示す(縦軸:抽出率%、横軸:抽出剤濃度M)。Am及びNdの抽  
 出率は、抽出剤濃度が0.25M以上で概ね100%となる。この条件ではLn濃度に対  
 しては抽出率が低いことが分かる。

50

し抽出剤の濃度は25倍程度あれば、Lnと共にAmの100%抽出が見込まれる。

【0022】

#### 実施例5

Am<sup>3+</sup>と0.01Mのネオジウムイオン(Nd<sup>3+</sup>)を含む3.0Mの硝酸溶液から、TOOPDA-n-ドデカン溶液(抽出試薬)によって、25において、上記金属を抽出した。1.0M TOOPDA-n-ドデカン溶液の有機相中にAm、Ndともに100%抽出された。なお、この水相の条件は、HLW模擬溶液中の典型的な全Ln濃度及び硝酸濃度を想定したものである。

【0023】

【発明の効果】

脂肪族炭化水素溶剤、例えばn-ドデカン溶剤に希釈したジグリコール酸系のジアミドを用いて、使用済みの核燃料の再処理で発生するHLWのような硝酸濃度の比較的高い水溶液中からAm、Cm、Lnを有機溶媒中に効率よく抽出分離することが出来る。

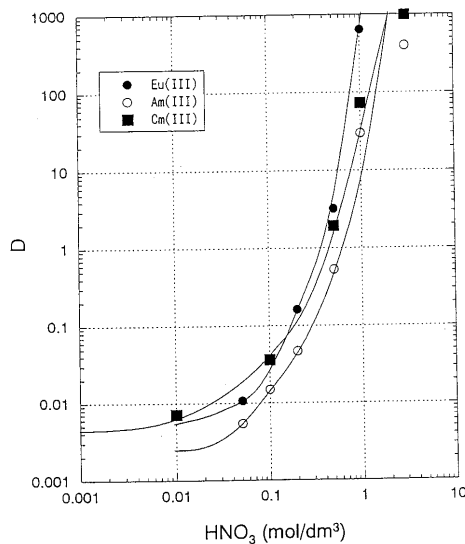
【図面の簡単な説明】

【図1】25における0.1Mジグリコールアミド(TOOPDA)-n-ドデカン溶液によるEu(III)、Am(III)、Cm(III)の分配比(D)の硝酸濃度依存性を示すグラフ。

【図2】25、1Mの硝酸濃度の条件で、n-ドデカンに溶解したジグリコールアミド(TOODA)の濃度とEu(III)、Am(III)の分配比(D)の関係を示すグラフ。

【図3】25において0.01MのNd(III)とトレーサー量のAm(III)を含む1Mの硝酸溶液を使って、n-ドデカンに溶解したジグリコールアミド(TOOPDA)の濃度とNd(III)、Am(III)抽出率の関係を示すグラフ。

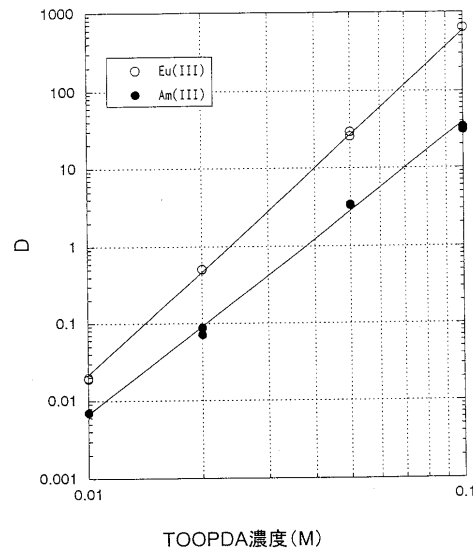
【図1】



ジグリコールアミドによるEu(III)、Am(III)、Cm(III)の分配比(D)の硝酸濃度依存性(25°C)

有機相: 0.1 M TOOPDA-n-ドデカン

【図2】



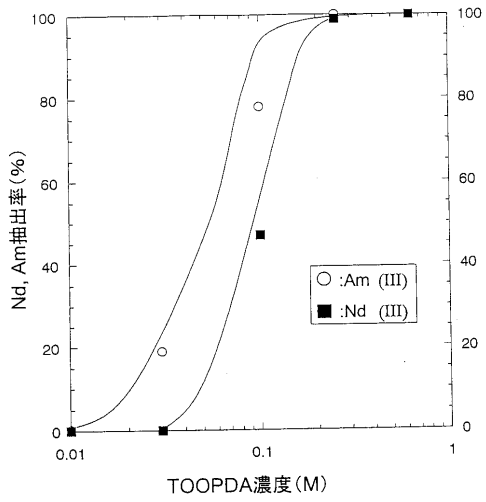
ジグリコールアミド濃度とEu(III)、Am(III)の分配比(D)との関係(25°C)

有機相: TOOPDA-n-ドデカン  
水相: 1 M HNO<sub>3</sub>

10

20

【 図 3 】



ジグリコールアミドの濃度とNd(III), Am(III)の抽出率との関係(25°C)

有機相: TOOPDA-n-ドデカン  
水相: 0.01 M Nd(III)-Am(III)-1 M HNO<sub>3</sub>

## フロントページの続き

- (74)代理人 100093713  
弁理士 神田 藤博
- (74)代理人 100091063  
弁理士 田中 英夫
- (74)代理人 100102727  
弁理士 細川 伸哉
- (74)代理人 100117813  
弁理士 深澤 憲広
- (74)代理人 100123548  
弁理士 平山 晃二
- (72)発明者 佐々木 祐二  
茨城県那珂郡東海村白方字白根2番地の4 日本原子力研究所東海研究所内
- (72)発明者 矢板 毅  
茨城県那珂郡東海村白方字白根2番地の4 日本原子力研究所東海研究所内
- (72)発明者 成田 弘一  
茨城県那珂郡東海村白方字白根2番地の4 日本原子力研究所東海研究所内
- (72)発明者 館盛 勝一  
茨城県那珂郡東海村白方字白根2番地の4 日本原子力研究所東海研究所内

審査官 神田 和輝

- (56)参考文献 特開平07-239396(JP,A)  
特表2002-540061(JP,A)  
佐々木祐二、館盛勝一、"新規に合成したジグリコールアミドを用いるランタノイド、アクチノイドの溶媒抽出",第61回分析化学討論会講演要旨集,日本,社団法人日本分析化学会,2000年5月2日,p87  
Yuji SASAKI and R. CHOPPIN, "Solvent Extraction of Eu, Th, U, Np and Am with N, N -D imethyl-N, N -dihexyl-3-oxapentanediamide and Its Analogous Compounds", Analytical Sciences, 日本,社団法人日本化学分析会,1996年,Vol.12,p225-230

## (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

B01D 11/00-11/04  
C01F 17/00  
C01G 56/00  
C02F 1/26  
C02F 1/58-1/64  
C09K 3/00  
C22B 1/00-61/00  
G21F 9/04  
JSTPlus(JDreamII)