

新規な金属イオン抽出剤(MIDOA)

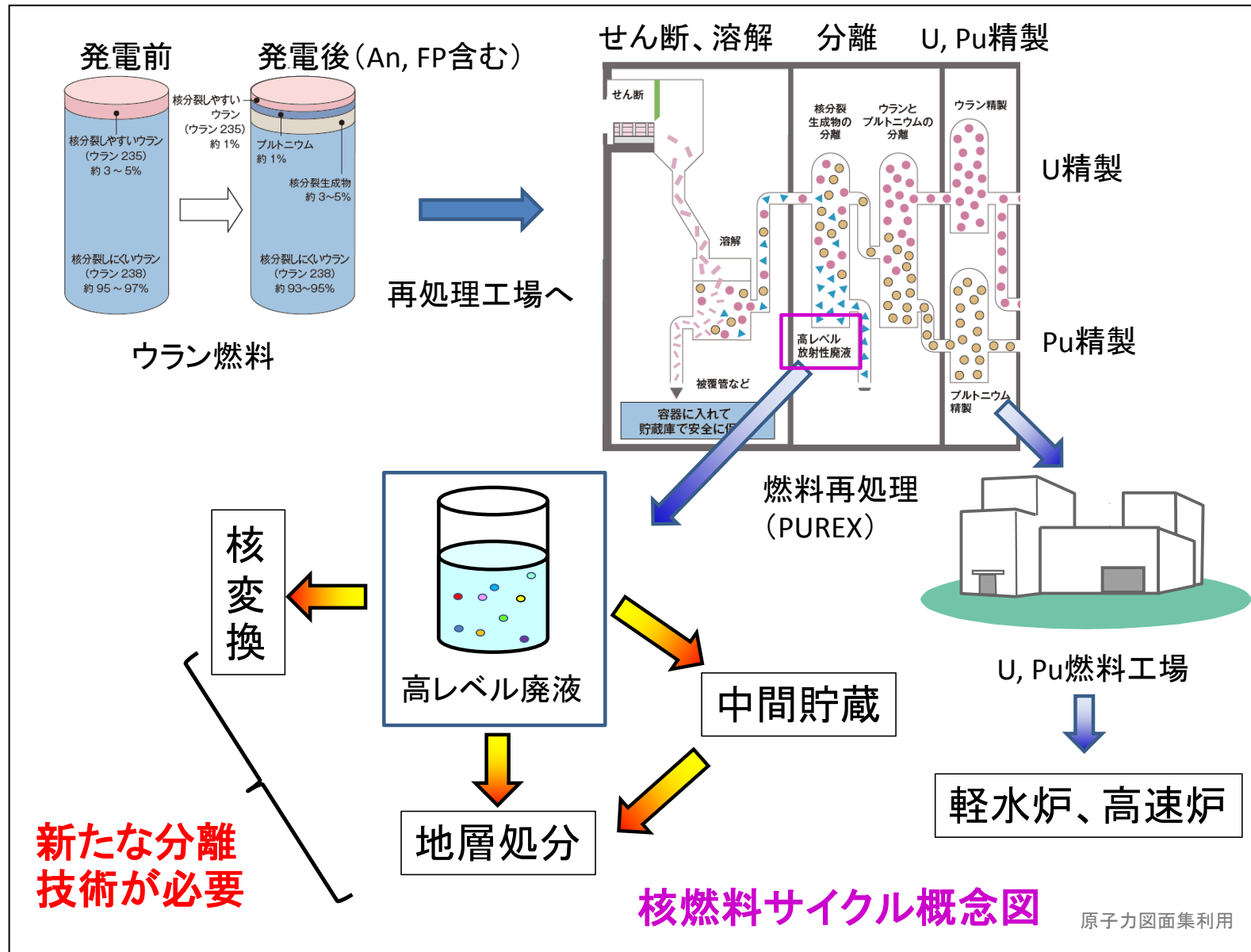
～ 貴金属の簡便な回収法に利用 ～

日本原子力研究開発機構

基礎工学研究センター

佐々木 祐二

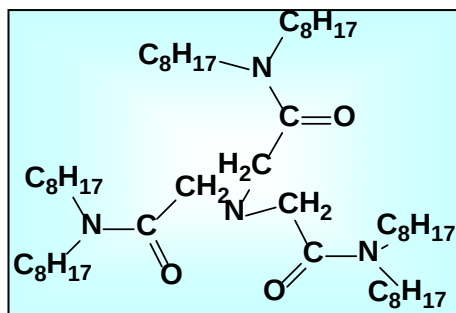
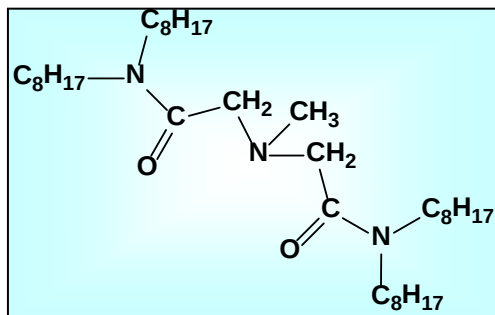
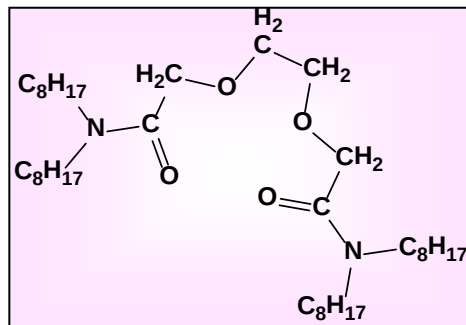
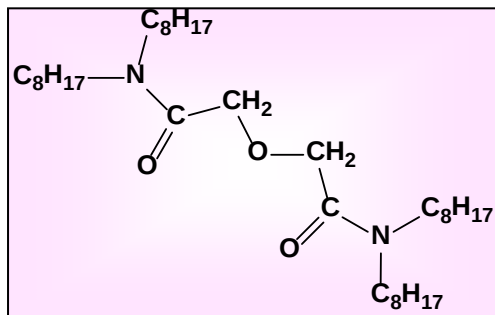
原子力機構では使用済み燃料中の有用金属の回収を目的として、様々な分離技術の開発を行っています



我々が原子力で開発した成果について、産業界での利用を検討する

新規抽出剤の開発 ⇒ 新化合物を開発、目的に合うかどうか試験

開発した新規抽出剤



特徴:

あらゆる有機溶媒(油)に溶解可能
強く金属と反応する

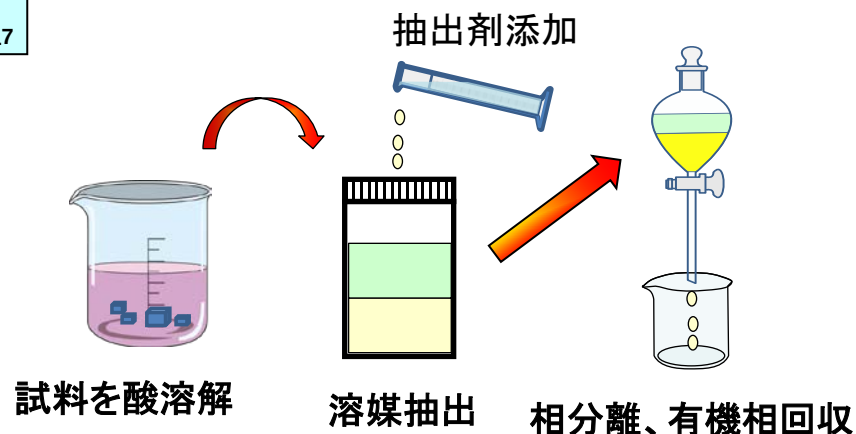
焼却処分可能

溶解した酸をそのまま水相として利用

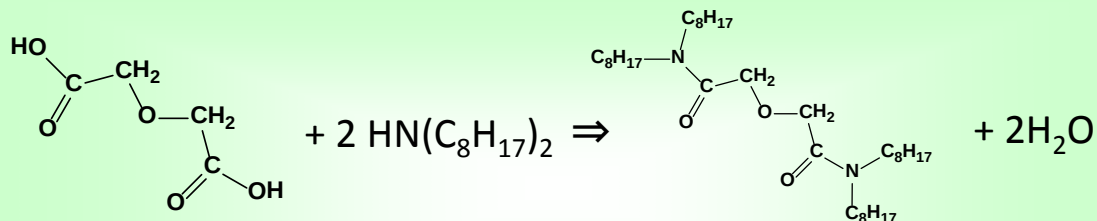
我々の回収目的の金属

アクチノイド(U, Np, Pu, Am, Cm)
ランタノイド(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu等)
Cs, Sr
白金族元素(Ru, Rh, Pd)
Mo, Tc

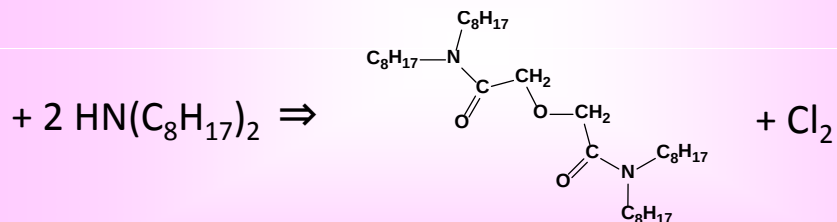
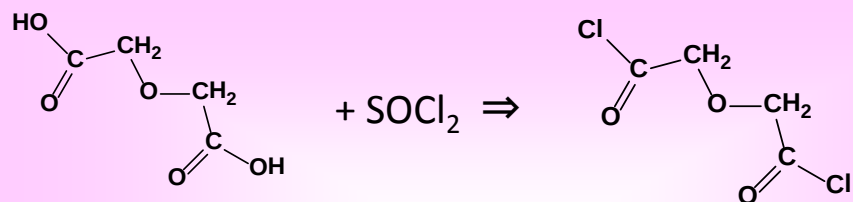
白金族元素回収について、本法が確立できれば、鉱物や都市鉱山試料からの回収にも応用できる



抽出剤の合成法(簡単に合成できる 方が応用面で利用しやすい)

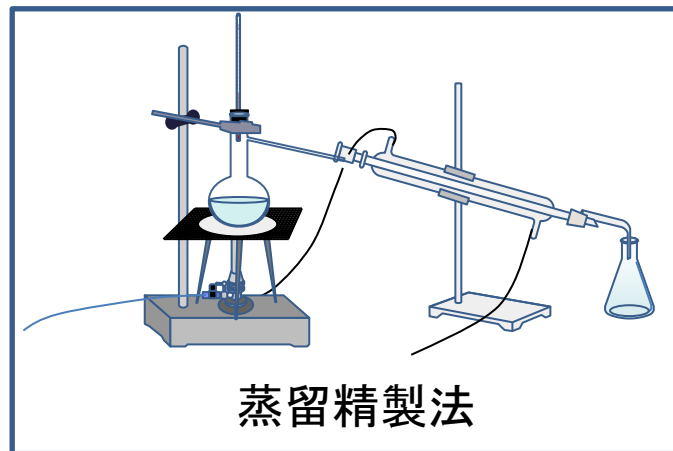


反応で出てくる水は縮合剤(例えばDCC)で除去

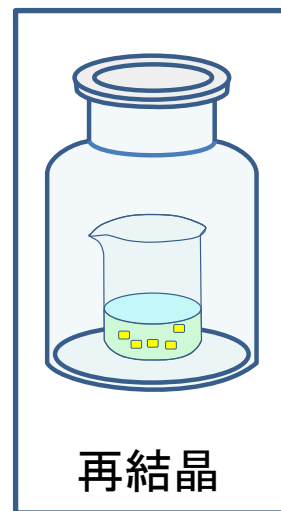


反応で出てくる塩素はトリエタノールアミンで除去

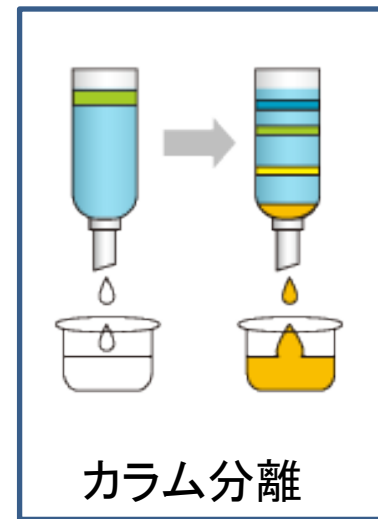
目的物利用精製法



蒸留精製法



再結晶



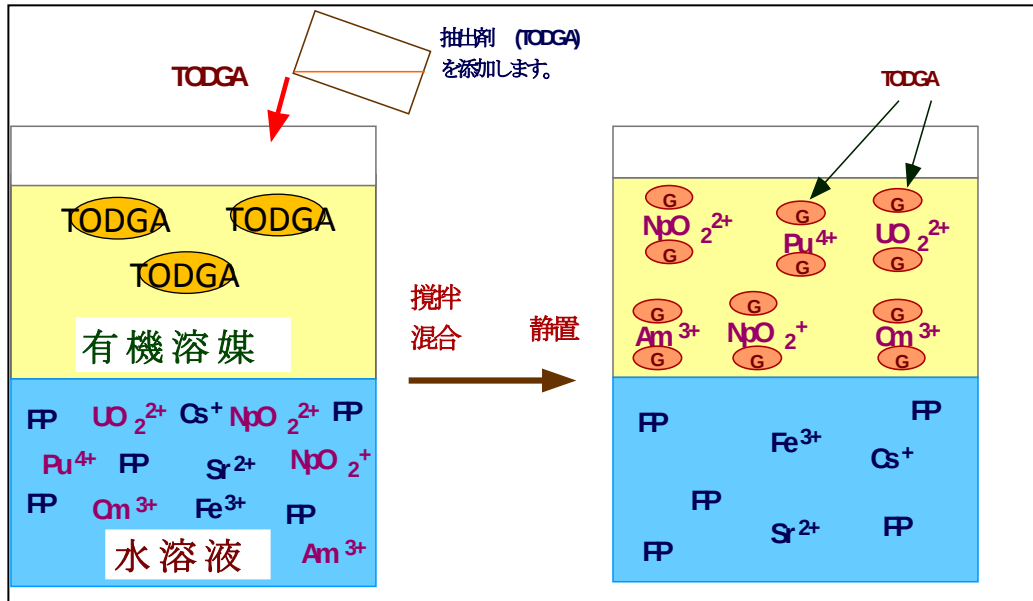
カラム分離

合成物は初期試薬とともに共存する。蒸留、再結晶法、カラム分離法で、目的物を単離精製

溶媒抽出法: イオン交換法や吸着法に並ぶ代表的な金属分離法

利点: 大容量の処理が可能、反応速度が速い、等

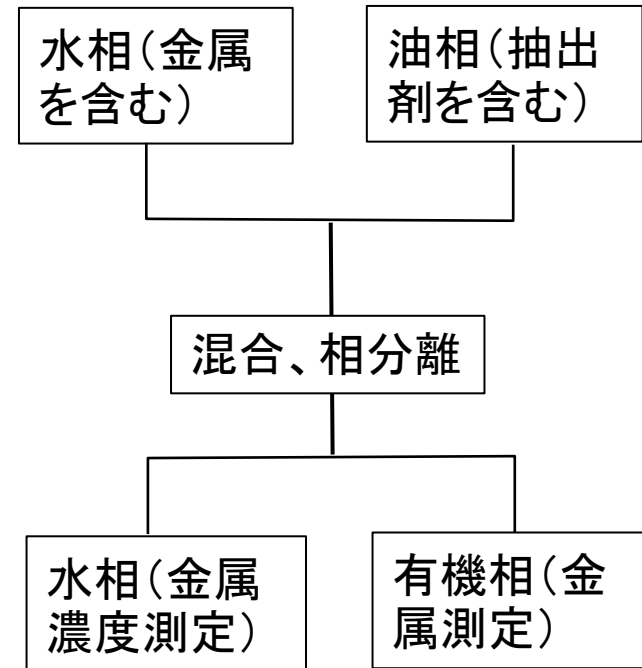
溶媒抽出法とは



混ざりあわない2つの溶液(例えば、水と油)を使って、油相に金属と反応する物質(抽出剤)を加えて、油相に目的の金属のみ回収する

水中の金属と油中の抽出剤は両相の界面で接触し、金属錯体を生成、それが油相に安定であれば、有機相に移行し、回収される

分離実験手順



分配比の計算

$D = \text{油相中の金属濃度} / \text{水相中の金属濃度}$

D が1なら、50%抽出、10以上ならかなり回収できる目安

Li (I)	Be (II)
-----------	------------

Na (I)	Mg (II)
-----------	------------

実験条件: 水相; 3M HNO₃
 有機相; 0.1M TODGA/n-ドデカン
 N.E.: 実験を行っていない元素

青色: $D > 50$ 、黄色: $50 \geq D > 1$ 、
 赤色: $1 \geq D > 0.01$ 、
 無色: D 検出限界以下



B (III)	C N.E.	N N.E.	O N.E.
------------	-----------	-----------	-----------

Al (III)	Si (IV)	P N.E.	S N.E.
-------------	------------	-----------	-----------

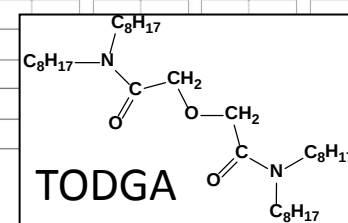
K (I)	Ca (II)	Sc (III)	Ti (IV)	V (V)	Cr (VI)	Mn (II)	Fe (III)	Co (II)	Ni (II)	Cu (II)	Zn (II)	Ga (III)	Ge (IV)	As (III)	Se (IV)
----------	------------	-------------	------------	----------	------------	------------	-------------	------------	------------	------------	------------	-------------	------------	-------------	------------

Rb (I)	Sr (II)	Y (III)	Zr (IV)	Nb (V)	Mo (VI)	Tc (VII)	Ru (III)	Rh (III)	Pd (II)	Ag (I)	Cd (II)	In (III)	Sn (IV)	Sb (III)	Te (IV)
-----------	------------	------------	------------	-----------	------------	-------------	-------------	-------------	------------	-----------	------------	-------------	------------	-------------	------------

Cs (I)	Ba (II)	Ln (III)	Hf (IV)	Ta (V)	W (VI)	Re (VII)	Os VIII	Ir (III)	Pt (IV)	Au (III)	Hg (II)	Tl (I)	Pb (II)	Bi (III)	Po N.E.
-----------	------------	-------------	------------	-----------	-----------	-------------	------------	-------------	------------	-------------	------------	-----------	------------	-------------	------------

La (III)	Ce (III)	Pr (III)	Nd (III)	Pm N.E.	Sm (III)	Eu (III)	Gd (III)	Tb (III)	Dy (III)	Ho (III)	Er (III)	Tm (III)	Yb (III)	Lu (III)
-------------	-------------	-------------	-------------	------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

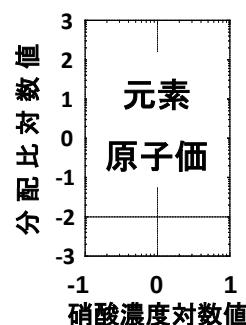
Ac N.E.	Th (IV)	Pa N.E.	U (VI)	Np (V)	Pu (IV)	Am (III)	Cm (III)	Bk N.E.	Cf (III)
------------	------------	------------	-----------	-----------	------------	-------------	-------------	------------	-------------



Li (I)	Be (II)
-----------	------------

Na (I)	Mg (II)
-----------	------------

実験条件: 水相; 硝酸
 有機相: 0.1 M MIDOA/ *n*-ドデカン
 NE: 実験を行っていない元素
 青: $D > 10$, 黄色: $D > 1$, 赤: $D > 0.1$
 無色: $D < 0.1$



B NE	C NE	N NE	O NE
---------	---------	---------	---------

Al (III)	Si NE	P NE	S NE
-------------	----------	---------	---------

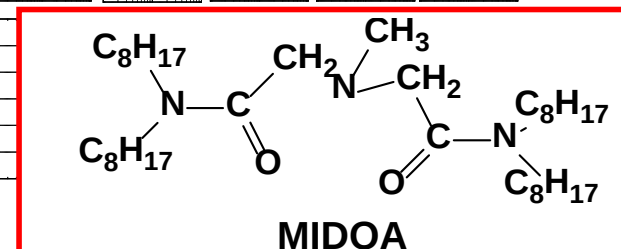
K (I)	Ca (II)	Sc (III)	Ti (IV)	V (V)	Cr (VI)	Mn (VII)	Fe (III)	Co (II)	Ni (II)	Cu (II)	Zn (II)	Ga (III)	Ge (IV)	As (III)	Se (IV)
----------	------------	-------------	------------	----------	------------	-------------	-------------	------------	------------	------------	------------	-------------	------------	-------------	------------

Rb (I)	Sr (II)	Y (III)	Zr (IV)	Nb (V)	Mo (VI)	Tc (VII)	Ru (III)	Rh (III)	Pd (II)	Ag (I)	Cd (II)	In (III)	Sn (IV)	Sb (III)	Te (IV)
-----------	------------	------------	------------	-----------	------------	-------------	-------------	-------------	------------	-----------	------------	-------------	------------	-------------	------------

Cs (I)	Ba (II)	Ln (III)	Hf (IV)	Ta (V)	W (VI)	Re (VII)	Os (III)	Ir (III)	Pt (IV)	Au (I)	Hg (II)	Tl (I)	Pb (II)	Bi (III)	Po NE
-----------	------------	-------------	------------	-----------	-----------	-------------	-------------	-------------	------------	-----------	------------	-----------	------------	-------------	----------

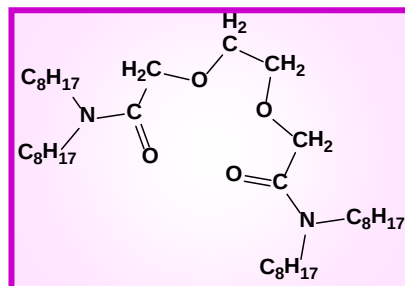
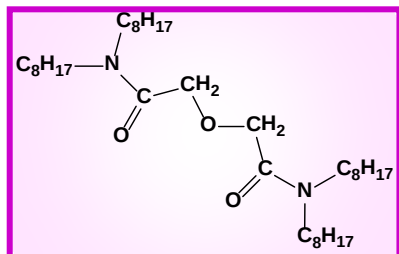
La (III)	Ce NE	Pr NE	Nd (III)	Pm NE	Sm NE	Eu (III)	Gd NE	Tb NE	Dy NE	Ho NE	Er NE	Tm NE	Yb NE	Lu NE
-------------	----------	----------	-------------	----------	----------	-------------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Ac NE	Th NE	Pa NE	U (VI)	Np (V)	Pu (IV)	Am (III)	Cm NE	Bk NE	Cf NE
----------	----------	----------	-----------	-----------	------------	-------------	----------	----------	----------



Li (I)	Be (II)
-----------	------------

TODGA, DOODA抽出性能



TODGA, DOODAによる 元素抽出

分配比は酸濃度増加とともに上昇する

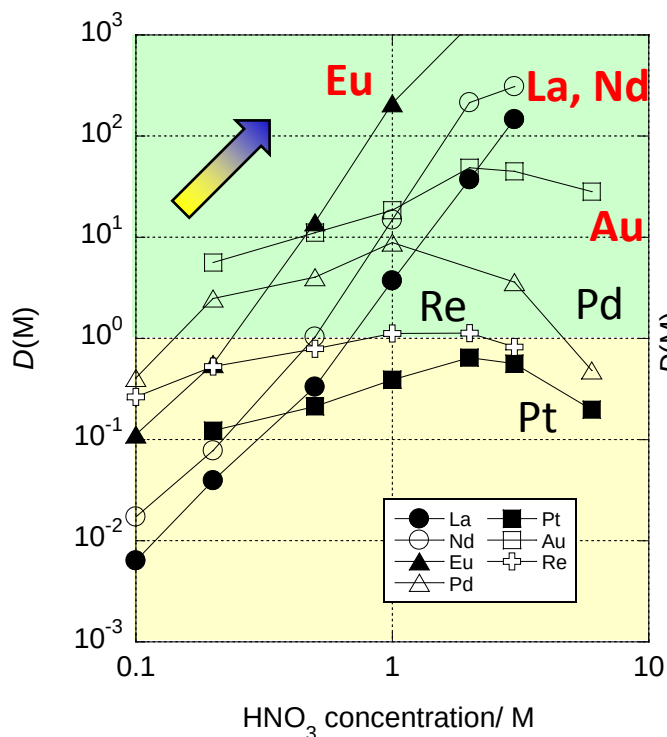
右図からは希土類元素、
金の抽出に優れる

有機相から金属の回収
は、薄い硝酸を使用し逆
抽出できる

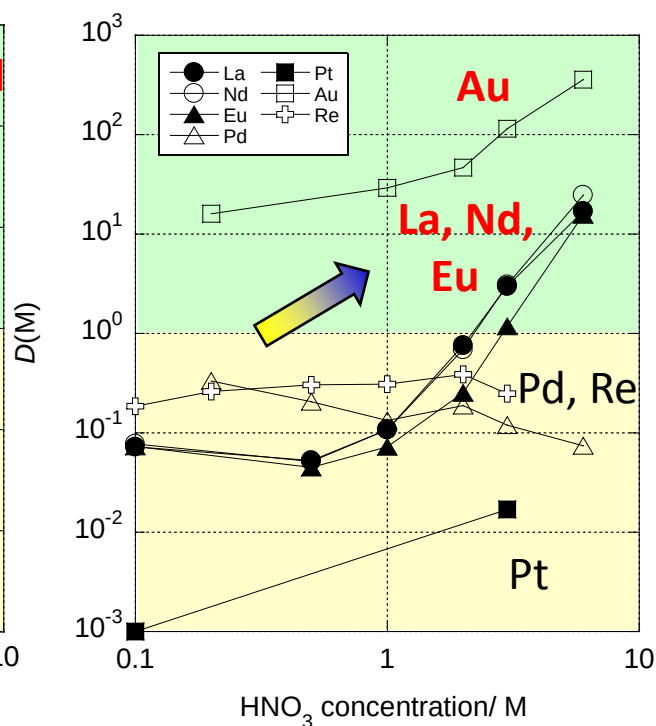
その他の元素として:
TODGA; Ca, Sc, Sr, In, Zr,
Hf, Bi

DOODA; Ca, Sc, Ta, Hg, Bi

等の抽出が可能

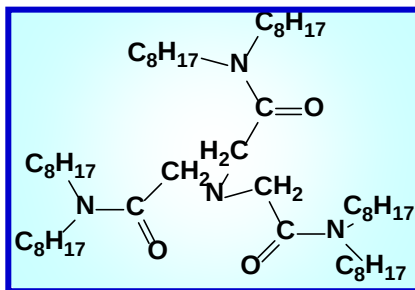
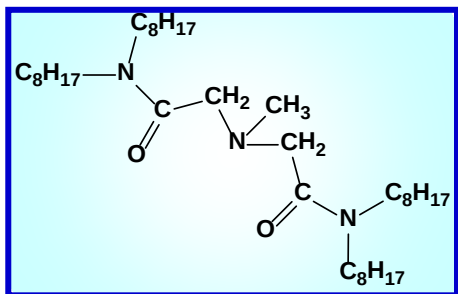


TODGAによる金属抽出
(0.1M TODGA/ドデカン)



DOODAによる金属抽出
(0.1M DOODA/ドデカン)

MIDOA, NTAアミド抽出性能



MIDOA, NTAamideによる元素抽出

分配比は酸濃度増加とともに減少の傾向

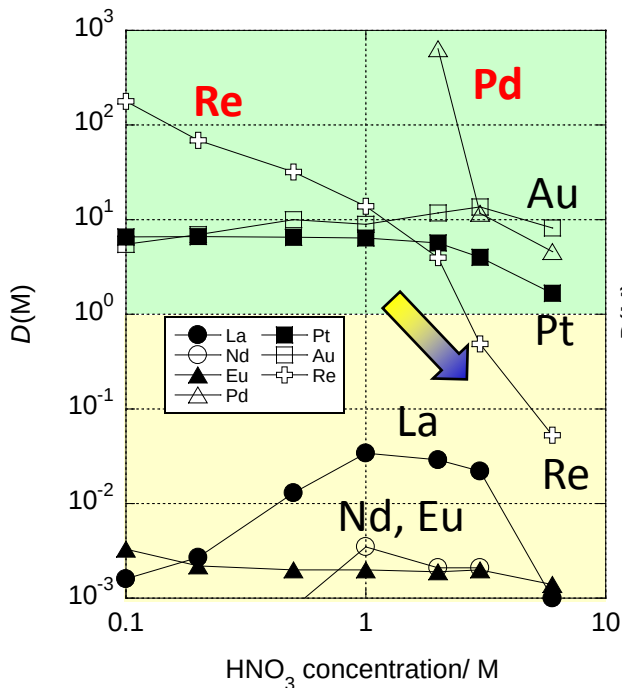
右図からはPd, Reの抽出に優れる

有機相から金属の回収は、濃い硝酸を使用し逆抽出できる

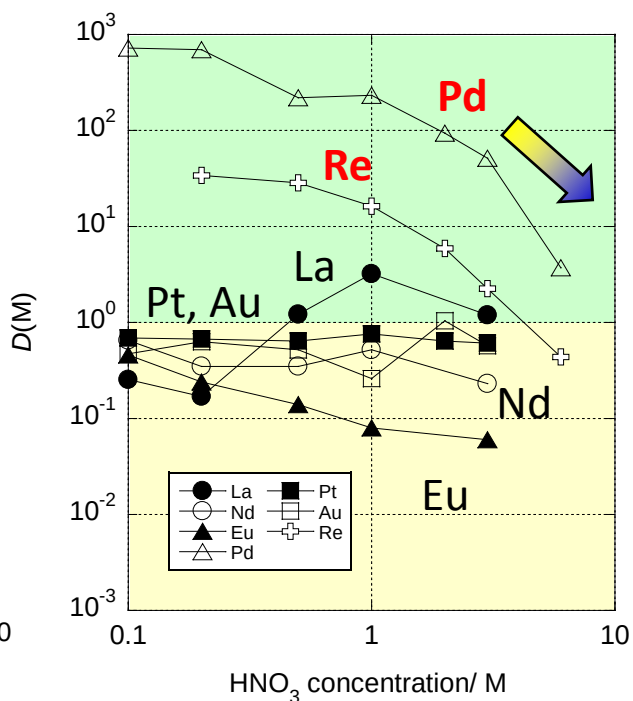
その他の元素として:
MIDOA; Cr, Mo, W, Hg

NTAamide; Cr, Ta, Bi

等の抽出が可能



**MIDOAによる金属抽出
(0.1M MIDOA/ドデカン)**



**NTAamideによる金属抽出
(0.1M NTAamide/ドデカン)**

まとめ

1. 簡単に合成でき、有用金属の回収可能な有機化合物を開発した
2. 合成反応はアミンとカルボン酸の縮合反応を用い、一つの反応で合成可能である。精製についてはカラム分離法や蒸留法を用いる
3. これら化合物は殆どの有機溶媒に溶解可能で、様々な条件での溶媒抽出に利用できる
4. TODGA, DOODAはランタノイド、Auを回収でき、試料を溶解した酸(硝酸)から直接回収可能である。酸濃度が高い方が効率は高い。逆抽出には薄い酸が利用できる。
5. MIDOA, NTAアミドは Pd, Re等を回収できる。こちらは比較的薄い酸溶液からの効率が低い。逆抽出には濃い酸が利用できる。
6. その他の元素抽出として、TODGAによりCa, Sc, Sr, In, Zr, Hf, Bi、DOODAによりCa, Sc, Ta, Hg, Bi、MIDOAによりCr, Mo, W, Hg, NTAアミドによりCr, Ta, Bi の分配比が高い。