■超臨界二酸化炭素を媒体とする金属イオンの抽出分離法

アクチノイド溶液化学研究グループ　■磯　修一、目黒義弘、吉田善行■

Supercritical Carbon Dioxide Fluid Extraction of Metal Ions

Shuichi ISO, Yoshihiro MEGURO, Zenko YOSHIDA
Research Group for Actinides Solution Chemistry

Extraction behavior of metal ions from the aqueous solution into supercritical carbon dioxide fluid has been studied for the development of novel separation method of metals. Uranium (Ⅵ) in the aqueous solution of (3－6) M HNO_3＋3 M $LiNO_3$ was extracted into supercritical CO_2 fluid containing 1－3 vol% of tri-n-butylphosphate (TBP) at 60℃ and 15－35 MPa. Rapid and complete removal of CO_2 medium from the extract was attained by gasification of CO_2 at atmospheric temperature and pressure. An applicability of the supercritical CO_2 fluid extraction to the separation process in the field of nuclear technology is discussed.

1.　超臨界二酸化炭素とは?

二酸化炭素の状態と，温度及び圧力の関係を表わす状態図を図1に示す。二酸化炭素は，室温付近，大気圧下では気体（炭酸ガス）として存在し，これに圧力をかけるとやがてそれは液体（液化二酸化炭素）になり，さらに温度を下げて圧力をかけていくと，固体（ドライアイス）に相変化する。もしこれを室温よりもわずかに高い31.2℃（臨界温度）以上に保った場合には，いかに高い圧力をかけてももはや液体や固体にはならず，73気圧（臨界圧力）以上において，気，液，固相のいずれとも異なった性質を持つ“超臨界状態”の相（超臨界流体）を形成する。臨界温度と臨界圧力はそれぞれの物質で固有の値を取る。二酸化炭素の超臨界状態は比較的低温，低圧力で達成できるので，取扱いやすく工学的にも利用しやすい。

超臨界流体は気体と液体との中間的な性質を持つ。固体試料中の有機物を溶解するために超臨界二酸化炭素を溶剤として用いた時の溶解能力を，気体や液体のそれらと比べると，その特色がはっきりとわかる。超臨界流体の分子密度は気体のそれよりもはるかに高いので，前者への有機物の溶解度は後者へのそれより充分に高い。また超臨界流体の構成分子同士の分子間力は，液体のそれよりも小さく，超臨界流体は固体試料

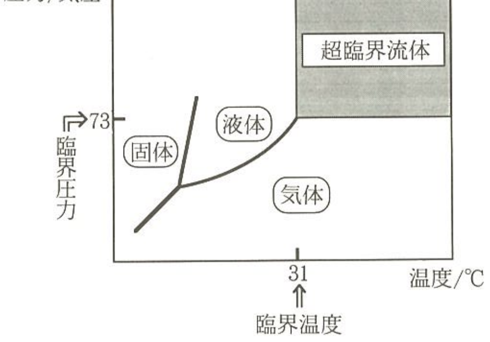

図1　二酸化炭素の状態図

中にも容易に浸透していくので，液体を溶剤としたときに比べてより高速に有機物を溶かす。このような理由で超臨界流体は，これまでにも有機物の溶解，抽出のために広く用いられてきた。例えばコーヒーからカフェインを抽出するなどの有名な応用例がある。しかし，これを金属元素の分離に用いた報告例は殆どない[1-4]。

2．金属元素の抽出媒体として超臨界二酸化炭素を用いようとする試み

水溶液中の金属イオンを選択的に分離，精製するために古くから用いられてきた溶媒抽出法では，金属イオンやその化合物の水溶液から有機溶媒中への分配反応を利用する。異種の金属が異なった割合で分配する場合に，それら金属の相互分離が可能になる。親水的な金属イオンを有機相に効率よく分配させるためには，金属イオンと疎水性の有機化合物（抽出剤）との錯体を生成させ，有機相への分配を促進する。

さて原子炉で燃焼した使用済燃料中には，ウラン及び多種類の核分裂生成物や超ウラン元素が存在する。ウラン，プルトニウム等の燃料としての再利用，放射性廃棄物の安全な処分等のためにこれら金属元素を分離する使用済燃料の再処理では，使用済燃料を硝酸に溶解した後，抽出剤であるトリ-n-ブチルリン酸（TBP）を溶かしたn-ドデカン等の有機溶媒による溶媒抽出法（Purex 法）[5] が利用されている。

今回の研究は，上述の特色をもつ超臨界二酸化炭素を有機溶媒の代りに媒体として用いて，硝酸溶液からウランや他の元素を抽出分離しようとする試みである[6]。二酸化炭素は常温，常圧下で炭酸ガスとして取扱いやすい無機物質であるので，工程の短縮化，安全性の向上，有機溶媒起源の放射性廃棄物量の低減化が期待できるからである。なお本誌表紙の写真は，抽出容器内で超臨界二酸化炭素と水溶液とが混合している状態を，サファイヤ窓を通して観察したものであるが，２相が分離して，ちょうど溶媒抽出の際の水相/有機相と同様な界面が形成されている様子がはっきりと分る。

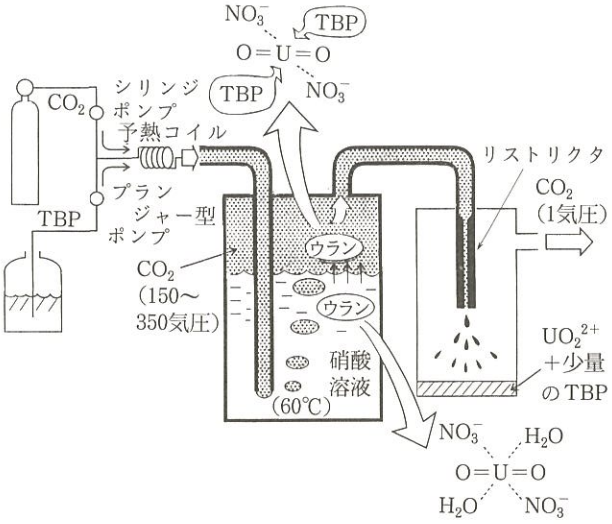

図２　超臨界二酸化炭素を用いたウランの分離工程概念図

3．ウラン（VI）の超臨界二酸化炭素抽出実験[6]

超臨界二酸化炭素抽出法の原理，操作手順を図２に示す。ウラン（VI）等の金属イオンを含む硝酸水溶液試料を内容積 10 ～ 30 ml 程度のステンレス製耐圧抽出容器に採る。液体二酸化炭素ボンベから二酸化炭素（250 ～ 500 ml）をシリンジポンプに採取したのち，これを一定圧力（例えば 150 ～ 350 気圧），一定流速で系に流す。この時，系の途中からプランジャー型ポンプを用いて少量の TBP を一定流速で加え混合する。混合割合は，例えば TBP の超臨界流体に対する容積比として 1 ～ 3 vol%である。臨界温度以上に保った恒温相内の余熱コイルを通して超臨界状態にした二酸化炭素-TBP 混合流体を，毎分 1 ～ 2 ml の流速で抽出容器内の試料溶液中に送り込む。ここでウラン（VI）は TBP と強く結合して錯体を形成するが，生じた錯体は疎水性が大きいため水溶液中から二酸化炭素相に抽出される。ウランを含んだ二酸化炭素相は，リストリクタを通して別室の捕集溶液中に導かれてそこで常圧に戻り，気体（炭酸ガス）となって系外に放出される。なおリストリクタとして，内径 50 μm 程度のステンレス毛細管や溶融シリカ毛細管を用いている。こうして二酸化炭素媒体が気体となって放出されるため，ウラン-TBP 化合物は相分離して，容器内に捕集される。表１に各種組成の硝酸溶液からのウランの抽出率を示す。この実験ではウラン 0.24 mg を含む硝酸溶液 5 ml，即ちウラン濃度にして 2×10^{-4} M，を試料溶液として用いた。ここで%抽出率は，当初採取したウラン量と，抽出操作後の試料溶液中に残ったウラン量とから算出した値である。比較的高濃度の硝酸溶液中からウランを効率よく分離できた。また通常の溶媒抽

表1　3%TBP/超臨界二酸化炭素流体（温度：60℃，圧力：15MPa）による硝酸–硝酸リチウム水溶液からのウラン（VI）の抽出

水溶液組成	U検出量/μg		U損失量/μg[a]	抽出率[b] %
	抽出容器	捕集容器		
9M HNO_3	43	186	11	82
6M HNO_3 +3M $LiNO_3$	5	190	45	98
6M HNO_3	26	205	9	89
3M HNO_3 +3M $LiNO_3$	7	227	6	97
3M HNO_3	53	171	16	78
1M HNO_3	130	101	9	46
0.1M HNO_3	220	＜2	＜20	9

U水溶液；5 ml of 2×10^{-4} M U（VI），U添加量にして240μg
[a]U損失量＝U添加量－U検出量
[b]抽出率%：抽出容器中のUの検出量から算出

出反応でも観測されるように，塩析剤としてかなり高い濃度の硝酸リチウムを共存させるとウランの抽出率がさらに向上する。捕集されたウランとTBPとは容易に分離できるので，ウランを純粋な形で取りだせることになる。抽出挙動に及ぼす圧力，温度，TBP濃度，ウラン濃度の影響を調べた結果，150～350気圧，40～80℃，1～5 vol%TBP，2×10^{-4}～2×10^{-2} M U（VI）の条件下で，いずれも効率よくウランを抽出できることがわかった。

一方，試料溶液中にウランと同程度の濃度のユウロピウム（III）やネオジム（III），あるいはセシウム（I），ストロンチウム（II），バリウム（II），ジルコニウム（IV），モリブデン（VI）などの核分裂生成物が混在していても，これらは上記の条件下ではほとんど抽出されないこともわかった。この結果は，使用済燃料などに共存するウランと核分裂生成物とを超臨界二酸化炭素抽出法で分離，回収できることを示唆している。なおユウロピウム（III）やネオジム（III）等の希土類元素イオンは，25～30% TBPを添加した二酸化炭素を用いれば同様な操作で抽出できるので，ウラン，希土類元素等の異種元素を逐次分離できることも明らかになった。

これまでの結果から，本手法は使用済燃料の再処理や高レベル廃液の群分離のための次世代技術として高い可能性と有効性をもつと考えられる。まだ基礎研究の段階で性急ではあろうが，もし本法の工学的利用が可能になったならば，次の様な大きな特色を持った分離工程が展望できる。すなわち，有機溶媒を起源とする廃棄物の発生量を大幅に低減できる。二酸化炭素は常温，常圧において，炭酸ガスとして抽出物や抽出剤から瞬時かつ容易に，完全分離できる。また，有機溶媒を用いた時よりもより低い濃度の抽出剤を用いて，より高い抽出効率が期待できる。さらに溶液試料のみならず，固体試料からの目的元素の分離が可能となった時，超臨界流体を媒体とする抽出法の利点がさらに確固たるものになるであろう。

4．今後の課題と展望

本研究はまだ緒についたばかりの段階にあり，未知の部分も多い。引続き，超ウラン元素や各種核分裂生成物の分離挙動について総合的な知見を蓄積するための実験に着手したところである。一方，解決しなければならない技術的課題も多い。特に高圧下での反応を安全に達成するための工夫が必要であろう。

基礎化学的な興味も尽きることがない。超臨界流体は金属イオンや錯体の抽出媒体として一体どのような特性を持っているのであろうか? 水溶液，有機溶媒を対象にした溶液物性論が幅広く，深く進展しており，溶液中におけるイオンと溶媒分子，イオン同士，溶媒分子同士の相互作用が体系的に捉えられつつある。超臨界流体という溶媒がもつ“液体と気体の中間的な特性”の本質を解明していくことによって，超臨界流体抽出法が方法論的にも確実に進展すると期待している。

参考文献

1）Y. Lin, R. D. Bauer, K. E. Laintz, C. M. Wai, Anal. Chem., 65, 2549 (1993).
2）Y. Lin, C. M. Wai, Anal. Chem., 66, 1971 (1994).
3）Y. Lin, C. M. Wai, F. M. Jean, R. D. Brauer, Environ. Sci. Technol., 28, 1190 (1994).
4）K. E. Laintz, E. Tachikawa, Anal. Chem., 66, 2190 (1994).
5）E. R. Irish, W. H. Reas, USAEC Report TID-7534, 83 (1957).
6）S. Iso, Y. Meguro, Z. Yoshida, Chem. Lett., 365 (1995).