

Title	Study of extraction behavior of lanthanide (III) and uranyl (VI) ions in nitric acid solution by organophosphorus and diamide extractants
Author(s)	中村, 貴次
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39155
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	中村貴次
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 11879 号
学位授与年月日	平成 7 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科原子力工学専攻
学位論文名	Study of extraction behavior of lanthanide (III) and uranyl (VI) ions in nitric acid solution by organophosphorus and diamide extractants (有機リン及びジアミド抽出剤による硝酸溶液からのランタニド (III) 及びウラニル (VI) イオンの抽出挙動に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 三宅 千枝 教授 山本 忠史 教授 桂 正弘 教授 岡田 東一

論文内容の要旨

本論文は、マイナーアクチニド抽出プロセスの抽出剤としての octyl (phenyl) -N, N-diisobutylcarbamoyl-methylphosphine oxide (CMPO) 及びジアミドの抽出特性ならびに抽出化学種のキャラクタリゼーションに関する研究結果をまとめたもので、本文 7 章より構成されている。

第 1 章は緒言で、現行の再処理プロセス (PUREX プロセス) における廃棄物処理の問題点についてまとめ、本研究の意義と目的を示している。

第 2 章では、模擬 TRUEX プロセス条件下 (CMPO/30 (V/V) %TBP/n-dodecane-HNO₃) における 3 種のランタニド (III) イオン (Pr, Nd および Eu) に対する CMPO の抽出特性を調べ、ランタニド (III) イオンは、高い硝酸濃度領域においても CMPO によって抽出されること、その化学型は Ln (NO₃)₃ · 3 CMPO であることを示している。また、抽出反応の熱力学的パラメータ (ΔG , ΔH 及び ΔS) から発熱反応であることを示している。

第 3 章では、TRUEX プロセスにおいて生成すると考えられるランタニド (III) 硝酸塩-CMPO 錯体を合成し、その配位構造および溶液中における kinetics を核磁気共鳴法 (NMR) により調べ、錯体の化学組成の違い (Ln (NO₃)₃ · 3 CMPO; Ln = La-Nd, Ln (NO₃)₃ · 2 CMPO; Ln = Sm-Yb) に基づく構造変化をランタニド系列内に見い出している。また、CMPO が C=O 基と P=O 基による二座配位子であることを示している。Eu (III) 及び Gd (III) -CMPO 系におけるフリー及び錯化サイト間の配位子 (CMPO) 交換反応を見出し、その活性化パラメータ (K_{ex} , ΔH^* 及び ΔS^*) を算出している。

第 4 章では、基本骨格構造、(CH₃C₄H₉NCO)₂CH₂ を有するジアミド抽出剤、DMDBMA、のランタニド (III) 及びウラニル (VI) イオンに対する抽出特性及び装荷能について調べ、DMDBMA はウラニル (VI) イオンに対しては良好な、ランタニド (III) イオンの抽出に対しては不十分な抽出能を有することを確認している。また、抽出反応は発熱反応であり、高い極性を有する溶媒ほど、抽出分配比及び装荷能が増大することを示している。

第 5 章では、DIAMEX プロセスの抽出化学種としてランタニド (III) 及びウラニル (VI) 硝酸塩-DMDBMA 錯体を合成し、DMDBMA 及び硝酸イオンの配位様式は、共に、二座配位であることを確認している。

第 6 章では、改良型ジアミド抽出剤 DMDBO₃NPDA による硝酸溶液からのランタニド (III) 及びウラニル (VI) イオンに対する抽出特性を調べ、改良型は DMDBMA より優れた抽出特性を有し、より発熱的であることを見出している。さらに、DMDBO₃NPDA の抽出溶媒として脂肪族アルコールが添加された n-ドデカン混合溶媒の適用性

を論じている。

第7章では、本研究で得られた知見について要約している。

論文審査の結果の要旨

使用済み核燃料の湿式再処理プロセスの開発、実用化にとって、マイナーアクチニド抽出プロセスの抽出剤に関する基礎的研究は重要な課題である。本論文は、マイナーアクチニド抽出剤として目される octyl (phenyl) -N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide (CMPO) 及びジアミドの抽出特性ならびに抽出化学種のキャラクターレーションに関する研究成果をまとめたもので、主な結果は以下の3点に集約出来る。

- (1) 模擬 TRUEX プロセス条件下 (CMPO/30 (V/V) %TBP/n-dodecane-HNO₃) において、ランタニド (III) イオンは、高濃度硝酸領域で抽出され、化学型は Ln (NO₃)₃ · 3 CMPO である。また、抽出反応における熱力学的パラメーター (ΔG , ΔH および ΔS) を求め、抽出反応は発熱反応であることを見出ししている。
- (2) TRUEX プロセスの抽出化学種について、配位構造および溶液中における kinetics を核磁気共鳴法 (NMR) により調べ、化学組成の違い (Ln (NO₃)₃ · 3 CMPO ; Ln=La-Nd, Ln ((NO₃)₃ · 2 CMPO ; Ln=Sm-Yb) に基づく構造変化をランタニド系列内に、また、CMPOが二座配位子であることを見出ししている。Eu (III) 及び Gd (III) - CMPO 系におけるフリー及び錯化サイト間の配位子 (CMPO) 交換反応を見出し、その活性化パラメーター (K_{ex} , ΔH^* 及び ΔS^*) を算出している。
- (3) 基本骨格構造, (CH₃C₄H₉NCO)₂CH₂, を有するジアミド抽出剤, DMDBMA, の抽出特性及び装荷能について調べ、ウラニル (VI) イオンに対して良好な、ランタニド (III) イオンに対しては不十分な抽出能を有することを確認している。また、抽出反応は発熱反応であり、高い極性の溶媒ほど、抽出分配比及び装荷能が増大することを見出ししている。さらに、改良型ジアミド抽出剤, DMDBO₃NPDA, による抽出特性を調べ、DMDBMA より優れた抽出特性を有すること、また、DMDBO₃NPDA の抽出溶媒としては脂肪族アルコールが添加された n-ドデカン混合溶媒の適用性を論じている。

以上のように、本論文は使用済み核燃料の湿式再処理において、種々の抽出剤によるランタニド抽出プロセスに関する測定データを蓄積して、その検討、解析を行い、使用済み核燃料の再処理に関する基礎的知見を与えており、原子力工学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。