



JAEA-Research

2006-011



JP0650368

Talspeak 法への DIDPA 溶媒適用性の検討

Study on Applicability of DIDPA Solvent to Talspeak Method

藤原 武 森田 泰治

Takeshi FUJIWARA and Yasuji MORITA

安全研究センター

廃棄物・廃止措置安全評価研究グループ

Waste Disposal and Decommissioning Safety Research Group

Nuclear Safety Research Center

March 2006

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に刊行している研究開発報告書です。
本レポートの全部または一部を複写・複製・転載する場合は下記にお問い合わせ下さい。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課

Tel.029-282-6387, Fax.029-282-5920

This report was issued subject to the copyright of Japan Atomic Energy Agency.

Inquiries about the copyright and reproduction should be addressed to :

Intellectual Resources Section,

Intellectual Resources Department

2-4, Shirakata-shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, JAPAN

Tel.029-282-6387, Fax.029-282-5920

©日本原子力研究開発機構, Japan Atomic Energy Agency, 2006

Talspeak 法への DIDPA 溶媒適用性の検討

日本原子力研究開発機構

安全研究センター原子力エネルギー関連施設安全評価研究ユニット

藤原 武・森田 泰治⁺¹

(2006 年 1 月 27 日受理)

日本原子力研究所(現・日本原子力研究開発機構)で開発を進めてきた4群群分離プロセスでは、使用済核燃料の再処理に伴って発生する高レベル放射性廃液から、ジイソデシルリン酸(DIDPA)溶媒を用いて超ウラン元素を一括で抽出分離するが、そのとき、3 価の超ウラン元素と同様に希土類元素等も抽出される。核分裂生成物として生成する希土類元素の高レベル廃液中の濃度は、3 価の超ウラン元素である Am と Cm の濃度に対して約 50 倍程度であるので、Am 等の長寿命核種を短寿命核種に核変換処理をおこなう場合には、核変換対象核種の純度を核変換システム側の要求する水準に合わせるために、両者を分離する必要があるのが一般的である。また、長寿命核種群として最終処分をおこなう場合においても、固化体の減容化を図るためには両者を分離することが必要である。一方、Talspeak 法は、抽出剤にジ-2-エチルヘキシルリン酸(DEHPA)を用い、錯形成剤にジエチレントリアミン5酢酸(DTPA)を用いることによって、水相側に 3 価の超ウラン元素を選択的に分離回収する 3 価の超ウラン元素と希土類元素との分離法である。そこで、Talspeak 法の抽出剤に DIDPA 溶媒を適用することによって、3 価の超ウラン元素と希土類元素を分離する方法について検討をおこなった。

本研究では、Talspeak 法の抽出剤に DIDPA 溶媒を適用した場合について、DTPA 等の錯形成剤を用いた逆抽出操作によって Am と希土類元素とを分離するための諸条件を、バッチ試験により検討した。

原子力科学研究所(駐在)：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

+1 原子力基礎工学研究部門 燃料・材料工学ユニット

Study on Applicability of DIDPA Solvent to Talspeak Method

Takeshi FUJIWARA and Yasuji MORITA⁺¹

Nuclear Facility Safety Research Unit
Nuclear Safety Research Center
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 27, 2006)

In the 4-Group Partitioning Process developed in Japan Atomic Energy Research Institute (presently: Japan Atomic Energy Agency), the transuranic elements and the rare earth elements are extracted from high-level liquid waste by diisodecylphosphoric acid (DIDPA). The concentrations of the rare earth elements are about 50 times higher than those of Am and Cm in high-level liquid waste. It is, therefore, necessary to separate each other for the transmutation of Am and Cm, or volume reduction of the waste form of the long-lived nuclide.

On the other hand, the Talspeak method is a separation method by the solvent extraction that gives selective stripping of Am and Cm from the solvent that contains the rare earth elements using di-2-ethylhexylphosphoric acid (DEHPA) as an extractant. In the present study, application of the DIDPA to the Talspeak method was examined for various conditions to separate Am from the rare earth elements by the batch examination.

Keywords: Partitioning, DTPA, DIDPA, Americium, Rare Earth Element, Talspeak

⁺¹ Division of Fuels and Materials Engineering, Nuclear Science and Engineering Directorate

目 次

1. はじめに.....	1
2. 実験.....	2
2.1 試薬.....	2
2.2 乳酸.....	2
2.3 実験方法.....	3
2.3.1 逆抽出分配比の水相 pH 依存性	3
2.3.2 乳酸の影響	3
2.3.3 希土類元素の濃度の影響.....	4
2.3.4 共存元素である鉄の影響.....	5
2.3.5 アルカリの種類の影響.....	6
2.4 元素濃度測定法.....	6
3. 結果と考察.....	7
3.1 逆抽出分配比の水相 pH 依存性.....	7
3.2 乳酸の影響.....	8
3.3 希土類元素の濃度の影響.....	9
3.4 共存元素である鉄の影響.....	11
3.5 アルカリの種類の影響.....	12
4. まとめ.....	14
参考文献	15

Contents

1. Introduction	1
2. Experiment	2
2.1 Reagent	2
2.2 Lactic Acid	2
2.3 Experimental Procedure	3
2.3.1 Dependence of Distribution Ratio on pH	3
2.3.2 Influence of Lactic Acid	3
2.3.3 Influence of Concentration of Rare Earth Element	4
2.3.4 Influence of Concentration of Iron	5
2.3.5 Influence of Difference of Alkali	6
2.4 Analysis	6
3. Results and Discussion	7
3.1 Dependence of Distribution Ratio on pH	7
3.2 Influence of Lactic Acid	8
3.3 Influence of Concentration of Rare Earth Element	9
3.4 Influence of Concentration of Iron	11
3.5 Influence of Difference of Alkali	12
4. Conclusion	14
References	15

1. はじめに

日本原子力研究所(現・日本原子力研究開発機構)で開発を進めてきた群分離プロセス¹⁾では、使用済核燃料の再処理に伴って発生する高レベル廃液(HLLW)に含まれる元素を、その半減期、発熱量、資源としての有用性等に応じて、超ウラン元素(TRU)群(Np、Pu、Am、Cm)、Cs-Sr 群、Tc-白金族元素群、その他の元素群の4群に分離し、高レベル廃液を一括でガラス固化することによって最終処分をおこなうよりも、より合理的な処分や有効利用を図ることを目的としている。Fig.1に4群群分離プロセスのフロー図を示す。4群群分離プロセスでは、高レベル廃液から超ウラン元素を一括で抽出分離する工程において、抽出剤としてジイソデシルリン酸(DIDPA)を用いており、初めに3価の超ウラン元素を抽出する際に希土類元素も同時に抽出される^{2),3),4)}。核分裂生成物(FP)として生成する希土類元素の高レベル廃液中の濃度は、3価の超ウラン元素であるAmとCmの濃度に対して約50倍程度であるので、Am等の長寿命核種を短寿命核種に核変換処理をおこなう場合には、核変換対象核種の純度を核変換システム側の要求する水準に合わせるために、両者を分離する必要があるのが一般的である。また、長寿命核種群として最終処分をおこなう場合においても、固化体の減容化を図るためには両者を分離することが必要である。以前に開発した3群群分離プロセスでは、一旦両者を4.0 mol/dm³硝酸溶液によりDIDPA溶媒から逆抽出した後、錯形成剤であるジエチレントリアミン5酢酸(DTPA)を溶離剤とした陽イオン交換カラム法によるバッチ式の分離法について開発してきた⁵⁾が、イオン交換カラム法はカラム交換等の煩雑な操作が必要となる上に、バッチ式の分離法を採用した工程を連続的に運転するためには、切り替え用に複数の系統を用意する等、プロセス装置上の配慮も必要である。このため、3価の超ウラン元素と希土類元素の分離法としては、向流接触方式による連続処理ができる溶媒抽出法の方が、より合理的な群分離プロセスを構築する上で望ましいと考えられる。Talspeak法^{6),7)}は抽出剤にジ-2-エチルヘキシルリン酸(DEHPA)を用い、錯形成剤にDTPAを用いることによって、水相側に3価の超ウラン元素を回収する溶媒抽出法による3価の超ウラン元素と希土類元素との分離法である。本研究では、Talspeak法の抽出剤としてDEHPAの代わりに、4群群分離プロセスにおいて採用しているDIDPAを導入することにより、4群群分離プロセスに対するTalspeak法と同様の分離法を構築することの可能性について検討をおこなった。

DIDPAとDTPAの組み合わせによる3価の超ウラン元素と希土類元素の分離については館盛らの報告⁸⁾がある。本研究では、DIDPAを抽出剤としてTalspeak法に適用した場合のAmと希土類元素とを分離するための諸条件を検討することに加えて、4群群分離プロセスへの導入方法を検討するため、DTPAによる逆抽出工程における3価の超ウラン元素と希土類元素以外の共存元素(Fe)の影響とその対策についても検討した。

錯形成剤としてはTalspeak法で採用しているDTPAの他に、トリエチレンテトラミン6酢酸(TTHA)についてもAmと希土類元素の分配比の水相pH依存性を調べた。また、希土類元素濃度の影響とその対策を検討した。

2. 実験

2.1 試薬

DIDPA は大八化学工業(株)社製試薬(DP-10R)を用い、希釈剤としては市販の *n*-Dodecane を用いた。何れの有機試薬も新たな精製操作はおこなわずにそのまま使用した。抽出溶媒としては、DIDPA 1026 g にリン酸トリブチル(TBP)を 133 g 添加し、*n*-Dodecane 2834 g で希釈して、 0.50 mol/dm^3 DIDPA - 0.10 mol/dm^3 TBP - *n*-Dodecane 溶媒としたもの(以下「DIDPA 溶媒」と記す)を使用した。DTPA は東京化成工業(株)社製試薬を、TTHA は(株)同人化学研究所製試薬を用いた。逆抽出液は錯形成剤として DTPA を用いた DTPA 溶液、または、TTHA を用いた TTHA 溶液とした。何れの逆抽出液についても錯形成剤の濃度は 0.050 mol/dm^3 とし、逆抽出液に緩衝作用を持たせるために添加する弱酸である乳酸の濃度は、 1.0 mol/dm^3 を標準とした。錯形成剤試薬の溶解、および逆抽出液の pH 調整にはアンモニア水の使用を標準とした。硝酸(約 13 mol/dm^3)は中和滴定によって、酸濃度を求めたものを使用した。RI は ^{241}Am をトレーサーとして用いた。その他の試薬は、全て JIS 特級試薬を用いた。

2.2 乳酸

逆抽出液には乳酸を添加するが、乳酸は水溶液中でもエステル化しやすいので、中和滴定によりその濃度を求めるためには、あらかじめ乳酸溶液をけん化処理し、エステル化を回避する必要がある。このため、逆抽出液の調製に使用した乳酸溶液の濃度は、次の方法により求めた。

- ① 乳酸の原液を純水で 2 倍に希釈した乳酸水溶液 $1.0 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$ に、濃度既知(約 4 mol/dm^3)の水酸化カリウム水溶液を $2.5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ 加える。
- ② ①の溶液を約 1 時間煮沸する。
- ③ ②の溶液に純水を加えて液量を $5.0 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$ として試料溶液とする。
- ④ 試料溶液を 0.10 mol/dm^3 硝酸標準溶液で逆滴定することにより、乳酸溶液中の乳酸の濃度を決定する。

なお、乳酸の原液は粘度が高いため取り扱いにくいので、逆抽出液の調製には乳酸の原液を純水で 2 倍に希釈した乳酸水溶液中の乳酸の濃度を求めて使用した。

2.3 実験方法

2.3.1 逆抽出分配比の水相 pH 依存性

Talspeak 法は抽出剤に **DEHPA** を用い、錯形成剤に **DTPA** を用いる溶媒抽出法による 3 価の超ウラン元素と希土類元素との分離法であり、水相側の pH を目的とする分離操作に適した条件に設定することによって、水相に回収される 3 価の超ウラン元素の純度と回収率を調節することができる。本研究は、この **Talspeak** 法で採用している抽出剤である **DEHPA** の代わりに、4 群群分離プロセスで採用している **DIDPA** を抽出剤として適用することを検討するものである。抽出剤に **DIDPA** を用いた系において、**Am** と希土類元素とを分離するために適切な水相の pH 条件を見いだす必要がある。そこで、**Am**、または希土類元素を抽出した **DIDPA** 溶媒から **DTPA** 等の錯形成剤を含む水溶液による逆抽出操作をおこない、水相の pH と各対象元素の分配比との関係を調べた。また、錯形成剤の違いによる **Am** と希土類元素との分離度等への影響についても調べるため、逆抽出操作に使用する水相としては、**DTPA** 溶液の他に **TTHA** 溶液についても試験をおこなった。

本試験においては、**Am** トレーサー、または希土類元素を含む 0.50 mol/dm^3 硝酸溶液から **DIDPA** 溶媒を用いてこれらの元素の抽出操作をおこない、逆抽出試験に供する有機相を作製した。対象とした希土類元素は、**Y**、**La**、**Ce**、**Pr**、**Nd**、**Sm**、**Eu**、**Gd** である。抽出操作前の水相中の希土類元素の濃度は何れの希土類元素の場合でも $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ とした。本試験で採用した条件で **DIDPA** 溶媒による希土類元素の抽出操作をおこなった場合、各希土類元素の分配比は、**Y** の様に非常に高いものから **La** の様にやや低めのものまで様々である。このため、できた有機相中の各希土類元素の濃度は一律ではなく、 $1.5 \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の範囲に収まる程度の幅を持ったものとなった。有機相を作製する際の抽出操作ではいずれか 1 元素、または数元素の混合溶液と、**DIDPA** 溶媒との液量比を 1 とし、 25°C で 15 分間振とうした。逆抽出液として用いた **DTPA** 溶液、または **TTHA** 溶液の pH 調整はアンモニア水を用いておこない、逆抽出操作の後の水相の pH が 3~4 程度までの範囲に収まるように、逆抽出液の初期 pH を調整した。逆抽出操作では、作製した有機相と **DTPA** 溶液、または **TTHA** 溶液の液量比を 1 とし、 25°C で 30 分間振とうして **Am** または希土類元素の逆抽出をおこない、そのときの水相の pH と各対象元素の分配比を測定した。

2.3.2 乳酸の影響

DTPA 溶液、および **TTHA** 溶液による逆抽出操作は、水溶液の pH が 3~4 程度の条件でおこなわれる。この逆抽出操作の際の pH 条件を維持するためには、乳酸等の弱酸を添加することによって、逆抽出液には緩衝作用を持たせる必要がある。乳酸を添加するそもその目的は、逆抽出液に緩衝作用を持たせることであるが、乳酸の濃度を高くすると逆抽出の対象元素の分配比を低くしたり、逆抽出反応が平衡に達するのに必要な時間を短くしたりすることができることが知られている^{9),10)}。つまり、乳酸は単なる逆抽出液の緩衝剤に止まらず、逆抽出操作の結果に大き

な影響を及ぼす重要な構成要素の一つであると言える。そこで、以下に示す項目について、対象元素の分配比に対して乳酸が与える影響について調べた。

(1) 乳酸エステルの影響

逆抽出液の調製に用いた乳酸の濃度は前述の手順により決定し、逆抽出液中の乳酸の濃度が 1.0 mol/dm^3 となるように逆抽出液を調製した。しかしながら、逆抽出液の調製に使用する乳酸そのものについてけん化処理をおこなったわけではないので、逆抽出液中の乳酸の一部はエステル化したままであることが予想され、有効な乳酸の濃度が低下していることも考えられる。そこで、DTPA 溶液の調製に使用する乳酸のけん化処理の有無による分配比への影響を調べるため、けん化処理に際して水酸化カリウムの形で添加したカリウムを、陽イオン交換樹脂により除去した乳酸溶液を用いて DTPA 溶液を調製し、分配比と水相 pH との関係を調べた。本試験での対象元素には Nd を用い、その他の試験条件は 2.3.1 の試験と同様とした。

(2) 乳酸濃度と分配比の関係

分配比の水相 pH 依存性への乳酸の濃度の影響を調べるため、錯形成剤に DTPA を用いた場合について乳酸の濃度が異なる DTPA 溶液を用い、Am、または Nd の逆抽出をおこなって、分配比と水相 pH との関係を調べた。本試験においては、通常は 1.0 mol/dm^3 としている乳酸の濃度を 0.30 mol/dm^3 、または 2.0 mol/dm^3 とした DTPA 溶液を調製し、対象元素の逆抽出試験に使用した。その他の試験条件は 2.3.1 の試験と同様とした。

(3) 乳酸濃度と逆抽出反応速度との関係

乳酸の濃度と、逆抽出反応が平衡に到達するまでの時間との関係を調べるため、DTPA 溶液による逆抽出をおこなう際の振とう時間を 1 分から 1 時間の間で変化させ、それぞれの振とう時間での逆抽出対象元素の分配比を求めた。本試験での対象元素には Nd を用い、その他の試験条件は 2.3.1 の試験と同様とした。

2.3.3 希土類元素の濃度の影響

本研究において、2.3.1、2.3.2 に記した分配比の基礎データを取得する試験では、抽出前の水相の希土類元素の濃度を通常は $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ としたが、4 群群分離プロセスが処理する対象としている高レベル廃液中の希土類元素の濃度はこれよりもはるかに高い。Table 1 に、4 群群分離プロセスの開発に使用してきた 15 成分模擬高レベル廃液の組成を示す。この模擬高レベル廃液の組成は、燃焼度 28,000 MWd/t の PWR 燃料を再処理することに伴って、 0.5 m^3 の濃縮高レベル廃液が発生することを想定して定められたものである。なお、Table 1 に示した模擬高レベル廃液では、3 価の超ウラン元素と全ての希土類元素を一括で Nd により代表している。一方、DIDPA 溶媒を用いた抽出操作においては、有機相に抽出される元素濃度が高くなるほど、また、水相の酸性度が低くなるほど、水相と有機相の界面に白色の沈殿物(以下「第 3 相」と記す)を形成する傾向にある。そこで、DIDPA 溶媒からの DTPA 溶液による逆抽出操作の際の、各希土類

元素の濃度と分配比の関係、およびそのときの第 3 相生成の有無を調べるため、DIDPA 溶媒による抽出操作前の水相の希土類元素の濃度を $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ の範囲で変えた条件下で有機相を作製し、その有機相からの DTPA 溶液により希土類元素を逆抽出する試験をおこなった。本試験では、2.3.1 の試験において試験対象とした希土類元素それぞれについて、単成分系での試験をおこなった。本試験の逆抽出操作に用いた DTPA 溶液は全て共通であって、2.3.1 の試験で採用した元素濃度の条件であれば、逆抽出操作後の pH が 3.6～3.7 程度となる様に調製したものである。この pH 条件を選択したのは、本研究が目的としている Am と希土類元素との分離操作に適した pH 条件にあわせるためである。抽出操作、および逆抽出操作は、抽出前の水相中の希土類元素の濃度が異なる他は、2.3.1 の試験と同様とした。

一方、実用的には回収対象元素である Am は、多くの希土類元素と共存した系から分離回収されなければならない。そのような多成分系においても安定した分離操作をおこなうためには、第 3 相の生成を伴うことなく、DIDPA 溶媒から DTPA 溶液による逆抽出操作をおこなうことができる最大の元素濃度(以下「限界濃度」と記す)の条件を知る必要がある。そこで、限界濃度に対して各元素の濃度の加成性が成立する、すなわち、共存するそれぞれの元素の濃度と限界濃度との比の合計が 1 を超える条件において第 3 相が生成することを確認することとした。第 3 相生成に対する元素濃度についての加成性を確認する試験では、Eu と Gd の 2 成分系において、両者の濃度の組み合わせを変えた条件下で DTPA 溶液による逆抽出試験をおこない、逆抽出操作後における両者の有機相中の濃度と、そのときの第 3 相の生成状況を確認した。抽出前の水相の Eu の濃度は $0.0 \sim 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ とし、Gd については $0.0 \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ とした。本試験の条件を単成分系での試験と比較すると、逆抽出対象元素が複数であることとそれらの濃度が異なるだけであって、その他の試験条件は単成分系での試験と同様とした。

また、単成分系での試験においては第 3 相の生成が確認できなかった希土類元素については、Eu と組み合わせた 2 成分系での DTPA 溶液による逆抽出試験をおこない、加成性の成立を前提とした理論上の限界濃度を確認した。

2.3.4 共存元素である鉄の影響

共存元素として Fe が存在する状態で DIDPA 溶媒を用いて抽出操作をおこなうと、Fe の濃度によっては第 3 相を生成することが知られている^{11),12)}。このため、共存元素として Fe が有機相に存在する条件下で DTPA 溶液による逆抽出操作をおこない、そのときの第 3 相の生成状況等を観察した。Table 1 に示す様に、4 群群分離プロセスの開発において通常用いている模擬廃液中の Fe の濃度は $3.8 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ であるが、向流接触方式による連続抽出操作時に 4 群群分離プロセスで想定している流量条件を勘案し、Fe の濃度は模擬廃液濃度の 1/8($4.75 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$)、1/16($2.37 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$)、1/32($1.18 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$)の濃度とした。これら所定濃度の Fe を含む 0.50 mol/dm^3 硝酸溶液から DIDPA 溶媒を用いて抽出操作をおこなって、逆抽出試験に供する有機相を作製した。なお、希土類元素と比較して Fe は分配比が十分に高く、ほぼ全量が抽出される。作製した Fe を抽出した有機相と DTPA 溶液を用いて、2.3.1 の試験と同様の条件下で DTPA 溶液による逆抽出操作をおこなった。

2.3.5 アルカリの種類の影響

DTPA 等の錯形成剤試薬はそのままでは水に溶解することができず、DTPA 溶液等の逆抽出液を調製する際には、アルカリ溶液を用いて中和操作をおこなう。錯形成剤試薬が DTPA であれば 3 倍当量、TTHA であれば 4 倍当量のアルカリが錯形成剤試薬の溶解のために必要である。本研究においては、回収対象元素を塩フリーのプロダクトとして得ることを目的として、錯形成剤試薬の溶解、および逆抽出液の pH 調整にはアンモニア水を用いたが、Talspeak 法では DTPA 試薬の溶解、および DTPA 溶液の pH 調整に水酸化ナトリウム水溶液を用いるのが一般的である。そこで、DTPA 試薬の溶解、および DTPA 溶液の pH 調整に水酸化ナトリウム水溶液を用いて調製した Na 型の DTPA 溶液を導入した場合について、DIDPA 溶媒からの Am および Nd の逆抽出時の分配比と水相 pH との関係を調べた。

2.4 元素濃度測定法

Am については、水相と有機相双方の γ 放射能を、セイコー・イージーアンドジー(株)社製のウェル型ピュア Ge 検出器により測定した。希土類元素、および Fe については、プラズマ発光分析法により、水相のみ、もしくは、水相と有機相双方の元素濃度の測定をおこなった。分析にはセイコーインスツル(株)社製のシーケンシャル型 SPS-1200VR 分析装置を用いた。

3. 結果と考察

3.1 逆抽出分配比の水相 pH 依存性

逆抽出操作後の水相の pH が 2.8~4.2 の範囲において、逆抽出液に DTPA 溶液または TTHA 溶液を用いて、各元素の分配比の水相 pH 依存性を調べた。逆抽出液に DTPA を用いた場合の結果を Fig.2 に、逆抽出液に TTHA 溶液を用いた場合の結果を Fig.3 に示す。逆抽出操作に伴って水相の pH は酸性側に変化するので、水相の pH としては全て逆抽出操作後の値を示した。両図に示すように、試験をおこなった水相 pH の領域においては、何れの逆抽出液を用いた場合でも Am、および希土類元素の分配比は水相 pH の上昇に伴って小さくなった。

本研究においては、Talspeak 法で採用している有機溶媒を DIDPA 溶媒に変更した系において、Am と希土類元素を抽出した有機相から Am を選択的に逆抽出できる条件を見いだすことを目的としているので、水相への回収対象元素である Am の分配比はできるだけ低い方がよい。そこで、Am に着目して両図の結果を比較すると、同じ水相の pH 条件であれば、逆抽出液に DTPA 溶液を用いた方が TTHA 溶液を用いたときよりも Am の分配比は低いことが分かる。また、向流接触方式による効率的な逆抽出のためには、分配比が 1 以下であることが望ましい。その Am の分配比が 1 以下となる水相の pH 領域は、逆抽出液に DTPA 溶液を用いた場合には pH3.4 以上、TTHA 溶液を用いた場合には pH3.6 以上の領域であった。

両図に示す様に、希土類元素の逆抽出の場合も Am と同様に、試験をおこなった水相の pH 領域において分配比は水相 pH の上昇に伴って小さくなったが、何れの逆抽出液を用いた方がより分配比が低くなるかは、元素の種類や水相の pH によって異なることが分かる。なお、Fig.3 に Y の結果を示していないのは、逆抽出液に TTHA 溶液を用いた場合にはほとんど逆抽出されず、水相で検出されなかったためである。逆抽出液に DTPA 溶液を用いた場合であっても、Y は他の希土類元素と比較して分配比が非常に高いので、実用的にはほとんど逆抽出されないと言える。

希土類元素を対象元素とした逆抽出試験においては、何れの逆抽出液を用いた場合においても第 3 相を生じることがあった。一般に第 3 相の生成に関係する条件としては、抽出剤の種類、水相の酸性度(pH)、抽出および逆抽出の対象となる元素の種類とその濃度等が挙げられる。水相の pH が 4.2 以上の場合には、有機相中に抽出されている元素の種類等によらず第 3 相を生じた。試験をおこなった希土類元素の中でも Y、Eu、Gd 等の場合には、試験に用いた元素濃度($2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 程度)であっても、水相の pH によっては第 3 相を生じる事があった。例えば、両図に示した Eu や Gd の分配比は水相の pH が高い条件では他の元素と異なる傾向性を示しているが、これらは第 3 相生成の影響によるものである。

両図に示す様に、一部の第 3 相を生成する条件での結果を除き、逆抽出時の分配比と水相の pH との関係を Am と各希土類元素との間で比較すると、何れの逆抽出液を用いた場合においても Am と各希土類元素との分配比の比(分離係数)は、試験をおこなった水相の pH 領域においてはほぼ一定であることが分かる。この様な水相の pH と分離係数との関係は有機相に DEHPA 抽出剤を使用する Talspeak 法の場合と同様である⁹⁾。Am と希土類元素との分離のためには、Am の分配比が十分に低く、かつ、希土類元素の分配比がなるべく高い水相の pH を選択する必要がある。

Fig.2 に示す逆抽出液に DTPA 溶液を用いる場合についてみると、Am と希土類元素の分離をおこなうための水相の pH としては、Am の分配比が 1 を下回っており、かつ、全ての希土類元素の分配比が 1 を上回っている pH 領域である 3.5~3.7 程度とすればよいと考えられる。

Fig.4 に水相の pH が 3.6 の時の Am と希土類元素の分配比を示す。また、Table 2 にそのときの Am と各希土類元素との分離係数を示す。Fig.4 に示した水相の pH が 3.6 の時に限らず、試験をおこなった全ての水相の pH 範囲において、試験に用いた希土類元素の中で Am に最も近い分配比であった希土類元素は、逆抽出液に DTPA 溶液を用いた場合には Sm であり、TTHA 溶液を用いた場合には Nd であった。Table 2 に示す様に、これらの Am に最も近い分配比を示した希土類元素と Am の分離係数は、水相の pH が 3.6 の条件では逆抽出液に DTPA 溶液を用いた場合は約 12 であり、TTHA 溶液を用いた場合は約 22 であった。一方、Talspeak 法で採用している DEHPA 抽出剤と DTPA 溶液との組み合わせの場合には、Am と Nd との分離係数として約 25 が報告されている⁹⁾。

Fig.4 に示す様に、分離係数の点では TTHA 溶液の方が DTPA 溶液よりも逆抽出液として優れているが、TTHA 溶液を逆抽出液として用いた場合に Am の分配比が 1 よりも小さくなる水相の pH 領域は、Y、Eu、Gd 等の希土類元素が存在すると第 3 相を生じる pH 領域である。このため、DIDPA 溶媒との組み合わせで用いる限りにおいては、逆抽出液としては DTPA 溶液の方が適していると言える。そこで、以下の実験では DTPA 溶液のみを逆抽出液として使用した。

3.2 乳酸の影響

(1) 乳酸エステルの影響

乳酸のけん化処理の有無による Nd の逆抽出時の分配比の違いを調べた。Fig.5 に結果を示す。図に示す水相 pH が 3.1~3.6 の範囲における Nd の分配比では、乳酸のけん化処理の有無による逆抽出時の分配比の違いは見られない。このことから、逆抽出液の調製にけん化処理を施さない乳酸を使用したとしても、本研究が対象としている水相の pH 領域においては、逆抽出の分配比には乳酸のけん化処理の有無が有意な影響を与えないと言える。このため、乳酸はその濃度を確定するためにけん化処理をおこなう必要があるものの、逆抽出液の調製に用いる乳酸そのものに対しては、けん化処理等の前処理をおこなう必要はないと言える。

(2) 乳酸濃度と分配比の関係

乳酸の濃度が対象元素の分配比に与える影響を調べるため、乳酸の濃度を 0.30 mol/dm³、または 2.0 mol/dm³とした DTPA 溶液を用い、Am と Nd の分配比と水相の pH との関係を調べた。Fig.6 にその結果を示す。試験をおこなった全ての水相の pH 領域において、いずれの元素も DTPA 溶液の乳酸の濃度が高くなるにつれて分配比は低くなった。しかしながら、乳酸の濃度変化に伴う分配比の変化の割合は Am と Nd とでほぼ同一である。つまり、水相の pH が 3~4 程度の領域においては、抽出剤に DIDPA を用いた場合であっても抽出剤に DEHPA を用いた場合と同様に、逆抽出液の乳酸の濃度を調整することによって Am と希土類元素との分離係数を向上させることはできないと言える。

(3) 乳酸濃度と逆抽出反応速度との関係

DTPA 溶液中の乳酸の濃度を変えた場合における逆抽出操作時の振とう時間と、Nd の分配比の関係を調べた。Fig.7 にその結果を示す。図に示す様に、乳酸の濃度が 0.30 mol/dm^3 の場合には、逆抽出の分配比が平衡に到達するのに 20 分程度かかるのに対し、乳酸の濃度が 1.0 mol/dm^3 の場合には、Nd の分配比には振とう時間の違いによる差がほとんど見られない。このことから、DTPA 溶液中の乳酸の濃度が 1.0 mol/dm^3 の場合には、逆抽出時の振とう時間が 1 分程度あれば十分平衡に達すると言える。一方、抽出剤に DEHPA を用いる Talspeak 法の場合には、Am と希土類元素との分離を目的とした逆抽出操作に適した水相の pH が 3.0 前後とやや酸性側であることの影響もあり、逆抽出反応が平衡に達するための接触時間が 1 分では不十分である¹⁰⁾。この様に、逆抽出反応が平衡に達するまでに必要となる時間と言う観点で比較すると、抽出剤としては DEHPA よりも DIDPA を用いた方が、より短い時間で Am と希土類元素との分離操作をおこなうことができると言える。このことは、向流接触方式による連続逆抽出操作において流速をより速く設定できることを意味しているので、プロセス設計上は都合が良く、Talspeak 法に DIDPA 溶媒を導入する利点と言える。

以上の様に、乳酸の濃度は高い方が Am 等の分配比は低くなるので逆抽出操作のためには有利である。しかしながら、乳酸の濃度を高くしたとしても Am と希土類元素との分離係数を向上させることはできない。また、プロセス設計の観点からすると、乳酸の濃度を必要以上に高くすることは二次廃液の処理を難しくすることにも繋がる。このため、DIDPA 溶媒と DTPA 溶液との組み合わせで使用する限りにおいては、分配比と逆抽出の速度の何れの面から見ても逆抽出液の乳酸の濃度は 1.0 mol/dm^3 程度で十分であると言える。

3.3 希土類元素の濃度の影響

抽出前の水相の希土類元素(Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)の濃度を $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ の範囲で変えて DIDPA 溶媒による抽出操作により有機相を作製し、その有機相からの DTPA 溶液による逆抽出操作をおこない、単成分系での希土類元素の濃度と分配比の関係、およびそのときの第 3 相生成の有無を調べた。Fig.8 に DTPA 溶液による逆抽出後の有機相中の各希土類元素の濃度と、分配比の関係を示す。今回の試験条件において第 3 相の生成が目視で確認できなかったのは La と Ce のみであって、その他の希土類元素については、図に示した有機相中の元素濃度の増加に伴って分配比が上昇する傾向にある領域において、第 3 相の生成が目視で確認できた。有機相中の元素濃度が高くなるにつれて分配比は低下するのが普通であるが、第 3 相の生成に伴って逆に上昇する傾向を示した。これは、図に示した分配比が水相の元素濃度の測定値のみによって得られたものであるため、第 3 相の生成に伴って第 3 相へ移行した分も有機相へ抽出された分と同等に扱われるので、見かけ上の分配比が高くなったことによるものと考えられる。なお、本試験に使用した DTPA 溶液は全て逆抽出操作前の pH が同一のものであるが、元素濃度の上昇に伴って逆抽出操作に伴う pH の変化幅が小さくなったため、逆抽出操作後の pH は 3.7

前後で幅を持ったものとなった。

次に、DIDPA 溶媒から DTPA 溶液による逆抽出操作を、第 3 相の生成を伴うことなくおこなうことができる最大の元素濃度(以下「限界濃度」と記す)に対して、各元素の濃度の加成性が成立することを確認するために、Eu と Gd の 2 成分系において、両者の濃度の組み合わせを変えた条件で DTPA 溶液による逆抽出試験をおこなった。Fig.9 に結果を示す。両者の限界濃度として採用したのは、単成分系での試験結果において第 3 相を生成の境界となった 2 つの試験条件での濃度の平均値である。また、図に示した直線は、両者の濃度と限界濃度との比の合計が 1 となる条件を表している。図に示す様に、両者の濃度と限界濃度との比の合計が 1 となる条件が、第 3 相が生成の有無を左右していることが分かる。このことから、DIDPA 溶媒から DTPA 溶液による逆抽出操作をおこなう際の第 3 相の生成を左右する条件のうち、元素濃度については各成分元素の濃度について加成性が成立するものと考えられる。

前述の試験により第 3 相の生成について、元素濃度の加成性が成立することが確認できたので、単成分系での試験においては第 3 相の生成が確認できなかった La と Ce につて、Eu との 2 成分系において両者の濃度の組み合わせを変えた条件で DTPA 溶液による逆抽出試験をおこない、元素濃度の加成性の成立を前提とした理論上の限界濃度を確認した。Table 3 に、逆抽出後の水相の pH が 3.7 前後となる条件における、DIDPA 溶媒から DTPA 溶液により希土類元素を逆抽出する際の限界濃度を、単成分系での試験結果と併せて示す。Table 4 に、模擬高レベル廃液の組成として示した Table 1 において Nd で代表していた 3 種の超ウラン元素と希土類元素のうち、希土類元素の内訳を示す。Table 3 に示した各希土類元素の限界濃度と、Table 4 に示した模擬高レベル廃液中の希土類元素の濃度とを比較すると、Y の 2.4 倍を筆頭として、幾つかの希土類元素については、模擬高レベル廃液中の希土類元素の濃度が限界濃度を超過していることが分かる。表に挙げた模擬高レベル廃液中の希土類元素の濃度と限界濃度との比を合計すると約 7.0 となり、そのままでは限界濃度を大きく超過してしまうことになる。

一方、Fig.1 に示した 4 群群分離プロセスにおいては、DIDPA 溶媒により濃縮高レベル廃液から超ウラン元素を一括で抽出分離する工程では、腐食生成物として高レベル廃液中に存在する Fe の影響により、溶媒抽出工程の運転条件に制約を受ける。そこで、濃縮高レベル廃液を 2 倍に希釈したうえで向流接触での溶媒抽出工程の供給液とし、供給液の 4 倍流量の DIDPA 溶媒により抽出操作をおこなうことが想定されている¹³⁾。本研究で扱っている DTPA 溶液による逆抽出工程は、DIDPA 溶媒による抽出工程の下工程に当たるので、DTPA 溶液による逆抽出工程に供給される有機相中の元素濃度は、DIDPA 溶媒によって全量が抽出される元素であっても、濃縮高レベル廃液中の濃度の 1/8 となる。つまり、高レベル廃液中に存在することが想定されている希土類元素として FP に由来するもののみを考えるのであれば、DTPA 溶液による逆抽出工程に供給される有機相中の元素濃度は、自ずと限界濃度を下回ることになる。仮に Table 1 で想定したものよりも燃焼度の高い使用済燃料の再処理を想定する場合であっても、現在採用されている燃焼度を見る限り、希土類元素の濃度は高々 2 倍程度にしかならないと見込まれるので、逆抽出操作の際の流量を最適化する等、比較的容易に希土類元素の濃度が限界濃度を超えない様に調節することが可能であると考えられる。

前述の様に、FP として生成した希土類元素に限ってみると、DTPA 溶液による逆抽出工程に

おける限界濃度を超えない様に、それらの濃度を調節することは比較的容易であると考えられる。しかしながら、高レベル廃液中に移行する希土類元素は FP に由来するもののみではなく、いわゆる可燃性毒物(Burnable Poison)として高燃焼度燃料に元々添加されていたり、再処理工程の臨界管理のために意図的に添加されたりする Gd に由来するものが存在する。可燃性毒物としてガドリニアの形で添加されていた Gd は、その中に含まれる ^{155}Gd や ^{157}Gd のような中性子の吸収断面積の大きな核種が中性子を吸収し、中性子の吸収断面積の小さい Gd へと核変換されることによって、可燃性毒物としての機能を喪失していく。このことは、核的には可燃性毒物として添加されていた Gd の存在を無視できる様になることを意味するが、化学的には Gd であることに変わりはない。つまり、Gd の元素量としては、元々高燃焼度燃料に添加されていたり再処理工程で添加されたりする Gd に相当する量が、高レベル廃液にそのまま移行するものとするのが妥当である。なお、結果としてどれだけの希土類元素が 4 群群分離プロセスの供給液となる濃縮高レベル廃液に移行するのかは、どのような高燃焼度燃料を再処理するのか等、再処理工程での運転条件によって左右されるので一概には言えない。仮に、1 wt% のガドリニアが添加された高燃焼度燃料の再処理において、使用済燃料 $1.0 \times 10^3 \text{ kg}$ 当たり 0.5 m^3 の濃縮高レベル廃液が発生するときに、全ての希土類元素が濃縮高レベル廃液中に移行するとすれば、可燃性毒物として添加されていた Gd に由来する濃縮高レベル廃液中の Gd の濃度は、単純計算で約 0.1 mol/dm^3 程度と見積もることができる。しかも、Gd は限界濃度の低い希土類元素の一つであるので、FP 以外に由来する希土類元素についても考慮の上、DTPA 溶液による逆抽出工程の供給液の元素組成や濃度を適切に調節することが肝要であると言える。

この様に、DTPA 溶液による逆抽出工程を 4 群群分離プロセスに導入するに当たっては、希土類元素の濃度による制約を受けることが予想されるが、本工程に至るまでのどの段階において本工程が求める元素濃度条件に調節するのかは、4 群群分離プロセス全体の中で最適化をおこなうべき事項である。

3.4 共存元素である鉄の影響

4 群群分離プロセスにおいて抽出溶媒として採用している DIDPA 溶媒は、ウラン、超ウラン元素、希土類元素などの他に、腐食生成物として高レベル廃液中に存在する Fe をも抽出し、 0.50 mol/dm^3 硝酸溶液からの抽出操作において、有機相中での Fe の濃度が $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ 以上となる条件では第 3 相を生成することが知られている^{11),12)}。この Fe の限界濃度の制約により、ミキサーセトラを用いた向流接触方式による連続抽出操作の際には、Table 1 に示した模擬廃液を 2 倍に希釈して供給液とし、供給液の 4 倍の流量の DIDPA 溶媒により抽出操作をおこなうことによって第 3 相生成を避けている¹³⁾。このため、Fe が有機相中に存在する段階において DTPA 溶液による逆抽出操作をおこなうのであれば、Fe の濃度は模擬廃液中の濃度の 1/8 となるが、Nd と Fe が 1/8 模擬廃液濃度で共存する条件で 2.3.1 の試験と同様の DTPA 溶液による逆抽出試験をおこなったところ、試験をおこなった全ての水相の pH 条件で第 3 相を生成し、1/8 模擬廃液濃度の Fe が共存する条件では、DTPA 溶液による DIDPA 溶媒からの逆抽出操作をおこなうことはできなかった。なお、DTPA 溶液中による逆抽出操作の際に水相で検出された Fe の濃度

は、最大でも逆抽出操作前の有機相中の Fe の濃度の 3%程度であったので、Fe は DTPA 溶液によってほとんど逆抽出されないと言える。この様に Fe が共存元素として有機相中に存在する場合に DTPA 溶液を用いた逆抽出操作をおこなうと、第 3 相生成の問題が生じることが確認できた。そこで、有機相中には Fe のみが存在する条件において、Fe の濃度を模擬廃液の 1/8、1/16、1/32 と変えて 2.3.1 の試験と同様の DTPA 溶液による逆抽出操作をおこない、第 3 相を生成することなく逆抽出操作をおこなうことができる Fe の濃度範囲を調べた。

Fig.10 に水相の pH と有機相中の Fe の残量率との関係、およびそのときの第 3 相の有無を示す。一方、前述の試験結果から、DTPA 溶液を用いた逆抽出操作により Am と希土類元素の分離をおこなうためには、DTPA 溶液の pH を 3.6 程度とするのが適当であると考えられる。この pH 条件において Fe の影響による第 3 相を生成しないためには、Fig.10 に示す第 3 相の生成状況から見ると、Fe の濃度を 1/32 模擬廃液濃度、即ち、約 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 以下に押さえればよいことが分かる。つまり、単純に供給液を希釈することによって対応する場合には、供給する水相を調製する際の模擬廃液の希釈倍率を現行の 2 倍希釈を 8 倍希釈に変更し、水相の 4 倍流量の有機相で抽出をおこなって調製した有機相を DTPA 溶液による逆抽出工程に供給すれば、Fe が共存する系であっても、DTPA 溶液による逆抽出操作をおこなう際の第 3 相の生成は避けることができると考えられる。

しかしながら、Fe はもともと腐食生成物として供給液中に混入してくる元素であることから、その濃度を制御することは容易ではなく、必要となる希釈率を最適化することは困難である。このため、単純な希釈による対策は十分な余裕を持っておこなう必要があり、必ずしも適当であるとは言えない。そこで、根本的な解決のためには、供給液中にほとんど Fe が共存しない条件で DTPA 溶液による逆抽出操作をおこなうことが望ましく、Fig.11 に示すような操作手順を踏むことが、DTPA 溶液による逆抽出工程において Fe の影響による第 3 相の生成を避けるためには適当であると考えられる。Fig.11 に示す操作手順においては、前処理をおこなった高レベル廃液から超ウラン元素等を一括で抽出した DIDPA 溶媒から、 4.0 mol/dm^3 硝酸により 3 価の超ウラン元素と希土類元素とを水相に逆抽出するが、このとき Fe は逆抽出されないので、3 価の超ウラン元素と希土類元素とを分離する工程は、全工程にわたって Fe の存在しない系で操作できることになる。また、Y も Fe と同様に 4.0 mol/dm^3 硝酸によっても逆抽出されないので、限界濃度の低い希土類元素をも同時に排除できることになり、DTPA 溶液による逆抽出工程にとっては好都合である。

3.5 アルカリの種類の影響

錯形成剤試薬の溶解、および逆抽出液の pH 調整にはアンモニア水を用いたが、これは回収対象元素である Am 等のプロダクト溶液を硝酸溶液とする場合に、目的元素以外の金属塩が混入せず、生成した硝酸アンモニウムを加熱分解することによって、塩フリーのプロダクトを得ることができるからである。しかしながら、硝酸アンモニウムは火薬の原料の一つでもあり、その分解反応は穏やかなものではないばかりか、有機物の混入などにより爆発することもあるので、本来はその生成を避けるべきである。このため、そのままでは塩フリーのプロダクトを得ることはできないものの、硝酸アンモニウムを生成せず、Talspeak 法でも通常用いている方法である DTPA

試薬の溶解、および DTPA 溶液の pH 調整を水酸化ナトリウム水溶液でおこなった場合についても調べた。Na 型の DTPA 溶液を用い、Am および Nd の逆抽出時の分配比と水相の pH との関係を調べた結果を Fig.12 に示す。図に示す様に、何れの元素の場合でも、Na 型の DTPA 溶液を逆抽出液として用いた方が、アンモニア型の DTPA 溶液を用いた場合よりも逆抽出時の分配比は高くなった。また、試験をおこなった水相の pH 領域における Am と Nd との分離係数は、逆抽出液にアンモニア型の DTPA 溶液を用いた場合には 15~20 程度であったが、Na 型の DTPA 溶液を用いた場合には 20~30 程度となった。この様に、Na 型の DTPA 溶液を用いた方が Am と希土類元素との分離係数を上げることはできる利点はあるものの、アンモニア型の DTPA 溶液を用いた場合よりも Am の分配比が高く、Am の逆抽出のためには不都合な面もある。

一方、Na 型の DTPA 溶液を用いた場合の Am と Nd の分離係数は、有機相に DEHPA 溶媒を用いる Talspeak 法の場合とほぼ同様である。つまり、逆抽出操作に用いる水相が共に Na 型の DTPA 溶液である場合には、有機相が DIDPA 溶媒と DEHPA 溶媒の何れであっても、分離係数にはほとんど差がないと言える。

この様に、アンモニア型の DTPA 溶液を用いた場合と Na 型の DTPA 溶液を用いた場合とでは共に一長一短があり、何れの方法を採用した方がより合理的であるかは一概には言えず、廃液処理と二次廃棄物発生量を十分に検討した上で、選択することになるものと考えられる。

4. まとめ

抽出剤に DEHPA を用いる 3 価の超ウラン元素と希土類元素との分離法である Talspeak 法に、4 群群分離プロセスで採用している DIDPA 抽出剤を導入する方法について検討をおこなった。

DIDPA を抽出剤に使用した系において、Am と希土類元素との分離をおこなうために適当な水相の pH 領域は pH3.5～3.7 程度であって、Talspeak 法の場合よりも高い pH 領域であった。このような水相の pH 領域において TTHA 溶液を逆抽出液に使用した場合には、Y、Eu、Gd 等の希土類元素が 2×10^{-3} mol/dm³ 程度の濃度で存在していただいで第 3 相を生成した。このため、DIDPA 溶媒との組み合わせで TTHA 溶液を逆抽出液として使用することは、希土類元素の限界濃度の制約から考えると困難であると言える。逆抽出液に DTPA 溶液を用いた場合に、Am に最も近い分配比を示した希土類元素は Sm であり、Am との間の分離係数は、水相の pH が 3.6 の条件で約 12 であった。また、緩衝剤として添加している乳酸の濃度を上げると、逆抽出対象元素の分配比を低くする、逆抽出の反応速度を速くする等の効果が得られるものの、Am と希土類元素の分離係数の向上には寄与しないことが確認できた。このように、Am と希土類元素との分離係数の点では、錯形成剤試薬の溶解、pH 調整にアンモニア水を使用する限りにおいては、Talspeak 法で得られている分離係数である約 25 には及ばなかった。しかしながら、Talspeak 法で採用している様に、錯形成剤試薬の溶解、pH 調整に水酸化ナトリウム水溶液を用いた Na 型の DTPA 溶液を導入すれば、DIDPA 溶媒を有機相に使用した場合であっても、有機相に DEHPA 溶媒を使用する Talspeak 法と同等の分離係数が得られることが分かった。本研究において錯形成剤試薬の溶解、pH 調整にアンモニア水を使用したのは、回収対象元素である Am 等のプロダクトを塩フリーの形で得るためであるので、分離係数の比較のみでもってアルカリの種類の優劣を判定することはできず、どの方法で調製した DTPA 溶液を逆抽出液として採用するのかについては、廃液処理と二次廃棄物発生量を十分に検討した上で、選択することになるものと考えられる。

逆抽出操作の際の第 3 相生成に関しては、希土類元素の濃度に加成性が成立することが確認できた。DTPA 溶液による逆抽出工程に供給される有機相中の希土類元素等の組成や濃度は、どのような使用済燃料を再処理するのか、また、4 群群分離プロセス内の上工程の設定内容によって変わってくる。従って、DTPA 溶液による逆抽出工程に供給される有機相中の希土類元素等の濃度が適切な範囲に入るように、制御する必要がある。また、Fe の存在も逆抽出操作の際の第 3 相生成には大きく影響するので、Fe が共存しない条件で DTPA 溶液による逆抽出操作をおこなうことが望ましいことが分かった。

参考文献

1. M.Kubota, S.Dojiri, I.Yamaguchi, Y.Morita, I.Yamagishi, T.Kobayashi and S.Tani ; " Development of Partitioning Method for Management of High-Level Liquid Waste " , High Level Radioactive Waste and Spent Fuel Management, (Proc. 1989 Joint Int. Waste Manage. Conf.) , Vol.2, pp.537-542 (1989).
2. S.Tachimori and H.Nakamura ; " Extraction of Some Elements by Mixture of DIDPA-TBP and Its Application to Actinoid Partitioning Process " , J. Nucl. Sci. Technol., 19(4) , pp.326-333 (1982).
3. 久保田益充, 山口五十夫, 岡田賢造, 森田泰治, 中村治人 ; " 群分離法の開発 : 動燃再処理廃液による群分離試験その1 " , JAERI-M 83-011 (1983).
4. 山口五十夫, 久保田益充, 岡田賢造, 森田泰治, 中村治人 ; " 群分離法の開発 : 動燃再処理廃液による群分離試験その2 " , JAERI-M 84-070 (1984).
5. M.Kubota, H.Nakamura, S.Tachimori, T.Abe, and H.Amano ; " Removal of Transplutonium Elements from High-Level Waste " , IAEA-SM-246/24.
6. B.Weaver and F.A.Kappelmann ; " Preferential Extraction of Lanthanides Over Trivalent Actinides by Monoacidic Organophosphates from Carboxylic Acids and from Mixtures of Carboxylic and Aminopolyacetic Acids. " , J. Inorg. Nucl. Chem., Vol.30, pp.263-272 (1968).
7. G.Persson, I.Svantesson, S.Wingefors and J.O.Liljenzin ; " Hot Test of a TALSPEAK Procedure for Separation of Actinides and Lanthanides Using Recirculating DTPA-Lactic acid Solution " , Solvent Extraction and Ion Exchange , 2(1) , pp.89-113 (1984).
8. S.Tachimori, A.Sato and H.Nakamura ; " Separation of Transplutonium and Rare-Earth Elements by Extraction with Di-isodecyl Phosphoric Acid from DTPA Solution " , J. Nucl. Sci. Technol. , 16(6), pp.434-440 (1979).
9. I.Svantesson, I.Hangström, G.Persson and J.O.Liljenzin ; " Separation of Americium and Neodymium by Selective Stripping and Subsequent Extraction with HDEHP Using DTPA-Lactic Acid Solution in a Closed Loop " , Radiochem. Radioanal. Letters, 37(4-5) pp.215-222 (1979).
10. Z.Kolalik, G.Koch and W.Kuhn ; " Acidic Organophosphorus Extractants-XVIII The Rate of Lanthanide(III) Extraction by Di(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid from Complexing Media " , J. Inorg. Nucl. Chem. , Vol.36, pp.905-909 (1974).
11. 山口五十夫, 岡田賢造, 久保田益充, 中村治人 ; " 群分離法の開発 : 高レベル廃液に含まれる金属イオンのDIDPAによる抽出挙動 " , JAERI-M 85-161 (1985).
12. 森田泰治, 久保田益充 ; " 群分離法の開発 : ジイソデシルリン酸抽出における鉄の挙動 " , JAERI-M 89-139 (1989).
13. 谷俊二, 森田泰治, 久保田益充 ; " 群分離法の開発 : DIDPAによる超ウラン元素抽出分離プロセスにおける他元素の挙動(連続操作実験における検討) " , JAERI-M 90-168 (1990).

Table 1 15 成分模擬高レベル廃液の組成

成分	濃度 (mol/dm ³)
HNO ₃	2.0
Na	0.076
Rb	0.0074
Cs	0.0371
Sr	0.0165
Ba	0.0207
Nd	0.127
Ru	0.034
Rh	0.0080
Pd	0.018
Zr	0.069
Mo	0.069
Te	0.0068
Fe	0.038
Cr	0.0091
Ni	0.0060

Table 2 pH3.6 での Am と希土類元素との分離係数

錯形成剤	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
DTPA	8500	850	160	53	18	12	15	21
TTHA	—	55	40	24	22	34	52	100

Table 3 逆抽出操作時の第3相生成の限界濃度

 $(\times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3)$

Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
3.5	200	64	41	28	6.2	4.0	3.6

注: 逆抽出後 pH3.7 前後

Table 4 模擬高レベル廃液中の希土類元素組成

 $(\times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3)$

Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
8.4	14.7	33.0	13.7	44.9	8.6	1.9	1.0

注: Nd は Pm との合計量を示す。

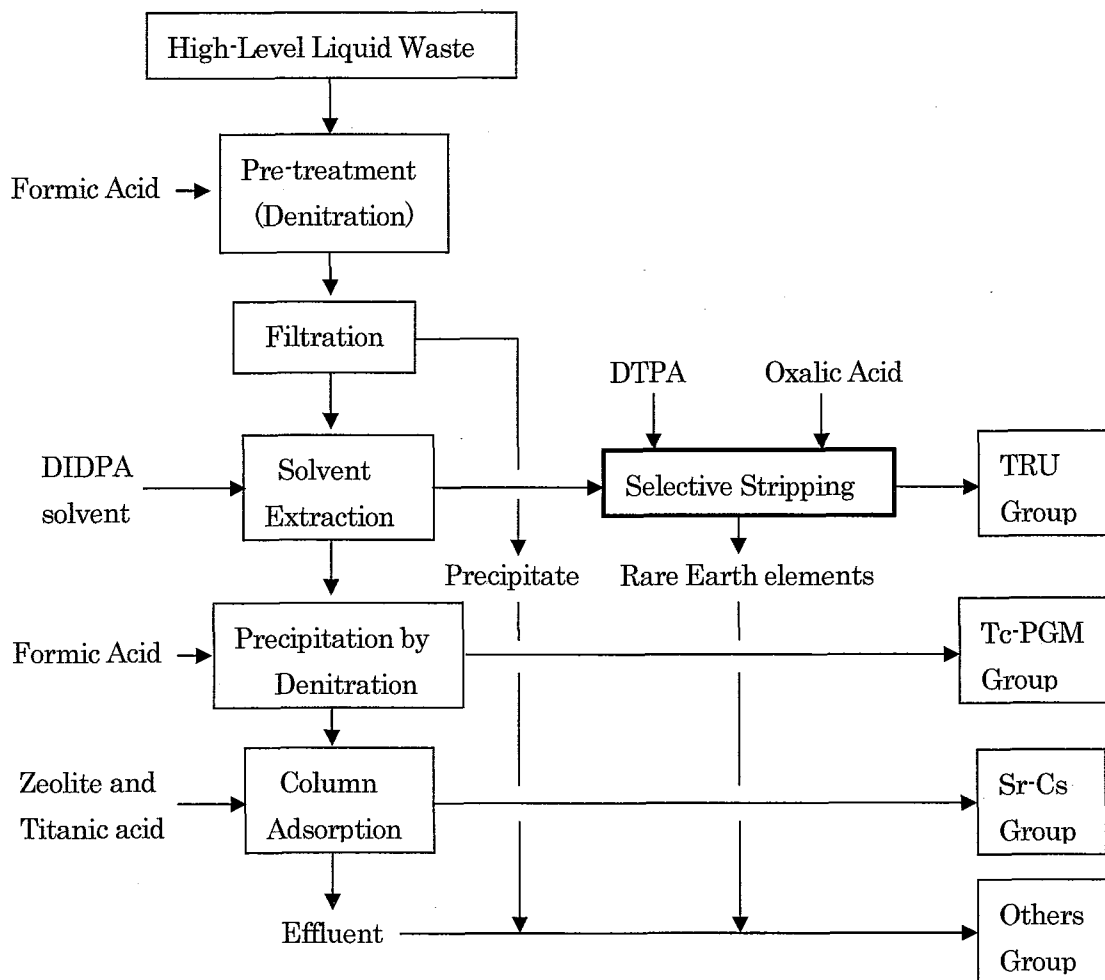


Fig.1 Flow sheet of 4-Group partitioning process.

※ A part of selective stripping step is dealt with in this research.

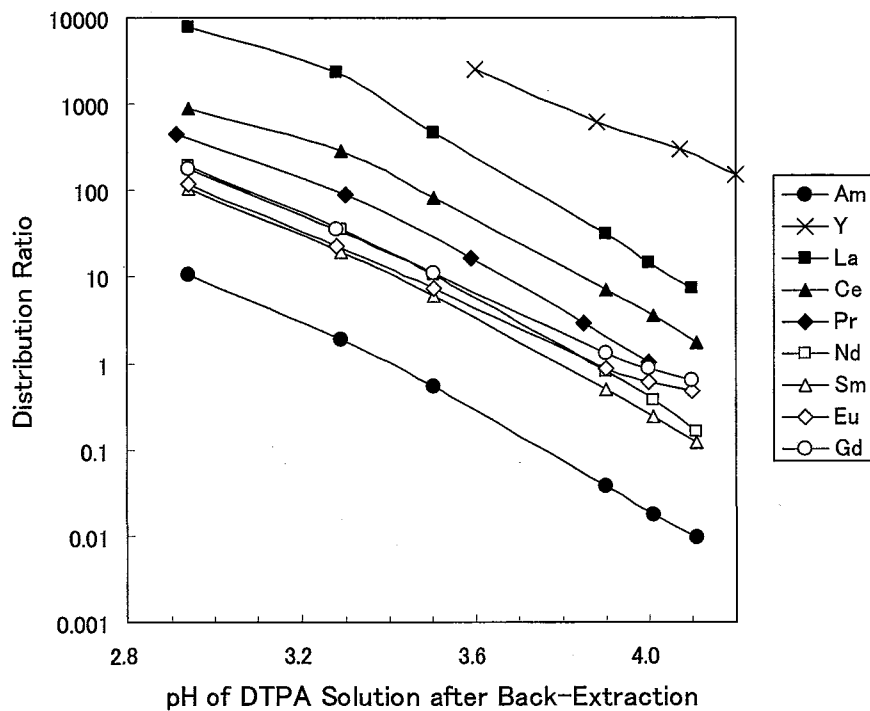


Fig.2 Distribution ratio of Am and REs at back-extraction with DTPA solution.
(REs : Rare Earth elements)

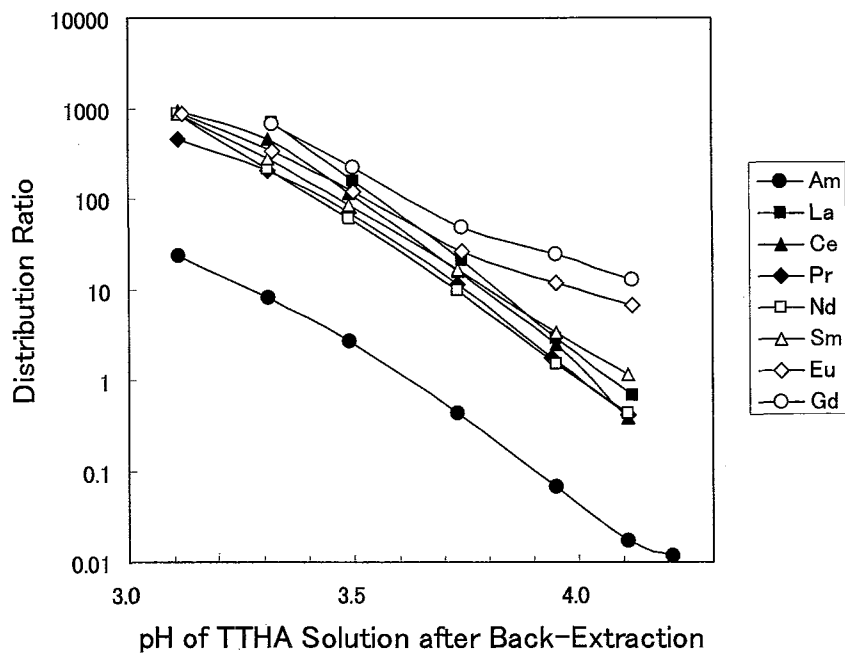


Fig.3 Distribution ratio of Am and REs at back-extraction with TTHA solution.

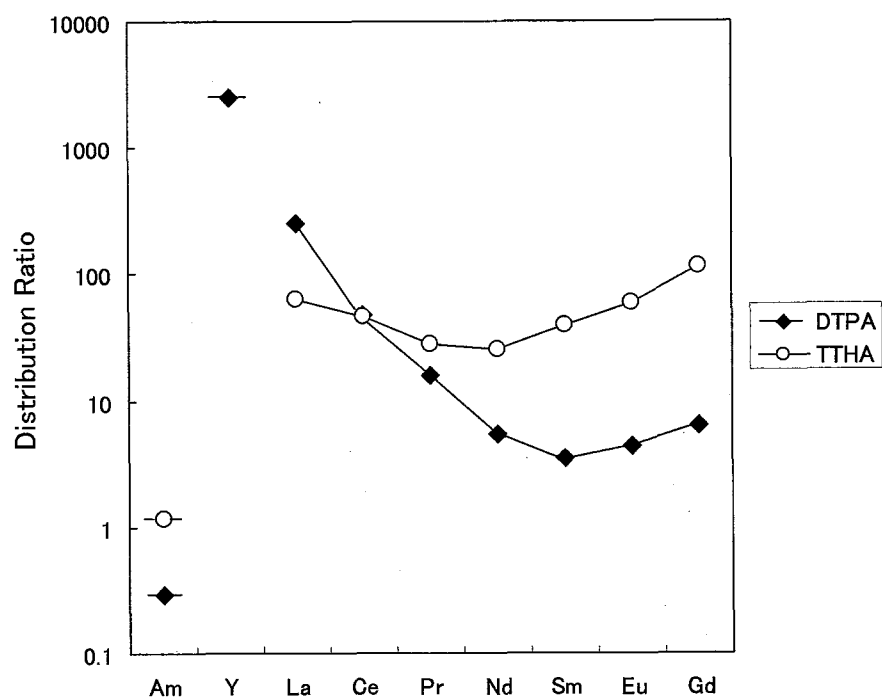


Fig.4 Distribution ratio of Am and REs at back-extraction with DTPA or TTHA solution of pH3.6.

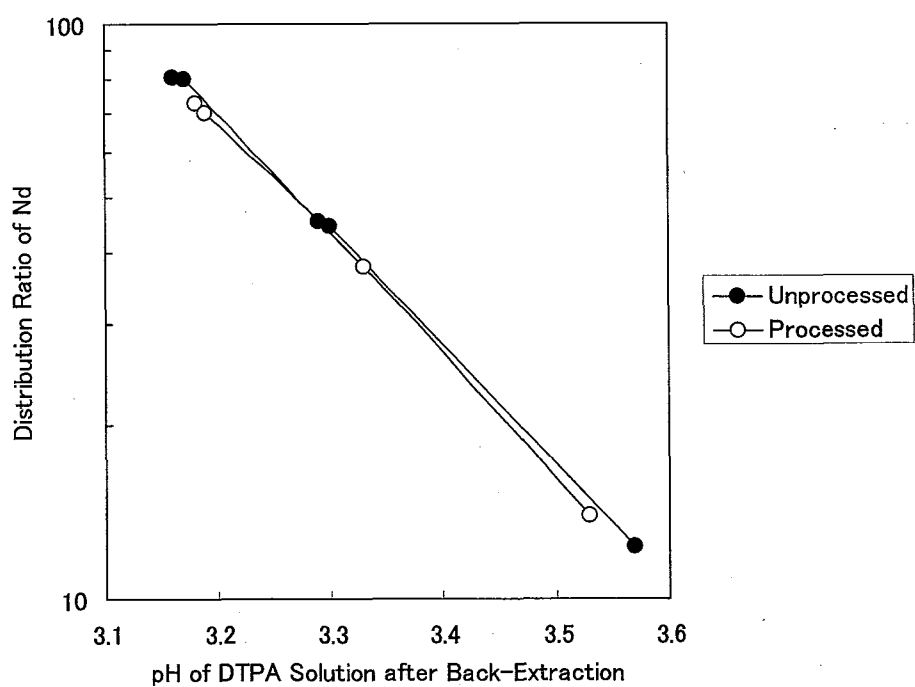


Fig.5 Influence of preprocessing of lactic acid on Nd distribution ratio.

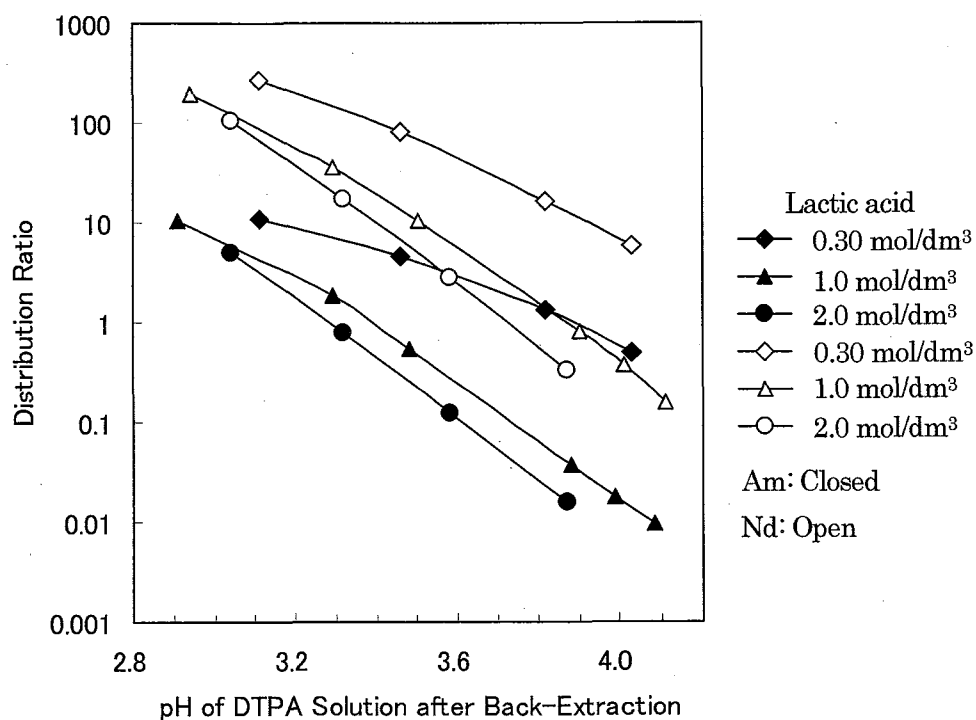


Fig.6 Influence of concentration of lactic acid on distribution ratio.

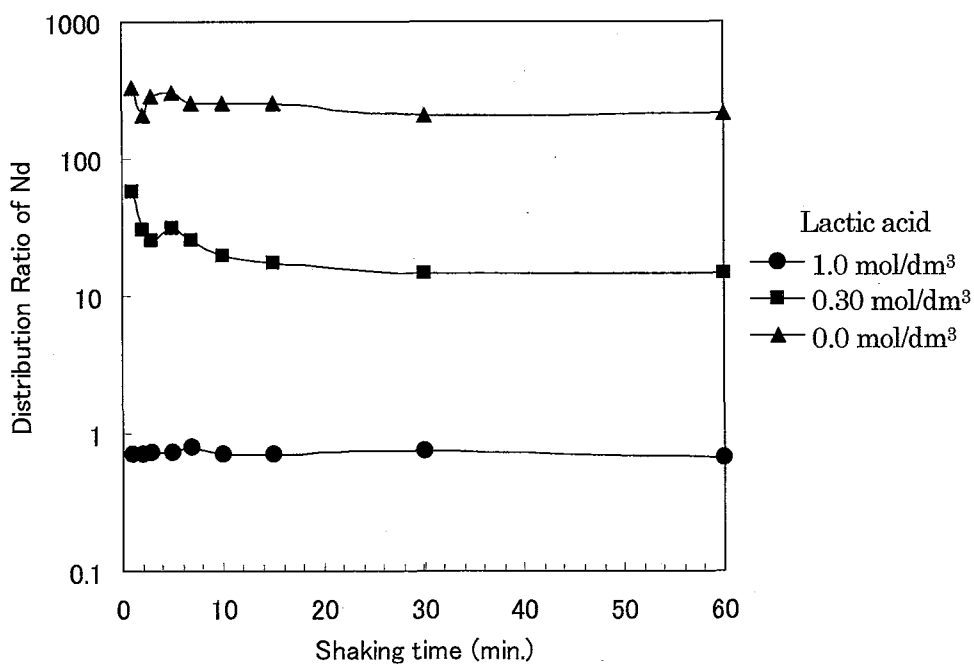


Fig.7 Influence of concentration of lactic acid on equilibration time.

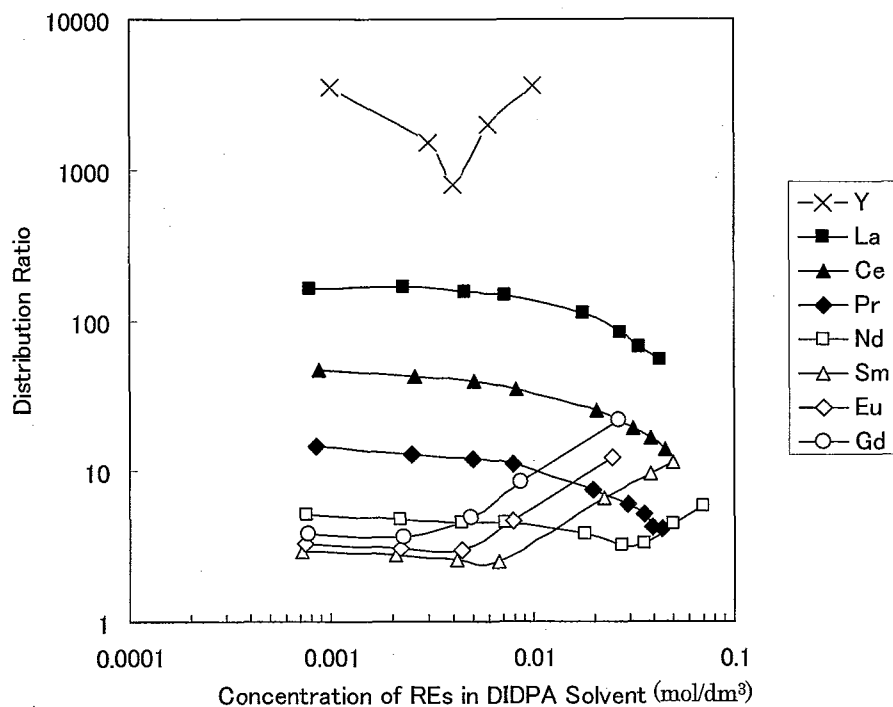


Fig.8 Influence of RE concentration in organic phase on distribution ratio.

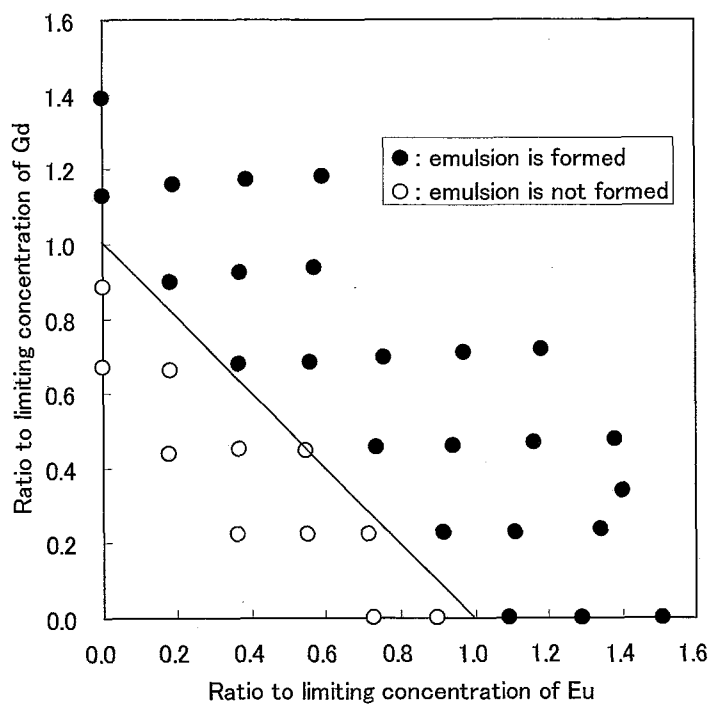
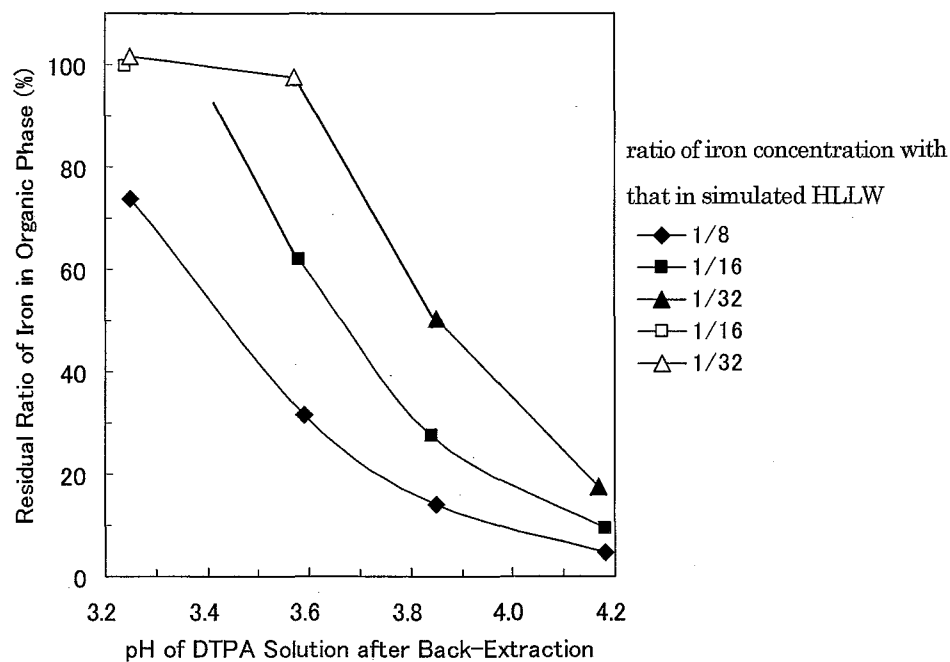


Fig.9 Relation between emulsion formation and limiting concentration.



Closed : emulsion is formed Open : emulsion is not formed

Fig.10 Influence of concentration of iron on emulsion formation

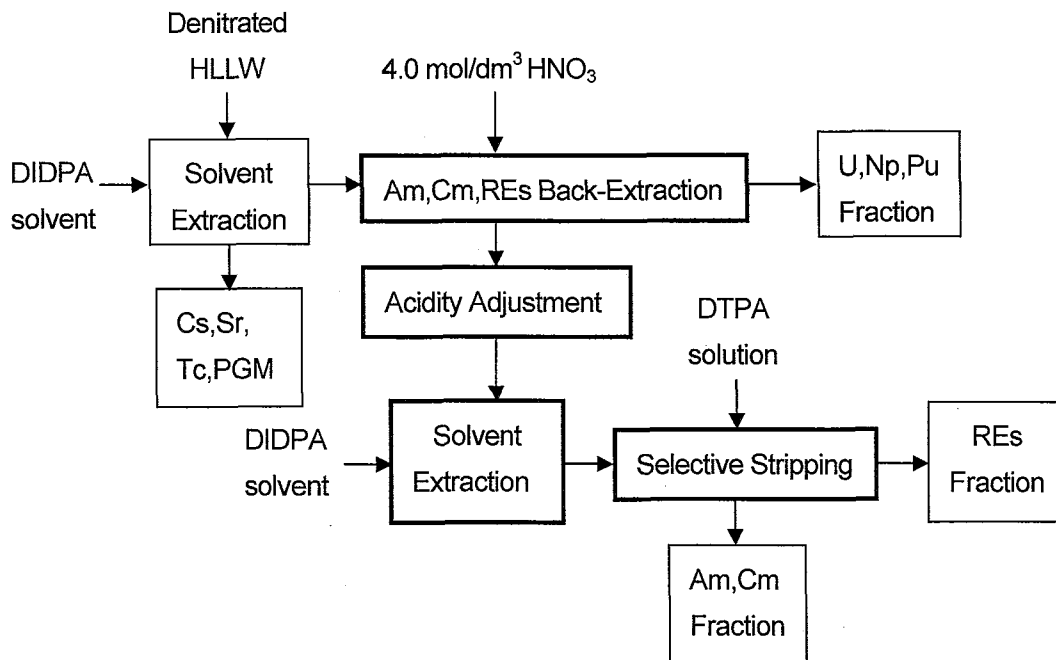


Fig.11 Flow sheet of selective stripping step by DTPA solution.

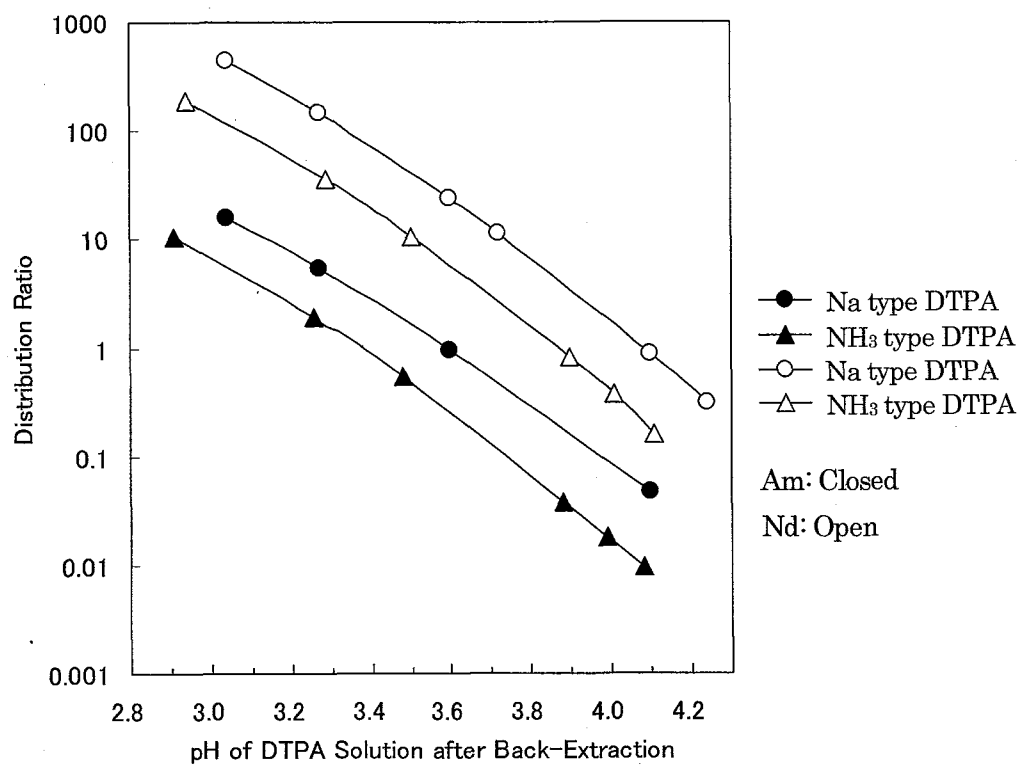


Fig.12 Influence of alkali ion on distribution ratio of Am and Nd.