JAEA-Research 2021-003 DOI:10.11484/jaea-research-2021-003



MA 回収プロセスにおける物質移動係数評価試験

-単一液滴法を用いた評価-

Evaluation of the Mass Transfer Coefficients for the Minor Actinide Separation -Evaluation by the Single Drop Method-

| 坂本 淳志 | 木部 智 | 川野邊 一則 | 藤咲 和彦 |
|--------|-------|--------|-------|
| 佐野 雄一 | 竹内 正行 | 鈴木 英哉 | 津幡 靖宏 |
| 伴 康俊 赵 | 公村 達郎 | | |

Atsushi SAKAMOTO, Satoshi KIBE, Kazunori KAWANOBE, Kazuhiko FUJISAKU Yuichi SANO, Masayuki TAKEUCHI, Hideya SUZUKI, Yasuhiro TSUBATA Yasutoshi BAN and Tatsuro MATSUMURA

> 高速炉・新型炉研究開発部門 燃料サイクル設計部

Fuel Cycle Design Department Sector of Fast Reactor and Advanced Reactor Research and Development

June 2021

日本原子力研究開発機構

Japan Atomic Energy Agency

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。 本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。 本レポートの成果(データを含む)に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の 条件で利用してください。(<u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja</u>) なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト(<u>https://www.jaea.go.jp</u>) より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課 〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地 4 電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency. This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en).

Even if the results of this report (include data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.

For inquiries regarding this report, please contact Intellectual Resources Section,

Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department,

Japan Atomic Energy Agency.

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

Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2021

MA回収プロセスにおける物質移動係数評価試験 ー単一液滴法を用いた評価ー

日本原子力研究開発機構 高速炉・新型炉研究開発部門 燃料サイクル設計部

坂本 淳志、木部 智*1、川野邊 一則*2、藤咲 和彦*2、佐野 雄一、竹内 正行 鈴木 英哉*3、津幡 靖宏⁺¹、伴 康俊⁺¹、松村 達郎⁺¹

(2021年3月31日受理)

日本原子力研究開発機構(JAEA)では、使用済核燃料溶解液中からマイナーアクチノイド(以下、「MA」という)を回収するプロセスの一つとして、SELECT プロセスの適用が検討されている。SELECT プロセスでは従来から用いられてきたリン(P)系の抽出剤ではなく、炭素(C)、水素(H)、酸素(O)、 窒素(N)といった非リン系のみで構成される新たな抽出剤を開発し、その適用検討を進めているとこ ろである。その中で MA・ランタノイド(以下、「Ln」という)を一括回収するための抽出剤として *N*, *N*, *N*', *N*'-tetradodecyldiglycolamide(テトラドデシルジグリコールアミド(以下、「TDdDGA」という))、 MA/Lnを相互分離するための抽出剤として *N*,*N*,*N*',*N*'',*N*''-hexaoctylnitrilotriacetamide(ヘキサオクチル NTA アミド(以下、「HONTA」という))、Am/Cm を相互分離するための抽出剤として Alkyl diamide amine (アルキルジアミドアミン(ADAAM))を用いたフローシートの構築を進めている。

本試験では、SELECT プロセスにおいてラフィネート中から MA 及び Ln を回収するための TDdDGA 及び HONTA を対象に、フローシートを構築する上で必要となる物質移動係数の取得を単一液滴法により進めた。

単一液滴法により物質移動係数を評価するに当たっては、あらかじめ装置の形状変更等の改良を重ね た上で試験的な評価を実施し、既報値と同様な物質移動係数値が得られることを確認した。また、取得 した TDdDGA の物質移動係数を用いることで、これまでに mixer-settlers (ミキサセトラ (MS))や centrifugal contactors (遠心抽出器 (CC))を用いて実施してきた連続多段試験結果の妥当性についても評 価することが出来た。

さらに、HONTA に関しても評価を行い、10⁶ m/s 以下の低い物質移動係数を有することが明らかとなった。

核燃料サイクル工学研究所:〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地33

- +1 原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター 分離変換技術開発ディ ビジョン
- *1 日本試験検査株式会社
- *2 株式会社アセンド
- *3 一般財団法人放射線利用振興協会

i

JAEA-Research 2021-003

Evaluation of the Mass Transfer Coefficients for the Minor Actinide Separation -Evaluation by the Single Drop Method-

Atsushi SAKAMOTO, Satoshi KIBE^{*1}, Kazunori KAWANOBE^{*2}, Kazuhiko FUJISAKU^{*2}, Yuichi SANO, Masayuki TAKEUCHI, Hideya SUZUKI^{*3}, Yasuhiro TSUBATA⁺¹, Yasutoshi BAN⁺¹ and Tatsuro MATSUMURA⁺¹

> Fuel Cycle Design Department Sector of Fast Reactor and Advanced Reactor Research and Development Japan Atomic Energy Agency Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

> > (Received March 31, 2021)

Japan Atomic Energy Agency has been developing a solvent extraction process called SELECT to recover minor actinides (MA) from spent nuclear fuel. In the SELECT process, TDdDGA, HONTA, and ADAAM are used as the extractants for MA + Ln corecovery, MA/Ln separation and Am/Cm separation, respectively. These extractants do not contain phosphorus (P), and consist of carbon (C), hydrogen (H), oxygen (O), and nitrogen (N).

In this study, in order to give beneficial information for designing flowsheet, the mass transfer coefficients of Ln between HNO_3 solution and TDdDGA or HONTA / n-dodecane solvent were evaluated by the single drop technique.

Prior to the evaluation of mass transfer coefficient, we had optimized the structure of the single drop apparatus to improve accuracy of the measurement. Based on the mass transfer coefficients obtained in HNO₃ / TDdDGA - n-dodecane system, Ln behaviors in the counter-current extraction and back-extraction using mixer-settlers and centrifugal contactors were estimated by simple calculation, and they had a good agreement with our previous experimental results.

We also confirmed the mass transfer coefficients of Ln in HNO_3 / HONTA - n-dodecane system are under 10^{-6} m/s.

Keywords : Single Drop Method, Minor Actinide, MA Recovery, TDdDGA, Centrifugal Contactor, Mixer-settler, Extraction/Stripping Behavior

⁺¹ Partitioning and Transmutation Technology Division, Nuclear Science and Engineering Center, Nuclear Science Research Institute, Sector of Nuclear Science Research

^{*1} Nihon Siken Kensa Co., Ltd.

^{*2} Ascend Co., Ltd.

^{*3} Radiation Application Development Association

目次

| 1. | はじめに | . 1 |
|----|-----------------------------|-----|
| 2. | 目的 | . 1 |
| 3. | 物質移動係数の概要 | . 1 |
| 4. | 試験 | . 3 |
| | 4.1 バッチ抽出試験 | . 3 |
| | 4.1.1 溶液組成 | . 3 |
| | 4.1.2 試験方法 | . 3 |
| | 4.2 单一液滴試験 | .4 |
| | 4.2.1 装置 | .4 |
| | 4.2.2 溶液組成 | .4 |
| | 4.2.3 試験方法 | . 6 |
| | 4.3 分析方法 | . 7 |
| | 4.4 評価方法 | . 7 |
| 5. | 結果と考察 | . 7 |
| | 5.1 バッチ抽出試験 | . 7 |
| | 5.2 单一液滴試験結果 | . 8 |
| | 5.2.1 装置の妥当性確認試験 | . 8 |
| | 5.2.2 TDdDGA 溶媒系での物質移動係数の評価 | . 8 |
| | 5.2.3 HONTA 溶媒系での物質移動係数の評価 | . 9 |
| | 5.3 物質移動係数の妥当性の評価 | . 9 |
| 6. | まとめ | 10 |
| 参 | 考文献 | 11 |

Contents

| 1. Introduction | . 1 |
|--|-----|
| 2. Objects | . 1 |
| 3. Evaluation method of the Mass Transfer Coefficients | . 1 |
| 4. Experimental | . 3 |
| 4.1 Batchwise tests | . 3 |
| 4.1.1 Reagents | . 3 |
| 4.1.2 Procedure | . 3 |
| 4.2 Single drop method | .4 |
| 4.2.1 Appartus | .4 |
| 4.2.2 Regents | .4 |
| 4.2.3 Procedure | . 6 |
| 4.3 Analysis method | . 7 |
| 4.4 Evaluation method | . 7 |
| 5. Results & Discussion | . 7 |
| 5.1 Batchwise tests | . 7 |
| 5.2 Single drop method | . 8 |
| 5.2.1 Validation tests (TBP) | . 8 |
| 5.2.2 Mass transfer coefficients of TDdDGA | . 8 |
| 5.2.3 Mass transfer coefficients of HONTA | .9 |
| 5.3 Discussion | .9 |
| 6. Summary | 10 |
| References | 11 |

表リスト

| 表 | 1 | 物質移動係数の評価方法 | 13 |
|---|----|------------------------|----|
| 表 | 2 | 装置の妥当性確認試験条件 | 13 |
| 表 | 3 | 単一液滴法による既報の物質移動係数 | 14 |
| 表 | 4 | バッチ抽出試験の溶液組成 | 14 |
| 表 | 5 | 使用した試薬(バッチ抽出試験・単一液滴試験) | 15 |
| 表 | 6 | 単一液滴試験で使用した溶液組成 | 16 |
| 表 | 7 | 単一液滴試験に採用したノズル | 17 |
| 表 | 8 | バッチ抽出試験後の水相及び有機相中の金属濃度 | 18 |
| 表 | 9 | 物質移動係数の比較(ノズルの形状) | 19 |
| 表 | 10 | 妥当性評価の計算条件 | 19 |

図リスト

| 义 | 1 | 液滴上昇の接触過程 | 20 |
|---|----|--|----|
| 义 | 2 | 単一液滴試験装置の概略 | 21 |
| 义 | 3 | ノズルの概略(SUS304 製) | 22 |
| 义 | 4 | O/A 比に対する有機相中の金属元素濃度の変化 | 23 |
| 义 | 5 | バッチ抽出試験後(TDdDGA 溶媒系)の第三相 | 24 |
| 义 | 6 | TBP - ドデカン系での Ce(IV)抽出時の物質移動係数の評価 | 24 |
| 义 | 7 | TDdDGA 溶媒系での Nd の物質移動係数の評価 | 25 |
| 义 | 8 | TDdDGA 溶媒+2-EH 添加系での Nd の物質移動係数の評価 | 25 |
| 义 | 9 | TDdDGA 溶媒+2-EH 添加系での Zr 逆抽出時の物質移動係数の評価 | 25 |
| 义 | 10 | TDdDGA 溶媒系での Nd 逆抽出時における物質移動係数の評価結果 (ノズル:山形タイプ | °) |
| | | | 26 |
| 义 | 11 | TDdDGA 溶媒+2-EH 添加系での Nd 逆抽出時における物質移動係数の評価(ノズル:山 | ⊪形 |
| | | タイプ) | 26 |
| 义 | 12 | HONTA 溶媒系での Nd の物質移動係数の評価 | 26 |
| 义 | 13 | 妥当性評価(抽出段) | 27 |
| 义 | 14 | 妥当性評価(逆抽出段) | 27 |
| 义 | 15 | 妥当性評価の計算イメージ(抽出) | 27 |
| 义 | 16 | TDdDGA 溶媒系における CC 及び MS の多段試験 Nd プロファイルと物質移動係数を | |
| | | 考慮した多段計算プロファイルの比較 | 28 |
| 义 | 17 | TDdDGA 溶媒+2-EH 添加系における CC 及び MS の多段試験 Nd プロファイルと物質 | |
| | | 移動係数を考慮した多段計算プロファイルの比較 | 29 |
| 义 | 18 | HONTA 溶媒系におけるバッチ試験の抽出率プロファイルと物質移動係数を考慮した | |
| | | 計算プロファイルの比較 | 30 |

This is a blank page.

1. はじめに

現在、日本原子力研究開発機構(以下、「JAEA」という)原子力科学研究所 原子力基礎工学研 究センター 分離変換技術開発ディビジョン 群分離技術開発グループ(以下、「群分離グループ」 という)では、PUREX 法¹⁾等と合わせて、使用済核燃料溶解液中から半減期が長く、かつ放射性 毒性の高いアメリシウム(Am)やキュリウム(Cm)等のマイナーアクチノイド(以下、「MA」 という)の分離・回収に適用可能な SELECT プロセス開発を進めている²⁾。このプロセスでは MA の分離・回収を行うための抽出剤として *N*, *N*, *N'*. *N'*-tetradodecyldiglycolamide(テトラドデシルジ グリコールアミド(以下、「TDdDGA」という))、*N*,*N*,*N'*,*N''*,*N''*,*N'''*-hexaoctylnitrilotriacetamide(キサオクチル NTA アミド(以下、「HONTA」という))、Alkyl diamide amine(アルキルジアミド アミン(以下、「ADAAM」という))の適用が検討されている。

TDdDGA による MA・ランタノイド(以下、「Ln」という)一括回収フローシートの開発に関 しては、平成27 年度までに、JAEA の群分離グループでは小型 mixer-settlers(ミキサセトラ(以 下、「MS」という))を、高速炉・新型炉研究開発部門燃料サイクル設計部 再処理技術開発・設 計グループ(当時:高速炉研究開発部門次世代高速炉サイクル研究開発センター燃料サイクル 技術開発部)では小型 centrifugal contactors(遠心抽出器(以下、「CC」という))をそれぞれ用 いたフローシート評価試験^{3,4)}を実施し、各元素の抽出/逆抽出挙動を評価した。その結果、一部 の元素(Ln及びZr)について、抽出器の混合時間(水相/有機相の接触時間)の差に起因すると 考えられる逆抽出挙動の違いが確認された。この挙動の違いについては、速度論的要因が関与し ていると考えられることから、本試験では、新抽出剤による抽出特性を把握するための重要な基 礎データとして、TDdDGA系の各元素の物質移動係数の取得を進めた。

また、SELECT プロセスにおいては TDdDGA により MA・Ln を一括回収後、MA と Ln の分離 を HONTA により想定していることから、本研究では HONTA も対象に物質移動係数の評価を進めた。

2. 目的

本試験では単一液滴試験を通じて、硝酸/TDdDGA 溶媒系(以下、「TDdDGA 溶媒系」という) 及び硝酸/HONTA 溶媒系(以下、「HONTA 溶媒系」という)をそれぞれ対象として各元素の物 質移動係数を測定することを目的とした。

3. 物質移動係数の概要

物質の移動速度⁵は、物質の濃度差(推進力)と異相間の接触面積に比例すると考えられており、 その比例係数が物質移動係数とされる。これまでに報告されている物質移動係数の評価方法^{6)~20)} を表1に示す。本試験では、この中から最も装置構造がシンプルで評価・報告実績の多い単一液 滴法を採用した。

単一液滴法では、媒質:連続相(本試験では水相)中を液滴:分散相(本試験では有機相)が 移動し、その間に対象元素が二相間を移動する時(図1)の速度(物質移動速度)が以下により 求められる。 (1) 抽出

二重境膜説及び Fick の第2法則が成立する場合、水相 (連続相) 中の元素濃度を C_a [mol/m³]、 有機相(分散相) 中の元素濃度を C_o [mol/m³]とし、物質移動係数を k [m/s]とすると、水相中の 元素が有機相へ抽出される物質移動速度¹⁰は、次式で表すことができる。

$$\frac{dC_o}{dt} = kA(C_a m - C_o) \tag{1}$$

ここで、t:接触時間 [s]、m:分配比、A:液滴球の比表面積 (表面積 [m²]/体積 [m³]) = $\frac{6}{dp}$ 、 dp:液滴径 [m] (液滴径が ϕ 3.5 mm 以下 ¹⁰) である。

*C*_aが一定と仮定する場合、(1)式を以下のように変形することにより、抽出操作における物質移動係数kを与える式として(7)式を得る。

$$\frac{dC_o}{dt} + kAC_o = kAmC_a \tag{2}$$

$$e^{kAt}\frac{dC_o}{dt} + \left(\frac{d}{dt}e^{kAt}\right)C_o = e^{kAt}kAmC_a$$
(3)

$$\frac{dC_{\rm o}}{dt}(e^{kAt}C_{\rm o}) = e^{kAt}kAmC_{\rm a} \tag{4}$$

$$e^{kAt}C_{0} = \int_{0}^{t} e^{kAt} kAmC_{a}dt \tag{5}$$

$$kAt = \ln\left(\frac{mC_{\rm a}}{mC_{\rm a}-C_{\rm o}}\right) \tag{6}$$

$$k = \frac{1}{At} \ln \left(\frac{mC_{a}}{mC_{a} - C_{o}} \right) \tag{7}$$

(2) 逆抽出

有機相(分散相)中の元素が連続相である水相へ逆抽出される物質移動速度¹⁰は、二重境膜 説及びFickの第2法則が成立する場合、次式で表すことができる。

$$\frac{dC_{\rm o}}{dt} = -kA \ (C_{\rm o} - C_{\rm a}m) \tag{8}$$

水相中の元素濃度を0と仮定する場合、(8)式は次式となる。

$$\frac{dC_{\rm o}}{dt} = -kAC_{\rm o} \tag{9}$$

ノズルから液滴が発生した直後の有機相中元素濃度を C_{oi} [mol/m³]、液滴が界面に達した時点における有機相中元素濃度を C_{of} [mol/m³]とし、(9) 式を $C_{oi} \sim C_{of}$ の間につき積分すると次式が得られる。

$$\int_{C_{\rm oi}}^{C_{\rm of}} \frac{dc_{\rm o}}{dt} = -kA \int_0^t dt \tag{10}$$

$$\ln C_{\rm of} - \ln C_{\rm oi} = -kAt \tag{11}$$

$$e^{\ln\left(\frac{C_{\rm of}}{C_{\rm oi}}\right) = e^{-kAt}} \tag{12}$$

逆抽出操作における物質移動係数 k は次式となる。

$$k = -\frac{1}{At} \ln \left(\frac{c_{\text{of}}}{c_{\text{oi}}}\right) \tag{13}$$

試験では、液滴の上昇距離を変えることで各相の接触時間を調整し、その際の分散相中の元 素濃度の変化から(7)式、及び(13)式を用いて抽出時、逆抽出時の物質移動係数をそれぞれ 算出した。

4. 試験

前章で示した物質移動係数の算出には平衡時の金属濃度が必要であることから、単一液滴試験の前にはバッチ抽出法により平衡時の金属濃度を求めた(4.1)。単一液滴装置(図 2)による物質移動係数評価試験(4.2)では、適切な液滴(液滴径 ϕ 3.5 mm 以下¹⁰)を発生させることが可能なノズルをあらかじめ選定した上で、装置の妥当性を確認するためリン酸トリブチル(以下、「TBP」という)系での評価を進めた。本試験では、Ce(IV)抽出時を対象とした既報の単一液滴法による物質移動係数取得条件と同条件とした(表 2)。なお、単一液滴法により測定された既報の物質移動係数は表 3 の通りであり、硝酸/30%TBP 溶媒系(以下、「TBP 溶媒系」という)における抽出時の物質移動係数としてはU(VI)U(VI)で1.2×10⁴ m/s(硝酸濃度 3 mol/L(以下、「M」という))、U(IV)で1.32×10⁴ m/s、Ce(IV)で2.48×10⁴ m/s(ともに硝酸濃度 2 M)等の値が報告されている⁷⁾。本試験では、前節までに記載した装置及び手順の妥当性を確認するため、2 M TBP 溶媒系における Ce(IV)抽出時の物質移動係数をコールド試験により取得し、これらの値と比較・評価を行った。

装置の妥当性確認試験の結果、装置構造として妥当であると評価された単一液滴装置により TDdDGA 溶媒系及び HONTA 溶媒系での評価を進めた。なお、TDdDGA 溶媒系では第三相の生 成抑制効果を有する 2-エチル-1-ヘキサノール(以下、「2-EH」という)の添加の有無による物質 移動係数への影響についても確認した。2-EH は、抽出器試験³において確認された第三相の発生 を抑制するために添加されるものである⁴。

4.1 バッチ抽出試験

物質移動係数を算出に必要な平衡濃度を求めるため、以下の手法により水相に対する有機相の 容量比(以下、「O/A 比」という)と分配平衡濃度との関係から、有機相に抽出される各元素の最 大濃度を評価した。

4.1.1 溶液組成

バッチ抽出試験に用いた溶液組成を表 4 に示す。また、使用した試薬は表 5 に示す。

4.1.2 試験方法

(1) 水相及び有機相の混合時間

300秒

- (2) 混合方法マグネットスターラー(回転数1000 min⁻¹)
- (3) *O/A* 比
 - 0.3, 0.4, 0.5, 1

- (4) 温度
 - 25 °C
- (5) 手順
 - ① 恒温 (25 ℃) にした有機相、水相を分取した。
 - ② マグネットスターラーで300 秒 混合した。
 - ③ 混合後、遠心機(株式会社コクサン製小型卓上遠心機 H-19 α(以下、同製品を使用)) にて、4000 min⁻¹で1分間、遠心分離を行い、水相と有機相を分離した。また、分離した有 機相の液温を測定した。
 - ④ 有機相をピペットで採取した。水相は 0.45 µm シリンジフィルタで油水分離し回収した。

4.2 単一液滴試験

4.2.1 装置

単一液滴装置に関する文献^{6~12)}をもとに単一液滴試験装置を製作した(図 2)。本試験で用いた装置は二重ガラス管の構造となっており、外管径: φ50 mm、内管径: φ30 mm、全長:約560 mm である。ガラス管の内管内に水相を入れ、下部ノズルから有機相をシリンジポンプ(株式会社ワイエムシィ製 YSP-201(以下、同製品を使用))により供給し、液滴を発生・上昇させる仕組みとなっている。二重ガラス管内のノズルの設置位置を変更することにより、液滴上昇距離、すなわち液滴の接触時間を変化させることで、その際の金属元素濃度の変化から物質移動係数を求めた。なお、ガラス管の外管内は恒温水を流すことで試験液温度を一定に保つことが出来る構造とした。

抽出操作については液滴上昇、逆抽出操作においては液滴下降によって評価が行われている ものが多いが^{6)~12)}、本試験では抽出剤の使用量を考慮し、逆抽出操作においても液滴上昇によ って評価する方法を採用した。なお、液滴上昇/下降の違いによる物質移動係数への影響につ いては、Anne Le'lias-Vanderperre⁹⁾らより評価が行われており、大きな影響は認められないこと が報告されている。

ノズル先端の形状は「90°タイプ」、「山形タイプ」、「斜め 20°タイプ」とし、ノズルの内径 は、文献を参考に「 ϕ 0.2 mm」、「 ϕ 0.5 mm」とした。作製したノズルの概略を図 3 に示す。

4.2.2 溶液組成

単一液滴試験で使用した溶液の組成は表 6 に示す通りである。具体的な溶液組成について以下に述べる。

4.2.2.1 装置の妥当性確認試験(TBP)

本試験では既報の文献のでの条件に合わせ、以下の通りとした。

① 水相

2 M 硝酸/0.1 M Ce(IV)

② 有機相

30%TBP/ノルマルドデカン(以下、「ドデカン」という)

4.2.2.2 単一液滴試験

- (1) TDdDGA 溶媒系
 - ① 水相

各抽出器による試験³⁾を基に、本試験では 3 M 硝酸に Ln 元素でかつ Am と類似挙動 を示す²¹⁾と考えられている Nd、並びに模擬 FP 元素として MS に比べて CC での逆抽出 効率が低い結果を示した^{3),4)} Zr を対象とすることを予定したが、Zr 溶液については、試 薬調製時に第三相が生成され必要濃度までの調整が困難であったことから、本試験にお いては Nd のみを対象とした。なお、各抽出器での試験^{3),4)}で使用した H₂O₂ 及び EDTA-OH は添加していない。

単一液滴試験における抽出操作時の水相中金属元素の初期濃度は、上記(1)式を展開 することで得られる次式より、抽出操作後の有機相中の金属元素濃度が ICP-AES による 分析下限値(10⁶M 以上)を上回るよう考慮して決定した。

抽出操作時の有機相中金属元素濃度

$$C_{\rm o} = m \cdot C_{\rm a} \cdot 1 - \exp\left(-\frac{6kt}{d}\right) \tag{14}$$

このとき、液滴径(*d*)を1mm、分配比(*m*)を過去に実施した抽出器試験のバッチ 試験 ^{3),4)}で得られた値とし接触時間に対する濃度変化を予測した。物質移動係数(*k*)に ついて、TBPによるU(VI)抽出時の値(1.0×10^4 m/s)¹⁰⁾を参考に、 1×10^4 、 1×10^5 、 1×10^6 m/s と変化させた結果、水相中の Nd 初期濃度を 10^3 M 以上であれば ICP-AES 分析 により接触時間毎の濃度差を評価できる濃度領域 10^5 M 以上(分析下限値 10^6 M 以上) での評価が可能であると考えられた。これを踏まえ、本試験では水相中の Nd 初期濃度 を 1 mM とした。

逆抽出試験では、これまでの抽出器による試験³⁾と同じ0.05 M 硝酸とした。

② 有機相

抽出試験では、抽出器による試験^{3),4)}と同じ0.1 M TDdDGA+ドデカンとした。なお、 試験前の酸-溶媒平衡は実施していない。

逆抽出試験では、上記(1)抽出試験と同様の水相を用いて、バッチ試験による抽出操作によりNdを装荷した溶媒(0.1 M TDdDGA+ドデカン)を有機相試料とした。逆抽出操作時における有機相中のNd濃度は、上記(8)式を展開して得られる次式より、逆抽出操作後の有機相中の金属元素濃度がICP-AESによる分析下限値(10⁶M 以上)を上回るよう考慮して決定した。

逆抽出時の有機相中元素濃度

$$C_{\rm of} = C_{\rm oi} \cdot \exp\left(-\frac{6kt}{d}\right) \tag{15}$$

上記(1)抽出試験と同様に検討を行ったところ、有機相中のNd初期濃度を10⁻³Mとすることで、逆抽出操作後のICP-AES分析による評価が可能な濃度領域10⁻⁵M以上(分析下限値10⁻⁶M以上)となると考えられた。これらを踏まえ、逆抽出時における有機相中のNd初期濃度を1mMとした。有機相中へNdを装荷するに当たっては、平成26年度の試験³⁾で得られた分配比を参考に実施した。

- (2) TDdDGA 溶媒+2-EH 添加系
 - ① 水相

これまでの試験⁴⁾での条件に合わせ、(14) 式を基に抽出操作後に ICP-AES での評価 が可能な濃度として、抽出試験では 2 M 硝酸に Ln である Nd (1 mM)、並びに FP 元素 として 100 mM の Zr をそれぞれ加えた溶液を使用した。

逆抽出試験ではこれまでの試験⁴⁾と同じ0.02 M 硝酸とした。

② 有機相

上記、0.1M TDdDGA 溶媒系を基本に、抽出試験では有機相に 2-EH を 20 vol%添加したものを用いた。

逆抽出試験では、(15) 式を基に逆抽出操作後に ICP-AES での評価が可能な濃度として、0.1 M TDdDGA+ドデカン+2-EH 中の濃度がそれぞれ Nd:1 mM、Zr:22 mM となるよう調製した装荷溶媒を試験に供した。

- (3) HONTA 溶媒系
 - ① 水相

抽出試験では、これまでに実施されている MS 抽出試験フィード液²²⁾と同じ 0.1 M 硝酸とした。HONTA については、MA と Ln を分離するための抽出剤ではあるが、本試験ではコールド試験による評価として MS 抽出試験結果²²⁾で 5 割程度抽出されている Nd を対象とした。なお、(14) 式を基に、抽出操作後に ICP-AES により分析可能な濃度として 10 mM とした。

逆抽出試験においても、これまでの MS 抽出試験逆抽出液²²⁾と同じ硝酸濃度の 4M とした。

② 有機相

これまでの試験¹⁰において 0.1 M HONTA+ドデカンの組成が使用されてきたが、この 濃度では単一液滴法で評価を進めるには粘度が高く物質移動係数の算出に必要となる液 滴径(ϕ 3.5 mm 以下)が得られなかったため、より薄い 0.05 M HONTA+ドデカン溶媒 系とした。

逆抽出試験では、(15) 式を基に逆抽出操作後に ICP-AES での評価が可能な濃度として、0.05 M HONTA+ドデカン中の Nd 濃度が 3.2 mM となるよう装荷溶媒を調製し試験に供した。

4.2.3 試験方法

- (1) 試験時間(液滴上昇距離)
 - 115、200、300、500 mm
- (2) 液滴供給方法

シリンジポンプにてノズルから有機相を0.25 (Ce(IV)のみ0.75) mL/minで供給。

- (3) 液量
- 水相:380 mL、有機相:7 mL
- (4) 温度

抽出器による試験^{3),4)}及び群分離グループでの試験に近い25 ℃となるよう試験前に恒温水 循環装置の水槽内で調整した。試験中は水相温度(カラム表面温度)、有機相温度(液滴上昇 後の温度)、送液前有機相温度(シリンジ表面の温度)、及び室温(単一液滴試験装置周辺温 度)はデータロガーで記録した。

- (5) 手順
 - ① バット内に試験装置(図 2)を組み立て、試験条件に従い液滴上昇距離にノズルを固定 した。
 - ② カラムに水相(試験溶液)を380 mL入れ、恒温水循環装置を運転し水相を恒温した。
 - ③ 20 mL 用シリンジに有機相を必要量入れた。
 - ④ シリンジポンプの流量を 0.25 (Ce(IV)のみ 0.75) mL/min にセットし、試験を開始した。
 - ⑤ 試験中の以下の項目を確認した。
 - 目視による液滴状況確認
 - 液滴数の測定
 - · 液滴写真撮影
 - 液滴上昇時間の測定
 - ⑥ 有機相が送液量(7mL)に達し、シリンジポンプの自動停止を確認の上、試験を終了した。
 - ⑦ カラム内の有機相を回収し、サンプル瓶に入れた。
 - ⑧ 試験条件に従い、ノズルの距離(液滴上昇距離)を変更し、①から⑦を繰り返した。

なお、Ce(IV)は光により還元され易いことから、装置の妥当性確認試験(TBP)では試験カラ ムや配管、シリンジ等は可能な限りアルミ箔で覆った。

単一液滴試験に採用したノズルのタイプと径は表7に示す通りである。

4.3 分析方法

TBP 系の試験では使用した Ce(IV)濃度を吸光度分析装置(株式会社島津製作所製 UV-2450)により測定した。評価は波長 400 nm において吸光度が 2 以下となるよう調整して実施した。なお、Ce(IV)は光により還元し、無色の Ce(III)となるため、作業中は光に当たらないよう管理した。

TDdDGA 溶媒系、TDdDGA 溶媒+2-EH 添加系、及び HONTA 溶媒系の試験では、金属濃度を 誘導結合プラズマ発光分光分析装置(エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 SPS3520UV(ICP-AES)) により測定した。有機相サンプルについては 0.05 M EDTA-OH+0.02 M 硝 酸で2回逆抽出してから、逆抽出液中の濃度を測定し有機相濃度に換算³⁾した。

4.4 評価方法

「3.物質移動係数の概要」項で述べた(7)式、及び(13)式より、4.3項で得られた分析値を 用いて物質移動係数を算出した。

なお、本試験の物質移動係数の算出に用いた液滴径は、流量と液滴発生個数から求められる理論的な値を使用した。

5. 結果と考察

5.1 バッチ抽出試験

単一液滴法による物質移動係数の算出のため、バッチ抽出試験により求めた平衡時の水相及び 有機相中金属濃度を表 8 に示す Zr 溶液については、試薬調製時に第三相が生成され必要濃度ま での調整が困難であったことから、本試験においては Nd のみを対象とした。

TBP 溶媒系においては、O/A 比=0.4(Ce(IV)濃度: 200 mM 程度)で最大となり本値を物質移動係数の評価に用いた(図 4 (1))。なお、O/A 比=0.3 では物質収支上のロスが大きく(表 8)、 有機相中の Ce(IV)濃度を正確に取得できていないと考えられる。

TDdDGA 溶媒系においては、バッチ試験後の O/A 比=0.3 の溶液に白色沈殿物(第三相)が生成される様子が確認されたことから(図 5)、これよりも少ない O/A 比条件での評価は困難であると判断し、O/A 比=0.3 での平衡濃度を物質移動係数の評価に使用した。白色沈殿物の析出は過去に実施した CC による試験で生じた物³⁾(主に Zr)と同様と考えられ、金属量に対して溶媒抽出に求められる抽出剤濃度が低いために発生したものと考えられる。TDdDGA 溶媒+2-EH 添加系においても O/A 比=0.3 での平衡濃度を物質移動係数の評価に使用した。

5.2 单一液滴試験結果

単一液滴試験では、いずれの試験においても水相温度及び有機相温度が設定値 25 ℃に対して ±3 %以内でコントロールした。また、水相の液量が約 380 mL に対して有機相の液滴量が 7 mL と少ないことから、抽出及び逆抽出試験ともに水相中の硝酸濃度にはほとんど変化がないことを 確認した。以下に本試験での結果を示す。

5.2.1 装置の妥当性確認試験

TBP 溶媒系での Ce(IV)抽出時における物質移動係数に関して、経時変化に対する濃度の変化 として示したものを図 6 に示す。この時、(7) 式を基にすると傾きが物質移動係数となり、TBP 溶媒系での Ce(IV)抽出時の物質移動係数としては、(1.0 ± 0.1) × 10^4 m/s が得られた。この値 は、既報値⁷: 2.48×10^4 m/s に対して半分程ではあるが、共に 10^4 オーダーであることから、 本試験で使用した装置と手順が妥当であると判断し、以下の試験を進めた。

5.2.2 TDdDGA 溶媒系での物質移動係数の評価

上記手法と同様に経時変化に対する濃度の変化から TDdDGA 溶媒系、及び TDdDGA 溶媒+ 2-EH 添加系での物質移動係数を求めた(図 7、図 8)。

TDdDGA 溶媒系の Nd 抽出の物質移動係数は、(6.0 ± 0.4) ×10⁻⁵ m/s (図 7 (1))、Nd 逆抽出 は 7.8×10⁻⁶ m/s (データのばらつきが大きいため参考値) となった (図 7 (2))。TDdDGA 溶媒 +2-EH 添加系の Nd 抽出の物質移動係数は、TDdDGA 溶媒系より一桁近く遅い (8.1 ± 2.8) × 10⁻⁶ m/s (図 8 (1)) である一方、Nd 逆抽出における物質移動係数は、(2.8 ± 0.3) ×10⁻⁵ m/s と 速くなり (図 8 (2))、値が異なることを確認した。

TDdDGA 溶媒+2-EH 添加系の Zr 逆抽出(図 9) については、データのばらつきが大きく物 質移動係数は評価できなかった。これは、本試験装置の構造上、液滴接触時間が最大5秒であ るため、特に物質移動が遅いと考えられる逆抽出の系(物質移動係数が 10⁶ m/s 以下の系)で は接触時間の変化に伴う濃度差が明確に得られないためと考えられ、これまでに実施した CC による試験で Zr 逆抽出が進まなかった⁴⁾ 傾向に一致する。

また、データのばらつきが大きかった TDdDGA 溶媒系での Nd 逆抽出時の評価をノズルの形 状を「山形タイプ」に変更して実施した場合においても(図 10)、接触時間の違いによる有意 な濃度差は確認できず、図 7 (2)と同様に物質移動が遅い系(物質移動係数が 10⁶ m/s 以下) での単一液滴法による評価はノズルタイプに関係なく困難であることを確認した。同様に、「山 形タイプ」を用いて TDdDGA 溶媒+2-EH 添加系における Nd 逆抽出時の物質移動係数を評価 (図 11) したところ、(1.1±0.1) ×10⁵ m/s となりノズルの違による若干の違いはあったもの の、「90° タイプ」(図 8 (2)) と同じオーダーでの物質移動係数となった(表 9)。

以上のことから、物質移動の遅い系を除いては、単一液滴法により TDdDGA 系での物質移動係数を求めることができ、適切な条件であればノズル形状に係わらず再現性があることを確認した。

5.2.3 HONTA 溶媒系での物質移動係数の評価

HONTA 溶媒系の物質移動係数を評価したところ、Nd 抽出条件(図 12 (1)) において 1.7× 10⁶ m/s の値が得られたが、データのばらつきが大きいため参考値とした。また、Nd 逆抽出条件(図 12 (2)) についても単一液滴法では物質移動係数の評価が出来ないほど小さい(10⁶ m/s 以下)ものと判断した。

以上のことから、HONTA 溶媒系では、上記 TBP 系や TDdDGA 系よりもさらに物質移動が 遅いと考えられ、今後、より長い接触時間においても評価が可能な平面接触攪拌槽等を用いた 評価を進める必要があると判断した。

5.3 物質移動係数の妥当性の評価

上記、単一液滴試験から算出した物質移動係数の妥当性を評価するため、既報の各抽出器による多段抽出・逆抽出試験結果^{3),4)}をもとに、TDdDGA 溶媒系、及び TDdDGA 溶媒+2-EH 添加系での物質移動を考慮した簡易的な抽出・逆抽出挙動評価計算を実施した。

計算に使用した条件は下記の通りである。

- ・ 抽出段は8段を想定(1段目より有機相、8段目より水相を供給)(図 13)
- ・ 逆抽出段は 16 段を想定(抽出器の 17 段目より有機相、32 段目より逆抽出液を供給)
 (図 14)
- ・ 評価対象の元素は、目的元素 (Nd) の1元素の移動のみを考慮

なお、過去に実施した試験^{3),4)}の CC 及び MS の運転条件等の分散相の液滴径、初期の目的元素 の水相中・有機相中濃度、物質移動係数、分配比、分離部・混合部体積、水相・有機相流量とし て表 10 に示す値を設定した(※運転中これらの値は一定とした)。

計算において考慮した物質移動のイメージは図 15 に示す通りであり、物質の移動計算(抽出) は以下の式により行った。

(1) N 段目の t_n 秒後の有機相濃度 $C_o[mol/m^3]$ =

$$\frac{6}{d} \cdot k \cdot \left(m \left(\frac{C_{\text{o,N,tn-1}} \cdot V_{\text{o.mix}} + C_{\text{a,N,tn-1}} \cdot V_{\text{a.mix}}}{m \cdot V_{\text{o.mix}} + V_{\text{a.mix}}} \right) - C_{\text{o,N,tn-1}} \right) \cdot (t_{\text{n}} - t_{\text{n-1}}) + \left(\frac{C_{\text{o,N-1,tn-1}} - C_{\text{o,N,tn-1}}}{V_{\text{o.mix}}} \right) \cdot F_{\text{o}} \cdot (t_{\text{n}} - t_{\text{n-1}}) + C_{\text{o,N,tn-1}}$$
(16)

(2) N 段目の
$$t_n$$
 秒後の水相濃度 $C_a[\text{mol/m}^3] =$

$$\frac{6}{d} \cdot k \left(\left(\frac{C_{0,N,\text{tn}-1} \cdot V_{0,\text{mix}} + C_{a,N,\text{tn}-1} \cdot V_{a,\text{mix}}}{m \cdot V_{0,\text{mix}} + V_{a,\text{mix}}} \right) - C_{a,N,\text{tn}-1} \right) \cdot (t_n - t_{n-1}) + \left(\frac{C_{a,N-1,\text{tn}-1} - C_{a,N,\text{tn}-1}}{V_{a,\text{mix}}} \right) \cdot F_a \cdot (t_n - t_{n-1}) + C_{a,N,\text{tn}-1}$$
(17)

| このとき、 | |
|---|----------------------------------|
| <i>N N</i> 1 <i>N</i> 2 <i>··· N ··· N</i> 16 | : 抽出器 [段数] |
| d | :液滴径 [m] |
| t_0 t_1 t_2 \cdots t_n | :0秒 1秒 2秒… t _n 時間 [s] |
| Co | : 有機相濃度 [mol/m³] |
| C_{a} | :水相濃度 [mol/m³] |
| k | :物質移動係数 [m/s] |
| т | : 分配比 |
| V _{o.mix} | :混合部有機相体積 [m³] |
| V _{a.mix} | :混合部水相体積 [m ³] |
| F_{o} | :有機相流量 [m³/s] |
| F_{a} | :水相流量 [m ³ /s] |

TDdDGA 溶媒系の抽出器による多段抽出・逆抽出試験において得られた Nd の濃度プロファイ ルと上記計算より算出した同プロファイルを比較したところ、抽出工程は概ね一致することが確 認された(図 16)。逆抽出工程については、ばらつきの大きかった参考値の物質移動係数で比較 したため濃度プロファイルは一致しなかった。逆抽出工程においては物質移動係数が 10⁶ m/s 以 下と非常に小さく、単一液滴法では正確な評価が出来なかったことから、今後、より長い接触時 間での評価が可能な装置を用いて物質移動係数を取得していくことで、SELECT プロセスフロー シートの具体化を進められるものと期待される。

同様に、TDdDGA 溶媒系+2-EH 添加系の各抽出器の多段抽出・逆抽出試験において得られた Nd の濃度プロファイルと、上記計算より算出した同プロファイルを比較したところ、抽出工程、 逆抽出工程ともにほぼ一致することが確認された(図 17)。このことから、TDdDGA 溶媒系+2-EH 添加系においては、単一液滴法により適切な物質移動係数が取得できたものと考えられた。

HONTA 溶媒系については、物質移動が遅く単一液滴法での物質移動係数の評価は困難であったことから、群分離グループで実施したバッチ試験²³⁾の結果をもとに、上記の多段抽出評価計算式を用いて反応時間に対する抽出率の変化を求めた。このとき、計算条件としてTDdDGA系(表10)を参考に抽出段は1段のみで液滴径を0.5 mmとし、物質移動係数はばらつきが大きく参考値ではあるものの5.2.3項で求めたHONTA 溶媒系 Nd 抽出条件:1.7×10⁶ m/s とした。結果、Ln元素(Eu 及びNd)において反応時間に対する抽出率の変化が同様な傾向にある(図 18)ことから、HONTA 溶媒系では 10⁶ m/s 以下の低い物質移動係数のであることに間違いないと考えられた。今後、より遅い物質移動係数での評価が可能な平面接触法等により正確な物質移動係数を求めることで、HONTA 溶媒系についても SELECT プロセスフローシートの構築に寄与していくことが可能と考えられる。

6. まとめ

本試験では、TBP 溶媒系、TDdDGA 溶媒系、TDdDGA 溶媒+2-EH 添加系、及び HONTA 溶媒 系における物質移動係数を単一液滴法により評価した。得られた結果は以下の通りである。

(1) TBP 溶媒系における Ce(IV)抽出時の物質移動係数評価及び既報の値との比較から、試験 装置及び手順の妥当性を確認した。

- (2) TDdDGA 溶媒系における Nd の物質移動係数は、抽出時で(6.0±0.4)×10⁻⁵ m/s であった。
- (3) TDdDGA 溶媒+2-EH 添加系における Nd の物質移動係数は、抽出時で(8.1±2.8)×10⁶ m/s、
 逆抽出時で、(1.1±0.1) ~ (2.8±0.3) ×10⁵ m/s であった。
- (4) HONTA 溶媒系では 10⁶ m/s 以下の低い物質移動係数を有することが明らかとなった。
- (5) 過去に実施した多段抽出・逆抽出試験における濃度プロファイルは、上記の物質移動係数 を用いた計算結果と概ね一致することを確認した。

以上より、本試験で得られた物質移動係数が、抽出/逆抽出挙動の評価に反映できることが確認された。

今後の課題として、単一液滴装置については、運転手法等の安定化を図ることで物質移動係数 のばらつきをより小さくし信頼性を向上させるとともに、律速過程の評価を進めていく必要があ る。また、SELECT プロセスフローシートの構築に向けては、物質移動係数が 10⁶ m/s 以下と予 想される抽出剤・各種条件での評価を進めるため、より長い接触時間の系での評価が可能な平面 接触攪拌槽等による評価を進めていく必要がある。

参考文献

- 1) 再処理プロセス・化学ハンドブック検討委員会,「再処理プロセス・化学ハンドブック 第3 版」, JAEA-Review 2015-002,(2015), 726p.
- 日本原子力研究開発機構、「放射性のゴミを分別する「SELECT プロセス」の開発に成功~ 高レベル放射性廃液の有害度低減・減容化を目指す分離変換技術の開発に進展~」,研究開 発成果関連(2019 年度)プレス発表、(2019), https://www.jaea.go.jp/02/press2019/p19042401/, (参照:2021 年 3 月 1 日).
- 3) 木部 智、藤咲 和彦、安倍 弘、坂本 淳志、佐野 雄一、竹内 正行、鈴木 英哉、津幡 靖宏、 松村 達郎, 「遠心抽出器による TDdDGA 溶媒系での向流多段抽出/逆抽出試験」, JAEA-Research 2015-021, (2016), 40p.
- 4) 木部 智、藤咲 和彦、坂本 淳志、佐野 雄一、竹内 正行、鈴木 英哉、津幡 靖宏、松村 達 郎, 「遠心抽出器による TDdDGA 溶媒系での向流多段抽出/逆抽出試験(2) – 改良型 MA 回収フローシートを対象とした評価-」, JAEA-Research 2016-024, (2017), 40p.
- 5) 藤田 重文、東畑 平一郎(編),「化学工学 III 物質移動操作(第 2 版)」,東京化学同人, (1972),421p.
- 6) F. Baumgartner and L. Finsterwalder : "On the Transfer Mechanism of Uranium(VI) and Plutonium(IV) Nitrate in the System Nitric Acid-Water / Tributylphosphate-Dodecane", The Journal of Physical Chemistry, 74 (1), (1970), pp.108-112.
- 7) 小林 秀彦、松本 史朗、向 正夫,「電解還元・抽出分離機構に関する基礎研究 (II)」,PNC TJ168 81-03, (1981),96p.
- 8) 埼玉大学工学部、「電解還元・抽出分離機構に関する基礎研究(III)」, PNC TJ168 82-01, (1984), 34p.
- 9) Anne Le'lias-Vanderperre, Romain Berlemont, Manuel Miguirditchian, Jean Pierre Simonin : "Determination of U(VI) and Pu(IV) Mass Transfer Constants with N,N-dialkylamides in Liquid-Liquid Extraction", Prague, Czech Republic – April 4 – 5, 2016, Paper No. ICMTOD 102, (2016),

http://avestia.com/MHMT2016_Proceedings/files/paper/ICMTOD/102.pdf (参照: 2021 年 3 月 1 日).

- 10) 権田 浩三、松田 照夫,「パルスカラムにおける Purex プロセス計算コード PULCO」, PNC TN841 82-19, (1982), 363p.
- 11) 原田 誠、江口 弥,「自由上昇下にある液滴を通しての物質移動機構-分散相側物質移動速 度について-」,化学工学,第35巻,第1号,(1971),pp.85-91.
- 12) D. Horner, J. Mailen, S. Thiel, T. Scott, and R.Yates : "Interphase Transfer Kinetics of Uranium Using the Drop Method, Lewis Cell, and Kenics Mixer", Ind. Eng. Chem. Fundam, 19 (1), (1980), pp.103-109.
- 13) 今井 正直、古崎 新太郎,「D2EHPA によるランタンの抽出速度」,化学工学論文集 第13
 巻 第3号,(1987), pp.355-362.
- 14) Michael Weigl, Andreas Geist, Udo Mu["] llich, and Klaus Gompper : "Kinetics of Americium (III) Extraction and Back Extraction with BTP", Solvent Extraction and Ion Exchange, 24, (2006), 845p.
- J.-P. Simonin & Julien Weill : "Rotating Membrane Cell Technique for The study of Liquid/Liquid Extraction Kinetics.", Solvent Extraction and Ion Exchange, 16 (6), (1998), 1493p.
- 16) Liqiu Yang : "An Experimental Study of Copper Extraction Characteristics in a T-Junction Microchannel", Chemical Engineering Technology, 36 (6), (2013), pp.985-992.
- Yuchao Zhao Guangwen Chen and Quan Yuan : "Liquid-Liquid Two-Phase Mass Transfer in the T-Junction Microchannels", AIChE Journal, (12), (2007), pp.3042-3053.
- Dimitrios Tsaoulidis, Panagiota Angeli : "Effect of channel size on mass transfer during liquid–liquid plug flow in small scale extractors", Chemical Engineering Journal, 262, (2015), pp.785-793.
- 山本 昌彦、「マイクロ流路を利用してプルトニウムの速度定数を求める-マイクロ化学チップが拓くプルトニウムの分離・分析化学-」、原子力機構の研究開発成果 2015、 https://rdreview.jaea.go.jp/review jp/2015/pdf high/j2015 8-13.pdf(参照:2021年3月5日).
- 20) 中谷 清治、根岸 貴幸,「単一液滴の電気化学計測による油/水界面物質移動過程の解析」, Review of Polarography, 47 (2), (2001), pp.88-97.
- 21) 杉川 進 他, 「プルトニウム抽出残液からのアメリシウムの分離および酸化物転換」,日本 原子力学会和文論文誌,6(4),(2007), pp.476-483.
- 22) 鈴木 英哉、佐々木 祐二、津幡 靖宏、柴田 光敦、黒澤 達也、川崎 倫弘、佐川 浩、松村 達郎, 「ADS による核変換サイクルの確立を目指した MA 分離プロセスの開発(8) MA/RE 分離のための新規抽出剤の検討」,日本原子力学会 2016 年秋の大会予稿集,2016.
- 23) Yuji Sasaki, Yasuhiro Tsubata, Yoshihiro Kitatsuji, Yumi Sugo, Noriko Shirasu and Yasuji Morita : "Mutual Separation of Am/Cm/Ln by The Use of Novel-triamide, NTA amide and Watersoluble Diglycolamide", International Nuclear Fuel Cycle Conference; Nuclear Energy at a Crossroads (GLOBAL 2013).

| 測 定 法 | 測 定 概 要 |
|--------------------------|---------------------------------|
| | 連続相中に比重差により上昇あるいは下降する単一の液滴(分散相) |
| 単一液滴法 6)~12) | を生成させ、両相の接触時間と分散相の金属濃度変化から物質移動 |
| | 係数を算出する。 |
| 平面接触撹拌槽を | 二相間液の撹拌により接触界面を形成させ、水相および有機相の金 |
| 用いた方法 13)~15) | 属濃度の時間変化から物質移動係数を算出する。 |
| マイクロチャマルな | マイクロ化学チップを用いたマイクロ流路にて接触界面を形成さ |
| マイクロリヤイルを 田いた古法16~19) | せ、水相および有機相の金属濃度の時間変化から物質移動係数を算 |
| 用いた力伝 | 出する。 |
| 雪气化学的手法 | 油/水界面を分極させ、イオンの移動エネルギーを表す界面電位差 |
| | とイオンの挙動を表す電流を同時に測定するイオン移動ボルタンメ |
| (4 电/1型(云守) / | トリーにより物質移動係数を算出する。 |

表 1 物質移動係数の評価方法

表 2 装置の妥当性確認試験条件

| 項目 | | 条件 | |
|-----------|-----|---------------------|--|
| | 水相 | 2 M 硝酸+0.1 M Ce(IV) | |
| 俗化对此几义 | 有機相 | 30 % TBP+ドデカン | |
| 溶液温度(℃) | | 20 | |
| ノズル内径(mm) | | ϕ 1.0 | |
| 液滴径(mm) | | φ 2.8 | |
| 試験操作 | | 抽出/液滴上昇 | |

| 溶液 | 元 素 | 物質移動係数(m/s) |
|-----------------------------------|--------------------------------|--|
| 3 M 硝酸/30% TBP 溶媒系 ¹⁰⁾ | U(VI) 1.2×10 ⁴ (抽出) | |
| | Ce(IV) | 2.48×104 (抽出) |
| 2 M 硝酸/30% TBP 溶媒系 ⁷⁾ | U(IV) | 1.32×104 (抽出) |
| | HNO ₃ | 1.48×10 ⁻⁴ (逆抽出) |
| 硝酸/N,N-ジアルキルアミド溶媒系 ⁹ | U(VI)、Pu(IV) | 3.5×10 ⁻⁵ ~5.0×10 ⁻⁶ (抽出) |

表 3 単一液滴法による既報の物質移動係数

表 4 バッチ抽出試験の溶液組成

| 試験 | 元素 | 有機相組成 | 水相組成 |
|------------|--------|------------------------|--------------|
| | | 30% TBP+ | 2 M 硝酸+ |
| TBP 溶媒系 | Ce(IV) | ドデカン | Ce(IV) 0.1 M |
| | | | 3 M 硝酸+ |
| | Nd | 0.1 M TDdDGA+ | Nd 10 mM |
| IDdDGA 俗娱术 | Zr | ドデカン | 3 M 硝酸+ |
| | | | Zr 100 mM |
| | Nd | | 2 M 硝酸+ |
| TDdDGA 溶媒+ | | 0.1 M 1DdDGA+ ドデカン+ | Nd 10 mM |
| 2-EH 添加系 | 7. | | 2 M 硝酸+ |
| | Zr | 20 VOI /0 2-EFI | Zr 100 mM |
| UONTA 溶柑조 | NJ | 0.05 M HONTA+ | 0.1 M 硝酸+ |
| HUNIA 俗媒术 | INC | ドデカン | Nd 10 mM |

| 薬品名 | 純度(%) | 試薬メーカー |
|---|----------|------------------|
| TDdDGA | 99 | 富士フイルム和光純薬 (株) |
| | 98.3 | (株) ケミクレア |
| TBP | 99以上 | 富士フイルム和光純薬 (株) |
| HONTA | 96.4 | (株) ケミクレア |
| ドデカン | 98 | JX 日鉱日石エネルギー (株) |
| 2-ЕН | 98 | 富士フイルム和光純薬 (株) |
| 硝酸 | 60 | 富士フイルム和光純薬 (株) |
| EDTA-OH | 99.9 | (株) 同仁化学研究所 |
| 硝酸ジルコニル二水和物 | 100 | 宣十つイルム和平純速 (姓) |
| ZrO(NO ₃) ₂ •2H ₂ O | 100 | 宙エノイルン和儿祝来 (1本) |
| 硝酸ネオジム六水和物 | 00.5 | 宮十フィルム和米納茲 (姓) |
| Nd(NO ₃) ₃ •6H ₂ O | 99.3 | 留エノイルン和儿祝来 (1本) |
| 硝酸二アンモニウムセリウム(IV) | 05 | 宮土フノルル 和坐然英 (地) |
| (HN4)2Ce(NO3)6 | 95 | ームノイノレム141L |
| Zr標準液 | 1000 ppm | 富士フイルム和光純薬 (株) |
| Nd 標準液 | 1000 ppm | 富士フイルム和光純薬 (株) |

表 5 使用した試薬 (バッチ抽出試験・単一液滴試験)

| 試験項目 | 元素 | | 有機相 | 水相 |
|------------|--------|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| TDD 溶柑조 | Ce(IV) | 抽出 | 30% TBP+ | 2 M 硝酸+ |
| IBP 俗殊术 | | | ドデカン | Ce(IV) 0.1 M |
| | | | 0.1 M TDdDGA+ | 3 M 硝酸 |
| | | 拙凸 | ドデカン | $\pm 1 \mathrm{mM}\mathrm{Nd}$ |
| TDdDGA 溶媒系 | Nd | | 0.1 M TDdDGA+ | |
| | | 逆抽出 | ドデカン+ | 0.05 M 硝酸 |
| | | | 1 mM Nd ^{**1} | |
| | | | 0.1 M TDdDGA+ | |
| | | 抽出 | ドデカン+ | 2 M 阴酸十 |
| | | | 20 vol% 2-EH | I mivi ind |
| | Nd | 0.1 逆抽出 200 1 m | 0.1 M TDdDGA+ | |
| | | | ドデカン+ | |
| | | | 20 % 2-EH+ | 0.02 IM 阳昭 |
| TDdDGA 溶媒+ | | | $1 \text{ mM Nd}^{3/22}$ | |
| 2-EH 添加系 | | 抽出 | 0.1 M TDdDGA+ | |
| | Zr | | ドデカン+ | 2 M 阴酸十 |
| | | | 20 vol% 2-EH | 100 mivi Zr |
| | | 逆抽出 | 0.1 M TDdDGA+ | |
| | | | ドデカン+ | |
| | | | 20 vol% 2-EH+ | 0.02 M 阳酸 |
| | | | 22 mM Zr ³ | |
| | Nd | 抽出 | $0.05 \mathrm{M}\mathrm{HONTA} +$ | 0.1 M 硝酸+ |
| | | | ドデカン | 10 mM Nd |
| HONTA 溶媒系 | | | $0.05 \mathrm{M}\mathrm{HONTA} +$ | |
| | | 逆抽出 | ドデカン+ | 4 M 硝酸 |
| | | | 3.2 mM Nd ^{**4} | |

表 6 単一液滴試験で使用した溶液組成

- ※1 バッチ抽出(有機相 0.1 M TDdDGA+ドデカン/水相 3 M 硝酸+1 mM Nd)済み溶媒で 元素濃度は ICP-AES で確定した。
- ※2 バッチ抽出(有機相 0.1 M TDdDGA+ドデカン+2-EH/水相 2 M 硝酸+1 mM Nd)済み 溶媒で元素濃度は ICP-AES で確定した。
- ※3 バッチ抽出(有機相 0.1 M TDdDGA+ドデカン+2-EH/水相 2 M 硝酸+100 mM Zr)済 み溶媒で元素濃度は ICP-AES で確定した。
- ※4 バッチ抽出(有機相 0.05 M HONTA+ドデカン/水相 0.1 M 硝酸+10 mM Nd)済み溶 媒で元素濃度は ICP-AES で確定した。

| 試 験 | 工程 | ノズルタイプ | ノズル径 (mm) |
|------------------------|-----|----------|--------------|
| TBP 溶媒系 | 抽出 | 抽出 山形タイプ | |
| | 抽出 | 90°タイプ | φ 0.2 |
| TDdDGA 溶媒系 | 逆抽出 | 90°タイプ | φ 0.2 |
| | | 山形タイプ | φ 0.2 |
| TDdDGA 溶媒+ 2-EH 添加系 | 抽出 | 90°タイプ | φ 0.5 |
| | 逆抽出 | 90°タイプ | φ 0.5 |
| | | 山形タイプ | φ 0.2 |
| HONTA 溶媒系 | 逆抽出 | 90°タイプ | φ 0.2 |

表 7 単一液滴試験に採用したノズル

| (I) IBP 俗媒希(Ce(IV)) | | | | |
|---------------------|--------|--------|------|--|
| | 水相濃度 | 有機相濃度 | 収支 | |
| | (mM) | (mM) | (%) | |
| 試験前 | 110.91 | | | |
| 1.0 | 0.79 | 104.44 | 94.9 | |
| 0.5 | 2.30 | 180.53 | 83.5 | |
| 0.4 | 3.39 | 199.40 | 75.0 | |
| 0.3 | 9.62 | 136.93 | 45.6 | |

表 8 バッチ抽出試験後の水相及び有機相中の金属濃度 (1) TBP 溶成系 (Ce(IV))

(2) TDdDGA 溶媒系 (Nd)

| 水相濃度 (mM) | 有機相濃度 (mM) | 収支 (%) |
|--------------|--|---|
| 1.0687 | - | - |
| 0.0003 | 1.01 | 94.7 |
| 0.0006 | 2.02 | 94.5 |
| 0.0009 | 2.51 | 93.9 |
| 0.0014 | 3.42 | 96.1 |
| | 水相濃度 (mM) 1.0687 0.0003 0.0006 0.0009 0.0014 | 水相濃度 (mM) 有機相濃度 (mM) 1.0687 - 0.0003 1.01 0.0006 2.02 0.0009 2.51 0.0014 3.42 |

| (3) TDdDGA 溶媒系 +2-EH (Nd) | | | | | |
|---------------------------|--------|-------|------|--|--|
| | 水相濃度 | 有機相濃度 | 収支 | | |
| | (mM) | (mM) | (%) | | |
| 試験前 | 1.0425 | - | - | | |
| 1.0 | 0.0105 | 1.01 | 98.0 | | |
| 0.5 | 0.0217 | 1.92 | 94.2 | | |
| 0.4 | 0.0278 | 2.35 | 92.8 | | |
| 0.3 | 0.0412 | 3.25 | 97.6 | | |

| 溶液 | → ≠ | 90°タ | 山形タイプ | |
|------------|------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| | 兀系 | 抽出 | 逆抽出 | 逆抽出 |
| TDdDGA 溶媒系 | Nd | (6.0 ± 0.4) ×10 ⁻⁵ | 7.8×10^{-6} | × |
| TDdDGA 溶媒+ | Nd | $(8.1\pm2.8) \times 10^{-6}$ | (2.8 ± 0.3) ×10 ⁻⁵ | $(1.1\pm0.1) \times 10^{-5}$ |
| 2-EH 添加系 | Zr | <u>1.7×10⁻⁶</u> | × | — |
| HONTA 溶媒系 | Nd | <u>1.7×10⁻⁶</u> | × | _ |

表 9 物質移動係数の比較(ノズルの形状)

凡例 × :物質移動係数の評価できず

下線数値:データのばらつきが大きいため参考値

| | | TDADCA溶柑亥 | | TDdDGA溶媒+ | |
|-----------------|-----|----------------------|--------|----------------------|--------|
| | | IDdDGA俗娱术 | | 2-EH添加系 | |
| | | CC | MS | CC | MS |
| 抽出段 | | 8段 | 8段 | 8段 | 8段 |
| 逆抽出段 | | 12段 | 12段 | 16段 | 16段 |
| 元素 | | Nd | Nd | Nd | Nd |
| 液滴径 | 抽出 | 0.008 | 0.05 | 0.01 | 0.1 |
| (mm) | 逆抽出 | 0.1 | 0.3 | 0.02 | 0.1 |
| 初期水相濃度 (mM) | | 21.89 | 20.75 | 14.47 | 14 |
| 初期有機相濃度 (mM) | | 9.1 | 1.08 | 7.23 | 1.46 |
| ハエコレスキレ | 抽出 | 8.55 | 8.55 | 11.31 | 19.31 |
| 刀阻休致 | 逆抽出 | 0.23 | 0.23 | 0.14 | 0.14 |
| 物質移動係数 | 抽出 | 6.0×10 ⁻⁵ | | 8.1×10 ⁻⁶ | |
| (m/s) | 逆抽出 | 7.8×10^{-6} | | 2.8×10 ⁻⁵ | |
| 分離部体積 | (L) | 0.015 | 0.0075 | 0.015 | 0.0075 |
| 混合部体積 | (L) | 0.01 | 0.0025 | 0.01 | 0.0025 |
| 水相流量 | 抽出 | 1 | 0.1 | 1 | 0.1 |
| (L/h) | 逆抽出 | 0.8 | 0.08 | 1 | 0.1 |
| 有機相流量 | 抽出 | 1 | 0.1 | 1 | 0.1 |
| (L/h) | 逆抽出 | 1.4 | 0.14 | 1 | 0.1 |

表 10 妥当性評価の計算条件



図1 液滴上昇の接触過程



図 2 単一液滴試験装置の概略



図 3 ノズルの概略 (SUS304 製)



図 4 O/A 比に対する有機相中の金属元素濃度の変化

JAEA-Research 2021-003



図 5 バッチ抽出試験後(TDdDGA 溶媒系)の第三相



図 6 TBP-ドデカン系での Ce(IV)抽出時の物質移動係数の評価



図 9 TDdDGA 溶媒+2-EH 添加系での Zr 逆抽出時の物質移動係数の評価



図 10 TDdDGA 溶媒系での Nd 逆抽出時における物質移動係数の評価結果 (ノズル:山形タイプ)



 図 11 TDdDGA 溶媒+2-EH 添加系での Nd 逆抽出時における物質移動係数の評価 (ノズル:山形タイプ)





図 13 妥当性評価(抽出段)















 (2) 逆抽出段における有機相及び水相プロファイル
 図 16 TDdDGA 溶媒系における CC 及び MS の多段試験 Nd プロファイルと物質移動係数を 考慮した多段計算プロファイルの比較

JAEA-Research 2021-003









図 17 TDdDGA 溶媒+2-EH 添加系における CC 及び MS の多段試験 Nd プロファイルと物質移動係数を考慮した多段計算プロファイルの比較



図 18 HONTA 溶媒系におけるバッチ試験の抽出率プロファイルと物質移動係数を考慮した 計算プロファイルの比較