

JAERI - M
85-161

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

1985年10月

山口五十夫・岡田 賢造*・久保田益充・中村 治人

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1985

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷(株)

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

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部
山口五十夫・岡田賢造*・久保田益充・中村治人

(1985年9月27日受理)

高レベル再処理廃液 (HLW) 中に含まれる放射性核種を、半減期や放射能毒性に応じて分離 (群分離) し、安全な形で処分するという考え方のもとに群分離の開発を進めている。1983年には動燃再処理実廃液約 220 Ci を使用した群分離試験を実施した。これらの試験で HLW 中に含まれる放射性核種の挙動は明確にされたが、群分離工程での物質収支を完結する上で必要な非放射性核種の挙動については詳しく調べられていない。そのため本報では HLW 中に含まれる非放射性核種の分離工程での挙動、特に超ウラン元素の抽出に使用する di-isodecyl phosphoric acid (DIDPA) 抽出剤に対する抽出挙動について調べた。

DIDPA に対する金属イオンの分配比はほとんどの場合 0.05 以下であるが、モリブデン、ジルコニウムおよび鉄は高い分配比を示した。3 価の鉄イオンは DIDPA 抽出剤で抽出された後、4 M 硝酸で逆抽出できないが、0.5 M シュウ酸で逆抽出できることがわかった。また 3 価の鉄イオンの抽出では鉄イオン濃度が 0.02 M 以上で第 3 相を形成し、抽出器内の静置槽や流路を閉塞する原因となるが、3 価の鉄イオンを 0.01 M 以下に希釈する、あるいは還元剤を用いて 2 価の鉄イオンとする事により、第 3 相の形成を防止できることがわかった。

* 三井金属鉱業株式会社

JAERI-M 85-161

Development of partitioning method : Behavior of metal ions contained in the high-level liquid waste in the extraction with DIDPA

Isoo YAMAGUCHI, Kenzo OKADA*, Masumitsu KUBOTA and Haruto NAKAMURA

Department of Environmental Safety Research
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received September 27, 1985)

A partitioning method has been developed under the concepts of separating radioactive nuclides from a high-level waste according to their half lives and radioactive toxicity, and of disposing the waste safely. The partitioning test using about 18 liters ($\sim 220\text{Ci}$) of the fuel reprocessing waste prepared at PNC has been started in October of 1982. In this test the behavior of radioactive nuclides was made clear.

The present paper describes chemical behavior of non-radioactive elements contained in the high-level liquid waste in the extraction with di-isodecyl phosphoric acid (DIDPA). Distribution ratios of most of metal ions for DIDPA were less than 0.05, except that those of Mo, Zr and Fe were higher than 7. Ferric ion could not be back-extracted with 4M HNO_3 , but with 0.5M (COOH)_2 .

In the extraction with DIDPA, the third phase, which causes closing the settling banks or the flow paths in a

* Mitsui Mining and Smelting Co. Ltd.

mixer settler, was formed when the ferric ion concentration was over 0.02M. This unfavorable phenomenon, however, was found to be suppressed by diluting the ferric ion concentration to lower than 0.01M or by reducing ferric ion to ferrous ion.

Keywords : Partitioning, Fuel Reprocessing Waste, Extraction,
Di-Isodecyl Phosphoric Acid, Ferric Ion,
High Level Waste

目 次

| | |
|-----------------------------|----|
| 1. 序 論 | 1 |
| 2. 実 験 | 2 |
| 2.1 試 薬 | 2 |
| 2.2 DIDPA 抽出剤に対する各種金属イオンの挙動 | 2 |
| 2.3 鉄イオンの DIDPA 抽出剤に対する抽出速度 | 3 |
| 2.4 鉄イオンによる第 3 相形成 | 3 |
| 2.4.1 第 3 相の形成 | 3 |
| 2.4.2 第 3 相への濃縮 | 3 |
| 2.4.3 還元剤の添加効果 | 4 |
| 3. 結果と考察 | 6 |
| 3.1 DIDPA 抽出剤に対する各種金属イオンの挙動 | 6 |
| 3.2 鉄イオンの DIDPA 抽出剤に対する抽出速度 | 6 |
| 3.3 鉄イオンによる第 3 相形成 | 7 |
| 3.3.1 第 3 相の形成 | 7 |
| 3.3.2 第 3 相への濃縮 | 7 |
| 3.3.3 還元剤の添加効果 | 7 |
| 3.4 多段向流抽出器への適応 | 8 |
| 4. まとめ | 16 |
| 文 献 | 16 |

Contents

| | |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Introduction | 1 |
| 2. Experimental | 2 |
| 2.1 Reagent | 2 |
| 2.2 Behavior of various metal ions in the extraction with DIDPA | 2 |
| 2.3 Extraction rate of iron ion | 3 |
| 2.4 The third phase formation by iron ion | 3 |
| 2.4.1 The third phase formation | 3 |
| 2.4.2 Concentration of iron ion to third phase | 3 |
| 2.4.3 Effect of reductant on third phase formation ... | 4 |
| 3. Results and discussion | 6 |
| 3.1 Behavior of various metal ions in the extraction with DIDPA | 6 |
| 3.2 Extraction rate of iron ion | 6 |
| 3.3 The third phase formation by iron ion | 7 |
| 3.3.1 The third phase formation | 7 |
| 3.3.2 Concentration of iron ion to third phase | 7 |
| 3.3.3 Effect of reductant on third phase formation ... | 7 |
| 3.4 Application to continuous extractor | 8 |
| 4. Conclusion | 16 |
| References | 16 |

1. 序 論

核燃料の再処理に伴って発生する HLW 中に含まれる放射性核種を半減期や放射能毒性に応じて、超ウラン元素、 ^{90}Sr 、 ^{99}Tc 、 ^{137}Cs 及びその他の元素に分離（群分離）し、より安全な形で処分しようという考え方のもとに群分離法の開発と進めている。¹⁾ これまでに開発してきた群分離フローシートの概略を Fig. 1 に示す。主な特徴は次のようである。^{1, 2, 3)}

- 1) U と Pu を TBP で抽出する。
- 2) 超プルトニウム元素の抽出に先がけて TBP raffinate を脱硝し、Zr と Mo を沈殿として除去する。
- 3) 超プルトニウム元素と希土類元素 (RE) は pH 0.5 に調整した溶液から DIDPA-TBP で抽出する。
- 4) 超プルトニウム元素と RE は加圧型陽イオン交換カラムで分離する。
- 5) ^{137}Cs と ^{90}Sr は無機イオン交換体カラムに吸着し分離する。

1982 年には動燃再処理実廃液約 23 Ci²⁾、²⁾ ついで 1983 年には 220 Ci³⁾ を使用した群分離試験を実施した。これらの試験で HLW 中に含まれる放射性核種の挙動は明確にされたが、群分離工程での物質収支を完結する上で必要な非放射性核種の挙動については詳しく調べられていない。そのため本報では HLW 中に含まれる非放射性核種の群分離工程での挙動、特に超ウラン元素の抽出に使用する di-isodecyl phosphoric acid (DIDPA)⁴⁾ 抽出剤に対する抽出挙動について調べた。

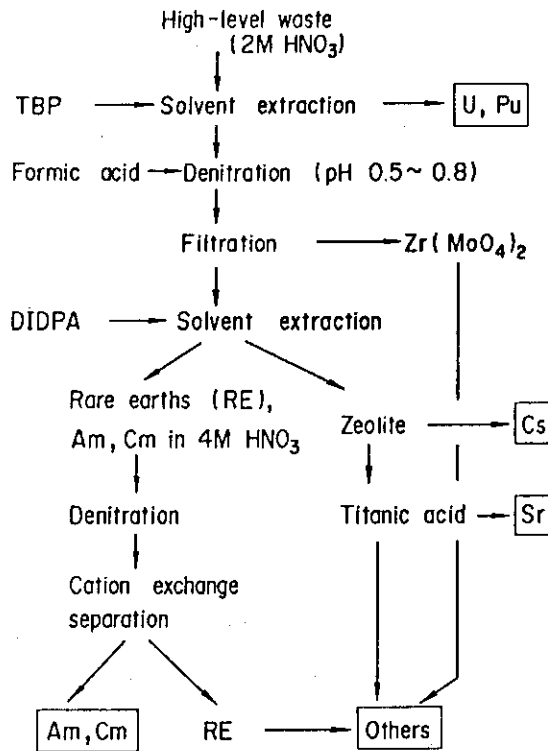


Fig.1 Flow-sheet for the partitioning of high-level waste

2. 実 験

2.1 試 薬

〔抽出剤〕

大八化学工業所製 DIDPA 209 ml, 関東化学株式会社製 Tri - n - butyl phosphate (TBP) 28.1 ml を日本鉱業株式会社製, n - paraffine hydrocarbon (NPH) で 1 ℓ に希釈し 0.5 M DIDPA - 0.1 M TBP 溶液として使用した。(以下 DIDPA 抽出剤と記す)

〔HLWに含まれる構成金属イオン〕

HLWに含まれる主な成分元素と濃度推定値及びそれぞれの元素の分析法を Table 1 に示す。なお希土類元素および超ウラン元素群は動燃再処理実廃液試験^{2,3)} で DIDPA 抽出剤に対する挙動が明確となっているため実施しなかった。ここで試験する塩の化学形のほとんどは硝酸塩を使用した。モリブデンは $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, テルルは H_6TeO_6 の化学形で使用した。

〔その他の試薬〕

その他の試薬はすべて試薬特級を使用した。

2.2 DIDPA 抽出剤に対する各種金属イオンの挙動

群分離フローシートに示すように超プルトニウム元素と RE を DIDPA 抽出剤によって抽出する際の最適硝酸濃度は 0.5 ~ 0.8 M (pH 0.5) である。また DIDPA 抽出剤からこれらの金属イオンを逆抽出する場合は、4 M の硝酸を用いて実施する。このため Table 1 に示す金属イオン濃度毎に硝酸の濃度を 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 および 4.0 M と変化した溶液をそれぞれ調製した。

この溶液 5 ml に等容量 DIDPA 抽出剤を添加し、振とう器で 5 分間振とうしたのち静置し、水相より一定量を分取した。分取した水相中の金属イオン濃度は Table 1 に示す方法で測定した。有機相中の金属イオン濃度の測定は原子吸光法、蛍光分析法および吸光光度法におけるスペクトルのシフト等による検量線のゆがみが著しいため断念し、抽出後の有機相金属イオン濃度は抽出前水相金属イオン濃度 $C(\text{Origin. Aq.})$ より抽出後の水相金属イオン濃度 $C(\text{Aq.})$ を差し引き求めた。なお水相金属イオン濃度測定に先がけ測定器の金属イオン濃度指示値が溶液中の硝酸濃度に影響されない事を各金属イオン毎に確認した。

分配比 (D) は以下の方法で求めた。

$$D = (C(\text{Origin. Aq.}) - C(\text{Aq.})) / C(\text{Aq.})$$

一方放射性同位体を使用したトレーサー法では各金属イオン毎に調製した硝酸溶液にトレーサーの一定量を添加し、水相と等容量の DIDPA 抽出剤を添加、振とう後静置し、有機相と水相より各 1 ml をポリエチレン製試料瓶に分取した。試料瓶中の放射エネルギーは NaI (Tℓ) シンチレーション検出器を備えた波高分析器で測定した。

分配比(D)は以下の方法で求めた。

$$D = C(\text{Org.}) / C(\text{Aq.})$$

2.3 鉄イオンの DIDPA 抽出剤に対する抽出速度

実験 2.2 において鉄イオンを DIDPA 抽出剤で振とうすると、経過時間と共に分配比が上昇する事を確認した。ここでは鉄イオンの DIDPA 抽出剤に対する抽出速度を明らかにするため、次の実験を行った。

3 価の鉄イオンについて水相の硝酸濃度を 0.5 M とし、3 価の鉄イオンの濃度を第 3 相の形成しない 0.0114 M とした溶液 3 ml を 10 ml の試験管 9 本にそれぞれ分取した。同量の DIDPA 抽出剤をそれぞれの試験管に加え、振とう器で 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 および 50 分間連続して振とうした。その後水相と有機相の分離を遠心分離器を用いてすばやく行い、水相より 2 ml を分取した。水相中の鉄イオン濃度を原子吸光法で求めた後、分配比を 2.2 と同様の方法で計算した。

2.4 鉄イオンによる第 3 相の形成

2.4.1 第 3 相の形成

実験 2.2 において鉄イオンは HLW の原液濃度 (0.038 M) で DIDPA 抽出剤と振とうすると、乳濁状の第 3 相を形成する。この要因を究明するため硝酸濃度を 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 および 4.0 M と変化し、3 価の鉄イオンの濃度を 0.0038, 0.0114, 0.0190, 0.0285 および 0.0380 M と変化した溶液について水相と同量の DIDPA 抽出剤を添加し、振とう器で 10 分間振とうした後、第 3 相の生成状態を肉眼で観察した。

2.4.2 第 3 相への濃縮

実験 2.2 において鉄イオンを DIDPA 抽出剤と振とうした後、静置状態で放置すると経過時間と共に第 3 相に鉄イオンが濃縮される事を確認した。この現象を定量的に明らかにするため次の実験を行った。

硝酸濃度を 0.5 M とし、3 価の鉄イオンの濃度を 0.0038, 0.0114, 0.0190, 0.0285 および 0.0380 M とそれぞれ変化した試料 19.8 ml に $120 \mu\text{Ci}/\text{ml}$ の $^{59}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 硝酸溶液 0.2 ml を添加した。得られた 20 ml の溶液に DIDPA 抽出剤 20 ml を添加し、それぞれ振とう器で 10 分間振とうした。5 分間静置後、水相および有機相より各 1 ml をポリエチレン製試料瓶に分取した。その後一定時間静置後、試験管を 2 回転倒して溶液中の放射能濃度差がないようにしてから、上記と同じ方法で試料瓶に 1 ml ずつ水相および有機相を分取した。なおこれらの操作を行う毎に水相、有機相および第 3 相の液量を静置状態で計測した。試料ビン中の放射能量は NaI (Tl) シンチレーション検出器を備えた波高分析器で測定した。経過時間と共に第 3 相に移動する鉄イオンの量は抽出前放射能から抽出後水相および有機相放射能を差し引き求めた。

2.4.3 還元剤の添加効果

第3相を形成する原因が3価の鉄イオンであると考えられたため、3価の鉄イオンを還元して2価の鉄イオンとした後、DIDPA抽出剤で抽出する方法を試みた。

硝酸第2鉄溶液をアスコルビン酸で還元し、0.08 M硝酸第1鉄溶液 50 mℓを調製した。この溶液から硝酸濃度を0.5 Mとし鉄イオンの濃度を0.03 Mとした溶液 20 mℓを調製した。この溶液に同量のDIDPA抽出剤を加え、振とう器で10分間振とうした後、静置した。第3相の生成状態を肉眼で観察したのち、水相より1 mℓを分取した。分取した水相中の鉄イオン濃度を原子吸光法で求めた後、分配比を2.2と同様の方法で求めた。なお対照実験として硝酸第2鉄溶液についても同様の実験を実施した。

Table 1 Chemical composition of the simulated HLW
and analytical method for each element

| Element | Concentration(M) | Analytical method | Element | Concentration(M) | Analytical method |
|------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------|---------|------------------|-------------------|
| H ⁺ | 0.25, 0.50 0.75, 1.00 4.00 | A | Mo | 0.069 | B |
| Fe | 0.038 | C | Tc | 0.015 | — |
| Cr | 0.0091 | E (Cr-51) | Sr | 0.0165 | E. (Sr-85) |
| Ni | 0.0060 | C | Ba | 0.0207 | B |
| Al | 0.00076 | C | Cs | 0.0371 | E (Cs-134) |
| Na | 0.076 | E (Na-24) | Rb | 0.0074 | B |
| | | | RE | 0.127 | — |
| A : Titration | | | Zr | 0.069 | B |
| B : Flame spectrochemical analysis | | | Ru | 0.034 | B |
| C : Atomic absorption spectrochemical analysis | | | Rh | 0.0080 | D |
| D : Absorption spectrochemical analysis | | | Pd | 0.018 | D |
| E : Tracer method | | | Ag | 0.00085 | E (Ag-110m) |
| | | | Cd | 0.00085 | C |
| | | | Te | 0.0068 | C |

3. 結果と考察

3.1 DIDPA 抽出剤に対する各種金属イオンの挙動

HLW中に含まれる各種金属イオンについて硝酸濃度を変化した時の DIDPA 抽出剤に対する分配比を Table 2 に示す。

原子吸光法、蛍光分析法および吸光光度法で金属イオンの濃度を測定し、分配比を求めた結果は測定器の感度から分配比 5×10^{-2} を測定限界としたが放射性同位体を用いて分配比を求めた結果は 1×10^{-3} を測定限界とした。なお Table 2 に示す金属イオンのうち、分配比 1 以上の金属イオンについては、硝酸濃度に対する分配比の変化を Fig. 2 に示した。

DIDPA 抽出剤に対する金属イオンの分配比はほとんどの場合 5×10^{-2} 以下であり、硝酸濃度が上昇するに従い分配比は低下した。しかしモリブデン、ジルコニウム、鉄(III)、パラジウム、クロムおよびニッケルは硝酸濃度 0.25 M で分配比 5×10^{-2} 以上となった。

3 価の鉄イオンの分配比は硝酸濃度が上昇するに従い低下してくるが、逆抽出条件である 4 M 硝酸で再び上昇する。この事は 3 価の鉄イオンを抽出した DIDPA 抽出剤に 4 M 硝酸を同量添加し、30 分以上振とうした実験で、有機相中の鉄イオンが水相に逆抽出できないことと一致する。なお、DIDPA 抽出剤に抽出された 3 価の鉄イオンは、別の実験から、 50°C に加温した 0.5 M シュウ酸溶液により 80% 以上水相に逆抽出できる事を確認した。このため超ウラン元素の分離に使用した DIDPA 抽出剤を 50°C に加温した多段向流抽出器（ミキサーセトラ）に通し、0.5 M シュウ酸と接触させ、DIDPA 抽出剤を洗浄すれば抽出剤をリサイクルして使用する事ができる。

HLW中の 3 価の鉄イオンはいずれの硝酸濃度においても水相と有機相の間に乳濁状の第 3 相を形成し、2 相分離を困難にした。この事はミキサーセトラ内の静置槽や流路を閉塞する原因となるので次節以降でその性質と対策について考察する。

モリブデンおよびジルコニウムは 3 価の鉄イオンと同様に高い分配比を示したが、抽出において第 3 相を形成しない。さらに、モリブデンとジルコニウムは群分離工程の中ではフィード液調製の脱硝工程において、モリブデン酸ジルコニウムとしてほぼ 100% が沈殿除去されるので抽出での問題とはならない。

3.2 鉄イオンの DIDPA 抽出剤に対する抽出速度

鉄イオンの DIDPA 抽出剤への室温 (25°C) での抽出速度を測定した結果を Fig. 3 に示す。縦軸に DIDPA 抽出剤に対する分配比および水相中の鉄イオン濃度の初期濃度に対する比を、横軸に振とう時間をとり抽出の進行を示した。

振とう時間が增加するにつれて分配比は指数関数的に上昇し、50 分以上振とうする事によって分配比は 10^4 以上となった。なお水相中の鉄イオン濃度の初期濃度に対する比を対数でプロットすると直線関係が得られ、水相中の鉄イオン濃度が半減する時間は 3.8 分であった。

3.3 鉄イオンによる第3相形成

3.3.1 第3相の形成

3価の鉄イオンについて硝酸濃度を0.25から4.0 Mまでに変化し、鉄イオンの濃度を0.038 Mから0.0038 Mの間で変化して抽出を行い第3相の形成状態を比較した。その結果をTable 3に示す。鉄イオンの濃度が0.0285 M以上ではいずれの硝酸濃度でも第3相形成が認められ、0.0114 M以下ではいずれの硝酸濃度でも第3相は認められず、水相、有機相相互の分離は良好であった。これらの結果から、3価の鉄イオンを含む溶液について、ミキサーセトラを用いて抽出運転する場合には、フィード液はミキサーセトラ内でフィード液と同じ流速で流れる洗浄液で2倍に希釈されるため、あらかじめフィード液中の鉄イオン濃度を希硝酸によって0.02 M以下に希釈すれば良い事がわかった。

3.3.2 第3相への濃縮

硝酸濃度を0.5 Mとし鉄イオン濃度を0.038 Mとした溶液をDIDPA抽出剤と振とうした後、静置した時、鉄イオンが経過時間と共に水相、有機相及び第3相に分布する割合をFig. 4に示す。

水相、有機相および第3相の体積は経過時間に関係なく一定で変化しないが、有機相中の鉄イオンは経過時間と共に第3相に移行し、第3相の鉄イオン濃度が上昇する。この場合、水相の鉄イオン濃度はほとんど変化しないので、分配比は経過時間と共に減少していく様に観察される。

水相の硝酸濃度を0.5 Mとし鉄イオン濃度を0.0038から0.0380 Mの間で変化した溶液をDIDPA抽出剤と振とうした後、静置した時、鉄イオンが経過時間と共に第3相に濃縮されていく様子をFig. 5に示す。

鉄イオン濃度が0.019 M以上の場合、第3相を形成する。第3相を形成すると、経過時間と共に鉄イオンが第3相中に濃縮され、その割合が増加していくが、第3相を形成しない0.00114 M以下の鉄イオン濃度ではこれらの現象は認められなかった。なお生成した第3相を分取し、4 M硝酸で逆抽出を試みたが水相に鉄イオンは移行しなかった。

3.3.3 還元剤の添加効果

硝酸濃度を0.5 Mとし、硝酸第1鉄の濃度を0.03 Mとした時のDIDPA抽出剤との分配比は0.05以下であるが、同濃度の硝酸第2鉄の場合は、1以上を示した。なお硝酸第1鉄の場合、第3相の生成は認められず、振とう静置後、1分以内に水相、有機相がすみやかに分離した。

硝酸第1鉄は第2鉄に比較して分配比が20倍以上低いため、第3相の生成が起こらないものと考えられる。この様に鉄イオンを含む溶液から超ウラン元素やREをDIDPA抽出剤で抽出する場合、被抽出溶液にあらかじめ還元剤を添加し、3価の鉄イオンを2価イオンとする事によって第3相の形成を防止できる。しかしこれらの操作は他の金属イオンの抽出挙動にも影響すると考えられるため、群分離フローの全体から検討を加えなければならない問題である。

3.4 多段向流抽出器への適応

DIDPA 抽出剤を用いて実際に RE や超ウラン元素を抽出するにはバッチ法ではなく、多段向流抽出器（ミキサーセトラ）を用いて連続的に抽出を行う。現在開発している群分離での超ウラン元素や RE を抽出するミキサーセトラの運転条件を Fig. 6 に示す。

抽出剤は No. 1 から No. 16 バンクに流れ、被抽出液（フィード）は No. 7、洗浄液は No. 11 バンクより注入され No. 1 バンクに向って流れる。逆抽出剤は No. 16 から注入され No. 12 バンクに向って流れる。すなわち、超ウラン元素や RE を No. 1 から No. 7 バンクで抽出し、No. 8 から No. 11 バンクで洗浄、No. 12 から No. 16 バンクにおいて逆抽出して水相にもどす。DIDPA 抽出剤によって抽出されない ^{137}Cs や ^{90}Sr は No. 1 バンクより流出することとなる。

Table 4 に 1982 年動燃再処理実廃液 220 Ci を用いて群分離試験した時の放射性核種について求めた DIDPA 抽出時における各フラクションへの分布割合³⁾ と今回の試験で求めた非放射性核種の DIDPA 抽出剤に対する分配比 (Table 2 参照) を基に実際にミキサーセトラで抽出運転した時、各フラクションにどれだけ非放射性核種が分布するかを計算により求めた結果を示す。

なお計算では分配比が各バンクで常に一定であるという仮定を置き、以下に示す向流接触抽出計算式を用いた。

① スクラブなし

$$\beta = D \cdot E / F$$

$$\rho = \beta \cdot (\beta^N - 1) / (\beta^{N+1} - 1)$$

② スクラブあり

$$\beta_E = D_E \cdot E / (F + S) \quad \beta_S = D_S \cdot E / S$$

$$\rho = \frac{\beta_E \cdot (\beta_E^N - 1) / (\beta_E - 1)}{1 / \beta_S^M \cdot (\beta_S^{M+1} - 1) / (\beta_S - 1) + \beta_E \cdot (\beta_E^N - 1) / (\beta_E - 1)}$$

- D : 分配比
- E : 有機相流量
- F : 水相流量
- N : 抽出段数
- D_E : 抽出段分配比
- D_S : スクラブ段分配比
- S : スクラブ流量
- M : スクラブ段数
- ρ : 抽出される割合

動燃再処理実廃液 220Ci を群分離した結果、DIDPA 抽出剤によって Am, Cm の 99.98 % 以上が目的とする RE, Am フラクションに移っていることがわかる。一方 RE については raffinate フラクション中に ^{154}Eu , ^{144}Ce が検出されない事から DIDPA 抽出剤によってほとんど抽出されているものの ^{144}Ce については約 8 % が逆抽出されずに DIDPA 抽出剤に抽出されたままであった。

^{106}Ru 及び ^{125}Sb は種々の化学形を取り得る事から各フラクションにそれぞれ分布している。RE, Am フラクションに含まれる ^{137}Cs は 1.4×10^{-4} % 以下で 99.999 % 以上は目的とする DIDPA raffinate フラクションに移った。

DIDPA 抽出剤に対する分配比からミキサーセトラ内での非放射性核種の挙動を計算により推定した結果、3 価の鉄イオンは DIDPA 抽出剤によって 100 % 抽出され、94 % が DIDPA 抽出剤に抽出されたままである。

パラジウムについては、6 % 程度が RE, Am, Cm フラクションに移るが、その他の金属イオンはほとんど抽出されず、目的の DIDPA raffinate フラクションに移る事がわかった。

2 次廃棄物を低減する観点から DIDPA 抽出剤は使用后、放射線分解等で生成する不純物を取り除き、リサイクルして使用する計画である。HLW に通常存在する 3 価の鉄イオンは DIDPA 抽出剤に抽出されたまま 4 M 硝酸で逆抽出できない。この事は抽出剤のリサイクル使用に重大な問題を投げかけることになるが、シュウ酸を使用すれば逆抽出は容易であるとの明るい見通しを得ることができた。

Table 2 Distribution ratio (D) of each element in DIDPA extraction

| HNO ₃ (M) Element | 0.25 | 0.50 | 0.75 | 1.00 | 4.00 |
|---------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Mo | 33.3 | 32.8 | 39.8 | 25.1 | 6.6 |
| Zr | 34.0 | 27.2 | 27.3 | 21.8 | 10.9 |
| Fe | 28.3 | 7.0 | 2.8 | 2.5 | 4.0 |
| Pd | 2.4x10 ⁻¹ | 1.9x10 ⁻¹ | a | a | a |
| Cr* | 2.3x10 ⁻¹ | 1.8x10 ⁻² | 6.9x10 ⁻³ | 3.4x10 ⁻³ | 2.0x10 ⁻³ |
| Ni | 5.7x10 ⁻² | a | a | a | a |
| Ba, Rb, Rh Cd, Te, Al Ru | a | a | a | a | a |
| Ag* | 1.7x10 ⁻² | 1.6x10 ⁻² | 1.2x10 ⁻² | 8.6x10 ⁻³ | 7.5x10 ⁻³ |
| Sr* | 1.1x10 ⁻² | 2.6x10 ⁻³ | 2.9x10 ⁻³ | 3.4x10 ⁻³ | b |
| Cs* | 2.8x10 ⁻³ | 2.1x10 ⁻³ | 1.6x10 ⁻³ | 1.4x10 ⁻³ | b |
| Na* | b | b | b | b | b |

*Tracer method
^aBelow 5x10⁻² ^bBelow 1x10⁻³

Table 3 The third-phase formation in extraction
of iron(III) with 0.5M DIDPA-0.1M TBP-n.p.



















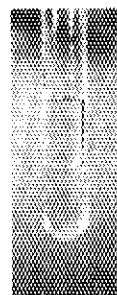

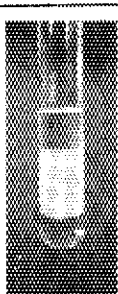




| HNO_3 (N) \ Fe (M) | 0.0380 | 0.0285 | 0.0190 | 0.0114 | 0.0038 |
|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 0.25 |  |  |  |  |  |
| 0.50 |  |  |  |  |  |
| 0.75 |  |  |  |  |  |
| 1.00 |  |  |  |  |  |
| 4.00 |  |  |  |  |  |

Table 4 Distribution of $\alpha\gamma$ -activities and non-radioactive elements in mixer settler operation

| Fraction Element | DIDPA raffinate (%) | RE, Am, Cm Aq. (%) | DIDPA Org. (%) |
|--------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------|
| Am, Cm | $< 5.1 \times 10^{-3}$ | 99.98 | 1.9×10^{-2} |
| Eu-154 | — | 98.4 | 1.6 |
| Ce-144 | — | 91.7 | 8.3 |
| Ru-106 | 96.1 | 2.6 | 1.3 |
| Sb-125 | 72.7 | 10.9 | 16.4 |
| Cs-137 | 99.999 | $< 1.4 \times 10^{-4}$ | $< 5.5 \times 10^{-4}$ |
| | Calculated data | | |
| Fe | 0.0 | 6.0 | 94.0 |
| Pd | 94.0 | 6.0 | 0.0 |
| Na, Al, Cr Ni, Rb, Sr Rh, Ag, Cd Te, Ba | > 99.9 | < 0.1 | 0.0 |

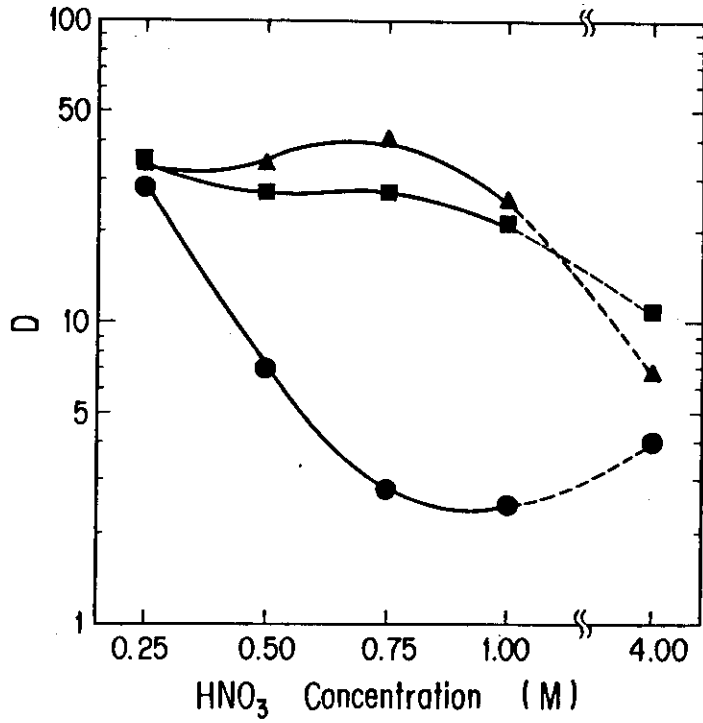


Fig. 2 Variation of D of each element with nitric acid concentration

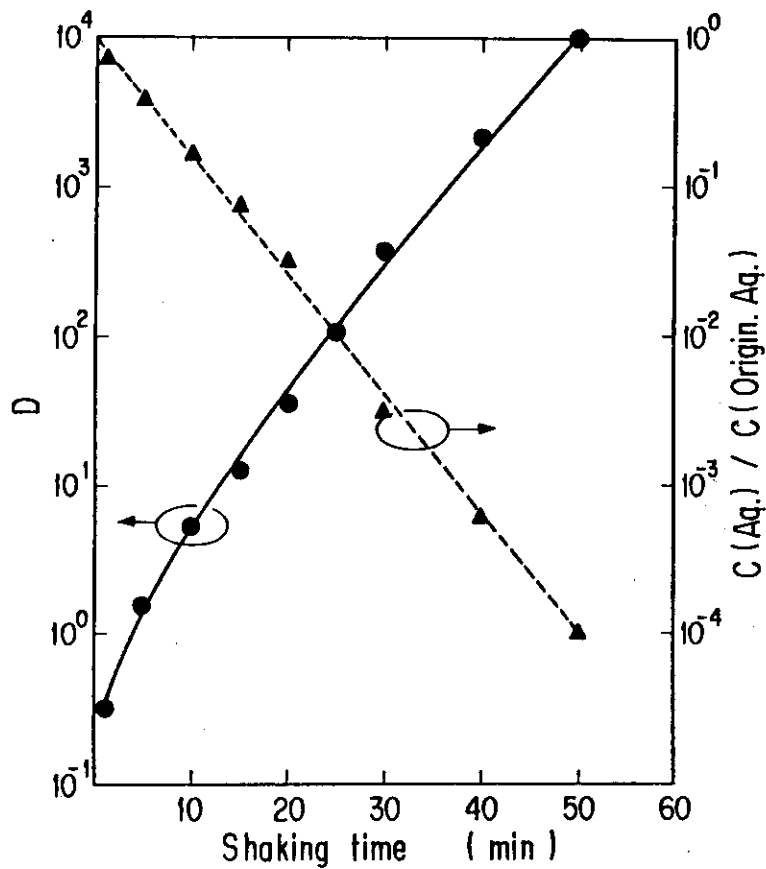


Fig. 3 Effect of shaking time on distribution rate of iron(III) and remaining iron(III) fraction in aqueous phase

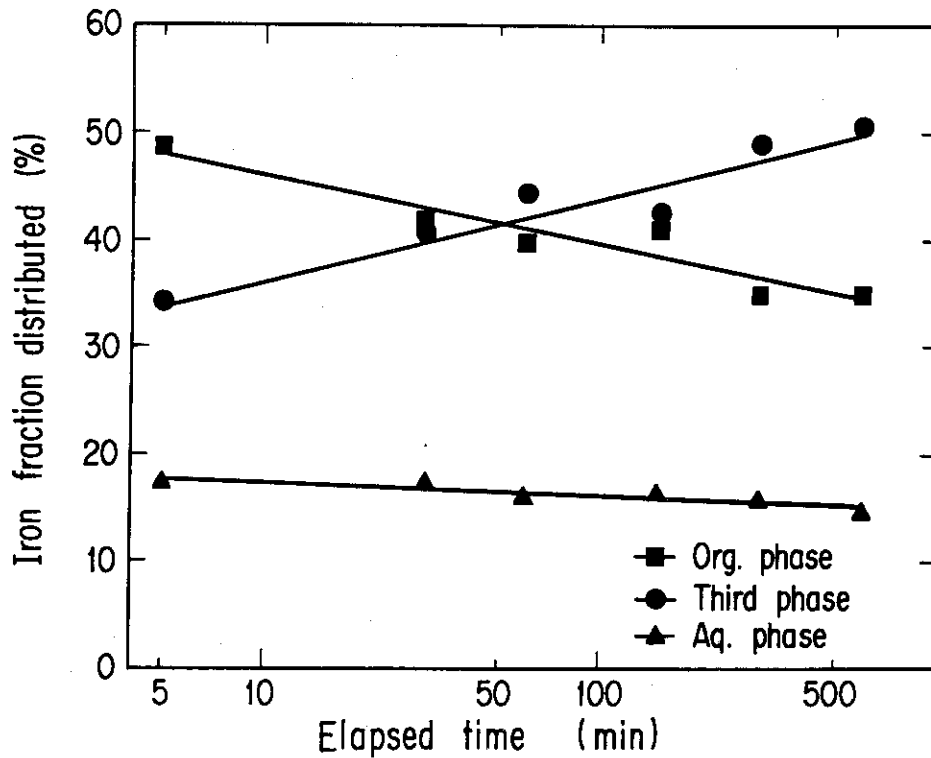


Fig.4 Change of iron fraction distributed in each phase (Aq.,Org. and third-phases) with elapsed time

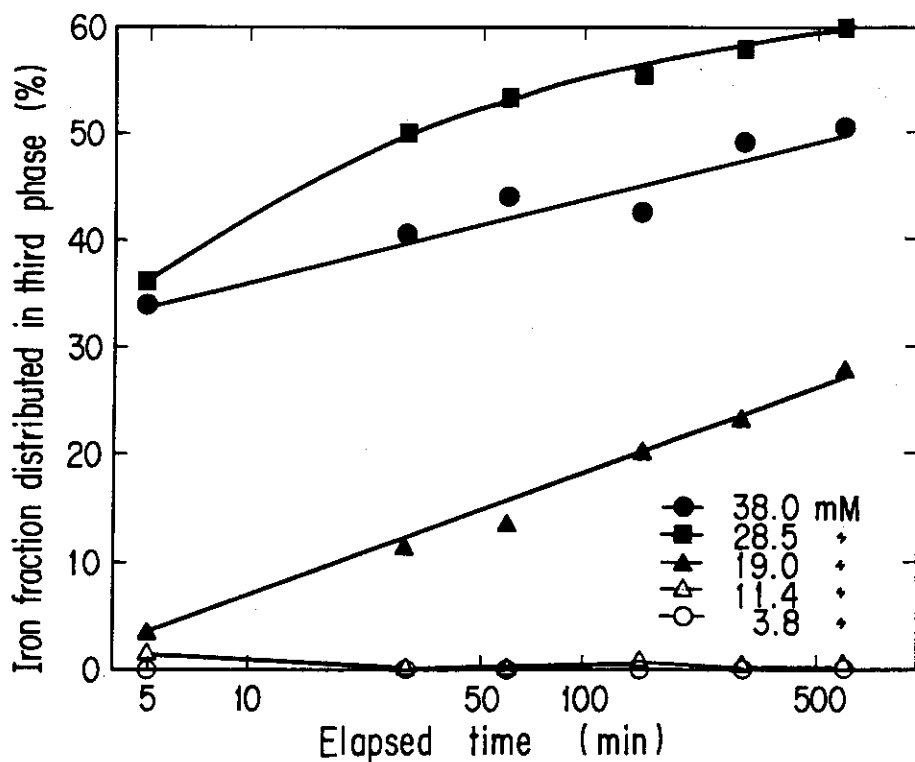


Fig.5 Change of iron fraction distributed in third-phase with elapsed time

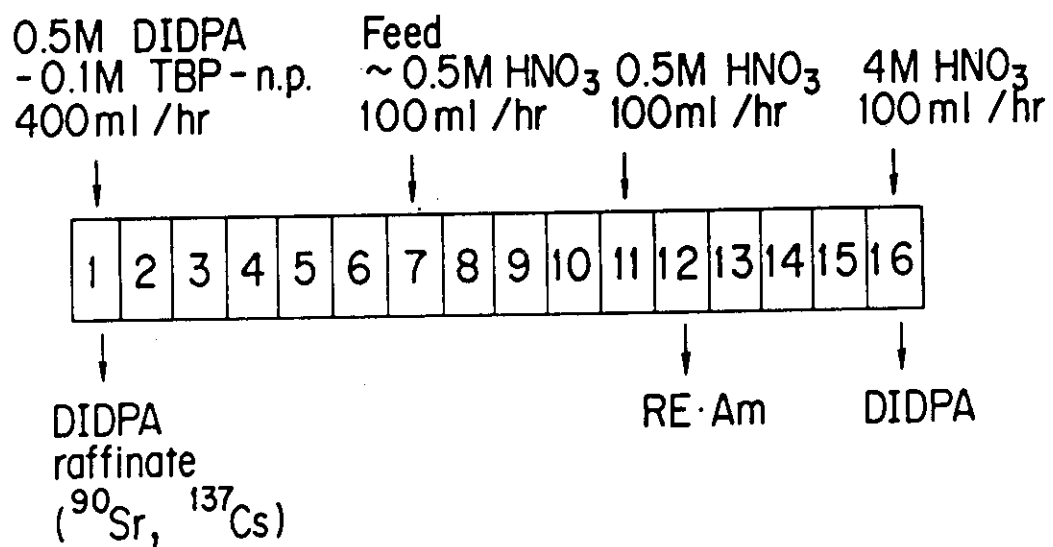


Fig.6 Operating conditions of mixer settler
for extraction of RE and Am with DIDPA

4. ま と め

HLW中に含まれる非放射性核種のDIDPA抽出剤に対する抽出挙動について調べた。

モリブデン、ジルコニウム、鉄およびパラジウムは硝酸濃度0.5 Mで分配比 1×10^{-1} 以上となった。

他の金属イオンは分配比が 5×10^{-2} 以下であり、超ウラン元素やREを選択的に分離する目的で考案したDIDPA抽出工程において、目的とするDIDPA raffinateフラクションに移る事が明らかとなった。なおモリブデンおよびジルコニウムは他の金属イオンと比較して約30と高い分配比を示すが、抽出フィード液調製時の脱硝工程においてモリブデン酸ジルコニウムとして沈殿除去されるので抽出での問題とはならない。

3価の鉄イオンはHLWの原液濃度で第3相を形成し、経過時間と共に第3相に濃縮される。これらの現象はミキサーセトラ内の静置槽や流路を閉塞する原因となるが、鉄イオン濃度をDIDPA抽出剤と接触する際に0.01 M以下に希釈する、あるいは還元剤を用いてあらかじめ鉄3価イオンを2価イオンに還元する事によって第3相の形成を防止できる事がわかった。

3価の鉄イオンはDIDPA抽出剤で抽出され、超ウラン元素やREを逆抽出する4 M硝酸で逆抽出できないが、0.5 Mシュウ酸で逆抽出できる事がわかった。DIDPA抽出剤をリサイクルするための精製技術については今後さらに詳細な検討を進める予定である。

参考文献

- 1) M. Kubota, H. Nakamura, S. Tachimori, T. Abe, H. Amano : "Removal of Transplutonium Elements from High-level Waste", IAEA-SM-246/24 (1981).
- 2) 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).
- 3) 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).
- 4) Tachimori, S., Sato, A. and Nakamura, H. "Extraction of lanthanoides (III) with di-isodecyl phosphoric acid from nitric acid solution" J. Nucl. Sci. Technol 15 (6) 421 (1978).
- 5) M. Benedict, T.H. Pigford, H.W. Levi ; "Nuclear chemical engineering Second edition", (1981), McGraw-Hill Book Company.

4. ま と め

HLW中に含まれる非放射性核種のDIDPA抽出剤に対する抽出挙動について調べた。

モリブデン、ジルコニウム、鉄およびパラジウムは硝酸濃度0.5Mで分配比 1×10^{-1} 以上となった。

他の金属イオンは分配比が 5×10^{-2} 以下であり、超ウラン元素やREを選択的に分離する目的で考案したDIDPA抽出工程において、目的とするDIDPA raffinateフラクションに移る事が明らかとなった。なおモリブデンおよびジルコニウムは他の金属イオンと比較して約30と高い分配比を示すが、抽出フィード液調製時の脱硝工程においてモリブデン酸ジルコニウムとして沈殿除去されるので抽出での問題とはならない。

3価の鉄イオンはHLWの原液濃度で第3相を形成し、経過時間と共に第3相に濃縮される。これらの現象はミキサーセトラ内の静置槽や流路を閉塞する原因となるが、鉄イオン濃度をDIDPA抽出剤と接触する際に0.01M以下に希釈する、あるいは還元剤を用いてあらかじめ鉄3価イオンを2価イオンに還元する事によって第3相の形成を防止できる事がわかった。

3価の鉄イオンはDIDPA抽出剤で抽出され、超ウラン元素やREを逆抽出する4M硝酸で逆抽出できないが、0.5Mシュウ酸で逆抽出できる事がわかった。DIDPA抽出剤をリサイクルするための精製技術については今後さらに詳細な検討を進める予定である。

参考文献

- 1) M. Kubota, H. Nakamura, S. Tachimori, T. Abe, H. Amano : "Removal of Transplutonium Elements from High-level Waste", IAEA-SM-246/24 (1981).
- 2) 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).
- 3) 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).
- 4) Tachimori, S., Sato, A. and Nakamura, H. "Extraction of lanthanoides (III) with di-isodecyl phosphoric acid from nitric acid solution" J. Nucl. Sci. Technol 15 (6) 421 (1978).
- 5) M. Benedict, T.H. Pigford, H.W. Levi ; "Nuclear chemical engineering Second edition", (1981), McGraw-Hill Book Company.