

JAERI - M  
88-028

群 分 離 法 の 開 発  
— DIDPA溶媒中のアクチニドの逆抽出挙動 —

1988年2月

久保田和雄・森田 泰治・久保田益充

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）で複写による実費頒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, 1988

---

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 山田軽印刷所

群分離法の開発—DIDPA 溶媒中のアクチニドの逆抽出挙動—

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

久保田 和雄・森田 泰治・久保田 益充

(1988年1月28日受理)

使用済核燃料の再処理において発生する高レベル廃液中に含まれる放射性核種をその半減期や放射能毒性に応じて分離（群分離）し、各々に適した方法で処分するという考え方のもとに群分離プロセスの開発を進めている。

原研において開発された群分離プロセスにおいては、リン酸エステル系有機溶媒DIDPA (Di-isodecyl Phosphoric Acid) によるアクチニドの抽出プロセスの採用が検討されている。

本研究は、DIDPA によるアクチニド抽出分離の研究の一環として、DIDPA 中に含まれる、U、Pu 及び Np について、その逆抽出挙動を中心として実験検討を行ったものである。実験は、主として、これらのアクチニドを群分離プロセスにおいて想定している 0.5 M 硝酸溶液から DIDPA 中に抽出した上で、様々の逆抽出剤（シュウ酸等）により逆抽出することにより行った。

その結果、DIDPA 中に抽出された Np (IV) 及び Pu (IV) については 1 M シュウ酸により、又、U (VI) 及び Np (IV) については 5 M リン酸によりその分配比が 1 以下となることが明らかとなった。

本研究の結果並びにこれまでの Am、Cm に対する研究の成果から、高レベル廃液中の主要なアクチニドである、U、Pu、Np、Am、Cm を DIDPA により抽出し、硝酸により Am、Cm を、シュウ酸により Np、Pu を、さらにリン酸により U を除去回収できる可能性、即ち DIDPA によるアクチニドの一括分離の可能性が示された。

Development of Partitioning Method

- Back-extraction Behavior of Actinides in DIDPA Solvent -

Kazuo KUBOTA, Yasuji MORITA and Masumitsu KUBOTA

Department of Environmental Safety Research  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 28, 1988)

A partitioning method has been developed under the concepts of separation of nuclides in high level nuclear fuel reprocessing liquid waste according to their half lives and radioactive toxicity and of disposal of them by suitable methods. In the partitioning process, which has been developed in JAERI, adoption of solvent extraction process with DIDPA (di-isodecyl phosphoric acid) has been studied for actinides separation.

The present paper mainly describes studies on back extraction behavior of Np(IV), Pu(IV) and U(VI) in DIDPA. Most experiments were carried out according to following procedure. These actinides were extracted from 0.5 M nitric acid with DIDPA, where nitric acid concentration in HLW is expected to be adjusted to this value prior to actinides extraction in the partitioning process, and back-extracted with various reagents such as oxalic acid. The experimental results show that distribution ratios of Np(IV) and Pu(IV) can be reduced to less than unity with 1 M oxalic acid and those of U(VI) and Np(IV) with 5 M phosphoric acid.

From results of these studies and previous research on Am and Cm, following possibilities were confirmed ; U, Pu, Np, Am and Cm, which are major actinides in HLW, can be extracted simultaneously with DIDPA, and they can be removed from DIDPA with various reagents. (nitric acid for Am and Cm, oxalic acid for Np and Pu, and phosphoric acid for U respectively)

Keywords: Partitioning, High Level Waste, Solvent Extraction, Back-extraction, Uranium, Plutonium, Neptunium, DIDPA, Oxalic Acid, Phosphoric Acid

## 目 次

1. 序 論 .....	1
2. 実 験 .....	4
2.1 試料原液 .....	4
2.2 試 薬 .....	4
2.3 測定方法 .....	5
2.4 実験方法 .....	5
3. 結果及び考察 .....	11
3.1 DIDPA抽出剤に抽出されたNp(IV)の回収 .....	11
3.1.1 Np(IV)の逆抽出 .....	11
3.1.2 陽イオン交換樹脂によるDIDPAからのNp(IV)の回収 .....	15
3.2 DIDPA抽出剤に抽出されたPu(IV)の回収 .....	15
3.3 硝酸溶液におけるU(VI)の抽出挙動及びDIDPAに抽出されたU(VI), U(IV) の回収 .....	15
3.3.1 希釈DIDPA抽出剤によるU(VI)の抽出 .....	15
3.3.2 U(VI)逆抽出 .....	16
3.3.3 U(IV)逆抽出 .....	16
4. 結 論 .....	24
参考文献 .....	25
付録 リン酸溶液中のU分離について(文献調査) .....	27

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental .....	4
2.1 Actinide solution for experiment .....	4
2.2 Reagent .....	4
2.3 Analytical method .....	5
2.4 Experimental method .....	5
3. Results and discussion .....	11
3.1 Recovery of extracted Np(IV) from DIDPA solvent .....	11
3.1.1 Back-extraction of Np(IV) .....	11
3.1.2 Recovery of Np(IV) with cation-exchange resin .....	15
3.2 Recovery of extracted Pu(IV) from DIDPA solvent .....	15
3.3 Extraction behavior of U(VI) in nitric acid with DIDPA solvent and removal of extracted U(VI) and U(IV) from DIDPA solvent .....	15
3.3.1 Extraction of U(VI) from nitric acid with diluted DIDPA solvent .....	15
3.3.2 Back-extraction of U(VI) .....	16
3.3.3 Back-extraction of U(IV) .....	16
4. Conclusions .....	24
5. Reference .....	25
Appendix Uranium separation from phosphoric acid (literature survey) .....	27

## 1. 序 論

使用済核燃料の再処理に伴って発生する高レベル廃棄物の処理処分は、原子力開発における重要な課題である。現在、イギリス、フランス、ドイツ等においては、高レベル廃棄物をホウケイ酸ガラスにより固化処理する研究が進められており、我国においても、ガラス固化処理を目的とするパイロットプラントの設計が進められている。

上記の方法は、いずれも再処理から発生するFP及びアクチニド等を分離せずに固化処理することを目指したものであるが、これに対し高レベル廃棄物中の元素を、その特性、半減期及び人体に与える影響等を考慮していくつかの群に分離し、各々に適した処分方法を選定するという群分離の概念が生まれた。この群分離については、1970年代、欧米において研究が行われ、<sup>1), 2), 3)</sup>その後一時中断の方向へ向かっていたが、近年フランス等において見直されつつある。<sup>4)</sup>

群分離研究室においては、高レベル廃液中の元素を、アクチニド (U, Pu, Am, Cm)群, Cs, Sr群, 及びその他のFP群の3つの元素群に分離することにより、これら諸元素の最適処理及び有効利用を図ることを目的とした研究開発を昭和48年頃から行ってきた。<sup>5), 6), 7), 8)</sup> その結果、Fig. 1.1に示す群分離プロセスが開発され、高レベル廃棄物からの、上記元素の分離に関しては、ほぼ所定の成果を得るに到ったが、近年下記の観点からプロセスの改良が必要と考えられるに到った。すなわち、

- ① アクチニドの毒性評価の見直しに伴い、従来考慮されていなかったNp-237について高い除染係数で回収することが必要であることが判明したこと。
- ② Tc,<sup>9)</sup> 白金族元素等高レベル廃棄物中の資源の有効利用が重要視されるに到ったこと。
- ③ 群分離プロセスの簡易化及び群分離コストの低減化。

従来の群分離プロセスにおいては、TBP (Tributyl Phosphate) によりU及びPuを、又リン酸エステル系の有機溶媒DIDPA (Di-isodecyl Phosphoric Acid) によりAm及びCmを抽出分離することとなっていたが、①の観点から、NpのDIDPAによる抽出分離が必要と考えられるに到った。(TBPによるNpの抽出分離においては、Npの原子価調整等の問題がある。) また、DIDPAによるアクチニドの一括分離プロセス簡易化という観点から、U及びPuについてもDIDPAによる分離が望ましいと考えられる。

DIDPAによる抽出-逆抽出特性としては、Am, Cm及びランタニドについては既に館盛らによる研究があり、<sup>10)~12)</sup>又、Npの硝酸溶液からの抽出については、森田らの研究報告がある。<sup>13)~14)</sup>しかし、DIDPA中に抽出されたNpの逆抽出挙動や、U及びPuのDIDPAによる抽出及び逆抽出挙動に関する詳細な研究は未だ行われていない。ここでは、これら未研究のアクチニドの諸特性につき、実験研究を行うこととした。

以下に研究の概要をより詳細にのべる。

本実験においては、U, Pu及びNpにつき0.5M DIDPA - 0.1M TBP - n Dodecaneによる硝酸溶液からの抽出挙動及び当該抽出溶媒からの種々の試薬 (シュウ酸, リン酸及びフッ化水素酸) による逆抽出挙動を研究した。これら諸元素の原子価は、DIDPA中において取ると考え



られる原子価，すなわち，Np(IV)，Pu(IV)及びU(VI)とした。なお，Pu(IV)の硝酸溶液からの抽出挙動については，既に館盛らの研究報告があることからここでは省略した。又，U(VI)の硝酸溶液からの抽出挙動については，分配比が高くなるため，上記溶媒を50倍に希釈して実験を行った。

また上記方法以外のDIDPAからのアクチニド回収方法として以下の2種類の実験を行った。

- (1) U(IV)のシュウ酸による逆抽出
  - (2) 陽イオン交換樹脂によるDIDPAからのNp(IV)の回収
- 2章以降において上記実験につき記述する。

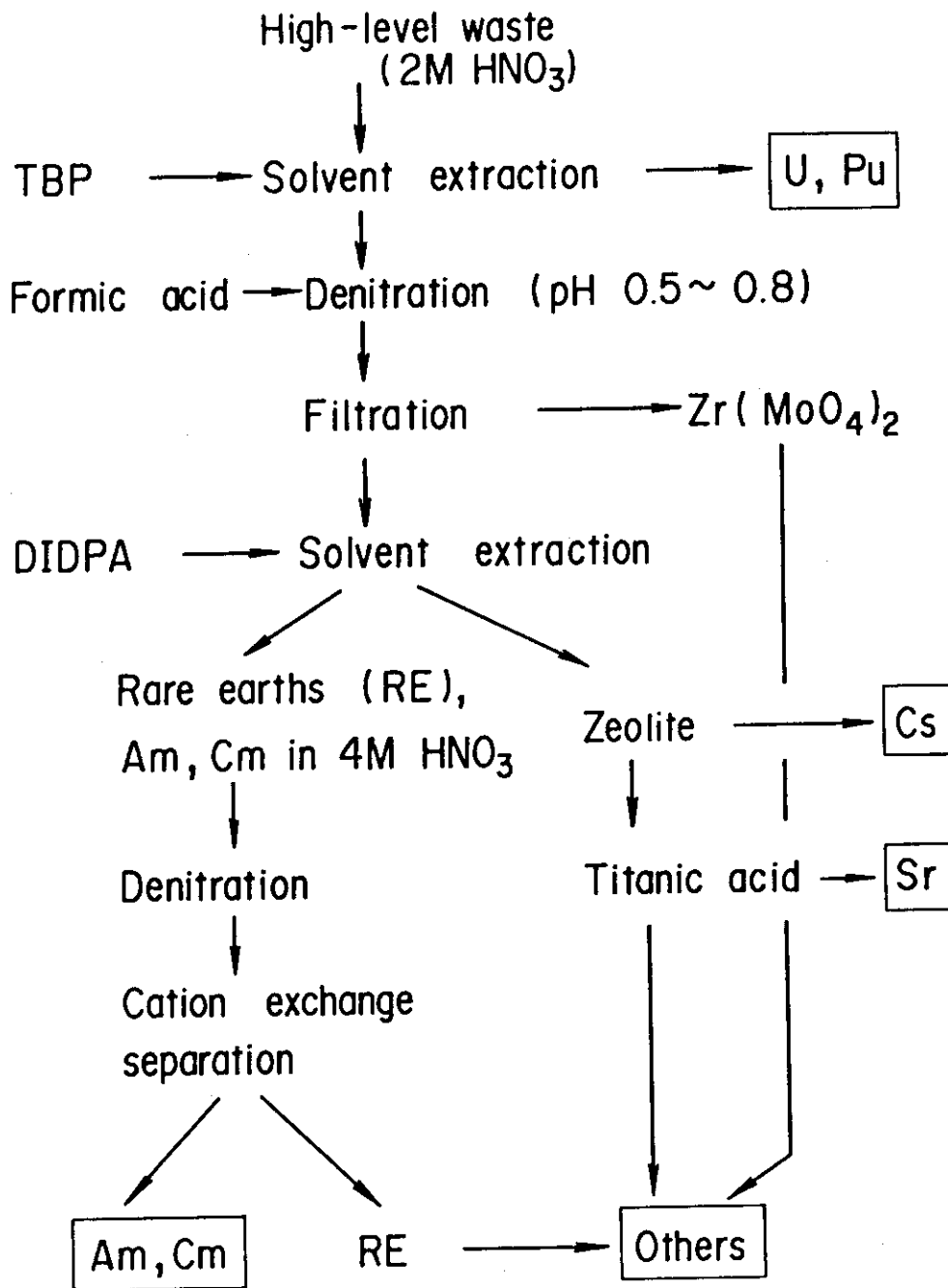


Fig. 1.1 Flow-Sheet of Partitioning Process

## 2. 実 験

### 2.1 試料原液

#### (1) Np(V) 試料原液・Np(IV) 含有DIDPA 試料

英国のAmersham International Plc. から購入したNp-237を希釈調整し、Np濃度 $1.8 \times 10^{-4}$  M ( $3.0 \times 10^{-2}$   $\mu$ Ci/ml) の0.12 M硝酸溶液とした。このままではNpはV価であるので、DIDPA抽出剤(後述)による抽出時に過酸化水素を加え、還元させた。すなわち、上記試料原液20 mlに2.5 M過酸化水素水4 ml、4 M硝酸4.5 ml及び脱イオン水11.5 mlを加えた後、等量のDIDPA抽出剤と混合、常温で60分間振とうし遠心分離の上、有機相を採取した。これをNp(IV)含有DIDPA試料とした。なお、採取後、 $\gamma$ 線計測により有機相中にNp-237がほぼ全量移行していることを確認した。

#### (2) Pu(IV) 試料原液,<sup>15)~18)</sup> Pu(IV) 含有DIDPA 試料

高レベル廃液の群分離処理により得られたU、Puフラクション液を陰イオン交換法により精製しPu(IV)試料原液とした。プロセスフローをFig. 2.1に示す。陰イオン交換樹脂としては、ダウケミカル社製Dowex 1-X 4(100~200 mesh)を使用した。

実験上、Puに混入するAmの存在比率が問題となるが、陰イオン交換法によりAmの放射エネルギーをPuの0.1%以下とした。

Pu(IV)試料原液及びDIDPA抽出剤を等量混合し常温で30分間振とうした。遠心分離後有機相を採取し、Pu(IV)含有DIDPA試料とした。なお、残余の水相について $\alpha$ 線測定を行い、Puがほぼ全量DIDPA抽出剤中へ移行したことを確認した。

#### (3) U(VI) 試料原液・U(VI) 含有DIDPA 試料

二酸化ウラン(天然ウラン)粉末を塩酸又は硝酸に溶解し(濃度 $\sim 100$  mg/ml)、硝酸濃度を2 Mに調整した上で30% TBP - n Dodecaneによる溶媒抽出法によりUを精製し、硝酸濃度を0.15~0.5 Mに調整してU(VI)試料原料とした。プロセスフローをFig. 2.2に示す。試料原液中のU濃度は、 $4 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3}$   $\mu$ Ci/ml (6~11 mg/ml: U分離時にU-238とU-234が放射平衡にあり、他の元素は全て除去され、新たな平衡状態には達していないものと仮定して算出)であり、この値は、高レベル廃液中のU濃度にほぼ等しい。

このU(VI)試料原液について(2)と同様にDIDPA抽出剤による抽出操作を行い、U(VI)含有DIDPA試料とした。

### 2.2 試 薬

#### (1) DIDPA抽出剤

大八化学工業製DIDPA (Di-isodecyl Phosphoric Acid) 1026 g 及び関東化学工業株式会社製TBP (Tributyl Phosphate) 133 g を、日本鉱業株式会社製n-Dodecane 2834 g で希釈

し、0.5M DIDPA-0.1M TBP-n Dodecane 溶媒として使用した。(以下DIDPA抽出剤と記す。)

(2) 陽イオン交換樹脂

DIDPAに抽出されたNp(IV)の回収実験における陽イオン交換樹脂として三菱化成工業製ダイヤオンSK-1を使用した。SK-1は、Amberlyst 15あるいは、Dowex 50 WX 8と同じ強酸性陽イオン交換樹脂である。

(3) その他の試薬

全て試薬特級を使用した。

## 2.3 測定方法

各元素の分析は全てその元素が放出する $\alpha$ 線又は $\gamma$ 線の測定に依った。

放射能測定方法及び用途は以下のとおりである。

測定法	試料	測定器	用途	$\gamma$ 線エネルギー
$\alpha$ 線計測 *1	蒸発乾固法によるステンレス皿上薄膜 (試料採取量 0.1ml)	2 $\pi$ ガスフロー カウンター	Pu測定 *3	—
			U測定 *4	—
$\gamma$ 線計測 *2	液体状 (1ml) ポリエチレン製棒状 ビン中に採取	半導体検出器	Np測定	29.3 keV (Np-237)
			U測定	185 keV (U-235)

\*1 有機相中の核種濃度は測定不可能なので放射能バランスから推定した。

\*2 水相及び有機相の双方を測定し直接分配比を算出した。

\*3 Puについては、 $\gamma$ 線計測による濃度分析は不可能であった。

\*4 希釈DIDPA抽出剤による実験においてのみ使用した。

以上の試料精製法、測定法及び試料原液中の元素濃度をまとめてTable 2.1及びTable 2.2に示す。

## 2.4 実験方法

(1) Np(IV), Pu(IV)及びU(VI)逆抽出実験

① 遠沈管又はポリエチレン製棒状ビン中で所定の逆抽出剤を調製する。

② ①及びNp(IV), Pu(IV)又はU(VI)含有DIDPA試料を所定温度に設定した恒温水槽中に保持する。(約20分)

- ③ 逆抽出剤の入った遠沈管又はポリエチレン製棒状ビン中へDIDPA抽出剤を逆抽出剤と等量ずつ加える。
- ④ 所定温度に設定したエアバス中において所定時間振とうを行い、その後遠心分離を行う。
- ⑤  $\gamma$ 線測定を行う場合は、有機相の一部(1ml)を採取し、 $\gamma$ 線測定試料とする。残る有機相は除去する。
- ⑥ 水相(逆抽出剤)をn-Dodecane 0.5mlにより2回洗浄した後、適量を採取して、 $\alpha$ 線測定試料、又は $\gamma$ 線測定試料とする。(水相試料採取時に微量の有機相が混入することがあり、この有機相中の核種濃度が高い場合には、測定時における誤差要因となる。洗浄操作は、この誤差を防ぐために行う。)

実験毎の諸条件をTable 2.3, Table 2.4に示す。

#### (2) 陽イオン交換樹脂によるDIDPAからのNp(IV)回収実験

- ① 陽イオン交換樹脂0.1gずつを遠沈管に入れる。
- ② ①とは別に遠沈管を用意し、各々に脱イオン水及び硝酸を加え所定の硝酸濃度に調整する。
- ③ Np(IV) DIDPA試料及び②の遠沈管を恒温水槽で25℃に保持する。
- ④ ②の遠沈管に等量のNp(IV)含有DIDPA試料を加え振とう(25℃ 15分)する。
- ⑤ 有機相のみを陽イオン交換樹脂入遠沈管にうつしゆっくり振とう(25℃ 30分)した後、遠心分離を行う。
- ⑥ 上ずみ液から $\gamma$ 線測定用試料を採取する。

#### (3) 希釈DIDPA抽出剤によるU(VI)抽出実験

- ① DIDPA抽出剤をn-Dodecaneにより50倍に希釈し、遠沈管に入れる。
- ② ①とは別の遠沈管中に硝酸及び脱イオン水を加え、所定の硝酸濃度の溶液を調製する。
- ③ ②の溶液にU(VI)試料原液0.1mlを加え全体を2mlとする。
- ④ ①及び②の遠沈管を恒温水槽中(25℃)において約20分保持する。
- ⑤ 希釈したDIDPA抽出剤をU(VI)水溶液に等量加え、25℃エアバス中において30分間振とうした後遠心分離する。
- ⑥ 有機相を除去した後、水相をn-Dodecane 0.5mlにより2回洗浄を行い、適量を採取して $\alpha$ 線測定用試料にする。

#### (4) U(IV)逆抽出実験<sup>19)</sup>

- ① 遠沈管中に濃リン酸0.5ml, 脱イオン水0.2ml及びFeSO<sub>4</sub>(280g/l)0.3mlを入れておく。
- ② ①の遠沈管にU(VI)試料原液(U:6mg/ml)1mlを加える。
- ③ L-アスコルビン酸(1M)0.5mlを②の遠沈管に加える。
- ④ 別の遠沈管に2Mシュウ酸と脱イオン水を加え所定の濃度とする。
- ⑤ 35℃に設定した恒温水槽中に③, ④の遠沈管及びDIDPA抽出剤を入れた遠沈管を保持する。(約20分)
- ⑥ ③の遠沈管中にDIDPA抽出剤2.5mlずつを加え35℃に設定したエアバス中で振とう(15分)した後遠心分離する。

- ⑦ ③の遠沈管中の有機相を2mlずつ④の遠沈管にうつし、エアバス中で振とう(35°C 15分)した後遠心分離する。
- ⑧ 有機相及び水相を(水相については、n-Dodecaneによる洗浄の上)、 $\gamma$ 線測定用試料とする。

Table 2.1 Experimental

Element	Origin	Purification method	Measurement
U (VI)	UO <sub>2</sub> Powder Dissolution with HNO <sub>3</sub> or HCl	Extraction with TBP	$\gamma$ (185 KeV) $\alpha$
Np (IV)	RI	—	$\gamma$ (29.3 KeV)
Pu (IV)	Extraction from HLW with TBP	Ion Exchange (Dowex 1)	$\alpha$

Table 2.2 Actinide concentrations in experimental solutions

Element	Experimental solution	Actual HLW
U	$6 \times 10^0 \sim 1 \times 10^1$ g / l	$\sim 10^1$ g / l
Np	$2 \times 10^{-2}$ g / l	$\sim 10^0$ g / l
Pu	Tracer Level	$\sim 10^{-1}$ g / l

Table 2.3 Np(IV) back-extraction experimental condition

\* Analytical Method :  $\gamma$  ray measurement  
 \*\* DIDPA Solvent : 0.5M DIDPA - 0.1M TBP - n Dodecane

No.	Experimental item	Back-extraction reagent	Reagent concentration (M)	Temperature (°C)	Time (min)	DIDPA concentration (M)	Note
1	Effect of reagent concentration	Oxalic acid	0.125-1.0	25	15	0.5	
2	Effect of time	Oxalic acid	0.5	25	5-90	0.5	
3	Effect of temperature	Oxalic acid	1	25-45	15	0.5	
4	Effect of reagent concentration	Phosphoric acid	2-15	25	15	0.5	
5	Effect of reagent concentration	Hydrofluoric acid	0.26-5.3	25	15	0.5	
6	Effect of DIDPA solvent concentration	Oxalic acid	0.5	25	15	0.01-0.5	Np was extracted from 0.5M nitric acid with diluted DIDPA solvent. And it was back-extracted with 0.5M oxalic acid.
7	Effect of nitric acid in DIDPA solvent	Oxalic acid	1.0	25	15	0.5	DIDPA solvent (it contains Np) was scrubbed with nitric acid (1-8M) and back-extracted with oxalic acid.

Table 2.4 U(VI) and Pu(IV) back-extraction experimental condition

No.	Experimental item	Element	Back-extraction reagent	Reagent concentration (M)	Temperature (°C)	Time (min)	Analytical method
1	Effect of reagent concentration	Pu	Oxalic acid	0.125-1	25	15	$\alpha$
2	Effect of time	Pu	Oxalic acid	0.5	25	5-30	$\alpha$
3	Effect of reagent concentration	U	Phosphoric acid	1.5-15	25	15	$\gamma$
4	Effect of reagent concentration	U	Hydrofluoric acid	0.5-5.3	25	15	$\gamma$



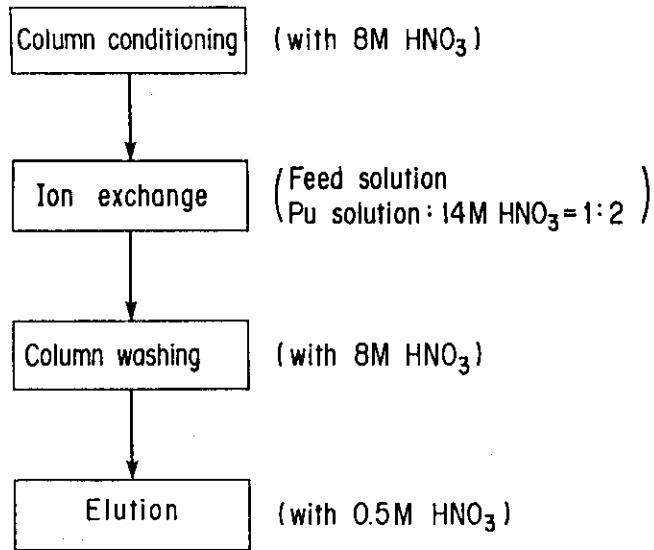


Fig. 2.1 Pu(IV) purification process flow (by ion exchange)

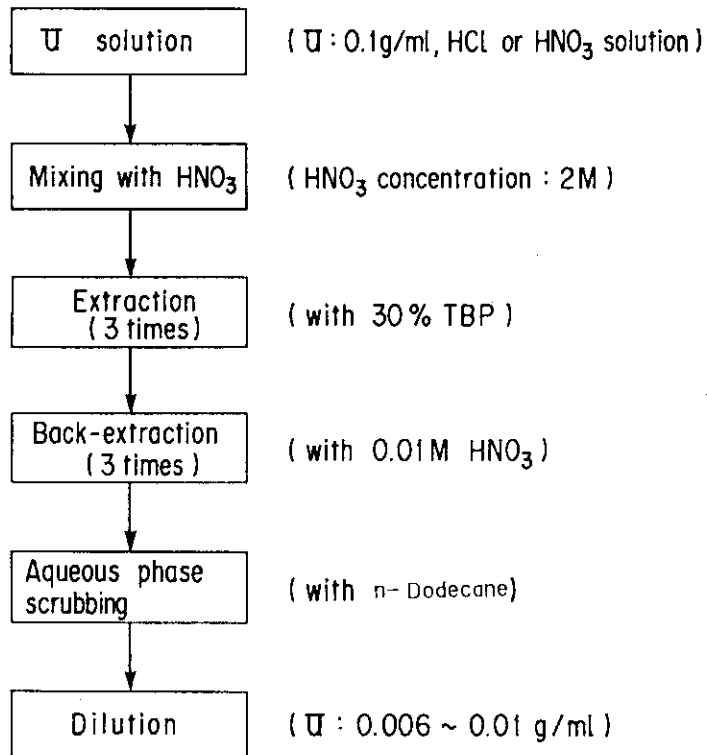


Fig. 2.2 U(VI) purification process flow (by solvent extraction)

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 DIDPA 抽出剤に抽出されたNp (IV) の回収

DIDPA 抽出剤中に抽出された Np (IV) の回収方法としては、下記の 2 種類の方法につき実験を行った。

- ① 種々の逆抽出剤による逆抽出実験
- ② 陽イオン交換樹脂による DIDPA からの Np (IV) の回収実験

以下にこれらの実験の結果につき述べる。

##### 3.1.1 Np (IV) の逆抽出

###### (1) シュウ酸による逆抽出

DIDPA 抽出剤中に抽出されたアクチニドの逆抽出について、Am 及び Cm のような III 価のアクチニドについては、硝酸による逆抽出が可能であることが既に明らかになっている。しかし、Np (IV)、Pu (IV) 及び U (VI) といった IV 価及び VI 価のアクチニドについては、硝酸による逆抽出は、困難である。上記のうち、IV 価イオンとして DIDPA 抽出剤中に存在する Np (IV) 及び Pu (IV) については、これらイオンとの錯形成能力の大きいシュウ酸による逆抽出を行った。なおシュウ酸は、比較的容易に分解できるためその使用は、二次廃棄物発生量の抑制という面からも望ましいことと考えられる。

以下に Np (IV) のシュウ酸による逆抽出実験の結果について記述する。

###### a シュウ酸濃度の影響

Fig. 3.1 にシュウ酸濃度と Np (IV) 分配比との関係を示す。分配比は、シュウ酸濃度のほぼ 3 乗に反比例する。シュウ酸溶液中において、Np (IV) イオンは、 $\text{Np}^{4+}$ 、 $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2+}$ 、 $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$  及び  $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$  の 5 つの形態をとって存在する可能性がある。<sup>20)</sup> Jones らの報告<sup>20)</sup> に基づき、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  イオン濃度とこれら諸錯体の存在比率との関係を計算し、その結果をプロットすると Fig. 3.2 のようになる。

一方、シュウ酸溶液中における  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  イオン濃度は、次式で与えられる。

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} \quad (3-1)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} \quad (3-2)$$

$$K_1 = 5.9 \times 10^{-2} \quad 21)$$

$$K_2 = 6.4 \times 10^{-5} \quad 21)$$

逆抽出時における  $\text{H}^+$  イオンは、DIDPA 抽出剤中にいったん抽出された硝酸イオンが水溶

液中に逆抽出されたことによるものと、シュウ酸自身の解離によるものとが考えられる。Np(IV)含有DIDPA試料の調製時における水溶液中の硝酸濃度は、0.5 Mであり、予備実験の結果<sup>注)</sup>から硝酸の(DIDPAに対する)分配比は、 $10^{-2}$ のオーダーであることが判明しているため、DIDPA抽出剤中の硝酸による $H^+$ イオンへの寄与は、(この場合では) $10^{-3} \sim 10^{-2} M$ であると考えられる。

(3-1)式及び(3-2)式より、(3-3)式及び(3-4)式が成立する。

$$K_1 = \frac{(x + 2y + m) \cdot x}{(M - x - y)} \quad (3-3)$$

$$K_2 = \frac{(x + 2y + m) \cdot y}{x} \quad (3-4)$$

但し、

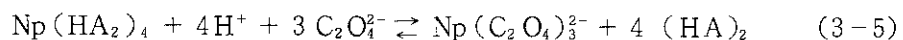
M: 解離前の $H_2C_2O_4$ 全濃度 (M)

m: 硝酸による $H^+$ イオン濃度 (M)

x:  $H_2C_2O_4$ イオン濃度 (M)

y:  $C_2O_4^{2-}$ イオン濃度 (M)

(3-3)式及び(3-4)式を $M=10^{-4} \sim 10^0$  (M),  $m=10^{-4} \sim 10^1$  (M)の範囲で解き、解離した $C_2O_4^{2-}$ イオン濃度を求めるとFig. 3.3に示すようになる。Fig. 3.3からわかるように $m=10^{-4} \sim 10^{-2}$  Mの範囲において $[H_2C_2O_4]=10^{-1} \sim 10^0$  (M)の場合、解離した $C_2O_4^{2-}$ 濃度は、 $6 \times 10^{-5}$  (M)でほぼ一定しており、この領域におけるNp(IV)のシュウ酸錯体は、 $Np(C_2O_4)_3^{2-}$ が主であると考えられる。逆抽出時に $Np(C_2O_4)_3^{2-}$ が形成されるものと仮定すると、逆抽出時におけるDIDPAとの反応は次式により示されることになる。



HA: DIDPA

(3-5)式における平衡定数をKとすると、

$$K = \frac{[Np(C_2O_4)_3^{2-}][ (HA)_2 ]^4}{[Np(HA_2)_4][H^+]^4[C_2O_4^{2-}]^3} \quad (3-6)$$

また分配比Dは、

$$D = \frac{[Np(HA_2)_4]}{[Np(C_2O_4)_3^{2-}]} \quad (3-7)$$

注) DIDPA抽出剤中に抽出される硝酸の分配比を測定するため、0.5 M～4 Mの硝酸溶液についてDIDPA抽出剤による硝酸抽出-脱イオン水による逆抽出実験を行った。抽出後の硝酸溶液及び逆抽出後の脱イオン水の硝酸濃度を中和滴定により求め、分配比を算出した。実験の結果硝酸の分配比は $9 \times 10^{-3} \sim 1.6 \times 10^{-2}$ であった。

と示されるから

$$D = \frac{[(HA)_2]^4}{K} \cdot \frac{1}{[H^+]^4 \cdot [C_2O_4^{2-}]^3} = \frac{K'}{[H^+]^4 [C_2O_4^{2-}]^3} \quad (3-8)$$

と示される。 ( $[(HA)_2] \approx \text{const}$  と仮定して)

一方  $[C_2O_4^{2-}]$  は、(3-1)式及び(3-2)式から

$$[C_2O_4^{2-}] = K_1 \cdot K_2 \cdot \frac{[H_2C_2O_4]}{[H^+]^2} \quad (3-9)$$

と示されるので、最終的には、(3-7)式は、

$$D = K'' \cdot \frac{[H^+]^2}{[H_2C_2O_4]^3} \quad (3-10)$$

$$\left( \text{但し } K'' = \frac{K'}{K_1^3 \cdot K_2^3} \right)$$

と示されることになる。

ここで、通常は、 $C_2O_4^{2-}$ 濃度が  $H_2C_2O_4$ 濃度に比較して無視しうる程小さく、又、DIDPA中の硝酸濃度も小であることから、(3-1)式及び(3-10)式は、次のように示されることになる。

$$K_1 = \frac{x^2}{(M-x)} \quad (3-11)$$

$$D = K'' \cdot \frac{x^2}{(M-x)^3} \quad (3-12)$$

但し  $x : [H^+] \quad (M)$

$M$ : 解離前の  $H_2C_2O_4$  全濃度 (M)

$M = 10^{-1} \sim 10^0$  の範囲について(3-11)式から  $x$  を求め(3-12)式に代入し、 $[H_2C_2O_4] = 0.5$  Mにおける実測値と一致するように  $K''$  を求めた上で  $D$  を算出し、実測値と同一グラフ上にプロットした。(Fig. 3.1 点線) これまで述べた理論値と実測値が比較的良く一致することがわかる。

ところで、 $T = 25^\circ\text{C}$  のとき、 $Np(IV)$  の逆抽出分配比を 1 よりも十分小さくするためにはシュウ酸濃度を約 1 M とする必要がある。これは、①シュウ酸の溶解度が常温付近では小さいこと(例えば  $25^\circ\text{C}$  では約 1.3 M) 及び②後述するが、温度の上昇に伴い分配比も上昇する傾向にあること(すなわち、逆抽出上は不利である。)を併せて考察すると必ずしも望ましいとはいえない。しかし、他に簡便な逆抽出法がない場合には、 $Np(IV)$  の DIDPA からの回収にシュウ酸を逆抽出剤として使用することは十分可能と考えられる。

#### b. 逆抽出時間及び温度の影響

逆抽出時間と  $Np(IV)$  分配比との関係を Fig. 3.4 に示す。Fig. 3.4 から明らかなように  $Np$

(IV)のシュウ酸による逆抽出の反応速度は極めて早い。

逆抽出時の温度とNp(IV)分配比との関係をFig. 3.5に示す。温度が高くなるに従って分配比も高くなる。

#### c. DIDPA濃度の影響

前述のようにDIDPA抽出剤中に含有されるNp(IV)を回収するためには、常温においては、飽和に近い濃度のシュウ酸が必要となる可能性があり、より低濃度のシュウ酸溶液による逆抽出が可能であることが望ましい。この問題の解決法のひとつとしてNp(IV)の抽出に使用するDIDPA抽出剤中のDIDPA濃度を低下させることが考えられる。

上記の妥当性を評価するため、DIDPA抽出剤をn-Dodecaneで希釈し、(従ってTBP濃度も低下する。)Np(V)を抽出した上で、0.5Mシュウ酸による逆抽出を行った。結果をFig. 3.6に示す。DIDPA濃度を0.2M~0.3Mとすることにより、分配比を1以下とすることが可能であることがわかる。

しかし、DIDPA濃度を低下させることは、高レベル廃液からNp等と共にDIDPA抽出剤により分離される他の元素、すなわち、Am, Cm及びランタニド等の抽出特性への影響が大であると考えられるため、その妥当性について今後検討する必要がある。

#### d. DIDPA抽出剤中に抽出された硝酸の影響

従来の群分離プロセスにおいては、アクチニド及びランタニドを抽出したDIDPA抽出剤についてスクラビングの後4M硝酸によりAm, Cm及びランタニドの逆抽出を行うこととなっている。一方予備実験の結果から、硝酸のDIDPA抽出剤による抽出特性としてその分配比が(硝酸濃度0.5M~4Mの場合)ほぼ $\sim 10^{-2}$ のオーダーであることが判明している。(前述)

ここでは、DIDPA抽出剤中に抽出された硝酸量の変化によるNp(IV)抽出挙動への影響を把握するため以下の実験を行った。すなわち、Np(IV)含有DIDPA試料と等量の所定濃度の硝酸とを混合し振とうした後、DIDPA抽出剤を硝酸と分離し、あらためて1Mシュウ酸により逆抽出を行った。結果をFig. 3.7に示す。高濃度の硝酸と混合した場合分配比が高くなる傾向が見られる。これは、いったんDIDPA抽出剤中に抽出された硝酸がシュウ酸溶液中に逆抽出され、シュウ酸の解離を妨げているものとして説明できる。抽出剤中に含有される硝酸量は、逆抽出に使用した硝酸濃度のみだけではなく、その向流比にも依存することを考慮すると、Np及びPu除去の前に低濃度硝酸によるスクラビングが必要となることも考えられよう。

### (2) リン酸及びフッ化水素酸による逆抽出

DIDPA中に抽出されたU(VI)についてリン酸及びフッ化水素酸による逆抽出実験を行った。(後述) Np(IV)についてもU(VI)との参照用としてリン酸及びフッ化水素酸による逆抽出を行った。

#### a. リン酸濃度の影響

リン酸濃度とNp(IV)分配比との関係をFig. 3.8に示す。Np(IV)分配比は、リン酸濃度のほぼ7乗に反比例している。またリン酸濃度を約5Mとすることにより、分配比を1以下とすることができる。従ってリン酸によるNp(IV)の逆抽出が十分可能であることが判明した。

#### b. フッ化水素酸濃度の影響

フッ化水素酸濃度とNp(IV)分配比との関係をFig. 3.9に示す。Np(IV)分配比は、フッ化水

素酸濃度のほぼ5乗に反比例している。分配比1以下となるフッ化水素酸濃度は1 M以上であり、フッ化水素酸溶液の取扱いや、廃液処理の観点から、本方法の群分離プロセスへの採用は不適当と考えられる。

### 3.1.2 陽イオン交換樹脂によるDIDPAからのNp(IV)の回収

有機溶媒中に抽出されたアクチニドの回収法の一つとして強酸性陽イオン交換樹脂を使用した例が報告されている。<sup>22)~24)</sup> Mayankuttyらは、再処理工程におけるTBP中のU、Puの分離についてPu(IV)の還元による分離以外の方法としてイオン交換法が有効であるとし、強酸性陽イオン交換樹脂Amberlyst 15による試験を行った。<sup>22), 23)</sup> その結果、①Pu(IV)はイオン交換樹脂に吸着され易いが、U(VI)は吸着されにくいこと、②溶媒中に抽出されている硝酸の濃度も重要なパラメータであること、を指摘している。又、Pillaiらは、Dowex 50 WX 8により同様の実験を行っている。<sup>24)</sup>

本研究においてもシュウ酸によるNp及びPu逆抽出に対する代替案として陽イオン交換樹脂ダイヤオンSK-1によるDIDPAからのNp(IV)回収実験を行った。

本実験においては、Np含有DIDPA試料中における硝酸濃度を変化させて実験を行ったが、いずれのケースにおいてもDIDPA中のNp濃度の低下はみられず、Np(IV)の吸着が行われていないことが明白となった。

## 3.2 DIDPA抽出剤に抽出されたPu(IV)の回収

Pu(IV)含有DIDPA試料からのPu(IV)の回収については、シュウ酸による逆抽出実験のみを実施した。

### (1) シュウ酸濃度の影響

シュウ酸濃度とPu(IV)分配比との関係をFig. 3.1に示す。Pu(IV)分配比のシュウ酸濃度に対する傾向は、Np(IV)とほぼ同様である。また、シュウ酸濃度とPu(IV)錯体との関係をFig. 3.10に示すが、<sup>20)</sup>この図から本実験条件下におけるPu(IV)錯体の存在状態はNp(IV)と同様Pu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>と考えられる。またシュウ酸濃度を約0.7 Mとすることにより分配比を1以下とすることが可能である。すなわち、DIDPA抽出剤中のPu(IV)のシュウ酸による回収が可能であることが明らかとなった。

### (2) 逆抽出時間の影響

逆抽出時間とPu(IV)分配比との関係をFig. 3.4に示す。Fig. 3.4から明らかなようにPu(IV)のシュウ酸による逆抽出の反応速度は極めて早い。

## 3.3 硝酸溶液におけるU(VI)の抽出挙動及びDIDPAに抽出されたU(VI)、U(IV)の回収

### 3.3.1 希釈DIDPA抽出剤によるU(VI)の抽出

希釈DIDPA抽出剤の硝酸濃度に対するU(VI)抽出特性をFig. 3.11に示す。本実験においては、DIDPA抽出剤を50倍に希釈してあるが、この場合においても硝酸濃度0.5 M付近における

分配比は1以上であり、希釈しない場合には、十分高くなることと考えられる。

以上より硝酸溶液からのDIDPA抽出剤によるU(VI)の抽出は、十分可能であることが明らかとなった。

### 3.3.2 U(VI) 逆抽出

U(VI)については、0.5 M～1 M程度のシュウ酸溶液では逆抽出が事実上不可能であった。従ってシュウ酸以外の逆抽出剤について検討する必要があるが、U(VI)の逆抽出剤としては、U(VI)との錯形成能力の大きい以下のものが考えられる。

- a. リン酸
- b. フッ化水素酸
- c. 炭酸イオン

このうち、炭酸イオンについては、CMPO (Octyl (phenyl)-N, N-diisobutylcarbamoyl-methylphosphine Oxide)を用いるTRUEXプロセスにおいても炭酸ナトリウムとしての使用が検討されており<sup>25)</sup>、他にも炭酸アンモニウムとしての使用等が考えられるが、これら塩基性塩は、DIDPA抽出剤と反応して沈殿を形成するため、本実験においては除外した。従って、ここではリン酸及びフッ化水素酸による逆抽出実験のみを行った。リン酸によるUの回収については、HDHoEP (Di-hexoxyethylphosphoric Acid)を用いるプロセス<sup>26)</sup>においてもその使用が検討されている。

#### a. リン酸濃度の影響

リン酸濃度とU(VI)分配比との関係をFig. 3.8に示す。Fig. 3.8よりU(VI)の分配比は、リン酸濃度のほぼ3乗に反比例することがわかる。又、リン酸濃度が約5 Mのとき分配比が1以下となることから、リン酸がU(VI)に対する逆抽出剤として有効であることが判明した。

#### b. フッ化水素酸濃度の影響

フッ化水素酸濃度とU(VI)分配比との関係をFig. 3.9に示す。Fig. 3.9から、U(VI)分配比はフッ化水素酸濃度のほぼ2乗に反比例することがわかる。但し、分配比を1以下とするためには、フッ化水素酸濃度を約4 M以上としなくてはならない。従って、フッ化水素酸を逆抽出剤として使用することは、その激しい化学的特性から考えて現実的ではないと考えられよう。

### 3.3.3 U(IV) 逆抽出

シュウ酸によるDIDPA抽出剤からのU分離法としてU(VI)をU(IV)に還元した後(又は同時に)逆抽出する方法が考えられる。本実験においては、硝酸溶液中のU(VI)を硫酸第一鉄及びリン酸によりU(IV)に還元し<sup>19)</sup>、DIDPA抽出剤で抽出した後シュウ酸溶液により逆抽出を行った。

結果をFig. 3.12に示す。Fig. 3.12からU(IV)のシュウ酸による逆抽出は、U(VI)に比較すれば良い結果を示すものの、やはり容易ではないことがわかる。U(VI)と同様、U(IV)についてもリン酸又はフッ化水素酸による逆抽出も可能であるとは考えられるが、高レベル廃液又はDIDPA抽出剤中におけるUの存在状態はU(VI)であり、これを還元してU(IV)とすることによるメリットは無いものと考えられる。

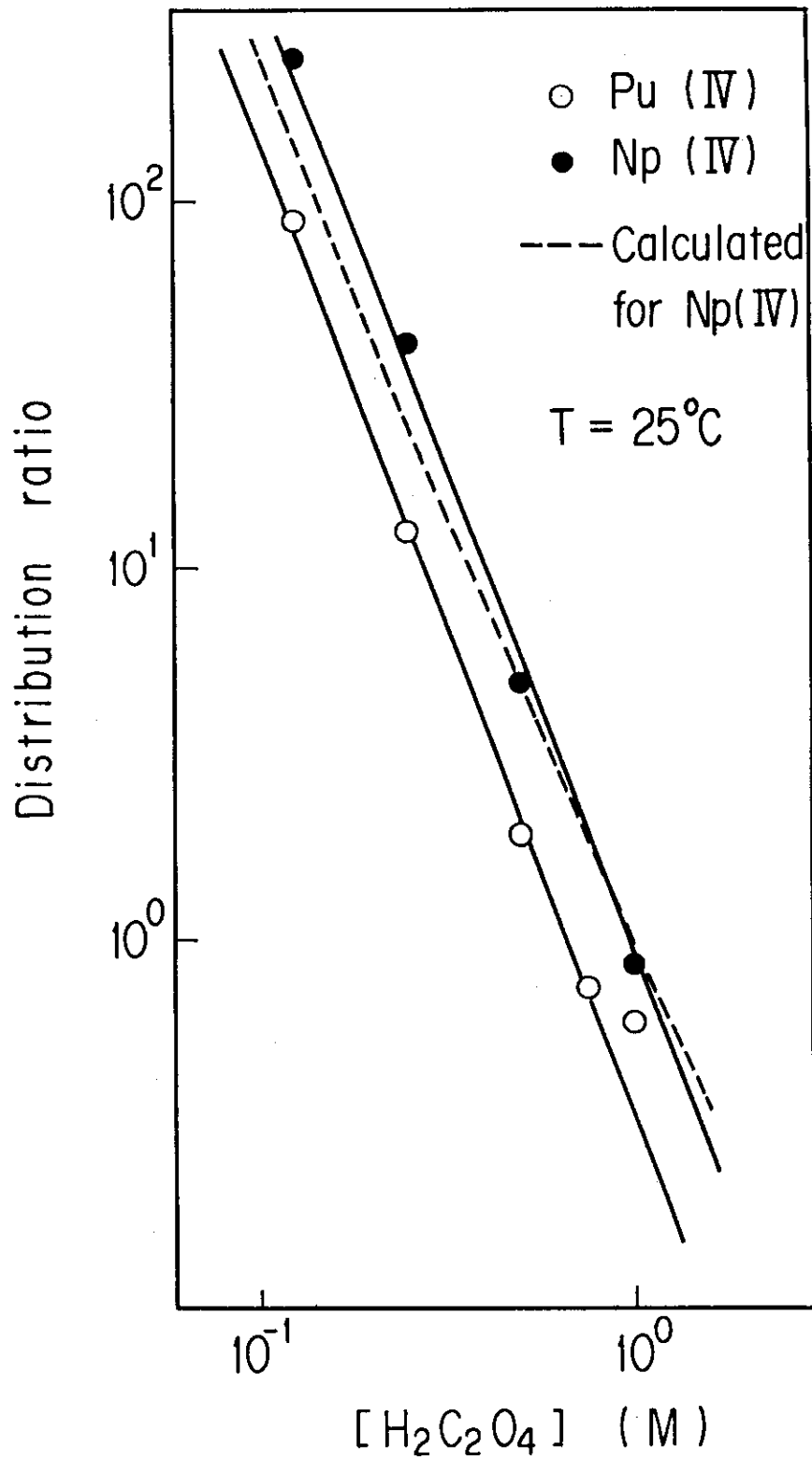


Fig. 3.1 Dependence of Np (IV) and Pu (IV) distribution ratios on  $H_2C_2O_4$  concentration for back-extraction from 0.5 M DIDPA-0.1 M TBP-n Dodecane



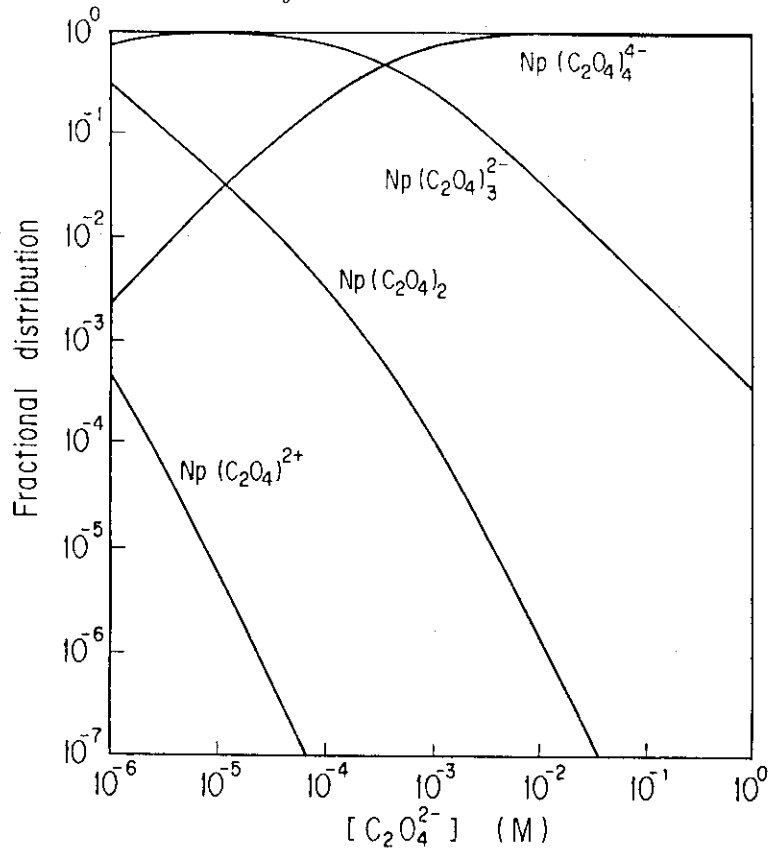


Fig. 3.2 The relationship between Np (IV) oxalate complexes and  $C_2O_4^{2-}$  concentration

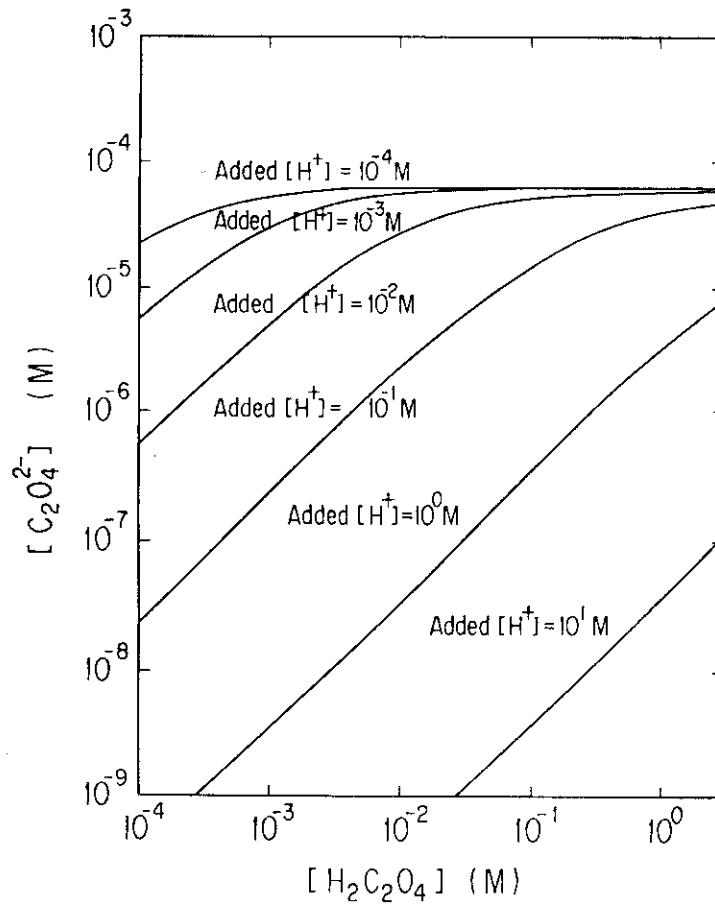


Fig. 3.3 Dependence of  $C_2O_4^{2-}$  concentration on  $H_2C_2O_4$  and  $H^+$  concentrations

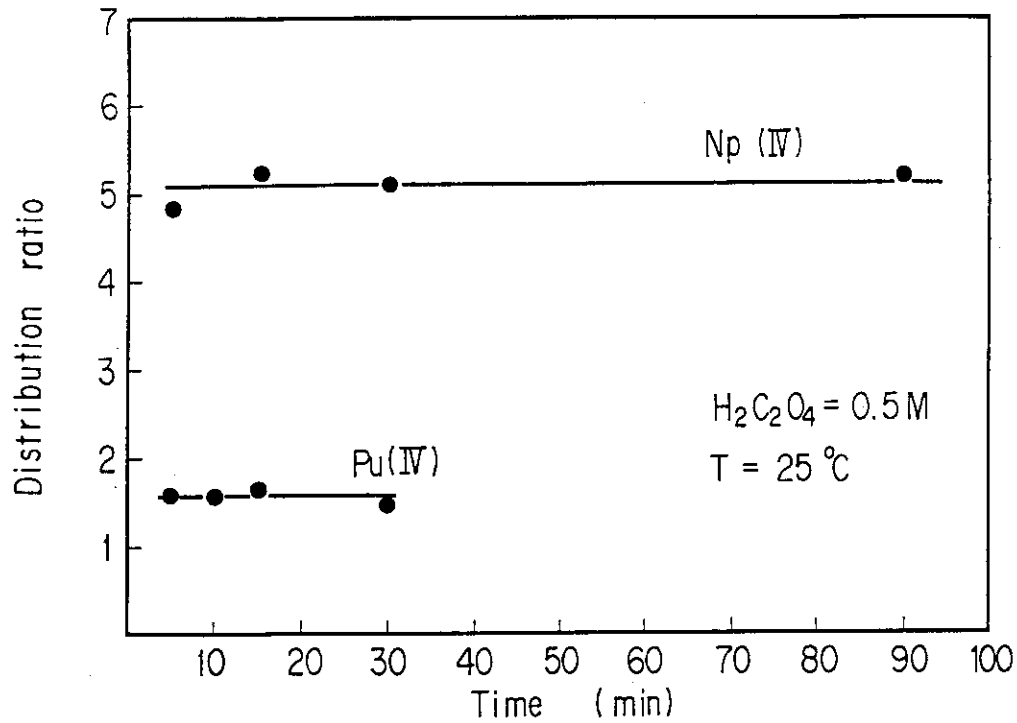


Fig. 3.4 Effect of shaking time on distribution ratios of Np (IV) and Pu (IV) for back-extraction from 0.5 M DIDPA-0.1 M TBP-n Dodecane with  $H_2C_2O_4$

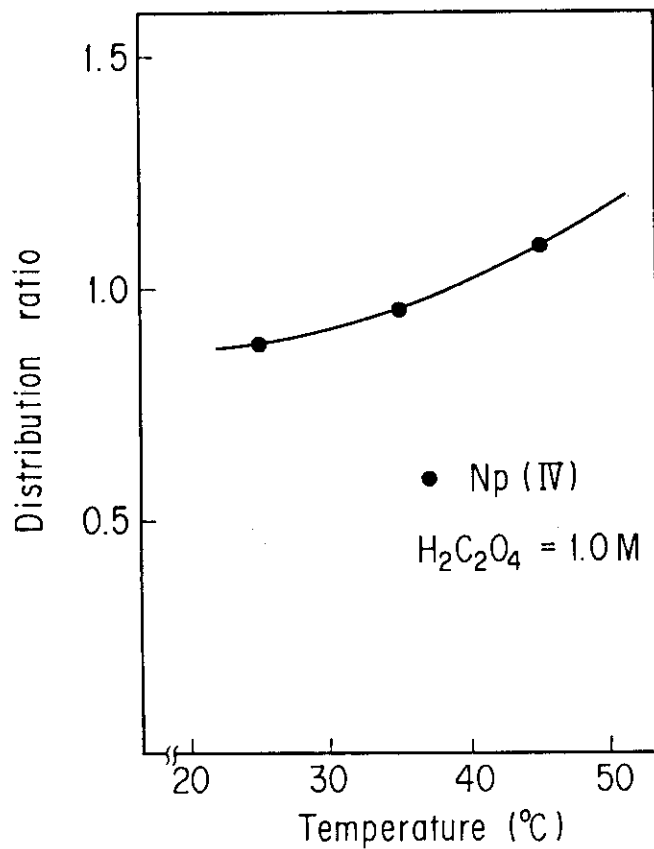


Fig. 3.5 Dependence of Np (IV) distribution ratio on temperature for back-extraction from 0.5 M DIDPA-0.1 M TBP-n Dodecane with  $H_2C_2O_4$

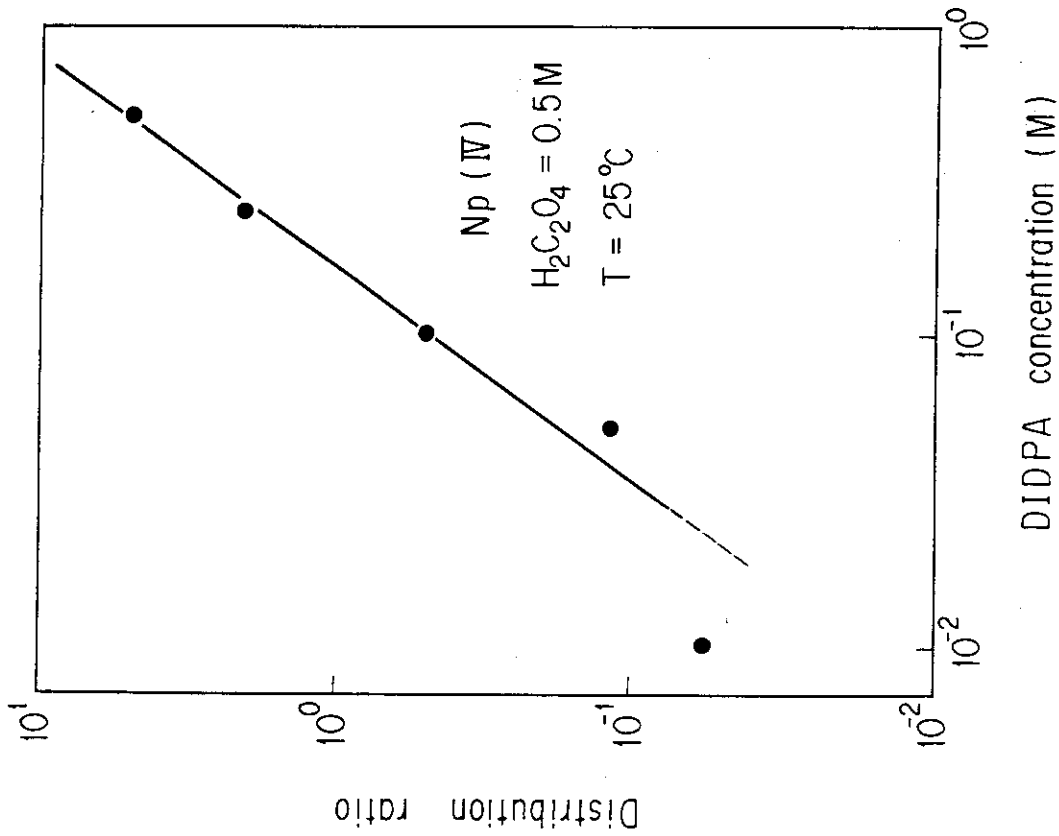


Fig. 3.6 Dependence of Np(IV) distribution ratio on DIDPA concentration for back-extraction from DIDPA-TBP - n Dodecane Mixture with  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

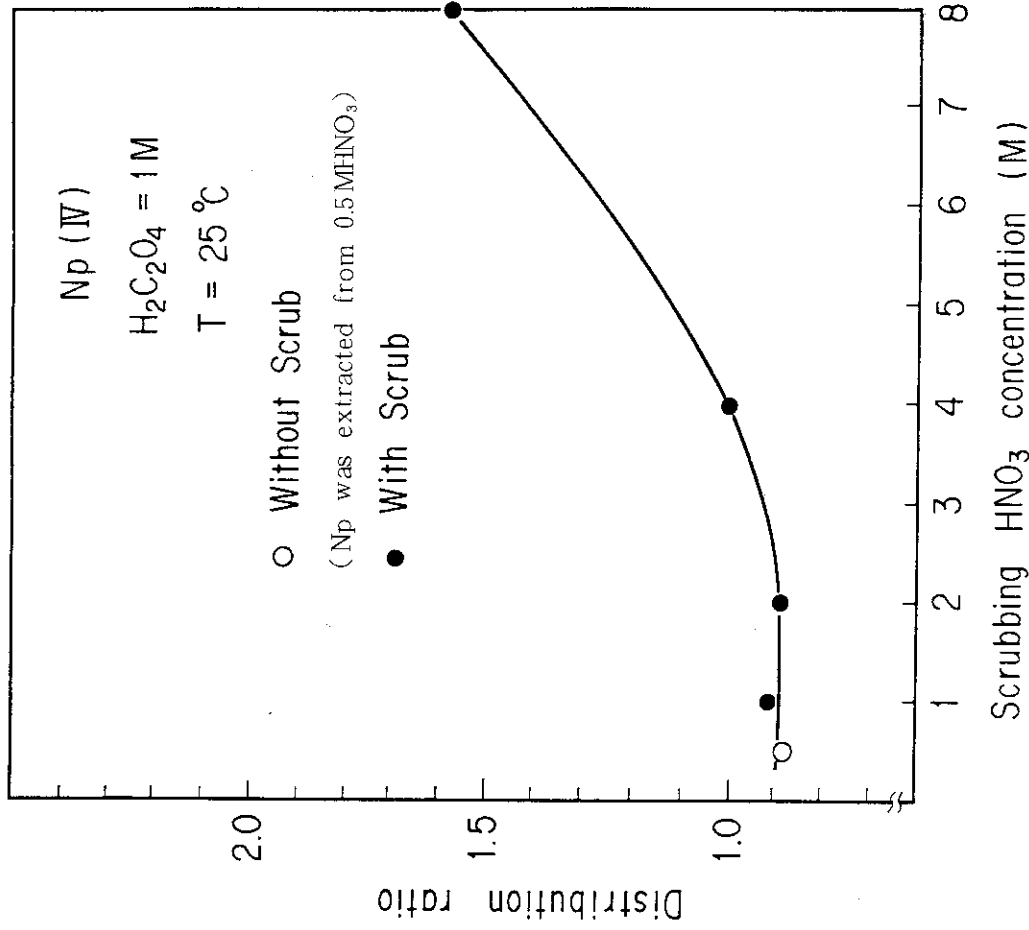


Fig. 3.7 Effect of extracted  $\text{HNO}_3$  in 0.5 M DIDPA - 0.1 M TBP - n Dodecane on distribution ratio of Np(IV) for back-extraction with  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

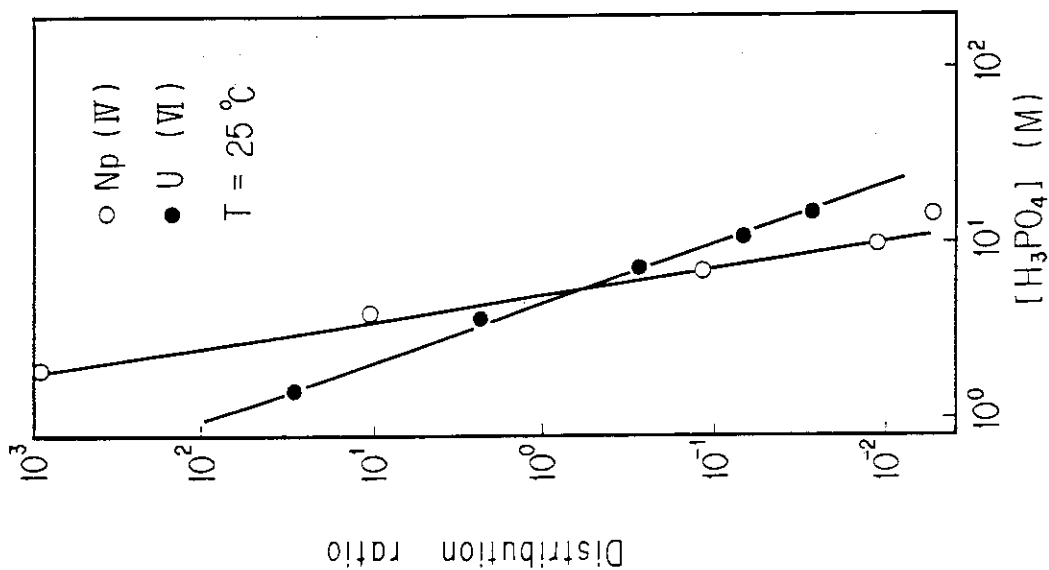


Fig. 3.8 Dependence of U(VI) and Np(IV) distribution ratios on H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentration for back-extraction from 0.5 M DIDPA - 0.1 M TBP - n Dodecane

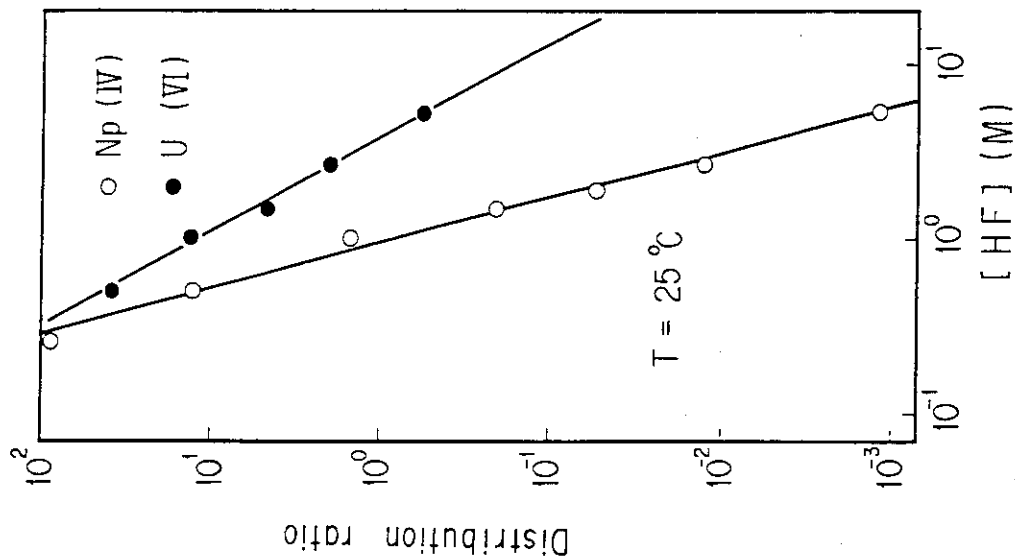


Fig. 3.9 Dependence of U(VI) and Np(IV) distribution ratios on HF concentration for back-extraction from 0.5 M DIDPA - 0.1 M TBP - n Dodecane

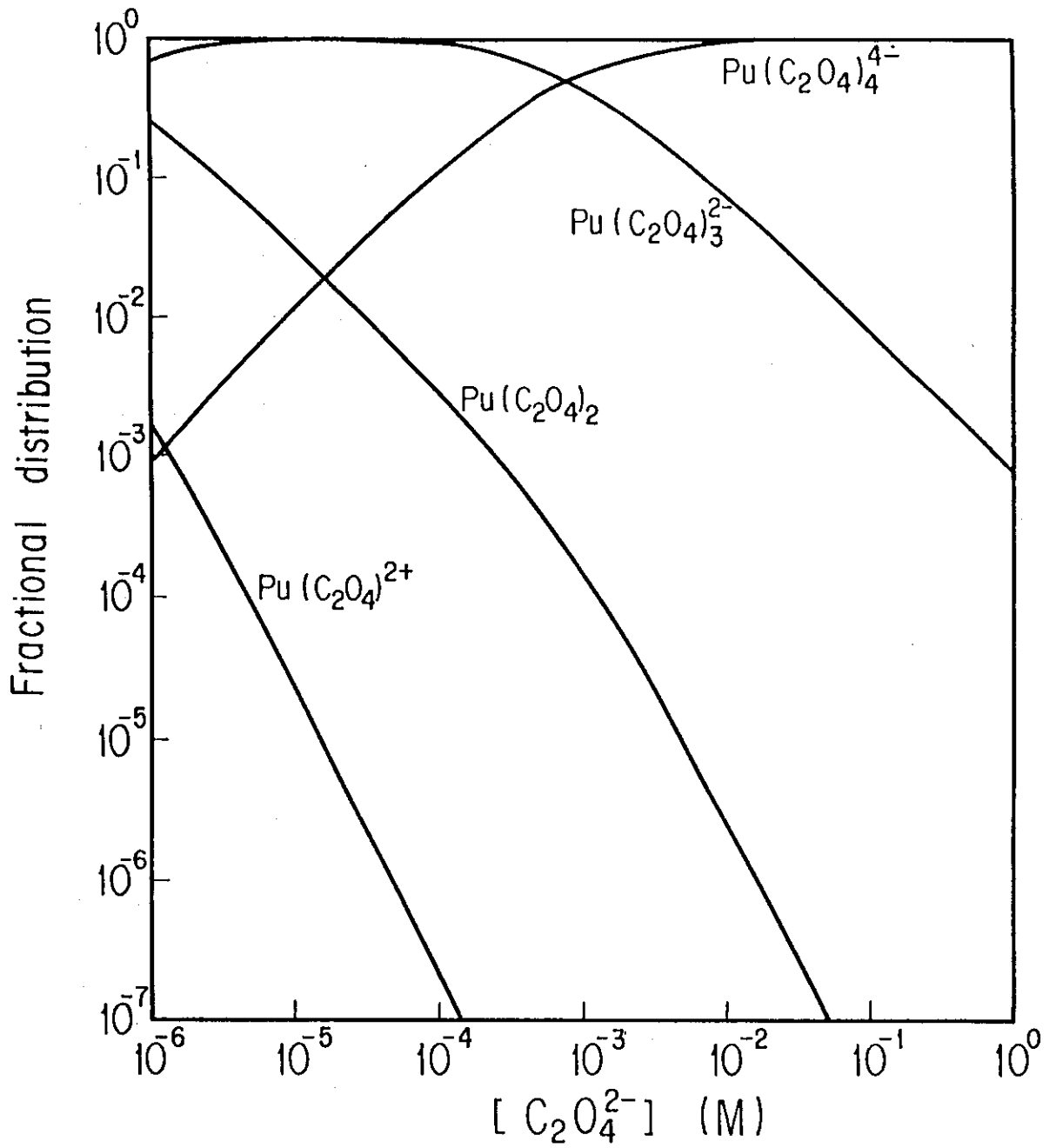


Fig. 3.10 The relationship between Pu(IV) oxalate complexes and  $C_2O_4^{2-}$  concentration

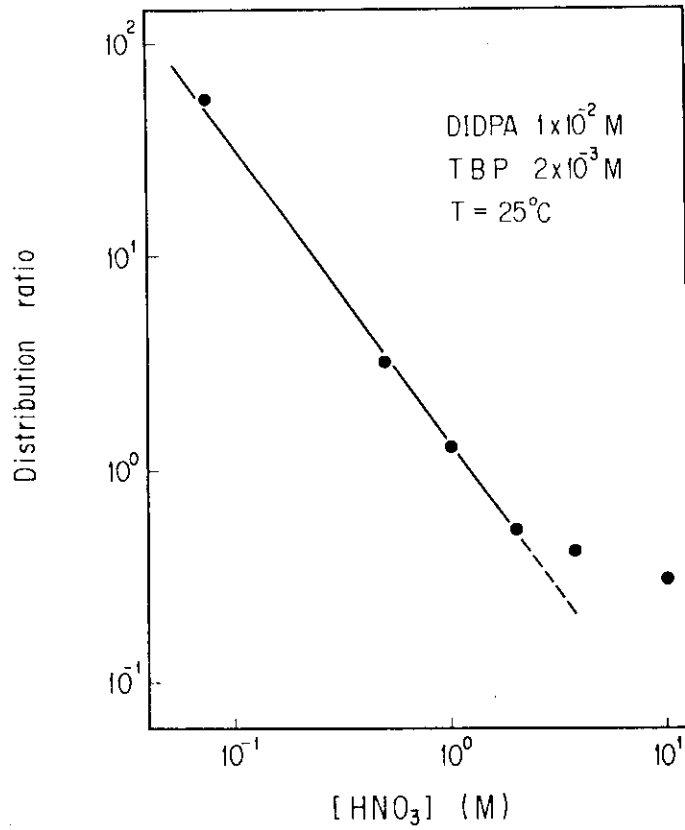


Fig. 3.11 Dependence of U(VI) distribution ratio on HNO<sub>3</sub> concentration for extraction with DIDPA-TBP-n Dodecane Mixture

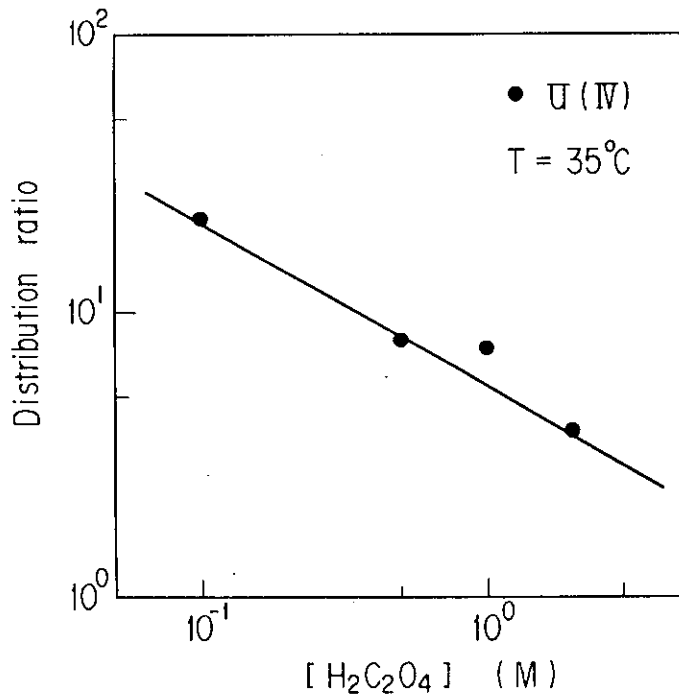


Fig. 3.12 Dependence of U(IV) distribution ratio on H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> concentration for back-extraction from 0.5 M DIDPA - 0.1 M TBP - n Dodecane

## 4. 結 論

高レベル廃液中の群分離処理上重要なU, Pu及びNpの0.5 M DIDPA - 0.1 M TBP-n Dodecane 中における逆抽出挙動 (Uについては, 抽出挙動を含む) を研究し以下に示す成果を得た。

- (1) 上記抽出剤中に抽出されたNp (IV)及びPu (IV)についてはシュウ酸により逆抽出が可能である。
- (2) 上記抽出剤中に抽出されたU (VI)及びNp (IV)についてはリン酸により逆抽出が可能である。従ってシュウ酸による逆抽出の困難なU (VI)については, リン酸の使用が有効と考えられるが, その場合には, 廃棄物対策上リン酸からのU回収プロセスが必要となるであろう。(付録参照)
- (3) 上記抽出剤中に抽出されたU (VI)及びNp (IV)についてはフッ化水素酸による逆抽出も可能ではあるが, その化学的特性から群分離プロセスへの採用は不適と判断される。
- (4) Np (IV)について上記抽出剤を希釈した場合の逆抽出特性が明らかとなった。
- (5) 高レベル廃液からの上記抽出剤によるU (VI)の抽出が可能である。

以上の結果, 及びこれまでの群分離研究室における研究成果から高レベル廃液中のアクチニドを0.5 M DIDPA - 0.1 M TBP-n Dodecane により抽出し硝酸によりAm及びCmを, シュウ酸によりNp及びPuを, さらにリン酸によりUを除去する方法, すなわちアクチニドの一括分離の可能性を確認することができた。(Table 4.1 参照)

Table 4.1 Reagent for back-extraction of actinides

Element	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HF
Am (III)	○	—	—	—
Cm (III)	○	—	—	—
Np (IV)	×	○	○	△
Pu (IV)	×	○	—	—
U (VI)	×	×	○	△

## 参 考 文 献

1. A.G. Croof, J.O. Blomeke and B.C. Finney ; "Actinide Partitioning Transmutation Program Final Report, 1 Overall Assessment", ORNL-5566 (1980).
2. L. Cecille, F. Mannone and F. Mousty ; "The Partitioning of High Activity Waste (HAW) Raffinates", IAEA-SM-246/22 (1981)
3. F. Mannone and L. Cecille ; "Removal of Long Lived Actinides from Purex Type HAW Raffinates", EUR-5816 EN (1978)
4. キャスタン報告 (フランスの使用済核燃料の管理について, 1982年1月11日に原子力安全高等審議会に提出された報告書)
5. 久保田益充他 ; "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
6. 久保田益充他 ; "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
7. 久保田益充, 中村治人 ; "高レベル廃液群分離技術の研究開発の成果と将来計画", JAERI-M 85-066
8. 山口五十夫他 ; "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
9. 山口五十夫, 久保田益充 ; "群分離法の開発 : テクネチウムの回収法—その1", JAERI-M 87-034
10. Sh. Tachimori and H. Nakamura ; "Extraction of Some Elements by Mixture of DIDPA-TBP and Its Application to Actinoid Partitioning Process", J. Nucl. Sci. Tech. 19(4) p.326-333 (1982)
11. Sh. Tachimori, A. Sato and H. Nakamura ; "Extraction of Lanthanoids(III) with Di-isodecyl Phosphoric Acid from Nitric Acid Solution", J. Nucl. Sci. Tech. 15(6) p.421-425 (1978)
12. Sh. Tachimori, H. Nakamura and A. Sato ; "A Study of Radiation Effects on the Extraction of Americium(III) with Acidic Organophosphates", J. Radioanal. Chem. 50 (1-2) p.143-151 (1979)
13. Y. Morita and M. Kubota ; "Behavior of Neptunium in Chemical Process of Partitioning Long-Lived Radionuclides from High Level Waste", J. Nucl. Sci. Tech. 22(8) p.658-664 (1985)
14. Y. Morita and M. Kubota ; "Extraction of Pentavalent Neptunium with Di-isodecyl Phosphoric Acid", J. Nucl. Sci. Tech. 24(3) p.227-232 (1987)



15. J.D. Navratil and L.L. Martella ; "Recovery of Plutonium from Nitric Acid Waste Streams", CONF-810813-10 (1981)
16. S.K. Patil, R. Swarup and M. Kusumkumari ; "Anion Exchange Studies of Neptunium in Mixed Solvent Media", Radiochem. Radioanal. Letters 39(6) p.383-392 (1976)
17. 無機化学全書 XVII-2 プルトニウム p.76-77
18. 新実験化学講座 1 基本操作 p.463
19. "Determination of Uranium in Reactor Fuel Solutions and in Uranium Product Solutions-Iron(II) Sulfate Reduction/Potassium Dichromate Oxidation Titrimetric Method", International Standard ISO 7097-1983E
20. Alen. D. Jones and Gregory. R. Choppin ; "Complexes of Actinide Ions in Aqueous Solution", Actinides Rev., 1, p.311-336 (1969)
21. David. W. Luerkens ; "Neptunium(IV) Oxalate Solubility", DP-1655 (1983)
22. P.C. Mayankutty et al. ; "Ion Exchange in Organic solvents III Tail-End Purification of Uranium Product Solutions in 30% TBP on Macroporous Cation Exchangers", Radiochem. Radioanal. Letters 37(1-2) p.67-76 (1978)
23. P.C. Mayankutty et al. ; "Ion Exchange in Organic Solvents IV Separation of Plutonium from Uranium in 30% TBP on Amberlyst 15", J. Radioanal. Chem. vol.54, No.1-2, p.113-122 (1979)
24. N.S. Pillai ; "Studies on Uptake of Th(IV), U(VI) and Pu(IV) on Dowex 50WX8 Resin from TBP Shell Sol-T Mixtures", J. Radioanal. Nucl. Chem. 98/2, p.303-313 (1986)
25. E. Philip. Horwitz ; "Application of the TRUEX Process to the Decontamination of Nuclear Waste Streams", Abstract for ISEC 86, Int. Solvent Extraction Conf., Munchen, West Germany, Sept. 11-16 (1986)
26. E. Philip. Horwitz, et al. ; UK Patent Application GB 2011697A (1979)

## 付録 リン酸溶液中のU分離について (文献調査)

## A.1 概 要

本論において述べたようにDIDPAによってUを高レベル廃液から分離するにあたっては、DIDPAに抽出されたUを逆抽出しDIDPAを再使用するためリン酸による逆抽出工程をプロセス中に組み込むことが考えられる。しかし、リン酸は硝酸やシュウ酸と異り分解して気体状とすることは不可能であり、そのままではTRU廃棄物として処分させるを得なくなる恐れがある。従ってリン酸中に含まれるUを除去し、リン酸についてリサイクルするか、あるいは低レベル廃棄物として処分できるように処理する必要がある。ここではリン酸溶液中のUの分離法につき行った文献調査の結果をのべる。

## A.2 リン酸溶液中のUの分離法

リン酸溶液からのU回収については、リン酸肥料生産時の raw-material であるリン鉱石中にUが微量含まれていることから各国で研究又は一部実際に回収されている。<sup>A-1), A-2)</sup>

リン酸溶液からのU分離法としては以下の3種類の方法がある。

- ① 沈殿法
- ② イオン交換法
- ③ 溶媒抽出法

## (1) 沈殿法

Uをリン酸溶液中において沈殿させる方法としては、

- ① リン酸溶液中のpHを調整してUをリン酸塩として沈殿させる方法
- ② シュウ酸沈殿法
- ③ リン酸ナトリウム・フッ化ナトリウム沈殿法

等が試みられている。<sup>A-3)</sup> いずれも工業化されているには至っていない。上記の3種類の沈殿法の他、アンモニウムによる沈殿法が提案されている。<sup>A-3)~A-5)</sup> Habashiらは、フッ化水素酸及びリン酸溶液中から $\text{Na}_2\text{CO}_3$ によるフッ化水素酸の除去、butanolによるリン酸除去の後、アンモニア水及び鉄粉によりUを沈殿させるプロセスを提唱している。<sup>A-4)</sup> (Fig. A-1, Table A-1)

Mc Culloughらは微量Uを含むリン酸にFe, Zn等の還元剤とエタノール及びアンモニアガス又は炭酸アンモニウムを添加し、Uを沈殿させるU回収プロセスを提唱している。<sup>A-5)</sup> (Fig. A-2 参照) Mc Culloughによると本プロセスによりTable A-2に示す成分のリン酸溶液からUをほぼ100%回収することに成功している。又、リン酸についても70%以上の回収が可能であると述べている。

## (2) イオン交換法

Dowex 1, 2 Amberlite IRA 400等の陰イオン交換樹脂が、Uのイオン交換には好適との

指摘がある。<sup>A-3)</sup>しかしその選択性に難があり、工業化には至っていない。<sup>A-3)</sup>但しU(IV)については良く吸着し、炭酸アンモニウムが溶離剤として優れているとされている。<sup>A-6)</sup>又、Gonzalesらの指摘によるとアミノーリン酸系のイオン交換樹脂Duolite ES-467がUの吸着について優れた特性を示すとしている。この場合には、Fe(II)により吸着性が低下するため、Fe(II)を含むリン酸により溶離する。又、炭酸アンモニウムも溶離剤として使用可能である。<sup>A-1)</sup>又、有機溶媒を<sup>A-1)</sup>含浸させたイオン交換樹脂の試験も行なわれている。

### (3) 溶媒抽出法

現在米国で実用化されている方法は、溶媒抽出法である。<sup>A-1)</sup>ORNLのHurstらの報告によると、<sup>A-7)</sup>Wet Process Phosphoric Acid (W. P. P. A : リン酸肥料生産時の粗精製液)からのU回収には以下の3種類の有機溶媒が使用されている。

- ① PYRO : Carpyl Alcohol + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- ② DEHPA-TOPO : Di-ethylhexyl Phosphoric Acid + Trioctylphosphine Oxide
- ③ OPAP : Octylphenyl Acid Phosphate

いずれもケロシン等の希釈剤により希釈して使用される。U回収プロセスの一例についてプロセスフローと概略物質収支をFig. A-3に示す。なお、逆抽出剤としては、炭酸アンモニウムが使用されている。

抽出法の一変形としてLiquid-Membraneを用いた、Fig. A-4のようなプロセスも提案されている。<sup>A-8)</sup>本プロセスにおいても溶媒としては、DEHPA-TOPOが使用されている。

また、HayworthらはLiquid-Membraneによるリン酸溶液中のU回収システムについて他の方法との比較評価を行い、潜在的には、Liquid-Membraneによる方法が、最も低価格のU回収システムになり得るとの結論に達している。

## 参 考 文 献 (付録)

- A-1. Y. Fujii, M. Okamoto and M. Kakahana ; "Miscellaneous uses of Ion Exchange in the Nuclear Fuel Cycle", IAEA-TECDOC-365 Chapter.6 (1986)
- A-2. Z. Ketzinel, et al. ; "Research on Uranium from Phosphoric Acid in Israel-Progress and Prospects", IA-1386, p.156 (1983)
- A-3. R. Derry ; "The Recovery of Uranium from Phosphatic Sources in Relation to the E.E.C.", EUR 7324 EN
- A-4. F. Habashi and F.T. Awadalla ; "The Recovery of Uranium during the Purification of Phosphoric Acid by Organic Solvents", Sep. Sci. Tech. 21(4) p.327-337 (1986)
- A-5. McCullough, et al. ; "Uranium Recovery from Wet-Process Phosphoric Acid", USA Patent Document 4180545 (1979)
- A-6. Z. Ketzinel, et al. ; "New Developments in the Technology of Uranium Recovery from Phosphoric Acid", IA-1404 p.147 (1984)
- A-7. F.J. Hurst ; "Uranium from Phosphoric Acid", CONF-830788-2
- A-8. N. Dickens, et al. ; "The Extraction of Uranium from Wet Process Phosphoric Acid Using a Liquid Surfactant Membrane System", I. CHEM. E. SYMPOSIUM SERIES No.88 p.69-81
- A-9. H.C. Hayworth, et al. ; "Extraction of Uranium from Wet Process Phosphoric Acid by Liquid Membranes", Sep. Sci. Tech. 18(6), pp.493-521 (1983)

Table A-1 Analysis of phosphoric acid (A-4)

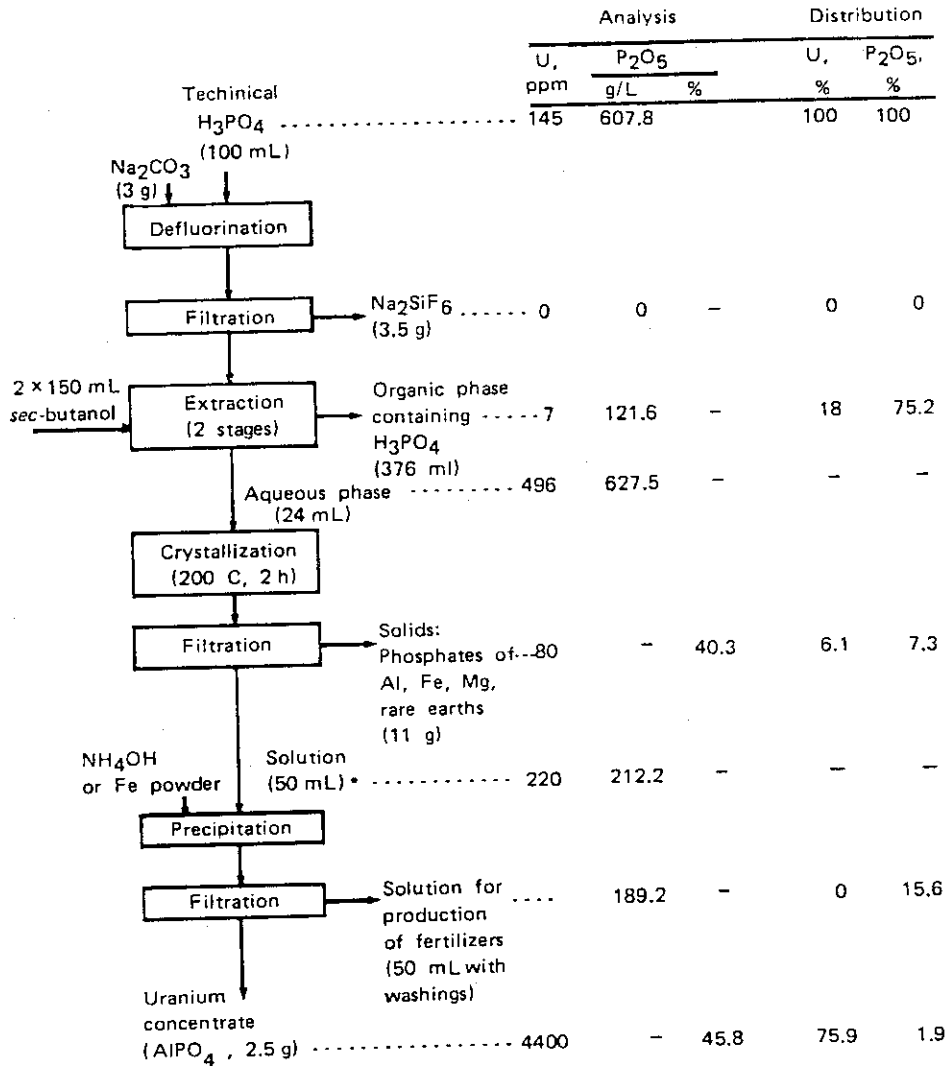
	g/L
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	607.8
Al	6.1
F (calculated)	26.2
Fe	14.7
Mg	4.4
Mn	0.45
Si	6.4
Ca	2.3 ppm
U	145 ppm

Table A-2 Phosphoric acid composition, (A-5)  
weight percent

Phosphoric Acid Composition, Weight Percent						
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Iron	Aluminum	Magnesium	Fluorine	Sulfate	Uranium
53.8	0.65	0.53	0.16	0.43	3.73	0.0209

Table A-3 Example of WPPA composition (A-8)

Source	Recommended Extraction Temperature	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	p.p.m. U average	p.p.m. U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> average	p.p.m. U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> range
Florida	-	45	77	91	87-96
"		30.2	104	123	105-136
N. Carolina		45.2	30	35	-
"		43.5	19	22	19-25
Israel		28.6	78	92	80-113
Morocco		45.9	58	68	-
"		38-45	76	90	87-116
"		44-46	89	105	99-108
"		29	62	73	61-83
"	Ambient	50-54	103	121	50-195
Pacific			47	55	39-55
Gypsum (Di-Hydrate) Process	45°C		85	100	92-113
Gypsum (Hemi-Hydrate) Process	20-40°C <sup>†</sup>		53	62	46-67
Conc. Phosphoric Acid	40°C		85	100	22-160



\* Originally 7 mL, washings added, and volume adjusted to 50 mL

Fig. A-1 Scheme for the recovery of uranium during (A-4)  
the purification of technical phosphoric acid  
by sec-butanol

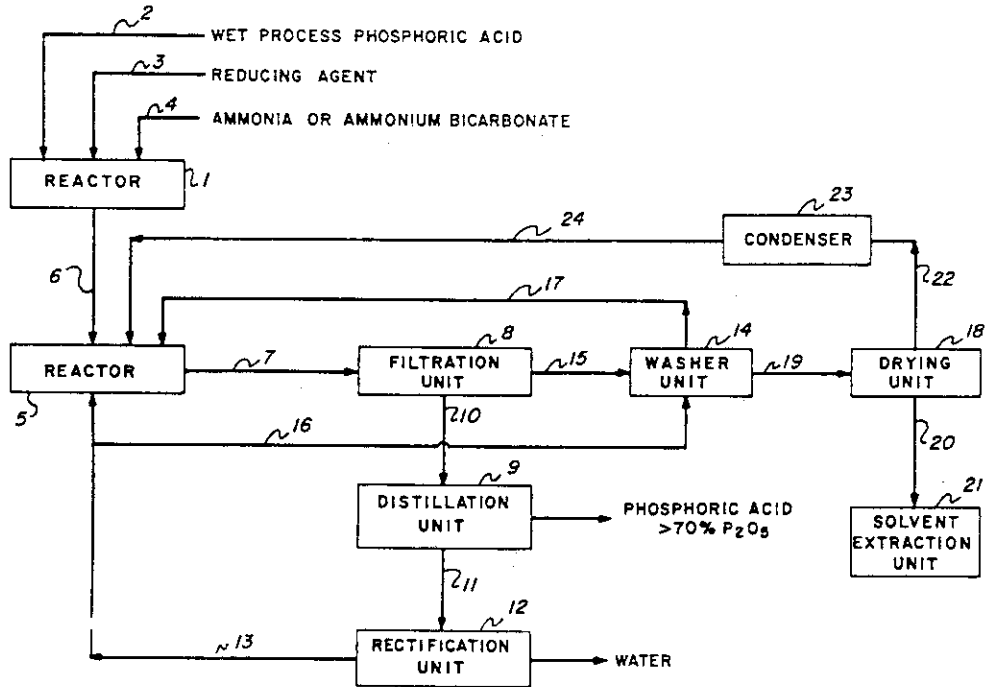


Fig. A-2 Precipitation of uranium concentrate from (A-5) wet process phosphoric acid with recovery of concentrated phosphoric acid

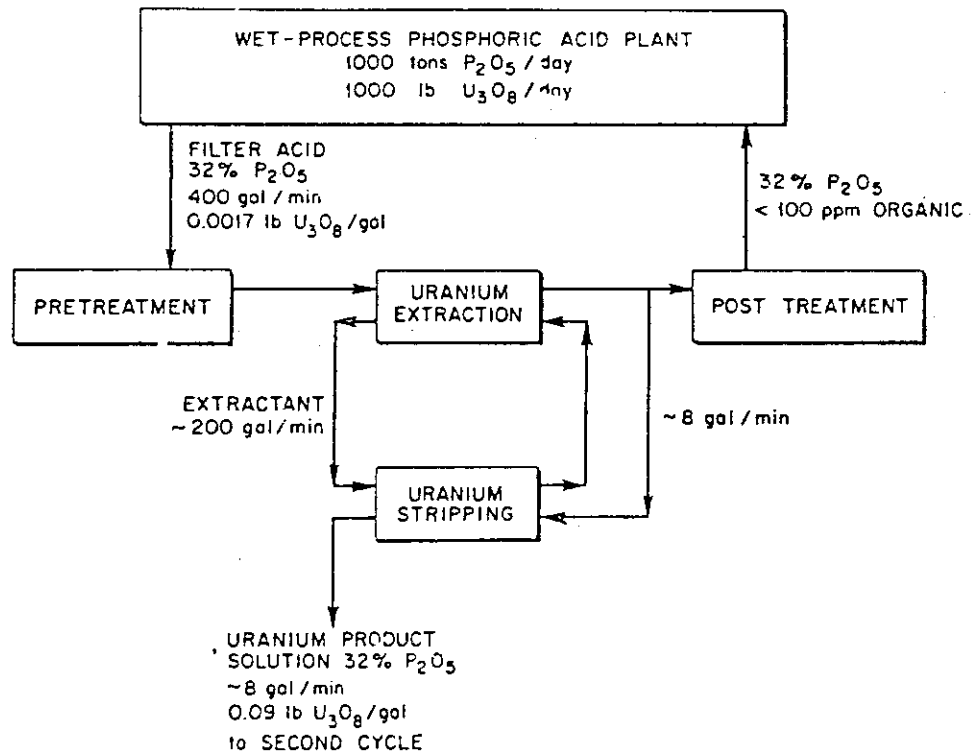


Fig. A-3 Uranium recovery from phosphoric acid process (A-7)

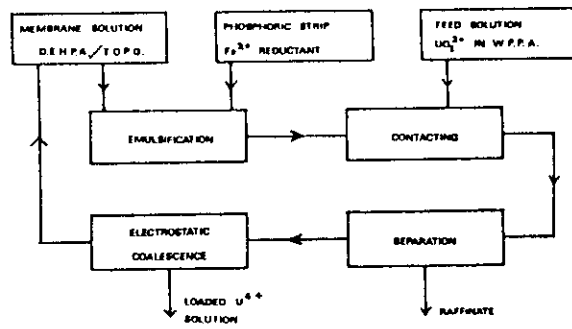


Fig. A-4 Flow diagram of uranium extraction (A-8)  
by the liquid membrane process

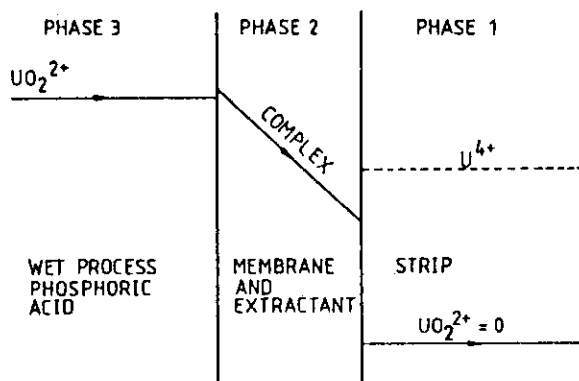


Fig. A-5 Transport of uranium across the membrane (A-8)