

JAERI - M
89-139

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

1989年10月

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。
入手の問い合わせは、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, 1989

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：ジイソデシルリン酸抽出における鉄の挙動

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

森田 泰治・久保田益充

(1989年9月8日受理)

ジイソデシルリン酸 (DIDPA) 抽出における Fe の挙動について、抽出速度、第三相生成、ミキサーセトラによる連続抽出、逆抽出の4つの観点から研究した。

抽出速度に関する研究では、バッチ式の実験により、硝酸濃度、抽出剤濃度、温度等に対する依存性を調べた。その結果、同様に抽出速度が問題となる Np(V) と比較すると、Fe の抽出速度は Np のそれよりやや大きいことがわかり、Np が抽出されるような条件では Fe も抽出されることが明らかとなった。

第三相生成に関しては、Fe の濃度を制限するか、温度を上げることで十分生成を抑えられることが確かめられた。

連続抽出に関する研究では、抽出速度についてのバッチ実験の結果によりミキサーセトラ内の Fe の挙動がよく説明できることが明らかとなった。

Fe の逆抽出については、シュウ酸を用いれば十分可能なことがわかった。この場合、平衡に到達する速度がやや遅いが、室温においても十分に小さい分配比を得ることができる。

Development of Partitioning Method:
Behavior of iron in extraction with diisodecyl phosphoric acid

Yasuji MORITA and Masumitsu KUBOTA

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

(Received September 8, 1989)

Behavior of Fe in the extraction process with diisodecyl phosphoric acid (DIDPA) was studied from various aspects of the extraction rates, the third phase formation, the continuous extraction using a mixer-settler and also the back extraction.

Dependence of the extraction rates of Fe on nitric acid concentration, extractant concentration and temperature was examined by batchwise procedure. The extraction rate of Fe was a little greater than that of Np, of which behavior is determined by extraction rate like Fe. Therefore, under the condition where Np is quantitatively extracted, Fe is also extracted together with Np.

The third phase formation by Fe could be suppressed by limiting Fe concentrations or raising temperatures.

The behavior of Fe in the continuous extraction using a mixer-settler could be explained by the results of batchwise experiment on the extraction rates.

Iron extracted with DIDPA could be back-extracted with oxalic acid. The rate of this back-extraction was slightly slow, but the distribution ratio soon becomes small enough for back-extraction even at room temperature.

Keywords : Iron, Solvent Extraction, DIDPA, Extraction Rate, Third Phase Formation, Continuous Extraction, Back-extraction

目 次

1. 序	1
2. 実 験	1
2.1 試 薬	1
2.2 実験方法	2
2.2.1 抽出速度実験	2
2.2.2 第三相生成実験	2
2.2.3 連続抽出実験	2
2.2.4 逆抽出実験	2
3. 結果と考察	3
3.1 抽出速度	3
3.2 第三相の生成	4
3.3 ミキサーセトラーによる連続抽出実験	6
3.4 逆抽出実験	7
4. 結 論	8
謝 辞	9
参 考 文 献	10

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2.1 Reagents	1
2.2 Procedure	2
2.2.1 Extraction rate	2
2.2.2 Third phase formation	2
2.2.3 Continuous extraction	2
2.2.4 Back-extraction	2
3. Results and Discussion	3
3.1 Extraction rate	3
3.2 Third phase formation	4
3.3 Continuous extraction	6
3.4 Back-extraction	7
4. Conclusion	8
Acknowledgment	9
References	10

1. 序

核燃料の再処理に伴って発生する高レベル廃液のより合理的な処分システムの確立と有用元素の回収・利用を目的として群分離法の開発を進めている⁽¹⁾⁽²⁾。動燃再処理施設の高レベル実廃液を用いた群分離試験⁽³⁾⁽⁴⁾を実施した後、1985年には中間評価⁽⁵⁾を行ない、その結果 Np-237 及び Tc-99 をも群分離の対象とすべきとの結論を得、現在これらの元素の分離を考慮した改良群分離法の研究開発を行っている。改良群分離プロセス⁽⁶⁾においては、Np 及び Pu をも含む超ウラン元素を一括分離するという考え方が取られ、その方法としてシュウ酸による沈殿分離法⁽⁷⁾とジイソデシルリン酸 (DIDPA) による抽出法の二つの方法を現在並行して研究している。DIDPA は、ジ2エチルヘキシルリン酸等他の酸性リン酸エステル系抽出剤に比べより高い酸濃度の溶液から Am 及び Cm を抽出できるという特徴から、従来のプロセスでこれらの元素の分離に用いた抽出剤であるが、一般に抽出が困難とされている V 価の Np をも抽出できること⁽⁸⁾⁽⁹⁾等を見出し、さらにその有用性が高いことが明らかとなった。

このように DIDPA は超ウラン元素の抽出分離に対して非常に優れた特徴を持っているが、DIDPA の使用に関して考慮しなければならない問題は、Fe の存在により第三相が生成し易いことである⁽¹⁰⁾。本報告は、DIDPA 抽出における Fe の挙動に関し、抽出速度、第三相生成、向流接触連続抽出、逆抽出等について詳しく研究した結果をまとめたものである。Fe の挙動を十分に把握し、問題の起こらぬよう制御することは、DIDPA による超ウラン元素抽出分離プロセスの確立に不可欠である。

また、これまでの Np 抽出分離に関する研究⁽⁸⁾⁽⁹⁾で、V 価の Np の DIDPA による抽出では、平衡時の分配比でなく抽出速度が問題となることが明らかとなっている。Fe の抽出においても同様の現象が見い出されており⁽¹⁰⁾、Np の挙動を把握するための予備的検討として、Fe の連続抽出における挙動を知ることの意義は大きい。バッチ式の抽出速度に関する実験結果から連続抽出時の挙動がどう説明されるかを明らかにしておくことは、抽出速度が問題となる元素の分離の実プロセス適用上非常に重要である。

2. 実 験

2.1 試 薬

DIDPA は、(株)大八化学社製試薬を、精製せずにそのまま使用した。DIDPA の純度は 91% であり、不純物として 4% のモノイソデシルリン酸 (MIDPA) 及び 5% の中性成分 (リン酸トリエチル、イソデシルアルコール) を含む。これを、n-ドデカンで、通常 0.5 M の濃度に希釈して用いた。ミキサーセトラによる連続抽出実験及び逆抽出実験においては、TBP を 0.1

1. 序

核燃料の再処理に伴って発生する高レベル廃液のより合理的な処分システムの確立と有用元素の回収・利用を目的として群分離法の開発を進めている⁽¹⁾⁽²⁾。動燃再処理施設の高レベル実廃液を用いた群分離試験⁽³⁾⁽⁴⁾を実施した後、1985年には中間評価⁽⁵⁾を行ない、その結果 Np-237 及び Tc-99 をも群分離の対象とすべきとの結論を得、現在これらの元素の分離を考慮した改良群分離法の研究開発を行っている。改良群分離プロセス⁽⁶⁾においては、Np 及び Pu をも含む超ウラン元素を一括分離するという考え方が取られ、その方法としてシュウ酸による沈殿分離法⁽⁷⁾とジソデシルリン酸 (DIDPA) による抽出法の二つの方法を現在並行して研究している。DIDPA は、ジ2エチルヘキシルリン酸等他の酸性リン酸エステル系抽出剤に比べより高い酸濃度の溶液から Am 及び Cm を抽出できるという特徴から、従来のプロセスでこれらの元素の分離に用いた抽出剤であるが、一般に抽出が困難とされている V 価の Np をも抽出できること⁽⁸⁾⁽⁹⁾等を見出し、さらにその有用性が高いことが明らかとなった。

このように DIDPA は超ウラン元素の抽出分離に対して非常に優れた特徴を持っているが、DIDPA の使用に関して考慮しなければならない問題は、Fe の存在により第三相が生成し易いことである⁽¹⁰⁾。本報告は、DIDPA 抽出における Fe の挙動に関し、抽出速度、第三相生成、向流接触連続抽出、逆抽出等について詳しく研究した結果をまとめたものである。Fe の挙動を十分に把握し、問題の起こらぬよう制御することは、DIDPA による超ウラン元素抽出分離プロセスの確立に不可欠である。

また、これまでの Np 抽出分離に関する研究⁽⁸⁾⁽⁹⁾で、V 価の Np の DIDPA による抽出では、平衡時の分配比でなく抽出速度が問題となることが明らかとなっている。Fe の抽出においても同様の現象が見い出されており⁽¹⁰⁾、Np の挙動を把握するための予備的検討として、Fe の連続抽出における挙動を知ることの意義は大きい。バッチ式の抽出速度に関する実験結果から連続抽出時の挙動がどう説明されるかを明らかにしておくことは、抽出速度が問題となる元素の分離の実プロセス適用上非常に重要である。

2. 実 験

2.1 試 薬

DIDPA は、(株)大八化学社製試薬を、精製せずにそのまま使用した。DIDPA の純度は 91% であり、不純物として 4% のモノイソデシルリン酸 (MIDPA) 及び 5% の中性成分 (リン酸トリイソデシル、イソデシルアルコール) を含む。これを、n-ドデカンで、通常 0.5 M の濃度に希釈して用いた。ミキサーセトラによる連続抽出実験及び逆抽出実験においては、TBP を 0.1

Mの濃度で添加した。群分離プロセスでは、分相を速める等の目的でTBPを添加することが考えられている。

抽出速度及び第三相生成の実験においては、この溶媒をFe溶液の硝酸濃度と等しい濃度の硝酸と予め振とうした上で実験に供した。

Feの試薬としては硝酸第二鉄を用いた。

2.2 実験方法

2.2.1 抽出速度実験

Feの硝酸溶液2mlと溶媒2mlを試験管に入れ、これを一定温度（通常25℃）に保ったエアバス内の振とう器にて振とうした。所定時間の振とうの後、水相より1mlを分取してFe濃度を原子吸光法により測定した。この測定値を初期Fe濃度から減じて有機相中のFe濃度を求め、抽出の分配比を決定した。

2.2.2 第三相生成実験

硝酸濃度は0.5Mの一定とし、DIDPA濃度、Fe濃度、温度等を変化させてFeを抽出し、第三相の生成の有無を目視により観察した。Feのつくる第三相は、Fe濃度が高い場合は白色のクリーム状物質として現われるが、生成するかしないかの境となる濃度では有機相にわずかな白色沈殿物として出現する。この白色沈殿物が生じた場合を第三相の生成とした。しかし、これがすぐに抽出プロセスを妨害するほどのものであるとはいえない。

2.2.3 連続抽出実験

実験に用いたミキサーセトラーは、フランスSONAL社製POLLUX-B型16段構成のものであり、ミキサー容量は実質7ml、セトラー容量は49mlである。Fig. 1にミキサーセトラーの運転条件を示す。この条件はこれまでに開発された群分離プロセスにおけるAm、Cm及び希土類元素の分離工程での運転条件と同一である。このミキサーセトラーをエアバス内に設置し、一定温度の条件で、24℃及び50℃の2回実験を行なった。

この実験のフィード液には、Feの他にDIDPAに抽出される元素の代表としてNdを添加した。Nd濃度の測定は、Nd自身の吸光を用いた吸光光度法によった。

Fig. 1に示す流量で運転した場合約4時間で平衡に到達することが予備実験から明らかとなったが、本実験では7時間の運転とした。運転停止後、各セトラーより水相をサンプリングし、Fe及びNdの濃度を測定した。

2.2.4 逆抽出実験

Feは、Am、Cm及び希土類元素のように4M硝酸では逆抽出されない。そこで、Feと安定な錯体を作るシュウ酸イオンを含む試薬を用いてFeの逆抽出を試みた。このうち最も有望なことが見出されたシュウ酸単独の溶液についてさらに詳しく実験を行なった。

逆抽出の対象となるFeを含む有機相は次のようにして調製した。0.1M Fe - 0.5M硝酸溶

液 100ml を 0.5 M DIDPA-0.1 M TBP-n-ドデカン 溶液 100ml と 1 時間振とうし、Fe を抽出した。この有機相を Am 及び Cm の抽出分離工程で行なわれるのと同様に、4 M 硝酸で洗浄した後、試験溶液とした。ラフィネート及び洗浄液の Fe 濃度を測定して、有機相中の Fe 濃度を決定した。

逆抽出の実験手法としては、2.2.1 で述べた抽出実験の手法と同様である。即ち、Fe を含む有機相 2ml と逆抽出剤溶液 2ml を試験管に入れ、一定温度としたエアバス内の振とう器にて振とうした。所定時間振とうの後、水相よりサンプリングして Fe 濃度を測定した。分配比は、抽出時の定義と同じく、有機相中濃度を水相中濃度で除したものであり、これが小さいほどよく逆抽出されていることを示す。

3. 結果と考察

3.1 抽出速度

Fe は DIDPA により抽出される元素であるが、この抽出は遅い反応であること、また Fe の濃度に対して一次の反応であることがすでに確認されている⁽¹⁰⁾。Fig. 2 に抽出速度の硝酸濃度依存性を実験により求めた結果を示す。この図で縦軸は一次反応速度定数である。Fe の抽出速度は、酸濃度の低い領域においては酸の濃度の増加とともに減少し、酸濃度 1~2 M で最小となって、4 M では再び大きくなっている。酸濃度 0.5 M 以下では速度定数の値は傾き -1.5 の直線上に載っている。以上のような速度定数の酸濃度依存性は、DIDPA による $Np(V)$ の抽出の場合の依存性⁽⁸⁾と類似している。

一方、DIDPA 濃度依存性についてみると、Table 1 に示すように、表中 A 及び B の比較で、 $[DIDPA] = 0.5 M$ においても $0.05 M$ においても速度定数はほとんど同じ値であることがわかった。この点においては DIDPA 濃度の 2 乗に比例する速度で抽出される Np の場合と大きく異なる。抽出速度が抽出剤の濃度に依存しないという現象はかなり特異なものである。この要因としては、Fe の水相中での化学形の変化が、抽出速度を決定していることが推測される。

Table 1 中の B、C 及び D は、DIDPA 濃度と初期 Fe 濃度の比を一定に保ってそれぞれの濃度を変化させたときの抽出速度の比較を行なったものである。DIDPA 及び Fe 各濃度の増加とともに速度定数は多少増加する傾向を示しているが、大きな変化は見られなかった。また、Fe 濃度のみ異なる A と D の速度定数もほぼ等しくなっているが、これは、この抽出反応が Fe の濃度について一次の反応であることを示している。

DIDPA と Fe の濃度比を一定に保つことは一つの意味を持っており、それは Fig. 3 に示すように、Fe 濃度に対する DIDPA 濃度の比が 50 より小さくなると抽出速度が低下するという現象がみられたことによる。Fig. 3 の実験で抽出速度の低下している Fe 濃度 0.005 M 及び 0.01 M (Fe 濃度に対する DIDPA 濃度の比がそれぞれ 10 及び 5) では、抽出の進行につれ第三相の生成が認められた。なおここで平衡分配比について言及すると、 $[DIDPA] = 0.05 M$ の実験では

液 100ml を 0.5 M DIDPA-0.1 M TBP-n-ドデカン 溶液 100ml と 1 時間振とうし、Fe を抽出した。この有機相を A_m 及び C_m の抽出分離工程で行なわれるのと同様に、4 M 硝酸で洗浄した後、試験溶液とした。ラフィネート及び洗浄液の Fe 濃度を測定して、有機相中の Fe 濃度を決定した。

逆抽出の実験手法としては、2.2.1 で述べた抽出実験の手法と同様である。即ち、Fe を含む有機相 2ml と逆抽出剤溶液 2ml を試験管に入れ、一定温度としたエアバス内の振とう器にて振とうした。所定時間振とうの後、水相よりサンプリングして Fe 濃度を測定した。分配比は、抽出時の定義と同じく、有機相中濃度を水相中濃度で除したものであり、これが小さいほどよく逆抽出されていることを示す。

3. 結果と考察

3.1 抽出速度

Fe は DIDPA により抽出される元素であるが、この抽出は遅い反応であること、また Fe の濃度に対して一次の反応であることがすでに確認されている⁽¹⁰⁾。Fig. 2 に抽出速度の硝酸濃度依存性を実験により求めた結果を示す。この図で縦軸は一次反応速度定数である。Fe の抽出速度は、酸濃度の低い領域においては酸の濃度の増加とともに減少し、酸濃度 1~2 M で最小となって、4 M では再び大きくなっている。酸濃度 0.5 M 以下では速度定数の値は傾き -1.5 の直線上に載っている。以上のような速度定数の酸濃度依存性は、DIDPA による $N_p(V)$ の抽出の場合の依存性⁽⁸⁾と類似している。

一方、DIDPA 濃度依存性についてみると、Table 1 に示すように、表中 A 及び B の比較で、 $[DIDPA] = 0.5 M$ においても $0.05 M$ においても速度定数はほとんど同じ値であることがわかった。この点においては DIDPA 濃度の 2 乗に比例する速度で抽出される N_p の場合と大きく異なる。抽出速度が抽出剤の濃度に依存しないという現象はかなり特異なものである。この要因としては、Fe の水相中での化学形の変化が、抽出速度を決定していることが推測される。

Table 1 中の B、C 及び D は、DIDPA 濃度と初期 Fe 濃度の比を一定に保ってそれぞれの濃度を変化させたときの抽出速度の比較を行なったものである。DIDPA 及び Fe 各濃度の増加とともに速度定数は多少増加する傾向を示しているが、大きな変化は見られなかった。また、Fe 濃度のみ異なる A と D の速度定数もほぼ等しくなっているが、これは、この抽出反応が Fe の濃度について一次の反応であることを示している。

DIDPA と Fe の濃度比を一定に保つことは一つの意味を持っており、それは Fig. 3 に示すように、Fe 濃度に対する DIDPA 濃度の比が 50 より小さくなると抽出速度が低下するという現象がみられたことによる。Fig. 3 の実験で抽出速度の低下している Fe 濃度 0.005 M 及び 0.01 M (Fe 濃度に対する DIDPA 濃度の比がそれぞれ 10 及び 5) では、抽出の進行につれ第三相の生成が認められた。なおここで平衡分配比について言及すると、 $[DIDPA] = 0.05 M$ の実験では

10^2 以上、0.5 Mでは 10^3 以上の値が得られた。このようにDIDPA抽出におけるFe(III)の平衡分配比は非常に大きい値である。

Fig. 4にはFe抽出速度の温度依存性を示す。45°Cでの抽出速度は、25°Cのそれと比べ4.5倍となっている。このデータをアレニウスプロットするとFig. 5となる。この直線の傾きから求めたFe抽出の活性化エネルギーは14.8 kcal/mol (62.1 kJ/mol)となる。

ここで抽出速度定数の値についてFeとNpとの比較を行なう。Npの抽出は、実際のプロセスでは高レベル廃液からの抽出であり、また抽出速度を上げるため過酸化水素の添加と、45°C程度に温度を上げることが考えられている。まず、この条件でのNpの抽出速度について考える。25°CにおけるNp抽出の速度定数は、過酸化水素を0.5 Mの濃度で添加した0.5 M硝酸溶液からの抽出で $3.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ であった⁽¹¹⁾。Np抽出の場合、高レベル廃液中に含まれる元素が共存すると速度が2~3倍になる⁽¹²⁾。これは、Npの抽出においてはNpの酸化還元反応を伴っており、この反応に共存元素が触媒として働くためである。また、Npの抽出での温度依存性については、模擬廃液を使用し、過酸化水素を添加した系で温度が25°Cから45°Cになると速度は1.5倍程度になることが見出されている⁽¹²⁾。結局、元素が共存し、過酸化水素を0.5 M添加した場合、45°Cの条件でのNpの抽出速度定数は、 $(3.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}) \times (2 \sim 3) \times 1.5$ で、 $0.9 \sim 1.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ となる。

次に同じ条件でのFeの抽出速度について考える。まず、共存元素の影響では、Fe抽出の場合Feの酸化還元反応が関与しているわけではないのでNpの場合のように影響を受けないものと考えられる。過酸化水素添加についても、同じ理由で影響はないものと考えられる。このため、Fig. 4の値をそのまま用いることができ、45°CでFe抽出の速度定数は $2.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ である。つまり、Feの抽出速度は、Npのそれに比べやや大きいということが導かれた。即ち、Npが抽出されるようなプロセスでは、FeはNpよりも大きい割合で抽出されることになる。

3.2 第三相の生成

Table 2に、Fe濃度、DIDPA濃度及び温度が変化させたときの第三相生成の様子を観察した結果を示す。〔DIDPA〕/〔Fe〕比が小さくなると（Fe濃度が高くなると）第三相としての白色沈殿物が生成し、また同じ〔DIDPA〕/〔Fe〕比ではDIDPA濃度が高い方が、また、温度が低い方が生成しやすいことがわかった。さらに、高温で第三相が生成しなかった条件でも、溶媒が冷却されると白色沈殿物が析出することも観察された。以上の結果から、Fe抽出に伴う第三相生成について考察すると、まず、温度依存性があることから、Feの作る錯体の溶解度が第三相の生成に関係していることは明らかである。また、0.25 M DIDPAでは0.01 MのFeで第三相が生じているのに対し、0.5 M DIDPAでは0.016 MのFeでも第三相ができていないことから、DIDPA濃度が上がるほどFeが有機相に溶存しやすくなることがわかる。これが、Feの錯体そのものの変化によるものか、ある種類の錯体の溶解度がDIDPAの濃度に依存して変化するためかは今回の実験だけではわからない。しかし、あるDIDPA濃度に対してある濃度のFeしか安定に有機相に溶解し得ないことは実験結果の示すとおりであり、また、第三相生成を予測するとき、〔DIDPA〕/〔Fe〕比がある程度の目安になることがわかった。DIDPA濃度がたとえ

半分になっても第三相生成の境となる〔DIDPA〕/〔Fe〕比は大きく変化していない。

Feは、DIDPAにより抽出される希土類元素と同じⅢ価の陽イオンとして存在する。それなのになぜFeは第三相生成の原因となるのか。これは、イオン半径の違いにより異なる種類の錯体ができるためであると推定される。Ⅲ価の希土類元素のイオン半径が0.1 nm程度（例えばLa³⁺は0.106 nm, Gd³⁺は0.094 nm）であるのに対し、Fe³⁺のイオン半径は0.064 nmである⁽¹³⁾。この様にイオン半径の小さいFeに対しては、希土類元素とは異なる数の抽出剤分子が配位し、異なる形の錯体ができることは十分考えられる。

第三相が生じないようにするための対策としては、Fe濃度を制限することと温度を上げることの二つが考えられる。温度を上げるという対処法には、温度が下がってしまった時に沈殿物が析出してくるといふ欠点がある。これを防ぐには、すぐにFeを逆抽出してしまうか、温度を高く保持しておかねばならない。Fe濃度を制限するという点では高レベル廃液中のFe濃度がどの程度であるかが問題となる。Feは、Cs、Sr等の核分裂生成物とは異なり高レベル廃液中の濃度が計算で決定できる元素ではない。腐食生成物としての混入等再処理プロセスでの高レベル廃液生成条件に依存するわけである。群分離研究室では、以前より高レベル廃液中のFe濃度として0.038 Mという値を用いており、また、この1/2の濃度ならば（フィード液を2倍に希釈すれば）第三相は生成しないことが明かとなっている⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾。群分離プロセスのDIDPA抽出工程において有機相（DIDPA濃度0.5 M）と高レベル廃液（フィード液）との流量比は4であるので、Fe濃度が0.038 Mの1/2で0.019 Mのときの〔DIDPA〕/〔Fe〕比は105である。この比は十分大きなものであり、2倍に希釈しなくても第三相は生じないように見受けられるが、希土類元素などの抽出される元素によりDIDPAが消費されることも考慮しなければならない。フィード液を2倍に希釈しないとき（希土類元素濃度0.127 M）の自由なDIDPA（希土類元素イオン1に対し8個のDIDPAが消費されるのでこれを差し引いたもの）とFeの濃度比を計算してみると26となり、これは第三相が生成してしまう比率である。

Table 2の実験においては、第三相生成のメカニズム解明に重点を置いたのでTBPは添加していない。しかし、上記のようにTBPを含む系で得られた以前の知見と本実験の結果がよく一致したので、TBPの共存はFeによる第三相生成に大きく影響しない、少なくともTBPにより第三相生成が大幅に抑えられることはないということがわかる。

また、2.1で述べたように、用いたDIDPAは不純物としてモノエステルであるMIDPAを含んでいる（0.035 M程度）。MIDPAが、Feによる第三相生成に関与していることも考えられたので、精製したDIDPA及びMIDPAを用いて第三相生成のMIDPA濃度依存性について調べた。その結果、Table 3に示すように、MIDPA濃度が高いほど第三相が生成しにくいということがわかった。即ち、FeはMIDPAとの錯体の方が、DIDPAとの錯体より有機相中の溶解度が大きく、第三相ができにくいということである。この結果は、DIDPAをよく精製するよりも、適当にMIDPAを含んでいた方がよいということを示しているが、Table 3において、MIDPA 0.017 MとMIDPA 0.1 Mとで、第三相の生成し始めるFe濃度はそれぞれ0.010 M、0.012 Mであり、大きな差ではない（MIDPA 0.2 MとなるとFe 0.020 Mでも生成しなくなり、差が大きくなる。）。従って、MIDPAが不純物として含まれる程度の濃度ではFeの第三相に大きく影響しないということができ、DIDPAの純度についてそれほど重要視する必要はないと考えら

れる。

3.3 ミキサーセトラーによる連続抽出実験

向流接触の連続抽出実験における Fe の挙動が 3.1 で述べたバッチ式抽出実験の結果からどう説明されるかを調べる目的で、ミキサーセトラーを用いた実験を行なった。Fe の抽出はこれまで述べたように平衡分配比ではなく抽出速度で決定されるため、このような連続抽出実験を行なうことは特に重要である。また、1.序で述べたように、Np の抽出も同様に速度で決定されるため、Np の挙動を把握するための予備的検討としての意味、また、両者を比較しての速度に依存する抽出のより深い理解のための実験としての意味がある。

Fig. 6 に 24°C 及び 50°C の 2 回の連続抽出実験におけるミキサーセトラー内の水相中 Fe 濃度分布を示す。図中の○印はフィード液がスクラブ液と混合したときの Fe の濃度をプロットしたものであるが、この点を含め抽出部（第 7 段→第一段）における Fe 濃度の測定値は、25°C 及び 50°C いずれの場合もそれぞれ直線上に載っている。これは Fe の抽出が Fe の濃度に対して一次の反応であることに対応している。この直線の傾きより、次の式で定義されるミキサーセトラー 1 段当りの Fe 減少率 r を求めることができる。

$$C_n = r C_{n+1} \quad (1)$$

ここで C_n は第 n 段 ($n=7 \sim 1$) のセトラーの水相中 Fe 濃度である。また、抽出の一次反応速度定数を k とおいて、ミキサーにおける実効接触時間（ミキサー 1 段当りの実効的な抽出時間）を t_e とおけば、一次反応であるので、

$$C_n = C_{n+1} \exp(-kt_e) \quad (2)$$

である。即ち、

$$r = \exp(-kt_e) \quad (3)$$

$$t_e = -1/k \ln(r) \quad (4)$$

である。ここでの速度定数 k はミキサー内での抽出の速度定数であるが、ひとまずバッチ抽出における速度定数と等しいとする。即ち、24°C 及び 50°C それぞれの速度定数を Fig. 4 より求めることとする。 r 及び k を以上のようにして求めて、 t_e を(4)式より算出した結果をまとめて Table 4 に示す。ミキサー 1 段当りの実効接触時間 t_e は、24°C で 44.4 秒、50°C で 38.4 秒と求められ、6 秒の差であり、比較的よく一致した。即ち、連続抽出における Fe 抽出挙動とバッチ実験での抽出挙動とは、温度依存性の点で等しいということがわかった。6 秒の差は、速度定数を外挿で求めていること、ミキサーセトラー内の温度が必ずしも一様でないこと（±1°C 程度の差が認められた。）等を考えればやむを得ないと考えられる。以上は温度依存性の点での相対的比較である。

一方、ミキサーでの有機相と水相との実際の接触時間、即ち抽出時間は、両相のミキサー内滞留時間として流量とミキサー容量から求めることができる。運転時のミキサー実質容量は、プロ

ペラ回転による液面中央部の低下等があり、また、停止した場合も流入口からの液移動があって、正確な値を求めることが難しい。誤差がやや大きい、7ml という値を得た。有機相と水相との間で、ミキサー内の流れに滑りがない、即ちミキサー内ホールドアップが有機相と水相の流量比に等しいとすると、この7ml という値を全流量で除することでミキサー内液滞留時間を求めることができる。抽出部の全流量は、24℃で600.7ml/h、50℃では591.1ml/hであったので、滞留時間はそれぞれ42秒、43秒となる。これらの値は、Table 4の実効接触時間 t_e とよく一致した。即ち、バッチ抽出実験で求めた抽出速度によりミキサーセトラ内でのFe抽出挙動を絶対的にもよく説明できることがわかった。言い換えれば、初めの仮定が正しかったこと、即ちバッチ抽出でのFe抽出速度と、連続抽出でのミキサーセトラ内の抽出速度とが一致することが明らかになった。

本研究で行なったバッチ抽出実験と連続抽出実験との間で、Feの抽出速度に影響する可能性があると考えられる因子を上げてみると、有機相と水相との接触状態の違いがあり、また、有機相/水相比(O/A比、連続抽出では流量比)の違いがある。前者の違いは、バッチ抽出では振とうによる混合であり、連続抽出ではプロペラ回転による混合であることによる。しかしこの差については、抽出速度が十分大きくなるまでよく混合されていれば、影響が現われないとすることができ、事実実際にそうであったと考えられる。後者の違いは、バッチ抽出ではO/A比1で実験したのに対し、連続抽出ではO/A流量比2であったことによる。Np抽出では速度がO/A比に依存することが観察されているが、Feの抽出ではNpの場合とは異なり3.1で述べたように抽出速度が抽出剤濃度に依存しないという特徴があり、この性質によりFeの抽出速度はO/A比に依存しないということが推定される。従って、Feの場合はバッチ抽出の結果で連続抽出時の挙動をよく説明できたわけである。Npの場合は、O/A比の違いによる影響、また、O/A比変化による接触状態の変化等考慮にいれなければならないと考えられる。

Fig.7には、この連続抽出実験においてFeと共存していたNdのミキサーセトラ内濃度分布を示す。抽出部でのNd分布は、24℃での実験においては、フィード段から出口に向かい(第7段→第1段)直線的に減少しているが、50℃での実験では、これに比べ緩やかな減少となっている。特に抽出部前半(第7段～第4段)でこれが顕著であることから、この現象はFeが抽出されて有機相中の濃度が高くなったために、Ndの分配比が小さくなったことが原因と考えられる。有機相中Fe濃度の低い後半(第4段～第1段)では、50℃においても24℃での抽出と同様にNdの抽出が進んでいる。

以上の連続抽出実験におけるFe及びNdの物質収支をまとめてTable 5に示す。Feの抽出された割合は、24℃においては78%程度、50℃においては99.9%以上であった。Ndについては、フィードとラフィネートの比較で、24℃、50℃いずれの場合も99.8%以上が抽出されていることがわかった。本研究でのNd濃度測定法の検出限界が比較的高い(1×10^{-4} M)ので、この程度の値しか得られなかったが、特に24℃では実際はさらに大きい回収率であったと考えられる。

3.4 逆抽出実験

Table 6にシュウ酸イオンを含む試薬を用いてFeの逆抽出実験を行なった結果を示す。この

表に見られるようにシュウ酸単独の溶液が最も高い逆抽出率を与えることがわかった。Feがシュウ酸により逆抽出されるのは、 Fe^{3+} イオンと $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオンとが安定な錯体を作るためである。シュウ酸塩試薬（シュウ酸ヒドラジン、シュウ酸アンモニウム）による逆抽出や、硝酸を加えた場合では、シュウ酸塩の溶解度に限界があることや、シュウ酸の解離が抑制されることによって $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオンの濃度が低くなるため逆抽出率が下がっている。硝酸を加えて逆抽出を試みたのは、一般に酸濃度が高い程抽出の分配比が下がることを考慮したためであるが、シュウ酸イオンの解離が抑えられる効果の方が大きい。

Fe と安定に錯形成する試薬としては他に多くの試薬が考えられるが、比較的単純な構造で、必要なとき分解も容易なシュウ酸で十分 Fe を逆抽出できることがわかったので、他の試薬を検討する必要はないと考えた。しかも、Np の抽出もシュウ酸で行うことが考えられており⁽¹⁾⁽⁵⁾、Fe 及び Np が同時に DIDPA より逆抽出できるという利点もある。

また、Fe を II 価に還元すれば逆抽出できるということも期待できる。しかし、Fe をアスコルビン酸であらかじめ II 価に還元した後、0.5 M DIDPA で抽出したところ、水相の硝酸濃度が 0.5 M のとき分配比 0.70、4 M のとき 4.2 であることがわかり、Fe (II) の分配比も比較的大きい値であった。分配比 0.70 が得られれば逆抽出は可能であるが、実際には還元は容易ではなく、III 価のままシュウ酸で逆抽出の方が効率的である。

Table 6 に示したように、0.5 M のシュウ酸で 72.2 % の逆抽出率（分配比で 0.385）が得られるが、平衡に到達する速度がやや小さいことが観察されたので、温度を変化させて、Fe の逆抽出率の時間依存性を調べる実験を行なった。この結果を Fig. 8 に示す。20°C では 30 分の振とうの後も平衡に達していないのに対し、50°C では 8 分程度で平衡状態になっており、逆抽出時に温度を高めることの有効性が明らかとなった。しかし、逆抽出率の分配比のデータに変換した結果 (Fig. 9) からわかるように 20°C においても 12 分程度で分配比は 1 より小さくなっており温度を高めなくても Fe を逆抽出できる可能性が高い。

Fe の逆抽出における分配比のシュウ酸濃度依存性を調べた結果を Fig. 10 に示す。図中の直線の傾きは -2 であり、シュウ酸濃度を上げる効果の大きいことがわかった。しかし、シュウ酸の溶解度は比較的小さい（例えば 20°C で 1 M 程度）ため、濃度をあまり高くすることはできない。Fig. 9 に示したように、0.5 M（5～7°C にまで冷却されたとき飽和する）の濃度でも分配比としては十分小さい値が得られるので、この濃度での逆抽出でもプロセスとしては成り立つと考えられる。実際の抽出装置での逆抽出時間と平衡到達時間との関係を考慮して必要とされるシュウ酸の濃度を決定していくことになる。但し、1 M 以上に濃度を高くする場合には、シュウ酸溶液が飽和するような温度に低下しないよう配慮する必要がある。

4. 結 論

DIDPA による Fe 抽出速度に関する実験では、抽出速度が DIDPA 濃度に依存しないという特異な現象が見い出された。また、同様に抽出速度が問題となる Np と比較すると、Fe の抽出速

表に見られるようにシュウ酸単独の溶液が最も高い逆抽出率を与えることがわかった。Feがシュウ酸により逆抽出されるのは、 Fe^{3+} イオンと $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオンとが安定な錯体を作るためである。シュウ酸塩試薬（シュウ酸ヒドラジン、シュウ酸アンモニウム）による逆抽出や、硝酸を加えた場合では、シュウ酸塩の溶解度に限界があることや、シュウ酸の解離が抑制されることによって $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオンの濃度が低くなるため逆抽出率が下がっている。硝酸を加えて逆抽出を試みたのは、一般に酸濃度が高い程抽出の分配比が下がることを考慮したためであるが、シュウ酸イオンの解離が抑えられる効果の方が大きい。

Fe と安定に錯形成する試薬としては他に多くの試薬が考えられるが、比較的単純な構造で、必要なとき分解も容易なシュウ酸で十分 Fe を逆抽出できることがわかったので、他の試薬を検討する必要はないと考えた。しかも、Np の抽出もシュウ酸で行うことが考えられており⁽¹¹⁾⁽¹⁵⁾、Fe 及び Np が同時に DIDPA より逆抽出できるという利点もある。

また、Fe を II 価に還元すれば逆抽出できるということも期待できる。しかし、Fe をアスコルビン酸であらかじめ II 価に還元した後、0.5 M DIDPA で抽出したところ、水相の硝酸濃度が 0.5 M のとき分配比 0.70、4 M のとき 4.2 であることがわかり、Fe (II) の分配比も比較的大きい値であった。分配比 0.70 が得られれば逆抽出は可能であるが、実際には還元は容易ではなく、III 価のままシュウ酸で逆抽出の方が効率的である。

Table 6 に示したように、0.5 M のシュウ酸で 72.2% の逆抽出率（分配比で 0.385）が得られるが、平衡に到達する速度がやや小さいことが観察されたので、温度を変化させて、Fe の逆抽出率の時間依存性を調べる実験を行なった。この結果を Fig. 8 に示す。20°C では 30 分の振とうの後も平衡に達していないのに対し、50°C では 8 分程度で平衡状態になっており、逆抽出時に温度を高めることの有効性が明らかとなった。しかし、逆抽出率の分配比のデータに変換した結果（Fig. 9）からわかるように 20°C においても 12 分程度で分配比は 1 より小さくなっており温度を高めなくても Fe を逆抽出できる可能性が高い。

Fe の逆抽出における分配比のシュウ酸濃度依存性を調べた結果を Fig. 10 に示す。図中の直線の傾きは -2 であり、シュウ酸濃度を上げる効果の大きいことがわかった。しかし、シュウ酸の溶解度は比較的小さい（例えば 20°C で 1 M 程度）ため、濃度をあまり高くすることはできない。Fig. 9 に示したように、0.5 M（5～7°C にまで冷却されたとき飽和する）の濃度でも分配比としては十分小さい値が得られるので、この濃度での逆抽出でもプロセスとしては成り立つと考えられる。実際の抽出装置での逆抽出時間と平衡到達時間との関係を考慮して必要とされるシュウ酸の濃度を決定していくことになろう。但し、1 M 以上に濃度を高くする場合には、シュウ酸溶液が飽和するような温度に低下しないよう配慮する必要がある。

4. 結 論

DIDPA による Fe 抽出速度に関する実験では、抽出速度が DIDPA 濃度に依存しないという特異な現象が見い出された。また、同様に抽出速度が問題となる Np と比較すると、Fe の抽出速

度はNpのそれよりやや大きいことがわかり、Npが抽出されるような条件ではFeも抽出されることが明らかとなった。

第三相生成に関する実験では、〔DIDPA〕 / 〔Fe〕比が第三相生成を予測するある程度の目安になることがわかった。第三相の生成を抑えるためには、Feの濃度を制限するか、温度を上げることで十分対処できることが明らかとなった。

Feの連続抽出実験では、24℃及び50℃いずれの場合も、ミキサーセトラ各抽出バンク間のFe濃度の変化の割合とバッチ抽出実験で得られた抽出速度から算出したミキサー1段当りの実効抽出時間と、ミキサー容量と液流量から算出した液滞留時間（真の抽出時間）とがよく一致することがわかった。即ち、バッチ抽出実験の結果により連続抽出時のFeの挙動がよく説明されることが明らかとなった。

Feの逆抽出については、シュウ酸を用いれば十分可能なことがわかった。この場合、平衡に到達する速度がやや遅いが、十分に小さい分配比を得るために長時間を要するわけではなく、速度を上げるため加温する必要性は低い。

以上をまとめて群分離プロセスにおけるFeの挙動について述べると、まず、DIDPAによるAm、Cm、希土類元素及びNpの抽出工程において、Feはこれらの元素と共に抽出される。このとき第三相が生成しないよう配慮する必要がある。その後Feは、Am、Cm及び希土類元素を逆抽出するために使用する4M硝酸によっては逆抽出されず、シュウ酸によるNpの逆抽出工程で、Npと共に逆抽出される。このため高レベル廃液中のFeはほぼ定量的にNpフラクションに入ってくる。従って、次にNpとFeの分離が必要となるが、Npは最終的にはシュウ酸塩として沈殿した後、酸化物の形に転換されることになっており、このシュウ酸塩沈殿の段階で十分に分離が可能と考えられる。

謝 辞

実験の一部を手伝っていただいた群分離研究室の谷俊二氏及び東北大学大学院生の米屋正宏氏（現東洋エンジニアリング）に感謝致します。

度はNpのそれよりやや大きいことがわかり、Npが抽出されるような条件ではFeも抽出されることが明らかとなった。

第三相生成に関する実験では、 $[DIDPA] / [Fe]$ 比が第三相生成を予測するある程度を目安になることがわかった。第三相の生成を抑えるためには、Feの濃度を制限するか、温度を上げることで十分対処できることが明らかとなった。

Feの連続抽出実験では、24℃及び50℃いずれの場合も、ミキサーセトラ各抽出バンク間のFe濃度の変化の割合とバッチ抽出実験で得られた抽出速度から算出したミキサー1段当りの実効抽出時間と、ミキサー容量と液流量から算出した液滞留時間（真の抽出時間）とがよく一致することがわかった。即ち、バッチ抽出実験の結果により連続抽出時のFeの挙動がよく説明されることが明らかとなった。

Feの逆抽出については、シュウ酸を用いれば十分可能なことがわかった。この場合、平衡に到達する速度がやや遅いが、十分に小さい分配比を得るために長時間を要するわけではなく、速度を上げるため加温する必要性は低い。

以上をまとめて群分離プロセスにおけるFeの挙動について述べると、まず、DIDPAによるAm、Cm、希土類元素及びNpの抽出工程において、Feはこれらの元素と共に抽出される。このとき第三相が生成しないよう配慮する必要がある。その後Feは、Am、Cm及び希土類元素を逆抽出するために使用する4M硝酸によっては逆抽出されず、シュウ酸によるNpの逆抽出工程で、Npと共に逆抽出される。このため高レベル廃液中のFeはほぼ定量的にNpフラクションに入ってくる。従って、次にNpとFeの分離が必要となるが、Npは最終的にはシュウ酸塩として沈殿した後、酸化物の形に転換されることになっており、このシュウ酸塩沈殿の段階で十分に分離が可能と考えられる。

謝 辞

実験の一部を手伝っていただいた群分離研究室の谷俊二氏及び東北大学大学院生の米屋正宏氏（現東洋エンジニアリング）に感謝致します。

参 考 文 献

- (1) M. Kubota, H. Nakamura, S. Tachimori, T. Abe, H. Amano; "Management of Alpha-Contaminated Wastes", (Proc. of an Int. Symp., Vienna, June 2-6, 1981), p.551, IAEA-SM-246/24 (1981).
- (2) M. Kubota, I. Yamaguchi, K. Okada, Y. Morita, K. Nakano, H. Nakamura; Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 26 551 (1984).
- (3) 久保田益充, 山口五十夫, 岡田賢造, 森田泰治, 中村治人; 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; JAERI-M 84-070 (1984).
- (5) 久保田益充, 中村治人; JAERI-M 85-066 (1985).
- (6) M. Kubota, S. Dojiri, I. Yamaguchi, Y. Morita, I. Yamagishi, T. Kobayashi, S. Tani; "Proc. of the 1989 Joint Int. Waste Management Conf.", To be published (1989).
- (7) 小林勉, 森田泰治, 久保田益充; JAERI-M 88-026 (1988).
- (8) Y. Morita, M. Kubota; J. Nucl. Sci. Technol., 24 227 (1987).
- (9) Y. Morita, M. Kubota; Solvent Extr. Ion Exch., 6 233 (1988).
- (10) 山口五十夫, 岡田賢造, 久保田益充, 中村治人; JAERI-M 85-161 (1985).
- (11) Y. Morita, M. Kubota, M. Yoneya, O. Tochiyama, Y. Inoue; J. Nucl. Sci. Technol., 26 698 (1989).
- (12) Y. Morita, S. Tani, M. Kubota; Unpublished data (1988).
- (13) T. Moeller; "The Chemistry of the Lanthanides", Reinhold Publishing Corporation (1963). (柴田村治訳「ランタニドの化学」共立出版(1964))
- (14) 久保田益充, 山口五十夫, 中村治人, 館盛勝一, 佐藤 彰; JAERI-M 9627 (1981).
- (15) 久保田和雄, 森田泰治, 久保田益充; JAERI-M 88-028 (1988).

Table 1 Dependence of the Extraction Rate for Fe on the Concentration of DIDPA and Fe.
 Organic Phase : DIDPA in n-Dodecane
 Aqueous Phase : Fe in 0.5M HNO₃
 Temperature : 25°C

Symbol	[Fe] (M)	[DIDPA] (M)	[DIDPA] /[Fe]	Rate Constant (s ⁻¹)
A	0.001	0.5	500	5.08×10 ⁻³
B	0.001	0.05	50	4.88×10 ⁻³
C	0.004	0.2	50	5.33×10 ⁻³
D	0.01	0.5	50	5.40×10 ⁻³

Table 2 Effects of DIDPA and Fe Concentrations and Temperature on the Third Phase Formation.
 Organic Phase : DIDPA in n-Dodecane
 Aqueous Phase : Fe in 0.5M HNO₃

[DIDPA] (M)	[Fe] in Org. ¹⁾ (M)	[DIDPA] /[Fe]	Temp. (°C)	Third Phase ²⁾ Formation
0.5	0.016	31	25	—
0.5	0.018	28	25	○
0.5	0.020	25	25	○
0.5	0.020	25	45	—
0.5	0.022	23	45	—
0.5	0.024	21	45	○
0.25	0.0089	28	25	—
0.25	0.010	25	25	○
0.25	0.014	18	25	○
0.25	0.0092	27	45	—
0.25	0.012	21	45	—
0.25	0.014	18	45	○

1) This is the same as the initial concentration in aqueous phase before extraction.

2) "○" means that the third phase was formed.

Table 3 Effect of MIDPA on the Third Phase Formation.
 Organic Phase : DIDPA, MIDPA and 0.1M TBP
 in n-Dodecane
 Aqueous Phase : Fe in 0.5M HNO₃
 Room Temperature (~15°C)
 "○" means that the Third phase was formed.

Extractant (M)		[Fe] in Org. ¹⁾ (M)					
[DIDPA]	[MIDPA]	0.008	0.010	0.011	0.012	0.020	0.030
0.483	0.017	—	○	○	○	○	○
0.40	0.10	—	—	—	○	○	○
0.30	0.20	—	—	—	—	—	○

1) This is the same as the initial concentration in aqueous phase before extraction.

Table 4 Determination of Effective Contact Time (t_e) at one stage of mixer.

r : Ratio of Fe concentration in aqueous phase at a settler to the next settler, determined by the slope of the line in Fig. 6

k : First-order rate constant of Fe extraction, determined by the results in Fig. 4

Temperature (°C)	r (-)	k (s ⁻¹)	t_e (s)
24	0.801	5.0×10^{-3}	44.4
50	0.293	3.2×10^{-2}	38.4

Table 5 Material Balance of Fe and Nd in Continuous Extraction.

Ele.	Temp. (°C)	Fraction	Concentration (M)	Flow rate (ml/h)	Mass flow rate (mol/h)	Ratio
Fe	24	Feed	4.58×10^{-2}	97.8	4.48×10^{-3}	1
		Raffinate	4.73×10^{-3}	200.7	9.49×10^{-4}	0.212
		Aq. product	9.7×10^{-6}	102.9	1.0×10^{-6}	0.0002
		Org.	8.35×10^{-3}	400.0	3.34×10^{-3}	0.779
		Sum ¹⁾	-	-	4.29×10^{-3}	0.958
Fe	50	Feed	4.54×10^{-2}	95.4	4.33×10^{-3}	1
		Raffinate	2.6×10^{-6}	195.5	5.1×10^{-7}	0.00012
		Aq. product	2.46×10^{-5}	103.2	2.54×10^{-6}	0.00059
		Org.	1.18×10^{-2}	395.6	4.67×10^{-3}	1.078
		Sum ¹⁾	-	-	4.67×10^{-3}	1.079
Nd	24	Feed	1.345×10^{-1}	97.8	1.315×10^{-2}	1
		Raffinate	$< 1 \times 10^{-4}$	200.7	$< 2 \times 10^{-5}$	< 0.0015
		Aq. product	1.305×10^{-1}	102.9	1.343×10^{-2}	1.021
		Org.	NA ²⁾	400.0	-	-
Nd	50	Feed	1.379×10^{-1}	95.4	1.316×10^{-2}	1
		Raffinate	1×10^{-4}	195.5	2×10^{-5}	0.0015
		Aq. product	1.144×10^{-1}	103.2	1.181×10^{-2}	0.897
		Org.	NA ²⁾	395.6	-	-

1) Sum of the above three solution

2) Not analyzed

Table 6 Back-extraction of Fe.

Organic Phase : Fe in 0.5M DIDPA, 0.1M TBP,
n-Dodecane
Shaking time : 10 min
Room Temperature

Reagent		Concentration (M)	Back-extracted (%)
Oxalic acid	$H_2C_2O_4$	0.5	72.2
Sodium oxalate	$Na_2C_2O_4$	(~0.2) ¹⁾	11.1
Ammonium oxalate	$(NH_4)_2C_2O_4$	(~0.25) ¹⁾	27.1
Hydroxylamine oxalate	$(NH_2OH)_2 \cdot H_2C_2O_4$	0.01	0.08
Hydrazine oxalate	$(N_2H_5)_2C_2O_4$	0.5	Third phase
Oxalic acid	in 4M HNO_3	0.5	2.0
Hydroxylamine oxalate	in 1M HNO_3	0.01	0.07
Hydrazine oxalate	in 1M HNO_3	0.5	Third phase

1) Saturated solution

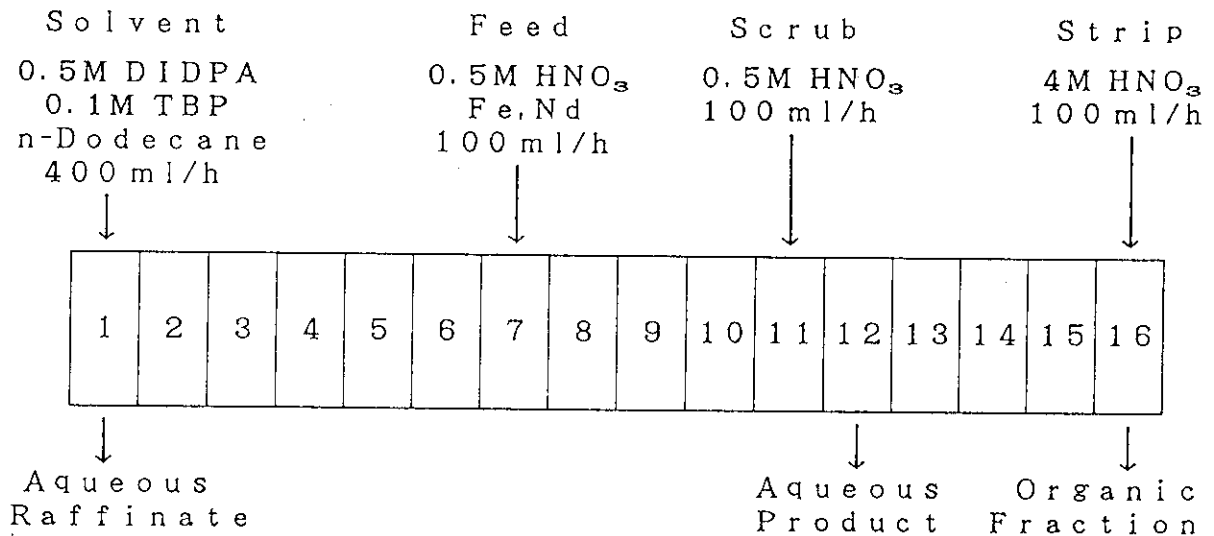


Fig. 1 Operating condition of the mixer-settler in the continuous extraction experiment.

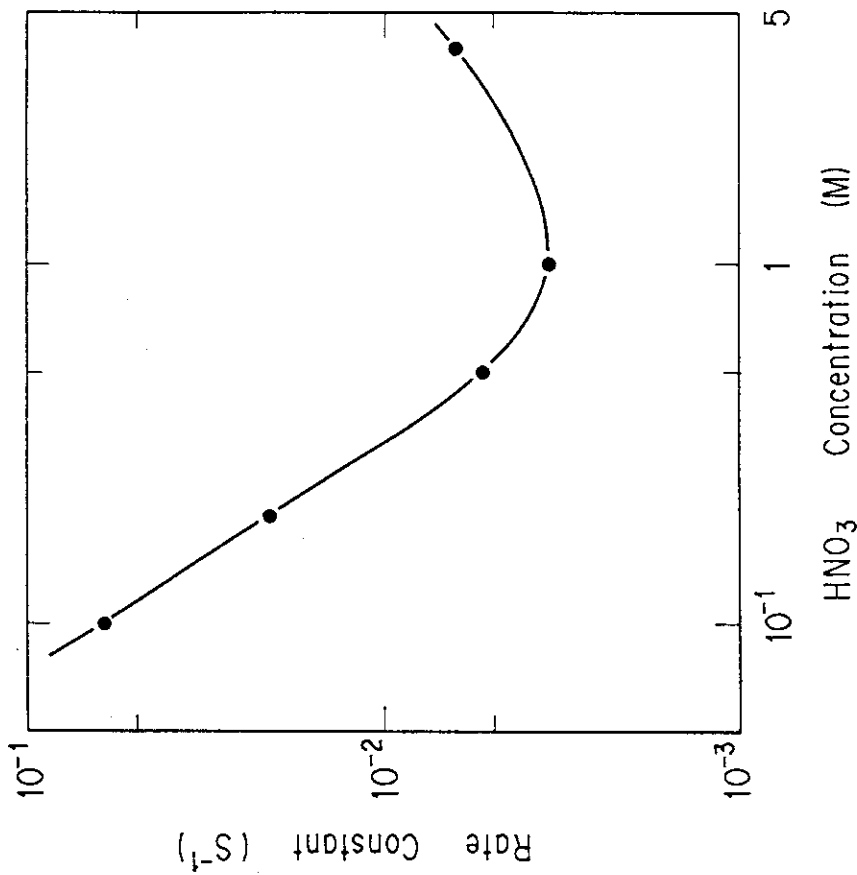


Fig. 2 Dependence of the first-order rate constant for Fe extraction on HNO₃ concentration.
 Organic phase : 0.5M DIDPA in n-dodecane
 Temperature : 25°C

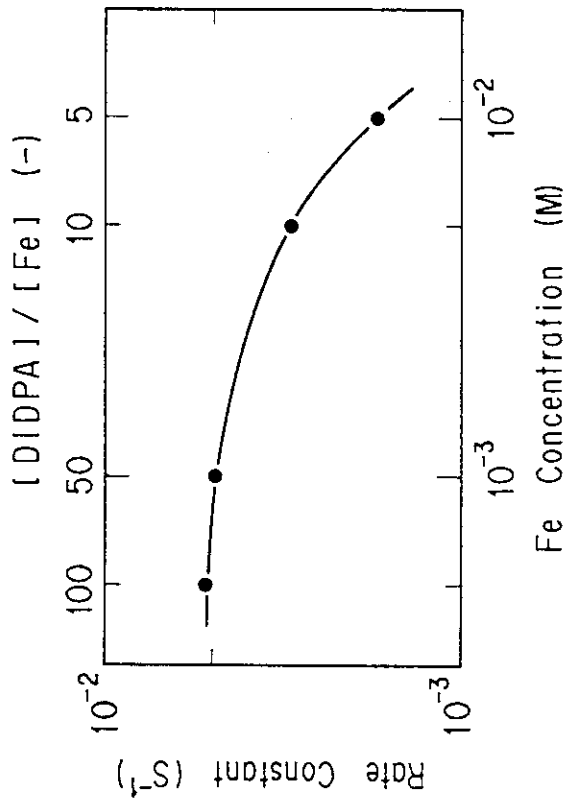


Fig. 3 Dependence of the rate constant on Fe concentration at low [DIDPA]/[Fe] ratio.
 Organic phase : 0.05M DIDPA in n-dodecane
 Aqueous phase : Fe(III) in 0.5M HNO₃
 Temperature : 25°C

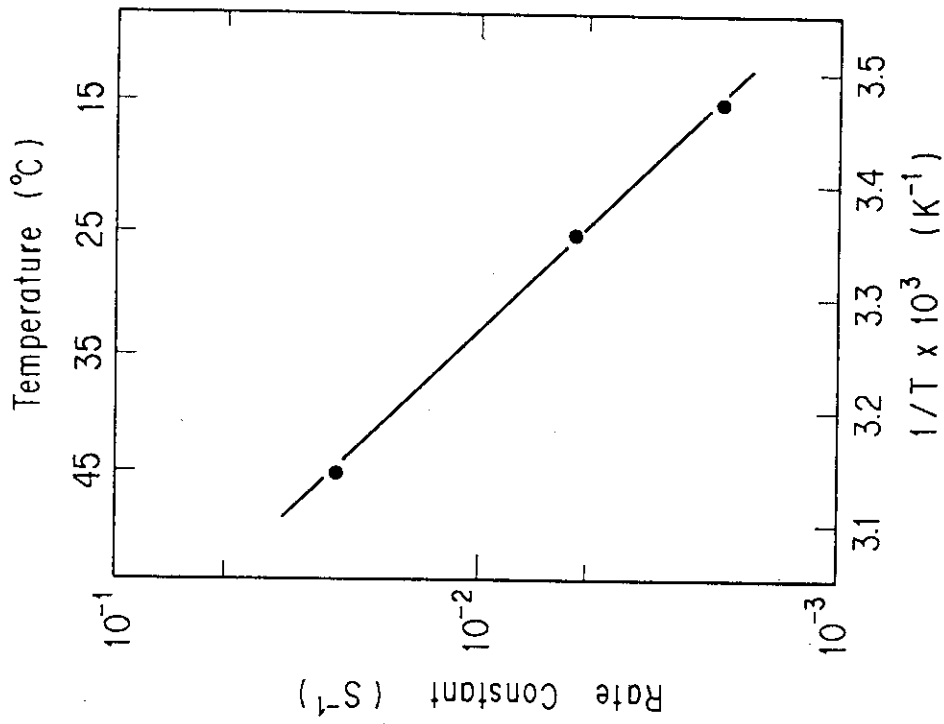


Fig. 5 Dependence of the rate constant on temperature, [Arrhenius' plot].
Organic phase : 0.5M DIDPA in n-dodecane
Aqueous phase : Fe(III) in 0.5M HNO₃

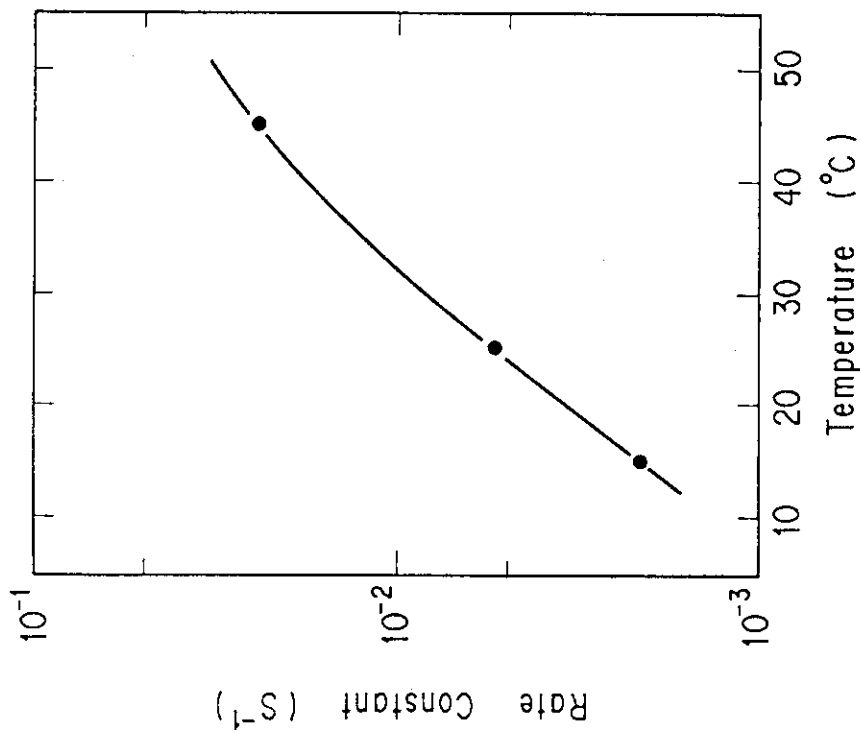


Fig. 4 Dependence of the rate constant on temperature.
Organic phase : 0.5M DIDPA in n-dodecane
Aqueous phase : Fe(III) in 0.5M HNO₃

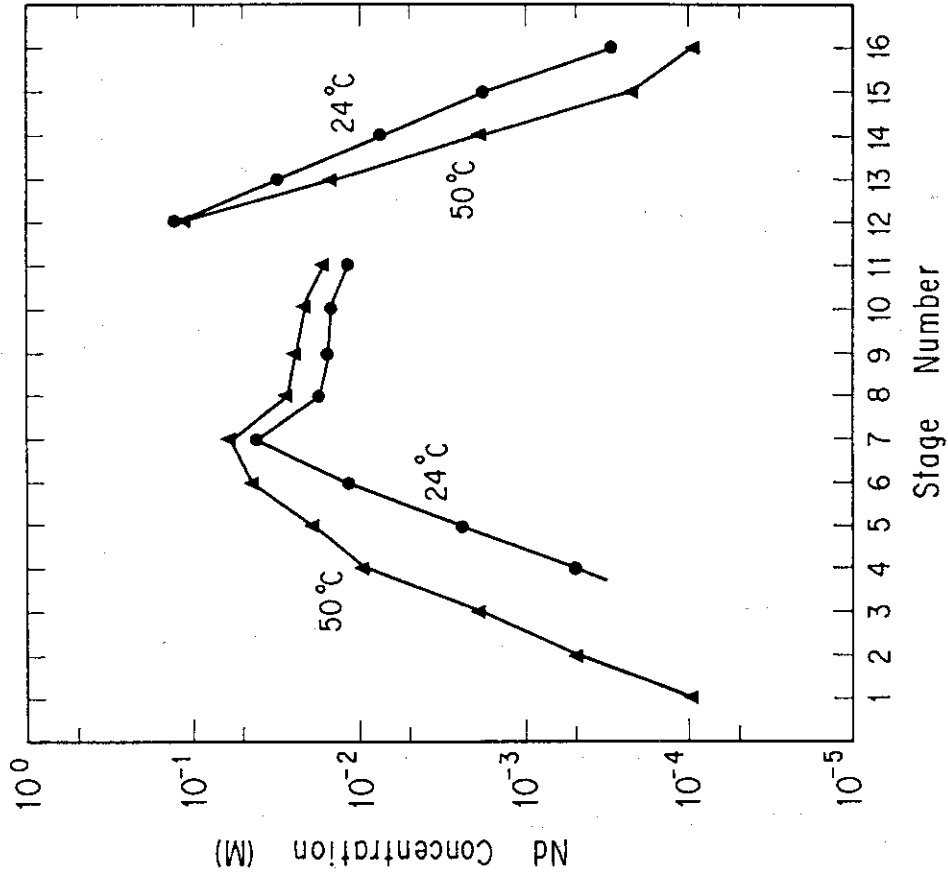


Fig. 6 Concentration profile of Fe in the mixer-settler, The symbol "O" shows the Fe concentration in Feed solution after mixed with Scrub solution.

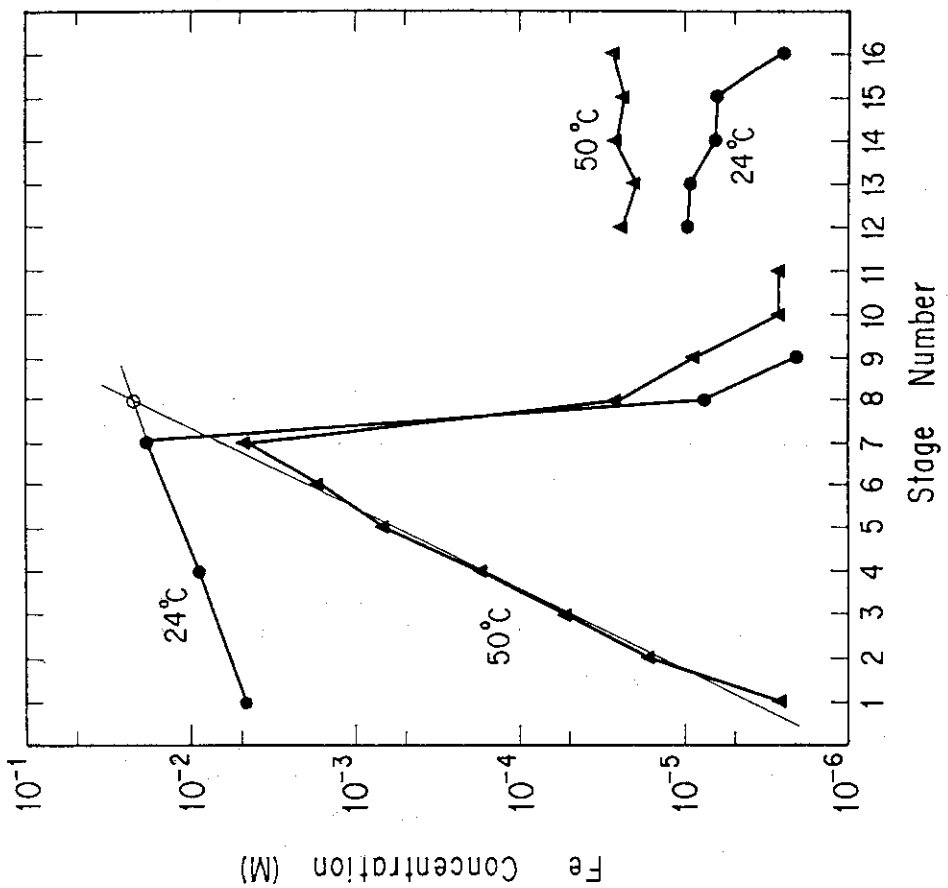


Fig. 7 Concentration profile of Nd in the mixer-settler.

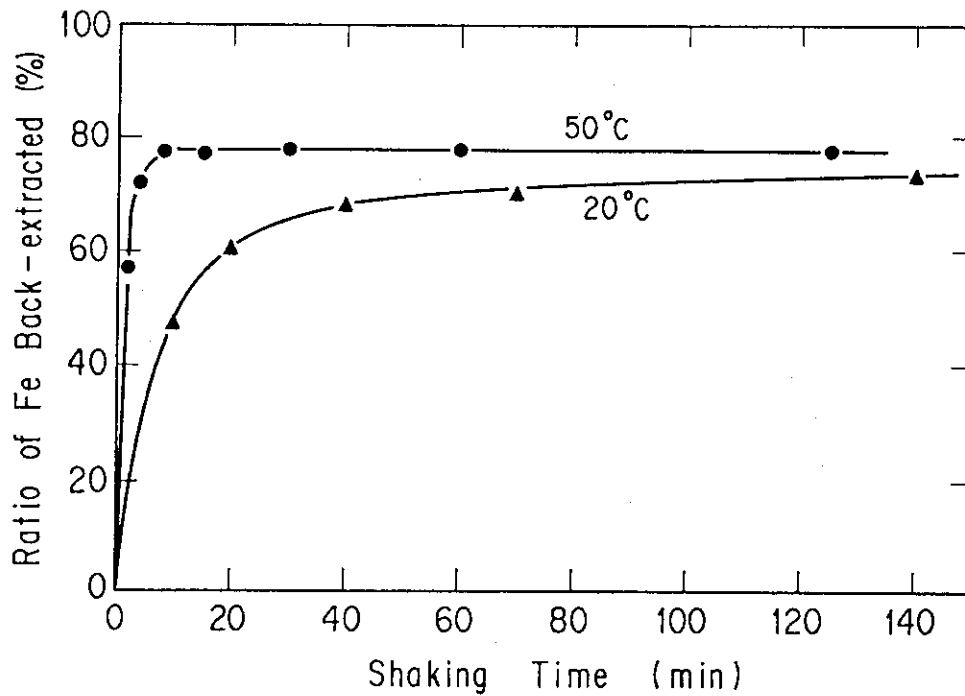


Fig. 8 Dependence of the ratio of Fe back-extracted with $H_2C_2O_4$ on shaking time.

Organic phase : Fe in 0.5M DIDPA, 0.1M TBP
n-dodecane solution

Aqueous phase : 0.5M $H_2C_2O_4$ solution

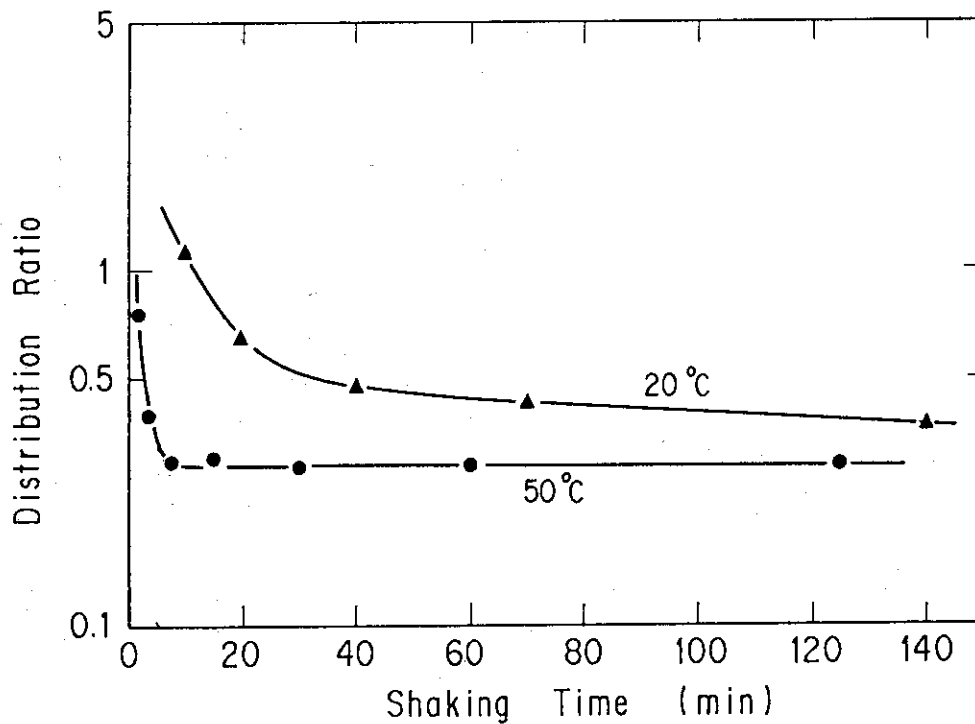


Fig. 9 Dependence of distribution ratio on shaking time

Organic phase : Fe in 0.5M DIDPA, 0.1M TBP
n-dodecane solution

Aqueous phase : 0.5M $H_2C_2O_4$ solution

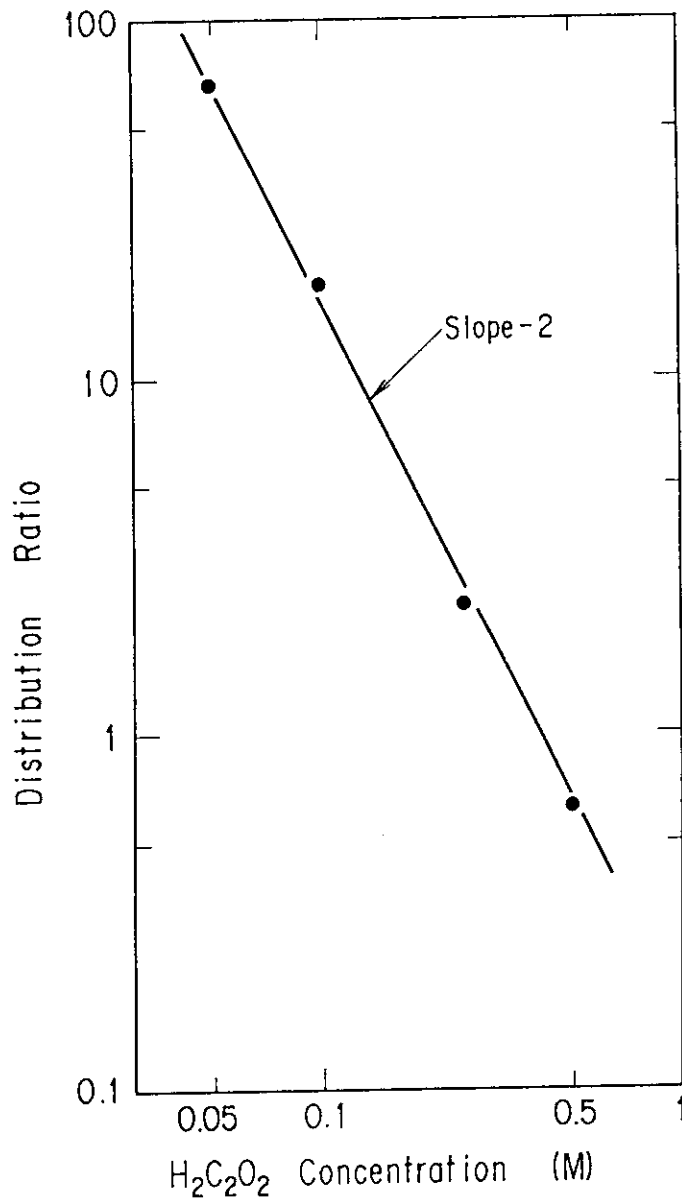


Fig. 10 Dependence of distribution ratio on H₂C₂O₄ concentration.
Organic phase: Fe in 0.5M DIDPA, 0.1M TBP
n-dodecane solution
Shaking time : 30 min
Room temperature