

JAERI-M  
90-023

群分離法の開発：DIDPAによるネプツニウムの  
連続抽出及びシュウ酸による連続逆抽出

1990年2月

谷 俊二・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, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1990

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 ニッセイエプロ株式会社

群分離法の開発：DIDPAによるネプツニウムの連続抽出及び  
シュウ酸による連続逆抽出

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

谷 俊二・森田 泰治・久保田益充

(1990年1月30日受理)

高レベル廃液からのNp(V)の分離を目的として、DIDPA (Diisodecyl Phosphoric Acid) による溶媒抽出とシュウ酸によるNp(IV)の逆抽出実験を行った。

本報告では、DIDPAによる溶媒抽出及びシュウ酸による逆抽出プロセスの工業化への検討を行うために、ミニミキサーセトラーでの連続抽出、及び連続逆抽出実験を実施した結果について述べる。

連続抽出実験の結果、過酸化水素を供給すればDIDPAで高レベル模擬廃液から、99.96%以上のNp(V)を抽出できることがわかった。過酸化水素はPd等の共存元素の影響により、ミキサーセトラー内で分解してしまうため、Np抽出速度を促進する効果が減ってしまうが、再供給し、その消費を補うことによって、Np抽出速度を再び速くすることができた。

連続逆抽出実験では、0.8 Mのシュウ酸で99.94%以上のNp(IV)を逆抽出できることがわかった。Np(IV)の逆抽出挙動はバッチ実験で得られた平衡分配係数により説明できた。

Development of Partitioning Method: Continuous  
Extraction of Neptunium with DIDPA and Continuous  
Stripping with Oxalic Acid

Shyunji TANI, 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 30, 1990)

Solvent extraction process with DIDPA (diisodecyl phosphoric acid) and stripping process with oxalic acid have been studied for the purpose of separating Np(V) from high-level liquid waste.

The present paper describes studies on continuous counter-current extraction and stripping using a miniature mixer-settler to examine the industrial applicability of these two processes.

It was found that more than 99.96% of Np(V) could be extracted with DIDPA from simulated high-level liquid waste with addition of hydrogen peroxide. Hydrogen peroxide decomposed in the mixer-settler under the influence of some elements such as Pd, and then the acceleration of Np extraction by hydrogen peroxide was reduced. However, it was found possible to increase the Np extraction rate again by resupply of hydrogen peroxide.

In the experiment on stripping, it was found that more than 99.94% of Np(IV) could be stripped with 0.8M oxalic acid from DIDPA. The stripping behavior of Np was well explained by the distribution ratios obtained through batchwise experiments.

Keywords: Partitioning, High-Level Liquid Waste, Neptunium, Solvent Extraction, Stripping, Continuous Extraction, Mixer-settler, DIDPA, Oxalic Acid, Hydrogen Peroxide.

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 実 験 .....	5
2.1 試 薬 .....	5
2.2 模擬廃液 .....	5
2.3 実験装置 .....	6
2.4 実験条件 .....	6
2.5 実験方法 .....	6
2.6 分 析 .....	6
3. 結果及び考察 .....	12
3.1 Np (V) の連続抽出 .....	12
3.1.1 過酸化水素の影響 .....	13
3.1.2 共存元素の影響 .....	13
3.1.3 温度の影響 .....	15
3.1.4 アスコルビン酸による効果 .....	15
3.1.5 過酸化水素再供給の効果 .....	16
3.2 Np (IV) の連続逆抽出 .....	17
4. ま と め .....	27
参考文献 .....	28
付 録 .....	29

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental .....	5
2.1 Reagents .....	5
2.2 Simulated high-level liquid waste .....	5
2.3 Experimental apparatus .....	6
2.4 Experimental condition .....	6
2.5 Experimental procedure .....	6
2.6 Analysis .....	6
3. Results and Discussion .....	12
3.1 Continuous extraction of Np (V) .....	12
3.1.1 Effect of hydrogen peroxide .....	13
3.1.2 Effect of some elements .....	13
3.1.3 Effect of temperature .....	15
3.1.4 Effect of ascorbic acid .....	15
3.1.5 Effect of resupplying hydrogen peroxide .....	16
3.2 Continuous stripping of Np (IV) .....	17
4. Conclusion .....	27
References .....	28
Appendix .....	29

## 1. はじめに

使用済み核燃料の再処理によって発生する高レベル廃液中の元素を、その化学的特性、放射能毒性及び半減期等に応じていくつかの群に分離し、より合理的な処分及び有効利用を図ることを目的として群分離法の開発を進めている。

群分離研究室においては、1971年頃から群分離の研究を開始し、1981年には、Fig. 1.1に示す群分離プロセス、即ち高レベル廃液中の元素を超ウラン元素（Pu, Am, Cm, U）群、Cs-Sr群及びその他の元素群の3群に分離するプロセスについて高レベル実廃液による群分離試験を実施した。その結果、群分離の対象元素について所期の目的どりの分離度が得られることを確認した<sup>1),2)</sup>。

1984年に実施した群分離の中間評価では、年摂取限度（ALI, Annual Limit on Intake）を基準とした高レベル廃液の潜在的毒性評価、高レベル廃棄物地層処分に伴う環境影響の評価、及び資源的有效利用の立場から、従来考慮されなかった<sup>237</sup>Npについての回収率の向上、及びTc、白金族元素等有用元素の回収が新たな課題として提案された<sup>3)</sup>。

現在はFig. 1.2に示すような改良群分離プロセスの開発を進めている<sup>4)</sup>。この群分離プロセスは、高レベル廃液中の元素を超ウラン元素（Np, Pu, Am, Cm）群、Cs-Sr群、Tc-白金族元素群及びその他の元素群の4群に分離するプロセスで、超ウラン元素群の分離方法としては、ジイソデシルリン酸（以下DIDPAと略す）による溶媒抽出法とシュウ酸塩による沈殿分離法を検討している<sup>5),6)</sup>。Fig. 1.3に溶媒抽出法を想定した群分離フローを示す。このうちDIDPAによるAm, Cm及び希土類元素の抽出、及びそれらの元素の逆抽出については、既にミニキサーセトラーによる試験を終了している<sup>1),2)</sup>。

Npの抽出及び逆抽出に関しては、これまでのバッチ実験から次のことが明らかとなっている。

- ① DIDPAを使用すれば溶液中のIV価、及びVI価のNpは勿論のことV価のNpをも抽出できる<sup>7),8)</sup>。
- ② その抽出速度はNp(V)の酸化還元反応を伴っているため比較的遅く、抽出反応機構は、特に試薬を添加しない場合、Np(V)からNp(IV)及びNp(VI)への不均化反応となっている<sup>8)</sup>（付録A参照）。
- ③ 過酸化水素を添加すればNp(V)の抽出速度が一段と速められ、DIDPA中では、Np(IV)となって抽出される<sup>9)</sup>。
- ④ バッチ実験の結果から、DIDPA中のNp(IV)は、シュウ酸によって定量的に逆抽出できる可能性がある<sup>10)</sup>。

本報告は、Npの抽出及び逆抽出に関するこれまでのバッチ実験の成果を受けて実施したミニキサーセトラーによる連続抽出及び逆抽出実験の結果についてまとめたものである。

連続抽出実験においては、抽出系に過酸化水素が存在する場合、及び存在しない場合について、またフィード液の模擬廃液組成をNp(V)の他に金属元素成分を1成分、3成分及び12成分とした場合について実験した。更に抽出温度の影響についても実験した。この他、Np(IV)はDIDPA

に非常に大きい分配比で抽出されるので、Np(V)をあらかじめアスコルビン酸で、Np(IV)に還元してから抽出することを試みた。連続逆抽出実験では、連続抽出実験で流出液として得られたNp(IV)を含む有機相を用い、シュウ酸で逆抽出する実験を行った。



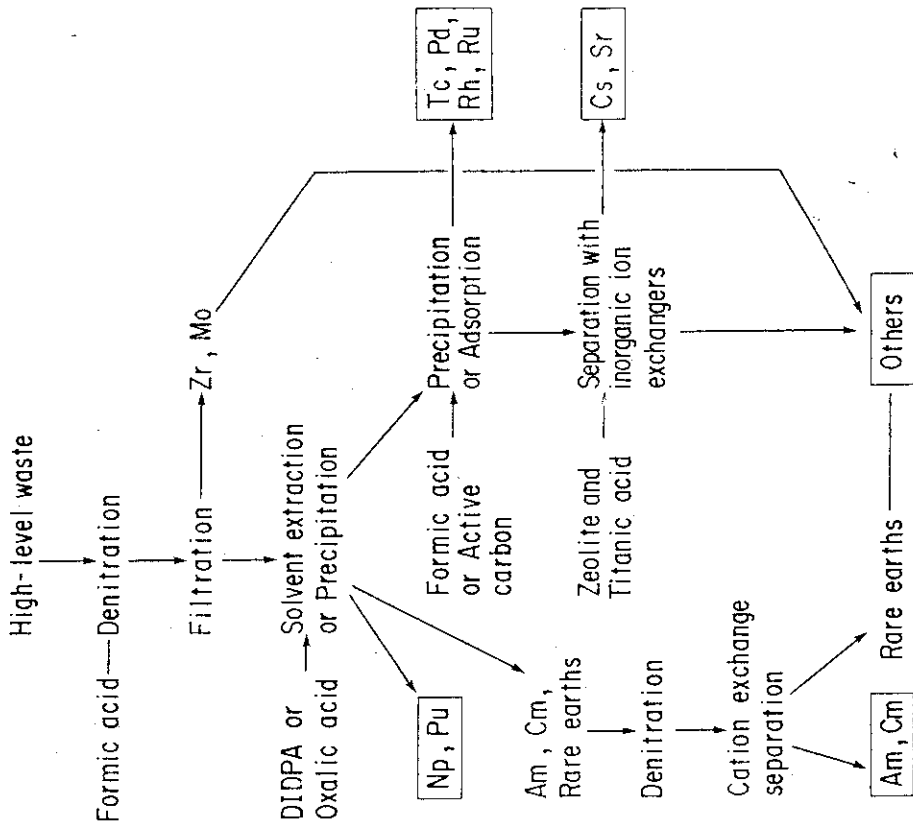


Fig. 1.2 Flow-sheet of an advanced partitioning process

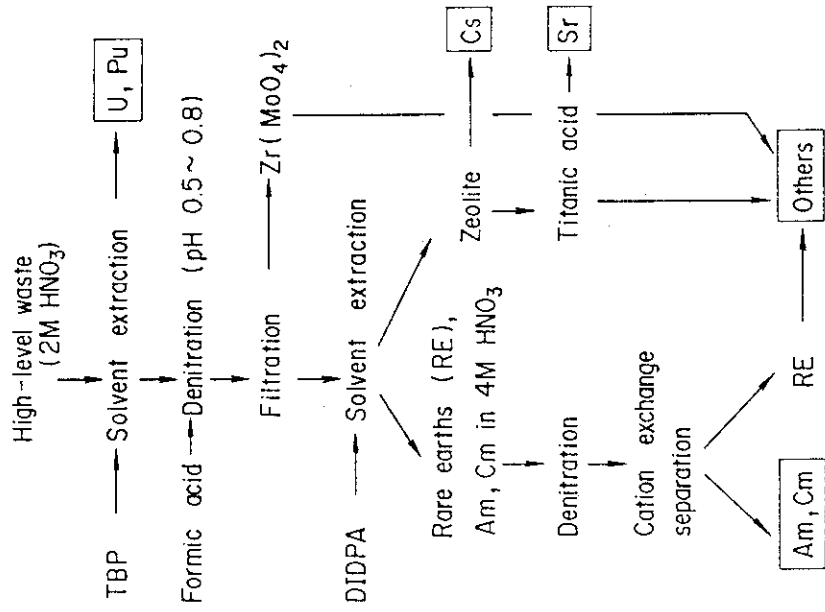


Fig. 1.1 Flow-sheet of a previously developed partitioning process

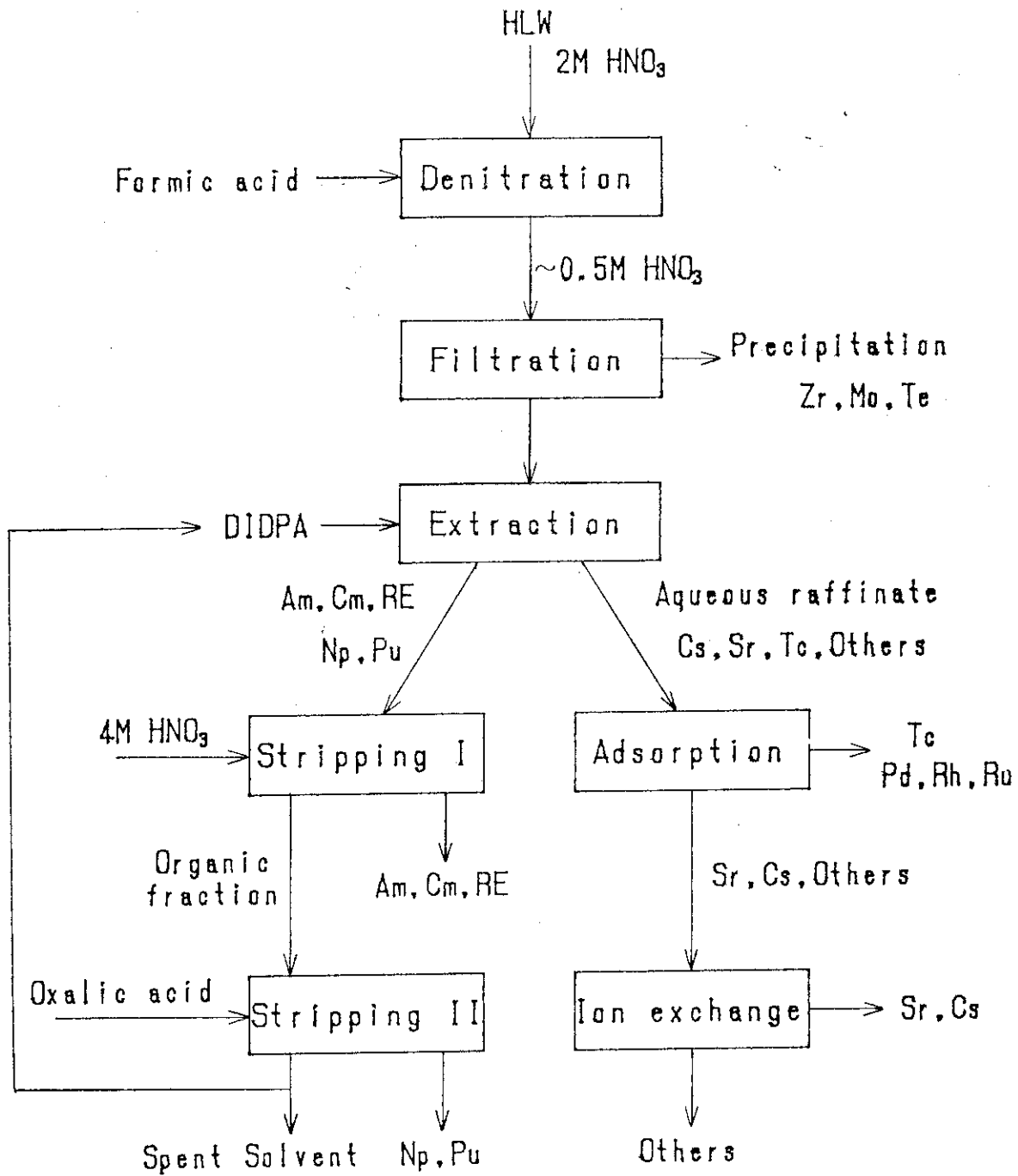


Fig. 1.3 Flow-sheet of partitioning process concerned with extraction

## 2. 実 験

### 2.1 試 薬

#### (1) DIDPA抽出剤

大八化学工業社製のDIDPA 1026 g及び関東化学工業社製TBP（リン酸トリブチル）133gを、日本鉱業社製n-ドデカン2834gで希釈し、0.5 M DIDPA-0.1 M TBP/n-ドデカン溶媒を調製した。

#### (2) 過酸化水素

三菱瓦斯化学社製特級過酸化水素水（過酸化水素31%含有）を必要に応じて水で希釈して使用した。

#### (3) その他の試薬

模擬廃液の調製に使用した試薬及び硝酸、シュウ酸はすべて特級仕様のものを使用した。

### 2.2 模擬廃液

Table 2.1には、これまでの群分離の開発研究において、模擬廃液組成の決定の基になるものとして計算により推定した高レベル廃液の濃度組成を示す。抽出実験では、Np(V)のみの硝酸溶液を試料とする実験に加えて、Table 2.2に示すようにNpの他にNdを含む1成分模擬廃液、Nd, Pd, Feを含む3成分模擬廃液及び12成分模擬廃液（Nd, Pd, Fe, Cr, Ni, Na, Sr, Ba, Cs, Rb, Ru, Rh）を各々調製してミキサーセトラのフィード液とした。模擬廃液に添加する塩の化学形は硝酸塩を使用した。Ruは日本エンゲルハルド社製（現在エヌ・イー・ケムキャット社）のニトロシルルテニウム硝酸溶液を使用した。<sup>237</sup>Npは英国のAmersham International plcから購入したものを使用した。このNpの95%以上がNp(V)であることを分光光度計により確認した。フィード液中のNp(V)濃度は、 $6.74 \times 10^{-6}$  Mとした。

抽出実験に使用した12成分模擬廃液は、群分離フローを想定した場合、高レベル廃液を脱硝し、Zr, Mo及びTeを沈殿として分離した後にDIDPAによる超ウラン元素の抽出を予定している。実際の溶液に近い模擬廃液としてZr, Mo及びTeを含まない組成の溶液とした。

1成分模擬廃液はNpの他にDIDPAに抽出される元素の影響を検討する目的で、3成分模擬廃液はPdとFeがNpの抽出に触媒効果があることがバッチ実験の結果<sup>11)</sup>からわかっていたので、その効果を調べる目的で使用したものである。なお、3成分、及び12成分模擬廃液の各元素濃度は、Table 2.1に示す値の2分の1相当とした。これは、DIDPAによる超ウラン元素の抽出において、第三相生成の防止のためには、フィード液中のFe(III)イオン濃度を0.01 M以下にする必要があるとの知見に基づいている<sup>12)</sup>。

## 2.3 実験装置

実験には仏国 Sonal 社のミニミキサーセトラーを使用した。これは、抽出段数が16段からなるもので、各段のミキサー部容量は7.0 ml、セトラー部容量は49 mlである。このミニミキサーセトラーを温度制御可能なエアバス式恒温槽内に設置した。給液用ポンプには、設定流量100 ml/h 以上の場合にはダイヤフラム式定量ポンプ、それ未満の低流量の場合にはチューブポンプを各々使用した。

## 2.4 実験条件

実験は抽出実験15 Run, シュウ酸による逆抽出実験1 Run, 計16 Run を実施した。Run Nos. 1~14は抽出7段, 洗浄4段, 逆抽出5段(4 M硝酸)で実験を行った。Run No. 15は抽出14段, 洗浄2段で, Run No. 16は逆抽出16段(シュウ酸)で実験した。

Run Nos. 1~11の実験内容, 及びミキサーセトラー運転条件を各々 Table 2.3, Fig. 2.1に, Run Nos. 12~14のそれを Table 2.4, Fig. 2.2に示す。また, Run No. 15の実験内容, 及びミキサーセトラー運転条件を各々 Table 2.5, Fig. 2.3に, Run No. 16のそれを Table 2.6, Fig. 2.4に示す。

## 2.5 実験方法

ミキサーセトラーへのフィード液は、エアバス式恒温槽内に一昼夜保持することによって所定温度にした後使用した。Run No. 11ではアスコルビン酸を添加することによって生じた沈殿を東洋ろ紙No. 5Cで濾過した後の濾液をフィード液とした。逆抽出実験では抽出実験Run No. 15で得られたNp及びNdを含む有機相フラクションからNdを4 M硝酸で逆抽出することによって取り除き、Npを含む有機相フラクションを得たのち、それを所定温度にして使用した。

ミキサーの回転を所定速度に設定した後、フィード液、スクラブ液、DIDPA抽出液等を供給した。所定時間(ミニミキサーセトラーの2容積の供給液が流れる時間以上： $2 \times 16 \times (7.0 + 49) / (\text{水相流量} + \text{有機相流量}) = 4 \text{ hr}$ , 実際には5~7 hrとした)運転した後、すべての液の供給を止め、ミキサーの回転も停止した。

セトラー部の有機相及び水相の分離が終了した段階で、各セトラー部から水相と有機相を別々に採取した。

## 2.6 分 析

各段の水相及び有機相のNp濃度は、Ge半導体検出器で29.5 keVの $\gamma$ 線を測定して求めた。1成分及び3成分模擬廃液の抽出実験では、両相のNd濃度を分光光度計を用い、水相で波長794.2 nm, 有機相で波長802.4 nmの吸光度を測定して求めた。また、3成分模擬廃液の実験では、水相のFeイオンをチオシアン酸アンモニウムで発色させ、分光光度計を使用し波長483.0 nmの吸光度を測定することによりFeの濃度を求めた。

Table 2.1 Chemical composition of estimated HLW

	(M)		(M)		(M)
Fe	0.038	Ru	0.034	Eu	0.0019
Cr	0.0091	Rh	0.0080	Gd	0.0010
Ni	0.0060	Pd	0.018	Y	0.0084
Al	0.00076	Ag	0.00085	Am	0.0012
Na	0.076	Cd	0.00085	Cm	0.00025
Mo	0.069	Te	0.0068	U	0.0076
Tc	0.015	Nd	0.0434	Np	0.0040
Sr	0.0165	La	0.0147	Pu	0.00095
Ba	0.0207	Ce	0.0330	PO <sub>4</sub>	0.0023
Cs	0.0371	Pr	0.0137	SiO <sub>3</sub>	0.0076
Rb	0.0074	Pm	0.0012	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.0
Zr	0.069	Sm	0.0086	H <sup>+</sup>	2.0

Table 2.2 Chemical composition of simulated HLW

	1 component (M)	3 components (M)	12 components (M)
Np (V)	$6.74 \times 10^{-6}$	$6.74 \times 10^{-6}$	$6.74 \times 10^{-6}$
Nd (III)	0.127	0.0635	0.0635
Pd (II)	—	0.009	0.009
Fe (III)	—	0.019	0.019
Cr (III)	—	—	0.00455
Ni (II)	—	—	0.003
Na (I)	—	—	0.038
Sr (II)	—	—	0.00825
Ba (II)	—	—	0.0104
Cs (I)	—	—	0.0186
Rb (I)	—	—	0.0037
Ru (III)	—	—	0.017
Rh (III)	—	—	0.004
H <sup>+</sup>	0.5	0.5	0.5



Table 2.4 Experimental conditions for continuous counter-current extraction in Run Nos. 12~14

Run No.	Temp. (°C)	Feed	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> solution	Scrub	Strip
12	25	Np +12 components 0.5M HNO <sub>3</sub>	5M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +	0.5M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +	4M HNO <sub>3</sub>
13	45		0.5M HNO <sub>3</sub>	0.5M HNO <sub>3</sub>	
14	45		8M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +	1M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +	

- \* Simulated HLW : Table 2.2
- \*\* Solvent : 0.5(M)DIDPA+0.1(M)TBP/n-dodecane
- \*\*\* 12 components : Na, Rb, Cs, Cr, Fe, Ni, Sr, Ba, Ru, Rh, Pd, Nd

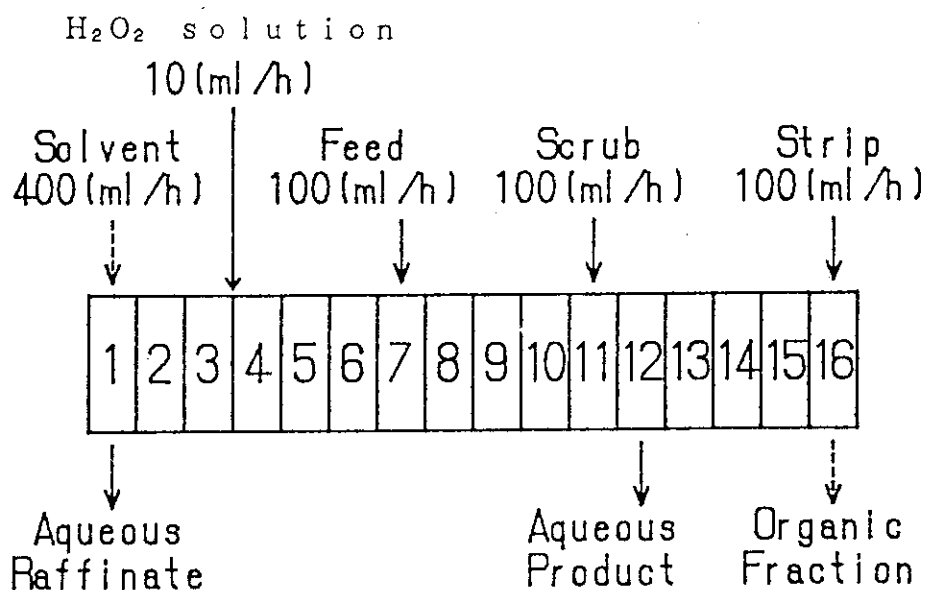


Fig. 2.2 Operating conditions for the mixer-settler in Run Nos. 12~14

Table 2.5 Experimental conditions for continuous counter-current extraction for Run No.15

Run No.	Temp. (°C)	Feed	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> solution 1,2	Scrub
15	45	Np+12 components 0.5M HNO <sub>3</sub>	8M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0.5M HNO <sub>3</sub>	8M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0.5M HNO <sub>3</sub>

\* Simulated HLW : Table 2.2  
 \*\* Solvent : 0.5(M)DIDPA+0.1(M)TBP/n-dodecane  
 \*\*\* 12 components : Na, Rb, Cs, Cr, Fe, Ni, Sr, Ba, Ru, Rh, Pd, Nd

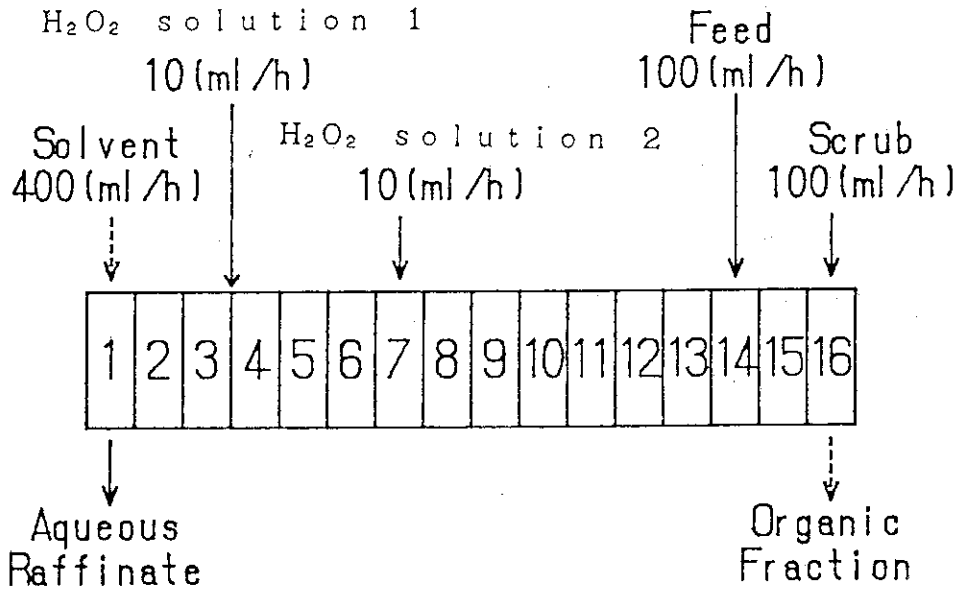


Fig. 2.3 Operating condition for the mixer-settler in Run No.15



Table 2.6 Experimental conditions for continuous counter-current stripping for Run No.16

Run No.	Temp. (°C)	Np-loaded Organic Fraction	Strip
16	25	Solvent + Np $\sim 2.03 \times 10^{-6} M$	0.8M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

\* Solvent : 0.5(M)DIDPA+0.1(M)TBP/n-dodecane

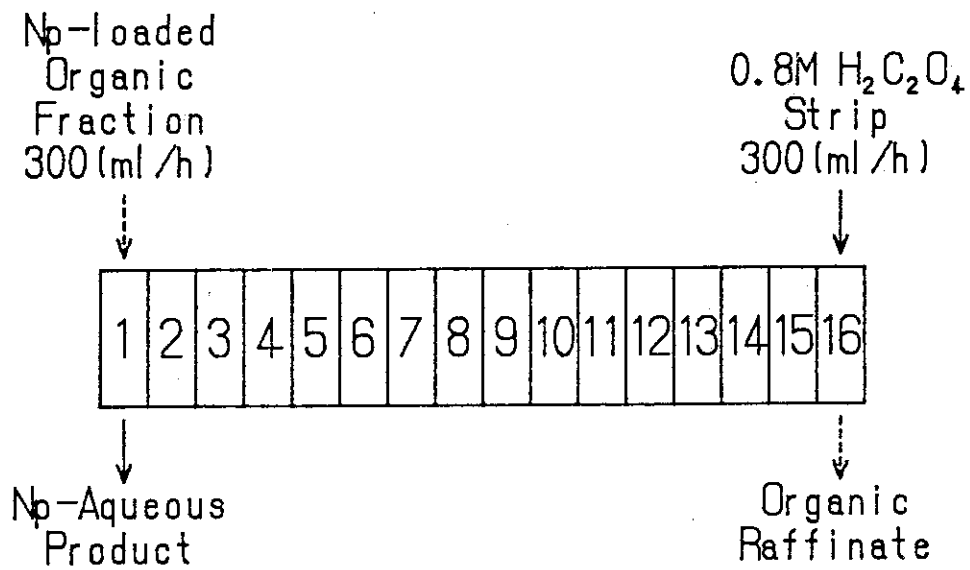


Fig. 2.4 Operating condition for the mixer-settler in Run No.16

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 Np (V) の連続抽出

抽出実験における各段での水相及び有機相中における Np 濃度プロファイルをフィード液を Np 硝酸溶液とし、スクラブ液に過酸化水素を添加した 45°C の実験 (Run No.4) での結果を例にして Fig.3.1 に示す。ここで水相 Np 濃度プロファイルと抽出段数が直線関係を示すのは、過酸化水素が存在する系では Np の抽出反応が一次反応であることに対応する<sup>11)</sup>。この直線の傾きが大きいほど、Np の抽出速度が大きいことを意味するので、以後抽出実験の結果については、抽出部水相 Np 濃度プロファイルで評価を行った。また、逆抽出部の有機相 Np 濃度プロファイルより、4 M 硝酸では DIDPA 中の Np (IV) を逆抽出できないことが確認できた。

Fig.3.1 にみられるようにステージ No.  $i$  ( $i = 7$  がフィード液が供給されるステージ) における抽出部セトラー内水相 Np 濃度  $X(i)$  は次式で表せる。

$$\ln X(i) = Ai + B$$

A, B : 定数

即ち,

$$\begin{aligned} X(i) &= \exp(Ai + B) \\ &= B' \exp(Ai) \end{aligned}$$

一方、Np の抽出反応は一次反応であるので、速度定数を  $k$  とおくと

$$X(i) = X(i+1) \cdot \exp(-k\theta_M)$$

即ち,

$$X(i) = C \exp(k\theta_M i)$$

$\theta_M$  : ミキサー部における平均滞留時間

従って,

$$k = A / \theta_M$$

となる。  $k$  はミキサー部内での実効的な速度定数である。  $A$  は抽出部水相 Np 濃度プロファイルでの直線の傾きから求められる値で各測定点から最小自乗法により求めた。また、  $\theta_M$  は液流量とミキサー部容量より算出した。このようにして求めた  $k$  を用いて、種々の実験の比較検討を行った。例えば、 Fig.3.1 の 45°C の実験 (Run No.4) では、速度定数は  $0.0089 \text{ s}^{-1}$  で、温度のみを 25°C に変えた実験 (Run No.3) では、  $0.0053 \text{ s}^{-1}$  であった。

Np の抽出率は、ミキサーセトラーへの供給液に体積変化がなくそのままミキサーセトラーからの流出液になるものとして、供給液流量から水相ラフィネート流量、有機相フラクション流量、

水相プロダクト流量を算出し、次式により求めた。

$$Np \text{ 抽出率}(\%) = \{ 1 - X_r \cdot Fr / (X_r \cdot Fr + X_p \cdot F_p + Y_o \cdot F_o) \} \times 100$$

$X_r$ , 及び  $Fr$  : 水相ラフィネート  $Np$  濃度, 及び流量

$X_p$ , 及び  $F_p$  : 水相プロダクト  $Np$  濃度, 及び流量

$Y_o$ , 及び  $F_o$  : 有機相フラクション  $Np$  濃度, 及び流量

即ち,  $Np$  抽出率は3つの流出液から全体の  $Np$  量を基準に算出した。

Table 3.1 に本研究で行った連続抽出実験 (Run Nos.1~15) における  $Np$  の抽出率をまとめて示す。

### 3.1.1 過酸化水素の影響

Fig.3.2 にフィード液を  $Np$  のみを含む硝酸溶液とした実験 (Run Nos.1~4) の抽出部水相  $Np$  濃度と段数の関係を示す。スクラブ液に過酸化水素を添加していない  $25^\circ\text{C}$  及び  $45^\circ\text{C}$  の実験 (Run Nos.1,2) では,  $Np$  の抽出率が各々 24.3, 43.4%であったが, スクラブ液に過酸化水素を添加した  $25^\circ\text{C}$  及び  $45^\circ\text{C}$  の実験 (Run Nos.3,4) の抽出率は, 各々 78.6, 93.1%であった。即ち,  $25^\circ\text{C}$  と  $45^\circ\text{C}$  において, 過酸化水素を添加することで,  $Np$  の抽出速度が速くなるのを確認できた。

過酸化水素が存在しないと, 抽出速度が遅いばかりか, 不均化反応を伴い抽出後の  $Np$  は有機相中でIV価とVI価の形態で存在する。一方, 過酸化水素が存在すると  $Np$  の抽出速度が速くなるばかりでなく, 抽出後の  $Np$  がIV価の形態のみで存在するので, その後の逆抽出操作が行いやすくなるという利点がある。

### 3.1.2 共存元素の影響

スクラブ液に過酸化水素を添加して, フィード液中の共存元素を変えてその影響を検討した。Figs.3.3 及び 3.4 に各々  $25^\circ\text{C}$  の実験 (Run Nos.3,5,7,9),  $45^\circ\text{C}$  の実験 (Run Nos.4,6,8,10) の抽出部水相  $Np$  濃度と段数の関係を示す。両温度において  $Np$  の抽出率がフィード液を  $Pd$ ,  $Fe$  等を含む3成分模擬廃液とした場合が 98.3% ( $25^\circ\text{C}$ , Run No.7), 98.4% ( $45^\circ\text{C}$ , Run No.10) と最も高く, ついで12成分模擬廃液,  $Np$  のみの硝酸溶液, 1成分模擬廃液とした順に  $Np$  の抽出率が小さくなった。

Fig.3.5 にはフィード液を3成分模擬廃液とした  $45^\circ\text{C}$  の実験 (Run No.8) の  $Np$  濃度プロフィールと希土類元素の代表とした  $Nd$ , 及び  $Fe$  の濃度プロフィールを示した。これより  $Nd$  の大部分は DIDPA に抽出され, 4 M硝酸で逆抽出されることが再確認された。  $Fe$  はこの条件では  $Np$  と同様 4 M硝酸で逆抽出されなかった。

フィード液に  $Nd$  を加えた1成分模擬廃液の実験では, DIDPA に  $Nd$  が抽出されて  $Nd$  と結合していないフリーの DIDPA 濃度が減少するために, フィード液を  $Np$  のみの硝酸溶液とした場合よりも,  $Np$  の抽出速度が遅くなったと考えられる。DIDPA に対する  $Nd$  の物質移動量は分配平衡で決定され, 抽出部では, Fig.3.5 に示すような  $Nd$  の濃度プロフィールとなった。そのた

め、フリーの DIDPA 濃度が抽出後半であるステージ Nos. 1~3 より、抽出前半であるステージ Nos. 5~7 の方が低くなるので、抽出後半より抽出前半の方が Np の抽出速度が小さくなったと考えられる。1 成分模擬廃液をフィード液とした実験 (Run Nos. 5, 6) において、前述の方法で抽出前半 (ステージ Nos. 5~7) と後半 (ステージ Nos. 1~3) の Np の抽出速度定数を求めると、25°C の実験 (Run No. 5) では抽出前半の速度定数が  $0.0030 \text{ s}^{-1}$  であったが、後半で  $0.0057 \text{ s}^{-1}$  となった。また、45°C の実験 (Run No. 6) では、前半で  $0.0030 \text{ s}^{-1}$ 、後半で  $0.0077 \text{ s}^{-1}$  であった。一方、フィード液を Np のみの硝酸溶液とした実験 (Run Nos. 3, 4) では、25°C、及び 45°C での速度定数は前半で各々  $0.0054$ 、 $0.0093 \text{ s}^{-1}$  で、後半で各々  $0.0047$ 、 $0.0086 \text{ s}^{-1}$  と前半と後半では大差ないものであった。

3 成分模擬廃液をフィード液とした場合、フィード液を Np のみの硝酸溶液とした場合に比べ、Np の抽出速度が非常に速くなった。3 成分模擬廃液の場合、25°C (Run No. 7)、及び 45°C (Run No. 8) の実験での速度定数が、前半で各々  $0.0188$ 、 $0.0247 \text{ s}^{-1}$  であったのが、後半で各々  $0.0105$ 、 $0.0053 \text{ s}^{-1}$  と小さくなった。これは実験中、抽出前半のセトラ部で気泡の発生が観察されたこと等から、抽出の過程で過酸化水素が分解し、抽出後半においては水相中の過酸化水素濃度が大幅に減少したためである。過酸化水素の分解に関しては DIDPA にほとんど抽出されない Pd のほうが Fe よりも触媒効果があることをバッチ実験により確認しており、フィード液中の Pd が抽出部の全域で過酸化水素の分解を促進しているものと考えられる。

初めから硝酸塩を溶解し、硝酸濃度を 0.5 M に調整した 12 成分模擬廃液をフィード液とした 25°C での実験では、多量の第三相が生成したためにミキサーセトラの運転が不可能になった。この第三相生成について検討した結果、Rh が原因となっており、脱硝操作を施すことで、Rh の化学形が変化し、第三相の生成を防げることがわかった。このため、まず硝酸濃度 2 M の 12 成分模擬廃液を作成し、これを脱硝し、硝酸濃度を 0.5 M に調整したものをフィード液として、以後 12 成分模擬廃液の実験を行った。

脱硝後の 12 成分模擬廃液をフィード液とした実験 (Run Nos. 9, 10) においても、3 成分模擬廃液の実験と同様、抽出後半において Figs. 3.3 及び 3.4 にみられるように Np の抽出速度が減少した。12 成分模擬廃液の方が 3 成分模擬廃液よりも、触媒効果のある白金族元素濃度が高くなるので、Np の抽出速度が速くなることも予想されたが、結果は 3 成分模擬廃液の場合より抽出速度が小さくなった。これは、12 成分模擬廃液の場合、他の元素が Np の抽出に悪影響を及ぼしたことによるものと考えられる。また、3 成分及び 12 成分模擬廃液の実験においては、白金族元素、Fe (III) 等の存在によりセトラ部で第三相の生成が観察された。この第三相が生成、成長することにより有機相中の DIDPA 濃度が減少したり、ミキサー部内に巻き込んで滞留時間や水相と有機相の接触面積を減らすこと等が、Np の抽出速度を遅くする原因と考えられる。

以上により、実際の高レベル廃液に過酸化水素を添加する溶媒抽出プロセスを採用した場合、次の二項目が主な課題となる。

- ① 抽出過程における過酸化水素の分解
- ② 高レベル廃液中の元素と DIDPA による第三相の生成

高レベル廃液中には白金族元素、Fe (III) が存在し、これらは上記二項目の原因となる元素であるが、同時に Np の抽出に対して大きな触媒効果があるので、Np の抽出に関しては必要な元

素と考えている。

### 3.1.3 温度の影響

過酸化水素の存在に関係なく、Table 3.1 に示すように系の温度が25°Cより45°CのほうがNpの抽出率が大きくなった。スクラブ液に過酸化水素を添加し、フィード液をNpのみの硝酸溶液とした場合、温度45°Cの実験（Run No.4）でのNpの抽出率は93.1%であり、25°Cの実験（Run No.3）での78.6%と比べ、45°Cの方がかなりNpの抽出率が大きかった。一方、フィード液を3成分模擬廃液とした場合、25°Cの実験（Run No.7）で98.3%、45°Cの実験（Run No.8）で98.4%と両温度において抽出率に大きな差は認められなかった。

温度の影響をNpの抽出速度の観点からみるために、Fig.3.6にフィード液をNpのみの硝酸溶液とした実験（Run Nos.3,4）と3成分模擬廃液とした実験（Run Nos.7,8）の抽出部水相Np濃度プロフィールを示す。図よりフィード液をNpのみの硝酸溶液とした場合、25°C（Run No.3）及び45°C（Run No.4）の両温度でもその傾きが直線であることから、抽出段全域においてほぼ一定の抽出速度であった。一方、3成分模擬廃液（Run Nos.7,8）では過酸化水素の分解が進み抽出前半（ステージNos.5～7）に比べ、抽出後半（ステージNos.1～3）では、Npの抽出速度が遅くなった。この傾向は25°C（Run No.7）の場合よりも45°C（Run No.8）において特に認められており、これは25°Cに比べて、45°Cの方が過酸化水素の分解速度が速く、抽出後半においてはほとんど過酸化水素が存在しなくなったことによるものと考えられる。

12成分模擬廃液においても3成分模擬廃液と同様な結果であったので、スクラブ液に過酸化水素を添加し、単純に抽出段数を多くするだけでは、実際の高レベル廃液から目標とする回収率（99.95%）<sup>4)</sup>以上にNpを抽出できないことがわかった。そこで、Np(V)をあらかじめDIDPAに抽出されやすいNp(IV)に還元してから、抽出操作を行う実験（Run No.11）と抽出の過程で分解した過酸化水素を補うために抽出の途中で再び濃度の高い過酸化水素を供給する実験（Run Nos.12～15）を実施した。これら二種類の実験結果については、各々3.1.4項アスコルビン酸による効果及び3.1.5項過酸化水素再供給の効果で述べる。

### 3.1.4 アスコルビン酸による効果

12成分模擬廃液にアスコルビン酸を添加すると、Npより先に白金族元素が還元されるので、相当量のアスコルビン酸を添加しなければならない<sup>5)</sup>。アスコルビン酸を添加することによって沈殿が生成するために、ミキサーセトラへ直接供給することができない。このため12成分模擬廃液調製時に0.2Mのアスコルビン酸溶液を必要量添加して、沈殿生成後ろ過したろ液をフィード液として使用した。この際、12成分模擬廃液中のPdの94%以上及びRhの約20%が沈殿として除かれた。さらにアスコルビン酸の添加によりFe(III)もFe(II)に還元されるため、抽出実験では第三相の生成がほとんど認められなかった。

Fig.3.7にはアスコルビン酸を添加した抽出実験（Run No.11）と参考のためスクラブ液に過酸化水素を添加した12成分模擬廃液の実験（Run No.9）における抽出部水相Np濃度プロフィールを示す。アスコルビン酸であらかじめIV価に還元されたNpは、抽出の最初の段、ステージNo.7でほぼ全量が抽出されたが、その後Npの抽出はほとんど進行しなかった。これは、フィ

ード液調製の段階で Np (V) がアスコルビン酸により 100 %還元されなかったためか、あるいは還元されてもその一部が Np (V) に再酸化されたために、Np (V) が少量残存しており、これが抽出されなかったことによると考えられる。いずれにしても、アスコルビン酸で処理したフィード液を使用するプロセスでは、Np (V) の還元率で Np の抽出率が決定されるので、Np の高い抽出率が得られないことがわかった。以上、アスコルビン酸を使用するプロセスでは、IV 価に還元された Np については容易に抽出することができるが、液中の Np (V) をすべて Np (IV) にすることは困難で、しかも Pd, Rh 等の沈殿に対処することが必要となるので、このプロセスを群分離プロセスとして採用することは必ずしも適当でないと考ええる。

### 3.1.5 過酸化水素再供給の効果

抽出過程で分解した過酸化水素を補うために抽出の途中で再び過酸化水素を供給して、それが有効に働くかどうかを確認する目的で連続抽出実験 Run No.12~15 を実施した。Fig.3.8 に 12 成分模擬廃液をフィード液として 25°C で過酸化水素を再供給した実験 (Run No.12) と参考のため同温度でスクラブ液にのみ過酸化水素を添加し、再供給を行わなかった実験 (Run No.9) における抽出部水相 Np 濃度プロファイルを示す。過酸化水素を再供給しない実験 (Run No.9) では、抽出前半 (ステージ Nos.5~7) の抽出速度定数が  $0.0121 \text{ s}^{-1}$  で、後半 (ステージ Nos.1~3) が、 $0.0064 \text{ s}^{-1}$  であったが、過酸化水素を再供給した実験 (Run No.12) では、前半  $0.0115 \text{ s}^{-1}$  後半  $0.0086 \text{ s}^{-1}$  となり後半における抽出速度の低下を抑えることができた。Fig.3.9 に 12 成分模擬廃液をフィード液として、45°C で過酸化水素を再供給した実験 (Run Nos.13,14) と参考のため同温度でスクラブ液にのみ過酸化水素を添加し、再供給を行わなかった実験 (Run No.10) における抽出部水相 Np 濃度プロファイルを示す。温度 45°C においても、過酸化水素を再供給しない実験 (Run No.10) では、Np の前半の抽出速度が  $0.0171 \text{ s}^{-1}$  で、後半が  $0.0054 \text{ s}^{-1}$  であったが、過酸化水素を再供給した実験 (Run No.13) では前半  $0.0144 \text{ s}^{-1}$ 、後半  $0.0143 \text{ s}^{-1}$  となり、後半の抽出速度低下を 25°C の場合と同様に効果的に抑えることができた。即ち過酸化水素を再供給することによって、Np の抽出速度の減少を抑えることができることを確認した。また、過酸化水素濃度を高くした実験 (Run No.14) では、再供給の効果の他にさらに過酸化水素濃度を高くすることによって、抽出速度がより速くできることを確認した。

過酸化水素を再供給する実験に先だって、その効果がどの程度のものであるかを計算により推定した。Fig.3.10 に例として 25°C、過酸化水素を再供給した実験 (Run No.12) の実験値と計算値を示す。図中の計算値は Np の抽出速度が過酸化水素濃度の 0.5 乗に比例するということ<sup>9)</sup> 及び過酸化水素の分解が一次反応で進行すると仮定して求めたものである。ここで、過酸化水素の分解の速度定数は、過酸化水素を再供給しない 25°C、12 成分模擬廃液の実験 (Run No.9) の結果と一致するように求め、 $0.0008 \text{ s}^{-1}$  の値を得た。この値を用いて、過酸化水素を再供給する同じ 25°C、12 成分模擬廃液の実験 (Run No.12) について計算を行ったところ (付録 B 参照)、過酸化水素再供給後の Np 濃度プロファイルについて実験値と計算値がよく一致した。45°C の場合も過酸化水素を再供給しない実験 (Run No.10) の結果と一致するように、過酸化水素分解の速度定数 ( $0.0012 \text{ s}^{-1}$ ) を求め、同じ 45°C で過酸化水素を再供給する実験について計算を行ったところ、過酸化水素再供給後の Np 濃度プロファイルの変化がよい一致を示した (Fig.3.11)。

両者が一致したことにより、過酸化水素再供給の効果を解析的に確かめることができた。

Fig.3.12には抽出段数を7段から14段に増やし、過酸化水素を再供給した実験 (Run No.15) の結果を示す。この実験では99.96%以上のNpの抽出率が得られた。群分離におけるNpの回収率の目標値をALIを基準とした高レベルの廃液の潜在的毒性評価に基づき99.95%としているので、<sup>4)</sup>本方法がNpの抽出手段として十分使用できる可能性があることがわかった。

このRun No.15の実験では、過酸化水素の再供給をステージNo.3とステージNo.7の二カ所で行ったが、いずれも供給段でNpの抽出速度が速くなっており再供給の効果が認められた。Run No.15のステージNos.12~14を抽出前半、過酸化水素の再供給が行われていないステージNos.8~10を後半とすると、Npの抽出速度定数は前半で $0.0201\text{ s}^{-1}$ 、後半で $0.0075\text{ s}^{-1}$ となり、同じ過酸化水素濃度で抽出段数が少ない実験 (Run No.14) では、前半 (ステージNos.5~7) で、 $0.0197\text{ s}^{-1}$ 、過酸化水素の再供給を行った後半 (ステージNos.1~3) で $0.0131\text{ s}^{-1}$ であるので、過酸化水素を再供給することで、抽出後半におけるNpの抽出速度の減少を抑えられることが、ここでも確認された。

今回のミキサーセトラ実験では、セトラ部での滞留時間はミキサー部のそれに比べて非常に長く、過酸化水素の分解は大部分がNpの抽出が行われていないセトラ部で起こっており、ミキサー部での分解はほとんど無視できた。従って、セトラ部での滞留時間をもっと短く、ミキサー部での滞留時間をより長くすれば過酸化水素をもっと有効に使用することができるばかりか、Np(V)の抽出率をより大きくできるものと考えられる。それとは別に階段接触型の抽出器であるミキサーセトラよりもパルスカラムのような微分接触型の抽出器の方がNpの抽出反応が進む系で過酸化水素が分解するばかりでなく、第三相の生成、気泡の発生に対しても対応しやすいので過酸化水素を添加するプロセスには適していると考えられる。このため今後は、微分接触型の抽出器においても検討する必要があると考えている。

### 3.2 Np (IV) の連続逆抽出

DIDPAに抽出されたNp(IV)の0.8Mシュウ酸による連続逆抽出実験 (Run No.16) の結果をFig.3.13に示す。実験中は第三相の生成はなく、水相で黄緑色のFeによる濃度プロファイルが確認された。有機相フラクション中のNpは99.94%以上逆抽出されており、有機相ラフィネートをはじめステージNo.12以後の有機相Np濃度は検出限界 ( $0.001\text{ cps} \sim 1.2 \times 10^{-9}\text{ M}$ ) 以下であった。ステージNo.1からNo.2への水相Np濃度の減少が他の段に比べて緩やかになっているが、その原因は次のように考えられる。供給した有機相はNpの他にFeも含んでおり、かつ4M硝酸と接触したものである。有機相中に負荷された硝酸濃度が高いほど逆抽出時に水相中の硝酸濃度が高くなってシュウ酸が解離しにくくなり、Npの分配係数が大きくなる<sup>10)</sup>という報告がある。今回の連続実験では、ステージNo.1で有機相フラクションに含まれていた硝酸が水相に移り、また、シュウ酸の一部がFeの逆抽出に消費されるため、Npの分配係数が大きくなったと考えられる。0.8Mシュウ酸系でのFeに対する分配係数 ( $\sim 0.1$ 程度) はNp (0.52) に比べて小さく、そのため一度シュウ酸に接触すると有機相中のFeの大部分が水相に移動するので、ステージNo.2以降は酸濃度ばかりでなく、Feによる影響もほとんどなくなり、Npの分

配係数がほぼ一定になると考えられる。

実際に連続抽出実験に使用した有機相フラクシオンと0.8 Mシュウ酸を用いてバッチ実験を行ったところ、Npの分配係数は0.84であったが、この有機相を再び新しいシュウ酸と接触させると、分配係数は0.52と小さくなり、Npが逆抽出されやすくなるという結果が得られた。このため、ステージNo.1での分配係数のみ0.84とし、ステージNo.2以降は0.52と一定として、各段の物質収支の連立一次方程式をガウスの消去法で解いて、両相のNp濃度を算出した(付録C参照)。計算の結果をFig.3.14に示したが、図中の計算値と実験結果はよく一致しており、バッチ実験の結果から、連続抽出実験でのNpの挙動をよく説明できることがわかった。

以上より、DIDPAに抽出されたNp(IV)はシュウ酸で連続逆抽出でき、しかもその移動量は分配平衡で決定されることが確認された。また、逆抽出の最初の一段のみ、有機相フラクシオン中のFeや酸の影響を受けることがわかった。



Table 3.1 Experimental results in continuous counter-current extraction

Run No.	Np extracted (%)		Note
	25°C	45°C	
1	24.3		Np
2		43.4	
3	78.6		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in Scrub
4		93.1	Np
5	69.9		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in Scrub
6		82.6	Np+Nd
7	98.3		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in Scrub
8		98.4	Np+Fe+Pd+Nd
9	94.7		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in Scrub
10		96.1	Np+12 components
11	94.3		Ascorbic acid
12	96.1		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in Scrub
13		98.3	
14		99.0	Np+12 components
15		99.96	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> resupplied

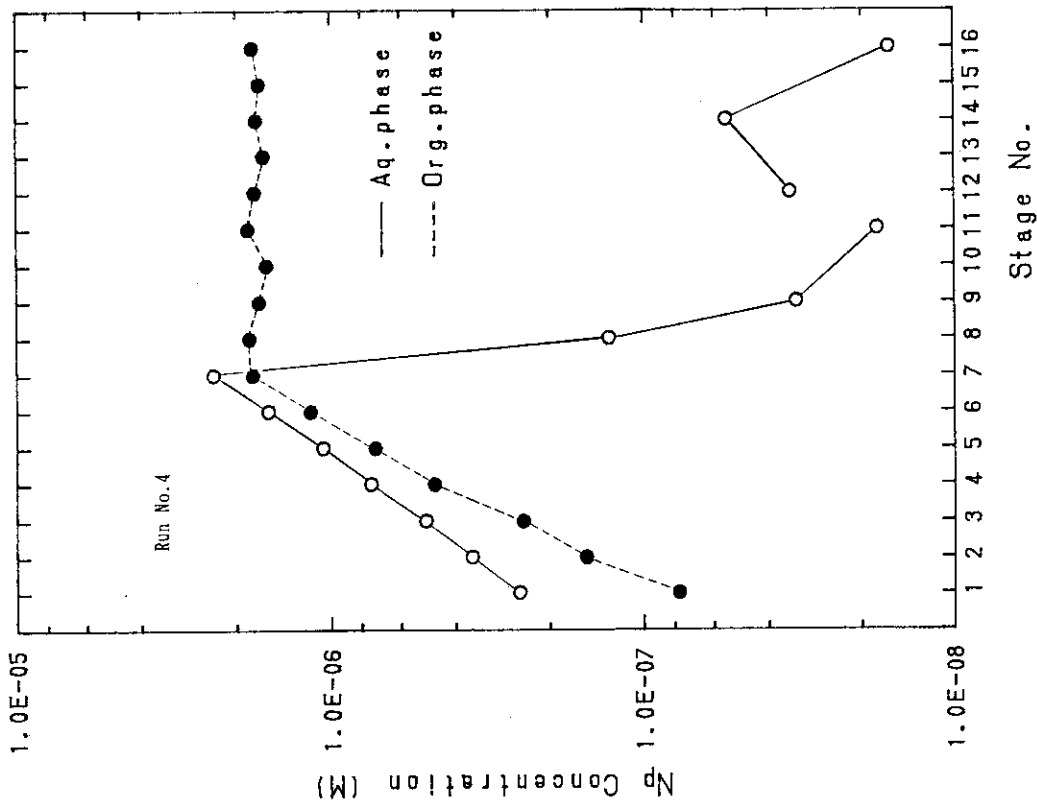


Fig. 3.1 Concentration profile of Neptunium in the mixer-settler  
 Temperature: 45°C, Feed: Np in 0.5 M HNO<sub>3</sub>

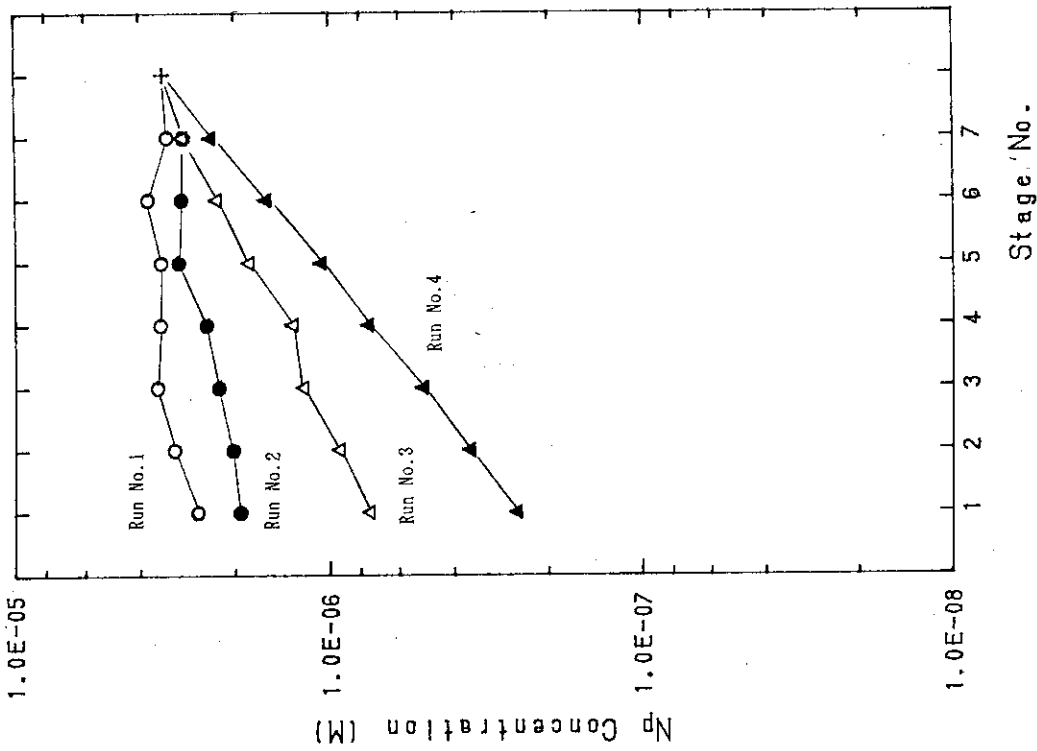


Fig. 3.2 Concentration profile of Neptunium in the aqueous phase of the extraction section  
 Scrub [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0 M, ○ : 25°C, ● : 45°C  
 Scrub [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0.5 M, △ : 25°C, ▲ : 45°C  
 Feed: Np in 0.5 M HNO<sub>3</sub>

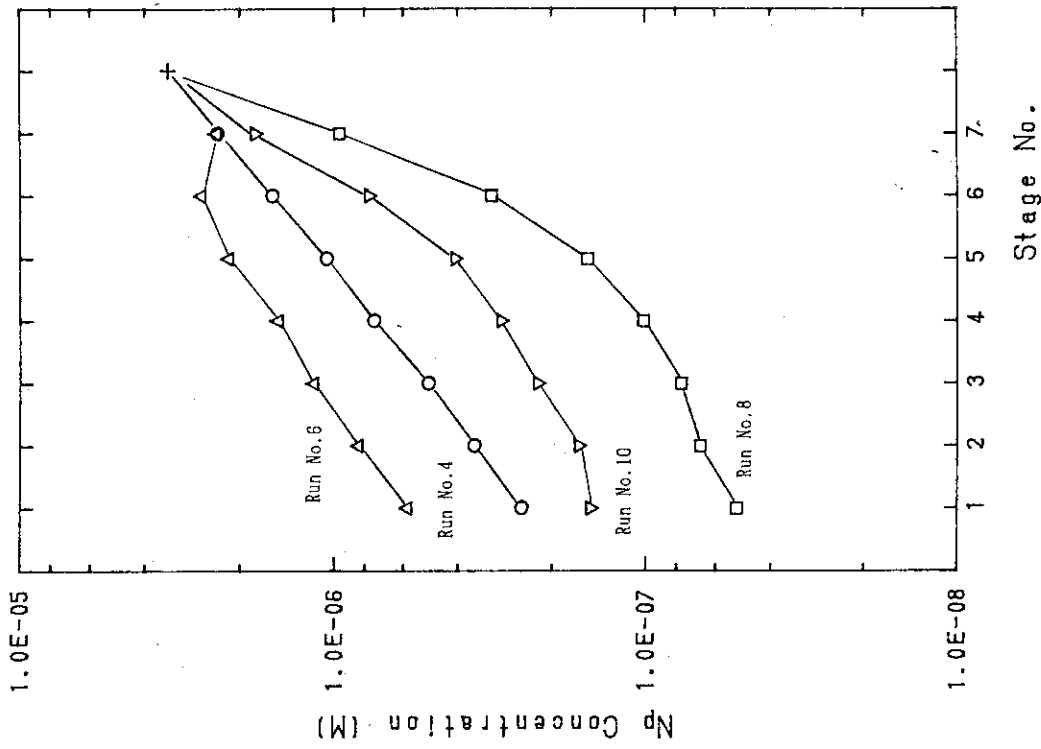


Fig. 3.3 Concentration profile of Neptunium in the aqueous phase of the extraction section  
 Temperature: 25°C

○ : Np in 0.5 M HNO<sub>3</sub>, △ : 1 component  
 □ : 3 components, ▽ : 12 components

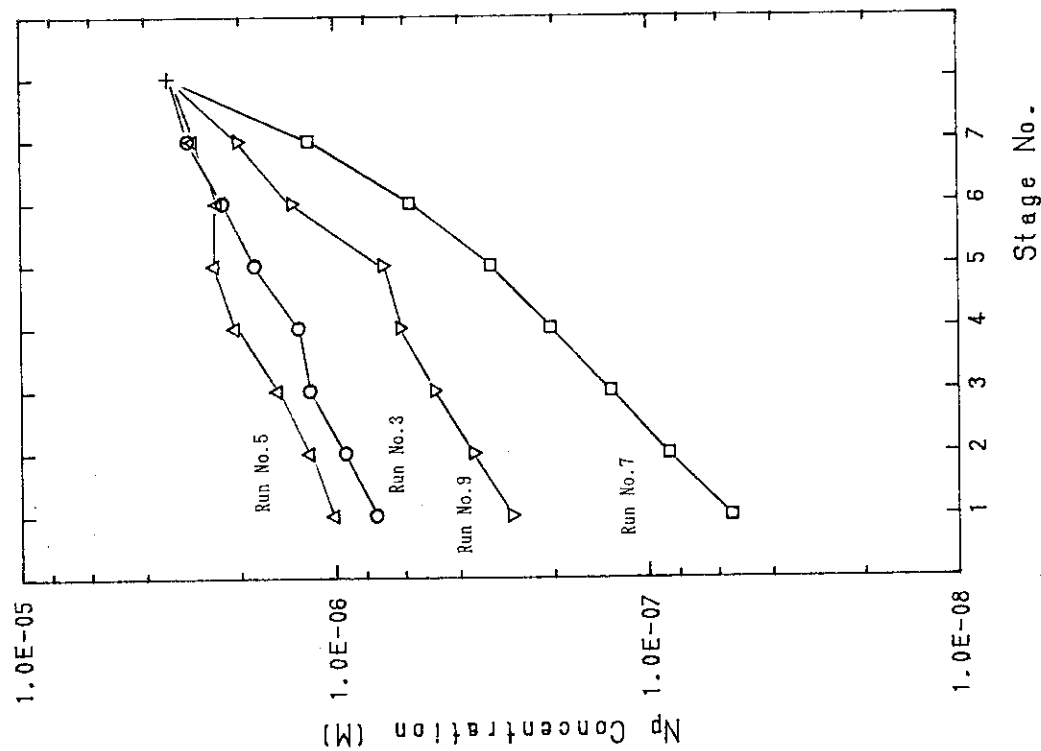


Fig. 3.4 Concentration profile of Neptunium in the aqueous phase of the extraction section  
 Temperature: 45°C

○ : Np in 0.5 M HNO<sub>3</sub>, △ : 1 component  
 □ : 3 components, ▽ : 12 components

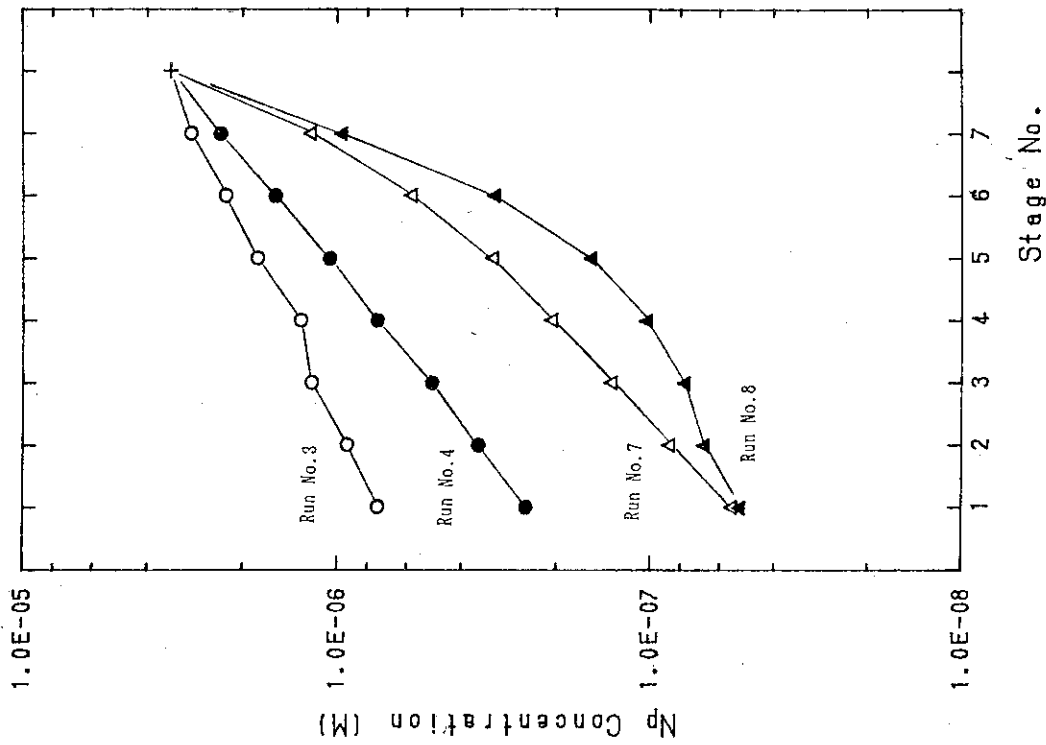


Fig. 3.6 Concentration profile of Neptunium in the aqueous phase of the extraction section  
 Temperature: 25°C, ○: Np in 0.5 M HNO<sub>3</sub>, △: 3 components  
 Temperature: 45°C, ●: Np in 0.5 M HNO<sub>3</sub>, ▲: 3 components

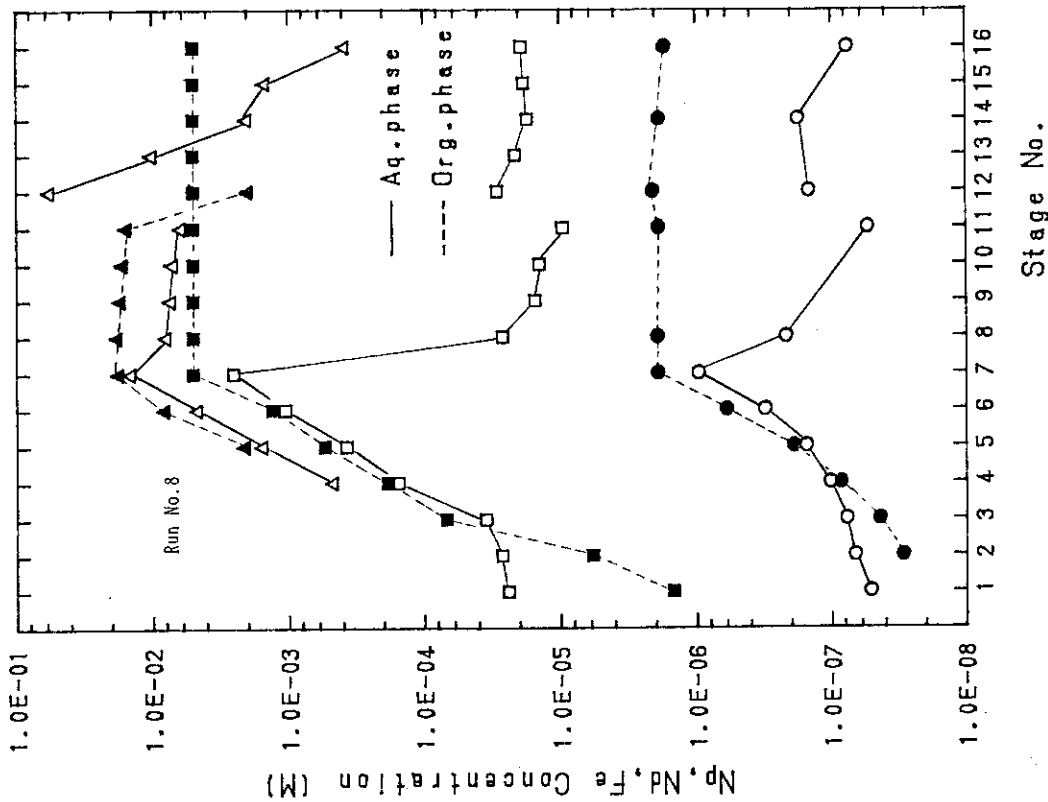


Fig. 3.5 Concentration profiles of Neptunium, Neodymium and Iron in the mixer-settler  
 Temperature: 45°C, Feed: 3 components  
 ○: Np, △: Nd, □: Fe

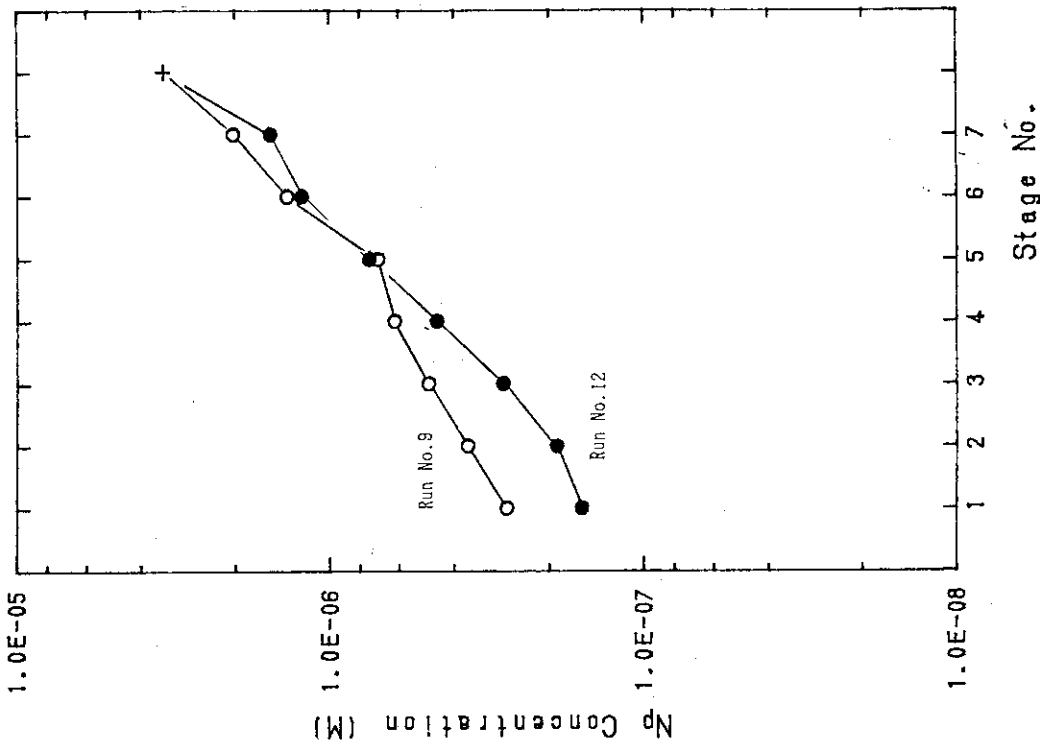


Fig. 3.7 Concentration profile of Neptunium in the aqueous phase of the extraction section  
 Temperature: 25°C, Feed: 12 components  
 ○ : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Scrub, ● : Ascorbic acid

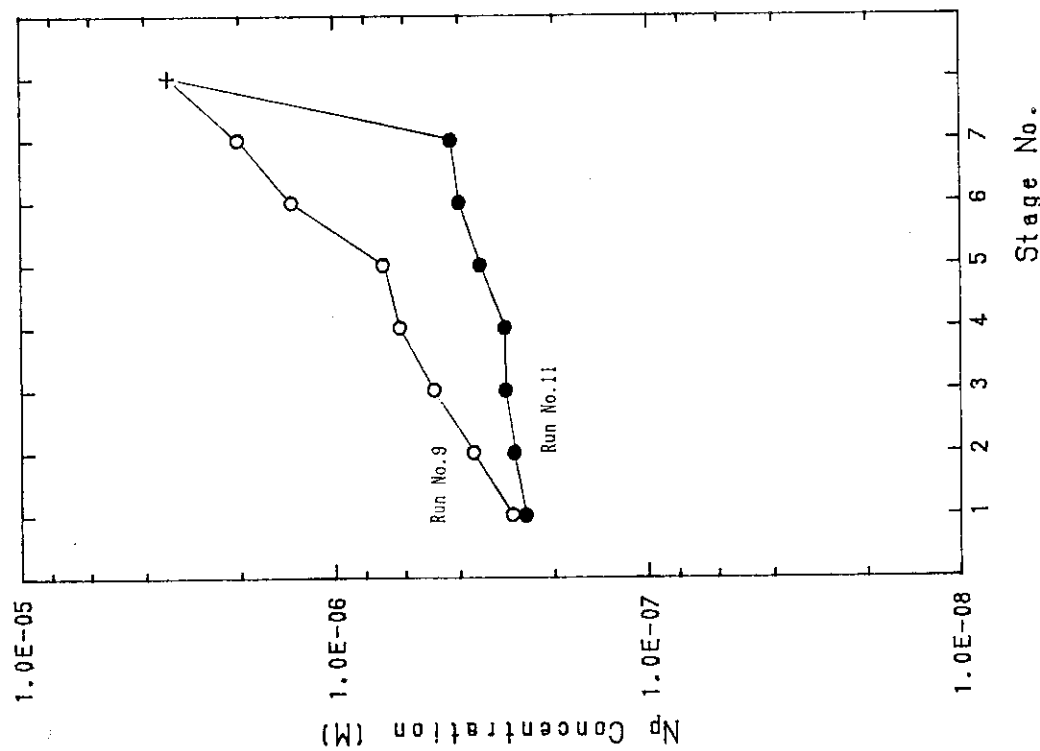


Fig. 3.8 Concentration profile of Neptunium in the aqueous phase of the extraction section  
 Temperature: 25°C, Feed: 12 components  
 ○ : Without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution  
 ● : With H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution

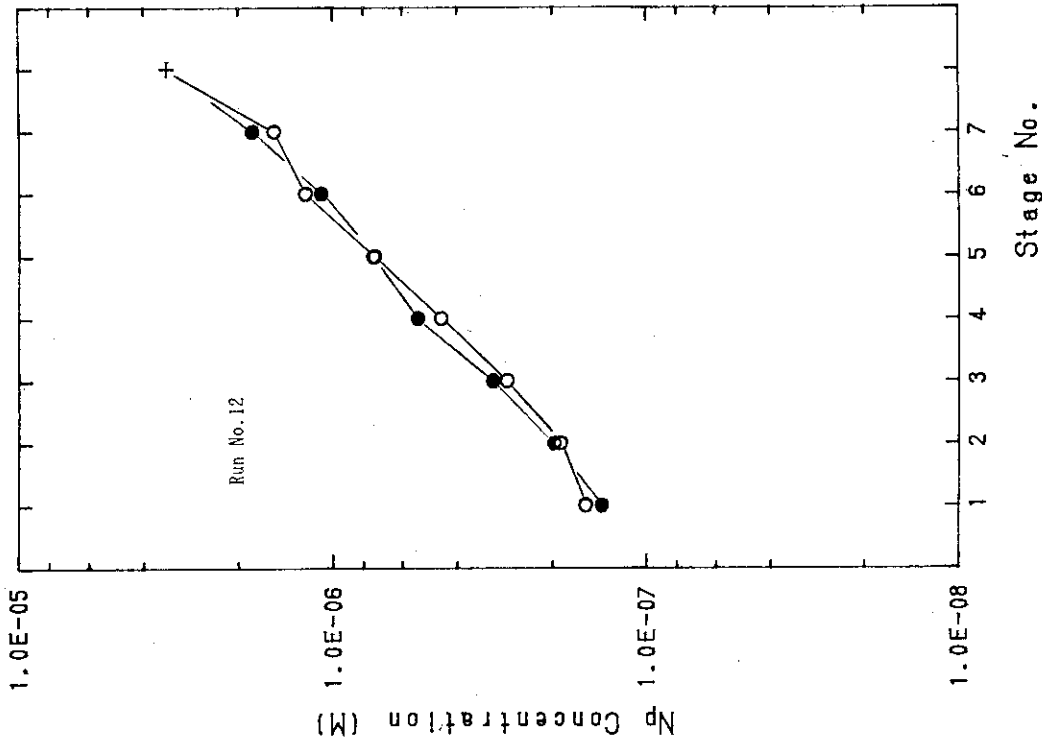


Fig. 3.10 Concentration profile of Neptunium in the aqueous phase of the extraction section  
 Temperature: 25°C, ○ : Experimental, ● : Calculation

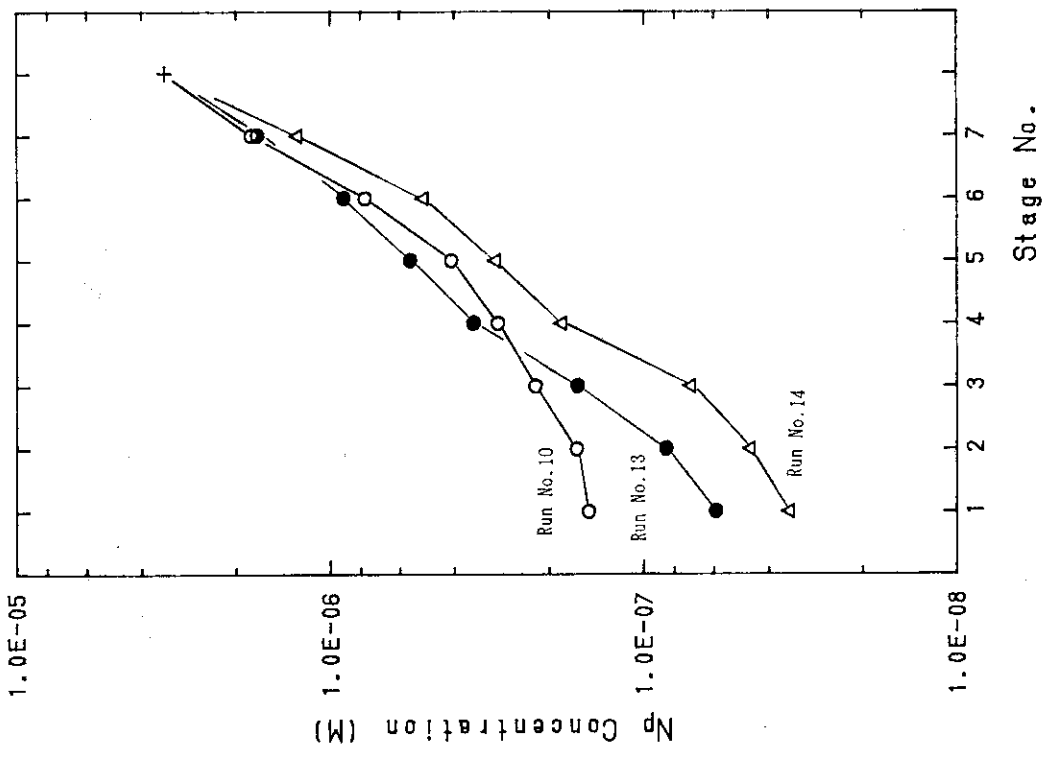


Fig. 3.9 Concentration profile of Neptunium in the aqueous phase of the extraction section  
 Temperature: 45°C, Feed: 12 components  
 ○ : Scrub [ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ] = 0.5 M  
 ● : Scrub [ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ] = 0.5 M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution [ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ] = 5.0 M  
 △ : Scrub [ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ] = 1.0 M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution [ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ] = 8.0 M

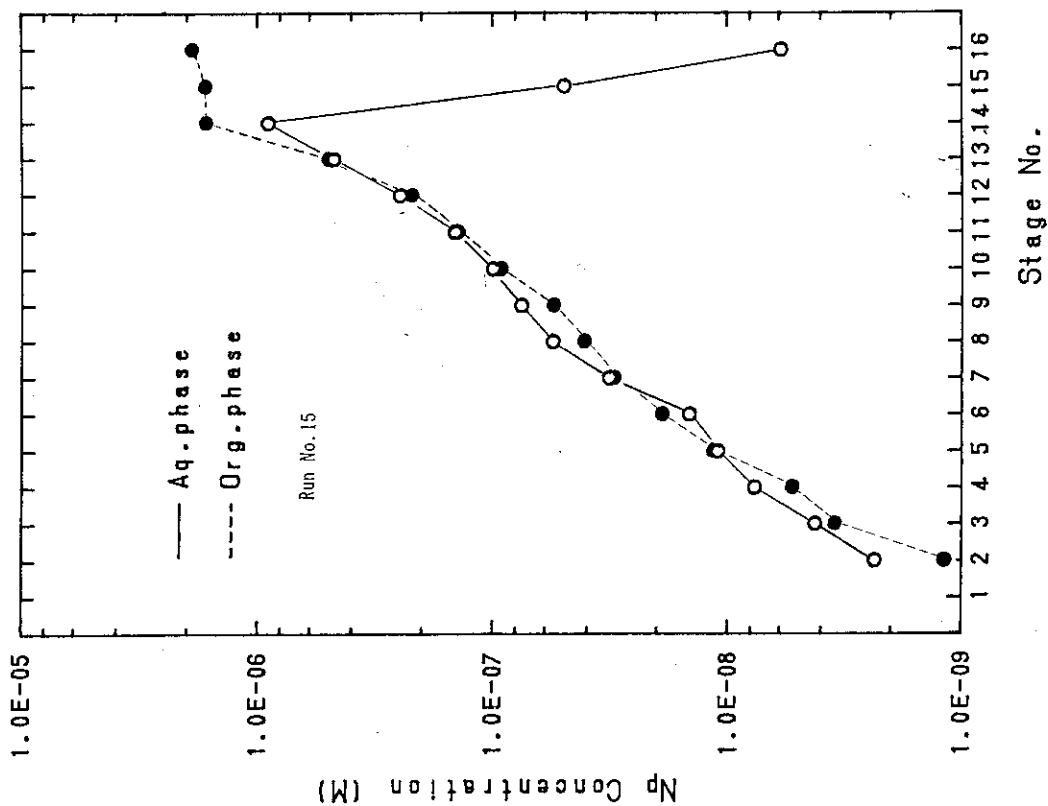


Fig. 3.11 Concentration profile of Neptunium in the aqueous phase of the extraction section  
 Temperature: 45°C, ○ : experimental, ● : Calculation

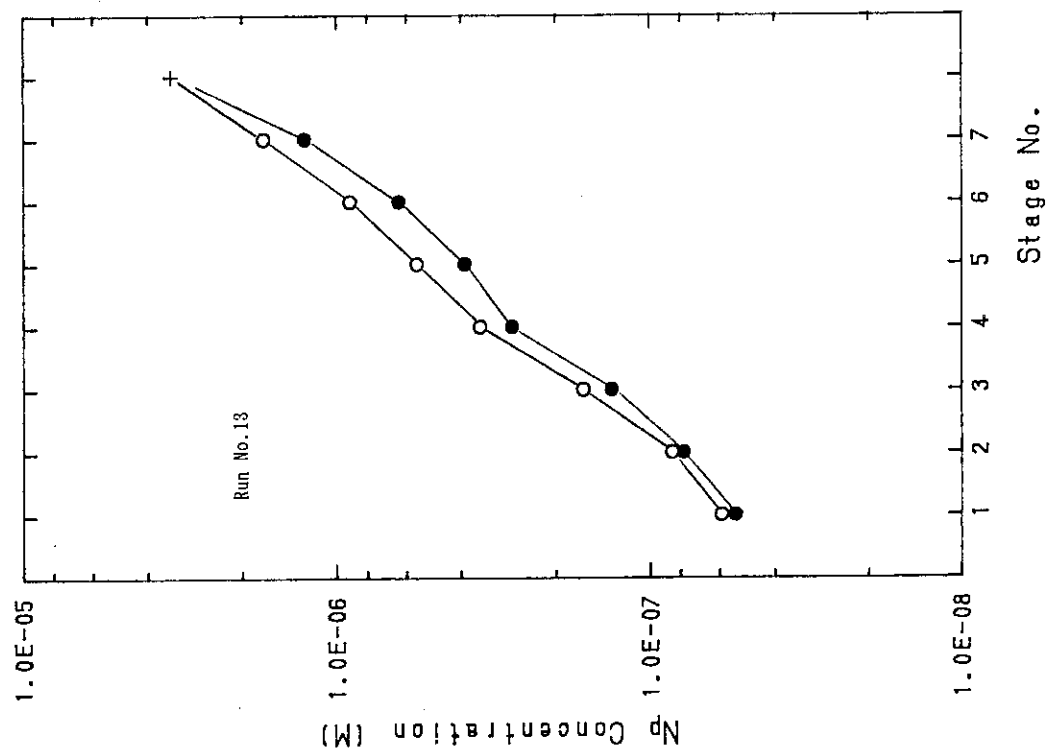


Fig. 3.12 Concentration profile of Neptunium in the mixer-settler

Temperature: 45°C, Feed: 12 components

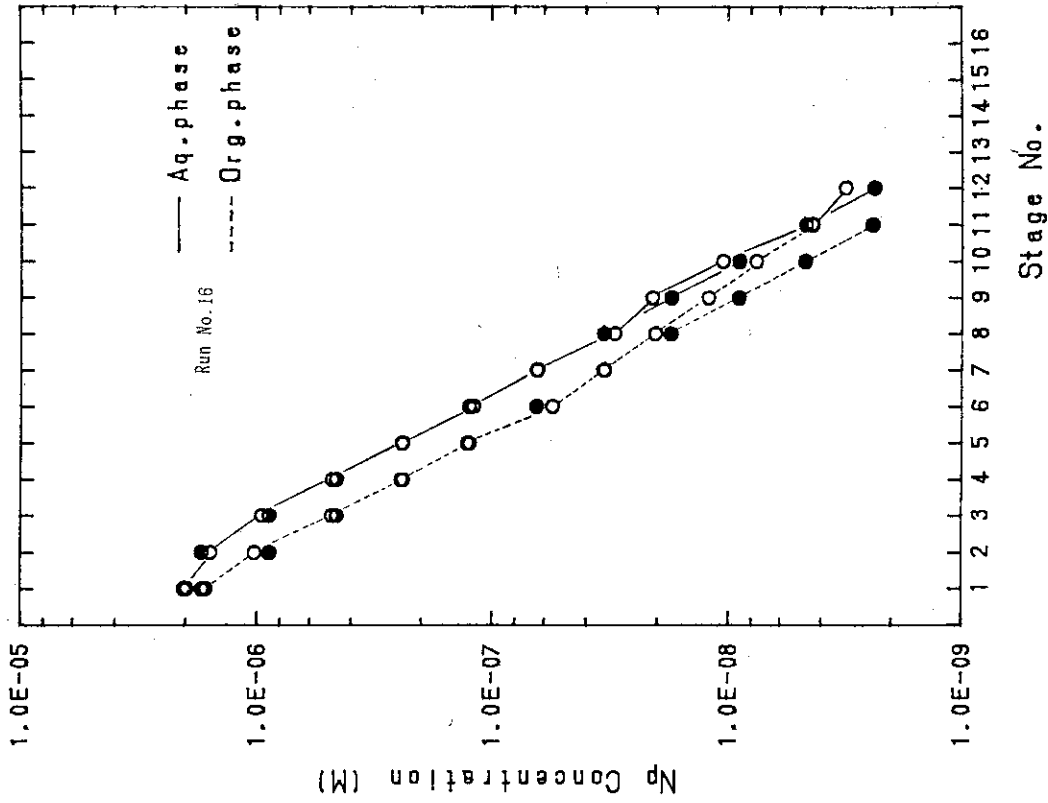


Fig. 3.14 Concentration profile of Neptunium in the mixer-settler

Temperature: 25°C, ○ : Experimental, ● : Calculation

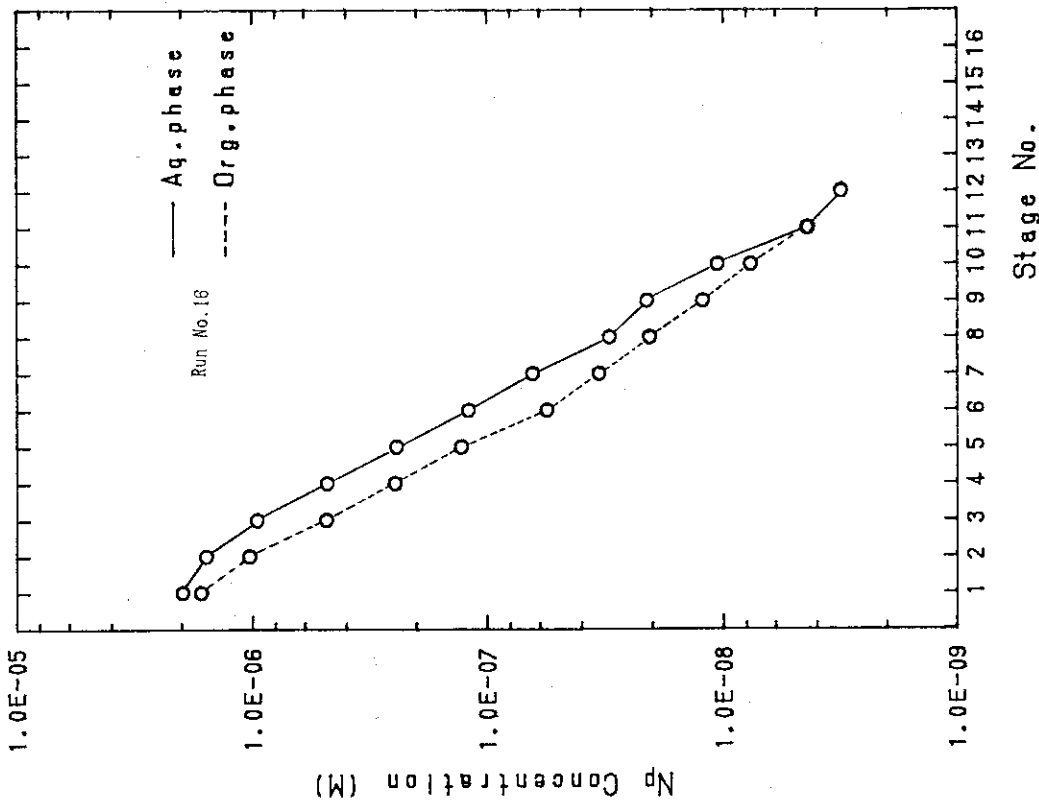


Fig. 3.13 Concentration profile of Neptunium in the mixer-settler

Temperature: 25°C



#### 4. ま と め

高レベル廃液中で長期毒性が高く、群分離対象元素として最も重要視されているNpについて、ミニミキサーセトラを用い、DIDPAに対する抽出挙動を研究した結果、以下の所見を得た。

- (1) 過酸化水素を供給すれば連続抽出操作で99.96%以上のNpを抽出できる。
- (2) 抽出の過程で分解した過酸化水素は再供給することでその消費を補うことができる。過酸化水素はソルトフリーで最終的には水と酸素に分解するので、抽出プロセスに適した酸化還元剤と考えられる。
- (3) Npの抽出速度は共存元素と過酸化水素濃度の影響を受けやすく、特に、Feや白金族元素の存在はNpの抽出速度を速くする。

また、DIDPA中のNp(IV)の連続逆抽出挙動については、次の所見を得た。

- (1) ストリップ液として0.8Mのシュウ酸を用いた連続逆抽出操作で、99.94%以上のNpを逆抽出できる。
- (2) 逆抽出の最初の一段でのみ、有機相フランクシオン中のFe、酸の影響を受け、他の段よりもNpの分配係数が大きくなる。
- (3) 連続逆抽出におけるNp(IV)の挙動はバッチ実験で得られた平衡分配係数により説明できる。

以上の結果により、高レベル廃液から超ウラン元素(Np, Pu, Am, Cm)及び希土類元素をDIDPAで抽出し、その後、4M硝酸でAm, Cm及び希土類元素を逆抽出し、更にシュウ酸でNp及びPuを逆抽出する一連の群分離プロセスの成立性について明るい見通しを得ることができた。

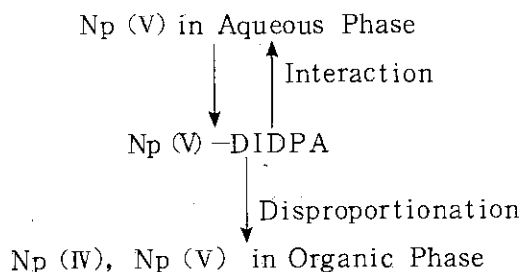
## 参 考 文 献

1. 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).
2. 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).
3. 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 (1985).
4. M. Kubota, S. Dojiri, I. Yamaguchi, Y. Morita, I. Yamagishi, T. Kobayashi and S. Tani; "Development of a Partitioning Method for the Management of High-Level Liquid Waste"; High Level Radioactive Waste and Spent Fuel Management, (Proc. 1989 Joint Int. Waste Manage. Conf.), Vol.2, p.537-542 (1989).
5. 小林 勉, 森田泰治, 久保田益充; "群分離法の開発: シュウ酸による超ウラン元素の沈殿分離", JAERI-M 88-026 (1988).
6. 小林 勉, 白橋浩一, 久保田益充; "群分離法の開発: シュウ酸による超ウラン元素群の分離における他元素の沈殿挙動", JAERI-M 89-168 (1989).
7. 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).
8. Y. Morita and M. Kubota; "Extraction of Pentavalent Neptunium with Di-isodecyl Phosphoric Acid", J. Nucl. Sci. Tech., 24(3) p.227-232 (1987).
9. Y. Morita and M. Kubota; "Extraction of Neptunium with Di-isodecyl Acid from Nitric Acid Solution Containing Hydrogen Peroxide", Solvent Ext. Ion Exch., 6(2) p.233-246 (1988).
10. 久保田和雄, 森田泰治, 久保田益充; "群分離法の開発: DIDPA溶媒中のアクチニドの逆抽出挙動", JAERI-M 88-028 (1988).
11. Y. Morita, S. Tani and M. Kubota; "Effective Method of Extracting Neptunium from Highly Radioactive Liquid Waste", Proc. Int. Symp. on Advanced Nuclear Energy Research-Near-Future Chemistry in Nuclear Energy Field, Oarai, Japan, Feb. 15-16, 1989, p.234-242 (1989).
12. 山口五十夫, 岡田賢造, 久保田益充, 中村治人; "群分離法の開発: 高レベル廃液に含まれる金属イオンのDIDPAによる抽出挙動", JAERI-M 85-161 (1985).

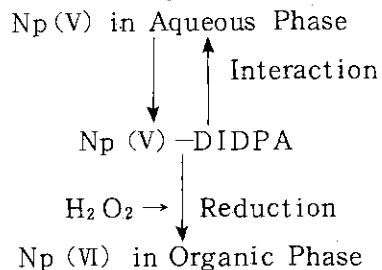
付録A Npの抽出機構及び反応式

抽出機構

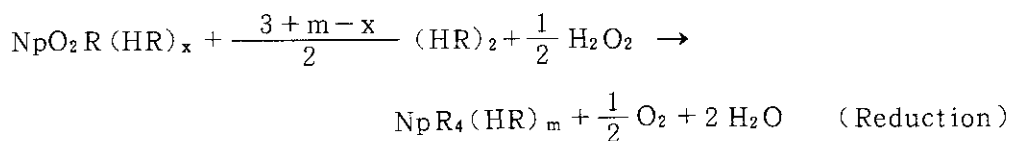
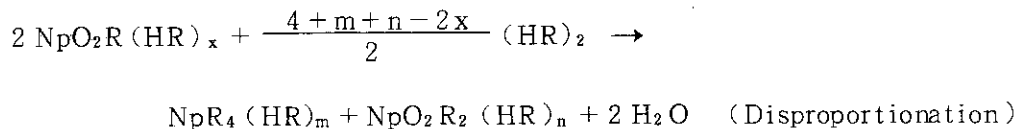
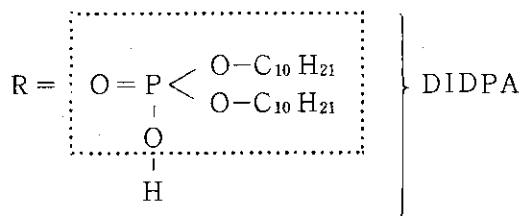
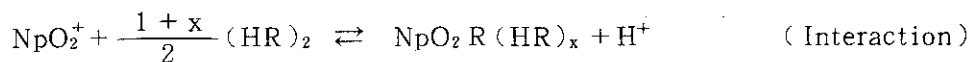
In the Absence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



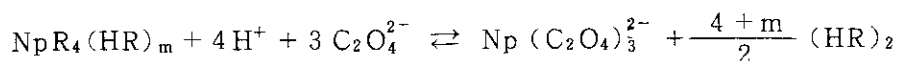
In the Presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



抽出反応式<sup>6)</sup>



逆抽出反応式<sup>7)</sup>



付録B 抽出部水相 Np 濃度計算方法

過酸化水素が存在する系で、Np の DIDPA に対する抽出速度は、水相中の過酸化水素濃度の 0.5 乗に比例するので、ステージ No. i ( i = 1 ~ 7 ) における Np の抽出速度定数 k(i) は次式で示される。

$$k(i) = K_0 [H_2O_2(i)]^{0.5} \dots\dots\dots (1)$$

K<sub>0</sub> : 定数

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(i) : ステージ No. i のミキサー部に流入する過酸化水素濃度

K<sub>0</sub> は過酸化水素を再供給しない実験 ( Run Nos. 9, 10 ) の抽出前半 ( ステージ Nos. 5 ~ 7 ) の Np の速度定数、k<sub>f</sub> より 25°C ( k<sub>f</sub> = 0.0121 s<sup>-1</sup> ), 45°C ( k<sub>f</sub> = 0.0171 s<sup>-1</sup> ) の場合について次のように決定した。

$$\begin{aligned} 3 k_f &= k(7) + k(6) + k(5) \\ &= K_0 [H_2O_2(7)]^{0.5} + K_0 [H_2O_2(6)]^{0.5} + K_0 [H_2O_2(5)]^{0.5} \end{aligned}$$

$$\therefore K_0 = 3 k_f / \{ [H_2O_2(7)]^{0.5} + [H_2O_2(6)]^{0.5} + [H_2O_2(5)]^{0.5} \}$$

また、ミキサー部及びセトラ部において、過酸化水素の分解速度は変わらないとすると、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(i) は次の(2)式となる。

$$H_2O_2(i) = H_2O_2(i+1) \exp \{ -K_{hp} \{ \theta_M(i+1) + \theta_S(i+1) \} \} \dots\dots\dots (2)$$

K<sub>hp</sub> : 過酸化水素の分解速度定数

θ<sub>M</sub>(i) : ステージ No. i のミキサー部における平均滞留時間

θ<sub>S</sub>(i) : ステージ No. i のセトラ部における水相の滞留時間

スクラブ液の過酸化水素濃度と流量、及びフィード液流量より、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(8) を決定して、ステージ No. 7 から No. 1 へと逐次計算を行って各段に流入する過酸化水素濃度を算出した。

(2)式で決定した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(i) を(1)式に代入して k(i) を求め、次の(3)式でステージ No. i における水相 Np 濃度 X(i) をステージ No. 7 から No. 1 へ逐次計算を行って算出した。過酸化水素を再供給しない実験 ( Run Nos. 9, 10 ) の水相 Np 濃度プロフィールと一致するように、(2)の K<sub>hp</sub> を求めると、25°C の場合は 0.0008 s<sup>-1</sup>、45°C の場合は 0.0012 s<sup>-1</sup> であった。

$$X(i) = X(i+1) \exp \{ -k(i) \cdot \theta_M(i) \} \dots\dots\dots (3)$$

なお、フィード液の Np 濃度と流量及びスクラブ液流量から X(8) を決定した。

Np 抽出計算プログラムリストを示す。

```

10 ' **** Np抽出計算プログラムリスト ****
20 ' ----- notation -----
30 ' I : Stage No.
40 ' X(i) : Aq. phase Np conc. (M)
50 ' HP(i) : Aq. phase H2O2 conc. (M)
60 ' K(i) : Np rate constant (1/s)
70 ' RTM(i),RTS(i) : Mixer,Settler retention time (s)
80 ' HAS(i) : Settler Aq. phase hold up (-)
90 '
100 '
110 OPTION BASE 0
120 DIM X(20),HP(20),K(20),RTM(20),RTS(20),HAS(20)
130 '
140 FO=400 ' Solvent flow rate (ml/h)
150 FF=100 ' Feed flow rate (ml/h)
160 FSC=100 ' Scrub flow rate (ml/h)
170 FR=10 ' H2O2 solution flow rate (ml/h)
180 '
190 NPF=6.74E-06 ' Feed Np conc. (M)
200 SCRED=.5 ' Scrub H2O2 conc. (M)
210 RED=5 ' Reducing agent H2O2 conc. (M)
220 '
230 VM=7 ' Mixer volume (ml)
240 VS=49 ' Settler volume (ml)
250 '
260 KHP=.0008 ' H2O2 Decomposition rate constant (1/s)
270 KNPF=.0121 ' Np extraction rate constant (1/s)
280 '
290 '-----
300 '**** Retention time cal. ****
310 FOR I=1 TO 7
320 HAS(I)=.6
330 RTM(I)=VM/(FO+FF+FSC)*3600
340 IF I<=3 THEN RTM(I)=VM/(FO+FF+FSC+FR)*3600
350 RTS(I)=VS*HAS(I)/(FF+FSC)*3600
360 IF I<=4 THEN RTS(I)=VS*HAS(I)/(FF+FSC+FR)*3600
370 NEXT I
380 '
390 '**** H2O2 conc. cal. ****
400 HP(7)=SCRED*FSC/(FSC+FF)
410 FOR I=6 TO 1 STEP -1
420 HP(I)=HP(I+1)*EXP(-KHP*(RTS(I+1)+RTM(I+1)))
430 IF I=3 THEN HP(I)=(FR*RED+(FF+FSC)*HP(4)*EXP(-KHP*RTM(4)))/(FF+FSC+FR)*EXP(-KHP*RTS(4))
440 NEXT I
450 '
460 '**** K(Np) cal. ****
470 KO=3*KNPF/(HP(7)^.5+HP(6)^.5+HP(5)^.5)
480 FOR I=1 TO 7
490 K(I)=KO*HP(I)^.5
500 NEXT I
510 '
520 '**** X,[Np]aq. cal. ****
530 X(8)=NPF*FF/(FF+FSC)
540 FOR I=7 TO 1 STEP -1
550 X(I)=X(I+1)*EXP(-K(I)*RTM(I))
560 NEXT I
570 '
580 '-----
590 FOR I=1 TO 7
600 PRINT USING " X(#)=##.##^_^ (M)";I;X(I)
610 NEXT I
620 END

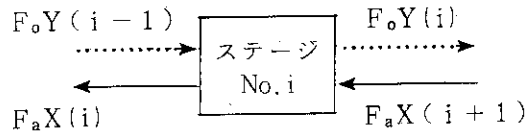
```

付録C 逆抽出 Np 濃度計算方法

下図より、ステージ No. i における Np の物質収支は(1)式で示される。

$$F_a X(i) + F_o Y(i) = F_a X(i+1) + F_o Y(i-1) \quad \dots\dots\dots (1)$$

X(i), Y(i) : ステージ No. i における水相, 有機相 Np 濃度  
 F<sub>a</sub>, F<sub>o</sub> : 水相, 有機相流量



また、ステージ No. i における分配係数 D(i) は次の(2)式となる。

$$D(i) = Y(i) / X(i) \quad \dots\dots\dots (2)$$

(2)式より、Y(i) = D(i) X(i), Y(i-1) = D(i-1) X(i-1) を(1)式に代入すると、

$$F_a X(i) + F_o D(i) X(i) = F_a X(i+1) + F_o D(i-1) X(i-1)$$

$$\therefore -RD(i-1) X(i-1) + \{1 + RD(i)\} X(i) - X(i+1) = 0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$R = F_o / F_a$$

ステージ Nos. 2 ~ 15 までの物質収支は上の(3)式で示され、次の①~⑯の16元連立一次方程式が成立する。

- ステージ No. 1 :  $-R [Np]_{Load} + \{1 + RD(1)\} X(1) - X(2) = 0 \quad \dots\dots\dots \textcircled{1}$
- ステージ No. 2 :  $-RD(1) X(1) + \{1 + RD(2)\} X(2) - X(3) = 0 \quad \dots\dots\dots \textcircled{2}$
- ⋮
- ステージ No. i :  $-RD(i-1) X(i-1) + \{1 + RD(i)\} X(i) - X(i+1) = 0 \quad \dots\dots \textcircled{i}$
- ⋮
- ステージ No. 15 :  $-RD(14) X(14) + \{1 + RD(15)\} X(15) - X(16) = 0 \quad \dots\dots \textcircled{15}$
- ステージ No. 16 :  $-RD(15) X(15) + \{1 + RD(16)\} X(16) = 0 \quad \dots\dots \textcircled{16}$

[Np]<sub>Load</sub> : Organic Fraction の Np 濃度

ステージ No. 1 での分配係数 D(1) = 0.84, D(2) ~ D(16) = 0.52 として、①~⑯式で表せる連立方程式をガウスの消去法で解いて、各ステージの水相 Np 濃度 X(1) ~ X(16) を算出した。有機相 Np 濃度は水相 Np 濃度と分配係数より(2)式で決定した。

Np 逆抽出計算プログラムリストを示す。

```

10 ' **** Np逆抽出計算プログラムリスト ****
20 ' ---- notation ----
30 ' X(i),Y(i) : Aq.,Org. phase Np conc. (M)
40 ' D(i) : Np distribution coefficient (-)
50 ' A(j,i),B(j) : constants of j stage mass balance equation
60 '
70 OPTION BASE 0
80 N=16 ' Total stage No.
90 DIM X(N+1),Y(N+1),A(N+1,N+1),B(N+1),D(N)
100 '
110 FA=300! ' Strip flow rate (ml/h)
120 FO=300! ' Organic fraction flow rate (ml/h)
130 NPF=2.03E-06 ' Organic fraction Np conc. (M)
140 '
150 D(1)=.84
160 FOR I=2 TO N
170 D(I)=.52
180 NEXT I
190 '-----
200 R=FO/FA
210 '
220 B(1)=R*NPF
230 FOR I=2 TO N
240 B(I)=0
250 NEXT I
260 '
270 FOR J=1 TO N
280 FOR I=1 TO N
290 A(J,I)=0
300 IF I=J THEN A(J,I)=D(J)*R+1
310 IF I=J+1 THEN A(J,I)=-1
320 IF I=J-1 THEN A(J,I)=-D(J-1)*R
330 NEXT I
340 NEXT J
350 '
360 ' **** Gauss elimination method ****
370 ' **** X,[Np]aq. cal. ****
380 FOR K=1 TO N-1
390 FOR J=K+1 TO N
400 A(K,J)=A(K,J)/A(K,K)
410 NEXT J
420 B(K)=B(K)/A(K,K)
430 FOR I=K+1 TO N
440 FOR J=K+1 TO N
450 A(I,J)=A(I,J)-A(I,K)*A(K,J)
460 NEXT J
470 B(I)=B(I)-A(I,K)*B(K)
480 NEXT I
490 NEXT K
500 X(N)=B(N)/A(N,N)
510 FOR K=N-1 TO 1 STEP -1
520 X(K)=B(K)
530 FOR J=K+1 TO N
540 X(K)=X(K)-A(K,J)*X(J)
550 NEXT J
560 NEXT K
570 '
580 ' **** Y,[Np]org. cal. ****
590 FOR I=1 TO N
600 Y(I)=D(I)*X(I)
610 NEXT I
620 '-----
630 FOR I=1 TO N
640 PRINT USING " X(##_)=##.##^##_ (M) Y(##_)=##.##^##_"
(M)";I;X(I);I;Y(I)
650 NEXT I
660 END

```