

JAERI - M
90-168

群分離法の開発：DIDPAによる超ウラン元素抽出分離プロセス
における他元素の挙動（連続操作実験における検討）

1990年10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, 1990

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷㈱

群分離法の開発：DIDPAによる超ウラン元素抽出分離プロセスにおける他元素の挙動
(連続操作実験における検討)

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9月3日受理)

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からのジイソデシルリン酸 (DIDPA) による超ウラン元素 (Am, Cm, Np, Pu) 抽出分離プロセスにおける他元素の挙動について、模擬廃液を使用した連続操作実験により検討した。本分離プロセスは、超ウラン元素と希土類元素の一括抽出、0.5M硝酸による洗浄、4 M硝酸によるAm, Cmと希土類元素の逆抽出及びシュウ酸によるNp, Puの逆抽出の工程から成る。

洗浄、及び4 M硝酸による逆抽出操作を含む温度45℃の連続抽出実験の結果、抽出の対象元素であるAm, Cmと挙動を共にするNdは99.99%以上が抽出されることがわかった。また、99.9%のFe, 6.5%のRu及び11.7%のRhが、DIDPAで抽出されたが、高レベル廃液中の放射能の大部分を占めるCs, Sr等、他の元素はほとんどDIDPAに抽出されないことが確認された。そして、4 M硝酸によりNdを逆抽出をしたDIDPAにはFe, Ru及びRhが存在することがわかった。

このDIDPA溶媒に対し0.8Mシュウ酸により連続逆抽出実験を行った結果、有機相中のRhは99%以上、Feは約97%が逆抽出されたが、Ruにおいては約20%が逆抽出されたのみであった。すなわち、分離プロセスを経たDIDPA溶媒中には模擬廃液中の元素量に対する割合でFeの約3%、Ruの約4%が残存することがわかった。しかし、これら残存する元素の濃度は溶媒中のDIDPA濃度に比べて、1/1000以下と非常に小さいので、DIDPA溶媒をリサイクル使用しても問題ないと考えられる。

以上、DIDPA抽出による超ウラン元素分離プロセスの連続操作実験の結果、目標とする分離が達成されていることが確認され、本プロセスが超ウラン元素の分離に有効な方法であることがわかった。

Development of Partitioning Method:
Behaviors of Elements in HLW in the Separation Process
for Transuranic Elements based on DIDPA Extraction
and Oxalic Acid Stripping
(Experiments on Counter-Current Continuous Process)

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 September 3, 1990)

Experiments on continuous extraction using simulated high-level liquid waste were carried out to examine behaviors of some elements in the separation process of extracting the transuranic elements (Am, Cm, Np, Pu) with DIDPA from high-level liquid waste generated from the re-processing of spent nuclear fuel. This separation process consists of three steps; extracting the transuranic elements and rare earths simultaneously with DIDPA, stripping Am, Cm and the rare earths with 4M nitric acid, and stripping Np, Pu with oxalic acid.

In the experiment on continuous extraction, scrubbing and stripping with 4M nitric acid at 45°C, it was found that more than 99.99% of Nd, which shows the same behavior as Am and Cm, was extracted with DIDPA. Although 99.9% of Fe, 6.5% of Ru and 11.7% of Rh were extracted, the other elements including Cs and Sr, which account for most of radioactivity in high-level waste, were not extracted with DIDPA. It was found that Fe, Ru and Rh were the elements which remained in DIDPA solvent after stripping Nd with 4M nitric acid.

In the experiment on continuous stripping, more than 99% of Rh,

* Japan Nuclear Fuel Conversion Co., Ltd.

about 97% of Fe and about 20% of Ru could be stripped from DIDPA with 0.8M oxalic acid. It was found that about 3% of Fe and 4% of Ru in the simulated high-level liquid waste were remained in the DIDPA solvent after continuous stripping. However, these remaining elements are not considered to have an influence on the recycle use of the DIDPA solvent, because the concentrations of these elements in the solvent are very low and less than 1/1000 of DIDPA concentration.

Consequently, it was found that the separation by the extraction process with DIDPA was sufficient and therefore it was confirmed that this process was effective method of separating the transuranic elements.

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

目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	1
2.1 試 薬	1
2.2 模擬廃液	2
2.3 実験装置	2
2.4 実験条件	2
2.5 実験方法	3
2.6 分 析	3
3. 結果及び考察	3
3.1 連続抽出, 洗浄及び4M硝酸による逆抽出	3
3.1.1 各元素の挙動	3
3.1.2 第三相生成状況	5
3.1.3 除染係数	7
3.2 シュウ酸による連続逆抽出	7
4. ま と め	10
参考文献	11
付 録	28

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2.1 Reagents	1
2.2 Simulated high-level liquid waste	2
2.3 Experimental apparatus	2
2.4 Experimental condition	2
2.5 Experimental procedure	3
2.6 Analysis	3
3. Results and Discussion	3
3.1 Continuous extraction, scrubbing and stripping with 4M nitric acid	3
3.1.1 Behavior of each element	3
3.1.2 Third phase formation	5
3.1.3 Decontamination factor	7
3.2 Continuous stripping with oxalic acid	7
4. Conclusion	10
References	11
Appendix	28

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、その化学的特性や放射能毒性等に応じていくつかの群に分離し、より合理的なかつ安全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。

現在、群分離研究室においては、高レベル廃液中の元素を最終的には、消滅処理を施す超ウラン元素 (Np, Pu, Am, Cm) 群, 有効利用を図るTc-白金族元素群, Cs-Sr群及びその他の元素群の4群に分離するプロセスについて、研究を行っている¹⁾。分離の最重要点である超ウラン元素群の分離方法については、ジイソデシルリン酸 (以下DIDPAと略す) による溶媒抽出法²⁾⁻⁵⁾とシュウ酸塩による沈澱分離法^{6),7)}の二つの方法を研究している。Fig. 1にDIDPAによる溶媒抽出法を用いた超ウラン元素の群分離フローを示す。DIDPAによるAm, Cm及び希土類元素の抽出及びこれらの元素の4 M硝酸による逆抽出については、既に実高レベル廃液を用いたミニミキサーセトラーによる実験を実施し、所期の成果を得ている^{8),9)}。

また、筆者らは、年摂取限度 (ALI, Annual Limit on Intake) を基準とした高レベル廃棄物地層処分に伴う環境影響評価¹⁰⁾から問題となる²³⁷Npについて、V価の状態にあっても、過酸化水素を再供給する連続抽出操作で、目標とする回収率である99.95%以上のNpを高レベル模擬廃液から抽出できること、さらに、抽出されたDIDPA中のNp(IV)について0.8Mシュウ酸により99.94%以上逆抽出できることを確認した⁵⁾。Pu(IV)についても、0.8Mシュウ酸とDIDPAとの分配係数が1以下という結果がバッチ実験より得られており³⁾、Np(IV)と同様に逆抽出されるものと考えられる。

このような研究により、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、4 M硝酸でAm, Cmと希土類元素を逆抽出し、さらにシュウ酸でNp及びPuを逆抽出する群分離プロセスの成立性について見通しを得ている。しかし、超ウラン元素及び希土類元素以外の他の元素のDIDPAに対する連続抽出及び連続逆抽出挙動については十分な検討がなされておらず、超ウラン元素や希土類元素との分離効率 (除染係数等) が把握されていなかった。そこで本研究では、超ウラン元素のDIDPAによる溶媒抽出プロセスにおける他元素 (Nd, Fe, Ru, Rh, Pd, Sr, Ba, Cr, Ni, Na, Rb, Cs) の抽出及び逆抽出挙動について模擬廃液を使用して検討した。

2. 実 験

2.1 試 薬

(1) DIDPA抽出剤

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、その化学的特性や放射能毒性等に応じていくつかの群に分離し、より合理的なかつ安全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。

現在、群分離研究室においては、高レベル廃液中の元素を最終的には、消滅処理を施す超ウラン元素 (Np, Pu, Am, Cm) 群、有効利用を図るTc-白金族元素群、Cs-Sr群及びその他の元素群の4群に分離するプロセスについて、研究を行っている¹⁾。分離の最重要点である超ウラン元素群の分離方法については、ジイソデシルリン酸 (以下DIDPAと略す) による溶媒抽出法^{2)~5)}とシュウ酸塩による沈澱分離法^{6),7)}の二つの方法を研究している。Fig. 1にDIDPAによる溶媒抽出法を用いた超ウラン元素の群分離フローを示す。DIDPAによるAm, Cm及び希土類元素の抽出及びこれらの元素の4 M硝酸による逆抽出については、既に実高レベル廃液を用いたミニミキサーセトラーによる実験を実施し、所期の成果を得ている^{8),9)}。

また、筆者らは、年摂取限度 (ALI, Annual Limit on Intake) を基準とした高レベル廃棄物地層処分に伴う環境影響評価¹⁰⁾から問題となる²³⁷Npについて、V価の状態にあっても、過酸化水素を再供給する連続抽出操作で、目標とする回収率である99.95%以上のNpを高レベル模擬廃液から抽出できること、さらに、抽出されたDIDPA中のNp(IV)について0.8Mシュウ酸により99.94%以上逆抽出できることを確認した⁵⁾。Pu(IV)についても、0.8Mシュウ酸とDIDPAとの分配係数が1以下という結果がバッチ実験より得られており³⁾、Np(IV)と同様に逆抽出されるものと考えられる。

このような研究により、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、4 M硝酸でAm, Cmと希土類元素を逆抽出し、さらにシュウ酸でNp及びPuを逆抽出する群分離プロセスの成立性について見通しを得ている。しかし、超ウラン元素及び希土類元素以外の他の元素のDIDPAに対する連続抽出及び連続逆抽出挙動については十分な検討がなされておらず、超ウラン元素や希土類元素との分離効率 (除染係数等) が把握されていなかった。そこで本研究では、超ウラン元素のDIDPAによる溶媒抽出プロセスにおける他元素 (Nd, Fe, Ru, Rh, Pd, Sr, Ba, Cr, Ni, Na, Rb, Cs) の抽出及び逆抽出挙動について模擬廃液を使用して検討した。

2. 実 験

2.1 試 薬

(1) DIDPA抽出剤

大八化学工業社製のDIDPA1026g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で希釈して、連続抽出実験に抽出溶媒として使用する、0.5M DIDPA-0.1M 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。過酸化水素濃度は、過マンガン酸カリウム溶液による酸化還元滴定により決定した。

(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

連続抽出実験にフィード液として使用した12成分模擬廃液の化学組成及び濃度をTable 1に示す。模擬廃液に添加した塩は硝酸塩を溶解したものを使用した。Ruはエヌ・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、また、Rh, Pdについては同社の硝酸溶液を使用した。実際の群分離フロー^{1),11)}においては、溶媒抽出操作を行う前に脱硝操作を行いZr, Mo及びTeを除去するので、本実験では、これらの元素は添加しなかった。なお、模擬廃液、すなわちフィード液の作成方法としては、群分離フローにそって、最初にTable 1の2倍の塩濃度でかつ硝酸濃度2Mの模擬廃液作成後に、 $[\text{ギ酸}]/[\text{硝酸}] = 1.4$ の条件で、6時間全還流脱硝後、酸濃度と塩濃度をTable 1の組成に調整した。

2.3 実験装置

実験は仏国Sonal社の16段のミニミキサーセトラーを使用した。各段のミキサー部容量は7.0 ml, セトラー部容量は49ml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。給液には、ダイヤフラム式定量ポンプを使用した。エアバス式恒温槽に送り出された液は、まずエアバス内に設置した水槽内の蛇管を通り、液温度が所定温度になったのちにミニミキサーセトラーへ流入するようにした。さらに、ミキサーセトラーから流出した液はエアバス式恒温槽外へ流出するようにし、メスシリンダーで受けることより流量を測定できるようにした。

2.4 実験条件

実験は連続抽出実験（洗浄、4 M硝酸による逆抽出を含む）を温度25℃と45℃との場合で2 Run, シュウ酸による連続逆抽出実験を25℃で1 Run, 計3 Run実施した。シュウ酸による連続逆抽出実験で使用した有機相フラクションは、温度45℃の連続抽出実験で得られたものを使用した。連続抽出実験では、抽出7段、洗浄4段及び4 M硝酸による逆抽出を5段で、シュウ酸による連続逆抽出実験は16段で実験を行った。連続抽出実験のミキサーセトラー操作条件をFig. 2に、シュウ酸による連続逆抽出実験のミキサーセトラー操作条件をFig. 3に示す。

2.5 実験方法

エアバス式恒温槽を一昼夜運転し、ミニミキサーセトラー及び流入液加温用の水槽が、所定の温度になった後実験を行った。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： $2 \times 16 \times (7.0 + 49) / (\text{水槽流量} + \text{有機相流量}) = 4 \text{ hr}$ 、実際には連続抽出実験7 hr、逆抽出実験4 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

各段の水相元素濃度の測定は、Csは蛍光光度法で、Rbは原子吸光法で行った。分析機器としては日本ジャーレルアッシュ社製原子吸光/蛍光共用分析装置を使用した。それ以外の水相元素濃度は、セイコー電子工業社製のシーケンシャル型SPS-1200VR分析装置用い、プラズマ発光分析法により測定した。

各段の有機相中のNd, Fe, Ru及びRhの4元素については水相と同じくプラズマ発光分析法で測定した。なお、他の8元素の有機相中での濃度はいずれも測定限界以下であった。測定は、セトラーから分取した有機相をn-ドデカンで10倍に希釈したものを測定サンプルとし、連続抽出実験に使用したフィード液と未使用のDIDPA抽出溶媒を等量で数分接触させた有機相を、同様にn-ドデカンで希釈したものを検量のスタンダードとして用いて行った。この有機相分析のスタンダード中の元素濃度は、接触後の水相濃度をプラズマ発光分析法で測定することで決定した。

発光、吸光及び発光分析において測定に使用した波長はTable 1に示した。

3. 結果及び考察

3.1 連続抽出、洗浄及び4 M硝酸による逆抽出

3.1.1 各元素の挙動

温度25°Cの抽出実験におけるNd, Feの濃度プロファイルをFig. 4に、Ru, Rhの濃度プロファイルをFig. 5に、Na, Pd, Cr及びNiの水相濃度プロファイルをFig. 6に、さらにCs, Ba, Sr及びRbの水相濃度プロファイルをFig. 7に示す。これらFigs. 4～7に示した25°Cの実験では、Figs. 4～7のステージNo.11の数元素（Nd, Fe, Sr, Ru, Rh, Ba, Cr）の水相濃度が洗浄段の一つ前であるステージNo.10に比べ、高くなった。これは、ミニミキサーセトラーの逆抽出部最初の段であるステージNo.12のセトラー部の水相が、洗浄部の最後の段であるステージNo.11のミキ

2.5 実験方法

エアバス式恒温槽を一昼夜運転し、ミニミキサーセトラー及び流入液加温用の水槽が、所定の温度になった後実験を行った。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： $2 \times 16 \times (7.0 + 49) / (\text{水槽流量} + \text{有機相流量}) = 4 \text{ hr}$ 、実際には連続抽出実験7hr、逆抽出実験4hr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

各段の水相元素濃度の測定は、Csは蛍光光度法で、Rbは原子吸光法で行った。分析機器としては日本ジャーレルアッシュ社製原子吸光/蛍光共用分析装置を使用した。それ以外の水相元素濃度は、セイコー電子工業社製のシーケンシャル型SPS-1200VR分析装置用い、プラズマ発光分析法により測定した。

各段の有機相中のNd, Fe, Ru及びRhの4元素については水相と同じくプラズマ発光分析法で測定した。なお、他の8元素の有機相中での濃度はいずれも測定限界以下であった。測定は、セトラーから分取した有機相をn-ドデカンで10倍に希釈したものを測定サンプルとし、連続抽出実験に使用したフィード液と未使用のDIDPA抽出溶媒を等量で数分接触させた有機相を、同様にn-ドデカンで希釈したものを検量のスタンダードとして用いて行った。この有機相分析のスタンダード中の元素濃度は、接触後の水相濃度をプラズマ発光分析法で測定することで決定した。

発光、吸光及び発光分析において測定に使用した波長はTable 1に示した。

3. 結果及び考察

3.1 連続抽出、洗浄及び4M硝酸による逆抽出

3.1.1 各元素の挙動

温度25℃の抽出実験におけるNd, Feの濃度プロフィールをFig. 4に、Ru, Rhの濃度プロフィールをFig. 5に、Na, Pd, Cr及びNiの水相濃度プロフィールをFig. 6に、さらにCs, Ba, Sr及びRbの水相濃度プロフィールをFig. 7に示す。これらFigs. 4～7に示した25℃の実験では、Figs. 4～7のステージNo.11の数元素（Nd, Fe, Sr, Ru, Rh, Ba, Cr）の水相濃度が洗浄段の一つ前であるステージNo.10に比べ、高くなった。これは、ミニミキサーセトラーの逆抽出部最初の段であるステージNo.12のセトラー部の水相が、洗浄部の最後の段であるステージNo.11のミキ

サー部に多少流入したためだと考えられる。そこで25℃の連続抽出実験後に、ステージNo.12のセトラ一部からステージNo.11のミキサ一部への流路に対しテフロンテープによりシールをさらに強化してから、温度45℃の連続抽出実験を行った。温度45℃の抽出実験における水相、有機相両相の濃度プロファイルについて、Fig. 8にNd, Feを、Fig. 9にRu, Rhを、さらにNa, Pd, Cr及びNiの水相濃度プロファイルをFig. 10に、また、Fig. 11にCs, Ba, Sr及びRbの水相濃度プロファイルを示す。これらの図のステージNo.11の水相濃度は25℃の実験のように高くなることはなく、ステージNo.12からの混入はなかったと考えられる。以上、温度25℃、45℃の連続抽出実験結果から、両温度において、各元素の抽出性、洗浄性及び逆抽出性は特に差がないことが確認された。模擬廃液中の各元素の抽出性、洗浄性及び逆抽出性を簡単にまとめるとTable 2のようになる。

Table 3にフィード液中の各元素の量を100とした場合に、各元素のFig. 1に示した各フラクションへの移動量を示す。表中の値は次のように算出した。

$$\text{Aqueous Raffinate} = X_r \cdot Fr / (X_r \cdot Fr + X_p \cdot F_p + Y_o \cdot F_o) \times 100$$

$$\text{Aqueous Product I} = X_p \cdot F_p / (X_r \cdot Fr + X_p \cdot F_p + Y_o \cdot F_o) \times 100$$

$$\text{Organic Fraction} = Y_o \cdot F_o / (X_r \cdot Fr + X_p \cdot F_p + Y_o \cdot F_o) \times 100$$

X_r 及び Fr ：水相ラフィネート元素濃度及び流量

X_p 及び F_p ：水相プロダクト元素濃度及び流量

Y_o 及び F_o ：有機相フラクション元素濃度及び流量

従って、各元素の抽出率は、Aqueous Product IとOrganic Fractionとの和となる。

DIDPAにより、定量的に抽出される元素はNdとFeである。まず、Ndの抽出部濃度プロファイルについてFig. 4とFig. 8との比較をしてみると、温度25℃の方がステージNo. 7からステージNo. 3への水相及び有機相の一段ごとの濃度減少の程度が45℃の場合より大きくなっている。すなわち、0.5M硝酸系においては25℃の方がNdのDIDPAに対する分配係数が大きくなることが確認された。このことは洗浄部（ステージNos.8~11）の水相濃度プロファイルが45℃の方が25℃よりも上方にあることから確認できる。しかし、いずれの温度においても99.99%以上のNdが抽出されることがわかった。逆抽部（ステージNos.12~16）においては、Ndの水相及び有機相の一段ごとの濃度減少の程度が45℃の方が25℃よりも大きく、45℃の方が逆抽出操作が行いやすいことが確認された。温度25℃の実験で得られた有機相フラクション（ステージNo.16の有機相）には、プラズマ発光分析装置で検出できるくらいのNdが存在したが、45℃の場合は検出限界以下（ $7 \times 10^{-7}M$ ）であった。

両温度において抽出部水相Fe濃度と抽出段数がほぼ直線関係を示すのは、Feの抽出反応が一次反応であることを意味する⁴⁾。この直線の傾きが大きいほどFeの抽出速度が大きく、図より25℃に比べ45℃の方がDIDPAに対する抽出速度が大きいことが確認された。このFeの抽出速度定数を抽出部水相Fe濃度プロファイルの各測定点から最小自乗法により求めると、抽出温度25℃で $0.007s^{-1}$ 、45℃で $0.022s^{-1}$ であった。この値は筆者らが過去に、Nd, Fe, PdにNpを加えた硝

酸溶液をフィード液として同じミキサーセトラー操作条件で行った連続抽出実験結果⁵⁾と同じ値であった。また、FeとNdのみの硝酸溶液をフィード液として、スクラブ液に過酸化水素を添加しなかった温度25℃の実験ではFeの抽出速度は 0.005s^{-1} であった⁴⁾。以上より、過酸化水素の存在する系では、Fe(III)の抽出速度がやや大きくなることが確認された。また、Feは洗浄部(ステージNos.8~11)の有機相中濃度の変化が少なく、0.5M硝酸ではFeは洗浄(除染)されず、さらに4M硝酸では逆抽出されないことが確認された。

Ruは、25℃の時に約3.9%、45℃の時に6.5%が抽出された。温度が高い方がRuが抽出されやすいことは、25℃の実験結果であるFig. 5のRu有機相濃度プロファイルよりも45℃の場合(Fig. 9)の方が上方にあることからわかる。洗浄部(ステージNos.8~11)、及び逆抽部(ステージNos.12~16)有機相Ru濃度プロファイルにおいてRu濃度がわずかだが減少していていることから、DIDPA中のRuが硝酸により多少逆抽出されていることがわかった。しかし、DIDPAで抽出されたRuについて25℃においては約36%、45℃においては約85%、すなわち模擬廃液中の元素量に対する比で、1.4%及び5.5%がそのまま有機相フラクションとしてミキサーセトラーから流出した。

Rhは25℃の時、16.1%が、45℃の時11.7%がDIDPAに抽出され、また、Figs. 6, 10の洗浄部(ステージNos.8~11)及び逆抽部(ステージNos.12~16)の有機相Rh濃度プロファイルより、硝酸ではRhは逆抽出できないことがわかった。DIDPAで抽出されたRhの25℃で約85%、45℃で約84%、すなわち、模擬廃液中の元素量に対する比で12.8%及び9.8%が、FeやRuと同じく有機相フラクションとしてミキサーセトラーから流出した。

Na, Pd, Cr, Ni, Cs, Ba, Sr及びRbの8元素については、有機相中濃度が測定限界以下であり、水相中濃度のみが測定可能であった。CsとRbについては、抽出部(ステージNos.1~7)以外での水相中濃度はいずれも測定限界以下(Cs: $3 \times 10^{-5}\text{M}$, Rb: $1 \times 10^{-5}\text{M}$ であった。25℃, 45℃の両温度において、Figs. 6, 7, 10, 11の抽出部水相濃度プロファイルのように、これらの6元素の大きな濃度変化はみられず、DIDPAでこれらの元素はほとんど抽出されないことが確認された。また、Na, Ba, Cr及びNiの4元素の洗浄部(ステージNos.8~11)水相濃度変化が特に小さいことから、これら4元素に対する0.5M硝酸での洗浄(除染)に限度があることが推察される。しかし、これらの元素の有機相中の濃度はプラズマ発光分析を行っても検出できず、非常に微量なものと推定されるので抽出プロセス上、特に問題がないと考えられる。

3.1.2 第三相生成状況

連続抽出実験では、セトラー部で第三相の生成及び成長が肉眼で観察された。実験開始後(給液開始後)、約15分位で抽出部(ステージNos.1~7)の最初の段であるステージNo.7のセトラー部界面に薄茶色の膜状第三相が生成した。その後、温度25℃の連続抽出実験においては、ステージNo.6及び洗浄部(ステージNos.8~11)の最初の段であるステージNo.8のセトラー部界面に同様な第三相が生成していった。さらにその後には、逆抽部(ステージNos.12~16)の最初の段であるステージNo.12のセトラー部界面に、抽出部や洗浄部に生成した第三相よりも、茶色の濃い第三相が生成し、ステージNo.12からステージNo.16のセトラー部へと茶色の濃い第三相が生成、成長していった。並行して、抽出部ではステージNo.7からステージNo.1へ、洗

浄部ではステージNo. 8からステージNo.11のセトラ部へと薄茶色の第三相が生成、成長していった。

温度45℃においては、洗浄部の最初の段であるステージNo. 8のセトラ部界面に第三相が生成するよりも先に、逆抽部の最初の段であるステージNo.12のセトラ部界面に濃い茶色の第三相が生成した。その後、ステージNo. 8のセトラ部界面に抽出部に生成した第三相と同様な薄茶色の第三相を生成し、並行して、抽出部ではステージNo. 7からステージNo. 1へ、逆抽部ではステージNo.12からステージNo.15へ、さらに洗浄部においてはステージNo. 8からステージNo.10のセトラ部へ、第三相が生成、成長していった。温度45℃の場合、洗浄部よりも先に逆抽部の最初の段に第三相の生成を観察したのは、45℃の方がFe(III)のDIDPAに対する抽出速度が大きいこと、有機相中のFe濃度は25℃に比べて、すぐに高くなるが、それ以上にDIDPAに抽出された有機相中のFeが安定に存在する、言い換えれば、温度が高い方がDIDPA中のFeが溶存しやすくなるため、初めのうちは洗浄部を通過する際に有機相中のFeが第三相を形成せず、逆抽部のステージNo.12で、4 M硝酸と接触後、濃い茶色の第三相を生成したと考えられる。この逆抽部に生成した第三相は抽出部、洗浄部に生成したものよりも茶色が濃く、Fe(III)とDIDPAとの第三相が白色を呈する^{2),4)}ことから、逆抽部に生成する第三相はFeによる起因は小さく、Pd等の白金族元素に因るところが大きいと考えられる。逆に抽出部、洗浄部に生成する第三相は茶色が薄く、白色のみの第三相も観察されたことからFeに因るところが大きいと考えられる。

また、45℃においては洗浄部のセトラ部の水相において、ステージNo. 8からステージNo. 11へと青紫色が薄くなっていくNdの濃度プロファイルが実験開始後約1時間で観察されたが、25℃の実験では肉眼では観察されなかった。これは、25℃と45℃の両温度において、洗浄部各段の水相における茶色を呈する白金族元素の濃度は大差ないものであったが、25℃の方が45℃に比べて、この濃度の領域においてはNdのDIDPAに対する分配係数が大きく、0.5M硝酸洗浄液中のNdの量が少ないため、Ndの薄い青紫の濃度プロファイルを肉眼で観察できなかったものと考えられる。

第三相の生成とは別に、抽出部のセトラ部に過酸化水素の分解による気泡の発生が観察された。過酸化水素の分解は模擬廃液中のFeや白金族元素等の触媒作用によるもので、温度の高い45℃の方がより多く気泡が観察され、ステージNos. 7～4のセトラ部でこれが見られた。また、こういった気泡により、第三相は界面から有機相へと押し上げられる。浮かび上がった第三相は有機相とともに次の段のミキサー部へと流入するが、流路を閉塞するようなことはなく、ミキサーセトラ部の運転上特に問題とはならなかった。このような第三相が有機相とともに移動していく現象は、セトラ部内に大量の第三相が蓄積しなくなるという点で利点とも考えられる。

このようにDIDPAによる溶媒抽出をミキサーセトラ部で行った場合、現在の操作条件では第三相の生成は避けられないものであるが、生成した第三相の性状及び量は流路を閉塞するほどのものではなかった。第三相については、25℃よりも45℃実験の方が肉眼による観察では生成量が少なかったこと、また、45℃の方がAm, Cm及び希土類元素群を代表したNdがDIDPAから十分に逆抽出されているので、抽出、洗浄及び4 M硝酸による逆抽出操作は45℃で行った方がよいと考えられる。

3.1.3 除染係数

Table 4 にNdを抽出分離の目的元素とし、模擬廃液中の11元素 (Fe, Ru, Rh, Pd, Na, Cr, Ni, Cs, Ba, Sr, Rb) を除染対象元素とした場合の総括除染係数 (抽出, 洗浄及び4 M硝酸による逆抽出操作による) を示した。表中の総括除染係数は次のように算出した。

$$\text{総括除染係数} = \frac{[\text{除染対象元素濃度}/\text{Nd濃度}] \text{ フィード液}}{[\text{除染対象元素濃度}/\text{Nd濃度}] \text{ 水相プロダクト I}}$$

表より、25℃、45℃の両温度において、これら11元素の総括除染係数は最低でも100以上の値を示し、BaとSrにおいては1000以上もの値を得た。また、Srは両温度において総括除染係数は大差ないものであったが、他の元素は温度25℃より45℃の方が総括除染係数は大きくなり、45℃で操作した方がこれらの元素についてはよい分離が得られた。

また、Table 5 にFe, Ru, Rhの3元素について抽出部, 洗浄部及び4 M硝酸による逆抽出部における除染係数を示す。各操作の除染係数は総括除染係数と同様に次式で算出した。

$$\text{除染係数} = \frac{[\text{除染対象元素濃度}/\text{Nd濃度}] \text{ 操作前}}{[\text{除染対象元素濃度}/\text{Nd濃度}] \text{ 操作後}}$$

表より、FeはNdと共にDIDPAに抽出されるため、抽出部の除染係数は25℃で1.19、45℃で1.02と小さく、硝酸で逆抽出されないため、Ndが水相に移動する逆抽出部で大きな除染係数を得ている。Feの逆抽出部における除染係数はTable 4 に示した総括除染係数よりも大きく、FeとNdが逆抽出操作で十分に分離されていることがわかった。また、今回の操作条件ではFe (III) とNp (V) は見かけ上同じ挙動を示すことから⁵⁾、実際の群分離フローにおいてNpはAm, Cm及び希土類元素群と逆抽出部で十分に分離されると考えられる。

Ruは抽出部においては、25℃で21.3、45℃で10.5の除染係数を得ており、25℃の方がよく除染されているが、逆抽出部における除染係数は25℃で1.30、45℃で7.38と45℃の方が約5.7倍大きく、全体的にはTable 4 の総括除染係数のように45℃の方が除染がよく行われる。

Rhの除染係数は、FeやRuとは逆に45℃の方が抽出部では大きいですが、逆抽出部では25℃の方が大きくなった。しかし、全体的にはRuと同じく45℃の方がNdとの分離がよく行われた。

また、両温度において洗浄部の除染係数は、FeとRhでは1より小さく、Ruについても約1.2と小さい値で、洗浄部においてはこれらの元素の除染はほとんど行われていなかった。

以上より、Ndに対する除染係数でDIDPA抽出操作を見直すと、今回の実験では実験に使用した模擬廃液中のすべての元素に対して十分大きな値を得ているので、本連続抽出プロセスは超ウラン元素の分離に有効な方法であると考えられる。

3.2 シュウ酸による連続逆抽出

温度45℃の連続抽出実験で得られた有機相フラクションを温度25℃の条件下で、0.8Mシュウ酸で連続逆抽出実験を行った。この有機相フラクションにはFe, Ru及びRhの3元素のみ、プラズマ発光分析装置で検量できるほどの量が存在しており、逆抽出実験ではこの3元素の挙動を調

査した。Fig. 12に連続逆抽出実験におけるFe, Ru及びRhの濃度プロフィールを示す。図より DIDPAで抽出されたFe, Rhは0.8Mシュウ酸で逆抽出できることが確認できた。一方, Ruはシュウ酸でほとんど逆抽出できないことがわかった。Ruの逆抽出は最初の一段のみで進行しており, 残りの15段では図のようにまったく進行していなかった。これから, 抽出されたRuにはシュウ酸で逆抽出される化学種と逆抽出されない化学種の2種類が存在していることも考えられる。この3元素の逆抽出率を, 有機相濃度変化, すなわち有機相フラクションと有機相ラフィネート(ステージNo.16の有機相濃度)より次式で算出したところ, Feは約97%, Ruは約20%, Rhにおいては有機相ラフィネート中の濃度を検出限界の $1 \times 10^{-6}M$ とすると99%以上がシュウ酸で逆抽出された。

$$\text{逆抽出率 (\%)} = \{1 - (Y_o - Y_r) / Y_o\} \times 100$$

Y_o, Y_r : 有機相フラクション, ラフィネート元素濃度

また, Table 2には0.8Mシュウ酸に対するこれら3元素の逆抽出性を, Table 3にはこの逆抽出操作における移動量を上記の逆抽出率より次式で算出して示した。

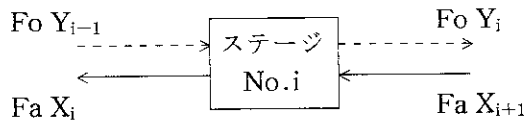
$$\text{Aqueous Product II} = \text{Organic Fraction} \times \text{逆抽出率} / 100$$

$$\text{Organic Raffinate} = \text{Organic Fraction} - \text{Aqueous Product II}$$

表より, 今回のミキサーセトラ操作条件でのDIDPAによる抽出操作, シュウ酸による逆抽出操作では有機相中に, 模擬廃液中の元素量に対する比で, それぞれ2.9%, 4.4%のFe, Ruが残存することになる。しかし, 溶媒中のDIDPA濃度は, これら残存する元素濃度と比較して, 1000倍以上も大きいので, このDIDPAをリサイクル使用しても抽出性能は大差ないものと考えられる。

また, シュウ酸による連続逆抽出実験ではセトラ部の水相においては, ステージNo. 1からステージNo. 7へと黄緑色が薄くなっていくFeによる濃度プロフィールが肉眼により観察された。シュウ酸によるFeの逆抽出速度はやや遅い⁴⁾ので, ミキサーセトラでのFeの挙動を計算で推定するには, 段効率を考慮する必要がある。そこで本連続逆抽出実験におけるFe濃度プロフィールを有機相基準のマーフリ段効率を用いて算出した。計算に先だって, 実際に連続逆抽出実験に使用した有機相フラクションと0.8Mシュウ酸とを用いて, 25℃でバッチ実験を行ったところ, 十分平衡になった状態でFeの分配係数は0.17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0.13となり若干逆抽出されやすくなった。そこで, 計算ではステージNo. 1のFeの分配係数のみ0.17として, ステージNo. 2以降は0.13と一定とした。

下図より, ステージNo. iにおけるFeの物質収支は(1)式, また, 有機相基準のマーフリ段効率 E_{org} は(2), (3)式で示される。



$$X_i + RY_i = X_{i+1} + RY_{i-1} \quad \dots\dots(1)$$

ここで, $R = Fo/Fa$ (水相, 有機相流量比)

$$E_{org.} = (Y_i - Y_{i-1}) / (Y_i^* - Y_{i-1}) \quad \dots\dots(2)$$

$$\text{ここで, } Y_i^* = D_i X_i \quad \dots\dots(3)$$

X_i, Y_i, D_i : ステージNo. iにおける水相, 有機相Fe濃度及び分配係数

(2), (3)式より, $X_i = A_i Y_i - B_i Y_{i-1}$

$$X_{i+1} = A_{i+1} Y_{i+1} - B_{i+1} Y_i \quad \dots\dots(4)$$

但し, $A_i = 1/D_i E_{org.}$, $B_i = 1/D_i E_{org.} - 1/D_i$

(4)式を(1)式に代入して,

$$-(R+B_i)Y_{i-1} + (R+A_i+B_{i+1})Y_i - A_{i+1}Y_{i+1} = 0 \quad \dots\dots(5)$$

(5)式が, ステージNos. 2~15で成立する。

また, 有機相フラクションが供給されるステージNo. 1では, 次の(6)式が成立する。

$$(R+A_1+B_2)Y_1 - A_2 Y_2 = (R+B_1) [Fe]_{load} \quad \dots\dots(6)$$

$[Fe]_{load}$: 有機相フラクション中のFeの濃度

したがって, Feの有機相濃度 $Y_1 \sim Y_{16}$ について次の①~⑯式の16元連立方程式が成立する。

$$\text{ステージNo. 1 : } (R+A_1+B_2)Y_1 - A_2 Y_2 = (R+B_1) [Fe]_{load} \quad \dots\dots\text{①}$$

$$\text{ステージNo. 2 : } -(R+B_2)Y_1 + (R+A_2+B_3)Y_2 - A_3 Y_3 = 0 \quad \dots\dots\text{②}$$

⋮

$$\text{ステージNo. } i \text{ : } -(R+B_i)Y_{i-1} + (R+A_i+B_{i+1})Y_i - A_{i+1}Y_{i+1} = 0 \quad \dots\dots\text{①}$$

⋮

$$\text{ステージNo. 15 : } -(R+B_{15})Y_{14} + (R+A_{15}+B_{16})Y_{15} - A_{16}Y_{16} = 0 \quad \dots\dots\text{⑮}$$

$$\text{ステージNo. 16 : } -(R+B_{16})Y_{15} + (R+A_{16})Y_{16} = 0 \quad \dots\dots\text{⑯}$$

上記連立方程式をガウスの消去法で解いて有機相濃度を算出し, 水相濃度を(4)式で求めた。Fe逆抽出計算プログラムリストを付録に示す。

$E_{org.}$ の値を変化させてそれぞれ計算したところ, $E_{org.} = 23\%$ の時に, Fig.13 (水相Fe濃度プロファイル) 及びFig.14 (有機相Fe濃度プロファイル) に示したように実験値と計算値が比較的よく一致した。特に計算値の水相濃度プロファイルはステージNos.12~16の右下がりの緩やかな濃度プロファイルをよく表している。水相濃度プロファイルが実験値に比べ計算値が若干上方に位置しているのは, 物質収支100%として, まったく体積変化を考慮せず計算を行ったためだと考えられる。実験におけるFeの物質収支は約90%程度であった。

このようにマーフリ段効率が23%と低い値の時に実験値と計算値が比較的良好一致を示したのは、先にも述べたようにDIDPA中のFeのシュウ酸による逆抽出は平衡到達時間が長い（有機相から水相への物質移動速度が遅い）ためである。今回の実験の操作条件では、Feにとっては十分な効率が得られなかったと考えられる。逆抽出段数を増やしたり、ミキサーでの滞留時間を大きくしたり、あるいは温度を上げてFeの逆抽出速度を速めることによって、有機相中のFeをほぼ100%シュウ酸により逆抽出できると考えられる。

以上のことから、実際の群分離フローにおけるDIDPA中のNp, Puをシュウ酸により逆抽出するプロセスにおいては、Feの有機相から水相への移動量は分配平衡と物質移動速度による段効率で決定されることが確認できた。また、DIDPAに抽出された少量のRhもシュウ酸で逆抽出されてミキサーセトラから水相プロダクトとしてほぼ全量が流出することがわかった。

4. ま と め

高レベル廃液中に含まれる元素のDIDPAに対する連続抽出、洗浄及び4 M硝酸による逆抽出挙動を模擬廃液を用いて研究した結果以下の所見を得た。

- (1) 分離目的元素であるAm, Cmと挙動を共にするNdは模擬廃液から99.99%以上の収率で抽出できた。
- (2) Feの大部分, Ru及びRhの一部がDIDPAで抽出されたが、高レベル廃液中の放射能の大部分を占めるCs, Sr等他の元素はほとんど抽出されなかった。
- (3) DIDPAで抽出、洗浄及び4 M硝酸による逆抽出の三操作で、Ndは模擬廃液中の除染対象元素に対して100以上の除染係数を得ることができた。
- (4) 4 M硝酸によりNdを逆抽出した後のDIDPA溶媒中には、Fe, Ru及びRhが残在することがわかった。

また、シュウ酸による連続逆抽出挙動については以下の所見を得た。

- (1) DIDPA中のFe, Rhはシュウ酸により逆抽出できたが、Ruはその一部が逆抽出されたのみであった。
- (2) シュウ酸による逆抽出の後にDIDPA溶媒中に残存するRu濃度はDIDPAのそれに比べて1/1000以下であった。
- (3) 連続逆抽出におけるFeの挙動はバッチ実験で得られた平衡分配係数と段効率（マーフリ段効率）により説明できた。段効率を考慮する必要があるのは、Feの逆抽出速度がやや遅いためであるが、ミキサー一段当りの滞留時間を大きくする等で、効率を改善できると考えられる。

以上より、DIDPA抽出による超ウラン元素分離プロセスの有効性が、超ウラン元素以外の元素の挙動においても、確認することができた。

このようにマーフリ段効率が23%と低い値の時に実験値と計算値が比較的良好一致を示したのは、先にも述べたようにDIDPA中のFeのシュウ酸による逆抽出は平衡到達時間が長い（有機相から水相への物質移動速度が遅い）ためである。今回の実験の操作条件では、Feにとっては十分な効率が得られなかったと考えられる。逆抽出段数を増やしたり、ミキサーでの滞留時間を大きくしたり、あるいは温度を上げてFeの逆抽出速度を速めることによって、有機相中のFeをほぼ100%シュウ酸により逆抽出できると考えられる。

以上のことから、実際の群分離フローにおけるDIDPA中のNp, Puをシュウ酸により逆抽出するプロセスにおいては、Feの有機相から水相への移動量は分配平衡と物質移動速度による段効率で決定されることが確認できた。また、DIDPAに抽出された少量のRhもシュウ酸で逆抽出されてミキサーセトラから水相プロダクトとしてほぼ全量が流出することがわかった。

4. ま と め

高レベル廃液中に含まれる元素のDIDPAに対する連続抽出、洗浄及び4 M硝酸による逆抽出挙動を模擬廃液を用いて研究した結果以下の所見を得た。

- (1) 分離目的元素であるAm, Cmと挙動を共にするNdは模擬廃液から99.99%以上の収率で抽出できた。
- (2) Feの大部分, Ru及びRhの一部がDIDPAで抽出されたが、高レベル廃液中の放射能の大部分を占めるCs, Sr等他の元素はほとんど抽出されなかった。
- (3) DIDPAで抽出、洗浄及び4 M硝酸による逆抽出の三操作で、Ndは模擬廃液中の除染対象元素に対して100以上の除染係数を得ることができた。
- (4) 4 M硝酸によりNdを逆抽出した後のDIDPA溶媒中には、Fe, Ru及びRhが残在することがわかった。

また、シュウ酸による連続逆抽出挙動については以下の所見を得た。

- (1) DIDPA中のFe, Rhはシュウ酸により逆抽出できたが、Ruはその一部が逆抽出されたのみであった。
- (2) シュウ酸による逆抽出の後にDIDPA溶媒中に残存するRu濃度はDIDPAのそれに比べて1/1000以下であった。
- (3) 連続逆抽出におけるFeの挙動はバッチ実験で得られた平衡分配係数と段効率（マーフリ段効率）により説明できた。段効率を考慮する必要があるのは、Feの逆抽出速度がやや遅いためであるが、ミキサー一段当りの滞留時間を大きくする等で、効率を改善できると考えられる。

以上より、DIDPA抽出による超ウラン元素分離プロセスの有効性が、超ウラン元素以外の元素の挙動においても、確認することができた。

参 考 文 献

1. 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).
2. 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).
3. 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).
4. 森田泰治, 久保田益充; "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", JAERI-M 89-139 (1989).
5. 谷俊二, 森田泰治, 久保田益充; "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", JAERI-M 90-023 (1990).
6. 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澱分離", JAERI-M 88-026 (1988).
7. 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澱挙動", JAERI-M 89-168 (1989).
8. 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).
9. 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).
10. 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).

Table 1 Composition of the simulated high-level liquid waste and analytical method

Component	Feed Concentration (M)	Analytical method ¹⁾	Wave length (nm)	
			Aqueous phase	Organic phase
Nd (III)	0.0635	ICP	401.225	401.225
Fe (III)	0.019	ICP	259.940	259.940
Ru (III)	0.017	ICP	267.876	267.876
Rh (III)	0.004	ICP	343.489	249.077
Pd (II)	0.009	ICP	340.458	NA ²⁾
Na (I)	0.038	ICP	588.995	NA
Cr (III)	0.00455	ICP	267.716	NA
Ni (II)	0.003	ICP	221.647	NA
Cs (I)	0.0186	FAE	852.1	NA
Ba (II)	0.0104	ICP	455.403	NA
Sr (II)	0.00825	ICP	407.771	NA
Rb (I)	0.0037	AAS	780.0	NA
H ⁺	0.5	Titration	—	—

1) ICP: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy

FAE: Flame Photometry

AAS: Atomic Absorption Spectrophotometry

2) Not analyzed

Table 2 Extraction, scrubbing and stripping behaviors of each element

Component	Extraction behavior	Scrubbing behavior	Stripping behavior (4M HNO ₃)	Stripping behavior (0.8M H ₂ C ₂ O ₄)
Nd	○	×	○	—
Fe	○	×	×	○
Ru	△	△	△	△
Rh	△	×	×	○
Na, Pd Cr, Ni Cs, Ba Sr, Rb	×	—	—	—

○: Extracted, Scrubbed, Stripped

△: A little Extracted, Scrubbed, Stripped

×: Not Extracted, Scrubbed, Stripped

—: Unknown

Table 3 Behavior of each element in the continuous counter-current extraction and stripping

Extraction Temperature	Component	Feed	Aqueous Raffinate	Aqueous Product I	Organic Fraction	Aqueous Product II	Organic Raffinate
25°C	Nd	100	<0.01	99.4	0.6	—	—
	Fe	100	13.1	0.3	86.6	—	—
	Ru	100	96.1	2.5	1.4	—	—
	Rh	100	84.9	2.3	12.8	—	—
45°C	Nd	100	<0.01	>99.99	<0.01	—	—
	Fe	100	0.1	0.1	99.8	96.9	2.9
	Ru	100	93.5	1.0	5.5	1.1	4.4
	Rh	100	88.3	1.9	9.8	9.7	0.1

$$*Feed = \text{Aqueous Raffinate} + \text{Aqueous Product I} + \text{Organic Fraction} = 100$$

$$\text{Organic Fraction} = \text{Aqueous Product II} + \text{Organic Raffinate}$$

Table 5 Decontamination factor in extraction, scrubbing and stripping section

Extraction Temperature	Scrubbed Component	Decontamination factor for Nd		
		Extraction section	Scrubbing section	Stripping section
25°C	Fe	1.19	0.82	268
	Ru	21.3	1.23	1.30
	Rh	6.14	0.85	5.90
45°C	Fe	1.02	0.89	819
	Ru	10.5	1.21	7.38
	Rh	11.4	0.86	4.71

Table 4 Overall decontamination factor for Nd

Component	Extraction Temperature	
	25 °C	45 °C
Fe	2.6×10^2	7.5×10^2
Ru	3.4×10	9.4×10
Rh	3.1×10	4.6×10
Pd	1.3×10^2	2.3×10^2
Na	2.5×10^2	2.9×10^2
Cr	9.8×10	2.2×10^2
Ni	2.3×10^2	2.5×10^2
Cs	$> 3.2 \times 10^2$	$> 3.5 \times 10^2$
Ba	1.9×10^3	3.5×10^3
Sr	2.3×10^3	2.2×10^3
Rb	$> 5.3 \times 10^2$	$> 5.9 \times 10^2$

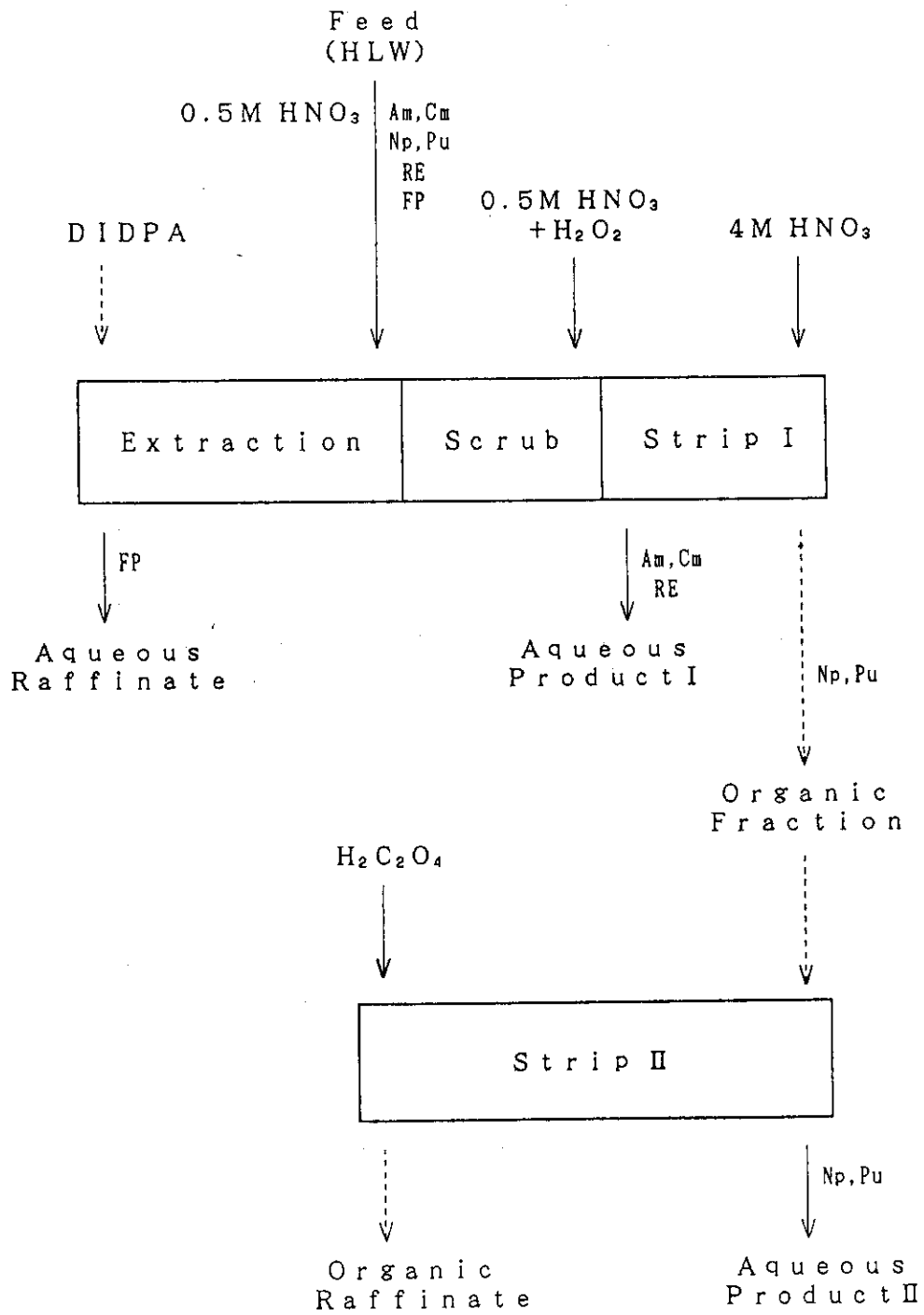


Fig. 1 Flow-sheet of the transuranium separation process by extraction with DIDPA

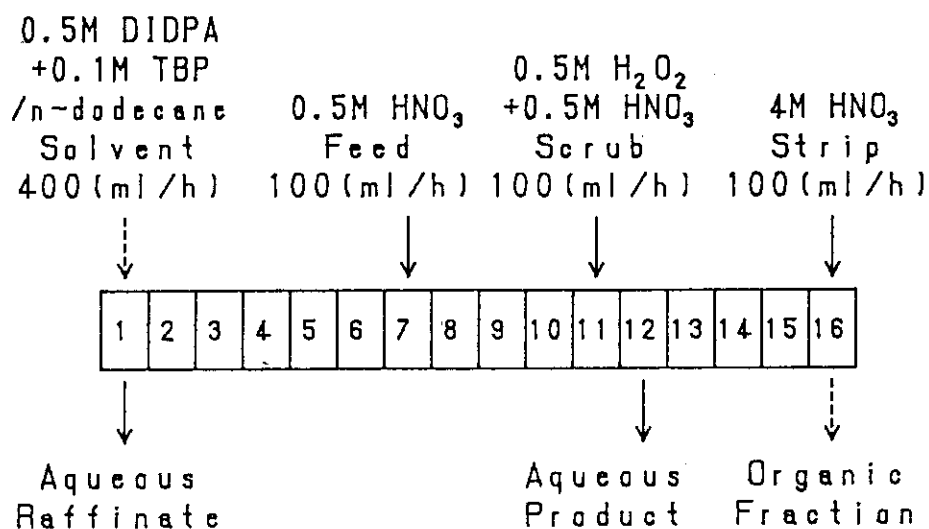


Fig. 2 Operating condition for the mixer-settler in continuous counter-current extraction

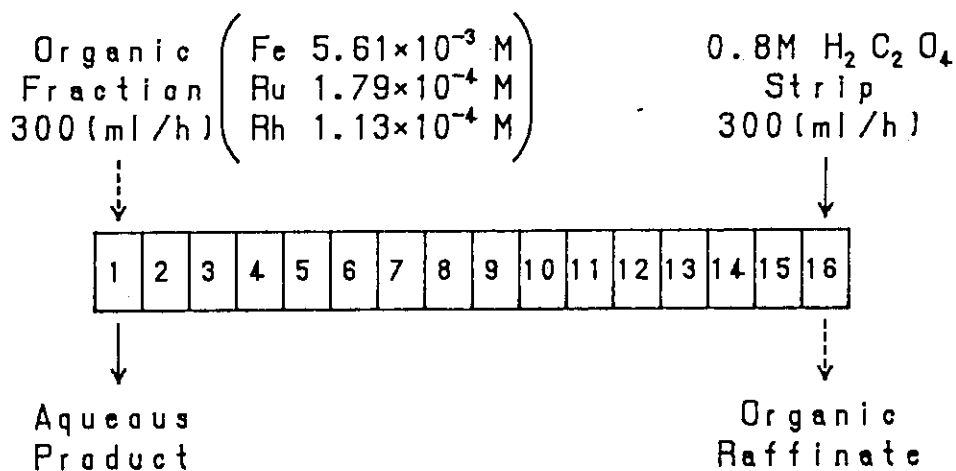


Fig. 3 Operating condition for the mixer-settler in continuous counter-current stripping

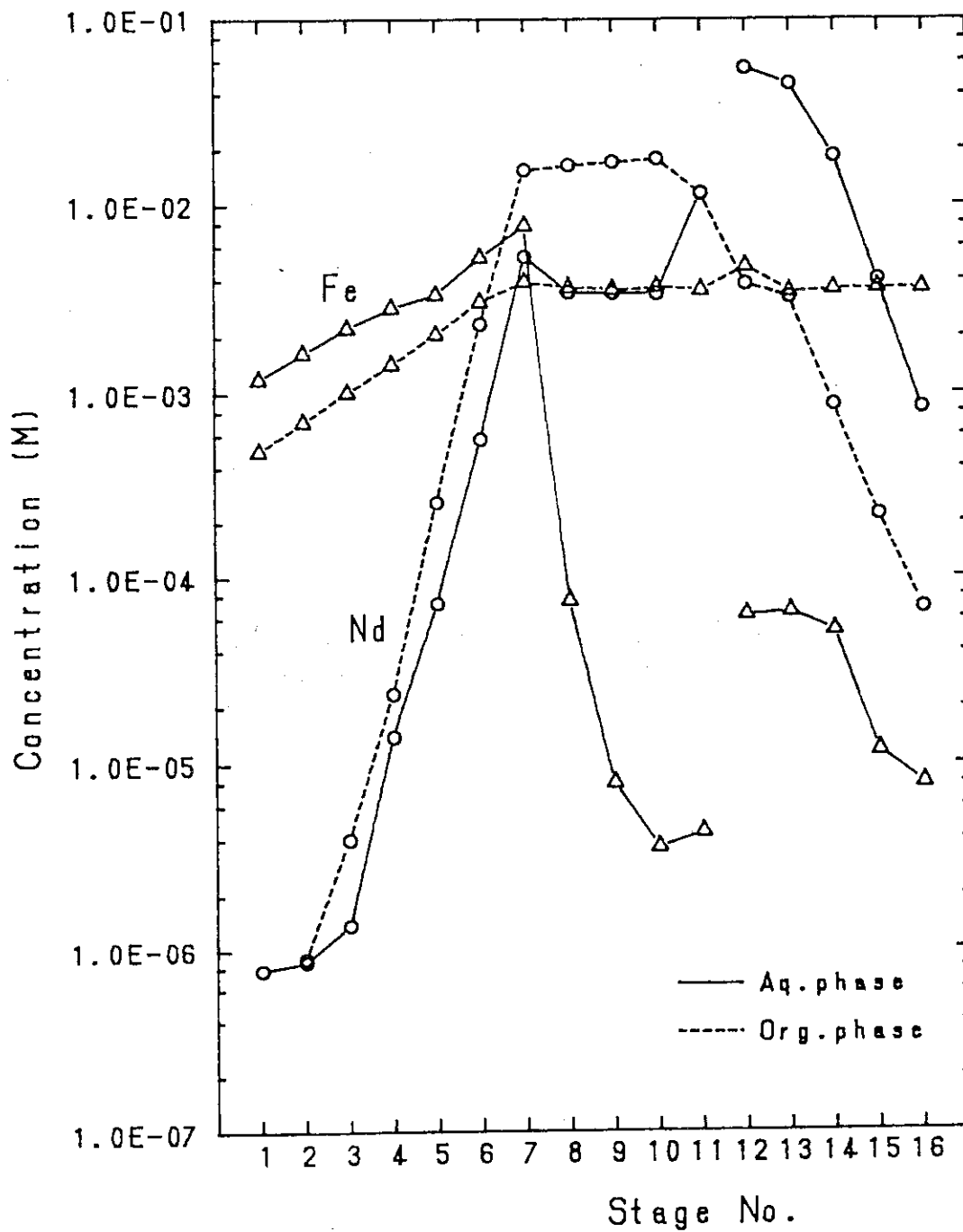


Fig. 4 Concentration profiles of Neodymium and Iron in the mixer-settler
 Temperature: 25°C
 ○: Nd, △: Fe

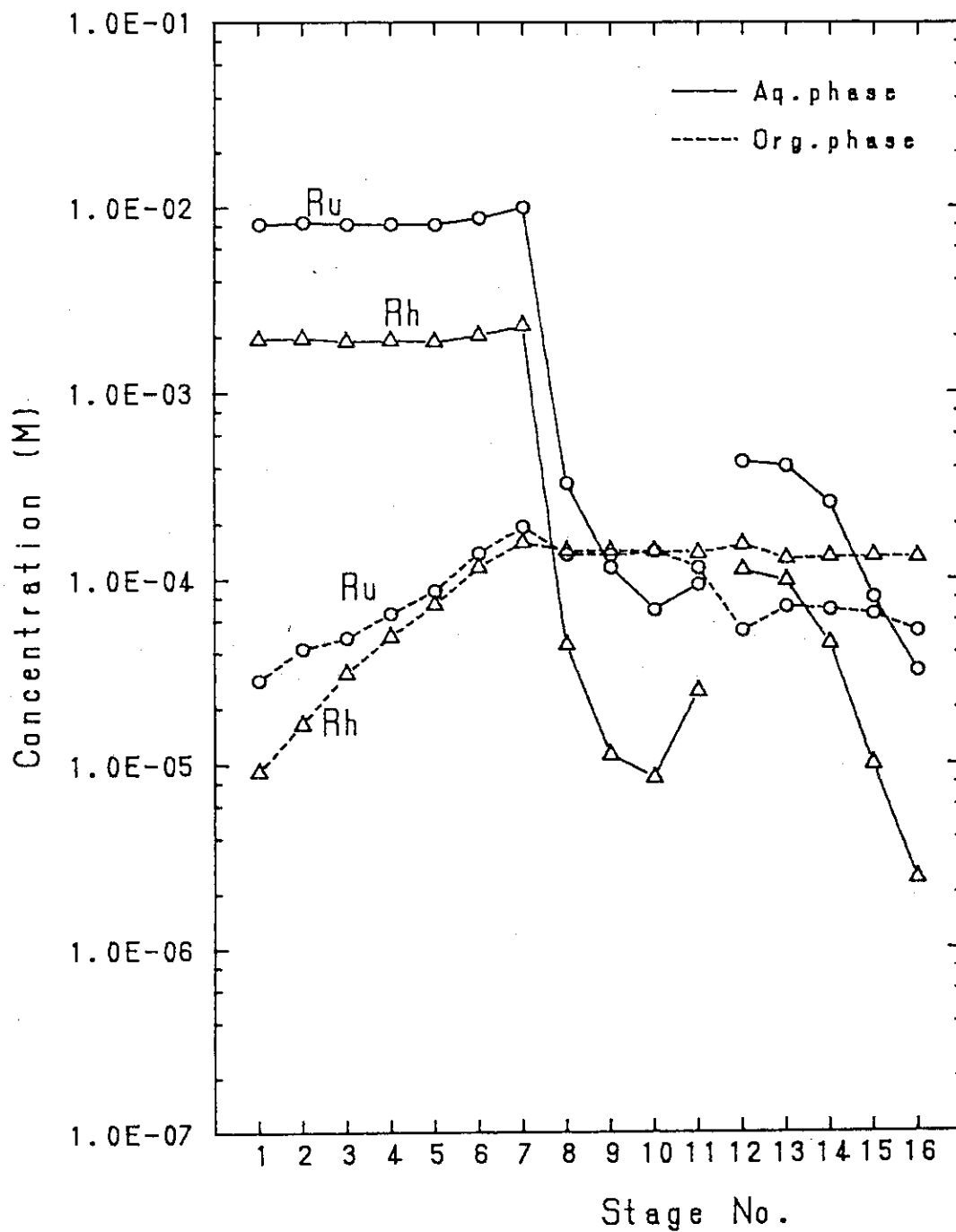


Fig. 5 Concentration profiles of Ruthenium and Rhodium in the mixer-settler
 Temperature: 25°C
 ○: Ru, △: Rh

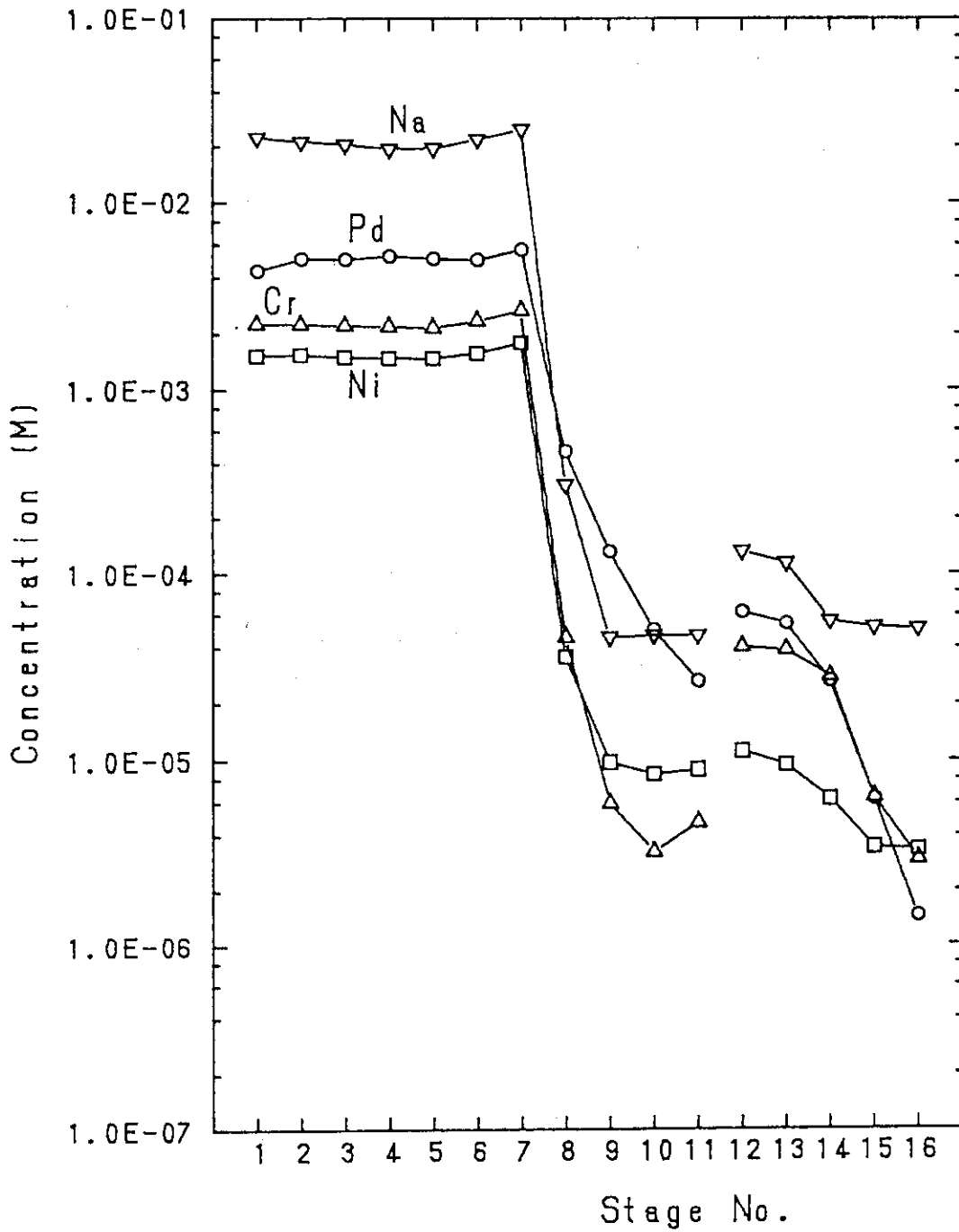


Fig. 6 Concentration profiles of Sodium, Palladium, Chromium and Nickel in the Aqueous phase
 Temperature: 25°C
 ∇: Na, ○: Pd, △: Cr, □: Ni

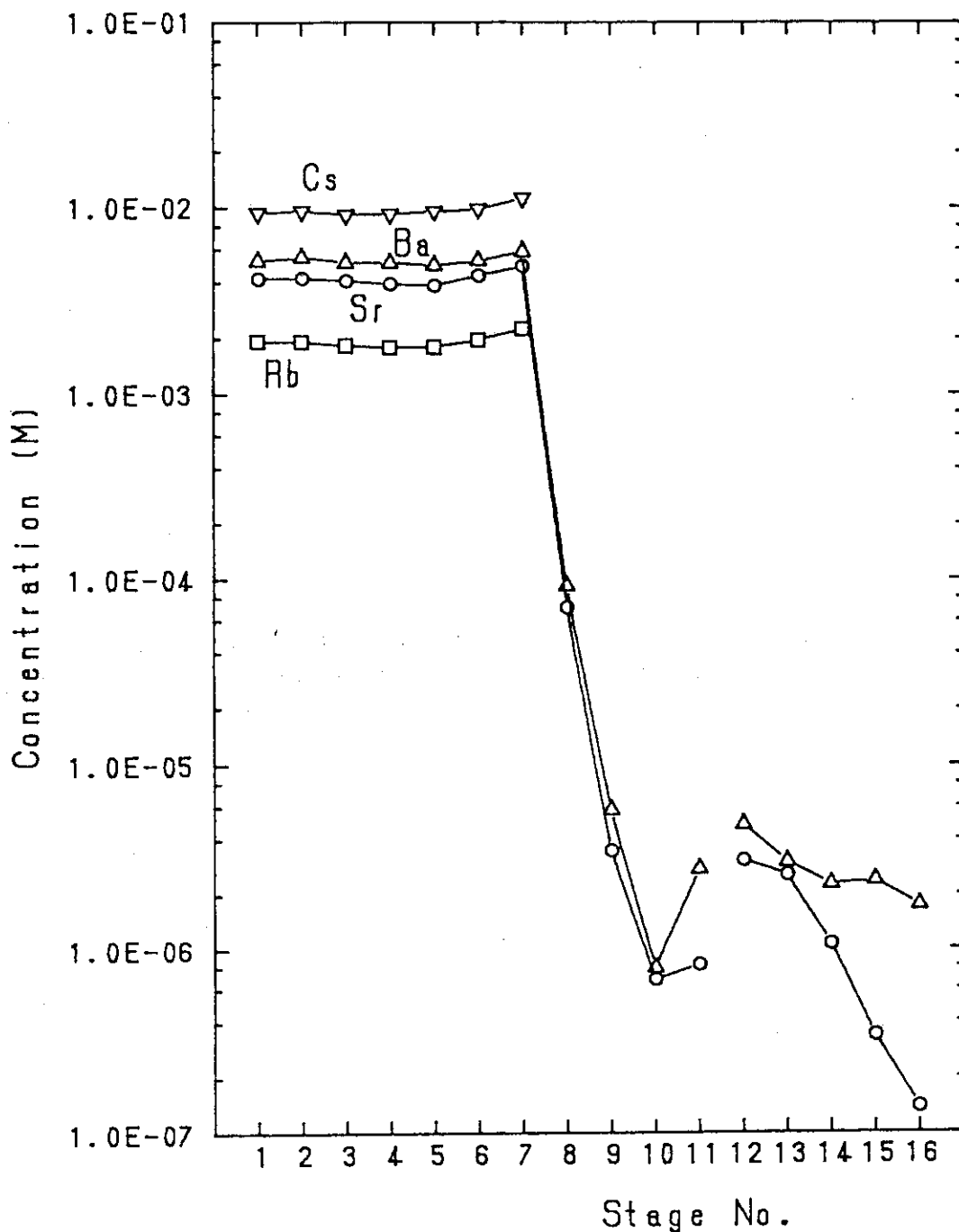


Fig. 7 Concentration profiles of Caesium, Barium, Strontium and Rubidium in the Aqueous phase
 Temperature: 25°C
 ▽: Cs, Δ: Ba, ○: Sr, □: Rb

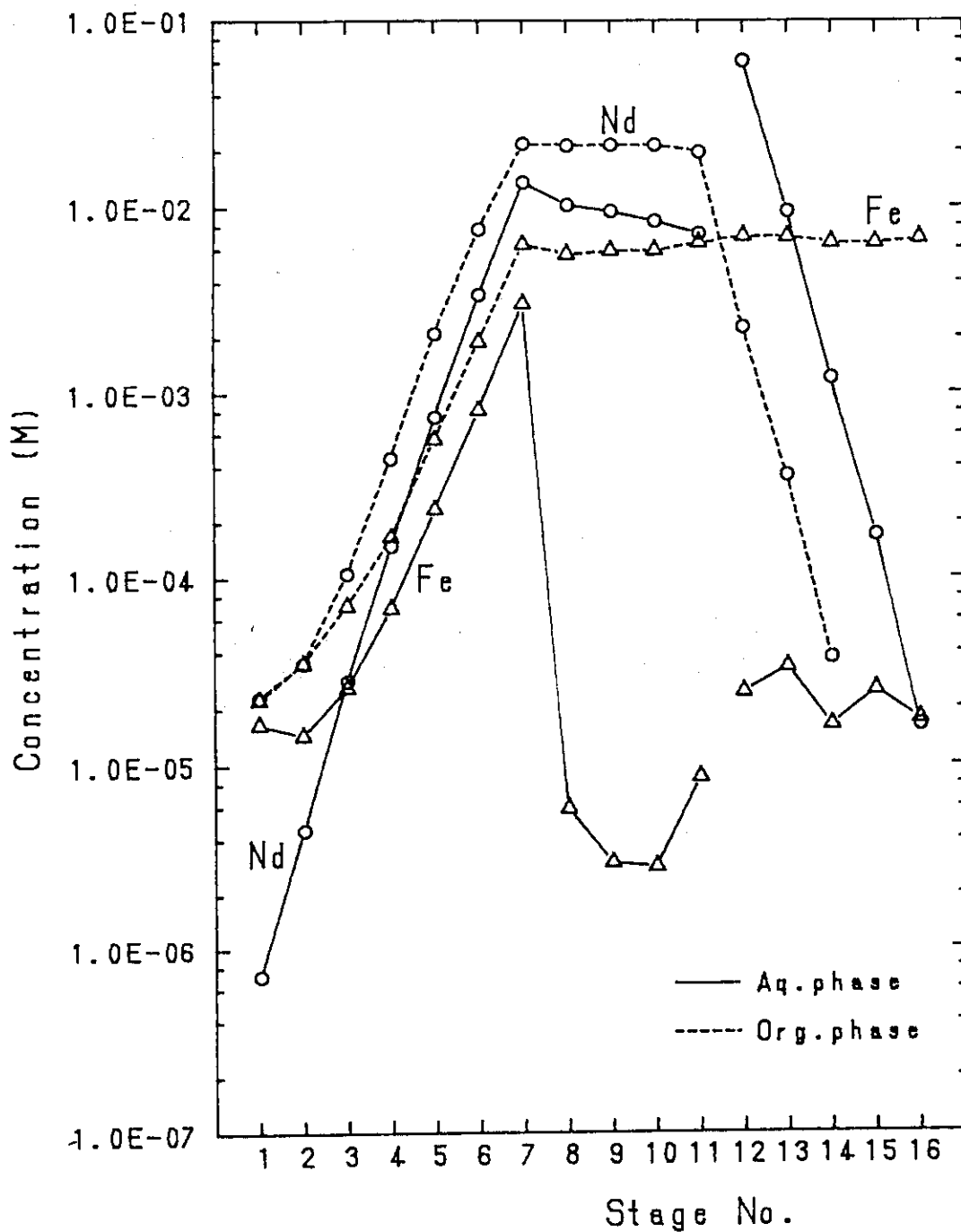


Fig. 8 Concentration profiles of Neodymium and Iron in the mixer-settler
 Temperature: 45°C
 O: Nd, Δ: Fe

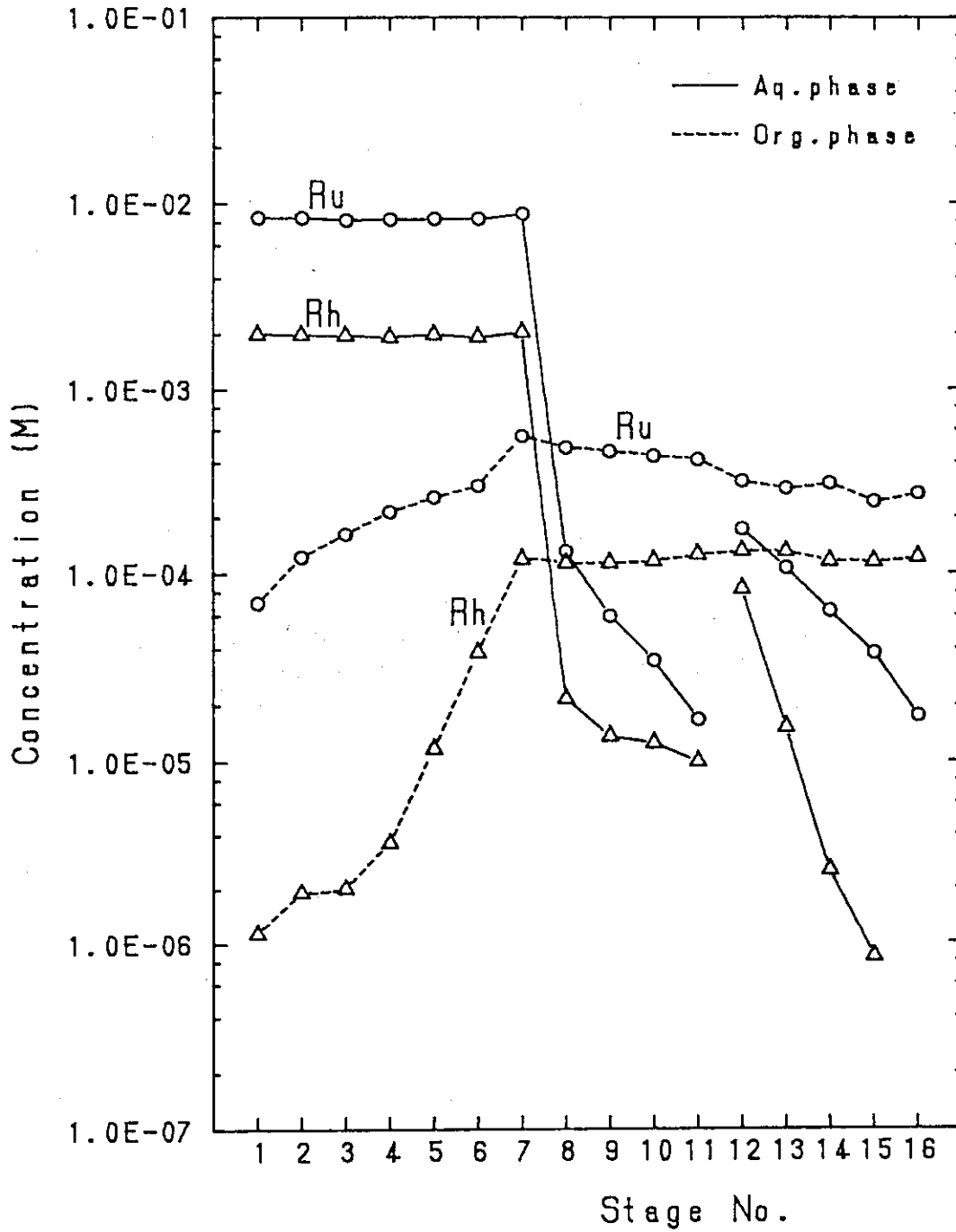


Fig. 9 Concentration profiles of Ruthenium and Rhodium in the mixer-settler
 Temperature: 45°C
 O: Ru, Δ: Rh

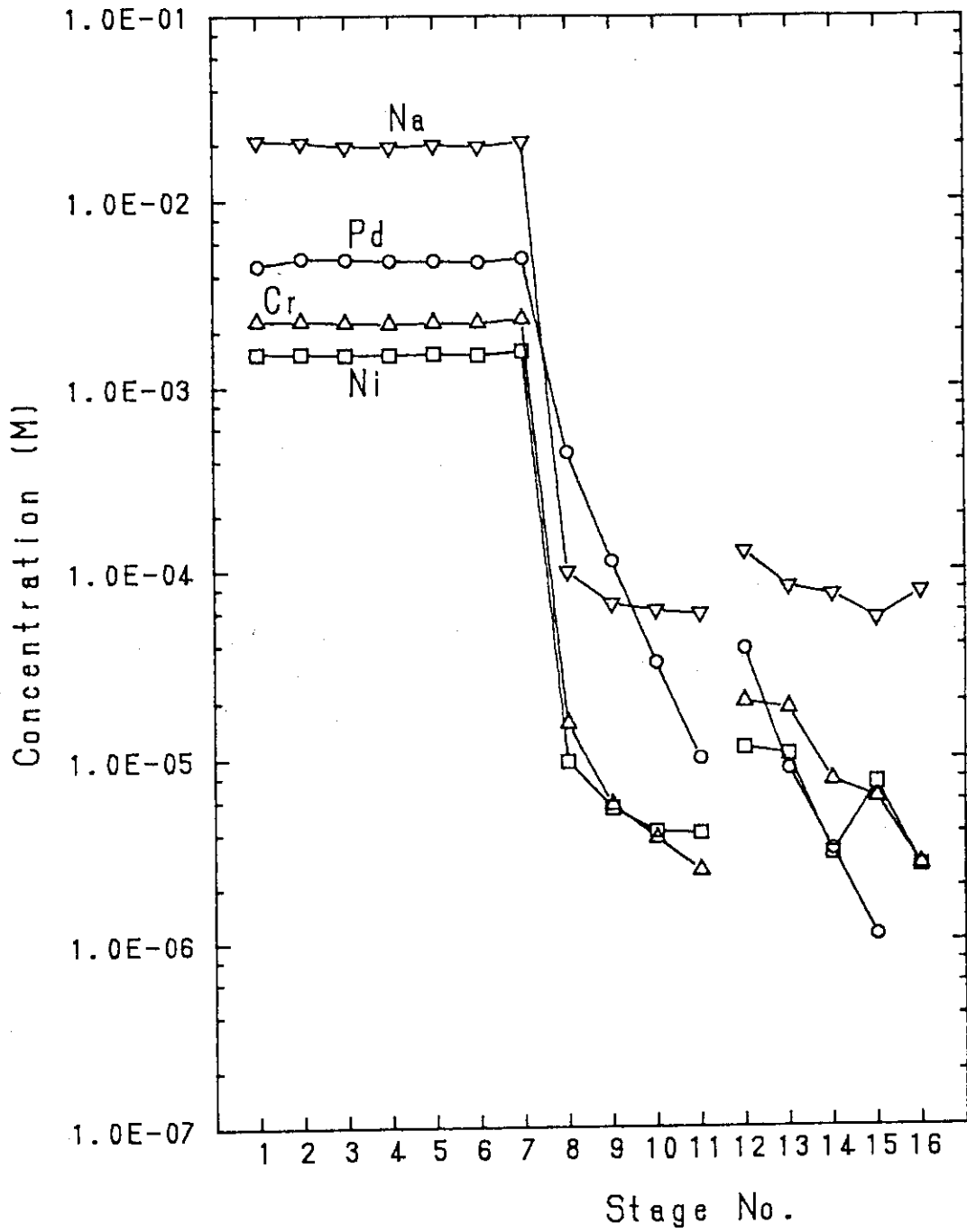


Fig. 10 Concentration profiles of Sodium, Palladium, Chromium and Nickel in the Aqueous phase
 Temperature: 45°C
 ▽: Na, ○: Pd, △: Cr, □: Ni

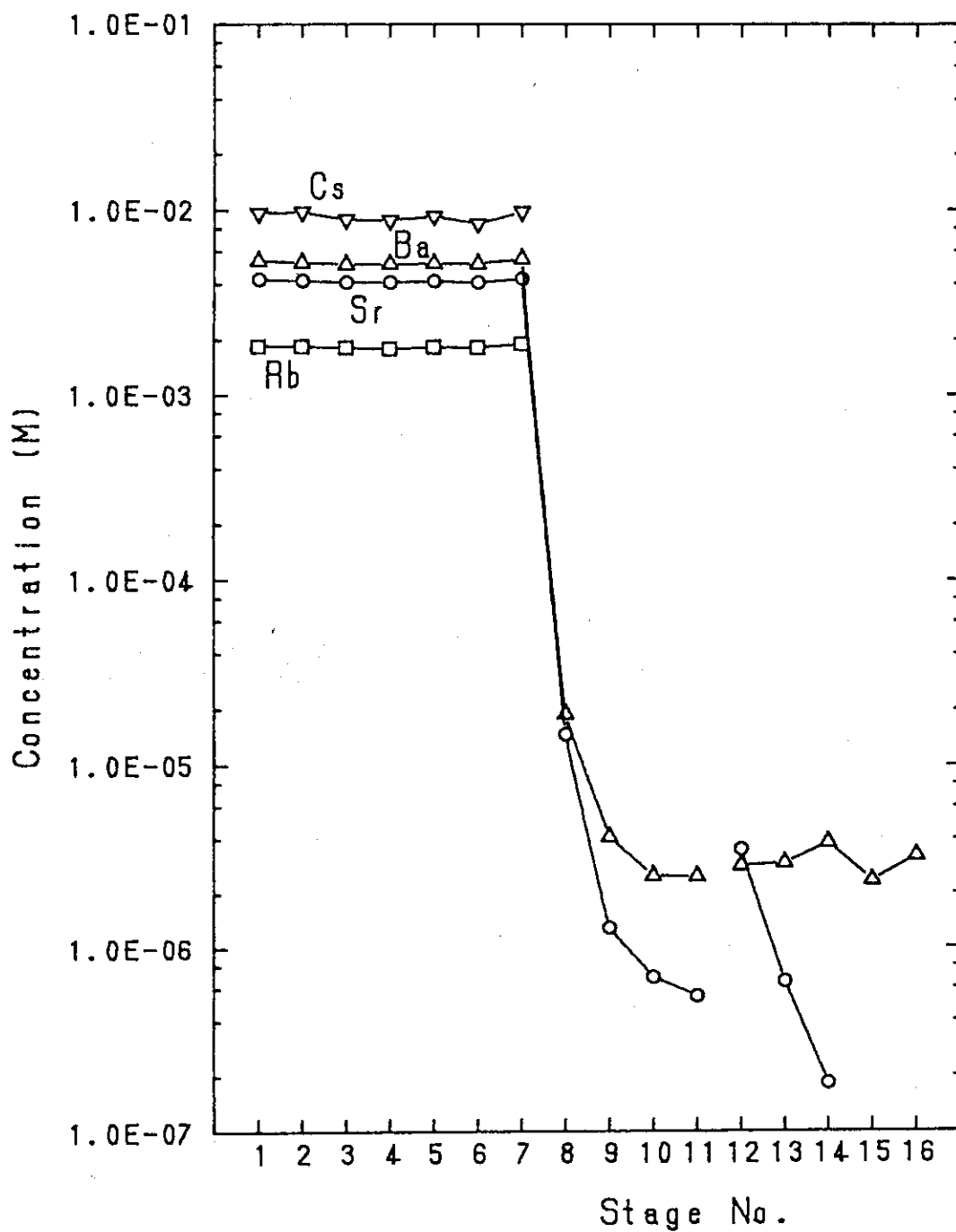


Fig. 11 Concentration profiles of Caesium, Barium, Strontium and Rubidium in the Aqueous phase
 Temperature: 45°C
 ∇: Cs, Δ: Ba, ○: Sr, □: Rb

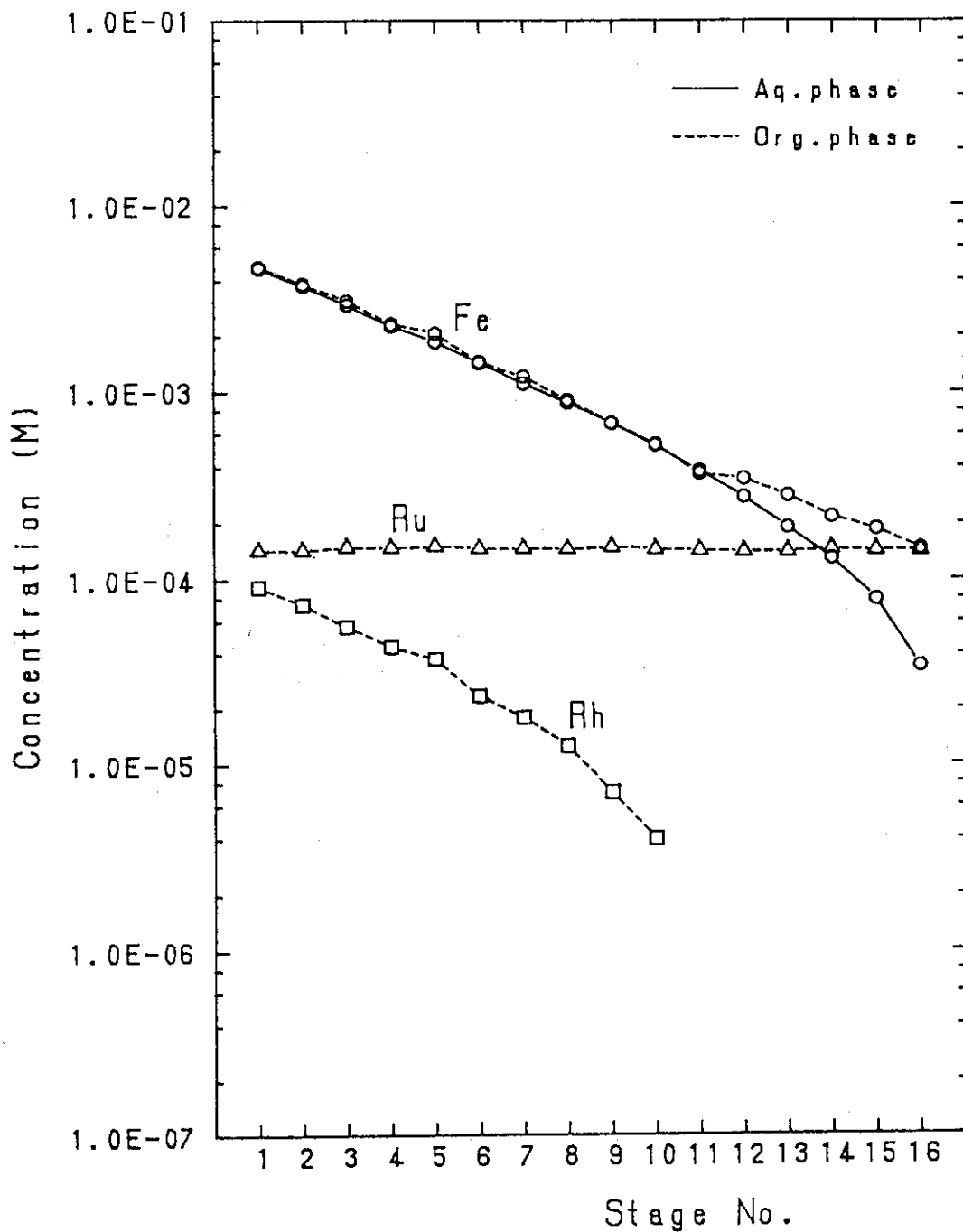


Fig. 12 Concentration profiles of Iron, Ruthenium and Rhodium in the counter-current stripping with oxalic acid
 Temperature: 25°C
 ○: Fe, △: Ru, □: Rh

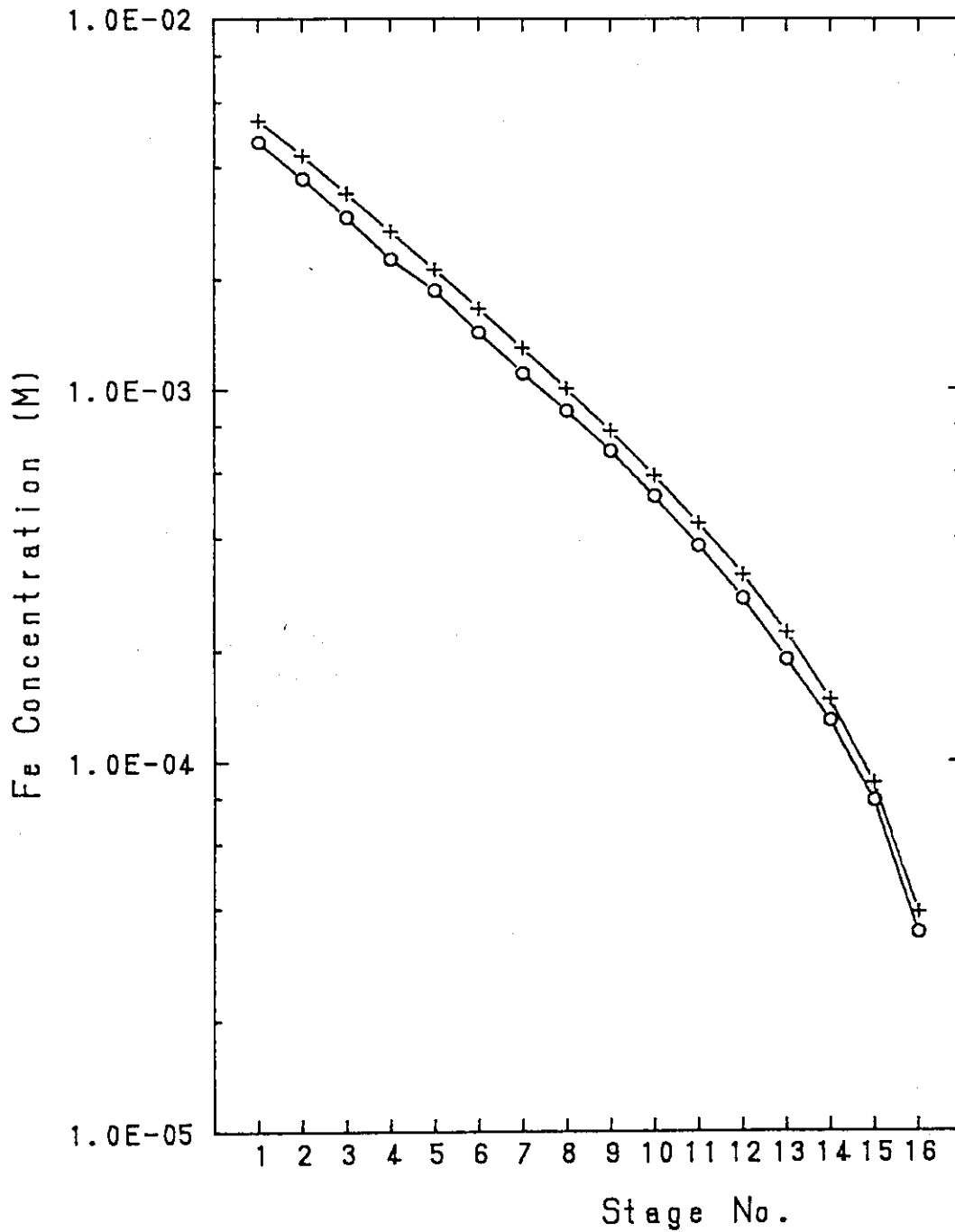


Fig. 13 Concentration profile of Iron in the Aqueous phase
in the counter-current stripping with oxalic acid
Temperature: 25°C
○: Observed, +: Calculated

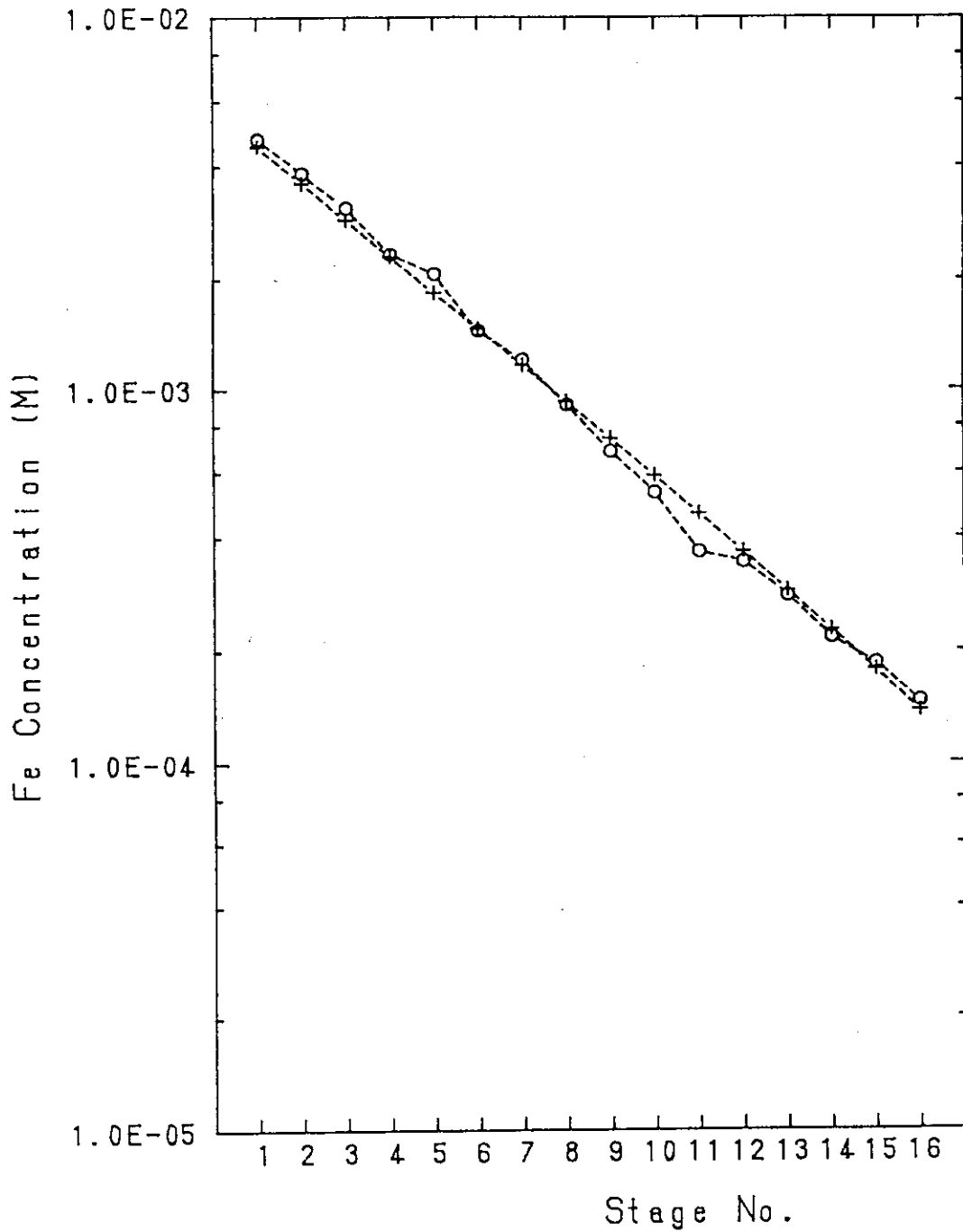


Fig. 14 Concentration profile of Iron in the Organic phase in the counter-current stripping with oxalic acid
 Temperature: 25°C
 O: Observed, +: Calculated

付 録

```

10 ' **** Fe逆抽出計算プログラムリスト ****
20 ' ----- notation -----
30 ' X(i),Y(i) : Aq.,Org. phase concentration (M)
40 ' D(i) : Fe 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 DEFDBL A-H,O-Z : DEFINT I-L
100 DIM X(N+1),Y(N+1),A(N+1,N+1),B(N+1),D(N+1)
110 FA=307.5 ' : Strip flow rate (ml/h)
120 FO=300.5 ' : Organic Fraction flow rate (ml/h)
130 FEF=.00561 ' : Fe concentration in Organic Fraction (M)
140 E=23 ' : Murphree efficiency based on Organic phase (%)
150 X(N+1)=0 ' : Fe concentration in Strip (M)
160 E=E/100 : R=FO/FA
170 D(1)=.17 ' : D(0)=0 : D(N+1)=1D+16
180 FOR I=2 TO N
190 D(I)=.13
200 NEXT I
210 ' //////////////////////////////////////
220 B(1)=(R+1/D(1)/E-1/D(1))*FEF
230 FOR I=2 TO N
240 B(I)=0
250 NEXT I
260 '
270 FOR J=1 TO N
280 FOR I=0 TO N
290 A(J,I)=0
300 IF I=J THEN A(J,I)=R+1/D(J)/E+1/D(J+1)/E-1/D(J+1)
310 IF I=J+1 THEN A(J,I)=-1/D(J+1)/E
320 IF I=J-1 THEN A(J,I)=-R-(1/D(J)/E-1/D(J))
330 A(J,0)=0
340 IF J=N AND I=N THEN A(J,I)=R+1/D(J)/E
350 NEXT I
360 NEXT J
370 ' ***** Gauss elimination method *****
380 ' ++++++ Y,[Fe]org. cal. ++++++
390 FOR K=1 TO N-1
400 FOR J=K+1 TO N
410 A(K,J)=A(K,J)/A(K,K)
420 NEXT J
430 B(K)=B(K)/A(K,K)
440 FOR I=K+1 TO N
450 FOR J=K+1 TO N
460 A(I,J)=A(I,J)-A(I,K)*A(K,J)
470 NEXT J
480 B(I)=B(I)-A(I,K)*B(K)
490 NEXT I
500 NEXT K
510 Y(N)=B(N)/A(N,N)
520 FOR K=N-1 TO 1 STEP -1
530 Y(K)=B(K)
540 FOR J=K+1 TO N
550 Y(K)=Y(K)-A(K,J)*Y(J)
560 NEXT J
570 NEXT K
580 ' ++++++ X,[Fe]aq. cal. ++++++
590 FOR I=1 TO N
600 X(I)=1/D(I)/E*Y(I)-Y(I-1)*(1/D(I)/E-1/D(I))
610 NEXT I
620 X(1)=X(2)-R*Y(1)+R*FEF
630 ' ***** Caluculation end *****
640 FOR I=1 TO N
650 PRINT USING " X(##_)=##.##^##_ (M) Y(##_)=##.##^##_ (M)";I;X(I);I;Y(I)
660 NEXT I
670 END

```