

JAERI-Research  
95-011



群分離法の開発  
—DIDPA溶媒からのウランの逆抽出法—

1995年3月

龍ヶ江良三・白橋浩一・久保田益充

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、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。

入手の問合せは、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、お申し越しください。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）で複写による実費領布をおこなっております。

This report is 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, 1995

編集兼発行 日本原子力研究所

印 刷 株原子力資料サービス

群分離法の開発－DIDPA 溶媒からのウランの逆抽出法－

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部

龍ヶ江良三・白橋 浩一<sup>+</sup>・久保田益充

(1995年1月31日受理)

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

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

本研究は、DIDPA によるアクチノイド抽出分離の研究の一環として、DIDPA 中に含まれる U を DIDPA より回収分離する方法について実験・検討を行ったものである。実験は主として、U を 0.5 M 硝酸溶液から DIDPA 中に抽出した上で、これを逆抽出するための試薬を選定することを目的として行った。

その結果、DIDPA 中に抽出された U は 1.5 M 炭酸ナトリウム-15 vol% アルコール溶液または 20 wt% (2.8 M) 炭酸ヒドラジン-10 vol% アルコール溶液により、その分配比が 0.1 以下で逆抽出できることが明らかになった。

また、炭酸ナトリウム逆抽出剤中の U は強塩基性陰イオン交換樹脂により回収された後、硝酸アンモニウム等により溶離できることが分かった。

本研究の結果およびこれまでの成果から、高レベル廃液中の U, Pu, Np, Am, Cm を DIDPA により抽出し、硝酸により Am, Cm を、シュウ酸により Np, Pu を、さらに炭酸ナトリウム或いは炭酸ヒドラジンにより U を回収するプロセス、すなわち、DIDPA によるアクチノイドの一括分離プロセスの成立性を一段と高めることができた。

Development of Partitioning Method  
— Back-extraction of Uranium from DIDPA Solvent —

Ryozo TATSUGAE, Koichi SHIRAHASHI<sup>+</sup> and Masumitsu KUBOTA

Department of Chemistry and Fuel Research  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 31, 1995)

A partitioning method has been developed under the concepts of separation of elements in high level liquid waste generated from nuclear fuel reprocessing according to their half lives and radiological toxicity and of disposal of them by suitable methods. In the partitioning process developed in JAERI solvent, extraction with DIDPA (di-isodecyl phosphoric acid) was adopted for actinide separation.

The present paper describes the results of study on back-extraction of hexavalent uranium from DIDPA. Most experiments were carried out to select a suitable reagent for back-extraction of U (VI) extracted from 0.5M nitric acid with DIDPA. The experimental results show that distribution ratios of U (VI) is less than 0.1 in the back-extractions with 1.5M sodium carbonate-15 vol% alcohol or 20wt% hydrazine carbonate-10 vol% alcohol.

Uranium in the sodium carbonate solution were recovered by anion-exchange with strong-base resins and eluted by NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> and other reagents.

The results of the present study confirm the validity of the DIDPA extraction process; U, Pu, Np, Am and Cm in HLW are extracted simultaneously with DIDPA, and they are recovered from DIDPA with various reagent: nitric acid for Am and Cm, oxalic acid for Np and Pu, and sodium carbonate or hydrazine carbonate for U.

Keywords: Partitioning, High Level Waste, Solvent Extraction, Back-extraction, Ion Exchange, Uranium, DIDPA, Sodium Carbonate, Hydrazine Carbonate Strong-base Anion Exchange Resin

## 目 次

1. 序 論 .....	1
2. 実 驗 .....	4
2.1 試料原液 .....	4
2.2 試 薬 等 .....	5
2.3 測定方法 .....	5
2.4 実験方法 .....	6
3. 結果および考察 .....	19
3.1 陽イオン交換樹脂等による DIDPA 抽出剤からの U の回収 .....	19
3.2 炭酸ナトリウム溶液による DIDPA 抽出剤からの U (VI) の逆抽出 .....	19
3.3 陰イオン交換樹脂による $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 逆抽出剤からの U の回収 .....	23
3.4 陰イオン交換樹脂からの U の溶離 .....	24
3.5 TBP 抽出法による炭酸ナトリウム溶液からの U の回収 .....	25
3.6 炭酸アンモニウム溶液による DIDPA 抽出剤からの U の逆抽出 .....	25
3.7 炭酸ヒドラジン溶液による DIDPA 抽出剤からの U の逆抽出 .....	26
3.8 U 逆抽出工程における Zr, Y および Fe の挙動 (コールド試験) .....	27
4. 結 論 .....	62
参考文献 .....	64
付録 U 逆抽出工程における Np, Am の挙動 .....	66

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental .....	4
2.1 Uranium Solution for Experiments .....	4
2.2 Reagent .....	5
2.3 Analytical Method .....	5
2.4 Experimental Procedure .....	6
3. Results and Discussion .....	19
3.1 Recovery of U from DIDPA Solvent with Cation Exchange Resin .....	19
3.2 Back-extraction of U (VI) from DIDPA Solvent with Sodium Carbonate ..	19
3.3 Recovery of Uranium from the Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Solution with Anion Exchange Resins .....	23
3.4 Elution of Uranium from the Anion Exchange Resin .....	24
3.5 Recovery of Uranium from the Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Solution by TBP Extraction.....	25
3.6 Back-extraction of U from DIDPA Solvent with Ammonium Carbonate .....	25
3.7 Back-extraction of U from DIDPA Solvent with Hydrazine Carbonate .....	26
3.8 Behavior of Zr, Y and Fe in the U Back-extraction Step (Cold Test) .....	27
4. Conclusions .....	62
References .....	64
Appendix Behavior of Np and Am in the U Back-extraction Step .....	66

## 1. 序 論

使用済核燃料の再処理に伴って発生する高レベル廃棄物の処理処分は、現在、ホウケイ酸ガラスにより固化した後、30~50年間冷却のため貯蔵され、最終的には地下数百メートルより深い地層中に処分（地層処分）することにより、人間の生活圏から隔離することを国的基本方針としている。<sup>1)</sup>

上述の方法は、再処理から発生する核分裂生成物（F P）およびアクチノイド等を分離せずに固化処理することを目指したものである。これに対して、高レベル廃液中の元素を、その特性、半減期および人体に与える影響等を考慮していくつかの群に分離し、各々に適した処分方法を選定する或いは分離した元素を利用するという群分離の概念が生まれた。この群分離については、1970年代に欧米において研究が行われ<sup>2), 3), 4)</sup> その後一時中断していたが、1982年フランスにおいて見直され<sup>5)</sup>、日本では科学技術庁が1987年から、高レベル廃棄物の消滅処理や有効利用のための研究開発を「フェニックスプロジェクト」と名付け、原研および動燃事業団等を中心に研究の推進を図った。また、同年6月に原子力委員会で「原子力開発利用長期計画」が策定され、1988年10月に開催された原子力委員会放射性廃棄物対策専門部会において「群分離・消滅処理技術開発長期計画」がまとめられた。<sup>6)</sup> そして、1989年1月のO E C D / N E A N C C (核燃料サイクル委員会)において、関連核種の物理的・化学的特性に関する基礎研究も含めた核種分離・消滅処理技術に関する国際協力計画（オメガ計画）を提案した。群分離研究室における群分離法の研究開発は1973年頃に開始され、I C R P (国際放射線防護委員会)が定めた、M P C (最大許容水中濃度)を基準とした高レベル廃棄物の潜在的毒性指標に基づき、廃棄物処理処分の安全性向上を目的とした3群群分離プロセスに関する研究開発が実施された。<sup>7)</sup>

3群群分離プロセスでは、長半減期で人体に対して影響の大きいアクチノイド群（U, Pu, Am, Cm, 等）、発熱の主体であり、しかもガラス固化体からの浸出率が高いストロンチウム-セシウム群（Sr, Cs等）およびその他のF P群に分離する研究が行われた。<sup>8), 9), 10)</sup> 3群群分離プロセスについては、1979年より模擬廃液によるコールド試験が行われ、続いて実廃液によるホット試験が実施された結果、Pu : 98%以上、Am, Cm : 99.99 %以上、Sr, Cs : 99%以上の回収率で分離できることが明らかとなった。

その後、1978年のI C R P Publication 30において、従来のM P Cに代わって、A L I (年経口摂取限度)を基準とした高レベル廃棄物の潜在的毒性指標による評価および地層処分に伴う環境影響評価が1984年に行われ、高レベル廃液からのN p -237およびT c -99の分離が新しい課題であることが明らかにされた。<sup>11)</sup> そのため、群分離研究室においては1985年からはN p -237、T c -99を重点とした4群群分離プロセス（超ウラン元素群、T c -白金族元素群、Sr-Cs群およびその他のF P元素群）の研究開発を実施した。その結果、図1. 1に示す群分離プロセスが開発され、高レベル廃液からの上記元素の分離に関しては、ほぼ所定の成果を得るに至った。

従来の群分離プロセスにおいては、T B P (Tributyl Phosphate) によりUおよびPu

を、またリン酸エステル系の有機溶媒D I D P A (Di-isodecyl Phosphoric Acid)によりAmおよびCmを抽出分離することになっていたが、D I D P Aによるアクチノイドの一括分離プロセス簡易化という観点から、U及びPuについてもD I D P Aによる分離が望ましいと考えられる。

D I D P Aによる抽出-逆抽出特性としては、Am, Cm及びランタノイドについては既に館盛らによる研究があり<sup>12), 13), 14)</sup> Npの硝酸溶液からの抽出については森田らの研究報告がある<sup>15), 16)</sup> また、Uの抽出および逆抽出については久保田らの研究がある<sup>17)</sup> 久保田らはリン酸によるUの逆抽出法を開発した。リン酸を使用すれば逆抽出は可能であるが、廃棄物の処理を考えると必ずしも適当とはいえないため、他の逆抽出剤の探索等を行うこととした。

本実験においては、0.5M D I D P A-0.1M TBP-n DodecaneからのUの回収挙動を以下の実験により研究し、目標を達成できる逆抽出剤の見通しを得た。

- (1) 各種陽イオン交換樹脂によるU(VI)、U(IV)の回収
- (2) 各種試薬によるU(VI)の逆抽出
- (3) 陰イオン交換樹脂による逆抽出剤からのUの回収および溶離
- (4) TBPによる逆抽出剤からのUの回収
- (5) U(VI)の逆抽出剤によるZr, Y, Feの挙動

(1)の陽イオン交換樹脂によるU回収法は最も簡単な方法となると考えられ、検討したが、実際には望ましい結果は得られなかった。しかし、(2)で逆抽出について検討したところ、炭酸ナトリウム、炭酸ヒドラジン等が有望であることが分かった。これらの試薬ではD I D P A溶媒と攪拌するとエマルジョンを生成するのでその防止法についても検討した。

群分離プロセスでD I D P Aより逆抽出されたUは、再処理プロセスへリサイクルするのがその処理法としては最も簡単である。しかし上記逆抽出剤をそのままプロセスへ投入する訳にはいかない。そこで、対象を炭酸ナトリウムとして、この溶液よりUを分離する方法について検討した。これが上記項目の(3)と(4)である。特に(3)は用いるナトリウムを廃棄物とせず、リサイクル使用することを目的として行なったものである。

(5)の実験は、U逆抽出工程でなお溶媒中に残っている可能性のある元素の挙動を調べるために行なった。

なお、Uの逆抽出剤による他のアクチノイド元素(Np, Am)の逆抽出挙動についても実験を行ったので、付録に収録した。

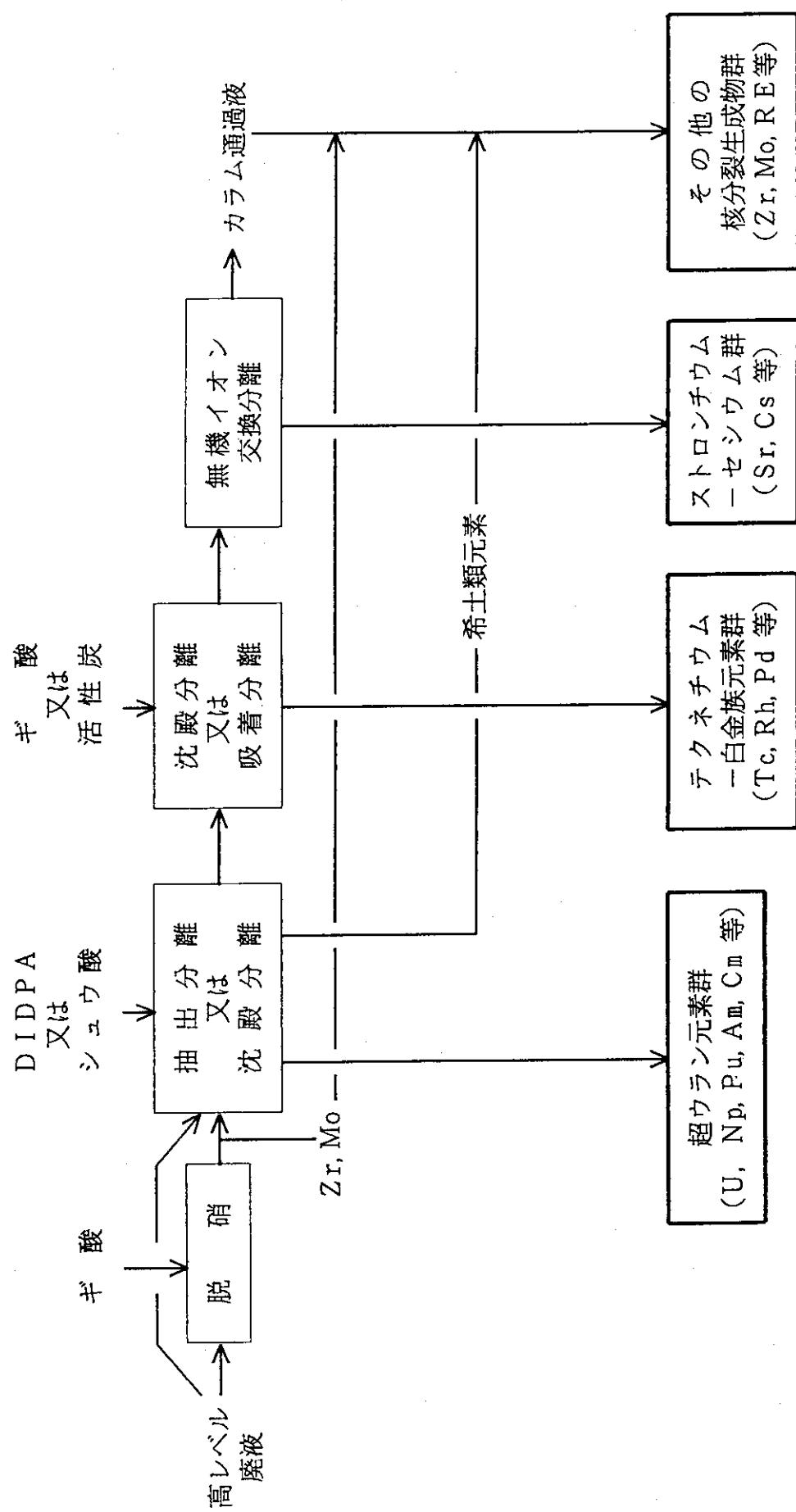


図1. 1 群分離プロセスフローシート

## 2. 実験

### 2.1 試料原液

二酸化ウラン(天然ウラン)粉末を硝酸に溶解し( $\sim 100\text{mg}/\text{ml}$ )、U濃度および硝酸濃度を測定した後、10倍稀釀してU試料原液とした。フローを図2.1に示す。U溶解液中のU濃度および硝酸濃度の測定を以下の通り行った。

#### (1) U濃度の測定

溶解液を1/100に稀釀した溶液から $100\mu\text{l}$ ずつ2個分取し、 $2\pi$ ガスフローカウンターで100分間測定した結果は37.76 cpmであった。

溶解液の放射能は(係数効率50%)

$$37.76 \div 60 \times 2 \div 0.1 \times 100 = 1259 \text{ Bq}/\text{ml} \text{ である。}$$

一方、天然ウランの同位体組成は

U-238	99.275%	比放射能 <sup>(a)</sup>	$2.99 \times 10^6 \text{ g/Ci}$
U-235	0.720%	〃	$4.62 \times 10^5 \text{ g/Ci}$
U-234	0.0054%	〃	<sup>(a)</sup> $1.62 \times 10^2 \text{ g/Ci}$ である。

よって

$$\text{U-238 } 3.7 \times 10^{10} \div (2.99 \times 10^6) \times 0.99275 = 1.23 \times 10^4 \text{ Bq/gU}$$

$$\text{U-235 } 3.7 \times 10^{10} \div (4.62 \times 10^5) \times 0.00720 = 577 \text{ Bq/gUnat.}$$

$$\text{U-234 } 3.7 \times 10^{10} \div (1.62 \times 10^2) \times 0.000054 = 1.23 \times 10^4 \text{ Bq/gU}$$

U-全体(nat.)  $\sim 25200 \text{ Bq/gU}$  となる。

従って、U濃度は

$$1259 \div 25200 = \sim 0.05 \text{ g/ml} (2.1 \times 10^{-4} \text{ mol/ml} = 0.21 \text{ mol/l}) \text{ である。}$$

#### (2) 酸性度の定量

溶解液を $100\mu\text{l}$ 分取し、0.1N NaOHで滴定した。その結果、滴定量は0.85±0.05mlであった。

一方、UによりNaOHが消費される。その量は次式よりウラン1molにつき2molのNaOHが消費されるので、(1)の結果から $0.21 \times 2 = 0.42\text{mol}$ 消費される。



従って、U溶解液の酸性度は

$$(0.85 \pm 0.05) - 0.42 = 0.43 \pm 0.05 = \sim 0.4 \text{ M} \text{ である。}$$

## 2. 2 試薬等

### (1) D I D P A 抽出剤

大八化学工業製D I D P A (Di-isodecyl Phosphoric Acid) 1026g 及び関東化学工業株式会社製T B P (Tributyl Phosphate) 133gを、日本鉱業株式会社製n-Dodecane 2834g で希釈し、0.5M D I D P A - 0.1M T B P - n D odecane を溶媒として使用した。(以下「D I D P A 抽出剤」という。)

### (2) 陽イオン交換樹脂

D I D P A に抽出されたUの回収実験における陽イオン交換樹脂として三菱化成工業製ダイヤイオノンSK # 1 (100~200 mesh)及びCHPK 10(50~100 mesh)、ダウ・ケミカル社製Dowex 50 W-X 8 (100~200 mesh)及びローム&ハース社製Amberlite CG-120 TYPE I を使用した。

### (3) 活性炭

D I D P A に抽出されたUの吸着実験における活性炭として和光純薬製S T H 7344 (クロマト分析用; 20~48 mesh) を使用した。

### (4) 炭酸ヒドラジン

D I D P A に抽出されたUの逆抽出剤として日本ヒドラジン工業株式会社製70%炭酸ヒドラジン溶液を希釈して使用した。

### (5) 陰イオン交換樹脂

逆抽出剤からのUの回収実験における陰イオン交換樹脂として三菱化成工業製ダイヤイオノンPA 316、ローム&ハース社製Amberlite CG-400 TYPE I およびダウ・ケミカル社製Dowex 1-X 8 (100~200 mesh)及びDowex 1-X 4 (100~200 mesh)、を使用した。

### (6) ガスクロマトグラフィ用カラム

D I D P A に抽出されたUを逆抽出する際に形成される第3相およびエマルジョンの抑制剤として添加したアルコールの濃度を測定するカラムとして、ジーエルサイエンス株式会社製 Gaskuropack 54 および Uniport R を使用した。

### (7) その他の試薬

全て試薬特級を使用した。

## 2. 3 測定方法

Uの分析は、Uが放出する $\alpha$ 線または $\gamma$ 線の測定によった。

放射能測定方法は次の通り。

測定法	試 料	測 定 器	γ線エネルギー
α線計測	蒸発乾固法によるステンレス皿上薄膜 (試料採取量 0.1 ml)	2πガスフローカウンター	—
γ線計測	液体状(1ml) ポリエチレン製棒状ビン 中に採取	Ge検出器	185 keV (U-235)

## 2.4 実験方法

### (1) 陽イオン交換樹脂等によるDIDPA抽出剤からのU(VI)、U(IV)の回収

最初に次の手順でイオン交換樹脂の調整を行った。フローを図2.2に示す。

- ① イオン交換樹脂約2gをビーカーに秤り取り、純水約30mlで2回洗浄する。
- ② 1M硝酸20mlを加え攪拌洗浄して沪過する。沪液をICP(I nductively Coupled Plasma Emission Spectrometer)で分析し、Na<sup>+</sup>が殆ど無くなるまでこの操作を繰り返す(3~9回)。
- ③ 55°Cで恒量になるまで乾燥する(24~27h)。

調整の終ったイオン交換樹脂を用いてUを含むDIDPA抽出剤(以下「U(VI)含有DIDPA抽出剤」または「U(IV)含有DIDPA抽出剤」という)からのUの回収実験を行った。

U(VI)含有DIDPA抽出剤からのUの回収を次の手順で行った。フローを図2.3に示す。

- ① 試料原液およびDIDPA抽出剤を等量ずつ(3ml×2)遠沈管1に入れ、エアバス中で振盪(30°C, 30分)し、その後遠心分離を行う。
- ② 有機相の一部(1ml)を採取し、γ線測定試料とする。
- ③ 有機相(2ml)および陽イオン交換樹脂(0.1g)を遠沈管2に入れ、エアバス中で振盪(30°C, 30分)し、その後遠心分離を行う。
- ④ 有機相を1ml採取し、γ線を測定して②の試料と比較することにより、Uの分布係数を算出する。分布係数(Kd)は次式により求めた。

$$K_d \text{ (ml/g resin)} = \frac{\text{イオン交換樹脂中のU濃度 (mg U/g resin)}}{\text{溶液中のU濃度 (mg U/ml溶液)}}$$

U(IV)含有DIDPA抽出剤からのUの回収は次の手順で行った。フローを図2.4に示す。

- ① 遠沈管1中に濃リン酸0.5ml、脱イオン水0.2ml及びFeSO<sub>4</sub>(1.8M)0.3mlを入れ

れておく。

- ② 遠沈管1にU(VI)試料原液(U:~5mg/ml)1ml及びL-アスコルビン酸(1M)0.5mlを加える。
- ③ 30°Cに設定したエアバス中に遠沈管1およびDIDPA抽出剤を入れた遠沈管2を約20分間保持する。
- ④ 遠沈管1(2本作製)中に遠沈管2のDIDPA抽出剤2.5mlを加え、エアバス中で振盪(30°C, 30分)し、その後遠心分離を行う。
- ⑤ 有機相の一部(1ml)を採取し、γ線測定試料とする。
- ⑥ 有機相(2ml)および陽イオン交換樹脂(0.1g)を遠沈管3に入れ、エアバス中で振盪(30°C, 30分)し、その後遠心分離を行う。
- ⑦ 有機相を1ml採取し、γ線を測定して⑤の試料と比較することにより、分布係数を算出する。

実験毎の諸条件を表2.1に示す。

#### (2) DIDPA抽出剤からのU(VI)の逆抽出

U(VI)含有DIDPA抽出剤からのUの逆抽出を次の手順で行った。フローを図2.5に示す。

- ① 試料原液およびDIDPA抽出剤を等量ずつ(3ml×2)遠沈管1に入れ、エアバス中で振盪(30°C, 30分)し、その後遠心分離を行う。
- ② 有機相の一部(1ml)を採取し、γ線測定試料とする。
- ③ 有機相(2ml)および逆抽出剤(2ml)を遠沈管2に入れ、エアバス中で振盪(30°C, 30分)し、その後遠心分離を行う。
- ④ 有機相および水相から1mlずつ採取し、γ線を測定して分配比(有機相/水相)を算出する。

スクリーニング試験の実験条件を表2.2に示す。

#### (3) 陰イオン交換樹脂によるNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>逆抽出剤からのUの回収

陰イオン交換樹脂によるNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>逆抽出剤からのUの回収を次の手順で行った。

陰イオン交換樹脂の調整およびUの回収のフローを図2.6~2.8に示す。

- ① 前項(2)①、③と同様の操作によりUを含む逆抽出剤(以下「U含有Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>逆抽出剤」という)を作製する。
- ② 純水で洗浄し、恒量になるまで乾燥した陰イオン交換樹脂(0.1g)を遠沈管に秤り取り、U含有Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>逆抽出剤2mlを加えてエアバス中で振盪(30°C, 30分)し、その後遠心分離を行う。
- ③ 水相を1ml採取し、γ線を測定して分布係数を算出する。

#### (4) 陰イオン交換樹脂からのUの溶離

陰イオン交換樹脂からUを溶離させるため、HNO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>、NaCl、

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  および  $\text{NH}_4\text{Cl}$  による溶離試験を次の手順で行った。フローを図2.9に示す。

- ① 前項(3) ①、②と同様の操作により U を回収した陰イオン交換樹脂（以下「U 含有陰イオン交換樹脂」という）を作製する。
- ② U 含有陰イオン交換樹脂に純水を加えてエアバス中で振盪（30°C, 30分）して洗浄し、その後遠心分離を行う。
- ③ U 含有陰イオン交換樹脂に溶離液を加えてエアバス中で振盪（30°C, 30分）し、その後遠心分離を行う。
- ④ 水相を 1ml 採取し、 $\gamma$ 線を測定して溶離液による分布係数を算出する。

#### (5) TBP による $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 逆抽出剤からの U の回収

陰イオン交換樹脂による U の回収法と平行して、TBP による  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  逆抽出剤からの U の回収実験を次の手順で行った。U の回収のフローを図2.10 に示す。

- ① U 含有  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  逆抽出剤を作製し、その 2ml を遠沈管 1 に分取する。
- ② 遠沈管 1 に 4~6 M 硝酸を徐々に加えて  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を分解する。この時ガスの発生に注意する。
- ③ ウオーターバス中で 5 分間煮沸する。
- ④ 30% TBP-n-Dodecane（以下「TBP 抽出剤」という）を加えてエアバス中で振盪（30°C, 30分）し、その後遠心分離を行う。この時、有機相および水相を各 1ml 採取し、 $\gamma$ 線を測定して TBP 抽出剤による U の分配比を算出しておく。
- ⑤ 有機相 2ml を遠沈管 2 に分取し、0.01~1.0 M 硝酸で U を逆抽出する。
- ⑥ 遠心分離後、有機相および水相を各 1ml 採取し、 $\gamma$ 線を測定して逆抽出による分配比を算出する。

表2. 1 陽イオン交換樹脂および活性炭によるウランの回収試験条件

\*1 分析方法:  $\gamma$  線強度測定  
 \*2 DIDPA 抽出剤: (0.1 ~ 0.5M) DIDPA-0.1M TBP-n Dodecane

試験 N o.	商 品 名	U 原子価	H N O <sub>3</sub> (M)	D I D P A (M)
1	Dowex 50W-X8	U(VI)	2.0	0.5
2	"	"	0.5	"
3	"	"	"	0.1
4	"	U(IV)	0	0.5
5	Diaion SK #1	U(VI)	0.5	"
6	Amberlite CG-120 TYPE I	"	"	"
7	CHPK 10	"	"	"
8	Charcoal STH 7344	"	"	"

表2. 2 U(VI)逆抽出試験条件

\*1 分析方法:  $\gamma$  線強度測定  
 \*2 DIDPA 抽出剤: 0.5M DIDPA-0, 1M TBP-n Dodecane  
 \*3 有機相／水相 = 1 / 1

試験 N O.	試 薬 名 称	濃 度 (M)	H N O <sub>3</sub> (M)	試験温度 (°C)	試験時間 (min)	
					試 験 N O. 1	試 験 N O. 2
1	ギ酸	1.0	—	30	30	"
2	酢酸	1.0	—	"	"	"
3	乳酸	1.0	—	"	"	"
4	クエン酸	1.5	—	"	"	"
5	シウ酸	0.5	—	"	"	"
6	L-アスコルビン酸	0.5	—	"	"	"
7	N a <sub>2</sub> C O <sub>3</sub>	2	—	"	"	"
8	N a O H	4	—	"	"	"
9	K O H	4	—	"	"	"
10	N H <sub>4</sub> O H	4	—	"	"	"
11	過酸化水素	5	2	"	"	"
12	尿素	5	2	"	"	"
13	D T P A	0.05	—	"	"	"
14	ヒドラジン	4	—	"	"	"
15	シユウ酸ヒドラジン	0.2	—	"	"	"
16	炭酸アンモニウム	4.2	—	"	"	"
17	炭酸アンモニウム	2	—	"	"	"
18	N H <sub>4</sub> N O <sub>3</sub>	3	—	"	"	"

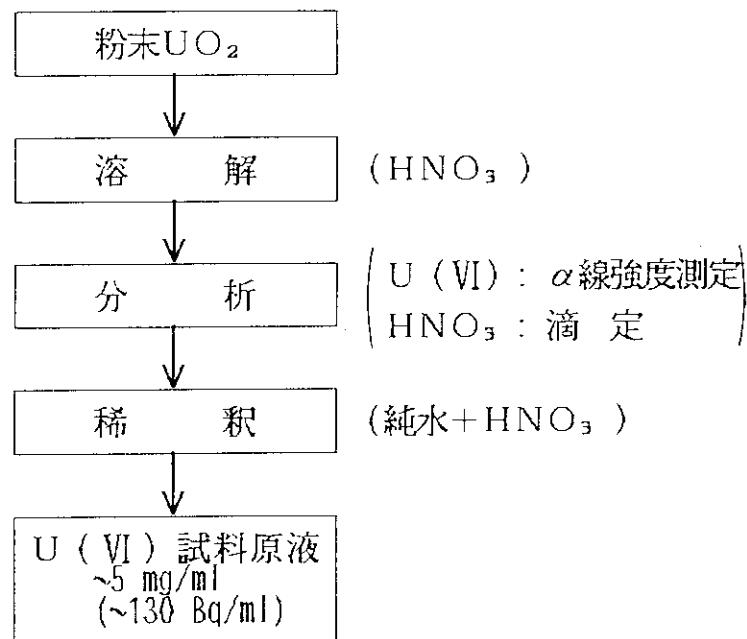


図2.1 U (VI) 試料原液作製のフローシート

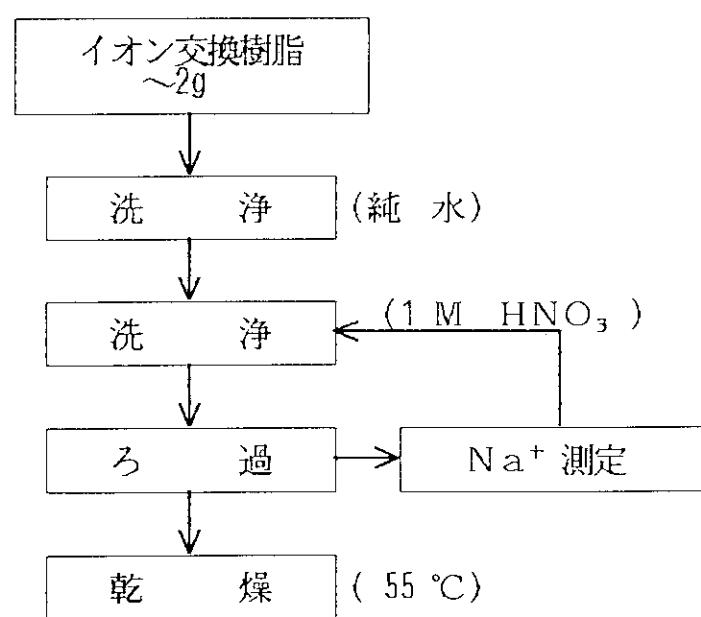


図2.2 イオン交換樹脂の調整フローシート

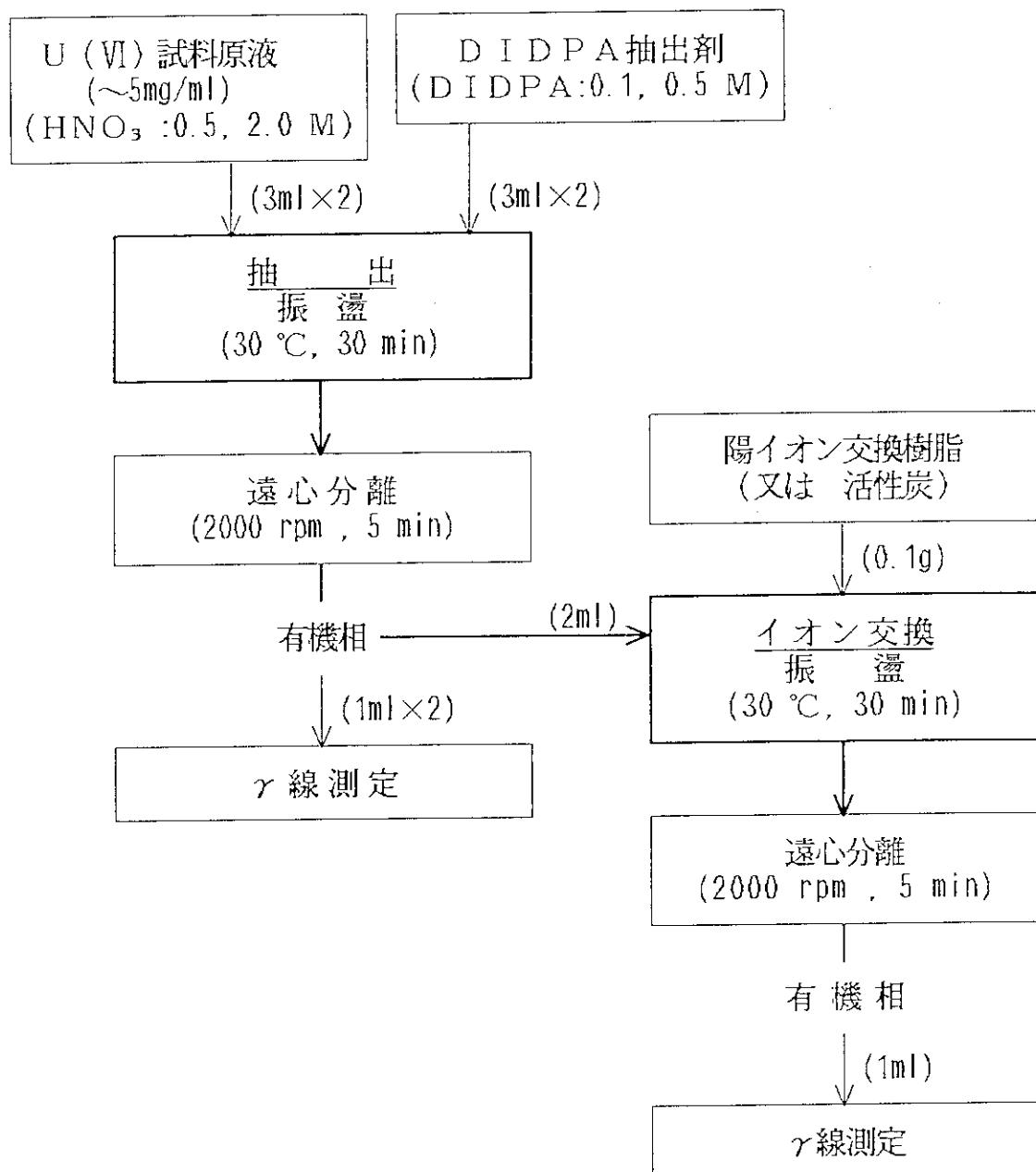


図2.3 陽イオン交換樹脂等によるDIPDA抽出剤からのU(VI)回収実験フローシート

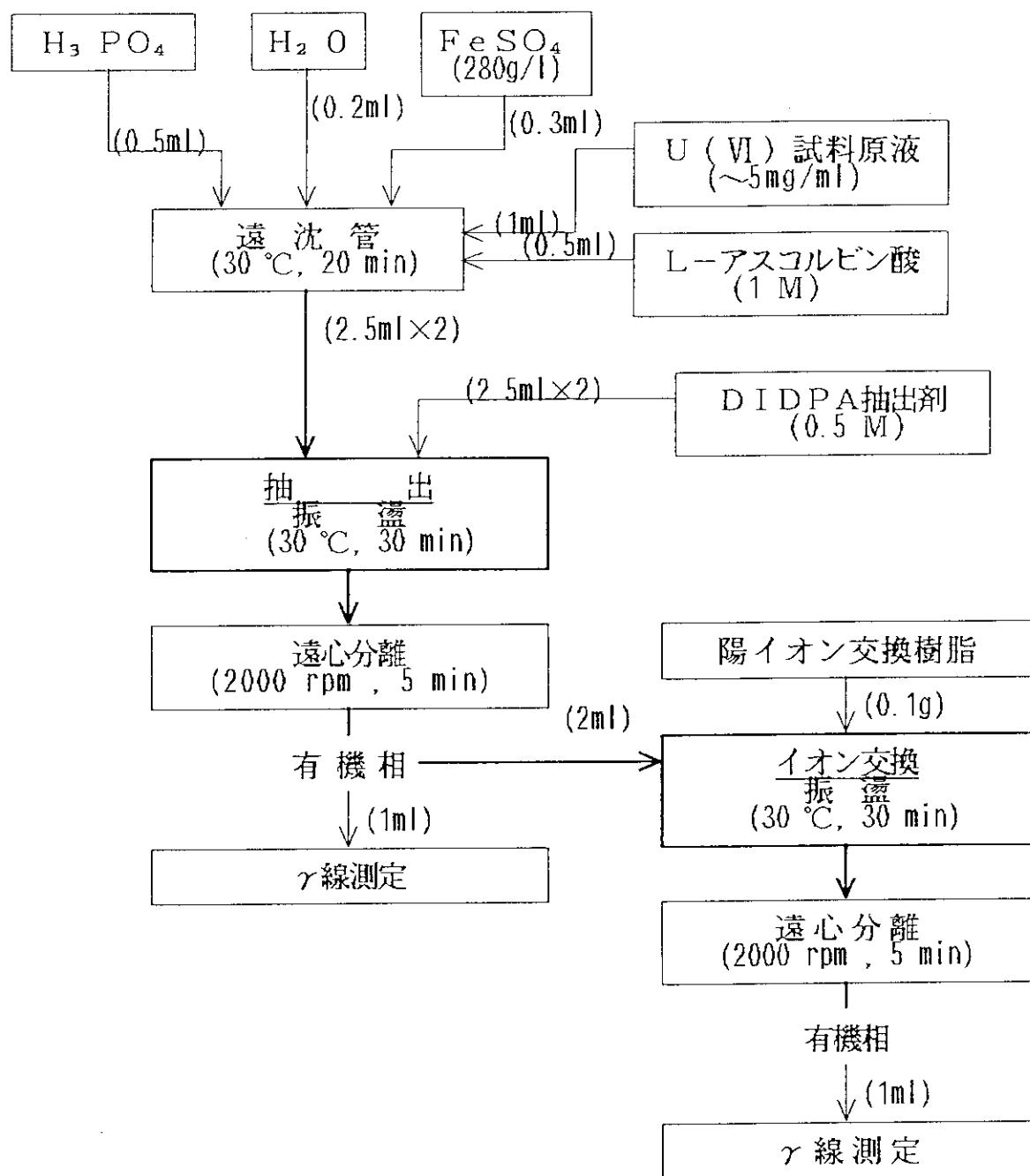


図2.4 陽イオン交換樹脂等によるDIDA抽出剤からのU(IV)回収実験フローシート

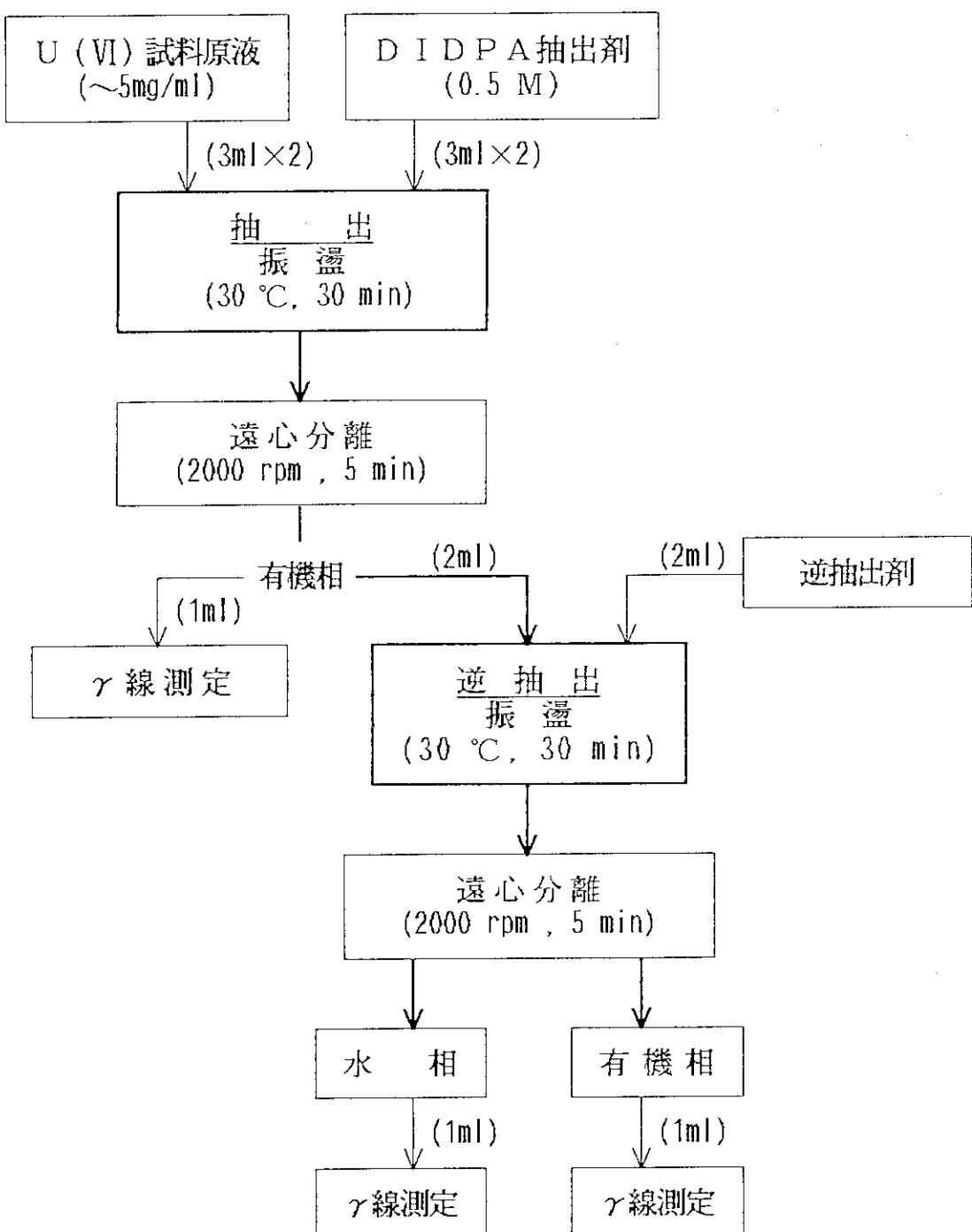
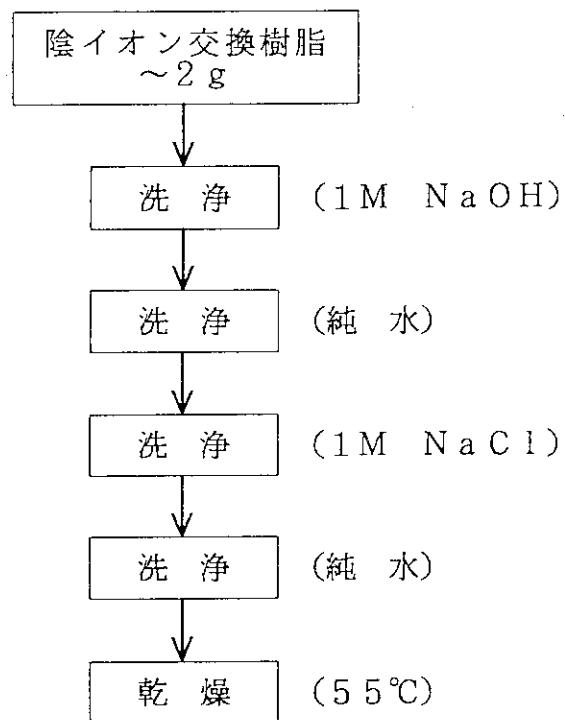
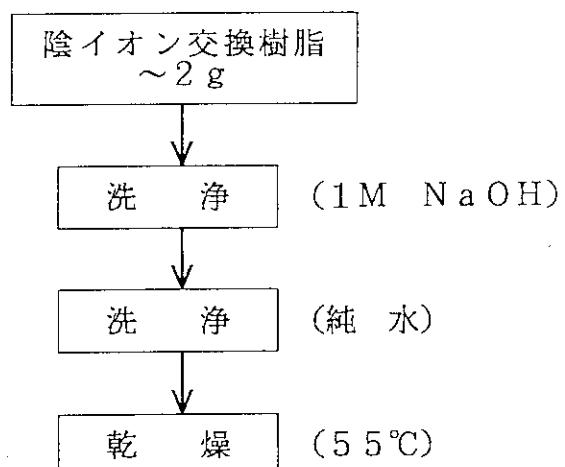
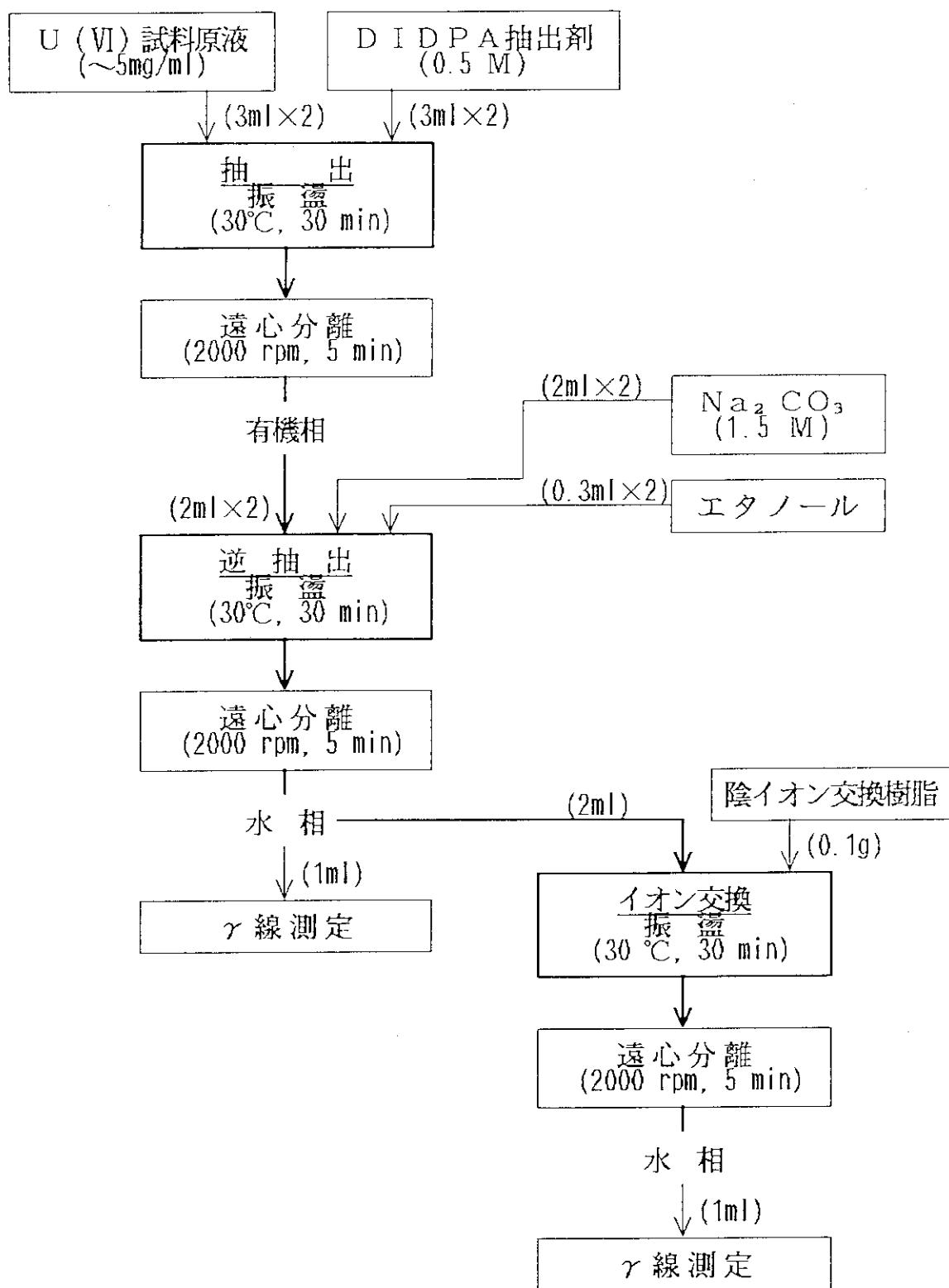


図2.5 ウランの逆抽出試験のフローシート

図2. 6 陰イオン交換樹脂の調整手順 (CI<sup>-</sup>型)図2. 7 陰イオン交換樹脂の調整手順 (OH<sup>-</sup>型)

図2.8 陰イオン交換樹脂による $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 逆抽出剤からのウランの回収実験フローシート

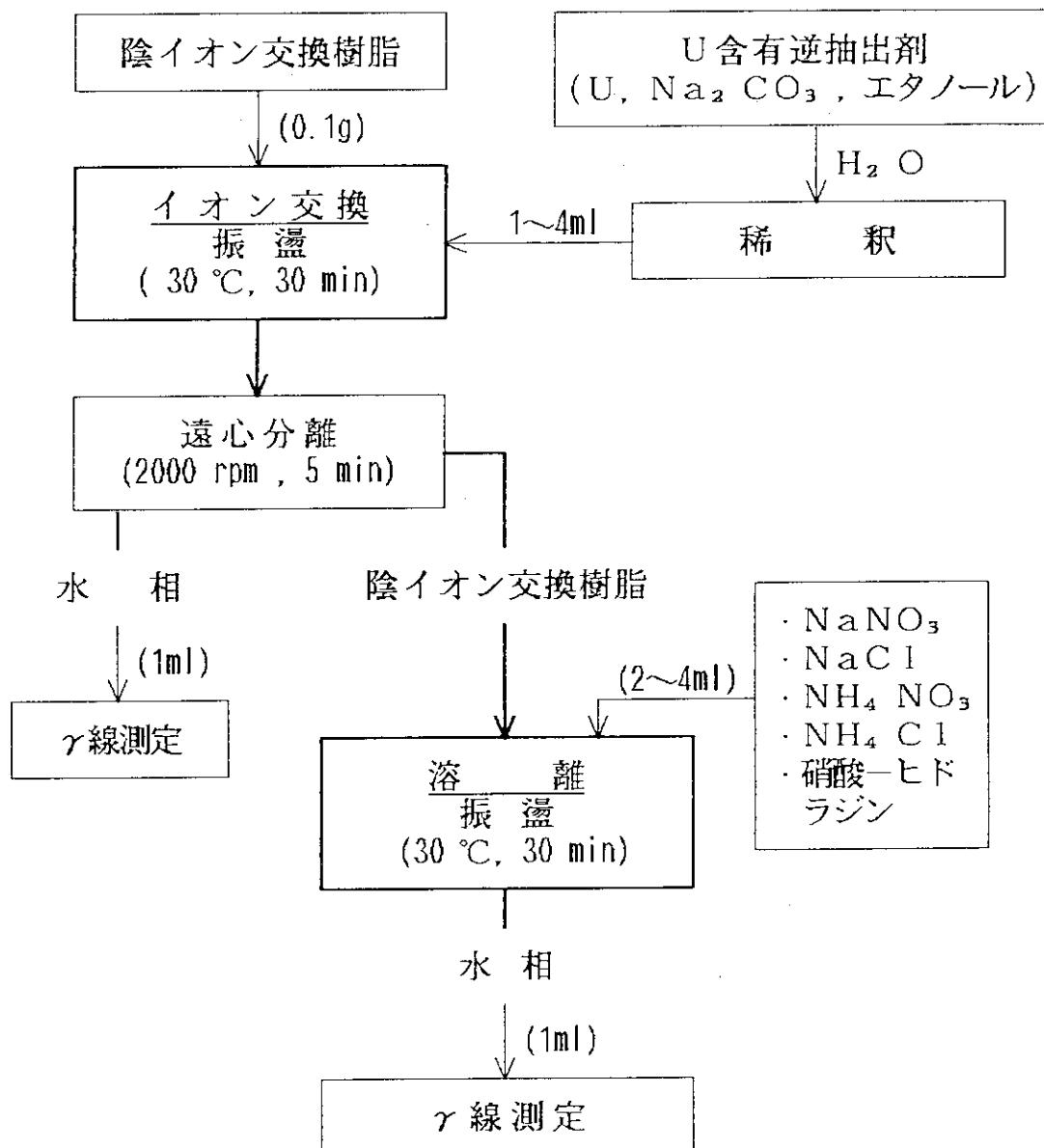
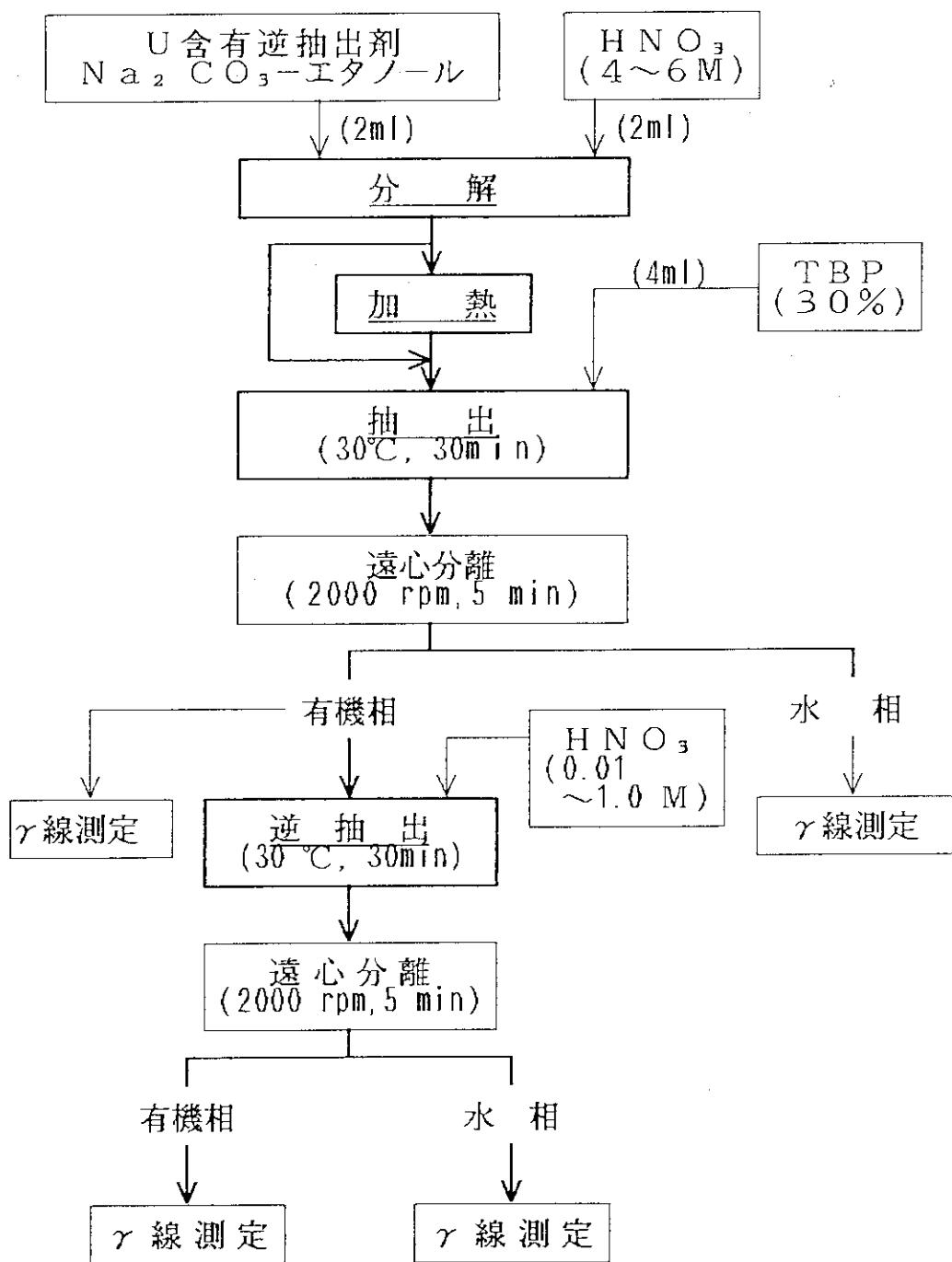


図2.9 陰イオン交換樹脂からのウランの溶離実験フローシート

図2.10 TBP抽出法によるNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>逆抽出剤からのUの回収実験フローシート

### 3. 結果および考察

#### 3. 1 陽イオン交換樹脂等によるD I D P A 抽出剤からのUの回収

有機溶媒中に抽出されたアクチノイドの回収方法の一つとして、強酸性陽イオン交換樹脂を使用した例が報告されている。<sup>18)~20)</sup> Mayankuttyらは再処理工程におけるTB P中におけるU, Puの分離についてPu(IV)の還元による分離以外の方法としてイオン交換法が有効であるとし、強酸性陽イオン交換樹脂Amberlyst 15による試験を行った。<sup>18), 19)</sup> その結果、Pu(IV)はイオン交換樹脂に吸着されやすいが、U(VI)は吸着されにくいと述べている。また、PillaiらはDowex 50 W-X8により同様の実験を行っている。

本研究においてもD I D P A 抽出剤中に抽出されたU(VI)の回収方法の一つとして、陽イオン交換樹脂等によるU(VI)又はU(IV)の回収効果を調べる実験を行った。

本実験においては、D I D P A 抽出剤中に抽出されたU(VI)に対しては、各種の陽イオン交換樹脂および活性炭について、U(IV)に対しては陽イオン交換樹脂について回収性能の調査を行った。その結果、表3. 1に示す通り、各種のイオン交換樹脂および活性炭とも試験前と試験後で溶媒中のγ線強度に有意な差は認められず、回収性能の良いものは無いことが分かった。

#### 3. 2 炭酸ナトリウム溶液によるD I D P A 抽出剤からのU(VI)の逆抽出

有機溶媒中に抽出されたUの逆抽出法または溶媒の洗浄法として酸、アルカリ等を使用した例が報告されている。<sup>17), 21)~23)</sup> 久保田らはD I D P A 抽出剤中に抽出されたU(VI)の逆抽出剤としてシュウ酸、リン酸およびフッ酸による逆抽出挙動を研究し、リン酸が有効であることを明らかにしており、<sup>17)</sup> F.MannoneらはHDEHP(Di-2-ethylhexylphosphoric acid)抽出剤中に抽出されたUの逆抽出法としてNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を使用したプロセスを研究している。<sup>21)</sup> また、PUREXプロセスにおける有機溶媒中の劣化生成物の洗浄剤として、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に替わるソルトフリー洗浄剤が研究されている。<sup>24), 25)</sup> 中西らはヒドラジン水溶液により硝酸ウラニル等の洗浄が可能であるとしており、<sup>24)</sup> 田村らはシュウ酸ヒドラジン等によりU等の洗浄が良好に行えると述べている。<sup>25)</sup>

本研究においては、D I D P A 抽出剤中に抽出されたU(VI)の逆抽出法として、有機酸(ギ酸、酢酸、乳酸、クエン酸、アスコルビン酸等)、アルカリ(炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよびアンモニア水)及びその他(過酸化水素、尿素、DTPA(Diethylenetriaminepentaacetic acid)、ヒドラジン、シュウ酸ヒドラ

ジン、炭酸ヒドラジン、炭酸アンモニウム、硫酸ナトリウムおよび硝酸アンモニウム)の試薬のスクリーニングテストを実施し(表2. 2参照)、定性的に判定した。その結果、逆抽出効果が期待されるものとして、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、炭酸ヒドラジンがあった。しかし、これらの試薬もそのままでは第3相またはエマルジョンが形成され、使用不可能であった。そこで、エマルジョン形成を防止する方法として、加温した場合、アルコールを添加した場合および塩析剤を添加した場合について、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液を対象にして、最初にUを含まない系(以下「コールド試験」という)で実験を行った後、U含有DIDPA抽出剤からのUの逆抽出試験を行った。結果を以下に述べる。

### 3. 2. 1 エマルジョン形成に及ぼす温度の影響(コールド試験)

DIDPA抽出剤と $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液を混合・攪拌した時のエマルジョンの形成の有無を $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 濃度および温度を変えて調べた結果を表3. 2に示す。60°C以下ではエマルジョンは解消しなかったが、65°Cでは1.5M以上の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ は良い分離を示すようになり、70°Cでは $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 M以上から良く分離することが分かった。

F. Mannone らのUを含むHDEHP抽出剤と $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の分離性についての研究では、1.0M以上の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ では60°Cで良好な分離特性を示すと述べているが、<sup>21)</sup> 本研究におけるDIDPA抽出剤の場合はコールド試験でも65°C、後で述べるU含有DIDPA抽出剤では75°Cという高温が必要であることが明らかになった。

### 3. 2. 2 エマルジョン形成に及ぼすアルコール添加の影響(コールド試験)

DIDPA抽出剤と $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液にアルコール類を添加することにより、分離可能温度の低温化を図ることを目的として、メタノール、エタノール、n-ブロパノールおよびn-ブタノールを添加したところメタノール以外は効果があり、30°Cでもエマルジョンの生成を防ぐことが可能であった。そこで、エタノールに対象を絞り、エマルジョンが解消するエタノール濃度と温度の関係を把握するための実験をコールド試験により行った。エタノールは振盪前の水相および有機相の体積比が1対1に対し、水相(有機相でも同じ)の5~15 vol%に相当する量を別に加えた。図3. 1に示す通り、振盪後のエタノールは水相および有機相に分配し、全体は2相に分離した。相分離性について調べた結果を表3. 3および図3. 2~3. 5に示す。

エマルジョンの生成は、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 濃度、温度および添加するエタノールの濃度に依存する。表3. 3の結果は○がエマルジョンの解消したポイントで×がエマルジョンの生成するポイントを表わしている。従って、○と×の中間に分離性の良否を分ける境界線が存在する。これらを図示すると図3. 2~3. 5となる。即ち、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 濃度が高いほどエマルジョン解消領域は広がり、エタノール添加量が多いほど

低温で分離可能になることを示している。添加するエタノールの量は、水相の容量に対して10~15%相当が必要で、5%ではあまり低温化が期待できない。

なお、エタノール等の添加とは別に、塩析剤として水相に中性塩を添加することによってエマルジョンの生成を防ぐことができる場合もある<sup>23)</sup>ので、1~3Mの塩類( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ )を添加した試験も実施した。しかしいずれの塩析剤も低温で相分離を可能にすることはなかった。

### 3. 2. 3 U含有DIDPA抽出剤からのUの逆抽出

エタノールの添加により、通常の操作温度でも $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を使用できることがコールド試験で確認された。次に、U(VI)含有DIDPA抽出剤に対し同様の試験を行い、相分離性の確認およびU分配比の測定を行った。結果を表3. 4に示す。

U(VI)含有DIDPA抽出剤からのUの逆抽出においても相分離挙動はコールドの場合と同様で、エタノール10%では、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1.0M以下で第3相が形成され1.5M以上で良好な分離を示した。エタノール15%では、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5M以上から良い分離を示した。

分配比は、エタノール濃度の影響は受けないが、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 濃度に依存する。

### 3. 2. 4 逆抽出時における $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 濃度の影響

既に述べたように、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ をU(VI)の逆抽出剤として使用する際には、温度を上げるかエタノールを添加することが必要である。そこで、両ケースにおける $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 濃度と分配比の関係を測定した。

エタノールを添加しない系の実験での温度は、コールド試験で65°Cで良い相分離を示したものが、U(VI)含有DIDPA抽出剤では75°Cまで上げないと分離しなかつたので、75°Cとした。エタノール添加量は安全側の15%とした。結果を表3. 5および図3. 6に示す。

分配比は、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 濃度が高いほど小さくなり、逆抽出剤側に多く分配する。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.74~2.0 Mの時、分配比は0.11~0.034であった。

75°Cに加温したケースとエタノールを添加したケースの比較では、加温したケースが多少低い分配比になる傾向を示したが、75°Cという高温を考えると実用的でなく、エタノール添加法が実用化に近いと思われる。

但し、エタノールの添加はDIDPA抽出剤の再利用の際に障害となる可能性があるため、DIDPA抽出剤を洗浄してエタノールを除去するプロセスが必要である。これらの点については後述する。

### 3. 2. 5 逆抽出時におけるO/A比の影響

PUREXプロセスにおける溶媒洗浄においては、溶媒／洗浄剤の比 (Organic phase / Aqueous phase = O/A) が20~30という少量のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>液で洗浄が可能であるとB.F.Araujoらは述べている。<sup>22)</sup> DIPDAからのU逆抽出においてもNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>液量を減少させることの利点は大きい。

本研究における前項までの結果はO/A=1/1であるので、逆抽出剤の減少がどこまで可能であるかを明らかにするため、O/Aを10/1~10/10の範囲で変化させた。結果を表3. 6に示す。

DIPDA抽出剤およびエタノールの量を一定にして1.5M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液量を減少させていくと、30% (O/A=10/7) までは減少可能であるが、50%まで減少させると第3相が形成された。U逆抽出工程におけるO/Aは、Uの目標回収率と段数およびUの分配比に依存する。この観点でO/Aを7より小さくできるとされたとき、改めてエタノール添加法について調べる必要があろう。

### 3. 2. 6 逆抽出時のエタノールの挙動（コールド試験）

DIPDA抽出剤と逆抽出剤にエタノールを添加した場合、最初は3相に分かれても振盪後の相は2相となり、エタノールは水相および有機相に分配される。この分配の割合を把握するため、有機相中のエタノールをガスクロマトグラフ法 (TCD : 120 °C 50mA, カラム : Gaskuropack 54 80/100 I.D. 3.2mm 110 °C) により分析した。結果を表3. 7および図3. 7に示す。

DIPDA抽出剤およびNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>逆抽出剤1対1に対し、エタノールは逆抽出剤の15 vol%相当を添加した。振盪後のDIPDA抽出剤中にはエタノールがおよそ2~5 vol %含まれていた。DIPDA中のエタノール含有量はNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の濃度の増加に伴い増加する傾向を示した。データの数が少ないのではっきりとはいえないが、エタノールの分配比は、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>濃度が同じであれば、エタノール添加量によらずに一定であるようである。

### 3. 2. 7 DIPDA抽出剤からのエタノールの除去（コールド試験）

逆抽出後の有機相にはエタノールが混入してくるが、これまでの研究ではエタノールを含むDIPDA抽出剤の研究はなされていない。従って、DIPDAをリサイクル利用するためには、有機相からエタノールを除去することが必要である。

エタノールを選択的に分離する方法として蒸留法等も考えられるが、本研究では硝酸溶液による有機相からのエタノールの洗浄・除去を試みた。結果を表3. 8に示す。

DIPDA抽出剤中に含まれるエタノールは硝酸溶液で洗浄することが可能であった。0.5~5M硝酸により1回の洗浄で約90%のエタノールがDIPDA抽出剤から

除去され、最初約3%あったエタノールが3回の抽出で殆ど検出できなくなるレベル（検出限界約30ppm）まで除去できた。除去性能は硝酸溶液の濃度にほとんど依存しないが、図3.8に示す通り0.5M硝酸でやや低い性能を示した。しかし、0.5M硝酸でも十分除去は可能である。1M以上の硝酸では、分配比約0.1でエタノールをDIAOWEX抽出剤より回収できる。

### 3.3 陰イオン交換樹脂による $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 逆抽出剤からのUの回収

Uを逆抽出剤から回収する方法としては、イオン交換法、溶媒抽出法、化学沈殿法等により濃縮や分離する手法が用いられる。Joseph J. Katzらは陰イオン交換樹脂で $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 及び $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 錯イオンを回収できると述べている。<sup>24)</sup>本研究の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 逆抽出剤中において、Uの化学形は $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ であると推定されるので、陰イオン交換樹脂によるUの回収をバッチ試験で実施し、樹脂の選定、交換容量の推定を行なったので以下に述べる。

#### 3.3.1 イオン交換樹脂の選定

結果を表3.9に分布係数として示す。分布係数は、U含有 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 逆抽出剤と陰イオン交換樹脂を30°Cで30分間振盪して交換平衡に達した状態の時、水相側に残ったUのγ線強度の測定から、陰イオン交換樹脂に捕捉されたUを算出することにより求めた。図3.9には分布係数の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 濃度依存性を示す。傾きはほぼ-3であった。

これらの結果により、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 逆抽出剤中のUは、陰イオン交換樹脂で捕集できることが分かった。従って、逆抽出剤はリサイクル使用が可能である。ただし、 $\text{CO}_3^{2-}$ がUによって消費される分に対し補充が必要である。イオン交換樹脂は種類により分布係数に多少の差があり、DIAION PA316 > Amberlite CG-400 > DOWEX 1-X4 = DOWEX 1-X8の順であった。

本実験では、逆抽出の際には、1.5M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液を逆抽出剤として使用し、これに水を加えて各濃度に調整し、イオン交換したものである。その結果、逆抽出剤を原液のままイオン交換した場合の分布係数より水で稀釀した場合の分布係数が向上する傾向を示した。その反面、稀釀することは逆抽出剤として再利用する場合に不利となり、濃縮や試薬の追加などを考慮しておく必要がある。

#### 3.3.2 イオン交換容量の推定

イオン交換樹脂の性能評価では交換容量も重要である。表3.10に各イオン交換樹脂の仕様を示す。<sup>28), 29)</sup>イオン交換容量は分布係数の低いDOWEX 1-X4及びDOWEX 1-X8が3.3~3.5 meq/g dry resinと大きく、分布係数の高いDIAION

PA316 が 1.05 meq/g dry resin と小さいことを示している。

U のイオン交換容量の概略を確認する方法として次の実験を行った。一定量のイオン交換樹脂に一定濃度の U 含有逆抽出剤を、量を変化させて加え、イオン交換量が飽和する点を概略のイオン交換容量とした。試験方法はバッチ法で前記までと同一方法である。結果を表 3. 1.1 および図 3. 1.0 に示す。Diaion PA316 の U に対するイオン交換容量は約 100 mg/g dry resin であった。4 倍の錯イオンとしてイオン交換していると仮定すると交換容量は約 1.7 meq となる。Diaion PA316 のイオン交換容量は表 3. 1.0 によると 1.05 meq であり、U は 4 倍だけではないことが示唆される。

以上、本試験で用いた 4 種の陰イオン交換樹脂では、Diaion PA316 が吸着の分布係数および交換容量の両面から最もよい性能を有していることが分かった。

### 3. 4 陰イオン交換樹脂からの U の溶離

#### 3. 4. 1 溶離剤の選定

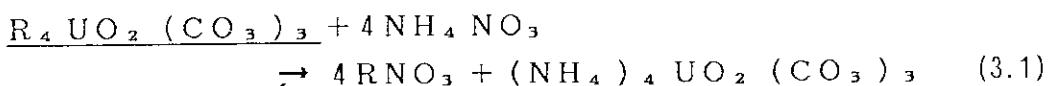
Joseph J. Katz らは陰イオン交換樹脂からの U の溶離剤として、塩化物または硝酸基のナトリウム及びアンモニウム塩が有望であると述べている。<sup>27)</sup> 本研究では硝酸とヒドラジンの組合せ、硝酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸アンモニウム及び塩化アンモニウムを用いて溶離試験を実施し、溶離剤の選定を行った。

結果を表 3. 1.2 に分布係数として示す。HNO<sub>3</sub> では 0.5~5 M の範囲で溶離せず、NaNO<sub>3</sub>、NaCl、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 及び NH<sub>4</sub>Cl では各 2 M の溶液で溶離した。ヒドラジンは単独では溶離せず、硝酸との混合液で溶離した。

これらの結果、陰イオン交換樹脂中の U は溶離が可能であることが分かった。

溶離剤の性能は 4 種の塩および硝酸・ヒドラジン混合液が同程度の分布係数で、7.4~13.6 ml/g resin であった。しかし、Na を含む試薬で U を溶離したのでは、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 液より U を陰イオン交換樹脂に吸着させた意味が薄くなる。従って、塩フリーで Cl<sup>-</sup> も含まない NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> が U の溶離剤としては最も適当と考えられる。

溶離時の反応式としては次式が予想される。



R : イオン交換樹脂

アンダーライン : 固相

#### 3. 4. 2 溶離剤濃度の影響

本研究では NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0.2~3 M の濃度範囲における溶離の挙動について実験を

行った結果、表3.13および図3.11に示す結果を得た。

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  濃度と分布係数の関係は、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  濃度が1M以下ではイオン交換時と同様の傾向を示すが、1M以上では挙動が逆の傾向を示した。即ち、溶離に適した濃度は1M付近であることが分かった。

### 3.5 TBP抽出法による炭酸ナトリウム溶液からのUの回収

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  逆抽出剤からUを回収するために $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を $\text{HNO}_3$  により分解し、30 vol% TBP-n Dodecane (以下「TBP抽出剤」という) で抽出し、稀硝酸溶液で逆抽出する方法を検討した。その結果を表3.14に示す。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  の分解には4Mと6Mの $\text{HNO}_3$  を用い、分解で消費される $\text{NO}_3^-$  の分を差し引いて、分解後の $\text{HNO}_3$  濃度がそれぞれ0.5M、及び2Mとなるように添加した。分解の結果、U含有 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  逆抽出剤溶液の色が黄色であったものが、分解後は無色に変わった。この溶液にTBP抽出剤を加えてUを抽出した結果は分配比が2.2~4.7とあまり良く抽出されなくて水相側にかなりのUが残った。このことは色の変化と無関係ではなく、Uの化学形の変化に起因するものと考えられる。無色のUがどのような化学形にあるかは不明である。

TBPに抽出されたUを稀硝酸溶液で逆抽出した結果は、 $\text{HNO}_3$  濃度0.01~1.0M の範囲で逆抽出しても水相側への分配比は0.70~1.9と悪かった。この原因も先に述べたUの化学形に因るものと推定される。

そこで次の方法として、分解後に煮沸した場合について、TBP抽出剤で抽出する試験を実施した。煮沸後は溶液の色が黄色に戻り、TBPで分配比が約2.0と良く抽出されるようになった。逆抽出においても希硝酸でUの逆抽出が可能であった。即ち、煮沸によりUの炭酸錯体は完全にこわれ、 $\text{UO}_2^{2+}$ の形になったものと考えられる。

加熱する場合でも60°C程度の温度では多少時間をかけてもUの化学形を完全に変えることは出来ないものと推定される。

### 3.6 炭酸アンモニウム溶液によるDIDPA抽出剤からのUの逆抽出

炭酸アンモニウム溶液もスクリーニングの結果、Uの逆抽出剤として使用出来る可能性があった。しかし、アルコールを添加することによってエマルジョンの形成は抑制されて、Uは有機相から水相へ逆抽出されるが、黄色の沈殿が生成した。この沈殿は、従来から燃料加工法として用いられている重ウラン酸アンモニウム法(ADU法)と同様の反応と推定される。従って、本研究では沈殿生成のない方法を検討する方針であるので、炭酸アンモニウムによる方法はこの段階で中止した。

### 3. 7 炭酸ヒドラジン溶液によるD I D P A 抽出剤からのUの逆抽出

炭酸ヒドラジン溶液もスクリーニングの結果、Uの逆抽出剤として使用出来る可能性のある試薬の一つである。特にソルトフリーのためUの単離には有利である。例えば熱分解または電解酸化の可能性があり、注目される試薬である。

#### 3. 7. 1 炭酸ヒドラジンおよびエタノール濃度の影響

炭酸ヒドラジン溶液の場合は、35%以上の高濃度に限り、アルコールを添加しない場合でも第3相を形成しない濃度範囲が存在した。

U逆抽出試験の結果を表3. 1 5および図3. 1 2に示す。

エタノール添加炭酸ヒドラジン溶液による逆抽出では、炭酸ヒドラジン濃度が上がればUの分配比は減少するが、エタノール無添加の場合はU分配比はほとんど一定で炭酸ヒドラジン濃度が60%のときのみ分配比がやや増加した。エタノール無添加でも一応逆抽出剤として使用できる分配比は得られるが、エタノール添加の場合に比べて大きく、炭酸ヒドラジンが高濃度であることから、実際に使用するにはアルコール添加の炭酸ヒドラジンが適していると判断される。

#### 3. 7. 2 アルコールの種類および濃度の影響

炭酸ナトリウムを逆抽出剤として使用する場合に、添加するアルコールの影響についても既に一部のアルコールについては実験を実施したが、更に範囲を広げてエタノール、n-ブチルアルコール（以下「ブタノール」という）およびn-ヘキシルアルコール（以下「ヘキサノール」という）を炭酸ヒドラジン逆抽出剤に添加した場合について実験を行った。炭酸ヒドラジンの濃度を10～30%、アルコールの濃度を3～10%とした。

結果を表3. 1 6に、一部のデータを図3. 1 3に示す。

第3相が形成されやすい条件は炭酸ヒドラジン濃度とアルコール添加率が低い場合で、アルコールの種類には殆ど影響されないとと思われる。

Uの分配比は、炭酸ヒドラジンの濃度およびアルコールの添加率に大きく影響される。炭酸ヒドラジン濃度依存性を示した図3. 1 3では、傾きはほぼ-4であった。

#### 3. 7. 3 逆抽出および洗浄におけるアルコールの挙動（コールド試験）

逆抽出工程においてエタノールとブタノールは有機相および水相の双方に分配する。ヘキサノールは有機相のみで水相には分配しない。従って、ヘキサノールを有機相から分離する方法は困難である。

エタノールとブタノールは有機相を硝酸等で洗浄することによってD I D P A から

抽出除去することが可能であり、D I D P Aのリサイクル利用のためには必要な操作である。

1 M 硝酸による洗浄結果を表3. 17および図3. 14に示す。

炭酸ヒドラジン逆抽出剤とD I D P A抽出剤をコールドで混合した結果、エタノールは有機相にはあまり混入しないが、ブタノールは水相と有機相に同等に分布した。

また、エタノールは有機相を1 M 硝酸で洗浄することにより容易に除去することができるが、ブタノールは洗浄効果が悪かった。

以上の結果から、添加するアルコールとしてはエタノールまたはヘキサノールが考えられる。エタノールは容易に洗浄が行えるため、D I D P Aの再生法が簡単である。ヘキサノールは予めD I D P A相に入れてあれば消耗もしないし洗浄する必要もないが、他の抽出工程における影響がない事を確認する必要があるため、簡単には結論を出せない。

### 3. 8 U逆抽出工程におけるZr, YおよびFeの挙動（コールド試験）

高レベル廃液からD I D P A抽出剤で抽出し、アクチノイド元素を逆抽出する工程（図3. 15参照）において、Uは最後の逆抽出工程である。この工程におけるD I D P A抽出剤に存在する可能性のある元素はUの他にZr, YおよびFeである。但し、脱硝法により高レベル廃液の酸濃度を調整した場合には、その段階でZrは沈殿として除去されている。Feについては、U逆抽出の前のシュウ酸による逆抽出でかなりの部分除去されるので残っているのはわずかである。

Uの逆抽出剤はこれまでの結果から、1.5M炭酸ナトリウム-15%エタノールおよび20%(2.8M)炭酸ヒドラジン-10%エタノールが適当であろうと思われるので、この両試薬による抽出挙動を検討した。ただし、エタノール無添加の炭酸ヒドラジンによるこれら元素の挙動の実験も参考のため行った。

実験結果を表3. 18および3. 19に示す。

表3. 18はエタノール無添加の炭酸ヒドラジンを逆抽出剤として、D I D P Aに抽出されたZr, Y, Feを逆抽出した結果である。Yは逆抽出されないが、ZrとFeは低濃度の時に限り逆抽出される。しかし、高濃度では第3相を形成した。

表3. 19はエタノール添加の炭酸ナトリウム及び炭酸ヒドラジンを逆抽出剤として、D I D P Aに抽出されたZr, Y, Feを逆抽出した結果である。Yは炭酸ナトリウムには逆抽出されるが、炭酸ヒドラジンには逆抽出されにくい。Feは炭酸ナトリウム、炭酸ヒドラジンとともに逆抽出できた。しかし、炭酸ナトリウムの場合、3元素共存系で第三相生じた。この第三相の生成は、元素の濃度に依存すると考えられるので、この観点での実験とU逆抽出工程に入るFe等の濃度の評価が必要である。

表3.1 陽イオン交換樹脂および活性炭によるウランの回収

\*1 分析方法:  $\gamma$ 線強度測定  
 \*2 DIDPA 抽出剤: (0.1~0.5M) DIDPA-0.1M TBP-n Dodecane

試験 No.	イオン交換樹脂および活性炭		抽出条件			抽出剤中のUの $\gamma$ 線強度 (cpm)		
	商 品 名	重 量 ( g )	U原子価	DIDPA ( M )	HNO <sub>3</sub> ( M )	容 量 ( ml )	回収試験前	回収試験後
1	Dowex 50W-X8	0.1073	U(VI)	0.5	2.0	2	54.2	56.0
2	〃	0.1090	〃	〃	0.5	〃	54.2	50.9
3	〃	0.1081	〃	0.1	〃	〃	54.9	54.5
4	〃	0.1227	U(IV)	0.5	0	〃	39.8	39.5
5	Diaion SK#1	0.1086	U(VI)	〃	0.5	〃	58.1	58.9
6	Amberlite CG120 TYPE I	0.1056	〃	〃	〃	〃	58.1	58.3
7	CHPK 10	0.1008	〃	〃	〃	〃	58.1	59.9
8	Charcoal STH 7344	0.1035	〃	〃	〃	〃	58.1	57.1

表3. 2 DIDPA抽出剤とNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>逆抽出剤の分離挙動(コールド試験)

\*1 DIDPA 抽出剤 : 0.5M DIDPA-0.1M TBP-n Dodecane  
 \*2 有機相 / 水相 = 1 / 1

試験 N o.	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ( M )	試験温度 ( °C )	攪拌時間 ( min )	分離挙動
1	0 . 5	6 0	3 0	×
2	1 . 0	"	"	×
3	1 . 5	"	"	×
4	2 . 0	"	"	×
5	0 . 5	6 5	"	×
6	1 . 0	"	"	×
7	1 . 5	"	"	○
8	2 . 0	"	"	○
9	0 . 5	7 0	"	○
10	1 . 0	"	"	○
11	1 . 5	"	"	○
12	2 . 0	"	"	○

○ = 相分離良好  
 × = 第3相またはエマルジョン形成

表3.3 DIDPA抽出剤とNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>逆抽出剤の相分離挙動に及ぼす  
エタノール添加の影響(コールド試験)

\* DIDPA 抽出剤 : 0.5M DIDPA-0.1M TBP-n Dodecane

\*\* 有機相/水相 = 1/1

試験 No.	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (M)	エタノール (vol% / 水相)	試験温度 (°C)	試験時間 (min)	分離挙動
1	0.5	5	40	5 <sup>•1</sup>	×
2	1.0	〃	〃	〃	×
3	1.5	〃	〃	〃	×
4	2.0	〃	〃	〃	×
5	0.5	〃	45	〃	×
6	1.0	〃	〃	〃	○
7	1.5	〃	〃	〃	○
8	2.0	〃	〃	〃	○
9	0.5	〃	50	〃	×
10	1.0	〃	〃	〃	○
11	1.5	〃	〃	〃	○
12	2.0	〃	〃	〃	○
13	0.5	〃	55	30 <sup>•2</sup>	×
14	1.0	〃	〃	〃	○
15	1.5	〃	〃	〃	○
16	2.0	〃	〃	〃	○
17	0.5	〃	60	〃	○
18	1.0	〃	〃	〃	○
19	1.5	〃	〃	〃	○
20	2.0	〃	〃	〃	○
21	0.5	10	20	5	×
22	1.0	〃	〃	〃	×
23	1.5	〃	〃	〃	×
24	2.0	〃	〃	〃	×
25	0.5	〃	25	〃	×
26	1.0	〃	〃	〃	×
27	1.5	〃	〃	〃	×
28	2.0	〃	〃	〃	○
29	0.5	〃	30	〃	×
30	1.0	〃	〃	〃	×
31	1.5	〃	〃	〃	○
32	2.0	〃	〃	〃	○
33	0.5	〃	35	〃	×
34	1.0	〃	〃	〃	×
35	1.5	〃	〃	〃	○
36	2.0	〃	〃	〃	○
37	0.5	〃	40	〃	×
38	1.0	〃	〃	〃	○
39	1.5	〃	〃	〃	○
40	2.0	〃	〃	〃	○
41	0.5	〃	45	〃	○
42	1.0	〃	〃	〃	○
43	1.5	〃	〃	〃	○
44	2.0	〃	〃	〃	○
45	0.5	15	15	〃	×
46	1.0	〃	〃	〃	×
47	1.5	〃	〃	〃	○
48	2.0	〃	〃	〃	○
49	0.5	〃	20	〃	×
50	1.0	〃	〃	〃	○
51	1.5	〃	〃	〃	○
52	2.0	〃	〃	〃	○
53	0.5	〃	25	〃	○
54	1.0	〃	〃	〃	○
55	1.5	〃	〃	〃	○
56	2.0	〃	〃	〃	○

\* 1 : 振盪時間 = 5 min (恒温振盪器)

\* 2 : 搅拌時間 = 30 min (水浴中・スターラによる; 搅拌力弱いため時間延長)

○ = 相分離良好

× = 第3相またはエマルジョン形成

表3.4 エタノール添加によるU含有DIDPA抽出剤からの $\text{Na}_2\text{CO}_3$ による逆抽出

\*1 分析方法:  $\gamma$ 線強度測定  
 \*2 DIDPA 抽出剤: 0.5M DIDPA-0.1M TBPP-n Dodecane  
 \*3 有機相／水相 = 1 / 1

試験 N○.	エタノール (VOL% / 水相)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (M)	試験温度 (°C)	振盪時間 (min)	分配比 (-)	備考
1	10	0.5	30	30	—	第3相形成
2	〃	1.0	〃	〃	—	第3相形成
3	〃	1.5	〃	〃	0.063	
4	〃	2.0	〃	〃	0.060	
5	15	0.5	〃	〃	0.13	
6	〃	1.0	〃	〃	0.10	
7	〃	1.5	〃	〃	0.072	
8	〃	2.0	〃	〃	0.056	

表3. 5 U(VI) の逆抽出時における  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  濃度と分配比の関係

\*1 分析方法:  $\gamma$  線強度測定  
 \*2 DIDPA 抽出剤: 0.5M DIDPA-0.1M TBP-n Dodecane  
 \*3 有機相/水相 = 1/1

試験 No.	エタノール (vol% / 水相)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (M)	試験温度 (°C)	攪拌時間 (min)	振盪時間 (min)	分配比 (-)
1	0	0.75	75	30	—	0.081
2	"	1.00	"	"	—	0.078
3	"	1.25	"	"	—	0.065
4	"	1.50	"	"	—	0.062
5	"	1.75	"	"	—	0.044
6	"	2.00	"	"	—	0.034
7	1.5	0.75	30	—	30	0.11
8	"	1.00	"	"	"	0.092
9	"	1.25	"	—	"	0.070
10	"	1.50	"	—	"	0.065
11	"	1.75	"	—	"	0.063
12	"	2.00	"	—	"	0.049

表3. 6 逆抽出時におけるO/A比とU(VI)分配比の関係

\*1 分析方法:  $\gamma$ 線強度測定  
 \*2 DIDPA 抽出剤: 0.5M DIDPA-0, 1M TBP-n Dodecane

試験 No.	エタノール (vol% / 有機相)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (M)	O/A	試験温度 (°C)	試験時間 (min)	分配比	備考
1	15	1.5	10/1	30	30	—	第3相形成
2	〃	〃	10/3	〃	〃	—	第3相形成
3	〃	〃	10/5	〃	〃	—	第3相形成
4	〃	〃	10/7	〃	〃	0.063	第3相形成
5	〃	〃	10/9	〃	〃	0.082	
6	〃	〃	10/10	〃	〃	0.062	

表3. 7 逆抽出後におけるDIDPA中のエタノール濃度(コードド試験)

\*1 分析方法: ガスクロマトグラフ  
 \*2 DIDPA 抽出剤: 0.5M DIDPA-0.1M TBP-n Dodecane  
 \*3 有機相／水相 = 1 / 1

試験 N o.	N a <sub>2</sub> C O <sub>3</sub> ( M )	逆抽出条件			DIDPA中の エタノール濃度 ( % )	分配比 ( - )
		エタノール ( vol% / 水相 )	試験温度 ( °C )	振盪時間 ( min )		
1	1. 5	10	30	5	1. 9	0. 23
2	2. 0	"	"	"	2. 9	0. 41
3	1. 0	15	"	"	2. 0	0. 15
4	1. 5	"	"	"	3. 0	0. 25
5	2. 0	"	"	"	5. 2	0. 53

表3.8 硝酸による抽出除去後のDIDPA抽出剤中のエタノール濃度(コード試験)

\*1 分析方法: ガスクロマトグラフ法  
 \*2 DIDPA 抽出剤 : 0.5M DIDPA-0.1M TBP-n Dodecane

試験 No.	逆抽出条件			エタノール除去条件			DIDPA中の エタノール濃度 (%)	
	N <sub>a</sub> <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (M)	エタノール (vol%／水相)	HNO <sub>3</sub> (M)	温 度 (°C)	振盪時間 (min)	除去回数	初期	3.1
1	1.5	1.5	0.5	30	5	1回目	0.57	0.54
	"	"	1.0	"	"	2"	ND	ND
	"	"	"	"	"	3"	ND	ND
2	"	"	"	"	"	初期	2.8	2.8
	"	"	"	"	"	1回目	0.34	0.25
	"	"	"	"	"	2"	ND	ND
3	"	"	3.0	"	"	3"	ND	ND
	"	"	"	"	"	初期	2.9	2.9
	"	"	"	"	"	1回目	0.33	0.26
4	"	"	5.0	"	"	3"	ND	ND
	"	"	"	"	"	初期	3.0	3.0
	"	"	"	"	"	1回目	0.35	0.25
						3"	ND	ND

ND: 不検出 (&lt; 30 ppm)

表3.9 隣イオン交換樹脂による逆抽出剤からのウランの回収

\* 分析方法:  $\gamma$ 線強度測定

試験 No.	商品名	型	重 (g)	回収試験に使用した溶液			分布係数 (ml/g resin)
				逆抽出剤 $\text{Na}^2\text{CO}_3$ (ml)	(1.5 $\text{Na}^2\text{CO}_3$ ) ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (ml)	$\text{NaCO}_3$ (M)	
1	Diaion PA316	$\text{OH}^-$	0.1028	1	0	1.5	10.8
2	"	"	0.1042	"	1	0.75	170.5
3	"	"	0.1027	"	2	0.50	383.3
4	"	"	0.0957	"	3	0.38	908.2
5	Ambertite CG-400	$\text{Cl}^-$	0.1018	"	0	1.5	3.76
6	"	"	0.1006	"	1	0.75	41.3
7	"	"	0.1054	"	2	0.50	136.9
8	"	"	0.1005	"	3	0.38	283.3
9	Dowex 1-X8	"	0.1024	"	0	1.5	3.37
10	"	"	0.1078	"	1	0.75	23.3
11	"	"	0.0986	"	2	0.50	102.0
12	"	"	0.1019	"	3	0.38	231.6
13	Dowex 1-X4	"	0.1050	"	0	1.5	3.24
14	"	"	0.1050	"	1	0.75	24.7
15	"	"	0.1008	"	2	0.50	80.0
16	"	"	0.1019	"	3	0.38	178.8

表3.10 用いた陰イオン交換樹脂の仕様一覧表(28)(29)

商品名	製造会社	基準形	形状	粒子径 (mesh)	交換容量 (meq/g)
Diaion PA316	三菱化成	OH <sup>-</sup>	球状		1.05
Amberlite CG-400 TYPE I	Rohm & Haas	C1-	粉末状	100~200	3.7
Dowex 1-X8	Dow Chemical	〃	〃	〃	3.3
Dowex 1-X4	〃	〃	〃	〃	〃

表 3. 1.1 イオン交換量

\* 分析方法:  $\gamma$  線強度測定

試験 No.	商品名	陰イオン交換樹脂		濃度 (M)		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 容量 (ml/g 乾燥樹脂)		分布係数 (ml/g 乾燥樹脂)	イオン交換量 (mg U/g 乾燥樹脂)
		標準形	重量 (g)	濃度	容量 (ml)				
1	Diaion PA316	O H -	0.0514	0.75	1	1.55	9	4.3	5
2	"	"	0.0501	"	2	6.7	2	5.9	9
3	"	"	0.0502	"	3	4.2	4	6.2	4
4	"	"	0.0510	"	4	7.5	0	9.2	2
5	"	"	0.0502	"	6	5.3	7	8.9	6
6	"	"	0.0511	"	8	5.8	0	10.2	0
7	Amberlite CG-400 TYPE I	C 1 -	0.0521	"	1	1.9	0	1.9	2
8	"	"	0.0553	"	2	3.9	8	4.7	4
9	"	"	0.0507	"	3	3.6	3	5.6	2
10	"	"	0.0521	"	4	4.0	3	6.6	1
11	"	"	0.0506	"	6	3.8	5	7.2	7
12	"	"	0.0506	"	8	4.1	2	8.1	6
13	Dowex 1-X4	"	0.0529	"	1	2.0	8	2.4	8
14	"	"	0.0532	"	2	2.5	7	3.3	7
15	"	"	0.0505	"	3	2.1	9	3.5	3
16	"	"	0.0517	"	4	2.6	7	4.3	0
17	"	"	0.0513	"	6	2.5	1	4.4	0
18	"	"	0.0536	"	8	2.3	7	4.5	1
19	Dowex 1-X8	"	0.0513	"	1	7	8	1.4	0
20	"	"	0.0505	"	2	1.5	7	2.8	1
21	"	"	0.0502	"	3	2.6	1	3.4	7
22	"	"	0.0503	"	4	2.9	8	4.1	4
23	"	"	0.0509	"	6	2.6	0	4.0	5
24	"	"	0.0509	"	8	2.7	2	4.1	1

表3. 12 隕イオン交換樹脂からのウランの溶離

隕イオン交換樹脂 : Diaion PA316

試験 No.	溶離剤					ヒドロジン (M)	分 布 係 数 (ml/g dry resin)
	HNO <sub>3</sub> (M)	NaNO <sub>3</sub> (M)	NaCl (M)	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (M)	NH <sub>4</sub> C <sub>1</sub> (M)		
1	0.5	—	—	—	—	—	> 10 <sup>3</sup>
2	2	—	—	—	—	—	"
3	5	—	—	—	—	—	"
4	—	2	—	—	—	—	10.9
5	—	—	2	—	—	—	13.4
6	—	—	—	2	—	—	7.8
7	—	—	—	—	2	—	7.4
8	—	—	—	—	—	2	177
9	1	—	—	—	—	—	12.5
10	4	—	—	—	—	—	13.4
11	—	—	—	—	—	4	180
12	1	—	—	—	—	—	13.6
13	4	—	—	—	—	—	11.9

表3. 13 隣イオン交換樹脂からのウランの溶離における $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 濃度と分布係数の関係\* 分析方法:  $\gamma$ 線強度測定

試験 No.	隣イオン交換樹脂			$\text{NH}_4\text{NO}_3$		分布係数 (ml/g resin)
	商品名	標準形	重量 (g)	濃度 (M)	容量 (ml)	
1	Diaion PA316	O H -	0.1009	0.2	2	76.4
2	"	"	0.1002	0.5	"	2.62
3	"	"	0.1011	1.0	"	0.49
4	"	"	0.1009	2.0	"	1.91
5	"	"	0.1022	3.0	"	5.68

表 3. 14 TBPによる炭酸ナトリウム逆抽出剤からのUの回収

試験 N <sub>o.</sub>	分解後の HNO <sub>3</sub> (M)	加熱時間 (min)		抽出		逆抽出	
		TBP 煮沸	60°C (%)	分配比 (-)	HNO <sub>3</sub> (M)	分配比 (-)	
1	0	—	—	30	4.7	0.01	1.1
2	"	—	—	"	2.6	0.1	0.89
3	"	—	—	"	1.0	0.70	
4	2	—	—	"	2.2	0.1	1.2
5	"	—	—	"	"	1.0	1.9
6	"	5	—	"	2.0	0.1	0.53
7	"	"	—	"	2.0	0.1	0.61
8	"	—	30	"	1.85	0.01	2.36
9	—	—	—		0.1	3.24	

表3. 15 DIP A 抽出剤中のUの逆抽出時における炭酸ヒドラジン濃度の影響

分析方法：γ線強度測定

試験 N o.	炭酸ヒドラジン (Wt%)	エタノール (Vol%／水相)	温 度 ( °C )	振盪時間 (min)	分配比 ( - )
1	5	1 5	3 0	3 0	1 5 . 5
2	1 0	"	"	"	3 . 4
3	2 0	"	"	"	0 . 1 1
4	3 0	"	"	"	0 . 0 8 8
5	4 0	"	"	"	0 . 0 4 6
6	5 0	"	"	"	0 . 0 1 7
7	3 5	0	"	"	0 . 1 7
8	4 0	"	"	"	0 . 1 4
9	4 5	"	"	"	0 . 1 4
1 0	5 0	"	"	"	0 . 1 8
1 1	6 0	"	"	"	0 . 4 5

表3. 16 炭酸ヒドラジンによるUの逆抽出に及ぼすアルコール添加の影響

\*1 分析方法:  $\gamma$ 線強度測定

\*2 有機相／水相=1/1

試験 No.	炭酸ヒドラジン (%)	アルコール		分配比 (-)
		種類	添加率 (v o 1% / 水相)	
1	10	エタノール	3	第3相形成
2	"	"	5	"
3	"	"	10	2. 1
4	"	ブタノール	3	第3相形成
5	"	"	5	1. 2
6	"	"	10	0. 83
7	"	ヘキサノール	3	第3相形成
8	"	"	5	1. 5
9	"	"	10	1. 2
10	20	エタノール	3	0. 39
11	"	"	5	0. 098
12	"	"	10	0. 086
13	"	ブタノール	3	0. 31
14	"	"	5	0. 088
15	"	"	10	0. 043
16	"	ヘキサノール	3	0. 40
17	"	"	5	0. 095
18	"	"	10	0. 051
19	30	エタノール	3	0. 15
20	"	"	5	0. 073
21	"	"	10	0. 043
22	"	ブタノール	3	0. 11
23	"	"	5	0. 065
24	"	"	10	0. 026
25	"	ヘキサノール	3	0. 15
26	"	"	5	0. 072
27	"	"	10	0. 036

表3. 17 炭酸ヒドラジン逆抽出後におけるDIDPA中のアルコールの挙動（コード試験）

\*1 分析方法：ガスクロマトグラフ法  
 \*2 DIDPA 抽出剤：0.5M DIDPA-0.1M TBP-n Dodecane  
 \*3 試験条件：温度30°C, 振盪時間30分  
 \*4 有機相／水相=1/1

試験 No.	逆抽出前		逆抽出後		硝酸(1M)洗浄後		分配比	
	水相中のアルコール		DIDPA中のアルコール		DIDPA中のアルコール			
	エタノール (vol %)	ブタノール (vol %)	エタノール (vol %)	ブタノール (vol %)	エタノール (vol %)	ブタノール (vol %)		
1	5	—	0.45	—	0.10	0.05	—	
2	10	—	1.9	—	0.23	0.25	—	
3	—	5	—	2.6	1.1	—	1.3	
4	—	10	—	6.5	1.9	—	4.8	
							2.8	

表3. 18 Uの炭酸ヒドラジン抽出工程におけるZr, YおよびFeの抽出挙動（コールド試験）

× : 第3相生成, △ : 沈殿生成

試験 N o.	元素名	元素濃度 (mM)	炭酸ヒドラジン (wt%)	試験温度 (°C)	振盪時間 (min)	分配比 (-)
1	Zr	80	40	30	30	X
2	"	"	50	"	"	X
3	"	"	60	"	"	X
4	"	16	40	"	"	X
5	"	"	50	"	"	
6	"	"	60	"	"	
7	"	8	40	"	"	
8	"	"	50	"	"	
9	"	"	60	"	"	
10	Y	10	40	"	"	
11	"	"	50	"	"	
12	"	"	60	"	"	
13	Fe	20	40	"	"	
14	"	"	50	"	"	
15	"	"	60	"	"	X
16	"	8	40	"	"	X
17	"	"	50	"	"	X
18	"	"	60	"	"	X
19	"	4	40	"	"	0.17
20	"	"	50	"	"	0.53
21	"	"	60	"	"	5.5

表3. 19 Uの逆抽出工程におけるZr, YおよびFeの抽出挙動  
—エタノール添加系一(コールド試験)

試験 No.	元素	元素濃度 (mM)	炭酸ヒドラジン (wt%)	炭酸ナトリウム (M)	エタノール (vol%)	分配比	
						(-)	(-)
1	Zr	80	20	—	—	10	<0.01
2	Y	10	11	—	—	11	2.5
3	Fe	20	11	—	—	11	0.01
	Zr	80	—	—	—	—	<0.01
4	Y	10	11	—	—	11	3.5
	Fe	20	—	—	—	—	<0.01
5	Zr	80	—	—	—	—	<0.01
6	Y	10	—	1.5	15	15	<0.01
7	Fe	20	—	—	—	—	<0.01
	Zr	80	—	—	—	—	0.18
8	Y	10	—	—	—	—	△
	Fe	20	—	—	—	—	—

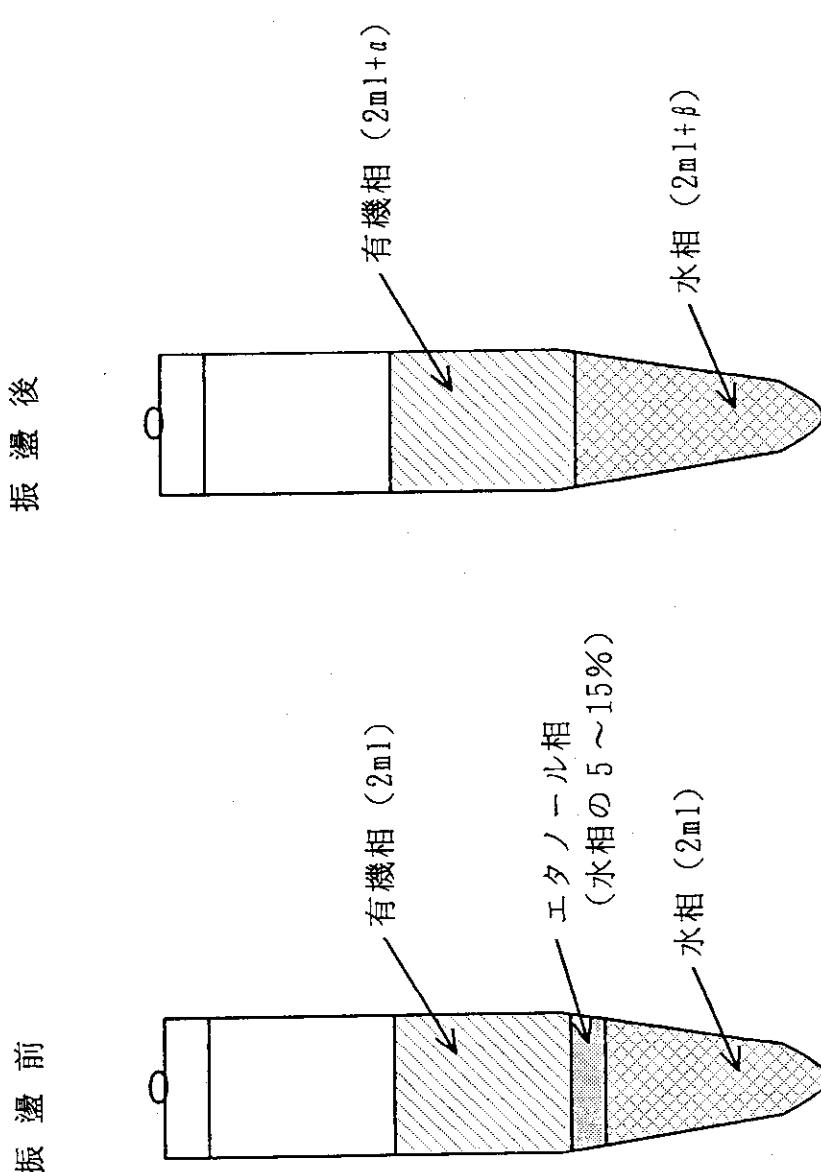


図3.1 エタノール添加による逆抽出の模式図

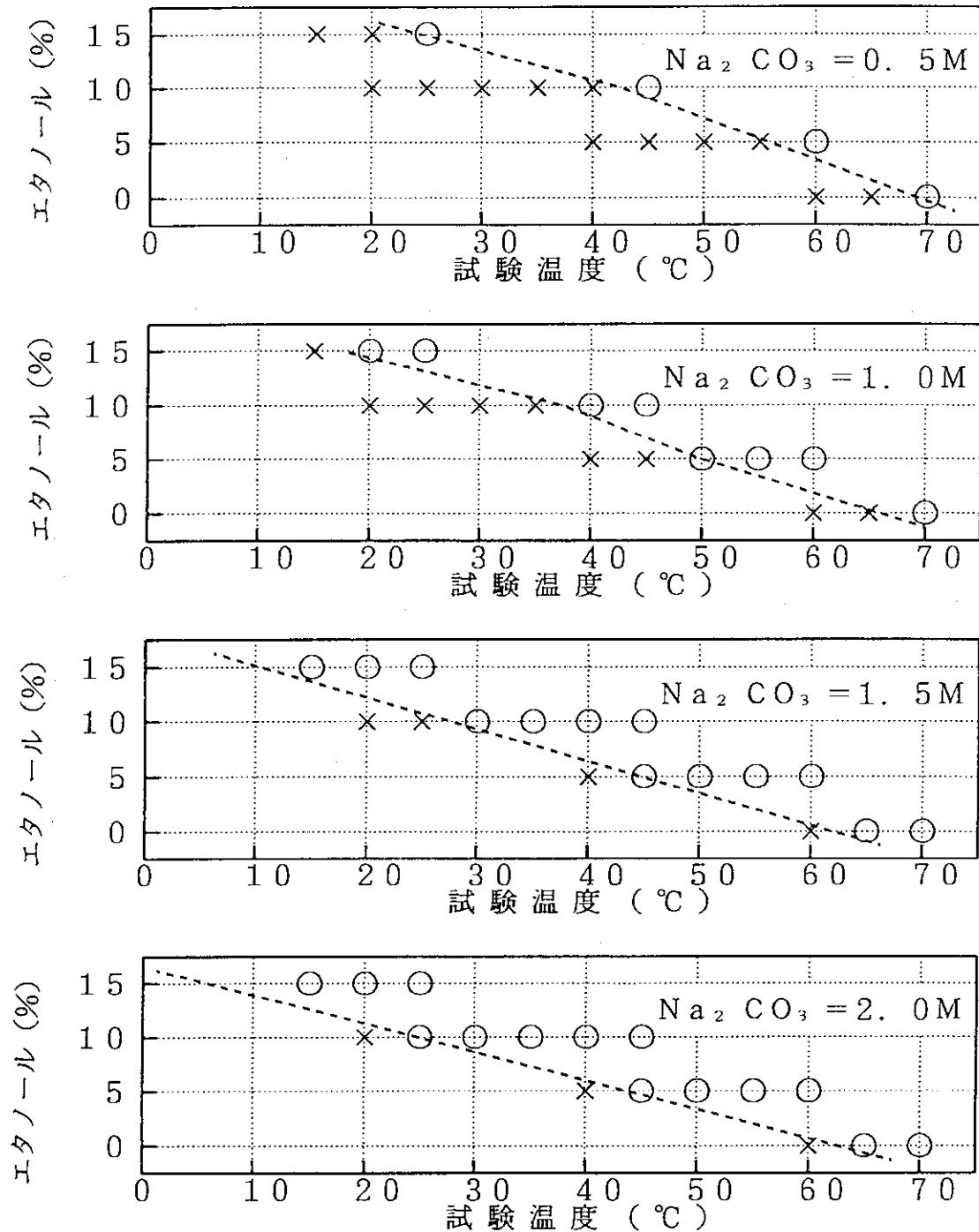


図3.2 DIPDA抽出剤と $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 逆抽出剤の分離挙動に及ぼすエタノール濃度の影響(1)(コールド試験)

振盪時間( $15\sim50^\circ\text{C}$ ) = 5 min

攪拌時間( $55\sim70^\circ\text{C}$ ) = 30 min

有機相/水相 = 1/1

○=相分離良好

×=第3相またはエマルジョン形成

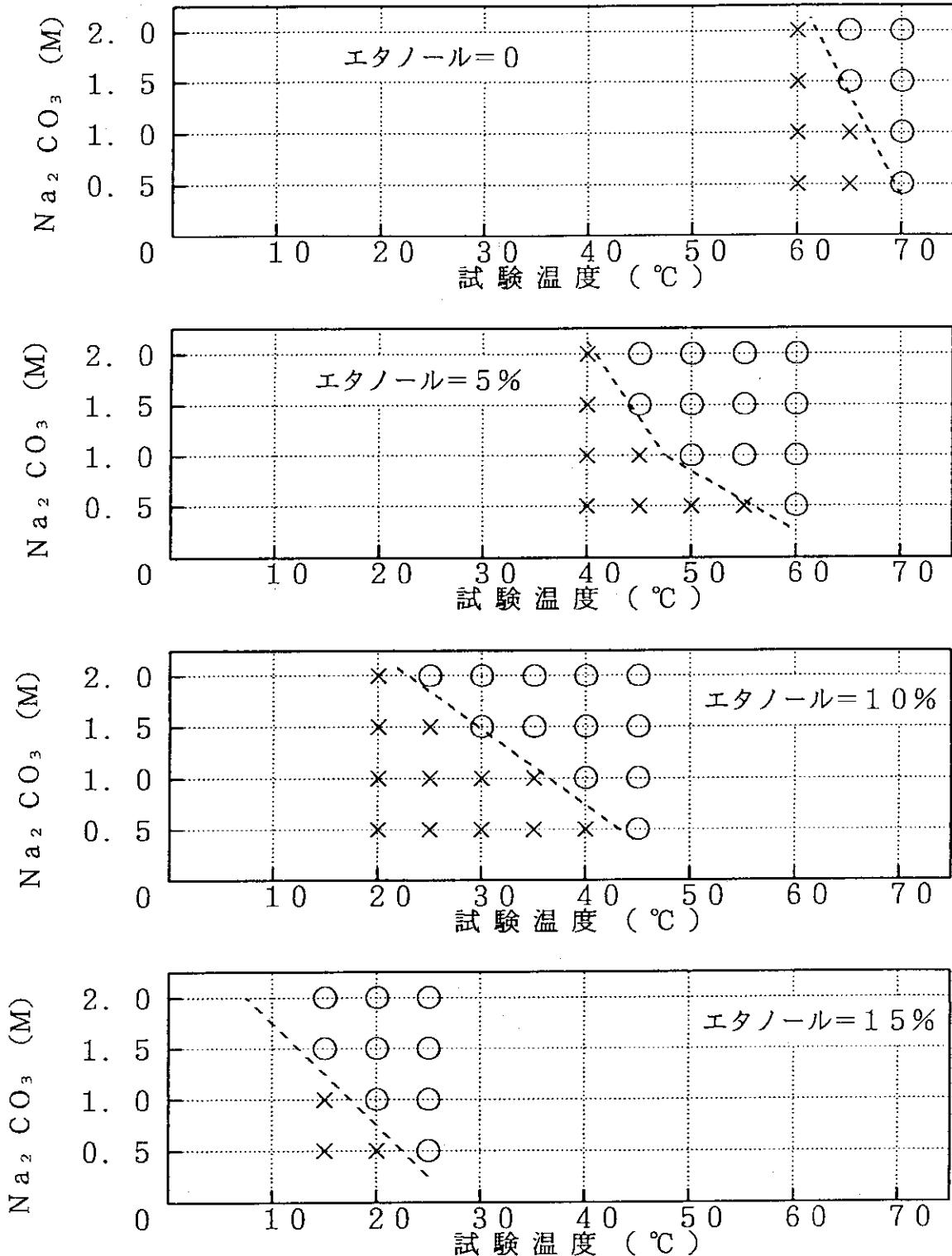


図3.3 DIPDA抽出剤と $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 逆抽出剤の分離挙動に及ぼすエタノール濃度の影響(2)(コールド試験)

振盪時間( $15 \sim 50^\circ\text{C}$ ) = 5 min

攪拌時間( $55 \sim 70^\circ\text{C}$ ) = 30 min

有機相/水相 = 1 / 1

○=相分離良好

×=第3相またはエマルジョン形成

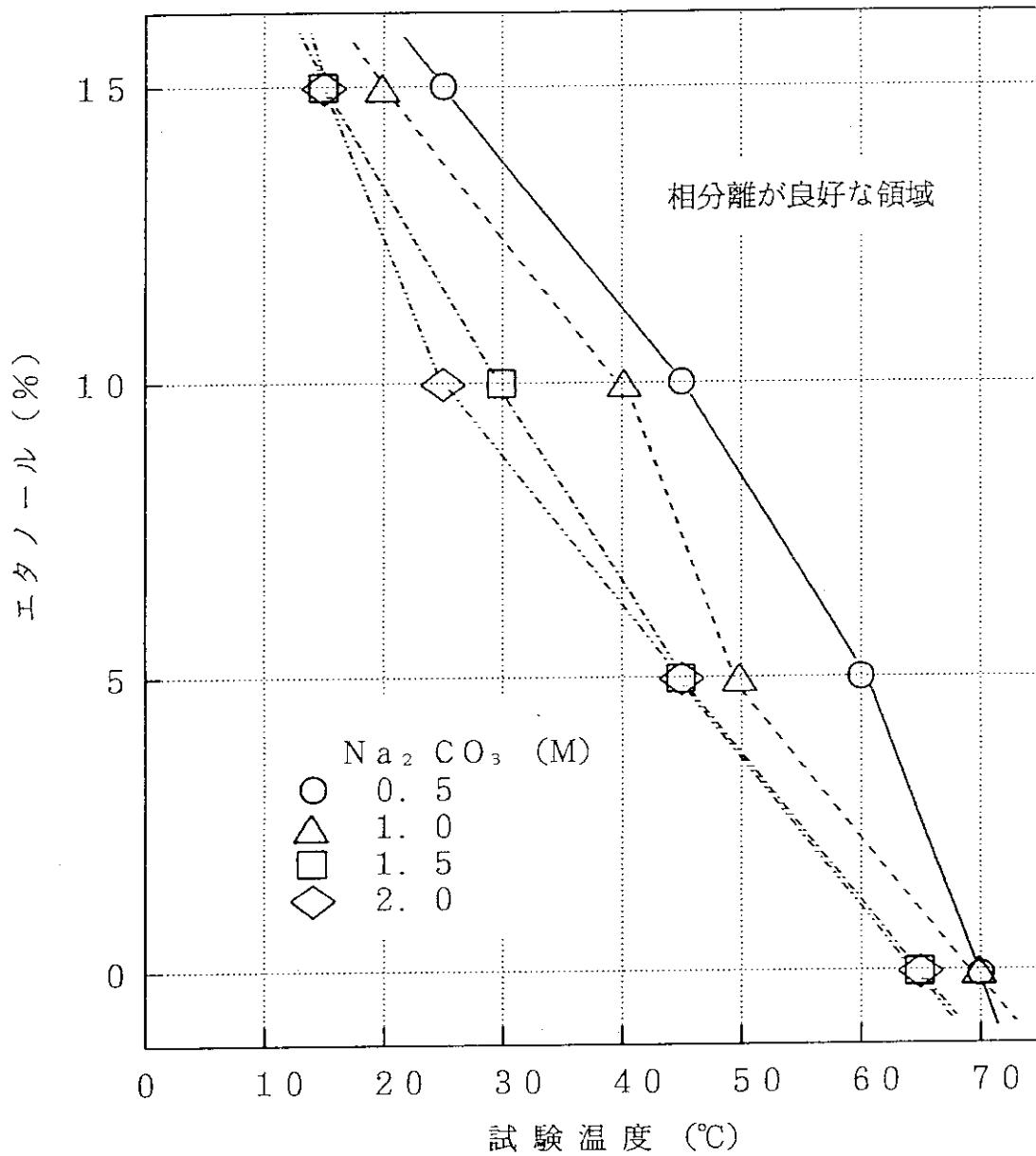


図3.4  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  濃度と相分離良好な領域の関係（コールド試験）

振盪時間（15～50°C）= 5 min  
 攪拌時間（55～70°C）= 30 min  
 有機相／水相 = 1 / 1

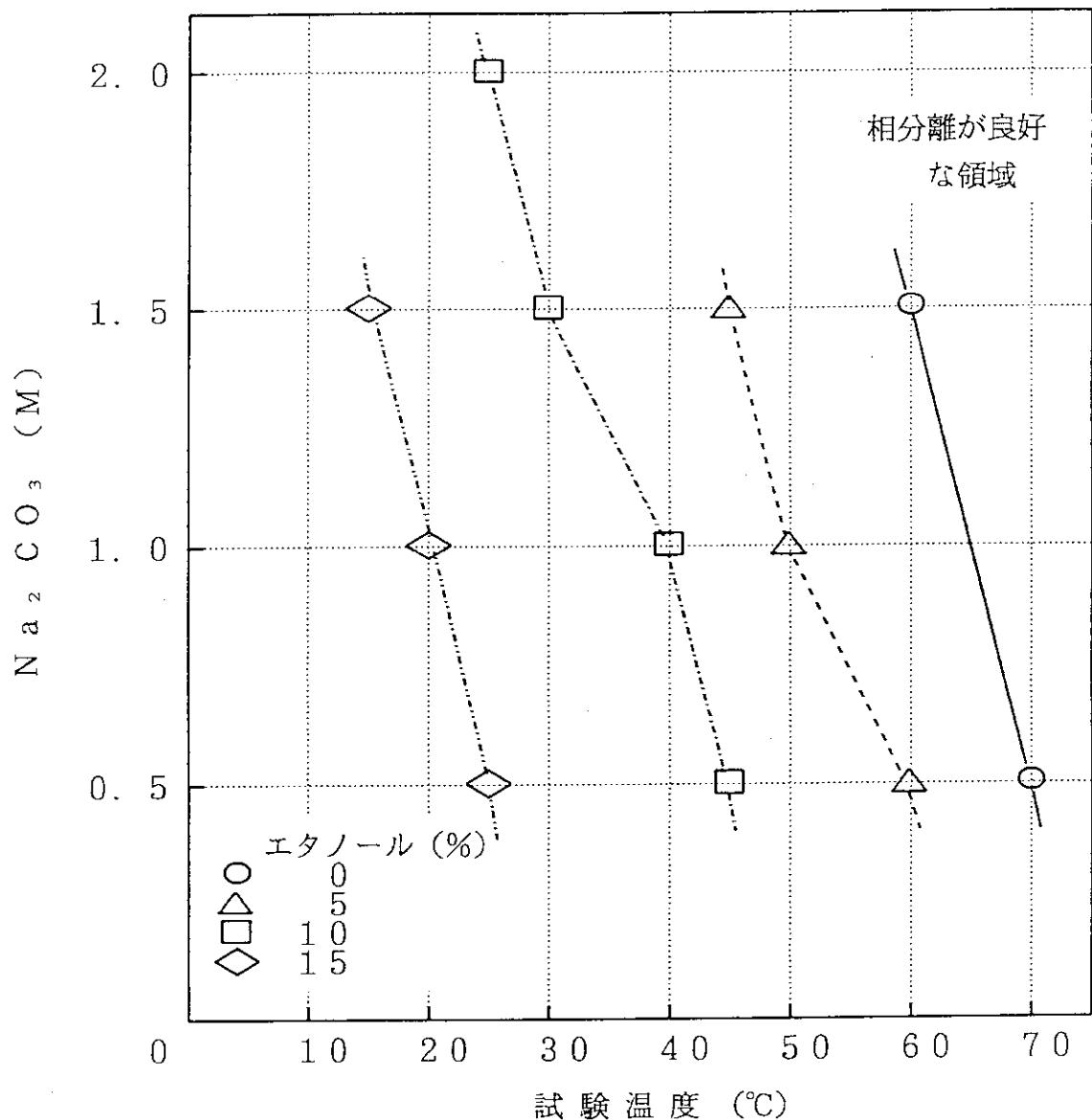


図3.5 エタノール濃度と相分離良好な領域の関係（コールド試験）

振盪時間（15~50°C）= 5 min

攪拌時間（55~70°C）= 30 min

有機相／水相 = 1 / 1

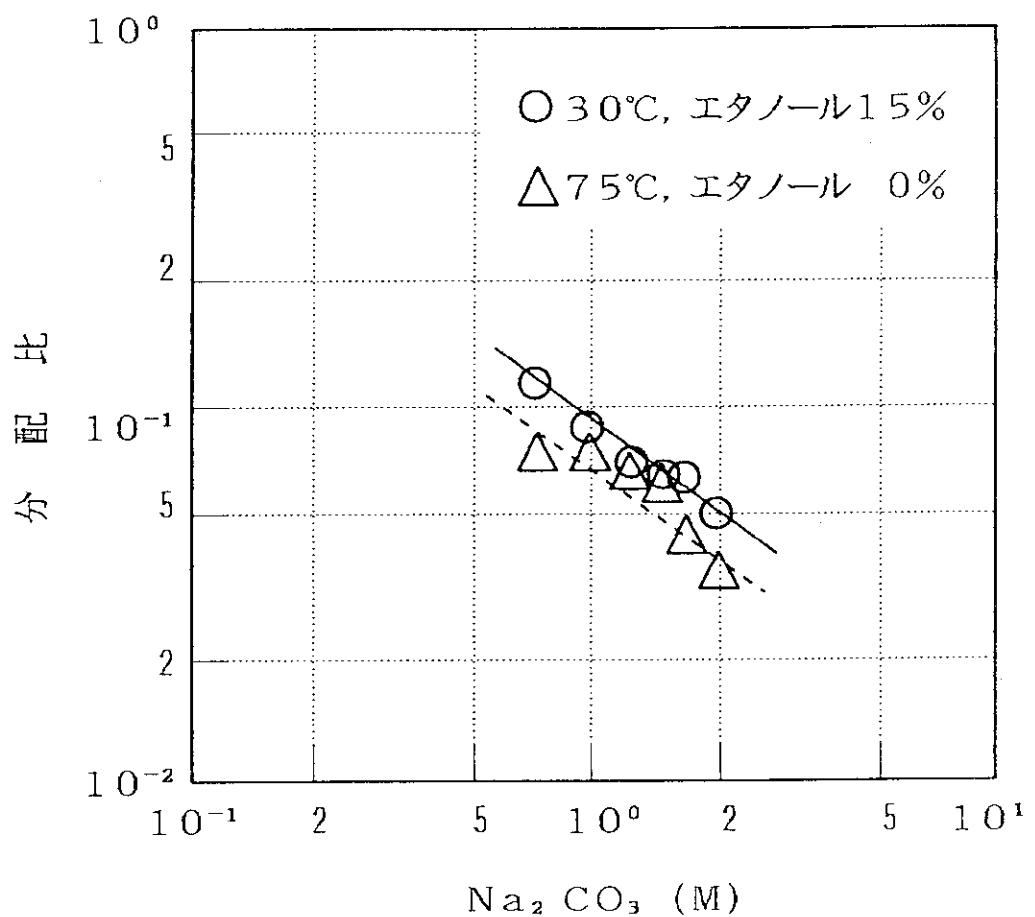


図3. 6 U (VI) の逆抽出における炭酸ナトリウム濃度と分配比の関係

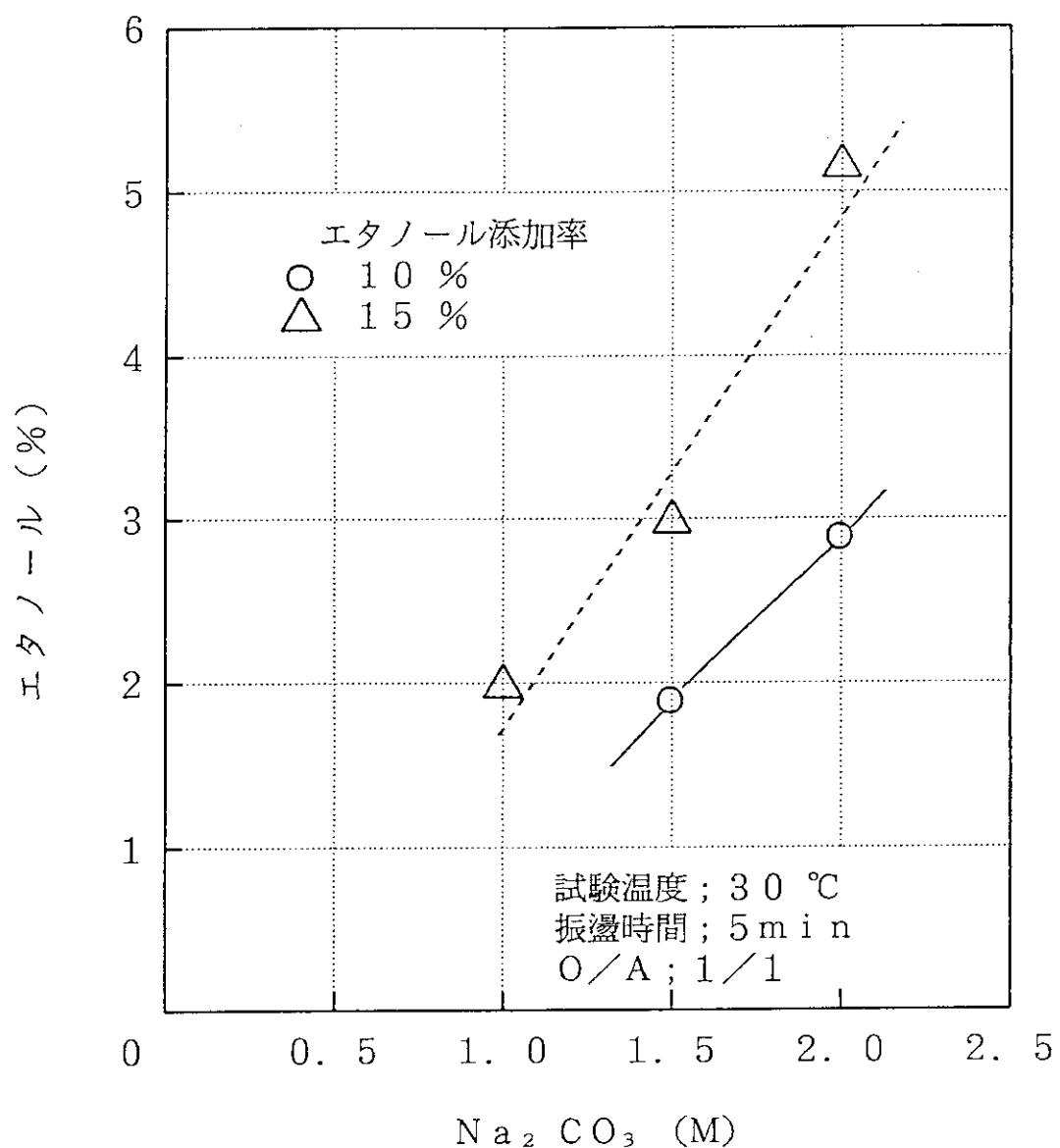
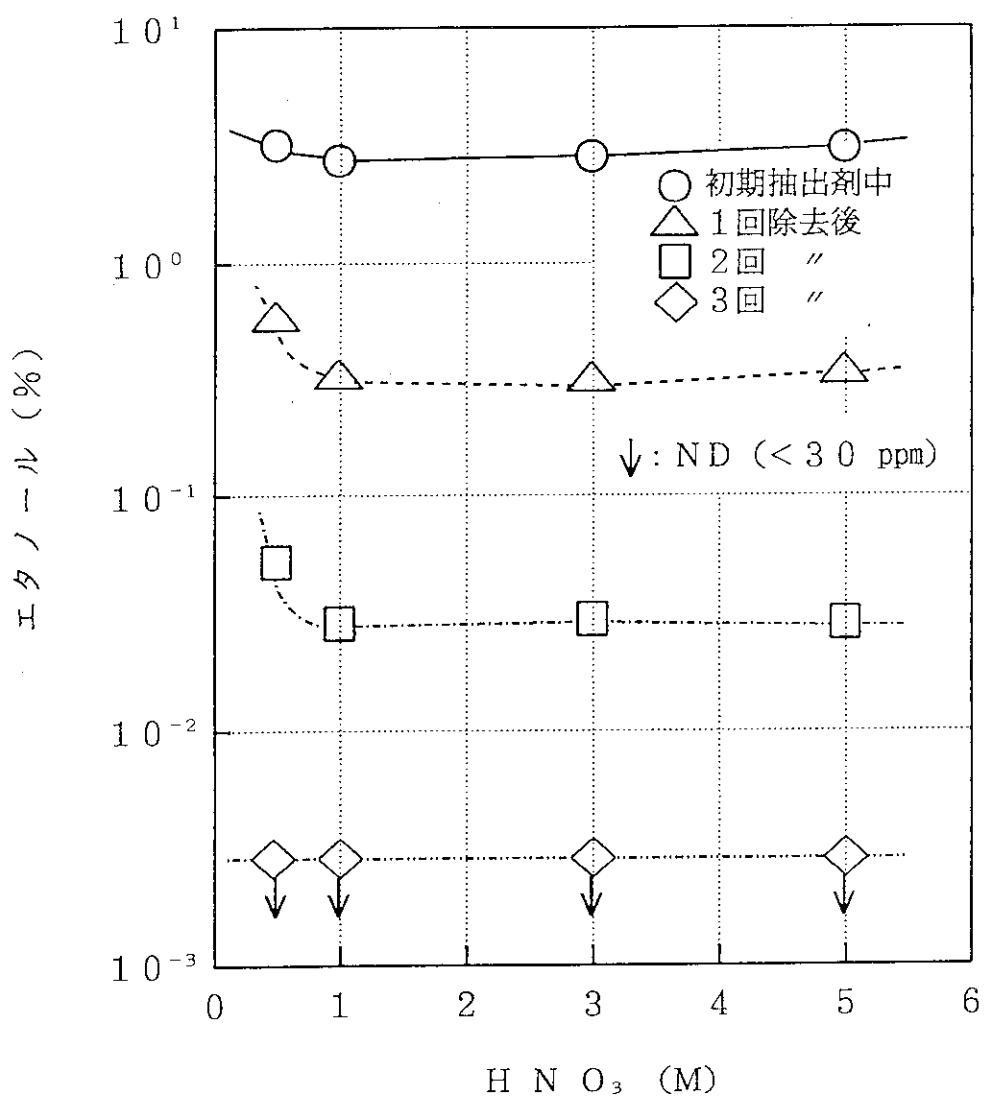
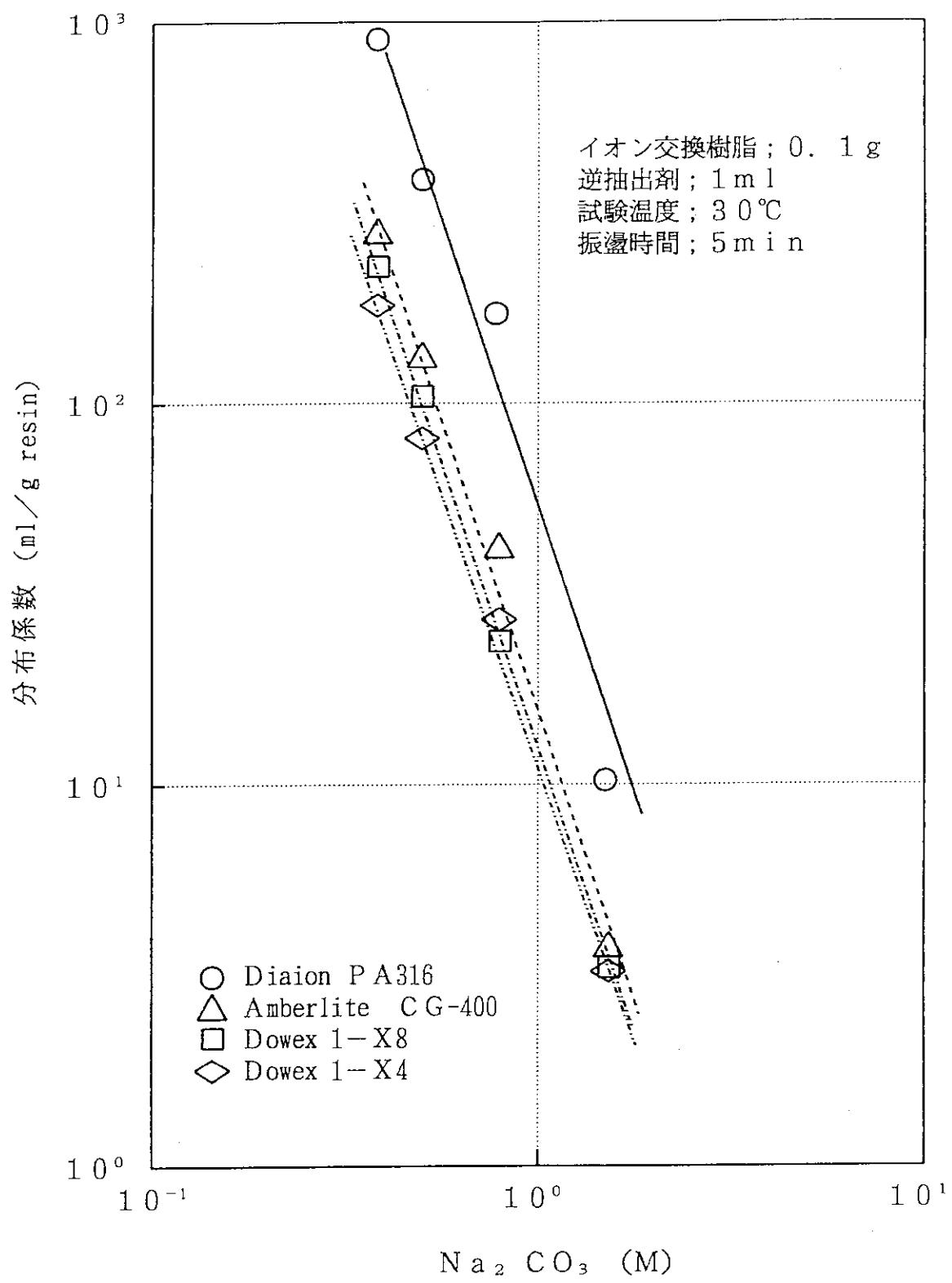


図3. 7 逆抽出後におけるDIPDA抽出剤中のエタノール濃度

図3.8  $\text{HNO}_3$  によるDIPDA抽出剤中のエタノールの除去

試験温度 ; 30°C  
 振盪時間 ; 5 min  
 O/A ; 1/1  
 エタノールの分析 ; ガスクロマトグラフ

図3.9 各イオン交換樹脂の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 濃度と分布係数の関係

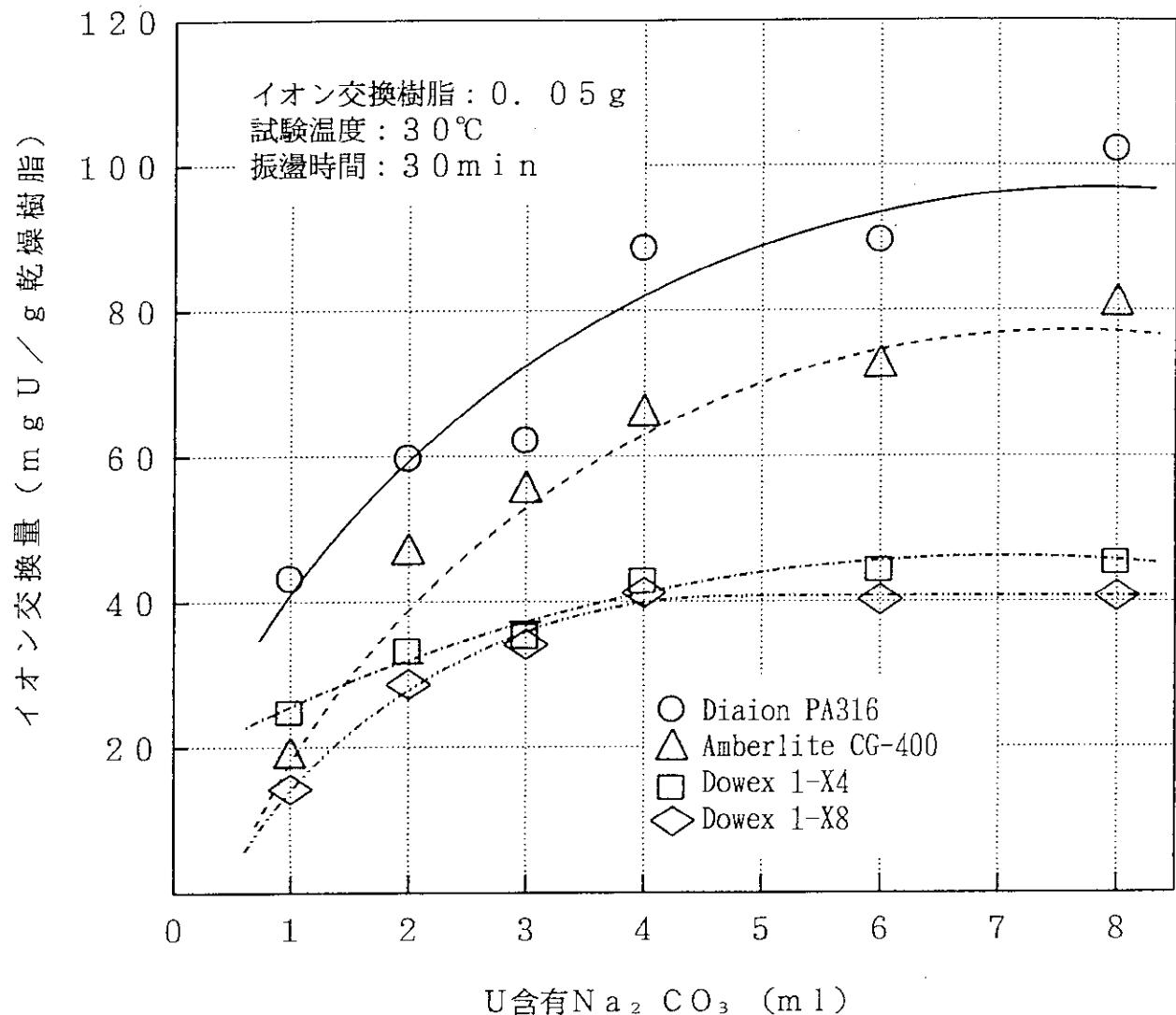
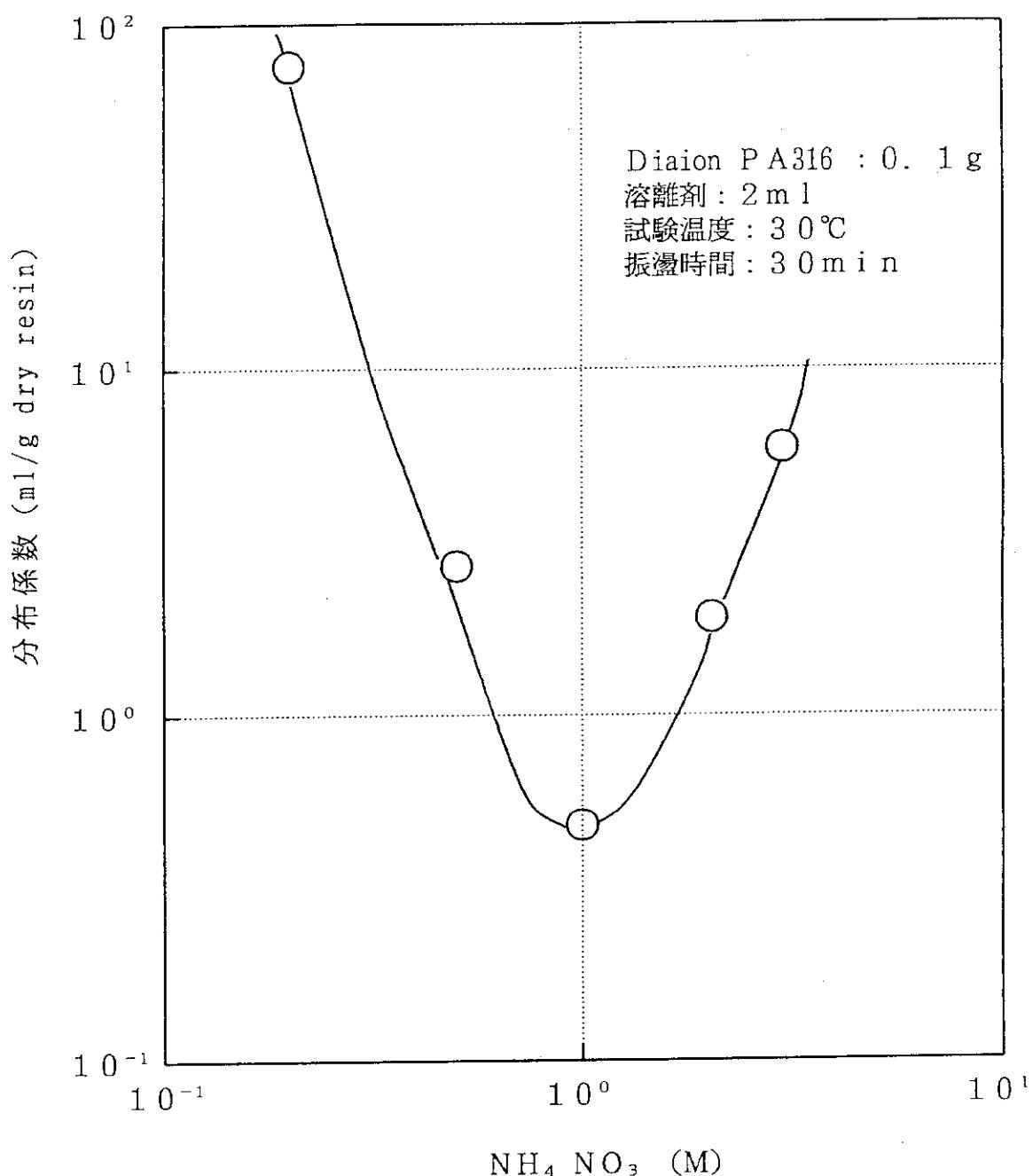


図3. 10 陰イオン交換樹脂のウランに対するイオン交換量

図3.11 ウランの溶離時における  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  濃度と分布係数の関係

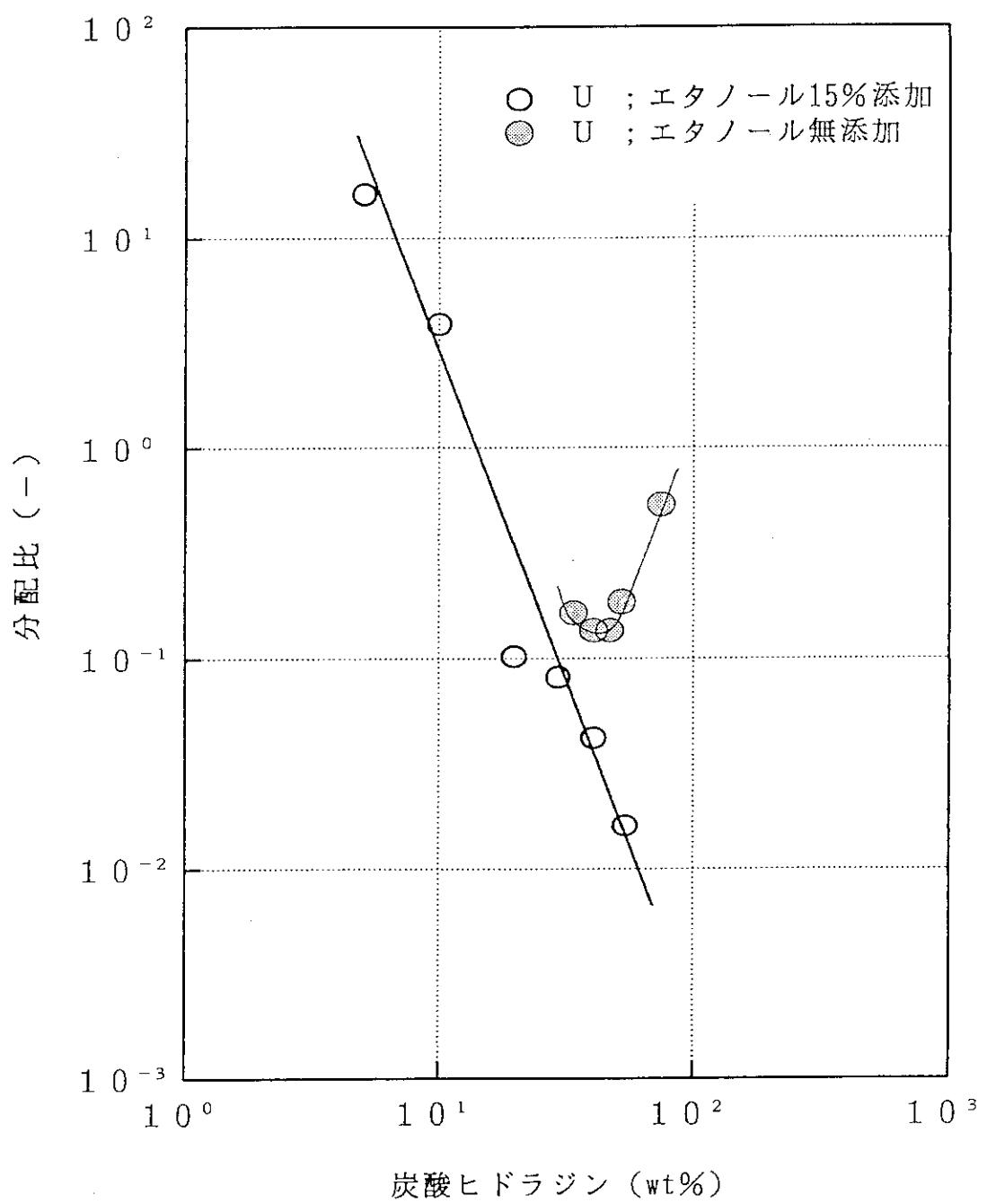


図 3. 12 逆抽出時における炭酸ヒドラジン濃度の影響

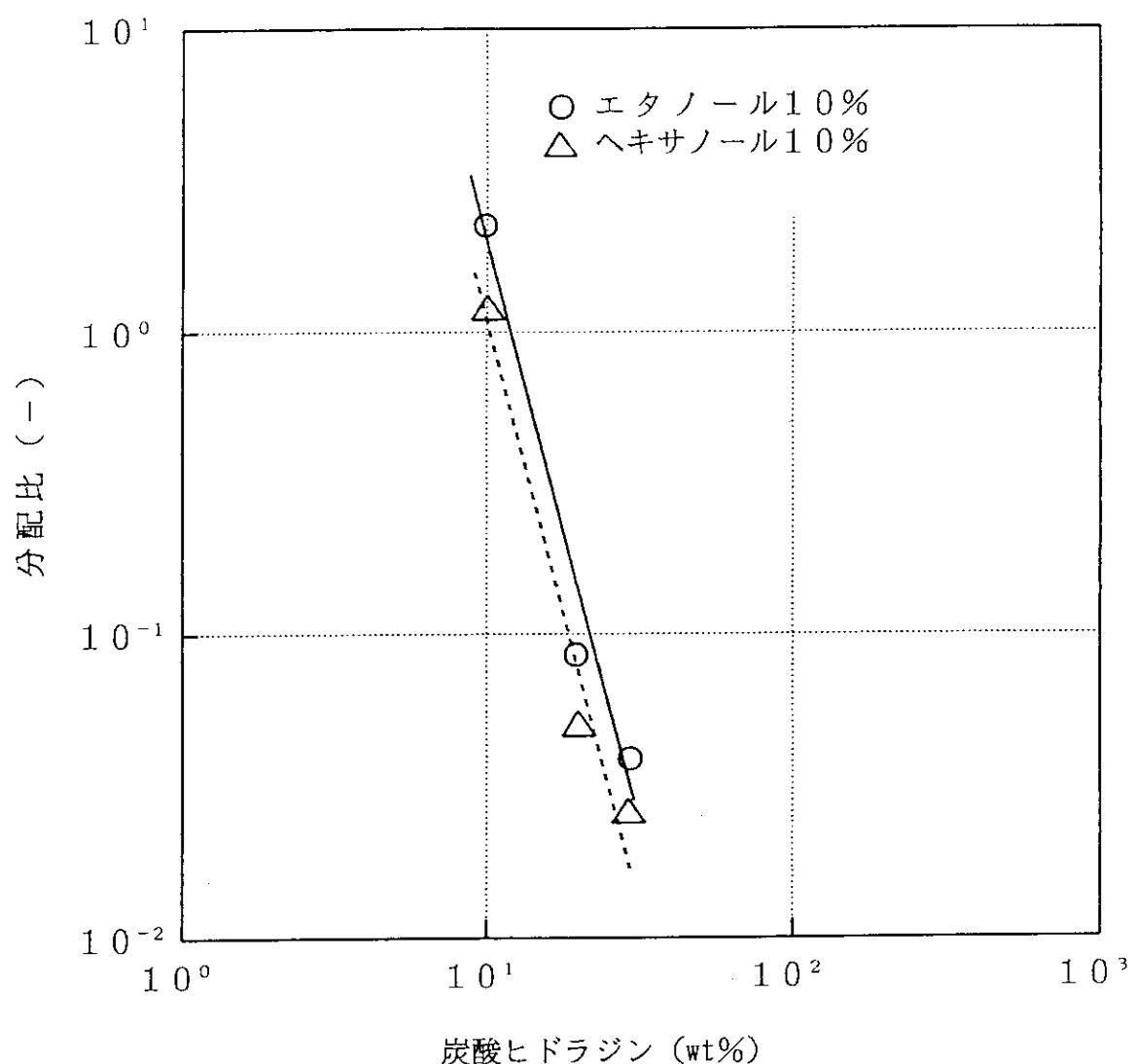


図3. 13 逆抽出時における炭酸ヒドラジン濃度の影響

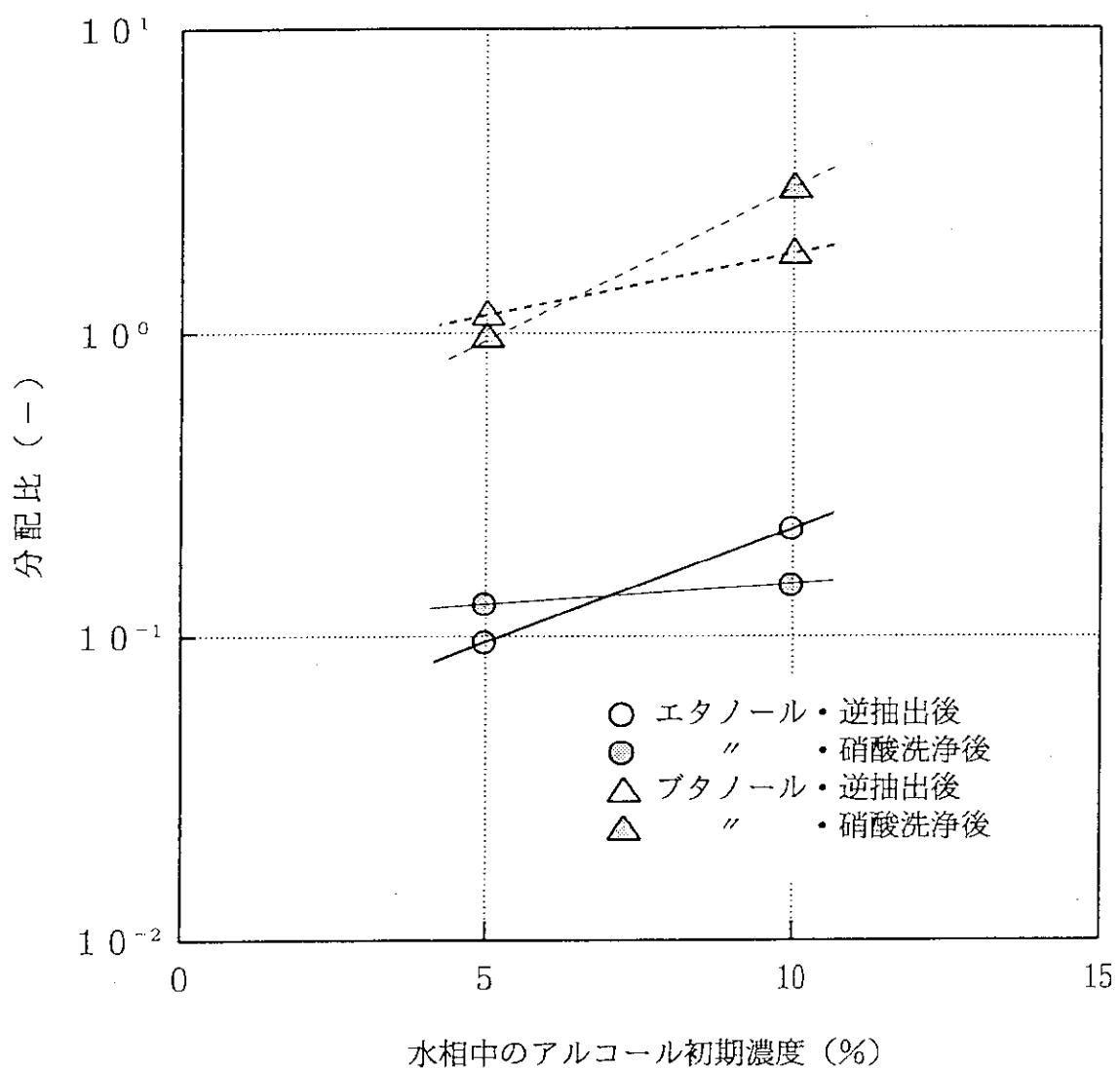


図3. 14 逆抽出および硝酸洗浄時におけるDIDAと水相の分配比

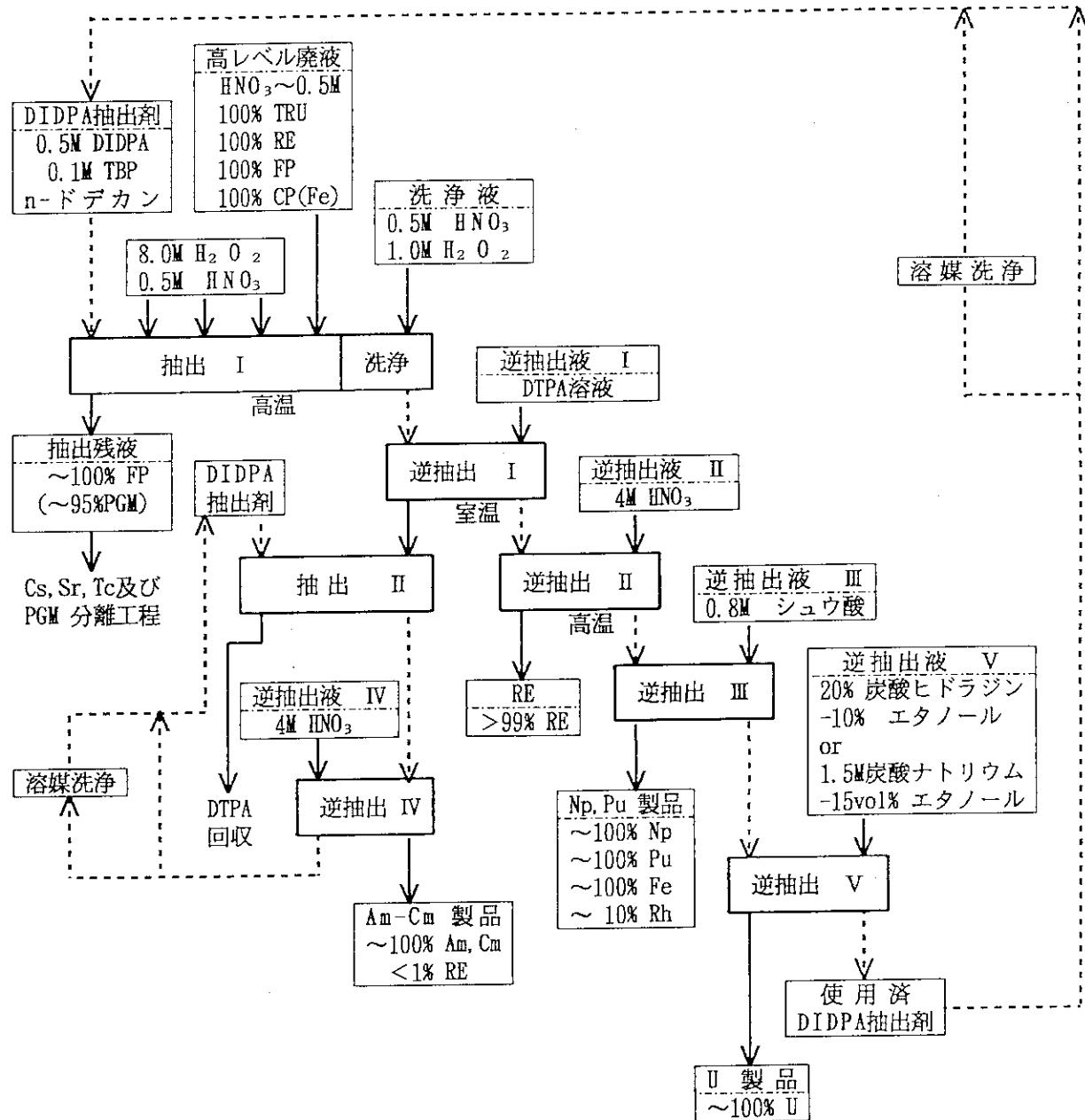


図3. 15 高レベル廃液からのアクチノイド元素の抽出プロセス

## 4. 結論

高レベル廃液の群分離処理における0.5M D I D P A - 0.1M T B P - n Dodecane 抽出剤中のUの逆抽出挙動を研究し、以下に示す成果を得た。

- (1) 上記抽出剤中に抽出されたUについてはアルコールを添加した炭酸ナトリウムまたは炭酸ヒドラジンにより逆抽出が可能である。
- (2) エタノールを添加した場合はD I D P A 抽出剤中にも分配するが、硝酸溶液による洗浄で除去が可能である。従って、D I D P A 抽出剤の再利用が期待できる。
- (3) ヘキサノールの場合は水に不溶のためD I D P A 抽出剤に添加することになり、その除去は困難である。従って、D I D P A の再利用に際しては他元素の抽出挙動への影響の把握が今後の課題である。
- (4) 炭酸ナトリウム溶液中に逆抽出されたUは陰イオン交換樹脂により回収が可能である。従って、炭酸ナトリウム逆抽出剤は再利用が可能である。
- (5) 陰イオン交換樹脂により回収されたUは硝酸アンモニウム等により溶離が可能である。硝酸アンモニウムは熱分解するため、Uの精製には最適であるが、爆発的に分解するなど注意が必要であり、精製方法が今後の課題である。また、塩化ナトリウムなどを溶離剤とした場合はUと塩類の分離が必要になる。
- (6) 炭酸ナトリウム溶液中に逆抽出されたUは、炭酸ナトリウムを一旦硝酸で分解した後、T B P 抽出剤で抽出できた。このT B P 抽出剤から希硝酸でUを逆抽出することが可能であった。

以上、本研究により、エタノール添加の炭酸ナトリウム、炭酸ヒドラジンによるU逆抽出法のD I D P A 抽出プロセスへの適用性が明らかになった。即ち、高レベル廃液中のアクチノイドを0.5 M D I D P A - 0.1 M T B P - n Dodecane により抽出し硝酸によりAm及びCmを、シュウ酸によりNp及びPuを、更に炭酸ナトリウム又は炭酸ヒドラジンによりUを除去する方法、すなわちアクチノイドを逆抽出の段階で相互に分離できることを確認することができた（表4. 1参照）。炭酸ヒドラジン溶液を逆抽出剤とし、ヘキサノールをD I D P A 側に添加する方法も将来性のある方法と考えられるが、幾つかの課題を明らかにすることが必要である。基本的にはUの逆抽出剤選択の探索研究は本研究により達成されたので今後は実用化研究へ移行する段階と思われる。

おわりに、本研究の遂行および本報告書をまとめるにあたり、実験装置・実験方法・参考文献等について、ご指導・ご助言を頂いた群分離研究室の方々にお礼申し上げます。

表4. 1 DIDA抽出元素の逆抽出挙動

逆抽出剤 元 素	硝 酸	シュウ酸	リン酸	炭酸ナトリウム	炭酸ヒドログリジン
A m ( III )	○	—	—	○	○
C m ( III )	○	—	—	—	—
N p ( IV )	×	○	○	○	—
P u ( IV )	×	○	—	—	—
U ( VI )	×	×	○	○	○

## 参考文献

- 1) 原子力委員会：原子力開発利用長期計画，（昭和62年6月）
- 2) A.G.Crooef, J.O.Bloemeke and B.C.Finney ; "Actinide Partitioning Transmutation Program Final Report, 1 Overall Assessment", ORNL-5566(1980)
- 3) L.Cecille, F.Mannone and F.Mousty ; "The Partitioning of High Activity Waste (HAW) Raffinates", IAEA-SM-246/22(1981)
- 4) F.Mannone and L.Cecille ; "Removal of Long Lived Actinides from Purex Type HAW Raffinates", EUR-5816 EN(1978)
- 5) キャスタン報告（フランスの使用済核燃料の管理について、1982年1月11日に原子力安全高等審議会に提出された報告書）
- 6) 原子力委員会：群分離・消滅処理技術開発長期計画，（昭和63年10月）
- 7) 久保田益充，中村治人；“高レベル廃液群分離技術の研究開発の成果と将来計画”，JAERI-M 85-066
- 8) 久保田益充他；“群分離法の開発：動燃再処理廃液による群分離試験 その1”，JAERI-M 83-011
- 9) 山口五十夫他；“群分離法の開発：動燃再処理廃液による群分離試験 その2”，JAERI-M 84-070
- 10) 山口五十夫他；“群分離法の開発：高レベル廃液に含まれる金属イオンのDIDPAによる抽出挙動”，JAERI-M 85-161
- 11) 久保田益充：日本原子力学会誌，29. p.775 (1987)
- 12) Sh.Tachimori and H.Nakamura ; "Extraction of Some Elements by Mixture of DIDPA-TBP and Its Application to Actinoid Partitioning Process", J.Nucl.Sci.Tech. 19(4) p.326-333 (1982)
- 13) Sh.Tachimori, A.Sato and H.Nakamura ; "Extraction of Lanthanoids(I) with Di-isodecyl Phosphoric Acid from Nitric Acid Solution", J.Nucl.Sci.Tech. 15(6) p.421-425 (1978)
- 14) Sh.Tachimori, H.Nakamura and A.Sato ; "A Study of Radiation Effects on the Extraction of Americium(I) with Acidic Organophosphates", J.Radioanal.Chem. 50 (1-2) p.143-151 (1979)
- 15) 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)
- 16) Y.Morita and M.Kubota ; "Extraction of Pentavalent Neptunium with Di-isodecyl Phosphoric Acid", J.Nucl.Sci.Tech. 24(3) p.227-232 (1987)
- 17) 久保田和雄他；“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)
- 18) P.C.Mayankutty et al. ; "Ion Exchange in Organic Solvents I Tail-End Purification of Uranium Product Solutions in 30% TBP on Macroporous Cation Exchangers", Radiochem. Radioanal.Letters 37(1-2) p.67-76 (1978)

- 19) P.C.Hayankutty et al.; "Ion Exchange in Organic Solvents IV Separation of Plutonium from Uranium in 30% TBP on Amberlyst 15", J. Radioanal. Chem. vol.54, No.1-2, p.113-122 (1979)
- 20) N.S.Pillai ; "Studies on Uptake of Th(IV), U(IV) and Pu(IV) on Dowex 50WX8 Resin from TBP Shell Sol-T Mixtures", J. Radioanal. Nucl. Chem. 98/2, p. 303-313 (1986) 21)  
F.Mannone, H.Dworschak, (Ed.): "Chemical Separation of Actinides from High Activity Liquid Wastes. Final Report", CEC. JRC. S.A./1.07.03.84.02, (1984)
- 22) B.F.Araujo, et al.: "Continuous Removal of Radiolytic Products from TBP Extraction Systems", J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters 166(1) 75-84 (1992)
- 23) E.P.Horwitz, et al.: "The Extraction of DBP and MBP from Actinides: Application to the Recovery of Actinides from TBP-Sodium Carbonate Scrub Solutions", A. Chem. Soc. p. 475~496(1980)
- 24) 中西光夫他; “ヒドラジンを洗浄剤とする模擬劣化溶媒洗浄基礎試験”, 日本原子力学会, 昭和54年年会, J13 (1979)
- 25) 田村伸彦他; “高速炉燃料再処理における放射性廃棄物低減化プロセスの開発—ソルトフリー溶媒洗浄基礎試験（Ⅰ）—”, 日本原子力学会, 昭和63秋の大会, K7(1988)26)  
田中元治; “溶媒抽出の化学”, 共立出版, p.7 (1977)
- 27) Joseph J.Katz, et al.: "The Chemistry of the Actinide Elements" Second edition Vol.1 , 5.4.4 Recovery of uranium from leach solutions, p.203-211
- 28) F.Helfferich ; " Ion Exchange", McGRAW-HILL SERIES ADVANCED CHEMISTRY , p.578 (1962)
- 29) 宮原昭三他; “増補 実用イオン交換”, 別冊化学工業, 28-16, 化学工業社(1984)

## 付録 U逆抽出工程におけるNp, Amの挙動

### A. 1 概 要

本論において、DIDPA抽出剤中のUが炭酸ナトリウムおよび炭酸ヒドラジン溶液により逆抽出できることが明らかになった。これらの逆抽出剤による他のアクチノイド元素（Np, Am）の逆抽出挙動についても把握しておくことが今後の群分離プロセスにおける逆抽出工程を検討する上で重要となるので、実験を行った。その結果、NpおよびAmも炭酸ナトリウム、炭酸ヒドラジンにより逆抽出されることが分かった。また、炭酸アンモニウムとUは沈殿を生成するが、NpとAmは沈殿を生成しないで逆抽出が可能であった。

結果の詳細を以下に述べる。

### A. 2 炭酸ナトリウムおよび炭酸アンモニウムによるNp及びAmの逆抽出

1.5M 炭酸ナトリウム-15vol% エタノール溶液および 2M 炭酸アンモニウム-15vol% エタノール溶液によりNpとAmの逆抽出を行った。逆抽出のプロセスフローを図A. 1～2に示す。

Np及びAmは炭酸ナトリウムにより逆抽出が可能で、分配比はNpが0.13、Amが0.11と有効な値を示した。（表A. 1参照）

炭酸アンモニウムによるNp及びAmの逆抽出は、分配比がNpで0.037、Amで0.047と炭酸ナトリウム系より逆抽出しやすい傾向を示した。

Amの逆抽出に及ぼす炭酸ナトリウムおよび炭酸アンモニウム濃度の影響を表A. 2および表A. 3に示す。いずれも濃度依存性のあることが分かった。

### A. 3 炭酸ヒドラジンによるAmの逆抽出

Amは炭酸ヒドラジン-エタノール溶液により逆抽出され、濃度依存性がある。エタノール無添加の場合はあまりよく逆抽出されない。（表A. 4参照）

### A. 4 まとめ

以上の結果、U逆抽出に用いることのできるエタノール添加炭酸ナトリウム及びエタノール添加炭酸ヒドラジンのいずれによても、Am及びNpと共に逆抽出できることが分かった。CmもPuも同様に逆抽出できると考えられ、たとえ前の工程でこれらのアクチノイドが完全に逆抽出されなかつたとしても、Uの逆抽出工程で溶媒より回収できることが明らかとなった。

表 A. 1 炭酸ナトリウム及び炭酸アンモニウムによる Np, Am の逆抽出結果

試験 N o.	元素	逆抽出試薬	試験温度 ( °C )	振盪時間 ( min )	分配比 ( - )
1	Np	1.5M 炭酸ナトリウム-15vol% エタノール	常温	30	0.13
2	"	2M 炭酸アンモニウム-15vol% エタノール	"	"	0.034
3	Am	1.5M 炭酸ナトリウム-15vol% エタノール	"	"	0.11
4	"	2M 炭酸アンモニウム-15vol% エタノール	"	"	0.043

表A. 2 DIPPA抽出剤中のAmの逆抽出時における炭酸ナトリウム濃度の影響

試験 N o .	N a <sub>2</sub> C O <sub>3</sub> ( M )	エタノール ( V 0 l % / 水相 )	試験温度 ( °C )	振盪時間 ( m i n )	分配比 ( - )
1	0 . 5	1 5	3 0	3 0	> 1 0 <sup>3</sup>
2	0 . 8	1 1	1 1	1 1	0 . 1 4
3	1 . 0	1 1	1 1	1 1	0 . 1 2
4	1 . 3	1 1	1 1	1 1	0 . 1 0
5	1 . 5	1 1	1 1	1 1	0 . 0 7 9
6	1 . 8	1 1	1 1	1 1	0 . 0 5 2

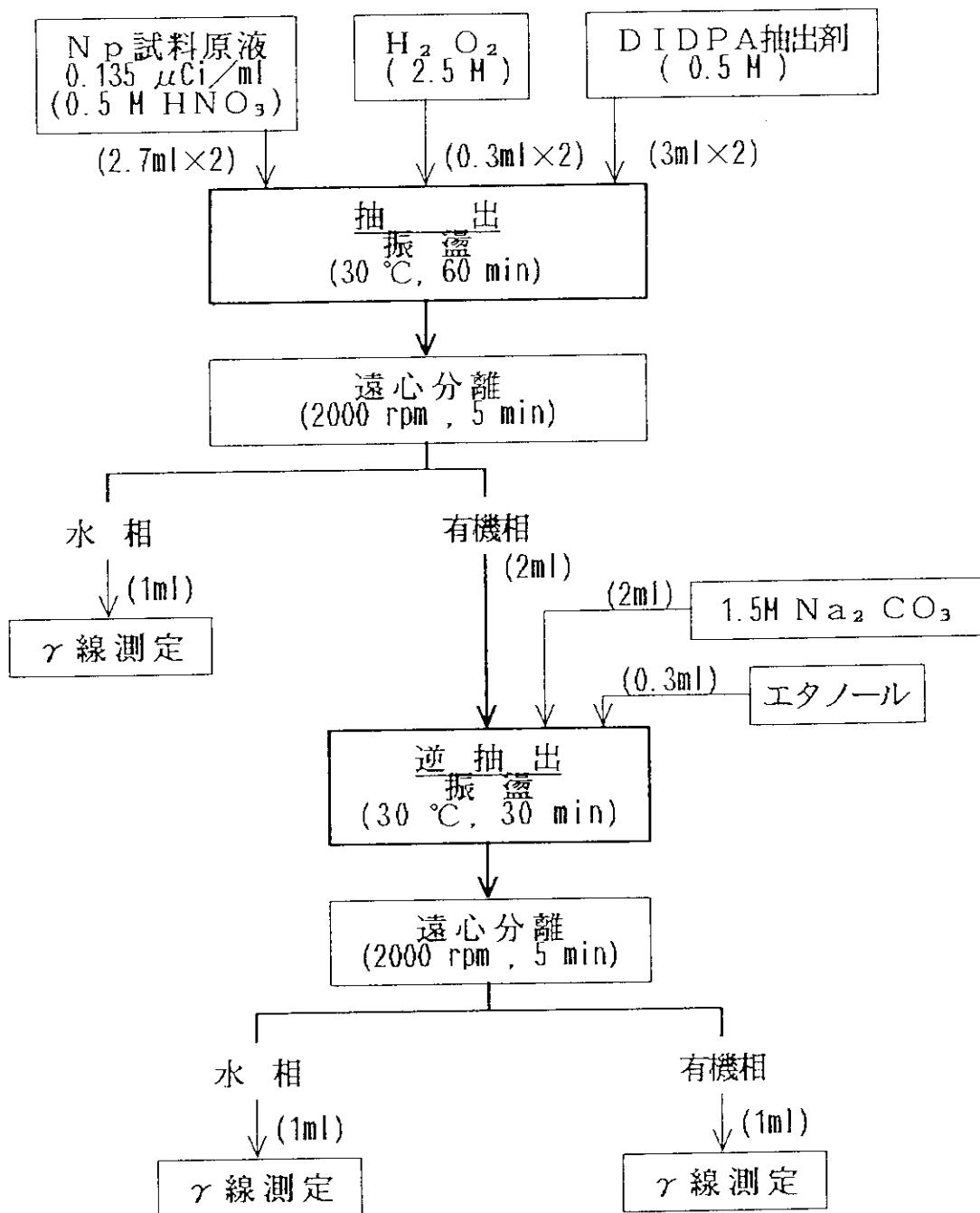
表 A. 3 DIP A 抽出剤中のAmの逆抽出時ににおける炭酸アンモニウム濃度の影響

試験 No.	炭酸アンモニウム (M)	エタノール (VOL%／水相)	試験温度 (°C)	振盪時間 (min)	分配比 (-)	備考
1	0. 2	15	30	30	—	エマルジョン生成
2	0. 5	"	"	"	2. 9	
3	1. 0	"	"	"	0. 095	
4	1. 5	"	"	"	0. 048	
5	2. 0	"	"	"	0. 032	

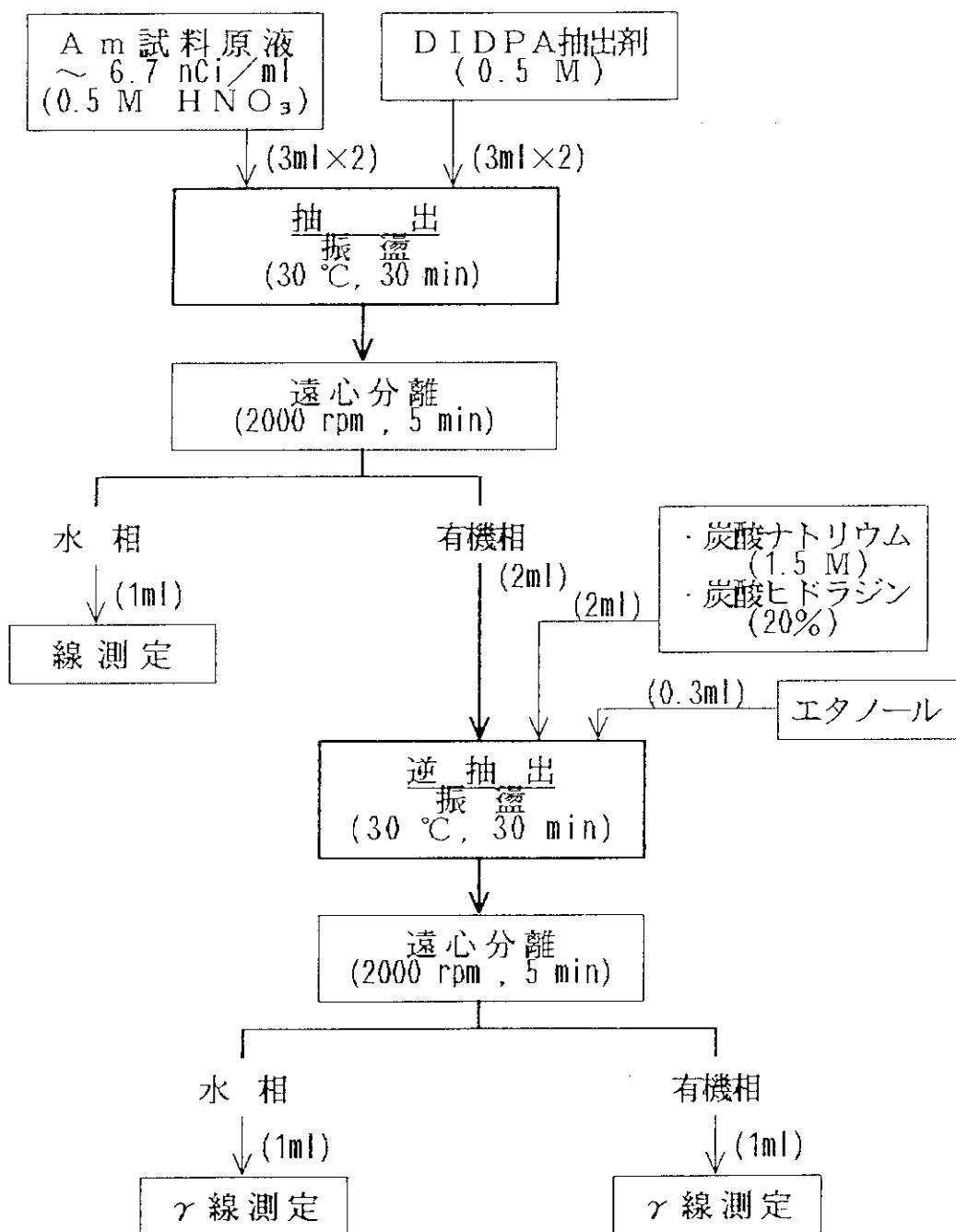
表 A. 4 D I D P A 抽出剤中の Am の逆抽出時における炭酸ヒドラジン濃度の影響

分析方法 :  $\gamma$  線強度測定

試験 N o.	炭酸ヒドラジン (Wt%)	エタノール (Vol% / 水相)	温 ( °C )	振盪時間 (min)	分配比 (-)
1	5	1 5	3 0	3 0	3 . 6
2	1 0	"	"	"	0 . 4 7
3	2 0	"	"	"	0 . 0 2 9
4	3 0	"	"	"	0 . 0 0 8 9
5	4 0	"	"	"	0 . 0 0 6 0
6	5 0	"	"	"	0 . 0 0 2 2
7	4 0	0	"	"	1 . 4 9
8	5 0	"	"	"	1 . 8 2
9	6 0	"	"	"	4 . 6 0



図A. 1 NPの逆抽出試験のフローシート



図A.2 Amの逆抽出試験のフローシート