

JAERI-Research

97-091



ジイソデシルリン酸抽出系における
鉄による第三相の生成

1997年12月

須郷由美・山岸 功・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、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒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）で複写による実費頒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 Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1997

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷(株)

ジイソデシルリン酸抽出系における鉄による第三相の生成

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部
須郷 由美・山岸 功・久保田益充

(1997年11月25日受理)

現在開発中の4群群分離プロセスでは、ジイソデシルリン酸を抽出剤に用いて高レベル廃液から超ウラン元素を抽出分離する。高レベル廃液中に腐食生成物として存在する3価の鉄の分配比は非常に大きく、有機相中の鉄濃度が高くなると乳濁状の第三相が形成され分離操作上の障害となる。分相を良くする目的で抽出剤に添加しているTBPの濃度を変化させて鉄の抽出挙動を調べた結果、共存TBP濃度の増加に伴い鉄の抽出速度は低下し、有機相中の第三相生成限界鉄濃度は著しく減少することが分かった。また、第三相の生成に及ぼす共存TBPの影響について調べた結果、TBPへ抽出された水が第三相の生成に寄与していることが分かった。

Third Phase Formation Caused by Iron in DIDPA Extraction System

Yumi SUGO, Isao YAMAGISHI and Masumitsu KUBOTA

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

(Received November 25, 1997)

In a four-group partitioning process, which has been developed, transuranium elements are extracted with diisodecylphosphoric acid (DIDPA) from a high-level radioactive liquid waste (HLW). Fe(III) is contained in HLW as a corrosion product, and the distribution ratio of Fe for DIDPA is very large. A third phase which prevents the separation is formed when the concentration of Fe in the organic phase increases. The behavior of Fe in the extraction with DIDPA was studied, as a function of the concentration of TBP, which was added to DIDPA in order to improve the separation of the phases. It was proven that the extraction rate of Fe decreased and the limit of the Fe concentration against the third phase formation remarkably decreased with the increase of the TBP concentration. A consideration of the influence of TBP showed that the water extracted with TBP contributed to the third phase formation.

Keywords: Solvent Extraction, DIDPA, TBP, Iron, Third Phase, Extraction Rate,
Limit of Concentration

目 次

1. はじめに	1
2. 実験	3
2.1 試薬	3
2.2 抽出条件及び分析方法	3
2.3 抽出速度定数の測定	3
2.4 第三相の生成	4
2.5 第三相生成に及ぼす共存TBPの影響	4
2.5.1 Fe-DIDPA溶液へのTBP添加	4
2.5.2 TBPへ抽出された水および硝酸の影響	5
3. 結果と考察	6
3.1 Feの抽出速度	6
3.2 第三相生成限界Fe濃度	6
3.3 第三相生成を回避しうる抽出条件の検証	7
3.4 第三相生成に及ぼす共存TBPの影響	8
3.4.1 Fe-DIDPA溶液へのTBP添加	8
3.4.2 TBPへ抽出された水および硝酸の影響	9
4. まとめ	10
参考文献	10
付録：第三相の酸分解	21
A.1. 実験	21
A.2. 結果と考察	22
(参考文献)	22

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	3
2.1 Reagents	3
2.2 Extraction and Analytical Procedure	3
2.3 Extraction Rate	3
2.4 Third Phase Formation	4
2.5 Influence of TBP on Third Phase Formation	4
2.5.1 Addition of TBP to Fe-DIDPA Solution	4
2.5.2 Influence of Water and Nitric Acid Extracted with TBP	5
3. Results and Discussion	6
3.1 Extraction Rate of Fe	6
3.2 Limit of Fe Concentration Against Third Phase Formation	6
3.3 Suppression of Third Phase Formation	7
3.4 Influence of TBP on Third Phase Formation	8
3.4.1 Addition of TBP to Fe-DIDPA Solution	8
3.4.2 Influence of Water and Nitric Acid Extracted with TBP	9
4. Conclusion	10
References	10
Appendix: Acidolysis of Third Phase	21
A.1 Experimental	21
A.2 Results and Discussion	22
(Reference).....	22

1. はじめに

高レベル廃液（HLW）の処理処分の合理化、及びHLW中の元素の有効利用を図る目的で、HLW中の元素を超ウラン元素群、テクネチウムー白金族元素群、ストロンチウムーセシウム群、及びその他の元素群の4群に分離する群分離プロセスの開発を進めている。図1に、現在開発中の4群群分離プロセスのフローシートを示す。

本プロセスにおける溶媒抽出工程では、あらかじめ脱硝によって酸濃度0.5Mに調整した廃液を、0.5Mジイソデシルリン酸（DIDPA）、0.1Mリン酸トリブチル（TBP）の混合溶媒で抽出した後、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）、4M硝酸、シュウ酸、及び炭酸ナトリウムを用いた4段階の選択的逆抽出によって、超ウラン元素の分離を行う。

HLW中の腐食生成物である3価のFeイオンは定量的にDIDPAへ抽出されるが、有機相中のFe濃度が高くなると、DIDPA抽出工程及びDTPA逆抽出工程において、乳濁状の第三相が形成され、ミキサー貯槽内の静置槽や流路を閉塞し、ミキサー運転上の障害となることがある。

これまでのFeのDIDPAへの抽出挙動についての研究^{1), 2)}により、抽出平衡時のFeの分配比は1000以上と高いものの、その抽出反応はゆっくりと進行するため、Feの抽出挙動を論ずる際には分配比ではなく抽出速度が重要であることが分かっている。また、抽出速度はFe濃度に対しては一次であるがDIDPA濃度には依存しないことも明らかになっている。

第三相の生成を抑制するため、これまで以下の点について検討を行ってきたが、いずれも解決すべき課題が残されている。

1) HLWの希釀^{1), 2)}

HLWを希釀してフィード液中のFe濃度をあらかじめ低くしておけば第三相の生成を回避できるが、希釀による処理液量の増加は群分離プロセスの効率化の観点から望ましくない。

2) 抽出温度²⁾

抽出温度を上げれば有機相におけるFeの溶解度が増大するが、冷却後の析出を防ぐために、Feをすぐに逆抽出してしまうか、高温に保持しておく必要がある。

3) 還元剤、錯化剤の添加³⁾

還元剤または錯化剤を抽出系に添加して、Feイオンを還元（3価→2価）またはマスキングすることによりFeのDIDPAへの抽出を抑制すれば第三相の生成を抑制できるが、いずれもFeのみにはたらく選択性が強く要求される。

現在、溶媒抽出工程で使用している DIDPA 抽出剤には、分相を良くするために 0.1M の TBP を添加しているが、TBP は Fe を抽出しないため、この TBP 濃度を適度に調節すれば Fe の分配比や抽出速度を制御できる可能性がある。

そこで本研究では、DIDPA-TBP 混合溶媒中の TBP 濃度を変化させて Fe のバッチ抽出実験を行い、抽出速度及び第三相生成限界濃度の観点から Fe の抽出挙動を調べた。また、第三相の生成に及ぼす共存 TBP の影響についても若干の考察を行った。

2. 実験

2. 1. 試薬

TBP、硝酸第二鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)、*n*-ドデカン、及び硝酸は特級試薬を使用し、DIDPA は株大八化学工業より購入したもの（商品名；DP-10R）をそのまま使用した。酸塩基滴定の結果から、DIDPA の純度は 89.8 wt% で、不純物として副生成物であるモノイソデシルリン酸（MIDPA）を 4.7 wt% 含んでいることが分かった。また、ICP 発光分光分析法により DIDPA 中に不純物として含まれる Fe を定量した結果、0.5M DIDPA 中に $1.5 \cdot 10^{-4}$ M の Fe が含まれることが分かった³⁾。

2. 2. 抽出条件及び分析方法

DIDPA と TBP を秤量後 *n*-ドデカンで希釈し、5種類の DIDPA-TBP 混合溶媒を調製した。それぞれの TBP 濃度は 0.0M, 0.1M, 0.5M, 1.0M 及び 2.0M で、DIDPA 濃度はいずれも 0.5M とした。これらの混合溶媒は抽出実験の水相と同じ濃度の硝酸で 2 回洗浄した後、抽出実験に供した。

水相には、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の硝酸溶液を用いた。Fe 濃度は 0.0005~0.02M、硝酸濃度は 0.5~4.0M とした。

容量 10ml の遠沈管に有機相と水相を各々 2.5ml とり、25°C に設定した孤動式恒温振盪機（ストローク幅 80mm, 振盪数 250rpm）でそれぞれ所定時間振盪した後、直ちに遠心分離器（3000rpm）に約 3 分間かけた。

各サンプルについて、水相を分取し ICP 発光分光分析法により Fe 濃度を測定した。

2. 3. 抽出速度定数の測定

抽出速度が振盪速度に依存しないように、振盪機の回転数を最大の 250rpm に設定した。混合溶媒中の TBP 濃度及び水相中の硝酸濃度を変化させ、初期 Fe 濃度を 0.001M として、2. 2. で述べた抽出条件で 2~30 分間振盪した。初期水相中 Fe 濃度 ($[\text{Fe}]_{\text{init}}$) に対する抽出後の水相中 Fe 濃度 ($[\text{Fe}]_{\text{aq}}$) の比の対数を、抽出時間 t (s) に対しプロットしたグラフから、抽出速度定数 k (s^{-1}) を算出した。

2. 4. 第三相の生成

混合溶媒中の TBP 濃度及び水相中の硝酸濃度を変化させ、初期 Fe 濃度を 0.0005M から 0.02M までの範囲で任意に定め、2. 2. で述べた抽出条件で抽出平衡に十分到達しうる 1 時間振盪した。それぞれのサンプルについて相分離状況を目視し、水相中 Fe 濃度を測定した。

抽出後の有機相中 Fe 濃度 ($[Fe]_{org}$) を (1) 式により求めた。

$$[Fe]_{org} = ([Fe]_{init} - [Fe]_{aq}) + 1.5 \cdot 10^{-4} \quad (M) \quad \dots \dots \quad (1)$$

$[Fe]_{init}$; 初期水相中 Fe 濃度 (M)

$[Fe]_{aq}$; 抽出後の水相中 Fe 濃度 (M)

但し、第三相が生成したサンプルについて求めた $[Fe]_{org}$ は、第三相中に含まれる Fe も加味した濃度とした。

2. 5. 第三相生成に及ぼす共存 TBP の影響

2. 5. 1. Fe-DIDPA 溶液への TBP 添加

TBP 原液を同量の 5.0M 硝酸及び水と 25°C で 20 分間振盪し、下記の②及び③の TBP を調製した。

- ① TBP 原液
- ② 硝酸を抽出した TBP
- ③ 水を抽出した TBP

0.5M 硝酸溶液から Fe を抽出した 0.5M DIDPA 溶液を遠沈管に 2.0ml ずつ取り、①～③の TBP を 0～2.0ml 加え 25°C で 15 分間振盪した。遠心分離後の有機相を分取し 0.5M DIDPA 溶媒で希釈し、既知濃度の Fe を含む 0.5M DIDPA 溶液を標準液として、直接有機相中の Fe 濃度を ICP 発光分光分析法により測定した。

2. 5. 2. TBP へ抽出された水および硝酸の影響

2. 5. 1. で調製した③のTBP 中には、約 3.4M の水が抽出されている⁴⁾ので、これと TBP 原液を混合することにより 0~3.4M の水を含んだ TBP を調製した。

また、0.5~13.2M 硝酸と同量の TBP 原液を 25°C で 20 分間振盪し、硝酸を抽出した TBP を調製した。TBP 中の硝酸濃度は酸塩基滴定により測定した。

0.5M 硝酸溶液から Fe を抽出した 0.5M DIDPA 溶液を遠沈管に 2.0ml ずつ取り、上記の TBP 1.0ml をそれぞれ加え 25°C で 15 分間振盪した。有機相中の Fe 濃度を、2. 5. 1. と同じ方法で測定した。

3. 結果と考察

3. 1. Fe の抽出速度

0.5M DIDPA-0.1M TBP 混合溶媒で Fe を抽出した場合の $[Fe]_{aq}/[Fe]_{init}$ 比の対数を振盪時間 $t(s)$ に対しプロットすると図 2 に示す直線が得られた。

直線の傾きから (2) 式により、抽出速度定数 $k (s^{-1})$ を算出した。

$$\log\left(\frac{[Fe]_{aq}}{[Fe]_{init}}\right) = -\frac{k}{2.303} t \quad \dots\dots (2)$$

他の TBP 濃度の場合についても同様にして抽出速度定数を求めた結果を図 3 に示す。抽出溶媒中に共存する TBP 濃度を増加させることによって、Fe の抽出速度を低下させることができることがわかった。また、抽出溶媒中の TBP 濃度が 0.5M 以上になると、DIDPA に起因する酸濃度依存性²⁾が認められず、抽出速度定数はほぼ一定の値 ($0.003 \pm 0.001 s^{-1}$) となつた。

3. 2. 第三相生成限界 Fe 濃度

硝酸濃度が 0.5M の場合の抽出平衡時における相分離状況を図 4 に示す。横軸には抽出溶媒中に共存する TBP 濃度を、縦軸には有機相中の Fe 濃度 ($[Fe]_{org}$) の対数をとり、有機相と水相の相分離が良好で第三相が生成しなかったサンプルを○印、両相の境界面にごくわずかに鱗片状の白片が析出したサンプルを△印、乳濁状の第三相が生成したサンプルを×印でプロットした。白片が析出したプロットを線で結び、第三相が生成し始める境界線を引いた。この境界線上に位置する点は、ある共存 TBP 濃度における第三相生成限界有機相中 Fe 濃度 ($\lim [Fe]_{org}$) を表している。

2.0M 及び 4.0M の硝酸溶液から Fe を抽出した場合についても、同様に $\lim [Fe]_{org}$ を求めた(図 5)。

0.5M DIDPA のみで Fe を抽出した場合、 $\lim [Fe]_{org}$ は硝酸濃度に依存せず約 0.01M であったが、TBP を共存させると $\lim [Fe]_{org}$ は共存 TBP 濃度の增加に応じて著しく減少した。図 5 に示すように $\lim [Fe]_{org}$ は共存 TBP 濃度に対し指数関数的に減少しており、その直線勾配は硝酸濃度が高くなるほど緩やかになることがわかった。

3. 3. 第三相生成を回避しうる抽出条件の検証

Fe の抽出速度及び第三相生成限界濃度 ($\lim [Fe]_{org}$) の観点からこれまで調べた Fe の抽出特性をまとめると、抽出溶媒中に共存する TBP 濃度を増加させると、抽出速度の低下と共に $\lim [Fe]_{org}$ の著しい減少が認められた。抽出速度が小さければ、抽出時間を短縮することで Fe の抽出が抑制される。従って、第三相の生成を抑制するには、抽出速度が小さくしかも $\lim [Fe]_{org}$ が大きい条件が要求される。バッチ抽出実験で得られたデータを元に第三相生成を抑制しうる条件について計算により検証した。

(1) 式から、

$$[Fe]_{aq} = [Fe]_{init} - \left([Fe]_{org} - 1.5 \cdot 10^{-4} \right) \quad (M) \quad \dots \dots \quad (3)$$

(3) 式を (2) 式に代入すると、

$$\log \left[1 - \frac{([Fe]_{org} - 1.5 \cdot 10^{-4})}{[Fe]_{init}} \right] = - \frac{k}{2.303} t$$

$[Fe]_{org}$ を $\lim [Fe]_{org}$ に置き換え変形すると、

$$*[Fe]_{init} = \frac{\lim [Fe]_{org} - 1.5 \cdot 10^{-4}}{1 - e^{-kt}} \quad (M) \quad \dots \dots \quad (4)$$

$*[Fe]_{init}$; 第三相生成を回避しうるフィード液中 Fe 上限濃度 (M)

$\lim [Fe]_{org}$; 第三相生成限界有機相中 Fe 濃度 (M)

k ; 抽出速度定数 (s⁻¹)

t ; 抽出時間 (s)

ある抽出条件で Fe を抽出する場合、フィード液中の Fe 濃度を (4) 式から求められる $*[Fe]_{init}$ 以下に設定すれば、第三相の生成を回避できると推定できる。

前述のバッチ抽出実験で得られた各共存 TBP 濃度、各硝酸濃度における抽出速度定数 k 及び $\lim [Fe]_{org}$ の値を (4) 式に代入すると、任意の抽出時間 t における第三相の生成を回避しうるフィード液中の Fe 上限濃度 ($*[Fe]_{init}$) が求められる。

Morita ら²⁾が連続抽出実験で用いたミキサーセトラーの 1 段当たりの有機相と水相の実効接触時間、即ち抽出時間は 42 秒である。バッチ抽出実験で明らかになった Fe の抽出挙動が連続抽出にも適用できると仮定して、t=42 を (4) 式に代入して $*[Fe]_{init}$ を求めた。その結果を図 6 の棒グラフに示す。

抽出溶媒中に共存する TBP の濃度が 0.5M 以下の場合、 $*[Fe]_{init}$ 計算値は $\lim [Fe]_{org}$ よりも k の影響を強く受け、 k が小さいほど（4）式の分母が零に近似するので $*[Fe]_{init}$ が大きくなる。 $*[Fe]_{init}$ は k の硝酸濃度依存性を反映して、図 6 に示すように硝酸濃度が 2.0M の場合に最も大きい値となった。

共存 TBP 濃度が 1.0M 以上になると、 $\lim [Fe]_{org}$ の著しい減少により（4）式の分子が小さくなるため、 $*[Fe]_{init}$ 計算値は小さくなつた。

従つて、共存 TBP 濃度が 0.5M 以下のとき硝酸濃度を 2.0M に設定すれば、TBP 添加による第三相の抑制効果が最も期待されることが分かった。

3. 4. 第三相生成に及ぼす共存 TBP の影響

DIDPA-TBP 混合溶媒で Fe を抽出する際に共存 TBP 濃度の増加に伴つて第三相生成限界 Fe 濃度が減少する原因について検討するため、第三相生成に及ぼす共存 TBP の影響について調べた。TBP は水及び硝酸を抽出しやすいことから、TBP 自体、TBP へ抽出された水、及び TBP へ抽出された硝酸のうちいずれかが第三相の生成要因になっていると考えられる。

3. 4. 1. Fe-DIDPA 溶液への TBP 添加

0.0055M の Fe を抽出した 0.5M DIDPA 2.0ml に①TBP 原液、②硝酸を抽出した TBP、及び③水を抽出した TBP をそれぞれ添加して振盪した。遠心分離後の様子を目視したところ、①の TBP を加えたサンプルでは振盪前と変わらず均一な有機相であったのに対し、②と③の TBP を加えたサンプルでは図 7 に示すように、振盪前は均一な有機相であったものが振盪後には 3 相に分離して、遠沈管の底に水相がわずかに現れ Fe の抽出で生じたものと同じ乳濁状の第三相が生成した。後者で生じた微量の水相を分取して Fe 濃度を測定した結果、Fe の水相への逆抽出は認められなかつた。

有機相中 Fe 濃度 ($[Fe]_{org}$) の対数を TBP 添加量 (ml) に対してプロットすると図 8 に示す直線が得られた。①の場合の TBP 添加量の増加による $[Fe]_{org}$ の減少は、添加に伴う希釈によるものである。図中に矢印で示すようなある TBP 添加量における①の $[Fe]_{org}$ と②や③の $[Fe]_{org}$ との差は、丁度第三相へ移行した Fe の濃度に相当するものと考えられる。

硝酸や水を含まない①の TBP を添加した場合、振盪前後で有機相に変化が全く認められなかつたことから、TBP に抽出された硝酸および水が第三相の生成に寄与していると考えられる。また、図 8 から硝酸を抽出した②の TBP を加えた場合には、水のみを抽出した③の TBP を加えた場合に比べ、 $[Fe]_{org}$ が大きく第三相への Fe の濃縮が少ないと分かった。

3. 4. 2. TBP へ抽出された水および硝酸の影響

TBP へ抽出された水が第三相の生成に及ぼす影響について調べるため、0.0055M の Fe を抽出した 0.5M DIDPA 2.0ml に 0~3.4M の水を抽出した TBP を 1.0ml 加え振盪した。その結果、TBP へ抽出された水の濃度 ($[H_2O]_{TBP}$) が 0.7M 以下の場合には、第三相の生成が認められず有機相中 Fe 濃度 ($[Fe]_{org}$) は一定の値 (0.004M) となったが、 $[H_2O]_{TBP}$ が 0.7M を超えると、図 7 に示すように 3 相に分離して第三相が生成した。

$[H_2O]_{TBP}$ が 0.7M 以上の場合について、 $[Fe]_{org}$ を $[H_2O]_{TBP}$ に対し両対数でプロットすると図 9 に示す直線が得られた。図中に矢印で示すような第三相が生成したサンプルの $[Fe]_{org}$ の値と 0.004M との差は、第三相へ移行した Fe の濃度に相当する。 $[H_2O]_{TBP}$ の増加に伴って、 $[Fe]_{org}$ が減少し第三相への Fe の濃縮が促されたことが分かった。よって、TBP へ抽出された水が第三相の生成要因のひとつになっていると言える。

DIDPA-TBP 混合溶媒で Fe を抽出する際、共存 TBP 濃度が大きいほど第三相生成要因である水がより多く有機相へ抽出されてくる。その結果、第三相生成限界 Fe 濃度が小さくなると考えられる。

次に、TBP へ抽出された硝酸が第三相の生成に及ぼす影響について調べた。TBP 原液を同量の 0.5~13.2M 硝酸と振盪すると 0.26~4.03M の硝酸が TBP へ抽出された。0.0077M の Fe を抽出した 0.5M DIDPA 2.0ml に硝酸を抽出した TBP を 1.0ml 加え振盪した結果、TBP へ抽出された硝酸の濃度 ($[HNO_3]_{TBP}$) が 4.03M の場合には、遠沈管の底にわずかに水相が現れ 2 相に分離したものの、第三相は生成しなかった。 $[HNO_3]_{TBP}$ が 4.0M を下回ると、図 7 に示すように 3 相に分離して第三相が生成した。

$[Fe]_{org}$ を $[HNO_3]_{TBP}$ に対し両対数でプロットすると図 10 に示す直線が得られた。図中に矢印で示すような第三相が生成しなかったサンプルと第三相が生成したサンプルについてそれぞれ測定した $[Fe]_{org}$ の差は、第三相へ移行した Fe の濃度に相当する。 $[HNO_3]_{TBP}$ が大きいほど、 $[Fe]_{org}$ は大きくなり第三相への Fe の濃縮が抑えられることが分かった。このことは、硝酸溶液から Fe を抽出する場合に、酸濃度が高いほど第三相生成限界 Fe 濃度が大きくなる結果(図 5)とも一致する。これは、TBP を硝酸溶液と振盪する場合に硝酸と共に水も TBP へ抽出されるが、硝酸濃度が高いほど水の抽出が抑えられる⁴⁾ためであると考えられる。

4. まとめ

DIDPA-TBP 混合溶媒中の TBP 濃度を増加させると、Fe の抽出速度が低下するので、抽出時間を短縮することにより Fe の抽出を抑制することができる。しかし、共存 TBP 濃度の増加に伴い第三相生成限界有機相中 Fe 濃度が著しく減少するため、第三相の生成を抑制することは難しい。第三相の生成に及ぼす共存 TBP の影響について調べた結果、TBP へ抽出された水が第三相の生成に寄与していることが分かった。

現在開発中の DIDPA による溶媒抽出工程では分相を良くする目的で 0.1M の TBP を抽出剤に添加しているが、TBP を過剰に添加すると第三相が生成しやすくなってしまうことから、現状の 0.1M 程度に設定することが妥当であると言える。

参考文献

- 1) 山口五十夫, 岡田賢造, 久保田益充, 中村治人 : JAERI-M 85-161, “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” (1985).
- 2) 森田泰治, 久保田益充 : JAERI-M 89-139, “群分離法の開発：ジイソデシルリン酸抽出における鉄の挙動” (1989).
- 3) 須郷由美, 山岸功, 久保田益充 : JAERI-Research 97-090, “ジイソデシルリン酸／鉄抽出系で生じる第三相の抑制：還元剤及び錯化剤の添加” (1997).
- 4) K. Alcock, S. S. Grimley, T. V. Healy, J. Kennedy, H. A. C. McKay : *Trans. Faraday Soc.*, 52, 39 (1956).

4. まとめ

DIDPA-TBP 混合溶媒中の TBP 濃度を増加させると、Fe の抽出速度が低下するので、抽出時間を短縮することにより Fe の抽出を抑制することができる。しかし、共存 TBP 濃度の増加に伴い第三相生成限界有機相中 Fe 濃度が著しく減少するため、第三相の生成を抑制することは難しい。第三相の生成に及ぼす共存 TBP の影響について調べた結果、TBP へ抽出された水が第三相の生成に寄与していることが分かった。

現在開発中の DIDPA による溶媒抽出工程では分相を良くする目的で 0.1M の TBP を抽出剤に添加しているが、TBP を過剰に添加すると第三相が生成しやすくなってしまうことから、現状の 0.1M 程度に設定することが妥当であると言える。

参考文献

- 1) 山口五十夫, 岡田賢造, 久保田益充, 中村治人 : *JAERI-M 85-161*, “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” (1985).
- 2) 森田泰治, 久保田益充 : *JAERI-M 89-139*, “群分離法の開発：ジイソデシルリン酸抽出における鉄の挙動” (1989).
- 3) 須郷由美, 山岸功, 久保田益充 : *JAERI-Research 97-090*, “ジイソデシルリン酸／鉄抽出系で生じる第三相の抑制：還元剤及び錯化剤の添加” (1997).
- 4) K. Alcock, S. S. Grimley, T. V. Healy, J. Kennedy, H. A. C. McKay : *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 39 (1956).

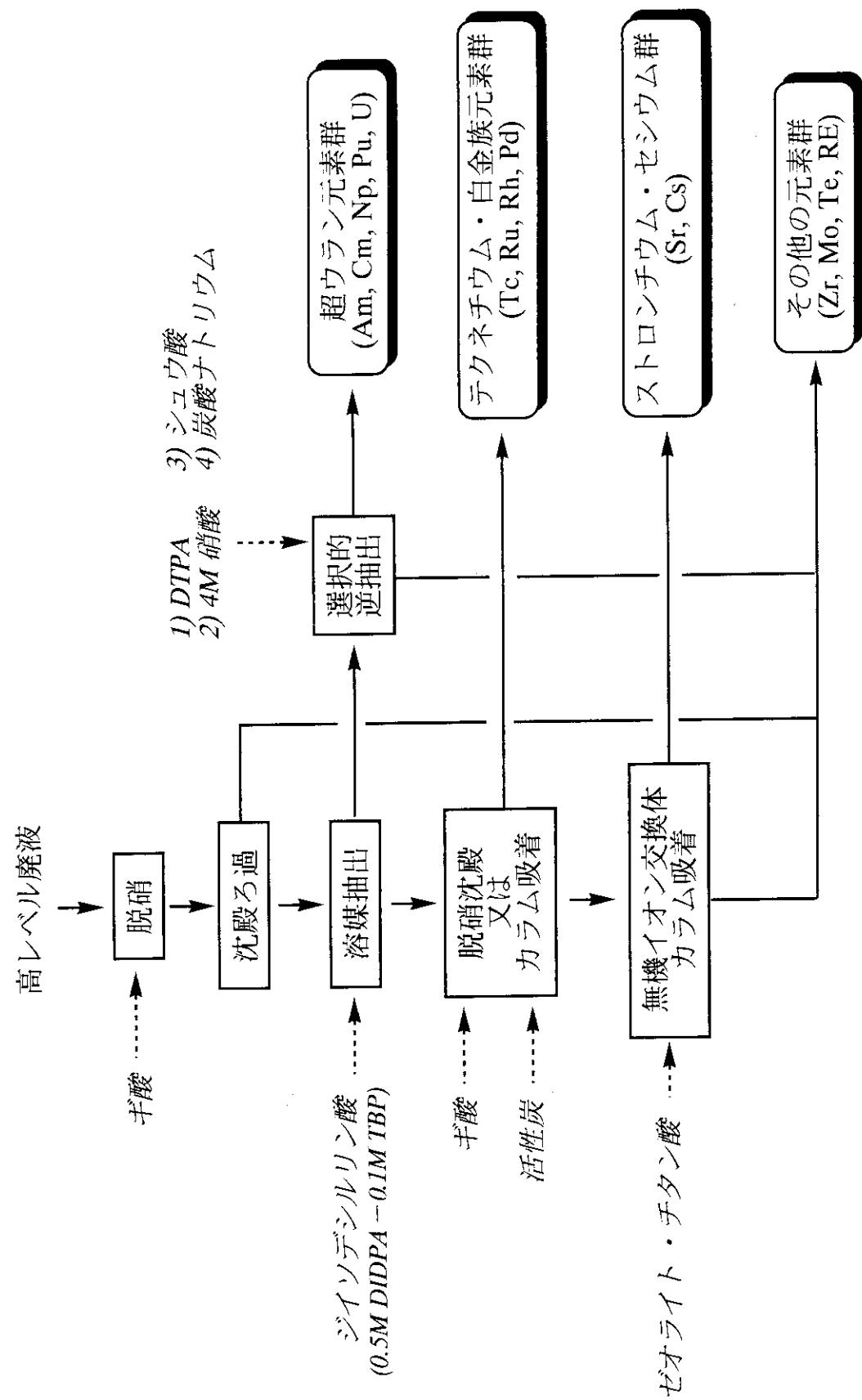
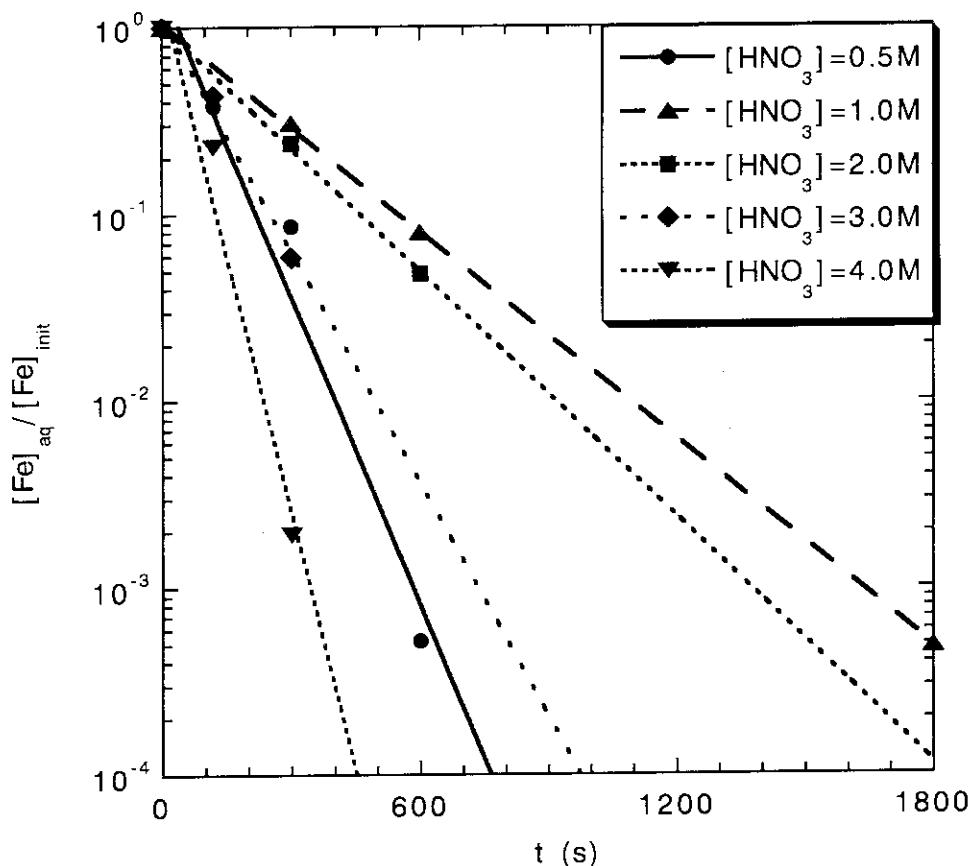


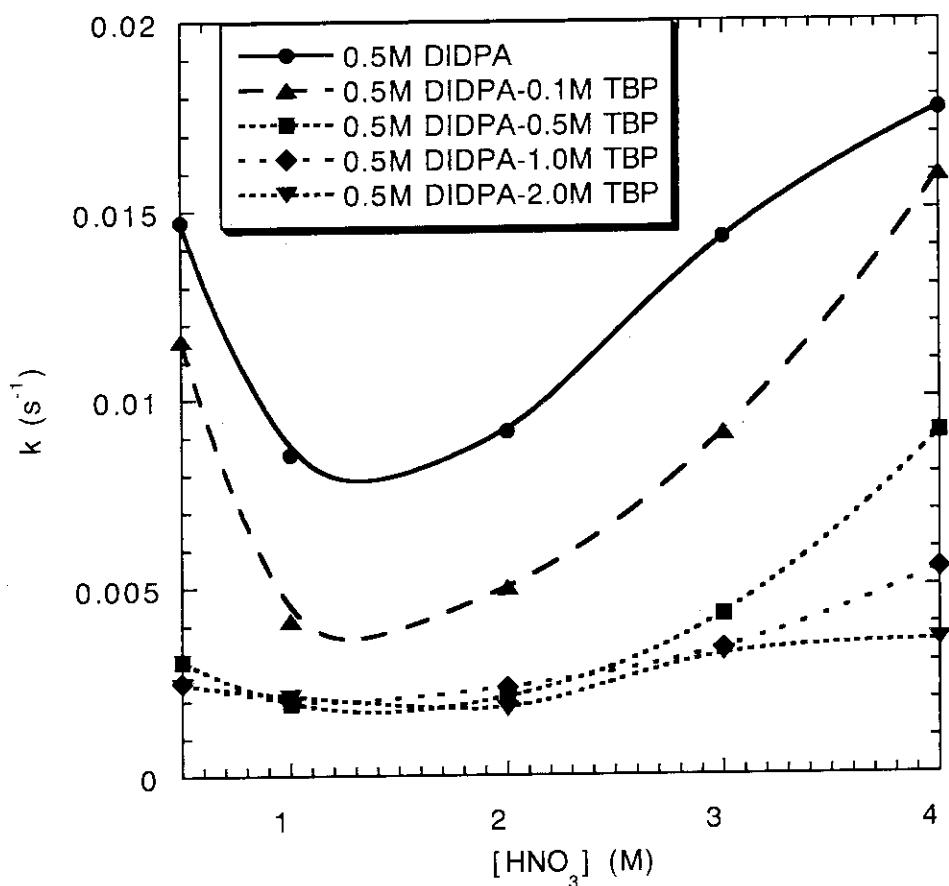
図1 4群群分離プロセスのフローシート

図2 $[\text{Fe}]_{\text{aq}} / [\text{Fe}]_{\text{init}}$ 比の経時変化

org/aq=1, at 25°C

org ; 0.5M DIDPA - 0.1M TBP

aq ; 0.001M Fe - 0.5~4.0M HNO₃

図3 抽出速度定数 k

org/aq=1, at 25°C
 org ; 0.5M DIDPA-0~2.0M TBP
 aq ; 0.001M Fe-0.5~4.0M HNO_3

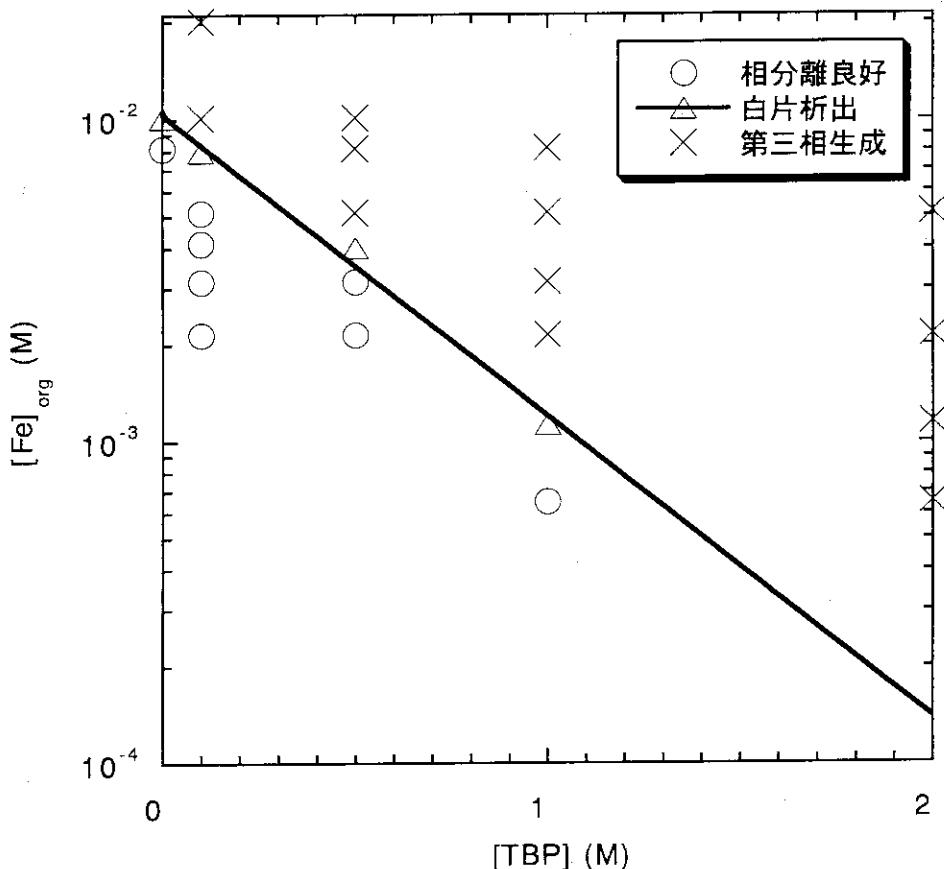


図4 相分離状況

org/aq=1, at 25°C, for 1hr
 org ; 0.5M DIDPA – 0~2.0M TBP
 aq ; 0.0005~0.02M Fe – 0.5M HNO₃

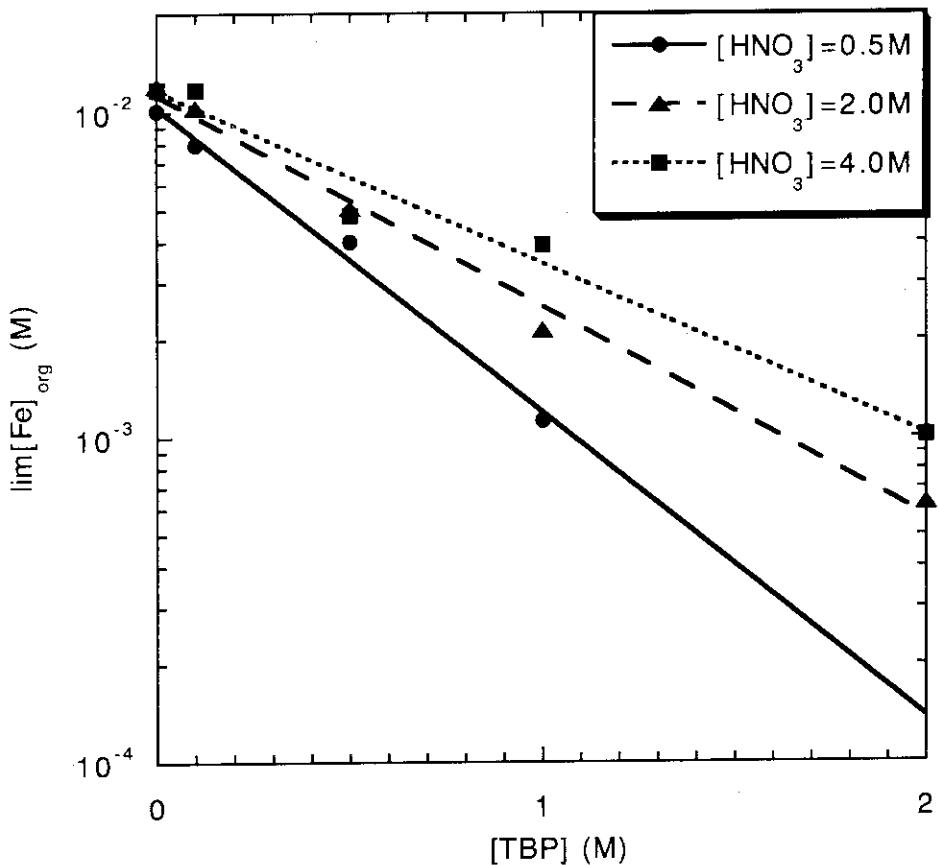


図5 第三相生成限界Fe濃度 $\lim [\text{Fe}]_{\text{org}}$
 $\text{org}/\text{aq}=1$, at 25°C, for 1hr
 org ; 0.5M DIDPA - 0~2.0M TBP
 aq ; 0.0005~0.02M Fe - 0.5~4.0M HNO_3

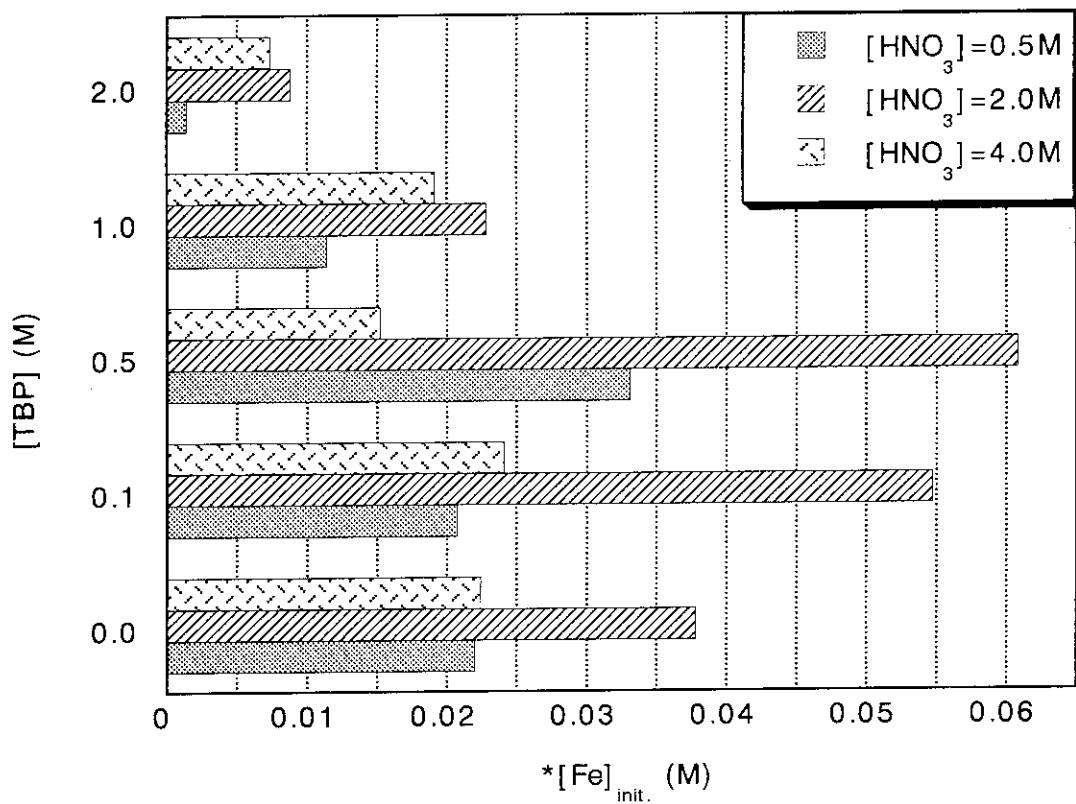


図6 第三相生成を回避しうるフィード液中Fe上限濃度の計算値 * $[Fe]_{init.}$
抽出時間=42(s)

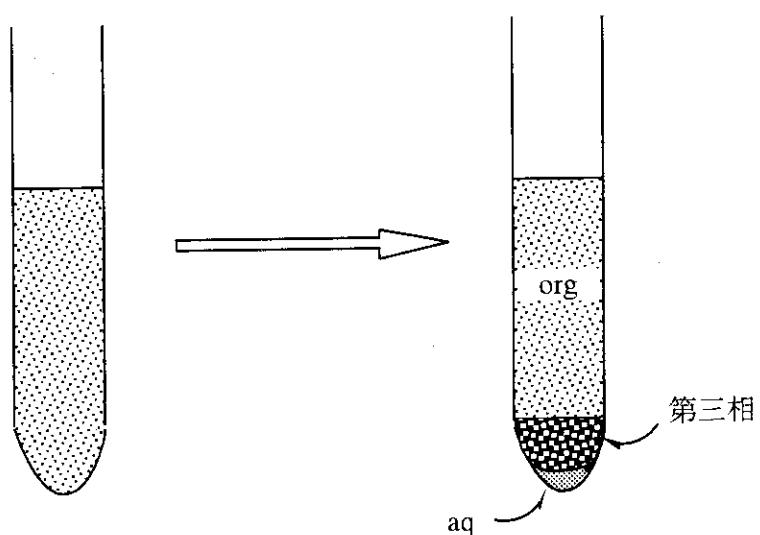


図 7 振盪前後の相分離状況

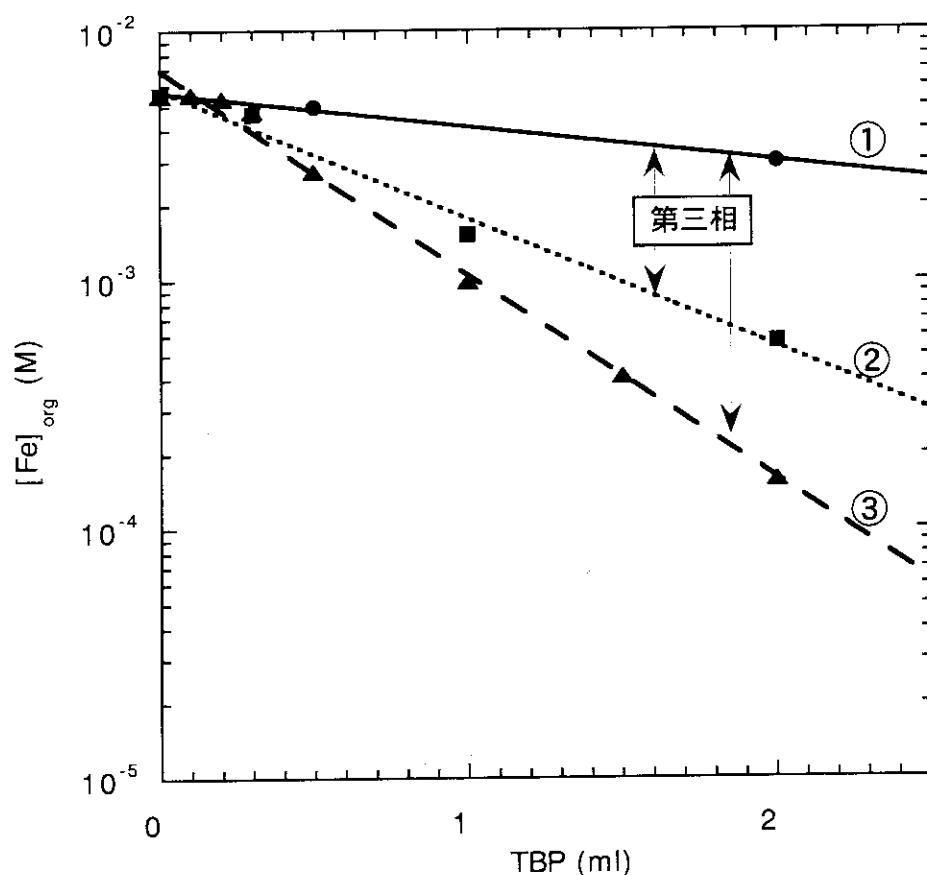


図8 Fe-DIDPA溶液(2.0ml)へのTBP添加
 ① TBP原液
 ② 硝酸を抽出したTBP
 ③ 水を抽出したTBP

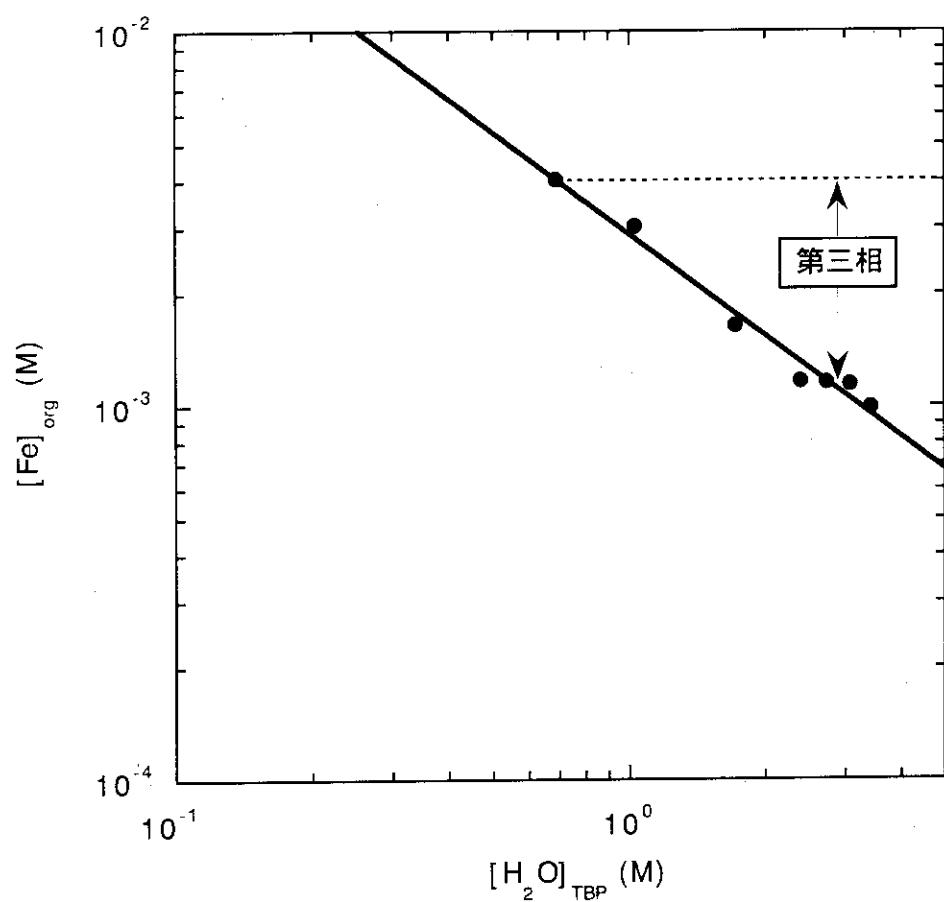


図9 水を抽出したTBPのFe-DIDPA溶液への添加

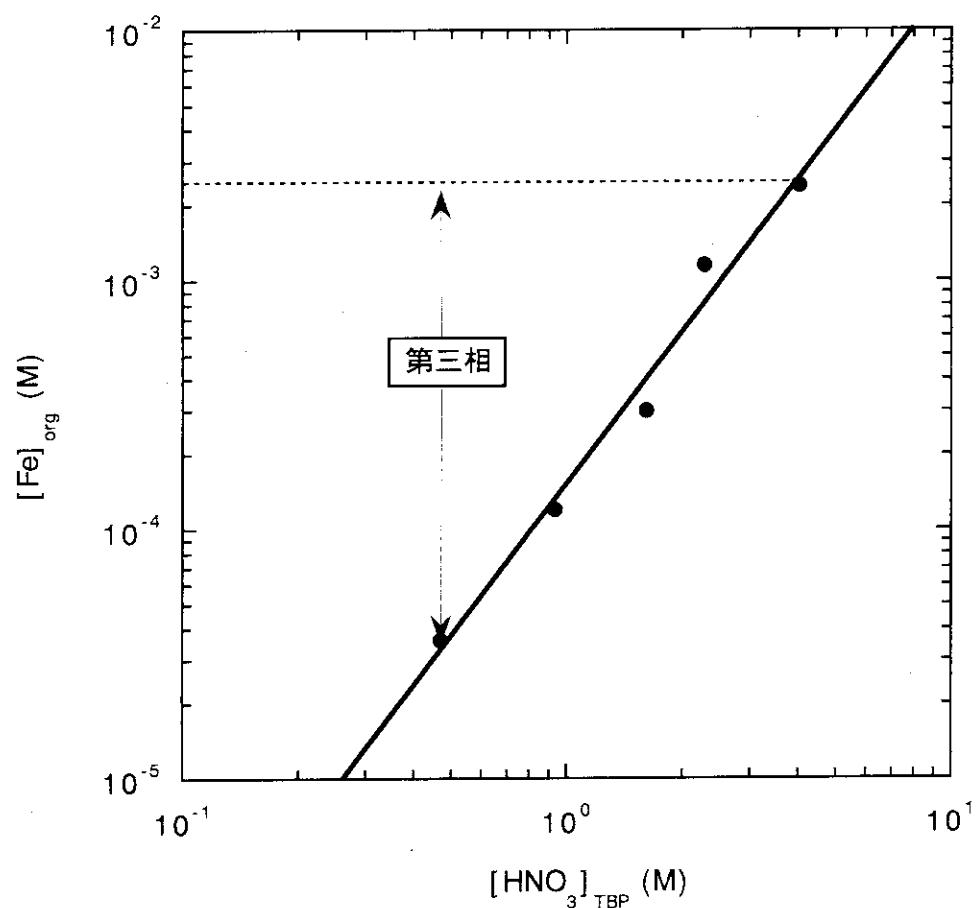


図10 硝酸を抽出したTBPのFe-DIDPA溶液への添加

付録：第三相の酸分解

硝酸溶液から Fe を DIDPA で抽出する際に生じる第三相の組成を調べるために、第三相を濃塩酸で分解し³⁾その分解生成物を分析した。

A. 1. 実験

第三相の分取・精製、酸分解、及び分解生成物の抽出分離のフローを図 A-1 に示す。

(1) 第三相の分取・精製

0.5M 硝酸で洗浄した 0.5M DIDPA の *n*-ドデカン溶液と、0.05M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - 0.5M 硝酸溶液を、遠沈管にそれぞれ 2.5ml ずつとり 25°C に設定した孤動式恒温振盪器（ストローク幅 80mm, 振盪数 250rpm）で 1 時間振盪した。遠心分離後乳濁状の第三相を分取し、0.5M 硝酸及びアセトンで十分に洗浄した。

(2) 酸分解

精製して得た固体の一部 (50~100mg) を容量 50ml の丸底フラスコにとり、濃塩酸 2.0ml を加え穏やかに加熱・攪拌しながら約 2~2 時間還流した。

(3) 分解生成物の抽出分離

反応液を室温まで放冷した後、水 10ml を加え四塩化炭素 (5ml) で 3 度繰り返し抽出を行った。

(4) 分析

抽出分離した水相及び有機相をそれぞれ水、四塩化炭素で 250ml、25ml になるように希釀し、各溶液中の P 及び Fe を ICP 発光分光分析法により定量した。

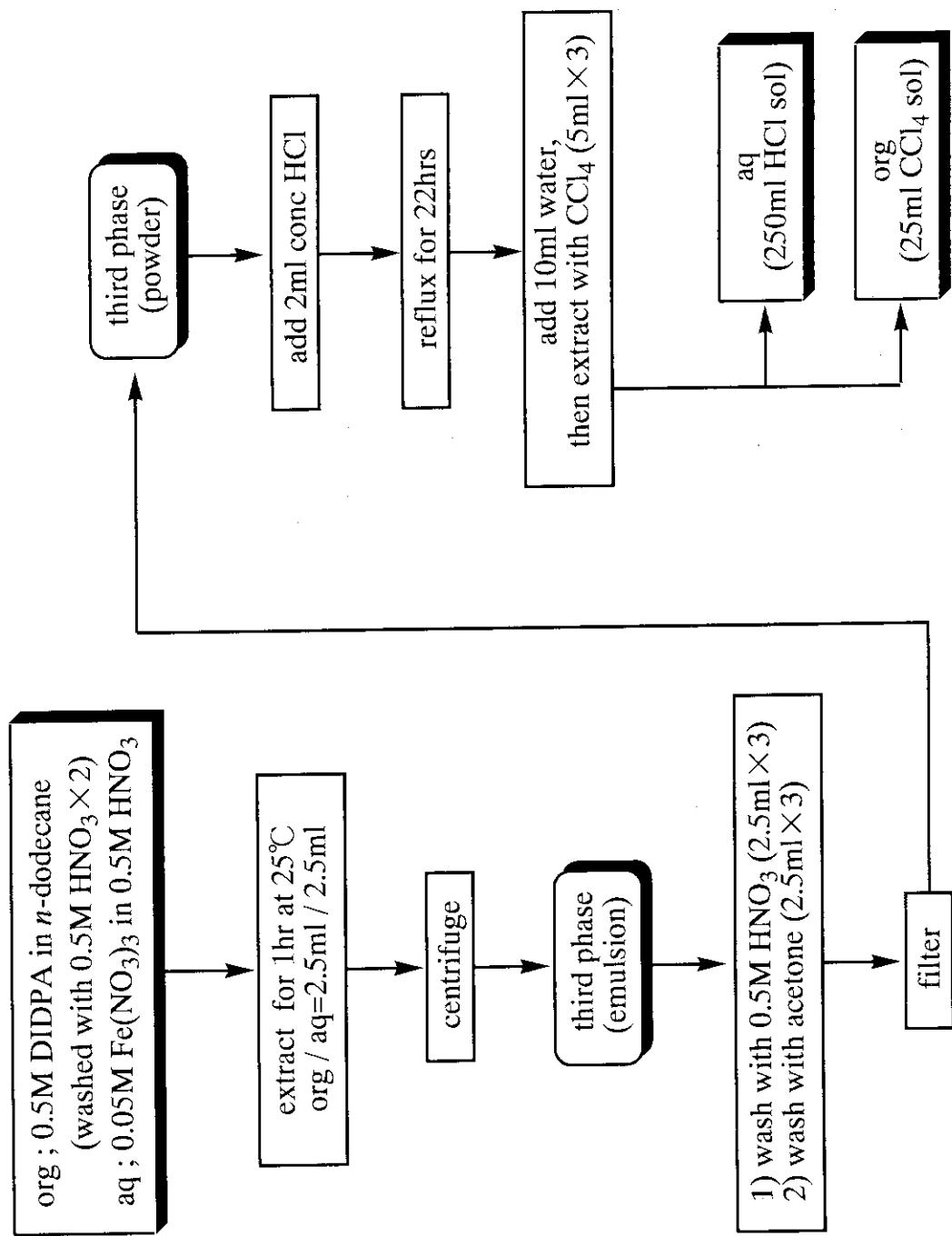
A. 2. 結果と考察

0.5M 硝酸から Fe を 0.5M DIDPA で抽出すると、乳濁状の第三相が約 0.5ml 生成した（図 A-2）。第三相を分取・精製して得た白色の粉末を濃塩酸で酸分解すると、反応水溶液が黄色を帯び、第三相分解生成物中の有機物が褐色のオイルとなって現れた。四塩化炭素で抽出分離して得た水相及び有機相中の P と Fe の物質量（モル）の比を求めるとき、 3.4 ± 0.3 となった。

よって、硝酸溶液から Fe を DIDPA で抽出する際に生じる第三相の成分は、Fe 1 原子に対し DIDPA が 3～4 分子配位した錯体であると考えられる。

（参考文献）

- a) T. Sato : *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, **158** (2), 391 (1992).



図A-1 第三相分解フローシート

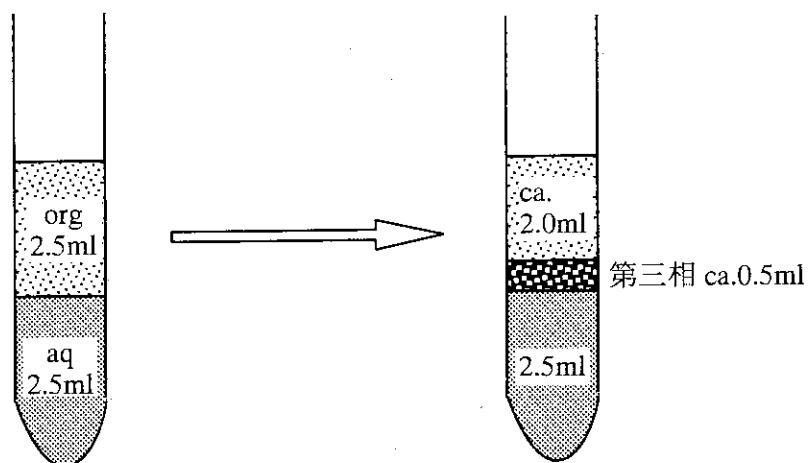


図 A - 2 振盪前後の相分離状況