

JAERI-Research

99-001



JP9950007



群分離法の開発：DIDPAによる鉄、
ランタノイドの抽出挙動と第三相生成

1999年1月

渡邊雅之・森田泰治・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（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越し下さい。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 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行っております。

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 319-1195, Japan.

群分離法の開発：DIDPA による鉄、ランタノイドの抽出挙動と第三相生成

日本原子力研究所東海研究所物質科学研究部

渡邊 雅之・森田 泰治・久保田益充

(1999年1月5日受理)

現在開発を行っている4群群分離プロセスでは、高レベル廃液からジイソデシルリン酸（DIDPA）を用いて、超ウラン元素を溶媒抽出により分離することに成功している。本研究では、精製した DIDPA (Pure DIDPA)、それに TBP を加えたもの (DIDPA+TBP)、未精製の DIDPA (DIDPA+MIDPA : モノイソデシルリン酸)、未精製の DIDPA に TBP を加えたもの (DIDPA+MIDPA+TBP) の4種類の組成の溶媒を用いて抽出を行い、比較した。その結果、精製した DIDPA を用いた場合、現在プロセスで用いられている DIDPA + MIDPA+TBP に比べ、分相が非常に早いばかりか、鉄の第三相が発生する限界濃度が2倍程度向上することがわかった。また、鉄の抽出速度も3.5倍程度も遅くなることも明らかになった。

また、抽出時の鉄とランタノイドの相互作用について検討し、ランタノイドの抽出時に鉄は影響を与えず、逆にランタノイドは鉄の抽出速度に若干の影響を及ぼすことがわかった。鉄の抽出時の化学組成も明らかになり、鉄は DIDPA 5分子と結合し抽出されることもわかった。

Development of Partitioning Process :Extraction Behavior and Third-Phase Formation
of Lanthanoid and Iron with DIDPA

Masayuki WATANABE, Yasuji MORITA and Masumitsu KUBOTA

Department of Materials Science
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 5, 1999)

The partitioning process has been developed and demonstrated that the solvent extraction with diisodecylphosphoric acid (DIDPA) can successfully separate transuranium elements from a high-level liquid waste. In present paper, the extraction behaviors of lanthanoid and Fe were studied by using four kinds of organic solvent; purified DIDPA (Pure DIDPA), purified DIDPA with TBP (DIDPA+TBP), DIDPA with MIDPA which is un-purified DIDPA and commercially available (DIDPA+MIDPA), and DIDPA with MIDPA and TBP (DIDPA + MIDPA + TBP). As a result, Pure DIDPA was faster in the phase separation than DIDPA+MIDPA+TBP which is used in the actual partitioning process. The limit concentration of forming the third phase by Fe with Pure DIDPA is twice as high as with DIDPA+MIDPA+TBP. The extraction rate of Fe with Pure DIDPA was 3.5times as high as DIDPA+MIDPA+TBP.

The interaction between Fe and lanthanoid during the extraction was also studied. The results showed that Fe hardly affected on the extraction behavior of lanthanoid and that lanthanoid affected slightly on the extraction rate of Fe. It was also found that five DIDPA molecules coordinated to Fe at the extraction.

Keywords: DIDPA, MIDPA, Partitioning Process, Solvent Extraction, Iron, Lanthanoid

目 次

1. はじめに	1
2. 実験	3
2.1 試薬、分析機器、測定	3
2.2 実験方法	3
2.2.1 抽出	3
2.2.2 鉄の抽出速度	3
2.2.3 ランタノイド、鉄の第三相生成	4
3. 結果と考察	5
3.1 分相	5
3.2 鉄の抽出速度	5
3.3 鉄の抽出速度に及ぼすランタノイドの影響	5
3.4 ランタノイドの抽出に及ぼす鉄の影響	6
3.5 ランタノイドおよび鉄による第三相生成	7
3.5.1 ランタノイド、鉄の単成分系での第三相生成	7
3.5.2 ランタノイド、鉄共存系での第三相生成	8
4. まとめ	8
参考文献	9

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	3
2.1 Reagent, Apparatus and Measurement	3
2.2 Experimental Method	3
2.2.1 Extraction	3
2.2.2 Extraction Rate of Fe	3
2.2.3 Formation of Third Phase by Lanthanoid and Fe	4
3. Results and Discussion	5
3.1 Phase Separation	5
3.2 Extraction Rate of Iron	5
3.3 Effect of Lanthanoid on Extraction Rate of Fe	5
3.4 Effect of Fe on Extraction of Lanthanoid	6
3.5 Formation of Third Phase of Lanthanoid and Fe	7
3.5.1 Formation of Third Phase by Lanthanoid or Fe in Single Component System	7
3.5.2 Formation of Third Phase by Lanthanoid and Fe in Double Component System	8
4. Conclusion	8
Reference	9

This is a blank page.

1. はじめに

現在開発中の4群群分離プロセスでは、使用済み燃料の再処理に伴って発生する高レベル廃液（HLW）中の元素を各種の半減期、放射能毒性、有用性を考慮した上で、図1に示すように超ウラン(TRU)元素群、Cs-Sr群、Tc-白金族元素群、その他の元素群の4つのグループに分離する。

一般に、抽出による分離では、効率よく分離するために、ローディングはなるべく高い濃度で行なうことが望ましい。しかし、そうすることで溶媒抽出法の潜在的な課題である第三相と呼ばれる乳濁現象を生じる場合があり、溶媒抽出装置の運転に支障をきたし、プロセス上好ましくない。第三相生成のメカニズムについては、未だ不明な点が多く、金属元素により第三相自体の性質もその発生のメカニズムも異なるようであるが、経験的に、系に存在する金属元素の濃度があるしきい値を超えたところで発生することが分かっている。

では、どのような元素が第三相を生成させるのであろうか。表1に群分離プロセスにおいて対象となる元素とその濃度を示した。この中で第三相の生成で特に問題となる可能性のある元素については太字で示した。濃度は燃焼度28000MWdtの使用済み燃料の再処理で発生する高レベル廃液が、燃料1トンあたり500リットルであるとしたときのものである¹⁾。太字で示した元素のうち、Zr,Mo,Teなどは、脱硝工程によりそのほとんどが除去される。Zrに関しては、脱硝条件によってはコロイドとして少量が残留する場合があるが、脱硝時にリン酸、モリブデン酸或いはテルル酸を添加する事により完全に除去できることがわかっている²⁾。従って、実際の抽出工程で問題となるのはFeと希土類元素、特にNd以降の中希土元素ということになる。

Feの第三相生成については、山口らや、森田らがジイソデシルリン酸(DIDPA)によるFeの第三相生成、抽出挙動について報告しており、第三相の生成を防止する方策として、鉄の濃度を制限するか抽出時の温度を高く設定する方法で、第三相の生成をある程度抑えることが可能であるとしている^{3),4)}。また、須郷らはFeの第三相生成の抑制について、還元剤及び錯化剤を添加する方法について報告しており、他の元素の挙動を把握する必要があるとしながらも、還元剤としてはアスコルビン酸とチオ硫酸ナトリウム、錯化剤としては1,10-フェナントロリンと2,2'-ビピリジンが有効な添加剤であることを見いだし⁵⁾、Feの第三相生成に水が大きな役割を果たしていることを報告している⁶⁾。

現在、実際のDIDPA抽出工程では、使用する有機溶媒は、DIDPAと製造時の副生成物であり放射線、加水分解による劣化生成物でもあるモノイソデシルリン酸(MIDPA)を含み、また相分離を改良する目的でTBPが添加されている。これらの化合物の親水性を考えると、MIDPAはDIDPAのアルコキシ基がヒドロキシル基に置換した形であるため、疎水基が一つ減り、親水基がひとつ増えることになる。そのため、MIDPAはDIDPAより親水性が高く、水をより抽出すると予想される。また、TBPについては、0.1M TBPのn-dodecane溶液は水を0.087M抽出することが知られている⁷⁾。したがって、TBPを添加することでより水を抽出しやすくなることが予想される。そこで本研究では、MIDPA, TBPが第三相生成にどのような影響を与えるのかを調べるために、0.5M Pure DIDPA、0.5M DIDPA+0.1M TBP、0.5M DIDPA+0.04M MIDPA+0.1MTBP、0.5M DIDPA+0.04M MIDPAの4つの組成のドデカン溶液を用いてその鉄の抽出速度を比較するとともに、第三相生成状況を比較した。

第三相生成を引き起こすランタノイド元素についても同様に4組成のドデカン溶液を用いて第三相生成状況の比較をおこなった。DIDPAによるランタノイド抽出時の第三相生成については、ランタノイドが複数種含まれている場合、第三相を生成する有機相中の限界濃度は、その

原因となる元素の全濃度に依存することが確認されている⁸⁾。従って、鉄による第三相生成とランタノイドによる第三相生成との間には何らかの相関があると予想される。そこで、ランタノイドが鉄の抽出及び第三相生成に及ぼす影響と、鉄がランタノイドの抽出及び第三相生成に及ぼす影響を調べた。

2. 実験

2.1 試薬、分析機器、測定

DIDPA(Diisodecyl phosphoric acid)は、大八化学(株)より得たものを使用した。他の試薬については、市販の試薬特級のものをそのまま使用した。なお、市販のDIDPAには不純物として、MIDPA(Monoisodecyl phosphoric acid)が重量パーセントで約5%、アルコール、トリアルキルリン酸、ピロリン酸など中性不純物が約5%含まれている。0.5M DIDPAドデカン溶液中にはMIDPAは0.04M程度含まれていることになる。

DIDPAの精製は、メタノールによる溶媒抽出により不純物であるMIDPAを除去することにより行い⁹⁾、DIDPAの純度の決定およびジアルキルリン酸、モノアルキルリン酸の定量は、ジアルキルリン酸、モノアルキルリン酸の溶液の一定量を80%イソプロパノール水に溶解し、0.1M水酸化ナトリウム水溶液で室温で滴定して行った。滴定は、平沼産業社製 Comite 2000 を使用した。

金属の濃度はICP発光分析法により、セイコー電子工業社製SR-1200を用いて定量した。

2.2 実験方法

ランタノイド、鉄の抽出時の相互作用については有機溶媒は0.5M DIDPA+0.04M MIDPA+0.1MTBPを用いて行い、その他の実験は0.5M Pure DIDPA、0.5M DIDPA+0.1M TBP、0.5M DIDPA+0.04M MIDPA+0.1MTBP、0.5M DIDPA+0.04M MIDPAの4つの組成のドデカン溶液を用いて行った。

2.2.1 抽出

抽出は0.5M DIDPAを含む溶媒と0.5M 硝酸水溶液をもちいた。遠沈管にDIDPA溶液と一定の濃度の金属元素を含む硝酸溶液を各2mlとり、25°Cに調節された恒温槽中で振とうした。振とう後直ちに3000rpmで5分間遠心分離したのち、水相と有機相を分離し、水相中の金属の濃度をICP発光分析法により定量した。分配比は次式により算出した。

$$D = \frac{[M^{3+}]_{init} - [M^{3+}]_{aq}}{[M^{3+}]_{aq}}$$

ここで、 $[M^{3+}]_{init}$ は水相中の金属の初期濃度、 $[M^{3+}]_{aq}$ は水相中の平衡金属濃度を表す。

2.2.2 鉄の抽出速度

鉄はランタノイド元素などとは異なり、DIDPAを用いた抽出は遅い反応で、一次反応として進行することがわかっている。抽出速度については、次式に基づき、反応速度定数k(s⁻¹)を求めた。

$$kt = -2.303 \log \left(\frac{[Fe]_{aq}}{[Fe]_{init}} \right)$$

ここで、tは振とう時間を、 $[Fe]_{init}$ 、 $[Fe]_{aq}$ はそれぞれ水相中の鉄の初期濃度、抽出時の水相中の鉄濃度を表す。

鉄の抽出速度に及ぼすランタノイドの影響、ランタノイドの抽出に及ぼす鉄の影響

鉄5mMと濃度が0.5mMから20mMのラントンまたはガドリニウムを含む0.5M硝酸水溶液を、0.5M DIDPA+0.04M MIDPA+0.1MTBPのドデカン溶液を用い、振とう時間を5分から30分まで変化させて抽出実験を行った。

鉄を予め抽出した溶媒を用いてランタノイドの抽出実験を行った。溶媒中に含まれる鉄の濃度を、0.48mM、0.96mM、4.8mM、7mM、9.6mMに調整したものを用いた。ランタノイドの初期濃度は0.5mMとし、振とう時間は15分で抽出を行った。

2.2.3 ランタノイド、鉄の第三相生成

ランタノイドは原子番号が大きいものほど第三相を生成しやすいため、実験は、群分離で対象とするランタノイドのうち最も第三相を生成しやすいGdを用いて行った。水相のGdの濃度は40mMから50mMのものを用い、15分間25℃で振とう後、遠心分離3000rpmで5分間を行った。

鉄については水相Fe初期濃度30mMを用い、振とう時間を変化させ、第三相が生成する直前のサンプルについて定量を行って第三相の生成の限界濃度を得た。

3. 結果と考察

3.1 分相

0.5M Pure DIDPA、0.5M DIDPA+0.1M TBP、0.5M DIDPA+0.04M MIDPA+0.1MTBP、0.5M DIDPA+0.04M MIDPA 4種類の組成の有機溶媒（以降この4種類をそれぞれ次のように略す：Pure DIDPA、DIDPA+TBP、DIDPA+MIDPA+TBP、DIDPA+MIDPA）について分相のしやすさを比較した。分相のしやすさは、溶媒の界面物性や界面吸着反応などと関連しているが、本研究での比較は振とう後、静置し両相が完全に分離するまでの時間を目視により確認して行った。この際、振とうは振とう角度40°の弧動式の振とう機を用い、振とう回数250rpmで15分間行った。その結果、分相のしやすさの順は、次のようになつた。



Pure DIDPAでは、振とう直後に分相はほぼ完了しており、DIDPA+MIDPAでは分相に約3分ほど要する。TBPを添加した系では分相に要する時間はほとんど代わらず約1分ほどで分相が完了する。未精製のDIDPA溶液を比較した場合、TBPは分相のしやすさを改善しているといえる。逆に精製したDIDPAの系では、TBPを添加することにより分相が悪くなる。本来TBPは抽出性能を改善するというよりはむしろ、分相を容易にするために添加されてきた。しかし、分相という観点からみると、逆に精製したDIDPAは非常に分相がよく、DIDPA+MIDPA+TBPよりも優れていることが明らかとなった。

3.2 鉄の抽出速度

Pure DIDPA、DIDPA+TBP、DIDPA+MIDPA+TBP、DIDPA+MIDPAの4種類の組成の有機溶媒について、振とう時間に対し水相中のFeの残留率をプロットしたものを図2に示す。この図から求められた傾きが抽出の速度定数となる。結果を表2に示す。

抽出剤の組成により、次の順で抽出速度は速くなる。



抽出速度の速さを速度定数の大きさで比較すると、DIDPAのみの系を基準として比較した場合、速度定数の大きさは、DIDPA+TBPで約2倍、DIDPA+MIDPA+TBPで約3.5倍となり、特にDIDPA+MIDPAでの速度定数の増加は顕著で約20倍にまでなる。MIDPAが含まれる系では含まれていない系よりも抽出速度は速く、MIDPAが抽出速度を速める作用があることが分かる。TBPの影響については、TBPはDIDPAに対しては抽出速度を速める作用があり、MIDPAが含まれている系に対しては、逆に抽出速度を遅くするよう作用していることが分かる。以前の報告では、鉄の抽出速度に最も大きく影響を及ぼす律速過程は、鉄の水相中の化学形が変化する反応であるとされてきた。今回得られた結果は、以前の結果を否定するものではないが、鉄の抽出速度には有機相中に含まれている不純物やTBPの関係する複雑な過程が存在することを示唆している。

3.3 鉄の抽出速度に及ぼすランタノイドの影響

0.5M硝酸水溶液に鉄とランタノイドの2金属含まれる系において、共存するランタノイドが鉄の抽出速度にどのような影響を与えるか、有機溶媒としてDIDPA+MIDPA+TBPを用いて検討した。添加したランタノイドの量に対して鉄の抽出速度定数をプロットした結果を図3に示す。図中の破線は、鉄単成分での抽出速度定数を表している。添加するランタノイドの種類により

鉄の抽出速度定数に与える影響の度合いは異なり、ランタンを添加した場合よりもガドリニウムを添加した場合の方が速度定数の変動は大きくなっている。また、ランタノイドの添加により抽出速度定数は、一旦は単成分系での速度定数より大きくなるものの、ランタノイドの初期濃度が約10mM（鉄の初期濃度のちょうど5分の1に相当）以上になると逆に単成分系よりも小さくなる。このようにランタノイドの抽出平衡は鉄の抽出における律速過程に何らかの影響を及ぼしている。

3.4 ランタノイドの抽出に及ぼす鉄の影響

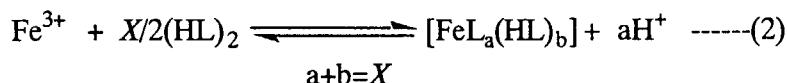
0.5M硝酸水溶液の抽出フィード液中に鉄とランタノイドの2金属を含む系において、共存する鉄がランタノイドの抽出挙動にどのような影響を与えるか、有機溶媒としてDIDPA+MIDPA+TBPを用いて検討した。まず、鉄を一定量添加し、振とう時間を変化させることで有機相中の鉄の濃度を変化させた。ランタノイドの分配比を振とう時間に対してプロットした結果を図4に示す。この実験では、振とう時間が増えることで有機相中の鉄の濃度が増えることになるが、それに伴うランタノイドの分配比への影響はほとんどないことが分かる。これは、鉄の抽出速度に比してランタノイドの抽出速度は十分速いため、鉄の濃度が影響を及ぼす以前にランタノイドが抽出平衡に達しているためであると考えられる。

有機相中の鉄がランタノイドの抽出挙動におよぼす影響を調べるため、鉄を予め抽出し、様々な濃度の鉄を含んだ有機溶媒を用いて実験を行った。ランタノイドの分配比を有機相中の鉄の濃度に対してプロットしたもののが図5である。有機相中の鉄濃度の増加に伴い、ランタノイドの分配比は、その元素の種類によらず同じ傾向を示し、徐々に小さくなっている。鉄は、0.5M硝酸水溶液では逆抽出されないことが分かっている。そのため、有機相中の鉄濃度の増加によるランタノイドの分配比の減少は、有機相中で鉄に配位したDIDPAの分だけフリーのDIDPAが減少し、ランタノイドの抽出に関与できるフリーのDIDPAが減少するために分配比の減少が起こっていると考えられる。（図6）したがって、この結果を使って、抽出された鉄錯体の組成、つまり、抽出時に配位するDIDPA分子の数を決定することができる。ランタノイドの濃度が抽出剤、硝酸の濃度に比べて非常に低いとき、DIDPAによるランタノイドの抽出分配比は次の式で近似される。

$$D_{Ln} = K_{ex,Ln} \frac{[\overline{HL}]_{eq}^{2.5}}{[HNO_3]_{eq}^3} = K_{ex,Ln} \frac{[\overline{HL}]_{init}^{2.5}}{[HNO_3]_{init}^3} \quad \dots \quad (1)$$

ここで、 D_{Ln} はランタノイドの分配比、 $K_{ex,Ln}$ はランタノイド抽出の際の見かけの平衡定数、 \overline{HL} は抽出剤を表している。

鉄の抽出は、抽出時に鉄イオンに配位するDIDPAの数を X とすると、次式のように表される。



従って、あらかじめ鉄を含む抽出剤を用いたときのランタノイドの分配比は（1）式と（2）式から次のように表すことができる。

$$D_{Ln(Fe)} = K_{ex,Ln(Fe)} \frac{[\overline{HL}]_{init(Fe)}^{2.5}}{[HNO_3]_{init}^3} = K_{ex,Ln(Fe)} \frac{([\overline{HL}]_{init} - X[\overline{\text{Fe}}])^{2.5}}{[HNO_3]_{init}^3} \quad \dots \quad (3)$$

$D_{Ln(Fe)}$, $K_{ex,Ln(Fe)}$ は、鉄をあらかじめ抽出させたDIDPAを用いたときのランタノイドの分配比、見かけの平衡定数を表し、 $[\overline{HL}]_{init(Fe)}$ は、鉄をあらかじめ抽出させた抽出剤のフリーのDIDPAの初期濃度を表す。

この式を変形すると次の式が得られる。

$$[\overline{HL}]_{init} - X[\overline{Fe}] = \frac{D_{Ln(Fe)}^{0.4} [\text{HNO}_3]^{1.2}}{K_{ex,Ln(Fe)}^{0.4}} \equiv P_{Ln} \quad \dots \quad (4)$$

DIDPAにより抽出された鉄の有機相中の錯体の組成については、これまで詳しく調べられてこなかったが、(4)式から有機相中の鉄の濃度に対して P_{Ln} をプロットすることにより配位しているDIDPAの数が決定できることになる。Gdについてのプロットを図7に示す。プロットはほぼ直線に乗り、傾きは約-5すなわち、 $X=5$ となり、鉄は有機相中で5個のDIDPAと結合して錯体を作っていることが明らかとなった。

3.5 ランタノイドおよび鉄による第三相生成

3.5.1 ランタノイド、鉄の単成分系での第三相生成

ランタノイド、鉄の抽出では、元素濃度の増加に伴い第三相と呼ばれている第二有機相が生成することが分かっている。第三相が生成する原因の特定は非常に難しいが、有機相中の元素濃度にある閾値（本報では限界濃度と定義する）があり、その濃度を超えたところで第三相が生成する事が分かっている。ここではランタノイドおよび鉄について、Pure DIDPA、DIDPA+TBP、DIDPA+MIDPA+TBP、DIDPA+MIDPAの4種類の組成の有機溶媒をもちいて、第三相の生成挙動を比較した。

ランタノイドは原子番号が大きいものほど第三相を生成しやすい傾向があるため、群分離で対象とするランタノイド中で最も第三相を生成しやすいGdを用いて第三相生成の限界濃度を調べた。図8にその結果を示す。また、図9には鉄の第三相生成の限界濃度を示す。ランタノイドの第三相生成については、DIDPA+MIDPAを用いたとき多少限界濃度が大きくなっているが、どの組成の溶媒を用いてもそれほど大きな違いは見られない。これに反して、鉄については、限界濃度は有機溶媒の組成に大きく依存する。第三相生成の限界濃度は、高いものから次のような順になった。



TBPが存在するものはTBPがないものに比べ3割程度限界濃度は低くなっている。また、MIDPAが含まれている系ではMIDPAを含まない系よりも2割程度限界濃度が低くなっている。これらの結果からMIDPA、TBPはともに鉄の第三相の生成を促進する働きがあるといえる。現在4群群分離に適用が考えられているDIDPA+MIDPA+TBPと精製したPure DIDPAを用いた場合と比較すると、限界濃度は約2倍弱となる。

以上の結果からPure DIDPA、DIDPA+TBP、DIDPA+MIDPA+TBP、DIDPA+MIDPAの4種類の組成の有機溶媒を分相に関して比較する。Pure DIDPAでは、分相を改善するためのTBPを添加する必要がないと思われるほど非常に分相がよく、そのため、放射線分解や加水分解による分解生成物の発生が抑えられ、二次廃棄物の発生を減らすことができる可能性がある。これに反して、MIDPAを含む溶媒については、分相は非常に悪く、TBPの添加は必要不可欠であることがわかった。鉄の第三相の生成に関しては、Pure DIDPAでは現行のDIDPA+MIDPA+TBPに比

べ、鉄濃度の許容量が約2倍まで改善される。また、同じ条件で抽出を行った場合、Pure DIDPAはDIDPA+MIDPA+TBPに比べ約3.5倍程度、鉄の抽出速度は遅くなる。そのため、実際にPure DIDPAを抽出工程に用いた場合、鉄の許容量は約7倍強にまで増えることが期待できる。これはつまり、現行よりもさらに高濃度のフィード液を処理できる可能性があることを示唆している。

3.5.2 ランタノイド、鉄共存系での第三相生成

ランタノイド、鉄が共存する系での第三相生成状況についてGd,鉄を用いて調べた。フィード液として鉄10mMに対し、Gd10mM,20mM,30mM,40mM含む溶液を用いて15分間室温で振とうした。Gd濃度が10mMのとき第三相は生成せず、Gd濃度が20mM、30mMと増加するに伴い、第三相の生成量は多くなった。

4. まとめ

本報告では、まずPure DIDPA、DIDPA+TBP、DIDPA+MIDPA+TBP、DIDPA+MIDPAの4種類の組成の有機溶媒を用いて溶媒抽出を行い、分相のしやすさ、第三相の生成挙動、鉄の抽出速度を比較した。Pure DIDPAは分相のしやすさおよび第三相生成の緩和において、現行のDIDPA+MIDPA+TBPの組成よりも優れていることがわかった。特に第三相の生成に関しては抽出速度を加えて考えあわせれば第三相生成の限界濃度が約7倍強改良されることがわかった。そのため、抽出工程において抽出液がより高濃度でフィードでき、抽出工程の効率改善が期待できる。

抽出時のランタノイドと鉄の相互作用について検討した結果、鉄はランタノイドの抽出挙動にはほとんど影響を与えないが、ランタノイドは鉄の抽出速度にわずかながら影響を及ぼすことがわかった。また、鉄の抽出時に消費される抽出剤分子の数も明らかになり、鉄はDIDPA 5分子と結合し、抽出されることがわかった。

参考文献

- 1). Kubota M., Nakamura H., Tachimori S., Abe T., Amano H., "Management of Alpha-Contaminated Wastes", 551, IAEA-SM-246/24 (1981)
- 2). 森田泰治、山口五十夫、藤原武、溝口研一、久保田益充 : *JAERI-Research 97-046*, “群分離法の開発：群分離プロセス前処理工程におけるコロイドの生成防止及び除去” (1997)
- 3). 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)
- 4). 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)
- 5). 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)
- 6). 須郷由美、山岸功、久保田益充 : *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)
- 7). Schulz W. W., Navratil J. D., : "Science and Technology of Tributyl Phosphate volume 1", CRC Press, Florida, 41, (1984)
- 8). 藤原武、私信(1996)
- 9). 渡邊雅之、森田泰治、久保田益充 : *JAERI-Research 98-025*, “群分離法の開発：DIDPAの精製” (1998)

表1 高レベル廃液組成と第三相生成元素

元素	濃度(M)	元素	濃度(M)
Na	0.076	Cs	0.0371
Cr	0.0091	Ba	0.0207
Fe	0.038	La	0.0147
Ni	0.0060	Ce	0.0330
Rb	0.0074	Pr	0.0137
Sr	0.0165	Nd	0.0446
Y	0.0084	Sm	0.0086
Zr	0.069	Eu	0.0019
Mo	0.069	Gd	0.0010
Tc	0.015	U	0.0076
Ru	0.034	Np	6.8×10^{-6}
Rh	0.0080	Pu	0.00095
Pd	0.018	Am	0.0012
Te	0.0068	Cm	0.00025

表2 鉄の抽出速度定数

	Pure DIDPA	DIDPA+TBP	DIDPA+MIDPA	DIDPA+MIDPA +TBP
抽出速度定数 $k(s^{-1})$	2.87×10^{-3}	4.92×10^{-3}	5.61×10^{-2}	7.15×10^{-3}

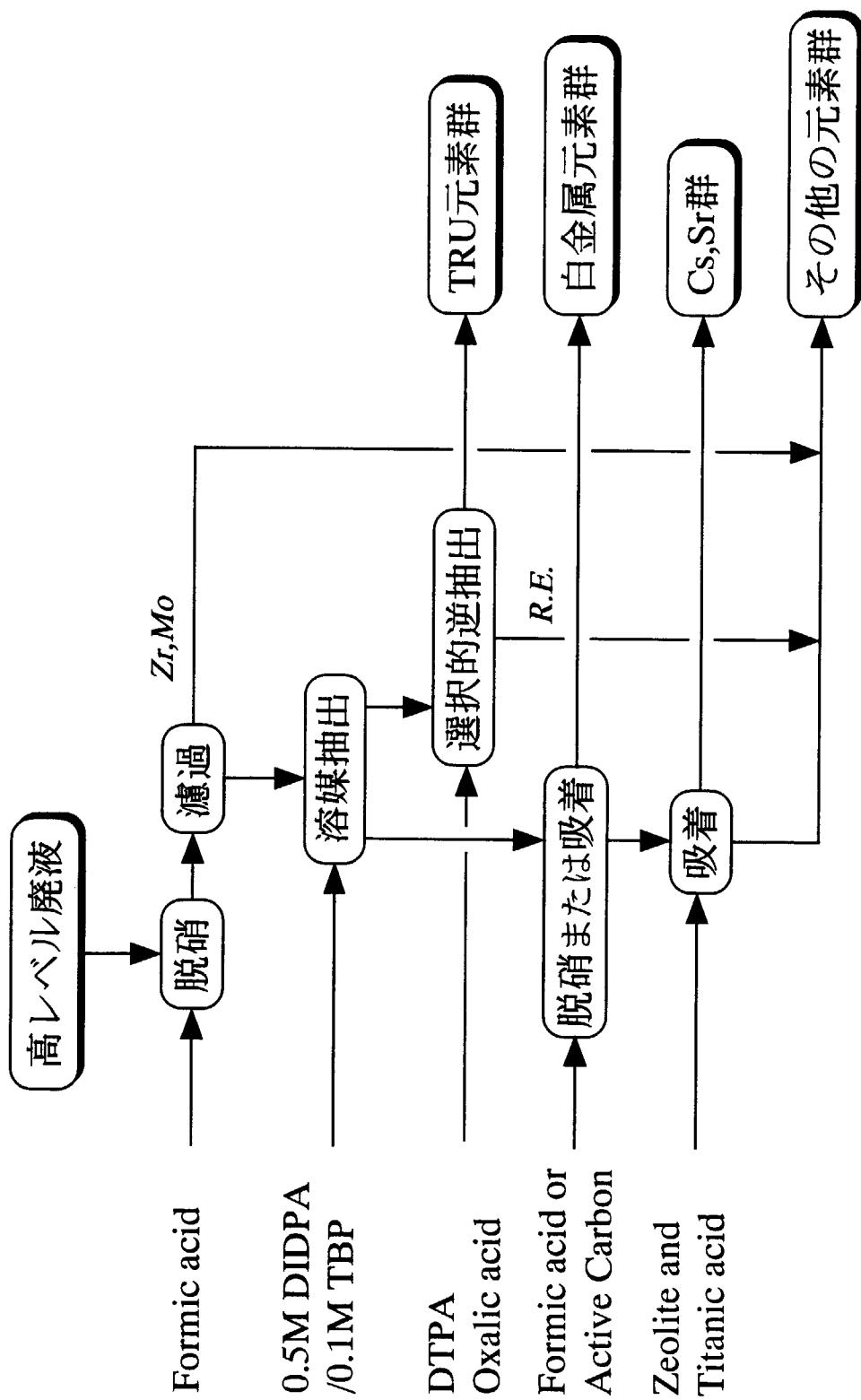


図1 4群群分離プロセスのフロー

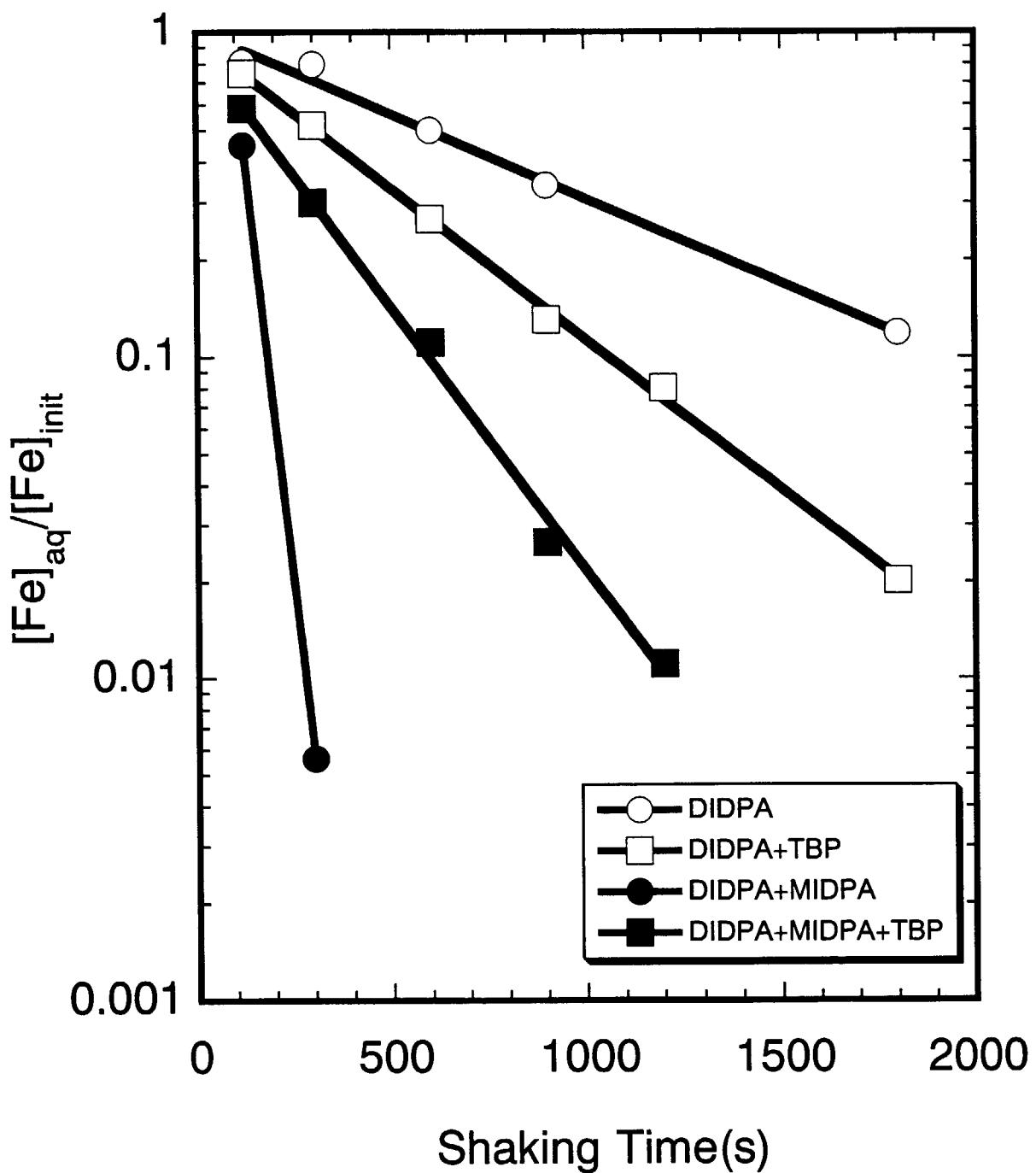


図2 抽出率と振とう時間

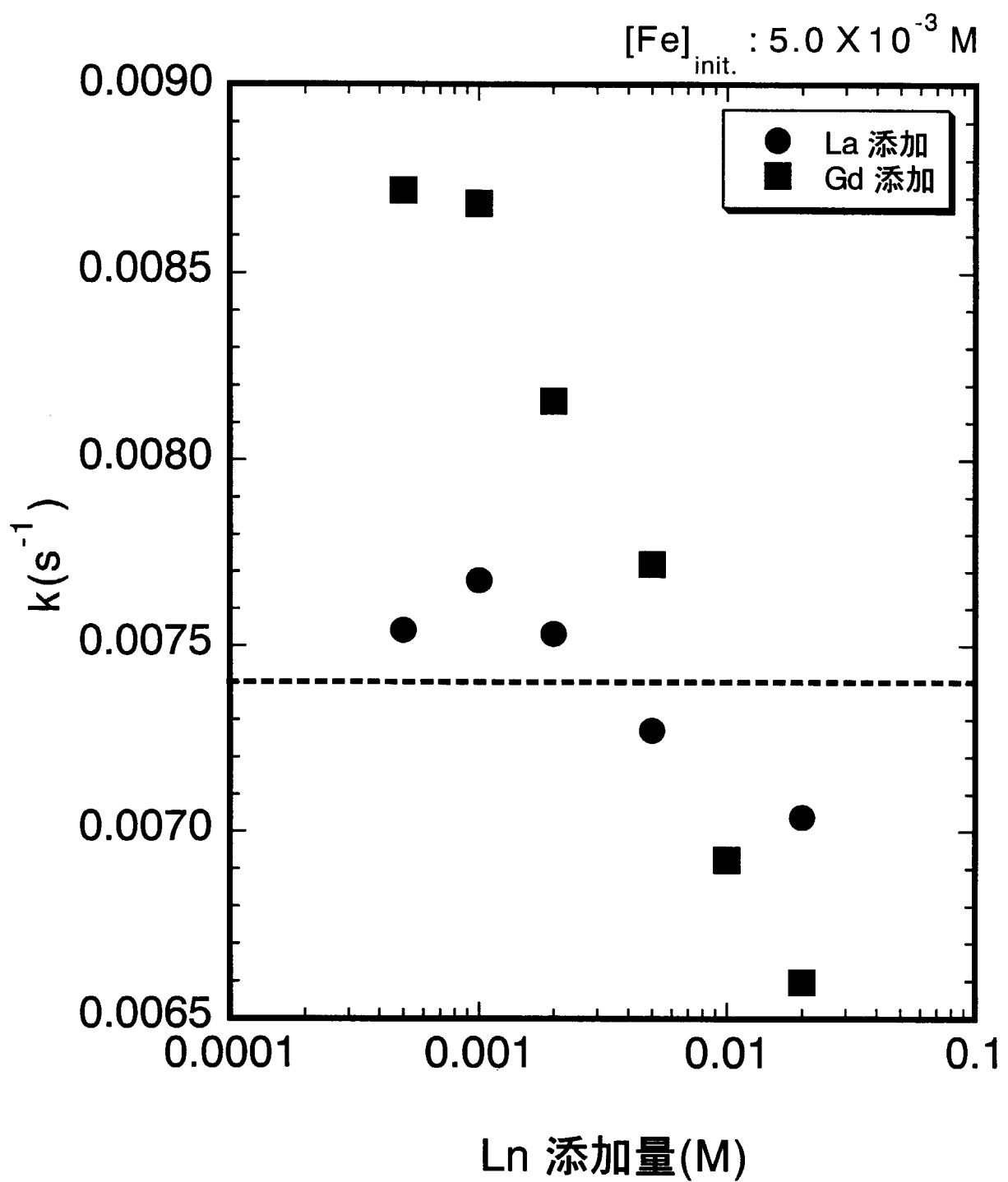


図3 鉄の抽出速度に及ぼすランタノイドの影響

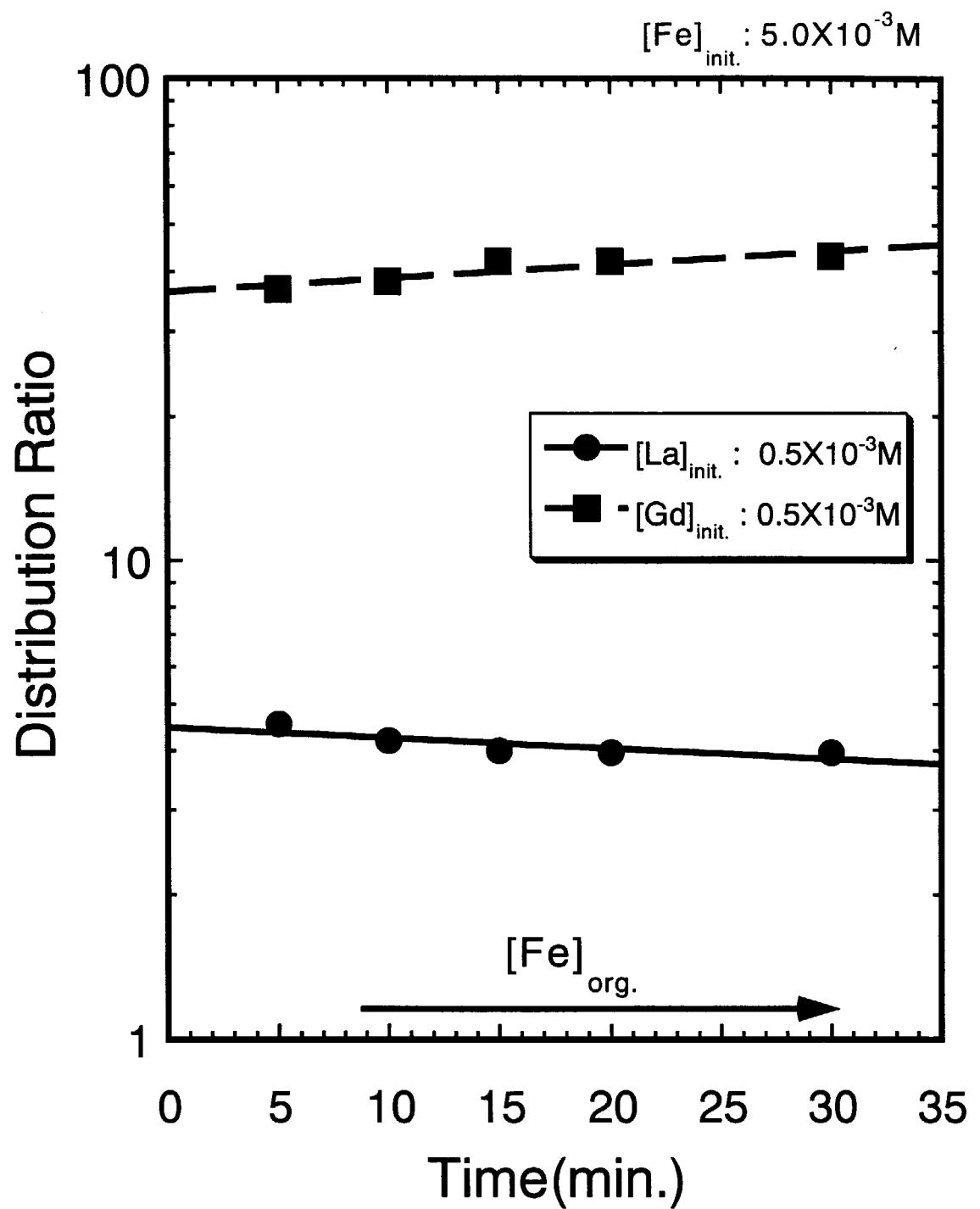


図4 ランタノイドの抽出に及ぼす鉄の影響

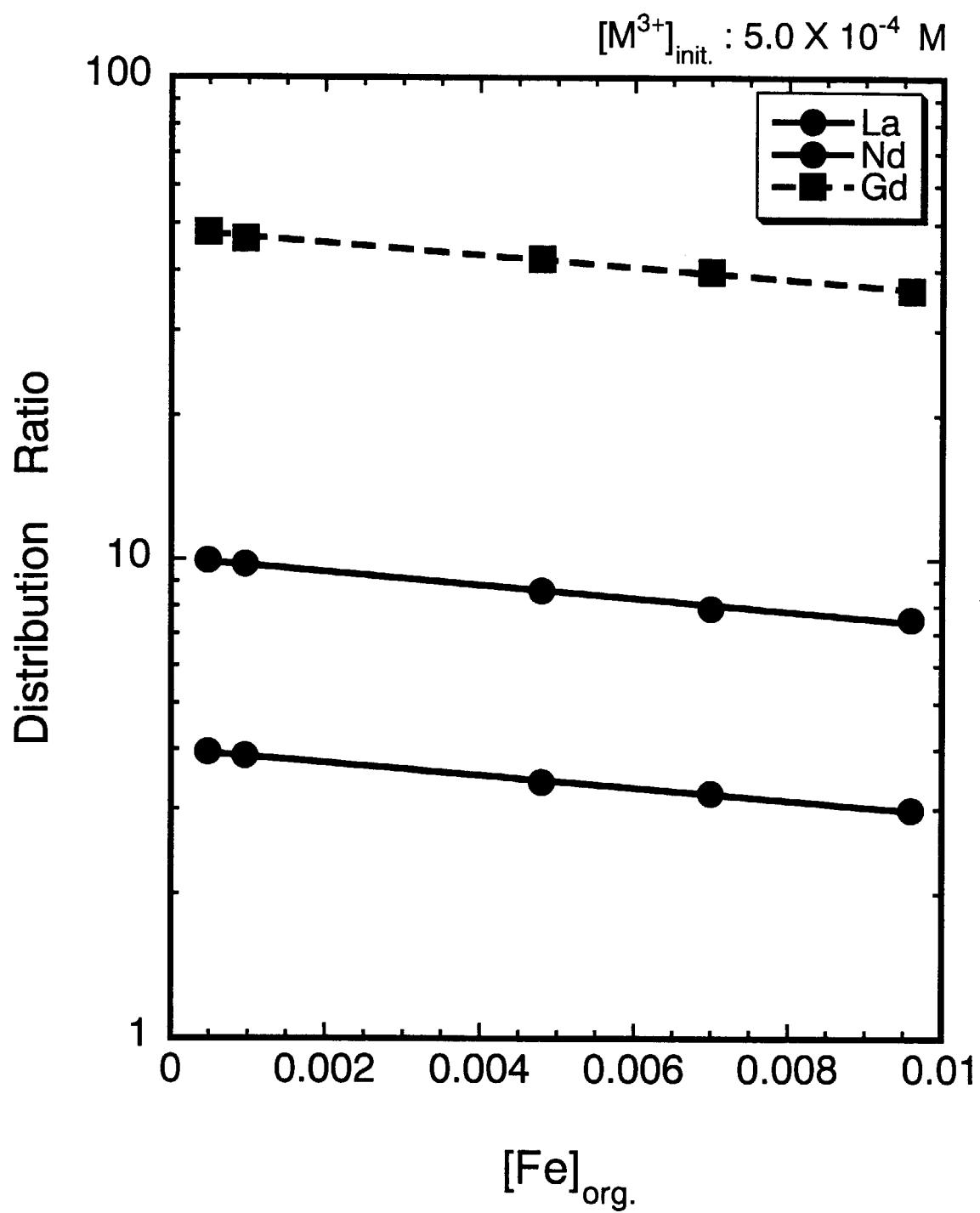


図5 ランタノイドの抽出に及ぼす有機相中の鉄濃度の影響

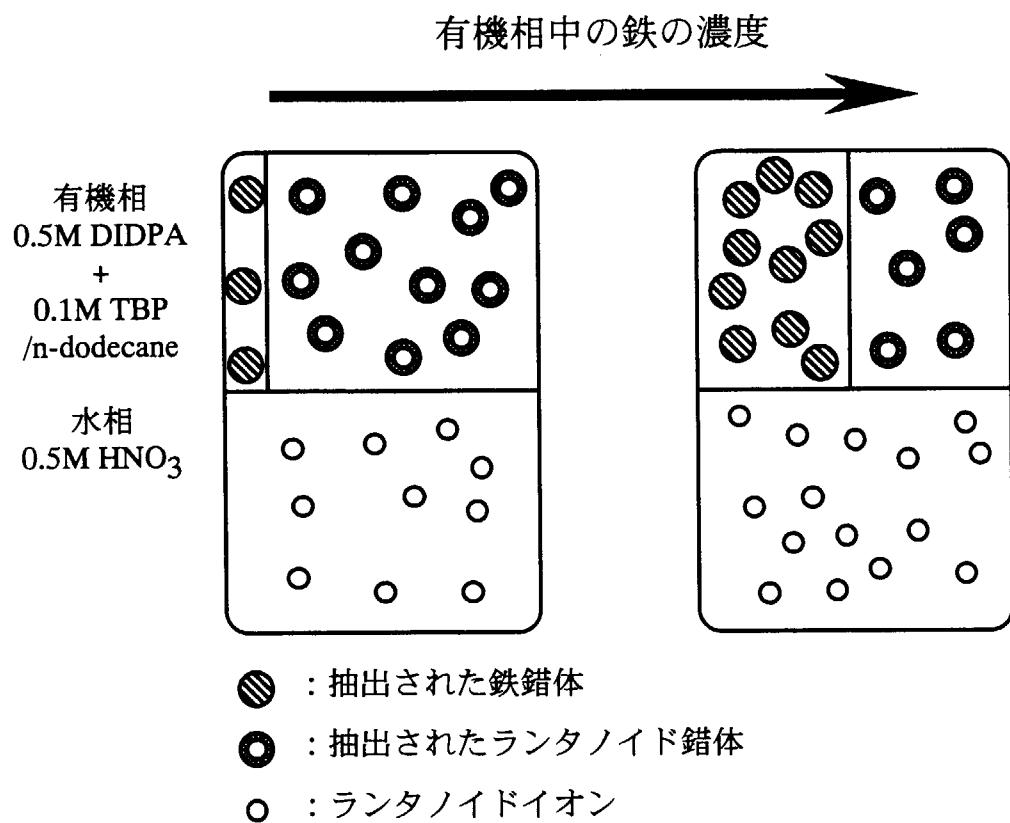


図6 有機相に鉄が存在するときのランタノイドの抽出

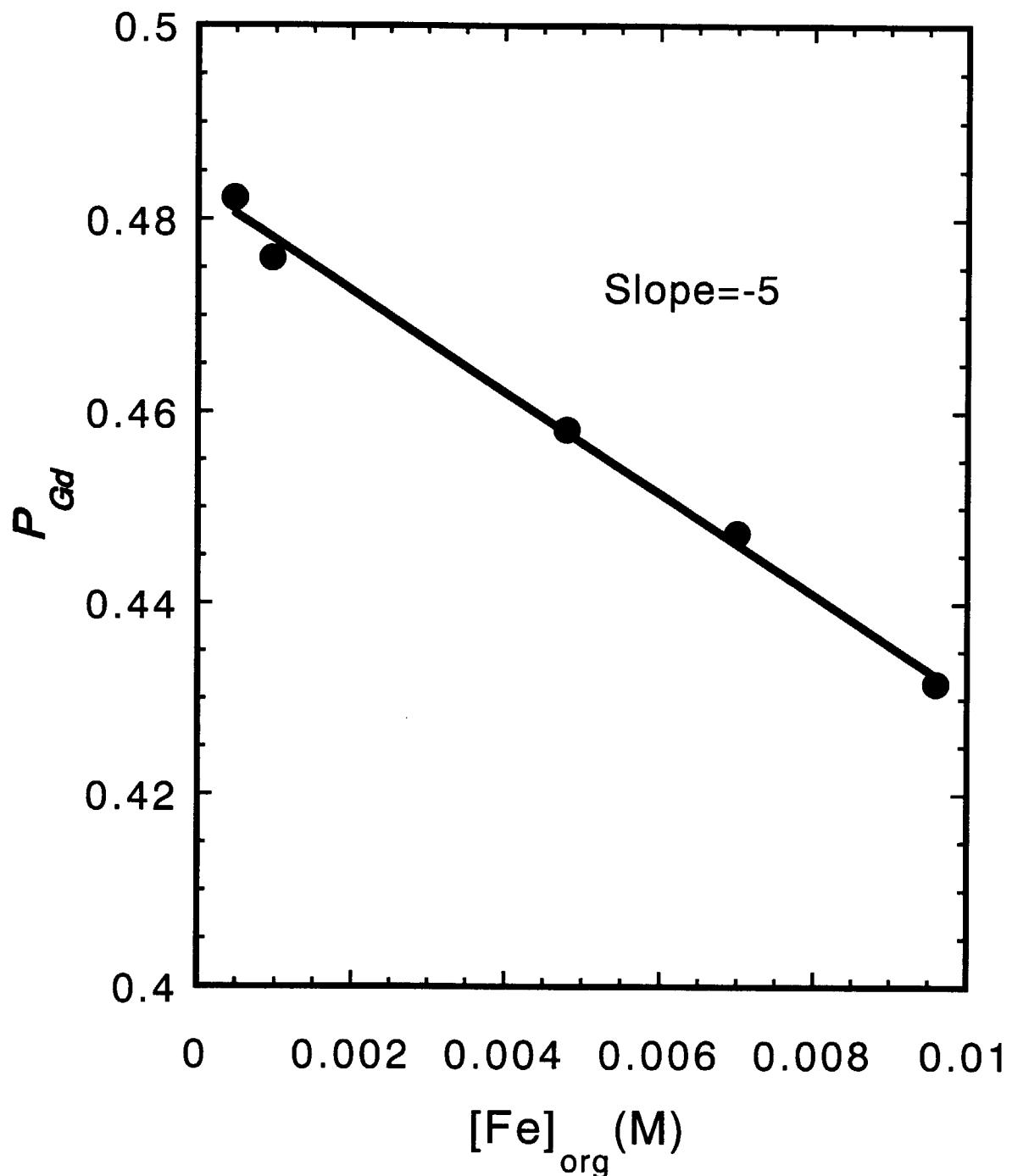


図7 鉄の有機相中の濃度に対する P_{Gd} のプロット

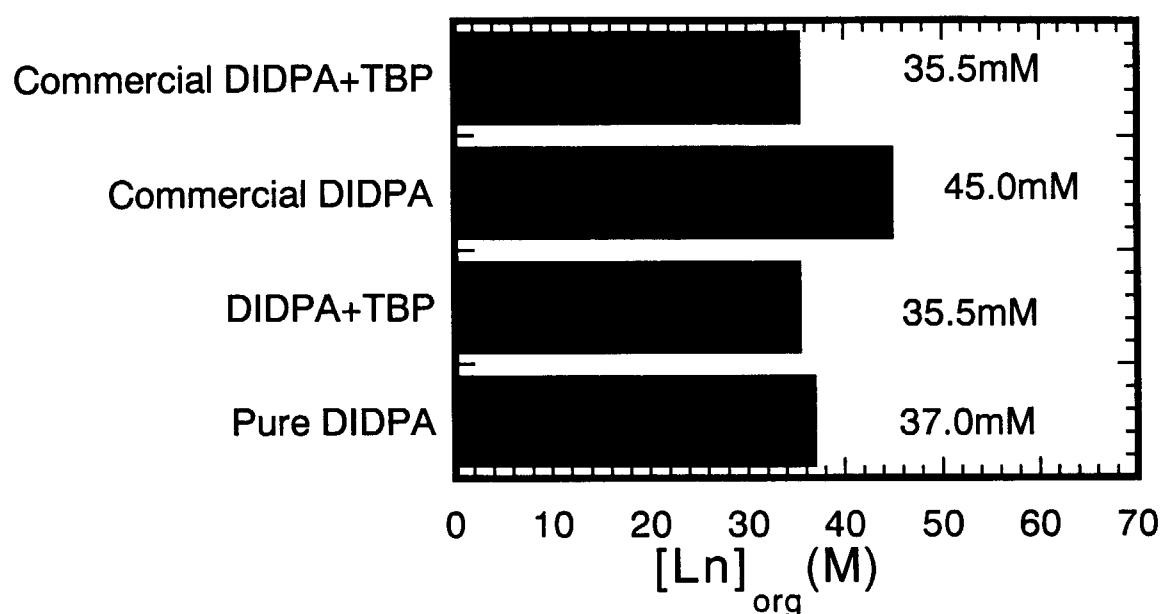


図8 ランタノイドの第三相生成限界濃度

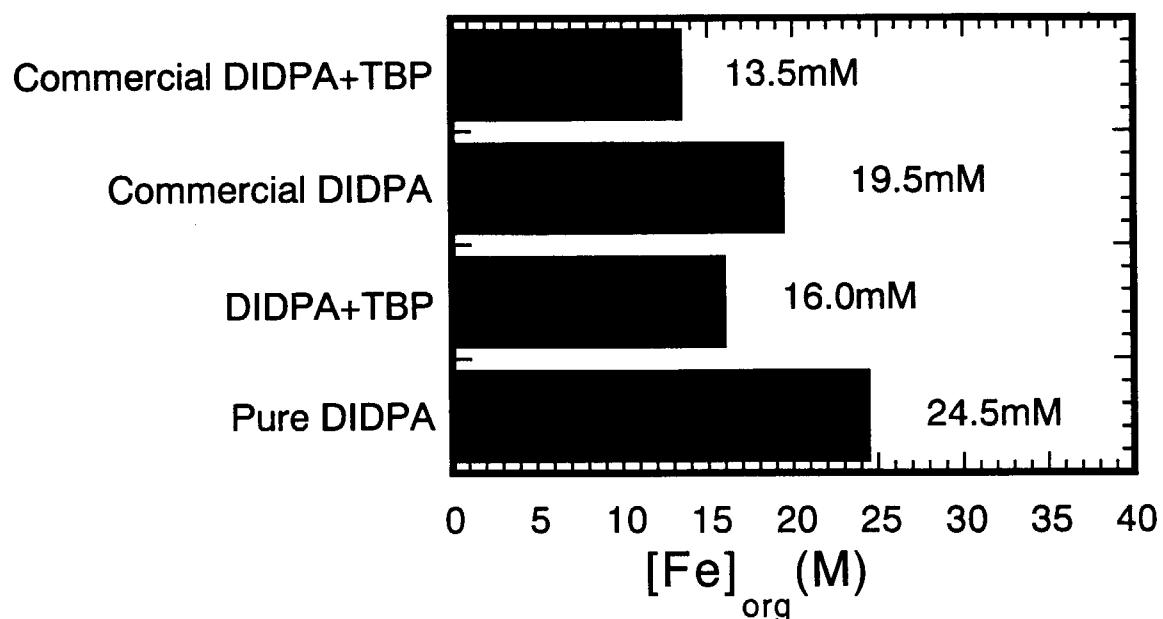


図9 鉄の第三相生成限界濃度

国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	N·m
功率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·s
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束密度	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束度	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
ペーソン	b
ペール	bar
ガル	Gal
キュリ	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

$$1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ b} = 100 \text{ fm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$$

$$1 \text{ bar} = 0.1 \text{ MPa} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm/s}^2 = 10^{-2} \text{ m/s}^2$$

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

$$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ C/kg}$$

$$1 \text{ rad} = 1 \text{ cGy} = 10^{-2} \text{ Gy}$$

$$1 \text{ rem} = 1 \text{ cSv} = 10^{-2} \text{ Sv}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクトールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリに入れている。

換算表

圧	MPa(=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
力	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 ³	145.038
	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²
	6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV
	1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸
	9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	4.184 J (熱化学)
	3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	4.1855 J (15 °C)
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	4.1868 J (国際蒸気表)
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	仕事率 1 PS (仏馬力)
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	= 75 kgf·m/s
	1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	= 735.499 W

放射能	Bq	Ci	吸収線量	Gy	rad	照射線量	C/kg	R	線量当量	Sv	rem
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹		1	100		1	3876		100	
	3.7 × 10 ⁻¹⁰	1		0.01	1		2.58 × 10 ⁻⁴	1		0.01	1

(86年12月26日現在)

