

JAERI-Research

JP9950396

99-034



群分離法の開発：炭酸ヒドラジンによる  
アクチノイド及びランタノイドの逆抽出

1999年5月

渡邊雅之・龍ヶ江良三\*・高田清史\*・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、このほかに財團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.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1999

編集兼発行 日本原子力研究所

群分離法の開発：炭酸ヒドラジンによる  
アクチノイド及びランタノイドの逆抽出

日本原子力研究所東海研究所物質科学研究部  
渡邊 雅之・龍ヶ江良三\*・高田 清史\*・森田 泰治・久保田益充

(1999年3月17日受理)

炭酸ヒドラジン溶液によるアクチノイド及びランタノイドの DIDPA[Diisodecylphosphoric Acid] 又は HDEHP[Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid]からの逆抽出挙動を系統的に調べた。また、群分離プロセスで対象としている Y, Zr, Mo についても逆抽出挙動を調べた。

炭酸ヒドラジン溶液は、ソルトフリー試薬で、分解も容易な試薬である。仮にこの炭酸ヒドラジンを群分離プロセスに応用できれば、二次廃棄物の低減につながり、よりシンプルなプロセスを構築できるであろう。

実験の結果、HDEHP 溶媒では、アクチノイド、ランタノイド、Zr, Mo を逆抽出可能で、DIDPA 溶媒では、アクチノイド、ランタノイド、Mo を逆抽出することができた。また、エマルジョンの生成を抑制するために添加されるアルコールの影響は、その添加量よりも添加するアルコールの種類により分配比に大きな影響を及ぼすことがわかった。

Development of Partitioning Process: Back-Extraction of Actinoid and Lanthanoid  
with Hydrazine Carbonate

Masayuki WATANABE, Ryozo TATSUGAE\*, Kiyoshi TAKADA\*, Yasuji MORITA  
and Masumitsu KUBOTA

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

(Received March 17, 1999)

In the present study the back extraction of actinoid, lanthanoid, Y, Zr, and Mo from DIDPA[Diisodecylphosphoric Acid] and HDEHP[Di(2-ethylhexylphosphoric) Acid] was investigated by using hydrazine carbonate solution.

Hydrazine carbonate is a salt-free reagent and easy to decompose. If it is possible to apply this reagent to the 4-group partitioning process, more sophisticated process would be constructed, because of the reduction of secondary wastes.

All the elements other than Y could be back-extracted from HDEHP and all the elements other than Y and Mo could be back-extracted from DIDPA by hydrazine carbonate. It was found that the nature of alcohol which was added to avoid emulsification affects on the distribution ratio more than the added amount.

Keywords: Back-Extraction, HDEHP, DIDPA, Hydrazine Carbonate, Actinoid, Lanthanoid

---

\* Ishikawajima Harima Heavy Industry Co. Ltd

## 目 次

1. 序 論 .....	1
2. 実 験 .....	2
2.1 試 薬 .....	2
2.2 実験方法 .....	2
2.3 分析方法 .....	2
3. 結果と考察 .....	3
3.1 ランタノイドの逆抽出 .....	3
3.1.1 逆抽出速度 .....	3
3.1.2 炭酸ヒドラジン濃度、炭酸ナトリウム濃度に対する依存性 .....	3
3.1.3 アルコールの種類および添加量の影響 .....	3
3.1.4 抽出剤濃度に対する依存性 .....	4
3.1.5 TBP 濃度に対する依存性 .....	4
3.2 Y, Zr, Mo の逆抽出 .....	5
3.3 アクチノイドの逆抽出 .....	5
3.3.1 逆抽出速度 .....	5
3.3.2 炭酸ヒドラジン濃度、炭酸ナトリウム濃度に対する依存性 .....	5
3.3.3 アルコールの種類および添加量の影響 .....	6
4. 結 論 .....	7
参考文献 .....	7
付録1 逆抽出時の発泡現象、エマルション及び第三相生成 .....	38
付録2 添加剤としてドデカノールを用いた場合のランタノイドの 逆抽出（データ） .....	44
付録3 アルカリ洗浄した有機溶媒からの逆抽出 .....	48
付録4 アルコール添加量が抽出へ与える影響 .....	54

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental .....	2
2.1 Reagent .....	2
2.2 Experimental Procedure .....	2
2.3 Measurement .....	2
3. Results and Discussion .....	3
3.1 Back-extraction of Lanthanoid .....	3
3.1.1 Back-extraction Rate .....	3
3.1.2 Effect of Hydrazine Carbonate and Sodium Carbonate Concentration .....	3
3.1.3 Effect of Nature of Alcohol and Added Amount .....	3
3.1.4 Effect of Extractant Concentration .....	4
3.1.5 Effect of TBP Concentration .....	4
3.2 Back-extraction of Y, Zr and Mo .....	5
3.3 Back-extraction of Actinoid .....	5
3.3.1 Back-extraction Rate .....	5
3.3.2 Effect of Hydrazine Carbonate and Sodium Carbonate Concentration .....	5
3.3.3 Effect of Nature of Alcohol and Added Amount .....	6
4. Conclusion .....	7
Reference .....	7
Appendix 1. Foaming, Emulsification and Third Phase Formation in Back-extraction .....	38
Appendix 2. Back-extraction of Lanthanoid in the Presence of 1-dodecanol .....	44
Appendix 3. Back-extraction from Solvent Washed by Alkaline Solution .....	48
Appendix 4. Effect of Alcohol on Extraction .....	54

## 1. 序 論

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能毒性に応じて分離し、各々に適した方法で処分するという考え方のもとに 4 群群分離プロセスの開発を進めている。図 1.1 にそのフロー図を示す。4 群群分離プロセスでは、高レベル廃液からウラン及び、超ウラン元素を DIDPA (Diisodecylphosphoric Acid) で抽出分離したのち、元素の性質に応じて 3 種の逆抽出剤を用いて、選択的に逆抽出する方法を探っている。（下表）

元素	Am, Cm	Np, Pu	U
逆抽出剤	DTPA	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

ここで、U の逆抽出に用いている Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> は、Na の二次廃棄物を発生するという欠点を有する。そこで、二次廃棄物発生量の少ない、よりシンプルなプロセスを構成するため、龍ヶ江らは、逆抽出剤としてソルトフリー試薬である炭酸ヒドラジンに着目し、DIDPA からの U の逆抽出について検討を行った<sup>1)</sup>。その結果、炭酸ヒドラジンが DIDPA からの U の逆抽出に有効であることを明らかにした。

本研究では、更に高度な群分離プロセスを構築すべく、ソルトフリー群分離プロセスを模索するため、炭酸ヒドラジンによる逆抽出について U に限らず、他のアクチノイド、ランタノイド、Y、Mo、Zr を対象として検討した。溶媒としては、4 群群分離プロセスで用いられている DIDPA 溶媒に加えて、同系列の HDEHP 溶媒も検討対象とした。

なお、本報告書は、平成 10 年 2 月から平成 11 年 3 月まで石川島播磨重工（株）と日本原子力研究所との間で取り交わされた協力研究に則り行われた実験結果をまとめたものである。実験結果は、ランタノイドについては、石川島播磨重工業（株）技術研究所で、アクチノイドについては、日本原子力研究所群分離研究室において得られたものである。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

DIDPA[Diisodecylphosphoric Acid]は大八化学工業、HDEHP[Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid]、n-Dodecaneは東京化成工業から、TBPは和光純薬工業から得たものを精製することなくそのまま使用した。炭酸ヒドラジンは、日本ヒドラジン工業株式会社製 70%溶液を使用した。その他の試薬は全て試薬特級で、精製せずに用いた。

### 2.2 実験方法

実験手順は、図 2.1 に示すフロー図に従って行った。元素の濃度として、ランタノイド及び Y, Mo, Zr については、各 1mM 溶液、アクチノイドについては、トレーサー量を用いた。まず、元素を含む 0.01M 硝酸水溶液（以下フィード液と呼ぶ）を DIDPA または HDEHP の抽出溶媒により 25°C に調整されたエアバス中で 30 分間抽出した後、遠心分離を行った。つぎに、得られた溶液のうち有機相の一部を分取し、抽出と同じ手順で逆抽出を行った。ただし、Am を用いた実験では、同時にランタノイドの挙動をモニターするために Eu-152 を加えて行った。U は 6 倍を、Pu は 4 倍のものを用いた。Np は抽出時にフィード液に過酸化水素を添加し、有機相中で 4 倍の状態をとるようとした<sup>2)</sup>のち、逆抽出実験を行った。

逆抽出の際、DIDPA 及び HDEHP と炭酸ヒドラジンとの間に中和反応が起こるため、炭酸ガスの発泡が起こる。また、逆抽出剤の濃度によっては、エマルションが生成する。そこで、アルコールを添加して、発泡及びエマルション生成を抑制した。添加量は、逆抽出における有機相の体積に対する体積百分率で表し、後述の付録 1 で行った実験により DIDPA 溶媒では 20%、HDEHP 溶媒では 15%とした。

### 2.3 分析方法

トレーサーを用いない実験では、ICP により、水相中の元素濃度を定量した。トレーサーを使った実験では、放射能測定方法により水相、有機相中の元素濃度を定量した。U, Np, Am, Eu は  $\gamma$  線測定、Pu は  $\alpha$  線測定によった。

測定法	試 料	測 定 器	エネルギー
$\alpha$ 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 0.1ml)	2 $\pi$ ガスフローカウンター	—
$\gamma$ 線計測	ポリエチレン棒状ビン 中にサンプルを採取 (1 ml)	Ge 検出器	U-235:185 keV Np-237:29.3 keV Am-241:59.5 keV Eu-152: 121.8 keV

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ランタノイドの逆抽出

炭酸ヒドラジンによる HDEHP 及び DIDPA からのランタノイドの逆抽出挙動を把握するために La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu を用いて実験を行った。逆抽出反応の速度、分配比に及ぼす炭酸ヒドラジン濃度依存性、エマルション生成を抑制するため添加されるアルコールの種類と濃度の影響、抽出剤及び TBP の濃度による影響について系統的に検討した。

##### 3.1.1 逆抽出速度

ランタノイドの逆抽出平衡の到達時間を測定するため、振とう時間 1, 5, 30 分における分配比の炭酸ヒドラジン濃度依存性を調べた。Eu を用いた振とう時間による分配比の変化を HDEHP 溶媒については図 3.1 に DIDPA 溶媒については図 3.2 に示す。実験では、抽出溶媒と逆抽出剤を混合した時発生する気泡の放出（圧抜き）のため、予備混合を行っているが、この予備混合の時間は振とう時間には含めていない。

各溶媒とも逆抽出は速く、5 分以内でほぼ平衡に達していることが分かった。HDEHP 溶媒では振とう時間 1 分で既にほぼ平衡に達している。DIDPA 溶媒の場合、振とう時間 1 分の時、高濃度側で HDEHP 溶媒より逆抽出速度が遅くなる傾向があった。

##### 3.1.2 炭酸ヒドラジン濃度、炭酸ナトリウム濃度に対する依存性

La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu の 6 元素を、HDEHP 溶媒、DIDPA 溶媒から炭酸ヒドラジンで逆抽出する際、炭酸ヒドラジンの濃度が分配比に与える影響を調べた。比較のため、DIDPA 溶媒からの逆抽出時の炭酸ナトリウムの濃度依存性についても実験を行った。

HDEHP 溶媒からの逆抽出の結果を図 3.3、DIDPA 溶媒からの逆抽出の結果を図 3.4 に示す。どちらの系でも、分配比は炭酸ヒドラジンの濃度が高くなる程、小さくなる傾向がみられる。HDEHP 溶媒ではどのランタノイドの分配比も互いに同程度で、互いにあまり差がないのに対し、DIDPA 溶媒からの逆抽出ではランタノイドの分配比は元素により異なり、原子番号が大きいものほど逆抽出されやすい傾向がみられる。表 3.1 に一例として、La と Eu の逆抽出剤濃度 1.0M での分離係数を示す。

DIDPA 溶媒から炭酸ナトリウムを用いて逆抽出したときの炭酸ナトリウム濃度に対する、ランタノイドの分配比の依存性を図 3.5 に示す。分配比は炭酸ナトリウムの濃度の増加に伴い小さくなり、原子番号の大きいものほど逆抽出されやすい傾向は、炭酸ヒドラジンの場合と一致する。La と Eu の分離係数は 7.8 で、炭酸ヒドラジンの場合より 3 分の 1 程、小さくなっている(表 3.1)。従って、以上の結果からランタノイドの相互分離には DIDPA から炭酸ヒドラジンを用いて逆抽出する方法が有利であるといえる。

##### 3.1.3 アルコールの種類および添加量の影響

エマルション防止の目的で添加するアルコールの種類またはその添加量が変化した場合、逆抽出時の分配比への影響が予想される。そこで、アルコールの種類、添加量が逆抽出挙動に与える

影響について実験を行った。

まず、DIDPA 溶媒からランタノイドを炭酸ヒドラジンで逆抽出する際に、加えるアルコールの種類を変えた場合、分配比にどのような影響が現れるか検討した。エタノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノールを添加したときの Eu の分配比の比較を図 3.6 に示す。エタノール < オクタノール < ヘキサノール < ブタノールの順に逆抽出されやすくなり、エタノールを除けば、側鎖の炭素数が小さくなるほど逆抽出しやすくなる傾向がある。エタノールとブタノールの結果を比較すると、エタノールの方が分配比にして約 10 倍大きくなっている。この原因については、アルコールの水相、有機相への溶解度、抽出剤との水素結合、元素との相互作用など詳しく検討する必要があり、今後の検討課題である。

次に、オクタノールを使って、添加量を変化させたときの影響について検討した。結果を図 3.7 に示す。オクタノールの添加量を 15% から 30% に変化させても Eu の分配比に大きな差は認められなかった。

これらの結果から、アルコールが逆抽出時の分配比に与える影響は、15% から 30% 程度の添加量では小さく、むしろアルコールの種類による分配比の差異の方が大きいといえる。従って、実際のプロセスへの応用を考える際、アルコールの選択が重要な要素である。

なお、ドデカノールの添加量の影響について行った一連の実験結果を付録 2 に示した。

### 3.1.4 抽出剤濃度に対する依存性

抽出剤 (HDEHP 及び DIDPA) 濃度が及ぼす逆抽出挙動への影響について実験を行った。

図 3.8 に、HDEHP 濃度の異なる溶媒からランタノイドを逆抽出したときの分配比に対する炭酸ヒドラジン濃度依存性を、図 3.9 に DIDPA 溶媒での結果を示す。HDEHP では、濃度が低いほど依存性が大きくなり、炭酸ヒドラジン濃度が低いほど分配比に対する HDEHP 濃度の影響は小さく、炭酸ヒドラジン濃度が高くなる程、影響が大きくなる傾向を示した。一方、DIDPA 溶媒では DIDPA 濃度が変化しても、炭酸ヒドラジン濃度依存性の傾向は変わらないことがわかった。このような HDEHP 溶媒と DIDPA 溶媒での逆抽出挙動の相違については、本研究では詳しい検討は行わなかった。しかし、DIDPA に不純物として含まれる MIDPA がランタノイドや鉄の抽出挙動に大きな影響を与えることが報告されており<sup>3)</sup>、今回用いた DIDPA は精製を行わず使用したため、不純物の MIDPA が、炭酸ヒドラジンによる逆抽出挙動に何らかの影響を与えていると考えられる。

### 3.1.5 TBP 濃度に対する依存性

抽出の際、分相を改善するために有機相に添加される TBP 濃度の影響について実験を行った。

HDEHP 溶媒中の TBP 濃度を変化させた場合、炭酸ヒドラジン濃度に対する分配比の依存性の結果を図 3.10 に示す。図から、TBP 濃度は、分配比にほとんど影響を与えないことがわかる。従つて、TBP は、逆抽出反応への関与は小さいといえる。

### 3.2 Y, Zr, Mo の逆抽出

群分離で対象とする元素のうち、アクチノイド及びランタノイド以外で HDEHP 及び DIDPA 溶媒に抽出される元素として Y, Zr, Mo が挙げられる。そこで、これらの元素の逆抽出挙動を把握しておくことは重要である。炭酸ヒドラジン濃度依存性の結果を図 3.11, 3.12 に示す。ランタノイドとは異なり、これらの元素では、炭酸ヒドラジン濃度に対する依存性は、この濃度範囲では非常に小さいことがわかる。HDEHP 溶媒では、分配比は Mo で 0.1 前後で一番逆抽出されやすく、ついで、Zr で 1 前後、一番逆抽出されにくいものは Y で、10 前後となっている。表 3.2 に、これら三元素の相互分離係数を示す。HDEHP 溶媒では、Zr/Mo, Y/Zr はどちらも 10 程度である。一方、DIDPA 溶媒では、炭酸ヒドラジン濃度が 0.7M 以上で Zr と Y の分配比の差は小さく、Y/Zr は 1.5 程度となっている。Mo に関しては、HDEHP の場合と同じく、分配比は 0.1 前後で、逆抽出されやすい。これらの結果から、炭酸ヒドラジンを用いて、HDEHP 及び DIDPA から Zr, Y, Mo を逆抽出し、これらを相互分離する事は、あまり効率の良い方法とは言えない。しかし、Mo については有機溶媒から充分除去可能であるため、実際の群分離プロセスでは、溶媒洗浄工程での Mo の除去という応用法も考えられる。

### 3.3 アクチノイドの逆抽出

アクチノイドの逆抽出挙動を明らかにするため、ランタノイドと同様、逆抽出の速度、炭酸ヒドラジン濃度依存性、アルコールの種類と濃度の依存性について調べた。

#### 3.3.1 逆抽出速度

炭酸ヒドラジンによるアクチノイドの逆抽出速度を調べた。比較のため、U, Pu を除く元素については、逆抽出剤として炭酸ナトリウムを用いた実験も併せて行った。

HDEHP 溶媒からのアクチノイドの逆抽出率の時間変化を図 3.13 から図 3.16 に、参考のため、同時に実験を行った Eu の結果についても Am の結果とともに図 3.17 に示す。ここでも、発生する気泡の放出（圧抜き）のための予備混合の時間は振とう時間には含めていない。各元素ともランタノイドの場合と同様に逆抽出は速く、5 分以内でほぼ平衡に達していることが分かった。

#### 3.3.2 炭酸ヒドラジン濃度、炭酸ナトリウム濃度に対する依存性

アクチノイド分配比の炭酸ヒドラジン濃度の依存性について、HDEHP から逆抽出した結果を図 3.18, 3.19 に DIDPA から逆抽出した結果を図 3.20, 3.21 に示す。

HDEHP 溶媒については、各元素とも炭酸ヒドラジン濃度が高いほど逆抽出されやすいことを示している。図 3.2 の結果と併せて考えると、これらアクチノイドの方がランタノイドよりも逆抽出されやすい。DIDPA 溶媒についても HDEHP 溶媒と同様の依存性を示したが、Pu に関しては、U, Np よりも逆抽出されにくくなっている。HDEHP 溶媒とは異なる結果を得た。各元素間の相互分離係数を表 3.3 に示す。炭酸ヒドラジン濃度が低濃度の場合の U/Np の分離係数を除いて DIDPA を用いた場合の方が HDEHP のそれよりも大きく相互分離しやすい傾向にある。

次に、炭酸ヒドラジンとの比較のため、逆抽出液として炭酸ナトリウムを用いた実験を行った。HDEHP 溶媒での結果を図 3.22、3.23 に、DIDPA 溶媒での結果を図 3.24、3.25 に示す。HDEHP 溶媒では、炭酸ナトリウム濃度が 0.6Mまでの低濃度側では、分配比は大きな濃度依存性を示し、0.6M以上の高濃度側では分配比は、どの元素に対しても約 0.1 以下程度でほぼ一定になり、効率よく元素を逆抽出できる。この結果は、炭酸ヒドラジンとは大きく異なる傾向である。DIDPA 溶媒でも炭酸ナトリウム濃度が 0.6M を境に濃度依存性が小さくなる傾向を示した。

### 3.3.3 アルコールの種類および添加量の影響

ランタノイドを用いて行った実験では、アルコールの種類による影響が存在するという結果が得られた。そこで、アクチノイドを逆抽出する場合でも同様の影響が存在すると予想されるため、アルコールの種類によるアクチノイドの逆抽出に及ぼす影響を調べた。ブタノール、オクタノール、2-エチルヘキシルアルコールを添加したときの Eu の分配比の比較を図 3.26 に示す。その結果、前述の図 3.7 の結果とは異なる傾向を示した。まず、Eu について比較すると、図 3.7 では、分配比はオクタノール > ブタノールの順に小さくなっているが、今回のトレーサー実験では、ブタノール > オクタノールの順になっており、逆の傾向を示した。このことから、系に含まれる元素の濃度の違いによりアルコールの影響は異なると考えられる。また、その他の元素についても、U, Pu, Am ではブタノール > オクタノールの順で分配比は小さくなるが、Np では、分配比はオクタノール > ブタノールの順に小さくなっている。逆抽出の詳しいメカニズムについては、未だわかつておらず、今後の検討課題であるが、これらの結果から、アルコールが元素により、また系に含まれる元素濃度の違いにより逆抽出への関与の仕方が、異なると解釈できる。

つぎに、アルコールの濃度による影響を図 3.27 示す。オクタノール添加量を増加させると分配比はわずかにではあるが、減少する傾向がみられ、図 3.7 の結果とよく一致した。

#### 4. 結 論

炭酸ヒドラジンを用いた有機リン酸系抽出剤からの元素の逆抽出挙動を系統的に検討し、以下のことを明らかにした。

(1) HDEHP 又は DIDPA 溶媒からの炭酸ヒドラジン溶液によるランタノイド、アクチノイド、Y, Zr, Mo の逆抽出挙動を系統的に実験した。その結果、HDEHP 溶媒では、本報告で取り扱った元素のうち、Y をの除くすべての元素を逆抽出することが可能である。また、DIDPA 溶媒では、Y, Zr を除くすべての元素を逆抽出することが可能である。

(2) エマルジョン生成を抑制するために添加するアルコールの影響、および有機溶媒の組成の違いによる逆抽出挙動への影響を調べた。その結果、アルコールの種類によって、逆抽出時の分配比に大きな違いが生じる。また、添加するアルコールの量が増加すると、逆抽出時の分配比も小さくなる。

実際の群分離プロセスに炭酸ヒドラジンによる逆抽出を適用するには、まだより多くの逆抽出挙動に関する知見が必要である。今後さらに、発砲現象の解明、エマルジョン生成の抑制、炭酸ヒドラジンの安定性や、逆抽出メカニズムの解明が進めば、ソルトフリーな群分離プロセスの構築も可能になると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 龍ヶ江良三他：“群分離法の開発—DIDPA 溶媒からのウランの逆抽出－” JAERI-Research 95-011(1995)
- 2) Y. Morita et al., *Solv. Extr. Ion Exch.*, **6**, 233, (1988)
- 3) 渡邊 雅之他：“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” JAERI-Research 99-001(1999)

表 3.1 La と Eu の分離係数

	HDEHP	DIDPA	
	炭酸ヒドラジン 1.0M	炭酸ヒドラジン 1.0M	炭酸ナトリウム 1.0M
分離係数 ( $D_{La}/D_{Eu}$ )	0.8	27	7.8

表 3.2 Y, Zr, Mo の分離係数

	HDEHP	DIDPA
	炭酸ヒドラジン 1.0M	炭酸ヒドラジン 1.0M
分離係数 ( $D_Y/D_{Zr}$ )	9.4	1.5
分離係数 ( $D_Y/D_{Mo}$ )	93	72
分離係数 ( $D_{Zr}/D_{Mo}$ )	10	47

表 3.3 U, Np, Pu の分離係数および、Eu, Am の分離係数

	HDEHP	
	炭酸ヒドラジン 0.6M	炭酸ヒドラジン 1.0M
分離係数 ( $D_U/D_{Np}$ )	9.2	1.8
分離係数 ( $D_U/D_{Pu}$ )	2.3	2.4
分離係数 ( $D_{Eu}/D_{Am}$ )	3.2	3.0

	DIDPA	
	炭酸ヒドラジン 0.6M	炭酸ヒドラジン 1.0M
分離係数 ( $D_U/D_{Np}$ )	5.2	6.9
分離係数 ( $D_U/D_{Pu}$ )	0.34	0.32
分離係数 ( $D_{Eu}/D_{Am}$ )	3.5	3.5

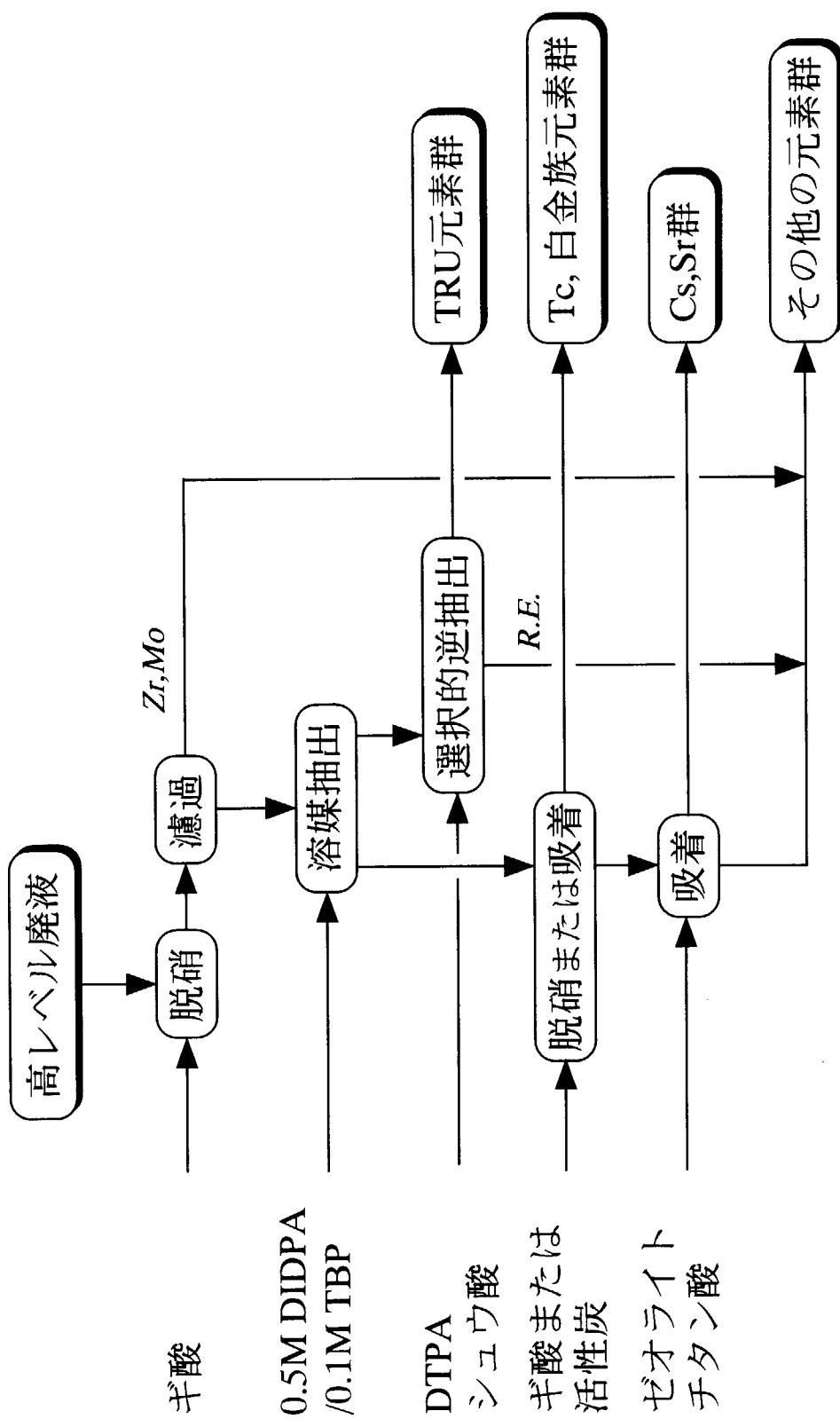


図1.1 4群群分離プロセスのフロー

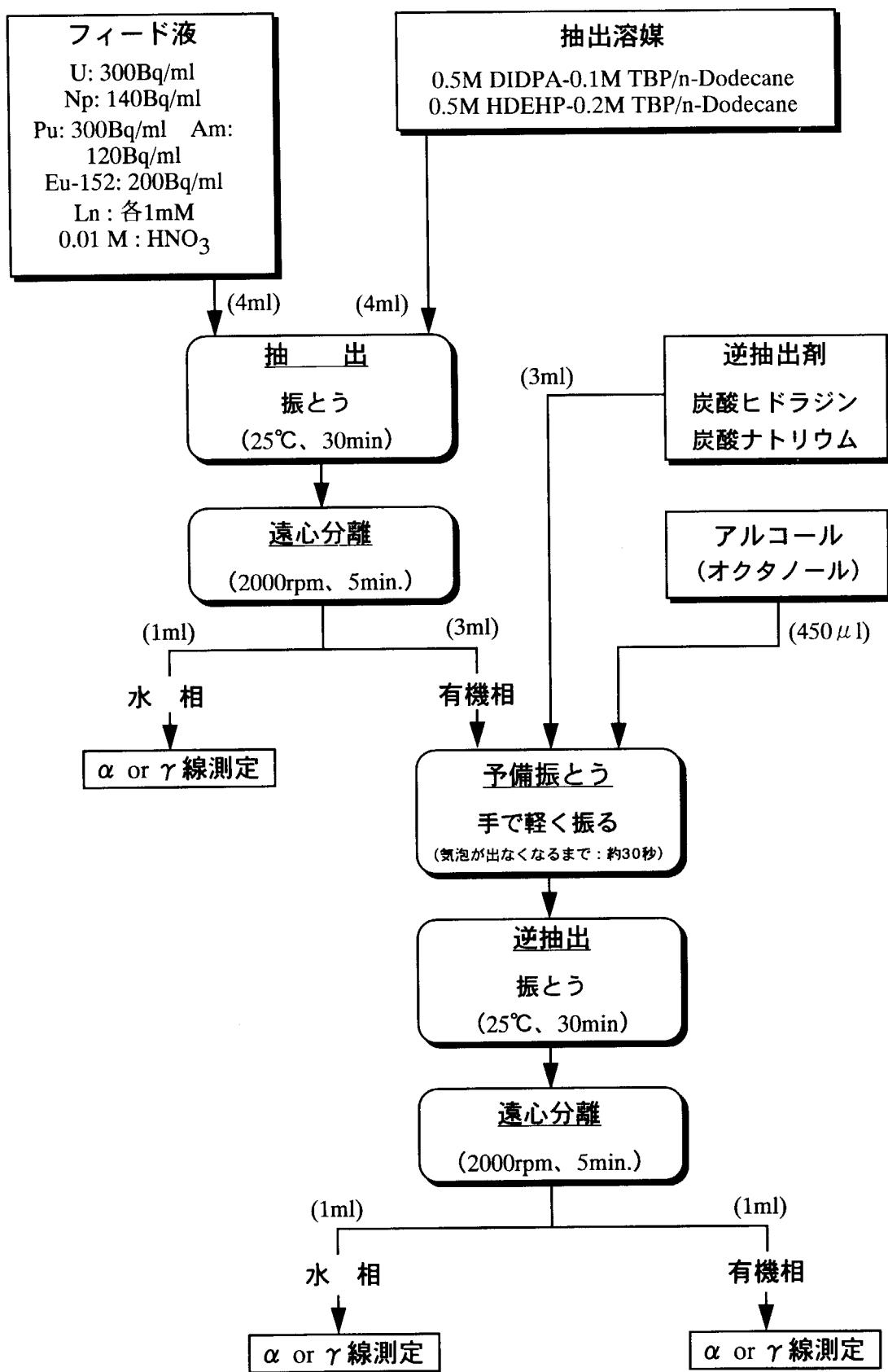


図2.1 実験手順フロー

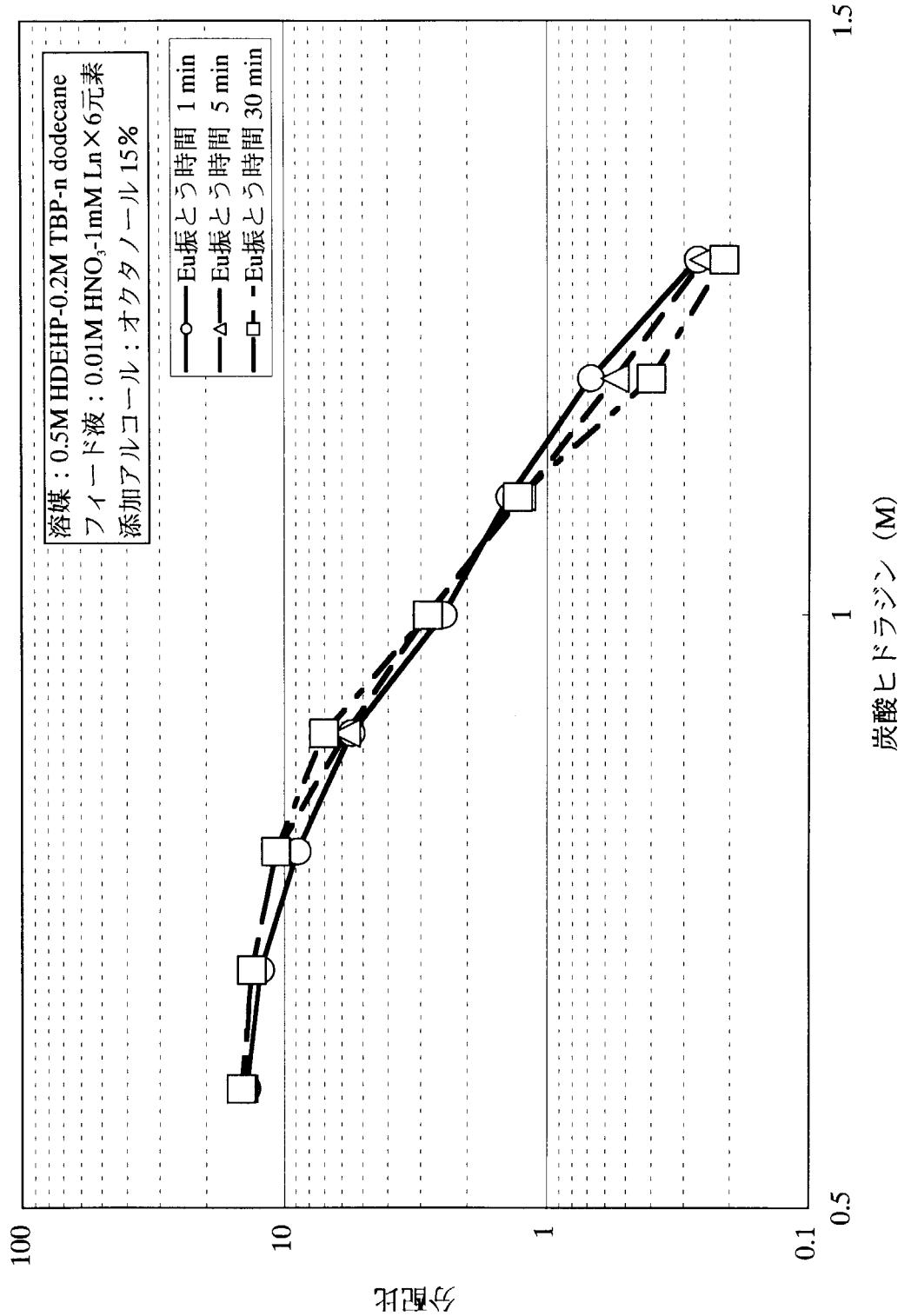


図3.1 振とう時間の違いによるEu分配比の変化 (HDEHP溶媒)

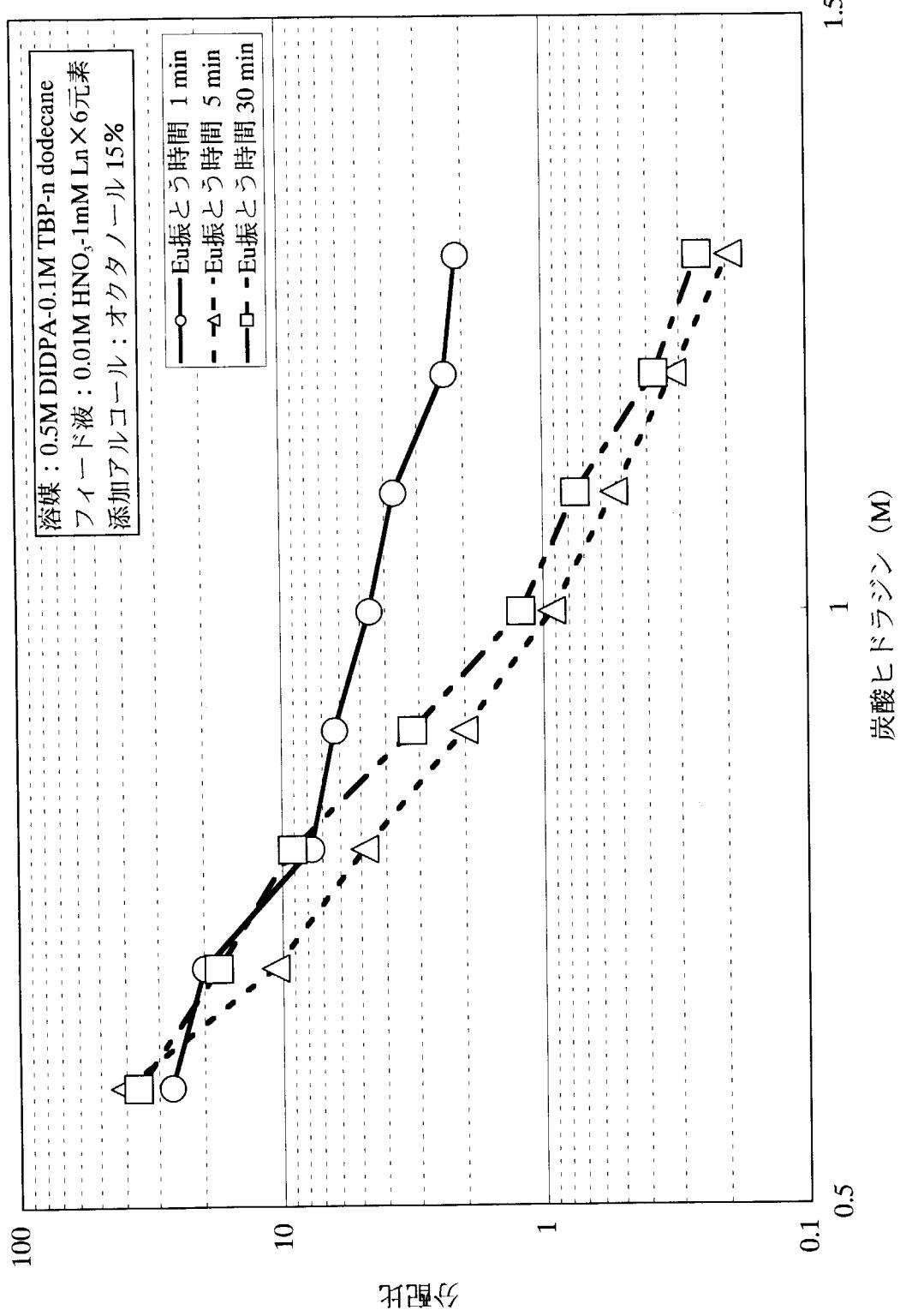


図3.2 振とう時間の違いによるEu分配比の変化 (DIDPA溶媒)

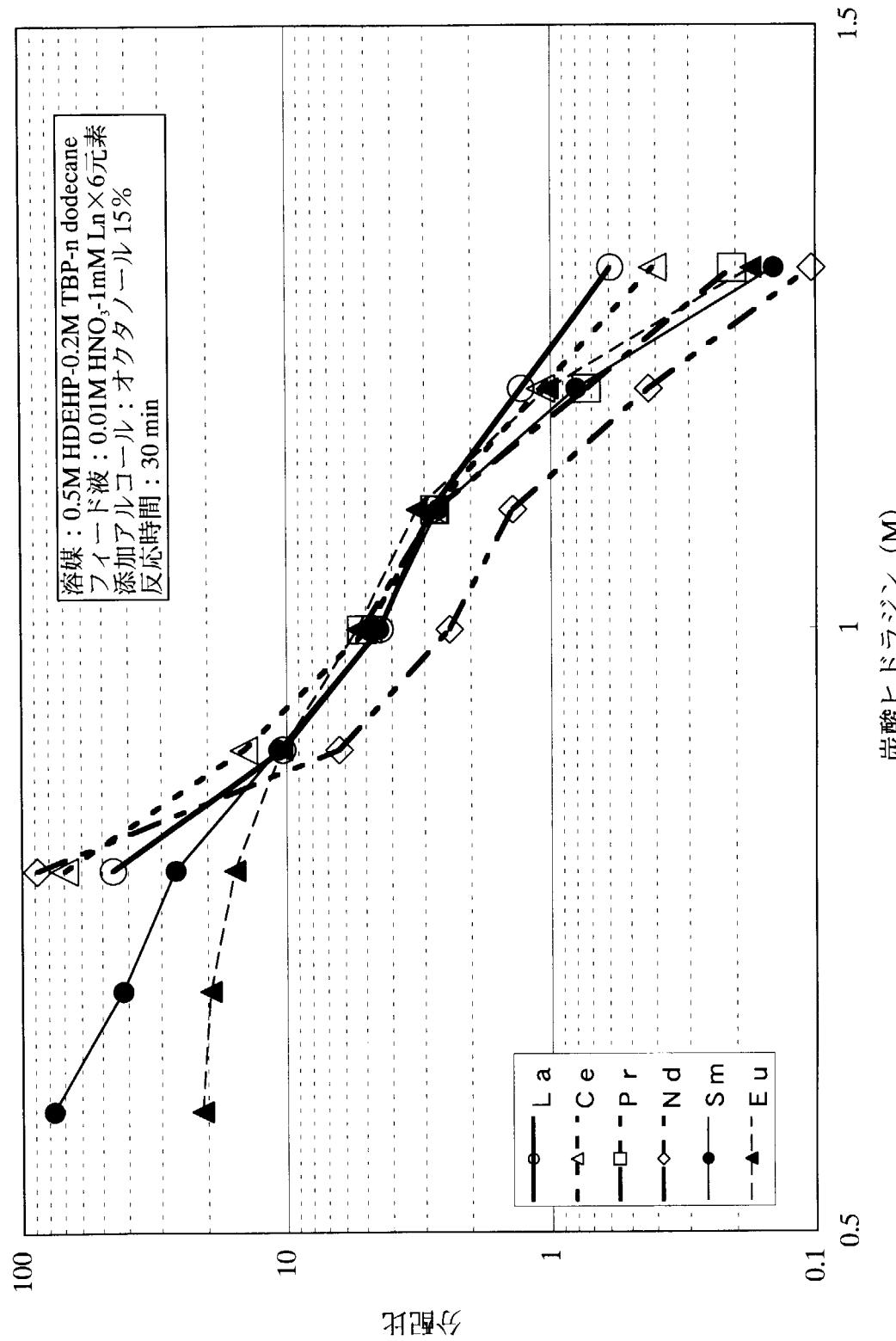


図3.3 HDEHP溶媒からのラントノイドの逆抽出

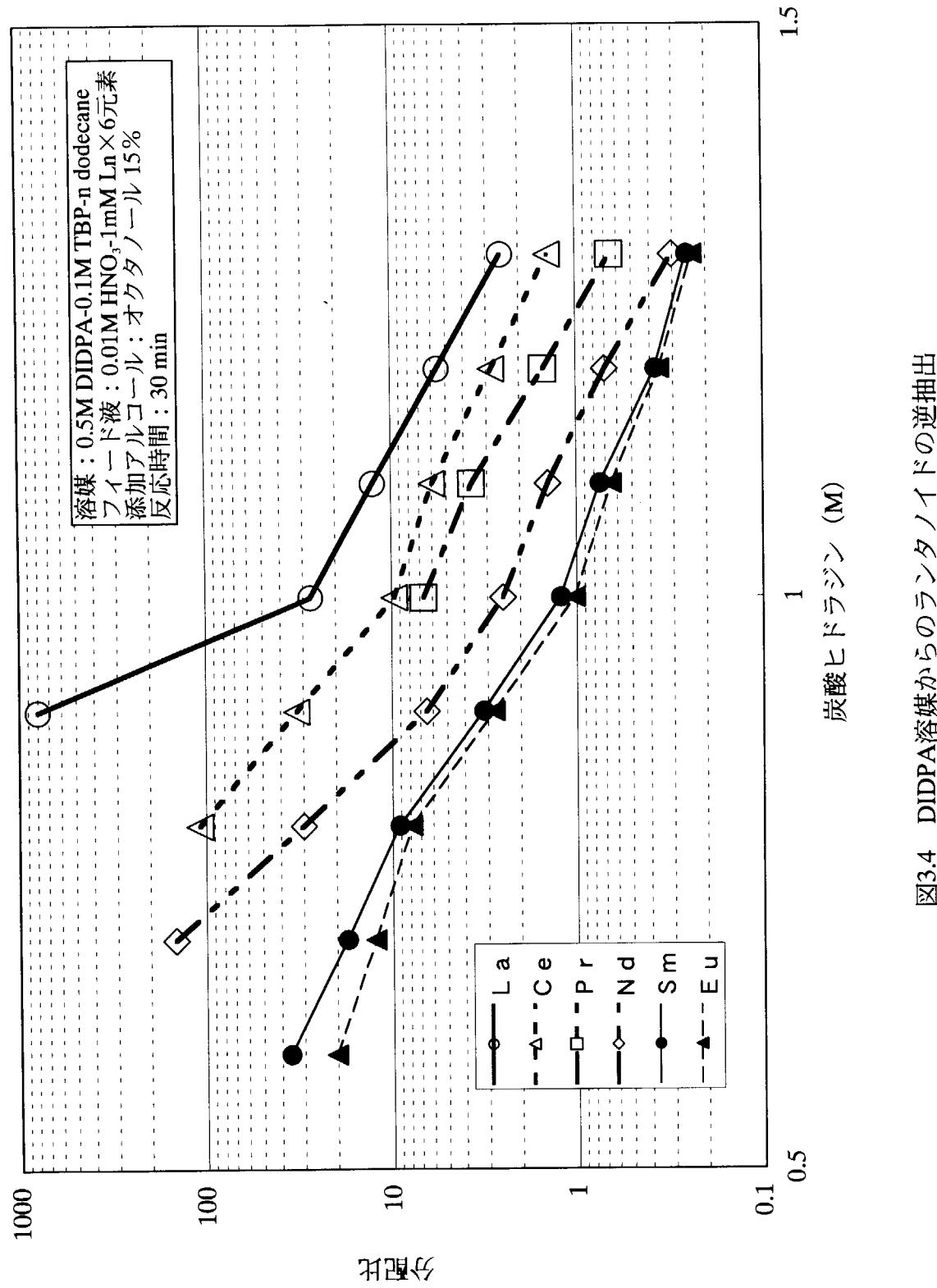


図3.4 DIDPA溶媒からのランタノイドの逆抽出

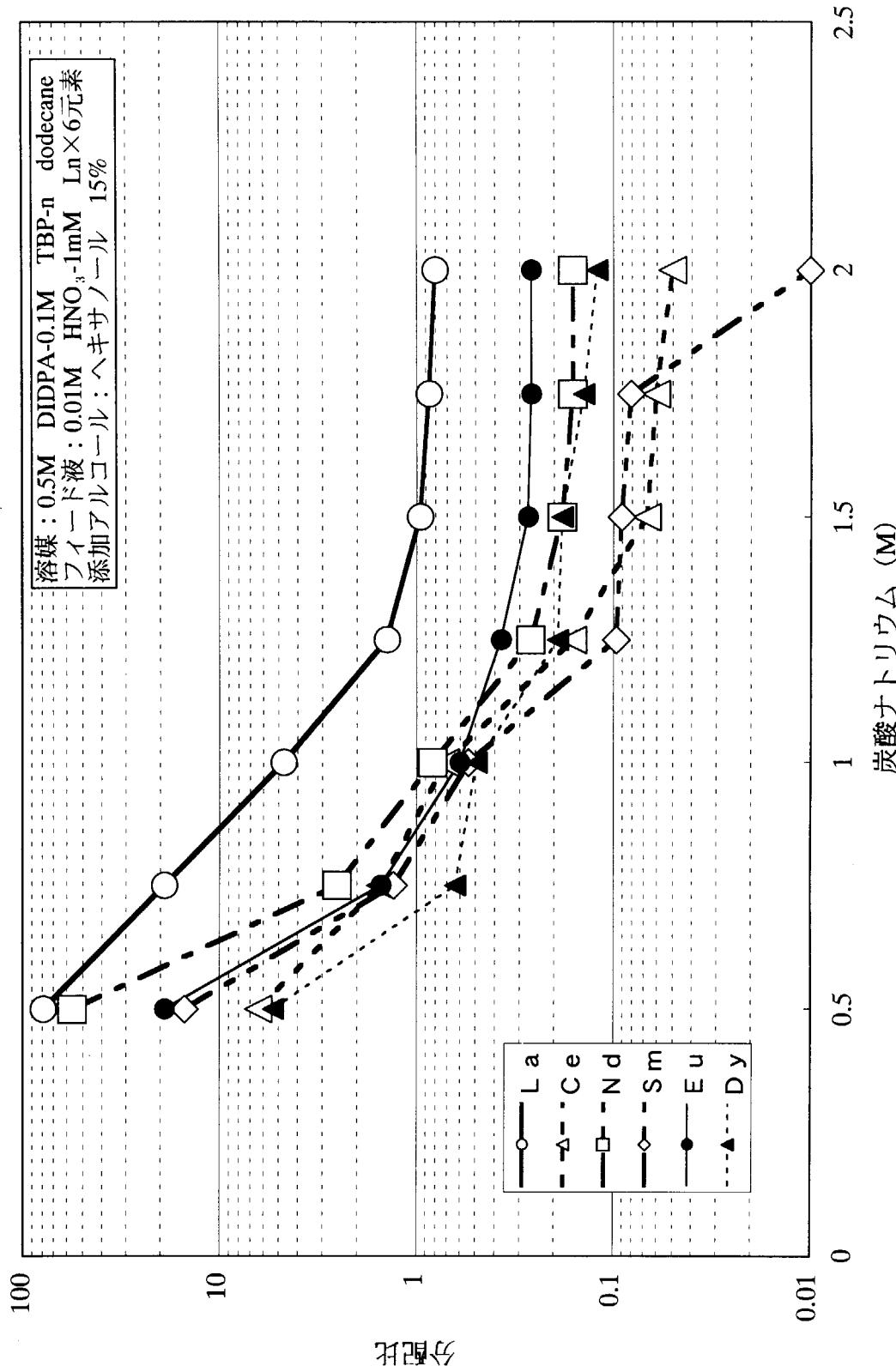


図3.5 炭酸ナトリウムによるDIDPA溶媒からのランタノイドの逆抽出

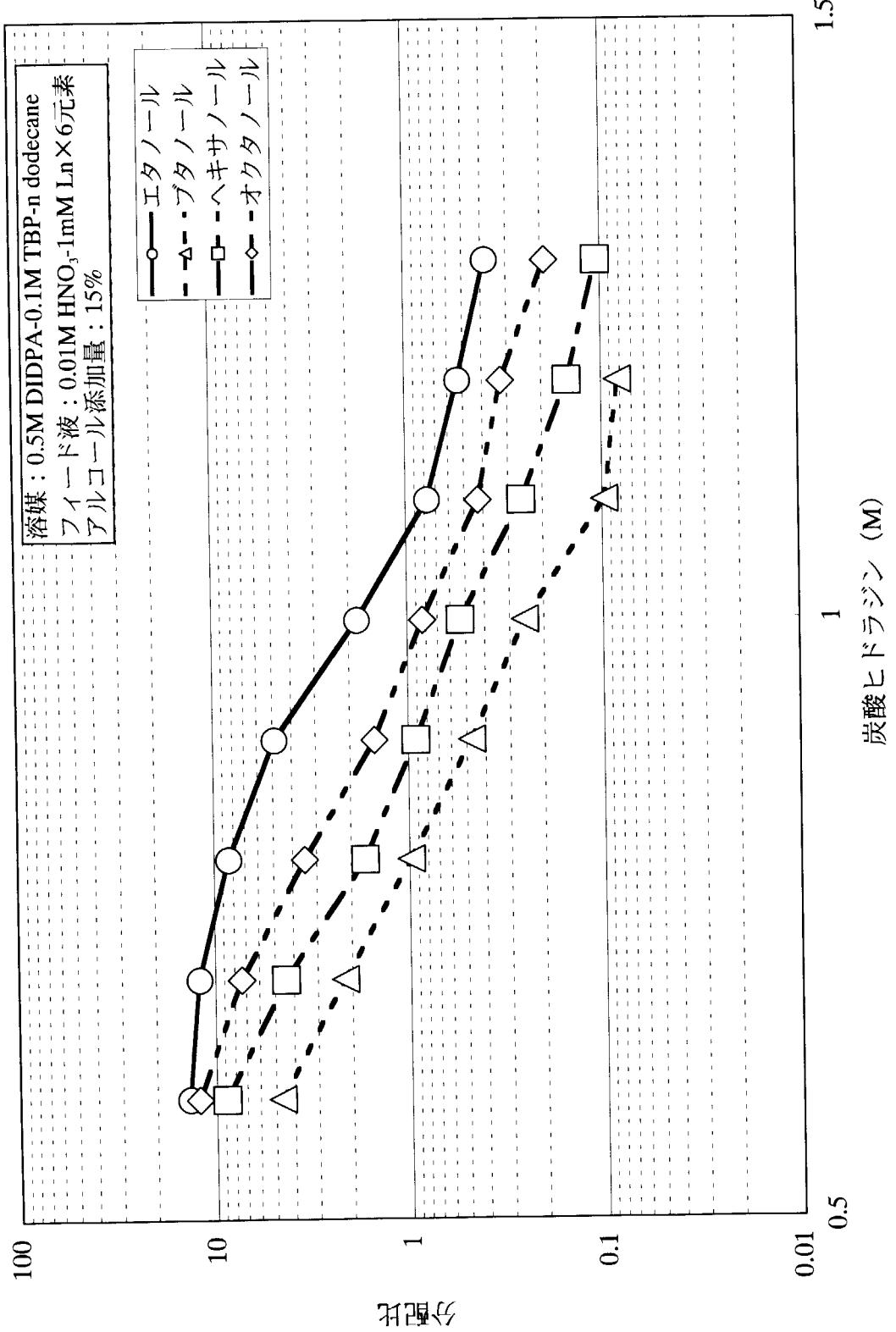


図3.6 アルコールの種類とEu分配比の関係

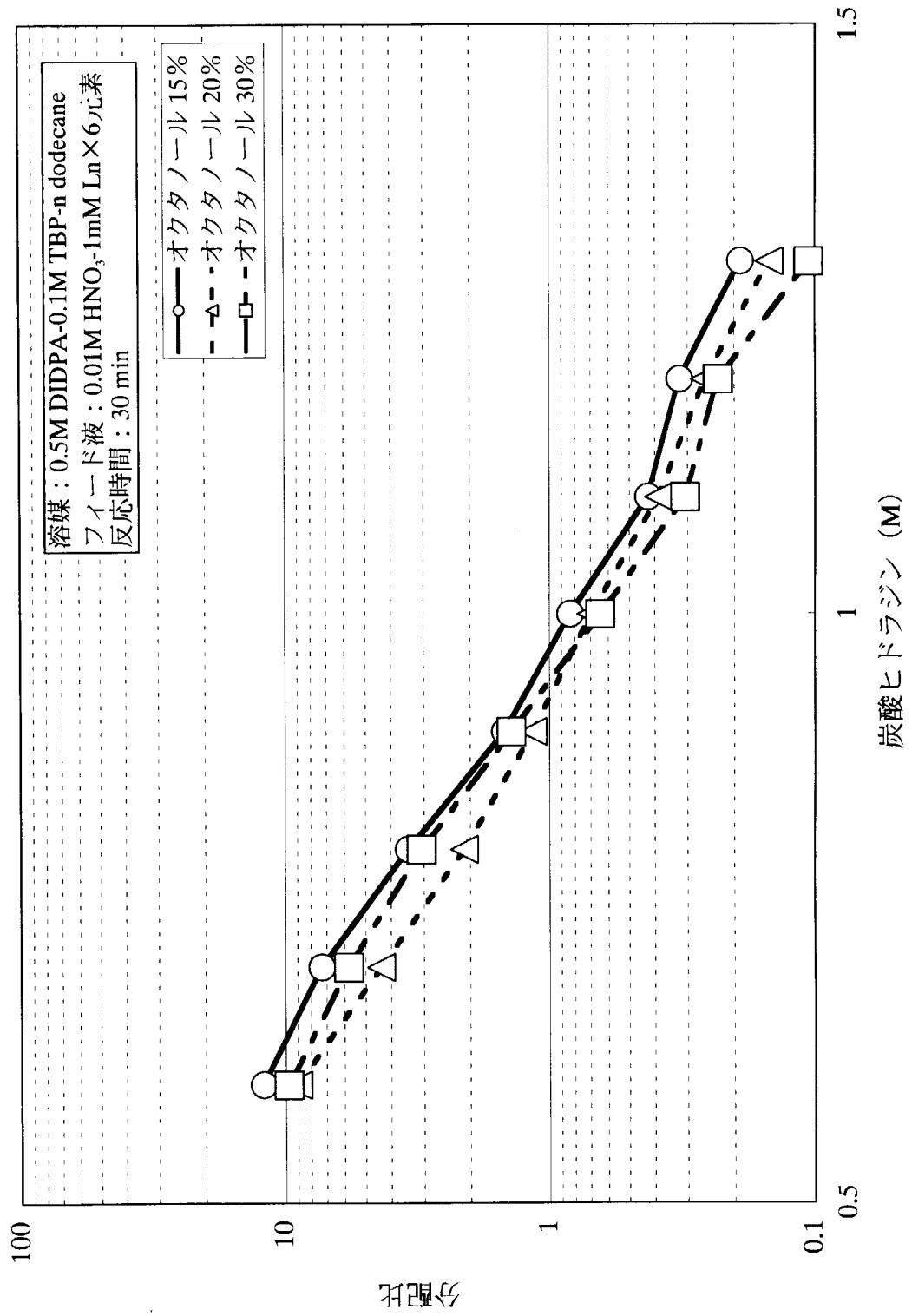


図3.7 アルコール添加量によるEu分配比への影響

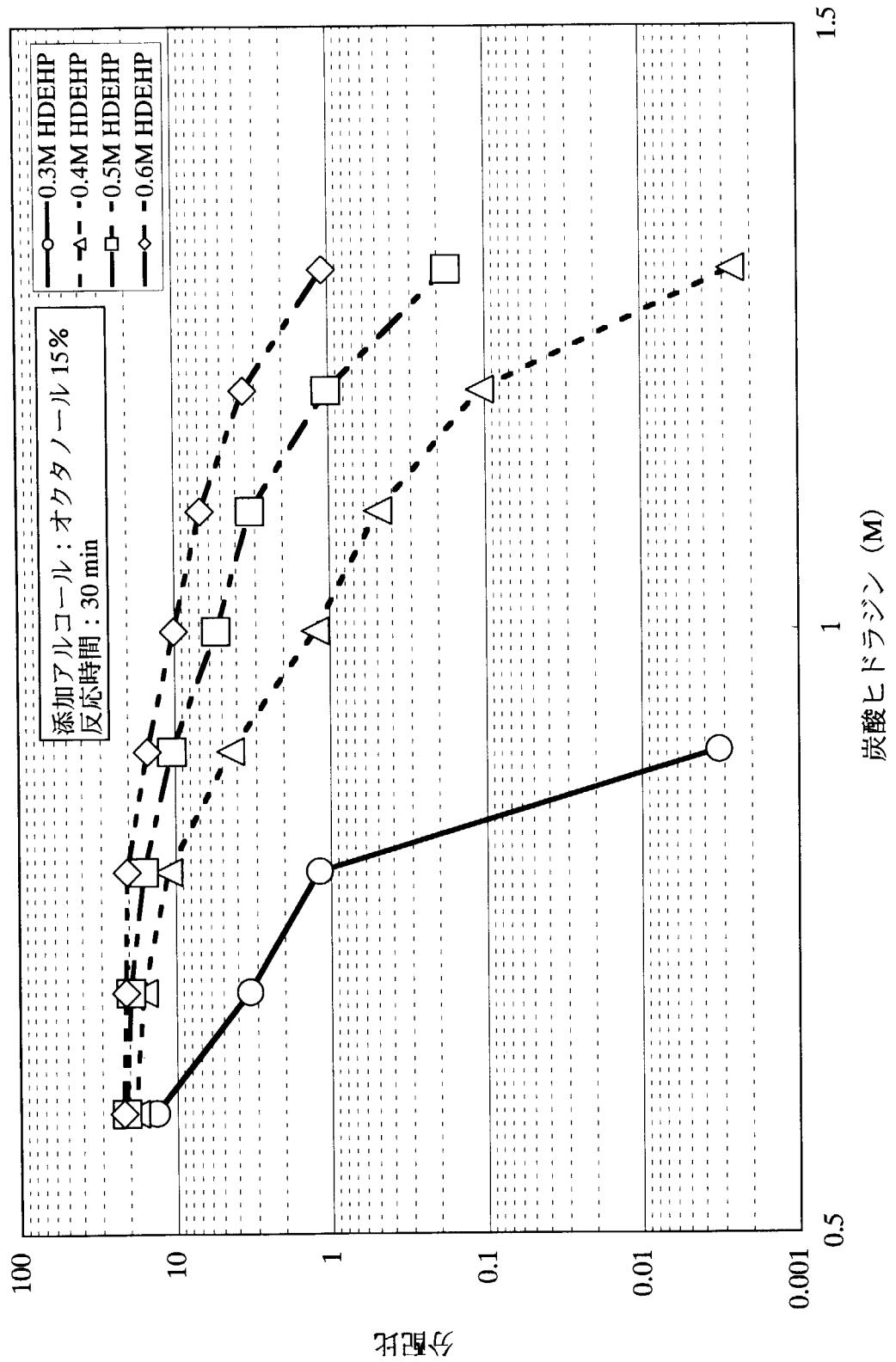


図3.8 Eu分配比に及ぼすHDEHP濃度の影響

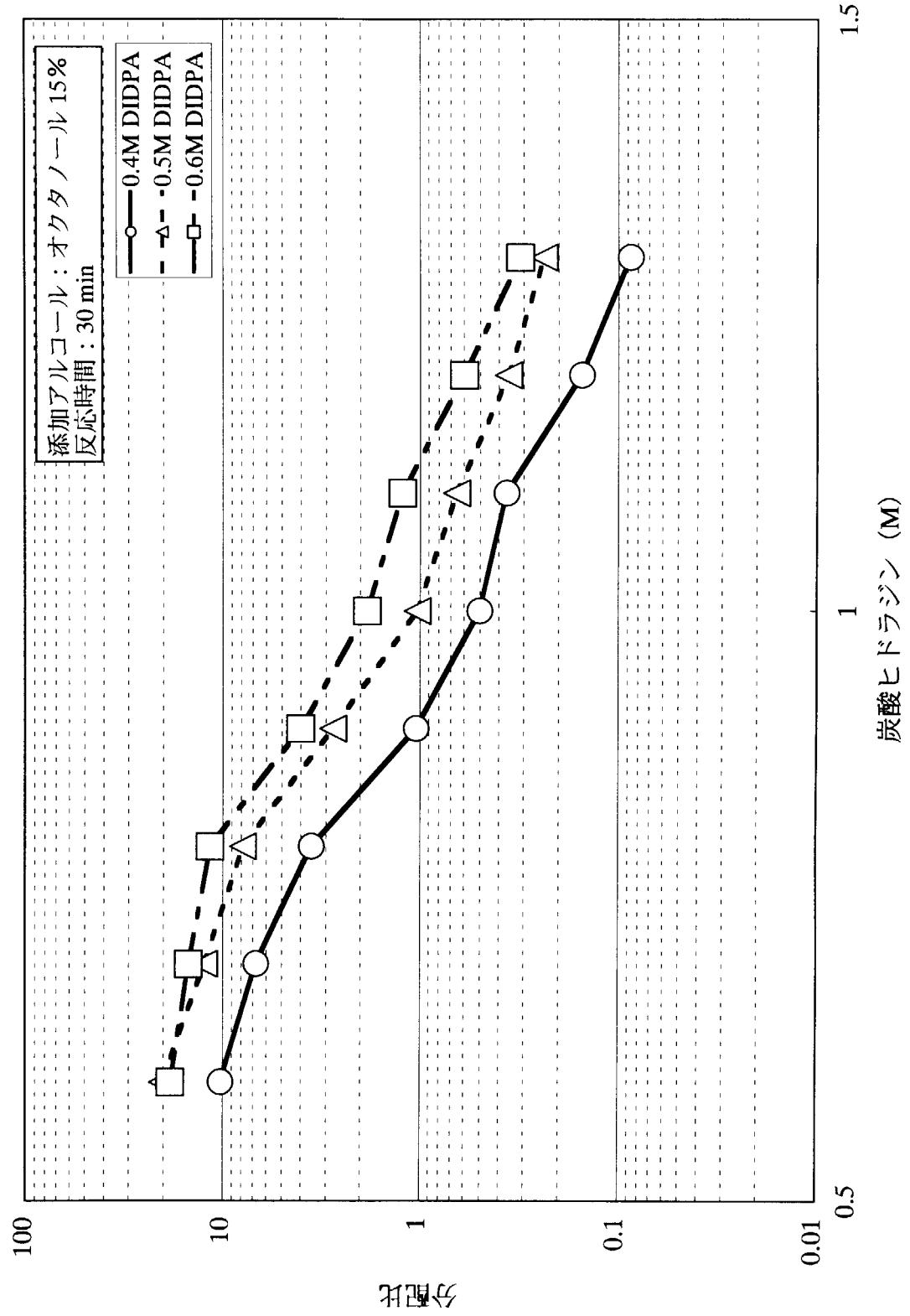


図3.9 Eu分離比に及ぼすDIDPA濃度の影響

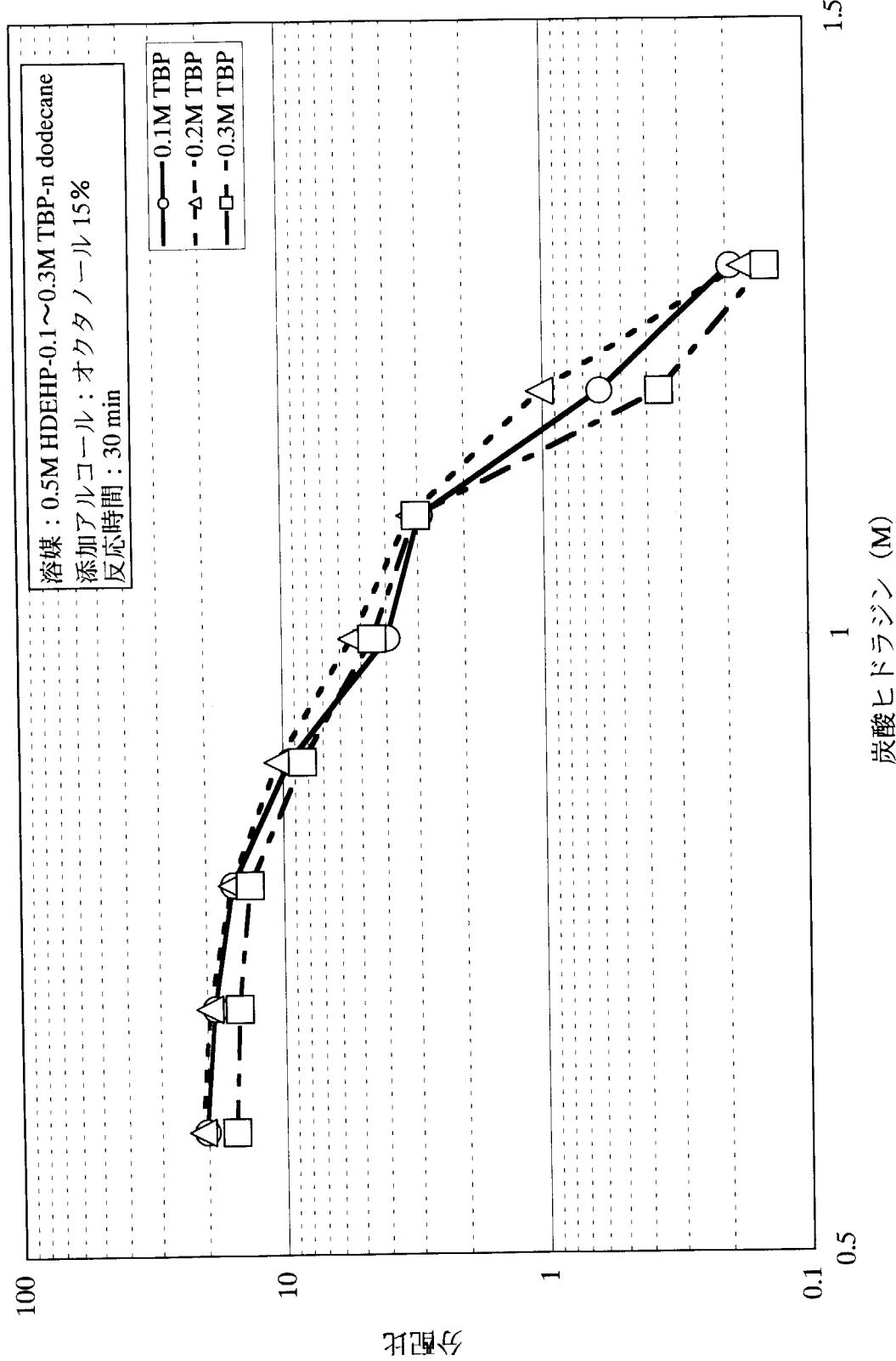


図3.10 Eu分配比に及ぼすTBP濃度の影響

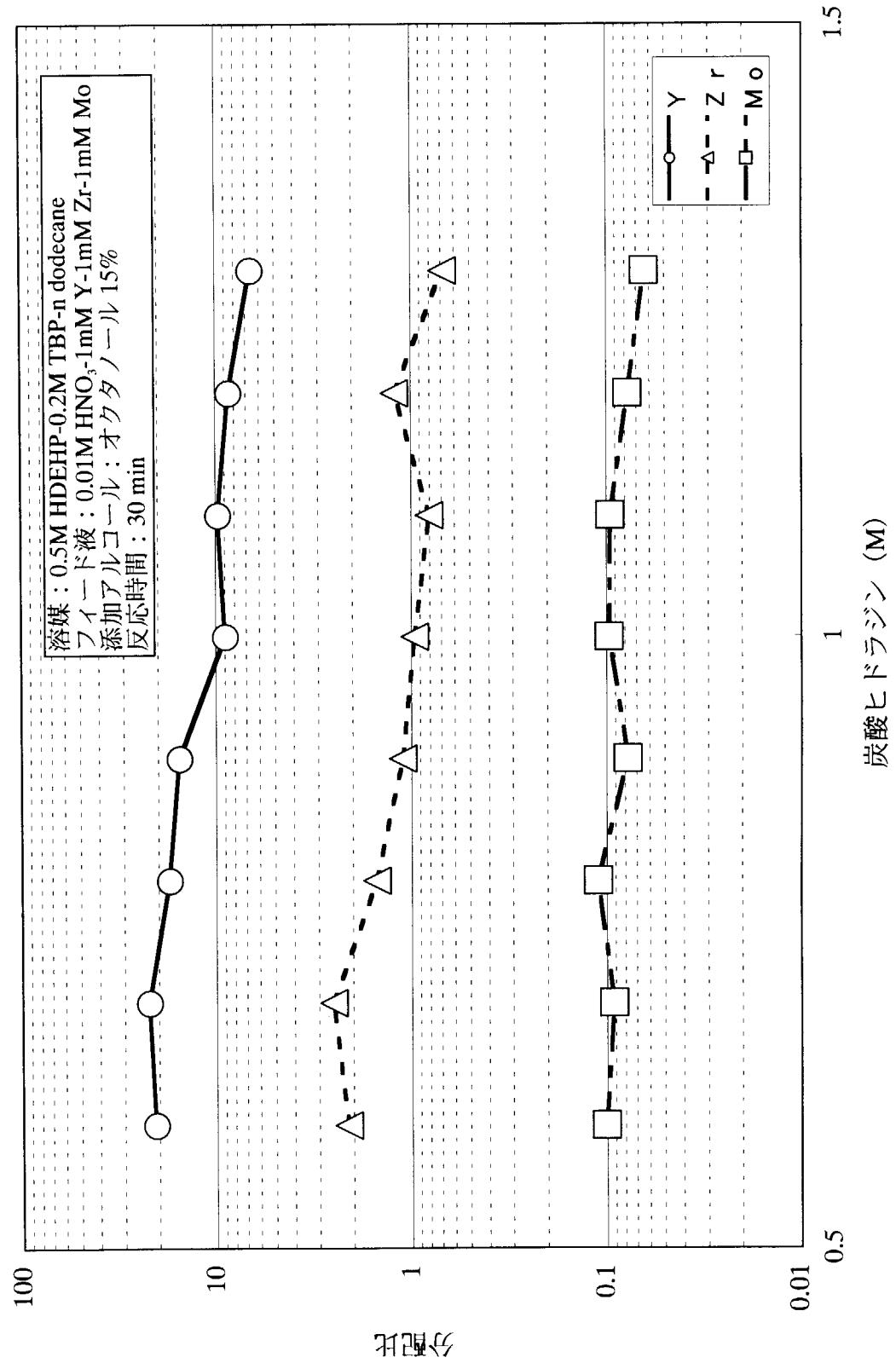


図3.11 HDEHP溶媒からのY, Zr, Moの逆抽出

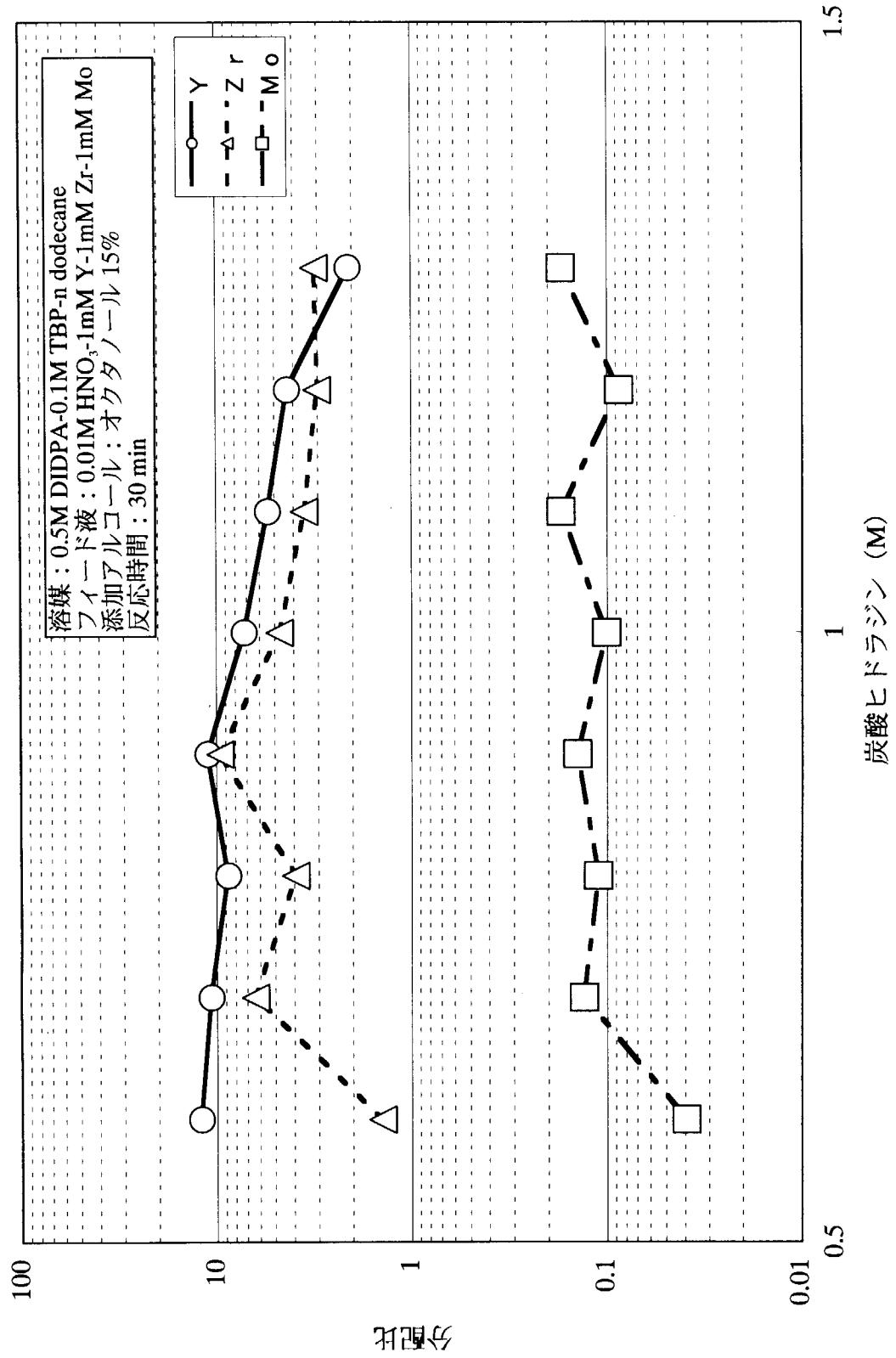


図3.12 DIDPA溶媒からY, Zr, Moの逆抽出

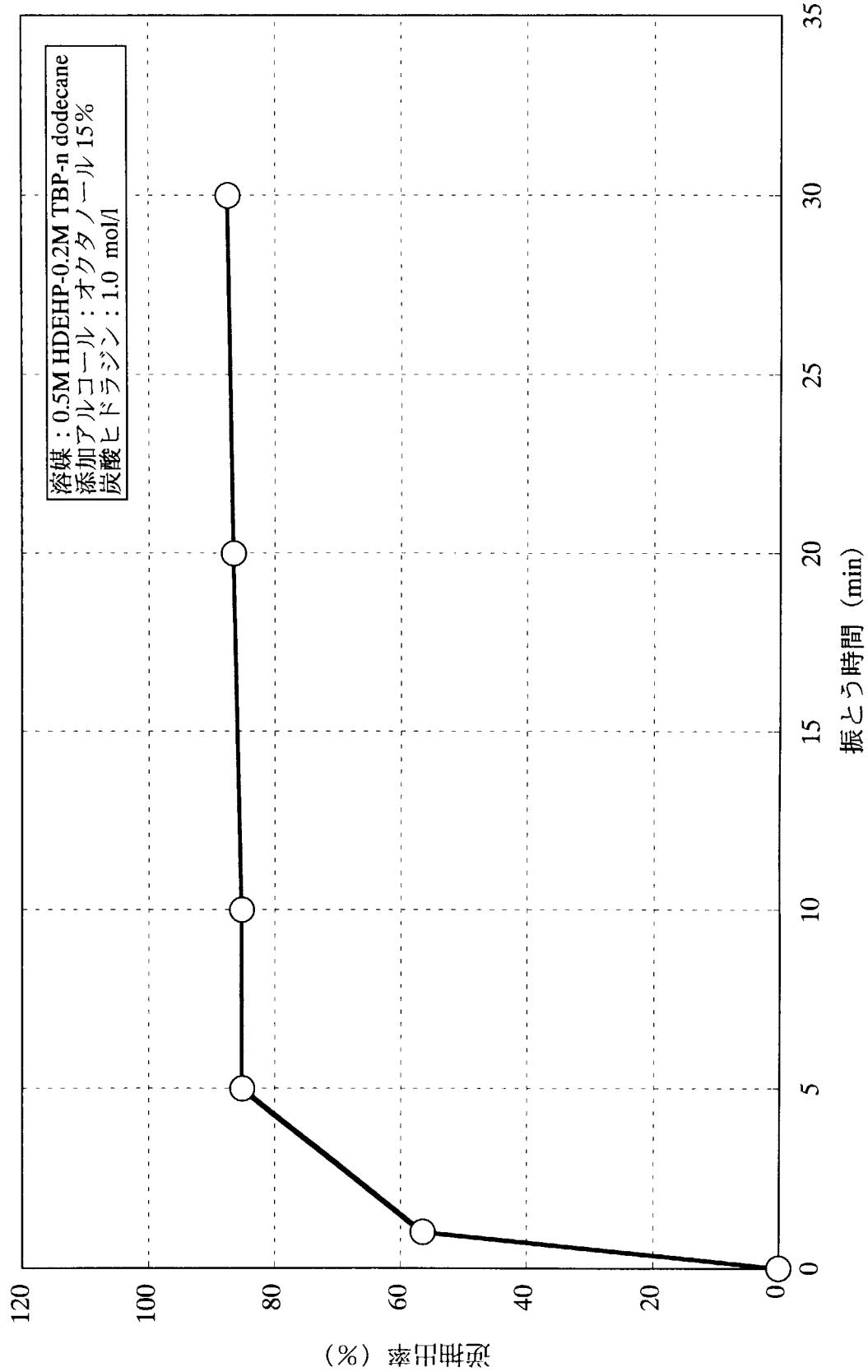


図3.13 Uの逆抽出速度

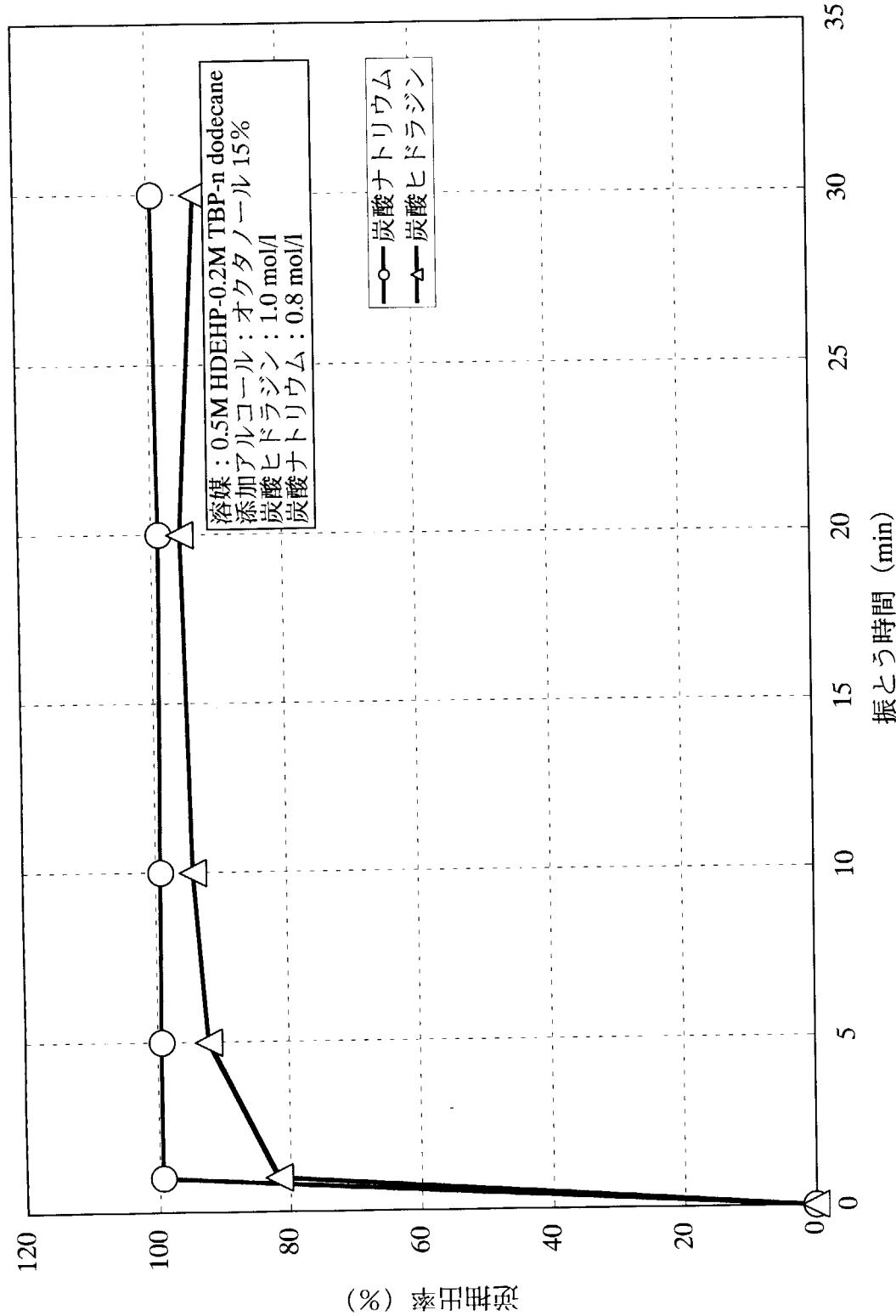


図3.14 Npの逆抽出速度

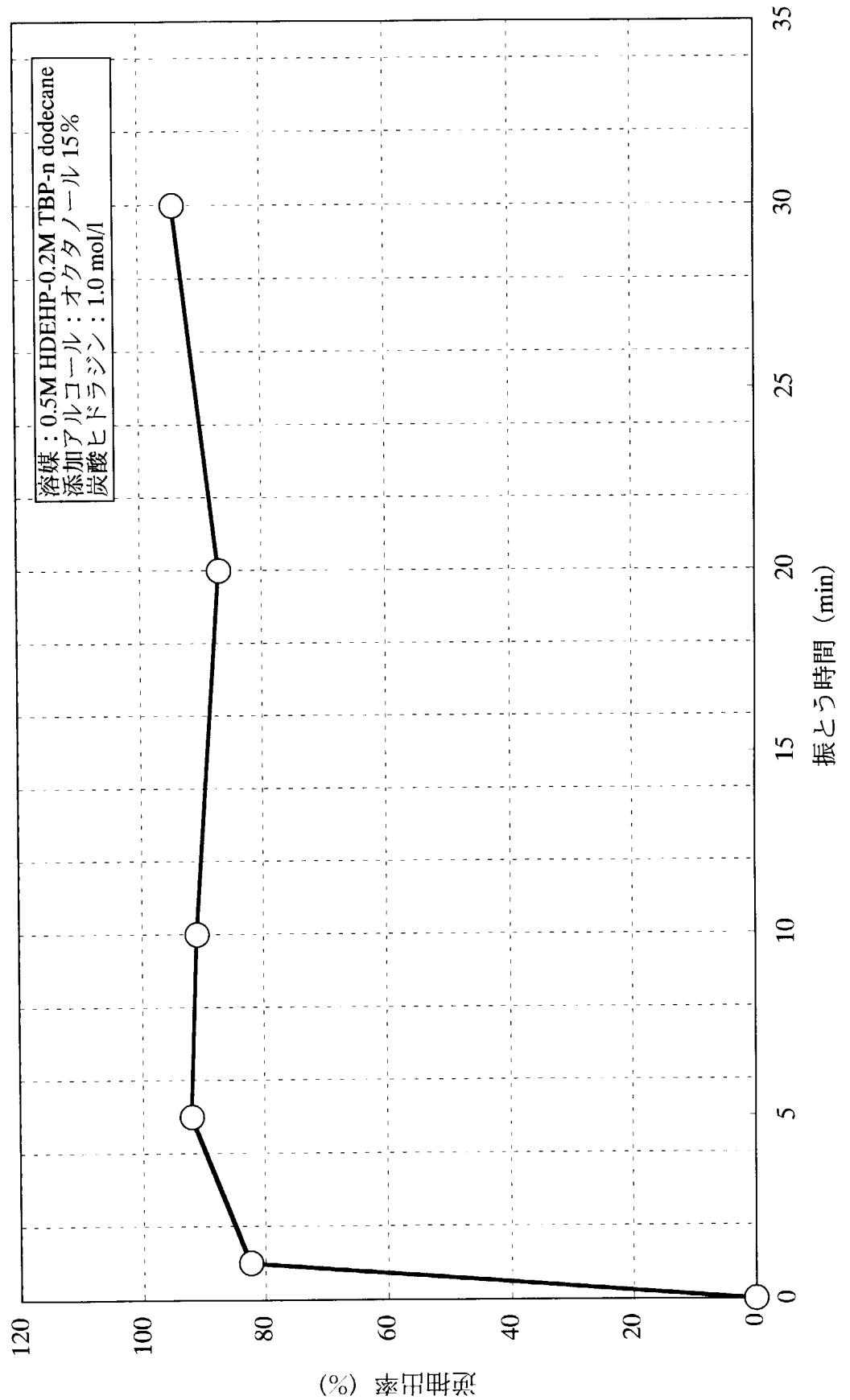


図3.15 Puの逆抽出速度

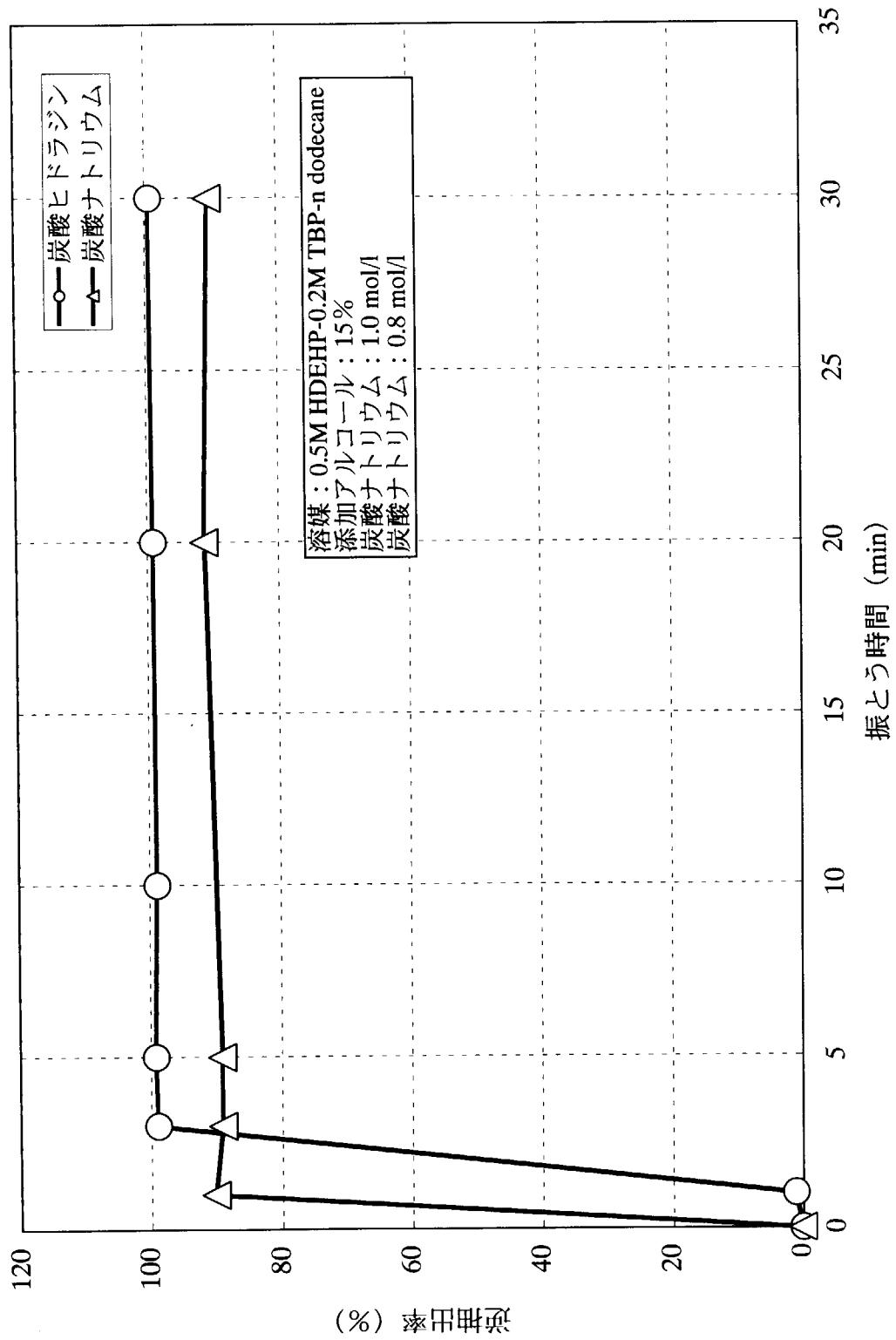


図3.16 Amの逆抽出速度

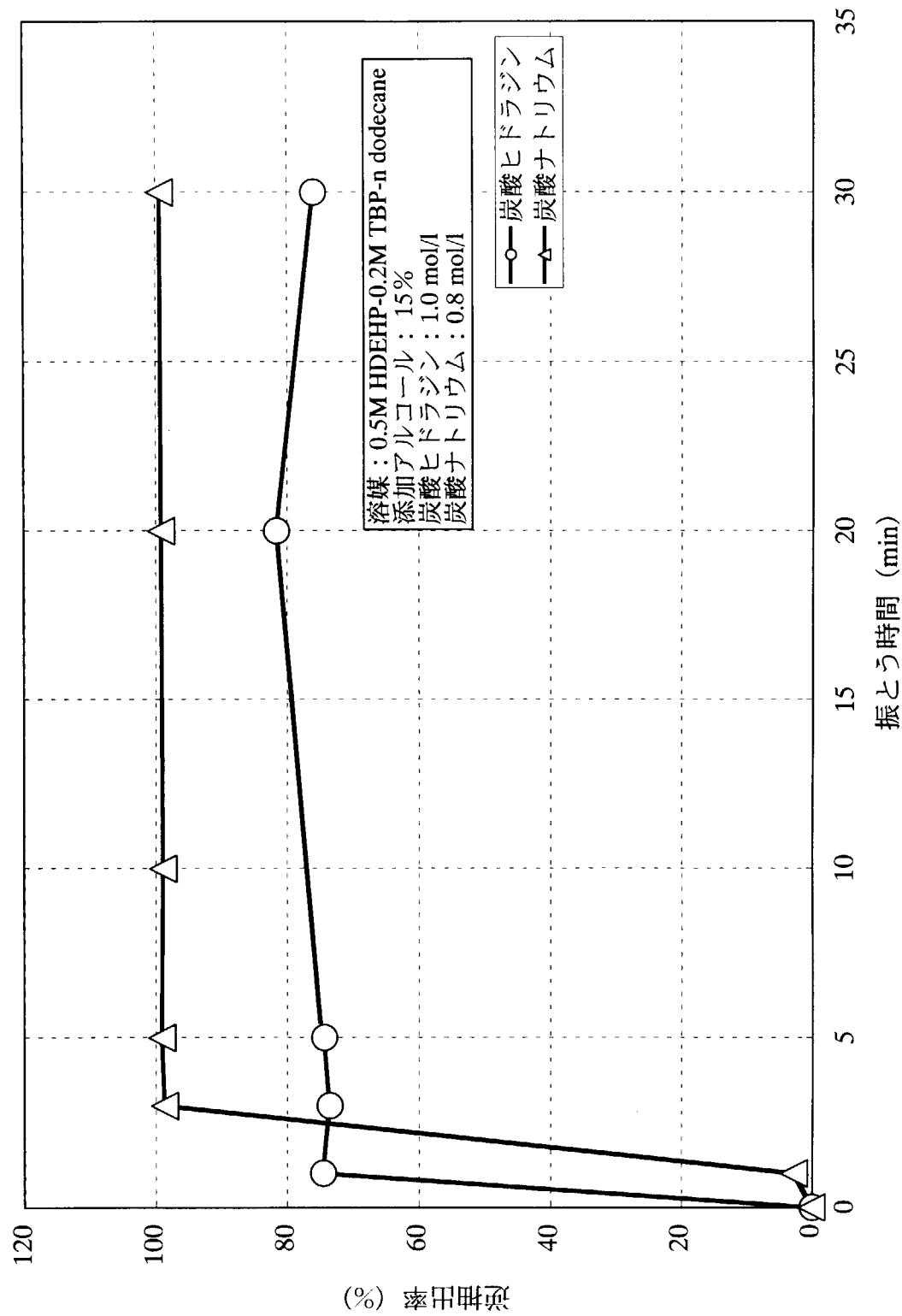
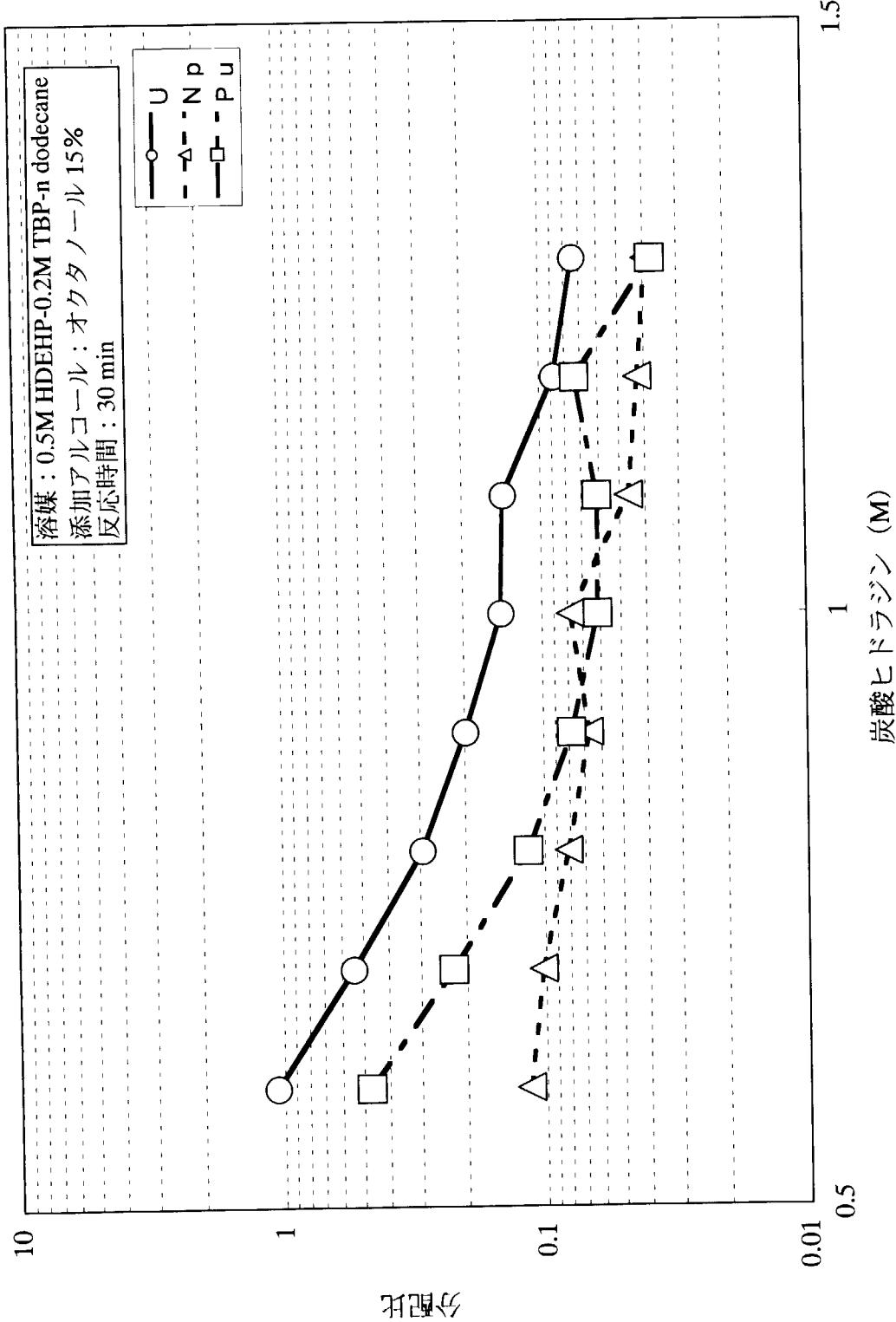


図3.17 Euの逆抽出速度

図3.18 HDEHP溶媒から<sup>3</sup>U,<sup>3</sup>Np,<sup>3</sup>Puの逆抽出

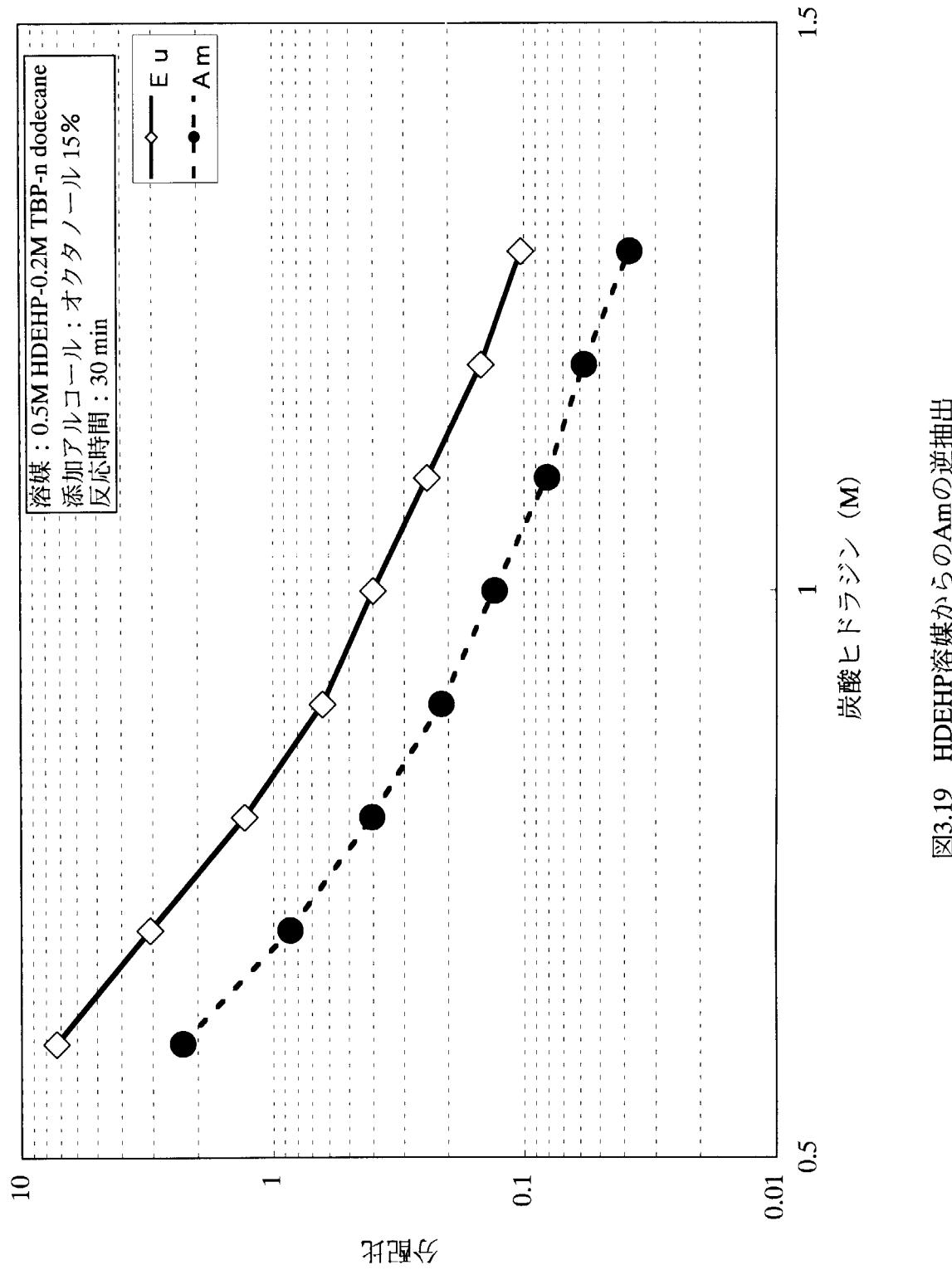


図3.19 HDEHP溶媒からAmの逆抽出

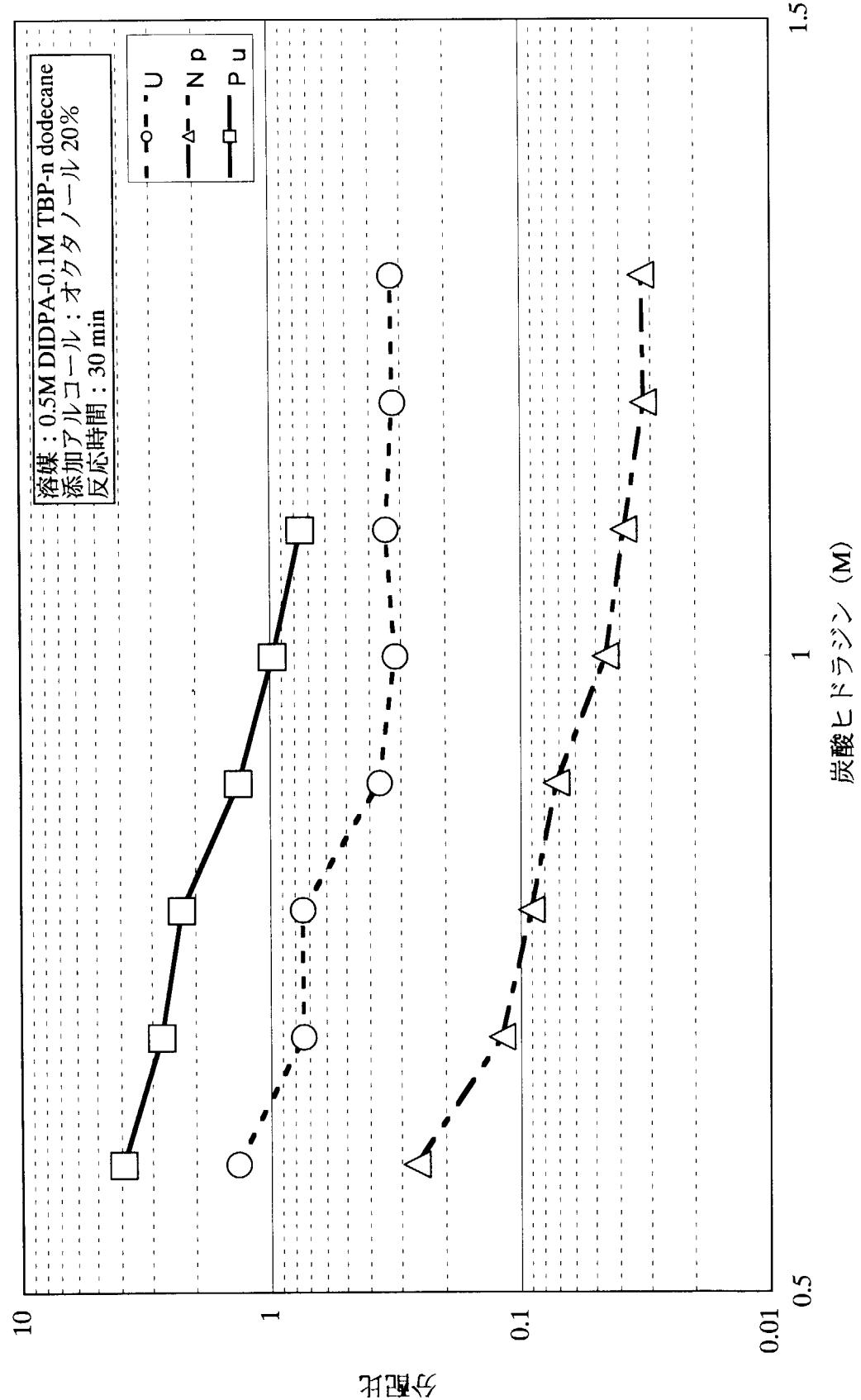


図3.20 DIDPA溶媒からU, Np, Puの逆抽出

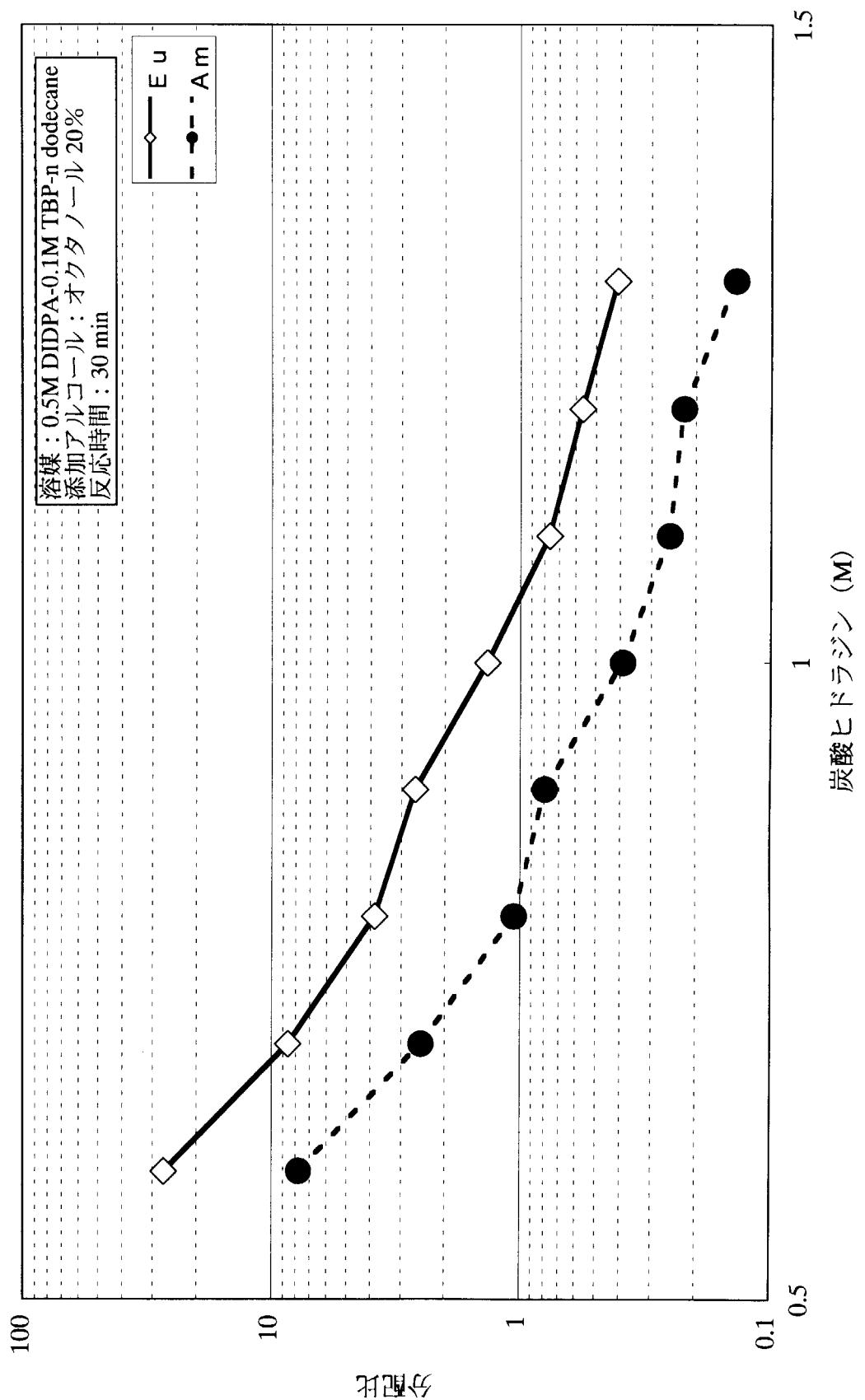


図3.21 DIDPA溶媒からのAmの逆抽出

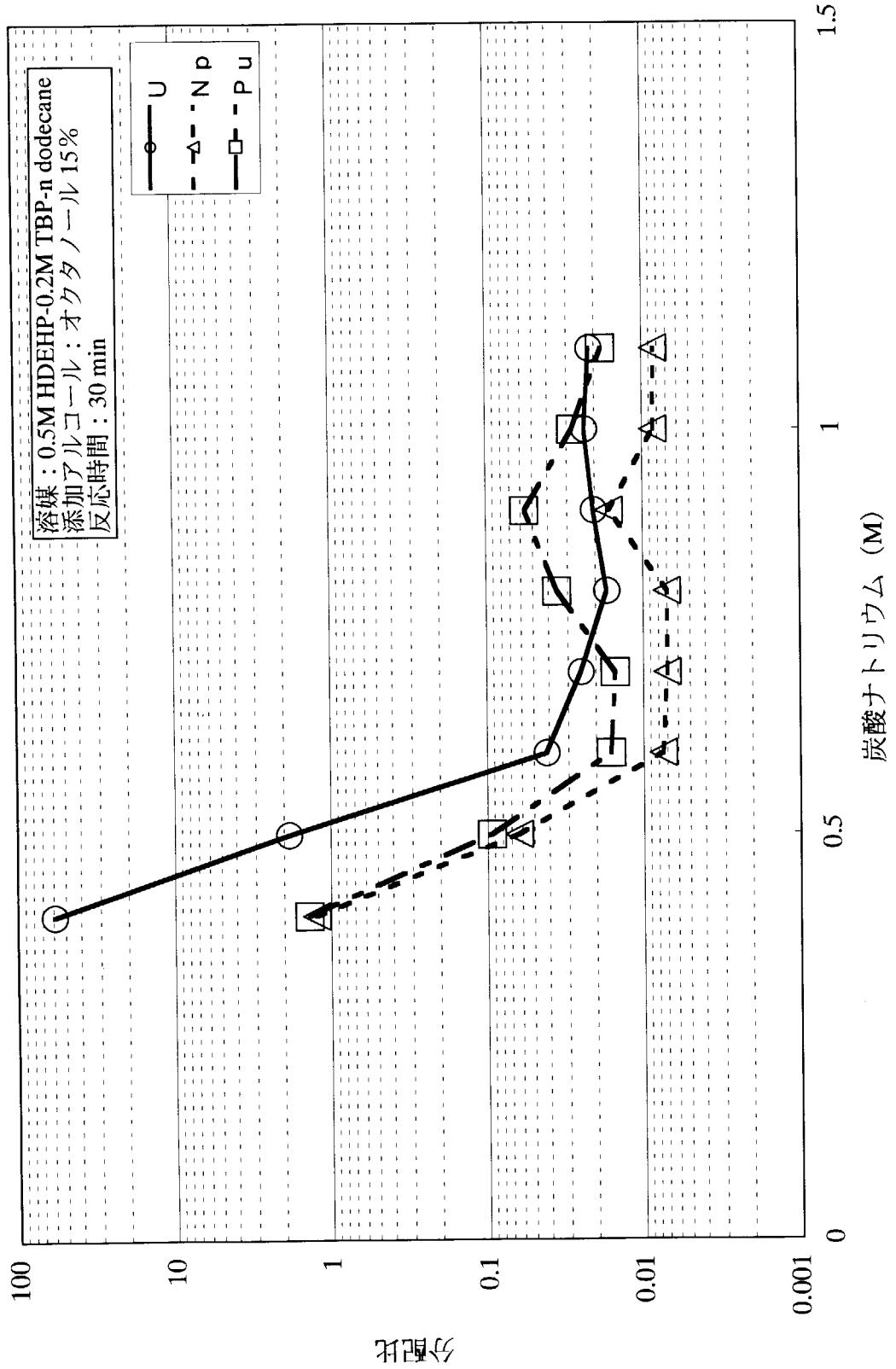


図3.22 炭酸ナトリウムによるHDEHP溶媒からU, Np, Puの逆抽出

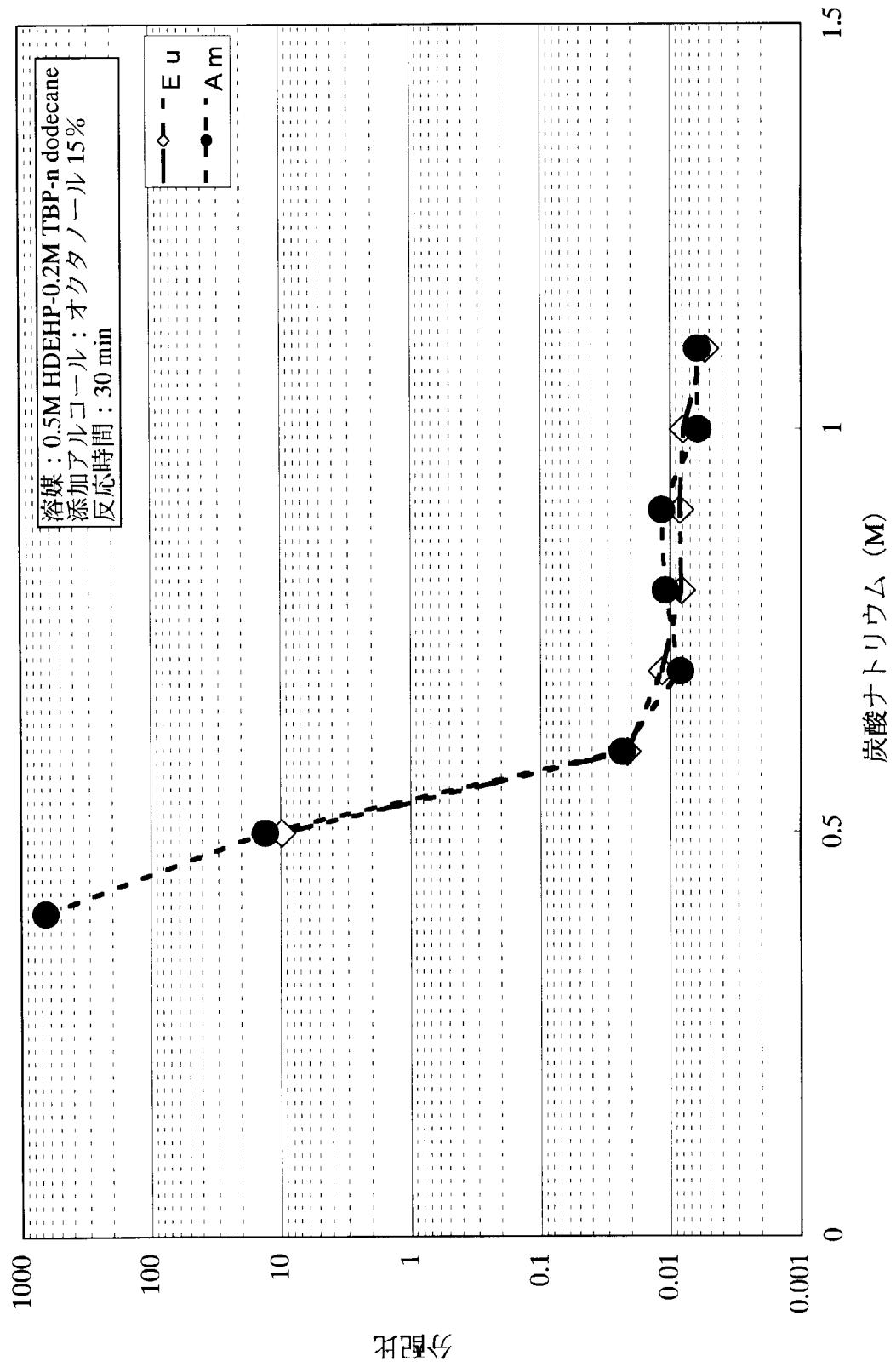


図3.23 炭酸ナトリウムによるHDEHP溶媒からのAmの逆抽出

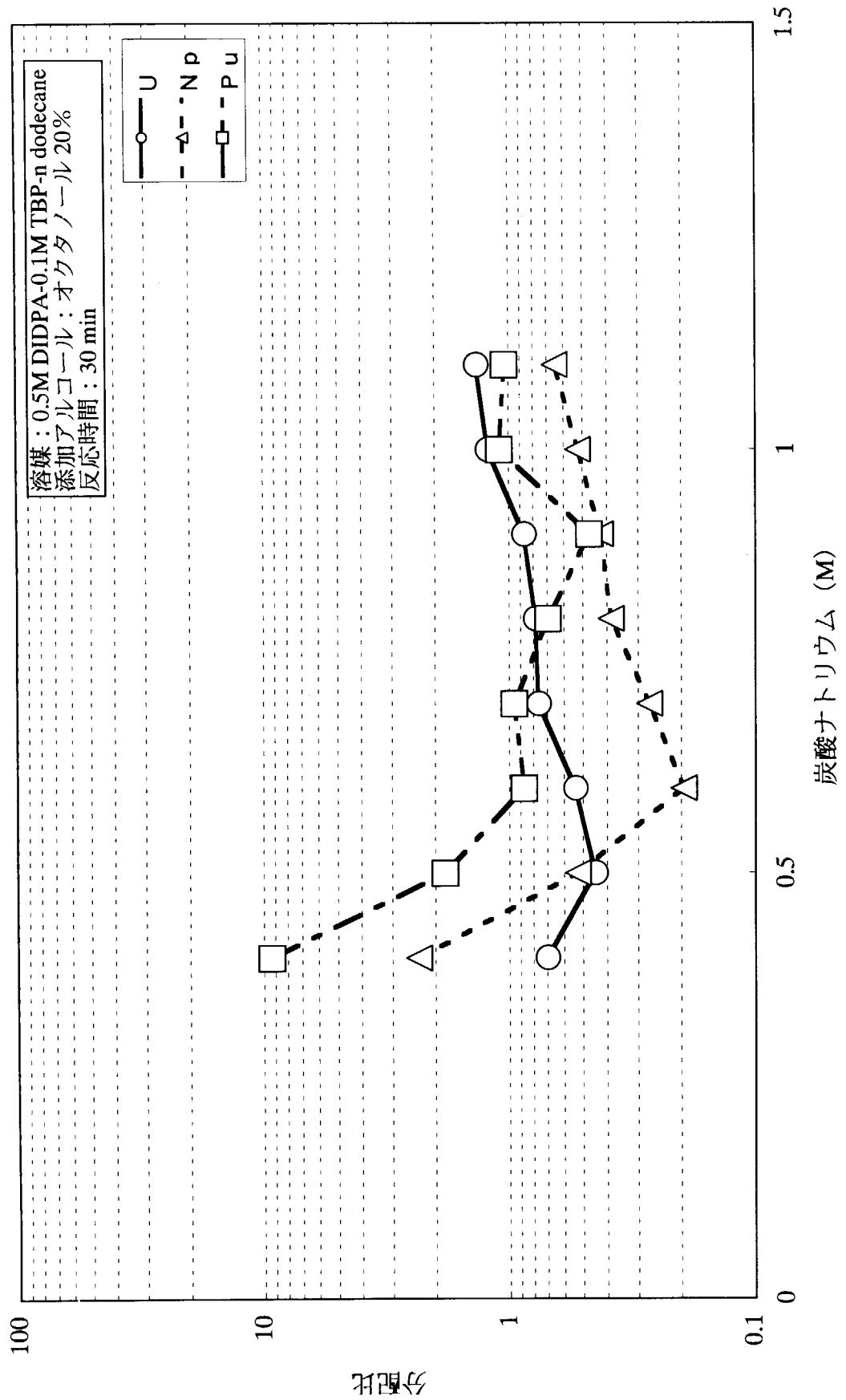


図3.24 炭酸ナトリウムによるDIDPA溶媒からU, Np, Puの逆抽出

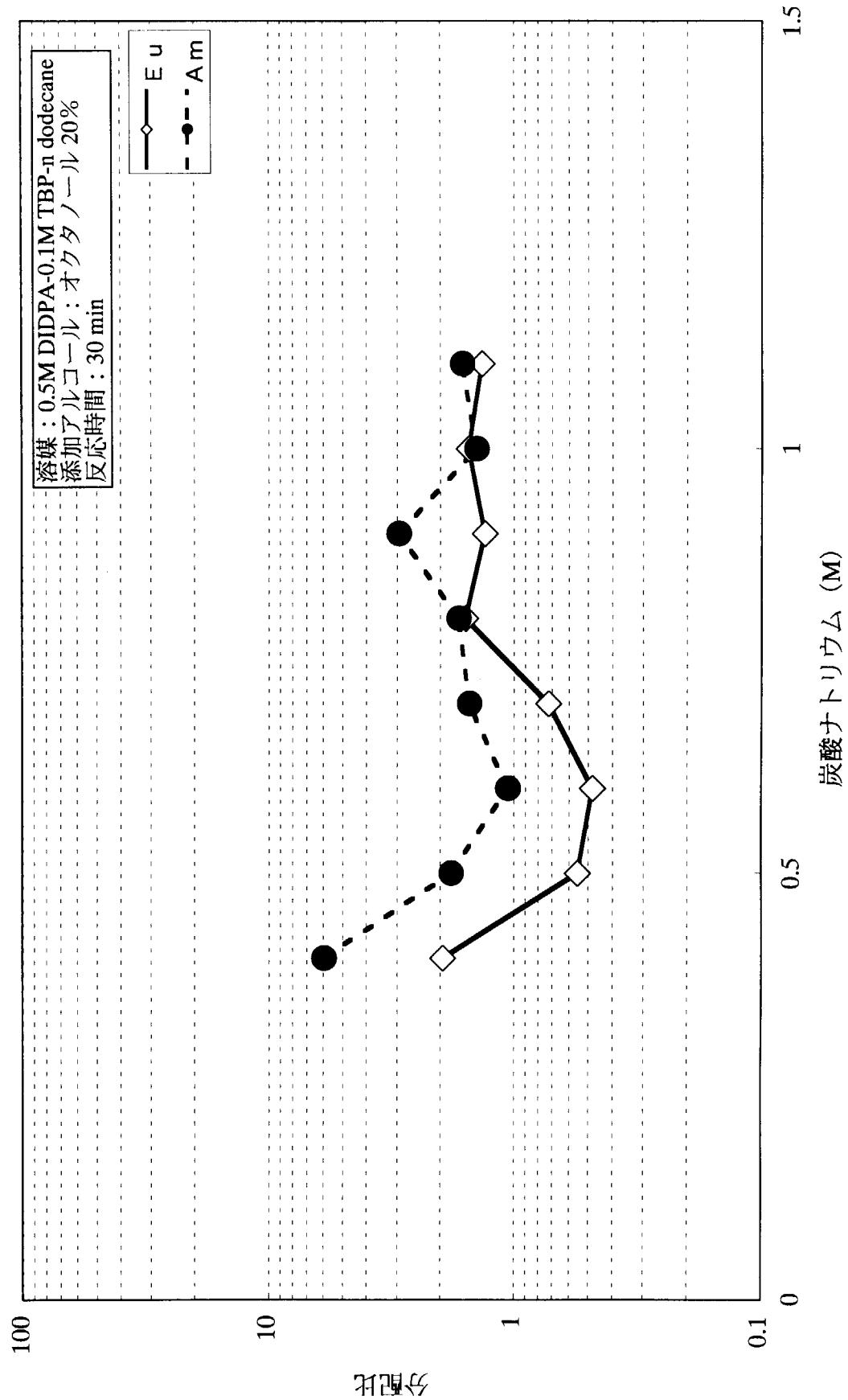


図3.25 炭酸ナトリウムによるDIDPA溶媒からAmの逆抽出

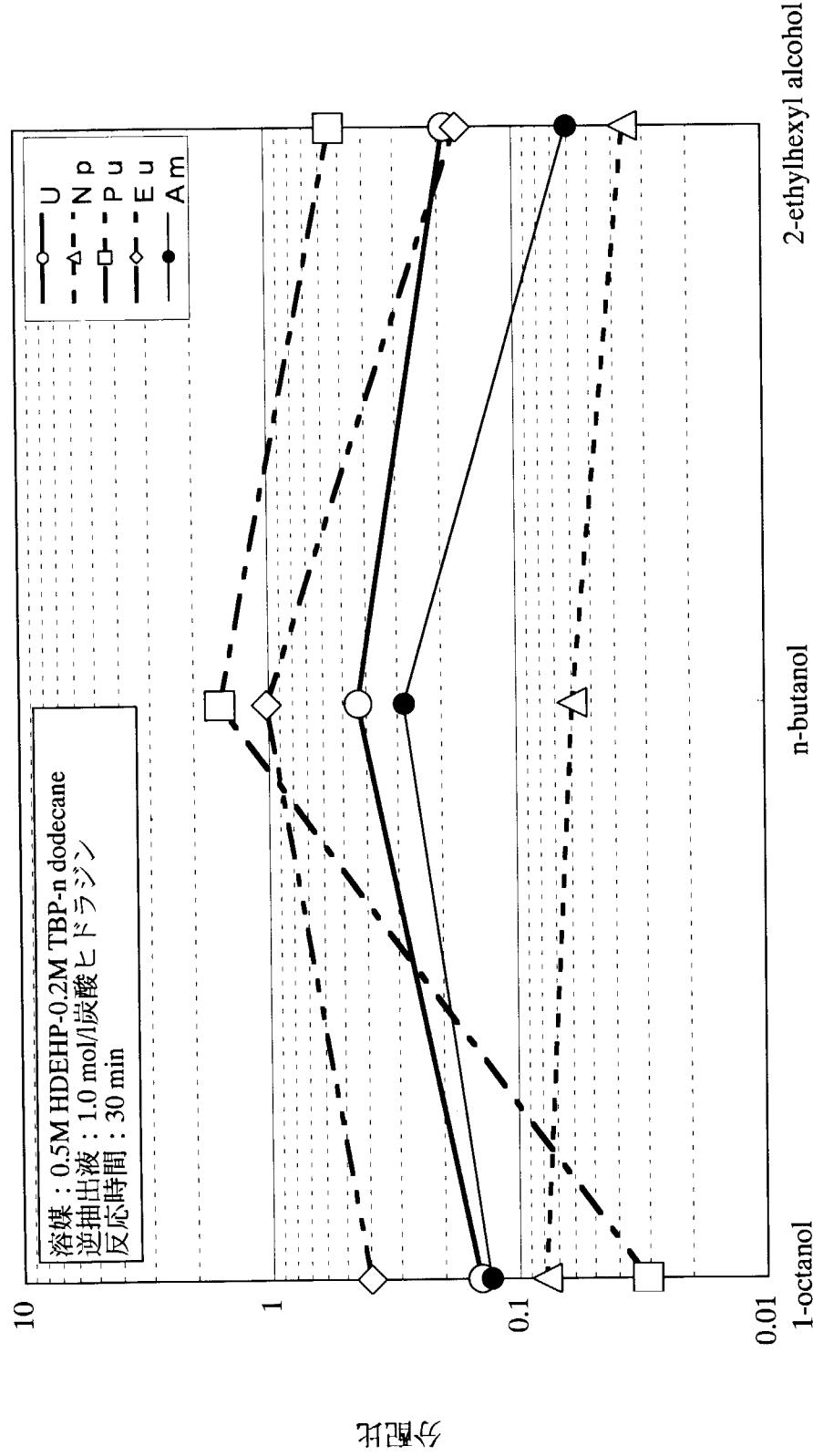


図3.26 添加アルコールの種類による分配比への影響

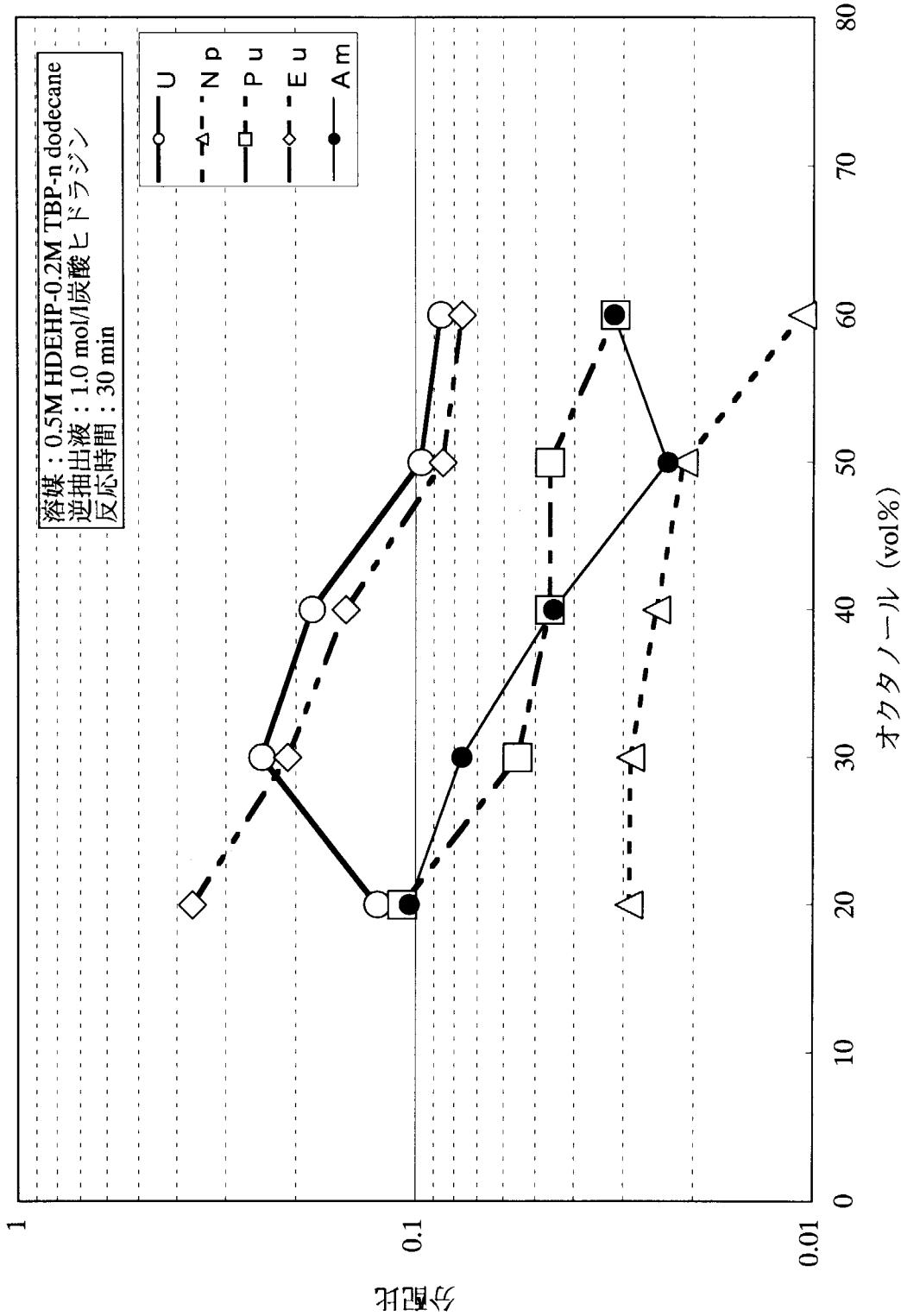


図3.27 添加アルコールの濃度による分配比への影響

## 付録 1 逆抽出時の発泡現象、エマルションおよび第三相生成

### A.1.1 はじめに

有機リン酸系抽出剤から炭酸塩を用いて、逆抽出を行う場合、炭酸の発泡及びエマルションの生成が起こる。これまでに、アルコールの添加がエマルション生成の抑制に有効であり、その効果はアルコールの種類に依存しないことがわかっている<sup>1)</sup>。逆抽出の実験条件を決定するため、今回用いた系での発泡現象とエマルション及び第三相の生成の傾向を把握するための実験を行った。ここで、エマルションとは、有機相と水相を接触させた際、乳濁化し、二相に分離しない状態、第三相とは、系に金属元素が存在するときに有機相中に生成する第二有機相ともよばれる相のことをさす。

### A.1.2 実験

実験は、本編の図 2.1 に従って行った。傾向を把握するための実験のため、発泡の度合い、分相の状況、エマルションの生成などの観察は、定量的な評価はここでは行わず、目視によって評価した。

### A.1.3 結果と考察

炭酸ヒドラジン、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウムを用いて、HDEHP 溶媒からの逆抽出における発泡現象について、逆抽出剤濃度と発泡の度合いとの関係を表 A.1.1 に示す。実験は、添加するアルコールにドデカノールを用いて行った。その結果、発泡はアルコールを加えない方が少ない傾向にあることがわかった。また、逆抽出剤の濃度が低いほど発泡は激しく起こることも確認された。逆抽出剤の種類で比較すると、発泡が一番少ないものは、炭酸ナトリウムで、ついで炭酸アンモニウム、炭酸ヒドラジンとその激しさを増すこともわかった。

図 A.1.1、A.1.2 に HDEHP、DIDPA 溶媒からの炭酸ヒドラジンによるランタノイドの逆抽出の際の第三相生成の傾向を示す。アルコールはヘキサンノールを用いた。有機相中のランタノイド濃度が 1mM のときアルコールがないと Ce から Dy までの元素で膜は生じるもの、第三相は生成しない。膜の生成もアルコールを加えれば完全に抑制することができることがわかった。しかし、有機相中の元素濃度を 10mM にすると、Sm、Eu、Dy では 15%のアルコール添加では完全に良好な分相は得られず、Sm では 20%、Eu では 30%、Dy では 40%以上アルコールを加えねばならないことがわかった。

DIDPA 溶媒からの逆抽出時のエマルションの生成条件を調べるため、アルコールの種類、濃度を変化させて逆抽出実験を行った。結果を表 A.1.2 に示す。その結果、逆抽出剤濃度が低いほどエマルションは生成しやすく、添加するアルコールの濃度が高いほどエマルション生成の抑制効果が高いことがわかった。系統的な実験は行わなかったが、HDEHP と同じ条件で実験を行った場合 DIDPA 溶媒の方がエマルション、第三相の生成は起こりやすい傾向があった。

### A.1.4 結論

発泡、エマルション、第三相とも、HDEHP より DIDPA の方が、より低い逆抽出剤濃度で起こ

り、これらを抑制するために加えるアルコールの量も DIDPA の方が多く必要で、HDEHP 溶媒では有機相の体積に対して 15%、DIDPA 溶媒では 20%のアルコールの添加が必要であることがわかった。

表 A.1.1 発泡現象の観察

有機相-水相比 : 1

反応時間 : 30min

有機溶媒組成 : 0.4M HDEHP-0.2M TBP/n-Dodecane

フィード液 ランタノイド 6 元素	逆抽出剤(炭酸ヒドラジン) 濃度(M)	ドデカノール濃度 (%)	発泡の度合い
—	0.8	—	やや激しい ↑ 激しい ↑ 激しい ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ 穏やか
—	"	15	
各 1mM	0.6	"	
"	0.7	"	
"	0.8	"	
"	0.9	"	
"	1.0	"	
"	1.1	"	
"	1.2	"	

フィード液 ランタノイド 6 元素	逆抽出剤(炭酸ナトリウム) 濃度(M)	ドデカノール濃度 (%)	発泡の度合い
—	0.8	—	非常に穏やか ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ 穏やか
—	"	15	
各 1mM	0.6	"	
"	0.7	"	
"	0.8	"	
"	0.9	"	
"	1.0	"	
"	1.1	"	
"	1.2	"	

フィード液 ランタノイド 6 元素	逆抽出剤(炭酸アンモニウム) 濃度(M)	ドデカノール濃度 (%)	発泡の度合い
—	0.8	—	穏やか ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ やや穏やか
—	"	15	
各 1mM	0.6	"	
"	0.7	"	
"	0.8	"	
"	0.9	"	
"	1.0	"	
"	1.1	"	
"	1.2	"	

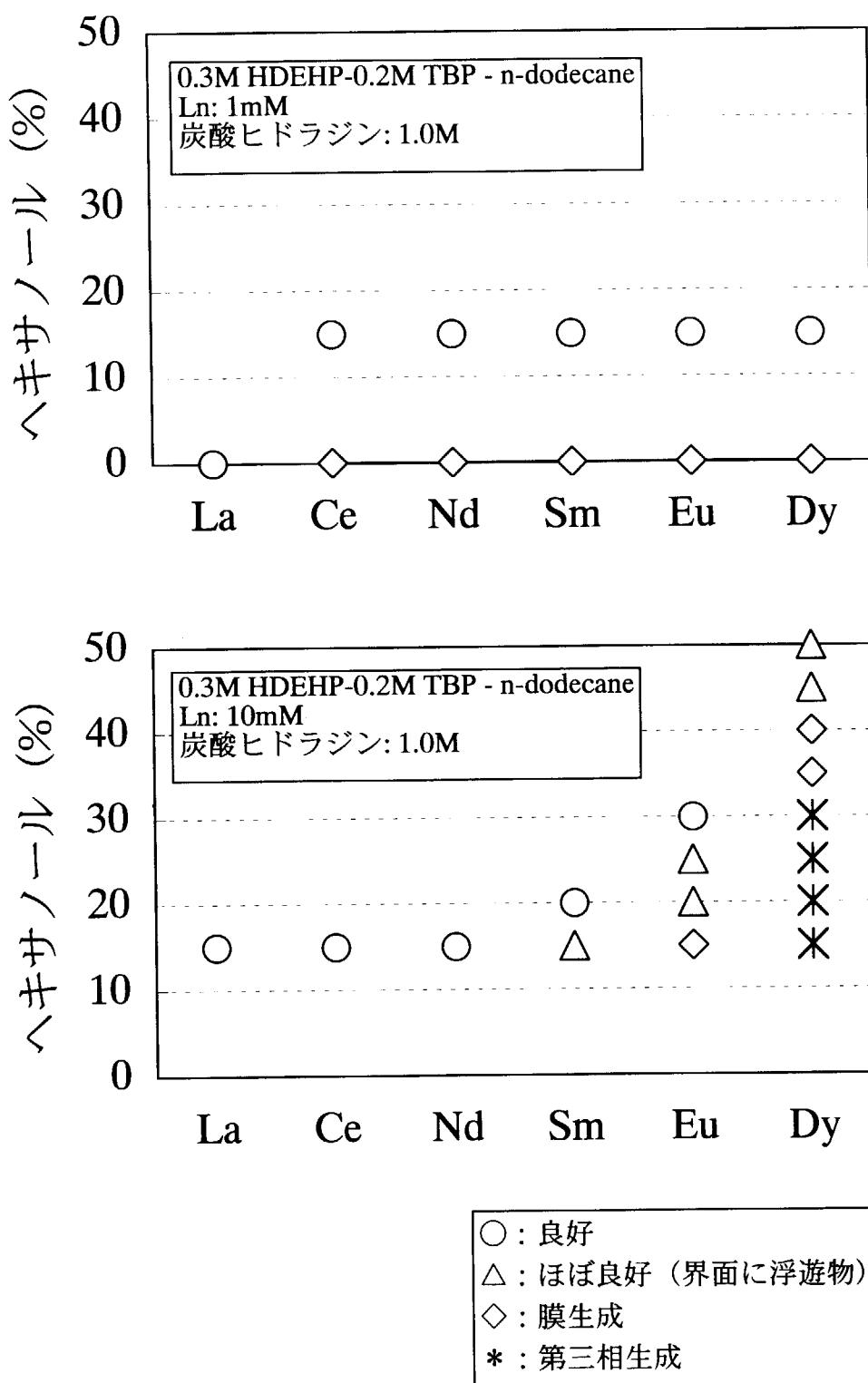
表 A.1.2 エマルションの生成条件 (DIDPA)

有機相-水相比 : 1

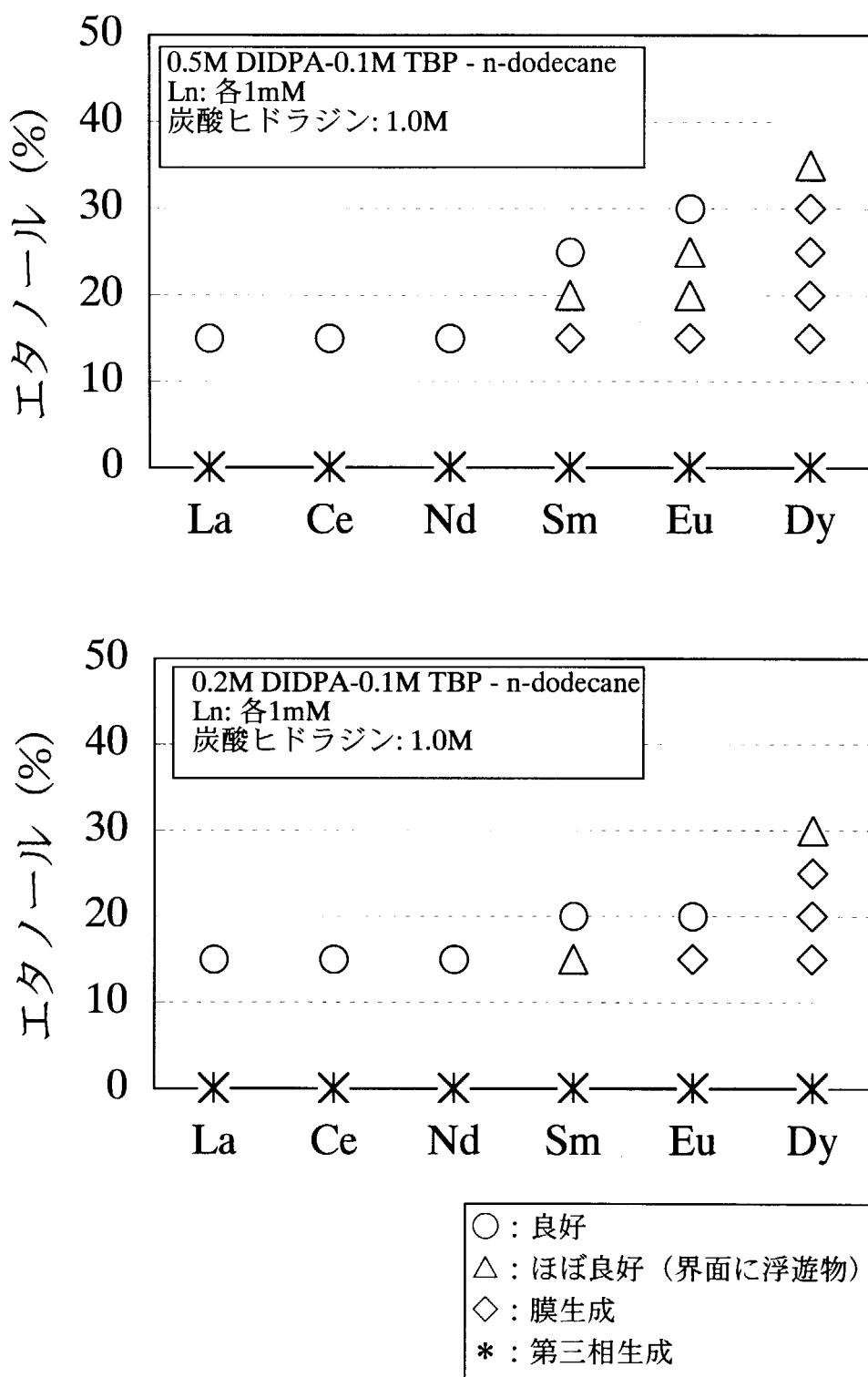
反応時間 : 30min

有機溶媒組成 : 0.5M DIDPA-0.1M TBP/n-Dodecane

	有機溶媒	逆抽出剤		アルコール		相分離の状況
		種類	濃度(M)	種類	濃度(vol%)	
1	DIDPA	炭酸ヒドラジン	0.5	エタノール	5	エマルション
2	"	"	"	"	10	"
3	"	"	"	"	20	良好
4	"	"	"	"	30	"
5	"	"	1.0	"	5	エマルション
6	"	"	"	"	10	良好
7	"	"	"	"	20	"
8	"	"	"	"	30	"
9	"	"	0.5	オクタノール	5	エマルション
10	"	"	"	"	10	"
11	"	"	"	"	20	良好
12	"	"	"	"	30	"
13	"	"	1.0	"	5	エマルション
14	"	"	"	"	10	"
15	"	"	"	"	20	良好
16	"	"	"	"	30	"



図A.1.1 逆抽出時の相分離に及ぼすアルコールの影響



図A.1.2 逆抽出時の相分離に及ぼすアルコールの影響

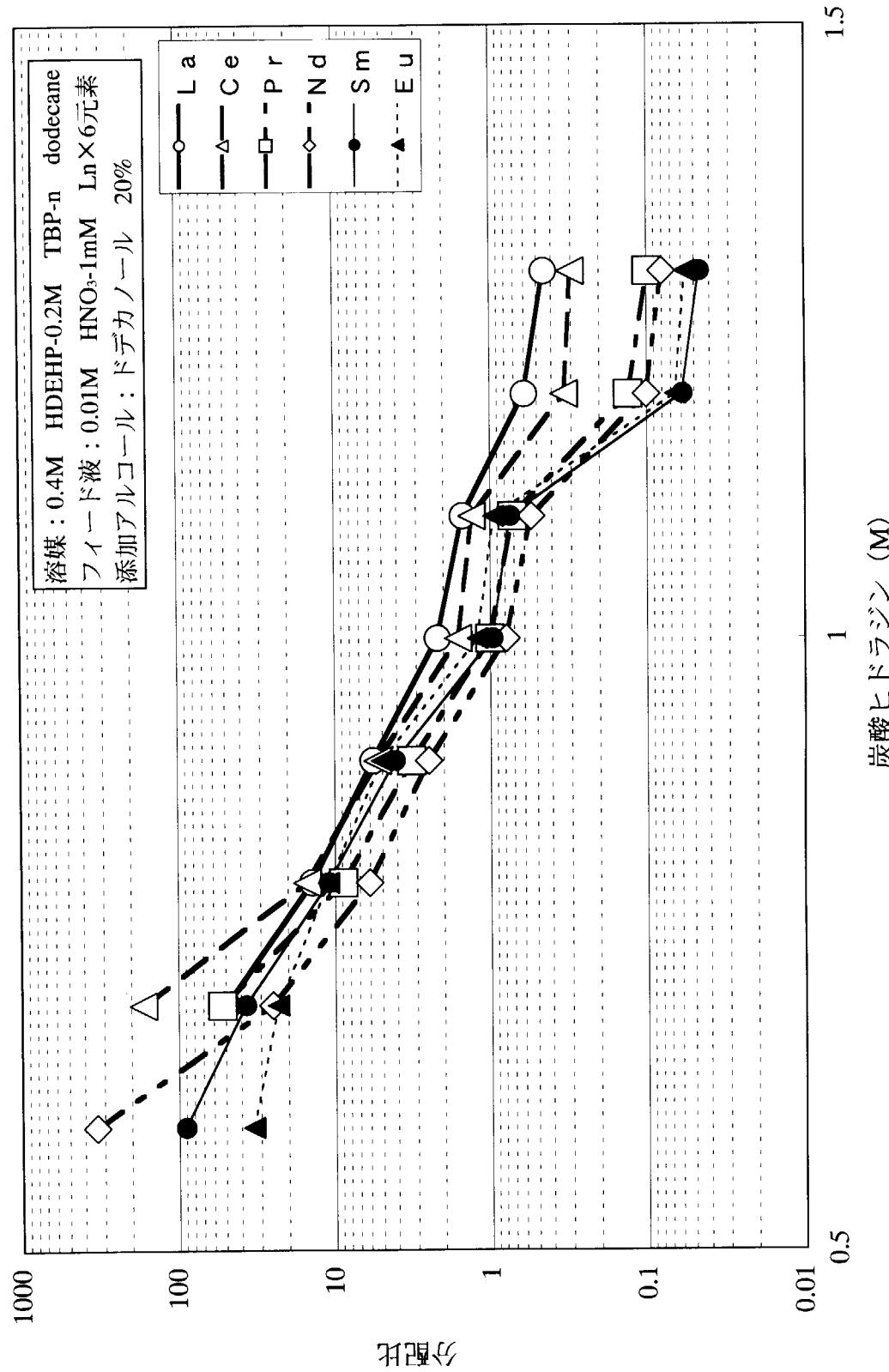
## 付録2 添加剤としてドデカノールを用いた場合のランタノイドの逆抽出（データ）

3.1.3 節でアルコールの添加量が逆抽出挙動に与える影響について実験を行った際、ドデカノールを添加した系についても同様の実験を行った。結果を図 A.2.1 から A.2.3 に示す。この場合でも 3.1.3 節で得られた結果と同様に、アルコールの濃度による分配比の濃度依存性の傾向に大きな差異は見られなかったが、アルコールの濃度が増加するとともに、分配比は減少する傾向が認められた。また、ランタノイド元素相互の分離係数を比較すると、アルコールの濃度が高くなると分離係数は大きくなり、相互分離しやすくなる傾向がみられた（表 A.2.1）。

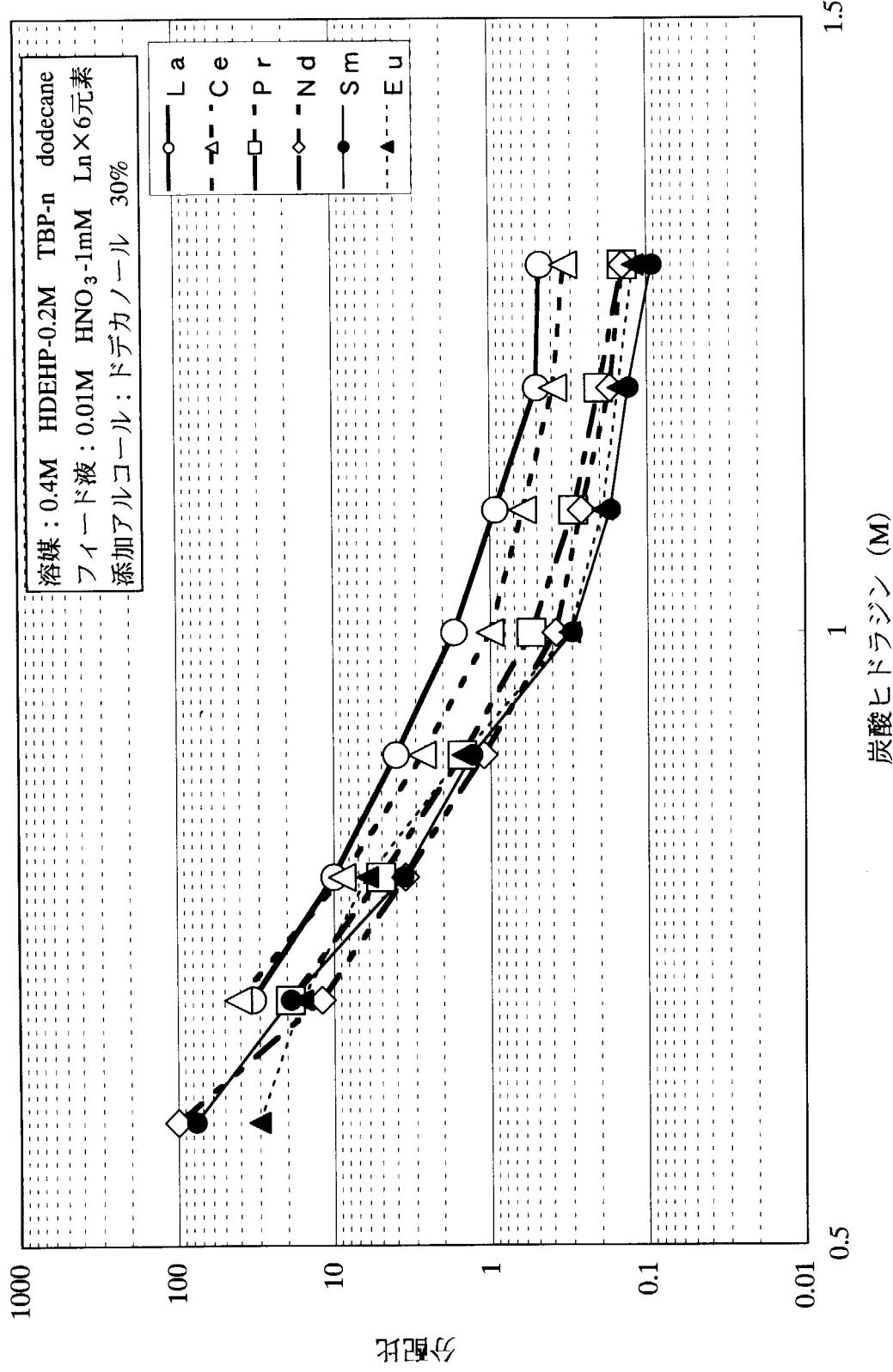
表 A.2.1 La と Eu の分離係数に及ぼすアルコール添加量の影響

炭酸ヒドラジン濃度：1.0M

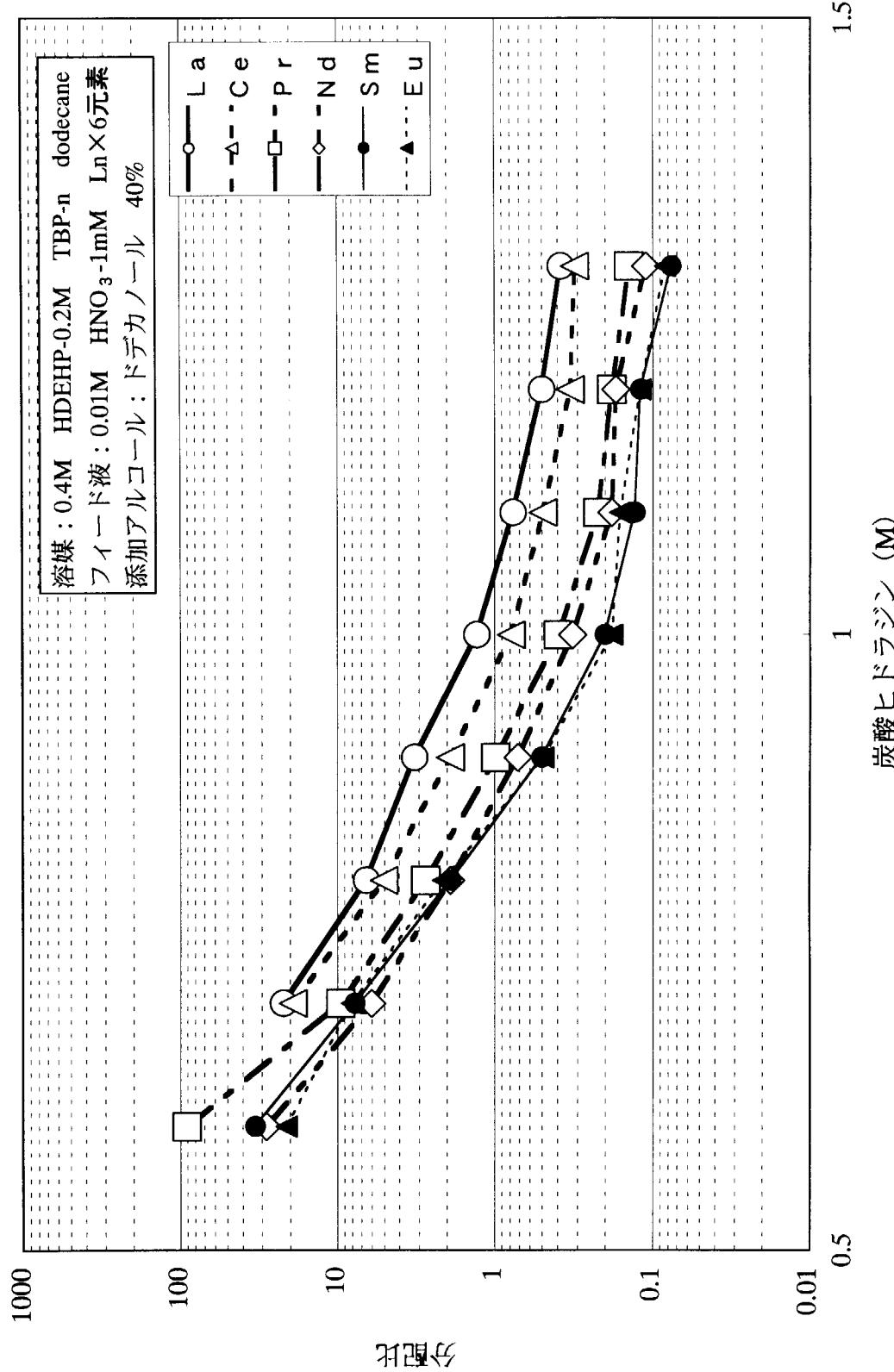
	ドデカノール 20%	ドデカノール 30%	ドデカノール 40%
分離係数 ( $D_{La}/D_{Eu}$ )	1.8	5.5	7.2



図A.2.1 ドデカノール20%添加時の分配比



図A.2.2 ドテカノール30%添加時の分配比



図A.2.3 ドデカノール40%添加時の分配比

### 付録 3 アルカリ洗浄した有機溶媒からの逆抽出

#### A.3.1 はじめに

炭酸ヒドラジンを有機リン酸系抽出剤と接触させると、中和反応により、炭酸ガスが激しく発生し、発泡する。そこで、有機リン酸系抽出剤を逆抽出に使用する前に、予めアルカリ水溶液で中和することにより、発泡現象を防ぐことができることを見いだした。そこで、アルカリ水溶液で洗浄した有機溶媒から、炭酸ヒドラジンによる逆抽出挙動を検討した。

#### A.3.2 実験

実験には、HDEHP、DIDPA 溶媒を用いた。まず、ランタノイドの 0.01M 硝酸水溶液を HDEHP または、DIDPA 溶媒で抽出する。得られた有機相を同量の 1M NaOH 水溶液と 10 分間振とうしたあと、炭酸ヒドラジン水溶液で逆抽出を行った。実験の手順を図 A.3.1 に示す。

#### A.3.3 結果と考察

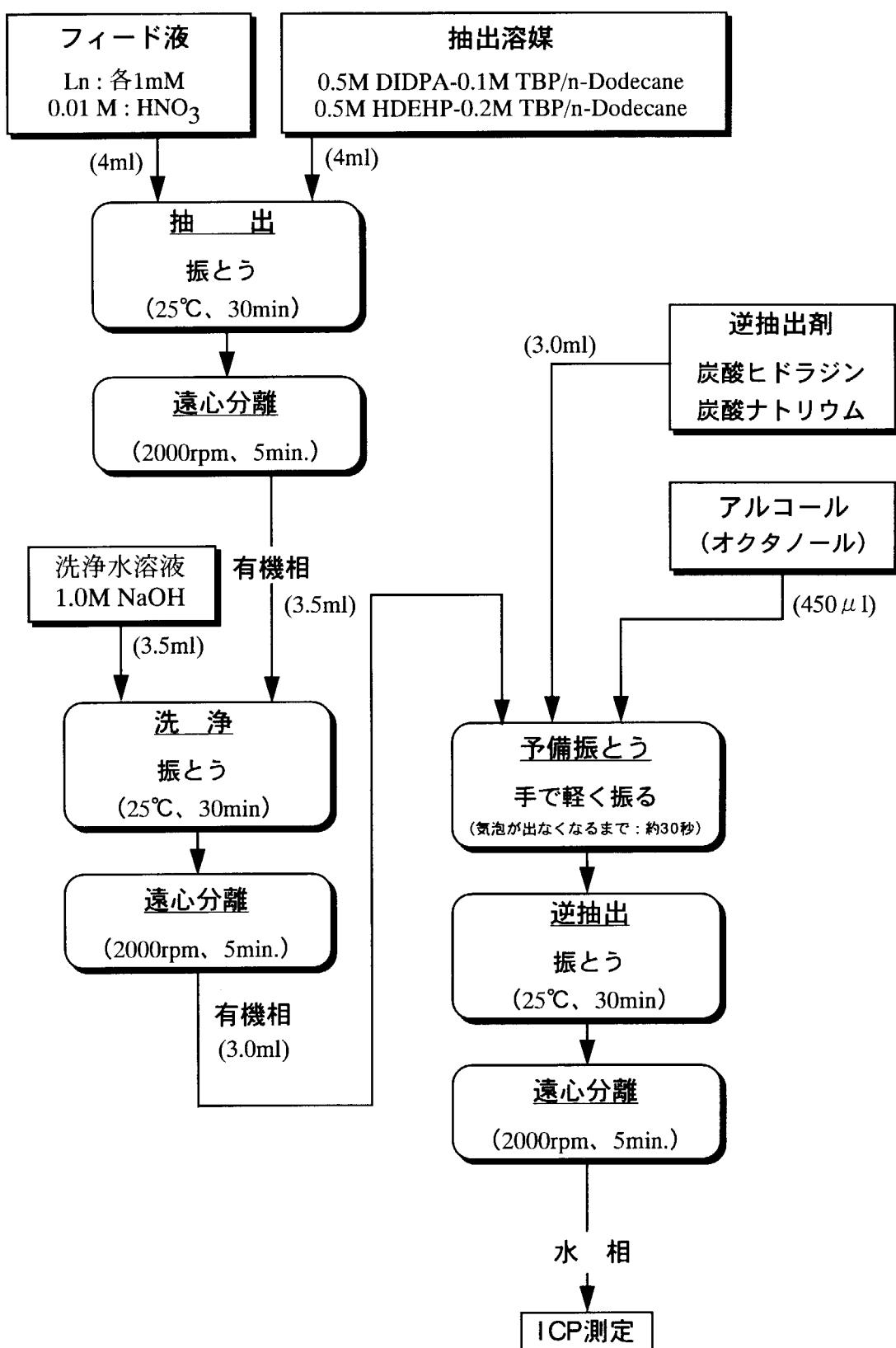
図 A.3.2 から図 A.3.4 にアルカリであらかじめ洗浄した HDEHP 溶媒からの炭酸ヒドラジンによるランタノイドの逆抽出の結果を示す。0.3M の HDEHP 濃度からの実験結果（図 A.3.2）と 0.4M からの実験結果（図 A.3.3）では、分配比の炭酸ヒドラジン濃度依存性は、非常によく似た傾向を示している。しかし、抽出剤濃度が 0.5M（図 A.3.4）では、炭酸ヒドラジン濃度が 0.8M 以上で依存性が小さくなっている。また、この結果をアルカリ洗浄していない図 3.2 の結果と比較すると、全体に分配比は小さくなってしまっており、アルカリ洗浄した抽出剤を用いることでランタノイドを逆抽出しやすくなることがわかった。

同様の実験を DIDPA についても行った。結果を図 A.3.5 に示す。これも図 3.3 の結果と比較すると、全体的に分配比は小さくなってしまっており、逆抽出しやすくなっている。

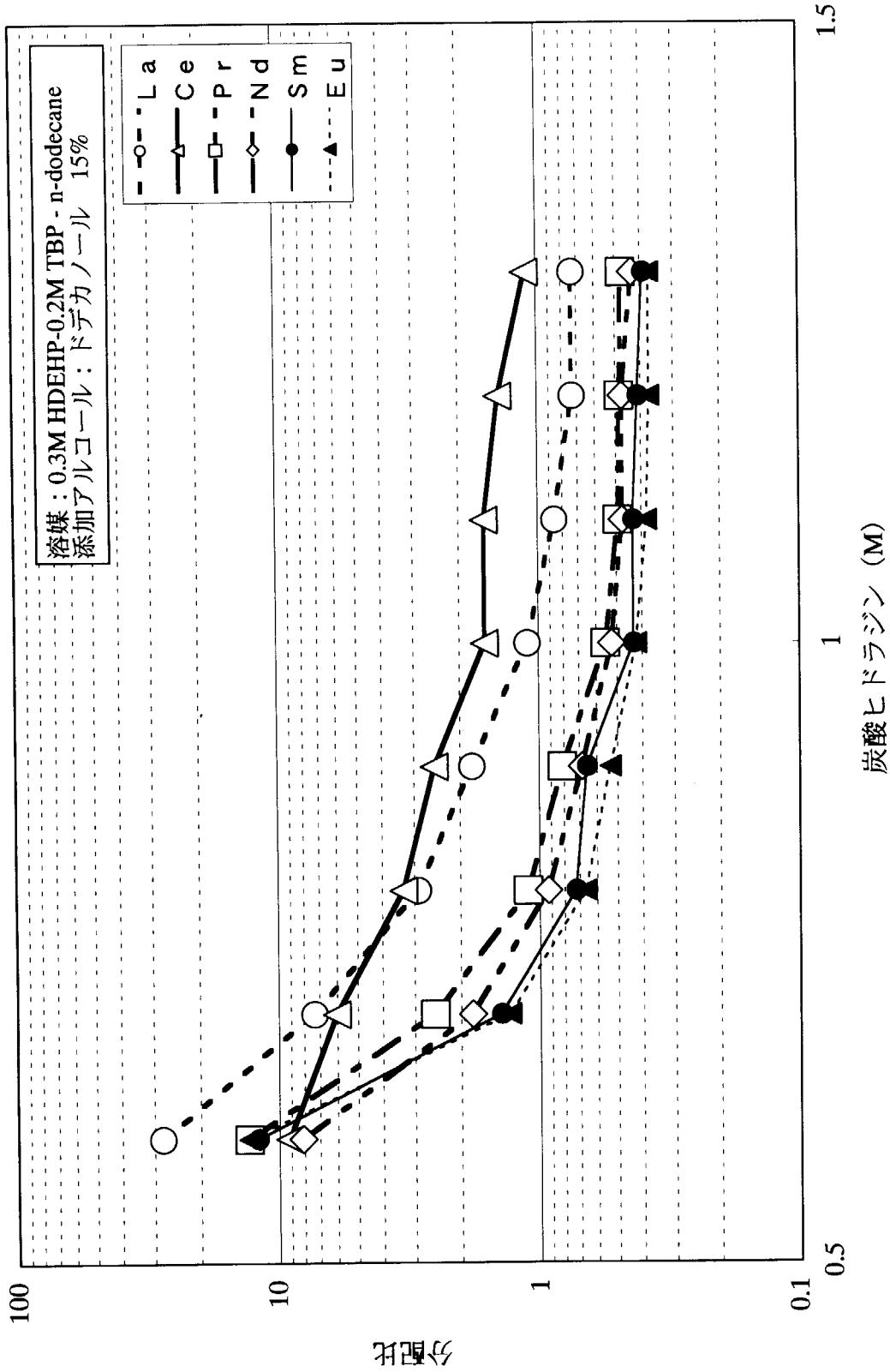
#### A.3.4 まとめ

炭酸ヒドラジンを用いて HDEHP、DIDPA から逆抽出を行う場合、炭酸ガスが激しく発泡する。あらかじめアルカリ水溶液にて洗浄した有機溶媒を用いると、この問題を解決でき、発泡は起らなくなる。そこで、あらかじめアルカリ水溶液にて洗浄した有機溶媒を用いてランタノイドの逆抽出実験を行った。その結果、どちらの有機溶媒についても逆抽出時の分配比は小さくなり、ランタノイドを逆抽出しやすくなることがわかった。

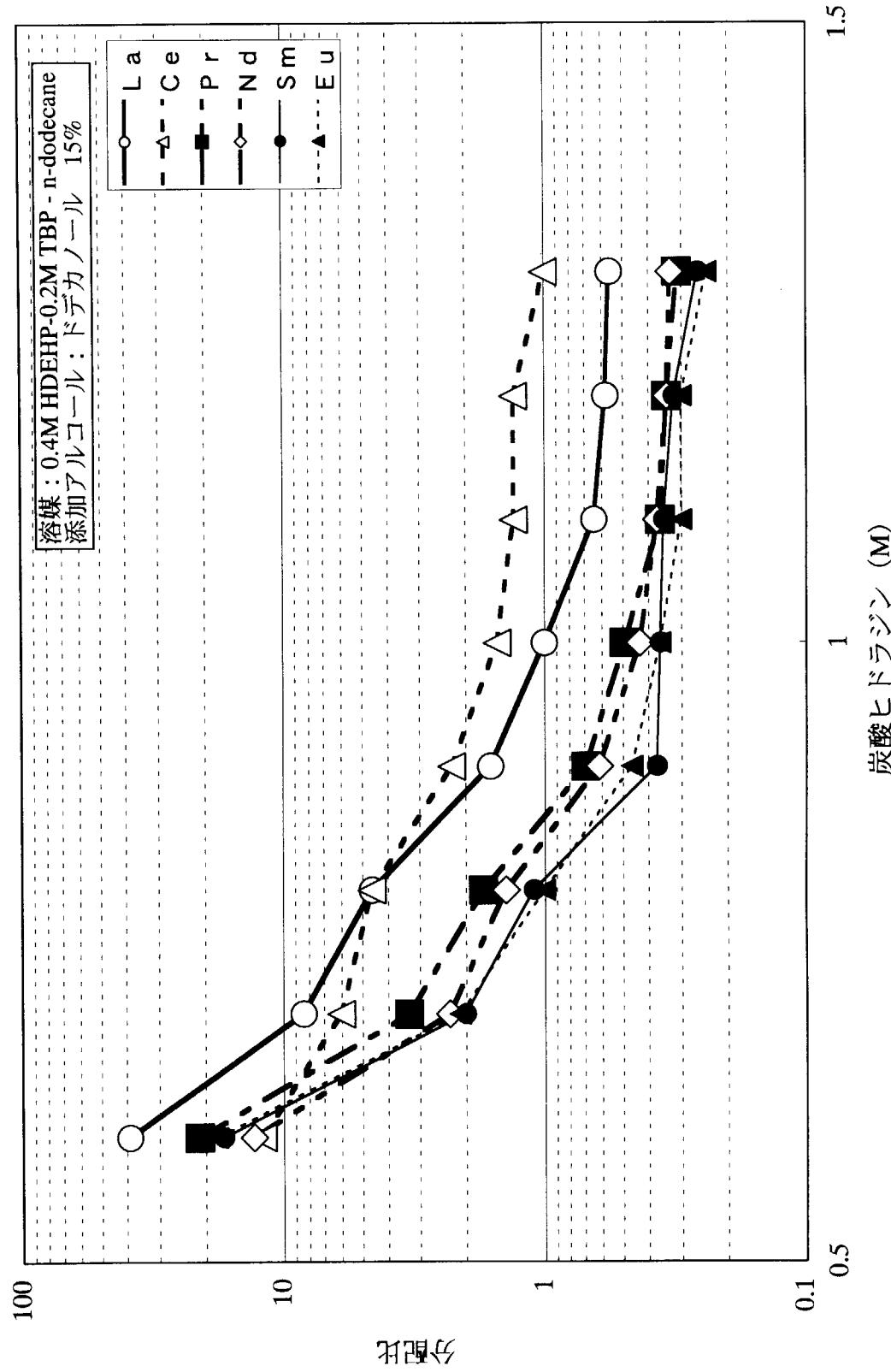
あらかじめアルカリ溶液で洗浄した有機溶媒を抽出工程で用いるこの方法は、発泡を抑え、逆抽出性能も向上するため、アルカリ溶液で洗浄していない有機溶媒を用いる方法より有効な方法であるといえる。しかし、アルカリとして、 $\text{Na}^+$ を用いるとソルトフリーである炭酸ヒドラジンを使用する意味がなくなるので、今後は  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  や  $\text{NH}_4^+$  を用いる方法を検討しなければならない。



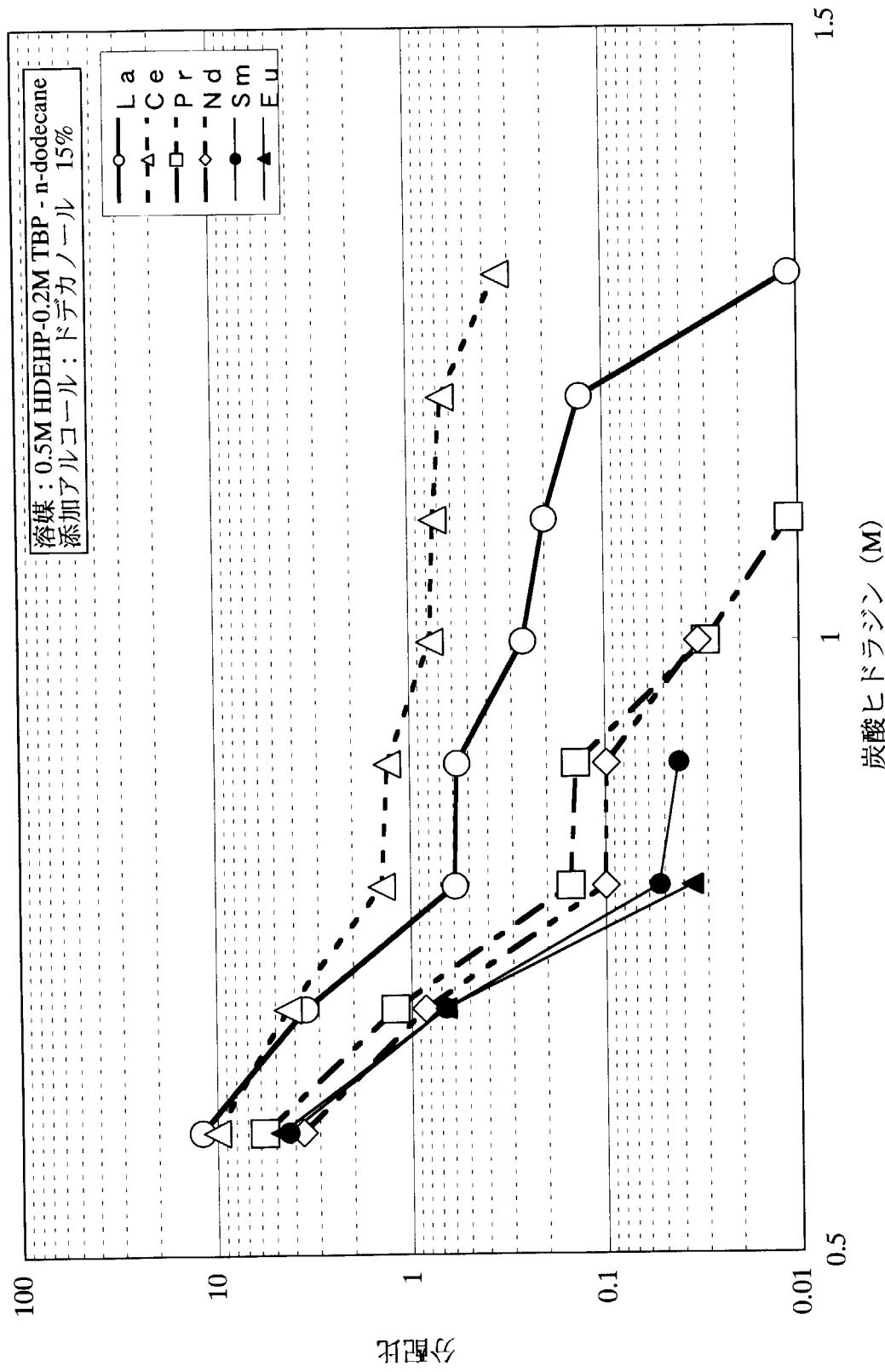
図A.3.1 実験手順フロー



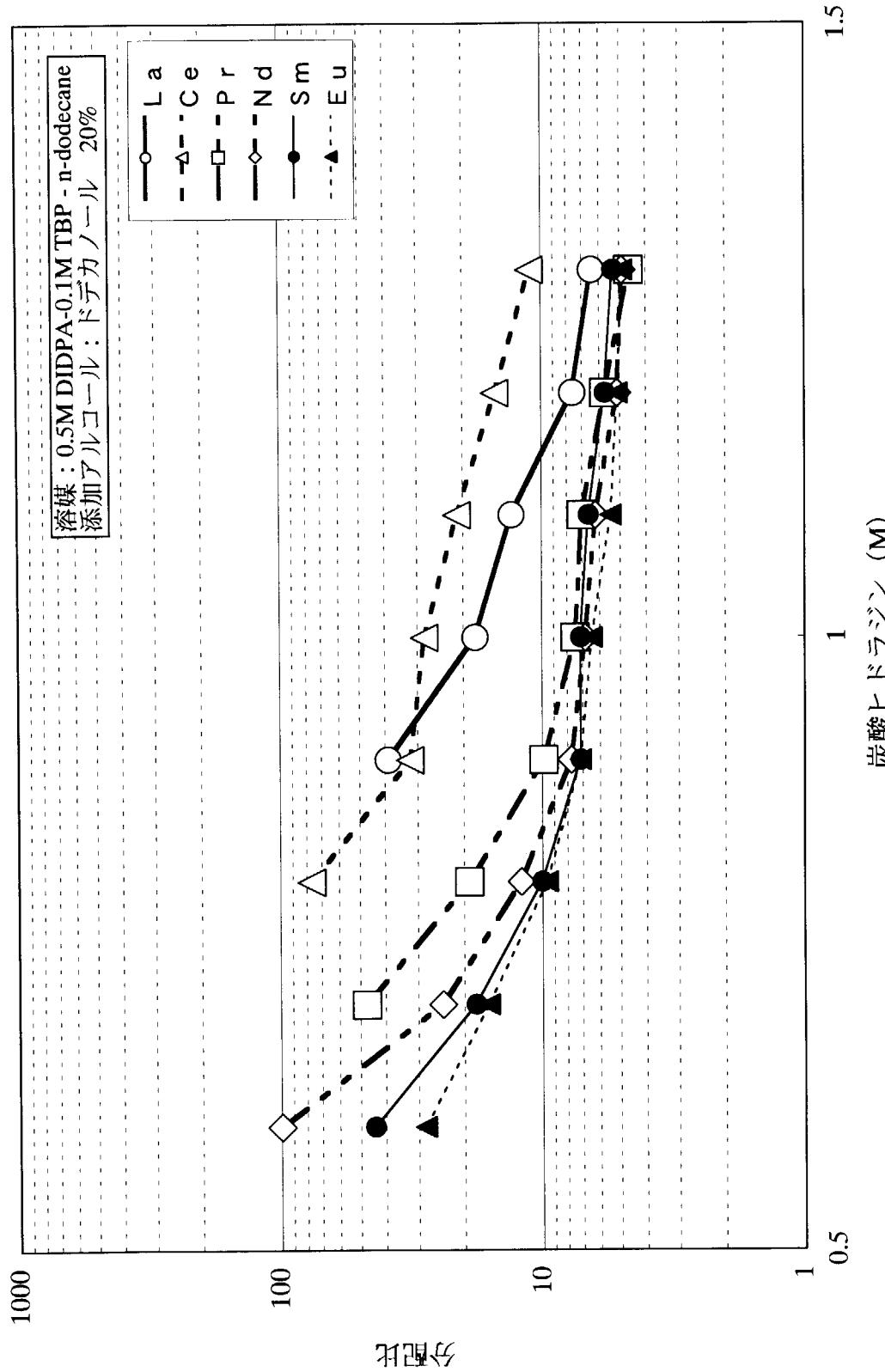
図A.3.2 アルカリ洗浄後の分配比 (0.3M HDEHP)



図A.3.3 アルカリ洗浄後の分配比 (0.4M HDEHP)



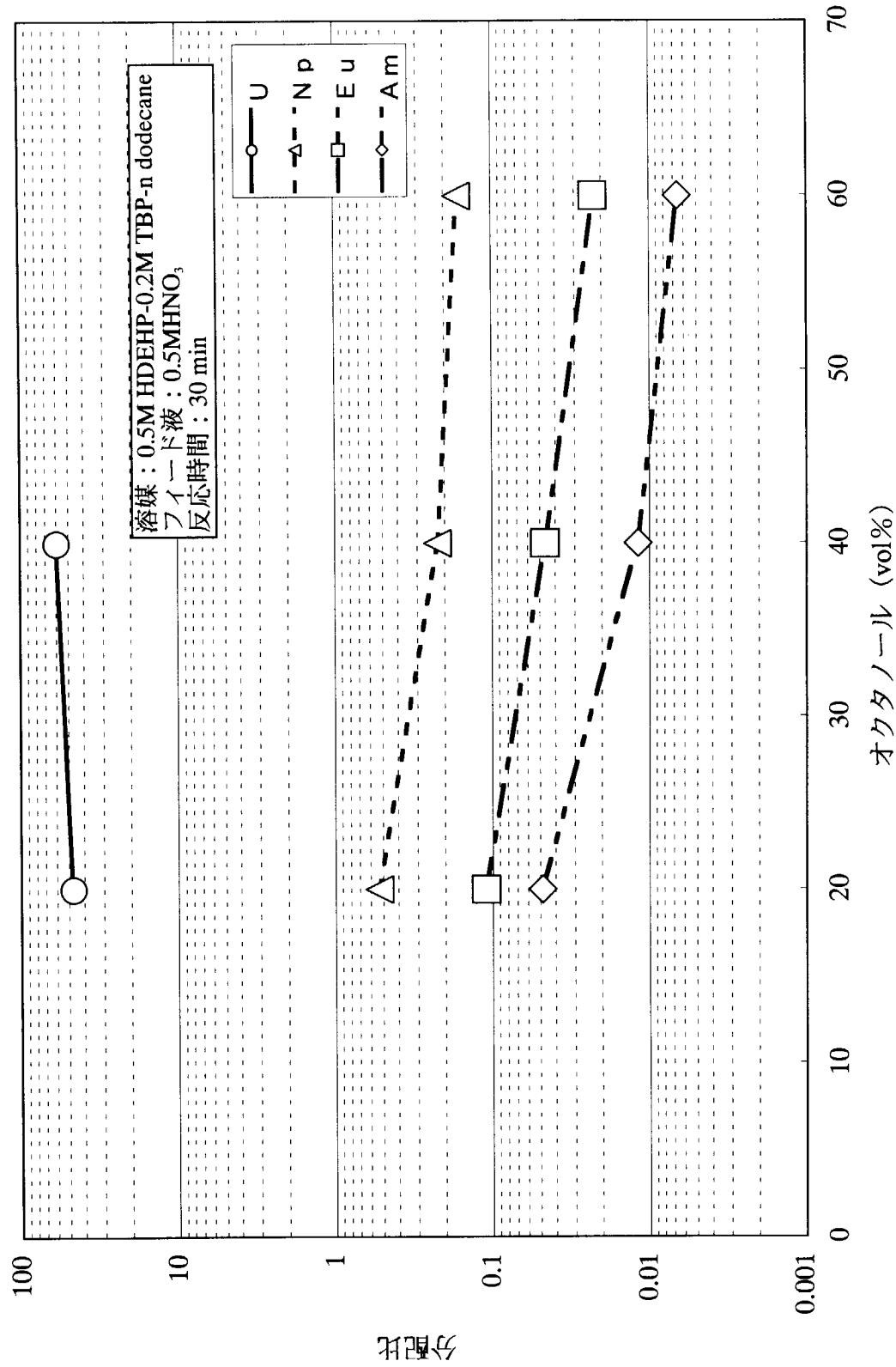
図A.3.4 アルカリ洗浄後の分配比 (0.5M HDEHP)



図A.3.5 アルカリ洗浄後の分配比(DIDPA)

#### 付録4 アルコール添加量が抽出へ与える影響

炭酸ヒドラジンによる逆抽出をプロセスに適用すると仮定すると、オクタノールなどの不揮発性で水相にとけ込みにくいアルコールを含んだ有機溶媒から、アルコールを除去する事は困難である。従って、抽出溶媒をリサイクル使用する場合、添加したアルコールが残存したまま次の抽出工程で使用されると考えられる。そこで、抽出時のアルコール添加量が分配比に与える影響について検討した。オクタノールの添加量が分配比に与える影響を図 A.4.1 に示す。U を除く元素では、添加するオクタノールの量の増加に伴い、抽出されにくくなる傾向を示した。U では、逆の傾向があるようであった。



図A.4.1 抽出時のオクタノール添加量の影響

This is a blank page.

# 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 <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N	m·kg/s <sup>2</sup>
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>
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	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>
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 <sup>2</sup>
放射能	ベクレル	Bq	s <sup>-1</sup>
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
バーン	b
バール	bar
ガル	Gal
キュリ	Ci
レンントゲン	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、ヘクタ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のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

## 換 算 表

力	N(=10 <sup>5</sup> dyn)	kgf	lbf
1	0.101972	0.224809	
9.80665	1	2.20462	
4.4822	0.453592	1	

$$\text{粘度 } 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}(N\cdot\text{s}/\text{m}^2) = 10 \text{ P(ボアズ)}(\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$$

$$\text{動粘度 } 1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St(ストークス)}(\text{cm}^2/\text{s})$$

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

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 <sup>7</sup> erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法)
1	0.101972	2.77778 × 10 <sup>-7</sup>	0.238889	9.47813 × 10 <sup>-4</sup>	0.737562	6.24150 × 10 <sup>18</sup>	= 4.184 J (熱化学)	
9.80665	1	2.72407 × 10 <sup>-6</sup>	2.34270	9.29487 × 10 <sup>-3</sup>	7.23301	6.12082 × 10 <sup>19</sup>	= 4.1855 J (15 °C)	
3.6 × 10 <sup>6</sup>	3.67098 × 10 <sup>5</sup>	1	8.59999 × 10 <sup>5</sup>	3412.13	2.65522 × 10 <sup>6</sup>	2.24694 × 10 <sup>25</sup>	= 4.1868 J(国際蒸気表)	
4.18605	0.426858	1.16279 × 10 <sup>-6</sup>	1	3.96759 × 10 <sup>-3</sup>	3.08747	2.61272 × 10 <sup>19</sup>	仕事率 1 PS(仏馬力)	
1055.06	107.586	2.93072 × 10 <sup>-4</sup>	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 <sup>21</sup>	= 75 kgf·m/s	
1.35582	0.138255	3.76616 × 10 <sup>-7</sup>	0.323890	1.28506 × 10 <sup>-3</sup>	1	8.46233 × 10 <sup>18</sup>	= 735.499 W	
1.60218 × 10 <sup>-19</sup>	1.63377 × 10 <sup>-20</sup>	4.45050 × 10 <sup>-26</sup>	3.82743 × 10 <sup>-20</sup>	1.51857 × 10 <sup>-22</sup>	1.18171 × 10 <sup>-19</sup>	1		

放射能	Bq	Ci	吸収線量	Gy	rad
1	2.70270 × 10 <sup>-11</sup>	1	100	1	
3.7 × 10 <sup>10</sup>	1	0.01	1		

照射線量	C/kg	R
1	3876	
2.58 × 10 <sup>-4</sup>	1	

線量当量	Sv	rem
1	100	
0.01	1	

