

JNC TJ8410 2004-008

## CMPO 吸着材による抽出クロマトグラフィー試験(3)

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2003 年 12 月

財団法人 産業創造研究所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

電話:029-282-1122(代表)  
ファックス:029-282-7980  
電子メール:jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

©核燃料サイクル開発機構  
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2004

CMPO 吸着材による抽出クロマトグラフィー試験 (3)  
(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

星 陽崇\*、張 安運\*、倉岡悦周\*

要 旨

本件では、TRUEX 法や SETFICS 法を抽出クロマトグラフィーに適用するために、CMPO 吸着材による MA 回収プロセスにおいて、吸着材からの CMPO 抽出剤の溶出およびその回収を想定した分離フローシート試験を行った。

本プロセスの分離工程は2つの CMPO 分離カラム、分離カラムの性能低下を防止するプレカラム、および CMPO 抽出剤を回収する回収カラムにより構成される。第1分離カラムでは HLLW から MA と重希土類元素及び Zr、Mo を製品溶液として回収し、第2分離カラムでは第1カラムの製品溶液から Zr、Mo を除去すると共に、MA と重希土類を硝酸酸性の製品溶液として回収する。最後に溶出した CMPO を回収カラムにより回収し、MA と重希土類の硝酸酸性水溶液を製品として得る。模擬 HLLW を用いたプロセスフロー分離試験の結果から、各主要元素の分離性能が確認され、策定したプロセスの妥当性が認められた。また、プレカラムを使用した場合でも、各元素の分離挙動に影響しないことが確認され、回収カラムにより CMPO 抽出剤の 91.8% が溶出液から除去された。なお、本プロセスは“ソルトフリー”であり、Zr-Mo、Pd の分離も可能である。

---

本報告書は、財団法人産業創造研究所が核燃料サイクル開発機構との契約により実施した業務成果に関するものである。

機構担当課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部 先進再処理技術開発グループ

\* (財) 産業創造研究所

Experimental Study on Extraction Chromatography Using CMPO Adsorbent (3)  
(Document Prepared by Other Organization, Based on the Contract)

Harutaka Hoshi\*, Anyun Zhang\*, Etsushu Kuraoka\*

Abstract

In order to adapt TRUEX process or SETFICS process to extraction chromatography, a sequence of separation examination was carried out following as a flow sheet of MA recovery process, which includes CMPO providing column and CMPO recovery column.

The proposed process consists of two separation columns packed with CMPO adsorbent, pre-column maintaining the ability of separation column and recovery column for removal of CMPO extractant. The 1<sup>st</sup> separation column is for the recovery of MA, heavy RE, Zr and Mo from the HLLW and the 2<sup>nd</sup> one for the removal of the Zr and Mo from the effluent of the 1<sup>st</sup> column, recovering the MA and the heavy RE as a nitrate. Finally, eluted CMPO extractant was recovered by SiO<sub>2</sub>-P column and MA and heavy RE were obtained as a nitric acid solution product. The expected separation performance for the main elements was achieved and the proposed process is principally applicable. Furthermore, there was no effect on the separation behavior using a pre-column and 91.8% of CMPO extractant was removed from effluent through a recovery column. In addition, the process has the advantages such as "salt-free" and it's possible to separate Zr-Mo and Pd from HLLW.

---

This work was performed by Institute of Research and Innovation (IRI) under the contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC).

JNC Liaison: Recycle Process Technology Group, Advanced Fuel Recycle Technology Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works.

\* Institute of Research and Innovation (IRI)

## 目 次

1. はじめに.....	1
1.1. 研究目的.....	1
1.2. 研究内容.....	4
1.2.1. 溶出 CMPO の回収カラム試験.....	4
1.2.2. 吸着材からの CMPO 溶出を想定した分離フローシート試験.....	4
2. CMPO の溶出挙動と回収.....	5
2.1. 吸着材からの CMPO の溶出.....	5
2.1.1. 試験方法.....	5
2.1.2. CMPO の溶出挙動.....	5
2.1.3. 有機溶剤による CMPO の溶出・回収.....	7
2.2. 溶出 CMPO の回収.....	7
2.2.1. 試験方法.....	7
2.2.2. カラム法による溶出した CMPO の回収.....	8
3. 吸着材からの CMPO 溶出を考慮した分離試験.....	11
3.1. 試験方法.....	11
3.2. 試験結果.....	14
4. おわりに.....	21
参考文献.....	22

## 表 目 次

表 2.1	CMPO 含浸吸着材充填カラムからの CMPO <sub>EX</sub> の溶出 .....	5
表 2.2	有機溶剤の引火点.....	7
表 2.3	各吸着材の性能.....	8
表 2.4	回収カラムの5%破過点 .....	8
表 3.1	カラム分離試験の供給液及び溶離液の組成.....	13
表 3.2	第1分離カラムの供給液濃度および回収率.....	16
表 3.3	第2分離カラムの供給液濃度および回収率.....	18
表 3.4	CMPO 回収カラムの供給液濃度および回収率.....	19
表 3.5	プロセスフロー試験を通じたの回収率.....	20

目 次

図 1.1	抽出クロマト法による HLLW からの MA 分離プロセスフロー	3
図 2.1	充填カラムからの CMPO の溶出(25°C)	6
図 2.2	充填カラムからの CMPO の溶出(50°C)	6
図 2.3	SiO <sub>2</sub> -P による CMPO <sub>EX</sub> の回収(25°C)	9
図 2.4	SiO <sub>2</sub> -P による CMPO <sub>EX</sub> の回収(50°C)	9
図 2.5	活性炭による CMPO <sub>EX</sub> の回収(25°C)	10
図 2.6	SEPABEADS® SP825 による CMPO <sub>EX</sub> の回収(25°C)	10
図 3.1	分離試験の装置構成	12
図 3.2	第1分離カラムによる模擬 HLLW の分離結果	16
図 3.3	DTPA と希土類元素の錯形成	17
図 3.4	第2分離カラムによる模擬 HLLW の分離結果	18
図 3.5	CMPO 回収カラムによる CMPO の回収結果	19

## 1. はじめに

### 1.1. 研究目的

経済効率が高く環境への負荷を最小化する再処理プロセスでは、三価アクチニド(Am 及び Cm)の回収が大きなプロセス課題であり、特に、より単純化した工程でこれを実現することが求められている<sup>1)</sup>。抽出クロマトグラフィー法は、希薄な溶液を対象とする場合に、液-液抽出法に比べて設備や廃液の最小化の観点で有利であると考えられる。抽出クロマトグラフィーの吸着材は一般に有機物のものが用いられるが、安全性や効率的な運転操作を行う上で、無機物を担体とした吸着材の利用に転換していく必要がある。

2001年度に実施した「抽出クロマト法による MA 回収設備の概念検討」等において、CMPO 吸着材を用いた高レベル廃液からの MA 回収プロセスフローを策定した<sup>2,3,4,5)</sup>。このプロセスは、CMPO 吸着材により MA (Am、Cm) を HLLW から分離することを目的としており、硝酸と DTPA 以外の試薬をしない“ソルトフリー”のプロセスである。図 1.1 に抽出クロマト法による MA 分離プロセスフローを示す。まず、HLLW を CMPO 吸着材カラム(第 1 分離カラム)に供給する。その後に供給する溶液は、CMPO 供給カラム(以下、プレカラムという。)を通過させて、CMPO 抽出剤を溶解させてから第 1 分離カラムに送液する。この工程を付加することにより第 1 分離カラムの吸着量低下が抑止される。続いて 3 M HNO<sub>3</sub> を洗浄液として供給する。このとき、Cs(I)、Sr(II)、Rh(III)、Ru(III)等の非吸着性または吸着性が非常に弱い FP 元素がほとんど吸着されずに、先に流出する。一方、Am(III)、Cm(III)、希土類元素 (RE) および Zr(IV)、Mo(VI)等の吸着性元素は CMPO 吸着材に吸着され、上記非吸着性 FP と分類される。続いて、0.05 M DTPA (Diethylenetriaminepentaacetic acid)の硝酸酸性水溶液(pH 2 程度)を溶離剤として供給し、Zr(IV)、Mo(VI)、Am(III)、Cm(III)および重希土類元素(*h*RE: Eu、Gd、Tb~Lu、Y)を溶離する。最後に、純水を溶離剤として供給し、カラム内に残った軽希土類元素(*l*RE: La~Sm)を溶出させる。以上はカラムにおける分離工程であり、溶媒抽出法による Am、Cm 回収システムである SETFICS 法の工程に相当する<sup>3)</sup>。

第 1 分離カラムの MA 含有溶離液には約 0.05 M の DTPA (pH 2 程度)が含まれている。第 2 分離カラムの分離操作の目的はこの溶離液から DTPA を除去することと、混入している Zr、Mo 等を分離除去することである。まず、第 1 分離カラムからの MA 含有溶離液に濃硝酸を加えて硝酸濃度を約 3 M に調整する。硝酸濃度調整後の MA 含有溶離液を第 2 分離吸着材カラムに供給する。その後に供給する溶液については第 1 分離カラムと同様に、プレカラムを通過させる。続いて 3 M 硝酸洗浄液を供給する。このとき DTPA 分子が CMPO 吸着材に吸着されず、カラムから流出する。一方、MA、*h*RE、Zr、Mo の各元素は CMPO 吸着材に吸着される。続いて、純水を溶離剤としてカラム内に供給し、吸着した MA と *h*RE を溶離させる。この MA-*h*RE 溶離液は pH 2~3 程度の硝酸酸性水溶液である。MA-*h*RE 溶出後には Zr(IV)と Mo(VI)が CMPO 吸着材に吸着された状態でカラム内に残っており、これらを溶離するために、0.05 M DTPA 溶液を溶離剤として供給する。Zr(IV)および Mo(VI)は DTPA 錯体として溶出される。以上は第 2 分離カラムにおける分離工程であり、溶媒抽出法による Am、Cm 回収システムである TRUEX 法の工程に相当する<sup>3)</sup>。



本試験検討では、TUREX 法や SETFICS 法を抽出クロマトグラフィーに適用するために、2001 年度に策定した CMPO 吸着材による MA 回収プロセス<sup>9)</sup>において、吸着材からの CMPO 溶出を想定した分離フローシート試験を行うとともに、溶出 CMPO 対策として付加する回収設備を含めたプロセス検討を行うものである。

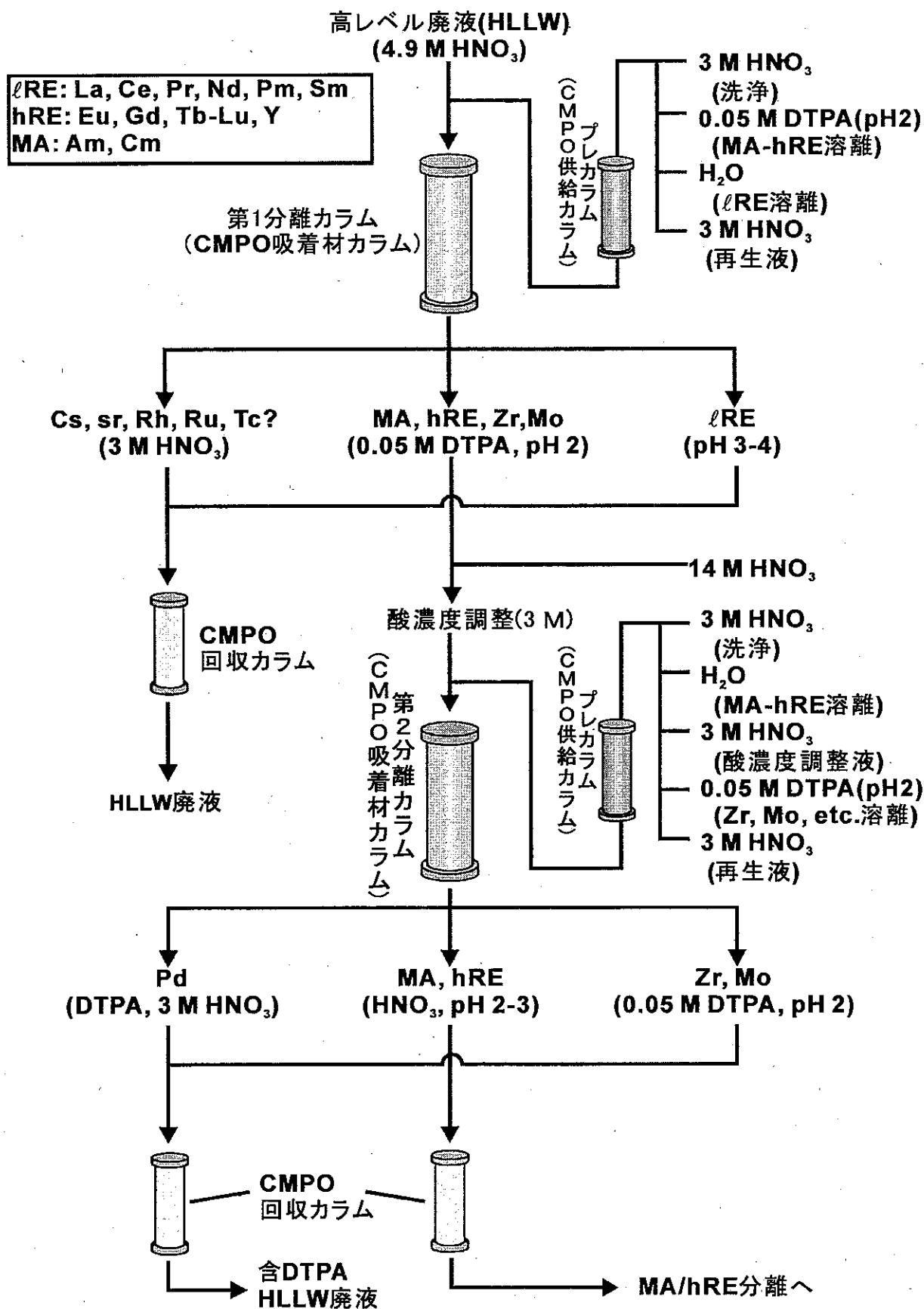


図 1.1 抽出クロマト法による HLLW からの MA 分離プロセスフロー

## 1.2. 研究内容

### 1.2.1. 溶出 CMPO の回収カラム試験

抽出クロマト法による MA 回収プロセスにおいて、溶出 CMPO 対策として、回収カラムによる CMPO 吸着挙動を調べた。ポリマーを被覆した多孔質シリカ担体(以下、SiO<sub>2</sub>-P という。)を充填したカラムを用い、約 40~50 ppm の CMPO を含む 0.01 M 硝酸溶液を移動相として通液させ、CMPO の吸着破過曲線を作成した。更に、同一の通液速度で 25°C 及び 50°C における CMPO 吸着除去挙動と通液量の関係を調べた。

また、2001 年度の試験結果<sup>6)</sup>を基に、吸着材からの CMPO 抽出剤の溶出挙動を検討し、耐久性を評価した。本分離プロセスにおいては CMPO 含浸吸着材を充填したカラムを分離カラム、および CMPO 抽出剤を供給するプレカラムとして使用する。以下、抽出剤と吸着材を区別するため、抽出剤の CMPO には下付の EX をつけ、CMPO<sub>EX</sub> と表記する。既報のように<sup>6)</sup>、CMPO<sub>EX</sub> は分離操作中に吸着材から水相に溶解するため、充填カラムからの減損を検討・評価し、プロセス設計に資する必要がある。CMPO 吸着材からの CMPO<sub>EX</sub> の溶出は、主に CMPO<sub>EX</sub> の水相への溶解度により決定されるが、CMPO<sub>EX</sub> の溶出により吸着材の飽和吸着量が減少し、カラムの分離能が低下することになるため、防止策を講じる必要がある。本プロセスでは予め溶離液に CMPO<sub>EX</sub> を飽和状態まで溶解させた後、分離カラムに送液することで、分離カラム自体からの CMPO<sub>EX</sub> の損失を抑止することにした。具体的には溶離液を CMPO 吸着材を充填したプレカラムに通液させて、CMPO<sub>EX</sub> を溶解させた。CMPO 吸着材を充填したカラムに、移動相として 0.01 M 硝酸溶液を通液させ、同一の通液速度で 25°C 及び 50°C における CMPO 溶出量と通液量との関係を調べ、溶出曲線を作成した。

### 1.2.2. 吸着材からの CMPO 溶出を想定した分離フローシート試験

2002 年度の試験結果では、抽出クロマトグラフィーによる分離操作において、CMPO 吸着材に含まれる CMPO が水相溶液(移動相)との接触により吸着材から少量溶出する挙動が認められた<sup>7)</sup>。本試験では、吸着材から溶出した CMPO による分離挙動への影響を調べるとともに、溶出した CMPO を回収するカラム(以下、回収カラムという。)を接続した状態での分離フローシート試験を行った。分離フローシート試験は CMPO を水相溶液に溶解させるための溶解カラム(プレカラム)、CMPO 吸着材を充填した核種分離カラム(第 1 分離カラム、第 2 分離カラム)、水相中の CMPO を吸着回収するための SiO<sub>2</sub>-P 充填カラム(回収カラム)を用いて行った。代表的な FP 元素を含む模擬 HLLW を用い、温度 50°C にて分離フローシート試験における各元素の分離性能を調べると共に、CMPO の除去性能を確認した。

## 2. CMPO の溶出挙動と回収

### 2.1. 吸着材からの CMPO の溶出

#### 2.1.1. 試験方法

多孔質シリカ粒子を有機高分子で被覆した支持体 (SiO<sub>2</sub>-P) 1.0 g に対し、CMPO 抽出剤 0.5 g を含浸担持させ、含浸吸着材 (CPMO/SiO<sub>2</sub>-P) を調製した。調製方法については既報に詳述されている<sup>8)</sup>。内径 5 mm、高さ 100 mm のパイレックスガラス製カラムに上記吸着材を充填し、0.01 M 硝酸を流速 1 cm<sup>3</sup>/min で送液した。流出液を一定時間毎に分画捕集後、流出液中に含まれるリン濃度を測定した。リン濃度の測定は ICP-AES (ICPS-7500; 島津製作所製) を使用した。本分析法によるリンの検出下限値は 0.0174 ppm である。分析値のリン濃度から下式により CMPO<sub>EX</sub> 濃度を算出した。

$$[\text{CMPO}_{\text{EX}}] = [\text{P}] \times \frac{\text{CMPO}(\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{NO}_2\text{P})\text{の分子量 } 407.57}{\text{リンの原子量 } 30.97376}$$

従って、CMPO<sub>EX</sub> の検出下限値は 0.229 ppm である。

#### 2.1.2. CMPO の溶出挙動

CMPO/SiO<sub>2</sub>-P を充填したカラムに 0.01 M 硝酸を通液した場合の CMPO<sub>EX</sub> の溶出挙動を図 2.1 (25°C) および図 2.2 (50°C) に示す。横軸は 0.01 M 硝酸の送液重量および体積倍量(以下、BV という。)を示し、縦軸は流出液中の CMPO<sub>EX</sub> 濃度および積算の溶出率を示す。CMPO<sub>EX</sub> を溶離液に供給するプレカラムとして利用すると、室温では約 2,800 BV までは流出液中にほぼ一定濃度の CMPO<sub>EX</sub> が溶解して供給される。また、50°C では約 5,200 BV までは一定濃度の CMPO<sub>EX</sub> の供給が可能である。

一方、分離カラムとして使用する場合には、CMPO<sub>EX</sub> の溶出により飽和吸着量が減少し、処理能力が低下することになる。分離カラムの裕度を 20% と仮定すると、カラムに充填された CMPO<sub>EX</sub> の 20% が溶出されるまで、25°C では 800 BV を 50°C では 1,400 BV を要することになる。溶出した CMPO<sub>EX</sub> 量および溶出率は表 2.1 にまとめた。

表 2.1 CMPO 含浸吸着材充填カラムからの CMPO<sub>EX</sub> の溶出

温度 / °C	CMPO/SiO <sub>2</sub> -P / g	CMPO <sub>EX</sub> / g	溶出した CMPO <sub>EX</sub> / g	溶出率
25	0.3374	0.1125	0.100	0.891
50	0.3974	0.1325	0.132	0.993

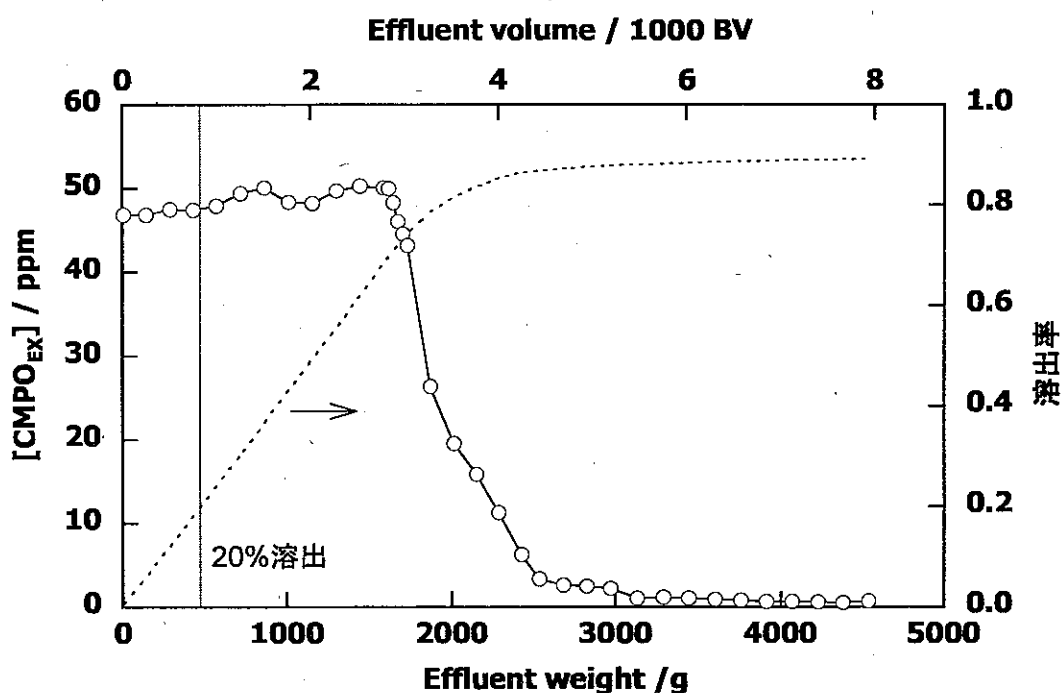


図 2.1 充填カラムからの CMPO の溶出(25°C)

カラム:  $\phi$  5 mm,  $h$ 100 mm(充填高さ 29.0 mm). 充填 CMPO/SiO<sub>2</sub>-P: 0.3374 g. BV: 0.569 cm<sup>3</sup>.  
 流速: 1 cm<sup>3</sup>/min. Feed 溶液: 0.01 M HNO<sub>3</sub>. 温度: 25°C.

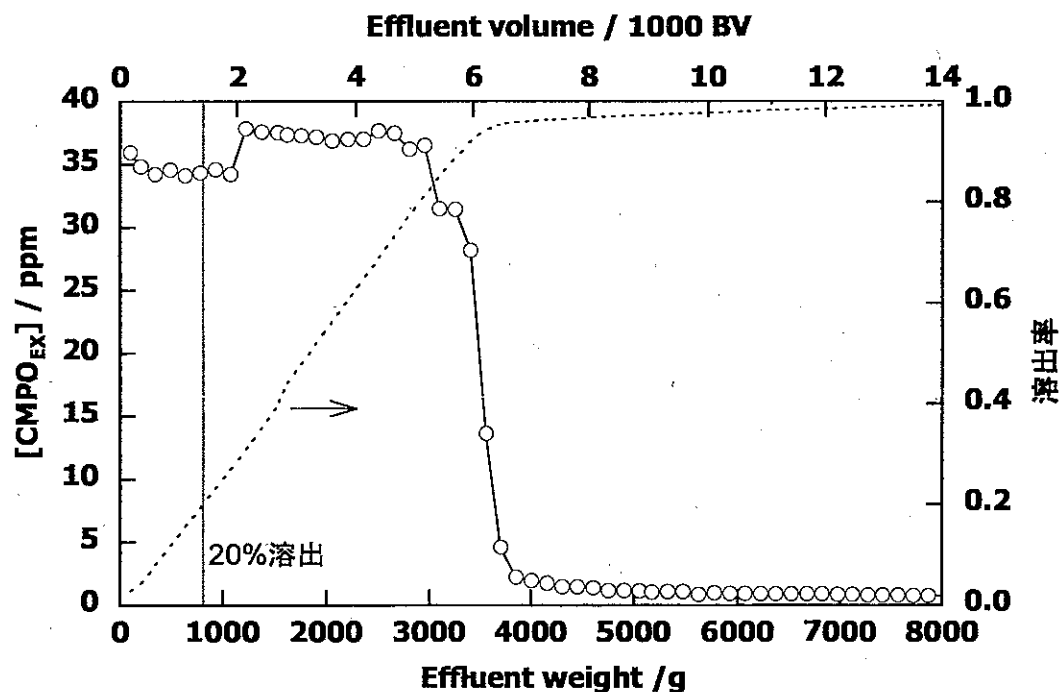


図 2.2 充填カラムからの CMPO の溶出(50°C)

カラム:  $\phi$  5 mm,  $h$ 100 mm(充填高さ 32.0 mm). 充填 CMPO/SiO<sub>2</sub>-P: 0.3974 g. BV: 0.628 cm<sup>3</sup>.  
 流速: 1 cm<sup>3</sup>/min. Feed 溶液: 0.01 M HNO<sub>3</sub>. 温度: 50°C.

## 2.1.3. 有機溶剤による CMPO の溶出・回収

使用後、劣化した CMPO 吸着材は CMPO<sub>EX</sub>のみを溶出・回収し、担体と分別廃棄もしくは再利用することが望ましい。本吸着材の調製には CMPO<sub>EX</sub>の希釈溶剤としてジクロロメタンを使用しており、抽出剤の溶解が極めて容易であることから、吸着材からの回収にも適した溶剤と考えられる。表 2.2 に代表的な有機溶剤の引火点をまとめた。ジクロロメタンは空気中ではほとんど引火しないことから、発火性においては比較的安全な溶剤である。

表 2.2 有機溶剤の引火点<sup>9)</sup>

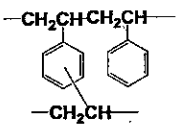
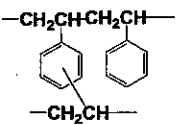
溶剤	引火点 /°C	発火点 /°C	水への溶解度 /wt%
n-ドデカン	73.9	200	不溶
アセトン	-18	561	自由に混合
酢酸エチル	-4	425.5	8
ジクロロメタン	空気中でほとんど引火しない	662	1.96
ジエチルエーテル	-45	160	1.2
クロロホルム	不燃性	-	0.8
ベンゼン	-11	562	0.18
四塩化炭素	不燃性	-	0.08
シクロヘキサン	-17	259	不溶
石油エーテル	<-17.8	287.8	不溶

## 2.2. 溶出 CMPO の回収

## 2.2.1. 試験方法

回収材として、表 2.3 に示す SiO<sub>2</sub>-P、活性炭(和光純薬工業、販売元コード 034-02125)、および SEPABEADS<sup>®</sup> SP825(三菱化学)を使用した。内径 5 mm、高さ 100 mm のパイレックスガラス製カラムに上記吸着材を充填し、供給液(CMPO 濃度: 48.32 ppm、硝酸濃度 0.01 M)を流速 1 cm<sup>3</sup>/min で送液した。流出液を分画捕集後、流出液中に含まれるリン濃度を測定し、破過曲線を得た。

表 2.3 各吸着材の性能

吸着材	SiO <sub>2</sub> -P (財)産業創造研究所	活性炭 和光純薬工業	SEPABEADS® SP825 三菱化学
化学構造			
充填密度 / g cm <sup>-3</sup>	0.586	0.382	0.330
粒径 / μm	40-60		> 250
細孔容積 / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	0.9		1.4
比表面積 / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	236		1,000
細孔径 / nm	350		5-6

## 2.2.2. カラム法による溶出した CMPO の回収

室温における SiO<sub>2</sub>-P、活性炭および SP825 カラムからの CMPO の破過曲線を図 2.3 から図 2.6 に示す。SiO<sub>2</sub>-P については、本プロセスの操作温度(50°C)における破過曲線を図 2.4 に示す。各回収材の回収能力を比較するため 5%破過点を求め表 2.4 にまとめた。図 2.3 および図 2.4 に示すように、SiO<sub>2</sub>-P を用いた CMPO<sub>EX</sub> の回収では、5%破過点は 25°C では約 300 BV、50°C では約 470 BV であった。本試験で使用した市販の活性炭は回収能力が乏しく、5%破過点は約 180 BV であった。一方、SP825 は比較的高い回収能力を有し、5%破過点は約 5,700 BV と最も高い値を得た。後述する分離試験では回収材として SiO<sub>2</sub>-P を使用したが、安全性等が確認できれば更に処理能力の高い SP825 等を使用することで回収カラムを小規模にすることが可能である。

表 2.4 回収カラムの 5%破過点

回収材	温度 / °C	5%破過点 / BV
SiO <sub>2</sub> -P	25	300
SiO <sub>2</sub> -P	50	470
活性炭	25	177
SP825	25	5,690

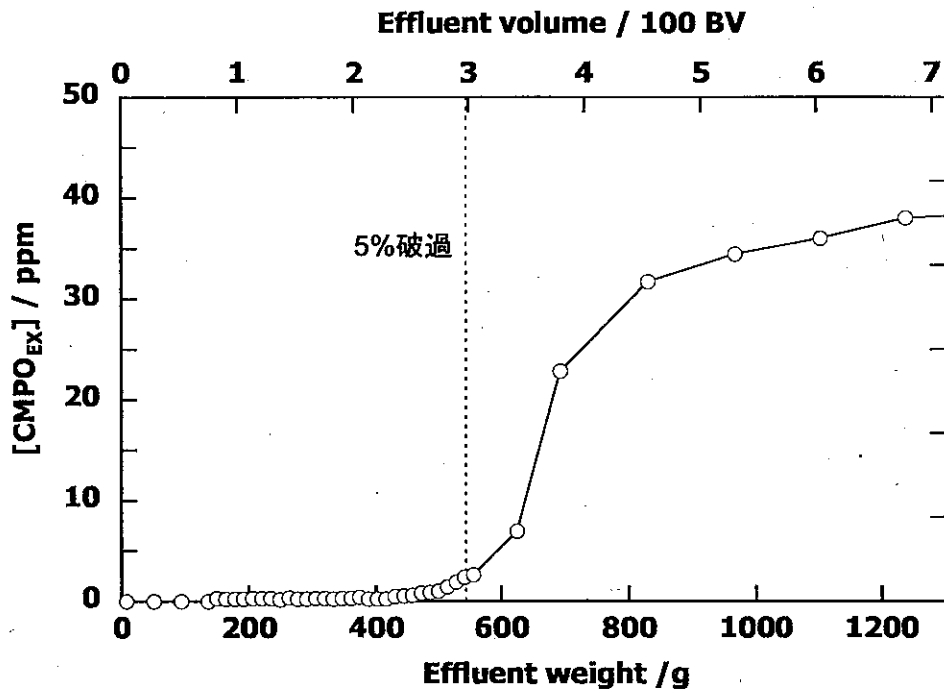


図 2.3 SiO<sub>2</sub>-P による CMPO<sub>EX</sub> の回収(25°C)

カラム: φ 5 mm, h100 mm(充填高さ 93 mm). 充填量: 1.068 g; BV: 1.825 cm<sup>3</sup>.

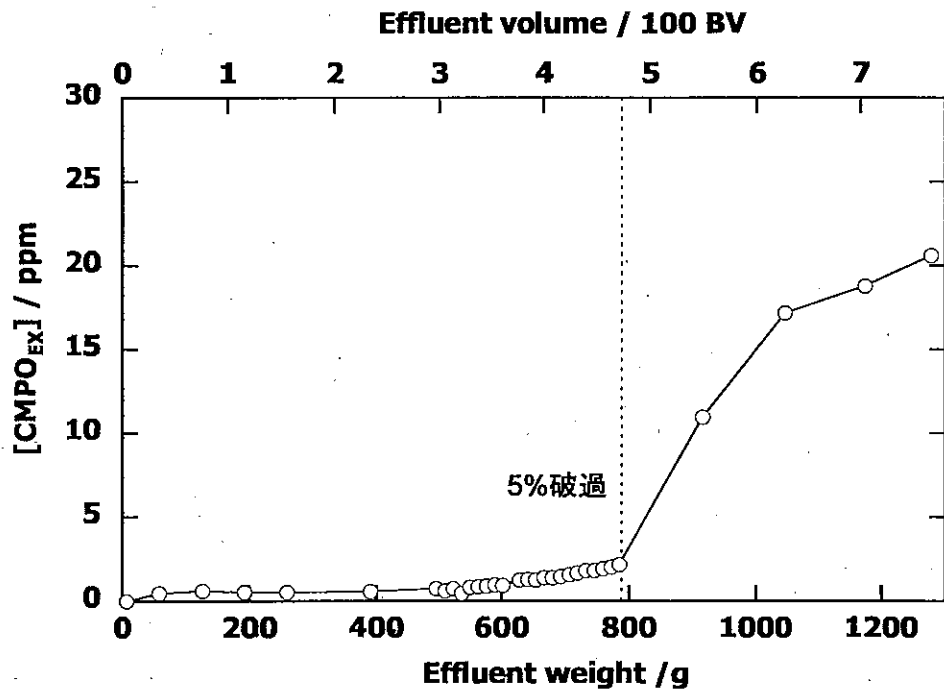


図 2.4 SiO<sub>2</sub>-P による CMPO<sub>EX</sub> の回収(50°C)

カラム: φ 5 mm, h100 mm(充填高さ 85 mm). 充填量: 0.9803 g; BV: 1.668 cm<sup>3</sup>.



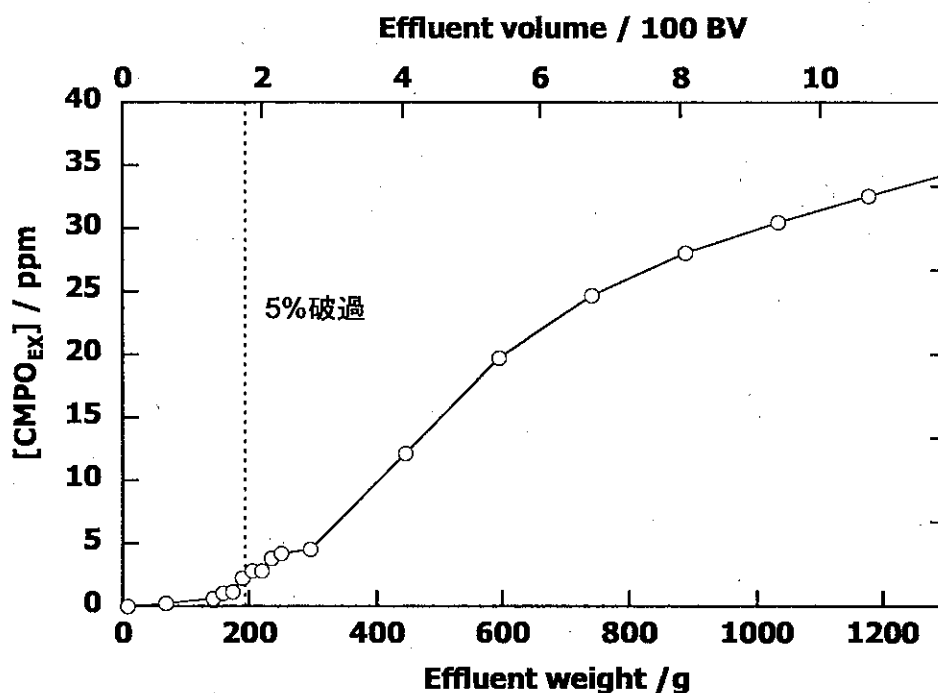


図 2.5 活性炭による CMPO<sub>EX</sub> の回収(25°C)

カラム: φ 5 mm, h100 mm(充填高さ 56 mm). 充填量: 0.42 g; BV: 1.099 cm<sup>3</sup>.

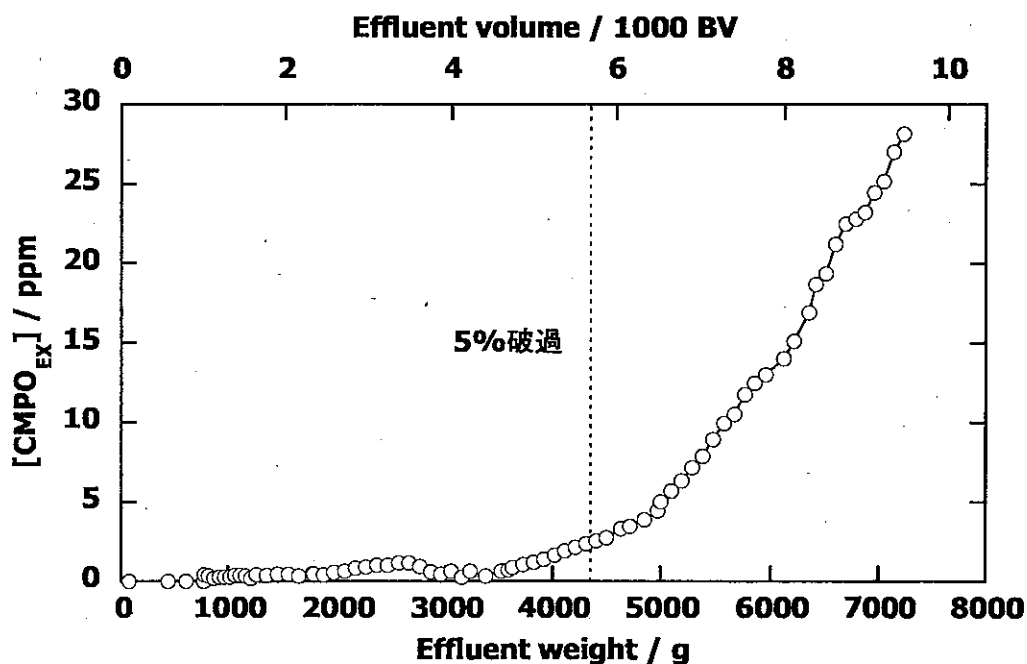


図 2.6 SEPABEADS® SP825 による CMPO<sub>EX</sub> の回収(25°C)

カラム: φ 5 mm, h100 mm(充填高さ 39 mm). 充填量: 0.359 g; BV: 0.766 cm<sup>3</sup>.

### 3. 吸着材からの CMPO 溶出を考慮した分離試験

#### 3.1. 試験方法

CMPO/SiO<sub>2</sub>-P を内径 10 mm、高さ 320 mm 及び 520 mm のジャケット付きパイレックス製ガラスカラムに加圧充填した。高さ 320 mm のカラムは溶離液を通液し CMPO<sub>EX</sub> の供給カラム(プレカラム)として使用し、高さ 520 mm のカラムは分離カラムとして使用した。CMPO 回収カラムは内径 10 mm、高さ 320 mm のジャケット付きパイレックス製ガラスカラムに SiO<sub>2</sub>-P 吸着材を加圧充填した。各カラムは温水を循環させ 50°C に保温した。装置の構成を図 3.1 に示す。表 3.1 に示す試験供給液および溶離液をダブルプランジャーポンプにより流速 1 cm<sup>3</sup>/min で送液した。第 1 カラムの溶出液中の一部(採取開始から 129~244 cm<sup>3</sup>までの分画)を、硝酸濃度を 3 M に調整して第 2 カラムの供給液とした。溶離液は上述の CMPO<sub>EX</sub> 供給カラムに通液させた後、分離カラムに通液した。最後に、第 2 カラムの溶出液中の一部(採取開始から 255~354 cm<sup>3</sup>までの分画)を回収カラムに送液し、溶出した CMPO<sub>EX</sub> を回収した。分離カラムおよび回収カラムからの流出液はフラクションコレクターを用い、一定時間毎に分画捕集し、流出液中の金属濃度を ICP-OES (SPS-5000; セイコーインスツルメンツ製)により定量した。流出液中のリン濃度の測定には ICP-AES (ICPS-7500; 島津製作所製)を用いた。

硝酸濃度は自動滴定装置(AUT-501; 東亜ディーケーケー製)を用い、0.1 M NaOH 水溶液による酸塩基滴定より算出した。

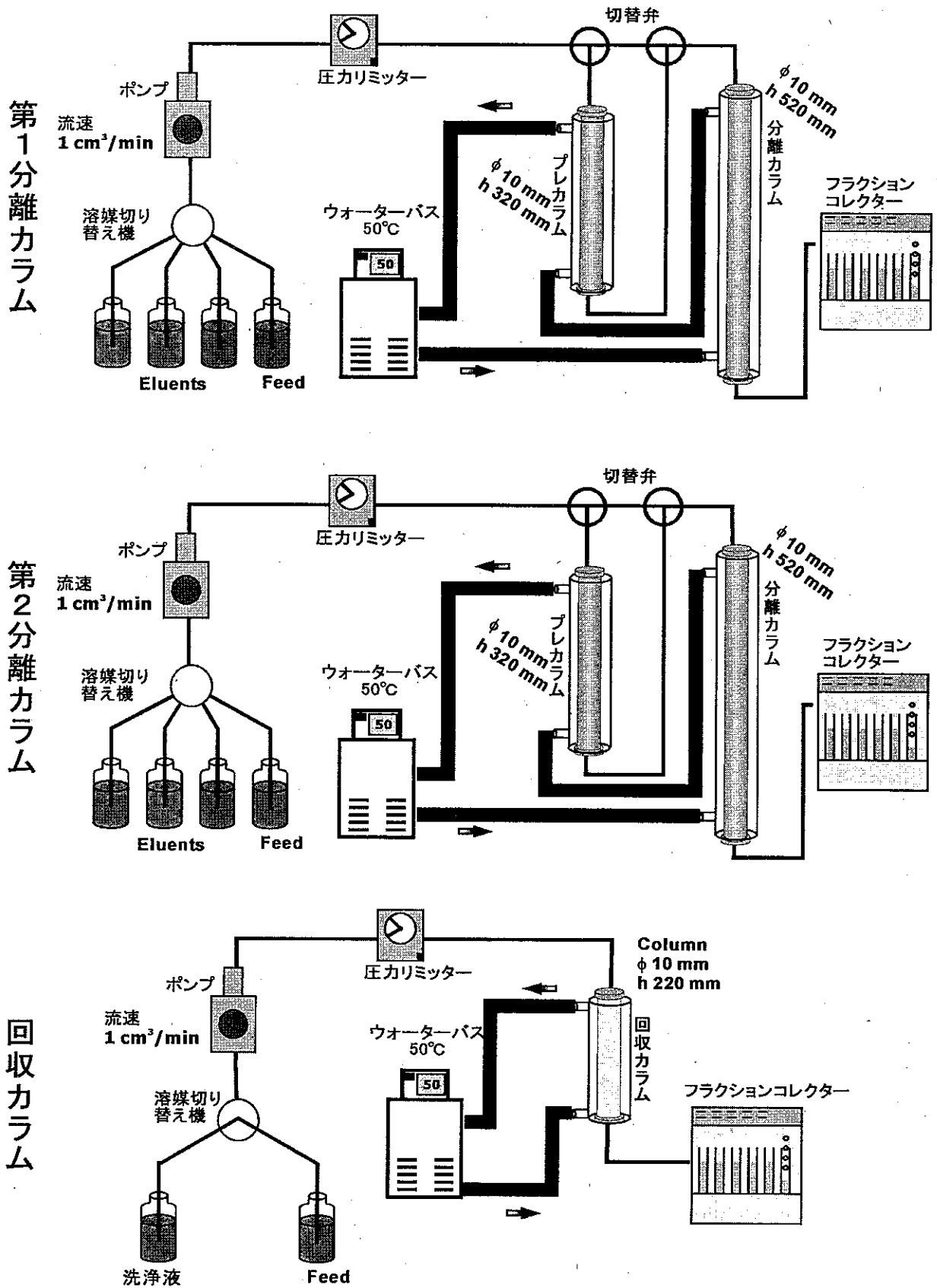


図 3.1 分離試験の装置構成

表 3.1 カラム分離試験の供給液及び溶離液の組成

溶液	組成	送液量 / cm <sup>3</sup>
<b>第1分離</b>		
供給液	Sr(II), Y(III), Zr(IV), Ru(III), Pd(II), La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III): 5 mM, Mo(VI): 2 mM, HNO <sub>3</sub> : 3 M	30
洗浄液	3 M HNO <sub>3</sub>	55
MA-hRE 溶離液	0.05 M DTPA-pH 2	200
RE 溶離液	HNO <sub>3</sub> -pH 3.5	200
<b>第2分離</b>		
供給液	第1分離カラムで分離された MA-hRE 回収 液 (採取開始から 129~244 cm <sup>3</sup> の分画液) , HNO <sub>3</sub> : 3 M	120
洗浄液	3 M HNO <sub>3</sub>	50
MA-hRE 溶離液	H <sub>2</sub> O	170
酸濃度調整液	3 M HNO <sub>3</sub>	60
Zr, Mo 等溶離液	0.05 M DTPA, pH 2	130
<b>CMPO 回収</b>		
供給液	第2分離カラムで分離された MA-hRE 回収 液 (採取開始から 255~354 cm <sup>3</sup> の分画液)	66
洗浄液	HNO <sub>3</sub> , pH 2	70

### 3.2. 試験結果

予め3M硝酸で調整した分離カラムに表3.1に示す模擬HLLWを通液させた。本吸着材の動的な飽和吸着量は流速にほとんど依存せず、約0.19 mmol-Nd(III)/g-吸着材である<sup>9)</sup>。第1分離カラムのBVは40.8 cm<sup>3</sup>であるので、本分離カラムの飽和吸着量は約7.75 mmol Nd(III)である。Sr(II)以外の供給液に含まれる元素がカラムに吸着されると仮定すると、吸着される金属量は1.56 mmolであるので、本試験では吸着容量の約20%を利用することになる。続いて順次溶離液をプレカラムを通過させてCMPO<sub>EX</sub>で飽和させた後に、分離カラムに通液して吸着された元素を溶離した。このときの溶離クロマトグラムを図3.2に示す。3M硝酸溶液により非吸着性のSr(II)およびRu(III)が始めにカラムから溶出され、続けてPd(II)の一部が溶離された。DTPA溶液により錯形成能力の差からPd(II)、Zr(IV)、Mo(VI)、Y(III)の順に溶離され、Ln(III)が原子番号の大きい元素から順に溶離された。DTPA溶液で溶離する場合、Y(III)がMA(III)の模擬元素と考えられ、採取開始から129~244 cm<sup>3</sup>の分画部分でY(III)が定量的に回収された。分析後、この分画液を第2分離カラムの供給液として使用した。この分画液中の各Ln(III)の除染係数はLa(III) > 10<sup>3</sup>、Ce(III) 406、Nd(III) 109、Sm(III) 1.34、Eu(III) 0.97、およびGd(III) 0.98であった。除染係数は各元素の供給量と分画液中に含まれる量の比(=供給量/回収量)として算出した。Eu(III)およびGd(III)のDFが1未満になったのは分析誤差によるものである。本試験では長さ50 cmのカラムを使用した。カラム長を増加させることで各元素間の分離度が増加し、更に高い除染係数を得ることが可能である。また、図3.3に示すDTPAと希土類元素の錯体分布図のように、pHが低い場合DTPAの酸解離が進まず希土類元素との錯形成の違いが現れにくい。従って、DTPA溶離液のpHをある程度高くすることで、各元素間の分離度を増加させて除染係数を高めることが可能である。

本分離試験結果は既報<sup>10)</sup>のプレカラムを使用しない場合の試験結果とよく一致しており、プレカラムの使用が各元素の分離には影響しないことが確認された。表3.2に供給液中の各元素濃度と分離試験後の回収率を示した。Ru(III)以外の元素についてはほぼ定量的に回収された。

上記試験で回収したhREを含む溶出液(採取開始から129~244 cm<sup>3</sup>の分画部分)を用いて、第2分離カラムによる分離試験を実施した。分析のために分画捕集した溶出液をまとめた後、硝酸濃度を3Mに調整し、供給液とした。上記試験と同様に各溶離液は直前にプレカラムを通過させCMPO<sub>EX</sub>を供給した。各元素の供給濃度と回収率を表3.3に、分離試験結果を図3.4に示す。溶離液として純水を送液し、硝酸濃度を低下させることでY(III)およびhREが原子番号の大きい元素から順に溶離された。純水で溶離する場合、Sm(III)がMA(III)の模擬元素と考えられ、284~354 cm<sup>3</sup>の分画部分でSm(III)が定量的に回収された。この分画液中の各Ln(III)の除染係数はY(III) 37.1、Zr(IV) 51.1、Nd(III) 1.38、Eu(III) 1.00、およびGd(III) 1.46であった。除染係数は第2分離カラム試験での各元素の供給量と分画液中に含まれる量の比(=供給量/回収量)として算出した。また、DTPA溶液を送液することでZr(IV)およびMo(VI)が溶離回収され、hREとZr-Moを分離できた。

上記試験で分離されたhREを含む溶離液にはCMPO<sub>EX</sub>が含まれる。本プロセスではCMPO<sub>EX</sub>

を除去した溶液が製品となるため、 $\text{SiO}_2\text{-P}$  を充填した回収カラムによる  $\text{CMPO}_{\text{EX}}$  の回収試験を実施した。分析のために分画捕集した溶出液(第2カラムの溶出液の採取開始から 255~354  $\text{cm}^3$  の分画部分)をまとめて供給液とし、酸濃度の調整等を行わなかった。回収試験結果を図 3.5 に示す。製品となる  $h\text{RE}$  はカラムを通過する形で溶出され、供給液中に 41.69 ppm 含まれる  $\text{CMPO}_{\text{EX}}$  は、ほとんどがカラムに吸着され、流出液中に残存する分は 3.5 ppm 未満である。回収カラムによる  $\text{CMPO}_{\text{EX}}$  の除去率は 91.8%であった。各元素の供給濃度と回収率を表 3.4 に示す。

供給した模擬 HLLW の  $h\text{RE}$  の割合が 31.5%(モル濃度)に対し、製品中の  $h\text{RE}$  の割合は 93.9% となった。表 3.5 にプロセスフロー試験全体としての  $h\text{RE}$  の回収率を各試験の回収率の積として計算した値を示す。本試験では各試験の間に分析のために減損が生じるため、必然として全量を回収することを不可能であるが、参考として実際の回収率を併せて示した。

本分離プロセスでは、第1分離カラムでは 8 BV の溶離液 (3 M  $\text{HNO}_3$  : 1 BV、DTPA 溶液 : 5 BV、硝酸溶液 : 2 BV)、および第2分離カラムでは 9 BV の溶離液 (3 M  $\text{HNO}_3$  : 1 BV、純水 : 4 BV、3 M  $\text{HNO}_3$  : 1 BV、DTPA 溶液 : 3 BV) を用いた。本試験では分離操作の最適化の検討が十分ではない。特に、第1分離カラムでは Ln の溶離挙動を確認するために DTPA 溶液をやや過剰に送液しており、溶離液量を低減させることが可能である。

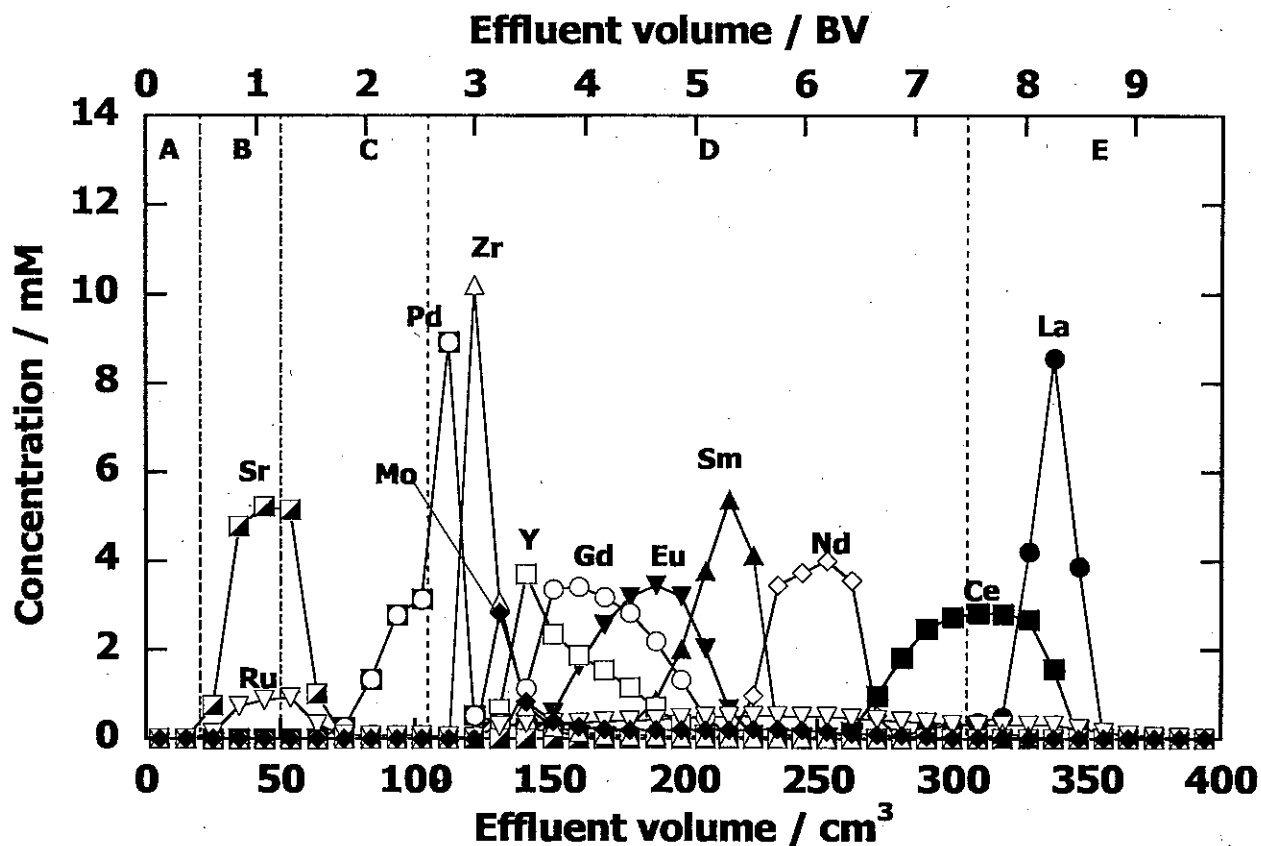


図 3.2 第1分離カラムによる模擬 HLLW の分離結果

カラム:  $\phi$  10 mm  $\times$  h 520 mm. 温度: 50°C. 流速: 1 cm<sup>3</sup>/min. 溶離液: (A) Dead volume; (B) 供給液; (C) 3 M HNO<sub>3</sub>; (D) 0.05 M DTPA-pH 2; (E) HNO<sub>3</sub>-pH 3.5.

表 3.2 第1分離カラムの供給液濃度および回収率

元素	供給液濃度 / mM	回収率 / %
Sr(II)	5.21	109.3
Y(III)	3.59	103.7
Zr(IV)	5.13	92.06
Mo(VI)	2.04	98.81
Ru(III)	4.92	87.48
Pd(II)	5.53	108.6
La(III)	5.09	106.3
Ce(III)	5.08	108.0
Nd(III)	5.03	95.65
Sm(III)	5.08	97.31
Eu(III)	5.08	100.3
Gd(III)	5.22	102.4
HNO <sub>3</sub>	3.0 M	-

$[Y^{3+}]_{TOT} = 10.00 \mu M$

$[DTPA]_{TOT} = 1.00 \mu M$

$[Eu^{3+}]_{TOT} = 10.00 \mu M$

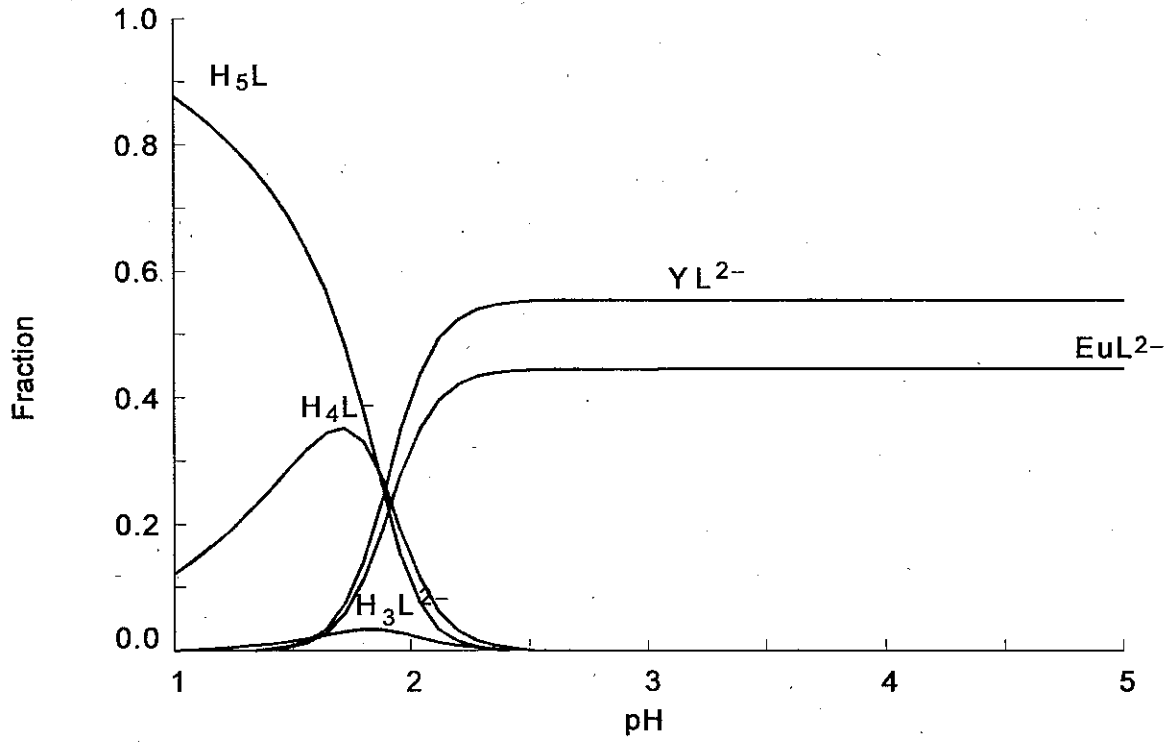


図 3.3 DTPA と希土類元素の錯形成



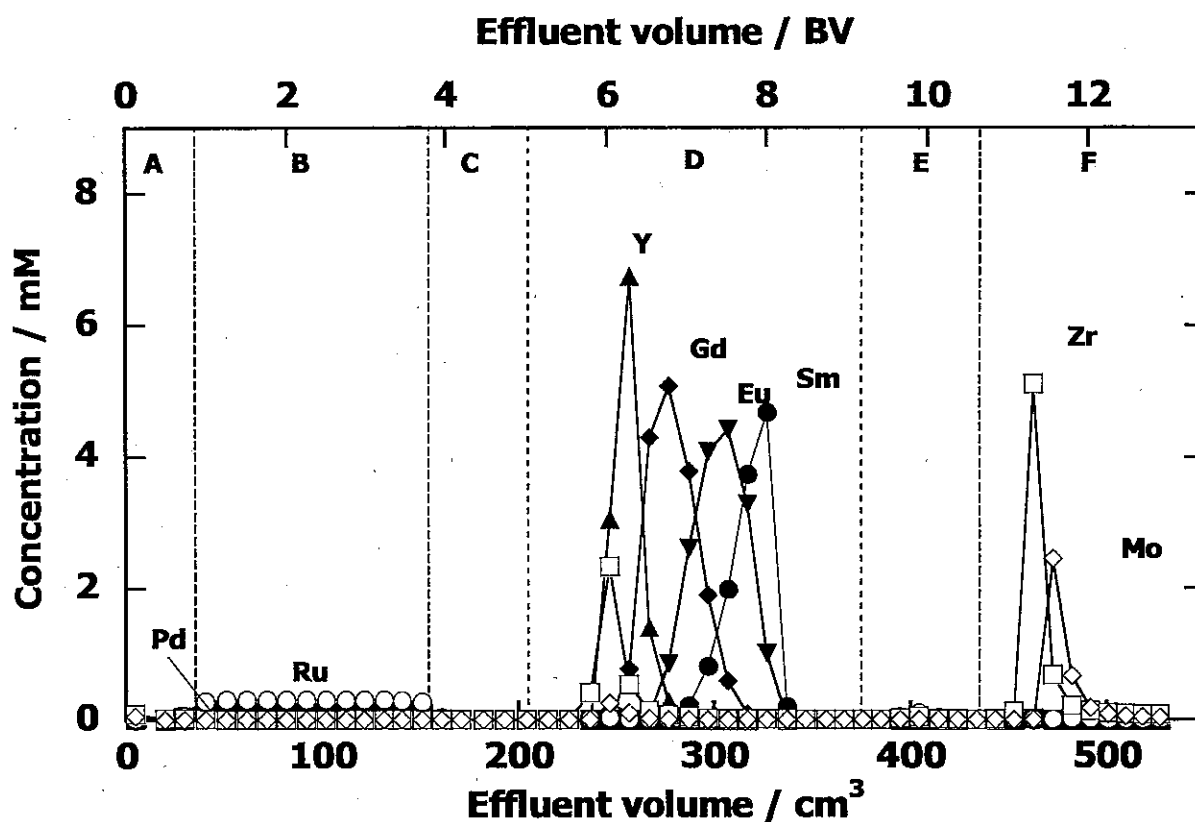


図 3.4 第2分離カラムによる模擬 HLLW の分離結果

カラム:  $\phi$  10 mm  $\times$  h 520 mm. 温度: 50°C. 流速: 1 cm<sup>3</sup>/min. 溶離液: (A) Dead volume; (B) 供給液; (C) 3 M HNO<sub>3</sub>; (D) H<sub>2</sub>O; (E) 3 M HNO<sub>3</sub>; (F) 0.05 M DTPA-pH 2.

表 3.3 第2分離カラムの供給液濃度および回収率

元素	供給液濃度 / mM	回収率 / %
Y(III)	0.9798	98.92
Zr(IV)	0.8836	98.65
Mo(VI)	0.2836	96.11
Ru(III)	0.4425	89.81
Pd(II)	0.1516	103.6
Nd(III)	0.0134	100.8
Sm(III)	0.9772	99.93
Eu(III)	1.362	101.3
Gd(III)	1.396	100.1
HNO <sub>3</sub>	3 M	—

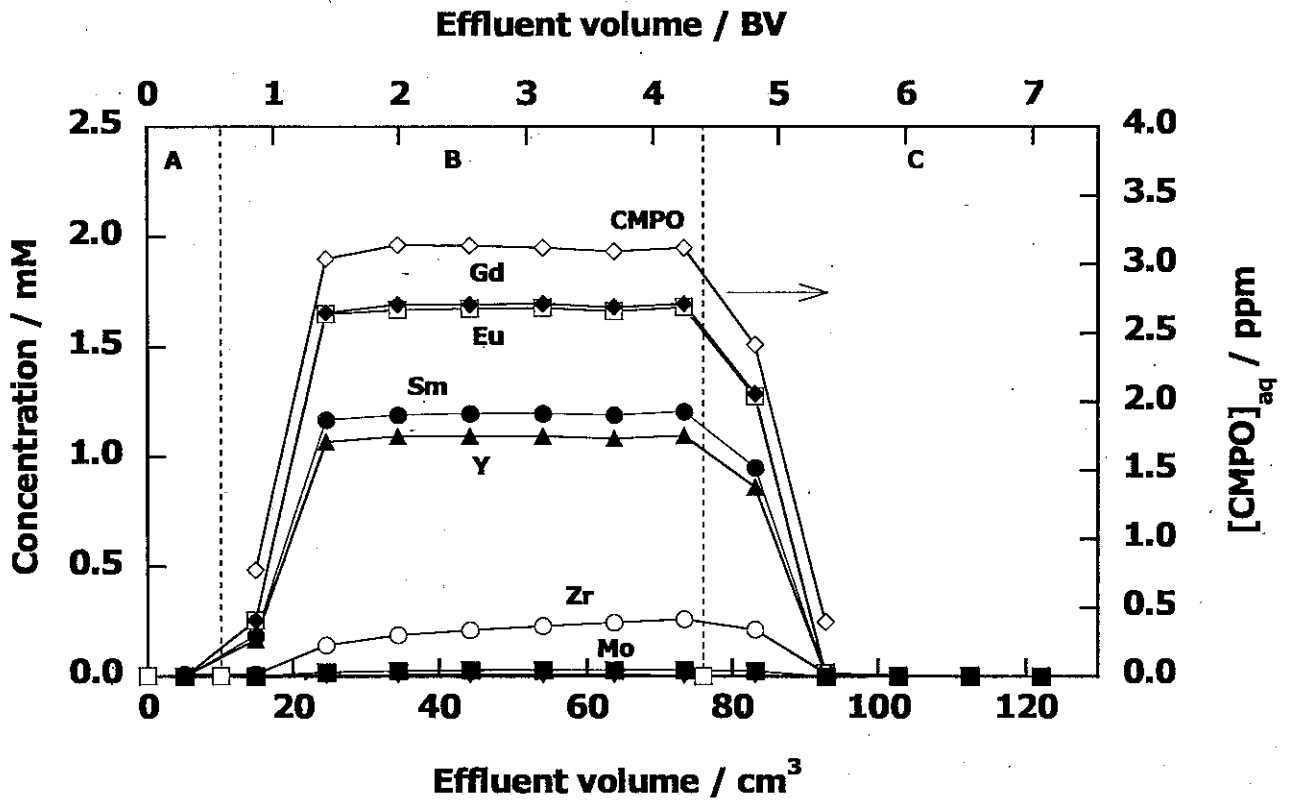


図 3.5 CMPO 回収カラムによる CMPO の回収結果

カラム:  $\phi$  10 mm  $\times$  h 220 mm. 温度: 50°C. 流速: 1 cm<sup>3</sup>/min. 溶離液: (A) Dead volume; (B) 供給液; (C) 0.01 M HNO<sub>3</sub>.

表 3.4 CMPO 回収カラムの供給液濃度および回収率

元素	供給液濃度 / mM	回収率 / %
Y(III)	1.098	102.3
Zr(IV)	0.3153	72.43
Mo(VI)	0.0368	76.56
Ru(III)	0.0121	72.39
Sm(III)	1.191	103.4
Eu(III)	1.667	102.8
Gd(III)	1.685	102.7
CMPO	41.69 ppm	91.8 (除去率)

表 3.5 プロセスフロー試験を通じた回収率

元素	回収率* /%	製品溶液への回収率 /%
Y(III)	105	68.7
Sm(III)	101	53.4
Eu(III)	104	74.2
Gd(III)	105	72.9

\*分析に供した減損分を含む

#### 4. おわりに

本件では、TRUEX 法や SETFICS 法を抽出クロマトグラフィーに適用するために、CMPO 吸着材による MA 回収プロセスにおいて、吸着材からの CMPO 抽出剤の溶出およびその回収を想定した分離フローシート試験を行った。以下に示す結果が得られた。

- (1) CMPO 吸着材カラムからの CMPO 溶出挙動を検討し、プレカラムとして使用した場合の性能を評価した。その結果、室温では約 2,800 BV まで、50°C では約 5,200 BV までは一定濃度の CMPO 抽出剤の供給が可能であることが確認された。
- (2) SiO<sub>2</sub>-P を充填したカラムを用い、CMPO 吸着材から溶出する CMPO 抽出剤の回収を検討した。CMPO 濃度 48.32 ppm の硝酸溶液を用いた破過試験において、温度 25°C および 50°C での 5% 破過点はそれぞれ 300 BV および 470 BV であった。また、SP825 を充填したカラムでは、温度 25°C において、5,700 BV であった。
- (3) 模擬 HLLW の第 1 分離カラムによる分離試験では、MA(III)の模擬元素となる Y(III)は非吸着性の FP 元素および hRE と良好に分離され、Ru(III)以外の元素についてはほぼ定量的に回収された。また、プレカラムを使用した場合でも、各元素の分離挙動に影響しないことが確認された。
- (4) 上記試験で回収した hRE を含む溶出液を用いて、第 2 分離カラムによる分離試験を実施した結果、MA(III)の模擬元素となる Sm(III)は定量的に回収された。Sm(III)の回収部分における除染係数として Y(III): 37.1、Zr(IV): 51.1、Nd(III): 1.38、Eu(III): 1.00、Gd(III): 1.46 を得た。また、その他の元素は Sm(III)と良好に分離された。
- (5) 上記試験で分離された hRE を含む溶液を用いて、回収カラムにより CMPO 抽出剤を回収し、CMPO 抽出剤の 91.8%が溶液から除去された。

参考文献

- 1 田中 博, 他: “再処理システムの技術検討”, JNC TY9400 2000-025, (2000)
- 2 韋 悦周, 他: “イオン交換法による FBR 燃料再処理の研究”, JNC TJ 9400 2000-002, (2000)
- 3 渡部 雅之, 他: “Am、Cm 回収システムの検討”, JNC TN9400 2000-084 (2000)
- 4 韋 悦周, 他: “イオン交換法による FBR 燃料再処理の研究-II”, JNC TJ 9400 2001-012, (2001)
- 5 倉岡 悦周, 他: “抽出クロマト法による MA 回収設備の概念検討”, JNC TJ8400 2002-005, (2002)
- 6 倉岡 悦周, 他: “CMPO 吸着材による抽出クロマトグラフィー試験”, JNC TJ8420 2002-002, (2002)
- 7 倉岡 悦周, 他: “CMPO 吸着材による抽出クロマトグラフィー試験(2)”, JNC TJ8400 2003-078, (2003)
- 8 Y.-Z. Wei, et al.: “Studies on the Separation of Minor Actinides from High-Level Wastes by Extraction Chromatography Using Novel Silica-Based Extraction Resins”, Nucl. Technol., Vol. 132, pp. 413~423 (2000)
- 9 浅原 昭三, 他: 溶剤ハンドブック, 講談社, (1976)
- 10 A. Zhang, et al.: “Properties and Mechanism of Molybdenum and Zirconium Adsorption by a Macroporous Silica-Based Extraction Resin in the MAREC Process”, Solv. Extr. Ion Exch., Vol. 21, pp. 591~611 (2003)